ENCICLOPEDIA DEGLI IDROCARBURI

ISTITUTO DELLA
ENCICLOPEDIA ITALIANA
FONDATA DA GIOVANNI TRECCANI

ENCICLOPEDIA DEGLI IDROCARBURI

Presentazioni

Gli idrocarburi sono stati nel ventesimo secolo e rimarranno nei prossimi decenni la fonte energetica di gran lunga più importante, motore dello sviluppo economico e industriale, fattore determinante dell'organizzazione sociale, materia prima strategica al cui destino si sono strettamente intrecciati alleanze, conflitti, questioni geopolitiche e di sicurezza.

Nessun altro settore dell'economia presenta livelli paragonabili di complessità e di incertezza ed è in grado di giocare un ruolo altrettanto rilevante sullo scacchiere internazionale. Conoscere il mondo degli idrocarburi, la loro storia, le caratteristiche tecniche e le prospettive costituisce una chiave di lettura indispensabile per la comprensione dei sistemi internazionali attuali e del loro sviluppo futuro.

L'*Enciclopedia degli Idrocarburi* dell'Eni nasce con lo scopo di offrire al lettore, specialista e non, una visione chiara e dettagliata di questo settore, affrontando gli aspetti relativi alle vicende storiche, le conoscenze scientifiche, gli elementi e le interrelazioni attraverso cui si articola la catena del valore dell'industria *oil and gas*, gli sviluppi tecnologici in atto e prevedibili, gli aspetti economici e giuridici che ne influenzano le prospettive.

La prima edizione di quest'opera fu voluta da Enrico Mattei – fondatore e primo presidente dell'Eni, allora E.N.I. (Ente Nazionale Idrocarburi) – che, introducendo nel 1962 l'*Enciclopedia del Petrolio e del Gas Naturale*, ne sottolineava i caratteri di innovatività tecnico-scientifica, di necessità strategica e di urgenza ideale.

Innovatività scientifica, in quanto prima raccolta approfondita e sistematica di monografie nel campo degli studi sulla ricerca e sulla utilizzazione degli idrocarburi nei vari settori industriali e delle cognizioni tecnologiche alla base dell'industria petrolifera.

Necessità strategica per un paese – l'Italia di allora, «comparsa per ultima sulla scena petrolifera mondiale» – nel quale l'Eni radicava profondamente la propria missione di contribuire allo sviluppo economico nazionale, operando attivamente a livello internazionale.

Urgenza ideale, infine, per l'esigenza di illustrare le «intraprese e le figure degli uomini che alla valorizzazione di questa sostanza hanno dedicato le loro migliori energie» e per concretizzare la vocazione alla diffusione delle conoscenze in quanto obiettivo connaturato al successo industriale.

Nei cinquant'anni della sua storia, iniziata all'indomani della fine della Seconda Guerra Mondiale in un'Italia povera di materie prime, l'Eni è diventata una delle principali compagnie internazionali del petrolio e del gas del mondo, oggi presente in circa settanta paesi dove opera in modo responsabile verso i propri stakeholder, investendo nelle persone e nella loro valorizzazione, partecipando allo sviluppo sostenibile attraverso l'integrazione dei temi sociali e ambientali nel processo di crescita.

Guardando indietro alle fasi di inizio delle attività, appaiono nelle loro reali dimensioni la misura del percorso compiuto dall'Eni e la sua capacità di affrontare con successo le numerose sfide che hanno costellato tale cammino. Il patrimonio tecnologico, imprenditoriale e culturale costruito sino a oggi costituisce un requisito indispensabile per affrontare con successo le nuove, complesse prospettive del futuro.

All'inizio del nuovo millennio, il sistema energetico appare oscillare tra due estremi. Da un lato l'emergere di tematiche innovative e nuovi protagonisti, che prefigurano sviluppi radicalmente diversi rispetto al passato; dall'altro il riproporsi di problematiche irrisolte che hanno periodicamente costellato la storia degli idrocarburi.

Guardando ai fenomeni nuovi, lo scenario che si prospetta nell'evoluzione del sistema economico appare caratterizzato da una costante crescita della domanda di energia, con tassi di incremento e provenienze geografiche profondamente diversi rispetto al passato. La strategia dell'industria *oil and gas* nei prossimi decenni è dominata da due elementi: il primo, tradizionale, è rendere disponibili ai mercati quantità crescenti di idrocarburi; il secondo, nuovo, è operare in linea con la forte richiesta di qualità ambientale.

Verso questi obiettivi convergono i radicali progressi delle scienze e la rapidità dell'innovazione tecnologica, la pervasività della nuova dimensione informatica e della comunicazione, l'entrata in gioco di fonti energetiche alternative, il cui sviluppo viene valutato soprattutto in base alla necessità e all'urgenza di conseguire una elevata compatibilità ambientale.

Accanto a questi elementi fortemente innovativi, lo scenario energetico internazionale vede il riemergere di paure e problemi irrisolti che hanno accompagnato tutta la storia dell'industria petrolifera e che, generando atteggiamenti e reazioni di conservazione, possono offuscare la comprensione del nuovo e lo sviluppo delle sue opportunità. È il caso dei timori relativi all'esaurimento delle risorse, del ritorno da parte di alcuni Stati alla ricerca dell'autosufficienza energetica, del ruolo cruciale giocato dal petrolio nelle aspirazioni e nell'instabilità di ampie regioni del nostro pianeta.

Il sovrapporsi di vecchio e nuovo rischia di ingenerare, nel dibattito culturale come nelle politiche pubbliche e nelle scelte aziendali, viscosità di valutazione delle opportunità e di rallentare la capacità di rispondere positivamente alla domanda di energia, così come si presenta in questo secolo per provenienza, quantità e qualità.

Le compagnie, in particolare, si trovano a fronteggiare una situazione in cui convivono e si influenzano reciprocamente scarsità di buone opportunità d'investimento nell'upstream, incertezza degli scenari, forte competitività in tutti i settori della filiera *oil and gas*, processi di liberalizzazione dei mercati, crescente regolamentazione ambientale.

Per vincere tali sfide è indispensabile una riflessione sulle strategie da perseguire e sulle nuove modalità di generazione del valore in un settore in cui – più che in qualsiasi altro business – il tradizionale dilemma tra crescita e redditività è reso più critico, in misura superiore oggi rispetto al secolo appena trascorso, dall'intensità dei capitali richiesti dai nuovi investimenti e dalla durata dei progetti.

Altrettanto importante è che questi temi strategici e questi dilemmi siano al centro delle riflessioni dei decisori pubblici, delle istituzioni finanziarie, delle organizzazioni sociali sulla base di una cultura condivisa, di un insieme di informazioni aggiornate, serie ed esaurienti, capaci di dar conto delle interrelazioni nuove che si stanno determinando tra energia, sviluppo e ambiente. Per questo motivo l'Eni ha dato vita a questa nuova *Enciclopedia degli Idrocarburi*, per offrire a un ampio pubblico internazionale tutti gli elementi conoscitivi indispensabili a comprendere le potenzialità e le sfide di un settore decisivo per lo sviluppo equilibrato delle nostre economie e delle nostre società.

Con questa iniziativa culturale l'Eni si è posta in una direttrice sia di continuità con l'intuizione e l'opera editoriale promossa da Enrico Mattei, sia di rinnovata prospettiva.

Per l'Eni oggi, in continuità con il passato, resta prioritario mantenere attivi i canali di comunicazione con tutte le realtà e i soggetti esterni, individuali e sociali, che dal suo operato derivano servizi, prodotti, ricchezza, ma anche opinioni, stimoli e reazioni in quanto cittadini e istituzioni.

Al tempo stesso, per l'Eni continua a essere connaturato al proprio stile di impresa l'obiettivo di fornire un modello di lettura trasparente del proprio modo di operare sui fronti della scienza, della tecnologia e del mercato. Presentare in modo articolato e rigoroso il bagaglio delle conoscenze legate agli idrocarburi e all'energia costituisce una ulteriore manifestazione della politica dell'Eni di diffusione della cultura e della conoscenza connessa con il successo economico. Se da un lato infatti ricerca e innovazione pervadono e sostengono tutte le attività industriali, dall'altro formazione e addestramento per la valorizzazione delle risorse umane interne ed esterne costituiscono elementi indispensabili perché l'impresa consegua pienamente la propria missione.

L'inevitabile evoluzione di impostazione dell'opera si coglie invece nel fatto che concepire all'inizio del nuovo millennio un progetto di enciclopedia, per quanto settoriale, significa accettare la sfida di mettere a sistema contenuti e prospettive in rapidissimo cambiamento, confidando di raggiungere un obiettivo di completezza.

Il progetto, certamente ambizioso, è stato affrontato non tanto operando – come in passato – per semplice accumulazione di voci e concetti quanto attraverso una mappatura delle trasversalità e interconnessioni di temi complessi, al cui interno grandi sintesi concettuali e tematiche organicamente collegate possono trovare la propria specifica declinazione.

Il tratto più innovativo dell'*Enciclopedia degli Idrocarburi* è la pervasività, in tutti i volumi e i capitoli in cui si articola l'opera, della questione della sostenibilità ambientale. Lungi dall'essere una problematica separata e aggiuntiva, la tutela della salute, della sicurezza e dell'ambiente è considerata e trattata come una modalità intrinseca del sapere e dell'operare dell'Eni in questo settore.

Ciò a cui si mira è far emergere un corpus di saperi aggiornato e pienamente rappresentativo della molteplice natura – tecnologica, industriale, economica e geopolitica – degli idrocarburi nel contesto delle nuove tematiche globali che intrecciano energia e ambiente e che sono destinate a influenzare in maniera sempre più radicale lo sviluppo del settore, dei sistemi produttivi, delle economie e delle società nelle diverse aree del mondo.

Questo sapere è offerto a tutti i soggetti interessati, sia nel campo specifico, sia nella società, perché ne possano trarre informazioni, conoscenza, spunti di riflessione e di consapevolezza.

Roberto Poli
Presidente dell'Eni

Paolo Scaroni
Amministratore Delegato dell'Eni

Istituto della Enciclopedia Italiana

L’Istituto della Enciclopedia Italiana e l’Eni presentano una nuova edizione della *Enciclopedia degli Idrocarburi*, che nel 1962 fu voluta con il titolo di *Enciclopedia del Petrolio e del Gas Naturale* da Enrico Mattei, fondatore e primo presidente dell’Ente Nazionale Idrocarburi.

La distanza nel tempo ha visto crescere la rilevanza di un’opera tematica su questo settore cruciale della vita del mondo contemporaneo. Tutto il complesso e articolato apparato della produzione industriale, dei trasporti, delle comunicazioni, delle tecnologie onnipresenti nell’esistenza quotidiana delle popolazioni viventi in ogni continente, e in modo particolarmente intenso nelle società affluenti, si alimenta della energia sintetizzata nella endiadi *oil and gas*.

Il benessere e lo straordinario progresso scientifico e materiale di cui gode l’odierna condizione umana sono tuttavia insidiati da più ordini di preoccupazioni. Il primo è quello della preservazione della qualità dell’ambiente nei confronti di ogni possibile effetto inquinante dei processi di produzione e di utilizzazione degli idrocarburi. Il secondo trova origine nella previsione dell’esaurimento delle risorse petrolifere. Il terzo tocca gli equilibri geopolitici relativi alle aree contenenti questa risorsa. Il quarto riguarda la necessità di provvedersi di energie alternative.

Sono interpellate dunque la scienza, la politica, l’economia. Ma né i gruppi che investono risorse finanziarie in processi produttivi, che più globalizzati di questi attinenti all’energia *oil and gas* non si saprebbe immaginare, né i movimenti politici che governano gli Stati e le organizzazioni internazionali degli Stati, né le comunità scientifiche e il management industriale sono in grado ciascuno per suo conto di elaborare una strategia adeguata a fronteggiare tali vere e proprie cause di preoccupazione collettiva, che sono all’attenzione delle opinioni pubbliche più informate e consapevoli in questo nuovo millennio.

Abbiamo ritenuto perciò di rispondere alle tante questioni, che confluiscono nella serie di preoccupazioni esposte, con le armi della informazione scientificamente rigorosa e delle valutazioni razionali.

Siamo certi che Eni ed Enciclopedia Italiana incontreranno la gratitudine di quanti, per professione o per responsabilità istituzionale, dovranno maturare scelte in materia energetica, decisive per il nostro futuro immediato e per quello delle generazioni venture.

Francesco Paolo Casavola
Presidente dell’Istituto della Enciclopedia Italiana

Prefazione

In occasione del 50° anniversario della sua costituzione, l'Eni ha assunto l'iniziativa di realizzare l'*Enciclopedia degli Idrocarburi*, in collaborazione con l'Istituto della Enciclopedia Italiana Treccani.

Le motivazioni alla base di una tale opera si fondano sulla consapevolezza della centralità del ruolo degli idrocarburi nello sviluppo economico, nelle relazioni internazionali e nelle prospettive tecnologiche.

L'esigenza di definire la centralità dell'industria del petrolio, intesa come attività massimamente strategica, ispira sicuramente questa enciclopedia e si rispecchia in modo nitido nella sua impostazione.

Il progresso, di cui gli idrocarburi sono stati motore e simbolo, non può però essere in alcun modo disgiunto dalla qualità dei processi di produzione e di trasformazione degli idrocarburi e quindi dall'analisi e dalla soluzione delle problematiche connesse alla salute, alla sicurezza e all'ambiente. L'intreccio strettissimo tra sostenibilità dello sviluppo e innovazione tecnologica trova il suo puntuale riscontro nella struttura dell'opera.

La riflessione sulla scelta dei destinatari potenziali della nuova Enciclopedia ha inoltre contribuito a chiarire il corretto approccio ai temi da trattare.

Definire il pubblico di riferimento permette di calibrare il livello di approfondimento tecnico e scientifico. L'esigenza principale da soddisfare è stata quella di realizzare un prodotto destinato al mondo dell'economia, della finanza, della politica e della scienza, con elevate qualità tecnico-scientifiche ma, nel contempo, con peculiari caratteristiche, in quanto strumento di diffusione della cultura.

L'organizzazione scelta per l'*Enciclopedia degli Idrocarburi* è quella tematica. Questo approccio supera l'inevitabile frammentarietà propria di una impostazione alfabetica e permette anche, coerentemente con l'obiettivo dell'opera, di affiancare ad argomenti tecnico-scientifici temi di carattere più generale, per esempio quelli di natura prettamente economica o relativi alle normative internazionali e alla contrattualistica.

L'opera si occupa anche di temi non direttamente connessi con l'industria dell'olio e del gas, ma che con essa possono trovare una via di integrazione. Proprio in questa chiave, le problematiche più dibattute (per esempio il nucleare e le fonti rinnovabili) sono state affrontate mettendo a confronto diverse opinioni e puntando ovviamente sul prestigio e sull'autorevolezza delle posizioni espresse.

L'*Enciclopedia degli Idrocarburi* è costituita da cinque volumi, ciascuno con circa 800 pagine di testo illustrato. L'opera viene pubblicata in due versioni linguistiche originali, italiana e inglese.

I primi quattro volumi hanno un'impostazione tematica e contengono la raccolta sistematica delle conoscenze relative all'industria degli idrocarburi. I contributi, affidati ai più autorevoli specialisti di ogni parte del mondo, hanno un forte taglio interdisciplinare così da accentuare la connotazione formativa e critica oltre che informativa. Sono inoltre dotati di un ricco corredo iconografico, di un'ampia bibliografia specifica e, in molti casi, di una letteratura generale necessaria per l'approfondimento degli argomenti.

L'Enciclopedia è completata da un quinto volume destinato a orientare il lettore nel suo percorso attraverso gli altri quattro a contenuto tematico.

In estrema sintesi, il piano dell'opera si presenta così strutturato.

Il primo volume, dopo una parte introduttiva sulla geologia del petrolio (origine e formazione degli idrocarburi, caratteristiche geologiche degli accumuli e altre informazioni ancora), descrive le attività di esplorazione, di perforazione e completamento dei pozzi, di studio e sviluppo dei giacimenti, di produzione e trasporto degli idrocarburi, di stoccaggio del gas naturale.

Il secondo volume è dedicato all'analisi della struttura delle raffinerie, alla caratterizzazione dei principali prodotti derivati, alla descrizione delle operazioni di raffinazione (processi di distillazione, processi per migliorare la qualità dei carburanti, processi di conversione termica e catalitica, ecc.), all'ottenimento dei prodotti di base (*building blocks* da gas naturale, olefine, aromatici), alla produzione di intermedi per la petrolchimica, ai materiali polimerici. Nel corso della trattazione sono approfondite le problematiche di tutela dell'ambiente, della sicurezza e della salute connesse con le attività di downstream. Il volume mette in evidenza sia il forte grado d'integrazione fra i vari settori, sia la grande innovazione di prodotto e di processo intervenuta nei cicli produttivi negli ultimi decenni.

Il terzo volume illustra le tecnologie in evoluzione e gli scenari possibili, fornendo un ampio e approfondito panorama sulle attività di sviluppo mirate a una molteplicità di obiettivi: produzione di idrocarburi da fonti petrolifere non convenzionali (greggi pesanti, sabbie e scisti bituminosi, gas idrati), produzione di idrocarburi da fonti fossili alternative (dalla liquefazione del carbone alla conversione del gas naturale in frazioni liquide), ottimizzazione del fattore di recupero dei giacimenti, gestione dello zolfo e dell'acqua coprodotti con il greggio, vettori energetici e uso dell'idrogeno, impiego di tecnologie avanzate per la generazione di energia elettrica (cogenerazione industriale, generazione distribuita e ad alta efficienza, energia da celle a combustibile, energia da fonti rinnovabili, ecc.), prospettive di sviluppo di una autotrazione sostenibile (produzione di carburanti e combustibili più ecocompatibili, adozione della trazione elettrica o ibrida), separazione, confinamento, biofissazione del CO_2, sviluppo di tecniche di monitoraggio ambientale.

Il quarto volume analizza dapprima la consistenza e la dislocazione geografica delle riserve e delle risorse. Vengono quindi esaminati – anche in termini di contesto geopolitico e di scenari prospettici – i principali aspetti economici connessi con l'industria degli idrocarburi: i fondamentali economici del petrolio e del gas naturale, le politiche pubbliche, le forme di mercato e le politiche di prezzo, gli attori principali (le imprese petrolifere, gli Stati produttori e quelli consumatori, gli organismi internazionali, ecc.), le strategie delle imprese, il quadro macroeconomico, la trasformazione dell'industria del gas dal monopolio alla concorrenza, la gestione dell'incertezza e del rischio, la questione ambientale. Viene poi analizzata la normativa giuridica internazionale connessa con l'esplorazione e lo sfruttamento degli idrocarburi, tenendo conto anche degli aspetti correlati con la prevenzione dell'inquinamento, così come le principali regolamentazioni nazionali. Il volume è completato da una appendice dedicata ad alcuni aspetti di particolare significato per lo sviluppo dell'industria degli idrocarburi (schede degli Stati più significativi dal punto di vista petrolifero; analisi delle scoperte che hanno consentito sostanziali progressi nelle scienze e nelle tecnologie degli idrocarburi; cronologia dei principali eventi storici che hanno influenzato il mondo del petrolio).

Il quinto volume risulta suddiviso in due parti. La prima presenta una struttura tematica e fornisce i fondamenti chimico-fisici che sono alla base della scienza degli idrocarburi: natura e caratteristiche degli idrocarburi, equilibri fisici e chimici, superfici e sistemi dispersi, moto dei fluidi, cinetica e catalisi, scambio termico, processi di separazione, reattori chimici, fondamenti dei processi di polimerizzazione, automazione e controllo, combustione, detonazione ed esplosioni, analisi dei sistemi e modellistica matematica, proprietà dei materiali. La seconda parte ha un ordinamento alfabetico, proprio di un dizionario enciclopedico, e contiene le voci destinate a fornire al lettore i necessari strumenti di conoscenza della ricchissima terminologia tecnica usata nell'industria petrolifera.

MARIO BECCARI UGO ROMANO
Direttori della Enciclopedia degli Idrocarburi

AVVERTENZE

UNITÀ DI MISURA

Sono state generalmente adottate le unità di misura del Sistema Internazionale (SI), relativi multipli e sottomultipli. Solo in particolari contesti, prettamente legati al mondo petrolifero, sono state mantenute unità di uso corrente non SI.

Principali unità di misura adottate

Unità	Simbolo
ampere	A
angstrom	Å
anno	a
ara	a
bar	bar
barile (barrel)	bbl
becquerel	Bq
British thermal unit	Btu
caloria	cal
candela	cd
cavallo-vapore	CV
coulomb	C
darcy	D
decibel	dB
elettronvolt	eV
ettaro	ha
farad	F
giorno	d
grado Celsius	°C
grado Fahrenheit	°F
grado (sessagesimale)	°
grammo	g
gray	Gy
henry	H
hertz	Hz
iarda (yard)	yd
joule	J
kelvin	K
kilogrammo	kg
kilowattora	kWh
libbra (pound)	lb
litro	l
lumen	lm
lux	lx
metro	m
metro cubo	m^3
metro quadrato	m^2
minuto (angolo)	′
minuto (tempo)	min
mole	mol
newton	N
nit	nt
ohm	Ω
ora	h
parti per milione	ppm
pascal	Pa
piede (foot)	' (ft)
poise	P
pollice (inch)	" (in)
pounds per square inch	psi
quintale	q
radiante	rad
secondo (angolo)	″
secondo (tempo)	s
siemens	S
sievert	Sv
standard cubic foot	scf o SCF o sft^3
steradiante	sr
stock tank barrel	stb
stokes	St
tesla	T
tonnellata	t
tonnellata equivalente di petrolio	tep
unità di massa atomica	u
volt	V
watt	W
weber	Wb

LOCUZIONI PARTICOLARI

Nei settori dell'ingegneria e della chimica del petrolio, dell'industria petrolchimica e delle geoscienze vengono frequentemente utilizzati termini, sigle e locuzioni specifiche. Quasi sempre si tratta di espressioni in lingua inglese che sono spesso usate nella forma originaria dalla letteratura specializzata anche nei paesi non anglofoni. Per tale motivo nell'opera è stato adottato il criterio della frequenza d'uso.

NOMENCLATURA CHIMICA

Composti organici
Nella denominazione dei composti organici semplici sono state adottate per quanto possibile le norme della IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), limitando i nomi tradizionali ai casi ammessi dalla stessa IUPAC. Quando vi siano due o più nomi ammessi si è preferita la denominazione più diffusa.
Per i composti di interesse petrolchimico, in deroga alla regola precedente, viene adottata la nomenclatura utilizzata nel repertorio: Wells G.M. (1999) *Handbook of petrochemicals and processes*, Aldershot, Ashgate; Brookfield (VT), Gower.

Composti inorganici
Nella denominazione dei composti inorganici sono state adottate di norma le regole della IUPAC. Quando vi siano due o più nomi ammessi si è preferita la denominazione più diffusa.
In particolare sono state adottate le seguenti opzioni:

- è stata abbandonata la vecchia denominazione di anidridi riferita agli ossidi dei non metalli (per esempio, biossido di carbonio e non anidride carbonica);
- è stata adottata la regola IUPAC per i composti inorganici binari che prevede, con l'eccezione dei composti contenenti ossigeno (che sono denominati ossidi), la terminazione del nome in -*uro*. Questa regola vale anche per i composti nei quali il primo elemento è l'idrogeno (i cosiddetti idracidi), che in passato erano denominati con la desinenza -*idrico* (per esempio, solfuro di idrogeno e non acido solfidrico).

TRASLITTERAZIONI

Nella scrittura dei nomi appartenenti a lingue con alfabeto diverso dal latino si fa ricorso alle *Romanization Tables* compilate dalla Library of Congress of Washington, introducendo tuttavia qualche modifica volta a ridurre al minimo il numero di segni diacritici, nonché, in particolare nel caso dell'arabo e del persiano, adottando alcune traslitterazioni ormai radicate nell'uso locale e internazionale.

Nella pagina a fronte:
Kazakhstan, Mar Caspio, isola artificiale per la perforazione e messa in produzione di Kashagan, il più grande giacimento al mondo scoperto negli ultimi trent'anni. L'attività è condotta da una joint venture cui partecipa Eni, che svolge il ruolo di operatore unico. Il giacimento è localizzato nella parte settentrionale del Mar Caspio a 80 chilometri da Atyrau. Il suo sviluppo rappresenta una delle più grandi sfide dell'industria petrolifera mondiale.

Le attività petrolifere di esplorazione e produzione

Cenni storici sull'industria petrolifera

La nascita dell'industria petrolifera

La fotografia per eccellenza, la fotografia-simbolo, dell'industria petrolifera è quella che ritrae Edwin Laurentine Drake con un rudimentale impianto di perforazione sullo sfondo (**fig. 1**).

Fu proprio Drake, speculatore fallito, ex ferroviere, a segnare l'avvio dell'era del petrolio industriale, quando, il 27 agosto 1859, a Titusville, Pennsylvania, si spinse con il suo impianto a circa 25 m di profondità, sebbene l'accumulo da lui rinvenuto fosse modesto, capace di fornire non più di una ventina di barili al giorno. In realtà, gli idrocarburi erano conosciuti e utilizzati già da molto tempo, ma è solo da quell'iniziativa di Drake che si avvia un approccio tecnico ed economico moderno, così da poter parlare di industria petrolifera.

Le proprietà impermeabilizzanti dell'asfalto erano note fin dall'antichità: le tracce superstiti ne testimoniano un uso piuttosto diffuso per cisterne e imbarcazioni. I Cinesi, che fra l'altro 3.000 anni fa utilizzavano razionalmente i prodotti bituminosi, furono dei pionieri nel campo della perforazione e del trasporto, scavando con tecnologie avanzate pozzi profondi alcune centinaia di metri e trasportando il gas in tubi di bambù.

La conoscenza e qualche forma di utilizzazione degli idrocarburi da parte di popoli mediterranei e vicino-orientali sono attestate dalla *Genesi* e da altri libri biblici, in cui si leggono molteplici riferimenti al petrolio e ai suoi derivati; nonché nelle *Storie* di Erodoto, dove troviamo notizie di un certo interesse, ad esempio quando riferisce di alcuni rudimentali metodi, applicati in Mesopotamia, di separazione e di trasporto di idrocarburi.

Un'area da sempre famosa per le vistose manifestazioni superficiali di idrocarburi è quella del Mar Caspio dove nell'antichità nacque un culto per la venerazione dei fuochi sprigionati dall'emissione di gas. Al Medioevo risalgono resoconti più dettagliati, come quello di Marco Polo che nel *Milione* parla del commercio dei prodotti petroliferi nell'area dell'attuale Azerbaigian.

In America, in epoca precolombiana, diversi gruppi etnici conoscevano le proprietà impermeabilizzanti del petrolio, pure nel loro caso usato soprattutto per catramare imbarcazioni.

fig. 1. Il derrick di E.L. Drake a Titusville, Pennsylvania, 1859 (Bettmann-Corbis/Contrasto).

Venendo a tempi a noi più vicini, le testimonianze della conoscenza e dell'uso degli idrocarburi si moltiplicano, sia nell'Europa orientale (specialmente in Galizia, dove fin dal 16° secolo l'olio veniva utilizzato come medicinale e per l'illuminazione), sia nell'Asia di sud-est (in particolare in Birmania, dove già agli inizi del secolo 19° alcune centinaia di pozzi e trincee scavate a mano permettevano di recuperare quasi 200.000 barili all'anno), sia, e soprattutto, nel Nordamerica. Qui, intorno alla metà dell'Ottocento, Samuel Kier, di Pittsburgh, commercializzava il petrolio (sotto il nome di *rock oil*) come medicinale e tentò anche, ma senza successo, di venderlo come olio da lampada; successo che invece arrise a un metodo, brevettato in Europa, di recupero di olio per illuminazione dal carbone e da scisti bituminosi (*oil shale*). Negli stessi anni un geologo canadese brevettò un processo analogo per il recupero di un olio dal carbone, che chiamò *kerosene*, concedendone la licenza a diverse industrie nordamericane; la sua produzione crebbe rapidamente perché il kerosene poteva essere venduto a un prezzo inferiore a quello degli oli vegetali e animali allora disponibili sul mercato. Siamo ormai alla vigilia dell'impresa di Drake e del riconoscimento delle grandi potenzialità energetiche degli idrocarburi. Da allora in poi, ciascuno dei paesi in cui sono presenti significative manifestazioni superficiali di idrocarburi e situazioni geologiche adatte al loro sfruttamento seguirà un proprio percorso nello sviluppo delle tecnologie di recupero; ma saranno gli Stati Uniti a conquistare e a conservare a lungo la preminenza nel settore.

Stati Uniti

L'industria petrolifera statunitense, in forte espansione a partire dal 1859, anno della perforazione di Drake, mostra fin dai primordi quell'andamento ciclico che sarà la sua caratteristica negli anni a venire. Il primo boom petrolifero s'interrompe nel 1863 per scarsità di domanda, mentre nel biennio successivo si assiste a una ripresa dell'attività esplorativa. Un secondo flesso negativo si registra nel 1867 ed è seguito da una nuova ripresa nell'intervallo 1868-70. In pochi anni gli Stati di New York, Virginia Occidentale e Ohio diventano produttori di petrolio e in un secondo tempo il processo si estende a California, Colorado, Tennessee, Wyoming e Kansas. Fin dalla metà degli anni Sessanta aumentano le raffinerie a Pittsburgh, a Cleveland e sulla costa atlantica per soddisfare le incalzanti richieste del mercato. Per trasportare più facilmente il prodotto si progettano i primi oleodotti, peraltro violentemente osteggiati da carrettieri e operai delle ferrovie che li consideravano pericolosi strumenti di concorrenza all'esercizio della loro attività (Anderson, 1984).

Fino al termine del secolo il prodotto petrolifero più richiesto è il cherosene per illuminazione e pertanto lo scopo principale dell'industria petrolifera è quello di raffinare il greggio per ottenerne la massima quantità possibile, mentre la benzina e le parti pesanti (bitume e asfalto) non vengono sfruttate. Bisognerà attendere, ancora per qualche anno, l'avvento della motorizzazione che avrà come conseguenza un consumo equilibrato di tutti i prodotti petroliferi.

Già alla fine dell'Ottocento, quando gli imperi russo e austro-ungarico si affacciano sul mercato, è il petrolio statunitense a dominare nettamente la scena internazionale, anche perché negli Stati Uniti si è avviata una diversificazione dei prodotti, mentre nei paesi europei il consumo è limitato all'illuminazione e alla lubrificazione. Tuttavia, proprio nell'anno 1900 gli Stati Uniti, che in un quarantennio erano passati dai 20 barili quotidiani dei giorni memorabili di Drake ai 64 milioni di barili all'anno, vengono superati dalla Russia, che arriva a produrne 76 milioni. Gli altri paesi produttori (Indie Orientali Olandesi, Polonia, Romania, Birmania, Giappone, Canada) occupano tutti posizioni marginali rispetto ai due Stati predominanti. Il 1900 è anche l'anno della scoperta del giacimento di Spindleton, presso Beaumont, nel Texas, che assicura un notevole contributo alla produzione statunitense; da allora s'intensificano le ricerche in molti degli Stati federati (Montana, Nuovo Messico, Arkansas, Kansas, California, Oklahoma).

Uno sviluppo particolare si registra nel decennio 1911-20, quando la crescita della motorizzazione sposta i consumi petroliferi a favore del mercato automobilistico rispetto a quello dell'illuminazione (nel 1911 la benzina sorpassa il cherosene per volume di vendite) e il forte aumento della domanda interna rende necessaria addirittura l'importazione dal Messico, nonostante gli straordinari incrementi produttivi registrati in alcuni Stati federati come Arkansas e Oklahoma (nel decennio, grazie soprattutto ai progressi di questi Stati, la produzione nazionale cresce da 209 a 443 milioni di barili).

Nel frattempo i gruppi industriali si danno precisi ordinamenti e definiscono i loro ruoli operativi anticipando quella che sarà, nei decenni successivi, la struttura societaria delle compagnie petrolifere, i loro obiettivi e le loro competenze. Tra le prime grandi compagnie industriali ricordiamo la Standard Oil Company, che controllava buona parte del mercato petrolifero, ma che fu oggetto di una serie di provvedimenti federali antitrust culminati, nel 1911, con l'obbligo di scioglimento del gruppo. Ne nacquero nuove compagnie registrate nei singoli Stati, molte delle quali mantennero per un certo tempo il nome Standard, come la Standard Oil Company of New Jersey, poi divenuta Exxon.

Negli anni della grande crisi economica (1929-30), la sovrapproduzione conseguente a una domanda divenuta nettamente inferiore all'offerta e altre disfunzioni ingenerarono una situazione caotica nel mondo petrolifero. Fu pertanto necessario emanare una serie di norme federali contenenti i principi di gestione dell'attività

petrolifera, per un più razionale sfruttamento dei giacimenti: regole concernenti soprattutto la conservazione delle risorse, le buone pratiche di sviluppo, il controllo della produzione.

Gli anni Trenta sono anni prolifici per l'industria petrolifera statunitense. Uno degli eventi più significativi è la scoperta, all'inizio del decennio, dell'East Texas Field, il più grande campo del paese, con 6 miliardi di barili. In quel periodo vengono inoltre sviluppate tecnologie d'avanguardia (Anderson, 1984). Nel campo dell'esplorazione si consolidano le operazioni relative ai log elettrici, alla magnetometria e soprattutto alla sismica a riflessione; nel campo della perforazione entrano in uso i fucili da perforazione, i Blowout Preventer (BOP, dispositivi per il controllo delle eruzioni), lo scalpello tricono, gli impianti di perforazione semisommergibili; nel campo del trasporto compaiono gli oleodotti in grado di trasportare simultaneamente fluidi diversi. Alcuni di questi miglioramenti furono brevettati dalle stesse compagnie petrolifere; altri furono ideati dalle compagnie di servizio (*contractors*), allora in rapida crescita (alcune di esse sono tuttora attive, come Halliburton, Hughes, Schlumberger, Baroid, Dresser). Nelle pagine seguenti forniremo un quadro generale dei primordi dell'industria petrolifera utilizzando informazioni contenute in un'opera di grande interesse (Owen, 1975).

Russia

La Russia è il paese che all'inizio del 20° secolo, seguendo modalità operative diverse, aveva superato gli Stati Uniti per produzione di olio.

Già nel 1847, una dozzina di anni prima dell'iniziativa di Drake, il governo russo aveva fatto perforare un pozzo nell'Azerbaigian (da qualche tempo incorporato nell'impero zarista), nell'area di quello che sarebbe divenuto, in seguito, il campo di Bibi Eybat, vicino a Baku; ma soltanto nel 1871 fu ultimato un primo pozzo a olio. Ciò avvenne in un contesto che concepiva l'industria petrolifera come un'attività mineraria puramente estrattiva, esercitata in modo rudimentale tramite trincee e pozzi scavati a mano.

Il primo vero impulso all'attività petrolifera nell'area di Baku venne dato da due svedesi immigrati nel 1875, Robert e Ludwig Nobel, fratelli dello scienziato che inventò la dinamite e istituì il premio che porta il suo nome. Si devono a loro le prime vere operazioni petrolifere: l'acquisto, nel 1877, del campo di Balakhany e in seguito di altri campi a olio, la costruzione della prima raffineria, del primo oleodotto, della prima nave-cisterna. Furono anche i primi, nel 1885, ad assumere come consulente stabile un geologo, lo svedese Hjalmar Sjögren.

Una seconda tappa importante fu l'ingresso nel settore petrolifero della famiglia Rothschild, che nel 1892 fondò la Société Caspienne et de la Mer Noire, con lo scopo di rifornire di prodotti petroliferi i territori dell'Impero Austro-Ungarico. In un primo tempo furono utilizzate chiatte che navigavano lungo il Volga e altri fiumi russi; più tardi furono costruiti oleodotti e ferrovie che raggiungevano le coste del Mar Nero.

La produzione russa salì da 34,5 milioni di barili nel 1891 a 85 milioni nel 1901 (già nell'anno precedente, come si è visto, aveva superato la produzione statunitense). I tre quarti circa della produzione venivano commercializzati all'interno del paese.

Nella regione caspica era già stata costituita la Russian General Oil Corporation. La Royal Dutch-Shell entra nell'area di Baku nel 1911 e l'anno seguente acquisisce la Rothschild.

Nel 1914 la produzione era di 65 milioni di barili, ma nel 1920 precipitò a soli 25 milioni di barili, per varie cause sia tecniche (scarsa produttività, metodi di perforazione non adeguati, lontananza dei campi dalle zone di consumo) sia amministrative (tipo di concessioni); ma soprattutto influirono negativamente la partecipazione alla Prima Guerra Mondiale e le vicende della rivoluzione sovietica.

La nuova economia statalizzata si articolava nei ben noti piani quinquennali. Il primo di essi (1928-32) produsse una diffusa meccanizzazione che ebbe come conseguenza un sensibile aumento della domanda di idrocarburi, accentuando l'importanza dell'industria petrolifera e centralizzandone la struttura organizzativa, la finalità e gli investimenti. La ripresa delle perforazioni e la riattivazione di vecchi campi consentono un recupero produttivo (64 milioni di barili nel 1926 e 84,7 milioni di barili nel 1928), anche se le tecnologie applicate alla ricerca restano piuttosto rudimentali, fondate ancora su metodi geofisici di tipo gravimetrico e magnetico. La sismica a rifrazione fu applicata per la prima volta nel 1929 in Cecenia, nell'area di Groznyj, mentre dall'anno precedente era iniziato un uso intensivo delle prospezioni elettriche. Magneto-tellurica e correnti elettriche naturali furono largamente applicate per definire il basamento o formazioni con diversa resistività. I rilievi sismici a rifrazione veri e propri furono introdotti da Gamburtsev nel 1939, nella Repubblica dei Baschiri, per definire alcune strutture superficiali.

Nel secondo piano quinquennale (1933-37) erano migliorate le tecniche di perforazione, di estrazione e di raffinazione, ma persistevano condizioni limitanti quali la mancanza di acciaio per le infrastrutture e le attrezzature obsolete che non permettevano prove di produzione su livelli profondi. Inoltre, l'esplorazione di nuove aree non era stata ancora avviata (nel 1932 la produzione annua, 156 milioni di barili, proveniva ancora in buona parte dai giacimenti dell'Azerbaigian). In quegli anni il contributo degli idrocarburi al quadro energetico sovietico era appena del 15%.

I piani quinquennali successivi coincisero con una crescita industriale e portarono comunque a un progressivo

aumento dell'industria petrolifera: nel 1958 furono prodotti 690 milioni di barili di olio e 20 miliardi di m^3 di gas.

Il rilancio dell'esplorazione di nuove aree fu realizzato in seguito alle insistenti pressioni di Ivan Mikhajlovich Gubkin, una delle grandi figure della storia petrolifera sovietica e uno dei rari geologi che avevano visitato i campi petroliferi statunitensi. Fu merito suo se all'inizio degli anni Quaranta si intraprese l'attività esplorativa nel bacino Volga-Ural, poi rivelatosi sede di giacimenti con riserve immense, tanto da essere denominato la 'seconda Baku'. Le prime scoperte compiute in questo bacino, in rocce-serbatoio di età devoniana caratterizzate da parametri produttivi diversi da quelli tradizionalmente conosciuti, convinsero a investire ingenti somme anche al di fuori dell'area caspica. Vennero quindi attivati rilievi sistematici (ben 350 squadre sismiche e 700 squadre geofisiche operavano nel territorio sovietico) e si avviò l'esplorazione nella Siberia occidentale, nel Kazakhstan (Mangyshlak), nell'isola di Sakhalin. Anche l'attività di perforazione aumentò considerevolmente, ma i pozzi rimasero piuttosto superficiali: quelli profondi secondo la terminologia sovietica erano pozzi che arrivavano intorno ai 2.000 m, molto diversi quindi dai pozzi considerati profondi negli Stati Uniti, dell'ordine di 4.500 metri.

Solo dopo il 1957 la riorganizzazione del sistema sovietico in campo petrolifero delegava istituzioni e industrie ad attivare programmi esplorativi autonomi. Il risultato comunque non fu brillante in quanto la competizione tra diversi enti, ministeri e istituti e l'incerta definizione delle competenze tra l'esplorazione preliminare e quella di dettaglio resero il processo complicato e costoso.

Va ricordato per l'opera svolta in questo periodo, tra i molti personaggi rimasti nell'ombra, P.Y. Antropov, geologo del petrolio e Ministro per l'Esplorazione Geologica degli Idrocarburi, cui si deve l'avvio dell'attività esplorativa in Siberia occidentale. Quello dell'area siberiana fu un successo notevole: con 32 campi scoperti e 8 autentici *giant*, essa è stata giustamente denominata la 'terza Baku'.

La sismica a riflessione, pur applicata ai rilievi regionali, era rimasta indietro di 20-25 anni rispetto a quanto si era realizzato negli Stati Uniti: la povertà dei suoi contenuti tecnologici in termini di registrazione e di elaborazione del dato sismico si rifletteva nella difficoltà interpretativa di situazioni geologiche complesse.

Paesi dell'Europa orientale

In Romania alla fine del 19° secolo si praticava una coltivazione rudimentale di idrocarburi tramite trincee e pozzi scavati a mano, che permise, nel 1895, la costruzione di una raffineria finanziata dalla Banca Ungherese e riorganizzata in seguito dalla Deutsche Bank nel quadro della produzione tedesca.

All'inizio del secolo successivo erano già presenti alcuni investitori stranieri; oltre alla Standard Oil, di particolare rilevanza fu l'ingresso nel paese della Royal Dutch-Shell, che nel 1907 poteva vantare una produzione di 250.000 barili di olio. Nel 1910 una produzione globale di 9,7 milioni di barili e l'attività di 547 pozzi scavati a mano, 819 pozzi perforati e 244 pozzi in corso di perforazione facevano di quella romena una delle industrie petrolifere più efficienti, con la maggior parte della produzione proveniente dalle sabbie plioceniche dell'area di Ploeşti.

Merita di essere ricordata anche la Galizia austro-ungarica, regione oggi divisa tra Polonia e Ucraina, con i suoi 631.000 barili già nel 1891 e un picco di produzione, nel 1909, di ben 13 milioni di barili.

Paesi dell'Asia di sud-est

Nel 1891 i campi della Birmania producevano 200.000 barili di olio, saliti a 6 milioni nel 1910. Il campo di Yenangyaung, conosciuto fin dall'Antichità, era coltivato dalla popolazione indigena con metodi estremamente rudimentali, scavando a mano trincee e pozzi. A partire dal 1887, la Burmah Oil Company, la cui quota maggioritaria era detenuta da capitale inglese, iniziò la perforazione meccanica di pozzi: nel 1905 ci fu una prima prova di produzione con erogazione di 12.500 barili giornalieri.

Nelle Indie Orientali Olandesi, il territorio colonizzato dai Paesi Bassi corrispondente all'attuale Indonesia, l'attività inizia con la Royal Dutch Company nel 1890. Nel Nord di Sumatra la compagnia olandese compie accurati rilievi geologici in un'area dove dal 1895 erano stati perforati alcuni pozzi poco profondi in prossimità di indizi di superficie. Nel 1898 vengono perforati i primi pozzi con produzione commerciale. Nel 1911 la produzione delle Indie Orientali Olandesi, proveniente per oltre un terzo dall'area orientale di Borneo, era di 12 milioni di barili e nel 1920 di 20 milioni, assicurando al paese il quarto posto nel mondo dopo Stati Uniti, Russia e Messico; nel corso degli anni Trenta lo sviluppo fu notevole e nel 1940 la produzione si attestava sui 65 milioni di barili (ancora quarta, dopo Stati Uniti, Unione Sovietica e Venezuela).

America Latina

Nel Messico erano stati rilevati indizi di superficie fin dal 16° secolo ed esisteva dal 1884 una legislazione relativa all'industria mineraria. Tuttavia, occorre aspettare il primo decennio del Novecento perché si avvii un'esplorazione sistematica (a opera degli statunitensi Charles Canfield ed Edward Doheny nell'area di Tampico), che porta alla scoperta delle immense riserve concentrate nelle due aree note come Northern Fields e Golden Lane. La produzione annua, di 100.000 barili all'inizio del secolo, era salita a 3,6 milioni di barili nel 1910 e,

nonostante un decennio di instabilità politica, a ben 193 milioni nel 1921.

Il Venezuela ancora nel 1910 (anno in cui la produzione fu di 500.000 barili) non era considerato una grande provincia petrolifera, sebbene i grandi depositi di asfalto dell'Orinoco, noti da tempo, fossero stati oggetto di diversi sopralluoghi da parte di geologi di stanza nell'isola di Trinidad. Solo alla metà degli anni Venti, con le scoperte della Shell e l'intensa attività delle compagnie statunitensi (che controllavano oltre il 50% della produzione e tra le quali primeggiavano le eredi della Standard Oil Company), le riserve aumentarono da 400 a 900 milioni di barili.

Medio Oriente

È curioso che il Medio Oriente, che contiene le maggiori riserve del pianeta, sia stato solo assai tardi, in pieno secolo 20°, oggetto di attività industriali con risultati apprezzabili. L'inizio della storia petrolifera mediorientale può essere fissato nel 1901, quando il britannico William Knox d'Arcy ottenne direttamente dallo Scià di Persia una concessione della durata di sessant'anni per esplorare un'area straordinariamente estesa. Dopo alterne vicende, nel 1908 fu scoperto il giacimento di Masjed-e Soleyman. Il campo venne in seguito assegnato in gestione all'Anglo-Persian Oil Company, controllata dal governo britannico. In seguito a studi geologici e a una ripresa dell'esplorazione nel 1925 (applicando metodi geofisici, con ruolo importante della sismica a rifrazione e riflessione), il campo si rivelò un giant. Negli anni successivi l'attività esplorativa fu assai intensa e la produzione annua crebbe rapidamente (al tempo della Seconda Guerra Mondiale aveva raggiunto 172 milioni di barili).

Nella regione mesopotamica, sostanzialmente coincidente con l'attuale Iraq, che era parte dell'Impero Ottomano, i Tedeschi avevano acquisito alcuni diritti minerari entrando in competizione con gli Inglesi. Nel 1912 si costituì un consorzio tra Deutsche Bank, Anglo-Persian Oil Company e Royal Dutch-Shell per ottenere una concessione di sfruttamento delle risorse petrolifere; due anni dopo nacque la Turkish Petroleum Company, che nel 1929 avrebbe preso il nome di Iraq Petroleum Company. Dopo la Prima Guerra Mondiale la quota della Deutsche Bank venne rilevata dai Francesi. Nel 1927 fu scoperto il giacimento di Kirkuk, che fin dall'inizio confermò il notevole potenziale petrolifero dell'area mesopotamica. Un così interessante risultato ebbe come immediata conseguenza una pressione di compagnie statunitensi, desiderose di partecipare allo sfruttamento delle risorse irachene. Nel 1928 un consorzio formato da tali compagnie ottenne una quota del 23%.

Nell'Arabia Saudita, negli altri paesi della penisola arabica e nelle isole del Golfo Persico le attività petrolifere procedono parallelamente. All'inizio degli anni Venti, Frank Holmes, un ingegnere minerario neozelandese, convinto delle potenzialità minerarie della regione, riuscì a firmare una serie di accordi relativi alle ricerche petrolifere in Arabia Saudita, Kuwait e Bahrein. Con il supporto finanziario della Standard Oil of California, l'odierna Chevron, vennero perforati i primi pozzi, ottenendo risultati positivi nelle isole Bahrein nel biennio 1931-32. Nel 1935 apparvero i primi indizi di quella che sarà la scoperta del campo saudita di Ghawar (1948), che collocherà definitivamente l'Arabia Saudita tra i paesi detentori delle maggiori risorse petrolifere.

Paesi emergenti e compagnie di Stato

Negli anni della Seconda Guerra Mondiale e in quelli immediatamente successivi si pervenne a un diverso assetto degli equilibri petroliferi, in parte dovuto a una serie di azioni dei governi dei paesi produttori nei confronti delle compagnie al fine di ottenere rendite più elevate; in alcuni casi si arrivò a vere e proprie nazionalizzazioni (Venezuela, 1948; Iran, 1951; Egitto, 1956; Indonesia, 1960). È questo il periodo in cui gli assetti produttivi prendono la loro forma attuale, con produttori tradizionali che rivendicano ruoli più impegnativi e produttori nuovi che emergono sulla scena internazionale. In realtà, in alcuni paesi già da tempo si erano manifestate avvisaglie della rivendicazione di un maggior controllo sulle compagnie e sulla produzione: caso emblematico è quello del Messico, in cui accenni di questa tendenza si erano avvertiti già nella Costituzione del 1917 e dove si era proceduto alla nazionalizzazione nel 1938, con gravi conseguenze per la Standard Oil e la Shell, e la nascita, nel 1940, della Petroleos Mexicanos (Pemex) che assunse la proprietà delle risorse e la gestione di tutte le attività petrolifere.

In Venezuela, dove pure da tempo si era deteriorato il rapporto tra governo e compagnie a causa dell'aumento delle royalty, richiesto per le nuove concessioni, nel 1948 venne promulgata una legge che imponeva una ripartizione dei profitti petroliferi tra governo e compagnie nella misura del 50%. Qualche concessione continuò a essere assegnata, ma nel 1958 un ulteriore aumento dei canoni riconobbe al governo una quota del 66-67%. Nel 1976 venne decretata la nazionalizzazione delle proprietà delle compagnie straniere, che furono trasferite a società venezuelane.

Più complesso è il quadro del Medio Oriente. Già nel 1932 la Persia aveva cancellato l'accordo con l'Anglo-Persian Oil Company, e nel 1951 il Primo Ministro Mossadeq aveva nazionalizzato l'industria petrolifera costituendo la National Iranian Oil Company. Tuttavia, bisogna arrivare agli anni Sessanta e alla costituzione dell'OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries) perché la potenzialità negoziale dei paesi produttori arabi venga utilizzata appieno. L'OPEC, nata per esercitare un controllo sui prezzi e per aumentare le

rendite petrolifere dei paesi produttori, era costituita all'origine da cinque paesi, quattro dei quali mediorientali (Iran, Iraq, Kuwait, Arabia Saudita); il quinto era il Venezuela. Nel 1961 si associò il Qatar, nel 1962 l'Indonesia, nel 1966 la Libia, nel 1967 gli Emirati Arabi Uniti, nel 1969 l'Algeria, nel 1971 la Nigeria. L'Ecuador, che vi aveva aderito nel 1973, dal 1992 non ne fa più parte, così come il Gabon, entrato nel 1975 e uscito vent'anni dopo.

L'Africa, che nei decenni precedenti aveva ricoperto un ruolo marginale nel mercato petrolifero, raggiunse invece livelli di produzione consistenti negli anni Sessanta. L'Egitto, per lungo tempo l'unico produttore africano, raggiunse i 10 milioni di barili nel 1948 e solo verso la fine degli anni Cinquanta avviò la produzione su scala industriale. Successivamente gli si affiancarono Libia, Algeria e Nigeria e più tardi Angola, Congo e Gabon.

In Libia un'attività estrattiva importante inizia solo nel 1954-55 con l'assegnazione delle prime concessioni petrolifere a Shell, Total, Esso, Mobil, BP, Oasis, Continental, Amerada. Le prime scoperte risalgono al 1959 e continuano all'inizio degli anni Sessanta. Con la seconda tornata di assegnazione di concessioni minerarie furono confermate le aree di interesse, seguite dalle grosse scoperte della Sirte e del Mediterraneo. La costituzione della National Oil Corporation (NOC) nel 1971 e la nazionalizzazione nel 1973 delle quote di Shell, Texaco e Occidental rispecchiano il modello OPEC di un controllo totale della produzione.

In Algeria le prime scoperte commerciali risalgono al 1956 con rinvenimento di olio a Hassi Messaoud e di gas a Hassi R'Mel. L'attività petrolifera nel paese riuscì a non interrompersi durante la Guerra d'Indipendenza, mentre trovò difficoltà a indipendenza raggiunta (1962) a causa delle incertezze legate alla nuova situazione politica e sociale. Nel 1963 furono decisi la nazionalizzazione di tutti gli oleodotti e metanodotti e l'acquisto delle reti locali di distribuzione, inoltre venne creata la Société Nationale de Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures (Sonatrach), che nel 1971 secondo la nuova legge petrolifera assumeva l'intera responsabilità di tutti i titoli minerari del paese, con la possibilità di associare partner stranieri fino a un massimo del 49% di partecipazione.

La Nigeria assunse una posizione di rilievo tra i produttori all'inizio degli anni Settanta. Solo nella seconda metà degli anni Cinquanta era stata avviata un'intensa campagna esplorativa, eseguita da Mobil, Shell, Tenneco e Agip. Nel 1971 venne fondata la Nigerian National Petroleum Corporation (NNPC) e avviata un'attività esplorativa ricca di risultati. Port Harcourt diventò un importante polo operativo.

Le compagnie di Stato dei paesi OPEC hanno giocato un ruolo progressivamente più importante nel panorama mondiale, talora associandosi a compagnie petrolifere integrate oppure acquistando interessi nelle operazioni di raffinazione e di marketing (è il caso di Venezuela e Kuwait). Accanto alle compagnie di Stato OPEC si devono menzionare le compagnie di Stato di altri paesi produttori quali la Petronas (Malaysia), la Petrobras (Brasile) e altre che in questi ultimi anni hanno dato segno di grande vitalità sia sul piano tecnologico sia su quello imprenditoriale.

Evoluzione della geologia del petrolio

Introduzione

La geologia del petrolio è una branca della geologia applicata che si propone di riconoscere, nell'ambito di un bacino, i meccanismi di formazione, migrazione, accumulo e conservazione degli idrocarburi. Per ricostruire questo processo, il geologo del petrolio si serve, oltre che delle scienze geologiche in senso stretto (mineralogia, stratigrafia, petrografia, sedimentologia, geologia strutturale, geochimica, paleontologia, geomorfologia, geologia del sottosuolo), anche di discipline correlate (meccanica dei fluidi, chimica fisica).

La geologia del petrolio, quale disciplina operativa, ha lo scopo principale di individuare gli accumuli che abbiano una rilevanza dal punto di vista economico e utilizza pertanto una serie di rilievi (gravimetrici, sismici, magnetometrici) da cui poter ricavare informazioni indirette per il riconoscimento di idrocarburi (tipo di geometrie, tipi di litologia, strutture), non esistendo un metodo di riconoscimento diretto. La ricostruzione che il geologo fa del bacino sulla base dei parametri a sua disposizione è pur sempre un'ipotesi di lavoro. Nessun modello, per quanto elaborato e fondato su tecnologie avanzate, corrisponde alla realtà. Nel caso specifico dell'attività petrolifera la prova della verità si trova nella perforazione del pozzo dove i campioni raccolti ed analizzati, le litologie, i fluidi di formazione rappresentano la verifica delle ipotesi formulate. Per arrivare a modelli complessi come sono quelli odierni, il cammino è stato lungo (Owen, 1975).

I precursori

Nella prima metà dell'Ottocento le scuole geologiche europee avevano già prodotto una serie di osservazioni puntuali sulla distribuzione degli idrocarburi nelle aree petrolifere conosciute, corredate da campionature e da analisi talora sistematiche. In Romania, in Birmania, nella regione caspica, il materiale disponibile era abbondante e le occasioni di studio frequenti. Nell'area di Baku, per es., le osservazioni sui legami tra le manifestazioni di idrocarburi e la formazione di diapiri, i loro rapporti con la struttura e le faglie avevano fornito spunti

di riflessione e qualche iniziale ipotesi sulla migrazione degli idrocarburi. Vale la pena ricordare il geologo tedesco Hermann Wilhelm von Abich, che nel 1839 osservava la stretta correlazione tra i vulcani di fango e i fuochi legati alla fuoriuscita di idrocarburi gassosi, e il chimico russo Dimitri Mendeleev, uno dei primi ad occuparsi del Caucaso (1877), entrambi assertori della teoria inorganica dell'origine del petrolio.

Anche nel Nordamerica, le osservazioni di alcuni studiosi e tecnici per lo più operanti nei servizi geologici nazionali, che avevano la possibilità di usufruire di una mole di dati e di osservazioni preziose, hanno permesso di formulare le prime ipotesi sull'origine del petrolio, sulla migrazione, sui meccanismi di trappola, sul concetto di anticlinale. Ricordiamo, tra i molti che meriterebbero di essere citati, lo statunitense Samuel Prescott Hildreth, che nei suoi rapporti sui depositi bituminosi dell'Ohio (1836) fornì per primo una definizione corretta del concetto di anticlinale, Henry Darwin Rogers, del Servizio Geologico della Pennsylvania, che nelle sue osservazioni (1858) associava l'origine dell'olio al carbone; e Thomas Sterry Hunt, chimico-geologo che si può considerare la prima autorità mondiale in campo petrolifero. Considerazioni di grande interesse provengono anche da Alexander Murray, del Servizio Geologico Canadese, che considerava (1856) le sorgenti a olio di Enniskillen, nell'Ontario, originate dagli scisti bituminosi, e poneva nel contempo le basi per un adeguato sfruttamento industriale dell'area.

Gli anni della formazione

La geologia come scienza, negli anni immediatamente successivi alla scoperta di Drake (seconda metà del 19° secolo), ha portato solo contributi modesti all'industria petrolifera.

Le prime prospezioni venivano effettuate in prossimità delle aree dove vi erano manifestazioni di superficie (*seepages*) o addirittura dove vi era già un'attività estrattiva. Prospettori e perforatori con qualche modesta conoscenza in materia si spingevano nelle aree contigue, peraltro adottando criteri poco rigorosi sul piano scientifico. D'altronde in campo accademico l'impresa di Drake non era stata accolta con particolare entusiasmo.

I campi petroliferi e le manifestazioni di idrocarburi in Europa erano già conosciuti attraverso la letteratura, ma le relazioni geologiche di Rogers e Alexander Wintchell sulle rocce madri e sulle rocce-serbatoio (1860) cominciavano a fornire un quadro organico di conoscenze. Negli stessi anni, Hunt, approfondendo la teoria dell'anticlinale nell'accumulo degli idrocarburi, anticipava anche la possibilità di una migrazione laterale (1863). Lo studioso sviluppava inoltre un'ipotesi sull'origine *in situ* dell'olio presente nelle rocce carbonatiche. Lo statunitense Ebenezer Baldwin Andrews nel 1861 formulava il concetto, ripreso più tardi dal connazionale Charles Henry Hitchcock, delle fratture legate alle pieghe, correlando la presenza dell'olio più a discontinuità strutturali della massa rocciosa che alla sola struttura anticlinalica. Un passo importante verso l'utilizzo operativo della geologia fu fatto con la rappresentazione cartografica delle formazioni geologiche. La carta (*structure-contour map*) eseguita per conto del governo indiano da Benjamin Smith Lyman nel 1870 rappresenta il primo tentativo di cartografia geologica.

Alla fine degli anni Sessanta dell'Ottocento gli statunitensi conoscevano soltanto alcuni concetti essenziali di geologia del petrolio: origine animale o vegetale degli idrocarburi, generazione da rocce madri carbonatiche o argillose, trasformazione per decomposizione o distillazione, coperture date da argille, migrazioni verticali e talora laterali, anticlinali accettate pressoché generalmente come meccanismo principale di accumulo. La teoria dell'anticlinale venne ripresa da J.C. White negli anni 1883-89: considerato a torto il padre di detta teoria, fu comunque il primo ad applicarla con successo alla ricerca del gas, che in quel periodo godeva di una notevole richiesta commerciale.

Nel periodo 1891-1910 i geologi europei avevano prestato attenzione più degli statunitensi agli aspetti relativi all'origine e alla migrazione del petrolio. Francesi, Polacchi, Rumeni introdussero i loro significativi contributi in un contesto fertile sul piano accademico. Nei lavori di Franz Posepny sulla Polonia, sulla Romania e sull'area del Mar Caspio (1871) sono spiegati per la prima volta i duomi salini come estrusioni di letti saliferi più profondi. Anche Hans Hofer nel 1876 ebbe il merito di portare negli ambienti europei le conoscenze degli statunitensi e di permettere a studiosi di lingua tedesca di reinterpretare l'area carpatica su basi petrolifere più moderne. Mentre in Germania, luogo ideale per lo studio dei duomi salini e delle pieghe diapiriche, i contributi scientifici sul petrolio furono scarsi, per l'area caspica, sede petrolifera per eccellenza, sono degni di nota gli studi dello svedese Hjalmar Sjögren nel 1885. Primo geologo a essere impiegato in una industria petrolifera, Sjögren fu più propenso a enfatizzare l'allineamento strutturale nella distribuzione degli accumuli di idrocarburi che non il meccanismo dell' anticlinale.

D'altra parte, negli Stati Uniti un metodo molto pratico di prospezione, oltre a quello dell'anticlinale, fu quello del *belt* o di potenziali accumuli petroliferi distribuiti lungo fasce preferenziali: metodo alquanto rozzo, ma che comunque rispondeva a criteri geologici di trend omogenei da un punto di vista stratigrafico e strutturale. Impostazioni di carattere più scientifico, particolarmente utili per la ricerca, si devono a John Franklin Carll e a Edward Orton.

Carll, del Servizio Geologico della Pennsylvania, per primo (1875-80) tentò di costruire un modello sedimentario complesso che teneva conto delle osservazioni di

superficie e dei dati di sottosuolo, stabilendo delle correlazioni stratigrafiche tra i pozzi. Si tratta di un tentativo di visualizzare le formazioni con una rappresentazione geometrica tridimensionale. Nella sua elaborazione, la stratigrafia è molto più importante dell'aspetto strutturale nella distribuzione degli idrocarburi. La descrizione sistematica dei dati raccolti ha dato inizio ad un nuovo metodo di lavoro.

Un altro contributo di grande interesse è quello di Edward Orton nel 1886-87, che integra interessanti osservazioni sull'origine, l'accumulo, la distribuzione per facies degli idrocarburi, corredate da una mappa relativa al tetto della formazione del Trenton Limestone, la prima del genere pubblicata da un servizio geologico statunitense.

Nonostante gli studi di geologia del petrolio in Europa fossero molto più rigorosi di quelli statunitensi, si esaurirono in breve, mentre negli Stati Uniti, con la scoperta di campi di dimensioni notevoli, il settore ebbe un grande impulso. L'industria petrolifera cominciò a richiedere in modo sistematico mappe di superficie dettagliate, carotaggi, nuovi sistemi di classificazione dei dati.

Si tenga presente che in quel periodo buona parte dei giacimenti si localizzava in terreni terziari strutturati in anticlinali, vicini a manifestazioni superficiali, come in Birmania, in Romania e in alcune zone della Russia. Poche erano le situazioni strutturali prive di manifestazioni che venivano raccomandate per la perforazione; le ricerche soffrivano della mancanza di mappe strutturali e di rilievi geologici di inquadramento regionale. Il lavoro del geologo pertanto consisteva nel cartografare le anticlinali in prossimità delle manifestazioni petrolifere e quando il pozzo attraversava terreni più profondi e con uno stile tettonico diverso da quello dei terreni di copertura sorgeva qualche problema interpretativo. Laddove i depositi erano legati a sequenze unitarie interessate da una fase unica di deformazione, il rilievo di superficie poteva soddisfare, ma quando si trattava di affrontare i livelli profondi con caratteristiche strutturali diverse dalla copertura quel metodo non era più sufficiente. Si rendeva pertanto necessario delineare un modello tridimensionale. La geologia del sottosuolo fece enormi progressi in Romania e in California fin dal 1910, tanto da entrare qualche anno dopo nelle metodologie operative della Shell.

Per quanto riguarda l'impiego di geologi nell'industria petrolifera, alcune imprese per lo più europee (la Royal Dutch-Shell in Birmania dal 1898, poi l'Anglo-Persian in paesi del Medio Oriente, i Nobel in Russia, la Deutsche Bank in Romania e Polonia, Aguila in Messico) avevano già predisposto i loro staff; ma si erano sviluppate anche le prime società di consulenza (Boverton Redwood, Beeby Thompson), che avevano meritato un certo credito presso le compagnie, nonostante i loro sopralluoghi fossero sporadici e piuttosto superficiali. Soltanto due compagnie statunitensi si servirono di geologi a tempo pieno prima del 1900 e otto ebbero uno staff permanente dal 1913. In realtà, in questa fase, il geologo è impiegato più per seguire lavori di estensione e di sviluppo del giacimento, che nell'esplorazione vera e propria. La Shell, comunque, fin dal 1913 ebbe un dipartimento centralizzato e permanente di geologia e fece un uso sistematico della geologia nelle attività operative.

Gli anni Trenta e la geofisica

Il vero salto qualitativo nella ricerca è dato dai rilievi geofisici, in particolare sismici. Quella geofisica si è dimostrata la tecnica di prospezione più utile nella ricerca petrolifera anche se, in un primo tempo, ciò non ha significato l'abbandono delle altre tecniche di prospezione né la loro completa sostituzione.

L'indagine geofisica delle origini adottava metodi costosi e richiedeva una certa programmazione, oltre alla scelta delle aree specifiche da rilevare, tutti elementi che i piccoli operatori non erano in grado di prendere in considerazione visto il numero limitato di aree a disposizione e le dimensioni modeste delle loro concessioni.

Le prime applicazioni geofisiche per la ricerca petrolifera di olio e gas furono effettuate, in un periodo antecedente la Prima Guerra Mondiale, in Romania e in Boemia sui duomi salini e furono basate essenzialmente sui magneto-gravimetri ideati dall'ungherese Roland Eotvos. L'esplorazione geofisica ottenne comunque il suo primo grande risultato nel 1924, quando grazie alla bilancia di torsione ed ai sismografi a rifrazione, vennero individuati i duomi salini della Costa del Golfo.

Il metodo sismico a riflessione ha le sue radici nei lavori del canadese Reginald Fessenden per la definizione dei fondali marini (1913), ma i primi tentativi di applicarlo alla ricerca petrolifera si devono allo statunitense John C. Karcher che, negli anni Venti, ne ha dimostrato in Oklahoma le possibilità di applicazione alla ricerca petrolifera. Nel 1927 il rilievo sismico a riflessione è già considerato un metodo di routine, ma solo dal 1930 diviene quello maggiormente utilizzato, decisivo per la scoperta degli idrocarburi. Inizialmente questo metodo non fu utilizzato appieno sia per la crisi economica ed il costo delle operazioni, sia per l'andamento del mercato dell'olio che non sembrava giustificare il ricorso a tali tecniche; in ogni caso, a partire dalla seconda metà degli anni Trenta, si registra una netta prevalenza di scoperte fatte grazie alla sismica rispetto alle tecniche tradizionali, che comunque continuavano a fornire il loro contributo (nel 1938, per esempio, negli Stati Uniti si registrano 31 scoperte fatte con la sismica contro le 6 effettuate grazie ai metodi tradizionali). Nello stesso periodo (1933) vengono introdotti i log elettrici (potenziale spontaneo e resistività), divenuti nel 1936 di uso comune.

Se negli anni Trenta esistevano già le grandi compagnie e si stava sviluppando la tecnologia relativa all'esplorazione (i log elettrici, la gravimetria, la magnetometria, i rilievi sismici), alla perforazione ed alla produzione, negli anni successivi le campagne sismiche furono condotte in modo sistematico e intensivo; nel 1952 un grande numero di squadre sismiche (8.000 squadre/mese) erano operative negli Stati Uniti.

A riprova della validità del metodo, una gran parte dei giacimenti statunitensi di grosse dimensioni (giant) vennero scoperti entro il 1945 e l'89% entro il 1955, quando gli effetti della sismica si fecero sentire sul piano industriale. Soltanto nel 1953 furono immesse sul mercato apparecchiature a registrazione su nastro magnetico che permettevano di sommare più registrazioni, consentendo l'utilizzo di sorgenti più deboli, mentre al 1956 risale l'invenzione del metodo della copertura multipla che consentiva di determinare la velocità di propagazione delle onde sismiche. Con l'avvento commerciale della registrazione digitale nel 1963 si ebbe un grande sviluppo nell'acquisizione ed elaborazione dei dati sismici, grazie soprattutto ad elaboratori elettronici sempre più sofisticati in grado di analizzare un notevole volume di dati. Si fa risalire al secondo dopoguerra (1946-57) lo straordinario sviluppo della geologia del sottosuolo con un elevato numero di geologi addetti al monitoraggio dei pozzi perforati, che forniscono una cospicua mole di informazioni relative alle aree esplorate: si tratta di dati di tipo sedimentologico, palinologico, stratigrafico e petrofisico. Con il supporto delle nuove informazioni molte aree ritenute mature sono riprese in considerazione, evidenziandone a volte le caratteristiche sedimentarie fino ad allora ignorate, o addirittura si elaborano modelli geologici nuovi che rivalutano obiettivi più profondi e prima sconosciuti. A partire dagli anni Settanta ha inizio l'esplorazione della piattaforma continentale e si assiste al trionfo incontrastato della sismica.

Gli anni attuali

Negli ultimi decenni si sono susseguiti continui perfezionamenti delle tecnologie correlate all'esplorazione, dai log (acustici, sonici, radioattivi) alle tecniche di registrazione durante la perforazione. L'elaborazione dei dati in pozzo, insieme allo sviluppo dell'informatica, ha permesso di fornire una grande quantità di informazioni; soprattutto la sismica, con l'introduzione delle tecniche di rilievo tridimensionale, ha permesso l'acquisizione di un volume di dati considerevole. Anche se il primo rilievo sismico tridimensionale è stato effettuato circa 40 anni fa, è solo da una quindicina di anni che tale tecnica è entrata nell'attività come strumento di uso comune. Parallelamente si è andati incontro all'evoluzione dell'informatica (software ed hardware per acquisire, processare ed interpretare i dati nel modo più efficiente possibile). Le informazioni ottenute con un rilievo di tipo tridimensionale costituiscono un volume che può essere rappresentato sia in sezioni verticali, come nei rilievi tradizionali, sia in sezioni orizzontali (*time slices*) a un tempo prescelto, sia in sezioni verticali virtuali, che attraversano i pozzi presenti nell'area. A partire dalla metà degli anni Ottanta, pioniera la Shell, si è andata diffondendo nell'industria petrolifera la pratica di acquisire rilievi tridimensionali su grandi estensioni areali, soprattutto nei rilievi marini, all'inizio del ciclo esplorativo. Per i progetti in acque profonde, attualmente tutte le compagnie petrolifere iniziano la fase esplorativa con un rilievo a tre dimensioni. I principali benefici ottenuti da questa scelta operativa sono una migliore ricostruzione geometrica del sottosuolo e la possibilità di utilizzare il dato sismico per predire la presenza di idrocarburi nel sottosuolo. Ne derivano una migliore valutazione del potenziale dell'area e, soprattutto, un accorciamento del ciclo petrolifero di esplorazione e produzione, perché lo stesso rilievo sismico viene utilizzato sia per l'esplorazione sia per lo sviluppo, con conseguente riduzione dei tempi e dei costi in caso di scoperta.

Anche per quanto riguarda la probabilità di successo minerario, la scelta del rilievo tridimensionale si traduce in un miglior rapporto tra i pozzi mineralizzati e il totale dei pozzi perforati.

Per un miglior uso della sismica tridimensionale sono state elaborate innovative metodologie di modellizzazione geologica tridimensionale che permettono non soltanto di ricostruire le caratteristiche attuali del bacino, ma anche l'evoluzione petrolifera dello stesso. Si è ormai in grado di inserire tutte le osservazioni relative a faglie e fratture a tutte le scale in modelli deterministici e probabilistici (i campi di frattura) che permettono razionali localizzazioni dei pozzi.

Infine, a valle di queste elaborazioni, si consolida l'utilizzo di nuove tecniche di interpretazione integrata geologico-geofisica (gravimetria, magnetometria e sismica) su volumi sismici tridimensionali che permettono di ottenere una rapida definizione dei corpi sedimentari di interesse sui quali effettuare analisi specifiche o addirittura un maggior dettaglio delle caratteristiche petrofisiche, nel caso si tratti di un serbatoio mineralizzato (giacimento). Queste tecnologie forniscono al geologo una quantità di informazioni che devono essere inserite in un modello interpretativo nel quale tutte le componenti del bacino possano trovare una loro coerente spiegazione (processo di maturazione, espulsione e migrazione degli idrocarburi) al fine di giungere alla definizione delle trappole presenti e del possibile caricamento dei fluidi attraverso vie preferenziali di migrazione. In altri termini, citando Wallace E. Pratt, si può affermare che «l'olio è nella mente degli uomini» e la tecnologia è solo uno dei mezzi per scoprirlo (Pratt, 1937, 1944).

Cicli di ricerca e di scoperta

La tipologia di un ciclo di ricerca e di scoperta

Il processo esplorativo si inquadra in un più ampio contesto di ricerca, sviluppo, produzione e commercializzazione dei prodotti petroliferi, a cui fanno seguito l'abbandono e il ripristino ambientale dei siti o delle aree offshore utilizzate per la coltivazione del giacimento, quando questo sia esaurito.

I tempi medi del primo periodo di vigenza di un permesso di ricerca sono dell'ordine di quattro anni, durante i quali vengono eseguiti i previsti rilievi sismici e di perforazione e, solitamente, in caso di risultato positivo, si realizza la prima scoperta di idrocarburi.

Nell'economia di un progetto petrolifero è di grande importanza il tempo che intercorre tra la scoperta e l'inizio dell'attività di produzione di un giacimento. Questo arco di tempo incide sul ritorno economico dell'investimento, in quanto la redditività del progetto è maggiore se i tempi di recupero del denaro sono brevi. Innanzitutto, come già accennato, per mettere in produzione un pozzo di scoperta è necessario avere un'autorizzazione, esplicitata nell'accordo firmato (detta concessione di sfruttamento o *development lease*).

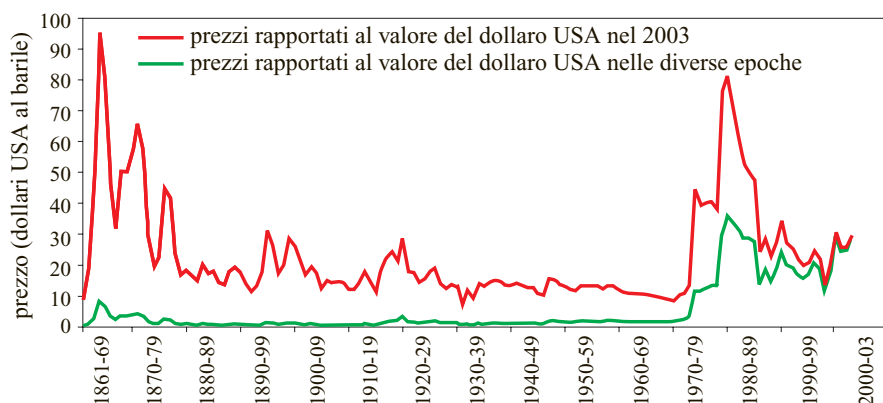
Nell'arco di qualche mese dalla scoperta di idrocarburi l'operatore deve sottoporre all'autorità competente un programma di valutazione del giacimento e, in un periodo di tempo concordato, definire se si è in presenza di un campo petrolifero commerciale o di un ritrovamento privo di interesse economico. Nel primo caso deve essere preparato un piano di sviluppo che contenga tutte le specifiche tecniche necessarie per mettere in produzione il campo e per gestire l'intero processo (trasporto del prodotto, infrastrutture di coltivazione, protezione ambientale). Prima di iniziare qualsiasi tipo di attività e di investire sul giacimento scoperto, l'operatore deve richiedere una concessione di sviluppo sull'area contenente il campo che lo tuteli nei suoi diritti minerari.

Prima di valutare l'estensione del giacimento tramite un programma di perforazione, spesso è necessario un rilievo sismico di dettaglio per determinare l'ubicazione dei pozzi di delimitazione e di produzione. Per rendere più facile il passaggio tra la fase esplorativa e quella di sviluppo è spesso utile, sin dalle prime fasi esplorative, cercare un'integrazione di tutti gli interventi tecnici pertinenti allo studio e al successivo sviluppo del giacimento, con l'obiettivo di ridurre i costi e abbreviare i tempi tra la scoperta e la messa in produzione. Ciò è particolarmente importante in acque profonde o in situazioni remote per le quali l'entità dei capitali investiti rende assai onerosi eventuali ritardi della produzione.

A questo proposito vale l'esempio relativo alle acque profonde angolane, dove il campo di Kuito è stato messo in produzione 24 mesi dopo il primo pozzo di scoperta. Questo periodo è di gran lunga inferiore al tempo medio necessario per mettere in produzione una scoperta in acque profonde, che è normalmente di cinque anni (le previsioni di messa in produzione degli attuali progetti vanno dai due anni previsti per la Guinea Equatoriale ai nove della Norvegia).

Cicli storici

Fin dal suo sorgere, l'evoluzione dell'industria petrolifera è stata caratterizzata da un andamento non uniforme, ma ciclico, con picchi di attività seguiti da stasi talora traumatiche. Negli Stati Uniti già nei primissimi anni dell'era petrolifera si era assistito ad una serie di fluttuazioni positive (1861-63, 1864-65, 1868-70) e negative (1863, 1866-67), dovute a un eccesso o a una carenza di offerta. La dipendenza dell'attività dall'andamento dei prezzi è una costante del mercato petrolifero che è a sua volta condizionato dal succedersi delle crisi politiche ed economiche (nella **fig. 2** è rappresentata l'evoluzione dei prezzi fin dalla nascita dell'industria petrolifera). Si ricordano in particolare alcuni fatti significativi: *a*) 1973: guerra arabo-israeliana, con il conseguente embargo nei confronti dei paesi filoisraeliani e aumenti del prezzo da 3 a 12 dollari al barile; *b*) 1979: rivoluzione iraniana seguita dalla guerra Iran-Iraq, con calo di produzione e forte aumento dei prezzi, dai 14 dollari del

fig. 2. Evoluzione dei prezzi petroliferi (1861-2003) (BP, 2003).

1978 ai 35 del 1981; *c*) 1985: crollo dei prezzi, fino a 10 dollari al barile, dovuto alla politica OPEC e all'aumento di produzione da parte dell'Arabia Saudita; *d*) 1991: Guerra del Golfo, con un picco dei prezzi legato alle incertezze derivanti dall'invasione del Kuwait; *e*) 1998: crisi economica del Sud-Est asiatico, con il prezzo del barile che tocca i minimi storici (al di sotto dei 10 dollari). Oltre ai prezzi, esistono altri fattori che testimoniano l'andamento ciclico dell'attività esplorativa: per esempio, il numero di pozzi perforati, gli investimenti effettuati o le scoperte compiute. È chiaro che a una brusca diminuzione di prezzo si accompagna in genere un immediato contenimento delle spese esplorative e si tende normalmente a privilegiare investimenti a breve termine piuttosto che puntare su progetti a lunga scadenza. Si registrano tuttavia momenti durante i quali a oscillazioni di prezzo relativamente modeste corrispondono picchi di attività. Negli Stati Uniti uno di questi si è verificato a metà anni Cinquanta, con oltre 8.000 pozzi esplorativi perforati durante il 1955-56 (Owen, 1975), seguito da un declino regolare fino agli anni Settanta, quando comunque i pozzi perforati erano oltre i 3.000. Un pari aumento si stima per l'Unione Sovietica dal 1950 al 1958 (i pozzi esplorativi crescono da 6.980 a 12.176). Nonostante il dato dei pozzi sovietici lasci qualche margine di dubbio, esso trova conferma nel trend di crescita che ha portato la produzione dai 181 milioni di barili del 1947 a oltre 1 miliardo nel 1960. È comunque un dato di fatto che dal 1950 al 1965 si sviluppa un'intensa attività in ambito internazionale: un discreto numero di scoperte significative (giant) interessano l'Unione Sovietica (nel bacino Volga-Ural, nel bacino precaspico e nel Caspio meridionale negli anni Cinquanta, mentre risalgono all'inizio degli anni Sessanta i campi della Siberia Occidentale e del Kazakhstan), il Medio Oriente e l'Africa settentrionale.

Anni 1970-1980

Dopo la Guerra del Kippur e negli anni immediatamente successivi si è delineata la tendenza a un'intensa attività nella ricerca petrolifera. Le maggiori compagnie petrolifere statunitensi rilanciavano gli investimenti relativi all'upstream, destinati al mercato nazionale e internazionale. In quegli anni, infatti, conclusa l'intensa esplorazione sulla terraferma, ci si indirizzava verso le acque convenzionali (fino a 200 m di profondità), nonché nei territori fino ad allora impraticabili dell'Alaska. La politica delle maggiori compagnie petrolifere tendeva a sviluppare le riserve nazionali e a perseguire sul piano internazionale obiettivi molto ambiziosi in aree a rischio elevato, ma a grande ritorno economico. Si aprirono alla ricerca nuove aree quali il Golfo del Messico, l'Artico, la Cordigliera delle Ande, il Mare del Nord, le Shetland, lo Yemen, la Nigeria e l'offshore della Cina. Questo tipo di strategia, dettata da un atteggiamento portato a privilegiare gli investimenti di lungo termine piuttosto che i dividendi immediati, dipendeva, oltre che dal livello dei prezzi, dal fatto che nei bacini maturi le scoperte si rivelano di modesta entità e i costi relativamente elevati. D'altra parte la tecnologia registrava in questi anni una rapida evoluzione.

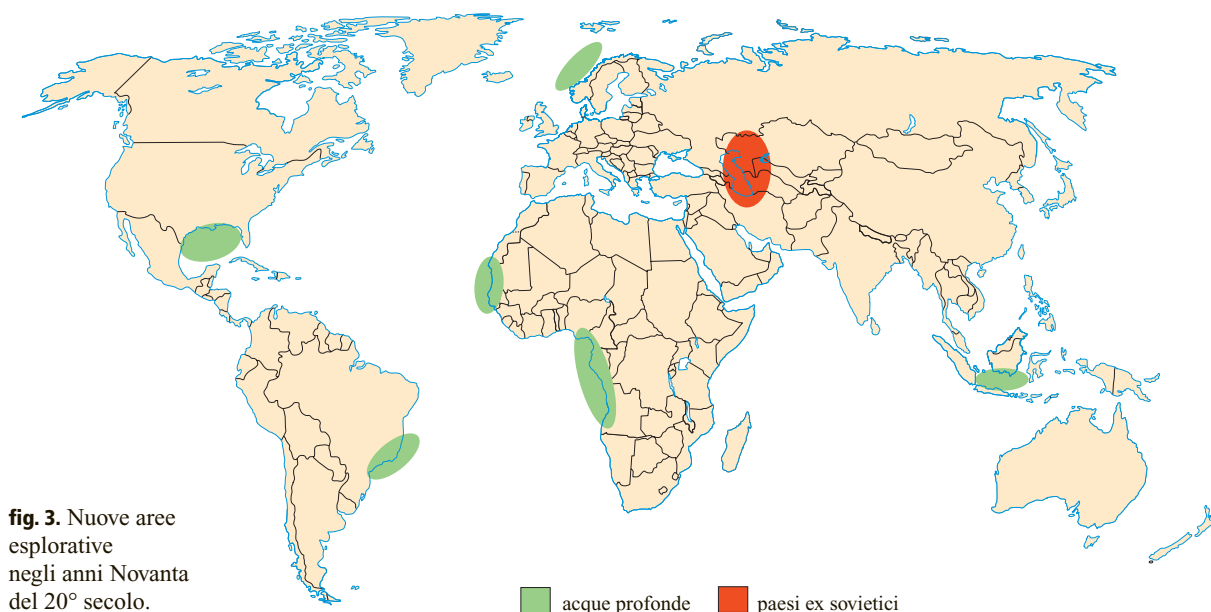
Il ciclo si interrompe bruscamente nel 1986 a seguito del cambio di strategia dei Sauditi e del crollo del prezzo del greggio che passa dai 26 ai 10 dollari al barile. Anche se i paesi industrializzati erano avvantaggiati dalla riduzione dei prezzi, le compagnie petrolifere furono costrette a tagliare gli investimenti di esplorazione prima e di sviluppo poi, con conseguenti forti riduzioni di attività. In occasione del 12° Congresso Mondiale del Petrolio (tenuto a Houston, Texas, nel maggio 1987), di fronte all'aumento del prezzo del petrolio fino a 18 dollari al barile, le compagnie s'interrogavano sui rischi connessi a un'interruzione delle attività esplorative così bruscamente penalizzate. Nel biennio successivo si assisteva a un aumento del 26% degli investimenti nelle esplorazioni delle compagnie statunitensi e del 18% e 19% rispettivamente di BP e Shell. Alla fine degli anni Ottanta si arrivava a una ripresa delle attività a livello di pozzi perforati e di acquisizioni di aree sul piano internazionale.

Gli anni Novanta e le acque profonde

Negli anni Novanta le compagnie si trovarono a beneficiare di una serie di opportunità senza precedenti (**fig. 3**). Si verificò innanzitutto un'importante apertura di nuove aree geografiche, in particolare nei nuovi paesi indipendenti nati dalla disgregazione dell'Unione Sovietica (Azerbaigian, Kazakhstan, ecc.), che iniziavano ad attrarre numerosi investitori stranieri tra cui le compagnie petrolifere. Le nuove repubbliche si dotarono di una serie di strumenti legislativi e contrattuali moderni e resero disponibili al mercato informazioni tecniche prima di allora inaccessibili. La corsa al Mar Caspio vide coinvolte tutte le grandi compagnie, sia in Azerbaigian sia in Kazakhstan. È nel Caspio kazako che un consorzio formato da Eni, Total, Shell, Exxon-Mobil, BG effettuava la scoperta più significativa di questi anni, con riserve recuperabili fino a 13 miliardi di barili di olio. Nel Caspio non si sono conseguiti altri risultati di rilievo, eccezion fatta per il giacimento di Shakh Deniz con le sue notevoli riserve di gas (1999).

L'attività in acque profonde (oltre i 200 m di profondità, in contrapposizione alla piattaforma continentale caratterizzata da fondali fino a 200 m), che è la seconda novità del periodo, aveva avuto in realtà un precedente nel Golfo del Messico, dove Exxon, Shell e Petrobras avevano da alcuni anni affinato tecnologie d'avanguardia. Queste tecnologie vennero trasferite nelle acque profonde dell'Africa occidentale (Angola, Congo, Nigeria e Guinea Equatoriale) e dell'Estremo Oriente (Brunei

fig. 3. Nuove aree esplorative negli anni Novanta del 20° secolo.

acque profonde
paesi ex sovietici

ed Indonesia). L'approccio alle acque profonde impose alle compagnie petrolifere un'organizzazione in cui la sinergia di esperienze professionali diverse diventò un elemento di grande rilevanza.

Nel tracciare un bilancio dei risultati ottenuti in questo periodo dall'industria petrolifera è importante sottolineare il concetto di ricostituzione delle riserve legate all'attività esplorativa. Nel triennio 1999-2001, secondo gli analisti della Deutsche Bank (DB, 2002a, b), solo il 32% delle riserve certificate dalle maggiori compagnie statunitensi (circa 50 miliardi di boe) proveniva da nuove esplorazioni. Su scala mondiale, invece, si rileva che dal 1990 al 1994, le nuove scoperte rimpiazzavano il 62% dell'olio estratto, mentre dopo il 1995 questo rapporto scende al 53%. Anche tra i paesi produttori non OPEC, solo Angola e Brasile rimpiazzavano totalmente l'olio prodotto con nuove scoperte. Questo quadro evidenzia quanto sia difficile sostituire le riserve attraverso l'esplorazione; fa eccezione l'anno 2000, quando le straordinarie scoperte nel Caspio ed in Iran hanno portato in pareggio il rapporto riserve scoperte e produzione. Va infine sottolineato il basso rateo di sostituzione in paesi produttori di grande rilievo, come Messico, Gran Bretagna, Oman e Colombia.

Nell'ambito delle acque profonde la ricerca in Africa occidentale è decollata agli inizi degli anni Novanta e si è concentrata in particolare nelle aree del Lower Congo Basin ed in Nigeria. Tali bacini erano ritenuti aree ad alta potenzialità mineraria in quanto gli analoghi di riferimento quali il bacino di Campos in Brasile ed il Golfo del Messico avevano provato l'esistenza di play (o tema di ricerca) legati alla presenza ed allo sviluppo di sistemi torbiditici in ambienti profondi.

Tale assunzione nel corso degli anni è stata confermata dalla scoperta di campi con riserve significative in Angola: Girassol, Dalia, Hungo, Kuito, Kissanje, Landana, Plutonio, Mondo, Tomba, Lobito, tutti ubicati nel Lower Congo Basin. Le riserve complessivamente rinvenute sono dell'ordine di 7 miliardi di barili. Anche nelle acque profonde nigeriane sono state fatte scoperte (Bonga, Agbami-Ekoli, Akpo, Bonga SW ed Erha) nella prima fascia dell'offshore profondo, dove la ricerca petrolifera è giunta a un discreto grado di maturità. Resta ancora da esplorare una fascia più esterna per la quale si presume una potenzialità residua assai importante. Il resto dell'Africa occidentale è stato sede di ritrovamenti sporadici, come in Guinea Equatoriale, dove è stato scoperto il giacimento di La Ceiba, o nelle acque profonde ed ultraprofonde congolesi (N'Kossa, Andromede, Moho) dove i risultati ottenuti sono inferiori alle aspettative ed hanno ridimensionato l'interesse iniziale per l'area. Per non parlare dell'offshore profondo gabonese, finora senza risultati. Un certo numero di scoperte riguarda anche il Sud-Est asiatico e l'offshore nord-occidentale dell'Australia.

Nel Golfo del Messico sono state registrate scoperte interessanti con nuovi sviluppi, quali Mad Dog, Trident, Thunder Horse e Great White; anche nelle acque profonde del Golfo si intravedono ulteriori potenzialità, ma a fronte di investimenti elevati e di tecnologie d'avanguardia.

In America Meridionale per l'olio spicca il Brasile con le sue acque profonde (campo di Roncador), mentre il gas sembra dominare in Bolivia e a Trinidad e Tobago.

Per quanto riguarda l'Europa si registra invece la scoperta di Ørmen Lange in Norvegia ed il campo di Buzzard nel settore britannico del Mare del Nord.

Sul margine africano l'Egitto ha fornito interessanti riserve di gas con la scoperta di diversi campi offshore,

tra i quali sono da menzionare Temsah, Sapphire, Scarab, Saffron, Ha'py, Baltim, Darfeel e molti altri messi in evidenza nell'ultimo decennio.

Sul margine atlantico, a occidente delle isole Shetland e Färøer, le aree considerate di alto potenziale non hanno invece dato finora risultati significativi. Lo stesso dicasi dell'offshore profondo dell'Azerbaigian, dove sono stati perforati diversi pozzi sterili e sono state compiute solo scoperte di olio minori.

In sintesi, si può affermare che le acque profonde hanno portato un contributo importante al reintegro delle riserve di idrocarburi in quest'ultimo decennio. Secondo un recente studio («Petroleum Economist», 2004), le scoperte complessive ammontano a 90 miliardi di boe e il potenziale ancora da scoprire è dell'ordine di 180 miliardi di boe (per il 60% a olio).

Anche nell'esplorazione delle acque profonde il progresso tecnologico degli ultimi anni ha consentito, in un primo tempo, di investire in modo più efficiente, in un secondo tempo, di esplorare remote aree di frontiera. All'inizio del 21° sec. l'estrazione giunge a 2.000 m di profondità e si programmano addirittura operazioni fino a 3.000 metri. È chiaro che una tale sfida deve essere giustificata da ritrovamenti adeguati di fronte ai quali saranno necessarie risposte tecnologiche opportune.

Un ultimo problema legato alle acque profonde è il ritrovamento di gas, che in mancanza di un mercato locale diventa un sottoprodotto di difficile utilizzo. Il gas in questi ultimi anni ha avuto un impiego crescente e le scoperte di nuove riserve sono state di gran lunga superiori alla produzione. Per utilizzare appieno anche questa risorsa sono necessari miglioramenti tecnologici ed investimenti sui processi di liquefazione.

Non si può concludere questa panoramica degli ultimi anni del secolo scorso senza ricordare le altre scoperte nei play convenzionali, innanzitutto l'olio nel Sahara algerino, rivelatosi una ricca provincia petrolifera dove esistono risorse ancora da scoprire; i rimanenti bacini sedimentari algerini, in special modo quelli occidentali, risultano tuttora sotto-esplorati. L'Algeria può pertanto essere considerato uno Stato con un buon potenziale minerario per quanto concerne l'olio. Per il gas, lo sforzo esplorativo si è focalizzato nel Sud-Ovest del paese, nei bacini di Ahnet Timimoun, dove il potenziale è tuttora da definire. Buoni, alla fine degli anni Novanta, sono stati i risultati conseguiti in Iran, dove sono state realizzate significative scoperte di olio e dove buona parte delle riserve addizionali derivano dal campo di Azedegan. L'analisi degli anni Novanta mette comunque in evidenza la grande concentrazione delle scoperte in pochi paesi, soprattutto nei bacini già conosciuti, per lo più in Medio Oriente, oltre che nelle acque profonde angolane e brasiliane.

All'inizio del nuovo millennio si è registrato inoltre un progressivo miglioramento del rateo di successo, soprattutto per il gas, anche se il numero dei pozzi esplorativi si va riducendo. La migliore efficienza esplorativa si manifesta con un netto incremento di riserve addizionali per pozzo esplorativo perforato. I valori di 2,3 milioni di boe per pozzo della fine degli anni Ottanta si raddoppiano nel decennio successivo e nell'ambito ristretto di alcune *major oil companies* raggiungono picchi superiori ai 10 milioni.

Lo shock petrolifero del 1998 e la riduzione dei costi

A proposito del ciclo degli anni Novanta non può essere dimenticato il crollo del prezzo del petrolio del 1998 e le conseguenze che questo fatto ha avuto sul contenimento delle spese da parte delle compagnie petrolifere.

Durante il 1998 la coincidenza di diversi fattori (ritorno dell'Iraq sul mercato, aumento produttivo dell'Arabia Saudita, rallentamento brusco della domanda asiatica) ha fatto scendere le quotazioni del petrolio sotto la soglia dei 10 dollari al barile, valori che, in termini reali, non si registravano dal 1972. È comprensibile che prezzi così bassi abbiano imposto alle compagnie petrolifere di ripensare molti progetti nati in periodi più favorevoli e di ridurre gli investimenti esplorativi che, per definizione, hanno un ritorno economico differito negli anni.

Nonostante gli investimenti ridotti e il contenimento dei costi, riserve e produzione delle compagnie non solo non sono diminuite ma, al contrario, sono aumentate in maniera considerevole. Questo duplice risultato è stato ottenuto diminuendo la percentuale di pozzi sterili (40% rispetto al 60% degli anni Ottanta) e aumentando il valore commerciale, ovvero le riserve, per singolo pozzo di successo, grazie alla tecnologia e ad un approccio strategico ben mirato. La tecnologia avanzata, infatti, a partire dagli anni Novanta ha consentito di contenere i costi e di utilizzare sistematicamente sia la sismica tridimensionale, che permette di ridurre il tempo tra scoperta e produzione, sia i miglioramenti tecnologici relativi alla perforazione di pozzi esplorativi.

Per quanto riguarda i costi della ricerca petrolifera, fin dall'inizio degli anni Novanta si era delineata una tendenza al controllo e alla riduzione delle spese da parte delle compagnie petrolifere, che sono riuscite ad allineare il *finding and development cost* su valori di 4-5 dollari al barile alla fine del decennio. L'esempio della BP è significativo: infatti, la società britannica ha deciso di perseguire solo obiettivi ad alto potenziale economico, con il risultato di portare il finding and development cost dai 6 dollari al barile del 1987-88 ai 4 del 1997-2000.

In conclusione si può affermare che lo shock petrolifero di fine decennio è stato salutare sul piano dello snellimento organizzativo, della maggior efficienza e della riduzione dei costi, fattori che ritroviamo ancor oggi nelle performance del mondo petrolifero.

La valutazione delle riserve di idrocarburi

Introduzione

Prima di parlare delle riserve di idrocarburi si ritiene utile definire il concetto stesso di riserve, termine spesso usato impropriamente. Esso va riferito soltanto a quella frazione degli idrocarburi contenuti in un giacimento che può essere estratta (‘recuperata’). L’entità effettiva delle risorse di un giacimento si conosce solo a produzione cumulativa avvenuta; i dati precedenti sono soltanto stime.

Sulla base delle conoscenze geologiche, geofisiche ed ingegneristiche disponibili in un dato momento si distingue tra riserve accertate (*proved*), probabili (*probable*) e possibili (*possible*). Le riserve accertate sono quelle per le quali si ha una ragionevole certezza di recupero e per le quali lo sviluppo è definito a date condizioni economiche. Le riserve probabili sono quelle per le quali, anche se non è stato ancora messo a punto il progetto di sviluppo, è verosimile che possano essere sviluppate. Le riserve possibili sono quelle incerte sul piano della conoscenza tecnica.

Riserve di olio al 2002

A fine 2002 le riserve di olio accertate ammontavano a 1.048 miliardi di barili (BP, 2003), quasi l’80% dei quali (819 miliardi) di pertinenza dell’OPEC.

La distribuzione geografica delle riserve (**fig. 4**) è caratterizzata da un notevole squilibrio a favore dell’area mediorientale.

Nel Medio Oriente spiccano in termini di priorità Arabia Saudita (261,8 miliardi di barili; 25% delle riserve globali), Iraq (112,5 miliardi; 10,7%), Emirati Arabi Uniti (97,8 miliardi; 9,3%), Kuwait (96,5 miliardi; 9,2%) e Iran (89,7 miliardi; 8,6%), mentre gli altri paesi (Qatar, Yemen e Siria) hanno riserve decisamente minori.

In Africa hanno riserve importanti Libia (29,5 miliardi di barili), Nigeria (24 miliardi) e, con cifre nettamente inferiori, Algeria (9,2 miliardi) e Angola (5,4 miliardi); nell’America Centrale e Meridionale emerge il Venezuela (77,8 miliardi di barili; 7,4% delle riserve mondiali), seguito a distanza dal Brasile (8,3 miliardi), mentre in Eurasia sono importanti Russia (60 miliardi di barili; 5,7%), Norvegia (10 miliardi), Kazakhstan (9 miliardi) e Azerbaigian (7 miliardi).

Se si considerano le riserve nell’arco del decennio 1992-2002, si nota che l’aumento globale (da 1.007 a 1.048 miliardi di barili) è modesto (+4%), ma iniziano a delinearsi significative variazioni all’interno delle singole aree:

- è netto il calo delle riserve nordamericane (da 90,9 a 49,9 miliardi di barili);
- nei paesi ex sovietici le riserve aumentano sia in Azerbaigian (da 1,3 a 7 miliardi di barili) sia in Kazakhstan, dove con la scoperta del giacimento di Kashagan, la più significativa di questi ultimi anni, le riserve hanno registrato un rilevante incremento salendo a 9 miliardi di barili;
- nelle acque profonde (profondità superiore a 200 m) vengono fatte diverse scoperte, in particolare nel Golfo del Messico, in Brasile (che passa da 3 a 8,3 miliardi di barili), in Angola (da 1,5 a 5,4 miliardi), in Nigeria (da 17,9 a 24 miliardi);
- un incremento di riserve si verifica anche nell’America Centrale e Meridionale, soprattutto in Venezuela (da 62,7 a 77,8 miliardi di barili).

I valori globali del decennio precedente (1982-92) sono poco significativi in quanto mancano dati certi sulle riserve dell’area ex sovietica, ma vanno sottolineati alcuni elementi importanti quali la stazionarietà dei valori nordamericani e l’aumento considerevole delle riserve del Medio Oriente (+79%).

Per quanto riguarda l’indice di durata delle riserve, nell’ultimo ventennio esso si è allungato dai 28 anni del 1982 ai 40 del 2002. Il quadro, peraltro, non è così stabile come potrebbe sembrare a prima vista, in quanto, se si considerano in dettaglio le diverse aree, si vede come i paesi che sostengono in modo significativo una produzione di lungo periodo sono sostanzialmente quelli

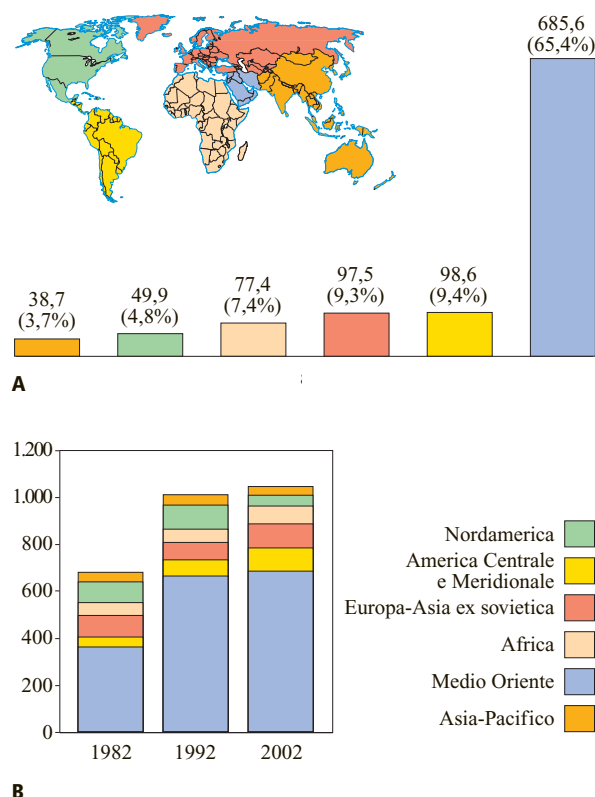



fig. 4. Riserve accertate di olio (miliardi di barili): A, distribuzione per macroarea (2002); B, evoluzione (1982-2002).

del Medio Oriente, con oltre 90 anni, e l'area eurasiatica (Russia in particolare), mentre per quelli del Nordamerica e dell'Asia-Pacifico gli indici scendono pericolosamente sotto i 20 anni.

Riserve di gas al 2002

Al 2002 le riserve di gas mondiali ammontavano a 156.000 miliardi di m^3 (BP, 2003), distribuiti prevalentemente in due aree principali: il Medio Oriente con il 36% e la Russia con il 30%. Europa, Africa e Asia si ripartivano il resto in percentuali pressappoco uguali (7-8%), mentre i valori dell'America Centrale e Meridionale e del Nordamerica (**fig. 5 A**) risultavano decisamente inferiori (4,5-4,6%).

Tra i vari paesi emerge la Russia con 48.000 miliardi di m^3, mentre nel Medio Oriente spiccano Iran, Arabia Saudita e Qatar, rispettivamente con 23.000, 16.000 e 14.000 miliardi.

Questi dati ci forniscono il quadro delle future fonti di approvvigionamento.

Se si considera l'evoluzione delle riserve negli ultimi venti anni (**fig. 5 B**), si nota che, mentre dal 1992 al 2002 esse hanno subito un aumento del 12% (138.000 miliardi di m^3 nel 1992 contro gli attuali 156.000) concentrato soprattutto nel Medio Oriente e bilanciato da un saldo negativo dell'area nordamericana (−20%), nel decennio precedente l'incremento è stato considerevole: oltre il 60%, in particolare in Nigeria, Qatar, Emirati Arabi Uniti e Arabia Saudita. Tra le scoperte effettuate nell'ultimo decennio si segnalano quelle nelle acque profonde australiane, a Trinidad e Tobago e in Norvegia (Ørmen Lange).

Le riserve di idrocarburi in prospettiva, il "world petroleum life cycle"

Le principali aree produttive si trovano in bacini situati nell'emisfero boreale. Circa i tre quarti dei 600 bacini esistenti non sono attualmente produttivi ed un terzo di questi non è mai stato perforato da pozzi esplorativi. Un terzo dei bacini mondiali è rappresentato da bacini vergini. Le scoperte finora effettuate includono un certo numero di giacimenti giant, ossia con riserve superiori ai 500 milioni di barili. Le riserve di questi campi rappresentano l'1% delle scoperte globali, ma costituiscono rispettivamente il 70% e il 50% dell'olio e del gas rinvenuti. Alcuni autori (Klemme, 1980) all'inizio degli anni Ottanta stimavano il potenziale addizionale da scoprire tra il 60% e il 140% delle riserve cumulative scoperte (restanti ed estratte), ottenendo il valore più conservativo (60%) nell'ipotesi che solo i bacini vergini potessero includere un potenziale, mentre l'ipotesi più ottimistica prevedeva un incremento di riserve anche nei bacini attualmente produttivi. Dal 1982 al 2002 l'aumento di riserve certe è stato pari a 371 miliardi di barili (BP, 2003), mentre al 2000, secondo la valutazione del

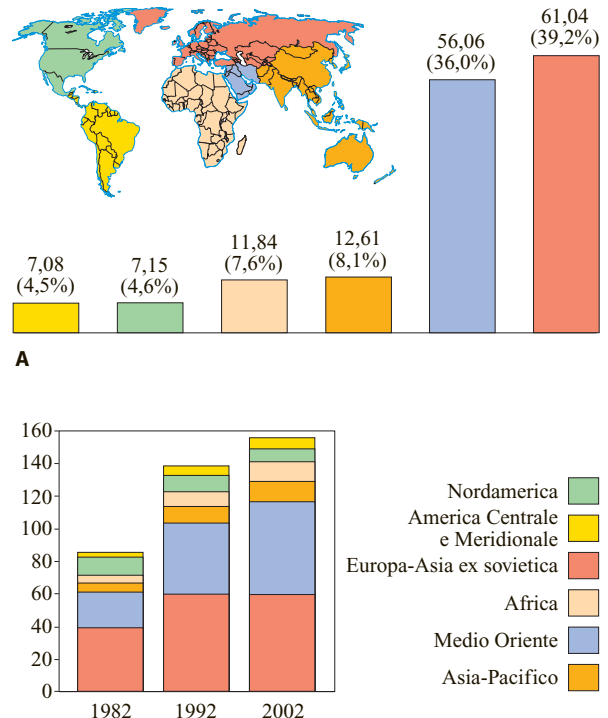
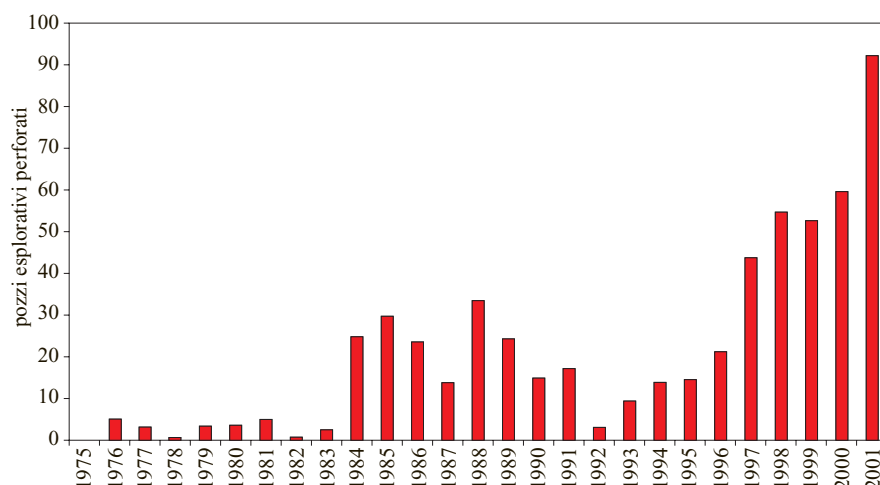



fig. 5. Riserve accertate di gas (migliaia di miliardi di m^3):
A, distribuzione per macroarea (2002);
B, evoluzione (1982-2002).

Servizio Geologico Statunitense, le risorse ancora da scoprire si attestavano sui 690 miliardi di barili (USGS, 2000), valore secondo alcuni sovrastimato ma comunque compatibile con la stima preliminare di Klemme.

Sorge spontanea a questo punto la domanda se sia difficile trovare nuove province esplorative. Le ultime acquisizioni successive alle gare internazionali aperte in Egitto, Brasile, Golfo del Messico e Norvegia hanno fornito risultati inferiori alle attese. Inoltre, aree considerate ad alto potenziale come il Mar Caspio azero o l'offshore delle Isole Färøer non hanno dato i segnali positivi sperati. In effetti, man mano che l'esplorazione procede, l'entità delle scoperte si riduce, vale a dire si perforano più pozzi con risultati progressivamente minori.

Questo naturalmente è vero fino a quando si persegue un certo play. Se questo cambia nel corso dell'esplorazione c'è un automatico 'ringiovanimento' nell'ambito del bacino. Un esempio è quello del Golfo del Messico (**fig. 6**) dove nuovi play ringiovaniscono un bacino soprattutto dal punto di vista della ripresa dell'attività operativa ed esplorativa. Si tenga inoltre presente che esistono 18 bacini in acque profonde in diverse aree (Nigeria, Golfo del Messico, Guinea Equatoriale, Angola, Norvegia, Congo, India orientale, Kalimantan, Brasile, Filippine, Egitto, Malesia, Mauritania, Färøer,

fig. 6. Golfo del Messico: cicli di ricerca (DB, 2002b).

Marocco, Gabon, Mar Nero e Mar Caspio) nelle quali finora sono stati affrontati i play superficiali delle sequenze sedimentarie. I trend futuri sono rappresentati dagli obiettivi profondi negli alti fondali, per esempio i temi pre-saliferi, che sono a profondità di oltre 3000 m al di sotto del fondo marino. Questa possibilità di intervento naturalmente dipenderà dallo sviluppo della tecnologia e dal mercato degli impianti di perforazione.

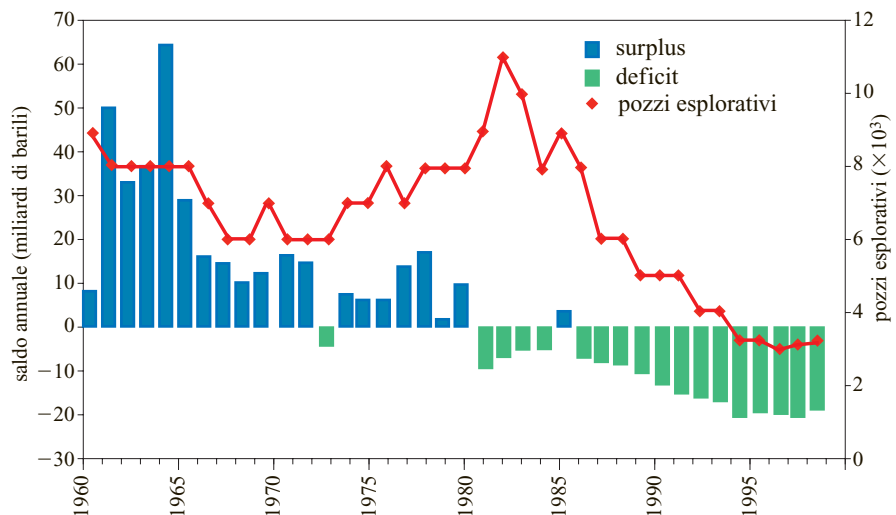
In definitiva, si nota che nel lungo periodo le aree di ricerca saranno preferenzialmente localizzate in Medio Oriente, regioni artiche, Russia; in particolare il Medio Oriente (soprattutto Iran e Iraq) rappresenterà la principale area di produzione dalla quale perverrà ancora la maggior parte delle risorse da scoprire.

L'ipotesi del *World Petroleum Life Cycle* (Duncan e Youngquist, 1998) riguarda i tempi di esaurimento delle riserve petrolifere: pochi anni o un periodo più lungo, che permetta una transizione non traumatica ad altri tipi di energia. La previsione di un esaurimento in tempi relativamente brevi fu annunciata fin dal 1919 dal Servizio Geologico degli Stati Uniti ed è stata oggetto in diverse occasioni di discussioni e controversie. In particolare si ricorda il modello messo a punto da Hubbert (1956), che aveva ipotizzato, sulla base delle conoscenze geologiche a disposizione, l'inizio del declino di produzione (*peak oil*) per i giacimenti nordamericani (esclusa l'Alaska) fin dal 1970. Questa ipotesi, valida per gli Stati Uniti, si è poi rivelata non del tutto precisa in un'applicazione più generale, in quanto il modello non teneva conto di una serie di variabili tecnologiche ed ambientali, che hanno reso possibili scoperte non ipotizzabili con i vecchi concetti geologici, e di un livello di consumi diverso. In un secondo tempo alcuni assertori di questa teoria, insieme con altri studiosi, hanno cercato di apportare gli opportuni correttivi al modello originario, sostenendo in particolare che, a livello mondiale, il crollo della domanda negli anni Settanta ha ritardato il picco previsto, ma non ha eliminato il declino. Ricordiamo, tra gli altri, C.J. Campbell (1997; 2000; 2001; 2002a, b; 2003), J.H. Laherrère (1998), R.C. Duncan e W. Youngquist (1998) e L.F. Ivanhoe (1997). Negli articoli di Campbell, il fondatore dell'Association for the Study of Peak Oil (ASPO), considerato il più famoso tra i seguaci di Hubbert, sono contenuti alcuni motivi di discussione: anche se l'olio continuerà a dominare il mercato ancora per un lungo periodo, il boom delle scoperte ha già avuto il suo epilogo negli anni Sessanta; le scoperte attuali coprono a mala pena un quarto del consumo; il picco di produzione al di fuori del Medio Oriente è già avvenuto nel 1997 e per quei paesi è iniziato il declino di produzione; il picco a livello mondiale avverrà nel 2005-06 e l'utilizzo di olio non convenzionale ritarderà solo di alcuni anni questo declino inevitabile. Campbell è inoltre critico su come vengono trasmesse le informazioni relative alle riserve da parte di organismi governativi (*Oil & Gas Journal* e *World Oil* o rapporti della BP). Secondo Campbell, i valori relativi alle riserve dovrebbero essere riportati all'anno di scoperta del campo e non essere la sommatoria di revisioni che vengono ad incrementare qualcosa che in realtà è gia stato scoperto. D'altronde i dati relativi alle riserve spesso non sono solo legati all'aspetto tecnico, ma sono condizionati da altri fattori (tipo di contratto, budget, piani di sviluppo). Inoltre, per le risorse ancora da scoprire, la sismica, la geochimica ed altre tecnologie permettono di evidenziare trappole sempre più modeste e difficili, ma non di scoprire quei giant individuati fino agli anni Sessanta. Infatti delle risorse restanti, le caratteristiche di volume, profondità e recupero sono molto più problematiche rispetto alle passate scoperte. La curva cumulativa dei ritrovamenti in rapporto ai pozzi perforati mette in evidenza che i campi di grandi dimensioni sono i primi ad essere scoperti. Con il procedere del tempo la curva tende ad appiattirsi in corrispondenza di una serie di risultati marginali relativi

alle ultime scoperte. D'altra parte si producono 22-23 miliardi di barili all'anno mentre se ne scoprono solo 6, pari a poco più di un quarto di quanto viene prodotto. Il picco relativo alla produzione segue il picco delle scoperte con un ritardo fisiologico. Per esempio, le scoperte relative agli Stati Uniti raggiungono un massimo storico nel 1930, mentre il picco di produzione si realizza nel 1970, con un ritardo di quarant'anni rispetto al primo. La **fig. 7** rappresenta il gap tra scoperte e produzione e dimostra come l'aumento di pozzi esplorativi non modifica più di tanto il trend di scoperta. Viene inoltre rilevato che prezzi troppo elevati potrebbero facilitare il passaggio ad energie alternative. Campbell conclude con un quadro piuttosto critico, che vede una totale dipendenza dei prezzi dall'area mediorientale e l'inizio del declino degli idrocarburi nel 2010 (2005 per l'olio, 2020 per il gas). Secondo Laherrère, la produzione di idrocarburi liquidi dovrebbe raggiungere un massimo nel 2010.

Le previsioni dell'Energy Information Administration (EIA), basate sui dati forniti dal Servizio Geologico degli Stati Uniti, sono più ottimistiche in quanto i fattori di recupero previsti per gli idrocarburi contenuti nei giacimenti sono più elevati. Dai lavori specifici sull'argomento, si evince che l'area mediorientale può per un certo periodo supplire alle mancanze produttive di altri paesi. L'attuale quota di produzione del Medio Oriente è destinata a crescere a meno che non vengano scoperte nuove province petrolifere, come si verificò, alla fine degli anni Settanta, quando l'entrata sul mercato del Mare del Nord e dell'Alaska (con un contributo notevole di produzione) ridusse l'importazione dal Medio Oriente dal 38% al 18%.

In contrapposizione alla scuola di Hubbert, alcuni esperti ritengono un mito da sfatare la presunta scarsità di idrocarburi e vedono nei miglioramenti tecnologici relativi all'esplorazione e allo sviluppo la possibilità di scoperta di riserve addizionali, mettendo in evidenza come la vita media residua delle riserve mondiali sia nel 2002 di 40 anni contro i 20 anni del 1948. Secondo tali esperti il picco degli Stati Uniti si spiega con il fatto che i bacini statunitensi sono stati oggetto di un'esplorazione molto intensa, mentre buona parte dei bacini del resto del mondo sono poco esplorati. Inoltre i miglioramenti tecnologici (pozzi deviati, pozzi orizzontali, sismica tri- e quadridimensionale) permetteranno sia di sfruttare le risorse disponibili a costi modesti, sia di affrontare ambienti estremi come le acque ultra-profonde. Lo scenario più ottimistico è supportato dal progresso tecnologico che permette fattori di recupero più elevati (dal 22% dell'intervallo 1979-81 al 35% del 1997-99) e soprattutto costi di produzione minori (dai 21 dollari al barile del 1980 ai 6 del 1997-99). Secondo questi studiosi, altri fatti hanno limitato le scoperte degli ultimi anni, in particolare l'esclusione delle compagnie petrolifere da aree promettenti quali quelle mediorientali. Inoltre, quando si parla di riserve si intendono quantità certificate proprie della contabilità delle compagnie petrolifere e non il potenziale minerario che ha valori decisamente più elevati; in base a questo secondo parametro, più che in un panorama di scarsità saremmo in presenza di una sovrabbondanza di greggio, con il rischio di sovrapproduzione e le conseguenze negative che eventuali tagli di produzione volti a evitare cadute dei prezzi comporterebbero per i paesi produttori con economie deboli. Il limite non dipende dalla mancanza fisica di riserve, ma dalle politiche finanziarie e dei prezzi. In definitiva, i fautori di questa linea, pur riconoscendo che sarà sempre più difficile trovare nuove riserve in paesi accessibili e situazioni geologiche semplici, confidano nell'evoluzione della tecnologia. Non solo le aree di frontiera, ma anche i bacini da tempo produttivi forniranno ancora il potenziale necessario e l'industria petrolifera troverà le soluzioni ai problemi che si presenteranno (Longwell, 2002).

fig. 7. Riserve scoperte e riserve prodotte: evoluzione del saldo annuale (Campbell, 2000).

In conclusione, si può sottolineare come le due scuole di pensiero corrispondano a filosofie diverse sul piano operativo (Lynch, 2003). Credere nel modello di Hubbert significa pensare a prezzi elevati in tempi brevi e quindi optare per una strategia aggressiva con l'obiettivo di acquisire riserve addizionali, anche con progetti a costi elevati. Nell'altro caso, invece, da una visione meno allarmistica deriva una più cauta strategia che privilegia progetti a basso costo ed una flessibilità tale da non avere sorprese negative nel caso di un crollo dei prezzi, come talora è successo in passato.

Classificazione dei giacimenti e distribuzione dei bacini

Introduzione

Riportiamo di seguito una classificazione dei giacimenti (in parte derivata dall'American Petroleum Institute) in funzione delle loro dimensioni.

Per i giacimenti a olio

Megagiant: superiore a 50.000 milioni di barili (pari a 6,8 miliardi di t)
Supergiant: da 5.000 a 50.000 milioni di barili
Giant: da 500 a 5.000 milioni di barili
Major: da 100 a 500 milioni di barili
Large: da 50 a 100 milioni di barili
Medium: da 25 a 50 milioni di barili
Small: da 10 a 25 milioni di barili

Per i giacimenti a gas

Supergiant: superiore a 850 miliardi di m^3
Giant: da 85 a 850 miliardi di m^3
Major: da 17 a 85 miliardi di m^3
Large: da 8,5 a 17 miliardi di m^3
Medium: da 4,2 a 8,5 miliardi di m^3
Small: da 1,7 a 4,2 miliardi di m^3

Nella **tab. 1** sono indicati i numeri di campi scoperti a livello mondiale nelle diverse categorie. I 2 megagiant menzionati sono Ghawar, in Arabia Saudita, e Greater Burgan, in Kuwait, mentre tra i primi 20 supergiant 15 sono localizzati in Medio Oriente, 2 in Russia, 1 in America Latina e 2 in Nordamerica.

L'ubicazione di questi campi a olio corrisponde a particolari situazioni geologiche; vi sono infatti alcuni bacini sedimentari che contengono le riserve più significative di olio e di gas.

I principali bacini petroliferi verranno qui di seguito elencati in funzione delle riserve cumulative (in pratica la quantità di idrocarburi rinvenuti, comprensiva degli idrocarburi già prodotti) e dei maggiori giacimenti che contengono. L'ordine di grandezza delle riserve proviene da alcune fonti di informazione (IHS Energy, Servizio Geologico degli Stati Uniti, *Oil & Gas Journal*, «Petroleum Economist»), alle quali rimandiamo per ulteriori dettagli.

Bacini a olio

Nella **fig. 8** sono stati schematizzati i più importanti bacini a olio nel generale contesto dei bacini sedimentari. La descrizione (v. anche **tab. 2**) rispetta la suddivisione in macroaree oggi più frequentemente utilizzata:
- Nordamerica;
- America Centrale e Meridionale;
- Europa-Asia ex sovietica (macroarea comprendente tutti i paesi dell'Europa occidentale e orientale, Turchia e Stati dell'area ex sovietica);
- Medio Oriente;
- Asia-Pacifico (macroarea comprendente il subcontinente indiano, l'Estremo Oriente, il Sud-Est asiatico, l'Australia e il mondo oceaniano);
- Africa.

Medio Oriente

Il Bacino Arabico ha le riserve più abbondanti di tutti i bacini conosciuti ed include due importanti aree petrolifere: la provincia centro-arabica di Rub' al-Khali e la provincia degli Zagros.

La prima detiene riserve complessive che superano i 500 miliardi di barili di olio e i 62 miliardi di barili di condensato. I campi che appartengono a questa provincia sono tra i più grandi del mondo come Ghawar e Greater Burgan. Inoltre si trovano nella stessa area anche una serie di campi con riserve consistenti: Safanya, Abqaiq, Rumailia, Zakum, East Baghdad, Manifa, Zuluf, Bab, Bu Has, Berri, Bibi Hakimeh, Karanji, Ab-e-Teimur.

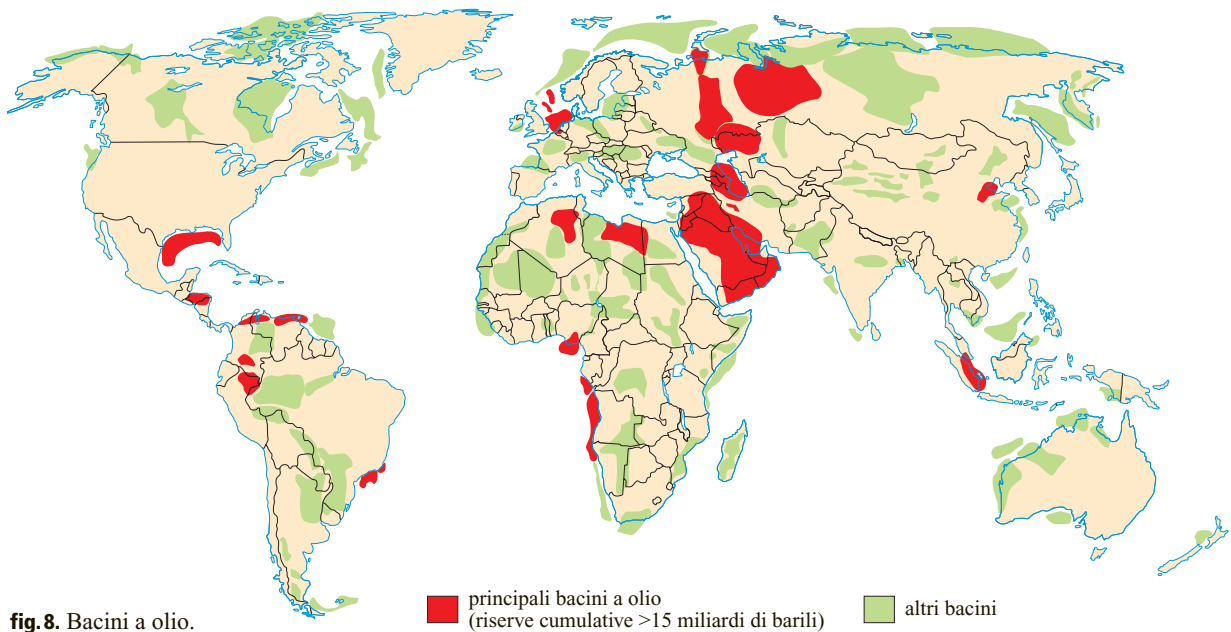
La provincia degli Zagros contiene oltre 140 miliardi di barili e 7 miliardi di condensato. Sono presenti diversi campi di dimensioni notevoli: Ahwaz, Gachsaran, Marun, Kirkuk, Aga Jari, Rag-e Sefid, Parsi, Haft Kel.

tab. 1. Distribuzione dei campi a olio secondo le dimensioni (Ivanhoe e Leckie, 1993)

Milioni di barili	Dimensione	Tot. mondiale
>50.000	Megagiant	2
5.000-50.000	Supergiant	40
500-5.000	Giant	46
100-500	Major	240
50-100	Large	327
25-50	Medium	356
10-25	Small	761
1-10	Very small	4.599
	Totale	6.371

principali bacini a olio (riserve cumulative >15 miliardi di barili)

altri bacini

fig. 8. Bacini a olio.

Europa-Asia ex sovietica

Il bacino della Siberia Occidentale è costituito da diverse province petrolifere con riserve cumulative di oltre 140 miliardi di barili di olio. I campi più significativi sono Samotlor, Fedorovo-Surguskoye, Ust-Baly-Mamontovskoye e Krasnoleninskoye.

Il bacino Volga-Ural ha riserve di oltre 65 miliardi di barili. Nell'ambito di questo bacino sono stati scoperti oltre 1.000 campi, dei quali i più noti sono Romashkino, Arlan, Tuymazinskoye e Novoyelkhovskoye.

Il bacino precaspico è il più importante del Kazakhstan per i 133 campi scoperti con riserve di oltre 20 miliardi di barili di olio. Include i campi di Kashagan, Tengiz, Uzen, Korolevskoye, Karachaganak e Zhanazhol.

Il Mare del Nord detiene una somma di scoperte superiori ai 42 miliardi di barili di olio. I campi più importanti sono Statfijord, Ekofisk, Forties, Oseberg, Brent e Gullfaks.

Il bacino del Caspio meridionale ospita 110 giacimenti di idrocarburi per un totale di riserve originarie recuperabili di oltre 20 miliardi di barili di olio. I campi di Azeri, Chirag e Guneshli contengono la maggior parte delle riserve.

Africa

Il bacino della Sirte è il più ricco della Libia con oltre 40 miliardi di barili. In questo sono state fatte 143 scoperte tra le quali Gialo, Sarir, Amal, Waha, Bu Attifel.

I bacini sahariani con l'area di Hassi Messaoud contengono, oltre al supergiant omonimo, più di 20 importanti campi ad olio e gas condensato, tra cui Rhourde el-Baguel e Gassi Touil. Il bacino di Gadames, che si sviluppa in Algeria, Tunisia e Libia occidentale, contiene nella parte algerina una ventina di giacimenti con riserve complessive di 7 miliardi di barili. Campi significativi sono quelli di Ourthoud, Hassi Berkine ed el-Borma. Il bacino di Illizi, che ha riserve originarie di olio pari a circa 5 miliardi, ospita i campi di Zarzaitine e Tin Fouye-Tabankort.

Il bacino del Niger, che, oltre alla Nigeria, include Camerun e Guinea Equatoriale, ha riserve per circa 50 miliardi di barili. I maggiori giacimenti ad olio sono Nembe Creek e Forcados Yokri, oltre ad un certo numero di campi di dimensioni comprese tra i 400 ed i 600 milioni di barili (Okan, Imo River, Meren, Bomu, Delta South, Obagi, Parabe-Eko, Edop). Nelle acque profonde recentemente sono stati scoperti i seguenti principali campi: Bonga, Bolia, Agbami, Akpo, Bonga SW ed Erha per un totale di riserve di circa 6 miliardi di barili. Risale al 1999 la scoperta del campo di La Ceiba, in Guinea Equatoriale.

Il bacino del Lower Congo (Gabon, Congo e Angola) detiene riserve complessive di olio di oltre 20 miliardi di barili, caratterizzate da una distribuzione di campi di dimensione variabile sia nelle acque convenzionali sia nelle acque profonde. In Gabon è stata scoperta una decina di giacimenti di modeste dimensioni (dai 50 ai 90 milioni di barili), mentre i giacimenti offshore del Congo hanno riserve più elevate: Loango, Tchibouela, Emeraude e N'Kossa. In Angola si contano una cinquantina di giacimenti ad olio nelle aree convenzionali di Takula, Malongo, Numbi e Pacassa, cui si aggiungono le scoperte in acque profonde fatte in questi ultimi anni, delle quali le più significative sono Dalia, Girassol, Hungo, Kuito, Kissanje, Landana, Tomba, Plutonio, Mondo e Lobito.

tab. 2. Bacini a olio

Bacino		Riserve cumulative				Giacimenti (sono citati solo i giacimenti principali in ordine di grandezza)		
	tipo di giacimento					Megagiant	Supergiant	Giant
	miliardi di barili	>500	100-150	50-100	15-50	>50	5-50	0,5-5
Bacino Arabico: Provincia centro-arabica di Rub' al-Khali (Arabia Saudita, Kuwait, Zona Neutrale, Iraq, Emirati Arabi Uniti, Bahrein, Qatar)		•				Ghawar Greater Burgan	Safanya Rumailia Abqaiq Zakum Manifa	
Bacino Arabico: Provincia degli Zagros (Iran, Iraq, Turchia, Siria)			•				Ahwaz Marun Aga Jari Gachsaran Kirkuk	
Siberia Occidentale (Russia)			•				Samotlor Fedorovo-Surguskoye Ust-Baly-Mamontovskoye Krasnoleninskoye Priobskoye	
Golfo del Messico (USA: Texas, Louisiana)				•			East Texas	Hawkins Hastings Thunder Horse Mars
Volga-Ural (Russia)				•			Romashkino	Arlan Tuymazinskoye Novoyelkhovskoye Usinskoye Bavilinskoye
Maracaibo (Venezuela)				•			Campo Costanero Bolivar	Boscan Urdaneta Oeste Ceuta Centro Lago
Delta del Niger (Nigeria, Camerun, Guinea Equatoriale)				•				Forcados Yokri Nembe Creek Ubit Zafiro Complex Meren
Sureste (Messico)					•		Akal (Cantarel)	Bermudez Complex Ku Abkatum Tecomonoacan Malob
Sirte (Libia)					•			Gialo Sarir Amal Waha Bu-Attifel
Mare del Nord (Regno Unito, Norvegia, Paesi Bassi, Danimarca)					•			Statfijord Ekofisk Forties Oseberg Gullfaks

segue tab. 2

Bacino		Riserve cumulative				Giacimenti (sono citati solo i giacimenti principali in ordine di grandezza)		
	tipo di giacimento					Megagiant	Supergiant	Giant
	miliardi di barili	>500	100-150	50-100	15-50	>50	5-50	0,5-5
Venezuela orientale (Venezuela)					•			Cerito Central El Furrial Mulata Santa Barbara Jobo
Permian (USA: Nuovo Messico, Texas, Oklahoma)					•			Yates Wasson Kelly Snyder
Precaspio (Kazakhstan, Russia)					•		Kashagan Tengiz	Korolevskoye Karachaganak Zhanazhol
Bacini Sahariani: Gadames, Hassi Messaoud, Illizi (Libia, Algeria, Tunisia)					•		Hassi Messaoud	Ourthoud Zarzaitine Rhourde el-Baguel Tin Fouye Tabankort Hassi Berkine Sud
San Joaquin (USA: California)					•			Wilmington Midway Sunset Kern River Elk Hills
Caspio meridionale (Azerbaigian, Georgia, Turkmenistan, Iran)					•			Guneshli Chirag Azeri Balahani-Sabunchi-Ramani Goturdepe
Lower Congo (Gabon, Congo, Angola)					•			Takula Dalia Girassol Hungo Kuito
Alberta (Canada)					•			Pembina Redwater Swan Hills Raibow Provost
Campos (Brasile)					•			Roncador Marlim Marlim Sul Barracuda Albacora
Bacino Artico Costiero (USA: Alaska)					•		Prudhoe Bay	Kuparuk River Endicott Point Mcintyre
Sumatra (Indonesia)					•			Minas Duri Bangkot Bekasap

Nordamerica

I bacini più significativi degli Stati Uniti sono quello del Golfo del Messico, i bacini interni (Permian, Anadarko), il bacino di San Joaquin in California e il bacino Artico Costiero dell'Alaska.

Il bacino del Golfo del Messico si estende sia in terra sia in mare e comprende i depositi costieri di Texas e Louisiana. Per quanto concerne il complesso costiero comprensivo dei bacini saliferi di Texas e Lousiana le riserve totali superano i 50 miliardi di barili con scoperte significative quali East Texas, Hawkins, Caillou Island e Bay Marchand. Per il settore offshore le riserve accertate complessive del Golfo del Messico sono di circa 15 miliardi di barili provenienti da un migliaio di campi. Particolarmente intensa è stata l'attività di questi ultimi anni con scoperte quali Thunder Horse, Mars, Mad Dog, Neptune, Great White. Delle 95 scoperte effettuate dal 1996 al 2000 (in profondità inferiori agli 800 m), quattro sono superiori a 300 milioni di barili e quattro comprese tra 100 e 300. Le acque profonde del Golfo del Messico si sono rivelate ricche di olio (su 75 campi scoperti a una profondità di oltre 400 m, 40 sono a olio).

I bacini interni degli Stati Uniti (Permian e Anadarko), con riserve di oltre 30 miliardi di barili, contengono le scoperte significative di Panhandle, Wasson, Yates e Kelly Snyder.

Il bacino di San Joaquin, in California, con oltre 20 miliardi di barili, contiene i giacimenti di Wilmington, Midway Sunset, Kern River ed Elk Hills.

Il bacino Artico Costiero dell'Alaska, con oltre 15 miliardi di barili di olio, si distingue per le significative scoperte di Prudhoe Bay e Kuparuk River.

Il bacino sedimentario canadese dell'Alberta supera i 20 miliardi di barili, con alcuni campi importanti e altri di dimensioni medie. Tra i più significativi Pembina, Redwater, Swan Hills, Raibow e Provost.

Il bacino del Sureste è il più produttivo del Messico. Vi sono stati scoperti oltre 45 miliardi di barili, con i campi di Cantarel, Bermudez Complex e Abkatun.

America Centrale e Meridionale

Il bacino di Campos ospita riserve che ammontano a 16 miliardi di barili; in questo bacino, che ha una profondità d'acqua compresa tra 500 e 2.000 m, si localizzano i campi di Roncador, Marlim, Marlim Sul, Barracuda e Albacora. Il bacino di Maracaibo ha riserve di olio di 55 miliardi di barili rappresentate da pochi campi. I più importanti sono Tia Juana, Lagunilla, Bachaquero, Cabimas e Lama conosciuti complessivamente con il nome di Campo Costanero Bolivar.

Il bacino del Venezuela orientale contiene circa 40 miliardi di barili di olio concentrati nei campi di El Furrial, Cerito Central, Mulata e Santa Barbara. Nella parte meridionale si estende la fascia petrolifera dell'Orinoco nella quale sono presenti estesi accumuli di olio pesante con densità tra 7° e 10° API e con un elevato contenuto in zolfo. Il volume complessivo dell'olio è stimato da 700 miliardi ad oltre 1.000 miliardi di barili: i fattori di recupero sono molto bassi (5-6%); ciò rappresenta pertanto uno dei problemi fondamentali e ancora irrisolti dello sfruttamento economico di questa fascia petrolifera.

Asia-Pacifico

I bacini di Sumatra (Atjeh, Rokan-Kampar, Jambi-Palembang) contengono globalmente 15 miliardi di barili di olio. I due campi più importanti sono quelli di Minas e Duri.

Bacini a gas

Tra i campi a gas supergiant vanno segnalati North Field in Qatar, South Pars in Iran e Urengoyskoye in Russia. Dei primi venti campi a gas, dodici si localizzano in paesi ex sovietici, sette in Medio Oriente e uno in Africa.

La distribuzione geografica delle riserve di gas è riportata nella **fig. 9** e nella **tab. 3**. I criteri di rappresentazione (si indicano le risorse cumulative) sono quelli già ricordati per l'olio.

Medio Oriente

Il bacino arabico ha riserve di gas dell'ordine di 64.000 miliardi di m^3 con i seguenti campi: il già citato North Field, Ghawar e Greater Burgan.

La provincia degli Zagros ha riserve di 12.000 miliardi di m^3 di gas contenuti in campi di dimensioni gigantesche, quali South Pars, North Pars, Marun, Rag-e Sefid, Gachsaran e Pazanan.

Europa-Asia ex sovietica

Il bacino della Siberia Occidentale, comprendente anche la penisola di Yamal e il Mar di Kara, contiene oltre 40.000 miliardi di m^3 di gas con alcuni tra i più grandi giacimenti del mondo: Urengoyskoye, Yamburgskoye, Bovanenkovskoye, Zapolyarnoye, Medvezhye, Kharasaveyskoye e Tambeyskoye.

Il bacino Volga-Ural ha riserve di gas di 2.800 miliardi di m^3 e comprende, oltre al supergiant Orenburgskoye, il campo di Romashkino e altri campi minori quali Korobrovskoye, Zhaykinskoye e Uritzkoye.

Il bacino precaspico, a cavallo tra Kazakhstan e Russia, ha oltre 5.000 miliardi di m^3. I giacimenti più famosi sono Astrakhan e Karachaganak.

Il bacino dell'Amu Darya, situato in Turkmenistan, contiene riserve a gas di 7.000 miliardi di m^3 in campi significativi, il più importante dei quali è Dovietabad-Donmez.

Il Mare del Nord settentrionale è un bacino gassifero importante per le numerose scoperte (214 campi) e gli oltre 4.000 miliardi di m^3 di gas. L'area del Central

tab. 3. Bacini a gas

Bacino		Riserve cumulative				Giacimenti (sono citati solo i giacimenti principali in ordine di grandezza)	
	tipo di giacimenti					Supergiant	Giant
	miliardi di m^3	>40.000	10.000- 20.000	5.000- 10.000	2.500- 5.000	>850	85-850
Bacino Arabico: Provincia centro-arabica di Rub’ al-Khali (Arabia Saudita, Kuwait, Zona Neutrale, Emirati Arabi Uniti, Bahrein, Qatar)		●				North Field Ghawar Greater Burgan	Shaybah Abqaiq Awali Qatif Asab
Siberia Occidentale (Russia)		●				Urengoyskoye Yamburgskoye Bovanenkovskoye Zapolyarnoye Medvezhye	Tambeyskoye Russkoye Yuzhnoye Karampurskoye Yuboleynoye Utrennyeye
Golfo del Messico (USA: Texas, Louisiana)			●				Monroe Carthage Katy Old Ocean Pledger
Bacino Arabico: Provincia degli Zagros (Iran, Iraq, Turchia, Siria)			●			South Pars North Pars Marun Rag-e Sefid Pazanan Gachsaran	Ahwaz Tabnak Kangan Bibi Hakimeh Aga Jari
Mare del Nord meridionale (Paesi Bassi, Germania, Danimarca, Regno Unito)				●		Groningen	Leman Hewett Indefatigable Viking North
Amu Darya (Turkmenistan, Uzbekistan, Afghanistan)				●		Dovietabad-Donmez	Shorton Shatik Gazli Khangiran Zewardi
Delta del Niger (Nigeria, Camerun, Guinea Equatoriale)					●		Inoua Marine Alba Nnwa-Doro Soku Obiafu-Obrikom
Bacini Sahariani: Hassi Messaoud, Gadames, Illizi, Thiremt Uplift (Libia, Algeria, Tunisia)				●		Hassi R’Mel	Hassi Messaoud Tin Fouye Tabankort Alrar Rhourde Nouss In Amenas Nord
Precaspio (Kazakhstan, Russia)				●		Astrakhan Karachaganak	Kashagan Tengiz Zhanazhol
Bacini Indonesiani: Sumatra, Natuna, Kutei (Indonesia)					●	Natuna D-Alpha (Natuna)	Tunu (Kutei) Arun (North Sumatra) Badak (Kutei) Pecico (Kutei) Nilam (Kutei)
Mare del Nord settentrionale (Regno Unito, Norvegia)					●		Frigg Ekofisk Brent Sleiper West Oseberg
Venezuela orientale (Venezuela)					●		Santa Barbara Pirital Cerito Central Mulata Santa Rosa
Bacini Malesi: Luconia, Malay (Malaysia)					●		Bangkot (Malay) Jerneh (Malay) K05 (Luconia) F06 (Luconia) F23 (Luconia)
Volga-Ural (Russia)					●	Orenburgskoye	Romashkino

principali bacini a gas (riserve cumulative >1.000 miliardi di m^3)

altri bacini

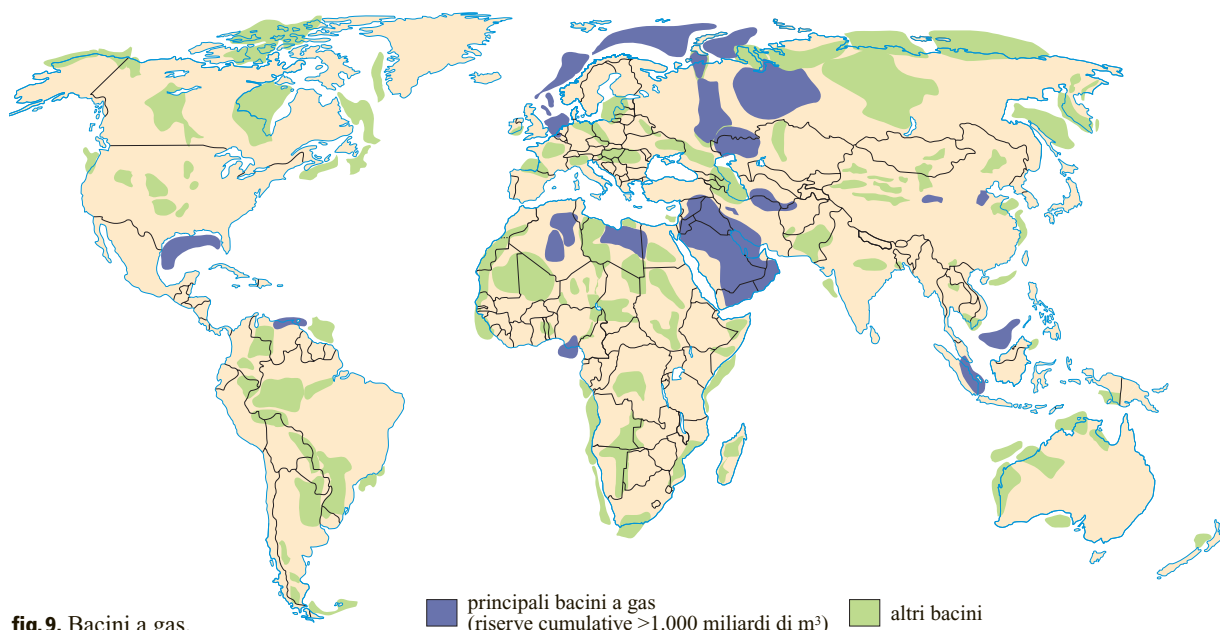



fig. 9. Bacini a gas.

Graben contiene i campi di Troll, Ekofisk, Ørmen Lange, Frigg, Brent, Sleiper, Sleiper West, Oseberg, Statfijord, Gullfaks. L’area meridionale è invece articolata in due bacini, l’Anglo-Dutch prevalentemente a gas ed il Northwest German Basin. Nel primo, che ha riserve di 2.530 miliardi di m^3 di gas, sono stati scoperti i campi di Leman, Hewett e Indefatigable. Nel secondo bacino, con 4.500 miliardi di m^3, è stato scoperto il campo di Groningen.

Africa

I bacini sahariani sono sede di cospicue riserve di gas (dell’ordine dei 5.000 miliardi di m^3), tra le prime ad essere sfruttate. Di grande importanza per l’esportazione il giant di Hassi R’Mel, con oltre 1.000 miliardi di m^3 di riserve, seguito dai 500 miliardi del complesso di Rhourde Nouss e dai giacimenti minori (Hassi Touareg, Nezla, Rhourde Chouff), dell’ordine di 50 miliardi di m^3 ciascuno. Va anche segnalato il campo di Alrar, che in Libia prende in nome di Wafa.

Per quanto riguarda il bacino del Niger, fonti governative nigeriane hanno dichiarato riserve di 4.500 miliardi di m^3, cioè il 35% di tutte le riserve dell’Africa. Sono in fase di elaborazione un progetto per la creazione del West African Gas Pipeline, da Lagos in Nigeria a Takoradi nel Ghana, che vede coinvolti Chevron, Texaco e Shell, e uno per la liquefazione e l’esportazione del gas naturale.

Nel delta del Nilo sono stati scoperti oltre 1.500 miliardi di m^3 di gas, grazie all’intensa attività esplorativa di questi ultimi anni. Il bacino contiene i campi di Abu Madi-El Qara, Port Fuad, Wakar e quelli più recenti di Temsah, Sapphire, Scarab, Saffron, Ha’py, Baltim e Darfeel. È in corso di costruzione un gasdotto dall’Egitto alla Giordania.

America Centrale e Meridionale

Il bacino Est Venezuela-Trinidad è l’area dove si concentrano le maggiori riserve di gas con circa 4.000 miliardi di m^3, anche se soltanto il 10% non è associato alla produzione di olio. Nel bacino gassifero di Trinidad e Tobago sono stati scoperti 1.000 miliardi di m^3, in particolare nei giacimenti di Red Mango, Mahogany, Kapok, Ibiscus.

Asia-Pacifico

In Estremo Oriente vi sono due paesi importanti per le loro riserve di gas: Indonesia e Malaysia. La Malaysia ha circa 3.000 miliardi di m^3, prevalentemente nei bacini di Luconia e di Malay. I campi a gas sono Bangkot, il K05, l’F06, Jerneh, Seligi e alcuni altri più datati. L’Indonesia ha riserve di oltre 4.000 miliardi di m^3, sparse nei bacini di Natuna, Kutei e Sumatra, con i campi di Natuna D-Alfa, Tunu, Arun, Badak, Nilam e Wiriagar Deep.

Nordamerica

Il Golfo del Messico, considerato nella sua accezione geologica regionale, comprensivo cioè dei bacini costieri, ha riserve cumulative di gas di oltre 15.000 miliardi di m^3 (circa 4.400 miliardi sono nell’offshore, provenienti da 105 campi). Il gas è prevalentemente localizzato nella piattaforma continentale (65% delle riserve complessive), dove ci sono 31 campi con più di 35 miliardi di m^3 ciascuno; un solo campo di tali dimensioni è stato scoperto finora in acque profonde.

Bibliografia generale

COLITTI M. (1979) *Energia e sviluppo in Italia. La vicenda di Enrico Mattei*, Bari, De Donato.

DOE (Department of Energy) - Office of Fossil Energy (1998) *A strategy for methane hydrates research and development*, DOE FE-0378.

DOI (Department of the Interior) - Minerals Management Services (1995) *1995 assessment of conventionally recoverable hydrocarbon resources of the Gulf of Mexico and Atlantic Outer Continental Shelf*, OCS Report MMS-96-0047.

DOI (Department of the Interior) - Minerals Management Services (2003) *Estimated oil and gas reserves. Gulf of Mexico-outer continental shelf, December 31, 2000*, OCS Report MMS 2003-050.

EEA (European Environment Agency) (2003) *Annual European Community greenhouse gas inventory 1990-2001 and inventory report 2003*, Technical Report 95.

EIA (Energy Information Administration) (1994) *Manufacturing energy consumption survey. Manufacturing consumption of energy 1994*, DOE/EIA-0512 (94).

EIA (Energy Information Administration) (1995) *Measuring energy efficiency in the United States' economy. A beginning*, DOE/EIA-0555 (95)/2.

EIA (Energy Information Administration) (2002) *Annual energy review*, DOE /EIA-0384-2002.

EXXON-MOBIL (2002) *2002 summary annual report*, 330-AR-0403.

FORBES R.J. (1958) *Studies in early petroleum history*, Leiden, E.J. Brill.

GERRETSON F.C. (1953-1957) *History of the Royal Dutch*, Leiden, E.J. Brill, 4 v.

GIAVARINI C., MACCIONE F. (2003) *Gli idrati del metano. Presente e futuro*, «La Rivista dei Combustibili», 57, 180-187.

HIDY R.W., HIDY M.E. (1955-1956) *History of Standard Oil Company (New Jersey). Pioneering in big business: 1882-1911*, New York, Harper & Brothers, 2v.

IEA (International Energy Agency) (2003) *Key world energy statistics from IEA: 2003*, Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development/IEA.

IVANHOE L.F. (1995) *Future world oil supplies. There is a finite limit*, «World Oil», October, 77-88.

KERR R.A. (1998) *The next oil crisis looms large and perhaps close*, «Scientific American», 281, 1128-1131.

LAHERRÈRE J.H. (1997) *Future sources of crude oil supply and quality considerations*, in: *Oil markets over the next two decades. Surplus or shortage? Proceedings of the conference of the French Petroleum Institute*, Reuil-Malmaison, 12-13 June.

LAHERRÈRE J.H. (1997) *Production decline and peak reveal true reserve figures*, «World Oil», December, 77-80.

LAHERRÈRE J.H. (1998) *Development ratio evolves as true measures of exploitation*, «World Oil», February, 117-120.

LAHERRÈRE J.H. (2003) *Hydrocarbons resources. Forecast of oil and gas supply to 2050*, New Delhi, Petrotech.

LAHERRÈRE J.H. (2003) *Modelling future oil production, population and economy*, in: *Proceedings of the 2nd international workshop on oil depletion of the Association for the study of peak oil and gas*, Paris, 26-27 May.

LONGHURST H. (1959) *Adventures in oil. The story of British petroleum*, London, Sidgwick & Jackson.

MAUGERI L. (1994) *L'arma del petrolio. Questione petrolifera globale, guerra fredda e politica italiana nella vicenda di Enrico Mattei*, Firenze, Loggia de' Lanzi.

MAUGERI L. (2001) *Petrolio*, Milano, Sperling & Kupfer.

NOVELLI L. *et al.* (2004) *Gli idrocarburi. Origine, ricerca e produzione*, Eni Corporate University.

«Petroleum Economist» (1987) *Ideas from World petroleum congress*, Editorial, June.

PURDY G.A. (1958) *Petroleum. Prehistoric to petrochemicals*, Vancouver, Clark Publishing Co.; New York, McGraw-Hill.

SAMPSON A. (1975) *The seven sisters. The great oil companies and the world they shaped*, New York, Bantam Books.

SKEET I. (1988) *OPEC. Twenty five years of prices and politics*, Cambridge, University Press.

THOMPSON A.B. (1925) *Oil field exploration and development*, London, Crosby Lockwood & Son.

WILLIAMS J.L. (2002) *Oil price history and analysis*, «Energy Economics Newsletter».

YERGIN D.H. (1991) *The prize. The epic quest for oil, money and strategy*, New York, Simon & Schuster.

Bibliografia citata

ANDERSON R.O. (1984) *Fundamentals of the petroleum industry*, Norman (OK), University of Oklahoma Press.

BP (British Petroleum) (2003) *Statistical review of world energy*, London, BP.

CAMPBELL C.J. (1997) *The coming oil crisis*, Brentwood (Essex), Multi-Science.

CAMPBELL C.J. (2000) *Peak oil. An outlook on crude oil depletion*, «World Oil & Gas», October.

CAMPBELL C.J. (2001) *Peak oil. A turning for mankind*, «Hubbert Center Newsletter», 2.

CAMPBELL C.J. (2002a) *Forecasting global oil supply 2000-2050*, «Hubbert Center Newsletter», 3.

CAMPBELL C.J. (2002b) *Peak oil. An outlook on crude oil depletion updated through 2001*, «Oil Crisis», February.

CAMPBELL C.J. (2003) *The essence of oil and gas depletion*, Brentwood (Essex), Multi-Science.

DB (Deutsche Bank) (2002a) *Deep water oil & gas*, «Global Oil & Gas», August.

DB (Deutsche Bank) (2002b) *Global oils. Reserves*, «Global Oil & Gas», June.

DUNCAN R.C., YOUNGQUIST W. (1998) *The world petroleum life cycle*, in: *OPEC oil pricing and independent oil producers. Petroleum engineering program. Proceedings of the Petroleum Technology Transfer Council workshop*, Los Angeles (CA), 22 October.

HUBBERT M.K. (1956) *Nuclear energy and the fossil fuels*, in: *Proceedings of the Spring meeting of the American Petroleum Institute*, San Antonio (TX), 7-9 March, 7-25.

IVANHOE L.F. (1997) *Updated Hubbert curves analyse world oil supply*, «World Oil», November, 91-94.

IVANHOE L.F., LECKIE G.G. (1993) *Global oil, gas fields, sizes tallied, analyzed*, «Oil & Gas Journal», February, 87-91.

KLEMME H.D. (1980) *The geology of future petroleum resources*, «Revue de l'Institut Français du Pétrole», 35, 337-349.

Laherrère J.H. (1998) *The evolution of the world's hydrocarbon reserves*, Lecture to Society of Petroleum Engineers France, Paris, 17 June.

Longwell H.J. (2002) *The future of the oil and gas industry. Past approaches, new challenges*, «World Energy», 5, 100-104.

Lynch M.C. (2003) *Petroleum resources pessimism debunked in Hubbert model and Hubbert modelers' assessment*, «Oil & Gas Journal», July.

Owen E.W. (1975) *Trek of the oil finders. A history of exploration for petroleum*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

«Petroleum Economist» (2004), August, p. 38.

Pratt W.E. (1937) *Discovery rates in oil finding*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 21, 697-705.

Pratt W.E. (1944), *Oil in the Earth*, Lawrence (KS), University of Kansas Press.

USGS (United States Geological Survey) (2000) *World petroleum assessment 2000. Description and results*, USGS World Energy Team DDS, 60.

Roberto Prato
Consulente scientifico

1

GEOSCIENZE

1.1

Composizione e proprietà fisiche degli idrocarburi

1.1.1 Introduzione

Il petrolio è una miscela naturale composta principalmente da idrocarburi, che si accumula in giacimenti sotterranei e che può presentarsi allo stato liquido, gassoso o anche solido. Poiché il termine petrolio è generico, e il suo significato continua a cambiare con il tempo, è difficile darne una definizione precisa. In questo contesto, useremo il termine in maniera quasi intercambiabile con il termine idrocarburi, dal momento che tali composti rappresentano la parte predominante della miscela. Tuttavia, la nostra trattazione non si limiterà esclusivamente agli idrocarburi, ma includerà anche importanti componenti non idrocarburici.

I costituenti di un fluido di giacimento formano uno spettro idrocarburico quasi continuo dal più leggero, il metano, passando per quelli di peso molecolare intermedio fino alle molecole molto grandi. La proporzione dei diversi componenti può variare in un ampio intervallo, a cui corrispondono liquidi petroliferi con caratteristiche molto diverse. Il fluido di giacimento più semplice è il gas naturale, mentre le miscele più complesse sono quelle degli oli medio-pesanti e del bitume. Le proprietà fisiche di un fluido petrolifero sono determinate dalla sua composizione e, inoltre, molte di esse variano in modo significativo in funzione della temperatura e della pressione. Le temperature dei giacimenti petroliferi possono andare da quella ambiente a oltre 200 °C e la pressione può arrivare fino a 150 MPa. Le condizioni fisiche di un giacimento dipendono dalla sua profondità e dai processi geologici che esso ha subito dal momento in cui è stato riempito dal fluido.

La temperatura e la pressione variano in modo notevole dalle condizioni di giacimento lungo tutto il sistema di produzione, nel quale si fa scendere la pressione a condizioni idonee al trasporto, e durante l'immagazzinamento. I cambiamenti di temperatura e pressione spesso provocano un cambiamento nello stato della miscela, che da monofasica diviene bifasica. Le due fasi così formate avranno ciascuna una composizione diversa rispetto al fluido originario e le loro proprietà, di conseguenza, risulteranno modificate a causa delle mutate condizioni di composizione, temperatura e pressione. Anche all'interno del giacimento stesso lo stato fisico della miscela (gas, liquido o solido) può cambiare in seguito alla variazione di tali parametri.

1.1.2 Composizione dei fluidi petroliferi

Due questioni importanti che riguardano la composizione del petrolio sono riassumibili nelle domande «che cosa si trova nella miscela?» (analisi chimica qualitativa) e «come si determina quantitativamente l'entità di ciascun componente?» (analisi chimica quantitativa o analisi composizionale). La definizione della composizione chimica del petrolio è in buona parte congetturale. La difficoltà che si incontra nel formulare una identificazione completa è dovuta al numero enorme di componenti. Per un idrocarburo avente una data formula molecolare C_xH_y, il numero di isomeri possibili aumenta in maniera marcata al crescere delle dimensioni della molecola. La **fig. 1** mostra quanto sia repentino l'aumento del numero di isomeri possibili solo nei composti paraffinici. Se, da un lato, non tutti i possibili isomeri sono di fatto presenti nei greggi reali, dall'altro la presenza di altre classi di idrocarburi e di composti non idrocarburici complica ulteriormente il compito. Basti pensare che per le sole paraffine nella gamma C_5-C_{12} il numero di isomeri possibili è maggiore di 600 (Altgelt e Boduszynski, 1994), di cui all'incirca 200-400 sperimentalmente osservati (benché non tutti identificati).

Fortunatamente, nella maggior parte dei casi, non è necessario fare lo sforzo di identificare e quantificare tutti i componenti. Gli idrocarburi contenenti fino a 5 atomi di

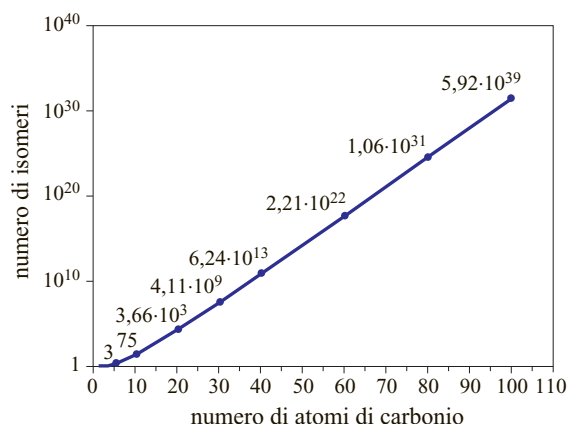



fig. 1. Aumento del numero dei possibili isomeri al crescere del numero di atomi di carbonio nel gruppo delle paraffine.

carbonio (pentani) si possono identificare e determinare facilmente in termini di concentrazioni molari. I restanti componenti per i quali è possibile una identificazione, che normalmente arrivano fino a 20 o, in alcuni casi, fino a 30 atomi di carbonio, non sono singoli composti molecolari, ma frazioni definite da un intervallo di valori del punto di ebollizione normale. Le frazioni sono definite in base al punto di ebollizione normale degli *n*-alcani corrispondenti e vengono denominate frazioni (o componenti) C_6, C_7, ecc., a seconda del numero di atomi di carbonio dell'*n*-alcano presente all'interno della frazione. La parte di greggio che non può essere analizzata è chiamata residuo o frazione +: per esempio, il simbolo C_{20+} indica il residuo che include la frazione C_{20} e tutto il materiale meno volatile di questo presente nel petrolio. L'analisi composizionale sopra citata è considerata in genere sufficiente dal punto di vista della caratterizzazione del petrolio per lo studio delle proprietà fisiche. Alcuni laboratori di ricerca sono impegnati a identificare sistematicamente tutti i componenti fino a C_{12} mediante l'uso della gascromatografia combinata con la spettrometria di massa.

Composizione chimica

I gas prodotti da un giacimento di petrolio sono costituiti principalmente dagli alcani più leggeri dell'eptano, tra i quali il metano e l'etano rappresentano i componenti predominanti. Alcuni gas leggeri non idrocarburici, quali per esempio l'azoto, il biossido di carbonio e il solfuro di idrogeno (spesso denominato idrogeno solforato), sono anch'essi generalmente presenti, in quantità dipendenti dal tipo di giacimento.

La fase liquida (olio o petrolio greggio) contiene molecole più grandi e il suo aspetto, la sua composizione e le sue proprietà variano considerevolmente da giacimento a giacimento. Tuttavia, la composizione elementare dei greggi varia quasi sempre entro intervalli abbastanza ridotti (Speight, 2001), come mostrato dai seguenti valori di percentuale in peso:

Carbonio:	83,0-87,0%
Idrogeno:	10,0-14,0%
Azoto:	0,1-2,0%
Ossigeno:	0,05-1,5%
Zolfo:	0,05-6,0%

L'intervallo di variabilità del rapporto carbonio/idrogeno è piuttosto ristretto in quanto il gruppo $-CH_2-$ è l'unità principale di cui sono composte le molecole organiche presenti nei greggi.

In termini generali, i componenti di un liquido petrolifero possono essere classificati in *idrocarburi*, formati soltanto da atomi di carbonio e di idrogeno, ed *eterocomposti*. Questi ultimi contengono, oltre al carbonio e all'idrogeno, anche uno o più atomi di tipo diverso (eteroatomi), quali, per esempio, lo zolfo, l'azoto, l'ossigeno, il vanadio, il nichel o il ferro. Nella **tab. 1** sono riportate le principali caratteristiche chimiche e fisiche di tre greggi provenienti da campi diversi e delle frazioni idrocarburiche da questi ottenute mediante il metodo della distillazione TBP (v. oltre).

I componenti idrocarburici

Gli idrocarburi presenti nel petrolio vengono suddivisi in tre classi: le paraffine, i nafteni e gli aromatici. Le olefine (chiamate anche alcheni) sono così scarse nel greggio da potersi considerare trascurabili. Anche la presenza di dieni ($R{=}CH{-}CH{=}R'$) e acetileni ($RC{\equiv}CR'$) è altamente improbabile.

Le *paraffine*, conosciute anche con il nome di *alcani aciclici*, sono idrocarburi saturi contenenti catene lineari (normalparaffine o *n*-paraffine) o ramificate (isoparaffine) di atomi di carbonio, e privi di strutture ad anello. Le paraffine normali e le isoparaffine contenenti *n* atomi di carbonio hanno la stessa formula molecolare C_nH_{2n+2}.

I *nafteni*, conosciuti anche come *cicloalcani* o *idrocarburi aliciclici*, sono idrocarburi saturi contenenti uno o più anelli, ciascuno dei quali può avere una o più catene laterali paraffiniche. I nafteni sono presenti in tutte le frazioni contenenti molecole con più di cinque atomi di carbonio.

Gli *aromatici* sono composti che contengono almeno un anello benzenico. Molti idrocarburi aromatici presenti nel petrolio sono formati da anelli aromatici e naftenici e possiedono catene laterali paraffiniche lineari e/o ramificate.

Le proporzioni dei tre gruppi di composti sopra citati variano a seconda del greggio, ma all'interno di un dato greggio la percentuale degli idrocarburi paraffinici di solito diminuisce con l'aumentare del peso molecolare o del punto di ebollizione (**fig. 2**). All'aumentare

tab. 1. Caratteristiche chimiche e fisiche di tre greggi provenienti da campi diversi

Greggio A		Greggio	Rese e caratteristiche dei prodotti											
			Gas	Benzine			Keroseni		Gasoli		Dist. V.	Residui		
Intervallo TBP			C_1-C_4	C_5-80	80-160	80-180	160-230	180-230	230-370	370-416	370-530	370+	410+	530+
Rese TBP	% peso		0,29	0,97	2,04	3,12	7,18	6,10	24,23	5,14	21,47	65,31	60,17	43,84
Rese TBP	% vol		0,50	1,37	2,65	3,98	8,54	7,20	26,71	5,35	21,52	60,28	54,93	38,77
Densità a 15 °C	kg/l	0,9624	0,5491	0,6800	0,7408	0,7531	0,8090	0,8149	0,8730	0,9248	0,9603	1,0426	1,0541	1,0883
Gravità API a 60 °F		15,5												
Viscosità a 20 °C	cSt	1585,94												
Viscosità a 50 °C	VBN						4,31	5,25	15,80	25,69	32,12	48,76	50,73	56,90
Zolfo	% peso	6,70		0,0500	0,3850	0,4506	1,7650	1,8700	3,35	4,85	6,22	8,66	8,99	9,36
Zolfo mercaptanico	ppm	310		168	108	93	52	36						
Solfuro di idrogeno	% peso	<0,001												
Acidità	mgKOH/g	2,13					0,77	0,79	0,78	1,50	1,62			
Paraffine	% vol			82,2	70,7	66,1								
Nafteni	% vol			13,8	21,1	22,9								
Aromatici	% vol			4,0	8,2	11,0	23,8	25,1						
Indice N+2A				21,7	37,5	44,9								
Punto di fumo	mm						24	23						
Punto di congelamento	°C						−56	−53						
Punto di nebbia	°C								−6	21				
Punto di scorrimento	°C	−15							−9	18		53	68	>100
Indice di cetano									46,7	48,5				
Azoto totale	% peso				<0,00003	<0,00003	<0,00003	<0,00003					0,3854	0,4796
Azoto basico	ppm									399	521			
Nichel	ppm	75,8									<0,14	16,1	126,0	172,9
Vanadio	ppm	105,3									<1,9	161,2	175,0	240,2
Valore P.												3,0	3,3	2,9
Asfalteni	% peso	12,89										19,73	21,42	29,40
R.C.C.	% peso	8,66									1,07	13,26	14,78	19,76
Penetrazione a 25 °C	dmm													
Fattore di caraterizzazione UOP			12,05									11,89	11,40	11,30

Distillazione TBP	
Punto di taglio	% peso
C_1	
C_2	
C_3	0,08
i-C_4	0,16
n-C_4	0,28
i-C_5	0,40
n-C_5	0,55
80	1,25
100	1,45
120	1,81
140	2,45
160	3,29
180	4,37
210	7,91
230	10,47
250	13,33
270	16,82
290	20,67
320	26,75
350	31,34
370	34,69
390	37,39
410	39,83
530	56,16
550	61,89

tab. 1. Caratteristiche chimiche e fisiche di tre greggi provenienti da campi diversi

Greggio B		Greggio	Rese e caratteristiche dei prodotti											
			Gas	Benzine			Keroseni		Gasoli		Dist.V.	Residui		
Intervallo TBP			C_1-C_4	C_5-80	80-160	80-180	160-230	180-230	230-370	370-416	370-530	370+	410+	530+
Rese TBP	% peso		1,11	4,39	13,78	17,79	13,40	9,39	24,72	5,05	21,55	42,61	36,56	21,06
Rese TBP	% vol		1,72	5,74	16,19	20,66	14,70	10,23	24,78	5,71	19,73	37,15	31,44	17,42
Densità a 15 °C	kg/l	0,8652	0,5549	0,6606	0,7368	0,7449	0,7883	0,7945	0,8630	0,9170	0,9452	0,9924	1,0061	1,0460
Gravità API a 60 °F		32,0												
Viscosità a 20 °C	cSt	8,77												
Viscosità a 50 °C	VBN						2,81	4,23	15,25	25,08	30,62	38,57	40,80	46,70
Zolfo	% peso	2,80		0,0350	0,0380	0,0787	0,1850	0,2250	2,25	3,46	3,72	5,06	5,33	6,44
Zolfo mercaptanico	ppm	186		264	224	241	306	305						
Solfuro di idrogeno	% peso	<0,001												
Acidità	mgKOH/g	0,09					0,11	0,14	0,07	0,08	0,06			
Paraffine	% vol			90,4	74,2	70,5								
Nafteni	% vol			7,4	13,4	15,7								
Aromatici	% vol			2,3	12,4	13,8	21,0	21,9						
Indice N+2A				11,9	38,2	43,3								
Punto di fumo	mm						26	25						
Punto di congelamento	°C						−54	−48						
Punto di nebbia	°C								−4	25				
Punto di scorrimento	°C	−15							−9	24		30	33	67
Indice di cetano									49,7	52,2				
Azoto totale	% peso				<0,00003	<0,00003	<0,00003	<0,00003					0,2446	0,3329
Azoto basico	ppm									190	302			
Nichel	ppm	4,8									<0,14	11,2	13,0	22,6
Vanadio	ppm	2,9									<1,9	6,9	8,0	13,9
Valore P.												4,8	>5	
Asfalteni	% peso	0,56										1,32	1,54	2,67
R.C.C.	% peso	4,39									0,44	10,31	12,28	20,87
Penetrazione a 25 °C	dmm													
Fattore di caratterizzazione UOP			12,38									12,02	11,73	11,89

Distillazione TBP	
Punto di taglio	% peso
C_1	0,00
C_2	0,02
C_3	0,30
i-C_4	0,46
n-C_4	1,10
i-C_5	1,69
n-C_5	2,75
80	5,49
100	8,52
120	11,74
140	15,42
160	19,27
180	23,28
210	29,06
230	32,67
250	36,39
270	40,26
290	43,82
320	48,13
350	54,21
370	57,39
390	60,45
410	63,44
530	78,94
550	81,90

tab. 1. Caratteristiche chimiche e fisiche di tre greggi provenienti da campi diversi

Greggio C		Greggio	Rese e caratteristiche dei prodotti											
			Gas	Benzine			Keroseni		Gasoli		Dist.V.	Residui		
Intervallo TBP			C_1-C_4	C_5-70	70-100		160-230	180-230	230-370	370-416	370-530	370+	410+	530+
Rese TBP	% peso		2,60	4,80	17,57		16,25	11,57	29,56	6,64	19,91	29,22	22,58	9,31
Rese TBP	% vol		3,86	5,95	19,49		16,84	11,89	28,66	6,16	18,09	25,81	19,65	7,72
Densità a 15 °C	kg/l	0,8110	0,5447	0,6544	0,7311		0,7825	0,7894	0,8364	0,8741	0,8926	0,9181	0,9320	0,9780
Gravità API a 60 °F		42,9												
Viscosità a 20 °C	cSt	3,56												
Viscosità a 50 °C	VBN							4,99	15,56	24,28	28,43	32,96	35,52	42,67
Zolfo	% peso	0,24		0,0009	0,0006		0,0156	0,0210	0,19	0,42	0,46	0,62	0,68	0,98
Zolfo mercaptanico	ppm				10			<3						
Solfuro di idrogeno	% peso													
Acidità	mgKOH/g	<0,05							0,04	0,04	0,03			
Paraffine	% vol			93,7	74,3									
Nafteni	% vol			4,1	21,0									
Aromatici	% vol			2,2	4,7		8,5	9,1						
Indice N+2A				8,5	30,4									
Punto di fumo	mm						32	30						
Punto di congelamento	°C						−51	−45						
Punto di nebbia	°C								−2					
Punto di scorrimento	°C	<−36							−5	26		30	33	39
Indice di cetano									61,3	72,3				
Azoto totale	% peso				<0,0001			<0,0001	0,0053	0,0274	0,0303	0,1300	0,1600	0,3200
Azoto basico	ppm									104	162			
Nichel	ppm	0,5										1,5	2,0	4,8
Vanadio	ppm	3,4										12,0	15,0	35,0
Valore P.												<1,1	<1,1	1,2
Asfalteni	% peso	0,73										2,50		7,90
R.C.C.	% peso	1,46									0,05	50,01	6,48	15,60
Penetrazione a 25 °C	dmm													
Fattore di caratterizzazione UOP		12,15									12,00	11,90	11,90	

Distillazione TBP	
Punto di taglio	% peso
C_1	
C_2	
C_3	0,05
i-C_4	0,90
n-C_4	1,67
i-C_5	2,60
n-C_5	3,66
70	5,03
100	7,40
120	11,87
140	15,74
160	20,24
180	24,97
210	29,65
230	36,99
250	13,33
270	41,22
290	45,73
320	50,56
350	54,80
370	61,69
390	67,05
410	73,99
530	77,42
530	90,69

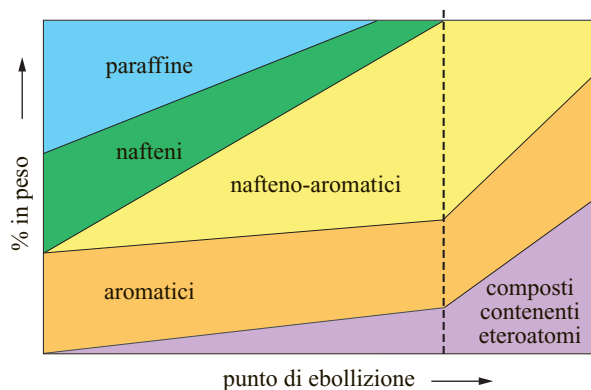



fig. 2. Distribuzione dei vari tipi di composti presenti nel petrolio (Speight, 2001).

del punto di ebollizione della frazione, non soltanto aumenta il numero di costituenti, ma anche la loro complessità molecolare.

I componenti non idrocarburici (eterocomposti)

I composti contenenti zolfo più comunemente rinvenuti nei petroli sono i tioli, i solfati, i solfati ciclici, i disolfuri, il benzotiofene, il dibenzotiofene e il naftobenzotiofene; tra i composti dell'ossigeno i più abbondanti sono gli alcoli, gli eteri, gli acidi carbossilici, gli esteri, i chetoni e i furani; tra quelli dell'azoto, i principali sono il pirrolo, l'indolo, il carbazolo, il benzo(a)carbazolo, la piridina, la chinolina, l'indolina e la benzo(f)chinolina. Tra le specie non idrocarburiche presenti nei petroli vi sono inoltre alcuni metalli. Gli eterocomposti, così come i metalli, si trovano generalmente soltanto nella porzione non volatile del greggio (Speight, 2001).

La concentrazione degli eterocomposti è di solito piuttosto piccola, benché essa tenda ad aumentare con l'incremento del punto di ebollizione (v. ancora fig. 2). La loro presenza influenza principalmente la lavorabilità del petrolio greggio e la qualità dei prodotti da esso ottenibili piuttosto che le sue proprietà fisiche.

Analisi composizionale

I campioni del fluido di giacimento a pressione elevata non possono essere sottoposti alla gascromatografia per un'analisi diretta, a meno che non venga utilizzata una speciale tecnica di immissione ad alta pressione. Per questo motivo, i campioni ad alta pressione vengono generalmente separati in gas a pressione atmosferica e olio, che vengono poi analizzati separatamente. Il campionamento, la ricombinazione e l'analisi dei gas e dei greggi idrocarburici costituiscono i principali momenti della determinazione della composizione rappresentativa di un fluido di giacimento. Per una discussione delle procedure di campionamento e di ricombinazione, v. i capitoli 3.3 e 4.2.

Analisi dei gas e degli oli idrocarburici

La composizione dei gas idrocarburici può essere determinata mediante gascromatografia, mentre per quella degli oli vengono utilizzate la distillazione True Boiling Point (TBP) oppure la distillazione simulata. La spettrometria di massa può essere usata insieme alla gascromatografia per un'analisi più dettagliata.

Gascromatografia. La gascromatografia è un metodo cromatografico per la separazione dei componenti volatili nel quale si utilizza come fase mobile un gas. In questa tecnica, una piccola quantità di campione viene iniettata nello strumento attraverso un'apertura riscaldata dove il liquido (se presente) viene vaporizzato. Il campione viene trasportato da un gas (carrier), per esempio elio, all'interno di una colonna rivestita o riempita con la fase stazionaria. I componenti del campione vengono così trattenuti dalla fase stazionaria, e poi rimossi e trasportati dal carrier verso l'uscita della colonna, dalla quale fuoriescono (vengono cioè eluiti) in ordine inverso rispetto alla loro affinità per la fase stazionaria, cioè rispetto alla forza con cui sono trattenuti. La gascromatografia può avere fino a 1 milione di stadi teorici di equilibrio e quindi possiede un'alta capacità di separazione. I componenti eluiti possono essere identificati in base ai loro tempi di ritenzione precedentemente calibrati, e la loro concentrazione può essere misurata con vari tipi di rivelatori. I due rivelatori più comunemente usati sono il rivelatore a ionizzazione di fiamma e il rivelatore a conduttività termica. Il primo di solito è usato per gli idrocarburi, il secondo per gli eterocomposti.

Distillazione TBP. La distillazione TBP, frequentemente usata nell'analisi del petrolio, consiste nel sottoporlo a distillazione frazionata per ottenere frazioni o tagli relativamente ristretti. Le frazioni TBP vengono trattate alla stregua di un componente puro, dotato di punto di ebollizione, peso molecolare e proprietà critiche ben definiti.

La distillazione separa le molecole in base alla loro differente volatilità (cioè in base alle loro tensioni di vapore o ai loro punti di ebollizione). Sarebbe semplicistico affermare che la distillazione si basa sulla differenza di peso molecolare. Infatti, benché la volatilità degli idrocarburi diminuisca con il peso molecolare in ciascuna serie omologa, la differenza fra i punti di ebollizione di composti di peso molecolare simile appartenenti a serie omologhe diverse è elevata. A un aumento del grado di aromaticità e della polarità conseguono, difatti, una diminuzione della volatilità e un aumento del punto di ebollizione.

Il metodo TBP prevede stadi di distillazione sia a pressione atmosferica sia a pressione ridotta. La distillazione atmosferica è limitata a una temperatura massima di 345 °C, per l'insorgere di processi di decomposizione. La distillazione sotto vuoto, realizzata a pressione da 5 a 200 mmHg (circa 0,7-27 kPa), è usata di solito dopo quella atmosferica per ottenere un frazionamento

più spinto. Dai punti di ebollizione ottenuti a pressione ridotta viene ricavata la cosiddetta temperatura atmosferica equivalente, cioè l'ipotetico punto di ebollizione che si avrebbe a pressione atmosferica se non avesse luogo la decomposizione.

Il protocollo D-2892 dell'American Society for Testing Materials (ASTM) descrive dettagliatamente la procedura standard di distillazione TBP. Nella pratica, si possono realizzare diverse varianti.

La distillazione TBP è un metodo standard per analizzare il petrolio con precisione secondo i veri punti di ebollizione dei componenti. Inoltre, mediante la TBP è possibile ottenere campioni di ciascuna frazione con i quali si possono eseguire ulteriori determinazioni delle loro proprietà fisiche, per esempio del peso molecolare e della densità. Lo svantaggio della distillazione TBP è che essa richiede grosse quantità di campione (1-10 litri) e lunghi tempi di analisi (100 ore). Per ovviare a questi inconvenienti, Pedersen *et al.* (1989b) hanno proposto di usare un apparecchio minidistillatore che richiede solo 100 ml di campione.

Come confine tra una frazione e la successiva viene solitamente preso il punto di ebollizione normale della paraffina corrispondente, aumentato di 0,5 °C, secondo la proposta di Katz e Firoozabadi (1978). Le frazioni così ottenute vengono chiamate spesso frazioni a singolo numero di carbonio (SCN, Single Carbon Number), per evidenziare che esse sono 'strette', cioè contengono composti i cui punti di ebollizione sono compresi in un intervallo ristretto. Ciascuna frazione SCN è denominata a partire dal numero di atomi di carbonio dell'*n*-alcano in essa contenuto, per esempio C_7, C_8, ecc.

Distillazione simulata. La distillazione simulata è, essenzialmente, un metodo gascromatografico a bassa risoluzione. Il metodo si basa sull'osservazione che gli idrocarburi sono eluiti da una colonna non polare seguendo un ordine molto simile a quello dei loro punti di ebollizione. Con l'aiuto di una calibrazione eseguita sugli *n*-alcani, i tempi di ritenzione misurati per un campione di greggio possono essere convertiti facilmente in punti di ebollizione. Nel caso in cui non sia possibile una completa eluizione dei prodotti pesanti, deve essere usato uno standard interno per determinare la quantità di frazioni eluite.

Rispetto alla TBP, la distillazione simulata viene preferita perché è veloce e richiede solo una piccola quantità di campione. Tuttavia, con questo metodo non è possibile ottenere campioni delle singole frazioni e, di conseguenza, non si possono determinare i loro pesi molecolari e le loro densità.

L'ASTM D-2887 è uno standard di distillazione simulata che si estende fino a un punto di ebollizione equivalente atmosferico di circa 540 °C (1.000 °F). Sforzi recenti si sono concentrati sull'estensione di questo intervallo fino a 800 °C (1.470 °F).

Gascromatografia accoppiata con spettrometria di massa (GC-MS). Nel metodo GC-MS, un'apparecchiatura gascromatografica e uno spettrometro di massa sono disposti in successione. Lo stadio gascromatografico serve a separare i diversi componenti di una miscela, mentre la spettrometria di massa fornisce il peso molecolare e la formula chimica di ciascun composto, nonché la sua concentrazione. Con questo metodo, che può essere applicato sia a campioni gassosi sia a campioni liquidi, ogni singola sostanza presente nella miscela può, almeno in linea di principio, essere individuata e determinata quantitativamente se la sua concentrazione è superiore al limite minimo di rivelabilità. Tuttavia, all'aumentare del punto di ebollizione, il numero delle possibili strutture molecolari aumenta vertiginosamente, e la concentrazione dei composti generalmente diminuisce, rendendo difficoltosa l'analisi mediante spettrometria di massa. Una notevole frazione del greggio non viene riconosciuta dall'analisi GC-MS; la sua entità viene determinata dal bilancio di massa, sottraendo dal totale tutti i composti individuati.

L'analisi GC-MS può permettere di determinare la distribuzione di paraffine, nafteni e aromatici (indicata con la sigla PNA) in una singola frazione SCN. Le informazioni sulla distribuzione PNA possono essere usate per migliorare la caratterizzazione C_{7+}. Tuttavia, una distribuzione PNA completa dell'intero greggio è difficilmente disponibile e, anche se lo è, esistono ancora molte incertezze nel valutare le proprietà dei componenti pesanti. In questo senso, l'analisi PNA ha utilità limitata nella pratica.

Per una discussione più dettagliata dei diversi metodi di analisi del greggio, specialmente delle frazioni pesanti, v. Altgelt e Boduszynski (1994).

1.1.3 Proprietà fisiche degli idrocarburi

Nelle simulazioni quantitative della produzione e del trattamento dei fluidi petroliferi, vengono di solito usati due approcci per la descrizione del fluido: l'*approccio olio medio-pesante*, nel quale il fluido è descritto soltanto da due componenti, olio e gas, e l'*approccio composizionale*, nel quale esso viene descritto invece usando un certo numero di componenti. L'approccio olio medio-pesante è basato direttamente sugli esperimenti PVT (Pressione-Volume-Temperatura; v. cap. 4.2) e la sua modellizzazione degli equilibri di fase e delle proprietà fisiche è approssimata. L'approccio composizionale utilizza Equazioni Di Stato (EDS) e fornisce valutazioni più accurate.

La modellizzazione EDS richiede una conoscenza dettagliata della composizione molare della miscela, delle proprietà critiche e del fattore acentrico di tutti i componenti. Nel prossimo paragrafo discuteremo il modo in cui è possibile ottenere le informazioni necessarie o sperimentalmente o mediante la procedura di caratterizzazione.

Una parte importante della modellizzazione delle proprietà fisiche dei fluidi di giacimento consiste nel calcolare le proprietà volumetriche e gli equilibri di fase (modellizzazione PVT), e nel descrivere altre importanti proprietà fisiche, quali la viscosità e la tensione interfacciale. Nei paragrafi seccessivi presenteremo un'analisi di questi aspetti.

Proprietà fisiche delle frazioni di distillazione e loro caratterizzazione

L'analisi composizionale non può fornire le informazioni richieste per tutti i componenti presenti in un greggio. Le informazioni composizionali ottenibili variano a seconda dell'intervallo di punti di ebollizione. I componenti idrocarburici fino a C_6 e i gas non idrocarburici (N_2, CO_2 e H_2S) possono essere quantificati separatamente e le proprietà di questi componenti ben definiti sono di facile reperimento nei manuali tecnici. L'intervallo inferiore dei punti di ebollizione nelle frazioni C_{7+} (per es., fino a C_{30}) può essere frazionato in termini di tagli stretti TBP, il cui peso molecolare e la cui densità possono essere determinati sperimentalmente. Per la parte pesante delle frazioni C_{7+}, il residuo TBP, non viene svolta un'ulteriore analisi della distribuzione molare, e soltanto il peso molecolare e la densità dell'intero residuo vengono determinati sperimentalmente. Spesso capita anche che tutte le informazioni disponibili sull'intera frazione C_{7+} riguardino solo la sua composizione molare, la sua densità e il suo peso molecolare.

Per creare, a partire dalle limitate informazioni composizionali, un insieme di componenti che possano essere usati direttamente nelle EDS, occorre un'appropriata caratterizzazione di C_{7+}. La caratterizzazione include sostanzialmente due passaggi: la determinazione della composizione molare di tutti i componenti (incluse le frazioni C_{7+}) e la stima delle proprietà critiche e del fattore acentrico (v. oltre) delle frazioni C_{7+}. Il numero dei componenti in un petrolio caratterizzato è generalmente troppo alto per le simulazioni, e di solito si effettua un ulteriore accorpamento per ridurre il numero di pseudocomponenti. Ogni pseudocomponente è una miscela, non un composto puro, ma nel calcolo è trattato come se fosse tale, con sue specifiche proprietà fisiche.

Le proprietà coinvolte nella caratterizzazione includono il peso molecolare M, il punto di ebollizione normale T_b, la densità relativa γ (*specific gravity*), la temperatura critica T_c, la pressione critica P_c e il fattore acentrico ω. M viene usato per convertire le frazioni in peso ottenute dall'analisi composizionale in frazioni molari, T_b e γ vengono usati per calcolare T_c, P_c e ω, che sono usati quasi esclusivamente nella modellizzazione con EDS. Nei paragrafi che seguono sono definite le proprietà sopra menzionate e sono descritti i metodi sperimentali usati per determinare le proprietà misurabili. Inoltre, sono discusse le correlazioni fra queste proprietà e sono introdotti i diversi metodi di caratterizzazione.

Proprietà

Peso molecolare (M). Per le strutture molecolari ben definite il peso molecolare viene calcolato facilmente dalle masse atomiche dei costituenti. Per le frazioni il peso molecolare medio può essere misurato con i seguenti metodi: osmometria a tensione di vapore, abbassamento del punto di congelamento, innalzamento del punto di ebollizione, cromatografia di permeazione su gel e spettrometria di massa senza frammentazione (Speight, 2001). I differenti metodi hanno vantaggi e svantaggi che li rendono adatti per diversi intervalli di peso molecolare.

L'osmometria a tensione di vapore, l'abbassamento del punto di congelamento e l'innalzamento del punto di ebollizione si basano tutti sul presupposto che il cambiamento nelle proprietà corrispondenti (tensione di vapore, punto di congelamento e punto di ebollizione) di un solvente puro, causato dall'introduzione di un soluto a bassa concentrazione, è direttamente proporzionale alla concentrazione del soluto. La cromatografia di permeazione su gel, conosciuta anche come cromatografia di esclusione dimensionale, sfrutta la differenza nel tempo di eluizione fra molecole di dimensioni diverse. La spettrometria di massa senza frammentazione fornisce informazioni dettagliate sul tipo di idrocarburi presenti e sulla concentrazione di tutti i componenti di una frazione.

Punto di ebollizione normale (T_b). Il punto di ebollizione normale di una sostanza pura è la temperatura alla quale la sostanza cambia stato, passando da liquido a vapore, a una pressione di 1 atm (0,1013 MPa). Questa proprietà è ben nota e tabulata in apposite compilazioni per tutti i componenti puri normalmente considerati nell'ingegneria petrolifera, eccetto le sostanze ad alto punto di ebollizione, che non hanno un punto di ebollizione a pressione atmosferica. Per le frazioni di distillazione viene di solito scelto come punto di ebollizione normale un valore medio nell'intervallo di temperatura della frazione.

Densità (ϱ) e densità relativa (γ). La densità ϱ di una sostanza, definita come il rapporto tra la massa e il volume a una certa temperatura e a una certa pressione, può essere misurata per componenti puri, frazioni e fluidi petroliferi con metodi diversi. Le tecniche più usate sono le seguenti:

- *picnometria*, nella quale viene misurata la massa di un volume calibrato vuoto e riempito con la sostanza da esaminare. Sono disponibili picnometri per alta pressione e alta temperatura, ma devono essere calibrati attentamente nelle condizioni di misura;
- *densimetria con tubo oscillante o vibrante*, nella quale un tubo di vetro (per basse pressioni) o di metallo (per alte pressioni) è esposto a oscillazioni forzate, e si misura la sua frequenza di risonanza; se l'apparecchio è stato calibrato con un fluido di densità simile,

è possibile convertire in densità la frequenza di risonanza del campione. Questo dispositivo è utile per le misurazioni ad alta pressione dal momento che può essere collegato direttamente ad altre attrezzature usate per operare in tali condizioni. Per le misurazioni a pressione molto alta e ad alta temperatura, la taratura deve essere ripetuta frequentemente;

- *metodo di spostamento*, nel quale un volume noto viene trasferito in un recipiente che viene pesato prima e dopo il travaso. Questo metodo può essere usato in condizioni di alta pressione e di alta temperatura.

La densità relativa γ (*specific gravity*) è definita come il rapporto tra la densità di un materiale a temperatura T e a pressione P e la densità di un materiale di riferimento alla temperatura di riferimento T_{ref} e alla pressione di riferimento P_{ref}:

[1] $$\gamma = \varrho(P,T)/\varrho_{ref}(P_{ref},T_{ref})$$

Le densità relative dell'olio e del gas vengono misurate nelle condizioni standard di 14,7 psia (0,1013 MPa o 1 atm) e 60 °F (15,6 °C) rispetto all'acqua e all'aria nelle stesse condizioni. Nell'industria petrolifera viene spesso usata la densità API:

[2] $$\text{API} = 141{,}5/\gamma_o - 131{,}5$$

dove γ_o è la densità relativa del petrolio misurata in condizioni standard.

Le **figg. 3** e **4** mostrano, rispettivamente, come variano la densità e il peso molecolare al variare del numero di atomi di carbonio per oli differenti. Dalle due figure si può anche notare che la densità, a differenza del peso molecolare, varia notevolmente con la distribuzione PNA della frazione idrocarburica. La ristrettezza dell'intervallo di variazione del peso molecolare per un dato numero di carbonio è stata sfruttata come assunzione fondamentale nel metodo di caratterizzazione di Pedersen. Tuttavia, altri studi mostrano che anche il peso molecolare può variare considerevolmente (Dandekar *et al.*, 2000).

Temperatura critica (T_c). Per un componente puro il punto critico è il punto ove termina la curva della tensione di vapore. La temperatura critica T_c è la temperatura più alta alla quale la sostanza può esistere simultaneamente come vapore e come liquido. A temperature superiori a T_c non avverrà nessuna transizione di fase fra il vapore e il liquido. Per i componenti puri T_c può essere misurata, e sono disponibili compilazioni che riportano tali valori (Poling *et al.*, 2000). La misurazione del punto critico degli idrocarburi pesanti è ostacolata dalla loro decomposizione. Una tecnica recente che utilizza un'esposizione estremamente breve all'alta temperatura (alcuni millisecondi) rende possibile misurare la temperatura critica degli *n*-alcani (Nikitin *et al.*, 1994) fino al tetracosano (*n*-C_{24}). Come mostrato nella **fig. 5**, T_c aumenta con il numero di atomi di carbonio negli *n*-alcani.

Pressione critica (P_c). Analogamente alla temperatura critica, la pressione critica P_c di un componente puro è la pressione più alta alla quale il componente puro può subire una transizione di fase vapore-liquido o, in altre parole, la pressione di vapore più alta possibile del componente. Per gli stessi motivi citati a proposito della temperatura critica, la pressione critica non può essere misurata per molecole idrocarburiche grandi. P_c diminuisce

fig. 3. Andamento della densità in funzione del numero di atomi di carbonio per oli e condensati provenienti dal Mare del Nord (Pedersen *et al.*, 1989a).

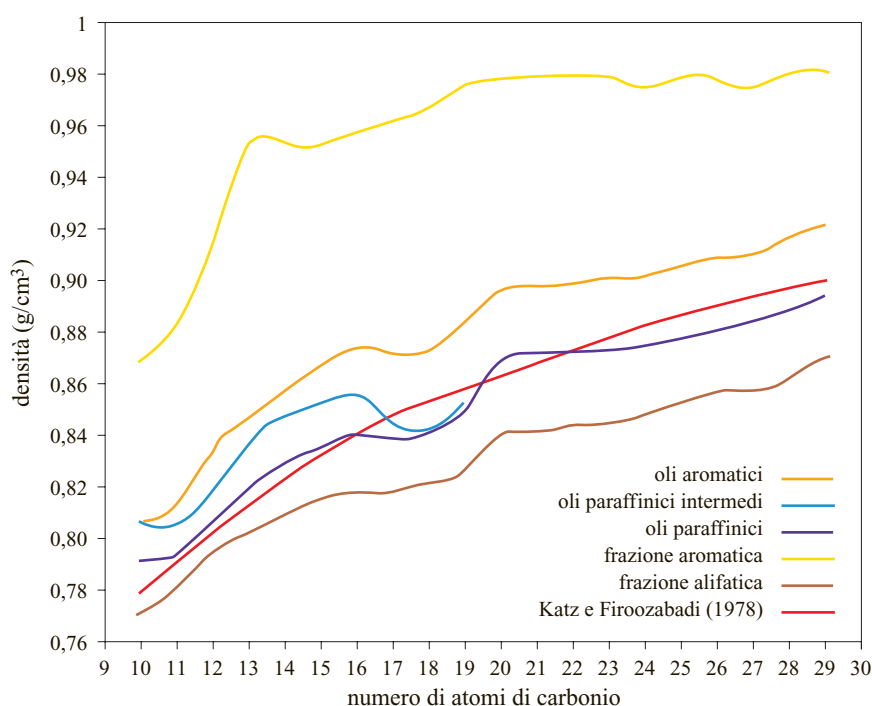
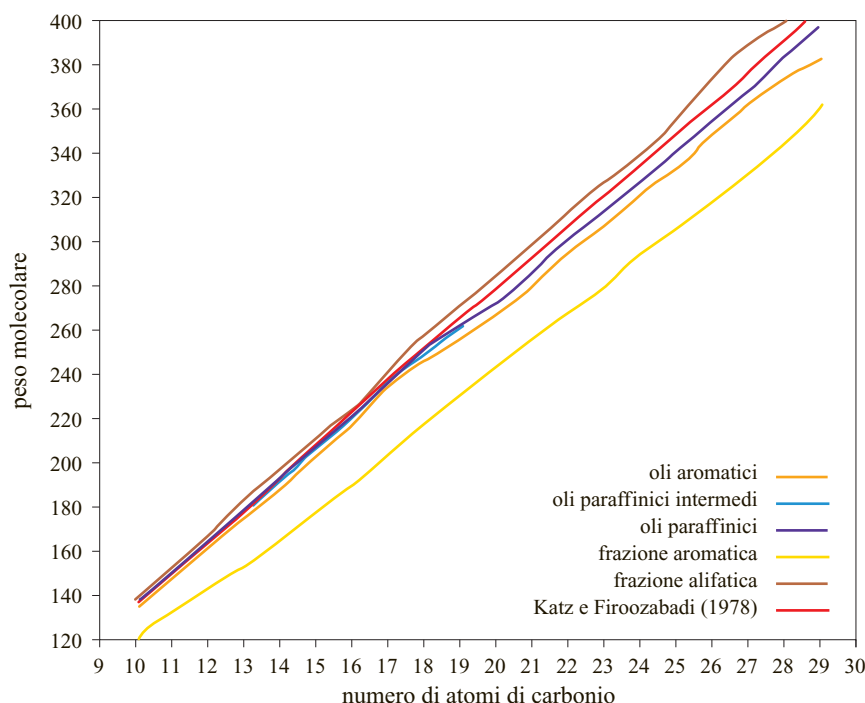



fig. 4. Andamento del peso molecolare in funzione del numero di atomi di carbonio per oli e condensati provenienti dal Mare del Nord (Pedersen *et al.*, 1989b).

al crescere del numero di atomi di carbonio negli *n*-alcani dall'etano in su (v. ancora fig. 5).

Fattore acentrico (ω). Il fattore acentrico è definito nel modo seguente:

$$[3] \qquad \omega = -\log(P_r^{sat})_{T_r=0,7} - 0,1$$

dove P_r^{sat} è la tensione di vapore ridotta e T_r la temperatura ridotta. Il valore di ω rispecchia la deviazione della tensione di vapore rispetto al comportamento di molecole sferiche ideali (per es., i gas nobili), per le quali ω è sempre 0. Il fattore ω può essere interpretato come una misura della non sfericità di una molecola e, generalmente, esso aumenta al crescere del peso molecolare. T_c, P_c e ω sono i tre parametri di input fondamentali per le equazioni di stato cubiche, che sono ampiamente usate nell'industria petrolifera (v. oltre).

Volume critico (v_c). Il volume critico v_c è il volume molare di un componente alla sua temperatura critica e alla sua pressione critica. I valori sperimentali di v_c sono minori in numero e meno accurati dei valori di T_c e P_c. Il volume v_c generalmente non è usato come parametro di input nelle EDS, ma in alcuni modelli semiempirici, per esempio nella correlazione Lohrenz-Bray-Clark (LBC) per la stima della viscosità (v. oltre).

Correlazioni fra le proprietà

Stima delle grandezze mancanti: γ, M e T_b. La densità relativa γ, il peso molecolare M e la temperatura di ebollizione normale T_b formano l'insieme minimo di parametri richiesti per la caratterizzazione di una frazione stretta di petrolio. Talvolta i valori sperimentali di due di loro (tipicamente T_b e γ, o M e γ), non sono noti e devono essere calcolati. I dati TBP per oli provenienti da una regione simile possono essere usati come un buon riferimento. Le proprietà generalizzate fino a C_{45} proposte da Katz e Firoozabadi (1978) possono essere usate come stima approssimata, ma occorre essere cauti poiché γ è di solito specifico per un dato greggio. Inoltre, se il petrolio è pesante occorrono anche le proprietà per C_{45+}.

Pedersen *et al.* (1989a, 1992) hanno ipotizzato una correlazione molto semplice per il peso molecolare delle frazioni SCN:

$$[4] \qquad M_{C_i} = 14\,i - 4$$

dove i è il numero di atomi di carbonio. Le frazioni SCN sono definite usando le temperature di ebollizione di Katz e Firoozabadi fino a C_{45} ed estrapolando i valori

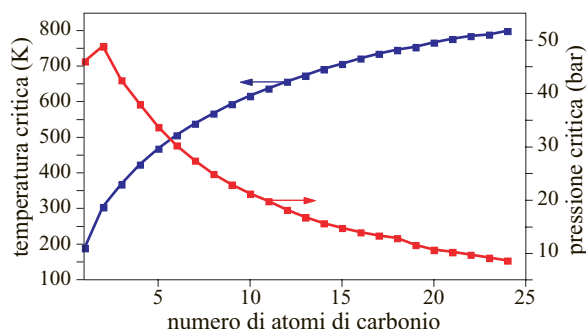



fig. 5. Andamento della temperatura critica e della pressione critica al variare del numero di atomi di carbonio nella serie degli *n*-alcani.

successivi aggiungendo 6 K per ciascun atomo di carbonio da C_{45} a C_{80}. Pedersen *et al.* hanno anche ipotizzato una distribuzione logaritmica per γ:

[5] $$\gamma_{C_i}=C+D\ln i$$

dove i due coefficienti C e D sono determinati da un γ_{C_n} misurato o presunto, e dalla condizione di additività del volume sul $\gamma_{C_{n+}}$ sperimentale

[6] $$z_{C_{n+}}M_{C_{n+}}\gamma_{C_{n+}}^{-1}=\sum_{i\geq n}z_{C_i}M_{C_i}\gamma_{C_i}^{-1}$$

dove z esprime la composizione molare. Un altro approccio nel calcolo di γ consiste nel collegarlo a M mediante un solo fattore di caratterizzazione (Whitson e Brule, 2000), che può essere determinato dalla condizione [6]. Alcune correlazioni empiriche per il calcolo di T_b sono state discusse in dettaglio da Whitson e Brule (2000).

Correlazioni di T_c, P_c e ω. Esistono numerose correlazioni utili per stimare le proprietà critiche. Quelle più diffusamente impiegate includono le correlazioni di Lee-Kesler (Kesler e Lee, 1976; Lee e Kesler, 1980), le correlazioni di Riazi-Daubert (1980) e le correlazioni perturbative di Twu (1984). Tutte queste correlazioni esprimono T_c e P_c in termini di T_b e γ. A parità di T_b, la differenza in γ rispecchia la differenza in aromaticità. Le frazioni ad alta aromaticità tendono ad avere γ, T_c, e P_c più alte. Nelle correlazioni di Twu, le proprietà critiche degli alcani normali sono messe in relazione solo con T_b, mentre γ compare soltanto nello stadio perturbativo per correggere la deviazione delle proprietà critiche da quelle degli *n*-alcani.

I fattori acentrici si possono calcolare usando le correlazioni di Lee-Kesler o la correlazione di Edmister (1958).

Secondo Pedersen *et al.* (1989a), non è necessario usare T_b come variabile intermedia per stimare T_c e P_c. Questi autori hanno espresso T_c e P_c direttamente in termini di γ e M; invece di correlare ω, essi hanno posto in relazione direttamente il parametro m dell'EDS SRK (v. oltre). Un altro insieme di correlazioni è stato proposto recentemente da Pedersen *et al.* (2002) per giacimenti ad alta temperatura e alta pressione.

A causa delle limitazioni insite in qualsiasi EDS, non necessariamente i valori veri di T_c, P_c e ω riproducono in modo ragionevole la tensione di vapore dei componenti pesanti. Soave (1998) ha proposto un insieme di correlazioni nelle quali i valori di P_c vengono corretti in modo da riuscire a riprodurre i punti di ebollizione sia a 10 sia a 760 mmHg.

Caratterizzazione

Per le frazioni C_{n+}, nelle quali la distribuzione molare è sconosciuta o incompleta, si possono ipotizzare varie funzioni di distribuzione. Un approccio semplice adottato da Pedersen *et al.* (1989a, 1992) consiste nell'assumere una distribuzione molare di tipo esponenziale:

[7] $$z_{C_i}=A\exp(Bi)$$

dove i è il numero di atomi di carbonio, e A e B sono due costanti determinate dai due vincoli su $z_{C_{n+}}$ e $M_{C_{n+}}$:

[8] $$z_{C_{n+}}=\sum_{i\geq n}z_{C_i}$$

[9] $$z_{C_{n+}}M_{C_{n+}}=\sum_{i\geq n}z_{C_i}M_{C_i}$$

Whitson (1983; Whitson e Brule 2000) ha ipotizzato una distribuzione gamma a tre parametri più generale. Dopo aver determinato la distribuzione molare, si possono calcolare T_c, P_c e ω per ciascuna frazione SCN usando le correlazioni descritte nel paragrafo precedente.

Di solito i componenti SCN caratterizzati sono troppi e quindi vengono raggruppati in un numero più limitato di pseudocomponenti, gestibili nelle simulazioni di trattamento o di giacimento. Per le simulazioni di giacimento il numero è attualmente limitato a circa 10 componenti, per quelle di trattamento a circa 50, anche se per alcuni calcoli di trattamento si può arrivare fino a 100 componenti nella descrizione dell'olio. Ciascuno pseudocomponente può contenere varie frazioni SCN e le sue proprietà vengono ottenute utilizzando differenti metodi di media, dalla semplice media sulla composizione in peso o in moli, a procedure molto sofisticate (Montel e Gouel, 1984; Leibovici, 1993). Seguendo una procedura opposta a quella di raggruppamento, dopo una simulazione con componenti raggruppati, si possono recuperare le informazioni composizionali dettagliate (Leibovici *et al.*, 1996).

Esperimenti PVT

Per oli che si trovano in giacimenti ad alta pressione, è importante sapere sin dall'inizio del processo di produzione in quale modo il fluido reagirà alla riduzione di pressione che si verificherà quando il serbatoio sarà svuotato. Per investigare la natura del liquido, viene realizzato un insieme di esperimenti semplici ma tali da fornire una gran numero di informazioni. Tali esperimenti vengono denominati nel loro complesso esperimenti PVT, perché mirano a conoscere la relazione tra la pressione e il volume della fase in questione a una o più temperature. Nel corso di ciascun esperimento la temperatura è mantenuta costante. Per una trattazione dettagliata degli studi sperimentali PVT, v. il capitolo 4.2.

Modellizzazione PVT

Correlazioni empiriche

Prima che si diffondesse l'applicazione dei modelli basati sulle EDS, fondati su basi fisiche più solide, le correlazioni empiriche tra grandezze sono state estesamente impiegate nel calcolare le proprietà PVT. A differenza dei modelli EDS, che hanno validità generale, le

correlazioni empiriche di solito trattano le proprietà del gas e dell'olio come due categorie separate. Le proprietà di maggior interesse sono quelle volumetriche e la viscosità sia per il gas sia per l'olio, e la solubilità dei gas, la pressione al punto di bolla e la tensione superficiale per l'olio. Una trattazione più dettagliata delle correlazioni empiriche è presentata nel capitolo 4.2.

Nozioni basilari dell'equilibrio di fase

Per un sistema chiuso eterogeneo che consta di N_c componenti e di N_p fasi, si può dimostrare che in condizioni di equilibrio la temperatura T e la pressione P devono essere uniformi in tutto il sistema e il potenziale chimico μ di ciascun componente deve essere lo stesso in tutte le fasi:

[10] $$\mu_i^j=\mu_i^k \quad i=1,\dots,N_c,\ j,k=1,\dots,N_p \text{ con } j\neq k$$

Il potenziale chimico μ_i del componente i è espresso di solito come $(\partial G/\partial n_i)_{T,P,nj\neq i}$ o $(\partial A/\partial n_i)_{T,V,nj\neq i}$, dove V è il volume totale, n_i il numero di moli di i, G e A sono rispettivamente l'energia libera di Gibbs e l'energia libera di Helmholtz. In pratica, nel calcolo dell'equilibrio è spesso usata al posto del potenziale chimico una grandezza meno astratta, la *fugacità*. La fugacità, che letteralmente significa 'tendenza a sfuggire', è collegata al potenziale chimico dalla seguente definizione:

[11] $$\mu_i-\mu_i^\circ=RT\ln\frac{f_i}{f_i^\circ} \quad \text{con } \frac{f_i}{y_iP}\rightarrow 1 \quad \text{se } P\rightarrow 0$$

dove μ_i° e f_i° sono, rispettivamente, il potenziale chimico e la fugacità del componente i in uno stato di riferimento alla stessa temperatura, e y_i è la concentrazione del componente i nella miscela. La fugacità può essere considerata come una 'pressione corretta'. Il rapporto adimensionale $\phi_i=f_i/y_iP$ è chiamato *coefficiente di fugacità*. Il rapporto $a_i=f_i/f_i^\circ$ è noto come *attività* del componente i e $\gamma_i=a_i/x_i$ è il *coefficiente di attività*, dove x_i è la concentrazione, espressa per esempio come frazione molare.

Se gli stati di riferimento per i vari componenti sono presi alla stessa temperatura, si può dimostrare che l'equazione (10) può essere convertita nell'eguaglianza delle fugacità:

[12] $$f_i^j=f_i^k \quad i=1,\dots,N_c,\ j,k=1,\dots,N_p \text{ con } j\neq k$$

La fugacità e le altre funzioni termodinamiche, come per esempio l'energia interna e l'entalpia, possono essere espresse in modo rigoroso in termini di proprietà volumetriche; per esempio:

[13] $$\ln\phi_i=\ln\frac{f_i}{y_iP}=\frac{1}{RT}\int_V^\infty\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}-\frac{RT}{V}\right]dV-\ln Z$$

dove Z è il fattore di compressibilità ($Z=Pv/RT$, con v volume molare).

In linea di principio, tutte le proprietà termodinamiche possono essere calcolate se sono disponibili i necessari dati volumetrici. Tuttavia, la determinazione sperimentale dei dati volumetrici nell'intero intervallo coperto dall'integrale dell'equazione [13], nella maggior parte dei casi non è realisticamente possibile. I dati volumetrici sono perciò forniti di solito da un'equazione di stato, che descrive la relazione matematica fra pressione, temperatura, volume e composizione.

Infine, è da notare che i criteri [10] e [12] sono solamente condizioni necessarie (e non sufficienti) per l'equilibrio di fase, poiché uno stato di equilibrio stabile è non solo un punto stazionario ma anche un estremo globale, per esempio $dA_{T,V}\leq 0$, $dG_{T,P}\leq 0$.

Equazioni di stato (EDS)

Dopo l'introduzione dell'equazione di van der Waals nel 1873, sono state proposte numerose EDS sulle quali in letteratura si possono trovare vari articoli di rassegna (Anderko, 1990; Wei e Sadus, 2000). Le EDS utilizzate nella modellizzazione del petrolio rientrano sostanzialmente in tre famiglie: le EDS del tipo vdW (van der Waals), le EDS viriali e le loro varianti, e le EDS basate sul Principio degli Stati Corrispondenti (PSC).

Tutte le *EDS del tipo vdW* contengono un termine repulsivo e un termine attrattivo, come il loro archetipo (equazione di stato di van der Waals):

[14] $$P=\underbrace{\frac{RT}{v-b}}_{\substack{\text{termine}\\ \text{repulsivo}}}-\underbrace{\frac{a}{v^2}}_{\substack{\text{termine}\\ \text{attrattivo}}}$$

dove b è un parametro di co-volume e $-a/v^2$ è un'espressione della pressione attrattiva. Poiché molte EDS del tipo vdW, inclusa l'EDS vdW stessa, assumono una forma cubica nel volume o nel fattore di compressibilità Z, tali equazioni vengono indicate come *EDS cubiche*. Malgrado la loro semplicità e la loro natura empirica, queste sono le EDS più usate nell'industria petrolifera. I due esempi più riusciti sono la modificazione di Soave dell'EDS di Redlich-Kwong, ovvero l'EDS SRK (Redlich e Kwong, 1949; Soave, 1972) e l'EDS PR (Peng e Robinson, 1976), che verranno discusse dettagliatamente più avanti.

L'*equazione di stato viriale* può essere espressa come un'espansione in termini della densità molare ϱ:

[15] $$Z=1+B\varrho+C\varrho^2+\dots$$

o della pressione P:

[16] $$Z=1+B'P+C'P^2+\dots$$

dove i coefficienti B, C, ecc. sono chiamati secondo, terzo, ecc. coefficienti viriali, e B', C', ecc. sono altri coefficienti, correlati ai precedenti. Dal momento che i coefficienti viriali dal terzo in poi sono in genere non disponibili dai dati sperimentali, l'applicazione delle EDS viriali è limitata alle condizioni di bassa densità e quindi di scarsa utilità per la maggior parte delle applicazioni pratiche. Tuttavia, il fondamento rigoroso delle EDS viriali, basate sulla

meccanica statistica, ha ispirato lo sviluppo di molte varianti empiriche, valide in ampi intervalli di densità. Fra tali estensioni vi sono l'EDS di Benedict-Webb-Rubin, o EDS BWR (Benedict *et al*., 1940), e la sua variante, l'EDS BWRS, dovuta a Starling (1973).

La terza classe di EDS si basa sul Principio degli Stati Corrispondenti (PSC). Il PSC classico a due parametri stabilisce che due sistemi differenti hanno la stessa pressione ridotta se si trovano nei cosiddetti stati corrispondenti, cioè se hanno lo stesso volume ridotto e la stessa temperatura ridotta. A seconda del numero di parametri usati per definire gli stati corrispondenti, vi sono PSC a tre e persino a quattro parametri. In effetti il PSC è compreso nella maggior parte delle EDS, sebbene sia solo in questa terza categoria che le EDS vengono formulate esplicitamente usando il PSC. Le EDS di questa famiglia di solito utilizzano equazioni molto accurate per opportuni fluidi di riferimento, e mettono in relazione le proprietà finali del fluido in esame con le proprietà dei fluidi di riferimento mediante il metodo del fattore di forma o il metodo delle perturbazioni. Il principale vantaggio di questa classe di EDS sta nel fatto che le proprietà del fluido di interesse possono essere riprodotte accuratamente purché la sostanza non sia molto diversa dai fluidi di riferimento. L'EDS proposta da Mollerup e Rowlinson (1974) per il gas naturale liquefatto e per le miscele di idrocarburi a basso peso molecolare, e l'EDS di Lee-Kesler (1975) per gli idrocarburi e le loro miscele appartengono a questa famiglia.

Equazioni di stato cubiche: l'EDS SRK e l'EDS PR. Queste EDS possono essere scritte nella seguente forma generale:

[17] $$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a(T)}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)}$$

dove $a(T)$ e b sono due parametri. δ_1 e δ_2 sono due costanti: $\delta_1=1$ e $\delta_2=1$ per l'EDS SRK, mentre $\delta_1=1+\sqrt{2}$ e $\delta_2=1-\sqrt{2}$ per l'EDS PR.

Poiché il punto critico di un componente puro è un punto di flesso della curva isoterma nel diagramma pressione-volume, in questo punto le derivate prima e seconda devono essere uguali a zero; i due parametri $a_c=a(T_c)$ e b possono perciò essere determinati mediante questi due vincoli e, infine, essere espressi in termini di temperatura e pressione critiche:

[18] $$a_c=\Omega_a R^2 T_c^2/P_c$$

[19] $$b=\Omega_b R T_c/P_c$$

dove $\Omega_a=0{,}42747$ e $\Omega_b=0{,}08664$ per l'EDS SRK, e $\Omega_a=0{,}45724$ e $\Omega_b=0{,}07780$ per l'EDS PR. La dipendenza dalla temperatura di $a(T)$ viene espressa dalla seguente forma funzionale:

[20] $$a(T)=a_c\alpha(T_r,\omega)$$

dove si presume che la funzione $\alpha(T_r,\omega)$ dipenda dalla temperatura ridotta T_r e dal fattore acentrico ω nella maniera seguente:

[21] $$\alpha(T_r,\omega)=[1+m(1-\sqrt{T_r})]^2$$

[22] $$m_{SRK}=0{,}480+1{,}574\,\omega-0{,}175\,\omega^2$$

[23] $$m_{PR}=0{,}37464+1{,}54226\omega-0{,}26992\,\omega^2$$

I parametri contenuti nella funzione $\alpha(T_r,\omega)$ possono essere determinati mediante interpolazione delle tensioni di vapore del componente puro. In conclusione l'equazione [17] può essere espressa in termini del fattore di compressibilità come:

[24] $$Z^3-[1+(1-d_1)B]Z^2+[A-d_1B-B^2(d_1-d_2)]Z-(AB+d_2B^2+d_2B^3)=0$$

dove $d_1=\delta_1+\delta_2$, $d_2=\delta_1\delta_2$ e i due parametri adimensionali A e B sono definiti come:

[25] $$A=aP/(RT)^2 \qquad B=bP/RT$$

L'equazione [24] è in forma cubica e può essere risolta analiticamente (è questo, in generale, un vantaggio delle EDS cubiche). In realtà, la soluzione numerica con il metodo di Netwon-Raphson può essere altrettanto efficace.

Nel caso di una miscela a N_c componenti, per i coefficienti a e b vengono usate in genere regole di mescolamento quadratiche, conosciute anche come regole di mescolamento di un fluido di van der Waals o regole di mescolamento random (casuale):

[26] $$b=\sum_{i=1}^{N_c} x_i b_i$$

[27] $$a=\sum_{i=1}^{N_c}\sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j a_{ij}$$

dove $a_{ij}=\sqrt{a_i a_j}(1-k_{ij})$ e k_{ij} è il parametro di interazione binaria, con $k_{ii}=0$ e $k_{ij}=k_{ji}$. Il valore di k_{ij} si può ottenere mediante interpolazione dei dati dell'equilibrio binario liquido-vapore. L'approssimazione $k_{ij}=0$ è sufficiente per la maggior parte delle coppie idrocarburo-idrocarburo, tranne quelle C_1-C_{7+}.

I coefficienti di fugacità del componente i in una miscela sono forniti dall'espressione:

[28] $$\ln\phi_i=\ln\frac{f_i}{y_iP}=\frac{b_i}{b}(Z-1)-\ln(Z-B)+\frac{A}{(\delta_2-\delta_1)B}\left(\frac{2\sum_{j=1}^{N_c}x_j a_{ij}}{a}-\frac{b_i}{b}\right)\ln\left(\frac{Z+\delta_1B}{Z+\delta_2B}\right)$$

Le espressioni per le altre proprietà termodinamiche si possono trovare nella letteratura citata. Equazioni di questo tipo sono comunemente adottate nei calcoli

dell'equilibrio di fase. Tuttavia, esiste un modo più sistematico ed efficace per formulare queste proprietà specialmente quando è richiesto un gran numero di proprietà termodinamiche, incluse le derivate dei coefficienti di fugacità (Michelsen e Mollerup, 1986; Mollerup e Michelsen, 1992).

Le EDS SRK e PR forniscono risultati simili nel calcolo degli equilibri liquido-vapore. Il miglioramento più importante offerto dall'EDS PR riguarda il calcolo della densità del liquido; ciò può essere attribuito al fatto che il fattore di compressibilità critica previsto dall'EDS PR (0,307) è più vicino ai valori reali degli idrocarburi ($<$0,290) rispetto a quello previsto dalla EDS SRK (0,333). Tuttavia, il metodo della traslazione del volume (v. oltre) può migliorare la previsione della densità nell'EDS SRK, e in molti casi entrambe queste EDS possono fornire risultati volumetrici accettabili. In conclusione, la scelta fra l'EDS SRK e l'EDS PR è in buona parte una questione di preferenza personale.

Miglioramento delle EDS cubiche. Le modifiche apportate alle EDS cubiche hanno seguito principalmente due direzioni. La prima è quella di introdurre una migliore dipendenza dalla temperatura della funzione $\alpha(T)$, in modo da rendere più accurata la riproduzione della tensione di vapore; la seconda consiste nel modificare la forma funzionale dell'EDS al fine di migliorare le previsioni della densità del liquido.

La modifica di Soave dell'EDS RK è, in realtà, proprio una modifica della funzione $\alpha(T)$. Mathias e Copeman (1983), e Stryjek e Vera (1986), hanno proposto funzioni $\alpha(T)$ migliori rispettivamente per l'EDS RK e l'EDS PR. Twu *et al.* (1995a, 1995b) hanno proposto recentemente nuove funzioni $\alpha(T)$ per entrambe le equazioni. Tali modifiche di solito comprendono parametri specifici per ogni composto che migliorano notevolmente l'accuratezza della tensione di vapore calcolata, specialmente per le molecole polari. Tuttavia, il loro effetto sulle temperature supercritiche è una questione ancora dibattuta.

L'EDS PR migliora il calcolo della densità modificando la forma attrattiva nell'EDS SRK. È possibile ottenere un ulteriore miglioramento introducendo dei parametri supplementari: l'EDS Schmidt-Wenzel (1980) e l'EDS Patel-Teja (1982) sono due EDS a tre parametri usate comunemente.

Un'alternativa all'EDS cubica a tre parametri è il già citato metodo della traslazione del volume, che può essere usato per separare l'applicazione di un'EDS ai calcoli di equilibrio liquido-vapore dall'applicazione al calcolo della densità. Questo metodo, proposto da Martin (1979) e ulteriormente elaborato da Peneloux *et al.* (1982) consiste nel traslare il volume molare dell'EDS originaria, v^{EDS}, lungo l'asse del volume, ottenendo un volume corretto v^{COR}:

[29] $$v^{COR}=v^{EDS}-c$$

Il parametro di traslazione c per una miscela si calcola dai corrispondenti parametri dei componenti puri c_i mediante una regola di mescolamento lineare:

[30] $$c=\sum_{i=1}^{N_c} x_i c_i$$

dove c_i può essere determinato per confronto con i volumi sperimentali del liquido saturo a T_r=0,7 o da correlazioni differenti (Peneloux *et al.*, 1982; Jhaveri e Youngren, 1988). c_i può essere trattato anche come parametro di sintonizzazione per riprodurre le densità sperimentali.

Poiché il volume del vapore è generalmente molto più grande del volume del liquido, la traslazione sopra descritta migliorerà principalmente il calcolo della densità del liquido, senza avere un effetto significativo sulla densità del gas. L'eleganza di questo metodo risiede nel fatto che la traslazione aumenta la fugacità del componente i in tutte le fasi dello stesso fattore $\exp(-c_i P/RT)$ e, di conseguenza, non influenza i calcoli dell'equilibrio di fase. Inoltre, questa tecnica consente di usare direttamente la stessa formulazione e lo stesso codice dell'EDS originaria.

Calcolo degli equilibri di fase

In questo paragrafo introdurremo alcuni esempi di calcolo dell'equilibrio di fase usati di frequente. Una discussione più completa è riportata nel lavoro di Michelsen e Mollerup (2004).

Calcolo flash T-P. In un calcolo flash isotermo (o *flash T-P*), una miscela di composizione data viene portata a valori specificati di T e P, e si calcola il numero, la quantità e la composizione delle fasi risultanti. Il flash isotermo è, probabilmente, il calcolo di equilibrio più comune e più importante e, di conseguenza, sono disponibili algoritmi robusti e affidabili sviluppati a tale scopo.

In molti calcoli pratici, è noto o assunto *a priori* che all'equilibrio possono essere presenti al massimo una fase liquida e una fase vapore. Il calcolo flash bifasico per questa situazione si compone di uno stadio di *analisi della stabilità* e di uno stadio di *calcolo scisso della fase* (Michelsen, 1982a, 1982b). In caso di presenza di più di due fasi, il flash isotermo consta di stadi simili, ma richiede un'analisi della stabilità più esauriente e un calcolo scisso della fase più rigoroso. La nostra discussione si limiterà all'equilibrio bifasico.

L'*analisi della stabilità* viene effettuata nel modo seguente. Una miscela di composizione molare $\boldsymbol{z}$ che si trova in condizioni di equilibrio stabile è soggetta al seguente criterio di *distanza dal piano tangente* o TPD (Tangent Plane Distance):

[31] $$\mathrm{TPD}(\boldsymbol{w})=\sum_{i=1}^{N_c} w_i[\mu_i(\boldsymbol{w})-\mu_i(\boldsymbol{z})]\geq 0$$

Questa condizione significa che la comparsa di qualsiasi quantità infinitesimale di una nuova fase di una

qualsiasi composizione molare $\boldsymbol{w}$ va sempre ad aumentare l'energia libera di Gibbs.

La **fig. 6** mostra il significato geometrico di TPD($\boldsymbol{w}$). Dato il piano (o la linea) tangente alla superficie dell'energia di Gibbs (la curva in fig. 6) alla composizione $\boldsymbol{z}$, TPD($\boldsymbol{w}$) è la distanza tra il piano (o linea) tangente e la superficie (o curva) dell'energia di Gibbs alla composizione $\boldsymbol{w}$. La stabilità richiede che tutti i punti sul piano tangente siano più bassi rispetto alla superficie dell'energia di Gibbs o, in altre parole, che TPD($\boldsymbol{w}$) sia sempre positiva. In un calcolo reale, è impossibile, e anche non necessario, controllare tutte le composizioni. Vengono controllati soltanto i punti stazionari (possibili minimi) delle distanze dal piano tangente. La ricerca di punti stazionari deve cominciare da un insieme di stime iniziali che rappresentano una possibile fase in formazione. Ad alte pressioni, è difficile identificare una fase *a priori*. Di conseguenza, nell'analisi della stabilità per un calcolo flash vapore-liquido bifasico vengono usate stime iniziali sia sul vapore sia sul liquido. Una volta riscontrata l'instabilità nel punto stazionario localizzato, i coefficienti di fugacità calcolati in questo punto sono usati per generare le stime iniziali dei fattori di equilibrio K_i nel passaggio del calcolo scisso della fase. Il fattore K_i è definito come il rapporto tra le frazioni molari del componente i in fase vapore e in fase liquida.

Il criterio TDP specificato dall'equazione [31] richiede una minimizzazione vincolata. In pratica, esso viene modificato in una forma che necessita solo di una minimizzazione priva di vincoli.

Il *calcolo scisso della fase* viene solitamente effettuato iniziando con un algoritmo di sostituzione successiva. L'algoritmo consta di un loop interno che calcola la quantità e le composizioni delle fasi per un dato valore di K_i, e di un loop esterno che aggiorna i fattori K usando le nuove composizioni di fase. L'equazione risolta nel loop interno è:

$$[32] \qquad \sum_{i=1}^{N_c} \frac{z_i(K_i-1)}{1+(K_i-1)\beta}=0$$

che è conosciuta come equazione di Rachford-Rice. β è la quantità molare della fase vapore. L'equazione di Rachford-Rice può essere risolta facilmente con il metodo Newton-Raphson.

La ricerca della soluzione può essere accelerata con il metodo dell'autovalore dominante. Se il calcolo non converge dopo due o tre accelerazioni, è consigliabile passare a una minimizzazione di secondo ordine dell'energia di Gibbs.

Punti di saturazione e inviluppo di fase. In passato, il calcolo dei punti di saturazione (punto di bolla e punto di rugiada) era ritenuto semplice e veniva anche usato nello stadio iniziale di un calcolo flash, per controllare se la condizione specificata si trovasse nella regione bifasica. In realtà, invece, è vero esattamente il contrario: il calcolo dei punti di bolla e di rugiada a pressioni elevate è molto difficile. Una difficoltà ovvia è che non si conosce *a priori* il numero di soluzioni che il problema ammette: per esempio, non esiste alcun punto di rugiada a una temperatura maggiore della cricondenterma mentre il numero dei punti di rugiada aumenta fino a due al di sotto di essa. Inoltre, non si può eseguire l'analisi della stabilità in modo facile e affidabile come nel calcolo flash isotermo, perché una variabile primaria, T o P, manca sempre. Al momento, non vi è un metodo interamente soddisfacente per il calcolo dei punti di saturazione in condizioni arbitrarie.

Facendo opportune stime iniziali, il calcolo dei punti di saturazione può essere eseguito usando un metodo di Newton parziale, in cui il valore di saturazione di T o P converge più rapidamente rispetto alla composizione. I fattori K di Wilson possono essere usati come stime iniziali, ma la loro accuratezza è scarsa ad alta pressione o vicino al punto critico. Il calcolo del punto di rugiada è generalmente più difficile rispetto al calcolo del punto di bolla a causa della non idealità della fase liquida in formazione. Per dare inizio al calcolo della saturazione si può anche tentare una ricerca dell'intervallo di instabilità di P (o T) mediante un'analisi della stabilità. Ovviamente, questo procedimento necessita di maggiori risorse di calcolo e di una conoscenza *a priori* di quale possa essere una regione di ricerca ragionevole.

Un procedimento più affidabile per individuare tutti i punti di saturazione è il calcolo dell'inviluppo di fase, cioè della curva che descrive, nel piano P-T, il confine di fase tra la fase liquida e la fase vapore (per una spiegazione dettagliata dell'inviluppo di fase v. par. 1.1.5).

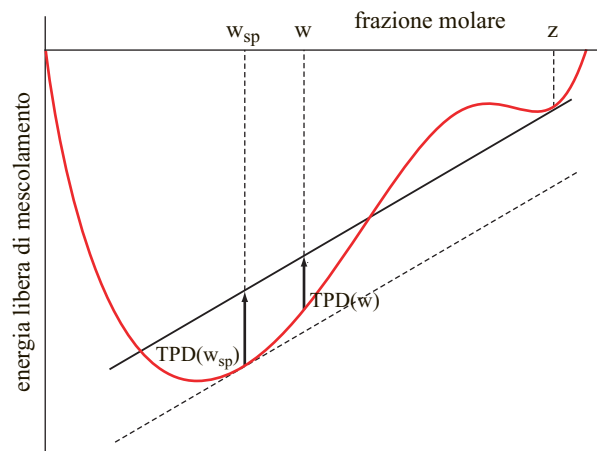



fig. 6. Il concetto di distanza dal piano tangente. La TPD alla composizione $\boldsymbol{w}$ per una alimentazione di composizione $\boldsymbol{z}$ è indicata come TPD($\boldsymbol{w}$), quella nel punto stazionario $\boldsymbol{w}_{sp}$ come TPD ($\boldsymbol{w}_{sp}$). La linea tratteggiata tangente alla curva nel punto $\boldsymbol{w}_{sp}$ è parallela alla tangente nel punto $\boldsymbol{z}$.

Michelsen (1980) ha sviluppato un algoritmo efficace per costruire l'intero inviluppo di fase. Il calcolo inizia da punti di saturazione a bassa pressione facilmente ottenibili, mentre i punti di saturazione successivi sono generati mediante un metodo di Newton completo, usando stime iniziali generate da informazioni ottenute nei passaggi precedenti. Questo tipo di calcolo può attraversare il punto critico in modo regolare.

Punto critico. Un algoritmo più vantaggioso, proposto da Heidemann e Khalil (1980), esprime le condizioni di punto critico mediante l'energia libera di Helmholtz anziché l'energia libera di Gibbs, come era stato fatto in lavori precedenti (Peng e Robinson, 1977). Ulteriormente migliorato da Michelsen e Heidemann (1981), l'algoritmo per il calcolo del punto critico è paragonabile, in termini di tempo di calcolo, al calcolo flash.

Simulazione PVT e sintonizzazione dell'EDS

Tutti i risultati sperimentali comunemente ottenuti negli esperimenti PVT possono essere simulati sulla base di un modello EDS. La simulazione di uno specifico esperimento PVT è semplicemente un calcolo dell'equilibrio di fase, o una combinazione di più calcoli, come quelli descritti precedentemente. Oggi sono ampiamente disponibili software commerciali per simulazioni PVT. I calcoli basati su una EDS cubica, uniti a un appropriato procedimento di caratterizzazione, possono generalmente riprodurre, da un punto di vista qualitativo, i dati sperimentali. Quantitativamente, errori di alcuni punti percentuali sono comuni nel calcolo delle pressioni di saturazione, delle densità e della percentuale molare dei componenti più importanti (Whitson e Brule, 2000; Pedersen *et al.*, 1989b). Vicino alla regione critica, è probabile che, in presenza di errori di calcolo anche di piccola entità, l'EDS identifichi erroneamente i punti di rugiada o i punti di bolla.

Il disaccordo fra i risultati sperimentali e quelli calcolati può derivare dall'inaccuratezza di alcune proprietà ottenute dalla caratterizzazione, dalle limitazioni dell'EDS cubica, da un'analisi composizionale incompleta e per ultimo, ma non meno importante, da dati sperimentali sbagliati. Quasi tutti i lavori PVT sperimentali hanno qualche difetto. Tuttavia, un controllo sulla coerenza interna dei dati sperimentali, condotto prima della simulazione PVT, può aiutare a scartare alcuni dati sperimentali poco accurati. Lo scarto rimanente tra le previsioni e gli esperimenti può essere ulteriormente ridotto aggiustando i parametri che entrano nel modello. Questa procedura è conosciuta con il nome di tuning (sintonizzazione, messa a punto) dell'EDS.

La sintonizzazione dei parametri EDS è una operazione, per così dire, 'artigianale', nel senso che non c'è un solo modo per realizzarla: scegliere come e quali parametri sintonizzare è compito dell'operatore, che si fa guidare dalla propria esperienza. Tuttavia, cercheremo di elencare qui di seguito alcune linee guida da tenere presenti nell'eseguire la sintonizzazione:

- i parametri di sintonizzazione più comuni sono le proprietà delle frazioni C_{7+}, incluse le proprietà critiche, i fattori acentrici, i loro coefficienti di interazione con il metano e i parametri del cambiamento di volume. Coats e Smart (1986) hanno suggerito di sintonizzare direttamente Ω_a e Ω_b sia per il metano sia per la frazione C_{7+} più pesante. Tuttavia, l'entità della sintonizzazione generalmente è grande e può causare risultati indesiderati al di fuori della regione di regressione;
- alle proprietà di maggiore interesse in termini di successive applicazioni e alle proprietà di maggiore accuratezza sperimentale deve essere assegnato un peso maggiore. La pressione di saturazione, la densità superficiale e il rapporto gas/olio sono esempi di proprietà importanti per la simulazione del giacimento. Il suggerimento di Coats e Smart (1986) di usare un fattore di peso 40 per le pressioni di saturazione, circa 10 per le densità e 1 per la composizione può servire da guida di massima per definire i pesi;
- il numero dei parametri sintonizzati e l'entità della sintonizzazione devono essere il più bassi possibile. Occorre focalizzare la sintonizzazione sui parametri più sensibili, mentre quelli non sensibili si possono rimuovere. Occorre infine essere consapevoli degli errori associati ai dati sperimentali e, in considerazione di ciò, evitare interpolazioni eccessivamente spinte di tali dati;
- benché la procedura prevalente sia quella di una regressione non lineare automatica, nell'eseguire la sintonizzazione occorre farsi guidare dal buon senso e servirsi anche del metodo 'manuale' di prova ed errore. I parametri sintonizzati devono corrispondere ad andamenti ragionevoli nelle proprietà, come per esempio l'aumento di T_c e P_c al crescere del numero di atomi di carbonio;
- Pedersen *et al.* (1989b) hanno suggerito di sintonizzare il peso molecolare di C_{7+} sostenendo che la misurazione del peso molecolare di solito è affetta da un errore del 5-10%. Poiché la composizione molare è in realtà ottenuta dai dati primari di composizione in peso convertendo questi mediante i pesi molecolari, essa deve essere modificata dopo la sintonizzazione della frazione C_{7+}. Per un campione proveniente da un giacimento ben studiato, tuttavia, l'intervallo di pesi molecolari è relativamente certo;
- è preferibile sintonizzare in modo autocoerente i parametri k_{ij} tra la frazione C_{7+} e il metano, cioè sintonizzare i coefficienti della correlazione empirica che genera questi k_{ij}, invece di sintonizzarli separatamente. Bisogna tenere presente che la sintonizzazione dei k_{ij} può causare risultati spuri ad altre temperature;
- i parametri di cambiamento del volume non influiscono sul calcolo dell'equilibrio di fase. Inoltre, i volumi critici influenzano solo il calcolo della viscosità mediante la correlazione LBC (v. oltre).

Viscosità, tensione interfacciale e diffusione

Viscosità

La viscosità è una misura della resistenza che un fluido oppone allo scorrimento reciproco delle proprie parti. La viscosità dinamica, η, di un fluido newtoniano viene definita come il rapporto fra lo sforzo di taglio locale che guida il flusso del fluido e il gradiente di velocità nella direzione perpendicolare a esso. La viscosità non è una proprietà d'equilibrio. Tuttavia, la viscosità di un fluido newtoniano è ancora una funzione di stato, ha cioè un valore definito per un dato stato del fluido. Le unità di misura di η più comuni in ambito petrolifero sono il poise (P), equivalente a 0,1 Pa·s, e il suo sottomultiplo centipoise (cP), 1 cP=1 mPa·s. La viscosità cinematica è il rapporto tra viscosità e densità. L'unità di misura della viscosità cinematica più comunemente usata è lo stoke (St), 1 St$=10^{-4}$ m^2/s.

La **fig. 7**, che mostra un diagramma generalizzato della viscosità calcolato usando la correlazione di Lucas degli stati corrispondenti, e la **fig. 8**, che riporta i dati, opportunamente interpolati, del propano, illustrano il modo i cui la viscosità di un fluido varia con la temperatura e la pressione. Un aumento di pressione fa sempre aumentare la viscosità del fluido. L'effetto della temperatura, invece, è differente per un liquido e per un gas, e in quest'ultimo caso dipende dalla pressione: per una fase liquida o una fase gassosa a pressione relativamente alta, un aumento di temperatura provoca una diminuzione della viscosità. Per una fase gassosa a bassa pressione, la viscosità aumenta con la temperatura.

In letteratura sono disponibili numerosi modelli per il calcolo della viscosità, da quelli teorici più raffinati alle semplici correlazioni empiriche. Molti di questi modelli sono adatti per prevedere solamente o la viscosità di una fase liquida o quella di una fase gassosa. Tuttavia, nell'industria petrolifera, specialmente nei trattamenti che richiedono l'equilibrio di fase ad alta pressione, è spesso richiesto il calcolo della viscosità con un unico modello sia per il gas che per il liquido idrocarburico. La trattazione che segue si concentrerà soltanto su questo tipo di modelli. Studi su altri modelli di viscosità si possono trovare in letteratura (Monnery *et al.*, 1995; Poling *et al.*, 2000).

La correlazione Lohrenz-Bray-Clark (LBC, Lohrenz *et al.*, 1964) è quella più usata nell'industria petrolifera. Di recente sono comparsi molti nuovi modelli, tra i quali quello basato sul principio degli stati corrispondenti (Aasberg-Petersen *et al.*, 1991), quello basato sulla similarità grafica fra il diagramma $P-v-T$ e il diagramma $T-\eta-P$ (Guo *et al.*, 2001) e quello basato sulla teoria dell'attrito (*f-theory*) (Quiñones-Cisneros *et al.*, 2000; Quiñones-Cisneros, 2001). Qui di seguito illustreremo soltanto la correlazione LBC e il modello basato sulla teoria dell'attrito.

Sia la correlazione LBC che la teoria dell'attrito includono la viscosità del gas diluito come caso limite di bassa densità. In realtà, il caso del gas diluito è l'unico per il quale la viscosità può essere calcolata rigorosamente sulla base della teoria cinetica dei gas. I modelli della viscosità per i fluidi densi, incluse la correlazione LBC e la teoria dell'attrito, sono generalmente di natura semiempirica.

La correlazione Lohrenz-Bray-Clark (LBC). La correlazione LBC è espressa dalla relazione:

$$[(\eta-\eta^*)\xi+10^{-4}]^{1/4}= a_0+a_1\varrho_r+a_2\varrho_r^2+a_3\varrho_r^3+a_4\varrho_r^4 \qquad [33]$$

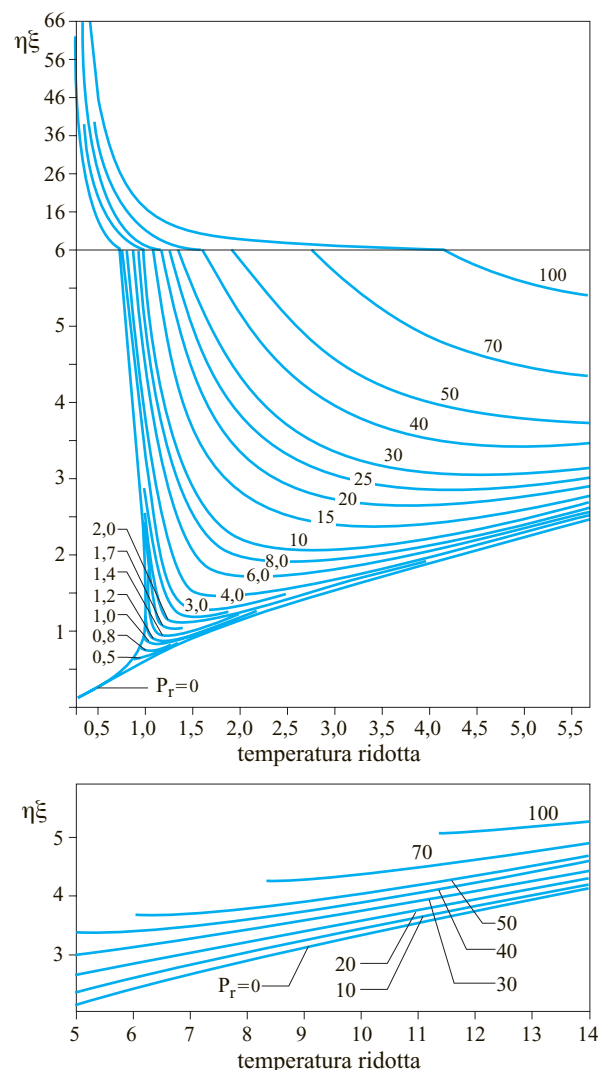



fig. 7. Diagramma generalizzato della viscosità basato sulla correlazione degli stati corrispondenti di Lucas (Poling *et al.*, 2000). Sull'asse verticale è riportato il prodotto della viscosità dinamica η per il parametro $\xi=0{,}176\ T_c^{1/6}M^{-1/2}P_c^{-2/3}$, dove η è espresso in μP, T_c in K e P_c in bar. Il grafico in basso rappresenta gli andamenti per valori più elevati della temperatura.

dove a_0-a_4 sono coefficienti empirici, $\varrho_r = v_c/v$ è la densità ridotta, $\xi = T_c^{1/6} M^{-1/2} P_c^{-2/3}$ è il parametro di riduzione della viscosità e η^* è la viscosità della miscela gassosa a bassa pressione.

Quando la correlazione LBC viene applicata a una miscela, per M, T_c, P_c e v_c vengono usate le regole di mescolamento lineari, mentre per η^* viene applicata la seguente regola particolare:

$$[34] \qquad \eta^* = \sum_{i=1}^{N_c} z_i \eta_i^* M_i^{1/2} / \sum_{i=1}^{N_c} z_i M_i^{1/2}$$

Lohrenz *et al.* (1964) ipotizzano anche una correlazione per i volumi molari critici delle frazioni C_{7+}. Tuttavia, i volumi critici di C_{7+} sono generalmente considerati, nella pratica, come parametri aggiustabili.

Come appare evidente dall'equazione [33], la correlazione LBC esprime η come un polinomio di 16° grado nella densità ridotta ed è quindi molto sensibile ai risultati del calcolo della densità. Essa tende a sottostimare le viscosità, specialmente per i fluidi molto viscosi.

Il modello della viscosità della teoria dell'attrito (f-theory). La teoria dell'attrito considera la viscosità dei fluidi densi come una proprietà meccanica piuttosto che come una proprietà di trasporto. Soltanto al limite del gas diluito la teoria cinetica diventa importante. Secondo la teoria dell'attrito, la viscosità totale η dei fluidi densi può essere separata in un termine di gas diluito η_0 e un termine di attrito η_f:

$$[35] \qquad \eta = \eta_0 + \eta_f$$

Per calcolare η_0 viene usato il modello del gas diluito di Chung *et al.* (1988).

Quanto al termine di attrito, per analogia con la legge dell'attrito di Amontons-Coulomb, esso è stato messo in relazione con i termini di pressione repulsiva P_{rep} e attrattiva P_{attr} presenti nelle EDS del tipo vdW (per esempio, l'EDS SRK o l'EDS PR) per mezzo di tre coefficienti dipendenti dalla temperatura:

$$[36] \qquad \eta_f = \kappa_r P_{rep} + \kappa_{rr} P_{rep}^2 + \kappa_a P_{attr}$$

Quiñones-Cisneros *et al.* (2001) hanno inserito inoltre nel modello il concetto di stati corrispondenti e hanno sviluppato un modello generale basato sulla teoria dell'attrito a un parametro. In questo approccio, il termine di frizione di un componente puro viene espresso in forma ridotta:

$$[37] \qquad \hat{\eta}_f = \eta_f / \eta_c$$

dove η_c è la viscosità critica caratteristica. $\hat{\eta}_f$ è posto in relazione con P_{rep} e P_{attr} in modo simile a quanto avviene nell'equazione [36]:

$$[38] \qquad \hat{\eta}_f = \hat{\kappa}_r \left(\frac{P_{rep}}{P_c} \right) + \hat{\kappa}_{rr} \left(\frac{P_{rep}}{P_c} \right)^2 + \hat{\kappa}_a \left(\frac{P_{attr}}{P_c} \right)$$

dove $\hat{\kappa}_r$, $\hat{\kappa}_{rr}$, $\hat{\kappa}_a$ sono coefficienti specifici per una data EDS e dipendenti dalla temperatura.

Per le miscele, η_0 è calcolato con l'espressione:

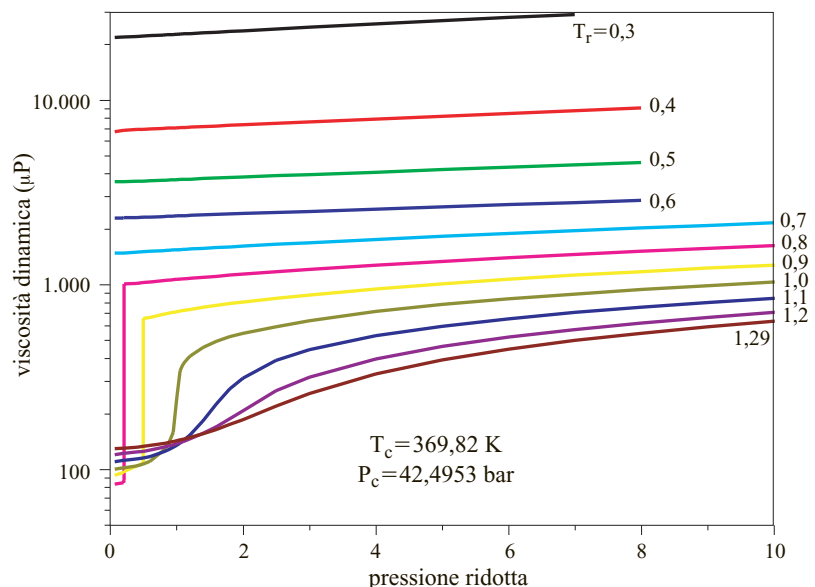
$$[39] \qquad \ln \eta_0 = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \ln \eta_{0,i}$$

e η_f è calcolato usando l'equazione [36] con $\hat{\kappa}_r$, $\hat{\kappa}_{rr}$, $\hat{\kappa}_a$, calcolati con le seguenti regole di mescolamento:

$$[40] \qquad \kappa_r = \left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i \eta_{c,i} \hat{\kappa}_{r,i}}{M^{0,3} P_{c,i}} \right) \left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i}{M^{0,3}} \right)^{-1}$$

$$[41] \qquad \kappa_a = \left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i \eta_{c,i} \hat{\kappa}_{a,i}}{M^{0,3} P_{c,i}} \right) \left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i}{M^{0,3}} \right)^{-1}$$

$$[42] \qquad \kappa_{rr} = \left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i \eta_{c,i} \hat{\kappa}_{rr,i}}{M^{0,3} P_{c,i}^2} \right) \left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i}{M^{0,3}} \right)^{-1}$$

fig. 8. Viscosità del propano in funzione della pressione a diverse temperature.

Benché la teoria dell'attrito a un parametro perda accuratezza rispetto alla teoria dell'attrito originaria, essa riduce il numero dei parametri di input richiesti al solo η_c, specifico del dato composto. Per gli alcani normali, η_c può essere calcolato dalla seguente equazione empirica:

$$[43] \qquad \eta_c = 7{,}94830 \cdot 10^{-4} \frac{\sqrt{M} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}}$$

dove M è espresso in g/mol, P_c in bar, T_c in K ed η_c in cP. La teoria dell'attrito è stata estesa anche alla modellizzazione della viscosità dei fluidi petroliferi (Quiñones-Cisneros *et al.*, 2004).

Tensione interfacciale

La tensione interfacciale σ ha origine dallo sbilanciamento delle forze che ha luogo in corrispondenza dello strato interfacciale fra due fasi. Le molecole che si trovano nello strato superficiale fra una fase gassosa a bassa densità e una fase liquida ad alta densità subiscono una attrazione minore da parte delle molecole gassose poste nelle loro vicinanze rispetto a quella esercitata dalle molecole di liquido immediatamente sottostanti la superficie. In termini macroscopici, ne deriva una tensione al confine tra le due fasi, che punta verso l'interno della fase liquida.

Con l'espressione *tensione superficiale* ci si riferisce alla tensione all'interfase fra un liquido puro e il suo vapore (o l'aria saturata con il suo vapore), mentre la *tensione interfacciale* è quella che si sviluppa all'interfase fra due liquidi. Tuttavia, entrambi i termini sono stati applicati ad altre situazioni e pare non esistere una terminologia coerente. Qui useremo *tensione interfacciale* in senso generale per tutte le situazioni, e *tensione superficiale* specificatamente per il caso di un componente puro.

La tensione interfacciale è strettamente correlata con il comportamento di flusso dei fluidi di giacimento a livello dei pori; per esempio, la capillarità, di rilevante importanza, è determinata sia dalla tensione interfacciale che dalle caratteristiche dei pori.

La tensione superficiale o interfacciale è interpretata come la forza di tensione sull'unità di lunghezza sulla superficie, ovvero come la variazione dell'energia libera di Gibbs associata all'aumento di una unità dell'area di superficie. Per tradizione, le unità più usate corrispondenti a queste due definizioni sono dine/cm ed erg/cm^2. In unità SI, 1 dine/cm = 1 erg/cm^2 = 1 mN/m.

La tensione interfacciale è correlabile in prima approssimazione alla differenza di densità fra le due fasi, e si azzera al punto critico. Per un sistema gas-olio, la tensione interfacciale di solito diminuisce con l'aumento della pressione, mentre l'effetto della temperatura dipende dalla posizione rispetto al punto critico. Per esempio, per un gas a condensato si prevede la diminuzione di σ con la diminuzione della temperatura, mentre ci si aspetta l'opposto per un campione di olio.

La tensione interfacciale ad alta pressione viene comunemente misurata usando il metodo della goccia pendente, che consiste nel misurare la dimensione di una goccia sospesa della fase più pesante (o di una bolla della fase più leggera) formata nella sua fase di equilibrio, come schematizzato nella **fig. 9**. La tensione interfacciale è messa in relazione con le dimensioni della goccia mediante l'espressione:

$$[44] \qquad \sigma = \frac{\Delta \varrho g d_e^2}{H}$$

dove $\Delta\varrho$ è la differenza di densità fra le due fasi, d_e è il diametro equatoriale, e $1/H$ è una funzione tabulata di d_s/d_e, dove d_s è il diametro della goccia misurato all'altezza d_e dalla base della goccia (v. ancora fig. 9). Nel caso di basse tensioni interfacciali in condizioni vicine al punto critico, si preferisce fare uso delle tecniche di diffusione della luce laser (Fotland e Bjorlykke, 1989; Haniff e Pearce, 1990).

La tradizionale modellizzazione della tensione interfacciale consiste nel mettere in relazione la tensione superficiale di un composto puro con varie proprietà, quali la densità, la compressibilità e il calore latente di vaporizzazione, e nell'estendere poi la correlazione alle miscele con l'aiuto di qualche regola di mescolamento. Un tentativo più recente prevede di usare la teoria del gradiente, che poggia sua basi teoriche più solide, e le sue semplificazioni.

Metodo del paracoro. L'equazione di Macleod-Sugden (Poling *et al.*, 2000), ampiamente usata per calcolare la tensione interfacciale vapore-liquido è data da:

$$[45] \qquad \sigma^{1/4} = [P_\sigma](\varrho_M^L - \varrho_M^V)$$

dove ϱ_M^L e ϱ_M^V sono rispettivamente le densità molari del liquido e della fase vapore. $[P_\sigma]$ è conosciuto come paracoro, che si presume essere indipendente dalla temperatura. L'equazione [45] è stata estesa alle miscele da Weinaug e Katz (1943) usando la media molare dei paracori:

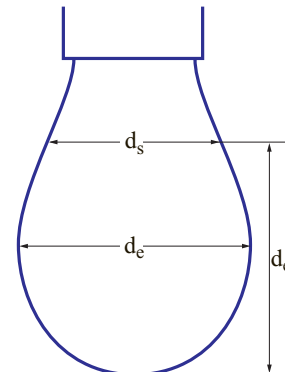



fig. 9. Rappresentazione schematica del metodo della goccia pendente per la misura della tensione superficiale.

[46] $$\sigma^{1/4}=\varrho_M^L\sum_{i=1}^{N_c}x_i[P_\sigma]_i-\varrho_M^V\sum_{i=1}^{N_c}y_i[P_\sigma]_i=\sum_{i=1}^{N_c}[P_\sigma]_i\,(x_i\varrho_M^L-y_i\varrho_M^V)$$

Questa equazione è ampiamente usata nell'industria petrolifera.

I valori del paracoro possono essere calcolati con i metodi dei contributi di gruppo. Ali (1994) ha compiuto una rassegna dei valori di paracoro riportati da diversi studiosi. Per gli idrocarburi omologhi, viene di solito trovata una relazione quasi lineare con il peso molecolare. Tuttavia, nel petrolio reale, la distribuzione PNA cambia nei vari gruppi SCN e la linearità ne risulta distorta. Firoozabadi *et al*. (1988) hanno fornito un'equazione che può essere usata per calcolare in modo approssimato il paracoro degli idrocarburi puri da C_1 fino a C_6 e delle frazioni C_{7+}.

È da notare che, poiché σ è proporzionale a $[P_\sigma]^4(\varrho_M^L-\varrho_M^V)^4$, il risultato ottenuto dall'equazione [45] è molto sensibile al calcolo della densità e alla scelta dei valori del paracoro.

Sono state apportate varie modifiche al metodo del paracoro di Weinaug e Katz, tra le quali la modifica dell'esponente 1/4 nell'equazione [46] e un miglioramento della regola di mescolamento. Tuttavia, Firoozabadi *et al*. (1988) osservano che per un fluido di giacimento privato degli asfalteni la correlazione Weinaug-Katz è sufficiente.

Infine, bisogna osservare che le correlazioni generalizzate difficilmente possono fornire un valore affidabile del paracoro per la frazione più pesante del petrolio, contenente un'alta concentrazione di materiali asfaltici e di materiali dotati di attività superficiale. Di conseguenza, per questa frazione è consigliabile la determinazione sperimentale.

Teoria del gradiente e sua semplificazione. La teoria del gradiente (Carey *et al*., 1978, 1980, Guerrero e Davis, 1980) ipotizza che vi sia una variazione continua della densità per ciascun componente attraverso l'interfaccia fra le due fasi all'equilibrio. I profili di densità di tutti i componenti devono assumere forme specifiche al fine di minimizzare l'energia di Helmholtz a T, V e N fissati. Per definizione, la tensione interfacciale è pari alla derivata parziale rispetto all'area superficiale dell'energia di Helmholtz minimizzata. Dopo alcune manipolazioni, essa si può esprimere in funzione dei profili di densità di tutti i componenti:

[47] $$\sigma=\sum_i\sum_j\int_{\infty}^{+\infty}C(n)\left(\frac{dn_i}{dx}\right)\left(\frac{dn_j}{dx}\right)dx$$

dove $C(n)$ è il parametro di influenza per un fluido non omogeneo, n_i è la densità numerica del componente i e x è la distanza dall'interfaccia.

Quando combinati con una specifica EDS per calcolare σ, i profili di densità vengono calcolati risolvendo un insieme di equazioni differenziali alle derivate parziali o di equazioni algebriche. Successivamente, si calcola la tensione interfacciale con l'equazione [47].

Per evitare difficoltà nel calcolare il profilo di densità, Zuo e Stenby (1996a, 1996b, 1998) hanno proposto una teoria del gradiente lineare basata sull'assunzione che le densità numeriche di ciascun componente siano distribuite linearmente attraverso l'interfaccia. Questi autori hanno applicato tale modello a una molteplicità di miscele, incluse le miscele idrocarburo-acqua.

Diffusione e termodiffusione

La diffusione descrive il processo di movimento relativo di diversi componenti in una miscela in assenza di mescolamento. I flussi diffusivi sono determinati come flussi relativi dei diversi componenti. Per esempio, se $\boldsymbol{J}_i$ è il flusso molare del componente i in una miscela a N_c componenti, allora si determina il flusso convettivo molare (Haase, 1969)

[48] $$\boldsymbol{J}_c=\sum_{i=1}^{N_c}\boldsymbol{J}_i$$

e il flusso diffusivo del componente i:

[49] $$\boldsymbol{J}_{D,i}=\boldsymbol{J}_i-z_i\boldsymbol{J}_c$$

dove z_i è la frazione molare del componente i. In modo simile si può definire il flusso di massa di ciascun componente. La legge di Fick esprime i flussi molari dovuti alla diffusione in funzione dei gradienti delle frazioni molari:

[50] $$\boldsymbol{J}_{D,i}=\varrho\sum_{k=1}^{N_c-1}D_{ik}\nabla z_k$$

dove ϱ è la densità molare e D_{ik} è il coefficiente di diffusione fickiano molare del componente i. Raramente viene messo in evidenza che, mentre l'eguaglianza $D_{12}=D_{21}$ è valida per i sistemi binari, D_{ij} non è necessariamente uguale a D_{ji} per $n>3$. D'altro canto gli studi, sia sperimentali che teorici, sulla diffusione a più componenti sono poco numerosi, laddove invece, per converso, per le miscele binarie esistono ricchi database di valori sperimentali dei coefficienti di diffusione, e molti modelli e correlazioni (Hsu e Chen, 1998; Poling *et al*., 2000).

Per i gas diluiti i coefficienti di diffusione si possono calcolare facilmente nell'ambito della teoria cinetica dei gas. Per i liquidi sono disponibili solo modelli approssimati, di cui è difficile verificare la capacità predittiva a causa della mancanza di dati sperimentali dei coefficienti di diffusione nelle miscele a più componenti. La teoria del volume libero è stata usata per lungo tempo nella modellizzazione dei coefficienti di diffusione in fase liquida (Hirschfelder *et al*., 1954; Bondi, 1968), e sono disponibili modelli recenti per la diffusione a più componenti (Wesselingh e Bollen, 1997). Nella pratica ingegneristica, si usano spesso dei valori efficaci dei coefficienti di diffusione, calcolati partendo dai coeffi-

cienti binari (Whitson e Brule, 2000). Generalmente si ritiene che l'accuratezza del calcolo dei coefficienti di diffusione in fase liquida sia limitata soltanto al livello dell'ordine di grandezza.

Analogamente alla diffusione indotta da gradienti di concentrazione, esiste la *termodiffusione* o *effetto Soret*, prodotto da gradienti di temperatura. La termodiffusione è spesso trascurabile, ma può essere importante in particolari situazioni, per esempio nel determinare il gradiente composizionale del giacimento di un olio denso (Georis *et al*., 1998). Le misure accurate di termodiffusione sono rare, poiché vengono inficiate facilmente dalla convezione naturale che ha luogo per effetto gravitazionale.

1.1.4 Frazione pesante del greggio

La chimica del petrolio più complessa è riscontrabile nella frazione pesante. Questa parte contiene numerose classi di composti, dei quali non sempre è possibile determinare la struttura molecolare dettagliata. Può essere perciò necessario definire un gruppo di composti in termini di classe di solubilità piuttosto che come classe di strutture molecolari. Da un punto di vista tecnologico, le frazioni pesanti più importanti sono le cere e gli asfalteni, ma anche le resine svolgono un ruolo significativo. Queste tre classi di composti verranno definite e descritte nel seguito.

Cere

Definizione e struttura chimica

Le cere sono materiali cristallini che si separano dal petrolio mediante raffreddamento di una miscela costituita dall'olio, da un chetone e da un altro solvente polare o aromatico. In letteratura è stato riportato l'uso di vari tipi di solventi o di coppie di solventi, tra i quali, per esempio, le coppie acetone-toluene e metilisobutilchetone (MIBK)-cloruro di metile. A seconda della coppia di solventi usata e delle condizioni sperimentali, il contenuto di cera recuperata varia. La cera, inoltre, può contenere petrolio e asfalteni coprecipitati o intrappolati nel precipitato. Al diminuire della temperatura di separazione, la quantità di materiale solido recuperato aumenta.

Il termine *paraffine* è spesso usato come sinonimo di cere poiché gli alcani lineari a lunga catena di atomi di carbonio rappresentano la parte dominante nella composizione delle cere. La maggior parte delle cere è costituita infatti da *n*-alcani con un numero di atomi di carbonio da 20 a 50, anche se è oggetto di dibattito l'esistenza di una diversa classe di cere, le cosiddette *cere microcristalline*. Per evitare confusione, di seguito verrà usata l'espressione *cere paraffiniche*, con riferimento alla prima categoria di materiali. Gli alcani ramificati non rientrano nelle strutture cristalline formate dagli alcani lineari e, di conseguenza, non si trovano nelle cere paraffiniche. Nell'affrontare i problemi connessi alle cere paraffiniche, ci troviamo perciò di fronte a materiali la cui composizione molecolare è ben definita.

Cere paraffiniche nella produzione petrolifera

L'importanza delle cere paraffiniche nell'industria del petrolio risiede in parte nel fatto che esse rappresentano un potenziale problema per la produzione e il trasporto dell'olio e del gas a condensato. Inoltre, le cere paraffiniche sono preziose come prodotti commerciali, per esempio per l'uso come lubrificanti. Tale aspetto, peraltro, non verrà ulteriormente discusso in questa sezione. La formazione di cera paraffinica in un fluido petrolifero viene osservata come comparsa di una fase solida quando il fluido viene raffreddato, fenomeno che si verifica a quella che è definita Temperatura di Comparsa della Cera (TCC). Nella **fig. 10** è riportato un diagramma temperatura-pressione per un fluido petrolifero, nel quale sono presenti sia il confine della transizione di fase solido-liquido sia l'inviluppo di fase vapore-liquido (per una descrizione dettagliata di quest'ultimo, v. par. 1.1.5). La pendenza della curva solido-liquido è piuttosto pronunciata, il che indica che la TCC non è molto sensibile né alla pressione né al gas disciolto nel petrolio. Se la TCC è maggiore della temperatura di trattamento o di trasporto, si verificherà la precipitazione, con formazione di un deposito di cera paraffinica nelle apparecchiature di trattamento o nelle condotte. Di conseguenza, il controllo di questo processo rientra in quella che viene definita comunemente come *assicurazione del flusso*. Dal momento che la cera paraffinica depositata può essere rimossa solo meccanicamente o mediante

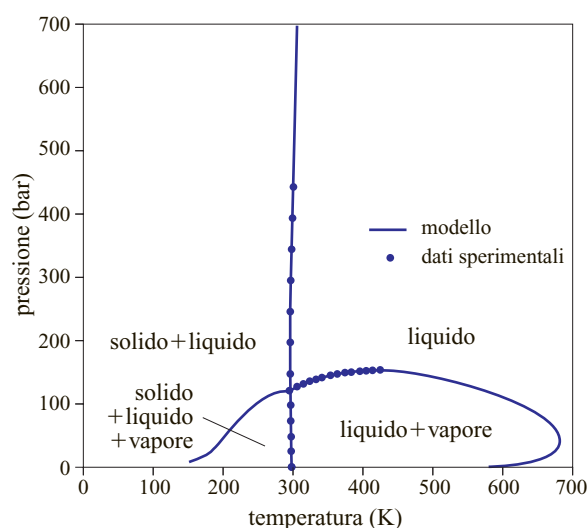



fig. 10. Inviluppo di fase completo, comprensivo delle regioni ove è presente il solido (Lindeloff *et al*., 1999).

riscaldamento, è molto importante che il deposito non vada fuori controllo. I condotti in mare aperto sono particolarmente delicati, poiché i costi per porre rimedio a eventuali danni sono notevoli. L'entità del deposito di cera paraffinica nelle condotte viene tenuta sotto controllo meccanicamente mediante il cosiddetto *pigging*, un procedimento in cui uno strumento (detto raschiatore), avente un diametro leggermente più piccolo rispetto al diametro interno del condotto, viene spinto lungo quest'ultimo. Il raschiatore asporta la cera paraffinica dalle pareti del condotto, e la spinge verso il fondo, dove viene raccolta. Un altro modo per proteggere il flusso dalle incrostazioni consiste nell'utilizzare additivi chimici che agiscono sulla precipitazione della cera paraffinica, o sulla crescita e sulla agglomerazione dei cristalli, mantenendo la cera dispersa sotto forma di piccoli cristalli che vengono trascinati via insieme al flusso di olio. I meccanismi di azione di questi additivi non sono del tutto compresi e pertanto il loro uso richiede l'esecuzione preventiva di test sperimentali sul greggio in esame. Differenti greggi contengono quantità diverse di componenti cerosi, ma comunque, poiché col passare del tempo si verifica un graduale accumulo nei condotti, anche piccole quantità di cera paraffinica possono rappresentare un notevole rischio per l'assicurazione del flusso.

Determinazione sperimentale della temperatura di comparsa della cera

Per determinare la TCC possono essere usati vari metodi, tra i quali la calorimetria differenziale a scansione, l'osservazione visiva mediante microscopia, la microscopia a polarizzatori incrociati, la trasmissione o la dispersione della luce, la viscometria, il dito freddo, l'occlusione di un filtro. Qui di seguito discuteremo brevemente soltanto la microscopia, la trasmissione della luce e i metodi basati sull'occlusione dei filtri.

La microscopia è usata in genere soltanto a pressione atmosferica. Un piccolo campione di fluido viene studiato al microscopio mentre è sottoposto a riscaldamento o raffreddamento. Poiché avrà luogo il sottoraffreddamento, si ottengono le misurazioni più accurate quando viene sciolto un campione di fluido freddo. La TCC è pari alla temperatura alla quale fonde l'ultimo cristallo. Poiché la cera paraffinica è una miscela a più componenti, la fusione o la solidificazione avverranno in un intervallo di temperature, e non a una temperatura definita, come avviene per una sostanza pura.

La radiazione laser di differenti lunghezze d'onda può essere trasmessa facilmente attraverso un campione di petrolio se il cammino ottico è piccolo. Se il fluido viene raffreddato uniformemente e viene miscelato con cura, si può determinare la TCC dal fatto che la luce trasmessa è disturbata dalla diffusione causata dalla comparsa dei cristalli di cera paraffinica. Tale metodo è stato sviluppato per applicazioni ad alta pressione.

Nel metodo basato sull'occlusione di un filtro, il campione di petrolio viene pompato o fatto circolare attraverso un filtro mentre l'intero sistema viene raffreddato in modo controllato. La TCC viene identificata osservando la comparsa di un'improvvisa resistenza al flusso attraverso il filtro. Anche questo metodo è stato sviluppato per applicazioni ad alta pressione. È anche possibile progettare l'esperimento in modo tale che la cera paraffinica sul filtro possa essere raccolta e il suo contenuto analizzato.

Modellizzazione della precipitazione della cera

La modellizzazione termodinamica accurata della precipitazione delle cere paraffiniche è praticabile se è noto l'equilibrio fra le paraffine, i nafteni e i composti aromatici per la frazione del greggio dove sono presenti i componenti della cera.

La condizione dell'eguaglianza della fugacità per l'equilibrio solido-liquido fra la cera solida e il corrispondente idrocarburo liquido può essere scritta come

$$[51] \qquad \frac{x_i^S}{x_i^L}=\frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S}\frac{f_i^{\circ L}}{f_i^{\circ S}}\exp\left(\int_{P^\circ}^{P}\frac{v_i^L-v_i^S}{RT}\,dP\right)$$

dove x_i è la frazione molare, γ_i è il coefficiente di attività, f_i° è la fugacità nello stato di riferimento (T, P°) e v_i è il volume molare. Gli apici L e S indicano rispettivamente la fase liquida e quella solida. Il termine esponenziale nell'equazione [51] corregge la fugacità rendendo conto dell'effetto della pressione. Il rapporto delle fugacità $f_i^{\circ L}/f_i^{\circ S}$ può essere espresso come:

$$[52] \qquad \ln\frac{f_i^{\circ L}}{f_i^{\circ S}}=\frac{\Delta h_f}{RT}\left(1-\frac{T}{T_f}\right)+\frac{\Delta h_t}{RT}\left(1-\frac{T}{T_t}\right)+\frac{\Delta C_p}{R}\left(1-\frac{T_f}{T}+\ln\frac{T_f}{T}\right)$$

dove Δh_f è l'entalpia molare di fusione alla temperatura di fusione T_f, Δh_t è l'entalpia molare di una transizione di fase alla temperatura della transizione T_t e ΔC_p è la differenza fra la capacità termica della fase liquida e quella della fase solida. Il termine Δh_t è importante per la modellizzazione della precipitazione della cera perché la transizione di fase solido-solido avviene normalmente al di sotto della temperatura di fusione per gli *n*-alcani pesanti. Il contributo del termine ΔC_p di solito è piccolo e spesso trascurato.

Le equazioni [51] e [52] forniscono la base della modellizzazione della precipitazione della cera in termini di modello dei coefficienti di attività. I primi modelli di cera (Won, 1986; Pedersen *et al.*, 1991; Coutinho e Stenby, 1996; Coutinho *et al.*, 1996) sono stati sviluppati principalmente per applicazioni a bassa pressione. Il problema chiave consiste nel modellare in modo appropriato i coefficienti di attività, oltre a effettuare un calcolo ragionevole di T_f, T_t, Δh_f e Δh_t per gli *n*-alcani

presenti nel petrolio. Coutinho *et al*. (1995) hanno dato una valutazione esauriente dei diversi modelli dei coefficienti di attività utilizzati per descrivere l'equilibrio solido-liquido degli alcani.

Per descrivere la precipitazione delle cere nei greggi reali, nei quali è presente anche l'effetto della pressione e del gas disciolto, conviene modificare la struttura del modello sopra discusso, descrivendo la fase vapore e la fase liquida con un'EDS (Pedersen, 1995; Lindeloff *et al*., 1999; Pauly *et al*., 2000; Daridon *et al*., 2001). In questo approccio, i termini dei coefficienti di attività in fase liquida sono sostituiti con le rispettive fugacità.

Asfalteni e resine

Definizione, composizione e struttura

Gli asfalteni sono definiti operativamente come il materiale solido che precipita dal greggio quando questo viene mescolato con un eccesso di idrocarburo a basso punto di ebollizione, come per esempio l'*n*-eptano o l'*n*-pentano. La frazione asfaltenica, più precisamente, è la parte di questo solido che risulta solubile in toluene o benzene **(fig. 11)**. La quantità di asfaltene separato dipende dal numero di atomi di carbonio dell'*n*-alcano usato, dal tempo di contatto (specialmente per i greggi pesanti viscosi), dal rapporto petrolio/solvente, nonché dalla temperatura. Benché alcuni standard, come l'IP (Institute of Petroleum) 143, siano prevalenti tra i metodi di determinazione del contenuto di asfalteni nei greggi, gran parte delle condizioni di separazione sopra descritte vengono spesso modificate nei lavori di ricerca sugli asfalteni. Ciò causa qualche ulteriore confusione nella descrizione e nella conoscenza del reale comportamento e della reale natura di questa frazione, poiché la composizione complessiva dell'asfaltene varierà notevolmente a seconda del metodo di separazione impiegato.

Si calcola che il numero di composti differenti presenti nella frazione asfaltenica sia superiore a 100.000. Questi composti sono caratterizzati da alto peso molecolare, elevata polarità ed elevato grado di aromaticità. Nonostante la complessità degli asfalteni, il rapporto idrogeno/carbonio varia in un intervallo ristretto, circa da 1,0 a 1,2. Gli eteroatomi N, S, O e i metalli in tracce usualmente presenti nei greggi sono concentrati nella frazione asfaltenica, e il contenuto di eteroatomi può variare da petrolio a petrolio di quasi un ordine di grandezza. Lo zolfo è di solito il più abbondante fra tutti gli eteroatomi.

Il peso molecolare degli asfalteni è direttamente correlato alla dimensione media delle specie che li costituiscono, ed è un parametro molto importante in qualsiasi modellizzazione. Sfortunatamente, la sua determinazione sperimentale è difficile. Gli asfalteni tendono ad associarsi fra loro anche in soluzione diluita. Il meccanismo non è ben compreso, ma si ritiene che nei processi di associazione siano coinvolti legami a idrogeno e fenomeni di trasferimento di carica. L'associazione è influenzata dalla polarità del solvente, dalla concentrazione degli asfalteni e dalla temperatura alla quale si effettua la determinazione (Speight, 1999). Metodi come l'osmometria a tensione di vapore sono in grado di fornire solo i pesi molecolari degli aggregati e i valori così misurati dipendono perciò dai succitati fattori. Altri metodi soffrono pure di diversi inconvenienti. In generale, nessuna tecnologia attuale

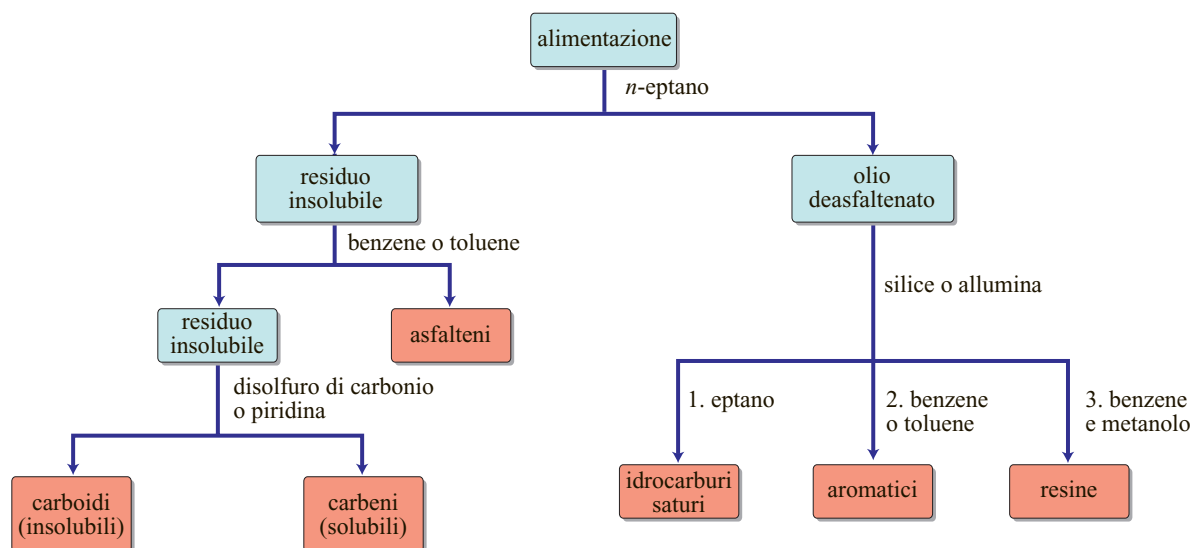



fig. 11. Rappresentazione semplificata della separazione del petrolio in sei frazioni principali mediante stadi successivi di mescolamento con solventi (*n*-eptano, benzene, ecc.) o di adsorbimento su substrati solidi (Speight, 1999).

può vincere la sfida di determinare i veri pesi molecolari degli asfalteni, tanto che i valori ottenuti con metodi diversi differiscono notevolmente, anche di ordini di grandezza.

Poco si sa della struttura degli asfalteni. Gli studi compiuti hanno dimostrato che gli asfalteni constano di anelli aromatici condensati che portano sistemi alchilici e aliciclici con eteroelementi in varie posizioni (Speight, 1999). Tuttavia, è ancora impossibile formulare una precisa struttura molecolare. Un esempio di un'ipotetica molecola di asfaltene è riportato nella **fig. 12**. In letteratura sono stati proposti diversi tipi di strutture.

In genere, col termine *resine* ci si riferisce alla frazione di olio deasfaltenato più fortemente adsorbita su un materiale a elevato sviluppo superficiale, come per esempio la terra da follone o l'allumina. La resina adsorbita viene recuperata mediante trattamento con un solvente più polare (per esempio, una miscela benzene-metanolo), ed è l'ultima a essere eluita dal substrato adsorbente (v. ancora fig. 11). Si ritiene che le resine abbiano strutture molecolari simili agli asfalteni, ma con catene alchiliche non polari più lunghe e anelli aromatici più piccoli. Secondo misure di osmometria a tensione di vapore, il loro peso molecolare si aggira tra 100 e 600 u (Speight, 1999). Le resine si possono considerare come una sorta di transizione tra gli asfalteni e le frazioni più semplici, e quindi sono in qualche misura sovrapposte con gli stessi asfalteni.

Le resine svolgono un ruolo importante nella dispersione degli asfalteni nel petrolio greggio (Andersen e Speight, 2001). In genere si ritiene che gli asfalteni siano dispersi nel petrolio greggio al centro di aggregati micellari, circondati da resine e da altre molecole più leggere e meno aromatiche. Il passaggio dai centri asfaltenici al *bulk* del fluido è graduale, ed è caratterizzato dalla diminuzione della dimensione e dell'aromaticità a mano a mano che ci si muove verso l'esterno della micella. Il concetto di Concentrazione Micellare Critica (CMC) è stato usato ampiamente nel descrivere l'associazione degli asfalteni. Tuttavia, studi recenti ipotizzano un meccanismo a stadi piuttosto che la formazione di micelle di dimensione finita (Andersen, 1994; Acevedo *et al.*, 1999; Groenzin e Mullins, 2000).

C	84,9%
H	8,2%
N	1,0%
O	1,2%
S	4,7%
H/C	1,15

peso molecolare: 1.370

fig. 12. Una ipotetica molecola di asfaltene (Speight, 1999).

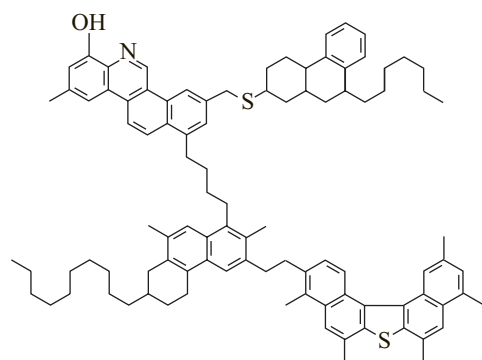
Precipitazione degli asfalteni

L'importanza degli asfalteni è dovuta ai molti problemi che purtroppo essi causano. A parte l'avvelenamento dei catalizzatori e la destabilizzazione dei prodotti nei processi di raffinazione, il problema più grosso causato dagli asfalteni nella produzione e nel trasporto del petrolio consiste nella loro precipitazione. Si tratta di un fenomeno complesso. La probabilità che esso si verifichi non è necessariamente proporzionale al contenuto in asfalteni: può accadere anzi che esso sia più probabile in greggi che ne sono più poveri. La precipitazione può essere scatenata sia dall'esaurimento che dall'iniezione di gas. La ragione è di solito attribuita al fatto che un cambiamento della pressione o l'aggiunta di gas di iniezione causano variazioni sfavorevoli nelle proprietà del solvente.

I dati sperimentali relativi all'osservazione dell'inizio della precipitazione degli asfalteni sono scarsi in letteratura. Questi dati possono essere ottenuti con metodi differenti, quali l'osservazione visiva mediante microscopia, la misura della trasmissione o della diffusione della luce, la misura della conduttività elettrica, la viscometria e la misura del flusso in un capillare.

La modellizzazione della precipitazione degli asfalteni è ancora ai primi stadi, se paragonata a quella della precipitazione delle cere. La difficoltà più grande è che non si sono ancora compresi i veri meccanismi responsabili della precipitazione. Inoltre, si sa poco del vero stato di dispersione degli asfalteni nel petrolio, le proprietà fisiche degli asfalteni sono di fatto non disponibili, e si discute persino se la precipitazione sia o meno un processo reversibile. La limitatezza dei dati sperimentali rende più difficile una valutazione dei modelli esistenti.

1.1.5 Fluidi di giacimento

In questo paragrafo descriveremo i diversi tipi di fluidi di giacimento che si incontrano comunemente. Una classificazione appropriata di un giacimento è importante poiché il tipo di fluido è un fattore decisivo nello schema di produzione. Anche le proprietà di interesse differiscono fra i diversi tipi di giacimento. Poiché la classificazione dei fluidi di giacimento è strettamente correlata con il diagramma di fase pressione-temperatura, riportiamo qui di seguito una breve descrizione dei diagrammi *P-T* delle miscele a più componenti.

Il diagramma di fase *P-T* di un sistema a più componenti

La **fig. 13** mostra un tipico diagramma di fase pressione-temperatura per un sistema a più componenti avente una data composizione complessiva. Nel diagramma di fase, la regione bifasica è racchiusa da un confine continuo denominato *inviluppo di fase*. Esso consta di due rami, che descrivono l'uno il punto di bolla, l'altro il punto di rugiada. I due rami si congiungono al punto critico, dove le proprietà intensive del liquido e del vapore coesistenti diventano identiche. Contrariamente a quanto avviene in un sistema a un solo componente, il punto critico di un sistema a più componenti non corrisponde generalmente alla temperatura massima e alla pressione massima della regione bifasica. Il punto di massima temperatura e il punto di massima pressione sono chiamati rispettivamente *cricondenterma* e *cricondenbara*.

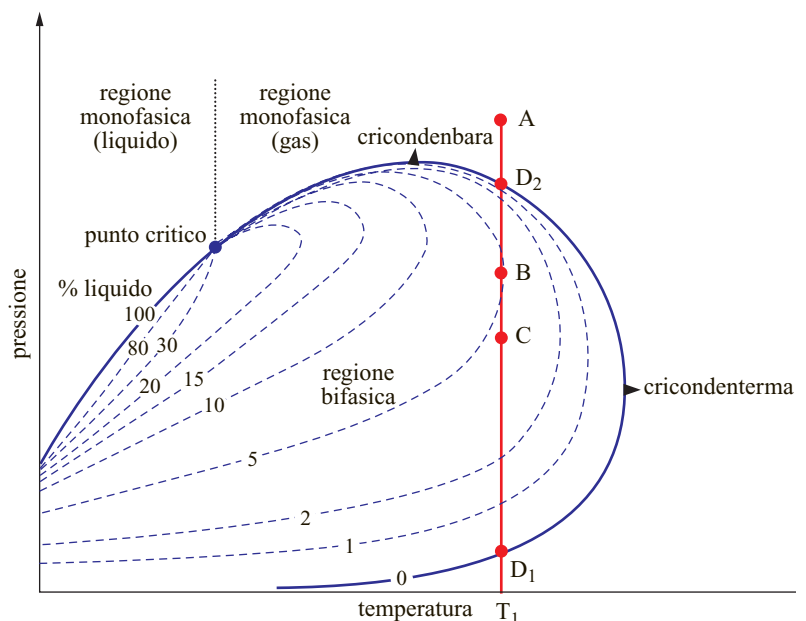
Nella regione bifasica si può disegnare un insieme di linee di qualità (linee tratteggiate in figura) lungo le quali la percentuale di volume del liquido è costante. Le diramazioni del punto di bolla e del punto di rugiada corrispondono a due particolari linee di qualità ove, rispettivamente, è presente il 100% e lo 0% di liquido. Tutte le linee di qualità convergono al punto critico.

La regione monofasica può essere suddivisa ulteriormente in una regione del liquido e una regione del gas. La prima giace sopra la curva del punto di bolla, a temperature più basse rispetto alla temperatura critica, la seconda nella restante parte del diagramma.

Un fenomeno particolare che è possibile osservare per le miscele è quello della *condensazione retrograda*. Il fenomeno è dovuto all'esistenza di due valori di pressione del punto di rugiada per temperature più alte della temperatura critica e più basse della cricondenterma: come si vede nella fig. 13, alla temperatura T_1 esistono un punto di rugiada di bassa pressione (D_1) e un punto di rugiada di alta pressione (D_2). Se, alla temperatura costante T_1, viene diminuita la pressione seguendo il processo $A \rightarrow D_2 \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D_1$, quando il sistema raggiunge il punto D_2 si formerà una quantità infinitesimale di liquido; se la pressione viene abbassata ulteriormente, la frazione di liquido aumenta fino a raggiungere un massimo in corrispondenza del punto B. Tale aumento della fase liquida (solitamente denominato *dropout*) al diminuire della pressione è contrario all'intuizione, ed è appunto detto *condensazione retrograda*. Si osservi che B rappresenta il punto in cui la frazione in volume del liquido, e non l'entità assoluta del dropout, raggiunge il massimo. Il dropout, infatti, può ancora aumentare scendendo oltre il punto B, ma l'aumento non è sufficiente a compensare l'effetto dell'espansione, per cui la frazione in volume del liquido diminuisce. Superato il punto C, un ulteriore abbassamento della pressione riduce il dropout a causa della rievaporazione. Tale decrescita prosegue fino a che nel punto D_1 rimane solamente una quantità infinitesimale di liquido.

Classificazione dei fluidi di giacimento

I giacimenti vengono descritti o classificati in base alla composizione del fluido petrolifero e in base alla temperatura e alla pressione che prevalgono nel giacimento. Le dimensioni di un giacimento di petrolio sono ingenti e la composizione del fluido petrolifero varia a seconda della posizione nel giacimento, a causa dell'influenza della gravità, del gradiente geotermico e della storia geologica del giacimento. Si deve perciò tenere presente che la classificazione nelle categorie descritte

fig. 13. Un tipico diagramma di fase pressione-temperatura per un sistema a molti componenti. Le linee di qualità possono essere distanziate in modo più irregolare di quanto descritto in figura.

tab. 2. Composizione tipica (espressa in frazioni molari) dei diversi fluidi di giacimento

Componenti	Gas secco	Gas umido	Gas a condensato	Olio volatile	Olio medio-pesante
N_2	0,0292	0,0150	0,0050	0,0161	0,0070
CO_2	0,0107	0,0100	0,0393	0,0217	0,0200
C_1	0,8763	0,9010	0,7257	0,6065	0,3300
C_2	0,0477	0,0420	0,0850	0,0796	0,0660
C_3	0,0185	0,0210	0,0493	0,0471	0,0700
i-C_4	0,0049	0,0020	0,0102	0,0210	0,0240
n-C_4	0,0058	0,0015	0,0105	0,0220	0,0280
i-C_5	0,0020	0,0021	0,0035	0,0210	0,0180
n-C_5	0,0020	0,0024	0,0045	0,0110	0,0170
C_6	0,0029	0,0020	0,0050	0,0190	0,0290
C_{7+}		0,0010	0,0620	0,1350	0,3910
C_{7+} peso molecolare		128	182	199	249
C_{7+} densità relativa		0,750	0,807	0,802	0,853

qui di seguito è una semplificazione della situazione reale.

Quando viene scoperto un giacimento di petrolio, è pratica comune classificarlo in uno dei tipi seguenti: *gas naturale*, *gas a condensato*, *olio volatile* e *olio medio-pesante*, a seconda di come si collocano le condizioni iniziali del giacimento rispetto all'inviluppo di fase del fluido. Il gas naturale viene ulteriormente suddiviso in *gas umido* e *gas secco*. Nell'olio medio-pesante includeremo anche l'olio pesante e l'olio extrapesante. Questa classificazione ha un impatto diretto sulle valutazioni economiche e tecniche e, di conseguenza, sulla strategia di produzione. Per esempio, alcune proprietà del fluido, come le proprietà volumetriche, sono importanti per la stima delle riserve di petrolio. Altri aspetti sono importanti per l'assicurazione del flusso. In generale, i possibili problemi di produzione devono essere affrontati il prima possibile.

La **tab. 2** mostra la tipica composizione molare dei vari fluidi di giacimento, mentre la **fig. 14** mostra i corrispondenti inviluppi di fase calcolati. Si noti che nella figura sono state usate le stesse condizioni iniziali di giacimento e le stesse condizioni del separatore per tutti i fluidi. In realtà, esse variano da campo a campo.

Gas secco e gas umido

Sia per il gas secco che per il gas umido, la temperatura iniziale del giacimento è più alta rispetto alla cricondenterma del fluido di giacimento, e le condizioni del giacimento non ricadranno mai all'interno della regione bifasica durante il processo di svuotamento (rappresentato dalla linea verticale nella fig. 14). Inoltre, per un gas secco le condizioni del processo sono tipicamente al di fuori dell'inviluppo bifasico. Rispetto a un gas secco, un gas umido contiene una percentuale maggiore di componenti C_2-C_6, e il suo inviluppo di fase è più grande e raggiunge temperature più alte. Per un gas umido, inoltre, le condizioni del separatore cadono all'interno della regione bifasica. Tipicamente, il rapporto gas/olio di un gas umido cade nell'intervallo 60.000-100.000 scf/stb (11.000-18.000 sm^3/m^3) e l'olio nelle condizioni di stoccaggio è solitamente incolore, con una densità API maggiore di 60°.

Dalla fig. 14 si può notare che sull'inviluppo di fase del gas umido non c'è alcun punto critico gas-liquido. Ciò è dovuto alla presenza dell'equilibrio trifasico a bassa temperatura. In realtà, gli inviluppi di fase nelle miscele idrocarburiche reali possono essere molto più complicati di quelli mostrati nella fig. 13. Per esempio, gli equilibri multifasici, i punti critici multipli o l'assenza di punti critici, sono molto comuni nella realtà. Inoltre, a bassa temperatura si formano di solito una o più fasi solide, aspetto non considerato negli inviluppi bifasici della fig. 14.

Gas a condensato

La temperatura iniziale di un giacimento di gas a condensato si trova tra la temperatura critica e la cricondenterma del fluido di giacimento. In tal caso, nelle condizioni iniziali il fluido esiste come gas. Tuttavia, a seguito dell'abbassamento della pressione, si formerà del liquido per effetto della condensazione retrograda al di sotto del punto di rugiada di alta pressione. Un tipico gas a condensato ha un rapporto gas/olio che si aggira su 8.000-70.000 scf/stb (1.400-12.000 sm^3/m^3). L'olio nelle condizioni di stoccaggio è di solito leggermente colorato e la sua densità API è in genere maggiore di 50°.

Olio volatile e olio medio-pesante

Nel caso dell'olio volatile e dell'olio medio-pesante, la temperatura iniziale del giacimento si trova al di sotto della temperatura critica del fluido di giacimento, e quindi nelle condizioni iniziali il fluido si presenta allo

stato liquido. Con la diminuzione della pressione, però, verrà prima o poi raggiunto il punto di bolla.

L'olio volatile differisce da quello medio-pesante solo quantitativamente, nel senso che esso contiene una frazione relativamente più grande di componenti idrocarburici leggeri e intermedi e, di conseguenza, la sua temperatura critica è molto più vicina alla temperatura del giacimento. Durante lo svuotamento, gli oli volatili manifestano un fattore di ritiro più grande a causa della grande quantità di gas rilasciato. Il rapporto gas/olio tipico per un olio volatile è pari a 2.000-3.500 scf/stb (360-620 sm^3/m^3). Nelle condizioni di stoccaggio l'olio ha solitamente un colore dal verdastro all'arancio, con una densità API fra 45° e 55°.

Il rapporto gas/olio per un olio medio-pesante è di solito inferiore a 700 scf/stb (120 sm^3/m^3), e il colore dell'olio nelle condizioni di stoccaggio va dal marrone al nero, con una densità API fra 15° e 40°. Gli oli medio-pesanti con un rapporto gas/olio minore di 200 scf/stb (36 sm^3/m^3) e una densità API maggiore di 15° sono talvolta conosciuti come *oli a basso ritiro*.

Oli pesanti ed extrapesanti

La definizione di olio pesante è piuttosto arbitraria. In genere, si riferisce al greggio con una densità API minore di 20 e di solito, ma non sempre, un contenuto di zolfo maggiore del 2% in peso (Speight, 1999). L'espressione 'olio pesante' è stata usata arbitrariamente anche per descrivere gli oli pesanti che richiedono una stimolazione termica di recupero dal giacimento e anche il bitume nelle formazioni di sabbia bituminosa (sabbia catramata), dalle quali si recupera il materiale pesante bituminoso. Speight (1999) fornisce una discussione dettagliata della differenza fra i termini olio pesante, bitume, cera minerale, bitume naturale, asfaltoide e sabbia bituminosa.

Fluidi vicini al punto critico

Un fluido di giacimento la cui temperatura critica è molto vicina alla temperatura del giacimento si chiama *fluido vicino al punto critico*. Tale fluido può essere un gas a condensato o un olio volatile, ed è caratterizzato da un cambiamento netto della frazione del volume di liquido appena al di sotto della pressione di saturazione. Come mostra la **fig. 15**, per il gas a condensato vicino al punto critico un leggero di calo di pressione al di sotto del punto di rugiada causerà una grande quantità di dropout del liquido.

Gradiente composizionale

Un giacimento in equilibrio statico può manifestare notevoli variazioni di composizione, note con la denominazione di gradiente composizionale. Il gradiente composizionale è dovuto principalmente alla gravità, poiché il gradiente di temperatura in un giacimento è, di solito, piccolo (0,025 K/m) e svolge un ruolo secondario. Tuttavia, esso può influenzare in modo importante la distribuzione del fluido in alcune situazioni specifiche (Georis *et al.*, 1998).

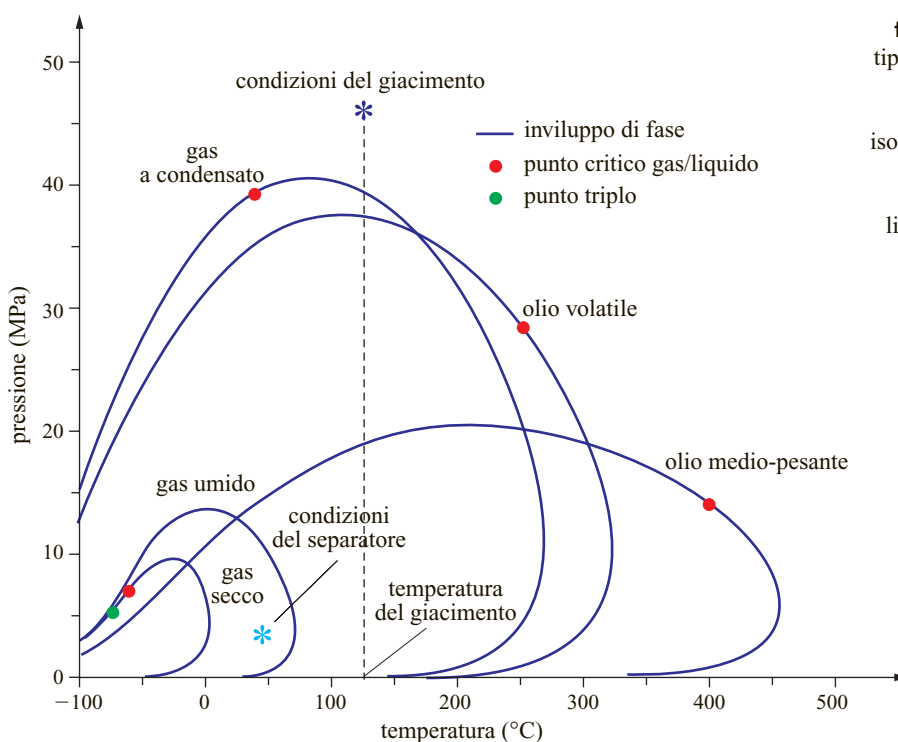



fig. 14. Inviluppo di fase per i vari tipi di fluidi di giacimento. La linea tratteggiata indica la linea di svuotamento per un giacimento isotermo. I fluidi per i quali il punto critico si trova alla destra di tale linea si presentano allo stato liquido, gli altri allo stato gassoso.

Il gradiente composizionale isotermo può essere descritto dall'equazione:

$$[53] \qquad \mu_i(P_{ref}, z_{ref}, T) + M_i g h_{ref} = \mu_i(P, z, T) + M_i g h \qquad i=1,\dots,N_c$$

dove μ_i è il potenziale chimico del componente i, M_i è il suo peso molecolare, z_{ref} è la composizione nota di un fluido monofasico alla profondità di riferimento h_{ref} e alla pressione di riferimento P_{ref}, e P e z sono la pressione e la composizione alla profondità h.

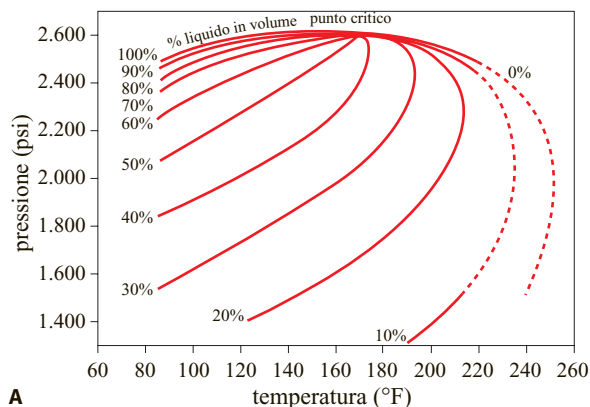
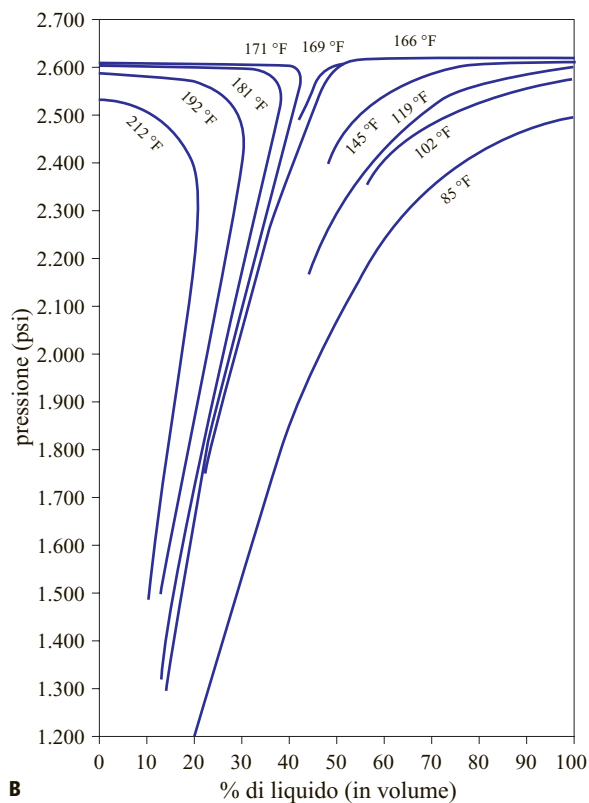



fig. 15. Diagramma di fase *P-T* per un gas a condensato (A) e corrispondenti curve isoterme in funzione della frazione di liquido (B) (Katz *et al.*, 1959).

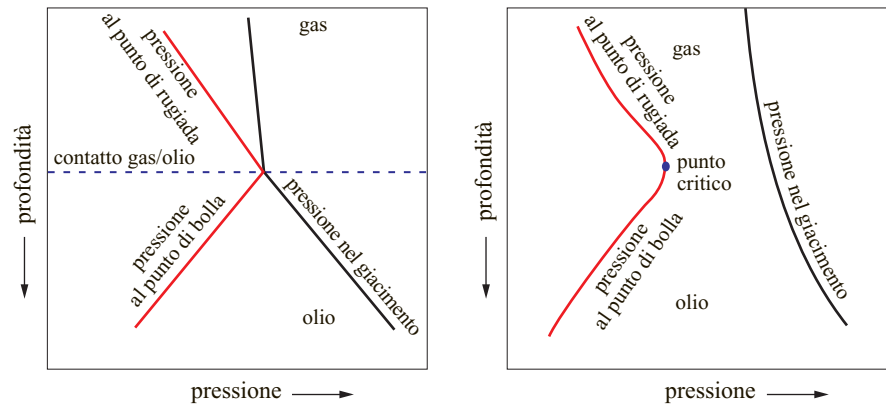
In genere, i componenti pesanti tendono ad accumularsi sul fondo, mentre i componenti leggeri tendono ad accumularsi in cima. La pressione di saturazione e il rapporto gas/olio, essendo associati al cambiamento composizionale, possono variare notevolmente. La **fig. 16** mostra due tipici profili della pressione di saturazione e della pressione del giacimento. In entrambi i profili, la pressione del punto di rugiada aumenta con la profondità (al crescere, cioè, della frazione di componenti pesanti), mentre la pressione di bolla diminuisce con la profondità (al diminuire del contenuto di metano). La pressione nel giacimento aumenta con la profondità ma mostra pendenze diverse nella regione del gas e in quella dell'olio. La differenza fra i due profili riportati in fig. 16 sta nel fatto che in quello rappresentato a sinistra la pressione di saturazione raggiunge la pressione del giacimento a una certa profondità, dove si forma un chiaro contatto gas-olio, mentre nel profilo a destra la pressione di saturazione rimane sempre inferiore alla pressione del giacimento, e la transizione da olio a gas avviene attraverso un punto critico locale. Il cambiamento di composizione è discontinuo nel profilo di sinistra in corrispondenza del contatto gas-olio, mentre è sempre continuo nel profilo riportato nel grafico a destra.

1.1.6 Acqua di formazione

Nel processo di estrazione e produzione del petrolio, l'acqua è sempre associata agli idrocarburi. Non solamente essa è quasi sempre presente in quantità notevole nei giacimenti come acqua connata o interstiziale o di formazione, ma viene anche immessa deliberatamente per migliorare il recupero dell'olio. L'acqua interagisce con gli idrocarburi in termini di flusso, espansione e talvolta dissoluzione e rilascio dei gas solubili. Inoltre, fenomeni di precipitazione di sostanze solide, tra i quali le incrostazioni e la formazione di idrati, dovuti alle variazioni di temperatura e pressione, possono causare un danno notevole durante il processo di produzione. È perciò importante conoscere le proprietà fisiche dell'acqua di formazione e i suoi equilibri di fase. Alcuni di questi aspetti sono l'oggetto dei paragrafi che seguono. Ulteriori dettagli sulle caratteristiche delle acque di strato (salinità, solubilità dei gas, parametrici volumetrici e viscosità) sono riportati nel capitolo 4.2.

Composizione

L'acqua di formazione contiene sali disciolti (principalmente cloruro di sodio) e gas disciolti (principalmente metano ed etano). Essa ha poco in comune con l'acqua marina, benché entrambe siano generalmente chiamate *acque salmastre* o *salamoie*. L'acqua di formazione può avere infatti una salinità molto diversa, che va dai 200 ai 300.000 ppm (vicino al limite di saturazione), rispetto circa ai 35.000 ppm dell'acqua marina.

fig. 16. Variazioni tipiche della pressione di saturazione e della pressione del giacimento in funzione della profondità.

I cationi disciolti nelle acque di formazione sono solitamente Na^+, Ca^{2+} e Mg^{2+}, e talvolta K^+, Ba^{2+}, Li^+, Fe^{2+} e Sr^{2+}. Gli anioni più comuni sono Cl^-, SO_4^{2-} e HCO_3^-, ma sono spesso presenti anche CO_3^{2-}, NO_3^-, Br^-, I^-, BO_3^{3-} e S^{2-}.

La concentrazione di sali nell'acqua di formazione è chiamata *salinità* e può essere specificata usando grandezze differenti. La **tab. 3** riporta le definizioni di alcune grandezze usate comunemente.

Proprietà volumetriche

Al contrario della densità dell'acqua, che è funzione soltanto della temperatura e della pressione e può essere determinata facilmente con molta accuratezza, la densità dell'acqua di formazione è influenzata anche dalla natura e dalla quantità dei sali e dei gas disciolti. L'ampia varietà dei componenti disciolti rende difficile lo sviluppo di un modello generale. Fortunatamente, le proprietà volumetriche dell'acqua di formazione variano entro un intervallo relativamente piccolo: la compressibilità isoterma vale in genere $2\text{-}4 \cdot 10^{-6}$ psi^{-1} ($3\text{-}6 \cdot 10^{-10}$ Pa^{-1}) e il fattore volumetrico della formazione (definito come il rapporto tra il volume dell'acqua di formazione nelle condizioni del serbatoio e il volume di acqua prodotta da essa nelle condizioni di superficie) varia di solito da 1,00 rm^3/m^3 ad alta pressione a 1,07 rm^3/m^3 a bassa pressione. Opportune correlazioni ingegneristiche (McCain, 1990; Whitson e Brule, 2000) possono fornire stime ragionevoli quando i dati sperimentali non sono disponibili. Tali correlazioni spesso semplificano la composizione dei sali disciolti, assimilandoli tutti a NaCl, oppure trascurano l'effetto del sale sul fattore volumetrico della formazione.

tab. 3. Grandezze comunemente usate per esprimere la salinità

Grandezza	Definizione
Molalità	$\frac{\text{moli di sale}}{\text{massa di acqua pura (kg)}}$
Molarità	$\frac{\text{moli di sale}}{\text{volume di salamoia (l)}}$
Percentuale in peso	$\frac{\text{massa di sale}}{\text{massa di salamoia}} \cdot 100$
Parti per milione (ppm)	$\frac{\text{massa di sale (g)}}{\text{massa di salamoia (t)}}$
Milligrammi per litro	$\frac{\text{massa di sale (mg)}}{\text{massa di salamoia (l)}}$

Mutua solubilità fra acqua di formazione e idrocarburi

La solubilità degli idrocarburi nell'acqua è molto bassa. La quantità di metano che si scioglie in acqua non supera l'1% in moli nelle comuni condizioni di giacimento. Dal metano al propano, la solubilità diminuisce di due o tre volte passando da un gas idrocarburico a quello seguente più pesante. Ancora più bassa è la solubilità degli idrocarburi liquidi più pesanti. In termini generali, la solubilità degli idrocarburi aumenta con la pressione, e tale effetto si fa sentire maggiormente per gli idrocarburi più leggeri e a basse pressioni. A pressione costante, la solubilità degli idrocarburi in funzione della temperatura presenta un minimo, prima del quale essa diminuisce con la temperatura e dopo il quale aumenta. Alle temperature e alle pressioni comunemente presenti nei giacimenti, si osserva di solito un aumento della solubilità degli idrocarburi con la temperatura. La solubilità di CO_2 in acqua è quasi un ordine di grandezza maggiore rispetto a quella del metano.

La solubilità dell'acqua negli idrocarburi all'equilibrio è, di solito, maggiore rispetto alla corrispondente solubilità degli idrocarburi in acqua, specialmente a bassa pressione e ad alta temperatura. Per gli idrocarburi liquidi, il contenuto di acqua può essere ordini di grandezza maggiore. Tuttavia, dal momento che la solubilità diminuisce con la pressione e aumenta notevolmente con la temperatura, il contenuto di acqua nei gas idrocarburici leggeri può essere minore a bassa temperatura e ad alta pressione. La **fig. 17** mostra la mutua solubilità di metano e acqua nei tipici intervalli di temperatura e pressione dei giacimenti.

fig. 17. Solubilità del metano in acqua (linee continue) e contenuto di acqua nel metano (linee tratteggiate) a varie temperature (Olds *et al.*, 1942; Culberson e McKetta, 1951; Sultanov *et al.*, 1971; Sultanov *et al.*, 1972).

La presenza di sale riduce sia la solubilità degli idrocarburi che il contenuto di acqua all'equilibrio.

Per calcolare la solubilità del gas naturale nell'acqua viene usato di solito il diagramma della solubilità del metano in acqua di Culberson e McKetta (1952). La correzione dovuta alla salinità può essere poi effettuata introducendo dei coefficienti di *salting out* (Whitson e Brule, 2000). La solubilità di CO_2 nell'acqua salmastra può essere valutata mediante una correlazione empirica proposta da Chang *et al.* (1996). La solubilità dell'acqua nel gas naturale e nei liquidi idrocarburici, infine, può essere calcolata usando tabelle empiriche (Hoot *et al.*, 1957; McKetta e Wehe, 1962; GPA, 1980).

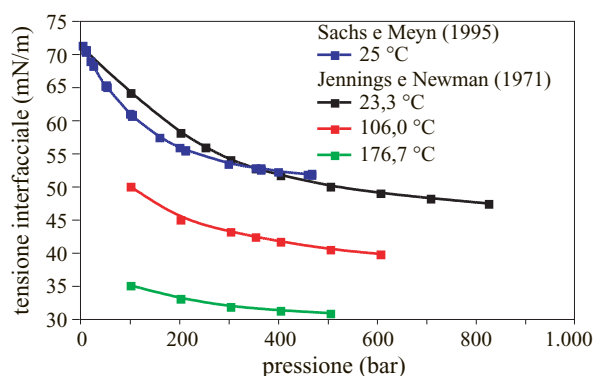
Le EDS cubiche con la convenzionale regola di mescolamento quadratica non sono in grado di descrivere simultaneamente la composizione nella fase idrocarburica e in quella acquosa. Quando il contenuto di acqua nella fase idrocarburica viene correlato accuratamente, la solubilità nella fase acquosa viene sottostimata di ordini di grandezza. Una soluzione tradizionale a questo problema consiste nell'usare differenti gruppi di parametri di interazione per la fase idrocarburica e per la fase acquosa, in genere assumendo che il parametro di interazione in fase acquosa sia dipendente dalla temperatura. La modifica di Søreide e Whitson (1992) dell'EDS PR offre un esempio di questa procedura. Per risolvere il problema si possono usare anche regole di mescolamento diverse da quella quadratica (Kabadi e Danner, 1985). Il modello di Søreide e Whitson tratta l'effetto dei sali solo empiricamente, introducendo dei parametri di interazione dipendenti dalla salinità. In altri modelli tale effetto viene descritto in maniera più rigorosa, usando la teoria degli elettroliti di Debye-Hückel (Zuo e Guo, 1991; Zuo *et al.*, 1996).

Nel processo produttivo, l'idrocarburo e l'acqua possono coesistere con i glicoli, che vengono aggiunti allo scopo di inibire la formazione di idrati, diminuire il punto di congelamento dell'acqua e disidratare il gas naturale. La modellizzazione teorica dei sistemi glicole-idrocarburo-acqua è difficoltosa a causa dei fenomeni di autoassociazione e associazione mista che si verificano in questi sistemi. Un'EDS sviluppata di recente mettendo insieme l'EDS SRK e il termine di associazione di Wertheim (Kontogeorgis *et al.*, 1999), è riuscita a descrivere questo sistema. La caratteristica più notevole di questa equazione è la sua capacità di descrivere simultaneamente la solubilità reciproca idrocarburo-acqua usando un unico parametro di interazione e di prevedere accuratamente il comportamento delle fasi a più componenti (Derawi *et al.*, 2003).

fig. 18. Andamento della tensione interfacciale nel sistema metano-acqua in funzione delle pressione a varie temperature (Jennings e Newman, 1971; Sachs e Meyn, 1995). I dati a 23,3 °C e 25 °C mostrano un evidente disaccordo.

Viscosità

La viscosità dell'acqua di formazione nelle condizioni di giacimento è minore di 1 cP, generalmente inferiore alla viscosità del petrolio. Nella normali condizioni di temperatura e pressione di giacimento, la viscosità dell'acqua di formazione aumenta con la pressione e diminuisce con la temperatura. All'aumentare della salinità la viscosità aumenta, e si ritiene che anche l'effetto dei gas disciolti vada nella stessa direzione. Whitson e Brule (2000) hanno suggerito una versione modificata della correlazione empirica di Kestin *et al.* (1981) per il calcolo della viscosità delle soluzioni saline.

Tensione interfacciale fra idrocarburi e acqua di formazione

La tensione interfacciale dei sistemi acqua-idrocarburo varia da circa 72 mN/m per i sistemi acqua-soluzione salina-gas a condizioni di superficie, a 20-30 mN/m per i sistemi acqua-soluzione salina-greggio in condizioni di stoccaggio, alle condizioni del giacimento. La **fig. 18** mostra i dati sperimentali della tensione interfacciale fra il metano e l'acqua, che sono ben rappresenta-

tivi di quella fra il gas di giacimento e l'acqua di formazione. La tensione interfacciale diminuisce con la pressione e con la temperatura nella regione esaminata. A causa delle difficoltà sperimentali, i dati pubblicati sono spesso notevolmente discrepanti, come indicato dalla fig. 18. La tensione interfacciale fra un idrocarburo liquido e l'acqua diminuisce con la temperatura, mentre aumenta leggermente con la pressione. La presenza di sali di solito fa aumentare tale grandezza.

Il metodo del paracoro non è adatto a descrivere la tensione interfacciale fra idrocarburi e acqua. Firoozabadi e Ramey (1988) hanno suggerito una relazione grafica che ha avuto un discreto successo. Tale correlazione empirica usa la differenza di densità e la temperatura ridotta come parametri di correlazione. Più di recente Zuo e Stenby (1998) hanno applicato la teoria del gradiente lineare alla modellazione della tensione interfacciale fra idrocarburi e acqua di formazione, ottenendo risultati abbastanza soddisfacenti.

Incrostazioni minerali

La formazione di un'incrostazione avviene mediante la precipitazione di minerali inorganici dalla soluzione salina. Se essa ha luogo nelle attrezzature di produzione o nei pori del giacimento può arrecare seri problemi alla produzione petrolifera. La **fig. 19** evidenzia la formazione di una incrostazione consistente in una tubatura del pozzo.

I tipi più comuni di incrostazione che si riscontrano nella produzione petrolifera sono causati da sali quali $CaCO_3$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ e $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. La formazione di un'incrostazione di solito è causata da cambiamenti di temperatura e pressione durante la produzione, che possono non solamente determinare una condizione di sovrasaturazione di uno o più minerali disciolti, ma anche modificare la solubilità di CO_2 e H_2S e, quindi, il pH della fase acquosa. Poiché la solubilità di molti minerali, come per esempio i carbonati, dipende dal pH, una variazione di questo parametro può causarne la precipitazione. Un'altra causa comune all'origine della formazione di un'incrostazione è il mescolamento di acqua incompatibile, che può verificarsi durante l'iniezione di acqua marina.

La modellizzazione termodinamica della formazione di un'incrostazione si propone principalmente di prevedere se e come si forma un'incrostazione in determinate condizioni. La maggior parte del lavoro di modellizzazione è basata sull'uso di un modello generale delle soluzioni elettrolitiche (Atkinson *et al.*, 1991; Yuan e Todd, 1991; Haarberg *et al.*, 1992; Atkinson e Mecik, 1997; Kaasa, 1998). La modellizzazione della formazione dei solfati è relativamente semplice, mentre quella dei carbonati richiede di tenere conto del pH e della distribuzione di CO_2 tra le fasi.

fig. 19. Formazione di una incrostazione nella tubazione di un pozzo (Kaasa, 1998).

Bibliografia citata

Aasberg-Petersen K. *et al.* (1991) *Prediction of viscosities of hydrocarbon mixtures*, «Fluid Phase Equilibria», 70, 293-308.

Acevedo S. *et al.* (1999) *Thermo-optical studies of asphaltene solutions. Evidence for solvent-solute aggregate formation*, «Fuel», 78, 997-1003.

Ali J.K. (1994) *Prediction of parachors of petroleum cuts and pseudocomponents*, «Fluid Phase Equilibria», 95, 383-398.

Altgelt K.H., Boduszynski M.M. (1994) *Composition and analysis of heavy petroleum fractions*, New York, Marcel Dekker.

Anderko A. (1990) *Equation of state methods for the modelling of phase equilibria*, «Fluid Phase Equilibria», 61, 145-225.

Andersen S.I. (1994) *Concentration effects in HPLC-SEC analysis of petroleum asphaltenes*, «Journal of Liquid Chromatography», 17, 4065-4079.

Andersen S.I., Speight J.G. (2001) *Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum*, «Petroleum Science and Technology», 19, 1-34.

Atkinson G., Mecik M. (1997) *The chemistry of scale prediction*, «Journal of Petroleum Science and Engineering», 17, 113-121.

Atkinson G. *et al.* (1991) *The thermodynamics of scale prediction*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international symposium on oilfield chemistry*, Anaheim (CA), 20-22 February, SPE 21021.

Benedict M. *et al.* (1940) *An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures, methane, ethane, propane and n-butane*, «Journal of Chemical Physics», 8, 334-345.

Bondi A. (1968) *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*, New York, John Wiley.

Carey B.S. *et al.* (1978) *On gradient theories of fluid interfacial stress and structure*, «Journal of Chemical Physics», 69, 5040-5049.

Carey B.S. *et al.* (1980) *Semiempirical theory of surface tension of binary systems*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 26, 705-711.

Chang Y.B. *et al.* (1996) *A compositional model for CO_2 floods including CO_2 solubility in water*, in: *Permian basin*

oil and gas recovery. Proceedings of the Society of Petroleum Engineers conference, Midland (TX), 27-29 March, SPE 35164.

Chung T.H. *et al.* (1988) *Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 27, 671-679.

Coats K.H., Smart G.T. (1986) *Application of a regression based EOS PVT program to laboratory data*, «Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering», 1, 277-299.

Coutinho J.A.P., Stenby E.H. (1996) *Predictive local composition models for solid/liquid equilibrium in n-alkane systems. Wilson equation for multicomponent systems*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 35, 918-925.

Coutinho J.A.P. *et al.* (1995) *Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria*, «Fluid Phase Equilibria», 103, 23-29.

Coutinho J.A.P. *et al.* (1996) *A local composition model for paraffinic solid solutions*, «Chemical Engineering Science», 51, 3273-3282.

Culberson O.L., McKetta J.J. Jr. (1952) *Phase equilibria in hydrocarbon-water systems III. The solubility of methane in water at pressures to 10,000 psia*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Transactions», 192, 223-226.

Dandekar A.Y. *et al.* (2000) *Compositional analysis of North Sea oils*, «Petroleum Science and Technology», 187, 975-988.

Daridon J.L. *et al.* (2001) *Solid-liquid-vapor phase boundary of a North Sea waxy crude. Measurement and modeling*, «Energy & Fuels», 15, 730-735.

Derawi S.O. *et al.* (2003) *Extension of the cubic-plus association equation of state to glycol-water cross-associating systems*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 42, 1470-1477.

Edmister W.C. (1958) *Applied hydrocarbon thermodynamics. Part 4: Compressibility factors and equations of state*, «Petroleum Refiner», 37, 173-179.

Firoozabadi A., Ramey H.J. Jr. (1988) *Surface tension of water-hydrocarbon systems at reservoir conditions*, «Journal of Canadian Petroleum Technology», 27.

Firoozabadi A. *et al.* (1988) *Surface tension of reservoir crude oil/gas systems recognizing the asphalt in the heavy fraction*, «Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering», 3, 265-272.

Fotland P., Bjorlikke O.P. (1989) *Phase behaviour and interfacial tension as functions of pressure and temperature in a ternary alkane system*, «Journal of Physical Chemistry», 93, 6407-6413.

Georis P. *et al.* (1998) *Measurement of the soret coefficient in crude oil*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers European petroleum conference*, The Hague, 20-22 October, SPE 50573.

GPA (Gas Processor Association) (1980) *SI engineering data book*, Tulsa (OK), Gas Processors Suppliers Association.

Groenzin H., Mullins O.C. (2000) *Molecular size and structure of asphaltenes from various sources*, «Energy & Fuels», 14, 677-684.

Guerrero M.L., Davis H.T. (1980) *Gradient theory of surface tension of water*, «Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals», 19, 309-311.

Guo X.Q. *et al.* (2001) *Equation of state analog correlations for the viscosity and thermal conductivity of hydrocarbons and reservoir fluids*, «Journal of Petroleum Science and Engineering», 30, 15-27.

Haarberg T. *et al.* (1992) *Scale formation in reservoir and production equipment during oil recovery. An equilibrium model*, «Society of Petroleum Engineers Production Engineering», 7, 75-84.

Haase R. (1969) *Thermodynamics of irreversible processes*, Reading (MA), Addison-Wesley.

Haniff M.S., Pearce A.J. (1990) *Measuring interfacial tension in a gas-condensate system with a laser-light-scattering technique*, «Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering», 5, 589-594.

Heidemann R.A., Khalil A.M. (1980) *The calculation of critical points*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 26, 769-778.

Hirschfelder J.O. *et al.* (1954) *Molecular theory of gases and liquids*, New York, John Wiley; London, Chapman & Hall.

Hoot W.F. *et al.* (1957) *Solubility of water in hydrocarbons*, «Petroleum Refiner», 36, 255-256.

Hsu Y.D., Chen Y.P. (1998) *Correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures*, «Fluid Phase Equilibria», 152, 149-168.

Jennings H.Y. Jr., Newman G.H. (1971) *The effect of temperature and pressure on the interfacial tension of water against methane-normal decane mixtures*, «Society of Petroleum Engineers Journal», June, 171-175.

Jhaveri B.S., Youngren G.K. (1988) *Three-parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions*, «Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering», 3, 1033-1040.

Kaasa B. (1998) *Prediction of pH, mineral precipitation and multiphase equilibria during oil recovery* (Ph.D. Thesis), NTNU (Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet), Trondheim.

Kabadi V.N., Danner R.P. (1985) *A modified Soave-Redlich-Kwong equation of state for water-hydrocarbon phase equilibria*, «Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development», 34, 537-541.

Katz D.L., Firoozabadi A. (1978) *Predicting phase behavior of condensate/crude oil systems using methane interaction coefficients*, «Journal of Petroleum Technology», 20, 1649-1655.

Katz D.L. *et al.* (1959) *Handbook of natural gas engineering*, New York, McGraw-Hill.

Kesler M.G., Lee B.I. (1976) *Improve predictions of enthalpy of fractions*, «Hydrocarbon Processing», 55, 153-158.

Kestin J. *et al.* (1981) *Tables of the dynamic and kinematic viscosity of aqueous sodium chloride solutions in the temperature range 20-150º and the pressure range 0.1-35 Mpa*, «Journal of Physical and Chemical Reference Data», 10, 71-87.

Kontogeorgis G.M. *et al.* (1999) *Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures*, «Fluid Phase Equilibria», v. 158-160, 201-209.

Lee B.I., Kesler M.G. (1975) *A generalized thermodynamics correlation based on three-parameter corresponding states*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 21, 510-527.

Lee B.I., Kesler M.G. (1980) *Improve vapor pressure prediction*, «Hydrocarbon Processing», 59, 163-167.

Leibovici C.F. (1993) *A consistent procedure for the estimation of properties associated to lumped systems*, «Fluid Phase Equilibria», 87, 189-197.

Leibovici C.F. *et al.* (1996) *A consistent procedure for pseudo-component delumping*, «Fluid Phase Equilibria», 117, 225-232.

Lindeloff N. *et al.* (1999) *Phase-boundary calculations in systems involving more than two phases, with application to hydrocarbon mixtures*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 38, 1107-1113.

Lohrenz J. *et al.* (1964) *Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions*, «Journal of Petroleum Technology», October, 1171-1176.

McCain W.D. Jr. (1990) *The properties of petroleum fluids*, Tulsa (OK), PennWell.

McKetta J.J. Jr., Wehe A.H. (1962) *Hydrocarbon-water and formation water correlations*, in: T.C. Frick, R.W. Taylor (edited by) *Petroleum production handbook,* Dallas (TX), Society of Petroleum Engineers, v. II, 22-31.

Martin J.J. (1979) *Cubic equations of state-which?*, «Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals», 18, 81-97.

Mathias P.M., Copeman T.W. (1983) *Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures. Evaluation of the various forms of the local composition concept*, «Fluid Phase Equilibria», 13, 91-108.

Michelsen M.L. (1980) *Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures*, «Fluid Phase Equilibria», 4, 1-10.

Michelsen M.L. (1982a) *The isothermal flash problem. Part 1: Stability*, «Fluid Phase Equilibria», 9, 1-19.

Michelsen M.L. (1982b) *The isothermal flash problem. Part 2: Phase split calculation*, «Fluid Phase Equilibria», 9, 21-40.

Michelsen M.L., Heidemann R.A. (1981) *Calculation of critical points from cubic two-constant equation of state*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 27, 521-523.

Michelsen M.L., Mollerup J.M. (1986) *Partial derivatives of thermodynamic properties*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 32, 1389-1392.

Michelsen M.L., Mollerup J.M. (2004) *Thermodynamic models. Fundamentals & computational aspects*, Holte (Denmark), Tie-line.

Mollerup J.M., Michelsen M.L. (1992) *Calculation of equilibrium properties*, «Fluid Phase Equilibria», 74, 1-15.

Mollerup J., Rowlinson J.S. (1974) *The prediction of densities of liquefied natural gas and lower molecular weight hydrocarbon mixtures*, «Chemical Engineering Science», 29, 1373-1381.

Monnery W.D. *et al.* (1995) *Viscosity. A critical review of practical predictive and correlative methods*, «The Canadian Journal of Chemical Engineering», 73, 3-40.

Montel F., Gouel P.L. (1984) *A new lumping scheme of analytical data for compositional studies*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 16-19 September, SPE 13119.

Nikitin E.D. *et al.* (1994) *Critical constants of n-alkanes with from 17 to 24 carbon atoms*, «Journal of Chemical Thermodynamics», 26, 177-182

Olds R.H. *et al.* (1942) *Phase equilibria in hydrocarbon systems. Composition of the dew-point gas in methane-water system*, «Industrial and Engineering Chemistry», 34, 1223-1227.

Patel N.C., Teja A.S. (1982) *A new cubic equation of state for fluids and fluids mixtures*, «Chemical Engineering Science», 37, 463-473.

Pauly J. *et al.* (2000) *Prediction of solid-fluid phase diagrams of light-gases-heavy paraffin systems up to 200 MPa using an equation of state-G^E model*, «Fluid Phase Equilibria», 167, 145-159.

Pedersen K.S. (1995) *Prediction of cloud point temperatures and amount of wax precipitation*, «Society of Petroleum Engineers Production and Facilities», February, 46-49.

Pedersen K.S. *et al.* (1989a) *Characterization of gas condensate mixtures*, in: Chorn L.G., Mansoori G.A. (edited by) *C_{7+} fraction characterization*, New York, Taylor & Francis, 137-152.

Pedersen K.S. *et al.* (1989b) *Properties of oils and natural gases*, Houston (TX), Gulf.

Pedersen K.S *et al.* (1991) *Wax precipitation from North Sea crude oils. 4: Thermodynamic modelling*, «Energy & Fuels», 5, 924-932.

Pedersen K.S. *et al.* (1992) *PVT calculations on petroleum reservoir fluids using mesured and estimated compositional data for the plus fraction*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 31, 1378-84.

Pedersen K.S. *et al.* (2002) *Cubic equations of state applied to HT/HP and highly aromatic fluids*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, San Antonio (TX), 29 September-2 October, SPE 77385.

Peneloux A. *et al.* (1982) *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*, «Fluid Phase Equilibria», 8, 7-23.

Peng D.Y., Robinson D.B. (1976) *A new two-constant equation of state*, «Industrial and Engineering Chemistry. Fundamentals», 15, 59-64.

Peng D.Y., Robinson D.B. (1977) *A rigorous method for predicting the critical properties of multicomponent systems from an equation of state*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 23, 137-144.

Poling B.E. *et al.* (2000) *The properties of gases and liquids*, New York-London, McGraw-Hill.

Quiñones-Cisneros S.E. (2001) *One parameter friction theory models for viscosity*, «Fluid Phase Equilibria», 178, 1-16.

Quiñones-Cisneros S.E. *et al.* (2000) *The friction theory (f-theory) for viscosity modeling*, «Fluid Phase Equilibria», 169, 249-276.

Quiñones-Cisneros S.E. *et al.* (2004) *PVT characterization and viscosity modeling and prediction of crude oils*, «Petroleum Science and Technology», 22, 1309-1325.

Redlich O., Kwong J.N.S. (1949) *On the thermodynamics of solutions. 5: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions*, «Chemical Reviews», 44, 233-244.

Riazi M.R., Daubert T.E. (1980) *Simplify property predictions*, «Hydrocarbon Processing», 59, 115-116.

Sachs W., Meyn V. (1995) *Pressure and temperature dependance of the surface tension in the system natural gas/water. Principles of investigation and the first precise experimental data for pure methane/water at 25ºC up to 46.8 Mpa*, «Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects», 94, 291-301.

Schmidt G., Wenzel H. (1980) *A modified van der Waals type equation of state*, «Chemical Engineering Science», 135, 1503-1512.

Soave G.S. (1972) *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, «Chemical Engineering Science», 27, 1197-1203.

Soave G.S. (1998) *Estimation of critical constants of heavy hydrocarbons for their treatment by the Soave-Redlich-*

Kwong equation of state, «Fluid Phase Equilibria», 143, 29-39.

Speight J.G. (1999) *The chemistry and technology of petroleum*, New York, Marcel Dekker.

Speight J.G. (2001) *Handbook of petroleum analysis*, New York, John Wiley.

Starling K.E. (1973) *Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems*, Houston (TX), Gulf.

Stryjek R., Vera J.H. (1986) *PRSV. An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures*, «The Canadian Journal of Chemical Engineering», 64, 323-333.

Sultanov R.G. *et al.* (1971) *Moisture content of methane at high temperatures and pressures*, «Gazovaia Promyshlennost», 16, 6-8.

Sultanov R.G. *et al.* (1972) *Solubility of methane in water at high temperatures and pressures*, «Gazovaia Promyshlennost», 17, 6-7.

Søreide I., Whitson C.H. (1992) *Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO_2, N_2, and H_2S with pure water and NaCl brine*, «Fluid Phase Equilibria», 77, 217-240.

Twu C.H. (1984) *An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal tar liquids*, «Fluid Phase Equilibria», 16, 137-150.

Twu C.H. *et al.* (1995a) *A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 1: Peng-Robinson equation*, «Fluid Phase Equilibria», 105, 49-59.

Twu C.H. *et al.* (1995b) *A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 2: Redlich-Kwong equation*, «Fluid Phase Equilibria», 105, 61-69.

Wei Y.S., Sadus R. (2000) *Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria*,«American Institute of Chemical Engineers Journal», 46, 169-196.

Weinaug C.F., Katz D.L. (1943) *Surface tensions of methane-propane mixtures*, «Industrial and Engineering Chemistry», 35, 239-246.

Wesselingh J.A., Bollen A.M. (1997) *Multicomponent diffusivities from the free volume theory*, «Transactions. Institution of Chemical Engineers», 75, 590-602.

Whitson C.H. (1983) *Characterizing hydrocarbon plus fractions*, «Society of Petroleum Engineers Journal», August, 683-694.

Whitson C.H., Brule M.R. (2000) *Phase behaviour*, Richardson (TX), Society of Petroleum Engineers.

Won K.W. (1986) *Thermodynamics for solid-solution-liquid-vapor equilibrium. Wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures*, «Fluid Phase Equilibria», 30, 265-279.

Yuan M.D., Todd A.C. (1991) *Prediction of sulphate scaling tendency in oilfield operations*, «Society of Petroleum Engineers. Production Engineering», 6, 63-72.

Zuo Y.X., Guo T.M. (1991) *Extension of the Patel-Teja equation of state to the prediction of the solubility of natural gas in formation water*, «Chemical Engineering Science», 46, 3251-3258.

Zuo Y.X., Stenby E.H. (1996a) *A linear gradient theory model for calculating interfacial tensions of mixtures*, «Journal of Colloid and Interface Science», 182, 126-132.

Zuo Y.X., Stenby E.H. (1996b) *Calculation of surface tensions of polar mixtures with a simplified gradient theory model*, «Journal of Chemical Engineering of Japan», 29, 159-165.

Zuo Y.X., Stenby E.H. (1998) *Calculation of interfacial tensions of hydrocarbon-water systems under reservoir conditions*, «In Situ», 222, 157-180.

Zuo Y.X. *et al.* (1996) *Simulation of the high-pressure phase equilibria of hydrocarbon-water/brine systems* «Journal of Petroleum Science and Engineering», 15, 201-220.

Erling Halfdan Stenby

Wei Yan

Department of Chemical Engineering
Technical University of Denmark
Lyngby, Danimarca

1.2

Origine, migrazione e accumulo del petrolio

1.2.1 L'origine del petrolio

La composizione estremamente complessa del petrolio (il termine include sia l'olio sia il gas) riflette gli effetti combinati di tutti i processi che sono all'origine degli accumuli petroliferi e che ne determinano il destino nel corso delle ere geologiche. Poiché le condizioni geologiche e geochimiche nelle quali tali processi si svolgono possono variare notevolmente da un luogo all'altro, la composizione del petrolio può mutare di conseguenza. Nella sua composizione il petrolio contiene alcuni segnali molecolari che consentono di ricostruirne l'origine e la storia geologica. Di regola, il petrolio non ha mai avuto origine nel giacimento da cui lo si estrae, ma è il risultato di una lunga serie di processi che ne precedono l'accumulo. Quest'ultimo ha luogo nei bacini sedimentari e può essere individuato attraverso l'attività esplorativa, se si verificano le seguenti condizioni geologiche (**fig. 1**):

- formazioni di roccia madre in grado di generare petrolio in presenza di adeguate condizioni termiche nel sottosuolo;
- compattazione dei sedimenti con conseguente espulsione del petrolio dalla roccia madre e passaggio nelle rocce serbatoio (migrazione primaria);
- rocce serbatoio dotate di porosità e permeabilità sufficienti a consentire il flusso del petrolio attraverso il reticolo dei pori (migrazione secondaria);
- configurazioni strutturali degli strati sedimentari tali che le rocce serbatoio formino delle trappole, cioè dei contenitori naturali nel sottosuolo in cui il petrolio tende ad accumularsi;
- occorre che le trappole siano sigillate in alto da uno strato di sedimenti impermeabili (roccia di copertura), per impedire al petrolio di fuoriuscire;
- nella storia di un bacino sedimentario la sequenza dei processi di generazione/migrazione e di accumulo nelle trappole deve essersi svolta seguendo un preciso ordine cronologico;
- condizioni favorevoli alla preservazione dell'accumulo petrolifero nel corso delle ere geologiche, ovvero assenza di fenomeni distruttivi, come la fratturazione della roccia di copertura con conseguente dispersione del petrolio o un forte riscaldamento, con la trasformazione dell'olio in gas.

La questione dell'origine del petrolio è stata a lungo al centro di un acceso dibattito, nel corso del quale sono state formulate innumerevoli teorie, ipotesi e speculazioni. Alcuni decenni or sono furono avanzate diverse idee su una possibile origine inorganica, tra le quali per es. quella che il petrolio potesse essere il prodotto di una reazione tra carburo di ferro e acqua nelle viscere della crosta terrestre. I principali indizi a favore di queste teorie erano la presenza sporadica di inclusioni di idrocarburi fluidi e di bitumi solidi all'interno di rocce ignee e alcuni casi di giacimenti di olio e gas alloggiati nelle fratture del basamento cristallino (per es., graniti, basalti e

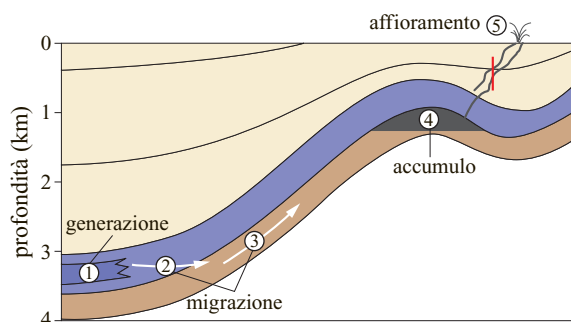



fig. 1. Principali condizioni geologiche e processi geochimici richiesti per la formazione di giacimenti petroliferi nei bacini sedimentari: formazione di petrolio nella roccia madre (1), migrazione primaria (2), migrazione secondaria (3), accumulazione in una trappola (4) e manifestazione in superficie in conseguenza della fratturazione delle rocce di copertura (5).

rocce metamorfiche). Tuttavia, nella maggior parte dei casi è stato possibile dimostrare che il petrolio si era formato in origine in una roccia sedimentaria ed era stato trasportato in un secondo momento nel granito, per es. da un flusso convettivo di fluidi acquosi mineralizzanti, oppure aveva compiuto una lunga migrazione a partire da lontani strati sedimentari e si era accumulato nelle fratture del basamento cristallino. La formazione di giacimenti petroliferi nel basamento roccioso è estremamente rara e non riveste grande importanza dal punto di vista commerciale, se paragonata alle riserve di idrocarburi contenute nei bacini sedimentari, che formano la vasta maggioranza dei giacimenti (Selley, 1998). Le prove a favore di un'origine organica del petrolio appaiono oggi schiaccianti. Tra queste, una delle più convincenti è la costante presenza in tutti i tipi di petrolio di molecole di marker biologici come le porfirine, gli sterani e gli hopani. La struttura estremamente specifica di tali molecole esclude che possano essere frutto di una sintesi inorganica, ma depone chiaramente e univocamente a favore dell'ipotesi di una loro derivazione da strutture molecolari sintetizzate da organismi viventi.

A

B

fig. 2. Stratificazione e laminazione sottile ben visibili presentate spesso dalla roccia madre di litologia silicoclastica: A, un affioramento (notare il temperino tascabile per la scala, foto di D. Leythaeuser); B, sottile sezione di roccia vista al microscopio (la larghezza dell'immagine è di due centimetri, foto di R. Littke).

Le rocce madri petrolifere

Sono dette rocce madri petrolifere le rocce silicoclastiche a grana sottile, ricche di argilla (argilliti, scisti) o le rocce carbonatiche di colore scuro (calcari, marne) che hanno generato ed espulso idrocarburi in quantità apprezzabili. Una roccia madre petrolifera è caratterizzata da tre attributi indispensabili: deve possedere un contenuto sufficiente di materia organica di origine biologica, finemente dispersa al suo interno; questa materia organica deve avere una composizione specifica, cioè deve essere ricca di idrogeno; la roccia madre deve trovarsi a una certa profondità ed essere sottoposta a determinate temperature sotterranee, per consentire l'avvio del processo di formazione del petrolio attraverso la decomposizione termica del kerogene. Sono stati stabiliti, su basi empiriche, livelli minimi di concentrazione di carbonio organico totale (TOC) dell'1,5% per le rocce madri con litologie silicoclastiche e dello 0,5% per quelle carbonatiche (Hunt, 1996). La concentrazione di carbonio di origine organica è una misura approssimativa del contenuto di materiale organico di una roccia, infatti la materia organica è composta prevalentemente di carbonio, ma contiene anche quantità minori di eteroelementi (azoto, zolfo e ossigeno). La concentrazione minima di carbonio organico nella roccia madre è in relazione con il rapporto tra la quantità di petrolio generata e la capacità di immagazzinamento interno delle rocce, cioè la loro porosità. Se la quantità di materia organica è troppo bassa, le scarse quantità di petrolio generate non eccedono la capacità di immagazzinamento della roccia e pertanto non si ha espulsione di petrolio. La maggior parte delle rocce madri che hanno generato ed espulso quantità commercialmente rilevanti di petrolio presentano concentrazioni di TOC comprese tra il 2 e il 10%. Un esempio di roccia madre di litologia silicoclastica particolarmente prolifica è la formazione argillosa del Giurassico superiore di Kimmeridge, nel bacino del Mare del Nord, che ha generato la maggior parte dell'olio accumulato nei numerosi e ricchi giacimenti della zona. I suoi contenuti di TOC oscillano prevalentemente tra il 5 e il 12% (Bordenave *et al.*, 1993). Un esempio di roccia madre petrolifera di litologia carbonatica di buona qualità è fornito invece dalle formazioni calcaree del Triassico di Meride, da cui proviene l'olio presente nei numerosi giacimenti della valle del Po, nell'Italia settentrionale, e che presenta contenuti di TOC compresi tra lo 0,5 e l'1,5% (Leythaeuser *et al.*, 1995). Le rocce madri petrolifere di litologia carbonatica di solito hanno concentrazioni di TOC significativamente più basse, in base alla qualità e alla composizione della materia organica in esse contenuta, che generalmente è più ricca di idrogeno.

La maggior parte delle rocce madri petrolifere presenta colori che variano dal marrone scuro al nero. Ciò è dovuto alla presenza di materia organica finemente dispersa, ma anche di cristalli di pirite (FeS_2), anch'essi finemente dispersi. Molte rocce madri di litologia silicoclastica sono caratterizzate da una tipica struttura lamelliforme (la **fig. 2** mostra un esempio di stratificazione sottile, in scala millimetrica e submillimetrica). Una volta giunti in superficie ed esposti agli agenti atmosferici, questi livelli sottilissimi tendono a separarsi, conferendo all'affioramento l'aspetto di una pila di fogli di carta scompaginati (da cui il nome di 'scisto cartaceo'). La struttura lamelliforme è dovuta alle particolari condizioni prevalenti durante il processo di deposizione del fango ricco di materiali organici, che si è pietrificato durante il seppellimento e trasformato in roccia madre. Nella maggior parte delle rocce madri di litologia carbonatica la materia organica tende a essere distribuita in modo eterogeneo, concentrandosi spesso in sottili lamine galleggianti in una massa di fondo povera di materia organica. Questi livelli si formano nel sottosuolo attraverso un processo chiamato soluzione da pressione, che comporta una ridistribuzione dei minerali carbonatici e una nuova cristallizzazione di questi ultimi, che risultano così separati dalle particelle di materia organica.

I processi di sedimentazione della roccia madre

La formazione di sedimenti ricchi di materia organica è legata a precise condizioni dell'ambiente in cui avviene la deposizione. Questi sedimenti si depositano in ambienti acquosi che ricevono un apporto costante di materia organica, ossia di residui di organismi morti, e di particelle sedimentarie. In ambienti subaerei la materia organica viene degradata dai processi di ossidazione chimica e biologica in tempi brevi dopo la deposizione. La sedimentazione di roccia madre di buona qualità può avvenire in ambiente marino o lacustre sotto forma di fanghi ricchi di materia organica, purché le acque del fondo siano povere di ossigeno, cioè prevalgano le condizioni riducenti. Se la concentrazione di ossigeno presente in queste acque è inferiore a 0,1 ml/l, l'ambiente è detto anaerobico, se è compresa tra 0,1-1,0 ml/l è detto disaerobico, mentre in presenza di concentrazioni ancora superiori si parla di ambiente ossigenato. Gli ambienti anaerobici o disaerobici richiedono condizioni di acqua stagnante, poiché una circolazione turbolenta dell'acqua determina un costante ricambio dell'ossigeno presente. Esempi recenti di sedimentazione in ambienti anaerobici o disaerobici sono ampiamente diffusi nel Mar Nero, nel Golfo di Maracaibo, nella piattaforma continentale al largo delle coste della Namibia, lungo le coste del Perù e della penisola araba, così come nelle zone più profonde dei laghi dell'Africa orientale (Hunt, 1996). I sedimenti depositati in queste aree presentano valori di TOC superiori al 4%. In condizioni di acqua stagnante, l'energia di trasporto dell'acqua per le particelle minerali è quasi inesistente. Solo le particelle a grana molto sottile, e in particolare i minerali delle argille, si depositano lentamente lungo la colonna d'acqua insieme con i residui di organismi viventi. In queste condizioni gli unici organismi in grado di sopravvivere sono i batteri anaerobici, mentre sono del tutto assenti quegli organismi come vermi, lumache, gamberetti, ecc. (fauna bentonica) che vivono usualmente sul fondo, scavando per una profondità di pochi decimetri i sedimenti del fondo alla continua ricerca di cibo. Questa attività distrugge la struttura orizzontale originale del fondo, rimescolando la disposizione delle particelle di sedimento (bioturbazione). Negli ambienti anaerobici, invece, l'originale disposizione orizzontale dei sottili strati sedimentari si conserva sotto forma di struttura lamelliforme, determinando condizioni particolarmente favorevoli alla preservazione della materia organica. Oltre a determinare l'assenza di organismi bentonici che si nutrono di materia organica, la scarsissima presenza o l'assoluta mancanza di ossigeno impedisce i processi di ossidazione chimica. Inoltre, la velocità di decomposizione della materia organica da parte dei batteri anaerobi è molto inferiore a quella dei batteri aerobi. Alcune specie di batteri anaerobi che vivono nei pori del sedimento consumano una parte della materia organica, riducendo il solfato (SO_4^{2-}) dell'acqua marina e producendo solfuro di idrogeno (H_2S), una sostanza tossica. Negli ambienti di sedimentazione di tipo silicoclastico, è sempre disponibile ferro disciolto per rimuovere il solfuro di idrogeno tramite la formazione di pirite (FeS_2). In effetti, spesso la fine struttura di queste colonie di batteri è conservata sotto forma di minuscoli aggregati di cristalli di pirite, chiamati framboidi. Gli ambienti di sedimentazione di tipo carbonatico sono caratterizzati in genere da una scarsa presenza di ferro disciolto. Il solfuro formato dalla riduzione batterica del solfato reagisce chimicamente con la materia organica (vulcanizzazione), generando, al termine del processo, petroli ad alto tenore di zolfo. Tali oli sono meno pregiati dal punto di vista economico, in quanto i composti del solfuro creano problemi durante il processo di raffinazione.

Esistono fondamentalmente tre possibili scenari in cui il processo di sedimentazione si svolge in condizioni favorevoli alla conservazione della materia organica (Demaison e Moore, 1980). Il sistema sedimentario del cosiddetto modello di stagnazione richiede la presenza di un bacino ristretto o a soglia, ossia di un bacino marino caratterizzato da uno scambio molto limitato con il mare aperto (**fig. 3 A**). Questo è il caso, per es., del Mar Nero, che raggiunge una profondità di 2.500 m ma è collegato al Mediterraneo da un passaggio profondo appena 25 m. A causa delle grandi quantità di acqua dolce riversate in questo mare dai fiumi che vi sfociano, le sue

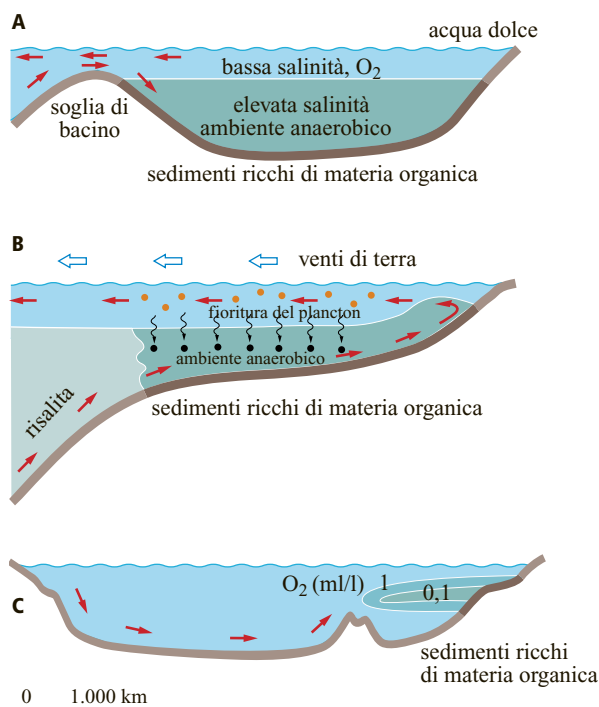



fig. 3. Deposizione di sedimenti ricchi di materia organica in condizioni di scarsità di ossigeno: A, stagnazione; B, produttività; C, zona di minima ossigenazione (modificati conformemente a Demaison e Moore, 1980).

acque di superficie presentano livelli di salinità piuttosto bassi. Questa massa d'acqua superficiale tende a fluire nel Mediterraneo, mentre da quest'ultimo si riversano nel Mar Nero acque più salate, e quindi più dense, che formano una corrente di profondità. Questa corrente segue la topografia del fondale colmando tutte le zone più profonde del Mar Nero. In questo modo si forma una colonna d'acqua stratificata, con un contatto ben definito tra acque ad alta salinità e quindi alta densità in basso, e acque a bassa salinità in alto. Il gradiente tra le due acque, che nel Mar Nero si colloca sempre ad appena 80-100 m di profondità, è chiamato aloclino. Al di sotto dell'aloclino giace un'immensa massa d'acqua stagnante che offre condizioni particolarmente favorevoli alla conservazione delle alghe morte, che scendono verso il fondo abbandonando la fascia superficiale dove avevano trovato la luce e le sostanze nutritive necessarie alla loro crescita (bioproduttività). Il secondo tipo di sistema sedimentario è il cosiddetto modello di produttività (**fig. 3 B**). In alcune zone degli oceani esistono correnti di profondità ricche di sostanze nutritive che risalgono i margini della placca continentale a partire dalle zone più profonde delle scarpate. Quando raggiungono la fascia penetrata dai raggi solari (zona eufotica), danno luogo a una crescita massiccia di alghe (fioritura del fitoplancton). L'attività fotosintetica delle alghe produce enormi quantità di biomassa vegetale, che rappresenta il primo anello della catena alimentare marina: le alghe alimentano lo zooplancton, che a sua volta alimenta i pesci e così via. Dopo la morte, i resti di questi organismi (una biomassa costituita soprattutto da fitoplancton) sprofondano nella colonna d'acqua e iniziano a putrefarsi e decomporsi. A causa della gran quantità di materiale organico in decomposizione, il consumo di ossigeno è così rapido da portare ben presto alla creazione di un ambiente anaerobico o disaerobico nella colonna d'acqua. Anche in questo caso, si può rilevare l'esistenza di una netta separazione tra le acque scarsamente ossigenate, in basso, e quelle più vicine alla superficie e ricche d'ossigeno, divise dalla cosiddetta barriera redox. Una volta giunta sul fondo dell'oceano, la materia organica è parzialmente decomposta dai microrganismi. In questo modo, una certa quantità di biomassa di origine batterica viene ad aggiungersi alla materia organica sedimentaria. I contenuti di TOC dei sedimenti depositati in queste condizioni ambientali sono compresi tra il 2 e il 4%. Infine, la deposizione di sedimenti ricchi di materiali organici può avvenire nel quadro di un terzo scenario, legato in questo caso al sistema di circolazione di profondità degli oceani (**fig. 3 C**). Correnti di acqua fredda ad alta densità, generate nelle zone artiche e antartiche, scorrono sul fondo degli oceani verso le latitudini più basse. Quando, durante il loro tragitto, incontrano rilievi sottomarini di una certa importanza, sospingono grandi masse di acque di profondità, ricche di sostanze nutritive, verso la superficie dell'oceano, dando il via a una serie di processi e di effetti simili a quelli di un'area di risalita, che causano la formazione di una zona di minima ossigenazione in mare aperto. Quando questa zona viene a contatto con una placca continentale, si ha la deposizione di sedimenti ricchi di materia organica. Questo fenomeno è osservabile in diverse parti del globo, tra cui le zone più profonde della piattaforma continentale al largo delle coste dell'India e del Pakistan. Quanto abbiamo detto finora a proposito dell'apporto di materia organica nei processi di sedimentazione in mare si applica anche ai grandi laghi, come quelli della Rift Valley, nell'Africa orientale. La biomassa prodotta dalle alghe e dai batteri si deposita nelle acque anaerobiche o disaerobiche dei laghi più profondi, che non sono mai soggette a rimescolamento (*overturn*).

Tutti gli ambienti marini e di acqua dolce in cui si svolgono processi sedimentari possono ricevere un ulteriore apporto di materia organica sotto forma dei resti delle piante cresciute sulle alture della terraferma e trasportati dai fiumi, dai ghiacciai o dal vento. A differenza della biomassa prodotta dalle alghe e dai batteri, ricca di idrogeno, la materia organica vegetale di origine terrestre presenta in genere un elevato tenore di ossigeno, a causa dell'alta percentuale di materiali precursori

derivati dalla cellulosa e dalla lignina, con l'eccezione delle spore e delle cuticole delle foglie, che sono più ricche di idrogeno. In effetti, la materia organica presente nella maggior parte dei sedimenti assimilabili alla roccia madre è composta da una miscela di residui di organismi marini e di vegetazione terrestre. A seconda della prevalenza di materiale organico dell'una o dell'altro tipo, la roccia madre produrrà idrocarburi liquidi o gassosi.

La materia organica solida contenuta nella roccia madre, insolubile nei solventi organici a basso punto di ebollizione, è detta *kerogene*. Il kerogene è in parte prodotto dall'accumulo di sostanze macromolecolari resistenti di origine biologica, quali lipidi cellulari, pareti cellulari delle alghe, membrane, cuticole, spore e polline, e in parte si forma all'interno dei sedimenti, nel corso di un processo chiamato *diagenesi*, un termine con cui si designa l'insieme di tutti i processi geochimici e mineralogici che si svolgono nella porzione superiore di una colonna sedimentaria.

La materia organica è sintetizzata dagli organismi viventi sotto forma di biopolimeri, per es., i carboidrati, le proteine, la lignina, ecc. Dopo la morte dell'organismo, questi biopolimeri si decompongono rapidamente nei loro biomonomeri costitutivi, per esempio i carboidrati in zuccheri, le proteine in aminoacidi e così via. Questi biomonomeri non rimangono stabili in un ambiente sedimentario, ma sono riconvertiti, attraverso una serie di reazioni controllate da enzimi batterici, in materiali organici policondensati di tipo polimerico, come gli acidi umici, gli acidi fulvici e le sostanze umiche. Una profondità di poche centinaia di metri è sufficiente per trasformare questi ultimi in kerogene, che è stato definito un geopolimero (Tissot e Welte, 1984), benché, in senso strettamente chimico, non si tratti di un polimero ma piuttosto di una complessa miscela di sostanze ad alto peso molecolare. I mattoni che ne costituiscono l'ossatura sono principalmente i sistemi ciclici aromatici policondensati, dotati di catene laterali di varie lunghezze, connesse tra loro da diversi gruppi funzionali, per es. ponti di esteri, chetoni o solfuri. Riassumendo, il kerogene è una miscela di biomassa trasformata dai processi diagenetici e di composti di origine biologica non modificati (Killops e Killops, 1993). Un utile approccio preliminare di tipo geochimico al problema della complessa composizione del kerogene è fornito dall'analisi elementare e dalla valutazione della relazione tra il rapporto atomi di idrogeno/atomi di carbonio (H/C) e il rapporto atomi di ossigeno/atomi di carbonio (O/C, **fig. 4**). Grazie a questi metodi si è giunti a classificare la grande varietà di kerogeni esistenti in natura in tre grandi classi, chiamate tipo I, tipo II e tipo III (Tissot e Welte, 1984). I kerogeni di tipo I, dotati di un alto rapporto H/C, hanno origine prevalentemente da biomasse algali e batteriche e la loro composizione chimica è caratterizzata da elevate percentuali di lunghe catene alifatiche. L'elevato rapporto H/C dei kerogeni del tipo II è invece la conseguenza di un apporto particolarmente consistente di biomassa algale; questi kerogeni sono formati da una miscela di sistemi ciclici di idrocarburi saturi (nafteni) e da catene alifatiche, oltre che da sistemi ciclici aromatici policondensati. La formazione di entrambi questi tipi di kerogene richiede che la sedimentazione avvenga in ambiente anaerobico. Un sottogruppo della seconda categoria è rappresentato dal tipo II-S, cioè dai kerogeni ad alto tenore di zolfo (non mostrati nella fig. 4), che hanno origine da ambienti di sedimentazione carbonatici. Di conseguenza, i petroli generati da rocce madre carbonatiche contengono in genere un'elevata quantità di zolfo (oltre l'1,5%). I kerogeni del tipo III, al contrario, sono caratterizzati da alti rapporti O/C e da bassi rapporti H/C. L'elevato contenuto di ossigeno, presente principalmente sotto forma di gruppi carbossilici (—COOH), può essere dovuto sia a un elevato

EVOLUZIONE DEL FLUIDO	ZONA	STADIO
biossido di carbonio e acqua	immaturo	diagenesi
idrocarburi liquidi	olio	catagenesi
idrocarburi gassosi (C_1-C_4)	gas umido (condensato)	
metano	gas secco	metagenesi

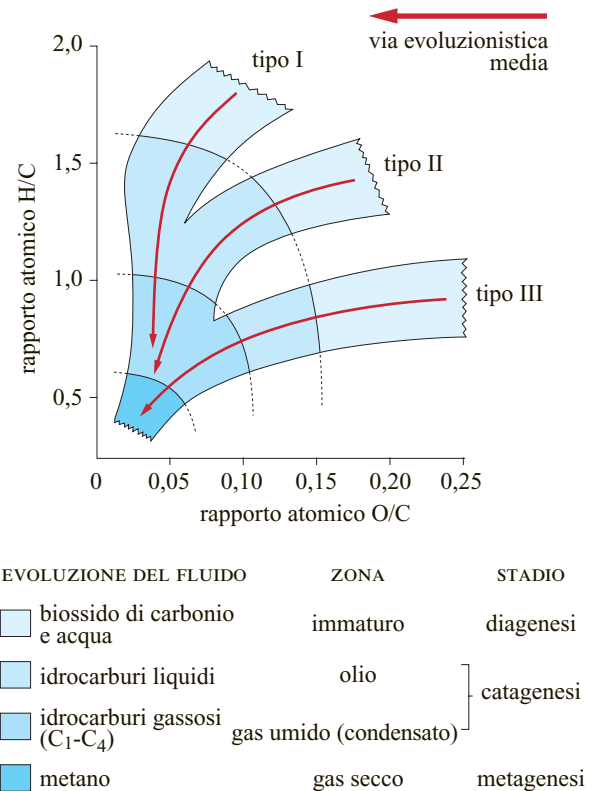



fig. 4. Variazione dei rapporti atomici H/C e O/C nella composizione di base dei diversi kerogeni di origine naturale (il cosiddetto diagramma di van Krevelen). I kerogeni sono classificati in base a tre tipi e la parte più chiara di ognuno di essi indica la composizione di base della materia organica nei sedimenti depositati in epoca recente (stadio diagenetico). Con l'aumento della profondità, la trasformazione del kerogene prosegue passando agli stadi della catagenesi e della metagenesi (Killops e Killops, 1993).

apporto di residui di piante terrestri, sempre molto ricchi di strutture derivate dalla cellulosa e dalla lignina, sia alla sedimentazione di materia organica di qualunque tipo derivata dalla decomposizione di organismi marini in ambienti disaerobici o ossici. I giacimenti di roccia madre più prolifici dal punto di vista della produzione di olio appartengono quasi sempre al tipo II. I kerogeni del tipo I sono piuttosto rari e sono limitati quasi esclusivamente agli scisti bituminosi (rocce che non contengono petrolio, ma elevate concentrazioni di kerogene, che può essere trasformato artificialmente in olio riscaldando la roccia a 500 °C in un'atmosfera inerte). Le rocce madri contenenti kerogene di tipo III generano scarse quantità di olio ma molto più gas e condensato, in presenza di adeguate temperature sotterranee.

Una frazione variabile del kerogene contenuto nella roccia madre si presenta sotto forma di particelle di dimensioni visibili al microscopio. Nella maggior parte dei casi, è possibile risalire alle origini biologiche o diagenetiche delle singole particelle, identificandole come resti di alghe, cuticole delle foglie, spore o tessuti erbosi (Taylor *et al.*, 1998). Tali particelle possono essere separate da un campione di roccia mediante un adeguato trattamento con acido (HCl, HF) e vengono designate per questo con il termine generico di macerali. Alcuni di questi macerali, che presentano un alto contenuto di idrogeno e una spiccata fluorescenza ai raggi UV, sono chiamati collettivamente *exinite*. Un altro gruppo di queste sostanze, chiamate *vetrinite*, deriva da tessuti legnosi del tutto o parzialmente gelatinizzati nel corso della diagenesi. I macerali che costituiscono l'*inertinite* derivano invece da particelle organiche che, nell'ambiente di sedimentazione, sono state ossidate chimicamente o dai batteri.

La formazione del petrolio

Gli idrocarburi liquidi e gassosi sono generati dalla decomposizione termica del kerogene contenuto nei giacimenti di roccia madre. La temperatura di queste rocce cresce con l'aumento della profondità e, oltre una certa soglia, la frazione chimicamente labile del kerogene inizia a trasformarsi in composti petroliferi (**fig. 5**, McKenzie e Quigley, 1988). Il principale meccanismo di reazione è la rottura (cracking) dei legami tra gli atomi di carbonio, che richiede il superamento di certi livelli minimi nell'apporto di energia termica (energia di attivazione). I livelli di energia di attivazione variano secondo la posizione e il tipo del legame carbonio-carbonio nella struttura del kerogene. I legami tra gli atomi di carbonio e quelli degli eteroelementi (azoto, zolfo e ossigeno) sono più labili, ovvero si spezzano più facilmente. I primi prodotti generati dalla roccia madre nel corso della fase di sprofondamento sono quindi i composti di azoto, zolfo e ossigeno, insieme a diossido di carbonio e acqua (v. ancora fig. 4). A temperature più elevate, ha inizio la formazione di composti petroliferi con il cracking dei legami tra gli atomi di carbonio nella struttura del kerogene, che perde così le lunghe catene alifatiche e le strutture ad anello sature. Queste reazioni producono gradualmente una serie di cambiamenti della composizione elementare del kerogene (in particolare una diminuzione del suo contenuto di idrogeno), che sono espressi nel diagramma di van Krevelen per ciascun tipo di kerogene sotto forma di linee di tendenza, i cosiddetti tracciati evolutivi (v. ancora fig. 4).

La formazione di idrocarburi liquidi e gassosi nella roccia madre è una conseguenza naturale dell'aumento della temperatura del sottosuolo nel corso delle ere geologiche. Nel processo di trasformazione del kerogene provocato dall'aumento della temperatura, chiamato maturazione, si distinguono due fasi, la *catagenesi* e la *metagenesi* (fig. 4; Tissot e Welte, 1984). In relazione allo stadio di avanzamento della formazione del petrolio, la materia organica è detta immatura prima dell'avvio della formazione di idrocarburi, matura quando il processo è

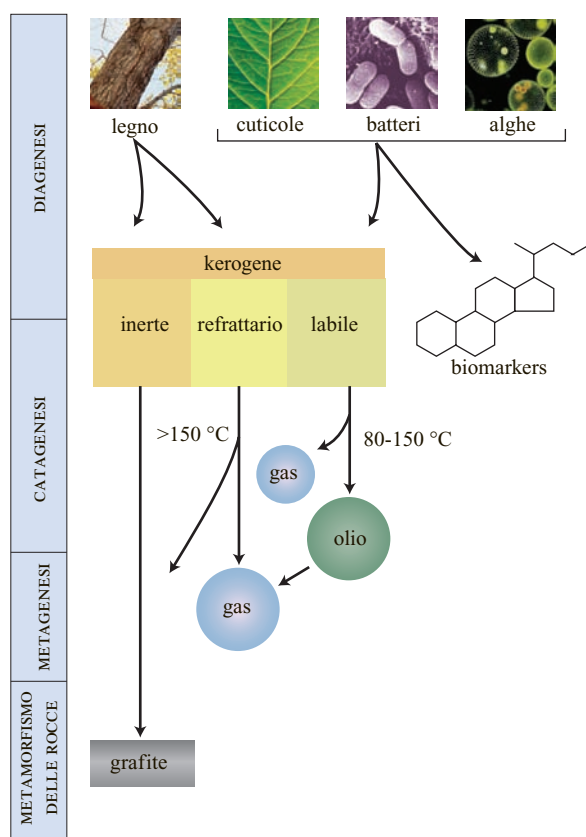



fig. 5. Principali condizioni e processi necessari alla formazione del kerogene a partire dai suoi precursori biologici e alla sua trasformazione in prodotti petroliferi con l'avanzare del processo di maturazione (modificato conformemente a McKenzie e Quigley, 1988).

in corso e ipermatura quando le reazioni hanno avuto termine. La principale forza motrice nei processi di maturazione della roccia madre e di formazione del petrolio è il calore. A tale riguardo, le temperature massime raggiunte, ossia il tasso di riscaldamento così come il tempo di esposizione alle temperature massime, assumono una particolare importanza. L'intervallo di temperatura in cui si ha formazione di idrocarburi liquidi è detto 'finestra dei liquidi' o 'finestra dell'olio', e si estende tra gli 80 e i 150 °C. Ai fini della prospezione petrolifera è di fondamentale importanza stabilire l'esatto stadio di avanzamento delle reazioni di formazione degli idrocarburi in una particolare roccia madre. A tale scopo si misurano i cosiddetti parametri di maturazione, che forniscono una rappresentazione integrale tempo-temperatura delle condizioni sperimentate dalla materia organica di una data roccia madre, ovvero permettono di valutare in modo indiretto le paleotemperature e la durata dell'esposizione a esse. I parametri di maturazione più comunemente utilizzati sono il potere riflettente della vetrinite e gli indici di maturità dei marker biologici. Le particelle di vetrinite, contenute in tracce in molti tipi di roccia madre, possono essere individuate per mezzo di un microscopio a riflettanza. Quanto più è avanzato il processo di maturazione, tanto più aumenta la capacità delle particelle lucide di vetrinite di riflettere un raggio di luce bianca. La percentuale di luce riflessa è misurata in rapporto a uno standard vitreo ed espressa come percentuale di riflettanza della vetrinite. Sulla base di risultati empirici ottenuti attraverso lo studio di un'ampia casistica, è stato dimostrato che la finestra dell'olio delle rocce madri petrolifere contenenti kerogene del tipo II si estende su un intervallo di maturità corrispondente a una percentuale di riflettanza della vetrinite compresa tra 0,5 e 1,3. Nell'intervallo di maturità definito da valori di riflettanza compresi tra l'1,3 e il 2%, vengono generati idrocarburi a basso peso molecolare, sotto forma di condensati e di gas umidi. Quando il livello di maturità supera una percentuale di riflettanza della vetrinite pari a 2, si ha esclusivamente la formazione di gas secco (v. ancora fig. 4, Tissot e Welte, 1984). La causa di questo graduale passaggio dalla formazione di idrocarburi liquidi a quella di condensato e poi di gas è da ricercare nell'esaurimento di composti ad alto contenuto di idrogeno nel kerogene. Il risultato finale del processo di maturazione è la trasformazione di un kerogene inizialmente ricco di idrogeno in una miscela di composti ad alto contenuto di idrogeno (olio, gas, condensato), da una parte, e in un kerogene povero di idrogeno (kerogene inerte, v. ancora fig. 5), dall'altra. Se in seguito gli strati contenenti quest'ultimo tipo di kerogene sprofondano ulteriormente, venendo sottoposti a condizioni di pressione e di temperatura in grado di innescare processi di metamorfismo roccioso, il kerogene subirà mutamenti strutturali ancora più importanti, trasformandosi infine in grafite minerale (v. ancora fig. 5).

La roccia madre contenente kerogene di tipo III, dotato di una natura chimica maggiormente rifrangente refrattaria (v. ancora fig. 5), inizia a generare prevalentemente gas e condensato, accompagnati da scarse quantità di idrocarburi liquidi, solo dopo uno stadio di maturità definito da una percentuale di riflettanza della vetrinite pari a 0,7. Un altro metodo per valutare lo stadio di maturità di un kerogene consiste nel controllare i mutamenti dei rapporti tra alcuni specifici marker biologici, poiché lo stress termico provoca cambiamenti nella struttura stereochimica delle singole molecole dei marker. La disposizione spaziale dei gruppi metilici ($—CH_3$) o degli atomi di idrogeno appartenenti alla struttura ciclica o alle catene laterali, muta sistematicamente in funzione dell'aumento della temperatura (isomerizzazione configurazionale). In tal modo, la forma biologica originale della molecola, per ciò che riguarda la disposizione tridimensionale di questi gruppi particolari, viene gradualmente modificata in una forma più stabile dal punto di vista termico. È possibile seguire con esattezza il procedere di tali trasformazioni misurando la concentrazione dei prodotti di partenza e di quelli che hanno reagito, che vengono espresse sotto forma di rapporti (Waples e Machihara, 1991). Per effettuare queste misurazioni si usano varie tecniche cromatografiche, e in particolare una combinazione di gascromatografia e di spettrometria di massa (GC/MS). Per molte di queste reazioni stereochimiche è stato possibile individuare i tracciati molecolari e calibrarli in rapporto ai diversi stadi di maturità. Il grande vantaggio di questo metodo di valutazione dello stadio di maturità consiste nel fatto che lo si può applicare anche a campioni di petrolio greggio.

La posizione della finestra dell'olio in relazione ai valori specifici di tutti i parametri di maturità sopra discussi è parzialmente flessibile e soggetta a variazioni da una roccia madre all'altra. Ciò è dovuto al fatto che i processi chimici e strutturali responsabili dell'aumento del potere riflettente della vetrinite, o i progressivi mutamenti della struttura stereochimica delle molecole dei marker biologici, obbediscono a leggi di reazione cinetica diverse da quelle che regolano le reazioni di formazione degli idrocarburi. Durante il processo di formazione del petrolio si verificano moltissime reazioni, ciascuna controllata da diverse cinetiche di reazione (energia di attivazione, fattore di frequenza, ecc.). Di conseguenza, la soglia termica di formazione del petrolio non è unica, ma abbraccia una gamma di temperature. Le cinetiche di reazione di numerosi processi di formazione degli idrocarburi sono state calcolate sperimentalmente, allo scopo di elaborare modelli di simulazione numerica degli stessi processi (Schenk *et al.*, 1997) che consentano di valutare la quantità di petrolio in una specifica roccia madre. Una simile valutazione, anche se approssimativa, può essere effettuata misurando in laboratorio la concentrazione dei composti petroliferi, estratti da campioni di

roccia madre opportunamente trattati con solventi organici a basso punto di ebollizione. Nelle zone in cui la roccia madre si trova a scarsa profondità e non ha ricevuto un adeguato riscaldamento, si rilevano concentrazioni molto basse di composti estraibili, che risultano formati principalmente da una miscela di marker biologici e di cosiddetti composti NSO, ossia componenti del petrolio che contengono nella loro molecola eteroatomi (cioè atomi di elementi diversi dal carbonio e dall'idrogeno), di norma rappresentati da azoto (N), zolfo (S) e ossigeno (O). Quando viene raggiunto lo stadio di maturità corrispondente all'apertura della finestra dell'olio, si osserva un immediato aumento delle concentrazioni di estratti, che si presentano in questo caso come una miscela oleosa, composta prevalentemente da idrocarburi con oltre 15 atomi di carbonio per molecola (frazione C_{15+}). La massima concentrazione di estratti segna l'intervallo di maturità corrispondente a condizioni di formazione ottimali. Superato questo intervallo, la diminuzione della concentrazione di estratti indica che la riserva di strutture oleose del kerogene è in via di esaurimento. La soglia inferiore della finestra dei liquidi è raggiunta quando le concentrazioni di estratti sono ridotte ai valori di fondo. Tuttavia, è raro che in natura le cose seguano questo andamento, poiché la concentrazione di estratti non indica soltanto la quantità di idrocarburi C_{15+} formati, ma riflette anche il risultato finale di una serie di processi distruttivi e costruttivi, tra cui la formazione di petrolio mediante decomposizione termica della porzione labile del kerogene, l'espulsione della maggior parte degli idrocarburi generati durante il processo di migrazione primaria e, una volta superato il livello ottimale di formazione, la progressiva rottura degli idrocarburi a catena lunga e la loro conversione in gas.

Nel caso di roccia madre di buona qualità, la percentuale di kerogene labile e convertibile in idrocarburi durante il passaggio attraverso la finestra dei liquidi può raggiungere il 50% del totale. Questo si riflette in un drastico decremento dei contenuti di idrogeno e di TOC del kerogene, man mano che la roccia madre passa da un iniziale stadio di immaturità a quello di maturità e diviene infine ipermatura. Nella sequenza di maturazione degli Scisti a Posidonia del Giurassico inferiore, che costituiscono il principale giacimento di roccia madre petrolifera dell'Europa centrale e occidentale, è stata documentata, nel passaggio dallo stadio di immaturità a quelli successivi, una diminuzione del contenuto di TOC del kerogene pari a circa il 50% e di quello di idrogeno di circa il 90% (Rullkötter *et al.*, 1988). La roccia madre contenente kerogene di tipo III è caratterizzata da basse percentuali di strutture chimicamente labili e pertanto genera scarse quantità di idrocarburi liquidi, mentre l'alto contenuto di strutture refrattarie (v. ancora fig. 5) causa la formazione di idrocarburi gassosi ai livelli superiori di maturità. Le rocce contenenti kerogene di tipo III sono quindi definite in genere rocce gassifere, mentre quelle contenenti kerogene di tipo II sono dette petrolifere. Il rapporto tra le quantità di gas e le quantità di olio (GOR; dove le quantità sono tipicamente espresse in kg) generate da una specifica roccia madre dipende dal tipo di kerogene in essa contenuto e dalla storia delle condizioni termiche subite nel processo di affossamento. Tale rapporto in natura può variare tra valori limite compresi tra 0,1 (giacimento di petrolio) e 100 (giacimento di gas). Di solito, il rapporto gas/olio aumenta con l'avanzare del processo di maturazione della roccia madre. Le crescenti concentrazioni di metano rilevabili nelle rocce situate a maggiore profondità sono una conseguenza delle proprietà di questo gas, il più stabile degli idrocarburi di fronte alle sollecitazioni termodinamiche. Sempre per questa ragione, i giacimenti di petrolio che sprofondano nel sottosuolo con conseguente aumento delle temperature di esposizione sono convertiti in giacimenti di gas secco in seguito a processi di cracking.

L'origine dei gas naturali è più complessa. Le sostanze da cui sono costituiti – idrocarburi e altre componenti – sono generate da diverse fonti (Hunt, 1996). Gli idrocarburi gassosi provengono principalmente da: *a*) attività dei batteri metanogenici; *b*) kerogene di tutti i tipi; *c*) carbone; *d*) cracking degli idrocarburi a catena lunga presenti nell'olio contenuto nei giacimenti e nella roccia madre. I batteri metanogenici generano metano (il cosiddetto metano biogenico) negli strati sedimentari poco profondi attraverso processi di fermentazione o di riduzione del biossido di carbonio. La fermentazione che dà origine al gas di palude segue lo schema di reazione $2CH_2O+2H_2O \rightarrow CH_4+2H_2O+CO_2$, mentre il metano biogenico prodotto dalla riduzione carbonatica si forma secondo lo schema $CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$. Questi processi sono accompagnati da un marcato effetto di frazionamento degli isotopi di carbonio. Per generare metano, infatti, questi batteri preferiscono consumare il più leggero $^{12}CO_2$, invece del più pesante $^{13}CO_2$. Pertanto il metano biogenico così prodotto presenta una concentrazione di isotopi leggeri di carbonio significativamente più alta di quella del metano generato dal cracking del kerogene o del carbone (metano termogenico). Tale differenza nella composizione isotopica relativa a isotopi stabili offre un valido strumento per individuare con esattezza l'origine del metano. Inoltre, i gas generati dai batteri sono formati quasi esclusivamente da metano, mentre i gas termogenici contengono percentuali non trascurabili di etano e di omologhi più pesanti (frazione C_{2+}). Si stima che, di tutti i giacimenti di gas naturale presenti sulla Terra, circa il 20% contenga metano di origine batterica. La maggior parte dei campi di gas naturale della valle del Po e dell'Adriatico settentrionale contiene metano biogenico, come per esempio i campi di Porto Corsini e Porto Garibaldi (Mattavelli *et al.*, 1983). Tenendo conto del limite termico entro cui i batteri metanogenici possono svilupparsi,

è interessante notare che il giacimento di metano biogenico più profondo del mondo si trova in quest'area dell'Italia settentrionale, a 4.467 m di profondità. Gli idrocarburi gassosi di origine termica provengono invece dal cracking di kerogene di vario tipo e di carboni bituminosi. Il kerogene di tipo II, a più alto contenuto di idrogeno, genera una percentuale di idrocarburi C_{2+} maggiore del kerogene di tipo III, che a sua volta genera percentuali più alte di biossido di carbonio e di azoto.

I costituenti dei gas naturali diversi dagli idrocarburi – biossido di carbonio, azoto e solfuro di idrogeno – possono avere origine organica o inorganica (Hunt, 1996). L'origine organica del biossido di carbonio consiste principalmente nella rimozione dei gruppi carbossilici da un kerogene di tipo III (decarbossilazione), mentre quella inorganica risulta in genere dalla dissociazione termica dei carbonati in quelle zone del sottosuolo dove rocce ignee calde entrano in contatto con calcari o dolomiti. L'azoto si forma invece in seguito all'ossidazione dell'ammoniaca (NH_3), prodotta dalla maturazione del carbone, oppure ha origini atmosferiche (aria intrappolata nei pori della roccia) o deriva dall'inclusione di gas in rocce ignee ricche di azoto. Il costituente più indesiderato del gas naturale è il solfuro di idrogeno (H_2S), che occorre separare dal resto prima di pompare il gas nelle condutture e prima della sua raffinazione, a causa della facilità con cui corrode l'acciaio delle tubature e della sua elevata tossicità. La sua origine organica va ricercata principalmente nel cracking delle strutture solforiche organiche presenti nel kerogene contenuto nella roccia madre di litologia carbonatica, in genere ricche di zolfo. Il solfuro di idrogeno può avere anche un'origine inorganica, per riduzione del solfato disciolto nell'acqua interstiziale, che si verifica a temperature superiori ai 100 °C. Questa cosiddetta riduzione termochimica del solfato segue lo schema di reazione $CaSO_4+2CH_2O \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2 + H_2S$, il cui requisito è l'ossidazione degli idrocarburi. Il giacimento di gas naturale di Lacq, nei pressi di Pau, nella Francia sudoccidentale, rappresenta un caso estremo, con il 15% di solfuro di idrogeno, utilizzato per produrre zolfo elementare. Tutti i gas naturali contenenti solfuro di idrogeno sono chiamati gas acidi (*sour gas*), mentre quelli privi di solfuri sono detti gas non corrosivi (*sweet gas*). In alcuni giacimenti di gas sono presenti tracce di componenti estranei quali gas nobili (elio, argon), idrogeno e perfino mercurio. L'elio ha origine dal decadimento radioattivo dei minerali del basamento cristallino contenenti uranio o torio. Infine, i condensati, composti principalmente di idrocarburi appartenenti alla gamma delle benzine, possono avere due origini. La prima è la decomposizione termica, ossia il cracking di petrolio in un giacimento sottoposto ad alte temperature dopo il termine del processo di accumulo. L'altro meccanismo è la cosiddetta separazione-migrazione (Silverman, 1965), un processo che si verifica quando le rocce di copertura di un giacimento petrolifero situato a notevole profondità e sottoposto a forti pressioni, si fessurano a causa dell'attività tettonica. In seguito al rilascio di pressione e alla conseguente volatilizzazione del petrolio, i componenti più leggeri sfuggono sotto forma di gas attraverso le fratture e le faglie e si accumulano nelle trappole superficiali sotto forma di condensati. I condensati che hanno origine da questo tipo di frazionamento per evaporazione sono caratterizzati da spiccati effetti di frazionamento composizionale (Thompson, 1987).

1.2.2 La migrazione del petrolio

La formazione del petrolio attraverso la decomposizione termica del kerogene è il risultato di una serie di processi chimici governati prevalentemente dalla temperatura. La migrazione del petrolio dalla roccia madre in cui ha avuto origine fino alla trappola serbatoio in cui si accumula dipende invece dalle condizioni fisiche e fisico-chimiche degli strati sedimentari attraversati dal petrolio durante il suo percorso. Il fattore che influenza in misura maggiore questo processo è la pressione. Nel sottosuolo si possono distinguere due tipi di pressione. Il primo è la pressione idrostatica, causata dal peso della colonna fluida corrispondente alla rete di pori comunicanti e saturi d'acqua che vanno da una data profondità fino alla superficie del sedimento. Poiché nell'acqua interstiziale del sottosuolo sono disciolte sostanze saline, il gradiente di pressione idrostatica non corrisponde a 10,0 MPa/km (acqua pura), ma piuttosto a 10,4 MPa/km e si applica a tutti i generi di fluidi presenti nei pori, ovvero all'acqua, agli oli e ai gas. La pressione litostatica corrisponde invece alla somma del peso della colonna rocciosa, trasmesso dalla superficie fino a una data profondità attraverso il contatto tra i granuli rocciosi, più il peso della colonna fluida. Il gradiente di pressione litostatica è 24,4 MPa/km (Hunt, 1996). In un bacino sedimentario, qualunque deviazione dalla pressione idrostatica è definita pressione anormale. In alcune zone specifiche si può rilevare un eccesso o un difetto di pressione. L'eccesso di pressione è causato dalla incapacità dei fluidi interstiziali di fuoriuscire dai pori delle rocce in misura proporzionale all'aumento del carico sopportato. Di conseguenza, gli strati di scisto o di argillite sottoposti a sovrapressione presentano anche un fenomeno di sottocompattazione. In alcuni tipi di bacini sedimentari si rileva un terzo genere di gradiente di pressione, il gradiente di pressione idrodinamica o gradiente potenziale del fluido, causato dalla presenza di una corrente d'acqua interstiziale. Questo genere di pressione si osserva nei tratti di arenarie molto porose e molto permeabili, in cui l'acqua scorre da un'area di alimentazione dell'acqua meteorica, situata a una certa altitudine, verso un'area di deflusso, più in basso.

Gli altri fattori fisici e fisico-chimici che governano la capacità del petrolio di spostarsi attraverso le rocce sono la porosità e la permeabilità. La porosità è il volume di spazi vuoti in rapporto al volume totale di una data roccia. Il movimento del petrolio è influenzato non solo dalla quantità di pori in un dato volume di roccia, ma anche dalle loro dimensioni. Nella maggior parte delle rocce, le dimensioni dei pori presentano una notevole varietà, che può essere misurata ed espressa sotto forma di distribuzione della dimensione dei pori. Secondo lo schema di classificazione standard, i pori sono classificati in quattro grandi classi in base alle loro dimensioni: macropori, dotati di larghezze superiori a 50 nm, mesopori, tra 2 e 50 nm, micropori, tra 0,8 e 2 nm, e infine ultramicropori, inferiori a 0,8 nm. Esistono diversi tipi della cosiddetta porosità primaria e secondaria (rispettivamente, derivante dal processo di deposizione di un sedimento oppure generata da reazioni di disintegrazione minerale nel sottosuolo), oltre alla porosità di frattura causata principalmente da movimenti tettonici (Selley, 1998).

Tutti i pori delle rocce presenti nel sottosuolo sono saturi d'acqua, a parte i casi in cui l'acqua è stata espulsa dal petrolio. Un altro requisito essenziale del movimento del petrolio all'interno di una roccia è la permeabilità di quest'ultima, cioè il grado di interconnessione dei pori. La capacità di un fluido (acqua, petrolio o gas) di attraversare una roccia porosa dipende da tale permeabilità, che è misurata in base alla legge di Darcy ed espressa in darcy (d), ognuno dei quali è suddiviso in 1.000 md. Il rapporto tra la porosità e la permeabilità è molto variabile e dipende principalmente dal tipo di roccia interessato. Infine, il movimento del petrolio attraverso i pori della roccia è influenzato da un altro fattore, la pressione capillare, causata dalla tensione superficiale tra due fasi immiscibili (olio/acqua o gas/acqua). La pressione capillare, di conseguenza, agisce sempre nei sistemi porosi a componente umida mista, cioè in quelli in cui alla presenza dell'acqua si affianca quella di olio o di gas. La pressione capillare di una roccia aumenta in misura inversamente proporzionale alle dimensioni dei pori. I composti petroliferi generati dal kerogene, disponendo di spazi di accumulo molto limitati nei pori primari degli scisti e delle argilliti in cui hanno origine, sono costretti a muoversi attraverso i capillari e i piccoli pori tra i minerali argillosi verso il più vicino strato dotato di maggiore porosità. Questo processo è noto come migrazione primaria (espulsione) e si distingue dalla migrazione secondaria, che si svolge attraverso i pori più ampi delle rocce di transizione e rocce serbatoio, più permeabili (v. ancora fig. 1).

La migrazione primaria

La migrazione primaria del petrolio segue i gradienti di pressione, dal centro dell'area di roccia madre matura verso le zone di contatto con le rocce serbatoio. Molti fattori concorrono alla formazione della pressione. Una delle principali forze motrici della migrazione primaria è la compattazione dei sedimenti, causata dal sovraccarico sopportato. La compattazione porta alla riduzione delle dimensioni dei pori, in seguito all'espulsione dell'acqua interstiziale. I sedimenti argillosi di recente formazione contengono il 60-80% d'acqua. La maggior parte di questa acqua interstiziale viene espulsa per compattazione nei primi 2.000 m di profondità. Tuttavia, nella maggior parte dei bacini a questi questo stadio non si registrano temperature sufficientemente alte da avviare la formazione di idrocarburi. Scendendo ulteriormente, rimane ben poca acqua da espellere. Per questa ragione, il ruolo centrale della compattazione sedimentaria nei processi di migrazione primaria è rimasto a lungo incerto. Tuttavia, oggi sappiamo che la roccia madre di buona qualità subisce un'ulteriore compattazione in seguito all'espulsione degli idrocarburi. Per comprendere meglio questo processo, è necessario considerare le condizioni fisiche di una data roccia madre in termini di rapporti volumetrici. Prendiamo il caso di una roccia madre petrolifera di buona qualità con un contenuto di carbonio organico del 10%. Questa percentuale di peso equivale, tenendo conto della densità della materia organica, al 25% del volume della roccia. Ciò implica che la materia organica solida (il kerogene) agisce da struttura portante, cioè che la pressione litostatica non è sopportata tanto dai contatti tra i granuli rocciosi, quanto dalla rete di kerogene. Tenendo conto che, come abbiamo detto prima, circa la metà di questo kerogene è chimicamente labile e viene progressivamente convertita in petrolio con l'avanzare del processo di maturazione, è evidente che la pressione di compattazione agisce come forza motrice della migrazione primaria.

Nella roccia madre di buona qualità, il petrolio si presenta sotto forma di fase separata (England *et al.*, 1987). Ogni fase oleosa migrante è sottoposta, negli stretti pori delle rocce a grana sottile e originariamente impregnate d'acqua in cui è generata, a pressioni di tipo capillare. La fase oleosa non umida deve superare nel suo percorso la resistenza dell'acqua contenuta nelle piccolissime strozzature della roccia. Solo dopo la formazione di una rete di pori saturi di idrocarburi, in connessione tra loro, il flusso petrolifero può assumere dimensioni consistenti. Si stima che, per dare inizio al processo di migrazione primaria, è necessario che almeno il 20% dei pori sia saturo di petrolio. Un altro meccanismo in grado di fornire la pressione necessaria all'espulsione del petrolio è una certa espansione di volume registrata in seguito alla trasformazione del kerogene solido labile in idrocarburi liquidi e gassosi, con l'aggiunta di un residuo di kerogene inerte. L'espulsione del petrolio è accompagnata da marcati effetti di frazionamento delle diverse classi di composti. I primi a essere espulsi sono gli idrocarburi saturi, mentre i composti NSO rimangono più a lungo nei pori della

roccia madre. Questa tendenza emerge chiaramente se si confrontano la composizione degli estratti dalla roccia madre matura della formazione delle Argille di Kimmeridge, nel Mare del Nord (24,2% idrocarburi saturi, 47,9% composti NSO) e quella del petrolio accumulato nell'intervallo di arenaria del giacimento interstratificato (50,8% idrocarburi saturi, 18,2% composti NSO; Leythaeuser *et al.*, 1988). Nelle classi di composti idrocarbonici saturi e aromatici, non si osservano effetti di frazionamento molecolare in presenza di roccia madre di buona qualità contenente kerogene di tipo II. Questo dimostra che, durante la migrazione primaria, il petrolio si comporta come una monofase fluida oleosa, separata dalla fase acquosa. L'espulsione del petrolio dalle rocce contenenti kerogene del tipo III, tuttavia, produce in genere effetti di frazionamento composizionale (Leythaeuser e Poelchau, 1991). Le piccole quantità di olio vengono infatti trasportate sotto forma di soluzione gassosa. Poiché la solubilità nel gas degli idrocarburi petroliferi è inversamente proporzionale al loro peso molecolare, la composizione dei prodotti generati è diversa da quella della miscela espulsa. In alcuni scisti petroliferi cementati dal carbonato, la porosità e la permeabilità primaria sono così ridotte da impedire un trasporto consistente di idrocarburi. Gli idrocarburi appena generati, inserendosi in questi spazi ristretti, producono un fortissimo aumento della pressione iniziale, a causa del sommarsi della pressione idrostatica originale con la pressione idrodinamica prodotta dall'ingresso dei nuovi idrocarburi nei pori della roccia. Se la pressione aumenta fino a raggiungere l'80% della pressione litostatica, la roccia non è in grado di resistere e si frattura. Si formano così dei reticoli di microfratture che aumentano la permeabilità della roccia, permettendo l'espulsione del petrolio. La quantità del petrolio espulso dalla roccia madre, espressa come percentuale della quantità totale generata, è chiamata efficienza di espulsione. L'efficienza di espulsione aumenta con l'avanzare del processo di maturazione; questo significa che una roccia madre è in grado di espellere tanto più efficacemente il petrolio, quanto più ne produce. Gli strati petroliferi di buona qualità al massimo delle loro capacità generative raggiungono livelli di efficienza di espulsione compresi tra il 60 e l'80% (McKenzie *et al.*, 1987). Il 20-40% del petrolio generato rimane nella roccia madre, adsorbito sulle pareti dei pori o sulle particelle di kerogene. Se in seguito la roccia madre scende a maggiore profondità ed è esposta a temperature più elevate, questi idrocarburi residui sono convertiti in gas (cracking petrolio-gas). In questo modo una roccia a vocazione petrolifera può trasformarsi in una roccia gassifera efficiente.

Un caso particolare riguarda l'espulsione del petrolio da rocce madri di litologia carbonatica. Molte rocce petrolifere estremamente produttive, come la formazione La Luna del Cretaceo superiore in Venezuela o gli strati petroliferi del Giurassico superiore presenti in Medio Oriente, appartengono a questa categoria. Come abbiamo spiegato in precedenza, nella maggior parte dei casi nelle rocce di questo tipo la materia organica è concentrata durante la diagenesi, in seguito a processi di dissoluzione da pressione, in sottili lamine chiamate *solution seams* se disposte in senso orizzontale e stiloliti quando presentano un andamento zigzagante. Nei Calcari di Meride, che costituiscono la roccia madre del petrolio accumulato in molti giacimenti dell'Italia settentrionale, i resti di alghe sono stati compattati all'interno dei *solution seams* in quantità tale da formare un reticolo tridimensionale di kerogene (Leythaeuser *et al.*, 1995). Questa disposizione rappresenta un prerequisito ideale per una efficace formazione ed espulsione di petrolio. Dal momento che i *solution seams* appaiono strettamente sigillati in alto e in basso da cementi a base di carbonato, la formazione di idrocarburi produce un eccesso di pressione dei fluidi contenuti all'interno della roccia e, di conseguenza, un'estesa frammentazione di quest'ultima. La rete di microfratture risultante offre condizioni favorevoli a un'efficace fuoriuscita del petrolio, che si riflette in un elevato livello di efficienza di espulsione.

La migrazione primaria dei componenti del gas naturale si verifica prevalentemente quando essi sono disciolti nel petrolio. Gli oli minerali sono buoni solventi degli idrocarburi gassosi e, a sua volta, il gas compresso è in grado di sciogliere gli idrocarburi liquidi in quantità direttamente proporzionale all'aumento della pressione e della temperatura. A grandissime profondità, la questione se gli idrocarburi migrino allo stato liquido o gassoso è del tutto irrilevante. Quando la pressione supera il punto critico nel diagramma di stato, il petrolio e il gas si presentano infatti come un'unica fase. In presenza di pressioni elevate, il metano è solubile in acqua e, per un processo di diffusione molecolare attraverso i pori saturi d'acqua che segue i gradienti di concentrazione, può essere trasportato efficacemente per brevi distanze fino alla più vicina frattura o faglia nelle rocce o nei carboni gassiferi (Leythaeuser *et al.*, 1982). Il biossido di carbonio è altamente solubile in acqua ed estremamente reattivo, cioè entra facilmente in reazioni minerali come la dissoluzione dei carbonati. Il solfuro di idrogeno presenta le stesse caratteristiche ed è così reattivo da trasformarsi quasi interamente, nel sottosuolo, in zolfo elementare, solfuri ferrosi e composti organici dello zolfo.

La migrazione secondaria

Non appena il petrolio raggiunge l'interfaccia tra roccia madre e roccia serbatoio e penetra in quest'ultima, si stabiliscono condizioni fisiche estremamente differenti. L'aumento dei livelli di porosità e di permeabilità e delle dimensioni dei pori consente la formazione di goccioline d'olio e di reticoli continui di pori interconnessi saturi d'olio. Gli idrocarburi sono trasportati ora sotto forma

di fase discontinua, il cui movimento è governato dal gioco reciproco delle forze motrici e delle resistenze (England *et al*., 1987). La principale forza motrice è la spinta di galleggiamento, causata dalla differenza di densità degli idrocarburi e dell'acqua. La densità dell'olio varia da 0,5 a 1,0 g/cm^3, quella del gas naturale è sempre molto inferiore a 0,5 g/cm^3, mentre l'acqua interstiziale può avere valori di densità compresi tra 1 e 1,20 g/cm^3, a seconda della sua salinità. Questi contrasti di densità si traducono in gradienti di galleggiamento olio/acqua compresi tra 0 e 6,8 kPa/m, mentre quelli gas naturale/acqua sono molto più elevati e variano tra 4,5 e 11 kPa/m (Hunt, 1996). La spinta di galleggiamento aumenta in misura direttamente proporzionale al volume della rete di pori interconnessi saturi di idrocarburi. Un secondo meccanismo di spinta è costituito dalle forze idrodinamiche. La presenza di una corrente attiva di acque interstiziali facilita notevolmente il passaggio delle goccioline di petrolio attraverso le strozzature dei pori. Tuttavia, i sistemi di acque interstiziali dotati di attività idrodinamica sono molto rari. La principale resistenza che queste forze si trovano ad affrontare è quella rappresentata dalla pressione capillare, ossia dalla pressione che gli idrocarburi devono superare per espellere l'acqua dai pori in cui cercano di penetrare. A tale riguardo, molto dipende dalle dimensioni dei capillari. Se questi sono troppo sottili, la pressione necessaria per espellere l'acqua dai pori è maggiore della spinta di galleggiamento della vena di petrolio o della bolla di gas, dando luogo all'intrappolamento.

Quando il serbatoio è costituito da arenaria, la migrazione del petrolio è governata dalla spinta di galleggiamento e, di conseguenza, procede verso la superficie seguendo l'inclinazione degli strati della roccia veicolo. Questo movimento è noto come *updip migration* (v. ancora fig. 1). La velocità del movimento dipende dal volume di petrolio nella rete dei pori interconnessi, cioè dalla sua spinta di galleggiamento, dalla distribuzione delle dimensioni dei pori e dalla permeabilità della roccia serbatoio. Sotto la pressione delle forze capillari, le goccioline di petrolio tendono a occupare i pori di maggiori dimensioni (England *et al*., 1987). Quando il reticolo di pori di grandi dimensioni saturi di idrocarburi raggiunge un'ampiezza sufficiente, si verifica uno sfondamento e ha inizio la migrazione del petrolio. Nelle rocce serbatoio di arenaria, la distribuzione delle dimensioni dei pori è estremamente eterogenea, in gran parte determinata dai processi di sedimentazione e parzialmente modificata durante la diagenesi da reazioni minerali, sotto forma di processi di cementazione. Di conseguenza, il percorso seguito dal petrolio nel corso della migrazione secondaria è in genere suddiviso in molti canalicoli irregolarmente distribuiti in tutto il volume della roccia veicolo. Risulta pertanto impossibile determinare il livello minimo di saturazione dello strato di roccia serbatoio complessivamente necessario per innescare il movimento di migrazione secondaria. La migrazione secondaria non raggiunge mai livelli di efficienza quantitativa pari al 100%. Dopo il passaggio degli idrocarburi attraverso una roccia serbatoio di arenaria, sulle pareti dei pori rimangono tracce di petrolio adsorbito, dette impregnazioni. L'efficienza della migrazione secondaria del petrolio, ossia le perdite associate a questo processo, è ancora poco conosciuta ed è oggetto di molte speculazioni. Ciò è dovuto principalmente alla scarsità degli studi sui sistemi di migrazione naturale. Lo scavo di pozzi esplorativi è diretto principalmente all'individuazione delle trappole, cioè dei siti di rocce serbatoio collocate lungo le direttive della migrazione secondaria, e di conseguenza i campioni disponibili per gli studi sono molto parziali. Servendosi del bilancio di volumi nei bacini sedimentari ben conosciuti, la perdita di petrolio durante la migrazione secondaria è stata stimata come segue: $P_{rm}-P_g=P_{ms}$, dove P_{rm}, P_g e P_{ms} stanno rispettivamente per volume di petrolio generato ed espulso dalla roccia madre, volume di petrolio accumulato nei giacimenti e volume di petrolio perso durante la migrazione secondaria. Nel caso di due bacini sedimentari indonesiani, relativamente piccoli e ben esplorati, è stata stimata una perdita del 50-80% (McKenzie e Quigley, 1988).

Le distanze percorse e le direzioni prese dal petrolio durante la migrazione secondaria variano a seconda del tipo e della configurazione del bacino sedimentario e dei rapporti spaziali tra gli strati alterni di arenaria e di scisto, nonché dell'abbondanza di fratture e di faglie (Larter *et al*., 1996). La migrazione copre distanze brevi nel caso di sequenze sedimentarie caratterizzate da un'intensa interstratificazione di roccia madre scistosa e di serbatoi di arenaria. Questo accade in particolare in sistemi geologicamente giovani come i delta dei fiumi, per esempio il delta del Niger in Nigeria o quello del Mississippi negli USA. Ma spesso la migrazione copre distanze laterali di chilometri, o anche di decine di chilometri, soprattutto nei bacini di avampaese. Uno degli esempi più notevoli è il bacino del Venezuela orientale, dove sono state documentate distanze di migrazione secondaria di circa 275 chilometri. La massima distanza di migrazione conosciuta è tuttavia quella rilevata nel bacino del Canada occidentale (Larter *et al*., 1996), in cui la cintura di giacimenti di olio pesante e di sabbie bituminose dista oltre mille chilometri dalla formazione di roccia madre matura, situata in prossimità del centro del bacino. Mentre migra lateralmente, il petrolio si sposta anche verso l'alto, percorrendo una sorta di piano inclinato. Uno studio statistico effettuato su centinaia di giacimenti petroliferi sparsi in tutto il mondo ha dimostrato che nel 60% circa dei casi la migrazione dalla roccia madre al serbatoio avviene in senso verticale, mentre nel 40% circa dei casi si può rilevare un considerevole spostamento in senso orizzontale (Hunt, 1996). Durante il suo percorso dalle profondità in cui è generato agli strati più superficiali in

cui si accumula, il petrolio subisce un rilascio di pressione, che produce una serie di effetti fisico-chimici collettivamente noti come cambiamenti PVT (pressione, volume e temperatura). Il più importante di tali cambiamenti riguarda il desorbimento del gas, cioè lo stabilirsi di una fase gassosa libera. Questi effetti esercitano un controllo quasi assoluto nel caso in cui la migrazione avvenga in senso verticale attraverso le faglie e le zone di frattura a esse associate (England, 2002).

1.2.3 L'accumulo del petrolio

La migrazione del petrolio attraverso le rocce serbatoio prosegue lungo un piano inclinato fin quando non incontra configurazioni strutturali degli strati serbatoio che formano trappole (v. ancora fig.1). Le trappole sono zone del sottosuolo dove il petrolio può accumularsi. Se in superficie il petrolio riempie un contenitore iniziando dal basso, a causa della forza di gravità, nel sottosuolo tale processo si svolge in senso contrario. Ciò è dovuto al fatto che il petrolio è più leggero dell'acqua ed è soggetto quindi a una considerevole spinta di galleggiamento in un ambiente formato da pori saturi d'acqua. Di conseguenza, il contenitore sotterraneo è riempito a iniziare dall'alto. Le trappole più comuni sono le culminazioni delle pieghe (anticlinali). Il petrolio si sostituisce all'acqua partendo dal vertice della piega ed espandendosi lungo i fianchi dell'anticlinale. Il contatto tra le aree sature di petrolio e quelle sature d'acqua è sempre ben definito e, nella maggior parte dei casi, disposto in senso orizzontale. Questa linea di confine è nota come contatto olio/acqua (**fig. 6**). Se il petrolio è dotato di un rapporto gas/olio sufficiente e di valori di pressione adeguati, si verifica il desorbimento del gas, con la formazione di una fase gassosa libera. Dato che il gas ha una spinta di galleggiamento maggiore, si accumula al vertice della struttura, dando luogo a una cosiddetta cappa di gas. Il contatto gas/olio è anch'esso netto e orizzontale. Il significato di altri termini che caratterizzano una trappola petrolifera anticlinale è illustrato nella fig. 6. Oltre a questo tipo di trappola, si conoscono molte altre configurazioni geologiche di accumulo del petrolio (v. cap. 1.3). Affinché una trappola sia in grado di trattenere il petrolio, è necessario che sia sigillata da una roccia di copertura impermeabile. Nella maggior parte dei campi petroliferi, le rocce di copertura sono costituite da sedimenti argillosi a grana sottile, come scisti o argilliti. A causa dei bassi livelli di permeabilità e delle dimensioni molto ridotte dei loro pori, le pressioni capillari di ingresso sono così elevate da vincere la spinta di galleggiamento di un'alta colonna di petrolio o di gas. Le rocce di copertura ideali e più efficaci, tuttavia, sono i depositi di evaporiti, come gli strati di anidrite e di salgemma. Questo tipo di rocce di copertura è molto frequente nei grandi giacimenti mediorientali.

Contrariamente a quanto si potrebbe credere, il petrolio non si accumula nel sottosuolo sotto forma di laghi o di gigantesche bolle. Da quanto abbiamo detto finora, dovrebbe essere chiaro che gli accumuli petroliferi occupano gli interstizi dell'arenaria o dei carbonati porosi, che trattengono il petrolio come una spugna trattiene l'acqua che ha assorbito. La maggior parte dei giacimenti petroliferi è composta da una zona oleosa, il cui spessore è detto *oil leg* o *oil column*, coperta da una cappa di gas, denominata *associated gas* (v. ancora fig. 6). Un giacimento di gas privo della zona oleosa, cioè un giacimento di gas naturale, è invece indicato come *non associated gas*. Esistono anche giacimenti di petrolio privi di cappa gassosa. In questi casi, il regime di pressione prevalente è tale che non viene superato il punto di solubilità del gas nel petrolio, cosicché il gas rimane disciolto nel petrolio.

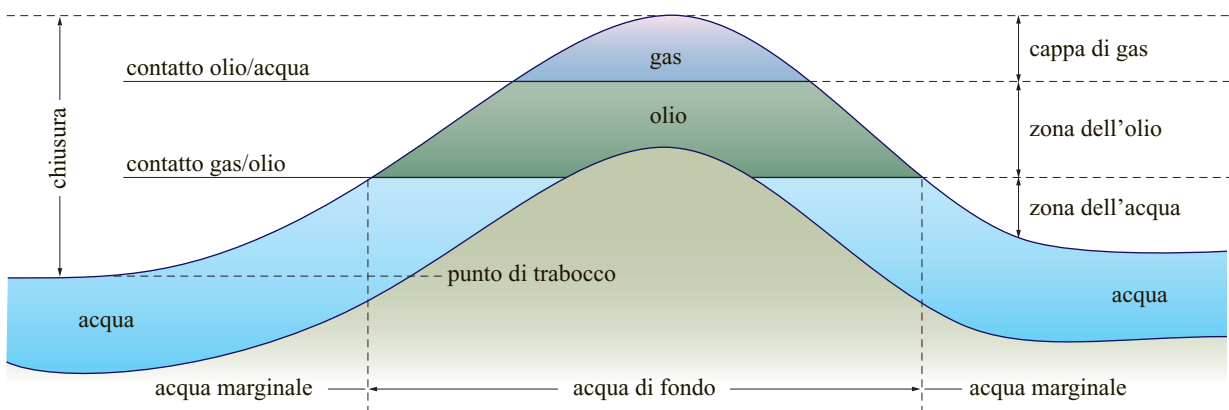



fig. 6. Piega di arenaria costituente una trappola: all'apice di questa anticlinale si osserva un accumulo di gas naturale (in alto) e di petrolio (in basso). Negli spazi interstiziali di entrambe le zone, l'acqua che occupava in origine i pori è stata espulsa dal gas e dal petrolio, mentre al di sotto del contatto olio/acqua la roccia rimane satura di acqua (Selley, 1998).

Il processo di riempimento delle trappole e la formazione di giacimenti petroliferi richiede spesso tempi estremamente lunghi. In alcuni casi, la roccia madre attiva in un dato bacino di drenaggio prosegue la sua discesa nel sottosuolo a profondità sempre maggiori, con un progressivo incremento del grado di maturazione della materia organica. Di conseguenza, oli minerali di diversa composizione, soprattutto quelli progressivamente più leggeri, sono espulsi dalla roccia madre e migrano nella trappola. In molti giacimenti, i fluidi petroliferi sono scarsamente mescolati tra loro, dando luogo a una composizione eterogenea della colonna d'olio (Leythaeuser e Rückheim, 1989). Una situazione di questo tipo di verifica quando idrocarburi provenienti da diversi depositi di roccia madre si sono accumulati in un'unica trappola.

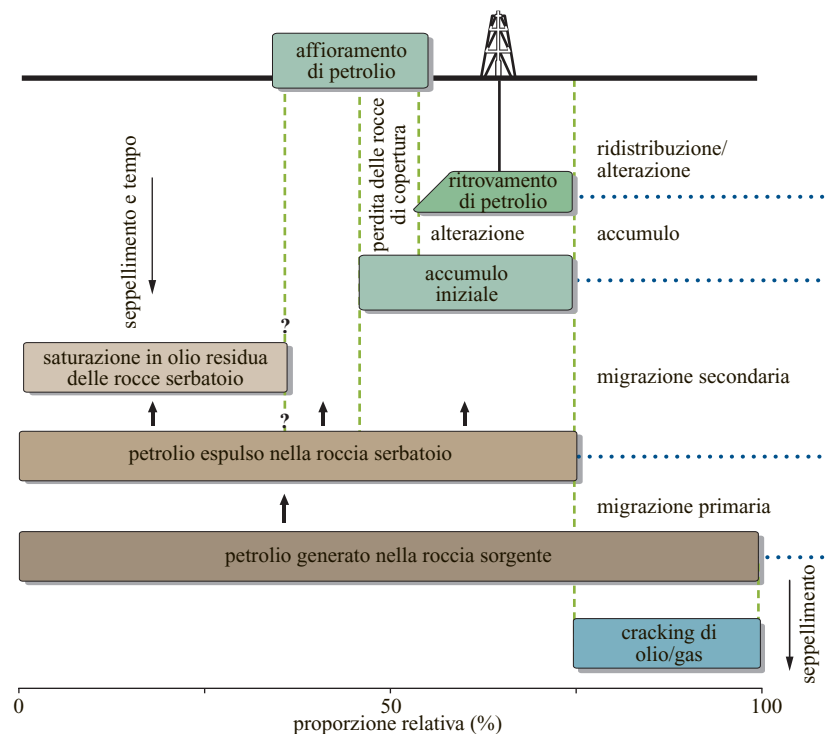
Nella maggior parte dei bacini petroliferi sono presenti molti tipi di roccia madre di differenti epoche geologiche, che hanno generato ed espulso petroli di diversa composizione. Questi idrocarburi si sono accumulati in molte trappole, spesso situate a considerevoli distanze dall'area in cui trovano le formazioni di roccia madre matura (le cosiddette *oil kitchens*). In alcuni campi petroliferi, si osserva un accumulo verticale di svariati giacimenti, che appaiono come impilati (*stacked reservoirs*). A volte un giacimento può contenere petroli di origine diversa, cioè generati da diverse rocce madri. In tutti questi casi il geologo petrolifero ha bisogno di conoscere l'origine precisa di ogni scoperta così come i rapporti genetici tra i diversi tipi di petrolio estratti. Per risolvere questi problemi si fa ricorso a dettagliate analisi geochimiche, che consentono di determinare le cosiddette correlazioni petrolio/roccia madre e petrolio/petrolio. Tra le varie tecniche sviluppate a questo scopo, le più diffuse sono attualmente due. La prima è basata su una serie di accurati confronti tra gli schemi di distribuzione delle serie omologhe o degli isomeri delle molecole dei marker biologici, per es., gli sterani o i triterpeni. Come abbiamo spiegato in precedenza, ogni roccia madre si è sedimentata in condizioni ambientali specifiche e ha incamerato una specifica mistura di residui di organismi biologici. Il petrolio generato da ogni roccia madre reca pertanto un'impronta genetica individuale sotto forma di 'firma molecolare', paragonabile a un'impronta digitale. Tali 'firme' sono in molti casi così precise da permettere al geochimico di raggruppare la molteplicità di petroli diversi contenuti nello stesso bacino per famiglie genetiche, o di rintracciare l'origine di ogni singolo tipo di petrolio in una data roccia madre (Connan, 1993). Il secondo approccio, pure molto diffuso, si basa invece sull'individuazione di somiglianze nella composizione degli isotopi di carbonio stabili (rapporto $^{13}C/^{12}C$), attraverso l'analisi di campioni di petrolio greggio o di classi di composti o perfino di singole molecole separate con i metodi cromatografici.

Un caso molto particolare di accumulo di gas riguarda i cosiddetti idrati di gas. Si tratta di composti solidi (clatrati), simili a ghiaccio, in cui le molecole di acqua sono disposte in reticoli cristallini contenenti lacune, nelle quali sono intrappolate le molecole di metano. La quantità di metano idrato immagazzinabile per unità di volume dei pori è superiore a quella di gas libero. Un metro cubo di idrato di gas può contenere infatti fino a 164 m^3 di metano. Gli idrati di gas si formano in presenza di pressioni elevate e/o di basse temperature (Knenvolden e Lorenson, 2001), condizioni che sulla Terra si incontrano sono in due ambienti molto distanti tra loro, i fondali oceanici e il permafrost. Le pressioni necessarie alla cristallizzazione degli idrati di gas sono presenti sul fondo degli oceani oltre i 500 m di profondità. In alcune aree vi è una quantità di metano (prodotto dai batteri metanogenici) sufficiente a permettere la formazione di idrati di gas. L'altra regione in cui prevalgono condizioni favorevoli alla permanenza degli idrati di gas è costituita dai territori artici, dove la presenza del permafrost comporta un sottosuolo con temperature inferiori allo zero per diverse centinaia di metri di profondità in cui l'acqua interstiziale è permanentemente ghiacciata. Le probabilità di trovare idrati di gas al disotto della zona di permafrost sono molto alte. L'esistenza degli idrati di gas naturale è rimasta a lungo ignorata. Molti paesi hanno recentemente avviato programmi di ricerca, uno dei cui obiettivi è valutare le potenzialità degli idrati di gas come fonte energetica (Sloan, 2003). Lo sfruttamento commerciale del metano idrato non è ancora stato tentato, ma nel campo di Messoyakha in Siberia e in quello di Mallik, nel Canada settentrionale, sono in corso progetti di sviluppo delle tecniche di produzione e i relativi collaudi. Si prevede che gli idrati di gas diverranno un'importante risorsa energetica in futuro, con il declino delle riserve tradizionali di gas e petrolio, considerate le enormi quantità di idrati di gas nascoste sotto i fondali oceanici e nel permafrost dei territori artici. Si ritiene infatti che le risorse energetiche presenti sulla Terra sotto forma di metano idrato superino di molto la somma di tutte le riserve di combustibili fossili (petrolio, gas e carbone) attualmente note, tanto che secondo le stime più ottimistiche, dagli idrati di gas sarebbe possibile ricavare una quantità doppia di metano. Tuttavia, data la distribuzione non omogenea degli idrati di gas nei sedimenti marini, sotto forma di lenti e noduli, e la grande profondità dei fondali in questione, la possibilità che gli idrati oceanici assumano in futuro un interesse economico appare piuttosto remota, mentre gli idrati di gas presenti nelle regioni del permafrost sotto forma di campi di gas congelato sembrano avere maggiori possibilità di sfruttamento commerciale.

Un argomento molto dibattuto tra i geologi degli idrocarburi riguarda il problema dell'efficienza di accumulo nei bacini sedimentari petroliferi. Si tratta di stabilire quanta parte del petrolio formato nella roccia madre si è accumulata nelle rocce serbatoio e può essere scoperta

attraverso la prospezione. Non esiste una risposta univoca a questa domanda. Le quantità variano considerevolmente da bacino a bacino e i valori percentuali basati sul bilancio di volumi rappresentano al massimo stime semi-quantitative. Nella **fig. 7** sono illustrati gli effetti quantitativi di tutti i processi di formazione, migrazione, dissipazione e dispersione di fluidi, dai quali dipende la presenza di petrolio in un dato bacino. Lo schema consente anche una visione di insieme delle condizioni e degli elementi che il geologo degli idrocarburi deve valutare per pronunciarsi sull'eventuale presenza di petrolio. Basandosi su una sintesi dei risultati ottenuti dai team di sedimentologi, geologi strutturali, geochimici, geofisici e altri scienziati, egli deve valutare gli effetti e le potenzialità di una serie di processi intervenuti lungo un ampio arco di tempo geologico. La fig. 7 è quindi anche un'illustrazione schematica del cosiddetto concetto di *petroleum system* (Hunt, 1996), oltre a costituire un riassunto e un ulteriore sviluppo degli argomenti precedentemente affrontati in questo capitolo. Sulla quantità totale di petrolio generata dalla roccia madre nelle viscere di questo ipotetico bacino sedimentario, il 75% è espulso nel corso della migrazione primaria nelle circostanti rocce veicolo a elevata porosità e permeabilità. Durante la migrazione secondaria, circa il 50% del petrolio penetrato nelle rocce veicolo vi rimane sotto forma di impregnazioni adsorbite sulle pareti dei pori. Il 40% circa raggiunge, in una fase ancora iniziale della storia del bacino, le rocce serbatoio, dove si accumula, mentre il restante 10% prosegue la sua migrazione secondaria evitando tutte le trappole e finisce per sgorgare all'esterno, dando luogo a una manifestazione superficiale. Circa il 25% del petrolio accumulato si perde in un lento ma lunghissimo processo di infiltrazione attraverso le rocce di copertura. Del petrolio rimanente, un altro 25% va perso a causa di processi chimici, chimico-fisici e batterici (precedentemente descritti). In definitiva, appena il 10% circa del petrolio generato dalla roccia madre di questo ipotetico bacino può essere scoperto dagli addetti alla prospezione ed estratto a fini commerciali. Si tratta tuttavia di una stima ancora molto ottimistica, se si considera la situazione dei più noti bacini petroliferi mondiali. In realtà, i bacini dotati di un'efficienza di accumulo paragonabile a quella della nostra ipotesi sono una minoranza, che comprende il sistema petrolifero di La Luna-Misoa, in Venezuela, e il bacino arabo-iraniano in Medio Oriente. Nella maggior parte dei casi, l'efficienza varia tra il 2 e il 5%, come in quasi tutti i bacini degli USA e dell'Australia (Hunt, 1996).

L'affioramento di petrolio e di gas dal sottosuolo è un fenomeno che si verifica e si è verificato ininterrottamente da moltissimo tempo, in diversi luoghi della superficie terrestre, sia sulla terraferma sia sul fondo degli oceani. Le manifestazioni di superficie possono essere costituite da microtrasudamenti, invisibili a occhio nudo e individuabili solo per mezzo di tecniche specifiche, o essere associate a fenomeni macroscopici, come le sorgenti di acqua mista a petrolio, le fosse di catrame e i laghi di asfalto. Il lago di asfalto di Trinidad rappresenta un esempio di affioramento bituminoso di grandi dimensioni, così come le fosse di catrame di La Brea, nei din-

fig. 7. Ridistribuzione del petrolio in un bacino sedimentario nel corso della sua storia geologica: le dimensioni di ciascun riquadro riflettono la proporzione del petrolio prodotto in rapporto al volume totale generato dalla roccia madre, sulla base di stime semiquantitative che possono variare da un bacino all'altro.

torni di Los Angeles, divenute celebri per i tesori paleontologici che custodiscono. Nel corso del Pliocene e del Pleistocene, molti antenati di bufali, rinoceronti, elefanti e altri vertebrati, avventuratisi sulla superficie di questi laghi di asfalto per bere l'acqua poco profonda che probabilmente vi si era raccolta, furono risucchiati dalla melma vischiosa del fondo. I loro resti, preservati dalla decomposizione grazie all'asfalto, sono tuttora recuperati dai paleontologi ed esposti nell'adiacente museo.

Le manifestazioni di superficie si verificano in presenza di percorsi permeabili, sotto forma di fratture o faglie, che conducano alla superficie della terra partendo sia dalla roccia madre matura sia da giacimenti non ermetici. Il fenomeno interessa soprattutto i bacini relativamente giovani e attivi dal punto di vista tettonico, come i bacini di avampaese dei monti Zagros in Iran, la geosinclinale mesopotamica in Iraq o i bacini intramontani dell'Indonesia e della Colombia (Hunt, 1996). Nelle epoche preindustriali, questi affioramenti erano sfruttati come fonte di petrolio o di asfalto per diversi usi. A questo proposito, ricordiamo che in Mesopotamia gli uomini dell'Età della Pietra si servivano dell'asfalto per fissare le punte delle frecce alle aste di legno. Nella Bibbia troviamo molti riferimenti all'uso di materiali asfaltici, per es. l'episodio in cui Noè spalma di bitume la sua arca per renderla impermeabile. L'asfalto fu utilizzato al posto della calce per cementare i mattoni della Torre di Babele. Gli Egizi si servivano invece dell'asfalto per mummificare i loro morti. L'asfalto e la pece erano impiegati anticamente anche a scopi militari e artistici. Il primo documento riguardante l'ipotesi che il bacino del Mare del Nord potesse nascondere il più importante giacimento petrolifero europeo (scoperto solo alla fine degli anni Sessanta del secolo scorso) risale al 1752, quando Erich Pontoppidan, allora vescovo di Bergen, in Norvegia, e naturalista dilettante, pubblicò un voluminoso libro intitolato *Norges Naturlige Historie*, che conteneva tra l'altro le seguenti affermazioni: «Un'altra peculiarità del Mare del Nord, oltre alla sua salinità, è la sua untuosità […] Si deve supporre che in qualche luogo dell'oceano o della terraferma esistano fonti attive di liquidi oleosi o torrenti di petrolio, nafta, zolfo, olio di carbone e altri liquidi bituminosi». È verosimile che il vescovo avesse incontrato, nel corso delle sue lunghe passeggiate lungo la costa, palle di catrame fuoriuscito da zone di stillicidio sottomarine e gettato sulla spiaggia dalle onde. Questa osservazione dimostra inoltre come l'inquinamento da idrocarburi degli oceani possa avere a volte un'origine naturale e non sia necessariamente una conseguenza delle attività antropiche. L'esistenza di zone di stillicidio sottomarine è stata segnalata in molte parti del mondo, dal Golfo del Messico al Golfo di Suez, al Mar Rosso, alle coste settentrionali dell'Alaska e del Canada, al Mar Cinese meridionale e al Mare del Nord. È stato calcolato che da queste zone ogni anno si riversa negli oceani circa un milione e mezzo di barili di petrolio e che un altro mezzo milione di barili affiora sulla terraferma (Hunt, 1996). Per rassicurare gli ambientalisti, vorremmo sottolineare che la natura si è dotata di strumenti molto efficaci per combattere questo tipo di inquinamento. I numerosi processi di alterazione chimica e batterica, a cui abbiamo accennato in precedenza, sono infatti sufficienti a decomporre e a rimuovere la maggior parte del petrolio fuoriuscito in superficie.

Il fenomeno delle manifestazioni di superficie non interessa soltanto il petrolio, ma anche il gas. Le zone di fuoriuscita di gas dal sottosuolo sono spesso segnalate sulla terraferma dalla presenza dei cosiddetti vulcani di fango. Il gas risalente alla superficie attraverso le fratture della roccia è temporaneamente intrappolato in prossimità della superficie dall'acqua che ha invaso le fratture. Non appena la pressione del gas eccede quella esercitata dalla colonna d'acqua sovrastante, l'eruzione ha inizio. Poiché l'acqua presente nelle fratture superficiali è sempre molto fangosa, l'eruzione è accompagnata da una colata di fango. L'accumulo di bolle gassose al di sotto delle fratture sature d'acqua e la fuoriuscita eruttiva di gas e fango si susseguono innumerevoli volte, fino a produrre la configurazione morfologica conica nota con il nome di vulcano di fango. Nello stato dell'Azerbaigian, a nord del Mar Caspio, si trovano numerosi vulcani di fango, alti anche molte centinaia di metri. A volte le eruzioni sono accompagnate da violente fiammate di metano incendiato e da gigantesche eruzioni di fango. Nelle colline ai piedi dei monti Zagros, in Iran, vi sono diversi luoghi in cui il metano fuoriesce da fratture della roccia, incendiandosi. Questi fenomeni, considerati manifestazioni del 'fuoco eterno', erano venerati sin dall'antichità e potrebbero aver dato origine alla religione di Zoroastro. Sui fondali marini, le zone di fuoriuscita del gas assumono una diversa morfologia. Ogni eruzione di bolle gassose solleva una grande quantità di fango proveniente dal sedimento argilloso non ancora consolidato. Dopo l'eruzione, le particelle di fango non ricadono verticalmente ma sono trascinate lateralmente dalle lente correnti di profondità. Il susseguirsi delle eruzioni alla fine produce una depressione circolare, simile a un cono scavato nel fondale, che assume così l'aspetto di una superficie butterata. Questo tipo di configurazione è molto comune nelle piattaforme marine, per es., vaste zone della piattaforma continentale della Norvegia ne sono cosparse. È necessario conoscere la distribuzione e la frequenza di questi avvallamenti, perché essi possono essere fonte di diversi problemi in molte attività industriali, come la posa delle tubazioni (Hovland e Gudmestad, 2001).

Modellazione di bacino

La conoscenza dei processi fisici e chimici responsabili della formazione, della migrazione e dell'accumulo del petrolio ha raggiunto oggi un livello che ci permette

di quantificarne gli effetti in funzione della storia geologica di un bacino sedimentario. La cosiddetta modellazione di bacino per mezzo di simulazioni numeriche è diventata uno strumento comunemente utilizzato nelle campagne di prospezione petrolifera. Sono stati sviluppati sofisticati pacchetti di software per la gestione di modelli deterministici avanzati in grado di ricostruire cronologicamente la storia di un bacino sedimentario e la concomitante evoluzione della maggior parte dei processi inerenti alla formazione dei giacimenti petroliferi (Welte *et al*., 1997). Per realizzare un modello di questo tipo, è necessaria una serie di parametri ricavati dai campioni di estrazione. Per alcuni parametri, si ricorre inevitabilmente a ipotesi basate su considerazioni di carattere geologico. I principali parametri richiesti (Poelchau *et al*., 1997) comprendono:

- il tasso di subsidenza, di sollevamento e di deformazione del materiale del bacino sedimentario;
- le condizioni di deposizione e i tipi di sedimento (tassi di sedimentazione, ambienti, accumulo di materia organica ecc.);
- età e spessore di tutti gli strati sedimentari;
- le proprietà della roccia (porosità, permeabilità, densità, conduttività termica, capacità termica e comprimibilità);
- le proprietà dei fluidi (acqua, olio e gas), come composizione, densità, viscosità ecc.;
- la storia termica del bacino, cioè il calore fornito dal basamento e le condizioni per il trasporto di calore di tipo conduttivo e convettivo;
- le cinetiche della trasformazione della materia organica in roccia madre;
- l'idrodinamica e le condizioni della ridistribuzione dei fluidi;
- il processo di formazione delle trappole, per es. attraverso i movimenti tettonici, e i suoi tempi.

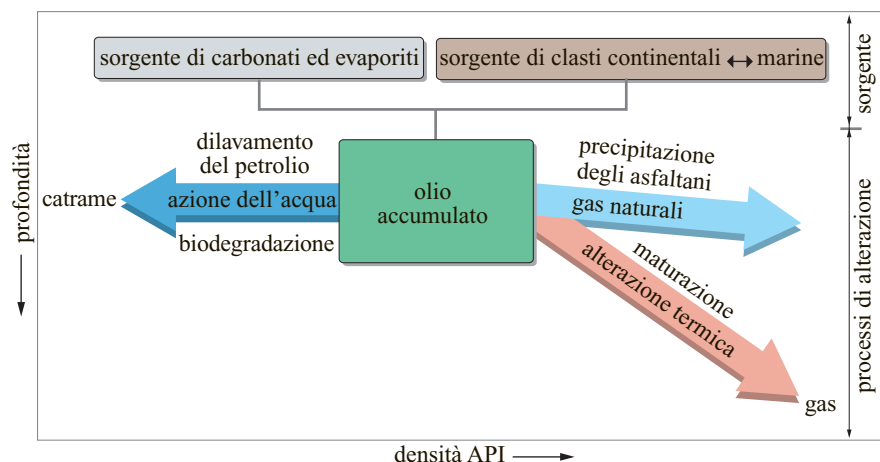
La modellazione di bacino può essere realizzata in un'unica dimensione (per un singolo pozzo), in due dimensioni (per un profilo geologico che combini diversi pozzi) o perfino in tre dimensioni. Questa tecnica, soprattutto se integrata con informazioni tratte dal rilevamento sismico, offre un duplice vantaggio, consentendo di effettuare previsioni anche quantitative sui luoghi in cui esistono maggiori probabilità di trovare giacimenti petroliferi all'interno di un bacino sedimentario. Ma la cosa più importante è la possibilità di ricavare una ricostruzione storica di tutti i processi attinenti e dei loro effetti. Per es., è possibile ottenere, per i singoli periodi geologici, mappe illustranti le variazioni regionali del livello di maturità della roccia madre (le zone in cui è immatura, matura o ipermatura). La sovrapposizione di queste mappe, che mostra i differenti aspetti dell'evoluzione strutturale nello stesso periodo di tempo (tipo, dimensioni e distribuzione delle trappole) consente di classificare le prospettive petrolifere.

1.2.4 Le alterazioni del petrolio

I giacimenti scoperti e sfruttati dall'industria petrolifera hanno tutti una lunghissima storia. Nel corso delle ere geologiche, le condizioni fisiche e chimiche dell'accumulo possono aver subito dei cambiamenti. Poiché, dal punto di vista termodinamico, il petrolio è una sostanza metastabile in rapporto alle condizioni geologiche, esso risponde ai relativi cambiamenti alterando la propria composizione, che risulta quindi variata rispetto a quella originale (Blanc e Connan, 1993). I processi geologici che producono un'alterazione nella composizione degli idrocarburi e i loro effetti sulla densità del petrolio, espressa in gradi API secondo la regola dell'American Petroleum Institute, sono schematicamente illustrati nella **fig. 8**.

Mutamenti della composizione dovuti a processi di biodegradazione

Nelle zone caratterizzate da valori di pressione idraulica molto elevati (aree di ricarica della falda freatica

fig. 8. Effetti sulla densità API di un petrolio standard delle differenze del tipo di roccia madre e dei processi di alterazione successivi all'accumulo nel giacimento (box centrale) (Tissot e Welte, 1984).

situate a grandi altezze), l'acqua piovana penetra profondamente attraverso gli strati ad alta porosità e permeabilità dei bacini sedimentari. Quando incontrano un accumulo di idrocarburi, queste acque, che sono ossigenate e trasportano numerosi batteri, producono effetti di biodegradazione e di dilavamento del petrolio (v. ancora fig. 8). I composti dotati di un maggiore grado di solubilità in acqua, come il benzene e il toluene, sono i primi a essere rimossi. Numerose specie di batteri degradano e consumano gli idrocarburi del petrolio in modo molto specifico (Head *et al*., 2003). In presenza di condizioni favorevoli alla riproduzione microbica, la composizione molecolare di un giacimento può essere alterata in misura considerevole. I primi composti degradati dai batteri sono gli n-alcani, con una sistematica preferenza per gli omologhi più leggeri. I geochimici hanno creato una scala da 1 a 10 per classificare il livello di biodegradazione del petrolio (**tab. 1**). Questi criteri molecolari sono associati a mutamenti delle proprietà macroscopiche dei petroli biodegradati, come un abbassamento del grado API, che influenza notevolmente il loro valore commerciale. L'avanzamento del processo di biodegradazione è accompagnato dai seguenti effetti (Hunt, 1996):

- concentrazioni decrescenti di gas umido e di benzine a favore dei componenti della gamma del kerosene (rispettivamente C_2-C_6 e C_6-C_{15});
- contenuti decrescenti di cere in seguito alla rimozione degli n-alcani a catena lunga;
- rapporti gas/olio (GOR) decrescenti;
- diminuzione del grado API (aumento della densità);
- aumento della concentrazione di asfalteni;
- aumento dei contenuti di zolfo e idrogeno;
- aumento della viscosità.

I batteri sono sensibili alle alte temperature. Sulla base di osservazioni empiriche, è stata stabilita una temperatura massima di 88 °C come limite delle attività batteriche. Si è pensato a lungo che la biodegradazione degli idrocarburi fosse causata unicamente dai batteri aerobici, ma sono stati documentati recentemente casi di biodegradazione in condizioni anaerobiche. Processi estesi e prolungati di biodegradazione e dilavamento causano la formazione di oli pesanti e ultrapesanti e di sabbie bituminose. I giacimenti di oli pesanti, come quelli situati nella provincia di Alberta in Canada, hanno una gravità specifica compresa tra 0,93 e 1,00 g/cm^3 (10°-20° API) e una viscosità compresa tra 100 e 10.000 centipoise, alle condizioni di giacimento. In questa situazione, gli oli mantengono un certo grado di mobilità, ma non possono essere estratti con ritmi di produzione sufficientemente alti. Le sabbie bituminose sono sabbie presenti negli strati superficiali, impregnate di oli ultrapesanti (con valori di gravità specifica superiori a 1,00 g/cm^3, grado API inferiore a 10 e viscosità superiore a 10.000 centipoise). Depositi molto estesi di sabbie bituminose sono presenti nel Canada settentrionale (sabbie bituminose di Athabasca) e nel Venezuela orientale. Le riserve mondiali di oli pesanti e di sabbie bituminose si collocano nello stesso ordine di grandezza delle riserve totali di petrolio greggio convenzionale.

Mutamenti della composizione dovuti ad alterazione termica

Il petrolio, come il kerogene, reagisce immediatamente all'aumento della temperatura. Gli idrocarburi contenuti in un giacimento che scende a profondità sempre maggiori ed esposti di conseguenza a temperature sempre più elevate, subiscono mutamenti di composizione

tab. 1. Cambiamenti della composizione molecolare del petrolio nei diversi stadi del processo di biodegradazione (Hunt, 1996)

Stadio o livello	Cambiamenti composizionali	Biodegradazione
1	Esaurimento degli n-alcani da C_1 a $\approx C_{15}$	Minima
2	Scomparsa di oltre il 90% degli n-alcani da C_1 a C_{35}	Lieve
3	Gli isoalcani, compresi gli isoprenoidi, sono attaccati; gli alchilcicloalcani e alchilbenzeni rimossi	Moderata
4	Rimozione degli alcani isoprenoidi e dei metilnaftaleni	Moderata
5	Rimozione degli alcani biciclici C_{14}-C_{16}	Estesa
6	Possibile formazione di 25-norhopani; gli sterani sono attaccati a cominciare dalle molecole più piccole	Grave
7	Esaurimento degli sterani; i diasterani non sono attaccati	Grave
8	Gli hopani sono attaccati	Molto grave
9	Esaurimento degli hopani; attacco dei diasterani; sopravvivenza di oleanani, terpeni triciclici e steroidi aromatici	Severa
10	Distruzione dei diasterani e dei terpeni triciclici; attacco agli steroidi aromatici; sopravvivenza delle porfirine di vanadile	Estrema

legati a un aumento dello stadio di maturazione (v. ancora fig. 8). La tendenza generale è a un progressivo incremento della percentuale di componenti a basso peso molecolare a spese dei loro equivalenti più pesanti, raggiunto principalmente attraverso una serie di reazioni di cracking. Gli oli a media gravità sono convertiti in oli leggeri e condensati e infine in giacimenti di gas naturale. Questa evoluzione nella composizione produce regolarmente un residuo nero e solido, chiamato pirobitume, che ricopre la superficie dei granelli di sabbia o riempie gli interstizi della roccia. A causa di questi processi di alterazione termica, negli idrocarburi contenuti nei giacimenti impilati si osserva spesso un incremento graduale della densità API in proporzione all'aumento della profondità.

Altri processi di alterazione responsabili di mutamenti nella composizione del petrolio

Alcuni giacimenti di petrolio ricevono un apporto di gas naturale generato da una roccia madre molto matura situata a notevole profondità, in uno stadio molto tardivo della loro storia geologica. Si produce così una precipitazione degli asfalteni, con un processo chiamato deasfaltazione (v. ancora fig. 8). A causa delle loro elevate densità, le molecole degli asfalteni e i grappoli da esse formati tendono a precipitare nella colonna d'olio (dando luogo alla cosiddetta segregazione per gravità). In prossimità del contatto petrolio/acqua, si forma uno strato di olio pesante ad alto contenuto NSO, chiamato in genere tappeto di catrame. Molti grandi giacimenti come, per es., il campo di Prudhoe Bay nel versante settentrionale dell'Alaska, sono dotati di formazioni di questo tipo, che però sono generalmente prive di interesse commerciale, per gli eccessivi costi di lavorazione.

Un altro fenomeno responsabile di importanti cambiamenti nella composizione del petrolio è un rilascio di pressione nel giacimento, che può essere causato, per es., da un sollevamento degli strati che contengono il petrolio. Questi rilasci di pressione provocano dei cambiamenti di fase, cioè il desorbimento del gas e un drastico incremento del GOR. Un dato volume di petrolio, accumulato in un giacimento situato a una profondità di 4 km (con una pressione di 50 MPa e una temperatura di 155 °C), si presenta come un fluido monofase. Se il giacimento, in seguito a movimenti tettonici, viene sollevato a una profondità di 2 km, la pressione scenderà a 20 MPa e la temperatura a 85 °C, causando la formazione di una cappa di gas di grandi dimensioni e un'espansione del volume del petrolio di circa il 30%. Se la risalita prosegue fino a 1 km di profondità (pressione 10 MPa, temperatura 50 °C), il petrolio subirà un'espansione pari a sei volte il suo volume iniziale, in seguito al desorbimento del gas. A questo punto è probabile che la trappola non sia più in grado di contenere il gas e che la colonna d'olio sia stata espulsa attraverso il punto di trabocco, lasciando il posto a un giacimento di gas naturale. Questo genere di effetti del sollevamento del serbatoio roccioso può essere osservato, per esempio, in alcune zone della piattaforma continentale del Mare di Barent, nella Norvegia settentrionale. Analoghi cambiamenti di fase sono prodotti anche dalla formazione di faglie e di fratture nelle rocce di copertura di un giacimento molto profondo, con conseguente fuga e migrazione verticale del petrolio fluido nelle trappole degli strati più superficiali. Gli effetti di questo processo, noto anche con il nome di separazione-migrazione (Silverman, 1965), sono particolarmente visibili nei bacini più giovani e dotati di una forte subsidenza, come i delta del Mississippi e del Niger.

Infine, il gas naturale accumulatosi decine e centinaia di milioni di anni fa ha subito nel frattempo un processo di diffusione nelle rocce scistose di copertura, con un conseguente depauperamento delle riserve o, nei casi estremi, la completa dissipazione e distruzione del giacimento iniziale. Anche se il dibattito per quantificare gli effetti di questo processo distruttivo è ancora in corso, è lecito pensare che la maggior parte dei giacimenti di gas naturale conosciuti si siano accumulati in tempi relativamente recenti. In altri casi, può trattarsi di sistemi dinamici (sempre sulla scala del tempo geologico), in cui la perdita di gas per diffusione sia continuamente compensata dall'arrivo di nuovo gas proveniente da strati di roccia madre situati a grande profondità (Leythaeuser *et al.*, 1982).

Bibliografia citata

Blanc P., Connan J. (1993) *Crude oils in reservoirs. The factors influencing their composition*, in: Bordenave M.L. (edited by) *Applied petroleum geochemistry*, Paris, Technip, 149-174.

Bordenave M.L. *et al.* (1993) *Screening techniques for source rock evaluation*, in: Bordenave M.L. (edited by) *Applied petroleum geochemistry*, Paris, Technip, 217-278.

Connan J. (1993) *Molecular geochemistry in oil exploration*, in: Bordenave M.L. (edited by) *Applied petroleum geochemistry*, Paris, Technip, 175-206.

Demaison G.J., Moore G.T. (1980) *Anoxic environments and oil source bed genesis*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 64, 1179-1209.

England W.A. (2002) *Empirical correlations to predict gas/gas condensate phase behaviour in sedimentary basins*, «Organic Geochemistry», 33, 665-673.

England W.A. *et al.* (1987) *The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface*, «Journal of the Geological Society», 144, 327-347.

Head I.M. *et al.* (2003) *Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil*, «Nature», 426, 344-352.

Hovland M., Gudmestad O.T. (2001) *Potential influence of gas hydrates on seabed installations*, in: Paull C.K., Dillon W.P. (editors) *Natural gas hydrates. Occurrence, distribution, and detection*, Washington (D.C.), American Geophysical Union, 307-315.

Hunt J.M. (1996) *Petroleum geochemistry and geology*, New York, W.H. Freeman.

Killops S.D., Killops V.J. (1993) *An introduction to organic geochemistry*, New York, John Wiley.

Kvenvolden K.A., Lorenson T.D. (2001) *The global occurrence of natural gas hydrate*, in: Paull C.K., Dillon W.P. (editors) *Natural gas hydrates. Occurrence, distribution, and detection*, Washington (D.C.), American Geophysical Union, 3-18.

Larter S.R. *et al*. (1996) *Molecular indicators of secondary oil migration distances*, «Nature», 383, 593-597.

Leythaeuser D., Poelchau H.S. (1991) *Expulsion of petroleum from Type III kerogen source rocks in gaseous solution. Modelling of solubility fractionation*, in: England W.A., Fleet A.J. (edited by) *Petroleum migration*, London, Geological Society Special Publication, 59, 33-46.

Leythaeuser D., Rückheim J. (1989) *Heterogeneity of oil composition within a reservoir as a reflection of accumulation history*, «Geochimica et Cosmochimica Acta», 53, 2119-2123.

Leythaeuser D. *et al.* (1982) *Role of diffusion in primary migration of hydrocarbons*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 66, 408-429.

Leythaeuser D. *et al.* (1988) *Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae Field area, North Sea I. Gross composition of C_{15+}-soluble organic matter and molecular composition of C_{15+}-saturated hydrocarbons*, «Geochimica et Cosmochimica Acta», 52, 701-713.

Leythaeuser D. *et al.* (1995) *Pressure solution in carbonate source rocks and its control on petroleum generation and migration*, «Marine and Petroleum Geology», 12, 717-733.

McKenzie A.S., Quigley T.M. (1988) *Principles of geochemical prospect appraisal*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 72, 300-415.

McKenzie A.S. *et al.* (1987) *The expulsion of petroleum from Kimmeridge Clay source-rocks in the area of the Brae oilfield, UK continental shelf*, in: *Petroleum geology of North West Europe. Proceedings of the 3rd conference on petroleum geology of North West Europe*, London, 26-29 October, 865-877.

Mattavelli L. *et al.* (1983) *Geochemistry and habitat of natural gases in Po basin, Northern Italy*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 67, 2239-2254.

Poelchau H.S. *et al.* (1997) *Basin simulation and the design of the conceptual basin model*, in: Welte D.H. *et al.* (editors) *Petroleum and basin evolution*, Berlin, Springer, 5-70.

Rullkötter J. *et al*. (1988) *Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source. A natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian shale, Northern Germany)*, «Organic Geochemistry», 13, 847-856.

Schenk H.J. *et al.* (1997) *Kinetics of petroleum formation and cracking*, in: Welte D.H. *et al.* (editors) *Petroleum and basin evolution*, Berlin, Springer, 233-269.

Selley R.C. (1998) *Elements of petroleum geology*, San Diego (CA), Academic Press.

Silverman S.R. (1965) *Migration and segregation of oil and gas*, in: Young A., Galley J.E. (edited by) *Fluids in subsurface environments. A symposium*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 54-65.

Sloan E.D. Jr. (2003) *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates*, «Nature», 426, 353-359.

Taylor G.H. *et al.* (edited by) (1998) *Organic petrology*, Berlin, Gebrüder Bornträger.

Thompson K.F.M. (1987) *Fractionated aromatic petroleums and the generation of gas-condensates*, «Organic Geochemistry», 11, 573-590.

Tissot B.P., Welte D.H. (1984) *Petroleum formation and occurrence*, Berlin, Springer.

Waples D.W., Machihara T. (1991) *Biomarkers for geologists. A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

Welte D.H. *et al.* (editors) (1997) *Petroleum and basin evolution*, Berlin, Springer.

Detlev Leythaeuser

Universität Köln
Köln, Germania

1.3

Caratteristiche geologiche dei giacimenti di idrocarburi

1.3.1 Rocce serbatoio

Gli idrocarburi esistenti nel sottosuolo si raccolgono in giacimenti chiamati serbatoi. Ogni giacimento accessibile e sfruttabile commercialmente possiede due elementi essenziali: la roccia serbatoio (o reservoir) e la trappola di idrocarburi.

La *roccia serbatoio*, porosa e permeabile, contiene gli idrocarburi; la sua natura e la sua geometria sono l'obiettivo dell'esplorazione mineraria. Essa può avere dei limiti che coincidono con l'effettivo accumulo degli idrocarburi, ma più spesso questi ultimi si concentrano in una parte ben definita di una formazione più estesa. Tale roccia deve avere dei pori, o spazi vuoti: l'insieme dei pori, espresso come percentuale di spazio vuoto sul totale della roccia, viene chiamato porosità. I pori devono essere comunicanti e di dimensioni tali da permettere il movimento degli idrocarburi in modo apprezzabile: la permeabilità è la misura della capacità dei fluidi di muoversi nel mezzo.

La *trappola di idrocarburi* è costituita da una particolare distribuzione delle rocce nel sottosuolo, che rende possibile trattenere gli idrocarburi nella roccia serbatoio fin quando essi sono raggiunti dalla perforazione che ne permette lo sfruttamento. La trappola è limitata nella parte superiore da una roccia impermeabile (la roccia di copertura) che impedisce agli idrocarburi, di norma più leggeri dei fluidi che li accompagnano, di migrare verso l'alto. Il limite inferiore del serbatoio è la superficie, generalmente piana e orizzontale, di separazione dal fluido sottostante, di norma rappresentato dall'acqua salata, che accompagna gli idrocarburi nella loro genesi marina. Più raramente, quando l'acqua è in movimento, la superficie di separazione può essere inclinata; tale superficie viene chiamata, secondo la natura degli idrocarburi presenti, tavola olio-acqua o tavola gas-acqua o più semplicemente tavola d'acqua. Spesso il giacimento è delimitato anche inferiormente da una roccia impermeabile, attraverso la quale gli idrocarburi non possono espandersi.

Gli aspetti da esaminare in fase esplorativa sono la configurazione del serbatoio, le sue dimensioni, il suo contenuto in gas e olio, i parametri fisici come la temperatura, la pressione e la solubilità del gas nell'olio, la porosità e la permeabilità nella zona mineralizzata a idrocarburi e le loro variazioni verticali e laterali e, infine, la quantità dei fluidi da estrarre nei tempi ritenuti adatti al completo sfruttamento del giacimento.

La configurazione e le dimensioni di un serbatoio sono legate alla genesi sedimentaria e in particolare all'ambiente di sedimentazione in cui si è formato. Difficilmente un serbatoio ha caratteristiche di omogeneità: le variazioni nella natura della roccia sono normalmente dovute ai processi deposizionali primari.

Gli ambienti sedimentari di un serbatoio sono caratterizzati da processi fisici, chimici e biologici distinti da quelli delle aree deposizionali adiacenti e sono stati determinati da clima, flora e fauna, litologia, geomorfologia, contesto tettonico e, in ambiente subacqueo, profondità, temperatura e chimismo delle acque. In generale gli ambienti continentali (subaerei) sono più esposti all'erosione, quelli marini sono in gran parte aree di deposizione.

Il riconoscimento dell'ambiente in cui la roccia si è deposta è determinante per ricostruire la geometria e le caratteristiche del serbatoio. Dall'ambiente deriva la facies del sedimento, definita come l'insieme delle peculiarità litologiche (litofacies) e biologiche (biofacies) di un'unità stratigrafica, legata al processo sedimentario che l'ha originata. Una facies non indica un ambiente ma uno o più processi attraverso il quale o i quali il sedimento si è deposto (Mutti e Ricci Lucchi, 1972). Per risalire all'ambiente di sedimentazione bisogna considerare l'associazione di facies e cioè come queste facies si dispongono verticalmente e lateralmente.

L'analisi di facies prende in considerazione i seguenti aspetti sedimentari (Zimmerle, 1995): *a*) le strutture sedimentarie inorganiche, come la stratificazione incrociata, gli strati gradati, le impronte di fondo, le paleocorrenti,

ecc.; *b*) la presenza di flora e fauna e il loro ambiente di vita, con relative strutture sedimentarie organiche (le impronte dei fossili); *c*) la distribuzione granulometrica e le tessiture sedimentarie; *d*) la composizione mineralogica; *e*) la composizione geochimica (elementi in tracce e isotopi stabili); *f*) le relazioni stratigrafiche (morfologia dell'ambiente, discordanze, polarità magnetica).

Una successione sedimentaria mette in evidenza lo sviluppo verticale e l'evoluzione ambientale nel tempo e può essere studiata applicando i metodi di stratigrafia sequenziale. Le variazioni laterali di facies mostrano la distribuzione ambientale nello spazio, secondo il principio, espresso da Johannes Walther nel 1894 (Ricci Lucchi, 1978), che: «possono trovarsi sovrapposte in continuità di sedimentazione soltanto quelle facies che si depositano attualmente in ambienti contigui». Questo concetto fu applicato con successo anche per interpretare le complesse successioni stratigrafiche alpine, riconoscendovi differenti unità in sovrapposizione e in eteropia.

L'analisi dell'ambiente di sedimentazione, presupposto essenziale per l'interpretazione stratigrafica applicata all'esplorazione petrolifera, richiede un'approfondita conoscenza dei processi sedimentari ed è basata sul concetto che gli attuali ambienti sedimentari sono la 'chiave del passato', cioè che possiamo interpretare gli antichi ambienti applicando il principio dell'attualismo. Allo studio di litofacies e biofacies, oggetto di diretta osservazione sul terreno da parte del geologo di campagna, il geologo di sottosuolo, impegnato nella ricerca petrolifera, può aggiungere quello derivante dall'esplorazione profonda (Ori *et al*., 1993) e cioè dall'analisi delle proprietà elettriche (elettrofacies) e delle caratteristiche radioattive, tratte dallo studio dei carotaggi elettrici e radioattivi dei sondaggi, e dall'analisi delle prospezioni sismiche (sismofacies).

Naturalmente, per uno studio sedimentologico completo, l'analisi dei diagrammi elettrici e sismici deve essere affiancata dall'osservazione delle stesse formazioni sul terreno; purtroppo le strutture oggetto di esplorazione petrolifera sono in gran parte sepolte e solo in casi particolarmente favorevoli offrono affioramenti confrontabili. I due metodi di indagine (osservazione in superficie e studio dei diagrammi elettrici, radioattivi e sismici) possono essere ritenuti complementari poiché l'interpretazione dei dati di sottosuolo permette l'analisi fisica di parametri quantitativi che di norma non è possibile applicare sugli affioramenti.

In particolare l'analisi dei carotaggi elettrici e radioattivi offre i seguenti vantaggi, alcuni dei quali sono ovviamente il risultato dello studio a tre dimensioni che solo l'indagine di sottosuolo può offrire:

- assoluta obiettività dei dati, in quanto essi sono ottenuti per via strumentale;
- possibilità di valutare, anche in un singolo sondaggio, una successione stratigrafica dell'ordine delle migliaia di metri e quindi visione dell'evoluzione verticale della sedimentazione;
- inquadramento, attraverso correlazioni tra i vari sondaggi, delle variazioni laterali delle singole unità stratigrafiche (tali correlazioni permettono una perfetta visualizzazione dell'andamento dei singoli strati o sequenze anche su grandi distanze);
- valutazione stratimetrica precisa di strati, sequenze, megasequenze e, in genere, di unità di qualsiasi rango, tenuto conto che i log vengono registrati in varie scale (la conoscenza dell'inclinazione degli strati consente le correzioni di spessore);
- determinazione di importanti parametri fisici come porosità, permeabilità e resistività, di grande importanza per l'esplorazione petrolifera;
- informazioni riguardanti i fluidi contenuti nella roccia serbatoio;
- rapidità nell'utilizzazione dei diagrammi, qualora si abbia a disposizione la serie dei log a esplorazione avanzata o ultimata.

Le più importanti rocce serbatoio sono le rocce sedimentarie di origine clastica e quelle di origine chimica, specialmente carbonatiche. Ambedue i tipi, quando sono soggetti a deformazioni, possono fratturarsi, dando luogo a un terzo tipo di rocce serbatoio. Nella descrizione che segue, secondo una distinzione comune nella letteratura petrolifera, si considerano separatamente gli ambienti sedimentari delle rocce clastiche e quelli delle rocce di origine chimica, anche se alcuni ambienti sedimentari possono generare ambedue i tipi di rocce.

Serbatoi in rocce clastiche

Le rocce clastiche sono sede della maggior parte degli accumuli di idrocarburi e contengono buona parte delle riserve dei giacimenti più grandi. I serbatoi si trovano prevalentemente in sabbie con differenti gradi di cementazione, fino alle arenarie; meno diffusi sono quelli in rocce clastiche più grossolane, come ghiaie e conglomerati. La natura degli elementi che compongono una roccia clastica è prevalentemente silicea, ma sono diffusi anche sedimenti clastici a composizione carbonatica o, più raramente, gessosa.

Una caratteristica tipica dei serbatoi silicoclastici è la velocità di migrazione degli idrocarburi, dell'ordine da 1 a 1.000 km ogni milione di anni, decisamente superiore a quella di migrazione nelle rocce carbonatiche. Per la maggior parte, i serbatoi sono contenuti in trappole strutturali. Fino al 1970 si riteneva che solo il 10% dei giacimenti scoperti facesse capo a trappole stratigrafiche, ma successivamente, con il miglioramento delle conoscenze stratigrafico-sedimentologiche soprattutto nel campo dell'interpretazione degli ambienti di sedimentazione, tale percentuale è salita notevolmente.

Di seguito vengono descritti gli ambienti tipici delle rocce silicoclastiche, sia quelli continentali, sia quelli marini (Ricci Lucchi, 1978; Reineck e Singh, 1980; Selley, 1988; Zimmerle, 1995), mettendoli in relazione all'agente di trasporto che li ha originati.

Serbatoi in depositi fluviali (ambiente alluvionale)

Sono contenuti in depositi multicanalizzati (*braided*) o in depositi di meandro, dovuti al divagare dei letti fluviali. I primi sono più grossolani, specie nella parte bassa della sequenza sedimentaria, e diventano più fini verso l'alto, con troncature dovute a erosione di successivi canali, che migrano lateralmente. Nei depositi di fiume a morfologia meandriforme, i depositi sabbiosi presentano accrezione laterale.

I depositi fluviali sono spesso tessituralmente immaturi, in particolare vicino alla sorgente ove possono essere in connessione con le conoidi alluvionali, e presentano quindi porosità non elevate, salvo nei depositi di canale che costituiscono i migliori serbatoi; questi ultimi presentano inoltre condizioni più favorevoli alla formazione di trappole stratigrafiche. Ottimi serbatoi di questo tipo sono offerti dalle arenarie nubiane cretacee che si estendono dall'Algeria all'Egitto, ampiamente sfruttate in Libia, e dalle arenarie di Muribeca in Brasile, anch'esse del Cretaceo.

Serbatoi in depositi eolici (ambiente desertico)

Sono costituiti soprattutto da sabbie di grana media o fine che si sedimentano in seguito a trasporto dovuto al vento, agente esogeno la cui attività si esercita essenzialmente nelle zone a clima desertico, sia tropicali (Sahara, Kalahari, deserti australiani) sia delle medie latitudini (Gobi), nonché in aree costiere (Atacama, nel Cile settentrionale). Possono essere distinti nei seguenti tipi:

- depositi di hamada, relativi a terreni rocciosi, caratterizzati da grossi blocchi, o ciottoli a spigoli vivi, deposti spesso direttamente sul basamento;
- depositi di serir, con ciottolame di varia dimensione irregolarmente sparso sul terreno sabbioso, per l'azione eolica che ha asportato gli elementi più fini;
- dune di trasporto eolico, che costituiscono il classico erg; sono facilmente riconoscibili per la stratificazione incrociata ad alto angolo e presentano buone porosità per l'assenza di matrice argillosa e per la buona classazione (granuli equidimensionali). La grande estensione di questi sedimenti può dar luogo a importanti giacimenti, spesso con serbatoi sigillati da argille nere dovute a trasgressione marina, che offrono buona copertura; in tal caso si originano trappole stratigrafiche per discordanza;
- depositi di wadi, nome dei corsi d'acqua che solcano i deserti, caratterizzati da piene dovute a sporadici temporali; in questi depositi il meccanismo di trasporto è fluviale;
- depositi di löss, derivati da sabbie finissime asportate dalle aree desertiche, mantenute in sospensione per lunghi periodi e deposte a grandi distanze su vaste aree.

I serbatoi di ambiente desertico sono molto diffusi in rocce paleozoiche, come nel Permiano (Rothliegende) del Mare del Nord, nel Pennsylvaniano del Wyoming (USA) e nelle sabbie eoliche del Giurassico nordamericano (Navajo, Nugget Sandstone).

Serbatoi in depositi lacustri

Sono meno diffusi dei precedenti e legati a deposizione ai margini dei laghi, specie nei delta e nelle zone più profonde, di sedimentazione torbiditica, e quindi con le caratteristiche deposizionali di queste ultime. Serbatoi di questo tipo sono nello Utah (Uinta Basin) e in Cina.

Serbatoi in depositi deltizi

Sono tipici della transizione fra ambiente continentale (piana deltizia) e marino (fronte deltizia). Nella piana deltizia, i sedimenti sono analoghi a quelli alluvionali nella parte a monte, mentre nella parte a valle sono spesso influenzati dai moti di marea. La morfologia deltizia è caratterizzata spesso da lobi o digitazioni, ciascuno dei quali si comporta come un singolo apparato deltizio, con il suo sistema attivo di canali, separato da depositi fini di interlobo. I sedimenti più grossolani si depositano sulla parte progradante del delta (**fig. 1**) che, se risente dell'azione distruttiva del moto ondoso e delle maree, può configurarsi con la forma classica di delta (Nilo). Se invece prevale l'azione costruttiva di deposizione, in corrispondenza a mari interni o golfi di bassa efficienza del moto ondoso, l'apparato avanza, con regressione marina e formazione di un delta lobato (Po) o digitato (Mississippi). I lobi possono essere abbandonati, con avulsione del canale corrispondente, mentre il fiume ne costruisce un altro, lateralmente oppure superiormente. Si crea quindi una distribuzione di depositi sabbiosi molto articolata sia in orizzontale sia in verticale (nel delta del Mississippi sono state riconosciute 16 digitazioni, in parte sovrapposte). Ciò può rappresentare una condizione ideale per la presenza di serbatoi in depositi sabbiosi o ghiaiosi con passaggio a depositi più fini di prodelta. Le coperture sono rappresentate da successive trasgressioni marine con depositi argillosi. Ulteriori serbatoi possono formarsi per l'instabilità del prodelta, con frane, scivolamenti e flussi vari di materiale detritico. Anche deformazioni sindeposizionali, come per esempio le faglie di accrescimento (*grow-faults*) comuni nel Golfo del Messico, costituiscono opportunità per la formazione di trappole. La progradazione di un delta è favorita da un abbassamento del livello del mare (detto *low stand* secondo una terminologia basata su studi di stratigrafia sequenziale; Vail *et al.*, 1977) che ne determina l'accrescimento in volume, con notevoli implicazioni sull'interpretazione dell'ambiente di sedimentazione proprio dei serbatoi di idrocarburi.

PRINCIPALI FACIES SABBIOSE:

sabbie fluviali; fronte del delta: barre di foce di canale; barre distali; sabbie di spiaggia; barre sabbiose di marea

FACIES ARGILLOSE:

piana deltizia; prodelta e piattaforma continentale; piana di marea; digitazioni secondarie

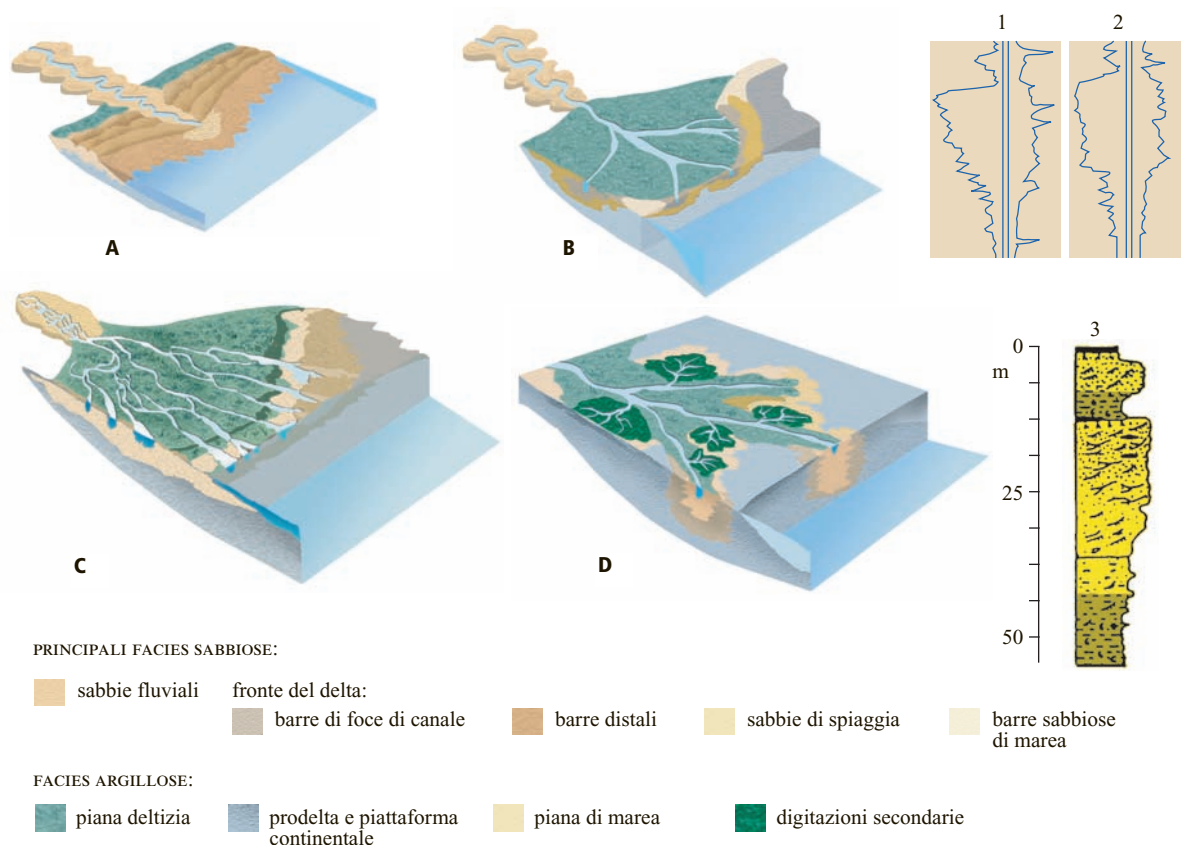



fig. 1. Schema deposizionale dei sedimenti deltizi. A e C, delta condizionati dall'effetto distruttivo delle onde o delle maree; B e D, delta costruttivi con depositi lobati o digitati che progradano nel mare; 1-2, log elettrici; 3, colonna litologica di depositi sabbiosi di barra e piana deltizia. In tratteggio le argille marine o di palude; a puntini le sabbie (Magoon e Dow, 1994).

In questo tipo di serbatoi i giacimenti sono di grande volume, come quelli triassici di Prudhoe Bay in Alaska, quelli giurassici del Mare del Nord, quelli giurassico-cretacei della Siberia occidentale, quelli cretacei del Kuwait e dell'Arabia Saudita e quelli negli attuali delta del Niger e del Mississippi.

Serbatoi in depositi litorali e di mare sottile

Si formano per azione del moto ondoso e delle maree e possono avere un'estensione di centinaia di chilometri, con interruzioni dovute alle foci dei fiumi o ai canali di marea, e uno spessore notevole, in seguito alle variazioni del livello del mare (**fig. 2**). Anche in quest'ambiente il *low stand* favorisce l'accumulo dei sedimenti, mentre le onde di tempesta ne determinano la forma e le variazioni granulometriche.

I serbatoi di questa origine hanno buone porosità, tuttavia non hanno volumi paragonabili a quelli dei depositi deltizi. I più grandi si trovano nella Siberia occidentale e in paesi centroasiatici (Tagikistan) e nel Mare del Nord, tutti in rocce del Giurassico superiore-Cretaceo.

Serbatoi in depositi di mare profondo

Sono rappresentati da sedimenti di grande sviluppo sia laterale sia verticale, dovuto in gran parte agli effetti della sedimentazione delle correnti torbide, le quali si generano in seguito alla messa in moto di correnti subacquee, formate da fango argilloso e sabbioso, che scivolano lungo pendii o scarpate ai margini continentali. Il meccanismo che origina la corrente torbida è in relazione all'angolo di riposo del sedimento: quando tale angolo viene superato, in seguito al progressivo accumulo di materiale sul pendio, il materiale frana, dando luogo a una corrente a elevata densità. Spesso la corrente si mette in moto per una scossa sismica ed è per questo motivo che le correnti torbide sono tipiche dei bacini tettonicamente instabili, primi fra tutti i bacini di avanfossa.

Il movimento si verifica per gravità poiché il materiale in sospensione ha densità più elevata delle acque circostanti. Le correnti acquistano velocità lungo la discesa dal pendio, poi si allargano e perdono efficienza di trasporto in mare aperto, dando luogo per decantazione ai relativi depositi clastici, detti torbiditi.

Il meccanismo deposizionale si ripete innumerevoli volte, dando luogo a una successione di corpi sedimentari costituita da singoli eventi torbiditici che si sovrappongono per centinaia o migliaia di strati. I corpi sedimentari si dispongono nella parte bassa e soprattutto alla base della scarpata continentale, dando luogo a una conoide, che si allarga con inclinazione sempre decrescente verso il mare aperto (**fig. 3**), con una forma simile a quella dei delta ma con geometria molto allargata. La continua sovrapposizione di corpi sedimentari e il loro sviluppo verso il mare aperto determinano una progradazione della conoide (Mutti e Ricci Lucchi, 1972) in cui, in base alle associazioni di facies, si possono riconoscere una parte interna verso l'apice, comprendente i corpi canalizzati che contribuiscono all'avanzamento della conoide, una parte intermedia e una esterna, in cui gli strati torbiditici hanno uno sviluppo uniforme e continuo su grandi distanze. Si pensi che le conoidi più grandi, come quella attuale del Golfo del Bengala, alimentata dal delta del Gange, coprono aree di milioni di km^2.

Ogni evento di deposizione torbiditica origina una sequenza sedimentaria: la decantazione più rapida del materiale grossolano (normalmente sabbia) fa sì che esso sia concentrato nella parte inferiore della sequenza, mentre la parte più fine, argillosa, si dispone gradatamente nella parte alta (sequenza gradata). Le successioni torbiditiche presentano quindi mineralizzazioni a idrocarburi concentrate nelle parti più grossolane, porosopermeabili, di ogni sequenza, mentre le parti più fini possono costituire singole coperture. Le porosità non sono molto elevate, data la presenza di matrice argillosa nelle sabbie, ma i volumi possono essere notevoli, per la grande estensione areale degli strati e per la presenza di numerosi pool sovrapposti, separati da strati argillosi.

Quando le correnti torbide si depositano entro sezioni relativamente ristrette (bacini di avanfossa) formano depositi lateralmente confinati, molto sviluppati longitudinalmente. In questo contesto le correnti possono coprire tutta l'area del bacino, dando luogo non più a progradazione di conoidi ma ad aggradazione verticale con forti spessori. È il caso dei sedimenti dell'Avanfossa Adriatica, sede dei maggiori giacimenti di gas dell'area mediterranea. Altri importanti giacimenti nelle torbiditi si conoscono nel Mare del Nord, in California, nel margine continentale brasiliano ecc., prevalentemente in depositi terziari, dovuti allo smantellamento delle catene montagnose.

Serbatoi in rocce carbonatiche

Anche le rocce carbonatiche contengono importanti giacimenti di idrocarburi, specie quelle che hanno subito

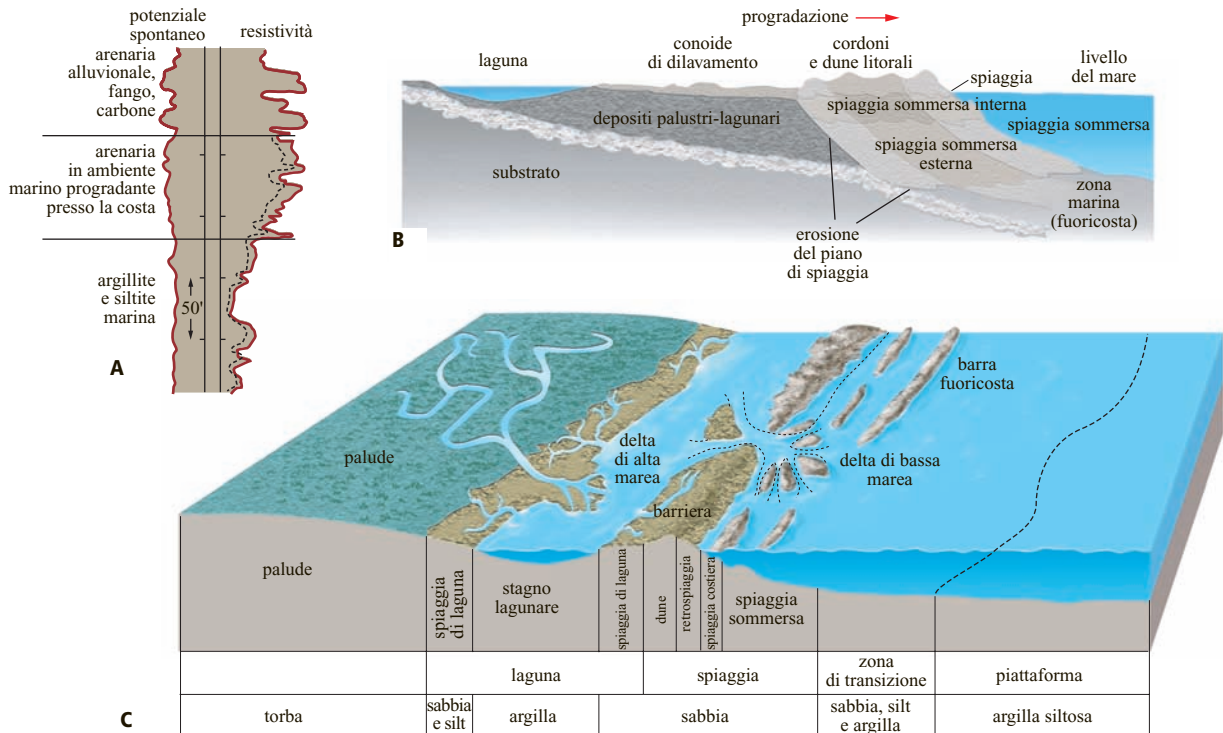



fig. 2. Sedimenti di mare sottile. A, log elettrico di depositi di piattaforma passanti verso l'alto a depositi marini costieri e alluvionali in seguito a regressione; B, sezione rappresentante la distribuzione verticale e laterale di depositi regressivi costieri-dune di spiaggia; C, diagramma con la distribuzione relativa dei depositi di mare sottile (Magoon e Dow, 1994).

CARATTERI DIAGNOSTICI DELLE PRINCIPALI ASSOCIAZIONI DI FACIES TORBIDITICHE

A: zona di piattaforma
B_1: zona di scarpata superiore
B_2: zona di scarpata inferiore
C_1: zona di conoide interna
C_2: zona di conoide intermedia
C_3: zona di conoide esterna
D: zona di pianura sottomarina
C: canyon
V_p: valli principali
V_s: valli secondarie
C_p: canali periferici
A_{iv}: aree intervallive

nicchie di distacco di frane sottomarine
accumuli di frane sottomarine
facies A e B
facies C
facies D
facies E
facies F
facies G
inclusi pelitici
megasequenze negative
megasequenze positive
discordanze stratigrafiche legate a nicchie di distacco di frane sottomarine

fig. 3. Ambienti deposizionali torbiditici: i serbatoi con maggior volume si hanno nei canali della scarpata inferiore, nella conoide interna e intermedia e nei corpi sabbiosi della conoide esterna. Questi ultimi, di grande estensione laterale, offrono buoni serbatoi nei bacini di avanfossa, ove le fasi di compressione durante e dopo la sedimentazione creano strutture anticlinali e relative trappole (Mutti e Ricci Lucchi, 1972).

il processo di dolomitizzazione, che determina un notevole incremento di porosità e permeabilità.

Gli ambienti di sedimentazione delle rocce di origine chimica sono in grande prevalenza marini e sono dovuti a processi di evaporazione, poiché la diminuzione del contenuto in biossido di carbonio dell'acqua favorisce la precipitazione del carbonato di calcio; la presenza di organismi che hanno fissato il carbonato di calcio nel guscio determina invece la formazione di rocce di origine biochimica. L'ambiente sedimentario più favorevole alla precipitazione dei carbonati è la piattaforma continentale, con le sue scogliere.

La piattaforma interna, connessa con i depositi costieri, comprende ambienti tidali e subtidali, determinati dall'azione delle maree, con barre sabbiose e lagune costiere: la variabilità laterale causa un mosaico di sabbie (di composizione carbonatica se dovute allo smantellamento di scogliere) e fanghi calcarei (piane algali con stromatoliti). Queste formazioni possono avere ampio sviluppo laterale sulle piattaforme con bassi gradienti del fondo marino oppure contornare le isole, specialmente gli atolli. La piattaforma intermedia e quella esterna ospitano depositi più fini (*grainstones* e *mudstones*, Bosellini, 1991) che, nelle zone soggette a forti maree, sono rielaborati dalle correnti marine.

In climi caldi, assume grande importanza per la formazione di serbatoi l'accrescimento delle scogliere, dette anche bioerme, con depositi altamente poroso-permeabili (questo carattere viene potenziato dai successivi fenomeni di dolomitizzazione). Il grande sviluppo dei depositi di piattaforma e scogliera è connesso con ampi fenomeni di subsidenza (**fig. 4**) e con le corrispondenti trasgressioni marine che permettono l'aggradazione verticale della sedimentazione e la sua progradazione laterale (*highstand* in stratigrafia sequenziale).

Questi depositi hanno facies molto variabili, dal corpo biocostruito della scogliera alla retroscogliera, dove prevalgono strati calcarei di mare basso con alghe e molluschi in aggradazione, all'avanscogliera, ove le onde frangono più intensamente.

Attualmente i principali organismi costruttori di scogliere sono le alghe e i coralli, mentre nelle scogliere fossili troviamo stromatopore e rudiste. Molti di questi organismi hanno la parte inorganica costituita da calcite, ma alcuni, come le alghe codiacee (per esempio, *Halimeda*) e molti molluschi, contengono anche aragonite. La soluzione dell'aragonite dà luogo a precipitazione di calcite a basso tenore di magnesio, finché anch'essa non viene disciolta parzialmente, con aumento di porosità. I coralli più esili, di tipo ramificato, vengono rotti dal moto ondoso, particolarmente durante le tempeste, e vanno a costituire una breccia coralligena, molto porosa, tutt'intorno alla scogliera.

La morfologia di questi sedimenti è molto variabile: alcuni sistemi di scogliera si dispongono paralleli alla costa, come attualmente si osserva nella Grande Barriera Australiana, altri in isole (atolli), come nelle Maldive, spesso contornanti apparati vulcanici, come in Polinesia; qui lo smantellamento dovuto alle onde di tempesta crea un anello di forte spessore. Tale variabilità influenza la forma dei depositi connessi come le retroscogliere, che negli atolli coprono tutta la parte interna alla circonferenza dell'atollo e nelle isole vulcaniche assumono forma di corona circolare. La crescita delle scogliere (Bosellini, 1991) nella zona esterna, dove esse costituiscono una barriera al moto ondoso, può dar luogo a una scogliera a frangia (*fringing reef*), che orla la terra emersa, se la piattaforma è stretta e la scogliera cresce attaccata alla costa; se invece la piattaforma è relativamente ampia, la scogliera che cresce sul margine e risulta separata dalla costa da un tratto di mare (laguna) è detta scogliera a barriera (*barrier reef*). I moti di marea creano dei canali nella scogliera, che tende così a formare numerose isole indipendenti.

La forma verticale è determinata dal rapporto fra la subsidenza del fondale marino e l'accrescimento verticale, opera degli organismi biocostruttori che hanno un habitat ottimale a pochi metri di profondità. Se la subsidenza è veloce, gli organismi devono crescere in verticale per compensare il progressivo approfondimento; se è lenta, gli organismi si sviluppano lateralmente, consentendo alla scogliera di progradare, mentre i fianchi sono sede di sedimenti detritici per il parziale smantellamento della scogliera stessa; se infine si ha un rallentamento o una stasi della subsidenza, gli organismi tendono a svilupparsi alla loro profondità ideale, allargando la biocostruzione finché essa appare come un fungo. La scogliera dolomitica, per esempio, può avere notevoli spessori, come nel caso degli affioramenti del Ladinico e del Carnico visibili in Trentino-Alto Adige, dell'ordine dei 1.000 m.

I sedimenti di piattaforma carbonatica, anch'essi spesso dolomitizzati, hanno uno sviluppo laterale molto più ampio di quelli di scogliera e spessori analoghi. Nelle Dolomiti orientali la Dolomia Principale affiora ampiamente; tenendo conto che il margine settentrionale del supercontinente di Gondwana, sede della sedimentazione carbonatica nel Triassico, si sviluppava in continuità fino all'India settentrionale, si ha un'idea dell'estensione di questa piattaforma.

Anche i depositi di piattaforma si sviluppano verticalmente in compensazione con la subsidenza. I serbatoi sono più ampi di quelli nella scogliera e la copertura può essere rappresentata dallo sviluppo di piattaforme terrigene con alta percentuale argillosa o da calcari compatti.

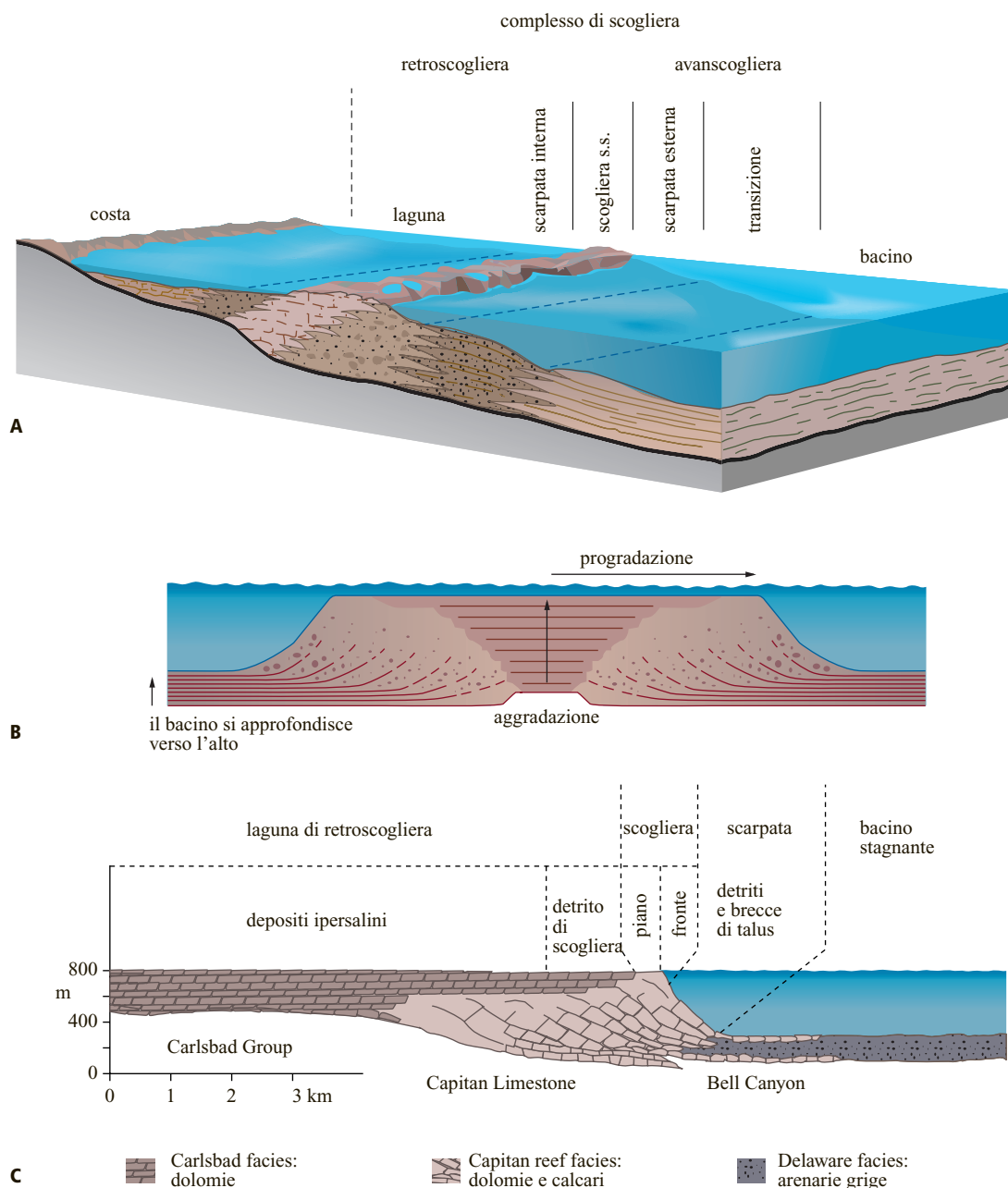
Serbatoi in depositi di piattaforma e di scogliera, originatisi nel Devoniano, sono diffusi nell'Alberta (Canada), ove si possono osservare in spettacolari affioramenti sulle Montagne Rocciose. Tutta l'America Settentrionale è ricca di serbatoi in rocce carbonatiche, in facies di piattaforma interna (piane tidali) e scogliera dall'Ordoviciano al Permiano. Importanti serbatoi sono presenti

anche nelle barre sabbiose calcaree giurassiche in Arabia Saudita e cretacee in Iraq. Serbatoi contenuti in rocce carbonatiche del Terziario si trovano nel Golfo Persico e in California.

Serbatoi in rocce fratturate

Quasi tutte le rocce, comprese le sedimentarie tranne le evaporiti, sono abbastanza fragili da fratturarsi durante i processi deformativi. Lo sforzo per fratturare la roccia è molto più elevato in regime di compressione che di estensione; quindi è in quest'ultimo contesto che si riscontrano di norma i serbatoi in rocce fratturate. La fratturazione di un corpo roccioso non implica necessariamente un regime estensionale regionale e può verificarsi anche in ambito localizzato. Si esplica in rocce litificate, coerenti.

Nelle arenarie le fratture interessano di norma il cemento, in quanto esse difficilmente attraversano i granuli, tranne nelle rocce a cemento siliceo come le quar-

fig. 4. A, complesso di scogliera con sistemi deposizionali associati; B, evoluzione stratigrafica delle piattaforme ladiniche delle Dolomiti in regime di subsidenza; C, sezione stratigrafica del Permian Reef Complex, in Texas-Nuovo Messico (Bosellini, 1991).

ziti, che hanno però scarsa importanza come serbatoi. Nelle rocce carbonatiche invece lo sviluppo delle fratture avviene nell'intero corpo sedimentario. La porosità e la permeabilità ne risultano fortemente condizionate, specie quest'ultimo parametro poiché la migrazione dei fluidi tende a concentrarsi lungo le superfici di frattura.

È chiaro che in rocce originariamente impermeabili, come le rocce clastiche fortemente cementate o ricche di matrice e calcari compatti, le fratture determinano la porosità secondaria e soprattutto la permeabilità effettiva. In un contesto con fratture frequenti e aperte quest'ultimo parametro può essere praticamente infinito. Nelle rocce carbonatiche inoltre le fratture possono costituire canali di migrazione di soluzioni ricche di biossido di carbonio e pertanto con alto potere di dissoluzione, che tendono ad allargare sensibilmente le fratture aperte.

D'altro canto l'effetto della fratturazione è condizionato dalla profondità a cui viene avvertito il fenomeno: infatti al di sotto di una certa profondità, variabile secondo lo sforzo tettonico, il tipo di roccia e il contenuto di fluidi, le fratture aperte non si mantengono tali e vengono nuovamente cementate da precipitazione di sali provenienti da soluzioni circolanti nel sottosuolo. Quando questo fenomeno è precedente alla migrazione degli idrocarburi occorre una nuova fase di deformazione per ristabilire un reticolato di fratture: se il cemento è databile si può ricostruire la storia deformativa della roccia serbatoio.

Cause della fatturazione

Le aree in cui il fenomeno si osserva con maggior frequenza sono quelle più vicine a faglie importanti, seguite da quelle presso zone di piegamento e infine da quelle in regioni con stratificazione monoclinale. Le cause più comuni di fratturazione sono le seguenti (North, 1985):

- forze parallele alla stratificazione (*buckle folding*) che influiscono maggiormente su rocce massicce o con spessa stratificazione, aventi scarsa tendenza alla plasticità. La fratturazione è favorita dalla presenza di un substrato plastico e si concentra sulle creste delle anticlinali, sottoposte a tensione locale;
- forze ortogonali alla stratificazione (*bending folding*) dovute a estensione che origina subsidenza differenziale, con formazione di pilastri o fosse tettoniche. Le fratture si propagano verso l'alto ai lati di ciascun blocco e interessano anche la parte piegata che drappeggia le faglie;
- faglie estensionali con associata fratturazione che aumenta logaritmicamente avvicinandosi alla superficie di faglia; possono formarsi anche in regime compressionale quando faglie e pieghe sono interconnesse;
- pressione dei fluidi, associata anche a soluzione (*pressure solution*) nei carbonati. Si formano discontinuità (stiloliti) combinate con microfratture (*tension gashes*) perpendicolari a esse, in regime compressivo;
- pressione litostatica differenziale, conseguente a sollevamento ed erosione.

Altri fattori che causano fratturazione sono la deidratazione, il dilavamento, specialmente in superfici erosionali sottostanti le discordanze, e il raffreddamento di rocce ignee che possono avere il ruolo di serbatoio.

Esempi di serbatoi in rocce fratturate

Il caso più noto e studiato di serbatoio in carbonati fratturati si trova nell'Asmari Limestone in Iran (Oligo-Miocene). Il serbatoio, in calcari spessi oltre 300 m, è stato deformato in piega a largo raggio, con un reticolo di fratture in connessione laterale e verticale che favoriscono un alto tasso di produzione. Il Messico deve la sua produzione d'olio in gran parte a calcari fratturati del Mesozoico (Tamaulipas Limestone): la fratturazione è di seconda generazione e si è verificata durante il piegamento conseguente al sollevamento della struttura, nel Terziario. In Venezuela (Bacino di Maracaibo) il serbatoio è in calcari cretacei in anticlinali formate dal Cretaceo al Miocene. La permeabilità è stata ampliata per soluzione lungo le fratture, parte delle quali successivamente ridotte per precipitazione di calcite. Altri esempi si ritrovano nel Cambro-Ordoviciano del Texas, nel Permo-Trias della Cina e nel Mississippiano del Canada occidentale, ai piedi delle Montagne Rocciose.

In rocce silicee fratturate serbatoi importanti si trovano in California (Monterey Formation del Miocene) in diatomiti; la produzione d'olio proviene anche da dolomie alternate alle diatomiti e dalle rocce fratturate del basamento.

Anche le argilliti nere fratturate costituiscono ottimi serbatoi, come nel Devoniano degli Appalachi; qui le argilliti costituiscono sia roccia madre, sia roccia serbatoio, sia roccia di copertura, ma la produzione richiede interventi di fratturazione artificiale su vasta scala.

Nelle arenarie esempi di giacimenti in serbatoi fratturati si trovano nell'Oriskany Sandstone, uno dei primi giacimenti in produzione negli Appalachi. Un giacimento più importante è nel Texas (Spraberry Formation del Permiano inferiore) ove però le fratture fungono da canali di flusso più che da serbatoio.

Anche rocce ignee e rocce del basamento, se intensamente fratturate, possono costituire serbatoi sfruttabili, come in Argentina (Bacino di Mendoza, in tufi triassici), in Arizona (filoni sienitici fratturati nel Bacino di Paradox) e in Russia (rocce metamorfiche del basamento ercinico della depressione del Don).

Parametri fisici di una roccia serbatoio

Vari sono i parametri fisici che caratterizzano un serbatoio. Oltre alla porosità e alla permeabilità (v. oltre), intervengono la temperatura, la pressione, la densità, la fase in cui si caratterizza ciascun fluido, cioè gassosa,

liquida o solida. Questi fattori interagiscono: per esempio un cambiamento di temperatura o pressione può determinare cambi di fase. Le rocce serbatoio sono di norma piene d'acqua al momento della deposizione e in seguito gli idrocarburi, dopo la migrazione, vanno a riempire i pori sostituendo l'acqua.

La *temperatura* varia direttamente con la profondità. Il gradiente geotermico (mediamente 1 °C ogni 30 m di profondità) è influenzato dalla posizione geografica e da altri fattori locali come l'eventuale presenza di vulcanismo o la circolazione di acque sotterranee. Spesso le temperature di riferimento sono ottenute durante la perforazione o lo sfruttamento e sono grandemente influenzate da queste operazioni. In tali circostanze le temperature del sedimento e del fluido contenuto non sono in equilibrio e il gradiente misurato è inferiore a quello reale.

La *pressione* minima di un giacimento è quella idrostatica, o della colonna d'acqua, pari a 1 atm ogni 10 m di profondità. Questo valore non si realizza praticamente mai per la presenza del carico litostatico (o geostatico) dei sedimenti sovrapposti, che influisce sulle pressioni di fondo portando sempre il gradiente a valori superiori, di norma a circa 1,5 atm e in casi eccezionali anche a 2 atm.

Un'altra caratteristica fisica importante del serbatoio è la *saturazione in gas*. L'olio nel sottosuolo contiene sempre una certa percentuale di gas disciolto, che può anche essere maggiore di quanto ne può contenere alla temperatura e alla pressione esistenti; in questo caso il gas si concentra per gravità nella parte sommitale (*gas cap*). Se invece la percentuale di gas disciolto è inferiore, il gas rimane in soluzione finché una diminuzione di pressione, conseguente alla fase di sfruttamento, ne libera una certa quantità che accompagna l'olio prodotto o va a riempire gli spazi del serbatoio lasciati liberi dall'olio e dal gas prodotti. Le sovrapressioni che interessano la parte sommitale in idrocarburi gassosi (*gas cap*) favoriscono l'estrazione dell'olio che viene a giorno per spinta dovuta all'espansione del gas (*gas drive*).

Porosità

La porosità è determinata dall'insieme dei vuoti (cioè i volumi riempiti dai fluidi) presenti nella roccia serbatoio, rappresentati di norma dai pori della roccia stessa, ma anche dai volumi vuoti, interstizi o fratture, che intersecano la roccia. La porosità si valuta in percentuale volumetrica rispetto alla roccia serbatoio e cioè dal rapporto del volume dei vuoti sul volume totale della roccia. In pratica, perché un giacimento sia sfruttabile, la porosità deve essere di norma superiore al 5%, ma a grandi profondità e conseguenti alte pressioni si può operare anche con porosità inferiori.

Si deve distinguere fra porosità totale e porosità effettiva: la prima è quella sopra definita, anche se spesso nei giacimenti bisogna tener conto che molti pori non sono interconnessi, e pertanto gli idrocarburi non possono migrare in essi, e altri sono in parte ridotti perché sui frammenti di roccia che li circondano è presente dell'acqua interstiziale inamovibile. È questo il caso delle argille sciolte che hanno una porosità totale superiore al 50%, in gran parte riempita da acqua interstiziale. La porosità effettiva (o efficace) è pertanto rapportata al volume dei pori nei quali il fluido presente può effettivamente muoversi. Per esempio una pomice, che ha una porosità totale superiore al 50%, non ha porosità effettiva; i pori presenti non sono interconnessi, pertanto i fluidi non possono filtrare in essa e penetrarla e quindi può galleggiare sull'acqua.

Naturalmente la porosità può variare sensibilmente in una roccia serbatoio, in senso sia verticale sia laterale, in funzione delle variazioni della natura della roccia stessa. Essa è infatti influenzata dall'ambiente di sedimentazione sia nello spazio (variazione laterale), sia nel tempo (verticale). La porosità può essere primaria, quando si è formata durante la deposizione della roccia sedimentaria, oppure secondaria, formata in seguito a processi che hanno influito sulle successive trasformazioni o deformazioni della roccia stessa.

Porosità primaria

È caratteristica delle rocce clastiche; i frammenti che si depositano per decantazione lasciano degli spazi talvolta riempiti di particelle più piccole, spesso di natura argillosa (la matrice). Gli spazi rimasti vuoti costituiscono la porosità che è influenzata dalla tessitura del sedimento. I parametri propri della tessitura del sedimento sono: dimensioni, geometria dei frammenti e loro disposizione spaziale; diagenesi, sotto forma essenzialmente di compattazione, sia durante sia dopo la deposizione, e di cementazione.

Le dimensioni dei frammenti svolgono un ruolo importante nei confronti della porosità, non tanto in funzione della loro grandezza quanto della distribuzione granulometrica: se essi hanno infatti dimensioni simili, la porosità può essere elevata; in tal caso si parla di sedimento ben classato (poco assortito); viceversa se le dimensioni sono molto diverse i frammenti più piccoli tendono a riempire gli spazi lasciati liberi dai frammenti più grossolani e pertanto la porosità diminuisce (sedimento poco classato o molto assortito).

Le società petrolifere quantificano il grado di classazione eseguendo analisi di laboratorio sulla distribuzione delle dimensioni dei frammenti (granulometria). La rappresentazione grafica della granulometria di un sedimento clastico riporta un diagramma con le classi dimensionali, in scala logaritmica, dei granuli in ascissa e la loro percentuale in ordinata. Nel grafico, un sedimento ben classato presenta un massimo 'acuto' caratteristico corrispondente alla classe maggiormente rappresentata (detta moda): in tal caso la porosità è elevata. Se invece il grafico presenta una forma piatta, in cui tutte le classi sono uniformemente rappresentate, il sedimento

è poco classato (granulometricamente molto assortito) e la porosità è scarsa.

I sedimenti più fini hanno di norma porosità più elevate perché hanno granuli di dimensioni simili, spesso non in connessione tra loro: per esempio le argille contengono spazi con acqua interstiziale, inamovibile in condizioni statiche, e possono raggiungere, se non compattate, porosità dell'ordine del 50-80%. Buone porosità offrono anche le sabbie (20-40% se non cementate), mentre le rocce clastiche grossolane (conglomerati, ghiaie) hanno statisticamente porosità inferiori poiché le dimensioni dei loro elementi sono molto eterogenee e i clasti più piccoli vanno a riempire gli interstizi fra i clasti più grandi.

Anche la forma dei frammenti influisce sulla porosità: le porosità più alte si hanno con frammenti di forma vicina alla sfera (alto coefficiente di sfericità), che si trovano in sedimenti che hanno subìto durante il trasporto un lungo processo di rotolamento. La disposizione spaziale dei granuli influisce sulla porosità: una distribuzione cubica (unendo il centro di ogni sfera si ottiene un cubo) può raggiungere il 47,6%, una ortorombica il 39,5% e una romboedrica il 26,0% (**fig. 5**). Si tratta sempre di valori massimi teorici, in granuli di forma sferica della stessa dimensione e non cementati. In pratica la distribuzione dei granuli varia nel tempo con il carico litostatico che tende a disporli in modo più compatto con diminuzione della porosità.

Le porosità più elevate (che teoricamente arrivano a poco meno del 48%) corrispondono quindi a frammenti sciolti, equidimensionali e sferici, con una distribuzione spaziale cubica.

fig. 5. Tre tipi di disposizione spaziale di granuli equidimensionali sferici, con i vuoti corrispondenti (North, 1985).

caso 1

caso 2

caso 3

L'ambiente di sedimentazione influenza la porosità primaria. Fra le rocce clastiche, le più porose sono le sabbie di origine desertica e quelle di spiaggia, che, specie se elaborate dal vento, sono molto classate. Discretamente porose sono le sabbie di piattaforma terrigena o deltizie perché influenzate dalla presenza di matrice argillosa. Molto meno porose sono le torbiditi, poiché il trasporto di massa in ambiente sottomarino seleziona poco la sabbia dall'argilla. Fattori importanti che influiscono negativamente sulla porosità sono la compattazione e cementazione e, in genere, tutti i processi diagenetici.

La diagenesi determina un cambiamento della composizione mineralogica, con implicazioni di grande interesse per il geologo del petrolio poiché modifica la porosità, la permeabilità, la pressione di entrata e la saturazione in acqua irriducibile. Le arenarie in profondità sono soggette a una pressione dovuta al carico litostatico; da ciò deriva una diminuzione di porosità. Tale condizione può localmente invertirsi sotto le discordanze, dove lo smantellamento e il dilavamento possono portare alla dissoluzione soprattutto nei cementi carbonatici, con conseguente aumento di porosità e permeabilità. Inoltre questi ultimi possono dissolversi durante il successivo seppellimento, per la presenza di biossido di carbonio durante la decarbossilazione della materia organica in rocce madri adiacenti (Taylor, 1977).

Il carico litostatico dovuto al peso dei sedimenti che si depositano nel tempo sopra la roccia serbatoio favorisce la sua *compattazione*, che ha effetti soprattutto sulle rocce clastiche. Le sabbie e i sedimenti grossolani in genere risentono poco di questo fenomeno (2% di riduzione della porosità per un carico di 1.000 m di sedimento): solo in tempi molto lunghi tale fattore può agire sensibilmente.

Viceversa le argille possono ridurre il proprio volume anche del 50%; il loro comportamento sotto carico è ben diverso da quello delle sabbie, in primo luogo per l'alto contenuto in acqua che accompagna la loro sedimentazione, come avviene in un fango argilloso, in cui le particelle solide sono volumetricamente meno della metà del totale. Durante il processo di compattazione l'acqua viene spremuta dai pori che diminuiscono progressivamente il loro volume. I minerali argillosi sono fillosilicati, con reticolo planare, e in un fango non assumono disposizione parallela; inoltre questi minerali hanno acqua reticolare che si aggiunge all'acqua presente nei pori. Durante la compattazione l'acqua viene espulsa, i minerali variano il proprio reticolo, assumendo dimensione inferiore, e si dispongono con un orientamento a piani paralleli; inoltre i pori, specie quelli più grandi, si riducono di volume. La densità del sedimento cresce progressivamente da valori poco superiori a 1 kg/dm^3, tipica del fango, a circa 2 kg/dm^3: una successione sedimentaria

argillosa può ridursi quindi a uno spessore vicino alla metà di quello originario. Le argille compattate vengono meglio definite col termine di argilliti (*shales*). Le deformazioni tendono a ridurre ulteriormente la porosità; per esempio, per effetto della plasticità della roccia, una piega in argillite ha i fianchi assottigliati e quindi meno porosi della zona di cresta.

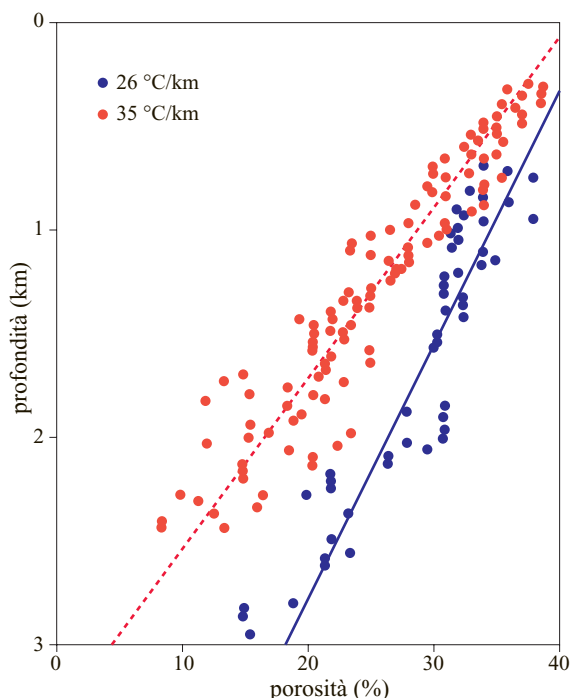
Un notevole carico litostatico sulle argille, accompagnato da alte temperature, può trasformarle in argilloscisti (*slates*) o filladi, vere e proprie rocce metamorfiche. In queste ultime la porosità è del tutto assente e la densità è quella dei minerali argillosi, fino a 2,6-2,7 kg/dm^3. Nella sedimentazione di avanfossa, sopra i sedimenti argillosi, spesso alternati a sabbie, si depositano forti accumuli sedimentari, di origine torbiditica, dovuti allo smantellamento di catene montagnose. Qui il carico geostatico è relativo a molte migliaia di metri di spessore e causa lo sprofondamento dei sedimenti. Associata al carico litostatico, con la profondità aumenta anche la temperatura, un altro fattore di compattazione. Naturalmente, un alto gradiente geotermico favorisce la compattazione in profondità, con accentuata diminuzione di porosità (**fig. 6**).

Anche le rocce carbonatiche subiscono processi di compattazione. All'origine la sedimentazione carbonatica dà luogo, in ambiente di bacino, a un fango calcareo ricco d'acqua. La percentuale di acqua è inferiore in sedimenti ricchi di organismi, specie nelle scogliere,

fig. 6. Relazioni fra porosità e profondità in funzione di due diversi gradienti termici (valori riscontrati in arenarie dell'arco pacifico nord-orientale) (North, 1985).

che sono rocce in gran parte biocostruite. La compattazione determina pressione di soluzione (*pressure solution*), che accompagna la diagenesi delle rocce carbonatiche, con formazione di particolari giunture irregolari, dette stiloliti.

La *cementazione* ha pure un effetto di riduzione della porosità nelle rocce clastiche. Il sedimento, subito dopo la sua deposizione per decantazione, viene attraversato da soluzioni circolanti da cui precipitano sostanze che occludono parzialmente o totalmente i pori, litificando il sedimento stesso e trasformandolo in una roccia coerente: per esempio una sabbia diventa un'arenaria. Il cemento è di natura calcitica o silicea o più raramente gessosa. La sua composizione dipende dalla natura dei granuli che compongono la roccia: una sabbia quarzoso-feldspatica (arcose) viene di norma cementata da silice (silicoarenite), una sabbia calcarea da calcite (calcarenite), ma spesso le soluzioni, specie quelle con sali solubili e molto diffusi nelle rocce come il carbonato di calcio, possono provenire da rocce adiacenti, per cui è molto comune l'arenaria a granuli quarzoso-feldspatici cementati da calcite. Molti minerali possono svolgere il ruolo di cemento, ma solo un numero limitato di essi si ritrova in quantità sufficiente per interessare il geologo del petrolio. Tra questi il quarzo e i carbonati calcite e dolomite, in minor quantità siderite e, in circostanze particolari anidrite, barite, fluorite, halite, ossidi di ferro e pirite compongono il comune cemento. Il feldspato secondario accompagna spesso il quarzo secondario. I minerali argillosi caolinite, illite, clorite e montmorillonite crescono come composti autigeni. Il processo di cementazione riguarda in genere solo le rocce permeabili, attraverso le quali possono fluire queste soluzioni. Nelle rocce impermeabili, come le argille, non si riscontrano processi di cementazione, ma solo di compattazione.

Le rocce carbonatiche presentano porosità primaria quando hanno subìto un processo di sedimentazione di tipo clastico (rocce carbonatiche detritiche). La porosità primaria può essere inoltre dovuta all'instabilità di alcuni minerali precipitati o fissati dagli organismi calcarei. L'aragonite, per esempio, è un minerale instabile che si trasforma presto in calcite ad alto contenuto in magnesio. Appena deposti, i calcari, per la loro alta solubilità in acqua ricca di biossido di carbonio, sono spesso subito disciolti dalle acque meteoriche, con aumento della porosità che, essendo quasi contemporaneo alla sedimentazione, permette di definire la porosità ancora come primaria. I granuli deposti differiscono da quelli delle rocce silicoclastiche per maggiori rugosità e irregolarità; i pori, policoncavi, sono di maggiori dimensioni nei *grainstones*, come le calcareniti, specie se deposte nelle retroscogliere. Nelle ooliti, in cui gli elementi hanno forma subsferica, si riscontrano alte porosità. Porosità inferiori si registrano nei *packstones*, *wackestones* e *mudstones*

che subiscono ulteriore riduzione durante la diagenesi: la compattazione, anche a poche centinaia di metri di carico, riduce il volume del 25-30% a scapito della porosità, specie se il carbonato è ancora sciolto, non cementato. La cementazione nella roccia carbonatica avviene per precipitazione di calcite spatica proveniente dal calcare stesso per pressione di soluzione.

Porosità secondaria

È dovuta a processi chimici, che possono avere effetti di dissoluzione su frammenti solubili o sul cemento e che generano spazi vuoti, oppure fisici, dovuti a deformazioni che frantumano la roccia già litificata, non più soggetta a deformarsi plasticamente, e che quindi generano fratture. Nelle rocce clastiche la porosità secondaria si forma per il passaggio di soluzioni ad alto contenuto di biossido di carbonio e quindi ad alto potere di dissoluzione; per esempio nelle arenarie cementate da calcite, quest'ultima si dissolve parzialmente, generando spazi vuoti.

La porosità secondaria dovuta a processi chimici è però caratteristica delle rocce carbonatiche: la dissoluzione lungo vie preferenziali, per esempio le fratture, tende ad allargarle favorendo l'aumento di porosità e permeabilità; il risultato finale è l'instaurarsi di una morfologia carsica. Tali eventi sono favoriti da fasi di regressione che espongono i sedimenti calcarei all'azione delle acque meteoriche, ricche di biossido di carbonio; la successiva trasgressione invade le zone dilavate e disciolte formando una discordanza che, se caratterizzata dalla deposizione di rocce impermeabili, offre ottima copertura a un eventuale serbatoio molto poroso e permeabile.

Il più importante fra i processi chimici è la *dolomitizzazione* che è una trasformazione chimica per scambio (metasomatismo) calcio/magnesio con ricristallizzazione della roccia. Molti fra i più grandi giacimenti in rocce carbonatiche sono ubicati in serbatoi di roccia dolomitica: questo fenomeno si riscontra nell'80% delle riserve del Paleozoico nordamericano, ove il processo ha avuto più tempo per realizzarsi, favorito anche dalla presenza di organismi con conchiglie, più adatte alla trasformazione, ma solo nel 20% delle riserve del Golfo Persico, ove i serbatoi carbonatici sono costituiti da rocce più recenti.

Il processo avviene dopo la sedimentazione del carbonato, in qualsiasi stadio della diagenesi e in tempi assai lunghi: in laboratorio non è stata verificata la possibilità di sintetizzare la dolomite a basse temperature, quindi è dubbia l'esistenza di dolomie primarie. I carbonati attuali sono composti di minerali metastabili come aragonite e Mg-calcite, mentre le antiche rocce carbonatiche sono costituite da calcite e dolomite. È possibile distinguere una dolomitizzazione precoce, osservata in ambienti tidali, da una dolomitizzazione tardiva, metasomatica, che cancella le tessiture originarie della roccia e produce dolomie cristalline, in genere assai grossolane, con grandi cristalli idiomorfi e tessiture saccaroidi (Bosellini, 1991).

La conversione di aragonite e Mg-calcite in calcite è un processo di stabilizzazione mineralogica con la sola riduzione di una piccola quantità di magnesio. Viceversa, la conversione di calcite o aragonite in dolomite richiede una fondamentale trasformazione chimica e mineralogica. La sostituzione della calcite con dolomite comporta un aumento della porosità dell'ordine del 12%. Poiché il processo di dolomitizzazione può essere parziale, l'aumento di porosità si realizza solo in parte della roccia carbonatica ed è in questa che si immagazzina la maggior parte degli idrocarburi.

La dolomitizzazione avviene in tempi diversi: nella fase iniziale del processo si formano rombi di dimensioni lineari tra 20 e 100 μm, della stessa dimensione in ciascuno strato, poi si creano gli spazi fra i rombi di dolomite, con formazione di una tessitura saccaroide. Oltre alla porosità assoluta, nel processo viene elevata la porosità effettiva poiché i romboedri di dolomite sono caratterizzati da superfici planari. Inoltre un serbatoio in dolomie resiste maggiormente alla compattazione rispetto a un serbatoio in calcari e quindi, al di sotto di una certa profondità, le massime porosità delle rocce carbonatiche si trovano nelle dolomie.

La dolomitizzazione è particolarmente intensa nei calcari di scogliera e soprattutto in ambiente di retroscogliera, ove l'evaporazione è molto attiva. Questi calcari sono biocostruiti e quindi il processo è favorito dall'abbondanza e dalla natura dei fossili. La dolomitizzazione influisce selettivamente sui fossili in quanto l'aragonite, propria degli scheletri dei coralli e delle conchiglie di gasteropodi e cefalopodi, ha un reticolo cristallino volumetricamente simile alla dolomite e pertanto in questi fossili il processo è più rapido. In un tempo più lungo avviene la trasformazione della calcite ad alto contenuto di magnesio delle conchiglie dei brachiopodi (organismi molto diffusi nelle scogliere paleozoiche) e ancora dopo quella di echinidi, briozoi, lamellibranchi (fra cui le rudiste, organismi biocostruttori del Cretaceo) e ostracodi.

Fra i vegetali, le alghe calcaree subiscono un processo di dolomitizzazione rapido poiché alcune sono aragonitiche e altre sono formate da calcite con un alto contenuto in magnesio; inoltre esse stesse riducono il solfato che rallenta il processo. La frequenza di dolomie paleozoiche è quindi dovuta anche al grande sviluppo delle alghe in quest'era.

L'elevato volume dei sedimenti implicati nella dolomitizzazione (nella regione dolomitica gli spessori superano i 1.000 m e lo sviluppo areale è vastissimo) rende necessari un meccanismo e una forza motrice adeguati a mantenere in moto per lunghi periodi quantità enormi di fluido dolomitizzante. Sono stati ipotizzati diversi sistemi di circolazione atti a trasportare il magnesio necessario (Bosellini, 1991).

Misure di porosità

Valutazioni quantitative della porosità in laboratorio sia su campioni di campagna sia su carote di sottosuolo vengono effettuate con uno strumento apposito, il porosimetro. Esso misura il volume totale della roccia, cioè del liquido spostato immergendo il campione preventivamente sigillato esternamente con materiale plastico, e il volume totale dei pori (il volume di liquido necessario per saturare completamente il campione). La porosità può essere inoltre misurata con metodi di sottosuolo, soprattutto con il log sonico e con carotaggi radioattivi (*neutron log* e *formation density*).

I valori (in percentuale) di porosità possono essere così classificati: *a*) 0-5 minima, tipica di arenarie ben cementate e calcari compatti; *b*) 5-10 debole, in arenarie e calcareniti mediamente cementate, calcari debolmente fratturati o fessurati; *c*) 10-15 media, in arenarie scarsamente cementate, conglomerati, calcari detritici molto fratturati e fessurati, dolomie; *d*) 15-20 buona, in sabbie poco coerenti, ghiaie, dolomie fratturate; *e*) oltre 20 ottima, nelle sabbie sciolte e ben classate e nelle dolomie vacuolari, molto fratturate e fessurate.

Permeabilità

È la proprietà che permette il passaggio dei fluidi attraverso la roccia, senza che questa subisca modificazioni della struttura o spostamenti delle particelle costituenti. Mentre la porosità interessa gli idrocarburi in condizioni statiche, la permeabilità è in funzione dinamica. Infatti è una proprietà che permette alla roccia di rilasciare i fluidi contenuti e non soltanto di contenerli. Il passaggio dei fluidi attraverso la roccia avviene per filtrazione dei fluidi attraverso i pori (permeabilità per porosità) oppure per trasmissione diretta attraverso discontinuità offerte dalla roccia (permeabilità per fratturazione o fessurazione).

La permeabilità si quantifica determinando la quantità di fluido che passa attraverso una superficie di roccia, in condizioni stabili di differenza di pressione. Perché un fluido, e in particolare olio o gas, possa attraversare o fluire in una roccia è indispensabile che si trovi in presenza di una differenza (gradiente) di pressione. In realtà in tempi molto lunghi tutte le rocce presentano un certo grado di permeabilità, ma in pratica la potenzialità commerciale di un giacimento si esplica con permeabilità apprezzabili in tempi molto brevi.

La legge di Darcy (1856) lega la velocità del fluido che filtra alla permeabilità secondo l'equazione: $q=(k/m)\cdot(dp/dx)$, dove q è la velocità (in cm/s) del fluido, k è la permeabilità in darcy, m è la viscosità (dinamica) in centipoise e dp/dx è la differenza di pressione (p) nella direzione di flusso (x) o gradiente di pressione. La *viscosità* esprime la resistenza interna del fluido, cioè la resistenza che le particelle del fluido incontrano nello scorrere le une rispetto alle altre. Nota la viscosità del fluido, può quindi essere misurata la permeabilità della roccia. L'unità di misura pratica di permeabilità è il darcy (pari a $9{,}87\cdot10^{-13}$ unità SI). Il darcy, secondo la definizione API (American Petroleum Institute) è la permeabilità di un mezzo poroso nel quale una singola fase fluida di un centipoise di viscosità, che riempia completamente gli spazi vuoti del mezzo, fluisce attraverso questo, in condizioni di regime laminare, con la portata di 1 cm/s per cm^2 di sezione normale, sotto la pressione di un'atmosfera per cm di percorso. Poiché il darcy è un'unità troppo elevata per l'utilizzazione pratica, nell'industria petrolifera si preferisce esprimere la permeabilità in millidarcy.

Permeabilità assoluta

È indipendente dalla natura del fluido, dipende cioè solo dalla roccia; può essere valutata come $k=Nl^2$ ove N è un numero adimensionale (costante in ciascuna roccia) che riassume le caratteristiche della roccia, come la forma e la disposizione dei frammenti, e l è la lunghezza della struttura dei pori e dipende dalla loro dimensione e dalla tortuosità del percorso del fluido, ovvero da dimensione, assortimento e compattazione dei clasti (North, 1985).

La legge di Darcy è basata sull'assunzione che un solo fluido sia presente nella roccia. Quando nel serbatoio sono presenti gas, olio e acqua, la permeabilità assoluta fornisce valori poco indicativi: i fluidi interferiscono infatti fra loro e la permeabilità effettiva va valutata per ciascun fluido in presenza degli altri.

Permeabilità relativa

È il rapporto fra la permeabilità effettiva a una data saturazione di un fluido e la permeabilità assoluta al 100% di saturazione di quel fluido; per saturazione si intende il volume di un fluido espresso come frazione del volume totale dei pori. In pratica si misurano le permeabilità relative, fin quando la roccia diventa satura al 100% di un solo fluido.

La maggior parte dei serbatoi conteneva acqua prima della migrazione degli idrocarburi nel serbatoio stesso: quindi gli idrocarburi penetrano occupando i pori più grossi e spingendo l'acqua in quelli più piccoli, ove essa è già presente per capillarità. In fase di produzione si può verificare quindi la fuoruscita di acqua mista a olio.

Quando la saturazione in idrocarburi aumenta, la permeabilità relativa all'acqua si annulla progressivamente; ciò può avvenire per una saturazione in acqua dell'ordine del 45%, in funzione della natura della roccia serbatoio e delle proprietà fisiche dei fluidi. All'annullarsi della permeabilità relativa all'acqua, il giacimento può produrre idrocarburi liberi da acqua, in quanto gli idrocarburi hanno spostato tutta l'acqua eccetto quella trattenuta per capillarità nei pori troppo piccoli per la loro penetrazione (saturazione irriducibile d'acqua, che può avere, in rocce a grana fine, valori apprezzabili, dell'ordine del 30%). Nel caso siano presenti sia olio sia gas, la produzione

relativa è in funzione delle percentuali fra i due tipi di idrocarburi: può avvenire una fuoruscita mista, o anche di solo gas quando, per alte saturazioni di quest'ultimo, la permeabilità relativa all'olio si annulla.

Statisticamente, ad alte porosità corrispondono alte permeabilità: esiste una relazione teorica fra i due parametri ma a parità di porosità la permeabilità può variare di molto in quanto diminuisce con la scabrosità dei frammenti e con la lunghezza del percorso (tortuosità). Inoltre è chiaramente dipendente dalla geometria dei pori, oltre che dalle loro dimensioni. La relazione dipende quindi sostanzialmente dalla natura della roccia: le argille, per esempio, specie se poco consolidate, sono molto porose ma del tutto impermeabili, perché i pori sono così piccoli e spesso riempiti da acqua interstiziale per capillarità da non permettere il passaggio di fluidi; esse sono infatti ottime rocce di copertura. Le ghiaie sono molto permeabili; infatti il percorso dei fluidi compie delle curve ad alto raggio (la tortuosità del percorso è bassa), ma sono meno porose delle sabbie perché hanno statisticamente bassa classazione: quindi i granuli più piccoli si inseriscono negli spazi fra i ciottoli. Pertanto un giacimento in sabbie di norma contiene più idrocarburi, a parità di volume del serbatoio, di uno in ghiaie, anche se è meno permeabile.

Per quanto riguarda le rocce di origine chimica, ad alte porosità possono associarsi alte permeabilità; questo avviene soprattutto nelle rocce carbonatiche quando entrambi i parametri sono successivi a fratturazione, fessurazione, ricristallizzazione o dissoluzione e assumono caratteristiche unidirezionali. Le dolomie in particolare sono rigide ma fragili alle deformazioni e quindi le dislocazioni le frantumano e sbriciolano: in tali casi si riscontrano le permeabilità più elevate, spesso oltre i 1.000 millidarcy.

Misure di permeabilità

La permeabilità assoluta può essere valutata in laboratorio disponendo di un permeametro: esso consiste in un contenitore cilindrico di carota, una pompa che forza il fluido attraverso la carota, manometri a monte e a valle del campione per misurare la caduta di pressione e un flussometro per valutare il tasso di flusso del fluido nella carota. Le misure sono standardizzate per avere dati statisticamente comparabili: le carote sono cilindriche, del diametro di 2 cm e lunghezza di 3 cm.

La permeabilità relativa, di solito limitata a due fluidi, richiede apparecchiature più complesse, in cui il campione viene sottoposto al flusso dei due fluidi in varie percentuali. Si opera su campioni di superficie, ma più spesso su carote di sottosuolo, da cui si estraggono i cilindri di roccia da misurare. Essenziali per rilevare permeabilità effettive in condizioni di reservoir sono le prove di produzione attraverso l'analisi delle curve di risalita di pressione, cioè dell'andamento nel tempo della pressione a partire dal momento in cui la produzione viene arrestata.

Nella preparazione delle carote per la misura, si deve tener conto di alcune peculiarità dei valori di permeabilità: esiste infatti una permeabilità orizzontale (o laterale) che è quella offerta dal movimento del fluido lungo il piano di stratificazione; si valuta estraendo le carote di misura parallele al piano di stratificazione. La permeabilità verticale, attraverso i piani di stratificazione, è normalmente inferiore; essa risente infatti della disposizione planare degli strati, con relative discontinuità litologiche in senso verticale. Ciò vale per pozzi verticali che attraversano strati orizzontali, altrimenti bisogna valutare le rispettive inclinazioni.

Alte permeabilità verticali possono verificarsi in strati dislocati: una faglia può costituire una superficie di maggior permeabilità per fratturazione della roccia, specie in rocce rigide come calcari e arenarie cementate. In altri casi, quando la frattura di faglia è interessata da riempimento di cemento solubile (come avviene spesso nei serbatoi in rocce carbonatiche e in arenarie cementate da calcite), lungo questa superficie possono essere presenti piani di dissoluzione che favoriscono la permeabilità. Anche in caso di faglie o fratture non verticali ma variamente inclinate, la presenza di piani di discontinuità è determinante per ottenere alti valori di permeabilità (permeabilità direzionale) perché è lungo queste superfici che avviene il movimento e non attraverso i pori. La permeabilità per fessurazione, specie in fratture allargate per dissoluzione, può essere centinaia di volte superiore alla permeabilità per porosità.

I valori di permeabilità delle rocce, espressi in millidarcy, sono così classificati: *a*) fino a 15 debole; *b*) 15-50 moderata; *c*) 50-250 buona; *d*) 250-1.000 ottima; *e*) oltre 1.000 eccellente.

Non è possibile valutare i tipi di rocce appartenenti alle varie categorie poiché la permeabilità è troppo influenzata da fratture e fessure eventualmente presenti. Secondo una statistica effettuata su 1.000 determinazioni, l'80% delle rocce sedimentarie ha permeabilità praticamente nulla (fino a 10^{-3} md); sono quindi ottime rocce di copertura, come le argille, che sono le rocce sedimentarie più diffuse, e le evaporiti; il 13% ha permeabilità fino a 1 md, il 5% da 1 a 1.000 md, il 2% ha infine permeabilità eccellente.

Principali serbatoi

Come abbiamo visto, la roccia serbatoio è costituita, salvo rarissime eccezioni, da una roccia sedimentaria porosa e permeabile; pertanto i principali serbatoi sono contenuti in rocce clastiche, principalmente sabbie e arenarie, o in rocce di origine chimica, quasi sempre carbonatiche, come i calcari e le dolomie. Molti giacimenti contengono serbatoi rappresentati sia da rocce clastiche sia carbonatiche che si succedono verticalmente in successione stratigrafica.

Gran parte (oltre il 60%) delle riserve petrolifere mondiali è localizzata nel Medio Oriente, soprattutto in Arabia Saudita, che è la nazione più ricca di petrolio, mentre il paese con le maggiori riserve di gas è la Russia.

Di seguito viene fornita una rassegna dei principali serbatoi, divisi geograficamente (North, 1985; Barnaba, 1998), descrivendo in sintesi quelli denominati supergiganti (contenenti oltre 5 miliardi di barili d'olio di riserve, pari a più di 700 milioni di tonnellate oppure più di 850 miliardi di metri cubi di gas) e quelli giganti (da 500 milioni a 5 miliardi di barili d'olio oppure da 85 a 850 miliardi di metri cubi di gas).

Europa

I maggiori giacimenti si trovano nel Mare del Nord e in Russia. Il Mare del Nord e l'antistante costa olandese producono olio e gas provenienti da molte rocce serbatoio, di età dal Permiano al Paleocene. Il campo di Gröningen, nel nord dei Paesi Bassi, rappresenta il maggiore giacimento europeo di gas; la roccia serbatoio è il Rothliegende (arenarie rosse superiori) del Permiano e la copertura è costituita dallo Zechstein, in cui sono ampiamente diffuse le rocce saline. Nel Mare del Nord, i giacimenti di olio Brent e Piper sono ubicati in sabbie del Giurassico, mentre nell'Ekofisk l'olio è localizzato in calcari del Cretaceo-Paleocene (Daniano), coperti da argille terziarie, e infine nel Forties l'olio proviene da sabbie paleoceniche.

Nella Russia europea i giacimenti maggiori sono ubicati nella fascia antistante gli Urali fino al Mar Caspio (Bacino del Volga). Le rocce serbatoio sono soprattutto paleozoiche e consistono in depositi arenacei deltizi del Devoniano (olio) e calcari dolomitici fratturati del Permiano (gas). In Ucraina i giacimenti sono localizzati in serbatoi dal Devoniano al Permiano, in Romania in arenarie plioceniche nel Bacino Carpatico.

In Italia i giacimenti di gas sono situati entro rocce clastiche dell'avanfossa appenninica terziaria (Mattavelli e Novelli, 1988), dalla Pianura Padana all'offshore adriatico, alla Fossa Bradanica (Casnedi, 1991); giacimenti di petrolio si trovano in rocce carbonatiche mesozoiche (province di Milano e Novara, offshore adriatico, Basilicata e Sicilia).

Giacimenti di piccolo volume, ma importanti per il contesto industriale in cui sono localizzati, sono quelli della Gran Bretagna settentrionale, in arenarie del Carbonifero, e meridionale, nel bacino permiano dello Zechstein, che dà luogo ad accumuli anche in Francia settentrionale e in Germania. Quest'ultimo paese ha un altro bacino petrolifero, quello di Hannover, in arenarie mesozoiche.

Altri piccoli giacimenti sono situati nella Fossa Renana e nel bacino anglo-parigino, cui si riferiscono gran parte delle località-tipo del Giurassico e Cretaceo. Si possono citare infine i giacimenti che contornano i Pirenei e cioè quelli francesi del Bacino dell'Aquitania, in calcari e dolomie con evaporiti del Triassico e Giurassico (campo gassifero di Lacq), più limitati sul versante spagnolo. La Spagna ha invece i suoi maggiori giacimenti nel Bacino di Tarragona, in calcari dolomitici giurassici.

Asia

Le riserve più importanti del mondo si trovano nel Medio Oriente (Iran, Iraq, Arabia Saudita e altri paesi della Penisola Araba). La successione stratigrafica comprende molti livelli produttivi, dall'Ordoviciano al Terziario, concentrati in diversi gruppi di formazioni: il Gruppo Khuff, ove la roccia serbatoio è rappresentata da calcari dolomitici del Permiano e arenarie del Permiano e del Triassico inferiore; il Gruppo Arab-Zone, in calcari e dolomie del Giurassico superiore; il Gruppo di formazioni del Cretaceo, in calcari, arenarie e sabbie; il Gruppo Asmari, con una roccia serbatoio molto permeabile per fratturazione e fessurazione di calcari detritici e organogeni dell'Oligo-Miocene, ove si è avuta migrazione di idrocarburi da rocce del Cretaceo.

Altri importanti serbatoi asiatici si trovano in Siberia, prevalentemente in sabbie di età dal Giurassico superiore al Cenomaniano, contenenti soprattutto gas. Nella Siberia occidentale, fino all'offshore del Mare di Barents, giacimenti di olio e gas si trovano in rocce clastiche del Permo-Trias. Serbatoi molto antichi (rocce clastiche e carbonati del Proterozoico e Cambriano inferiore) sono localizzati fra i fiumi Lena e Tunguska; altri giacimenti giganteschi, scoperti recentemente, si trovano in Kazakhstan, a nord del Caspio, in serbatoi carbonatici paleozoici.

Infine, fra i maggiori vi sono i giacimenti cinesi, nel Tarim (Xinjiang-Uigur), con serbatoi di calcari e dolomie del Paleozoico inferiore, calcari carboniferi e sabbie deltizie mioceniche; inoltre aree produttive sono rappresentate da numerosi bacini della Cina orientale e della Manciuria ove prevalgono i sedimenti continentali.

Africa

I bacini sedimentari che contornano o ricoprono lo scudo africano sono in gran parte sede di grandi serbatoi. Nel Sahara algerino si trovano il campo di Hassi Messaoud, con un serbatoio di arenarie cambriane, e altri campi minori in arenarie di età dall'Ordoviciano al Carbonifero inferiore. In Libia, nel Bacino della Sirte, sono stati rinvenuti diversi serbatoi in arenarie e calcari organogeni del Cretaceo-Eocene e, in territorio prevalentemente tunisino, il campo di El Borma (olio) nelle arenarie del Triassico inferiore. In Egitto sono presenti serbatoi nell'area del delta del Nilo (gas) e nella fascia occidentale del Mar Rosso-Penisola del Sinai (olio). Nell'Africa centrale, in Nigeria e nel Golfo di Biafra è situato un bacino sede di importanti serbatoi, ricoperto dal delta del Niger. Le formazioni petrolifere (Akata, Agbada e Benin) sono rappresentate da sabbie terziarie deltizie.

Altri importanti serbatoi si trovano nel Gabon, in Congo e in Angola.

America Settentrionale

È il continente geologicamente più studiato per le sue enormi potenzialità petrolifere, con giacimenti scoperti già nell'Ottocento. Cominciando da nord, l'Alaska comprende importanti serbatoi, sebbene le condizioni climatiche ne rendano molto costosi sia l'esplorazione sia lo sfruttamento. Il campo di Prudhoe Bay, considerato il più grande del continente nordamericano, sulla costa prospiciente il Mare Artico, comprende diversi livelli produttivi, il più profondo dei quali è costituito da calcari del Permo-Trias; nella stessa zona il petrolio è presente anche in rocce del Cretaceo, mentre i livelli contenenti gas sono in serbatoi del Terziario.

Nel Canada occidentale (Alberta) vi sono grandi serbatoi nei calcari di scogliera del Devoniano, ampiamente affioranti in tutte le Montagne Rocciose; sul versante orientale delle Montagne Rocciose, nell'area fra Edmonton e Calgary, i calcari sono ricoperti da formazioni evaporitiche impermeabili, che costituiscono un'ottima copertura. La grande estensione delle scogliere devoniane in quest'area è stata favorita da fattori paleoclimatici: infatti la zona in quel periodo era attraversata dall'equatore. I carbonati del Paleozoico superiore dell'Alberta settentrionale contengono importanti giacimenti di olio pesante. Da ricordare in questa zona anche un gigantesco deposito di olio bituminoso, in sabbie cretacee (*tar sands*).

Nel Bacino degli Appalachi si trovano i serbatoi scoperti e messi in produzione fin dal 1859 (Edwin Drake perforò il primo pozzo, con la consulenza geologica e chimica di Benjamin Silliman, nella Pennsylvania occidentale). Molti sono gli orizzonti produttivi paleozoici: dalle rocce carbonatiche dell'Ordoviciano alle arenarie del Siluriano, alle rocce clastiche di mare basso del Devoniano; queste ultime sono coperte da argille nere, ricche di materiale organico, che costituiscono le rocce madri, oltre a rappresentare esse stesse serbatoi per fratturazione. Seguono arenarie di mare basso e calcari e dolomie di piattaforma e scogliera deposti nel Carbonifero e nel Permiano, con buona produzione soprattutto di gas.

A ovest delle Montagne Rocciose, in California, i maggiori serbatoi sono localizzati nelle arenarie, di età dal Cretaceo al Quaternario, dei bacini di Los Angeles, Ventura, San Joaquin e Sacramento. Il giacimento più grande è quello di Wilmington in sabbie del Miocene superiore e del Pliocene superiore, deformate in un'ampia anticlinale. A est delle Montagne Rocciose, fino al Golfo del Messico, si estende una grande provincia petrolifera (il Mid-Continent). Innumerevoli giacimenti hanno serbatoi soprattutto in sabbie e rocce carbonatiche del Paleozoico superiore. Nel Texas e in Luisiana i serbatoi, spesso legati a strutture saline, sono litologicamente molto diversificati (sabbie in prevalenza) e si trovano in rocce di età compresa fra il Cretaceo e il Terziario.

Un'importante provincia petrolifera è quella della Gulf Coast, in Texas e in Luisiana, che fornisce un terzo della produzione degli USA. La sedimentazione inizia nel Triassico (nel Paleozoico l'area era emersa) con evaporiti, cui seguono forti spessori di carbonati e rocce clastiche in un bacino a elevata subsidenza: i serbatoi sono localizzati in rocce di età compresa fra il Cretaceo e il Miocene, in trappole costituite da faglie che interessano una monoclinale immergente a sud e da numerosi duomi salini.

In Messico l'area più produttiva si estende nel Sud-Est del paese, sulla costa del Golfo, con serbatoi in calcari dolomitici fratturati del Giurassico superiore in facies di scogliera e di piattaforma e in sabbie calcaree depositatesi sui fianchi delle strutture.

America Meridionale

I maggiori giacimenti si trovano in Venezuela, contenuti particolarmente in sabbie del Cretaceo e soprattutto dell'Eocene e del Miocene; il più importante si estende nella parte orientale del Golfo di Maracaibo. Nel Venezuela orientale, a nord dell'Orinoco, si sviluppa una vasta fascia di affioramento (30.000 km^2), con un conseguente enorme volume di sabbie bituminose del Cretaceo, Eocene e Oligocene (*Orinoco oil or tar belt*): la viscosità non troppo elevata, la natura poco coerente delle sabbie, l'alto gradiente geotermico e il clima caldo permettono uno sfruttamento da pozzi convenzionali, iniettando vapore.

Altri importanti giacimenti si trovano in Colombia, Ecuador, Perù, Cile e soprattutto Brasile e Argentina. In Brasile i giacimenti del Bacino del Reconcavo (estesi anche nell'offshore atlantico nella Baia de Todos os Santos, presso Salvador) si trovano in sedimenti di età dal Giurassico al Cretaceo; in Argentina il campo di Comodoro Rivadavia è ubicato in sabbie lenticolari dal Giurassico al Paleocene.

Australia

I giacimenti, di piccola entità, si trovano nelle arenarie fratturate del Cambro-Ordoviciano dell'Amadeus Basin (Australia centrale) e nel Devoniano del Canning Basin (Australia occidentale).

1.3.2 Rocce di copertura

Sono rocce impermeabili che impediscono la migrazione degli idrocarburi verso l'alto. Poiché l'olio e il gas sono più leggeri dell'acqua, essi tendono a salire attraverso la roccia serbatoio finché trovano una barriera impermeabile che blocca la loro migrazione verticale

(**fig. 7**). Tale roccia impermeabile ha di norma forma concava se vista dal basso e pertanto impedisce anche la migrazione laterale degli idrocarburi, costituendo la copertura della roccia serbatoio.

Spesso i geologi del petrolio preferiscono chiamare roccia di tetto (*roof rock*) la roccia di copertura (cap rock), limitando quest'ultimo termine alle rocce impermeabili che sigillano i duomi salini. Un altro termine molto usato è roccia sigillo (*seal rock*). Se la disposizione degli strati favorisce un movimento laterale degli idrocarburi, la roccia di copertura può rappresentare una barriera laterale alla loro migrazione (*wall rock*).

Caratteristiche delle rocce di copertura

Non esistono rocce sedimentarie perfettamente impermeabili, ma se la loro permeabilità è inferiore a 10^{-4} darcy si può ritenere che esse costituiscano un'effettiva copertura, che deve essere di natura compatta o con pori non interconnessi oppure troppo piccoli per permettere il passaggio dei fluidi. L'efficienza di una roccia di copertura, misurata dallo spessore della colonna di olio e gas che essa può sigillare, è funzione della sua integrità, intesa come mancanza di fratture aperte, della sua continuità, del suo spessore e della dimensione dei pori. Un fattore determinante per l'efficienza di una roccia di copertura è il gradiente di pressione attraverso la roccia stessa: gradienti particolarmente elevati possono influire sulla 'tenuta' della roccia.

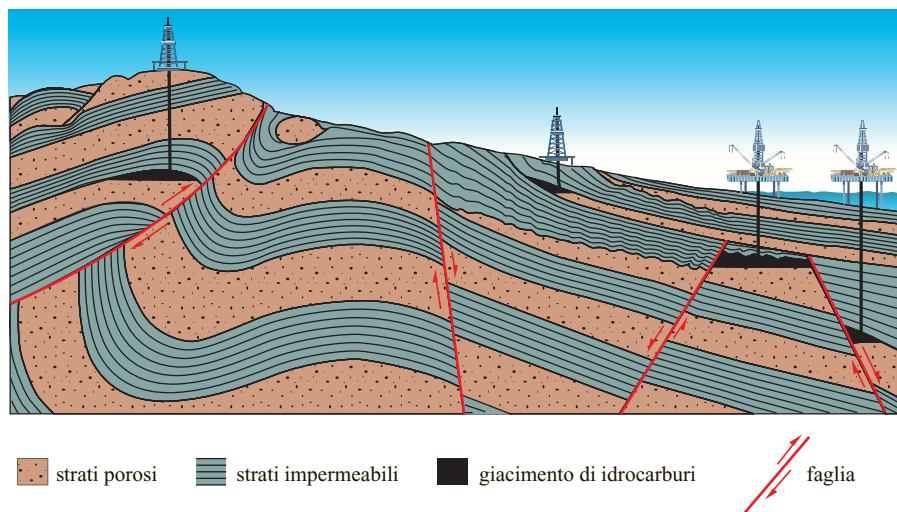
La qualità di una copertura è influenzata dallo stato fisico degli idrocarburi: se essi sono allo stato liquido, l'efficienza della copertura è molto più elevata; se invece sono allo stato gassoso, e si è in presenza di una copertura anche poco poroso-permeabile con pori riempiti d'acqua, il gas potrà sostituire lentamente l'acqua e diffondersi progressivamente attraverso la copertura. In tal caso, anche se la copertura è molto spessa, il gas riuscirà ad attraversarla in tempi lunghi. Coperture capaci di mantenere la loro integrità a lungo termine possono offrire un sigillo a un serbatoio anche per centinaia di milioni di anni.

Se una roccia è satura d'acqua, la sua capacità di impedire il passaggio di idrocarburi in un dato tempo è determinata dalla minima pressione richiesta per rimuovere l'acqua connata dai pori o dalle microfratture del sigillo, permettendone la filtrazione; tale pressione, denominata pressione capillare (*capillary entry pressure*), è funzione della tensione interfacciale acqua-idrocarburi (variabile a seconda che si tratti di olio o gas), è inversamente proporzionale al raggio massimo dei pori interconnessi ed è atta a confinare gli idrocarburi nel serbatoio. La spinta verso l'alto degli idrocarburi, dovuta alla loro bassa densità, è data dal prodotto dell'altezza della colonna mineralizzata per la differenza di densità fra acqua e idrocarburi (Downey, 1994). Questa spinta deve essere controbilanciata dalla pressione capillare propria della roccia di copertura, altrimenti, quando la spinta è superiore alla pressione capillare, gli idrocarburi attraversano la roccia. La misura di questi parametri può essere effettuata anche in laboratorio, anche se è difficile estrapolare il comportamento di un campione rispetto a un'intera roccia di copertura col suo relativo serbatoio.

Le rocce di copertura che formano il miglior sigillo alla migrazione degli idrocarburi sono quelle che hanno vasta continuità laterale, mantengono una litologia uniforme, hanno buona duttilità e costituiscono una porzione significativa di riempimento di un bacino.

La duttilità è una proprietà della roccia che favorisce la sua plasticità alle deformazioni e aumenta con il contenuto organico (kerogene), la pressione e la temperatura. Le rocce più duttili sono le argille e le evaporiti, che reagiscono alle sollecitazioni deformandosi plasticamente senza fratturarsi; le rocce arenacee e carbonatiche sono invece più rigide e, sottoposte a deformazione, sono più soggette a frantumarsi, creando spazi ove gli idrocarburi possono migrare.

fig. 7. Varie tipologie di giacimenti con rocce di copertura impermeabili e serbatoi in rocce porose (Fonte: Eni).

strati porosi · strati impermeabili · giacimento di idrocarburi · faglia

Litologia delle rocce di copertura

La più comune roccia di copertura è l'argilla, che sigilla oltre la metà dei serbatoi in rocce clastiche sia che si alterni a esse (come nel caso di alternanze di arenarie o sabbie e argille che costituiscono le successioni torbiditiche), sia che costituisca la chiusura di un ciclo sedimentario con approfondimento di un bacino. Gli strati argillosi, molto diffusi nelle successioni torbiditiche data la continuità e l'uniformità laterale per grandi distanze, offrono ottime coperture, ripetute verticalmente per innumerevoli volte. Inoltre le successioni torbiditiche sono di norma deposte in un contesto geodinamico che favorisce l'accumulo di grandi spessori di sedimenti (dell'ordine di svariate migliaia di metri). Il forte accumulo favorisce la compattazione della roccia (in particolare dell'argilla) che la rende del tutto impermeabile. Anche la marna (argilla con quantità variabili di carbonato di calcio) ha un comportamento analogo all'argilla e può costituire una buona roccia di copertura.

Rocce di copertura ideali sono le evaporiti. Salgemma, gesso o anidrite costituiscono di norma la chiusura di un ciclo evaporitico, spesso formato alla base da rocce carbonatiche; queste ultime possono essere un buon serbatoio di idrocarburi, con copertura impermeabile e plastica rappresentata da detti litotipi. Nel Permo-Trias sono molto comuni i cicli evaporitici con successioni sedimentarie carbonatiche sigillate da evaporiti, che forniscono innumerevoli giacimenti giganti di gas.

Basta uno strato di un metro di roccia di copertura per sigillare un serbatoio anche di centinaia di metri di spessore: per es. un'argilla con pori inferiori al decimo di millimetro può avere una pressione capillare di entrata teorica tale da impedire la risalita di una colonna di petrolio dell'ordine dei 1.000 m; tuttavia è molto difficile che uno strato così sottile possa avere una continuità laterale senza variazioni litologiche o fratture in modo da costituire copertura di un serbatoio di dimensioni sfruttabili.

Abbastanza comune nelle rocce clastiche è la variazione laterale di permeabilità; per esempio uno strato di sabbia può diventare lateralmente più argilloso finché perde le proprie caratteristiche di permeabilità: se questo strato è inclinato, gli idrocarburi migrano nella sabbia finché vengono bloccati nel loro movimento dall'aumento della frazione argillosa, che forma quindi una barriera di permeabilità. Lo stesso effetto può avere un aumento laterale della cementazione di uno strato di arenaria, con conseguente diminuzione della sua permeabilità.

Eccezionalmente il permafrost può rappresentare roccia di copertura come è stato riscontrato nella taiga siberiana, ove la roccia serbatoio contenente gas è costituita da arenarie cretacee.

Rocce di copertura possono formarsi per processi diagenetici che rendono impermeabile una roccia precedentemente permeabile, come la cementazione per precipitazione di sali provenienti da rocce carbonatiche, silicee o evaporitiche, la ricristallizzazione, la compattazione per carico litostatico, la ridistribuzione di minerali duttili. La degradazione dell'olio può dar luogo alla formazione di asfalto o catrame impermeabile e la roccia serbatoio può impregnarsi di prodotti insolubili: qualora questi ultimi si concentrino nella parte alta del serbatoio, possono formare copertura allo stesso.

Processi opposti possono far perdere a una roccia impermeabile la sua funzione di copertura: il più comune è la fratturazione dovuta a dislocazioni, ma la stessa dolomitizzazione può rendere permeabile un calcare compatto di copertura e permettere la risalita degli idrocarburi.

Oltre alla comune copertura verticale (*top seal*), rientra nelle rocce di copertura anche il sigillo laterale (*lateral seal*) che impedisce la migrazione laterale degli idrocarburi. Tali fenomeni sono dovuti a variazioni di facies, da roccia poroso-permeabile ad altra roccia con maggiore pressione capillare o a diagenesi differenziale. Molto comuni sono i sigilli laterali offerti dalla giustapposizione di rocce di ambiente diverso, come quelle deposte dopo un ciclo erosivo entro una roccia impermeabile. In tutti questi casi gioca un ruolo importante la configurazione del sigillo; nel processo di migrazione esiste sempre una componente verticale, di cui la roccia di copertura deve costituire il sigillo.

Riconoscimento delle rocce di copertura

Rocce serbatoio sigillate da potenziali rocce di copertura possono essere messe in evidenza da studi regionali atti a definire tutte le aree in cui esistono coperture di rocce impermeabili sopra formazioni poroso-permeabili. Essenziale per questo tipo di studi è la cartografia di litofacies: per ogni unità stratigrafica si determina la litofacies e conseguentemente le caratteristiche di porosità e permeabilità. La sovrapposizione delle carte ottenute secondo la successione stratigrafica indica ove un'unità impermeabile ne copre una poroso-permeabile, presupposto indispensabile per individuare eventuali serbatoi in quest'ultima. Carte più dettagliate sulla distribuzione regionale e sulle caratteristiche stratigrafico-strutturali delle rocce di copertura, unite al riconoscimento di rocce madri nelle unità sottostanti, sono strumenti utilizzati per interpretare un sistema petrolifero. Anche studi sul terreno per individuare manifestazioni superficiali permettono di riconoscere l'eventuale assenza o scarsa tenuta della copertura.

Uno studio regionale delle potenzialità di un'area deve partire da uno studio stratigrafico atto a determinare: presenza e distribuzione di una roccia madre; identificazione della roccia di copertura e sua configurazione areale; analisi delle condizioni per la presenza di trappole sopra o in prossimità delle rocce madri. È evidente che gli idrocarburi possono migrare attraverso una roccia che è stata

ipotizzata di copertura, ma trovarne un'altra in posizione superiore.

Deformazione delle rocce di copertura

Gran parte delle trappole strutturali è dovuta a dislocazioni per piega o faglia, che implicano deformazione della roccia di copertura; se essa è duttile reagisce plasticamente allo sforzo, deformandosi senza fratturarsi e senza creare spazi atti alla risalita di idrocarburi.

Deformazioni ad anticlinale possono interessare una sequenza di litotipi in cui rocce poroso-permeabili si alternano ad altre impermeabili: queste ultime forniscono coperture ripetute, formando diversi serbatoi in successione verticale. Qualora un livello impermeabile non costituisca un'efficiente copertura, questa può essere rappresentata da un livello in posizione superiore.

Una dislocazione per faglia può formare un'ottima trappola per l'accumulo di idrocarburi nel caso in cui il fianco sollevato costituisca un buon sigillo di copertura. Per esempio se la dislocazione di strati inclinati giustappone uno strato permeabile di sabbia al di sotto di uno impermeabile di argilla, quest'ultimo funge da roccia di copertura. In altri casi invece una superficie di faglia può rappresentare una sottile discontinuità ove le proprietà capillari, la natura dei fluidi e l'inclinazione degli strati interessati dalla dislocazione permettono la filtrazione degli idrocarburi e la loro migrazione verso l'alto: la faglia si comporta quindi come una frattura aperta. Quando la faglia affiora, gli idrocarburi si disperdono nell'atmosfera; infatti la maggior parte delle manifestazioni superficiali avviene in corrispondenza di queste linee di frattura. Non bisogna sottovalutare l'effetto della migrazione nel tempo, poiché la permeabilità lungo la superficie di faglia può essere tale da annullare la capacità di copertura della roccia adiacente. La genesi della faglia è di norma determinante per valutarne gli effetti sulla copertura: una faglia distensiva (diretta) produce una frattura aperta molto più facilmente di una faglia di compressione (inversa).

Bisogna considerare anche gli effetti della faglia sulla migrazione laterale degli idrocarburi. Difficilmente la faglia impedisce il movimento quando mette a contatto due strati poroso-permeabili; per esempio non costituisce sigillo fra due strati giustapposti di sabbia ai due fianchi della faglia. Eccezioni a questa regola possono verificarsi sia quando una roccia molto plastica (argilla, evaporite), talvolta mobilizzata da alte temperature, si sia infiltrata lungo il piano di faglia sigillandolo, sia se il movimento relativo dei due fianchi della faglia induce fenomeni di diagenesi o ricristallizzazione, occludendo i pori della roccia lungo il piano della faglia stessa.

Concludendo, lo studio della natura petrofisica, della distribuzione areale e della configurazione stratigrafico-strutturale della roccia di copertura è essenziale per individuare un giacimento di idrocarburi. Spesso, specie in zone interessate da sistemi di faglie, la valutazione delle coperture singole è molto più complessa di quella della copertura regionale e richiede un'analisi dettagliata, integrata con rappresentazioni cartografiche e costruzione di sezioni mediante l'ausilio della prospezione sismica, per avere un quadro tridimensionale della copertura.

1.3.3 Trappole di idrocarburi

Come già detto, gli elementi essenziali per la presenza di idrocarburi sono una roccia serbatoio porosa e permeabile e una trappola in cui essi si accumulino, definita come configurazione geometrica delle rocce nel sottosuolo atta a preservare l'accumulo di idrocarburi. In sintesi, qualsiasi struttura di sottosuolo adatta a ricevere gli idrocarburi e a preservarli nel tempo, fino al loro sfruttamento, può essere definita trappola.

La presenza degli idrocarburi nella trappola, sebbene sia un elemento fondamentale per il loro sfruttamento economico, non viene considerata nella descrizione dei vari tipi di trappole. Le trappole possono cioè contenere potenziali serbatoi ma alcuni elementi, in primo luogo la roccia madre nella quale gli idrocarburi devono formarsi per poi migrare nella trappola, possono mancare e pertanto l'accumulo di idrocarburi non si verifica. In altre parole la struttura geologica può costituire una trappola anche se non contiene idrocarburi (Magoon e Dow, 1994).

Il principale obiettivo dell'esplorazione petrolifera è quindi l'individuazione di una trappola nel sottosuolo. Il termine 'trappola' è stato introdotto nel 1934 da R.A. McCollough, il quale estese a diverse condizioni geologiche presenti nel sottosuolo, favorevoli all'accumulo degli idrocarburi, il concetto fino ad allora in uso di anticlinale. La teoria dell'anticlinale era nata da una statistica in cui risultava che gli idrocarburi si accumulavano sulle cerniere delle anticlinali nelle zone di culminazione. In questo contesto White (1885) pubblicò la regola dell'anticlinale, secondo la quale «gli idrocarburi si muovono verso l'alto finché una deformazione strutturale ad anticlinale non ne ferma la salita». Con il proseguire delle ricerche si trovarono giacimenti non legati necessariamente alla presenza di anticlinali e quindi si introdusse il concetto più generale di 'trappola di idrocarburi' che può riferirsi a situazioni non solo strutturali ma anche stratigrafiche: gli idrocarburi si muovono verso l'alto finché un evento tettonico o un evento sedimentario non si oppone al loro movimento, provocando un accumulo.

In base alle caratteristiche delle trappole, sono state proposte diverse classificazioni, sia pur tenendo presente che talune sono molto particolari e non si prestano a

rientrare in alcuno schema. Qualche autore prende in considerazione la geometria della trappola, altri il meccanismo per cui essa si è formata, altri la natura del serbatoio e della roccia di copertura. La classificazione più semplice, accettata da gran parte degli autori, è quella proposta da Levorsen (1956) che divide le trappole in tre tipi: strutturali, stratigrafiche e miste, queste ultime dovute alla combinazione dei primi due tipi.

Trappole strutturali

Risultano dalle deformazioni sindeposizionali o, più spesso, postdeposizionali della roccia serbatoio (**fig. 8**); sono le più facili da identificare perché in taluni casi sono visibili sul terreno, quando la struttura affiora (**fig. 9**) e, anche se sepolte, sono meglio individuabili con metodi geofisici (**fig. 10**); sono state quindi le prime a essere sfruttate.

Sono dovute a dislocazioni per piega o faglia o spesso a una combinazione fra le due, oppure a inclinazioni regionali della stratificazione; quando però queste ultime sono sigillate da una discordanza, si preferisce includerle nelle trappole stratigrafiche, anche se deformazioni successive alla discordanza possono rendere ambigua la loro classificazione.

In una trappola strutturale si riconoscono un culmine (*top*) e una zona o punto di trabocco (*spill point*). Il culmine è il punto più alto della trappola, cioè quello in cui il serbatoio può essere raggiunto alla minima profondità. Il punto di trabocco è il punto più alto da cui gli idrocarburi possono sfuggire dalla trappola. La chiusura (*closure*) della trappola è il dislivello fra culmine e punto di trabocco (**fig. 11**): se tutto l'intervallo è mineralizzato a idrocarburi viene chiamato *pay*, altrimenti questo termine è limitato agli intervalli stratigrafici mineralizzati.

Trappole dovute a piegamento

Sebbene usato generalmente per indicare il risultato di una deformazione tettonica, il termine piega è

fig. 8. I più comuni tipi di trappole strutturali. A, dislocazione verso chi guarda; T, dislocazione in direzione opposta a chi guarda; BC, basamento (North, 1985).

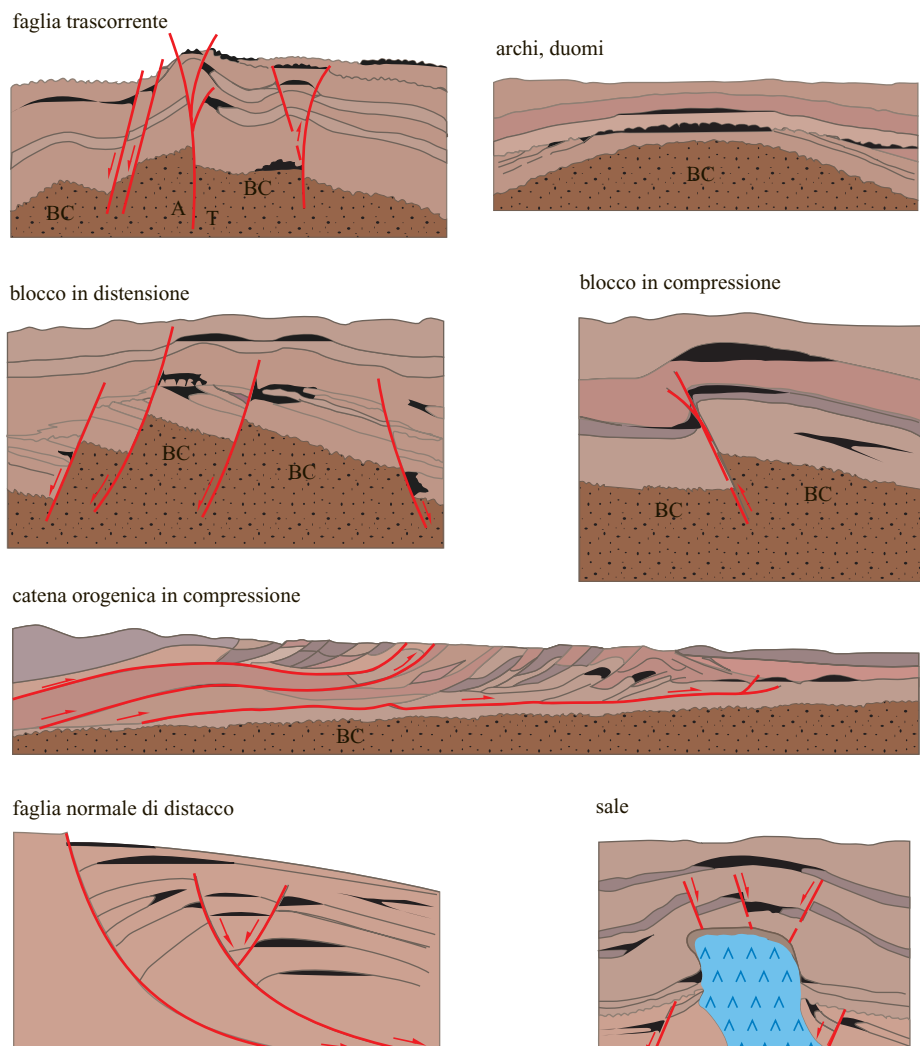



fig. 9. A destra, anticlinale affiorante sui Monti Zagros in Iran: lungo la cerniera, in culminazione assiale, sono esposti i calcari poroso-permeabili della Asmari Formation, ai fianchi le evaporiti impermeabili della Gachsaran Formation, con morfologia calanchiva. Nella carta in alto sono indicati in nero i giacimenti petroliferi della Asmari Formation, nelle colline prospicienti i Monti Zagros (McQuillan, 1985).

puramente descrittivo, geometrico, in quanto si riferisce a un incurvamento o a una disposizione non planare di superfici geologiche, di solito strati. Il piegamento può avere genesi non dovuta a deformazione ed essere sindeposizionale, come per esempio le pieghe per compattazione differenziale o le pieghe di scivolamento (*slumping*).

Le più comuni e importanti trappole dovute a piegamento sono le trappole convesse (*convex traps*), che implicano spesso il piegamento di una potente successione stratigrafica di norma caratterizzata da diverse rocce serbatoio in sovrapposizione. Le trappole convesse, di varia natura, geometria e genesi (sebbene la tipica trappola convessa sia quella ad anticlinale, anche molte trappole per faglia e i duomi salini ne fanno parte) contengono la maggior parte dei giacimenti di idrocarburi.

In condizioni statiche, l'olio occupa la parte alta del serbatoio, a meno che il gas non sia in eccesso rispetto alla quantità necessaria per saturare l'olio allo stato di temperatura e pressione del giacimento; in questo caso il gas libero si dispone alla sommità del serbatoio (*gas cap*) e l'olio al di sotto. La struttura può essere piena di idrocarburi fino al punto di trabocco (spill point): sotto questo punto, identificato nella carta strutturale dalla prima isobata che non è chiusa, l'olio e il gas fuoriescono lateralmente verso una struttura adiacente. Se la quantità di idrocarburi presente nel serbatoio non è sufficiente

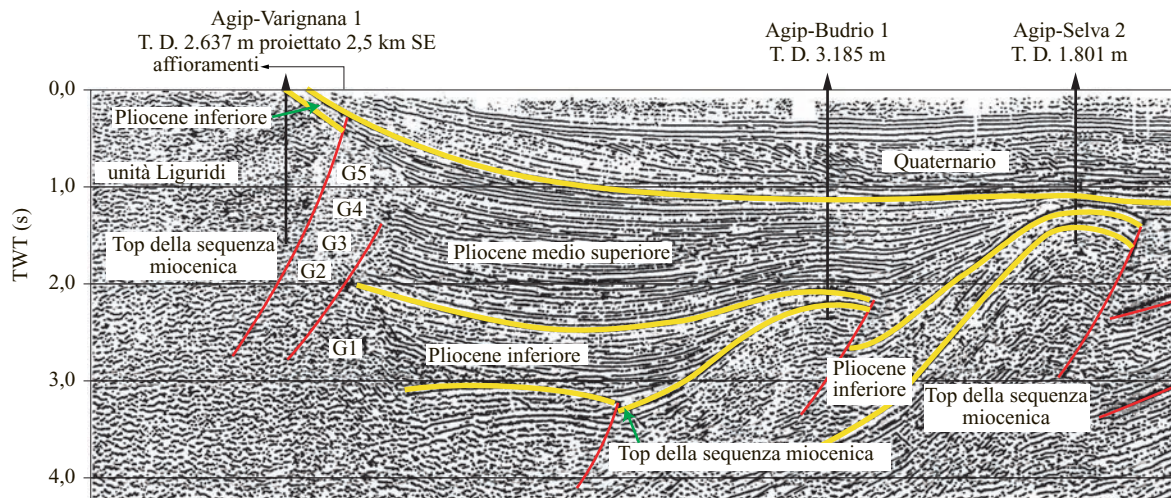



fig. 10. Trappole anticlinali fagliate in regime compressivo, individuate con metodi sismici (sezione Agip in Pianura Padana) (Ricci Lucchi, 1986).

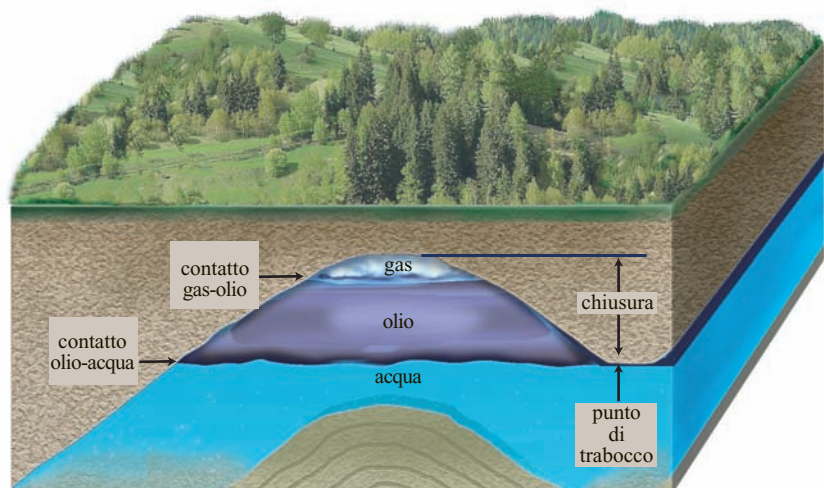
per raggiungere il punto di trabocco, l'acqua (di solito acqua salata) si dispone al di sotto di essi.

Le cause che possono generare il piegamento di una roccia serbatoio sono ampiamente discusse nell'ambito della geologia e si riassumono come il risultato di compressioni tangenziali su rocce plastiche. Quando il limite di plasticità viene superato, si generano faglie; nella maggior parte dei giacimenti le pieghe sono associate a faglie.

Lo sfruttamento è più semplice quando l'anticlinale rappresenta la deformazione di una serie stratigrafica continua. Essa può contenere diversi serbatoi sovrapposti, con le loro coperture impermeabili. Il sondaggio può attraversare i serbatoi nella loro successione e renderli sfruttabili economicamente.

Quando l'anticlinale si estende fino alla superficie, la struttura è identificabile sul terreno: in presenza di serbatoi nel sottosuolo lo sfruttamento viene effettuato con pozzi allineati lungo la cerniera dell'anticlinale. Nell'area a nord del Golfo Persico, per esempio, l'affioramento della successione stratigrafica deformata permette il rilevamento sul terreno delle varie formazioni potenziali serbatoi di idrocarburi con spessore, caratteristiche litologiche, valutazioni di porosità e permeabilità e presenza di rocce di copertura. Nel maggior numero dei casi però la struttura non è individuabile in superficie, perché coperta da altre successioni in discordanza o da copertura alluvionale: viene quindi denominata struttura sepolta e può essere identificata con metodi geofisici.

L'analisi delle caratteristiche geometriche dell'anticlinale permette di stabilire ove essa presenti culminazioni o depressioni assiali; l'area migliore per lo sfruttamento di un'anticlinale è la zona di culminazione assiale, in corrispondenza della quale il serbatoio si allarga e

fig. 11. Giacimento con chiusura (closure) e punto di trabocco (spill point) (Fonte: Eni).

acquista maggior volume (**fig. 12**). Quando la culminazione è particolarmente ampia e sollevata si parla di duomo strutturale, che non presenta un'immersione simmetrica degli strati ai due fianchi dell'anticlinale ma un'immersione radiale che si sviluppa dal suo culmine; lo sfruttamento avverrà con sviluppo concentrico dei pozzi.

Naturalmente la casistica delle pieghe, e più in generale delle trappole convesse, è molto ampia e scendendo in profondità si possono verificare innumerevoli casi di variazione della forma, dell'ampiezza e in generale della morfologia della piega. In questi casi le interpretazioni offerte dallo studio geofisico preliminare devono essere rivedute alla luce dei risultati della fase di esplorazione tramite le perforazioni. Una distinzione genetica delle trappole convesse può essere effettuata fra i seguenti tre casi:

- compressione tangenziale, che si verifica senza che il basamento sia necessariamente coinvolto (*buckle and thrust fold traps*). Queste trappole sono definite 'sospese' poiché si spengono o vengono tagliate in basso;
- movimenti verticali, che non implicano necessariamente un raccorciamento crostale (*bending fold traps*) e di norma coinvolgono il basamento;
- trappole la cui convessità è creata da eventi geologici che precedono la successione sovrastante. La convessità può derivare dalla copertura di un rilievo residuo (colline sepolte o *buried hills*) o da un corpo sedimentario preesistente (principalmente una scogliera).

In entrambi i casi la convessità degli strati che coprono questi rilievi drappeggia i rilievi stessi (*drape folding*), spegnendosi gradualmente verso l'alto.

È importante la determinazione della superficie assiale dell'anticlinale: se la superficie è verticale, i sondaggi verticali si mantengono in profondità sempre lungo detta superficie assiale. Nel caso di diversi serbatoi sovrapposti, i pozzi li raggiungeranno a profondità crescente sempre in posizione di culminazione e quindi lo sfruttamento è più semplice ed economico.

Se la superficie assiale è inclinata i sondaggi raggiungeranno il culmine in posizione progressivamente più spostata verso l'immersione della superficie stessa (**fig. 13**); in tal caso lo sfruttamento è meno economico perché per raggiungere i serbatoi in posizione favorevole occorrono più pozzi verticali oppure pozzi opportunamente direzionati, cioè paralleli alla superficie assiale.

L'anticlinale può essere asimmetrica: in tal caso la roccia serbatoio avrà maggior sviluppo verso il fianco meno inclinato della piega. In caso di convergenza, cioè di assottigliamento degli strati in una direzione, la posizione dell'alto strutturale può variare notevolmente. Analogamente, il volume della roccia serbatoio può ridursi fino a mancare del tutto.

Il raggio della piega può inoltre cambiare verticalmente come avviene, per esempio, nel caso di una deformazione che nel tempo tende a diminuire progressivamente d'intensità. La piega sarà quindi più pronunciata

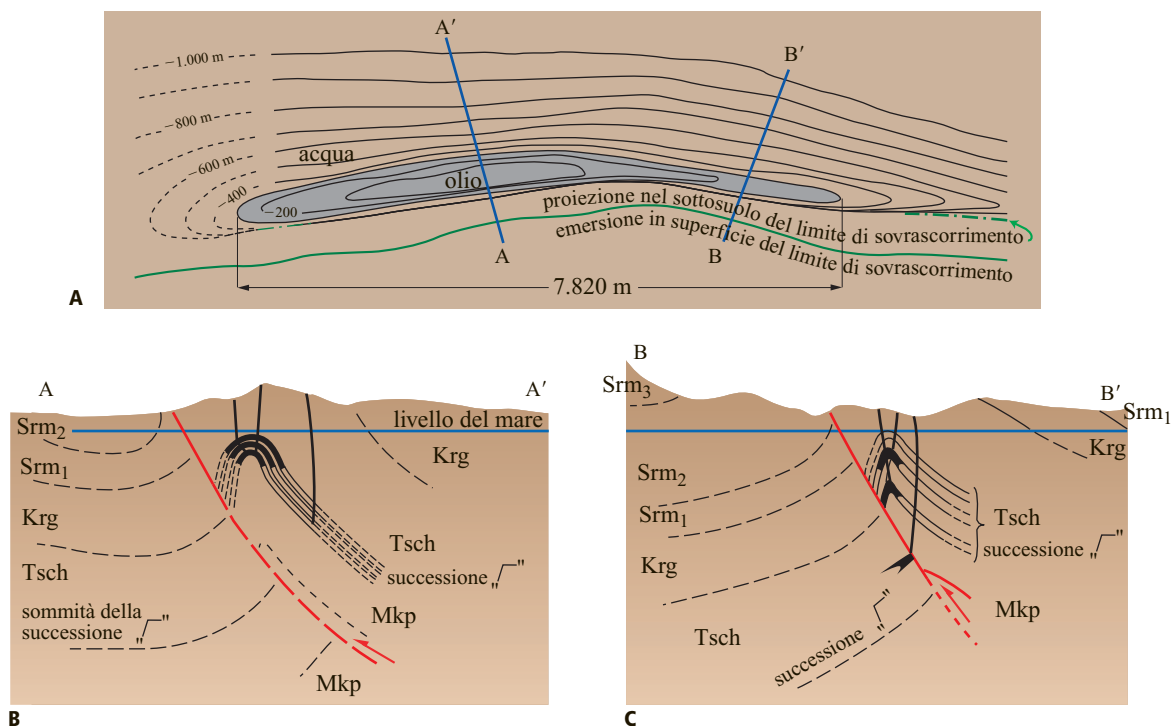



fig. 12. Trappole in anticlinale fagliata, illustrate con carta strutturale (A) e sezioni (B, C). Giacimento di Grozny, Cecenia (Russia). Le sigle si riferiscono alle formazioni attraversate (Levorsen, 1956).

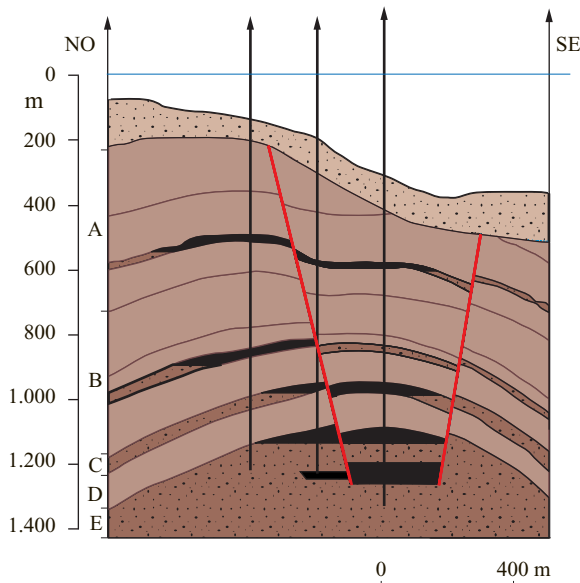



fig. 13. Anticlinale in depositi dell'avanfossa adriatica (campo di Cellino, Abruzzo), con numerosi serbatoi sovrapposti in cerniera. Poiché l'asse è inclinato, i serbatoi si trovano in posizione sfasata in profondità, con alti strutturali nella direzione di immersione del piano assiale (Casnedi *et al.*, 1977).

negli strati più antichi, che pertanto potranno avere serbatoi più spessi ma arealmente meno ampi rispetto a quelli più recenti.

Casi particolari sono rappresentati dalle pieghe rovesciate, con superficie assiale prossima all'orizzontale. Il serbatoio può essere localizzato sia nella parte superiore della piega, sia al di sotto, nella parte rovesciata della piega stessa; in quest'ultimo caso esso si viene a collocare in una successione di strati rovesciati che possono a loro volta trovarsi in posizione di alto strutturale (falsa anticlinale). Raramente si riesce a sfruttare questo tipo di trappole perché la presenza di intense dislocazioni rende molto difficile l'interpretazione strutturale.

Altri tipi di pieghe, dette minori, meno importanti nel determinare trappole, sono le pieghe di trascinamento (*drag folds*), causate dalla frizione negli strati incompetenti durante il piegamento, o dovute allo scorrimento di unità alloctone.

La più spettacolare fra le trappole ad anticlinale è la struttura a pieghe situata in territorio iraniano e iracheno, presso i Monti Zagros (v. ancora fig. 9): qui l'Asmari Limestone (Oligo-Miocene), che ha uno spessore di 300 m, viene deformato in pieghe di 10-20 km di lunghezza d'onda e 2-5 km di ampiezza. I sedimenti sovrastanti contengono evaporiti che hanno reagito plasticamente alla compressione, scivolando dalle creste delle anticlinali.

Trappole di grande importanza nella ricerca petrolifera sono i duomi o cupole saline, la cui genesi strutturale è connessa a particolari condizioni stratigrafiche e che vengono quindi comunemente classificati nelle trappole miste (v. oltre).

Giaciture molto comuni e sfruttabili economicamente sono le monoclinali, che possono corrispondere al solo fianco di una piega, anche di leggera inclinazione. La trappola si forma quando strati poroso-permeabili, inseriti nella successione monoclinale, vengono chiusi nel loro lato sollevato o da faglie (v. oltre) oppure da brusche diminuzioni di porosità o permeabilità (barriera di permeabilità). Quest'ultimo caso può verificarsi anche quando tali strati affiorano: la parte superficiale può trasformarsi in asfalto o bitume, creando un tappo impermeabile che impedisce agli idrocarburi di migrare verso l'alto e disperdersi nell'aria. La trasformazione avviene per ossidazione dell'olio, favorita dalla presenza di acqua in superficie. Questa trappola può essere inclusa fra quelle di tipo stratigrafico o misto.

Determinante per lo sfruttamento di un giacimento è la conoscenza della sua geometria e in particolare della configurazione della parte sommitale, sede del serbatoio. In genere, tale configurazione viene rappresentata graficamente con curve isobate che indicano la profondità della superficie di tetto del serbatoio stesso, spesso contrassegnando il punto più alto con il segno + (carta strutturale o *contour map*). In un'anticlinale le curve sono subparallele e si distanziano nelle zone di culminazione, mentre nei duomi tendono a diventare concentriche.

La chiusura strutturale è la distanza verticale fra il punto più alto della piega e la curva isobata più profonda della struttura; in tale ambito gas, olio e acqua si stratificano e gli idrocarburi possono occupare parzialmente o totalmente l'intervallo sopra la curva inferiore di chiusura. Le superfici di separazione fra gas, olio e acqua, dette tavola gas-olio e olio-acqua (il gas oppure l'olio possono essere assenti), se sono orizzontali, come avviene in gran parte dei giacimenti, vengono rappresentate graficamente come isobate che racchiudono l'area produttiva. All'interno di quest'area vengono ubicati i pozzi che consentono lo sfruttamento del giacimento.

Trappole dovute a faglia

Le trappole per faglia sono molto comuni, ma statisticamente creano serbatoi di minore estensione rispetto a quelle per piega, con le quali sono spesso in combinazione, come pure con altre modificazioni strutturali: monoclinali, inarcamenti degli strati o variazioni stratigrafiche. Le trappole di questo tipo si formano quando un livello poroso-permeabile viene giustapposto, per effetto della dislocazione, a un livello impermeabile, che agisce come sigillo.

In taluni casi la superficie di faglia affiora: quando è collegata con serbatoi di idrocarburi, e non agisce come

sigillo perché la frattura è aperta, in superficie si possono osservare manifestazioni di olio o fuoruscita di gas. Per poter formare una trappola, la superficie di faglia deve essere impermeabile. Ciò avviene nelle formazioni evaporitiche, se contengono livelli porosi, e in quelle clastiche con strati di argilla che per la loro plasticità sigillano la superficie di faglia. Nelle rocce carbonatiche il sigillo è talora dovuto a precipitazione di calcite lungo la superficie di faglia.

Le trappole per faglia possono essere classificate, secondo la natura della faglia, in due tipi principali: quelle per faglia diretta (o normale) e quelle per faglia inversa (o, in casi più rari, per sovrascorrimento), dovute rispettivamente a genesi per distensione o compressione.

La trappola per faglia normale più semplice è quella che interrompe una successione monoclinale di strati, corrispondente di norma al fianco di una piega; i serbatoi più importanti di questo tipo sono associati a successioni con inclinazione regionale, con singoli serbatoi la cui risalita monoclinale (o spesso arcuata) si interrompe per faglia contro formazioni o strati impermeabili.

Le faglie normali sono di norma associate alla formazione dei bacini sedimentari e sono per la maggior parte sindeposizionali, con immersioni verso la parte subsidente del bacino; hanno quindi immersione conforme a quella regionale (faglie conformi o sintetiche) e sono anche chiamate faglie di accrescimento (*grow faults*). Iniziano a formarsi per flessurazione quando il bacino si flette per il carico litostatico dei sedimenti, indi si sviluppano con rigetti crescenti verso il bacino, mentre la sedimentazione si ispessisce notevolmente sui fianchi ribassati. Un esempio classico è rappresentato dalla costa del Golfo del Messico, ove le faglie sono tuttora attive e interessano le zone abitate prospicienti il mare.

Altre associazioni di faglie normali tagliano le serie monoclinali con immersione opposta a quella dell'inclinazione regionale (faglie contrarie o antitetiche); non presentano accrescimento nel tempo, ma sono solo il risultato di compensazione di un processo distensivo.

Le più comuni trappole per faglia normale si trovano in corrispondenza di faglie antitetiche. In tal caso i serbatoi sono localizzati nella parte superiore del lembo sollevato, quando la dislocazione li mette a contatto con strati impermeabili corrispondenti al lembo ribassato. Naturalmente l'accumulo è posteriore al movimento di faglia. Sono numerose anche le trappole in faglie di accrescimento, nel lembo ribassato della faglia; poche di esse, però, hanno una chiusura sulla superficie di faglia. È necessario un fattore supplementare, come un'intersezione di faglie o un assottigliamento degli strati (*pinch out*, in riferimento alle trappole stratigrafiche), perché si realizzi una trappola.

Molto favorevole per l'accumulo di idrocarburi è l'associazione di faglie normali che determina la formazione di un pilastro tettonico (*Horst*). La zona più sollevata è spesso sede di un serbatoio, sigillato dalle faglie che lo bordano, e può anche formare una serie di serbatoi, ciascuno sigillato da una delle faglie che compongono l'associazione stessa. Più rari sono i giacimenti in fosse tettoniche (*Graben*), localizzati sui fianchi più alti della struttura (**fig. 14**). In questo contesto sono ben conosciute trappole (Mar Rosso, Mare del Nord) che si formano su un solo lato della fossa, in quanto essa è sprofondata da una sola parte (*half-Graben*).

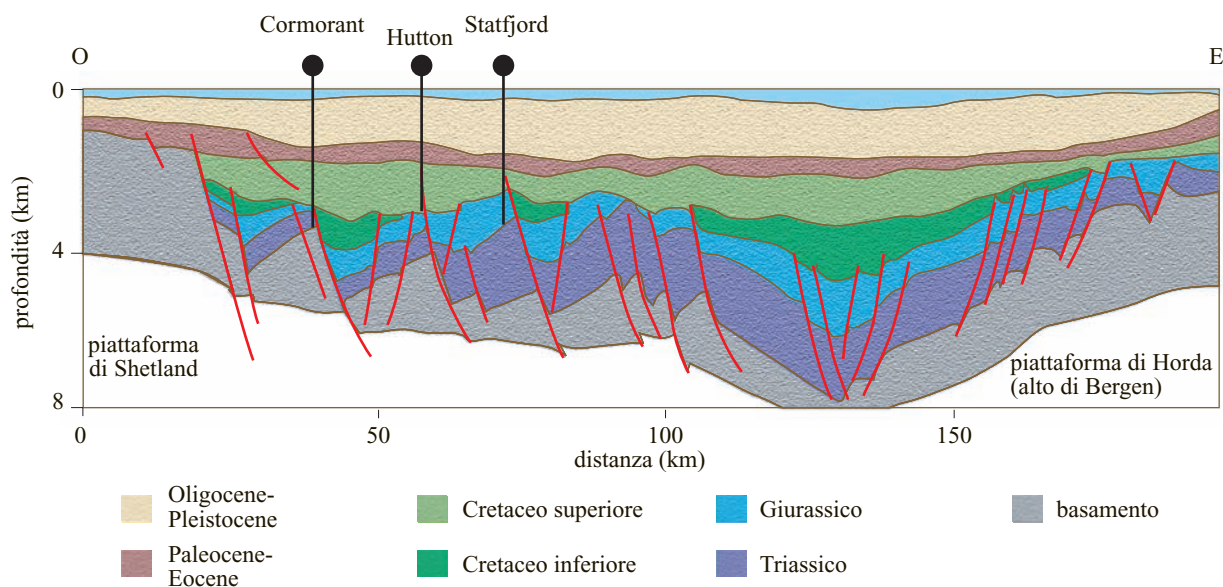



fig. 14. Trappole in una fossa tettonica (Viking Graben, nel Mare del Nord). Le faglie che generano le trappole non si estendono nella copertura, che risulta debolmente piegata (North, 1985).

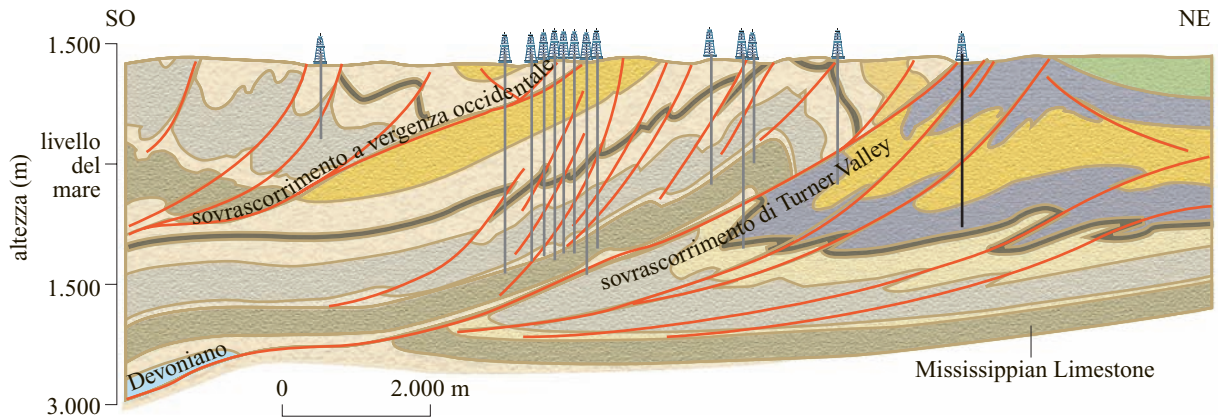



fig. 15. Strutture con genesi dovuta a compressione (anticlinali e faglie inverse) generano trappole con giacimenti nel Carbonifero (Mississippian Limestone, ai piedi delle Montagne Rocciose in Alberta) (North, 1985).

Le faglie inverse formano trappole strutturali in buona parte associate a piegamenti, dovuti anch'essi al regime di genesi compressiva. Di norma hanno un'inclinazione del piano inferiore a quelle delle faglie dirette (anche sotto i 45°). Per compressioni più spinte il piano di faglia tende ad assumere inclinazioni prossime all'orizzontale: si parla in questo caso di superfici di sovrascorrimento.

Le più comuni trappole per faglia inversa hanno un serbatoio in strati piegati associati alla faglia e un sigillo contro il lembo abbassato della faglia, sopra il quale si è verificato lo scorrimento del lembo mineralizzato. Nello stesso giacimento un altro pool può trovarsi nel lembo ribassato, corrispondente al fianco della piega, sigillato dalla faglia stessa.

La presenza di sovrascorrimenti può dar luogo a trappole, specie quando essi rientrano nel tipo piega-faglia: la parte alta della piega può costituire il serbatoio, eventualmente sigillato dal fianco ribassato della faglia. Nello stesso tempo quest'ultimo può contenere un altro serbatoio, coperto e sigillato dal fianco sovrascorso (**fig. 15**).

Anche faglie che presentano movimento lungo la direzione del piano di scorrimento (faglie trascorrenti o *strike-slip faults*) possono intrappolare idrocarburi nel caso di giustapposizione di rocce permeabili sigillate da rocce impermeabili.

La genesi da compressione che caratterizza le faglie inverse è inoltre causa di intensa fratturazione della roccia quando i lembi in movimento sono costituiti da rocce rigide e fragili (specie carbonatiche). Tutta la zona fratturata, in presenza di adeguata copertura, può costituire un ottimo serbatoio. Come è già stato descritto, le faglie inverse, data la genesi compressiva, tendono a presentare superfici sigillate più frequentemente delle faglie dirette. Soltanto in queste ultime, infatti, è più facile che la frattura possa rimanere aperta e non sigillare, dunque, il serbatoio.

Trappole stratigrafiche

Le trappole stratigrafiche sono dovute a variazione laterale della litologia della roccia serbatoio o a un'interruzione della successione stratigrafica (**fig. 16**). Le variazioni laterali possono riferirsi a un cambio litologico, con conseguente variazione delle caratteristiche petrofisiche, come porosità e permeabilità, o a un'interruzione della sedimentazione contro un alto strutturale (per esempio, per *onlap*). In tali casi, per avere una vera trappola bisogna considerare la chiusura lungo la direzione degli strati.

L'interruzione stratigrafica verticale può comportare la presenza di una discordanza con copertura di roccia impermeabile che sigilla la trappola. Le trappole stratigrafiche sono statisticamente di minor volume di quelle strutturali e più difficili da identificare con la geofisica. Sebbene se ne conosca l'esistenza dalla fine dell'Ottocento, esse sono state esplorate solo in tempi più recenti, anche perché implicano una conoscenza completa e dettagliata della successione stratigrafica.

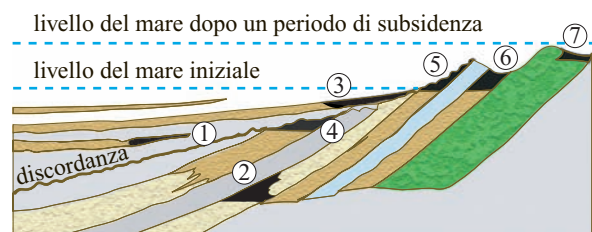



fig. 16. Tipologia delle trappole stratigrafiche: 1 e 2, trappole stratigrafiche pure; 3 e 4, trappole posizionate rispettivamente al di sopra e al di sotto di una superficie di discordanza; 5-7, trappole paleogeomorfiche in rilievi sepolti (North, 1985).

Trappole puramente stratigrafiche si trovano nelle formazioni di scogliera o in depositi lenticolari o canalizzati; di norma è però presente anche una componente strutturale come, per esempio, strati poroso-permeabili inclinati per una dislocazione e coperti in discordanza da rocce impermeabili. Per questo motivo si preferisce descrivere a parte, come trappole miste, i casi di trappola con entrambe le componenti.

Una classificazione delle trappole stratigrafiche distingue le primarie, legate alla geometria del serbatoio che è conseguenza diretta delle caratteristiche della sua sedimentazione, e le secondarie, formatesi dopo la sedimentazione.

Trappole stratigrafiche primarie

Le diverse modalità di sedimentazione che sussistono fra rocce di genesi clastica e rocce di origine chimico-organogena danno luogo a trappole di geometria differente. La genesi clastica determina trappole formate da depositi lenticolari, spesso costituiti da sabbie e arenarie, deposte in particolari ambienti di sedimentazione entro rocce argillose impermeabili. In qualche caso può trattarsi di depositi risedimentati di brecce di rocce ignee o metamorfiche. Di norma si tratta di depositi alluvionali o marini, dovuti a correnti con capacità di trasporto elevata lungo l'asse della corrente ma progressivamente decrescente ai lati. Pertanto si passa lateralmente da depositi grossolani a depositi fini e questo passaggio litologico laterale determina una progressiva o brusca diminuzione della permeabilità.

In depositi deltizi o torbiditici i corpi sabbiosi sono localizzati nella parte superiore, interna, delle conoidi e derivano dal riempimento delle incisioni causate dal passaggio delle correnti. Il passaggio laterale di questi depositi lenticolari alla roccia che li include può essere netto, come avviene in canali precedentemente erosi e riempiti da materiale clastico grossolano; in tal caso il deposito canalizzato è di poco più recente della roccia circostante.

Gli idrocarburi possono riempire completamente il corpo grossolano, oppure essere limitati alla parte alta; qualora gli strati si trovino in giacitura monoclinale, gli idrocarburi si concentrano sul fianco più alto dello strato e vengono intrappolati da una barriera di permeabilità offerta dalla parte laterale più argillosa (**fig. 17**). Spesso queste lenti sabbiose si ripetono verticalmente e hanno diffusione laterale irregolare, generando serbatoi di piccole dimensioni ma molto numerosi, di difficile localizzazione con i metodi geofisici (per es., la complicazione stratigrafica dei canali nei delta digitati).

Correnti canalizzate possono tracimare dall'asse del canale e allargarsi sovrapponendosi ai depositi circostanti non erosi. In tal caso si trovano livelli sottilissimi di sabbie, a grana molto più fine di quelle deposte nei canali ma con un'estensione laterale particolarmente ampia (*depositi di overbank*). Le fitte alternanze di sottili strati di sabbie e argille, dette *shoestrings* (letteralmente, legacci di scarpa) per il loro ampio sviluppo laterale a nastro, possono derivare, oltre che dai suddetti fenomeni di tracimazione, anche da sedimentazione litorale in cordoni.

Di notevole importanza sono i serbatoi contenuti in depositi di origine chimico-organogena, principalmente nelle rocce carbonatiche, specie quelle che hanno subìto il processo di dolomitizzazione con notevole incremento di porosità e permeabilità. Questo processo è di origine secondaria, ma le trappole di questo tipo possono essere classificate come stratigrafiche primarie perché legate all'ambiente di sedimentazione.

Nelle formazioni di scogliera gli idrocarburi, la cui presenza è favorita dal fatto che la stessa roccia che li contiene può essere stata roccia madre, migrano nella parte alta, in una trappola che ha una copertura verticale di norma rappresentata da sedimenti argillosi, deposti quando la scogliera ha cessato di svilupparsi. La chiusura laterale è spesso rappresentata dai sedimenti bacinali impermeabili, che si sono deposti in eteropia durante l'accrescimento della scogliera.

Molto diffusi sono pure i sedimenti di piattaforma carbonatica, anch'essi spesso dolomitizzati, che hanno uno sviluppo laterale molto più ampio di quelli di scogliera e spessori analoghi, tenuto conto che si sviluppano verticalmente in compensazione con la subsidenza. I serbatoi in questo tipo di sedimenti sono più ampi di quelli nelle formazioni di scogliera e la loro copertura può essere rappresentata dallo sviluppo di piattaforme terrigene a notevole matrice argillosa in sovrapposizione o da calcari che non hanno subìto processi di dolomitizzazione e che hanno quindi mantenuto le loro proprietà impermeabili.

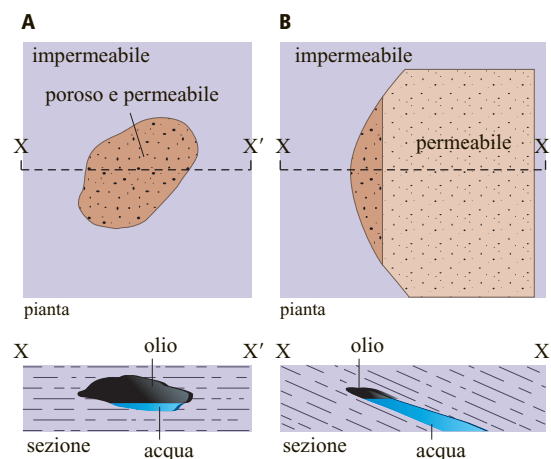



fig. 17. Trappole stratigrafiche primarie: A, lente di roccia poroso-permeabile inclusa in una roccia impermeabile; B, lente in giacitura monoclinale con trappola dovuta a passaggio a una roccia impermeabile (Levorsen, 1956).

Trappole stratigrafiche associate a discordanze (o secondarie)

Una discordanza stratigrafica si realizza in seguito a una interruzione della sedimentazione (hiatus sedimentario). La superficie che contraddistingue questa interruzione è erosiva se la parte più recente della successione è stata smantellata o asportata dagli agenti erosivi, in particolare quando un sollevamento ha portato la roccia in ambiente subaereo. In tal caso la superficie può essere irregolare e molto articolata, con incisioni fluviali, rilievi e depressioni. Dopo una trasgressione, si ha la ripresa della sedimentazione marina, che copre la discordanza con un nuovo ciclo e che può conseguentemente costituire una roccia di copertura. Lo studio stratigrafico e l'analisi di bacino sono il presupposto per riconoscere trappole per discordanza entro il bacino stesso.

Di norma la parte sollevata è stata dislocata e presenta una stratificazione variamente deformata con pieghe e faglie; su di essa si deposita la nuova successione indeformata (discordanza angolare). La troncatura di strati ripiegati sotto la superficie di discordanza, cui segue la deposizione di strati impermeabili, determina una tipica trappola stratigrafica. In altri casi l'erosione può agire su un'area sollevata regionalmente, anche senza deformazione (disconformità).

Infine un'interruzione della sedimentazione, particolarmente se la successione rimane in ambiente marino, può essere seguita da un nuovo ciclo sedimentario, senza che la successione stessa sia stata erosa o deformata (paraconcordanza). In tal caso essa è definita solo dalla mancanza di un intervallo cronologico, per lo più riscontrato paleontologicamente; al passaggio si possono osservare solo incrostazioni formatesi durante l'intervallo di non deposizione o, qualora la superficie sia stata esposta agli agenti atmosferici, un paleosuolo indurito (*hard-ground*).

Se la successione sopra la discordanza ha una base impermeabile, quest'ultima costituisce roccia di copertura alla parte sottostante. Gli idrocarburi, migrando lungo gli strati poroso-permeabili, possono accumularsi in uno o più serbatoi in corrispondenza degli intervalli poroso-permeabili, separati fra loro dai termini impermeabili della successione. Altre trappole possono essere localizzate appena sotto la superficie discordante, nella parte erosa ed esposta agli agenti atmosferici e pertanto alterata e porosa. Infine, nella successione discordante, sabbie e ghiaie contenute nei paleoalvei di corsi d'acqua o in depositi litorali sabbiosi possono offrire buoni serbatoi.

Il profilo di erosione presenta rilievi sepolti (*buried hills* o *landforms*), che sono vere e proprie trappole paleogeomorfologiche. Una successione stratigrafica può offrire diverse discordanze (in taluni casi la superiore può tagliare quella inferiore) e ciascuna di esse può determinare trappole che si sovrappongono e che costituiscono il risultato dei processi di migrazione e di accumulo sotto ciascuna superficie discordante. In particolare, il sollevamento di un'anticlinale può avvenire in diverse fasi in progressiva attenuazione, ciascuna separata dalla precedente da una discordanza.

Trappole miste (stratigrafico-strutturali)

Sono trappole in cui concorrono sia deformazioni strutturali sia variazioni stratigrafiche. Le più importanti sono connesse con l'esistenza di duomi, o cupole saline, dovuti al sollevamento di rocce relativamente leggere, di norma salgemma e gesso di origine evaporitica. Il sale ha una densità di circa 2,2 e il gesso di 2,4. Esperimenti condotti nel Golfo del Messico hanno dimostrato che la densità dei sedimenti associati al sale aumenta progressivamente, per carico geostatico, con la profondità, superando, già a 700 m, quella del sale, che è incomprimibile e quindi mantiene sempre la stessa densità.

In presenza di acqua e ad alte temperature, il sale e il gesso diventano estremamente plastici. Quindi una lieve deformazione, come per esempio un'anticlinale, anche a largo raggio, può produrre l'attivazione di un processo di innalzamento degli strati di sale, detto diapirismo, a partire dalla cerniera della piega. Gli strati di sale, grazie alla loro plasticità, letteralmente perforano le rocce sovrastanti, con spinta ascensionale idrostatica, per il principio di Archimede, che tende al riequilibrio fra masse più pesanti e più leggere: nasce così il duomo salino. La sua strutturazione e soprattutto la velocità di risalita dei sali leggeri sono proporzionali al volume delle masse implicate.

In corrispondenza dei sedimenti che contornano la struttura salina si determina una pressione laterale, causata dalla maggiore densità dei sedimenti stessi, la quale influenza la forma del duomo conferendole spesso una strozzatura: in altre parole, il duomo può presentare un diametro maggiore nella parte alta, meno influenzata dalla pressione laterale, che in profondità.

L'ascensione del sale è molto favorita in zone corrugate; qui le masse saline diapiriche hanno forme svariate, poiché le rocce sovrastanti, avendo subìto piegamenti e fratture, offrono all'ascesa del sale una resistenza diversa secondo le direzioni di discontinuità. Il sale, che tende a farsi strada lungo le vie più facili, si intrude, favorito dalla sua plasticità, lungo le zone indebolite e acquista quindi forme irregolari.

Le rocce saline sono impermeabili e gli strati perforati che contornano il duomo possono essere sede di importanti serbatoi, sigillati dal sale stesso (**fig. 18**). Il movimento ascensionale del sale provoca un sollevamento degli strati circostanti, che spesso si verticalizzano, dando luogo, se costituiti da rocce poroso-permeabili, a serbatoi di moderata estensione laterale ma di forte sviluppo verticale e con una pressione anomala, più alta di quella ritenuta normale a quella profondità. Da notare

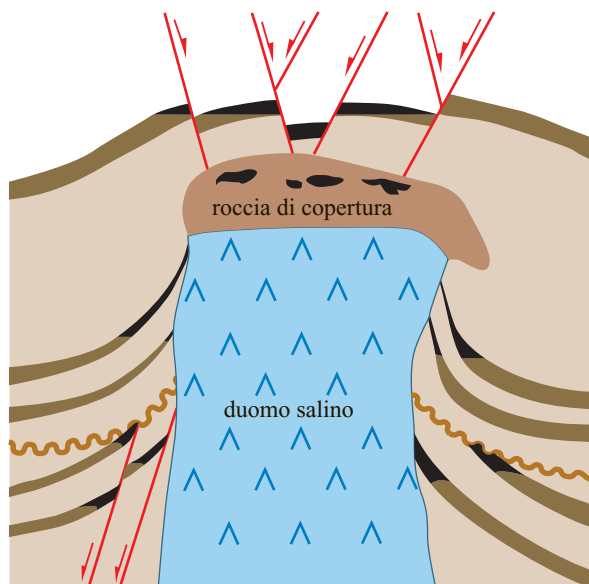



fig. 18. Sezione idealizzata di una cupola salina del Golfo del Messico: in nero, l'olio contenuto in trappole di vario tipo (per faglia, nella cap rock; per discordanza, ai fianchi della cupola). I sigilli possono essere rappresentati dal sale o da rocce impermeabili intercalate nella successione sedimentaria (Levorsen, 1956).

che i duomi salini, che difficilmente arrivano in superficie, sono facilmente individuati nel sottosuolo dalla prospezione gravimetrica, data la loro bassa densità. Essi sono di forma troncoconica o irregolarmente cilindrica, spesso con allargamento nella parte alta, a 'fungo', con diametri dell'ordine del chilometro e altezza anche di migliaia di metri. La produzione di idrocarburi avviene con serie di pozzi tutt'intorno al duomo e in parte sul duomo stesso, nella cap rock.

La formazione di un duomo salino può determinare un'associazione di faglie dirette, con i blocchi sollevati dalla parte del duomo stesso; in tal caso le trappole non hanno come sigillo le pareti del sale ma le formazioni impermeabili intercalate in quelle poroso-permeabili della successione perforata.

Sui duomi salini esiste una letteratura geologica molto abbondante e diversificata, data la loro frequenza sulla costa del Golfo del Messico, in Luisiana e nel Texas. I duomi salini di quest'area (*salt plugs*) sono impostati su salgemma spesso associato ad anidrite; questo minerale non dà però luogo a fenomeni di diapirismo per la sua alta densità. Frequente è anche la presenza di sale potassico e zolfo libero, derivato dall'anidrite. Le formazioni che ricoprono i duomi salini sono interessate da numerose faglie normali che si irradiano dal centro del duomo, con dislocazioni verticali dell'ordine di varie centinaia di metri. Tali faglie, molto inclinate, individuano serbatoi in blocchi separati, alcuni dei quali sono vere e proprie fosse tettoniche (Graben) localizzate soprattutto sopra i duomi. In queste formazioni di copertura (cap rocks) ottimi serbatoi sono formati da sabbie intercalate (per esempio, la Frio Formation nel Texas).

Il fenomeno di risalita crea strutture estremamente complesse, in cui le faglie sono associate a spremitura e troncatura delle formazioni sabbiose che contornano il duomo; queste strutture possono individuare anche dieci o più pool. L'esplorazione mineraria risulta quindi molto complicata e anche la fase di perforazione può presentare problemi dovuti alle sovrapressioni delle argille.

Oltre al Golfo del Messico, sono conosciute molte aree produttive da duomi salini, fra cui la zona di Hannover (Germania), la regione a nord del Mar Caspio e varie aree del Medio Oriente, soprattutto iraniane.

Altre tipiche trappole miste si realizzano quando la dislocazione avviene durante la sedimentazione (sedimentazione sintettonica). È il caso di bacini interessati solo in parte da deformazioni: mentre una parte si solleva, diventando un alto strutturale, il resto è sede di sedimentazione. I depositi sabbiosi bacinali terminano contro la parte sollevata, cambiando litofacies, assottigliandosi e diventando più argillosi e meno permeabili. La terminazione assume una forma caratteristica a 'lente' o 'becco di flauto' (*pinch-out*). Tenuto conto che anche questa può prender parte al sollevamento, lo strato sabbioso termina arcuandosi verso l'alto e diventando un serbatoio tamponato dal passaggio alla facies argillosa o dal fianco stesso dell'alto strutturale. In pratica l'alto strutturale è contornato da queste lenti sabbiose a becco di flauto, che possono ripetersi verticalmente, alternate ad argille, dando luogo a più serbatoi sovrapposti.

L'alto strutturale può essere rappresentato da un duomo o cupola salina, che può sollevarsi dopo la sedimentazione del bacino circostante (e in tal caso formare una trappola del tipo già descritto), oppure durante la sedimentazione stessa, e determinare quindi trappole miste con terminazioni sabbiose a becco di flauto.

Altre trappole miste possono originarsi quando un piano di faglia genera un pendio lungo il quale scivolano per gravità (*slumping*) o franano (megabrecce) i sedimenti deposti precedentemente sul fianco sollevato.

Se in una roccia serbatoio l'acqua è in movimento, la tavola olio-acqua si inclina nella direzione del movimento stesso. Si possono quindi originare trappole idrodinamiche di varie forme e dimensioni, dipendenti dalle caratteristiche della roccia poroso-permeabile in cui è situato il serbatoio (**fig. 19**).

Altre trappole miste sono corrispondenti ad anticlinali che non si sono formate per cause tettoniche ma sono prodotte dalla presenza dei già citati rilievi sepolti (buried hills): gli strati si sedimentano con immersione divergente

rispetto a questi rilievi, costituendo serbatoi ai bordi dei rilievi stessi, spesso in corrispondenza dei prodotti grossolani derivati dal loro smantellamento.

In altri casi la trappola è originata, sotto carico litostatico, da una compattazione differenziale, dovuta alla presenza di argille più comprimibili di altre rocce, come per esempio le sabbie; in una successione di copertura a elevata componente argillosa, la successione si compatta di più ove lo spessore è maggiore; di conseguenza sul rilievo sepolto, sede di minor spessore di copertura, si troverà una culminazione, mentre le argille, più diffuse ai lati, si compatteranno maggiormente simulando un'anticlinale.

Il rilievo sepolto può anche non essere di natura erosiva: per esempio una scogliera ricoperta da un sottile strato di argilla (che può aver determinato il soffocamento della scogliera stessa) ha di norma ai fianchi depositi bacinali di natura argillosa, soggetti a compattazione; anch'essi simulano un'anticlinale che può essere sede di serbatoi, separati dalla scogliera.

La varietà e la complessità delle condizioni geologiche connesse con la presenza di serbatoi di idrocarburi e relative coperture e l'esistenza di trappole costituiscono l'oggetto dell'esplorazione petrolifera. Individuata una provincia petrolifera, la ricerca segue di norma il seguente ordine cronologico:

- ricerca e perforazione delle trappole strutturali, che sono quelle più facilmente individuabili con la prospezione geofisica. A questo punto la ricerca di sottosuolo ha fornito informazioni stratigrafiche atte a passare alla fase successiva;
- ricerca e perforazione delle trappole miste;
- esplorazione delle trappole stratigrafiche, effettuata sulla base di un accurato studio stratigrafico, reso possibile da tutti i dati raccolti durante le prime due fasi.

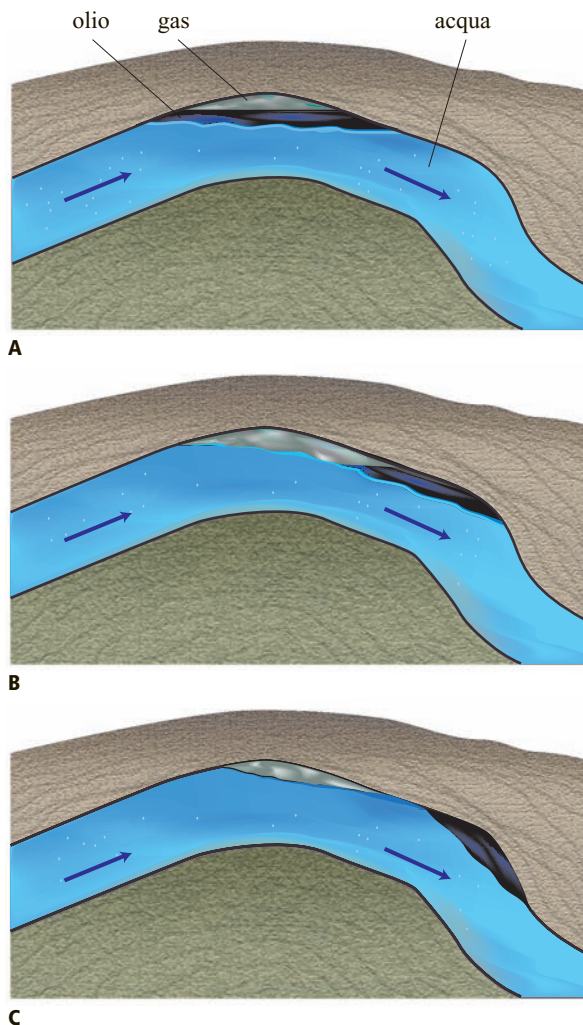



fig. 19. Tipi di trappole idrodinamiche in un corpo sabbioso spesso e deformato ad anticlinale: A, gas e olio in completa sovrapposizione; B, gas in parziale sovrapposizione; C, gli accumuli di gas e olio sono separati (Magara, 1977).

Bibliografia citata

Barnaba P.F. (1998) *Geologia degli idrocarburi*, Milano, Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi.

Bosellini A. (1991) *Introduzione allo studio delle rocce carbonatiche*, Ferrara, Bovolenta.

Casnedi R. (1991) *Hydrocarbon accumulation in turbidites in migrating basins of the Southern Adriatic foredeep (Italy)*, in: Bouma A.H., Carter R.M. (editors) *Facies models in exploration and development of hydrocarbon and ore deposits. Proceedings of the 28th International geology congress*, Washington (D.C.), 9-19 July 1989, VSP, 219-233.

Casnedi R. *et al.* (1977) *Geologia del campo gassifero di Cellino (Abruzzo)*, «Bollettino della Società Geologica Italiana», 95, 891-901.

Downey M.W. (1994) *Hydrocarbon seal rocks*, in: Magoon L.B., Dow W.G. (edited by) *The petroleum system. From source to trap*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 159-164.

Levorsen A.I. (1956) *Geology of petroleum*, San Francisco (CA), W.H. Freeman.

McQuillan H. (1985) *Fracture-controlled production from the Oligo-Miocene Asmari Formation in Gachsaran and Bibi Hakimeh Fields, Southwest Iran*, in: Roehl P.O., Choquette P.W. (edited by) *Carbonate petroleum reservoirs*, New York, Springer, 513-523.

Magara K. (1977) *Petroleum migration and accumulation*, in: Hobson G.D. (edited by) *Developments in petroleum geology*, London, Applied Science Publishers, 1977-1980, 2v.; v. I, 83-126.

Magoon L.B., Dow W.G. (edited by) (1994) *The petroleum system. From source to trap*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

Mattavelli L., Novelli L. (1988) *Geochemistry and habitat of natural gases in Italy*, in: Mattavelli L., Novelli L. (editors) *Advances in organic geochemistry*, Oxford, Pergamon Press, 2v.; v. I, 1-13.

MUTTI E., RICCI LUCCHI F. (1972) *Le torbiditi dell'Appennino settentrionale. Introduzione all'analisi di facies*, «Memorie. Società Geologica Italiana», 11, 161-169.

NORTH F.K. (1985) *Petroleum geology*, Boston (MA), Allen & Unwin.

ORI G.G. *et al.* (1993) *Depositional history of the Pliocene-Pleistocene Adriatic foredeep (Central Italy) from surface and subsurface data*, in: Spencer A.M. (editor) *Generation, accumulation and production of Europe's hydrocarbons III*, Berlin-New York, Springer, 233-258.

REINECK H.E., SINGH I.B. (1980) *Depositional sedimentary environments*, Berlin-New York, Springer.

RICCI LUCCHI F. (1978) *Sedimentologia*, Bologna, CLUEB, 1973-1978, 3v.; v.III.

RICCI LUCCHI F. (1986) *The Oligocene to recent foreland basins of the Northern Apennines*, in: Allen P.A., Homewood P. (edited by) *Foreland basins*, Oxford, Blackwell, 105-139.

SELLEY R.C. (1988) *Applied sedimentology*, London, Academic Press.

TAYLOR J.C.M. (1977) *Sandstones as reservoir rocks*, in: Hobson G.D. (edited by) *Developments in petroleum geology*, London, Applied Science Publishers, 2v.; v.I, 147-196.

VAIL P.R. *et al.* (1977) *Relative change of sea level from coastal onlap and global cycles of relative changes of sea level*, in: Payton C.E. (edited by) *Seismic stratigraphy. Application to hydrocarbon exploration*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 63-98.

WHITE J.C. (1885) *The geology of natural gas*, «Science», 5, 521-522.

ZIMMERLE W. (1995) *Petroleum sedimentology*, Dordrecht-Boston, Kluwer Academic Publishers.

RAFFAELE CASNEDI

Dipartimento di Scienze della Terra
Università degli Studi di Pavia
Pavia, Italia

1.4

Relazioni tra bacini sedimentari e province petrolifere

1.4.1 Tettonica delle placche

La tettonica delle placche è la teoria, corroborata da numerosissimi dati osservativi, che spiega l'evoluzione del guscio più esterno della Terra, la litosfera, frammentato in una serie di elementi minori, le placche, che si muovono l'una rispetto all'altra. L'espressione tettonica delle placche indica anche il settore disciplinare delle scienze geologiche che studia la morfologia e gli spostamenti delle placche, come pure, e talvolta in concreto, i vari fenomeni che riguardano le placche medesime. Questa frammentazione e questo movimento sono responsabili dell'attuale configurazione della crosta terrestre, generano i fenomeni sismici e sono alla base, tra l'altro, della formazione dei bacini sedimentari che contengono la quasi totalità delle rocce madre e serbatoio dei giacimenti di idrocarburi. La vita sulla Terra è permessa dall'atmosfera e dall'idrosfera, che sono state prodotte e continuano a essere alimentate principalmente dal degassamento del mantello, attraverso il vulcanismo e altri fenomeni che sono una diretta conseguenza della tettonica delle placche. I movimenti delle placche sono quindi, in un certo senso, anche alla base della vita sulla Terra.

Gli aspetti essenziali della tettonica delle placche saranno trattati nel seguito, innanzi tutto descrivendo la struttura della litosfera e successivamente analizzando le informazioni attualmente disponibili sui movimenti delle placche (cioè sulla loro cinematica) sulla base di metodiche geologiche, sismologiche e di geodesia spaziale. Verranno poi descritti i tre tipi principali di margini di placca: divergente (o di rifting), trasforme (per movimento laterale), convergente (o di subduzione). I bacini sedimentari saranno trattati schematicamente in funzione del loro ambiente geodinamico e quindi della loro natura e origine. Infine verranno vagliate le ipotesi sulla dinamica e le fonti di energia che determinano il movimento delle placche.

Litosfera

La litosfera è costituita dalla crosta e dal mantello litosferico; poiché la crosta è differenziabile in oceanica e continentale (**fig. 1**), anche la litosfera viene suddivisa allo stesso modo. La crosta e il mantello litosferico sono separati dalla discontinuità Moho, al di sotto della quale, cioè nel mantello, la velocità di propagazione delle onde sismiche P (longitudinali) accelera bruscamente da circa 6,8-7 km/s a circa 8-8,2 km/s e quella delle onde S (trasversali) passa da 3,9 km/s a 4,5 km/s. I dati in nostro possesso non sono sufficienti per conoscere quanto il mantello litosferico oceanico sia diverso da quello continentale; di conseguenza viene in genere assunta per entrambi una composizione peridotitica, con densità di

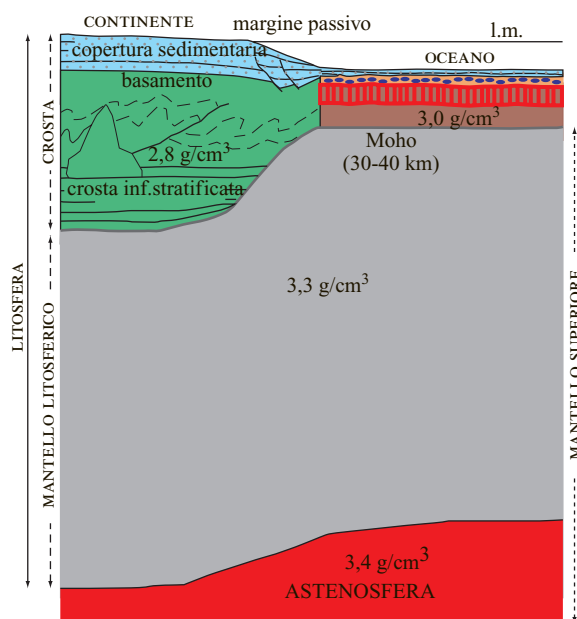



fig. 1. Stratigrafia schematica della crosta e della litosfera continentale e oceanica.

circa 3,3 g/cm^3. La litosfera parte quindi dalla superficie terrestre e arriva in profondità fino all'isoterma di circa 1.300 °C; oltre questa temperatura, il mantello inizia a fondere parzialmente. Qui comincia la regione chiamata astenosfera (dal greco αστενῆς «debole»), o 'canale a bassa velocità', dove, per effetto della fusione parziale del mantello, le onde P e S rallentano rispettivamente alle velocità di 7,9 km/s e 4,4 km/s. La base della litosfera è quindi interpretata non tanto come una variazione chimica, ma principalmente come un cambiamento di fase (**fig. 2**).

La litosfera oceanica ha spessori minimi in prossimità delle dorsali (circa 10 km) e si ispessisce allontanandosene fino a circa 100 km, distanza che corrisponde a un aumento della profondità dell'oceano. Quanto più è vecchia la crosta oceanica, tanto più il fondo marino è profondo. Si pensa quindi che l'isoterma corrispondente a 1.300 °C, che costituisce la base della litosfera oceanica, si abbassi a mano a mano che la litosfera si raffredda, spostandosi dalla dorsale. Di conseguenza anche il fondo marino si approfonda, a causa della maggiore densità della litosfera. Nei primi 10 Ma (milioni di anni) dalla sua formazione, il fondo marino allontanandosi dalla dorsale ha una subsidenza di circa 1.000 m; nei successivi 26 Ma ha una subsidenza di altri 1.000 m. Questa variazione è descritta dalla semplice formula $z=k\sqrt{E}$, dove z è la differenza di profondità in metri tra la dorsale e il fondo marino, k è una costante pari a circa 320 ed

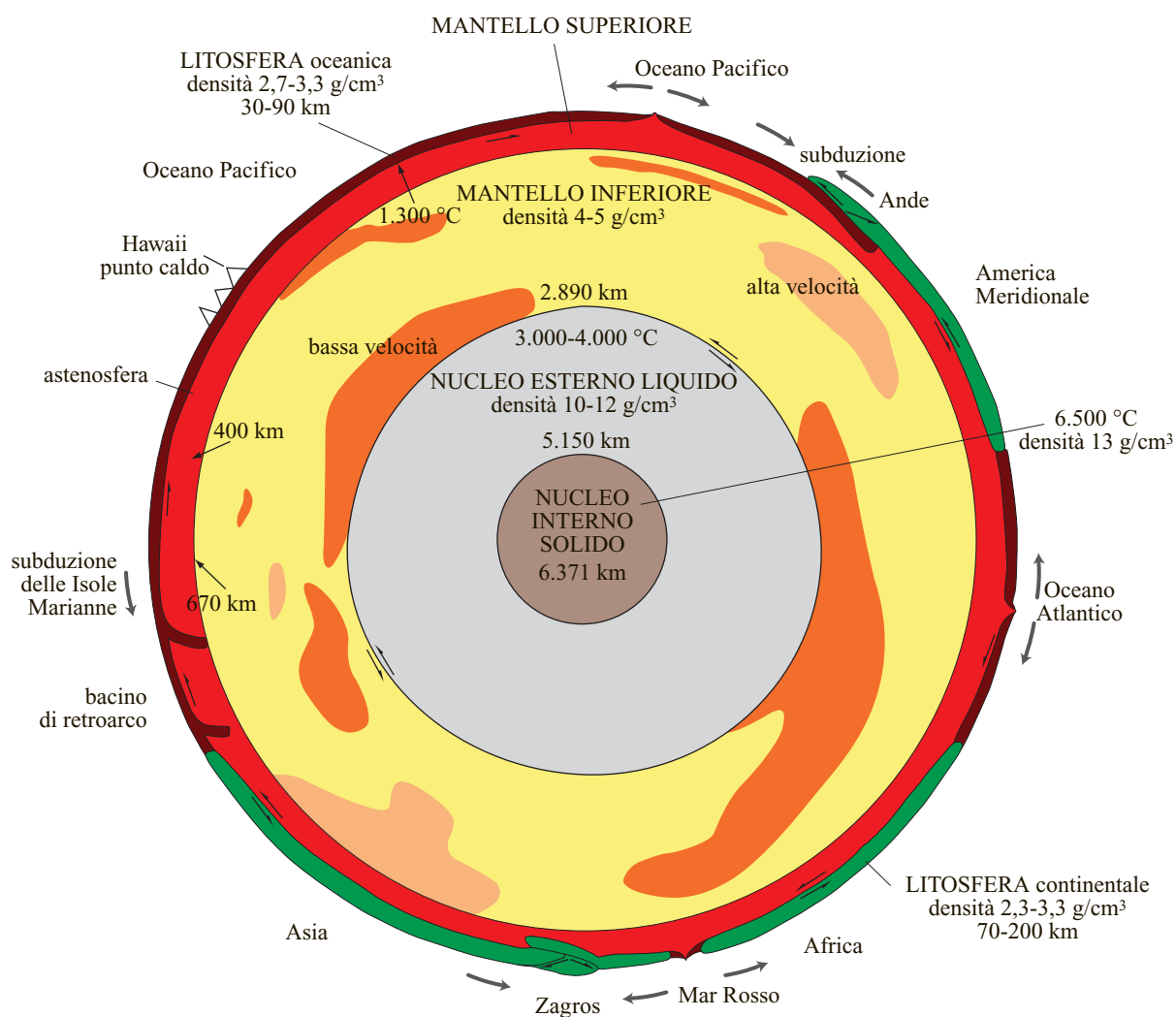
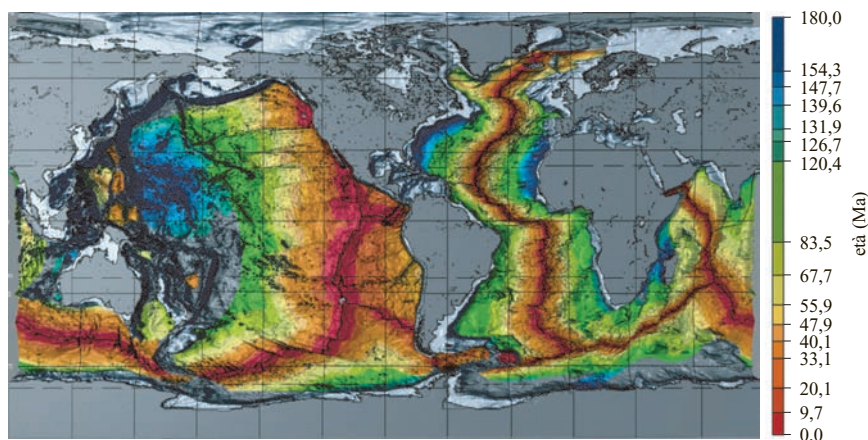



fig. 2. Modello della Terra in cui i vari gusci corrispondono a discontinuità fisiche che facilitano uno scorrimento relativo come quello tra nucleo esterno fuso e nucleo interno che, per la rotazione differenziale, genera il campo magnetico terrestre.
La litosfera si comporta in modo elastico, mentre il mantello ha un comportamento viscoelastico, per cui è in grado di fluire se sottoposto a uno sforzo di lunga durata. I movimenti convettivi ipotizzati nel mantello avvengono quindi allo stato solido.
Vi sono due grandi aree nel mantello inferiore che evidenziano velocità sismiche relativamente minori al di sotto del Pacifico centrale e dell'Africa.

fig. 3. Carta delle età della crosta oceanica. Le aree blu di crosta oceanica più antica (giurassica) sono localizzate nel Pacifico occidentale, nell'Atlantico centrale e nell'Oceano Indiano occidentale (Müller *et al*., 1997).

E è l'età della crosta oceanica espressa in Ma. Questa importante relazione, detta di Sclater, permette di calcolare la profondità del mare al di sotto di una dorsale fino all'età di circa 60-80 milioni di anni. Oltre questa età, i fondi marini non sembrano più approfondarsi per effetto termico. Allontanandosi dalla dorsale oceanica, diminuisce il flusso di calore (Stein, 1995) e aumenta la velocità delle onde sismiche S, elementi che indicano una diminuzione di 'fuso' nel sottostante mantello.

La crosta oceanica ha uno spessore di circa 5-8 km e una densità media di 2,9-3 g/cm^3 ed è costituita da tre livelli, non sempre presenti, che, partendo dal basso verso l'alto, sono: un livello a gabbri, un livello a dicchi e un livello superiore a lave, lave a cuscini e sedimenti oceanici.

La crosta continentale, data la sua minore densità, pari a circa 2,7-2,8 g/cm^3, ha invece uno spessore maggiore di quella oceanica, con la Moho a profondità media di circa 30-40 km e con ispessimenti al di sotto dei cratoni e degli orogeni, fino a circa 70 km, e assottigliamenti nei margini continentali passivi, fino a circa 15 km. La crosta continentale è costituita dal basso verso l'alto da: una crosta inferiore femica, in genere stratificata da processi magmatici e metamorfici; una crosta superiore, per lo più costituita da rocce di vario grado metamorfico e intrusioni granitiche dovute a precedenti orogenesi; una copertura sedimentaria di spessore variabile tra 0 e 15 km. Quest'ultima è costituita da sedimenti deposti durante innalzamenti eustatici o subsidenza epirogenica all'interno dei cratoni, oppure da sedimenti sin-rift, sia intraplacca sia di margine continentale passivo. In prossimità di orogeni, la parte superiore della copertura è composta da sedimenti di avanfossa (flysch e molasse).

La crosta oceanica ha un'età variabile tra 0 e 180 Ma (**fig. 3**), mentre la crosta continentale può superare i 3.900 Ma. Questo è dovuto all'estrema mobilità della crosta oceanica che si forma rapidamente nelle zone di dorsale e che, essendo più densa, scompare altrettanto rapidamente nelle zone di subduzione. La crosta continentale invece, più leggera, sottoscorre più difficilmente nel mantello, quindi rimane galleggiante sulla superficie e cresce lentamente aumentando le dimensioni areali della litosfera continentale, che ha uno spessore medio di circa 100-150 km fino a massimi di circa 200-250 km sotto i principali cratoni (Windley, 1995; Gung *et al*., 2003).

La litosfera è suddivisa in placche; una placca è un elemento di litosfera caratterizzato da un suo moto indipendente rispetto alla litosfera adiacente. Le placche principali sono: nordamericana, sudamericana, europea, africana, araba, indiana, australiana, antartica, pacifica, di Nazca; ve ne sono altre di minori dimensioni, come per esempio la placca filippina, quella di Cocos e quella di Juan de Fuca. La tettonica delle placche è generata da differenze di velocità tra le placche. L'avvicinamento o l'allontanamento delle placche sono controllati dalla relazione, o grado di accoppiamento, della litosfera con il mantello sottostante. La sismicità terrestre si manifesta solo all'interno della litosfera e scompare alla profondità di 670 km (che è la profondità massima di rilevabilità delle zone di subduzione), ossia al passaggio tra mantello superiore e mantello inferiore.

Cinematica delle placche

Un obiettivo fondamentale della tettonica è la determinazione della profondità dei *piani* (o *superfici*) *di scollamento*. Lungo i piani di scollamento avviene uno scorrimento relativo tra la parte sovrastante e quella sottostante. Il piano di scollamento principale, nella tettonica delle placche, si trova alla base del mantello litosferico, in corrispondenza dell'astenosfera. Questa è la parte del mantello in cui la viscosità media è minore, solitamente tra 10^{17} e 10^{19} Pa·s e localmente, in caso di astenosfera idrata, anche 10^{15} Pa·s. Nello scollamento dell'astenosfera vi sono diverse entità che possono spiegare le differenze di velocità delle placche sovrastanti, cioè il moto relativo delle placche.

Le *faglie* sono superfici di rottura e movimento della parte fragile, cioè con comportamento principalmente

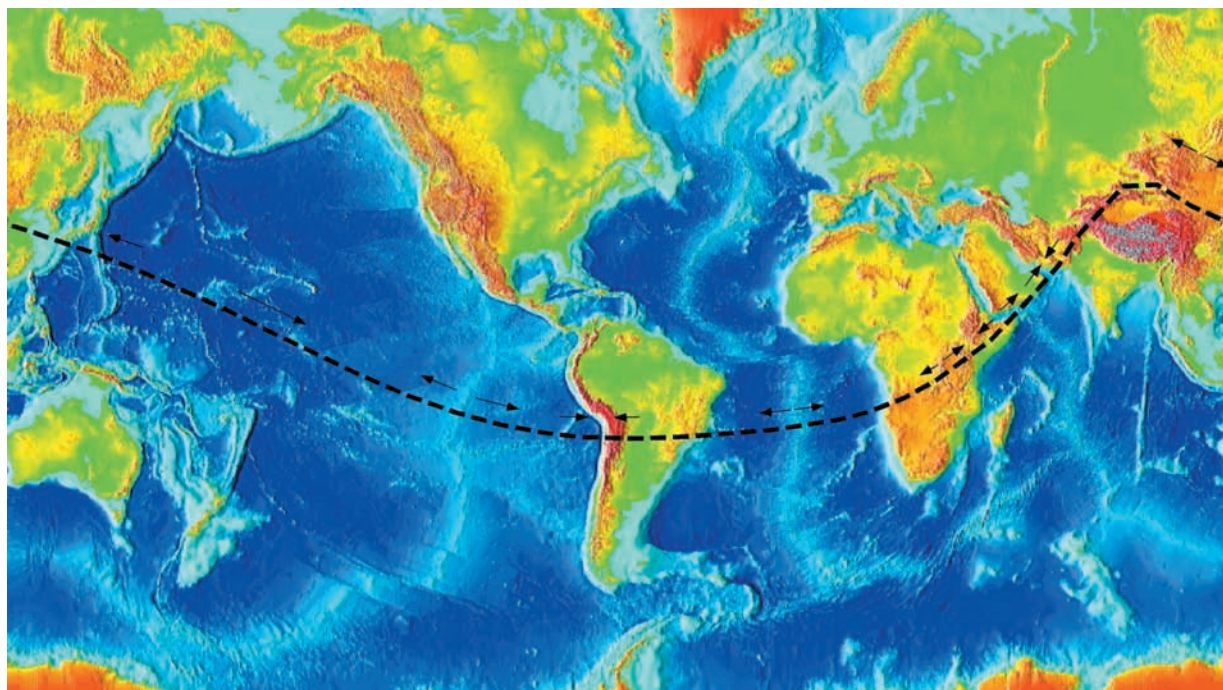



fig. 4. Unendo i vettori di movimento delle placche ricavati sulla base strutturale degli ultimi 50 Ma, si ottiene un flusso che descrive una sorta di equatore tettonico. Carta morfologica di base del National Geophysical Data Center.

elastico, della crosta. Possono essere orizzontali (cioè piani di scollamento), oppure inclinate fino a 90°. La parte di roccia sovrastante una faglia è detta tetto (*hangingwall*), mentre la parte sottostante è definita letto (*footwall*). Quando il tetto si innalza rispetto al letto, la faglia è detta inversa ed è definita come un sovrascorrimento (*thrust*) se ha inclinazione media di circa 30°. Se invece il tetto si abbassa rispetto al letto, la faglia è detta distensiva o normale (*normal fault*) e ha inclinazione media di 60°. Quando tetto e letto sono indistinguibili perché la faglia è verticale e il movimento è orizzontale puro, si parla di faglia trascorrente (*strike-slip fault*). A livelli della crosta, la profondità del piano di scollamento determina la spaziatura tra le faglie: per esempio, quanto più il piano di scollamento è superficiale, tanto più le faglie sono ravvicinate e viceversa.

Nelle zone di subduzione, nelle quali una placca sprofonda al di sotto di quella immediatamente adiacente, si formano i *prismi di accrezione*, che sono per lo più associazioni di sovrascorrimenti e pieghe, che impilano e deformano le rocce della placca sovrastante (a tetto) e sottostante (a letto) il piano di subduzione. I prismi di accrezione si ispessiscono nel verso della subduzione, assumendo una forma a cuneo; per questo motivo vengono anche chiamati *accretionary wedges*. Maggiore è la profondità del piano di scollamento basale, maggiori sono i volumi coinvolti nel prisma di accrezione. Il termine accrezione indica il trasferimento di rocce dalla placca a letto a quella a tetto in cui è posizionato il prisma stesso; con l'espressione erosione tettonica si indica invece il caso in cui il piano di scollamento si sposti nella placca a tetto, portando temporaneamente in subduzione frammenti della placca a letto: in questo caso non vi è accrezione; questo tipo di meccanismo è stato proposto per alcuni settori della subduzione andina.

Anche nelle zone di allontanamento tra le placche (o *zone di rifting*) l'astenosfera sembra essere il piano di scollamento basale principale.

Movimenti delle placche

Il movimento delle placche è evidente sia dalle strutture tettoniche (**fig. 4**), sia dalla sismicità e dalle misure geodetiche (**fig. 5**). La geodesia spaziale ha confermato che il movimento relativo tra le placche è spesso distribuito in una zona al margine, variabile da 10 km fino a varie centinaia di km, attraverso numerose faglie attive che assorbono la deformazione. Tendenzialmente i margini trasformi sono più ristretti di quelli convergenti. I movimenti passati sono registrati dalla formazione degli orogeni lungo le zone di subduzione, che testimoniano l'avvicinamento tra placche, e dalla specularità delle anomalie magnetiche dei rift oceanici. I movimenti delle placche possono essere analizzati in termini relativi, tra coppie di placche, ma è possibile tentare di esaminarli anche in termini di movimenti assoluti, cioè in sistemi di riferimento indipendenti come i punti caldi, le stelle fisse o il centro di massa della Terra.

Il movimento tra due placche può avvenire con un angolo qualsiasi, determinando ogni tipo di ambiente tettonico, cioè compressivo, trascorrente o estensionale, e anche con tutte le situazioni intermedie in cui le placche convergono con una componente laterale o trascorrente (ambienti transpressivi), oppure divergono con una componente trascorrente (ambienti transtensivi). I movimenti attualmente misurati tramite la geodesia spaziale sono dello stesso ordine di grandezza di quelli ricavabili, per il passato geologico, dallo studio delle anomalie magnetiche della crosta oceanica; per questo motivo, pur verificandosi leggere oscillazioni di velocità di grande lunghezza d'onda, i movimenti delle placche possono essere considerati stabili nel tempo. Rimane il fatto che i margini di placca nascono e muoiono, modificando o annullando in questo caso i gradienti di velocità.

Poiché le placche si muovono su una sfera, il movimento relativo tra due placche può essere descritto con il teorema di Eulero del punto fisso (secondo il quale il movimento su una superficie sferica di una sua porzione è riconducibile a un'unica rotazione attorno a un punto fisso); in particolare, mediante l'individuazione del polo di rotazione del movimento relativo, è possibile calcolare l'aumento della velocità lineare al crescere della distanza dal polo (Fowler, 1990). Tuttavia, in natura, due placche possono avere un polo di rotazione non fisso, particolarmente quando una delle due placche ha anche una sua subrotazione indipendente.

Considerando gli spostamenti delle placche, che possono essere ricavati almeno per gli ultimi 50 Ma dai dati strutturali, come zone di rift, zone trasformi e orogeni, si ricava che esse non si muovono in modo caotico, ma seguono un flusso globale. Il flusso ha un'ondulazione generale (v. ancora fig. 4) tale da descrivere una sorta di equatore tettonico, anche se questo sembra rappresentare non un cerchio massimo ma piuttosto una sinusoide. Le linee di flusso rappresentano la direzione media di movimento delle placche. Lungo margini di placca obliqui (ambienti transtensivi o transpressivi) il campo di stress viene deviato e non è parallelo né al movimento relativo, né al movimento assoluto delle placche. Per esempio, la placca araba si muove in direzione nordest-sudovest, il rifting del Mar Rosso è una transtensione sinistra e il Golfo di Aden una transtensione destra.

Il flusso viene caratterizzato da un cambiamento graduale di direzione dei movimenti delle placche da ovestnordovest-estsudest nel Pacifico a est-ovest nell'Atlantico, per poi rimontare a una direzione sudovest-nordest attraverso Africa, India ed Europa; successivamente ripiega di nuovo verso la direzione pacifica. La parte preponderante della litosfera continentale (Eurasia) è concentrata dove il flusso tende a flettere verso il Pacifico. Il flusso delle placche ricavato su basi tettoniche è confermato dalla geodesia spaziale nella carta riassuntiva delle stazioni GPS (Global Positioning System) realizzata dalla NASA (National Aeronautics and Space Administration; v. ancora fig. 5). I vettori, in particolare, confermano il movimento sudovest-nordest sia dell'Africa sia dell'Europa. In tale carta, i movimenti delle placche sono riferiti al centro di massa della Terra, considerato convenzionalmente solidale con la costellazione dei satelliti GPS. Questo è il sistema di riferimento, detto ITRF (International Terrestrial Reference Frame), nel quale si assume che non vi sia una rotazione netta

fig. 5. Movimenti attuali delle placche ricavati dalla geodesia spaziale, ipotizzando l'assenza di una rotazione differenziale della litosfera rispetto al mantello. I dati satellitari confermano in buona parte il flusso ondulato, interpretato su base tettonica.

della litosfera rispetto al sottostante interno della Terra (*no-net-rotation*).

In realtà, analizzando i movimenti delle placche in altri sistemi di riferimento, come rispetto ai punti caldi oppure all'Antartide, la litosfera ha una rotazione netta rispetto al mantello, mediamente orientata verso ovest. Questo è particolarmente evidente considerando la velocità del Pacifico verso ovest-nordovest, che è talmente alta da far sì che la somma dei movimenti di tutte le altre placche non riesca a compensarla, determinando un residuo di movimento verso occidente.

Il movimento delle placche è più veloce nelle fasce equatoriali e tropicali, come indicato dalla geodesia spaziale, dai terremoti e dalle anomalie magnetiche per i movimenti passati. Il flusso delle placche, la sua polarizzazione verso ovest e le maggiori velocità delle placche alle basse latitudini suggeriscono che la tettonica delle placche sia influenzata dalla rotazione terrestre. A supporto di ciò sembra essere anche la concentrazione del mantello, più freddo e più pesante nelle fasce equatoriali. La deriva verso ovest, o più precisamente lungo l'equatore tettonico, è anche resa evidente dalla geologia di superficie, come nei casi dell'asimmetria delle catene ai margini occidentale e orientale del Pacifico (v. ancora fig. 4), degli archi della subduzione immergenti a ovest, che indicano la presenza di ostacoli a un flusso in senso opposto, e dell'asimmetria delle zone di rifting.

Punti caldi

I punti caldi sono importanti per capire la dinamica interna terrestre e risultano in particolare utilissimi per misurare i movimenti delle placche rispetto al sistema di riferimento che essi stessi costituiscono. Vi sono aree con grandi emissioni laviche, sia sulla litosfera continentale sia su quella oceanica, dove sono stati eruttati in pochi milioni di anni svariati milioni di metri cubi di basalti, come i trap basaltici del Paranà in Brasile, del Deccan in India o l'Ontong-Java Plateau del Pacifico sudoccidentale (LIP, Large Igneous Provinces). Non ne è ancora chiara l'origine, per quanto riguarda sia la profondità della sorgente, sia la dinamica del processo. Vi sono inoltre manifestazioni magmatiche che descrivono sulla superficie terrestre tracce lineari, sia sottomarine sia subaeree, che diventano più recenti in una data direzione. Queste linee sono dette punti caldi (*hotspot*) e si possono trovare all'interno di una placca oppure ai suoi margini. I più classici esempi di punti caldi intraplacca sono la catena dell'Emperor-Hawaii – che va da oltre 70 Ma all'attuale vulcanismo attivo del Mauna Loa, con un flesso intermedio nella migrazione a circa 47 Ma –, oppure quelli delle isole Luisville e MacDonald, sempre all'interno della placca pacifica. Altri esempi tipici di punti caldi che hanno formato catene di vulcani via via più giovani e stabilmente posizionati nei pressi di margini di placca sono l'Islanda, le isole Ascension e Tristan da Cuna lungo la dorsale oceanica atlantica o l'Isola di Pasqua nei pressi della dorsale pacifica. Vi sono diversi orientamenti relativamente all'origine dei punti caldi, ovvero che siano alimentati dal mantello profondo, oppure da quello più superficiale. Qualunque sia la profondità della sorgente, i punti caldi indicano l'esistenza di un movimento relativo tra litosfera e astenosfera. Secondo altri studi, l'origine dei punti caldi va interpretata come un eccesso di calore prodotto dal decadimento radioattivo oppure dalla possibilità di migrazione verso l'alto, lungo vie preferenziali, del calore del nucleo terrestre. Un'altra possibilità è una maggiore presenza di fluidi, che abbassa la temperatura di fusione e quindi genera maggiore magmatismo a minore temperatura. In quest'ultimo caso i punti caldi sono detti anche punti bagnati (*wetspot*), perché il mantello non sarebbe più caldo del normale ma presenterebbe solo un contenuto maggiore di acqua. Questo modello potrebbe spiegare concretamente, per esempio, i punti caldi localizzati lungo le dorsali oceaniche. Un'interpretazione dei punti caldi intraplacca consiste nell'ipotesi che il magmatismo sia generato dal calore di frizione viscosa nel piano di scollamento dell'astenosfera, tra litosfera e mantello subastenosferico.

I punti caldi forniscono quindi un importante sistema di riferimento per lo studio dei movimenti delle placche. In particolare, i punti caldi all'interno della placca pacifica sono rimasti fermi gli uni rispetto agli altri da almeno 5 Ma. Ciò permette di avere un riferimento nel mantello per lo studio del movimento relativo della litosfera; i movimenti relativi tra le placche possono venire ricalcolati rispetto a questo sistema di riferimento, per il quale non viene ipotizzata convenzionalmente l'assenza di una rotazione differenziale tra litosfera e mantello. Tramite il sistema di riferimento dei punti caldi, Gripp e Gordon (2002) hanno notato come la litosfera abbia una rotazione verso ovest netta di circa 50 mm/a rispetto al mantello, con un polo di rotazione a 56°S e 70°E. In questo calcolo sono però usati punti caldi localizzati anche ai margini delle placche, ipotizzando che essi siano alimentati dal mantello profondo. Utilizzando solo i punti caldi interni alla placca pacifica, e assumendo che la sorgente del magmatismo sia localizzata nel piano di scollamento per calore di frizione, la deriva verso ovest della litosfera rispetto al mantello diviene molto più alta, circa il doppio. Ciò significa che il flusso delle placche di fig. 4 è mediamente indirizzato verso ovest, cioè che tutte le placche si muoverebbero lungo le direzioni del flusso sinusoidale, ma a velocità diverse. I gradienti di velocità, controllati dal grado di scollamento con il mantello, genererebbero i diversi tipi di margine e di tettonica tra le placche. Meno l'astenosfera è viscosa, più la sovrastante placca si muove rapidamente verso ovest. Infatti sotto al Pacifico l'astenosfera ha i più bassi valori di viscosità ($5 \cdot 10^{17}$ Pa·s) e la

placca pacifica è la più veloce verso ovest-nordovest (>100 mm/a); cioè variazioni laterali nella viscosità dell'astenosfera, nonché variazioni dello spessore sia dell'astenosfera sia della litosfera, possono controllare le diverse velocità delle placche. Quando una placca si muove verso ovest più velocemente rispetto a quella posizionata a est, il margine di placca è estensionale; se invece la placca si muove più lentamente, il margine è convergente.

Zone di rifting

Le zone di rifting sono le aree in cui la litosfera si separa in due placche che si allontanano l'una dall'altra. Lo stadio di rifting continentale è molto lento, con tassi di estensione orizzontale dell'ordine di 0,1-0,3 mm/a, e può durare lunghi periodi (30-50 Ma o più). Il processo estensionale (*rifting*) prevede inizialmente un allungamento e un appiattimento della litosfera continentale; questo processo può venire quantificato dividendo l'iniziale spessore della litosfera per lo spessore finale dell'assottigliamento, rapporto che viene chiamato fattore β (McKenzie, 1978). Per esempio, per una litosfera di 100 km di spessore sottoposta a tensione e ridotta a 20 km di spessore, il fattore β è 5. È implicito che più alto è β, maggiori sono l'assottigliamento e la risalita delle isoterme e, di conseguenza, del flusso di calore.

Lo stadio di rifting continentale è accompagnato da una sedimentazione di crescita, con la tipica successione tripartita, dal basso verso l'alto: arenarie fluviali, depositi evaporitici e sedimenti carbonatici. Questa successione testimonia il graduale ingresso del mare nelle aree di litosfera continentale assottigliata; la subsidenza è quindi generata dalla contemporanea risalita dal basso dell'astenosfera, più densa.

fig. 6. Modelli di rifting a confronto:
A, taglio puro (McKenzie, 1978);
B, taglio semplice (Wernicke, 1985);
C, delaminazione (Lister *et al.*, 1986).

I modelli di estensione della litosfera si dividono in modelli a taglio puro, a taglio semplice e a delaminazione (**fig. 6**). Nel taglio puro la litosfera è assottigliata istantaneamente in modo simmetrico e subisce in seguito un raffreddamento termico con relativa subsidenza (McKenzie, 1978). Nel taglio semplice la litosfera è tagliata da un piano principale di movimento distensivo a basso angolo, in cui si creano una placca a tetto e una a letto della distensione, dando luogo a una forte componente asimmetrica del rifting (Wernicke, 1985). Vengono ipotizzati un innalzamento isostatico del letto e un disassamento tra estensione superficiale e sollevamento del mantello sottostante. Altri modelli combinano i due menzionati (Buck *et al.*, 1988), oppure prevedono una delaminazione (Lister *et al.*, 1986), in cui la zona di taglio presenta piani di scollamento tra la crosta fragile superficiale e quella duttile sottostante e tra quest'ultima e il mantello litosferico.

I rifting possono non evolvere in rifting oceanico, cioè possono abortire e addirittura venire ricompressi dando origine a strutture di inversione tettonica (per esempio nel Mare del Nord), oppure possono arrivare alla completa lacerazione della litosfera continentale e permettere la nuova formazione di crosta oceanica; per questo motivo i margini divergenti sono anche chiamati margini in accrescimento. In quest'ultimo caso si formano i margini continentali passivi, che possono svilupparsi contemporaneamente a estese manifestazioni magmatiche, oppure crescere in quasi totale assenza di vulcanismo; perciò si parla di margini continentali vulcanici e non vulcanici. Per esempio, i margini atlantici del Brasile e della Groenlandia sono classici margini vulcanici, poiché durante il Cretaceo e il Cenozoico il rifting è stato accompagnato da estese emissioni magmatiche. Diverse produzioni magmatiche sin-rift possono essere dovute a eterogeneità chimiche e termiche del mantello o alla presenza variabile di acqua, la cui abbondanza determina un abbassamento di temperatura di fusione nelle rocce del mantello e quindi una maggiore produzione di lave.

Nel punto in cui due placche si stanno separando, il mantello sottostante risale a compensare isostaticamente il deficit di massa (**fig. 7**). La risalita, considerata adiabatica, porta il mantello a condizioni di pressione inferiore che gli permettono di fondere. I magmi delle zone di rifting hanno caratteri da alcalini a tholeitici.

La transizione da rifting continentale a rifting oceanico è chiamata anche *breakup*. La sedimentazione all'interno del margine continentale passivo è marcata appunto dalla *breakup unconformity*, discordanza che seppellisce le principali strutture distensive di crescita e che

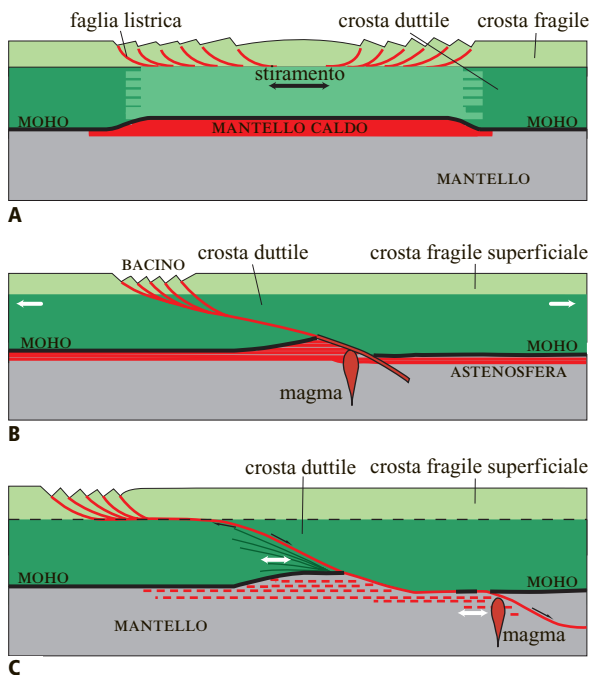
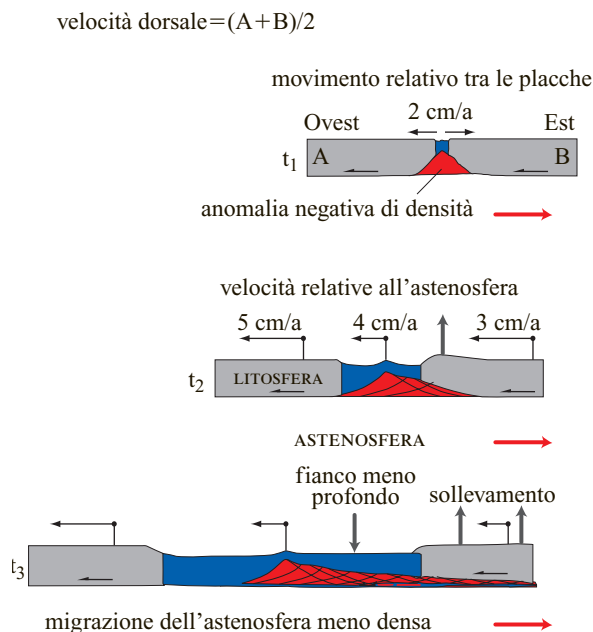



fig. 7. Modello di un rift oceanico.
La placca a sinistra ha uno scollamento maggiore rispetto all'astenosfera, per cui si sposta verso ovest più rapidamente di quella a destra, determinando il rifting.
La dorsale mediana si sposta relativamente verso ovest. La risalita dell'astenosfera compensa la separazione tra le placche. Sollevandosi e trovandosi a minore pressione, l'astenosfera fonde producendo nuova crosta-litosfera oceanica. L'astenosfera residua è più leggera e nel suo moto verso oriente genera un deficit di massa che determina la minore profondità del lato orientale della dorsale e successivamente anche un sollevamento della litosfera continentale a destra (Doglioni *et al.*, 2003).

testimonia e data non solo la nascita del nuovo oceano, ma anche la transizione da subsidenza tettonica a subsidenza termica del margine continentale passivo, il quale passa così dalla condizione di rifting a quella di drifting, o deriva. La subsidenza tettonica e termica del margine presentano in ogni modo tassi di subsidenza ridotti (0,1 mm/a).

Il passaggio da rifting continentale a oceanico determina una fortissima accelerazione (100-1.000 volte) della velocità di estensione, passando da tassi di estensione continentale di 0,1 mm/a a velocità di espansione oceanica di 10-100 mm/a.

La creazione di nuova crosta oceanica avviene come una sorta di 'nuova pelle' che il mantello genera nel momento in cui si avvicina alla superficie. Le dorsali oceaniche sono diversificate in tre tipi, in funzione della loro velocità: lente (dorsale atlantica, 20 mm/a), intermedie (dorsale indiana, 30-50 mm/a) e veloci (dorsale pacifica, >100 mm/a). Le dorsali lente generano una *rift valley* e una topografia più elevata e più acuminata, mentre le dorsali veloci mancano della rift valley, sono meno elevate e hanno una morfologia più dolce. La rift valley atlantica inoltre presenta una morfologia più irregolare ed è caratterizzata dalla presenza di numerose faglie distensive.

Diversi bacini oceanici si sono aperti lungo ispessimenti della litosfera generati da orogeni precedenti. Per esempio, l'Atlantico centro-settentrionale si è inserito dove prima si era sviluppata la catena paleozoica appalachiana. Gli oceani si sono poi chiusi, completando il ciclo di Wilson, che postula che i rift si creino dove erano le zone di subduzione e che le catene orogenetiche richiudano le precedenti zone di rifting. Ciò indica che le zone di rift sono determinate dalle eterogeneità della litosfera e dalle loro interazioni con la sottostante astenosfera, apparentemente slegate dai processi del mantello inferiore.

Si possono distinguere vari tipi di rifting sulla Terra, oltre a quelli lineari che producono i principali bacini oceanici, come per esempio i bacini di retroarco a tetto delle subduzioni dirette a ovest, caratterizzati da alti tassi di subsidenza (0,6 mm/a); essi sono associati all'arretramento verso est del piano di subduzione. Esempi sono i Caraibi, il Mediterraneo occidentale, il Bacino Pannonico e il Mar del Giappone.

Episodi di tettonica estensionale si verificano talora anche sui prismi di accrezione quando viene superato l'angolo critico di riposo. Queste faglie distensive hanno tuttavia piano di scollamento superficiale (nei primi km), mentre le faglie distensive dei rift classici hanno piani di scollamento in regime fragile nella crosta superiore e duttile in quella inferiore e raggiungono la base della litosfera, all'interfaccia con l'astenosfera.

Nei margini continentali e nei bacini di retroarco sembra essere presente una spaziatura regolare tra le faglie principali, con due massimi di spaziatura media tra 25-30 km e 4-6 km. I rifting possono essere concentrati in pochi km (per esempio il rift estafricano, che attraversa in lunghezza tutta l'Africa orientale, ma è largo mediamente alcune decine di km), oppure possono avere larghezze di varie centinaia di km (come la Basin and Range nell'Ovest degli Stati Uniti).

Studi sulle ofioliti, che sono brandelli di crosta oceanica inglobati negli orogeni, e sulla polarizzazione delle onde sismiche S nel mantello indicano che i cristalli di olivina tendono ad allungarsi parallelamente alla direzione di estensione. Ciò conferma l'ipotesi che vi sia uno scollamento importante tra litosfera e astenosfera, che determina una isorientazione dei cristalli, come è dimostrato anche da xenoliti di mantello astenosferico deformati, rinvenuti in lave.

Un'asimmetria riconducibile alla polarità geografica avviene anche per le zone di rifting, dove il lato orientale è mediamente più elevato di 100-300 m rispetto a quello

opposto, sia in ambiente sottomarino sia subaereo. La spiegazione data a questa asimmetria è che il mantello che fonde sotto una dorsale s'impoverisce di ferro e altri elementi che fondono per primi. Il mantello residuale diviene così più leggero di circa 20-60 kg/m^3, passando per esempio da 3.400 kg/m^3 a 3.360 kg/m^3 e spostandosi verso est sotto la litosfera. La presenza di un mantello meno denso sotto il lato orientale di un rift pone in evidenza un deficit di massa compensato da un relativo sollevamento che, nel caso del fianco di una dorsale oceanica, diminuisce leggermente la subsidenza termica. Un mantello astenosferico alleggerito dalla fusione parziale sotto una dorsale, in transito sotto un continente dove va a sostituire un'astenosfera più densa, determina un sollevamento isostatico. Questo meccanismo potrebbe per esempio spiegare il sollevamento dell'Africa, della Francia o dell'India per effetto del passaggio al di sotto della litosfera continentale di un'astenosfera più leggera, impoveritasi lungo la dorsale atlantica o indiana (v. ancora fig. 7).

Zone trasformi

I margini di placca che hanno direzione all'incirca parallela al movimento relativo tra due placche sono considerati margini trasformi, in cui la tettonica prevalente è trascorrente. Questi margini sono molto probabilmente scollati alla base della litosfera. Le faglie trasformi, anche dette margini trascorrenti o conservativi, possono svilupparsi in litosfera sia continentale sia oceanica. Un esempio tipico continentale è la faglia trascorrente sinistra del Mar Morto che separa la placca araba da quella africana. Esempi oceanici sono le trasformi Romanche e Vema nell'Atlantico centrale, con trascorrenza destra, che separano la placca africana a nord dalla placca sudamericana a sud. Le faglie trasformi oceaniche sono tra le strutture tettoniche più lunghe esistenti sulla Terra: possono infatti superare le migliaia di km. A causa dell'avvicinamento di litosfere di età diversa, e quindi con stato termico e batimetria variabili, lungo le faglie trasformi si possono generare differenze batimetriche di 2-4 km tra i due lembi della faglia. Lungo queste scarpate sottomarine possono venire esposte sezioni complete di crosta oceanica, con relativa Moho basale e transizione al mantello sottostante (Bonatti *et al*., 2003).

Le faglie trasformi oceaniche sono in alcuni casi strutture ereditate dalla irregolare propagazione del rifting continentale, che segue le zone più deboli della litosfera; ciò avviene, per esempio, nella faglia trasforme Romanche, che riflette la grande ondulazione del rift atlantico, esemplificata dal grande promontorio dell'Africa nordoccidentale. Altre faglie trasformi di minori dimensioni si formano in prossimità delle dorsali, senza che vi siano ondulazioni corrispondenti sui margini continentali; l'origine di tali faglie sembra legata soprattutto alla dinamica intrinseca dei rift oceanici.

Ondulazioni lungo una faglia trascorrente determinano locali depressioni transtensive, come i bacini di *pull-apart*, oppure sollevamenti in zone transpressive, come i *push-up*. È stato notato come i tassi di produzione magmatica nelle zone di rifting siano proporzionali alla velocità di espansione. A mano a mano che una dorsale forma un angolo minore rispetto al movimento delle placche, sino a innestarsi parallelamente in una zona trasforme, il magmatismo diminuisce fino a scomparire, perché il tasso di espansione in una trasforme pura è uguale a zero.

In termini di energia, le faglie trasformi sono strutture passive che apparentemente non contribuiscono positivamente alla tettonica delle placche, come i fenomeni di *ridge push* per le dorsali e di *slab pull* per le zone di subduzione.

La faglia di San Andreas, in California, è comunemente considerata l'archetipo delle faglie trasformi e trascorrenti. Tuttavia questa faglia ha una situazione geodinamica unica e peculiare rispetto alle trasformi tipiche e non può essere considerata un esempio classico di zona trascorrente; infatti essa, con il sistema di faglie annesse, costituisce la fascia dove la placca nordamericana interagisce con la placca pacifica, lungo la zona di trasferimento della dorsale pacifica dal rift di Juan de Fuca a nord-ovest (trasforme di Mendocino) al rift dell'est pacifico, a sud-est.

Questo limite di placca è notoriamente una zona di transpressione destra, dove avvengono contestualmente sia movimenti trascorrenti destri, sia sovrascorrimenti paralleli alla trascorrenza, come indicano i dati della geologia e i meccanismi focali dei terremoti.

La placca pacifica si muove in direzione 300°, formando un angolo di circa 25° con la faglia di San Andreas, che ha direzione 325°. Poiché la placca pacifica si muove verso ovest-nordovest più velocemente della placca nordamericana, l'angolo tra la faglia e la direzione pacifica dovrebbe generare una transtensione destra anziché una transpressione. Tuttavia la zona di trasferimento della dorsale pacifica da Juan de Fuca alla dorsale pacifica est, nel Golfo di California, si muove verso ovest-nordovest più lentamente della placca nordamericana, che è così in grado di sovrascorrere obliquamente verso ovest sulla placca pacifica, con una componente transpressiva sinistra.

Quindi la tettonica transpressiva destra del sistema della San Andreas può essere suddivisa in due componenti: transpressione sinistra lungo il margine occidentale obliquo della placca nordamericana, responsabile di gran parte dei terremoti compressivi, e sovrascorrimento della placca nordamericana sulla zona di trasferimento transtensiva destra della dorsale pacifica. Poiché la transtensione destra è più veloce della transpressione sinistra, il movimento dominante è destro. Questa particolare situazione è dovuta alla

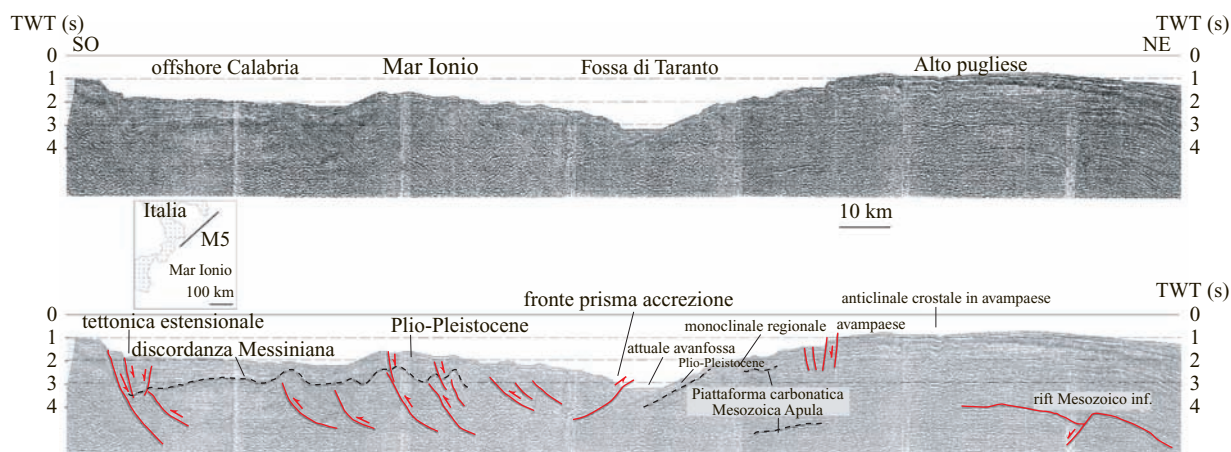



fig. 8. Sezione sismica a riflessione Crop M5 del Mar Ionio attraverso il prisma di accrezione appenninico, come esempio di fronte di catena (Crop è la denominazione del progetto italiano per lo studio della crosta profonda). La scala verticale è il tempo di andata e ritorno (TWT, Two Way Time) in secondi delle onde sismiche. Si notino le strutture retrovergenti, che danno luogo a geometrie a triangolo, e la tettonica distensiva a sud-ovest che segue a ruota il fronte compressivo, in migrazione verso nord-est. Il prisma è meno elevato dell'avampaese (Merlini *et al.*, 2000).

direzione obliqua dei margini delle placche pacifica e nordamericana rispetto al loro movimento assoluto e alla diversa velocità dei tre elementi in gioco: placca pacifica, zona di trasferimento della dorsale pacifica e placca nordamericana.

La geodinamica californiana è dunque caratterizzata da una subduzione particolare in cui, in contrasto con le zone di subduzione normali, in sezione est-ovest il letto della subduzione diverge dalla placca a tetto, mentre letto e tetto convergono, seppure più lentamente, in direzione nordest-sudovest. La divergenza est-ovest è assorbita dalla distensione nella Basin and Range, mentre la componente compressiva nordest-sudovest si esprime principalmente nei sovrascorrimenti e nella transpressione delle Coast Ranges e dell'offshore californiano. Ciò implica che la compressione perpendicolare alla faglia di San Andreas non è una condizione naturale di un movimento trascorrente ma è un fattore tettonico indipendente, dimostrando così che in una stessa area possono coesistere stili tettonici differenti, ma soprattutto cause geodinamiche indipendenti come, nel caso specifico, la transpressione sinistra e la più veloce transtensione destra.

Zone di subduzione e orogeni

I margini convergenti, o distruttivi, si creano quando una placca entra nel mantello, cioè sottoscorre. La parte di litosfera che sottoscorre è detta slab. In associazione alle zone di subduzione si formano gli orogeni, o prismi di accrezione (Bally, 1983), che sono contraddistinti da una serie di parametri quali la dimensione della catena, i tassi di sollevamento e di accorciamento, l'entità dell'erosione, ecc. Un esempio di fronte di catena è il prisma di accrezione dell'Appennino, localizzato sulla cerniera della subduzione omonima (**fig. 8**). In genere le subduzioni si formano quando due placche convergono e la più pesante delle due, per lo più oceanica, inizia a penetrare nell'astenosfera (**fig. 9**). Secondo la classificazione di Bally *et al.* (1985), si parla di subduzione B per la litosfera oceanica (dai nomi degli scopritori H. Benioff e K. Wadati) e di subduzione A per la litosfera continentale (dal nome dello scopritore O. Ampferer). Lungo le zone di subduzione viene rilasciata la maggiore quantità di energia sismica terrestre (>90%); per esempio i dieci più grandi terremoti del 20° secolo sono avvenuti nelle zone di subduzione circumpacifiche (otto) e nelle subduzioni himalayana e indonesiana (due). Il più forte terremoto mai registrato è avvenuto lungo la subduzione cilena nel 1960, con magnitudo 9,5. Ciò è dovuto al fatto che infrangere le rocce in compressione richiede molta più energia che non in tensione. Inoltre le zone di subduzione, al contrario dei rift, sono zone fredde, dove la litosfera ha un comportamento fragile maggiore e quindi una più forte resistenza alla deformazione.

Attualmente le subduzioni hanno velocità di convergenza che possono variare da 1 a 120 mm/a. Vi sono però anche subduzioni attive in assenza di convergenza; ciò significa che lo slab arretra ugualmente, ma solo in subduzioni dirette verso ovest (per esempio, Appennini e Carpazi).

Le zone in profondità in cui la subduzione è rotta oppure assente, sia in orizzontale sia in verticale, sono dette finestre dello slab (*slab windows*). Queste zone possono formarsi per l'allungamento dello slab durante

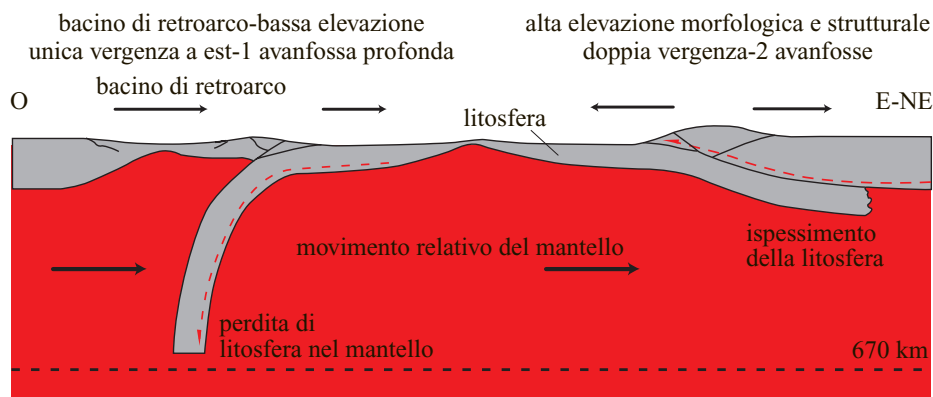



fig. 9. Differenze tra le zone di subduzione immergenti a ovest e quelle immergenti a est o nord-est e comparazione dei relativi orogeni. Le subduzioni verso ovest sono più ripide e più profonde. Il loro piano di scollamento basale si inflette e sottoscorre. Nelle subduzioni opposte, dove il tasso di convergenza è superiore alla velocità di arretramento dello slab, il piano di scollamento della placca a tetto sale verso la superficie ed è così in grado di sollevare l'intera crosta nel prisma di accrezione. Questa asimmetria può essere interpretata con la deriva verso ovest della litosfera rispetto al mantello (Doglioni *et al*., 1999).

l'inarcamento della subduzione stessa, oppure per velocità di subduzione diversa di due placche a letto. Un'altra interpretazione spiega il distacco dello slab (*slab detachment*) con il suo peso.

Le subduzioni hanno una cerniera che arretra, la cui velocità può essere maggiore o minore della velocità di convergenza tra le due placche a tetto e a letto della subduzione. Se la placca a tetto ha velocità di convergenza minore dell'arretramento dello slab, si forma un bacino di retroarco (per esempio il Mar del Giappone come retroarco della subduzione omonima, il Mar Tirreno e tutto il Mediterraneo occidentale come retroarco della catena Appennini-Magrebidi, il Bacino Pannonico per i Carpazi); anche questa è una situazione che sembra formarsi solo per le subduzioni verso ovest. Se invece si verifica il caso, peraltro frequente, in cui la convergenza è maggiore dell'arretramento dello slab, si forma un orogene molto più elevato e a doppia vergenza (per esempio le Alpi). Nel primo caso il prisma di accrezione si forma portandosi dietro un'onda di tettonica distensiva, in grado di determinare il rifting del retroarco (**fig. 10**). La coppia compressione-distensione delle subduzioni verso ovest è sostituita da una coppia compressione-compressione nelle catene dovute a subduzioni verso est o

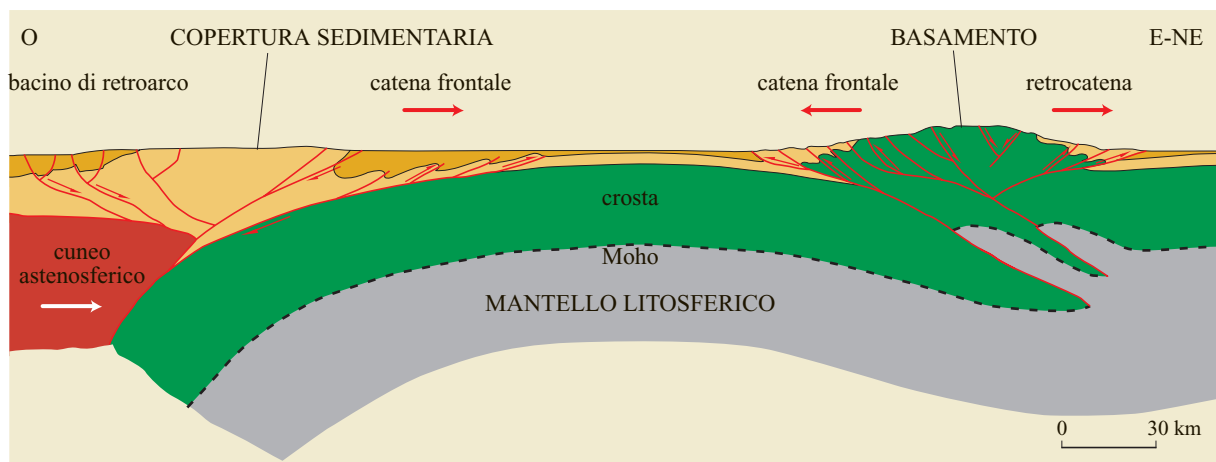



fig. 10. Le catene che si formano al di sopra delle subduzioni verso ovest sono costituite soprattutto da copertura sedimentaria; l'area emersa della catena è sempre inferiore all'area dell'avanfossa; la monoclinale regionale è inclinata con angoli di 4-10°; l'astenosfera e una Moho di neoformazione si trovano a bassa profondità sotto la parte occidentale della catena: ne sono esempio gli Appennini. Le catene legate a subduzioni opposte hanno sempre il basamento cristallino estesamente coinvolto; l'area della catena emersa è sempre maggiore dell'area delle due avanfosse; le monoclinali regionali hanno valori minori (2-5°); la crosta è ispessita dalla sovrapposizione di due Moho precedenti alla subduzione: ne sono esempio le Alpi.

nord-est, dove si creano i tipici orogeni a doppia vergenza. Una tettonica distensiva può modellare la parte alta di queste catene quando viene superato l'angolo critico di stabilità.

Se la placca a tetto è continentale e vi sono due placche che convergono, il passaggio dalla subduzione oceanica a quella continentale è detto fase collisionale. I magmi delle zone di subduzione hanno caratteri da calcoalcalini a shoshonitici. Il magmatismo si trova in proiezione verticale dell'isobata di circa 100-130 km del piano di subduzione e si pensa sia generato dai fluidi rilasciati dal piano di subduzione che porta in fusione parziale il mantello a tetto. Il numero di vulcani e il volume dei magmi eruttati sono proporzionali alla velocità della subduzione. Questo potrebbe far supporre un contributo nella produzione dei magmi anche da parte del calore di frizione. Il magmatismo è condizionato dalla composizione della litosfera in subduzione, dallo stato termico dello slab, dalla sua inclinazione e dal suo spessore.

Le subduzioni verso ovest sono mediamente più recenti di 50 Ma, mentre le subduzioni opposte possono avere età anche maggiori di 100 Ma. Le subduzioni verso ovest hanno a tetto una litosfera sottile (20-40 km), mentre la placca a letto ha spessori sempre maggiori (v. ancora fig. 10). La Moho della placca a tetto è in genere di neoformazione, migrante verso est, e si sviluppa durante la crescita del bacino di retroarco. La crosta della placca a tetto si assottiglia e ha profondità di 10-25 km. La Moho della placca a letto è invece una Moho preesistente, di età variabile. Nelle catene legate a subduzioni verso est o nord-est invece, sotto l'orogene, le Moho preesistenti delle due placche si sovrappongono (v. ancora fig. 10) e lo spessore della crosta raggiunge i suoi massimi valori (55-70 km).

Le subduzioni verso ovest si enucleano lungo le retrocatene di subduzioni verso est o nord-est quando nell'avampaese della retrocatena è presente litosfera, oceanica o continentale, sottile. Per esempio, l'arco delle Piccole Antille ha preso il via lungo la retrocatena delle Ande dell'America Centrale ed è migrato verso est solo dove i continenti nordamericano e sudamericano si rastremano; al fronte della retrocatena dell'orogene centroamericano era presente litosfera oceanica atlantica.

Una interpretazione simile può essere avanzata per gli Appennini, che hanno avuto origine lungo la retrocatena delle Alpi, nel cui avampaese vi era un ramo relitto dell'Oceano Tetideo Mesozoico. Queste 'paleo-Alpi' sarebbero ora sepolte e stirate sotto l'Appennino occidentale e il Mar Tirreno, che è il retroarco della subduzione appenninica. Un simile rapporto potrebbe essere applicato per la subduzione dei Carpazi, innescatasi lungo la retrocatena delle Dinaridi. Nei bacini di retroarco si attua un assottigliamento rapido e irregolare, con aree dove si sviluppa nuova crosta oceanica oppure aree dove rimangono relitti più spessi di litosfera continentale. Si crea così un fenomeno di budinaggio, cioè una situazione in cui, durante l'estensione, si isolano blocchi più competenti inclusi in una matrice meno viscosa, che fluisce nelle aree di assottigliamento (*necks*). Gli archi delle subduzioni verso ovest hanno lunghezze di 1.500-2.000 km.

Le subduzioni verso ovest sono in media più profonde, fino a 670 km, e più inclinate (45°-90°) di quelle opposte dirette verso est o nord-est (v. ancora fig. 9), nelle quali generalmente la maggior parte della sismicità scompare a 300 km e le inclinazioni sono minori (15°-60°). La deriva verso ovest della litosfera rispetto al mantello sottostante può spiegare questa diversa pendenza, che in passato era stata attribuita solamente alla diversa età della litosfera oceanica in subduzione, cioè a un effetto del peso della litosfera oceanica fredda. Vi sono invece esempi in cui la stessa litosfera sottoscorre nelle due direzioni opposte, mantenendo l'asimmetria; inoltre si riscontrano subduzioni verso ovest molto inclinate e con le caratteristiche già descritte, sia di litosfera oceanica giovane (per esempio l'arco delle Isole Sandwich nel sud-ovest atlantico), sia addirittura di litosfera continentale (gli Appennini centrosettentrionali, i Carpazi, l'Arco di Banda). Nelle subduzioni verso ovest, il piano di scollamento basale della placca a letto è piegato e scende in subduzione e il prisma di accrezione coinvolge solo la pellicola superiore della placca a letto. Nelle subduzioni opposte, il piano di scollamento basale della placca a tetto riesce attivamente a portare verso l'alto elementi sia della placca a letto sia della placca a tetto, ispessendo la crosta e il relativo orogene (v. ancora fig. 9). Questo diverso comportamento dei piani di scollamento nelle due opposte subduzioni spiegherebbe perché i prismi di accrezione delle subduzioni verso ovest siano costituiti per lo più da copertura sedimentaria, mentre gli orogeni delle subduzioni opposte abbiano l'intera crosta coinvolta nella deformazione, determinando maggiore elevazione strutturale della catena ed estesi affioramenti di basamento cristallino (v. ancora fig. 10). I due diversi comportamenti dei piani di scollamento nei due tipi di subduzione determinano anche percorsi variabili della pressione e della temperatura cui sono sottoposte le rocce dei prismi di accrezione, generando metamorfismi peculiari. Per esempio, un metamorfismo di alta pressione e bassa temperatura è più frequente nelle catene associate a subduzione verso est o nord-est, mentre un metamorfismo di alta temperatura e bassa pressione è più facilmente rinvenibile a tetto delle subduzioni dirette verso ovest, dove l'astenosfera rimpiazza lo slab a bassa profondità nel bacino di retroarco.

Le evidenze più forti della deriva verso ovest della litosfera, e quindi di un sottostante mantello che ruoterebbe in senso opposto, vengono dalle persistenti asimmetrie

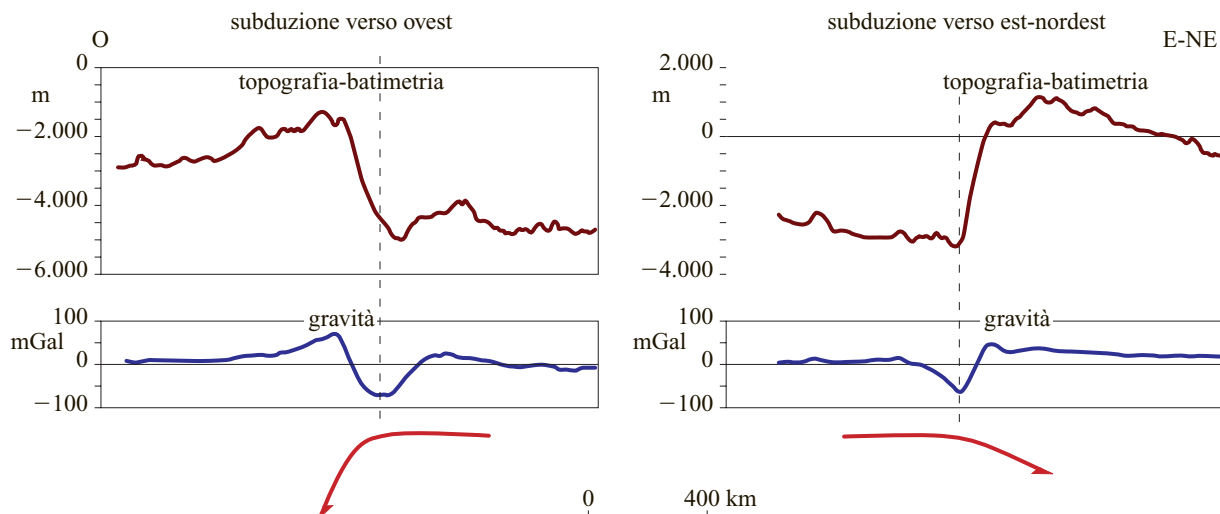



fig. 11. Profili medi della topografia-batimetria e gravimetria in aria libera delle zone di subduzione. Si notino la maggiore elevazione e la minore ampiezza delle anomalie gravimetriche nelle subduzioni verso est e nord-est rispetto alle subduzioni dirette a ovest. Nelle subduzioni verso ovest non vi è poi corrispondenza tra il minimo gravimetrico e il minimo batimetrico (Harabaglia e Doglioni, 1998).

tra le zone di subduzione dirette verso ovest e quelle dirette verso est o nord-est. Gli orogeni associati alle zone di subduzione verso ovest presentano un rilievo topografico e strutturale inferiore rispetto alle catene associate alle subduzioni opposte, come si vede comparando le subduzioni del Pacifico occidentale con quelle del Pacifico orientale, per esempio le Isole Marianne e le Ande (v. ancora fig. 4).

Nel primo caso si forma un bacino di retroarco e la fossa della subduzione è molto profonda, mediamente oltre i 4.000 m; il prisma di accrezione coinvolge i livelli più alti della crosta in subduzione, generalmente la copertura sedimentaria. Il rilievo medio dei prismi di queste subduzioni è sotto il livello del mare, come nelle isole Fiji, Marianne e Barbados. Le catene più elevate di questo tipo di subduzione sono gli Appennini, i Carpazi e i rilievi del Giappone, che hanno piani di scollamento basale del prisma di accrezione più profondi e quindi volumi maggiori coinvolti a tetto della subduzione. Le anomalie gravimetriche nelle subduzioni verso ovest sono molto più pronunciate di quelle nelle subduzioni opposte, avendo un massimo negativo nella zona di avanfossa e un massimo positivo nel bacino di retroarco, dove l'astenosfera si trova infatti a livelli molto superficiali. Un andamento simile hanno le variazioni del flusso di calore, minimo in avanfossa e massimo nel bacino di retroarco.

Nelle subduzioni verso est o nord-est, come le Ande o l'Himalaya, non si forma il bacino di retroarco e la catena ha una doppia vergenza e quindi due avanfosse, una davanti alla catena frontale e una di fronte alla retrocatena (v. ancora fig. 10). L'altezza media di queste catene è sopra il livello del mare e le avanfosse hanno profondità medie intorno a 3.000 m in subduzioni oceaniche, mentre sono spesso sopra il livello del mare in subduzioni continentali, al fronte sia della catena anteriore sia della retrocatena. La catena ha piani di scollamento che entrano nel mantello, l'accrezione coinvolge tutta la crosta e quindi le rocce affioranti possono coprire l'intero spettro delle rocce metamorfiche e intrusive del basamento.

La topografia e le anomalie in aria libera (*free-air anomalies*) attraverso le zone di subduzione confermano la presenza di due marcature distinte (**fig. 11**). Una media topografica bassa (−1.250 m) e anomalie gravimetriche pronunciate caratterizzano le catene delle subduzioni verso ovest. Una media topografica più elevata (1.200 m) e anomalie gravimetriche più smussate sono tipiche degli orogeni delle subduzioni verso est e nord-est. Questa contrapposizione è particolarmente evidente lungo i margini pacifici, ma persiste anche lungo altre zone di subduzione del mondo: in Atlantico, nel Mediterraneo, nell'Himalaya e in Indonesia. Quindi la topografia e la gravimetria confermano l'esistenza di due classi separate di zone di subduzione, in buona parte indipendenti dall'età e dalla natura della litosfera in subduzione.

Avanfosse

Le avanfosse sono i bacini sedimentari localizzati ai fronti delle catene montuose, o prismi di accrezione. Anche le caratteristiche delle avanfosse confermano le differenze tra le zone di subduzione. Le subduzioni verso ovest hanno avanfosse molto profonde e in rapida migrazione verso est, con tassi di subsidenza >1,2 mm/a. La subsidenza è così forte che le anticlinali del prisma di

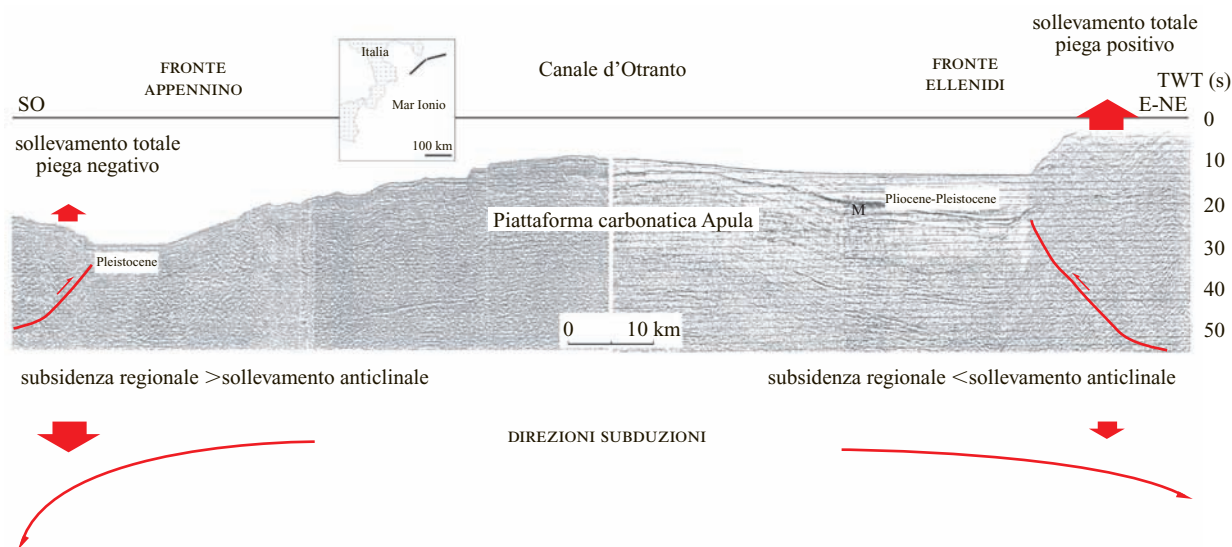



fig. 12. Confronto tra i fronti appenninico e dinarico-ellenico, legati a due subduzioni con polarità opposta. Si notano una maggiore profondità dell'avanfossa appenninica e una maggiore elevazione del fronte ellenico. Il fronte appenninico è addirittura più basso dell'avampaese (il sollevamento totale di una piega è dato dal sollevamento della piega meno la subsidenza dell'avanfossa) e la piega frontale della catena appenninica ha un sollevamento totale negativo; al contrario, il sollevamento della catena ellenica è positivo. M, Messiniano; scala verticale in secondi, tempo di andata e ritorno delle onde P (Doglioni *et al*., 1999).

accrezione possono avere tassi di sollevamento negativi; per questo motivo le anticlinali possono talvolta essere in subsidenza anche mentre si innalzano (**fig. 12**). Esempi sono presenti al fronte del prisma appenninico, nei Carpazi e nell'Arco di Banda. La forte subsidenza appare generata dall'arretramento dello slab ed è così prevalente che il prisma di accrezione si può addirittura trovare in condizioni di maggiore profondità dell'avampaese (v. ancora fig. 8). Sempre nelle avanfosse che si trovano al fronte di catene sopra subduzioni dirette verso ovest, il prisma di accrezione, in sezione, ha un'area che è mediamente minore dell'area dell'avanfossa stessa, cioè in un rapporto minore di 1 (v. ancora fig. 10). Ne sono esempi il prisma a tetto e la relativa fossa delle Marianne, o la catena degli Appennini e l'avanfossa padano-adriatica, dove talora si sono accumulati oltre 8 km di sedimenti in 5 Ma. In questo tipo di avanfosse i tassi di subsidenza sono così elevati e la catena adiacente è così poco sollevata (cioè con erosione limitata) da lasciare l'avanfossa in condizioni di sottoalimentazione (v. ancora fig. 12).

Viceversa, le catene legate alle subduzioni verso est o nord-est hanno due avanfosse: al fronte e lungo la retrocatena dell'orogene. I tassi di subsidenza sono relativamente bassi (<0,2 mm/a) e gli spessori dei sedimenti sono pari a circa 3 km deposti in circa 20 Ma, come, per esempio, nel caso del fronte delle Alpi settentrionali. Le anticlinali e il prisma di accrezione sono sempre più elevati dell'avampaese (v. ancora fig. 12). Il rapporto tra area in sezione della catena e area totale delle due avanfosse è paradossalmente sempre maggiore di 1: nonostante la catena sia molto elevata, le due avanfosse sono di dimensioni inferiori (v. ancora fig. 10). Per questo tipo di catene (Montagne Rocciose, Alpi, Himalaya) l'erosione è così elevata e lo spazio di accomodamento nei due bacini così ridotto che le avanfosse sono sovralimentate e passano rapidamente dalle facies di flysch a quelle di molassa, fino a colmarsi e a generare il by-pass dei sedimenti provenienti dagli orogeni, che vengono così trasportati in delta remoti. Un esempio sono i grandi delta del Gange e del Brahmaputra, dove si accumula il materiale eroso dalla catena himalayana che non trova più spazio per deporsi nell'avanfossa.

Adottando la deriva verso ovest della litosfera, le subduzioni verso ovest sarebbero generate primariamente dalla flessione indotta dal mantello che avrebbe un moto relativo verso est; in questo caso l'avanfossa è localizzata sulla cerniera della subduzione e la sua subsidenza coincide con l'arretramento dello slab. Nelle subduzioni verso est o nord-est, cioè dirette nel senso del flusso del mantello, quest'ultimo sosterrebbe dal basso la litosfera, contrapponendosi in parte al carico della catena, che in questi ambienti geodinamici è il maggior responsabile della flessione dell'avanfossa. Quando la subsidenza dell'avanfossa è maggiore del sollevamento del prisma, il sollevamento totale delle anticlinali è negativo, viceversa è sempre positivo (v. ancora fig. 12).

Queste asimmetrie sono coerenti con l'ipotesi di un contributo della deriva verso ovest della litosfera rispetto al mantello che, con il suo moto relativo verso est,

inclina maggiormente le subduzioni verso ovest, facendole arretrare e generando le forme arcuate tipiche di Piccole Antille, Sandwich, Appennini, Carpazi, Marianne, Giappone, Banda, ecc. In queste subduzioni la litosfera viene per la maggior parte dispersa nel mantello (v. ancora fig. 9). Nelle subduzioni opposte verso est o nord-est, che invece immergono nel senso del movimento relativo del mantello sottostante, la litosfera è sostenuta dal flusso e viene ispessita.

Vi sono orogeni che non seguono il flusso mostrato in fig. 4, come per esempio la parte settentrionale dell'America Meridionale e i Pirenei. Questi orogeni sono legati a subduzioni generate dalla subrotazione delle placche sudamericana e iberica e presentano caratteristiche simili a quelle degli orogeni associati alle subduzioni dirette a est, cioè doppia vergenza, assenza di estensione di retroarco, alta elevazione morfologica e strutturale, avanfosse con bassi tassi di subsidenza.

Bacini sedimentari

I bacini sedimentari nei quali si accumula sostanza organica che può generare idrocarburi sono una diretta conseguenza della tettonica delle placche. Essi si formano sia all'interno sia ai margini delle placche per tre principali processi di subsidenza: assottigliamento della litosfera, cioè tettonica distensiva o transtensiva; raffreddamento termico della litosfera oceanica e continentale nei margini passivi; piegamento della litosfera nelle cerniere delle zone di subduzione per arretramento dello slab, o per flessione generata dal carico di una catena montuosa o di un delta su un margine continentale (**fig. 13**).

I bacini sedimentari si formano dove la crosta va in subsidenza oppure vi è un preesistente bacino vuoto, in grado di essere colmato da sedimenti. Il peso dei sedimenti genera comunque un ulteriore carico che flette la litosfera. La compattazione dei sedimenti causata dal carico litostatico (pari a ϱgz, dove ϱ è la densità della colonna di rocce, g l'accelerazione di gravità e z lo spessore della colonna di rocce) produce una diminuzione della porosità delle rocce e un'espulsione dei fluidi dai pori e determina quindi un'ulteriore subsidenza. Il carico litostatico produce anche diminuzione di volume causata da dissoluzione per pressione e quindi ulteriore subsidenza.

La subsidenza in un'area in distensione è funzione del tasso di estensione e dell'inclinazione delle faglie distensive. Infatti, a parità di estensione, faglie più inclinate permettono una subsidenza più rapida.

Bacini estensionali intraplacca determinano un indebolimento della crosta e della litosfera per cui, in caso di modifica del campo di sforzo, sono le prime aree a subire un'inversione tettonica. Esempio classico è la catena dell'Atlante, generatasi per transtensione sinistra e distensione *en échelon* (a gradini) nel Mesozoico, successivamente invertita in transpressione destra.

La subsidenza termica della crosta oceanica, trattata precedentemente, si attua anche ai margini continentali passivi se la crosta oceanica adiacente non ha superato i 60 Ma.

Le avanfosse sono tipici bacini legati al piegamento o alla flessurazione della litosfera e si formano per il carico della catena e dei suoi sedimenti, o per arretramento della subduzione. La pendenza del basamento sotto l'avanfossa, verso l'interno della catena, è detta monoclinale regionale dell'avampaese ed è meno inclinata (2-5°) per le catene dove è il carico a generare la subsidenza, mentre raggiunge valori più alti (4-10°) per le avanfosse in cui vi è l'arretramento verso est della cerniera delle subduzioni dirette verso ovest (v. ancora fig. 10).

Coerentemente con i valori di subsidenza dei principali ambienti tettonici, le avanfosse legate a subduzioni verso ovest sono quelle che hanno mediamente i valori più alti.

Vi sono aree della Terra dove possono coesistere nello stesso tempo più fattori geodinamici che controllano l'evoluzione di un bacino. Per esempio, nel Canale di Sicilia vi è una distensione attiva con faglie distensive orientate nordovest-sudest che sta separando la Sicilia dall'Africa; contemporaneamente i sovrascorrimenti della catena appenninica-magrebide, orientati circa est-ovest, avanzano verso sud-est tagliando le faglie normali, che però a loro volta tagliano i sovrascorrimenti. La pianura del Nord-Est italiano rappresenta l'avampaese della retrocatena alpina, della catena frontale dinarica e della catena appenninica; vi è quindi l'effetto combinato di tre diverse catene che, con meccanismi, velocità e direzioni diversi, danno origine

fig. 13. Modello di subsidenza in un margine continentale passivo dovuto al carico dei sedimenti che sostituiscono l'acqua, più leggera, esercitando un peso che genera uno spazio di accomodamento per depositi di piana costiera e di scarpata, i quali producono un'ulteriore flessione della crosta e della litosfera (Bott, 1979).

a subsidenza nella stessa area. La faglia di San Andreas è un ulteriore esempio di transpressione sinistra nordest-sudovest sovrapposta a una più veloce transtensione destra orientata ovestnordovest-estsudest.

Dinamica delle placche

Nonostante i notevoli progressi compiuti dalle scienze della Terra, non vi è ancora una teoria completa sui meccanismi che muovono le placche che possa conciliare la cinematica superficiale con i supposti movimenti interni al pianeta. Le forze che agiscono sulla litosfera sono di diverso tipo: il trascinamento operato dai movimenti convettivi del mantello sottostante; il *ridge push*, cioè il peso delle dorsali; lo *slab pull*, cioè il peso dei piani di subduzione; le forze esterne al pianeta, come per esempio le forze responsabili degli effetti di marea (Bostrom, 2000). I movimenti delle placche sono talmente lenti che le relative forze inerziali sono trascurabili.

Convezione del mantello

La risalita di mantello nelle zone di rifting e la discesa di litosfera nelle subduzioni sono già di per sé un'evidenza della convezione che ha luogo nel mantello. Alla scala dei tempi geologici, il mantello terrestre, pur apparentemente solido, può essere considerato un fluido estremamente viscoso (con viscosità maggiore di 10^{22} Pa·s). Un fluido scaldato al di sotto e raffreddato al di sopra può trasferire calore attraverso il suo spessore in due modi: conduzione o convezione. Il mantello ha un gradiente interno di temperatura minore di 1 °C/km. Il numero di Rayleigh (*Ra*) misura l'attitudine di un fluido a trasmettere calore per convezione. La litosfera trasmette calore sia tramite la conduzione, sia tramite moti convettivi nei fluidi che la attraversano.

Il numero di Rayleigh di un livello di spessore h con temperature costanti T_0 e T_1 al di sopra e al di sotto è dato da:

$$Ra=\varrho^2 g c_p \alpha (T_1-T_0)h^3/\mu\varkappa$$

dove ϱ è la densità, g l'accelerazione di gravità, c_p il calore specifico, α il coefficiente di dilatazione termica, μ la viscosità e $\varkappa$ la diffusività termica (data dal rapporto $k/\varrho c_v$, con k conducibilità termica). Al numeratore compaiono grandezze che favoriscono la convezione, mentre al denominatore, oltre alla viscosità che la rallenta, compare la diffusività e dunque la conducibilità termica. Quindi, in presenza di un alto numero di Rayleigh è prevalente la convezione, mentre un basso valore indica che predomina la conduzione. La transizione tra i due regimi si ha in corrispondenza del cosiddetto numero di Rayleigh critico. Si ritiene che circa il 90% del calore del mantello provenga dai decadimenti radioattivi che hanno luogo al suo interno, mentre solo il 10% proverrebbe dal nucleo sottostante. Il valore del numero di Rayleigh necessario per rendere un mantello sferico convettivo è pari a circa $3 \cdot 10^3$, ma in realtà, assumendo i valori stimati dal PREM (Preliminary Reference Earth Model; Anderson, 1989), il valore calcolato di *Ra* per il mantello è pari a circa $9 \cdot 10^6$. Ciò significa che nel mantello devono essere presenti moti convettivi, dei quali però non si conosce la cinematica (andamento delle linee di flusso e velocità); è sconosciuto anche il modo in cui tali movimenti interni si conciliano con la cinematica delle placche, che è molto più semplice di quella delle celle convettive ricavabili dai modelli.

La parte del mantello che dovrebbe dar luogo a fenomeni convettivi più accentuati è quella superiore, dove il numero di Rayleigh è più alto perché la viscosità è più bassa, la conduzione termica è minore perché questa zona contiene meno ferro del mantello inferiore, e il gradiente termico è più alto che nel mantello inferiore. In quest'ultimo infatti la temperatura aumenta di meno di un grado per km, mentre nel mantello superiore può aumentare di qualche grado per km.

Vi sono due grandi aree dove è ipotizzabile una risalita del mantello inferiore, identificate dalla tomografia sismica come volumi caratterizzati da una minore velocità di propagazione delle onde sismiche: una nel Pacifico centrale e una nell'Africa centromeridionale (Romanowicz e Gung, 2002). Le previsioni legate alla convezione si scontrano spesso con evidenze rilevabili in superficie: per esempio, la composizione del mantello viene assunta omogenea, mentre è ben noto che tutta la Terra è intensamente stratificata. Se il mantello fosse omogeneo e i movimenti fossero guidati solo da gradienti termici, ci si dovrebbe aspettare che porzioni di mantello litosferico si stacchino e sprofondino nel mantello sottostante. Tale fenomeno è invece al momento sconosciuto; qualora fosse presente, dovrebbe inoltre generare un sollevamento della litosfera residua sovrastante.

Nei modelli di convezione le risalite del mantello sono associate a ridiscese laterali, ma i rifting atlantico, estafricano e indiano si sono sviluppati senza nessuna subduzione intermedia. Vi sono anche casi di subduzioni vicine appaiate senza rifting interposto. Nei modelli convettivi, le correnti in risalita e in discesa sono stazionarie, mentre in natura tutti i margini di placca, rifting, subduzioni e zone trasformi, migrano. Le celle convettive dei modelli hanno forme poligonali, mentre i margini di placca reali hanno forme lineari, come per esempio nella dorsale atlantica.

Quindi la convezione nel mantello non può essere considerata come un 'rullo trasportatore' delle placche (*mantle drag*) a causa dell'apparente incompatibilità tra la convezione e la cinematica superficiale. Inoltre la litosfera è scollata rispetto al mantello, come indicato per esempio dal punto caldo delle Hawaii, la cui sorgente

nel mantello si sposta verso est-sudest rispetto alla litosfera sovrastante. Le dorsali atlantica e indiana durante il loro sviluppo si sono allontanate dall'Africa, quindi sono in movimento relativo tra loro: ciò comporta che una risalita attiva di mantello stabile sotto le due dorsali non è compatibile con la cinematica delle placche, e che i rifting sono strutture passive, scollate e in movimento relativo rispetto al mantello. Un movimento laterale delle dorsali può spiegare perché queste siano sempre alimentate da un mantello ancora produttivo, mentre una loro staticità sul mantello dovrebbe comportare un impoverimento graduale della sorgente. La tomografia sismica ha confermato la presenza di basse velocità di propagazione delle onde sismiche solo fino a 100-200 km sotto le dorsali oceaniche, probabilmente indicante una fusione parziale, mentre il sottostante mantello ha frequentemente velocità sismiche relativamente maggiori, suggerendo la presenza di un mantello freddo e quindi l'assenza di un'alimentazione profonda delle dorsali.

Ridge push. L'elevazione di una dorsale oceanica causa un aumento dell'energia potenziale gravitazionale, cioè una 'spinta della dorsale' (*ridge push*). Non essendo la spinta legata all'inserimento del magma lungo la dorsale, viene considerato solo il maggior peso determinato dalla maggiore elevazione della dorsale. Una semplice espressione del ridge push (F_{rp}) per unità di lunghezza (della dorsale) è la seguente: $F_{rp}=g\varrho_m \int h\, dx - g\varrho_w \int w\, dx$ dove g è l'accelerazione di gravità, ϱ_m la densità del mantello, h l'elevazione della dorsale rispetto al fondo marino, x la larghezza in orizzontale dei fianchi della dorsale, w la profondità del fondo marino rispetto alla dorsale e ϱ_w la densità dell'acqua. Il valore del ridge push ottenuto considerando anche l'effetto del raffreddamento della litosfera e il peso dell'acqua è pari a circa $3{,}9 \cdot 10^{12}$ Nm^{-1} (Turcotte e Schubert, 2002).

Slab pull. Lo slab pull (trazione verso il basso della subduzione) è l'azione meccanica riconducibile alla minore temperatura dello slab in subduzione rispetto al mantello circostante più caldo. I basalti oceanici, andando in subduzione, si possono trasformare, a causa dell'altissima pressione, in eclogiti, rocce di alta densità, generando un gradiente negativo di densità del piano di subduzione rispetto al mantello superiore che lo contiene. L'espressione più semplice dello slab pull (F_{sp}) per unità di lunghezza, assumendo che litosfera e mantello abbiano la stessa composizione e vi sia solo una stratificazione termica, è: $F_{sp}=gz(\varrho_l-\varrho_m)d$, dove g è l'accelerazione di gravità, z la profondità del piano di subduzione, ϱ_l la densità della litosfera, ϱ_m la densità del mantello e d lo spessore della litosfera in subduzione. Assumendo valori di 10 ms^{-2} per g, 660 km per la profondità dello slab z, 100 km per d e 3.300 kg/m^3 e 3.220 kg/m^3 rispettivamente per le densità della litosfera e del mantello si ottiene uno slab pull di circa $5{,}2 \cdot 10^{13}$ Nm^{-1}. Tuttavia lo spessore della litosfera in subduzione è sovente più sottile e soprattutto il mantello superiore ha densità ben superiori a 3.220 kg/m^3, anche perché molto probabilmente il mantello superiore ha stratificazioni chimico-mineralogiche con un graduale aumento della densità dall'alto verso il basso. Turcotte e Schubert (2002) calcolano uno slab pull di circa $3{,}3 \cdot 10^{13}$ Nm^{-1}. Il PREM propone per esempio una densità di 3.970 kg/m^3 per il mantello a 600 km di profondità.

L'olivina nel mantello, oltre alla trasformazione olivina/spinello a circa 400 km di profondità che ne aumenta la densità, può trasformarsi da olivina magnesiaca (forsterite) a olivina ferrifera (fayalite) determinando un aumento di densità e una diminuzione di volume. Per questo il valore dello slab pull è probabilmente sovrastimato. Inoltre a sfavore dello slab pull vi è il fatto che i meccanismi focali dei terremoti indicano per lo più che i piani di subduzione sono sottoposti a una compressione interna parallela allo slab mentre, se agisse lo slab pull, lo slab dovrebbe essere in trazione. Ciononostante, lo slab pull è al momento considerato la maggiore forza operante sulla litosfera, essendo di un ordine di grandezza maggiore del ridge push.

Vi sono evidenze geologiche e tomografiche del fatto che anche la litosfera continentale vada in subduzione. Otto Ampferer, geologo austriaco dei primi del Novecento, aveva ipotizzato una subduzione continentale sotto le Alpi, basata sull'impilamento delle falde alpine. I prismi di accrezione nei quali si vedono impilati sedimenti di margine continentale passivo indicano che la litosfera su cui erano appoggiati è scomparsa in subduzione. Non vi sono dati sulla profondità cui la litosfera continentale, nonostante la sua minore densità, riesca a scendere in subduzione, facilitata da trasformazioni che l'appesantiscano. Nell'Appennino centro-settentrionale vi è subduzione continentale fino ad almeno 100-150 km. Questo dimostra che non può essere solo il peso della litosfera fredda oceanica a muovere le placche tramite lo slab pull, perché altrimenti la litosfera continentale non potrebbe sottoscorrere. Un flusso di mantello verso est contribuirebbe invece a fare arretrare e sottoscorrere la litosfera.

Un'altra possibile forza agente sulla litosfera è il *trench suction* ('tiro della fossa'). Una zona di subduzione, arretrando, tira la placca a tetto verso la zona di cerniera dello slab, spostandola verso la subduzione stessa e/o provocandone l'assottigliamento del margine. Anche questo meccanismo diviene comunque secondario se il motore della dinamica delle placche non risiede nello slab pull.

Effetti della rotazione terrestre

La tettonica delle placche è finora stata attribuita solo a fenomeni endogeni di raffreddamento del pianeta e di convezione termica. È stato tuttavia dimostrato che i

movimenti del mantello e delle placche perturbano la rotazione terrestre, provocando oscillazioni dell'asse di rotazione. La deriva verso ovest della litosfera rispetto al mantello e tutte le sue implicazioni tettoniche indicano a loro volta un contributo della rotazione terrestre alla dinamica delle placche, sia in termini di direzione di movimento sia, soprattutto, energetici.

L'attrazione Luna-Sole genera sulla Terra le maree sia fluide, sia solide, che determinano un trascinamento permanente verso ovest della litosfera e che nel contempo rallentano la velocità di rotazione terrestre. Infatti è stato misurato un aumento della durata del giorno di circa 1,79 ms/secolo. Per esempio, grazie agli studi sulle stromatoliti e i depositi tidali, è stato possibile stabilire che 700 milioni di anni fa un anno era composto di circa 400-430 giorni, cioè che la lunghezza del giorno era circa di 21-20 h, a causa di una maggiore velocità di rotazione della Terra (Denis *et al.*, 2002). Questa maggiore velocità di rotazione causava anche un maggiore schiacciamento dei poli terrestri; da circa 2,5 miliardi di anni a oggi, lo schiacciamento dei poli rispetto all'equatore è diminuito da 0,005 a 0,003.

Il baricentro tra Luna e Terra si trova all'interno del mantello e Bostrom (2000) ha mostrato come, considerando il sistema Terra-Luna un pianeta doppio, la gravità alla superficie della Terra sia leggermente inclinata (0,38°) per effetto della gravitazione lunare. Tale inclinazione genererebbe un'asimmetria anche nella convezione del mantello.

Il nucleo interno solido terrestre non esisteva prima di 2 miliardi di anni fa e secondo alcuni autori avrebbe addirittura cominciato a solidificarsi negli ultimi 500 Ma. Anche il mantello inferiore presenta un accumulo di materiale più denso nelle sue parti più interne, materiale che non è più in grado di risalire per le altissime pressioni presenti a circa 2.800-2.900 km di profondità. Ciò significa che gli elementi più densi si starebbero lentamente accumulando nelle parti inferiori sia del nucleo sia del mantello, provocando una diminuzione del momento d'inerzia terrestre, con conseguente aumento della velocità di rotazione, non sufficiente però a compensare il rallentamento dovuto alle maree. La combinazione degli effetti tidali e della discesa verso il basso delle parti più dense della Terra determina una coppia di forze agente sull'astenosfera, il livello con minore resistenza, che potrebbe spiegare il movimento medio della litosfera verso ovest. In questo modello, la tettonica delle placche sarebbe una combinazione di effetti rotazionali e moti convettivi del mantello (Scoppola *et al.*, 2003).

Se venisse confermato che i magmi OIB (Ocean Island Basalts) dei punti caldi sono alimentati dall'astenosfera, come lo sono anche i MORB (Middle Oceanic Ridge Basalts) delle dorsali e gli IAB (Island Arc Basalts) delle zone di subduzione, alimentati da profondità di 100-150 km, vi sarebbero molte indicazioni che la grande maggioranza dei magmi terrestri provenga dalla parte alta del mantello superiore. Pertanto, in assenza di informazioni petrologiche dirette sulla composizione del mantello inferiore, quest'ultimo potrebbe essere più ricco in ferro, e dunque più denso, di quanto finora ipotizzato. In questo caso l'effetto dello slab pull sarebbe ancora più basso di quanto sopra stimato, e non più in grado di attivare la dinamica delle placche. La combinazione degli effetti astronomici con quelli convettivi potrebbe quindi meglio spiegare la geodinamica terrestre.

Bibliografia citata

Anderson D.L. (1989) *Theory of the Earth*, Boston (MA), Blackwell.

Bally A.W. (1983) *Seismic expression of structural styles. A picture and workatlas*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 3v.

Bally A.W. *et al.* (1985) *Elementi di tettonica regionale. Evoluzione dei bacini sedimentari e delle catene montuose*, Bologna, Pitagora.

Bonatti E. *et al.* (2003) *Mantle thermal pulses below the mid-Atlantic ridge and temporal variations in the formation of oceanic lithosphere*, «Nature», 423, 499-505.

Bostrom R.C. (2000) *Tectonic consequences of the Earth's rotation*, Oxford, Oxford University Press.

Bott M.H.P. (1979) *Subsidence mechanisms at passive continental margins*, «American Association of Petroleum Geologists. Memoir», 29, 8-19.

Buck W.R. *et al.* (1988) *Thermal consequences of lithospheric extension. Pure and simple*, «Tectonics», 7, 213-234.

Denis C. *et al.* (2002) *Despinning of the Earth rotation in the geological past and geomagnetic paleointensities*, «Journal of Geodynamics», 34, 667-685.

Doglioni C. *et al.* (1999) *Orogens and slabs vs. their direction of subduction*, «Earth Science Review», 45, 167-208.

Doglioni C. *et al.* (2003) *Rift asymmetry and continental uplift*, «Tectonics», 22, 1024.

Fowler C.M.R. (1990) *The solid Earth. An introduction to global geophysics*, Cambridge, Cambridge University Press.

Gripp A.E., Gordon R.G. (2002) *Young tracks of hotspots and current plate velocities*, «Geophysical Journal International», 150, 321-361.

Gung Y. *et al.* (2003) *Global anisotropy and the thickness of continents*, «Nature», 422, 707-711.

Harabaglia P., Doglioni C. (1998) *Topography and gravity across subduction zones*, «Geophysical Research Letters», 25, 703-706.

Lister G.S. *et al.* (1986) *Detachment faulting and the evolution of passive continental margins*, «Geology», 14, 246-250.

McKenzie D.P. (1978) *Some remarks on the development of sedimentary basins*, «Earth and Planetary Science Letters», 40, 25-32.

Merlini S. *et al.* (2000) *On the seismic profile crop M5 in the Ionian Sea*, «Bollettino della Società Geografica Italiana», 119, 227-236.

Müller R.D. *et al*. (1997) *Digital isochrons of the world's ocean floor*, «Journal of Geophysical Research», 102, 3211-3214.

Romanowicz B., Gung Y. (2002) *Superplumes from the core-mantle boundary to the lithosphere. Implications for heat flux*, «Science», 296, 513-516.

Scoppola B. *et al*. (2003) *Earth's rotation and the westward drift of the lithosphere*, «Geophysical Research Abstracts», 5.

Stein C.A. (1995) *Heat flow of the Earth*, in: Ahrens T.J. (editor) *Global Earth physics. A handbook of physical constants*, Washington (D.C.), American Geophysical Union, 144-158.

Turcotte D.L., Schubert G. (2002) *Geodynamics*, Cambridge, Cambridge University Press.

Wernicke B. (1985) *Uniform-sense normal simple shear of the continental lithosphere*, «Canadian Journal of Earth Sciences», 22, 108-125.

Windley B.F. (1995) *The evolving continents*, Chichester, John Wiley.

Carlo Doglioni

Dipartimento di Scienze della Terra
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

1.4.2 Bacini sedimentari

I bacini sedimentari sono depressioni strutturali della crosta terrestre riempite da sedimenti con uno spessore superiore a 1 km. Generalmente essi poggiano su un basamento peneplanato e fortemente deformato, magmatico e/o metamorfico, di scarso interesse per la geologia del petrolio, chiamato *economic basement*.

Sono state proposte molte classificazioni dei bacini sedimentari; la maggior parte degli studi riguardanti tale argomento si può trovare in Foster e Beaumont (1987) o in Busby e Ingersoll (1998). Tutte queste classificazioni sono semplificazioni volte a fornire solamente una visione d'insieme di una realtà geologica complessa e variabile. Anche se alcuni tipi di bacino (per esempio i bacini di avanfossa) contengono la maggior parte delle ultime riserve di idrocarburi della Terra, le classificazioni non sono sufficienti a permettere di effettuare una previsione realistica delle riserve di idrocarburi future in bacini di tipo analogo. Per ogni bacino di un certo tipo ricco di idrocarburi, ve ne sarà sempre, altrove, un altro simile ma povero di idrocarburi.

I presupposti della tettonica delle placche (v. par. 1.4.1) offrono un quadro di riferimento prezioso per la classificazione dei bacini sedimentari (Bally e Snelson, 1980; Busby e Ingersoll, 1998). Una mappa molto semplificata della tettonica delle placche a livello mondiale (**fig. 1**) mostra che, a partire dal Giurassico inferiore, l'espansione degli oceani diede luogo alla formazione dell'attuale crosta oceanica, relativamente rigida, che occupa i due terzi della superficie terrestre. Le cinture orogeniche, chiamate megasuture, registrano i complessi processi

CROSTA OCEANICA
Terziario
Giurassico
Cretaceo
non datato
MEGASUTURE
Ceno-Mesozoico
Precambriano
Paleozoico
MARGINI CENO-MESOZOICI
subduzione A
subduzione B
margine con intrusione felsica

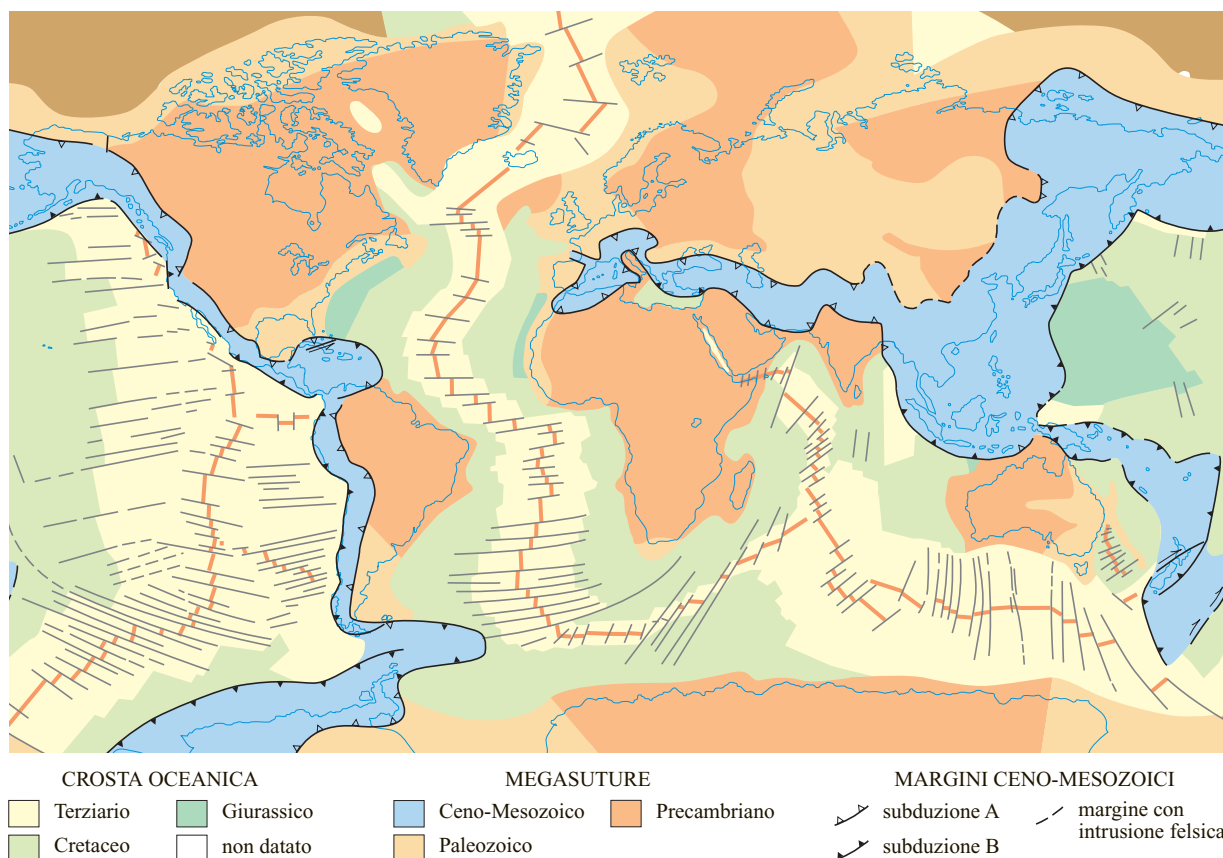
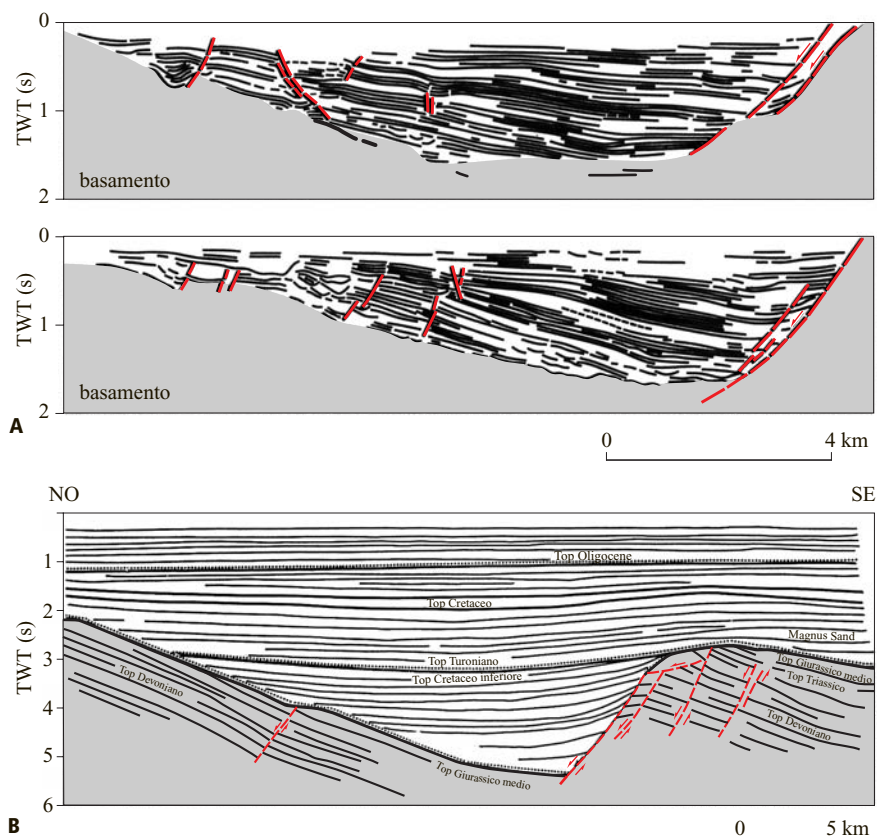



fig. 1. Mappa mondiale semplificata della tettonica delle placche. I margini trascorrenti, come la Faglia di San Andreas e l'Alpine Fault in Nuova Zelanda, sono difficilmente rappresentabili a questa scala.

fig. 2. Riempimenti continentali di sin-rift: A, Goshute Valley, Nevada; B, Bacino Shetland, Mare del Nord.

geologici che avvengono ai margini di placca compressivi, i quali hanno suturato elementi di litosfera continentale più stabile. Bally e Snelson (1980) hanno differenziato quattro tipi di margini:

- margine di subduzione di tipo B, associato a subduzione di litosfera oceanica;
- margine di subduzione di tipo A, associato a una subduzione più limitata di litosfera continentale;
- margini dominati da faglie trasformi o trascorrenti;
- un margine in Asia centrale caratterizzato dall'ampio inviluppo attorno a intrusioni ignee mesozoiche e cenozoiche; questo tipo di margine è caratterizzato anche da una cospicua deformazione intraplacca.

Le megasuture meso-cenozoiche presentano tutti questi tipi di margini. Le megasuture paleozoiche rappresentano una serie di collisioni continentali che si sono concluse con la formazione del supercontinente Pangea e sono quindi dominate da un margine costituito da subduzione di tipo A. Diversi sistemi orogenici complessi precambriani sono responsabili dell'accorpamento di spessi blocchi litosferici di età precambriana. La fig. 1 è utile, in prima approssimazione, per stabilire l'età dell'economic basement di quasi tutti i bacini sedimentari fanerozoici.

Artemieva e Mooney (2002) hanno riconosciuto una distribuzione dello spessore litosferico con valori tra 350 e 220 km per la litosfera archeana, di circa 200 km per quella del Proterozoico inferiore, intorno a 140 km per quella del medio e tardo Proterozoico e di circa 100 km per quella paleozoica. La litosfera continentale più antica e spessa è più facilmente preservata e costituisce una piattaforma relativamente stabile per i bacini sedimentari. La litosfera continentale di età paleozoica e mesozoica è il risultato di processi orogenetici più recenti ed è relativamente meno stabile, permettendo la formazione dei bacini sedimentari più giovani.

Come delineato in questo articolo, i bacini sedimentari hanno subito soltanto una deformazione tettonica limitata e sono, dal punto di vista strutturale, relativamente intatti. Questa definizione contrasta con quella di geosinclinale fatta dai primi studiosi, che vedevano queste strutture come ipotetici bacini ampi e spesso allungati, caratterizzati da una notevole subsidenza. Le geosinclinali erano ricostruzioni geologiche ipotetiche e semplificate di catene orogeniche, basate su un lavoro di campagna approfondito ma su conoscenze geofisiche inadeguate. Oggi questa nomenclatura delle geosinclinali è obsoleta; comunque, alcune delle prime nomenclature verranno brevemente menzionate in seguito, solo per indicare un'approssimativa equivalenza. Ciò permetterà di apprezzare alcune delle prime, e spesso molto dettagliate, osservazioni nel moderno contesto di studio dei bacini. Le sequenze sedimentarie fortemente deformate si trovano all'interno di catene orogeniche, come i prismi di accrezione associati alla subduzione di litosfera oceanica e le catene a falde

di ricoprimento di avampaese (v. oltre) associate alla limitata subduzione di litosfera continentale.

La formazione dei bacini sedimentari di regola implica molteplici processi e stadi evolutivi; quindi attribuire un bacino a una determinata categoria può risultare spesso arbitrario. Tuttavia, nello studio dei sistemi petroliferi, è spesso utile usare gli stadi più giovani dell'evoluzione di un bacino come criterio chiave di classificazione, siccome tali sistemi tendono a svilupparsi in ogni bacino durante gli ultimi stadi della sua evoluzione. La moderna e dettagliata tecnica di analisi delle sequenze stratigrafiche è uno strumento fondamentale per la valutazione economica di un bacino. Alcuni autori definiscono i limiti di una sequenza stratigrafica come una serie di superfici di discordanza regionali (*unconformity*) rispetto alla loro normale continuità, mentre altri autori preferiscono focalizzare l'attenzione sui cicli di trasgressione/regressione (*T/R cycles*). In ogni caso, le megasequenze tettonico-stratigrafiche a cui si fa riferimento in questo articolo sono la suddivisione più ampia per correlare la risposta stratigrafica all'evoluzione strutturale di un bacino (Sharland *et al*., 2001). Comunemente, le superfici di discontinuità di tali megasequenze coincidono con cambiamenti globali da un regime tettonico a un altro e quindi possono anche corrispondere a superfici di discontinuità stratigrafica dei cicli di secondo ordine delle sequenze stratigrafiche.

Tipi di bacini sedimentari

Bacini dominati da estensione localizzati su litosfera rigida

Fosse tettoniche. Queste fosse allungate bordate da faglie dirette sono caratterizzate principalmente dalla presenza di sistemi di fosse asimmetriche (semi-graben) interrotti da diversi tipi di zone di trasferimento. Una singola struttura di semi-graben può dominare e/o essere parte di un sistema triplo, cioè di una configurazione a forma di stella spesso chiamata 'giunzione tripla' (per esempio la terminazione settentrionale della fossa del Reno). Il basamento sottostante è sempre coinvolto nella formazione dei rift, che sono comunemente, ma non sempre, associati a litosfera continentale in tensione e assottigliata (v. par. 1.4.1).

L'inventario e la classificazione dei rift attentamente realizzati da Sengör e Natal'in (2001) sono qui molto semplificati per differenziare i rift intraplacca associati alla presenza di punti caldi (*hot spots*) dai bacini transtensivi associati alla presenza di margini di placca trascorrenti e dai rift associati ai margini di placca orogenetici compressivi e alle relative aree di avampaese. È chiaro che i rift si trovano in un'ampia varietà di ambienti tettonici e di bacini; quelli attivi sono caratterizzati da elevata sismicità, alto flusso di calore e vulcanismo. Molti rift di età cenozoica

margini di tipo atlantico
bacini cratonici
megasuture meso-cenozoiche

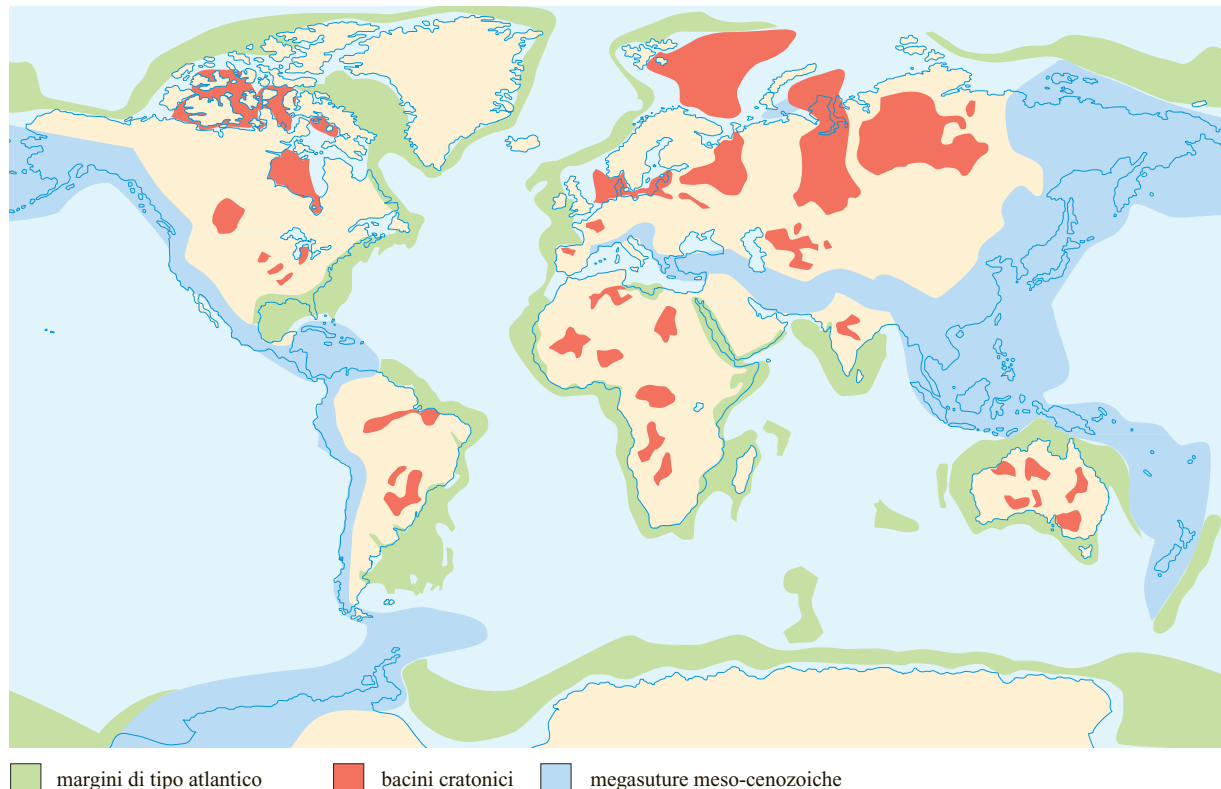



fig. 3. Bacini su litosfera rigida; la mappa mostra sia i margini passivi che i bacini cratonici. I sistemi di rift sono stati omessi perché non verrebbero rappresentati appropriatamente a questa scala.

mantengono la loro individualità; tuttavia, i più antichi rift precambriani e mesozoici e alcuni rift cenozoici sono stati coinvolti da eventi tettonici post-rifting; essi sono spesso sepolti sotto un consistente spessore di sedimenti deposti nel corso dell'evoluzione di diversi tipi di bacini.

Nelle regioni soggette a processi di distensione, la struttura interna del basamento cristallino e l'assetto strutturale delle megasequenze pre-rift rivestono un ruolo fondamentale, in quanto strutture più antiche possono essere riattivate durante o dopo i processi di rifting. Le megasequenze pre-rift si depositano in discordanza sul basamento e sono a loro volta ricoperte da una o più megasequenze sin-rift e da diverse megasequenze post-rift. Ciascuna di queste megasequenze può contenere rocce serbatoio e rocce madri, formando un sistema petrolifero limitato a una singola megasequenza oppure condiviso da megasequenze sovrastanti e sottostanti.

I depositi sin-rift di riempimento di bacino includono sedimenti sia continentali che marini, come pure di origine vulcanica.

I sedimenti continentali di sin-rift sono comunemente depositi clastici fluviali, ma sono gli orizzonti di ambiente lacustre a essere rocce madri prolifiche per l'accumulo di idrocarburi nei serbatoi adiacenti o sovrastanti (per esempio i bacini di Reconcavo e Tucano in Brasile). Nei sistemi di rift in ambiente marino le rocce madri possono essere fiancheggiate da scogliere localizzate su alti strutturali sia a letto sia a tetto delle faglie distensive, sollevamenti generati da strutture a domino o da faglie rotazionali o da sollevamenti isostatici del letto. Occasionalmente, depositi vulcanici di sin-rift possono contenere importanti serbatoi. Infine, depositi evaporitici di sin-rift sono associati a trappole che formano strutture diapiriche che influenzano le formazioni di sin-rift e di post-rift.

I depositi di sin-rift spesso mostrano geometrie di crescita sintettoniche, ossia divergenza e ispessimento degli strati, avvicinandosi al piano di faglia, sul blocco di tetto, e diminuzione dello spessore, o talvolta assenza, dei medesimi sedimenti sul blocco di letto (**fig. 2 A**). Tuttavia, con alti tassi di distensione, strati orizzontali poggiano sul blocco che immerge verso la faglia, oltre che sulla scarpata di faglia stessa del blocco di letto (**fig. 2 B**). A rigor di termini, tali riempimenti potrebbero essere accorpati ai depositi di post-rift, ma l'effetto della sedimentazione è tale da attenuare queste geometrie a beneficio di un accorpamento nelle megasequenze di sin-rift.

L'evoluzione che segue le fasi di rifting dei bacini varia in maniera considerevole, oscillando dal tardo sollevamento sin-rift e post-rift dei margini del rift stesso fino al sollevamento e alla parziale erosione di tutto il sistema ma, soprattutto, determinando anche l'ampia tipologia di bacini descritti successivamente. I bacini che si instaurano immediatamente sopra le zone di rift sono anche chiamati *sag basins* (bacini di avvallamento), mentre alcuni autori chiamano la combinazione dei bacini di rift e di avvallamento con l'espressione *steer's head type basins* (bacini a testa di bue). Rift più antichi, che danno inizio alla formazione di bacini molto più complessi, verranno menzionati più avanti. Per una discussione più approfondita e specifica, si rimanda a Landon (1994).

Margini passivi. I margini passivi, chiamati anche margini divergenti o di tipo atlantico, sono di norma coniugati e/o direttamente relazionabili all'espansione degli oceani. Essi giacciono a cavallo tra la parte verso mare del basamento continentale e il lato verso terra del basamento oceanico, su un limite oceano-continente spesso mal definito dal punto di vista geologico. La **fig. 3** mostra la distribuzione dei margini passivi e dei bacini cratonici, mentre la **fig. 4** schematizza lo sviluppo di un

0
km 80
I) sollevamento e rifting
II) espansione del rifting
III) separazione iniziale del margine passivo neoformato
IV) spostamento del centro di separazione del margine passivo neoformato
V) margine passivo antico
0 200 km

sedimenti di post-rift; carbonati (a)
crosta sialica
mantello superiore o litosfera inferiore
sedimenti
sale
duomo salino
crosta oceanica
sollevamento termico della Moho sotto la crosta assottigliata
–?– base della litosfera o tetto dell'astenosfera

fig. 4. Evoluzione da un margine soggetto a rift a un margine passivo.

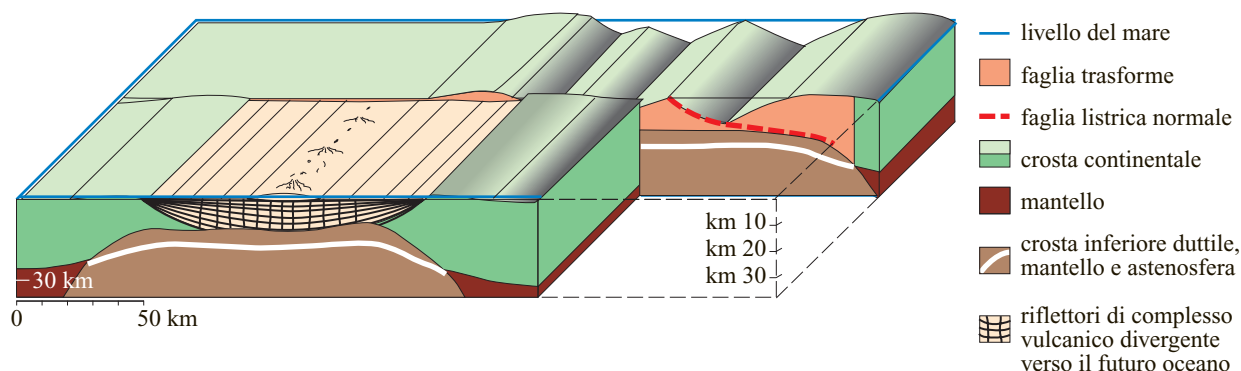



fig. 5. Collocazione dei riflettori divergenti in un margine vulcanico (linee più spesse), prima della rottura di un oceano. Per contro, si noti il margine soggetto a rift nella parte opposta della faglia trasforme.

margine passivo. In margini passivi i sistemi di rift sottostanti sono generalmente disposti parallelamente alla linea di costa, ma in alcuni importanti casi si dispongono sui rami abortiti, perpendicolari od obliqui, di giunzioni triple (per esempio la Fossa del Benue in Nigeria). Tutti i margini passivi sono associati alla frammentazione post-permiana del Pangea.

A partire dal Proterozoico, i margini passivi di tutte le età sono stati coinvolti nella deformazione di fasce orogeniche e in particolare nelle catene a falde e pieghe d'avampaese e nelle avanfosse associate. È lecito comparare e, in prima approssimazione, considerare allo stesso modo il termine obsoleto miogeosinclinale (o mioclinale) dei primi autori con il termine oggi in uso di margine passivo, sempre tenendo presente che la vecchia terminologia era concettuale e basata su un'inadeguata ricostruzione delle catene orogeniche.

Secondo studi recenti i margini passivi sono stati suddivisi in:

- margini legati a rift, che giacciono su crosta fortemente interessata da tettonica distensionale e da sistemi di rift associati. I depositi di riempimento di sin-rift possono essere di tipo continentale e/o marino;
- margini vulcanici, che si trovano su uno spesso cuneo di depositi vulcanici e sono caratterizzati (**fig. 5**) dalla presenza, nei profili sismici, di riflettori divergenti verso mare (SDR, Seaward Dipping Reflectors). In alcune occasioni i geologi del petrolio hanno confuso questi riflettori con sedimenti di sin-rift, portando alla perforazione di alcuni pozzi secchi;
- margini trasformi, divisi in margini transtensivi, caratterizzati da semi-graben transtensivi (per esempio la costa meridionale dell'Africa meridionale) e margini transpressivi, caratterizzati da pieghe formate in regime transpressivo (per esempio l'offshore del Ghana).

Lo sviluppo di tutti i tipi di margini passivi può essere riassunto sulla base del comune sviluppo delle megasequenze, modificato solo nel caso di specifiche differenze di ciascun tipo di margine. In questo modo una megasequenza di sin-rift su un margine in rifting è sostituita e/o inclusa, su un margine vulcanico, da uno spesso cuneo di vulcaniti inclinato verso mare (v. ancora fig. 5). I modelli numerici suggeriscono che la subsidenza nei margini passivi è guidata dall'effetto combinato del raffreddamento del margine vulcanico/di rift, conseguente al movimento della crosta oceanica che si allontana dalla dorsale medio-oceanica più calda, e del carico sedimentario. I sistemi di fosse asimmetriche (semi-graben) legate alla transtensione comunemente si formano nei primi stadi evolutivi di un margine trasforme. Comunque, negli stadi evolutivi più avanzati dei margini trasformi si instaurano sforzi transpressivi caratterizzati da faglie inverse e, in misura minore, da flessurazione delle sequenze di bacino. La maggior parte dei margini passivi mostra una più o meno evidente superficie di discordanza regionale che separa i sottostanti depositi di sin-rift (e/o megasequenze vulcaniche) dalle megasequenze post-rift (o post-vulcaniche) sovrastanti. Alcuni autori definiscono questa superficie come *break-up unconformity* e la considerano come il punto che segna l'inizio dell'espansione oceanica e dell'associata subsidenza termica passiva del margine continente-oceano (v. par. 1.4.1). La sua età, in prima approssimazione, è la stessa del più antico basamento oceanico adiacente. Sui margini vulcanici risulta talvolta difficile differenziare il basamento vulcanico dal normale fondale oceanico.

La presenza o l'assenza di depositi evaporitici, e in particolare di sale, è importante per la valutazione economica di margini passivi. Il sale può formare parte dei depositi di riempimento di sin-rift ma, più comunemente, si deposita in bacini di avvallamento post-rift più vasti. La distribuzione originaria del sale stabilisce esattamente la portata della tettonica salina; più è ampia l'estensione areale del sale nel bacino, più è complessa la tettonica salina e maggiore è la probabilità di trovare trappole di idrocarburi associate al sale.

Sulla base del regime sedimentario dominante nelle fasi di post-rift, i margini passivi sono differenziati in

margini dominati da sedimenti clastici e margini misti carbonatico-clastici. La produzione di idrocarburi dai margini passivi carbonatici relativamente intatti è piuttosto limitata, mentre è maggiore dai margini in cui prevalgono depositi clastici. Le piattaforme carbonatiche più esterne, come quelle di Bahamas e Maldive, giacciono per lo più su crosta oceanica e quindi non sono incluse nei margini passivi convenzionali.

I megadelta e le corrispondenti conoidi di mare profondo costituiscono i termini estremi dei margini clastici che contengono alcune delle province petrolifere più prolifiche del mondo, come il Golfo del Messico, il Delta del Niger e il Delta del Nilo. Altri megadelta, come quelli del Rio delle Amazzoni, dello Zambesi e del Bengala, sono tuttora inesplorati. L'interesse dei megadelta è messo in risalto dalla presenza comune di rocce madri di origine marina e di grandi sistemi di faglie dirette di crescita sin-sedimentarie (*growth faults*), dovute al collasso gravitazionale associato alla migrazione dei depocentri deltizi. I depositi sabbiosi di delta e di acque più o meno profonde costituiscono buoni serbatoi per l'accumulo di idrocarburi se opportunamente coperti. L'importanza dell'esistenza di depositi argillosi e di tettonica salina nei megadelta è discussa in una serie di articoli di Edwards e Santogrossi (1990), Jackson *et al*. (1995), Cameron *et al*. (1999), Mohriak e Talwani (2000) e Arthur *et al*. (2003).

Bacini oceanici. A rigore di logica, qualunque trattazione sui bacini dovrebbe includere una sezione dedicata ai grandi bacini oceanici del mondo, della cui origine si è già brevemente accennato nell'introduzione. A eccezione dei margini passivi, tali bacini sono di scarso interesse economico per la geologia del petrolio. La crosta oceanica è solitamente ricoperta da uno strato relativamente sottile di fanghi che possono contenere livelli ricchi di sostanza organica, generalmente immatura, e, all'aumentare della distanza dal margine continentale, alcuni serbatoi arenacei significativi.

Bacini cratonici. I bacini cratonici o intracratonici (le sineclisi degli autori russi) si formano su litosfera continentale o in aree cratoniche (v. ancora fig. 3). Essi sono apparentemente semplici, ma le opinioni circa la loro origine variano ampiamente, riflettendo le differenti scuole di pensiero. Il termine cratone implica la stabilità di ampie piattaforme continentali. Si pensa che province di età precambriana particolarmente stabili possano essere associate a radici cratoniche galleggianti, stabili e profonde; tuttavia i bacini cratonici e gli adiacenti archi cratonici (le anteclisi degli autori russi) registrano ancora un significativo grado di instabilità. Alcuni fattori che influenzano questa instabilità includono fenomeni di risalita astenosferica, di estensione/rifting associati ad assottigliamento crostale e compressione intraplacca. La litosfera paleozoica e mesozoica è più sottile e più debole di quella precambriana (v. sopra) e ciò distingue i bacini cratonici che giacciono su litosfera precambriana da quelli che giacciono su litosfera paleozoica o più giovane. Gli scudi precambriani sono vasti affioramenti di basamento cratonico in cui sono esposte rocce, in prevalenza ignee e metamorfiche, fortemente deformate (v. ancora fig. 1). Tutti i depositi sedimentari sovrastanti sono separati da superfici di discordanza che hanno un'estensione regionale. Occasionalmente, i residui di alcuni bacini proterozoici si trovano sotto queste superfici di discordanza. Le megasequenze paleozoiche e mesozoiche sovrastanti sono di interesse esplorativo in quanto contengono spesso rocce madri, rocce serbatoio e rocce di copertura. L'idea di megasequenze cratoniche correlabili su scala globale è stata sviluppata in origine da Sloss (1963, 1988), alle quali attribuì i nomi di tribù indiane. Anche se l'effettiva correlabilità su larga scala delle megasequenze non può essere messa in discussione, rimane tuttavia aperto un dibattito sulla loro relazione con eventi tettonici globali e/o con cambiamenti locali del regime strutturale o ancora con variazioni eustatiche del livello marino o, più verosimilmente, con la combinazione di tutti questi fattori. Le megasequenze cratoniche in generale corrispondono ai cicli di secondo ordine identificati dagli studiosi di stratigrafia delle sequenze deposizionali; ciò indica che i loro limiti possono corrispondere alla riorganizzazione su scala globale delle maggiori placche tettoniche.

I bacini cratonici paleozoici dovrebbero essere visti nel contesto permo-triassico del Pangea, il quale mostra che, a eccezione del margine che si estende dall'Africa settentrionale all'Australia nord-occidentale, il supercontinente Pangea era circondato in larga parte da margini paleozoici attivi che hanno indebolito i margini dei cratoni precambriani adiacenti a queste catene orogeniche (Bally e Snelson, 1980). In particolare per l'America Settentrionale e Meridionale può essere logico desumere che, oltre ai processi di rifting proterozoici, nel Paleozoico sforzi compressivi intraplacca possano avere contribuito in maniera significativa alla formazione dei bacini e degli archi cratonici. Questa situazione può essere comparata con quella dell'Africa durante il Mesozoico, circondata da dorsali oceaniche in espansione associate alla frammentazione del Pangea, che ha portato alla formazione di diffusi sistemi di rift cratonici (Arthur *et al*., 2003). Molti bacini cratonici dell'Europa centrale e occidentale (Ziegler, 1990; Baldschuhn *et al*., 2001) e della Siberia occidentale giacciono su una litosfera paleozoica relativamente assottigliata e instabile, facilitando la riattivazione, sia in distensione che in compressione, delle strutture sepolte del basamento. Un certo numero di bacini cratonici è inoltre caratterizzato da colate basaltiche largamente diffuse, forse dovute alla presenza in profondità di un hot spot (per esempio, la Piattaforma Siberiana e il Bacino Siberiano occidentale). Sulla base dell'età di messa in posto e

fosse
avanfosse
bacini di tipo cinese
subduzione A in relazione a catene orogeniche
megasuture meso-cenozoiche

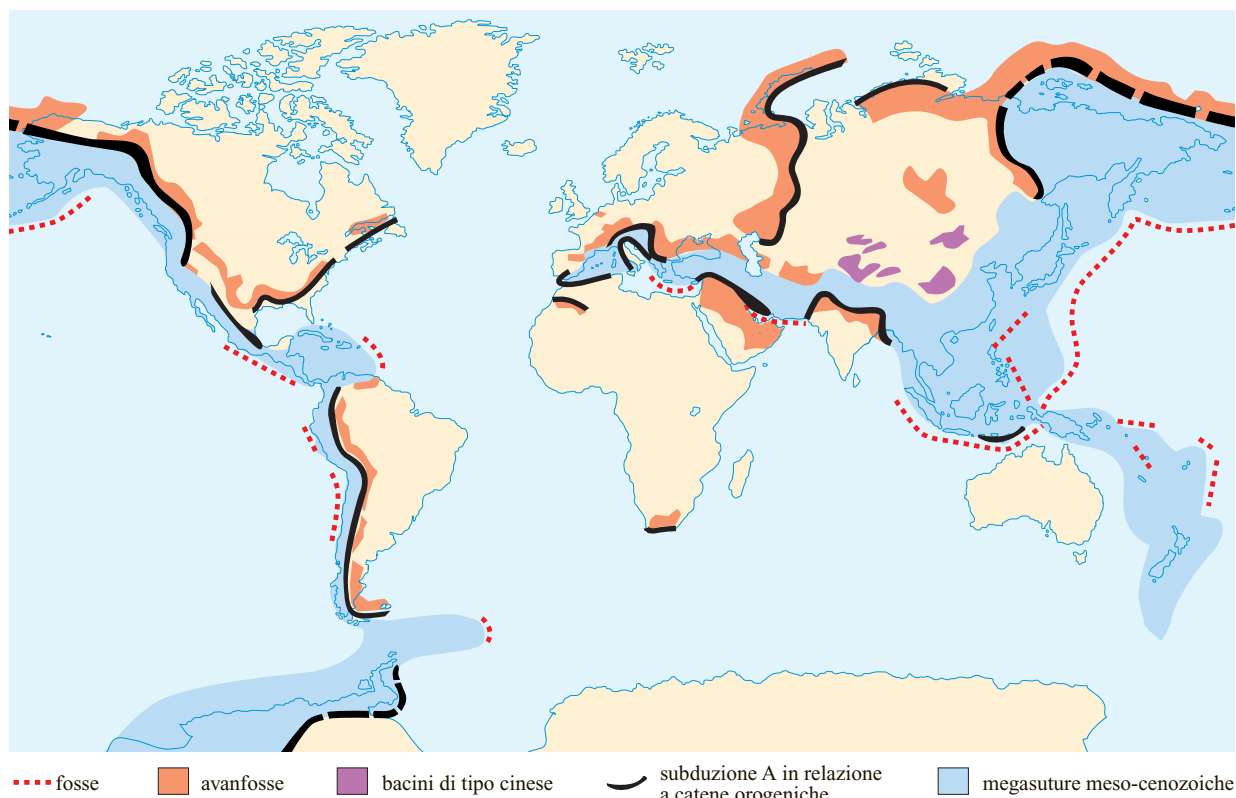



fig. 6. Bacini perisuturali.

della distribuzione, ciò può influenzare l'evoluzione termica del bacino. L'apparente semplicità dei bacini cratonici nasconde molte complessità dovute all'interazione della tettonica locale con la tettonica regionale che determina, a sua volta, l'evoluzione stratigrafica di questi bacini. Non è ragionevole, quindi, sviluppare un solo semplice modello idealizzato per i bacini cratonici o per i complementari archi cratonici. La differenziazione in megasequenze e/o in sequenze cratoniche di tipo Sloss (v. sopra) è utile per descrivere i sistemi petroliferi dei bacini cratonici. Comunque, è interessante notare che alcuni di questi bacini condividono le stesse rocce madri dei confinanti bacini di avampaese (per esempio alcune rocce madri paleozoiche dell'America Settentrionale), mentre altri bacini cratonici sviluppano essi stessi rocce madri (per esempio le rocce madri Bazhenov di età neocomiana, in Siberia occidentale).

Tre bacini cratonici particolarmente ben documentati ed esplorati sono il Bacino dell'Illinois (Leighton *et al.*, 1990), il Bacino di Parigi (Mégnien, 1980) e il Bacino della Germania nord-occidentale (Baldschuhn *et al.*, 2001).

Bacini perisuturali

Fosse oceaniche di mare profondo (deep sea trenches). Le fosse oceaniche di mare profondo (**fig. 6**) sono depressioni allungate immediatamente adiacenti ai prismi di accrezione e costituiscono la manifestazione diretta della subduzione di litosfera oceanica. Sono parzialmente riempite da sedimenti pelagici di mare profondo e da depositi torbiditici che stanno per essere incorporati nell'adiacente prisma di accrezione attivo. Queste fosse non sono di particolare interesse nella ricerca di idrocarburi; sono state invece prese in considerazione come depositi a lungo termine per lo stoccaggio di rifiuti radioattivi.

Avanfosse (foredeeps) o bacini di avampaese (foreland basins) su litosfera rigida. La transizione da subduzione oceanica a subduzione continentale si sviluppa in stadi graduali. Dapprima viene subdotta la crosta continentale assottigliata dei margini passivi, che preannuncia l'inizio della collisione continentale; segue un'evoluzione progressiva da fossa oceanica a uno stadio di bacino oceanico residuo, colmato da sedimenti clastici di acqua profonda, quindi a bacino di avampaese o avanfossa che a sua volta può, almeno in parte, essere incorporato nell'adiacente catena orogenica di avampaese (*foreland folded belt*) o essere frammentato in subbacini più piccoli a seguito del sollevamento del basamento nei settori di avampaese del cratone.

I bacini di avampaese sono in prima approssimazione equivalenti alle exogeosinclinali dei primi autori, anche se molti di essi limitavano il termine esclusivamente al cuneo clastico che giace sopra le megasequenze

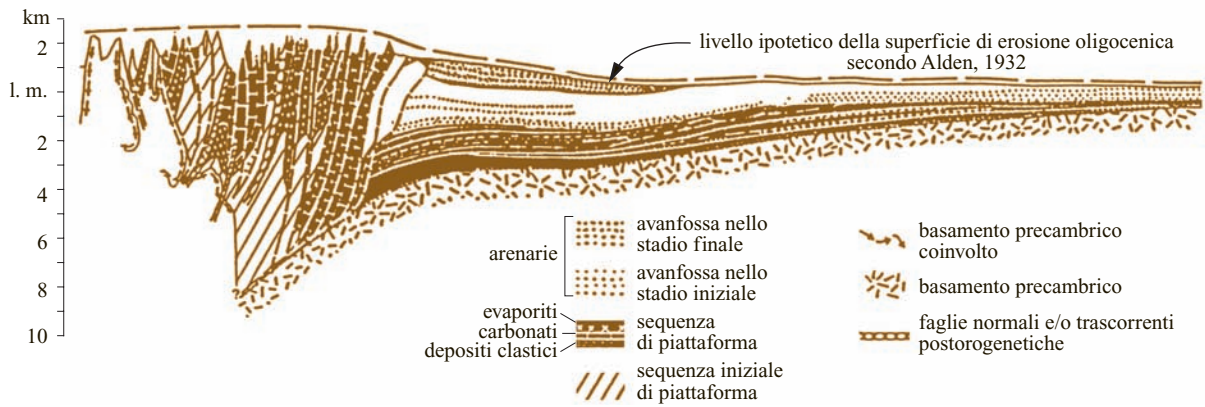



fig. 7. Tipico bacino di avanfossa o avampaese (notare l'esagerazione verticale del profilo): Bacino del Canada occidentale, un'avanfossa mesozoica.

di piattaforma del margine passivo. In questo capitolo, le sottostanti megasequenze di piattaforma sono raggruppate in un'unica unità con le soprastanti megasequenze clastiche di avampaese. Ciò è preferibile in quanto nei bacini di avampaese i sistemi petroliferi coinvolgono completamente la successione sedimentaria del bacino stesso. Per la distribuzione dei bacini di avampaese, v. ancora fig. 6.

Bacini oceanici residuali. Sono bacini di transizione che si formano solitamente su crosta oceanica adiacente alle catene orogeniche. Un valido esempio è costituito dal Delta del Gange, sia nella parte su terra sia in quella in mare aperto. Questo delta è ancora poco esplorato e può avere un importante potenziale di accumulo di idrocarburi. Anche il Mar Nero può essere considerato un ulteriore esempio di bacino oceanico residuale.

Bacini di avampaese o avanfosse. La formazione di questi bacini asimmetrici di flessurazione è dovuta al peso delle catene orogeniche adiacenti e/o alla trazione verso il basso (*slab pull*) indotta dalla parziale subduzione dell'avampaese (**fig. 7**). Uno schema idealizzato di un bacino di avampaese (**fig. 8**) illustra alcune megasequenze significative che caratterizzano questi bacini. Il basamento può essere costituito da residui di catene montuose precambriane o paleozoiche peneplanate che oggi formano un cratone rigido ma inarcato. Esso è per lo più costituito da rocce intensamente deformate, in genere sedimenti soggetti a metamorfismo e intrusioni magmatiche. Il basamento può aver subito in fase iniziale processi di rifting che hanno portato alla formazione di un margine passivo, il quale attualmente costituisce una o più megasequenze di piattaforma.

Nella maggior parte delle avanfosse le megasequenze di ambiente di piattaforma sono residui preservati di piattaforme prossimali di margine passivo, a sedimentazione sia carbonatica che clastica. Spesso queste megasequenze contengono trappole stratigrafiche o stratigrafico-strutturali per l'accumulo di idrocarburi. Anche l'andamento delle isopache di piattaforma e la distribuzione delle facies sono spesso obliqui rispetto alla direzione

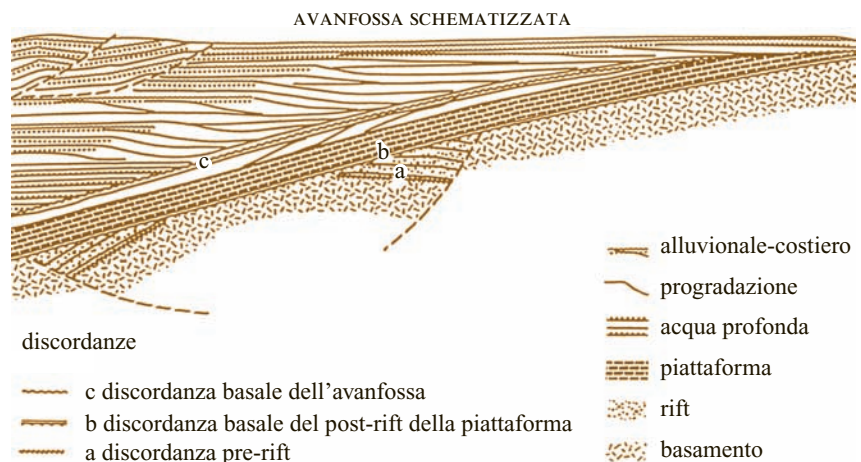



fig. 8. Diagramma idealizzato di un bacino di avampaese.

della catena adiacente; ciò permette di osservare negli affioramenti della catena orogenica emersa le variazioni stratigrafiche dei depositi di piattaforma. I carbonati di piattaforma e i depositi di scogliera delle avanfosse spesso contengono accumuli di idrocarburi prolifici. A causa dell'intrappolamento differenziale, nei bacini di avampaese i giacimenti di petrolio tendono a concentrarsi verso l'alto e quelli di gas verso il basso. I depositi clastici all'interno di sequenze di piattaforma derivano generalmente dai cratoni adiacenti, come evidenziato dalla progradazione verso le aree montuose. Di regola, le superfici di discordanza angolare che limitano le megasequenze di piattaforma e i limiti di megasequenze sviluppate nelle aree cratoniche limitrofe sono coeve.

L'importante superficie di discordanza regionale alla base delle avanfosse (*basal foredeep unconformity*) si forma inizialmente quando i sedimenti di mare profondo si sovrappongono in *onlap* sottomarino sul margine continentale esterno inarcato e subdotto. Al procedere della subduzione continentale, un basso rialzo periferico associato all'inarcamento della zona in subduzione induce un leggero sollevamento dei settori progressivamente più esterni. La migrazione del sollevamento crea una superficie di discordanza dinamica. Queste superfici di discordanza sono inclinate e troncano gli strati della piattaforma sottostante; in presenza di rocce di copertura, alla base del cuneo clastico soprastante, possono quindi dare luogo alla formazione di eccellenti trappole paleomorfologiche.

I depositi silicoclastici del cuneo clastico sono stati trasportati da sistemi fluviali originatisi nelle aree di catena emersa. Raggiunto il settore di avampaese, il sistema fluviale si riorganizza spesso in sistemi di drenaggio a decorso longitudinale che ridistribuiscono i sedimenti clastici lungo l'asse dell'avanfossa (per esempio il sistema del fiume Gange nell'India settentrionale). Nello schema rappresentato nella fig. 8 la sedimentazione nell'avampaese inizia con la deposizione di sequenze torbiditiche argillose di mare profondo che poggiano in onlap sulla superficie di discordanza basale dell'avanfossa. Nella terminologia classica questi depositi erano chiamati *Flysch*. Nel corso dell'evoluzione di un'avanfossa, ai depositi di mare profondo si sostituiscono sequenze di mare poco profondo costituite da depositi deltizi, sabbie di prodelta e sedimenti clastici grossolani, corrispondenti ai depositi di Molasse della terminologia classica.

Le avanfosse sono riempite prevalentemente da frammenti litici sabbiosi che derivano dallo smantellamento della vicina catena montuosa in sollevamento; le trappole di idrocarburi sono spesso associate all'assottigliamento progressivo (*pinchout*) di questi strati sabbiosi. Vi possono comunque essere anche trappole stratigrafiche costituite da depositi di sabbie quarzose ben sciacquate, di derivazione cratonica.

La strutturazione di catene orogeniche spesso coinvolge le adiacenti megasequenze di avanfossa e le sottostanti sequenze di piattaforma e, occasionalmente, il basamento (v. ancora fig. 7). Le sequenze di avanfossa vengono così incorporate nella catena a pieghe. In alternativa, parte delle sequenze clastiche di avanfossa può comunque depositarsi in trasgressione sui settori di catena adiacenti (per esempio il Bacino di Veracruz in Messico). In questo contesto, gli studi di De Celles e Giles (1996) hanno proposto un quadro più articolato di un sistema più ampio di bacino avampaese che include *i bacini di wedgetop*, le avanfosse e i depocentri che si sviluppano a tergo del rialzo periferico. I bacini di avampaese che si formano ai margini della catena a pieghe possono avere diverse configurazioni. I bacini di wedgetop (detti anche *piggy-back* o *bacini satellite*) si formano sulla cresta di fronti di accavallamento attivi durante la strutturazione della catena a pieghe e sono connessi con l'avanfossa adiacente. Poiché questi piccoli bacini alloctoni costituiscono parte del sistema petrolifero della catena a pieghe di avampaese, non saranno discussi in questo paragrafo. Sul lato dell'inarcamento periferico che volge verso il cratone si può formare un ampio depocentro; in base alla sua posizione questo depocentro può sia essere parte dei sistemi petroliferi dei bacini di avampaese, sia rientrare nel sistema petrolifero dei bacini cratonici adiacenti.

Le avanfosse comprendono gli accumuli di idrocarburi più prolifici del mondo, inclusi molti dei bacini del Medio Oriente. Rocce madri molto ricche in sostanza organica si trovano sia nelle sottostanti megasequenze di piattaforma, sia nelle soprastanti sequenze bacinali di avanfossa. Va evidenziato il fatto che, mentre in Medio Oriente le trappole di idrocarburi si trovano in carbonati mesozoici e cenozoici, nelle avanfosse distali in Venezuela e in Canada riserve delle stesse dimensioni sono contenute in trappole di sabbie bituminose (*Tar Sands*) e di oli pesanti (*Heavy Oil*). I sistemi petroliferi di avanfossa possono essere limitati a specifiche megasequenze di piattaforma o di avanfossa; tuttavia, spesso gli idrocarburi migrano dalla piattaforma sottostante attraverso la superficie di discordanza basale nei soprastanti depositi clastici, come nel caso precedentemente menzionato delle Tar Sands.

L'abbondanza di idrocarburi nelle avanfosse si spiega facilmente con l'asimmetria e le dimensioni di questi bacini, i quali, data la presenza di buone rocce madri, forniscono estesi tratti di portata per la maturazione della sostanza organica e l'accumulo di idrocarburi. In aggiunta agli idrocarburi convenzionali, i bacini di avampaese e i loro equivalenti bacini incorporati in catene a pieghe contengono la maggior parte delle riserve di carbone del mondo, cui va aggiunto il potenziale di generazione di gas naturale a partire dai depositi di carbone.

Sintesi ben documentate sulle avanfosse sono disponibili per il Medio Oriente (Sharland *et al.*, 2001), per i bacini di avampaese d'Europa (Mascle *et al.*, 1998) e per

i bacini del Canada occidentale (McQueen e Leckie, 1992; Mossop e Shetsen, 1994).

Bacini di avampaese o avanfosse smembrati dal sollevamento del basamento. Alcune avanfosse vengono distrutte dal sollevamento del basamento di avampaese a seguito del loro coinvolgimento nei processi orogenici. Le sequenze di piattaforma e il cuneo clastico di avanfossa soprastante vengono preservati nei bacini solamente tra le fasi di sollevamento. Tuttavia, un'ulteriore megasequenza si depositerà nei bacini residui e sui loro fianchi deformati. Per la maggior parte, questi depositi sono verosimilmente di tipo alluvionale, fluviale e lacustre, e spesso forniscono rocce madri di origine lacustre particolarmente ricche di idrocarburi, come le Green River Shales delle Montagne Rocciose negli Stati Uniti. Questa classe di bacini non solo eredita il contenuto petrolifero dei bacini da cui ha preso origine, ma possiede inoltre un sistema petrolifero di neoformazione spesso molto produttivo. Buoni esempi di questi bacini sono il Green River Basin e lo Uinta Basin nelle Montagne Rocciose (Stati Uniti) e il Bacino di Maracaibo in Venezuela.

Bacini dell'Asia centrale. Nei paragrafi precedenti si sono elencati i diversi tipi di margini nei sistemi orogenici che illustrano come in Asia centrale il margine sia dato dall'irregolare inviluppo di intrusioni di età mesozoica e cenozoica. Questa regione è anche caratterizzata dalla presenza di sollevamenti in regime transtensivo e transpressivo quali il Tien Shan e il Kuen Lu Shan e i bacini sedimentari di flessurazione a essi associati. Durante l'assembramento del Pangea una vasta porzione dell'Asia centrale costituiva un margine attivo, dove molti sistemi di arco insulare e alcuni cratoni continentali minori si aggregavano a formare il basamento di numerosi bacini sedimentari. Il processo di accrezione, continuando verso sud nel Mesozoico, culminò nel Cenozoico con la collisione dell'India con l'Eurasia e con il sollevamento dell'altopiano tibetano. A nord di questo altopiano, in risposta alla continua compressione e all'impatto a lunga distanza tra India ed Eurasia, si formarono dorsali montuose e bacini sedimentari. I depositi di riempimento mesozoici e cenozoici di questi bacini sono esclusivamente di tipo continentale e comprendono rocce madri di origine lacustre. I serbatoi clastici derivano principalmente dallo smantellamento delle montagne vicine (Li Desheng, 1991).

Bacini episuturali

Bacini associati a subduzione oceanica e ad archi insulari. Nella **fig. 9** è illustrata la distribuzione di alcuni di questi bacini.

Bacini di avanarco (forearc basin). Questi bacini si trovano tra il prisma di accrezione associato alla subduzione

megasutura meso-cenozoica
bacini di avanarco, retroarco e di tipo California
bacini di tipo pannonico
crosta oceanica coperta di sedimenti
mari marginali
crosta continentale precambriana-paleozoica

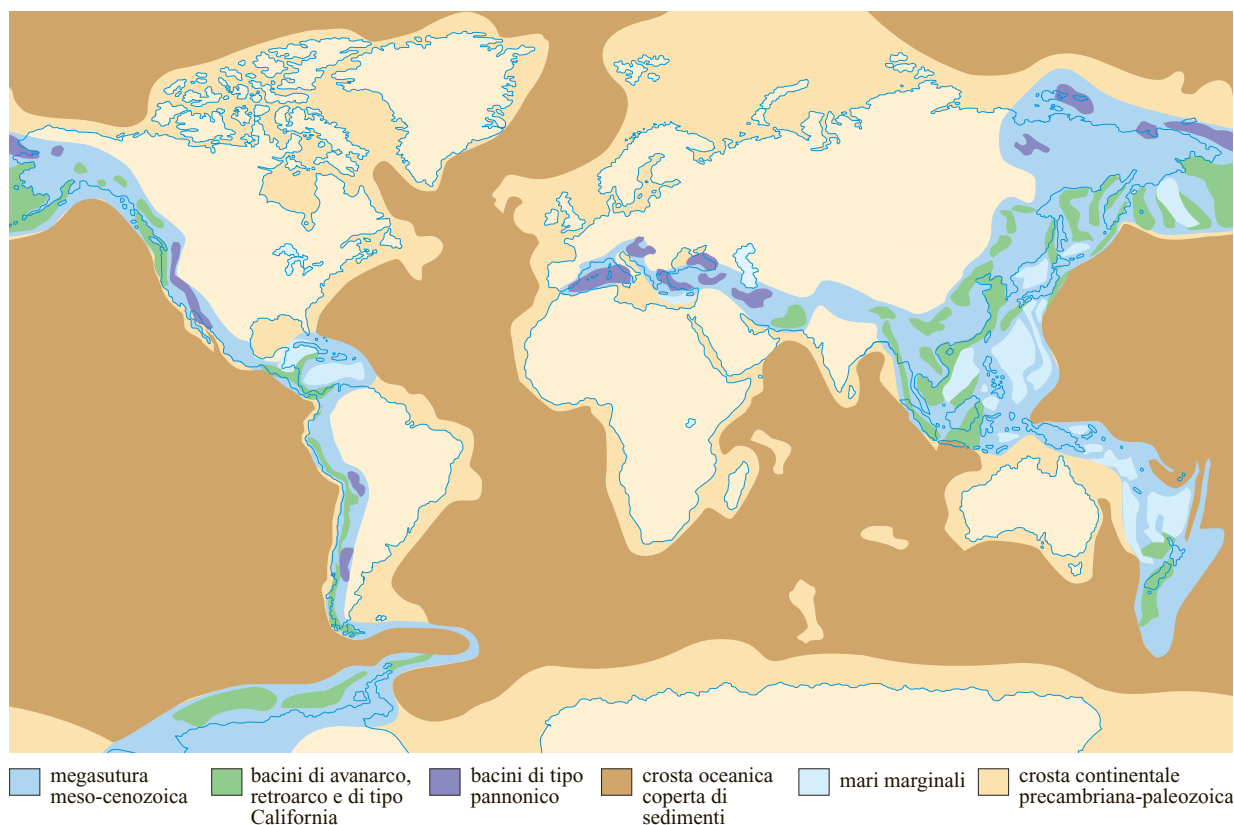



fig. 9. Bacini episuturali.

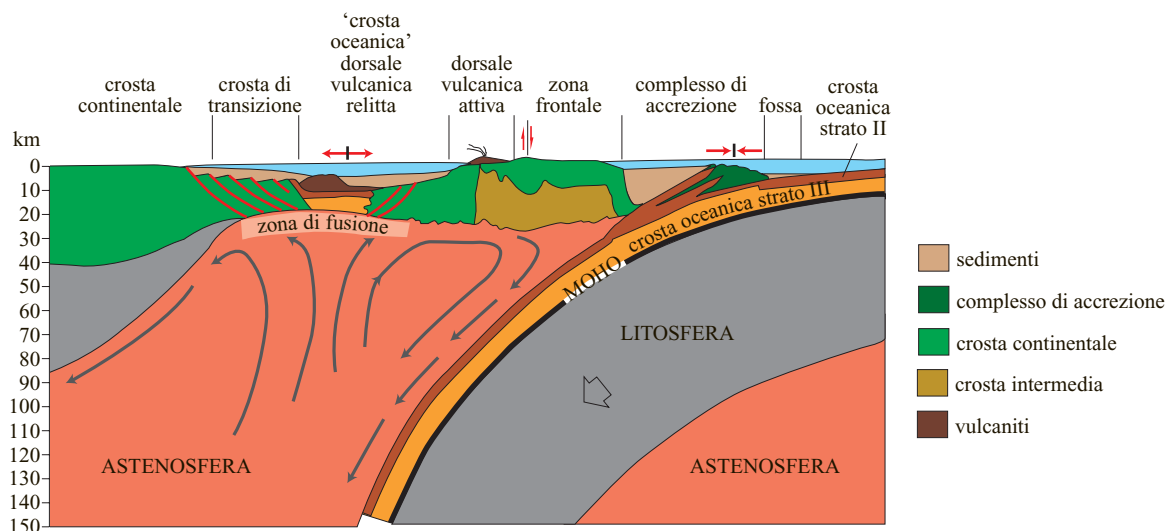



fig. 10. Diagramma idealizzato attraverso un arco insulare.

di crosta oceanica e l'arco vulcanico insulare (**fig. 10**). La maggior parte di questi bacini, avendo subito almeno in parte una compressione tettonica, fornisce anticlinali che costituiscono buone trappole per gli idrocarburi. I bacini di avanarco comprendono diverse megasequenze, delle quali quella situata più in basso fornisce, probabilmente, le rocce madri e quella più in alto contiene le rocce serbatoio. Una produzione commerciale da questo tipo di bacini è conosciuta per il Bacino di Talara (Perù) e per il Cook Inlet (Alaska). Alcuni bacini di avanarco possono essere dominati da strutture estensionali, altri sono interessati da fagliatura trascorrente.

Bacini di retroarco circumpacifici. Molti bacini di retroarco sono pavimentati da crosta oceanica intrappolata oppure prodotta a seguito dell'apertura del retroarco (v. ancora fig. 10). In Giappone è nota un'insolita produzione di idrocarburi, dalla parte dell'arco vulcanico, in strutture a serbatoi clastici o di origine vulcanica, mentre è noto che una produzione molto consistente dalla parte del continente si trova in strutture in mare aperto in Indonesia, Vietnam, Cina meridionale e Sakhalin.

Le regioni di retroarco dell'Indonesia, della Malesia e del Golfo di Thailandia sono di maggiore interesse esplorativo (Hall e Blundell, 1996). Queste regioni si sono formate a seguito dell'azione reciproca di apertura del bacino del Mare della Cina meridionale e di subduzione della placca oceanica indiana. Il basamento di questi bacini, generalmente peneplanato, è costituito da sistemi di arco insulare più antichi. Seguono una o più megasequenze di sin-rift, prevalentemente continentali, che possono contenere orizzonti ricchi di sostanza organica di origine lacustre.

Su questi depositi di sin-rift si instaura la deposizione di una o più megasequenze di tipo marino e/o continentale, le quali forniscono ottimi serbatoi carbonatici e clastici e, occasionalmente, rocce madri. Sforzi compressivi prolungati nel tempo possono portare all'inversione selettiva delle vecchie strutture di rift e alla formazione di catene più piccole, vergenti verso il bacino di retroarco; di conseguenza, alcuni bacini di retroarco spesso finiscono per essere bacini allungati flessurati tanto da rendere difficile separare la subsidenza dovuta al raffreddamento successivo alle prime fasi di rifting dalla subsidenza associata all'inarcamento del bacino verso l'arco, che può essere dovuta al flusso del mantello sottostante la regione di retroarco e/o al peso dell'arco vulcanico (v. par. 1.4.1).

Bacini di retroarco associati a collisione continentale o bacini di collasso postorogenico. Questi bacini oscillano da bacini generalmente oceanici a bacini transizionali e continentali, in funzione della natura del loro basamento e del grado di distensione a cui sono stati sottoposti. Soltanto i bacini di retroarco continentale presentano finora qualche interesse esplorativo per la geologia degli idrocarburi. Questi bacini si trovano a ridosso delle catene orogeniche e si sviluppano durante gli ultimi stadi evolutivi della catena. Il loro basamento è costituito da rocce sedimentarie e metamorfiche fortemente deformate, appartenenti alla catena a pieghe sepolta. A volte le megasequenze marine e continentali dei primi stadi di sin-rift possono fornire rocce madri; a queste megasequenze si sovrappongono quelle di post-rift, che possono contenere buoni serbatoi. Stadi tardivi compressivi possono portare alla parziale inversione di alcune strutture di rift che giacciono sotto questi bacini.

Un ottimo esempio per questa classe di bacini è costituito dal bacino pannonico-transilvaniano in Ungheria-Romania, associato alla collisione continentale alpina (Durand *et al.*, 1999). Qui il basamento è costituito principalmente dall'impilamento di falde di sovrascorrimento

alpine, estruse lungo complessi sistemi di faglie trascorrenti verso nord e verso est. Le strutture estensionali e transtensive presenti in questo bacino vengono generalmente messe in relazione all'arretramento della zona in subduzione (v. par. 1.4.1). Il sistema petrolifero è costituito da rocce madri, serbatoi e rocce impermeabili di copertura, contenuti nei successivi depositi neogenici di riempimento del bacino.

Una variante di bacino simile (v. ancora fig. 2A), ma in ambiente di cordigliera, è costituita dal Great Basin negli Stati Uniti occidentali che, in termini semplici, può essere visto come un diffuso sistema di rifting in regime transtensionale (Basin and Range), ubicato tra due zone di taglio regionali (la Faglia di San Andreas in California e la Fossa delle Montagne Rocciose in Canada). I sistemi petroliferi nel Great Basin sono molto complessi in quanto rocce madri ricche in idrocarburi si sono formate sia durante il riempimento del bacino in eventi distensivi, sia in depositi sepolti nella sottostante catena a pieghe di avampaese. I serbatoi clastici dovrebbero derivare dallo smantellamento di dorsali limitrofe in sollevamento.

Bacini associati a grandi sistemi di faglie trascorrenti. I maggiori sistemi di faglie trascorrenti sono spesso associati ai limiti di placca trasforme, come la Faglia di San Andreas (California), la Alpine Fault (Nuova Zelanda) e la El Pilar Fault (Venezuela). I bacini sedimentari a essi associati sono relativamente piccoli e spesso molto complessi e comprendono bacini transtensivi di pull-apart (o rombocasmi) e bacini transpressivi che includono l'inversione di vecchie strutture transtensive.

L'economic basement di questi bacini è costituito in prevalenza da prismi di accrezione, complessi di arco vulcanico e intrusioni. In alcuni casi i bacini giacciono su vecchie megaseguenze di avanarco, a cui fanno seguito una o più megasequenze transtensive e/o transpressive. Gli elementi strutturali in molti di questi bacini sono tuttora attivi, come mostrano la continua attività sismica regionale e la convergenza degli strati sui fianchi di anticlinali in crescita nei depositi di età plio-pleistocenica (Ingersoll e Ernst, 1987; Scholl *et al*., 1987; Biddle, 1991; Busby e Ingersoll, 1998).

Le rocce madri dei sistemi petroliferi nei bacini associati a zone di trascorrenza si trovano sia nelle prime sequenze bacinali di avanarco, sia nei bacini tardivi transtensivi e transpressivi. Un'unica roccia madre, deposta in ambiente costiero soggetto a forte risalita verso la superficie di acque oceaniche fredde, può essere condivisa da molti bacini e sub-bacini, come nel caso della Formazione di Monterey nella California meridionale. In questi bacini le rocce serbatoio sono prevalentemente di tipo clastico, derivate dallo smantellamento degli adiacenti complessi di rocce di arco vulcanico, e la deformazione fragile promuove sistemi di fratturazione che aumentano le potenzialità di accumulo di idrocarburi nei serbatoi.

Conclusioni

Il raggruppamento in classi dei bacini sedimentari dovrebbe essere incentivato dalla necessità di estrapolare generalizzazioni utili per lo studio dei bacini meno esplorati, basate sulle esperienze effettuate in altri contesti simili. I geologi sanno che l'uso delle analogie ha qualche fondamento. Tuttavia, vi sono forti restrizioni nell'impiego della statistica esplorativa e produttiva, derivante da bacini apparentemente simili, a supporto di previsioni di carattere economico in bacini meno esplorati. È facile dimostrare che la ricchezza (ossia le riserve effettive di idrocarburi o il volume di sedimento per unità di area) di un dato tipo di bacino può variare moltissimo anche nel caso di bacini che ricadono nella stessa classe. Alcuni dei più ricchi bacini del mondo, come i bacini di Los Angeles, di Ardmore, di Maracaibo e di Sumatra, presentano una combinazione del tutto unica di rocce madri, rocce serbatoio e rocce di copertura e un'evoluzione che nell'insieme non può essere replicata altrove in maniera soddisfacente (Bally e Snelson, 1980).

I geologi del petrolio continuano tuttavia a comparare e analizzare i bacini sedimentari per scoprire e/o comprendere i sistemi petroliferi. Le rocce madri e i serbatoi in bacini poco o del tutto inesplorati sono scarsamente conosciuti, ma spesso lo studio di situazioni analoghe in bacini simili può essere utile per supportare un play non ancora verificato, ossia il modello di partenza. L'utilizzo delle analogie resta tuttavia molto limitato, come si evince dalla generale osservazione che nuovi play, spesso determinati dalla scoperta di grandi giacimenti, sorprendentemente non combaciano con nessun altro. Questo è particolarmente vero per le trappole stratigrafiche poco definite e per le trappole combinate stratigrafico-strutturali. D'altra parte, a seguito della scoperta di un nuovo play è sicuramente logico usare i parametri di indagini precedenti per ridurre i rischi dell'esplorazione.

In realtà, su scala mondiale, la maggior parte delle principali riserve di idrocarburi, a terra e in prossimità della costa, è stata trovata in settori prossimi (in un raggio di circa 200 km) alle manifestazioni di olio di superficie già note nel 20° secolo (Höfer, 1909). Nel corso degli anni, tecnologie sempre più sofisticate hanno reso migliore la definizione degli obiettivi strutturali più importanti. Solo negli ultimi decenni si è verificata una spinta sempre maggiore verso la comprensione del contesto in cui i bacini sedimentari si sviluppano nella loro globalità (Mégnien, 1980; Mossop e Shetsen, 1994). Per il geologo degli idrocarburi l'analisi di un bacino dovrebbe, in definitiva, sempre e in primo luogo essere basata sulla migliore risoluzione sismica possibile, la quale sarà particolarmente utile nella definizione di nuovi tipi di trappole stratigrafiche.

Bibliografia citata

ARTEMIEVA I.M., MOONEY W.D. (2002) *On the relations between cratonic lithosphere thickness, plate motions, and basal drag*, «Tectonophysics», 358, 211-231.

ARTHUR T.J. *et al.* (edited by) (2003) *Petroleum geology of Africa. New themes and developing technologies*, London, Geological Society.

BALDSCHUHN R. *et al.* (2001) *Geotektonischer Atlas von Nordwest Deutschland und dem Deutschen Nordsee-Sektor*, Hannover, Schweizerbat, 3 Cd-Rom.

BALLY A.W., SNELSON S. (1980) *Realms of subsidence*, in: Miall A.D. (edited by) *Facts and principles of world petroleum occurrence*, Calgary, Canadian Society of Petroleum Geologists, 9-94.

BIDDLE K.T. (edited by) (1991) *Active margin basins*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

BUSBY C.J., INGERSOLL R.V. (edited by) (1998) *Tectonics of sedimentary basins*, Cambridge (MA), Blackwell.

CAMERON N.R. *et al.* (edited by) (1999) *The oil and gas habitats of the South Atlantic*, London, Geological Society.

DE CELLES P.G., GILES K.A. (1996) *Foreland basin systems*, «Basin Research», 8, 105-123.

DURAND B. *et al.* (edited by) (1999) *The Mediterranean basins. Tertiary extension within the Alpine orogen*, London, Geological Society.

EDWARDS J.D., SANTOGROSSI P.A. (1990) *Divergent/passive margins*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

FOSTER N.H., BEAUMONT E.A. (compiled by) (1987) *Geologic basins I. Classification, modeling and predictive stratigraphy*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 2v.

HALL R., BLUNDELL D.J. (edited by) (1996) *Tectonic evolution of Southeast Asia*, London, Geological Society.

HÖFER H. (1909) *Die Geologie, Gewinnung und der Transport des Erdöls*, in: Engler C., Höfer H. (hrsg. von), *Das Erdöl*, Leipzig, S. Hirzel, 2v.; v. I.

INGERSOLL R.V., ERNST W.G. (editors) (1987) *Cenozoic basin development of coastal California*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

JACKSON M.P.A. *et al.* (edited by) (1995) *Salt tectonics. A global perspective*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

LANDON S.M. (edited by) (1994) *Interior rift basins*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

LEIGHTON M.W. *et al.* (edited by) (1990) *Interior cratonic basins*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

LI DESHENG (1991) *Tectonic types of oil and gas basins in China*, Beijing, Petroleum Industry Press.

MCQUEEN R.W., LECKIE D.A. (edited by) (1992) *Foreland basins and folded belts*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

MASCLE A. *et al.* (edited by) (1998) *Cenozoic foreland basins of Western Europe*, London, Geological Society.

MÉGNIEN C. (coordonné par) (1980) *Synthèse géologique du Bassin de Paris*, Orléans, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 101-103.

MOHRIAK W., TALWANI M. (2000) *Atlantic rifts and continental margins*, Washington (DC), American Geophysical Union.

MOSSOP G., SHETSEN I. (1994) *Geological atlas of the Western sedimentary basin*, Calgary, Canadian Society of Petroleum Geologists; Edmonton, Alberta Research Council.

SCHOLL D.W. *et al.* (edited by) (1987) *Geology and resource potential of the continental margin of North America and adjacent ocean basins-Beaufort Sea to Baja California*, Houston (TX), Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources.

SENGÖR A.M.C., NATAL'IN B.A. (2001) *Rifts of the world*, in: Ernst R.E., Buchan K.L. (edited by) *Mantle plumes. Their identification through time*, Boulder (CO), Geological Society of America, 389-482.

SHARLAND P.R. *et al*. (2001) *Arabian plate sequence stratigraphy*, Manama (Barhain), Gulf PetroLink.

SLOSS L.L. (1963) *Sequences in the cratonic interior of North America*, «Geological Society of America. Bulletin», 74.

SLOSS L.L. (edited by) (1988) *Sedimentary cover-North American craton: US*, Boulder (CO), Geological Society of America.

ZIEGLER P.A. (1990) *Geological atlas of Western and Central Europe*, The Hague, Shell International Petroleum Maatschapij.

ALBERT BALLY

Department of Earth Science
Wiess School of Natural Sciences
Houston, Texas, USA

1.4.3 Formazione e distribuzione delle rocce madri

Possiamo definire sistema petrolifero un bacino sedimentario, o una sua parte, in cui si combinano tutti gli elementi e i processi che contribuiscono alla formazione di accumuli di olio e di gas (Magoon e Dow, 1994). Tra gli elementi necessari figurano le rocce madri, le vie di migrazione, le rocce serbatoio, le rocce di copertura impermeabili e le trappole. I processi coinvolti comprendono la formazione di idrocarburi, come risultato di una particolare storia di seppellimento e di variazioni termiche della roccia madre, la migrazione efficiente dei prodotti generati attraverso rocce serbatoio e vie di migrazione permeabili, quali unità sedimentarie porose, rocce fratturate o faglie, la concentrazione del flusso di idrocarburi verso elementi strutturali o stratigrafici che funzionino come trappole in cui gli idrocarburi si accumulano, e infine i meccanismi di conservazione e/o alterazione degli idrocarburi nei reservoir nel corso delle ere geologiche, dal loro accumulo fino a oggi.

In questo quadro, la roccia madre rappresenta di fatto un elemento chiave, essendo l'agente geologico che introduce nel sistema l'olio e il gas che genereranno gli accumuli di idrocarburi. Da questo punto di vista, la natura della roccia madre è un fattore critico nell'analisi del rischio delle campagne di esplorazione. Di conseguenza, la geologia e la geochimica delle rocce madri sono state oggetto di grande interesse e attività di ricerca, allo scopo di fornire agli esperti di esplorazione dati il più possibile attendibili, in modo da ridurre al minimo le incertezze circa la presenza, la collocazione stratigrafica, la distribuzione spaziale e lo spessore delle rocce madri e di determinarne il potenziale petrolifero all'interno di un'area da esplorare. Le conoscenze risultanti costituiscono una base importante per qualsiasi tentativo plausibile di analisi di rischio e di valutazione economica di una ricerca.

Questo paragrafo intende esaminare la nozione di roccia madre attraverso una disamina della formazione, dell'ambiente di deposizione, dell'ambiente naturale e della distribuzione stratigrafica di questo tipo di rocce.

Formazione delle rocce madri

Una roccia madre è una unità sedimentaria che ospita una quantità notevole di materia organica fossilizzata, incorporata nel sedimento all'epoca della deposizione. Con il seppellimento, e la successiva storia termica, questa materia sedimentaria organica subisce poi processi di cracking termico e genera olio e gas (Hunt, 1995; Tissot e Welte, 1984). La materia organica sedimentaria deriva principalmente da alghe, batteri e piante superiori, che nel loro insieme formano la maggior parte della biomassa del nostro pianeta (Tyson, 1995). Affinché una roccia si possa definire roccia madre, il suo contenuto in materia organica deve rappresentare almeno l'1-2% del peso della roccia stessa (Bordenave, 1993). Questo tipo di roccia è tutt'altro che comune e la sua formazione richiede condizioni molto particolari. Tali condizioni, sulle quali si è molto discusso negli ultimi decenni, comprendono sia la produttività della biomassa, in quel luogo, e la conservazione dei residui organici, molto favorita in regimi anossici, sia la modalità del trasporto della materia organica dal luogo di produzione biologica al deposito sedimentario, e la distanza coperta. Una delle questioni più controverse è centrata sull'importanza relativa attribuita alla produttività primaria rispetto all'assenza di ossigeno.

Una scuola di pensiero ha sostenuto che l'accumulo di materia organica in ambiente marino è legato alla elevata produttività organica nella zona eufotica (per esempio, nelle zone di correnti marine ascendenti), e che l'assenza di ossigeno nelle acque profonde sia in effetti una conseguenza di questa produttività (Calvert e Pedersen, 1992).

Altri autori hanno preso in considerazione il fatto che il principale fattore che controlla l'accumulo organico è la presenza di acqua di fondo priva di ossigeno, che favorisce la conservazione della materia organica, indipendentemente dalla produttività (Demaison e Moore, 1980; Tyson, 1995).

Attualmente sta emergendo da questa controversia una visione più condivisa, in cui si riconosce che entrambe le situazioni possono contribuire al fenomeno e che, cosa più importante, esse sono spesso interdipendenti. È stata inoltre avanzata l'ipotesi che altri fattori possano influenzare il processo di formazione di sedimenti ad alto contenuto di materia organica, quali:

- il ruolo dei biopolimeri ad alta resistenza, derivati sia da alghe (Largeau *et al.* 1990) sia da piante superiori (De Leeuw e Largeau, 1993). La materia organica viene conservata meglio nel caso in cui derivi da popolazioni specifiche di bio-organismi che contengono grandi quantità di queste sostanze. Esempi estremi di questi processi sono rappresentati dalle rocce organiche compatte come *torbanites*, costituite esclusivamente dai

resti resistenti fossilizzati di alghe Clorococcali (*Botryococcus*), e dal carbone fossile bituminoso, formato soltanto da resti di spore;
- la protezione dei composti organici attraverso l'assorbimento in argilla, che comporta un impedimento sterico che non permette la degradazione della materia organica associata al minerale (Hedges *et al*., 2001).

Produttività organica. Affinché si possano accumulare in un sedimento quantità significative di materia organica, l'ambiente in cui ha luogo la deposizione deve essere associato a un ecosistema che produca una quantità sufficiente di biomassa (Pedersen e Calvert, 1990). In effetti, è ben documentato che, negli oceani, la attuale distribuzione di sedimenti recenti ad alto contenuto organico corrisponde alle aree di elevata produzione di plancton (Huc, 1988b). La produzione di materia organica primaria si basa principalmente sulla fotosintesi che ha luogo sulla terraferma e all'interno dello strato eufotico delle masse d'acqua (fino a $\approx$100 m di profondità). In generale, una piccola percentuale della materia organica prodotta attualmente sulla superficie terrestre ($\approx$0,5%) sfugge al ciclo biologico nella terraferma e finisce in mare, dove una parte può infine accumularsi in ambienti costieri. Di conseguenza, è più probabile trovare accumuli di materia organica terrestre alle foci dei fiumi; in particolari condizioni sedimentarie e climatiche, il delta dei fiumi rappresenta un ambiente unico, poiché vi si può accumulare una grande quantità di argille ricche in contenuto organico e carboni come risultato della produzione *in situ* (o in aree prossimali) di biomassa. Sulla terraferma, si trovano alte produttività in regioni molto piovose, per cui la distribuzione geografica del carbone è stata posta in relazione con la distribuzione della piovosità (McCabe e Parrish, 1992). Una tale situazione favorisce anche un intenso deflusso superficiale e un incremento dell'apporto di materia organica di origine terrestre verso i mari e i laghi adiacenti.

La fotosintesi acquatica è controllata principalmente dalla disponibilità locale di sostanze nutrienti, quali i fosfati e i nitrati, e/o di micronutrienti come il ferro nella zona fotica. La crescita del fitoplancton porta a un rapido impoverimento di sostanze nutrienti nelle acque superficiali. Le sostanze nutrienti vengono esportate verso le acque sottostanti a causa del loro rilascio durante la decomposizione della materia organica in via di deposizione. Una produttività elevata di plancton si ha quindi solo in zone specifiche in cui queste sostanze nutrienti possono essere rimpiazzate abbastanza velocemente. Questo tipo di situazione si può incontrare nei mari e nei laghi intracratonici, o in zone prossime alla costa, dove i fiumi possono fornire le sostanze nutrienti originate dal deflusso superficiale continentale, convogliando i prodotti della disgregazione chimica delle rocce. Si ha una elevata produttività anche in aree in cui la risalita di correnti profonde oceaniche (upwelling) consente il ritorno dei nutrienti alla zona fotica. Per esempio, una produttività elevata viene stimolata da correnti di risalita in prossimità delle coste, in zone in cui le acque superficiali povere di sostanze nutrienti vengono spinte al largo dal vento e dalle correnti, consentendo la loro sostituzione con acque di provenienza profonda ricche di sostanze nutrienti. È noto che sedimenti recenti deposti in presenza di correnti ascendenti prossime alla costa molto attive (per esempio al largo della Namibia e del Perù) sono ricchi di materia organica. La Formazione di Monterey (Miocene della California) e la Formazione della Fosforia (Permiano degli Stati Uniti centro-occidentali) sono esempi di rocce madri deposte in paleoambienti caratterizzati da correnti di risalita.

Conservazione della materia organica. I tessuti viventi sono formati dall'assemblaggio di biomolecole, che sono termodinamicamente instabili. Appena tali molecole cessano di essere coinvolte nei processi legati alla vita, quando cioè sono secrete o espulse, o dopo la morte dell'organismo, tendono a perdere la loro integrità e possono alla fine trasformarsi in composti semplici e più stabili, come CO_2, H_2O, CH_4, NH_4^+, ecc. Questa degradazione può dipendere da processi fisico-chimici (ossidazione, fotolisi, ecc.), ma è prodotta principalmente attraverso processi biologici.

La materia organica è in effetti una sorgente fondamentale di sostanze nutrienti e di energia per gli organismi viventi eterotrofi, inclusi i consumatori (zooplancton, necton, zoobenthos, animali terrestri, insetti e animali fossori) e i decompositori (comunità microbiche). I processi che presiedono alle modificazioni e la loro efficienza, come anche i prodotti finali derivanti dalla decomposizione della materia organica, sono controllati in gran parte dalla disponibilità di accettori di elettroni. La presenza di un'adeguata concentrazione di ossigeno (atmosferico o disciolto in acqua) garantisce un ambiente adatto alla vita a moltissimi organismi, dai microbi aerobi agli animali superiori. In questa situazione, l'intero processo di decomposizione corrisponde a una ossidazione in cui l'ossigeno molecolare funge da accettore di elettroni.

In assenza di ossigeno molecolare, i microrganismi anaerobi utilizzano i nitrati, e successivamente i solfati, come sorgente di ossigeno per ossidare la materia organica. Alla fine, quando l'ambiente è completamente privo di ossidanti (O_2, NO_3^-, SO_4^{2-}), ha luogo una degradazione fermentativa, che utilizza la materia organica stessa come accettore di elettroni; nello stesso tempo si verifica una produzione di metano attraverso riduzione di CO_2 e acetato.

La degradazione provocata da organismi aerobi è di gran lunga il processo più efficiente per la decomposizione della materia organica e risulta intensificata dalla decomposizione meccanica ed enzimatica dei tessuti, dovuta al consumo e alla digestione da parte di organismi superiori. Per il sostentamento di meio- e macrobenthos

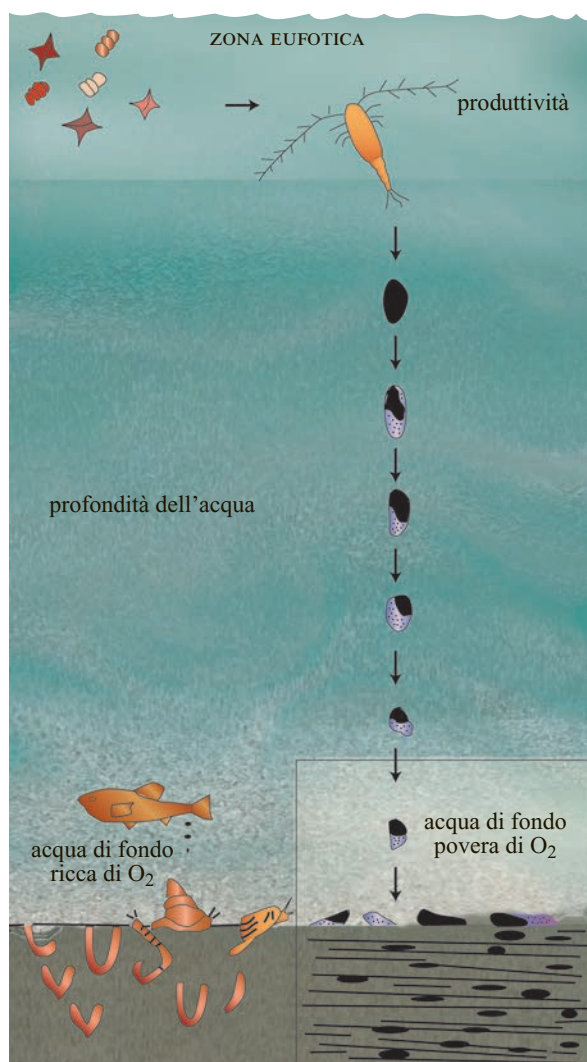



fig. 1. Visione schematica degli ambienti deposizionali in cui sono evidenziati i principali fattori di controllo del processo di formazione di sedimenti ricchi di materia organica: produttività primaria, profondità dell'acqua e ricchezza o carenza di ossigeno dell'acqua in profondità.

è necessaria una concentrazione minima di ossigeno disciolto, pari a 0,1 ml/l (Savrda *et al.*, 1984).

Negli ambienti di fondo oceanico ossigenati, una percentuale significativa di materia organica viene consumata dalla fauna bentonica sul fondale e dagli organismi fossori nei sedimenti prossimi alla superficie. Inoltre, l'attività degli animali che vivono sui fondali dà luogo a un rimescolamento dello strato superiore del sedimento (bioturbazione) che aumenta significativamente il tempo di esposizione ai processi di decomposizione. L'attività di scavo mantiene inoltre attiva una circolazione d'acqua che rifornisce di accettori di elettroni (ossigeno disciolto, solfati) i pori del sedimento, alimentando così la degradazione batterica ossidativa della materia organica (**fig. 1**).

Questi ultimi processi non hanno luogo negli ambienti privi di ossigeno (anossici) poiché, appena si esaurisce la disponibilità di ossigeno molecolare, nessun organismo superiore ai batteri può sopravvivere (Savrda *et al.*, 1984). Le condizioni di assenza di ossigeno sono tossiche per la fauna del meio- e macrobenthos, compresi gli organismi fossori; ciò comporta la formazione di sedimenti laminati indisturbati in cui la circolazione d'acqua è molto limitata (v. ancora fig. 1). In questo genere di ambiente, la conservazione organica viene incrementata dall'assenza di organismi bentonici che si cibano di rifiuti e dalla limitata disponibilità di accettori di elettroni nel sedimento (Demaison e Moore, 1980). La durata dell'esposizione a un ambiente ossigenato è stata riconosciuta come fattore della massima importanza per la preservazione della materia organica nella sequenza sedimentaria e ha dato luogo alla definizione del concetto di 'tempo di esposizione all'ossigeno' (Van Mooy *et al.*, 2002).

È importante notare, però, come la carenza di ossigeno non definisca di per sé un ambiente di deposizione, ma costituisca piuttosto il risultato dello squilibrio tra il consumo e l'apporto di ossigeno molecolare. Il consumo è controllato dall'ossidazione della materia organica da parte degli organismi aerobi, mentre l'apporto è controllato dall'efficienza del trasferimento all'ambiente in questione, mediante diffusione o convezione, dell'ossigeno atmosferico, che rappresenta l'unica sorgente di ossigeno molecolare.

Gli ambienti deposizionali soggetti ad anossia corrispondono sia ad aree di elevata produttività, nelle quali la richiesta di ossigeno è alta a causa dell'ossidazione di grandi quantità di materia organica in via di seppellimento, sia a situazioni caratterizzate da una circolazione limitata di acque superficiali ricche di ossigeno (in contatto con l'atmosfera) verso il fondo, a causa di caratteristiche geomorfologiche come bacini a circolazione ristretta (*silled basins*), bacini profondi e stretti o stratificazioni d'acqua. Queste ultime derivano dalla presenza di diverse masse d'acqua con contrasti di densità molto netti (acqua dolce sovrastante acqua salata più densa o acqua calda sovrastante acqua fredda più densa).

I sistemi caratterizzati da correnti fredde che risalgono verso la superficie forniscono esempi di condizioni anossiche causate dalla produttività. Il livello elevato di produzione organica favorisce la formazione di un nucleo sottostante anossico, che con il tempo genera sulla piattaforma continentale una situazione particolarmente favorevole alla deposizione di rocce madri. In queste zone, l'ingresso di grandi masse di materiali organici biosintetizzati si accompagna alla loro conservazione in acque profonde prive di ossigeno (Demaison e Moore, 1980).

Bacini a circolazione ristretta intracratonici, depressioni su piattaforme carbonatiche, bacini lunghi e stretti

e bacini di rift lunghi e profondi sono esempi di contesti geomorfologici che determinano circolazioni d'acqua stagnanti. Questo tipo di situazione limita il rilascio di ossigeno molecolare all'interno della massa d'acqua.

Il Mar Nero è l'esempio di una situazione in cui acqua dolce di bassa densità, proveniente dai fiumi, giace sopra ad acqua di mare salata, più densa. Ciò provoca una stratificazione di densità che ostacola il rinnovamento di ossigeno nelle acque profonde e che determina anossia. A causa dei loro regimi climatici, i laghi che si trovano a basse altitudini mostrano spesso stratificazioni d'acqua dovute alle differenze di temperatura tra le acque superficiali calde e quelle profonde fredde.

Su scala globale, specifici intervalli temporali noti come eventi oceanici di anossia (OAE) corrispondono a episodi rilevanti per la deposizione su grandi estensioni di sedimenti ricchi di materiali organici (Arthur e Schlanger, 1979). Per esempio, alcuni OAE risultano ben definiti e identificabili durante il Cretaceo: OAE 1a (Aptiano inferiore), OAE 1b (Aptiano superiore-Albiano inferiore), OAE 1c (Albiano superiore) e OAE 2 (limite Cenomaniano-Turoniano). Si ipotizza che questi eventi siano connessi alla stratificazione estensiva delle acque oceaniche; a essi si devono la ridotta aerazione e lo sviluppo di condizioni di scarsa ossigenazione o di assenza totale di ossigeno in zone situate lungo i margini continentali della Tetide tropicale, in mari ristretti intracratonici e nei bacini dell'Oceano Atlantico in espansione. Tali condizioni diedero luogo alla deposizione regionale di rocce madri ricche di materia organica. La Formazione Iabe al largo del Congo e la Formazione La Luna in Venezuela sono esempi di rocce madri prolifiche associate a questi episodi di anossia del periodo Cretaceo.

Trasporto di materia organica. Un aspetto importante della formazione di sedimenti con alto contenuto in sostanza organica è il trasporto della materia organica dal sito di bioproduzione a quello di sedimentazione. A scala di bacino, il trasporto è un fattore determinante per quanto riguarda la conservazione e la distribuzione. La rilevanza del trasporto ai fini della conservazione si collega direttamente a un'estensione del concetto di 'tempo di esposizione agli agenti ossidanti' (compresa l'esposizione all'ossigeno e ad altri ossidanti come i solfati).

In ambiente acquatico, i nuovi composti organici, generati per produzione primaria e trasportati al di sotto della base della zona fotica, sono altamente reattivi e sono candidati, con elevata probabilità, a essere degradati in modo intensivo dagli organismi eterotrofi. In effetti, semplici calcoli di bilancio di massa (la produzione organica rispetto alla quantità di materia organica effettivamente incorporata nei sedimenti sottostanti) suggeriscono l'ipotesi che la degradazione dei detriti di materia organica avvenga in gran parte all'interno della colonna d'acqua. Tale ipotesi risulta sostenuta da esperimenti relativi ai tassi di sedimentazione, che mostrano la distruzione quasi esponenziale di materia organica in funzione del rapporto tra la profondità dell'acqua e il tempo di permanenza (Suess, 1980).

È improbabile che i detriti di materia organica a bassa densità (1-1,7 g/ml), presi singolarmente, possano avere un ruolo significativo nel flusso verticale di materia, a causa del lungo tempo di permanenza nella colonna d'acqua. D'altra parte, la riorganizzazione dei detriti organici e delle particelle di piccole dimensioni, per mezzo di processi fisico-chimici (come la flocculazione) e biologici, produce particelle organo-minerali di grandi dimensioni (pellet fecali, 'neve marina' e aggregati vari) che si depositano più rapidamente e che possono fungere da efficienti portatori di materia organica. Si è dimostrato che una densità e una velocità di deposizione maggiori di queste particelle sono connesse a un'elevata produttività biologica primaria (Dagg e Walser, 1986). Vale la pena di sottolineare ancora che l'elevata produttività non solo provoca il rilascio di grandi quantità di materia organica ma favorisce anche una sua migliore conservazione (richiesta di ossigeno e riorganizzazione dei detriti organici), incrementando l'efficienza del trasporto verso i sedimenti sottostanti. Dunque, la migliore conservazione e la maggiore velocità di deposizione connesse alla elevata produttività spiegano probabilmente la deposizione di sedimenti ad alto contenuto organico in specifici ambienti di acqua profonda, come è stato osservato al largo della Namibia per i sedimenti deposti a partire dal tardo Miocene (Huc *et al*., 2001).

Insieme alla velocità di deposizione delle particelle organiche, la profondità dell'acqua è un parametro cruciale che controlla il destino della materia organica negli ambienti sedimentari. In condizioni favorevoli (produttività, assenza di ossigeno, ecc.), gli ambienti con acque basse rappresentano probabilmente un contesto ottimale per l'accumulo di quantità rilevanti di materia organica. Ciò accade appena il piano del sedimento si viene a trovare al di sotto della zona perturbata dal moto ondoso. Al crescere della profondità, la prolungata esposizione delle particelle organiche all'interno della colonna d'acqua ne favorisce la continua degradazione. La comprensione del ruolo della profondità dell'acqua consente di ampliare le conoscenze sulla distribuzione delle rocce madri dal punto di vista della stratigrafia sequenziale. In un bacino, i processi sedimentari determinano la distribuzione orizzontale della materia organica. Esiste un'ampia documentazione riguardante una correlazione inversa tra il contenuto organico e la dimensione dei granuli del sedimento (Hunt, 1995); questo fenomeno può derivare da un comportamento idraulico equivalente delle particelle organiche e dei sedimenti a grana fine e dall'assorbimento della materia organica in argilla (Ransom *et al*., 1998; Hedges *et al*. 2001). La materia organica tende comunque a separarsi, accumulandosi in centri deposizionali caratterizzati da minore energia

idraulica. Su scala regionale, in mari epicontinentali, questi centri deposizionali tendono a presentarsi nei minimi batimetrici dei bacini; ciò produce una configurazione concentrica, con un aumento centripeto progressivo del contenuto organico dei sedimenti (**fig. 2**). Vi sono prove di questa configurazione 'a occhio di bue' sia in ambienti recenti, come il Mar Caspio, il Mar Nero, il Lago Bogaria in Kenya, ecc., sia nella sequenza sedimentaria, come la Formazione Bazhenov del Giurassico superiore della Siberia occidentale, il Lias del Bacino di Parigi, la Depressione Dongying dell'Oligocene in Cina, le formazioni del Giurassico inferiore nel Mare del Nord settentrionale, ecc. (Huc, 1988a).

Tipologie di materia organica

Le rocce madri sono caratterizzate dalla natura della materia organica contenuta, proveniente dalla fossilizzazione dei resti organici di organismi viventi. Secondo la definizione comune (Durand, 1980), il kerogene è la parte di questa materia organica che non è solubile in solventi organici (come il cloroformio o il cloruro di metilene). Nei sedimenti termicamente immaturi il kerogene costituisce quasi tutta la materia organica presente; quest'ultima può essere più o meno alterata e deriva direttamente dai biopolimeri che formano tessuti e prodotti dei precursori biologici (parte ereditata). Il kerogene contiene anche altri prodotti della policondensazione casuale di componenti intermedi che provengono dalla decomposizione di quei biopolimeri (parte neoformata).

Come già accennato, i principali precursori di questi resti organici sono in prevalenza alghe, batteri e piante superiori. Il contributo relativo di questi precursori e il loro grado di alterazione variano in funzione dell'ambiente deposizionale, che costituisce il fattore principale nella determinazione delle proprietà del kerogene.

Gli organismi viventi sono costituiti da biopolimeri, tra cui proteine, carboidrati (come la cellulosa), lipidi e lignina, quest'ultima presente solo nei tessuti delle piante superiori terrestri. L'idrogeno è l'atomo più abbondante nei composti del petrolio, seguito dal carbonio, e le stesse molecole degli idrocarburi sono composte soltanto da questi due atomi. A questo riguardo, i kerogeni più produttivi in termini di generazione di petrolio sono quelli che presentano la massima concentrazione di idrogeno e la minima di ossigeno. La maggior parte delle proteine e molti carboidrati vengono distrutti nella diagenesi precoce (tra poche decine e un centinaio di metri di seppellimento). Riguardo ai carboidrati, però, dobbiamo sottolineare il fatto che la cellulosa costituisce un'importante eccezione: essendo infatti meno soggetta a decomposizione, può in qualche misura 'sopravvivere' alla diagenesi, senza subire sostanziali modifiche. In generale i composti derivanti da lipidi (molto ricchi di idrogeno), lignina (povera di idrogeno a causa della natura aromatica) e cellulosa (ricca di ossigeno), che sono i più resistenti, sono favoriti nella conservazione e compaiono a concentrazioni relativamente elevate nella materia organica fossilizzata finale. Il kerogene, in parte neoformato e in parte ereditato, mantiene quindi una traccia chimica, più o meno alterata, dei suoi precursori.

Negli ambienti detritici (per esempio, deltizi) il contributo delle piante superiori terrestri porta a una presenza preferenziale di materiale ligneo-cellulosico (frammenti di legno, ecc.), caratterizzato da un basso rapporto atomico H/C e da un elevato contenuto di ossigeno. Ciò dà luogo a un kerogene meno prolifico in termini di generazione di idrocarburi rispetto a quello derivante da alghe (per esempio, fitoplancton) o da materiale batterico. Nessuno di questi ultimi tipi di organismi contiene infatti lignina: le alghe sono più povere di cellulosa (presente soprattutto nelle membrane cellulari) rispetto alle piante superiori e i batteri ne sono del tutto privi.

I rapporti atomici H/C e O/C del kerogene vengono convenzionalmente utilizzati per classificare la materia organica dei sedimenti in tre 'tipologie' classiche principali, legate schematicamente ai tre principali ambienti deposizionali (**fig. 3**): Tipo I ($H/C<1,6$; $O/C<0,1$), in ambienti lacustri; Tipo II ($1,2<H/C<1,6$; $0,1<O/C<0,2$), in ambienti marini; Tipo III ($H/C<1,2$; $O/C>0,2$), in ambienti detritici continentali o marini (come i delta dei fiumi).

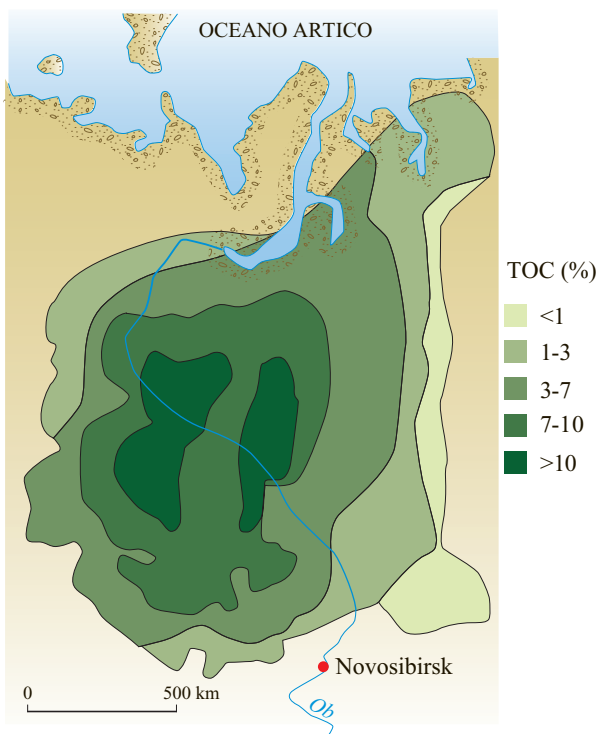



fig. 2. Distribuzione regionale del contenuto in carbonio di origine organica nella Formazione Bazhenov nella Siberia occidentale (Kontorovich, 1984).

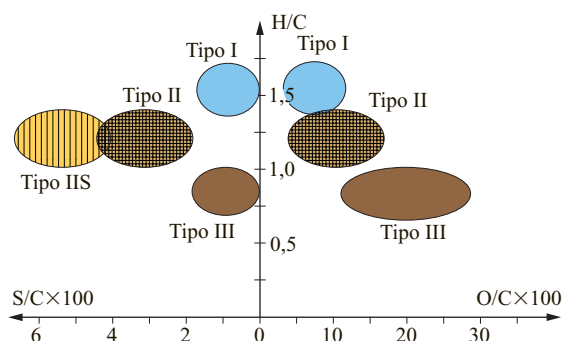



fig. 3. Confronto tra la composizione in elementi dei diversi tipi di kerogene termicamente immaturo. La composizione viene espressa mediante un diagramma che mostra l'intervallo dei rapporti atomici H/C rispetto a O/C, e H/C rispetto a S/C, per kerogeni appartenenti ai Tipi I, II, IIS e III.

Lungi dall'essere una rigida classificazione genetica, questa suddivisione dà semplicemente un'idea dei valori dei parametri H/C e O/C, che a loro volta forniscono informazioni sul potenziale petrolifero iniziale della materia organica (Durand, 1980).

I seguenti valori (percentuale del kerogene in peso) sono indicativi della quantità di componenti affini al petrolio potenzialmente rilasciati dai diversi tipi di kerogene durante l'evoluzione termica: Tipo I: ≈60-70%; Tipo II: ≈40-60%; Tipo III: ≈15-25%.

Storicamente la definizione di queste tipologie è stata adottata in relazione a serie di riferimento specifiche (Tissot e Welte, 1984; Vandenbroucke e Largeau, in corso di stampa), tra le quali: Tipo I: Eocene, formazione di scisti del Green River (Utah, Stati Uniti); Tipo II: scisti del Toarciano inferiore, Europa occidentale (vi appartengono gli Schistes Carton del Bacino di Parigi e il Posidonian Schieffer in Germania); Tipo III: Cretaceo superiore dal Bacino Douala (Camerun) e Miocene del delta del Mahakam (Kalimantan, Borneo, Indonesia).

Una differenza importante tra la materia organica accumulata in ambienti marini e lacustri è costituita dal fatto che la degradazione anaerobia avviene in presenza di solfati in ambiente marino e generalmente in assenza di questi nei laghi. Ne consegue che la degradazione anaerobia della materia organica in ambiente marino corrisponde a una ossidazione (i solfati giocano il ruolo di accettori di elettroni), producendo H_2S. La degradazione anaerobia della materia organica in acqua dolce corrisponde invece a una fermentazione, alla quale può associarsi un'attività di metanogenesi che dà luogo alla formazione di metano (come il gas delle paludi).

Un'altra caratteristica della composizione del kerogene è il suo contenuto in zolfo. Oltre a essere un fattore determinante per la qualità degli idrocarburi generati (oli ricchi di zolfo rispetto a oli non solforosi o 'dolci'), lo zolfo influisce anche sul comportamento cinetico del kerogene durante le trasformazioni termiche ed è un componente secondario dei tessuti viventi. Il contenuto di zolfo di un determinato kerogene viene acquisito di fatto per incorporazione, durante le primissime fasi della sua evoluzione geologica (diagenesi precoce). È probabile che un kerogene sia ricco di zolfo se si è depositato in ambiente marino (a causa della presenza di solfati), in condizioni di assenza di ossigeno (formazione anaerobia di H_2S e di composti polisolfati) e di impoverimento di ferro. In questa situazione i composti inorganici dello zolfo interagiscono con quelli organici e vengono incorporati nel kerogene come componenti organici solforati. Un kerogene ricco di zolfo si associa quindi spesso ad ambienti ricchi di carbonati e di silice; il ferro, quando è presente, ha la proprietà di purificare in modo particolare i composti dello zolfo e forma precursori della pirite. Tali condizioni, che generalmente si accompagnano ad ambienti silicoclastici, favoriscono la formazione di materia organica più povera di zolfo (v. ancora fig. 3). I kerogeni marini ricchi di zolfo sono stati classificati in un sottotipo particolare, denominato Tipo IIS.

Distribuzione spaziale e temporale delle rocce madri

Principali habitat delle rocce madri. La maggior parte delle rocce a contenuto organico si deposita in condizioni geologiche, oceanografiche e climatiche specifiche, come per esempio:

- depressioni intracratoniche sommerse durante periodi caratterizzati da livelli elevati del mare, spesso separate dal mare aperto da soglie sottomarine e quindi soggette a diventare anossiche. Il rifornimento di sostanze nutrienti per la produttività acquatica è assicurato dai territori continentali circostanti. Tra gli esempi documentati di questi scenari si annoverano la Formazione Bazhenov del Giurassico superiore della Siberia occidentale, il Mare Interno occidentale del Cretaceo inferiore negli Stati Uniti e il Lias inferiore del Bacino di Parigi e del Bacino Tedesco;
- bacini marginali associati a depressioni all'interno di complessi di piattaforma carbonatica. Ne sono esempi le rocce madri depositate nel Golfo Persico durante il Giurassico superiore e il Cretaceo: formazioni Hanīfa, Shilaif, Shuaiba, Kahzdumi, ecc.;
- piattaforme e scarpate continentali, associate a correnti fredde di risalita. Una situazione di questo tipo si incontra nella Formazione Monterey del Miocene della California;
- rift all'interno dei quali tendono a svilupparsi rocce madri lacustri in climi umidi. Negli ambienti attuali vi sono molti esempi di laghi con sedimenti particolarmente ricchi di materia organica, come il Lago Kivu e il Lago Tanganica; lo stesso si verifica nel contesto

geologico, come nel Cretaceo inferiore del margine tra Africa e America Meridionale, formazioni Bucamazi e lago Feia del Brasile e nell'Eocene-Oligocene della formazione Pematang di Sumatra;

- bacini lunghi e stretti connessi alle prime fasi dell'apertura degli oceani, che tendono a sviluppare condizioni di anossia una volta invasi dalle acque marine, come nei casi della Formazione Kimmeridge Clay del Giurassico superiore del Mare del Nord e delle rocce madri del Cretaceo dell'Atlantico meridionale;
- delta fluviali che contengono spessi depositi di argille ricche di materia organica e carbone, come, per esempio, il delta del Mahakam del Miocene del Kalimantan, in Indonesia, e il delta del Niger del Terziario.

Distribuzione stratigrafica delle rocce madri. È noto che il contenuto medio di materia organica nelle rocce sedimentarie varia in modo notevole: da scarso (meno dello 0,5%) a medio (dal 5% al 40%, nelle argille) fino ad abbondante (quasi il 100%, nei carboni originati da alghe e humus). Su scala globale la distribuzione cronostratigrafica di questi sedimenti è irregolare: sembrano esservi accumuli rilevanti di materia organica sedimentaria, e quindi di possibili rocce madri, concentrati in un numero limitato di intervalli stratigrafici specifici, mentre si stima che l'abbondanza di rocce madri in periodi geologici differenti sia molto inferiore (Bois *et al.*, 1982; Klemme e Ulmishek, 1991).

Secondo vari studi, i sei intervalli temporali più importanti per quanto riguarda il contributo relativo di rocce madri sono: Siluriano (450-420 Ma), 18-20%; Devoniano superiore-Carbonifero inferiore (380-340 Ma), 14-18%; Carbonifero superiore-Permiano inferiore (310-280 Ma), 13-18%; Giurassico superiore (170-150 Ma), 15-17%; Cretaceo medio-superiore (110-90 Ma), 17-24%; Oligocene-Miocene (40-5 Ma), 7-14% (Klemme e Ulmishek, 1991; Huc *et al.*, in corso di stampa).

La **fig. 4** mostra un grafico del seppellimento globale di carbonio organico durante il Fanerozoico (545-0 Ma), basato sulle misurazioni isotopiche del carbonio (Berner, 2003), e il suo confronto con la curva della velocità di accumulo di materia organica nelle rocce madri (sedimenti con TOC, Total Organic Carbon, >3%; Huc *et al.*, in corso di stampa) e con la curva dell'intensità di degassificazione tettonica, normalizzata al valore attuale (Berner e Kothavala, 2001). Il diagramma mostra che i picchi di degassificazione di CO_2 sono in fase con l'accumulo globale di materia organica nei sedimenti e con la formazione di quantità significative di rocce madri.

Si può tentare di interpretare questa relazione attraverso il ciclo biogeochimico del carbonio (Holland, 1978; Westbroek, 1992) e i risultati degli studi di modellizzazione di Robert A. Berner (Berner e Kothavala, 2001). I modelli utilizzati indicano che l'incremento di pressione parziale di CO_2 nell'atmosfera (P_{CO_2}) favorisce un aumento della disgregazione chimica delle rocce, influenzato principalmente dalle piante che rompono e distruggono chimicamente gli strati rocciosi più superficiali mediante l'azione delle radici e dei microrganismi a esse associati, a livello della rizosfera. Tali microrganismi producono acidi aggressivi allo scopo di estrarre dai minerali le sostanze nutrienti, i metalli e gli oligoelementi necessari alla loro crescita. La disgregazione chimica sulle masse continentali produce forme ioniche come Ca^{2+}, HCO_3^- e

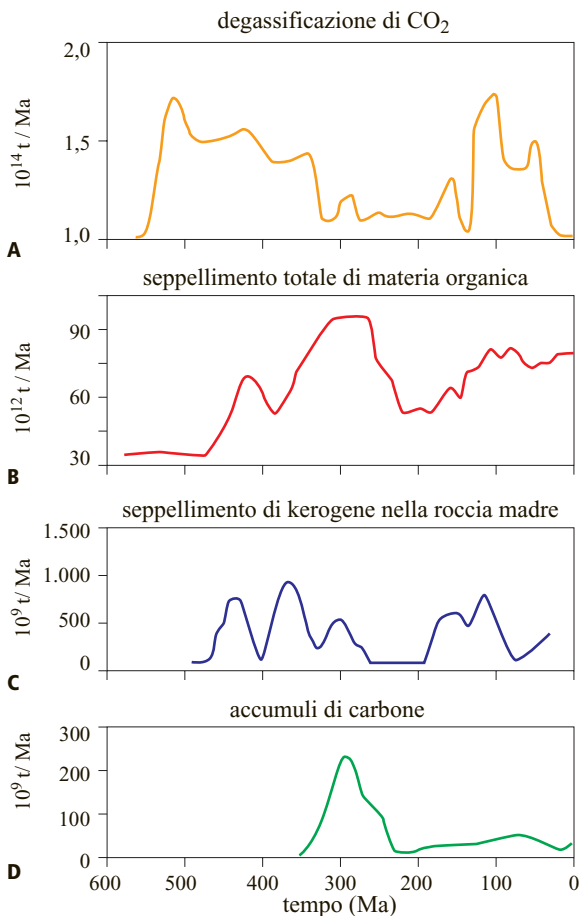



fig. 4. Confronto tra la degassificazione secolare di CO_2 e l'accumulo di materia organica fossile durante il Fanerozoico:
A, degassificazione di CO_2 della Terra (Berner e Kothavala, 2001), ipotizzando che la percentuale di CO_2 nelle sostanze volatili prodotte dalla degassificazione della Terra sia rimasta costante durante tutto il Fanerozoico;
B, seppellimento totale di materia organica (Berner, 2003), ipotizzando che il contenuto medio in carbonio della materia organica sedimentaria sia dell'80%;
C, seppellimento del kerogene; questo grafico prende in considerazione soltanto il kerogene derivante da rocce madri ricche di materia organica, con TOC >3% (Huc *et al.*, in corso di stampa);
D, accumuli di carbone, sulla base delle riserve attuali (Ronov *et al.*, 1980).

le sostanze nutrienti che penetrano nella superficie terrestre e nelle acque sotterranee. Gli ioni Ca^{2+} e HCO_3^- disciolti vengono trasportati verso il mare, dove precipitano come carbonati, principalmente attraverso processi biologici. Questi depositi di carbonati finiscono per agire come un bacino di ricezione di CO_2 atmosferico.

Si può notare che, con l'eccezione del Siluriano, i periodi di incremento di accumulo di materia organica corrispondono agli intervalli di maggiore accumulo di carbonati (Ronov *et al.*, 1980). Entrambi i fenomeni portano a una sequestrazione naturale di CO_2 durante periodi di aumento di CO_2 atmosferico. L'aumento della P_{CO_2} induce un fenomeno di feedback negativo che finisce per ridurre il CO_2 atmosferico, che si deposita sotto forma di carbonati. Questi depositi rappresentano la maggiore riserva di carbonio nella crosta terrestre (75%), mentre la percentuale rimanente (25%) è rappresentata dalla materia organica sedimentaria (Hayes *et al.*, 1999).

Il processo di fotosintesi controlla l'intensità della disgregazione chimica. Quando l'attività fotosintetica aumenta, si intensifica anche la formazione del suolo, che diventa più profondo a mano a mano che le piante terrestri assorbono la quantità necessaria di sostanze nutrienti di origine minerale. Tali sostanze nutrienti, attivamente riciclate dalle piante terrestri, finiscono poi per essere trasportate, insieme agli ioni Ca^{2+} e HCO_3^-, verso i laghi e il mare, incrementando così la produttività del plancton, per il quale la disponibilità di sostanze nutrienti è il principale fattore limitante (Holland, 1978). Di conseguenza un aumento dei livelli di P_{CO_2} si può considerare come un elemento potenzialmente molto importante per l'incremento dell'accumulo di materia organica. Se si considerano costanti tutti gli altri parametri, un aumento di P_{CO_2} è stato in effetti considerato responsabile di un sostanziale incremento (fertilizzazione a mezzo di CO_2) della produttività primaria delle piante terrestri (Mellilo *et al.*, 1993). Questo aumento favorisce anche la disgregazione chimica e l'ingresso di sostanze nutrienti nel terreno, nei corsi d'acqua e, infine, nei mari e negli oceani. Si può quindi ipotizzare che l'aumento secolare di CO_2 atmosferico (cicli di primo e secondo ordine), sebbene agisca in modo indiretto, rappresenti un fattore chiave per la deposizione di rocce madri all'interno di determinati livelli stratigrafici, su scala globale. La fertilizzazione da CO_2 della biomassa terrestre comporta un'accelerazione nella formazione di suoli più profondi, associata a un aumento della disgregazione chimica. Tale aumento della disponibilità di sostanze nutrienti su scala globale favorisce quindi la produttività in ambienti legati all'acqua e l'accumulo di materia organica nei sedimenti.

Il modello dà un grande rilievo al ruolo della produttività primaria nella formazione di sedimenti ricchi di materia organica su scala globale e a lungo termine (cicli di primo e secondo ordine). Nello stesso tempo si concilia con la correlazione osservata tra gli intervalli di tempo geologico in cui si generano grandi quantità di rocce madri e gli episodi di aumento di CO_2 atmosferico dovuti a un incremento dell'attività tettonica. D'altra parte, questi periodi caratterizzati da maggiori velocità di subduzione, metamorfismo e vulcanismo, che immettono CO_2 nell'atmosfera, sono anche periodi in cui il livello dei mari è alto. In queste epoche ampie regioni della piattaforma continentale sono sommerse: si generano così diffusamente mari intracratonici che forniscono le condizioni, su scala globale, per una migliore conservazione della materia organica di provenienza biologica (Tissot e Welte, 1984). La maggior parte di questi periodi è inoltre caratterizzata da estesa deposizione di carbonati (v. sopra) sui margini continentali, deposizione che spesso forma ampie piattaforme ospitanti bacini interni poco profondi. Questi scenari deposizionali, che comprendono mari epicontinentali e bacini interni alla piattaforma, favoriscono la formazione di ambienti deposizionali in bacini poco profondi, isolati o ristretti, in cui la massa d'acqua è soggetta allo sviluppo di condizioni di assenza di ossigeno sui fondali a causa del mancato rinnovamento dell'ossigeno disciolto. Inoltre la materia organica in fase di deposizione ha un tempo di permanenza limitato all'interno di una colonna d'acqua di scarso spessore. I due fattori insieme determinano una diminuzione del 'tempo di esposizione all'ossigeno' per la materia organica in via di accumulazione e ciò aumenta le sue possibilità di conservazione (Van Mooy *et al.*, 2002). L'intero processo si può definire come una eutrofizzazione indotta da CO_2.

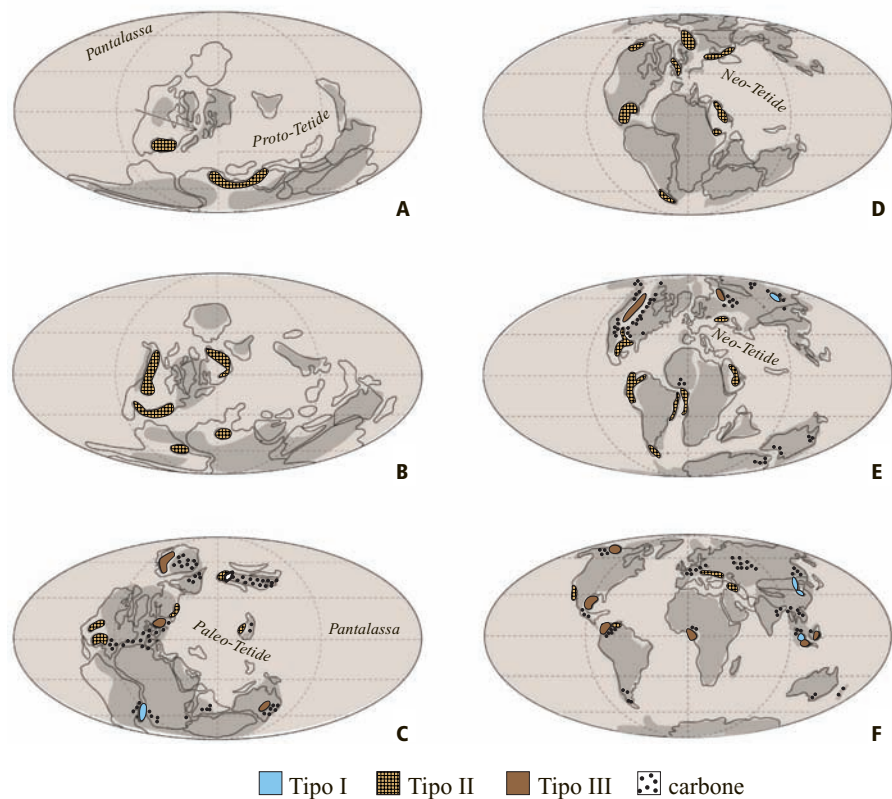
Sebbene, a partire dal tardo Proterozoico, vi sia un'ampia documentazione di depositi ricchi di materia organica che si comportano come rocce madri, la prima comparsa generalizzata di vere e proprie rocce madri su scala globale corrisponde all'avvento delle piante terrestri durante il Siluriano. Questa circostanza è importante, in quanto le piante terrestri contribuiscono alla formazione del suolo e alla disgregazione chimica. Prima del Siluriano medio la superficie della terraferma era probabilmente formata da rocce in affioramento oppure era coperta da sottili protosuoli microbici (Algeo *et al.*, 2001).

Quando si considera la distribuzione a una scala di primo ordine, si può notare un evidente scarto tra i tempi di massimo accumulo di masse di materia organica nelle rocce madri e i tempi di maggiore presenza di carbone e di rocce madri di Tipo III (Ronov *et al.*, 1980; Bois *et al.*, 1982; Klemme e Ulmishek, 1991), come si vede dal cambiamento del rapporto tra carbone + Tipo III e totale delle rocce madri (Berner, 2003). Questo caratterizza sia il megaciclo del Paleozoico sia quello del Mesozoico (v. ancora fig. 4; **fig. 5**). I giacimenti di carbone e rocce madri di Tipo III sono scarsi durante l'intervallo Devoniano superiore-Carbonifero inferiore, ricco di depositi organici, mentre diventano abbondanti durante il successivo intervallo Carbonifero superiore-Permiano inferiore, che tende a un ulteriore aumento dei depositi organici. Analogamente, i

giacimenti di carbone risultano limitati durante il Giurassico superiore, che pure presenta una certa ricchezza di depositi organici, ma diventano più abbondanti durante gli intervalli del Cretaceo medio-tardo e dell'Oligo-Miocene, verso la fine del megaciclo mesozoico. L'evoluzione biologica naturale della biomassa terrestre, causata dalla progressiva colonizzazione dei continenti da parte delle piante terrestri, potrebbe spiegare lo spostamento della distribuzione di carboni e rocce madri di Tipo III verso la fine del megaciclo paleozoico.

Tuttavia è necessario fornire un altro modello per spiegare questo ricorrente slittamento temporale nel caso del secondo megaciclo. Vi è accordo sul fatto che l'accumulo di strati di carbone richieda un equilibrio tra l'apporto di materiale sedimentario e lo spazio disponibile per l'accumulo. Lo scenario più favorevole per grossi accumuli di carbone corrisponde a un regime deposizionale di accatastamento verticale, accompagnato da una moderata velocità di cambiamento del livello di base, in un sistema caratterizzato da subsidenza continua e regolare (Diessel, 1992; McCabe e Parrish, 1992; Bohacs e Suter, 1997). Su scala planetaria si può immaginare che una tale condizione si sia determinata alla fine delle principali fasi orogeniche, grazie al rilassamento globale dello stato tensionale accumulato nell'attività tettonica (Dewey, 1988). In ambito continentale questo modello si applica ai principali bacini di avampaese, collocazioni tipiche per i giacimenti di carbone, come la serie di carboni del Carbonifero dell'Europa settentrionale e degli Appalachi, i giacimenti di carbone associati al Mare interno occidentale del Cretaceo inferiore dell'America Settentrionale e gli strati di carboni del Terziario di Guaduas, in Colombia. Analogamente, in ambiente oceanico, il progressivo raffreddamento della crosta oceanica in via di invecchiamento sui margini continentali passivi rappresenta un altro scenario che prevede la possibilità di creare uno spazio considerevole per l'accumulo di importanti sistemi deltizi, come quelli del Terziario dei margini dell'Atlantico meridionale. In questo contesto la rara presenza di depositi di carbone e rocce madri di Tipo III all'inizio e al culmine dei megacicli di primo ordine, e la loro abbondanza nei periodi appena successivi, possono essere spiegati con la constatazione che le condizioni tettoniche globali sono molto più favorevoli all'accumulo di carbone al termine delle principali fasi orogenetiche.

Su scala regionale si osserva spesso una presenza simultanea di materia organica di Tipo III (compresi depositi di carbone) e di rocce madri lacustri di Tipo I nei sei intervalli temporali considerati (v. ancora fig. 5). Questo potrebbe essere connesso a condizioni climatiche favorevoli all'accumulo di materia organica nei laghi e alla formazione di vasti giacimenti di carbone. Ciò potrebbe anche dipendere dal fatto che le masse d'acqua dei corrispondenti paleolaghi avrebbero beneficiato della vicinanza di vegetazione terrestre che forniva sostanze nutrienti, dando luogo a un'elevata produttività acquatica.

fig. 5. Distribuzione schematica delle principali rocce madri: A, Siluriano (450-420 Ma); B, Devoniano superiore-Carbonifero inferiore (380-340 Ma); C, Carbonifero superiore-Permiano inferiore (310-280 Ma); D, tardo Giurassico (170-150 Ma); E, Cretaceo medio-superiore (110-90 Ma); F, Oligocene-Miocene (40-5 Ma).

Le rocce madri nel quadro della stratigrafia sequenziale. In base ai concetti di stratigrafia sequenziale, alcuni autori hanno notato una possibile relazione tra i principali periodi di accumulo di materia organica nelle rocce e l'aumento di primo e secondo ordine del livello dei mari controllato da riaggiustamenti tettonici crostali (Tissot e Welte, 1984; Huc, 1991). Ciò ha portato a ipotizzare che le situazioni stratigrafiche più favorevoli allo sviluppo delle rocce madri corrispondano a superfici di downlap (terminazione basale di strati a geometria sigmoidale su una superficie suborizzontale) a scala globale connesse a importanti cicli di ingressione marina sui continenti (Duval *et al*., 1998). Questa relazione vale anche per le variazioni eustatiche rapide e a breve termine dei cicli di terzo e quarto ordine. Gli intervalli caratterizzati da ricchezza di materia organica sono di solito associati alla cosiddetta *maximum flooding surface* e più in generale alla fine della retrogradazione dei sistemi deposizionali verso le aree costiere e all'inizio della progradazione dei sistemi deposizionali verso il mare aperto, cioè fino a quando la deposizione avviene al di sotto della zona perturbata dal moto ondoso (Pasley *et al*., 1991). Questa collocazione stratigrafica è ben documentata per il Kimmeridgiano-Titoniano dell'Europa nordoccidentale, per il Lias del Bacino di Parigi, per la Formazione Paradox (Carbonifero superiore) degli Stati Uniti occidentali e per la Formazione Natih (Cenomaniano-Turoniano) dell'Oman settentrionale.

Un simile scenario può essere spiegato con la presenza, contemporanea o meno, di diverse condizioni favorevoli alla sedimentazione di rocce madri che si verificano durante lo sviluppo dei sistemi deposizionali, tra cui:

- la presenza di mari intracratonici estesi, favoriti dallo stazionamento alto del livello del mare, nei quali l'elevata concentrazione di materia organica può essere determinata dall'immissione di sostanze nutrienti portate dai fiumi che drenano i prodotti della disgregazione chimica delle superfici continentali circostanti, o dall'immissione di sostanze nutrienti provenienti da livelli del suolo precedentemente esposti, a causa dell'erosione dovuta all'inondazione progressiva delle aree costiere (Katz, 1994);
- la presenza di bacini poco profondi, isolati e a circolazione ristretta, che favoriscono la formazione di condizioni di anossia sui fondali, dovute alla mancata sostituzione dell'ossigeno disciolto (Demaison e Moore, 1980). Questo implica, inoltre, la presenza di una colonna d'acqua di spessore limitato, che riduce il tempo di permanenza della materia organica durante la deposizione;
- l'aumento della concentrazione della materia organica in bacino dovuta essenzialmente alla ridotta diluizione con apporti clastici/carbonatici rimasti intrappolati in aree più marginali. In alcuni casi questo porta le rocce madri a essere rappresentate da sezioni condensate (Creaney e Passey, 1993; van Buchem *et al*., in corso di stampa).

Conclusioni

Le rocce madri hanno un ruolo chiave nella formazione di accumuli di olio e di gas nei sistemi petroliferi. Le condizioni specifiche della loro formazione, i fattori che determinano il loro contenuto in materia organica e la loro qualità, come anche l'origine della loro distribuzione geografica e stratigrafica, sono stati oggetto, negli ultimi decenni, di molti studi. I concetti elaborati vengono oggi ampiamente utilizzati, insieme alle sezioni sismiche (v. cap. 2.3), ai *wireline logs* e ai dati raccolti in pozzo, attraverso una serie di approcci analitici che consentono la determinazione delle caratteristiche delle rocce madri (tipo e contenuto organico) alla scala del campione. I modelli che ne derivano possono essere utilizzati come guida per valutare la presenza, la qualità, lo spessore, la distribuzione stratigrafica e le dimensioni laterali degli strati di roccia madre nei bacini sedimentari, e forniscono dati migliori da inserire nei modelli numerici elaborati per descrivere l'evoluzione dei bacini e dei sistemi petroliferi associati (v. cap. 2.4).

Bibliografia citata

Algeo T.J. *et al*. (2001) *Effects of the middle to late Devonian spread of vascular land plants on weathering regimes, marine biota, and global climate*, in: Gensel P.G., Edwards D. (editors) *Plants invade the land. Evolutionary and environmental perspectives*, New York, Columbia University Press, 213-236.

Arthur M.A., Schlanger S.O. (1979) *Middle Cretaceous "Oceanic Anoxic Events" as casual factors in development of reef-reservoired giant oil fields*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 63, 870-885.

Berner R.A. (2003) *The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition*, «Nature», 426, 323-326.

Berner R.A., Kothavala Z. (2001) *GEOCARB III. A revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time*, «American Journal of Science», 301, 182-204.

Bohacs K., Suter J. (1997) *Sequence stratigraphic distribution of coaly rocks. Fundamental controls and paralic examples*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 81, 1612-1639.

Bois C. *et al.* (1982) *Global geologic history and distribution of hydrocarbon reserves*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 66, 1248-1270.

Bordenave M.L. (edited by) (1993) *Applied petroleum geochemistry*, Paris, Technip.

Buchem F.S.P. van *et al.* (in corso di stampa) *Stratigraphic control on the distribution of carbonates source rocks. The 3rd, 4th and 5th order scale, with special attention to the role of climate and sediment flux*, in: Harris N.H., Pradier B. (editors) *The depositon of organic rich sediments models, mechanisms and consequences*, Tulsa (OK), SEPM.

Calvert S.E., Pedersen T.F. (1992) *Organic accumulation and preservation in marine sediments. How important is*

anoxia?, in: Whelan J.K., Farrington J.W. (edited by) *Organic matter. Productivity, accumulation, and preservation in recent and ancient sediments*, New York, Columbia University Press, 231-263.

Creaney S., Passey Q.R. (1993) *Recurring patterns of total organic carbon and source rock quality within a sequence stratigraphic framework*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 77, 386-401.

Dagg M. J., Walser W.E. (1986) *The effect of food concentration on faecal pellet size in marine copepods*, «Limnology and Oceanography», 31, 1066-1071.

De Leeuw J.W., Largeau C. (1993) *A review of macromolecular compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation*, in: Engel M.H., Macko S.A. (editors) *Organic geochemistry. Principles and applications*, New York, Plenum Press, 23-72.

Demaison G.J., Moore G.T. (1980) *Anoxic environments and oil source bed genesis*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 64, 1179-1209.

Dewey J.F. (1988) *Extensional collapse of orogens*, «Tectonics», 7, 1123-1139.

Diessel C.F.K. (1992) *Coal-bearing depositional systems*, Berlin-New York, Springer.

Durand B. (1980) *Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen*, in: Durand B. (editor) *Kerogen, insoluble organic matter from sedimentary rocks*, Paris, Technip, 13-34.

Duval B. *et al*. (1998) *Stratigraphic cycles and major marine source rocks*, in: Graciansky P.C. *et al.* (editors) *Mesozoic and cenozoic sequence stratigraphy of European basins*, Tulsa (OK), SEPM, 43-51.

Hayes J.M. *et al.* (1999) *The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma*, «Chemical Geology», 161, 103-125.

Hedges J.I. *et al*. (2001) *Evidence for non-selective preservation of organic matter in sinking marine particles*, «Nature», 409, 801-804.

Holland H.D. (1978) *The chemistry of the atmosphere and oceans*, New York-Chichester, John Wiley.

Huc A.-Y. (1988a) *Aspects of depositional processes of organic matter in sedimentary basins*, «Organic Geochemistry», 13, 433-443.

Huc A.-Y. (1988b) *Sedimentology of organic matter*, in: Frimmel F. H., Christman R. F. (editors) *Humic substances and their role in the environment. Report of the Dahlem workshop*, Berlin, 29 March-3 April, 215-243.

Huc A.-Y. (1991) *Strategy for source rock identification in sedimentary basins*, in: *Proceedings of the 13th World petroleum congress*, Buenos Aires, 20-25 October, v. II, 85-93.

Huc A.-Y. *et al.* (2001) *Organic sedimentation in deep offshore settings. The Quaternary sediments approach*, «Marine and Petroleum Geology», 18, 513-517.

Huc A.-Y. *et al*. (in corso di stampa) *Stratigraphic control on source rocks distribution. First and second order scale*, in: Harris N.B., Pradier B. (editors) *The deposition of organic carbon rich sediments models, mechanisms and consequences*, Tulsa (OK), SEPM.

Hunt J.M. (1995) *Petroleum geochemistry and geology*, New York, W.H. Freeman.

Katz B.J. (editor) (1994) *Petroleum source rocks*, Berlin-New York, Springer.

Klemme H.D., Ulmishek G.F. (1991) *Effective petroleum source rocks of the world. Stratigraphic distribution and controlling depositional factors*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 75, 1809-1851.

Kontorovich A.E. (1984) *Geochemical methods for the quantitative evaluation of the petroleum potential of sedimentary basins*, in: Demaison G.J., Murris R.J. (edited by) *Petroleum geochemistry and basin evaluation*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 79-110.

Largeau C. *et al.* (1990) *Occurrence and origin of "ultralaminar" structure in "amorphous" kerogens of various source rocks and oil shales*, «Organic Geochemistry», 16, 889-895.

McCabe P.J., Parrish J.T. (1992) *Tectonic and climatic controls on the distribution and quality of cretaceous coals*, in: McCabe P.J., Parrish J.T. (editors) *Controls on the distribution and quality of cretaceous coals*, Boulder (CO), Geological Society of America, 1-15.

Magoon L.B., Dow W.G. (1994) *The petroleum system. From source to trap*, «American Association of Petroleum Geologists. Memoir», 60.

Mellilo J.M. *et al.* (1993) *Global climate change and terrestrial net primary production*, «Nature», 363, 234-240.

Mooy B.S.A. van (2002) *Impact of suboxia on sinking particulate organic carbon. Enhanced carbon flux and preferential degradation of amino acids via denitrification*, «Geochimica et Cosmochimica Acta», 66, 457-465.

Pasley M.A. *et al.* (1991) *Organic matter variations in transgressive and regressive shales*, «Organic Geochemistry», 17, 483-509.

Pedersen T.F., Calvert S.E. (1990) *Anoxia versus productivity. What controls the formation of organic rich sediments and sedimentary rocks?*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 74, 454-466.

Ransom B. *et al.* (1998) *Organic matter preservation on continental slopes. Importance of mineralogy and surface area*, «Geochimica et Cosmochimica Acta», 62, 1329-1345.

Ronov A.B. *et al.* (1980) *Quantitative analysis of phanerozoic sedimentation*, «Sedimentary Geology», 25, 311-325.

Savrda C.E. *et al.* (1984) *Development of a comprehensive oxygen-deficient marine biofacies model. Evidence from Santa Monica, San Pedro and Santa Barbara basins, California continental borderland*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 68, 1179-1192.

Suess E. (1980) *Particulate organic carbon flux in the ocean-surface productivity and oxygen utilization*, «Nature», 288, 260-263.

Tissot B.P., Welte D.H. (1984) *Petroleum formation and occurrence*, Berlin-New York, Springer.

Tyson R.V. (1995) *Sedimentary organic matter. Organic facies and palynofacies*, London, Chapman & Hall.

Vandenbroucke M., Largeau C. (in corso di stampa) *Kerogen. Origin, evolution and structure*, «Organic Geochemistry».

Westbroek P. (1992) *Life as a geological force. Dynamics of the Earth*, New York, W.W. Norton.

Alain-Yves Huc

Institute Français du Pétrole
Reuil-Malmaison, Francia

2.1

Programmazione dell’attività esplorativa

2.1.1 Definizione dell’attività

L’esplorazione è la prima fase del ciclo petrolifero e comprende tutte le attività relative alla ricerca degli idrocarburi. In letteratura (Langenkamp, 1994; Williams e Meyers, 2003) il termine esplorazione viene definito come «la ricerca di olio e gas [...] e include rilievi aerei, rilievi geofisici, studi geologici, carotaggi e perforazione di pozzi di ricerca». Altre classificazioni includono l’esplorazione nel senso più ampio di sviluppo di un giacimento (*reservoir development*). Comunque, secondo la definizione universalmente accettata, l’esplorazione è una fase del ciclo petrolifero finalizzata al rinvenimento di accumuli di idrocarburi e a tale scopo fa ricorso a diverse discipline scientifiche. L’esploratore è un geologo che, avvalendosi dei dati ottenuti impiegando varie metodiche, elabora un modello geologico dell’area e, sulla base di tutti i dati geologici e geofisici raccolti e valutati in un contesto generale, formula le sue ipotesi di lavoro. Nel contesto statunitense esistono due categorie di esploratori: i ‘generalisti’ in grado di valutare i dati nel loro insieme e gli ‘specialisti’ che acquisiscono e interpretano dati specifici, per esempio, micropaleontologi, sismologi, log-analisti, sedimentologi, geochimici. Gli specialisti appaiono sulla scena petrolifera alla fine degli anni Venti (prima era il geologo che gestiva tutto soffermandosi sull’aspetto essenziale della ricerca), enfatizzando l’importanza di strumenti interpretativi quali la stratigrafia, la sedimentologia, la petrografia delle rocce clastiche e carbonatiche, l’analisi dei log.

Nell’ambito delle attività di una compagnia petrolifera, l’esplorazione ha il compito di fornire le informazioni necessarie per individuare le opportunità migliori nella scelta delle aree e nella gestione delle operazioni di ricerca sui blocchi acquisiti. Responsabilità inerente all’esplorazione è, inoltre, gestire il rischio insito nell’attività, selezionando fra una serie di opzioni quella migliore in termini probabilistici ed economici (v. oltre). Il rischio è una componente fisiologica dell’attività di esplorazione nei suoi diversi stadi. Comporta per esempio dei rischi richiedere un permesso di ricerca sulla base di dati più o meno dettagliati facendosi carico di successivi obblighi di lavoro (numero di pozzi da perforare, impegni finanziari), come anche decidere di perforare un pozzo piuttosto che un altro. Non è possibile eliminare del tutto la componente di rischio, ma solo gestirla al meglio. Alcune scelte relative all’esplorazione hanno carattere strategico, come quella tra aree vergini a rischio elevato, che hanno minori probabilità di successo, e aree presenti in bacini maturi, dove i risultati sono più facili ma le scoperte modeste.

Nella sequenza delle attività che caratterizzano il ciclo petrolifero, l’esplorazione si pone in una fase iniziale molto delicata perché rappresenta sempre l’attivazione di un processo dal quale, a seconda del risultato (successo o insuccesso), dipendono le future scelte economiche del progetto. Nel caso di un successo minerario (scoperta), il periodo di tempo per mettere in produzione l’accumulo trovato può essere significativamente lungo (da 20 a 100 anni a seconda della dimensione del giacimento scoperto).

Nell’esempio della **fig. 1** è rappresentato il peso occupato dall’esplorazione nell’arco dell’intero progetto petrolifero, in termini di tempo e di investimenti. L’esplorazione incide rispettivamente per il 14% in termini di tempo e per il 7% in termini di investimenti. È chiaro che l’esplorazione pesa profondamente sulla redditività di un progetto petrolifero rispetto alle altre fasi del ciclo. A modesti capitali di rischio investiti possono infatti corrispondere risultati economici apprezzabili.

2.1.2 Esame e definizione dei dati tecnici disponibili

Quando si affronta la ricerca in un bacino o in un’area che include bacini diversi, si deve innanzitutto verificare la quantità e la qualità dei dati disponibili. In aree poco conosciute, infatti, i dati sulla geologia, sulla stratigrafia,

VALUTAZIONE DI AREE O BACINI	DEFINIZIONE DEI PROSPECT E SCOPERTA	DESCRIZIONE E MODELLIZZAZIONE DEL GIACIMENTO	SVILUPPO	PRODUZIONE	ABBANDONO
• studi regionali • modellizzazione geologica • valutazione dell'offerta • opportunità di acquisizione o cessione di diritti su un'area geografica	• rilievo sismico e interpretazione • perforazione • geologia di sottosuolo • test di produzione	• pozzi di valutazione • studi del giacimento • modellizzazione del giacimento e definizione delle riserve • studi di fattibilità	• piano di sviluppo e aspetti ambientali • perforazione e completamento • costruzione e installazione delle attrezzature di superficie	• gestione e ottimizzazione della produzione • gestione del giacimento • interventi ai pozzi	• chiusura dei pozzi • rimozione dell'impianto • ripristino ambientale
ciclo di vita del progetto: (4%)	(10%)	(10%)	(12%)	(60%)	(4%)
costi del progetto: (2%)	(5%)	(8%)	(45%)	(35%)	(5%)

flusso di cassa cumulativo — tempo

fig. 1. Le attività del ciclo petrolifero.

sulla tettonica, sul tipo di riserve, sulla produzione dei campi presenti, sui livelli contenenti idrocarburi rappresentano informazioni di base indispensabili. Talora i dati geologici sono scarsi per il tipo di ricerca che si intende effettuare, come si è verificato negli anni Sessanta quando l'esplorazione è stata indirizzata alle piattaforme continentali e negli anni Ottanta quando si è rivolta alle aree in acque marine profonde (*deep offshore areas*). In quel periodo gli unici dati disponibili erano riferiti ad ambienti poco correlabili con le aree da indagare. Talora i dati sono di lettura difficile o caratterizzati da formati diversi da quelli standard, come hanno verificato le compagnie petrolifere occidentali quando si sono cimentate, all'inizio degli anni Novanta, con le documentazioni relative ai giacimenti di alcuni paesi ex sovietici.

Sia che si tratti di studi preliminari su bacini vergini, di esplorazione regionale o di esplorazione di dettaglio in bacini conosciuti, il problema dei dati disponibili e utilizzabili è essenziale. Si deve tener presente che l'attività petrolifera si colloca nell'ambito di un sistema molto competitivo. Compagnie diverse sfruttano le stesse informazioni di base sulle potenzialità di un bacino, sui 'temi di ricerca' (play, combinazione di fattori geologico-stratigrafici e strutturali che possono determinare l'accumulo di idrocarburi), sulle caratteristiche delle formazioni geologiche. È opportuno pertanto utilizzare tutti i dati disponibili per poter selezionare le aree più promettenti. Il sistema di acquisizione dei permessi di ricerca è talmente elaborato, le metodologie costose, i bonus di ingresso in nuove aree elevati che non si può correre il rischio di avere un quadro incompleto delle informazioni.

Esistono diversi tipi di dati disponibili, da utilizzare in una fase preliminare della ricerca petrolifera:

- dati preliminari (*scouting*), che ditte specializzate mettono sul mercato, come per esempio le informazioni sulle attività operative in una determinata area, sui pozzi in perforazione, sui risultati minerari ('pozzi di successo', o 'pozzi sterili', a seconda che producano o meno idrocarburi in quantità utili da essere commercializzate), sui campi petroliferi in esercizio e sulle caratteristiche principali; oppure rapporti tecnici contenenti una prima elaborazione dei dati geologici, comprensivi di mappe, di analisi di facies, di ricostruzioni paleogeografiche relativi a paesi e a bacini. Questi dati possono essere acquistati sul mercato ma, dato il loro costo generalmente elevato, solo compagnie di un certo livello e con un certo fatturato possono permettersi di accedervi in modo sistematico. I rapporti forniscono indicazioni preliminari sulle generalità del bacino e permettono di delineare un modello geologico dell'area;
- rilievi geofisici (gravimetrici, magnetici e soprattutto sismici) non esclusivi, commissionati da società

di servizio ('contrattiste') che programmano a proprie spese, sempre in accordo con lo Stato proprietario delle aree, i rilievi da effettuare sulla base di parametri adatti al tipo di bacino e di obiettivo minerario da perseguire, e li mettono a disposizione delle compagnie petrolifere. Il costo è, naturalmente, assai più elevato del precedente, ma in questo caso l'informazione è più completa in quanto comprende dati sismici originali. Talora l'acquirente, utilizzando i dati originali, può eseguire elaborazioni specifiche che permettono di evidenziare caratteristiche utili per l'interpretazione della geologia del bacino. Spesso in questi documenti tecnici (*package*) sono inclusi anche dati relativi a pozzi, comprensivi delle registrazioni elettriche, che permettono di assegnare agli orizzonti sismici un preciso significato geologico e pertanto rendono possibile una prima valutazione interpretativa dell'area. In questo tipo di acquisto non esclusivo, l'acquirente non ha mai la proprietà del dato originale, che resta sempre allo Stato con il quale la compagnia di servizio ha stipulato l'accordo;
- rilievi foto-geologici e geologici che, come anche eventuali sopralluoghi sul terreno o vere e proprie campagne geologiche, possono essere eseguiti direttamente a costi non troppo elevati e pertanto possono essere realizzati anche in una fase preliminare della ricerca. Altri tipi di rilievi molto costosi, invece, non possono essere effettuati in assenza di un diritto minerario (per esempio, permesso di ricerca) che ne tuteli il detentore.

La raccolta preliminare di informazioni relative a un bacino può confermare l'esistenza di parametri necessari per ipotizzare la presenza di idrocarburi. A questo punto sorge la necessità di consolidare le conoscenze con l'elaborazione di un modello geologico-geofisico più articolato. Esistono le seguenti possibilità:
- relativamente all'area da indagare non esiste ancora una decisione ufficiale dello Stato sull'assegnazione di licenze esplorative. Le compagnie petrolifere possono decidere di eseguire a proprio rischio rilievi sismici nell'area senza essere tutelate da un titolo minerario, come è accaduto nel Mare del Nord all'inizio degli anni Sessanta;
- l'area o il gruppo di aree da analizzare sono oggetto di un bando di gara (*bid round*) pubblicato dall'autorità competente (lo Stato, direttamente o tramite la propria compagnia). In questo caso vengono forniti alle compagnie petrolifere dei package di dati sismici, geologici e di pozzo che consentono di studiare le potenzialità dell'area e preparare i termini di offerta. Questi ultimi devono contenere una serie di valutazioni relative, per esempio, al numero di pozzi da perforare, agli impegni finanziari necessari per effettuare tutte le operazioni, ai chilometri di sismica (insieme di rilievi che permettono di comprendere l'andamento e la profondità degli strati geologici presenti nel sottosuolo) da rilevare. I dati che vengono utilizzati restano di proprietà dello Stato, mentre la compagnia possiede il diritto d'utilizzo.

Una volta esaminate le aree messe a gara e verificata la possibilità di fare scoperte di una certa importanza commerciale, alla compagnia petrolifera vincitrice della gara viene attribuito un diritto minerario. La compagnia petrolifera può pertanto effettuare investimenti, essendo formalmente garantita da un accordo firmato con l'autorità competente. A questo punto essa ha il diritto di ottenere tutti i dati disponibili sull'area (sia direttamente dallo Stato, sia dalle compagnie private che vi hanno operato in un periodo precedente) ed elaborarli nel modo più opportuno.

Parte di questi dati sono già forniti nel bando di gara. Generalmente in questi package non vengono inseriti tutti i dati esistenti. Una volta divenuti titolari, c'è la possibilità di organizzare un archivio (database) con tutte le informazioni necessarie per affrontare in termini operativi l'esplorazione nelle aree previste dalle licenze assegnate. Normalmente i dati più utili sono i dati di pozzo e i dati sismici.

I dati di pozzo devono essere verificati in particolar modo relativamente all'ubicazione, alla profondità effettiva e alle coordinate del 'punto di arrivo' del pozzo (punto di massima profondità, *total depth*). È necessario inoltre conoscere la classificazione del pozzo prima e dopo la perforazione, le profondità dei singoli livelli stratigrafici e dei livelli produttivi, il tipo delle formazioni geologiche attraversate; per queste ultime occorre controllare se corrispondono alle sequenze usate nell'ambito del bacino o se sono invece diverse, nel qual caso bisogna ricorrere a ulteriori elaborazioni. La sequenza stratigrafica del pozzo deve inoltre contenere informazioni sui campionamenti di roccia (carotaggi) e di fluido eventualmente eseguiti e le informazioni necessarie al reperimento degli stessi o delle analisi su di essi realizzate.

Un secondo insieme di dati relativi al pozzo è rappresentato dalle registrazioni in pozzo (log elettrici, acustici e radioattivi). Quando esistono i dati delle registrazioni originali è possibile eseguire tutte le rielaborazioni finalizzate al tipo di obiettivo che si persegue. Una seria difficoltà si incontrava, per esempio, nel reperimento e nella lettura dei log russi che, essendo registrati in formati diversi da quelli delle compagnie occidentali, dovevano essere rielaborati.

Un'altra serie di dati è rappresentata dai dati sismici. Spesso i documenti forniti per la gara contengono soltanto le copie cartacee delle sezioni sismiche, utili solo per una prima interpretazione molto generale. Ma una volta che si è divenuti titolari dell'area, con precisi impegni di lavoro da rispettare, è necessario avere a disposizione le registrazioni originali (dati di campagna) sulle quali eseguire le opportune elaborazioni. Innanzitutto si deve poter disporre di dati che siano tra loro compatibili,

omogeneizzando rilievi pertinenti a campagne sismiche diverse e verificando che i parametri di acquisizione siano sufficienti per procedere a studi particolari che consentono di perseguire l'obiettivo della ricerca.

La necessità di dover disporre in tempi brevi di una serie di dati storici è spesso un aspetto critico per molte compagnie. Il volume dei dati da utilizzare per allestire un progetto può essere particolarmente corposo e i tempi di reperimento dei dati possono essere molto lunghi. Questi ritardi si riflettono spesso in una serie di inefficienze di processo, soprattutto nel passaggio dalla fase esplorativa a quella di sviluppo. Inoltre i database relativi ai singoli progetti spesso non sono in grado di 'dialogare' tra loro e tendono a divenire obsoleti. Molte compagnie hanno sentito pertanto la necessità di programmare dei database stabili nel tempo, che garantiscano il collegamento con i singoli progetti da una parte e con le informazioni regionali (fornite dalle sopra citate compagnie di servizio internazionali) dall'altra, mediante una serie di procedure codificate per il caricamento e la gestione di tutte le informazioni.

fig. 2. Esempio di reintegro delle riserve in una compagnia petrolifera di medie dimensioni, su un arco temporale di cinque anni.

2.1.3 Scelta delle aree

L'attività principale (*core business*) di una compagnia petrolifera è rappresentata dalla ricerca, dalla produzione e dalla vendita di idrocarburi e loro derivati. Pertanto le attività più importanti che la compagnia deve svolgere sono le operazioni che le consentano di mettere in produzione le riserve disponibili tramite la gestione dei giacimenti scoperti e soprattutto integrare con nuove riserve il quantitativo di idrocarburi prodotto. Le riserve di idrocarburi (petrolio e gas) prodotte vengono generalmente reintegrate mediante: *a*) scoperta di nuovi giacimenti o ampliamento delle scoperte già realizzate; *b*) incremento del recupero di idrocarburi dai giacimenti in produzione; *c*) acquisizioni di giacimenti da altre compagnie petrolifere.

Per una compagnia petrolifera la percentuale di reintegro attraverso le tre modalità menzionate può essere variabile negli anni (**fig. 2**); la scoperta di nuovi giacimenti è comunemente il sistema più efficace.

La prima parte del ciclo petrolifero, cioè l'esplorazione, provvede alla scoperta di nuove riserve e si articola in due momenti distinti: l'esplorazione regionale e l'esplorazione definita (o di dettaglio).

L'esplorazione regionale ha lo scopo di esaminare i bacini sedimentari per evidenziarne le caratteristiche favorevoli alla formazione, all'accumulo e alla preservazione degli idrocarburi prodotti, mentre l'esplorazione di dettaglio si focalizza su aree limitate e selezionate (permessi di ricerca) sulle quali è possibile applicare i metodi classici della ricerca, finalizzati all'indagine diretta del prospect (potenziale trappola strutturale o stratigrafica, definita e localizzata sulla base di dati geologici e geofisici, che fa parte di un determinato play). L'investigazione di un bacino inesplorato, dove mancano dati relativi a scoperte precedenti, ha la finalità di valutare la possibilità che esistano le condizioni adatte per la generazione degli idrocarburi. Nel caso in cui i dati geologici a disposizione non permettano di ipotizzare la presenza di una roccia capace di generare idrocarburi il seguito dell'attività è compromesso. Se la risposta è positiva, è opportuno tentare di valutare la dimensione degli accumuli nell'area che si intende esplorare e quindi la possibilità di eventuali successi economici. Solo sulla base di attente valutazioni (sulla natura del bacino, sul numero e la dimensione di possibili giacimenti, sui possibili tipi di play riscontrabili), l'esploratore può proporre l'acquisizione di un'area.

Valutazione preliminare delle risorse

Le caratteristiche di un presunto giacimento in un bacino devono essere ipotizzate su basi statisticamente attendibili affinché il modello abbia un significato. Quando si hanno a disposizione dati geologici preliminari le risposte possibili hanno carattere probabilistico, nel senso che ogni informazione inserita nel modello geologico è frutto di ipotesi, derivanti da una serie di osservazioni per lo più raccolte in punti diversi del bacino e talora assai distanti tra loro. Senza entrare nel dettaglio, è sufficiente sapere che di parametri come lo spessore di un livello mineralizzato in un'area, i valori della porosità di uno strato, la chiusura geometrica di un prospect, l'altezza della colonna di idrocarburi presunta, le riserve dei giacimenti di un bacino, si può fornire la distribuzione

di probabilità o di frequenza relativa, rappresentabile con un grafico dove in ascissa sono riportati i valori del parametro e in ordinata la probabilità o la frequenza relativa che il parametro assuma tali valori. Le distribuzioni probabilistiche possono anche essere rappresentate come curve cumulative: in questo caso in ascissa sono ancora riportate le classi di valori e in ordinata la probabilità che il dato valore venga superato (Rose, 1992; Megill, 1992). Questo tipo di rappresentazione permette di visualizzare la probabilità che un certo parametro assuma un valore compreso in un dato intervallo ragionevolmente compatibile con i dati disponibili.

Quando si deve analizzare un bacino, prima ancora di interpretare i dati sismici reperiti se ne stimano le potenzialità globali. Alcuni metodi di stima delle risorse di un bacino descritti in letteratura (White e Gehman, 1979) sono, per esempio, l'analogia geologica, il metodo Delphi, il potenziale areale e volumetrico, il numero e la dimensione dei campi e l'estrapolazione dei tassi di scoperta.

Analogia geologica. È il metodo più immediato e storicamente più utilizzato, parte dal presupposto che bacini con caratteristiche geologiche simili abbiano lo stesso contenuto di idrocarburi. Questo tipo di valutazione si avvale di un sistema di classificazione dei bacini molto complesso, basato su un certo numero di parametri utilizzati come base di confronto. In realtà, l'analogia geologica è un approccio conoscitivo comune a tutti i metodi di valutazione, dal momento che analizza i presupposti di formazione del bacino, la sua evoluzione e gli elementi diretti (analizzati) e indiretti (ipotizzati). Spesso i risultati deludenti ottenuti con l'applicazione di questo metodo sono dovuti al fatto che il peso dei singoli elementi non viene valutato nel loro contesto generale.

Metodo Delphi. Tale metodo tiene conto dell'opinione di un gruppo di esperti che, dopo aver esaminato l'area, esprimono un parere individuale sulla probabile distribuzione del potenziale minerario. Le diverse valutazioni confluiscono in un risultato finale che deve tener conto dei diversi punti di vista. Questo metodo è stato usato in particolare in Canada e nel Servizio Geologico USA.

Metodo del potenziale areale. Tale metodo consiste nel moltiplicare l'area efficace (potenziale) di un bacino per la produzione unitaria di un'area produttiva conosciuta. Lo svantaggio di questo metodo è che non tiene conto della terza dimensione (la profondità).

Metodo del potenziale volumetrico. Tale approccio valutativo prende in considerazione lo spessore del reservoir oltre che dell'area efficace e può essere attendibile su scala regionale nelle prime fasi dell'esplorazione, quando i dati sono scarsi; in questo caso occorre tener conto di parametri specifici, come il tipo e la distribuzione del reservoir o la distribuzione e lo spessore delle rocce madri. Il metodo può però essere fuorviante se si parte da informazioni non consolidate, che estendono all'intero bacino situazioni locali non verificate dalla pratica esplorativa.

Approccio valutativo geochimico. È un modello volumetrico, molto utilizzato dai geologi sovietici, che prende in considerazione il contenuto in materia organica e la sua composizione durante i vari stadi dei meccanismi di migrazione e di preservazione, al fine di definire l'accumulo presunto. La maggiore difficoltà consiste nell'ipotizzare un modello senza avere un'adeguata conoscenza delle vie di drenaggio e delle quantità di idrocarburi effettivamente migrati e intrappolati.

Metodo della distribuzione della dimensione dei campi. Tale metodo analizza la distribuzione dei giacimenti scoperti in base alla loro dimensione. La distribuzione dei prospect deve seguire lo stesso andamento riscontrato nei giacimenti in modo da applicare a essi il medesimo approccio probabilistico di stima. Per utilizzare questo metodo in modo soddisfacente è necessario avere un gran numero di dati.

Metodo dell'estrapolazione dei tassi di scoperta. Tale metodo è stato utilizzato a fini predittivi con limitazioni dovute al fatto che le aree inesplorate, per le quali mancano informazioni dettagliate, difficilmente possono essere inserite in una previsione probabilistica.

Ogni metodo valutativo presenta vantaggi e lacune, soprattutto nella fase di comparazione tra diversi bacini, dove le analogie sono spesso evidenti, ma i punti di divergenza, assai più importanti, sono poco appariscenti.

Livello di conoscenza esplorativa di un bacino

Da un punto di vista esplorativo, ogni bacino sedimentario si può trovare in un diverso stadio di 'maturità operativa' (Royal Dutch-Shell Group of Companies, 1987); pertanto la conoscenza del bacino e dei suoi temi di ricerca può essere più o meno esauriente.

Stadio preliminare. L'affermazione di Pratt (1937; 1944) «l'olio è nella mente degli uomini» ben si adatta alla fase iniziale del processo esplorativo, quando i dati sono scarsi o quasi assenti, le aree limitrofe poco utili, le profondità d'acqua talora proibitive, la conoscenza geologica diretta inesistente, il sistema petrolifero solo ipotizzato su basi di analogia. Come, per esempio, nel caso delle acque profonde angolane all'inizio degli anni Novanta, o nel caso dell'area marina antistante il delta del Nilo, dove si è tentato di costruire un modello geologico avendo a disposizione solo poche linee sismiche.

Stadio iniziale. Un approfondimento delle conoscenze si ha quando chi opera nel bacino tenta di formulare ipotesi sulle caratteristiche petrolifere, sul tipo di trappola, sulle tecniche più consone agli obiettivi perseguibili. In questa fase è importante trovare delle chiavi interpretative. Per questo motivo vengono realizzati i primi pozzi di controllo che permettono di verificare

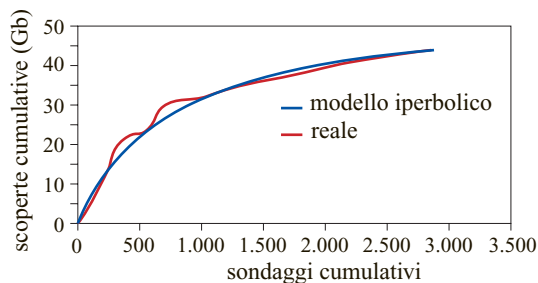



fig. 3. Curva cumulativa delle scoperte nel Mare del Nord (Campbell, 2000).

i modelli elaborati. Per esempio, la scoperta di canali torbiditici nelle acque profonde angolane portò ad una lunga serie di successi esplorativi.

Stadio maturo. Il modello è stato messo a punto. I tassi di scoperta e le quantità di idrocarburi rilevati per ogni pozzo perforato si mantengono costanti per un certo numero di anni. Le tecniche di esplorazione (acquisizione, elaborazione, interpretazione) si consolidano. Si è nella fase matura dell'esplorazione del bacino.

Stadio finale. Con l'intensificarsi dell'attività esplorativa le scoperte divengono progressivamente più difficili e sono rappresentate da campi sempre più piccoli e marginali. Si assiste al declino dell'attività esplorativa (o per lo meno di quella relativa ai temi di ricerca finora perseguiti, **fig. 3**).

Conseguenti approcci esplorativi

Nel caso di un bacino già esplorato è necessario conoscerne le potenzialità residue anche mediante la valutazione del livello di attività che vi è stata condotta. Quando l'area è di frontiera i dati a disposizione sono pochi e sporadici e, quindi, si deve ricorrere all'analogia geologica prendendo come modello bacini equivalenti, anche se sono necessari alcuni parametri di correzione. Questo è stato, per esempio, il percorso seguito nel valutare le acque profonde dell'Africa occidentale quando i modelli di riferimento erano il Brasile o il Golfo del Messico, anche se, nel caso del Brasile, i modelli si riferivano a una diversa età geologica. Nel caso, invece, si debbano valutare aree parzialmente esplorate, possono essere elaborate curve cumulative contenenti la distribuzione delle scoperte effettuate (per ogni tema di ricerca); tali curve consentono di verificare la potenzialità residua del bacino, la percentuale di successo e le eventuali dimensioni dei campi da scoprire.

Queste operazioni preliminari garantiscono un risultato sulla base del quale si può procedere all'interpretazione vera e propria dell'area e produrre una serie di mappe che rappresentano l'andamento strutturale degli orizzonti geologici interpretati (**fig. 4**). La geometria di queste mappe indicherà le aree di interesse (prospect).

2.1.4 Acquisizione del titolo minerario

Una volta eseguito lo studio regionale sulla base dei dati geologici, sismici e di pozzo a disposizione, viene delineato, nell'ambito di ogni area ('blocco') studiata, un certo numero di prospect che rappresenta il potenziale esplorativo dell'area. I prospect evidenziati devono essere validi sul piano tecnico, e inoltre devono essere rispettati i presupposti di tipo commerciale che garantiscano, in caso di scoperta, un ritorno economico sugli investimenti effettuati. Ogni compagnia petrolifera ha i suoi criteri di redditività, in base ai quali vengono prese le opportune decisioni. Verrà discusso in seguito l'aspetto economico degli investimenti. Sono qui descritte, invece, le azioni che occorre intraprendere per ottenere nuove aree per la ricerca petrolifera (nuove iniziative di esplorazione).

L'acquisizione sul piano internazionale di blocchi per la ricerca può avvenire: *a*) tramite la partecipazione a una gara (*bid round*) indetta direttamente dallo Stato in quanto soggetto titolare delle aree o, nel caso esista, dalla compagnia di Stato competente, come per esempio l'EGPC (Egyptian General Petroleum Corporation) per l'Egitto, la NOC (National Oil Company) per la Libia, la Sonatrach (Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation et la Commercialisation des Hydrocarbures) per l'Algeria, la Pertamina (Perusahaan Pertambangan Minyak dan Gas Bumi Negara) per l'Indonesia, ecc.; *b*) per acquisizione di una partecipazione a seguito di un accordo con una compagnia che già detiene un titolo minerario; *c*) per trattativa diretta con lo Stato.

Nel caso di blocchi messi a gara è necessario definire i parametri tecnici ed economici di ogni singolo blocco. La valutazione dei blocchi basata sul potenziale minerario (numero di prospect in esso contenuti, presunto valore dei singoli prospect, tipo di fluido ipotizzato) e sugli aspetti operativi (costi di eventuale sismica addizionale, costi di perforazione, reperibilità di impianti, eventuali sovrapressioni, sviluppo del campo e trasporto degli idrocarburi alle aree di vendita, tipo di contratto che si può sancire con lo Stato) indica quali blocchi devono essere selezionati per condurre un'attività di ricerca industriale.

In molte gare internazionali alcuni parametri contrattuali sono definiti (tipo di contratto, termini contrattuali), mentre altri (bonus, impegni finanziari da sostenere, impegni di lavori da eseguire) sono del tutto negoziabili.

Il secondo caso è quello in cui si ottiene una partecipazione (o l'intera quota) in un permesso di ricerca già assegnato a un'altra compagnia. Questo tipo di acquisizione è molto comune nel mondo petrolifero e ha luogo, solitamente, quando una compagnia petrolifera che già detiene il titolo minerario vuole alleggerire i propri impegni finanziari e offre ad altri parte della propria quota (*farm out*). In questo caso tutti i parametri contrattuali

sono già fissati; è negoziabile soltanto il prezzo di entrata che corrisponde al costo delle operazioni in programma con una maggiorazione (bonus di entrata).

Un terzo modo di acquisire un blocco è mediante una trattativa privata con i competenti organi statali. In alcuni casi questa modalità si esplica attraverso una 'convenzione di studio' che presuppone un accordo preliminare con lo Stato (o chi lo rappresenta). Generalmente si esegue sull'area uno studio non esclusivo (un'altra compagnia petrolifera può indipendentemente eseguire lo stesso tipo di valutazione), basato sui dati (geologici, di pozzo, sismici, ecc.) forniti dallo Stato; spesso tali dati sono resi accessibili a più compagnie. I risultati dello studio vengono presentati e il rapporto diventa di proprietà pubblica dello Stato. Il vantaggio per lo Stato è di avere a disposizione i risultati di diversi approcci interpretativi e di poter valutare meglio le proposte dei singoli concorrenti. Per la compagnia petrolifera il vantaggio è quello di avere, con costi relativamente contenuti, una conoscenza dell'area che le permette comunque, anche nel caso l'accordo non venga finalizzato, di archiviare altre informazioni sulla regione, sul paese e sul bacino.

Diversi sono i motivi per i quali una compagnia petrolifera decide di acquisire un permesso di ricerca, oltre a quelli puramente economici. Nella decisione possono intervenire anche fattori come, per esempio, la volontà di aumentare l'influenza in un'area in cui si è già presenti o la possibilità di realizzare attività differenti in futuro.

fig. 4. Mappa in profondità di un orizzonte sismico.

Definizione degli obblighi in una richiesta di permesso di ricerca

La richiesta di un permesso di ricerca comporta l'attenta valutazione degli obblighi finanziari e operativi e delle scadenze. Quando si partecipa a una gara occorre definire attentamente: *a*) i lavori assolutamente necessari per valutare l'area; *b*) il costo dei lavori che si devono eseguire; *c*) le condizioni contrattuali che permettano un recupero degli investimenti ai tassi di sconto previsti dalla compagnia petrolifera; *d*) la possibilità di usufruire del prodotto e cioè di poter vendere la propria quota di olio o gas rinvenuta nel corso dell'attività.

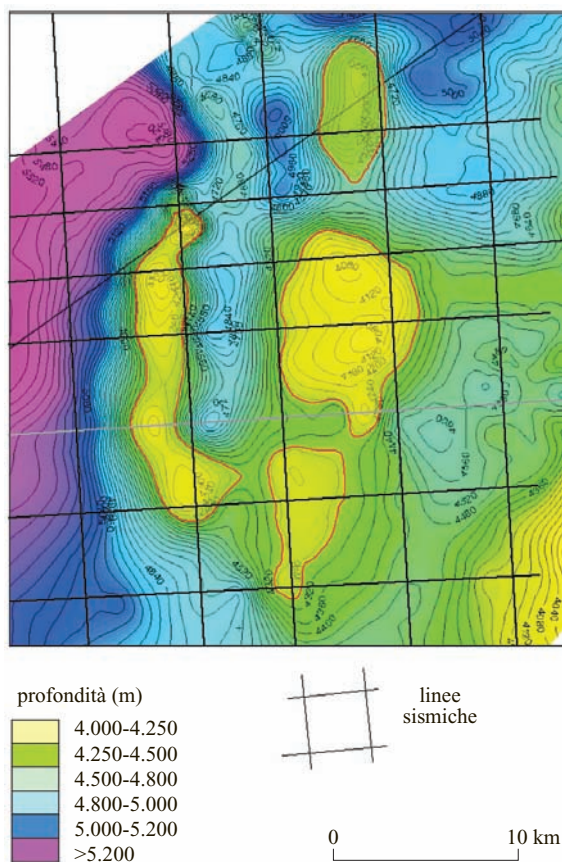
Assegnato un valore tecnico-economico a ogni blocco analizzato, per ognuno dei blocchi occorre presentare una proposta relativa ai lavori da realizzare (quanta sismica si intende rilevare, quanti pozzi si prevede di perforare, che tipo di bonus di ingresso si è disposti a pagare, quali termini contrattuali si possono accettare e quali altri si devono negoziare).

Da parte sua il soggetto titolare delle aree (generalmente lo Stato) ha tutto l'interesse ad assegnare le aree di ricerca a compagnie che abbiano la solidità e la strategia necessarie per condurre un programma esplorativo tecnicamente valido.

La selezione e l'acquisizione di blocchi rappresentano un processo complesso che coinvolge buona parte delle funzioni di una compagnia petrolifera, dall'esplorazione (che ha una particolare importanza), ai servizi tecnici, alle valutazioni economiche. Acquisire una nuova area significa infatti acquisire obblighi, rischi, potenziali risultati ed eventuali successivi impegni.

Da un'esplorazione positiva con individuazione di nuovi giacimenti lo Stato ottiene non solo le rendite provenienti dalla produzione petrolifera, ma anche uno sviluppo di relazioni con un numero elevato di compagnie, e l'aumento dei bonus di entrata e di tutto l'indotto. A questo proposito si ricordano l'Angola con le prime scoperte in acque profonde, la Norvegia, il Golfo del Messico e il Brasile; a seguito dei risultati iniziali positivi, queste aree divennero oggetto di grande interesse da parte dell'industria petrolifera internazionale.

2.1.5 Programmazione dei rilievi diretti e indiretti

Acquisito il blocco (o un certo numero di blocchi), l'operatore (compagnia che gestisce le operazioni previste da un permesso di ricerca, talora anche a nome di altre compagnie associate in un consorzio o *joint venture*)

ANNI	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
periodi esplorativi			① 1°periodo				② 2°periodo (facoltativo)		③ 3°periodo (facoltativo) ④					
obblighi di lavoro			1.000 km 2D 2.000 km² 3D 1 pozzo				2 pozzi		1 pozzo					
obblighi finanziari minimi			16 milioni di dollari				20 milioni di dollari		10 milioni di dollari					
bonus di firma			2 milioni di dollari											
rilasci							30% dell'area originale		30% dell'area originale					

① 24-01-2000 data effettiva del permesso
② 23-01-2004 data di scadenza del 1° periodo
③ 23-01-2006 data di scadenza del 2° periodo
④ 23-01-2008 data di scadenza del 3° periodo

area originale: 7.000 km²

fig. 5. Esempio di permesso di ricerca: periodi esplorativi, obblighi di lavoro e obblighi finanziari.

deve affrontare una serie di impegni previsti dal contratto firmato, nell'ambito di un periodo di vigenza e secondo una serie di scadenze definite (**fig. 5**).

Periodo di validità del permesso

La vigenza di un permesso è generalmente articolata in tre periodi. Il primo periodo è solitamente della durata di tre o quattro anni, il secondo e terzo periodo della durata di uno o due anni ciascuno. Le differenze nella durata dipendono dalla localizzazione e dalle condizioni logistiche del blocco assegnato, che può essere in zone impervie o in acque profonde.

Il primo periodo di vigenza (nella fig. 5 è stato considerato un permesso con un primo periodo di quattro anni, un secondo e un terzo di due anni ciascuno) è obbligatorio e per la sua durata la compagnia che ha ottenuto il titolo minerario si assume gli obblighi dei lavori da eseguire (un certo numero di chilometri di sismica da rilevare e un dato numero di pozzi da perforare). In caso di inadempienza scattano le relative sanzioni.

Alla fine di ogni periodo esplorativo il titolare deve lasciare parte dell'area (mediamente il 25-30% della superficie iniziale), in modo da non penalizzare l'eventuale ricerca nella zona da parte di altri soggetti. Anche questo aspetto deve essere preso in considerazione: è necessario esplorare l'area nel modo più completo possibile per evitare di restituire potenziali riserve residue.

Il secondo e il terzo periodo sono facoltativi. Il titolare, dopo aver analizzato i risultati delle perforazioni eseguite nel primo periodo, decide se 'entrare' o meno nel secondo (e poi nel terzo) periodo assumendosi gli obblighi di un'ulteriore esplorazione e i conseguenti impegni finanziari.

La decisione è particolarmente difficile soprattutto nel caso in cui i risultati esplorativi siano deludenti e i pozzi eseguiti si siano rivelati sterili. In questa situazione sarà opportuno accedere alla fase successiva di esplorazione solo in presenza di temi di ricerca diversi da quelli perseguiti.

Un altro aspetto che viene definito nel permesso di esplorazione riguarda le conseguenze di una eventuale scoperta, che porta alla trasformazione dell'area in 'concessione di coltivazione'. La vigenza di una eventuale concessione ha termini temporali molto più lunghi (venti o trenta anni), poiché per mettere in produzione il giacimento scoperto sono necessarie una serie di operazioni (valutazione dell'accumulo scoperto, formulazione di un piano di sviluppo) che vedono spesso anche il contributo diretto dello Stato, che può avere una quota di partecipazione nella *joint venture*.

Durante il periodo esplorativo i costi sono sostenuti completamente dall'operatore e, nel caso in cui la ricerca sia sterile, restano a suo carico. Nel caso di successo minerario verrà costituita una compagnia mista tra operatore e Stato (o, eventualmente, compagnia di Stato) al fine di mettere in produzione il campo. Questa compagnia mista, generalmente non profit, ha il compito di gestire il giacimento scoperto, di metterlo in produzione e di vendere il prodotto per conto dei due azionisti. L'operatore può in tal caso ottenere un rimborso dei costi sostenuti e partecipare agli utili delle operazioni.

Il programma dei lavori è definito nell'accordo, sia per quanto riguarda le attività gestionali (in particolare la quantità di sismica necessaria a definire le zone di interesse minerario), sia per quanto riguarda la quantità dei pozzi che devono essere perforati. Inoltre vengono stabilite le profondità minime o i livelli geologici che devono essere raggiunti con le perforazioni in modo da vincolare l'operatore a un programma di lavori rigoroso, evitando la possibilità di mantenere congelata l'area per tutta la durata del periodo esplorativo senza eseguire le necessarie valutazioni minerarie.

La stesura del programma esplorativo è un lavoro di equipe a cui partecipano tutti gli specialisti che lavorano

ai diversi aspetti del progetto, dallo studio di fattibilità del rilievo geofisico ai parametri del rilievo stesso, fino alle registrazioni di log in pozzo.

La sequenza delle attività previste da un permesso di ricerca è abbastanza uniforme e prevede la creazione di un database, l'analisi dei dati disponibili, la programmazione dei rilievi cartografici, geologici e foto-geologici, dei rilievi sismici, l'interpretazione dei dati sismici, la scelta dell'ubicazione dei pozzi e la perforazione, l'analisi dei risultati e la decisione se procedere a una richiesta di concessione o rilasciare l'area dopo una completa esplorazione.

In aree montuose come la Cordigliera delle Ande, il Caucaso o i bacini interni della Cina, la geologia di superficie può giocare ancora un ruolo importante, mentre in mare si utilizzano sin dall'inizio altri metodi di rilievo, soprattutto metodi geofisici.

Ogni attività prevista rientra in scadenze precise (per esempio: data di inizio del rilievo sismico o dell'esecuzione del primo pozzo esplorativo) che fanno parte integrante dell'accordo con lo Stato. Inoltre, nella stesura di un piano di lavoro, è opportuno prevedere l'intervallo di tempo necessario per l'interpretazione dei dati, in modo da muoversi in tempo utile per reperire sul mercato un impianto di perforazione adatto alla realizzazione del pozzo, prevedere i costi relativi a tutte le operazioni e verificare che vi sia un'adeguata copertura economica.

I rilievi sismici, che rappresentano la metodologia più utilizzata e consolidata, possono avere tempi di esecuzione molto variabili. Spesso in terraferma e in aree impervie, dato il costo elevato dei rilievi di campagna, l'acquisizione viene realizzata in più fasi: un rilievo regionale a grandi linee seguito da rilievi di dettaglio in zone che si rivelino di interesse. In mare i rilievi sismici sono di più facile attuazione. A partire dalla metà degli anni Ottanta, pioniere la Shell, nell'industria petrolifera si è andata diffondendo la pratica di acquisire rilievi tridimensionali su grandi estensioni areali sin dalle fasi iniziali dell'esplorazione, in modo da disporre di un volume di dati utile anche in caso di scoperta.

Ogni assegnazione di lavori di topografia, geofisica, perforazione a una compagnia di servizio viene preceduta da una valutazione dei prezzi e della possibile qualità del servizio. Spesso, soprattutto in offshore, è necessario verificare che vi siano squadre in prossimità dell'area del rilievo, in modo da non avere costi elevati di movimentazione dei battelli necessari per eseguire i rilievi sismici.

L'interpretazione dei dati sismici è un momento molto delicato della fase esplorativa. Come si vede nella **fig. 6** i diversi punti dell'orizzonte sismico selezionato sono interpretati e la loro profondità (rispetto ad un piano di riferimento a cui è assegnato valore 0) viene riportata sul tracciato della linea sismica. Lo stesso orizzonte interpretato su tutte le linee sismiche del rilievo permetterà di delineare una superficie corrispondente alla morfologia dell'orizzonte stesso. I valori espressi in tempi (isocrone) saranno poi trasformati in profondità sulla base della velocità media di propagazione negli strati attraversati. Questa trasformazione permetterà di ragionare su geometrie reali del sottosuolo e attribuire contenuti geologici agli orizzonti sismici, anche avvalendosi di pozzi perforati nelle vicinanze che permettono una taratura della sismica. Viene così visualizzata la geologia del sottosuolo con le strutture, le faglie, le discontinuità. Sulla base di queste mappe è possibile ricavare mappe successive quali carte tematiche, lineamenti strutturali e altre elaborazioni.

Le linee sismiche possono fornire ulteriori informazioni non solo sotto il profilo strutturale, ma anche per quanto concerne la distribuzione di fluidi. Alcune rocce porose contenenti idrocarburi gassosi sono caratterizzate da una velocità molto più bassa dello stesso mezzo impregnato di acqua e possono pertanto restituire

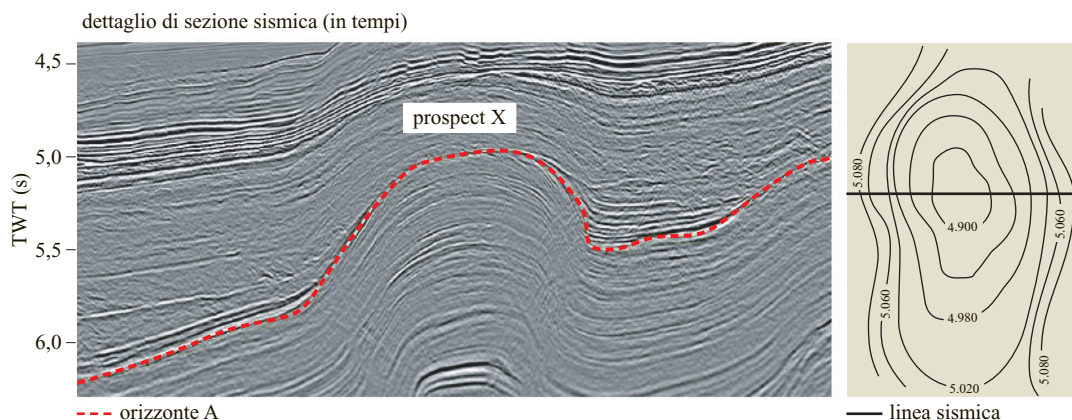



fig. 6. Dettaglio di sezione sismica (in tempi) e mappa delle isobare (in metri) dell'orizzonte A in corrispondenza del prospect X.

‘espressioni sismiche’ particolari chiamate *bright spots*, che sono di grande utilità nella definizione preliminare delle aree di interesse.

Il prodotto finale dell’interpretazione è rappresentato da carte (isobate) che sono l’espressione geometrica dei diversi orizzonti sismici studiati (v. ancora fig. 4). La presenza di creste, culminazioni, ecc. (i cosiddetti ‘alti strutturali’) corrisponde ad aree di probabile interesse (se costituite da un nucleo poroso e da una copertura impermeabile e alimentate da idrocarburi generati da rocce naftogeniche).

Se le situazioni strutturali evidenziate non sono supportate da sufficienti evidenze sismiche vengono chiamate lead. Per trasformare i lead in prospect è necessario completare l’informazione sismica con rilievi addizionali.

I diversi prospect sono elencati in ordine di importanza, sulla base dei parametri evidenziati (volume, chiusura strutturale, vicinanza al bacino di generazione degli idrocarburi).

Nell’esempio riportato nella fig. 5 il primo periodo di esplorazione prevede obbligatoriamente la perforazione di un pozzo; si deve pertanto scegliere tra i diversi prospect evidenziati quello da perforare. Si deve tener presente che solo il pozzo permette di verificare se il modello geologico elaborato sia corretto o se siano necessarie delle modifiche di programma da fare durante il prosieguo dell’esplorazione.

Individuato il prospect da perforare e le coordinate del punto dove verrà posizionato l’impianto di perforazione, devono essere effettuati alcuni lavori preliminari alla perforazione vera e propria. Nel caso di un pozzo in terraferma si iniziano i lavori di preparazione della postazione per installare l’impianto di perforazione e tutte le strutture accessorie. Se il pozzo è in mare, invece, è necessario eseguire il rilievo sismico del fondo marino (*bottom survey*) nell’area selezionata al fine di verificare le condizioni morfologiche del fondo marino sul quale posizionare l’impianto ed evidenziare l’eventuale presenza di gas negli strati superficiali che possa pregiudicare la sicurezza durante la perforazione.

L’esecuzione del pozzo prevede un programma e la scelta dell’impianto con capacità idonea al programma stesso. Nel programma, formulato dal gruppo esplorativo, sono riportate le previsioni di profondità delle formazioni rocciose da attraversare, la caratterizzazione geologica degli orizzonti sismici, gli obiettivi minerari, le sovrapressioni. Il documento fornisce inoltre gli elementi in base ai quali dovrà essere definito il programma di perforazione (scalpelli, tubaggi, fanghi, ecc.). È compito dell’esplorazione stabilire le sequenze sedimentarie in cui eseguire i carotaggi, la frequenza di analisi dei detriti litologici, il tipo di log e le eventuali misurazioni delle velocità sismiche in pozzo. Sulla base delle registrazioni effettuate in pozzo e degli eventuali rilevamenti di idrocarburi registrati durante la perforazione, si deve decidere quali livelli sono da ‘saggiare’ tramite prove di produzione basate sul recupero diretto di fluidi dallo strato mineralizzato e misure di pressione.

2.1.6 Analisi del potenziale minerario

Valutazione del prospect prima della perforazione del pozzo

Il rischio minerario e il successo geologico. L’esplorazione petrolifera ha, come più volte sottolineato, insita nella propria attività una componente di rischio, in quanto opera sulla base di scenari probabilistici. Non si potrà mai avere la certezza che un pozzo porterà alla scoperta di idrocarburi, anche se il modello geologico contiene tutti i parametri. Questa componente non può essere annullata, ma solo gestita in modo da ottimizzare i risultati.

Per ogni prospect (**fig. 7**; v. ancora fig. 6) evidenziato devono pertanto essere presi in considerazione alcuni fattori che permettano di quantificare la probabilità di successo (scoperta di idrocarburi) o di insuccesso (pozzo sterile). In alcuni casi, per avere un’idea della probabilità di successo nel perforare un pozzo in un dato bacino, si possono utilizzare le statistiche storiche relative ai pozzi perforati in passato nell’area; questi metodi non hanno però una grande attendibilità.

Come è noto, perché si formi un accumulo è indispensabile la presenza di alcune condizioni: la presenza di una roccia madre in grado di generare e rilasciare l’idrocarburo; una via di movimento che permetta la migrazione degli idrocarburi; la presenza di una roccia serbatoio, sormontata da una copertura impermeabile, che accolga e preservi gli idrocarburi migrati.

Se manca uno solo di questi elementi la probabilità di trovare idrocarburi è praticamente nulla. Alla presenza di ciascuno di questi elementi, nel periodo geologico opportuno, è associabile una probabilità: il prodotto di queste probabilità fornisce la probabilità di successo di rinvenimento degli idrocarburi. Se in un prospect si stima che la probabilità di avere una roccia madre matura sia del 70%, la probabilità che il prospect sia stato alimentato sia del 60% e che la trappola abbia una probabilità di esistere nel giusto tempo geologico del 50%, ci sarà una probabilità di successo geologico (vale a dire che il pozzo rinvenga idrocarburi) pari al 21%.

Per una corretta valutazione del rischio minerario bisogna pertanto tener presente due aspetti: il primo è il modello geologico già descritto in precedenza. Il secondo aspetto è legato alla qualità dei dati disponibili e utilizzati per la costruzione del modello geologico: il volume dei dati geologici, la qualità e il tipo di sismica e di altri elementi geofisici utilizzati, il numero di pozzi analizzati. L’insieme di questi elementi permette di verificare

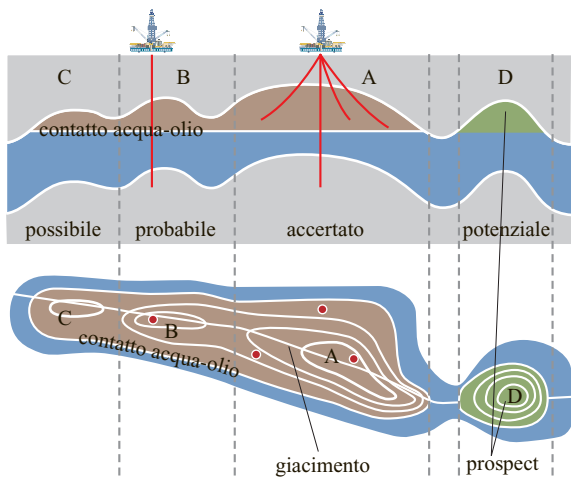



fig. 7. Giacimento e prospect.

in un prospect l'efficienza di tutte le componenti del sistema petrolifero (naftogenesi, migrazione, intrappolamento e preservazione) e di fornire una stima della probabilità di successo.

Le ragioni per cui un pozzo può risultare sterile sono molteplici: mancanza della struttura geologica, scarsa tenuta della copertura, mancanza della roccia serbatoio, mancanza di porosità o di permeabilità, mancanza di accumulo degli idrocarburi o della loro generazione, ecc. La stessa mappa del prospect contiene spesso elementi soggettivi e può variare in funzione di diversi modelli interpretativi applicati da tecnici diversi, che con gli stessi dati a disposizione producono mappe differenti. L'interpretazione geofisica condiziona anche il modello relativo alla migrazione, agli assi di drenaggio, agli spartiacque, tutti elementi che contribuiscono a descrivere un sistema petrolifero. Il meccanismo di caricamento e accumulo non è affatto semplice; ci sono casi in cui, pur essendoci la generazione degli idrocarburi, le condizioni di migrazione sono tali da non permettere il riempimento della trappola. Esiste comunque, nell'ambito della geologia di bacino, una serie di studi che forniscono una simulazione numerica dei sistemi petroliferi che consente di meglio definire la storia del processo di maturazione, rilascio e migrazione degli idrocarburi e le fasi di caricamento dei vari prospect. Nel caso di prospect che abbiano obiettivi multipli aumentano le probabilità di perseguire almeno uno degli obiettivi individuati. In ogni caso le probabilità non si sommano perché gli elementi considerati sono indipendenti; inoltre, è comunque compito dell'esploratore non introdurre nel programma obiettivi secondari, relativi cioè ad accumuli minori, presenti lungo il tracciato o più in profondità, la cui modesta dimensione non giustificherebbe il costo delle operazioni aggiuntive.

L'industria petrolifera utilizza diversi sistemi di valutazione del rischio che vanno dagli elementi essenziali descritti, a sistemi molto più complessi che tengono conto oltre che del modello geologico anche di quello informativo (cioè il tipo e l'accuratezza dei dati utilizzati); valutati opportunamente, tali modelli permettono di esprimere numericamente il rischio.

La stima delle riserve nel prospect. Si è finora affrontato il problema del successo minerario senza precisare cosa significhi successo in termini di dimensioni dell'accumulo. In un'area di frontiera, in un bacino inesplorato, un pozzo che rinvenga idrocarburi anche in quantità minima è un fatto importante, in quanto conferma che la generazione di idrocarburi è avvenuta e, pertanto, invita gli operatori a definire altri parametri di valutazione e a proseguire la ricerca nell'area. Ma in condizioni normali, in bacini già esplorati, un indizio di idrocarburi in un pozzo non può essere definito necessariamente un successo. Si può parlare di successo solo quando il pozzo ha scoperto un accumulo di idrocarburi tale da essere messo in produzione e se risponde a precise esigenze commerciali, stabilite dalle normative SEC (Securities and Exchange Commission). Pertanto prima di effettuare investimenti nella perforazione di uno o più prospect devono essere precisate le dimensioni attese delle riserve.

Dagli elementi a disposizione (dati geologici, interpretazione sismica, dati relativi a pozzi perforati precedentemente nell'area) l'accumulo degli idrocarburi può essere facilmente stimato a partire dal volume della trappola moltiplicato per vari fattori (che tengono conto della porosità, dello spessore del materiale poroso, della saturazione in idrocarburi, del fattore di recupero, ecc.). Visto che però nessuno di questi dati viene misurato direttamente né verificato sperimentalmente, è chiaro che ogni grandezza in gioco va ipotizzata sulla base di un modello in cui si inseriscono i dati regionali disponibili. Fattori come la porosità, l'altezza della colonna di idrocarburi, l'estensione dell'area mineralizzata sono definiti da una distribuzione di probabilità caratterizzata da un valore minimo, un valore massimo e un valore ritenuto il più probabile. Considerati i pochi dati generalmente a disposizione si fa spesso ricorso a una distribuzione semplificata per ciascun elemento (porosità, spessore del livello mineralizzato, saturazione in idrocarburi, ecc.). La combinazione di queste distribuzioni, eseguita con il metodo Montecarlo, fornisce una distribuzione probabilistica a più variabili dei valori relativi alle riserve attese.

L'analisi di un certo numero di prospect inclusi in un programma di perforazione può permettere una stima del numero di scoperte e di riserve addizionali conseguenti. Più alto è il numero dei prospect da perforare, più attendibile sarà il risultato.

Valutazione economica. Per concludere questo capitolo sull'analisi del rischio e sulla distribuzione probabilistica delle riserve ipotizzate nel prospect, considerando che l'attività petrolifera è un'attività industriale e pertanto regolata dalla redditività degli investimenti, è chiaro

<table>
<tr><th colspan="4" rowspan="2">OBIETTIVI DELLA PERFORAZIONE</th><th rowspan="2">CLASSIFICAZIONE INIZIALE (a inizio perforazione)</th><th colspan="4">CLASSIFICAZIONE FINALE (dopo completamento o abbandono)</th></tr>
<tr><th colspan="2">POZZI DI SUCCESSO</th><th colspan="2">POZZI STERILI</th></tr>
<tr><td colspan="4">per scoprire un nuovo giacimento in una struttura o in un ambiente prima non produttivi</td><td>1 pozzo esplorativo per nuovo giacimento</td><td colspan="2">pozzo esplorativo di scoperta di nuovo giacimento</td><td colspan="2">pozzo esplorativo sterile</td></tr>
<tr><td rowspan="3">per scoprire un nuovo accumulo in una struttura o in un ambiente già produttivi</td><td rowspan="3">pozzi su nuovi livelli</td><td colspan="2">all’esterno dell’area mineralizzata</td><td>2 pozzo esplorativo per nuovo accumulo</td><td rowspan="3">pozzo di scoperta di nuovi accumuli</td><td>pozzo di scoperta di nuovo accumulo</td><td rowspan="3">pozzo di scoperta di nuovi accumuli sterile</td><td>pozzo esplorativo di nuovo accumulo sterile</td></tr>
<tr><td rowspan="2">all’interno dell’area mineralizzata</td><td>per un obiettivo al di sotto dell’accumulo più profondo</td><td>3 pozzo di accertamento di accumulo più profondo</td><td>pozzo di scoperta di accumulo più profondo</td><td>pozzo esplorativo di accumulo più profondo sterile</td></tr>
<tr><td>per un obiettivo al di sopra dell’accumulo più profondo</td><td>4 pozzo di accertamento di accumulo più superficiale</td><td>pozzo di scoperta di accumulo più superficiale</td><td>pozzo esplorativo di accumulo più superficiale sterile</td></tr>
<tr><td colspan="4">per delineare l’estensione di un accumulo parzialmente sviluppato</td><td>5 pozzo di delimitazione</td><td colspan="2">pozzo di delimitazione produttivo</td><td colspan="2">pozzo di delimitazione sterile</td></tr>
<tr><td colspan="4">per sfruttare un accumulo già scoperto</td><td>6 pozzo di sviluppo</td><td colspan="2">pozzo di sviluppo mineralizzato</td><td colspan="2">pozzo di sviluppo sterile</td></tr>
</table>

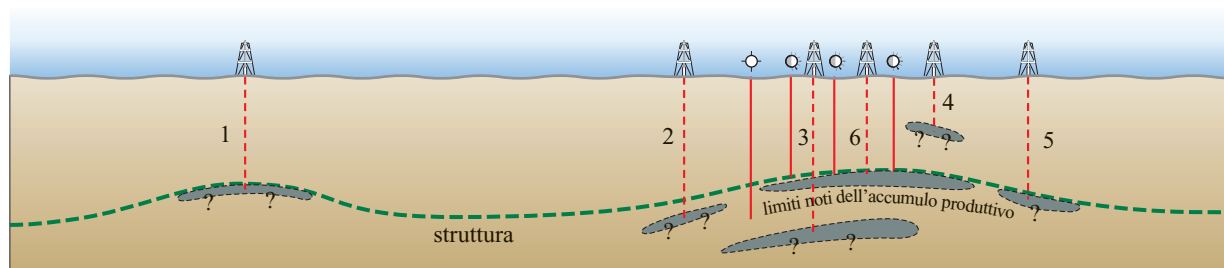



fig. 8. Classificazione dei pozzi secondo Lahee.

che tutto il processo descritto deve essere inquadrato in un contesto economico e ogni operazione esplorativa deve essere valutata secondo questo criterio. Più avanti verranno descritti in dettaglio gli aspetti economici dell’esplorazione. Si accenna qui brevemente a cosa si intenda per valore economico di un prospect. La valutazione si effettua sulla base di una serie di scenari di sviluppo (di riserve) associati al coefficiente di rischio che li caratterizza. Il risultato finale è l’EMV (Expected Monetary Value), che tiene conto di tutte le variabili geologiche, tecniche ed economiche del progetto e che è espresso con un numero. Questo valore è particolarmente utile quando si vogliano valutare e confrontare progetti esplorativi di diversa provenienza o per allocare correttamente gli investimenti quando sia necessario decidere la distribuzione dei finanziamenti alle singole attività di perforazione.

Valutazione dei risultati dopo la perforazione del pozzo

Le analisi dopo la perforazione del pozzo. Il processo di valutazione che segue la perforazione (*post-drilling*) è una fase molto importante in un progetto esplorativo in quanto permette di utilizzare a scopo industriale i risultati dell’esplorazione.

Il primo aspetto da affrontare è l’analisi dei pozzi perforati, che consente una verifica sperimentale del modello geologico. I risultati ottenuti con la perforazione indicano se le ipotesi di partenza sulle profondità degli orizzonti geologici, la loro consistenza, le porosità, il tipo di litologia, la presenza di idrocarburi in certi livelli si sono rivelate corrette o se sono intervenute variazioni. I dati che emergono dall’analisi del pozzo sono valutati attentamente e comparati con i parametri utilizzati nella generazione del prospect. Questo tipo di valutazione dovrebbe essere condotta in modo sistematico sia sui pozzi mineralizzati che sui pozzi sterili. Ovviamente i pozzi sterili richiedono una valutazione più approfondita. La comprensione delle cause di insuccesso come pure delle discrepanze sulle volumetrie spesso conduce a una nuova interpretazione dei dati che mette in evidenza i punti di forza e di debolezza del processo generativo e valutativo dei prospect, oltre che il rischio connesso.

L’analisi dei pozzi perforati può fornire, inoltre, importanti informazioni sulla distribuzione delle principali

cause di insuccesso. L'identificazione delle cause sistematiche di insuccesso può permettere di individuare eventuali punti critici nei flussi di lavoro o nell'applicazione delle tecnologie.

Inoltre l'analisi statistica dei risultati può anche dire se i metodi utilizzati per la valutazione del rischio sono corretti. Infatti le analisi assumono un pieno valore solo se inserite in un contesto più generale di attività e se considerano l'insieme di pozzi esplorativi perforati in un certo periodo.

Su un numero considerevole di pozzi perforati (oltre 500) è stato verificato che: il numero di pozzi di successo relativi a prospect per i quali era stata stimata una probabilità di successo o POS (Probability Of Success) inferiore al 20% è praticamente nullo, mentre il numero di quelli relativi a prospect per i quali era stata stimata una probabilità di successo superiore al 20% è in linea con le previsioni.

Ciò significa che bisogna fare molta attenzione a inserire in programmi di perforazione prospect con valori di POS troppo bassi.

Nel caso che il pozzo sia di successo deve essere attivato il processo valutativo che permette di trasformare le riserve ipotizzate in riserve certe con conseguente sviluppo del giacimento o, in caso di redditività insoddisfacente per gli standard della compagnia, di non procedere con ulteriori investimenti.

La classificazione dei pozzi. I pozzi esplorativi hanno sul piano contabile un trattamento diverso a seconda che la perforazione abbia avuto o meno successo. I costi relativi ai pozzi sterili sono contabilizzati nell'anno di esercizio mentre quelli relativi ai pozzi di successo sono capitalizzati. Risulta pertanto importante conoscere l'esatta classificazione attribuita al pozzo prima della perforazione in relazione all'obiettivo per il quale è perforato (pozzi orientati a trovare accumuli nuovi o più profondi oppure a verificare l'estensione di un accumulo già scoperto, oppure intesi a sviluppare un campo); è però anche importante conoscere la classificazione attribuita al pozzo dopo la perforazione, che tiene conto del risultato (successo o insuccesso).

Nella **fig. 8** è schematizzata la classificazione di Lahee (1944) utilizzata anche da AAPG (American Association of Petroleum Geologists) e da API (American Petroleum Institute). A queste categorie (pozzi di successo e pozzi sterili) va aggiunta una terza categoria di pozzi definiti 'in sospeso'. Rientrano in questa categoria tutti quei pozzi che alla fine di ogni anno, pur avendo raggiunto la profondità prevista dal programma, per svariati motivi non vengono classificati (per esempio in attesa di una prova di produzione).

I risultati dell'esplorazione e le riserve esplorative. Il risultato dell'esplorazione è rappresentato solo parzialmente da riserve certe nell'anno di scoperta. Dopo il primo pozzo di scoperta restano spesso ancora alcuni dubbi sulla distribuzione dei parametri petrofisici e sulla geometria della struttura perforata e sono necessari lavori di ulteriore valutazione per avere un'idea corretta delle riserve.

Nella valutazione che precede la perforazione del pozzo vengono fornite stime in termini probabilistici sia della geometria del prospect, sia della dimensione delle riserve.

Quando il pozzo è stato perforato viene effettuata una prima valutazione del volume di idrocarburi in posto e una stima grossolana del fattore di recupero. L'analisi tecnica dettagliata che segue, in accordo con il piano di sviluppo della compagnia, permette di distinguere le diverse categorie di riserve in certe, probabili e possibili. Le prime sono le riserve per le quali si ha una ragionevole certezza e per le quali lo sviluppo è definito a date condizioni economiche. Le riserve probabili sono quelle che abbastanza verosimilmente possono essere sviluppate, anche se non è ancora definito il loro progetto di sviluppo. Le riserve possibili sono quelle incerte sul piano della conoscenza tecnica. Inoltre bisogna tenere presente che al di là degli elementi economici che incidono su tale distinzione, solo una piccola parte della struttura, quella investigata dal pozzo, può ritenersi tecnicamente verificata (v. ancora fig. 7).

In conclusione possiamo dire che le riserve che vengono calcolate nella fase puramente esplorativa necessitano di un certo lasso di tempo per diventare certificate e producibili.

Le performances delle compagnie petrolifere. Per misurare la performance di una compagnia petrolifera è stato stilato un elenco di norme che devono essere seguite per descriverne i risultati economici, in modo che i bilanci e i risultati siano esposti con criteri uniformi e pertanto facilmente leggibili. Sono stati definiti alcuni indicatori che dovrebbero rappresentare il comportamento di una compagnia petrolifera. Questi indicatori descrivono come la compagnia gestisce le attività principali (*core business*) di esplorazione e produzione utilizzando gli investimenti nel modo migliore. In questo modo è possibile confrontare su un piano internazionale risultati ottenuti da diverse compagnie petrolifere. Un indicatore importante di carattere finanziario è il ROACE (Return On Average Capital Employed) che misura il ritorno economico sugli investimenti effettuati. Altri parametri significativi per misurare il rendimento tecnico, oltre a dati di routine quali la produzione di olio e di gas e la quantità di riserve disponibili nelle varie categorie, sono il Reserve Replacement Rate, cioè l'indice di reintegro delle riserve prodotte, e il Finding Cost, che misura il rapporto tra gli investimenti di esplorazione e sviluppo e le riserve addizionali certe provenienti dall'attività.

Per quanto concerne più direttamente l'esplorazione, esistono alcuni indicatori, per esempio il rateo di successo o ROS (Rate Of Success) che calcola il numero

di pozzi di successo sul totale di pozzi perforati. Negli ultimi anni Exxon-Mobil, BP (British Petroleum), Shell, Chevron-Texaco, Total e Conoco-Phillips hanno avuto un risultato mediamente superiore al 50% e con punte del 70%. Questo dato, molto confortante in termini statistici, evidenzia come la tecnologia e una maggiore attenzione agli investimenti esplorativi abbiano permesso di affrontare con successo situazioni sempre più difficili sotto il profilo esplorativo.

Altri indicatori particolarmente sensibili all'attività esplorativa sono il Discovery Cost, che correla più direttamente le riserve certe addizionali agli investimenti esplorativi e di acquisizione di nuove aree, e l'Exploration Discovery Cost, che invece confronta con le riserve certe i soli investimenti esplorativi. L'industria petrolifera ha in questi ultimi anni complessivamente migliorato il rendimento dell'attività esplorativa portando i costi di scoperta nell'ordine di 0,9 dollari al barile, su un costo tecnico totale dell'ordine dei 7-8 dollari al barile.

2.1.7 Aspetti economici della ricerca petrolifera

Introduzione

Un'impresa di qualsiasi dimensione e natura deve poter disporre di criteri di valutazione del proprio successo, in genere misurato dalla capacità di generare profitti.

Anche per l'industria petrolifera l'obiettivo principale è quello di creare valore per gli azionisti attraverso le attività principali di ricerca, produzione e commercializzazione degli idrocarburi. Ne deriva che non solo si deve gestire l'attività nel migliore dei modi per ridurre e controllare i costi e ottimizzare i ricavi, ma si deve anche essere in grado di operare una selezione tra le diverse opportunità di investimento che si presentano, in modo da assicurare il massimo rendimento del capitale impiegato. Il profitto consente inoltre di avere capitali disponibili per ulteriori investimenti.

Il settore petrolifero si distingue dalle altre imprese industriali per alcune peculiarità. Nel valutare la prestazione di una compagnia petrolifera, infatti, si deve considerare che il profitto è spesso associato a parametri specifici (il reintegro delle riserve prodotte, i risultati dell'esplorazione), importanti ma più difficilmente quantificabili in termini economici. Inoltre, le compagnie petrolifere sono esposte a imprevisti di carattere minerario, geografico, politico, ambientale, in misura assai maggiore rispetto ad altre imprese. A proposito del rischio politico, si possono ricordare alcune nazionalizzazioni avvenute in passato con il conseguente impatto negativo sulle compagnie operative.

Associato a questi aspetti critici vi è da considerare l'impiego frequente di investimenti a breve termine con un capitale di rischio che può essere reperito solo attraverso l'autofinanziamento. Le scelte strategiche di una compagnia petrolifera condizionano il tipo di iniziative esplorative che possono essere attivate. Queste possono essere di mantenimento o di crescita e comunque hanno sempre come obiettivo finale il mantenimento di un equilibrato rapporto tra riserve e produzione. Nei programmi di una compagnia petrolifera deve pertanto essere preventivata la necessità di operare con una percentuale data di investimenti a rischio, che tuttavia non deve penalizzare il risultato globale.

L'aspetto economico della ricerca petrolifera, ben presente in tutte le fasi del processo produttivo (sviluppo, trasporto, commercializzazione), svolge un ruolo particolarmente significativo nella fase di esplorazione, soprattutto in relazione ad alcune scelte operative (acquisizione di un certo permesso e sue condizioni, perforazione di un pozzo o cessione a terzi di un titolo minerario). L'aspetto economico è decisivo quando occorre valutare le offerte di acquisto riguardanti proprietà petrolifere (*asset*) oppure intere società, nelle quali sono spesso inclusi sia giacimenti già scoperti da mettere in produzione, sia permessi con un potenziale minerario ancora da esplorare.

In conclusione l'approccio economico di un progetto esplorativo è importante in quanto permette di valutare se alcune variabili decisionali (riguardanti le dimensioni probabili della scoperta, l'esistenza di un mercato, le previsioni riguardanti i prezzi di vendita, la stima dei costi tecnici del progetto, l'ubicazione delle aree di produzione) possano combinarsi con un'adeguata remunerazione del capitale investito, senza la quale sarebbe ingiustificata qualsiasi attività di ricerca.

Analisi decisionale

Strettamente collegato all'aspetto economico è il concetto di analisi decisionale; con tale concetto si intende, sostanzialmente, il prendere in considerazione le diverse possibilità di investimento, confrontarle tra loro e scegliere infine quelle più promettenti sotto il profilo del risultato che assicurano in termini di remunerazione e di rischio. Un approccio di questo tipo pone la società esploratrice di fronte a una serie di domande alle quali non è sufficiente dare una risposta positiva o negativa, ma che richiedono una riflessione relativa alle diverse possibilità che si generano a partire da ogni singola ipotesi di lavoro.

In realtà, il risultato dell'attività esplorativa non è conosciuto e la sua stima dipende dalla valutazione del potenziale petrolifero di un'area, di un permesso, di un bacino; come si è già detto, tale valutazione è soggetta ad incertezza, sia in termini di conferma dell'ipotesi esplorativa prevista (esistenza effettiva del deposito minerario), sia in termini di dimensione della scoperta (potenziale estrattivo della riserva). La valutazione economica di un permesso di ricerca esplorativo, in termini di vendita o acquisizione, richiede, a differenza per esempio di un giacimento già scoperto, la formulazione di scenari

riguardanti da un lato la probabilità di successo (esistenza del bacino petrolifero) e dall'altro la stima del potenziale presunto (espressa in termini di numero di barili). Inoltre se si acquisisce un'area esplorativa con un potenziale presunto, per quanti dati si abbiano a disposizione si può incorrere comunque in un risultato negativo (pozzo sterile) oppure nella scoperta di un giacimento di dimensioni minori del previsto o nella possibilità di aver ipotizzato investimenti insufficienti con un conseguente risultato finanziario negativo.

Prendere quindi una decisione nell'ambito di un investimento esplorativo significa cercare di prevedere le possibilità che possono derivare da una certa scelta, tenendo sempre presente la possibilità di un esito negativo. L'applicazione all'esplorazione petrolifera dell'analisi decisionale ha sostituito la semplice 'intuizione' del geologo e ha fornito un quadro più corretto e completo di utilizzo delle informazioni disponibili, permettendo di confrontare progetti di natura talora molto diversa. Spesso tra gli addetti all'esplorazione petrolifera l'utilizzo di questi metodi è stato considerato un esercizio inutile che non evita di perforare pozzi sterili. Si deve però tener presente che trasformare in approccio metodologico le probabilità di accadimento e le loro conseguenze economiche equivale a sfruttare le conoscenze disponibili per prevedere i risultati e compararli tra loro. I passaggi (Newendorp, 1975) che caratterizzano un processo di analisi decisionale sono i seguenti: *a*) definire i possibili scenari che derivano dalle singole scelte e dalle loro alternative; *b*) definire i vantaggi e gli svantaggi di ogni scenario; *c*) stimare la probabilità di ogni possibile risultato; *d*) calcolare ponderate medie di profitto per ogni decisione presa.

Termini del problema

Il principale 'bene patrimoniale' di una compagnia petrolifera è costituito dalle riserve di idrocarburi. Nelle presentazioni ufficiali agli azionisti da parte delle società petrolifere (*road shows*) si sottolineano spesso due finalità: la necessità di mettere in produzione le riserve esistenti per generare un profitto a breve termine e la necessità di effettuare investimenti per garantire un adeguato rapporto tra riserve e produzione nel lungo periodo. Questi concetti si trovano spesso nei programmi strategici delle maggiori compagnie quali Shell, BP, Chevron-Texaco, Exxon-Mobil, TotalFinaElf ed Eni. Perché una compagnia cresca è necessario non solo reintegrare le riserve prodotte, ma acquisire riserve addizionali e spesso questo avviene tramite l'esplorazione che, come si è visto, è un'attività a rischio.

In ambito aziendale il geologo elabora l'idea esplorativa iniziale. L'ipotesi che una certa area possa contenere idrocarburi deve essere quindi trasformata in una proposta operativa che preveda i costi necessari sia nella fase iniziale di acquisizione del blocco (studio dell'area, acquisto della documentazione), sia durante la vigenza del permesso (studi geologici di dettaglio, rilievi geofisici, perforazione di pozzi).

La realizzazione dell'idea originaria ha pertanto un costo e se si vuole stabilire la validità del progetto è necessario sapere se vi sarà un risultato e se questo potrà giustificare questo costo. Si deve pertanto fare una previsione su tutte le possibilità che derivano dall'ipotesi iniziale e per ogni possibilità analizzare il costo in termini operativi. Una volta fatta la scoperta ci si dovrà chiedere, per ogni scenario riguardante le riserve, quali sono i risultati economici finali attesi. Anche la corretta allocazione degli investimenti esplorativi sul piano contabile (Megill, 1988) rappresenta un utile elemento in un'industria petrolifera per elaborare valutazioni economiche corrette.

Il valore dell'oggetto esplorativo

Per la valutazione economica di un oggetto esplorativo due elementi sono particolarmente significativi:

- il rischio minerario ovvero la possibilità di successo. Si è visto come siano ormai operativi nell'industria petrolifera strumenti di valutazione del rischio geologico che permettono di quantificare le probabilità che un determinato prospect venga perforato con successo o meno. Questa probabilità di successo è pertanto un parametro di grande importanza nella valorizzazione del potenziale esplorativo, in quanto permette di conoscere il rischio minerario prima che venga effettivamente realizzato l'investimento. Come dimostrano le statistiche, imprese in possesso di proprie tecnologie aggiornate o di capacità tecniche di perforazione che permettano di raggiungere gli obiettivi prefissati nei termini previsti realizzano risultati assai migliori rispetto a compagnie più piccole che si affidano a società di servizio. In altre parole, investimenti iniziali (spesso visti come costi) nella ricerca tecnologica hanno effettivamente un benefico impatto sulla futura attività operativa;
- il successo commerciale. Oltre al rischio minerario è comunque opportuno tener presente anche gli eventuali aspetti commerciali, e cioè stabilire quali siano le riserve minime in grado di garantire una produzione redditizia. Va pertanto ipotizzata la qualità della scoperta in termini di riserve e della loro distribuzione, esprimendola in un intorno probabilistico limitato da un valore massimo e un valore minimo e compatibile con i dati storici dei giacimenti presenti nel bacino o nell'area. Tra il successo geologico e quello commerciale c'è infatti una certa differenza, in quanto le riserve rinvenute con il pozzo possono essere assolutamente insufficienti per lo sviluppo oppure può accadere che la produttività dei singoli pozzi risulti del tutto insufficiente a sostenere profili di produzione accettabili. Spesso più che le riserve, sono le capacità produttive dei singoli pozzi a determinare la validità del progetto.

Le statistiche dei ritrovamenti mettono in evidenza come solo una piccola percentuale dei successi geologici si trasformi in successo economico.

I costi

Costi nella fase esplorativa. I costi della fase esplorativa sono relativi al pagamento di bonus di entrata, ai rilievi geofisici in generale e a quelli sismici in particolare, alle interpretazioni geologiche e geofisiche, e infine alla perforazione dei pozzi cui fanno seguito, in caso di successo minerario, eventuali prove di produzione. Normalmente, questi investimenti rappresentano un costo indispensabile per avviare l'esplorazione nell'area e devono essere contemplati in un budget approvato nei piani della compagnia e compatibile con le strategie della stessa. I costi relativi all'esplorazione sono trattati in modo diverso nei libri contabili. È importante, per esempio, stabilire quali siano i costi spesabili, e pertanto deducibili nell'anno stesso, e quali quelli capitalizzati, e riguardo a questi ultimi, occorre verificare su quale periodo siano recuperabili. I costi deducibili sono costituiti dai salari, dai lavori geologici e geofisici, dai costi dei carotaggi, dai costi dei pozzi sterili; i costi capitalizzati sono costituiti invece dalle voci riguardanti gli strumenti, i magazzini, i beni patrimoniali, i pozzi di successo. È chiaro, come regola generale, che conviene spesare il più possibile gli investimenti fatti, in accordo con le disposizioni dei paesi nei quali si opera.

Costi nella fase di sviluppo. Nella fase di sviluppo si devono affrontare altri costi tecnici. Infatti la valutazione economica di una iniziativa di esplorazione non riguarda solo la fase esplorativa in senso stretto, ma anche quella relativa allo sfruttamento del giacimento. Se il risultato dell'esplorazione è positivo, si aziona l'intero processo del ciclo petrolifero: sviluppo, produzione, commercializzazione e abbandono del sito utilizzato per le operazioni estrattive. È pertanto opportuno, durante la valutazione preliminare, cercare di ipotizzare i possibili scenari di sviluppo e le fasi operative necessarie per realizzarli: la corretta definizione delle riserve, il numero di pozzi necessari per valutare il giacimento e il numero di pozzi produttori necessari a produrlo secondo le corrette regole operative. In termini di costi il progetto derivante da un prospect perforato con successo richiede un piano dettagliato anche per quanto concerne le infrastrutture (per

tab. 1. Flusso di cassa

Anno		Flusso di cassa (in entrata) (migliaia di dollari)	Flusso di cassa (in uscita) (migliaia di dollari)	Flusso di cassa netto (migliaia di dollari)	Flusso di cassa netto cumulativo (migliaia di dollari)	Flusso di cassa netto (migliaia di dollari)	Tasso di sconto al 10%	Flusso di cassa netto scontato
2000-03			0					
2004	1	0	11.230	−11.230	−11.230	−11.230	1,000	−11.230
2005	2	0	11.505	−11.505	−22.735	−11.505	0,909	−10.458
2006	3	0	230	−230	−22.965	−230	0,826	−190
2007	4	0	64.813	−64.813	−87.778	−64.813	0,751	−48.675
2008	5	0	75.259	−75.259	−163.038	−75.259	0,683	−51.402
2009	6	0	81.661	−81.661	−244.699	−81.661	0,621	−50.712
2010	7	256.000	92.054	163.946	−80.753	163.946	0,564	92.466
2011	8	230.400	87.905	142.495	61.742	142.495	0,513	73.100
2012	9	207.360	95.245	112.115	173.857	112.115	0,467	52.358
2013	10	186.624	87.798	98.826	272.683	98.826	0,424	41.902
2014	11	167.962	77.278	90.683	363.367	90.683	0,386	35.004
2015	12	151.165	90.482	60.684	424.050	60.684	0,350	21.239
2016	13	136.049	81.972	54.077	478.127	54.077	0,319	17.250
2017	14	122.444	74.321	48.123	526.250	48.123	0,290	13.956
2018	15	110.200	67.540	42.660	568.910	42.660	0,263	11.220
2019	16	99.180	61.521	37.659	606.569	37.659	0,239	9.000
2020	17	89.262	56.114	33.147	639.716	33.147	0,218	7.226
2021	18	80.336	51.260	29.076	668.792	29.076	0,198	5.757
2022	19	72.302	46.904	25.398	694.190	25.398	0,180	4.572
2023	20	65.072	42.996	22.076	716.266	22.076	0,164	3.620
2024	21	58.565	39.494	19.071	735.337	19.071	0,149	2.842
2025	22	52.708	36.412	16.296	751.633	16.296	0,135	2.200
2026	23	47.437	33.656	13.781	765.414	13.781	0,123	1.695
2027	24	42.694	31.192	11.502	776.916	11.502	0,112	1.288
2028	25	38.424	28.815	9.609	786.525	9.609	0,102	980
Tot.		2.214.184	1.427.657	786.526		786.526		225.008

esempio nel caso di un progetto offshore la costruzione di una piattaforma di produzione) e la perforazione di pozzi iniettori che permettano di migliorare il recupero di olio e di gas. Deve, inoltre, essere analizzata la distribuzione temporale degli investimenti per massimizzare la produzione senza penalizzare a lungo termine le capacità produttive del giacimento. Accanto a questi costi chiamati capex (*capital expenditures*) si devono anche tener presenti i costi operativi (opex, *operating expenditure*), che riguardano la gestione delle operazioni correlate con la produzione, e i costi di abbandono, che sono quelli relativi al ripristino ambientale delle postazioni al termine della produzione.

Il profilo di produzione

La previsione del profilo di produzione è un aspetto delicato perché riguarda le ipotesi sulle entrate finanziarie effettive, quelle cioè legate alla vendita del prodotto. Per definire le quantità di idrocarburi producibili nei singoli anni è necessario realizzare una simulazione del comportamento erogativo del giacimento. Il profilo di produzione è legato alla capacità produttiva dei singoli pozzi e a un'ipotesi di recupero dell'olio sul posto. Per questo una stima di alcuni parametri importanti quali la produzione a regime, la sua durata, il tasso di declino e la portata limite del campo è di fondamentale importanza ai fini dell'analisi economica.

Aspetti contrattuali e fiscali

Ai costi tecnici bisogna aggiungerne altri, e in particolare quelli di natura contrattuale e fiscale, che devono essere pagati allo Stato titolare dell'area in concessione.

Infatti l'area di sviluppo (*development lease*), nella quale è consentito all'operatore di produrre olio e gas in un determinato paese, è tutelata da un accordo, firmato quando viene assegnato il permesso di ricerca. Esistono diversi tipi di contratto. Frequente è il contratto di partecipazione o Production Sharing Agreement in base al quale l'olio prodotto è suddiviso in due parti: una parte (*cost oil*) viene assegnata all'operatore a titolo di recupero delle spese sostenute per la messa in produzione del giacimento. Vengono anche rimborsati quegli investimenti pregressi o esplorativi che in caso di insuccesso rimangono a carico dell'operatore stesso senza possibilità di rimborso; la parte restante rappresenta il profitto (*profit oil*) e viene ripartita tra l'operatore (ovvero l'eventuale *joint venture*, per conto della quale l'operatore gestisce l'attività) e lo Stato, secondo diverse percentuali legate ai livelli di produzione giornaliera di idrocarburi. Sono inoltre previste delle tasse relative al reddito imponibile (al netto dei costi sostenuti).

Un secondo tipo di contratto è quello di concessione o Concession Agreement, nel quale l'operatore ha il diritto allo sfruttamento degli idrocarburi a fronte del pagamento allo Stato di royalty, cioè di imposte dirette sulla produzione. Anche in questo caso il reddito tassabile viene calcolato al netto dei costi sostenuti. Possono esistere ulteriori prelievi fiscali che influiscono sulla redditività di un progetto esplorativo.

Questi impegni, congiuntamente ai costi tecnici, rappresentano la base per una valutazione economica del progetto che si vuole attivare.

I prezzi

Un elemento fondamentale per la valutazione economica è la valorizzazione del prodotto. I prezzi dell'olio possono variare in modo significativo. Nella valutazione economica, e soprattutto in quella relativa a progetti che interessano un arco di 25-30 anni, è importante utilizzare una previsione dei prezzi che sia abbastanza realistica. Esistono diversi modelli in proposito (talora purtroppo condizionati da fattori esterni non prevedibili), che sono generalmente rapportati a un olio di riferimento o marker, per esempio, il Brent o l'Arabian Light, con determinate caratteristiche fisico-chimiche. L'olio di riferimento influenza a sua volta il prezzo di tutti i prodotti correlati come il gas naturale, il gas condensato, il Gas Naturale Liquefatto (GNL), i Gas di Petrolio Liquefatti (GPL).

La valutazione economica

Sulla base degli elementi descritti riguardanti gli investimenti, la valutazione dei costi nella fase esplorativa e in quella di sviluppo, il profilo di produzione, i prezzi e la fiscalità è possibile effettuare l'analisi economica di un progetto esplorativo. Questo tipo di valutazione economica, tuttavia, non tiene conto ancora del fattore rischio e non consente un confronto tra progetti alternativi. Di seguito vengono illustrati i principii per la valutazione economica 'deterministica' di un progetto di esplorazione petrolifera. Successivamente l'analisi verrà completata considerando la variabile del rischio minerario.

Per comprendere a fondo le modalità di una valutazione economica si può fare un esempio relativo a un contratto di concessione di un permesso esplorativo in mare per il quale sono stati sottoscritti i seguenti obblighi:

- un primo periodo di quattro anni con obbligo di acquisire un rilievo sismico tridimensionale, con un costo di 6 milioni di dollari; in questo caso non è contemplata la perforazione del pozzo;
- un secondo periodo facoltativo di due anni nel quale è prevista la perforazione di due pozzi con un costo di 10 milioni di dollari per ciascuno;
- un terzo periodo facoltativo di due anni con l'impegno di perforare un ulteriore pozzo con un costo previsto di 10 milioni di dollari.

Nel primo periodo viene eseguito il rilievo sismico, l'interpretazione del quale permette di evidenziare 3 prospect di maggiore interesse:

- prospect A: riserve stimate di 138 milioni di barili, probabilità di successo pari al 20%;
- prospect B: riserve stimate di 109 milioni di barili, probabilità di successo pari al 16%;

- prospect C: riserve stimate di 70 milioni di barili, probabilità di successo pari al 13%.

A questo punto si deve decidere se entrare nel secondo periodo esplorativo e perforare due pozzi, come prevedono gli impegni contrattuali, oppure non procedere nelle operazioni (lo stesso problema si presenterà in futuro, quando si dovrà scegliere l'opzione relativa al terzo periodo esplorativo).

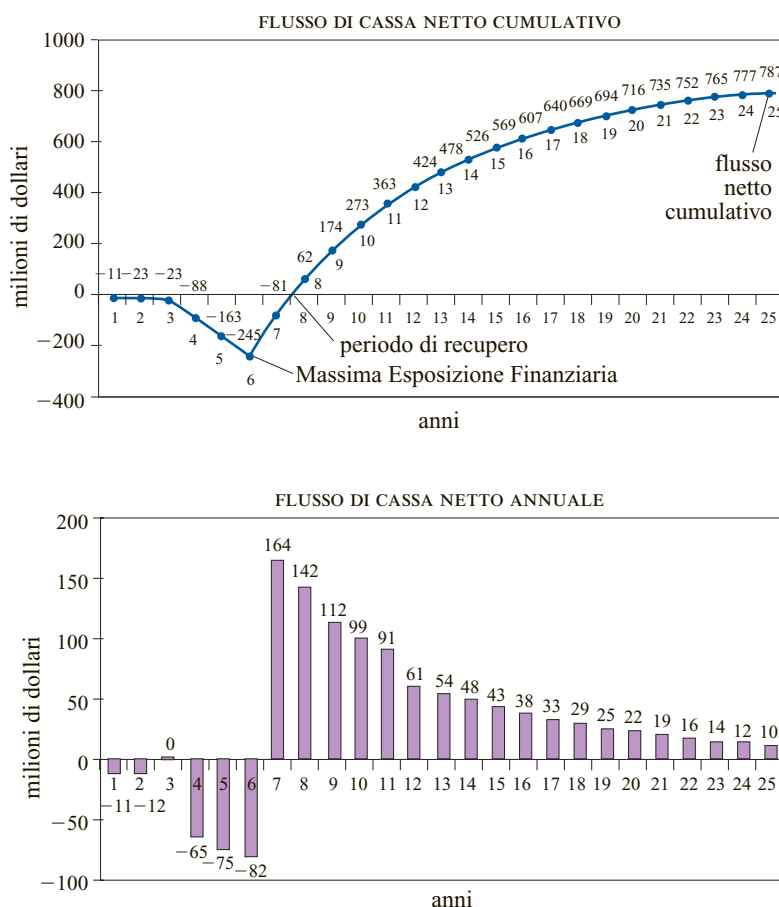
Innanzi tutto bisogna verificare se gli eventuali giacimenti ipotizzati siano commerciali, cioè se la produzione di olio che ne deriverebbe giustifichi gli investimenti necessari per l'esplorazione e lo sviluppo. Nei primi due anni infatti, qualora si optasse per l'ipotesi di procedere nella ricerca, si dovrebbero realizzare investimenti legati alla perforazione di due pozzi (circa 11 milioni di dollari a pozzo, inclusi anche i costi generali). In caso di risultato positivo, i pozzi di sviluppo successivamente perforati nel giacimento permetteranno di dare inizio alla produzione dopo qualche anno.

Per costruire il flusso di cassa, che rappresenta la base di calcolo per la valutazione economica, è necessario considerare diverse voci (le produzioni annuale e cumulativa di olio, i canoni, le spese di addestramento del personale previsto dal contratto, i costi esplorativi) per tutti gli anni in cui si prevede che verrà realizzato l'investimento; vanno infine indicati i prezzi previsti, i ricavi lordi e netti, le spese cumulative, le royalty legate alla produzione, gli ammortamenti, il reddito tassabile e le tasse.

Ogni valutazione economica prevede infatti un'analisi del flusso di cassa, vale a dire della quantità di denaro investito (in uscita) e di quello recuperato (in entrata), calcolato sull'arco dell'intero progetto (che è l'unico modo di tarare la validità dell'iniziativa) e non sui singoli anni; infatti, all'inizio del progetto le spese sono chiaramente prevalenti e non esistono ancora delle entrate derivanti dalla vendita del prodotto. Per una valutazione economica completa di un progetto esplorativo si devono pertanto prendere in considerazione le spese e i ricavi (**tab. 1**).

Nel computo del flusso monetario i valori economici possono essere espressi in moneta costante, ignorando l'inflazione, oppure in moneta corrente con un aggiustamento realizzato sulla base della prevista evoluzione dei prezzi e dei costi. Il flusso monetario netto è la differenza annuale tra i ricavi e i costi (investimenti, costi di esercizio, prelievi fiscali e contrattuali).

Per quanto concerne la valutazione economica del prospect A, se si proiettano in un grafico i dati della tab. 1 relativi al flusso di cassa cumulativo come indicato nella

fig. 9. Grafico del flusso di cassa.

tab. 2. Parametri economici del prospect A

Parametri economici		
Redditività		29,6%
Net Present Value (NPV) in milioni di dollari		
NPV (tasso di sconto 20%)	Milioni di dollari	58
NPV (tasso di sconto 15%)	Milioni di dollari	119
NPV (tasso di sconto 10%)	Milioni di dollari	225
NPV (tasso di sconto 5%)	Milioni di dollari	417
Massima Esposizione Finanziaria (MEF)	Milioni di dollari	−245
Massima Esposizione Finanziaria nell'anno		2009
Periodo di recupero		2011
Prezzo di vendita		
Olio di riferimento		Brent
Differenziale		−1,00
Prezzo dell'olio (Dollari/Barile)		20,00

fig. 9 possono essere visualizzati alcuni elementi caratteristici dell'investimento: la Massima Esposizione Finanziaria (MEF) del progetto, il periodo di recupero (*Pay out time*) dell'investimento e il valore cumulativo netto.

Nel caso specifico illustrato nella figura la massima esposizione finanziaria di 245 milioni di dollari avviene nell'anno 6 (2009). Nell'anno 7 (2010) parte la produzione, per cui avrà inizio un flusso di cassa in entrata. Il periodo di recupero, che corrisponde al tempo necessario per raggiungere un sostanziale pareggio tra le entrate (ricavi) e le uscite (investimenti relativi al progetto) avverrà dunque nell'anno 8 (2011). Il flusso di cassa netto cumulativo rappresenta invece la capacità del progetto di generare entrate per complessivi 787 milioni di dollari nell'anno 25 (2028).

Nelle analisi dei flussi di cassa è importante definire il valore dell'investimento in un dato periodo. È infatti necessario calcolare il valore oggi (tempo 0) del denaro che si può ricevere tra un certo numero di anni. Al riguardo è sempre necessario utilizzare un tasso di sconto. Il tasso di sconto è eguale a $1/(1+i)^n$ per ogni singolo anno, dove i è il tasso di sconto definito e n è il numero di anni considerati.

Nella tab. 1 sono indicati i valori netti del flusso di cassa, i tassi di sconto applicati nei singoli anni con i conseguenti risultati. La somma cumulata dei flussi di cassa netti scontati al tasso del 10% darà il valore scontato dell'investimento. Si può vedere che dopo venticinque anni il tasso di sconto equivalente è solo 0,102, cioè un dollaro ricevuto tra dieci anni ha un valore attuale di soli 10,2 centesimi di dollaro (penultima colonna della tab. 1). Nel caso specifico quindi, dopo venticinque anni, l'iniziativa che prevede la perforazione del prospect A, in caso di successo, ripaga l'investimento fatto (a un tasso di sconto del 10%) più 225.008 milioni di dollari (ultima colonna della tab. 1). Questa cifra, che corrisponde a un parametro chiamato Valore Attuale Netto (Net Present Value, NPV), riflette la differenza cumulativa attualizzata, tra ricavi e costi ad un tasso di sconto predefinito e corrisponde all'incremento netto di ricchezza derivante dall'iniziativa, oltre a quello già garantito dal tasso di sconto utilizzato.

Lo stesso procedimento di valutazione economica applicato ai prospect B e C (allo stesso tasso di sconto del 10%) darà come risultato valori attuali netti rispettivamente di 115 e di 30 milioni di dollari.

La valutazione economica può essere fatta a diversi tassi di sconto. Spesso viene anche utilizzato un tasso di sconto rappresentativo di un costo medio del capitale impiegato chiamato WACC (Weighted Average Cost of Capital).

Più alto è il tasso di sconto utilizzato, più basso sarà il Valore Attuale Netto (**tab. 2**).

Valore Monetario Atteso

A questo punto è disponibile una valutazione economica relativa ai prospect definiti sulla base delle riserve stimate, che comunque non include il rischio minerario. Se si vogliono confrontare diversi progetti esplorativi i parametri succitati non sono più sufficienti. Dovrà essere inserito nel contesto anche il rischio minerario che permetterà di ricavare il Valore Monetario Atteso dell'investimento (Expected Monetary Value, EMV). Questo parametro combina, infatti, la stima del profitto derivante dall'analisi economica e la stima quantitativa del rischio geologico ricavato dall'analisi di rischio. In realtà l'EMV è la media ponderata di tutti i possibili NPV che derivano dalle diverse ipotesi: da quella negativa relativa al

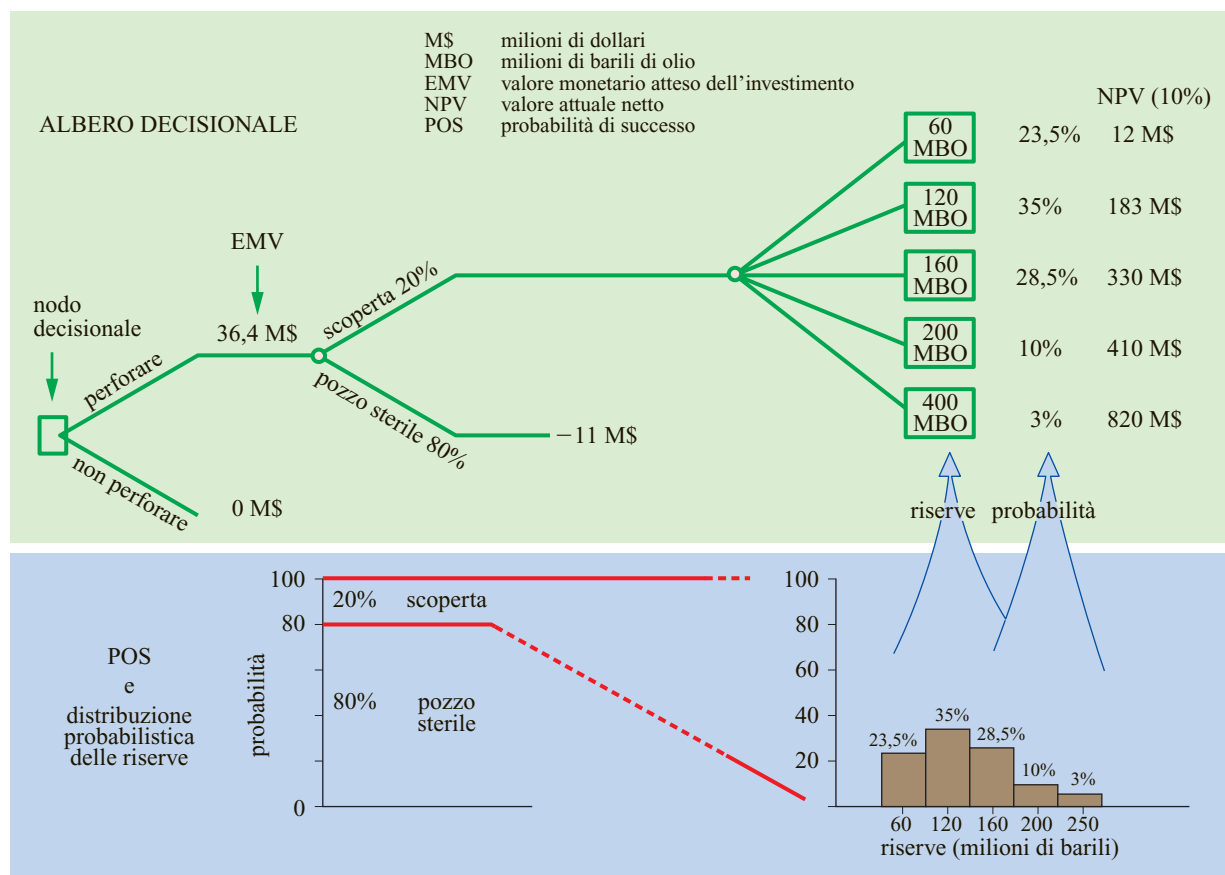



fig. 10. Esempio di albero decisionale.

pozzo sterile a quelle di rinvenimento di diverse riserve, ognuna delle quali dà origine a un proprio progetto di sviluppo, con i propri costi, il proprio profilo di produzione, la propria redditività e una peculiare probabilità di accadimento. Il calcolo dell'EMV, che rappresenta l'insieme delle opzioni possibili e considerate, si esplica attraverso il cosiddetto albero decisionale (**fig. 10**) articolato in nodi che rappresentano le diverse scelte operative. I rami che si dipartono dai nodi decisionali indicano le opzioni con il loro costo e la probabilità di accadimento.

Il flusso di lavoro di una valutazione è quindi articolato in alcuni passaggi fondamentali:

- analisi dell'evento: la scelta di perforare un pozzo si può tradurre in due risultati, pozzo sterile o pozzo di successo con le rispettive probabilità;
- calcolo del NPV derivante dalla media ponderata di diverse ipotesi di riserve nell'ambito dell'ipotetico giacimento;
- calcolo dell'EMV, media di tutti i valori considerati, riportati all'origine del processo.

Sostanzialmente questo procedimento permette di definire il valore dell'incertezza (scoperta o pozzo sterile) e delle opzioni decisionali (perforare il pozzo o rilasciare il permesso di ricerca).

In base allo stesso criterio secondo il quale non si attivano progetti di sviluppo con NPV negativo, i prospect con EMV negativo non andranno perforati.

Si rende in questo modo praticabile la possibilità di esercitare un'opzione di disimpegno che può per esempio significare il pagamento di una penalità allo Stato proprietario dell'area, piuttosto che perforare un pozzo a rischio elevato, oppure cercare di vendere il progetto esplorativo ad altre compagnie che abbiano situazioni operative (per esempio giacimenti in produzione nelle aree limitrofe) o standard di redditività diversi da quelli richiesti dall'attuale operatore. In tal modo si rende possibile una flessibilità decisionale durante l'intero corso dell'esplorazione.

Risulta pertanto chiaro che il Valore Monetario Atteso permette di fare una selezione tra progetti di diversa provenienza, in modo da tararli sul concetto del rischio in fase decisionale. Solo su questa base si possono confrontare progetti in aree di frontiera con progetti in bacini maturi.

Per valutare in modo soddisfacente un progetto di esplorazione, oltre all'EMV devono essere presi in considerazione altri parametri che forniscono un quadro completo dell'iniziativa (la redditività, il NPV, il rapporto tra

NPV e investimenti, il rapporto tra EMV e investimenti esplorativi e le riserve attese dal progetto esplorativo). Come ulteriore analisi è buona norma ipotizzare uno scenario con variazioni (±20%) di prezzi e di costi, per disporre di modelli più flessibili di valutazione.

Con questo quadro di riferimento è possibile prendere le decisioni opportune, consci di aver tenuto conto di tutte quelle variabili che nella loro complessità caratterizzano un progetto esplorativo.

Bibliografia generale

Allen P.A., Allen J.R. (1990) *Basin analysis. Principles and applications*, Oxford, Blackwell.

Baker R.A. *et al.* (1984) *Geological field number and size assessments of oil and gas plays*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 68, 426-437.

Bally A.W. *et al.* (1985) *Elementi di tettonica regionale. Evoluzione dei bacini sedimentari e delle catene montuose*, Bologna, Pitagora.

Bourdaire J.M. *et al.* (1985) *Reserve assessment under uncertainty. A new approach*, «Oil & Gas Journal», June, 135-140.

Campbell J.M. Jr. *et al.* (1991) *Analysis and management of petroleum investments. Risks, taxes, and time*, Norman (OK), CPS.

Capen E.C. (1976) *The difficulty of assessing uncertainty*, «Journal of Petroleum Technology», 28, 843-850.

Capen E.C. (1992) *Dealing with exploration uncertainties*, in: Steinmetz R. (edited by) *The business of petroleum exploration*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 29-61.

Cotton F.E. (1983) *Investment indicators for profitability analysis must reflect recent economic development*, «Gas Journal», October.

Dunstan A.E. *et al.* (1938) *The science of petroleum. A comprehensive treatise of the principles and practice of the production, refining, transport and distribution of mineral oil*, London, Oxford University Press.

Eni (1969-1971) *Enciclopedia del petrolio e del gas naturale*, Roma, Colombo, 8v.

Forman D.J., Hinde A.L. (1985) *Improved statistical method for assessment of undiscovered petroleum resources*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 69, 106-118.

Forman D.J., Hinde A.L. (1986) *Examination of the creaming methods of assessment applied to the Gippsland basin, offshore Australia*, in: Rice D.D. (edited by) *Oil and gas assessment. Methods and applications*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 101-110.

Frick T.C., Taylor R.W. (1962) *Petroleum production handbook*, New York, McGraw-Hill, 2v.

Gallun R.A., Stevenson J.W. (1986) *Fundamentals of oil and gas accounting*, Tulsa (OK), PennWell.

Gustavson J.B., Murphy D.J. (1989) *Risk analysis in hydrocarbon appraisal*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers hydrocarbon economics and evaluation symposium*, Dallas (TX), 9-10 March, SPE 1805.

Klemme H.D. (1975) *Giant oil fields related to their geological setting. A possible guide to exploration*, «Bulletin of Canadian Petroleum Geology», 23, 30-66.

Klemme H.D. (1983) *Field size distribution related to basin characteristics*, «Oil & Gas Journal», December, 168-176.

Levorsen A.I. (1967) *Geology of petroleum*, San Francisco (CA)-London, W.H. Freeman.

Masters C.D. *et al.* (1994) *World petroleum assessment & analysis*, in: *Proceedings of the 14th World petroleum congress*, Stavanger (Norway), Chichester-New York, John Wiley, 529-541.

Megill R.E. (1984) *An introduction to risk analysis*, Tulsa (OK), PennWell.

Megill R.E. (1992) *History of exploration expenditure in the United States*, in: Steinmetz R. (edited by) *The business of petroleum exploration*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 13-20.

Rose P.R. (1987) *Dealing with risk and uncertainty in exploration. How can we improve?*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 71, 1-16.

Royal Dutch/Shell Group of Companies (1987) *The petroleum handbook*, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, Elsevier.

Sluijk D., Nederlof M.H. (1984) *Worldwide geological experience as a systematic basis for prospect appraisal*, in: Demaison G., Murris R.J. (edited by) *Petroleum geochemistry and basin evaluation*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 15-26.

Woods R.D. (1985) *Long-term trends in oil and gas discovery rates in lower 48 states*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 69, 1321-1326.

Bibliografia citata

Campbell C.J. (2000) *Peak oil. An outlook on crude oil depletion*, «World Oil & Gas», October.

Lahee F.H. (1944) *Classification of exploratory drilling and statistics for 1943*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 28, 701-721.

Langenkamp R.D. (1994) *Handbook of oil industry terms and phrases*, Tulsa (OK), PennWell.

Megill R.E. (1988) *An introduction to exploration economics*, Tulsa (OK), PennWell.

Megill R.E. (1992) *Estimating prospect size*, in: Steinmetz R. (edited by) *The business of petroleum exploration*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 63-69.

Newendorp P. (1975) *Decision analysis for petroleum exploration*, Tulsa (OK), PennWell.

Pratt W.E. (1937) *Discovery rates in oil finding*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 21, 697-705.

Pratt W.E. (1944) *Oil in the Earth*, Lawrence (KS), University of Kansas Press.

Rose P.R. (1992) *Chance of success and its use in petroleum exploration*, in: Steinmetz R. (edited by) *The business of petroleum exploration*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 71-86.

White D.A., Gehman H.M. (1979) *Methods of estimating oil and gas resources*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 63, 2183-2192.

Williams H.R., Meyers C.J. (2003) *Manual of oil and gas terms*, Newark (NJ), Lexis Nexis.

Roberto Prato

Consulente scientifico

2.2

Prospezioni geologiche

2.2.1 Fotointerpretazione, telerilevamento, cartografia digitale, cartografia integrata

Introduzione

In questa sezione descriveremo il forte e rapido impatto esercitato, soprattutto negli ultimi due decenni del 20° secolo, dalle tecnologie spaziali e informatiche sulle attività di esplorazione e di sviluppo degli idrocarburi sia in terra che in mare.

Per ricercare ed estrarre dal sottosuolo gli idrocarburi è indispensabile la conoscenza dettagliata della geologia, della geografia e dell'oceanografia. Occorre ricostruire l'evoluzione geologica di una regione non solo per stabilire se nel suo sottosuolo esistano rocce madri, sepolte a una profondità tale da consentire la formazione di idrocarburi, e rocce serbatoio, ma anche per determinare se sono presenti strutture che hanno consentito la migrazione e l'intrappolamento degli idrocarburi. La topografia e la geografia di superficie sono importanti sia per gli aspetti logistici relativi all'esplorazione geofisica e alla perforazione sia nelle fasi successive di produzione, costruzione di *pipeline* e infrastrutture di superficie. Se oggi la nostra conoscenza di gran parte della superficie e degli oceani della Terra ha raggiunto un così alto grado di sviluppo, si deve soprattutto ai rilevamenti dettagliati eseguiti nel corso della seconda metà del 20° secolo, impiegando tecnologie prima aerotrasportate e poi spaziali. Questa attività continua a essere svolta con sistemi ancora più sofisticati montati a bordo di veicoli spaziali e con l'uso generalizzato di tecniche di cartografia computerizzata che ha ormai sostituito le vecchie mappe stampate e le fotografie. Nel 19° secolo e all'inizio del 20°, rilevamenti regionali di questo tipo non esistevano e fino a non molto tempo fa, disponevamo di mappe topografiche digitali degli altri pianeti più precise di quelle terrestri.

Sviluppi ancora più recenti, relativi, in particolare, all'uso dello spazio e agli straordinari progressi compiuti nella produzione di potenti microcomputer, hanno esercitato un'influenza ancora più profonda sull'evoluzione delle scienze della terra. Oggi, veicoli spaziali orbitanti trasmettono dati geograficamente corretti agli operatori a terra, i quali possono interpretare con computer portatili il loro complesso contenuto spettrale, per mappare le strutture, la litologia e persino la mineralogia. I satelliti orbitanti rilevano le manifestazioni di superficie degli idrocarburi naturali e le variazioni del campo gravitazionale terrestre sugli oceani, mentre i satelliti del Global Positioning System (GPS) consentono ai geologi di determinare con grande precisione la loro posizione sul terreno.

Fotogeologia

La fotogeologia, che consiste nell'interpretazione geologica di fotografie aeree, si è sviluppata nel periodo tra le due guerre mondiali, rivelandosi un metodo di rilevamento efficace e rapido.

In quel periodo furono sviluppate macchine fotografiche di grande formato (pellicola di 25×25 cm), con cui si ottenevano coppie stereoscopiche sovrapposte di fotografie aeree in bianco e nero, successivamente interpretate con uno stereoscopio a specchio che permetteva ai geologi di osservare il terreno in tre dimensioni. Grandi aree di terreno di cui fino ad allora non esistevano mappe dettagliate furono rilevate in questo modo soprattutto in Africa e in Asia, per iniziativa delle ex potenze coloniali, e negli Stati Uniti d'America. I rilevamenti aerei erano eseguiti in particolare per scopi topografici (nelle aree più remote, la mancanza di buone mappe topografiche costituiva un serio ostacolo per qualsiasi tipo di sviluppo socio-economico). Tuttavia, i geologi ben presto si resero conto del fatto che differenti litologie e tipi di rocce subivano un processo di erosione diverso e caratteristico a seconda degli ambienti geografici e

climatici, condizione che consentì di realizzare mappe geologiche molto accurate e dettagliate con un minimo lavoro sul terreno. La visione stereoscopica (o in 3D) è utile soprattutto perché aiuta l'interprete a riconoscere le diverse morfologie del terreno, a mappare il reticolato idrografico (che spesso riflette i tipi di roccia sottostanti), la stratificazione, la direzione e l'inclinazione geologiche, così come i rigetti delle faglie.

Si procedette così per la prima volta al rilevamento dettagliato della geologia delle principali regioni produttrici di petrolio del mondo, come, per esempio, i monti Zagros in Iran, i bacini interni del Nord America e le strutture giganti dell'Algeria. Oggi, come vedremo più avanti, la fotogeologia è stata ormai in gran parte sostituita dall'interpretazione delle immagini satellitari, e la visione stereoscopica ha ceduto il passo alle tecniche *Digital Elevation Models* (DEM) per la rappresentazione e visualizzazione 3D, rese possibili dalla grafica computerizzata. Tuttavia, le basi per l'interpretazione delle immagini satellitari rimangono le stesse della fotogeologia: un'accurata analisi visiva condotta da esperti geologi con una buona conoscenza del terreno.

Un altro grande vantaggio della fotogeologia, e soprattutto dei successivi sviluppi registrati con le immagini da satellite, è l'ampia visione d'insieme fornita da queste tecniche rispetto a ciò che si può realizzare lavorando a terra. Esse non si limitano ad accelerare il lavoro di rilevamento geologico, ma consentono ai geologi di compiere osservazioni al di là dell'immediata area di interesse – spesso, per esempio, le rocce madri non affiorano all'interno del bacino preso in esame, ma a una certa distanza da quest'ultimo, a volte al di là dei confini politici del paese – e consentono di osservare grandi strutture, a volte difficili o impossibili da individuare a distanza ravvicinata sul terreno.

La fotografia aerea e la fotogrammetria, tenuto conto del fatto che si sono sviluppate in un periodo in cui non esistevano ancora i computer, divennero procedimenti molto sofisticati e accurati attraverso i quali si potevano ottenere mappe topografiche dettagliate. Per combinare tra loro le fotografie come tasselli di un mosaico ed eliminare le distorsioni derivanti dal processo fotografico, furono impiegati ingegnosi metodi ottici, meccanici e fotografici.

Durante la Seconda Guerra Mondiale, quando la ricognizione aerea divenne uno strumento di informazione strategico di capitale importanza, questi metodi furono ulteriormente sviluppati. Nello stesso periodo, iniziarono a emergere nuove tecniche di fotografia a colori, incluse le pellicole all'infrarosso per l'individuazione delle mimetizzazioni, e la tecnologia radar, due strumenti che si sarebbero rivelati estremamente importanti nei successivi sviluppi spaziali della ricognizione geologica.

La fotografia all'infrarosso o a falso colore

La fotografia aerea raggiunse il culmine del suo sviluppo dopo la fine della Seconda Guerra Mondiale, periodo in cui la maggior parte delle aree del globo furono rilevate con questo metodo, anche se le fotografie in questione e le mappe da esse ottenute spesso furono segretate dai governi nazionali per ragioni di sicurezza. Uno degli sviluppi più significativi di questo periodo fu rappresentato dal monitoraggio della mimetizzazione militare con l'impiego della pellicola all'infrarosso. Tale pellicola è sensibile alla radiazione infrarossa riflessa, in una parte dello spettro dove la sensibilità dell'occhio umano non arriva. In questa parte dello spettro, la vegetazione risulta particolarmente evidente e la gamma di risposte dei diversi tipi di vegetazione è molto ampia. Questa è la ragione per cui la pellicola all'infrarosso fu sviluppata soprattutto per rivelare la vegetazione artificiale usata per la mimetizzazione militare, ma questo tipo di pellicola permette anche di cogliere con maggiore chiarezza le minime variazioni della vegetazione naturale, che spesso risultano correlate a determinate caratteristiche geologiche. Particolari combinazioni di comunità di piante privilegiano, infatti, suoli derivati da specifici tipi di rocce e queste informazioni possono aiutare i geologi a mappare la diversità e le variazioni dei tipi di rocce, soprattutto nelle regioni in gran parte oscurate dalla copertura della vegetazione e del suolo. Un ulteriore vantaggio di questa tecnica è costituito dal fatto che nell'infrarosso vicino, la penetrazione della foschia atmosferica migliora e quindi questo tipo di fotografie a falso colore spesso appaiono più chiare, soprattutto se realizzate ad alta quota. In seguito, queste proprietà furono sfruttate nello sviluppo degli strumenti di immagine satellitare.

Le immagini radar

Rimanevano, tuttavia, alcune difficoltà da superare nelle regioni dell'estremo Nord e Sud e in quelle tropicali ed equatoriali dove una coltre stabile di nubi preclude l'acquisizione di fotografie nitide. Questo problema fu risolto grazie allo sviluppo di sistemi radar in grado di registrare immagini della superficie del terreno attraverso la copertura di nubi. Si tratta di sensori attivi che operano nella regione a microonde dello spettro elettromagnetico e che illuminano il terreno con una strisciata obliqua, per poi registrare le radiazioni riflesse generando un'immagine; le strisciate adiacenti sovrapposte possono essere osservate stereoscopicamente. Queste immagini radar, benché siano in generale più difficili da interpretare delle fotografie convenzionali a causa dei loro angoli obliqui di illuminazione, a volte evidenziano le caratteristiche geomorfiche e topografiche di un'area, rivelando sorprendenti dettagli geologici aggiuntivi. Negli anni Settanta, prima dell'avvento delle immagini satellitari, molte

aree tropicali di rilevante interesse per l'esplorazione petrolifera come, per esempio, l'America centrale e meridionale, l'Africa occidentale e l'Asia sudorientale furono mappate con radar aerotrasportati per l'interpretazione geologica.

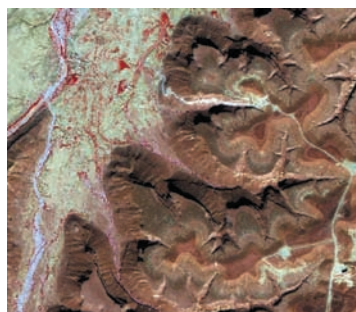
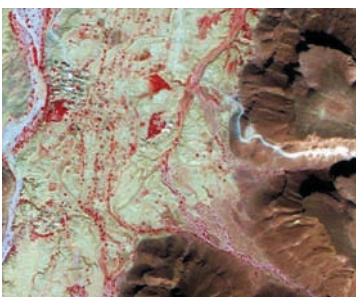
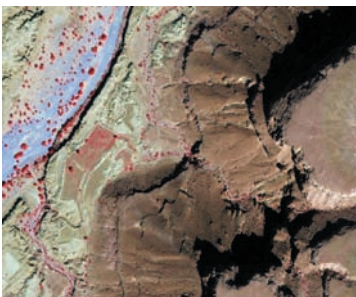
Il telerilevamento dallo spazio

La cosiddetta guerra fredda portò a una intensificazione dell'informazione telerilevata aerea e a una maggiore consapevolezza delle sue possibilità e, in seguito, la vulnerabilità degli aerei da ricognizione ad alta quota guidati da equipaggi umani favorì l'uso dello spazio per scopi strategici. Lo spazio divenne così la nuova arena dell'esplorazione e dell'acquisizione di immagini della Terra. Negli anni Cinquanta e Sessanta, sia gli Stati Uniti che l'Unione Sovietica svilupparono satelliti da fotoricognizione, ma solo in alcuni rari casi ai civili fu consentito di accedere ai risultati, benché, verso la fine degli anni Sessanta, le fotografie della Terra realizzate dagli astronauti delle missioni Apollo avessero dimostrato la grande utilità per gli studiosi delle scienze della terra delle immagini fornite dai satelliti. Solo nel 1971, con il lancio del satellite statunitense ERTS1 (in seguito ribattezzato *Landsat*), immagini satellitari coerenti e geograficamente rettificate iniziarono a divenire accessibili ai ricercatori di tutto il mondo.

Le prime immagini Landsat, anche se con una risoluzione spaziale di soli 80 m, erano in falso colore a infrarossi, potevano essere ingrandite in scala di 1:250.000 e riprendevano la maggior parte delle regioni del mondo, con l'eccezione di quelle coperte da coltri di nubi. Nel corso degli anni Settanta e Ottanta, la loro diffusione contribuì alla comprensione della tettonica a placche, soprattutto in merito ad alcune caratteristiche tettoniche, come le faglie e i lineamenti, che ora potevano essere mappate su scala continentale. Da questo punto di vista, anche il rilevamento gravimetrico satellitare offshore (v. oltre) ha fornito un importante contributo. Le compagnie petrolifere iniziarono subito a sfruttare le immagini satellitari, finalmente accessibili, per studi tettonici regionali, per l'analisi dei bacini, per la pianificazione dei rilievi sismici e persino per una prima selezione degli obiettivi strutturali. Alcune aree remote del globo, mai studiate attraverso la fotografia aerea, furono rilevate per la prima volta. La serie Landsat ha continuato a svilupparsi con immagini a risoluzione spaziale di 30 m (ottenute nel 1986 tramite il Landsat ETM), con l'aggiunta di bande spettrali nel medio infrarosso, utili soprattutto per distinguere i differenti minerali argillosi, e quindi per migliorare la qualità del rilevamento geologico. L'ultimo satellite della serie, il Landsat 7, lanciato nel 1999 (anche se il sistema operativo ha smesso di funzionare nel 2003), ha prodotto immagini di 15 m di risoluzione al suolo e reso possibili rilevamenti in scala 1:50.000 (**fig. 1 A**).

In seguito a questo fallimento, il sistema satellitare per immagini ASTER (costruito in Giappone ma montato sul satellite Terra della NASA, lanciato nel 1999) si è imposto come alternativa a breve termine. ASTER è interessante per i geologi perché offre 15 m di risoluzione con 14 bande spettrali e la possibilità di produrre DEM (v. oltre). Purtroppo le bande spettrali di ASTER sono in generale più utili per l'esame delle rocce ignee, delle rocce metamorfiche e dei minerali che per la geologia dell'esplorazione petrolifera. ASTER, tuttavia, ha suscitato un vivo interesse tra i geologi soprattutto perché ha portato alla realizzazione di altri due sensori satel-

fig. 1. Confronto fra immagini Landsat ETM, SPOT e Ikonos (Yemen).

A. 15 m Landsat ETM

B. 5 m SPOT

C. 2,5 m SPOT

D. 1 m Ikonos

litari iperspettrali, Hyperion della NASA, lanciato sul satellite EO-1 nel 2000 (con 220 bande spettrali e 30 m di risoluzione) e CHRIS dell'Agenzia Spaziale Europea (European Space Agency, ESA), lanciato su PROBA nel 2002 (con 18 bande spettrali e 18 m di risoluzione). A causa delle ridotte aree delle immagini di questi due sensori, della limitata copertura disponibile e della inidoneità delle bande di CHRIS per la ricerca geologica, entrambi i satelliti rivestono interesse più dal punto di vista della ricerca che da quello applicativo.

Negli Stati Uniti si prevede una nuova missione Landsat, ma la maggior parte degli osservatori ritiene che ci si orienterà verso un programma diverso, probabilmente con una cooperazione internazionale. Le future linee guida di tali programmi riguarderanno soprattutto il monitoraggio ambientale, la selvicoltura, l'agricoltura e la cartografia dell'utilizzo del territorio, ma anche le scienze geologiche potranno beneficiarne. È comunque ancora possibile fare molti studi geologici con le immagini archiviate negli ultimi venti-trenta anni; in generale, infatti, l'interpretazione geologica non richiede necessariamente immagini estremamente aggiornate.

Elaborazione delle immagini e cartografia mediante computer

Poiché le immagini del Landsat (e della maggior parte dei satelliti) vengono trasmesse a terra sotto forma di segnali elettromagnetici, sono particolarmente adatte a essere elaborate al computer. Negli anni Settanta, i computer digitali a basso costo erano ancora in via di sviluppo e i dispositivi di input, di spazio dati e di output necessari al trattamento di grandi e complessi volumi di dati delle immagini satellitari erano pochi e molto costosi. Questa situazione ha iniziato a subire un drastico cambiamento verso la fine degli anni Ottanta con l'avvento di microcomputer meno dispendiosi che hanno finalmente permesso di sfruttare a fondo questa importante fonte di informazioni geologiche. Oggi, i geologi possono scaricare da Internet nei loro personal computer immagini di 15 m di risoluzione di quasi tutte le regioni del mondo, combinarle con i dati di quota digitale e restituire i risultati in 3D, per poi 'colorare' la propria interpretazione geologica sull'immagine stessa ed estrarla, alla fine del processo, sotto forma di carta geologica destinata alla stampa a colori. I geologi, inoltre, possono acquisire e registrare molti tipi di dati ausiliari come, per esempio, dati magnetometrici e gravimetrici, dati relativi al sottosuolo (sismica e pozzi) e altre informazioni generali attraverso cui elaborare e perfezionare l'interpretazione finale.

Le tecniche di *Image Processing* (IP) permettono di migliorare e visualizzare in modo ottimale le immagini, soprattutto quelle a più bande spettrali, aiutando così l'interprete nel suo lavoro. Le immagini possono essere ottimizzate e filtrate in diversi modi, mentre la luminosità e il contrasto possono essere regolati in modo da migliorare l'interpretazione. In alcune aree, la tecnica IP può essere usata anche per effettuare in modo semiautomatico alcune operazioni di cartografia, come, per esempio, la selezione di aree caratterizzate da un particolare tipo di roccia o di copertura vegetale. La maggioranza dei geologi, tuttavia, concorda nel ritenere l'interpretazione visiva di primaria importanza, grazie alla sorprendente capacità del cervello umano di compiere associazioni ottiche e di richiamare dalla memoria tutta l'esperienza acquisita sul terreno. I sistemi IP consentono, grazie a opportune funzioni, di registrare nelle immagini le note cartografiche dell'interprete, come stratificazioni, simboli strutturali e limiti litologici. L'IP facilita inoltre il *merging* di diverse serie di dati, in modo che la tessitura o i dettagli del terreno di un'immagine satellitare possano essere caratterizzati, per esempio, con i dati di quota coregistrati o con una mappa delle linee di livello aeromagnetiche così da formare un'immagine composita. Lo studio comparato di queste informazioni può aiutare i geologi sia nell'interpretazione della superficie sia nello studio delle relazioni esistenti tra la morfologia superficiale e la geologia del sottosuolo. Queste immagini combinate, infine, possono essere visualizzate in 3D o in prospettiva, conferendo, quindi, una dimensione addizionale. L'IP è particolarmente importante quando si opera con più canali spettrali, come avviene, per esempio, con i dati del satellite ASTER, perché è solo tramite il computer che differenti combinazioni di risposte spettrali possono essere analizzate per mappare i diversi contributi degli spettri di minerali. Tale tecnica diverrà ancora più importante nel futuro per esaminare i dati forniti dai satelliti iperspettrali di prossima generazione.

Il *Geographical Information System* (GIS) costituisce invece il sostituto moderno delle mappe stampate con la proprietà addizionale che tutte le informazioni sono immagazzinate in forma digitale e ordinate in una banca dati relazionale. Il sistema GIS consente ai cartografi di combinare informazioni disparate – organizzando i dati di fonti molto diverse e garantendo che tutti i dati siano stati geograficamente coregistrati – e di presentare risultati con un alto grado di flessibilità (**fig. 2**). In generale, un GIS consente l'uso di differenti proiezioni cartografiche e di diversi dati, e contiene funzioni che permettono il confronto delle informazioni contenute e di link tra i differenti elementi che compongono il database. È possibile infine stampare mappe in un'ampia gamma di scale e di proiezioni, con appropriate sovrapposizioni di immagini o di dati geofisici a seconda delle necessità. L'evidente vantaggio dell'approccio GIS è costituito dal fatto che le mappe possono essere continuamente aggiornate e rivedute in merito al contenuto e alle correlazioni visualizzate. La tendenza attuale privilegia questo lavoro quasi esclusivamente sullo schermo del computer invece che sulla stampa.

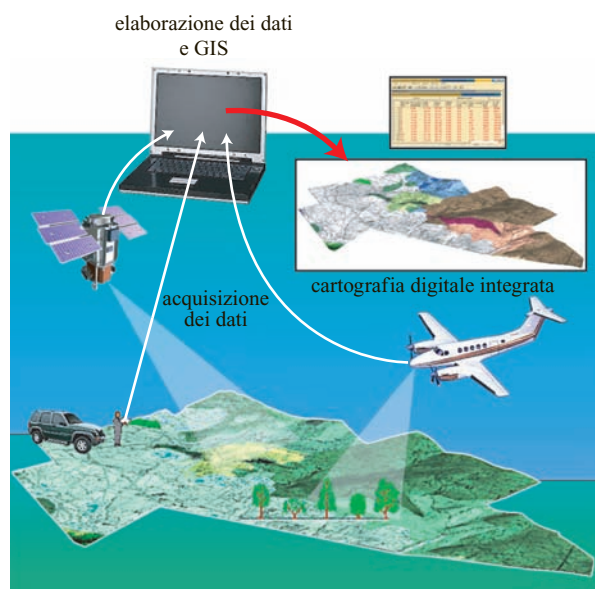



fig. 2. Sistema GIS: costruzione di carte tematiche e modelli 3D digitali e georeferenziati.

Lo sviluppo della tecnologia IP e GIS è legato a sua volta a quello, molto rapido, della potenza e delle capacità dei microcomputer. L'IP opera su dati raster (che includono una matrice o griglia di valori di dati, come, per esempio, un'immagine fotografica o di altro genere), spesso con un alto grado di *colour depth* (per esempio, 24 bit nel caso della maggior parte dei dati satellitari), mentre i GIS sono prevalentemente basati su database relazionali e sulla grafica vettoriale (che includono valori su singoli punti, spesso legati tra loro per formare linee e poligoni). Attualmente questi due approcci non convergono o non si integrano così facilmente come occorrerebbe ai geologi, ma la situazione è destinata a cambiare con l'ulteriore sviluppo di queste tecnologie. Esiste ancora una lacuna tra i sistemi specializzati di elaborazione e di visualizzazione usati per i dati relativi al sottosuolo (per esempio, sismici) e quelli usati nell'IP e nei GIS, ma è molto probabile che nel prossimo futuro questa lacuna sarà colmata.

Cartografia integrata, carte tematiche, banche dati digitali e modelli tridimensionali

Le mappe e i dati ottenuti sia direttamente sul terreno sia con le metodologie e gli strumenti sopra descritti, possono essere integrati tra loro all'interno del sistema GIS, per ottenere cartografie particolari (anche tridimensionali) che possano soddisfare le diverse esigenze richieste dall'attività di ricerca petrolifera. Le carte topografiche possono, per esempio, essere integrate alle carte geologiche, alle foto aeree e alle immagini da satellite (**fig. 3**).

Il *merging* di diversi tipi di dati telerilevati, per esempio immagini Landsat con immagini SPOT o radar (v. oltre), permette di ottenere mappe che descrivono particolari caratteristiche del territorio (litologia, lineamenti strutturali, vegetazione, umidità), evidenziate da una diversa risoluzione spettrale o da un diverso sensore (per esempio, Radar) o contraddistinte da un'elevata risoluzione spaziale (per esempio, ottenuta con le immagini SPOT). Su mappe specifiche (morfologiche, geologiche, relative a *facilities* petrolifere, ecc.) possono essere sovrapposte altre informazioni come strade, confini di Stato, vegetazione, fabbricati e così via. Il database geografico risulta così costituito da diversi strati, o *layers* (v. ancora fig. 3).

All'interno del sistema GIS, i dati cartografici vengono analizzati e integrati per ottenere, oltre alle carte topografiche, anche carte tematiche digitali come mappe morfologiche, geologiche e strutturali, litologiche, idrogeologiche, stratigrafiche e cronostratigrafiche, di stabilità dei versanti, della distribuzione della vegetazione, della distribuzione delle aree umide, dell'inquinamento. Ovviamente i programmi informatici permettono di creare sovrapposizioni e confronti fra le diverse carte tematiche. Nel sistema GIS, i dati cartografici possono essere correlati a un database relazionale dove risiedono tutte le informazioni che caratterizzano un determinato elemento della carta (quota, nomi, simboli, litologia, dati strutturali, dati geochimici, ecc.) che possono essere visualizzati, editati, analizzati o aggiornati.

Queste moderne mappe digitali derivano da una serie di database digitali intercorrelati, per cui dati diversi come ubicazione di pozzi, limiti di titoli minerari, tracciati di rilievi sismici, *pipeline*, mappe di giacimenti possono essere importati o esportati. Le fonti per questi database sono sempre più facilmente reperibili presso differenti sedi come compagnie petrolifere, contrattisti, agenzie governative, e anche il grande potere di Internet entra in gioco per ricercare i dati e mettere insieme i vari elementi che costituiscono specifiche mappe richieste per particolari applicazioni.

Inoltre le più recenti tecniche di visualizzazione riducono la necessità di stampare mappe e ottimizzano la rappresentazione dei dati, particolarmente in 3D, come nel caso di mappe tematiche drappeggiate sopra modelli digitali del terreno (DEM). Nel passato le mappe erano disegnate a matita e a inchiostro e stampate a colori con sistemi litografici, un processo costoso e lungo. Oggi stampanti a colori di largo formato sono collegate direttamente ai computer e stampano rapidamente mappe secondo le esigenze richieste. D'altra parte, le mappe stampate sono sempre meno utilizzate poiché geologi e geofisici eseguono le interpretazioni su *work-station*, numerose delle quali hanno la possibilità di visualizzazioni 3D, sia con l'uso di speciali occhiali sia con schermi che producono direttamente proiezioni tridimensionali

visibili a occhio nudo. Qualora i diversi specialisti delle geoscienze abbiano la necessità di consultarsi insieme sono, inoltre, stati sviluppati speciali sistemi di visualizzazione 3D o centri immersivi di visualizzazione. In questo modo tutti i partecipanti possono vedere modelli 3D di superficie e di sottosuolo e persino camminarci dentro per discutere la geologia in uno spazio 3D, con le tracce delle linee sismiche riportate sulla superficie del terreno e le sezioni sismiche e i pozzi esplorativi proiettati nel sottosuolo!

VHR e i futuri satelliti ottici

Altri satelliti hanno contribuito al database di immagini ottiche e, in particolare, quelli della serie francese SPOT che, a partire dal 1986, hanno fornito immagini di 10 m di risoluzione al suolo e capacità stereo che consentono la produzione di modelli digitali di elevazione del terreno e l'interpretazione geologica in 3D. Lo SPOT 5, l'ultimo della serie, offre 2,5 m di risoluzione (**fig. 1 C**) ed è dotato di un sensore speciale che genera DEM. Di recente, sono apparsi i satelliti per immagini ad altissima risoluzione (Very High Resolution, VHR) che offrono una risoluzione al suolo di 1 m (Ikonos, operativo dal 1999, **fig. 1 D**) o di 0,65 m (Quickbird, operativo dal 2002). Anche se questi satelliti sono prevalentemente impiegati per l'informazione militare, è possibile accedere alle immagini relative alla maggior parte delle aree del globo, che possono rivelarsi di grande utilità nel campo dell'esplorazione petrolifera per mappare le vie di accesso, le infrastrutture e persino gli impianti di produzione (**fig. 4**). La ridotta area coperta da ogni fotogramma (11 km×11 km), fa tuttavia preferire per il rilevamento geologico le immagini fornite dai satelliti SPOT (60 km×60 km) o Landsat (185 km×185 km) (v. ancora fig. 1). Altri paesi, tra i quali la Russia, l'India, il Giappone e Israele, hanno lanciato satelliti ottici, utilizzati anche nel rilevamento geologico. Nel Regno Unito è stata sviluppata una nuova generazione di microsatelliti a basso costo. Una costellazione formata da cinque di questi satelliti è specificatamente destinata al monitoraggio delle catastrofi. Tenendo conto delle esigenze di sicurezza e di carattere militare, si può essere certi che in futuro i dati ottici saranno disponibili in grande quantità.

I satelliti radar

Parallelamente ai satelliti ottici sono stati sviluppati satelliti per immagini dotati di radar ad apertura sintetica (Synthetic Aperture Radar, SAR), destinati prevalentemente all'osservazione degli oceani ma rivelatisi molto utili anche per l'interpretazione geologica sulla terraferma nelle aree caratterizzate da una copertura di nubi alte.

La prima copertura globale radar consistente è stata fornita dal satellite ERS1 lanciato dall'Agenzia Spaziale Europea nel 1991, seguito nel 1996 da ERS2. Questi satelliti erano destinati all'osservazione dello stato degli oceani come indicatore ambientale (gli oceani, infatti, governano la variazione delle condizioni atmosferiche continentali), ma la conoscenza delle condizioni degli oceani è di grande importanza anche per molti aspetti dell'esplorazione, della produzione e del trasporto offshore degli idrocarburi e i risultati così ottenuti sono stati un importante *spin off* in questo settore industriale. Il sensore radar fornisce inoltre anche eccellenti immagini

fig. 3. Geographical Information System (GIS): cartografia integrata.

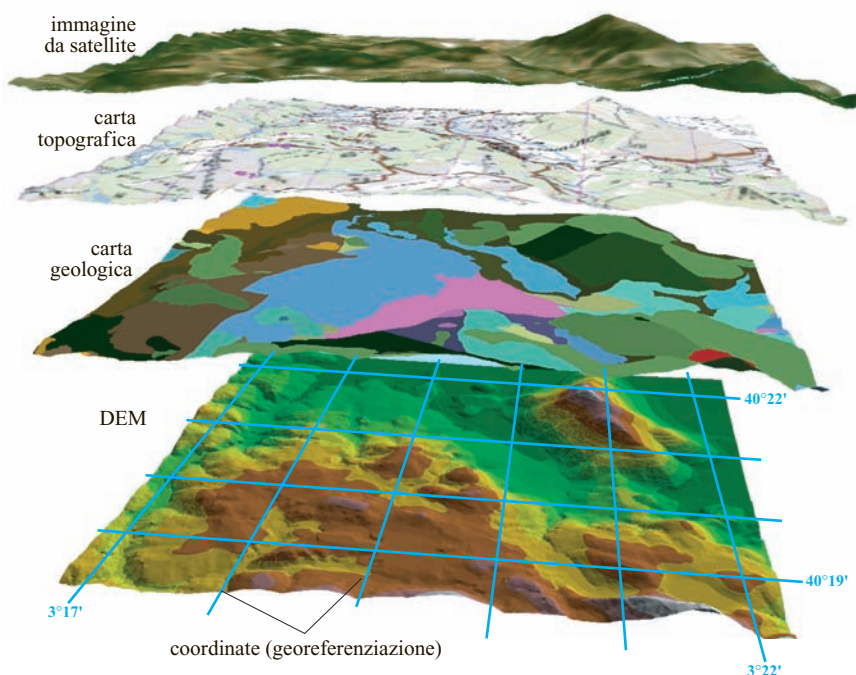
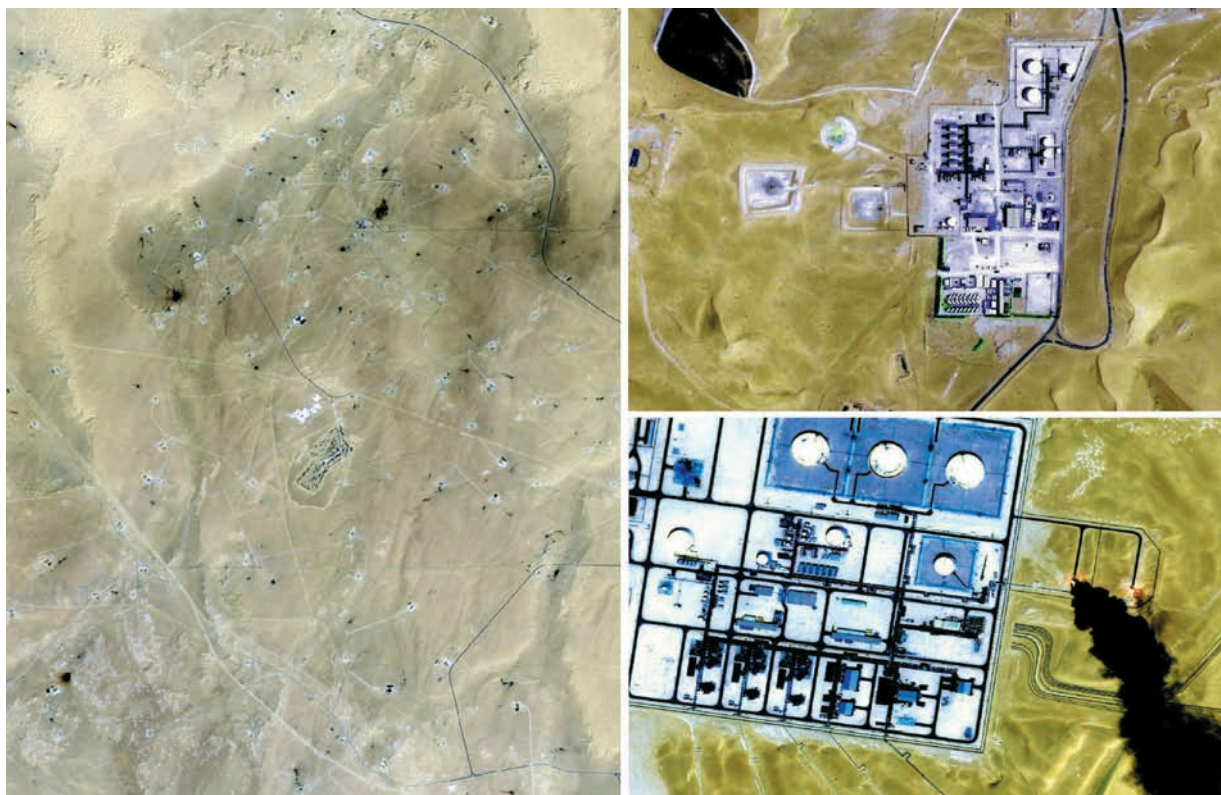
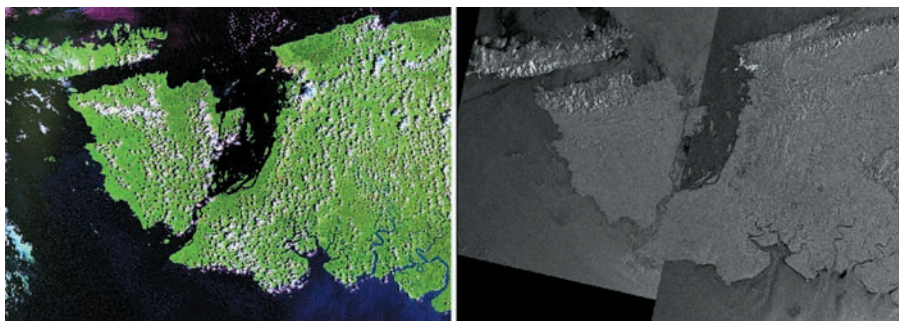



fig. 4. Immagine Ikonos con le strutture di produzione intorno ad Hassi Messaoud (Algeria; NPA Satellite Mapping).

del terreno, che possono essere usate sia per l'interpretazione geologica sia per un'ampia gamma di applicazioni ambientali (cfr. **fig. 5**, dove le immagini radar ERS mostrano un maggior numero di dettagli strutturali rispetto a quelli visibili sulle immagini ottiche Landsat relative alla stessa area; la facoltà del radar di penetrare le nuvole ha permesso di mappare faglie, lineamenti strutturali e anticlinali estesi decine di kilometri). Nel 1995, il Canada ha lanciato un satellite analogo ma più versatile, Radarsat, destinato soprattutto al monitoraggio del ghiaccio marino (un altro aspetto importante dal punto di vista ambientale per le attività di esplorazione e produzione offshore alle alte latitudini). Radarsat, con la sua capacità di puntamento variabile, può essere usato anche per realizzare mappe delle linee di livello topografiche grazie alla 'radargrammetria' e ha fornito alcuni dei primi modelli digitali di elevazione del terreno di aree remote del globo coperte da nubi. Mentre ERS e il suo successore, Envisat, forniscono una risoluzione al suolo di circa 20 m, Radarsat è dotato anche di una modalità a fascio 'fine' con una risoluzione di 10 m. Sono in via di progettazione altri satelliti con 1 m di risoluzione (Radarsat e Terrasar).

Digital Elevation Models (DEM)

Per l'interpretazione geologica, i modelli digitali di elevazione del terreno sono sotto molti aspetti l'equivalente moderno delle stereofotografie aeree e di conseguenza

fig. 5. Confronto fra immagini ottiche Landsat ETM e immagini radar ERS (Irian Jaya; NPA Satellite Mapping).

sono molto richiesti per l'esplorazione nelle aree più remote. I DEM possono essere usati da soli sia per l'interpretazione geologica e geomorfologica sia per la valutazione delle vie di accesso o della logistica, ma possono essere combinati con le immagini satellitari per ottenere serie di dati restituibili al computer per realizzare immagini in 3D o in prospettiva, comprese le simulazioni di voli aerei. I DEM possono essere ottenuti da stereofotografie aeree, digitalizzando mappe topografiche già esistenti, da immagini stereoscopiche satellitari o attraverso l'interferometria radar (InSAR) aerea o spaziale. Uno di questi sistemi InSAR, l'SRTM (Shuttle Radar Topographic Mission) è stato utilizzato in una missione Shuttle nel 2000 e ha prodotto una serie di dati ad alta definizione (30 m di risoluzione orizzontale, 15 m di precisione verticale) per la maggior parte delle regioni del mondo tra i paralleli a 60° Sud e 60° Nord. Oggi i dati SRTM a più alto livello di definizione sono protetti dal segreto militare nella maggior parte delle aree che si trovano al di là dei confini degli Stati Uniti a causa della loro importanza per la navigazione logistica, e pertanto è possibile accedere solo ai dati con 100 m di griglia orizzontale.

Tra i sistemi satellitari ottici per la produzione di DEM figura lo SPOT 5, con una precisione verticale di 6-10 m e una risoluzione orizzontale di 20 m, e ASTER, con una precisione verticale di 30 m e una risoluzione orizzontale di 15 m. La **fig. 6** rappresenta un'immagine 3D creata con ASTER DEM e realizzata a falsi colori, utilizzando tre delle sue bande spettrali (3-2-1, R-G-B), guardando verso nord-est, in direzione della cerniera della piega; il nucleo della piega più resistente e freddo, è costituito da carbonati dell'Eocene inferiore, circondati da marne e argille.

I sistemi aerotrasportati possono fornire livelli ancora più alti di precisione, e un sistema radar interferometrico è stato impiegato per coprire interi territori come quelli del Regno Unito e dell'Indonesia, fornendo DEM di circa 0,5 m di precisione verticale. Per quanto riguarda i dettagli del terreno, il più alto livello di precisione è ottenuto con i sistemi aerotrasportati Lidar, in grado di fornire una precisione verticale di pochi centimetri. I Lidar sono stati impiegati con successo per produrre DEM per la pianificazione sismica a terra in diverse tipologie di terreno, come le dune di sabbia del deserto e le paludi costiere ricoperte di mangrovia.

fig. 6. DEM da immagine ASTER (Tunisia; NPA Satellite Mapping).

L'esplorazione offshore. Rilevamento delle manifestazioni di idrocarburi e gravimetria satellitare

L'uso delle tecniche satellitari non è confinato alle regioni sulla terraferma. Un inaspettato beneficio che i satelliti radar hanno offerto al settore dell'esplorazione petrolifera è rappresentato dalla possibilità di individuare tracce di petrolio (*oil seepage*) sulla superficie del mare attraverso le immagini radar satellitari. La presenza di piccole quantità di petrolio presenti sulla superficie del mare modifica le piccole onde o increspature indotte naturalmente dal vento sulla superficie del mare, creando 'chiazze' o aree di mare calmo. Esse appaiono molto chiaramente sulle immagini radar, poiché la lunghezza d'onda delle increspature si avvicina molto a quella del radar (5,6 cm). Molte di queste indicazioni superficiali sono il risultato degli effetti dell'inquinamento, ma alcune sono prodotte dalla fuoriuscita naturale degli idrocarburi sul fondo del mare che risalgono, poi, alla superficie. Un attento esame di queste 'chiazze', integrato dall'analisi della loro forma e dalla conoscenza dei venti prevalenti, permette di distinguere con un buon grado di attendibilità gli effetti dell'inquinamento dalle manifestazioni naturali (**fig. 7**). Questa metodologia ha consentito di studiare in modo consistente quasi tutti i bacini offshore del mondo per individuare le manifestazioni naturali, rivelandosi uno strumento di indagine economico ed efficace nell'esame dei bacini di frontiera, soprattutto in acque profonde, in modo da dare una valutazione delle rispettive potenzialità prima che le compagnie petrolifere ricorrano ai metodi geofisici, necessari nella successiva fase dell'esplorazione e molto più dispendiosi. Questa tecnica non si limita a indicare la presenza o l'assenza di idrocarburi nei bacini, ma consente anche di studiare la relazione tra il pattern di rilascio delle manifestazioni e l'assetto strutturale del bacino, che può rivelare importanti informazioni sui depocentri, sulle aree di generazione e sui percorsi di migrazione degli idrocarburi.

La geologia applicata all'esplorazione petrolifera offshore ha sfruttato un'altra innovazione militare derivante dalla ricerca spaziale: i requisiti per la navigazione sottomarina. Sott'acqua, senza la vista delle stelle o l'aiuto dei satelliti per la navigazione (come il GPS), i sommergibilisti avevano bisogno di una mappa del fondo oceanico comparabile a una mappa topografica della superficie terrestre. Disegnare una carta degli oceani

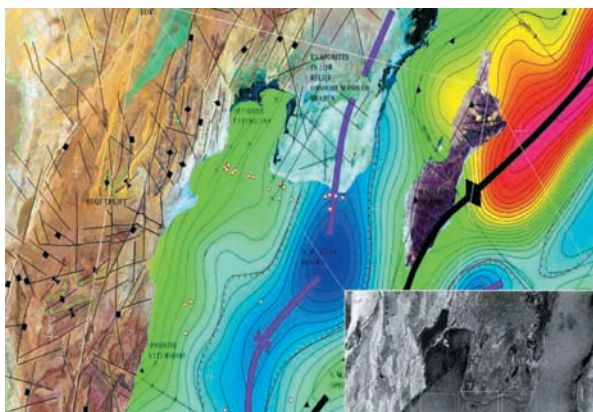



fig. 7. Immagine da satellite, interpretazione gravimetrica offshore e rilevamento di manifestazioni di idrocarburi (Oman; NPA Satellite Mapping).

sufficientemente dettagliata con i mezzi convenzionali è impraticabile sia operativamente che politicamente. Tuttavia, ci si rese conto che una mappa della batimetria (della profondità, cioè, delle acque) o del campo gravitazionale terrestre avrebbe fornito il necessario strumento di assistenza alla navigazione, e questo obiettivo poteva essere raggiunto attraverso i radaraltimetri, in grado di misurare l'altezza della superficie degli oceani da satelliti orbitanti.

Si potrebbe pensare che la Terra sia uno sferoide quasi perfetto, di cui si conosce esattamente la forma. In realtà, la superficie degli oceani non corrisponde precisamente a questo modello, ma presenta un pattern complesso di piccole ondulazioni prodotte dalla combinazione della profondità delle acque nel punto considerato con il campo gravitazionale, quest'ultimo legato alla densità delle rocce circostanti. Osservando sistematicamente l'altezza del geoide oceanico dai satelliti per molte centinaia di orbite e ottenendo un risultato medio che mostra i piccoli gradienti superficiali oceanici, si possono costruire mappe estremamente dettagliate che mostrano la batimetria oceanica e la gravità offshore. Queste mappe, benché non possano sostituire le misurazioni batimetriche a strisciate estremamente accurate e le registrazioni gravimetriche a bordo di navi eseguite nelle fasi successive del processo di esplorazione, consentono di effettuare rilievi speditivi a basso costo nei bacini di frontiera offshore non ancora esplorati, soprattutto se accoppiate al metodo del rilevamento offshore delle manifestazioni di idrocarburi attraverso il radar satellitare in precedenza descritto (v. ancora fig. 7). I primi altimetri oceanici sono stati utilizzati dagli Stati Uniti in missioni militari, come, per esempio, quella Geosat, promossa negli anni Ottanta e desegretata solo negli anni Novanta, ma la densità di osservazioni globali è molto aumentata grazie ad alcune missioni civili più recenti come Topex/Poseidon e agli altimetri montati a bordo dei due satelliti ERS (che hanno prodotto anche la grande massa delle immagini radar della superficie oceanica usate per l'individuazione delle manifestazioni superficiali d'idrocarburi).

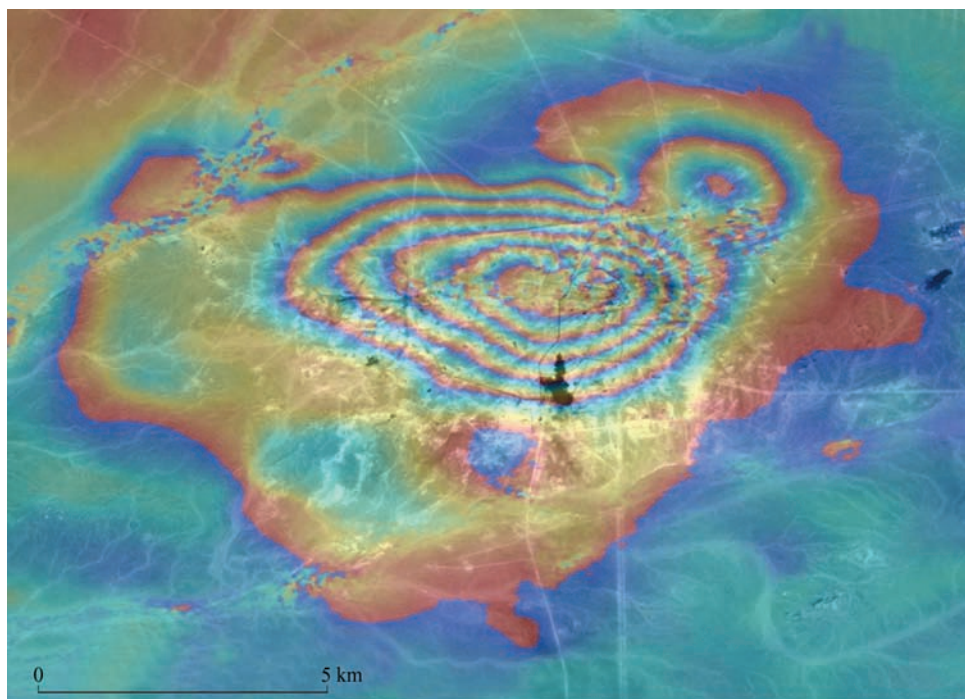
Global Positioning System e sistemi di comunicazione

L'analisi dei contributi forniti dalla ricerca spaziale all'esplorazione petrolifera sarebbe incompleta se non si ricordassero i satelliti di posizionamento globale e di comunicazione. I dispositivi GPS portatili e persino da polso in grado di determinare la latitudine e la longitudine con un'approssimazione di pochi metri oggi sono un fatto acquisito, ma non dobbiamo dimenticare che fino agli anni Settanta, i geologi spesso dovevano ricorrere all'osservazione astronomica per determinare con certezza la loro posizione sul terreno. Inoltre i telefoni satellitari permettono ormai a chi è impegnato sul campo non solo di comunicare con la base e con le proprie case, sia in mare che sulla terraferma, ma trasmettono anche mappe, immagini, dati di campagna e documentazione di riferimento a e da archivi centrali via Internet. Naturalmente, anche questi vantaggiosi strumenti oggi a nostra disposizione in origine erano destinati a usi militari.

Applicazioni ambientali

Tutte le tecniche di cartografia aerea, satellitare e computerizzata in precedenza descritte sono suscettibili di molte importanti applicazioni in campo ambientale, con il fattore aggiuntivo che il monitoraggio dei cambiamenti temporali è molto più importante in campo ambientale che in quello geologico. I satelliti sono estremamente efficienti anche in termini di costi per la produzione ripetuta di immagini e per il monitoraggio a lungo termine. Inoltre, sono più adatti, per esempio, all'individuazione dei cambiamenti della vegetazione e del suolo o al rilevamento dell'ecologia costiera, piuttosto che alla geologia. Con la crescente consapevolezza che è necessario adottare un atteggiamento responsabile in difesa dell'ambiente, è certo che molti progetti in aree sensibili saranno realizzati in base a criteri ambientali sviluppati usando dati satellitari archiviati storicamente, e saranno monitorati con i satelliti di ultima generazione disponibili. Queste tecniche sono applicabili anche alle *facilities* impiegate nell'esplorazione e nella produzione, alle *pipeline* e agli impianti di trattamento, dove la difesa contro i movimenti del terreno non è meno importante degli aspetti ambientali.

Gli ultimi sviluppi dell'interferometria radar satellitare (**fig. 8**) consentono di misurare i movimenti del terreno o i cambiamenti relativi della superficie della Terra a livello millimetrico, con una precisione molto maggiore di quella attualmente conseguibile con i GPS. Di conseguenza, possiamo non solo rilevare il movimento incipiente della reptazione del suolo (piccoli smottamenti

fig. 8. Trend di subsidenza sopra il giacimento ad olio di Jibal (Oman) ricavato da interferometria radar da satellite: ogni frangia di colore rappresenta 28 mm di subsidenza (Oman; NPA Satellite Mapping).

superficiali del terreno o *spoil creep*) come indizio di frane che potrebbero colpire condotte o impianti industriali, ma siamo in grado di misurare anche la subsidenza del suolo conseguente allo svuotamento di reservoir e controllarne i possibili effetti ambientali. In aree sensibili o instabili, ciò potrebbe portare a munire *pipeline* e altre installazioni di speciali riflettori (*corner reflectors*) o transponditori (*trasponders*) per facilitare il monitoraggio e le misurazioni satellitari. Nel campo dell'ingegneria dei giacimenti sono inoltre individuabili altre possibili applicazioni, poiché questo tipo di rilevamento può aiutare a comprendere la risposta stocastica del giacimento.

Il futuro delle tecnologie e degli strumenti di telerilevamento

È in via di progettazione il lancio di molti satelliti per l'osservazione terrestre e, in particolare, di sistemi per immagini radar e ottici ad alta risoluzione. Saranno senza dubbio costruiti più satelliti per immagini 'iperspettrali' con centinaia di bande spettrali che amplieranno molto la nostra capacità di distinguere e mappare differenti tipi di rocce, anche se la copertura del suolo e della vegetazione seguiterà a costituire un problema. Si può inoltre prevedere l'emergere di modelli digitali di elevazione della superficie della Terra sempre più dettagliati che faciliteranno, insieme all'interpretazione geologica, la pianificazione delle vie di accesso e della difesa ambientale.

Tuttavia, gli accumuli di idrocarburi si trovano in generale a una certa profondità al di sotto della superficie della Terra e per il momento gli strumenti a nostra disposizione possono esaminarne solo la superficie. Idealmente lo scopo sarebbe quello di poter disporre di strumenti montati a bordo di aerei o veicoli spaziali in grado di rivelare la presenza di idrocarburi a una certa profondità, ma questo obiettivo è ancora irraggiungibile. Sappiamo che in molti bacini, se non in tutti, gli idrocarburi possono migrare fino alla superficie, ma sulla terraferma le manifestazioni di superficie più evidenti sono già conosciute. Un importante risultato del metodo di individuazione radar delle manifestazioni di idrocarburi in offshore, precedentemente descritto, è costituito dal fatto che in mare aperto i pattern di rilascio sono molto più diffusi e pervasivi di quanto ci si potrebbe aspettare basandosi esclusivamente sull'osservazione onshore, dato che, sulla terraferma, il quadro è incompleto a causa del mascheramento dovuto alla copertura del suolo e della vegetazione. Gli effetti più deboli, come la emissione di gas, sono estremamente difficili da individuare anche con metodi molto accurati sul terreno, per non parlare del loro riconoscimento dall'aria o dallo spazio. Anche rocce ben esposte e fortemente alterate dagli effetti a lungo termine della emissione di idrocarburi gassosi si sono rivelate molto difficili da individuare con i sensori termici o spettrali attualmente esistenti. Molto probabilmente saranno compiuti notevoli progressi in quest'area quando satelliti più sofisticati, soprattutto iperspettrali, diverranno operativi, ma va tenuto presente che questi satelliti saranno prevalentemente impiegati per scopi diversi da quelli dell'esplorazione petrolifera. Riguardo alla

mappatura a distanza del sottosuolo (cioè non sismica) è probabile che si registreranno notevoli perfezionamenti della sensibilità e della capacità delle tecniche a bordo di aerei, come la magnetometria e la gravimetria, ma poiché è molto difficile che questi risultati possano essere conseguiti dall'altezza a cui operano i satelliti orbitanti, gli sviluppi continueranno a riguardare le tecniche aerotrasportate. Un'area che potrebbe rivelarsi promettente è quella dell'uso dell'interferometria radar satellitare per rivelare cambiamenti millimetrici dell'elevazione della superficie della Terra nel tempo. Come abbiamo già osservato, gli attuali satelliti radar sono già impiegati in questo modo per controllare piccole variazioni nella subsidenza al di sopra di giacimenti a gas e a olio in via di svuotamento. Questa tecnica è così sensibile, in grado di risolvere cambiamenti fino al livello millimetrico, che potrebbe fornire indizi di accumuli sotterranei e del loro probabile contenuto (petrolio o gas) dalle variazioni differenziali superficiali in funzione dello stato di marea della Terra. I satelliti per scopi ambientali sono già paragonati alla tecnologia medica in quanto permettono di esercitare un 'controllo sulla salute del pianeta Terra'. In termini geologici, è lecito aspettarsi che le future missioni spaziali forniscano analisi spettrografiche e tomografiche della superficie terrestre, approfondendo la nostra conoscenza del sottosuolo, dove sono ancora nascosti giacimenti di gas e di petrolio. Si tratta forse di una visione avveniristica, ma non del tutto inverosimile, tenuto conto del grande progresso già compiuto: dall'osservazione a occhio nudo dalla cima delle colline all'attuale era spaziale.

Bibliografia generale

Berger Z. (1994) *Satellite hydrocarbon exploration. Interpretation and integration techniques*, Berlin-New York, Springer.

Bernhardsen T. (2002) *Geographic Information Systems. An introduction*, Chichester, John Wiley.

Drury S.A. (1987) *Image interpretation in geology*, London, Allen & Unwin.

Foster N.H., Beaumont E.A. (edited by) (1992) *Photogeology and photogeomorphology*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

Foster N.H., Beaumont E.A. (edited by) (1992) *Remote sensing*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

Maune D. (edited by) (2001) *Digital elevation model technologies and applications*, Bethesda (MD), American Society for Photogrammetry and Remote Sensing.

Prost G. (2001) *Remote sensing for geologists*, New York, Taylor & Francis.

Ryerson R.A. (editor in chief) (1997-) *Manual of remote sensing*, Bethesda (MD), American Society for Photogrammetry and Remote Sensing; v.I (1997) *Earth observing platforms and sensors*; v.II (1998) *Principles and applications of imaging radar*; v.III (1999) *Remote sensing for the Earth sciences*.

Wolf P.R., Devitt B.A. (2000) *Elements of photogrammetry with applications in GIS*, Boston (MA), McGraw-Hill.

Nigel Press

NPA Group
Edenbridge, Kent, Regno Unito

Mattia Sella

Eni - Divisione E&P
San Donato Milanese, Milano, Italia

2.3

Prospezioni geofisiche

Le proprietà fisiche del sottosuolo vengono studiate con metodologie geofisiche effettuando specifiche misurazioni, per esempio per riconoscere e localizzare situazioni strutturali entro i bacini sedimentari potenzialmente favorevoli all'accumulo di idrocarburi: si tratta sempre di metodi indiretti, come la gravimetria, la magnetometria, la magnetotellurica, la sismica a riflessione e a rifrazione, spesso usati in modo integrato per avere risultati più accurati e attendibili. Alle informazioni così ottenute si sommano quelle ricavate direttamente dalle registrazioni elettriche, acustiche e radioattive eseguite in pozzo.

2.3.1 Rilevamento gravimetrico

I rilevamenti gravimetrici (e anche quelli magnetometrici) sono basati su metodi di misurazione non invasivi, noti anche come *metodi a campo di potenziale*, che permettono di definire le eterogeneità principali delle rocce nel sottosuolo sulla base delle variazioni di densità (o di suscettività magnetica). Tali metodi sono anche relativamente economici. La forza gravitazionale di attrazione fra due corpi di massa M e m, di dimensioni trascurabili (o sferici), posti a distanza r, è GmM/r^2, dove G è la costante di gravitazione universale, pari a $6{,}673\cdot10^{-11}$ $m^3kg^{-1}s^{-2}$, mentre $V=-GM/r$ è il potenziale gravitazionale generato dalla massa M alla distanza r. L'accelerazione di gravità $\boldsymbol{g}$ è la forza agente sulla massa unitaria ed è uguale al gradiente del potenziale $V=-GM/r$; il segno $-$ è necessario quando $\boldsymbol{g}$ è rappresentata da un vettore che punta verso l'interno della Terra. Poiché la Terra non ha forma sferica ma è assimilata in prima approssimazione a un ellissoide di rotazione, questo è assunto come riferimento e la gravità normale (o teorica) g_0 espressa in m/s^2 in un punto sulla superficie dell'ellissoide, individuato dalla latitudine φ, è data dalla seguente relazione (Torge, 1989): $g_0=978032{,}67715(1+0{,}0052790414\,\mathrm{sen}^2\varphi+0{,}0000232718\,\mathrm{sen}^4\varphi+0{,}0000001262\,\mathrm{sen}^6\varphi+0{,}0000000007\,\mathrm{sen}^8\varphi)$.

Prospezione gravimetrica

Il rilevamento gravimetrico consiste nella determinazione delle anomalie dell'accelerazione di gravità prodotte da contrasti di densità (massa per unità di volume), tra corpi presenti nel sottosuolo, che portano il campo gravitazionale misurato a discostarsi in modo sensibile dal campo gravitazionale teorico, calcolato per una distribuzione omogenea delle masse all'interno della Terra e conseguente all'azione combinata dell'attrazione gravitazionale e della forza centrifuga dovuta alla rotazione della Terra stessa. Un'anomalia positiva segnala la presenza di un corpo con densità maggiore rispetto a quella dell'ambiente circostante ed è indicata da variazioni molto piccole di g, rilevate solo da strumenti molto sensibili. L'obiettivo della prospezione gravimetrica consiste dunque nella misura dei segnali legati alle eterogeneità nella distribuzione delle masse interne. Per raggiungere questo scopo si deve confrontare l'accelerazione di gravità misurata, alla quale contribuiscono tutte le masse che costituiscono la Terra e la forza centrifuga, con il valore teorico della gravità normale di riferimento. In questo modo la gravimetria consente di ricostruire i principali lineamenti strutturali dei bacini sedimentari: estensione, spessore, presenza di duomi salini, plutoni intrusivi, dislocazioni o faglie.

L'unità di misura generalmente usata in gravimetria è il Gal (equivalente a 10^{-2} m/s^2). Obiettivi tipici sono (dai più profondi a quelli più superficiali): discontinuità tra crosta e mantello (segnalata da anomalie con valori compresi tra decine e centinaia di mGal), sistemi di faglia nella crosta terrestre (alcuni mGal), sinclinali e anticlinali (alcuni mGal), duomi salini (alcuni mGal), basamento roccioso (1-0,2 mGal). Le strutture più profonde

coinvolgono grandi volumi di roccia e di conseguenza l'estensione e l'ampiezza del 'segnale' gravimetrico sono elevate. Viceversa, le strutture più superficiali interessano volumi più piccoli e quindi l'estensione e l'ampiezza del segnale sono minori.

La misurazione di g può essere eseguita mediante gravimetri assoluti o relativi. La misura assoluta dell'accelerazione di gravità si esegue con metodi 'balistici' con cui si raggiungono precisioni dell'ordine di una parte su un miliardo. Si osserva il moto di un corpo soggetto al solo campo di gravità, in caduta libera o lanciato verticalmente verso l'alto in una camera ove si è fatto il vuoto, la cui posizione è rilevata mediante interferometria laser.

Nella prospezione le misure gravimetriche sono eseguite in modo sistematico, in terra, in mare o per via aerea, in punti regolarmente distribuiti su griglie in modo da coprire l'area da esplorare. È necessario in questo caso stimare differenze di gravità superiori a 0,1 mGal.

I gravimetri relativi sono essenzialmente costituiti da una massa appesa a una molla elicoidale. La forza di attrazione gravitazionale su una massa costante cambia infatti a ogni variazione del campo gravitazionale. Per rilevare una differenza di gravità di 0,1 mGal si richiede una sensibilità pari a una parte su 10 milioni della gravità totale (che è dell'ordine di 10^3 Gal). Generalmente si impiegano gravimetri cosiddetti astatici che operano con un sistema mobile in condizioni prossime all'instabilità, di modo che piccole variazioni nella gravità producano grandi movimenti. Gli strumenti del tipo astatico sono caratterizzati da un lungo periodo di oscillazione e la loro sensibilità è proporzionale al quadrato del periodo. Lavorando molto vicino al punto d'instabilità, il periodo diventa più lungo, perché la forza della molla principale è bilanciata da una forza contraria data o da una molla antagonista. Con i gravimetri attualmente in uso si raggiungono risoluzioni dell'ordine di alcuni μGal. Per produrre una carta finale dell'anomalia di gravità in ogni punto di osservazione deve essere determinata la differenza di gravità rispetto ad almeno un punto di base (fisso), dove il valore assoluto di g è noto, e devono essere calcolate correzioni per i contributi generati da sorgenti note e che possono essere rimossi.

Correzioni e riduzione delle misure

Tutte le misure devono essere riferite e collegate alla rete gravimetrica internazionale IGSN (International Gravity Standardization Network).

Le correzioni da applicare ai dati rilevati in campagna riguardano innanzitutto la parte strumentale per i fattori di scala, gli errori periodici (cambiamenti in g attribuibili ai movimenti del Sole e della Luna, che dipendono dalla latitudine e dal tempo) o quelli introdotti con la calibrazione. Un'altra correzione riguarda la rimozione di derive strumentali, generalmente lineari nel tempo. Si corregge facendo attenzione a effettuare percorsi chiusi in acquisizione, che consentono di distribuire linearmente (nel tempo) gli errori di chiusura. L'ampiezza della deriva, che dipende dalle caratteristiche meccaniche e dall'età dello strumento, dal trasporto e dalle condizioni ambientali, è dell'ordine di grandezza di 1 mGal/mese.

È necessaria la correzione di marea terrestre per rimuovere gli effetti dell'attrazione del Sole e della Luna, eseguita mediante tabelle calcolate con elaboratori elettronici.

La riduzione all'aria libera (FA) serve a ricondurre i punti in cui sono state prese le misure allo stesso livello di riferimento (livello del mare). Questa correzione è semplicemente data da $\Delta g_F=0{,}3086\,h$ mGal, dove h è l'altezza del punto di misura rispetto al livello di riferimento (0,3086 mGal/m è il gradiente verticale di gravità in aria libera). I valori della correzione permettono di calcolare la corrispondente anomalia in aria libera: $\mathrm{FAA}=g_{oss}-(g_0-\mathrm{FA})$. Poiché g_0 è calcolata rispetto all'ellissoide di rotazione e le misure sperimentali sono ridotte al livello medio del mare, le due superfici non sempre coincidono. Pertanto è necessario far ricorso al geoide (Fowler, 1990), superficie equipotenziale (in tutti i punti della quale il potenziale gravitazionale assume lo stesso valore e quindi la direzione del campo è perpendicolare a essa) corrispondente al livello medio del mare, le cui deviazioni rispetto alla superficie dell'ellissoide possono raggiungere fino a 100 m.

La correzione della latitudine (LC) si calcola per rimuovere gli effetti della variazione della gravità con la latitudine, variazione dovuta principalmente alla forza centrifuga e allo schiacciamento della forma della Terra ai poli. L'effetto della latitudine è generalmente calcolato per ogni stazione, utilizzando la formula standard per la gravità sull'ellissoide internazionale.

La correzione di Bouguer (BC) è necessaria per rimuovere l'effetto di attrazione del materiale di crosta terrestre interposto tra il punto di misura e il livello di riferimento (livello medio del mare). La correzione, calcolata approssimando tale porzione di materiale con una piastra indefinita di spessore h, è data da $\Delta g_B=-41{,}96\,\varrho\,h$, dove h è l'altezza del punto osservato, ϱ è la densità della piastra (usualmente si assume $\varrho=2.400$ kg/m^3 per caratterizzare i bacini sedimentari, $\varrho=2.670$ kg/m^3 per le strutture crostali), 41,96 è il coefficiente di Bouguer per la piastra. Poiché la correzione di Bouguer è calcolata per una piastra piatta, se è disponibile una topografia locale attorno alla stazione di misura, è possibile apportare una correzione topografica (TC). Si calcola l'attrazione dei rilievi o dei vuoti topografici e il risultato è aggiunto al valore g_{oss} ed è sempre positivo: nel caso di un rilievo, poiché questo esercita un'attrazione riducendo il valore osservato di g; nel caso di una depressione locale, perché la correzione di Bouguer, essendo basata sull'assunzione

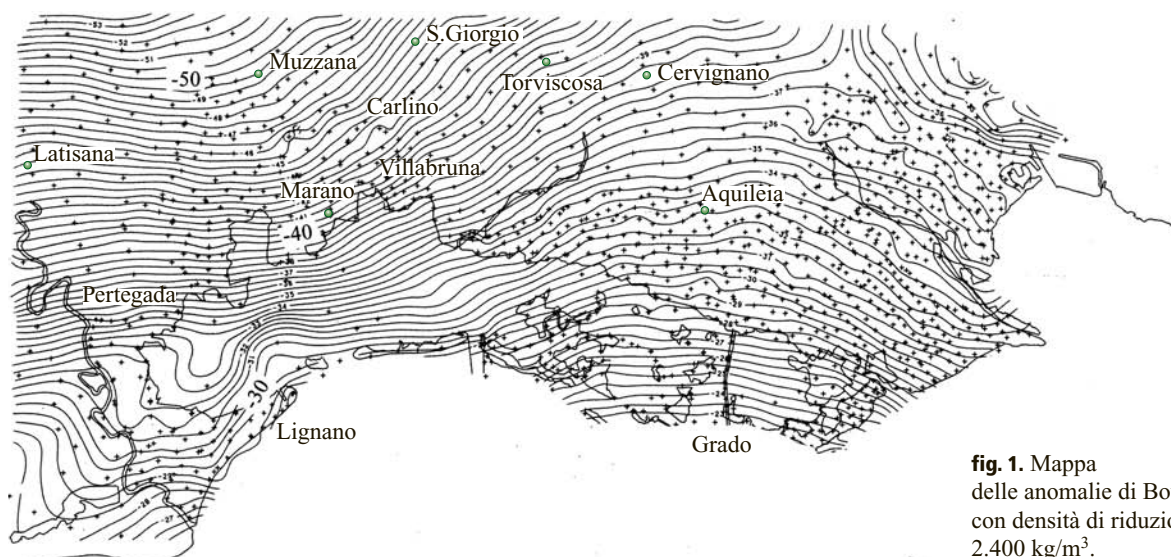



fig. 1. Mappa delle anomalie di Bouguer con densità di riduzione 2.400 kg/m^3.

di una piastra orizzontale indefinita, ha rimosso massa, riducendo il valore di g_{oss}. La correzione è normalmente ottenuta sezionando l'area attorno alle stazioni (fino a 60 km per lo studio dei bacini sedimentari e fino a 167 km per le rappresentazioni di tutta la crosta) in celle elementari (settori circolari), di differenti dimensioni e di quota pari all'altezza media del rilievo topografico. Il programma per il calcolo della correzione topografica è associato a un archivio digitale delle quote medie.

Le anomalie di Bouguer (BA) si ottengono applicando al valore della gravità rilevato in campagna (g_{oss}) le correzioni sopra definite: $BA=g_{oss}-(g_0-FA+BC)+TC$. La mappa delle anomalie di Bouguer è il principale risultato di un rilievo gravimetrico, ma possono anche essere costruite mappe dell'anomalia in aria libera (senza le correzioni di Bouguer e topografica). Una mappa di Bouguer si presenta più o meno complicata in funzione della scala del rilievo, della densità dei punti di osservazione, dell'accuratezza delle osservazioni e riduzioni e dalla geologia locale. In **fig. 1** sono riportate le anomalie di Bouguer calcolate con densità di riduzione $\varrho=2.400$ kg/m^3, su un'area pianeggiante con quote da $-0,5$ m a circa 10 m sul livello del mare, costituita da coperture sedimentarie con sequenze del Terziario fino a profondità di circa 1.000 m (Italia del nord-est, zona di Lignano-Grado). Esse poggiano su una piattaforma carbonatica che può passare (vedi lato a sud-est in località Lignano) a depositi di margine (talus) che portano verso un bacino pelagico (Bacino Bellunese). Le anomalie, negative, diminuiscono in modo relativamente regolare verso la linea di costa (Lignano-Grado) in corrispondenza delle profondità più basse della piattaforma (700-800 m dal livello del mare). Nella mappa sono indicati tramite crocette anche i punti di misurazione, alcuni dei quali posti nelle lagune, sulle barre di sabbia affioranti in condizioni di bassa marea.

Nelle misure su nave, in mare, è necessario effettuare correzioni per tenere conto dell'accelerazione orizzontale e verticale della piattaforma su cui è fissato lo strumento e dell'accelerazione centripeto-composta legata alla rotazione della Terra (Sheriff, 2002). Nelle misure aerogravimetriche è necessario prestare ancora maggiore attenzione alle variazioni di posizione e di accelerazione dell'aeromobile e riportare il campo misurato sulla superficie terrestre con procedimenti di prolungamento verso il basso, che peggiorano il rapporto segnale/rumore.

Il prolungamento del campo gravimetrico verso l'alto, o verso il basso (cioè lo spostamento dei valori su un nuovo piano scelto come quota di riferimento), rientra nel problema del prolungamento analitico di un campo di potenziale, ma è complicato dal fatto che le misure si riferiscono a una superficie topografica irregolare. Al fine di utilizzare gli strumenti per l'analisi e l'inversione dei dati gravimetrici, realizzati per essere applicati a dati definiti su un piano, si possono usare diverse tecniche, fra le quali quella delle sorgenti equivalenti poste su uno strato superficiale (superficie topografica), aventi per obiettivo la riproduzione della gravità misurata. In situazioni complesse si impiegano procedure iterative, ripetendo il calcolo fino a ottenere la superficie finale di continuazione (la nuova quota di riferimento). A partire da questa si può prolungare il campo verso l'alto o verso il basso, operazione possibile se non sono presenti sorgenti del campo tra i due livelli.

Sorgenti superficiali generano, solitamente, anomalie molto marcate, mentre quelle più profonde hanno effetti più smorzati e regionali. È necessario separare queste anomalie per ricostruire la geometria e analizzare la natura (contrasto di densità) delle sorgenti che sono obiettivo della prospezione. Generalmente si cerca di

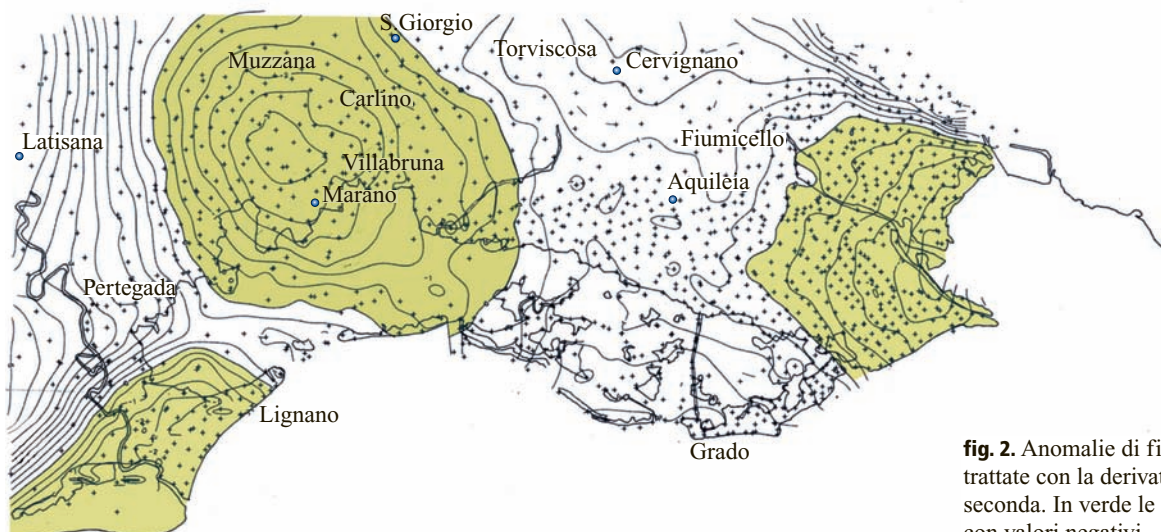



fig. 2. Anomalie di fig. 1 trattate con la derivata seconda. In verde le aree con valori negativi.

individuare il campo regionale, operando allo scopo con metodi analitici (per esempio approssimando i dati osservati con curve o superfici, mediante il metodo dei minimi quadrati), per poi sottrarlo dal campo osservato, evidenziando le mappe delle anomalie residue. Più elevato è l'ordine della superficie regionale rimossa, più superficiali sono le sorgenti conservate nel campo residuo.

Un diverso approccio al problema della separazione delle anomalie si basa sulle tecniche di filtraggio. L'anomalia di Bouguer può essere considerata come un segnale integrale, composto da infinite frequenze spaziali. Le sorgenti profonde producono un segnale gravitazionale con una bassa frequenza spaziale sulla superficie terrestre, mentre quelle superficiali producono frequenze più alte. È possibile quindi distinguere il campo regionale da quello locale attraverso un filtro che provvederà alla separazione in termini di frequenza (o di lunghezza d'onda) tra i campi.

Simile al filtraggio è il calcolo della derivata verticale di primo e di secondo ordine del campo di anomalia. Entrambe le operazioni enfatizzano la presenza di alte frequenze, prodotte da sorgenti superficiali; si ottiene in questo modo la rimozione dell'effetto regionale, con conseguente segnale riferito solo alle anomalie locali. La mappa della derivata verticale di secondo ordine (la più usata) serve a far risaltare la distribuzione di anomalie molto locali rispetto al trend regionale e a rendere più incisive le discontinuità che delimitano i corpi sorgente. In **fig. 2** è riportato lo stesso campo delle anomalie gravimetriche già descritto in fig. 1, trattato con le derivate seconde. Il calcolo della derivata seconda permette di restituire una nuova mappa ove sono esaltate le possibili variazioni morfologiche e tettoniche al tetto e ai margini della piattaforma carbonatica (le zone ombreggiate indicano la presenza di valori negativi). Anche la continuazione verso il basso e verso l'alto del campo potenziale di anomalia costituisce un valido strumento per separare le anomalie; allontanandosi o avvicinandosi alle cause delle anomalie è possibile, infatti, enfatizzare le relative componenti regionali e locali. La continuazione verso l'alto rappresenta un aumento della distanza dalle sorgenti gravimetriche e il campo risultante è associabile a quello regionale. Il grado di regionalità dipende dalla distanza della continuazione. La continuazione verso il basso, ove possibile, avvicina le anomalie osservate alle sorgenti e può essere utile nel separare le sorgenti i cui effetti di gravità sono sovrapposti a livello della superficie terrestre.

Modellizzazione diretta

Nell'ambito delle tecniche analitiche per la modellizzazione diretta, occorre distinguere tra i metodi bidimensionali (2D), adottati in gravimetria con maggiore frequenza, e quelli tridimensionali (3D). Un modello 2D si estende indefinitamente in una direzione, cosicché tutte le sezioni del corpo perpendicolari a tale asse sono uguali e hanno densità costante. Si costruisce una sezione geologica ideale con assegnate unità litostratigrafiche, con date geometrie e contrasti di densità noti, e si calcola il segnale gravimetrico prodotto in superficie da tale distribuzione di masse. Il segnale sintetico ottenuto soffre dell'indeterminazione connessa con l'uso dei metodi basati sul potenziale (una certa distribuzione di massa produce una sola anomalia, ma esistono infinite distribuzioni che possono generare lo stesso effetto gravimetrico). Tuttavia, se il modello è costruito nel rispetto di condizioni derivate dal rilevamento e dalle deduzioni geologiche, dai sondaggi o dalle conoscenze acquisite da altre metodologie geofisiche, il segnale ottenuto potrà essere confrontato con quello misurato e il modello potrà essere modificato per fornire un segnale che approssimi al meglio quello misurato.

Nell'ambito della modellistica 3D sono disponibili vari metodi, usualmente suddivisi in due categorie principali. Nella prima il campo gravitazionale è calcolato approssimando la struttura per mezzo di reticoli o servendosi di tecniche di calcolo numerico e grafico. La precisione, in questo caso, può essere aumentata infittendo il reticolo, nei limiti imposti dal metodo di calcolo. Nella seconda categoria le strutture, di forma irregolare, sono suddivise in corpi più piccoli, di diverse dimensioni ma di forma regolare, per esempio in blocchi a forma di parallelepipedi, per i quali l'attrazione gravitazionale può essere facilmente calcolata. La precisione consentita dal metodo può essere aumentata al crescere del numero dei blocchi.

La struttura geologica può anche essere approssimata con un prisma retto a base poligonale, avente un numero di facce sufficientemente grande. Si ricava un'espressione analitica per le componenti orizzontali e verticali del campo gravitazionale generato dal prisma. La precisione di tale tecnica dipende da quanto il prisma approssima il corpo sorgente e può essere aumentata al crescere del numero dei lati del poligono base. Un altro metodo privilegia la rappresentazione grafica nell'organizzazione del processo di calcolo, nonché il controllo interattivo del modello. Questo metodo necessita di una serie di algoritmi e di tecniche analitiche che possano fornire una struttura di dati immagazzinabile nella memoria di un elaboratore, contenente tutte le informazioni necessarie alla sua modifica interattiva. L'interattività, che si esplica attraverso la rappresentazione grafica, è l'elemento chiave, poiché consente la comunicazione tra l'utente e il sistema di simulazione.

Alla base di un programma di modellizzazione gravimetrica è l'individuazione di un corpo elementare e compatto, di geometria semplice, tale da poter approssimare ragionevolmente, mediante la composizione opportuna con un gran numero di corpi simili, qualunque configurazione strutturale, anche la più complessa. Qualsiasi poliedro convesso si presta allo scopo; sarà sufficiente attribuirgli, come proprietà fisica caratterizzante, un valore di densità. Di esso si calcola il contributo gravimetrico. Successivamente si sommano i contributi di tutti i poliedri elementari, ottenendo l'effetto gravimetrico totale del modello cercato. La modellizzazione gravimetrica diretta utilizza dunque una struttura geometrica costituita da più corpi di forma semplice ai quali attribuisce opportuna densità, determina il contributo gravimetrico di ogni singolo elemento e consente il confronto con i dati osservati.

Modellizzazione inversa

I metodi inversi partono dall'anomalia di gravità osservata e cercano di determinare la geometria e/o i parametri che definiscono la sorgente che genera il segnale osservato. Questa procedura è basata su assunti sulla distribuzione di massa che provoca l'anomalia. Il problema è parzialmente risolvibile ponendo assunti restrittivi sulle possibili distribuzioni di densità che definiscono la sorgente. Possono evidentemente sussistere molte distribuzioni che giustificano una data anomalia ma, nonostante la non univocità che caratterizza il problema inverso, le tecniche di inversione possono essere utilizzate per ottenere preziose informazioni circa la sorgente dell'anomalia gravimetrica e forniscono utili vincoli per i modelli generati sulla base di informazioni ottenute da altri metodi geofisici. In questo modo l'inversione gravimetrica consente di selezionare i modelli che possono dare risultati significativi e di scartare gli altri. Esistono tecniche di inversione del campo di gravità che permettono di definire i parametri di sorgente, quali la profondità e la distribuzione spaziale di massa che genera l'anomalia. Molte delle procedure di inversione che possono essere raccolte in quest'ultima categoria sono dedotte dai metodi di interpretazione magnetica e adattate ai dati gravimetrici per mezzo dell'analogia formale che può essere stabilita tra campi gravitazionali e campi magnetici. L'equazione stabilita da Siméon-Denis Poisson mette in relazione il momento del dipolo magnetico, M, con il gradiente verticale, $\partial g/\partial z$, del campo gravitazionale: $M=(kF/G\varrho)(\partial g/\partial z)$, dove k è l'intensità della magnetizzazione, F il campo magnetico terrestre, G la costante di gravitazione, ϱ la densità e g il campo gravitazionale.

I metodi più utilizzati a questo scopo sono quelli basati sul cosiddetto segnale analitico, sull'applicazione dell'equazione di Eulero e sulla deconvoluzione di Werner. La tecnica del segnale analitico è ripresa dall'interpretazione automatica dei dati aeromagnetici che consente di calcolare l'effetto di un prisma orizzontale uniformemente magnetizzato sulla componente verticale del campo magnetico terrestre. In gravimetria, le coordinate orizzontali degli spigoli della sorgente gravimetrica sono ben definite dai massimi dell'ampiezza del gradiente gravimetrico verticale, in corrispondenza di punti in cui il corpo perturbante presenta evidenti discontinuità. La tecnica è quindi particolarmente adatta in zone in cui vi siano geometrie semplici, con forti gradienti, quali faglie, bacini sedimentari, intrusioni. Analogamente, la deconvoluzione di Werner è utilizzata in magnetometria, principalmente per la determinazione della posizione di dicchi superficiali uniformemente magnetizzati, ed è applicata anche in gravimetria per ottenere la componente verticale, utilizzando l'equazione stabilita da Poisson. Questi due metodi sono basati su una parametrizzazione particolare della geometria della sorgente. Un approccio diverso, basato sull'equazione di Eulero, non comporta una scelta *a priori* di una particolare geometria del corpo che perturba il campo gravitazionale. Si dimostra che g può essere espressa come una funzione omogenea di secondo grado, la cui soluzione permette di calcolare le coordinate della sorgente. In generale, un corpo perturbante può essere rappresentato con un'appropriata

distribuzione di sorgenti puntiformi che si suppongono distribuite sulla sua superficie. Prendendo in esame tutti i punti che individuano la superficie della sorgente, si ottiene un sistema lineare di equazioni che può essere risolto con il metodo dei minimi quadrati.

Le metodiche di inversione, per come sono definite, sono adatte a essere applicate in casi in cui la sorgente ricercata sia singola o comunque si stia investigando una distribuzione superficiale (orizzontale) di sorgenti. Qualora le sorgenti siano sovrapposte verticalmente, tali processi non consentono di discriminare tra sorgenti poste a diverse profondità.

Una procedura interessante è quella denominata *stripping off* che considera l'effetto gravimetrico di determinati corpi del modello, definiti da risultanze geologiche, da pozzi o linee sismiche, e lo sottrae dall'anomalia di Bouguer misurata, cominciando dagli strati più superficiali. Si ottengono in questo modo anomalie residue che possono dare informazioni sulle masse mancanti o eccedenti, poste a profondità maggiori.

fig. 3. Vettore campo magnetico (***T***) per l'emisfero settentrionale, intensità orizzontale (***H***) e inclinazione magnetica *i* fra le componenti del campo ***H*** e ***T***.

2.3.2 Rilevamento magnetometrico

Il metodo di prospezione magnetica è impiegato già da vari anni, principalmente per le ricerche minerarie. Il metodo consiste nel misurare, in una serie di posizioni, le anomalie locali del campo magnetico terrestre. Misurato il campo magnetico totale (o le sue componenti) ed eliminate con un processo di filtraggio le influenze attribuibili a fattori regionali, si ottengono le anomalie residue, che permettono di risolvere e identificare i corpi magnetici locali. Per molti aspetti il metodo è simile a quello gravimetrico, anche se matematicamente più elaborato, date la variabilità con la latitudine del vettore del campo magnetico terrestre e la possibilità di misurare diverse componenti del campo stesso.

Da un punto di vista geologico, il rilevamento magnetometrico consente di acquisire informazioni sui caratteri strutturali e sulla profondità del basamento suscettivo, e quindi indirettamente sullo spessore della successione sedimentaria presente al di sopra di esso, e di evidenziare la presenza di corpi vulcanici o plutonici entro la serie sedimentaria, localizzandone dimensioni e profondità. Il campo magnetico è generato da correnti elettriche presenti nel nucleo esterno della Terra. Si tratta, in prima approssimazione, di una sorgente dipolare, posizionata al centro della Terra e allineata all'incirca con l'asse di rotazione terrestre. Tale campo è descritto, per ogni punto P preso sulla superficie terrestre, da un vettore (***T***) definito in uno spazio 3D. In **fig. 3** è rappresentata la situazione per l'emisfero settentrionale; gli assi x e y giacciono sul piano orizzontale e l'asse z sul piano verticale. L'intensità orizzontale H è data dalla composizione $H=(X^2+Y^2)^{1/2}$ delle componenti Nord (X) ed Est (Y) e la declinazione magnetica d dall'angolo fra la sua direzione e il Nord astronomico, $\mathrm{tg}d=Y/X$; il modulo dell'intensità totale ***T*** è la 'somma' $T=(X^2+Y^2+Z^2)^{1/2}$ delle tre componenti principali (X, Y, Z) e l'inclinazione magnetica i è data dall'angolo tra ***T*** e ***H***, $\mathrm{tg}i=Z/H$. Il vettore ***T*** è orientato verso il Polo Nord geografico della Terra. Generalmente si misura l'intensità totale T. Il campo magnetico presenta anomalie con andamento che dipende dalla latitudine magnetica (**fig. 4**): un valore di picco positivo per un angolo $i=+90°$ (situazione al Polo Nord), ove le componenti

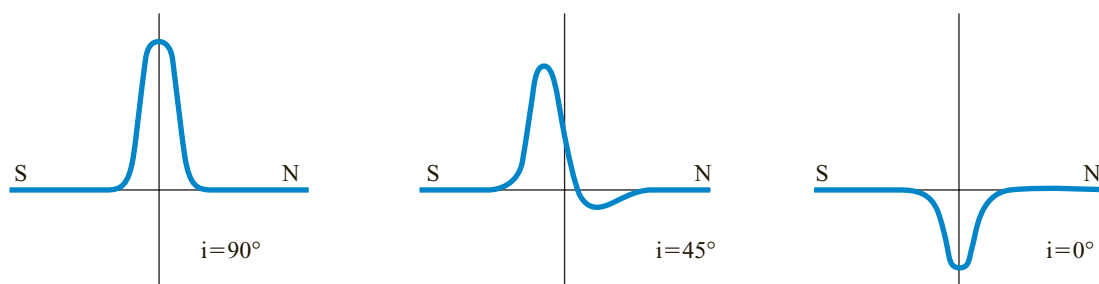



fig. 4. Andamento delle anomalie del campo magnetico nell'emisfero settentrionale in funzione della latitudine magnetica, a parità di sorgente. i=90°, Polo Nord; i=0°, equatore magnetico.

orizzontali sono nulle con declinazione indefinita, e un valore di picco di segno opposto per $i=0°$ (situazione all'equatore magnetico, ove l'inclinazione è nulla); per le inclinazioni intermedie gli andamenti sono più complessi, con lobi positivi e negativi (in fig. 4 è riportata la situazione per $i=45°$). La direzione del vettore campo magnetico e l'andamento delle mappe del campo dipendono quindi dalla latitudine. Il campo misurato sulla superficie terrestre è la somma di vari contributi. Il principale è quello del campo generato all'interno della Terra e rappresenta il campo magnetico utilizzato nelle prospezioni. A questo si aggiungono il campo generato da sorgenti crostali (campo secondario) e quello, di entità ancora più limitata, dovuto a fenomeni legati all'attività solare agente sulla ionosfera con l'innesco di correnti variabili che inducono il campo magnetico. Il campo secondario o di anomalia, imputabile a sorgenti superficiali, è dovuto sia alla magnetizzazione indotta propria dei minerali paramagnetici, che è direttamente proporzionale all'intensità del campo principale e alla suscettività magnetica, sia alla magnetizzazione residua, che si riscontra in alcuni minerali anche quando l'azione del campo inducente è cessata (magnetizzazione termoresidua, di deposizione, chimica, ecc.). È infatti possibile, e normalmente accade, che molte rocce mantengano una magnetizzazione residua legata a quella indotta subita al tempo della loro genesi o diagenesi (per esempio nel passaggio dallo stato di magma a quello di roccia solida, oppure al momento della sedimentazione), in periodi geologici in cui il campo magnetico principale aveva direzioni diverse da quelle attuali; in ogni caso la distorsione che la magnetizzazione residua può provocare sul campo attuale è minima. È invece importante la magnetizzazione nei materiali ferromagnetici, caratterizzati da un allineamento conforme dei momenti magnetici elementari. Le rocce, infatti, sono magnetizzate in quanto contengono magnetite (Fe_3O_4), che è il minerale a elevata suscettività magnetica più comune e abbondante entro la crosta.

La suscettività magnetica k è un parametro adimensionale definito come $k=\mu-1$, ove μ è la permeabilità magnetica relativa. Essa è sostanzialmente nulla per gran parte delle rocce sedimentarie (diamagnetiche), piccola per le rocce metamorfiche e rilevante per le rocce ignee, soprattutto quelle basiche, e va comunque posta in relazione al tipo di mineralizzazione. Alle alte temperature, a causa dell'agitazione termica, le rocce perdono la capacità di allineare i loro momenti magnetici e si comportano come sostanze paramagnetiche (cioè in cui sono presenti dipoli magnetici permanenti): per la magnetite questo avviene alla temperatura di Curie, pari a 580 °C, e può essere osservato in regioni geotermiche o vulcaniche con crosta molto assottigliata. L'intensità di magnetizzazione delle rocce (M, momento di dipolo magnetico, misurato in Ampère per metro, A/m) è una grandezza vettoriale ed è data dal prodotto della suscettività (k) per il campo inducente H, espresso in A/m: $M=kH$.

Il campo magnetico (o più precisamente l'induzione magnetica) terrestre è usualmente espresso in nanotesla (nT) o in gamma ($1\gamma=1$ nT) e ha mediamente valori attorno a 50.000 nT. La magnetizzazione delle rocce e i contrasti di magnetizzazione fra di esse determinano l'ampiezza delle anomalie magnetiche osservate, pur considerando che l'effetto è complicato dalle diverse direzioni e intensità di magnetizzazione nelle varie parti del globo (Hahn e Bosum, 1986).

Variazioni temporali

Si osservano variazioni del campo magnetico principale su base pluriennale dovute alla mobilità dei fluidi nel nucleo esterno della Terra. Esse diventano influenti se si vuole confrontare e integrare rilevamenti magnetici eseguiti in anni diversi e richiedono correzioni. Per tenere conto di questa evoluzione è necessario in modo particolare aggiornare ogni cinque anni i dati riguardanti il campo magnetico principale di riferimento (IGRF, International Geomagnetic Reference Field). In ogni punto della superficie terrestre si osservano inoltre variazioni giornaliere, approssimativamente cicliche ma generalmente irregolari, imputabili alle sorgenti esterne alla Terra, per esempio ai movimenti degli strati ionizzati dell'atmosfera che possono indurre variazioni da 10 a 50 nT. Durante le perturbazioni forti o le tempeste magnetiche, quando non è possibile effettuare alcuna misurazione del campo magnetico, si arriva a variazioni fino a 1.000 nT. È quindi necessario disporre di una stazione magnetometrica di riferimento (*ground base station*), in un punto fisso, per monitorare queste variazioni durante i lavori di prospezione e correggere le osservazioni.

Strumentazione di misura

L'intensità degli effetti magnetici osservabili in superficie e prodotti da corpi geologici, come i giacimenti di magnetite, è rilevabile anche con una semplice bussola. Per misurare in modo preciso il campo magnetico si richiede una strumentazione i cui componenti soddisfino avanzati requisiti di linearità, basso rumore, stabilità e accuratezza. I moduli del sistema di misura consistono principalmente in un sensore lineare al massimo grado e stabile con la temperatura a tutte le scale di amplificazione e in un convertitore analogico-digitale lineare e capace di raggiungere un'elevata risoluzione. Le tipologie principali sono di seguito brevemente descritte.

La strumentazione usata per la misura dell'intensità del campo magnetico (magnetometri) si basa in gran parte sul sensore fluxgate. Due barre (nuclei) di materiale ferromagnetico di grande permeabilità sono affiancate e avvolte ciascuna da una bobina, ma con senso di avvolgimento inverso. Una corrente alternata di elevata intensità attraversa le bobine e produce un campo, uguale ma con orientazione opposta, nelle due barre, di intensità tale da essere prossimo alla saturazione (quando non vi è più

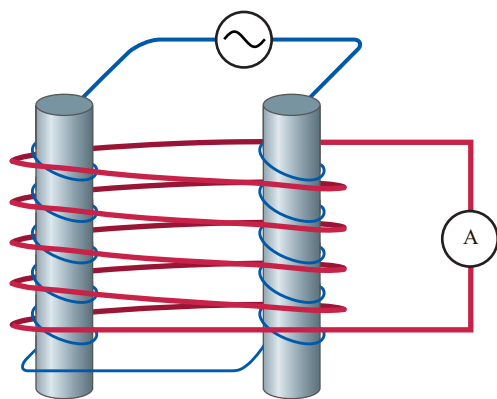



fig. 5. Schema per un magnetometro *Fluxgate*.

linearità fra il campo inducente e il campo indotto). Un circuito secondario (ancora una bobina) avvolge tutte e due le barre (**fig. 5**). Ai suoi capi non si osserverà alcuna corrente indotta se il campo magnetico della Terra nel sito di misura è assente. Quando invece le barre sono allineate parallelamente a un campo magnetico esterno, in una di esse l'effetto congiunto del campo magnetico esterno e di quello prodotto dalla bobina provoca la saturazione. Analizzando la differenza fra i segnali sulle due bobine, è possibile ottenere in uscita una tensione proporzionale all'intensità del campo secondo la direzione delle barre; in tal modo si possono rilevare variazioni del campo magnetico terrestre dell'ordine del decimo di nT. Si utilizzano sensori triassiali, orientabili, per massimizzare il flusso secondo una direzione preferenziale.

Altri strumenti sono i magnetometri a precessione nucleare, basati sul paramagnetismo nucleare, cioè sul fatto che i nuclei atomici sono dotati di un momento magnetico proprio, il quale tende ad allinearsi con un campo magnetico esterno. Sfruttando questa proprietà dei nuclei, e più precisamente dei protoni, si sono costruiti i magnetometri a precessione protonica. Un magnetometro del genere è costituito da una sonda con un recipiente contenente un liquido idrogenato (per esempio acqua) attorno a cui è avvolto un solenoide che, percorso da corrente, crea un campo magnetico di decine di migliaia di nT. I protoni tendono allora ad allineare il loro momento magnetico parallelamente al campo, cioè lungo l'asse del solenoide che è orientato perpendicolarmente al campo magnetico terrestre. Annullando bruscamente il campo del solenoide, i protoni cominciano a descrivere un moto di precessione intorno al campo magnetico terrestre. Tale moto induce ai capi della bobina una f.e.m. indotta, la cui misura permette di risalire al campo totale. Eliminando con altre bobine la componente verticale o una delle orizzontali, si può procedere alla misurazione di una sola componente. Questi strumenti uniscono grande precisione (fino a 0,1 nT) a relativa facilità d'uso, notevole speditezza e piccole dimensioni e sono quindi adatti per misure in campagna; sono stati ampiamente utilizzati anche nelle prospezioni marine, con sensori trainati dalle navi a varie centinaia di metri di distanza e a profondità controllate, per migliorare la risoluzione ed evitare le interferenze. L'esecuzione di rilevamenti terrestri è effettuata mediante profili o mediante reti, con strumenti tenuti a 2 o 3 m di altezza fuori dalle sorgenti più superficiali e rioccupando una stazione base per il controllo delle derive, mentre un'altra stazione provvede al monitoraggio delle variazioni giornaliere del campo.

Gran parte dei rilevamenti magnetici per la ricerca petrolifera è condotta utilizzando un aeromobile e misurando l'intensità del campo totale. L'aereo è dotato anche di strumentazione radar per l'altimetria e per il posizionamento satellitare (GPS, Global Positioning System). La quota di volo è usualmente di qualche centinaio di metri; se però esiste un rilievo morfologico variabile, si alzerà la quota per distinti blocchi di prospezione, assicurando una sufficiente sovrapposizione ai contorni. La distanza fra le linee di volo varia attorno a qualche chilometro. I rilievi aereomagnetici vengono realizzati grazie a maglie regolari formate da linee parallele fra di loro e tagliate da linee trasversali. Normalmente le linee parallele vengono acquisite con una frequenza maggiore e hanno direzione normale ai trend geologici conosciuti. Le trasversali vengono invece acquisite con una frequenza minore e vengono utilizzate per il controllo dei valori misurati.

Utilizzando un elicottero è possibile volare a quote più vicine alla superficie del suolo e migliorare la risoluzione. Il prolungamento del campo osservato verso il basso, o verso l'alto, può essere fatto in sede di elaborazione (tipicamente di circa 3 nT per ogni variazione di 100 m).

Per la rilevazione di campi a bassa intensità sono stati sviluppati magnetometri a sensibilità elevatissima, come i magnetometri a risonanza magnetica o quelli a pompaggio ottico, basati sull'allineamento risonante del momento magnetico dei nuclei, che operano con vapori di cesio e rubidio, raggiungono sensibilità di 10^{-3} nT e forniscono misure assolute del campo magnetico. Strumenti per misure assolute sono anche i cosiddetti variometri, concettualmente molto più semplici, basati sui movimenti torsionali di un magnete sospeso a una fibra, oppure i magnetometri SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), sensibili fino a campi di 10^{-5} nT. Il gradiometro è invece uno strumento utilizzato per misurare il gradiente di una componente del campo magnetico terrestre. Esso è basato sulla valutazione della diversa risposta di due sensori, disposti appropriatamente rispetto alla componente del gradiente che si intende misurare.

Metodi di filtraggio e di interpretazione

La fase di elaborazione e interpretazione può iniziare con la riduzione al polo, che trasforma la mappa delle anomalie magnetiche in una equivalente a quella che si

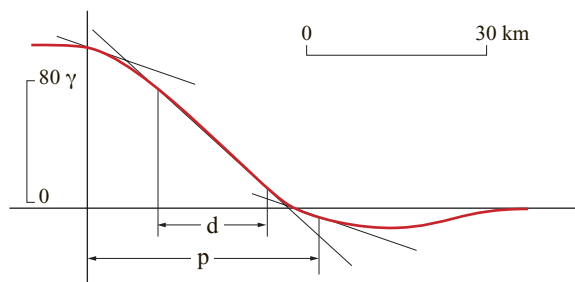



fig. 6. Calcolo della profondità della sorgente con la massima pendenza e la semipendenza.

otterrebbe se il rilevamento fosse eseguito al polo magnetico (la mappa delle anomalie assume una forma detta pseudogravimetrica). Questa riduzione permette di localizzare meglio le sorgenti magnetiche e può servire per effettuare la correlazione con le mappe similari delle anomalie gravimetriche.

Alle mappe delle anomalie magnetiche vengono applicati filtri 2D radiali per operare allo stesso modo in tutte le direzioni (i filtri agiscono, infatti, in modo conforme su tutti i quadranti dell'anomalia). L'operazione può essere affrontata nel dominio dello spazio, con la procedura di convoluzione 2D fra il segnale e l'operatore filtro, o in quello della frequenza, moltiplicando lo spettro del segnale (trasformata di Fourier del segnale) per lo spettro della funzione che rappresenta l'operatore (l'antitrasformata dell'uscita restituisce le anomalie filtrate nella rappresentazione spaziale). Il campo magnetico regionale è sottratto ai dati per ottenere le anomalie locali, le cui sorgenti sono da individuare entro la crosta. In questa procedura va evidenziato innanzitutto il basamento magnetico, al di sotto del quale si può escludere la presenza di rocce sedimentarie, anche se al sopra di esso è possibile trovare altre rocce cristalline, acide e a bassa suscettività. Il basamento magnetico pertanto non coincide necessariamente con quello gravimetrico o geologico ed è di uso corrente confrontare i modelli magnetici con quelli gravimetrici.

Dopo aver filtrato i dati, l'interpretazione delle anomalie magnetiche si basa su metodi semiempirici o grafici e analitici (Nabighian, 1972) fino ad arrivare a tecniche avanzate di calcolo. L'individuazione di assetti strutturali o di pattern geologici può essere effettuata riconoscendo gli allineamenti delle anomalie, mentre diversi domini geologici possono avere differenti 'firme' magnetiche. Il calcolo delle derivate seconde dei gradienti orizzontali (che evidenziano solamente i gradienti principali delle anomalie, eliminando quelli regionali) e il filtraggio delle lunghezze d'onda più elevate servono per evidenziare meglio le direzioni strutturali. Il metodo più semplice per il calcolo delle profondità del basamento magnetico si basa sulle proprietà geometriche delle anomalie (esame della massima pendenza e della semipendenza, utilizzo di abachi precostruiti per modelli teorici principali), poiché lunghezza d'onda e ampiezza sono direttamente proporzionali al contrasto di suscettività e alla profondità del corpo sorgente (Nettleton, 1940). Il calcolo della derivata seconda permette di definire con maggior precisione le anomalie locali: la mappa risultante risolve meglio le anomalie da situazioni di sovrapposizione e consente di precisare ulteriormente i parametri di calcolo. Si ottiene in tal modo una mappa che fornisce indicazioni anche su eventuali corpi magnetizzati al di sopra del basamento (intrasedimentari).

In **fig. 6** è riportato un esempio del calcolo della profondità con la massima pendenza e semipendenza. La distanza d, per la quale si ha in pratica coincidenza fra la curva dell'anomalia e la tangente che ne definisce la pendenza, è circa la metà della distanza p, definita dai punti di tangenza per rette che hanno pendenza pari alla metà di quella che definisce d. La distanza $p/2$ dà la profondità del tetto di una sorgente magnetica assimilabile a un prisma retto, verticale, di estensione verso il basso sufficientemente grande. Questa procedura dà risultati soddisfacenti se l'anomalia è ben definita e se non vi sono interferenze con altri corpi, ma la valutazione dipende dall'esperienza dell'operatore.

Altri metodi si basano sull'analisi spettrale (la profondità del basamento è proporzionale alla lunghezza d'onda per la quale lo spettro di potenza punta rapidamente verso valori vicini allo zero), oppure sulla deconvoluzione di Werner, sulla elaborazione del segnale analitico, eccetera.

Modellizzazione

Una volta eseguita l'inversione dei dati, è opportuno verificare l'attendibilità dei risultati servendosi della modellizzazione tramite la quale, oltre alla geometria dei corpi perturbati (cioè quelli che generano l'anomalia),

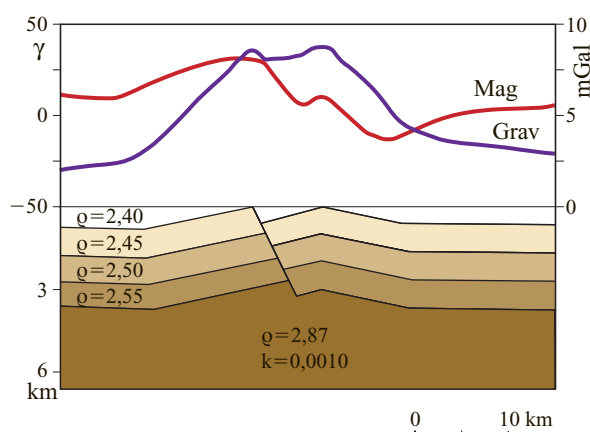



fig. 7. Modellizzazione gravimetrica e magnetica.

vengono definiti anche i possibili contrasti di suscettività magnetica. Si realizzano modelli 2D e 3D con confronti interattivi fra le anomalie registrate e quelle calcolate sulla base di modelli teorici ottenuti sfruttando anche dati geologici, gravimetrici e sismici. In **fig. 7** è mostrato un modello gravimetrico per una struttura (valori di densità in 10^3 kg/m^3) con faglia e modello magnetico per la definizione del tetto del basamento (suscettività $k=0{,}0010$). La stratificazione della parte sedimentaria può essere ricostruita da dati di pozzo o da rilevamenti sismici a riflessione.

2.3.3 Rilevamento magnetotellurico

Il rilevamento magnetotellurico consiste nella misura delle variazioni temporali del campo elettromagnetico naturale. È un metodo di indagine passivo e non richiede sorgenti artificiali. Le onde elettromagnetiche a bassa frequenza dei fronti d'onda incidenti (campo primario), in grado di compiere elevate penetrazioni entro i terreni, sono influenzate dalle anomalie di resistività che si possono estendere orizzontalmente o verticalmente e che producono un campo elettromagnetico secondario, le cui caratteristiche dipendono in realtà dall'andamento della conduttività dei terreni. La definizione e la descrizione di questi campi secondari costituiscono un mezzo per conoscere la struttura geotettonica del sottosuolo.

La sorgente del campo elettromagnetico primario è localizzata nella ionosfera e nella magnetosfera ed è legata ai flussi di cariche elettriche prodotti dall'interazione del plasma solare con il campo magnetico terrestre. Il campo elettromagnetico che ne risulta è detto anche campo magnetotellurico o, più brevemente, MT (Cagniard, 1953) e ha uno spettro di frequenza in prevalenza al di sotto di 0,1 Hz (micropulsazioni). Lo spettro del campo MT in realtà va da 10^{-5} Hz a migliaia di Hz, essendo le frequenze superiori a 10 Hz principalmente generate dai fulmini (ne sono prodotte molte decine al secondo). Le variazioni del campo magnetico inducono correnti elettriche nei terreni, dette correnti parassite (*eddy currents*) o correnti telluriche. Il campo elettrico associato a queste correnti dipende dalle caratteristiche di conduttività locali.

Nella prospezione si utilizza normalmente un intervallo di frequenze da $0{,}5\cdot10^{-3}$ Hz a 400 Hz (periodi da 2.000 a 0,0025 s). I risultati del rilevamento sono restituiti con grafici di resistività ϱ (misurata in $\Omega\cdot$m) in funzione della frequenza, che possono essere convertiti in grafici resistività-profondità mediante tecniche di inversione. Effettuando più misurazioni lungo un profilo è possibile ottenere una sezione che mostra le proprietà elettriche del terreno. Si possono rappresentare spessori compresi fra poche decine di metri e parecchie decine di chilometri. La profondità di investigazione è approssimativamente proporzionale alla radice quadrata del periodo di propagazione dell'onda, a causa del ben noto 'effetto pelle' dei campi elettromagnetici. La resistività nel sottosuolo varia da 10^{-2} $\Omega\cdot$m per i solfuri e gli ossidi metallici a 10^5 $\Omega\cdot$m per le rocce metamorfiche e ignee. Nelle rocce porose sature la resistività della roccia è proporzionale a quella del fluido presente nei pori ed è inversamente proporzionale alla porosità. Poiché i serbatoi di idrocarburi si trovano in sistemi porosi, spesso in presenza di sali conduttivi, possono essere caratterizzati da alte conduttività. La magnetotellurica può così essere usata per differenziare nei bacini sedimentari i depositi marini, chiaramente ricchi in sali e a bassa resistività, dalle rocce basaltiche o vulcaniche, o ancora dalle rocce cristalline intruse o del basamento, da anidriti o calcari compatti, tutti a piccola porosità e conduttività. La resistività, essendo molto sensibile alla porosità, può essere usata anche congiuntamente ai dati di velocità sismica per valutare porosità e permeabilità.

Acquisizione di dati

La prospezione magnetotellurica è strettamente collegata alla penetrazione dell'energia elettromagnetica nel sottosuolo e i rilevamenti possono essere effettuati sia a terra sia in mare. Vengono normalmente misurate le tre componenti del campo magnetico (H_x, H_y, H_z) e le sole due componenti orizzontali del campo elettrico (E_x, E_y), perché la componente verticale E_z non aggiunge informazioni in un mezzo stratificato. Poiché il campo MT può essere poco intenso, anche molto inferiore al nT per la componente magnetica e di pochi mV/km per la componente elettrica, la strumentazione impiegata deve essere molto sensibile e a basso rumore.

L'onda elettromagnetica che si propaga nell'atmosfera quando investe la superficie terrestre è rifratta verso la normale della superficie stessa e il fronte dell'onda piana che penetra nella Terra tende a porsi parallelamente alla superficie terrestre; i due sensori elettrici e magnetici sono quindi posti a 90° in un piano parallelo alla superficie stessa. La velocità di propagazione dell'onda nel suolo è molto minore della velocità nel vuoto e quindi la lunghezza d'onda è notevolmente minore rispetto a quella nell'atmosfera. L'energia dell'onda è attenuata (perché convertita in calore) in modo esponenziale con la distanza percorsa e proporzionalmente alla radice quadrata della conducibilità σ $(=1/\varrho)$ e della frequenza f. La profondità di penetrazione, alla quale l'ampiezza del segnale incidente è attenuata di $1/e$ (dove e è il numero di Nepero, la base dei logaritmi naturali, il cui valore approssimativo è 2,71828), cioè di circa il 37%, è data da z (in m)$=500/(\sigma f)^{1/2}$, dove la conduttività σ è espressa in Siemens $[(\Omega\cdot\mathrm{m})^{-1}]$ e la frequenza f in hertz.

Queste considerazioni valgono per una Terra ipotizzata come un semispazio omogeneo di conduttività σ,

ove le proprietà non variano secondo alcuna direzione, verticale o orizzontale; in una Terra stratificata l'attenuazione varierà invece all'interno di ciascuno strato in funzione della sua conducibilità. Più bassa è la frequenza, più elevata è la penetrazione, che aumenta al diminuire della conduttività. In ambienti fortemente conduttivi sarà necessario effettuare misure su una banda molto larga di frequenza per tenere conto di questo comportamento. In tale modello di Terra, come pure in un modello stratificato unidimensionale (1D), la componente elettrica e quella magnetica del campo elettromagnetico sono ortogonali e, nell'atmosfera, sono in fase.

L'acquisizione dipende dalla strumentazione adottata, dal tipo di terreno e dalla sua accessibilità, dai rumori ambientali, dalla profondità di indagine del progetto. I rumori si possono suddividere in attivi e passivi. Quelli attivi sono riconducibili agli impianti di produzione e alle reti per il trasporto dell'energia elettrica, alle ferrovie elettrificate (in particolare quelle a corrente continua) in quanto producono un disturbo elettromagnetico a larga banda, alle aree industriali. Quelli passivi sono riferibili alla vicinanza di strade, in quanto il traffico perturba l'acquisizione dei dati elettromagnetici, alle recinzioni, alle tubazioni e ai sostegni metallici messi a terra. Per controllare i rumori è preferibile eseguire la misurazione di tutte e cinque le componenti dei campi in un punto fisso. La distanza fra il punto fisso e i punti di misura, lungo i profili previsti, può variare da poche centinaia di metri a parecchi chilometri. Nel pianificare questa conduzione dei lavori si parte dall'ipotesi che ogni rumore elettromagnetico non sia correlabile fra i due punti: quello fisso e quello di misura. Con il metodo del punto di riferimento si possono effettuare cinque o più misure al giorno, in dipendenza dalla profondità di indagine (più è elevata, maggiore dovrà essere la durata della registrazione nel singolo sito). Poiché sperimentalmente si è dimostrato che in presenza di strutture geologiche 2D o 3D, il campo magnetico orizzontale varia spazialmente in misura molto più ridotta del campo elettrico, si può ridurre la misura del campo magnetico alla sola stazione di riferimento, limitando l'acquisizione, nell'area da indagare, alle due componenti orizzontali del campo elettrico; grazie alla recente implementazione di strumentazioni avanzate, questa soluzione permette la riduzione dei costi e l'acquisizione di rilevamenti 3D.

Uno sviluppo recente di questa tecnica, il metodo EMAP (ElectroMagnetic Array Profiling), è in grado di effettuare misure continue e di rimuovere gli effetti legati alle disomogeneità più superficiali. Mediante elaborazione in tempo reale si ottengono curve resistività apparente-frequenza e quindi si ha la possibilità di controllare passo passo il lavoro, aumentando l'efficienza della prospezione.

Per misurare il campo magnetico si usano bobine a induzione. Per il campo elettrico si usano dipoli interrati con lunghezza da 50 a 500 m, in dipendenza dalle condizioni geologiche, dalle caratteristiche di amplificazione dell'apparecchiatura di acquisizione e dalla banda di acquisizione. Gli elettrodi sono di tipo non polarizzabile.

Elaborazione e interpretazione di dati

In un modello 1D della Terra la resistività apparente è data da $(\varrho_a)_{xy}=[E_x/H_y]^2/5f$ e da $(\varrho_a)_{yx}=[E_y/H_x]^2/5f$ (dove il primo dei due pedici indica la direzione del campo elettrico, il secondo quella del campo magnetico) e i due valori sono uguali. Mentre ϱ rappresenta la resistività di un semispazio, la resistività apparente contiene gli effetti sovrapposti delle resistività associate a ogni elemento di una Terra stratificata. Essa varia in modo più continuo al variare della frequenza poiché le frequenze più elevate sono più sensibili agli strati superficiali, mentre quelle basse (maggiore profondità di penetrazione) sono sensibili alle proprietà delle strutture profonde.

In generale l'elaborazione dei dati MT permette di ricavare gli elementi di un tensore di impedenza Z, che collega il campo magnetico al campo elettrico: $E_x=z_{xx}H_x+z_{xy}H_y$; $E_y=z_{yx} H_x+z_{yy} H_y$ per ogni frequenza della banda acquisita. Gli elementi del tensore Z sono in generale complessi. Il tensore è utile per definire le anisotropie o le strutture 2D della resistività dei corpi nel sottosuolo.

In analogia a quanto sopra, si definiscono le due resistività apparenti $\varrho_{xy}=|z_{xy}|^2/2\pi f\mu$ e $\varrho_{yx}=|z_{yx}|^2/2\pi f\mu$, dove μ è la permeabilità magnetica del terreno. La differenza di fase fra le componenti elettrica e magnetica corrisponde alla fase dell'impedenza complessa, la cui tangente trigonometrica è pari al rapporto tra parte reale e parte immaginaria dell'elemento del tensore di impedenza. Anche la fase varia in maniera continua con la frequenza e con i cambiamenti della resistività con la profondità. È opportuno accompagnare ogni risultato dell'elaborazione con la propria deviazione standard, per controllare l'accuratezza del grado sperimentale.

Molto importante è il calcolo della coerenza fra campo elettrico e campo magnetico mediante tecniche di correlazione incrociata perché una scarsa correlazione indica che il rumore gioca un ruolo preponderante. Il rumore può venire evidenziato usando più punti di registrazione e correlando i campi osservati nelle diverse stazioni.

I modelli di partenza per ogni inversione sono 1D se le proprietà fisiche del mezzo si pensano variabili solo nella direzione verticale, 2D se viene coinvolta anche una direzione orizzontale, 3D se la resistività varia secondo tutte e tre le direzioni.

Nel caso di strutture 2D, esistono due direzioni privilegiate di misura del campo MT, ortogonali tra loro (direzioni principali), dette rispettivamente TE (campo elettrico parallelo o resistività parallela alla struttura conduttiva) e TM (campo magnetico parallelo o resistività ortogonale alla struttura conduttiva). Se queste direzioni

non coincidono con il layout di acquisizione sul terreno nell'effettuare la misura, è necessario, in fase di elaborazione, 'ruotare' i dati registrati in campagna per trovare le direzioni di massimo e di minimo che sono correlate con quelle delle strutture geologico-conduttive.

La rotazione si effettua massimalizzando gli elementi del tensore di impedenza che occupano la diagonale secondaria (o antidiagonale). In un modello 2D con i sensori rispettivamente paralleli e ortogonali alle strutture, il tensore Z avrà infatti valori massimi per gli elementi dell'antidiagonale. Introducendo variazioni di resistività nella terza direzione si giunge a un modello 3D che non presuppone alcuna isotropia.

Per l'interpretazione si inizia con l'inversione delle curve di resistività apparente in funzione della frequenza. Il cosiddetto *tipper*, $T=|A|^2+|B|^2$ (dove A è la costante di proporzionalità complessa tra H_z e H_x, B tra H_z e H_y), è usato quale indicatore per ottenere informazioni sulle strutture geologiche; infatti il campo magnetico verticale H_z è dovuto a una variazione laterale della resistività ed è anche un buon indicatore delle sorgenti di rumore. Il cosiddetto *skew* (o rapporto di disallineamento) dell'impedenza, $\alpha_z=|(z_{xx}+z_{yy})/(z_{xy}-z_{yx})|$, è legato alla tridimensionalità della struttura in quanto valori grandi indicano che la struttura non è 2D, almeno nell'intervallo di frequenza considerato.

La profondità di investigazione d, che coincide con la profondità di penetrazione $d=0{,}5\ (\varrho/f)^{1/2}$ km, è ricavata variando la frequenza e aumenta con la resistività del mezzo. La distribuzione delle resistività reali è analizzata mediante modelli e processi di inversione. L'inversione di tipo Bostick (1977), usata quale punto di partenza per modelli più complicati, utilizza per calcolare ϱ la curva TE (ϱ_{xy}) espressa da $\varrho=\varrho_a[1-m/(1+m)]$, essendo m la pendenza della curva di resistività in funzione della frequenza per ogni intervallo di frequenze considerato, mentre la profondità è data da $d=(\varrho_a/2\pi f\mu)^{1/2}$. Il rapporto fra le due resistività a un'interfaccia tra due mezzi con diversa resistività determina il coefficiente di riflessione, cioè la parte dell'energia incidente che viene riflessa rispetto a quella trasmessa.

Il recente sviluppo dei metodi di acquisizione e di elaborazione ha semplificato le procedure ed evidenziato la possibilità di usare la magnetotellurica come valido supporto, integrato con altre metodologie geofisiche, alla valutazione mineraria dei bacini sedimentari. Per esempio, la tecnica della stazione di riferimento remota riduce in modo significativo e sistematico gli errori nella stima dell'impedenza.

Una volta individuato un modello che riproduce un certo numero di caratteristiche del campo, rimane la valutazione della sua univocità, perché le osservazioni su un intervallo di frequenze finito possono essere soddisfatte da un numero infinito di distribuzioni di conduttività. La variabilità del modello può essere accertata proponendo diverse distribuzioni della conduttività che si accordino con le osservazioni per poi analizzare le caratteristiche comuni, anche impiegando metodi avanzati di analisi statistica. Con l'introduzione della cosiddetta *inversione di Occam* (schema particolare di inversione che produce modelli con minima organizzazione strutturale), il modello converge comunque verso una soluzione unica ma semplificata, poco strutturata, che esprime l'informazione minima contenuta nei dati e contiene tutti i modelli a interfacce nette equivalenti al modello di convergenza. Ovviamente l'entità della semplificazione è in ragione inversa della ridondanza e della qualità dei dati. In conclusione la procedura matematica di inversione è basata su alcune ipotesi e vincoli e l'ambiguità dei suoi risultati può essere ridotta dalla ridondanza delle misure, dalla qualità dei dati e dalla disponibilità di altre informazioni geologicamente plausibili.

L'applicazione delle misure magnetotelluriche in mare permette di ottenere risultati di elevata qualità. L'acqua di mare è conduttiva e ha un effetto di attenuazione sul campo MT incidente, agendo come un filtro passa-basso. La resistività dell'acqua di mare è infatti dell'ordine di 0,3 Ω·m ed è caratterizzata da una piccola profondità di penetrazione: meno di 300 m alla frequenza di 1 Hz. Quindi se la profondità dei fondali è pari o maggiore di tre volte la profondità di penetrazione, il campo magnetotellurico incidente sarà completamente attenuato quando arriva al fondo. Le alte frequenze del campo osservabili sul fondo risultano strettamente dipendenti dalla profondità del mare e campi elettromagnetici con frequenze superiori a 1 Hz sono virtualmente eliminati a profondità superiori ai 200 m.

Per effettuare misurazioni di interesse petrolifero in mare (identificazione delle strutture di resistività nei primi 10 km) occorre predisporre strumenti in grado di eseguire misure nell'intervallo di frequenze 10^{-4}-10 Hz ed elevare la sensibilità per contrastare l'attenuazione prodotta dall'acqua marina.

La sensibilità dipende dallo sviluppo dei sensori e dei sistemi di amplificazione ad alte prestazioni e basso rumore, cioè dall'uso di amplificatori a corrente alternata invece che a corrente continua, che daranno risposte con frequenza di taglio (passa-basso) di 10^{-1} Hz. I campi elettrici e magnetici sono registrati con strumentazione separata. Si impiegano magnetometri con bobine a induzione magnetica e dipoli per il campo elettrico orizzontale (lunghi circa 10 m), montati in un contenitore stagno che ospita l'alimentazione, l'elettronica e i sistemi di affondamento e richiamo e di segnalazione; questi ultimi sono utilizzati quando si deve recuperare la strumentazione. In questo modo è possibile usare la magnetotellurica in mare, alle profondità dei margini continentali per ricerche petrolifere o a profondità superiori per ricerche sulla crosta e sul mantello superiore. Tali sistemi sono stati sviluppati principalmente presso

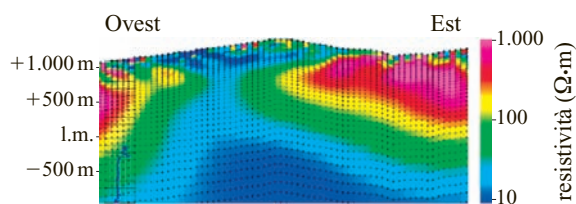



fig. 8. Profilo di resistività interpretato in base a misure magnetotelluriche.

lo Scrips Institute of Oceanography della Università della California di San Diego (Constable *et al.*, 1998; Hoversten *et al.*, 1998).

Applicazione della magnetotellurica all'esplorazione degli idrocarburi

La magnetotellurica, oltre a essere un metodo relativamente economico, è esaurientemente risolutiva in aree con situazioni geologiche difficili, che presentano problemi per l'utilizzo dei metodi sismici, o in aree non ancora indagate che richiedano elementi di riconoscimento delle loro potenzialità per sviluppare l'esplorazione petrolifera di dettaglio. Si richiamano alcuni casi tipici.

Strutture geologiche complesse. In queste situazioni le discontinuità possono determinare dispersione dell'onda sismica e non permettere quindi una corretta ricostruzione delle geometrie e dell'esatto posizionamento spaziale.

Ambienti geologici a evaporiti e/o vulcaniti-basalti. Questi litotipi creano fenomeni di forte assorbimento e dispersione dell'onda, a discapito della risoluzione del metodo. Un esempio è dato dai duomi salini, che possono produrre un'eccessiva dispersione dell'energia perché il sale ha velocità di propagazione elevate e perché i duomi hanno strutture verticali che portano nella sezione sismica eventi anomali, provenienti dall'esterno del piano della sezione stessa. Da sempre gli strati con litotipi caratterizzati da alte velocità sismiche hanno costituito un problema di difficile soluzione per la prospezione sismica, in quanto disperdono l'energia. In particolare i basalti infrasedimentari, ma anche i calcari, possono presentare problematicità anche per i rilevamenti 3D nel caso in cui l'obiettivo sia l'individuazione di strutture sottostanti. In tali contesti si possono osservare anche riverberazioni eccessive che mascherano le informazioni provenienti dagli strati profondi. La resistività del sale, dei basalti e dei calcari è anche dieci volte più grande di quella delle rocce circostanti; in questi casi la magnetotellurica può essere risolutiva perché sensibile al contrasto tra corpi conduttivi e resistivi.

Coltri alloctone su substrato carbonatico. In tali condizioni strutturali la presenza di spesse coltri alloctone (in genere conduttive), sovrapposte a un substrato carbonatico (resistivo), genera fenomeni di assorbimento dell'onda sismica con conseguente diminuzione della risoluzione verticale.

Anche nei casi in cui ci si trovi in presenza di discontinuità (faglie, accidenti tettonici, ecc.), il metodo magnetotellurico è fortemente sensibile e fornisce preziose informazioni che, usate accuratamente durante la fase interpretativa, possono offrire ottimi risultati. La soluzione ottimale consiste nell'integrazione dei dati magnetotellurici con quelli sismici, gravimetrici e magnetici (posizione delle strutture, del basamento, delle faglie), grazie alla quale si può migliorare la validità delle sezioni di conduttività risultanti (Zerilli, 1996). In **fig. 8** è rappresentato un profilo di resistività interpretato in base a misure magnetotelluriche, con pannello di colori riferito ai valori di resistività; il profilo è stato registrato in un'area caratterizzata dall'accavallamento di unità geologiche traslate.

Gli sviluppi del metodo prevedono l'aumento del numero dei canali e della risoluzione. I sistemi distribuiti di acquisizione con unità configurate per registrare le tre componenti del campo magnetico H e le due componenti del campo elettrico E, sincronizzati mediante segnali GPS, dovrebbero anche permettere una riduzione dei costi. D'altro lato le nuove strumentazioni garantiranno un aumento della densità delle misure e della produttività e favoriranno lo sviluppo dei rilevamenti 3D che, a loro volta, hanno necessità, per il controllo di qualità, della restituzione rapida delle immagini. Tutto ciò che è volto a migliorare e rendere più rapide e standardizzate le inversioni 3D e a eliminare il rumore coerente può favorire il confronto con i dati sismici. L'integrazione con gli altri dati geofisici, nella fase di elaborazione e interpretazione, ha bisogno anche di una facile accessibilità a modelli e sezioni sismici e quindi necessita dello sviluppo delle tecniche di modellistica diretta e inversa.

Negli ultimi anni si è avuto un forte sviluppo del metodo magnetotellurico, per quanto riguarda sia l'acquisizione che l'interpretazione dei dati (software specifici, algoritmi complessi ma veloci, ecc.); il suo impiego è stato spesso di valido supporto, integrato con altre metodologie geofisiche (gravimetria, magnetometria e sismica), alla valutazione mineraria dei bacini sedimentari, in particolare nel Golfo del Messico (tettonica salina molto accentuata), nell'Atlantico settentrionale e nelle Isole Färøe (presenza di strati basaltici).

2.3.4 Rilevamento sismico a riflessione e rifrazione

La crosta terrestre è in parte costituita da rocce sedimentarie stratificate che sono il risultato della lenta ma continua deposizione di materiali, principalmente in ambiente marino. In seguito a fenomeni come la variazione del

livello del mare e, soprattutto, la compattazione dei depositi dopo l'espulsione dell'acqua interstiziale, favorita dal carico litostatico dei sedimenti sovrastanti, le rocce subiscono variazioni di alcune proprietà (densità, compressibilità, ecc.) che peraltro variano anche in funzione dell'età di deposizione, perché i sedimenti possono essere stati soggetti nel tempo a mutamenti geologici e avere subito dislocazioni tettoniche. Nei bacini sedimentari gli strati possono raggiungere spessori di parecchi chilometri.

Quando in superficie, o in prossimità di questa, si applica una forza variabile nel tempo utilizzando una sorgente di energia, si osserva la generazione di onde elastiche (sismiche) di cui è possibile seguire la propagazione nel sottosuolo. Con opportuni sensori si possono poi misurare i tempi di ritorno in superficie di questi segnali riflessi o rifratti da discontinuità che delimitano le unità sedimentarie principali, fra loro fisicamente differenziate.

La propagazione delle onde sismiche trova una descrizione in termini matematici nella teoria dell'elasticità. La sorgente è caratterizzata dal segnale da essa generato: una forma d'onda impulsiva di breve durata (transiente), o un treno d'onde sinusoidali più lungo ma di frequenza continuamente variabile, riconducibile, in fase di elaborazione dei dati, nuovamente a un segnale impulsivo di durata di alcuni millisecondi (ms). Il riconoscimento dell'eco è un processo delicato che comporta l'utilizzo di articolate procedure di calcolo per l'estrazione del segnale (*ondina*) e per il miglioramento sia del rapporto segnale/rumore, sia della risoluzione. La restituzione finale dei risultati è presentata sotto forma di immagini, per esempio di sezioni sismiche della crosta terrestre, in cui l'organizzazione e il carattere delle forme d'onda costituenti i segnali (gli echi registrati in superficie) possono permettere di formulare ipotesi sull'assetto geometrico delle formazioni sepolte, sulla natura delle rocce investigate e, infine, sulle loro proprietà petrofisiche, comprese le valutazioni sui fluidi eventualmente contenuti entro le rocce serbatoio. Notevoli complicazioni sorgono quando gli strati sono stati piegati, deformati o fagliati, fenomeni che si sono più volte verificati nella lunga storia geologica, come si osserva nei processi di formazione delle montagne oppure quando si verificano movimenti legati alla tettonica salina, o all'intrusione di corpi vulcanici. Per la ricostruzione di queste geometrie complesse, le tecniche più recenti richiedono speciali elaborazioni delle immagini, quali le migrazioni pre-stack o le acquisizioni 3D.

Principi di propagazione delle onde sismiche

La propagazione delle onde sismiche è basata sulla teoria dell'elasticità che tratta la deformazione di un mezzo sottoposto a uno sforzo, sotto l'ipotesi iniziale che tale mezzo sia omogeneo e isotropo. La nozione elementare di sforzo è legata al bilancio delle azioni e delle reazioni interne fra le differenti parti di un corpo in un determinato punto interno a esso. Considerata una forza F agente in un punto P, entro un mezzo continuo ed elastico, e una porzione di superficie ΔS, di normale n, attorno al punto P, lo sforzo applicato in P è definito come il limite per ΔS che tende a zero del rapporto tra F e ΔS. Lo sforzo può essere considerato come risultante di una componente principale, o normale, p_{nn}, e di due componenti tangenziali, o di taglio, p_{n1} e p_{n2}, dove 1 e 2 indicano due direzioni ortogonali fra loro e appartenenti al piano passante per P e ortogonale alla normale n. In coordinate cartesiane, se si considera un cubo elementare di spigoli Δx, Δy, Δz con centro in P, su ogni faccia del cubo sono applicate le tre componenti della forza: una normale e due di taglio. Al tendere a zero dell'area di ciascuna faccia si hanno perciò nove sforzi (di cui generalmente solo sei sono indipendenti) che costituiscono un tensore simmetrico del secondo ordine, detto *tensore degli sforzi*, p_{ij} $(i, j=x, y, z)$.

Un solido elastico è caratterizzato dalla proprietà che la deformazione, in un qualsiasi suo punto, è nota conoscendo lo sforzo in quel punto. Il caso particolare in cui le componenti della deformazione siano funzioni lineari omogenee dello sforzo è chiamato caso della 'elasticità perfetta' (cioè quando tutta l'energia viene restituita) ed è regolato dalla legge di Hooke. Per uno stato di tensione uniassiale si ha, per esempio, $p_{xx}=e_{xx}E$, cioè lo sforzo p_{xx} applicato secondo la direzione x è proporzionale alla deformazione e_{xx} secondo la stessa direzione, dove la costante di proporzionalità E è il modulo di Young che caratterizza la risposta del corpo a sforzi di compressione; un altro esempio è dato da $p_{xx}=\mu e_{xx}$, dove μ è il modulo elastico di taglio che caratterizza la risposta del corpo a sforzi di taglio.

Se gli sforzi applicati al corpo sono dipendenti dal tempo, bisogna ricorrere alle equazioni del moto che descrivono la trasmissione degli sforzi in un solido elastico illimitato, omogeneo e isotropo. Un caso molto semplificato è quello in cui il disturbo che si propaga in un corpo di densità ϱ si trasmette solo secondo la direzione x e lo spostamento u subito dal punto P ha luogo nella medesima direzione o in direzione ortogonale. In seguito all'applicazione di una compressione o di uno sforzo di taglio, per i casi particolari sopra descritti valgono rispettivamente le espressioni differenziali $\partial^2u/\partial x^2=(\varrho/E)\,\partial^2u/\partial t^2$ e $\partial^2u/\partial x^2=(\varrho/\mu)\,\partial^2u/\partial t^2$, che legano l'accelerazione $\partial^2u/\partial t^2$ alla deformazione (spostamento du), facendo intervenire i moduli E e μ e la densità ϱ del corpo. Le soluzioni delle due equazioni corrispondono rispettivamente a onde di compressione (note come *onde P*, o longitudinali, o dilatazionali) che si propagano in un qualsiasi solido isotropo ed elastico con la velocità $V_P=(E/\varrho)^{1/2}$ e a onde trasversali (note come *onde*

S, o di taglio) che si propagano in un corpo elastico e isotropo con la velocità $V_S=(\mu/\varrho)^{1/2}$.

I corpi rocciosi attraversati dalle onde sismiche sono caratterizzati da una propria velocità di propagazione delle onde stesse; la misura di questo parametro è importante al fine di ricavare la profondità degli orizzonti sismici, tramite la conversione del dato sismico da tempi (tempi doppi di andata e ritorno, misurati in superficie) a profondità. Le onde P, nelle quali la deformazione del mezzo ha luogo nella stessa direzione in cui avviene la propagazione, sono più veloci delle onde S, più semplici da generare, registrare, analizzare e interpretare, e sono pertanto le più comunemente usate nell'esplorazione sismica. Le onde S, nelle quali la deformazione del mezzo ha luogo in direzione ortogonale a quella in cui avviene la propagazione, sono più lente delle onde P e la loro generazione, registrazione ed elaborazione è più complicata e costosa; attualmente sono quindi usate solo per studi particolari. Le onde S non si trasmettono in un fluido che è caratterizzato da $\mu=0$. Se si considera la propagazione dei fronti d'onda a grande distanza dalla sorgente, le onde S risulteranno polarizzate su un piano (verticale) contenente la direzione di propagazione (componenti S_V) e su un piano ortogonale (orizzontale) alla direzione di propagazione (componenti S_H).

Esistono poi le onde superficiali (o *onde di Rayleigh*) che si propagano orizzontalmente seguendo la superficie della Terra, sono poco più lente delle onde S ($V_R\approx 0{,}9\ V_S$) e costituiscono il rumore più importante nella prospezione sismica (*ground roll*). Il moto delle particelle in questo caso è retrogrado, ma l'onda si muove parallelamente alla superficie secondo la direzione di propagazione del disturbo.

Nella propagazione sismica, l'attenuazione principale delle ampiezze è imputata alla divergenza sferica (o geometrica): per un'onda sferica, generata da una sorgente puntiforme, l'energia per unità di superficie diminuisce con il quadrato della distanza dalla sorgente e si osservano di conseguenza echi sempre più deboli all'aumentare dei tempi di ascolto. Se *I* è l'intensità (quantità di energia che passa attraverso un'area unitaria normale alla propagazione, nell'unità di tempo), allora in due punti posti a distanza r_1 e r_2 dalla sorgente si osserva: $I_2/I_1=(r_1/r_2)^2$; la distanza dalla sorgente si ricava dal prodotto dei tempi osservati per la velocità, se nota o stimata. Le onde di superficie subiscono invece un'attenuazione minore nelle direzioni orizzontali, per divergenza cilindrica: $I_2/I_1=(r_1/r_2)$, essendo confinate in prossimità della superficie libera, mentre si smorzano in profondità in un intervallo di poco superiore a una lunghezza d'onda (al massimo qualche decina di metri).

Le onde di volume (cioè le onde P e S) sono riflesse, rifratte e diffratte dai corpi eterogenei presenti nel sottosuolo. La loro propagazione può essere rappresentata mediante il fronte d'onda, che è la superficie di egual tempo di transito del disturbo sismico a partire dalla sorgente. Il fronte d'onda separa il mezzo in cui l'energia è transitata da quello non ancora toccato. La propagazione delle onde sismiche viene rappresentata in modo semplice attraverso raggi, che sono linee ortogonali ai fronti d'onda, almeno nei mezzi isotropi. Le variazioni nella direzione del raggio sono legate alle variazioni della velocità di propagazione nel mezzo. La continuità degli sforzi e delle deformazioni attraverso un'interfaccia che separa due mezzi con velocità diverse è descritta dalla legge di Snell, che stabilisce la costanza del rapporto fra la velocità di fase (P o S) in un dato mezzo e il seno dei rispettivi angoli di incidenza o di trasmissione all'interfaccia. Questa rappresentazione è dunque basata sulle leggi dell'ottica geometrica per la descrizione dei fenomeni ma non tiene conto delle variazioni di ampiezza.

In **fig. 9** è mostrato il comportamento di un raggio secondo la legge di Snell che stabilisce, per gli angoli d'incidenza (*i*), di riflessione (*r*) e di trasmissione (*t*), all'interfaccia di separazione fra due mezzi (di indice $j=1$, 2), la seguente relazione per le onde P e S: $\text{sen}\theta_i/V_{Pi}=\text{sen}\theta_r/V_{P1}=\text{sen}\theta_t/V_{P2}=\text{sen}\varphi_r/V_{S1}=\text{sen}\varphi_t/V_{S2}$. Nella situazione di incidenza normale (angolo di incidenza prossimo a zero) un'onda P o S incidente è in parte riflessa e in parte trasmessa: $R=(A_1/A_2)=(Z_2-Z_1)/(Z_2+Z_1)$, dove *R* è il coefficiente di riflessione, pari al rapporto fra l'ampiezza dell'onda incidente e quella dell'onda riflessa. Il rapporto *R* è controllato dalle impedenze acustiche Z_j dei due mezzi interfacciati (prodotto delle rispettive densità per le velocità di propagazione delle onde sismiche: $Z_j=\varrho_j V_j$). I valori dei coefficienti di riflessione sono usualmente molto piccoli, dell'ordine di 0,1-0,3, salvo raggiungere 0,9 per l'interfaccia acqua-aria, per un'onda che è generata in mare e arriva in superficie. *R* diminuisce con la profondità, poiché sia densità che velocità aumentano con *Z* e quindi aumenta

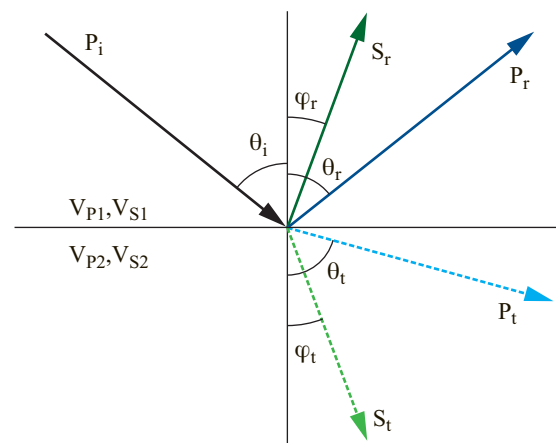



fig. 9. Ripartizione di un raggio a un'interfaccia secondo la legge di Snell.

anche il denominatore nell'espressione che lega R alle impedenze acustiche.

Aumentando l'angolo di incidenza di un'onda P, oppure la distanza sorgente-ricevitore, si generano anche onde S riflesse e trasmesse. La deviazione dell'incidenza dalle condizioni normali è descritta dalle equazioni di Zoeppritz (Sheriff e Geldart, 1995), piuttosto complesse ma, dopo opportune approssimazioni, utili per descrivere la propagazione e per gli studi che riguardano la ripartizione dell'energia alle interfacce, connessa ai valori di ampiezza dei segnali. Un esempio è dato dalle analisi AVO (Amplitude Variation with Offset) che riguardano lo studio dell'andamento delle ampiezze riflesse in funzione delle distanze di registrazione dalla sorgente (Castagna e Backus, 1990).

Nel caso di incidenza critica, il seno dell'angolo critico (α_c) è uguale al rapporto fra le velocità nei due mezzi. In questo caso si ha riflessione totale e si raggiungono le condizioni per prendere in considerazione anche le onde di interfaccia (*head waves*), utilizzate nel metodo sismico a rifrazione. Infatti, per la legge di Snell, quando l'angolo del raggio trasmesso (α_t) raggiunge il valore di $\pi/2$ si ha: $\text{sen}\alpha_c = V_1/V_2$ e anche $\alpha_c = \text{sen}^{-1}(V_1/V_2)$.

In **fig. 10** sono mostrate la posizione di una sorgente, la rifrazione all'interfaccia fra lo strato superficiale (0) e il primo strato consolidato (1), la riflessione all'interfaccia (1, 2), le onde superficiali con il loro moto retrogrado, la freccia che indica le onde dirette che vanno dalla sorgente ai sensori investendo solo lo strato (0), l'onda acustica che si propaga in aria e infine le riverberazioni (riflessioni multiple al tetto e alla base di strati sottili) in prossimità dei ricevitori. L'onda in aria, generata alla sorgente e avente una velocità di propagazione di 340 m/s, costituisce un importante disturbo che può mascherare gli arrivi degli echi, specie nelle acquisizioni ad alta risoluzione per obiettivi prossimi alla superficie.

Nella moderna acquisizione sismica, ogni punto di ricezione è normalmente costituito da gruppi di sensori (geofoni a terra o idrofoni in mare) per aumentare la sensibilità del sistema di acquisizione e migliorare il rapporto segnale/rumore. I gruppi possono essere spaziati di qualche decina di metri e i profili possono essere lunghi più chilometri. Nei rilevamenti terrestri il principale rumore generato dalla sorgente è costituito dalle onde superficiali. Si può cercare di attenuare questa propagazione orizzontale rispetto ai segnali riflessi (verticali) mediante opportuna disposizione dei geofoni sul terreno all'interno dei gruppi.

Eventi anomali importanti sono le diffrazioni e le cosiddette multiple. Le diffrazioni avvengono quando il fronte d'onda incontra brusche discontinuità litologiche o geologiche, che si comportano come sorgenti secondarie che diffrangono l'energia incidente, disperdendola. Sono considerate rumore nella sezione sismica, che può essere corretta e ripulita nella fase di elaborazione mediante l'applicazione del cosiddetto processo di migrazione (**fig. 11**).

Le multiple si hanno quando l'onda simica è riflessa più di una volta. Si distinguono in multiple a percorso

fig. 11. Schema della generazione e del riconoscimento di immagini di diffrazioni da discontinuità.

fig. 10. Raggi rifratti, riflessi, segnali multipli e rumori generati dalla sorgente.

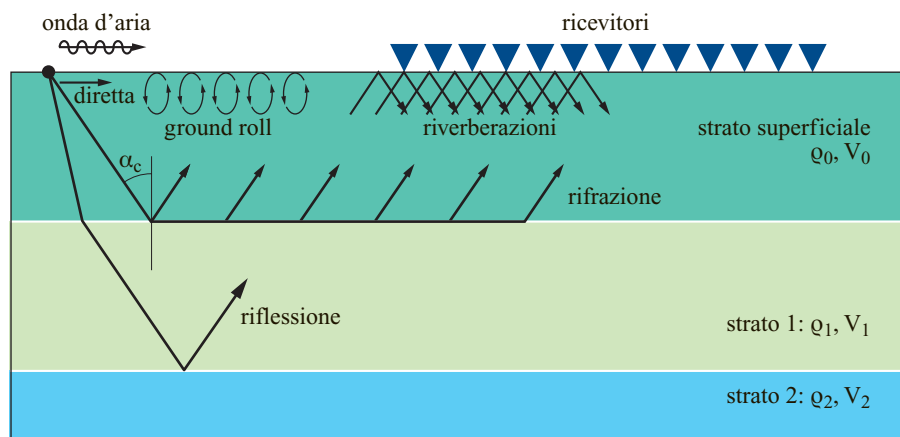
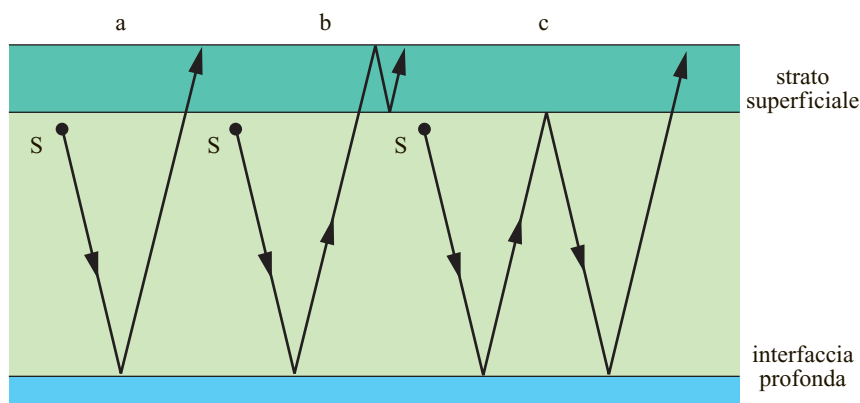



fig. 12. Riconoscimento di alcuni tipi di multiple.

lungo e multiple a percorso corto (**fig. 12**). In quest'ultimo caso esse si presentano come coda degli eventi primari, con il risultato di mascherare i dettagli che si vogliono investigare e conseguente riduzione della risoluzione. Vi sono varie procedure atte a limitare l'effetto delle multiple, in particolare quella relativa alla somma di più eventi che illuminano uno stesso punto in profondità partendo da posizioni (angoli) diverse, oppure l'applicazione di filtri inversi (di deconvoluzione). La fig. 12 mostra una schematizzazione della generazione di alcuni tipi di multiple nel caso di: *a*) riflessione semplice; *b*) riflessione con multipla a corto periodo generata entro uno strato superficiale; *c*) multipla a lungo periodo.

Il mezzo in cui le onde si propagano influenza le loro ampiezze, altera il contenuto di frequenza che le caratterizza e agisce sulla fase delle varie componenti, deformandone l'aspetto. Una parte dell'energia è dissipata all'interno della Terra perché convertita principalmente in calore (l'energia decresce esponenzialmente con i tempi di percorso). Il risultato consiste nell'assorbimento delle frequenze più alte e nella perdita di risoluzione.

Generazione dei segnali nel rilevamento sismico

In sismica si illuminano le strutture geologiche del sottosuolo inviando segnali generati da sorgenti di energia controllate. A terra si possono usare sorgenti impulsive quali, per esempio, il brillamento istantaneo di cariche di dinamite (da pochi grammi per alte risoluzioni e obiettivi superficiali fino a 30 kg per l'esplorazione petrolifera profonda o dove i terreni siano ritenuti sordi alla rilevazione dei segnali). Le cariche vengono poste in pozzetti perforati a profondità da 3 fino a 30 m, a seconda della quantità di esplosivo impiegato e nel rispetto delle condizioni di sicurezza e del miglior accoppiamento con il terreno, con controllo del rumore generato. Il brillamento è telecomandato via radio dalla stazione di registrazione, avendo cura di calcolare in modo preciso l'istante di scoppio. L'energia utile ottenuta dall'esplosione di una carica non supera il 10% dell'energia liberata; il resto viene speso nella deformazione della cavità di scoppio, nella generazione di onde superficiali, nell'assorbimento selettivo in frequenza. In genere più il mezzo in cui opera la sorgente è elastico, più alto sarà il contenuto in frequenza dell'ondina che caratterizza la sorgente. L'ampiezza dell'impulso generato dipende dalla quantità di carica Q (proporzionale a $Q^{1/3}$) e così anche l'ampiezza della banda di frequenze del segnale.

Un'altra sorgente di energia utilizzata è rappresentata dai vibratori, pesanti veicoli, che producono oscillazioni meccaniche controllate e applicate a masse solidali a piastre premute contro il terreno. Essi rappresentano quindi sorgenti superficiali non impulsive e creano treni d'onda (di durata da 7 fino a 30 s). I vibratori trasmettono al terreno vibrazioni sinusoidali a frequenza variabile, riconducibile a un segnale convenzionale, proveniente da una sorgente a impulsi, solo dopo l'applicazione di procedure di correlazione incrociata fra il segnale emesso dalla sorgente (registrato a ogni energizzazione) e la traccia sismica registrata, che comprende la sovrapposizione di molti treni di onde, ciascuno dei quali riflesso dalle discontinuità. I vibratori vengono impiegati in batterie fino a sei-otto unità operanti in modo sincrono.

Nell'acquisizione marina la sorgente usata è rappresentata da cannoni ad aria compressa, che agiscono con un'iniezione improvvisa in mare di una bolla d'aria compressa (si opera con pressioni di 170 bar o superiori), a profondità da 3 a 10 m. Si impiegano batterie di cannoni (fino a più di 30), di diversa capacità, opportunamente sincronizzati. La sincronizzazione può essere mirata all'allargamento della banda di frequenza (in questo caso la sincronizzazione è sul primo impulso), oppure a raggiungere la massima penetrazione possibile (in questo caso la sincronizzazione è sul primo impulso di bolla). L'aria iniettata costituisce infatti una bolla che si espande finché la pressione idrostatica non riprende il sopravvento e quindi implode e ripete questo ciclo di oscillazione fino a raggiungere la superficie e liberarsi in aria. L'impiego di queste batterie di cannoni richiede l'installazione

sulla nave di compressori e di serbatoi per l'aria compressa, per assicurare la quantità d'aria necessaria e la ripetibilità degli scoppi entro pochi secondi. L'intensità di queste sorgenti si misura in bar sulla sfera di raggio 1 m dal centro sorgente e dipende dai litri d'aria iniettati allo scoppio e che possono essere superiori a 100 l, con cannoni che liberano, ognuno, da 0,5 a 5 l.

Nella progettazione dei rilievi l'ottimizzazione della sorgente viene eseguita in considerazione della profondità dell'obiettivo da investigare, del rapporto segnale/rumore, dell'impatto ambientale e dei costi.

Registrazione dei segnali sismici

Un rilievo sismico è costituito da un gran numero di punti di scoppio che sono allineati insieme ai sensori lungo profili (sismica 2D) o all'interno di un'area (sismica 3D).

Durante la progettazione di un rilievo è necessario tener conto dell'obiettivo geologico perché la sua presunta profondità condiziona i parametri geometrici. Un altro fattore riguarda le informazioni sulla trasmissività dei mezzi in cui si vuole operare. È opportuno, infatti, considerare l'attenuazione dell'energia per divergenza sferica, che dipenderà dalle velocità attese nell'area della prospezione; la ripartizione dell'energia per riflessioni o conversione P-S con diminuzione dell'energia disponibile per la trasmissione verso obiettivi profondi; l'energia accumulata nelle multiple con possibile mascheramento dei segnali e quindi la ricerca di soluzioni nell'acquisizione per evitarle o per favorire la loro rimozione in fase di elaborazione dei dati. Il mezzo potrà poi favorire la dispersione dell'energia, se è costituito da strutture che danno luogo a diffrazione, oppure potrà attenuare le ampiezze per assorbimento e conversione dell'energia elastica in altre forme, principalmente in calore.

I sensori per i rilevamenti sismici terrestri sono i geofoni, con i quali si effettua la rilevazione dei segnali sismici sfruttando lo spostamento relativo di una bobina mobile, sospesa mediante molle all'interno di un contenitore, rispetto a un magnete solidale con il terreno. Tanto più il magnete sarà spinto nel terreno grazie a una punta fissata alla base del contenitore, tanto migliore sarà l'accoppiamento del geofono con il terreno stesso. La bobina è sospesa con una molla ed è costituita da un filo buon conduttore di corrente. Il magnete si muove all'arrivo dell'onda sismica mentre la bobina (massa inerziale) resta ferma. Il movimento relativo produce una forza elettromotrice e una corrente ridotta sulla bobina, proporzionale al numero di linee di forza del campo magnetico tagliate, vale a dire nell'unità di tempo e alla velocità relativa della bobina rispetto al magnete. Il sensore misura dunque una velocità del moto del terreno che è detta velocità delle particelle. In generale si misura la componente verticale del segnale. Si possono anche impiegare sensori multicomponenti per potere utilizzare la rappresentazione del campo di moto completo. I geofoni sono piantati sul terreno generalmente in gruppi da 12 fino a 24 per ogni punto di ascolto (traccia sismica), con connessioni in serie e in parallelo al fine di mantenere la linearità e di aumentare la sensibilità del dispositivo di ascolto, ovvero il rapporto segnale/rumore.

L'ascolto prevede da qualche centinaio di tracce attivate per ogni punto di scoppio, nei rilevamenti 2D, fino a più di mille nei rilevamenti 3D. Un'opportuna distribuzione dei geofoni attorno a ogni punto di ascolto serve anche per ridurre l'effetto del rumore generato dalla sorgente (ground roll). La distanza fra le tracce è variabile in funzione della profondità dell'obiettivo e della risoluzione orizzontale richiesta (usualmente si opera con distanze da 30 a 50 m).

Nei rilevamenti sismici marini si impiegano gli idrofoni, costituiti da un nucleo di materiale ceramico piezoelettrico che genera una tensione all'arrivo di un impulso di pressione, prodotto nell'acqua dall'onda sismica. Dalle risposte in tensione si risale alle caratteristiche del segnale. Gli idrofoni sono montati entro un cavo galleggiante, trainato da pochi ad alcuni metri di profondità, sempre con più unità per ogni singola traccia. Un cavo sismico può essere lungo fino a 10 km, al traino di navi opportunemente attrezzate, ed è mantenuto stabilmente a profondità da 5 fino a 20 m, a seconda degli obiettivi del rilevamento.

Nelle prospezioni 3D il dispositivo sismico è costituito da almeno due cavi (lunghi di solito non più di 8.000-10.000 m) e da più batterie di sorgenti (una per la sismica 2D, generalmente due per la sismica 3D).

Il posizionamento del sistema di acquisizione terrestre lungo profili, che possono raggiungere svariati chilometri, è eseguito da una squadra topografica utilizzando il rilevamento satellitare nella modalità differenziale. Nelle valli molto strette e nelle zone boschive, ove il segnale del satellite è mal ricevuto, si deve ricorrere alla strumentazione topografica classica. In mare si ricorre a sistemi che integrano le informazioni da satellite con le indicazioni di rotta e di velocità della nave e con il controllo automatico delle coordinate dei punti di energizzazione e delle distanze prefissate tra di essi.

L'organizzazione delle operazioni prevede geometrie di energizzazione-registrazione tali da favorire l'illuminazione multipla di punti in profondità (copertura). Uno schema è mostrato in **fig. 13**, ove è indicata la posizione in superficie di una sorgente e di un dispositivo di registrazione costituito da 24 tracce. I raggi indicano la propagazione dell'energia che, per strati piani e paralleli e mezzi omogenei, raggiunge in profondità il punto a distanza intermedia fra sorgente e ricevitore. La distanza fra i punti illuminati in profondità sarà pari alla metà della distanza fra le singole tracce in superficie. Spostando conformemente sorgente e dispositivo di ascolto si può ottenere lo schema di copertura indicato in fig. 13.

L’allineamento *a* indica i punti del sottosuolo illuminati da più punti di scoppio. I segnali relativi allo stesso punto di sottosuolo illuminato vengono sommati per migliorare il rapporto segnale/rumore (con 24 tracce, effettuando l’energizzazione a intervalli pari alla distanza in superficie fra le tracce, si illumina lo stesso punto in profondità fino a 12 volte o, come si dice, ‘in copertura 12’). L’allineamento *b* riguarda punti in profondità che sono stati registrati da sensori posizionati nello stesso punto in superficie, dove gli echi registrati sono influenzati da natura, proprietà e spessori degli strati più superficiali, generalmente alterati (strato aerato) e con basse velocità di propagazione delle onde sismiche (tutti questi subiranno la stessa correzione per la posizione dei sensori, detta correzione statica). L’allineamento *c* si riferisce a punti in profondità che sono stati registrati da sensori posti alla stessa distanza dalla sorgente e che saranno soggetti alla stessa correzione dinamica.

Nell’acquisizione sismica terrestre, scoppi e punti di registrazione vengono riferiti sempre a un piano comune di riferimento; gli spostamenti in tempo, necessari per queste equalizzazioni, sono ricavati con acquisizioni e modellizzazioni proprie della sismica a rifrazione e costituiscono le ‘correzioni statiche’ con cui si valutano spessori e velocità dello strato più superficiale (areato) e tempi di attraversamento necessari per le correzioni dei punti di scoppio e di registrazione. Le correzioni statiche richiedono spesso misure dedicate, effettuate con stendimenti utili per la rifrazione a piccola profondità, oppure possono trarre vantaggio dalla misura delle velocità mediante energizzazioni a diverse profondità in pozzetti appositamente perforati e registrazioni in superficie.

La prima rivoluzione nelle tecniche di acquisizione e nell’elaborazione dati si è avuta con l’introduzione delle tecniche digitali negli anni Sessanta. Una seconda rivoluzione si è verificata negli anni più recenti con il passaggio a 24 bit nella conversione A/D (analogico/digitale), utilissimi per aumentare la dinamica dei registratori e per il controllo delle escursioni delle ampiezze del segnale e del rumore. L’escursione dinamica di un sistema di registrazione è definibile come il rapporto fra il segnale più grande che il registratore può trattare entro il suo campo di linearità e il segnale più piccolo (corrispondente al livello del rumore elettronico dello strumento) che esso può riconoscere. L’escursione è misurata sul segnale analogico in ingresso A_2 ed è espressa in decibel sul livello del rumore A_1: $20 \log_{10} (A_2/A_1)$. Poiché l’ampiezza del segnale registrato è funzione della distanza sorgente-ricevitore (specie per l’onda diretta e per le onde superficiali) e/o della profondità del riflettore, prendendo come riferimento un sensore prossimo alla sorgente, è possibile prevedere per i sensori più lontani (a 5-8 km) un’attenuazione di 70 dB per divergenza sferica, 20 dB per ripartizione dell’energia alle interfacce e 20 dB per i fenomeni di assorbimento e dispersione, per un totale di 110 dB di attenuazione. Occorre osservare che è possibile tentare il recupero del segnale immerso nel rumore ambientale se si ha un rapporto fra le loro ampiezze non inferiore a 20 dB. In conclusione, è necessario un sistema di registrazione che abbia la possibilità di trattare ampiezze pari ad almeno 130 dB. L’escursione dinamica istantanea è controllata dal numero di bit a disposizione del convertitore A/D e un registratore con 24 bit può mettere a disposizione 144 dB di escursione dinamica.

I sistemi di registrazione comunemente impiegati a terra consistono di unità remote che possono gestire uno o due canali d’ingresso, su ognuno dei quali confluiscono i segnali raccolti da gruppi di 12 o più geofoni collegati fra di loro in serie e in parallelo, condizioni obbligatorie per migliorare la sensibilità di ogni punto di ascolto mantenendo sotto controllo le caratteristiche di linearità nella risposta dei sensori. Ogni unità remota incorpora

fig. 13. Copertura dei punti in profondità.

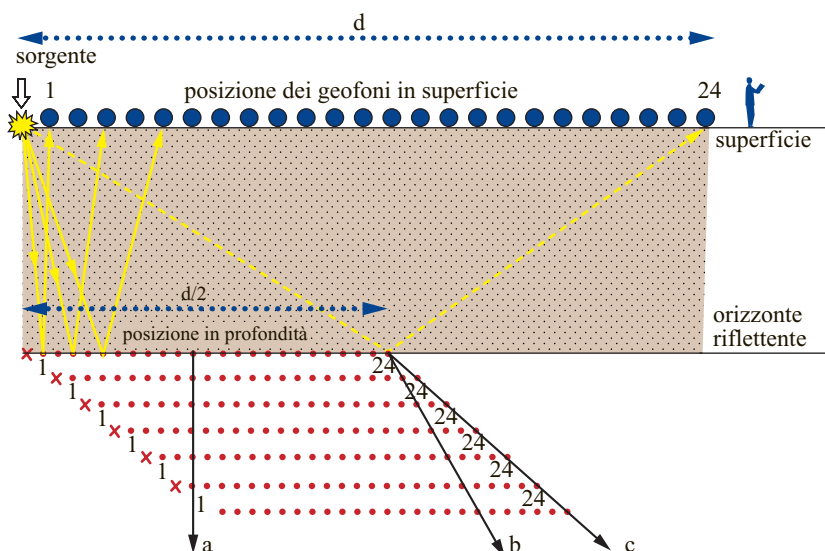
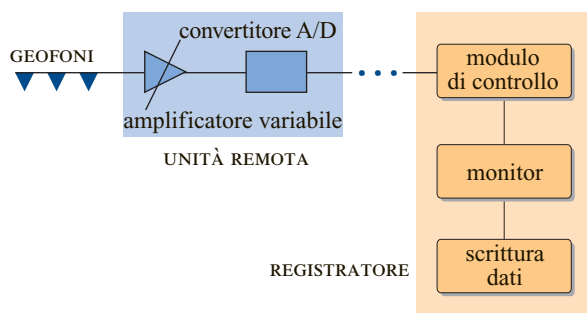



fig. 14. Schema delle strumentazioni di acquisizione e registrazione dati.

eventuali filtri, analogici o digitali, imposti dal passo di campionamento adottato, un amplificatore a guadagno variabile per controllare ampiezze troppo grandi o troppo piccole in modo da mantenere il livello di uscita entro limiti determinati e accuratamente monitorati, un convertitore A/D, una memoria di transito per i dati digitalizzati. Il segnale registrato viene inviato, generalmente via cavo, a un registratore, ove è installato un modulo di controllo di tutte le operazioni da effettuare in campagna e in particolare delle sequenze dei punti di energizzazione e di ascolto, con gli strumenti per le calibrazioni, i dispositivi per la trasmissione dei comandi alle unità remote e la raccolta sequenziale dei dati digitalizzati. Vi sono poi installate unità periferiche per il monitoraggio di ogni energizzazione e per l'immagazzinamento finale delle registrazioni. I collegamenti e la trasmissione dei dati sono effettuati via cavo, oppure via radio, con fibra ottica, con sistemi laser, via satellite.

In **fig. 14** è mostrato lo schema della strumentazione di acquisizione con un'unità remota. In **fig. 15** è illustrato un esempio di restituzione per il controllo di uno scoppio registrato da 120 canali con lo schema della propagazione dell'energia e degli eventi riflessi da interfacce di assegnati coefficienti di riflessione ($R_{1,2}$; $R_{2,3}$). All'aumentare della distanza dalla sorgente (offset) i tempi di riflessione (tempi di andata, dalla sorgente, e di ritorno, ai geofoni) si allungano in funzione dell'aumento del percorso dell'onda. Le curvature, osservabili nelle correlazioni laterali degli eventi riflessi, seguono l'andamento di iperboli controllate dai tempi di riflessione, dalle distanze dalla sorgente e dalla velocità di propagazione nel mezzo. In fase di elaborazione, tali curvature devono essere corrette una volta definite le velocità di propagazione del disturbo sismico. In **fig. 16** è riportata la stessa registrazione di fig. 15, con l'indicazione dei primi arrivi rifratti comprensivi delle loro riverberazioni in corrispondenza dello strato più superficiale, della traccia del disturbo riferibile alla propagazione di energia acustica in aria, del cono delle onde superficiali e dell'effetto di mascheratura sui riflettori $R_1 \dots R_5$ di tutti questi rumori.

Le operazioni da effettuare in campagna richiedono inoltre l'impiego di mezzi speciali di perforazione e per il trasporto delle persone e della strumentazione. In situazioni di topografia accidentata, o comunque con difficoltà di accesso, si possono anche impiegare elicotteri per movimentare persone, materiali e perforatrici elitrasportabili, al fine di salvaguardare la regolarità del rilevamento.

Durante la fase di acquisizione, è essenziale un continuo e preciso controllo di qualità, con l'approntamento

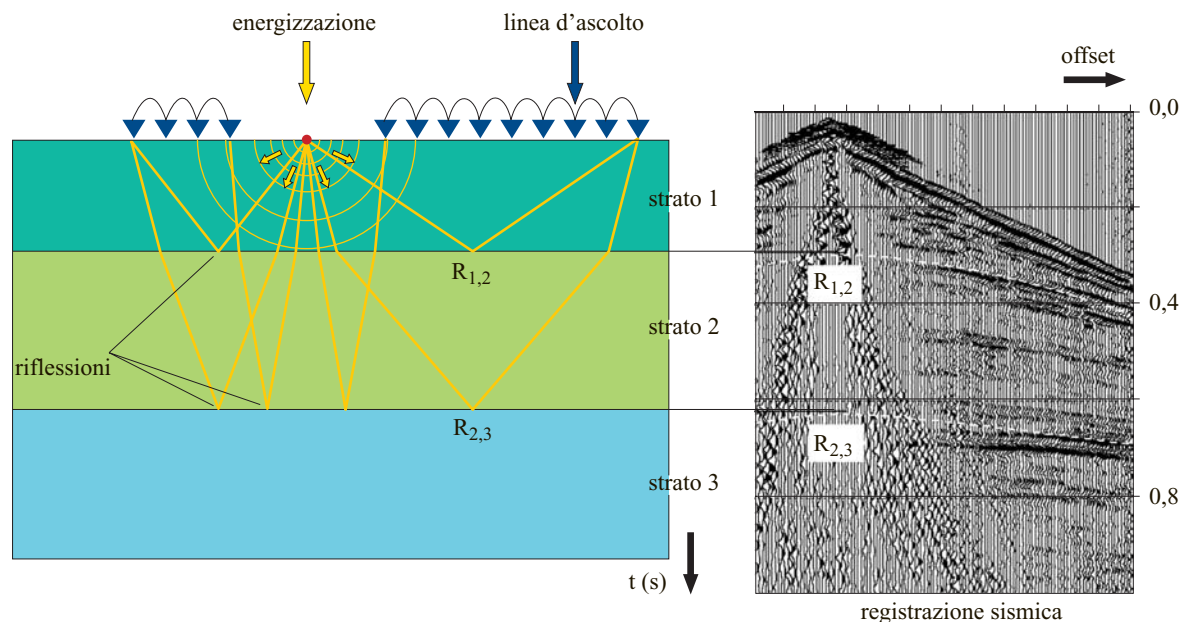



fig. 15. Monitoraggio in acquisizione.

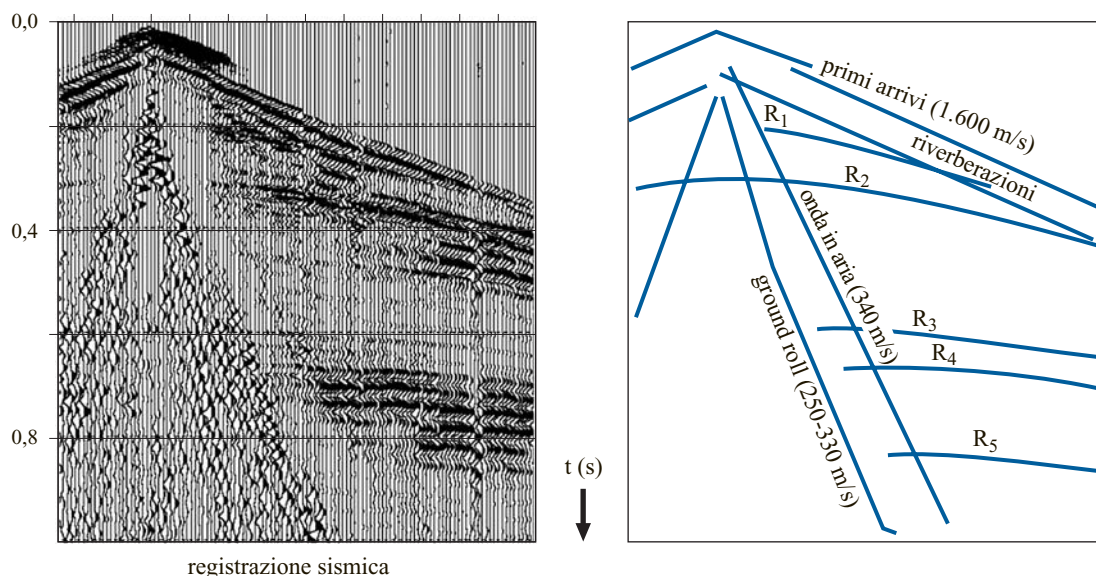



fig. 16. Riconoscimento nel monitor di riflettori e di rumori generati dalla sorgente.

di un ufficio *in loco*, provvisto di calcolatori e di programmi in grado di effettuare anche l'elaborazione preliminare delle sezioni sismiche. L'impiego di macchinari e strumentazioni costosi e la complessità sempre maggiore delle operazioni da effettuare richiedono personale tecnicamente ben preparato e il controllo continuo dell'efficienza delle apparecchiature e delle procedure adottate.

Fra il progetto e la sua realizzazione effettiva si sovrappongono spesso vincoli ambientali, problemi di accesso alle proprietà private e di sicurezza. Per non rinunciare alla qualità, ogni modifica rilevata in campagna deve essere confrontata con la necessità di mantenere un buon rapporto segnale/rumore. Il controllo è di importanza essenziale nei rilevamenti 3D in cui sono interessate aree ampie decine di km^2 e in cui le variazioni rispetto al piano teorico iniziale sono all'ordine del giorno. Lo sviluppo delle tecniche 3D è stato favorito dal numero dei canali che un sistema di acquisizione può gestire, grandemente aumentato con il progresso delle tecnologie elettroniche. Possono essere impiegati vari dispositivi di distribuzione in campagna dei punti di registrazione e dei punti di scoppio (Cordsen *et al*., 2000). Considerando i notevoli costi e la complessità delle operazioni, ogni rilievo sismico viene preceduto da un accurato studio di fattibilità volto, fra l'altro, a definire le distribuzioni ottimali delle linee dei geofoni e di energizzazione (controllo degli offset massimi e minimi, degli azimut, delle coperture e delle dimensioni di ogni areola illuminata dai fronti d'onda in sottosuperficie, chiamata *bin* e correlata al grado di risoluzione che si può ritenere ottimale per il rilevamento, ecc.). I dati ottenuti costituiscono alla fine un volume che può essere analizzato (sezionato) al calcolatore nei più svariati modi, secondo qualsiasi direzione nello spazio (sezioni verticali) e qualsiasi livello lungo l'asse dei tempi di riflessione (sezioni orizzontali) (Bertelli *et al.*, 1993) .

Gli sviluppi più recenti nel settore riguardano la sismica quadridimensionale (4D), l'acquisizione a quattro componenti (4C) e gli studi sull'anisotropia. Il metodo 4D richiede la ripetizione del rilevamento 3D dopo qualche anno (l'intervallo di tempo rappresenta la quarta dimensione) per controllare eventuali cambiamenti subiti da un campo a gas o a olio, come la variazione dei fluidi che saturano i pori (per esempio, la variazione del contatto acqua-olio) e la pressione nei pori. Questi indici si osservano nella variazione delle ampiezze degli eventi riflessi dalle stesse interfacce. Nella prima indagine si perviene alla conoscenza dell'assetto del sottosuolo, nella seconda si possono osservare le variazioni conseguenti agli interventi sui fluidi che saturano i pori.

Alcuni giacimenti possono essere meglio identificati e monitorati registrando anche le onde S. Le onde S possono essere, infatti, più sensibili al contrasto di impedenza per certe interfacce, che così risulteranno meglio risolte rispetto alle immagini ottenute dalle onde P. In pratica si possono acquisire segnali secondo due componenti orizzontali e una verticale, riproducendo anche l'intensità del vettore risultante. Si parla in tal caso di acquisizione 4C (Tatham e McCormack, 1991). Questa acquisizione si può effettuare anche in ambiente marino, utilizzando cavi con i sensori adagiati sul fondo.

Usualmente si tratta il sottosuolo come un mezzo eterogeneo ma isotropo. Il passo verso l'anisotropia nei rilevamenti 4D e 4C è legato alla necessità di tenere conto delle variazioni della velocità con la direzione (variazione azimutale), oppure con la stratificazione secondo

la verticale (mezzo trasversalmente isotropo), che porta a valori di velocità orizzontali superiori a quelli verticali (trasversali alla stratificazione).

Rilevamento sismico a rifrazione

Il metodo a rifrazione è stato il primo a essere impiegato nell'esplorazione sismica dei giacimenti petroliferi, con lo scopo di individuare l'estensione del tetto dei duomi salini negli Stati meridionali degli USA, ma anche l'andamento di estese formazioni geologiche costituenti la copertura di serbatoi di olio in Iran, negli anni Venti del 20° secolo.

Attualmente viene preferito il metodo a riflessione perché fornisce una maggiore quantità di informazioni sotto forma di immagini. L'industria petrolifera utilizza la sismica a rifrazione unicamente per lo studio degli strati più superficiali, in particolare nei rilievi terrestri, al fine di correggere la loro influenza sui tempi di propagazione degli eventi riflessi a causa dell'estrema variabilità in spessori e velocità che li caratterizzano e che possono deformare la rappresentazione in tempo degli orizzonti profondi nella sezione (x, t). Gran parte della qualità delle sezioni sismiche dipende infatti dalla buona valutazione delle correzioni statiche.

Esistono altre situazioni per le quali la sola riflessione non può fornire risultati univoci: è il caso, per esempio, di molte prospezioni marine nelle quali si fa uso di OBS (Ocean Bottom Seismometres) e di riflessioni a grande angolo e delle rifrazioni collegate. L'interpretazione si effettua analizzando eventi a riflessione totale, a distanze dalla sorgente dipendenti dall'angolo critico di incidenza sull'interfaccia esplorata, e osservando le rifrazioni dalla stessa interfaccia; questa sarà caratterizzata dalle ampiezze delle riflessioni a grande angolo e dalle velocità ottenute dalle dromocrone secondo il metodo a rifrazione.

La velocità di propagazione delle onde sismiche all'interno dei corpi rocciosi è dell'ordine di poche centinaia di m/s per gli strati superficiali e di alcune migliaia di m/s per i livelli in profondità, ove i pori sono saturati in acqua (tavola d'acqua). Nell'acqua la velocità è di 1.500 m/s, nei sedimenti compattati sale rapidamente con la profondità a 2.000 m/s e supera spesso i 3.000 m/s. Le formazioni carbonatiche hanno velocità dell'ordine dei 5.000 m/s: 5.800 per le dolomie e fino a più di 6.000 m/s per le anidriti. Il basamento cristallino ha velocità di circa 6.000 m/s, le rocce basiche della crosta inferiore raggiungono i 7.000 m/s, mentre 8.000 m/s è la velocità alla base della crosta inferiore, tetto del mantello superiore.

Nel metodo sismico a rifrazione si considerano le onde criticamente rifratte con energia che è trasportata come onda di testa all'interfaccia fra un mezzo più veloce e uno strato sovrastante più lento. Ogni punto dell'interfaccia può ritrasmettere energia al mezzo più lento.

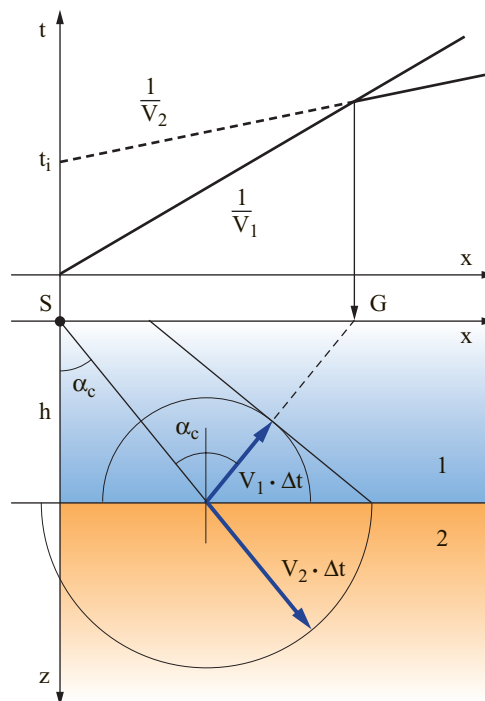



fig. 17. Rifrazione a un'interfaccia.

Una spiegazione semplice del meccanismo è data dal principio di Huygens, che afferma che ogni punto di un fronte d'onda rappresenta una sorgente secondaria di onde sferiche e che il successivo fronte d'onda è formato dall'inviluppo di tutte le onde sferiche così generate.

Si chiamano *dromocrone* le curve in un diagramma (x, t), luogo dei punti corrispondenti ai primi arrivi su sismogrammi distribuiti incrementando la distanza x. Le dromocrone mettono in evidenza le onde dirette e gli arrivi rifratti da interfacce che separano sempre strati con velocità maggiore di quelli sovrastanti.

In **fig. 17** è mostrata un'onda P incidente su un'interfaccia con angolo critico α_c. Il punto di impatto diventa sorgente di una nuova onda che si propaga nel mezzo 1 con velocità V_1 e nel mezzo 2 con velocità V_2, più elevata. Nello stesso intervallo di tempo Δt i percorsi nei due mezzi sono diversi ma l'energia generata all'interfaccia costruisce un fronte d'onda che, rilevato in superficie da un'appropriata distribuzione di geofoni (G), permette di valutare la pendenza $1/V$ nel grafico ove sono tracciate le dromocrone (in figura, quella delle onde dirette e quella delle onde rifratte dall'interfaccia). L'estrapolazione dell'onda rifratta fino all'incidenza con l'asse dei tempi fornisce il parametro t_i (tempo intercetto) con cui si calcola lo spessore h dello strato indagato: $h=t_iV_1/2\cos\alpha_c$.

Problemi sorgono quando l'interfaccia è pendente e la velocità misurata sulla dromocrona risulta solo apparente, oppure quando vi sono più interfacce che si intendono

risolvere e quando la morfologia delle interfacce non è più uniforme. In questi casi si deve ricorrere a più scoppi, a profili continui, a scoppi fuori linea per avere ridondanza di dati e coprire tutte le posizioni dei geofoni che possono ricevere eventi dal rifrattore indagato e provenienti da scoppi coniugati.

In **fig. 18** sono illustrate le curve tempo/distanza tipiche per rifrazioni da una superficie pendente che separa due mezzi con velocità $V_2>V_1$. Gli eventi rifratti in questo caso non si allineano secondo velocità reali, ma secondo velocità apparenti definite dall'inclinazione diversificata dei tratti di dromocrona, legata all'angolo di pendenza della superficie, alla velocità V_2 e alla direzione di propagazione del segnale (da *B* verso *A*, o viceversa). Solo le onde dirette sono individuate da pendenze reali $1/V_1$. L'inversione dei dati osservati per ottenere il modello in profondità è un processo laborioso, ma risolvibile con due scoppi coniugati (*A* e *B*) agli estremi della base di registrazione e con la valutazione delle pendenze apparenti delle dromocrone. Si possono infatti ricostruire l'angolo di incidenza critica $i_c=\mathrm{sen}^{-1}(V_1/V_2)$, la pendenza dell'interfaccia α, le profondità h_A e h_B.

Se il rifrattore non è piano, è necessario eseguire dei veri e propri profili a rifrazione, muovendo stendimenti e sorgenti. L'interpretazione si complica quando sono presenti più rifrattori, talvolta ognuno con una propria pendenza. Si può procedere risolvendo la conversione in profondità per il primo rifrattore e da questo, preso come nuovo riferimento, si passa al secondo e così via. In conclusione anche la sismica a rifrazione richiede metodi di elaborazione e di interpretazione mediante modellistica più o meno complessa (Telford *et al.*, 1990), basata essenzialmente sulla ridondanza dei dati osservabili; ciò può favorire anche l'applicazione, sempre più comune, di tecniche tomografiche per la restituzione diretta delle strutture velocità-profondità.

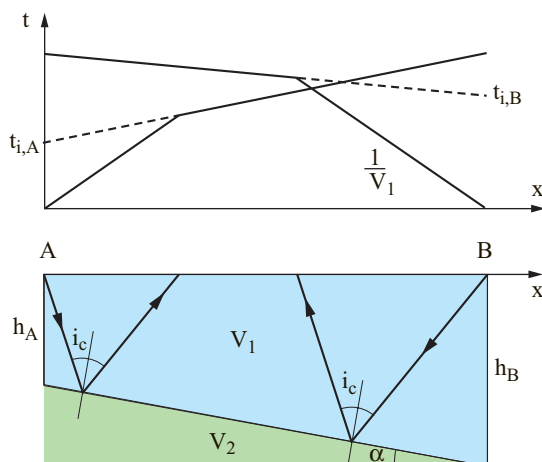



fig. 18. Strato pendente e scoppi coniugati.

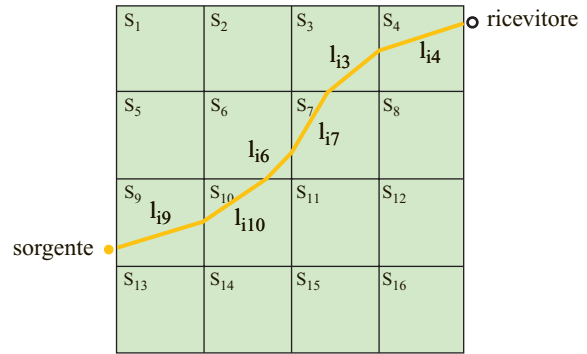



fig. 19. Percorso del raggio dalla sorgente al ricevitore attraverso un mezzo suddiviso in celle.

In tomografia si utilizza il parametro *slowness*: $s(x)=1/V(x)$, che viene introdotto nel modello che descrive il mezzo. Il modello è suddiviso in celle, più o meno regolari, caratterizzate ognuna dal suo parametro $s(x)$. La misura dei tempi di arrivo *t* sarà funzione della distribuzione delle velocità, l'incognita del problema, e il raggio, nel suo percorso dalla sorgente al ricevitore (**fig. 19**), è controllato a ogni limite della cella dalla legge di Snell ovvero dal principio di Fermat, perché i raggi si propagano secondo il cammino *l* che percorrono nel tempo più breve. Il tempo di percorrenza è $t_i=\Sigma_j l_{ij} s_j$ (con riferimento alla fig. 19, *j* va da 1 a 16); in termini matriciali tale relazione si scrive: $\mathbf{t}=\mathbf{L}\,\mathbf{s}$, ovvero: $\mathbf{s}=\mathbf{L}^{-1}\,\mathbf{t}$. Poiché **L** non è invertibile e dipende da **s**, il problema non è lineare. Con metodi iterativi e varie approssimazioni si può tuttavia trovare la soluzione. Questo schema di procedura è applicabile anche a eventi riflessi, sempre al fine di ottenere una distribuzione velocità-profondità.

In **fig. 20** sono rappresentate le dromocrone e la successiva elaborazione tomografica per un profilo a rifrazione: il caso si riferisce a uno stendimento di 24 tracce con geofoni singoli a distanza di 2 m, energizzazione con cannoncino esplodente pallottole in pozzetti di qualche decina di centimetri, scoppi anche fuori dallo stendimento, ma in linea con esso, per una maggiore ridondanza nei dati rifratti in profondità. Le celle sono quadrati di 1 m per 1 m e le velocità rilevate sono rappresentate mediante un pannello di colori. Sono sovraimposti i percorsi fatti da una selezione di raggi che muovono dai punti sorgente e vengono rifratti in funzione delle profondità raggiunte e degli angoli di incidenza e trasmissione definiti dai contrasti di velocità. Il tracciamento dei raggi serve a rappresentare la copertura delle celle e la significatività dell'inversione. La posizione dei punti di scoppio è ben individuata e corrisponde ai punti di partenza dei raggi in superficie. La natura del terreno è rappresentata da flysch eocenico con materiali alterati marnoso-arenacei, da terreno agricolo in prossimità

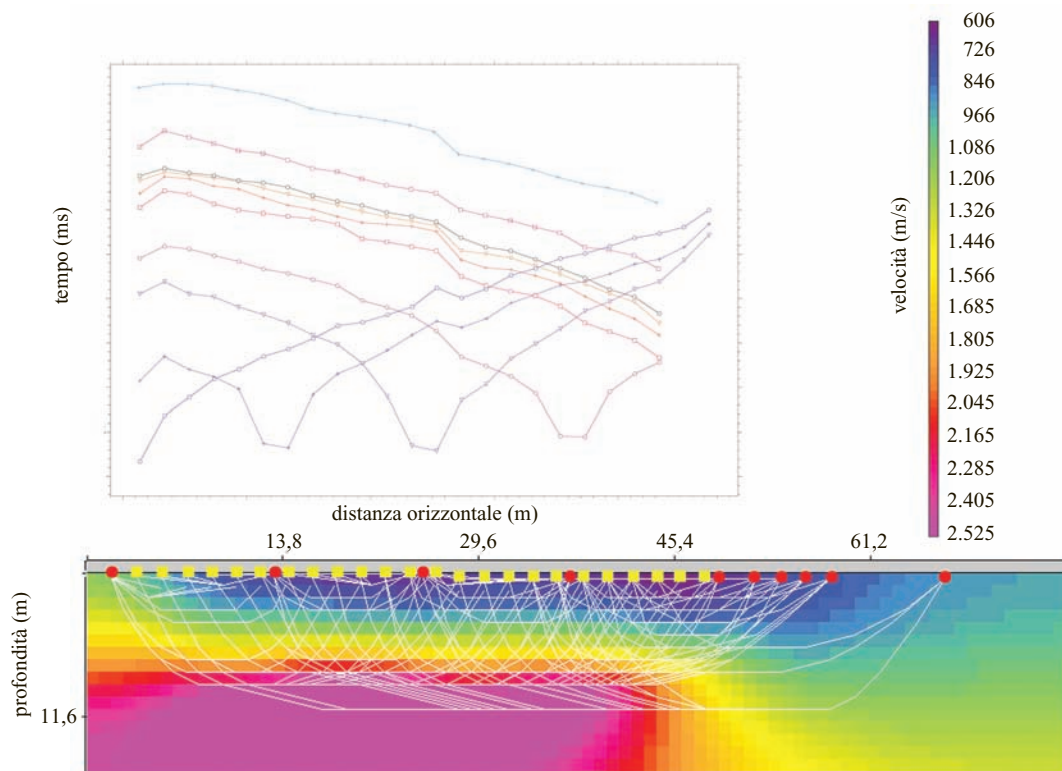



fig. 20. Elaborazione di un profilo a rifrazione mediante modellizzazione tomografica: dromocrone, raggi e velocità rappresentati con un pannello di colori.

della superficie e da banchi di arenarie sottili, alternati, a circa 8 m di profondità.

Elaborazione e trattamento dei dati sismici a riflessione

Con la rivoluzione digitale, la squadra sismica si è trasformata in gruppo di acquisizione dati ed è stato necessario creare centri di elaborazione dotati di potenti calcolatori. I progressi nel campo dell'elaborazione sono stati immediati e sono andati di pari passo con lo sviluppo degli studi teorici e con il miglioramento delle strumentazioni e delle risorse informatiche. Le società di servizio specializzate nell'elaborazione di dati sismici sono inoltre diventate gli utenti principali dei grandi elaboratori per il calcolo. La potenzialità crescente delle stazioni di lavoro e dei personal computer di nuova generazione ha riportato l'elaborazione a stretto contatto con la squadra di acquisizione per le necessità del controllo di qualità.

Nell'ambito dell'elaborazione e del trattamento dei dati sismici, è fondamentale il sismogramma, serie temporale costituita da una sequenza di campioni presi a intervalli di tempo predefiniti (in genere di 2 ms, ma anche di 1 ms, o meno, per l'alta risoluzione). I campioni sono rappresentati dai bit disponibili nel convertitore analogico-digitale (ne sono richiesti generalmente 24) e per ognuno è indicato il valore dell'amplificazione assegnata in registrazione tramite l'amplificatore a guadagno variabile (l'amplificazione ha la funzione di mantenere tutte le ampiezze del segnale su valori sufficientemente elevati, entro i valori massimi che limitano la linearità degli strumenti di registrazione). Il sismogramma costituisce la traccia sismica, corrispondente all'acquisizione di un gruppo di geofoni. La lunghezza in tempo nella prospezione può andare da 5 a 10 s e la quantità di informazioni dipende dal passo di campionamento, dal numero di bit del convertitore e dal numero di tracce attivate per una data energizzazione. Ogni singola registrazione arriva a utilizzare quindi varie decine di megabyte.

Il sismogramma riporta i segnali riflessi (le risposte) dalle interfacce (oggetto della prospezione e i cui tempi di occorrenza non sono prevedibili). Elaborate, interpretate e integrate con altre informazioni disponibili, le risposte sono attribuibili alle variazioni delle proprietà meccaniche del mezzo che danno origine alle riflessioni. Le proprietà del mezzo attraverso cui si propaga l'energia sismica possono variare molto rapidamente e ciò determina un'alterazione dei percorsi dei raggi e una variabilità delle ampiezze del segnale sismico. Queste immagini rappresentano un quadro deformato del sottosuolo e necessitano di un'elaborazione per poter essere analizzate e interpretate.

Gli obiettivi dell'elaborazione possono essere ricondotti ai seguenti: attenuazione del rumore, sia generato dalla sorgente sia ambientale (dovuto, per esempio, all'effetto del vento, alle attività umane o al traffico); rimozione degli effetti del condizionamento del segnale a opera del mezzo in cui si propaga e del sistema di registrazione adottato (operazione che si traduce nel recupero delle ampiezze reali degli eventi sismici osservabili sulla registrazione e nell'incremento della risoluzione temporale o verticale); recupero della corretta posizione dell'energia distribuita lungo la traccia sismica con incremento della risoluzione orizzontale.

Alcune operazioni possono essere iterate fino al raggiungimento di un risultato soddisfacente. In queste fasi, un analista è chiamato ad affrontare più di dieci interventi di valutazione. L'analista, in particolare, deve: selezionare la sequenza delle elaborazioni più appropriate per i dati sismici presi in considerazione, in funzione degli obiettivi geologici della prospezione, dell'ambiente in cui si è operato, dei parametri di acquisizione, delle sorgenti usate (incremento del rapporto segnale/rumore); individuare gli appropriati parametri da definire nell'ambito di ogni processo; valutare il risultato ottenuto e correggere ogni impropria selezione dei parametri.

Le fasi principali dell'elaborazione (Yilmaz, 2001) sono tre e riguardano: l'applicazione di filtri inversi o di deconvoluzione (la deconvoluzione è un processo volto a restituire all'onda sismica la forma che aveva prima dell'azione di filtraggio del sottosuolo); la somma delle tracce che hanno illuminato lo stesso elemento in profondità; la migrazione dei dati dalla loro posizione apparente, nelle immagini sismiche registrate, alla posizione reale (nella sezione in dominio tempi o direttamente nella sezione in dominio profondità ottenute dai processi di migrazione precedenti la stratificazione). Gli altri passi dell'elaborazione servono essenzialmente per preparare i dati e per ottenere i migliori risultati dalle tre fasi principali. Mentre sarebbe opportuno utilizzare come segnale ideale un impulso di durata infinitesima, di fatto si impiega un'ondina controllata in ampiezza e nella banda di frequenze che è possibile generare e osservare al ritorno in superficie degli echi. Le alte frequenze, però, anche se sono contenute nel segnale usato come sorgente, vengono rapidamente assorbite a distanza relativamente breve dal punto di energizzazione.

In **fig. 21** sono illustrate l'ondina di Ricker che simula, per una situazione vicina a quella reale, una sorgente impulsiva e l'ondina di Klauder, che simula una sorgente vibrometrica, confrontata con l'impulso ideale di durata infinitesima. La durata dell'ondina (o la sua lunghezza d'onda in termini spaziali) controlla la risoluzione nella sezione sismica. La risoluzione rappresenta la capacità di distinguere sulla sezione sismica due eventi, separati spazialmente. La separazione verticale è funzione della frequenza dominante nel segnale, cui si associa una lunghezza d'onda λ e corrisponde una regola empirica in base alla quale si possono distinguere orizzonti separati di $\lambda/4$. Considerando, come già si è accennato, che le alte frequenze non penetrano in profondità, si può affermare che la risoluzione diminuisce con la profondità. La separazione orizzontale (r) fra due oggetti da distinguere è controllata dalla spaziatura fra i ricevitori in superficie, ma soprattutto dalla frequenza dominante (f) e dalla velocità (V) dell'ondina segnale sull'obiettivo (posto al tempo di riflessione t); tali grandezze sono legate dalla relazione di Fresnel $r=(t/2f)^{1/2}$. Più in generale il segnale sismico può riconoscere eterogeneità nel mezzo in cui si propaga solo se la sua lunghezza d'onda principale (λ) è minore delle dimensioni lineari (lungo x, y, z) dell'oggetto da individuare. Si hanno in tal caso riflessioni dal tetto e dalla base dell'oggetto secondo le leggi di propagazione dei segnali. Se invece λ è dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni lineari dell'oggetto, questo si comporterà come un punto di diffrazione e disperderà l'onda incidente in tutte le direzioni. Se λ è superiore alle dimensioni lineari dell'oggetto, questo non sarà in alcun modo visto e sarà considerato parte di un mezzo omogeneo, privo di discontinuità.

fig. 21. Ondine caratterizzanti le sorgenti.

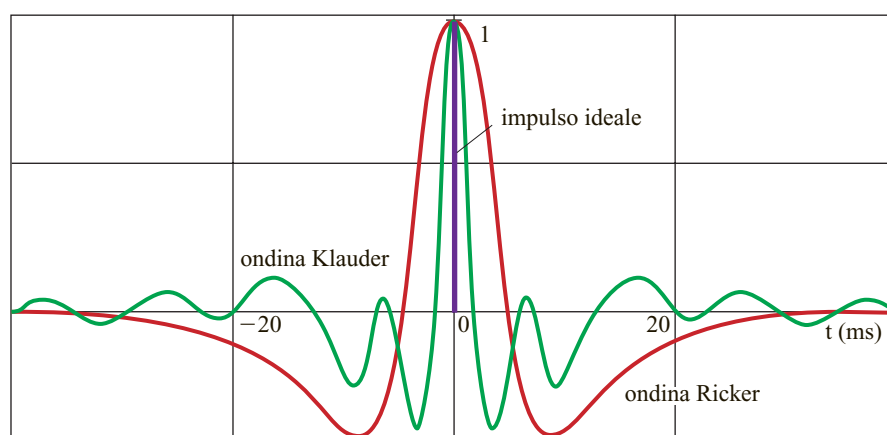
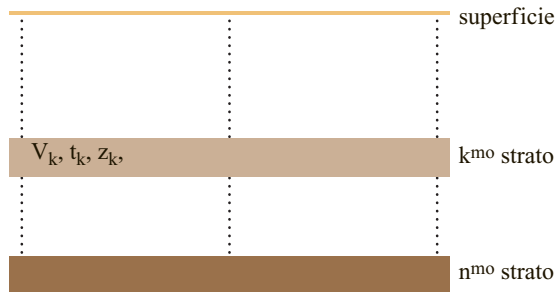



fig. 22. Suddivisione di un mezzo stratificato in intervalli.

Analisi di velocità

Le velocità di propagazione delle onde sismiche sono misurabili con una buona precisione in pozzo. Nell'elaborazione dei dati sismici l'andamento della velocità in funzione dei tempi di riflessione è un'informazione necessaria per correggere il dato e poter effettuare le somme per i punti comuni in profondità; pertanto serve, indirettamente, nell'interpretazione per differenziare le rocce, rivelare la presenza di fluidi e così via.

La velocità di propagazione delle onde sismiche dipende dalle proprietà del mezzo ed è sensibile ai fluidi contenuti nei pori. La porosità (φ) delle rocce sedimentarie è legata alla densità della roccia (ϱ_r), a quella della matrice (ϱ_m) e alla densità dei fluidi contenuti nei pori (ϱ_f) secondo la relazione: $\varrho_r=\varphi\varrho_f+(1-\varphi)\varrho_m$; inoltre è legata alle velocità sismiche nella roccia, nella matrice e nei fluidi presenti (V_r, V_m, V_f) secondo la legge di Wyllie: $1/V_r=[\varphi/V_f]+[(1-\varphi)/V_m]$. La relazione fra densità e velocità è data invece dalla relazione empirica: $\varrho=10^3\ 0{,}31\ V^{0{,}25}$, con V espresso in m/s e ϱ in kg/m^3. Tale relazione è poco utile nella valutazione delle impedenze acustiche e della sequenza delle riflettività, mentre è adoperata nell'inversione gravimetrica che richiede nei modelli densità rapportate a variazioni di velocità sismiche.

La velocità è utilizzata per convertire i tempi di riflessione t (tempi a due vie o di andata e ritorno) in profondità (z). In una sequenza sedimentaria stratificata si ha: $z=V_{media}\,t/2$, con $V_{media}=\Sigma_k V_k\Delta t_k/(\Sigma_k\Delta t_k)$ e $K=1\ldots n$. In **fig. 22** è mostrata la suddivisione di un mezzo stratificato in intervalli caratterizzati da spessori z_k, tempi di attraversamento Δt_k, velocità intervallari V_k. Il fenomeno della propagazione dell'onda dalla sorgente attraverso il sottosuolo per ritornare al ricevitore, posto a una qualsiasi distanza da questa, è però regolato dalla velocità quadratica media V_{rms} [$V_{rms}^2=\Sigma_k V_k^2\Delta t_k/(\Sigma_k\Delta t_k)$] perché i raggi non si propagano in linea retta ma secondo il cammino al quale corrisponde il tempo minimo di percorrenza. Questa velocità è usata, dopo alcune semplificazioni e approssimazioni, per correggere i tempi di riflessione (t) raccolti alla distanza (x) dalla sorgente rispetto al tempo verticale (t_0) con le cosiddette correzioni dinamiche (**fig. 23**). Se V_{rms} è la velocità nel mezzo, allora $t^2=t_0^2\,x^2/V_{rms}^2$ è la relazione che corrisponde a un'iperbole ma che si può semplificare in: $t-t_0=\Delta t=x^2/(2t_0\,V_{rms}^2)$. È questa l'approssimazione parabolica che consente, misurando Δt sui dati osservati, di calcolare la velocità per ogni tempo verticale t_0, essendo x noto dalle geometrie di acquisizione. Le procedure che permettono di valutare per ogni riflettore evidenziato la differenza Δt e quindi una funzione di velocità (in funzione dei tempi di riflessione normali) sono svariate. Viceversa, si può utilizzare la funzione di velocità per effettuare la correzione dinamica dei dati con il risultato di avere ogni traccia in corrispondenza di una sorgente virtuale, con la rappresentazione di tutte le registrazioni riferite ai soli tempi di incidenza normale.

Corretti i dati per i vari Δt, è possibile eseguire la somma (*stack*) di tutti i punti comuni in profondità,

fig. 23. Assemblaggio delle riflessioni che interessano uno stesso punto in profondità illuminato da diverse sorgenti e organizzazione dei dati secondo le distanze (offset) e le differenze Δt nei tempi di arrivo.

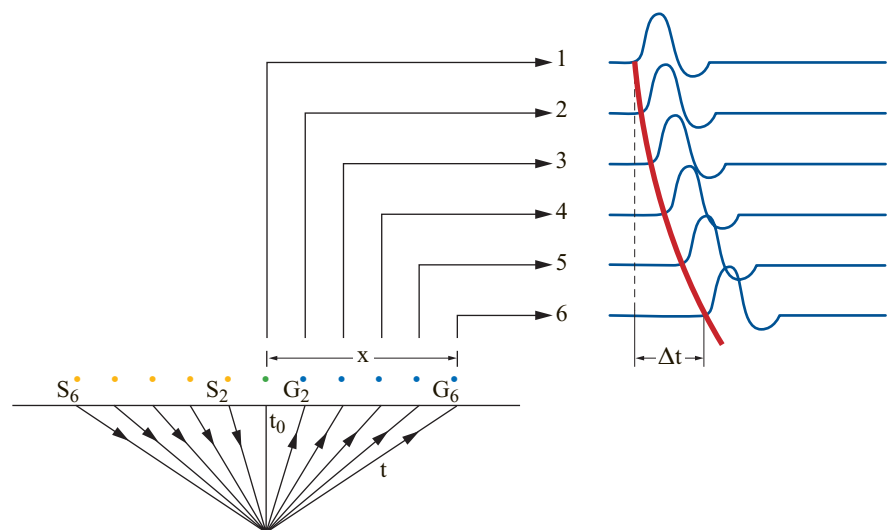
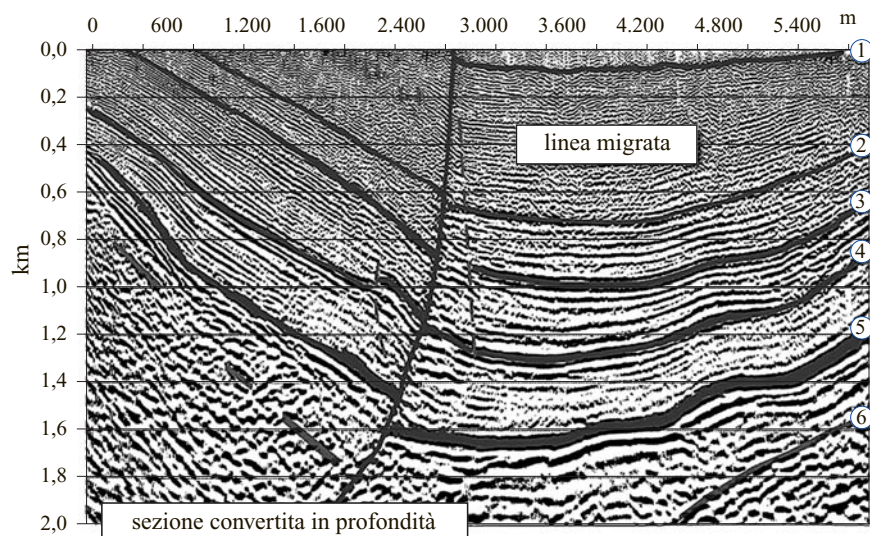
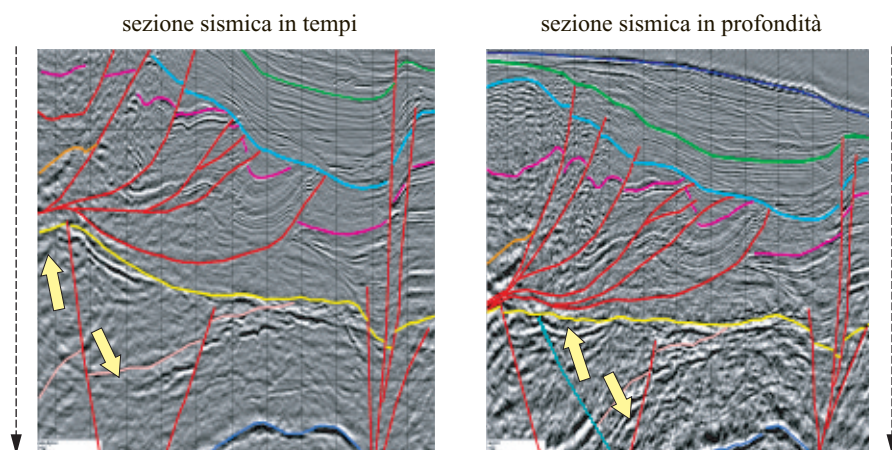



fig. 24. Sezione sismica migrata e convertita in profondità.

illuminati secondo le scelte geometriche di acquisizione (v. ancora figg. 23 e 13). Le analisi di velocità possono dare valori di Δt attendibili per tempi di riflessione relativamente limitati, governati dalle distanze x dalla sorgente (offset) e dai tempi di riflessione fino ai quali è ancora possibile determinare i valori Δt ($t-t_0$ diminuisce con la profondità, ovvero al crescere dei t_0). Trovata una funzione di velocità si può risalire alle velocità di singoli intervalli immaginati come limite di formazioni geologiche tramite la relazione di Dix: $V_N^2=(V_{2rms}^2 T_{N2}-V_{1rms}^2 T_{N1})/(T_{N2}-T_{N1})$, ove gli indici indicano le velocità quadratiche medie per le interfacce 1 e 2 al tetto e alla base dell'intervallo per il quale si vuole valutare la velocità intervallare V_N. Prendendo l'insieme delle velocità intervallari si può calcolare la velocità media e convertire i tempi di riflessione in profondità, come sopra illustrato. Le funzioni di velocità medie mostrano andamenti uniformi con i tempi di riflessione o con le profondità e approssimano la distribuzione delle velocità reali (velocità dei singoli intervalli meglio rilevate da misure in pozzo o con i metodi della sismica a rifrazione) che mostrano spesso variazioni improvvise e forti. La velocità sismica generalmente aumenta con la profondità (z) secondo un gradiente rappresentato da un'equazione del tipo: $V=V_0+kz$, dove k è un parametro dipendente dalle litologie del bacino sedimentario in esame. Solitamente si parte da valori V_0 di 1.500-2.000 m/s per arrivare a V superiori a 5.000 m/s per profondità di qualche chilometro. In **fig. 24** è rappresentata una sezione sismica elaborata e convertita in profondità. Per ottenere la conversione è stato utilizzato un campo con la distribuzione delle velocità medie lungo tutta la sezione. Si può osservare un aumento della lunghezza d'onda in funzione dell'aumento della velocità (essendo queste due grandezze proporzionali) e quindi una diminuzione della risoluzione con la profondità. In **fig. 25** si possono confrontare una sezione sismica in dominio tempi (a sinistra) e una in dominio profondità (a destra).

La deconvoluzione ha per obiettivo l'incremento della risoluzione temporale con il restringimento dell'ondina

fig. 25. Sezione sismica in tempi e in profondità. Le frecce evidenziano lo spostamento degli orizzonti sismici.

propagata nel mezzo e la soppressione delle riverberazioni. Il filtraggio selettivo operato dal mezzo in cui l'onda sismica si propaga produce effetti sulla forma dell'ondina stessa, con un impoverimento generalizzato nel contenuto in frequenza (in particolare delle frequenze più elevate) che va a scapito della risoluzione. I dati mostrano inoltre riverberazioni (le riflessioni multiple) sia in prossimità dell'emissione dell'energia dalla sorgente (per esempio nel caso di riflessione dalla superficie del mare che accompagna l'impulso primario della sorgente e può creare il raddoppio di ogni riflettore), sia in prossimità dei ricevitori o all'interno degli strati. La deconvoluzione opera sulle proprietà statistiche del segnale e permette così di isolare gli echi corrispondenti ai riflettori cercati, di comprimere il segnale a una lunghezza ottimale e di eliminare, nel contempo, le riverberazioni. Questa operazione rende quindi possibile la discriminazione di eventi separati precedentemente indistinguibili.

Per risolvere gli effetti di una propagazione caotica delle onde riflesse da strutture complesse si ricorre alla migrazione, che mira al completo recupero della corretta posizione spaziale dell'energia distribuita sulla sezione sismica, riportando gli orizzonti pendenti nella loro posizione reale. Nella sezione sismica non migrata la corrispondenza fra l'asse dei tempi e l'asse verticale delle profondità esiste solo nel caso di stratificazioni piane e parallele.

In **fig. 26** viene illustrata una schematizzazione del processo che genera le superfici apparenti nella sezione tempi. *A* rappresenta un punto singolo che può generare diffrazioni se investito da un'onda, *S* la posizione della sorgente e del sensore che rileva gli echi. Il raggio che parte da *S* può occupare, dopo il tempo a due vie *t*, una posizione su un cerchio con raggio $(Vt)/2$ che incontra anche il punto *A*. L'eco da *A* è posizionato sulla sezione tempi sulla verticale di *S* al tempo *t* e coincide con *B* (punto di intersezione dell'iperbole con vertice in *A* e del cerchio con centro in *S*). Se invece del solo punto *A* è presente una superficie riflettente, per il principio di Huygens ogni punto della superficie è pensabile come sorgente di curve iperboliche secondarie di diffrazione e l'effettiva sezione tempi registrata nasce dalla sovrapposizione di queste curve. Il processo di migrazione viene chiamato a restituire la posizione reale dei riflettori.

La migrazione rimuove gli effetti di curvature apparenti per le anticlinali e le sinclinali e permette di delimitare spazialmente le strutture geologiche: le forme anticlinali, importanti per il riconoscimento di probabili giacimenti, risultano espanse e allargate nella sezione sismica non migrata o sono solo apparenti quando assegnabili a immagini deformate di sinclinali molto strette poste in profondità. La migrazione, oltre a collocare gli eventi nella loro posizione corretta sul piano della sezione, rimuove le iperboli di diffrazione e focalizza l'onda

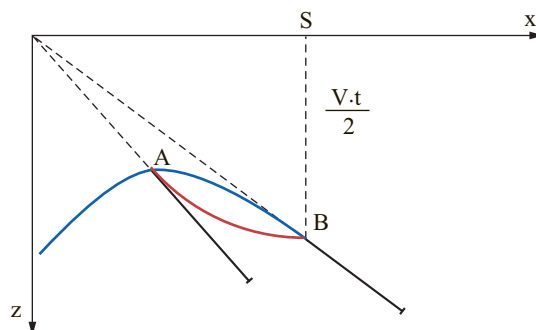



fig. 26. Pendenze vere e apparenti di orizzonti riflettenti.

dispersa. Se il processo viene applicato sui dati prima della somma delle informazioni assegnate nello schema delle coperture ai vari punti in profondità, è possibile risolvere le distorsioni causate da variazioni laterali di velocità nella sezione tempi e restituire i rapporti strutturali reali. I problemi derivano dalle approssimazioni iniziali molto spinte quando si organizzano dati secondo geometrie che devono rispettare una Terra composta da strati piani e paralleli. I punti comuni in profondità finiscono per essere considerati semplicemente come punti medi fra la posizione della sorgente e quella del geofono che ha rilevato il segnale. Muovendo invece i singoli punti riflettenti nella loro posizione reale, questi si possono poi sommare con maggiore attendibilità. A tal fine sono necessarie informazioni dettagliate sulla distribuzione delle velocità, in alcuni casi ottenibili solo con le tecniche della tomografia a riflessione.

La migrazione migliora la continuità, la coerenza e il carattere delle interfacce riflettenti; migliora inoltre la risoluzione verticale e restringe il raggio della zona di Fresnel per la risoluzione orizzontale. Il recupero delle velocità reali viene poi sfruttato per dedurre, in fase di interpretazione, le informazioni litologiche. È opportuno tuttavia tenere sempre presenti anche le sezioni non migrate, in quanto i punti di diffrazione permettono di riconoscere e posizionare i punti di discontinuità (per esempio faglie). Bisogna poi isolare gli eventi che corrispondono a strutture laterali che non giacciono sul piano della sezione e non sono riposizionabili con il processo di migrazione.

Ancora in fig. 24 si osserva un tratto di linea sismica migrata, dopo conversione dei tempi di riflessione in profondità tramite la valutazione di un accurato campo di velocità ottenuto dalle fasi di elaborazione della linea stessa. I numeri da 1 a 6 indicano i seguenti orizzonti interpretati: base dei sedimenti recenti (Olocene), base delle marne pleistoceniche, orizzonte entro le unità del Pliocene (sabbie e marne), tetto del Miocene (sabbie, marne sabbiose), tetto dei carbonati del Miocene, tetto dei carbonati mesozoici. Nella figura si osserva inoltre

la traccia di una faglia inversa (sovrascorrimento) che disloca unità del bacino sedimentario fino alla superficie. Gli orizzonti sono stati tarati con le stratigrafie di un pozzo perforato nell'area e correlati con una maglia di altri profili sismici. La linea è a risoluzione relativamente elevata, con 120 canali di ascolto posti a intervalli di 15 m, energizzazione con scoppi di cariche di dinamite a intervalli di 60 m con circa 300 g, profondità di foro di 5-10 m, copertura 15 (cioè, come si è detto, quante volte uno stesso punto del sottosuolo viene illuminato durante un'acquisizione sismica).

Misurazioni derivate da dati sismici possono migliorare la comprensione di alcuni aspetti, come lo studio delle ampiezze delle riflessioni, o analisi delle immagini, finalizzato a individuare le proprietà petrofisiche delle unità sedimentarie. Le proprietà petrofisiche includono la porosità, la permeabilità, la pressione dei fluidi nei pori, la saturazione dei diversi fluidi. Di questi studi fa parte l'analisi delle ampiezze delle riflessioni da una data interfaccia in funzione dell'offset (AVO), ovvero dell'angolo di incidenza. Individuata una struttura con appropriate caratteristiche geologiche che giustifichino l'ipotesi della presenza di idrocarburi, si può infatti ricorrere a un'analisi più dettagliata sulle ampiezze delle riflessioni e ottenere informazioni indirette dai dati sismici sulle proprietà elastiche dei sedimenti e dei fluidi compresi nella struttura. Si tratta in particolare di stabilire, tramite l'analisi delle ampiezze, se una roccia satura in idrocarburi può differenziarsi da una roccia identica ma satura d'acqua. La velocità delle onde di taglio, in prima approssimazione, non dipende dal fluido contenuto nello spazio poroso, al contrario della velocità delle onde compressionali, che sono invece influenzate e regolate dal tipo di fluido presente.

Definendo la velocità per le onde P e quella per le onde S, generate da una sorgente P, come onde riflesse da un'interfaccia per incidenza di 15° o superiore, si può risalire ai moduli elastici e in particolare al rapporto di Poisson dinamico (σ), partendo dal rapporto fra le velocità P e S: $V_P/V_S=[(1-2\sigma)/2(1-\sigma)]^{1/2}$. Per piccoli offset la riflettività è legata alla variazione delle velocità V_P all'interfaccia, per offset medi dipende dal rapporto di Poisson, mentre per grandi offset dipende principalmente dalle variazioni di densità all'interfaccia. Attraverso l'analisi AVO è allora possibile tradurre una sezione sismica in sezioni di riflettività delle onde P e S, in sezioni di incidenza normale e del rapporto di Poisson. Confrontando le sezioni dei diversi parametri è possibile riconoscere le riflessioni che sono causate dalla presenza di fluido da quelle riferibili a variazioni litologiche. La variazione del solo contenuto di fluido produce infatti una riflettività della sezione relativa alle onde P, che non è rilevabile nella sezione delle onde S. Viceversa, una variazione litologica produce una riflessione in entrambe le sezioni. In presenza di sovrapressioni si ha una variazione della rigidità della matrice della roccia, con variazione sia della velocità di P che di S e la loro separazione richiede studi più attenti (Bilgeri e Ademeno, 1982).

Nell'interpretazione è utilizzata anche l'analisi degli attributi delle sezioni sismiche, secondo un algoritmo matematico che permette di ottenere una traccia sismica corrispondente alla variazione nel tempo di un vettore rotante, di cui si possono valutare l'intensità e altre proprietà nei termini di frequenza e fase istantanee. L'intensità (anche nota come intensità di riflessione) viene sovrapposta alla sezione sismica in una scala di colori che esaltano le riflettività più importanti, attribuibili a brusche variazioni nelle litologie o ai fluidi contenuti in una trappola, al contatto gas-acqua oppure che permettono di inseguire la continuità di un orizzonte e le sue interruzioni attribuibili a fatti strutturali o stratigrafici. Le frequennze istantanee possono indicare la presenza di fenomeni di dispersione dell'energia in corrispondenza di zone di faglia, intrusioni, ecc.; la fase evidenzia le interruzioni della continuità, per esempio in corrispondenza di faglie.

Interpretazione geologica dei rilevamenti sismici

Le nuove e più avanzate tecniche impiegate nell'acquisizione e nell'elaborazione dei dati sismici permettono di ottenere, in quasi tutti i contesti geologici in cui si opera, dati di qualità elevata e rendono la sismica a riflessione uno strumento insostituibile per l'esplorazione petrolifera.

Si deve, comunque, tenere presente che le immagini sismiche sono ricostruzioni indirette delle geometrie e delle caratteristiche profonde. Per una corretta interpretazione, esse vanno confrontate e integrate con modelli geologici che si basano su dati di pozzo, quando disponibili, o su informazioni acquisite dove le sequenze geologiche da indagare sono esposte in superficie. L'interpretazione sismica si basa sul presupposto che i riflettori individuati sulla sezione corrispondono a orizzonti geologici. Le correlazioni dei segnali lungo la sezione si basano però sulla continuità sismica, che non è necessariamente l'espressione di una continuità geologica ma è la continuità di due formazioni al cui contatto si osserva la riflessione. L'orizzonte guida è di norma scelto fra quelli più forti, uniformi e continui che si possono seguire su tutta la sezione, o meglio su tutta l'area investigata.

Normalmente la valutazione strutturale riguarda l'interpretazione di una rete di linee sismiche che ricoprono con maglie, generalmente rettangolari, una vasta area oggetto delle prospezioni e prevede la restituzione, su una mappa, dei tempi di riflessione corrispondenti a un dato orizzonte che dovrebbe avere possibilmente un preciso significato geologico. Le mappe dei tempi di riflessione si possono realizzare per più riflettori, verificando sempre le chiusure su ogni maglia. Si completa il lavoro con

la sottrazione di una mappa rispetto all'altra per ottenere la mappa degli spessori, in tempo, di un dato intervallo compreso fra due orizzonti. Si può poi costruire una mappa delle velocità, se la geologia e i dati a disposizione lo consentono. Interpretazioni, mappatura e sottrazioni, integrazioni con le velocità o con dati da log eseguiti nei pozzi sono completate mediante elaboratori.

Per passare dai tempi alle profondità è necessario introdurre valori di velocità il più possibile accurati, anche perché le strutture complesse in termini di velocità, con forti variazioni specialmente nelle direzioni orizzontali o laterali al profilo, possono alterare l'andamento nella sezione tempi degli orizzonti, cioè le immagini delle loro geometrie. Questo si riscontra chiaramente, per esempio, nei duomi salini, grandi accumuli di sale che per le loro caratteristiche di densità si trovano compresi fra formazioni circostanti più dense e possono facilmente essere mobilizzati, per variazione del carico litostatico o per spinte innescate dall'evoluzione tettonica, con spostamenti viscosi che fanno loro assumere spesso figure verticali a fungo. La velocità di propagazione delle onde sismiche propria di questi ammassi è in generale sensibilmente più alta di quella delle formazioni circostanti; il risultato è l'accorciamento dei tempi di riflessione per le formazioni sottostanti. Il letto del sale sarà distorto e la sua immagine e quella delle sequenze sottostanti saranno completamente alterate per assumere forme convesse, se non completamente caotiche, rispetto alla posizione reale. Altre difficoltà per la conversione in profondità possono sorgere dall'incerta valutazione degli effetti della migrazione, che sono ben definiti solo quando la linea sismica corre ortogonalmente alle pendenze. Sempre nel caso dei duomi salini, i fianchi e i punti delle principali discontinuità nell'edificio salino generano diffrazioni e riflessioni apparenti con forti pendenze, difficili da restituire nella posizione spaziale reale. Moltiplicando i valori di velocità per i tempi possiamo passare a mappe delle strutture in profondità e a mappe isopache. Anche in questo caso la verifica va fatta sulle chiusure, maglia per maglia, prestando particolare attenzione nel caso di presenza di faglie dirette o inverse e nel riconoscimento dei rigetti. Le trappole strutturali sono individuabili immediatamente con l'analisi delle mappe degli orizzonti portati in profondità. Le mappe delle isopache sono utili per riconoscere le deformazioni tettoniche intervenute dopo la deposizione e le variazioni degli spessori e per ricostruire la storia deposizionale, verificando la crescita dagli alti strutturali verso i centri di deposizione; ciò comporta sempre una diversificazione dei litotipi e della porosità dei corpi sabbiosi e dei serbatoi di gas e olio.

L'orizzonte analizzato va collegato a dati di pozzo restituiti in tempo, in questo caso con una conversione profondità-tempi. Anche gli altri orizzonti vanno collegati al pozzo o tracciati seguendo riflettori che delimitano discontinuità angolari e superfici di erosione, isolate come caratteri peculiari delle riflessioni. In assenza di più pozzi di taratura, la conversione in profondità segue le isopache, intervallo per intervallo, a partire da quello più superficiale. Nella sezione in dominio tempi, l'assottigliamento di un intervallo può essere legato a problemi deposizionali o tettonici, ma spesso è solo apparente. Il fenomeno è determinato dalla variazione delle velocità dell'intervallo, conseguente al suo approfondimento verso il depocentro del bacino, con compattazione dei depositi sottoposti a un incremento del carico litostatico. Anche altre immagini anomale nelle sezioni in dominio tempi sono dovute a effetti delle variazioni delle velocità, che comportano, per esempio, la deformazione degli strati sottostanti a unità ad alta velocità (convessità apparente degli orizzonti per diminuzione dei tempi di transito), come può succedere con l'inserimento di uno strato di sale o per sovrascorrimento di strutture con litotipi più veloci su facies di bacino più lente. Una concavità apparente, per allungamento dei tempi di transito, è invece evidente nelle sezioni per tempi di riflessione al di sotto di intervalli interessati da movimenti ed espansioni di cumuli di argille, o al di sotto di intervalli saturati in gas.

Una volta ricostruite le mappe in profondità si completa l'interpretazione con l'assegnazione delle età agli orizzonti mappati. In presenza di pozzi perforati in corrispondenza dei rilievi, gli eventi sismici possono essere correlati con gli eventi geologici riconosciuti nei sondaggi. A volte è possibile utilizzare le informazioni ottenute dalle sequenze geologiche presenti in affioramento. Anche le analisi di velocità aiutano a riconoscere le unità geologiche e quindi, indirettamente, le età di varie formazioni.

La sismica ha l'obiettivo principale di definire le geometrie profonde e individuare eventuali trappole (strutturali o stratigrafiche) per gli idrocarburi, determinando la loro profondità.

Anche la ricostruzione della storia geologica di una data area è fondamentale per formulare ipotesi sulle possibilità di avere accumulo di idrocarburi in una trappola; è importante capire, per esempio, se le trappole, durante l'evoluzione geologica, sono rimaste integre, senza subire deformazioni che possano aver favorito la migrazione dei fluidi. Per l'esplorazione petrolifera è inoltre di estremo interesse il riconoscimento della presenza di rocce madri e di rocce serbatoio nell'area indagata.

Le proprietà fisiche delle rocce sono riferibili alla velocità e alla riflettività di orizzonti ben definiti. Una sequenza sismica corrisponde a un intervallo stratigrafico individuato da due orizzonti che, almeno in alcuni punti, siano chiaramente interessati da discontinuità angolari. Queste discontinuità costituiscono generalmente i riflettori più immediatamente riconoscibili e sono attribuibili a erosioni o a non deposizioni fra un letto e

l'altro; possono essere interrotte da canali di erosione, successivamente riempiti da clasti porosi e permeabili, facilmente divenuti serbatoi di fluidi. L'individuazione delle strutture interne a ogni sequenza fornisce un tassello della storia del bacino, per esempio tramite l'analisi delle facies sismiche e il riconoscimento di ingressioni o regressioni marine. Tali analisi richiedono dati di ottima qualità. Attraverso le immagini si tenta di definire spessori, proprietà ed estensione del serbatoio; spesso è possibile valutare la porosità delle rocce serbatoio e la posizione del contatto acqua-gas, analizzando i cosiddetti indicatori diretti della presenza di idrocarburi (analisi dei dati valutando i rapporti reali nelle ampiezze delle riflessioni, con l'aiuto dello studio degli attributi delle tracce sismiche). Nell'interpretazione stratigrafica delle rocce serbatoio si possono inoltre osservare le forme geometriche della riflettività e le sue ampiezze, al fine di ricostruire la storia deposizionale del bacino. L'approccio stratigrafico tende a definire la litologia, la forma e la variazione della porosità di un serbatoio e l'individuazione di possibili barriere al suo interno. Nell'interpretazione stratigrafica gli orizzonti possono essere individuati come cronostratigrafici, in quanto limitano depositi che sono avvenuti in un dato tempo geologico, con deposizione contemporanea. L'interpretazione biostratigrafica può differire dalla precedente, perché i fossili di riferimento non compaiono (o si estinguono) ovunque nello stesso momento. La suddivisione litostratigrafica prevede riflessioni che sono generate in corrispondenza di interfacce (piani inclinati o curvi, piani di faglia, contatti di intrusioni) o fra diversi tipi di rocce, purché costituiscano formazioni sufficientemente estese. La condizione di base è che esista un contrasto di impedenza acustica attraverso il contatto.

Un intervallo con riflessioni a piccola ampiezza ma buona continuità, libere da rumore, dà indicazioni sulla presenza di condizioni deposizionali a bassa energia. Riflessioni con grandi ampiezze che permangono costanti lungo i profili, con buona continuità, sono probabili separatori di sedimenti poco consolidati, come argille o sabbie, al tetto di calcari. Riflettori continui ma di ampiezza variabile sono generalmente attribuibili a superfici di erosione, specie se si osserva anche una discordanza angolare fra i sedimenti posti al di sopra e al di sotto dell'orizzonte preso in esame. Riflessioni a grande ampiezza ma di continuità solo locale, trasgressive su un livello che rappresenta una discordanza angolare, sono probabilmente attribuibili a sedimentazioni marginali di sabbie o carbonati, deposti durante episodi alternati di alta e bassa energia. Riflessioni disperse di qualsivoglia ampiezza sono attribuite a sedimenti di acque poco profonde. Sedimentazioni di ampiezza variabile e scarsa continuità suggeriscono depositi avvenuti in condizioni subaeree. Riflessioni con ampiezza variabile, continuità molto scarsa e pendenze casuali sono indice della presenza di torbiditi. L'assenza di riflettività caratterizza sia un corpo salino, sia molte strutture del basamento cristallino-metamorfico, come anche un accumulo legato ai movimenti viscosi delle argille.

Utilizzando i dati dei pozzi, si possono esaminare le stratigrafie incontrate e i log di velocità (V) e di densità (ϱ), dai quali è possibile costruire i log dell'impedenza acustica (ϱV) e dei coefficienti di riflessione. Utilizzando poi un'ondina che simula la sorgente (per esempio un'ondina di Ricker) si può ottenere un sismogramma sintetico. Questo serve: a capire perché un certo intervallo fornisce una data risposta sismica; a definire la corrispondenza tempi-profondità riconoscendo i segnali riflessi e le formazioni geologiche che li possono generare; a capire il grado di risoluzione ottenibile in funzione delle sorgenti, delle frequenze e delle velocità in gioco. La corrispondenza fra la traccia sintetica e la stratigrafia del pozzo è modificata anche dalla risoluzione, o lunghezza d'onda, del segnale e la traccia finale può risultare dalla composizione delle singole riflessioni. Il sismogramma sintetico è inoltre la base per ogni modellizzazione da eseguire nei dettagli dell'interpretazione quando se ne voglia esaminare la validità, per esempio nel caso di trappole stratigrafiche per le quali si ritenga determinante la capacità risolutiva dell'indagine.

Bibliografia citata

Bertelli L. *et al.* (1993) *Planning and field techniques for 3D land acquisition in highly tilled and populated areas. Today's results and future trends*, «First Break», 11, 23-32.

Bilgeri D., Ademeno E.B. (1982) *Predicting abnormally pressured sedimentary rocks*, «Geophysical Prospecting», 30, 608-621.

Bostick F.X. (1977) *A simple almost exact method of MT analysis*, in: *Workshop on electrical methods in geothermal exploration*, Snowbird (UT), United States Geological Survey, Contract 14-08-001-6-359, 174-183.

Cagniard L. (1953) *Basic theory of the magnetotelluric method of geophysical prospecting*, «Geophysics», 18, 605-635.

Castagna J.P., Backus M.M. (editors) (1990) *Offset-dependent reflectivity. Theory and practice of AVO analysis*, Tulsa (OK), Society of Exploration Geophysicists.

Constable S.C. *et al.* (1998) *Marine magnetotellurics for petroleum exploration. Part 1: A seafloor equipment system*, «Geophysics», 63, 816-825.

Cordsen A. *et al.* (2000) *Planning land 3D seismic surveys*, Tulsa (OK), Society of Exploration Geophysicists.

Fowler C.M.R. (1990) *The solid Earth. An introduction to global geophysics*, Cambridge, Cambridge University Press.

Hahn A., Bosum W. (1986) *Geomagnetics. Selected examples and case histories*, Berlin-Stuttgart, Gebrüder Borntraeger.

Hoversten G.M. *et al.* (1998) *Marine magnetotellurics for petroleum exploration. Part 2: Numerical analysis of subsalt resolution*, «Geophysics», 63, 826-840.

Nabighian M.N. (1972) *The analytic signal of two-dimensional magnetic bodies with polygonal cross-section. Its properties*

and use for automated anomaly interpretation, «Geophysics», 37, 507- 517.

Nettleton L.L. (1940) *Geophysical prospecting for oil*, New York-London, McGraw-Hill.

Sheriff R.E. (2002) *Encyclopedic dictionary of applied geophysics*, Tulsa (OK), Society of Exploration Geophysicists.

Sheriff R.E., Geldart L.P. (1995) *Exploration seismology*, Cambridge-New York, Cambridge University Press.

Tatham R.H., McCormack M.D. (1991) *Multicomponent seismology in petroleum exploration*, Tulsa (OK), Society of Exploration Geophysicists.

Telford W.M. *et al.* (1990) *Applied geophysics*, Cambridge, Cambridge University Press.

Torge W. (1989) *Gravimetry*, Berlin-New York, de Gruyter.

Yilmaz Ö. (2001) *Seismic data analysis. Processing, inversion and interpretation of seismic data*, Tulsa (OK), Society of Exploration Geophysicists, 2v.

Zerilli A. (1996) *Foreword to special issue on «Integration of seismics and electromagnetics in oil exploration»*, «Geophysical Prospecting», 44, 917-919.

Rinaldo Nicolich

Dipartimento di Ingegneria Civile -
Ingegneria per le Georisorse e l'Ambiente
Università degli Studi di Trieste
Trieste, Italia

2.3.5 Registrazioni elettriche, acustiche e radioattive in pozzo

Introduzione

Un log di pozzo consiste nella registrazione, all'interno del foro e rispetto alla profondità, di una o più misure di parametri fisici (Sheriff, 1984). I log di pozzo sono acquisiti per mezzo di strumenti dotati di sensori (sonde o attrezzi) che sono calati all'interno del foro per mezzo di un cavo (*wire line log*) o alloggiati all'interno delle aste di perforazione (*while drilling log*). In passato le misure di proprietà fisiche erano praticamente ristrette alla misurazione di proprietà elettriche (resistività e potenziale spontaneo), ed erano spesso denominate log elettrici. Attualmente il termine di log geofisici è ampiamente utilizzato nell'industria poiché, grazie a un notevole sviluppo tecnologico, le curve log consentono la caratterizzazione di una grande quantità di parametri fisici (elettrici, radioattivi, acustici, ecc.) delle rocce attraversate dal pozzo.

I log di pozzo furono sviluppati con il principale obiettivo di consentire, in modo indiretto, la caratterizzazione geologica e petrofisica delle formazioni del sottosuolo attraversate da un pozzo (Schlumberger, 1987). Questo obiettivo era e può essere tuttora raggiunto per mezzo di un processo di interpretazione che consiste principalmente nella traduzione dei parametri fisici misurati in informazioni geologiche o in proprietà petrofisiche.

Il primo log elettrico è stato registrato dai fratelli Schlumberger, pionieri di questa tecnologia, nel 1927 in Alsazia, all'interno di un pozzo perforato nel piccolo campo di Pechelbronn (Schlumberger, 1987). Questo log, il cui tracciato era un semplice grafico della resistività elettrica delle rocce attraversate dal pozzo in funzione della profondità, fu registrato in modo stazionario: lo strumento di pozzo, chiamato sonda, veniva fermato a intervalli regolari (stazioni) per consentire la misurazione della corrente emessa e delle cadute di potenziale generate; le resistività relative a tali misure venivano poi calcolate manualmente e riportate sul grafico (misure stazionarie). A partire dal 1927 questa tecnologia divenne commerciale in Venezuela, negli Stati Uniti, in Russia e nelle Indie Olandesi. Come risultato di queste applicazioni, fu ben presto dimostrata l'utilità per l'industria petrolifera delle misurazioni elettriche per le correlazioni geologiche tra pozzi e per l'identificazione di strati potenzialmente petroliferi.

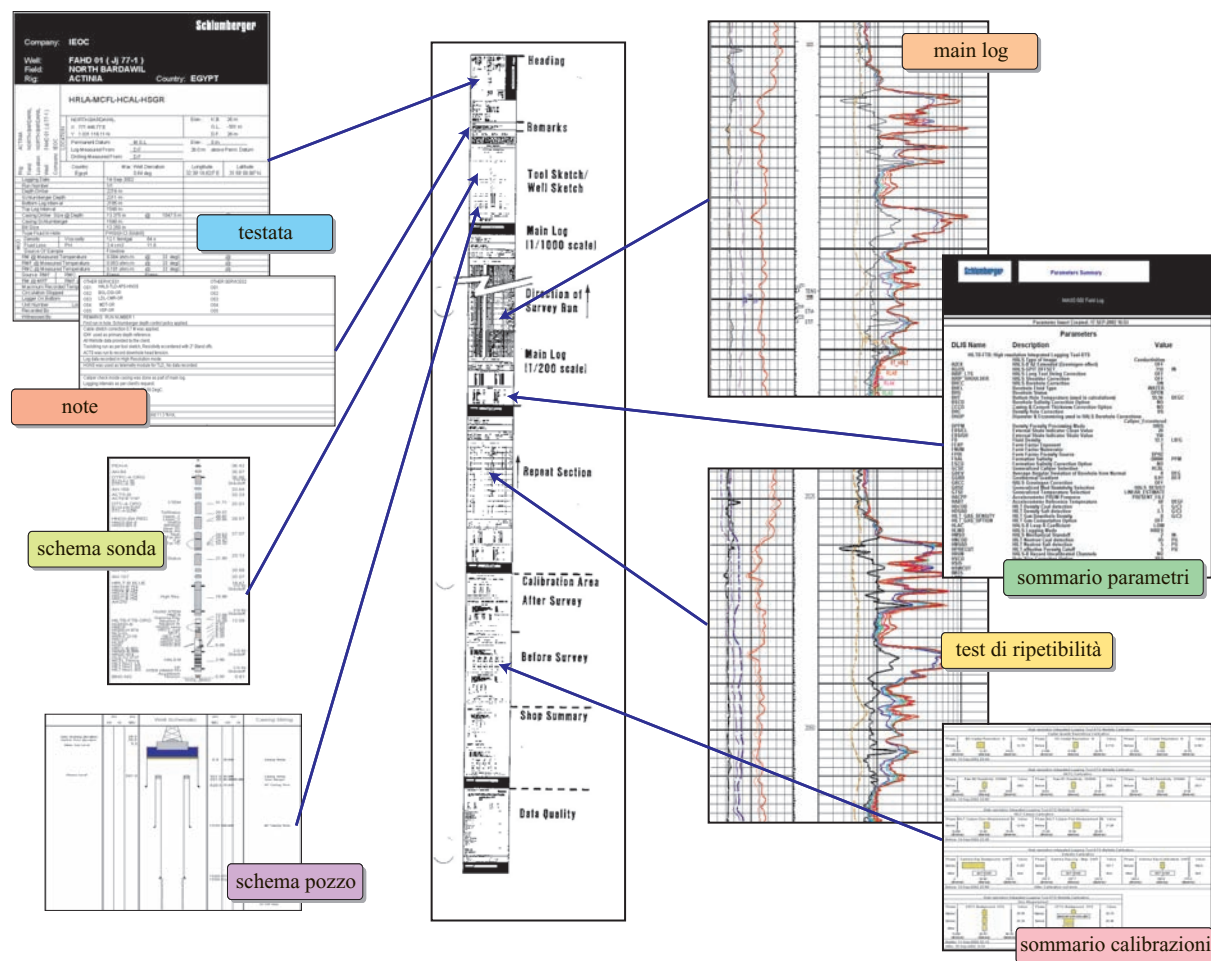
Nel 1931, vennero affiancate alle misure di resistività anche le misure di potenziale spontaneo (Spontaneous Potential, SP), utili per la caratterizzazione della litologia; nello stesso anno fu inoltre sviluppato dai fratelli Schlumberger un metodo per la registrazione dei log in modo continuo (la sonda si muove verso la superficie a velocità costante) e fu costruito il primo registratore a pennino. Da quel primo momento, furono sviluppati vari servizi log (per esempio, la combinazione di diverse misure di parametri fisici acquisite in modo simultaneo).

Un grande passo in avanti nella tecnologia fu compiuto nei primi anni Settanta con l'introduzione di un computer a bordo dell'unità di acquisizione (*cyber service unit* nella terminologia di Schlumberger). Per operazioni a terra l'unità di acquisizione dei log è montata su un camion speciale. Il camion trasporta gli strumenti di pozzo, l'argano con il cavo utilizzato per calare gli attrezzi in pozzo, la strumentazione di superficie necessaria per inviare potenza agli strumenti stessi e il computer che riceve e processa i segnali inviati dalle sonde per produrre i log di pozzo. Dai primi tentativi dei fratelli Schlumberger nel 1927 a oggi, lo sviluppo delle tecnologie di *well logging* è stato impressionante e tutto il processo di pianificazione, di acquisizione, di elaborazione e interpretazione dei log di pozzo è diventato molto complesso.

Un log di pozzo è oggi un documento composto da numerose parti, ciascuna delle quali è molto importante per diversi e specifici usi (**fig. 1**). I principali componenti di un moderno log di pozzo sono: la testata, lo schema di pozzo e lo schema della sonda, il log principale (presentato in due differenti scale: 1:1.000 o 1:500 e 1:200), il test di ripetibilità, la sezione relativa ai parametri e quella relativa alle calibrazioni. Il log di pozzo è la presentazione dei dati di log in forma analogica. I dati sono anche registrati in forma digitale, su nastro o su altro supporto. Possono inoltre essere trasmessi via satellite (o tramite altri mezzi) a un centro dati, qualora sia attivo un collegamento adeguato. Un centro dati è solitamente attrezzato con hardware e software di grande potenza, adatti all'elaborazione più sofisticata dei segnali o all'analisi di valutazione della formazione.

Principali applicazioni dei log di pozzo

I log di pozzo sono largamente utilizzati dall'industria petrolifera ma, per il vasto numero di applicazioni delle misure delle proprietà fisiche di formazioni geo-

fig. 1. Esempio di formato di un log di cantiere.

logiche e di rocce serbatoio, anche altre industrie utilizzano in modo efficace questo tipo di tecnologia: l'industria mineraria, l'industria geotermica, l'industria legata allo sfruttamento di risorse idriche e al monitoraggio delle discariche di vari tipi di rifiuti. Le diverse applicazioni dei log di pozzo possono essere classificate in alcune categorie principali: geologiche, geofisiche, petrofisiche, geomeccaniche e altre minori.

Le principali applicazioni geologiche sono: *a*) identificazione di ambienti geologici; *b*) analisi stratigrafica (localizzazione e classificazione di contatti formazionali, ecc.); *c*) analisi petrografica (composizione della roccia, evoluzione diagenetica, ecc.); *d*) analisi sedimentologica (strutture sedimentarie, riconoscimento e distribuzione delle facies sedimentarie); *e*) analisi strutturale (per mezzo della correlazione tra log effettuati in pozzi diversi all'interno di un campo, attraverso lo studio della giacitura degli strati e della localizzazione e caratterizzazione di fratture naturali e/o indotte dalla perforazione, ecc.; Serra, 1985, 1986a, 1986b).

Le principali applicazioni geofisiche sono essenzialmente legate alla caratterizzazione *in situ* delle proprietà acustiche e delle formazioni attraversate dal pozzo come l'impedenza acustica (la combinazione tra il profilo di velocità delle onde acustiche longitudinali e il profilo di densità della formazione), la calibrazione delle velocità acustiche, i moduli elastici dinamici (rapporto V_p/V_s, moduli di elasticità, ecc.).

Le principali applicazioni petrofisiche sono legate essenzialmente alla interpretazione quantitativa dei log di pozzo in termini di principali parametri petrofisici quali la porosità, la permeabilità, la saturazione in acqua e la litologia (Baker Atlas, 2002). Le informazioni petrofisiche derivate dai log sono utilizzate negli studi di valutazione della formazione e caratterizzazione del giacimento.

I log di pozzo sono acquisiti e utilizzati in diverse parti del processo di esplorazione e produzione degli idrocarburi: in foro aperto durante la fase di perforazione (Logging While Drilling, LWD), in foro aperto appena terminata una fase di perforazione (Wire Line Logging, WLL), dopo il completamento del pozzo nelle prime fasi di prova e di produzione, nelle fasi di monitoraggio della produzione, di intervento per l'ottimizzazione della produzione.

Al giorno d'oggi, la complessità delle tecnologie che richiede investimenti considerevoli in ricerca, progettazione, costruzione, logistica, addestramento del personale, ecc., impone che l'acquisizione dei log di pozzo sia affidata a società di servizio.

I log registrati in un pozzo sono utilizzati da diversi specialisti per scopi differenti. Un geofisico usa il log per verificare la localizzazione dei top delle formazioni determinati con l'interpretazione geofisica, la presenza di zone porose individuate dall'interpretazione sismica, le velocità sismiche delle formazioni geologiche attraversate dal pozzo e quanto mostrato dai sismogrammi sintetici. Un geologo usa i log per localizzare i top delle formazioni, per verificare se l'ambiente è adatto per l'accumulo di idrocarburi (identificazione delle rocce madri, delle rocce serbatoio e delle rocce di copertura), per caratterizzare la distribuzione dei fluidi, l'assetto strutturale, stratigrafico, sedimentologico e petrografico del serbatoio e per valutare se gli idrocarburi sono presenti nel serbatoio in quantità sufficienti da un punto di vista economico. Un ingegnere della perforazione utilizza log specifici per la valutazione delle volumetrie del foro al fine di ottimizzare le operazioni di cementazione, di valutare la qualità e la forma del foro, l'eventuale presenza di scavernamenti, di evitare il ripetersi di simili problemi nei fori ancora da perforare, di valutare quali tecniche di prova di strato possano essere utilizzate in relazione alle proprietà delle formazioni e alle condizioni di foro e colonna. Un ingegnere di giacimento usa i log per valutare la qualità del serbatoio, lo spessore produttivo, i parametri petrofisici medi quali porosità, permeabilità e saturazione in idrocarburi, per localizzare i contatti tra i fluidi (contatto gas/olio, contatto olio/acqua, contatto gas/acqua), ecc. Un ingegnere di produzione usa i log per localizzare i livelli da completare e le zone in cui si trovano e per valutare quale potrebbe essere la portata in fase di produzione, se si possa o meno prevedere la produzione di acqua, se le zone potenziali di produzione siano tra di loro isolate idraulicamente, se il pozzo richieda o meno tecniche di stimolazione o quale tipo di tecnica di stimolazione possa essere utilizzata. Un componente di un team di geosteering usa i log *while drilling* con trasmissione dati in tempo reale per capire come 'navigare' all'interno del serbatoio per massimizzare i risultati del pozzo. L'uso e l'interpretazione dei log possono essere quindi molto diversi tra i vari specialisti. L'approccio comune a tutti è la lettura dei dati log finalizzata alla individuazione delle reazioni prodotte dalle diverse caratteristiche delle formazioni sui diversi dispositivi utilizzati per l'acquisizione di questi dati.

I diversi tipi di log di pozzo

I log di pozzo si possono classificare in varie categorie in base al principio fisico utilizzato (Sheriff, 1984; Macini e Mesini, 1998). La misura primaria dei log di pozzo è la profondità, poiché i dati log sono spesso utilizzati per la determinazione dello spessore dei livelli, dei contatti tra fluidi e per altre informazioni rilevanti ai fini di una corretta valutazione dei volumi di idrocarburi *in loco*. I log di resistività misurano, simultaneamente, diverse curve di resistività apparente della formazione, per mezzo di dispositivi a induzione (quando il fango non è conduttivo, come il fango a olio, o poco conduttivo, come nel caso di fanghi ad acqua dolce) o a propagazione di corrente (con fanghi a base d'acqua salata e in corrispondenza di alte resistività di formazione). Le misure di radioattività naturale sono essenzialmente utilizzate per la definizione della litologia (le argille sono generalmente più radioattive delle sabbie o arenarie alle quali sono associate). Altri log a radioattività indotta sono largamente utilizzati per la valutazione della porosità. Il log di densità è basato sulla misura dei raggi gamma diffusi dalla formazione irradiata da una sorgente di raggi gamma. L'intensità della radiazione secondaria dipende, infatti, dalla densità elettronica che, a sua volta, dipende essenzialmente dalla densità totale della formazione. La densità della formazione è quindi messa in relazione al volume di porosità riempito da acqua di formazione o olio per mezzo di un'equazione definita in modo empirico. Il log neutronico (*neutron log*) misura il contenuto di idrogeno della formazione per mezzo dello studio dell'interazione tra neutroni a elevata energia emessi da una sorgente, posta all'interno della sonda, e la roccia. L'indice di idrogeno è, a sua volta, proporzionale al contenuto in liquidi (acqua o olio) della formazione e, quindi, al volume dei pori riempiti da questi fluidi (porosità). Il log di risonanza magnetica nucleare di pozzo, introdotto recentemente nell'industria, sfrutta invece l'interazione tra il momento magnetico dei protoni di idrogeno e un forte campo magnetico indotto dalla sonda, permette di determinare la porosità efficace, la saturazione in acqua irriducibile e un indice di permeabilità della formazione (Coates *et al.*, 1999). I log acustici di pozzo misurano la velocità di propagazione delle onde elastiche longitudinali e trasversali che sono correlate alla porosità della formazione e al suo contenuto in fluidi. Altre importanti proprietà misurate per mezzo dei log di pozzo sono le proprietà dielettriche (anch'esse correlate al grado di saturazione in acqua), i profili di temperatura o altre importanti proprietà nucleari. Sono anche disponibili misurazioni del diametro del foro (*caliper log*) utilizzate per valutare la qualità, le dimensioni e, eventualmente, la forma del foro: queste informazioni sono molto importanti per valutare la qualità dei log (le cattive condizioni del foro possono influenzarla in modo pesante) e per la determinazione delle cosiddette correzioni ambientali di tutti i tipi di misure log.

Altri attrezzi log consentono di misurare la pressione dei pori delle formazioni attraversate dal pozzo, di campionare i fluidi di formazione, di prelevare campioni di

roccia sulla parete del pozzo alla profondità desiderata o di acquisire immagini orientate e ad alta risoluzione della parete del foro (Schlumberger, 1987). Queste immagini sono generate da misure molto dettagliate di conduttività o di impedenza acustica della parete del foro. Le misure log possono essere acquisite sia in condizioni di foro aperto sia in condizioni di foro tubato; in questo caso le tecniche di acquisizione, elaborazione e interpretazione possono differire in modo sostanziale, come sono sostanziali le differenze tra le varie applicazioni dei risultati dell'interpretazione delle misure log.

Log in foro aperto

I log in foro aperto possono essere acquisiti durante la fase di perforazione (*while drilling logging*) e/o alla fine di essa (*wire line logging*; Schlumberger, 1987; Baker Atlas, 2002).

I fattori che maggiormente influenzano le misure log in condizioni di foro aperto sono: la qualità del foro (fortemente influenzata dalla presenza di scavernamenti o dalla accentuata rugosità del foro), l'effetto del fango di perforazione (essenzialmente in relazione alla natura, alla densità e alla salinità del fango) e l'effetto dell'invasione del filtrato del fango nei livelli permeabili.

Altri importanti effetti sono legati al tipo di fluidi presenti nella roccia (per esempio, la presenza di idrocarburi liquidi oppure gassosi può influenzare in modo molto diverso le misure nucleari di porosità come il log di densità o il log neutronico), alla diversa risoluzione verticale dei differenti strumenti di pozzo in relazione alla stratificazione della roccia, allo spessore relativo dei vari livelli e al contrasto tra le proprietà dei livelli di diversa natura litologica. Prima di procedere all'analisi e all'interpretazione quantitativa dei dati log è necessario procedere alla correzione di questi fattori ambientali.

I log in foro aperto sono, in ogni caso, una fonte molto importante di informazione nell'ambito delle attività di esplorazione e produzione degli idrocarburi poiché, per mezzo del loro uso e della loro interpretazione, possono fornire un profilo continuo delle proprietà petrofisiche e geologiche delle formazioni attraversate dal pozzo. Questi tipi di log sono molto importanti nella fase operativa e, grazie alle informazioni che essi forniscono, i diversi specialisti che li utilizzano possono decidere di tubare, completare o abbandonare un livello o un pozzo, possono decidere di acquisire altri dati di pozzo (altri tipi di log, carote di fondo, carote di parete, dati sismici, ecc.), oppure possono decidere di continuare la perforazione per tentare di intersecare altri livelli potenzialmente produttivi.

Tutte queste azioni possono avere un impatto rilevante sul risultato economico di un progetto esplorativo e, molto spesso, i log di pozzo costituiscono la sorgente primaria di informazione per la valutazione dell'economicità di un progetto e per la corretta valutazione delle strategie da adottare nella fase di sviluppo.

Log in foro tubato

Gli attrezzi per l'acquisizione dei log in foro tubato vengono utilizzati in modo particolare nei pozzi di produzione e consentono un ampio numero di applicazioni (Schlumberger, 1989; Smolen, 1996) tra cui la valutazione dei caratteri della formazione, l'ispezione della colonna e del completamento, la determinazione della distribuzione e dei movimenti dei fluidi durante le fasi di produzione e/o di iniezione. Le principali regioni investigate dai log in foro tubato sono quattro: *a*) la regione all'interno della colonna; *b*) la colonna stessa; *c*) il cemento; *d*) la formazione alle spalle della colonna. I fattori che influenzano maggiormente il responso dei log in foro tubato sono essenzialmente in relazione all'ambiente più complesso rispetto al foro aperto.

Se utilizzato per la valutazione delle caratteristiche della formazione, un attrezzo per il foro tubato deve misurare, con la necessaria accuratezza, i parametri fisici caratteristici attraverso i tubini di produzione, il fluido di completamento, l'acciaio della colonna e il cemento che lega la colonna stessa alla formazione. In pozzi nuovi, i log di foro tubato vengono acquisiti per stabilire la qualità della cementazione e per la corretta valutazione degli intervalli da completare o da provare. Nella maggior parte dei vecchi pozzi di produzione, i log in foro tubato sono spesso tutto quello che è possibile acquisire per valutare litologia, porosità, saturazione in acqua e contatti tra i fluidi. I log in foro tubato sono anche molto importanti per le strategie di gestione del giacimento come la determinazione della produttività di un livello, del tipo e delle caratteristiche dei fluidi da produrre, l'individuazione dei più tipici problemi di produzione e la definizione delle più appropriate soluzioni a questi problemi, l'analisi del pozzo per verificare la presenza di livelli produttivi non individuati in precedenti fasi di analisi prima della chiusura e dell'abbandono di un livello o di un pozzo e la definizione delle tecniche secondarie e/o terziarie di recupero.

Principi di interpretazione petrofisica dei log di pozzo

Il processo di interpretazione quantitativa dei log di pozzo è basato essenzialmente sulla relazione tra la porosità e la resistività della roccia; questa relazione fondamentale è conosciuta come formula di Archie (Schlumberger, 1987; Baker Atlas, 2002):

$$R_t = \frac{R_w}{\Phi_t^m S_w^n}$$

dove R_t è la resistività vera della roccia serbatoio, R_w è la resistività dell'acqua di formazione, S_w è la saturazione in

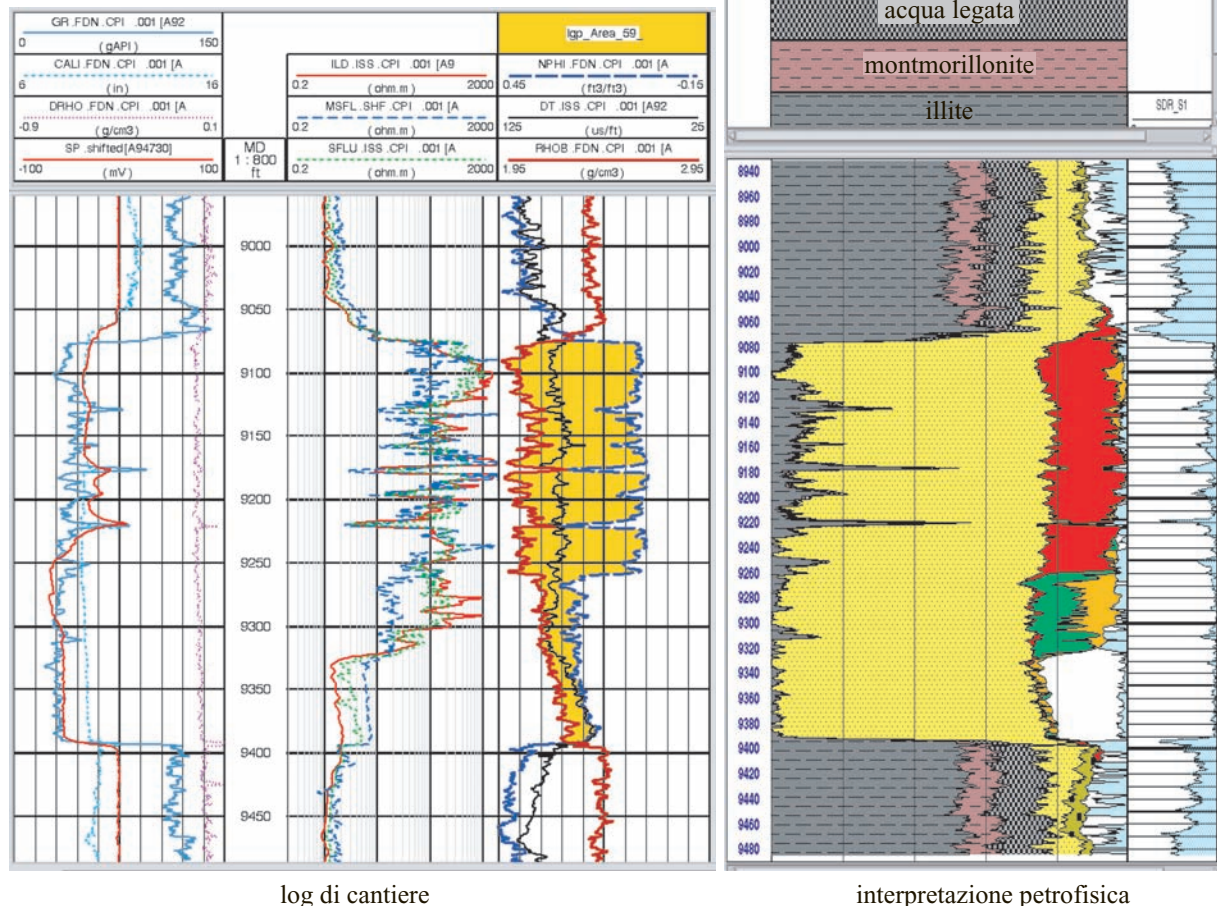
acqua (la saturazione in idrocarburi è definita come $S_h=1-S_w$), Φ_t è la porosità della roccia serbatoio, m è l'esponente di cementazione, n è l'esponente di saturazione.

Poiché con i log di pozzo è possibile misurare direttamente in condizioni di giacimento la resistività e la porosità della roccia, e poiché la resistività dell'acqua di formazione può essere valutata conoscendo la sua salinità e la temperatura di strato, l'unica incognita in questa equazione è la saturazione in acqua S_w. L'equazione di Archie può essere quindi usata per determinare il profilo di saturazione in acqua in funzione della profondità. Come è evidente da questa equazione, l'interpretazione petrofisica quantitativa richiede l'uso di parametri fondamentali come i cosiddetti parametri di Archie m e n generalmente derivati da misure di laboratorio su carote. L'equazione di Archie è basata sul concetto che la conduzione della corrente elettrica della formazione (e quindi il suo inverso, la resistività) è dovuta al fatto che l'acqua di formazione si comporta come un elettrolita e quindi è in relazione alla sua salinità e alla temperatura di strato. Questa equazione può essere utilizzata solamente in rocce 'pulite' (prive di argilla) e pertanto la determinazione della litologia gioca un ruolo molto importante. Per esempio, se la formazione è prevalentemente argillosa, la conduttività della roccia è influenzata anche dalla conduttività di superficie, generata a sua volta dalla presenza di minerali di argille. In questo caso è necessario utilizzare equazioni più complesse per la valutazione della saturazione in acqua; queste equazioni richiedono la valutazione di altri parametri petrofisici come il volume di argilla, la porosità efficace della roccia che a sua volta è influenzata dal volume di argilla e dalla modalità di distribuzione dei minerali di argilla. Tutte queste equazioni sono generalmente derivate in modo empirico mediante esperimenti di laboratorio su carote rappresentative del serbatoio in analisi, o derivate da modelli teorici di conduttività che tengono conto della conduttività addizionale dovuta all'acqua legata ai minerali delle argille.

L'interpretazione dei log di pozzo è un processo complesso ma importante, poiché difficilmente le misure log possono essere impiegate direttamente dai diversi utilizzatori nelle varie fasi del processo di esplorazione e produzione. Una importante fase di questo processo, in cantiere, è il controllo della qualità dei dati acquisiti e, in caso di malfunzionamento di un attrezzo, difetti o non conformità dei servizi rispetto agli standard di qualità prefissati, è necessario procedere ad azioni correttive (ripetizione dell'acquisizione dopo aver sostituito gli attrezzi difettosi o con procedure di acquisizione diverse dalle precedenti, rielaborazione dei dati, ecc.). Tutto questo avviene in stretta collaborazione tra i rappresentanti della compagnia petrolifera e quelli della compagnia di servizio. In genere le maggiori compagnie petrolifere hanno, nella loro organizzazione, servizi tecnici interni e l'interpretazione dei log di pozzo è effettuata da specialisti (analisti log, petrofisici, geologi, ecc.) che talora utilizzano ambienti hardware e software dedicati a questo tipo di elaborazione e interpretazione dei dati. Le compagnie di servizio, che sviluppano le tecniche e le attrezzature per l'acquisizione dati e che effettuano il servizio di acquisizione dati, talvolta possono provvedere all'elaborazione e all'interpretazione dei dati per conto della compagnia petrolifera. L'interpretazione dei log può essere effettuata subito dopo l'acquisizione dei dati (interpretazione *quick look*), molto raramente già in cantiere o nei centri di elaborazione dati presso gli uffici centrali della compagnia petrolifera. In questa fase, in genere, l'analista può utilizzare solo una parte limitata del set di dati acquisito, con parametri standard e modelli petrofisici semplificati.

Attualmente l'interpretazione è spesso effettuata usando i dati digitali trasmessi via Internet o tramite satellite ai centri di elaborazione e di interpretazione, ma può essere anche effettuata utilizzando le copie analogiche di cantiere, selezionando un numero limitato di misure, utilizzando semplici calcolatori e soluzioni grafiche dei modelli petrofisici (più o meno complessi). Questo tipo di interpretazione viene utilizzata per decisioni operative come l'acquisizione di altri dati di pozzo, il posizionamento della colonna o del liner, l'acquisizione di carote di parete, la scelta delle strategie di prova, la chiusura e l'abbandono del pozzo, ecc. Un'analisi più dettagliata dei dati è infine effettuata nei centri di calcolo specializzati da parte di log analisti, petrofisici e geologi particolarmente addestrati. I risultati di questa interpretazione che, essendo facilitata dall'uso di programmi computerizzati, è chiamata interpretazione computerizzata (Computerized Processed Interpretation, CPI), possono essere visualizzati in forma grafica, generalmente a fianco dei log originali. Il processo di interpretazione utilizzato in un centro di calcolo è complesso e composto da varie fasi distinte. Quelle più importanti sono il controllo finale della qualità dei dati acquisiti, la loro normalizzazione e l'effettuazione delle correzioni ambientali, la selezione dei parametri di calcolo e dei modelli petrofisici più idonei, l'elaborazione dei dati, la valutazione della qualità dei risultati, il loro impiego nei processi decisionali e l'integrazione con gli altri dati disponibili.

Naturalmente, al fine di ridurre le incertezze sull'interpretazione dei risultati dei log, è molto importante l'integrazione con tutti i dati di pozzo e di campo disponibili e con le informazioni geologiche e geofisiche regionali e locali. Tra questi dati, i più utilizzati sono quelli raccolti durante la fase di perforazione, generalmente disponibili in un documento chiamato *master log*. Le informazioni più importanti sono quelle relative alla presenza di gas, alla litologia e alla mineralogia determinate per mezzo dell'analisi dei detriti di perforazione, alla natura dei fluidi campionati e agli eventuali contatti fra

fig. 2. Dati log e interpretazione petrofisica (CPI).

log di cantiere

interpretazione petrofisica

gli stessi ottenute da misure di pressione. Un esempio di CPI è presentato in **fig. 2**.

Con il corretto uso dei risultati in formato digitale è possibile determinare la posizione dei contatti tra i fluidi, lo spessore dei livelli produttivi (*net pay*), la porosità media e, eventualmente, il grado di permeabilità della formazione, tutti dati utili alla valutazione del volume degli idrocarburi *in loco* e delle riserve recuperabili.

Bibliografia citata

Baker Atlas (2002) *Introduction to wireline log analysis*, Houston (TX), Baker Hughes.

Coates G.R. *et al.* (1999) *Nuclear magnetic resonance logging, principles and applications*, Halliburton Energy Services.

Macini P., Mesini E. (1998) *Alla ricerca dell'energia*, Bologna, CLUEB.

Schlumberger (1987) *Log interpretation. Principles/Applications*, Houston (TX), Schlumberger Educational Service.

Schlumberger (1989) *Cased hole log interpretation. Principles/Applications*, Houston (TX), Schlumberger Educational Service.

Serra O. (1985) *Sedimentary environments from wireline logs*, Houston (TX), Schlumberger Educational Service.

Serra O. (1986a) *Advanced interpretation of wireline logs*, Houston (TX), Schlumberger Educational Service.

Serra O. (1986b) *Stratigraphy, tectonics and multi-well studies using wireline logs*, Houston (TX), Schlumberger Educational Service.

Sheriff R.E. (1984) *Encyclopaedic dictionary of exploration geophysics*, Tulsa (OK), Society of Exploration Geophysicists.

Smolen J.J. (1996) *Cased hole and production log evaluation*, Tulsa (OK), PennWell.

Mauro Gonfalini

Consulente scientifico

2.4

Valutazione e sviluppi dell'esplorazione

2.4.1 Interpretazione integrata, modellizzazione geologica

Integrazione delle interpretazioni sismiche e geologiche

La ricerca degli idrocarburi intrappolati nel sottosuolo presuppone la contemporanea presenza di due elementi: quella di una trappola e quella degli idrocarburi. Il primo elemento corrisponde alla componente geometrica che viene ricavata dall'interpretazione delle misure geofisiche e in particolare sismiche. Il secondo elemento è la componente fluida, ricavata talvolta da indicatori sismici (*direct hydrocarbon indicators*) e nella maggioranza dei casi dalla modellizzazione geologica.

Per ottenere un'immagine del sottosuolo utile a comprendere la geometria del giacimento ci si avvale essenzialmente di misure indirette (riflessioni sismiche) e di pochissime misure dirette (dati di pozzo). In pratica è necessario invertire le misure indirette ricavando il modello geologico che le ha prodotte. Questa operazione richiede diverse e complesse fasi di elaborazione del segnale sismico e ha i suoi punti critici nell'interpretazione delle riflessioni sismiche e nella valutazione del campo di velocità di propagazione del segnale sismico. Entrambi questi elementi introducono un grado di incertezza nella valutazione della geometria della trappola. L'interpretazione è essenziale per la fase di ricerca esplorativa perché aggiunge informazioni geologiche che sono presenti solo parzialmente nei dati e si appoggia pertanto a un modello concettuale. Modelli concettuali differenti danno luogo a diverse interpretazioni dei medesimi dati sismici, per cui è fondamentale acquisire la maggiore quantità di informazioni geologiche su un'area, in modo da chiarire il più possibile il modello concettuale regionale e definire solo pochi scenari probabili, legati a vari modelli concettuali e interpretazioni diverse. L'incertezza nell'interpretazione dei dati sismici rappresenta la maggiore fonte di 'rischio geometrico' nella valutazione di un possibile prospect; è quindi consigliabile non escludere eventuali scenari alternativi, ma mantenerli e trattarli tutti parallelamente. Le velocità sismiche si ricavano indirettamente sfruttando la molteplicità delle riflessioni (copertura multipla) per ogni punto illuminato dall'energia sismica nel processo di acquisizione. Si tratta di un processo di inversione dei dati sismici che ricerca la coerenza di tutti i segnali sismici che hanno in comune il punto di riflessione. Per fare un'analogia, è come se si cambiassero le proprietà (la velocità di propagazione) della lente-sottosuolo finché l'immagine sismica non diventi nitida. Tale processo è ripetuto per diversi punti di ogni interfaccia del sottosuolo che dia luogo a riflessioni sismiche, in modo da ottenere un campo di velocità tridimensionale. A causa delle limitazioni alla capacità di risoluzione del segnale sismico, diversi campi tridimensionali di velocità sono compatibili con le misure disponibili e pertanto l'immagine geometrica della trappola risulta leggermente 'sfuocata', o meglio si hanno diverse valutazioni sulla sua forma e la sua posizione nello spazio, tutte equiprobabili.

Per ogni scenario interpretativo sono quindi possibili molteplici descrizioni della geometria della trappola, in funzione dell'incertezza delle velocità sismiche. Per questo motivo è fondamentale integrare i dati geofisici e quelli geologici (la sezione sismica in profondità, le sezioni degli intervalli delle velocità sismiche, la geometria dei livelli geologici più significativi, le tracce dei pozzi perforati e anche i valori di temperatura, calcolati dall'analisi termotettonica del modello; **fig. 1**). L'integrazione tra le 'viste' prodotte dai vari strumenti d'indagine aiuta a migliorare la comprensione del modello del sottosuolo.

La componente fluida, cioè la presenza di idrocarburi, deve essere valutata modellizzando tutti i processi geologici che hanno portato all'accumulo degli idrocarburi (v. anche par. 2.4.2): dalla loro generazione nella roccia madre alla migrazione nella trappola, comprendendo la conservazione e/o il deterioramento nella trappola

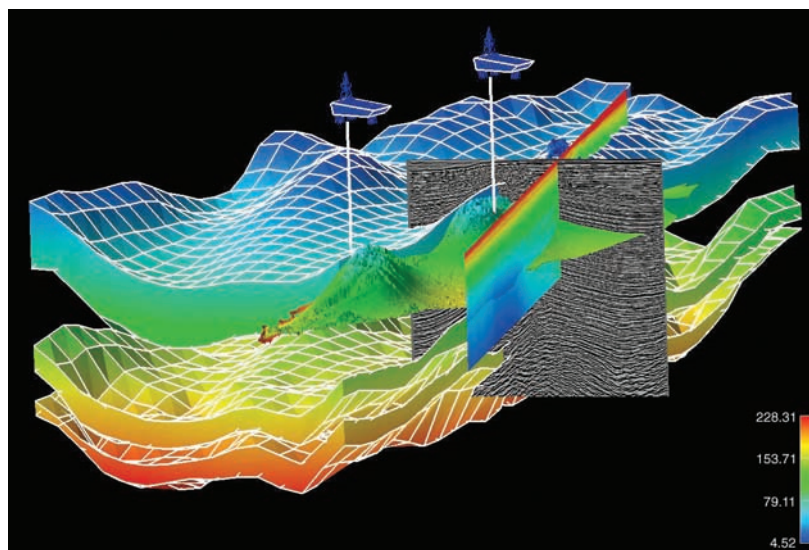
fig. 1. Integrazione dei dati geofisici e geologici: sezione sismica, sezione di velocità, top dell'obiettivo esplorativo con due trappole strutturali in evidenza, tracce dei pozzi perforati, tre strati del modello geologico colorati in funzione della temperatura calcolata per questi livelli.

stessa (**fig. 2**). Si tratta di modellizzare l'intera evoluzione geologica del bacino in cui si trovano le potenziali trappole, riservando particolare riguardo ai processi che descrivono l'evoluzione del sistema petrolifero. Il ruolo del modello concettuale è essenziale, ancora di più che nel caso dell'interpretazione sismica, in quanto le informazioni sulla storia passata del bacino sono scarse e devono essere ricavate sia da misure sul terreno, sia dallo studio di bacini analoghi già conosciuti, sia da modelli analogici. Il ruolo dei modelli analogici è tuttora oggetto di dibattito tra i sostenitori di un loro utilizzo diretto, per cercare di riprodurre nel dettaglio i particolari di un bacino geologico reale, e coloro che preferiscono usarli per chiarire gli aspetti più critici del modello concettuale, semplificando il bacino geologico reale ai suoi elementi essenziali. In questo secondo approccio la modellizzazione analogica si integra con quella geologico-numerica, in quanto rende ragione delle scelte interpretative compiute durante la modellizzazione geologica stessa (strutturale, sedimentologica, del sistema petrolifero, ecc.). In generale, si tratta di invertire le informazioni disponibili per ricavare l'evoluzione geologica del processo modellizzato e, in ultima analisi, del bacino in esame. Non è, infatti, possibile descrivere matematicamente e/o numericamente l'inverso di un processo geologico (per esempio gli idrocarburi che ritornano dalla trappola alla roccia madre), perché i processi geologici sono fortemente non lineari e discontinui (esistono cioè valori soglia al di sotto/al di sopra dei quali avviene/non avviene un determinato fenomeno) e i loro effetti sono cumulativi nel tempo. Pertanto è possibile produrre solamente una modellizzazione numerica diretta di processi geologici, cioè nel senso della loro evoluzione dal passato a oggi. Tutto ciò chiarisce ulteriormente il ruolo fondamentale del modello geologico concettuale, che deve essere condiviso tra i geologi strutturali, quelli sedimentologici e quelli del sistema petrolifero (inclusi i geochimici). Appare chiaro inoltre che la modellizzazione geologica è essenzialmente interpretativa, nel senso che il modellista non conosce *a priori* l'insieme dei valori dei parametri del modello che produrranno un risultato accettabile, ma deve trovarli tramite un processo iterativo nel quale al tempo stesso valuta e scarta ipotesi concettuali alternative. Questo processo può essere facilitato in vari modi tramite visualizzazioni avanzate, tecniche di ottimizzazione parziale o meglio ancora analisi di sensitività che evidenziano quali parametri hanno un ruolo significativo nel caso in esame. La modellizzazione geologica interpretativa produce dunque diversi scenari compatibili con le misure e le informazioni disponibili, in corrispondenza con diverse ipotesi ammissibili per il modello geologico concettuale (**fig. 3**).

fig. 2. Sezione del modello di bacino, con evidenziati i livelli (rocce madri) sorgenti degli idrocarburi, i percorsi di migrazione, una trappola nella quale si accumulano gli idrocarburi a causa di una barriera di permeabilità.

È importante sottolineare ancora che anche il modello concettuale viene modificato dai risultati della modellizzazione geologica, in relazione alla natura interpretativa

di quest'ultima. Questa natura evolutiva del modello geologico concettuale produce e richiede la condivisione del modello geologico di bacino tra i modellisti delle diverse discipline. Tale modello concettuale costituisce in concreto la prima componente dello *Shared Earth Model* (modello geologico condiviso) a scala di bacino. Le varie modellizzazioni geologiche sono tra loro interdipendenti, così come lo sono i processi geologici naturali; tuttavia, per necessità tecniche, esse vengono applicate in successione. Una possibile sequenza operativa (*workflow*) è la seguente:

- modellizzazione paleobatimetrica: di natura cinematico-interpretativa, ricostruisce l'evoluzione della batimetria del bacino nel corso del tempo geologico;
- modellizzazione strutturale inversa: di natura cinematico-interpretativa, valuta la genesi del modello geometrico attuale, prodotto dall'interpretazione sismica, e produce un'interpretazione geologicamente coerente del sistema di faglie;
- modellizzazione analogica: convalida gli elementi principali del modello geologico concettuale;
- modellizzazione strutturale numerica diretta: di natura dinamico-interpretativa, conferma la coerenza della modellizzazione strutturale inversa con la fisica dei processi, produce una valutazione del campo degli sforzi e delle deformazioni associate all'evoluzione strutturale;
- modellizzazione termo-tettonica: di tipo dinamico-interpretativo, produce una valutazione del flusso di calore alla base dei sedimenti;
- modellizzazione sedimentologica: di tipo dinamico-interpretativo, riproduce i processi di sedimentazione/erosione nei diversi ambienti deposizionali e quindi permette di stimare la distribuzione delle diverse facies, sia organiche che inorganiche;
- caratterizzazione di bacino: data dalla descrizione della distribuzione dei parametri fisico-chimici (permeabilità, conducibilità termica, porosità, ecc.) all'interno delle diverse facies, è necessaria per la modellizzazione del sistema petrolifero;
- modellizzazione dell'evoluzione di pressione e temperatura: ricostruisce l'evoluzione nel tempo del campo di pressioni e temperature in accordo con i dati sperimentali in pozzo;
- modellizzazione della generazione e dell'espulsione degli idrocarburi: include la modellizzazione geochimica della fase di generazione delle diverse componenti degli idrocarburi, che è strettamente legata a quella di espulsione (migrazione primaria) dalle rocce a bassa permeabilità (in genere argille) della roccia madre;
- modellizzazione della migrazione e dell'intrappolamento degli idrocarburi: descrive il movimento degli idrocarburi (migrazione secondaria) espulsi dalla roccia madre, lungo percorsi a maggiore permeabilità (in genere sabbie), fino alle trappole, con un ruolo significativo delle faglie che possono agire da barriere oppure da corridoio preferenziale, a seconda delle loro caratteristiche (v. ancora fig. 3).

I diversi tipi di modellizzazione citati possono essere realizzati in modo strettamente integrato oppure, come nel caso di quella sedimentologica, possono essere attuati da metodologie e software diversi, con ambiti applicativi specifici.

Da questo elenco appaiono evidenti sia la complessità della modellizzazione geologica sia la necessità che il modello stesso sia condiviso tra i diversi modellisti (geologi strutturali, sedimentologi, geochimici, modellisti del sistema petrolifero, ecc.). In molte compagnie petrolifere oggi si realizza il lavoro contemporaneo di esperti delle varie sezioni specialistiche in sale di realtà virtuale, appositamente realizzate e attrezzate per questo scopo (**fig. 4**).

Solo recentemente la potenza di calcolo e gli strumenti di visualizzazione grafica hanno raggiunto un livello di sviluppo adeguato e costi compatibili con la diffusione di queste nuove metodologie, aprendo al tempo stesso nuove prospettive di sviluppo a tecniche di modellizzazione più avanzate rispetto a quelle attuali, come pure allo studio dei molti aspetti tuttora non chiariti dell'evoluzione geologica del bacino e del sistema petrolifero. Le grandi incertezze esistenti su parametri e processi in gioco possono far sembrare arbitrariamente grande il rischio esplorativo della ricerca volta alla scoperta di giacimenti economicamente sfruttabili, ma in realtà l'utilizzo di un approccio probabilistico dimostra che non è così. Occorre distinguere tra un'incertezza radicale,

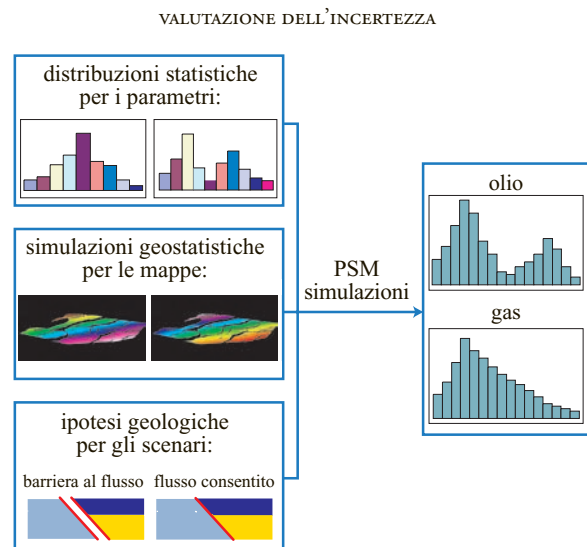



fig. 3. Schema della metodologia usata per valutare il 'rischio idrocarburi': le incertezze di diverso tipo dei dati di partenza si traducono nelle distribuzioni statistiche dei volumi possibili di olio e di gas.

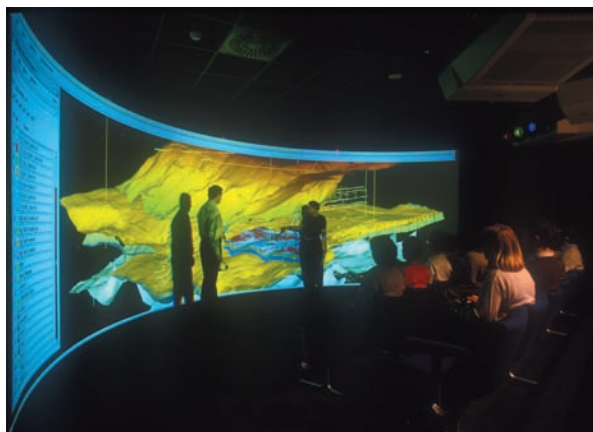



fig. 4. Advanced Visualisation Center, Eni, San Donato Milanese.

legata alle scelte interpretative dei modellisti, e un'incertezza dovuta all'incompleta conoscenza dei parametri delle diverse modellizzazioni applicate. Se si introduce il concetto di 'spazio delle soluzioni', nel quale tutte le possibili storie evolutive del bacino in esame sono incluse, si ha che il primo tipo di incertezza produce diversi possibili scenari alternativi, che corrispondono a dei punti nello spazio delle soluzioni, e che il secondo tipo di incertezza corrisponde a delle nuvole di punti/soluzioni intorno a quelle degli scenari. Ciò si traduce nella valutazione operativa del rischio esplorativo in termini di volumi di idrocarburi potenzialmente intrappolati, espressi come curve di distribuzione probabilistiche (v. ancora fig. 3).

La risposta al problema della ricerca di idrocarburi è quindi una valutazione di tipo probabilistico, sia per la componente geometrica del potenziale giacimento sia per quella relativa agli idrocarburi intrappolati, essendo la cosiddetta soluzione deterministica soltanto una fase intermedia del processo di valutazione del rischio esplorativo. Infine, la non linearità intrinseca nei processi geologici modellati esclude che sia possibile determinare *a priori* quali siano i parametri e le caratteristiche dei casi estremi (pessimistico e ottimistico) tra quelli compatibili con le misure disponibili, mentre è invece possibile ricavarli *a posteriori* dall'analisi delle diverse simulazioni effettuate.

Modellizzazione dei diversi contesti geologici

I giacimenti di idrocarburi si trovano in bacini sedimentari la cui formazione (nel senso di subsidenza) è controllata innanzi tutto da processi tettonici. La tettonica controlla anche i movimenti di esumazione e di sollevamento che determinano la formazione di zone emerse e quindi anche il tipo e la quantità di sedimenti prodotti, che andranno a depositarsi nel bacino adiacente (**fig. 5**). Anche fattori climatici e paleoceanografici hanno un'importanza fondamentale nella tipologia e nella distribuzione dei sedimenti presenti nel bacino. Nei vari contesti geologici, questi fattori hanno un ruolo diverso con interazioni differenti. La modellizzazione geologica quantitativa deve essere quindi in grado di collegare e integrare i vari fattori e di fornire predizioni accurate.

In seguito verranno descritti anche modelli geologici che, per la loro scala e per i processi trattati, sono considerati, di solito, distanti dalla modellizzazione di stretto interesse nella ricerca e nella produzione di idrocarburi. La scelta deriva dalla convinzione, condivisa da un notevole numero di studiosi, che anche i fenomeni geologici non immediatamente connessi al reservoir hanno un ruolo importante nella sua comprensione. Si potrebbe anche affermare che spesso è proprio la mancata comprensione di questi segnali di fondo a spiegare importanti insuccessi. Un esempio significativo è quello fornito dalla modellizzazione dell'evoluzione termica di un bacino.

Contesti di convergenza

L'avvicinamento relativo tra due placche caratterizza situazioni con regime geologico di convergenza (v. par. 1.4.1). In una prima fase, il movimento di convergenza viene compensato dalla subduzione della litosfera oceanica. Successivamente, quando inizia la subduzione della crosta continentale, cominciano a svilupparsi

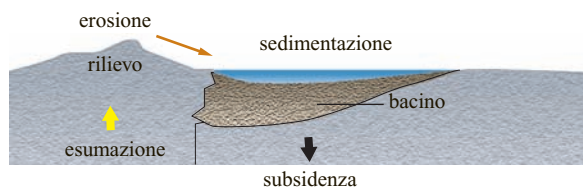



fig. 5. Rappresentazione schematica dei rapporti tra movimenti verticali e zone di erosione e di accumulo.

pienamente sia l'orogene, normalmente con un rilievo morfologico associato, sia il bacino sedimentario adiacente (**fig. 6**). L'orogene è contemporaneamente il motore della subsidenza nel bacino e la sorgente dei sedimenti che vi vengono deposti. La dinamica di subsidenza del bacino, le sue caratteristiche ambientali durante e dopo la sedimentazione e la sua deformazione sono fondamentali nel determinare l'architettura del bacino e quindi, per esempio, la presenza di trappole, di fratturazioni, ecc. Tra i due domini, l'orogene e il bacino, si trova la catena a pieghe (*fold-and-thrust belt*), nella quale i sedimenti della parte prossimale dell'avanfossa vengono dapprima deformati con notevoli raccorciamenti e quindi incorporati nell'orogene stesso.

I contesti di convergenza hanno avuto un ruolo particolarmente importante nella storia della produzione di idrocarburi in vari paesi come, per esempio, in Italia dove la maggior parte dei giacimenti è associata a bacini di avanfossa o alle parti esterne delle catene a pieghe.

Le zone di collisione continentale e, come accennato, soprattutto la parte esterna delle catene a pieghe, hanno un alto interesse esplorativo, destinato a crescere nei prossimi anni. I nuovi play che verranno identificati si trovano generalmente al di sotto delle prime falde di sovrascorrimento, cioè a livelli ubicati in zone spesso vergini dal punto di vista esplorativo ma anche associate ad alti rischi operativi, in considerazione della cattiva qualità delle immagini sismiche che si ottengono in questi contesti geologici complessi. Sono proprio queste le zone in cui la modellizzazione fornisce un contributo importante alla diminuzione dei rischi.

Grande scala: processi di subduzione e di collisione continentale

La dinamica della subduzione e dei processi che si verificano all'interno delle zone soggette a subduzione e collisione continentale costituisce uno degli argomenti più interessanti della ricerca tettonica. Una particolare attenzione viene dedicata sia ai processi che permettono l'esumazione di rocce deformate a grandi profondità (parecchie decine di chilometri), sia al ruolo dei fattori fisici (fra cui quelli climatici) nell'influenzare la dinamica del contesto geologico. A questo fine vengono utilizzate tecniche di modellizzazione analogiche e numeriche.

Le tecniche analogiche sono in uso ormai da vari anni, ma soltanto negli ultimi tempi è stato possibile esaminare la complessa dinamica delle zone di subduzione grazie all'utilizzo di nuovi materiali e alla comprensione della reologia in questo tipo di processi geologici. I modelli analogici sono stati particolarmente efficaci nel descrivere i diversi tipi di subduzione e l'evoluzione profonda della placca subdotta. La geometria di questo tipo di placca, la sua permanenza al di sopra della discontinuità posta alla profondità di 670 km e l'episodicità della convezione del mantello hanno permesso di effettuare previsioni sulla distribuzione delle antiche placche nel mantello profondo. Queste ipotesi hanno consentito di stabilire un legame con gli studi di tomografia (Faccenna *et al.*, 2003).

Negli ultimi anni grandi progressi sono avvenuti nella modellizzazione numerica dei processi di subduzione e di collisione ed è stato prestato grande interesse all'esumazione di rocce profonde. Una delle conclusioni più importanti raggiunte da questi studi è che le rocce metamorfosate ad alte pressioni e basse temperature possono risalire lungo il piano stesso di subduzione; ciò è reso possibile da vari fattori, come l'indebolimento reologico, l'estrusione di rocce deboli e duttili, ecc. (Burov *et al.*, 2001).

Di grande rilievo è stato anche il riconoscimento dell'importanza dei fenomeni geomorfologici (come l'erosione, la sedimentazione, ecc.) nell'economia dei processi che hanno luogo nelle zone di collisione. I modelli forniti da diverse scuole nordamericane (Montgomery *et al.*, 2001) indicano come la geometria dell'orogene e la cinematica delle rocce al suo interno siano profondamente influenzate dai processi che avvengono alla superficie. A sua volta, ciò influenza la produzione di sedimenti e quindi il tipo di depositi che possono essere presenti nei bacini di avanfossa (v. ancora fig. 6).

L'inserimento di processi geomorfologici nei modelli numerici è tutt'altro che semplice. Si tratta di implementazioni complesse e ricche di incertezze, poiché i parametri e le equazioni che governano i processi geomorfologici (come, per esempio, quelli di erosione) sono

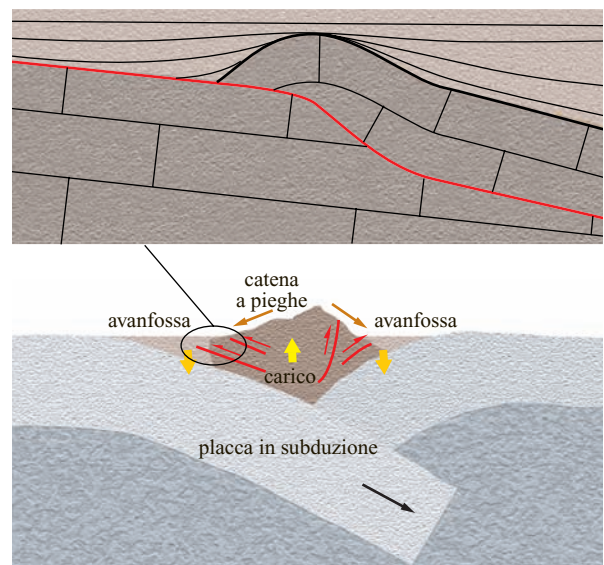



fig. 6. Rappresentazione schematica della tettonica nei contesti di collisione continentale. In alto, l'architettura interna del bacino sedimentario, che dipende sia dai processi di subduzione a grande scala, sia dalla geometria e dalla cinematica dei sovrascorrimenti.

mal conosciuti, soprattutto alla scala di tempo a cui fanno riferimento i modelli quantitativi geologici, che è quella di 10^5-10^7 anni. Questo problema ha un carattere generale e fondamentale in quanto si è sempre più consapevoli dell'importanza della natura non lineare dei processi considerati, nei quali piccole variazioni di parametri apparentemente poco importanti possono determinare grandissime differenze nei risultati finali.

Bisogna anche considerare che i modelli numerici delle zone di convergenza presentano spesso notevoli margini di errore, associati alla componente termica dei modelli stessi, a causa dell'imperfetta conoscenza di rilevanti parametri fisici, come per esempio la conduttività delle rocce. In laboratorio le misure vengono effettuate, infatti, su campioni di dimensioni limitate, che quindi forniscono descrizioni parziali di sistemi complessi in cui, per esempio, i campi di fratturazione e i fluidi in movimento possono avere un ruolo fondamentale.

Catene a pieghe

La modellizzazione analogica ha giocato un ruolo fondamentale per lo studio dei domini geologici caratterizzati dalle catene a pieghe e ha prodotto numerosi studi con risultati di grande importanza, soprattutto per quello che riguarda il comportamento dinamico del contesto geologico. La maggior parte degli esperimenti si muove all'interno del quadro teorico fornito dalla *critical taper theory* (Dahlen *et al*., 1984), che definisce le relazioni tra la forma e le dimensioni del cuneo orogenico da una parte e i parametri dinamici all'interno e alla base del cuneo stesso dall'altra. Diversi studi hanno definito ulteriormente il ruolo dei differenti comportamenti reologici (Smit *et al*., 2003), i quali esercitano un controllo importante sia sulla forma del cuneo sia sulla sua architettura interna, ossia su grandezze come vergenza, dimensioni ed entità dei sovrascorrimenti.

Altri sviluppi notevoli sono rappresentati da esperimenti in cui vengono misurati gli sforzi che avvengono durante la deformazione (Nieuwland *et al*., 2000); tali studi porteranno, tra l'altro, a una migliore correlazione tra esperimenti analogici e numerici.

Per quanto riguarda la modellizzazione numerica delle catene, i primi progressi importanti sono consistiti nell'implementare programmi di modellizzazione numerica per la costruzione di sezioni geologiche bilanciate, cioè in grado di rispettare la conservazione delle masse. Vengono utilizzati programmi cosiddetti cinematici, con una componente dinamica molto limitata o del tutto assente. Ciò implica un intervento sostanziale dell'operatore, cui è demandato il compito di inserire le faglie, di determinarne la geometria, ecc. Il risultato viene poi confrontato con la situazione reale sul terreno per verificare la correttezza delle deduzioni effettuate.

Alcuni di questi modelli sono stati ulteriormente sviluppati per permettere la previsione delle geometrie e, in misura minore, del tipo di sedimenti che si depositano durante e dopo il raccorciamento. È chiaro che sia le geometrie delle catene sia il tipo di sedimenti sono direttamente influenzati dalle caratteristiche geometriche delle faglie e dalla cinematica della loro attivazione (den Bezemer *et al.*, 1999; Salvini e Storti, 2002).

I grandi progressi che si stanno verificando e che sono destinati a sviluppi futuri riguardano l'approccio sempre più meccanico e la sempre maggiore integrazione con la descrizione degli eventi termici e del movimento dei fluidi. L'integrazione di una componente termica richiede la soluzione di notevoli problemi numerici, in quanto i movimenti orizzontali legati ai sovrascorrimenti hanno un ruolo non trascurabile. Le modellizzazioni di questo tipo sono in grado di verificare quantitativamente diversi scenari di generazione e migrazione di idrocarburi, di campi di circolazione dei fluidi, ecc.

Bacini di avanfossa e rapporti tra orogene e bacino

I bacini di avanfossa sono le aree subsidenti che si formano in prossimità della catene a pieghe a causa del carico litosferico esercitato dall'orogene (v. ancora fig. 6). In tali zone la modellizzazione, soprattutto numerica, ha avuto un ruolo importante e ha tuttora sviluppi di grande interesse.

Le prime modellizzazioni erano centrate sulla forma e sulle dimensioni dei bacini di avanfossa. Si trattava di modellizzazioni statiche, che non contemplavano, quindi, lo spostamento di masse orogeniche. Questi modelli si occupavano dei bacini di deposizione in cui i sedimenti andavano semplicemente a occupare la zona a disposizione tra la base della colonna d'acqua e la sommità del basamento, senza considerare il legame genetico con le zone di produzione dei sedimenti stessi.

Gli sviluppi successivi hanno portato all'inserimento nei modelli del fattore tempo e dei processi che generano, trasportano e depositano sedimenti. I modelli di questo tipo sono anche in grado di considerare lo spostamento relativo dell'orogene rispetto al bacino. Grazie a importanti assunti sui processi climatici e geomorfologici, questo tipo di modelli permette di effettuare previsioni sulla quantità e sul tipo di sedimenti presenti nel bacino, informazioni di grande importanza per l'esplorazione petrolifera. Tuttavia, questi modelli hanno la grande limitazione di essere bidimensionali e quindi di trascurare il fattore di trasporto dei sedimenti lungo l'asse del bacino. Vi sono invece molti sistemi, come per esempio il bacino dell'avanfossa appenninica, in cui il trasporto di sedimenti si verifica, parallelamente alla catena, anche per centinaia di chilometri.

L'approccio utilizzato dagli unici modelli capaci di descrivere situazioni tridimensionali (García-Castellanos *et al.*, 2002) sacrifica la precisione dei fenomeni descritti a vantaggio di una trattazione tridimensionale, che sia in grado di considerare anche la componente tettonica.

Bacini in distensione

Una notevole percentuale di campi petroliferi si trova in bacini sedimentari che si sviluppano, in termini sia di geometrie deposizionali che di evoluzione termica, in contesti geologici in cui la litosfera è soggetta a fenomeni distensivi, di apertura (v. par. 1.4.1). Le regioni di questo tipo assumono grande importanza per gli idrocarburi; si segnalano, in questo contesto, le importanti province petrolifere presenti per esempio nel Mare del Nord e nel margine occidentale africano.

Durante i processi di distensione, i movimenti verticali e i fenomeni di distruzione e/o creazione di spazio di accomodamento sono causati da due processi: il movimento dei blocchi crostali lungo le faglie e il cambio del peso della colonna litosferica (**fig. 7**). La storia dettagliata dell'evoluzione della subsidenza, sia alla scala dei blocchi di faglia sia a quella del bacino, è essenziale per la ricostruzione di un quadro completo delle geometrie dei bacini sedimentari.

Dopo una prima fase di modellizzazioni piuttosto generiche, a partire dagli anni Novanta si è diffusa in campo geologico la convinzione che segmenti litosferici con caratteristiche iniziali differenti possono rispondere in modo molto diverso alla distensione della litosfera stessa. A dimostrazione di ciò, in varie parti del globo si trovano strutture estensionali che mostrano grandi differenze riguardo alla durata della distensione, alla larghezza della zona coinvolta nella distensione, all'entità e al segno dei movimenti verticali, alla presenza di magmatismo, ecc. Queste differenze hanno un influsso diretto su vari fattori rilevanti per la ricerca e la produzione di idrocarburi. Ciò è particolarmente vero in uno dei campi di frontiera della ricerca petrolifera: quello delle acque profonde e ultraprofonde (>1.500 m). In questo campo rientrano le regioni distali del Golfo del Messico e del margine occidentale del continente africano, che rappresentano zone a elevato potenziale e sono oggetto di grandi investimenti tecnologici e finanziari. Queste situazioni si realizzano in corrispondenza di margini continentali passivi caratterizzati da una spessa sequenza di sedimenti post-rift. Alla base di queste successioni sono spesso presenti potenti strati evaporitici, per cui le immagini sismiche sono sovente di qualità insufficiente per una corretta ricostruzione della geometria e delle caratteristiche sedimentologiche delle sequenze di sin-rift, che sono di importanza fondamentale. La modellizzazione assume, quindi, anche in questi casi un ruolo fondamentale nel diminuire i rischi associati a questo tipo di esplorazione.

Evoluzione a scala litosferica

Per effetto del grande aumento della capacità di calcolo dei sistemi informatici, una notevole massa di studi numerici viene dedicata alle condizioni fisiche e geologiche che controllano la varietà dei comportamenti di diversi tipi di litosfere sottoposte a distensione. La distinzione in *wide rifts*, *narrow rifts* e *core complexes* è stata sistematizzata per la prima volta all'inizio degli anni Novanta (Buck, 1991). Fattori molto importanti risultano sia la configurazione meccanico-termica della litosfera all'inizio della distensione, sia le condizioni termiche durante la fase di rifting (Bassi *et al*., 1993; Govers e Wortel, 1995; Huismans e Beaumont, 2002).

Gli studi di modellizzazione numerica hanno anche permesso una comprensione nuova e più avanzata dei cambiamenti dinamici e tettonici che avvengono all'interno della placca di litosfera sottoposta a distensione. Uno dei fenomeni più evidenti, osservato in gran parte dei margini passivi, è la presenza di un bacino distensivo abbandonato prima della comparsa di crosta oceanica. Si tratta di una migrazione laterale della zona di maggiore distensione ed è dovuta, per esempio, all'irrigidimento di un segmento di litosfera sottoposto a lenta distensione (van Wijk e Cloetingh, 2002).

Una particolare importanza, soprattutto nell'ambito della ricerca e della produzione di idrocarburi, ha avuto la possibilità di considerare il ruolo del magmatismo prima e durante la distensione. La distinzione tradizionale tra rift attivi e passivi è stata discussa da Husimans *et al.* (2001). Quando i tassi di assottigliamento litosferico sono molto elevati, l'astenosfera, comportandosi come un diapiro, risale grazie alla sua densità più bassa di quella delle rocce circostanti e influenza, sia dal punto di vista termico sia meccanico, tutto il contesto tettonico. Soltanto una trattazione quantitativa avanzata permette di prevedere quali siano i tassi di assottigliamento necessari all'attivazione di tali meccanismi. Anche la comprensione delle relazioni tra distensione continentale e generazione di magma è fondamentale. In natura, vi è uno stridente contrasto tra margini con abbondante presenza di rocce magmatiche (margini vulcanici, come quello norvegese) e margini che invece ne sono privi

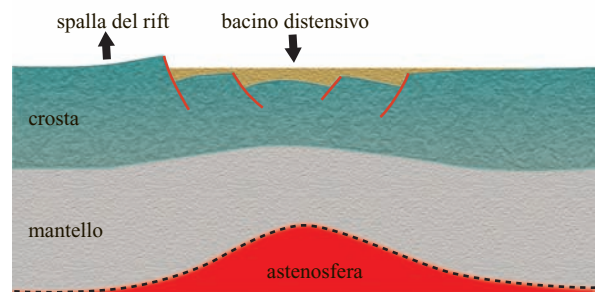



fig. 7. Rappresentazione schematica dei processi che hanno luogo nelle zone di distensione continentale. Lo spazio di accomodamento è il risultato di due processi: assottigliamento crostale-litosferico e movimento dei blocchi di faglia.

(come quello iberico). Il fatto che non sia stata ancora raggiunta una comprensione quantitativa di questi fenomeni testimonia ancora una volta l'insufficiente grado di conoscenza dei parametri termici.

Similmente a quanto si verifica nei contesti di collisione continentale, anche nello studio dei sistemi in distensione sono molto importanti i processi geomorfologici. In determinate condizioni, particolari settori del contesto geologico, come le 'spalle' dei rift, possono essere sollevati e conseguentemente esposti all'azione erosiva degli agenti atmosferici (v. ancora fig. 7). La rimozione di materiale e il conseguente cambiamento delle condizioni isostatiche esercitano un'influenza importante sull'evoluzione del contesto geologico stesso (Burov e Cloetingh, 1997).

Le tecniche di modellizzazione analogica sono spesso utilizzate per la comprensione e la previsione di fenomeni di distensione litosferica. Le tematiche più attuali sono certamente quelle legate alla definizione delle condizioni necessarie alla formazione dei diversi tipi di distensione (Whitmarsh *et al.*, 2001). È tuttora in corso una notevole discussione riguardo all'applicabilità di tali modelli, che sono comunque caratterizzati dalla mancanza di una componente termica e dall'impossibilità di applicare sforzi tensionali al sistema.

Evoluzione a scala di bacino

La nascita della modellizzazione numerica dei bacini in distensione è certamente riconducibile a McKenzie (1978) che ha stabilito per la prima volta relazioni quantitative tra l'assottigliamento litosferico e la geometria di bacini distensivi. Il modello di McKenzie ha avuto successivamente notevoli sviluppi con l'introduzione della trasmissione laterale del calore, della rigidità litosferica, della durata finita e non istantanea del rifting, dell'assottigliamento differenziale della crosta e del mantello litosferico, ecc.; ma è con l'introduzione delle faglie che è avvenuto il miglioramento sostanziale (Kusznir e Ziegler, 1992; Ter Voorde e Cloetingh, 1996). In particolare con l'inserimento delle geometrie e della cinematica delle faglie è stato possibile fare previsioni molto più dettagliate sulla struttura interna del riempimento del bacino sedimentario. Si tratta sempre di modelli cinematici in cui le caratteristiche geometriche e cinematiche delle faglie sono imposte dall'operatore e non prodotte dal modello stesso. L'esame della storia reale della distensione, con le variazioni spaziali e temporali, ha un'importanza primaria nel fornire una ricostruzione dettagliata dell'evoluzione termica dei bacini sedimentari modellizzati.

Contesti di piegamento crostale-litosferico

I bacini sedimentari fin qui descritti sono caratterizzati, in generale, dalla presenza di faglie cospicue e da forti deformazioni orizzontali (raccorciamenti o distensioni). Sono frequenti però anche situazioni in cui lo sviluppo di un bacino sedimentario è associato, più che alle faglie, al piegamento su scala crostale-litosferica (Cloetingh *et al.*, 1999). Secondo questi modelli, i bacini sedimentari si sviluppano in zone di sinclinale e sono delimitati, lateralmente, da anticlinali (**fig. 8**). Il riconoscimento di tali bacini è relativamente recente e gli studi più importanti per quanto riguarda la modellizzazione sono stati ottenuti con un approccio numerico. In questo modo è stato possibile stabilire relazioni quantitative tra struttura termodinamica della litosfera e lunghezze d'onda e ampiezze del piegamento litosferico. Similmente a quanto detto in precedenza, anche nel caso di piegamento litosferico l'erosione esercitata nelle zone emerse un notevole influsso sull'evoluzione del bacino e sull'architettura interna del suo riempimento sedimentario.

erosione nelle anticlinali
bacini sedimentari nelle sinclinali

fig. 8. Rappresentazione schematica dei fenomeni che hanno luogo dove la litosfera è sottoposta a sforzi compressivi orizzontali e a pieghe. Nelle sinclinali si ha subsidenza e quindi si possono deporre sedimenti. Le anticlinali formano il margine dei bacini; nel caso in cui emergano al di sopra del livello del mare, sono soggette a erosione.

I modelli dinamici (a elementi finiti) hanno altresì permesso di descrivere i campi di sforzo e di deformazione dei sistemi sottoposti a piegamento litosferico. Le zone di sinclinale, in particolare, sono caratterizzate da forti compressioni che possono facilmente dare luogo a fratturazione diffusa, fenomeno di grande importanza per un'accurata previsione e gestione dei campi petroliferi.

Modellizzazione sedimentologica

Lo scopo primario di questo tipo di modellizzazione è quello di predire la distribuzione dei diversi tipi di sedimenti all'interno di un bacino sedimentario. Nel campo degli idrocarburi, poter prevedere la posizione e il volume di corpi sabbiosi ha, chiaramente, un'importanza fondamentale.

Negli ultimi anni l'esplorazione petrolifera, come si è detto, si è spostata nelle acque profonde e ultraprofonde: Africa occidentale, Brasile, Golfo del Messico, ecc. Queste aree sono caratterizzate dalla presenza di potenti sequenze di depositi torbiditici, i cui livelli porosi costituiscono il reservoir. Nelle acque profonde gli studi di esplorazione dispongono di dati indiretti (sezioni sismiche, modellizzazioni gravimetriche e magnetometriche)

e di scarsi, o nulli, dati diretti (nelle aree di frontiera sono infatti pochi i pozzi perforati).

Per ricostruire le geometrie di questi depositi e la distribuzione delle diverse facies è, pertanto, fondamentale realizzare modelli geologici e sedimentologici, raccogliendo le informazioni in quelle aree dove questi tipi di sedimenti sono ben esposti come, per esempio, negli Appennini e nei Pirenei (Mutti e Ricci Lucchi, 1972; Mutti e Normark, 1987, 1991; Mutti *et al.*, 1988). Metodologie e programmi informatici sofisticati permettono, poi, la realizzazione matematica dei modelli sedimentologici, integrando i dati geofisici, acquisiti nel bacino dove si sta svolgendo l'attività di ricerca, e i dati raccolti sul terreno.

I modelli analogici sono normalmente eseguiti su grandi infrastrutture, in grado di tenere conto del bacino sedimentario, delle variazioni del livello marino e, in maniera abbastanza schematica, dell'influsso della tettonica (Paola, 2000).

Con il progressivo riconoscimento dell'importanza dei processi che hanno luogo nell'area deposizionale, ai fini della determinazione del tipo e della quantità dei sedimenti che possono essere deposti nei bacini, si sono sviluppati studi diretti a quantificarne i rapporti con la morfologia della zona e il clima. Si tratta di studi molto complessi in quanto basati su parametri ed equazioni poco conosciuti, anche dal punto di vista quantitativo. I progressi ottenuti in questi anni dimostrano però l'importanza di questi approcci. Le modellizzazioni analogiche sono particolarmente delicate per i bacini sedimentari, a causa della difficoltà di tradurre correttamente la scala del laboratorio in quella della realtà.

Conclusioni

Nel campo dei modelli numerici, i progressi delle tecniche informatiche e parallelamente della capacità di calcolo hanno portato, come si è detto, all'utilizzo di modelli sempre più sofisticati e complessi. È proprio questo sviluppo estremo che sta portando a una sorta di 'crisi di crescita'. Si osserva infatti che l'aumento della complessità del sistema, e quindi della sua capacità di considerare fenomeni diversi, ha portato a un aumento dei gradi di libertà e quindi a una diminuzione della capacità di previsione. I risultati di questi modelli sono spesso non riproducibili e caratterizzati da forti convergenze e divergenze. Con il termine *convergenze* vengono definite situazioni in cui viene ottenuto lo stesso risultato partendo da configurazioni molto diverse; le *divergenze* sono invece esperimenti numerici in cui piccole differenze iniziali (molto inferiori al margine di errore) portano a risultati completamente diversi. Modelli estremamente sofisticati sono in grado di riprodurre qualsiasi tipo di realtà e quindi rischiano di diventare inutili. È chiaro che ciò è in gran parte legato alla natura non lineare dei fenomeni naturali considerati.

Un altro problema fondamentale è quello dei valori adottati per i parametri numerici. Evidentemente, maggiore è la risoluzione dei modelli sviluppati, maggiore è la dipendenza dai parametri utilizzati. In realtà, questi parametri sono spesso conosciuti poco e male. Alla base vi sono problemi di scala spaziale e temporale. Le misure di laboratorio sono ovviamente in grado di determinare con precisione le caratteristiche fisiche di campioni di rocce, come per esempio la conduttività termica. Questi valori dicono però molto poco sul comportamento di domini litosferici alla scala delle decine, centinaia o migliaia di metri. I valori dei parametri fisici che caratterizzano queste unità sono il risultato complessivo di vari fenomeni. Lo stesso vale per la scala temporale: quanto più siamo in grado di misurare direttamente i fenomeni geologici, come gli spostamenti lungo faglie o il trasporto materiale lungo un pendio, tanto più comprendiamo che i tassi di questi movimenti non sono costanti ma dipendono dalla scala temporale.

La discussione su come si potrà, in futuro, migliorare la capacità di previsione dei modelli quantitativi è tuttora in corso e non è facile al momento attuale individuarne aspetti certi. Se da un lato continua a essere forte la pressione verso un aumento della complicazione dei modelli numerici utilizzati, dall'altro sembra crescere la necessità di realizzare modelli semplici, cioè che permettano una vera comprensione fisica del sistema considerato piuttosto che una sua semplice descrizione statistica. Ciò richiede una sostanziale semplificazione del problema, in modo da individuare i fattori fondamentali di controllo. A questo fine è importante l'integrazione sia dei vari tipi di dati e discipline, al fine di unificare i differenti approcci, sia dei diversi tipi di modellizzazione, per esempio analogica e numerica (Persson *et al.*, 2004).

Su una linea completamente diversa si pongono gli studi che, staccandosi dalla linea deterministica dominante, adottano una filosofia di *self-organized-criticality* secondo cui i sistemi naturali tendono a disporsi (Bak, 1997).

Se quanto detto in precedenza corrisponde al vero, e cioè che vi è una forte tendenza verso modelli più semplici, è chiaro che la componente geologica della modellizzazione è destinata ad assumere sempre maggiore importanza. Soltanto un'accurata comprensione del contesto geologico in cui si stanno cercando gli idrocarburi permette di effettuare in maniera corretta le semplificazioni menzionate (per esempio, la modellizzazione dei sistemi torbiditici che si avvalgono dello studio delle sequenze affioranti nei Pirenei), mentre semplificazioni non attinenti al contesto regionale specifico hanno forti probabilità di portare a risultati erronei. Ciò implica anche un rinnovato impegno nella comprensione della geologia regionale e dei fenomeni tradizionalmente considerati lontani dal dominio della ricerca degli idrocarburi come, per esempio, i dati legati alla struttura litosferica.

Bibliografia citata

Bak P. (1997) *How nature works. The science of self-organized criticality*, Oxford, Oxford University Press.

Bassi G. *et al.* (1993) *Contrasting styles of rifting. Models and examples from the eastern Canadian margin*, «Tectonics», 12, 639-655.

Bezemer T. den *et al.* (1999) *Numerical modelling of fault-related sedimentation*, in: Harbaugh J.W. *et al.* (edited by) *Numerical experiments in stratigraphy. Recent advances in stratigraphic and sedimentologic computer simulations*, Tulsa (OK), Society for Sedimentary Geology, 62, 177-196.

Buck R.W. (1991) *Models of continental lithospheric extension*, «Journal of Geophysical Research», 96, 20161-20178.

Burov E., Cloetingh S. (1997) *Erosion and rift dynamics. New thermomechanical aspects of post-rift evolution of extensional basins*, «Earth and Planetary Science Letters», 150, 7-26.

Burov E. *et al.* (2001) *A thermomechanical model of exhumation of high pressure (HP) and ultra-high pressure (UHP) metamorphic rocks in alpine-type collision belt*, «Tectonophysics», 342, 113-136.

Cloetingh S. *et al*. (1999) *Lithospheric folding. Primary response to compression? From Central Asia to Paris basin*, «Tectonics», 18, 1064-1083.

Dahlen F.A. *et al*. (1984) *Mechanics of fold-and-thrust belts and accretionary wedges. Cohesive Coulomb theory*, «Journal of Geophysical Research», 89, 10087-10101.

Faccenna C. *et al.* (2003) *Subduction and the depth of convection in the Mediterranean mantle*, «Journal of Geophysical Research», 108.

García-Castellanos D. *et al.* (2002) *Modelling the evolution of the Guadalquivir foreland basin (South Spain)*, «Tectonics», 21.

Govers R., Wortel M.J.R. (1995) *Extension of stable continental lithosphere and the initiation of lithospheric scale faults*, «Tectonics», 14, 1041-1055.

Huismans R.S., Beaumont C. (2002) *Asymmetric lithospheric extension. The role of frictional plastic strain softening inferred from numerical experiments*, «Geology», 30, 211-214.

Huismans R.S. *et al.* (2001) *Dynamic modeling of the transition from passive to active rifting. Application to the Pannonian basin*, «Tectonics», 20, 1021-1039.

Kusznir N.J., Ziegler P.A. (1992) *The mechanics of continental extension and sedimentary basin formation. A simple-shear/pure-shear flexural cantilever model*, «Tectonophysics», 215, 117-131.

McKenzie D. (1978) *Some remarks on the development of sedimentary basins*, «Earth Planetary Science Letters», 40, 25-32.

Montgomery D.R. *et al.* (2001) *Climate, tectonics, and the morphology of the Andes*, «Geology», 29, 579-582.

Mutti E., Normark W.R. (1987) *Comparing examples of modern and ancient turbidite systems. Problems and concepts*, in: Leggett J.K., Zuffa G.G., *Deep water clastic deposits. Models and case histories*, London, Graham & Trotman, 1-38.

Mutti E., Normark W.R. (1991) *An integrated approach to the study of turbidite systems*, in: Weimar P., Link M.H. (edited by) *Seismic facies and sedimentary processes of submarine fans and turbidite systems*, New York, Springer, 75-104.

Mutti E., Ricci Lucchi F. (1972) *Le torbiditi dell'Appennino Settentrionale. Introduzione all'analisi di facies*, «Memorie della Società Geologica Italiana», 11, 164-199.

Mutti E. *et al*. (1988) *Sedimentation and deformation in the Tertiary sequences of the Southern Pyrenees*, Università di Parma, Istituto di Geologia.

Nieuwland D.A. *et al*. (2000) *In-situ stress measurements in model experiments of tectonic faulting*, in: Lehner F.K., Urai J.L. (editors) *Aspects of tectonic faulting. In honour of George Mandl*, Berlin, Springer, 155-166.

Paola C. (2000) *Quantitative models of sedimentary basin filling*, «Sedimentology», 47, 121-178.

Persson K. *et al*. (2004) *River transport effects on compressional belts. First results from an integrated analogue-numerical model*, «Journal of Geophysical Research», 109.

Salvini F., Storti F. (2002) *Three-dimensional architecture of growthstrata associated to fault-bend, fault-propagation, and décollement anticlines in non-erosional environments*, «Sedimentary Geology», 146, 57-73.

Smit J.H.W. *et al*. (2003) *Deformation of brittle-ductile thrust wedges in experiments and nature*, «Journal of Geophysical Research», 108.

Ter Voorde M., Cloetingh S. (1996) *Numerical modelling of extension in faulted crust. Effects of localized and regional deformation on basin stratigraphy*, in: Buchanan P.G., Nieuwland D.A. (edited by) *Modern developments in structural interpretation, validation and modelling*, London, Geological Society, 283-296.

Whitmarsh R.B. *et al*. (2001) *Evolution of magma-poor continental margins from rifting to seafloor spreading*, «Nature», 413, 150-153.

Wijk J. van, Cloetingh S. (2002) *Basin migration caused by slow lithospheric extension*, «Earth Planetary Science Letters», 198, 275-288.

Giovanni Bertotti

Department of Tectonics and Structural Geology
Vrije Universiteit
Amsterdam, Paesi Bassi

Paolo Ruffo

Eni - Divisione E&P
San Donato Milanese, Milano, Italia

2.4.2 Modellizzazione dei bacini per l'esplorazione petrolifera

Introduzione

Il termine *modellizzazione* può riferirsi a numerosi oggetti, come semplici concetti teorici, modellizzazioni analogiche o modellizzazioni numeriche (Schneider, 1989). In questa sede ci occuperemo unicamente dei modelli numerici in grado di trattare la generazione, la migrazione e l'accumulazione degli idrocarburi. La modellizzazione dei bacini è nata negli anni Ottanta del secolo scorso (Doligez *et al.* 1986), sulla scia dei lavori pionieristici di Tissot sulla generazione degli idrocarburi dalla trasformazione della materia organica sotto l'effetto congiunto della pressione e del tempo (Tissot, 1969).

Negli ultimi quindici anni, le compagnie petrolifere hanno iniziato a sfruttare le possibilità offerte dalla modellizzazione dei bacini nel campo dell'esplorazione (Doligez *et al.*, 1986; Lerche, 1990; Ungerer *et al.*, 1990). Queste tecniche consentono di ottimizzare l'esplorazione nelle aree di frontiera e di valutare l'opportunità di nuovi *play* nei bacini già esplorati. Recentemente è emersa una nuova generazione di modelli, utilizzati dalle compagnie per l'esplorazione, in grado di simulare in 3D l'intero contesto geologico petrolifero (Coelho *et al.*, 1996; Düppenbecker *et al.*, 1998; Gerritsen *et al.*, 1996; Grigo *et al.*, 1993; Hantschel e Synofzik, 1997; Mello *et al.*, 1998; Moeckel *et al.*, 1997a, 1997b; Schneider e Faille, 1997; Smith *et al.*, 1998; Szalay *et al.*, 1992; Unander *et al.*, 1997; Wygrala *et al.*, 1997).

I modelli di bacino a una sola dimensione (1D) sono utili per la ricostruzione della storia termica del bacino e la stima del grado di maturazione della materia organica. Nel caso dei bacini sedimentari, l'approccio 1D è in grado di assolvere in modo soddisfacente a queste funzioni, poiché la trasmissione del calore avviene per lo più in senso verticale; infatti, i transfer termici di tipo convettivo sono quasi sempre trascurabili. I modelli di bacini bidimensionali (2D) offrono la possibilità di attuare una valutazione dell'evoluzione storica della pressione e una stima della migrazione degli idrocarburi e del grado di riempitura del giacimento. Tuttavia, tali valutazioni possono essere solo di tipo qualitativo, poiché il flusso dei fluidi (acqua, olio e gas) è fondamentalmente di tipo convettivo e pertanto rispondente alla geometria e all'anisotropia tridimensionale (3D). È per questa ragione che sono state sviluppate le tecniche di modellizzazione dei bacini 3D (Schneider *et al.*, 2000) le quali permettono di simulare la storia termica, l'evoluzione della pressione, la generazione degli idrocarburi e la migrazione del flusso dei fluidi nelle tre dimensioni dello spazio.

Nella prima parte di questo saggio sono esposti gli scopi principali della modellizzazione dei bacini; in seguito viene presentato il contenuto generale di un modello di bacino. Infine, è illustrato attraverso un esempio il flusso di lavoro utilizzato per la modellizzazione dei bacini.

Gli scopi principali della modellizzazione dei bacini

Gli accumuli di petrolio sono il risultato di numerosi processi fisici, che interagiscono tra loro sulla scala del tempo geologico (**fig. 1**). La geometria dei bacini è determinata da un insieme di processi di sedimentazione, erosione, dislocazione tettonica e deformazione sedimentaria chiamati genericamente *compattazione*.

La temperatura in tutte le parti del bacino è il risultato della trasmissione del calore dalla parte più profonda della crosta verso la superficie. Gli effetti congiunti del tempo e della temperatura trasformano la materia organica, depositata nel corso della sedimentazione, in idrocarburi, attraverso il processo di maturazione. Gli idrocarburi così generati sono poi espulsi dalla roccia madre e iniziano la loro migrazione. Il processo di migrazione è controllato dalla distribuzione della permeabilità. Le principali forze in azione durante il processo di migrazione sono quelle di gravità, viscosità e capillarità; quando la differenza di permeabilità diviene abbastanza ampia da rallentare il flusso, gli idrocarburi sono intrappolati (sempre su una scala temporale geologica) e nasce un giacimento (Tissot e Welte, 1984; Hunt, 1995).

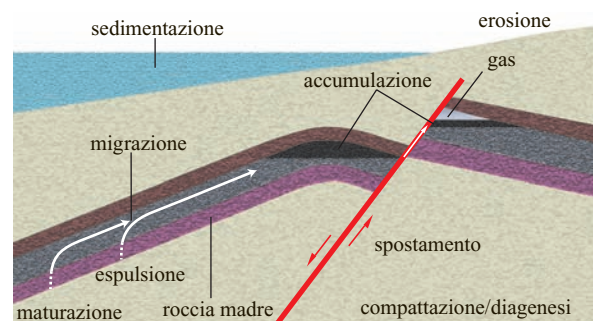



fig. 1. Sezione verticale di un sistema petrolifero.

Dopo la scoperta di una trappola potenziale, colui che effettua la prospezione si trova a dover rispondere a queste tre domande:
- la trappola contiene idrocarburi?
- il volume degli idrocarburi intrappolati è interessante dal punto di vista economico?
- la qualità (cioè la composizione) di questi idrocarburi presenta un interesse economico?

Se la risposta a queste tre domande è positiva, ne sorge una quarta: quali sono i rischi di incontrare una eccessiva pressione idrostatica durante la perforazione?

Il fine principale della modellizzazione dei bacini è quello di aiutare i geologi a dare una risposta a queste quattro domande; più esattamente, lo scopo di un modello di bacino è di simulare numericamente le accumulazioni di idrocarburi in termini di estensione del bacino e di tempo geologico. Questi modelli numerici danno conto di tutti i processi cinematici, di sedimentazione, erosione, compattazione, trasmissione del calore, diagenesi e trasmissione dei fluidi.

Descrizioni: concetti fisici ed equazioni

La prima tappa nella costruzione di un modello numerico è l'individuazione dei processi fisici di cui deve dare conto e delle relative equazioni matematiche in grado di quantificarli. In genere queste equazioni contengono dei parametri che richiedono una calibrazione. Infine, occorre servirsi di un metodo numerico per risolvere il problema, che in genere si presenta sotto forma di un sistema non lineare di equazioni differenziali parziali.

Per maggiore chiarezza, i concetti fisici e le equazioni che forniamo di seguito si riferiscono a un flusso composizionale semplificato. In questo modello vengono prese in considerazione solo due fasi mobili (acqua e idrocarburo) e si dà conto solo di quattro componenti (acqua, olio, gas e coke). Il mezzo poroso (o la litologia) è formato da componenti immobili (o solidi: minerali, kerogene e coke) e componenti mobili (olio, gas e acqua). Il componente acqua è presente solo nella fase dell'acqua. I minerali, il kerogene e il coke sono presenti nella fase solida, l'olio e il gas in quella degli idrocarburi. Il mezzo poroso è caratterizzato dalla sua composizione iniziale, che include la massa iniziale di kerogene.

Bilancio di massa. Il primo principio preso in considerazione è il bilancio di massa, che riguarda i solidi e i fluidi (Schneider *et al.*, 1990).

Per ogni fase $\alpha \in \{s, a, i\}$ (s=solido, a=acqua, i=idrocarburo), l'equazione del bilancio di massa è:

$$[1] \quad \mathrm{div}\,(\phi_\alpha \varrho_\alpha \boldsymbol{V}_\alpha) + \frac{\partial}{\partial t}(\phi_\alpha \varrho_\alpha) = \varrho_\alpha q_\alpha$$

dove ϕ_α è la frazione volumetrica, ϱ_α è la densità, q_α è il termine volumetrico sorgente e $\boldsymbol{V}_\alpha$ è la velocità media. Abbiamo i seguenti rapporti: $\phi_s+\phi_a+\phi_i=1$ e $\phi=\phi_a+\phi_i$, dove ϕ è la permeabilità del mezzo poroso.

Equazione della quantità di moto. L'equazione della quantità di moto è semplificata nel seguente modo:

$$[2] \quad \frac{\partial P_b}{\partial z} = \varrho_b g$$

dove P_b è la pressione litostatica (il peso della colonna sedimentaria), g è la gravità e ϱ_b è il peso specifico apparente del mezzo poroso saturato dai fluidi. Il peso specifico apparente è dato da: $\varrho_b=\phi_s\varrho_s+\phi\,\varrho_f$, dove ϱ_f è la densità media del fluido definita da: $\varrho_f=S_a\varrho_a+S_i\varrho_i$. S_α è la saturazione (frazione volumetrica) della fase α nel fluido ($S_\alpha=\phi_\alpha/\phi$).

Equazione del bilancio termico. La trasmissione del calore è calcolata utilizzando il bilancio massa-energia accoppiato alle classiche equazioni di Fourier che descrivono la conduzione e la convezione. Quando si prende in considerazione la crosta friabile, o nel caso particolare di sedimenti radioattivi (*hot shales*), è necessario considerare i termini delle sorgenti radioattive nel bilancio energetico.

L'equazione energetica (o equazione del bilancio termico) è scritta nel modo seguente:

$$[3] \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_\alpha \varrho_\alpha \phi_\alpha C_\alpha T\right) + \mathrm{div}\left(-\lambda_b\,\mathrm{grad}(\mathrm{T}) + \sum_\alpha \varrho_\alpha \phi_\alpha C_\alpha \mathrm{T} \boldsymbol{V}_\alpha\right) = q_r$$

dove C_α è la capacità termica della fase α, T è la temperatura in gradi Kelvin, λ_b è la conducibilità termica complessiva del mezzo poroso saturato dei fluidi α. Occorre osservare che la formula non tiene conto della dissipazione di energia meccanica. q_r rappresenta il termine sorgente radiogenico e il termine sorgente termico in rapporto alla variazione dello spessore.

Reologia. Generalmente si ricorre alla reologia solo per descrivere le deformazioni interne, mentre gli spostamenti sono governati dalla cinematica. La reologia può essere estremamente semplice, riducendosi al rapporto tra la permeabilità e la pressione efficace (Smith, 1971; Schneider *et al.*, 1996), o può essere costituita da una relazione tensoriale (Schneider e Faille, 1997); può essere anche completata da un meccanismo che descrive la fissurazione idraulica e la conseguente evoluzione della permeabilità (Schneider *et al.*, 1999).

Si suppone che il processo di compattazione si attui, sulla scala delle dimensioni del bacino e sulla scala del tempo geologico, solo in senso verticale. Questa scelta è il risultato di un compromesso tra accuratezza della simulazione e costi, in termini di tempo di calcolo (Lamoureux-Var *et al.*, 1998). La legge del comportamento è data quindi da una reologia volumetrica (Schneider, 1993; Schneider *et al.*, 1994, 1996):

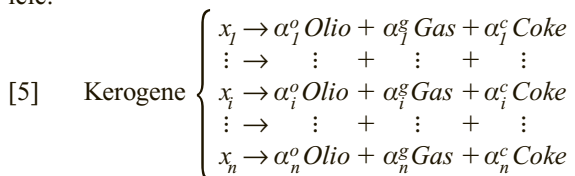
$$[4] \qquad \frac{d\phi}{dt} = -\beta(\sigma)\frac{d\sigma}{dt} - \alpha(\phi,T)\sigma$$

Nella precedente equazione σ è lo sforzo efficace medio definito come: $\sigma=[(1+2Ko)/3](P_b-bP_f)$, dove Ko è il rapporto tra lo sforzo orizzontale e quello verticale, b è il coefficiente di pressione efficace (Schneider *et al.*, 1993) e P_f è la pressione idrostatica media, definita da: $P_f=S_aP_a+S_iP_i$.

Cracking. La trasformazione della materia organica in idrocarburi a causa dell'azione congiunta del tempo e del calore è descritta per mezzo di reazioni chimiche cinetiche di primo ordine simili a quelle sviluppate da Tissot (1969) e da Tissot ed Espitalié (1975). Anche il cracking secondario è descritto mediante reazioni chimiche di primo ordine (Béhar *et al.*, 1992, 1997).

La formazione degli idrocarburi è riprodotta per mezzo di un modello fisico conservativo che prende in considerazione tre componenti (olio, gas e coke). In questo modello, le componenti petrolifera e gassosa si trovano esclusivamente nella fase degli idrocarburi, mentre l'acqua è presente esclusivamente nella fase idrica.

Nel corso del cracking primario, il kerogene è trasformato in olio, gas e coke mediante n reazioni parallele:

$$[5] \qquad \text{Kerogene} \begin{cases} x_1 \rightarrow \alpha_1^o\, Olio + \alpha_1^g\, Gas + \alpha_1^c\, Coke \\ \vdots \rightarrow \quad \vdots \quad + \quad \vdots \quad + \quad \vdots \\ x_i \rightarrow \alpha_i^o\, Olio + \alpha_i^g\, Gas + \alpha_i^c\, Coke \\ \vdots \rightarrow \quad \vdots \quad + \quad \vdots \quad + \quad \vdots \\ x_n \rightarrow \alpha_n^o\, Olio + \alpha_n^g\, Gas + \alpha_n^c\, Coke \end{cases}$$

x_i è il potenziale parziale normalizzato di reazione i. È una proprietà del kerogene che obbedisce alla seguente relazione:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^0 = 1$$

α_i^o (rispettivamente α_i^g e α_i^c) è il coefficiente stechiometrico di olio (rispettivamente di gas e di coke) della reazione i. Abbiamo così: $\alpha_i^o+\alpha_i^g+\alpha_i^c=1$.

Si suppone che ciascuna di queste reazioni elementari sia controllata da una cinetica di primo ordine fornita dalla seguente equazione:

$$[6] \qquad \frac{dx_i}{dt} = -k_i x_i \qquad \text{con} \qquad k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

dove A è il fattore di frequenza, E è l'energia di attivazione, R è la costante del gas perfetto, T è la temperatura in gradi Kelvin.

Il petrolio prodotto dal cracking primario è quindi trasformato, durante il cracking secondario, in gas e coke. Si suppone che anche questa reazione sia controllata da una cinetica di primo ordine fornita dalla seguente equazione:

$$[7] \qquad Petrolio \rightarrow \beta_0^g Gas + \beta_0^c Coke \qquad k_0 = A_0 e^{-\frac{E_o}{RT}}$$

β_0^g e β_0^c sono i coefficienti stechiometrici della reazione rispettanti la seguente condizione: $\beta_0^g+\beta_0^c=1$.

In questo particolare modello, stiamo considerando solo il trasporto non composizionale degli idrocarburi; di conseguenza il cracking secondario può essere effettuato solo nella roccia madre dove la composizione in termini di olio e di gas è nota. Il risultato del modulo di cracking è la definizione di parte dei termini sorgente (q_α) utilizzati nelle equazioni del bilancio di massa [1].

Il rapporto di trasformazione (TR) della materia organica è dato allora da:

$$TR = 1 - \sum_{i=1}^{n} x_i$$

Equazioni di stato. Lo stato dei fluidi è descritto da una o più equazioni di stato che spesso sono semplificate in una relazione diretta, che collega la densità alla pressione e alla temperatura (Rudkiewicz *et al.*, 1997).

Flusso dei fluidi. Si accetta generalmente l'ipotesi che la migrazione degli idrocarburi avvenga in fasi separate dall'acqua, anche se una parte degli idrocarburi leggeri possono sciogliersi e diffondersi nell'acqua. Le principali forze che generano la migrazione degli idrocarburi sono la spinta idrostatica, la capillarità e i gradienti di pressione.

Il flusso dei fluidi nei mezzi porosi è simulato dalle equazioni di Darcy, che sono state generalizzate per dare conto dei flussi composizionali plurifase (Marle, 1972). In alcuni casi è necessario dare conto della solubilizzazione di alcuni fluidi specifici (per esempio il metano) in acqua e del loro trasporto per diffusione (Lamoureux-Var *et al.*, 1998).

Si suppone che il fluido soddisfi le leggi di Darcy generalizzate e la sua formulazione matematica per ciascuna delle fasi $\alpha\in\{a,i\}$ sia la seguente:

$$[8] \qquad \boldsymbol{U}_\alpha = \phi_\alpha(\boldsymbol{V}_\alpha - \boldsymbol{V}_s) = -\bar{\bar{k}}\,\eta_\alpha(\text{grad}(P_\alpha) - \varrho_\alpha \boldsymbol{g})$$

dove $\boldsymbol{U}_\alpha$ è la velocità di Darcy della fase α nel mezzo poroso, $\bar{\bar{k}}$ è il tensore di permeabilità intrinseca, η_α è la mobilità della fase α nel mezzo poroso e P_α è la pressione idrostatica della fase α. Le pressioni idrostatiche delle due fasi liquide sono messe in relazione dalla pressione capillare P_c:$P_i=P_a+P_c$. La pressione capillare è una funzione della porosità del mezzo poroso e una funzione della saturazione di idrocarburi (o di acqua).

Una delle semplificazioni più diffuse consiste nel non tener conto della pressione in eccesso e della pressione capillare (Hubbert, 1953). In questo caso, la velocità di Darcy è data da:

$$\boldsymbol{U}_\alpha = -\frac{kr_\alpha}{\mu_\alpha}\bar{\bar{K}}\left[\text{grad}\,(\varrho_\alpha g(z+h)) - \varrho_\alpha \boldsymbol{g}\right]$$

dove z è la profondità sotto il livello del mare e h l'altitudine della superficie freatica. In condizioni di mare aperto ($h=0$) e presumendo che i fluidi non siano comprimibili, si ottiene la seguente equazione:

$$\boldsymbol{U}_\alpha=-\frac{kr_\alpha}{\mu_\alpha}(\varrho_a-\varrho_\alpha)g\bar{\bar{K}}\left[\operatorname{grad}(z)\right]$$

Questa è l'equazione utilizzata nei modelli in cui la migrazione è determinata dalla topografia strutturale della superficie del livello permeabile attraverso il quale avviene la migrazione (Sylta, 1993).

L'altro tipo di semplificazione consiste nel trascurare solo la pressione in eccesso. In questo caso la velocità di Darcy è data da:

$$\boldsymbol{U}_\alpha=-\frac{kr_\alpha}{\mu_\alpha}\bar{\bar{K}}\left[\operatorname{grad}(\varrho_a g(z+h)+Pc_\alpha)-\varrho_\alpha\boldsymbol{g}\right]$$

Presumendo di nuovo condizioni di mare aperto e fluidi non comprimibili, si ottiene la seguente equazione:

$$\boldsymbol{U}_\alpha=-\frac{kr_\alpha}{\mu_\alpha}\bar{\bar{K}}\left[g(\varrho_a-\varrho_\alpha)\operatorname{grad}(z)+\operatorname{grad}(Pc_\alpha)\right]$$

Ora, se si assume che la migrazione è istantanea in rapporto al tempo geologico, la condizione di migrazione utilizzata in questo modello è:

$$g(\varrho_\alpha-\varrho_a)\operatorname{grad}(z)>\operatorname{grad}(Pc_\alpha)$$

Questa è l'equazione utilizzata nei modelli in cui la migrazione è determinata dalla percolazione (Carruthers e de Lind van Wijngaarden, 2000).

Risoluzione del problema. Il problema consiste nella risoluzione di un sistema composto principalmente da 10 equazioni con 10 incognite $\phi_\alpha, \boldsymbol{V}_\alpha, P_\alpha, T$ $(3+3+3+1=10)$. Una volta stabilite le condizioni iniziali e quelle agli estremi, il sistema è ben posto.

Condizioni agli estremi. All'estremo superiore, le pressioni sono determinate dalla pressione atmosferica e dalla batimetria. Le temperature sono determinate in quanto funzione dell'altitudine o della profondità dell'acqua.

All'estremo inferiore, non c'è flusso di fluidi e gli spostamenti sono determinati, così come i flussi termici o le temperature. Agli estremi laterali, non c'è flusso termico e gli spostamenti avvengono solo in senso verticale. Il flusso dei fluidi o la pressione possono essere determinati in quanto funzione dello spazio e del tempo.

Valutazione dei parametri

Una volta stabilite le leggi fisiche, occorre definirne i parametri. La maggior parte di questi ultimi possono essere direttamente misurati a partire da campioni rappresentativi dei sedimenti presi in esame. È questo il caso delle proprietà termiche, dei parametri della parte elastoplastica della reologia e dei parametri delle equazioni di Darcy generalizzate.

Parametri termici. Come abbiamo detto, le proprietà termiche (capacità e conduttività) possono essere direttamente misurate su campioni rappresentativi dei sedimenti considerati.

Parametri reologici. Come già affermato, i parametri elastoplastici possono essere direttamente misurati su campioni rappresentativi dei sedimenti esaminati. Così, dai dati raccolti sul campo o dalle misurazioni di laboratorio si può calibrare la seguente funzione:

$$\begin{cases}\sigma\geq\sigma_m & \beta(\sigma)=\dfrac{\phi_a}{E_a}\exp\left(-\dfrac{\sigma}{E_a}\right)+\dfrac{\phi_b}{E_b}\exp\left(-\dfrac{\sigma}{E_b}\right)\\ \sigma<\sigma_m & \beta(\sigma)=\dfrac{1}{E_e}\end{cases}$$

Una delle principali difficoltà della modellizzazione dei bacini è costituita dal fatto che una parte dei processi si svolge sulla scala del tempo geologico. Questo è il caso del meccanismo pressione-soluzione che può essere simulato con la viscoplasticità (Schneider *et al.*, 1996).

$$\begin{cases}\sigma>0 \quad \text{e} \quad \phi>\phi_{\min} & \alpha(\sigma)=\dfrac{(1-\phi)}{\mu_b(T)}\\ \sigma\leq 0 \quad \text{o} \quad \phi\leq\phi_{\min} & \alpha(\sigma)=0\end{cases}$$

La viscosità volumetrica può raggiungere valori di 50 GPa·Ma o 1,5 10^{22} Pa·s a 15 °C (Schneider e Hay, 2001). Questi valori non possono essere misurati in laboratorio e gli unici metodi utilizzabili sono quelli indiretti, basati sulle misure del campo, su considerazioni teoriche e su modelli numerici.

Parametri cinetici. Gli idrocarburi generati nei bacini provengono o dal kerogene mediante cracking primario (Tissot *et al.*, 1987), oppure da altri idrocarburi mediante cracking secondario (Béhar *et al.*, 1992). Si è da tempo riconosciuto che le equazioni cinetiche sono in grado di simulare correttamente la generazione degli idrocarburi e che i parametri cinetici possono essere ricavati dagli esperimenti di laboratorio (Ungerer e Pelet, 1987). La formulazione cinetica ha sostituito l'approccio precedente basato su TTI (Time Temperature Index), che era un semplice parametro empirico (Waples, 1980). Tuttavia, la diversità dei dispositivi e delle condizioni sperimentali ha portato alla definizione di una vasta gamma di parametri cinetici (Ungerer, 1990) che, estrapolati dalle condizioni geologiche, hanno dato origine a loro volta a notevoli differenze nelle finestre dell'olio e del gas (Waples *et al.*, 1992a, 1992b).

Recentemente sono stati effettuati studi sui traccianti molecolari (Tang e Béhar, 1995) e sui confronti del bilancio di massa tra sistemi aperti e chiusi (Béhar *et al.*, 1997), i quali hanno dimostrato che i bilanci composizionali e i parametri cinetici sono ragionevolmente simili

per kerogeni selezionati di tipo I, II e II-S, indipendentemente dal dispositivo utilizzato.

Parametri di flusso dei fluidi. Un'altra difficoltà deriva dalla scala spaziale. Infatti, le dimensioni medie delle celle usate nei modelli numerici misurano molto spesso qualche centinaio di metri in tutte le direzioni. In queste condizioni, le probabilità che un campione di misura della permeabilità possa essere rappresentativo della permeabilità dell'intera cella sono molto scarse; il campione misura solo pochi centimetri e nella cella possono essere presenti fratture, eterogeneità, zone di precipitazione ecc. Per quanto riguarda il campo di permeabilità, esso viene prima stimato in base alla conoscenza della distribuzione litologica, che può essere il risultato di un modello di sedimentazione (Granjeon e Joseph, 1999). Quindi si calibrano le permeabilità allo scopo di imitare il campo di pressione osservato.

Il tensore di permeabilità intrinseca è dato dal prodotto di un tensore di anisotropia e della permeabilità intrinseca: $\bar{\bar{k}}=\bar{\bar{a}}k(\phi)$. La permeabilità intrinseca è calcolata con la formula di Koseny-Carman modificata (Schneider *et al*., 1996):

$$k(\phi)=\frac{0{,}2}{S^2}\;\frac{\phi^m}{(1-\phi)^2}$$

dove S è la superficie specifica del mezzo poroso e m è un esponente, che in genere equivale a 3.

Il precedente modello non tiene conto dei cambiamenti petrofisici che avvengono durante la trasformazione dei minerali. Per esempio, la trasformazione della smectite in illite, che si verifica a 60° C, e quella della caolinite in illite, che avviene a 110° C, possono modificare radicalmente la permeabilità dell'argilla. I modelli più recenti (Schneider *et al.,* 2003) prendono in considerazione la seconda reazione, di cui le peliti mesozoiche del bacino di Egersund (piattaforma continentale norvegese) offrono un probabile esempio.

La mobilità della fase α è data dal rapporto tra la permeabilità relativa e la viscosità del fluido: $\eta_\alpha=kr_\alpha(S_\alpha)/\mu_\alpha(T)$. Le viscosità dei fluidi (acqua e idrocarburi) sono in genere una funzione della temperatura e possono essere calcolate con la formula di Andrade. Le permeabilità relative sono in genere una funzione del grado di saturazione dei fluidi.

Risoluzione delle equazioni

Dopo aver collaudato i metodi numerici esistenti (cioè, alle differenze finite, a volumi finiti e agli elementi finiti), si è scelto di utilizzare quello a volumi finiti (Faille, 1992). Tale metodo consiste nell'integrare la serie di equazioni differenziali parziali in ogni cella e poi suddividere in elementi discreti le equazioni risultanti con il metodo delle differenze finite. È stato scelto questo metodo perché è localmente conservativo, un requisito indispensabile alla risoluzione delle equazioni di trasporto.

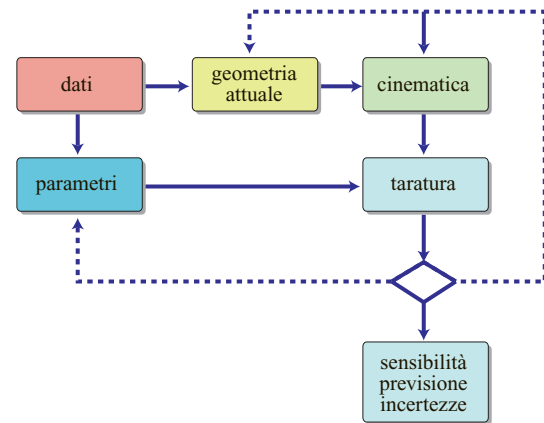



fig. 2. Flusso di lavoro utilizzato nella modellizzazione dei bacini sedimentari.

I metodi agli elementi finiti non rispettano tale condizione (Bouvier, 1989; Faille *et al.*, 1994, 1996).

Una volta suddiviso in elementi discreti il sistema differenziale, il risultante sistema non lineare è risolto mediante metodi iterativi (Newton). Il miglioramento delle capacità di previsione di questi modelli numerici ha prodotto l'esigenza di una maggiore accuratezza, in genere correlata a un aumento del numero di celle, che a sua volta è direttamente legato al numero delle incognite. Così l'aumento delle dimensioni dei sistemi lineari che devono essere risolti richiede lo sviluppo di efficaci risolutori per i calcolatori scalari o paralleli (Scheichl *et al.* 2003).

Inoltre, per risolvere il problema di un flusso trifase in un bacino percorso da faglie lungo le quali possono verificarsi dislocazioni a blocchi, vengono attualmente utilizzati i Domain Decomposition Methods (DDM; Schneider *et al.*, 2002), in cui le faglie sono considerate come subdomini, dotati di proprietà geologiche indipendenti.

Flusso di lavoro

La modellizzazione dei bacini sedimentari può avvalersi attualmente di una metodologia ben stabilita, che è più o meno la stessa per i modelli in 3D a geometria semplice (Schneider *et al.*, 2000) o a geometria complessa (Schneider *et al.*, 2002). Tale metodologia è riassunta nel flusso di lavoro presentato nella **fig. 2**. Le tappe principali sono la costruzione della geometria del momento attuale o modello iniziale, la definizione della cinematica, la calibrazione e l'analisi di sensibilità, seguite a volte dalla definizione delle incertezze.

Geometria attuale del giacimento. La geometria attuale del giacimento o modello iniziale consiste in una sezione trasversale in 2D o in un blocco in 3D che rappresenta lo stato attuale del bacino sedimentario. Per realizzarlo si utilizzano tutti i dati disponibili (sismici, campioni,

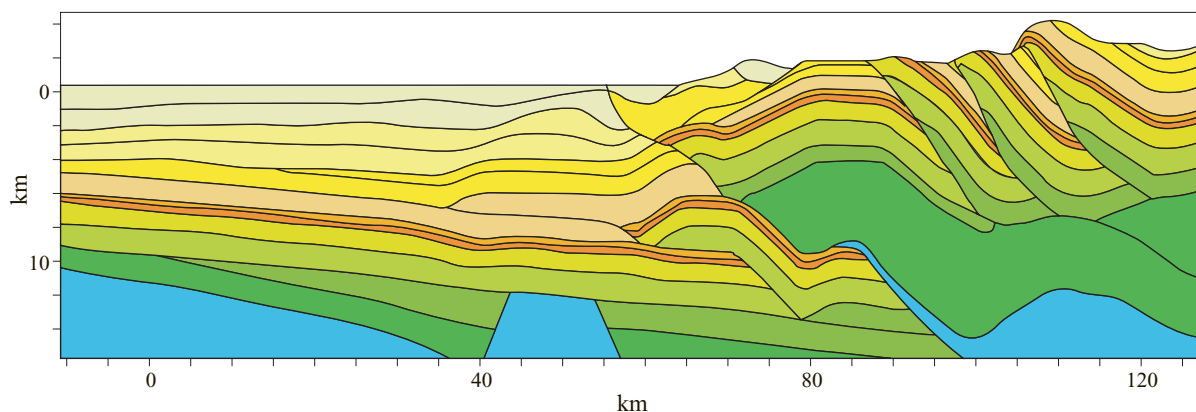



fig. 3. Esempio di sezione iniziale utilizzata nella modellizzazione dei bacini sedimentari; i colori rappresentano la stratigrafia.

misurazioni, osservazioni sul campo, analisi di laboratorio ecc.). In questa fase si fa uso di tutte le tecniche geologiche consolidate, come l'interpretazione sismica, la geologia strutturale, l'analisi sedimentaria e la geochimica (**fig. 3**).

Si fa frequentemente ricorso anche agli strumenti numerici: LOCACE per facilitare l'interpretazione strutturale (Moretti e Larrere, 1989) o DIONISOS per completare il modello iniziale con le litologie (Granjeon e Joseph, 1999).

Cinematica. Dopo aver concluso il modello iniziale, occorre prendere in considerazione la storia geologica del bacino sedimentario. A questo scopo, il programmatore del modello cerca di decifrare il passato del bacino sedimentario preso in esame sulla base delle osservazioni attuali e della conoscenza dell'evoluzione geodinamica

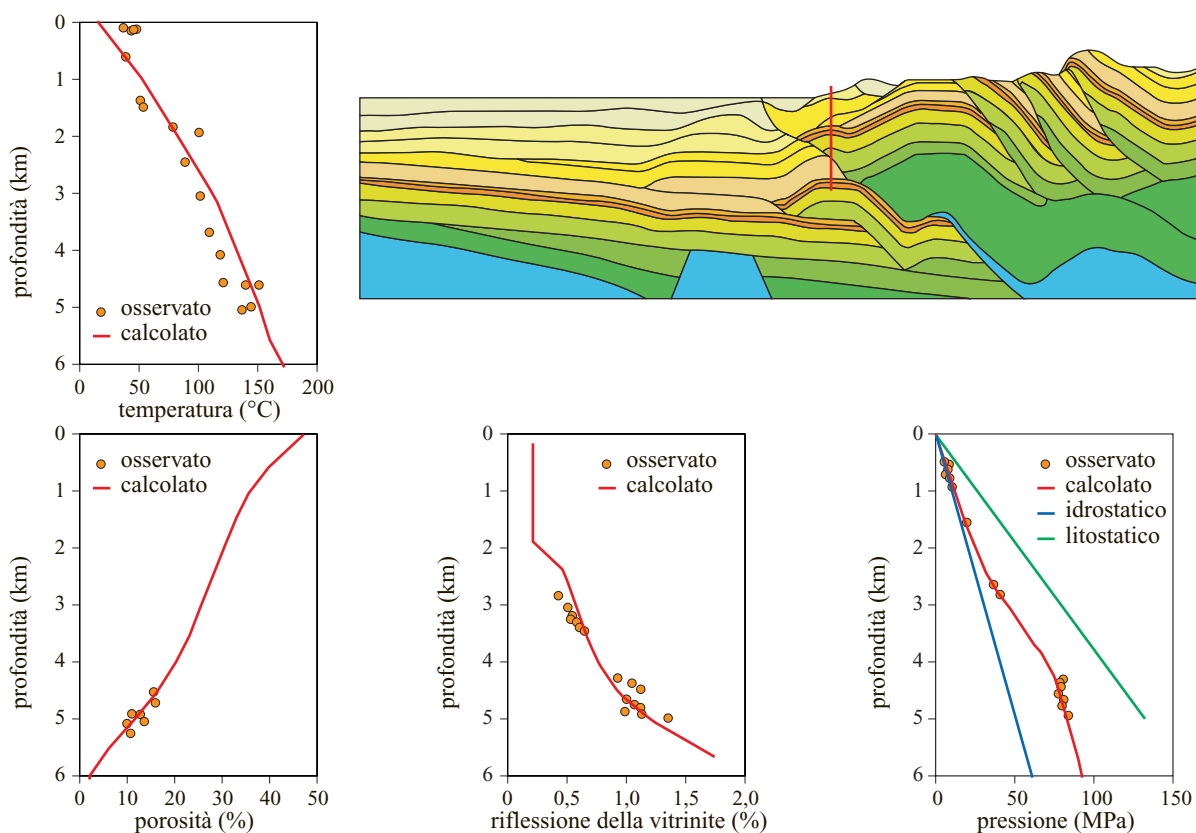



fig. 4. Esempio di calibratura sulla base di dati di pozzo: in questo caso sono stati usati i valori relativi a temperatura, pressione, indice di riflessione della vitrinite e porosità.

dell'area. La ricostruzione della cinematica è una tappa fondamentale. Il geologo strutturale è spesso portato a servirsi di strumenti restitutivi come LOCACE o di strumenti di cinematica avanzata come THRUSTPACK (Deville e Sassi, 1996). Per ciò che riguarda la deformazione cinematica, la decompattazione dei sedimenti dovrebbe essere trattata mediante tecniche di 'backstripping' (Perrier e Quiblier, 1974).

Calibrazione. Una volta conclusa la definizione delle caratteristiche cinematiche e determinati i parametri fisici, è possibile effettuare le prime simulazioni. Lo scopo di queste simulazioni è quello di tarare i valori dei parametri fisici al fine di far coincidere i risultati del modello numerico con i dati osservati (temperature, pressioni, maturità, ecc.; v. **fig. 4**).

Analisi di sensibilità, incertezze e previsioni. Il risultato del procedimento precedente è una serie di parametri che ci permettono di simulare le osservazioni nel miglior modo possibile. In questa fase, può essere utile studiare la sensibilità del modello a piccole variazioni dei parametri, che sono incerti. Inoltre, potrebbe essere indispensabile determinare le incertezze riguardanti alcuni risultati specifici del modello numerico, quali le previsioni della pressione o della carica.

Dato che il tempo di simulazione può essere lungo, troppo lungo per utilizzare le classiche tecniche Monte Carlo, è stata sviluppata una nuova metodologia in QUBS, basata su un metodo di progettazione sperimentale (Wendebourg, 1999).

Un uso dei simulatori numerici di bacini sedimentari divenuto ormai classico consiste nel calibrare il modello in un'area già ben conosciuta e poi utilizzarlo, dopo l'analisi di sensibilità, per effettuare previsioni nelle aree adiacenti. Questa metodologia è stata utilizzata con successo per prevedere la pressione nel Mare del Nord (Brigaud *et al.*, 1998).

Conclusioni

La prima tappa nello studio di un bacino sedimentario consiste nel raccogliere ed effettuare la sintesi di tutti i dati esistenti (geologici, geochimici, strutturali, meccanici, termodinamici, ecc.). Questa sintesi permette in genere di ottenere un insieme di dati coerente e migliora il livello di comunicazione tra gli esperti. In molti casi, si assiste a un miglioramento della comprensione del sistema petrolifero ancor prima dell'esecuzione dei primi calcoli.

I modelli di bacini sedimentari di prima generazione erano utilizzati per studiare i sistemi petroliferi in aree relativamente semplici. La costruzione di modelli in 3D si è resa necessaria per effettuare il primo bilancio di massa degli idrocarburi (Schneider e Wolf, 2000). Grazie alla migrazione composizionale, è divenuto finalmente possibile effettuare previsioni sulla qualità (cioè la composizione) degli idrocarburi (Béhar *et al.*, 2002). Si possono studiare i sistemi petroliferi in aree complesse come quelle collinari servendosi di modelli 2D come CERES (Schneider *et al.*, 2002). Il miglioramento del modello 3D e degli algoritmi di ricostruzione 3D aprirà la strada a una nuova generazione di modelli di bacini sedimentari in grado di simulare il flusso di un fluido composizionale in blocchi complessi a 3D.

Bibliografia citata

Béhar F. *et al.* (1992) *Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking*, «Organic Geochemistry», 19, 173-189.

Béhar F. *et al.* (1997) *Thermal cracking of kerogen in open and closed system. Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation*, «Organic Geochemistry», 26, 321-339.

Béhar F. *et al.* (2002) *Rendements compositionnels de genèse et d'accumulation de fluides dans les bassins sédimentaires*, Institut Français du Pétrole, contrat G4202/02, rapport 56848.

Bouvier V. (1989) *Modélisation bidimensionnelle des phénomènes de transport dans les bassins sédimentaires par la méthode des éléments finis*, Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Institut Français du Pétrole, rapport 37606.

Brigaud F. *et al.* (1998) *HP/HT petroleum system prediction from basin to prospect scale*, European Economic Community, contract OG/211/94-FR-UK, final technical report.

Carruthers D.J., de Lind van Wijngaarden M. (2000) *Modelling viscous-dominated fluid transport using modified invasion percolation techniques*, in: *Geofluids III. Proceedings of the 3rd International conference on fluid evolution, migration and interaction in sedimentary basins and orogenic belts*, Barcelona, 12-14 July, 669-672.

Coelho D. *et al.* (1996) *Temperature, pressure and fluid flow modelling in Block 330, South Eugene Island using 2D and 3D finite element algorithms*, in: *Proceedings of the American Association of Petroleum Geologists annual convention*, San Diego, 19-22 May, Abstract P A28.

Deville E., Sassi W. (1996) *THRUSTPACK. Un logiciel de modélisation intégrée (cinématique, thermique et géochimique). Application aux Alpes nord-occidentales*, «Pétrole et Techniques», 401, 77.

Doligez B. *et al.* (1986) *Integrated numerical simulation of the sedimentation, heat transfer, hydrocarbon formation and fluid migration in a sedimentary basin. The Temis model*, in: *Thermal modelling in sedimentary basins. Proceedings of the 1st Institut Français du Pétrole exploration research conference*, Carcans (France), 3-7 June 1985, 173-195.

Düppenbecker S. *et al.* (1998) *Modelling petroleum system dynamics in the deep water Gulf of Mexico*, in: *Proceedings of the American Association of Petroleum Geologists international conference. Rio de Janeiro 8-11 November*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 82, 1910.

Faille I. (1992) *Modélisation bidimensionnelle de la genèse et de la migration des hydrocarbures dans un bassin sédimentaire*, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, Institut Français du Pétrole, rapport 39553.

Faille I. *et al.* (1994) *Aspects numériques de la modélisation de bassins sédimentaires*, Institut Français du Pétrole, rapport 41237.

Faille I. *et al.* (1996) *Finite volume and finite element methods in basin modelling*, Institut Français du Pétrole, rapport 43110.

Gerritsen B. *et al.* (1996) *A 3D coupled multi-phase multi-component and thermal simulator for secondary oil migration*, in: *Proceedings of the European Association of Geoscientists and Engineers 58th conference*, Amsterdam, 3-7 June, Abstract v. 2, L010.

Granjeon D., Joseph P. (1999) *Concepts and applications of a 3D multiple lithology, diffusive model in stratigraphic modelling*, in: J. Harbaugh *et al.* (edited by) *Numerical experiments in stratigraphy. Recent advances in stratigrafic and sedimentologic computer simulations*, Tulsa (OK), Society for Sedimentary Geology, 197-210.

Grigo D. *et al.* (1993) *Issues in 3D sedimentary basin modelling and application to Haltenbanken offshore Norway*, in: *Basin modelling. Advances and applications. Proceedings of the Norvegian Petroleum Society conference*, 13-15 March 1991, Stavanger (Norway), 455-468.

Hantschel T., Synofzik H. (1997) *3D basin modelling with finite elements. Concepts and realisation*, in: *Proceedings of the American Association of Petroleum Geologists annual convention*, Dallas (TX), 6-9 April, Abstract P A47.

Hubbert M. K. (1953) *Entrapment of petroleum under hydrodynamic conditions*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 37, 1954-2026.

Hunt J. M. (1995) *Petroleum geochemistry and geology*, New York, W.H. Freeman.

Lamoureux-Var V. *et al.* (1998) *Modélisation de la diffusion du gaz dans les systèmes pétroliers. Étude bibliographique et implémentation*, Institut Français du Pétrole, rapport 44763.

Lerche I. (1990) *Basin analysis. Quantitative methods*, San Diego (CA)-London, Academic Press, 2v.

Marle C. (1972) *Les écoulements polyphasiques en milieu poreux*, Paris, Technip.

Mello U. *et al.* (1998) *New developments in the 3D simulation of evolving petroleum systems with complex geological structures*, in: *Proceedings of the American Association of Petroleum Geologists international conference. Rio de Janeiro 8-11 November*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 82, 1942.

Moeckel G. *et al.* (1997a) *Quantification of exploration risk with 3D integrated basin simulation*, in: *Proceedings of the American Association of Petroleum Geologists international conference. Wien 7-10 September*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 81, 1398-1399.

Moeckel G. *et al.* (1997b) *3D integrated basin simulation and visualisation*, in: *Proceedings of the American Association of Petroleum Geologists annual convention*, Dallas (TX), 6-9 April, Abstract P A84.

Moretti I., Larrere M. (1989) *Locace. Computer-aided construction of balanced geological cross sections*, «Geobyte», 4, 16-24.

Perrier R., Quiblier J. (1974) *Thickness changes in sedimentary layers during compaction history*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 58, 507-520.

Rudkiewicz J.L. *et al.* (1997) *Development in organic geochemistry. Geological modelling and impact on exploration issues*, Institut Français du Pétrole, rapport 44114.

Scheichl R. *et al.* (2003) *Decoupling and block preconditioning for sedimentary basin simulations*, «Computational Geosciences», 7, 295-318.

Schneider F. (1989) *Modèles numériques de bassins sédimentaires en exploration pétrolière. Revues bibliographique*, Institut Français du Pétrole, rapport 37510.

Schneider F. (1993) *Modèle de compaction élastoplastique en simulation de bassins*, «Revue de l'Institut Français du Pétrole», 48, 3-14.

Schneider F., Faille I. (1997) *Rhéologie tensorielle pour simulateurs de bassin sédimentaire. Proposition d'une loi en vitesse (3D) pour modéliser la compaction des sédiments*, Institut Français du Pétrole, rapport 43816.

Schneider F., Hay S. (2001) *Compaction model for quartzose sandstones. Application to the Garn formation, Haltenbanken, Mid-Norwegian continental shelf*, «Marine and Petroleum Geology», 18, 833-849.

Schneider F., Wolf S. (2000) *Quantitative HC potential evaluation using 3D basin modelling. Application to Franklin structure, Central Grabben, North Sea, U.K*, «Marine and Petroleum Geology», 17, 841-856.

Schneider F. *et al.* (1990) *Principes du modèle Themis*, Institut Français du Pétrole, rapport 37862, 33.

Schneider F. *et al.* (1993) *Modelling overpressures by effective-stress/porosity relationships in low-permeability rocks. Empirical artifice or physical reality?*, in: *Basin modelling. Advances and applications. Proceedings of the Norvegian Petroleum Society conference*, 13-15 March 1991, Stavanger (Norway), 333-341.

Schneider F. *et al.* (1994) *Modèle de compaction élastoplastique et viscoplastique pour simulateur de bassins sédimentaires*, «Revue de l'Institut Français du Pétrole», 49, 141-148.

Schneider F. *et al.* (1996) *Mechanical and chemical compaction model for sedimentary basin simulator*, «Tectonophysics», 263, 307-317.

Schneider F. *et al.* (1999) *Hydraulic fracturing at basin scale*, «Oil & Gas Science and Technology», 54, 797-806.

Schneider F. *et al.* (2000) *A 3D basin model for hydrocarbons potential evaluation. Application to Congo offshore*, «Oil & Gas Science and Technology», 55, 3-13.

Schneider F. *et al.* (2002) *Ceres2D. A numerical prototype for HC potential evaluation in complex area*, «Oil & Gas Science and Technology», 57, 607-619.

Schneider F. *et al.* (2003) *Model of shale permeability as a function of the temperature. Application to Mesozoic mudstones, Egersund basin, Norwegian continental shelf*, in: *Proceedings of the European Association of Geoscientists and Engineers 65th conference and exhibition*, Stavanger (Norway), 2-5 June 2003, Extended Abstract C-26.

Smith J.E. (1971) *The dynamics of shale compaction and evolution of pore fluid pressure*, «Mathematical Geology», 3, 239-263.

Smith N. *et al.* (1998) *3D Modelling of structural restoration, decomposition, flexural isostasy and fluid flow modelling*, in: *American Association of Petroleum Geologists annual convention*, Salt Lake City (UT), 17-20 May, Abstract A613.

Sylta O. (1993) *New techniques and their applications in the analysis of secondary migration*, in: *Basin modelling.*

Advances and applications. Proceedings of the Norvegian Petroleum Society conference, 13-15 March 1991, Stavanger (Norway), 385-398.

Szalay A. *et al.* (1992) *Three-dimensional modelling of secondary hydrocarbon migration*, in: *Proceedings of the 4th Conference of the European Association of Petroleum Geoscientists and Engineers. Abstract and programme*, Paris, 1-5 May, Poster Abstract, 115-116.

Tang Y., Béhar F. (1995) *Rate constants of n-alkanes generation from Type II kerogen in open and closed pyrolysis system*, «Energy and Fuels», 9, 507-512.

Tissot B. (1969) *Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur*, «Revue de l'Institut Français du Pétrole», 24, 470-501.

Tissot B., Espitalié J. (1975) *L'évolution thermique de la matière organique des sédiments. Applications d'une simulation mathématique*, «Revue de l'Institut Français du Pétrole», 30, 743-778.

Tissot B., Welte D. H. (1984) *Petroleum formation and occurrence*, Berlin, Springer.

Tissot B. *et al.* (1987) *Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 71, 1445-1466.

Unander A. *et al.* (1997) *3D modelling of fluid flow and petroleum migration on real basin data*, in: *Proceedings of the 59th Conference of the European Association of Geoscientists and Engineers*, Genève, 26-30 May, Abstract v. 2, D034.

Ungerer P. (1990) *State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion*, «Organic Geochemistry», 16, 1-25.

Ungerer P., Pelet R. (1987) *Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins*, «Nature», 327, 52-54.

Ungerer P. *et al.* (1990) *Basin evaluation by integrated two-dimensional modelling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation and migration*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin» 74, 309-335.

Waples D.W. (1980) *Time and temperature in petroleum formation. Application of Lopatin's method to petroleum exploration*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 64, 916-926.

Waples D.W. *et al.* (1992a) *The art of maturity modelling. Part 1: Finding a satisfactory geological model*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 76, 31-46.

Waples D.W. *et al.* (1992b) *The art of maturity modelling. Part 2: Alternative models and sensitivity analysis*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 76, 47-66.

Wendebourg J. (1999) *Determining uncertainty and sensitivity in basin modelling by experimental design and response surface modelling techniques*, in: *Multi-dimensional basin modelling. Proceedings of the American Association of Petroleum Geologists Hedberg Research conference*, Colorado Springs (CO), May 9-13, Abstracts, 1 P.

Wygrala B. *et al.* (1997) *Thermal effects of salt bodies. Pitfalls and sensitivities in multidimensional models. American Association of Petroleum Geologists annual convention*, Dallas (TX), 6-9 April, Abstract P A127.

Frédéric Schneider

Institut Français du Pétrole
Reuil-Malmaison, Francia

2.4.3 Programmazione dei sondaggi esplorativi e altre operazioni

Introduzione

La programmazione di un pozzo petrolifero è una componente molto importante del processo di esplorazione e produzione degli idrocarburi e, poiché richiede una corretta interazione tra i diversi specialisti all'interno della compagnia petrolifera, questa operazione altamente strutturata è guidata da procedure e standard specifici. Questo processo richiede l'analisi di aspetti tecnici ed economici in riferimento a numerosi fattori limitanti di natura locale, operativa e di budget.

Il programma di pozzo è il documento che rappresenta il risultato di questo processo, ed è composto da diverse sezioni preparate, possibilmente in modo integrato, da differenti specialisti. Tale programma è il documento primario che il team di progetto utilizza durante l'esecuzione di un pozzo, e definisce: perché un pozzo è stato progettato; come realizzare il pozzo in termini di procedure di perforazione; come, quando e che tipo di dati è necessario acquisire; quando, come e a quale scopo i dati di pozzo debbono essere distribuiti, analizzati e interpretati.

Le principali sezioni che compongono il programma di pozzo in fase esplorativa e di valutazione (pozzo E&A, Exploration and Appraisal) sono il programma geologico, il programma di perforazione e il programma di acquisizione dati.

Una particolare attenzione deve essere posta al programma di acquisizione dati in quanto l'acquisizione dei dati di pozzo e la loro successiva interpretazione hanno un forte impatto sui pozzi E&A.

Programma di acquisizione dei dati di pozzo

Grande importanza assumono i dati di pozzo nelle fasi di esplorazione e di valutazione nel caso in cui debbano essere prese decisioni sugli investimenti quando le informazioni disponibili sono deboli e/o incomplete. In caso di pozzi E&A, oltretutto, l'acquisizione dati risulta molto costosa e può arrivare a rappresentare anche oltre il 30% del costo totale del pozzo. Questo significa che ciascun set di dati richiesto deve essere selezionato in relazione a obiettivi definiti e a una chiara visione dei legami tra il bisogno dei dati, le loro applicazioni, il ritorno di investimento e l'architettura del pozzo.

La preparazione del programma di acquisizione per pozzi E&A richiede inoltre una corretta visione degli obiettivi geologici (relativi al campo), degli obiettivi del pozzo (relativi al pozzo considerato), dei problemi che debbono essere affrontati nelle fasi successive, e un'analisi delle esigenze di ulteriori fasi di sviluppo in relazione a limiti tecnici e di budget attentamente definiti. Seguendo le linee guida per la pianificazione delle acquisizioni, definite in modo specifico da ciascuna compagnia, il primo sforzo è spesso dedicato alla definizione puntuale delle incertezze principali e dei parametri a esse associati. Il secondo passo consiste nell'individuazione delle tecniche di acquisizione più appropriate in funzione delle condizioni attese del pozzo e delle formazioni geologiche da investigare. La prevista architettura del pozzo e le conseguenti soluzioni tecniche di perforazione e completamento (fluidi e metodi di perforazione, traiettoria del pozzo, diametro nominale dello scalpello, ecc.) possono limitare la scelta delle strategie di acquisizione. Nella fase di sviluppo del programma di acquisizione dei dati di pozzo, i dati disponibili relativi all'architettura e all'esecuzione del pozzo sono quindi costantemente confrontati con le più opportune tecniche di acquisizione. In questa fase debbono inoltre essere considerate, rispetto a scenari predefiniti, le soluzioni alternative da utilizzare nel caso in cui sorgano problemi tecnici, modifiche alla architettura del pozzo, nuovi limiti nella perforazione.

Esistono, in generale, sette tipi di dati di pozzo da considerare: *a*) i dati di *mud logging*; *b*) i campionamenti solidi (detriti di perforazione, carote di parete e di fondo, ecc.); *c*) i log geofisici acquisiti durante la perforazione (*while drilling*); *d*) i dati sismici; *e*) i log geofisici classici (*wire line*); *f*) i campionamenti di fluidi; *g*) i test di pozzo.

Il programma di acquisizione dei dati deve essere preparato, inoltre, in funzione del sistema informativo utilizzato per la trasmissione e la condivisione dei dati e per alimentare il database per gli studi successivi. In questo contesto è importante definire il valore dell'informazione richiesta non solo in termini di costo ma anche e soprattutto in termini di ritorno dell'investimento o di ulteriori risparmi sui costi nell'acquisizione di altri dati di pozzo.

I dati sismici di superficie e di pozzo costituiscono la principale sorgente di informazione per migliorare la conoscenza e per verificare i modelli di un dato oggetto

geologico. I pozzi, grazie ai dati di primaria importanza che possono fornire, sono i soli punti di controllo diretto del modello geologico di giacimento. Tipo e qualità dei dati di pozzo costituiscono le fonti di informazione principali per la definizione dei caratteri e degli aspetti relativi all'oggetto geologico studiato e determinano la qualità e l'affidabilità dei risultati che interessano le discipline coinvolte negli studi successivi (geologia strutturale, stratigrafia, sedimentologia, petrografia, geochimica, interpretazione sismica, petrofisica, caratterizzazione geomeccanica, ecc.).

Gli obiettivi della perforazione di un pozzo E&A sono la conoscenza dell'oggetto geologico, l'anticipazione delle esigenze e la preparazione delle strategie per la fase di sviluppo potenziale. È quindi molto importante, già in una fase esplorativa precoce, identificare le principali incertezze da risolvere tenendo conto della ulteriore fase di sviluppo. Le misure e i campionamenti utili per la valutazione della formazione debbono essere messi a fuoco, giustificati e acquisiti quanto prima. In questa fase debbono essere adottate procedure idonee per una analisi *post mortem* della qualità e dell'adeguatezza del set di dati acquisiti, della qualità e dell'affidabilità dei risultati della fase di interpretazione dei dati, del costo e del valore delle informazioni acquisite. Questo deve essere fatto per ottenere il *feed-back* necessario per migliorare le strategie di acquisizione, elaborazione e interpretazione dei dati di pozzo nei successivi pozzi da perforare nel campo. I risultati della valutazione *post mortem* possono aiutare a massimizzare l'utilizzazione dei dati di pozzo e la riduzione dei costi di acquisizione nelle fasi più mature di valutazione e di sviluppo del campo. Nello sviluppare un programma di pozzo, molta cura è posta anche su aspetti importanti relativi alla salute, alla sicurezza, alla qualità e all'ambiente, nel rispetto di prassi interne alle compagnie petrolifere sempre più rigorose.

Programma di pozzo

In conformità con le procedure e le informazioni descritte in precedenza, questo documento è generalmente composto da diverse sezioni, di cui le principali sono: *a*) la sezione delle informazioni generali; *b*) la sezione relativa agli aspetti geologici salienti; *c*) la sezione di geologia operativa; *d*) la sezione di perforazione.

Informazioni generali

Questa sezione è composta da diverse sottosezioni tra le quali le principali sono: *a*) dati anagrafici relativi al pozzo (nome e classificazione del pozzo, tipo di pozzo, profondità totale, concessione, informazioni sull'operatore ed eventuali partners con relative quote di titolarità, ecc.); *b*) obiettivi del pozzo; *c*) dati topografici (latitudine, longitudine, quota piano campagna per pozzi a terra, relativi riferimenti topografici, ecc.);

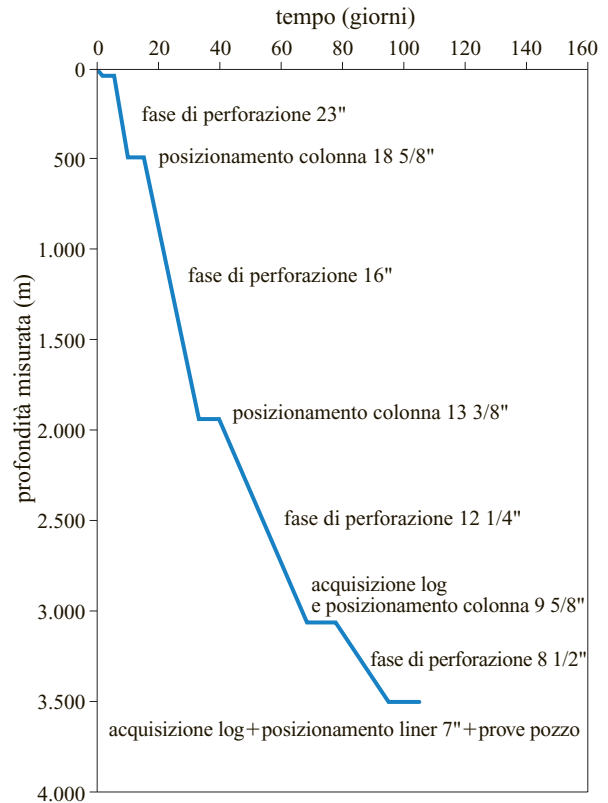



fig. 1. Diagramma dei tempi di esecuzione del pozzo.

d) raccomandazioni generali; *e*) informazioni generali relative all'impianto di perforazione e alle relative caratteristiche di sicurezza; *f*) informazioni concernenti i piani di emergenza; *g*) unità di misura utilizzate; *h*) informazioni generali sul programma di perforazione (**fig. 1**); *i*) schema del pozzo.

Sezione relativa agli aspetti geologici salienti

Questa sezione è generalmente composta dai seguenti capitoli principali: *a*) ubicazione del pozzo (dati topografici in dettaglio); *b*) informazioni dettagliate sull'assetto geologico dell'area di interesse; *c*) interpretazione geologica dei dati sismici; *d*) obiettivi geologici del pozzo (linea sismica di riferimento, quote previste degli obiettivi geologici principali con riferimento al tipo di serbatoio previsto, alla sua litologia, ai caratteri geologici e petrofisici previsti, ecc.); *e*) informazioni sulle rocce madri e sulle coperture; *f*) previsioni litologiche e stratigrafiche; *g*) pozzi di riferimento per le correlazioni.

Sezione di geologia operativa

I principali capitoli di questa sezione sono: *a*) indicazioni sulle tecniche di *surface logging* e informazioni relative alle tecniche di acquisizione e controllo di qualità dei dati di *mud logging* da riportare nel rapporto

geologico giornaliero e nel documento chiamato *master log*; *b*) principali informazioni relative alle tecniche di acquisizione di campioni di fluidi e di solidi di formazione (gas, detriti di perforazione, carote di fondo e di parete, campionamento di fluidi di formazione, ecc.); *c*) programmi di acquisizione dei log geofisici di pozzo (sia *while drilling* sia *wire line*) e relative condizioni operative attese (diametri nominali delle diverse sezioni del foro, informazioni relative ai fanghi di perforazione come tipo e densità del fango, regimi di pressione, ecc.); *d*) programma di acquisizione di dati sismici di pozzo; *e*) prove di formazione previste (con attrezzi *wire line*, prove di strato con batteria di perforazione, prove di strato con completamento del pozzo, ecc.); *f*) prodotti dell'interpretazione dei dati di pozzo.

Sezione di perforazione

Questa sezione è spesso composta da un capitolo relativo al programma operativo di perforazione e da un capitolo concernente la progettazione del pozzo. Il programma operativo di perforazione fornisce informazioni molto dettagliate per ciascuna fase di perforazione, dettagli relativi alle procedure di perforazione e alle norme di sicurezza, alla selezione degli scalpelli in base al profilo litologico previsto, alla configurazione della batteria di fondo, alla selezione dei fanghi, al tipo, peso e collocazione delle colonne, alla cementazione; fornisce inoltre le informazioni dettagliate relative allo schema di completamento previsto, alle variazioni eventuali rispetto alla pianificazione precedente, in riferimento a particolari evenienze prevedibili.

Le informazioni necessarie a una corretta progettazione del pozzo sono numerose. Tra queste, le più rilevanti sono quelle relative ai gradienti di pressione attesi (il gradiente litostatico, il gradiente di pressione dei pori, il gradiente di fratturazione, il profilo di temperatura, come indicato in **fig. 2**). Queste informazioni sono di solito ottenute per mezzo dell'analisi dei rapporti di perforazione e dei dati di pozzo acquisiti nei pozzi di correlazione vicini. Tra i dati di pozzo particolarmente importanti per la valutazione dei profili di pressione citiamo i log tradizionali in foro aperto, i risultati della loro interpretazione geologica e petrofisica, i dati di pressione disponibili da *formation testing*. Questi dati risultano ancora più importanti nel caso di pressioni anomale (essenzialmente sovrappressioni), o di anomalie del profilo di densità relative a particolari situazioni litologiche e alla distribuzione di fluidi particolarmente pericolosi nel caso di pozzi esplorativi in aree *deep water* (di mare profondo). Quando questi dati non sono disponibili, le informazioni necessarie alla progettazione del pozzo sono derivate dai dati geologici regionali disponibili.

Altri elementi molto importanti per una corretta progettazione del pozzo sono legati alla conoscenza dei caratteri geologici e geomeccanici della sequenza stratigrafica in esame. I problemi di instabilità del foro sono, infatti, legati in massima parte alla litologia e alle proprietà petrofisiche delle rocce (per esempio l'instabilità delle argille nel caso di utilizzo di fanghi a base d'acqua, dovuta alla presenza di particolari minerali che possono rigonfiarsi al contatto con l'acqua del fango e quindi provocare fenomeni di frana con relativi scavernamenti, sovratiri e bloccaggio delle aste di perforazione). Per questo motivo le informazioni relative alla litologia, ai caratteri petrofisici e meccanici delle formazioni geologiche (rocce serbatoio e di copertura) presenti nella sequenza da perforare rivestono una importanza fondamentale per la selezione degli scalpelli (per tipo e dimensione), del tipo e della densità del fango di perforazione, del tipo di colonna (diametri, spessori, metallurgia, posizionamento, ecc.), e per la definizione delle procedure e la scelta delle tecnologie di perforazione.

Altre componenti importanti del programma di perforazione sono i capitoli relativi ai fanghi e ai cementi. Il capitolo fanghi fornisce indicazioni circa il tipo e le caratteristiche del fango selezionato per le diverse sezioni del pozzo, essendo il fango di perforazione una miscela di

gradienti di pressione [(kg/cm2)/10 m]
0 0,5 1 1,5 2 2,5 3
profondità (m)
0 500 1.000 1.500 2.000 2.500 3.000 3.500
0 50 100 150 200 250 300
profilo di temperatura (°C)
carico litostatico
pressione dei pori
gradiente di fratturazione
profilo di temperatura

fig. 2. Gradienti di pressione e profilo di temperatura previsti.

una o più fasi liquide e di solidi in soluzione o meno, le cui proprietà sono selezionate per risolvere un certo numero di problemi di perforazione. La presenza del fango di perforazione è necessaria essenzialmente per raffreddare e lubrificare lo scalpello durante la perforazione, per condizionare la parete del foro, per rimuovere i detriti di perforazione dal foro e per trasportare in superficie eventuali tracce di fluidi di formazione. Quando il fango possiede certe caratteristiche costituisce il mezzo attraverso il quale possono essere effettuate le misure log di tipo elettrico, nucleare, acustico, ecc. I principali tipi di fango sono quelli a base di acqua (WBM, Water Based Mud) e quelli a base di olio (OBM, Oil Based Mud). Le principali caratteristiche del fango indicate nel capitolo sono: il tipo, la densità, la viscosità, il pH, la salinità, il peso, il volume dei solidi, il volume di filtrato, ecc. Una importante informazione è quella relativa ai volumi di fango necessari nella fase di perforazione, stimati in funzione del volume atteso di foro scavato (valutato per mezzo di specifiche misure di diametria del foro come *borehole geometry* e/o *borehole televiewers*) e al volume di casing previsto in funzione delle sue dimensioni e del suo peso. In relazione a queste previsioni, il programma fanghi fornisce indicazioni sulle scorte da prevedere in termini di tipo, qualità e volume di prodotti.

Il capitolo sui cementi fornisce indicazioni relative al tipo e alle caratteristiche dei cementi selezionati per le differenti sezioni del pozzo. La cementazione consiste nell'applicazione nella intercapedine tra la colonna di protezione e la parete del foro di una miscela di acqua e cemento (malta) in modo da: ottenere, dopo la presa della malta stessa, il riempimento dello spazio anulare tra colonna e foro; sostenere la colonna; ottenere l'isolamento idraulico tra le varie zone del pozzo; prevenire la migrazione di fluidi tra le zone permeabili assicurando l'aderenza della colonna al cemento e del cemento alla formazione. Quando la colonna è calata nel pozzo, essa viene infatti posizionata e legata alla formazione per mezzo del cemento. Grande rilevanza all'interno di questa procedura assumono la definizione del tipo di cemento e i relativi additivi, la salinità dell'acqua e i volumi di malta previsti. Ancora una volta, in relazione a queste previsioni, il programma cementi fornisce indicazioni sulle scorte da prevedere in termini di tipo, qualità e volume di prodotti e del loro impiego.

Bibliografia generale

Louis A. *et al.* (2000) *Well data acquisition strategies*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 1-4 October, SPE 63284.

Mauro Gonfalini
Consulente scientifico

3

PERFORAZIONE E COMPLETAMENTO DEI POZZI

3.1

Impianti e tecnologie di perforazione

3.1.1 Introduzione

Il termine perforazione indica il complesso di operazioni necessarie per realizzare pozzi di sezione circolare mediante tecniche di scavo che non prevedono l'accesso diretto dell'uomo. Per perforare un pozzo è necessario esercitare contemporaneamente le seguenti azioni: *a*) vincere la resistenza del materiale roccioso, frantumandolo in particelle millimetriche; *b*) rimuovere le particelle di roccia, continuando ad agire su materiale sempre nuovo; *c*) mantenere la stabilità delle pareti del foro; *d*) impedire l'ingresso in pozzo dei fluidi contenuti nelle formazioni attraversate. Ciò può essere realizzato con tecniche di perforazione diverse. In questo capitolo saranno presi in esame gli impianti di perforazione a rotazione, comunemente noti come impianti rotary. Questi, in pratica, sono oggi gli unici che operano nel campo dell'esplorazione e della produzione degli idrocarburi. Gli impianti di perforazione utilizzati a terra sono dei complessi di attrezzature mobili, che possono essere spostati in tempi ragionevolmente brevi da un cantiere di perforazione all'altro, realizzando pozzi in serie. In particolare, nel seguito sarà descritto il tipico impianto rotary per la perforazione di pozzi a terra per media e grande profondità, indicativamente superiore ai 3.000 metri. Gli impianti per profondità minori utilizzano tecnologie analoghe, anche se semplificate per via delle minori sollecitazioni cui è soggetto l'impianto stesso. Riguardo alla perforazione a mare si veda il cap. 3.4.

Nella perforazione rotary il terreno è perforato mediante un utensile tagliente, detto scalpello, ruotato e contemporaneamente spinto sulla roccia del fondo pozzo da una batteria di perforazione. La batteria è composta di aste cave d'acciaio, di sezione circolare e avvitate tra loro. I detriti di perforazione generati dallo scalpello (cutting) sono portati in superficie mediante un fluido di perforazione, solitamente un liquido (fango o acqua), oppure un gas o una schiuma, fatto circolare all'interno delle aste fino allo scalpello, e di qui in superficie. La rotazione è trasmessa allo scalpello dalla superficie mediante un dispositivo detto tavola rotary (o da una particolare testa motrice), oppure con motori di fondo posti direttamente sopra lo scalpello. Dopo aver perforato un certo tratto di foro, per garantirne la stabilità occorre rivestirlo con robusti tubi, detti casing (o colonna di rivestimento), uniti con giunti filettati. L'intercapedine tra casing e foro è in seguito riempita con malta di cemento, per assicurare la tenuta idraulica e meccanica. Il raggiungimento dell'obiettivo minerario si realizza quindi attraverso la perforazione di fori di diametro decrescente, protetti successivamente da casing anch'essi di diametro decrescente, realizzando una struttura a tubazioni concentriche (v. par. 3.1.9). Il numero dei casing dipende dalla profondità del pozzo e dagli obiettivi minerari, oltre che dalle difficoltà di perforazione delle rocce attraversate.

L'impianto di perforazione è composto da una serie di attrezzature e macchinari collocati in un apposito piazzale, sede del cantiere di perforazione. Normalmente l'impianto non è di proprietà della compagnia petrolifera, bensì di compagnie di servizio di perforazione, che noleggiano l'impianto completo del personale addetto al suo funzionamento, e realizzano il pozzo secondo le specifiche del committente. L'insieme delle attrezzature più importanti è raffigurato nella **fig. 1**. Si è già ricordato che la rotazione allo scalpello è trasmessa attraverso una batteria di aste cave che terminano con un'asta di sezione quadrata o esagonale (asta motrice), che passa attraverso la tavola rotary, e che le trasmette la rotazione. L'asta motrice è avvitata alla testa di iniezione, che a sua volta è connessa al gancio manovrato dalla torre di perforazione. La testa di iniezione serve a far passare il fango dal circuito idraulico di superficie verso l'interno delle aste. La batteria è manovrata con un sistema di sollevamento, formato da un gancio collegato a una serie di

1 taglia fissa
2 torre di perforazione tipo mast
3 piattaforma del pontista
4 taglia mobile
5 gancio
6 testa di iniezione
7 elevatori
8 asta quadra o asta motrice
9 bushing di trascinamento
10 quadroni
11 foro di ricovero per l'asta quadra
12 foro di ricovero per l'asta da connettere
13 argano
14 indicatore del peso della batteria
15 postazione di lavoro del perforatore
16 cabina del perforatore
17 tubo flessibile
18 accumulatori di pressione per il comando dei BOP
19 corridoio di sfilamento delle aste
20 scivolo
21 rastrelliera di ricovero delle aste
22 sottostruttura
23 tubazione di ritorno del fango
24 vibrovaglio
25 circuito di superficie per il controllo pozzo
26 separatore gas-fango
27 degassatore
28 vasca del fango di riserva
29 vasche fango
30 apparecchiature per la rimozione della sabbia
31 apparecchiature per la rimozione del silt
32 pompe fango
33 tubazione di mandata del fango
34 deposito dei materiali per il confezionamento dei fanghi
35 cabina di preparazione dei fanghi
36 serbatoi per l'acqua
37 serbatoi per il carburante
38 impianto di generazione della potenza
39 cavo

fig. 1. Principali componenti di un impianto di perforazione.

pulegge (taglia fissa e mobile), movimentato da un cavo e un argano. La taglia fissa è collocata in cima alla torre di perforazione, la struttura più appariscente e scenografica dell'impianto di perforazione. La torre di perforazione ha la funzione di sostenere la taglia fissa ed è caratterizzata da un'altezza tale da permettere la manovra verticale utile della taglia mobile, e quindi della batteria di aste in foro. Il fluido di perforazione si muove in un circuito chiuso: esso entra dalla testa di iniezione, passa attraverso le aste e lo scalpello, pulisce il fondo foro, risale nell'intercapedine tra aste e foro, ricade sul vibrovaglio, che separa i cutting dal fluido, e giunge alle vasche di accumulo. Da qui è rimandato alle pompe fango che, attraverso una tubazione rigida e un tubo flessibile, lo inviano nuovamente alla testa di iniezione, chiudendo il circuito. La circolazione del fluido di perforazione, comunemente detto fango, è l'elemento caratteristico della perforazione rotary, poiché permette l'asportazione continua dei cutting dal fondo foro. L'approfondimento del foro richiede l'aggiunta periodica di nuove aste di perforazione, mentre la sostituzione dello scalpello, quando è usurato, impone l'estrazione di tutta la batteria di perforazione. Questa operazione, dispendiosa in termini di tempo, è detta manovra.

Oggigiorno la ricerca e la produzione degli idrocarburi si basa sulla perforazione di pozzi la cui profondità, in qualche caso, ha superato i 10 km. Negli ultimi decenni la necessità di contenere i costi di fronte a notevoli problemi tecnici ha portato a grandi progressi nell'ottimizzazione delle tecniche di perforazione, nella conoscenza dei problemi relativi alla perforazione e alla stabilità di rocce a grande profondità e nella formulazione di fanghi per alta pressione e temperatura. Nella perforazione è di fondamentale importanza raggiungere alte velocità di avanzamento, in condizioni di sicurezza, e ridurre i tempi morti. A questo proposito si ricorda che una manovra di estrazione della batteria di perforazione dal foro e la sua successiva manovra di discesa (per es., per un cambio scalpello) hanno una durata di circa 7 ore per profondità intorno ai 3.000 m e di circa 12 ore per 4.000 m. Tempi piuttosto lunghi se si considera che la vita media di uno scalpello a queste profondità si aggira attorno alle 50-100 ore di perforazione e che il costo di noleggio di un grande impianto per la perforazione a terra è dell'ordine di 25.000 euro/giorno, mentre per gli impianti di perforazione a mare può oltrepassare i 200.000 euro/giorno.

3.1.2 Impianti di perforazione rotary

Ogni impianto di perforazione è costruito in tipologie, dimensioni e potenzialità dipendenti dalle finalità e dalle caratteristiche del foro da eseguire. Operativamente, la scelta del tipo d'impianto è fatta in base ai requisiti del pozzo, considerando che il costo di noleggio è proporzionale alla potenzialità e alle caratteristiche tecnologiche dell'impianto stesso. Il criterio più semplice per la classificazione degli impianti di perforazione è basato sul loro ambito d'utilizzo, per la perforazione di pozzi a terra o a mare, e sulla loro potenzialità, ossia la profondità di perforazione utile raggiungibile. Secondo questa classificazione gli impianti di perforazione a terra si classificano in quattro gruppi: *a*) impianti leggeri, fino a 2.000 m; *b*) impianti medi, fino a 4.000 m; *c*) impianti pesanti, fino a 6.000 m; *d*) impianti ultrapesanti, per profondità maggiori. Al crescere della potenzialità cresce il carico massimo applicabile al gancio e quindi anche la robustezza della torre. Un altro criterio di classificazione è la potenza installata sull'impianto, che nella perforazione petrolifera è dell'ordine di almeno 10 HP ogni 100 ft di profondità, pari a circa 250 W/m. Secondo questo criterio, la classificazione precedente diventa: *a*) impianti leggeri, fino a 650 HP; *b*) impianti medi, fino a 1.300 HP; *c*) impianti pesanti, fino a 2.000 HP; *d*) impianti ultrapesanti, fino a 3.000 HP e oltre.

L'impianto di perforazione è trasportato e messo in opera in una zona livellata, detta postazione, che ospita l'impianto di perforazione, le attrezzature di servizio, i depositi e gli alloggi del personale. L'area della postazione, la cui superficie è dell'ordine di 1 o 2 ettari, si trasforma quindi in un cantiere vero e proprio, poi smantellato al termine delle operazioni di perforazione che possono durare da poche settimane fino a più di un anno, nel caso di pozzi esplorativi in situazioni difficili. Dopo aver realizzato la strada di accesso per il collegamento alla viabilità ordinaria (se esistente), all'interno della postazione si costruiscono la cantina, la fondazione per l'impianto di perforazione e i vasconi per l'acqua, i fanghi e i reflui, e sono sistemate le zone che ospiteranno i container per gli uffici, il magazzino, l'officina, i servizi e gli alloggi per il personale, se il cantiere è lontano da centri abitati. Va da sé che la disposizione di queste aree deve essere razionalizzata, per occupare il minor spazio possibile, e recintata, per garantire la sicurezza nei confronti degli estranei al lavoro. La postazione è munita di canali di scolo per raccogliere le acque meteoriche e i liquidi accidentalmente versati a terra, ed è totalmente impermeabilizzata.

La preparazione della postazione prevede l'esecuzione di uno sbancamento livellato, per rimuovere il terreno agricolo, su cui si dispone uno strato di massicciata dello spessore di 30-40 cm, un telo di PVC (Poly Vinyl Chloride) per impermeabilizzare, e infine un ulteriore strato di ghiaia stabilizzata di 40-50 cm. La massicciata deve essere ben compatta, in modo da sostenere il traffico dei mezzi pesanti che riforniscono il cantiere di personale, materiali e servizi. Nel centro della postazione si scava la cantina, uno scasso a pianta rettangolare o quadrata, eseguito sulla verticale del pozzo, che viene rivestito da muri

reggispinta e da una soletta in cemento armato, sul cui fondo si lascia un foro entro cui si imposterà il pozzo. La cantina serve per creare una zona di lavoro pulita in corrispondenza della futura testa pozzo, e la sua profondità deve essere compatibile con l'altezza delle apparecchiature di sicurezza necessarie in fase di perforazione. Le dimensioni della cantina variano secondo il tipo di impianto e di testa pozzo, e sono comprese tra 2 e 3 m di profondità, con un'area di circa 10-15 m^2. I vasconi per i reflui si eseguono scavando delle fosse a parete inclinata, profonde 2-3 m, e con area fino a oltre 100 m^2, successivamente impermeabilizzate con teli di PVC e talvolta con strati di betonite. Al termine della preparazione della postazione, si esegue la prima operazione relativa alla costruzione del pozzo, cioè la messa in opera del tubo guida, una tubazione d'acciaio lunga dai 10 ai 50 m, con un diametro di 70-100 cm. Se il terreno è sciolto, il tubo guida è infisso tramite un battipalo, analogo a quelli utilizzati in campo civile per l'infissione di pali di fondazione.

La postazione, a norma di legge, deve avere dimensioni tali da permettere lo stoccaggio del materiale infiammabile o pericoloso a distanza di sicurezza dalla bocca del pozzo. Inoltre, essa deve consentire anche la sistemazione della fiaccola, per bruciare gli eventuali idrocarburi venuti a giorno durante la perforazione, e deve permettere di ancorare a distanza di sicurezza la linea di fuga per il pontista (v. par. 3.1.3). Al termine delle operazioni di perforazione, se il pozzo è sterile, si effettua il ripristino della postazione alle condizioni ambientali preesistenti, e si restituisce al proprietario; se invece il pozzo è produttivo, sulla testa pozzo si installano le attrezzature di produzione e le si recintano permanentemente entro un'area più piccola, dell'ordine di qualche centinaia di metri quadri.

Durante la perforazione di un pozzo, la funzione più importante in cantiere è dirigere e verificare le operazioni di perforazione, ruolo affidato a un rappresentante della committente, detto assistente di perforazione. Si tratta di personale assai qualificato e di provata competenza tecnica e decisionale, che ha il compito di rendere esecutivo il progetto del pozzo elaborato in fase di programmazione, stabilendo la sequenza operativa delle attività svolte in cantiere. L'assistente di perforazione dispone e controlla il buon andamento di ogni operazione, sovrintende alla sicurezza e informa la sede centrale di controllo circa l'andamento delle operazioni. In cantiere operano spesso anche delle compagnie di servizio (contrattiste) per l'esecuzione di operazioni speciali (cementazioni, log, assistenza geologica, ecc.). Alcuni contrattisti hanno in cantiere una propria squadra con un rappresentante; altri contrattisti intervengono invece a chiamata, per brevi periodi. La conduzione vera e propria delle operazioni di perforazione è affidata a una squadra, in cui il numero di addetti varia da impianto a impianto. Generalmente, negli impianti a terra si ha un caposquadra, responsabile delle attrezzature dell'impianto, un perforatore, un pontista, tre addetti di sonda e uno di piazzale, gli addetti alla manutenzione (elettricista, meccanico, motorista) e uno o più guardiani. Il perforatore lavora sul piano sonda, ha il controllo di tutti i macchinari di perforazione ed esegue la sequenza delle operazioni previste per la realizzazione del foro. Il pontista opera su una piattaforma all'interno della torre e movimenta le aste nella rastrelliera durante le manovre di discesa o di estrazione. I manovali di sonda, guidati dal perforatore, provvedono ad avvitare e svitare i giunti delle aste durante le manovre e a mantenere pulito il piano sonda. Nel caso degli impianti per la perforazione a mare, il personale è più numeroso e specializzato, essendo maggiore la qualifica richiesta dalle operazioni. Tutto il personale di cantiere lavora in turni giornalieri, generalmente di dodici ore ciascuno; infatti, le operazioni di perforazione non sono mai sospese, se non in pochissime fasi, per gli alti costi di noleggio dell'impianto.

3.1.3 Sistema di sollevamento

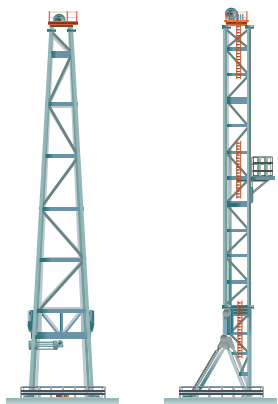
Il sistema di sollevamento è il complesso di attrezzature necessarie per manovrare qualsiasi materiale all'interno del pozzo, e in particolare è costituito dalla batteria di perforazione e dalle colonne di rivestimento (casing). Esso è costituito da una parte strutturale (sottostruttura e torre di perforazione), dal complesso di taglia e gancio, dall'argano e dal cavo di manovra. La sottostruttura è la base d'appoggio per la torre, l'argano e la tavola rotary, e costituisce il piano di lavoro, o piano sonda, sopraelevato rispetto al livello del terreno. La sottostruttura è costituita da travi metalliche, che formano una struttura reticolare facilmente smontabile, e poggia su fondazioni di calcestruzzo o su una soletta di tavoloni di legno, realizzata attorno alla cantina, e ha un'altezza che varia da pochi metri fino a 10 m negli impianti più grandi. L'altezza della sottostruttura deve essere tale da permettere il montaggio delle attrezzature di sicurezza sulla testa pozzo.

La torre di perforazione è una struttura reticolare di travi d'acciaio, la cui funzione è di sostenere l'insieme di pulegge, poste alla sua sommità e denominate taglia fissa, cui sono sospese tutte le attrezzature manovrate in pozzo o movimentate sul piano sonda. Essa deve anche contenere la batteria di perforazione in fase di manovra, suddivisa in lunghezze (gruppi di 2, 3 o 4 aste avvitate tra loro), funzione dell'altezza della torre. Infatti, l'altezza della torre deve essere tale da permettere il movimento verticale della taglia mobile per una distanza maggiore della misura di una lunghezza. Per es., per movimentare una lunghezza di 3 aste (pari a circa 27 m), occorre una torre alta circa 40 m. La torre è dimensionata per resistere ai carichi movimentati nel pozzo durante le fasi operative, che inducono sollecitazioni sia statiche sia

fig. 2. Torre di perforazione convenzionale (tipo derrick).

dinamiche. Ogni torre è caratterizzata dalla propria portata nominale, definita da norme API (American Petroleum Institute), che stabiliscono il carico massimo applicabile al gancio. In base alle caratteristiche costruttive, le torri si possono classificare in *torri convenzionali* (tipo derrick) e *torri ad antenna* (tipo mast), secondo il modo con cui si procede al montaggio e allo smontaggio.

Un derrick (**fig. 2**) è una torre composta da elementi tubolari o da profilati metallici che può essere completamente smontata e rimontata. Gli elementi che compongono la torre sono relativamente piccoli e possono essere movimentati con semplicità; ciononostante, i tempi di assemblaggio dell'intera struttura sono piuttosto lunghi. I derrick, un tempo costruiti in legno, sono state le torri più usate sino agli anni Trenta, quando iniziò la loro sostituzione con torri tipo mast, di più facile movimentazione. Di fronte a un lato della torre, sul piazzale di perforazione, vi è il parco tubi, un'area su cui sono appoggiati su una rastrelliera orizzontale tutti i materiali tubolari che dovranno essere calati nel pozzo (aste, casing, ecc.). Il parco tubi è collegato al piano sonda con uno scivolo inclinato, che facilita il sollevamento del materiale tubolare. A circa due terzi dell'altezza della torre si trova il ponte di manovra, costituito da una piattaforma sporgente all'interno del derrick, larga circa 1 m, su cui lavora il pontista durante le operazioni di manovra,

fig. 3. Torre di perforazione ad antenna (tipo mast).

aiutando a stivare le lunghezze di batteria estratte dal pozzo entro un'apposita rastrelliera. Sul ponte di manovra è agganciata la linea di fuga del pontista, un cavo ancorato a terra a opportuna distanza. Essa permette al pontista di allontanarsi velocemente con una teleferica in caso di pericolo di eruzione. Oggigiorno i derrick, benché più stabili e robusti dei mast, si usano solamente a bordo di piattaforme per la perforazione a mare, ove la torre non deve essere mai smontata.

Il mast (**fig. 3**) è invece una torre costituita da travature reticolari modulari e preassemblate, incernierate con spinotti, che può essere montata e smontata in poche ore. Il mast ovviamente possiede tutte le funzionalità di un derrick. Le torri tipo mast sono, in generale, autosollevabili: dopo aver montato le travature della sottostruttura e del piano sonda sopra la cantina (anch'esse preassemblate in moduli), e aver assemblato le varie parti del mast orizzontalmente sul piazzale, a fianco della sottostruttura, la torre è sollevata in posizione verticale tramite le funi e l'argano in dotazione all'impianto stesso. Gli impianti leggeri e medi, dotati di mast reclinabili, possono anche essere semoventi, montati su semirimorchi. Essi sono utilizzati per eseguire lavori di manutenzione su pozzi in produzione, oppure per la perforazione di pozzi per acqua, dove le operazioni sono più brevi, ed è quindi necessario un impianto che si possa trasferire con rapidità. I mast reclinabili hanno una minore resistenza ai carichi orizzontali (per es., quelli dovuti al vento) ed è necessario controventarli con cavi d'acciaio. Per particolari situazioni di difficoltà logistiche, quali per es. la perforazione in zone inaccessibili o in alta montagna, sono disponibili impianti assemblati a blocchi, per favorirne l'elitrasporto o l'aviotrasporto.

Come si è accennato, sulla sommità della torre sono collocate le pulegge della taglia fissa. Il meccanismo della taglia, costituito da una parte fissa e una mobile, è un insieme di pulegge collegate da un cavo, manovrato dall'argano (**fig. 4 B**). La taglia fissa sostiene il carico applicato al gancio e ha la funzione di ridurre il tiro necessario a sollevare il materiale tubolare impiegato per la perforazione del pozzo. Essa è posta in cima alla torre ed è costituita da un insieme di pulegge (usualmente da 3 a 7) appoggiate su un'intelaiatura di profilati metallici. La taglia mobile è costituita da un altro insieme di pulegge (una in meno rispetto alla taglia fissa), folli su un asse collegato al gancio (**fig. 4 A**). Il numero di pulegge del complesso di taglia fissa e taglia mobile è scelto in base alla portata nominale della torre e alla velocità di sollevamento, che è inversamente proporzionale al numero di rimandi che collegano taglia mobile e taglia fissa; il numero dei rimandi definisce anche il tiro che deve fornire l'argano. Il gancio è formato da una sezione superiore, fissa alla taglia mobile, e una sezione inferiore, che costituisce il gancio vero e proprio. Le due sezioni non sono solidali, ma sono collegate con una molla poggiata su un cuscinetto,

taglia fissa
cavo
argano
cavi
taglia mobile
gancio
capo morto
tamburo principale
leva del freno
ancoraggio del capo morto
tamburo del cavo di riserva
A

taglia fissa
cavo
derrick
taglia mobile
argano principale
B

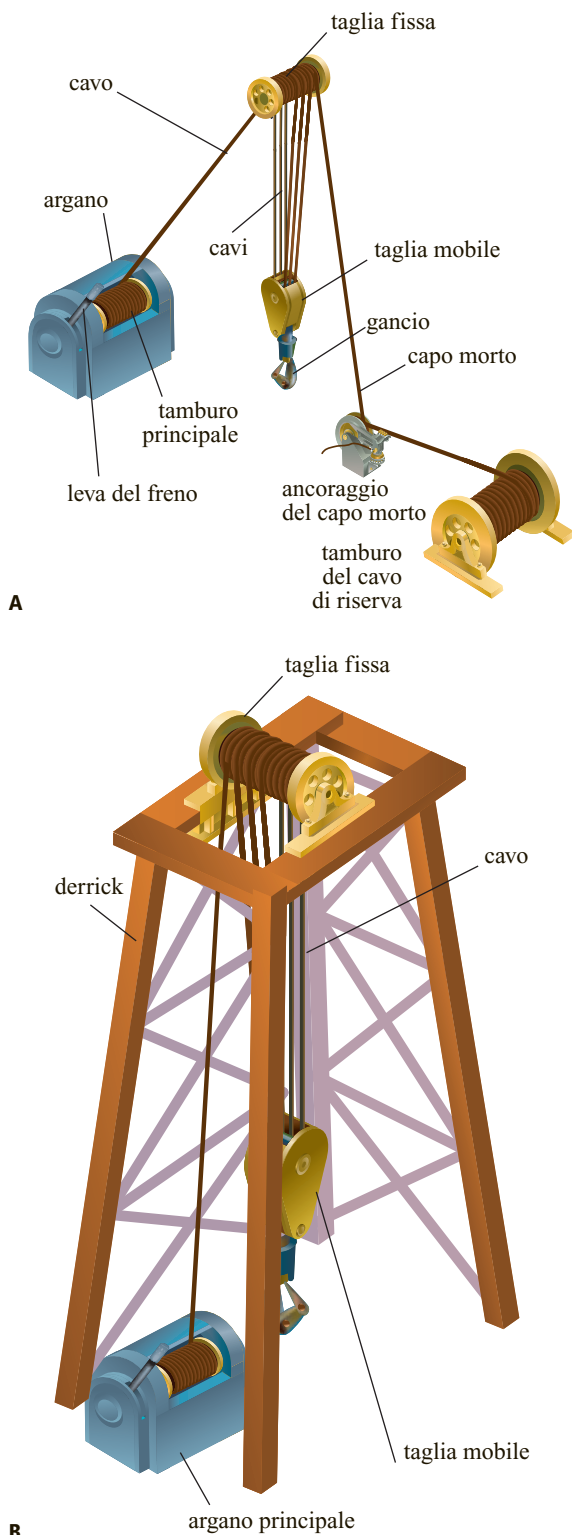



fig. 4. Sistema di sollevamento montato su una torre tipo derrick. Si notano l'argano, il cavo, la taglia fissa, la taglia mobile e il gancio.

che permette la rotazione del gancio e smorza gli strappi durante il sollevamento. Negli impianti moderni la taglia mobile e il gancio formano un unico complesso. Il gancio è caratterizzato dalla portata nominale, che nei grandi impianti può arrivare fino a oltre 500 t.

L'argano è la macchina che trasmette la potenza per la manovra delle attrezzature in pozzo. I componenti fondamentali dell'argano sono il motore, uno o più tamburi (o tornelli) contenenti un cavo d'acciaio, e i freni (**fig. 5**). A parte il motore, descritto nel seguito, l'argano è costituito dai seguenti elementi: un tornello principale, su cui è avvolto il cavo di manovra, che serve per sollevare la batteria di perforazione, i casing e per alzare e abbassare il mast; un tornello veloce, di diametro minore rispetto al tornello principale, su cui è avvolto un cavo più piccolo, utilizzato per la manovra veloce di materiale relativamente leggero; l'impianto frenante, costituito da un freno principale e da freni ausiliari, posti ai lati dell'albero del tornello principale. Il freno principale è un robusto freno a nastro, rivestito di ferodo, ed è utilizzato per arrestare la batteria durante la manovra di discesa, o per rilasciarla lentamente, durante la perforazione. Il freno a nastro è l'unico dispositivo che riesce a bloccare completamente il tornello, ed è utilizzato principalmente a questo scopo; il suo utilizzo come dissipatore di energia è limitato, poiché i ferodi si usurerebbero troppo velocemente. Per limitare l'usura dei ferodi, l'argano dispone anche di freni ausiliari. Normalmente si usano un freno idraulico e un freno elettromagnetico, dispositivi che non riescono a fermare completamente il tornello e non possono essere usati da soli. I vantaggi nell'utilizzare il freno elettromagnetico sono di non avere parti a contatto, soggette a usura, di essere regolabile più facilmente rispetto al freno idraulico e di avere azione frenante anche a basse velocità; occorre ricordare però che la mancanza di corrente elettrica causa l'interruzione istantanea dell'effetto frenante. Infine, molto spesso l'argano è dotato di un cambio di velocità e di una frizione, per permettere la presa di potenza all'avvio. Il cambio, meccanico o idraulico, serve per utilizzare al massimo la potenza fornita dal motore.

Il cavo di manovra contenuto nei tornelli dell'argano è costituito da trefoli di fili d'acciaio avvolti a spirale intorno a un'anima di materiale plastico, di fibra vegetale o d'acciaio. La prima estremità del cavo (capo attivo) si avvolge sul tornello dell'argano, passando poi alternativamente sulle pulegge della taglia mobile e della taglia fissa, e infine l'altra estremità (capo morto) è ancorata a un elemento della sottostruttura. Su tale ancoraggio si misura la tensione del cavo, che permette di calcolare il peso delle attrezzature sospese al gancio (per es., batteria di perforazione, casing, ecc.). Il cavo, durante l'avvolgimento sul tornello e nel passaggio sulle pulegge delle taglie, è soggetto a usura, a infragilimento dei fili (a causa di surriscaldamenti locali) e a fenomeni di

fatica per variazioni cicliche di tensione nell'avvolgimento sulle pulegge e sul tornello. Un metodo per valutare lo stato d'usura del cavo è l'ispezione visiva, ma è poco seguito per l'incertezza, le difficoltà pratiche e il tempo richiesto. Un criterio più oggettivo consiste nell'associare l'usura del cavo al lavoro effettivamente svolto, calcolabile in funzione della distanza percorsa sotto carico, e fissandone un limite massimo ammissibile. Il lavoro compiuto dal cavo varia tra limiti assai ampi e dipende dal numero di manovre eseguite. Per avere sempre cavo nuovo nei punti di maggiore usura, esso viene fatto scorrere periodicamente lungo il suo percorso, avvolgendone un tratto sul tornello dell'argano e svolgendone un ugual tratto da un tamburo di riserva, che contiene cavo nuovo, sito a valle dell'ancoraggio del capo morto. Tale operazione è detta scorrimento e si esegue quando si è raggiunto un determinato valore del lavoro compiuto dal cavo. Dopo alcuni scorrimenti lo spazio disponibile sul tornello si esaurisce e si procede al taglio, che consiste nel togliere 2 o 3 strati del cavo avvolto negli scorrimenti. Il tempo richiesto per eseguire uno scorrimento è minimo, mentre quello per un taglio è molto maggiore.

3.1.4 Sistema di rotazione

Il sistema di rotazione ha il compito di imprimere il moto rotatorio alla batteria di perforazione, ed è formato dalla tavola rotary, dall'asta motrice e dalla testa di iniezione (**fig. 6**). Nei moderni impianti è spesso presente anche

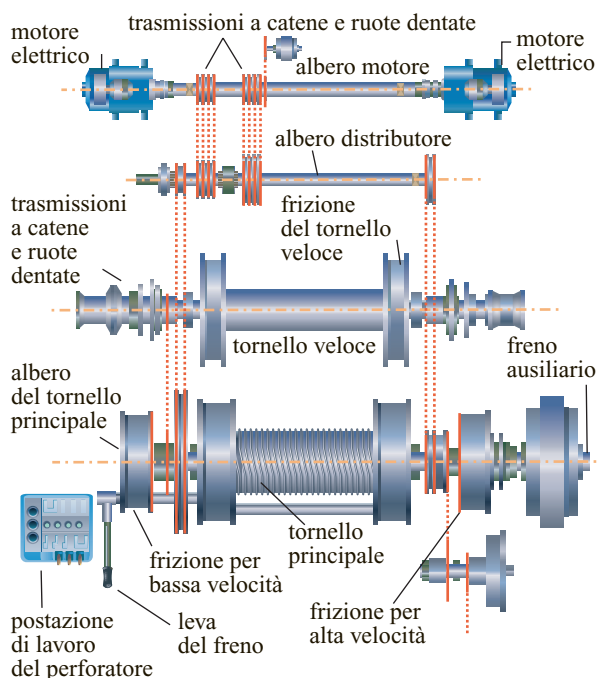
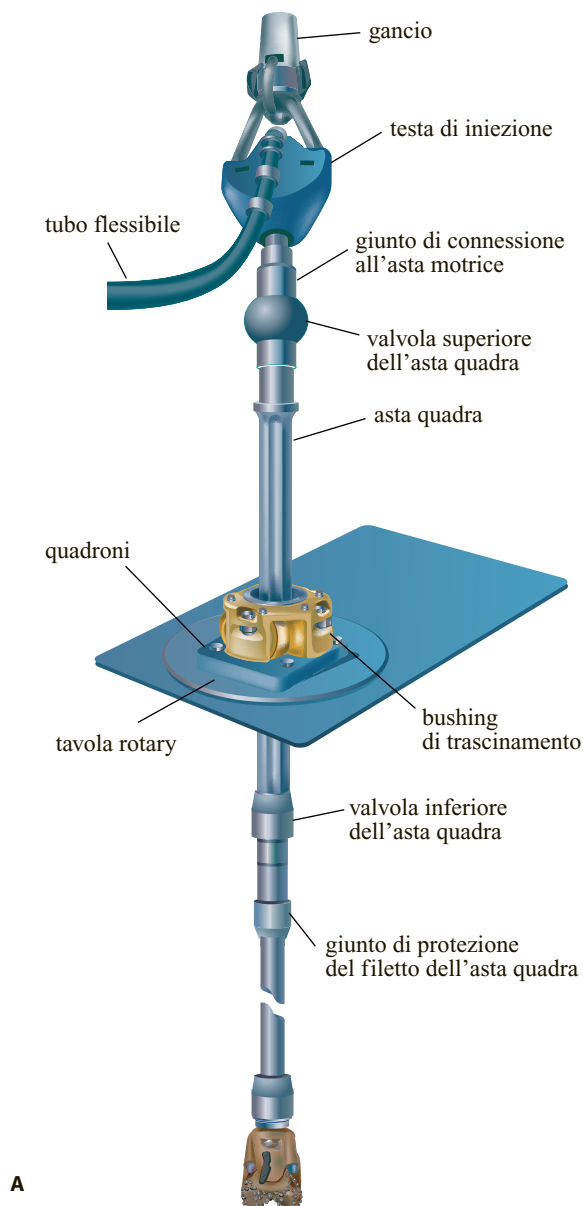



fig. 5. Componenti dell'argano.

una testa motrice, detta *top drive*, che sintetizza le funzioni delle tre attrezzature precedenti. In casi particolari si preferisce imprimere la rotazione al solo scalpello tramite motori di fondo foro; poiché essi sono parte integrante della batteria di perforazione, saranno descritti insieme ai componenti della medesima.

La tavola rotary, collocata sul piano sonda, è costituita da un basamento fisso che sostiene, tramite cuscinetti, una piattaforma girevole con un foro centrale. La parte inferiore della piattaforma girevole monta una corona dentata su cui ingrana un pignone, azionato da un motore. La tavola rotary ha il compito di far ruotare la batteria e di sostenerne il peso durante le manovre o la connessione di una nuova asta, quando non può essere sostenuta dal gancio. Durante la connessione di una nuova asta (o di un tratto di casing), la batteria è sospesa al foro centrale della tavola rotary per mezzo dei cunei e tutto il carico sostenuto dal gancio si trasferisce dalla torre alle travi del piano sonda. La piattaforma girevole della tavola rotary alloggia i quadroni, che possono essere rimossi per fare passare attrezzature di grosso diametro. I quadroni, nella loro posizione di lavoro, permettono l'alloggiamento dei cunei per sospendere la batteria durante le manovre, o la connessione di una nuova asta, nonché l'inserimento del portacunei di trascinamento (*kelly bushing*), che imprime la rotazione all'asta motrice, innestandosi per mezzo di spine entro i fori presenti sui quadroni. La tavola rotary, standardizzata da norme API, è definita dal diametro nominale di passaggio attraverso il foro centrale (solitamente tra 20" e 50") e dal carico che è in grado di sostenere. La potenza della tavola rotary dipende dalla profondità del foro (la maggior parte della potenza necessaria per ruotare le aste si dissipa infatti in attrito viscoso nel fango e di strisciamento contro le pareti del foro) e varia da poche decine fino a qualche centinaio di kW, mentre la velocità di rotazione dipende dalle operazioni di perforazione e può essere regolata da qualche decina fino a circa 140 giri al minuto.

L'asta motrice, o asta quadra, è un'asta a sezione quadrata o esagonale, che trasferisce il moto della tavola rotary alla batteria di perforazione. Essa riceve il moto dai portacunei di trascinamento, cui è vincolata con un accoppiamento scorrevole, e può quindi muoversi in verticale anche quando è impegnata nella trasmissione della rotazione. Grazie a ciò è possibile regolare con continuità il peso sullo scalpello senza interrompere la rotazione. Le aste motrici a sezione quadrata, usate fino agli anni Quaranta, sono oggi sostituite da aste a sezione esagonale, più robuste, che sono anche equilibrate dinamicamente per non vibrare durante la rotazione. L'asta motrice è più lunga di un'asta di perforazione, poiché lo spostamento verticale entro la tavola rotary deve permettere l'aggiunta di una nuova asta, mantenendo lo scalpello a distanza di sicurezza dal fondo del pozzo. Le aste motrici normalmente sono lunghe 12-16 m, cui corrisponde

fig. 6. Sistema di rotazione con tavola rotary: A, asta quadra impegnata nella tavola rotary con il dettaglio di tutta la batteria di perforazione; B, particolare dei componenti della tavola rotary.

una lunghezza utile di scorrimento di 11-15 m, rispettivamente. Per ragioni di sicurezza l'asta motrice è dotata di due valvole interne, una al piede e una in testa, utili in fase di controllo del pozzo.

L'asta motrice è avvitata alla testa di iniezione, che costituisce il punto di collegamento tra la batteria di perforazione (rotante), il gancio e la tubazione di mandata del fango (non rotanti). Essa è composta di una parte fissa e una mobile, e ha la duplice funzione di sostenere la batteria di perforazione in rotazione e di connettere il tubo di mandata del fango con l'interno delle aste. La testa di iniezione è un organo molto robusto, in grado di sostenere un forte carico assiale rotante, tramite un cuscinetto reggispinta a bagno d'olio, garantendo contemporaneamente condizioni di perfetta tenuta idraulica. La pressione di iniezione del fango può infatti superare i 30 MPa e il peso della batteria di perforazione le 200 t. La testa di iniezione, sospesa al gancio per mezzo di una robusta maniglia in acciaio, segue i movimenti verticali del gancio e deve essere quindi collegata alla tubazione di mandata del fango con un tubo flessibile, realizzato in gomma armata con fili d'acciaio.

Il top drive, o testa motrice, è un'attrezzatura relativamente recente, introdotta verso la metà degli anni Ottanta, che raggruppa in un unico sistema l'equipaggiamento per la connessione delle aste, la rotazione della batteria e la circolazione del fluido (**fig. 7**). Utilizzando il top drive non occorrono più né asta motrice, né testa di iniezione, e in teoria l'impianto potrebbe essere sprovvisto della tavola rotary. Le parti essenziali del top drive sono una testina di iniezione, un motore (elettrico o idraulico) che permette la rotazione della batteria e un sistema automatizzato di movimentazione delle aste. Il complesso del top drive è sospeso al gancio ed è guidato da un carrello scorrevole lungo due binari verticali, fissati alla torre, che offrono la coppia reattiva necessaria a impedire la rotazione di tutto il complesso e consentono il libero movimento verticale.

L'utilizzo del top drive rispetto alla tavola rotary permette numerosi vantaggi operativi, tra cui si ricordano: *a*) la possibilità di 'perforare in lunghezze' (aggiungendo le aste a lunghezze, e non singolarmente), ottenendo un maggior controllo della perforazione; *b*) la riduzione del tempo per la connessione delle aste, con minor rischio di incidenti per il personale di sonda; *c*) la possibilità di eseguire la manovra potendo circolare fango e ruotare la batteria (*back reaming*), operazione impossibile con la tavola rotary e utile per prevenire le prese di batteria; *d*) la possibilità di recuperare carote più lunghe, poiché si

eliminano le connessioni intermedie. Il sistema presenta però anche alcuni svantaggi, quali le modifiche strutturali da apportare alla torre per poter ospitare il top drive (i binari, i rinforzi della torre per supportare i carichi torsionali, la maggior altezza della torre stessa, poiché il complesso del top drive è più lungo della testa di iniezione), la presenza di carichi mobili sopraelevati e le attrezzature elettriche e idrauliche di servizio. Inoltre, essendo un sistema piuttosto complesso, il top drive è abbastanza costoso e soggetto a frequenti manutenzioni. Ciononostante, il top drive rappresenta il salto tecnologico più importante avvenuto nella tecnologia di perforazione rotary dell'ultimo mezzo secolo, e il suo utilizzo, oggi irrinunciabile nei moderni impianti, ha permesso di ridurre significativamente i tempi di perforazione.

Attrezzi per la manovra della batteria

Sul piano sonda sono presenti anche alcune attrezzature di corredo, non propriamente appartenenti al sistema di rotazione, che servono per poter eseguire la manovra delle aste quando si utilizza la tavola rotary, oppure per connettere un'asta nuova. Per poter eseguire queste operazioni è necessario sospendere la batteria di perforazione all'interno dei quadroni della tavola rotary utilizzando appositi cunei. Questi sono una sorta di collare apribile formato da segmenti metallici che internamente presentano dei pettini con denti di acciaio indurito ed esternamente hanno forma tronco-conica. I cunei di tipo tradizionale sono posizionati manualmente entro i quadroni; abbassando leggermente la batteria, i cunei sono forzati a fare presa sulla superficie esterna dell'asta, avvolgendola e sostenendola per grippaggio (**fig. 8**). Nei moderni impianti esistono cunei automatici azionati idraulicamente. Per avvitare e svitare le aste occorrono invece delle chiavi di manovra, una sorta di grosse chiavi inglesi ad apertura variabile. Per l'avvitamento delle aste sono necessarie due chiavi, una fissata a una gamba della torre, che blocca l'asta inferiore incuneata nella tavola rotary, e l'altra mobile, azionata da una fune manovrata dall'argano o da un pistone idraulico; quest'ultima serra l'asta superiore e la ruota, permettendo lo svitamento e l'avvitamento. Nei moderni impianti si usano

fig. 8. Cunei per la sospensione della batteria sulla tavola rotary: A, asta incuneata all'interno della tavola rotary; B, particolare dei cunei.

fig. 7. A, top drive o testa motrice montata sulla torre; B, particolare della testa motrice.

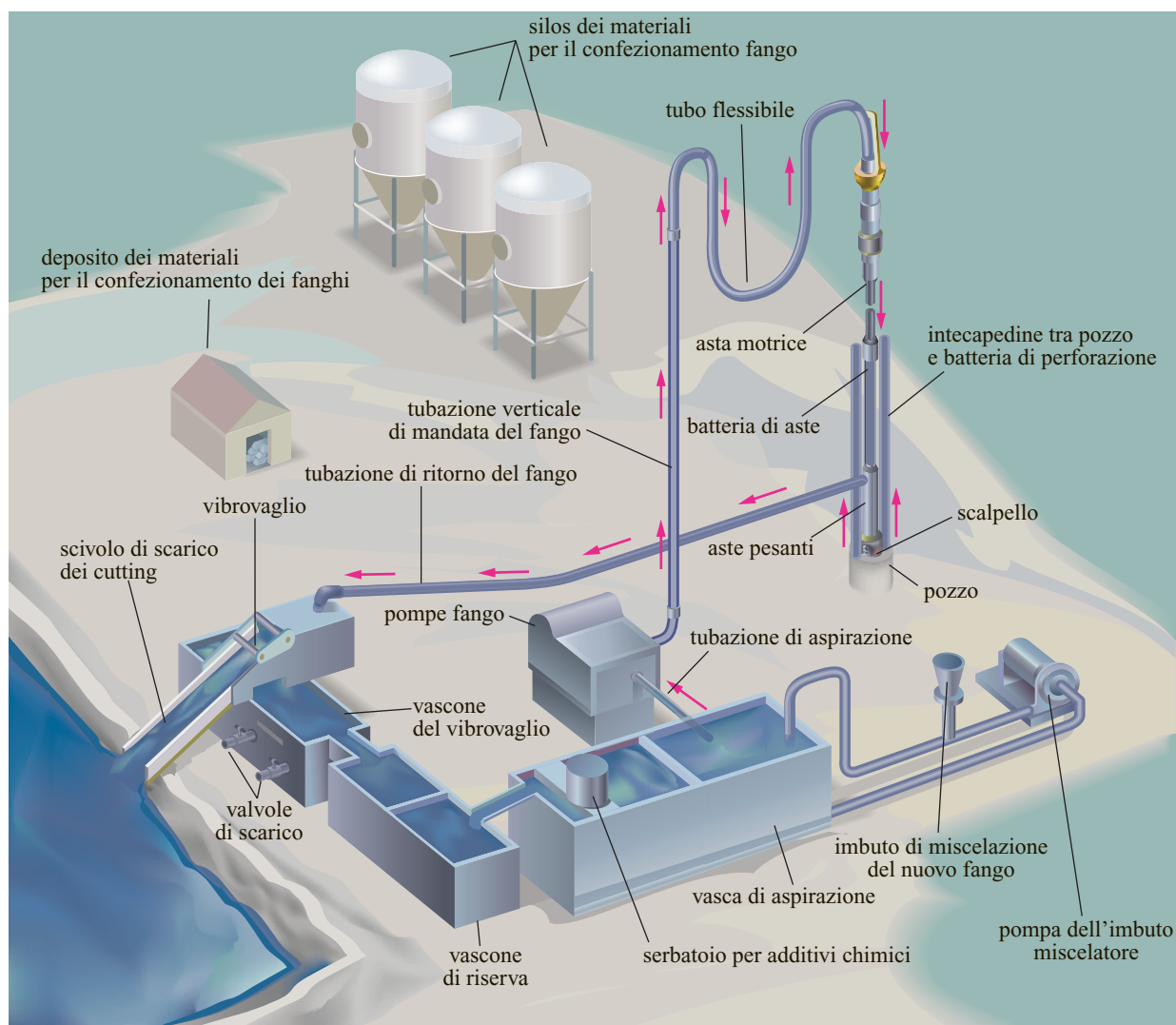



fig. 9. Sistema di circolazione del fango.

chiavi automatiche, pneumatiche o idrauliche, che hanno il vantaggio di applicare esattamente la coppia richiesta per il serraggio, limitando l'usura delle filettature.

3.1.5 Sistema di circolazione

Il sistema di circolazione è costituito dalle pompe fango, dalle condotte di distribuzione e dal sistema di pulizia e accumulo del fango (**fig. 9**). Si tratta di un circuito idraulico chiuso che permette il flusso del fango dalla superficie al fondo foro, all'interno della batteria di perforazione, e di qui di nuovo in superficie, nell'annulus tra batteria e foro. Il fango in uscita dal pozzo deve essere ripulito dai cutting prima di essere iniettato nuovamente a fondo foro.

Le pompe fango forniscono l'energia necessaria alla circolazione. Generalmente si tratta di pompe volumetriche a pistoni, per via della maggior prevalenza fornita rispetto ad altri tipi di pompe, per es. quelle centrifughe. Le pompe fango, a 2 o 3 pistoni (pompe duplex o triplex), possono essere a semplice effetto o a doppio effetto, e ricevono la potenza da un motore elettrico indipendente da altre utenze. I pistoni sono di acciaio rivestito in gomma, per ottenere una buona tenuta e per diminuire l'usura dei cilindri, dovuta ai cutting abrasivi in sospensione nel fango. I cilindri e i pistoni delle pompe sono intercambiabili, con diametri diversi, in modo da poter variare la portata adeguandola alle necessità del pozzo. Ovviamente, la portata è funzione del diametro del pistone, della corsa e della velocità di rotazione dell'albero motore, ed è dell'ordine di qualche m^3/min. La profondità sempre più elevata raggiunta oggi dai pozzi e l'introduzione di nuove attrezzature di perforazione (motori di fondo foro, MWD, Measurements While Drilling, ecc., v. par. 3.1.7) hanno richiesto un aumento della potenza

necessaria alle pompe. Dalle poche centinaia di kW di potenza delle pompe degli impianti degli anni Cinquanta si è arrivati oggi a superare 1.500 kW.

In un impianto esistono sempre almeno due pompe fango, collegate in parallelo, sia per ragioni di sicurezza (è necessario poter far circolare il fango in maniera continua), sia per flessibilità di funzionamento. A causa del funzionamento alternativo le pompe fango forniscono una portata e una pressione pulsanti nel tempo. Tali oscillazioni sono deleterie per i componenti del circuito e per l'efficienza delle pompe, e quindi si installa sulla tubazione di mandata, immediatamente a valle delle pompe, un ammortizzatore pneumatico costituito da un serbatoio contenente gas in pressione (generalmente azoto), la cui maggior comprimibilità rispetto al fango permette di regolarizzarne il flusso.

A valle delle pompe il fango è inviato alla condotta di distribuzione di superficie (o manifold di sonda), un sistema di tubi e valvole che permette l'invio del fango alla testa di iniezione o la sua distribuzione ad altre utenze. Dalle pompe il fango può essere inviato: alla testa di iniezione, attraverso la tubazione di mandata e il tubo flessibile; alla testa pozzo, sotto le attrezzature di sicurezza, attraverso una linea dedicata (*kill line*), ed essere immesso nell'annulus, per mantenere il pozzo pieno nella fase di estrazione della batteria, oppure per particolari circolazioni durante il controllo delle eruzioni; a un circuito di superficie che collega varie attrezzature e permette di non inviare il fluido nel pozzo, pur mantenendolo in movimento.

Le apparecchiature che hanno il compito di separare i cutting asportati dal fango a fondo foro sono i vibrovagli e gli idrocicloni. Il fango esce dalla bocca pozzo attraverso il tubo pipa ed è dapprima inviato ai vibrovagli, preposti alla separazione della maggior parte dei cutting. Il vibrovaglio è una macchina dotata di una o più reti sovrapposte, con maglie di varia apertura, leggermente inclinate e poste in vibrazione da alberi rotanti squilibrati con masse eccentriche. La forma, l'ampiezza e la frequenza delle vibrazioni dipendono dalle caratteristiche del fango da trattare, e devono essere facilmente modificabili per ottimizzare il tempo minimo di permanenza sulla rete. La dimensione dei cutting eliminabili ai vibrovagli dipende dalle aperture delle reti utilizzate, anche se in pratica non scende mai sotto i 100 μm. Le particelle più fini (sabbia fine e silt) sono rimosse a valle dei vibrovagli, tramite degli idrocicloni. Negli impianti più sofisticati si adottano due batterie di idrocicloni in serie. La prima serie serve per separare la sabbia fine (fino a 70 μm); solitamente si tratta di due idrocicloni, detti desander, disposti in parallelo, che sono in grado di trattare l'intera portata di circolazione. La seconda serie serve per separare il silt (fino a 30 μm); essa è formata da una decina di idrocicloni di minor diametro, detti desilter, che realizzano una separazione più spinta. Per eliminare particelle solide ancora più piccole (per es., per recuperare la barite, il materiale di appesantimento dei fanghi), si ricorre alle cosiddette centrifughe, dei cilindri rotanti ad alta velocità utilizzati anche per disidratare il fango esausto e i cutting prima del trasporto in discarica. I cutting sono stoccati nel vascone dei rifiuti, oppure in una vasca in cemento costruita sotto il vibrovaglio; periodicamente essi sono trasportati in discariche autorizzate, dopo essere stati eventualmente trattati in conformità al loro grado di contaminazione da parte di agenti chimici o da idrocarburi.

Durante la perforazione il gas contenuto nei pori delle rocce può entrare in pozzo e formare una soluzione o un'emulsione con il fango. L'ingresso di piccoli quantitativi di gas è inevitabile quando si perforano rocce sature di gas, ma si possono avere ingressi consistenti quando la pressione del fango a fondo pozzo diventa minore di quella del gas contenuto nei pori della roccia. Piccoli quantitativi di gas in fanghi di bassa viscosità si liberano sul vibrovaglio, per semplice aerazione. Se ciò non è sufficiente, l'intera portata di fango è inviata ad attrezzature specifiche, dette degasatori. Si tratta di recipienti chiusi che funzionano secondo due diversi principi, per depressione con pompa a vuoto, oppure per agitazione e turbolenza meccanica. Il gas separato è in seguito bruciato nell'apposita fiaccola installata a distanza di sicurezza nei pressi dell'impianto.

A valle del sistema di pulizia del fango sono presenti diverse vasche di accumulo del fango. Le vasche cosiddette attive contengono il fango che circola nel pozzo, quelle di riserva contengono il fango per fronteggiare eventuali perdite di circolazione, mentre altre vasche contengono del fango pesante, per intervenire prontamente in caso di perdita del controllo idraulico del pozzo. Le vasche sono robusti recipienti rettangolari realizzati in lamiera, ciascuno con capacità di 30-40 m^3; per ragioni di sicurezza la capacità totale delle vasche fango deve essere superiore a metà del volume del pozzo, che è dell'ordine di alcune centinaia di metri cubi. Ogni vasca è dotata di agitatori meccanici o pneumatici per mantenere omogeneo il fango. All'uscita delle vasche attive il fango è prelevato da una pompa centrifuga, che lo invia nuovamente alle pompe fango a una pressione di qualche bar, per aumentarne il rendimento volumetrico. Si ricorda che durante le manovre il volume di fango nel pozzo deve essere compensato con il volume d'ingombro delle aste tolte o immesse, al fine di mantenere costante il battente idraulico a fondo foro. A tale scopo si utilizza un serbatoio cilindrico di riempimento, detto *possum belly*, posto a fianco del vibrovaglio. Durante la manovra di estrazione il livello del fluido in pozzo cala ed è reintegrato con il fluido contenuto nel possum belly, che è munito di un misuratore di livello per controllare che il volume immesso sia corretto. Ovviamente vale il contrario per la manovra di discesa.

3.1.6 Sistema di generazione e distribuzione della potenza

In un cantiere di perforazione è necessaria energia per azionare le macchine delle utenze principali dell'impianto, quali l'argano, le pompe, la tavola rotary e i motori dei vari servizi ausiliari (aria compressa, sistemi di sicurezza, pompe centrifughe, illuminazione, servizi, ecc.). Idealmente, sarebbe conveniente rifornirsi di energia dalla linea elettrica della rete pubblica, ma ciò non è quasi mai possibile, data l'ubicazione remota della maggior parte dei cantieri, ed è quindi necessario produrre l'energia in cantiere tramite motori primi. Un tempo i motori primi usati negli impianti di perforazione erano motori a vapore, in seguito abbandonati, nonostante presentassero indiscutibili pregi (curve caratteristiche adatte al collegamento diretto con gli utilizzatori, robustezza costruttiva, semplicità d'impiego), a causa del basso rendimento, del peso elevato e del forte consumo d'acqua. Attualmente si utilizzano motori primi a combustione interna a ciclo Otto (a gas), a ciclo diesel (a gasolio), oppure gruppi turbogas, usati solo dove è disponibile metano a basso costo. I motori a combustione interna hanno lo svantaggio di non poter essere accoppiati direttamente con gli utilizzatori, ma ciò è compensato dalla facilità di trasporto, dal buon rendimento e dalla comodità di reperimento del combustibile. Gli impianti di perforazione sono classificati in base al modo con cui si trasmette la potenza dai motori primi alle utenze principali, distinguendo gli impianti a trasmissione meccanica da quelli a trasmissione elettrica (diesel-elettrici se il motore primo è diesel).

Negli impianti a trasmissione meccanica l'energia prodotta dai motori primi è trasmessa alle utenze principali per mezzo di un sistema di corone dentate, catene e ingranaggi, oppure cinghie e pulegge. Il controllo di questa trasmissione si ottiene con l'ausilio di frizioni e cambi di velocità, che permettono di inviare la potenza all'utenza desiderata. I motori devono essere collocati in prossimità delle utenze principali, accrescendo la complicazione impiantistica. La curva caratteristica dei motori a combustione interna non è inoltre adatta per il collegamento diretto alle utenze e quindi occorre interporre un cambio di velocità che permette di approssimare la curva caratteristica del motore con quella dell'utenza. Un ulteriore problema è la presa di carico a bassa velocità, poiché i motori a combustione interna non forniscono potenza a basso numero di giri. Occorre quindi interporre una frizione a ferodi (solo sui piccoli impianti, poiché oltre una certa potenza si brucia rapidamente), oppure un giunto idraulico o un convertitore di coppia. Il giunto idraulico è un organo formato da due giranti immerse in un bagno d'olio, interposto tra motore e utilizzatore. All'avvio, l'albero del motore può fornire una coppia costante anche se l'albero dell'utilizzatore è fermo (scorrimento del giunto pari al 100%, rendimento nullo), permettendo una presa di carico graduale. Durante il funzionamento a regime, invece, lo scorrimento del giunto è basso (2-8%) e quindi il rendimento è elevato. Il convertitore di coppia è una sorta di giunto idraulico che, oltre a permettere la presa graduale del carico, consente di variare velocità e coppia, grazie all'interposizione di uno statore tra le giranti. Il convertitore idraulico di coppia funziona in pratica come un cambio di velocità: ciò va però a scapito del rendimento, che durante il normale funzionamento non supera l'85%. Gli impianti a trasmissione meccanica hanno avuto grande diffusione in passato, ma oggi rimangono solo su impianti di piccola e media potenzialità. Il rendimento della trasmissione meccanica varia dal 75 all'85%, secondo che sia installato o meno il convertitore di coppia.

Negli impianti di grande capacità è richiesta una maggior flessibilità nella disposizione delle attrezzature e un preciso controllo della potenza erogata. Per questo motivo sono stati sviluppati gli impianti elettrici (o meglio, diesel-elettrici), più flessibili, meno ingombranti e più leggeri di quelli a trasmissione meccanica. Negli impianti diesel-elettrici, le utenze principali (argano, pompe e tavola rotary) sono azionate da motori elettrici indipendenti. I componenti che permettono la generazione, la distribuzione e l'utilizzo dell'energia alle

fig. 10. Sistema di generazione e distribuzione della potenza in un impianto AC-DC.

utenze sono quindi: motori primi, che trasformano il carburante in energia meccanica, generatori, che trasformano l'energia meccanica in energia elettrica, sistemi di controllo e di comando dei generatori, cavi elettrici, e infine i motori delle utenze (a corrente continua, DC, o alternata, AC). Solitamente i motori delle utenze principali sono a corrente continua, preferibili a quelli a corrente alternata per la loro capacità di variare la velocità in modo continuo, fornendo un alto valore di coppia a qualsiasi regime.

Esistono due tipi di trasmissione elettrica: il primo con generazione DC e con utenze DC (trasmissione DC-DC), il secondo con generazione AC e con utenze DC (trasmissione AC-DC). Nella trasmissione DC-DC il motore elettrico di ogni utenza principale è collegato direttamente a una dinamo, azionata da un motore primo (solitamente diesel). In un impianto medio i motori primi sono 4 e i motori delle utenze 3 o 4 (uno all'argano, uno per ciascuna pompa e talvolta uno alla tavola rotary). Nei grandi impianti si possono avere fino a 8 motori. Il vantaggio del sistema di trasmissione DC-DC è un ottimo rendimento, poiché la corrente non deve essere raddrizzata. Lo svantaggio però è quello di essere un sistema rigido, in quanto ogni dinamo è collegata alla propria utenza, e il passaggio da un'utenza all'altra è poco flessibile. La trasmissione AC-DC è invece un sistema formato da gruppi di motori primi (solitamente diesel) collegati ad alternatori, i quali alimentano tutte le utenze senza essere legati a un utilizzatore specifico, tramite una cabina elettrica di controllo (**fig. 10**). In questo modo la potenza dei motori primi può essere utilizzata in maniera razionale, fermando qualche gruppo quando la potenza richiesta diminuisce. Inoltre gli alternatori, pur avendo dimensioni maggiori, sono meno complicati e costosi delle dinamo. Se le utenze principali dispongono di motori a corrente continua, per la facilità di controllo della velocità di rotazione, occorre raddrizzare parte della corrente tramite un'unità raddrizzatrice. Oggi i motori a corrente continua sono però sempre più spesso sostituiti da motori asincroni regolati da un inverter, che permette di controllare la velocità di rotazione in modo molto efficace.

3.1.7 Batteria di perforazione

La batteria di perforazione è un insieme di aste cave di sezione circolare, esteso dalla superficie fino a fondo pozzo. La funzione della batteria è triplice, poiché essa porta a fondo foro lo scalpello, trasmettendogli rotazione e carico verticale, permette la circolazione del fluido di perforazione a fondo pozzo, e infine guida e controlla la traiettoria del foro. Partendo dalla superficie, essa è composta da asta quadra, aste di perforazione, aste intermedie, aste pesanti e da alcune attrezzature accessorie (stabilizzatori, alesatori, jar, ammortizzatori, motori di fondo, ecc.), e termina con lo scalpello (**fig. 11**).

Le aste di perforazione (o aste normali, *drill pipes*) sono costituite da tubi cavi in acciaio di vario tipo (o grado), alle cui estremità sono saldati due manicotti filettati (*tool jointes*) (**fig. 12**). Le aste, standardizzate da norme API, sono classificate in base alla lunghezza (solitamente pari a circa 9 m), al diametro esterno, al peso lineare e al grado dell'acciaio. Le aste più comuni sono le seguenti: 3,50" (13,30 lb/ft), 4,50" (16,60 1b/ft), 5" (19,50 lb/ft), ove il primo numero indica il diametro esterno del corpo, quello tra parentesi il peso lineare. Il grado dell'acciaio è espresso da una lettera, che indica il tipo di materiale, seguita da un numero, che indica il carico minimo di snervamento. Il tool joint è l'elemento che permette l'accoppiamento delle aste, e possiede una filettatura conica a passo largo e profilo triangolare, che si avvita completamente in pochi giri. I tool joint non sono ricavati sul corpo dell'asta, ma si realizzano separatamente e si collegano con una saldatura a frizione. Essi possono essere filettati più volte: in questo modo si evita di dover sostituire aste in buone condizioni a causa dei filetti danneggiati. I tool joint hanno un diametro esterno leggermente superiore a quello delle aste, che è necessario per garantire un'adeguata area della sezione resistente in corrispondenza del filetto. Essi devono garantire la tenuta

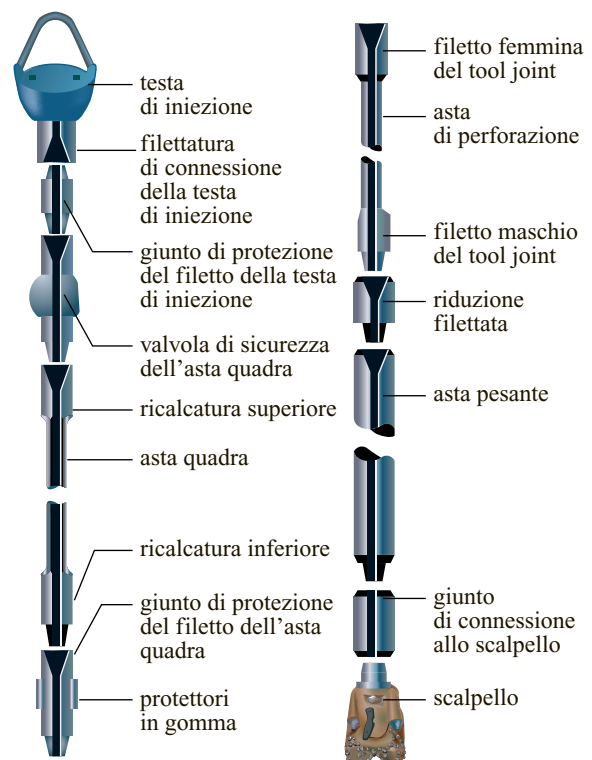



fig. 11. Principali componenti della batteria di perforazione.

filetto maschio

filetto femmina

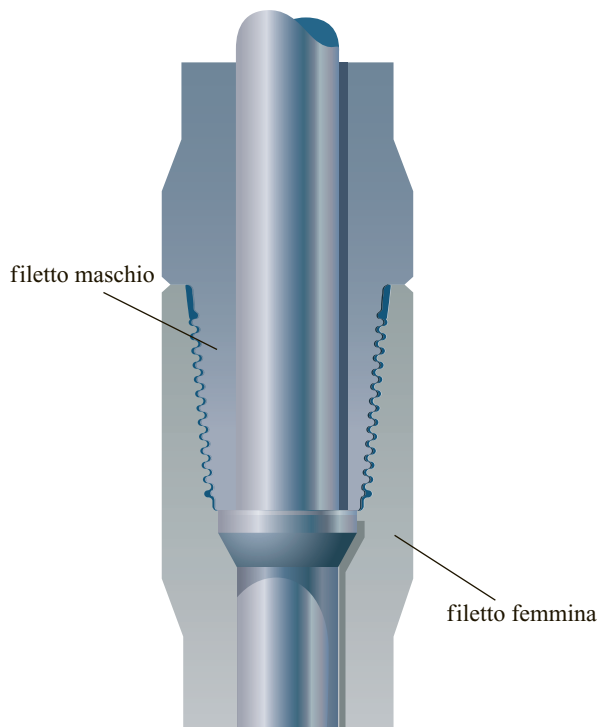



fig. 12. Sezione di un tool joint.

idraulica, che si realizza in corrispondenza della superficie anulare piana e rettificata posta alla fine del tool joint, che permette la tenuta idraulica metallo contro metallo a seguito dell'applicazione della coppia di serraggio. Le battute dei tool joint sono controllate periodicamente e possono essere nuovamente rettificate in cantiere.

Durante la perforazione il peso della batteria è sostenuto dal gancio, tranne una piccola aliquota scaricata sullo scalpello. Il peso necessario allo scalpello dipende dal tipo di roccia, dalle caratteristiche dello scalpello, dalla velocità di rotazione, ecc., ed è dell'ordine di 10-20 kN per pollice di diametro del foro. Operando in questo modo, quando lo scalpello perfora, la parte superiore della batteria è in trazione, mentre quella inferiore è in compressione; la lunghezza dei due tratti dipende dal peso applicato sullo scalpello. Le aste normali, relativamente leggere e snelle, soffrono di carico di punta e non resistono a compressione, inflettendosi e rompendosi per pressoflessione. È quindi necessario realizzare il tratto inferiore di batteria, in compressione, con aste più robuste, adatte a sopportare la compressione in condizioni di sicurezza. Ciò si ottiene impiegando aste di sezione maggiore, dette aste pesanti (o astoni, *drill collars*), più rigide e di maggior peso lineare. Per non rischiare di mettere in compressione le aste normali, è buona norma sovradimensionare la lunghezza della batteria di aste pesanti (detta anche Bottom Hole Assembly, BHA) solitamente del 30-50% in più rispetto alla lunghezza necessaria a fornire il peso sullo scalpello; in questo modo, la sezione neutra ricade sempre all'interno del tratto di aste pesanti, a circa 2/3 della lunghezza della BHA. Le aste pesanti sono aste a parete spessa, ricavate da barre d'acciaio piene, tornite esternamente, forate internamente e filettate alle estremità, direttamente sul corpo, con filettature analoghe a quelle impiegate per le aste normali. Le aste pesanti sono lunghe dai 9 ai 13 m e hanno il diametro esterno compreso tra 3,125" e 14"; anch'esse sono standardizzate da norme API e i diametri più comuni sono 9,50", 8" e 6,50". Esistono anche aste pesanti realizzate con acciaio non magnetico, utilizzate nella perforazione direzionata per non influenzare i sensori di misura del campo magnetico terrestre, prodotte con acciai inossidabili (leghe tipo K-Monel) oppure con leghe di acciaio al cromo-manganese.

La connessione di aste con diametro molto diverso porta a concentrazioni di tensioni e a fenomeni di fatica, localizzati nell'area di variazione della sezione, che coincide con la filettatura, area di per sé già debole. Non è quindi sempre possibile connettere direttamente le aste normali con le aste pesanti, poiché si verrebbe a creare un punto debole nell'area della giunzione. Per evitare il pericolo di rotture della batteria si utilizza quindi un breve tratto di aste a rigidezza intermedia, dette aste intermedie (*heavy-wall* o *heavy-weight*). Tali aste, unite da giunti lunghi e robusti, possono sopportare anche sollecitazioni di compressione. L'uso delle aste intermedie permette la connessione di aste normali con aste pesanti senza brusche variazioni di diametro. Le aste intermedie sono di norma realizzate con lo stesso diametro esterno delle aste normali, ma con diametro interno minore; in pratica, sono delle aste normali a parete spessa, con un peso lineare due o tre volte maggiore.

Attrezzature accessorie

La batteria di perforazione è molto spesso munita di attrezzature accessorie, che servono per risolvere problemi tecnici relativi alle più svariate condizioni di perforazione. Le attrezzature accessorie più comuni sono gli stabilizzatori, gli alesatori, il jar e gli ammortizzatori;

fig. 13. Stabilizzatore (per cortesia Eni).

esse non fanno parte del corredo dell'impianto di perforazione, ma sono noleggiate da apposite compagnie di servizio.

Gli stabilizzatori sono attrezzi montati in corrispondenza delle aste pesanti, per rendere la batteria più rigida nei confronti dell'instabilità dovuta a pressoflessione, e sono fondamentali per il controllo della traiettoria, sia nei pozzi verticali, sia in quelli direzionati (**fig. 13**). Essi sono costituiti da un corpo cui sono applicate delle lame a costola, che allargano il diametro esterno dell'attrezzo fino al diametro nominale dello scalpello. Le lame hanno una forma spiralata per favorire il flusso del fango. Variando la composizione della BHA, e in particolare il posizionamento degli stabilizzatori, si può determinare un diverso comportamento meccanico della batteria, utile ai fini del controllo della perforazione.

Gli alesatori sono speciali stabilizzatori muniti di rulli taglienti al posto delle lame (**fig. 14**). Sui rulli, solitamente da 3 a 6, sono ricavati dei denti metallici o sono pressati degli inserti di carburo di tungsteno, che hanno il compito di alesare il foro, riportandolo al diametro nominale dello scalpello, eliminando le piccole variazioni di diametro e i gradini del foro, che possono rendere incerta l'applicazione del peso sullo scalpello (gli stabilizzatori potrebbero appoggiarvisi sopra) o causare problemi in fase di discesa del casing. Gli alesatori sono utilizzati principalmente nella perforazione di intercalazioni di rocce dure e abrasive.

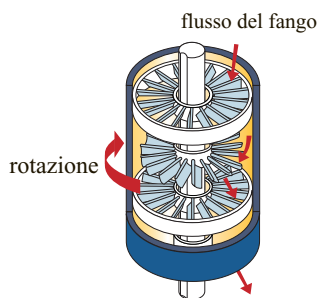
Il jar è un attrezzo meccanico o idraulico, posizionato sul punto neutro della BHA (ovvero il punto ove la sollecitazione agente sulla batteria di perforazione si inverte, passando da trazione a compressione), che permette di imprimere colpi verso l'alto in caso di presa di batteria (l'attrezzo si chiama bumper se è in grado di imprimere colpi verso il basso). Esso è costituito da due camicie scorrevoli che terminano con un martello e un'incudine. Il jar si attiva mettendo in trazione la batteria di perforazione: in trazione il jar idraulico si allunga, poiché tra le due camicie vi è un sistema composto da due camere comunicanti, piene di olio, separate da un pistone. La sagoma del cilindro e del pistone è tale che nella prima parte dello scorrimento il passaggio del fluido è lento. In seguito, un cambio di sezione del pistone fa in modo che la restante parte della corsa avvenga repentinamente, imprimendo un'accelerazione al martello, che batte sull'incudine scaricando l'energia elastica accumulata. Il jar meccanico funziona sullo stesso principio, ma l'azionamento è regolato da un sistema a frizione.

L'ammortizzatore è un dispositivo posto sopra lo scalpello per ridurre le vibrazioni assiali generate durante la perforazione, nocive sia allo scalpello, sia alle aste, ed è necessario quando le vibrazioni sono di ampiezza tale da essere visibili in superficie. Nei pozzi profondi, a causa degli smorzamenti dovuti al contatto della batteria lungo le pareti del foro, le vibrazioni potrebbero non essere visibili in superficie: in questo caso si notano però altri segnali, quali lo scarso avanzamento dello scalpello e le sue condizioni di usura. L'ammortizzatore funziona tramite una serie di elementi deformabili in gomma o in acciaio che agiscono come una grossa molla.

fig. 14. A, alesatori; B, esempi di rulli taglienti.

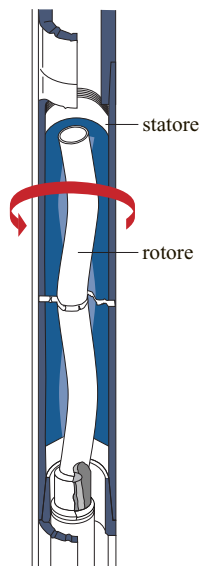
Motori di fondo foro

Nella perforazione rotary tradizionale lo scalpello è messo in rotazione, insieme a tutta la batteria di perforazione, dalla tavola rotary o dal top drive. I motori di fondo foro, di impiego relativamente recente, sono attrezzature che permettono di imprimere la rotazione al solo scalpello. Si tratta di macchine idrauliche poste al termine della batteria, avvitate direttamente sullo scalpello e attraversate dall'intera portata di fango, che convertono parte della pressione del fango in moto rotatorio e coppia. In questo modo, la velocità di rotazione necessaria al funzionamento dello scalpello è fornita dal motore di fondo, mentre tutta la batteria può restare ferma, oppure può essere ruotata, se necessario, con la tavola

fig. 15. Turbina.

rotary o il top drive. L'utilizzo dei motori di fondo è oggi essenziale sia per la perforazione di fori direzionati, sia per l'applicazione delle moderne tecniche per il controllo della traiettoria verticale dei pozzi. I motori di fondo, parte integrante della BHA, sono macchine a flusso assiale, hanno forma tubolare e, per dimensioni, possono essere assimilati a un'asta pesante. Si distinguono due tipi di motori di fondo: le turbine e i motori PDM (Positive Displacement Motor). I motori di fondo non fanno parte dell'attrezzatura standard dell'impianto di perforazione, ma sono noleggiati da compagnie di servizio, che forniscono anche il personale specializzato nel loro utilizzo in cantiere e si occupano della manutenzione. L'uso di tali attrezzature deve quindi essere giustificato dal punto di vista economico.

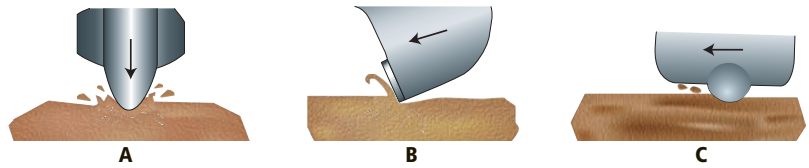
Le turbine sono macchine fluidodinamiche rotanti e aperte, dotate di rotori e statori disposti in serie per realizzare una configurazione multistadio (**fig. 15**). Il flusso del fango attraversa integralmente la turbina e, passando alternativamente su una palettatura rotorica e una statorica, viene deviato, mettendo in rotazione l'albero motore. Naturalmente la potenza fornita dalla turbina è prodotta a spese di una diminuzione della pressione del fango all'uscita della turbina stessa, ed è funzione del numero di stadi della macchina, proporzionale alla sua lunghezza. L'albero della turbina è munito di cuscinetti assiali e radiali per supportare i carichi in fase di perforazione. Le turbine sviluppano elevata potenza e soprattutto alta velocità di rotazione, che spesso è incompatibile con l'utilizzo degli scalpelli triconi; per questo motivo si stanno sviluppando turbine dotate di riduttore di velocità. Esse hanno una durata a fondo foro molto elevata, dell'ordine di qualche centinaio di ore, e possono essere impiegate anche in pozzi particolarmente profondi, non avendo particolari limitazioni legate alla temperatura di utilizzo.

fig. 16. Motore PDM.

I motori PDM sono macchine volumetriche rotanti e chiuse, caratterizzate da una sezione motrice diversa da quella delle turbine (**fig. 16**). La loro architettura interna è infatti l'evoluzione della pompa a vite di Archimede. I motori PDM sono pompe Moineau fatte funzionare al contrario, in cui si ottiene la rotazione dell'albero motore costringendo il fango in pressione ad attraversarle. La sezione motrice di un PDM consiste di due elementi, il rotore e lo statore. Il rotore è un albero di acciaio a spirale, a uno o più lobi. Lo statore è una guaina in gomma, sagomata internamente a forma di spirale (che alloggia il rotore), solidale con la carcassa esterna del motore e che presenta un lobo in più rispetto al rotore. Quando il rotore è inserito nello statore, la differenza geometrica tra i due componenti crea una serie di cavità. Il fango, forzato a passare attraverso statore e rotore, si insinua in questa cavità, facendo ruotare con continuità il rotore. La speciale geometria di questa macchina permette il suo azionamento con tutti i fluidi di perforazione, compresi quelli gassosi. In generale, i PDM hanno velocità di rotazione sensibilmente più basse delle turbine (al limite compatibili anche con scalpelli triconi), sono più corti delle turbine (il che li privilegia in numerose applicazioni della perforazione direzionata) e di più facile manutenzione, anche se lo statore in gomma può avere limitazioni dovute alla temperatura di utilizzo e all'incompatibilità nei confronti dei fluidi di perforazione a base d'olio.

3.1.8 Scalpelli

Al termine della batteria di perforazione è avvitato lo scalpello, l'utensile che perfora la roccia, trasformandola in frammenti (*cuttings*) che sono poi trasportati in superficie dal fluido di perforazione. La scelta del tipo di scalpello dipende dalla durezza, dall'abrasività e dalla perforabilità della formazione rocciosa. Esistono tre meccanismi fondamentali di taglio della roccia (**fig. 17**): per compressione (adatto per rocce a comportamento elastico); per taglio (adatto per rocce a comportamento plastico); per taglio e abrasione (adatto per rocce abrasive).

fig. 17. Meccanismi di taglio delle rocce: A, per compressione (adatto per rocce a comportamento elastico); B, per taglio (adatto per rocce a comportamento plastico); C, per taglio e abrasione (adatto per rocce abrasive).

A B C

Lo scalpello è progettato per perforare in modi diversi, secondo il comportamento della roccia, che può essere di tipo elastico, plastico, o molto più spesso una combinazione di entrambi, e secondo la perforabilità e l'abrasività delle formazioni. Da ciò consegue che esiste una vastissima gamma di scalpelli, tutti differenti tra loro, che riescono a rispondere efficacemente alle più svariate condizioni di perforazione.

I primi scalpelli utilizzati nella perforazione rotary (affermatasi industrialmente nei primi anni del Novecento) erano simili a quelli utilizzati nella perforazione a percussione, modificati per adattarsi alla diversa meccanica della perforazione. Si trattava di scalpelli a lame fisse, denominati 'a coda di pesce', per via della forma delle lame, molto efficaci nella perforazione di formazioni tenere, ma con problemi di avanzamento e usura nelle formazioni dure. Nel 1909 fu prodotto e sperimentato il primo scalpello a rulli conici, che si dimostrò molto efficace nella perforazione di rocce dure. All'inizio degli anni Trenta fu introdotto lo scalpello a tre rulli conici (tricono), che ha visto negli anni innumerevoli modifiche e perfezionamenti. Nei primi anni Cinquanta furono messi a punto anche gli scalpelli a diamanti naturali. Ciononostante, gli scalpelli triconi sono stati quelli maggiormente utilizzati nella perforazione rotary dai primi anni Trenta fino alla metà degli anni Ottanta. Verso la fine degli anni Settanta iniziò lo studio e la sperimentazione di scalpelli diamantati tipo PDC (Polycrystalline Diamond Compact), che dall'inizio degli anni Novanta sono diventati una valida alternativa ai triconi. La competizione con il PDC ha però stimolato, negli anni Ottanta e Novanta, un'intensa attività di ricerca e di sviluppo tecnologico dei triconi. L'inizio del nuovo millennio ha visto il sorpasso dello scalpello PDC rispetto al tricono, almeno per quanto riguarda il valore commerciale degli utensili prodotti. Gli scalpelli triconi, tuttavia, sono utensili molto raffinati e nell'ambito della perforazione hanno ancora applicazioni tali da ritenere che la loro scomparsa dal mercato sia piuttosto lontana.

Tutti gli scalpelli sono realizzati secondo diametri nominali standardizzati da norme API, da 3,75" fino a 26", ricordando che oltre 17,50" esistono quasi solo scalpelli triconi. Si ricorda che esistono anche scalpelli carotieri, utilizzati in fase di carotaggio di fondo, ossia durante le operazioni di perforazione volte al prelievo in pozzo di campioni cilindrici, comunemente denominati carote. Gli scalpelli carotieri sono caratterizzati dal fatto di perforare soltanto una corona anulare di roccia, lasciando intatto il nucleo della carota. Le operazioni di carotaggio sono descritte nel cap. 3.3.

Scalpelli triconi

Lo scalpello tricono perfora la roccia mediante un'azione di compressione e urto, combinata a taglio e strisciamento, e si adatta bene anche alla perforazione di rocce dure (**fig. 18**). Lo scalpello tricono è costituito da tre corpi e tre rulli taglienti (o coni) montati a sbalzo su ciascuno dei tre perni ricavati sui corpi, tramite l'interposizione di un cuscinetto che permette la libera rotazione del cono. I tre corpi, una volta montati i rulli, sono saldati tra loro formando lo scalpello. I corpi e i coni sono realizzati con una serie di lavorazioni meccaniche di precisione (torniture e rettifiche), per realizzare il cuscinetto e la struttura tagliente secondo forme geometriche di cono e perno che, durante l'utilizzo, privilegiano lo strisciamento piuttosto che l'urto. Durante la perforazione, il peso sullo scalpello fa penetrare i taglienti nella roccia, mentre la rotazione costringe i coni a rotolare e a strisciare sul fondo, creando il cutting.

La struttura tagliente dei triconi può essere a denti fresati o a inserti di carburo di tungsteno. La forma, il materiale e la disposizione dei taglienti sui coni dipendono della perforabilità della formazione rocciosa. In generale, le formazioni soffici si perforano con taglienti lunghi e snelli e con ampia spaziatura tra l'uno e l'altro. Al contrario, le formazioni dure, che richiedono maggior peso sullo scalpello, si perforano con taglienti corti e tozzi e con minima spaziatura. La lunghezza (o altezza) di un tagliente è definita come la distanza tra l'apice del tagliente e la base del cono, la snellezza è funzione dell'angolo al vertice del tagliente, mentre la

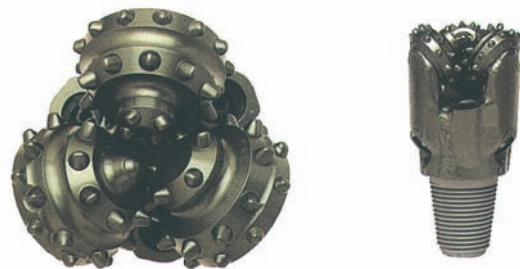



fig. 18. Scalpello tricono a inserti di carburo di tungsteno (per cortesia Smith bits).

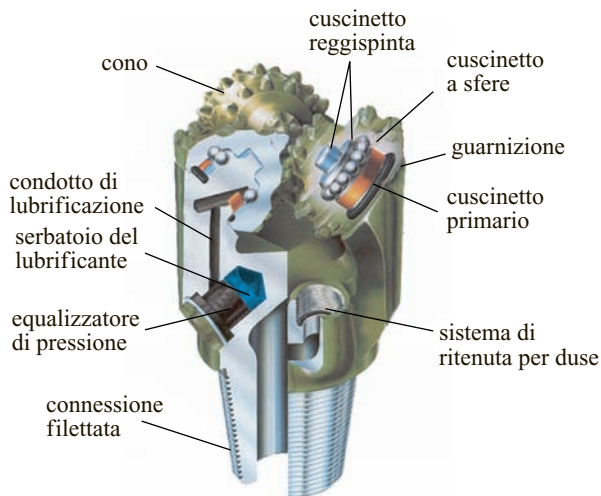



fig. 19. Sezione di uno scalpello tricono con cuscinetto a frizione (Smith bits).

spaziatura è la misura dell'intervallo tra un tagliente e il successivo, ed esprime il numero di taglienti che possono essere collocati su ogni corona del rullo. I denti in acciaio sono ricavati per fresatura sui coni e successivamente ricoperti con uno strato di metallo duro riportato per fusione, mentre gli inserti di carburo di tungsteno sono inseriti per interferenza su appositi fori ricavati sui coni.

Il cuscinetto è il sistema di accoppiamento meccanico tra il cono e il corpo, e permette la libera rotazione del rullo tagliente. I cuscinetti sono progettati per funzionare in condizioni di forte sollecitazione, e devono sopportare l'usura e il calore generato dall'attrito senza subire danni (**fig. 19**). Se a causa di una forte usura le parti mobili del cuscinetto (sfere, rullini o altri elementi) escono dalla loro sede, possono causare il bloccaggio del cuscinetto o addirittura la perdita del cono a fondo foro. Il punto più critico del cuscinetto è il sistema di tenuta rotante a strisciamento, realizzata con tenute in gomma o in metallo. Entrambe le soluzioni prevedono numerose varianti progettuali e di scelta dei materiali, protette da brevetti internazionali. Gli scalpelli triconi sono compatibili con la velocità di rotazione tipica della tavola rotary, dell'ordine di 100-150 giri al minuto, e mal si adattano alle applicazioni con motori di fondo.

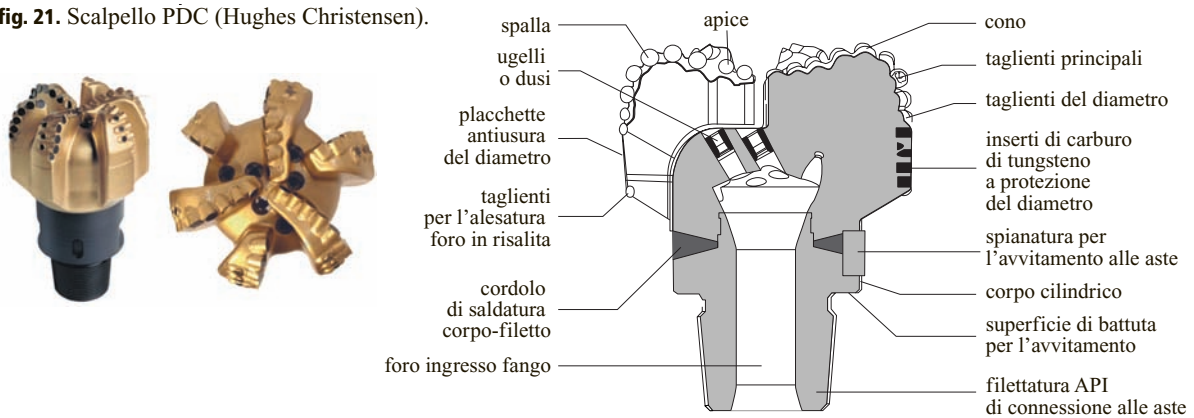
Il fluido di perforazione esce dallo scalpello attraverso degli ugelli, o dusi, collocati nello spazio tra i coni. Le dusi sono ugelli in carburo di tungsteno sagomati a convergente e muniti di un foro centrale calibrato, che permette di accelerare la velocità di uscita del fango (fino a circa 50-100 m/s) e di realizzare la perdita di carico a fondo foro dimensionata in fase di progettazione idraulica del pozzo. Il fango in uscita dalle dusi è anche utile per raffreddare lo scalpello, pulire i coni dai cutting, rimuovere i cutting generati a fondo foro e aumentare l'efficacia di perforazione (specialmente in formazioni poco consolidate) grazie all'azione scalzante del getto ad alta velocità sul fondo foro.

Gli scalpelli triconi sono classificati secondo norme stabilite dalla IADC (International Association of Drilling Contractors), che hanno come scopo quello di confrontare scalpelli con caratteristiche tecniche simili, ma prodotti da costruttori diversi, ognuno dei quali adotta una propria nomenclatura. Il codice IADC per gli scalpelli triconi è composto da tre numeri. Il primo numero esprime la durezza della roccia che lo scalpello è in grado di perforare, in una scala da 1 a 8, con difficoltà di perforazione crescente. Il secondo numero distingue un'ulteriore suddivisione all'interno della classe individuata dal primo numero, in una scala da 1 a 4, in funzione della perforabilità della roccia. Il terzo numero indica invece una peculiare caratteristica tecnologica dello scalpello (come, per es., cuscinetto a rullini o a frizione, diametro rinforzato, scalpelli ad aria, ecc.). Un secondo codice IADC serve infine per la valutazione dell'usura al termine di una battuta. Ciò è particolarmente importante, poiché fornisce utili indicazioni per la scelta dello scalpello successivo e, in generale, per l'ottimizzazione del programma scalpelli in futuri pozzi della medesima area. Le modalità di usura dei triconi, ormai ben note, sono la testimonianza di specifici problemi di perforazione, che possono essere evitati con una corretta scelta dello scalpello. Il codice per la valutazione dell'usura è piuttosto complesso, ed è formato da una serie di otto numeri e sigle standard, che descrivono le modalità di usura della struttura tagliente e del cuscinetto e le condizioni generali in cui si trova lo scalpello alla fine della battuta.

Scalpelli a diamanti naturali

Noto fin dagli anni Cinquanta, lo scalpello a diamanti naturali è stato per lungo tempo l'unica alternativa agli scalpelli triconi in formazioni dure e abrasive, nelle quali questi ultimi si usurano troppo velocemente, rendendo la perforazione estremamente costosa. Inoltre, gli scalpelli a diamanti naturali sono stati a lungo gli unici utilizzabili con le prime turbine di fondo foro, poiché,

fig. 20. Scalpello a diamanti naturali (per cortesia Hughes Christensen).

fig. 21. Scalpello PDC (Hughes Christensen).

non possedendo parti in movimento, possono funzionare anche ad alto numero di giri. Successivamente, l'uso di questi scalpelli si estese anche alle rocce di durezza media, specie se abrasive, dove spesso si dimostrarono più efficienti degli scalpelli triconi, data la loro maggior durata a fondo foro. In questo tipo di scalpello i taglienti sono costituiti da diamanti naturali, di dimensioni variabili tra 0,1 e 3 carati, opportunamente incastonati sulle nervature radiali di una testa monoblocco realizzata in carburo di tungsteno (**fig. 20**). Il diamante agisce sulla roccia solamente con un'azione di taglio, asportando frammenti di spessore proporzionale alla sua penetrazione, funzione del peso applicato sullo scalpello. I diamanti sono incastonati nella matrice per i 2/3 del loro diametro, e durante la perforazione penetrano nella roccia per non più del 10% dell'altezza libera, mentre nello spessore rimanente circola il fango per il raffreddamento e la rimozione dei cutting. In pratica questo tipo di scalpello funziona abradendo la roccia, e i cutting prodotti sono molto fini, quasi pulverulenti. Si ricorda che il diamante naturale, pur essendo durissimo, è molto fragile, e teme gli urti e le vibrazioni; inoltre, a 1.455 °C si trasforma in grafite, ed è quindi necessario realizzare un efficace raffreddamento della faccia tagliente. Negli scalpelli a diamanti naturali, il fango non esce da dusi calibrate, ma da un'apertura centrale di area prefissata, distribuendosi radialmente lungo le nervature attorno a tutta la superficie di taglio, raffreddandola. Oggigiorno gli scalpelli a diamanti naturali sono di utilizzo relativamente limitato.

Scalpelli PDC

Gli scalpelli PDC sono caratterizzati da una meccanica di taglio simile a quella degli scalpelli a diamanti naturali, ma posseggono speciali elementi taglienti realizzati con un particolare materiale detto diamante policristallino sintetico. I taglienti PDC sono caratterizzati da una profondità di taglio maggiore rispetto alle piccole dimensioni di un diamante. Essi perforano solo a taglio, e sono quindi adatti per rocce poco abrasive con comportamento prevalentemente plastico. I primi scalpelli PDC si mostrarono immediatamente in grado di poter competere con quelli triconi, grazie soprattutto all'affidabilità intrinseca, poiché non possiedono parti in movimento (che possono usurarsi, distaccarsi e rimanere a fondo foro), e alla possibilità di essere accoppiati ai motori di fondo foro. Lo scalpello PDC (**fig. 21**) è caratterizzato da una testa tagliente monoblocco, realizzata in acciaio o in carburo di tungsteno, sulla quale sono montati dei taglienti cilindrici, e da un corpo filettato per l'avvitamento alla batteria di perforazione. La testa è arrotondata, seguendo profili specifici, e i taglienti sono disposti su nervature radiali della testa, variamente sporgenti, denominate lame. I taglienti sono composti da un supporto cilindrico in carburo di tungsteno, su una base del quale è realizzato uno strato di qualche millimetro di diamante policristallino sintetico, che costituisce la parte tagliente vera e propria (**fig. 22**). Lo strato di diamante policristallino è realizzato mescolando cobalto metallico con cristalli di diamante sintetico di dimensioni medie di circa 100 μm. La miscela è poi sottoposta a pressioni dell'ordine di 10^4 MPa e a temperature prossime ai 1.350 °C: queste condizioni, unite alla funzione catalizzatrice del cobalto, permettono una sorta di parziale sinterizzazione tra i grani del diamante. Il prodotto finale è uno strato di cristalli di diamante interconnessi tra loro, in cui gli spazi intergranulari sono riempiti di cobalto. Le caratteristiche di durezza e di resistenza all'abrasione del PDC sono paragonabili a quelle del diamante naturale.

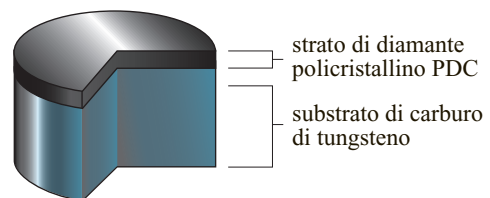



fig. 22. Tipico tagliente per scalpelli PDC.

I taglienti degli scalpelli PDC hanno un diametro compreso tra 5 e oltre 10 mm, e sono disposti sulle lame con precisi angoli di taglio; questi ultimi caratterizzano l'aggressività dello scalpello e l'efficacia della pulizia del fondo foro. Sulla testa dello scalpello sono realizzati gli alloggiamenti per le dusi, le cui funzioni sono analoghe a quelle degli scalpelli triconi; il loro numero varia, secondo il diametro dello scalpello, da un minimo di 3 fino a più di 8.

Gli scalpelli PDC forniscono prestazioni eccellenti principalmente su formazioni tenere e poco abrasive. Il fatto di essere caratterizzati da elevata velocità di avanzamento (qualora sia stato scelto lo scalpello adatto a un certo tipo di formazione, il che non è sempre facilmente prevedibile), unitamente alla lunga durata dei taglienti, li hanno resi estremamente competitivi rispetto ai triconi nelle formazioni argillose o sabbiose poco consolidate. L'utilizzo di scalpelli PDC nelle formazioni dure e abrasive è tuttora un problema non completamente risolto; infatti, i taglienti sono molto sensibili a urti, vibrazioni e carichi termici. In generale, l'energia richiesta per il taglio della roccia cresce con l'aumentare della durezza e dell'abrasività; in pratica però solo una piccola parte di essa è utilizzata per l'effettivo taglio della roccia, e la maggior parte si converte in calore sull'interfaccia tra roccia e tagliente. Ciò causa un surriscaldamento dei taglienti, che innesca la rapida degradazione termica del diamante policristallino. Infatti, mentre la struttura cristallina del diamante naturale si trasforma in grafite a temperature vicine ai 1.450 °C, quella del PDC si degrada molto prima, a circa 750 °C. Pertanto il punto chiave nella progettazione dei PDC è un corretto studio della distribuzione del flusso idraulico sulla faccia di taglio, che deve raffreddare in maniera precisa ogni singola lama e ogni singolo tagliente.

Anche gli scalpelli PDC sono classificati con un codice IADC, composto da una lettera seguita da tre numeri: la lettera indica il materiale con cui è realizzata la testa dello scalpello (acciaio o carburo di tungsteno), mentre i numeri indicano rispettivamente la densità dei taglienti (in 4 classi, da bassa ad alta densità), le loro dimensioni (altre 4 classi) e il tipo di profilo (a coda di pesce, piatto, doppio cono, ecc.). I criteri per la valutazione dell'usura seguono le stesse procedure IADC viste per gli scalpelli triconi.

Scalpelli TSP

Come si è visto, i taglienti PDC sono molto sensibili alla temperatura, e mal si adattano alla perforazione di rocce dure. Una possibile alternativa al loro utilizzo è costituita dal materiale diamantato detto diamante TSP (Thermally Stable Polycrystalline). La tecnica per la produzione di questo tipo di materiale è simile a quella del PDC, con la differenza che non è costruito su un supporto di carburo di tungsteno, e che al termine del processo di fabbricazione si toglie il metallo catalizzatore (cobalto), ottenendo delle pastiglie di diamante TSP. Il cobalto, infatti, ha una dilatazione termica superiore a quella del diamante, e riscaldandosi tende a distruggere la struttura policristallina. Il materiale TSP è termicamente più stabile del PDC (si mantiene integro sino a circa 1.200 °C) e può essere prodotto con dimensioni superiori, dell'ordine di diversi millimetri, a quelle dei diamanti naturali. I taglienti TSP sono realizzati in forma circolare o triangolare, e sono utilizzati per produrre utensili simili per concezione agli scalpelli a diamanti naturali (**fig. 23**). Essi sono incastonati sulle nervature di una testa monoblocco, realizzata in carburo di tungsteno, e hanno il vantaggio di possedere una profondità di taglio superiore a quella degli scalpelli a diamanti naturali, ma inferiore rispetto ai PDC. Sono adatti a perforare formazioni relativamente dure o intercalazioni di rocce tenere e dure: nelle rocce tenere la loro azione di taglio è simile a quella dei PDC, mentre nelle rocce dure si comportano come diamanti naturali. Chiaramente, date le piccole dimensioni dei taglienti, gli scalpelli TSP possiedono velocità di avanzamento minori rispetto ai PDC, ma possono perforare più a lungo. La loro idraulica è analoga a quella degli scalpelli a diamanti naturali.

fig. 23. Scalpelli TSP (Hughes Christensen).

Scalpelli impregnati

Questo tipo di scalpello è stato progettato per perforare formazioni particolarmente dure e abrasive, dove tutti gli altri tipi di scalpelli si usurano in tempo brevissimo, rendendo la perforazione estremamente costosa. La struttura tagliente degli scalpelli impregnati è

fig. 24. Scalpelli impregnati (Hughes Christensen).

costituita da segmenti sagomati di matrice di carburo di tungsteno, al cui interno è dispersa della polvere di diamante sintetico di granulometria inferiore a 100 μm. Questi segmenti, generalmente di profilo arrotondato, sono saldati al corpo dello scalpello con processi a elevata temperatura. Gli scalpelli impregnati non possiedono quindi dei taglienti veri e propri, ma distruggono la roccia per abrasione, poiché i segmenti diamantati, usurandosi, garantiscono l'esposizione di una certa quantità di polvere di diamante sempre nuovo (**fig. 24**). Dal punto di vista idraulico anche questo tipo di scalpello non possiede dusi, ma un'unica via centrale di flusso. Unico svantaggio degli scalpelli impregnati è che, vista la minima profondità di taglio della polvere di diamante, non è sempre possibile raggiungere elevate velocità di avanzamento.

3.1.9 Rivestimento del pozzo

La perforazione di un pozzo provoca una perturbazione dell'equilibrio meccanico e idraulico delle formazioni rocciose circostanti. Periodicamente questo equilibrio deve essere ripristinato con la messa in opera di una colonna di rivestimento, o casing: si tratta di una tubazione in acciaio che parte dalla superficie e arriva a fondo pozzo, ed è connessa rigidamente alla formazione rocciosa con una malta cementizia, che ha il compito di isolare idraulicamente le rocce perforate. Il casing trasforma il pozzo in una struttura stabile e permanente, in grado di ospitare le attrezzature per la produzione dei fluidi di strato. Esso sostiene le pareti del foro ed evita la migrazione di fluidi dagli strati con pressione maggiore a quelli con pressione minore. Inoltre, il casing permette di eliminare le perdite di circolazione, protegge il foro dai danni provocati da urti e sfregamenti della batteria, funge da ancoraggio per le apparecchiature di sicurezza (BOP, Blow Out Preventers, v. oltre) e, se il pozzo è produttivo, per la croce di produzione. Al termine della perforazione, un pozzo è composto di una serie di tubazioni concentriche di diametro decrescente, ognuna delle quali arriva a una profondità maggiore (**fig. 25**). I casing sono formati da tubi in acciaio senza saldatura, con filetto maschio a entrambe le estremità, uniti tra loro da manicotti filettati. Le dimensioni dei tubi, dei tipi di filetto e di manicotto sono standardizzate dalle norme API. Esistono anche casing speciali a giunzione diretta, senza manicotto. Le funzioni e le denominazioni dei vari casing variano secondo la profondità; partendo da quello più superficiale, si ha dapprima il tubo guida, poi la colonna di ancoraggio, le colonne intermedie e infine la colonna di produzione.

Come si è già visto, il primo rivestimento del pozzo è il tubo guida, inserito a percussione a profondità di norma comprese tra 30 e 50 m. Il tubo guida permette la circolazione del fango durante la prima fase della

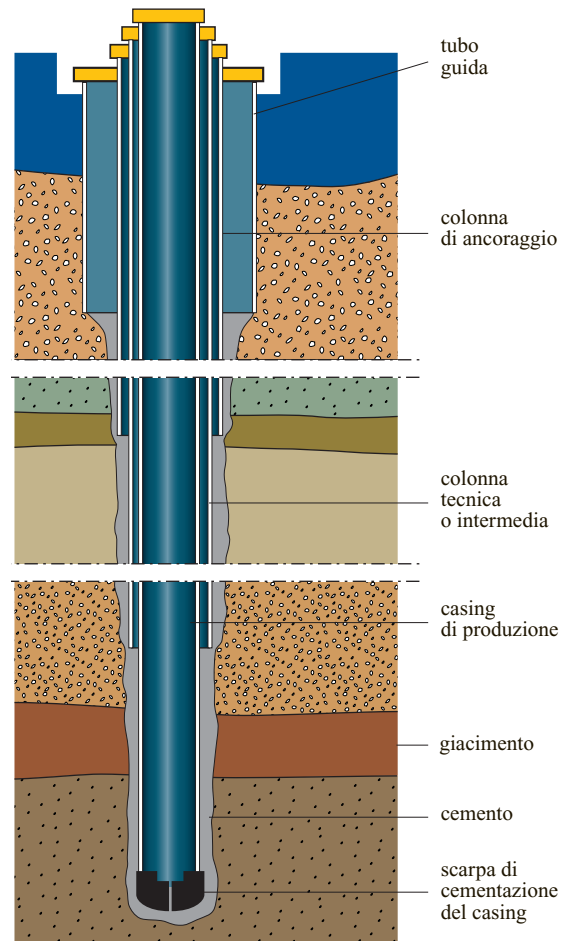



fig. 25. Rivestimento del pozzo o casing.

perforazione, proteggendo le formazioni superficiali non consolidate dall'erosione dovuta alla circolazione stessa, che potrebbe compromettere la stabilità delle fondazioni dell'impianto. Il tubo guida non è inserito in un foro perforato e solitamente non è cementato, quindi spesso non è considerato una colonna di rivestimento vera e propria. La prima colonna di rivestimento è quella successiva, che riveste il foro perforato all'interno del tubo guida; è detta anche colonna di ancoraggio e le sue funzioni sono: proteggere le falde di acqua dolce dal potenziale inquinamento da parte del fango, ancorare le successive colonne di rivestimento, supportare la testa pozzo. Per accrescere la sua rigidezza e renderla adatta a sopportare i carichi di compressione conseguenti al posizionamento dei casing successivi, la colonna di ancoraggio è cementata sino in superficie. La sua lunghezza dipende dalla profondità degli acquiferi e dalla pressione prevista a testa pozzo in seguito all'ingresso di fluidi di strato nel casing. Infatti, poiché la colonna di ancoraggio è il primo casing su cui si montano i BOP, occorre posizionarla a una profondità in cui la pressione di fratturazione della

colonna tecnica
o intermedia
liner
di produzione

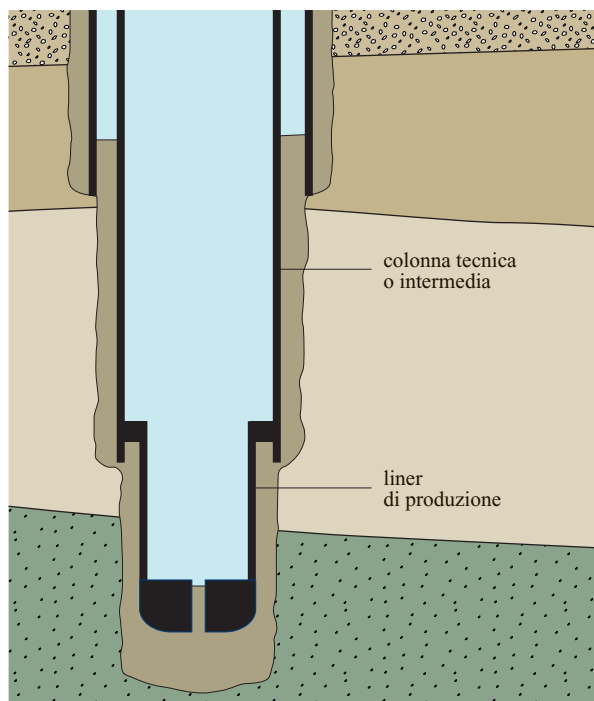



fig. 26. Rivestimento del pozzo con liner.

formazione sia sufficientemente elevata, tale da permettere di chiudere i BOP senza rischi (v. par. 3.1.13).

Le colonne di rivestimento successive sono dette colonne tecniche (o intermedie), e possono essere in numero variabile secondo le esigenze specifiche del pozzo. La quota di tubaggio delle colonne intermedie dipende dal profilo di pressione dei fluidi di strato. Con l'approfondirsi del foro, quando la pressione idrostatica del fango necessaria per perforare in sicurezza diventa pari alla pressione di fratturazione della formazione più debole presente nel foro scoperto (il che provocherebbe l'inizio della sua fratturazione idraulica), occorre rivestire il pozzo. Solitamente la formazione più debole è quella più superficiale, subito sotto l'ultimo tratto di casing cementato. In questo modo è possibile perforare ogni fase del pozzo con fluidi di perforazione a densità diverse. Le colonne intermedie sono cementate per tutto il tratto di foro scoperto, sino a un centinaio di metri entro la colonna precedente.

Infine, si ha la colonna di produzione, che è l'ultimo casing messo in opera nel foro; esso giunge sino al tetto della formazione produttiva, se il completamento è a foro scoperto, oppure l'attraversa tutta, se il completamento è a foro rivestito. All'interno di questo casing sono alloggiate le attrezzature di completamento, che permettono la risalita a giorno dei fluidi di strato. Si tratta della colonna di rivestimento più importante, e deve rimanere integra ed efficiente per tutta la vita produttiva del pozzo. La sua progettazione deve assicurare la resistenza alla pressione massima prevista nei fluidi da produrre, e garantire la resistenza alla corrosione eventualmente indotta dalla composizione chimica dei fluidi stessi. L'ultimo casing può essere parziale: ossia può non arrivare in superficie a pieno diametro, ma terminare ed essere ancorato all'estremità inferiore del casing precedente. In questo caso non si parla più di casing, bensì di liner, un rivestimento agganciato al casing precedente per mezzo di un dispositivo (*liner hanger*) che garantisce la tenuta idraulica e meccanica (**fig. 26**). Il liner e il suo hanger sono calati in pozzo con una batteria di aste, e la lunghezza del liner è dimensionata in modo che al termine del rivestimento l'hanger si trovi a circa 100 m entro il casing precedente. La scelta di un liner rispetto a un casing è dettata da motivi economici e da motivi tecnici, come per es. la diminuzione del peso al gancio durante la discesa del liner in pozzo: questo fattore è importante soprattutto in pozzi profondi, oppure quando l'impianto ha capacità di sollevamento limitata. Inoltre, il liner permette anche di migliorare l'idraulica del pozzo, poiché la diminuzione della lunghezza dell'annulus a piccolo diametro riduce le perdite di carico di circolazione. I liner possono essere, se necessario, reintegrati fino alla superficie con un casing inserito successivamente in un'apposita sede ricavata nella testa dell'hanger.

3.1.10 Cementazione

La cementazione è l'operazione di pompaggio di una malta cementizia tra casing e formazione, iniettata nell'annulus dall'interno del casing stesso. Come accennato, la cementazione, detta in questo caso primaria, serve a connettere rigidamente il casing alla formazione e a garantire l'isolamento idraulico delle varie formazioni, impedendo la migrazione dei fluidi dagli strati con pressione maggiore verso quelli con pressione minore. La buona riuscita della cementazione dipende dall'efficacia di spiazzamento della malta, che deve sostituire la maggior quantità possibile del fango presente nell'annulus. Ciò dipende da numerosi fattori, quali il regime di flusso nell'annulus, la densità e viscosità del fango e della malta, la centralizzazione del casing, ecc. Quest'ultima è particolarmente importante, poiché raramente il pozzo ha una geometria verticale regolare, ma è relativamente tortuoso e con diametro variabile. Ogni altra cementazione eseguita successivamente alla primaria, sia per riparare una precedente cementazione poco efficace, sia per altri scopi (riparazione di un casing danneggiato, esecuzione di tappi di cemento, operazioni di squeeze, ecc.), è definita cementazione secondaria, per la quale si rimanda al cap. 3.6. Dal punto di vista operativo, raggiunta la quota di tubaggio di un certo tratto di foro, si procede alla determinazione del diametro reale del pozzo tramite log, da cui è possibile calcolare il volume di malta necessaria per la cementazione. Nel frattempo si preparano i tubi di rivestimento, munendoli di centralizzatori e raschiatori: i primi servono a mantenere il casing centrato

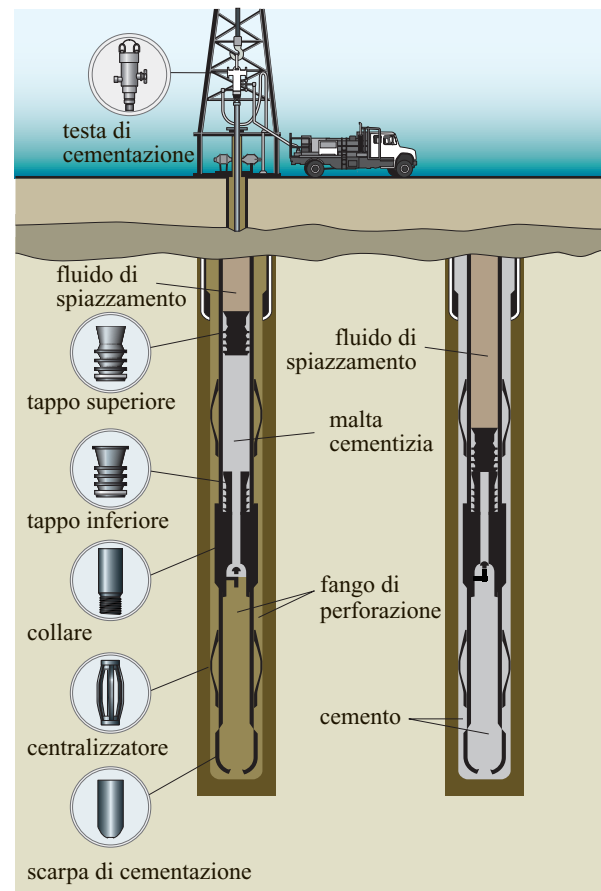
nel foro, mentre i secondi hanno la funzione di rimuovere il pannello di fango dalla parete foro, migliorando la presa del cemento sulla formazione. Sul primo spezzone di casing si monta la scarpa di cementazione, un tubo dello stesso diametro del casing, con estremità arrotondata, munito di valvola di non ritorno, che impedisce il riflusso nella colonna del fluido contenuto nell'annulus. A distanza di uno o due tubi dalla scarpa si montano due collari per fermare i tappi di cementazione. La discesa del casing in pozzo si effettua avvitando i tubi sul piano sonda e immettendoli in foro con l'ausilio del gancio, al pari di una manovra di discesa della batteria di perforazione.

Malta cementizia

Il materiale utilizzato per la cementazione è la malta, una miscela di cemento, acqua e additivi chimici. Una malta cementizia si ottiene impastando del cemento Portland, ottenuto da opportune miscele di calce e materiali argillosi cotte in particolari forni rotativi, con acqua secondo svariati rapporti. L'impasto dà luogo a una serie di reazioni chimiche che provocano un progressivo rapprendimento e indurimento della malta. La presa avviene alcune ore dopo l'impasto, mentre l'indurimento è un processo più lento, che si prolunga nel tempo anche per diversi mesi. La composizione dei cementi di perforazione è regolata da norme API e ISO (International Standards Organization); essi sono divisi in varie classi (indicate con le lettere da A a H) in funzione della profondità d'impiego. Di solito si utilizzano cementi ad alta resistenza ai solfati e, per ovvie ragioni di logistica e contenimento dei costi, si adottano una o due tipologie di cementi (in genere, le classi G e H); questi, opportunamente additivati, possono essere impiegati in tutte le situazioni operative. In particolare, gli additivi servono per controllare la densità, il tempo di presa, le perdite di circolazione, la filtrazione e la viscosità. Analogamente ai fanghi, anche la malta è sottoposta al controllo delle caratteristiche fisiche e reologiche quali densità, acqua libera, consistenza, tempo di presa, ecc., eseguite nelle condizioni di temperatura e pressione di pozzo. Il cemento è scelto in modo che la malta sviluppi proprietà meccaniche adeguate in un tempo sufficientemente breve, in modo da ridurre la sosta dell'impianto al termine della cementazione (e cioè il tempo di attesa per la presa del cemento). Per contro, è necessario che la malta si mantenga fluida per il tempo sufficiente a completare il pompaggio, che è dell'ordine di svariate ore in pozzi particolarmente profondi. È quindi importante stimare con precisione il volume di malta cementizia necessaria, la temperatura di fondo pozzo e il tempo totale richiesto per la cementazione. Infatti, una variazione anche modesta della temperatura causa una diminuzione sensibile del tempo di presa (e ciò è vero soprattutto nel caso di pozzi con temperature elevate, superiori ai 100 °C) e, pertanto, si richiede una formulazione molto precisa della malta di cemento e una sua verifica in laboratorio. L'impiego di additivi ritardanti o acceleranti permette di raggiungere lo scopo, poiché essi consentono di regolare opportunamente il tempo di presa delle malte; in questo modo è possibile utilizzare anche una sola tipologia di cemento nelle più svariate situazioni operative. Analogamente ai fluidi di perforazione, la malta deve avere una densità tale da contrastare l'ingresso di fluidi di strato nel pozzo e non provocare la fratturazione delle formazioni.

Cementazione a singolo stadio

La cementazione a singolo stadio si esegue pompando all'interno del casing il volume calcolato di malta attraverso una speciale testa di cementazione a tre vie, montata sopra il casing, che permette di lanciare all'interno i tappi di cementazione (**fig. 27**). Per lo spiazzamento della malta si usano pompe speciali che, rispetto a quelle per la circolazione del fango, sono caratterizzate da maggiori prevalenze e minori portate. All'inizio dell'operazione il pozzo è pieno di fango. Per migliorare lo spiazzamento nell'annulus, dove possono essere presenti cutting e brandelli di pannello, dalla linea inferiore della testa di cementazione si pompa nel casing dapprima un cuscino separa-

fig. 27. Attrezzature di cementazione.

tore, costituito da acqua additivata o da gasolio, al fine di fluidificare il fango e separarlo dalla malta pompata in seguito; successivamente si pompa la malta attraverso la linea centrale della testa di cementazione, avendo cura di separare il cuscino d'acqua dalla malta con il primo tappo di cementazione, un tappo in gomma dello stesso diametro interno del casing, internamente cavo e chiuso da un diaframma centrale facilmente squarciabile. Terminato il pompaggio del volume di malta calcolato, si inserisce nel casing il secondo tappo di cementazione, in gomma piena, e attraverso la linea superiore della testa di cementazione si prosegue il pompaggio di normale fango, preceduto da un eventuale secondo cuscino d'acqua. Quando il primo tappo arriva sul collare, la pressione di pompaggio aumenta, indicando che esso si è appoggiato sul collare e che alle sue spalle è presente malta. Aumentando la pressione di pompaggio, si squarcia il diaframma del primo tappo, permettendo lo spiazzamento della malta nell'annulus. Infine, quando anche il secondo tappo arriva su quello precedente, si ha un altro aumento di pressione, che segnala che tutta la malta è stata pompata nell'annulus e che l'interno del casing è pieno di solo fango. La cementazione primaria è quindi terminata e inizia l'attesa per la presa del cemento, che è dell'ordine di qualche decina di ore, durante le quali si completano le operazioni di testa pozzo, dopodiché si riprende la perforazione. Chiaramente, i tappi, il collare e la scarpa devono essere realizzati con materiali facilmente fresabili, per proseguire la perforazione con un normale scalpello. La cementazione a singolo stadio presenta incertezze nel calcolo dell'altezza di risalita della malta, poiché nel pozzo possono essere presenti formazioni cavernose di cui non si è tenuto conto nel calcolo del volume di malta. Con una tecnica analoga è possibile cementare anche i liner.

Cementazione a doppio stadio

La scelta della cementazione a singolo stadio è legata alla lunghezza del casing da cementare, alla pressione di fratturazione della formazione e al tempo di pompabilità della malta. Questo metodo non è applicabile in pozzi molto profondi, dove i tempi di pompaggio sono ridotti dall'azione accelerante della temperatura, o in pozzi con lunghi tratti di formazione a basso gradiente di fratturazione. In questi casi si può procedere con cementazioni multiple (solitamente a due stadi), iniettando la malta nell'intercapedine attraverso speciali manicotti di cementazione ubicati a distanze opportune nella colonna. La cementazione a doppio stadio prevede la cementazione del tratto più profondo del casing con la tecnica a singolo stadio; successivamente, si completa la cementazione del tratto superiore facendo passare altra malta attraverso una speciale valvola di circolazione, che possiede dei fori che possono essere aperti e chiusi da due manicotti interni scorrevoli. I fori, chiusi durante il primo stadio della cementazione, sono aperti con un tappo speciale, posizionato all'interno del casing, che si blocca su un manicotto realizzando una tenuta idraulica. Pressurizzando l'interno del casing si provoca il tranciamento delle spine di fermo e lo scorrimento del manicotto, che apre la valvola di circolazione. Dopo aver fatto circolare fango per spiazzare l'eventuale malta che fosse risalita al di sopra della valvola, si pompa la malta analogamente alla cementazione a singolo stadio; l'ultimo tappo di cementazione chiude anche i fori della valvola di circolazione, ponendo termine alla cementazione.

Al termine dell'attesa per la presa del cemento, prima di riprendere la perforazione, è bene controllare l'efficacia e la qualità della cementazione. Si ricorda che il tempo minimo di presa è definito come il tempo necessario affinché la malta, in condizioni di pozzo, raggiunga la viscosità di 10 Pa·s. Un primo test, eseguito dopo aver perforato tappi e scarpa, consiste nella pressurizzazione del casing a un valore pari alla pressione idrostatica prevista per la perforazione della fase successiva, verificandone la tenuta. Un secondo test valuta la risalita del cemento nell'annulus mediante la registrazione di un profilo di temperatura del pozzo: se alle spalle del casing è presente cemento, il calore generato dalla reazione di presa, fortemente esotermica, provoca un aumento della temperatura, il che non avviene se è presente fango. Un altro test più attendibile e preciso per la stima della qualità dell'accoppiamento meccanico tra casing e foro è un log acustico, che misura l'attenuazione di un impulso acustico generato all'interno del casing: l'attenuazione dell'onda sonora è tanto maggiore quanto migliore è la cementazione, ossia quanto più rigido è l'accoppiamento meccanico tra casing, cemento e roccia.

3.1.11 Fluidi di perforazione

Il fluido di perforazione, detto anche 'fango', è un fluido a base di acqua, di olio o di gas. Esso rappresenta uno dei fattori chiave per la buona riuscita di un pozzo e ha una forte incidenza sul costo totale delle operazioni, soprattutto a causa delle normative relative al suo smaltimento. La scelta del fluido di perforazione è dettata principalmente dalle caratteristiche delle formazioni da attraversare, dalla loro perforabilità e reattività all'acqua e dai problemi di smaltimento del fluido esausto. Durante la perforazione il fango è sottoposto almeno quotidianamente ad analisi chimiche, fisiche e reologiche e, all'occorrenza, viene corretto, poiché il contatto con i cutting può modificarne le caratteristiche, che vanno sempre mantenute entro i limiti di progetto. I fluidi di perforazione, che circolano nel pozzo secondo lo schema sintetico di **fig. 28**, devono svolgere, tra le altre, le seguenti funzioni.

Rimozione e trasporto a giorno dei cutting generati dallo scalpello. La capacità di trasporto è influenzata

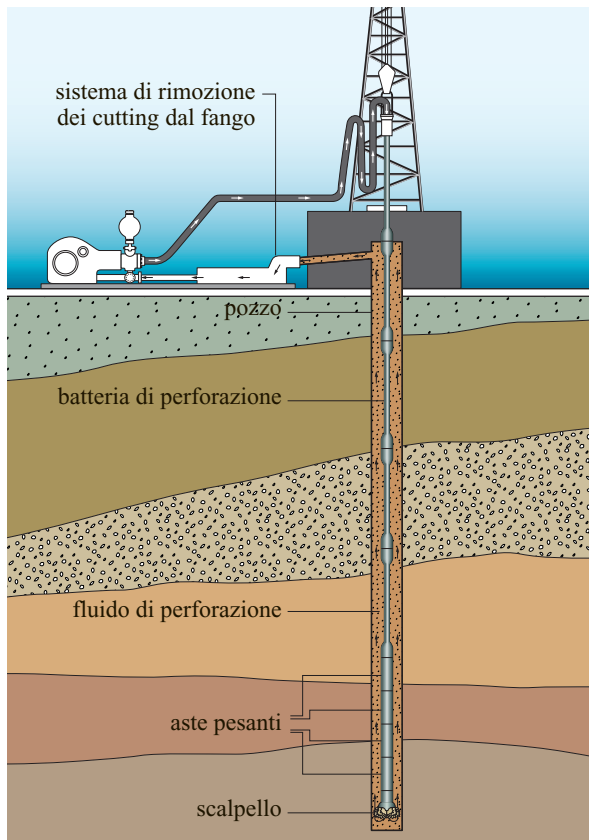



fig. 28. Circuito di circolazione del fluido di perforazione.

dalle caratteristiche del fluido (in particolare da viscosità e densità) e dalla geometria dei cutting. Di solito è sufficiente una velocità minima di risalita dell'ordine di 0,8-1 m/s, che deve essere verificata nella sezione di maggior area di flusso (l'annulus tra l'ultimo casing e le aste normali). La rapidità con cui i cutting sono rimossi dal fondo foro influenza la velocità d'avanzamento e la durata dello scalpello.

Bilanciamento della pressione di formazione. Questa funzione ha il fine di impedire l'ingresso in pozzo di fluidi di strato. Ciò si ottiene mantenendo la pressione idrostatica della colonna di fango sempre più alta della pressione dei pori, regolando la densità del fango. Solitamente quest'ultima è mantenuta maggiore del 5-10% rispetto alla densità necessaria per controbilanciare le pressioni previste, creando una pressione differenziale tra foro e formazione; la pressione idrostatica non deve comunque mai superare la pressione di fratturazione delle formazioni già perforate.

Ostacolo al franamento delle pareti del pozzo. La pressione idrostatica del fango costituisce una sorta di sostegno temporaneo, poiché riequilibra parzialmente le tensioni esistenti nelle rocce prima della perforazione. Inoltre, in corrispondenza di rocce permeabili il fango crea il 'pannello', una sorta di intonaco sulle pareti del foro che stabilizza ulteriormente il pozzo. Il pannello si forma per separazione della parte colloidale del fango da quella liquida (filtrato), che invece penetra nella formazione, a causa della pressione differenziale. Un buon pannello deve essere tenace, sottile e impermeabile, e non deve ridurre il diametro del foro, aumentando il rischio di prese di batteria.

Blocco della ricaduta dei cutting quando si arresta la circolazione. Un buon fluido di perforazione, passando dallo stato di moto alla quiete, deve gelificare rapidamente per rallentare o bloccare la ricaduta dei cutting in sospensione. Se ciò non avviene, la batteria di perforazione potrebbe incastrarsi per la sedimentazione dei cutting a fondo foro. La proprietà di alcuni fluidi di formare un ammasso gelatinoso se in quiete, e di tornare allo stato liquido se in moto, è detta 'forza di gel', ed è tipica di numerosi fanghi a base di bentonite. Una gelificazione troppo veloce ostacola però l'efficacia di separazione dei cutting sui vibrovagli in superficie.

Raffreddamento e lubrificazione delle attrezzature di perforazione. In particolare dello scalpello e della batteria di perforazione, che presentano fenomeni di strisciamento in numerosi punti del foro.

Limitazione del danneggiamento degli strati mineralizzati. Durante la creazione del pannello, il filtrato penetra radialmente nella formazione generando una 'zona invasa', in cui la permeabilità relativa all'olio o al gas diminuisce; qualora siano presenti minerali argillosi, si può avere anche una diminuzione della permeabilità della formazione. Al fine di evitare invasioni troppo estese, è possibile regolare le proprietà del fango in modo che si formi rapidamente un pannello sottile e impermeabile.

Fonte di informazioni geologiche e stratigrafiche. Il campionamento e l'analisi dei cutting separati al vibrovaglio, il monitoraggio dei gas disciolti nel fango e il controllo delle sue variazioni chimico-fisiche (temperatura, pH, contenuto in cloruri, ecc.) costituiscono una parte fondamentale dell'indagine geologica di cantiere, che fornisce preziose indicazioni sull'andamento della perforazione.

Classificazione dei fluidi di perforazione

I fluidi di perforazione sono suddivisi in tre grandi classi, secondo il tipo di fase continua che li costituisce. La prima classe è quella dei fanghi a base d'acqua: la fase continua è acqua (dolce o salata), alla quale si aggiungono argille naturali del gruppo della bentonite al fine di formare una sospensione omogenea e viscosa. I fanghi ad acqua sono stati i primi fluidi di perforazione utilizzati e per il loro aspetto furono appunto denominati 'fanghi', poiché sono costituiti solo da acqua e argilla. Questo termine è stato poi esteso a tutti i fluidi di perforazione a base liquida. Le caratteristiche fisiche e

reologiche dei fanghi sono regolate con l'aggiunta di additivi chimici e materiali d'appesantimento. Il filtrato di un fango a base d'acqua è acqua con parte degli additivi chimici in soluzione, ed è potenzialmente in grado di danneggiare le formazioni mineralizzate. La seconda classe è quella dei fanghi a base d'olio: la fase continua è olio, intendendo con questo termine prodotti naturali o sintetici a base di idrocarburi. Anche in questo caso sono necessari additivi chimici, materiali d'appesantimento e viscosizzanti per regolare le caratteristiche fisiche e reologiche del fango. Il filtrato di un fango a base d'olio è olio, che non danneggia le formazioni. Infine, la terza classe è quella dei fluidi di perforazione a base gassosa, solitamente aria, eventualmente miscelata con altri fluidi. Essi sono caratterizzati da bassa densità e non sono in grado di creare una pressione idrostatica adeguata a controbilanciare le pressioni di strato e la spinta delle formazioni; sono utilizzati per l'attraversamento di formazioni a basso gradiente dei pori.

Oltre al fluido di base, i fluidi di perforazione sono composti da viscosizzanti, materiali di appesantimento, additivi chimici ed eventualmente materiali intasanti.

I viscosizzanti più comuni utilizzati per preparare i fanghi sono particolari minerali argillosi oppure dei polimeri naturali o sintetici; essi sono necessari per migliorare la capacità di trasporto dei cutting. I minerali argillosi più usati sono quelli del gruppo della bentonite, che, dispersi in acqua dolce, si idratano fortemente producendo fanghi con buone caratteristiche di viscosità e forza di gel, e con un pannello elastico e impermeabile. Altri agenti viscosizzanti sono i polimeri organici (naturali o sintetici) e le argille organofile bagnabili all'olio.

I materiali d'appesantimento sono polveri minerali fini (10-40 μm), disperse nel fango per aumentarne la densità. Devono avere densità elevata ed essere chimicamente inerti, facilmente macinabili, poco abrasivi, non inquinanti ed economici. Il materiale più diffuso è la barite (solfato di bario naturale, densità di circa 4.250 kg/m^3), che permette di raggiungere densità del fango dell'ordine di 2.200 kg/m^3. Proprietà analoghe sono tipiche anche della siderite, della galena e dell'ematite. L'appesantimento può essere ottenuto anche con sali solubili, quali cloruro di sodio, di calcio o di potassio, oppure bromuro di potassio, di calcio o di zinco, impiegati in particolare per la preparazione dei fluidi per il completamento del pozzo. Si tratta di fluidi limpidi, senza solidi in sospensione, che limitano il danneggiamento della formazione.

Gli additivi chimici sono molto numerosi. I più noti sono i fluidificanti, utilizzati per controllare la viscosità e la gelificazione del fango. La viscosità di un fango può essere infatti ridotta mediante diluizione, rimozione meccanica dei solidi, oppure con l'aggiunta di fluidificanti (tannini, lignosulfonati, cromolignite, ecc.) che modificano le interazioni chimiche e fisiche tra solidi e fluidi, in particolare tra argilla e acqua. Altri tipi di additivi sono quelli utilizzati per ridurre il volume di filtrato (carbossimetilcellulosa, amidi, ecc.); altri ancora sono i tensioattivi, usati come emulsionanti, gli antischiumogeni, per ridurre la schiuma che si forma nei fanghi salmastri, i lubrificanti (gasolio, oli sintetici, composti asfaltici) e i battericidi, per limitare lo sviluppo di batteri, alghe e muffe. Importante è la categoria degli anticorrosivi, per proteggere la batteria e le attrezzature di perforazione. Una particolare classe di additivi sono i polimeri, sostanze a struttura macromolecolare di origine naturale (guar gum, xantan gum, tannini, amidi, ecc.) o sintetica (poliacrilati, poliacrilammidi, ecc.), che possono comportarsi da viscosizzanti, flocculanti, deflocculanti, riduttori del filtrato, stabilizzanti, ecc. Il loro utilizzo è particolarmente diffuso per la preparazione dei moderni fluidi di perforazione. Un'altra importante classe di additivi sono i materiali per stabilizzare le argille reattive delle formazioni: si tratta di polimeri, idrocarburi asfaltici, oppure sali di calcio e di potassio, che sono utilizzati per il confezionamento di fanghi detti 'inibenti'; essi agiscono limitando l'idratazione e il rigonfiamento delle argille.

Infine, si hanno i materiali intasanti, utilizzati per contrastare le perdite di circolazione che possono verificarsi in formazioni fratturate o, più raramente, in strati molto permeabili. Si tratta di materiali solidi che vengono miscelati al fango in quantità massicce. Possono essere fibrosi (residui di lavorazione di cotone, canapa, juta, setole animali, segatura), a scaglie (cellophane a strisce, lamelle di mica, trucioli di legno), oppure granulari (gusci di noci macinati).

Caratteristiche e utilizzo dei fluidi di perforazione

I fanghi ad acqua sono i fluidi di perforazione più semplici, in cui l'acqua è la fase continua e i solidi sono la fase dispersa. La fase solida è costituita prevalentemente da argille, con eventuale aggiunta di polimeri per il controllo della filtrazione e delle proprietà reologiche, di materiali d'appesantimento per il controllo della densità e di soda caustica per il controllo del pH. L'utilizzo di additivi consente di realizzare diverse tipologie di fanghi ad acqua adatte alle varie condizioni di perforazione; in generale, le formulazioni più complesse tentano di avvicinare le proprietà dei fanghi ad acqua a quelle dei fanghi a olio. I vantaggi dei fanghi ad acqua sono il basso costo, la buona pulizia del foro e il basso impatto ambientale. Gli svantaggi sono invece l'interazione dell'acqua con le argille di strato (che può provocare instabilità delle pareti del foro), la scarsa resistenza alle alte temperature e la difficoltà a mantenere la percentuale di solidi entro limiti accettabili: per questo sono necessarie frequenti diluizioni che fanno aumentare considerevolmente il volume del fango in circolazione. Molte formazioni perdono la loro stabilità meccanica quando vengono a contatto con un fango a base d'acqua, e viceversa molti fanghi si alterano in presenza di cutting argillosi.

Per questo motivo sono stati introdotti i cosiddetti fanghi inibenti, che agiscono incapsulando i cutting e limitando l'espansione delle argille reattive. I materiali inibenti maggiormente utilizzati sono il cloruro di potassio o di calcio, il glicol dietilenico o trietilenico, alcuni silicati, formiati o acetati di calcio o potassio, o particolari polimeri incapsulanti.

I fanghi a olio sono costituiti da un fluido di base che può essere solo olio, oppure una miscela di acqua e olio. In quest'ultimo caso si tratta di emulsioni di acqua in olio, in cui l'olio è la fase continua e l'acqua è quella dispersa, che talvolta sono denominate fanghi a emulsione inversa. La fase liquida è costituita da acqua e olio (gasolio, oli bianchi a basso contenuto di aromatici, ecc.), a cui sono aggiunti emulsionanti (saponi di sodio o di calcio), viscosizzanti (argille bagnabili all'olio), riduttori di filtrato e materiali di appesantimento. I rapporti olio/acqua più comuni sono 80/20, 85/15, 90/10, anche se si può arrivare a rapporti fino a 50/50 e oltre. Nei fanghi a olio la fase continua non è polare, e non provoca il rigonfiamento delle argille. L'olio, inoltre, rende il sistema poco sensibile ai contaminanti (sale, anidrite, cemento, biossido di carbonio, solfuro di idrogeno, ecc.) e il filtrato, che è solo olio, non danneggia le formazioni produttive. I vantaggi dei fanghi a olio sono legati alla maggiore stabilità del foro (a causa della scarsa interazione con le argille), alla formazione di un pannello sottile, e a una migliore azione lubrificante e anticorrosiva nei confronti dell'acciaio. Gli svantaggi sono invece legati all'alto costo iniziale del fluido di base, al maggiore impatto ambientale in caso di versamenti accidentali o di perdita di circolazione in formazioni superficiali e ai costi per lo smaltimento del fluido esausto e dei cutting. Si ricorda infine che esistono anche fanghi che utilizzano come fase continua dei fluidi oleosi sintetici non inquinanti, ancora estremamente costosi.

I fluidi di perforazione a base gassosa sono costituiti da aria o gas inerti compressi, eventualmente miscelati con schiumogeni, e sono impiegati quando si vuole ridurre la pressione a fondo foro per evitare perdite di circolazione in formazioni superficiali o per limitare il danneggiamento delle formazioni produttive. A causa della loro bassa densità, questi fluidi non sono in grado di creare la pressione idrostatica necessaria a controbilanciare le pressioni di strato e a sostenere le pareti del pozzo. Per il loro utilizzo è inoltre necessario installare in cantiere gli apparati di compressione, costosi e complessi. Il vantaggio dei fluidi a base gassosa è però l'incremento della velocità di avanzamento, dovuta alla facilità di rimozione dei cutting creati dallo scalpello, grazie alla pressione differenziale negativa (perforazione underbalance). Tuttavia, la perforazione ad aria ha lo svantaggio di una difficile gestione dei cutting in superficie (in pratica, roccia polverizzata dispersa in aria), che provocano forti abrasioni sulla batteria: la velocità di risalita necessaria per trasportare i cutting, infatti, può arrivare fino a 900 m/min. Per ovviare a questo inconveniente si può iniettare nel flusso di aria compressa una piccola quantità di fango con schiumogeno, creando una schiuma compatta e stabile, che ha migliori capacità di trasporto. La velocità di risalita necessaria alle schiume è circa 90 m/min. L'applicazione della schiuma è conveniente fino a profondità modeste, tra 1.000 e 2.000 m: infatti, trattandosi di un sistema non riciclabile, il suo utilizzo è condizionato dall'aumento dei volumi di schiuma da smaltire. Se l'ingresso di fluidi della formazione impedisce l'utilizzo di aria o schiume, si può passare al fango aerato, che non è propriamente un fluido a base gassosa, ma è un comune fango miscelato con aria compressa per diminuirne la densità. Esso presenta vantaggi sia per l'avanzamento, sia per la riduzione delle perdite di circolazione. Il fango aerato può essere utilizzato a ciclo continuo, come un normale fango, ed è molto impiegato nella perforazione underbalance, una tecnica basata sull'impiego di un fluido di perforazione che mantenga a fondo pozzo una pressione inferiore rispetto a quella dei fluidi di strato, ponendo il giacimento in una condizione di lenta erogazione. Tale tecnica permette sia di realizzare più alte velocità di avanzamento, sia di impedire il danneggiamento delle formazioni produttive, aspetto, quest'ultimo, di maggiore importanza.

La tendenza attuale nello sviluppo di sistemi innovativi nel campo dei fluidi di perforazione è rivolta principalmente a garantire il rispetto delle norme sulla tutela dell'ambiente, sulla sicurezza e sulla riduzione del danneggiamento delle formazioni produttive. Infatti, i sistemi tradizionali (specialmente i fanghi a olio, spesso fortemente tossici) forniscono ottime prestazioni in molte condizioni operative, tuttavia i vincoli relativi all'impatto ambientale e alla sicurezza impongono lo sviluppo di fluidi di base e di additivi a basso impatto che possano eguagliare le prestazioni dei sistemi tradizionali mantenendo dei costi accettabili. Inoltre, oggi è molto attiva anche la ricerca nel campo dei fluidi non danneggianti, formulati per la perforazione delle formazioni produttive e caratterizzati da una limitata interazione tra fluido e formazione. Nel campo dei fanghi a olio le innovazioni sono invece orientate a impiegare fluidi di base meno tossici degli oli tradizionali, quali olefine, oli sintetici, esteri, ecc.

3.1.12 Testa pozzo

La testa pozzo e le apparecchiature di sicurezza sono dei dispositivi muniti di valvole che permettono di isolare il pozzo dall'ambiente esterno. In questo modo è possibile controllare in maniera efficace e sicura le pressioni che si sviluppano all'interno del pozzo quando esso è messo in comunicazione idraulica con le formazioni del

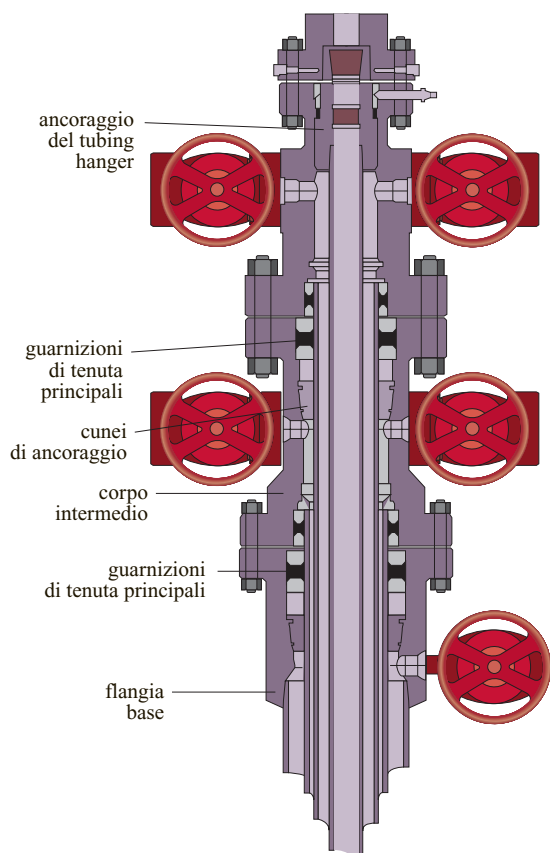



fig. 29. Testa pozzo di superficie.

sottosuolo. Infatti, i fluidi contenuti in tali formazioni hanno molto spesso una pressione maggiore della pressione idrostatica normale. La testa pozzo è una struttura fissa che connette i vari casing che escono dal pozzo; se questo è produttivo, essa rimane in loco fino al termine della perforazione, ed è completata con la croce di produzione. Le apparecchiature di sicurezza sono invece dispositivi montati direttamente sulla testa pozzo e utilizzati soltanto in fase di perforazione.

Tradizionalmente, le teste pozzo si classificano in due grandi categorie, quelle di superficie e quelle sottomarine. La testa pozzo di superficie è caratterizzata dal fatto di essere accessibile. Nei pozzi a terra è posizionata sul fondo della cantina ed è solidale al casing di ancoraggio. Nella perforazione in mare è utilizzata in tutti i pozzi perforati da impianti che poggiano stabilmente sul fondale (per es., piattaforme fisse o jack-up). La testa pozzo sottomarina è invece utilizzata in pozzi perforati con impianti offshore per acque profonde (semisommergibili o navi da perforazione), è collocata sul fondo del mare ed è progettata per non prevedere l'accesso diretto né in fase di montaggio, né in fase di esercizio (v. cap. 3.4).

Gli elementi che compongono una testa pozzo di superficie sono: la flangia base, i corpi intermedi, i cunei d'ancoraggio, i gruppi di tenuta e il corpo superiore (**fig. 29**). La flangia base è l'elemento posto più in basso, poggia sul terreno ed è montata sulla colonna di ancoraggio per saldatura o avvitamento. I corpi intermedi sono elementi cilindrici flangiati alle estremità che hanno lo scopo di coprire la testa del casing precedente e di sostenere il peso del casing successivo. All'interno del corpo intermedio vi è la sede per il gruppo di tenuta, una parte tronco-conica in cui si alloggiano i cunei per l'ancoraggio della colonna, e la sede delle guarnizioni di tenuta. L'accoppiamento meccanico di due corpi intermedi sovrapposti è realizzato con flange imbullonate o con clampe, garantendo la tenuta idraulica con una guarnizione metallica ad anello. La flangia base e i corpi intermedi sono corredati da uscite laterali, munite di doppia valvola, per il controllo della pressione nelle intercapedini e per eventuali interventi di pompaggio di fluido in pozzo. I cunei d'ancoraggio sono gli elementi che permettono di ancorare la parte terminale del casing alla testa pozzo. Il loro profilo interno è cilindrico, mentre quello esterno è a tronco di cono, e si incunea sulla corrispondente parte tronco-conica all'interno del corpo intermedio. Sulla superficie cilindrica interna dei cunei

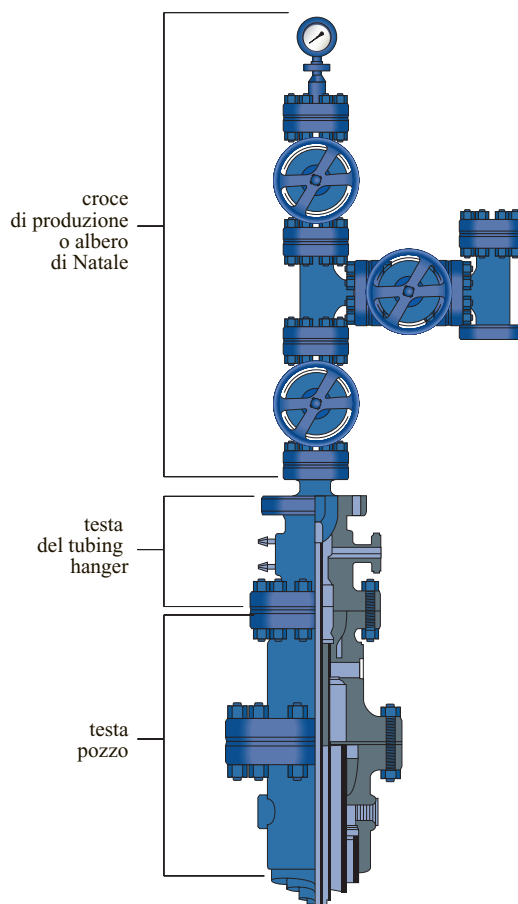



fig. 30. Testa pozzo completa di croce di produzione.

sono ricavati dei denti che fanno presa sul corpo esterno del casing, ancorandolo stabilmente alla testa pozzo. I gruppi di tenuta, solitamente uno primario e uno secondario, sono formati da anelli in acciaio con guarnizione in gomma: comprimendo gli anelli la gomma si dilata, assicurando la tenuta idraulica. L'incuneamento del casing nel corpo intermedio si esegue dopo aver sottoposto il casing a una trazione opportunamente calcolata, resa permanente dall'incuneamento. Tale trazione ha lo scopo di evitare fenomeni di inflessione delle colonne durante la vita produttiva del pozzo, che possono essere causati dall'aumento della temperatura durante la fase di produzione; infatti, viste le profondità oggi raggiunte nella coltivazione dei giacimenti di idrocarburi, i fluidi di strato possono essere molto caldi anche in aree a gradiente geotermico normale. Poiché il casing è vincolato in due punti, a fondo pozzo (al termine della cementazione) e a testa pozzo, la dilatazione termica conseguente alla messa in produzione di fluidi ad alta temperatura tende a sollecitare il casing a pressoflessione, potendo provocarne la rottura per carico di punta. Nel caso in cui il pozzo sia produttivo, è necessario installare al suo interno delle attrezzature (il cosiddetto 'completamento del pozzo') per produrre i fluidi del sottosuolo, e montare sulla testa pozzo la croce di produzione (**fig. 30**). Dopo la discesa del casing di produzione, si collega mediante flangia l'ultimo corpo superiore, che permette la sospensione dei tubini di produzione e l'isolamento dell'intercapedine tra tubini e casing di produzione. Sulla testa pozzo è infine montata la croce di produzione, un sistema di valvole che permette di regolare il flusso dei fluidi prodotti a testa pozzo.

3.1.13 Apparecchiature di sicurezza

Le apparecchiature di sicurezza, dette anche BOP (Blow Out Preventers), sono grosse valvole collocate sulla testa pozzo durante le operazioni di perforazione (**fig. 31**). Esse sono in grado di chiudere completamente il pozzo in poche decine di secondi e in qualsiasi condizione operativa. I BOP degli impianti a terra e degli impianti a mare fissi (piattaforme, jack-up) sono installati sulla testa pozzo in superficie, mentre negli impianti marini galleggianti si trovano sul fondo del mare, sulla testa pozzo sottomarina; ciò consente di poter sempre svincolare in condizioni di sicurezza l'impianto galleggiante dalla testa pozzo, per es. in seguito a emergenze meteomarine a causa di avarie delle linee di ormeggio, ecc. La sovrapposizione di diversi BOP costituisce il gruppo dei BOP, ossia l'insieme delle attrezzature per effettuare in situazioni di emergenza la chiusura del pozzo, e poi per riportarlo in condizioni di sicurezza. La chiusura del pozzo è necessaria quando si perde il suo controllo idraulico, cioè quando la pressione dei fluidi di strato è maggiore della

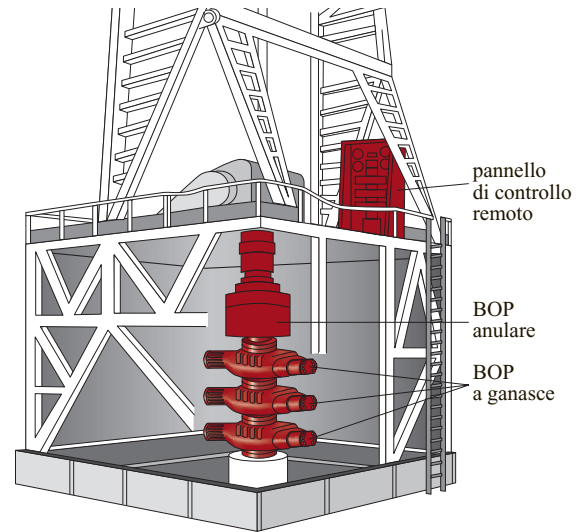



fig. 31. Apparecchiature di sicurezza (BOP).

pressione del fango a fondo pozzo. In questo caso, i fluidi di strato possono entrare incontrollatamente in foro. La chiusura del pozzo può rendersi necessaria in qualsiasi situazione operativa (a foro libero, oppure quando è presente una batteria di perforazione, un casing, un cavo, ecc.), pertanto è indispensabile disporre di valvole in grado di chiudere il pozzo in ogni momento. Un gruppo di BOP standard è composto, partendo dal basso, da: *a*) uno o più rocchetti per la connessione alla testa pozzo; *b*) BOP a ganasce sagomate a due funzioni; *c*) BOP a ganasce sagomate a una funzione; *d*) BOP anulare; *e*) tubo pipa, che convoglia il fango in uscita dal pozzo verso il vibrovaglio. Sono inoltre presenti alcune connessioni laterali (*kill line* e *choke line*), necessarie per le operazioni di ripristino dell'equilibrio idraulico in seguito a problemi di controllo pozzo. Il gruppo dei BOP ha le seguenti funzioni: chiudere la luce del pozzo attorno a qualsiasi tipo di attrezzatura; permettere il pompaggio di fango, con il pozzo chiuso, attraverso la kill line; consentire lo scarico, attraverso la choke line, dei fluidi di strato entrati incidentalmente nel pozzo; permettere la movimentazione, in direzione verticale e in entrambi i versi, della batteria quando il pozzo è chiuso (*stripping*).

La composizione del gruppo dei BOP, ovvero la scelta dei singoli elementi, dipende dalla pressione massima prevista a testa pozzo, desumibile dalle indagini geologiche effettuate in fase di progettazione. I singoli BOP sono caratterizzati dalla pressione massima d'esercizio, dal diametro interno, dal tipo di sezione su cui fanno tenuta e dalla presenza di gas acidi. Ne esistono due tipi principali, anulari e a ganasce, descritti nel seguito.

Il BOP anulare, detto anche 'a sacco' per la forma geometrica dell'elemento di chiusura, è sempre installato in

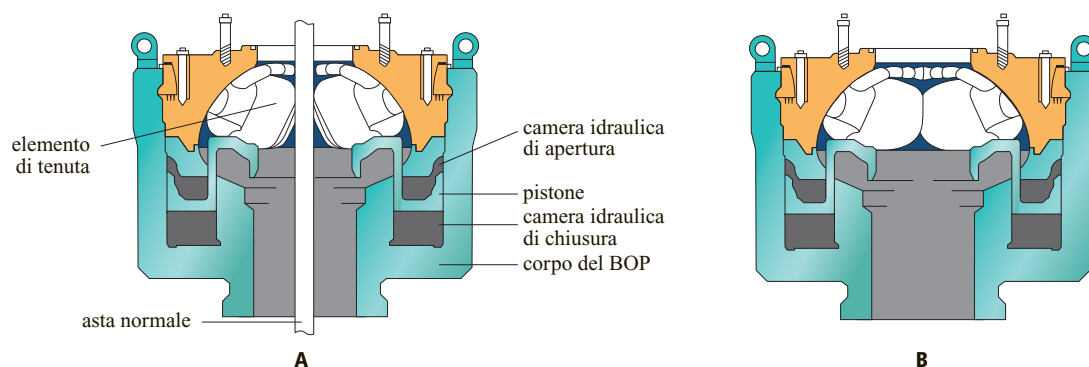



fig. 32. BOP anulare, o a sacco: A, l'elemento di tenuta sigilla l'annulus tra l'asta quadra, un'asta normale o un'asta pesante;
B, in assenza di materiale tubolare in foro, il BOP anulare chiude ugualmente la luce del foro.

testa (**fig. 32**) ed è caratterizzato da un elemento di tenuta in gomma di forma toroidale, rinforzato con inserti di acciaio. L'elemento di tenuta è attivato da un pistone, comandato idraulicamente, che lo comprime obbligandolo a espandersi radialmente, in modo tale da stringersi attorno a qualsiasi attrezzo si trovi in sua corrispondenza. Se nella luce del pozzo non vi è nulla, il BOP anulare permette la chiusura totale del foro, anche se ciò è sconsigliato perché si sollecita in modo anomalo la gomma dell'elemento di tenuta. Esso può anche essere attivato a bassa pressione di chiusura per effettuare operazioni di stripping, necessarie per alcune particolari procedure di controllo pozzo. Nella procedura di chiusura del pozzo normalmente si aziona prima il BOP anulare, poiché il suo meccanismo di chiusura permette un arresto graduale del flusso di fango, evitando 'colpi di ariete'.

I BOP a ganasce (**fig. 33**) sono costituiti da valvole a due ganasce simmetriche e contrapposte che chiudono il pozzo scorrendo orizzontalmente fino a battuta. Possono essere a diametro fisso o variabile; in quest'ultimo caso l'elemento di tenuta è contenuto in un anello segmentato che lo obbliga a conformarsi intorno alla sezione su cui far tenuta. Vi sono poi ganasce trancianti, progettate per chiudere il pozzo in situazioni di emergenza tranciando i materiali tubolari in esso presenti. Infine ci sono anche ganasce 'cieche', ossia non sagomate, che chiudono il pozzo quando non è presente alcun materiale tubolare. Le caratteristiche peculiari dei BOP a ganasce sono la rapidità di chiusura, effettuata idraulicamente in pochi secondi, la possibilità di azionamento manuale in situazione di emergenza, e la presenza di un dispositivo che mantiene le ganasce chiuse sotto carico anche in caso di perdita di pressione nel circuito di azionamento. Il corpo di un BOP a ganasce può alloggiare una o due coppie di ganasce sovrapposte (BOP doppio), permettendo diverse funzioni di chiusura.

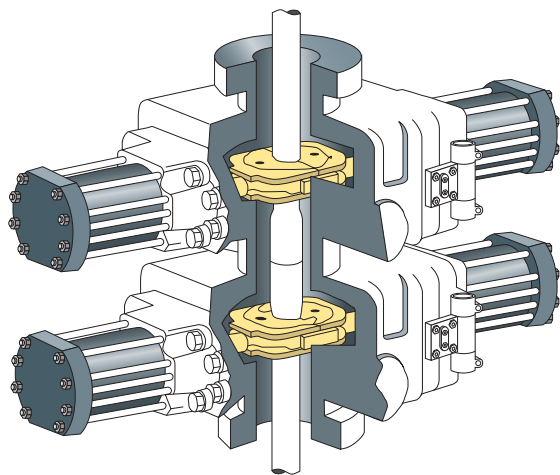



fig. 33. BOP a ganasce.

I BOP sono comandati e attuati idraulicamente tramite un sistema oleodinamico che riceve energia da un gruppo di accumulatori di pressione ubicati sul piazzale a distanza dalla testa pozzo. Ogni BOP può essere azionato separatamente. Per garantire l'operatività anche in situazioni di emergenza, il sistema di azionamento e comando dei BOP è realizzato in modo da funzionare indipendentemente dall'energia disponibile nell'impianto. Il sistema accumulatore è costituito da una serie di serbatoi in pressione in cui si immagazzinano olio idraulico e gas inerte (azoto) a pressioni di esercizio dell'ordine di 20 MPa. Sono inoltre presenti i serbatoi per lo stoccaggio del fluido di riserva e di ritorno dai BOP, un gruppo di pompe per la pressurizzazione dell'olio idraulico, e le condotte di distribuzione dell'olio in pressione. I BOP si possono azionare tramite due pannelli di comando: uno principale, posto sul piano sonda, e uno a distanza, ubicato nei pressi dell'accumulatore. A volte può essere installato anche un terzo pannello, collocato nella zona degli uffici. I BOP, come tutte le attrezzature di sicurezza, devono essere testati a intervalli regolari per verificarne il funzionamento e l'integrità.

Si accenna infine al *diverter*, un'ulteriore apparecchiatura di sicurezza impiegata nei casi in cui non è possibile montare il gruppo dei BOP, il che avviene solo nella fase di perforazione superficiale, quando non è stata ancora cementata la colonna di ancoraggio. Il diverter garantisce un sistema di controllo del gas proveniente da sacche superficiali, normalmente caratterizzate da bassa pressione ed elevata portata. Esso non arresta il flusso di gas, ma lo dirige in sicurezza fuori dell'area di lavoro fino al suo naturale esaurimento, che solitamente – visto lo scarso volume di queste sacche – è abbastanza rapido. L'utilizzo di un BOP tradizionale, che chiude completamente il pozzo, non è consigliabile durante la perforazione della fase superficiale, poiché la contropressione trasmessa al fondo in caso di chiusura potrebbe portare alla fratturazione del terreno superficiale, che possiede un basso gradiente di fratturazione, e potrebbe causare l'erogazione incontrollata di gas alle spalle del pozzo. Ciò è particolarmente rischioso nella perforazione in mare, dove l'erogazione incontrollata di gas nella colonna d'acqua sottostante un impianto galleggiante potrebbe provocare una diminuzione della spinta di galleggiamento, con pericolose conseguenze sulla stabilità del natante stesso.

3.1.14 Controllo del pozzo

Durante la perforazione è necessario monitorare attentamente la conduzione di qualsiasi operazione, soprattutto per evitare l'insorgere di *blowout* (eruzioni), vale a dire la fuoriuscita incontrollata di fluidi di strato (olio, acqua, gas) dalla testa pozzo, entrati nel foro attraverso una delle formazioni perforate. I blowout sono eventi piuttosto rari, ma quando succedono sono tanto spettacolari quanto deleteri per il personale, l'ambiente circostante, l'impianto di perforazione e hanno ripercussioni negative sull'opinione pubblica. Pertanto devono essere accuratamente evitati. A questo scopo, tutto il personale di sonda è specificamente addestrato al riconoscimento dell'insorgere di possibili problemi e alle misure da adottare per ogni specifico caso. La chiave per il controllo del pozzo risiede nella comprensione dei meccanismi che regolano le pressioni a fondo foro. Lungo il foro esiste la pressione idrostatica del fango, funzione lineare della sua densità: fanghi leggeri esercitano lungo le pareti e a fondo pozzo una pressione minore di quella di un fango pesante. Il pozzo è sotto controllo idraulico quando la pressione del fango è maggiore della pressione di strato esercitata dai fluidi contenuti nelle formazioni porose e permeabili perforate (in questo caso la pressione differenziale è positiva, e il pozzo è in condizioni di overbalance). In questo modo, il fango mantiene confinati i fluidi di strato entro le formazioni, esercitando il cosiddetto controllo primario, o idraulico. La pressione di strato dipende dalla densità dei fluidi di formazione, dalla profondità e dalla geologia del sottosuolo. Si dice che il pozzo è in *kick*, ossia che il pozzo 'scarica', quando i fluidi di formazione incominciano a entrare in pozzo a causa di una diminuzione della pressione idrostatica (cioè quando la pressione differenziale è negativa, e il pozzo è in condizioni di underbalance). Uno dei compiti fondamentali del personale di sonda è di accertarsi che durante qualsiasi operazione il pozzo sia sempre pieno di un fango con densità tale da esercitare una pressione idrostatica al fondo che eviti il kick. Talora però, nonostante tutti gli accorgimenti presi, il pozzo può iniziare a scaricare per ragioni naturali od operative. Le cause che possono determinare un kick sono: *a*) l'insufficiente densità del fango; *b*) l'attraversamento di una formazione in sovrappressione non prontamente rilevata; *c*) il pistonaggio, cioè la depressione dovuta all'effetto pistone durante una manovra di sollevamento troppo veloce; *d*) il mancato riempimento del pozzo durante la manovra di estrazione; *e*) le perdite di circolazione, che possono provocare una diminuzione improvvisa del livello di fango nel pozzo e quindi della pressione idrostatica. Le formazioni che possono originare perdite di circolazione sono quelle fratturate, carsiche, oppure con pressione minore di quella prevista. Si ricorda che una manovra di discesa troppo veloce può far aumentare la pressione al fondo, con conseguente possibilità di fratturazione della formazione che provoca a sua volta perdite di circolazione, la caduta del battente di fango e quindi l'innesco di un kick.

Un kick può essere riconosciuto in vari modi. Il metodo più sicuro è il monitoraggio del comportamento del fango in uscita dal pozzo. Gli indicatori di kick più comuni sono l'aumento della portata di fango in uscita, l'aumento del livello nelle vasche di accumulo del fango, l'aumento della velocità di avanzamento, il pozzo che scarica fango a pompe ferme, la presenza anomala di gas nel fango in uscita, ecc. Qualunque sia la ragione, in tutti questi casi il personale di sonda deve intraprendere azioni appropriate e rapide per fermare il kick, impedendo che possa evolversi in un blowout vero e proprio. Tutti gli impianti sono dotati di sistemi di rilevamento e controllo incrociato, che aiutano a riconoscere l'insorgere di un kick. Tali sistemi, spesso automatizzati in modo da far suonare un allarme, sono sempre sotto l'occhio del perforatore sul piano sonda, e spesso sono replicati nella cabina di controllo geologico e negli uffici del responsabile dell'impianto e dell'assistente di perforazione.

Quando si verifica un kick, il personale di sonda attiva le procedure di sicurezza per riportare il pozzo sotto controllo, detto controllo secondario. La prima operazione consiste nel chiudere il pozzo tramite i BOP, impedendo l'ulteriore ingresso di fluidi di strato. Una volta che il pozzo è stato chiuso, si ha un transitorio in cui il fluido di strato continua a entrare in pozzo. In superficie

si nota un graduale aumento delle pressioni all'interno delle aste e nell'annulus, fino all'esaurimento del transitorio e alla stabilizzazione delle pressioni, il che indica l'avvenuto riequilibrio idraulico del pozzo. Il valore di pressione stabilizzata nelle aste e nell'annulus è utilizzato per calcolare la densità del fango che, pompato in pozzo, riesce a controllare la nuova pressione di formazione. Inoltre, da considerazioni di equilibrio idraulico sulle pressioni stabilizzate si riesce anche a stimare la densità del fluido entrato e quindi la sua natura. In questa situazione, cioè con il pozzo chiuso, non è possibile continuare la perforazione poiché la testa pozzo è in pressione. Occorre allora mettere in atto delle procedure volte a raggiungere due obiettivi: portare a giorno, in condizioni di sicurezza operativa, i fluidi in pressione entrati nel foro, tramite una circolazione controllata del fango; ripristinare le condizioni di equilibrio idrostatico nel pozzo, sostituendo il fango originario con altro fango di densità tale da riportare il pozzo sotto controllo idraulico. I due metodi standard più noti e utilizzati sono il *Driller's method* e il *Wait and weight method*, che si differenziano principalmente per le modalità con cui sono raggiunti gli obiettivi suddetti.

3.1.15 Problemi di perforazione

Con l'espressione generica di problemi di perforazione si intende una serie di situazioni operative anomale che devono essere risolte adeguatamente per poter effettuare la perforazione in condizioni di sicurezza. In particolare, si esamineranno i problemi relativi alle perdite di circolazione e alle prese di batteria, concludendo con un breve cenno alle tecniche di 'pescaggio' e di fresaggio del materiale di perforazione perso, caduto o comunque rimasto a fondo foro.

Le perdite di circolazione indicano gli assorbimenti anomali o le perdite complete della circolazione del fango; esse possono essere parziali, se si ha comunque il ritorno a giorno del fango, oppure totali, quando non si ha più il ritorno della circolazione. Le perdite di circolazione possono manifestarsi in rocce a elevata permeabilità, in formazioni in sottopressione, in rocce fratturate o carsiche, oppure in formazioni fratturate dall'eccessiva densità del fango. Gli effetti negativi di una perdita di circolazione sono molteplici. Il più pericoloso è sicuramente legato all'abbassamento del livello del fango in pozzo, che può innescare un kick. Inoltre, se la circolazione non torna a giorno non è possibile analizzare i cutting, per cui si perdono le informazioni stratigrafiche, mentre consistenti perdite di circolazione in formazioni superficiali possono contaminare le falde acquifere. Infine, si ricorda che le perdite di circolazione incidono fortemente anche sui costi del pozzo poiché il prezzo medio di un fango per la perforazione petrolifera è dell'ordine di 1.000 euro/m^3, fino anche al doppio o al triplo per fanghi a olio sintetico. Per fermare le perdite di circolazione si inietta nel foro fango miscelato con materiale intasante, che solitamente riesce a chiudere piccole fratture dell'ordine del millimetro. L'utilizzo di questa tecnica non è però sempre possibile a causa di restrizioni presenti nella batteria (motori di fondo, MWD, dusi dello scalpello); in tal caso è necessario estrarre la batteria e pompare il materiale intasante attraverso una batteria senza scalpello, o con scalpello senza dusi. Se questo intervento è inefficace, occorre procedere all'esecuzione di un tappo di cemento in corrispondenza della formazione beante.

La presa di batteria indica qualunque tipo di batteria di aste che, per motivi vari, resta bloccata nel pozzo e che non è più possibile ruotare, discendere o sollevare. In altri termini, la batteria è presa quando il tiro massimo esercitato dall'argano non è più in grado di sollevarla a causa di attriti o per l'incastro del materiale tubolare entro il foro. Uno dei meccanismi di presa più diffusi è la presa a chiave: la rotazione delle aste in trazione, che strisciano contro la parete in corrispondenza di variazioni della curvatura del foro, può creare un recesso di diametro minore del foro stesso, entro cui possono incastrarsi le aste pesanti durante la manovra di estrazione. Un ulteriore meccanismo è la presa per pressione differenziale: quando le aste pesanti, in condizioni di forte overbalance, rimangono a lungo ferme di fronte a formazioni permeabili, tra asta e parete può crearsi un pannello così robusto da bloccare la batteria. La presa di batteria può inoltre avvenire calando nel pozzo uno scalpello nuovo nella porzione terminale di un foro perforato con uno scalpello usurato sottodiametro. Si ricorda che la riduzione di diametro del foro può anche essere causata dal rigonfiamento di formazioni plastiche (argilla, sale, ecc.). Infine, altri possibili meccanismi di presa sono il collasso del foro in formazioni instabili, la sedimentazione dei cutting o frane vere e proprie; queste ultime sono particolarmente perniciose, poiché bloccano la batteria e interrompono la circolazione.

Il primo intervento in caso di presa è l'applicazione di forti tiri con l'argano e l'azionamento del jar, se presente. Inoltre, se la circolazione non è interrotta si può pompare un fluido lubrificante o una soluzione acida per favorire la rimozione del pannello. Questi interventi, che possono durare anche parecchie ore, sono spesso risolutivi per prese di media entità. Se non si è in grado di liberare la batteria in questo modo, per poter continuare la perforazione occorre dapprima disconnettere le aste in corrispondenza del tool joint più vicino al punto di presa. La determinazione del punto di presa si esegue con il metodo dei tiri differenziali o con un log specifico registrato all'interno delle aste. Esistono tre metodi per disconnettere la batteria: per svitamento con torsione sinistra; per svitamento con

torsione sinistra e detonazione di una carica esplosiva all'interno dell'ultimo giunto libero (*back-off*); per taglio con sistemi meccanici o chimici. Una volta svincolata la batteria libera, si tenta di recuperare la parte rimasta nel foro ('pesce') con tecniche di 'pescaggio', che non sono però sempre efficaci. Se il pesce rimane nel pozzo si procede al suo fresaggio, oppure, se è eccessivamente lungo, si esegue un *sidetrack*, cioè si perfora un nuovo tratto di foro a fianco del precedente utilizzando tecniche tipiche della perforazione direzionata. In fase di perforazione il pescaggio è eseguito abbastanza raramente: infatti, mentre è facile stimare i tempi di esecuzione (e quindi i costi) di un sidetrack, molto più difficile è stimare la durata di un pescaggio, che può anche non andare a buon fine.

Il termine pescaggio indica in generale tutte le tecniche utilizzate per il recupero all'interno del foro di attrezzature metalliche perse o incastrate, ed effettuate con una serie di attrezzature manovrate da una batteria di aste che possiedono parti meccaniche sagomate in modo da afferrare i vari profili di pesce presenti nel pozzo. Casi tipici sono, per es., il pescaggio della batteria di perforazione in seguito alla sua rottura o al suo accidentale svitamento in fase di perforazione. Il pescaggio di materiale tubolare si esegue con campane o maschi filettanti, oppure con attrezzi più raffinati, denominati *overshot* e *releasing spear* (**fig. 34**). L'overshot è una sorta di campana che fa presa sull'esterno di un pesce tubolare verticale, permettendo la circolazione. Esso è composto da una parte superiore, per il collegamento alla batteria, e da una camicia centrale sagomata all'interno per accogliere l'elemento di presa, che ha forma di spirale in acciaio o di cestello dilatabile. Il pesce, entrando all'interno dell'overshot, allarga gli elementi di presa, che lo afferrano tramite un meccanismo a cuneo, serrandosi intorno a esso quando l'attrezzo è sollevato. Il releasing spear ha un meccanismo di funzionamento contrario, che fa presa sul diametro interno di un pesce tubolare. Il suo impiego è limitato a materiale di grande diametro interno. Se invece il pesce è costituito da un lungo tratto di aste prese per frana, è possibile ripulire l'annulus con appositi tubi di lavaggio, una sorta di carotiere molto lungo e robusto. L'operazione si esegue in due tempi, pulendo un centinaio di metri di aste alla volta, e successivamente calando una batteria di pescaggio con overshot. Il recupero di frammenti metallici persi o caduti nel pozzo, normalmente difficili da fresare, si esegue invece con pescatori magnetici o con particolari carotieri detti *junk basket*. Esistono pescatori con magneti permanenti, discesi con un cavo o con le aste (che quindi permettono la circolazione per la pulizia della testa pesce), oppure pescatori elettromagnetici, discesi insieme a un cavo elettrico e attivati solo a fondo foro. Questi ultimi sono dotati di una maggiore forza di attrazione rispetto ai magneti permanenti, ma, a causa del cavo elettrico, non possono essere ruotati e non permettono la circolazione. Il junk basket carotiere, a circolazione diretta o inversa, serve per pescare rottami di ogni tipo. Il suo utilizzo è possibile solo su formazioni facilmente perforabili. L'attrezzo è costituito da una parte superiore per il collegamento alla batteria, da un corpo centrale e da una scarpa tagliente terminale che ha lo scopo di tagliare e prelevare una carota di roccia. La scarpa del carotiere taglia la formazione, formando una carota di 60-80 cm di lunghezza. In seguito, sollevando la batteria, un meccanismo a cuneo (detto 'strappacarote') si stringe intorno alla carota, staccandola dal fondo e permettendo il recupero della carota e della ferraglia rimasta intrappolata sopra di essa.

Se le operazioni di pescaggio non riescono, per liberare il foro si può ricorrere al fresaggio, ossia alla distruzione del pesce tramite riduzione in truciolo, realizzato per mezzo di apposite frese a faccia tagliente. Punto chiave per la riuscita di un fresaggio è lo studio delle caratteristiche di trasporto idraulico dei trucioli mediante il fango. Infatti, il truciolo di acciaio fresato ha forma lamellare liscia e sottile, più o meno arricciata, è molto pesante, e tende a ricadere e ad accumularsi nei punti di allargamento dell'area della sezione dell'annulus, formando matasse inestricabili. Le frese sono attrezzi molto simili a uno scalpello diamantato, che posseggono una testa sagomata in varie forme, a seconda del pesce da fresare. La faccia tagliente di una fresa contiene grossi grani di carburo di tungsteno sinterizzato legati da una matrice metallica, che agiscono come

elemento di presa
pesce
overshot
pesce
A
releasing spear
pesce
pesce
posizione di ingresso
B
posizione di presa

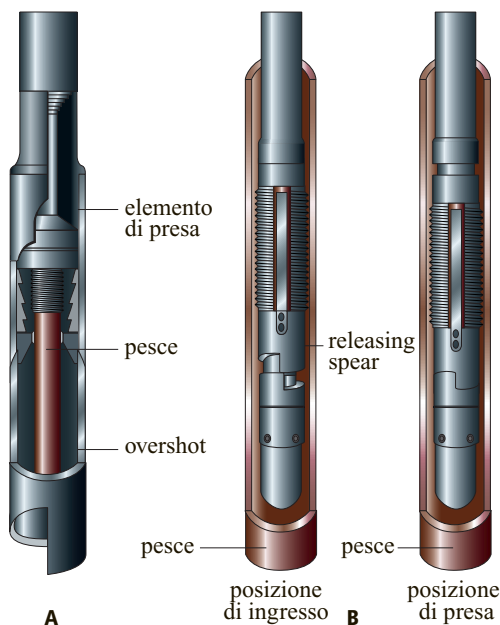



fig. 34. Attrezzature di pescaggio:
A, overshot;
B, releasing spear.

taglienti veri e propri. Sulla faccia tagliente della fresa sono naturalmente realizzati dei fori che permettono la circolazione del fango.

Bibliografia generale

Bourgoyne A.T. Jr. *et al*. (1986) *Applied drilling engineering*, Richardson (TX), Society of Petroleum Engineers.

Bradley H.B. (1992) *Petroleum engineering handbook*, Richardson (TX), Society of Petroleum Engineers.

Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des Techniciens, Commission exploitation, Sous-commission forage (1981) *Blowout prevention and well control*, Paris, Technip.

Chilingarian G.V., Vorabutr P. (1981) *Drilling and drilling fluids*, Amsterdam, Elsevier.

Chugh C.P. (1992) *High technology in drilling and exploration*, Rotterdam, Balkema.

Economides M.J. *et al*. (edited by) (1998) *Petroleum well construction*, Chichester-New York, John Wiley.

Hartley J.S. (1994) *Drilling. Tools and programme management*, Rotterdam, Balkema.

Lummus J.L., Azar J.J. (1986) *Drilling fluid optimization. A practical field approach*, Tulsa (OK), PennWell.

Lynch P.F. (1981) *A primer in drilling and production equipment*, Houston (TX), Gulf, 3v.; v.II: *Rig equipment*.

Nelson E.B. (1990) *Well cementing*, Amsterdam, Elsevier.

Nguyen J.P. (1996) *Drilling*, Paris, Technip.

Rabia H. (1985) *Oilwell drilling engineering*, London, Graham & Trotman.

Short J.A. (1981) *Fishing and casing repairs*, Tulsa (OK), PennWell.

Paolo Macini

Dipartimento di Ingegneria Chimica,
Mineraria e delle Tecnologie Ambientali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

3.2

Perforazione direzionata

3.2.1 Introduzione

Nell'industria petrolifera con *perforazione direzionata* si intende l'esecuzione di pozzi in cui sono presenti, oltre a tratti di foro verticale, anche tratti di foro con asse curvo, generalmente con raggio di curvatura costante, in cui l'inclinazione rispetto alla verticale varia in modo uniforme fino a raggiungere angoli compresi tra 30° e 60°, ma anche fino ad angoli maggiori (addirittura 90°), se necessario; i tratti curvi sono seguiti da tratti di foro rettilineo la cui inclinazione è mantenuta costante. La perforazione direzionata è pertanto una tecnica che consente il raggiungimento di obiettivi minerari profondi posti anche a notevole distanza, in orizzontale, rispetto all'ubicazione dell'impianto in superficie.

Numerose sono le tipologie di *pozzi direzionati*, con configurazioni anche molto diverse e complesse (**fig. 1**); si va dai classici fori inclinati senza rientro in verticale e con rientro in verticale dopo la sezione inclinata, a fori inclinati perforati a partire da impianti anche loro inclinati, alle varie tipologie di pozzi orizzontali, singoli e multipli. Oltre all'inclinazione, anche la direzione secondo cui i pozzi possono essere perforati può essere variabile; di conseguenza le forme che un pozzo direzionato può assumere sono molteplici, ciascuna rispondendo a precise necessità operative. Inoltre, in fase di perforazione, in funzione delle informazioni che man mano pervengono all'ingegnere della perforazione, sia inclinazione che direzione possono essere ancora modificate, per

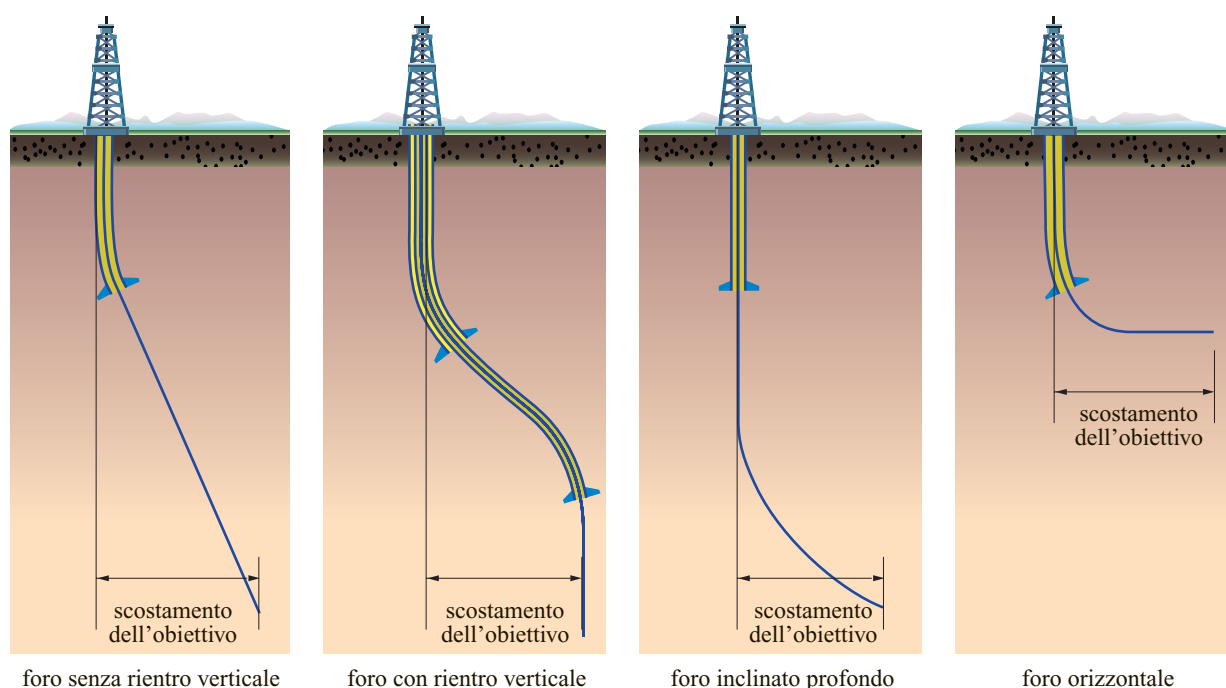



fig. 1. Configurazioni principali che può assumere un pozzo direzionato od orizzontale.

perforazione di più pozzi da piattaforma offshore
attraversamento di faglie
località inaccessibili
sidetracking di pozzi incidentati
attraversamento di duomi salini
A B C D E

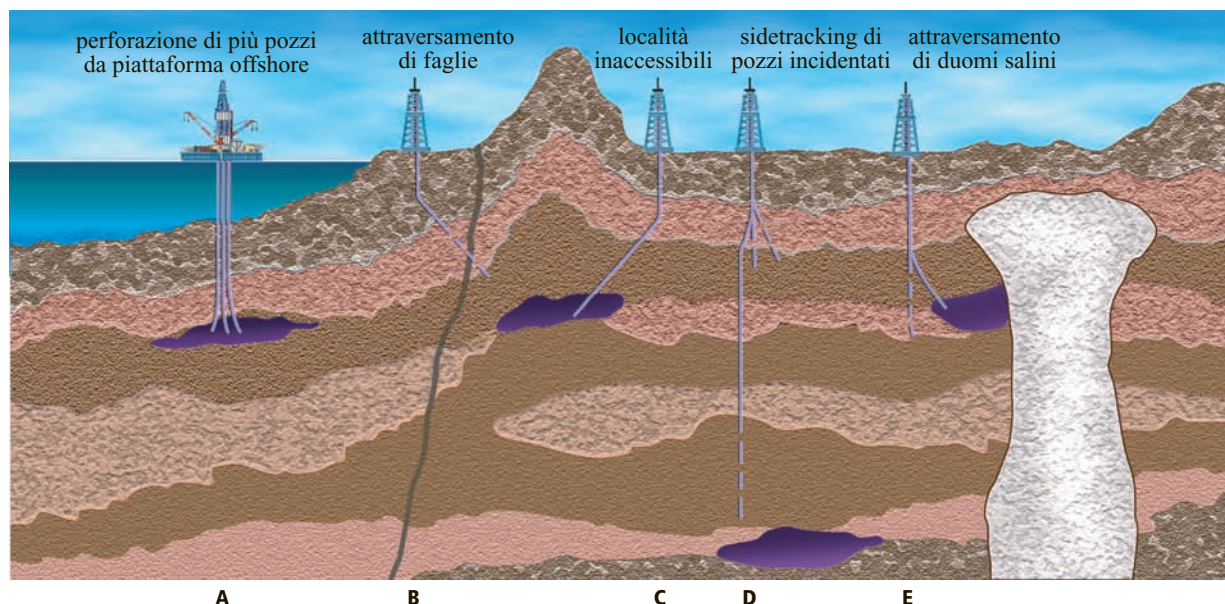



fig. 2. Varie tipologie di pozzi direzionati.

cui si può, e ben a ragione, parlare di *navigation drilling*; in altre parole, con le tecnologie d'avanguardia attualmente disponibili, il foro può assumere configurazioni molto complesse, anche tridimensionali, e si può 'navigare' nel sottosuolo nel modo ritenuto più opportuno.

Applicazioni della perforazione direzionata

La perforazione direzionata trova applicazione in numerose situazioni operative, le più ricorrenti delle quali sono di seguito elencate.

Perforazione di più pozzi da un'unica postazione. Tale soluzione viene adottata sia in mare che a terra. Nel caso della perforazione in mare, in cui viene sistematicamente utilizzata da moltissimi anni, la ragione principale è legata alla necessità di minimizzare i costi di perforazione e di coltivazione di un giacimento in quanto da un'unica piattaforma (**fig. 2 A**) si può perforare un numero consistente di pozzi (anche più di trenta), mentre se si optasse per pozzi verticali sarebbe necessario perforarli singolarmente con impianti dedicati e poi collegarli con una piattaforma di produzione.

Nel caso dei pozzi a terra, il motivo principale per cui si utilizza un'unica postazione (*cluster*) risiede, oltre che nella riduzione dei costi di perforazione e coltivazione del giacimento, soprattutto nella necessità di ridurre l'impatto ambientale delle operazioni, in particolare quando si operi in aree quali parchi e riserve naturali, habitat di particolari specie animali e vegetali protette, ecc.; l'adozione della perforazione direzionata a terra è più recente di quella in mare e si è particolarmente sviluppata dopo l'introduzione della perforazione orizzontale per gli innegabili vantaggi che essa consente in termini di aumentata produttività dei pozzi.

Località inaccessibili. Quando l'obiettivo si trova in zone montuose o è posto al disotto di aree edificate o fiumi (**fig. 2 C**) o in tutte le circostanze in cui risulta difficile o oneroso ubicare l'impianto di perforazione direttamente sulla verticale dell'obiettivo è giocoforza ricorrere alla perforazione di pozzi deviati e orizzontali.

Perforazione in duomi salini o in formazioni geologiche particolari. Per raggiungere un obiettivo posto al di sotto di formazioni problematiche da perforare (per esempio, duomi salini, faglie significative), a volte si preferisce iniziare la perforazione del pozzo lateralmente alla struttura e poi deviare attorno al 'cappello' del duomo salino (**fig. 2 E**) oppure perpendicolarmente al piano di faglia per minimizzare la tendenza naturale a deviare del foro (**fig. 2 B**), che potrebbe causare grossi problemi di mantenimento di inclinazione e direzione.

Deviazione (sidetracking). Quando un tratto di foro diventa impraticabile per incastro o rottura della batteria di perforazione o quando a perforazione iniziata si cambia obiettivo, viene effettuata una deviazione a partire dalla massima profondità alla quale il pozzo risulta libero (**fig. 2 D**) per poi riprendere la perforazione in una direzione compatibile con la nuova traiettoria programmata.

Pozzi di intervento (pozzi relief). Sono pozzi direzionati, perforati per intercettare un pozzo in eruzione, in corrispondenza dello strato in erogazione, e procedere quindi al soffocamento dell'eruzione stessa (**fig. 3**).

I pozzi orizzontali

Come accennato, la perforazione dei pozzi direzionati è un'opzione tecnologica da lungo tempo adottata dall'industria petrolifera, per mezzo della quale nessun obiettivo è precluso, mentre di introduzione più recente

è l'opzione dei pozzi orizzontali. Questi ultimi hanno consentito di aumentare la produttività dei singoli pozzi, diminuendo nel contempo sia i costi operativi di sviluppo di un campo che l'impatto ambientale; un pozzo orizzontale, infatti, può costare dal 20% fino a 2-3 volte in più di un pozzo verticale o deviato, ma, consentendo una produttività fino a 2-10 volte superiore, fa sì che sia necessario un minor numero di pozzi per sviluppare il giacimento con positivi effetti sia sui costi globali che sull'ambiente. Ciò non significa che un pozzo direzionato, o ancor di più uno orizzontale, rappresentino la migliore soluzione in qualsiasi circostanza (gli aspetti positivi vanno sempre confrontati con gli svantaggi, soprattutto in termini di stabilità dei fori, velocità di avanzamento, limiti di produttività, ecc.), ma senza dubbio le tecnologie disponibili al giorno d'oggi tendono a imporre, in particolare nell'esecuzione dei pozzi di sviluppo di un campo, come prioritaria la scelta di pozzi direzionati e orizzontali rispetto a quelli verticali, che tuttora rimangono i più comuni nella perforazione di pozzi esplorativi.

I primi tentativi di perforazione di pozzi orizzontali risalgono agli inizi del Novecento. È stato però necessario attendere gli anni Ottanta per la diffusione della perforazione di pozzi orizzontali che, dopo alcuni sporadici tentativi condotti in America Settentrionale e in Europa (ex Unione Sovietica, Francia, Mare del Nord), ha preso negli anni successivi così piede, da venir attualmente considerata una tecnologia di routine e da venir applicata appena le circostanze lo consentono.

Un pozzo orizzontale, al di là dei costi maggiori di perforazione, presenta i seguenti vantaggi rispetto sia a un pozzo verticale che a un pozzo direzionato: *a*) i pozzi potrebbero avere problemi di formazione di coni di gas e acqua con elevata e anticipata produzione di questi fluidi indesiderati (*gas coning* o *water coning*); un lungo tratto orizzontale del pozzo fa invece aumentare l'esposizione della zona produttiva, permettendo di ottenere più elevate portate di produzione e minore differenza tra le pressioni di fondo pozzo e di testa in fase di erogazione, senza elevato rischio di richiamare in pozzo gas o acqua in quanto il pozzo può 'navigare' a sufficiente distanza sia dalla cappa di gas che dalla tavola d'acqua; *b*) giacimenti fratturati; aumentano le probabilità di intersecare col pozzo le fratture dalle quali il pozzo produce; *c*) giacimenti non facilmente accessibili; si possono raggiungere giacimenti ubicati in zone particolari, come, per esempio, sotto località abitate, laghi, fiumi, su terreni impervi in condizioni più severe e a maggiori distanze rispetto a quelle che potrebbero essere risolte con la perforazione di un pozzo semplicemente deviato; *d*) applicazione di tecniche di *enhanced oil recovery*; i pozzi orizzontali assicurano una migliore iniettività ed efficienza di spiazzamento dell'olio dalle zone mineralizzate; *e*) sfruttamento più efficace del giacimento; nel caso di strati già svuotati, messi in precedenza in produzione mediante pozzi verticali, l'esecuzione di un successivo pozzo orizzontale può consentire di drenare anche le zone più marginali del campo, che altrimenti non verrebbero sfruttate.

3.2.2 Proprietà, configurazioni, progettazione di un pozzo direzionato od orizzontale

Perforazione direzionata e deviazione spontanea

Prima di entrare nel merito degli aspetti ingegneristici legati alla perforazione direzionata e orizzontale, è opportuno svolgere alcune considerazioni che evidenziano quali problemi si incontrano e si devono risolvere

fig. 3. Esecuzione di un pozzo relief (a destra) per portare sotto controllo un pozzo in eruzione incontrollata visibile sullo sfondo a sinistra (per cortesia di D. Giacca).

nel far seguire a un foro, lungo anche diverse migliaia di metri, una traiettoria prestabilita. Infatti, soprattutto quando si perfora un pozzo direzionato od orizzontale e si effettua un frequente monitoraggio di inclinazione e direzione, ci si rende conto della difficoltà pratica di far seguire allo scalpello una traiettoria che ricalchi fedelmente l'andamento di progetto: questo perché lo scalpello in pozzo è soggetto a tutta una serie di interazioni meccaniche con le formazioni che si devono attraversare che sono difficilmente prevedibili e quantificabili e che hanno come effetto principale la deviazione del foro dal corso previsto. Quanto sopra detto si applica anche al caso dei pozzi verticali: non esiste un pozzo verticale che sia veramente tale, ma al contrario sarà sempre presente uno scostamento dalla verticale, più o meno accentuato, che dovrà essere mantenuto entro limiti prestabiliti, al fine di poter raggiungere, alla profondità programmata, l'obiettivo. Il progetto di un pozzo sia verticale che direzionato fissa pertanto la traiettoria ideale di riferimento verso cui bisogna costantemente tendere adottando tutte le soluzioni che la moderna tecnologia mette a disposizione.

Prima di descrivere nello specifico le caratteristiche e i problemi posti dalla perforazione direzionata e da quella orizzontale, è opportuno richiamare da un lato le cause della deviazione spontanea del foro, dall'altro gli effetti indotti dalla batteria di perforazione sulla traiettoria di un foro, poiché tali elementi sono di grande rilevanza anche nella progettazione di un pozzo direzionato.

La differenza concettuale tra perforazione direzionata e deviazione spontanea è che nel primo caso lo scostamento è un fatto voluto e l'andamento del foro è calcolato, mentre, nel secondo caso, la traiettoria che il pozzo segue è casuale ed è determinata dalle mutevoli condizioni litologiche e geostrutturali che si incontrano in fase di perforazione, nonché dalle interazioni tra la batteria di perforazione e le formazioni rocciose. La traiettoria che spontaneamente un foro avrebbe la tendenza a seguire si contrappone, dunque, a quella di progetto. Nella pratica operativa, quindi, i fori perfettamente verticali o inclinati non sono mai identici a quelli programmati, poiché le forze di deviazione agenti non possono essere del tutto compensate. È però necessario limitare la deviazione dal corso prestabilito del pozzo, poiché, se questa diventa eccessiva, può provocare seri problemi operativi quali: rottura della batteria per fatica, formazione di 'chiavi' (incavi creati sulla parete del foro dalla rotazione delle aste), troppo brusche variazioni di inclinazione e direzione (*dog leg*) nelle quali le aste si possono incastrare, problemi di stabilità delle rocce che possono addirittura collassare causando notevoli problemi di perforazione e, nei casi più seri, necessità di sidetracking del pozzo, difficoltà nel far scendere in pozzo le colonne e gli strumenti per la registrazione dei log elettrici, mancato raggiungimento dell'obiettivo e, in definitiva, enorme spreco di risorse economiche.

Su taluni fattori dai quali dipende la tendenza spontanea a deviare di un pozzo, non è possibile alcun intervento; tali sono, per esempio, le caratteristiche litologiche delle formazioni, la loro pendenza, successione, spessore e densità. Altri, invece, come le caratteristiche della batteria di perforazione (diametro, numero e posizione delle aste pesanti, degli stabilizzatori, ecc.), i parametri di perforazione adottati (in particolare, il peso sullo scalpello), il gioco diametrale tra foro e batteria, possono essere oggetto di scelta in fase di progettazione e di esecuzione del pozzo.

Configurazioni di un pozzo direzionato

I pozzi direzionati e orizzontali vengono eseguiti secondo un progetto rispondente a precisi criteri tecnici, al fine di ottenere un foro regolare e 'praticabile' sia in fase di perforazione che durante tutta la sua vita produttiva successiva.

L'esecuzione di un pozzo direzionato od orizzontale prevede, nelle linee generali, le seguenti fasi operative.

Inizio della perforazione. Si inizia con la perforazione del tratto verticale fino al raggiungimento del punto di inizio della deviazione (Kick-Off Point, KOP) con batteria normalmente stabilizzata (**fig. 4**). Il tratto verticale può essere più o meno lungo a seconda della profondità finale del pozzo, del numero e dell'ubicazione degli obiettivi minerari, della configurazione più o meno complessa che il pozzo dovrà assumere (pozzi con KOP superficiale o profondo).

Esistono, inoltre, dei casi particolari di impianti con torre la cui inclinazione può variare dalla verticale fino a un angolo di 35° (*tilted rig* o *slant rig*) per cui il foro

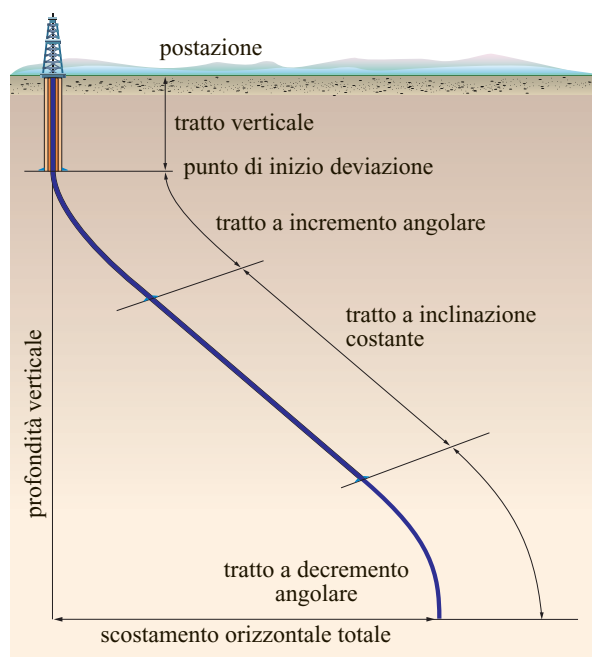



fig. 4. Pozzo direzionato con rientro in verticale.

risulta già deviato sin dall'inizio della perforazione e mantiene un angolo costante fino al raggiungimento dell'obiettivo. Questa soluzione viene adottata quando gli obiettivi da raggiungere sono posti in posizioni molto superficiali e non c'è lo spazio sufficiente per impostare la deviazione; talora il tratto terminale del foro può essere orizzontale, allo scopo di raggiungere obiettivi superficiali posti a notevole distanza dall'impianto di perforazione.

Il controllo dell'andamento del pozzo, in questa prima fase, viene effettuato, in genere, con misure di deviazione non molto frequenti, tranne che nel caso di pozzi che partono da uno stesso cluster, dove invece il controllo di inclinazione e direzione deve essere il più preciso e accurato possibile per evitare il rischio, che potrebbe avere conseguenze drammatiche, di 'collisione' tra i vari pozzi.

Deviazione del pozzo. Dopo aver raggiunto la profondità programmata alla quale si deve iniziare lo scostamento dalla verticale, si procede all'impostazione della deviazione, indirizzando il pozzo nella direzione stabilita e incrementando progressivamente l'angolo con la verticale, fino al raggiungimento dell'angolo di massima inclinazione (v. ancora fig. 4). L'incremento angolare per unità di lunghezza (Build-Up Rate, BUR) può variare a seconda delle circostanze da 1° fino a 3°-4° ogni 30 m, e può anche essere nullo a tratti, realizzando così una successione di tratti curvilinei e rettilinei. In genere gli angoli di massima inclinazione sono compresi tra 30° e 60° (valori minori creano problemi nel mantenimento dell'inclinazione, mentre valori maggiori presentano difficoltà che man mano si avvicinano a quelle che sono proprie dei pozzi orizzontali); tuttavia, l'angolo può essere aumentato in modo significativo anche fino a 90°. Più basso è il BUR, più dolce e graduale, anche se più lungo, è il passaggio dal tratto verticale al tratto deviato e meno problemi operativi si dovranno affrontare; non sempre però le condizioni del pozzo consentono di adottare questo criterio.

L'impostazione della deviazione viene realizzata con la vecchia tecnica del *whipstock* (attrezzo a forma di cuneo che viene fatto discendere in pozzo, per esempio, al di sopra di un tappo di cemento che ha la funzione di 'costringere' lo scalpello a perforare in una ben determinata direzione, v. oltre) o usando un *jet bit* (scalpello in cui due delle tre dusi vengono tappate per cui il fango fuoriesce a elevata velocità dall'unico ugello aperto e orientato nella direzione voluta) o, più comunemente, con un motore di fondo (turbina o motore volumetrico) adeguatamente equipaggiato. Il tratto di impostazione della deviazione, in genere, è di alcuni metri soltanto, ha un'estensione variabile a seconda dei terreni e viene proseguito fino a quando non si raggiunge un certo angolo di inclinazione (di solito attorno ai 3°-4°). Si fa quindi discendere una batteria flessibile con un solo stabilizzatore posto in prossimità dello scalpello, per incrementare l'inclinazione fino al valore massimo di progetto che può anche essere maggiore di 90° (questa situazione si può presentare quando, navigando in uno strato sottile, il pozzo si avvicina, pericolosamente, alla tavola d'acqua per cui è necessario indirizzarlo verso l'alto). In questa fase, molto delicata, le misure di deviazione devono essere molto frequenti. Finché l'angolo di deviazione è basso, il corso del foro è piuttosto instabile, perché lo scalpello tende a deviare spontaneamente e si è costretti a continue variazioni dei parametri di perforazione, di composizione della batteria o di orientamento della stessa al fine di realizzare le correzioni richieste dal corso del foro.

Inclinazione costante. Una volta che si è raggiunto l'angolo di massima inclinazione, si perfora il tratto di foro a inclinazione costante fino al raggiungimento dell'obiettivo o, nel caso dei pozzi nei quali è previsto il rientro in verticale, fino alla quota di inizio del tratto di decremento angolare (v. ancora fig. 4). Per mantenere l'angolo sui valori prefissati viene utilizzata una batteria adeguatamente stabilizzata.

La distanza tra le misurazioni della deviazione è generalmente maggiore, a meno che non vi siano delle difficoltà nel mantenere l'inclinazione e/o la direzione o non si tratti di pozzo orizzontale; in tal caso le misurazioni possono essere sensibilmente infittite, fino all'adozione di un sistema di acquisizione dati in continuo. Il rispetto della direzione e dell'inclinazione programmate viene effettuato variando i parametri di perforazione o la composizione della batteria e, qualora il foro tenda decisamente a scostarsi e rischi di andare fuori dal 'cilindro di tolleranza' ammesso (spazio entro cui la traiettoria del pozzo è considerata accettabile), si fanno discendere in pozzo delle opportune attrezzature che costringono la batteria a seguire un percorso ben definito.

Rientro in verticale. Se il progetto prevede che per arrivare all'obiettivo ci debba essere un rientro in verticale, oppure che si debba diminuire l'angolo di inclinazione fino a un valore predeterminato, alla quota stabilita si comincia a far diminuire l'inclinazione della traiettoria del foro con un prefissato gradiente (Drop-Off Rate, DOR). Il rientro in verticale viene di solito eseguito quando si devono interessare più livelli mineralizzati posti a differenti profondità oppure allorché è opportuno evitare certe zone del sottosuolo che possono causare problemi di perforazione (presenza, per esempio, di formazioni instabili, di zone fratturate o a basso gradiente di pressione di fratturazione, ecc.). Si utilizza in questo caso una batteria flessibile di tipo pendolare con un solo stabilizzatore posto 1 o 2 aste pesanti sopra lo scalpello, che consente un più o meno rapido decremento dell'inclinazione, oppure si possono utilizzare attrezzature particolari di recente introduzione nella prassi operativa come gli *steerable systems* (sistemi guidabili). Anche in

questa fase, le misure di deviazione e le correzioni di rotta sono più frequenti.

Configurazioni di un pozzo orizzontale

Anche le tipologie di pozzi orizzontali che possono venire perforati sono molteplici: i pozzi orizzontali possono essere schematicamente raggruppati in almeno tre classi principali in funzione del gradiente angolare con cui si raggiunge il tratto orizzontale e cioè pozzi a lungo, medio e corto raggio.

I *pozzi a lungo raggio* utilizzano la tecnologia standard per l'esecuzione di pozzi direzionati. L'incremento della deviazione può variare tra 3° e 8° ogni 30 m e richiede 2 o 3 tratti. Nel primo tratto si arriva a un angolo attorno ai 40°-50°, che poi viene mantenuto costante nel secondo tratto anche per una lunghezza considerevole prima di iniziare il terzo tratto durante il quale l'inclinazione viene di nuovo aumentata fino a 90°; a questo punto si realizza il tratto orizzontale, che può essere anche particolarmente lungo (oltre 1.500-2.000 m e fino a 6.000-7.000 m). Esistono numerosi esempi di pozzi che sono stati perforati in orizzontale con scostamenti compresi tra 8.000 e 10.000 m (per esempio, il pozzo Wytch Farm M-16Z nel Regno Unito ha uno scostamento di 10.727 m). Molti esperti del settore ipotizzano addirittura che nei prossimi anni saranno possibili scostamenti attorno alle 20 miglia (più di 30 km).

Nei *pozzi a medio raggio* si fa ancora uso di attrezzature convenzionali anche se opportunamente modificate per affrontare i problemi posti dalla perforazione in orizzontale. Il gradiente angolare aumenta in modo sensibile rispetto al caso precedente (tra gli 8° e i 20° ogni 30 m), anche se in teoria sono possibili incrementi sui 50° ogni 30 m. La lunghezza del tratto orizzontale può essere anche maggiore di 1.000 m e i diametri di foro possono avere gli stessi valori di quelli dei pozzi convenzionali o a lungo raggio.

La tecnica di perforazione di *pozzi a corto raggio* consente, infine, di ottenere gradienti angolari tra 30° e 60° ogni m, con possibilità, quindi, di arrivare al tratto orizzontale in meno di 3 m. Avanzamenti laterali fino a 300 m sono tipici di questa configurazione di pozzo ed è possibile navigare in strati con spessore dell'ordine di alcuni metri soltanto. In questo caso è, però, necessario ricorrere ad attrezzature speciali che combinano le caratteristiche della perforazione rotary con quelle messe a punto *ad hoc* (si possono impiegare, per esempio, motori di fondo con sezioni corte e sottili che possono passare senza eccessivi problemi attraverso i tratti curvi, oppure si impiegano nella loro costruzione materiali a basso modulo di elasticità come leghe d'alluminio, oppure, infine, si può far ricorso ad aste con giunti snodabili). Molto spesso, dalla stessa sezione di foro verticale, vengono perforati più tratti orizzontali, così da interessare una maggiore superficie del reservoir.

Le applicazioni della perforazione orizzontale sono numerose e dipendono dalla posizione dell'impianto in superficie rispetto agli obiettivi prefissati, dalle caratteristiche del reservoir, dalla natura e dalle proprietà dei fluidi di strato o anche dal piano generale di sviluppo del campo. Di solito, i pozzi a lungo raggio vengono preferiti quando lo scostamento che è necessario ottenere tra superficie e obiettivo a fondo pozzo è alto (pozzi extended reach); i pozzi a medio raggio sono progettati allorché la profondità e lo spessore dei livelli mineralizzati richiedano un accurato controllo della traiettoria; infine, i pozzi a corto raggio trovano applicazione soprattutto quando si prevede di entrare in formazioni a bassa permeabilità ma fratturate, per cui non è decisivo perforare un tratto orizzontale lungo, oppure quando lo spazio a disposizione per impostare la deviazione e arrivare dalla sezione verticale a quella orizzontale è estremamente ridotto.

Una variante di queste configurazioni è costituita dai *pozzi multilateral*, consistenti in più pozzi orizzontali perforati a partire da uno stesso pozzo verticale; le forme di questi pozzi dipendono dalla particolare situazione e dai risultati che si vogliono conseguire (**fig. 5**). Vi sono pozzi laterali che vengono perforati in direzione opposta l'uno rispetto all'altro (**fig. 5 A**) e risultano particolarmente adatti per mettere in produzione pozzi profondi, anche con l'obiettivo di ridurne i costi in quanto le informazioni assunte durante la perforazione del primo pozzo laterale possono essere impiegate per ottimizzare la perforazione del secondo, avendo le formazioni le stesse caratteristiche. Si possono, altresì, perforare pozzi che vanno nella stessa direzione ma sono posizionati a profondità diverse (**fig. 5 B**); questa soluzione è indicata quando si vogliono mettere in produzione livelli mineralizzati diversi, come avviene abitualmente, per esempio, in Canada nello sviluppo di giacimenti di olio pesante. Sono stati perforati anche pozzi orizzontali disposti 'a ventaglio' o 'a spina di pesce' (come, per esempio, nel bacino dell'Orinoco in Venezuela) dove anche i pozzi laterali presentano, a loro volta, degli ulteriori dreni laterali di diametro minore e più corti (**fig. 5 C**). I pozzi multilateral possono essere eseguiti sia a bassa profondità (250 m) che a grande profondità (>5.000 m) e in giacimenti di tutti i tipi sia di olio leggero, che di olio pesante e di gas. Sono possibili fino a 4 pozzi orizzontali a partire dallo stesso pozzo con una lunghezza del tratto orizzontale anche superiore ai 1.300-1.500 m e a profondità attorno ai 5.300-5.500 m.

Progettazione di un pozzo direzionato: generalità

Oltre ai dati necessari per la progettazione dei pozzi di qualunque genere (v. cap. 3.6), i dati aggiuntivi che occorre conoscere preliminarmente per poter effettuare la progettazione di un pozzo direzionato od orizzontale sono: *a*) le coordinate geografiche del pozzo in

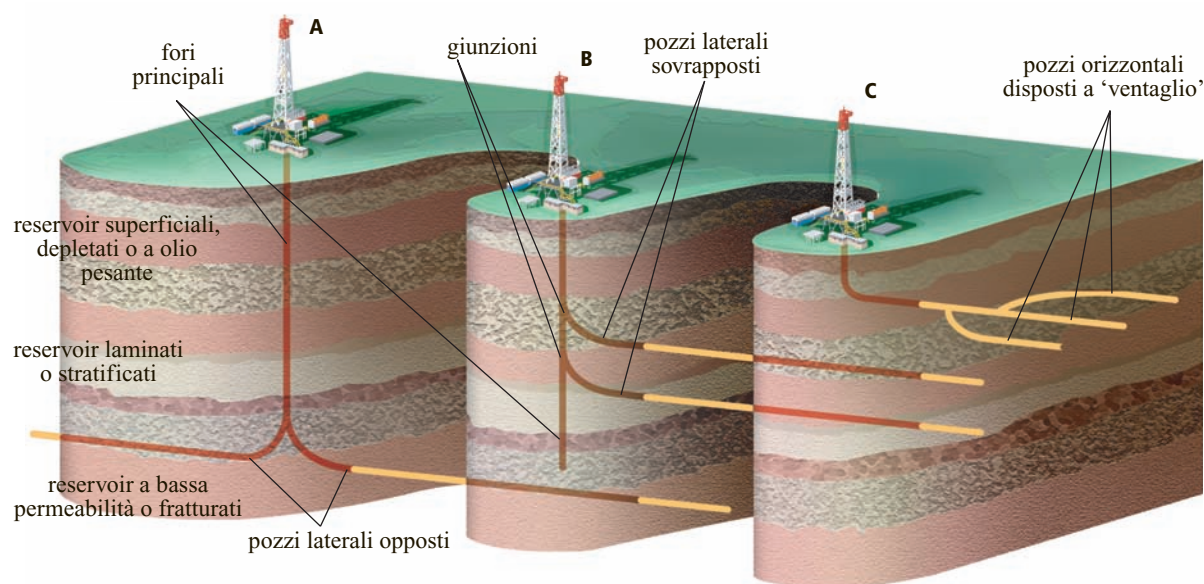



fig. 5. Varie tipologie di pozzi orizzontali multilateral (Fraija *et al.*, 2002).

superficie; *b*) il numero degli obiettivi con relative profondità e le coordinate geografiche di fondo pozzo; *c*) la litologia e le caratteristiche fisico-meccaniche e geometriche (spessori, pendenza e direzione degli strati) delle formazioni da attraversare; *d*) i dati generali attinenti alla deviazione acquisiti da eventuali pozzi correlati (direzionati e non) perforati precedentemente nell'area in questione.

La sequenza dei passi da compiere per progettare un pozzo direzionato è sintetizzata nei seguenti punti. Anzitutto occorre stabilire l'ubicazione della postazione dell'impianto di perforazione, fissandone con estrema precisione le coordinate geografiche. Si passa, poi, a delimitare l'area dell'obiettivo con una ben definita tolleranza; fa seguito la determinazione della traiettoria del pozzo nel piano orizzontale con calcolo dello scostamento tra coordinate di partenza e arrivo, la scelta della configurazione del pozzo (si stabilisce se il pozzo dovrà essere senza o con rientro in verticale oppure se dovrà preferirsi uno orizzontale a lungo, medio o corto raggio con uno o più rami laterali), la determinazione dei parametri geometrici di deviazione (angolo di massima inclinazione, profondità del KOP, incremento e decremento angolare della deviazione, direzione e lunghezza del tratto in orizzontale, ecc.); si determina quindi la sezione verticale della traiettoria. Si procede, infine, alla scelta delle quote in corrispondenza delle quali discendere le varie colonne in funzione dei gradienti di pressione previsti, delle formazioni da attraversare, della configurazione assunta dal pozzo e alla scelta dei fluidi di perforazione più idonei ad affrontare i problemi attesi.

Gli aspetti salienti di questa sequenza operativa sono brevemente richiamati di seguito.

Ubicazione della postazione di superficie dell'impianto di perforazione. La scelta della posizione ottimale della postazione di superficie dell'impianto di perforazione deve essere fatta in relazione alla posizione degli obiettivi e all'andamento degli strati. Quando debbano essere perforati più pozzi direzionati partendo da una singola postazione, l'impianto di perforazione deve essere ubicato in maniera tale da minimizzare gli scostamenti orizzontali rispetto agli obiettivi; una piattaforma o un cluster devono essere ubicati in posizione baricentrica rispetto agli obiettivi dei singoli pozzi.

Un altro criterio è quello di scegliere l'ubicazione dell'impianto in modo da trarre vantaggio dalla tendenza naturale a far deviare la perforazione da parte delle formazioni da attraversare. In alcuni casi un pozzo che devii naturalmente può risultare, infatti, più agevole da perforare poiché, qualora si conoscano le formazioni e si possa prevedere una direzione preferenziale di deviazione, può essere più facile mantenere il foro all'interno del cilindro di tolleranza prefissato.

Una volta che si è stabilita la posizione dell'impianto in superficie, se ne devono determinare esattamente le coordinate geografiche.

Delimitazione dell'area dell'obiettivo e definizione del raggio di tolleranza. L'obiettivo può venir definito come l'area che deve essere raggiunta dal foro a una certa profondità precedentemente stabilita. L'estensione orizzontale dell'obiettivo può essere imposta dalle dimensioni della struttura, dalla distanza tra i pozzi, dai limiti della concessione, ecc.

In fase di progettazione si costruisce un cilindro, con generatrici parallele all'asse teorico del pozzo e di raggio pari al cosiddetto *raggio di tolleranza*, entro il quale

deve mantenersi la traiettoria reale del pozzo fino al raggiungimento dell'obiettivo. L'area dell'obiettivo risulta, quindi, delimitata da un cerchio di raggio pari al raggio di tolleranza. È importante che l'area dell'obiettivo sia la più ampia possibile, poiché un'area piccola comporta un aumento del tempo-impianto per la maggior frequenza con cui devono essere eseguite le misure di deviazione e per le correzioni che devono essere effettuate alla perforazione del pozzo. Generalmente al raggio di tolleranza vengono dati valori compresi tra 30 e 50 m, ma talora questo valore può essere estremamente ridotto in particolare quando si naviga in strati sottili ed è imperativo tenersi lontani sia dalla sommità che dal letto dello strato. In alcune situazioni, inoltre, a causa di strutture geologiche particolari, l'area dell'obiettivo assume una forma ellittica, per cui il raggio di tolleranza può avere valori diversi in direzioni tra loro perpendicolari. Se, in fase di perforazione, il foro tende a uscire dal cilindro di tolleranza, se ne corregge opportunamente la rotta variando i parametri di perforazione e agendo sulla composizione della batteria.

In aree dove siano già stati perforati pozzi direzionati e quindi si conosca il comportamento delle formazioni, il limite costituito dal raggio di tolleranza può essere interpretato in maniera più elastica. Se, per esempio, in queste aree si osserva che la traiettoria del foro esce fuori dal cilindro di tolleranza in un tratto ancora lontano dall'obiettivo, invece di correggere in modo drastico il corso del pozzo si realizza un rientro graduale. Se, invece, l'area non è nota, tale operazione non è accettabile, in quanto non si sa quale potrebbe essere il comportamento delle formazioni nel prosieguo della perforazione. In prossimità dell'obiettivo, invece, il rispetto del raggio di tolleranza è vincolante in tutte le condizioni, pena il rischio di mancare l'obiettivo.

Sono state messe a punto varie tecnologie innovative che consentono di correggere le deviazioni in modo automatico e continuo senza dover interrompere la perforazione. Sono stati, infatti, sviluppati sistemi che, elaborando opportuni segnali inviati dalla superficie a fondo pozzo, permettono di modificare orientamento e inclinazione della batteria in tempo reale e continuo; tali tecniche, richiedendo maggiori investimenti economici, vanno scelte caso per caso in funzione degli obiettivi prefissati.

Particolare attenzione deve essere prestata alla progettazione e al controllo della fase superficiale di perforazione dei pozzi direzionati, soprattutto quando si tratti di pozzi di sviluppo perforati a partire dallo stesso cluster. In questo caso la distanza tra le teste pozzo in superficie è estremamente ridotta, andando dai 5 m per i pozzi a terra, dove lo spazio è leggermente maggiore, ai 3 m per quelli a mare; di conseguenza, elevati sono i rischi di collisioni tra i pozzi con le conseguenze facilmente immaginabili.

Proiezione orizzontale, proiezione verticale e configurazione del pozzo

Per procedere alla individuazione delle proiezioni orizzontale e verticale di un pozzo direzionato od orizzontale è necessario conoscere la posizione della postazione di superficie da cui partirà il pozzo e quella programmata dell'obiettivo o degli obiettivi, posizioni espresse in genere in coordinate geografiche, cioè in latitudine e longitudine, nonché le loro profondità verticali programmate.

La *proiezione orizzontale* (*pianta*) è definita da due parametri, vale a dire dalla direzione e dallo scostamento orizzontale del fondo pozzo rispetto al punto di partenza, rappresentato dal centro dello *slot* (tubo già infisso nel terreno a partire dal quale si inizierà a perforare quel dato pozzo); queste due grandezze, possono venire rappresentate in diversi modi, tra i quali i più comuni sono i seguenti:

Coordinate rettangolari metriche (*grid coordinates*). A partire dai valori di latitudine e longitudine dei punti di partenza e arrivo del pozzo, si calcolano le differenze angolari tra latitudini e longitudini che vengono poi trasformate, mediante apposite equazioni o tabelle, in lunghezze metriche. Con tale metodo, assumendo la postazione di superficie come l'origine di un sistema di assi cartesiani orientati verso Est e verso Nord, la coppia di coordinate metriche E_T e N_T che si ricava individua la posizione della proiezione orizzontale del punto di arrivo rispetto al punto di partenza.

Coordinate di campo (*field coordinates*). Le coordinate di campo, quelle di uso più comune, esprimono la posizione del punto di arrivo rispetto all'origine per mezzo della distanza r di detto punto dall'origine e dell'angolo β formato dal segmento che congiunge origine e punto d'arrivo con l'asse Nord-Sud. Tale angolo si calcola conoscendo le coordinate metriche, N_T ed E_T, determinate al punto precedente.

Coordinate polari (*polar coordinates*). Le coordinate polari dell'obiettivo P, detto polo, rispetto all'origine O, sono il raggio polare r, pari a quello espresso mediante le coordinate di campo, e l'azimut β, differenza fra 360° e l'angolo β, come determinato al punto precedente.

Una volta individuata la proiezione orizzontale, si passa alla *proiezione verticale* per definire la quale vengono, in genere, formulati diversi progetti, tutti in grado, almeno in linea teorica, di raggiungere l'obiettivo; ciascuno di essi sarà caratterizzato da varie combinazioni di valori della profondità del tratto iniziale verticale, del gradiente angolare dell'inclinazione e, quindi, del raggio di curvatura, dell'angolo di massima inclinazione raggiungibile, dell'eventuale decremento angolare, e della profondità alla quale è meglio impostare il rientro in verticale. La scelta di questi parametri non è solo un problema geometrico, ma deve essere dettata soprattutto da considerazioni tecniche ed economiche.

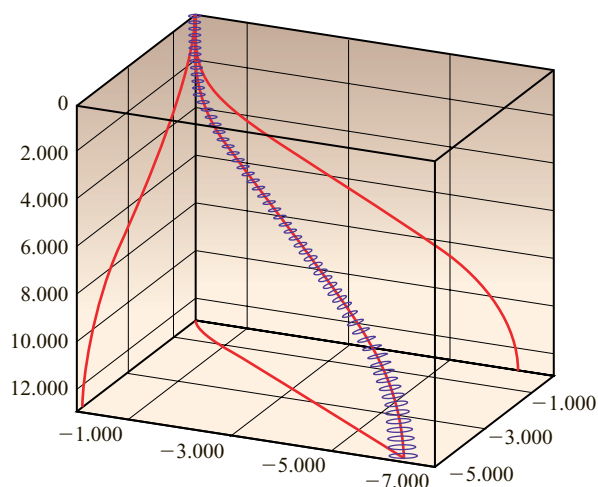



fig. 6. Rappresentazione tridimensionale della traiettoria espressa in piedi di un pozzo direzionato con indicazione dell'ellisse d'incertezza (Economides *et al.*, 1998).

I valori ottimali per l'angolo di massima inclinazione (30°), per i gradienti di incremento (1,5°-3,5°ogni 30 m) e decremento angolare (1,5°-2,5°ogni 30 m), per la scelta delle quote di tubaggio delle colonne, ecc., quando possibile, vanno rispettati nella progettazione; questo non sempre accade nella realtà, in particolare quando i parametri di deviazione determinano una soluzione obbligata. In particolare, la scelta dei gradienti di incremento e decremento angolare dell'inclinazione (se è previsto il rientro in verticale) deve soddisfare diversi requisiti: ci deve essere compatibilità geometrica con l'angolo di massima inclinazione previsto, con la profondità di inizio deviazione, con la profondità verticale del pozzo, con lo scostamento orizzontale programmato; devono essere limitati i problemi di perforazione, quali rischi di presa di batteria per incollamento, usura della batteria, formazione di chiavi e di *dog leg*. Deve, infine, essere consentito l'agevole passaggio nei tratti curvi delle colonne e degli attrezzi. Per quanto riguarda l'*aspetto geometrico*, noto lo scostamento orizzontale e la profondità verticale dell'obiettivo, una volta decisa la configurazione del foro (senza rientro in verticale, con rientro in verticale, orizzontale), l'angolo di massima inclinazione e la quota di KOP, i gradienti angolari di incremento e decremento dell'inclinazione risultano implicitamente definiti. In alternativa, stabiliti i gradienti angolari di incremento e decremento dell'inclinazione, si ricava l'angolo di massima inclinazione; nella maggior parte dei casi è proprio quest'ultimo approccio che viene preferito in quanto consente una maggiore possibilità di scelta. Per esempio, se è previsto di perforare un pozzo direzionato in rocce dove sono possibili prese di batteria per pressione differenziale e formazione di chiavi, se le rocce sono dure e abrasive, se ancora si devono fare discendere in pozzo colonne di elevato diametro e quindi molto rigide, è preferibile operare con gradienti angolari bassi rendendo più graduali e dolci i tratti curvi.

Il calcolo dell'angolo di massima inclinazione viene eseguito per via analitica con software dedicati, applicando uno dei vari approcci disponibili. Se il valore assunto per il KOP e l'angolo di massima inclinazione, calcolato a partire dai gradienti angolari stabiliti, sono giudicati accettabili e rispondenti alla buona prassi ingegneristica, si passa a definire in modo preciso tutti i parametri necessari per descrivere la traiettoria del foro. Se, per qualsiasi ragione, i valori dell'angolo di inclinazione e di inizio KOP fossero considerati inaccettabili o comunque problematici da conseguire, il calcolo può essere ripetuto per diverse combinazioni di parametri fino a giungere alla soluzione ritenuta più praticabile; soluzione che può configurare la scelta di un foro direzionato, con o senza rientro in verticale, superficiale o profondo, oppure di un pozzo orizzontale, singolo o multiplo.

Alla fine di questo processo, nel quale l'esperienza del progettista riveste un ruolo di grandissima importanza, vengono messe a disposizione dell'ingegnere di perforazione le proiezioni orizzontale e verticale che indicano la traiettoria 'ideale' che dovrà assumere il pozzo e i parametri geometrici che dovranno essere adottati nelle varie fasi di esecuzione del pozzo, direzionato od orizzontale che sia. La rappresentazione della traiettoria del pozzo in vista tridimensionale è di grande utilità quando si devono perforare più pozzi a partire da uno stesso cluster ed è fondamentale soprattutto nella parte alta dei pozzi quando le distanze tra l'uno e l'altro sono ridotte a pochi metri e i rischi di collisione sono alti. La traiettoria 'teorica' del pozzo verrà poi confrontata con quella reale, ricavata dall'interpretazione delle misure di deviazione, le quali introducono altre approssimazioni di cui si tiene debito conto mediante la costruzione dell'ellisse di incertezza (**fig. 6**).

Progetto del casing

Nella maggior parte dei casi le profondità di discesa delle colonne nei pozzi direzionati seguono gli stessi criteri adottati per i pozzi verticali, vale a dire a determinarle sono considerazioni sull'andamento dei gradienti di pressione, la presenza di formazioni fratturate o instabili, l'ubicazione dei livelli mineralizzati, i problemi di perforazione attesi. Particolare rilievo viene, però, ad assumere nella scelta delle quote di tubaggio, soprattutto nel caso di pozzi direzionati profondi e orizzontali, la valutazione dei rischi di presa della batteria, che può avvenire o per incastro (la batteria può essere spinta entro le già citate chiavi, con il rischio che essa, incastrandosi, non possa più essere estratta in superficie) o per incollamento

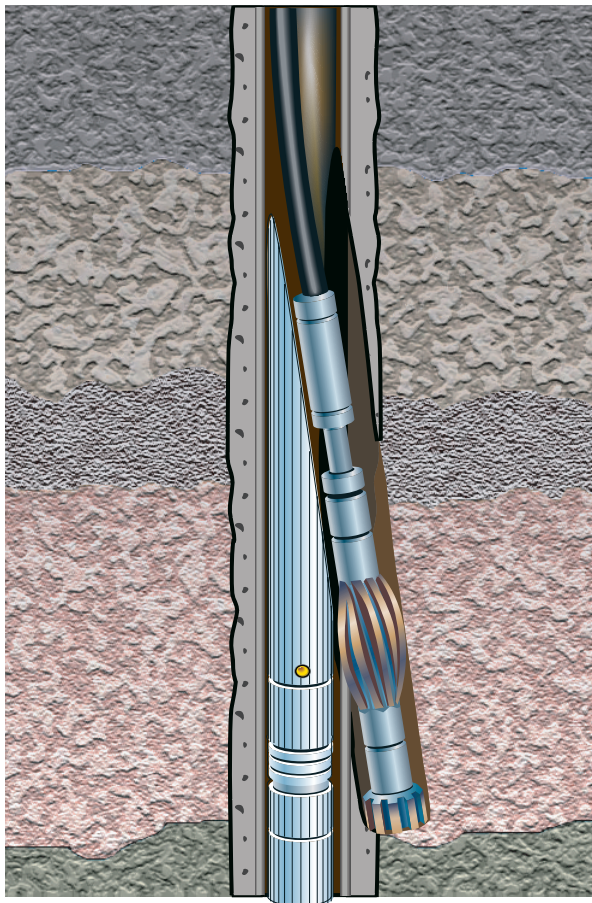



fig. 7. Impostazione della deviazione mediante whipstock (Bosworth *et al.*, 1998).

(la batteria nei pozzi direzionati ha la tendenza ad appoggiarsi sulla parte inferiore del foro e, se le formazioni sono molto permeabili e il fango non adeguato, la batteria può ‘incollarsi’ alla parete del foro senza possibilità di recupero); se questi rischi appaiono rilevanti, è buona pratica coprire con una colonna le curve di build-up e di drop-off il più rapidamente possibile.

Nel caso di pozzi perforati da un unico cluster, le colonne superficiali vengono fatte discendere, in genere, oltre che distanziate tra di loro nel piano orizzontale anche a profondità leggermente sfalsate con lo scopo, da un lato, di ridurre le interferenze che l’acciaio delle colonne può causare sulla corretta rilevazione dei parametri di deviazione e, dall’altro, di minimizzare i rischi di collisione tra i vari pozzi.

Scelta del fango

La scelta del fango per un pozzo direzionato deve tener conto di alcune necessità fondamentali, in particolare minimizzare il rischio di incollamento della batteria. A tale scopo occorre, da un lato, mantenere il peso del fango il più basso possibile compatibilmente con la situazione delle pressioni in gioco e, dall’altro, formularne adeguatamente la composizione. L’utilizzo di additivi specifici e l’ottimizzazione delle caratteristiche reologiche e chimico-fisiche di un fango consentono, inoltre, di minimizzare gli attriti tra foro e batteria (in questo caso si addizionano al fango opportuni lubrificanti) e i rischi di presa per pressione differenziale causati dal processo di filtrazione, poiché la creazione di un pannello sottile, elastico e impermeabile (per pannello si intende quello strato di particelle solide presenti nel fango che si deposita sulle pareti del pozzo durante il processo di filtrazione) impedisce che le aste vengano spinte, ‘incollandosi’ contro le pareti del foro. Entrambi i problemi possono essere sensibilmente ridotti utilizzando fanghi a emulsione invertita o a base d’olio; in questo caso è opportuno fare una valutazione economica sulla convenienza di fanghi così costosi e sui problemi ambientali che essi possono porre in funzione delle caratteristiche ecologiche dell’area in questione.

3.2.3 Metodi per l’impostazione e la rilevazione della deviazione

Impostazione della deviazione

I sistemi per l’impostazione e l’esecuzione della deviazione sono diversi e sono stati molto perfezionati nel corso degli ultimi tempi, in particolare da quando ha preso piede l’esecuzione di pozzi orizzontali extended reach o di forma particolare; si è, infatti, passati dall’impiego del whipstock e del jetting all’uso sistematico dei motori di fondo, degli *steerable systems* e del geosteering.

Impostazione mediante whipstock. Il whipstock (**fig. 7**) è stato l’attrezzo più comunemente utilizzato per molti decenni nell’impostazione della deviazione; si tratta essenzialmente di un attrezzo a forma di cuneo della lunghezza di circa 6 m munito, all’estremità superiore, di un collare all’interno del quale si inserisce uno scalpello di diametro inferiore rispetto a quello del foro entro il quale verrà eseguita la deviazione (per esempio, si utilizza uno scalpello da 6" in un foro da 8 e 1/2"). Al di sopra dello scalpello si avvita uno stabilizzatore e poi la batteria di aste. Il sistema scalpello-batteria di perforazione è reso inizialmente solidale al whipstock da una vite tranciabile per consentirne la discesa in pozzo; una volta arrivato al fondo del pozzo, cioè alla profondità cui deve iniziare la deviazione, l’attrezzo viene orientato nella direzione nella quale dovrà procedere il pozzo. Stabilita la direzione corretta della faccia del whipstock, questo viene infisso nel terreno mediante un opportuno peso che causa anche il tranciamento della vite di arresto; in tal modo le aste sono libere di ruotare mentre il whipstock sta fermo sul fondo. A causa della rotazione

impressa alla batteria, lo scalpello scorre lungo il cuneo andando nella direzione impostata producendo un foro di diametro inferiore rispetto al diametro originale del pozzo. Dopo aver perforato in questo modo circa 3-4 m di foro, il sistema aste-stabilizzatore-whipstock-scalpello viene recuperato in superficie e si fa discendere in pozzo un allargatore che porta il diametro del foro al valore originario. Inizialmente l'orientamento del whipstock rispetto al Nord veniva effettuato mediante l'uso di un cannocchiale: la faccia dell'attrezzo veniva diretta in superficie verso un punto fisso di riferimento; su ciascuna asta della batteria, in fase di discesa, venivano praticati segni di riconoscimento traguardando attraverso il cannocchiale il punto di riferimento prefissato così da poter sempre conoscere la posizione della faccia del whipstock. Una volta arrivata al fondo, la batteria veniva fatta ruotare fino ad avere la faccia dell'attrezzo orientata nella direzione voluta e solo a questo punto esso veniva infisso nel terreno. Tale metodo, piuttosto macchinoso e approssimativo, è stato successivamente superato introducendo nella batteria di perforazione al di sopra del whipstock una riduzione angolata, detta *bent sub*, dotata di una guida alloggiata in un manicotto che può ruotare ed essere, quindi, fissato nella direzione voluta e la cui posizione rispetto al Nord è nota, come pure deve essere nota quella della faccia del whipstock rispetto alla guida. Quando la batteria ha raggiunto il fondo pozzo, si fa discendere all'interno delle aste uno strumento per la rilevazione dell'inclinazione e direzione del foro (per esempio, un *single shot*), munito di una scarpetta guida che andrà a inserirsi in un apposito alloggiamento praticato nella riduzione angolata. Lo sviluppo della fotografia della bussola del *single shot* metterà in evidenza la tacca di riferimento della guida rispetto al Nord e quindi rispetto alla posizione della faccia del whipstock. A questo punto si procederà a ruotare la batteria dell'angolo necessario ad allineare la faccia dell'attrezzo con la direzione di progetto del pozzo. Questo sistema di orientamento della batteria è impiegato nell'esecuzione di pozzi che non presentano particolari difficoltà o dei quali si vogliono contenere i costi di esecuzione.

Impostazione mediante jetting. Il metodo dell'orientamento mediante jetting (**fig. 8**) è stato ampiamente utilizzato fin verso la fine degli anni Ottanta, quando è stato sostituito da nuove tecnologie; trova comunque ancora un certo campo di applicazione in pozzi non particolarmente impegnativi in quanto consente, come il precedente, un apprezzabile contenimento dei costi. Il jetting è basato sull'azione di scavo del terreno prodotta da un

A B C

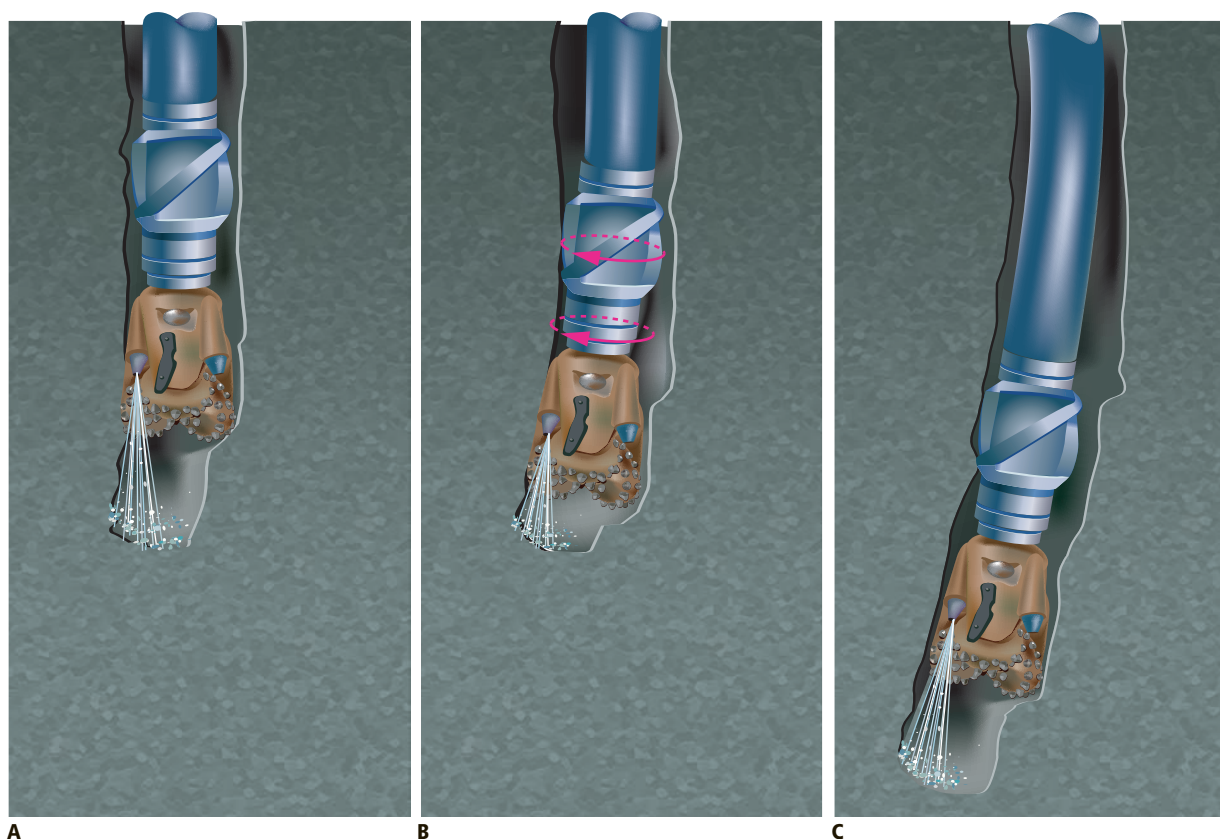



fig. 8. Impostazione della deviazione mediante jet bit: A, fase iniziale di jetting con incremento dell'angolo di deviazione; B, avanzamento dello scalpello in rotazione; C, fase successiva di jetting per un ulteriore incremento dell'angolo di deviazione.

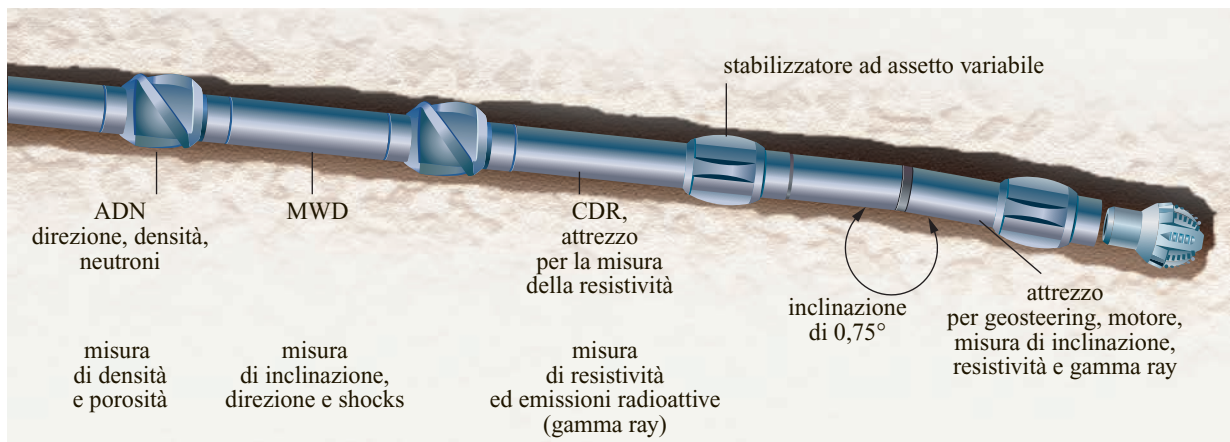



fig. 9. Tipica composizione di un sistema impiegato in operazioni di geosteering (Allen *et al.*, 1997).

getto di fango ad alta pressione che esce dalle dusi dello scalpello ed è adatto, soprattutto, per terreni superficiali molto teneri e facilmente erodibili. La batteria di perforazione che si utilizza per tale scopo termina con uno scalpello convenzionale, nel quale due dusi sono cieche e attraverso la terza, di elevato diametro (3/4"), esce il fango; al di sopra sono un primo stabilizzatore (*near bit stabilizer*), la riduzione angolata (*bent sub*), due aste amagnetiche (dette *Monel*), un altro stabilizzatore e, infine, la successione di aste pesanti e aste normali. In superficie, prima della discesa della batteria in pozzo, si procede ad allineare la guida del manicotto inserito nel *bent sub* con la duse di elevato diametro e poi, una volta che il sistema è arrivato al fondo, se ne rileva, mediante *single shot* come nel caso in cui viene usato il whipstock, l'orientamento; la batteria verrà quindi ruotata dell'angolo necessario per posizionare la duse aperta dello scalpello nella direzione di progetto. Con la batteria mantenuta ferma, si scarica sullo scalpello tutto il peso disponibile così da far lavorare il *near bit stabilizer* come fulcro, obbligando lo scalpello ad aumentare l'angolo di inclinazione e si fanno funzionare le pompe in modo da creare all'uscita della duse un getto di elevata pressione e velocità in grado di produrre qualche metro di avanzamento; la curva di build-up si costruisce così, alternando l'azione di jetting con quella rotary tradizionale.

Impostazione mediante turbina. Prima della diffusione sistematica dei motori di fondo di tipo volumetrico, nell'impostazione della deviazione si ricorreva abitualmente all'uso della turbina, metodologia attualmente limitata solo a casi particolari. Al di sopra della turbina viene montato il *bent sub*; tale riduzione ha la funzione di creare un angolo tra l'asse della batteria di perforazione e l'asse del sistema turbina-scalpello: sono disponibili riduzioni con angoli di 1°, 1,5° e 2°. L'impostazione della deviazione avviene in modo analogo a quanto indicato in precedenza col jetting. Una volta che la turbina ha raggiunto il fondo viene rilevata la posizione dell'asse riduzione-turbina mediante *single shot* e, una volta orientato il sistema nella direzione voluta, mantenendo la batteria ferma, si azionano le pompe iniziando a perforare. Con l'uso della turbina ruota soltanto la parte terminale del sistema di perforazione e non tutta la batteria: alla perforazione in rotary (*rotating mode*) si sostituisce la perforazione in sliding, vale a dire che la batteria viene fatta 'scivolare' in pozzo (*sliding mode*). L'utilizzo delle turbine richiede una buona conoscenza dell'area in cui si opera poiché questa può avere una forte reazione torsionale che, se non debitamente presa in considerazione, può far andare il pozzo in tutt'altra direzione rispetto a quanto programmato. Se si sta impostando la deviazione con la turbina e non si ha a disposizione un sistema che fornisce i dati di deviazione in tempo reale, si conoscerà l'andamento effettivo del foro solo dopo aver perforato un certo numero di metri, quando il dispositivo di rilevazione della direzione viene riportato in superficie; non sono rari i casi in cui è necessario eseguire un tappo di cemento e reimpostare la deviazione.

Un notevole progresso nella perforazione di pozzi direzionati e orizzontali si è avuto abbinando alla turbina sistemi di rilevazione della deviazione in tempo reale; i sistemi iniziali prevedevano il montaggio al di sopra della turbina e della riduzione angolata di un insieme di accelerometri e magnetometri, situati in un apposito alloggiamento posto in vicinanza del *bent sub*, collegati in superficie mediante cavo elettrico. Con questa tecnica si poteva controllare in tempo reale in quale direzione stava dirigendosi il pozzo e, quindi, bilanciare gli effetti della turbina. Un tale sistema aveva, però, il grande svantaggio di dover utilizzare aste equipaggiate con un cavo elettrico, il che rendeva le operazioni piuttosto difficoltose e costose. Un miglioramento si è avuto sostituendo al cavo un sistema di trasmissione,

come quello incorporato nelle attrezzature costituenti il MWD (Measurement While Drilling) e il LWD (Logging While Drilling), che consente l'invio dei dati in superficie sotto forma di impulsi di pressione trasmessi dal fango in circolazione.

Impostazione mediante motore di fondo. Al posto delle turbine, negli ultimi anni, si è preferito utilizzare motori idraulici volumetrici (Positive Displacement Motors, PDM), che si sono dimostrati più adatti delle turbine per le operazioni di deviazione in considerazione del più basso numero di giri, dell'elevato valore di coppia e della semplicità di costruzione, con sensibile riduzione dei costi operativi e più agevole realizzazione della deviazione; i motori utilizzati sono motori di tipo rotativo (v. cap. 3.1).

Steerable systems e geosteering. L'ultima generazione di attrezzature, che va sotto il nome di *steerable systems*, è, dunque, costituita da un PDM (o anche da una turbina) all'estremità inferiore del quale, appena sopra lo scalpello, è montata la riduzione angolata; sopra il PDM vengono installate le attrezzature MWD che forniscono in tempo reale dati di pertinenza del perforatore (come inclinazione, direzione, pressione, temperatura, peso effettivo sullo scalpello, sollecitazione di torsione, ecc.), o attrezzature LWD che permettono l'invio in superficie, oltre alle informazioni prima citate, anche di dati di natura prettamente geologica (per esempio, il gamma ray log, i log di resistività, di densità, sonico, ecc.). L'abbinamento di sensori che forniscono informazioni sull'andamento della traiettoria del pozzo in tempo reale e in modo continuo, con log che caratterizzano le formazioni da un punto di vista geologico e giacimentologico, consentendo (ed è proprio il termine giusto) di navigare nel sottosuolo secondo il percorso più opportuno per raggiungere gli obiettivi prefissati, va sotto il termine di geosteering (**fig. 9**).

Con simili configurazioni di batteria si può impostare e realizzare tutta la curva a inclinazione crescente, perforare il tratto a inclinazione costante ed eventualmente eseguire anche la curva di rientro in verticale senza mai estrarre lo scalpello (sempre che, logicamente, non sia necessario cambiarlo per avvenuta usura). La perforazione avviene in sliding mode e quindi mentre la parte terminale della batteria è tenuta in rotazione, la parte soprastante il PDM è tenuta ferma e fatta scivolare lungo la traiettoria del foro man mano che lo scalpello avanza, incrementando l'angolo di deviazione per mezzo della riduzione angolata frapposta tra PDM e scalpello. In questa fase, ogni volta che l'operatore lo richiede il MWD o il LWD invia in superficie i dati di deviazione e geologici permettendo così di conoscere esattamente i parametri di deviazione del pozzo e le caratteristiche della formazione e di intervenire per apportare le correzioni ritenute più opportune. Raggiunto l'angolo di inclinazione desiderato si prosegue l'approfondimento del pozzo mettendo in rotazione la batteria di perforazione. Se in questa fase, in cui l'inclinazione del pozzo viene mantenuta costante, si dovessero rendere necessarie delle correzioni perché il foro sta andando in una direzione non voluta oppure sta cambiando d'inclinazione, la rotazione della batteria verrebbe sospesa, il PDM verrebbe riorientato e si perforerebbe con batteria ferma fino a che non si ripristinino i valori di inclinazione e direzione programmati. Un eventuale rientro in verticale si realizzerà con la stessa tecnica sopra descritta. Questa tecnologia trova anche largo impiego nell'esecuzione dei pozzi orizzontali in considerazione della grande flessibilità di navigazione che gli *steerable systems* consentono, in particolare quando si perforano strati di spessore non elevato e sia fondamentale tenersi a debita distanza sia dalla cappa di gas che dalla tavola d'acqua.

Altri sistemi. I sistemi di ultima generazione sono ancora più sofisticati in quanto la riduzione angolata può essere sostituita da attrezzature più complesse da un punto di vista costruttivo, ma molto più efficaci nel controllo di inclinazione e direzione del pozzo; vengono utilizzati, per esempio, stabilizzatori le cui lame possono essere regolate facendole fuoriuscire o rientrare nel loro alloggiamento per mezzo di comandi inviati dalla superficie; in tal modo esse esercitano contro la formazione la forza necessaria a indirizzare lo scalpello nella direzione voluta e quindi permettono di variarne la traiettoria a piacimento. Queste attrezzature permettono di perforare in rotating mode e con PDM pozzi deviati molto complessi; anche se si rendono necessarie consistenti e frequenti modifiche della traiettoria del pozzo, non è necessario procedere all'estrazione della batteria per modificarne la composizione; inoltre, l'azimut e l'angolo di inclinazione possono essere variati anche nelle fasi di build-up e drop-off con indubbi vantaggi sia sotto l'aspetto tecnico che economico.

Altre soluzioni ancora più recenti prevedono la possibilità di perforare in *rotating mode*, sempre con sistemi guidabili, anche tratti orizzontali con maggiori velocità di avanzamento rispetto alla perforazione in *sliding mode,* facendo uso di attrezzature di fondo costituite, per esempio, da un albero di trasmissione piuttosto lungo e posto immediatamente al di sopra dello scalpello e che può flettersi per l'azione di due camme controrotanti; è così possibile orientare lo scalpello nella direzione voluta posizionando opportunamente le camme. Tramite impulsi di pressione del fango si inviano comandi a fondo pozzo per modificare la posizione delle camme e si ricevono segnali di conferma in superficie dell'avvenuta nuova impostazione dell'inclinazione e della direzione. Tali sistemi possono essere utilizzati anche nei casi in cui gli stabilizzatori a lame regolabili non sono utilizzabili, come per esempio, nei casi di fori fortemente 'scavernati' nei quali le lame dello stabilizzatore non sono in grado di venire a contatto con le pareti del foro.

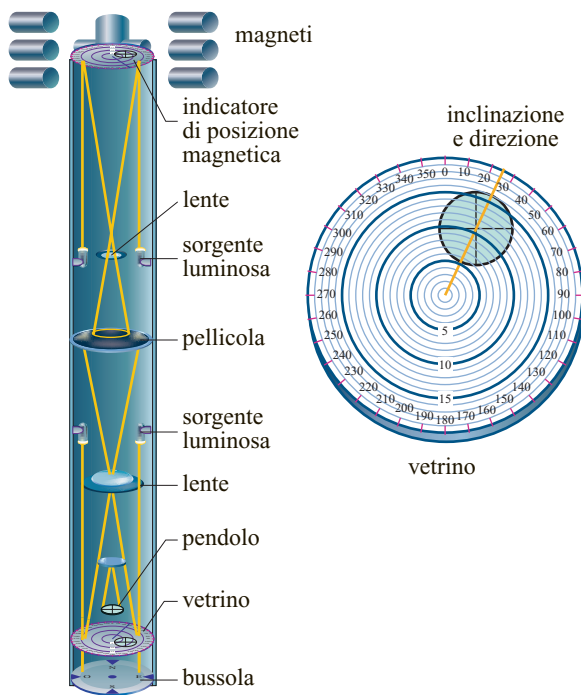



fig. 10. Schema di funzionamento di un'apparecchiatura *single shot*.

Metodi di rilevazione dell'inclinazione e della direzione di un pozzo direzionato

Una volta che il pozzo deviato od orizzontale è in fase di esecuzione è fondamentale determinare nel tempo più breve possibile la sua inclinazione e la sua direzione; ciò è tanto più importante quanto più complessa è la configurazione del pozzo, più piccolo il raggio di tolleranza, più problematiche da perforare le formazioni, più stringenti le esigenze di sicurezza.

Le apparecchiature di rilevazione dei dati di deviazione sono abbastanza numerose e si differenziano, oltre che per l'ordine con cui sono apparse, per la precisione nelle misure, per la maggiore o minore complessità nel loro impiego, per il contesto in cui sono inserite e, in ultima analisi, per il loro costo. Le apparecchiature maggiormente utilizzate nell'industria petrolifera sono: il *single shot*, il *multi shot*, gli accelerometri e i magnetometri, i giroscopi.

Il single shot. Il *single shot* è stato il primo strumento a essere utilizzato sistematicamente per la rilevazione dell'inclinazione e della direzione; nella sua variante più comune (**fig. 10**) è costituito da un timer, che viene regolato in superficie, da un pendolo, che dà la misura dell'inclinazione del foro, e da una bussola, che fornisce la direzione; una macchina fotografica scatta una foto del sistema bussola-pendolo al tempo fissato dall'operatore col timer. Tra la bussola e il pendolo è frapposto un disco in vetro sul quale sono incisi numerosi anelli concentrici che hanno lo scopo di misurare l'inclinazione del foro. Il tutto viene disposto all'interno di un contenitore amagnetico (per evitare interferenze con la bussola) appesantito da una barra; il contenitore può essere lanciato oppure fatto discendere al fondo del pozzo mediante cavo all'interno di un'asta anch'essa amagnetica.

Le operazioni di rilevazione dei parametri di deviazione sono le seguenti: viene impostato l'istante di scatto della fotografia col timer tenendo conto della profondità del pozzo, della sua inclinazione e della densità del fango e, quindi, della velocità con cui l'attrezzo si muoverà all'interno delle aste e giungerà in sede. Più il pozzo è profondo, più è inclinato e più elevata è la densità del fango maggiore sarà il tempo che il contenitore impiegherà per raggiungere la sede di misura al fondo. Quando si pensa che l'apparecchiatura sia arrivata alla meta si ferma la batteria di perforazione, che nel frattempo è stata mantenuta in leggera rotazione per evitare problemi di presa e si attende che venga scattata la fotografia; su quest'ultima rimangono impresse l'immagine dell'ago della bussola, da cui si risale alla direzione del pozzo, e la proiezione dell'ombra del pendolo, da cui si risale all'inclinazione; sulla fotografia è inoltre indicato il *tool face*, vale a dire la posizione rispetto al Nord del sistema presente in pozzo. Il contenitore viene quindi ritirato in superficie, o al momento dell'estrazione dello scalpello, nel caso in cui esso sia stato lanciato, o recuperato con pescatore fatto discendere in pozzo con un cavo. Ricavati i valori di inclinazione e direzione (da correggere, essendo riferita al Nord magnetico, tenendo conto della declinazione magnetica della zona), se il corso seguito dal pozzo si discosta dal programma previsto, si hanno a disposizione tutti gli elementi per intervenire in tempi relativamente brevi.

Il multi shot. Una variante del *single shot* è rappresentata dal *multi shot*, che utilizza la stessa apparecchiatura del primo, con la differenza che esso dispone di una macchina fotografica con pellicola da 8 mm in grado di effettuare un numero elevato di fotografie; la macchina fotografica viene attivata da un timer che svolge la pellicola e attiva la lampada, alimentata da una batteria, per illuminare il dispositivo di misura. La sequenza operativa, attivata dal timer, prevede scatti stabiliti in funzione del numero di soste previste e del tempo richiesto per portare l'apparecchio da una profondità all'altra. Così, con una sola discesa si acquisiscono tutti gli elementi per ricostruire traiettoria, posizione e scostamento del foro in funzione della profondità. Un tale sistema di rilevazione dell'inclinazione e della direzione non è del tutto compatibile con l'impostazione e realizzazione di un pozzo direzionato; infatti, il *multi shot* può venir impiegato o per infittire misure precedentemente eseguite con il *single shot*, oppure alla fine di una certa fase, anche di un pozzo verticale, per avere una conoscenza

più precisa dell'ubicazione del fondo pozzo per fini di sicurezza.

Inclinometri, accelerometri, magnetometri. Un progresso si è registrato con gli strumenti in cui la bussola è stata sostituita da un insieme di tre magnetometri per la misura della direzione, e il pendolo da tre inclinometri o da tre accelerometri per la determinazione dell'inclinazione. I tre inclinometri sono disposti uno ortogonale all'altro e sono anche compensati per gli spostamenti della sonda all'interno del pozzo; essi consistono in una soluzione elettrolitica che riempie per metà lo spazio esistente fra due conduttori posti alle estremità opposte di un contenitore di vetro a forma di disco. Se il contenitore ruota, inclinandosi, la soluzione elettrolitica si sposta determinando una variazione della resistenza elettrica fra i due conduttori, proporzionale all'angolo di inclinazione. Gli accelerometri, che misurano il valore del campo gravitazionale terrestre, sono anch'essi in numero di tre, generalmente di tipo piezoelettrico, e posti a 90° l'uno rispetto all'altro; gli accelerometri, alloggiati in un contenitore, rilevano la posizione e lo spostamento della massa di un pendolo, che, per effetto dell'inclinazione, si sposta al variare della posizione assunta dal contenitore stesso; la massa viene riportata nella posizione iniziale da un servomotore: l'energia assorbita per effettuare questa manovra è proporzionale all'entità dell'inclinazione.

La direzione viene misurata mediante tre *magnetometri*, posti ortogonalmente l'uno rispetto all'altro, che rilevano l'intensità e la direzione del campo magnetico terrestre. Tali strumenti fanno riferimento, per la misura della direzione, al campo magnetico terrestre, e va quindi tenuto conto della declinazione del campo magnetico locale; sebbene essi possano essere impiegati nella maggior parte dei pozzi, presentano, però, delle limitazioni in particolare quando si devono fare rilevazioni all'interno di colonne oppure si è in presenza di campi magnetici locali anomali. Tutte queste considerazioni hanno portato alla messa a punto di sistemi di rilevazione della direzione di tipo non magnetico.

I giroscopi. Alla categoria dei sistemi di rilevazione non magnetici, appartengono i giroscopi che, oltre ad assicurare un'elevatissima precisione, non risentono degli effetti di campo magnetico sui materiali delle aste e del casing; di solito essi si usano largamente sia in fase di perforazione di pozzi direzionati e orizzontali che nella perforazione di pozzi di infilling, cioè di pozzi che dovranno essere inseriti in un reticolo di pozzi preesistenti per i quali i 'dati di campo', in particolare i dati di deviazione, sono assenti o parziali; spesso, infatti, per sfruttare meglio vecchi campi, è necessario perforare nuovi pozzi, detti appunto di infilling, i quali potrebbero interferire e collidere con i pozzi già presenti. In questo caso si conducono delle campagne di monitoraggio dei vecchi pozzi per stabilire con estrema precisione la loro ubicazione e, quindi, decidere le traiettorie che potranno assumere i nuovi pozzi.

Il principio di base del giroscopio è abbastanza semplice: esso consta di un rotore, in rapida rotazione (fino a 40.000 giri/min) attorno a un asse, a sua volta montato su di una incastellatura più o meno complessa, tramite due sospensioni cardaniche, di cui una esterna e l'altra interna; il rotore può muoversi liberamente rispetto all'incastellatura, assumendo qualsiasi orientamento relativo e ha la proprietà di mantenere l'orientamento iniziale grazie all'inerzia della sua massa e all'elevata velocità angolare. Le parti costruttive essenziali di un giroscopio (**fig. 11**) sono, dunque, un rotore, un sistema di sospensioni cardaniche, un sistema di ancoraggio esterno delle sospensioni (l'incastellatura), un sistema per la misura dello spostamento angolare tra il sistema di ancoraggio esterno e il sistema di sospensioni cardaniche e, infine, un torsiometro per compensare certi tipi di errore e controllare il fenomeno della precessione. Un fattore da tenere in considerazione è la 'deriva apparente' del rotore causata dall'influenza della rotazione terrestre: tale deriva varia con la latitudine, passando da circa 15°/h ai poli fino ad annullarsi all'equatore.

I *giroscopi di prima generazione* utilizzavano, di solito, un sistema convenzionale formato dalle due sospensioni cardaniche, esterna e interna, con due possibilità di movimento dalle quali si derivava la direzione del pozzo; l'inclinazione era, invece, fornita da un filo a piombo situato all'interno del dispositivo per la misura angolare. Una piccola macchina fotografica, regolata da un timer, eseguiva fotografie al filo a piombo

sistema di sospensione cardanica
sistema di misura dello spostamento angolare
rotore
sistema di ancoraggio esterno
sospensione cardanica
torsiometro
trasduttore di posizione angolare

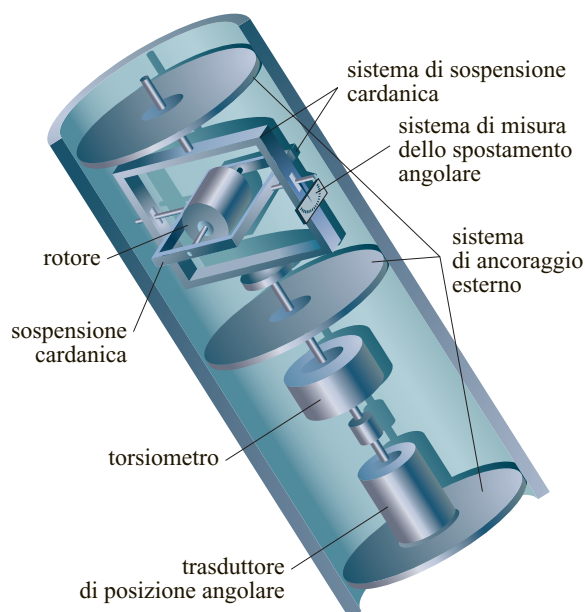
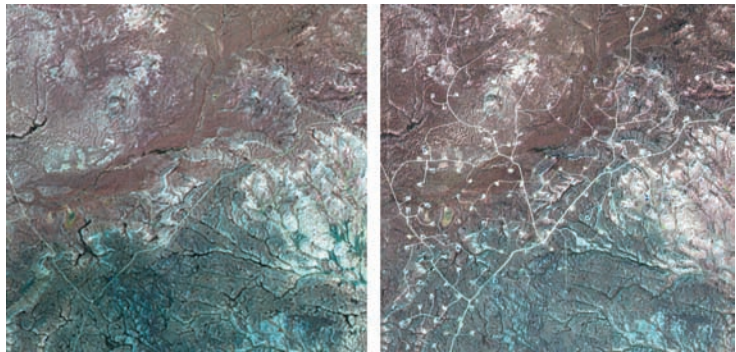



fig. 11. Schema di funzionamento di un giroscopio per la rilevazione di inclinazione e direzione in pozzi direzionati e orizzontali.

fig. 12. L'area dello Jonah Field, Wyoming, USA, ripresa dal satellite Landsat in due momenti successivi della vita del campo: a sinistra, come appariva l'area il 27 agosto 1986, prima dello sviluppo del campo; a destra, come appariva il 18 ottobre 2002 dopo la perforazione di circa 400 pozzi. L'esecuzione di pozzi orizzontali avrebbe consentito di ridurre significativamente l'impatto ambientale cui l'area è stata sottoposta (SkyTruth).

sovrapposto al quadrante per la misura della direzione; per ottenere buoni risultati lo strumento doveva essere disposto secondo una direzione nota prima di essere fatto scendere in pozzo.

I *giroscopi di seconda generazione* permettevano una lettura dei dati direttamente in superficie, eliminando la macchina fotografica e il timer; la sonda era alimentata via cavo ed era collegata con un computer posto in superficie, il quale controllava le prestazioni della sonda acquisendo e stampando i dati man mano che venivano rilevati: per la misura dell'inclinazione si usavano degli accelerometri, mentre la direzione era fornita dal sistema convenzionale, cioè dal giroscopio con due possibilità di movimento.

La *terza generazione di giroscopi* offre delle prestazioni ancora superiori e un grado di sofisticazione ancora maggiore. In alcuni sistemi non è necessario orientare lo strumento in superficie prima di farlo scendere in pozzo. Altri sistemi sono costituiti da una piattaforma a quattro sospensioni cardaniche che permette il movimento della cassa esterna in ogni direzione senza che venga disturbata la posizione del rotore. Altri sistemi, infine, consentono, dopo aver orientato l'asse del rotore al Nord, di mantenere automaticamente tale direzione e la posizione orizzontale.

Ancora di più recente concezione sono i *giroscopi ottici*, che in pratica non hanno alcuna parte mobile, nonché i sistemi basati sull'invio di un raggio di luce proveniente da una sorgente posta, per esempio, all'estremità di una batteria di aste e diretto verso un obiettivo posizionato alla loro estremità; l'inflessione cui è soggetta la batteria provoca la deflessione del raggio di luce e questa viene convertita in variazione d'inclinazione e direzione.

Trasmissione dati. I giroscopi e l'insieme degli accelerometri-magnetometri di ultima generazione sono parti dei sistemi più avanzati per il controllo della deviazione di un pozzo, come quelli rappresentati dagli *steerable systems*. Questi sistemi, come già visto, consentono di intervenire sulle caratteristiche direzionali di un pozzo senza estrarre la batteria di perforazione, grazie anche a sistemi di trasmissione dei dati in superficie, permettono di conoscere in tempo reale l'esatta traiettoria che il foro sta seguendo. I sistemi di trasmissione dei dati maggiormente impiegati al giorno d'oggi sono il MWD e il LWD, che non hanno bisogno di cavi per collegare la superficie al fondo pozzo; questi strumenti utilizzano le variazioni di pressione di pompaggio del fango, create mediante apertura e chiusura di apposite valvole installate nell'asta amagnetica che le ospita: i dati di accelerometri, magnetometri, giroscopi per la rilevazione dell'inclinazione, della direzione e del *tool face*, nonché i dati delle apparecchiature per la registrazione dei log di resistività, gamma ray, neutron, densità, temperatura e pressione del fango, ecc., vengono inviati, secondo logica binaria attraverso la colonna di fango, in superficie, dove vengono captati da un trasduttore di impulsi che rileva anche le più piccole variazioni di pressione determinate dall'apertura o chiusura delle valvole di fondo; gli impulsi di pressione vengono poi decodificati da un computer. Esistono anche sistemi che trasmettono i dati, anziché attraverso il fango, per mezzo di onde elettromagnetiche a bassa frequenza che si propagano attraverso il terreno fino a giungere in superficie dove vengono captate e decodificate. I vantaggi del sistema MWD elettromagnetico sono i seguenti: è possibile trasmettere e ricevere i segnali nei due sensi da fondo pozzo in superficie e viceversa anche in assenza di circolazione del fango (questo aspetto può essere di grande importanza quando si perfora in perdita totale di circolazione); è elevata la velocità di trasmissione per cui i segnali si possono ricevere ogni 1-2 minuti e bastano pochi secondi per trasmettere ogni parametro; e nel complesso tutto il sistema è più semplice. Questi aspetti positivi sono, però, inficiati dal fatto che il sistema risente molto della profondità, in particolare quando i segnali devono viaggiare attraverso formazioni molto resistive, per cui c'è il rischio che le informazioni trasmesse non arrivino a destinazione.

3.2.4 Conclusioni

Da quanto detto appare chiaro come la perforazione di pozzi direzionati e orizzontali, anche di grande complessità, sia oggigiorno supportata da una vasta gamma

di tecnologie (alcune delle quali ancora in fase di evoluzione e perfezionamento), che la rendono applicabile in tutte le situazioni per quanto difficili e impegnative. È altresì evidente come l'esecuzione, soprattutto di pozzi orizzontali extended-reach con scostamenti di diversi chilometri, abbia delle implicazioni notevoli non solo sulle capacità produttive di ogni singolo pozzo, che possono essere incrementate, e in misura notevole, rispetto a un pozzo verticale o deviato convenzionale, e quindi sui costi di sviluppo di un campo, ma anche sotto l'aspetto ambientale; alcune legislazioni (in particolare negli USA) impongono di valutare prioritariamente l'esecuzione di pozzi direzionati od orizzontali nello sviluppo di un giacimento proprio nell'intento di ridurre l'impatto ambientale delle operazioni (**fig. 12**). Un minor numero di pozzi, ubicati anche a grande distanza da aree sensibili e protette, comporta una riduzione significativa delle infrastrutture necessarie a sviluppare e tenere in produzione un campo, quali piazzole di perforazione, strade di servizio, aree di sosta, mezzi di trasporto; tutto ciò comporta una minore pressione sull'area con grandissimi benefici per l'ambiente.

Bibliografia generale

Deidda R. (2001) *Rilevazione dei pozzi direzionati. Progettazione, sistemi di calcolo della traiettoria, attrezzature di deviazione*, Eni-Divisione E&P.

Downton G. *et al*. (2000) *New direction in rotary steerable drilling*, «Oilfield Review», 12,18-29.

Giacca D., Mazzei S. (1985) *Tecniche e tecnologie di perforazione*. *Manuale di perforazione direzionata*, Agip.

Killeen P.G. *et al*. (1995) *Surveying the path of boreholes. A review of orientation methods and experience*, in: *Proceedings of the 6th international Mineral and Geotechnical Loggings Society symposium on borehole geophysics for minerals, geotechnical and groundwater applications*, Santa Fe (NM), 22-25 October.

Molvar E.M. (2003) *Drilling smarter. Using directional drilling to reduce oil and gas impacts in the intermountain West*, Laramie (WY), Biodiversity Conservation Alliance.

Bibliografia citata

Allen F. *et al.* (1997) *Extended-reach drilling. Breaking the 10-km barrier*, «Oilfield Review», 9, 32-47.

Bosworth S. *et al*. (1998) *Key issues in multilateral technology*, «Oilfield Review», 10, 14-28.

Economides M.J. *et al.* (edited by) (1998) *Petroleum well construction*, Chichester-New York, John Wiley.

Fraija J. *et al*. (2002) *New aspects of multilateral well construction*, «Oilfield Review», 14, 52-69.

Diego Giacca

Eni - Divisione E&P
San Donato Milanese, Milano, Italia

3.3

Misure e analisi in pozzo

3.3.1 Introduzione

Gli ingegneri e i geologi che studiano e ricercano gli idrocarburi dispongono di numerose tecniche di misurazione e di analisi da effettuare nel pozzo per indagare le caratteristiche del sottosuolo, in particolare quelle relative agli strati che si ritengono sedi potenziali di giacimenti di queste sostanze. Alcune di queste tecniche sono di tipo diretto, perlopiù impiegate nell'esame di campioni prelevati durante la perforazione (carote di fondo, carote di parete, detriti o frammenti di perforazione, fluidi, ecc.); altre, invece, sono di tipo indiretto, e vengono utilizzate nella registrazione in pozzo di parametri fisici, allo scopo di risalire – attraverso opportune correlazioni e tarature – alle stesse grandezze misurabili per via diretta.

In generale, le misurazioni fatte nei pozzi riguardano un'ampia varietà di grandezze che possono essere litologiche, paleontologiche, geometriche (profondità, spessore, inclinazione di strati, ecc.), oppure fisiche (pressione, temperatura, tipo di fluido, densità, viscosità, radioattività naturale e/o indotta, velocità delle onde sismiche, resistività elettrica, propagazione elettromagnetica, attenuazione acustica, rilassamento magnetico nucleare, ecc.). Queste misurazioni, che in molti casi richiedono l'applicazione di tecnologie avanzate, incidono in maniera sensibile sui costi totali e pertanto devono essere eseguite e interpretate con estrema attenzione, soprattutto se si sta operando in un pozzo di tipo esplorativo.

3.3.2 Controllo dei parametri di perforazione e sorveglianza geologica: mud logging

Le prime misurazioni eseguite in pozzo riguardano i parametri meccanici della perforazione e l'assistenza geologica. In ogni cantiere, infatti, viene espletato un servizio (usualmente svolto da una società a ciò preposta) di prelievo e di analisi dei detriti di perforazione (*cuttings*), di controllo dei fluidi di perforazione e di acquisizione ed elaborazione dei parametri di perforazione. Questa attività di analisi continua, chiamata *mud logging*, consente di riconoscere in tempo reale gli eventuali idrocarburi presenti nello strato. Ciò permette agli operatori (*mud loggers*) di monitorare costantemente le condizioni operative all'interno del pozzo, dall'inizio della perforazione fino al raggiungimento della profondità prevista.

I cuttings sono portati in superficie dal fluido o fango di perforazione, dal quale sono poi asportati nei vibrovagli per azione meccanica, nei dissabbiatori (*desanders*) e nei decantatori (*desilters*) per centrifugazione, oppure nelle vasche di decantazione per gravità. L'analisi di questi detriti è molto importante poiché consente di riconoscere la natura delle rocce attraversate e talora può anche fornire indizi preziosi sulla loro mineralizzazione. Le informazioni fornite dai cuttings hanno il vantaggio di essere quasi immediate e quindi permettono di controllare la perforazione e di programmare altre operazioni speciali, come per esempio i carotaggi meccanici convenzionali (v. par. 3.3.3). Inoltre, nei casi in cui il carotaggio non sia tecnicamente o economicamente possibile, i cuttings portati in superficie dal fango diventano ancor più una fonte preziosa di informazioni: dal loro impiego, infatti, deriva un metodo di indagine diretta, sul quale è anche possibile tarare tutte le misure indirette eseguite nel foro durante o dopo la perforazione; inoltre, essi permettono l'esecuzione della maggior parte delle indagini micropaleontologiche. La quantità e la frequenza del prelievo sono regolate dal geologo di cantiere: il programma di campionamento è definito in base all'intervallo di campionamento (a sua volta fissato nel programma geologico di perforazione) e dal tipo e dalla quantità di campioni da prelevare. Per quanto riguarda

il tipo, essi possono essere classificati come: lavati e asciugati; non lavati e non asciugati; conservati in soluzione salina. Normalmente, si prelevano circa 200 g di materiale con intervalli da 0,5 a 5 m di avanzamento della perforazione.

I cuttings hanno dimensioni diverse a seconda della natura della roccia e del tipo di scalpello impiegato. A parità di scalpello, i frammenti di argille e di marne sono relativamente grandi e con spigoli arrotondati, mentre quelli arenacei o calcarei sono più piccoli e con spigoli vivi. Usando scalpelli a diamanti, o scalpelli triconici molto usurati, i cuttings possono risultare molto piccoli. Inoltre la qualità è peggiore e le dimensioni dei campioni risultano minori laddove, a causa della potenza insufficiente delle pompe, le portate sono basse con conseguente rimacinazione del detrito nel fondo del foro.

La profondità di provenienza dei cuttings non è quella corrispondente al momento del loro prelievo: infatti, è necessario tenere conto dell'avanzamento fatto dallo scalpello durante il tempo di risalita dei detriti. In prima approssimazione, il calcolo del tempo di risalita è fatto in base alla velocità di circolazione del fango. In alcuni casi, tuttavia, la differenza del tempo di risalita dei cuttings rispetto al tempo di risalita del fango (*lag time*) varia molto, soprattutto in funzione delle caratteristiche dei cuttings, della profondità di perforazione, delle condizioni del pozzo e della potenza delle pompe. Il tempo di risalita può essere misurato con sufficiente approssimazione immettendo periodicamente nel pozzo materiale tracciante (*markers*) facilmente individuabile, che abbia all'incirca la stessa velocità di risalita dei frammenti di roccia. Quindi si calcola il tempo che il fango impiegherebbe a raggiungere il fondo del pozzo, e lo si sottrae al tempo totale impiegato effettivamente dal materiale per ritornare in superficie.

Affinché sia possibile trarne indicazioni utili per il prosieguo della perforazione, l'esame dei cuttings va fatto in modo da evitare la contaminazione del materiale proveniente dalla zona interessata da parte di materiale estraneo, che si può staccare per franamento dalle pareti del pozzo e mescolare al resto dei detriti di perforazione. In generale, tale esame si articola in quattro fasi: *a*) esame litologico e petrografico; *b*) calcimetria; *c*) dolomimetria; *d*) determinazione dei cloruri. Inoltre, è molto importante l'esame paleontologico: infatti lo studio dei fossili consente di ottenere elementi determinanti per la conoscenza della stratigrafia e dell'ambiente di sedimentazione delle rocce attraversate da un pozzo. Difficilmente, però, nei cuttings si rinvengono resti organici di grandi dimensioni; quindi è necessario ricorrere all'indagine sui microfossili, sempre presenti nei sedimenti e costituiti in genere da resti organici di dimensioni microscopiche. I microfossili che si riscontrano più frequentemente sono i foraminiferi, organismi unicellulari particolarmente utili grazie alla loro particolare distribuzione stratigrafica. Lo studio dei microfossili varia a seconda del tipo di roccia esaminato. Le rocce incoerenti – che comprendono argille, argille sabbiose, sabbie debolmente cementate, marne argillose e sabbiose – si disgregano mediante semplice lavaggio con acqua: in questo modo si elimina la porzione argillosa e si raccoglie il residuo costituito da sabbia e resti fossili. Il lavaggio è fatto su una quantità fissa di cuttings, in modo tale da consentire il calcolo della percentuale del residuo, la cui conoscenza riveste talora una certa importanza. L'esame del residuo riguarda soprattutto la natura e la frequenza dei minerali presenti e dei frammenti di roccia, nonché la forma dei granuli e il loro stato di conservazione. Le rocce compatte, non disgregabili, sono esaminate solo con la tecnica delle sezioni sottili, a seconda della grandezza del campione; attualmente è possibile eseguire tali operazioni anche su frammenti di dimensioni estremamente ridotte.

Sempre nell'ambito del *mud logging*, particolare rilievo rivestono sia l'analisi degli idrocarburi (liquidi e gassosi) presenti nel fango, sia la valutazione della fluorescenza dei cuttings: si tratta di tecniche di impiego corrente importanti per valutare in tempo reale, durante la perforazione, l'esistenza o meno di potenziali giacimenti. L'osservazione diretta, infatti, consente di verificare la presenza di idrocarburi solo nel caso in cui il fango ne trasporti quantità sufficientemente elevate: il petrolio si manifesta attraverso le caratteristiche macchie iridescenti, mentre il gas attraverso bollicine infiammabili che si sviluppano in superficie, all'interno delle vasche per il fango. Queste bollicine possono essere in quantità tale da dar luogo a un fango emulsionato oppure a un'eruzione incontrollata di gas. Quando, invece, si hanno indizi più tenui della presenza di idrocarburi, si dovrà ricorrere all'uso di apparecchi di misura: nel caso degli idrocarburi liquidi può essere impiegata la *lampada di Wood* per una valutazione qualitativa e un *fluorimetro* per una quantitativa. Per gli idrocarburi gassosi si fa uso di rivelatori (*gas detectors*) che misurano la quantità di gas da C_1 a C_5, H_2, N_2, e di gascromatografi e spettrometri di massa, che effettuano l'analisi quantitativa per ogni componente C_1, C_2, C_3, i-C_4, n-C_4, n-C_5, CO_2.

Per quanto concerne specificamente l'analisi quantitativa dei principali alcani componenti la miscela gassosa presente nel fango, negli ultimi anni si è avuta un'intensa attività di ricerca per lo sviluppo di tecniche di *mud logging* che possano fornire un valido contributo per la valutazione in tempo reale dei potenziali produttivi delle formazioni (*formation evaluations*). In particolare, tale sviluppo ha riguardato le tecniche che vanno sotto il nome di Gas While Drilling (GWD), ovvero l'impiego combinato di parametri quantitativi con quelli propriamente legati alla perforazione, quali la velocità di penetrazione o di avanzamento (*rate of penetration*), il peso sullo scalpello (*weight on the bit*), la portata di circolazione (*flow rate*) e il diametro del foro.

Analisi analoghe a quelle effettuate per rilevare la presenza di idrocarburi nel fluido di perforazione possono essere effettuate anche sui cuttings. Comunque la presenza di idrocarburi nel fango e/o nei cuttings (influenzata da molteplici fattori, quali la porosità e la permeabilità della roccia, la velocità di avanzamento della perforazione, le caratteristiche del fango di perforazione, ecc.) non costituisce, di per sé stessa, la prova della scoperta di un giacimento di interesse industriale. Tuttavia, ogni volta che questa presenza viene rilevata, dovrà essere attentamente valutata, insieme a tutte le altre informazioni disponibili.

Per quanto riguarda le misure relative al controllo della perforazione (v. par. 3.3.4 e cap. 3.2), esse riguardano sia la geometria del pozzo (diametri, profondità, azimuth e inclinazione), sia le grandezze di carattere meccanico associate alla batteria di perforazione (peso, velocità di rotazione e coppia applicati allo scalpello, velocità di avanzamento, portata del fango, ecc.), sia, infine, le grandezze associate al fluido di perforazione (pressione, temperatura, densità e portate in ingresso e in uscita al circuito del fango).

3.3.3 Carotaggi convenzionali

Comunemente, con *carotaggio convenzionale* si intende tutta la serie di operazioni meccaniche volte al prelievo in pozzo di campioni cilindrici, detti *carote*. Questo prelievo consente un esame diretto del sottosuolo a profondità già programmate nel progetto iniziale. Esso si effettua principalmente per determinare le caratteristiche litologiche, petrofisiche e paleontologiche delle formazioni perforate, per accertare la natura dei fluidi presenti, nonché per determinare la giacitura degli strati ed eventualmente le caratteristiche geomeccaniche delle formazioni attraversate dalla perforazione (v. cap. 4.1). Il carotaggio, però, non deve essere considerato una tecnica esclusiva, poiché, come si è già detto, lo studio delle caratteristiche del sottosuolo può essere condotto con grande precisione anche con le tecniche di analisi continua dei parametri di perforazione (v. par. 3.3.4) e attraverso l'esame dei cuttings (v. par. 3.3.2). I carotaggi convenzionali possono essere effettuati con il prelievo meccanico di carote di fondo, oppure con quello di carote di parete.

Carotaggi meccanici di fondo

I *carotaggi meccanici di fondo* si effettuano mediante un attrezzo posto all'estremità della batteria di perforazione detto *carotiere*, che serve a prelevare e alloggiare la carota di fondo dopo che questa è stata tagliata. Il carotiere si avvita sopra lo scalpello carotiere, che ha forma di corona circolare munita di taglienti. Per portare a giorno il campione è necessario dapprima tagliare la carota e ospitarla all'interno del carotiere, operando con tecniche analoghe a quelle della perforazione a rotazione con circolazione di fluido, e quindi portare a giorno la batteria di perforazione, una volta che la grandezza della carota sia diventata eguale alla capacità del carotiere. Tali operazioni danno luogo a un notevole allungamento dei tempi di utilizzo dell'impianto, comportando così un aumento dei costi di perforazione. Per queste ragioni le carote di fondo sono prelevate solo se vi sono ragioni valide e nel minor numero possibile; i pozzi entro cui sono prelevate sono detti *pozzi chiave*. Normalmente, sono in uso tre tipi di carotiere: a corpo semplice, a doppio corpo e a cavo.

Il primo è sostanzialmente un tubo a parete robusta avvitato al fondo della batteria di perforazione, equipaggiato alla sua estremità inferiore con una scarpa munita di taglienti, oppure con uno scalpello carotiere vero e proprio. Il vantaggio di questo tipo di carotiere è costituito dalla sua relativa semplicità, anche se ciò può andare a discapito della qualità della carota ottenuta, del recupero percentuale e soprattutto dell'efficacia e della velocità di taglio. Lo svantaggio principale è costituito dal fatto che la carota si trova a contatto diretto con il fluido di perforazione circolante (e quindi può danneggiarsi per dilavamento), ed è soggetta anche a possibili attriti laterali dovuti allo strisciamento contro il corpo dell'attrezzo in rotazione.

Il carotiere a doppio corpo, invece, è costituito da due parti cilindriche coassiali distinte: la più esterna è collegata con la batteria delle aste di perforazione, mentre la più interna, svincolata dal moto rotatorio della precedente, riceve la carota non appena questa è stata tagliata, proteggendola dal fango di perforazione e dall'attrito laterale dovuto alla rotazione dell'attrezzo (**fig. 1**). Il recupero ottenibile varia tra il 40% e l'80%, a seconda della roccia campionata, ed è comunque superiore a quello ottenibile con i carotieri a corpo semplice. Per tentare di aumentare il recupero, sono disponibili carotieri doppi il cui tubo portacarota interno è rivestito di materiale a basso coefficiente di attrito, come alluminio, fiberglass o PVC (cloruro di polivinile): ciò permette una maggior protezione della carota, soprattutto nelle formazioni poco consolidate, friabili o fratturate. Altri metodi per aumentare il recupero in quest'ultimo tipo di formazioni consistono nell'utilizzo di carotieri muniti di strappacarota a chiusura totale. Questo tipo di carotaggio procede allo stesso modo di quello convenzionale: al termine dell'operazione, un meccanismo attuato dalla pressione del fluido di perforazione fa sollevare il tubo interno di alcuni centimetri, permettendo allo strappacarota di chiudersi totalmente e sigillare il tubo interno. In questo modo, durante il recupero in superficie, viene eliminato il rischio che la carota possa sfilarsi e andare perduta. La protezione del campione, sempre necessaria, è ottenuta con l'impiego di tubi portacarota

rivestiti in alluminio o in fiberglass. Il carotiere a doppio corpo può essere munito sia di uno scalpello carotiere tradizionale, sia di uno scalpello diamantato. Quest'ultimo, nel caso di materiali lapidei, offre le prestazioni migliori, poiché permette il recupero quasi totale del campione, ed è attualmente il più adoperato grazie alla sua affidabilità nel campionare lunghi tratti (fino a oltre 9 m in una singola discesa). Per i materiali sciolti o molto fratturati, la tecnica petrolifera ha introdotto un tipo di carotiere con guaina di gomma (*rubber sleeve core barrel*) che permette di ottenere ottimi recuperi e campioni di qualità più elevata, oppure tecniche di protezione della carota tramite gel, concepite e sviluppate soprattutto per minimizzare il problema dell'alterazione della bagnabilità e dell'invasione del fluido di perforazione nella carota.

fig. 1. Carotiere a doppio corpo, in cui è evidenziato il tubo carotiere interno (Baker Hughes, 1995).

Infine, si possono eseguire operazioni di carotaggio anche con carotieri a cavo (*wireline*), che permettono l'estrazione del campione di roccia attraverso le aste, senza estrarre il carotiere. Ciò è possibile usando un attrezzo pescatore che viene fatto discendere con un cavo di acciaio dalla superficie per agganciare il tubo carotiere interno; con questo sistema il recupero è all'incirca simile a quello del carotiere a doppio corpo, mentre lo svantaggio è che, a parità di diametro del foro perforato, il diametro della carota ottenibile è molto più piccolo.

Il carotaggio eseguito con carotieri a semplice o a doppio corpo, pur essendo una tecnica molto usata, ha il grande inconveniente di allungare i tempi di utilizzo dell'impianto di perforazione, poiché per estrarre la carota è necessario il sollevamento di tutta la batteria di perforazione. Inoltre, la velocità di avanzamento dello scalpello carotiere è, di solito, inferiore a quella raggiungibile con un tradizionale scalpello a distruzione di nucleo. Per tentare di alleviare, seppure parzialmente, il grave allungamento dei tempi di perforazione, è stata messa a punto una tecnica che permette la contemporanea perforazione convenzionale (a distruzione di nucleo) e il carotaggio wireline. Essa può essere utilizzata nei casi in cui è difficile stabilire preventivamente i punti di carotaggio (soprattutto nei sondaggi esplorativi) o quando il carotaggio convenzionale non è economicamente sostenibile. In questo modo si è in grado di perforare e carotare alternativamente, senza dover eseguire la manovra della batteria di perforazione per il montaggio del carotiere. Infatti, lo scalpello a pieno diametro si può convertire in scalpello carotiere grazie alla rimozione di un cilindro centrale estraibile: in modalità carotiere, il cilindro centrale mobile è recuperato attraverso le aste di perforazione e l'attrezzo opera come un carotiere wireline, e viceversa (**fig. 2**).

Carotaggi meccanici di parete

I *carotaggi meccanici di parete* sono eseguiti con attrezzi che permettono di prelevare campioni o piccole carote di roccia lungo le pareti del pozzo già perforato, in direzione normale all'asse del pozzo. I campioni ottenuti sono però di dimensioni limitate e quindi vengono utilizzati come complementari alle carote di fondo, per disporre di maggiori elementi stratigrafici e minerari sulle formazioni attraversate, anche se il loro uso si va sempre più estendendo. I carotieri di parete hanno trovato un largo impiego con lo sviluppo dei log *wireline*, che permettono di individuare con notevole esattezza i livelli ritenuti più interessanti per

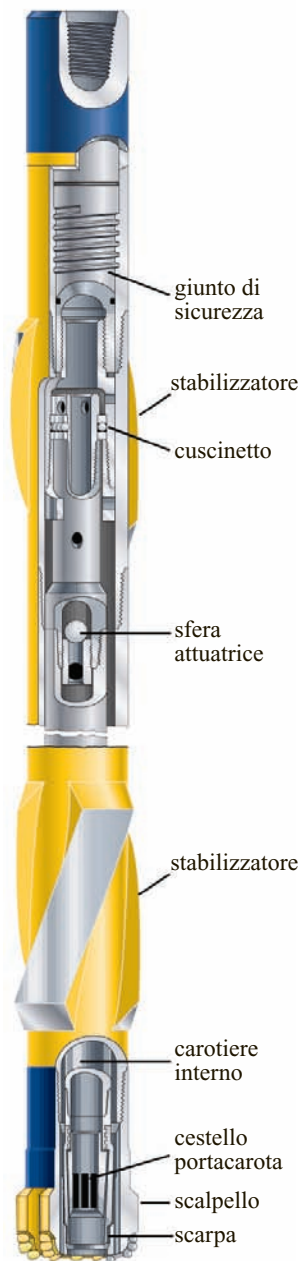
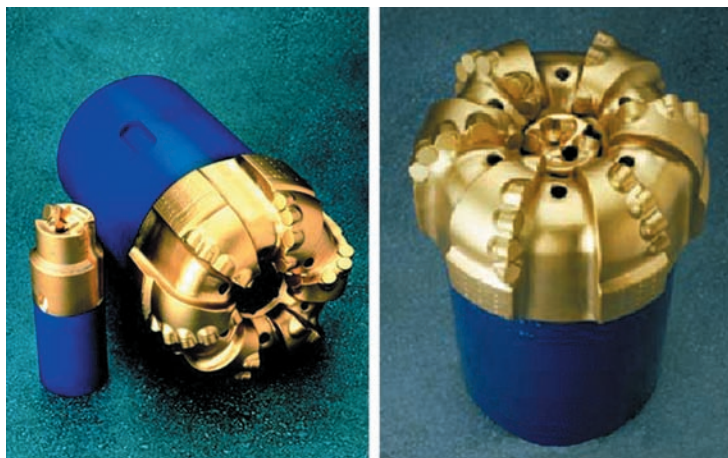
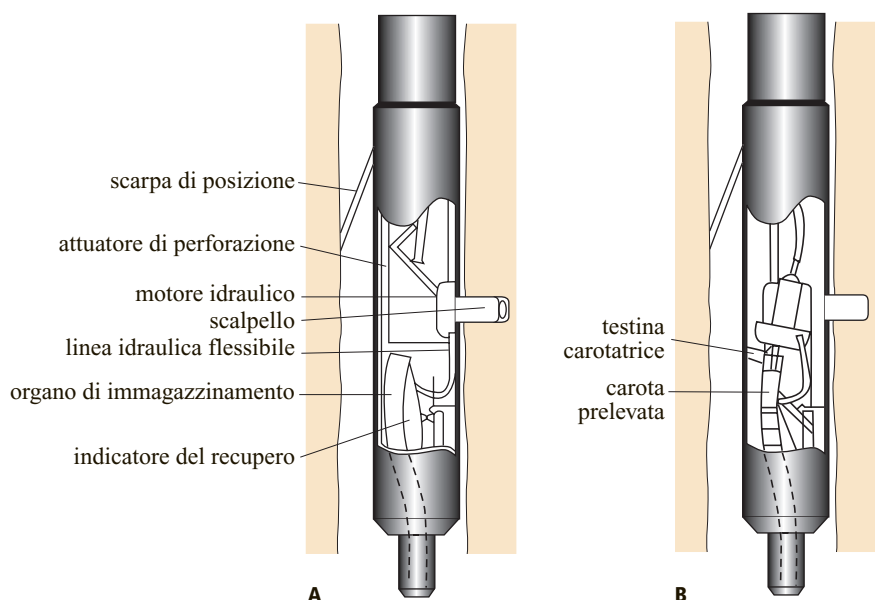



fig. 2. Particolare di uno scalpello trasformabile in carotiere in corso d'opera (Baker Hughes, 1995).

la produzione. Il sistema ha il vantaggio di fornire campioni a costi relativamente bassi e a profondità ben definite. Questi carotieri possono essere a funzionamento meccanico o comandati tramite lo sparo di fustelle a bordo tagliente azionate da un innesco elettrico. Al primo tipo appartengono i carotieri che prelevano i campioni mediante semplice pressione sulla parete del pozzo, oppure mediante rotazione di una testina carotatrice laterale (**fig. 3**). Questo tipo di attrezzi è molto evoluto, benché sia ancora di utilizzo limitato a causa degli alti costi. Si presume che in futuro esso possa arrivare a sostituire il carotaggio meccanico convenzionale, grazie all'ottima qualità del campione ottenibile, soprattutto nelle tipologie che utilizzano sistemi a rotazione. Il secondo tipo di carotiere è rappresentato dal fucile carotiere, analogo ai fucili impiegati per la perforazione del casing. Schematicamente, esso consiste in un cilindro che alloggia un certo numero di piccoli tubi carotieri (si tratta essenzialmente di fustelle di acciaio munite di bordi taglienti), sparati contro le pareti del pozzo tramite detonazione di cariche esplosive. I tubi carotieri sono collegati al corpo dell'attrezzo mediante cavetti di acciaio, permettendo lo strappo della carota dopo l'infissione. Il carotaggio di questo tipo si presta bene in rocce incoerenti, mentre in quelle compatte e dure può dare un recupero piuttosto scarso. Ovviamente, il campione ottenuto è alquanto disturbato, se non addirittura rimaneggiato.

3.3.4 Tipi di log e metodi di misura

Il termine log, di uso corrente nell'industria petrolifera, indica genericamente una serie di registrazioni in pozzo (*well logging*) eseguite allo scopo di valutare le proprietà del sottosuolo. Le registrazioni, riportate in funzione

fig. 3. Carotaggio di parete a rotazione: A, attrezzo in posizione di lavoro, al termine del taglio della carota di parete; B, attrezzo in posizione di manovra. La carota recuperata è immagazzinata in un'apposita sede all'interno del corpo del carotiere. Con questo carotiere è possibile prelevare più di una carota di parete per ogni discesa.

della profondità, sono effettuate con opportune strumentazioni (sonde) calate nel pozzo sia con un cavo (in questo caso le registrazioni sono comunemente denominate *wireline logs*), sia attraverso la batteria di perforazione o attraverso aste, eseguendo in tal caso registrazioni in tempo reale denominate *misurazioni dei parametri di fondo durante la perforazione* (Measuring While Drilling, MWD), o *geosteering* oppure *registrazione durante la perforazione* (Logging While Drilling, LWD). Le grandezze registrate riguardano lo studio e l'identificazione geologica, geometrica, geomeccanica e petrofisica delle formazioni attraversate dalla perforazione.

Wireline log

I *wireline logs* trovano la loro applicazione ottimale in vari campi di studio, tra i quali: *a*) la correlazione di formazioni diverse tra pozzi di un medesimo campo o fra campi di uno stesso bacino; *b*) l'identificazione degli intervalli mineralizzati a idrocarburi; *c*) la determinazione dello spessore netto di intervallo produttivo (*net pay*); *d*) la determinazione quantitativa di alcune proprietà petrofisiche degli intervalli mineralizzati.

In riferimento all'oggetto da indagare possono essere distinte tre grandi famiglie di log: litologici; di porosità; di resistività. I log litologici riportano la registrazione del potenziale elettrico generato nel pozzo dalla pila formata dal filtrato del fluido di perforazione/acqua di strato/argilla (*self potential log*), oppure la registrazione della radioattività naturale dei sedimenti (*gamma ray log*). Essi permettono di distinguere intervalli di 'argilla' (potenziali rocce al tetto oppure al letto dei giacimenti) da intervalli di 'non argilla' (rocce porose e permeabili quali sabbia, arenaria, calcare, potenziali sedi di giacimenti).

I log di porosità riportano le misure nelle formazioni della velocità delle onde elastiche (*sonic log*), o dell'assorbimento di fotoni gamma (*density log*), oppure della perdita di energia e dell'assorbimento dei neutroni (*neutron log*), ecc. Dai valori dei parametri misurati è possibile ricavare, fra l'altro, la porosità, secondo schemi di calcolo derivati da vari modelli fisici (v. cap. 4.1).

I log di resistività trovano principalmente impiego per la misura indiretta della saturazione in acqua (v. cap. 4.1). Attualmente, essi forniscono i valori della resistività elettrica della roccia mediante correnti elettriche focalizzate (*laterolog*, *induction log*). Si distinguono due tipologie di tali log: a grande profondità di investigazione (1-2 m), che forniscono valori relativi alla formazione 'vergine', cioè non contaminata dal filtrato del fluido di perforazione; a piccola profondità di investigazione, impiegati per la definizione verticale di strati sottili (*microlog* e *microlaterolog*). Inoltre, accanto a queste tre grandi famiglie, nuovi e promettenti campi di sviluppo dei log sono quelli basati sulle tecniche della risonanza magnetica nucleare (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) e quelli fondati sulle tecniche di elaborazione dell'immagine (*imaging*).

Fra le varie tipologie di log disponibili, le peculiarità specifiche sono date da una serie di caratteristiche come la risoluzione verticale, la profondità di investigazione, l'intervallo di campionamento e le condizioni del foro. La risoluzione verticale è lo spessore minimo di un livello omogeneo di formazione, in corrispondenza del quale il valore medio di un parametro fisico, misurato in un punto centrale di un log, coincide col valore reale. La risoluzione verticale rappresenta quindi lo spessore minimo in cui può essere ottenuta una lettura significativa ed è generalmente controllata dalle caratteristiche geometriche della sonda.

La profondità di investigazione è il raggio medio, perpendicolare all'asse del pozzo, entro il quale il mezzo indagato contribuisce significativamente alla misurazione effettuata. Anche la profondità di investigazione è in gran parte controllata dalle caratteristiche geometriche della sonda. L'intervallo di campionamento è l'intervallo di profondità che intercorre tra due misure successive. Nella rappresentazione grafica dei log, le curve sono ottenute interpolando le misure discrete relative a ogni intervallo di campionamento. Infine, per quanto riguarda le condizioni del foro, nella maggior parte dei logging si assumono condizioni ideali, cioè si fa riferimento a misurazioni compiute in mezzi omogenei, isotropi e di estensione infinita, effettuate entro un foro cilindrico di diametro costante, riempito di un fluido di perforazione omogeneo e di caratteristiche note. Ogni tipo di sonda, però, è progettato per operare in concrete e determinate condizioni di foro, per cui tanto più queste si discostano da quelle ideali, tanto meno il log sarà rappresentativo. Quindi, i dati ottenuti in una registrazione di un pozzo reale devono essere corretti prima di essere interpretati, per tener conto delle condizioni reali della misurazione. I parametri che influenzano più significativamente la qualità della registrazione sono: *a*) la geometria del foro; *b*) le proprietà del fluido di perforazione; *c*) la temperatura dello strato; *d*) le variazioni radiali delle caratteristiche della formazione.

La registrazione dei log viene eseguita con l'impiego di una strumentazione costituita fondamentalmente da una o più sonde, un cavo e un'unità mobile adibita al trasporto che risulta autosufficiente sia per l'esecuzione e la registrazione delle misure, sia per la manutenzione delle sonde nel cantiere.

La sonda rappresenta l'elemento di punta della tecnologia, contenendo tutta la parte elettronica dedicata al funzionamento dei sensori necessari per la misurazione e per la trasmissione dei dati. Il cavo serve per l'alimentazione elettrica della sonda e per la trasmissione in superficie dei dati, nonché, ovviamente, per manovrare l'attrezzatura entro il pozzo. L'unità mobile è una vera e propria unità di controllo e di elaborazione dei

dati che contiene: *a*) la bobina sulla quale è avvolto il cavo; *b*) un arganello per comandare lo svolgimento e il riavvolgimento del cavo; *c*) un sistema per la misurazione della lunghezza del cavo calato nel pozzo; *d*) le apparecchiature per la telemetria e per una prima analisi ricognitiva dei segnali rilevati dalla sonda; *e*) un sistema di elaborazione dati; *f*) i dispositivi per la registrazione analogica e digitale delle grandezze rilevate in pozzo. La **fig. 4** mostra la disposizione dell'autocarro, del cavo e della sonda durante una normale operazione di logging, svolta al termine di una fase di perforazione del pozzo.

La registrazione dei log viene eseguita durante la risalita della sonda verso la superficie, in modo tale che il cavo sia sicuramente mantenuto in tensione, e quindi che la misura della profondità sia più accurata. La discesa dell'attrezzatura nel pozzo permette il controllo del sistema di misurazione della profondità: la profondità misurata dal cavo (*profondità log*) deve infatti coincidere, a meno degli allungamenti, con la profondità misurata durante la perforazione (*profondità perforatori*). La velocità di risalita è controllata accuratamente e, se possibile, è mantenuta costante, variando a seconda del tipo di log e della precisione richiesta per la misura. La descrizione di una struttura geologica del sottosuolo non ha nessun valore se non è disponibile un accurato riferimento alla profondità. Il controllo della profondità è quindi fondamentale per il successo di qualsiasi operazione di *well logging*, di perforazione o di completamento di un pozzo. Nelle operazioni di logging a foro scoperto (dove cioè non è ancora stata calata la colonna di rivestimento) il cavo è un dispositivo che può essere impiegato utilmente per determinare con accuratezza la profondità. La calibrazione di quest'ultima è quindi basata sulla conoscenza delle caratteristiche elastiche del cavo e sulla verifica degli allungamenti provocati da variazioni del carico applicato, noto il quale (e il coefficiente di allungamento del cavo) è possibile risalire alla misura reale della profondità.

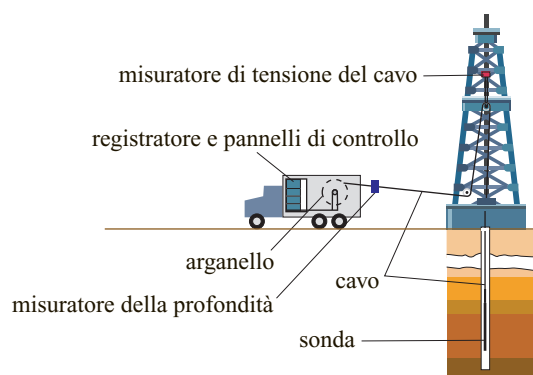



fig. 4. Disposizione dell'unità mobile durante un'operazione di logging.

Per la misurazione della profondità vengono utilizzati due sistemi – con puleggia calibrata oppure con cavo calibrato – coi quali è possibile ottenere precisioni che possono essere anche dell'ordine dello 0,01%. Il primo si basa sull'utilizzo di una puleggia di misura su cui viene fatto scorrere il cavo durante le manovre. Il secondo, invece, si basa sull'utilizzo di un cavo marcato in laboratorio, in condizioni di carico medio di lavoro, tramite tacche magnetiche o radioattive.

La trasmissione dei segnali via cavo può essere effettuata in forma analogica oppure in forma digitale (quest'ultima viene preferita poiché riduce i disturbi e l'attenuazione del segnale). Per quanto riguarda l'analisi dei dati registrati, essa può essere parzialmente effettuata già in cantiere. Il trattamento dei segnali, quindi, viene affidato alle unità di calcolo e di registrazione di cui dispone l'unità mobile. Le unità di calcolo provvedono alla calibrazione dei segnali, alla combinazione (stacking) dei diversi log e al calcolo delle specifiche grandezze (per esempio, caratteristiche litologiche, porosità e saturazione in acqua). Tutti i segnali provenienti dai sensori e i valori delle grandezze elaborate dall'unità di calcolo vengono registrati su nastro e/o disco magnetico. Tutte le registrazioni sono precedute sempre da una descrizione delle misure eseguite (tipo di sonda, taratura, scale, unità di misura, ecc.), dalle informazioni relative al pozzo, al fluido di perforazione, nonché da alcune informazioni di carattere generale: esse costituiscono la cosiddetta intestazione del log, secondo criteri raccomandati dalle norme API (American Petroleum Institute).

Dopo il controllo di qualità da parte dell'operatore e del rappresentante della compagnia petrolifera, i log vengono riportati in grafico e quindi impiegati per l'immediata interpretazione nel cantiere, che è oltremodo importante in quanto permette di ottenere informazioni decisive per la programmazione delle successive operazioni di cantiere (discesa casing, individuazione di intervalli su cui eseguire prove di produzione, individuazione di tratti di colonna non cementata, opportunità di eseguire la chiusura mineraria del pozzo, ecc.). Al termine delle operazioni di logging, i dati in formato analogico (*field print*), i nastri o i dischi magnetici contenenti i dati elaborati e non (ed eventualmente le pellicole con le registrazioni analogiche), vengono inviati immediatamente al centro di calcolo della compagnia petrolifera e a quello della compagnia di servizio che ha registrato i log, per l'ulteriore elaborazione e interpretazione.

I risultati di un log sono riportati come diagrammi aventi in ordinata la profondità e in ascissa i parametri misurati (**fig. 5**). Generalmente, la larghezza del diagramma è suddivisa in un certo numero di piste (track), nelle quali vengono riportate una o più curve, e che sono dotate di una scala lineare oppure di una scala

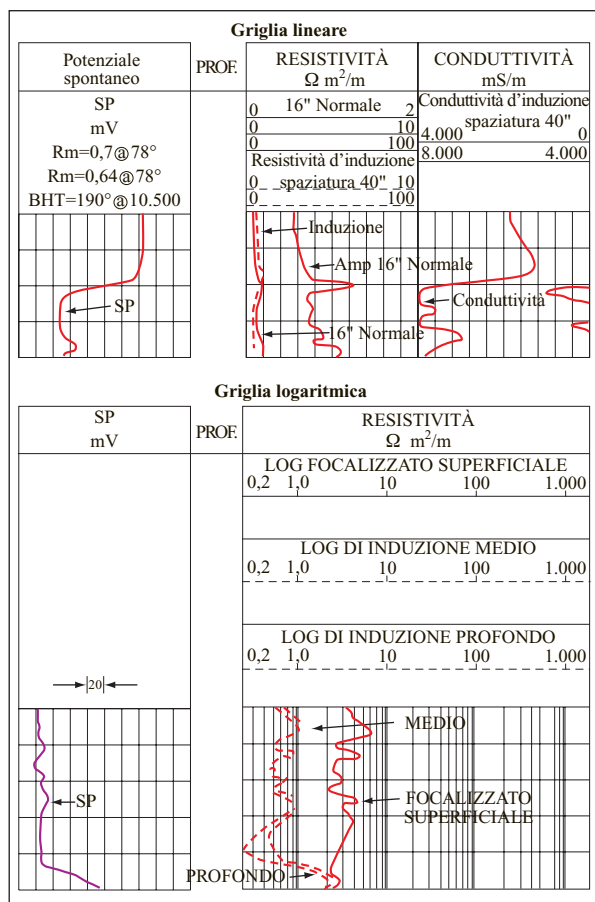



fig. 5. Esempio di registrazione di un log. La scala delle profondità è quella verticale; per la griglia lineare si possono identificare tre registrazioni (potenziale spontaneo, resistività elettrica a diversa profondità di investigazione e conduttività elettrica da induction log) e per la griglia logaritmica due registrazioni (potenziale spontaneo e conduttività elettrica da induction log a diverse profondità di investigazione) (Western Atlas, 1992).

logaritmica: quest'ultima viene utilizzata quando il parametro da misurare possiede un campo di variazione ampio (per esempio, misure di resistività), mentre la prima è utilizzata quando le misure sono caratterizzate da un campo di variazione modesto (per esempio, misure di porosità). Comunemente, i log vengono registrati simultaneamente su due scale di profondità: quella di correlazione (1:1.000 o 1:500) e quella di dettaglio (1:200).

Sistemi di misura in tempo reale: Measuring While Drilling (MWD)

Il sistema MWD consiste nell'acquisizione di alcune misure in prossimità dello scalpello e nella loro trasmissione in superficie durante le operazioni di perforazione. In sostanza, si tratta della registrazione e dell'invio di dati di fondo foro in tempo reale. Le informazioni in tempo reale che interessano di più sono i parametri della traiettoria (inclinazione e direzione); i parametri di perforazione (peso, giri, torsione, avanzamento, ecc.); infine, le caratteristiche petrofisiche delle formazioni attraversate. Il sistema MWD si compone essenzialmente di un'attrezzatura di fondo foro e di un'attrezzatura di superficie. Quella di fondo foro comprende una o più parti di asta pesante entro cui sono alloggiati i sensori direzionali – accelerometri e magnetometri che misurano le componenti del campo gravitazionale e di quello magnetico allo scopo di risalire all'inclinazione rispetto alla verticale e alla direzione rispetto al Nord magnetico – e quelli per l'acquisizione dei log, oltre alla strumentazione elettronica per la misurazione e la trasmissione dei dati. Invece, l'attrezzatura di superficie comprende un sistema di registrazione, di decodifica e di elaborazione dei dati trasmessi dall'attrezzatura di fondo.

La parte più importante di un sistema MWD è costituita dai metodi di trasmissione dati, che possono essere basati o sull'invio di onde elettromagnetiche attraverso la batteria di perforazione, oppure sulla propagazione di onde di pressione lungo la colonna di fango.

Il sistema MWD elettromagnetico impiega un'antenna montata entro un'asta pesante che invia onde elettromagnetiche a bassa frequenza sotto forma di segnale

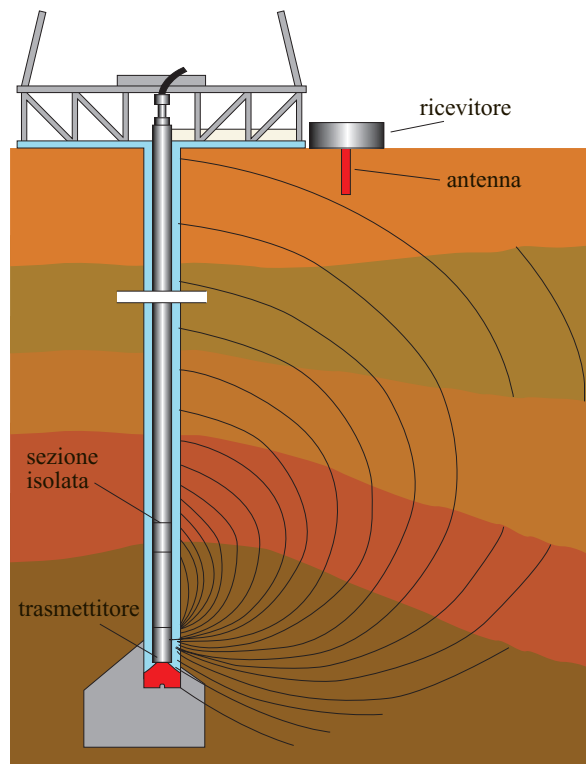



fig. 6. Sistema MWD elettromagnetico.

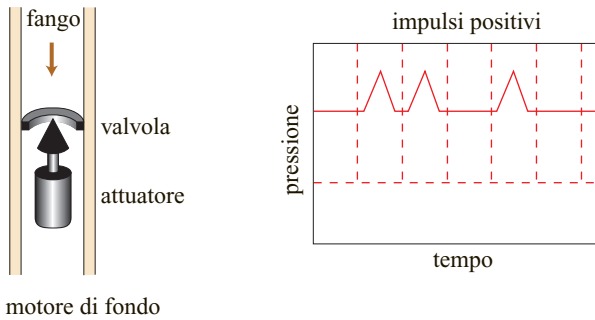
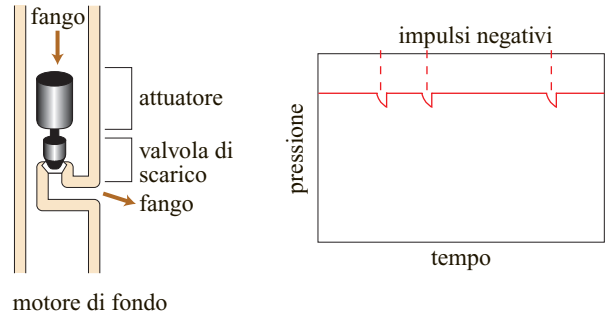



fig. 7. Sistema MWD a impulsi positivi.

fig. 8. Sistema MWD a impulsi negativi.

modulato, trasmettendo i dati in codice binario. Il ricevitore è costituito da un'antenna infissa nel terreno in vicinanza della testa pozzo (**fig. 6**). Questo sistema offre alcuni vantaggi, ossia non interferisce con le operazioni di perforazione; i dati possono essere trasmessi anche durante la fase di estrazione della batteria; infine, consente la comunicazione in entrambi i sensi, quindi anche verso le apparecchiature di fondo, per attivare o modificare sia le impostazioni della sequenza dei parametri da acquisire, sia la velocità di trasmissione ottimale. Tuttavia, poiché soltanto le onde elettromagnetiche a bassa frequenza possono essere trasmesse con efficacia, il sistema presenta problemi legati all'attenuazione del segnale. Inoltre, tali frequenze sono difficilmente distinguibili rispetto a quelle emesse dagli impianti elettrici di superficie. Poiché l'attenuazione del segnale aumenta con la profondità, si tende a limitare l'applicazione di questo tipo di telemetria a profondità di circa 2.000 metri.

Il sistema di trasmissione telemetrico a impulsi di pressione nel fango caratterizza la maggior parte degli attuali sistemi MWD. I componenti principali si trovano alloggiati in un'asta pesante collocata in fondo alla batteria, e comprendono una sorgente di energia, i sensori, il trasmettitore e il sistema di controllo. L'equipaggiamento di superficie consiste in: *a*) un trasduttore di pressione posto sul condotto di mandata del fango (standpipe); *b*) un dispositivo di filtraggio del segnale, per ridurre l'interferenza prodotta dalle pompe o dai motori di fondo; *c*) un elaboratore per decodificare e interpretare i segnali; *d*) un display per la visualizzazione dei dati registrati.

In genere, sono usati tre diversi sistemi di trasmissione: a impulsi positivi, a impulsi negativi oppure a onda continua. Quello a impulsi positivi utilizza una valvola che intercetta l'intero flusso del fluido di perforazione all'interno della batteria (**fig. 7**). Tale valvola viene comandata da un sistema idraulico controllato elettronicamente, e il suo azionamento provoca una riduzione del flusso del fango all'interno della batteria e un incremento della pressione allo standpipe. Inoltre, il suo moto alternato crea una serie di impulsi, modulati secondo un codice binario, che vengono identificati dal trasduttore di pressione e decodificati dall'elaboratore. I messaggi sono trasmessi secondo precise sequenze temporali, costituite da un certo numero di parole, a una velocità molto ridotta (circa 0,4 $bit \cdot s^{-1}$).

Il sistema MWD a impulsi negativi utilizza una valvola che permette il passaggio di parte del flusso del fango verso l'intercapedine foro-aste di perforazione (*annulus*), il cui azionamento provoca una diminuzione di pressione allo standpipe (**fig. 8**). Anche in questo caso, l'assenza o la presenza di un impulso all'interno di una sequenza temporale permette la realizzazione di un codice di trasmissione in superficie. La velocità di trasmissione di questo sistema è di circa 1 $bit \cdot s^{-1}$.

A differenza dei due precedenti, il sistema MWD a onda continua non è basato sull'invio di impulsi distinti, ma sulla generazione di un'onda continua (**fig. 9**). Il dispositivo di modulazione è costituito da una valvola rotativa (sirena), formata da una coppia di dischi forati, posta normalmente al flusso del fango. Il primo disco è fermo, mentre il secondo è comandato da un motore. La rotazione

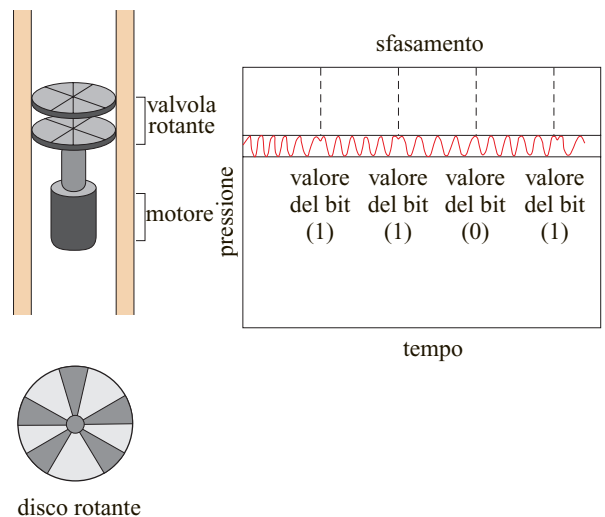



fig. 9. Sistema MWD a onda continua.

continua della sirena interrompe il flusso del fango variando sinusoidalmente la pressione a monte della valvola, con conseguente generazione di un'onda. Quando questa raggiunge le pompe, esse reagiscono cercando di mantenere costante la portata, con l'effetto di incrementare la pressione di funzionamento. Si origina quindi una seconda onda, diretta verso il fondo foro: finché la velocità di rotazione della sirena si mantiene costante, la pressione varia in modo regolare e continuo, creando un'onda stazionaria usata come portante per inviare i dati in superficie. Durante la trasmissione, la velocità di rotazione della sirena viene fatta variare, sfasando l'onda, come in un processo di modulazione. La strumentazione di superficie rileva lo spostamento di fase nel segnale di pressione e lo traduce in un codice binario. La frequenza tipica dell'onda può variare nell'intervallo 1-24 Hz, a seconda del tipo di pozzo (foro profondo o altamente deviato, fluido di perforazione particolarmente pesante e viscoso, ecc.); infatti, segnali a bassa frequenza risultano meno disturbati e più facilmente rilevabili in superficie. La velocità di trasmissione, che dipende dalla frequenza, può variare tra 0,5-12 $bit \cdot s^{-1}$.

L'evoluzione dei sistemi MWD ha motivato lo sviluppo di alcuni strumenti per la registrazione di log ad alta risoluzione in tempo reale. Fondamentalmente, sono state modificate alcune tecnologie già note, adattandole alla geometria imposta da tali sistemi e alle modalità di trasmissione. In questo modo si è giunti ad acquisire, oltre al rilevamento della traiettoria del foro, anche dati utili per una prima interpretazione litologica: alla configurazione di base del sistema MWD possono venire aggiunti ulteriori moduli, ottenendo così un sistema diverso, correntemente denominato con il termine Logging While Drilling (LWD).

Sistemi Logging While Drilling (LWD)

I sistemi LWD permettono la registrazione di un set di log durante la perforazione e, a differenza dei sistemi wireline (in cui le misure vengono effettuate dopo aver perforato una certa lunghezza del foro), essi eseguono le misure e le trasmettono in superficie contemporaneamente alla perforazione. Evidentemente, ciò consente un'ottimizzazione delle operazioni di pozzo e un risparmio sul tempo di utilizzo dell'impianto di perforazione. I principi di base della misura dei parametri petrofisici dei sistemi LWD sono analoghi a quelli delle misure wireline. La differenza fondamentale risiede nella geometria dei sensori (posti entro particolari sonde che fanno parte integrante della batteria di perforazione), e nell'elaborazione, interpretazione e correzione delle misure. Dal punto di vista tecnologico, le sonde LWD sono derivate direttamente dalle corrispondenti sonde wireline, adattate alle nuove condizioni di misurazione.

Attualmente, i sistemi LWD contengono sia i sensori direzionali, sia i moduli per la registrazione dei log (consentendo di rilevare alcuni parametri petrofisici attraverso misure di resistività, di densità, di porosità, registrazioni gamma, nonché misure di tipo sonico), e possono essere utilizzati anche in fori di piccolo diametro (fino a circa 12 cm). Si tende alla ricerca di apparati di diametro sempre più ridotto, che possano sopportare alte portate di circolazione ed essere collocati il più vicino possibile allo scalpello; essi, pertanto, sono sottoposti a condizioni operative gravose derivanti dalla meccanica della perforazione (urti, vibrazioni, ecc.) e quindi debbono essere progettati e realizzati con particolari requisiti di robustezza.

I principali vantaggi derivanti dall'acquisizione dei log durante la perforazione sono dati da una molteplicità di fattori: disponibilità di informazioni utili (considerate in tempo reale quanto più è ridotta la distanza degli apparati di misura dallo scalpello) per il controllo dell'andamento della traiettoria, per determinare la quota di esecuzione dei carotaggi e/o di discesa del casing, e per decidere sulla necessità di acquisire altri tipi di log con tecniche convenzionali; possibilità di sfruttare le condizioni migliori per la registrazione dei log, cioè in presenza di invasione ridotta e in condizione di minore alterazione meccanica e petrofisica della formazione indotta dalla perforazione; possibilità di rilevare tempestivamente alcuni problemi riguardanti il pozzo, quali le prese di batteria o la presenza di zone in sovrapressione.

Per i sistemi LWD la trasmissione dei dati in superficie avviene per mezzo del canale telemetrico rappresentato dalla colonna di fango interna alla batteria di perforazione. Il fattore limitante rimane comunque la velocità di trasmissione dei dati, che dipende dal sistema, dal tipo e dalla frequenza degli impulsi di pressione utilizzati, nonché dalla velocità di avanzamento dello scalpello (la precisione delle misure è inversamente proporzionale alla velocità d'avanzamento). Per ridurre la quantità di dati da trasmettere, una parte di essi può essere elaborata e/o registrata in una memoria di fondo foro; ovviamente, in questo caso, le misure complete sono disponibili soltanto al momento dell'estrazione della batteria. Come riferimento, è utile ricordare che con i sistemi wireline si possono raggiungere velocità di trasmissione dell'ordine dei 500 $kbit \cdot s^{-1}$, mentre per i sistemi MWD a impulsi di pressione solo recentemente si è passati a circa 12 $bit \cdot s^{-1}$, anche se si prevedono miglioramenti. In aiuto a questa limitazione, è stata realizzata la possibilità di comunicare con lo strumento dalla superficie, per cui l'operatore può scegliere, per esempio, se ricevere dati petrofisici o sulla meccanica della perforazione, ottimizzando il sistema di trasmissione.

Quando le registrazioni LWD comprendono un insieme relativamente completo di log, si preferisce parlare di Formation Evaluation While Drilling (valutazione della formazione durante la perforazione). Come accennato, le attuali registrazioni LWD includono misure di resistività

(a induzione, tipo *array induction*, e a correnti focalizzate, tipo *RAB-Anadril*), di radiazione gamma (*spectral gamma ray*), di densità (*density porosity*), di porosità (*neutron porosity*), di diametro del foro (*phase caliper*) e misure soniche (*sonic log*). La collocazione degli attrezzi LWD è compresa, a seconda delle configurazioni della batteria, tra i 10 e i 30 m al di sopra dello scalpello, e anche meno per particolari tipi di log (resistività allo scalpello).

Il sistema LWD può essere utilizzato in fori verticali, direzionati e orizzontali, anche se in questi ultimi possono sorgere alcune complicazioni interpretative: infatti, la maggior parte delle sonde è concepita per funzionare in simmetria radiale, perpendicolarmente al piano di stratificazione; nei pozzi orizzontali questa simmetria viene meno e quasi sempre la forza di gravità rende la posizione della sonda asimmetrica rispetto al foro.

Gran parte delle misure ottenute tramite i sistemi LWD è di tipo azimutale, cioè relativa a una precisa direzione rispetto all'asse del foro. In strati non perpendicolari all'asse della sonda e caratterizzati da un buon contrasto di resistività, le misure di resistività azimutali (*RAB-Anadril*), di densità e di *gamma ray* possono fornire indicazioni sulla distanza e sull'orientamento dello strato dalla parete del foro. L'utilità pratica di questo tipo di misure risiede nel controllo della perforazione di fori molto inclinati al fine di mantenere un buon grado di precisione della traiettoria all'interno delle zone produttive di limitato spessore (perforazione a guida geologica o geosteering): in questo caso è necessario che il posizionamento dei sensori sia il più possibile vicino allo scalpello.

3.3.5 Sismica di pozzo

L'indagine sismica di superficie permette di ricostruire una rappresentazione della struttura del sottosuolo, consentendo interpretazioni di tipo geologico (distribuzione delle sequenze stratigrafiche, contatti tettonici, ecc.). Tuttavia, queste sono limitate dato che spesso non si possono determinare con esattezza le variazioni dello spettro di frequenza e l'attenuazione e gli sfasamenti subiti dalle onde sismiche nell'attraversamento degli strati indagati. Un miglioramento del valore interpretativo dei dati può derivare dall'esame diretto del segnale sismico mentre attraversa gli strati, piuttosto che dal suo rilevamento in superficie. Ciò è stato reso possibile mediante lo sviluppo di particolari misure sismiche in pozzo denominate *profili sismici verticali* (Vertical Seismic Profiles, VSP), nelle quali un segnale emesso in superficie è registrato da un geofono posto di volta in volta a differenti profondità di pozzo. La sismica di pozzo così sviluppata consente di ottenere sia immagini ad alta risoluzione della zona circostante il punto di misurazione, sia informazioni sulle caratteristiche elastiche della roccia, sia, infine, informazioni utili all'interpretazione stratigrafica e allo studio dell'anisotropia determinata da fratture oppure da stratificazioni.

Le tecniche di prospezione sismica in pozzo attualmente in uso possono essere considerate come rilievi su piccola scala, se paragonati a quelli tradizionali di superficie. I geofoni sono calati nel pozzo per registrare sia le onde discendenti (dalla sorgente superficiale ai geofoni direttamente, o per riflessioni multiple discendenti), sia le onde risalenti (riflessioni primarie e multiple risalenti). In particolare, essendo i dati VSP caratterizzati da un cammino di propagazione all'incirca dimezzato, sono meno influenzati dall'attenuazione, e perciò sono caratterizzati da segnali più contrastati degli equivalenti ricavati dalla sismica di superficie. Il VSP potrebbe essere in grado di offrire un'interpretazione geologica più attendibile, valorizzando l'indagine del volume di formazione posto lateralmente al foro.

Esistono tre tipi fondamentali di rilievi VSP: *zero-offset VSP*, *offset VSP* e *walkaway VSP* (**fig. 10**). Nel primo, i geofoni sono calati nel pozzo a diversi livelli e

fig. 10. Tipiche configurazioni dei percorsi delle onde sismiche nei rilievi di pozzo: da sinistra, profilo sismico verticale zero-offset, profilo sismico verticale offset, profilo sismico verticale walkaway.

acquisizione VSP tridimensionale

interpretazione VSP tridimensionale

A

B

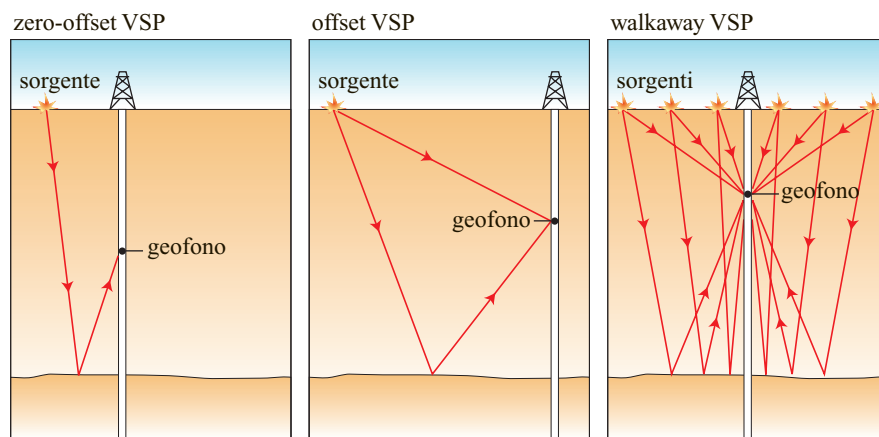
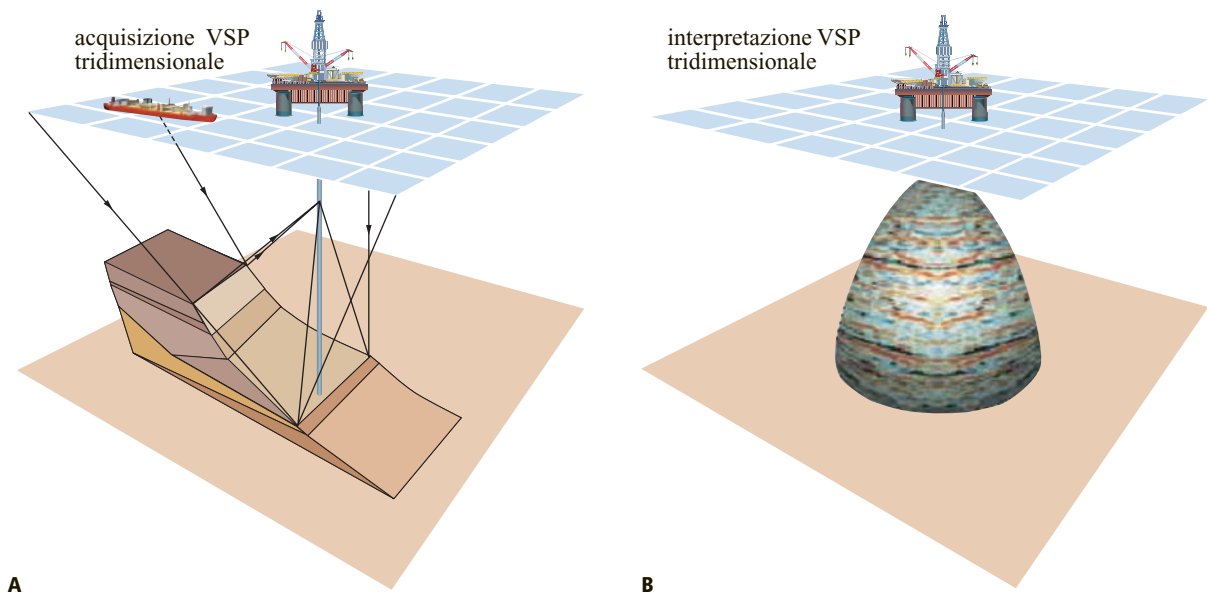



fig. 11. VSP walkaway 3D eseguito in un pozzo offshore:
A, durante il rilievo una serie di geofoni è posta in pozzo e l'energia sismica viene emessa a una certa profondità al di sotto della superficie marina. I geofoni sono tenuti a una profondità fissa, mentre la sorgente sismica varia di posizione, muovendosi secondo allineamenti paralleli entro un'area centrata sul pozzo;
B, i dati acquisiti dal rilievo sono successivamente elaborati e raccolti ricostruendo una struttura 3D secondo una geometria tipica a forma di paraboloide, il cui asse coincide con quello del pozzo. L'apice del paraboloide è posto in corrispondenza dei geofoni. La ricostruzione del sottosuolo è attendibile sino a profondità che non superano il doppio della profondità a cui sono posti i geofoni stessi (Schlumberger, 1997).

la sorgente è prossima alla verticale del medesimo. Con questa tecnica – nelle condizioni ideali di stratificazioni orizzontali, pozzo verticale e sorgente a testa pozzo – vengono registrate onde discendenti e risalenti lungo il medesimo percorso verticale. Nel secondo tipo, i geofoni sono calati a diversi livelli nel pozzo e la sorgente è posta a una distanza prefissata dalla testa pozzo (*offset*). Con questa tecnica vengono fornite informazioni sulle proprietà di trasmissione e di riflessione delle formazioni a una certa distanza dal pozzo, ma non sulle strutture direttamente sottostanti il pozzo. Infine, il terzo tipo viene registrato mantenendo fissa una serie di geofoni nel pozzo e spostando la sorgente (offset variabile) lungo una linea prefissata che passa in prossimità del pozzo. Normalmente, vengono utilizzate cinque stazioni di geofoni, mentre la lunghezza dello stendimento è una funzione della profondità dell'obiettivo e può essere di alcuni chilometri. L'estensione del sottosuolo interessata al rilievo walkaway (copertura) può essere valutata tramite la relazione: $X=Sz/(d+z)$ dove X è la copertura, S l'offset della sorgente, d la profondità del riflettore e z la distanza del geofono dal riflettore. Con il profilo sismico walkaway si ottiene la rappresentazione di una striscia verticale di sottosuolo circostante il pozzo, ricavando informazioni di tipo bidimensionale (2D). Inoltre, sfruttando particolari griglie di linee di walkaway (un insieme di strisce verticali di sottosuolo), è possibile ottenere una copertura completa dell'area circostante il pozzo, detta *walkaway 3D* (**fig. 11**). Questa tecnica è in grado di apportare nuovi sviluppi nelle metodologie di indagine tese a fornire rappresentazioni sempre più dettagliate del sottosuolo.

Acquisizione ed elaborazione dei dati

Il geofono, utilizzato nello studio del moto delle particelle del terreno al passaggio di un'onda sismica, è costituito da una bobina e da un magnete. Il magnete è solidale con il geofono, mentre la bobina, immersa nel campo generato dal magnete, è fissata mediante una molla. Quando il geofono è accoppiato rigidamente al terreno, un'onda sismica li fa oscillare insieme, esattamente allo stesso modo; ciò avviene grazie all'oscillazione della bobina entro il campo magnetico che induce nella stessa una differenza di potenziale proporzionale alla velocità delle particelle del terreno nella direzione dell'asse della bobina. I geofoni devono essere in grado di operare in condizioni ambientali anche particolarmente avverse, e solitamente sono realizzati in modo da resistere a pressioni dell'ordine dei 130 MPa e temperature fino a 250 °C.

L'acquisizione dei dati è realizzata dopo aver calato il geofono fino alla massima profondità del foro e averlo vincolato alla parete. Viene quindi generata una serie di impulsi sismici in superficie, e tale operazione viene

ripetuta spostando il geofono a successivi livelli con profondità decrescenti. Requisito essenziale di tale tecnica è che le registrazioni siano ripetute in modo identico a ogni livello: ciò rende il rilievo VSP dispendioso in termini di tempo di sosta del cantiere e di tempo di lavoro per la registrazione vera e propria. I parametri del rilievo – come l'offset della sorgente e l'intervallo di profondità del geofono – devono essere scelti con cura, allo scopo di definire con dettaglio gli orizzonti riflettenti.

La sorgente sismica può essere un fucile ad aria (airgun), un vibratore meccanico o una piccola carica di esplosivo. Nel primo caso si fa espandere istantaneamente un certo volume d'aria in un pozzetto pieno d'acqua. Lo spettro di frequenza emesso dipende dal volume d'aria iniettata, dalla pressione e dalla profondità di iniezione. L'airgun è spesso adoperato nei rilievi offshore (in questo caso, il rilascio dell'aria ad alta pressione avviene direttamente in mare). Nel secondo caso, il vibratore meccanico trasmette al terreno per alcuni secondi una sollecitazione vibrazionale di bassa energia. Tale dispositivo consiste in una massa di circa 2.000 kg comandata da un vibratore idraulico, a sua volta controllato da un segnale sinusoidale di frequenza variabile con continuità. Infine, la generazione dell'impulso sismico tramite esplosivo (sempre meno usata) è basata sulla detonazione di una carica entro pozzetti pieni d'acqua. Sebbene tale tecnica fornisca un largo spettro di frequenze, il segnale non è sempre riproducibile perché la geometria del foro cambia dopo pochi spari.

Le sorgenti sismiche generano onde che si propagano attraverso le formazioni del sottosuolo (onde di volume) e sulla superficie terrestre (onde di superficie). Nel caso specifico della sismica in pozzo, interessano principalmente le onde di volume. In questo caso, le corrispondenti onde longitudinali (*P*) e trasversali (*S*) sono caratterizzate da frequenze che vanno da 5 a 200 Hz e possono quindi essere captate dai geofoni. Come è noto, nelle onde *P* il moto delle particelle del mezzo ha luogo nella direzione di propagazione dell'onda, mentre nelle onde *S* in direzione ortogonale (secondo una componente orizzontale *SH* e una verticale *SV*). L'energia acustica generata in superficie viene rifratta e riflessa attraverso le stratificazioni del sottosuolo e registrata dai geofoni collocati nel pozzo. In un mezzo elastico e omogeneo, le onde piane (*P*, *SH*, *SV*) si propagano in maniera indipendente l'una dall'altra, quando la direzione di propagazione è ortogonale alla stratificazione. In pratica, tuttavia, raramente la direzione di propagazione è normale alla stratificazione; in questo caso, in corrispondenza delle superfici di separazione vengono generate nuove onde. Un'onda *P* incidente genera onde *P* e *SV* trasmesse e riflesse, mentre un'onda *SV* origina anche onde *P*. Normalmente, la quantità di conversioni aumenta all'aumentare della differenza tra le impedenze acustiche dei due mezzi a contatto e all'aumentare dell'angolo di incidenza rispetto alla verticale. Nel caso di un rilievo walkaway marino, il fondo del mare rappresenta un forte contrasto di impedenza che converte parte dell'energia incidente *P* in energia trasmessa *SV*.

L'elaborazione dei dati VSP ha lo scopo di estrarre il segnale generato dalle superfici riflettenti e di descriverne l'andamento geometrico in una sezione verticale bidimensionale. L'immagine contiene il profilo del pozzo e indica l'estensione laterale delle caratteristiche fisiche individuate. In seguito verrà brevemente descritta la procedura relativa alla elaborazione di dati provenienti da VSP walkaway, che può essere considerata valida, in linea di principio, anche per i rilievi offset e zero-offset VSP. La procedura può essere schematizzata in base a cinque fasi.

Correzione delle ampiezze. In una prima fase, si riportano tutte le tracce alla medesima energia, compensando la diminuzione di energia del segnale incidente in funzione della profondità, i possibili cambiamenti del livello di energia della sorgente e le eventuali variazioni di accoppiamento tra i geofoni e la formazione. In una seconda fase, si procede al recupero delle ampiezze reali: ogni traccia viene moltiplicata per un opportuno fattore di guadagno, funzione del tempo.

Filtraggio delle velocità. Con questa operazione si esegue la separazione del segnale dovuto all'onda discendente (considerato un disturbo, e quindi da eliminare) da quello dell'onda ascendente, che raggiunge il ricevitore dopo essere stato riflesso verso l'alto dagli strati del sottosuolo.

Deconvoluzione. Questa operazione tende all'eliminazione dei segnali indesiderati delle riflessioni multiple (generate nel sottosuolo) e di effetti strumentali di superficie (distorsioni di fase, ecc.). Essa ha inizio sulle onde discendenti ottenute dal filtro di velocità ed è ripetuta sulle onde ascendenti.

Costruzione del modello di velocità (ray tracing). Le informazioni inerenti le velocità nel sottosuolo sono riportate in un modello che può essere fissato in fase di progettazione ed essere poi affinato proprio utilizzando le informazioni derivanti dai dati acquisiti. È importante, in ogni caso, verificare che i valori delle velocità siano compatibili con i tempi di transito del VSP registrati lungo l'asse del pozzo. Il *ray tracing* è una fase fondamentale verso la conclusione dell'elaborazione dei dati.

Migrazione (o passo finale). I segnali sismici sono posizionati in corrispondenza dei punti che li hanno generati. Dalla fase di deconvoluzione si ottiene un campo di riflessioni primarie (cioè prive di riflessioni multiple), rappresentate da variazioni di ampiezza lungo ogni traccia (identificata dalle coordinate della sorgente e dal tempo di registrazione). Le riflessioni ottenute devono essere rilocalizzate (fatte migrare), in modo da essere rappresentate in un sistema di coordinate profondità/distanza radiale dall'asse del pozzo.

3.3.6 Campionamento dei fluidi e misura delle pressioni

Il campionamento dei fluidi di strato è particolarmente utile per poter caratterizzare dal punto di vista termodinamico il giacimento. Il prelievo di un campione rappresentativo del fluido di strato talvolta comporta operazioni lunghe, costose e complesse. Solo però da un corretto campionamento e da una corretta analisi di laboratorio del comportamento dei fluidi in funzione della pressione, della temperatura e della densità, è possibile classificare propriamente, dal punto di vista termodinamico, il giacimento (v. cap. 4.2). Il campionamento di un fluido di strato può avvenire attraverso un prelievo a fondo pozzo, oppure mediante uno di superficie (a testa pozzo). Si fa ricorso al primo tipo di prelievo quando si è in presenza di un'unica fase liquida, come nel caso di un giacimento di olio sottosaturo, nel quale la pressione iniziale del giacimento è superiore alla pressione di bolla (non si è ancora liberato gas dall'olio). Nel caso, invece, di un giacimento di olio saturo si fa ricorso a un prelievo di superficie, poiché essendosi liberato gas dall'olio (la pressione del giacimento è inferiore a quella di bolla dell'olio) non è possibile campionare una miscela (olio + gas) a fondo pozzo che rispetti esattamente la proporzione di olio e di gas della miscela di strato. In questo caso, si fa uso di un separatore di superficie gas/olio che, in particolari condizioni di erogazione del pozzo (condizioni stabilizzate), consente di definire quale sia l'esatto rapporto gas/olio in base al quale ricombinare una miscela rappresentativa del fluido di strato. Si prelevano, quindi, simultaneamente il gas e l'olio (gasolina) mediante bombole d'acciaio munite di rubinetti a entrambe le estremità e riempite preventivamente di un liquido opportuno (acqua o mercurio). Il prelievo dei campioni viene eseguito a pressione costante dal separatore, scaricando molto lentamente dalla bombola il liquido in essa inizialmente presente.

Chiariti questi aspetti, esponiamo le principali tecniche di campionamento di un fluido monofase liquido (olio) a fondo pozzo. In passato, i campionatori erano costituiti essenzialmente da una camera di riempimento provvista di valvole predisposte in posizione di apertura sino a che l'apparato veniva calato alla profondità voluta, raggiunta la quale le valvole venivano chiuse meccanicamente col lancio di un peso dalla superficie e con un congegno a orologeria presente all'interno del campionatore stesso. Successivamente, i campionatori sono stati, in genere, accorpati ad apparati più complessi caratterizzati da packer che consentono di isolare il livello di prova, da una o più camere di riempimento (entro le quali vengono prelevati più campioni di uno stesso intervallo o di intervalli diversi), da registratori di pressione e da una unità motrice, costituita da un motore comandato elettricamente, oppure da una unità ad azionamento idraulico. Questi apparati sono inoltre in grado di registrare misure di pressione locale nei pori della formazione e quindi di eseguire misure di produzione, come nel caso del Formation Interval Tester (FIT) e del Repeat Formation Tester (RFT). Una rappresentazione schematica del principio di funzionamento di un RFT è riportata nella **fig. 12**. Lo strumento, che opera a foro scoperto (cioè non completo di colonne di rivestimento), è in grado di eseguire test selettivi di formazione, di prelevare un massimo di due campioni di fluido di strato per ogni discesa in pozzo (il FIT è invece in grado di effettuare un solo campionamento per ogni discesa in pozzo) e di eseguire un numero qualsivoglia di misure di pressione in altrettanti punti lungo il profilo del pozzo. Il fluido di strato viene aspirato mediante due sistemi pistone/cilindro, in modo da dare luogo a due portate distinte che simulano due prove di produzione con rapporto di portata 1:5. In fase di aspirazione vengono rilevati i valori di pressione sino al termine dell'erogazione e inviati in superficie via cavo. Lo strumento dispone di due camere di campionamento di volume variabile da 5 l a 50 l.

L'evoluzione più recente per le misure di produzione è rappresentata dal Modular Dynamics Formation Tester (MDFT), strumento integrato che consente di prelevare e di analizzare diversi campioni di fluido di strato e di eseguire misure dinamiche di gradiente di pressione, mediante sensori piezoelettrici. Lo strumento

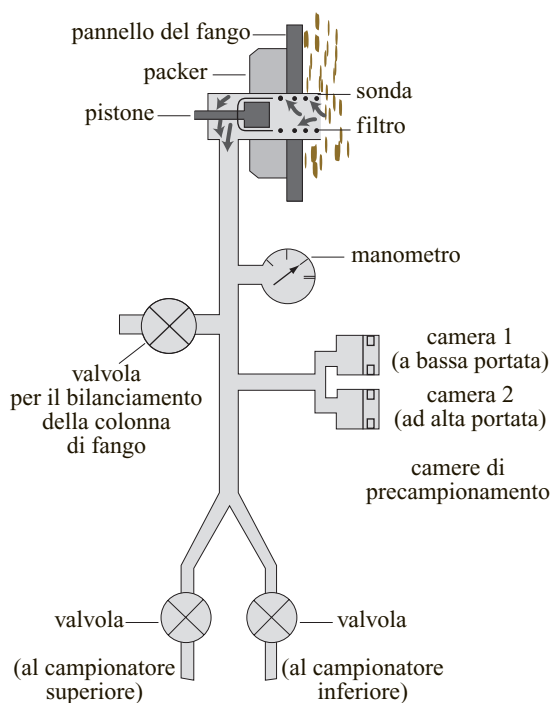



fig. 12. Schema del principio di funzionamento di un Repeat Formation Tester (RFT) (Chierici, 1989).

può essere assemblato in varie configurazioni a seconda delle finalità previste dalla misurazione. I campioni sono prelevati direttamente attraverso due pistoni opposti che vengono spinti entro la formazione. Lo strumento, che opera unicamente a foro scoperto, dispone di due packer per isolare dall'azione del fango zone particolari, quali strati fratturati o ad alta permeabilità. Un campione, prelevato dalla zona isolata, viene analizzato direttamente dallo strumento per mezzo di un sensore ottico che sfrutta l'assorbimento di luce visibile o infrarossa da parte dei fluidi, e di un sensore che ne misura la conduttività elettrica. Un circuito idraulico permette di azionare i pistoni e i packer, e di rimuovere i campioni di fluido dallo strumento. L'alimentazione della parte elettronica dello strumento è fornita da una batteria. La registrazione del gradiente di pressione viene utilizzata per valutare la permeabilità della formazione.

3.3.7 Prove di produzione

Le prove di produzione sono misurazioni che vengono effettuate nei pozzi in condizione di erogazione, per determinare la natura del fluido presente e la capacità produttiva delle formazioni mineralizzate. In particolare, le principali grandezze che possono essere determinate sono: *a*) la permeabilità; *b*) la capacità produttiva; *c*) lo *skin effect* (danneggiamento, o riduzione di permeabilità, della formazione in seguito alla perforazione); *d*) l'indice di produttività; *e*) la pressione statica di giacimento; *f*) il raggio di drenaggio del pozzo; *g*) l'identificazione di barriere di permeabilità, di faglie, eccetera. Il principio base di funzionamento di una prova di produzione consiste nel sottrarre all'effetto della colonna di fango (sempre presente nel pozzo) la parte di formazione da esaminare, mettendola in comunicazione con la pressione atmosferica o con una pressione che non superi mai quella della formazione (tranne il solo caso in cui si ricorra a prove di iniezione nella formazione di fluidi). Il pozzo può essere posto in varie condizioni di erogazione (rilevando con continuità temporale pressioni, temperature, portate, densità, ecc.) in base al tempo a disposizione e al tipo di informazioni che si rendono necessarie. In particolare, si può ricorrere a tre tipi di prove: la procedura di erogazione-chiusura, ossia una erogazione seguita da una chiusura del pozzo e conseguente risalita della pressione (*build-up*); la procedura della doppia chiusura, ossia una prima erogazione, in una prima risalita, una seconda erogazione e una risalita finale (che costituisce la fase più importante di tutta la prova); le prove isocrone (*multipoint*), ossia una serie di erogazioni e di build-up a diversi regimi di portata (richiedono tempi di esecuzione molto lunghi, ma permettono gli studi più approfonditi dei giacimenti).

Ci si limiterà, comunque, a una descrizione sintetica delle prove di produzione, con particolare riferimento alla descrizione delle tipologie di prove e della strumentazione in pozzo e/o in superficie, rinviando per un esame degli aspetti teorici e interpretativi al cap. 4.4.

Esistono vari tipi di prove a seconda della condizione tecnica del pozzo (foro scoperto o già completo di colonne di rivestimento e di cementazione e anche di colonne di produzione), delle caratteristiche della formazione da sottoporre alla prova (litologia già accertata e conoscenza della probabile permeabilità) e dei fluidi di strato previsti (acqua, olio e/o gas). Per quanto riguarda la condizione tecnica del pozzo, le prove di produzione in colonna rivestita (preventivamente perforata, sì da permettere la continuità idraulica tra la formazione e il foro) devono essere preferite a quelle a foro scoperto poiché più affidabili e più sicure, evitando così il problema di collassi o franamenti della parete del foro e offrendo maggiore garanzia di tenuta del packer.

L'esecuzione delle prove di produzione può avvenire secondo varie tecniche (**fig. 13**): calando nel pozzo strumenti attraverso un cavo (*wireline*), o attraverso la batteria di perforazione (drilling stem testing, DST), oppure, in condizioni di pozzo completato, attraverso la colonna di produzione (tubing).

Prove di produzione attraverso wireline

Le prove di produzione attraverso wireline sono state introdotte per ottenere informazioni in tempi brevi, rivelandosi particolarmente utili laddove siano richieste rapide valutazioni qualitative e quantitative. Esempi tipici di apparati wireline sono rappresentati dal FIT, dall'RFT e dall'MDFT. In generale, questi strumenti sono caratterizzati da un'unità di controllo idraulica o elettrica, da un sistema di tenuta packer e da unità di campionamento (**fig. 13 A**). Essi operano secondo quanto descritto nel par. 3.3.6.

Prove di produzione attraverso la batteria di perforazione (DST)

Per quanto riguarda le prove di produzione con l'impiego della batteria di perforazione, chiamate Drill Stem Test (DST), si tratta di porre in condizione di erogazione il pozzo all'interno della batteria stessa. Queste prove, quindi, sono praticabili finché il pozzo è in fase di perforazione, sia a foro scoperto, sia a foro rivestito. Nella **fig. 13 B** viene riportato uno schema della strumentazione necessaria alla prova. Fondamentalmente, vengono calati con le aste un packer, due sensori di registrazione di pressione/temperatura (uno a quota superiore al packer e uno a quota inferiore) e una serie di unità ausiliarie (filtri, jar, valvole di circolazione, ecc.). Quindi, si pone in condizione di erogazione il pozzo, dopo avere effettuato

preventivamente la cosiddetta operazione di 'spurgo' che si realizza erogando ad alte portate, allo scopo di eliminare fluidi estranei a quelli di strato (fluidi di completamento, fango di perforazione, ecc.). In condizioni di funzionamento regolare, i valori della pressione registrati sopra e sotto il packer coincidono (a meno della differenza dovuta alla presenza del fango di perforazione o di un altro fluido di prova), a indicare l'assenza di intasamenti ai filtri. L'andamento della prova viene controllato sia con apposite attrezzature di superficie per prove di produzione, sia interpretando i diagrammi di fondo che registrano l'andamento della prova in ogni sua fase (**fig. 14**).

Prove di produzione in condizione di pozzo completato

Le prove di produzione in condizione di pozzo completato sono analoghe alle precedenti, con l'unica varian-

fig. 13. Tecniche di esecuzione delle prove di strato: calo in pozzo degli strumenti via cavo (A), attraverso la batteria di perforazione (B), attraverso il tubing (C).

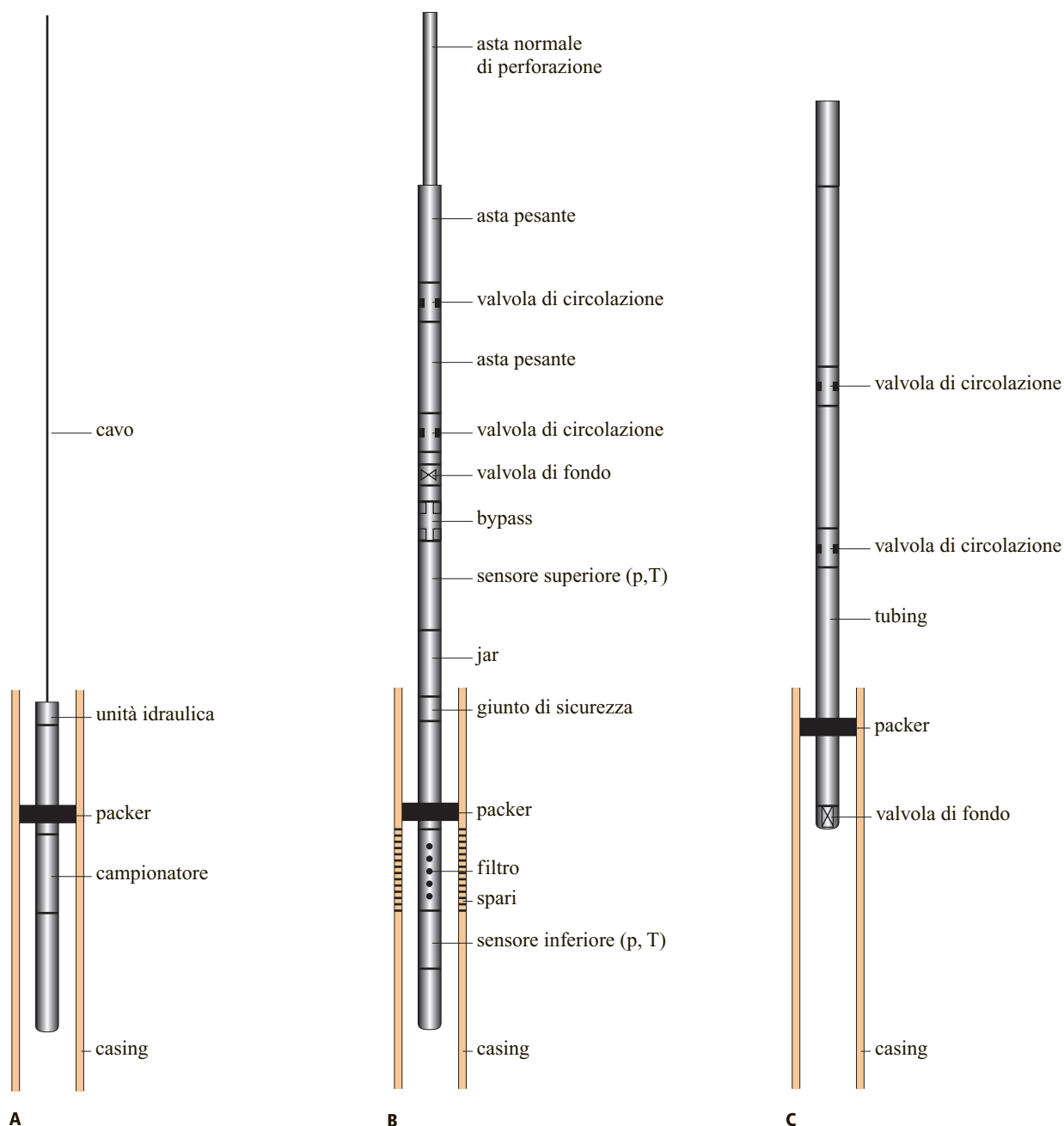
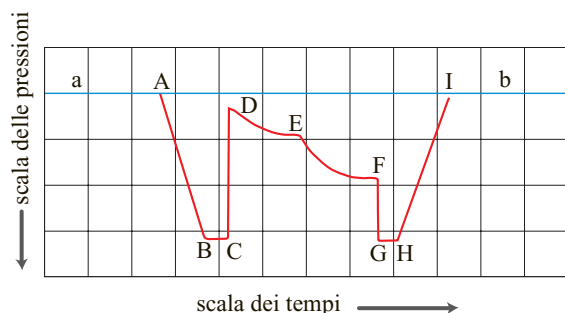



fig. 14. Esempio tipico di registrazione di un diagramma di fondo mediante DST. La linea a-b, che corrisponde alla pressione atmosferica, è detta linea di base. Il tratto A-B corrisponde alla discesa in pozzo della batteria di perforazione; esso non ha un andamento rettilineo a causa delle soste che si rendono necessarie per l'aggiunta di aste durante la discesa. In B si ha il fissaggio del packer e la pressione corrisponde a quella idrostatica iniziale. Aperto il packer al tempo C, si ha un abbassamento della pressione fino a D, quando ha inizio l'erogazione di fluido di strato che termina in E. La pressione di strato risale fino a stabilizzarsi (F). Con l'apertura del packer, il tratto G-H rappresenta la pressione idrostatica finale, mentre il tratto H-I rappresenta la risalita dell'apparecchiatura.

te di porre in condizione di erogazione il pozzo attraverso le colonne di produzione o tubing. Come appare dallo schema della **fig. 13 C**, per tali prove vengono calati attraverso il tubing un packer, una valvola di fondo e una serie di valvole di circolazione. In seguito, a queste attrezzature di fondo si aggiungono quelle di superficie, necessarie per processare i fluidi prodotti, le quali sono costituite da: *a*) una croce di produzione (*test tree*); *b*) un apparato di riduzione della pressione di esercizio del separatore (*choke manifold*); *c*) uno scambiatore di calore o riscaldatore per evitare la formazione di idrati in seguito al salto di pressione nel *choke manifold*; *d*) un separatore di fluidi di varia densità (olio-gas-acqua) provvisto di misuratori di pressione, temperatura e portate dei vari fluidi; *e*) un bruciatore (burner) che permette di smaltire attraverso una combustione completa notevoli quantitativi di olio senza produrre fumi neri e/o sgocciolamenti (specie quando ci si trova in mare); *f*) una serie di accessori (serbatoi, pompe, ecc.); *g*) un laboratorio di campo per eseguire analisi varie (determinazione dei sedimenti e della sabbia, densità dell'olio e del gas, salinità dell'acqua, ecc.).

Bibliografia generale

AGIP (1980) *Attività geologica e di cantiere nella ricerca di idrocarburi*, Agip

ALLEN T.O., ROBERTS A.P. (1978) *Production operation. Well completions, workover and stimulation*, Tulsa (OK), Oil & Gas International, 2v.

CHIERICI G.L. (1994-1995) *Principles of petroleum reservoir engineering*, Berlin, Springer, 2v.

DESBRANDES R. (1985) *Encyclopedia of well logging*, Paris, Technip.

HILL A.D. (1998) *Production logging. Theoretical and interpretative elements*, Richardson (TX), Society of Petroleum Engineers.

JORDEN J.R., CAMPBELL F.L. (1984-1986) *Well logging*, New York, Henry L. Doherty Memorial Fund of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 2v.; v. I: *Rock properties, borehole environment, mud and temperature logging*; v. II: *Electric and acoustic logging.*

LUTHI S.M. (2001) *Geological well logs. Their use in reservoir modelling*, Berlin, Springer.

MACINI P., MESINI E. (1998) *Alla ricerca dell'energia. Metodi di indagine per la valutazione delle georisorse fluide*, Bologna, CLUEB.

Bibliografia citata

BAKER HUGHES (1995) *Coring applications and technology*, Houston (TX), Baker Hughes.

CHIERICI G.L. (1989) *Princìpi di ingegneria dei giacimenti petroliferi*, Agip, 2v.

SCHLUMBERGER (1997) *Italy 2000. Value-added reservoir characterization*, Milano, Schlumberger.

WESTERN ATLAS (1992) *Introduction to wireline log analysis*, Houston (TX), Western Atlas International.

EZIO MESINI

Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

3.4

Perforazione in mare

3.4.1 Introduzione

Le tecniche e le attrezzature per la perforazione di pozzi a mare (o *perforazione offshore*) sono molto simili a quelle usate nei pozzi a terra. Le principali differenze risiedono nella disposizione dell'impianto, delle apparecchiature e in alcuni particolari metodi di conduzione delle operazioni, che devono essere adattate alle esigenze imposte da condizioni ambientali molto più difficili, spesso estreme. Ciò comporta ovviamente un notevole aumento dei costi, cui vanno aggiunti, in caso di scoperta di un giacimento, anche gli ingenti investimenti per la realizzazione delle infrastrutture e degli impianti per la successiva coltivazione del giacimento.

Le prime embrionali perforazioni a mare risalgono ai primi anni del Novecento, quando lungo le coste della California meridionale furono scoperti numerosi giacimenti di olio, coltivati con pozzi perforati fin sulla battigia. Nel tentativo di seguire i giacimenti verso il mare aperto, si pensò di estendere le operazioni fuori costa, posizionando gli impianti di perforazione su pontili che si protendevano al largo per un centinaio di metri. Il grande sviluppo della perforazione a mare iniziò però solo nella seconda metà del Novecento.

In Europa, il primo pozzo a mare fu perforato nel 1959 in un giacimento di olio al largo di Gela, in Sicilia. Nel 1960 iniziò lo sviluppo dei giacimenti di gas dell'offshore ravennate, dove fu perforato il primo pozzo in mare europeo per la produzione di gas. Nei primi anni Settanta, la scoperta dei grandi giacimenti del Mare del Nord e del Golfo del Messico diede lo stimolo definitivo per lo sviluppo di tecnologie sempre più raffinate per la ricerca e la produzione di idrocarburi in mare.

Negli ultimi decenni, nonostante l'ambiente ostile, la difficoltà, i maggiori investimenti e i rischi nel condurre le operazioni di perforazione e di produzione in ambiente marino, la ricerca degli idrocarburi in mare aperto ha visto uno sviluppo senza precedenti. Infatti, rispetto alla terraferma, ormai esplorata quasi ovunque con un dettaglio tale da ritenere difficile la scoperta di nuovi giacimenti di grandi dimensioni, gli oceani, e soprattutto la zona delle acque profonde (oltre i 1.000 m di profondità), offrono ancora zone poco esplorate, dove la possibilità di scoprire grandi giacimenti di idrocarburi sembra essere ancora molto alta. I costi connessi alla ricerca e alla produzione degli idrocarburi in mare crescono rapidamente, in ragione della profondità dei fondali marini e dell'ostilità delle condizioni ambientali e meteorologiche. Per questo motivo, il volume dei giacimenti di idrocarburi coltivabili che giustificano investimenti in progetti di sviluppo offshore è, di solito, molto alto, e dipende sia dalle capacità di investimento delle compagnie petrolifere, sia dalle quotazioni del barile sul mercato internazionale.

Un impianto di perforazione a mare deve ricreare le medesime condizioni operative che si hanno negli impianti utilizzati a terra e, come questi ultimi, deve essere in grado di spostarsi da un luogo all'altro con facilità. Si tratta quindi di una struttura mobile attrezzata per contenere un cantiere di perforazione autonomo, in grado di alloggiare l'impianto di perforazione, il personale tecnico e tutte le attrezzature di servizio. Ciò si realizza con una struttura di supporto (o piattaforma) che si eleva sopra il livello del mare appoggiando sul fondale, oppure con una struttura galleggiante, mantenuta sulla verticale del pozzo tramite ancoraggi o con tecniche di posizionamento dinamico (v. oltre). Molto spesso si tratta di strutture isolate che devono alloggiare, oltre al personale addetto al normale funzionamento, anche le numerose attrezzature delle compagnie di servizio (per es., per le cementazioni, i log, ecc.), che a terra sono invece trasportate in cantiere e utilizzate solo per lo stretto tempo necessario al loro impiego. Queste condizioni accrescono la complessità delle strutture di supporto a mare, e ne giustificano il maggior costo di noleggio giornaliero, che

può essere fino a 5-10 volte superiore a quello per un impianto di perforazione a terra della stessa capacità.

Dal punto di vista delle operazioni, la perforazione a mare può essere suddivisa in due grandi classi, dipendenti dalla profondità del fondale.

Perforazione con impianti appoggiati sul fondo marino. Le attrezzature di sicurezza, che sono sistemi di prevenzione di eruzioni (BOP, Blow Out Preventers) ordinari, sono collocate stabilmente sopra il livello del mare, e sono accessibili dalla struttura di supporto; in questo caso le operazioni di perforazione sono praticamente identiche a quelle utilizzate nella perforazione a terra.

Perforazione con impianti galleggianti. La testa pozzo e le attrezzature di sicurezza (che sono speciali BOP sottomarini) sono collocate in fondo al mare, e quindi non sono accessibili direttamente dalla struttura di supporto; in questo caso, alcune sequenze delle operazioni di perforazione differiscono da quelle a terra, poiché l'impianto non è fermo rispetto alla testa pozzo ma, galleggiando, è soggetto all'azione di vento, correnti e onde marine, che gli imprimono piccoli movimenti orizzontali e verticali. Naturalmente, anche in questo caso il fluido di perforazione deve risalire sull'impianto galleggiante, tramite un'apposita tubazione che collega la testa pozzo sottomarina (*subsea wellhead*) al natante.

L'utilizzo di impianti galleggianti è necessario per perforazioni esplorative con profondità d'acqua superiore ai 100 m, mentre il limite di profondità in cui è possibile operare in condizioni di sicurezza con tali impianti supera i 3.000 m. Ciò chiaramente è riferito soltanto alle operazioni di perforazione esplorativa, e non a quelle successive delle perforazioni di sviluppo. Il limite tecnologico per lo sviluppo e la messa in produzione di un giacimento a mare è dell'ordine dei 1.700 m di battente d'acqua, limite destinato a crescere nei prossimi anni, poiché l'innovazione tecnologica in questo campo è estremamente attiva: a titolo di esempio, si ricorda che nel 1995 tale limite era inferiore ai 1.000 m.

Nel seguito sono descritti i principali tipi di impianti per la perforazione di pozzi esplorativi a mare, realizzati con strutture progettate al solo scopo di realizzare il pozzo. Se una o più perforazioni esplorative mettono in luce un giacimento con riserve tali da giustificarne la coltivazione, occorre progettare e predisporre le strutture permanenti di produzione (anch'esse appoggiate o galleggianti), che molto spesso sono in grado di ospitare anche un impianto di perforazione, utilizzato per perforare gli ulteriori pozzi di sviluppo. Le strutture permanenti di produzione degli idrocarburi a mare sono dei complessi impiantistici e strutturali ad alta tecnologia, costruiti secondo concetti e architetture molto variabili, in funzione della profondità dell'acqua (v. cap. 5.2).

3.4.2 Impianti di perforazione appoggiati sui fondali

I pontoni di perforazione sommergibili

I pontoni di perforazione sommergibili furono perfezionati negli anni Trenta in Luisiana, dove erano

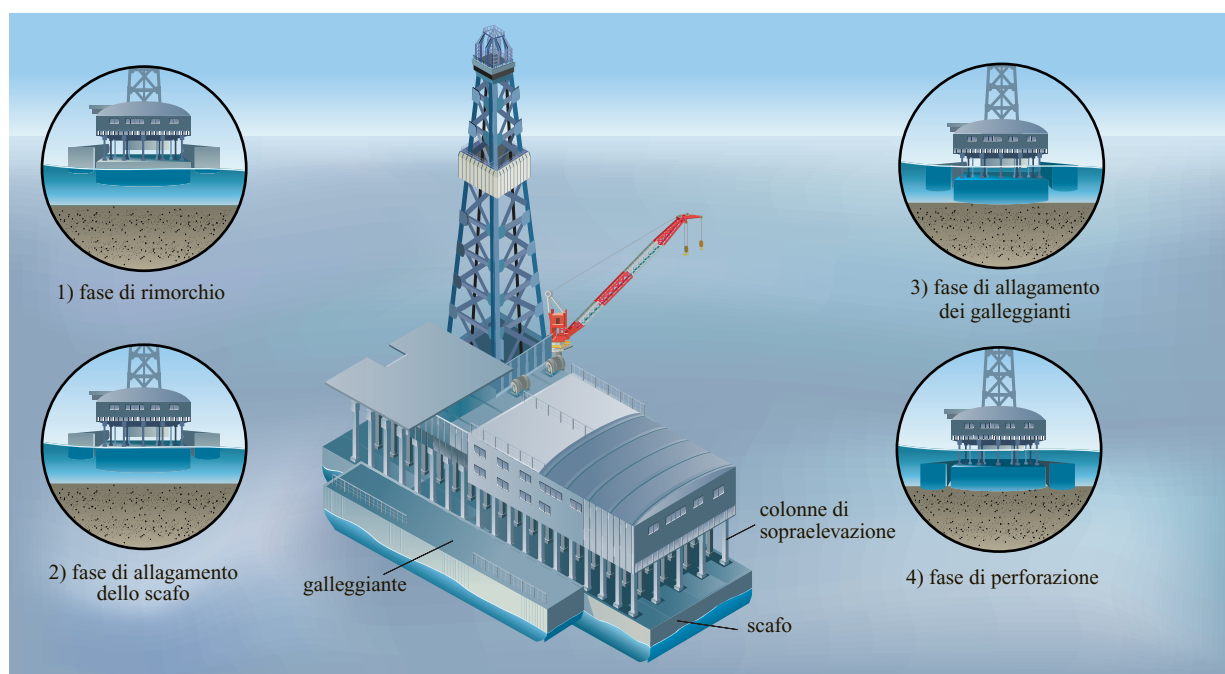



fig. 1. Pontone di perforazione tipo *posted barge.*

utilizzati per perforare pozzi nelle zone paludose del delta del Mississippi, non accessibili dalla viabilità ordinaria. Concettualmente, i primi pontoni erano costituiti da un normale impianto di perforazione collocato su una chiatta opportunamente adattata, che era trasportata sulla postazione attraverso canali appositamente dragati. Allagando lo scafo, il pontone si appoggiava sul fondale, cui era assicurato tramite pali infissi. Oggi i pontoni di perforazione sono formati da uno scafo a pescaggio limitato (solitamente 2-3 m), diviso in compartimenti che possono essere allagati, per fare appoggiare il pontone sul fondo, e possono essere svuotati, al termine delle operazioni, riportando il natante in galleggiamento e permettendone lo spostamento. Sopra lo scafo sono presenti uno o due ponti: in quest'ultimo caso, sul ponte inferiore vi è la sala macchine, le pompe per la circolazione del fango, l'area di stoccaggio dei prodotti chimici e l'unità di cementazione, mentre sul ponte superiore si trova l'area degli uffici, degli alloggi, il deposito dei materiali tubolari, e l'impianto di perforazione, solitamente posizionato a poppa.

In seguito, dalle zone paludose si passò a perforare in zone di delta vere e proprie, caratterizzate da variazioni periodiche del livello del mare, per cui fu necessario sopraelevare il ponte su cui sistemare l'impianto e le varie attrezzature. Per poter operare in queste condizioni, fu progettato un pontone con scafo allagabile, in cui i ponti principali erano sopraelevati rispetto allo scafo tramite una serie di colonne. In posizione di lavoro, il pontone si trasformava in una sorta di palafitta, che permetteva la perforazione in acque profonde fino a 8-10 m. Le tipiche colonne di sopraelevazione (*post*) diedero il nome a questo particolare tipo di impianto, detto appunto *posted barge* (chiatta infissa), utilizzabile solo in acque estremamente calme (**fig. 1**). Questi impianti sono utilizzati ancora oggi, e le tecniche di perforazione impiegate sono identiche a quelle in uso sui pozzi a terra.

Successivamente questo tipo di impianto fu ulteriormente modificato, al fine di poter operare in acque sempre più profonde. La struttura a palafitta si trasformò in una vera e propria struttura reticolare metallica, formata da grandi tubi saldati tra loro. In particolare, i piloni perimetrali, costituiti da tubi di grosso diametro, furono ingranditi per poter essere allagati o svuotati, rendendo la struttura galleggiante e permettendone lo spostamento. La piattaforma collocata sopra la struttura reticolare ospitava tutto l'impianto di perforazione, denominato, per via della sua architettura, *piattaforma a bottiglie sommergibili*. Questi impianti, i primi a operare nelle acque basse del Golfo del Messico negli anni Cinquanta e Sessanta, erano capaci di perforare in qualche decina di metri d'acqua. L'impianto più grande di questo tipo, costruito nei primi anni Sessanta, era in grado di operare su un fondale di 50 m.

Le piattaforme di perforazione autosollevanti (jack-up)

La perforazione a mare continuò il suo sviluppo in acque sempre più profonde, e per far ciò fu necessario utilizzare un diverso tipo di impianto. Per limitare gli alti costi necessari per la costruzione di pontoni di perforazione sommergibili sempre più alti, furono ideate le piattaforme di perforazione autosollevanti, comunemente dette jack-up (**fig. 2**).

I *jack-up* sono scafi galleggianti a pianta triangolare o rettangolare, dotati di lunghe gambe mobili poste ai vertici dello scafo. Le gambe (solitamente 3 o 4) possono scorrere verticalmente rispetto allo scafo, grazie a sistemi di sollevamento con martinetti (jack) oppure con meccanismi a pignone e cremagliera, che permettono di far poggiare i cassoni di carico (detti anche *spud cans*)

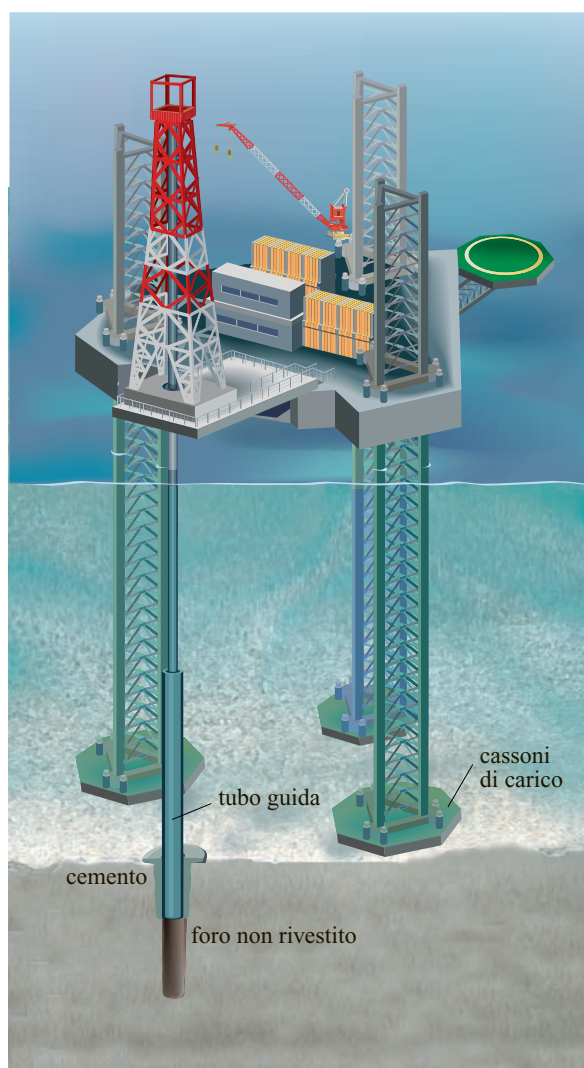



fig. 2. Piattaforma di perforazione autosollevante (jack-up) e cementazione del tubo guida.

sul fondo marino e far quindi sollevare lo scafo sopra il livello del mare. Il primo jack-up fu costruito nel 1954, e la sua architettura ebbe un successo immediato, grazie alle sue doti di stabilità ed efficienza. Infatti, tutta la struttura poggia stabilmente sul fondo marino, e la grande piattaforma è in grado di ospitare comodamente anche gli impianti di perforazione più complessi. Nei decenni successivi tali impianti furono notevolmente migliorati e ingranditi, soprattutto nelle dimensioni e nell'altezza delle gambe. I jack-up più grandi sono in grado di operare in profondità d'acqua notevoli: esistono impianti con gambe lunghe 150 m, che sono capaci di perforare in fondali di 90-110 m d'acqua, la massima profondità dipendendo dalla resistenza meccanica del fondale. Tutti i jack-up moderni sono dotati anche di una piattaforma laterale per l'atterraggio degli elicotteri.

In posizione di navigazione, durante gli spostamenti da un pozzo all'altro, le gambe sono sollevate, e l'impianto galleggia sullo scafo. Una volta in postazione, le gambe vengono abbassate, sino a quando i cassoni di carico, posti alla loro base, toccano il fondo del mare. Continuando ad abbassare le gambe, si fanno lentamente penetrare i cassoni nel fondale, al fine di compattarlo adeguatamente, in modo che possa sostenere il peso dell'intero scafo. Dopo che lo scafo si è sollevato di circa un metro sulla superficie del mare, si esegue la *precarica*, zavorrando lo scafo stesso con acqua, in modo da simulare i carichi massimi prevedibili durante le fasi operative. In questo modo, si completa l'assestamento dei cassoni di carico, assicurando la stabilità della struttura fino al termine delle operazioni di perforazione. Infine, lo scafo viene definitivamente sollevato sul livello del mare di circa 10-15 m, in funzione della massima altezza d'onda prevista in caso di tempesta. L'altezza di sollevamento deve essere tale che il fondo dello scafo non possa essere raggiunto dalla cresta delle onde, che potrebbero destabilizzare la struttura. I jack-up possono essere a gambe indipendenti o a gambe collegate fra loro alla base, per mezzo di una piastra di carico che sostituisce i singoli cassoni di carico. Questa configurazione permette di aumentare la superficie di appoggio, riducendo il carico specifico agente sul fondo marino, ed è necessaria in fondali a scarsa portanza.

Lo spostamento dei jack-up per brevi tragitti è effettuato in galleggiamento, con l'aiuto di rimorchiatori per il traino (anche se alcuni jack-up sono muniti di propulsori autonomi), mentre per spostamenti a lungo raggio si utilizzano navi attrezzate con ponte di carico autoaffondabile: dopo aver posizionato il jack-up sul ponte, a gambe sollevate, la nave è posta in assetto di galleggiamento normale, consentendo il trasporto dell'impianto anche da un continente all'altro in tempi relativamente brevi.

La tecnica di perforazione utilizzata sui jack-up è la stessa impiegata sulla terraferma. I BOP sono quelli ordinari, e poggiano sul tubo guida (*conductor pipe*), che deve essere autoportante: ciò è possibile per profondità dell'ordine di 50-60 m, oltre le quali occorre installare una struttura fissa sul fondale, per poter supportare sia gli sforzi laterali generati dalle correnti marine, sia i carichi verticali dovuti al peso proprio del tubo guida e dei BOP. Il tubo guida è infisso nel fondale marino tramite un battipalo, se il fondale è sufficientemente soffice. In caso contrario, occorre perforare le rocce del fondale con una batteria di aste munita di scalpello, facendo circolare acqua di mare. In questo caso, il tubo guida deve essere completamente cementato (v. ancora fig. 2).

L'impiego più tipico dei jack-up è la perforazione di pozzi su piattaforme fisse multipozzo (jacket), appositamente costruite per la fase di sviluppo di un giacimento (v. cap. 5.2). Dopo aver posizionato stabilmente il jacket sul fondo marino, e aver predisposto i vari tubi guida dei pozzi, il jack-up viene trasportato a fianco del jacket per la perforazione dei pozzi di sviluppo. A questo scopo, il jack-up deve essere del tipo a mensola, con la torre posizionata su di uno slittone scorrevole lungo due assi, per potersi posizionare sulla verticale di ogni singolo tubo guida di ciascun pozzo. In questi casi, l'interasse tra ogni pozzo è solitamente dell'ordine dei 2-3 m.

Infine, si ricorda che in acque poco profonde è possibile perforare con un sistema detto 'con nave di appoggio' (*tender rig*), sistema un tempo largamente utilizzato anche nell'offshore del Mare Adriatico. Questo sistema è utilizzato per la perforazione di pozzi di sviluppo da jacket leggeri, non in grado di ospitare un impianto di perforazione completo. In questo caso, sulla piattaforma fissa è installata la sola torre di perforazione, mentre tutte le altre attrezzature (generatori, pompe, vasche fango, materiali, ecc.) sono sistemate sul *tender*, una nave di servizio opportunamente attrezzata e ormeggiata al fianco della piattaforma fissa. Il collegamento tra tender e piattaforma è assicurato da tubi flessibili per i fluidi e da cavi per l'energia. Un piano inclinato con un estremo appoggiato sul tender e l'altro incernierato sul piano sonda è utilizzato per il trasbordo del personale e del materiale necessario all'attività di perforazione. Questo tipo di impianto può essere utilizzato solo in acque relativamente tranquille, poiché il tender deve essere disconnesso (e quindi la perforazione sospesa) anche in presenza di moto ondoso non particolarmente forte.

3.4.3 Impianti di perforazione galleggianti

Tipologie

La perforazione di pozzi esplorativi a mare è fortemente condizionata dalla profondità dell'acqua: oltre i 100 m circa, l'utilizzo di impianti appoggiati non è più possibile, e occorre quindi impiegare impianti di perforazione galleggianti, caratterizzati da strutture natanti su

cui è installato un impianto di perforazione completo. Tali strutture, di derivazione navale, sono studiate per poter essere tenute in posizione quanto più stabile sopra il pozzo in perforazione, tramite sistemi di ancoraggio o di posizionamento dinamico. Il problema principale in questo tipo di operazioni è quello di ottenere un collegamento sufficientemente rigido tra il fondo del mare e l'impianto galleggiante, permettendo la discesa nel pozzo delle attrezzature di perforazione, e garantendo la continuità idraulica per la circolazione del fango, che deve tornare sull'impianto. L'elemento di collegamento tra l'impianto galleggiante e la testa pozzo (tramite i BOP sottomarini), è una specifica tubazione (*marine riser,* v. oltre). A causa dei movimenti del mare, del vento e delle maree, gli impianti di perforazione galleggianti, non essendo vincolati rigidamente al fondo marino, possono spostarsi in verticale e in orizzontale rispetto all'asse del pozzo: tali movimenti, benché siano di modesta entità rispetto alla profondità dell'acqua, non possono mai superare i limiti imposti dalle condizioni di progetto, compatibili con le operazioni da svolgere. Solitamente, lo spostamento orizzontale ammissibile, durante le fasi di perforazione, è dell'ordine del 3-5% rispetto alla profondità dell'acqua. Durante le operazioni, lo spostamento deve essere monitorato continuamente, al fine di evitare l'insorgere di carichi eccessivi sulle strutture che collegano la testa pozzo sottomarina all'impianto galleggiante; se le condizioni meteomarine fanno aumentare lo spostamento oltre i limiti di sicurezza, occorre disconnettere tali strutture.

In generale, un natante è caratterizzato da sei gradi di libertà, potendo traslare e ruotare lungo tre assi principali. Il moto di rotazione intorno all'asse trasversale del natante è il *beccheggio* (pitching), quello intorno all'asse longitudinale è il *rollio* (rolling), mentre quello intorno all'asse verticale è l'*imbardata* (yawing). Il moto di traslazione lungo l'asse trasversale è la *ghindata* (swaying), quello lungo l'asse longitudinale è l'*avanzamento* (surging), mentre quello lungo l'asse verticale è l'*alzata* (heaving). Il rollio, il beccheggio e l'alzata sono influenzati principalmente dalla distribuzione delle masse della struttura e dal carico della nave. L'avanzamento, la ghindata e l'imbardata sono invece influenzati dal periodo di oscillazione naturale del sistema d'ancoraggio.

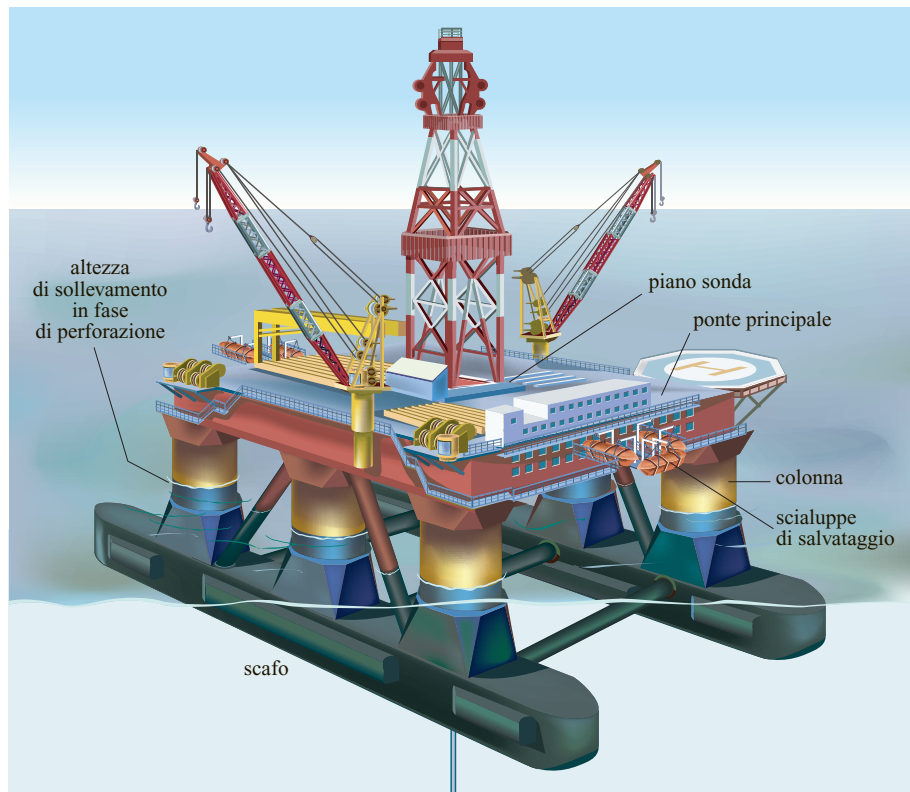
Gli impianti di perforazione galleggianti si dividono in due grandi categorie: gli impianti di perforazione semisommergibili e le navi di perforazione. In entrambi i casi si tratta sostanzialmente di natanti realizzati in modo da poter ospitare un cantiere di perforazione autonomo, una piattaforma per l'atterraggio di elicotteri, e di alloggiare a bordo tutto il personale, i materiali e le attrezzature. Gli impianti galleggianti sono navi vere e proprie, e quindi è necessaria a bordo la presenza di un capitano e di un equipaggio di marinai. In generale, le navi di perforazione sono caratterizzate da un'apprezzabile velocità di navigazione e da un'elevata capacità di carico ma, a parità di condizioni meteomarine, sono meno stabili rispetto ai semisommergibili, in grado di operare anche in condizioni ambientali difficili. Entrambi gli impianti, non essendo vincolati stabilmente a fondo mare, sono caratterizzati dalla necessità di dover utilizzare teste pozzo e BOP sottomarini, molto più complessi di quelli impiegati nelle attività di perforazione a terra.

Gli impianti di perforazione semisommergibili

Gli impianti di perforazione semisommergibili sono costituiti da una grande piattaforma a pianta triangolare, rettangolare o pentagonale, collegata a degli scafi zavorrabili, sommersi mediante grosse colonne, in numero variabile da 3 a 8, secondo la forma del natante (**fig. 3**); sono tenuti sulla verticale della postazione tramite sistemi di ancoraggio o di posizionamento dinamico.

I primi impianti, movimentati per mezzo di rimorchiatori, furono costruiti verso la fine degli anni Cinquanta, e hanno dato inizio allo sviluppo delle odierne tipologie di semisommergibili. In fase di trasferimento da un pozzo all'altro, gli scafi sommersi sono svuotati, e l'impianto si dispone in assetto di galleggiamento, diventando simile a un natante ordinario. Alcuni semisommergibili devono essere trainati per mezzo di rimorchiatori, mentre altri sono in grado di navigare con un sistema di propulsione autonomo. In posizione di lavoro, l'altezza della piattaforma sul livello del mare può essere regolata zavorrando gli scafi e le colonne con acqua di mare. Regolando opportunamente la quantità d'acqua di zavorra si cambia il pescaggio del mezzo, ottimizzandone la stabilità in fase di perforazione. Inoltre, quando le condizioni del mare diventano particolarmente severe, si può mettere il natante in condizioni di maggiore sicurezza aumentando la zavorra, che ne abbassa il baricentro.

Gli impianti di perforazione semisommergibili sono costruiti con un periodo naturale di rollio e di beccheggio diverso dal periodo delle onde normalmente incontrate in mare aperto, e sono quindi dotati di una notevole stabilità, che è poco influenzata dal moto ondoso e permette condizioni di lavoro confortevoli. Infatti, poiché gran parte della massa del natante è sommersa, esso è poco soggetto a rollio o beccheggio. Più difficile è invece il controllo dell'alzata, cioè del movimento verticale. A titolo di esempio, l'alzata di un grande semisommergibile, in presenza di onde di altezza pari a 30 m, è di circa 6 m. Ciononostante, gli impianti di perforazione semisommergibili sono caratterizzati da ridotti tempi di WOW (Waiting On Weather, attesa per il tempo), periodi nei quali le attività lavorative devono essere sospese in attesa del miglioramento delle condizioni meteomarine. Gli impianti di perforazione semisommergibili ancorati sono utilizzati per la perforazione fino a profondità d'acqua dell'ordine di circa 1.000 m. Per profondità superiori occorrono semisommergibili a posizionamento dinamico.

fig. 3. Impianto di perforazione semisommergibile.

Le navi di perforazione

Il primo pozzo in mare aperto fu perforato nel 1947 nel Golfo del Messico da una nave di perforazione, in una profondità di 6 m d'acqua. Le prime navi di perforazione erano scafi riadattati, solitamente vecchie carboniere, baleniere o incrociatori nelle cui carene, in corrispondenza della verticale per il baricentro, era stata ricavata un'apertura detta ancora oggi *moon pool* (pozzo della luna). Sopra di essa si installava la torre di perforazione con le relative attrezzature, il ponte era attrezzato per alloggiare il parco tubi, e la stiva ospitava le pompe e l'impianto di trattamento del fango. Le moderne navi di perforazione sono natanti progettati e costruiti appositamente per funzionare come cantiere di perforazione, e sono attrezzati con sistemi tecnologici particolarmente complessi. Le navi di perforazione sono impiegate per operare in acque profonde, spesso in condizioni ambientali estreme, come nella perforazione in zone artiche. Essa è ancor oggi il mezzo migliore per perforare pozzi esplorativi in aree remote, lontane dai punti di rifornimento, perché su di essa si può caricare tutto il materiale necessario alla perforazione di un pozzo anche particolarmente impegnativo. Analogamente agli impianti semisommergibili, le navi di perforazione sono tenute sulla verticale della postazione tramite sistemi di ancoraggio o di posizionamento dinamico (**fig. 4**). Le navi di perforazione ancorate si possono utilizzare fino a profondità dell'ordine di circa 1.000 m, mentre per profondità superiori si utilizzano navi a posizionamento dinamico; queste ultime sono oggi capaci di operare in 3.000 m d'acqua. In questo caso, il limite alla profondità è imposto solo dal peso e dalla resistenza meccanica del sistema di connessione con la testa pozzo sottomarina.

Il sistema di ancoraggio

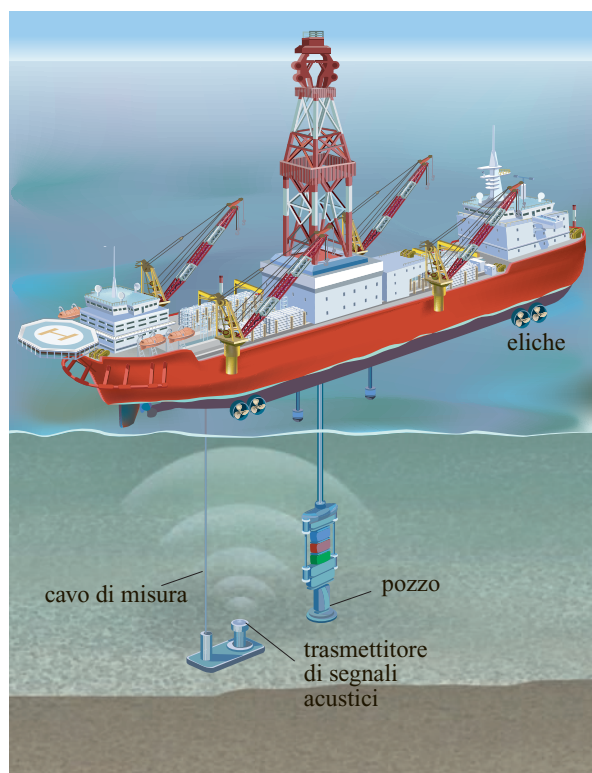
Il sistema di posizionamento tradizionale di un natante prevede l'utilizzo di linee di ancoraggio con cavi o catene che, partendo dallo scafo, si fissano a fondo mare tramite ancore vere e proprie, disposte secondo schemi dipendenti dalla geometria del natante e dalle condizioni meteomarine previste. In generale, le navi di perforazione hanno tre o quattro coppie di linee di ormeggio, due poste a poppa, due poste a prua e una su ciascuno dei due lati, mentre gli impianti semisommergibili ne hanno almeno una coppia su ogni colonna posta ai vertici della piattaforma. Le linee di ancoraggio sono solitamente composte da diverse parti, una parte superiore costituita da un cavo di acciaio collegato al natante, e una parte inferiore, formata da una catena che si aggancia all'ancora. Qualora una sola ancora non fosse sufficiente per fare presa sul fondale, si utilizzano due o più ancore in serie, collegate da un'ulteriore catena. Le ancore sono calate in posizione verticale da un rimorchiatore tramite un cavo di manovra. Il rimorchiatore trascina l'ancora verso il punto di ancoraggio, mettendo la linea

di ormeggio in tensione e, raggiunta la posizione, poggia l'ancora sul fondale in modo che le marre penetrino stabilmente nel fondale. Sulla verticale di ogni ancora si colloca una boa, che ne segnala la posizione e ne facilita il recupero al termine delle operazioni. Nel caso di fondali molto profondi (oltre i 1.000 m), il sistema d'ancoraggio tradizionale richiede linee di ormeggio lunghe e pesanti, rimorchiatori più potenti e operazioni di posizionamento e recupero lunghe e difficili, che comportano un notevole aggravio dei costi.

L'ormeggio dei natanti è programmato in funzione della forza esercitata dal vento e delle sollecitazioni indotte dal mare. Per esempio, le navi di perforazione di norma si ormeggiano con la prua orientata verso le onde e i venti prevalenti, se possibile, o almeno verso la maggior sollecitazione prevista. Al cambiare della direzione del vento e delle onde la stabilità del mezzo può peggiorare, facendo aumentare il rollio, il beccheggio, la tensione sulle linee di ormeggio e il tiro sulle ancore. Se questi movimenti superano un determinato limite, è necessario sospendere le operazioni di perforazione ed eventualmente scollegare il sistema di connessione con la testa pozzo sottomarina, permettendo al natante di allontanarsi in sicurezza. Riguardo alla direzione del vento, è bene ricordare che la fiaccola dell'impianto di perforazione deve poter essere azionata in sicurezza in qualsiasi momento, e che la piattaforma di atterraggio degli elicotteri deve essere accessibile nella maggior parte degli eventi meteomarini (l'elicottero deve decollare contro vento, e la torre di perforazione non deve ostacolare tale manovra). Come si è accennato, questi problemi sono minori negli impianti galleggianti a posizionamento dinamico, che possono ruotare con maggiore facilità rispetto a quelli ancorati.

fig. 4. Nave di perforazione a posizionamento dinamico.

Il sistema di posizionamento dinamico

Un impianto galleggiante può essere mantenuto in posizione relativamente fissa sopra la verticale del pozzo anche tramite sistemi di posizionamento dinamico. Questa tecnologia è necessaria quando la profondità dell'acqua è tale da non poter più utilizzare i sistemi di ancoraggio tradizionali, a causa del peso dei cavi e dell'eccessiva elasticità del sistema. A questo scopo, il natante deve essere munito di coppie di propulsori a elica, poste a poppa, a prua e sulle due fiancate, e mantenute sempre in funzione (v. ancora fig. 4). La testa pozzo, che è sempre posta sul fondo del mare in caso di perforazione con impianti galleggianti, è dotata di un'attrezzatura che invia un segnale acustico verso il natante, sotto la cui chiglia è installata una serie di idrofoni che rilevano il segnale che arriva dal fondo mare. Questo segnale è poi inviato a un dispositivo di controllo elettronico, che procede all'individuazione in tempo reale della posizione del natante rispetto alla testa pozzo e, in funzione del suo spostamento, provvede a ripristinarne la posizione verticale, variando la velocità di una o due coppie di eliche. Rispetto a un sistema ancorato, il posizionamento dinamico ha il vantaggio di permettere una certa possibilità di rotazione del natante, e quindi consente il miglior orientamento nei confronti della direzione del vento, delle correnti e delle onde. In alcuni casi si prevede la presenza contemporanea di diversi sistemi di rilevazione della posizione verticale, poiché la presenza di bolle di gas in acqua o l'interferenza dei rumori delle eliche può falsare i rilevamenti degli idrofoni. È possibile, mediante appositi dispositivi, misurare l'angolo d'inclinazione di un cavo, collegato a un punto fisso sul fondo e mantenuto a tensione costante. Metodi più raffinati utilizzano i sistemi di posizionamento satellitari GPS (Global Positioning System).

3.4.4 Perforazione da impianti galleggianti

Impostazione del pozzo

Le tecniche di perforazione dei pozzi a mare da impianti galleggianti sono sostanzialmente analoghe a quelle utilizzate nei pozzi a terra. Le poche differenze risiedono nel fatto che occorrono alcuni elementi addizionali che permettono di collegare, in sicurezza, il pozzo

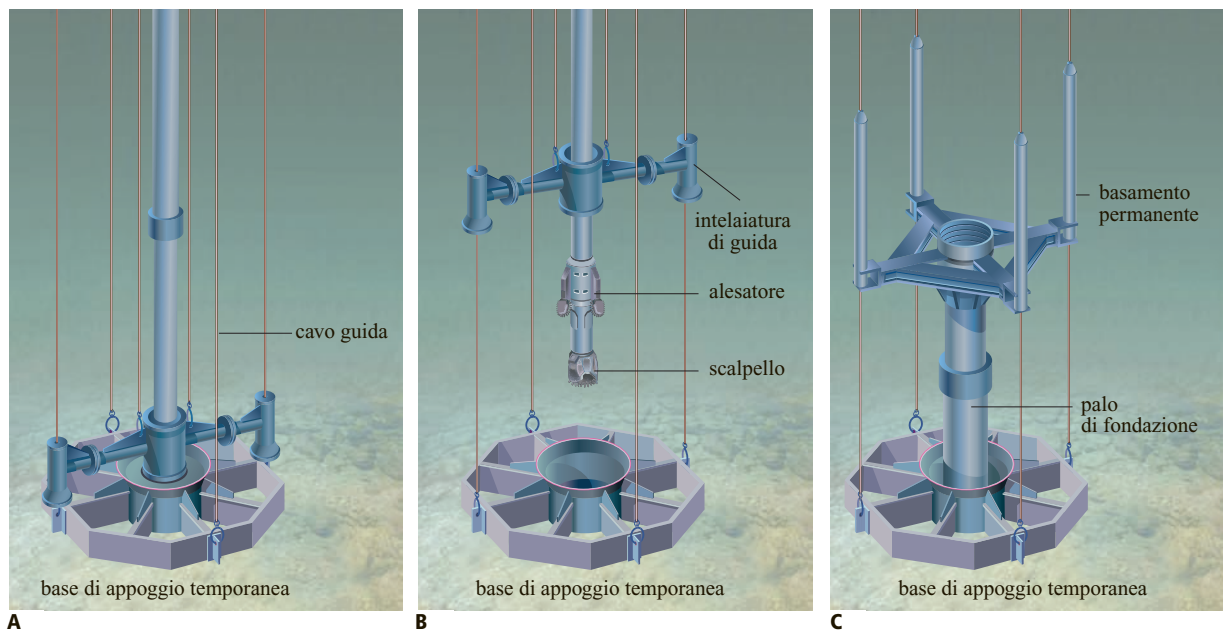



fig. 5. Perforazione da impianti galleggianti: A, base di appoggio temporanea; B, intelaiatura di guida della batteria di perforazione; C, palo di fondazione e basamento permanente.

con l'impianto. In generale, i problemi dei pozzi perforati da impianti galleggianti derivano dalle seguenti circostanze: *a*) la testa pozzo è posta sul fondale marino; *b*) i BOP sottomarini sono collocati sulla testa pozzo sottomarina e sono comandati idraulicamente o elettricamente dalla superficie; *c*) i BOP sono collegati all'impianto galleggiante tramite una tubazione (*marine riser*) che permette la circolazione del fluido di perforazione a giorno; *d*) il *marine riser*, connesso alla parte superiore dei BOP, possiede un giunto sferico alla base e un giunto scorrevole sopra il livello del mare, al fine di compensare i movimenti sul piano orizzontale e verticale dell'impianto galleggiante; *e*) le tubazioni per il controllo delle eruzioni (*kill line*, tubazione per immissione del fango e *choke line*, tubazione per recupero del fango) partono dal collettore di superficie, posto sull'impianto galleggiante, e arrivano alla testa pozzo sottomarina come tubazioni indipendenti, fissate all'esterno del *marine riser*.

La perforazione inizia dopo che l'impianto è stato posizionato sulla verticale del pozzo, tramite sistemi di ancoraggio o di posizionamento dinamico. La prima operazione consiste nel collocare a fondo mare, tramite una batteria di aste, la cosiddetta *base di appoggio temporanea* (**fig. 5**), una robusta intelaiatura in acciaio con un foro centrale dotato superiormente d'invito conico, munita di quattro cavi guida e di alcune punte d'acciaio che si infiggono nel fondale e ne impediscono quindi lo spostamento.

La batteria di aste è quindi disconnessa, lasciando sul fondo solo la base di appoggio, con i quattro cavi guida che giungono sino all'impianto. Solitamente, al termine di questa operazione si fa scendere un apparato televisivo lungo un cavo guida, per verificare l'assestamento sul fondale della base di appoggio temporanea. A questo punto può iniziare la fase di perforazione vera e propria, al fine di mettere in opera il primo *casing*, che nella perforazione a mare è detto palo di fondazione. Il foro è perforato con una normale batteria di perforazione, guidata all'interno del foro della base di appoggio temporanea da un'intelaiatura, tenuta in posto dai quattro cavi guida. Questa prima fase di perforazione si effettua facendo circolare acqua di mare, e i cutting (detriti di perforazione) non risalgono a giorno, ma si disperdono sul fondo marino. La profondità di posa del palo di fondazione è dell'ordine di poche decine di metri, solitamente dai 30 ai 50 m, analogamente al tubo guida dei pozzi a terra. A questo punto si mette in opera il palo di fondazione, che è calato nel foro sempre per mezzo di un'intelaiatura leggera e dei quattro cavi guida. L'intelaiatura leggera è fatta in modo da tranciarsi quando il palo di fondazione entra nel foro. Il palo di fondazione termina con una speciale attrezzatura, detta basamento permanente, caratterizzato da quattro robusti piantoni tubolari posti ai vertici, lunghi 3-6 m, al cui interno passano i cavi guida (v. ancora fig. 5). I quattro piantoni servono nelle successive fasi per guidare con precisione i BOP sottomarini sulla testa pozzo. Il basamento permanente ospita la sede per la testa pozzo, su cui si ancoreranno i casing successivi. Si tratta di una testa pozzo particolare che, rispetto a quelle utilizzate a terra, è caratterizzata da una diversa modalità di flangiatura e di ancoraggio dei casing. La testa pozzo sottomarina è sagomata

in modo da permettere l'aggancio del connettore idraulico su cui si innestano i BOP.

Si procede quindi alla cementazione completa del palo di fondazione, iniettando la malta cementizia con una batteria di aste. Una volta che il cemento ha fatto presa, lo scavo prosegue perforando un secondo tratto di foro all'interno del palo di fondazione, in cui si mette in opera il secondo casing, che nella perforazione a mare è detto tubo guida (è l'analogo del casing di ancoraggio dei pozzi a terra). Dopo che anche il tubo guida è stato cementato fino a giorno, il pozzo dispone di una struttura stabile a fondo mare, ed è possibile installare i BOP sottomarini. In seguito, la perforazione continua con la sequenza di operazioni tipiche dei pozzi a terra.

I BOP sottomarini

Nella perforazione da impianti galleggianti i BOP hanno la stessa funzione svolta da quelli utilizzati nei pozzi a terra, ma sono montati sulla testa pozzo già collegati in un unico complesso (il gruppo dei BOP), in modo da ridurre i tempi di montaggio a fondo mare. Essi sono alloggiati in una struttura a gabbia a sezione quadrata con piantoni femmina ai vertici, che si infilano nei piantoni tubolari maschio del basamento permanente (**fig. 6**).

Il gruppo dei BOP è fatto discendere ed è collegato alla testa pozzo mediante una connessione comandata idraulicamente, realizzata con un fissaggio che assicura la tenuta idraulica. Nella parte superiore si ha il BOP anulare, cui segue una serie di BOP a ganasce. In caso di abbandono temporaneo del pozzo a causa di condizioni meteomarine avverse, si possono sospendere le aste sulle ganasce sagomate del BOP inferiore, svitare le aste e chiudere il pozzo con le ganasce cieche superiori. A questo punto è possibile disconnettere anche il *marine riser* ed eventualmente abbandonare la postazione, su cui si potrà tornare a riconnettere l'impianto quando le condizioni meteomarine migliorano.

Le linee idrauliche di comando delle varie funzioni del gruppo dei BOP confluiscono in una scatola di derivazione, cui si collega il fascio di tubi flessibili per il loro controllo dalla superficie. L'azionamento dei BOP può avvenire in modo simile a quello utilizzato nei pozzi a terra, noto come sistema diretto. In questo caso, il sistema di azionamento e l'accumulatore di pressione sono installati in superficie, e i comandi sono collegati ai BOP con tubi flessibili. Il sistema diretto ha il vantaggio di essere semplice, poco costoso e di facile manutenzione, ma diventa inutilizzabile con l'aumentare della profondità d'acqua (oltre 100 m), per l'allungamento dei tempi di azionamento. A grandi profondità si utilizza un sistema indiretto, in cui il fluido operativo proveniente dagli accumulatori di superficie è portato al fondo mediante un solo tubo flessibile ad alta pressione, cui sono collegati in un'unica guaina anche gli altri tubi che servono per azionare le valvole di distribuzione e di regolazione.

impianto di perforazione galleggiante

tubazione di risalita del fango

gruppo BOP sottomarini

basamento permanente

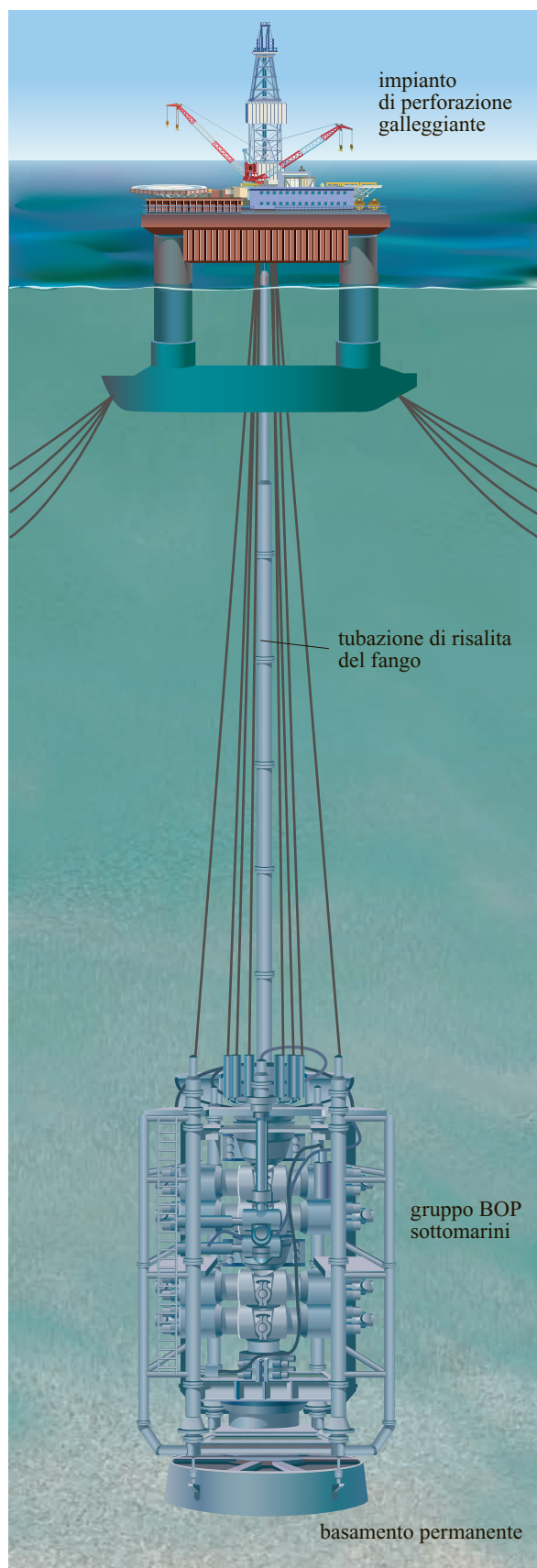
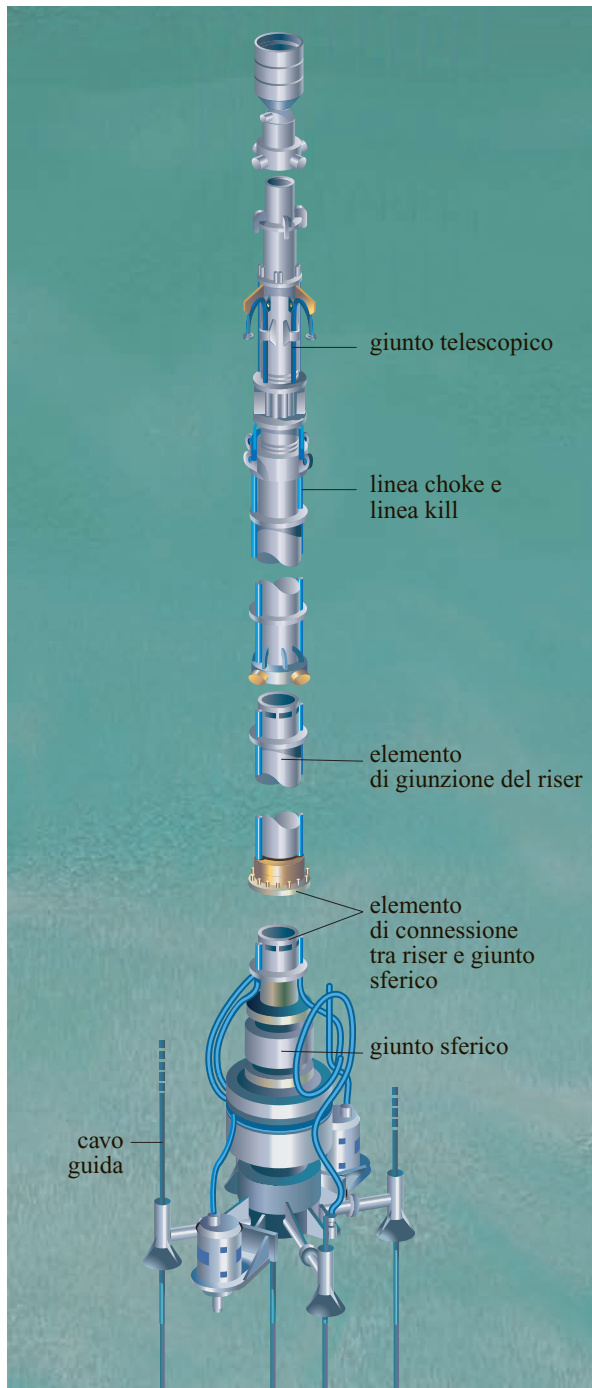



fig. 6. Gruppo di BOP sottomarini.

Il marine riser per la risalita del fango

Il *marine riser*, o più semplicemente *riser*, collega la parte superiore del gruppo dei BOP sottomarini con l'impianto di perforazione galleggiante. Si tratta di un robusto tubo di acciaio, molto simile a un casing, che ha lo scopo di guidare gli attrezzi in pozzo e permettere il ritorno a giorno del fango (**fig. 7**). Esso è montato sopra il gruppo dei BOP per mezzo di uno speciale connettore, munito di un giunto sferico. L'azionamento delle connessioni è di tipo idraulico ed è effettuato dalla superficie per permettere un rapido distacco (in caso di cattive condizioni meteomarine) e un facile riaggancio del riser stesso. Il giunto sferico permette rotazioni di qualche grado per adattarsi agli spostamenti orizzontali del natante. Durante la perforazione, per aumentare la velocità di risalita dei cutting all'interno del riser, si pompa del fango attraverso una speciale linea (*booster line*) che si immette all'interno del riser sopra il giunto sferico.

Sopra il giunto sferico inizia il corpo del riser vero e proprio; si tratta di tubi senza saldatura, solitamente collegati da giunti non avvitati. Parallelamente e solidalmente fissate al corpo del riser sono clampate la *choke line*, la *kill line* e le linee di servizio (*booster lines*, comandi BOP), suddivise in tratti della stessa lunghezza, per facilitarne il montaggio.

L'estremità superiore del riser è collegata all'impianto di perforazione galleggiante tramite un giunto telescopico, al fine di compensare lo spostamento verticale del natante. La parte interna del giunto è connessa con l'impianto, e si muove con esso. La parte esterna è invece solidale col riser, ed è ferma rispetto al fondo marino. La tenuta idraulica tra le due parti in moto relativo è assicurata da guarnizioni attivate pneumaticamente. Sopra il giunto telescopico è presente un deviatore (*diverter*), collegato al riser per mezzo di un giunto snodato, che ha la funzione di deviare l'eventuale flusso di gas proveniente dal pozzo in posizione di sicurezza rispetto all'impianto.

Per operazioni di perforazione in acque molto profonde, il peso proprio del corpo del riser può dar luogo a problemi per la sua stabilità. Si ricorda che il corpo di un tipico riser di 22 pollici di diametro (55,88 cm) ha una massa lineare, in acqua, di circa 240 kg/m. In questi casi, è possibile guarnire i tratti del riser con dei galleggianti esterni realizzati con schiume sintetiche di materiali plastici. Se l'uso di un riser con galleggianti non è sufficiente, per limitare le sollecitazioni che tendono a destabilizzare la tubazione occorre metterla in trazione dalla superficie. La tensione necessaria è fornita ed è mantenuta costante da tensionatori pneumatici posti sul natante, agli angoli del *moon pool*, e ancorati tramite cavi sotto il giunto telescopico.

fig. 7. Il *marine riser*.

I meccanismi di compensazione del moto

Un impianto di perforazione galleggiante deve essere in grado di operare con lo scafo in movimento. Infatti, si è visto che i sistemi di ancoraggio o di posizionamento dinamico non sono rigidi, e permettono spostamenti piuttosto rilevanti, sia sul piano orizzontale sia su quello verticale. Quest'ultimo movimento è particolarmente nocivo per le operazioni di perforazione, poiché modifica le tensioni agenti sulla batteria di aste. Occorrono quindi dei compensatori del moto, al fine di garantire una tensione

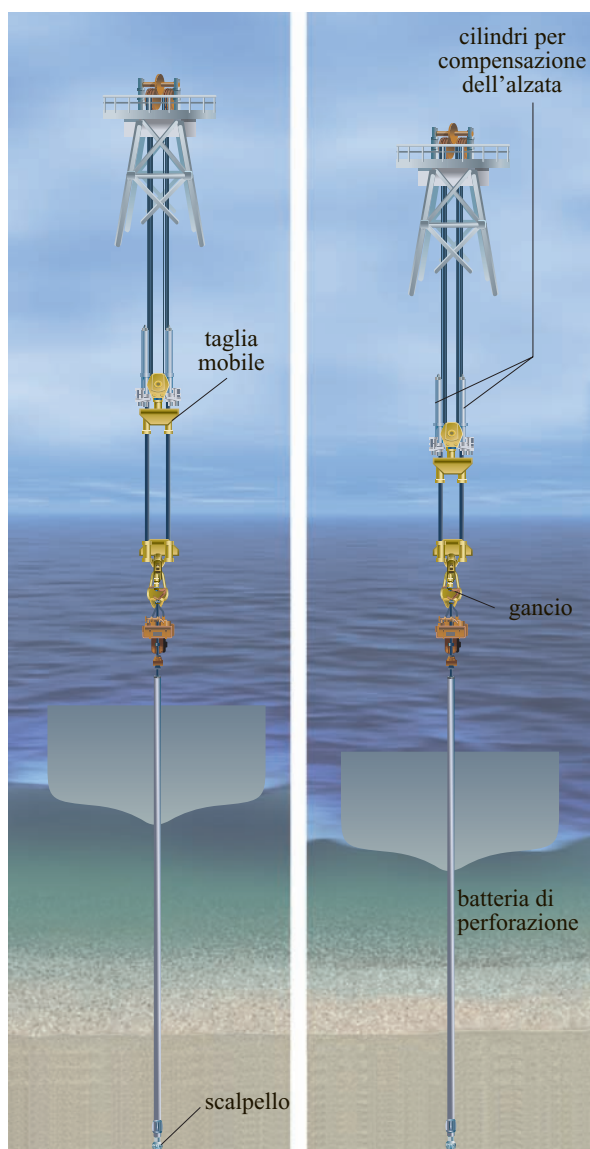



fig. 8. Il sistema di compensazione dell'alzata.

costante sia sulla batteria di perforazione, sia sul *marine riser*. Se non si prevedessero meccanismi di compensazione del moto, il movimento verticale di un impianto galleggiante, generato da onde e maree, trasmetterebbe pericolose sollecitazioni alla batteria di perforazione e allo scalpello. Durante il sollevamento del natante, lo scalpello si staccherebbe dal fondo rendendo impossibile la perforazione, mentre durante la fase di discesa sbatterebbe contro il fondo foro, causando la rottura dell'utensile e trasmettendo un carico di compressione anomalo alla batteria di perforazione. Esistono due varianti dei compensatori del moto, basate su principi differenti: il *bumper sub* (o giunto telescopico) e il sistema di compensazione dell'alzata (*heave compensator*).

Il *bumper sub*, oggigiorno poco utilizzato, è un giunto scorrevole, a bagno d'olio a tenuta idraulica, inserito nella batteria di perforazione sopra le aste pesanti. Esso permette anche la rotazione, grazie alla presenza di un profilo scanalato. L'allungamento di ogni singolo giunto è dell'ordine di 1,5 m, quindi sono necessari più giunti sovrapposti per compensare gli spostamenti verticali previsti sull'impianto.

Il sistema di compensazione dell'alzata è invece composto da tensionatori oleodinamici o pneumatici che bilanciano gli spostamenti verticali dell'impianto attraverso la corsa di opportuni pistoni, funzionanti sia in trazione sia in compressione, che mantengono costante la tensione sulla parte superiore della batteria di perforazione (**fig. 8**).

Bibliografia generale

Baker R. (1998) *A primer of offshore operations*, Austin (TX), Petroleum Extension Service.

Bradley H.B. (editor in chief) (1992) *Petroleum engineering handbook*, Richardson (TX), Society of Petroleum Engineers.

Fay H. (1990) *Dynamic positioning systems*, Paris, Technip.

Gerwick B.C. Jr. (2000) *Construction of marine and offshore structures*, Boca Raton (FL), CRC Press.

Holand P. (1997) *Offshore blowouts. Causes and control*, Houston (TX), Gulf.

Nguyen J.P. (1996) *Drilling*, Paris, Technip.

Puech A. (1983) *La technique des ancres dans l'exploitation pétrolière en mer*, Paris, Technip.

Paolo Macini

Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

3.5

Completamento dei pozzi

3.5.1 Introduzione

Con il termine completamento o *completion* di un pozzo petrolifero si definisce l'insieme delle operazioni necessarie, al termine della perforazione, per consentire la produzione in superficie di idrocarburi. Il completamento ha carattere prevalentemente permanente, pertanto i parametri progettuali devono essere valutati attentamente e le possibili soluzioni sottoposte a una ottimizzazione tecnico-economica.

La progettazione di un completamento richiede la scelta e la disposizione delle attrezzature da utilizzare, la selezione dei materiali, il dimensionamento del *tubing* (tubini di produzione), la valutazione degli intervalli da porre in produzione e le modalità d'estrazione del fluido. Tale valutazione deve tener conto dell'evoluzione delle caratteristiche produttive del pozzo sulla base delle previsioni di produzione.

Infatti, le caratteristiche produttive di un pozzo dipendono dall'interazione tra il giacimento, il completamento e gli impianti di superficie. Questi macro elementi, tra loro interagenti, portano all'instaurarsi delle condizioni di produzione in relazione ai regimi di pressione e alla portata erogata alla testa pozzo.

Un elemento che ha una influenza basilare sulle condizioni fluidodinamiche che si instaurano durante la produzione è il fluido erogato. Questo può essere un liquido, un gas o una miscela di liquidi e gas. Pertanto, le caratteristiche chimico-fisiche del fluido erogato e la sua evoluzione nel tempo sono un elemento che deve essere noto al fine della progettazione del completamento. La conoscenza delle caratteristiche del fluido erogato è l'elemento di base per definire la pressione al primo separatore, che andrà a costituire il punto di chiusura del sistema fluidodinamico giacimento-pozzo-impianti di superficie e che costituisce il punto di partenza nella progettazione dell'impianto di produzione.

La capacità produttiva del pozzo viene determinata sia sulla base delle conoscenze del giacimento riguardanti la pressione di strato, la permeabilità e lo spessore della formazione mineralizzata attorno al pozzo, sia sui risultati delle prove di produzione eseguite preliminarmente che conducono alla determinazione dell'indice di produttività o Productivity Index (PI). A partire dalla capacità produttiva, definita come una funzione che lega la portata erogata al regime di pressioni agente, nota come Inflow Performance Relationship (IPR), si determinano le condizioni di esercizio del pozzo in base alle quali si sceglie il diametro e lo spessore del tubing (tubini di produzione). Inoltre, considerando la vita del pozzo si deve valutare sia l'efficienza del completamento in base alla diminuzione della pressione di giacimento, sia l'eventuale necessità di sostituire il completamento iniziale con uno di maggiore diametro, per avere minori perdite di carico, e assicurarsi così la portata erogata, oppure, nel caso in cui la pressione di giacimento non consenta l'erogazione spontanea, di valutare l'eventuale installazione di un sistema di sollevamento artificiale.

La presenza di componenti non idrocarburiche nella miscela prodotta condiziona la scelta dei materiali da impiegare. Infatti la frequente presenza di biossido di carbonio e/o di acido solfidrico nelle miscele di idrocarburi assieme ad acqua, sempre presente, comporta la formazione di soluzioni acide che aggrediscono i materiali costituenti i completamenti. Si adottano pertanto materiali con un elevato grado di resistenza alla corrosione o alla alterazione delle proprietà meccaniche quali acciai speciali, elastomeri, materiali compositi.

Un ulteriore parametro importante nella scelta dei materiali e nella progettazione strutturale dei completamenti è la temperatura. Come è noto, la temperatura nel sottosuolo aumenta con la profondità (circa 3°C ogni 100 m) sottoponendo quindi le strutture metalliche utilizzate a una sollecitazione meccanica indotta

dalla dilatazione termica. La temperatura ha inoltre diversi effetti sui processi di aggressione dei materiali da parte delle componenti acide, sul comportamento meccanico e sulla stabilità dei materiali plastici ed elastomerici.

Le caratteristiche geologico-strutturali del giacimento e la tipologia di mineralizzazione sono alla base della scelta del tipo di completamento da adottare. Si hanno due categorie di completamenti: i completamenti convenzionali e i cosiddetti completamenti ‘intelligenti’ o *smart*. Questi ultimi, nati nei primi anni Novanta del secolo scorso, hanno l’obiettivo di consentire una gestione della produzione direttamente nel pozzo, evitando interventi di manutenzione che comportino interruzioni della produzione e costi operativi aggiuntivi.

Nel corso della vita produttiva di un pozzo, dell’ordine delle decine di anni, si possono rendere necessari degli interventi mirati a ripristinare le condizioni ottimali di erogazione. Queste possono venire ridotte a causa di intasamenti, incrostazioni (*scale*), depositi di idrati o di asfalteni e altro sia nel foro sia nella formazione. Le operazioni da intraprendere per la rimozione di eventuali ostruzioni o per un recupero della capacità produttiva della formazione devono essere programmate già in fase di progetto del completamento, al fine di ridurre i loro costi e semplificare gli interventi.

Alcune operazioni di completamento hanno un carattere preventivo su fenomenologie che si possono verificare in fase di produzione. In particolare, il trascinamento di solidi dalla formazione, attraverso il completamento, è mal sopportato dall’impianto di produzione in quanto causa fenomeni di erosione sia distribuiti uniformemente sia localizzati, come nel caso di valvole o curve, e genera inoltre la necessità di separare il particolato solido dai fluidi e poi di smaltirlo opportunamente, dovendo quindi ricorrere all’installazione di filtri e dispositivi di trattenimento delle ‘sabbie’.

3.5.2 Tipi di completamento

Generalità

I completamenti dei pozzi si dividono in due grandi categorie: i completamenti in foro scoperto e quelli in foro tubato.

I completamenti in foro scoperto consistono nel lasciare la formazione mineralizzata senza disporre le colonne di rivestimento e cementarle. Questo tipo di completamenti viene realizzato mantenendo il foro aperto quando le formazioni interessate hanno una capacità di auto-sostegno oppure quando la formazione è così fortemente fratturata per cui la riuscita dell’operazione di cementazione non è assicurata. È una soluzione ottimale poiché mantiene tutta la superficie drenante disponibile alla produzione limitando fortemente le perdite di pressione. Inoltre l’assenza di rivestimenti è un fattore a favore degli interventi di stimolazione del pozzo. Viceversa, tale soluzione non consente di controllare l’ingresso di sabbie e acqua nel foro risultando quindi molto difficoltoso intervenire per procedere a isolamenti di livelli e alla relativa stabilizzazione.

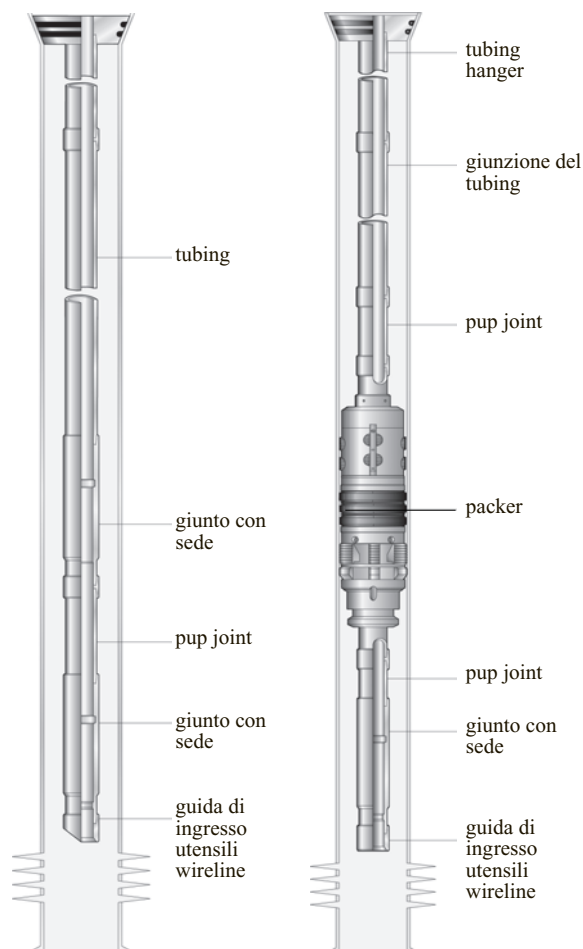



fig. 1. Completamento senza packer (© 2004 Baker Hughes, Incorporated).

fig. 2. Completamento con packer in stringa singola (© 2004 Baker Hughes, Incorporated).

I completamenti in foro tubato sono i più impiegati, soprattutto per ragioni tecniche relative alla stabilità del foro. Si tratta di realizzare un completamento in un pozzo che è stato rivestito e cementato su tutto il suo sviluppo. Per poter consentire la produzione è necessario procedere a ristabilire la comunicazione idraulica tra la formazione mineralizzata e il foro. Questa operazione viene realizzata attraverso procedure di perforazione dell’insieme rivestimento-cemento e formazione mineralizzata.

Le possibili soluzioni in merito alla connessione tra la formazione produttiva e la superficie sono di quattro tipi: *a*) senza la batteria di tubi di produzione (tubing); *b*)

con una stringa di produzione e senza isolamento tra casing e tubing; *c*) con una sola stringa di produzione e con isolamento idraulico; *d*) con un sistema multiplo di tubing.

Il metodo di completamento senza colonna di produzione o *tubing less* viene utilizzato in pozzi dove la pressione nella formazione mineralizzata è generalmente bassa e si vogliono ottenere delle portate elevate. Si tratta di produrre direttamente attraverso il rivestimento finale del pozzo senza alcun ausilio di stringhe di produzione né di sistemi di isolamento.

Un altro completamento, con caratteri di economicità, è quello senza isolamento (packer) o *packerless completion*. In questo caso viene posta nel pozzo solamente la colonna di produzione e sarà possibile produrre sia attraverso essa che attraverso l'annulus o entrambe (**fig. 1**). La colonna può essere utilizzata per le operazioni di iniezione di inibitori o di fluidi di soffocamento del pozzo. Questo metodo presenta dei limiti d'impiego legati alle condizioni di flusso e alla protezione dei materiali tubolari. Inoltre la rilevazione di eventuali perdite sia dal tubing che dal rivestimento del pozzo risulta difficoltosa, così come la possibilità di raccogliere dati di pressione a fondo pozzo.

Il completamento singolo con una sola stringa di produzione e con isolamento idraulico si adotta ove l'orizzonte produttivo è omogeneo e non si riscontra una particolare necessità di differenziare la produzione su livelli. Consiste nell'impiego di una sola stringa di produzione che viene posta nel pozzo con un dispositivo di isolamento del tratto di formazione da mettere in produzione, il packer (**fig. 2**).

Nel caso di più orizzonti produttivi interessati dallo stesso fluido si può adottare un completamento singolo selettivo. Questo sistema è costituito da una sola stringa di produzione con più packer che isolano i vari livelli produttivi. Attraverso operazioni wireline è possibile aprire o chiudere le valvole in modo da consentire la produzione dai singoli livelli (**fig. 3**).

Il completamento con stringhe multiple di produzione consiste nell'impiego di due o al massimo tre tubing che producono contemporaneamente da più livelli, isolati da packer (**fig. 4**). Questa soluzione è adatta al caso di giacimenti in cui sono presenti livelli con mineralizzazioni diverse, per esempio gas e olio o differenti tipi di olio, consentendo di produrre in maniera selettiva a seconda delle necessità, ma anche contemporaneamente dai

fig. 3. Completamento selettivo in stringa singola (© 2004 Baker Hughes, Incorporated).

fig. 4. Completamento in stringa doppia (© 2004 Baker Hughes, Incorporated).

giunto con sede
posizionatore assemblaggio di tenuta
packer di produzione
estensione del giunto di tenuta
valvola a scorrimento
giunto antiusura
posizionatore assemblaggio di tenuta
packer di produzione
estensione del giunto di tenuta
valvola a scorrimento
giunto antiusura
posizionatore assemblaggio di tenuta
packer di produzione
estensione del giunto di tenuta
giunto con sede
guida di ingresso utensili wireline
3

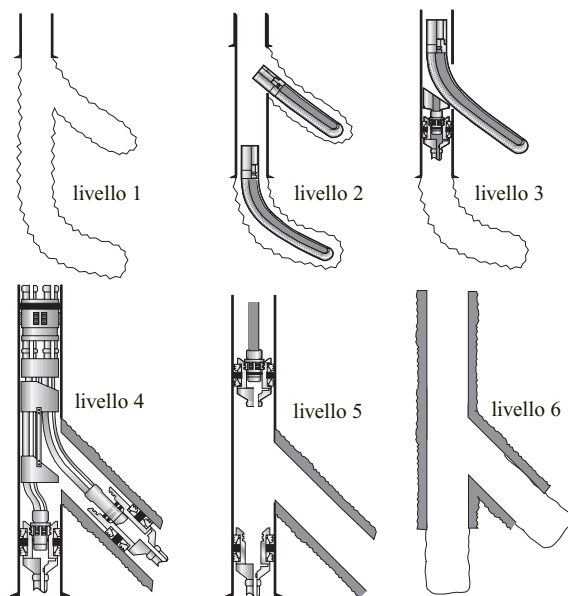
valvola di sicurezza
valvola di sicurezza
scoophead
packer doppio con messa in posto idraulica
giunto con sede
giunto antiusura
valvola a scorrimento
packer per stringa singola removibile con messa in posto idraulica
giunto con sede
hydro-trip pressure sub
guida di ingresso utensili wireline
4

diversi livelli produttivi. È sempre possibile adottare per le singole stringhe una soluzione analoga al completamento singolo selettivo ottenendo così un completamento multiplo selettivo. Limite intrinseco al sistema è il diametro dei tubi che si possono utilizzare, che implica una limitazione nelle portate erogabili dalla singola stringa.

Completamenti multilateral

L'introduzione della perforazione di pozzi deviati e in particolare l'adozione di schemi multilateral ha condotto alla necessità di sviluppare dispositivi per i completamenti *ad hoc.* In generale, la tecnologia di completamento per pozzi multilateral unisce la funzione selettiva a quella multipla con la particolare caratteristica di utilizzare non un singolo foro ma più fori convergenti in un pozzo 'padre'. Infatti, la base di un sistema multilateral è rappresentata da derivazioni di più pozzi da uno principale. Il numero di pozzi, il loro orientamento, disposizione e angolo rispetto alla verticale, nonché il tipo di completamento e isolamento scelto, diversificano tale tecnologia. Nel seguito viene data una sintetica rassegna dei sistemi attualmente disponibili, secondo la classificazione fornita dal Technology Advancement of Multilateral (TAML), gruppo di operatori esperti nel settore (**fig. 5**).

fig. 5. Completamento di pozzi multilateral: classificazione TAML (© 2004 Baker Hughes, Incorporated).

Il *livello 1* è il cosiddetto *Openhole Sidetrack*. Questo metodo è il più semplice sistema di completamento. Il pozzo principale e i secondari sono a foro scoperto (*openhole*), e i secondari non sono isolati. Il *livello 2* è costituito dalla configurazione che vede il pozzo principale tubato e cementato mentre i pozzi laterali sono completati in foro scoperto. È possibile installare dei liner o dei filtri nei rami laterali. L'elemento chiave del completamento è il raccordo per l'ingresso laterale che viene montato assieme a un packer permanente. Il *livello 3* si presenta analogo al precedente. Ne differisce per l'ancoraggio del liner laterale all'interno del pozzo principale assicurando così una tenuta meccanica al completamento. In questo caso il completamento prevede un *hook hanger* ovvero un dispositivo di connessione tra il completamento del pozzo principale e quello del ramo laterale; si ottiene in tal modo la possibilità di un ingresso selettivo in entrambi i fori. Nel *livello 4* il pozzo laterale è cementato assicurando così la resistenza meccanica ma non la tenuta idraulica sulla sezione di derivazione del ramo laterale. Nel *livello 5* si raggiunge la tenuta idraulica attraverso il completamento messo in opera che provvede a isolare la giunzione tra ramo laterale e pozzo padre dal flusso dei fluidi prodotti o iniettati. La tenuta idraulica si ottiene con l'impiego di tre packer convenzionali, uno nel ramo laterale, uno nel pozzo principale inferiormente e il terzo sopra la giunzione. A questi si aggiunge un dispositivo che serve a deviare il tubing nel ramo laterale, lo *scoophead diverter tool*. In questo modo si ottiene l'accesso selettivo ai singoli rami e la possibilità di gestire la produzione in maniera indipendente. Il *livello 6* prevede il raggiungimento della continuità sia meccanica che idraulica attraverso l'impiego del casing per garantire la tenuta nella sezione di diramazione. Questa si ottiene con elementi *ad hoc* per realizzare la continuità del casing; per quello che riguarda il completamento invece si impiegano delle configurazioni standard, per esempio del tipo *dual completion,* che vedono però la posa in opera delle due stringhe in due fori distinti e a tal fine può essere impiegato ancora uno *scoophead diverter tool*.

La tecnologia multilateral può potenzialmente aumentare la produttività del pozzo tramite l'esposizione nello stesso reservoir di un numero limitato di pozzi, generalmente orizzontali o fortemente deviati. Miglioramenti tecnologici nella perforazione e nel completamento hanno reso possibile perforare, cementare e completare più pozzi laterali a partire da un unico pozzo principale. Questa tecnologia esalta il completamento orizzontale e sotto certe condizioni, come la produzione da reservoir molto profondi, permette il risparmio di costi e tempi rispetto alle tradizionali perforazioni multiple di singoli pozzi.

I pozzi multilateral espongono maggiormente il reservoir al sistema produttivo incrementando la produttività da un singolo slot. Alcuni reservoir dipendono esclusivamente dal sistema di fratturazione naturale per la produzione di olio e gas, ed eventuali pianificazioni di pozzi laterali incrementano la probabilità di incontrare e produrre olio e gas da diversi sistemi di fratture.

L'uso di multilateral in un singolo reservoir può aumentare l'efficienza di drenaggio dal reservoir; infatti i pozzi laterali possono essere perforati in più direzioni

per aumentare l'area di contatto con il reservoir incrementando la produttività del pozzo e riducendo il numero di pozzi necessari per sostenere la produzione del campo di coltivazione.

Quando una barriera impermeabile blocca il flusso verticale di idrocarburi tra due zone produttive, sistemi di tipo sovrapposto (*stacked*) possono essere utilizzati per produrre da entrambe le zone e superare quindi l'ostacolo presente in formazione.

In funzione della lunghezza dei pozzi secondari, del loro numero, del loro angolo e della loro distanza, un sistema siffatto può aumentare la produttività se raffrontato a pozzi orizzontali convenzionali; i costi di coltivazione per singolo pozzo possono essere ridotti perché sono richiesti pochi pozzi.

La decisione di perforare e completare un pozzo multilateral comporta la pianificazione di una appropriata combinazione di componenti di perforazione, casing e completamento per minimizzare i problemi; la scelta di un appropriato sistema di completamento, come già detto in precedenza, dipende dalle richieste di intervento in pozzo e dal ciclo di vita del pozzo.

Sistemi di completamento intelligenti (ICS)

Con Intelligent Completion System (ICS) si intende l'implementazione del controllo di processo attuato direttamente in pozzo. Un sistema siffatto ha l'obiettivo di controllare i flussi nonché le emissioni sia sotto il profilo produttivo che ambientale, intervenendo il più vicino possibile alla sorgente al fine di consentire di adottare le strategie di produzione più idonee per il controllo del comportamento del pozzo. La prossimità alla sorgente, e in particolare alla zona produttiva, costituisce una modalità per rendere più facili alcune operazioni (misure di pressione, temperatura e portata) e più economiche altre (separazione e reiniezione dell'acqua prodotta).

La principale motivazione nell'adozione di un completamento intelligente è da identificarsi nella flessibilità della produzione, nella riduzione di futuri interventi di workover, e conseguentemente nel miglioramento della performance del pozzo. Il beneficio fondamentale è rappresentato dalla riduzione delle operazioni di routine e degli interventi occasionali per mezzo della adozione di strumentazione remota e di dispositivi motorizzati nel pozzo, come le valvole di controllo e/o produzione.

Tra gli aspetti che costituiscono un reale interesse nell'adozione di completamenti intelligenti possiamo citare: *a*) la regolazione del flusso da diversi livelli produttivi; *b*) la chiusura selettiva dei livelli la cui produzione è condizionata dalla presenza di acqua o gas in tenori superiori ai valori prefissati; *c*) l'iniezione selettiva di acqua per la produzione assistita nei diversi livelli; *d*) la strumentazione per misure precise e dinamiche di pressione, temperatura e portata; *e*) i dispositivi per la separazione di acqua, olio e gas downhole; *f*) il controllo remoto della produzione; *g*) la strumentazione per effettuare il testing selettivo delle capacità di produzione dei diversi livelli.

L'archetipo di ICS è orientato verso pozzi con zone isolate da packer multipli o singoli ognuno dei quali contiene dispositivi per la misura integrata di parametri fisici quali pressioni, temperature e monitoraggio delle portate nonché la regolazione della produzione attraverso l'utilizzo di valvole choke motorizzate. Tutti i livelli controllati e monitorati sono connessi alla centrale di controllo in superficie per mezzo di un cavo che consente la raccolta dei dati dai sensori localizzati nei singoli livelli produttivi e l'invio dei segnali per l'attuazione dei comandi ai dispositivi di controllo lungo la stringa di completamento (**fig. 6**).

Sistemi per la trasmissione bidirezionale e non dei dati, da o verso fondo pozzo, fanno un largo uso della tecnologia a fibre ottiche. Le fibre ottiche presentano numerosi vantaggi rispetto ai sistemi tradizionali di trasmissione dati via cavo. Sono sicuramente in grado di trasmettere una più ampia quantità di informazioni che non i sistemi convenzionali con un maggiore rapporto segnale-rumore. Le fibre ottiche non interferiscono con altri sistemi presenti in pozzo non utilizzando come

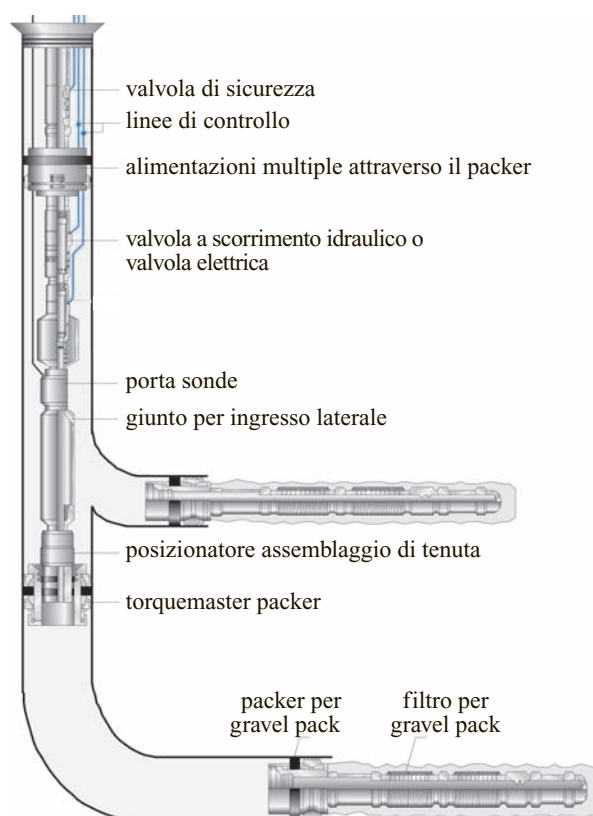



fig. 6. Completamenti intelligenti: completamento con controllo della produzione in pozzo (© 2004 Baker Hughes, Incorporated).

sistema di trasmissione una corrente elettrica. Essendo poco ingombranti (le fibre ottiche hanno il vantaggio di occupare da un quarto alla metà dello spazio normalmente richiesto dai sistemi convenzionali) permettono un utilizzo dello spazio più razionale permettendo così l'installazione di altra strumentazione. Inoltre presentano un grado di sicurezza intrinseca maggiore rispetto ai sistemi convenzionali non richiedendo per la trasmissione un segnale elettrico e sono in grado di resistere a temperature elevate come 300° C. Dal punto di vista della sicurezza intrinseca questa rimane un aspetto importante per i sistemi di alimentazione sia dei sistemi di trasmissione a fibre ottiche che dei motori necessari agli attuatori associati ai dispositivi di regolazione in pozzo.

Un aspetto particolarmente interessante che si prospetta nei completamenti intelligenti è l'impiego di dispositivi di separazione in pozzo. L'idea di separare l'acqua dall'olio a fondo pozzo e di reiniettare l'acqua stessa in formazione durante la produzione di olio è una tecnica che presenta molti vantaggi. Può consentire di risparmiare il costo di sollevamento dei fluidi in superficie, riducendo le dimensioni, i pesi e i costi delle attrezzature di superficie, nonché produrre un risparmio sui costi di trattamento in aree sensibili come nel caso delle operazioni offshore.

La tendenza è quella di rimuovere l'acqua vicino alla formazione produttiva così da sfruttare le condizioni decisamente più favorevoli. Infatti a temperature relativamente alte, quali quelle di giacimento, la viscosità del fluido è minore che in superficie e sia il gas che gli eventuali asfalteni presenti sono ancora in soluzione. Inoltre, l'olio proveniente dal giacimento non ha ancora subito un processo di agitazione intenso per cui la possibilità di formazione di emulsioni è ridotta. Infine, la rimozione dell'acqua a questo livello contribuisce a contenere le perdite di carico lungo il tubing, consentendo di incrementare la produzione stessa.

3.5.3 Attrezzature per il completamento

Le attrezzature che vengono impiegate nell'assemblare la batteria di completamento di un pozzo sono numerose e molto varie; di conseguenza vengono descritti soltanto i principali elementi.

Materiale tubolare

L'elemento principale del completamento è il tubing, ovvero l'insieme di tubi che consente di mettere in connessione la zona del giacimento selezionata per la produzione e la superficie. I tubi sono in acciaio, senza saldatura, e si suddividono in base alla lunghezza, al diametro, al tipo di acciaio, al peso e quindi allo spessore, e al tipo di giunto o di filetto. Una alternativa all'impiego di stringhe di tubi collegati tra loro con elementi di giunzione è l'impiego del cosiddetto *coiled tubing*. Si tratta di un tubo in acciaio avvolto su un tamburo che viene introdotto nel foro per mezzo di un apposito impianto. Questa soluzione permette la messa in esercizio di un completamento in tempi molto brevi così come una altrettanto veloce operazione di rimozione del completamento nel rispetto di una condizione di economicità. Il *coiled tubing* ha inoltre la caratteristica di poter essere riutilizzato su altri impianti. Viene generalmente utilizzato per realizzare dei completamenti provvisori per effettuare dei test di pozzo di lunga durata o dove esistono reali difficoltà nell'impiegare un sistema di tubazioni giuntate.

Agli elementi tubolari che costituiscono la stringa di produzione si aggiungono degli elementi speciali. Questi sono richiesti per assolvere localmente particolari funzioni. Tra essi si annoverano i giunti di flusso (*flow coupling*), i giunti antiusura (*blast joint*), i raccordi di alloggiamento (*landing nipple*), i dispositivi di circolazione, e i giunti di espansione (*travel joint*).

I giunti di flusso sono dei tubi corti che hanno spessore maggiore del tubing. Vengono impiegati in prossimità di dispositivi che producono una elevata turbolenza all'interno del tubing, per ritardare il possibile guasto per erosione. Lo spessore offerto dai *flow coupling* è circa il doppio di quello del tubing, a parità di diametro interno. Si impiegano in genere con i *landing nipple* o con i dispositivi di circolazione.

Anche i *blast joint* assolvono la funzione di allungare il tempo di vita del completamento, in particolare, proteggendolo dall'effetto erosivo del flusso entrante nel pozzo che investe la stringa di produzione. Si presentano con il diametro interno uguale a quello del tubing e con il diametro esterno maggiore.

I *landing nipple* sono dei tronchetti di tubo a parete spessa lavorati internamente per creare dei profili di bloccaggio e una sede di tenuta; l'obiettivo di tali raccordi è quello di fornire una sede di alloggiamento, fermo e tenuta per dispositivi di controllo del flusso. Altro caso è costituito dai raccordi per ospitare le valvole di sicurezza rimovibili; in questo caso i *landing nipple* possono differire dai raccordi standard per la presenza di una linea di controllo idraulico.

I dispositivi di circolazione vengono impiegati per mettere in comunicazione l'interno della stringa di produzione con l'annulus tubing-casing. Questa comunicazione è richiesta qualora si intenda far circolare un fluido in pozzo, trattare il pozzo con prodotti chimici o iniettare fluidi attraverso l'annulus nel tubing. Di questi dispositivi esistono due tipi: i manicotti scorrevoli o valvola a scorrimento (*sliding sleeve*) e i *side pocket mandrel*.

Una *sliding sleeve* è un dispositivo cilindrico con un meccanismo scorrevole interno o manicotto (*sleeve*). Sia il manicotto interno che il corpo esterno sono forati in modo da offrire delle aperture accoppiate. Il manicotto interno

viene mosso verso l'alto e verso il basso attraverso un utensile wireline. Quando si porta la sleeve in posizione aperta, la relativa apertura combacia con quella del corpo mettendo così in comunicazione il tubing con il casing. I manicotti scorrevoli vengono tipicamente impiegati al di sopra del packer più superficiale per poter procedere a operazioni di equilibratura delle pressioni nel pozzo e/o di circolazione, oppure tra due packer per poter consentire la produzione selettiva da giacimenti multilivello.

I *side pocket mandrel* sono dei dispositivi speciali che presentano una camera parallela alla camera di flusso al cui interno è possibile alloggiare dei dispositivi e mettere in connessione l'annulus con l'interno della stringa mantenendo il diametro di flusso libero da restrizioni. Il loro impiego primario è quello di ospitare le valvole per il gas-lift ma sono stati individuati altri due impieghi: come mezzo per la circolazione di fluidi e come dispositivo di emergenza per il soffocamento del pozzo. In questo caso viene alloggiata una valvola che si apre solo in caso di maggiore pressione esterna al tubing consentendo così l'ingresso di un fluido.

Un elemento di importanza primaria sono i giunti di espansione o *travel joint*. Questi dispositivi consentono di assorbire i movimenti della stringa di produzione dovuti alle variazioni di pressione e temperatura; un giunto di espansione si compone di due tubi concentrici che entrano l'uno nell'altro ed elementi di tenuta idraulica sono presenti nel tubo interno, per isolare l'annulus tra i due elementi nel corso delle escursioni del giunto. In genere si installa un *travel joint* sopra il packer più superficiale per conciliare i movimenti del tubing altrimenti di difficile compensazione.

Completamento della testa di pozzo

La stringa di produzione è collegata in superficie alla testa pozzo per mezzo di una serie di elementi che vanno a costituire il completamento della testa pozzo. Questa si compone del *tubing spool*, del *tubing hanger* e della croce di produzione o *Christmas tree* (**fig. 7**).

Il *tubing spool* serve a sorreggere la batteria di produzione e a connettere inferiormente la testa dei casing installati e superiormente la croce di produzione. Il *tubing spool* è provvisto di due uscite laterali che consentono il controllo dell'annulus tra tubing e casing di produzione.

Il *tubing hanger* serve a sostenere il tubing e a stabilire la tenuta dell'annulus. Questo viene alloggiato nel *tubing spool* e su di esso si avvita la batteria di produzione. La tenuta tra tubing e casing di produzione è assicurata da una guarnizione posta esternamente.

Al di sopra del *tubing spool* viene installata la croce di produzione la cui funzione è quella di consentire le operazioni di regolazione della produzione e di permettere le operazioni di manutenzione o workover nel pozzo in condizioni di sicurezza. Il *Christmas tree* si compone di due valvole a saracinesca principali che consentono la chiusura del pozzo, le valvole generali al di sopra delle quali viene installato un raccordo a croce. Sulle flangie laterali si montano delle valvole, le valvole laterali, che servono sia per la produzione che per eventuali interventi sul pozzo. Sulla flangia superiore è montata un'altra valvola, simile ad una valvola generale, e una flangia di coronamento che serve per il montaggio delle attrezzature necessarie agli interventi da effettuare sul pozzo senza dover fermare l'erogazione. Sulla flangia di coronamento viene montato il manometro per la misura della pressione in corrispondenza della testa pozzo.

fig. 7. Schema di testa pozzo e Christmas tree (Agip, 1996).

Il packer di produzione

La stringa di produzione, nella maggior parte dei casi, non ha un solo punto di ancoraggio, nella testa pozzo, ma anche un secondo punto posto nella parte inferiore in prossimità del livello da mettere in produzione. Questo è realizzato attraverso l'impiego di una attrezzatura, chiamata packer, che oltre a consentire la funzione di ancoraggio svolge il ruolo di separatore idraulico tra la zona in produzione e la parte restante del pozzo. I packer assolvono inoltre numerosi altri ruoli: si utilizzano per proteggere il casing dalla pressione di formazione e dai fluidi prodotti, per isolare le perdite nei casing o nelle perforazioni danneggiate, per isolare orizzonti produttivi

multipli, per mantenere i fluidi di completamento nell'annulus e per poter impiegare alcuni metodi di sollevamento artificiale.

Individuata la necessità di installare un packer è necessario procedere alla scelta del tipo e della sua dimensione, del numero di fori necessari, delle modalità di installazione e di rimozione. Nonostante l'ampia gamma di tipologie, tutti i packer hanno tuttavia delle caratteristiche simili: ogni packer dispone di una connessione per il flusso o mandrino (*flow mandrel*), di elementi di tenuta, di una sede conica e di cunei (*slip*). Il mandrino costituisce il condotto per il passaggio del packer stesso. Su di esso si installa il tubing o qualunque altro dispositivo necessiti l'attraversamento del packer. Gli elementi di tenuta consentono di mantenere pressioni differenti tra il tubing e l'annulus. La sede conica serve sia per posizionare gli anelli di ancoraggio, i quali fanno presa sulle pareti del casing e prevengono i movimenti verso l'alto o verso il basso del packer, sia per consentire l'espansione degli elementi di tenuta.

Una distinzione primaria dei packer prevede una classificazione in funzione della loro possibile rimozione distinguendo così due grandi famiglie: i packer permanenti e quelli rimovibili.

I packer permanenti non possono essere completamente rimossi e reinstallati nel pozzo; normalmente sono installati separatamente dalla stringa di completamento, la quale viene successivamente inserita a pressione sul *flow mandrel* del packer. La messa in opera viene realizzata con apposite attrezzature. È possibile installare un tale tipo di packer anche con la stringa di produzione, ma in questo caso deve essere possibile disconnettere il tubing dal packer per provvedere poi alla rimozione dello stesso. La rimozione di questa tipologia di packer prevede che esso debba essere fresato e non potrà essere riutilizzato.

I packer rimovibili sono progettati per essere disinstallati e reinstallati altrove nel pozzo. Proprio per questa caratteristica essi vengono messi in opera assieme alla stringa di produzione e sono attivati sia per via meccanica che per via idraulica. Per essere rimossi si agisce per via meccanica sia attraverso una trazione della stringa, sia con una serie di rotazioni che consentono lo sgancio del dispositivo di blocco. Gli anelli di ancoraggio sbloccati si ritraggono nella loro sede, gli elementi di tenuta si rilassano e il dispositivo può essere rimosso.

Un'altra caratteristica dei packer che consente di classificarli è la presenza di fori di passaggio. Questi servono per la comunicazione attraverso il packer e possono sia ospitare la stringa di completamento che consentire l'accesso e la connessione a qualsiasi dispositivo elettrico o di misura posto al di sotto del packer stesso. Esistono packer che hanno uno, due, o tre fori e sono noti come singoli, doppi o tripli. I packer doppi vengono usualmente impiegati, per esempio, nei completamenti in stringa doppia. Nel caso di completamenti con una stringa singola l'impiego di un packer doppio consente il passaggio dell'alimentazione elettrica di una pompa elettrica sommersa.

La messa in opera dei packer, o fissaggio, prevede che i cunei vengano spinti verso gli elementi di tenuta al fine di produrre la loro espansione. Per esercitare questa forza di compressione tra i cunei e gli elementi in gomma si possono impiegare diverse tecniche. Tra le diverse modalità citiamo la rotazione della stringa, il rilascio di peso, il tiro esercitato attraverso la stringa, la pressurizzazione dell'interno della stringa o ancora l'espansione dei gas prodotti da una esplosione.

In generale, i metodi di fissaggio si dividono in meccanici, idraulici ed elettrici. I metodi meccanici sono costituiti da tecniche che utilizzano delle azioni meccaniche dirette sulla stringa di completamento, come la rotazione o il sollevamento del tubing o ancora il rilascio di peso. Il metodo idraulico consiste nel pressurizzare l'interno della stringa per poter azionare il pistone presente all'interno del packer. Il terzo metodo, ovvero quello elettrico, consiste nell'inviare attraverso una linea elettrica un impulso ad un dispositivo di installazione o setting. L'impulso elettrico serve per attivare una carica di esplosivo contenuta nel dispositivo di setting producendo così lo sviluppo dei gas di combustione: l'incremento della pressione dovuta alla loro espansione fornisce la forza necessaria al fissaggio del packer.

Alcuni packer richiedono che la forza per la messa in opera sia continuamente applicata al fine di mantenerli in posizione. Questi packer sono definiti come *compression-set* e *tension-set packer*. Sono entrambi di tipo meccanico e richiedono l'applicazione della sollecitazione per la messa in opera direttamente sulla stringa di produzione. I packer a compressione richiedono che venga esercitato costantemente un carico compressivo sulla loro sommità. Usualmente questo carico viene applicato attraverso il rilascio del peso del tubing, ma può anche venire esercitato tramite l'azione di un differenziale di pressione, attraverso la maggiore pressione applicata sulla faccia superiore del packer. Pertanto, questo tipo di packer viene utilizzato nel caso di pozzi di iniezione. Infatti, qualora il carico compressivo venga ridotto si produce il rilascio del dispositivo di fissaggio e quindi lo sgancio del packer; dunque, è importante valutare le azioni indotte sul tubing al fine di stabilire se queste possono condurre allo sgancio del dispositivo. I packer a trazione necessitano, per essere messi in opera e ivi mantenuti, di un carico a trazione che viene esercitato attraverso il tiro del tubing. Questo fa sì che una sovrappressione nella parte inferiore del packer produca un suo incremento di tenuta. Un tale tipo di packer viene impiegato nel caso di livelli produttivi dove la pressione di formazione è maggiore della pressione esercitata nell'annulus. La condizione di sollecitazione neutra o

di compressione produce lo sgancio del packer. Anche condizioni operative che producono una espansione del tubing favoriscono la disinstallazione del packer, come per esempio un aumento di temperatura che induce una dilatazione termica.

I packer idraulici, elettrici o meccanici messi in opera con la rotazione della stringa vengono definiti neutri poiché restano in posto sia che la stringa sia in trazione, in compressione o neutra.

I metodi per portare il packer nella posizione desiderata possono impiegare o un cavo, o delle aste di perforazione o di lavoro, o la stringa di produzione stessa. Il metodo di messa in opera deve essere compatibile con il tipo di packer scelto e il sistema di connessione tra packer e tubing; la valutazione dei costi a esso associati deve essere analizzata per poter confrontare le possibili alternative.

Esistono quattro differenti metodi per la connessione tra tubing e packer. Questi comprendono una connessione filettata, un montaggio con ancoraggio (*anchor assembly*), un montaggio *J-latch*, e un montaggio con un posizionatore (*locator*). Un sistema con *anchor assembly* consiste nell'impiego di una tubazione corta dotata di guarnizioni di tenuta e di una serie di denti di tenuta che garantiscono il bloccaggio del tubing sul packer. Un montaggio J-latch consiste in un dispositivo di arresto e bloccaggio a forma di J posto sopra ad una serie di tenute il quale si fissa con i perni interni o esterni sulla testa del packer. Questi tipi di connessione, assieme alla connessione filettata, consentono di formare un sistema integrale packer-tubing. Il *locator assembly*, consiste in una pila di anelli di tenuta e di un posizionatore posto superiormente. Questo sistema non dà luogo a una continuità meccanica tra tubing e packer, pertanto questa connessione consente i movimenti del tubing, sia di espansione che di contrazione, sul packer.

Valvole di sicurezza

Le valvole di sicurezza o Subsurface Safety Valves (SSV) sono dei dispositivi di controllo utilizzati per interrompere la produzione di un pozzo in caso di emergenza. L'apertura e la chiusura di una valvola di sicurezza possono essere attuate dalla superficie attraverso una linea idraulica di controllo oppure direttamente dalle condizioni nel pozzo.

Le valvole di sicurezza controllate dalla superficie sono costituite da un pistone su cui agisce la pressione esercitata attraverso la linea idraulica dalla superficie per mantenere aperto il dispositivo di chiusura. Una molla agisce in direzione opposta così da poter chiudere la valvola nel caso di mancanza di pressione. Nella maggior parte dei tipi di valvole di sicurezza controllate in superficie, la pressione nel pozzo viene fatta agire concordemente alla molla così da provvedere alla chiusura della valvola stessa.

Le valvole di sicurezza controllate nel pozzo sono comandate direttamente dalle pressioni del pozzo e non richiedono la presenza di una linea di controllo che raggiunga la superficie. Le valvole in questo caso vengono 'armate' in superficie prima dalla loro installazione. Mantengono la condizione di apertura finché le condizioni di flusso restano all'interno dei normali regimi di pressioni di produzione. In caso contrario si chiudono. L'assenza di controllo dalla superficie non consente di riarmare le valvole e quindi di riaprire la valvola stessa e ciò ne limita l'impiego a particolari applicazioni.

Esistono due diversi tipi di SSV: le Tubing Safety Valves (TSV), che si installano lungo il tubing e hanno il compito di provvedere al controllo del flusso attraverso lo stesso, e le Annular Safety Valves (ASV), le quali, al contrario, provvedono al controllo del flusso nello spazio anulare tra tubing e casing.

Le valvole di sicurezza si classificano in base al loro dispositivo di chiusura e al metodo di recupero o rimozione della valvola stessa. Esistono delle TSV che per essere rimosse richiedono la rimozione del tubing stesso e altre che possono essere rimosse senza eseguire operazioni sul tubing ma attraverso un intervento wireline che consente di rimuovere la valvola dalla propria sede utilizzando un utensile idoneo. I dispositivi di chiusura più comunemente adottati per le SSV sono le sfere e i dischi incernierati; entrambi i meccanismi si possono impiegare sia sulle valvole removibili con il tubing che con un intervento wireline.

Elemento indispensabile che caratterizza i diversi tipi di valvole è il dispositivo di equalizzazione delle pressioni. Infatti nella operazione di chiusura della valvola si viene a formare una differenza di pressione attraverso il dispositivo di chiusura che deve essere rimossa prima di riaprire la valvola stessa. La presenza di un dispositivo di equalizzazione delle pressioni consente di eseguire questa operazione agendo direttamente sulla valvola. Nel caso in cui non sia presente sarà necessario equalizzare le pressioni pressurizzando il tubing soprastante impiegando una pompa o un compressore. I dispositivi di equalizzazione risultano essere molto utili ma per contro, essendo soggetti a sollecitazioni e velocità elevate, nelle operazioni di chiusura-apertura possono costituire loro stessi una fonte di problemi. Pertanto, si preferisce utilizzare valvole equalizzate nel caso di SSV installate e removibili con un intervento wireline mentre nel caso di valvole che richiedono la rimozione del tubing è decisamente più affidabile la scelta di una valvola non equalizzata.

Le valvole di sicurezza anulari o ASV si utilizzano in prossimità della testa pozzo per prevenire l'ingresso di gas presente nell'intercapedine casing-tubing nel caso di compromissione dell'integrità della testa pozzo. Questa situazione si presenta ad esempio nel caso di completamenti che prevedono l'impiego di sistemi di

sollevamento con *gas-lift* o con pompe elettriche sommergibili o Electrical Submergible Pumps (ESP). In entrambi i casi si utilizza l'anulo esistente tra tubing e parete tubata per iniettare, nel caso del gas-lift, o evacuare il gas, nel caso delle ESP. In questi casi si procede quindi all'installazione di una ASV in combinazione con un packer di produzione, una TSV e un *travel joint* opzionale. Le valvole sono controllate dalla superficie con opportune linee di controllo per poter procedere all'eventuale riarmo.

Una prossima applicazione delle ASV è legata allo sviluppo dei sistemi di separazione in foro e re-iniezione dei fluidi in formazione da realizzarsi con un completamento singolo.

3.5.4 Materiali

Nella scelta dell'attrezzatura per il completamento di un pozzo è necessario specificare quali siano i materiali adeguati per l'impiego previsto.

Gli elementi tubolari metallici sono prodotti in acciaio dolce (0,3% di carbonio) con piccole quantità di manganese. Gli incrementi di resistenza meccanica sono ottenuti con processi di tempra o rinvenimento dell'acciaio. Acciai speciali che non rientrano nelle categorie API vengono impiegati nelle applicazioni in ambienti ostili che richiedono alte resistenze meccaniche o al solfuro di idrogeno. La normativa API che regolamenta i materiali metallici da impiegare per le attrezzature di completamento è la stessa valida per le tubazioni di rivestimento del pozzo.

Le attrezzature per condizioni di impiego standard usualmente soddisfano i requisiti meccanici stabiliti nella normativa API L-80, valida anche per ambienti di lavoro corrosivi o acidi, senza tener conto della temperatura. Quest'ultima ha una grande influenza sui materiali non metallici come gli elastomeri che, per esempio, a temperature superiori a 275 °C si degradano nel tempo perdendo le caratteristiche di tenuta. I composti elastomerici ad alta efficienza presentano delle temperature di esercizio più alte ma, nel caso di impieghi con alte pressioni, è necessario l'uso di un dispositivo di ritegno o supporto per evitare le estrusioni di elastomeri.

Se si considerano le condizioni operative e il tipo di ambiente in cui lavorano le attrezzature di completamento emergono delle considerazioni importanti. La probabilità di sviluppo di fenomeni di corrosione è strettamente legata alla presenza di acqua, sia di giacimento che di condensazione. Le acque presenti all'interno della stringa di produzione assumono un carattere 'corrosivo' in presenza di biossido di carbonio (CO_2) e di solfuro di drogeno (H_2S) o di fluidi di acidificazione; pertanto è importante stabilire *a priori* la corrosività in corrispondenza delle temperature nel foro in presenza di CO_2 e H_2S prima di scegliere i materiali metallici da installare. Si tenga presente che la velocità di corrosione aumenta con la produzione di acqua e con la diminuzione del pH dell'acqua. In caso di una bagnabilità del tubing all'olio o di produzione di emulsioni di acqua in olio, i fenomeni corrosivi sono fortemente mitigati.

La corrosione dovuta al CO_2 risulta essere dipendente dalla sua concentrazione e dalla sua temperatura. In particolare per temperature inferiori a 60 °C, al crescere della concentrazione di CO_2 aumenta l'effetto corrosivo, mentre all'aumentare della salinità delle acque la corrosione diminuisce. Con temperature superiori a 60 °C la corrosione diminuisce poiché si ha la deposizione di carbonato di ferro ($FeCO_3$) e di ossidi di ferro; l'aumento di salinità in questo caso produce un aumento del potere corrosivo delle miscele acqua-biossido di carbonio.

Un altro importante aspetto della corrosione è quello che riguarda l'impiego di materiali metallici diversi fra loro. In questo caso si sviluppano dei differenziali di potenziale tra i due metalli a contatto che producono l'instaurarsi di un flusso di correnti galvaniche; tale flusso comporta il consumo dei materiali stessi alla stregua di elettrodi sacrificali. È altresì importante valutare l'effetto di operazioni di stimolazione, dove si utilizzano soluzioni acide, o ancora iniezioni di acque non completamente de-aerate e quindi ricche di ossigeno.

Un altro fenomeno di rilevante importanza in ambienti ostili è l'infragilimento indotto dalla presenza di idrogeno libero. In questo caso è l'esposizione al solfuro di idrogeno che porta un materiale non fragile ad assumere un comportamento meccanico di tipo fragile e questo è dovuto alla penetrazione degli atomi di idrogeno all'interno della struttura metallica. Questo fenomeno è favorito da ambienti con pressioni elevate e si accentua all'aumentare della concentrazione di solfuro di idrogeno. Fattori ambientali che favoriscono lo sviluppo delle fratture nel metallo infragilito sono gli sforzi di trazione, le temperature inferiori a 65 °C e la presenza di acque acide. Situazioni di infragilimento possono essere causate anche dagli ioni di cloro presenti in acque calde e particolarmente saline.

Oltre ai materiali metallici rivestono grande importanza i materiali plastici. Si tratta di materiali impiegati prevalentemente nella realizzazione di elementi di tenuta che non solo subiscono sollecitazioni meccaniche, ma vengono sottoposti ad altri tipi di aggressioni nel caso di esposizione ad alte temperature e pressioni nonché in presenza di composti idrocarburici e non. I materiali plastici si distinguono in materiali elastomerici e non elastomerici. I primi includono i ben noti composti a base di nitrile che si sono rivelati essere particolarmente adatti alla realizzazione di guarnizioni ed elementi del packer. Tuttavia questi presentano un campo di applicazione limitato a condizioni ambientali

normali, infatti in presenza di idrogeno solforato, di solventi aromatici (xilene e toluene), di fluidi di completamento pesanti come il bromuro di zinco e acidi si rileva un degrado delle loro qualità. Stessa cosa accade qualora la temperatura superi i 135 °C. Per operare nelle condizioni in cui il nitrile viene attaccato si possono impiegare degli elastomeri a base di fluorocarburi. Però si deve tenere presente che inibitori di corrosione a base di ammine, metanolo, glutar-aldeide e vapore ne compromettono le caratteristiche. Un'altra possibile soluzione è rappresentata gli elastomeri a base perfluoro che presentano un ampio campo di applicazione senza mostrare una particolare perdita di prestazione.

Tra i materiali plastici si devono considerare anche quelli non elastomerici che trovano applicazione nella realizzazione di guarnizioni di tenuta, in particolare i materiali termoplastici. Questi presentano una buona resistenza chimica ma mostrano una diminuzione delle proprietà meccaniche in condizioni di temperature elevate. Si utilizzano in genere per realizzare elementi di tenuta anche congiuntamente all'impiego di elastomeri. I materiali termoplastici si considerano dei materiali ad alta prestazione e pertanto si impiegano in condizioni particolarmente severe.

3.5.5 Fluidi di completamento

La definizione di fluido di completamento è recente nella storia dell'industria petrolifera (nel passato non si distingueva tra fluidi di perforazione e di completamento) e si interpone tra quella di fluido di perforazione e fluido di stimolazione. Una definizione in senso stretto di fluido di completamento considera come tale le soluzioni saline o *brine* che vengono impiegate in operazioni di completamento come le perforazioni della colonna di rivestimento o la messa in posto di un dreno formato da ghiaietto (*gravel-pack*). Se si considera una definizione più generale si definiscono fluidi di completamento tutti i fluidi che entrano in contatto con il giacimento; tale definizione non fa riferimento quindi al tipo di fluido ma alla funzione da esso svolta. Si possono considerare fluidi di completamento anche i fluidi di perforazione che vengono impiegati nella perforazione della formazione mineralizzata. Questa visione ha portato allo sviluppo dei cosiddetti *drill-in fluid* che assolvono non solo la funzione di fluido di perforazione ma anche quella di un fluido di completamento. Come tale, un fluido di completamento è in contatto con la formazione mineralizzata e la sua principale funzione è quella di evitare di danneggiare la capacità produttiva del reservoir. A tal proposito si possono considerare nella stessa categoria i fluidi impiegati nei lavaggi acidi del pozzo per la rimozione del carbonato di calcio e del pannello di fango formato dai *drill-in fluid*.

Le salamoie o brine utilizzate nei processi di completamento sono i principali fluidi impiegati a tal fine. Si possono impiegare anche i fanghi di perforazione e oli degassati. Le salamoie sono formate da una base acquosa e un contenuto in sali che viene stabilito in base alla densità richiesta e alla compatibilità chimico-fisica con le formazioni a contatto.

La densità del fluido viene stabilita in modo da avere un controllo delle pressioni in formazione. Definita la profondità e la pressione di overbalance, che in genere è di 15-20 bar, si procede alla determinazione della densità del fluido. Questa dovrà essere corretta in funzione della temperatura per tener conto dell'espansione che tali fluidi subiscono con l'incremento di temperatura; il loro fattore di espansione dipende dalla concentrazione salina totale e dai sali disciolti. Altro fattore da tener conto nella prevenzione di sovrapressioni è la comprimibilità del fluido, che presenta però una minore influenza.

I sali più comunemente impiegati sono i cloruri di sodio (NaCl), d'ammonio (NH_4Cl), di potassio (KCl), di calcio ($CaCl_2$) e i bromuri di potassio (KBr), di sodio (NaBr), di calcio ($CaBr_2$) e di zinco ($ZnBr_2$). Alcuni di essi si utilizzano in associazione tra loro come il bromuro e il cloruro di calcio e i bromuri di calcio e zinco. Le massime densità raggiungibili variano da circa 1.100 a circa 2.500 kg/m^3 a 20 °C. Dal punto di vista dei costi le salamoie più economiche sono i cloruri e la miscela di bromuro e cloruro di calcio.

Le salamoie devono soddisfare dei requisiti di compatibilità sia con le formazioni di tipo argilloso sia con le acque di formazione e i gas e gli oli presenti. Per quello che concerne le argille l'obiettivo è evitarne il rigonfiamento o *swelling* e/o la deflocculazione. Per evitare questi fenomeni che causano il distacco di particelle dalle pareti, devono essere soddisfatti dei requisiti minimi di salinità. In particolare, si richiede la presenza di almeno il 3% di NH_4Cl o il 2% di KCl. Nel caso di formazioni particolarmente ricche in componenti argillose si preferisce sostituire le salamoie con fluidi a base d'olio che presentano una elevata capacità inibente. L'impiego di soluzioni saline con elevate densità necessita di una particolare attenzione per quello che riguarda il danno indotto alla formazione per effetto della precipitazione di soluti. Infatti, si è osservato che in presenza di sali di calcio questi tendono a precipitare qualora la densità superi i 1.700 kg/m^3. In questi casi viene consigliato l'impiego di almeno l'8% di $ZnBr_2$. È stato rilevato anche che temperature superiori a 150 °C agiscono sulla crescita dei cristalli, favorendone quindi il danneggiamento.

La compatibilità dei fluidi di completamento con le acque di formazione ha come effetto la formazione di depositi (*scale*). I depositi si formano nel caso di miscelazione di acque incompatibili, di variazioni di solubilità

con la temperatura o con la pressione e per l'evaporazione dell'acqua. I depositi più comuni sono a base di carbonato di calcio e di ferro, di solfati di calcio, bario e stronzio, di cloruro di sodio, di solfuro di ferro e di silicati. Per prevenire la deposizione di soluti è bene eseguire dei test di compatibilità prima di procedere nella scelta del fluido di completamento. Qualora si utilizzino diverse salamoie è bene verificare la loro compatibilità prima dell'uso.

La compatibilità con gli oli e i gas naturali in formazioni consiste nel verificare la possibilità di formazione di emulsioni olio-acqua o di morchie che possono andare a ostruire i pori danneggiando così la formazione. Si ritiene quindi importante verificare in laboratorio la formazione delle emulsioni tramite test condotti nelle condizioni di reservoir. Nel caso di incompatibilità accertata in corso d'uso questa può essere rimossa riformulando il fluido di completamento. Questi fenomeni avvengono maggiormente nel caso di salamoie pesanti dove il grado di salinità è elevato. Nel caso di gas naturale è il contenuto in CO_2 che può rappresentare un rischio di precipitazione di $CaCO_3$ qualora si utilizzino delle salamoie a base di calcio.

3.5.6 Perforazione della colonna di rivestimento

Nel caso di completamento in foro tubato è necessaria l'operazione di perforazione del rivestimento al fine di ripristinare la connessione idraulica tra l'interno del foro e la formazione mineralizzata e tale operazione viene realizzata attraverso l'impiego di dispositivi chiamati fucili o gun. Tale denominazione è da attribuire al metodo di perforazione impiegato in origine che prevedeva l'uso di proiettili perforanti sparati da corti fucili. Questi hanno il ruolo di guidare il proiettile verso la parete tubata per poterla perforare e raggiungere la formazione, penetrandola in parte. Le velocità raggiunte dai proiettili, dell'ordine dei 1.000 m/s, sono sufficienti per consentire la perforazione del tubing, del cemento e della formazione. Questo metodo presenta una bassa efficacia nel caso si impieghino per il rivestimento materiali particolarmente resistenti e in presenza di formazioni tenaci. Il loro uso è oramai fortemente limitato al caso di formazioni soffici e quando si desiderano avere dei fori perfettamente circolari.

Un altro metodo di perforazione consiste nell'impiegare getti di fluidi ad alta pressione costituiti sia da liquidi che da miscele acqua-sabbia. I dispositivi che si utilizzano consentono di realizzare dei fori o delle asole sul casing ed eventualmente, qualora sia necessario, produrre un taglio completo dello stesso. Il principale vantaggio di questo metodo è di consentire la formazione di condotti molto puliti senza arrecare disturbo alla formazione. Il maggior svantaggio consiste nella lentezza del processo e nei costi elevati, consentendo così un utilizzo realistico per la realizzazione di perforazioni su corti intervalli.

Il terzo metodo di perforazione è quello attualmente più diffuso e viene chiamato perforazione a getto (*jet perforating*). Questo metodo consiste nell'impiego di cariche esplosive particolari note con il termine di 'cariche cave' inserite in un sistema di supporto denominato fucile. Le cariche presentano una sagoma concava che consente di generare al momento della detonazione una camera di espansione primaria dei gas prodotti e la loro focalizzazione nella direzione desiderata. I sistemi di perforazione a getto si compongono di una serie di elementi che formano il cosiddetto treno esplosivo (*explosive train*). Questi elementi sono: un detonatore che viene impiegato per attivare le cariche, una miccia detonante per connettere il detonatore alle cariche e le cariche tra di loro, e le cariche stesse. Il treno esplosivo viene portato nel foro impiegando diversi metodi. Si può impiegare un sistema wireline prima di discendere il completamento, oppure si può ricorrere all'impiego di un *coiled tubing* o della stessa stringa di produzione per poter poi provvedere direttamente a successive operazioni in pozzo.

Gli esplosivi impiegati in questo sistema di perforazione sono di tipo detonante ovvero materiali la cui combustione procede ad una velocità maggiore della velocità di propagazione del suono nel materiale stesso. Tra gli esplosivi detonanti si distinguono esplosivi primari e secondari. Gli esplosivi primari sono utilizzati esclusivamente nei detonatori per la loro elevata sensibilità all'accensione. Sono pertanto da maneggiare con estrema attenzione e nell'industria petrolifera si stanno rapidamente sostituendo con esplosivi secondari. Questi ultimi si utilizzano in tutte e tre le componenti del treno esplosivo. Sono materiali molto meno sensibili ai processi di accensione e pertanto intrinsecamente più sicuri. Nel settore petrolifero gli esplosivi secondari maggiormente impiegati sono RDX, HMX, HNS e PYX (**tab. 1**).

I tipi di detonatori impiegati sono di due tipi: elettrici e a percussione. Nel caso si utilizzi un metodo wireline per il posizionamento e l'esecuzione della perforazione, i detonatori utilizzati sono di tipo elettrico. Tra essi si distinguono i detonatori che utilizzano esplosivi primari e quelli che utilizzano esplosivi secondari. I detonatori che fanno uso di esplosivo secondario sono gli *exploding foil*, gli *exploding bridgewire* e i detonatori a transizione deflagrazione-detonazione. La scelta dei detonatori idonei all'uso deve essere fatta in base alla energia necessaria alla loro accensione; infatti, esiste per questi detonatori il rischio di autoaccensione dovuto alle correnti vaganti che possono prodursi all'interno degli elementi elettrici. Questi vengono ridotti adottando detonatori che richiedono una elevata energia all'accensione.

tab. 1. Caratteristiche degli esplosivi secondari utilizzati per le perforazioni

Esplosivo	Formula chimica	Densità [kg/m³]	Velocità di detonazione [m/s]	Pressione di detonazione [MPa]
RDX Ciclotrimetilen-trinitrammina	$C_3H_6N_6O_6$	1.800	8.750	34.500
HMX Ciclotetrametilen-tetranitrammina	$C_4H_8N_8O_8$	1.900	9.150	39.300
HNS Esanitrostilbene	$C_{14}H_6N_6O_{12}$	1.740	7.400	24.100
PYX Bis(picrilammino)-3,5-dinitropiridina	$C_{17}H_7N_{11}O_{16}$	1.770	7.600	25.500

(Economides *et al.,* 1998)

Nel caso si impieghi un sistema di posizionamento che utilizza il tubing, il tipo di detonatore preferibile per la perforazione è quello a percussione. In questo caso, un dispositivo di percussione urta una capsula contenente una piccola quantità di esplosivo che produce l'accensione dell'esplosivo primario e secondario. La sicurezza intrinseca del sistema è maggiore rispetto ai detonatori elettrici poiché non sono presenti elementi metallici all'interno del detonatore. Rimane sempre il rischio associato agli urti che si possono produrre nelle operazioni di posizionamento in pozzo.

Per trasmettere la detonazione alle cariche lungo il fucile si utilizza la miccia detonante. Quest'ultima è formata da esplosivo secondario contenuto in una camicia realizzata sia in materiali metallici (alluminio o piombo) sia in materiali plastici estrusi su un tessuto intrecciato. Le velocità di detonazione dipendono dall'esplosivo secondario utilizzato. Le più lente sono a base di HNS e PYX (tra 6.000 e 6.100 m/s) mentre velocità di detonazione più elevate si ottengono con RDX e HMX (circa 7.900 m/s).

Un ulteriore metodo utilizzato nelle operazioni di perforazione delle colonne di completamento è quello delle cariche cave. Il loro funzionamento è complesso, ma, per contro, il sistema è particolarmente semplice e consiste in un corpo (che ospita l'esplosivo) la cui parte interna è profilata adeguatamente, e nella camicia di rivestimento dell'esplosivo. Diamo nel seguito una breve descrizione del funzionamento della carica cava. L'accensione dell'esplosivo produce la sua detonazione, l'onda di pressione che si genera e l'espansione dei gas producono il collasso della camicia di rivestimento lungo un asse di simmetria.

È dalla geometria della carica e dal materiale della camicia che dipendono la forma e la lunghezza di penetrazione della perforazione. La forma conica produce un getto lungo e sottile che produce una profonda penetrazione ma con un diametro piccolo. La forma parabolica o semisferica produce fori poco profondi e di grande diametro. Proprio in base a tali risultati si distinguono dei perforatori a getto Deep-Penetrating (DP) e Big-Hole (BH). Valori tipici dei fori creati con delle cariche DP sono tra 5 e 12 mm con profondità di penetrazione dell'ordine dei 30-50 cm. Le cariche BH producono invece fori di diametro tra 15 e 40 mm con profondità che non superano i 20 cm.

Il treno esplosivo viene supportato dal cosiddetto fucile o gun. Esistono due differenti tipologie di fucili: i fucili con porta cariche ricavati all'interno di un tubo e i sistemi a capsule. I primi consistono in un condotto tubolare chiuso alle estremità che contiene il treno esplosivo. Questo sistema protegge gli esplosivi dall'ambiente esterno evitando ogni tipo di degradazione. Ne esistono due tipologie, una con aperture fresate e chiuse con opportune capsule (*ported gun*) e l'altra con tubo integro con la parete assottigliata in prossimità delle cariche (*scalloped gun*). Mentre il primo tipo può essere riutilizzato più volte il secondo prevede il suo abbandono in foro. La tenuta dei fucili è fondamentale per evitare il contatto delle cariche con i fluidi e un loro danneggiamento. I sistemi di accensione impiegati nel caso dei *ported gun* sono di tipo elettrico con detonatore dal basso. Nel caso di *scalloped gun* l'accensione può essere di tipo elettrico, idraulico o a percussione con accensione dall'alto.

I fucili a capsule o *capsule gun* sono formati da cariche dotate singolarmente di capsule protettive e sono montate su un set di cavi o su un supporto flessibile di materiale plastico. Questo sistema consente di impiegare cariche più grandi a parità di diametro di tubing poiché non è presente l'ingombro costituito dall'astuccio metallico. Con tale sistema si possono ottenere perforazioni con profondità doppia e diametro maggiore del 20%. Per contro, tutto il treno esplosivo è esposto al fluido in pozzo e quindi vi è un maggior rischio di insuccesso.

È necessario in questo caso curare particolarmente le tenute tra detonatore e miccia detonante per evitare ogni ingresso di fluido.

La selezione del sistema di perforazione ottimale prevede la conoscenza delle operazioni che si intendono adottare nel futuro al fine di migliorare l'efficienza di produzione. Per i pozzi con una capacità di erogazione sufficiente e che non richiedono successive stimolazioni l'obiettivo principale è quello di ristabilire la continuità tra il foro e la formazione non danneggiata. Di conseguenza gli obiettivi della perforazione saranno la massima profondità di penetrazione, lo sfasamento tra le cariche, la densità di spari, la percentuale di livello perforato e l'impiego di condizioni di esecuzione dell'operazione con la pressione nel foro inferiore a quella della formazione (*underbalance condition*).

Lo sfasamento delle cariche o *phase angle* si ottiene mettendo su piani diversi le cariche stesse al fine di evitare l'eccessivo indebolimento del *casing* nel caso di sfasamento nullo e di avere la possibilità di raggiungere le zone della formazione maggiormente produttive. Si utilizzano angoli di sfasamento di 45°, 60°, 90°, 120° e 180°.

La densità di spari è un importante parametro per definire l'efficienza di produzione in base al numero di traiettorie che raggiungono la formazione e per operare una scelta corretta si deve considerare la situazione in ogni singolo caso. Altro aspetto da non trascurare è la percentuale di successo in queste complesse operazioni di perforazione che si aggira tra il 50% e il 70%.

Il limitare la lunghezza della formazione da mettere in produzione induce una riduzione di efficienza per la necessità di forzare il flusso a convergere verso la zona perforata.

La realizzazione di perforazioni in condizioni di underbalance è favorevole alla rimozione del potenziale danno indotto dai residui dello scoppio. Infatti in tale situazione dopo lo scoppio si instaura un contro-flusso dalla formazione verso il foro che consente di ottenere uno spurgo delle perforazioni.

3.5.7 Filtri e dreni per il controllo del trasporto solido

Il trasporto solido indotto nella produzione di idrocarburi dalle formazioni mineralizzate ha luogo principalmente nel caso di formazioni non consolidate ed è causa di eventi pericolosi con conseguenze costose. La maggior parte di questi eventi è dovuta all'accumulo del solido nel pozzo che può portare come conseguenza estrema al suo soffocamento (*killing*) ovvero alla impossibilità di erogare. Altro fattore a elevato rischio è l'erosione prodotta sugli elementi della stringa di completamento, della testa pozzo e delle installazioni in superficie, nonché la necessità di rimuovere la 'sabbia' accumulata dai separatori. Problemi indotti dal trasporto solido, noto anche come produzione di sabbie, non si verificano solo nel pozzo ma anche nella formazione stessa alle spalle del casing dove si possono formare dei vuoti che portano alla instabilità e/o al collasso del casing.

I metodi per prevenire l'ingresso di sabbia nel pozzo sono di quattro tipi: *a*) riduzione della produzione di fluidi; *b*) metodi meccanici; *c*) metodi di consolidamento *in situ*; *d*) metodi combinati.

Il primo metodo si basa sulla rimozione della causa prima del trasporto solido ovvero si riduce la velocità di flusso attorno al pozzo a valori tali che il trasporto solido non ha luogo. È chiaramente il metodo più economico, poiché non necessita di alcun investimento, ma ha una forte ripercussione sulla produzione. Caso particolarmente interessante sono i pozzi orizzontali. In questo tipo di pozzi l'adozione di una maggiore esposizione della formazione al drenaggio offerto dal pozzo produce, a parità di portata erogata, una minore velocità nella formazione. Conseguenza di ciò è la riduzione della capacità di trasporto della corrente fluida e quindi la riduzione della produzione di sabbia. L'elevata velocità di flusso non è da considerarsi la sola causa del trascinamento ma bensì si deve tener presente la potenziale predisposizione dei grani della formazione a essere trasportati. È chiaro quindi che in formazioni non consolidate questo metodo di contenimento del trasporto possa risultare scarsamente efficace se non penalizzante.

I metodi meccanici sono i più comunemente utilizzati nel limitare la produzione di sabbia. Esistono diversi metodi, tutti hanno in comune l'impiego di dispositivi da mettere in opera a fondo foro per trattenere la sabbia e non farla entrare nel pozzo. Si tratta di dispositivi meccanici come filtri e/o camicie fessurate che assolvono alle seguenti funzioni: filtrare la formazione, trattenere il particolato solido artificialmente messo nel posto ed evitare la naturale perdita di granulato solido. A questi dispostivi si associa generalmente un dreno, che consiste nel posizionare materiale granulare, con una granulometria opportunamente selezionata, per riempire gli spazi presenti alle spalle del casing e della perforazione, e il filtro. La funzione del dreno è di provvedere al trattenimento del particolato solido sia per via meccanica sia tramite una diminuzione della velocità di flusso causata dell'aumento di permeabilità che viene indotta all'interno del foro.

I sistemi di consolidamento *in situ* consistono nell'operare su una formazione non consolidata un'azione di costituzione di una cementazione artificiale mantenendo la massima permeabilità possibile. Queste operazioni si eseguono impiegando materiali plastici o resine sintetiche.

I metodi combinati consistono nell'impiegare metodi meccanici assieme a metodi di consolidamento. Si tratta di operare un dreno costituito da sabbia rivestita

con resine per assicurare la cementazione dei grani successivamente alla loro messa in posto.

Le operazioni di messa in posto di sistemi di controllo della sabbia di tipo meccanico sono alquanto articolate e complesse e richiedono una descrizione accurata dei singoli dispositivi nonché dei metodi operativi. Quindi nel seguito diamo un approfondimento delle singole voci.

Per ottenere un dreno efficace ed efficiente è fondamentale operare la corretta selezione del materiale di riempimento. Questo è testimoniato dalla decisione, presa dalla maggior parte delle compagnie petrolifere e di servizio, di adottare la normativa API RP-58 del 1995, che descrive le raccomandazioni per la scelta e costituzione del dreno. Tra gli aspetti salienti vi è la selezione accurata del rapporto tra la dimensione della formazione e la dimensione del materiale costituente il dreno. La tecnica di Saucier raccomanda di scegliere un rapporto tra il diametro medio dei grani del dreno e il diametro dei grani della formazione compreso tra 4 e 8 per poter assicurare una azione filtrante senza una eccessiva riduzione del rapporto di permeabilità. Tale tecnica non prende in considerazione la distribuzione granulometrica ma solo la dimensione media.

fig. 8. Esempi di filtri: filtro a spirale (A), filtro prepacked con doppio filtro a spirale (B), filtro prepacked con un tubo forato esterno (C) (Economides *et al.*, 1998).

Le sabbie impiegate sono caratterizzate da un elevato tenore in quarzo e dalla coerenza della dimensione dei grani. La forma dei grani deve essere la più arrotondata possibile per evitare la formazione di ponti e il conseguente arresto della messa in posto. Esistono altri materiali che vengono impiegati al posto delle sabbie silicee e sono: le sabbie rivestite con resine, i granati, le sfere di vetro e gli ossidi di alluminio. Queste ultime alternative presentano una elevata sfericità dei grani.

Esistono vari tipi di filtri. I più semplici prevedono la realizzazione di asole longitudinali con una apertura in proporzione alla dimensione del ghiaietto impiegato per il dreno. Questi sono filtri poco costosi con una piccola area filtrante e sono impiegati nel caso di pozzi con lunghi intervalli produttivi a bassa produttività. In pozzi con elevata produttività si utilizzano i filtri a spirale (**fig. 8A**). Si tratta di filtri realizzati avvolgendo un filo a sezione triangolare attorno a un elemento tubolare munito di aperture. Questo filtro presenta una elevata superficie filtrante e lo spazio tra una spirale e l'altra corrisponde all'apertura del filtro che è funzione della dimensione caratteristica del dreno. Esistono anche dei filtri pre-impaccati (*prepacked*) nei quali l'intercapedine tra il filtro a spirale e l'elemento tubolare viene riempita di materiale granulare sia cementato artificialmente che non. Di filtri prepacked esistono tre tipi: con un doppio filtro a spirale (**fig. 8B**); con un tubo forato esterno (**fig. 8C**); con un doppio filtro e un livello di sabbia di spessore ridotto.

Un elemento altrettanto importante nelle operazioni di drenaggio è costituito dai fluidi impiegati nella messa in posto del dreno. Questi devono assolvere a tre funzioni: trasportare il materiale di riempimento in posto, essere in grado di separarsi dalla frazione solida così da lasciar formare il dreno e per ultimo lasciare la formazione senza alterare la permeabilità. Queste funzioni a volte sono tra loro in contrasto e la selezione del fluido ideale deve essere particolarmente curata. Si impiegano con successo sia le brine di completamento sia dei derivati con l'aggiunta di polimeri per aumentarne la viscosità e quindi la capacità di trasporto. Tra i più comuni agenti gelificanti ci sono l'idrossietilcellulosa (HEC), il succinoglycan (SCG), lo xantano (Xanthan) e l'ammonio quat (Surfactant gel).

Per la messa in opera del dreno esistono diversi metodi: *a*) il metodo a circolazione (*circulation pack*); *b*) il metodo a circolazione inversa (*reverse-circulation pack*); *c*) il *water pack*; *d*) il *frac-pack*. Quest'ultimo ha origine dalla necessità di provvedere un riempimento delle fratture prodotte artificialmente per pressurizzazione. La messa in posto del ghiaietto, oltre a provvedere alla fatturazione della formazione, consente di far entrare il dreno nelle fratture riducendo la probabilità di chiusura di queste dopo aver rimosso la sovrapressione.

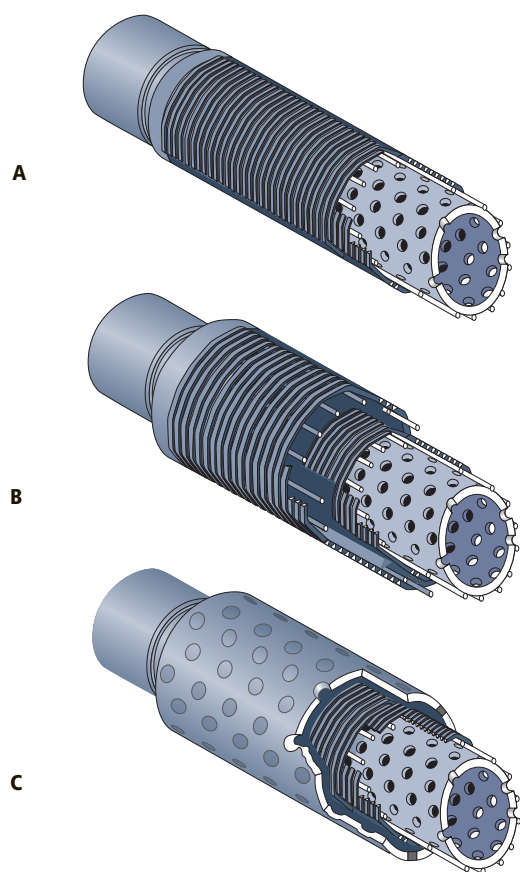
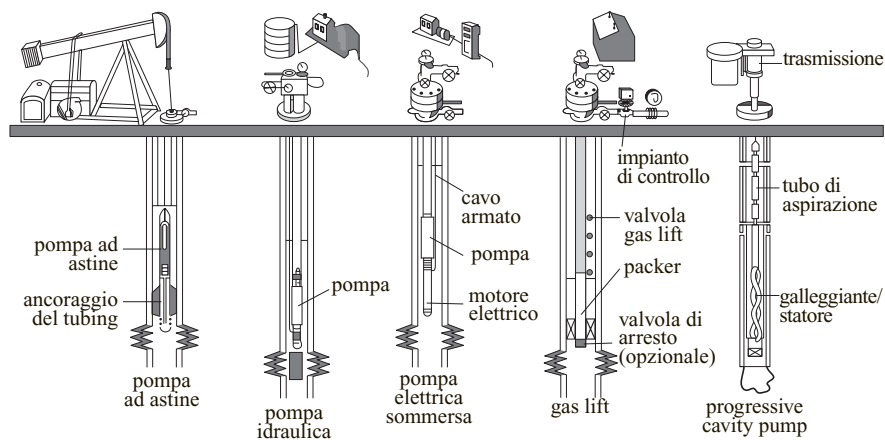



fig. 9. Sistemi di sollevamento artificiale (Economides *et al.*, 1998).

3.5.8 Sistemi per il sollevamento assistito

La necessità di operare un sollevamento artificiale costituisce una valutazione importante in fase di progetto del completamento. Tale opportunità deve essere valutata considerando la vita operativa del pozzo e le sue condizioni di esercizio.

Esistono numerose alternative di sistemi di sollevamento artificiale e ognuna di esse presenta un campo di applicazione ottimale. Le principali tipologie di sollevamento sono: *a*) pompe ad astine; *b*) pompe idrauliche; *c*) pompe elettriche sommerse (ESP); *d*) gas lift; *e*) pompe del tipo Progressive Cavity Pump (PCP) (**fig. 9**).

Il principio di base dei sistemi di sollevamento artificiale è quello di fornire al fluido la quota di energia necessaria per raggiungere la superficie e quindi fluire fino agli impianti di trattamento primario. È possibile definire l'efficienza dei sistemi di sollevamento dividendo la potenza fornita al fluido per la potenza impegnata da fonti esterne, come motori o compressori. Il gas lift costituisce il metodo meno efficiente mentre le PCP presentano il massimo rendimento, coprendo un campo di variazione dal 5% al 70%.

La scelta del metodo di sollevamento da adottare non viene effettuata solamente con una valutazione di tipo tecnico ma viene sempre affiancata da una valutazione economica sulla convenienza a lungo termine. È per questo motivo che sistemi a bassa efficienza vedono ancor oggi un loro utilizzo anche su ampia scala.

Gli impianti di sollevamento artificiale con pompe a stantuffo o ad astine (*sucker-rod pump*) sono costituiti da un cilindro, un pistone, una valvola d'aspirazione e una valvola di scarico. I1 pistone è collegato alla superficie attraverso una batteria di aste ed è movimentato da un sistema eccentrico o da un glifo oscillante, che trasformano il movimento rotatorio di un motore in moto rettilineo alternato. Durante la fase di discesa si ha l'apertura della valvola presente nel pistone e la chiusura di quella del cilindro. In tal modo, si verifica il passaggio dell'olio dal cilindro alla tubazione di mandata, sopra il pistone. Durante la fase ascensionale si verifica la chiusura della valvola presente nel pistone e l'apertura di quella del cilindro. In tal modo, il pistone spinge il liquido presente nella tubazione di mandata in superficie e permette di aspirare altro olio per il riempimento del cilindro. L'azionamento della pompa avviene, generalmente, per mezzo di un motore elettrico o diesel, collegato al sistema a manovella attraverso un riduttore di velocità. Questo tipo d'impianto di sollevamento è molto affidabile e resistente, permette di sollevare olio anche con elevate percentuali di sabbia. Presenta bassi costi d'installazione e di manutenzione, è caratterizzato da elevate prevalenze, ma permette di trattare portate ridotte (circa 6 m^3/h) e presenta problemi nell'utilizzo in pozzi deviati.

Le pompe centrifughe sono costituite da un rotore e da uno statore palettati; il liquido viene accelerato dalla rotazione del rotore e, successivamente, frenato dalle pale dello statore. In tal modo, si ha la trasformazione dell'energia cinetica del liquido in un aumento di pressione, che permette la risalita degli idrocarburi in superficie. Generalmente, per limitare l'altezza d'aspirazione, le pompe centrifughe sono installate in pozzo e sono formate da più stadi collegati su uno stesso albero di rotazione. Le pale di ogni stadio sono configurate in modo tale da avere, per la portata trattata, il massimo rendimento. Aumentando il numero degli stadi, aumenta la prevalenza della pompa e la potenza richiesta al motore d'alimentazione. Considerato che il diametro del pozzo limita le dimensioni delle giranti, le portate pompabili possono essere aumentate solo con un aumento della velocità di rotazione. L'energia elettrica può essere fornita da generatori o mediante collegamento alla rete pubblica, e viene distribuita alle utenze dopo essere stata portata alla giusta tensione per mezzo di un trasformatore. In superficie,

ci sono quadri di controllo con interruttori automatici o fusibili per la protezione dai sovraccarichi, interruttori manuali, strumenti di misura e temporizzatori per pompaggi intermittenti. Gli impianti di sollevamento artificiale con motori sommersi di tipo elettrico (ESP) sono caratterizzati da bassi costi d'impianto e permettono di pompare elevate portate (20 m^3/h a 1.000 metri); per contro, sono caratterizzati da maggiori costi d'esercizio e manutenzione e il loro utilizzo è limitato a profondità inferiori a 3.000 metri per l'aumento della temperatura d'esercizio e della potenza richiesta.

Le pompe a eiettore sfruttano l'incremento di pressione conseguente al rallentamento di un fluido per passaggio in un divergente. Una pompa centrifuga di superficie spinge un fluido motore in pozzo attraverso una tubazione al cui fondo è situato un eiettore. La parte iniziale dell'eiettore è costituita da un ugello, che accelera il fluido motore e, di conseguenza, ne diminuisce la pressione. A valle dell'ugello e trasversalmente ad esso, si ha uno spezzone di tubo immerso nel fluido di formazione. La depressione creata a valle dell'ugello permette di aspirare il fluido di formazione. Il fluido motore e quello aspirato passano in un divergente dove subiscono una diminuzione di energia cinetica e un aumento di pressione, che ne permette la risalita in superficie. Del fluido arrivato in superficie, una parte viene pompata nuovamente in pozzo. Gli impianti di sollevamento artificiale con pompe ad eiettore sono caratterizzati da bassi costi d'impianto e di manutenzione, ma maggiori costi d'esercizio, hanno ottime caratteristiche d'impiego in pozzi deviati e profondi (6.000 m) e permettono di produrre elevate portate d'olio (80 m^3/h).

Gli impianti di sollevamento artificiale con insufflazione di gas (*gas lift pumping*) permettono la risalita degli idrocarburi in superficie tramite la diminuzione del carico idrostatico esistente a fondo foro. Il gas viene compresso in superficie per mezzo di compressori e insufflato in pozzo, in genere, attraverso l'intercapedine. Entra all'interno della tubazione di mandata attraverso delle valvole distribuite lungo la condotta, consentendo così di diminuire la densità del fluido e di far erogare il pozzo. L'insufflazione può essere continua o intermittente. Il primo sistema permette di avere portate più elevate ed è applicato in pozzi con buone pressioni di fondo. Il secondo sistema è utilizzato in pozzi molto depletati o con basse pressioni, che richiedono un elevato volume del cuscino di gas per la risalita degli idrocarburi. Se si dispone di un'insufficiente quantità di gas, esso può essere recuperato al separatore, ricompresso e rimandato in pozzo. Le valvole per il passaggio del gas possono essere gestite tramite la tubazione d'erogazione oppure tramite cavo. Le prime presentano il vantaggio di avere maggiori luci di passaggio del gas permettendo alte portate, mentre le seconde hanno passaggi limitati, ma permettono di essere sostituite senza estrarre la tubazione. Possono essere concentriche o eccentriche. Le prime necessitano della rimozione di tutte le valvole superiori per intervenire su quelle inferiori, mentre le seconde hanno un maggiore ingombro esterno. Gli impianti di sollevamento artificiale con insufflazione di gas hanno costi d'impianto e d'esercizio molto bassi che possono essere ulteriormente ridotti con l'utilizzo di un compressore centralizzato, per alimentare più pozzi contemporaneamente; sono affidabili e di facile manutenzione, ma permettono di produrre limitate portate (2 m^3/h a 3.000 m).

Bibliografia generale

Angel J. (2000) *Intelligent oilfields. Managing the interfaces*, «Offshore», 60, 184.

Baroid (1994) *Completion and workover fluid technology*, Houston (TX), Baroid.

Brown K.E. (1977-1984) *Technology of artificial lift methods*, Tulsa (OK), PPC Books, 4v.

Coull C. (2001) *Intelligent completion provides savings for Snorre TLP*, «Oil & Gas Journal», 99, 78-79.

Furlow W. (2001) *Expandables market changing the way wells are drilled and completed*, «Offshore», 61, 42.

Furlow W. (2003) *Service companies goes it alone*, «Offshore», 63, 62-64.

Hogg C. (2002) *Level 6 multilateral numbers increase*, «Oil & Gas Journal», 100, 63-67.

Bibliografia citata

Agip (1996) *Well completion and workover course*, Agip, 2v.

Economides M.J. *et al*. (edited by) (1998) *Petroleum well construction*, Chichester-New York, John Wiley.

Claudio Alimonti

Dipartimento di Ingegneria Chimica,
dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

3.6

Ingegneria della perforazione

3.6.1 Introduzione

La progettazione di un pozzo rappresenta un momento fondamentale nel processo di esplorazione e produzione petrolifera; essa, infatti, è la base per operare tutte le scelte tecniche fondamentali, per valutare i costi e per organizzare nel modo più efficiente la realizzazione operativa del pozzo.

La progettazione di un pozzo ha inizio dal momento in cui l'interpretazione dei dati sismici e la ricostruzione della geologia dell'area in esame mettono in risalto la presenza di una struttura favorevole all'accumulo di idrocarburi. Tali dati consentono, inoltre, di fare una previsione sia sulla profondità dei livelli mineralizzati, sia sulle sequenze stratigrafiche e litologiche che si incontreranno durante l'esecuzione del sondaggio e sui problemi che si potrebbero verificare in fase operativa.

È a questo punto che intervengono i geologi i quali redigono un documento contenente previsioni e proposte per la perforazione del pozzo, sulla scorta delle informazioni in loro possesso e provenienti da: *a*) campagne geologiche di superficie; *b*) studi geologici regionali; *c*) studi effettuati su mappe sismiche; *d*) profili di pozzi già ultimati nell'area. Ovviamente tali previsioni sono più accurate se si tratta di pozzi di delimitazione o di sviluppo di un giacimento; lo sono meno se il pozzo è esplorativo.

Questo documento è soltanto il preludio alla stesura del programma di perforazione vero e proprio, il quale, per essere veramente efficace, deve tener conto di tutti i dati disponibili; esso, infatti, deve riportare i dati necessari per procedere all'ubicazione del pozzo, indicare l'obiettivo o gli obiettivi del sondaggio, la profondità finale prevista, le previsioni sul profilo litostratigrafico, la richiesta di effettuazione di registrazioni (log) elettriche e/o il prelievo di carote di fondo. Deve anche anticipare i problemi di perforazione che, con maggiore probabilità, si incontreranno e indicare gli eventuali sondaggi precedenti cui riferirsi per acquisire ulteriori informazioni e dati più consistenti.

Dalla consultazione dei rapporti finali e della documentazione riguardante i pozzi di riferimento, il tecnico di perforazione, che sovrintende alla progettazione del pozzo, coadiuvato dal geologo e dal geofisico, è in grado di ricavare tutte le informazioni che consentono di pervenire a un'attendibile progettazione del pozzo. I documenti di solito disponibili consistono in:

- profili geologici, detti, in gergo petrolifero, profili 1:1.000, dai quali è possibile ottenere un elevato numero di informazioni, soprattutto qualitative, come: il profilo litologico desunto dall'analisi dei detriti di perforazione e dei log (in particolare quelli riguardanti resistività e potenziale spontaneo); manifestazioni minerarie, natura ed entità delle stesse; profondità di casing, diametro delle colonne, quantità di cemento usata e dati sulla risalita del cemento nell'intercapedine foro-colonna; densità del fango di perforazione; assorbimenti di fango da parte delle formazioni con l'indicazione di portate e profondità alle quali il fenomeno si è verificato; prove di verticalità effettuate e relativi risultati; elencazione dei log registrati con indicazione del tipo e degli intervalli interessati; numero delle carote prelevate, percentuale di recupero, loro descrizione litologica, pendenze degli strati e manifestazioni di idrocarburi; risultati delle analisi condotte sui campioni prelevati; prove di strato e relativi risultati; dati di eventuali prove di produzione; tipi di mineralizzazione (olio, gas, acqua); stato finale del pozzo (produttivo, sterile);
- log, la cui interpretazione permette di ricavare, oltre ad alcuni dei dati già indicati sopra (per esempio litologici), informazioni aggiuntive di fondamentale importanza quali: previsioni sull'andamento della tensione geostatica e delle pressioni dei pori e di fratturazione; valori di permeabilità e porosità delle formazioni da attraversare; valori dell'invasione delle formazioni da parte del filtrato del fango;

- rapporti sulle prove di strato che consentono di verificare l'andamento dei gradienti di pressione ottenuti interpretando i log;
- rapporti sulla perforazione, dai quali è possibile ricavare informazioni su: prestazioni degli scalpelli; parametri idraulici; profili di casing; cause e rimedi degli incidenti minerari eventualmente occorsi; assorbimenti di fango e metodi usati per risolverli; analisi dei tempi di perforazione; costi della perforazione;
- rapporti sul fango di perforazione, da cui è possibile ricavare: tipi di fango usati e loro caratteristiche; eventuali contaminazioni riscontrate e misure adottate per combatterle; assorbimenti e relativi interventi; dati reologici e parametri idraulici; costi del fango e degli additivi;
- rapporti sulla cementazione, da cui si ottengono dati su: tipo e quantità di cemento usato per ogni singola operazione; additivi usati e ragione del loro impiego; equipaggiamento delle colonne utilizzato; tempi di casing; inconvenienti riscontrati nella discesa delle colonne; log di cementazione impiegati (per esempio termometrici, sonici) con indicazione della risalita della malta di cemento e qualità della cementazione;
- rapporti sui tappi di cemento e sulle cementazioni secondarie eventualmente effettuate per fronteggiare problemi di pozzo o per chiusura mineraria, con indicazione di: entità degli assorbimenti; scopo dei tappi e dati sull'esecuzione e sulle quantità di cemento usato; valutazione della riuscita delle operazioni.

L'analisi e l'elaborazione di tutta questa ingente mole di informazioni forniscono al tecnico di perforazione gli elementi essenziali per procedere alla stesura del programma di perforazione.

3.6.2 Stesura del programma di perforazione

Si è finora visto quali informazioni debbano essere assunte e quali documenti debbano essere consultati dal tecnico perché si possa pervenire a un programma di perforazione attendibile. Prima di descrivere come tale programma debba essere preparato occorre ricordare che ogni pozzo ha la sua peculiarità; infatti, la sua profondità può variare da poche centinaia di metri fino a seisettemila metri e oltre, può essere esplorativo, di coltivazione o di delimitazione del giacimento, onshore od offshore, verticale, direzionato od orizzontale (gli aspetti riguardanti queste due ultime categorie di pozzi sono stati trattati in dettaglio nel cap. 3.2, ma i criteri di base sono uguali per tutti i tipi di pozzo).

Ultimate queste operazioni preliminari, il primo passo che il tecnico deve compiere nel processo di elaborazione del programma di perforazione è la costruzione, accanto al profilo stratigrafico e a quello litologico indicato da geofisici e geologi, dell'andamento delle curve dei gradienti di pressione in funzione della profondità, vale a dire dei gradienti geostatici, di pressione dei pori e di fratturazione, che gli permetteranno di progettare il profilo di casing del pozzo, condizione essenziale per poter raggiungere l'obiettivo o gli obiettivi minerari previsti.

Previsione e calcolo dei gradienti di pressione

Per una corretta progettazione di un pozzo riveste fondamentale importanza, come già accennato, la fase iniziale di previsione e calcolo dei gradienti di pressione, in quanto la loro conoscenza è il punto di partenza di tutto il processo di impostazione di un pozzo; tanto più precise e attendibili sono le previsioni del loro andamento, tanto più facile sarà la progettazione, tanto più elevata sarà la rispondenza tra pozzo programmato e pozzo reale e tanto minori saranno le modifiche e gli aggiustamenti che si dovranno apportare durante l'esecuzione del progetto.

Dalla conoscenza dei gradienti di pressione, infatti, si possono derivare in sequenza tutte le informazioni necessarie e indispensabili per impostare in maniera logica i programmi esecutivi di perforazione e produzione di un pozzo, in quanto si possono definire più correttamente:

- le quote ottimali di casing delle colonne;
- il numero e il diametro dei casing da impiegare;
- il grado e lo spessore dell'acciaio delle tubazioni per resistere alle sollecitazioni cui le colonne verranno sottoposte sia durante la perforazione, sia durante la vita produttiva del pozzo;
- la densità e le caratteristiche reologiche ottimali del fango di perforazione e delle malte cementizie;
- l'elaborazione e ottimizzazione del programma idraulico (scelta delle pompe e delle attrezzature di superficie);
- la scelta e l'ottimizzazione degli scalpelli;
- la definizione delle caratteristiche meccaniche della batteria di perforazione e della sua stabilizzazione;
- la scelta della testa pozzo;
- la potenzialità dell'impianto di perforazione, che è legata alla geometria (lunghezza e diametro) e al peso delle colonne da far discendere;
- la scelta delle attrezzature di sicurezza, quali BOP (BlowOut Preventer), circuito fanghi a BOP chiusi (*choke manifold*), attrezzature di superficie in genere;
- l'installazione delle attrezzature e dei sensori più adatti per il monitoraggio continuo e in tempo reale dei parametri che servono a tenere sotto controllo le varie fasi operative (unità di *mud logging*);
- preventivo del costo del pozzo con allocazione del relativo budget.

Tensioni nel sottosuolo, pressione nei pori, pressione di fratturazione

Una roccia è costituita da elementi solidi e da spazi vuoti (pori) che possono essere riempiti da liquidi e/o

da gas. La roccia che giace a una certa profondità è soggetta al peso dei sedimenti sovrastanti, i quali inducono delle tensioni, definite geostatiche o litostatiche, che a loro volta producono su tale roccia uno stato tensionale che ne influenza il comportamento meccanico e che, pertanto, occorre determinare. Anche i fluidi contenuti nei pori della roccia esercitano delle pressioni, indicate come pressioni dei pori o di strato o di formazione, che è necessario conoscere e contrastare in fase di perforazione. Le tensioni geostatiche e le pressioni di strato sono strettamente correlate tra di loro e determinano il valore che assume la pressione di fratturazione p_{fr}, vale a dire la pressione che, applicata all'interno del foro, provoca la fratturazione della roccia, dando così origine a severi problemi di pozzo. Nel seguito, si analizzano queste grandezze, indicando quali riflessi esse possono avere sull'esecuzione di un pozzo petrolifero.

A una profondità generica H il carico verticale totale σ_{ov} (pressione geostatica o *overburden pressure*, assunta positiva se di compressione), che in assenza di forze tettoniche è il carico massimo, è dato dalla relazione

$$\sigma_{ov}=\varrho_t gH$$

dove con ϱ_t si indica la densità media del terreno, dalla superficie alla profondità H, che tiene conto sia della matrice solida, sia dei fluidi in essa contenuti (generalmente ϱ_t=2,2-2,3 g/cm^3) e con g l'accelerazione di gravità; ovvero, in termini della densità in funzione della profondità,

$$\sigma_{ov}=\int_0^H \varrho_t(z)g\,dz$$

ove z è la coordinata verticale; nel caso di n strati di diversa densità e spessore, il carico verticale totale è

$$\sigma_{ov}=\sum_{i=0}^{n}\varrho_i gH_i$$

cui corrisponde il gradiente geostatico medio (*overburden gradient*)

$$G_{ov}=\frac{\sum_{i=0}^{n}\varrho_i gH_i}{\sum_{i=0}^{n}H_i}$$

mentre il carico efficace (o effettivo) verticale, $\sigma_{ov,eff}$, da cui dipendono la deformazione e la rottura, vale

$$\sigma_{ov,eff}=\sigma_{ov}-p_p$$

dove p_p è la pressione dei pori.

Quando uno strato, a profondità H, è in comunicazione con la superficie, nell'ipotesi che il sottosuolo sia completamente saturato d'acqua, tale pressione è quella prodotta da una colonna d'acqua alta H. In tale caso la pressione di strato è detta normale e vale

$$p_p=\varrho_w gH$$

e il relativo gradiente

$$G_p=\varrho_w g$$

ove ϱ_w è la densità dell'acqua che satura il terreno, variabile tra 1 e 1,07 g/cm^3; di solito si assume ϱ_w=1,03 g/cm^3. Nel caso di strati isolati dalla superficie tale pressione può assumere valori diversi e viene definita pressione anomala.

Il carico efficace orizzontale, $\sigma_{oh,eff}$, determinato imponendo che la dilatazione orizzontale sia impedita, vale invece

$$\sigma_{oh,eff}=[\nu/(1-\nu)]\,\sigma_{ov,eff}$$

ove ν è il modulo di Poisson con valori medi di 0,25 per rocce a comportamento elastico (per esempio sabbie, arenarie, calcari) e di 0,50 per rocce a comportamento totalmente plastico (per esempio argille).

Ne consegue che, nei casi limite, il carico efficace orizzontale è uguale a un terzo del carico verticale efficace per rocce elastiche (calcare, dolomite), mentre la eguaglia nel caso di rocce plastiche (argilla pura).

La presenza del pozzo modifica lo stato delle sollecitazioni nella zona circostante e il fango, esercitando, in genere, una pressione idrostatica superiore rispetto a quella dei fluidi contenuti nei pori della roccia, può dar luogo a tensioni di trazione nel sottosuolo fino a creare condizioni che possono provocare la fratturazione della roccia stessa nella direzione normale a quella di minor resistenza (di solito quella orizzontale) con conseguenti assorbimenti o addirittura perdite di circolazione; per quanto detto sopra, è più facile che la fratturazione avvenga in terreni elastici che in quelli plastici. La conoscenza dell'andamento della pressione di fratturazione in funzione della profondità è, quindi, di fondamentale importanza per la programmazione della perforazione, perché fornisce al tecnico le informazioni necessarie per stabilire le profondità alle quali far discendere le colonne, la densità ottimale del fango di perforazione da utilizzare e i valori massimi di pressione che non si devono superare a testa pozzo in caso di trattamento e controllo di un tentativo di eruzione (*kick*).

Senza entrare nei dettagli, la pressione e il gradiente di fratturazione si possono calcolare con formule molto semplici, una volta noti il gradiente geostatico medio G_{ov} e il gradiente di pressione dei pori G_p. Nell'ipotesi che il fango non penetri nella formazione, in formazioni a comportamento elastico, il gradiente di fratturazione, G_{fr}, che esprime la variazione di pressione di fratturazione con la profondità, vale

$$G_{fr}=G_p+(2\nu/1-\nu)(G_{ov}-G_p)$$

In formazioni a comportamento plastico, come argille o marne, si ha invece

$$G_{fr}=G_{ov}$$

Cenni sulle origini delle sovrapressioni

Formazioni a pressione anomala si incontrano frequentemente in ogni parte del mondo sia in terreni recenti, anche del Pleistocene, sia in terreni antichi, sino al Cambriano. Per le conseguenze che hanno sulle operazioni e sulla sicurezza del personale e degli impianti, sicuramente le sovrapressioni hanno meritato e meritano tuttora un'attenzione particolare, che, invece, non viene rivolta alle situazioni, peraltro meno frequenti in natura, caratterizzate da pressioni inferiori all'idrostatica.

Un ambiente geologico a pressione normale può essere visualizzato come un sistema idraulicamente 'aperto', quale può essere costituito da formazioni permeabili che permettono lo stabilirsi di condizioni idrostatiche. Al contrario, sistemi che presentano pressioni anormalmente elevate possono essere considerati sistemi 'chiusi', in quanto impediscono, o almeno riducono fortemente, il passaggio dei fluidi dall'uno all'altro. Formazioni a pressione normale e anomala coesistono soltanto se separate da una barriera di permeabilità, che agisce contemporaneamente anche come barriera di pressione. Teoricamente, tale barriera può essere assicurata da qualsiasi roccia o combinazione di rocce presente nella crosta terrestre, che riduce o impedisce il movimento e il passaggio di considerevoli volumi di fluidi. La litologia che agisce più comunemente come barriera di permeabilità è rappresentata dalle formazioni argillose; questo tipo di materiale, infatti, per una serie molteplice di fattori di natura geologica, fisica, chimica e meccanica, può subire nel corso delle ere geologiche variazioni diagenetiche tali da renderlo particolarmente impervio al passaggio e al movimento dei fluidi in esso contenuti.

Fra le cause più comuni che possono dar luogo alla formazione di sovrapressioni si possono citare: *a*) i fenomeni legati alla velocità di sedimentazione; *b*) i processi diagenetici (diagenesi delle argille, dei solfati, precipitazione secondaria di materiali cementanti, decomposizione organica); *c*) i fenomeni osmotici; *d*) la tettonica; *e*) le pressioni artesiane.

Tra questi vari fenomeni, sicuramente quelli legati alla velocità con cui si depositano i sedimenti sono la causa più frequente dell'instaurarsi di condizioni di sovrapressione. Durante la fase di sedimentazione, infatti, i materiali che si accumulano in un bacino sedimentario sono soggetti a fenomeni di compattazione per effetto dei materiali che si depositano successivamente su di essi. La graduale compattazione, per ogni successivo incremento di carico, genera in principio uno squilibrio idraulico dovuto alla bassa compressibilità dell'acqua contenuta nei pori, per cui essa, per ristabilire l'equilibrio di pressione, subisce una lenta espulsione dai pori dei sedimenti. Ciò fa sì che in condizioni normali la porosità dei sedimenti tenda progressivamente a diminuire con l'aumentare della profondità. In alcuni casi, però, i fenomeni geologici che influiscono sulla deposizione, nonché le caratteristiche della roccia, sono tali da non permettere il normale deflusso della quantità d'acqua in eccesso nei pori, come avviene nel caso di deposizione di materiale argilloso (cioè quando la velocità con cui i sedimenti si accumulano gli uni sugli altri risulta essere superiore rispetto alla velocità con cui l'acqua viene espulsa dai pori della roccia); in tali circostanze la pressione del fluido contenuto nei pori sarà superiore al valore idrostatico e, quindi, la porosità della roccia risulterà essere più elevata rispetto al valore che ci si attenderebbe per quella data profondità di giacitura, in quanto i sedimenti sono sottoposti a tensioni effettive minori di quelle che avrebbero sopportato in presenza di pressioni normali (risultano, cioè, sottoconsolidati) e di conseguenza manifestano caratteristiche meccaniche e fisiche diverse rispetto agli stessi terreni consolidati normalmente; le argille, inoltre, tendono a espandersi nel foro, là dove non siano adeguatamente contrastate da una sufficiente pressione del fango impiegato nella perforazione.

Le sovrapressioni possono anche svilupparsi per diagenesi, cioè per il processo post-deposizionale di alterazione dei sedimenti e dei minerali che li compongono. I processi diagenetici includono la formazione di nuovi minerali, la ridistribuzione e ricristallizzazione di sostanze presenti nei sedimenti, la litificazione, e hanno come effetto finale un incremento della pressione dei fluidi contenuti nei pori della roccia rispetto alle condizioni originarie di deposizione.

È opportuno, infine, notare che le sovrapressioni possono essere presenti sia in formazioni permeabili, sia in quelle a bassissima permeabilità, come appunto le argille. Sebbene in quest'ultimo caso non si riscontrino nella pratica operativa sensibili ingressi di fluido in pozzo, pur tuttavia l'individuazione dei livelli in sovrapressione ha grandissima rilevanza in quanto segnala in tempo utile la possibile presenza di sovrapressioni in strati sottostanti a elevata permeabilità; se non opportunamente controbilanciate con un'adeguata pressione del fango, le sovrapressioni potrebbero dar luogo a seri problemi di pozzo. Poter stabilire se le argille perforate sono a pressione anomala permette, infatti, di evitare le prese di batteria, i forzamenti in fase di manovra, le frane e gli aumenti di coppia torcente della batteria di perforazione (tutti fenomeni, questi, causati dal restringimento di foro nelle formazioni argillose), e le manifestazioni di fluidi contenuti nelle formazioni porose e permeabili sottostanti le argille in sovrapressione, che possono sfociare anche in eruzioni incontrollate.

Metodi di calcolo dei gradienti di pressione

Come già ricordato, una previsione corretta e attendibile dei gradienti di pressione che si incontreranno durante la perforazione di un pozzo rappresenta un

momento di fondamentale importanza per un'efficace pianificazione delle operazioni e per la loro successiva gestione in fase esecutiva.

Le pressioni dei pori, dei sedimenti e di fratturazione possono essere determinate utilizzando vari metodi e tecniche, ciascuno dei quali applicabile durante le varie fasi del processo operativo, vale a dire:

- prima di iniziare la perforazione del pozzo per scopi essenzialmente di progettazione, le tecniche si basano sull'analisi dei dati sismici e sull'elaborazione di dati relativi ai pozzi di riferimento, eseguiti precedentemente nell'area o aventi caratteristiche simili, come log e parametri di perforazione;
- durante la perforazione, tali tecniche si basano sul monitoraggio e sull'elaborazione dei parametri di perforazione relativi al sondaggio in questione;
- dopo la perforazione di ogni tratto del pozzo, i metodi utilizzati fanno ricorso alla registrazione ed elaborazione di log.

Calcolo del gradiente geostatico

Il metodo più comunemente utilizzato si basa sull'analisi dei dati sismici, dopo aver trasformato le velocità d'intervallo (cioè le velocità fisiche di propagazione dei segnali sismici all'interno di strati delimitati da due riflettori) derivanti dall'elaborazione delle linee sismiche in tempi di transito d'intervallo. Esiste, infatti, una ben definita relazione, ottenuta da esperienze di campo, tra la densità di volume della roccia, ϱ_b (densità che comprende sia la matrice rocciosa che i fluidi in essa contenuti), i tempi di transito d'intervallo, cioè il tempo che l'onda elastica impiega ad attraversare un dato mezzo roccioso, Δt_{int}, le velocità d'intervallo, vale a dire la velocità con cui si propaga l'onda elastica, V_{int}, e che è, ovviamente, inversamente proporzionale ai tempi, e la profondità cui si trova la formazione in esame.

Il procedimento consiste nel calcolare i valori di ϱ_b con apposite relazioni, partendo dalle letture di V_{int} o Δt_{int}, in corrispondenza di tutti gli intervalli in cui si può suddividere il pozzo e, quindi, integrarli in funzione della profondità per poi trasformarli nei corrispondenti valori di pressione, p_{ov}, e gradiente, G_{ov}, geostatici. I valori di G_{ov} vengono riportati in un diagramma in funzione della profondità, ottenendo una curva che riflette la particolare litologia del pozzo in esame e le condizioni in cui è avvenuta la sedimentazione dei terreni (**fig. 1**).

Esistono altri metodi che consentono la ricostruzione dell'andamento del gradiente geostatico, basati sull'elaborazione sia dei log (in particolare del *log sonic*) sia dei parametri di perforazione, attraverso un procedimento molto più complesso.

Calcolo del gradiente di pressione dei pori

Il calcolo del gradiente di pressione dei pori è l'aspetto più critico nel processo di ricostruzione

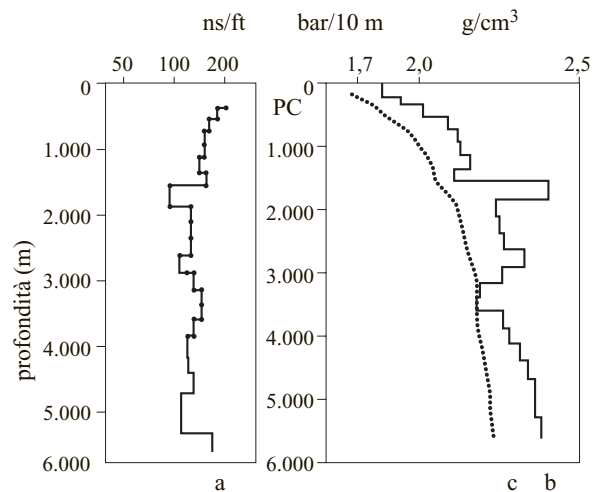



fig. 1. Calcolo del gradiente geostatico dall'elaborazione dei tempi di transito per unità di lunghezza desunti dall'analisi sismica o dal log sonico. I tempi di transito (*a*) vengono, dapprima, trasformati in densità dei sedimenti (*b*) e, poi, in gradiente geostatico (*c*). La sigla PC indica il piano campagna, ossia la quota sul livello del mare dalla quale inizia la perforazione.

dell'andamento dei gradienti di pressione. Per tale motivo, nel tempo, sono stati sviluppati vari metodi che hanno consentito di ottenere una sempre maggiore attendibilità nella sua determinazione durante le varie fasi operative, vale a dire in fase di perforazione, prima di iniziare il pozzo (utilizzando i dati sismici) e dopo aver perforato un tratto di foro (elaborando i log).

Inizialmente, attorno agli anni Sessanta-Settanta, si faceva riferimento a tecniche essenzialmente qualitative (che davano soltanto indicazioni sull'approssimarsi o meno di una situazione anomala, ma senza consentirne una quantificazione), trasformatesi poi negli anni successivi in metodi più sofisticati, che permettevano una determinazione anche quantitativa del gradiente di pressione dei pori. Per tale motivo, verso la metà degli anni Settanta, gli impianti di perforazione cominciarono a essere equipaggiati con strumentazione e sistemi di monitoraggio ed elaborazione dati anche molto complessi, che consentivano, e consentono tuttora, di registrare ed elaborare in tempo reale numerosi parametri, per assicurare un continuo controllo e ottimizzazione delle operazioni. Tra le grandezze che vengono comunemente registrate, misurate ed elaborate ai fini del controllo delle pressioni si possono citare: *a*) parametri di utilizzo dello scalpello come peso, giri per minuto, torsione, forzamenti, velocità d'avanzamento; *b*) portata di circolazione del fango e perdite di carico; *c*) densità del fango, in ingresso e uscita dal pozzo; *d*) temperatura del fango, in ingresso e in uscita dal pozzo; *e*) concentrazione dei cloruri e resistività del fango di perforazione; *f*) densità

e contenuto in montmorillonite delle argille che il fango, circolando, porta in superficie; *g*) presenza di gas nel fango durante la perforazione e le manovre; *h*) grandezze ottenute elaborando i parametri di perforazione mediante i metodi del d_c-*exp* (*corrected drilling exponent*) e del sigmalog, descritti più avanti.

Come già si è fatto osservare, l'esame della maggior parte di queste grandezze rende possibile una valutazione qualitativa dell'andamento del gradiente di pressione dei pori, mentre solo gli ultimi due metodi citati (d_c-*exp* e sigmalog) e metodi analoghi ne consentono una determinazione quantitativa.

Il motivo per cui si ritiene che un'analisi della maggior parte di queste grandezze possa indicare la presenza di una situazione anomala sta nel fatto che, quando, durante la perforazione, si entra in una formazione in sovrapressione mantenendo inalterata la densità del fango in pozzo, si hanno delle variazioni anche significative di alcuni parametri di perforazione. Per esempio, in condizioni normali, cioè quando il gradiente di pressione dei pori si mantiene su valori idrostatici, la velocità di avanzamento dello scalpello tende a diminuire con la profondità, poiché la pressione differenziale, vale a dire la differenza tra la pressione esercitata dalla colonna di fango in pozzo e la pressione dei fluidi contenuti nei pori della roccia, aumenta di conseguenza. L'incremento progressivo della pressione differenziale con la profondità fa sì che i detriti, staccati dallo scalpello dal fondo del pozzo, rimangano più a lungo sul fondo prima di essere portati in superficie e, inoltre, il processo di compattazione, cui le rocce sono state sottoposte durante la sedimentazione, se è avvenuta normalmente, determina un incremento della durezza della roccia e, a parità di litotipo, la sua minore perforabilità. Allorché si entra in una zona in cui il gradiente di pressione dei pori tende ad aumentare e a discostarsi dall'andamento normale per effetto di una compattazione anomala, la pressione differenziale, se la densità del fango viene mantenuta costante, diminuisce e, di conseguenza, si osserva un incremento della velocità d'avanzamento a parità di litologia. Poiché, però, la litologia varia con una notevole frequenza in un pozzo, ciò spiega perché la velocità d'avanzamento da sola non sia in grado di fornire indicazioni attendibili sull'andamento della pressione dei pori.

Per avere un'idea di come un certo parametro vari in funzione della profondità per effetto dello sviluppo anomalo del gradiente di pressione dei pori è necessario che si eliminino le variabili che in qualche modo possono mascherare il fenomeno. Una delle prime cose da fare è, quindi, riferirsi a un litotipo standard; questo litotipo è rappresentato, come si è visto, dalle formazioni argillose, per una serie di motivi. Innanzi tutto, le argille, essendo impermeabili o caratterizzate da permeabilità estremamente basse, sono la causa principale del formarsi di zone in sovrapressione, in quanto non sempre consentono che si raggiunga un equilibrio fra la velocità con cui esse si depositano e la velocità con cui lasciano defluire l'acqua contenuta nei loro pori; in secondo luogo, sempre a causa della loro bassa permeabilità, possono essere perforate anche con fanghi a densità inferiore rispetto all'effettivo gradiente di pressione dei pori senza provocare gravi problemi di pozzo, dando così il tempo materiale per prendere le opportune contromisure; infine, le argille costituiscono una efficace barriera di permeabilità e agiscono da copertura di strati permeabili, a loro volta in sovrapressione, che, se penetrati in condizioni di sbilanciamento, potrebbero portare anche all'eruzione del pozzo. Per tali motivi, tutte le tecniche che permettono di prevedere e quantificare lo sviluppo delle pressioni di strato sono state sviluppate e si eseguono in corrispondenza di formazioni argillose, che, pertanto, devono essere opportunamente identificate.

Come la velocità d'avanzamento, anche altri parametri variano in maniera sensibile allorché si è in presenza di formazioni in sovrapressione. Per esempio, nelle argille la densità, in condizioni di compattazione normale, aumenta con la profondità perché diminuisce la loro porosità e, quindi, il contenuto in fluidi; in zone a pressione anomala, caratterizzate da porosità e contenuto in fluidi superiori rispetto a quanto atteso, si osserva invece una diminuzione della densità delle argille. Riportando in diagramma la densità delle argille in funzione della profondità, finché si osserva che questa grandezza tende ad aumentare con la profondità, si può desumere che il gradiente di pressione dei pori si mantenga in condizioni normali, ma quando essa diminuisce, ciò significa che si è in presenza di formazioni in sovrapressione. Così pure possono aumentare il contenuto in cloruri del fango e diminuire la sua resistività, in quanto una certa quantità d'acqua salata entra dalla formazione in pozzo; oppure può aumentare la concentrazione di gas disciolto nel fango per le stesse ragioni riportate sopra.

Anche certi tipici problemi di perforazione (come sovratiri, aumenti della coppia torcente, ecc.) in presenza di sovrapposizioni assumono una maggiore incidenza sulle operazioni poiché le pareti del foro, non adeguatamente sostenute dalla pressione esercitata dal fango, tendono a diventare sempre più instabili e a restringersi progressivamente, fino anche a collassare, se non si interviene con rapidità ripristinando un'adeguata pressione differenziale.

La velocità d'avanzamento tende, in genere, a diminuire con la profondità se le formazioni sono a gradiente normale oppure, se in sovrapressione, se si mantiene costante la differenza tra il valore della densità del fango in pozzo e il gradiente di pressione dei pori, vale a dire se la pressione differenziale aumenta regolarmente con la profondità del pozzo. Poiché, però, la velocità d'avanzamento non solo varia a seconda della litologia che si sta perforando, ma anche in funzione dei parametri di perforazione adottati, è evidente che essa è soggetta a variazioni che non consentono di identificare univocamente la presenza di formazioni a comportamento

anomalo. Per tener conto di ciò ed eliminare quei fattori che possono mascherare l'incontro di livelli in sovrapressione, sono state sviluppate delle equazioni di perforabilità, piuttosto complesse, che correggono e normalizzano la velocità d'avanzamento, in funzione delle variazioni litostratigrafiche e operative intervenute.

Ai fini pratici sono state proposte delle relazioni semplificate che permettono anche una quantificazione dei gradienti di pressione dei pori. Tra quelle che hanno avuto maggior successo e che sono tuttora applicate in campo, si possono ricordare il *d-exp* corretto (d_c-*exp*), la cui espressione è esemplificata dall'equazione sotto riportata, e il sigmalog, che ha una forma alquanto simile e che del d_c-*exp* rappresenta un sensibile miglioramento, soprattutto sotto l'aspetto interpretativo. Il d_c-*exp*, dunque, tiene conto della velocità d'avanzamento e di vari parametri di perforazione che agiscono su di essa:

$$d_c\text{-}exp = \frac{\log \dfrac{3{,}21R}{60N}}{\log \dfrac{2{,}64W}{100D}} \times \frac{G_{p,N}}{ECD}$$

dove R è la velocità d'avanzamento dello scalpello (espressa in m/h), W è il peso sullo scalpello (in t-peso), D è il diametro dello scalpello (in pollici), N è la velocità di rotazione (in giri/min), $G_{p,N}$ è il gradiente normale di pressione dei pori (pari a 1,03 bar/10 m), ECD è la densità equivalente di circolazione del fango (in g/cm^3).

Sia il d_c-*exp*, sia il sigmalog, e gli altri metodi che a questi si riconducono, richiedono un'elaborazione e un'interpretazione abbastanza complesse, ma portano a una stima molto attendibile dei valori assunti dal gradiente di pressione dei pori. Da un punto di vista pratico, durante la perforazione di un pozzo vengono monitorati numerosi parametri atti a tenere sotto controllo le operazioni e a prendere le decisioni operative più corrette: essi sono elaborati ogni metro perforato e riportati in un diagramma in funzione della profondità, ottenendo una curva la cui interpretazione consente di calcolare i valori dei gradienti di pressione dei pori.

In linea di massima, finché i valori sia di d_c-*exp*, sia di sigmalog aumentano con la profondità in corrispondenza delle formazioni argillose, ciò sta a significare condizioni di compattazione normale e, quindi, gradiente normale; quando i valori, sempre in argilla, tendono a diminuire, allora si è in presenza di formazioni a pressione anomala. Tanto maggiore è la diminuzione dei valori, tanto maggiore è il valore del gradiente di pressione dei pori. Alla fine del processo si ottiene una curva che indica come può variare il gradiente in funzione della profondità (**fig. 2**).

fig. 2. Calcolo dei gradienti di pressione dei pori, geostatico, di fratturazione, basato sull'elaborazione del sigmalog.

Elaborando opportunamente i parametri di perforazione, mediante apposite formule sviluppate verso la fine degli anni Ottanta, si possono calcolare pure i gradienti geostatici che, insieme alla conoscenza dei gradienti di pressione dei pori, consentono la determinazione anche dei gradienti di fratturazione, dando così tutte le informazioni indispensabili per una corretta gestione del pozzo (v. ancora fig. 2).

Il calcolo del gradiente di pressione dei pori è anche possibile elaborando i dati sismici e quelli ricavabili dai log (**fig. 3**), specificatamente il log sonico e, meno di frequente, di resistività. I metodi sismici trovano applicazione soprattutto in fase di progettazione di un pozzo esplorativo e sono basilari quando mancano informazioni relative a pozzi di riferimento; negli ultimi anni, grazie alle potenze di calcolo disponibili, è possibile elaborare in tempi molto contenuti una gran mole di dati, ottenendo delle rappresentazioni tridimensionali dello stato delle pressioni dei pori, anche di volumi molto vasti. L'elaborazione dei log è, invece, pratica più comune, viene in genere condotta alla fine della perforazione di un certo tratto del pozzo e serve principalmente a confermare e calibrare le interpretazioni basate sulla sismica e sui parametri di perforazione.

Come nel caso del calcolo dei gradienti geostatici, le modalità di rappresentazione e interpretazione dei dati sismici e del log sonico sono identiche. I tempi di transito d'intervallo, forniti dai due metodi, vengono letti in corrispondenza di formazioni argillose e riportati in un diagramma in funzione della profondità in scala semilogaritmica.

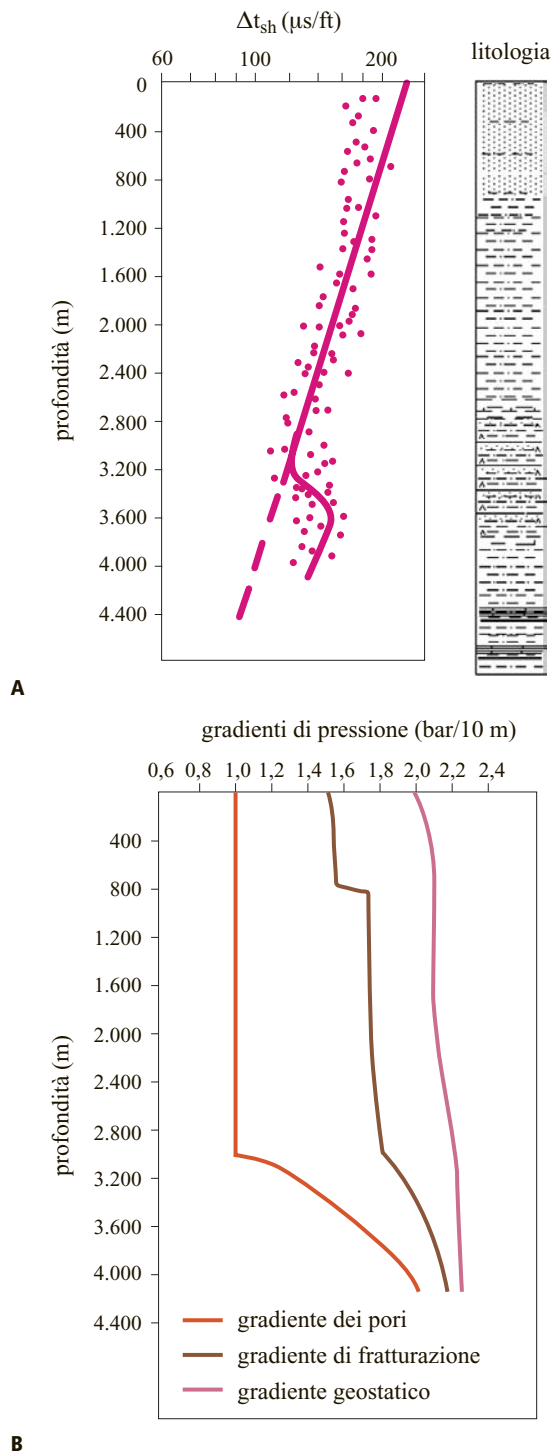



fig. 3. Calcolo dei gradienti di pressione dei pori, geostatico e di fratturazione (B), basato su dati sismici o ricavato dal log sonico (A).

In condizioni di compattazione normale, i tempi di transito nelle argille, Δt_{sh}, tendono a diminuire progressivamente con la profondità portandosi da valori attorno ai 200 μs/ft, caratteristici delle formazioni più superficiali a elevata permeabilità e notevole contenuto in acqua, a valori sui 60-80 μs/ft, propri, invece, di formazioni maggiormente compattate, a più bassa permeabilità e minore contenuto in fluidi. Allorché si incontrano formazioni sovrapressurizzate, si osserva un incremento dei valori di Δt_{sh} e tanto maggiore è lo scostamento di tali valori da quelli che sarebbero stati normali per quella data profondità, tanto più elevata risulterà essere l'entità della sovrapressione. L'interpretazione della curva Δt_{sh} in funzione della profondità consente di ottenere una previsione quantitativa del gradiente di pressione dei pori che assicura, in genere, un'elevata attendibilità dei valori forniti.

Calcolo del gradiente di fratturazione

La conoscenza dei gradienti geostatici e di pressione dei pori, ottenuti dall'elaborazione, interpretazione e confronto tra metodi basati sui dati sismici, parametri di perforazione e log, permette la determinazione del gradiente di fratturazione (v. ancora figg. 2 e 3), che insieme a quello di pressione dei pori, come ormai più volte sottolineato, costituisce la base di partenza del processo di progettazione del pozzo petrolifero.

Programma casing

Una volta che le tre curve dei gradienti di pressione sono state ricavate con i metodi illustrati in precedenza e riportate in diagramma in funzione della profondità (**fig. 4 A**), utilizzando anche le informazioni disponibili sulla natura litostratigrafica dell'area, sugli obiettivi minerari da raggiungere e su eventuali problemi di pozzo attesi (presenza di formazioni fratturate, domi salini, instabilità di foro, ecc.), si può passare alla fase successiva di progettazione, che consiste nella determinazione delle quote alle quali verranno fatte discendere le varie colonne, del loro numero, dei diametri prescelti e delle caratteristiche meccaniche che dovranno possedere per resistere alle sollecitazioni cui saranno sottoposte in fase sia di perforazione che di produzione.

Criteri generali

Le quote di fissaggio della scarpa di una colonna vanno scelte in funzione dell'andamento dei gradienti di pressione, che a loro volta danno luogo a problematiche di pozzo ben definite e riconducibili, in genere, alle seguenti categorie:

- isolamento di zone che potrebbero dar luogo a perdite di circolazione e assorbimenti; queste formazioni, caratterizzate di solito da bassi valori di p_p e p_{fr}, vanno escluse per poter proseguire la perforazione senza avere zone deboli sovrastanti che non permetterebbero il controllo del pozzo in caso di manifestazioni (kick) o qualora fosse necessario aumentare la densità del fango in conseguenza di un aumento della p_p;

- isolamento di zone sovrappressurizzate; queste formazioni, aventi elevati valori di p_p, vanno escluse perché la densità del fango necessaria per contenerle potrebbe non essere compatibile con il proseguimento della perforazione; si potrebbero avere, inoltre, danneggiamenti delle formazioni produttive per invasione da fango o filtrato, fratturazioni in formazioni a p_{fr} più bassa di quella delle formazioni sottostanti con conseguente pericolo di perdite di circolazione e per evitare, infine, prese di batteria per pressione differenziale (v. cap. 3.1);
- contenimento di zone instabili a causa della presenza di argille di tipo scaglioso o evaporiti che danno problemi di instabilità del foro con franamenti e/o rigonfiamenti; queste zone, anch'esse caratterizzate in genere da alti valori di p_p, potrebbero necessitare di fanghi speciali incompatibili, sia per composizione sia per i costi che richiedono, con l'attraversamento delle formazioni sottostanti e vanno pertanto escluse;
- protezione di zone produttive intermedie; possono esservi livelli potenzialmente produttivi evidenziati in fase di perforazione che vanno protetti con una colonna allo scopo di non danneggiarli;
- variazioni litologiche significative; quando la profondità a cui viene calata la colonna non è definita da uno dei problemi sopra indicati oppure quando l'andamento dei gradienti di pressione dei pori e di fratturazione varia troppo lentamente con la profondità, si sceglie come profondità di fissaggio una variazione litologica importante; questo è un caso abbastanza frequente nella scelta delle profondità alle quali calare le colonne superficiali, che vengono decise con l'obiettivo di escludere terreni non consolidati preservandoli da contaminazioni e invasioni da parte del fango e del suo filtrato.

Scelta e verifica delle quote di casing

Il procedimento seguito per scegliere le quote di casing delle colonne è abbastanza semplice, tanto da essere facilmente automatizzato con programmi per computer. In primo luogo si determina il numero di colonne che sarà necessario calare per raggiungere la profondità finale programmata del pozzo. Per fare ciò si ipotizza che l'ultima colonna, che è quella di produzione, venga calata a fondo pozzo, se il pozzo risulterà mineralizzato (nel caso questa situazione non dovesse presentarsi il foro rimarrà aperto, cioè senza colonna); partendo sempre dal fondo pozzo, si verifica a quale profondità il peso specifico del fango impiegato al fondo (di solito, il peso specifico del fango viene mantenuto di 0,1 kg-peso/dm^3 superiore al valore del gradiente di pressione dei pori stimato) interseca la curva del gradiente di fratturazione; tale profondità rappresenta la profondità minima alla quale potrà essere calata la colonna immediatamente precedente a quella di produzione. Per motivi di sicurezza, questa profondità viene aumentata di alcune centinaia di metri, a seconda dell'andamento dei gradienti, in modo tale che il peso specifico del fango sia inferiore di un valore prestabilito rispetto al gradiente di fratturazione. Da questa nuova quota, a sua volta caratterizzata da un ben determinato valore del peso specifico del fango, procedendo sempre verso la superficie, si traccia un'altra retta, parallela come la prima all'asse delle profondità, intersecando in un punto

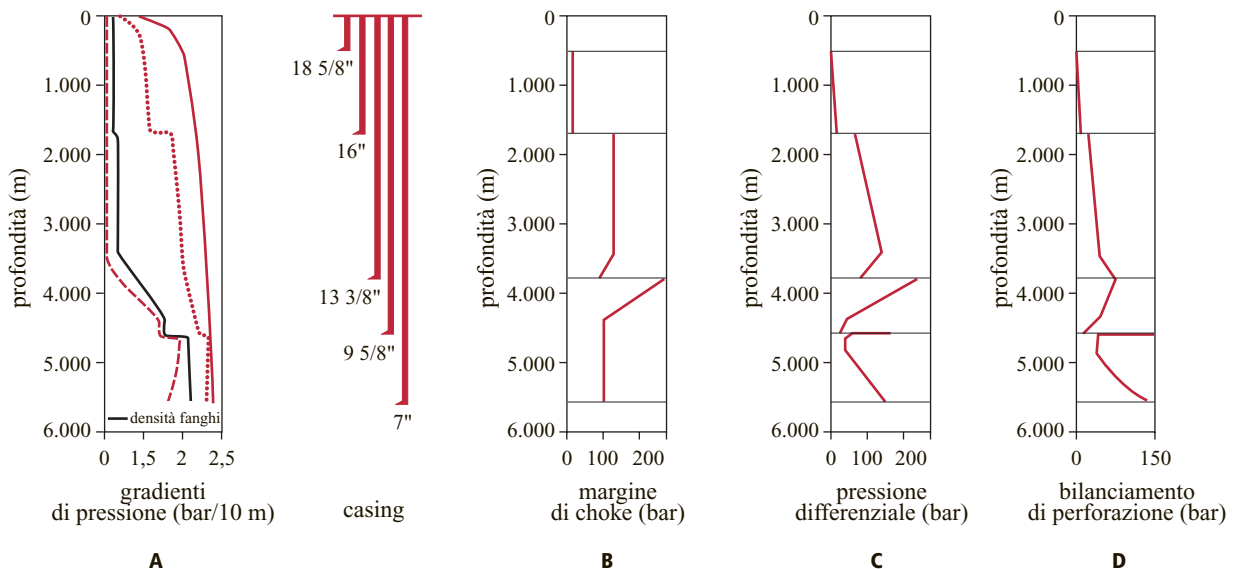



fig. 4. Quote di casing, loro definizione in base ai gradienti di pressione (A) e verifica mediante determinazione del margine di caduta alla duse (choke) (B), della pressione differenziale (C) e del bilanciamento di perforazione (D).

ancora meno profondo la curva del gradiente di fratturazione; questa quota, aumentata di qualche centinaio di metri per le ragioni di sicurezza soprammenzionate, è la profondità di posa della seconda colonna intermedia. Il procedimento continua allo stesso modo finché si arriva in superficie, ottenendo così il numero preliminare delle colonne richieste in quel determinato pozzo, alle quali vanno aggiunte, in genere, una colonna superficiale e una d'ancoraggio.

Il numero di colonne che solitamente sono richieste per eseguire un pozzo può variare tra 4 e 7, in funzione della profondità, dell'andamento dei gradienti di pressione e degli obiettivi minerari da raggiungere. La definizione del numero di colonne determina a sua volta il loro diametro.

Come è già stato sottolineato nel cap. 3.1, le colonne sono chiamate a svolgere funzioni molto importanti e diversificate in funzione della profondità alla quale vengono calate. La prima colonna a essere utilizzata è il tubo guida o *conductor pipe*; si tratta di una serie di tubi di grande diametro (da 42" a 30"), smussati alle estremità per permetterne la saldatura; al tubo guida fa seguito la colonna d'ancoraggio, che è quella che deve reggere il peso delle colonne successive, dette intermedie, in quanto alla sua sommità viene saldata la flangia base alla quale verranno, poi, ancorate tutte le altre colonne. Le colonne intermedie vengono calate tra la colonna di superficie e quella finale di produzione, se il pozzo risulterà mineralizzato; esse sono di solito le colonne più sollecitate, nelle quali l'usura risulterà più evidente a causa del lungo tempo in cui la batteria di perforazione ruoterà al loro interno. La colonna finale o di produzione è, infine, la colonna dalla quale dipende la vita produttiva del pozzo; va, perciò, progettata e posta in opera nel modo più accurato possibile così da eliminare tutti i possibili inconvenienti, prestando particolare attenzione al suo equipaggiamento che deve essere ottimizzato soprattutto in corrispondenza dei livelli mineralizzati. Al posto delle colonne intere intermedie e di produzione, si possono impiegare talora i liner, cioè colonne che non arrivano fino in superficie, ma che vengono poste mediante le aste di perforazione alcune decine di metri entro la scarpa della colonna precedente; l'uso dei liner è comune nei pozzi profondi poiché consente di ridurre le perdite di carico limitando così i problemi di assorbimenti e perdite di circolazione in fase sia di perforazione sia di cementazione, di contenere i costi, di disporre, nel caso in cui l'esito del sondaggio dovesse risultare positivo, di una colonna integra poiché, in questa situazione, il liner può essere facilmente reintegrato con tubi nuovi che arrivano fino alla superficie.

Un tipico pozzo profondo 4.000-5.000 m è formato da una successione di colonne il cui diametro diminuisce con la profondità secondo il seguente profilo standard: tubo guida 30", casing superficiale da 20" calato in un foro da 26", prima colonna intermedia da 13 3/8" in foro da 17 1/2", seconda colonna intermedia da 9 5/8" in foro da 12 1/4", terza colonna intermedia (che in taluni pozzi può essere anche l'ultima colonna o di produzione) da 7" in foro da 8 1/2", colonna di produzione da 5" in foro da 6". Esistono, ovviamente, situazioni in cui colonne e diametri possono assumere valori diversi rispetto a quelli sopra citati oppure, in certe circostanze, è obbligatorio ricorrere a profili, sia di foro sia di casing, del tutto fuori standard, con notevoli ripercussioni sui costi, ma senza i quali gli obiettivi non sarebbero raggiungibili.

Dopo aver definito le quote, più o meno approssimate, alle quali dovrebbero essere fatte discendere le varie colonne, si verifica se queste quote siano effettivamente soddisfacenti per gli obiettivi minerari che si devono raggiungere. La scelta delle quote di casing è una fase di estrema importanza per il successo del pozzo e deve tenere nella dovuta considerazione sia la corretta prassi ingegneristica di progettazione sia i requisiti di produzione del pozzo come pure, infine, gli aspetti imposti dai vigenti regolamenti in materia di sicurezza e di rispetto dell'ambiente.

La verifica della correttezza delle quote di casing si basa sulla determinazione di tre fattori quali:

- massima pressione disponibile alla linea di spurgo (choke line); Δp_{ch} (**fig. 4 B**), che rappresenta il valore massimo di pressione che è ammessa alla testa pozzo durante il controllo di un kick senza causare la fratturazione delle formazioni sotto la scarpa dell'ultimo casing disceso in pozzo. È evidente che come la densità del fango aumenta in ragione dell'incremento del gradiente di pressione dei pori, così diminuisce la Δp_{ch}. Il valore minimo accettabile non può essere inferiore a 20-30 bar per colonne superficiali e a 40-50 bar per le altre. Ma in alcuni casi, specialmente quando si eseguono pozzi profondi, la necessità di raggiungere la profondità programmata con il numero di colonne prestabilite o disponibili fa sì che si accetti di perforare tratti di foro con Δp_{ch} estremamente basse o quasi nulle. In queste circostanze è ovvio che vengono attuate quelle procedure e prese quelle precauzioni che consentono di ridurre al minimo i rischi;
- massima pressione differenziale, Δp_d (**fig. 4 C**), che è la differenza, funzione della profondità, tra la pressione esercitata dal fango alla massima densità prevista in quella data sezione di foro e la pressione dei pori. Δp_d è un parametro di grande importanza per predire eventuali problemi di presa della batteria per incollamento, soprattutto in presenza di formazioni altamente porose e permeabili. L'esperienza evidenzia che i valori che Δp_d può assumere senza creare problemi variano, e anche di molto (fino a due ordini di grandezza), da area ad area;
- bilanciamento di perforazione (*drilling balance*), Δp_{db} (**fig. 4 D**), vale a dire la differenza, funzione della profondità, tra la pressione dovuta al fango di perforazione e quella della formazione. Questo parametro indica di quanto la pressione esercitata dal fango a

quella data densità supera la pressione dei pori mentre si sta perforando. Nella maggior parte delle circostanze Δp_{db} aumenta con la profondità, se densità del fango e gradiente di pressione dei pori rimangono costanti. L'andamento del drilling balance è importante agli effetti sia della velocità di avanzamento (un aumento di Δp_{db} determina una riduzione della velocità di penetrazione) sia dei rischi di kick (Δp_{db} troppo bassi indicano che la pressione di strato è troppo vicina alla pressione idrostatica del fango in pozzo).

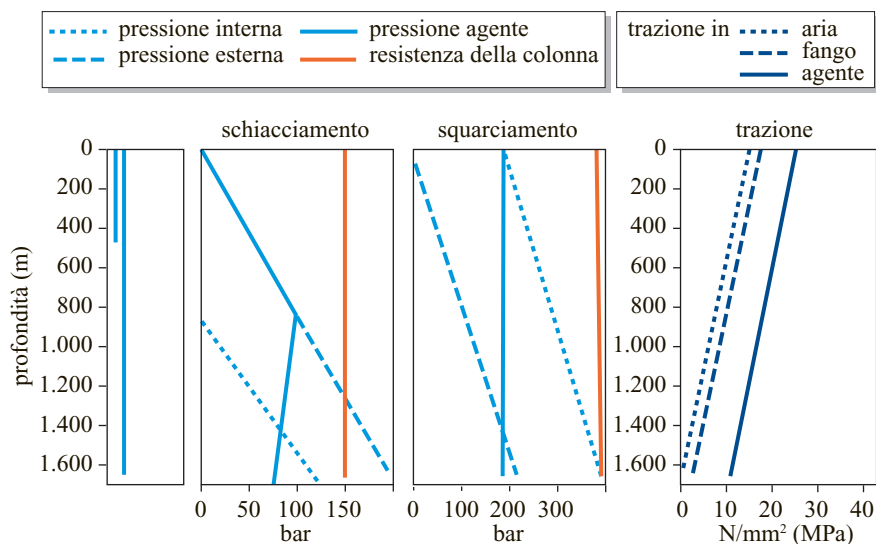
Dimensionamento delle colonne (casing design)

Dopo aver definito numero, diametro e quote di casing delle varie colonne si procede al loro dimensionamento in termini di resistenze meccaniche, le quali dipendono dalle sollecitazioni che saranno chiamate a sostenere durante il loro impiego.

Le colonne vengono sottoposte a verifica per quanto riguarda le seguenti caratteristiche meccaniche (**fig. 5**): resistenza a squarciamento; resistenza a schiacciamento; resistenza a trazione. Le prime due grandezze determinano grado e spessore dell'acciaio, mentre la terza impone pure il tipo di manicotto da utilizzare.

La procedura di calcolo per determinare le caratteristiche che devono possedere le colonne per resistere alle sollecitazioni previste è piuttosto complessa e inoltre non è univoca, in quanto può variare anche sensibilmente da operatore a operatore, e il problema sta proprio nelle assunzioni che si fanno nell'anticipare le condizioni che si verranno a determinare in pozzo durante le fasi di perforazione e, soprattutto, di produzione. Esse dipendono dalla conoscenza che si ha dell'andamento delle pressioni dei pori e di fratturazione e dalla densità del fango che si prevede di utilizzare, dagli eventi che potrebbero aver luogo in pozzo, come per esempio caduta del livello del fluido in pozzo per effetto di consistenti perdite di circolazione oppure situazione di pozzo pieno di gas come conseguenza di un kick o perché in produzione (in questo caso viene a essere interessata la resistenza a schiacciamento della colonna, in quanto la pressione esercitata esternamente alla colonna dal fango o dai fluidi presenti nella roccia non è controbilanciata, al suo interno, da una adeguata pressione del fango), infine aumento di pressione a testa pozzo, all'interno della colonna, causato da una risalita di gas in superficie a pozzo chiuso (in tale situazione si verifica la resistenza a squarciamento dei tubi, perché la pressione interna può superare e di molto la pressione esterna che a essa si oppone), ecc.

A causa della approssimazione di certe ipotesi di lavoro, per incrementare la sicurezza delle operazioni, nei

fig. 5. Determinazione delle sollecitazioni a schiacciamento, squarciamento e trazione per il dimensionamento delle colonne.

proprietà della colonna e fattori di sicurezza (f. s.)

diametro casing	profondità (m)	diametro esterno-interno	peso lineare (lb/ft)	grado di acciaio più filetto
13 3/8"	1.660 1.660	13 3/8" 12,415"	68 #	N80 DANT

	(1) resistenza nominale	(2) carico agente	(3) f. s. effettivo	(4) f. s. programmato	(5) profondità (m)
squarciamento (bar)	352	162	2,172	1,10	10
schiacciamento (bar)	158	91	1,740	1,10	830
forza di trazione (kN)	7.050	2.520	2,791	1,70	10

calcoli delle resistenze delle colonne si introducono dei fattori di sicurezza (f. s.) che sono, in genere, pari a 1,1-1,2 per lo squarciamento, a 1,1 per lo schiacciamento e a 1,7-1,8 per la trazione; tali fattori sono anche funzione delle caratteristiche del materiale che si è prescelto ed è buona prassi utilizzare fattori di sicurezza maggiori per tubi con grado di resistenza maggiore, date anche le più elevate sollecitazioni che tali colonne dovranno sostenere.

Oltre al metodo sopra descritto, si possono applicare anche altri criteri di casing design a seconda della conoscenza della situazione operativa, dell'attendibilità e accuratezza delle previsioni delle sollecitazioni cui le colonne saranno sottoposte, dei fattori di sicurezza che si vogliono adottare, della criticità del pozzo da progettare (pozzi molto profondi, con elevati gradienti di pressione, potrebbero richiedere, se progettati nel modo più comunemente seguito, profili fuori standard per diametro o spessore con notevole incremento dei costi), della presenza di gas acidi (CO_2, H_2S) che potrebbero imporre l'impiego di acciai speciali. Alla fine, indipendentemente dal criterio adottato, ciò che bisogna garantire, in qualsiasi circostanza, oltre alle *best practices* nella fase di progettazione e al rispetto di procedure e normative interne a ciascuna azienda o richieste dalle autorità, è soprattutto la sicurezza del personale e degli impianti e la salvaguardia dell'ambiente.

Le caratteristiche che il materiale tubolare deve possedere in funzione di diametro, grado, spessore e tipo di manicotto, sono codificate dall'American Petroleum Institute e raccolte nei Bollettini 5C2 (*Performance Properties of Casing, Tubing and Drill Pipe*) e 5C3 (*Formulas and Calculations for Casing, Tubing, Drill Pipe and Line Pipe Properties*), ai quali tutti i produttori e utilizzatori fanno riferimento.

I vari tipi di acciaio, utilizzati per le colonne, sono indicati mediante opportune sigle, costituite da una lettera (H, J, K, N, C, P, Q, V) e da un numero (40, 55, 75, 80, 95, 110, 125, 140, 150). La sigla N-80 sta, per esempio, a indicare che l'acciaio ha la composizione caratteristica dei materiali di classe N con una ben specifica durezza e una resistenza allo snervamento pari a 80.000 psi (circa $5,5 \cdot 10^8$ Pa). Come si passa da acciai di grado H sino ad arrivare a V e da valori di 40 a 150, le colonne risultano avere caratteristiche meccaniche sempre più elevate, ma anche costi maggiori, per cui è importante prevedere con grande accuratezza le sollecitazioni cui le colonne saranno sottoposte, in modo da scegliere i materiali più idonei sotto l'aspetto sia operativo sia economico.

Programma fango

Sulla base dell'andamento dei gradienti di pressione, della temperatura, dei giochi nel diametro tra foro-aste di perforazione e foro-casing, della litologia delle formazioni da attraversare, dei problemi pozzo previsti (instabilità di foro, perdite di circolazione, presenza di formazioni a comportamento plastico, rischi di presa di batteria per pressione differenziale, presenza di gas acidi corrosivi), della particolare configurazione che dovrà assumere il pozzo (pozzo verticale, deviato, orizzontale), si passa alla formulazione del fango più adatto per ogni fase di foro (definendone proprietà fisiche, chimiche e reologiche) e alla individuazione delle attrezzature di superficie più idonee per la sua gestione e manutenzione. Ciò consente, inoltre, di avere una stima dei costi da sostenere e di scegliere la soluzione più adatta tra le varie possibili, in termini sia di prestazioni sia di costi e impatto ambientale.

Di solito, i primi tratti di un pozzo, cioè quelli da perforare con elevati diametri (36", 26"), vedono l'utilizzo di fanghi a base acquosa di composizione alquanto semplice, sia perché i problemi che si possono incontrare nei terreni più superficiali sono ridotti, sia perché, in questo modo, dati i consistenti volumi in gioco (300-400 m^3), si possono contenere i costi del fango. I materiali usati nel confezionamento del fango, in queste fasi iniziali, sono acqua, bentonite, soda caustica. Poi, man mano che si procede nella perforazione del pozzo, in fori di diametro sempre più piccolo (17 1/2", 12 1/4", 8 1/2", 6"), e le proprietà del fango giocano un ruolo sempre più importante, si addizionano polimeri per ridurre il filtrato e aumentare la viscosità del fango (amidi, carbossimetilcellulosa, polianionici cellulosici), oppure disperdenti per rendere il sistema più fluido (lignosolfonati, poliacrilati), e, se necessario, materiali di appesantimento (barite) in funzione della densità che il fango deve avere per contenere i fluidi di strato, lubrificanti, antischiuma, sali inorganici (NaCl, KCl, $CaCl_2$, K_2CO_3, silicati) e organici (formiati, acetati) per limitare le interazioni di natura chimica tra l'acqua contenuta nel fango e le formazioni di natura argillosa eventualmente presenti. Come già sottolineato, a seconda della tipologia delle rocce da attraversare, della configurazione del pozzo e dei problemi attesi, si può decidere (soprattutto nelle fasi più profonde) se utilizzare fanghi a base acquosa o fanghi a base d'olio. Questi ultimi vengono preferiti quando si devono perforare formazioni altamente reattive, come argille e sale, o pozzi deviati e orizzontali, nei quali maggiori sono i rischi di presa della batteria per incollamento (causata, in genere, da elevate pressioni differenziali e grandi volumi di filtrati o da lunghi tratti di batteria a contatto con il foro).

Con la profondità aumenta generalmente anche la densità che il fango deve possedere e, di conseguenza, devono essere ottimizzate le sue caratteristiche reologiche (viscosità plastica, punto di snervamento o *yield point*, proprietà tissotropiche) e il contenuto in solidi (per diminuire le perdite di carico nelle aste di perforazione e nell'intercapedine), le capacità di trasporto (per rimuovere i detriti dal pozzo e mantenerlo pulito), la filtrazione (per minimizzare le interazioni tra fluido e roccia). Particolare cura deve essere rivolta, poi, alla gestione e manutenzione del fango, per evitare che si producano volumi eccessivi di reflui (infatti, una certa quantità di fango, quando

i diametri e i volumi diminuiscono, deve essere scartata e smaltita). Per questo motivo si deve procedere a una accurata selezione delle attrezzature di superficie per il trattamento del fango come i vibrovagli (che consentono una prima importante separazione dei detriti di perforazione dal fango), i desilter e i desander (impiegati per rimuovere le particelle solide di più piccole dimensioni che i vibrovagli non sono in grado di trattenere), le centrifughe (per recuperare la barite che altrimenti potrebbe essere scartata), il degasser (per rimuovere dal fango l'eventuale gas presente in esso), il sistema di trattamento reflui (che serve a recuperare l'acqua dal fango che deve essere smaltito così da ridurre i volumi da conferire in discarica).

La gestione del fluido di perforazione è un aspetto molto critico per il raggiungimento degli obiettivi prefissati, tanto che sull'impianto vi è del personale specializzato dedicato a essa e al continuo adattamento del fluido alle particolari situazioni di pozzo.

Un problema che il programmatore si deve porre è quello dello smaltimento dei reflui di perforazione (detriti di perforazione, volumi di fango in eccesso e quelli risultanti dalla loro sostituzione con la malta cementizia o con il fluido di completamento, acque di lavaggio dell'impianto). Si tratta di centinaia di tonnellate di solidi e di diverse centinaia se non qualche migliaio di metri cubi di fanghi e di acque di lavaggio. Questa ingente massa di prodotti di scarto viene normalmente stivata in un vascone scavato parallelamente all'impianto di perforazione (lato vibrovaglio) e opportunamente impermeabilizzato; la grandezza di questo vascone è proporzionale al volume dei reflui che si produrranno, al tempo previsto di durata delle operazioni di perforazione e alla scelta che verrà fatta fra lo smaltimento continuo di quanto prodotto o lo stoccaggio e lo smaltimento a fine operazioni. Lo smaltimento dei reflui viene affidato a ditte specializzate che provvederanno a trattarli e smaltirli in accordo con le normative vigenti.

Per quanto riguarda, infine, i costi, i fanghi di perforazione possono incidere, a seconda della loro complessità, tra 1/100 e 1/10 del costo totale di un pozzo, il che equivale a dire che possono costare tra 100 e più di 1.000 migliaia di euro per pozzo, anche se da un punto di vista prettamente operativo possono avere sul risultato finale un peso molto più elevato. Il trattamento e lo smaltimento dei reflui hanno un'incidenza analoga, se non addirittura superiore, sui costi e per tale motivo è stata dedicata loro un'attenzione sempre crescente.

Programma idraulico

La definizione del programma idraulico è strettamente dipendente dalla densità del fango prevista per ogni fase, e quindi dallo sviluppo del gradiente di pressione dei pori, dalle caratteristiche reologiche come indicato nel programma fango, dai diametri di foro e relative profondità, dalla composizione della batteria di perforazione, dagli scalpelli e dalle attrezzature di cui dispone l'impianto, in particolare dalle pompe, dalla testa d'iniezione e dal circuito idraulico di superficie.

Come si è detto, il fango viene pompato in pozzo per mezzo di pompe alternative a pistoni attraverso le tubazioni di superficie, le aste e lo scalpello per poi risalire nell'intercapedine portando i detriti che deposita sul vibrovaglio. La portata, la pressione di pompaggio e le caratteristiche reologiche sono le variabili da utilizzare per la realizzazione del programma idraulico.

Un buon programma idraulico deve prevedere una velocità di uscita del fango dagli ugelli dello scalpello che ottimizzi la perforazione, una velocità di risalita nell'intercapedine che dia luogo al pronto trasporto dei detriti di perforazione in superficie e l'uso di un fango di caratteristiche tali da rendere minime le perdite di carico nell'intercapedine e quindi la pressione a fondo pozzo.

Le perdite di carico totali nel circuito (batteria, scalpello, intercapedine e tubazioni di superficie) debbono risultare così distribuite: nelle aste fra il 70 e l'80%, negli ugelli dello scalpello fra il 10 e il 15%, nell'intercapedine fra il 5 e il 15% e solo una piccolissima parte (1-2%) nelle condotte di superficie. La portata del fango (tale da dar luogo a una velocità di risalita non inferiore ai 30-40 m/min) varia usualmente dai 4.000 l/min nei fori superficiali (17 1/2"), ai 2.500-2.800 l/min nei fori intermedi (12 1/4"), ai 1.800-2.000 l/min nel foro da 8 1/2", mentre le perdite di carico variano da poche decine di bar nei fori grandi a 300 bar nei fori di minori dimensioni.

Particolare attenzione va posta nel controllare la densità equivalente del fango, che aumenta nell'intercapedine all'aumentare della portata delle pompe e conseguentemente della velocità di risalita e delle perdite di carico; sarà opportuno anche mantenere le caratteristiche reologiche ottimali del fango perché questi valori influiranno sull'aumento della densità equivalente. Per esempio perforando un foro da 12 1/4" a 3.000 m e con una portata del fango di 2.800 l/min si ottiene una velocità di risalita di circa 45 m/min e un aumento di pressione al fondo eguale a quello che si otterrebbe, a portata nulla, aumentando la densità di 0,1 kg/dm^3; in alcune circostanze questo aumento potrebbe favorire gli assorbimenti o la fratturazione. È evidente che come la densità del fango aumenta e come si riduce la differenza tra pressione di strato e pressione di fratturazione (tale differenza nei pozzi profondi con alti gradienti di pressione può essere estremamente ridotta e nell'ordine della decina di bar), l'idraulica deve essere particolarmente curata, in quanto eccessive perdite di carico potrebbero far aumentare troppo la densità equivalente di circolazione del fango con effetti dannosi sull'integrità della roccia. Essa, infatti, potrebbe addirittura fratturarsi, dando luogo a perdite di circolazione che, a loro volta, potrebbero mettere in movimento i fluidi di strato sotto forma di manifestazioni e, nei casi estremi, eruzioni.

Programma di cementazione

Definiti i profili di tubaggio, profondità di discesa delle colonne, loro dimensioni e giochi nel diametro, in funzione delle temperature previste, dei gradienti di pressione e dei tempi necessari per condurre in sicurezza le operazioni di cementazione, si procede, come passo successivo, alla progettazione delle stesse e alla formulazione delle malte di cemento più adatte allo scopo.

Per le malte di cemento da impiegare in ciascuna fase si devono determinare i tempi di pompabilità (cioè il tempo durante il quale la malta deve rimanere fluida e pompabile prima che inizino i fenomeni di idratazione, indurimento e presa) e le caratteristiche reologiche e meccaniche richieste e, quindi, si procede con la formulazione vera e propria. Si devono, inoltre, definire le modalità con cui le colonne devono essere equipaggiate (numero e posizione di centratori e raschiatori) in modo da garantire una centratura accettabile della colonna nel foro, così da favorire la risalita della malta di cemento nell'intercapedine nel modo più regolare possibile e aumentare le probabilità di buon esito dell'operazione.

Le malte di cemento usate per le colonne superficiali non richiedono accorgimenti particolari, in quanto le temperature piuttosto contenute che si incontrano alle basse profondità (30-70 °C) e i grossi giochi nel diametro con ridotte perdite di carico non pongono problemi operativi di rilievo. Si impiegano di solito, in questi casi, miscele di cemento classe G-HSR con acqua, a densità intorno a 1,90 g/cm^3, e qualche accelerante ($CaCl_2$, acqua di mare) per ridurre i tempi di pompabilità che altrimenti potrebbero essere eccessivamente lunghi. Talora, soprattutto in presenza di formazioni altamente porose e permeabili o poco consolidate o addirittura fratturate, può essere necessario ricorrere a malte a bassa densità (tra 1,20 e 1,60 g/cm^3, a seconda delle circostanze), che si ottengono aggiungendo alla malta base materiali di alleggerimento come diatomite, bentonite, microsfere di vetro, ecc., in percentuali variabili (da 1 fino a 10-20 o più). Si è detto che le colonne superficiali, proprio perché sono chiamate a sostenere tutte le colonne successive, debbono essere cementate con risalita della malta in superficie; le formazioni interessate sono, però, normalmente abbastanza deboli e il gradiente di fratturazione è piuttosto basso, per cui è difficile che la malta, anche se alleggerita, possa risalire a giorno in un solo stadio senza che si creino assorbimenti. Sarà quindi opportuno eseguire la cementazione in due stadi, il primo dei quali attraverso la scarpa per una risalita che copra almeno il 50% della lunghezza del foro. Dopo che la malta avrà fatto presa, verrà calata nell'intercapedine una tubazione di piccolo diametro (tubing) attraverso la quale sarà pompata malta di cemento fino a che essa arriva a testa pozzo. Quindi il tubing verrà velocemente estratto dalla malta prima che faccia presa per cui è opportuno accertarsi in anticipo che i tempi di presa siano sufficientemente lunghi da permettere questa operazione.

Man mano che la profondità aumenta, e con essa la temperatura, le malte diventano sempre più complesse e richiedono l'impiego di additivi con funzioni specifiche, come riduttori di filtrato (per evitare la disidratazione prematura della malta), fluidificanti (per ottimizzare la reologia e ridurre le perdite di carico e, quindi, i rischi di fratturazione delle formazioni durante il pompamento e lo spiazzamento della malta), ritardanti (per allungare i tempi di pompabilità in funzione della durata prevista della cementazione, tempi che diventano sempre più critici con l'aumentare della temperatura), materiali di appesantimento come barite, ematite od ossido di manganese (per ottenere una malta a densità adeguata a equilibrare la pressione di strato), antischiuma. I tempi di pompabilità richiesti possono variare da alcune ore fino a più di 10 ore, in funzione della profondità alla quale la colonna dovrà essere fatta discendere, dei volumi da pompare e delle portate di spiazzamento ammesse dalle attrezzature di superficie disponibili (pompe, cementatrici), mentre il filtrato può essere compreso tra 500-1.000 cm^3/30 min (nel caso di malta senza riduttori di filtrato) e 20-30 cm^3/30 min (nel caso di malta con riduttori di filtrato). Allorché si prevedono rischi di migrazione di gas, la densità può assumere valori anche superiori a 2,25 g/cm^3 e le resistenze meccaniche, infine, devono raggiungere il più rapidamente possibile, dopo la presa, valori accettabili per poter riprendere la perforazione in tempi ristretti e in condizioni di sicurezza (35 bar) e per poter poi perforare la colonna (70 bar), quando il pozzo verrà messo in produzione.

Se sono previste situazioni di pozzo particolari, come per esempio la presenza di formazioni fratturate nelle quali si possono avere consistenti assorbimenti e perdite di circolazione, oppure se si devono attraversare livelli mineralizzati che possono dar luogo a fenomeni di migrazione di gas compromettendo l'integrità del cemento indurito e la sua tenuta idraulica, oppure, infine, se si prevede di dover cementare zone a elevata temperatura (>120 °C), si fa ricorso a malte con composizione ancora più complessa utilizzando prodotti specifici, come materiali di alleggerimento speciali, additivi *gas blocking* di natura organica o inorganica (polimeri, nerofumo), cementi con elevate concentrazioni di materiale siliceo. Molto spesso, e in particolare nella cementazione delle colonne più profonde (9 5/8", 7"), si utilizzano malte con caratteristiche differenziate e cementazioni a più stadi.

Per quanto riguarda gli aspetti operativi della cementazione, davanti alla malta di cemento, si pompano solitamente alcuni metri cubi di un cuscino separatore, formato da acqua, viscosizzanti e ritardanti, la cui funzione è quella di tenere separati il fango in pozzo e il cemento, così da evitare la contaminazione e la conseguente alterazione delle proprietà della malta (in particolare, reologia e tempi di pompabilità); al cuscino separatore, possono seguire diversi metri cubi di malta leggera con buone caratteristiche reologiche, il cui scopo è quello di pulire

bene, potendo raggiungere facilmente condizioni di flusso turbolento, sia l'intercapedine dal fango sia le pareti del foro dal pannello, i quali, se non rimossi, potrebbero compromettere l'esito della cementazione. Alla malta leggera, si fa seguire la malta vera e propria alla densità e composizione ottimali per assicurare la tenuta idraulica e le resistenze meccaniche programmate.

Relativamente all'equipaggiamento delle colonne, nei pozzi verticali, e a seconda della profondità, si passa da una centratura che prevede il posizionamento di un centratore per ogni tubo per circa 1.000-1.500 m dal fondo pozzo, a una che prevede la presenza di un centratore ogni tre tubi sino in superficie. Nei pozzi deviati e orizzontali, la centratura, ovviamente, aumenta soprattutto nei tratti di buildup o di *drop off*, sino ad arrivare anche a due o tre centratori per tubo. Come già avuto modo di ricordare, esistono programmi per computer che permettono di definire la centratura più opportuna in funzione delle particolari situazioni di pozzo.

Per pozzi nei quali si hanno temperature superiori ai 120-130 °C, è molto importante procedere alla formulazione della malta sulla base di prove di laboratorio condotte in condizioni operative simulate e utilizzando gli stessi prodotti che saranno effettivamente resi disponibili in cantiere (dal cemento all'acqua di miscelazione e agli additivi chimici); questa prassi viene raccomandata perché anche lievi differenze di caratteristiche e concentrazione degli additivi alle temperature considerate possono avere drammatici effetti sui tempi di pompabilità (riducendoli da molte ore a qualche ora soltanto) e, quindi, sull'esito dell'operazione. Una presa prematura della malta, che può avvenire quando questa si trova ancora all'interno della colonna, può causare seri inconvenienti operativi, che vanno dalla mancata cementazione della scarpa del casing all'insufficiente isolamento dei livelli mineralizzati, allo scarso ancoraggio della colonna alla formazione, con incremento anche notevole dei tempi per riportare il pozzo sotto controllo e, quindi, dei costi.

La cementazione delle colonne può essere totale, cioè la risalita della malta interessa tutta l'intercapedine dalla scarpa fino in superficie (anche per oltre 4.000-5.000 m), oppure parziale (con risalita per 1.000-2.000 m) in funzione della particolare situazione di pozzo. Questa decisione influenza la composizione della malta, le sue caratteristiche, i volumi di cemento e gli additivi da utilizzare e, pertanto, i costi che possono variare dalle 100 alle 300-500 migliaia di euro.

Si è detto che l'esito di una cementazione viene controllato solitamente mediante la registrazione di un log specifico, indicato con la sigla CBL-VDL (Cement Bond Log-Variable Density Log). Questo log va eseguito quando il cemento ha fatto saldamente presa e quindi dopo alcuni giorni dall'esecuzione della cementazione; a volte il suo controllo viene rinviato alla registrazione dei log pianificata nel programma di perforazione, vale a dire prima della discesa della successiva colonna. Il CBL-VDL è un log sonico e misura la velocità di attraversamento dell'onda sonora nel tratto metallo-cemento-formazione; quanto più è forte l'adesione tra tali materiali, tanto più è alta la velocità di attraversamento. La registrazione della componente VDL dà informazioni più specifiche sull'adesione tra metallo-cemento o cemento-formazione. Se si vuole invece avere, subito dopo la cementazione, un'indicazione precisa della risalita della malta si può eseguire un log termometrico: è noto che la presa del cemento avviene con sviluppo di calore per cui facendo scendere in pozzo un termometro dopo poche ore dalla fine della cementazione una variazione di temperatura fornisce il livello di risalita della malta. Tuttavia il log termometrico non dà informazioni sulla qualità del legame venutosi a creare tra metallo-cemento-formazione per cui non è più molto usato.

La cementazione è programmata affinché la malta cementizia risalga a coprire le formazioni interessate; il tecnico calcola il volume di malta necessario, valutando anche gli eventuali scavernamenti, e aggiunge un quantitativo di malta per sicurezza, ma il risultato potrebbe non essere quello voluto a causa:

- di canalizzazioni della malta per cui alcuni livelli potrebbero non avere un legame accettabile: questo avviene quando ci sono scavernamenti e la malta non è stata pompata in modo tale da assicurare quelle condizioni di moto che garantiscano lo spiazzamento ottimale del fango;
- di assorbimenti durante lo spiazzamento per cui alcuni livelli non risulteranno cementati;
- di incertezza sulla separazione di livelli a pressione o mineralizzazione diversa: questo potrebbe provocare travasi di fluido da un livello all'altro.

In questi casi potrebbero rendersi necessari interventi di ricementazione o iniezioni di cemento. La ricementazione viene eseguita aprendo alcuni fori nella colonna alla base e alla sommità della zona da ricementare. Viene quindi calato e fissato nella colonna un tappo ponte (*bridge plug*) appena al di sopra dei fori aperti in basso. Si verifica, a seguire, la circolazione fra le due serie di fori e, in caso positivo, si procede alla ricementazione. Si estraggono poi le aste lasciando in posizione il bridge plug (che sarà successivamente fresato prima di riprendere la perforazione o altre operazioni in colonna) e facendo circolare fango all'altezza dei fori superiori in modo da espellere dalla colonna l'eventuale cemento in eccesso. La ricementazione potrà poi essere controllata con un CBL-VDL.

Se invece si tratta di isolare dei livelli comunicanti si procederà a effettuare una o più operazioni di squeeze, che consiste essenzialmente nel pompaggio di piccoli volumi di malta sotto pressione. Si apriranno dei fori in colonna solo dove va effettuata l'iniezione e si procederà come nella ricementazione, fissando un bridge plug al di sopra delle perforazioni; attraverso il bridge

plug e le perforazioni verrà iniettata una piccola quantità di malta. Un'apposita valvola, detta valvola di contro, installata nel bridge plug, non permetterà alla malta di rientrare in colonna. Se gli squeeze da effettuare sono più di uno si procederà dal basso a risalire, utilizzando la stessa tecnica per ognuno di essi; che siano uno o più, i bridge plug verranno poi fresati alla ripresa delle operazioni. Anche la riuscita di queste iniezioni di cemento può essere controllata eseguendo un nuovo CBL-VDL e confrontandolo con il precedente.

Scelta degli scalpelli

La scelta degli scalpelli viene condotta, in genere, prendendo come riferimento le prestazioni di quelli utilizzati in precedenza in pozzi e contesti analoghi o in litotipi che si prevede d'incontrare anche nel pozzo in esame. Ovviamente, si selezionano gli scalpelli che hanno fornito le migliori prestazioni in termini di velocità d'avanzamento e di costo per metro perforato: tale valutazione prende in considerazione, oltre alla velocità di penetrazione, anche il tempo che lo scalpello rimane al fondo e il suo costo di partenza. Se mancano del tutto queste informazioni, si può pure ricorrere a prove di perforabilità condotte in laboratorio mediante misure su carote, detriti di perforazione od omologhi di superficie; in questo caso, non ci si può spingere in previsioni di dettaglio, ma almeno si raccolgono anticipazioni sulla famiglia di scalpelli più idonea per le varie formazioni attese.

Il tecnico programmatore ha a disposizione una vasta gamma di scalpelli (scalpelli a rulli con denti metallici fresati, a rulli con inserti, PDC o Polycrystalline Diamond Cutter, diamantati, ecc.). La scelta del tipo da utilizzare dipende ovviamente dalle formazioni che si attraverseranno, per cui maggiori informazioni si hanno su di esse, più efficace sarà la scelta. Per formazioni superficiali che si suppongono tenere per la bassa compattazione, si usano

fig. 6. Alcuni esempi di stabilizzazione della batteria di perforazione; procedendo da A a H la rigidità della batteria aumenta significativamente.

A B C D E F G H

- stabilizzatori sulla batteria di perforazione o alesatori a tre rulli conici
- alesatori posti vicino allo scalpello
- doppio stabilizzatore
- stabilizzatori (sulla batteria di perforazione) quadrati
- stabilizzatori o alesatori posti vicino allo scalpello quadrati
- asta pesante m 9
- asta pesante corta di diametro superiore
- asta pesante corta
- aste pesanti corte quadre

scalpelli triconi con denti lunghi (metallici o a inserti) che permettono velocità di avanzamento elevate con poco peso e un elevato numero di giri. Man mano che la profondità aumenta e le formazioni diventano più dure e compatte, si usano scalpelli con inserti più corti i quali, se, da un lato, hanno avanzamenti più contenuti, dall'altro, però, restano in pozzo per più ore prima di usurarsi; i parametri di perforazione prevedono un aumento del peso sullo scalpello e una riduzione del numero di giri. Per la perforazione di formazioni particolarmente dure (calcari compatti, dolomie, arenarie) di rilevante spessore, sarà più conveniente usare scalpelli diamantati che danno avanzamenti contenuti con numero di giri piuttosto alto e poco peso sullo scalpello, perché essi lavorano più per abrasione che per compressione e taglio della roccia. Gli scalpelli PDC sono invece molto adatti per la perforazione di argille dure, marne e calcari e richiedono, in genere, valori intermedi di peso e di velocità di rotazione della batteria; si ottengono, in questo modo, avanzamenti più contenuti ma con una permanenza dello scalpello al fondo nettamente superiore a quella dei triconi. Nella perforazione profonda e in diametri di foro ridotti, l'utilizzo di scalpelli a rulli, infine, non risulta molto conveniente, perché essi sono molto meno resistenti da un punto di vista meccanico (non si possono applicare pesi significativi sullo scalpello) e di conseguenza offrono prestazioni di molto inferiori rispetto agli scalpelli che non hanno parti in movimento.

Queste informazioni vengono riportate nel programma di perforazione e sebbene possano essere talora di larga massima servono per dare un'idea approssimativa sulle tipologie di scalpelli e sui parametri di perforazione da impiegare; sarà compito del tecnico presente sul cantiere di perforazione durante l'esecuzione vera e propria del pozzo decidere sul tipo effettivamente da usare dopo aver osservato le condizioni (usura e prestazioni) degli scalpelli discesi in pozzo, le caratteristiche fisiche e meccaniche delle formazioni e l'efficacia dei parametri utilizzati (peso, velocità di rotazione) in termini di velocità d'avanzamento, costo per metro perforato, come continuamente elaborato dall'unità di *mud logging* (v. oltre: Controllo della perforazione).

È opportuno tenere presente che, quando lo scalpello risulta usurato, dovrà essere estratto e sostituito; la manovra di estrazione e discesa ha durata di poche ore a piccola profondità, ma necessita di molte ore a media e grande profondità. Si tratta di tempi morti (che aumentano il costo della perforazione) per cui è indispensabile utilizzare lo scalpello che, nel caso specifico, garantisca il massimo avanzamento con i parametri più adatti e resti al fondo il più a lungo possibile.

La circolazione del fango infine ha molta importanza per l'avanzamento dello scalpello nelle formazioni superficiali e tenere; in questi casi la velocità di uscita del fango dagli ugelli dello scalpello va tenuta la più alta possibile (oltre i 100 m/s) per aumentare, con il getto, la penetrazione dello scalpello e tenerne puliti i denti che, soprattutto perforando le argille, tendono a impastarsi. La scelta del diametro degli ugelli va fatta quindi con molta cura. Nelle formazioni più dure, l'effetto del getto sulla velocità d'avanzamento è nettamente inferiore per cui la scelta del diametro degli ugelli non è più così importante, anche se una buona pulizia dello scalpello e del fondo pozzo è essenziale per ottenere le migliori prestazioni.

Stabilizzazione

La batteria di perforazione è costituita, come abbiamo già visto, da un insieme di aste e attrezzature che collegano lo scalpello alla testa pozzo, chiamato Bottom Hole Assembly (BHA). Per comporla il tecnico ha a disposizione scalpelli, aste pesanti (Drill Collar, DC), aste di perforazione (Drill Pipe, DP), aste Heavy Weight (HW), stabilizzatori, stabilizzatori a rulli (*roller reamers*), ammortizzatori (*shock absorbers*), percussori (*jars*), motori di fondo (Positive Displacement Motor, PDM) e turbine, Measurements While Drilling (MWD) e riduzioni varie. Tutte queste attrezzature hanno diversi diametri in dipendenza del diametro del foro che deve essere perforato; le aste di perforazione hanno diametri da 5 1/2", 5", 3 1/2", le aste pesanti da 12" a 4 3/4", tutte le altre attrezzature diametri compatibili con le aste e le aste pesanti che si impiegano.

Le batterie sono composte in funzione del diametro di foro da perforare, della durezza della formazione, dell'inclinazione del foro, del tipo di scalpello da usare (**fig. 6**). A partire dallo scalpello, una batteria tipo può essere così composta: scalpello + *near-bit stabilizer* (cioè lo stabilizzatore posto subito sopra lo scalpello) + asta pesante corta + stabilizzatore (o roller reamer) + shock absorber + 1-3 aste pesanti + jar + 1-3 aste pesanti + 5-10 aste HW + aste normali fino in superficie. La parte terminale della batteria deve essere molto rigida in modo da assicurare la regolarità e il mantenimento della verticalità del foro; le aste pesanti devono, pertanto, essere in numero tale da assicurare il peso da scaricare sullo scalpello, mentre il jar ha la funzione di fornire i colpi verso il basso o verso l'alto in caso di forzamenti o presa di batteria.

È opportuno, specialmente se si incontrano formazioni permeabili, inserire degli stabilizzatori ogni due o tre aste pesanti allo scopo di ridurre le possibilità di incollamento della batteria di aste pesanti, le quali, essendo lisce e di grande diametro, possono facilmente appoggiarsi sulle pareti del foro e rimanervi incollate durante le soste senza rotazione e circolazione di fango, che si fanno nel corso di certe operazioni, come per esempio durante l'aggiunta di un'asta. Esistono anche delle aste pesanti con scanalature a spirale proprio per ridurre questi inconvenienti, ma non sono frequentemente usate sia perché sono meno pesanti e meno resistenti, sia perché

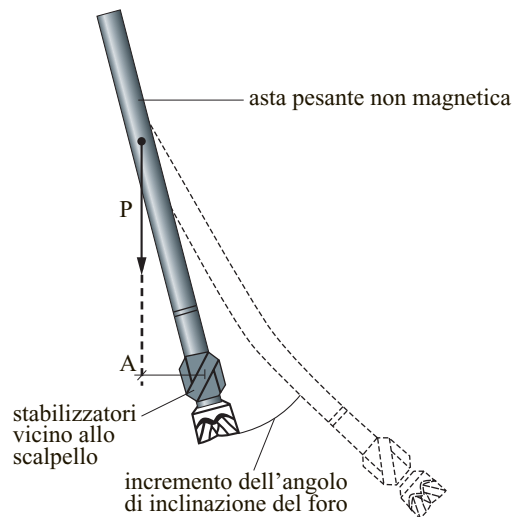



fig. 7. Batteria a effetto fulcro per aumentare l'angolo di inclinazione.

aumenterebbero il parco attrezzature con evidente incremento del materiale da trasportare e da avere a disposizione in cantiere.

La composizione della batteria varia comunque spesso; se il peso sullo scalpello deve essere ridotto perché la formazione è tenera, è opportuno ridurre il numero di aste pesanti, che viceversa va aumentato se si prevede di usare scalpelli a inserti o PDC che necessitano di forte peso, il quale, se non opportunamente contrastato, irrigidendo la batteria, può far deviare il foro dalla traiettoria programmata.

Un discorso a parte va fatto per i pozzi deviati, che usano BHA particolari (batteria a effetto fulcro, stabilizzata o pendolare) a seconda che si voglia incrementare l'angolo di inclinazione, mantenerlo costante o diminuirlo per rientrare in verticale. Nelle batterie che si basano sull'effetto fulcro, lo stabilizzatore che esplica questa funzione viene posizionato immediatamente vicino allo scalpello (**fig. 7**), mentre superiormente a esso viene posto un certo numero di aste pesanti senza ulteriori stabilizzatori. In questo modo, il peso delle aste pesanti, facendo fulcro sul near-bit stabilizer, crea un momento che agisce a favore dell'incremento dell'angolo di deviazione; l'effetto fulcro viene sfruttato nell'esecuzione dei tratti di buildup, dopo che mediante le solite tecniche del whipstock, del jetting, del *bent-sub*, si è impostata la deviazione a partire dal *kick-off point* (v. anche cap. 3.2). La composizione della batteria a effetto fulcro può variare a seconda dell'entità dell'incremento angolare che si vuole conseguire. Una volta che si è raggiunto l'angolo di inclinazione programmato, si usano, come nei normali pozzi verticali, batterie la cui stabilizzazione può essere più o meno accentuata in funzione della tendenza a deviare che hanno le formazioni attraversate. Buona regola è, comunque, quella di progettare batterie che abbiano almeno tre punti o zone di stabilizzazione, perché in tal modo si impedisce che la batteria venga a contatto con le pareti del pozzo seguendone la curvatura, cosa che, appunto, si evita con tre stabilizzatori collegati tra di loro da aste pesanti della massima rigidezza possibile. Quando, infine, si vuole rientrare in verticale, facendo progressivamente diminuire l'angolo di inclinazione, si impiegano batterie pendolari (**fig. 8**); questo effetto si ottiene montando uno stabilizzatore a una certa distanza dallo scalpello, in genere al di sopra di 1 o 2 aste pesanti. Il punto in cui collocare lo stabilizzatore deve essere determinato con cura, perché se esso viene posizionato troppo vicino allo scalpello si avrà sì un incremento della lunghezza pendolare, ma non quella massima ottenibile; al contrario se lo stabilizzatore viene montato a una distanza eccessiva dallo scalpello, la flessibilità delle aste pesanti poste tra scalpello e stabilizzatore può essere, comunque, tale da provocare una flessione delle stesse ponendole a contatto con le pareti del foro in un punto più basso rispetto alla posizione dello stabilizzatore, vanificandone, di conseguenza, l'efficacia. Nella perforazione con batteria pendolare, i parametri di perforazione da adottare prevedono bassi pesi sullo scalpello ed elevato numero di giri, mentre nel caso di batteria a effetto fulcro si impiegano parametri opposti. Ulteriori aggiustamenti nella composizione della batteria sono necessari quando si perfora con motori di fondo e in sliding, cioè quando la batteria di perforazione viene mantenuta ferma e viene fatta scivolare man mano che lo scalpello, mantenuto in rotazione, avanza nel pozzo.

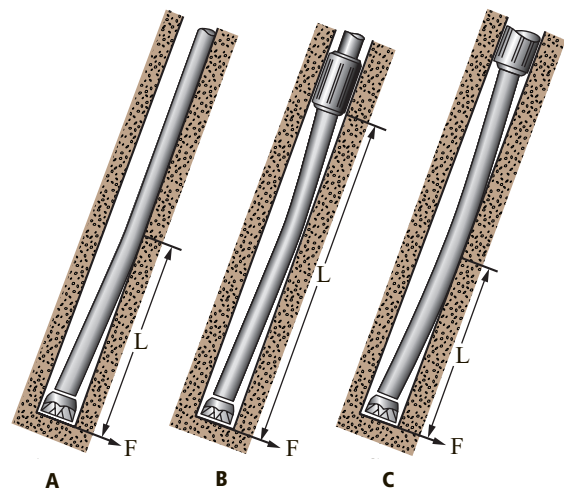



fig. 8. Batteria pendolare per diminuire l'angolo di inclinazione:
A, nessuno stabilizzatore, con scarso effetto pendolo;
B, distanza ottimale tra scalpello e stabilizzatore, con massimo effetto pendolo;
C, distanza eccessiva tra scalpello e stabilizzatore, con scarso effetto pendolo.

Talvolta, soprattutto in corrispondenza di formazioni superficiali e in offshore, per ragioni di sicurezza (rischio di incontrare sacche di gas) o per le limitazioni poste dalle attrezzature di testa pozzo, si preferisce perforare un foro a diametro ridotto, che viene poi, in un secondo momento, allargato al diametro nominale previsto (per esempio da 12 1/4" a 17 1/2") mediante un attrezzo detto *hole opener* (si tratta di un attrezzo che viene calato in posizione chiusa in modo da passare attraverso la testa pozzo e che poi viene aperto idraulicamente sino ad avere un diametro pari al foro che si vuole allargare). In questo caso la batteria che si cala insieme all'hole opener è liscia, vale a dire formata solamente da aste pesanti, aste HW e aste di perforazione, senza stabilizzatori, in quanto potrebbero causare problemi durante le manovre di discesa ed estrazione.

Scelta impianto, teste pozzo e BOP

Le quote di casing, i diametri e il peso delle colonne, le pressioni e temperature in gioco, i volumi di fango di perforazione da impiegare sono tutti aspetti che più o meno concorrono a determinare la scelta del tipo di impianto, dei sistemi di prevenzione delle eruzioni (BOP, *choke manifold*, circuito idraulico) e delle teste pozzo.

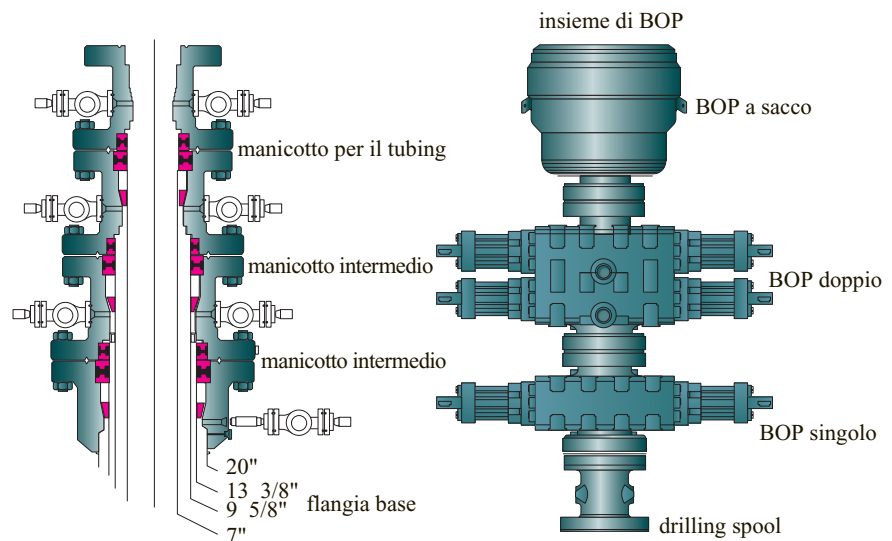
La scelta dell'impianto è strettamente connessa con la profondità che si vuole raggiungere e con il peso delle colonne da gestire. Nel caso di pozzi profondi (5.000-7.000 m), le colonne che incidono maggiormente sul peso totale sono quelle di diametro intermedio (20", 13 3/8", 9 5/8") in quanto abbinano a un peso unitario elevato anche lunghezze consistenti (da 2.000 a 5.000 m); i pesi complessivi possono variare tra le 400 e 500 t e in fango, a seconda della sua densità, si possono avere spinte di galleggiamento tra 50 e 100 t-peso con conseguente riduzione del peso al gancio. Se si devono perforare pozzi normali, a profondità comprese tra 3.000-4.000 m, i pesi diminuiscono sensibilmente (200-300 t) e sono ancora minori per pozzi superficiali, sui 2.000 m, che possono essere eseguiti pure con profili a diametro ridotto.

A seconda dei pesi delle colonne da movimentare si utilizzano impianti con caratteristiche diverse e quella che assume il ruolo fondamentale è la resistenza dell'insieme costituito da taglia mobile, taglia fissa, gancio e piano sonda al quale viene sospesa la colonna durante la sua discesa in pozzo. Per pozzi molto profondi e colonne particolarmente pesanti, si scelgono impianti in grado di sostenere pesi superiori alle 500 t, per pozzi profondi pesi intorno alle 300 t, per pozzi medi alle 250-270 t e per i pozzi più superficiali impianti in grado di sostenere pesi ancora minori. È ovvio che aumentando la robustezza e la capacità dell'impianto aumenta in modo sensibile pure il suo costo orario. In casi particolari, quando è previsto di perforare pozzi non molto profondi, ma con profili ridotti detti *slim hole* (come prima colonna si può, per esempio, utilizzare un casing da 13 3/8"), si può ricorrere all'impiego di impianti molto compatti e leggeri, che abbinano a bassi costi effetti ambientali contenuti, in quanto sono stati progettati per ridurre al minimo l'impatto visivo, quello sonoro, i consumi, i reflui.

Nelle attività offshore la scelta dell'impianto è determinata, oltre che dal peso delle colonne, soprattutto dalla profondità dell'acqua alla quale si deve operare, in quanto per gli impianti galleggianti (semisommergibili e navi di perforazione), bisogna tener conto di lunghezza e peso del riser; come già evidenziato (v. cap. 3.4), fino a profondità di 100-150 m è possibile utilizzare un impianto di tipo jackup, dai 150 ai 400 m circa un impianto semisommergibile ancorato o a posizionamento dinamico, oltre i 400 m una nave di perforazione. Se si tratta di pozzi di sviluppo a piccola o media profondità, viene usata una piattaforma fissa sulla quale è montato un impianto di perforazione di tipo terrestre che viene poi smantellato a fine perforazione e completamento e rimpiazzato dagli impianti di produzione. Gli impianti di perforazione installati su jackup, semisommergibili e navi di perforazione sono costruiti per raggiungere le massime profondità possibili e ospitano a bordo tutto il materiale e l'equipaggiamento necessari alla perforazione. Debbono essere quindi riforniti solo dei materiali di consumo; questi rifornimenti vengono eseguiti con navi appoggio appositamente costruite per questi servizi.

In genere a un impianto di data potenzialità è associata anche una ben determinata dotazione di attrezzature che lo rendono idoneo per affrontare i problemi posti da quella data tipologia di pozzi; ovviamente, se i pozzi presentano qualche aspetto anomalo, l'impianto può essere fornito delle attrezzature mancanti, purché non siano tra quelle non modificabili. Compatibili con l'impianto debbono essere la potenza installata, le attrezzature di perforazione (aste normali, aste DC, aste HW), gli attrezzi di pescaggio e di sicurezza, l'insieme di silos e vasche per lo stoccaggio di prodotti e per la preparazione di adeguati volumi di fluidi di perforazione, i BOP e le attrezzature per il controllo del pozzo, i mezzi per la movimentazione del materiale tubolare e di trasporto.

Anche la composizione della testa pozzo risulta essere dipendente dalle pressioni che si possono raggiungere durante le varie fasi operative sia di perforazione sia di produzione e dai diametri delle colonne da calare in pozzo. Di solito gli impianti hanno in dotazione teste pozzo funzionali alla loro tipologia, alla profondità massima per la quale sono stati progettati e, quindi, ai profili di casing che possono sostenere sia in termini di pesi sia di pressioni. La testa pozzo è formata da un insieme di flange avvitate o clampate e riduzioni, montate l'una sopra l'altra, che permettono l'alloggiamento delle varie colonne e l'isolamento idraulico delle intercapedini (**fig. 9**). Al di sopra della testa pozzo, che aumenta in altezza e diminuisce di diametro quando le colonne vengono cementate e incuneate, sono installate le valvole e le linee che consentono

fig. 9. Tipica configurazione di testa pozzo e dell'insieme dei BOP per un pozzo a terra.

di pompare in pozzo e di far circolare il fango in condizioni di pressione controllate con i BOP chiusi. I BOP sono installati sopra la testa pozzo e servono, come già detto, per chiudere il pozzo in situazioni d'emergenza.

Anche la successione con cui vengono installati i BOP è dettata dalle pressioni in gioco e dai diametri delle colonne previste. Di solito, dopo aver calato e cementato il tubo guida e installato la testa pozzo corrispondente, si monta un BOP di tipo anulare a sacco di grosso diametro e bassa pressione di lavoro (per esempio, 30" e 70 bar); la sua funzione è quella di permettere la chiusura del pozzo in senso verticale (vale a dire il fluido non può fluire verso l'alto) se si dovessero verificare manifestazioni di fluidi di strato e, soprattutto, di allontanare tali fluidi dalla zona dell'impianto attraverso le linee di superficie. Dopo la perforazione del foro da 26" e la discesa della colonna da 20", la composizione dell'insieme dei BOP diventa più complessa poiché le più elevate pressioni di fratturazione permettono la chiusura del pozzo e la gestione di eventuali manifestazioni ed eruzioni senza fratturare le formazioni esposte; pertanto, al di sopra della testa pozzo che alloggia la colonna da 20", si installano una prima *kill* e *choke line*, un BOP a ganasce singolo (18 3/4", 700 bar), una seconda kill e choke line, un BOP a ganasce doppio (18 3/4", 10.000 psi) e, infine, il BOP anulare (18 3/4", 5.000 psi). Nella fase successiva, dopo che è stato calato il casing da 13 3/8" e durante la perforazione del foro da 12 1/4", si mantiene in sostanza la stessa configurazione di BOP della fase precedente interponendo soltanto una flangia che raccorda la colonna da 13 3/8" con lo stack dei BOP. Una volta intubate le colonne da 9 5/8" e da 7", si utilizza un nuovo insieme di BOP, di diametro inferiore ma di più elevata resistenza alla pressione (11", 1.000 bar), con la stessa sequenza di elementi, cioè BOP a ganasce singolo, BOP a ganasce doppio, BOP anulare. Se è previsto l'incontro di formazioni con fluidi di strato contenenti idrogeno solforato i BOP, come pure la testa pozzo e il materiale tubolare, devono essere idonei all'impiego in ambiente acido.

Controllo della perforazione

L'elevata complessità del processo di perforazione, i suoi alti costi, la necessità di assicurare la piena efficienza dell'impianto e il rispetto della sicurezza e dell'ambiente richiedono una continua ottimizzazione delle operazioni, che si realizza attraverso il monitoraggio e l'elaborazione di tutti i dati disponibili, sia geologici sia di perforazione. Per raggiungere tali obiettivi, ogni impianto di perforazione, e in particolare quelli destinati a perforare pozzi complessi, profondi e, quindi, costosi, è dotato di unità più o meno sofisticate di *mud logging*, che permettono, attraverso opportuni sensori e l'attività di personale specializzato, l'acquisizione, l'elaborazione e l'interpretazione di una vasta gamma di informazioni di interesse sia per il geologo sia per l'ingegnere di perforazione. Le unità di mud logging (**fig. 10**) sono equipaggiate con un notevole numero di sensori, posizionati in parti opportune dell'impianto, che consentono l'acquisizione automatica e continua dei parametri più significativi, e di sistemi informativi avanzati, basati anche su sistemi esperti, quale mezzo per gestire in tempo reale le operazioni, con conseguente riduzione di tempi e costi. I sensori inviano i loro segnali a un sistema computerizzato alloggiato nella cabina di mud logging, dove si provvede alla loro rappresentazione anche grafica, alla loro memorizzazione in apposite banche dati locali, all'invio, attraverso ponti radio, linee telefoniche dedicate, comunicazioni via satellite, di dati selezionati ai centri operativi, dove concorrono a formare la banca dati storica di perforazione, e, infine, alla loro elaborazione mediante appositi programmi di engineering.

Dei numerosissimi dati acquisiti in cantiere, alcuni hanno interesse limitato nel tempo in quanto servono

solamente alla gestione immediata delle operazioni (per esempio livello del fango nelle vasche, colpi delle pompe, posizione del gancio, torsione, densità del fango in uscita dal pozzo, ecc.); altri sono importanti per un utilizzo sia immediato sia in tempi successivi, poiché consentono l'applicazione dei programmi di engineering e costituiscono i dati storici del pozzo (per esempio peso sullo scalpello, velocità di rotazione, velocità d'avanzamento, densità del fango all'ingresso del pozzo, temperatura, litologia ricavata dall'analisi della velocità d'avanzamento e dei detriti di perforazione, presenza e percentuale di gas nel fango, ecc.); altri, infine, sono resi disponibili a tempi o profondità prefissate perché sono utilizzati per la gestione dell'impianto, delle attrezzature o dei prodotti chimici presenti in cantiere e per la valutazione dei costi.

Particolare attenzione è stata rivolta alla realizzazione di programmi di engineering efficienti, attendibili e, nello stesso tempo, sufficientemente semplici per un loro impiego in cantiere; essi permettono così al responsabile locale di avere una chiara visione di quanto sta accadendo in pozzo e forniscono le informazioni di base per prendere le decisioni più appropriate per una corretta e tempestiva gestione delle operazioni.

I dati sono nella maggior parte dei casi acquisiti mediante sensori installati in superficie in posizioni opportune dell'impianto, ma è possibile utilizzare delle tecnologie molto più avanzate quali MWD e LWD (Logging While Drilling), che permettono l'acquisizione delle informazioni di interesse direttamente a fondo pozzo; questi dati vengono poi trasmessi in superficie attraverso la colonna di fango o per via elettromagnetica oppure memorizzati in appositi strumenti inseriti nella batteria di perforazione dai quali vengono recuperati una volta che l'attrezzatura viene estratta dal pozzo. Tali tecnologie vengono impiegate nell'esecuzione di pozzi verticali particolarmente impegnativi, nel controllo della deviazione in tempo reale in pozzi deviati e orizzontali, nella registrazione di log e nell'analisi delle vibrazioni della batteria di perforazione per ottenere informazioni sulla vita del materiale tubolare e sulle caratteristiche delle formazioni che devono ancora essere perforate (sismica *while drilling*).

fig. 10. Interno di una cabina di mud logging per il controllo della perforazione (per cortesia dell'autore).

Costi di perforazione

Nel programma di perforazione, come conseguenza delle scelte effettuate, viene pure indicato il budget che è necessario allocare per il raggiungimento degli obiettivi prefissati e al quale ci si deve attenere durante l'esecuzione del pozzo.

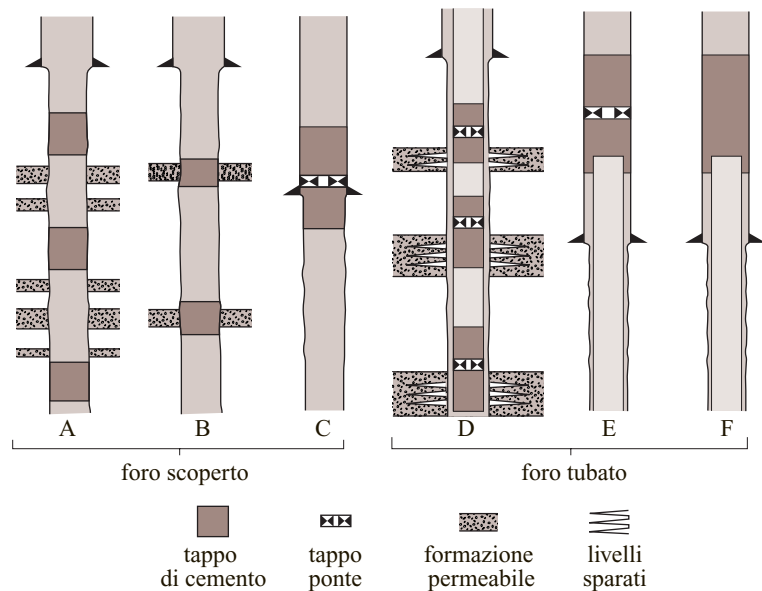
All'inizio degli anni Duemila, i costi della perforazione di un pozzo possono variare, a seconda della particolare tipologia di pozzo progettato, orientativamente da alcune centinaia di migliaia di euro per pozzi a terra di piccola profondità alle decine di milioni di euro per i pozzi profondi perforati sia a terra sia in mare. Il costo giornaliero del noleggio di un impianto terrestre varia dai 15.000 ai 50.000 euro, quello di un jackup dai 60.000 ai 150.000, quello di un semisommergibile dagli 80.000 ai 200.000, quello di una nave di perforazione dai 150.000 ai 250.000. A questi costi, che rappresentano mediamente il 40% di quelli totali, bisogna aggiungere il costo di tutti i contrattisti che si avvicenderanno sull'impianto e che comprende la preparazione del sito, la sorveglianza geologica, la registrazione dei log, l'esecuzione delle cementazioni, la conduzione del fango, il controllo della deviazione, lo smaltimento dei reflui, ecc.; questi costi dei contrattisti ausiliari assommano mediamente al 20%, mentre il materiale tubolare incide per il 25% e il restante 15% è dovuto alle spese per cemento, prodotti per fango e scalpelli.

Il budget riportato nel programma di perforazione indica l'ammontare delle risorse economiche disponibili a preventivo e a esso bisogna attenersi per quanto possibile, ma, come è ovvio, la sua reale entità dipende dai problemi che si hanno durante la perforazione e dalla capacità dei tecnici di fronteggiarli tempestivamente (come visto il costo totale di un pozzo è fortemente influenzato dai tempi operativi, dato che il noleggio dell'impianto è il costo percentualmente più rilevante) e senza compromettere il raggiungimento degli obiettivi. Risulta pertanto chiaro che una buona programmazione delle operazioni è determinante per il raggiungimento dell'obiettivo minerario e per il contenimento dei costi, nonché per fornire una guida sicura durante la realizzazione del pozzo.

3.6.3 Chiusura mineraria

Se, a fine perforazione, il pozzo risulta mineralizzato a idrocarburi si dà seguito a tutte quelle operazioni che assicurano il suo sfruttamento economicamente vantaggioso, mentre se, al contrario, dovesse risultare sterile o comunque non economicamente sfruttabile, si procede

fig. 11. Esempi di chiusura mineraria per l'abbandono di un pozzo: A, B, C, in foro scoperto; D, E, F, in foro tubato.

A B C D E F
foro scoperto foro tubato
tappo di cemento
tappo ponte
formazione permeabile
livelli sparati

alla sua chiusura mineraria. La chiusura mineraria comporta il ripristino delle condizioni iniziali del tratto di foro non rivestito ed eventualmente anche di quello rivestito, se non è assicurata la separazione dei livelli permeabili a differente pressione.

Scopo di questi interventi è quello di evitare che ci sia travaso di fluidi da un livello all'altro; ciò si ottiene, nel foro libero, isolando i vari livelli con tappi di cemento da posizionare in corrispondenza dei livelli impermeabili di separazione. Il tappo di cemento si esegue calando le aste prive di scalpello alla quota inferiore del tratto di foro da coprire e, dopo aver ivi fissato un tappo ponte, pompando una quantità di malta cementizia tale da assicurare la separazione idraulica dei livelli interessati. Una volta estratte le aste, si attende che il cemento abbia fatto presa e si calano nuovamente con lo scalpello per controllare che il tappo sia solido e alla profondità giusta. Per quanto riguarda l'isolamento dei livelli in foro tubato, ma non interessati dalla cementazione della colonna, si procede con la tecnica dello squeeze precedentemente descritta. Un tappo finale viene posizionato nella parte superiore dell'ultima colonna dopo di che si procede al recupero delle attrezzature di superficie e alla saldatura di una piastra sulla testa pozzo. È così possibile procedere al ripristino della postazione alle condizioni precedenti la perforazione del pozzo. Alcuni esempi di chiusura mineraria sono proposti in **fig. 11**.

È chiaro che la chiusura mineraria di un pozzo deve soddisfare non solo le esigenze previste dalle *best practices* ingegneristiche fissate dall'operatore, ma deve anche rispondere a tutti i requisiti di legge che hanno come obiettivo la salvaguardia dell'ambiente e la sicurezza delle popolazioni prossime ai pozzi abbandonati.

Bibliografia generale

AADNØY B.S. (1996) *Modern well design*, Rotterdam, Balkema.

AGIP (1996) *Manuale operativo dei fanghi di perforazione*, San Donato Milanese, Milano, Agip.

API (American Petroleum Institute) (1997) *Recommended practice for testing well cements*, Washington (D.C.), API.

CHILINGARIAN G.V., NELSON E.B. (1990) *Developments in petroleum science. Well cementing*, Amsterdam, Elsevier.

ECONOMIDES M.J. *et al.* (edited by) (1998) *Petroleum well construction*, Chichester-New York, John Wiley.

GALLINO G. *et al.* (1999) *Innovative approach to select and optimize low damaging drill-in fluids*, in: *Proceedings of the Offshore Mediterranean conference*, Ravenna (Italy), 24-26 March.

SANTARELLI F.J. *et al.* (1996) *Wellbore stability analysis made easy and practical*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers/International Association of Drilling Contractors drilling conference*, New Orleans (LA), 12-15 March, SPE 35105.

SAPERDI E., ZAUSA F. (1999) *Real-time data management to improve wellbore instabilities detection*, in: *Proceedings of the Offshore Mediterranean conference*, Ravenna (Italy), 24-26 March.

UBOLDI V. *et al.* (1999) *Rock strength measurements on cuttings as input data for optimizing drill bit selection*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 3-6 October, SPE 56441.

ZAUSA F. *et al.* (1997) *Real-time wellbore stability analysis at the rig-site*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers/International Association of Drilling Contractors drilling conference*, Amsterdam, 4-6 March, SPE 37670.

ADRIANO PIROCCHI
Consulente scientifico

3.7

Ingegneria di completamento

3.7.1 Introduzione

Il completamento è una delle attività dell'upstream petrolifero, destinata a dotare il pozzo, una volta perforato e rivestito, di tutte le attrezzature necessarie al sollevamento in superficie degli idrocarburi, sia nel caso di erogazione spontanea (**fig. 1**) sia nel caso di sollevamento artificiale (**fig. 2**). Un pozzo completato risulta quindi munito dei componenti fondamentali per la produzione, che sono: il tubing di produzione, i sistemi di sicurezza e intercettazione (packer, valvole di sicurezza di pozzo, croce di produzione) e i sistemi accessori (nippli, valvole di circolazione, eventuali sistemi di sollevamento artificiale).

L'ingegneria di completamento ha i seguenti obiettivi: *a*) soddisfare le esigenze di portata di produzione/iniezione richieste; *b*) fornire la configurazione più semplice tra le possibili alternative a parità di funzionalità e risultati; *c*) soddisfare le esigenze di sicurezza e di rispetto dell'ambiente; *d*) essere sufficientemente flessibile per eventuali modifiche durante la vita produttiva del pozzo; *e*) soddisfare tutte le esigenze di cui sopra con il minimo costo di investimento e operativo.

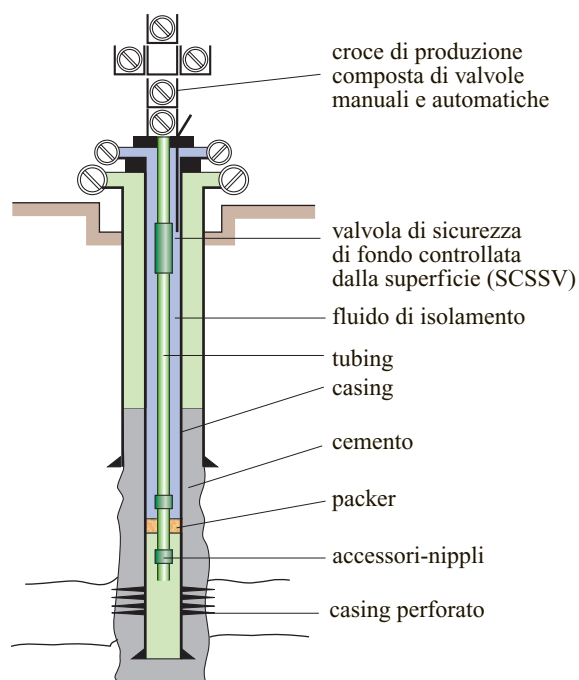



fig. 1. Pozzo completato con completamento singolo in erogazione spontanea.

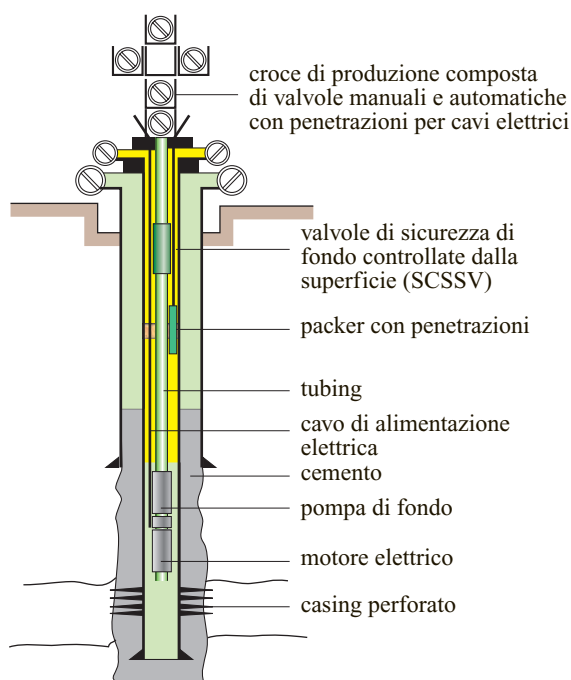



fig. 2. Pozzo completato con sollevamento artificiale con elettropompa sommersa (ESP, Electric Submersible Pump).

Non sempre tutto ciò è ottenibile, soprattutto per quanto riguarda il basso costo; è quindi importante valutare, anche in presenza di alti costi di investimento, i benefici che si possono ottenere da una configurazione più complessa e costosa in termini sia di maggior produzione (anticipo o aumento), sia di migliore operatività nel tempo (minor ricorso a manutenzioni, più semplice gestione). La funzione di un completamento è quindi quella di mettere in comunicazione il giacimento con la superficie per produrre idrocarburi. Altri obiettivi non meno importanti sono proteggere il casing di produzione dalla pressione e dalla composizione dei fluidi di formazione (corrosione), monitorare i dati di produzione del giacimento, prevenire la formazione di depositi che possono ostruire le vie di flusso, inibire la deposizione di sali e la corrosione dei tubing di produzione, ottimizzare lo sfruttamento del giacimento.

A seconda che il giacimento si trovi a terra (onshore) o in mare (offshore), la logica di sviluppo condiziona più o meno pesantemente le modalità della perforazione e del completamento del pozzo sia per quanto riguarda i mezzi che devono essere utilizzati, sia per le tecniche che si devono adottare e per l'impatto sull'ambiente.

Sistemi di sviluppo a terra

Sviluppo con pozzi singoli

Lo sviluppo a terra con pozzi singoli è quello più semplice da affrontare dal punto di vista del completamento per quanto riguarda le interfacce con le strutture di superficie, poiché si riferisce a pozzi generalmente perforati e completati da piazzole individuali e poi allacciati con condotte (*flow lines*) singole ai collettori e quindi ai centri di raccolta. Questa configurazione consente di ubicare la postazione nel punto definito dallo studio di giacimento e quindi di perforare il pozzo 'verticale' fino alla sommità del giacimento stesso (a meno di necessità particolari, quali pozzi multidrain o pozzi orizzontali, o necessità di logistica, quali la presenza di centri abitati, parchi, ecc.).

Il vantaggio di avere pozzi con foro verticale si traduce in un minor costo di perforazione e di completamento, sia per quanto riguarda i materiali (lunghezze e volumi di pozzo inferiori) sia per i servizi associati (non vengono utilizzati i servizi di perforazione direzionata; essendo i livelli attraversati verticalmente l'esecuzione delle aperture dei livelli produttivi è meno costosa). Questo sistema risulta invece il più dispersivo dal punto di vista del monitoraggio e del controllo, in quanto presuppone una rete di controllo per il collegamento dei pozzi a un sistema centrale, in aggiunta a sistemi di sicurezza intrinseca locali. È inoltre soggetto a maggiori rischi incidentali esterni e da questo punto di vista è quindi un sistema molto vulnerabile; risulta comunque il sistema più semplice da gestire in caso di operazioni contemporanee, in quanto ciascun pozzo può ospitare impianti dedicati.

Sviluppo da cluster

Lo scenario di sviluppo di un giacimento a terra mediante pozzi raggruppati in singola postazione (cluster) determina alcune complicazioni per quanto riguarda sia la dislocazione dei pozzi sia la loro realizzazione. Il cluster (v. cap. 5.1) è di solito costituito da una cantina unica (la cantina è una fossa scavata nella postazione, dove di norma viene alloggiata la testa pozzo di perforazione, per avere un impatto ambientale minore, lasciando fuori dal piano campagna solo la croce di produzione) in cui, opportunamente spaziati, vengono dislocati i pozzi. La logica con cui va costruito e gestito un cluster deve tenere conto di diverse esigenze: la profondità della cantina deve essere tale da poter alloggiare la più alta delle teste pozzo, in configurazione di produzione/iniezione, in modo che un impianto (di perforazione e/o manutenzione) possa scorrervi sopra muovendosi su appositi binari senza richiedere lo smontaggio dell'impianto stesso e/o delle croci di produzione; la larghezza deve essere tale che vi sia sufficiente spazio per lavorare in sicurezza durante le operazioni di perforazione, di produzione e di manutenzione; la spaziatura, ovvero la distanza tra gli assi verticali dei pozzi, deve essere tale da permettere la perforazione e il completamento in sequenza, con la possibilità di operare simultaneamente su pozzi adiacenti con impianti di diversa tipologia. Per esempio, si può operare con un impianto di perforazione contemporaneamente a un impianto di manutenzione (workover) o a un'attrezzatura senza impianto (rigless). Lo sviluppo da cluster è confrontabile, con meno vincoli di spazio, allo sviluppo offshore da piattaforma, sia per quanto riguarda la vicinanza delle condotte sia per la gestione del sistema di sicurezza e la traiettoria dei pozzi, che dovranno essere deviati per raggiungere obiettivi lontani qualche chilometro in pianta dalla verticale del cluster stesso. La possibilità di concentrare i sistemi di controllo e protezione dell'area rappresenta un notevole vantaggio, in quanto consente un impatto ambientale minore.

Sistemi di sviluppo a mare

Sistemi con teste pozzo in superficie

Gli scenari offshore sono diversi a seconda della profondità dell'acqua (v. cap. 5.2). In ordine di profondità crescente i principali sistemi di sviluppo sono: *a*) *barges* o isole artificiali (meno di 10 m di acqua); *b*) monopode (piattaforma a una sola gamba) o tripode (a tre gambe) per basse profondità di acqua (35-40 m al massimo); *c*) piattaforme con strutture reticolari o a gravità, in cui in genere il numero di gambe varia in funzione sia della profondità dell'acqua (150 m al massimo) sia del peso che devono sostenere; *d*) piattaforme

con strutture in cemento armato (fino a 350 m); *e*) Tension Leg Platform (TLP), ossia piattaforme galleggianti ancorate al fondo del mare mediante tensionatori metallici (fino a 350-400 m); *f*) sistemi galleggianti (impianti semisommergibili o navi) collegati a sistemi di produzione sottomarini in varie configurazioni.

Nel caso di teste pozzo in superficie il problema si riduce a considerare tutte le interfacce di superficie, esasperando quelli che sono i vincoli di spazio e di sicurezza relativi all'esecuzione di operazioni simultanee in spazi ristretti. Gli aspetti da considerare sono: *a*) la scelta degli impianti e il loro utilizzo; *b*) le interfacce strutturali dei pozzi con le strutture di superficie (spaziatura delle teste pozzo e dei pozzi nella pianta dei vari livelli della piattaforma, in funzione della dimensione del sistema pozzo); *c*) l'installazione di *conductor pipes* (tubi di protezione ambientale che collegano la testa pozzo sottomarina con la testa pozzo sulla piattaforma) e la loro centralizzazione all'interno della struttura reticolare di sostegno della piattaforma (jacket); *d*) il progetto del sistema di tieback, ovvero il reintegro delle colonne di produzione dei pozzi, eseguito nella fase di pre-drilling (perforazione anticipata), da fondo mare (v. par. 3.7.2), e della testa pozzo di perforazione; *e*) i movimenti relativi dei pozzi rispetto alle strutture fisse (progetto del sistema di incuneamento della testa pozzo; *f*) la determinazione dei movimenti verticali della testa pozzo rispetto al tubo guida per variazioni di temperatura durante la produzione e relativi movimenti delle *flow lines* rispetto alla struttura della piattaforma); *g*) l'integrazione dei sistemi di controllo e sicurezza.

Sistemi con teste pozzo sottomarine

In questo caso, ai normali problemi di pozzo si aggiungono quelli di progetto e di installazione del sistema di produzione sottomarina, che riguardano: *a*) la scelta degli impianti (in genere galleggianti ancorati o a controllo dinamico della posizione); *b*) la discesa del completamento; *c*) la fase di apertura dei livelli (messa in comunicazione dei livelli produttivi con il pozzo); *d*) la fase di erogazione per lo spurgo; *e*) la fase di installazione della testa pozzo; *f*) la fase di installazione della/delle *flow lines*; *g*) la fase di installazione del cavo ombelicale di controllo delle funzioni della testa pozzo sottomarina; *h*) la fase di trasferimento del sistema di controllo a una stazione remota; *i*) le fasi di manutenzione del pozzo durante la sua vita produttiva effettuate con un impianto simile a quello che esegue l'installazione iniziale o con impianti appositamente dedicati allo scopo.

Progetto del completamento

Gli studi che si effettuano per realizzare il completamento del pozzo si dividono in: prefattibilità, fattibilità e studi di dettaglio. Normalmente i progetti di prefattibilità e fattibilità hanno lo scopo di fornire al management dati economici accurati sullo sviluppo per poter dare inizio al progetto di sviluppo stesso. Lo studio di dettaglio ha invece lo scopo di preparare le specifiche di acquisto di tutti i materiali e dei servizi indispensabili alla realizzazione del progetto esecutivo.

Dati necessari per il progetto di sviluppo

Vengono di seguito riassunti i dati da considerare nel preparare i documenti che definiscono i requisiti di base e gli obiettivi dello sviluppo di un giacimento di cui i pozzi sono parte integrante (*statement of requirement*). Tali dati riguardano: *a*) le caratteristiche PVT (Pressione, Volume, Temperatura) dei fluidi prodotti, ovvero le densità e viscosità (variabili in funzione di pressione e temperatura) e i relativi diagrammi di stato; *b*) i dati di giacimento, riguardanti il numero dei livelli produttivi; *c*) la sequenza di produzione programmata; *d*) i volumi di idrocarburi in posto per ciascun livello; *e*) il tipo di meccanismo di spinta (*water drive, solution-gas drive, gas-cap drive*); *f*) le portate per pozzo previste e i contributi dei singoli livelli se in produzione simultanea; *g*) la previsione dell'evoluzione della portata e delle frazioni dei fluidi prodotti; *h*) la previsione dell'andamento della pressione statica (SBHP, Static BottomHole Pressure) rispetto a quella iniziale del giacimento; *i*) la pressione minima di erogazione (cioè la pressione all'abbandono) per ciascun pozzo. Devono inoltre essere individuati, per meglio definire il profilo di perforazione: *a*) la dislocazione dei pozzi sul tetto del reservoir; *b*) i dati geologici che definiscono le caratteristiche petrofisiche e la loro distribuzione spaziale; *c*) la resistenza meccanica delle rocce attraversate; *d*) la mappa strutturale del giacimento; *e*) i contatti tra i fluidi; *f*) la profondità dei livelli produttivi e i relativi gradienti di pressione; *g*) i dati di perforazione (dai pozzi esplorativi/appraisal), che consentono di conoscere i gradienti di pressione e temperatura incontrati; *h*) le eventuali discontinuità; *i*) le sovrapressioni e i potenziali problemi.

3.7.2 Configurazione del completamento

La configurazione del completamento segue lo schema della **fig. 3** nel quale sono identificate dapprima le operazioni in riferimento all'interfaccia foro-formazione, poi quelle relative all'interfaccia tra tubing di produzione e casing di rivestimento del foro e infine il numero di livelli che devono essere messi in produzione, la sequenza di produzione e/o l'eventualità di produzione simultanea da più livelli.

Interfaccia foro-formazione

L'interfaccia foro-formazione è diversa a seconda che i pozzi siano verticali o deviati (fino a 60°-70° di

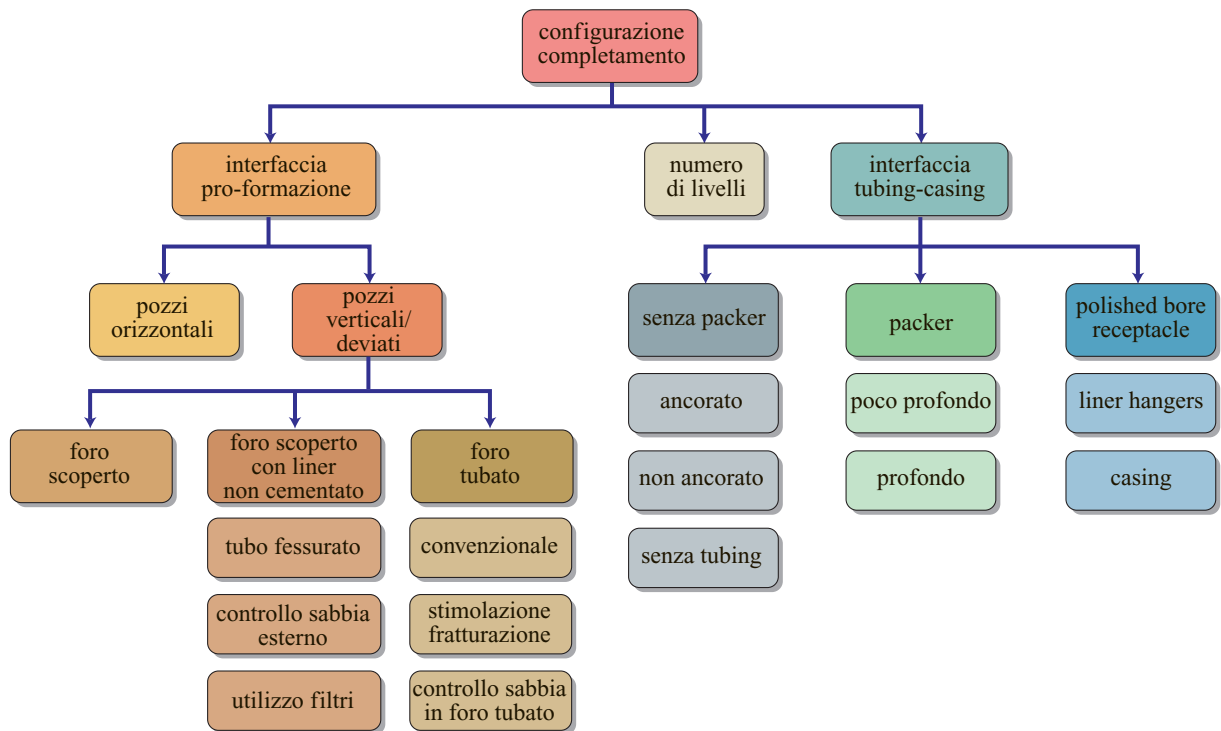



fig. 3. Configurazione del completamento.

inclinazione), oppure siano suborizzontali od orizzontali (inclinazione maggiore di 70°). I pozzi verticali hanno una configurazione telescopica delle colonne di rivestimento e utilizzano un numero maggiore di colonne per profondità maggiori a parità di diametro finale del casing di produzione; i pozzi orizzontali hanno in genere il foro che si sviluppa all'interno dello stesso reservoir.

Pozzi verticali

Nei pozzi verticali le opzioni di interfaccia possono essere distinte in tre categorie principali: foro scoperto (*open hole*), foro scoperto con liner non cementati, foro tubato (*cased hole*).

Nel caso di foro scoperto la scarpa del casing di produzione viene fissata al tetto dell'orizzonte produttivo che è perforato successivamente e lasciato in foro scoperto. Viene di solito scelta questa opzione in presenza di un unico orizzonte mineralizzato quando il reservoir è costituito da rocce dure con porosità secondaria. Il limite maggiore di questo tipo di completamento è l'impossibilità di produrre selettivamente più livelli e di escludere la presenza di fluidi indesiderati (acqua o gas).

Nel caso di foro scoperto con liner non cementati si distinguono tre possibilità:

- uso di tubi fessurati non cementati (*slotted liners*): questa scelta si attua in formazioni consolidate (carbonatiche, arenarie) che producono prevalentemente per reti di fratture o che sono caratterizzate da strati sottili, difficili da identificare con i log. Gli intervalli mineralizzati vengono perforati dopo aver calato e cementato il casing/liner di produzione al tetto del reservoir. Il completamento può prevedere un liner finestrato (tubo con fresature longitudinali) quando si temano possibili collassi del foro per instabilità meccanica della roccia al diminuire della pressione di strato;
- uso di controllo della sabbia con filtri in foro scoperto (*open hole screens*): questa opzione viene impiegata in presenza di formazioni non consolidate per gestire il trascinamento, da parte dei fluidi prodotti, di sabbia ed eventuali argille interstiziali che, accumulandosi in pozzo, ridurrebbero la produzione fino a bloccarla. Il controllo della sabbia si può effettuare o producendo la sabbia con portate al di sotto di quella critica (tollerando quindi la sua produzione in quantitativi minimi), oppure filtrandola con mezzi meccanici (filtri doppi) attorno a cui la sabbia si autocompatta durante la produzione;
- uso di controllo della sabbia con filtri in sabbia in foro scoperto (*open hole gravel pack*): questo schema si adotta quando non si vuole far muovere la sabbia in formazione. Il controllo della sabbia avviene attraverso il pompaggio in pozzo di sabbia a granulometria controllata, che funge da filtro naturale per la sabbia di formazione, abbinato all'installazione di filtri meccanici semplici (*gravel pack*). Per garantire un

adeguato volume di sabbia interposto tra formazione e filtri, di norma si esegue un allargamento del foro sotto la scarpa dell'ultima colonna.

Nel caso di foro tubato, che è il più diffuso perché permette una miglior gestione del pozzo, per quanto riguarda sia la selettività dei livelli, sia la facilità di controllo e sicurezza, è necessario: *a*) determinare il numero di intervalli da aprire alla produzione, utilizzando fucili e cariche esplosive adatti a perforare il casing di produzione e il cemento e seguendo le relative procedure, in depressione (underbalance) o sovrapressione (overbalance); *b*) scegliere fluidi di completamento adatti per minimizzare il danneggiamento e quindi valutare la necessità di stimolazioni; *c*) definire la qualità delle cementazioni attraverso l'interpretazione di grafici di pozzo specifici (log di cementazione); *d*) accertarsi sul reale isolamento dei livelli. I completamenti in foro tubato possono essere suddivisi in:

- convenzionale: tale schema di completamento viene utilizzato quando le formazioni sono stabili; la perforazione del casing va eseguita con una adeguata scelta delle cariche esplosive, ad alta penetrazione in caso di forti danneggiamenti della formazione indotti dai fluidi di perforazione ed eventualmente con l'uso di tecniche underbalance per rimuovere gli effetti del danneggiamento;
- con fratturazione della formazione: in questo caso, data la permeabilità molto bassa della formazione, la produttività viene migliorata attraverso la creazione di fratture indotte; per questo scopo viene iniettata una soluzione acida ad alta pressione nella formazione e si perfora una minima parte del livello in modo da concentrare l'effetto della pressione; sono necessarie cariche esplosive ad alta penetrazione ed è importante che la cementazione sia ottima per confinare la frattura;
- con controllo della sabbia tramite filtri in sabbia in pozzo (*cased hole gravel pack*): questo schema viene utilizzato per il controllo della produzione di sabbia in fori tubati; si utilizzano cariche esplosive in grado di aprire fori di una certa dimensione nel casing (diametro interno, Internal Diameter, ID=0,7") per favorire il passaggio della sabbia a granulometria controllata pompata in formazione. È molto efficace la tecnica di pompaggio della sabbia in regime di fratturazione (*frac-pack*).

Pozzi orizzontali

Gli schemi di completamento attuabili nei pozzi orizzontali possono essere riconducibili a quelli in pozzi verticali, ma in questo caso diversi fattori ne complicano la gestione. Normalmente i pozzi orizzontali hanno sezioni del livello produttivo molto lunghe (in quanto la traiettoria del pozzo viaggia volutamente all'interno della zona mineralizzata) e sono difficili da gestire in termini di perdite di carico sia nella fase di iniezione sia in quella di produzione. È inoltre estremamente difficile eseguire delle buone cementazioni anche in formazioni consolidate. La stabilità meccanica del foro risulta più sensibile ai carichi geostatici in caso di forti riduzioni della pressione statica di giacimento durante la vita produttiva. Gli schemi di completamento più frequenti sono quindi paragonabili a quelli utilizzati nei pozzi verticali in foro scoperto; tuttavia la lunghezza del tratto orizzontale e l'effetto della gravità complicano le procedure di installazione delle apparecchiature (si presentano, per esempio, un forte attrito sulla parte bassa del foro e una difficoltà nel trasferire il moto di rotazione al fondo) e di pompaggio della sabbia a granulometria controllata usata per il controllo della produzione di sabbia. Allo scopo sono state sviluppate tecniche specifiche di controllo della sabbia per pozzi orizzontali o filtri meccanici espandibili *in situ*, per evitare la necessità di pompaggio di fluidi e di trasporto di solidi.

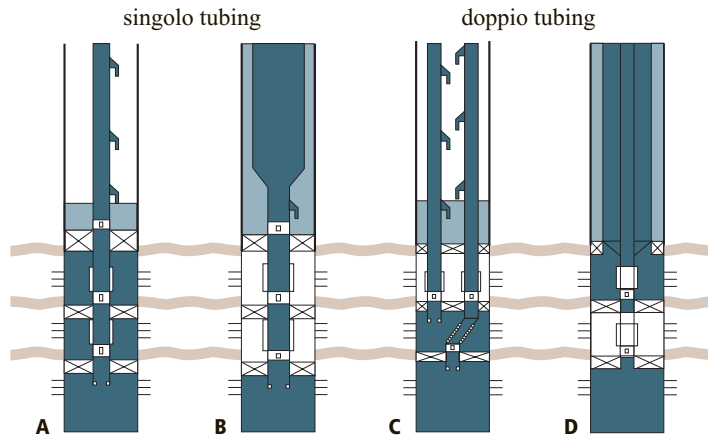
Presenza di più livelli produttivi

La determinazione del numero di livelli da completare si pone come esigenza nei pozzi verticali che attraversano reservoir costituiti da più livelli produttivi o che presentano caratteristiche petrofisiche o fluidi di strato diversi. Nei pozzi orizzontali si verificano configurazioni simili quando nel reservoir multistrato (*multilayer*) si sono utilizzate traiettorie del pozzo a scalini. La configurazione di tipo multilayer in un pozzo orizzontale è molto rara ed è richiesta quando si vuole dividere il tratto orizzontale in diverse sezioni, gestibili poi più o meno singolarmente con valvole controllate dalla superficie sia in fase di produzione (per garantire un drenaggio ottimale del giacimento), sia in fase di iniezione (per garantire la stimolazione e/o l'iniettività in caso di pozzi di iniezione d'acqua).

I tipi di completamenti multilivello sono elencati di seguito.

Completamenti per produzione simultanea. In questo caso più livelli produttivi vengono aperti contemporaneamente miscelando la produzione. Sono completamenti molto semplici e vengono impiegati nel caso in cui tutti i livelli abbiano la stessa pressione e simili indici di produttività e contengano idrocarburi simili, altrimenti i livelli più permeabili tenderebbero a erogare meglio degli altri e, talvolta, potrebbero verificarsi travasi da un livello all'altro (quando il pozzo viene chiuso e le pressioni al fondo tendono a bilanciarsi).

Completamenti per produzione sequenziale. La sequenzialità della messa in produzione dei livelli si ottiene o attraverso interventi sul pozzo, mediante l'apertura delle valvole di livello (*sliding sleeves*), oppure attraverso ricompletamenti, cioè aprendo alla produzione prima un livello (generalmente quello più profondo) poi estraendo la batteria di produzione e quindi ricompletando il pozzo in un livello superiore.

fig. 4. Completamenti con produzione segregata: A, produzione iniziale simultanea; B, produzione sequenziale o alternata; C, tubing paralleli; D, tubing concentrici.

Completamenti singoli con produzione segregata. In questo caso si utilizza un solo tubing di produzione ma i livelli vengono mantenuti separati da packer. Quando già si presume che i livelli inferiori verranno invasi dall'acqua prima degli altri e se ne prevede in fase di progetto l'esclusione, si può stabilire una produzione simultanea iniziale e successivamente segregata, a mezzo di *sliding sleeves* o tappi nel tubing (**fig. 4 A**); oppure una produzione sequenziale dal basso verso l'alto o alternata aprendo singolarmente ciascun livello (**fig. 4 B**). Talvolta si può decidere di aprire alla produzione prima i livelli migliori fino a rendere le condizioni compatibili con quelle degli altri livelli (depletandoli), facendoli poi produrre tutti insieme.

Completamenti multipli con produzione segregata. In questo caso i livelli sono fra loro separati da packer, come nel caso precedente, ma vengono utilizzati due o più tubing di produzione per poter realizzare una produzione contemporanea ma segregata da più livelli. Si possono utilizzare tubing paralleli (**fig. 4 C**) o tubing concentrici (**fig. 4 D**). Questi schemi di completamento si scelgono in genere quando non si vogliono o non si devono miscelare i flussi delle singole batterie di tubing.

Gli schemi delle figg. 4 A e 4 B consentono sia la produzione simultanea (mista), sia la produzione segregata di ciascun singolo livello ma non contemporanea; permettono inoltre di segregare quei livelli che dovessero produrre acqua o gas in volumi indesiderati. Questi tipi di completamento possono anche essere utilizzati in modo 'creativo', per esempio installando dei regolatori di flusso o sfruttando eventuali livelli a gas per aiutare il sollevamento nei livelli a olio. Gli schemi mostrati nelle figg. 4 C e 4 D vengono utilizzati soprattutto nei giacimenti offshore dove la produzione da un'unica string risulterebbe antieconomica, in quanto richiederebbe un numero di pozzi più elevato.

Interfaccia tubing-casing

L'interfaccia tubing-casing, tranne nei completamenti costituiti dal solo tubing (packerless), che sono sempre meno frequenti per la scarsa sicurezza che offrono, è caratterizzata dal sistema packer. Tale sistema fornisce un ancoraggio meccanico del tubing alla parete del casing e una tenuta idraulica per separare fra loro i fluidi sopra e sotto il packer. Il packer è sostanzialmente costituito da cunei e controcunei (con durezza superficiale elevata) che si ancorano meccanicamente sulla parete del casing di produzione incidendolo. Nel movimento relativo tra i componenti durante la messa in presa l'elemento di tenuta elastomerico viene compresso ed espanso contro il casing, isolando la zona sotto il packer, contenente idrocarburi, dalla zona sopra il packer, contenente il *packer fluid* (**fig. 5**). A seconda delle condizioni di lavoro si possono avere svariati tipi di packer:

- packer permanenti (*retainer*), sono usati in ambienti ostili cioè in presenza di alte pressioni, alte temperature e ambienti corrosivi, per completamenti di

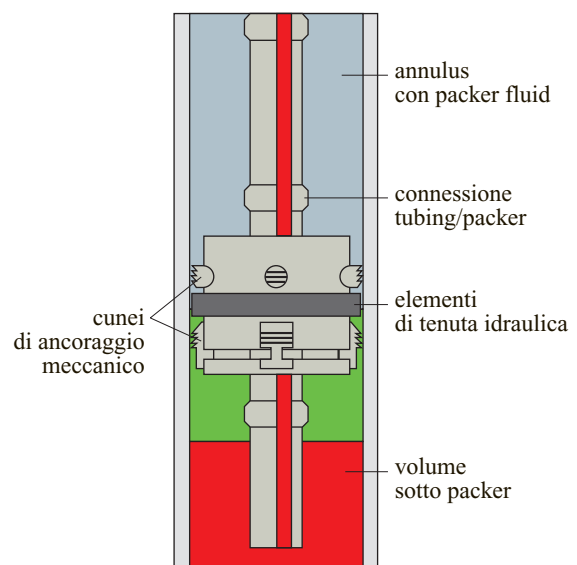
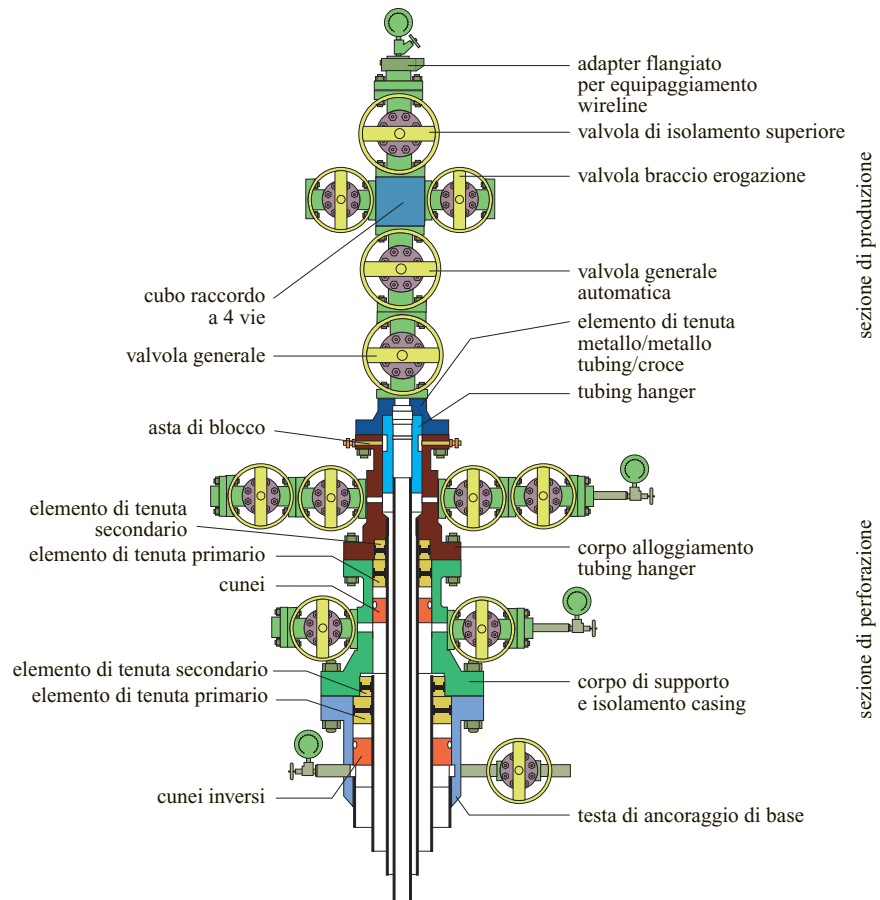



fig. 5. Il sistema packer.

fig. 6. Testa pozzo composita.

lunga durata e in ricompletamenti pianificati al di sopra della quota del packer, dove possono essere utilizzati come tappi per separare le zone inferiori;
- packer recuperabili (retrievable), sono generalmente utilizzati in ambienti relativamente poco ostili; vengono impiegati in completamenti di breve durata, in completamenti multilayer per separare i vari livelli e in ricompletamenti pianificati che richiedono accesso completo nel casing di produzione sottostante;
- packer permanenti recuperabili (permanent-retrievable), sono un ibrido delle configurazioni precedenti che, con l'evoluzione della tecnologia, tende a sostituire i packer permanenti in applicazioni particolarmente complesse, soprattutto quando vengono impiegati acciai speciali (che richiederebbero tempi lunghi di fresaggio qualora fossero stati utilizzati packer permanenti).

Interfaccia tubing-testa pozzo

Pozzi a terra o su piattaforma

La testa pozzo di perforazione sostiene e trasferisce al terreno, attraverso i casing superficiali, i carichi che gravano sul pozzo. Invece, la parte di testa pozzo di produzione (*tubing spool*) sostiene il tubing attraverso il *tubing hanger* e separa in superficie il flusso nel tubing dall'annulus (spazio tra tubing e casing) della colonna di produzione. La testa pozzo può essere di tipo composito (**fig. 6**) con flange (si tratta della soluzione più economica ma con ingombri superiori), di solito usata per installazioni a terra, o di tipo compatto, tipica per piattaforme o cluster. La costruzione e i tipi di acciai utilizzati sono regolati dalle norme API (American Petroleum Institute) 6A (API, 2004). Il tubing spool sostiene la croce di produzione (christmas tree) che ha lo scopo di evitare la fuoriuscita dei fluidi in ambiente e di controllarne il flusso. La croce può a sua volta essere composita, formata da singole valvole flangiate, o integrale (**fig. 7**), con un solo o una serie di monoblocchi. La testa pozzo convenzionale (v. ancora fig. 6) può essere a croce od orizzontale; deve garantire la chiusura del pozzo in sicurezza in tutte le fasi della vita produttiva e l'accesso in sicurezza al pozzo vivo per interventi attraverso il tubing anche durante l'erogazione, per esempio nel caso di installazione di strumenti di fondo per la misurazione dei dati.

Pozzi sottomarini

Nei pozzi sottomarini la testa pozzo e la croce di produzione sono collocate sul fondo del mare. La testa pozzo durante l'installazione è collegata all'impianto tramite il

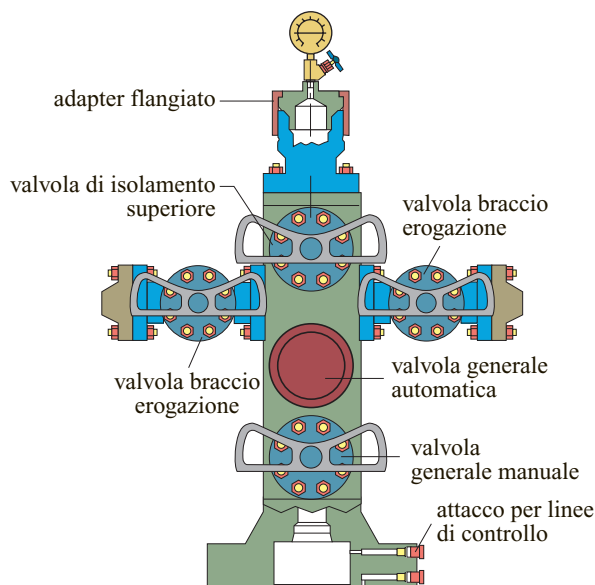
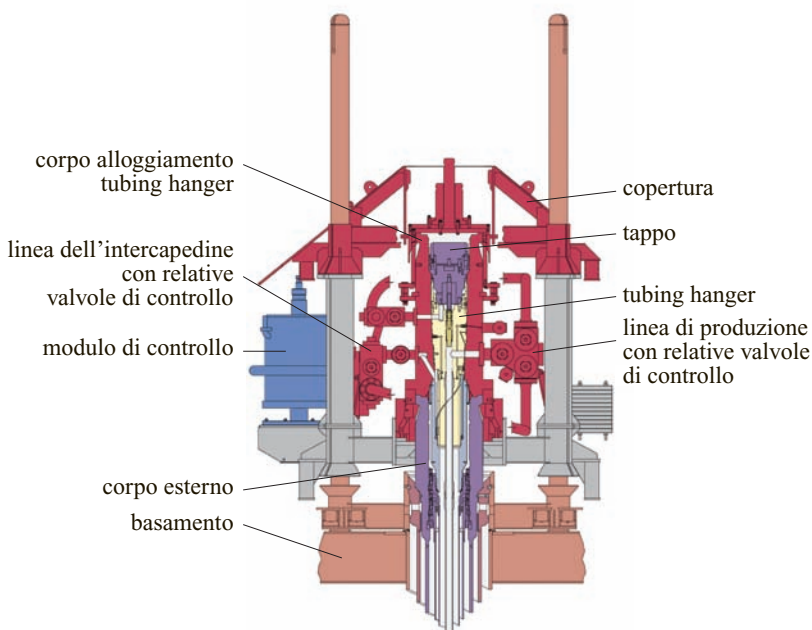



fig. 7. Croce di produzione integrale.

BOP (Blow Out Preventer) stack sottomarino (i BOP sono riuniti in gruppo stack per facilitarne la messa in opera), e a un tubo di collegamento (riser) con l'impianto attraverso il sistema di tensionamento e di compensazione del moto ondoso. In funzione della profondità dell'acqua, i BOP possono avere cavi guida (*guide line*; **fig. 8**) collegati all'impianto tramite il telaio di guida posizionato al fondo (guide base), oppure possono esserne privi e utilizzare, durante la discesa e la localizzazione della testa pozzo, transponder acustici e videolocalizzatori (ROV, Remote Operated Vehicle). La testa pozzo di perforazione, la cui discesa avviene in un'unica soluzione all'inizio della perforazione del pozzo, è del tipo monoblocco a diametro interno costante. I corpi di supporto dei casing (casing hangers) sono posizionati uno sull'altro o annidati uno all'interno dell'altro. Un alloggiamento apposito è dedicato al tubing hanger. Per ulteriori dettagli, v. cap. 3.7.

Sistemi di tie-back offshore con testa pozzo su piattaforma. Fase di pre-drilling

I pozzi esplorativi perforati con impianto jack-up, ove i BOP sono sull'impianto in superficie e sono collegati al pozzo attraverso un tubo (*marine riser*), prevedono che i casing terminino in una apposita testa pozzo di perforazione posta a fondo mare. Terminata la fase di perforazione e test del pozzo, lo stesso viene 'sospeso minerariamente' e chiuso a fondo mare. In caso di ripresa successiva del pozzo è necessario reintegrare fino in superficie le colonne necessarie – almeno la colonna di produzione e il tubo di protezione dagli agenti meteomarini (conductor pipe) – e la testa pozzo di reintegro, completa di croce di produzione, viene posizionata sulla struttura di produzione (monopode o piattaforma); tale processo di reintegro viene chiamato *tie-back*. Nello sviluppo dei giacimenti da piattaforma tale sistema è comunemente adottato quando vengono perforati i pozzi anticipatamente (pre-drilled) con impianti semisommergibili o a gambe estensibili, prima che jacket e piattaforma, pur munita di relativo impianto di perforazione, siano disponibili. Tale processo risulta più economico, perché consente di perforare i pozzi di sviluppo contemporaneamente alla costruzione delle strutture di produzione e quindi permette la messa in produzione del campo in modo più rapido rispetto a uno sviluppo sequenziale, che prevede prima la costruzione della piattaforma e successivamente la perforazione dei pozzi. Per il pre-drilling,

fig. 8. Testa pozzo e croce sottomarina, sistema con linee guida (per cortesia Cooper Cameron Corporation, Cameron Division).

l'impianto di perforazione si posiziona sulla verticale di una struttura reticolare di supporto fissata al fondo (template), che è un alloggiamento a protezione di una serie di teste pozzo, assimilabile a un cluster a terra. I pozzi vengono perforati in serie a fasi (stesso diametro di casing su tutti i pozzi), in modo da minimizzare i problemi logistici e ottimizzare quindi i tempi di esecuzione. La perforazione di ogni pozzo viene sospesa con l'ultimo casing cementato al tetto del reservoir. Per far questo i BOP vengono spostati da un pozzo all'altro sulla template; quindi i pozzi sono lasciati temporaneamente 'sospesi' a fondo mare. Una volta installati il jacket e la piattaforma, ciascun pozzo viene reintegrato fino alla superficie per mezzo del conductor pipe, per la protezione ambientale del pozzo, e del casing di produzione, per fare da sostegno alla testa pozzo che verrà installata sulla piattaforma. La fase di apertura degli intervalli produttivi e la relativa messa in produzione vengono eseguite con l'impianto costruito per la piattaforma.

Criteri di progettazione della testa pozzo

Le caratteristiche di una testa pozzo vengono definite in base alla classe di pressione (rating), alla specifica di prodotto (PSL, Product Specification Level), cioè al tipo di acciaio usato e alla classe di temperatura (TC, Temperature Class), secondo la normativa 6A dell'API e ISO 10423:2003 (ISO, 2003).

Classe di pressione. La pressione di esercizio (WP, Working Pressure) viene definita come la massima pressione cui il singolo elemento, in questo caso la testa pozzo, può essere soggetto durante la vita produttiva. Esistono sei classi di pressione operativa per le teste pozzo definite in modo convenzionale dall'API: *a*) la prima per operare fino a 2.000 psi (13,8 MPa); *b*) la seconda per operare fino a 3.000 psi (20,7 MPa); *c*) la terza per operare fino a 5.000 psi (34,5 MPa); *d*) la quarta per operare fino a 10.000 psi (69 MPa); *e*) la quinta per operare fino a 15.000 psi (103,5 MPa); *f*) la sesta per operare fino a 20.000 psi (138 MPa). L'aumento di classe si riflette in un aumento di costo, per questo la determinazione del rating adeguato riveste grande importanza. In mancanza di misure delle pressioni massime a testa pozzo, si assume come pressione di esercizio la pressione statica a fondo pozzo (SBHP, Static Bottom Hole Pressure), si pone cioè: WP=SBHP. Questo approccio è evidentemente cautelativo e porta a sovradimensionamenti del sistema, critici quando ci si avvicina ai limiti tecnologici di costruzione (oggi intorno a 20.000 psi, cioè a 138 MPa), e di forte impatto sui costi. È opportuno quindi eseguire misure delle pressioni di testa durante i test sui pozzi esplorativi e porre $WP=STHP_{max} \cdot SF$, dove $STHP_{max}$ è la pressione statica massima di testa pozzo (STHP, Static Tubing Head Pressure) misurata e SF (Safety Factor) il coefficiente di sicurezza, scelto in base al margine di incertezza sulle misure, definito dalla compagnia (usualmente: SF=1,1 per pozzi a gas; SF=1,3 per pozzi a olio). Questo criterio prende in considerazione la pressione statica di testa pozzo, misurata durante un test dopo una chiusura del pozzo di una certa durata, che è equivalente alla pressione statica di fondo pozzo diminuita della pressione idrostatica generata dalla colonna di fluidi contenuti nel tubing (P_{idr}) e cioè: $STHP=SBHP-P_{idr}$. Se il fluido contenuto nel tubing è un gas secco, quindi non soggetto a ulteriori cambiamenti di fase durante il periodo di misura (tipicamente 48 ore), si può assumere un valore del coefficiente di sicurezza (1,1) inferiore a quello che si assume nel caso di olio (1,3). L'olio infatti, che in pozzo libera gas e quindi passa normalmente a uno stato bifase, durante la chiusura del pozzo tende a segregarsi nel tubing (con le parti pesanti al fondo e le parti leggere in testa). Poiché la dinamica di questo fenomeno può non essere conclusa al momento della misura, le pressioni misurate possono essere inferiori a quelle reali; per questo motivo si preferisce assumere un SF più alto per la determinazione del rating e un valore medio stimato di densità del fluido bifase nel tubing.

Specifica di prodotto. È costituita da un range di valori (da 1 a 4) che definisce l'insieme dei controlli di qualità cui i materiali devono essere sottoposti durante progettazione, costruzione e test; il valore massimo è quello che si applica per le condizioni di installazione più severe. La specifica di prodotto (PSL, Product Specification Level) dell'equipaggiamento viene stabilita in base a un processo logico che valuta il livello di pressione di esercizio previsto e il contenuto eventuale di idrogeno solforato (H_2S), composto altamente corrosivo per gli acciai e letale per le persone; nel caso in cui sia presente H_2S, il PSL valuta anche le condizioni ambientali in termini di vicinanza a strutture civili e l'applicabilità della specifica NACE (National Association of Corrosion Engineering) per la selezione dei materiali (standard MR 01-75; NACE, 2001). Lo scopo di questa valutazione di ambiente è quello di indicare al fabbricante criteri di progetto e costruzione (il PSL) adeguati alle diverse installazioni, per le reali condizioni di esercizio in base a una valutazione di rischio.

Classe di temperatura. Definisce i limiti di applicabilità all'interno di una delle classi a cui corrisponde poi la scelta dei tipi di acciaio. È frequente che una testa pozzo debba soddisfare più classi di temperatura simultaneamente e quindi la scelta dei relativi materiali deve essere molto oculata (per esempio in condizioni subartiche con variazioni di temperature da −40 °C a 140 °C).

3.7.3 Fluidi presenti in pozzo

Fluido di completamento

È il fluido presente in pozzo durante l'installazione o la rimozione del completamento. Un buon fluido di completamento deve avere una densità tale da assicurare

pozzo in completamento
pozzo in produzione
pozzo dopo controllo fluidi prima dell'installazione BOP

A BOP
B testa pozzo
C tappo nel tubing hanger
1 valvola
2 valvola di sicurezza
3 tubing
4 casing
5 cemento
6 packer fluid
7 fluido di completamento
8 packer

barriera statica
annulus 1(B)+4+5+6
tubing A+4+5+6

barriera dinamica
A+4+5+7

barriera statica
B+3(2)+8(6)+4+5

barriera statica
C+3(2)+8(6)+4+5

fig. 9. Barriere di sicurezza.

una pressione idrostatica superiore (di almeno 300 psi) a quella della formazione, contenere una quantità minima di solidi di appesantimento e, nel caso contenga solidi, generare un filtrato tale da non danneggiare i livelli mineralizzati. Deve inoltre avere una viscosità sufficiente a garantire la capacità di trascinamento. Si utilizzano raramente fanghi di perforazione a base di olio e, più comunemente, soluzioni saline (*brine*), pesanti o schiume. Per maggiori approfondimenti, v. cap. 3.5.

Fluido di riempimento dell'annulus (packer fluid)

È il fluido statico presente nell'annulus tra tubing e casing di produzione durante la vita del completamento. Può essere sia lo stesso fluido di completamento, sia un fluido appropriato, che deve garantire il mantenimento nel tempo della densità per bilanciare la pressione statica di giacimento a fondo pozzo (*kill fluid*), ovvero che deve, nel caso di perdita, rottura o rilascio della barriera costituita dal packer e dal tubing, essere in grado di colmatare il pozzo. In pozzi ad alta pressione e alta temperatura, ove i criteri di dimensionamento di tubing e casing sono tali per cui si è vicini al limite di accettabilità dei coefficienti di sicurezza, può essere raccomandabile avere un fluido non colmatante (a peso). In tali pozzi infatti l'elevato carico idrostatico di un fluido con le caratteristiche di densità definite sopra (cioè con un gradiente di pressione maggiore di 1,8-2 bar/10 m), unito all'accumulo di alta pressione alla testa dell'annulus di produzione, causato da una possibile perdita del tubing, potrebbe provocare a fondo pozzo lo squarciamento del casing o il collasso del tubing, con conseguenze più critiche di quelle che si vogliono fronteggiare con la contropressione dovuta al *packer fluid*. Quest'ultimo non è comunque mai da considerarsi una barriera di sicurezza.

3.7.4 Influenza della sicurezza sullo schema di completamento

Qualunque sia il tipo di completamento da progettare, esistono dei requisiti minimi che vanno rispettati per garantire la sicurezza dell'installazione nei confronti dell'ambiente circostante e la sicurezza del personale che opera direttamente sul pozzo durante le operazioni di installazione, produzione e manutenzione, nonché per assicurare l'incolumità di cose e persone che si trovano nelle vicinanze. Nelle diverse fasi sono presenti misure di sicurezza attive e passive. Per misure di sicurezza attive si intendono quelle gestite o gestibili durante l'operazione (barriera dinamica); per misure di sicurezza passive quelle che devono garantire il contenimento dei fluidi a prescindere da interventi esterni (barriera statica; **fig. 9**). Il criterio normalmente accettato è quello di prevedere due barriere indipendenti, testabili separatamente, per avere un progetto sicuro.

Barriera statica (primaria)

La barriera statica è un elemento in grado di contenere il fluido e di isolarlo dall'ambiente circostante senza la necessità di un intervento esterno. L'attivazione della barriera può avvenire tramite la chiusura della valvola di sicurezza di fondo (*fail safe*) qualora, rimosso accidentalmente o volutamente (*fail*) l'elemento di controllo (la

pressione idraulica), la barriera assuma la posizione di chiusura (*safe*).

La barriera è tale solo se agisce nella direzione del flusso che si vuole ostruire. Per esempio il tubing da solo non costituisce una barriera ma lo diventa quando è collegato a un packer di fondo e se alla sua estremità vengono installate valvole di chiusura (tappi wireline, valvole *christmas tree*). Essa può essere testata sia in pressione sia in depressione. La *downhole safety valve*, inserita nel tubing, non viene normalmente considerata una barriera, in quanto opera come sicurezza in un solo senso, mentre nell'altro senso consente il passaggio di fluido che eventualmente viene pompato in pozzo. Essa è tuttavia una sicurezza supplementare di emergenza imposta dalla politica di sicurezza della compagnia, in quanto agisce come risorsa di emergenza in caso di perdita accidentale della testa pozzo e quindi di possibile fuga del fluido di strato nell'ambiente esterno. Nel presupposto delle due barriere indipendenti non viene quindi considerata.

Barriera dinamica (secondaria)

La barriera dinamica è un elemento in grado di contenere il fluido e di isolarlo dall'ambiente circostante mediante il suo utilizzo in ambiente controllato; non è una barriera classica in quanto non le si può applicare il concetto di aperto/chiuso ed è difficile testarne l'efficacia. Per esempio il fluido di completamento, più denso, è una barriera 'dinamica' in quanto serve a contenere il fluido di giacimento grazie alla differenza di pressione che la diversa densità dei fluidi genera. In un intervallo aperto alla produzione garantisce la tenuta solo quando i due fluidi sono in equilibrio statico; in caso contrario, quando cioè la formazione assorbe il fluido di completamento, l'equilibrio diventa instabile e il pozzo può cominciare a erogare, se non controllato, pompando nuovo fluido a peso in pozzo. Questo perché in seguito all'assorbimento il livello nel tubing si abbassa e, se non compensato, causa a sua volta una riduzione di pressione sulla formazione e quindi può consentire l'ingresso di idrocarburi in pozzo. Il fluido di completamento può essere considerato una barriera dinamica in quanto, per brevi periodi e sotto stretto controllo e osservazione, se ne possono sfruttare gli effetti durante le operazioni di sostituzione del tubing, in presenza della barriera statica fornita dal BOP. Il *packer fluid* invece, una volta installato, rimane statico durante la vita produttiva del pozzo fino alla prima manutenzione; così non può essere considerato una barriera perché, anche se ha densità tale da essere in grado di controllare il pozzo, nel tempo può subire un degrado delle proprie caratteristiche reologiche e quindi la sua densità può venire alterata.

Scelta dei sistemi di sicurezza

Fatte salve tutte le considerazioni precedenti sulle definizioni di barriera, la configurazione di 'sicurezza' di cui si vuole sia equipaggiato un pozzo dipende dalle scelte del paese in cui si opera e della compagnia che lo gestisce e quindi non è assolutamente generalizzabile. Per esempio nelle **tabb. 1** e **2** vengono riferiti alcuni 'criteri minimi' cui il progettista si deve attenere qualunque sia l'area geografica del mondo in cui si opera. Questi criteri minimi impongono l'uso di valvole di sicurezza di fondo pozzo in modo da fornire una barriera di emergenza in caso di erogazione incontrollata del pozzo. Tali valvole devono essere del tipo *fail safe*, comandate dalla superficie, normalmente installate nei tubing di produ-

tab. 1. Selezione delle valvole di sicurezza: applicazioni

Tipi di valvole	Applicazioni
Valvola con meccanismo di chiusura a ciabatta recuperabile installata nel tubing	Pozzi in piattaforme offshore Pozzi sottomarini Pozzi in presenza di H_2S o CO_2 Pozzi con temperatura di superficie in erogazione maggiore di 130 °C
Valvola a ciabatta recuperabile controllata dalla superficie installata con sistema wireline (WRSV, Wireline Retrievable Surface controlled flapper Valve)	Come valvola inserita nel tubing per il sistema di valvole SCSSV recuperabili
Storm chokes (valvole di sicurezza non controllate dalla superficie)	Come alternativa alla WRSV, quando c'è un malfunzionamento nella linea di controllo; installata nel nipplo sottostante, con wireline
Sistema di sicurezza anulare	Pozzi in *gas lift* Pozzi con ESP con scarico di gas Pozzi con pompe a getto (sotto le pompe)
Valvole di iniezione recuperabili installate con sistema wireline	Tutti i pozzi chiusi

tab. 2. Criteri di selezione delle valvole di sicurezza

Tipi di pozzi	Criteri
Produzione di olio	Tutti i nuovi sviluppi offshore Tutti i pozzi a terra in erogazione spontanea Tutti i pozzi da ricompletare Tutti i pozzi isolati
Produzione di gas	Tutti i nuovi sviluppi offshore Tutti i pozzi da ricompletare
Stoccaggio di gas	Tutti i pozzi
Iniezione di gas	Tutti i pozzi
Iniezione di acqua	Tutti i pozzi
Sollevamento artificiale	Tutti i pozzi in *gas lift*, annulus del tubing Pozzi ESP al tubing, anche annulus in caso di evacuazione gas
H_2S nei fluidi prodotti	Tutti i pozzi

zione e devono avere la stessa classe di pressione definita per tubing e croce di produzione.

3.7.5 Selezione dei materiali

Note le caratteristiche di corrosività dei fluidi, è necessario procedere alla selezione dei tipi di acciai. È fondamentale iniziare questa attività con largo anticipo perché i test di controllo sui materiali esistenti o i test di qualifica di nuovi materiali, qualora necessari, richiedono tempi molto lunghi. La selezione dei materiali è fondamentale per la vita del pozzo perché possono essere presenti, oltre agli idrocarburi, H_2S e/o CO_2, cloruri (Cl^-), ossigeno (O_2), flora batterica aerobica e/o anaerobica. Quindi tubing, liner e croce di produzione, nonché il casing di produzione e la testa pozzo, devono essere resistenti al fenomeno corrosivo. Un'oculata scelta degli acciai deve tenere conto della durata prevista per il completamento, che vengano effettuati o meno workover durante tutta la vita produttiva, e dei costi di investimento e operativi connessi a tale scelta.

Metodi per ovviare alla corrosione in pozzo

I metodi di controllo della corrosione possono includere una o più delle seguenti opzioni a seconda dell'incidenza sul costo che il progetto può sopportare e delle strategie di sviluppo utilizzate: *a*) realizzazione del progetto prevedendo metalli con sovraspessore e pianificando gli interventi di sostituzione; *b*) scelta di acciai appropriati resistenti alla corrosione; *c*) riduzione delle tensioni; *d*) eliminazione delle piegature a corto raggio (*sharp bends*); *e*) eliminazione dei carichi impulsivi e/o delle vibrazioni; *f*) inibizione chimica mediante l'uso di sequestranti (scavengers) di O_2 e/o H_2S, il controllo del pH e l'uso di inibitori; *g*) applicazione di rivestimenti interni; *h*) utilizzo di tubing in acciaio al carbonio con rivestimenti interni e/o inserti non metallici.

La strategia di utilizzare metalli in sovraspessore si applica dove esistono condizioni di corrosione generalizzata negli acciai al carbonio, ovvero si selezionano tubing di spessore maggiorato; si prevede quindi la sostituzione del tubing a intervalli di tempo noti, per esempio quando si presume che dopo un certo periodo sarà necessario intervenire sul pozzo per problemi di giacimento. Le opzioni *c*, *d* ed *e* hanno lo scopo di eliminare lo stress in situazioni di SSC (Sulphide Stress Cracking). Esse sono legate alla configurazione e non sono sempre attuabili; possono comunque portare ad adottare sezioni miste ovvero sezioni di tubing in acciaio nobile (CRA, Corrosion Resistant Alloys) nelle zone più sollecitate e acciai al carbonio limitatamente alle zone meno sollecitate. La loro applicazione richiede un'adeguata valutazione degli stati di stress lungo il tubing. L'inibizione chimica con sequestranti è tipica di processi limitati nel tempo, per esempio durante la perforazione, oppure si applica ai fluidi in condizioni statiche, per esempio i *packer fluids*, onde evitare che nel tempo possano causare danni dovuti all'azione dell'ossigeno o della flora batterica. Per i fluidi di produzione/iniezione invece si fa uso di inibitori di corrosione, sostanze normalmente a base di ammina (v. cap. 5.4) che limitano o rallentano la corrosione, rivestendo con un sottile film la parete del tubing; in genere essi sono un complemento all'utilizzo del sovraspessore. Gli inibitori sono normalmente aggiunti in piccole quantità (ppm) nei fluidi acidi prodotti, e in diversa concentrazione in tutti i fluidi iniettati. Ci sono vari metodi d'uso degli inibitori nei pozzi produttori: a cuscini (*batch treatment*), iniettati in formazione (*squeeze treatment*), o lasciati a fondo pozzo in modo che vengano nel tempo trascinati dal fluido prodotto, oppure con iniezione continua. In quest'ultimo caso per il loro trasporto al fondo si richiede l'installazione di tubi di piccolo diametro (*chemical injection lines*) agganciati al tubing di produzione. L'iniezione degli inibitori deve sempre essere abbinata a un sistema di rilevamento della corrosione in superficie per valutarne l'efficacia durante la vita produttiva del pozzo, per esempio mediante provini con perdita di peso. Il costo specifico degli inibitori e il loro costo di gestione vanno attentamente valutati in sede di progetto, in quanto nel lungo termine possono essere comparabili con scelte apparentemente più costose quali l'utilizzo di acciai nobili. I rivestimenti interni consistono nel foderare le pareti interne del tubing di produzione con resine bicomponente epossidiche polimerizzate a caldo. A tale riguardo esistono resine con resistenza agli aggressivi chimici di pozzo e alle alte temperature (130 °C) che offrono una adeguata

protezione alla corrosione a patto di non eseguire troppe manovre con il cavo (wireline) o con il *coiled tubing* (v. oltre) nei pozzi. Tali manovre infatti, danneggiando la superficie delle pareti per sfregamento, scoprono zone metalliche soggette poi ad attacco corrosivo preferenziale. Le resine impiegate sono sensibili alla permeazione da gas e in caso di decompressioni estremamente violente possono rigonfiarsi e perdere di adesione, per cui le applicazioni vanno valutate con cura. Esse hanno un costo superiore di un 20% rispetto agli acciai al carbonio e forniscono una riduzione dei coefficienti di attrito al flusso. Richiedono connessioni speciali (CB ring, Corrosion Barrier ring) per isolarne le tenute metalliche ed evitarne il danneggiamento durante il montaggio. I tubing con inserti non metallici sono fabbricati con materiali tubolari in acciaio al carbonio, con inserimento interno di guaine di materiali compositi (fibra di vetro) che svolgono la stessa funzione dei rivestimenti interni descritti sopra, riducendo però il diametro interno di almeno 5 mm contro i pochi decimi di un *coating*. Sono state individuate diverse composizioni e tipi di riempimento tra tubing e inserto di fibra (cemento, resine) con varie applicazioni sia in pozzi di iniezione di acqua sia in pozzi produttori di gas. Per le resine arammidiche resistenti ad alte temperature il costo è paragonabile a quello degli acciai martensitici.

Materiali tubolari

I materiali tubolari per i pozzi sono collettivamente indicati come OCTG (Oil Country Tubular Goods) e sono così classificati dalla normativa API sulla base: del diametro esterno (OD, Outside Diameter) del tubing (OD 1,05"-4,5") e del casing (OD>4,5"); del range di lunghezza di ciascun elemento, ovvero tubing di range 1 (20-24 ft), di range 2 (24-32 ft) e di range 3 (32-48 ft) e casing di range 1 (16-25 ft), di range 2 (25-34 ft) e di range 3 (34-48 ft); del peso lineare (lb/ft o kg/m) per il quale, fissato il diametro esterno, vengono caratterizzati sia lo spessore sia il diametro interno effettivo del tubo (diametro da usare per i calcoli fluidodinamici). Inoltre bisogna considerare il drift, una misura convenzionale che definisce il diametro massimo di qualsiasi attrezzo per evitare di rimanere incastrato all'interno del tubo nel quale viene fatto scendere. OD-connessione è il diametro esterno del manicotto o della ricalcatura dell'estremità filettata del tubo, ovvero il diametro massimo del tubo. Il grado infine indica le caratteristiche dell'acciaio.

Le connessioni premium (*premium connections* o *gas tight connections*, a tenuta di gas) sono le più usate per i tubing di produzione. Si raccomanda che tali connessioni siano impiegate anche per casing e liner di produzione, specialmente quando l'annulus è usato per sollevamento artificiale tipo *gas lift* o quando in esso si ha un fluido (*packer fluid*) di gradiente inferiore a quello di giacimento (underbalance). Sono impiegate anche connessioni manicottate e integrali. La differenza sostanziale tra connessioni ricalcate o integrali e manicottate consiste nel fatto che queste ultime richiedono il taglio di un filetto in più per ogni tubo e quindi introducono un possibile punto di perdita addizionale. Per questo motivo nei test dei pozzi esplorativi si preferisce usare connessioni ricalcate. Rimane il fatto che le connessioni ricalcate hanno un utilizzo limitato nel tempo per cui, se ripetutamente utilizzate e sottoposte a controlli, hanno la possibilità di un numero limitato di ripristini mediante rifilettatura, a causa dell'esaurimento della parte ricalcata. Nei tubing in acciai resistenti alla corrosione non si possono usare connessioni ricalcate, in quanto tali acciai (trafilati a freddo) perderebbero le caratteristiche meccaniche nella zona di ricalcatura (che richiede una forgiatura a caldo e un successivo trattamento termico).

Elementi di tenuta

Sono normalmente costituiti da elastomeri (elementi aventi alte proprietà elastiche) per la tenuta a gas e da non elastomeri per il contenimento antiestrusione. Gli elastomeri che si usano negli elementi di tenuta vengono distinti nelle seguenti configurazioni a seconda della funzione che devono espletare: gli *O-rings* sono progettati per sopportare la pressione in condizioni statiche e possono inoltre contenere variazioni di pressione per un limitato numero di cicli; essi tendono comunque a essere estrusi dalle cave di alloggiamento per cui necessitano di un supporto rigido. Sono utilizzati in genere come tenute interne dell'attrezzatura di completamento in modo statico o in modo che subiscano un solo ciclo (sistemi di equalizzazione di pressione). I *T-seals/moulded seals* sono progettati per tenute dinamiche e hanno durezze più alte degli *O-rings*; lavorano con interferenze superiori e possono inglobare durante lo stampaggio a caldo elementi di irrigidimento metallico antiestrusione. Come *T-seals* sono spesso utilizzati nelle tenute dei *tubing hangers*; come *moulded seals* sono utilizzati nei pacchi di tenuta dinamica all'interno dei corpi di tenuta di prolungamento del packer (SBE, Seal Bore Extensions, o PBR, Polished Bore Receptacles). Si utilizzano i PBR se sono previste ampie escursioni di allungamento del tubing. I *V-packings* sono ottenuti per stampaggio a caldo e usati per elementi di tenuta che vanno a espletare il loro compito all'interno di corpi di tenuta del packer (*packer seal bore*). I *V-packings* sopportano salti di pressione agenti all'intradosso della V, mentre nell'altro senso collassano. Il pacchetto di tenuta è quindi costituito da due pacchetti di singoli elementi a V contrapposti. Questa caratteristica li rende idonei a sopportare le pressioni dinamiche, ovvero salti di pressione che si alternano nei due sensi. Data la fragilità del singolo elemento, gli elementi a V vengono sempre installati a pacchi (*seal units*), mai singolarmente. Per i ridotti spessori del labbro gommato essi non sopportano molto bene

tab. 3. Range di portata in funzione del diametro del tubing

Dimensioni del tubing (pollici)	Peso (lb/ft)	Diametro interno (pollici)	Range di portata dell'olio (m^3/d)	Range di portata del gas secco (km^3/d)
2,375	4,6	1,995	<150	<50
2,875	6,4	2,441	150-500	50-250
3,5	9,2	2,992	300-1.000	80-400
4,5	12,6	3,958	500-1.600	180-1.000
5,5	17,0	4,892	800-2.700	250-1.500
7,0	29,0	6,184	>1.200	400-4.000

movimenti ripetuti e di grande escursione all'interno delle superfici di tenuta nelle quali vengono installati. I *packing elements* dei packer sono invece elementi di grosse dimensioni se confrontati con gli altri elementi di tenuta. Anziché per interferenza diametrale al montaggio, lavorano per la compressione trasmessa, durante il movimento di fissaggio del packer, direttamente dagli elementi antiestrusione del packer stesso. Per soddisfare le esigenze di compressione è necessario che l'elastometro abbia una certa elasticità; pertanto solo le gomme con queste caratteristiche – NBR (Nitrile Butadiene Rubber, gomma nitrile-butadiene), HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber, gomma nitrile-butadiene idrogenata), Aflas – sono idonee all'uso mentre gomme più rigide (Kalrez, Chemraz), anche se di migliore resistenza agli aggressivi chimici, non si prestano a questo tipo di applicazione (come *packer elements*). Le tenute metalliche (MTM, Metal To Metal) si utilizzano quando le condizioni del pozzo sono così gravose per pressione, temperatura e aggressivi chimici da inficiare l'uso di materiali elastomerici; la tenuta è normalmente fornita per deformazione e interferenza elastoplastica di un elemento metallico tenero sull'elemento strutturale in materiale nobile (Incoloy 825 su Inconel 718). In questi casi vanno accuratamente valutati sia il progetto della tenuta, che richiede tolleranze di lavorazione molto spinte, sia le condizioni e le procedure di installazione, che richiedono una pulizia estrema delle zone di tenuta. Il passaggio da tenute elastomeriche a tenute metalliche provoca un considerevole aumento dei costi degli equipaggiamenti e quindi non va esasperato.

3.7.6 Dimensionamento del tubing

Il dimensionamento del tubing di produzione richiede da una parte l'analisi del moto dei fluidi, per scegliere il diametro ottimale al fine di ottenere produzioni alle portate desiderate, dall'altra l'analisi meccanica, per determinare il grado dell'acciaio e il suo spessore; il tutto per garantire un'installazione in linea con i criteri di sicurezza che ciascuna compagnia si prefigge. Per il primo tipo di analisi vengono utilizzati dei software che permettono il calcolo del diametro del tubing (*nodal analysis*) e le perdite di carico in pozzo, partendo dai dati fluidodinamici; per il secondo tipo si utilizzano software per simulare tutti i vari carichi sul tubo (*stress analysis*) durante le diverse fasi della vita produttiva del pozzo. I criteri di resistenza forniscono l'accettabilità o meno del progetto attraverso la verifica dei coefficienti di sicurezza calcolati.

Nodal analysis

I range di portata di olio e gas dei tubing sono forniti, in prima approssimazione, nella **tab. 3**; sono valori medi che non tengono conto della lunghezza reale del pozzo e della composizione dei fluidi e pertanto sono solo indicativi. I dimensionamenti effettivi richiedono una valutazione più precisa. Il processo seguito, e qui sommariamente descritto, si chiama *nodal analysis* perché calcola e fornisce le caratteristiche fluidodinamiche in ogni nodo del sistema (**fig. 10**); dal confronto tra l'energia disponibile dal giacimento e l'energia richiesta dal sistema pozzo fino alla superficie è possibile determinare nel tempo il diametro ottimale del tubing di produzione, che è un compromesso tra le portate iniziali di idrocarburi e le variazioni di queste nel tempo, sia come portate sia come composizione (rapporti tra le varie fasi gas/olio, acqua/olio, gas/acqua). Gli obiettivi della *nodal analysis* consistono nell'esaminare il sistema per poter predire le portate di flusso e ottimizzare i diametri dei vari componenti del sistema. Per fare ciò bisogna eseguire le seguenti operazioni chiave:

- selezionare la più appropriata relazione che fornisce la resistenza al moto in formazione e nell'intorno del pozzo (IPR, Inflow Performance Relationship), in funzione della portata, e la curva di deliverability (VLP, Vertical Lift Performance) che fornisce, sempre in funzione della portata, l'energia necessaria per portare il fluido in superficie;
- analizzare e definire le prestazioni del giacimento in prossimità del pozzo, in base al danneggiamento della formazione, geometrico o indotto dalle diverse operazioni e/o dalla riduzione naturale della pressione di giacimento nel tempo;

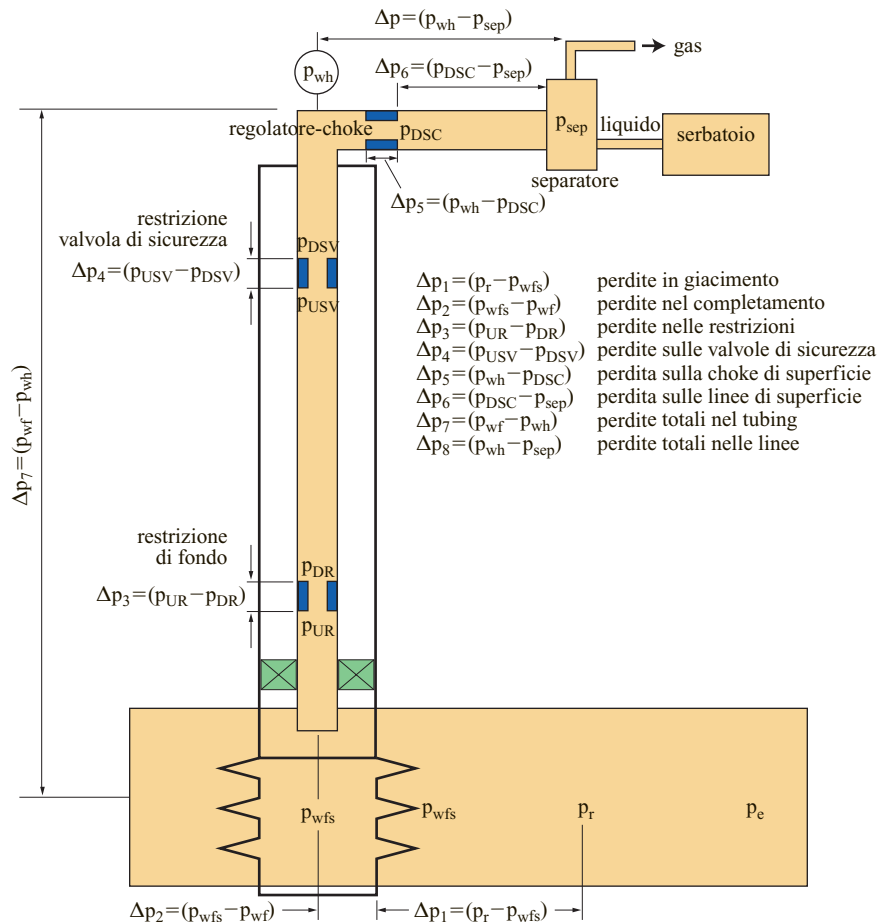
- eseguire l'analisi del flusso multifase nel tubing;
- calcolare il punto di funzionamento in erogazione spontanea e valutare la necessità di un sollevamento artificiale.

Curva di energia disponibile a fondo pozzo

La più semplice curva di energia disponibile (IPR, Inflow Performance Relationship) è lineare ovvero l'indice di produttività (PI, Productivity Index) è proporzionale alla differenza di pressione tra giacimento e pozzo (cioè si produce tanto più fluido quanto più si riesce ad abbassare la pressione di erogazione rispetto alla pressione statica di giacimento). Questo vale però solo per i fluidi monofase, incomprimibili, che fluiscono al di sopra della pressione di bolla. L'equazione che fornisce una IPR lineare nel diagramma p-Q è la seguente: $PI = Q/(p_r - p_{wf})$ dove p_r è la pressione statica media di giacimento nell'intorno del pozzo (SBHP); p_{wf} è la pressione di erogazione alla stessa profondità a cui è riferita p_r; Q è la portata totale di fluidi in superficie a condizioni standard (101 kPa, 15 °C). La curva di IPR lineare non è valida quando si è in presenza di fluidi bifasi in giacimento. Quando infatti la pressione di erogazione scende sotto la pressione di bolla (p_b) la saturazione in gas intorno al pozzo aumenta; questo determina una riduzione della permeabilità relativa ai liquidi e quindi della produttività. La vera IPR in questo caso è curvata verso il basso nel diagramma p-Q. Vogel (Vogel, 1968) ha trovato per questo tratto di curva un modello numerico definito dalla equazione: $Q/Q_{max} = 1 - 0{,}2 \cdot (p_{wf}/p_r) - 0{,}8 \cdot (p_{wf}/p_r)^2$ dove p_r è minore di p_b, Q è la portata di liquidi, Q_{max} è la portata massima di liquidi quando $p_{wf}=0$. La curva completa dell'IPR che include la pressione di bolla è costituita da una linea retta per $p>p_b$, e da un tratto non lineare secondo la relazione di Vogel per $p<p_b$; tale curva viene modificata per tener conto del danneggiamento residuo intorno al pozzo dopo la rimozione dello stesso.

Curva di energia per portare il fluido in superficie

La curva che esprime l'energia necessaria per portare il fluido in superficie (VLP, Vertical Lift Performance) tiene conto di tutte le perdite di carico nel tubing per un determinato diametro e richiede l'integrazione numerica della curva di gradiente in flusso stazionario lungo tutto il tubing stesso. Tale curva è determinata da tre fattori: perdita di pressione dovuta al cambiamento di energia potenziale (Δp_{PE}); perdita di pressione dovuta a varia-

fig. 10. Schema di perdite di carico per il calcolo del diametro del tubing.

zioni di energia cinetica (Δp_{KE}); perdita di pressione dovuta all'attrito (Δp_F), ovvero: $\Delta p = \Delta p_{PE} + \Delta p_{KE} + \Delta p_F$. Ogni termine viene determinato mediante correlazioni empiriche validate con test di laboratorio, effettuate variando i parametri di flusso. Il punto di intersezione tra IPR (curva di energia disponibile) e VLP (curva di energia necessaria per il diametro calcolato) fornisce la portata del pozzo in erogazione spontanea alle condizioni richieste. Variando i diversi parametri del sistema (WHFP, Well Head Flowing Pressure, pressione di erogazione in testa) e il diametro del tubing, si possono determinare le diverse portate di produzione. La scelta del diametro del tubing deve essere quella che minimizza il costo del completamento per produrre alle portate richieste. A parità di portata, aumentando il diametro del tubing, diminuiscono le perdite di carico, ovvero a parità di Δp al fondo si hanno portate più elevate. Quando la IPR e la VLP non si incontrano mai per i valori di portate/pressioni richiesti, significa che il giacimento non dispone di energia sufficiente per erogare spontaneamente e quindi è necessario installare un sistema di sollevamento artificiale per poter produrre a portate economiche. Tutte le correlazioni utilizzate nei calcoli, sia relativamente alle caratteristiche PVT dei fluidi, sia alle equazioni attraverso le quali sono determinate le perdite di carico, forniscono delle approssimazioni valide per diversi tipi di fluidi. Per questo si devono prevedere per esse adeguati aggiustamenti, anche se un eccesso nel tentativo di far coincidere le correlazioni con il dato reale può essere molto dannoso; è necessario piuttosto che i dati corrispondano alle condizioni estreme, ovvero a testa pozzo e a fondo pozzo.

Analisi strutturale del tubing

Una volta definito, con gli algoritmi di calcolo, il diametro ottimale per il tubing di produzione e, dalle considerazioni sull'aggressività dell'ambiente, il tipo di acciaio da impiegare, bisogna verificare che il tubing possa essere installato nel tipo di pozzo che si progetta di perforare, bisogna cioè verificarne la compatibilità con il diametro del casing di produzione. Se ne definiscono quindi lo spessore e il grado (caratteristiche meccaniche) che soddisfano sia le condizioni di tensione calcolate nelle varie ipotesi di carico, sia i coefficienti di sicurezza (SF, Safety Factor) fissati dalla compagnia petrolifera. L'analisi strutturale (TSA, Tubing Stress Analysis) si effettua sia per progettare in sicurezza, ovvero definendo la resistenza minima richiesta per le attrezzature in pozzo (la rottura di una parte del completamento può infatti comportare gravi danni a cose e a persone, oltre alla perdita di produzione del pozzo stesso), sia per ottimizzare il costo di investimento. Una consistente percentuale del costo di investimento del pozzo, fino al 20-30% nel caso di acciai speciali, è dovuta al materiale tubolare; calcolando i carichi reali si possono ottimizzare i fattori di sicurezza, gli spessori e quindi i costi. La TSA deve essere applicata a tutto il materiale tubolare in pozzo e all'interazione tra tubing e casing. In genere il tubing presenta le sezioni critiche minime e quindi risulta l'elemento più soggetto ai carichi limite. In realtà, per la complessità delle configurazioni e delle attrezzature che vengono calate in pozzo, si possono avere sezioni critiche anche in altri elementi del completamento. Per tenere conto di questa eventualità, una volta fissati il diametro nominale, il grado e lo spessore del tubing, le specifiche delle altre attrezzature (DHE, Down Hole Equipment) richiedono che queste sopportino almeno gli stessi carichi limite del tubing stesso.

Proprietà dei materiali

Si assume che i materiali metallici si comportino elasticamente e si indicano con i simboli Y_s la tensione di snervamento (Yield Strenght) e T_s la tensione a rottura (Tensile Strenght). Si ricorda in proposito che le variazioni di temperatura, oltre a causare l'espansione e la contrazione del metallo, determinano la variazione della Y_s del materiale, che diminuisce con l'aumentare della temperatura, in particolare per gli acciai CRA e *cold worked*, e che tale diminuzione cresce con l'aumentare degli elementi presenti nella lega. Il valore del coefficiente di dilatazione termica generalmente usato per le tubazioni in acciaio è: $12\cdot10^{-6}$ m/(m·°C) per l'acciaio al carbonio, $16\cdot10^{-6}$ m/(m·°C) per l'acciaio austenitico, $13\cdot10^{-6}$ m/(m·°C) per l'acciaio austeno-ferritico (coefficienti validi dalla temperatura ambiente sino a circa 150 °C).

Le proprietà meccaniche delle connessioni premium di norma sono superiori alle caratteristiche del corpo tubo associato. In genere quindi non rappresentano un problema per la resistenza del sistema se per quella determinata situazione di carico si considera solo la resistenza del tubing. Vi sono però alcune limitazioni, come per esempio la resistenza a compressione. Infatti, mentre il tubo si comporta simmetricamente a trazione e a compressione, le connessioni presentano spesso minore resistenza sia alla compressione sia alla trazione, e quindi in caso di forti compressioni sulla batteria di tubing si può verificare la perdita della tenuta metallica.

La verifica delle sollecitazioni prescinde dallo schema di completamento, nel senso che il pozzo, avendo come dimensione prevalente la lunghezza, obbliga a considerare le sollecitazioni lungo la direzione assiale del tubo. Le sezioni sollecitate sono quelle che vanno dalla testa pozzo fino al packer, che al momento del fissaggio stabilisce la lunghezza su cui si esercitano le variazioni di sollecitazione. Le sezioni di tubing appese sotto il packer sono soggette a sollecitazioni dovute al solo peso proprio, a meno che non siano vincolate tra due packer. Nei completamenti doppi i tratti di tubing vengono verificati individualmente, poi con il principio di sovrapposizione degli effetti viene imposta la congruenza degli

spostamenti al packer doppio. Esistono quattro possibili modi di rottura per un tubo in pozzo: per carico assiale, per pressione interna o squarciamento, per collasso dovuto a una pressione esterna, per carichi combinati (triaxial stress). Per verificare se la batteria di tubi di completamento può sostenere gli sforzi si deve: identificare e determinare i carichi cui sarà soggetta, paragonare i carichi con la resistenza dei tubi (definita dalle norme API), confrontare i carichi reali con i valori di resistenza dichiarata del materiale con un adeguato coefficiente di sicurezza. Questo confronto si esegue definendo i coefficienti di progetto (*design factors*) per i tipi di rottura sopra definiti: *a*) un coefficiente di progetto per carico assiale (rapporto fra la tensione di snervamento e lo sforzo assiale totale calcolato); *b*) un coefficiente di progetto per squarciamento (rapporto fra la pressione di scoppio massima che porta a snervamento e la differenza tra la pressione interna e quella esterna); *c*) un coefficiente di progetto per collasso (rapporto fra la pressione di collasso massima che porta a collasso e la differenza tra la pressione esterna e quella interna); *d*) un coefficiente di progetto per carico triassiale (rapporto fra tensione di snervamento del materiale e sforzo triassiale).

Modelli di carico

Il completamento di un pozzo è soggetto a carichi diversi durante la vita del pozzo stesso e cioè durante l'installazione, la produzione e l'estrazione. Si definisce quindi per ogni caso un 'caso base' che di norma è la situazione che si determina, in termini di pressione e temperatura, carichi associati e relative deformazioni, quando il completamento è calato. Si esaminano quindi in sequenza i vari casi di carico, come variazioni del caso base. È necessario inoltre tener conto delle situazioni particolari che possono presentarsi nel tempo (per esempio, interventi di stimolazioni con soluzioni acide, fratturazioni della formazione, chiusure a testa pozzo, ecc.).

La sequenza logica di calcolo prevede che si parta da un completamento con il tubing ancorato al packer e che questa configurazione, che è la più sicura, venga progressivamente modificata in una configurazione con tubing parzialmente o totalmente libero solo in caso di fallimento del calcolo.

Definizione dei carichi

Precisata la geometria del sistema (profondità, deviazioni, diametri), è necessario non solo definire le pressioni e le temperature per la situazione iniziale, per la quale di solito sono disponibili misure dirette, ma anche ipotizzarle per tutta la storia evolutiva del pozzo. È quindi importante elencare le operazioni che verranno effettuate nel pozzo, generare dei profili di pressione e di temperatura lungo la batteria di tubing, per mezzo della *nodal analysis*, e utilizzare tali profili per calcolare gli sforzi indotti nei tubing.

Le principali situazioni di carico che si possono presentare sono elencate di seguito.

Installazione del completamento. I carichi che si esercitano in questa fase sono quelli conseguenti ai test di pressione e il peso del tubing; il caso base prevede la condizione del tubing disceso al fondo con il packer all'estremità. Durante l'installazione del completamento il tubing si riscalda alla temperatura di pozzo secondo il profilo di temperatura del pozzo; non si ha perciò uno stress indotto dal cambiamento della temperatura, ma solo l'effetto della pressione. La prima variazione rispetto alla discesa è quindi la pressurizzazione di fissaggio del packer che, una volta fissato in parete, blocca ulteriori allungamenti del tubing.

Stimolazioni acide, fratturazioni. Le stimolazioni sono effettuate per rimuovere il danneggiamento o per migliorare la permeabilità della formazione. La stimolazione acida prevede l'iniezione di una quantità nota di liquidi (soluzioni acide) ad alta portata e ad alta pressione (con variazioni di attriti e raffreddamento della batteria). La fratturazione idraulica porta a una esasperazione delle sollecitazioni dovute alla stimolazione: aumentano quindi i volumi iniettati, le portate di iniezione, i tempi e la pressione raggiunta durante la fratturazione, in particolare prima della formazione della frattura.

Chiusura in testa (shut-in). Questa operazione comporta un innalzamento della pressione di testa pozzo, in quanto quella di fondo pozzo tende a ritornare al valore della pressione statica di giacimento, ed essendo il gradiente di pressione dei fluidi in pozzo sicuramente inferiore a uno (presenza di due fasi o solo di gas), si genera a testa pozzo una pressione residua di chiusura. Questa condizione di carico va considerata in quanto la temperatura raggiunta in testa durante la produzione non diminuisce immediatamente, a causa dell'inerzia termica nel pozzo stesso, e quindi la condizione di carico per quanto riguarda la temperatura è simile a quella che si ha durante la produzione, ma con una pressione a testa pozzo maggiore.

Recupero del completamento (pull-out). È la condizione che esprime le tensioni di tiro che si devono applicare al tubing per svincolarlo dal packer o per svincolare il packer stesso durante l'estrazione per manutenzione e che sono funzione del tipo di packer installato.

Considerando come caso base l'installazione del completamento e il fissaggio del packer, le altre situazioni di carico tipiche per i pozzi di produzione sono: *a*) apertura del pozzo alla produzione (test e stimolazione); *b*) produzione di lungo periodo; *c*) shut-in; *d*) recupero del completamento (svincolo del tubing dal packer o svincolo del packer); *e*) altre operazioni previste (*artificial lift*, stimolazioni successive, ecc.); *f*) sforzi del casing di produzione per variazioni di temperatura (se non è cementato completamente). Per i pozzi di iniezione le altre situazioni di carico, oltre all'installazione del completamento

e al fissaggio del packer, sono: *a*) inizio iniezione (test e stimolazione); *b*) iniezione di lungo periodo; *c*) riapertura del pozzo all'iniezione dopo una chiusura; *d*) sforzi del casing di produzione (se non è cementato completamente) per variazioni di temperatura; *e*) recupero del completamento. Le sollecitazioni, come già detto, vanno verificate in direzione assiale, radiale e tangenziale (le norme API forniscono solo indicazioni sui singoli carichi applicati e non considerano la combinazione degli stessi). Il tipico approccio prevede quindi di determinare sia le sollecitazioni nelle tre direzioni (assiale, radiale e tangenziale) ed effettuare il relativo confronto con i valori indicati dall'API, sia di verificare le sollecitazioni composte (stato triassiale di sforzo).

Non si riportano le formule impiegate nella determinazione degli sforzi, si ritiene tuttavia utile richiamare l'attenzione sull'effetto dei carichi assiali. Se il tubo è libero di muoversi, le variazioni di pressione e di temperatura determinano solo variazioni di lunghezza; se invece il tubo è vincolato, le forze assiali sono date dalla somma delle forze che si avrebbero se il tubo fosse libero e delle forze generate dalla resistenza del vincolo alla deformazione. In genere si calcola prima il movimento come se il tubo fosse libero e poi si determinano le forze per riportarlo nella posizione iniziale (o comunque nella posizione di vincolo), tenendo conto pure dell'eventuale instabilità per carico di punta (buckling). Questo metodo permette di valutare il movimento di un elemento di tenuta mobile all'interno di un packer quando la connessione tubing-packer è libera e quindi di determinare la lunghezza degli elementi di tenuta da installare o, nel caso di connessione tubing-packer ancorata, di stabilire il tiro che un tubing che si contrae esercita sul packer stesso e di conseguenza sul casing. È a questo punto interessante richiamare il caso dell'incurvamento a elica del tubing per carico di punta, conseguente al fatto che in questo caso la deformazione viene limitata dalla colonna di rivestimento. Si possono pertanto raggiungere instabilità di grado superiore al primo (**fig. 11**). Il buckling della batteria di produzione può essere tollerato in molti casi dal punto di vista statico, se le tensioni sono accettabili. Tuttavia va verificato che esso non determini altri tipi di problemi quali: l'impedimento del passaggio delle attrezzature da calare in pozzo mediante cavo attraverso il tubing; la tenuta delle connessioni (metallo-metallo) se gli incurvamenti sono eccessivi. Esistono formule specifiche per determinare il diametro massimo degli strumenti e la lunghezza della apparecchiatura che può attraversare una sezione di tubing in condizione di buckling. È comunque possibile mitigare o eliminare gli effetti del buckling aumentando la pressione nell'annulus, in quanto questa tende a raddrizzare la batteria di tubi.

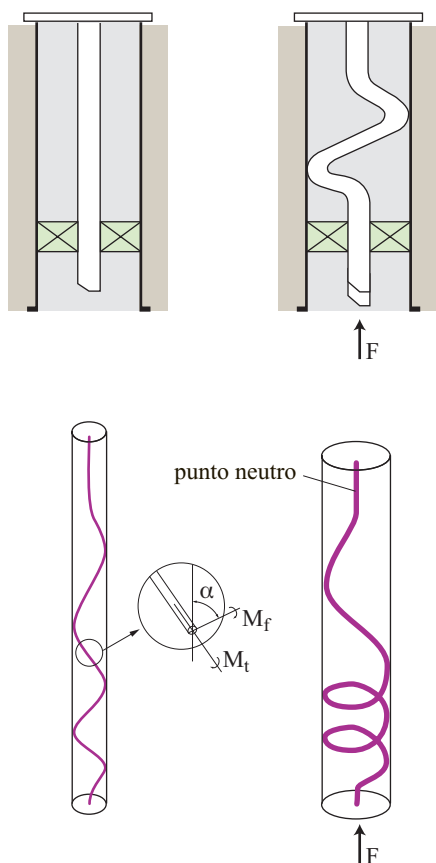



fig. 11. Incurvamento a elica del tubing (buckling). M_f, momento flettente; M_t, momento torcente; α, angolo dell'elica di deformazione.

Tensioni di progetto e tensioni massime ammissibili

Detto DF (Design Factor) il rapporto tra la tensione di snervamento e la tensione reale (calcolata) in una sezione di una struttura e SF il rapporto tra la tensione di snervamento e la tensione massima ammissibile (normalmente fissato dalla compagnia petrolifera), il risultato della TSA (Tubing Stress Analysis) di una batteria di tubing è la valutazione dei fattori di progetto in tutte le sezioni del completamento per tutte le condizioni di carico previste durante la vita del pozzo (compreso l'abbandono o il workover). Il processo può richiedere più di una iterazione di calcolo nel caso in cui il risultato non sia soddisfacente (DF deve risultare maggiore o uguale a SF) o quando si cercano alternative diverse per stabilire la configurazione più vantaggiosa in termini di un bilancio costi/benefici. Dal confronto tra DF e SF e dall'accettazione dei valori calcolati per tutte le sezioni del tubing si possono poi determinare: le forze scambiate tra tubing e packer; le forze scambiate tra packer e casing; la resistenza del packer, verificando i carichi calcolati sulla curva caratteristica che indica il carico massimo sopportato dal packer stesso (fornita dai costruttori e/o ricavata sperimentalmente). I SF normalmente accettati sono decisi dalla compagnia petrolifera. Nel

caso dal calcolo risulti un DF inferiore al minimo SF richiesto, è necessario apportare delle modifiche e ripetere il calcolo. Le modifiche possono portare a: *a*) aumentare il grado dell'acciaio (verificando le limitazioni di impiego in caso di presenza di H_2S qualora siano richiesti gradi superiori a 80.000 psi o 655 MPa, L80); *b*) aumentare lo spessore del tubo (incremento di sezione, notando però che in tal caso aumenta anche il peso, aumentano le perdite di carico e cambia la temperatura per il fluido prodotto/iniettato, e occorre perciò ripetere i calcoli di fluidodinamica); *c*) mettere il tubing in tiro o in rilascio sul packer o cambiare packer (o meccanismo di fissaggio del packer); *d*) usare un casing di produzione più piccolo, in caso di elevato buckling del tubing. Nel caso invece il sistema vada in crisi solo per operazioni particolari come la stimolazione o la fratturazione, che provocano un'elevata contrazione dovuta al raffreddamento, si può agire riscaldando il fluido iniettato o aumentando la pressione nell'annulus.

3.7.7 Scelta del tipo di packer, del metodo di fissaggio e della connessione tubing-packer

La connessione tubing-packer di tipo integrale è quella che fornisce maggiori garanzie dal punto di vista strutturale e di tenuta. Tuttavia per arrivare a selezonare il tipo di packer, tenendo conto dei risultati dell'analisi delle tensioni, normalmente si arriva soluzioni di compromesso. Per selezionare il tipo di packer da utilizzare si valuta il tipo di pozzo ove esso va installato. Si distinguono: *a*) pozzi molto critici, quelli con profondità verticale di oltre 4.500 m (TVD, True Vertical Depth), con alte temperature (SBHT, Static Bottom Hole Temperature, maggiore di 130 °C) e alte pressioni (SBHP, Static Bottom Hole Pressure, maggiore di 700 atm), quelli sottomarini, quelli da piattaforma posizionata su *shipping line* (linea di transito di traffico marittimo commerciale) e quelli ad alta pressione di iniezione di gas (oltre 210 atm); *b*) pozzi molto critici e corrosivi, quelli con le caratteristiche definite al punto *a* ma con fluidi prodotti a corrosività elevata; *c*) pozzi critici, quelli con SBHT tra 100 e 130 °C e profondità tra 3.000 e 4.000 m (TVD); *d*) pozzi non critici, quelli con SBHT minori di 100 °C e profondità minori di 3.000 m (TVD).

L'approccio generale è quello di utilizzare schemi di completamento semplici nelle situazioni più complesse e critiche, quindi di usare, in pozzi molto corrosivi e molto critici, equipaggiamenti collaudati di sicura affidabilità e senza varianti operative audaci che possono rivelarsi un fallimento durante la vita del pozzo.

I criteri di scelta tengono inoltre in considerazione, per ciascuna categoria di pozzo, una serie di parametri. Tali parametri possono essere di procedura (per esempio, l'utilizzo di sistemi di apertura livelli, con fucili scesi e attivati con il packer di produzione già fissato, provoca shock meccanici sullo stesso), ovvero parametri legati al tipo di fluido di completamento usato (se si usa un fluido di completamento contenente solidi in sospensione l'utilizzo di packer recuperabili diventa critico in quanto il loro meccanismo di rilascio può rimanere bloccato dal deposito di solidi nel tempo), oppure ancora connessi con la vita del completamento perché si prevedono frequenti estrazioni sia della batteria di tubing, sia del packer.

Lo schema di progettazione seguito nei pozzi molto critici risulta il seguente: dapprima scelta del packer, quindi della connessione tubing-packer e per finire del metodo di fissaggio del packer stesso. Il criterio è simile anche per le altre categorie di pozzi dove diverse sono le considerazioni anche sull'operatività dell'installazione, nonché sul tipo di fluidi usati.

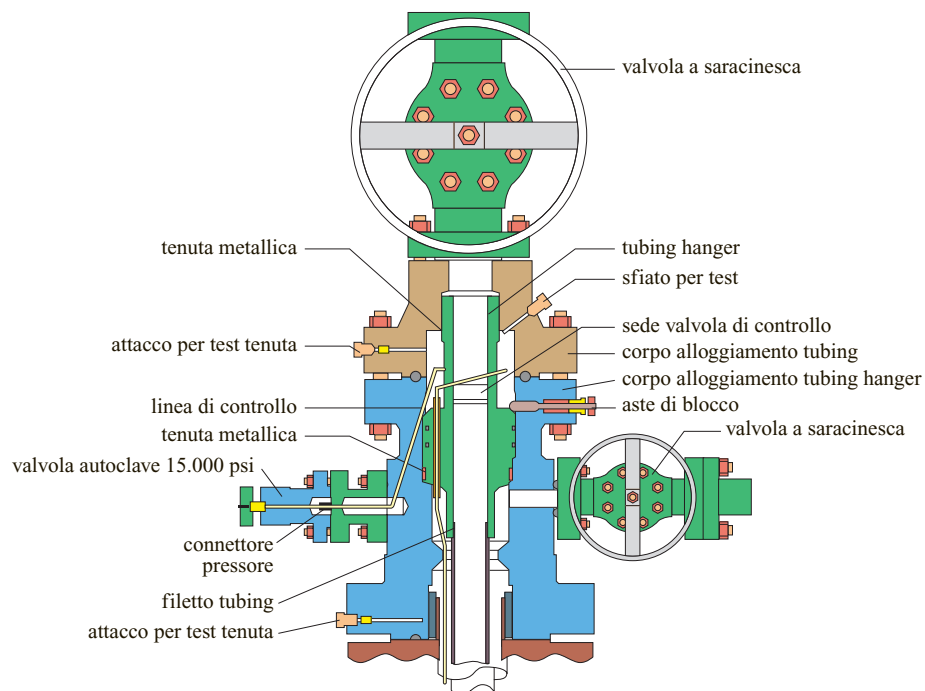
Completamenti singoli

In pozzi molto critici si seleziona un packer permanente perché fornisce le caratteristiche meccaniche e di tenuta più elevate; in pozzi molto corrosivi si seleziona invece un packer permanente recuperabile, in quanto la corrosività del sistema potrebbe richiederne, durante la vita produttiva, la rimozione. Scegliendo un packer permanente recuperabile costituito da acciai (CRA) adeguati se ne può ipotizzare il recupero senza doverlo fresare in posto, considerando che il fresaggio necessario per i packer permanenti è di laboriosa esecuzione se essi sono costituiti da leghe di acciaio al cromo-nichel. Per il metodo di fissaggio del packer si sceglie, sempre per pozzi critici e molto critici, il fissaggio idraulico. La ragione di questa scelta consiste nel fatto che in genere il packer viene fatto scendere con il tubing di produzione e quindi, per evitare di avere problemi di depositi nell'annulus, prima del fissaggio si immette nell'annulus stesso un fluido filtrato non contenente solidi in sospensione e di densità adeguata. A questo punto il sistema è già predisposto per il fissaggio idraulico, che si esegue previa installazione di un tappo wireline al di sotto del packer stesso. Per la connessione tubing-packer devono essere presi in considerazione due aspetti: la scelta della connessione tubing-packer e, in parallelo, le tensioni previste. In pozzi molto critici o corrosivi si parte scegliendo il tubing ancorato; la scelta va fatta fra un sistema ancorato e un sistema con la possibilità di sgancio. Se l'analisi delle tensioni (TSA) mostra che DF>SF, cioè se la connessione tiene in tutte le situazioni di carico, si sceglie un sistema totalmente ancorato; qualora invece l'analisi indicasse che DF<SF e la connessione tende a svincolarsi, per esempio durante una stimolazione, si passa a un sistema con possibilità di sgancio, con un elemento di tenuta mobile (PBR) che entra in funzione solo nel

caso critico (per esempio, raffreddamento per stimolazione). Tutto il processo va riverificato; qualora la verifica indicasse ancora che DF<SF si dovrebbe optare per un sistema totalmente mobile con tenute mobili. In quest'ultimo caso, essendo la connessione libera, si riconsidera anche il metodo di discesa e fissaggio del packer. Una volta eseguita la scelta, non ci sono altri problemi di verifica in quanto la connessione libera è sempre verificata. Dall'analisi effettuata si ricavano invece gli allungamenti e/o gli accorciamenti del tubing e quindi la lunghezza degli elementi di tenuta da prevedere. Altre categorie di pozzo implicano considerazioni analoghe, che spaziano dal metodo di fissaggio al metodo di apertura dei livelli, per tenere conto di come i fucili vengono fatti scendere e dei carichi da questi indotti, nonché della composizione dei fluidi e del loro contenuto in solidi.

Completamenti selettivi

Le considerazioni esposte di seguito sono applicabili a completamenti selettivi con due o più livelli produttivi e danno una indicazione delle varie possibilità di scelta dei packer e dei metodi di fissaggio, in funzione delle criticità descritte nella classificazione dei pozzi fornita in precedenza. Quello illustrato è il caso di un completamento doppio, ma è evidente che in presenza di livelli multipli il packer di fondo è il primo dal basso mentre quelli superiori sono tutti uguali. Nel caso non si applichino le condizioni di criticità, la selezione viene fatta in base alla profondità di fissaggio prevista; infatti quanto maggiore è la profondità, tanto meno indicato diventa l'impiego di packer a fissaggio meccanico che richiede la manipolazione della batteria di tubing e necessita di discese multiple per il completamento multiplo. Il metodo di fissaggio dipende essenzialmente dalla distanza tra i vari packer. I packer meccanici fissati con wireline (con carica esplosiva) sono in genere posizionati con precisione, in quanto la profondità è controllata da registrazioni effettuate durante la discesa; essi vengono usati solo come packer di fondo perché richiedono una discesa dedicata, seguita poi dalla discesa del tubing con gli altri packer superiori. Nel caso si utilizzino tutti packer permanenti è meglio effettuare il fissaggio idraulico per tutti i packer. Nel caso il packer inferiore sia permanente e quelli superiori recuperabili e si usi *brine* come fluido di completamento, il metodo più sicuro è il fissaggio idraulico per tutti i packer superiori, mentre il packer inferiore viene fissato via wireline. Quando tutti i packer sono recuperabili è raccomandato il fissaggio idraulico; in tal caso la distanza tra i packer deve essere almeno di 50 m. Tale distanza tiene infatti conto dell'elasticità richiesta dai movimenti relativi tra i componenti del packer che durante il fissaggio tende generalmente a trascinare la sezione di tubing sopra il packer stesso (con distanze inferiori l'ancoraggio meccanico, e soprattutto la tenuta, possono essere pregiudicati per incompleta corsa di fissaggio). Per quanto riguarda la connessione tubing-packer, quella del packer superiore viene scelta in base ai risultati del calcolo delle tensioni applicate al completamento singolo, mentre quelle successive sono scelte con criteri diversi. In genere si usano connessioni ancorate quando si calano in pozzo packer multipli tutti insieme e connessioni mobili quando si cala in pozzo un packer alla volta reintegrando il successivo già in pozzo.

fig. 12. Il tubing hanger.

3.7.8 Scelta del tubing hanger

Il *tubing hanger* è l'elemento di collegamento, insieme al *tubing spool*, tra la testa pozzo di perforazione e la croce di produzione (**fig. 12**). Il braccio verticale della croce di produzione mantiene la stessa dimensione del tubing di produzione, in quanto gli accoppiamenti tra le dimensioni del tubing e del *tubing hanger* devono essere compatibili, in particolare il *tubing hanger* deve avere una dimensione interna più grande del tubing di produzione perché contiene il primo profilo di tenuta (nipple) per attrezzi wireline, normalmente dedicato alla valvola di non ritorno. Questa valvola viene installata come barriera di sicurezza primaria durante le fasi di installazione e rimozione del BOP, quando si completa il pozzo. La scelta degli acciai del *tubing hanger* è coerente con quella del tubing; in particolare, essendo ricavato da una barra forgiata, esso è normalmente di materiale più nobile del tubing corrispondente. Il *tubing hanger* è alloggiato nel *tubing spool*, che prevede delle apposite spalle di appoggio dimensionate per i massimi carichi di peso e pressione dati dalla colonna; in questa sede esso è bloccato meccanicamente con sistemi di blocco meccanico radiale (*tie-down*) o, più recentemente, con anelli elastici di ritenuta.

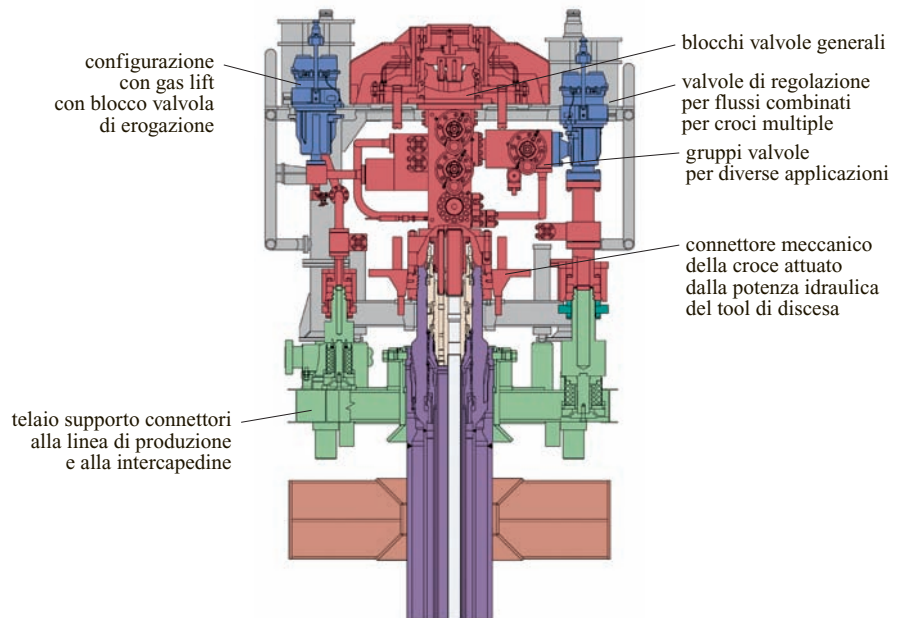
La connessione con il tubing di produzione è lo stesso filetto premium del tubing di produzione con tenuta metallica, mentre il collegamento con la croce di produzione prevede delle tenute metalliche che possono essere di tipo a bicchiere (Laurent carrier). Le tenute del *tubing hanger* sul *tubing spool* nei confronti dell'annulus sono normalmente di tipo elastomerico o a tenuta metallica solo nei pozzi ad alta pressione e temperatura (15.000-20.000 psi, $T>100$ °C). Il *tubing hanger* ha anche la funzione di sostenere e collegare con l'esterno le linee idrauliche di controllo delle valvole di sicurezza SCSSV (Surface Controlled Subsurface Safety Valve). In caso di teste pozzo orizzontali, il *tubing hanger* ha una diversa configurazione con le uscite di flusso orizzontale mentre sul tronchetto verticale, sopra l'uscita laterale, vengono previsti dei profili wireline che alloggiano tappi wireline a tenuta metallica con funzioni di barriera primaria. Nel caso di pozzi in pompaggio con elettropompe sommerse (ESP, Electric Submersible Pump) il *tubing hanger* deve alloggiare anche il mandrino elettrico che interrompe il cavo elettrico per consentirne un comodo montaggio durante l'installazione del completamento e che funge da barriera di sicurezza durante la produzione. Per quanto riguarda l'esame della scelta degli accessori, v. cap. 3.5.

3.7.9 Completamenti sottomarini

I completamenti sottomarini sono simili a quelli utilizzati a terra per le attrezzature calate in pozzo, ma si differenziano per quelle poste sul fondo del mare. Gli idrocarburi prodotti da pozzi isolati e/o raggruppati sono convogliati in un complesso di valvole (*manifold system*) progettato per gestire flussi diversi, provenienti da pozzi produttivi o destinati a pozzi iniettori.

In un sistema produttivo con riser (v. cap. 5.2), quest'ultimo serve per trasportare gli idrocarburi dal *manifold system* a una struttura in superficie, rappresentata da una piattaforma fissa, un impianto semisommergibile o una nave ancorata, modificata per ricevere fluidi a bordo ed eventualmente per fungere da terminale di carico per le petroliere. Come detto altrove (v. capp. 5.3 e 5.4), gli idrocarburi subiscono dei trattamenti sull'impianto in superficie per essere portati alle specifiche per il trasporto (degasaggio, rimozione dell'acqua e desolforazione, ecc.); successivamente, sono trasferiti in navi cisterna, in caso di olio, o ritornano al fondo marino, pompati in condotte sottomarine.

Il sistema di testa pozzo sottomarino convenzionale (**fig. 13**) utilizza una croce di produzione con la configurazione delle valvole simile a una croce di produzione di superficie per doppio completamento. L'attraversamento verticale a diametro maggiore (*production bore*) è collegato al tubing, mentre l'altro attraversamento verticale serve al controllo dell'annulus di produzione. Durante la fase di completamento il pozzo è collegato all'impianto di superficie attraverso il tubo di protezione ambientale che lo isola dal mare (*marine riser*); è tensionato sull'impianto semisommergibile e sul gruppo di Blow Out Preventer sottomarini (BOP stack) e attraverso di esso si assicura la continuità del pozzo dal fondo del mare alla superficie. Quando è necessario installare a fine completamento il *tubing hanger*, che è provvisto di due fori verticali, questo viene calato con lo specifico attrezzo di discesa (*tubing hanger running tool*) e con il *production riser* ed è sistemato all'interno della testa pozzo di perforazione, nell'alloggiamento previsto. Il *production riser* è composto da sezioni unite tra loro con connessioni rapide; ogni sezione comprende due linee di tubi: il tubing vero e proprio e la linea dell'annulus. Ciò permette di avere il controllo della circolazione tra annulus e tubing dalla superficie anche con l'hanger appoggiato in sede. Una linea flessibile (ombelicale) è collegata al *production riser* durante la discesa e contiene una serie di linee per il passaggio del fluido dei comandi oleodinamici, le quali consentono di operare a distanza le funzioni di fissaggio e collaudo del *tubing hanger* e di svincolo del *production riser* dal *tubing hanger* stesso. Dopo la discesa, il fissaggio e le prove del *tubing hanger* si procede, attraverso ciascuna linea di tubing contenuta nel *production riser*, alla discesa e al fissaggio dei tappi wireline che si alloggiano all'interno del *tubing hanger* stesso. Questi tappi, insieme ai sistemi di sicurezza del pozzo, costituiscono le barriere di sicurezza durante la rimozione del BOP e del *drilling riser* fino all'installazione della croce

fig. 13. Completamenti sottomarini (per cortesia Cooper Cameron Corporation, Cameron Division).

sottomarina. Attraverso una delle funzioni della linea ombelicale è possibile effettuare lo svincolo del *tubing hanger running tool* dal *tubing hanger* ed estrarre, recuperando sezione per sezione, il *production riser*. Il BOP stack si scollega dalla testa pozzo e si estrae assieme al *drilling riser*. In superficie vengono assemblati la croce di produzione sottomarina e il *workover control package* e il tutto viene poi calato utilizzando di nuovo il *production riser* e la linea ombelicale di controllo. Arrivati al fondo, dopo aver allineato la croce di produzione, si provvede all'aggancio della stessa sulla testa pozzo di perforazione, chiudendo i connettori idraulici ed eseguendo tutti i test di pressione e di funzionalità. A questo punto la croce di produzione è pronta per essere operativa. Si estraggono quindi i tappi wireline dai due fori del *tubing hanger* e si chiudono le valvole verticali della croce, si opera lo svincolo del *workover control package* dalla croce e si recupera il tutto con il *production riser*. L'ultimo componente da installare è il *tree cap* che nelle croci sottomarine convenzionali ha il ruolo di collegare tutte le funzioni idrauliche di controllo della croce al *control pod* (modulo sottomarino di comando) di produzione, affinché il controllo della stessa possa essere trasferito al sistema di produzione dopo che le *flow lines* di produzione saranno state collegate alla croce. Un'alternativa più economica al sistema convenzionale consiste nella testa pozzo sottomarina orizzontale, che consente l'uso del *drilling riser* sia per il completamento sia per la manutenzione, e quindi riduce i costi di investimento per il materiale di servizio.

Il più semplice sistema di controllo per una testa pozzo sottomarina è quello diretto idraulico, comandato dalla superficie, che tuttavia ha tempi di risposta che diventano inaccettabili per lunghezze che superano le poche centinaia di metri. Per lunghezze maggiori i sistemi più usati sono quello idraulico pilotato, sensibile alle variazioni di pressione di alimentazione, e quello elettroidraulico. I sistemi di controllo si dividono in: *workover control systems* e *production control systems*. Durante la fase di discesa e di test della croce, il *workover control system* provvede alle seguenti funzioni: opera le funzioni idrauliche del *tubing hanger running tool* e delle valvole; agisce sui sistemi di chiusura e apertura dei connector idraulici; permette i test idraulici degli elementi di tenuta del sistema; fornisce la continuità delle linee idrauliche di comando delle valvole di fondo pozzo, delle linee elettriche dei misuratori di pressione e temperatura e di eventuali valvole operate (completamenti intelligenti). È un sistema di sicurezza che assicura la chiusura delle valvole di emergenza (ESD, Emergency Shut Down) e comanda la disconnessione rapida al fondo nel caso di uno spostamento dell'impianto dalla verticale del pozzo superiore al valore consentito per avverse condizioni meteo.

Il *production control system* comanda la testa pozzo sottomarina dall'unità produttiva e quindi ha tutte le funzioni di controllo e comando delle valvole e di monitor dei segnali di testa e di fondo pozzo.

3.7.10 Cenni sul sollevamento artificiale

Come evidenziato nella trattazione sul dimensionamento del diametro del tubing di produzione, quando la curva di energia disponibile (IPR) e quella di energia necessaria (VLP) per il fluido in questione non si incontrano e quindi non esiste la condizione per una erogazione spontanea, per produrre l'olio è necessario installare un sistema di

sollevamento artificiale *(artificial lift)* che fornisca al fluido l'energia per arrivare in superficie. Si accenna qui ai vari sistemi di sollevamento artificiale, ai concetti sui quali si basano e ai loro limiti di applicabilità, da esaminare prima di eseguire la scelta, anche in funzione dell'ambiente in cui si deve operare (onshore, offshore), dei sistemi di energia disponibili (energia elettrica, gas, fluidi idraulici) e dei relativi costi. Per maggiori dettagli sui sistemi di sollevamento artificiale, v. cap. 6.2.

Esistono oggi al mondo circa un milione di pozzi in produzione a olio, di cui il 90% è in sollevamento artificiale. I sistemi più diffusi di sollevamento artificiale sono: pompe ad astine (*sucker rod pumping* o *beam pumping*), *gas lift*, elettropompe sommerse. Altri sistemi sono: le pompe idrauliche a pistoni (*hydraulic piston pumping*), le pompe idrauliche a getto (*hydraulic jet pumping*) e le pompe Moineau (PCP, Progressive Cavity Pumping; **fig. 14**).

I criteri di scelta dipendono dai seguenti fattori: le condizioni di produzione; i dati di giacimento; le proprietà dei fluidi; i parametri economici, quali i costi d'investimento e i costi operativi. Inoltre bisogna considerare il tipo di pozzo (completamento singolo o multiplo), per verificare la possibilità di mettere in erogazione più livelli, e le eventuali interferenze geometriche sia dei tubing sia degli altri equipaggiamenti. Bisogna considerare se i pozzi sono situati a terra o in mare e la loro configurazione (pozzi verticali o deviati). È necessario inoltre esaminare i sistemi energetici disponibili, la possibilità di trasporto, di stoccaggio e di trattamento dei fluidi e l'impatto ambientale. Altri elementi importanti sono le condizioni climatiche, le condizioni di corrosività dei fluidi, l'eventuale produzione di solidi (sabbia, argilla), la presenza di paraffine, il tipo di spinta del giacimento e la variazione nel tempo della pressione e della percentuale di acqua e di gas prodotti.

fig. 14. Sollevamento artificiale: ripartizione dei vari sistemi nel mondo.

3.7.11 Schema definitivo di progetto

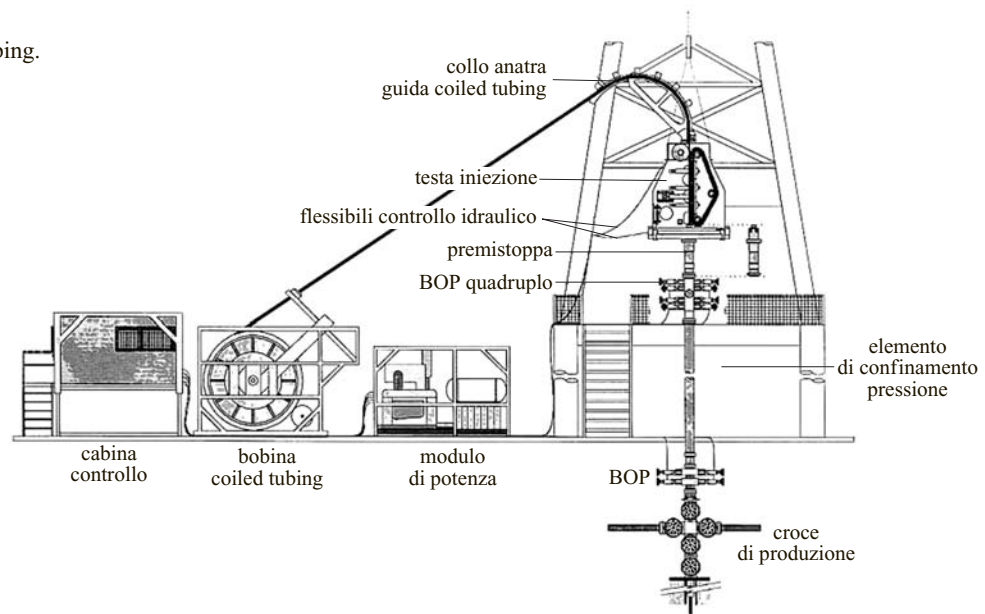
Il progetto definitivo del completamento del pozzo è quindi il risultato di un processo interattivo e può coincidere o meno con lo schema da cui si è partiti. In tutti i casi lo schema definitivo deve essere verificato con le procedure operative di discesa e di recupero delle attrezzature previste e si devono ipotizzare le emergenze a vari livelli, in modo da garantire la sicurezza in tutte le situazioni. È evidente che l'impegno del progettista deve essere massimo per raggiungere gli obiettivi di produttività del pozzo e di sicurezza fissati all'inizio del progetto. Tuttavia quando questo non fosse possibile, anche dopo aver variato i diversi parametri del sistema (ove questo sia possibile e accettabile), bisogna informare i tecnici dell'ingegneria della compagnia petrolifera sulle eventuali limitazioni, che possono essere sia operative sia di produzione. Come già anticipato, quindi, il progetto deve essere comprensivo di disegni, calcoli di dimensionamento, elenco dei componenti e specifiche di prodotto per permettere di emettere i documenti di gara per l'acquisto dei materiali. Inoltre il progetto deve essere completo delle stime del costo di materiali, impianti e servizi e dei tempi per l'installazione e la gestione (completo di previsione di workover fasati nel tempo), per consentire ai project manager di fissare il budget di spesa (CAPEX, CAPital EXpenditure, e OPEX, OPerating EXpenditure) e ottenere le approvazioni per procedere agli acquisti.

3.7.12 Interventi di manutenzione

Si definisce *workover* ogni intervento che viene effettuato nel pozzo dopo il completamento, per qualsiasi fine, sia che comporti l'utilizzo di un impianto di perforazione, sia che usi altri sistemi quali impianto di servizio, unità snubbing, unità *coiled tubing*, unità wireline. Con l'operazione di workover si può agire sia sulla formazione (lavaggi, stimolazioni, iniezione di cemento, ecc.), sia sul pozzo stesso (pulizia del fondo, cambio di livello, sostituzione del packer o del tubing, sostituzione della croce di erogazione, ecc.).

Le principali operazioni eseguibili mediante workover possono riguardare:

- problemi meccanici, che comprendono la riparazione di tubing e packer, l'eliminazione di ostruzioni dovute a sabbia, paraffina, asfalteni e *scales* (depositi salini), la riparazione di *gravel pack* danneggiato dalla sabbia, l'esecuzione di iniezioni di cemento (squeezing), tappi di cemento e tappi di sabbia, il pescaggio di attrezzi persi in pozzo, il fresaggio di packer o attrezzi incidentati non pescabili, la chiusura mineraria del pozzo;
- problemi di giacimento, che comprendono il cambio di livello, l'eliminazione di produzione di gas o di acqua non desiderati, l'apertura di fori ostruiti, la riduzione della produttività per emulsioni o *water*

fig. 15. Unità coiled tubing.

blocking, la parzializzazione di livelli, l'acidificazione, la fratturazione, ecc.;
- riconversione del pozzo, che comprende l'installazione di impianti di sollevamento dei fluidi, l'iniezione di gas e di acqua, la trasformazione in pozzi di stoccaggio.

Attrezzature impiegate

Impianti di servizio

La differenza sostanziale tra un impianto di perforazione e uno di workover o service risiede nelle dimensioni ridotte di quest'ultimo rispetto al primo, a causa del differente scopo operativo; ne conseguono quindi un minore costo giornaliero, una maggiore rapidità di montaggio/smontaggio/trasporto e una minore area di ingombro. Di contro però l'impianto di workover ha minore potenza di tiro all'argano, minore potenza idraulica installata e minore capacità di stivaggio di materiali tubolari in torre. In alcune situazioni particolari, per eseguire un workover può essere necessario impiegare un impianto di perforazione. Ciò si può verificare in caso di pozzi profondi, di primo completamento al termine della fase di perforazione, di pozzi sottomarini, di pozzi a mare isolati, di pozzi a mare (anche su piattaforme) ove non sia possibile operare con un impianto di workover oppure esso non sia disponibile.

Unità snubbing

La tecnica di snubbing è in grado di calare tubing di lunghezza e diametro convenzionale avvitati e spinti in un pozzo in pressione, attraverso un sistema di pistoni idraulici con l'utilizzo di due BOP per garantire la sicurezza. Tale tecnica consente sia la rotazione della batteria sia l'iniezione di fluidi per eventuali riparazioni meccaniche del pozzo o per sostenere la pressione del giacimento; l'unità è infatti montata direttamente sulla croce di produzione e, tramite un pistone idraulico, permette di estrarre la batteria di tubing. Essa presenta il vantaggio di poter operare in condizioni di pozzo in pressione e consente di effettuare workover pesanti (per esempio scompletamento) senza dover colmatare il pozzo; di contro ha lo svantaggio di una bassa velocità di estrazione determinata dalla ridotta corsa del pistone idraulico. Per ovviare a questo problema, nei paesi in cui è utilizzata maggiormente (Canada, USA) questa unità è abbinata a un impianto di servizio, che è un'unità dotata di tavola rotary, quindi con capacità di rotazione, e può essere normalmente utilizzata per workover leggeri; si usa spesso per interventi di controllo dei pozzi dopo eruzione (blowout).

Unità operativa ETU

L'ETU (Endless Tubing Unit), o *coiled tubing*, è una tecnica che utilizza un tubo continuo di piccolo diametro avvolto su una bobina e calato/spinto in pozzo attraverso la testa di iniezione, con il vantaggio di potervi pompare fluidi di trattamento/circolazione senza consentire la rotazione del tubo stesso (**fig. 15**). L'ETU è essenzialmente composta da *coiled tubing*, testa di iniezione, guida e rullo di contenimento, cabina di comando, unità idraulica e attrezzatura per il controllo della pressione. È la tipica attrezzatura service senza impianto (rigless) ed è rapida da movimentare (a terra montata su autocarri, a mare su galleggiante), con costi operativi notevolmente ridotti rispetto a un impianto convenzionale. Essendo costituita da un tubo continuo (diametro 1"-3,5") che si svolge da una bobina mantenuta in pressione, non ha la possibilità di ruotare attrezzi in pozzo né di scaricare peso o eseguire forti tiri; quindi è utilizzata prevalentemente per interventi di circolazione di fluidi e/o di pulizia a

fondo pozzo. Attraverso il pompaggio di fluidi può tuttavia azionare motori di fondo e turbine. Recentemente questo tipo di configurazione è stato utilizzato per la perforazione direzionata dove la deviazione delle apparecchiature di fondo viene attuata attraverso linee idrauliche di controllo calate all'interno.

Unità wireline

L'unità wireline è il sistema di intervento all'interno del tubing di produzione per mezzo di un cavo di acciaio armonico che trasporta, essenzialmente per gravità, attrezzi di intervento a fondo pozzo. Consente di effettuare numerose operazioni in pozzo (quali il posizionamento di tappi, valvole di apertura e chiusura, valvole di circolazione) dalla superficie, tramite un filo d'acciaio singolo o a trefolo con cavo elettrico che attiva strumenti, fucili o esegue il recupero dati. I vantaggi di tale unità consistono nel fatto che non richiede il colmataggio del pozzo, è di ridotte dimensioni, richiede manutenzione ridotta, consente interventi economici. I limiti sono essenzialmente legati alla resistenza del filo.

Bibliografia generale

API (American Petroleum Institute) (1994) *Bulletin on formulas and calculation for casing, tubing, drill pipe & line pipe properties*, API Bul 5C3.

API (American Petroleum Institute) (2000) *Specification for subsurface safety valve equipment*, API Spec 14A.

API (American Petroleum Institute) (2001) *Specification for casing & tubing*, API Spec 5CT.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2002) *Specification for mechanical testings of steel products*, ASTM A 370.

Harper C.A. (2002) *Handbook of plastics, elastomers and composites*, New York, McGraw-Hill.

ISO (International Organization for Standardization) (2000) *Petroleum and natural gas industries. Corrosion resistant alloys seamless tubes for use as casing, tubing and coupling stock*, ISO 13680.

ISO (International Organization for Standardization) (2001) *Petroleum and natural gas industries. Downhole equipment. Packers and bridge plugs*, ISO 14310.

ISO (International Organization for Standardization) (2002) *Petroleum and natural gas industries. Procedures for testing casing and tubing connections,* ISO 13679.

ISO (International Organization for Standardization) (2004) *Petroleum and natural gas industries. Subsurface safety valve systems. Design, installation, operation and repair*, ISO 10417.

Magarini P.A. *et al.* (2000) *Best practices & minimum requirement. Sec 1*, Eni-STAP.

NACE (National Association of Corrosion Engineering) (1996) *Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking in H_2S environments*, NACE TM 0177 96.

SINTEF (Scientific and Industrial Research at the Norvegian Institute of Technology) (2002) *Reliability of well completion equipment. Phase IV*, SINTEF-Eni.

Bibliografia citata

API (American Petroleum Institute) (2004) *Specification for wellheads and Christmas tree equipment*, API 6A.

ISO (International Organization for Standardization) (2003) *Petroleum and natural gas industries. Drilling and production equipment. Wellhead and Christmas tree equipment*, ISO 10423.

NACE (National Association of Corrosion Engineering) (2001) *Sulfide stress cracking resistant metallic material for oilfield equipment*, NACE MR 01 75.

Vogel J.V. (1968) *Inflow performance relationships for solution gas drive wells*, «Journal of Petroleum Technology», January, 83-92.

Marco Marangoni
Consulente scientifico

4

CARATTERISTICHE DEI GIACIMENTI E RELATIVI STUDI

4.1

Caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio

4.1.1 Introduzione

Le rocce serbatoio fanno parte della grande categoria dei materiali porosi, alla quale sono interessati vari ambiti scientifici e tecnologici, dall'ingegneria, alla geologia, alle discipline biomediche, all'industria alimentare, a quella ceramica, ecc. All'interno di queste discipline è oltremodo importante lo studio dei mezzi porosi di origine naturale, costituenti vari tipi di terreno, rocce consolidate e cementate, nonché formazioni rocciose compatte, che sono le potenziali sedi dei giacimenti di idrocarburi. L'interesse specifico di questo capitolo è ristretto ai soli ambiti geologici e ingegneristici entro cui si colloca lo studio delle rocce serbatoio.

In natura, gli idrocarburi sono localizzati e si possono muovere entro gli spazi porosi delle rocce serbatoio che costituiscono il giacimento. In generale, le caratteristiche petrofisiche di una roccia serbatoio descrivono le proprietà dei mezzi porosi naturali relativamente alla loro attitudine a contenere fluidi, alla possibilità di permetterne il movimento e alla disposizione degli stessi all'interno della matrice rocciosa. Le caratteristiche petrofisiche dei mezzi porosi determinano il volume di fluidi contenuti nel giacimento, nonché la quantità e la facilità con cui possono fluire verso i pozzi destinati alla produzione. In particolare, per quanto riguarda i giacimenti di idrocarburi, la percentuale di olio e/o di gas contenuti in un'unità di volume della roccia serbatoio è pari al prodotto fra la porosità della roccia e il suo grado di saturazione in idrocarburi. Per valutare il volume delle riserve di idrocarburi, oltre alla porosità e alla saturazione in fluidi (correlata, fra l'altro, anche alle caratteristiche di capillarità della roccia serbatoio), occorre conoscere sia il volume della formazione mineralizzata, sia le caratteristiche termodinamiche della miscela di idrocarburi. Per valutare la produttività di un giacimento, è invece necessario avere indicazioni sull'attitudine dei fluidi ad attraversare il mezzo poroso, caratteristica nota come permeabilità.

Misure dirette e indirette

Per definire le potenzialità produttive di un giacimento di idrocarburi è dapprima necessario determinare le caratteristiche petrofisiche del giacimento stesso quali, per es., la porosità, la permeabilità e la saturazione in idrocarburi. La distribuzione verticale e areale di tali caratteristiche può essere determinata tramite l'impiego combinato di misurazioni dirette, condotte su campioni di roccia serbatoio (carote di fondo o di parete, e talvolta anche gli stessi detriti di perforazione), e di misurazioni indirette eseguite in pozzo (log). Mediante correlazioni teoriche e sperimentali dei risultati così ottenuti, è possibile calcolare i parametri petrofisici della roccia serbatoio necessari per la geologia e l'ingegneria di giacimento. Le misure tramite log, che sono eseguite lungo tutto il tratto di formazione indagata, sono indispensabili per lo studio delle rocce serbatoio. Il solo impiego di carote non è infatti sufficiente, in quanto il loro prelievo, operazione piuttosto costosa, non è di solito effettuato su tutto l'intervallo perforato e in tutti i pozzi. Pertanto le misure condotte su carote, in quanto relative al solo punto di campionamento, non sono rappresentative delle condizioni globali del giacimento. Sono tuttavia necessarie per calibrare correttamente i log, consentendo un confronto con le misure indirette relative al medesimo intervallo di formazione.

Lo scopo di questo capitolo è definire le caratteristiche petrofisiche delle rocce serbatoio, descrivere le metodologie per la loro misurazione diretta e indiretta e stabilire il grado e le modalità di integrazione fra i vari tipi di misurazione. Ciò è molto importante, poiché le misurazioni dirette su carote in generale sono eseguite in condizioni diverse da quelle originarie (*in situ*), sia in termini di saturazioni iniziali dei fluidi, sia in termini

di condizioni ambientali generali (stato tensionale, pressione, temperatura, ecc.). Dal punto di vista applicativo, è molto importante anche definire la scala di indagine, che può variare dal livello locale (di campione, o di pozzo), a quello di giacimento, fino ad arrivare alla scala geologica regionale. Chiaramente, le misurazioni dirette su campioni forniscono indicazioni soltanto a scala locale: i valori delle grandezze petrofisiche indagate a questa scala, soggette a sensibili variazioni per la disomogeneità e la discontinuità del mezzo (presenti anche a scala di carota), non sempre possono essere riportati direttamente alla scala regionale. Occorre quindi definire, fin dalle prime fasi delle indagini, l'ambito spaziale a cui si fa riferimento (laboratorio, pozzo, giacimento, ecc.).

Nelle misure di laboratorio, la rappresentatività del campione è critica anche per quanto riguarda il volume di mezzo poroso esaminato. Tutte le misure di laboratorio devono essere eseguite su campioni il cui volume non deve essere inferiore al volume rappresentativo elementare, ossia il volume minimo di mezzo poroso che può essere considerato come un mezzo 'continuo' entro il quale la definizione delle principali caratteristiche petrofisiche assume senso fisico e rappresentatività statistica. Si pensi, per es., a una formazione costituita da ghiaie con grossi ciottoli e a una formazione costituita da sabbia fine: è chiaro che il volume rappresentativo elementare della ghiaia è maggiore di quello della sabbia fine. Per quanto riguarda la permeabilità, il quadro è più complesso: infatti, oltre alle considerazioni precedenti, occorre anche valutare l'influenza di eventuali fratture o discontinuità presenti a scale diverse (talvolta superiori alle dimensioni di un campione di laboratorio), oppure la presenza di intercalazioni argillose (anche molto sottili all'interno del campione) che, pur essendo trascurabili in termini volumetrici, possono influenzare sensibilmente i valori di permeabilità, alterandoli sino a diversi ordini di grandezza.

Misure dirette: la preparazione dei campioni

Le misure di laboratorio si eseguono su campioni di roccia solitamente ricavati da carote prelevate nel sottosuolo con varie tecniche (v. cap. 3.3). È ben noto che le operazioni di carotaggio possono indurre disturbi o rimaneggiamenti sui campioni prelevati e occorre tenerne conto in fase di valutazione delle misure. In generale, i campioni per la misura della porosità possono avere forma qualunque, mentre quelli per la misura della permeabilità devono essere preparati secondo una forma geometrica regolare. La forma più comune richiesta dalle moderne apparecchiature di laboratorio è quella cilindrica e, in subordine, quella cubica o parallelepipeda. Ovviamente, per ridurre i fenomeni legati alle disomogeneità a piccola scala dei mezzi porosi naturali è bene utilizzare campioni di dimensioni relativamente grandi, ma ciò è contrario all'economicità delle operazioni di campionamento.

I campioni cilindrici generalmente utilizzati nelle misure di laboratorio (detti *plug* a causa della loro forma e dimensione) sono ricavati da carote prelevate da fori di sondaggio; il diametro di queste ultime è dell'ordine di una decina di cm. In laboratorio, da ogni carota si estrae solitamente un plug di 2-3 cm di diametro ogni 15-30 cm di lunghezza di carota, anche se talvolta può essere opportuno utilizzare una maggiore concentrazione di plug per indagare zone più interessanti. Un plug rappresenta quindi un sottoinsieme del volume di carota originaria, minore di circa 100-150 volte rispetto a quello dello spezzone di carota da cui è stato estratto; la rappresentatività delle relative misure ne è conseguentemente influenzata. Se la carota è costituita da una formazione compatta, i plug si prelevano tramite carotieri diamantati a rotazione. Durante il taglio, il plug non deve essere sottoposto a forti surriscaldamenti, per evitare problemi legati alla decomposizione di alcuni minerali costituenti la matrice; a questo scopo, molto spesso si utilizzano dei liquidi refrigeranti, acqua nella maggior parte dei casi. Di norma, si prelevano una serie di plug con asse parallelo all'asse della carota e un'altra serie con asse perpendicolare (o, se possibile, parallelamente ai piani di stratificazione della formazione) al fine di investigare la permeabilità sia in direzione verticale, sia in direzione orizzontale. Se la carota è formata da materiale scarsamente cementato o da materiale argilloso, i campioni cilindrici possono essere prelevati anche tramite infissione a pressione di fustelle munite di bordi taglienti.

La manipolazione di campioni provenienti da formazioni facilmente frantumabili, poco cementate o addirittura sciolte è un problema tuttora non completamente risolto in maniera soddisfacente. Il disturbo cui sono sottoposti questi materiali, sia in fase di carotaggio, sia in fase di campionamento di laboratorio, può essere anche molto elevato, facendo diminuire l'interesse a eseguire misure di precisione. In alcuni casi, soprattutto per le formazioni sciolte, può essere conveniente ricostruire il campione in laboratorio seguendo procedure standardizzate. I dati provenienti da questo tipo di misure possono però soltanto fornire l'ordine di grandezza della proprietà misurata, e non il suo valore accurato in condizioni di giacimento.

La maggior parte delle carote estratte dai fori di sondaggio contiene acqua di formazione, eventualmente accompagnata da idrocarburi liquidi o gassosi; questi fluidi devono essere completamente rimossi prima di effettuare misure di laboratorio. Per 'lavare' i plug provenienti dalle carote si utilizzano apparecchi detti *estrattori* (**fig. 1**): si tratta di particolari distillatori a ciclo chiuso (estrattori tipo Dean-Stark, oppure tipo Soxhlet) che impiegano opportuni solventi (pentano, benzolo,

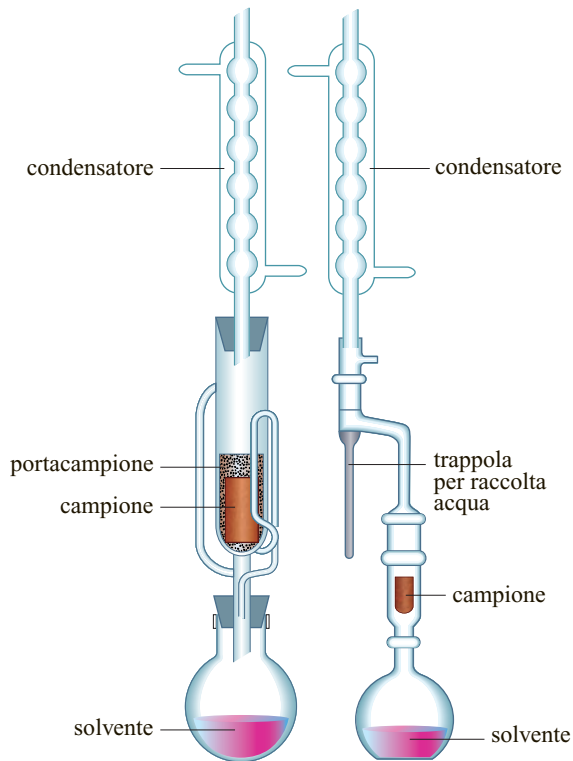



fig. 1. Estrattori per il lavaggio delle carote; a sinistra, estrattore tipo Soxhlet, a destra, estrattore tipo Dean-Stark.

butanolo, toluene, xilene, acetone, solfuro di carbonio, ecc.); flussati entro i campioni sotto forma di liquido o di vapore, questi ultimi riescono a dissolvere e a estrarre gli idrocarburi e l'acqua. Con l'apparecchio tipo Dean-Stark l'acqua estratta è misurata nella buretta graduata (trappola) in cui cade il solvente ricondensato, mentre il contenuto d'olio è determinato come differenza di peso del matraccio prima e dopo la prova. Chiaramente, il tipo di solvente non deve danneggiare o alterare le caratteristiche mineralogiche e petrofisiche del campione. Alla fine del lavaggio, i campioni devono essere asciugati in stufe termostatiche al fine di rimuovere le residue tracce di solvente o degli altri fluidi eventualmente presenti. In questa fase, la temperatura di essiccazione deve essere mantenuta inferiore alla temperatura di decomposizione dei minerali che contengono acqua nel loro reticolo cristallino (come, per es., il gesso); in generale, la temperatura di essiccazione è mantenuta a circa 105 °C, ma se sono presenti argille non si superano i 60 °C (API, 1998). Dopo questo trattamento il campione è pronto per essere sottoposto alle successive misure di laboratorio.

4.1.2 Porosità

La porosità definisce la quantità di spazi vuoti contenuti all'interno di un mezzo poroso. Si tratta di una grandezza di natura scalare, che esprime la capacità del mezzo poroso a contenere fluidi, ed è definita dal rapporto:

$$\varphi=\frac{V_p}{V_b}$$

dove φ è la porosità, V_b è il volume totale del mezzo poroso, V_p è la somma del volume di tutti i pori contenuti nel volume V_b. Tale rapporto è un numero puro compreso tra 0 e 1, e può essere espresso anche in percentuale del volume poroso o in unità di porosità (p.u.); per es., se $\varphi=0{,}24$, la porosità è pari al 24%, ovvero corrisponde a 24 p.u. La porosità definita in questo modo è denominata porosità totale o assoluta. Nei mezzi porosi naturali, però, non tutti i pori sono idraulicamente interconnessi tra loro, poiché alcuni spazi porosi possono essere isolati, soprattutto nelle formazioni cementate (**fig. 2**). Per questo motivo, nelle applicazioni pratiche,

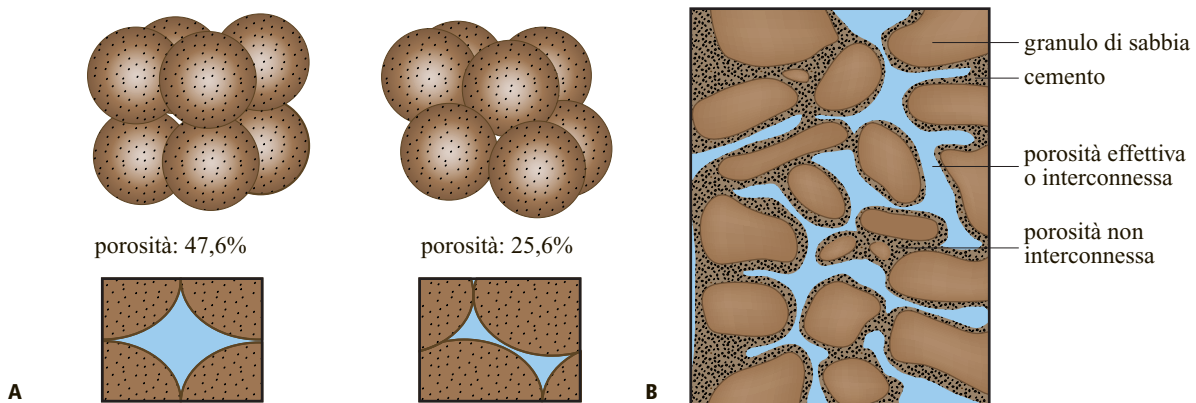



fig. 2. Porosità teorica di un mezzo costituito da grani perfettamente sferici; la porosità varia secondo la disposizione geometrica dei grani (nella figura, reticolo cubico e romboedrico) (A). Porosità effettiva in una roccia parzialmente cementata (B).

si è soliti distinguere tra *porosità totale*, cui contribuisce il volume di tutti i pori della roccia, e *porosità effettiva* (o utile o efficace, solitamente indicata con il simbolo φ_e), cui contribuisce soltanto il volume dei pori interconnessi. La definizione della porosità effettiva è la seguente:

$$\varphi_e = \frac{V_{pi}}{V_b}$$

dove V_{pi} è la somma del volume dei pori interconnessi contenuti nel volume V_b. Chiaramente, la porosità effettiva è sempre minore della porosità totale e, al limite, i due valori possono coincidere. La porosità effettiva rappresenta il volume di mezzo poroso idraulicamente connesso e occupato da fluidi potenzialmente mobili, ed è di grande importanza per qualsiasi calcolo in ambito ingegneristico. Per la maggior parte delle formazioni clastiche sciolte o mediamente cementate il valore della porosità effettiva è molto prossimo a quello della porosità totale.

Osservando la definizione di porosità, si nota che essa, in generale, non dipende dalle dimensioni dei granuli, ma solo dal rapporto tra spazi pieni e vuoti. Di conseguenza, nei mezzi porosi naturali la porosità dipende fondamentalmente dal grado di classazione (ossia dalla distribuzione di frequenza delle classi granulometriche), dalla forma e dalla disposizione dei grani. Per es., i grani che costituiscono una sabbia possono avere forme diverse a motivo sia della loro natura mineralogica sia dell'abrasione meccanica subita durante il trasporto entro il bacino sedimentario. Si possono così distinguere sabbie costituite da grani a spigoli vivi e sabbie a grani più arrotondati, che hanno subito un trasporto fluviale o eolico più lungo. In generale, i mezzi porosi costituiti da grani a spigoli vivi e ben classati possiedono una porosità relativamente alta, mentre quelli costituiti da grani arrotondati, e caratterizzati da un'ampia distribuzione di classi granulometriche, hanno una porosità minore. Inoltre, nelle rocce clastiche coerenti la porosità dipende anche dal tipo e dalla quantità di materiale cementante: all'aumentare del cemento, la porosità diminuisce fino ad annullarsi, come per es., nelle arenarie completamente cementate. La porosità è infine influenzata anche dal grado di costipamento dei grani e dalla presenza di materiale argilloso all'interno dei pori.

Nelle rocce di origine carbonatica la porosità è invece influenzata dalla struttura e dalla tessitura della roccia nonché dalla presenza di fratture, generate sia da stati tensionali dovuti alla tettonica locale o regionale sia da fenomeni diagenetici (quali la dissoluzione della matrice ad opera di acque contenenti anidride carbonica), da fenomeni di dolomitizzazione, ecc. Le rocce carbonatiche hanno una struttura porosa molto più complessa rispetto a quella delle rocce clastiche. Esse sono comunemente costituite da un materiale di base finemente cristallino, solitamente caratterizzato da una porosità piccola (detta di matrice), il quale può poi essere interessato da una porosità secondaria (o indotta) anche molto alta. In questo tipo di formazioni, il volume delle fratture può contribuire in modo sostanziale a creare il volume totale dello spazio poroso.

Da quanto detto, è evidente che la porosità può essere classificata in base all'origine dei pori, distinguendo tra porosità primaria e porosità secondaria. La porosità primaria, o singenetica, deriva dai vuoti interposti tra i frammenti dei grani minerali al momento della deposizione; essa è distinta in porosità intergranulare (dovuta agli spazi esistenti fra i grani e tipica di formazioni clastiche), porosità intercristallina (dovuta agli spazi esistenti fra i cristalli e tipica della matrice delle formazioni carbonatiche), o porosità dovuta alla presenza di una struttura oolitica, tipica di particolari formazioni carbonatiche. La porosità secondaria è invece associata a variazioni del volume poroso successive alla sedimentazione, oppure a fenomeni geologici che hanno portato alla creazione di discontinuità o fratture. Tali variazioni comportano spesso una modifica nella struttura e nella composizione del mezzo, e sono molto spesso dovute a fenomeni fisici (quali variazioni di temperatura e di pressione) oppure a fenomeni chimico-fisici. La porosità per fratturazione, dovuta a microfratture o macrofratture, quella vacuolare, formatasi per parziale dissoluzione di matrici rocciose carbonatiche, e quella per ricristallizzazione, dovuta a silicizzazione o dolomitizzazione, sono esempi tipici di porosità secondaria.

Si è visto che nei materiali clastici la porosità dipende fondamentalmente dalla classazione, dalla forma e dalla disposizione dei grani. In teoria, considerando un mezzo poroso costituito da soli grani sferici di uguali dimensioni, alla disposizione più compatta corrisponde un valore teorico di porosità pari a circa 26%, mentre alla disposizione meno compatta corrisponde un valore teorico pari a circa 47% (v. ancora fig. 2).

Le rocce serbatoio dei giacimenti di idrocarburi sono caratterizzate da porosità che raramente superano il 45%. Le sabbie sciolte naturali hanno porosità variabile fra 25-45%, secondo la forma dei grani, il grado di uniformità granulometrica e le condizioni di sedimentazione. Le formazioni arenacee consolidate hanno una porosità variabile fra 10-15%. Le formazioni carbonatiche compatte, come calcari e dolomie, e quelle evaporitiche possono invece presentare porosità di matrice molto basse, prossime a zero. Infine, le formazioni argillose hanno una porosità alta (anche maggiore del 40%), ma la loro permeabilità è pressoché nulla, poiché i granuli dei minerali argillosi che le compongono sono così piccoli da creare una struttura ad alta superficie specifica che rende praticamente impossibile qualsiasi flusso. In generale, nelle formazioni di un bacino sedimentario la porosità diminuisce al crescere della

profondità a causa dei processi relativi al costipamento dei sedimenti e di diagenesi.

Misure dirette di porosità

Gli strumenti per la misura diretta della porosità sono denominati porosimetri. Tali strumenti sono in grado di misurare il volume totale del mezzo poroso (V_b), il volume dei pori (V_p) e il volume dei grani (V_g) sia tramite operazioni di pesata su campioni saturi d'acqua (metodo per risaturazione), sia tramite l'applicazione della legge di Boyle su campioni saturi di gas sottoposto a compressione. Questi ultimi strumenti sono in grado di determinare il volume dei grani presenti in una cella, opportunamente calibrata, sfruttando la compressione o l'espansione isotermica di un gas all'interno del volume poroso. A questo scopo, possono essere impiegati porosimetri micrometrici oppure porosimetri a elio. In generale, la preparazione dei campioni differisce secondo il metodo di misura utilizzato.

Metodo per risaturazione

Questo metodo è particolarmente utilizzato per campioni consolidati non argillosi. I plug sono dapprima lavati tramite estrattori (se necessario), poi essiccati in stufa e infine pesati (P_{ess}). Successivamente sono saturati con un liquido di peso specifico noto (usualmente acqua salata, di peso specifico γ_w), ponendoli all'interno di una cella di saturazione, un robusto contenitore a chiusura ermetica entro cui è fatto un vuoto parziale; solitamente, sono sufficienti pressioni dell'ordine di circa 10^{-4} mbar. I plug sono lasciati all'interno della cella di saturazione per un tempo sufficientemente lungo (dell'ordine di alcune ore), al fine di permettere all'aria di uscire. In seguito la cella è riempita con il liquido saturante ed è pressurizzata per qualche ora. Per facilitare la saturazione in acqua di campioni a bassa permeabilità, si può dapprima eseguire una saturazione con anidride carbonica, eseguire il vuoto e successivamente saturarli con acqua; infatti, l'anidride carbonica è molto solubile in acqua, soprattutto ad alte pressioni, e permette di realizzare una saturazione maggiore. I plug, tolti dalla cella di saturazione, sono dapprima pesati saturi in aria (P_{sat}), e successivamente pesati saturi, ma immersi nello stesso tipo di fluido impiegato per saturarli (P_{imm}). Con questi elementi è possibile calcolare sia la porosità effettiva, sia quella totale (detta anche assoluta) tramite le seguenti relazioni:

$$\varphi_e = \frac{V_{pi}}{V_b} = \frac{P_{sat} - P_{ess}}{P_{sat} - P_{imm}}$$

$$\varphi = \frac{V_p}{V_b} = 1 - \frac{P_{ess}}{P_{sat} - P_{imm}} \frac{\gamma_w}{\gamma_{ma}}$$

dove γ_{ma} è il peso specifico della matrice, ossia il peso specifico dei soli grani minerali, misurabile tramite metodi picnometrici eseguiti polverizzando finemente il campione in modo da ottenere una struttura priva di pori.

Porosimetro micrometrico

L'apparato è costituito da una cella (o picnometro), entro cui è posto il campione da misurare, connessa ad una pompa micrometrica a pistone (**fig. 3**). La cella contiene aria (per la misura del volume dei grani, V_g) e acqua (per la misura del volume totale, V_b), oppure aria e mercurio; in entrambi i casi, l'acqua o il mercurio possono essere considerati come fluidi incompressibili rispetto all'aria. Nel caso in cui si impieghi acqua, il campione è preventivamente rivestito con una guaina impermeabile che impedisce l'ingresso di liquido nei pori del campione stesso. Questo trattamento non è invece necessario nel caso in cui si impieghi mercurio, visti i bassi valori degli incrementi di pressione impiegati per le misure, la scarsa bagnabilità del mercurio nei confronti della roccia e gli alti valori di tensione superficiale del mercurio stesso. Quindi, viste le modalità con cui si realizza la misura, il volume complessivo associato ai pori non interconnessi è considerato come facente parte del volume dei grani, ottenendo una misura di porosità effettiva:

$$\varphi_e = \frac{V_{pi}}{V_b} = 1 - \frac{V_g}{V_b}$$

Porosimetro a elio

Il porosimetro a elio consente di misurare il volume di grani di un campione facendo espandere dell'elio in

fig. 3. Porosimetro micrometrico.

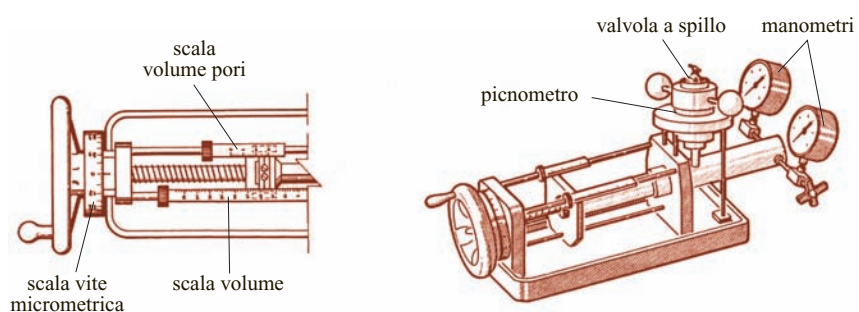
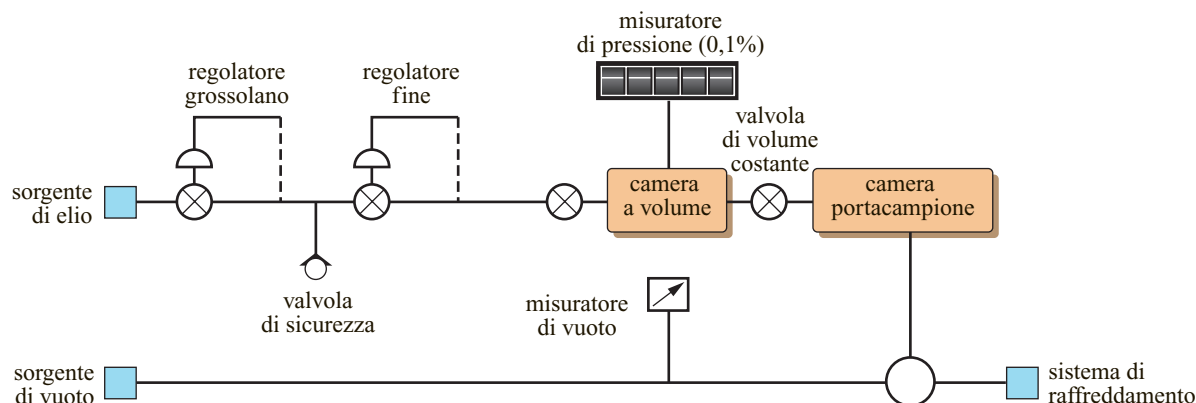



fig. 4. Schema e immagine di un porosimetro a elio a doppia camera per la misura della porosità effettiva (Università di Bologna, Lab. DICMA).

una cella contenente il campione stesso. La **fig. 4** riporta lo schema di tale apparato, costituito da due celle calibrate: in particolare una cella di riferimento, di volume V_1, e una cella portacampione, di volume V_2, collegate fra loro tramite una valvola. Inizialmente, la cella di riferimento contiene elio a pressione e volume noti (P_1, V_1), mentre la cella portacampione è depressurizzata mediante una pompa a vuoto. Successivamente, si fa espandere l'elio contenuto nella cella di riferimento verso la cella di misura; in questo modo, il sistema delle due celle collegate raggiunge un nuovo equilibrio termodinamico, caratterizzato dalla pressione P_2. In questo stato, il volume occupato dall'elio è pari a $V_1+V_2-V_g$; applicando la legge di Boyle ai due stati si ottiene la seguente espressione:

$$P_1V_1=P_2(V_1+V_2-V_g)$$

da cui si ricava:

$$V_g=V_1+V_2-\frac{P_1V_1}{P_2}$$

Noto V_g, la porosità può essere calcolata come visto nel precedente caso del porosimetro micrometrico. Anche per il porosimetro a elio, il volume complessivo associato ai pori non interconnessi è considerato come facente parte del volume dei grani. Il porosimetro a elio misura quindi la porosità effettiva, e non è in grado di misurare il volume totale del campione, che deve essere misurato in altro modo, per es., per via geometrica.

Misure indirette di porosità

Il metodo più comune per stimare la porosità per via indiretta è tramite l'impiego di log di pozzo. I tipi di log disponibili a questo scopo sono numerosi: in particolare si ricordano i log sonici (*sonic log*) e quelli nucleari, a loro volta distinti in log di densità (*density log*) e log neutronici (*neutron log*). In generale, la risposta di tali strumentazioni è influenzata dalla porosità, dal tipo e dalla quantità di fluido contenuto nei pori e dalla natura mineralogica della roccia: qualora siano noti gli effetti del fluido e della roccia, la lettura del log può essere correlata alla sola porosità. I log sonici e i log nucleari sono caratterizzati da una profondità di investigazione molto bassa, al massimo di qualche pollice. La loro misura è pertanto quasi sempre relativa alla zona flussata, cioè la parte di roccia serbatoio in prossimità del foro

di sondaggio. Infine, la porosità può essere stimata anche tramite log a risonanza magnetica nucleare (NMR log) oppure log a propagazione elettromagnetica (EPT).

Log sonici

Le sonde per la registrazione dei log sonici sono state sviluppate dalle attrezzature utilizzate in campo geofisico per la registrazione delle velocità delle onde acustiche nel sottosuolo, tipiche delle indagini sismiche. I log sonici registrano il tempo richiesto da un'onda acustica per attraversare uno spessore noto di formazione, solitamente un piede, pari a circa 30 cm. In pratica, si registra il parametro Δt, che è il reciproco della velocità dell'onda per unità di lunghezza, denominato intervallo di tempo di transito, o tempo di transito o 'lentezza', espresso in microsecondi/piede. Per una data formazione, il tempo di transito è legato alla litologia e alla porosità, per cui, nota la litologia, il log sonico è in grado di stimare la porosità. Una sonda elementare per la registrazione di un log sonico è costituita da una coppia di trasduttori acustici, un trasmettitore e un ricevitore. I trasduttori sono solitamente di tipo piezoelettrico o magnetostrittivo. I trasduttori piezoelettrici sono cristalli di quarzo o di titanato di bario che si deformano al passaggio di una corrente elettrica, generando un'onda elastica; analogamente, essi generano una corrente elettrica quando sono sottoposti a una deformazione. I trasduttori magnetostrittivi sono invece leghe metalliche (solitamente leghe Ni-Co-Fe) che si deformano se sottoposte a un campo magnetico, e viceversa, generano un campo magnetico se sottoposte a una deformazione. Il trasmettitore invia un impulso acustico che genera onde caratterizzate da una certa energia. Una parte dell'energia dell'onda attraversa il fluido di perforazione, colpisce la parete del foro secondo l'angolo critico di incidenza, si propaga lungo la parete (con una velocità tipica del mezzo da investigare) e, rifratta nuovamente nel fango, è registrata dal ricevitore. Il calcolo della porosità tramite log sonici, utilizzando i modelli interpretativi più semplificati, è effettuato mediante relazioni del tipo:

$$\varphi=\frac{\Delta t-\Delta t_{ma}}{\Delta t_f-\Delta t_{ma}}=\varphi_s$$

dove Δt_{ma} è il tempo di transito dell'onda elastica che si propaga nella matrice della formazione indagata (considerata come costituita da un unico minerale), Δt_f è il tempo di transito medio nel fluido che satura la formazione, Δt è il tempo di transito medio apparente letto dal log sonico.

Log di densità

I principi di misura dei log di densità sono basati sulla registrazione dell'effetto Compton indotto all'interno di una formazione porosa. La sonda è costituita da una sorgente radioattiva posta entro un pattino che striscia lungo il foro, e da un contatore di raggi γ a scintillazione. La sorgente radioattiva, solitamente realizzata con ^{137}Cs (sorgente monocromatica di fotoni γ con energia pari a 662 keV), o con ^{60}Co (sorgente di fotoni γ con energia compresa tra 1,17-1,33 MeV), è opportunamente schermata in modo da emettere raggi γ soltanto verso la formazione. I fotoni γ possono essere considerati come particelle ad alta velocità che collidono con gli elettroni degli atomi della roccia. Un raggio γ a ogni collisione con un elettrone periferico di un atomo è deviato dalla sua traiettoria e cede parte della sua energia all'elettrone stesso, che viene espulso dall'atomo (effetto Compton). I raggi γ possono essere assorbiti dalla formazione, diffusi lontano dal contatore, oppure possono raggiungere il contatore, posto a una distanza fissa dalla sorgente. Il numero di collisioni per effetto Compton è legato direttamente al numero di elettroni presenti nella formazione: il conteggio dei raggi γ costituisce quindi un'indicazione della densità della formazione. La risposta registrata al contatore è legata essenzialmente alla densità elettronica della roccia (numero di elettroni per unità di volume), che può essere correlata alla densità reale; questa ultima, a sua volta, dipende dalla porosità, dal tipo di matrice rocciosa e dalla densità dei fluidi di strato. Evidentemente, maggiore è la densità della formazione, minore è il numero dei raggi γ registrati. Utilizzando i modelli interpretativi più semplificati, il calcolo della porosità tramite il log di densità avviene mediante relazioni del tipo:

$$\varphi=\frac{\varrho_{ma}-\varrho_{log}}{\varrho_{ma}-\varrho_f}=\varphi_D$$

dove ϱ_{ma} è la densità di matrice della formazione; ϱ_f è la densità media del fluido saturante, ϱ_{log} è la densità media apparente letta dal log.

Log neutronici

I log neutronici sono basati sulla misura della quantità di idrogeno presente nella formazione rocciosa investigata. In formazioni non contenenti frazioni argillose e sature di acqua e/o di olio, i log neutronici forniscono una stima della porosità totale; peraltro, il loro confronto con altri log di porosità, o con analisi su carote, può aiutare a identificare zone contenenti gas, a valutare il contenuto di argilla e a ottenere informazioni sulla litologia. I log neutronici impiegano sorgenti radioattive che emettono neutroni veloci. Grazie all'elevata energia, i neutroni interagiscono con i nuclei della formazione con collisioni prevalentemente di tipo elastico. Nella collisione elastica un neutrone cede parte della sua energia cinetica al nucleo, in funzione sia dell'angolo di diffusione del neutrone, sia della massa del nucleo colpito. In questo tipo di interazione si possono distinguere tre fasi successive: rallentamento, diffusione termica, cattura. Nella prima fase, i neutroni che collidono con nuclei

aventi circa la loro stessa massa perdono energia cinetica in misura notevole, mentre quelli che collidono con nuclei dotati di massa relativamente grande perdono una minore quantità di energia. Poiché gli atomi di idrogeno sono gli unici ad avere una massa confrontabile con quella dei neutroni, essi influenzano maggiormente il rallentamento di questi ultimi. Nel caso delle rocce, tutte le altre specie atomiche (per es., Ca e Si, la cui massa è rispettivamente 40 e 28 volte maggiore rispetto a quella dei neutroni) assorbono poca energia, anche nei casi di urto frontale. Dopo una serie di urti elastici, l'energia del neutrone decresce fino al livello epitermico (neutrone epitermico) e, a seguito di altre collisioni, raggiunge il livello termico (neutrone termico) nel quale l'energia cinetica del neutrone è paragonabile all'energia termica media posseduta dai nuclei degli atomi del mezzo, pari a 0,025 eV. L'assorbimento (o cattura) dei neutroni termici da parte degli atomi della formazione dà luogo a una emissione di raggi γ ad alta energia, denominati raggi γ di cattura; infatti, l'atomo assorbente aumenta di un'unità il proprio peso atomico e, ricevendo energia dal neutrone, la emette sotto forma di raggi γ. Poiché la presenza di idrogeno favorisce la termalizzazione dei neutroni, sia la densità dei neutroni termici, sia l'intensità dei raggi γ emessi possono essere correlate alla concentrazione di idrogeno nella formazione. A causa della geometria del sistema di rilevazione, nelle formazioni ad alto contenuto di idrogeno, i log neutronici rilevano un piccolo numero di neutroni epitermici, termici e di raggi γ di cattura. Viceversa, nelle formazioni a basso contenuto di idrogeno si rileva un maggior numero di neutroni epitermici, termici e di raggi γ di cattura. Tale numero è inversamente proporzionale al contenuto di idrogeno, e quindi alla porosità, essendo la maggior parte dell'idrogeno contenuta nei fluidi di strato. Per risalire ai valori di porosità, le sonde neutroniche richiedono opportune tarature: in particolare, si effettuano registrazioni in formazioni la cui porosità è nota; successivamente si apportano le tarature per tener conto delle necessarie correzioni ambientali legate alle condizioni del foro, al tipo di sonda impiegata e anche all'eventuale presenza di idrogeno associato ai minerali costituenti la matrice. I valori di porosità ottenuti con i log neutronici sono calcolati nell'ipotesi in cui sia noto il tipo di matrice rocciosa, satura di acqua o idrocarburi liquidi.

In tema di determinazione indiretta della porosità da log, può essere fatta una considerazione di carattere generale. Se la litologia di una formazione satura di liquido è nota (o può essere ipotizzata con una ragionevole certezza), la lettura dei log di porosità fornisce valori rappresentativi; quando invece non è nota, o quando è costituita da due o più minerali in proporzioni non note, la determinazione della porosità diventa più incerta. La maggior parte delle formazioni sono costituite da uno o più minerali principali, e possono contenere quantità variabili di minerali argillosi. I valori della porosità φ_D e φ_N (ricavati rispettivamente dai log di densità e dai log neutronici) possono essere espressi in funzione della matrice, della porosità totale, del tipo e della quantità di argilla e di fluidi. La porosità φ_S (ricavata dai log sonici) può essere espressa in funzione della matrice, della porosità primaria, del compattamento, del tipo e della quantità di argilla e di fluidi). Tali risposte sono quindi influenzate in modo diverso dalla porosità, dal tipo di matrice e dalle caratteristiche del fluido, giustificando pertanto le diverse curve registrate. Attraverso un impiego combinato di queste tre registrazioni, è possibile definire la litologia e la porosità con valori di precisione superiore rispetto a quelli che potrebbero essere ottenuti se fosse impiegata ogni singola registrazione. A questo scopo, possono essere utilizzati vari tipi di abachi, a seconda che si considerino matrici costituite da due o più minerali. La stessa tecnica ha molte altre applicazioni, fra le quali si ricordano l'individuazione della porosità secondaria, la localizzazione di strati saturi di gas e la determinazione della litologia.

Log a propagazione elettromagnetica

Il principio di funzionamento dei log a propagazione elettromagnetica è basato sulla misura della costante dielettrica delle rocce. Tale grandezza è funzione del grado di polarizzazione indotto in un mezzo sottoposto a un campo elettrico. La sonda EPT emette onde elettromagnetiche in un campo di frequenze prossimo a 1,1 GHz, e permette la misura dell'attenuazione e del tempo di propagazione di un'onda elettromagnetica entro un mezzo poroso. Tale log è utile per la valutazione del volume di acqua contenuto in formazione, poiché l'attenuazione (o perdita di energia) è direttamente correlabile al contenuto in acqua, e quindi alla porosità, se lo strato è saturo di sola acqua. La propagazione di un'onda elettromagnetica in mezzi costituiti da materiali diversi, ciascuno caratterizzato da una propria caratteristica di propagazione e da propri valori della costante dielettrica e della conduttività, è stata studiata sia teoricamente, sia sperimentalmente. Il calcolo della porosità tramite log a propagazione elettromagnetica si effettua con relazioni semplificate del tipo:

$$\varphi=\frac{t_{pl}-t_{pma}}{t_{pw}-t_{pma}}=\varphi_{EPT}$$

dove φ_{EPT} è la porosità misurata da una sonda EPT, t_{pl} è il tempo di propagazione delle onde elettromagnetiche nel mezzo, t_{pma} è il tempo di propagazione delle onde elettromagnetiche nella matrice, t_{pw} è il tempo di propagazione delle onde elettromagnetiche nell'acqua.

Log di risonanza magnetica nucleare

Un ulteriore approccio per la determinazione indiretta della porosità deriva dall'impiego di log basati sul principio fisico della risonanza magnetica nucleare. Le

tecniche di misura basate su questo principio, sviluppate prevalentemente in campo medico, hanno aperto nuove possibilità anche nel campo delle misure petrofisiche. I log basati su tali tecniche si avvalgono di principi fisici correlabili alla presenza di fluidi idrogenati; attraverso diverse metodologie di indagine, essi consentono, fra l'altro, anche la misura della porosità. Le misure NMR possono essere correlate alla misura del tempo di rilassamento degli atomi di idrogeno (caratterizzati da un valore discreto del momento magnetico nucleare), proporzionale alla quantità di atomi di idrogeno presenti nel volume indagato. Infatti, il rilassamento è causato dall'interazione degli atomi di idrogeno presenti nel fluido che satura il mezzo poroso con la materia circostante. In particolare, se l'atomo di idrogeno è circondato da un numero elevato di altri atomi della stessa specie (cioè si trova in un poro di dimensioni relativamente grandi), il tempo di rilassamento può essere dell'ordine di qualche centinaio di ms. Se invece le dimensioni del poro sono minori (e quindi l'atomo è maggiormente confinato dalle pareti del poro), il tempo di rilassamento può ridursi di uno o due ordini di grandezza. Poiché soltanto l'olio e l'acqua contengono una significativa quantità di idrogeno, l'intensità del segnale acquisito è indicativa del volume dei pori occupati dalla fase liquida. Se la matrice rocciosa non contiene una quantità di idrogeno apprezzabile, il segnale proviene essenzialmente dal fluido associato alla porosità. A questo proposito, è bene ricordare che gli idrocarburi gassosi sono difficilmente individuabili con questo tipo di misura, a causa della ridotta quantità di nuclei di idrogeno presenti per unità di volume. Per questo motivo, i log NMR investigano sostanzialmente la porosità interessata dai liquidi idrogenati, per es., acqua e/o idrocarburi liquidi.

Partendo da queste considerazioni è possibile, tramite opportune calibrazioni, risalire al valore della porosità. Può essere utile notare che la porosità è misurata senza dover ricorrere a sonde che impiegano sorgenti radioattive, come invece avviene per i log di densità o neutronici. Inoltre, questa misurazione è indipendente dalla litologia, poiché non è condizionata dalle proprietà della matrice e non è influenzata dall'acqua legata alle argille. Solitamente, è possibile distinguere l'acqua mobile, contenuta nei pori di maggiori dimensioni, da quella capillare (sensibile ai fenomeni di capillarità), fino a distinguere l'acqua immobile legata alle argille e contenuta nei pori più piccoli. Confrontando i segnali dei tempi di rilassamento brevi e lunghi, è possibile determinare la quantità di fluido mobile contenuta nel mezzo poroso, e quindi il cosiddetto indice di fluido mobile (free fluid index, FFI). Ciò è dovuto al fatto che gli atomi di idrogeno associati alla matrice, o gli atomi relativi all'acqua legata alle argille, possiedono tempi di rilassamento notevolmente più bassi.

Può essere infine utile ricordare che oltre alla famiglia di tecniche NMR viste sopra, dette anche spazialmente non risolte (in quanto non consentono di ricostruire spazialmente l'informazione acquisita), o rilassometriche, esiste un'altra famiglia di misure, spazialmente risolte, note come tomografia a risonanza magnetica (magnetic resonance imaging, MRI). Queste ultime sono misure non invasive, che non alterano la struttura interna del mezzo in esame, e forniscono immagini molto dettagliate dell'interno di un campione, descrivendone la geometria porosa con una notevole risoluzione. Le tecniche tomografiche hanno visto negli ultimi trenta anni un fecondo trasferimento di idee tra le ricerche svolte in ambito biologico e quelle in campo petrofisico; pertanto oggi, oltre alle applicazioni per gli organismi viventi, si possono ottenere immagini di campioni di roccia saturati di liquidi idrogenati. In particolare, le tecniche MRI sono anche in grado di visualizzare in tempo reale il flusso di due fasi immiscibili all'interno di un mezzo (per es., per simulare fenomeni di spiazzamento bifasico o, in generale, il flusso di acqua e idrocarburi all'interno di un giacimento). Le tecniche MRI sono complementari alle ben note tecniche radiografiche, come per es. la tomografia computerizzata a raggi X (XCT), anch'esse ampiamente impiegate sia in campo petrofisico sia in campo biomedico; queste tecniche sono basate sulla misura dei diversi coefficienti di attenuazione della radiazione da parte della materia.

Integrazione tra misure di porosità dirette e indirette

La porosità misurata in laboratorio sulle carote spesso non coincide con quella stimata tramite log. Le misure su carote differiscono dalle stime da log essenzialmente perché le varie tecniche indagano volumi diversi di mezzo poroso, non necessariamente confrontabili e coincidenti (**fig. 5**). Poiché log e carote sono le uniche fonti per stimare la porosità delle rocce serbatoio, per ottenere stime attendibili è necessario eseguire una stretta integrazione tra i due tipi di misure

Non sempre è possibile definire una tecnica precisa per l'integrazione dei dati provenienti dai vari tipi di misure, e perciò è fondamentale chiarire le caratteristiche e i limiti di ciascuna tecnica d'indagine. In generale, si possono ricordare le seguenti regole di base: *a*) verificare tutti i dati a disposizione ed eliminare quelli ritenuti inaffidabili; *b*) controllare l'influenza della pressione geostatica; *c*) accertare che i log siano stati accuratamente messi in quota; *d*) confrontare le misure da log e da carote tramite abachi, oppure tramite grafici della porosità da log e da carote in funzione della profondità. Molto spesso ciò aiuta a identificare errori sistematici oppure problemi di interpretazione in particolari sequenze litologiche. In generale, la determinazione della porosità non rappresenta un serio problema, soprattutto quando sono disponibili misure di laboratorio di buona

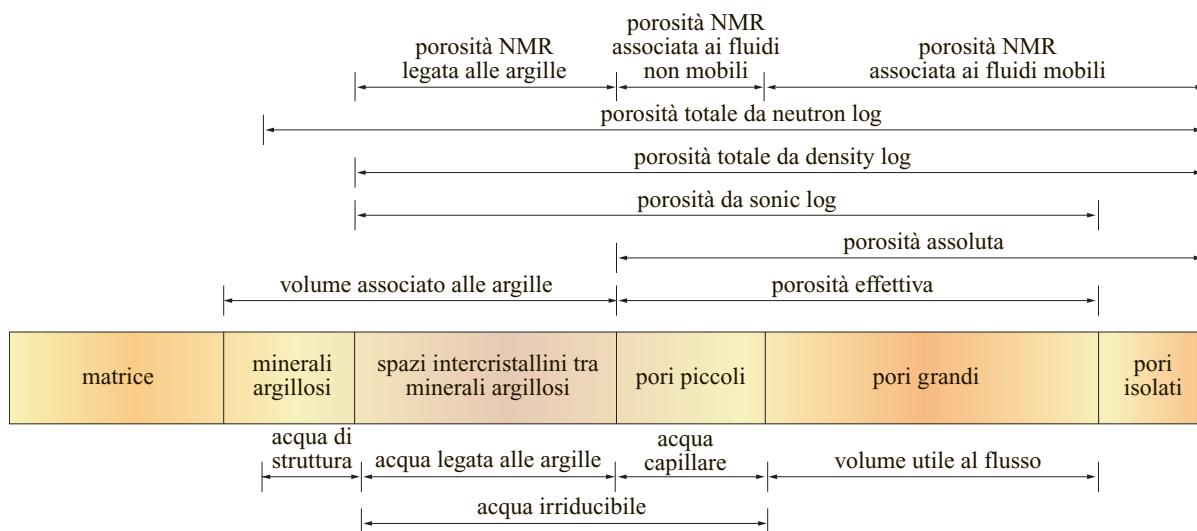



fig. 5. Scala di indagine dei principali metodi di misura della porosità in formazioni contenenti frazioni argillose (Cosentino, 2001).

qualità. Piuttosto critica è invece la caratterizzazione di giacimenti con litologie complesse, in cui sono disponibili solo pochi dati provenienti da carote. Un altro caso critico è costituito dalle formazioni carbonatiche, nelle quali la porosità secondaria può essere talvolta maggiore della porosità primaria, e molto spesso è quella a cui sono associati idrocarburi in saturazione mobile.

4.1.3 Permeabilità

La permeabilità definisce l'attitudine di un mezzo poroso a lasciarsi attraversare da un fluido. Essa è una proprietà intrinseca del mezzo, indipendente dal fluido impiegato, che esprime, nel caso di una roccia serbatoio, un'indicazione dinamica della capacità produttiva del giacimento. La permeabilità dipende sostanzialmente dagli stessi fattori – anche se diversamente interrelati fra loro – che determinano la porosità (forma, disposizione, dimensione e costipamento dei grani, presenza di cemento o di argilla negli spazi porosi, stato di fratturazione, ecc.), ed è indipendente dal fluido saturante, nell'ipotesi in cui possano essere supposte nulle alcune particolari interazioni tra fluido e roccia. Analogamente alla porosità, è possibile identificare una permeabilità primaria, riferita al moto dei fluidi entro lo spazio poroso intergranulare (o della porosità primaria), e una permeabilità secondaria, tipica del moto entro fratture o spazi vuoti dovuti alla porosità secondaria.

Legge di Darcy

Gli studi condotti da Henry Darcy sul flusso d'acqua attraverso filtri sabbiosi (1856) evidenziarono che la portata d'acqua attraverso un determinato spessore di mezzo filtrante è direttamente proporzionale al carico piezometrico applicato e all'area della sezione di flusso, e inversamente proporzionale allo spessore del filtro (**fig. 6**). Henry Darcy notò che mantenendo costante l'area di flusso e lo spessore del filtro, ma cambiando le caratteristiche granulometriche dei materiali costituenti i filtri stessi, si ottenevano portate diverse, e formulò un'espressione empirica (oggi nota come legge di Darcy) che esprimeva la proporzionalità tra gradiente idraulico e portata di un fluido attraverso un mezzo poroso:

$$Q=KA\frac{h_1-h_2}{L}$$

dove Q è la portata, A è l'area della sezione del filtro perpendicolare al moto, K è la costante di permeabilità, h_1, h_2 sono il carico piezometrico rispettivamente a monte e a valle del mezzo poroso di lunghezza L. In questa formulazione, valida per il flusso laminare in condizioni stazionarie di un fluido omogeneo incompressibile che satura completamente i pori, la costante di permeabilità K (nota anche come conducibilità idraulica) è funzione delle caratteristiche del mezzo poroso e di quelle del fluido (acqua alla temperatura ambiente, in questo caso). Nell'espressione sopra riportata la conducibilità idraulica K ha le dimensioni di una velocità. Studi e sperimentazioni successive a quelli di Darcy verificarono che tale legge è valida per mezzi porosi artificiali e naturali, saturi di qualunque tipo di fluido, sotto le condizioni di moto laminare all'interno del mezzo poroso, di fluido con saturazione pari al 100% (moto monofasico) e in assenza di particolari interazioni chimico-fisiche o elettrocinetiche tra fluido e mezzo. Successivamente, negli anni Trenta del 20° sec. (Muskat, 1937), si arrivò

a formulare la legge di Darcy in una forma indipendente dal tipo di fluido; tale forma, detta generalizzata, si ottenne introducendo la viscosità del fluido flussante e il concetto di potenziale di pressione del fluido. Infine, nel 1956 Marion King Hubbert diede una giustificazione teorica di tale legge empirica, riconducendola ai teoremi fondamentali dell'idrodinamica.

La legge di Darcy lega quindi le variabili che influenzano il flusso laminare di un fluido omogeneo e monofase, che satura completamente il mezzo poroso, ipotizzando che non esistano particolari interazioni chimico-fisiche o elettrocinetiche con il mezzo stesso. La condizione di flusso laminare indica che la portata può essere considerata come direttamente proporzionale al gradiente del potenziale. La forma più nota di tale legge è la seguente:

$$u_s = -\frac{k}{\mu}\left(\frac{dP}{ds} - g\varrho\frac{dz}{ds}\right)$$

dove s è la distanza misurata lungo la direzione del flusso, u_s è la portata volumetrica per unità di superficie perpendicolare alla direzione di flusso, k è la permeabilità del mezzo poroso, μ è la viscosità del fluido, dP/ds è il gradiente di pressione in direzione s nel punto di misura di u_s, g è l'accelerazione di gravità, ϱ è la densità del fluido, z è la coordinata verticale, positiva verso il basso. Il segno meno indica che la portata volumetrica per unità di superficie u_s è considerata positiva quando è misurata lungo la direzione s, ossia nel verso del gradiente di pressione decrescente. L'analisi delle unità di misura della permeabilità può essere utile per chiarirne ulteriormente il senso fisico. Nel sistema pratico degli ingegneri, in accordo anche con quanto stabilito dalle norme API (American Petroleum Institute), l'unità di misura della permeabilità è il darcy (D), che ha le dimensioni di un'area: 1 D è la permeabilità di un mezzo poroso che consente, in condizioni di moto laminare, la portata di 1 $cm^3 \cdot s^{-1}$ di un fluido monofase incomprimibile che satura completamente i pori e avente viscosità pari a 1 cP ($1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s), attraverso un'area di 1 cm^2 perpendicolare al flusso, in seguito all'applicazione di un gradiente di pressione di 1 $atm \cdot cm^{-1}$. Ovviamente, nel Sistema Internazionale l'unità di misura della permeabilità è il m^2, ed è immediato dimostrare che 1 D = $9,87 \cdot 10^{-13}$ m^2. La permeabilità di un mezzo poroso completamente saturo di un solo fluido è indipendente dalla natura del fluido, e dipende solo dalla natura del mezzo poroso.

Contrariamente alla porosità, la permeabilità è una grandezza vettoriale e come tale dipende dalla direzione lungo cui è misurata. Dal punto di vista applicativo, solitamente si fa riferimento alle sole permeabilità orizzontale e verticale. La prima è in generale maggiore della seconda, a causa della forma, della distribuzione e delle dimensioni dei grani che, nelle formazioni naturali, tendono a stratificarsi e a sovrapporsi orizzontalmente lungo la parte appiattita (tipico è il caso delle formazioni sedimentarie), nonché a disporsi con l'asse maggiore lungo la direzione della corrente di sedimentazione, facendo diminuire la resistenza al passaggio del fluido in questa direzione. Il caso contrario, ossia un alto valore della permeabilità verticale, solitamente si ha quando sono presenti fratture verticali.

fig. 6. Apparato sperimentale per lo studio del flusso dell'acqua attraverso filtri sabbiosi, così come ideato da Henry Darcy nel 1856.

Variazioni di permeabilità in funzione del fluido

La validità della legge di Darcy è condizionata dall'ipotesi di assenza di interazioni chimiche o chimico-fisiche tra fluido e mezzo poroso. La sperimentazione ha messo in luce che alcuni liquidi possono interagire con il mezzo, alterandone la permeabilità (per es., attraverso il rigonfiamento dei minerali argillosi, fenomeni di dissoluzione, di assorbimento o adsorbimento, ecc.). In questo caso, i fenomeni che avvengono all'interno del mezzo poroso portano a modificarne sostanzialmente l'architettura, e la permeabilità finale può essere diversa da quella del mezzo poroso originale, salvaguardando la validità della legge di Darcy. Le variazioni

di permeabilità di un mezzo flussato da un liquido dipendono inoltre non soltanto da possibili interazioni chimico-fisiche, ma anche da fenomeni elettrocinetici. Questi ultimi possono essere minimizzati durante l'esecuzione delle misure sperimentali riducendo la velocità di flusso, mentre non è possibile impedire le interazioni chimico-fisiche quali le reazioni tra i minerali argillosi e le soluzioni ioniche acquose. Misure sperimentali hanno evidenziato che la permeabilità di un mezzo poroso flussato da un gas è diversa, e in generale è maggiore, di quella misurata con un liquido che non interagisce col mezzo; questo fenomeno si manifesta specialmente quando la permeabilità è bassa e la pressione media di flussaggio del gas è anch'essa bassa. La differenza tra la permeabilità di un mezzo poroso a un liquido o a un gas, in assenza di reazioni chimico-fisiche o di effetti elettrocinetici, è dovuta al fenomeno noto come *slippage*, evidenziato per la prima volta nei mezzi porosi da L.J. Klinkenberg (1941), benché il fenomeno fosse già noto dal secolo precedente dalla teoria del flusso in tubi capillari. Il fenomeno dello slippage è legato all'entità del libero cammino medio delle molecole del gas. La teoria del flusso laminare, alla base della legge di Darcy, ipotizza che le molecole dello strato limite tra solido e fluido siano immobili, e che lo sforzo di taglio conseguente al moto si origini al contatto tra le molecole dello strato limite e quelle in moto a causa del gradiente di pressione. Il libero cammino medio delle molecole di un gas a bassa pressione entro un mezzo poroso a bassa permeabilità (con pori piccoli) può essere dello stesso ordine di grandezza degli spazi porosi, o addirittura superiore. In queste condizioni, si può innescare anche il flusso delle molecole dello strato limite, che si somma a quello derivante dal gradiente di pressione. Conseguentemente al fenomeno di slippage, la permeabilità di un mezzo poroso a un gas è influenzata dai fattori che controllano il libero cammino medio delle molecole del gas stesso (temperatura, pressione e composizione). Il fenomeno è più pronunciato quando il libero cammino medio è maggiore: in questo caso, la permeabilità al gas è più grande. In generale, la permeabilità a un gas è massima per un flusso a bassa pressione e minima per flusso ad alta pressione. Klinkenberg ha sviluppato una relazione tra la permeabilità misurata con un gas e quella misurata con un liquido non reattivo:

$$k_L = \frac{k_G}{1 + \frac{b}{P_m}}$$

dove k_L è la permeabilità del mezzo a un liquido monofase non reattivo, avente saturazione completa e a temperatura costante, k_G è la permeabilità del mezzo a un gas avente saturazione completa e a temperatura costante, P_m è la pressione media di flusso del gas, b è una costante (detta di Klinkenberg) relativa a un dato gas e a un dato mezzo poroso. Trasponendo in forma grafica l'equazione precedente in funzione di k_G e di $1/P_m$, si ha una retta con coefficiente angolare pari a bk_L e ordinata all'origine pari a k_L (corrispondente a $P_m = \infty$). Tale relazione può essere utilizzata per calcolare la permeabilità tramite misure effettuate con gas a varie pressioni. La costante di Klinkenberg varia in funzione del mezzo poroso e del tipo di gas; in generale, essa aumenta al decrescere della permeabilità, ed esprime una misura dell'errore commesso nel considerare la permeabilità di un mezzo poroso a un gas a bassa pressione (il tipico metodo di laboratorio) coincidente con la permeabilità 'vera' dello stesso mezzo.

Permeabilità effettive e relative

Nel caso in cui un mezzo poroso sia saturato contemporaneamente da più fasi immiscibili, si parla di condizioni polifasiche e, quando le fasi sono in moto, si ha il cosiddetto moto polifasico. Le condizioni polifasiche sono tipiche dei giacimenti di idrocarburi, dove possono essere presenti olio, gas e acqua contemporaneamente. La legge di Darcy può essere estesa anche a questo caso. Si consideri il moto bifasico di fluidi completamente immiscibili tra loro. Quando due fluidi immiscibili saturano contemporaneamente un mezzo poroso, è intuitivo immaginare che la presenza di una fase fluida interagisca e alteri il deflusso dell'altra fase. Questo fenomeno dipende principalmente dalla proporzione di volume di un fluido rispetto all'altro (ovvero dalla loro saturazione), e dalla loro distribuzione all'interno dei pori, che è governata da fenomeni di bagnabilità del mezzo (v. par. 4.1.5). Considerando per semplicità il caso di moto bifasico, la legge di Darcy per un mezzo isotropo può essere scritta nella forma:

$$u_i = -\frac{k_i}{\mu_i} \operatorname{grad} \Phi_i$$

dove u_i è la portata volumetrica per unità di superficie della fase i-esima ($i = w$, nw, riferito alla fase bagnante e non bagnante, rispettivamente), μ_i è la viscosità della fase i-esima, k_i è la permeabilità effettiva della fase i-esima, $\varphi_i = P_i + \gamma_i z$, ovvero è il potenziale di pressione della fase i-esima. In condizioni di flusso polifasico, occorre riferirsi alle saturazioni dei vari fluidi, introducendo il concetto di permeabilità effettiva e di permeabilità relativa. La permeabilità effettiva (k_i) esprime la permeabilità di un mezzo poroso rispetto a un particolare fluido, in presenza di un fluido diverso e immiscibile con il primo. La permeabilità relativa (k_{ri}) è invece definita dal rapporto tra la permeabilità effettiva k_i e la permeabilità assoluta k del mezzo:

$$k_{ri} = \frac{k_i}{k}$$

La permeabilità relativa è quindi una grandezza adimensionale, con valore compreso tra 0 e 1: essa permette un confronto tra rocce diverse indipendentemente dalla permeabilità assoluta; in prima approssimazione, essa è funzione delle saturazioni dei vari fluidi e della disposizione di ogni fase all'interno dei pori. La forma più utilizzata dell'estensione della legge di Darcy al moto polifasico è quindi la seguente:

$$u_i = -k\frac{k_{ri}}{\mu_i}\,\text{grad}\Phi_i$$

Numerose prove di laboratorio hanno evidenziato la dipendenza delle permeabilità relative dalla saturazione, dal tipo di roccia, dalla distribuzione dei fluidi nel mezzo (e quindi dalla bagnabilità e dalla storia della saturazione del mezzo), dalla velocità e, in misura minore, dalla viscosità dei fluidi. In genere, le permeabilità relative sono misurate in funzione della saturazione nei due casi di drenaggio (diminuzione di saturazione della fase bagnante) e imbibizione (aumento di saturazione della fase bagnante). In **fig. 7** è riportato l'andamento delle curve di permeabilità relativa di alcune rocce in funzione della saturazione, da cui è possibile notare un certo valore di saturazione, al di sotto del quale si ha immobilità della fase bagnante (*saturazione irriducibile*), oppure di quella non bagnante (*saturazione residua*): in quest'ultimo caso la fase bagnante si dispone in saturazione pendolare, ovvero in anelli staccati aderenti alle pareti dei grani, e la fase non bagnante si dispone in saturazione insulare, ovvero si riduce in goccioline, isolate nel centro dei pori, di grandezza tale da non poter passare attraverso le strozzature a causa di fenomeni capillari.

fig. 7. Curve di permeabilità relativa: S_{wi}, saturazione in acqua irriducibile; S_{or}, saturazione in olio residuo; $k_{ro,wi}$, permeabilità relativa all'olio in presenza di acqua irriducibile; $k_{rw,or}$, permeabilità relativa all'acqua in presenza di olio residuo. Si noti che la curva somma delle permeabilità relative all'olio e all'acqua ($k_{ro}+k_{rw}$) è sempre minore di 1.

Dalla fig. 7 si può osservare che la somma delle permeabilità relative a tutte le fasi presenti è minore a 1 (o, in altri termini, la somma delle permeabilità effettive è minore della permeabilità assoluta), a causa delle perdite di energia per attrito viscoso tra i vari fluidi che condividono le medesime vie di flusso all'interno del mezzo poroso. La permeabilità relativa a un fluido può annullarsi per valori finiti della sua saturazione, poiché all'interno di un mezzo poroso, una fase fluida a basse saturazioni perde la continuità idraulica. La quantificazione della permeabilità relativa è essenziale per la maggior parte dei calcoli e delle simulazioni di flusso all'interno dei giacimenti di idrocarburi come, per es., la stima della produttività, dell'iniettabilità, del fattore di recupero, la progettazione della strategia di coltivazione, ecc.

Misure dirette di permeabilità

Gli apparati per la misura diretta della permeabilità sono denominati permeametri, strumenti in grado di misurare la permeabilità di un campione di geometria nota, flussato da un fluido, tramite l'applicazione della legge di Darcy. Un permeametro è composto fondamentalmente dai seguenti elementi: *a*) un dispositivo per contenere e confinare il campione (portacampione); *b*) un misuratore di pressione del fluido all'ingresso e all'uscita delle superfici di flusso; *c*) un misuratore di portata del fluido; *d*) le apparecchiature per la regolazione e il controllo di pressione e portata del fluido. Spesso è presente anche un termometro, necessario per la valutazione della viscosità del fluido.

Operativamente, l'azione più complicata è il montaggio del campione entro il portacampione, che deve garantire il confinamento del fluido entro il campione, evitandone il deflusso lungo le superfici laterali, ed evitare sollecitazioni radiali sul campione tali che lo possano deformare. Molto spesso i portacampioni sono costituiti da una guaina in gomma, compressa contro le pareti laterali del campione, che garantisce la tenuta, nonostante ciò alteri leggermente le tensioni sul campione. Esistono però anche altri metodi, che consistono nell'inguainare i campioni con materiali diversi (cere, resine, plastiche termoretraibili, ecc.): tali metodi sono particolarmente raccomandati per campioni fragili o debolmente cementati. Si ricorda infine che quando si utilizza un permeametro a gas, è sempre necessario correggere le misure per l'effetto Klinkenberg, soprattutto in campioni a bassa permeabilità, dove l'errore introdotto può avvicinarsi al 100%. Come accennato, la definizione di permeabilità non impone alcun tipo di

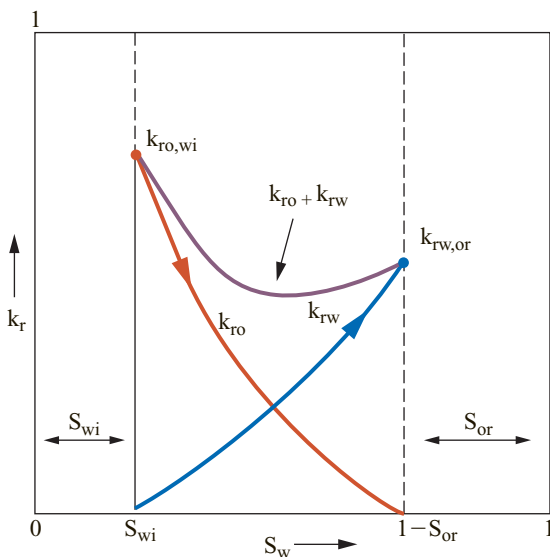
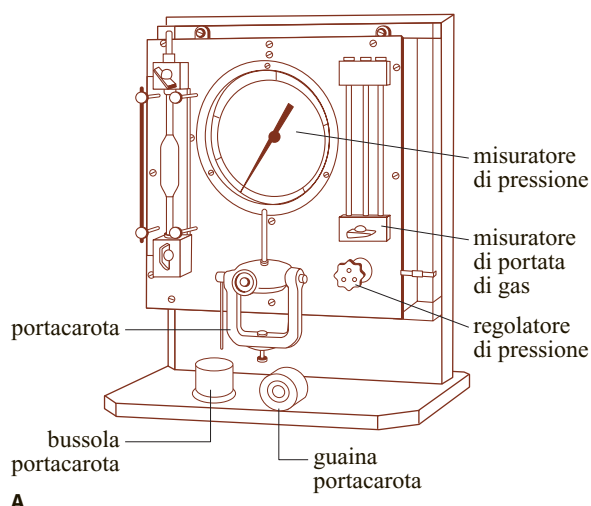



fig. 8. Schema (A) e immagine di un permeametro a liquido (B) e di un permeametro a gas (C) (Università di Bologna, Lab. DICMA).

restrizione circa le procedure di misura; la semplice definizione data dalla legge di Darcy permette la sua applicazione a qualsiasi fluido in moto laminare e a qualsiasi geometria di flusso. Qualunque apparecchiatura in grado di misurare la portata e il differenziale di pressione tra le superfici di flusso di un campione di dimensioni note (indipendentemente dal fluido) fornisce gli elementi utili per la misura della permeabilità. La precisione della misura dipende però da numerosi fattori, evidenziati nel seguito.

Permeametri a liquido

I più comuni permeametri a liquido (**fig. 8**) sono concepiti per realizzare entro il campione un flusso orizzontale, di tipo lineare o radiale. Nel caso di flusso lineare, dalla legge di Darcy si ricava:

$$k=\frac{\mu QL}{A(P_1-P_2)}$$

dove k è la permeabilità assoluta, μ è la viscosità, Q è la portata volumetrica, L è la lunghezza del campione, A è l'area della sezione di flusso, P_1, P_2 sono le pressioni all'ingresso e all'uscita del campione, rispettivamente. Nei permeametri a liquido è fondamentale la scelta di un liquido che non interagisca con il campione, poiché in questo caso si otterrebbe una misura della permeabilità falsata. Inoltre, alcuni tipi di liquidi possono provocare fenomeni elettrocinetici (specialmente alcuni tipi di idrocarburi), falsando anch'essi la misura della permeabilità.

Permeametri a gas

Analogamente ai permeametri a liquido, anche i permeametri a gas sono concepiti per realizzare un flusso lineare o radiale (**fig. 9**). Nel caso di flusso rettilineo, dalla legge di Darcy si ricava:

$$k=\frac{\mu Q_{av} L}{A(P_1-P_2)}$$

dove Q_{av} è la portata di gas misurata alla pressione media $P_{av}=(P_1+P_2)/2$. In questo caso, occorre tener conto dell'effetto Klinkenberg, ed è consigliabile effettuare diverse misure a pressioni medie differenti. I valori misurati con i permeametri a liquido o a gas sono ricavati nell'ipotesi di validità della legge di Darcy, cioè in condizioni di flusso laminare. Il criterio che consente di stabilire il rispetto di questa ipotesi è definito dalla stessa legge di Darcy: si è in presenza di flusso laminare quando la portata per unità d'area è direttamente proporzionale al gradiente di pressione tra le superfici di flusso (per i liquidi), oppure direttamente proporzionale al gradiente della pressione al quadrato (per i gas). Se queste condizioni non sono verificate, non si ha flusso laminare, e la definizione di permeabilità, così come finora studiata, non è più valida. Allo scopo

fig. 9. Immagine di un moderno permeametro a gas (Università di Bologna, Lab. DICMA).

di verificare la condizione di flusso laminare, occorre riportare in grafico la portata in funzione del gradiente di pressione, in accordo con l'equazione precedente: scegliendo gradienti diversi si ottiene una retta passante per l'origine, la cui pendenza è pari a k/μ. Lo scostamento dal comportamento lineare è indice di moto turbolento. Se la dipendenza tra portata e gradiente di pressione non è lineare, non è più valida la legge di Darcy, a causa dell'insorgere di effetti inerziali. Questi effetti, osservati e modellati da Philipp Forchheimer (1901), sono dovuti ad accelerazioni del fluido nel passaggio sulle gole dei pori, e alla conseguente decelerazione all'interno dei pori stessi. Tali effetti diventano particolarmente importanti all'aumentare del gradiente di pressione applicata. In queste condizioni si parla di flusso in condizioni non-Darcy, il cui studio è oltremodo importante per tutte le applicazioni pratiche relative al flusso di fasi gassose, e in particolare per l'ingegneria dei giacimenti di gas naturale.

Occorre infine anche ricordare l'effetto della pressione geostatica sulla permeabilità. È ben noto che, in seguito al carotaggio, lo stato tensionale del campione varia, passando dallo stato di sollecitazione originario, presente nel sottosuolo, a quello relativo alle condizioni atmosferiche. La matrice rocciosa può quindi espandersi in tutte le direzioni, e la forma dei canalicoli di flusso (o dei pori) all'interno del mezzo può alterarsi rispetto alle condizioni *in situ.* Sperimentalmente è stato verificato che la permeabilità di campioni su cui è stato eseguito in laboratorio il ripristino delle tensioni esistenti *in situ* (soprattutto per i campioni prelevati a grandi profondità) si riduce fino al 90% rispetto al valore misurato a pressione atmosferica. Chiaramente, tale fenomeno dipende dalla comprimibilità del mezzo poroso, ed è tanto più sensibile quanto maggiore è la profondità di prelievo.

Misure di permeabilità relativa

La permeabilità relativa può essere misurata in laboratorio, su apposite carote o su plug; purtroppo, essendo un parametro dinamico, non può essere misurata attraverso log di pozzo. A tale scopo, esistono numerosi metodi, che possono essere suddivisi in stazionari e non stazionari, secondo il tipo di flusso che si riproduce all'interno della carota stessa. I metodi stazionari sono i più diffusi e forse i più attendibili; poiché le saturazioni sono

misurate direttamente, prevale l'equilibrio capillare e lo schema di calcolo è basato sulla legge di Darcy. Le misure non stazionarie presentano invece numerose incertezze nello schema di calcolo.

I metodi stazionari sono basati sullo spiazzamento simultaneo all'interno della carota di due o tre fluidi immiscibili, a pressione o portata costanti, fino al raggiungimento dell'equilibrio di pressione e saturazione. La permeabilità effettiva a ogni fluido è calcolata in funzione della saturazione applicando la legge di Darcy, misurando la portata volumetrica, la perdita di carico e la saturazione di ogni singola fase. Per le applicazioni pratiche di laboratorio sono stati sviluppati numerosi metodi stazionari, tra cui si ricordano il metodo Penn-State e il metodo di Hassler. Tali metodi hanno lo svantaggio di richiedere lunghi tempi di esecuzione, poiché il raggiungimento dell'equilibrio può durare alcune ore o anche giorni per ogni passo di saturazione. Il vantaggio risiede però nell'affidabilità delle misure e nella possibilità di determinare le permeabilità relative per un'ampia gamma di saturazioni.

I metodi non stazionari sono invece molto più veloci da eseguire, poiché per ogni spiazzamento non si attende il raggiungimento dell'equilibrio delle saturazioni, permettendo di ottenere in poche ore un insieme completo di valori di permeabilità relative in funzione delle saturazioni. Un procedimento tipico è quello che prevede l'esecuzione di un dato processo di spiazzamento di fluidi all'interno della carota, mantenendo costante la pressione o la portata, e misurando contemporaneamente i volumi fluidi in uscita. Tali dati sono poi analizzati, calcolando una serie di valori di permeabilità relativa che siano compatibili col flusso misurato. Solitamente, il metodo di calcolo applicato è basato sulla soluzione dell'equazione di Buckley e Leverett (v. cap. 4.3), che governa lo spiazzamento lineare di fluidi incompressibili e immiscibili all'interno di un mezzo poroso. Questa equazione mette in relazione il grado di saturazione, nello spazio e nel tempo, con il rapporto tra le viscosità dei fluidi, le portate e le permeabilità relative. Anche in questo caso, per le applicazioni pratiche di laboratorio sono stati sviluppati numerosi metodi non stazionari, tra cui si ricordano il metodo di Welge, il metodo di Johnson-Bossler-Naumann e il metodo di Jones-Roszelle.

Misure indirette di permeabilità

La permeabilità assoluta dei mezzi porosi naturali, e in particolare delle rocce serbatoio, può essere stimata anche con misure indirette. In particolare, si possono utilizzare sia tecniche di misura in pozzo tramite log NMR, WFT (wireline formation test, v. cap. 3.3) oppure log di produzione quali il flowmeter logging o i test di pozzo. Stime della permeabilità media della roccia serbatoio si ottengono anche dall'interpretazione delle prove di strato (v. cap. 4.4), da correlazioni empiriche e, recentemente, dall'applicazione di tecniche basate sull'utilizzo delle reti neurali che utilizzano come dati di ingresso le permeabilità stimate da log, la profondità e la porosità. In particolare, si analizzeranno le tecniche relative ai log NMR e alle correlazioni empiriche.

Log di risonanza magnetica nucleare

Come abbiamo già visto, le tecniche per la registrazione di log NMR forniscono informazioni sulle dimensioni dei pori: tempi di rilassamento brevi corrispondono a pori piccoli, mentre tempi di rilassamento lunghi corrispondono a pori di dimensioni maggiori. L'analisi dello spettro dei tempi di rilassamento consente di risalire alla distribuzione delle dimensioni dei pori, correlabili alla permeabilità. A questo riguardo, si è tentato di esprimere il legame della permeabilità con i parametri NMR tramite relazioni semi-empiriche. Sono state pubblicate svariate relazioni, basate fondamentalmente sui modelli di Kozeny-Carman, la cui validità è stata dimostrata in laboratorio essenzialmente per le formazioni arenacee, mentre per quelle carbonatiche occorre una calibrazione in pozzo. Per una valutazione quantitativa della permeabilità, solitamente si utilizzano le seguenti relazioni, basate sulla misura dell'indice FFI o del tempo di rilassamento trasversale, comunemente noto come T_2 e nella fattispecie approssimato da una curva multiesponenziale, denominato T_{2multi} ed espresso in ms:

$$k=10^{-4}\varphi_{log}^{4}\left(\frac{\mathrm{FFI}}{\beta}\right)^{2}$$

$$k=1{,}6\cdot 10^{-8}\varphi_{log}^{4,3}(1{,}5T_{2multi})^{2,3}$$

dove k è la permeabilità espressa in mD, φ_{log} è la porosità effettiva misurata dal log, $\beta=\varphi_{log}-\mathrm{FFI}$, ovvero è il volume dell'acqua immobile. Un'altra relazione nota è la seguente:

$$k=C\varphi_{log}^{4}T_{2\mathrm{ln}}^{2}$$

dove $T_{2\mathrm{ln}}$ è la media logaritmica della distribuzione dei tempi di rilassamento trasversale T_2 ricavati dalla misura del log, C è una costante, pari a circa 0,1 per le formazioni carbonatiche e a 4 per le formazioni arenacee. La saturazione in acqua iniziale, e con essa l'indice di fluido mobile, è strettamente connessa alla distribuzione dei tempi di rilassamento. In particolare, l'indice FFI è funzione dei differenti comportamenti di rilassamento rivelati da fluidi contenuti in pori di varie dimensioni. Analizzando in termini discreti lo spettro dei tempi di rilassamento, si può discriminare il fluido mobile contenuto nei pori di grandi dimensioni da quello contenuto nei pori più piccoli (*capillary bound water*), fino all'acqua immobile legata alle argille (*clay bound water*). Comparando la frazione di segnale che rilassa più velocemente con quella che rilassa più lentamente è possibile

determinare la quantità di fluido mobile contenuta nel mezzo poroso, e quindi l'indice FFI.

Correlazioni empiriche

L'utilizzo di correlazioni empiriche per la stima della permeabilità è particolarmente utile nei pozzi in cui non sono state prelevate carote. Tale stima può essere effettuata tramite estimatori empirici di permeabilità, che devono essere calibrati con dati provenienti da pozzi chiave, in cui sono disponibili dati affidabili in termini di misure su carote e log. In particolare, si possono utilizzare sia correlazioni tra porosità e permeabilità, sia equazioni empiriche generali, che legano le caratteristiche granulometriche, di porosità o di superficie specifica, con la permeabilità del mezzo poroso in esame.

Per numerose formazioni rocciose è possibile ricavare delle relazioni, sebbene non rigorose e non generalizzabili, che correlano i valori di porosità a quelli di permeabilità. Tali leggi derivano dall'osservazione che, in generale, a una maggior porosità corrisponde una maggiore permeabilità. Occorre però rilevare che ciò non è sempre vero: alcune sabbie con una notevole porosità sono caratterizzate da grani così piccoli che i percorsi disponibili al flusso, molto ristretti e tortuosi, creano una permeabilità molto bassa; altre formazioni, come i calcari, possono essere costituite da una matrice quasi del tutto impermeabile, ma interessata da poche fessure molto estese in profondità e la loro porosità totale, sicuramente bassa, corrisponde a una permeabilità che può essere anche molto alta.

La maggior parte delle rocce serbatoio mostra, su un grafico semilogaritmico, una relazione abbastanza lineare tra porosità e permeabilità (**fig. 10**), da cui è possibile ricavare estimatori lineari con alto coefficiente di correlazione. Ciononostante, a parità di porosità, i valori di permeabilità possono variare anche oltre un ordine di grandezza. Ciò è dovuto al fatto che la buona significatività statistica (espressa dal coefficiente di correlazione) esprime abbastanza correttamente le proprietà medie di un intervallo di formazione considerato, ma introduce un effetto di appiattimento dei valori di picco. Purtroppo, nello studio del moto dei fluidi nei mezzi porosi i valori di picco sono la parte più significativa della distribuzione dei valori di permeabilità, poiché possono rappresentare strati ad alta permeabilità oppure barriere idrauliche.

Dal punto di vista applicativo, si rileva che le correlazioni tra porosità e permeabilità sono abbastanza nette soprattutto nelle formazioni di tipo clastico (e quindi possono essere ragionevolmente utilizzate come estimatori), mentre in quelle di tipo carbonatico molto spesso sono piuttosto incerte, e quindi di minor utilità. In particolare, nelle formazioni clastiche è spesso possibile suddividere i dati relativi alle misure di porosità e permeabilità in varie sottoclassi, ciascuna rappresentativa di singole litologie o particolari stratificazioni della formazione complessiva: ideale sarebbe la suddivisione per facies. In questo modo, molto spesso il coefficiente di correlazione aumenta, migliorando la precisione di questo tipo di stima, che può essere

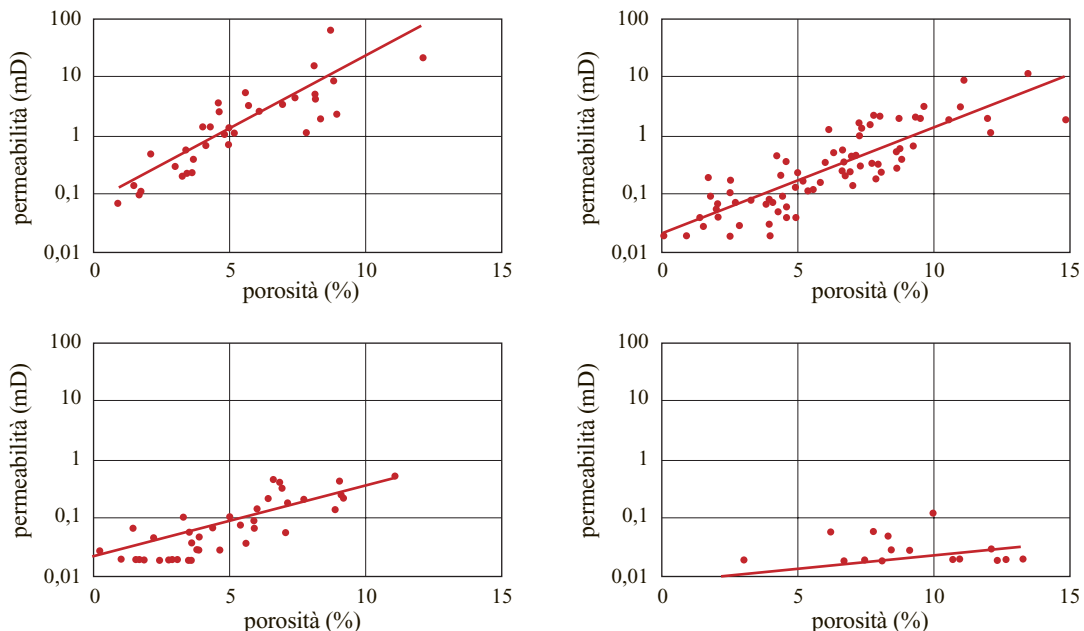



fig. 10. Correlazione tra misure di porosità e di permeabilità ottenute in carote provenienti da formazioni diverse. In prima approssimazione, a una maggior porosità corrisponde una maggior permeabilità, anche se in talune circostanze a parità di porosità si possono riscontrare variazioni di permeabilità fino a oltre un ordine di grandezza (Cosentino, 2001).

utilizzato come strumento di supporto per lo studio del giacimento.

Lo sviluppo di equazioni empiriche per correlare tra loro alcune proprietà petrofisiche è un campo di studio teorico e sperimentale alquanto interessante, che ha visto i suoi inizi oltre un secolo fa. In particolare, negli ultimi decenni sono state sviluppate numerose soluzioni applicative che legano grandezze geometriche o statistiche alle proprietà di trasporto dei mezzi porosi. Poiché queste equazioni sono di natura empirica, occorre utilizzarle con particolare discernimento, al fine di poter dare il giusto valore alle stime di permeabilità calcolate. Fondamentalmente esistono tre grandi famiglie di equazioni, che rispettivamente utilizzano come dati di ingresso parametri granulometrici, parametri relativi alla superficie specifica, oppure parametri collegati alle dimensioni dei pori. In tutti i casi, i dati di ingresso di tali equazioni sono misure facili ed economiche, come per es., la porosità, le curve granulometriche, il grado di classazione, le curve di pressione capillare, ecc. Purtroppo, analogamente alle correlazioni porosità-permeabilità anche queste equazioni sono molto legate al particolare tipo di formazione in cui sono state ottenute, e la loro estensione a mezzi porosi con caratteristiche geologiche e deposizionali diverse può essere molto dubbia. Oggigiorno le equazioni empiriche più attendibili sono quelle relative ai mezzi porosi sciolti di tipo clastico, in assenza di particelle limose o argillose, e sono basate sullo studio delle curve granulometriche del materiale.

Integrazione delle misure di permeabilità

L'integrazione delle misure di permeabilità è necessaria per inquadrare tutte le misure eseguite in pozzo o su carote entro un modello generale del giacimento. In generale, si tratta di tecniche piuttosto complicate che vanno adattate caso per caso. Sostanzialmente, le varie misure di permeabilità possono differire tra loro per i seguenti motivi: fattori di scala; condizioni di misura, tipo di misura. I fattori di scala sono tipici di ogni tipo di misura, in quanto i volumi di mezzo poroso indagato sono tra loro molto diversi. Si va, infatti, dalla scala di carota (misure di laboratorio con permeametri), alla scala di formazione (log di pozzo, correlazioni empiriche, wireline formation test, ecc.), fino alla scala di pozzo (log di produzione, test di pozzo). La criticità del fattore di scala risiede nel fatto che ogni tipo di misura valuta diverse eterogeneità del giacimento. Per es., la permeabilità misurata sulle carote differisce da quella misurata dai test di pozzo poiché questi ultimi forniscono informazioni globali che, tenendo conto di livelli a permeabilità diversa, possono ridurre o aumentare il valore della permeabilità stimata tramite misure puntuali su carote. Riguardo alle condizioni di misura, occorre rilevare che le misure di laboratorio sono eseguite a pressione e temperatura ambiente, mentre le misure in pozzo sono eseguite alle condizioni termodinamiche di giacimento. Inoltre, le misure di laboratorio sono eseguite su campioni saturi al 100% di un solo fluido e forniscono valori di permeabilità assoluta, mentre le misure in pozzo forniscono la permeabilità effettiva misurata alle condizioni di saturazione esistenti in giacimento. Infine, le possibili differenze di stima della permeabilità relativamente al tipo di misura riguardano essenzialmente la differenza tra misure dirette e indirette. In generale, le misure dirette (per es., quelle eseguite su carote) sono, in teoria, più affidabili delle misure indirette (per es., quelle stimate tramite correlazioni).

4.1.4 Saturazione in fluidi

In un mezzo poroso, si definisce saturazione di un fluido la frazione del volume dei pori occupato da un certo tipo di fluido. Nel caso in cui siano presenti tre fasi immiscibili, per es., gas, olio e acqua, si ha:

$$S_g = \frac{V_g}{V_p}$$

$$S_o = \frac{V_o}{V_p}$$

$$S_w = \frac{V_w}{V_p}$$

con l'ovvio vincolo di continuità:

$$S_o + S_g + S_w = 1$$

dove S_g è la saturazione in gas, S_o è la saturazione in olio, S_w è la saturazione in acqua, V_g è il volume di gas, V_o è il volume di olio, V_w è il volume di acqua, V_p è il volume dei pori. La distribuzione spaziale dei fluidi all'interno dei pori dipende dalle proprietà fisiche dei fluidi delle rocce, nonché dalle interazioni e dal grado di affinità tra roccia e fluido, proprietà nota come bagnabilità (v. par. 4.1.5). La determinazione della saturazione delle rocce serbatoio è fondamentale sia per il calcolo degli idrocarburi in posto, sia per lo studio del movimento dei fluidi in giacimento, effettuata per stimare le caratteristiche e le capacità produttive del giacimento stesso. In generale, la stima e lo studio della distribuzione delle saturazioni sono abbastanza complessi e sono soggetti a un notevole grado di aleatorietà. Analogamente ad altre misure eseguite sui mezzi porosi, la determinazione dei valori di saturazione delle varie fasi può essere effettuata sia per via diretta, misurando i volumi dei vari fluidi presenti in carote rappresentative della formazione oppure attraverso misure di pressione capillare, sia per via indiretta, tramite log.

Misure dirette su carote

Estrazione di fluidi

La saturazione di un campione di mezzo poroso può essere determinata estraendo i fluidi contenuti nei pori per mezzo di apparecchiature dette estrattori (v. ancora fig. 1), che portano il campione a temperature prossime ai 100 °C, in presenza di solventi chimici per rimuovere gli idrocarburi, e condensano i fluidi evaporati che sono poi misurati separatamente. Purtroppo la qualità di queste misure è fortemente condizionata dalla rappresentatività del campione in termini di saturazioni originarie. Infatti, come è noto, durante il carotaggio avvengono due fenomeni che possono alterare in modo significativo le saturazioni presenti in giacimento: l'invasione da parte del filtrato del fango di perforazione e l'espansione dei fluidi contenuti nei pori. L'invasione del filtrato, che avviene durante il taglio della carota a fondo pozzo, può spiazzare parte dei fluidi contenuti originariamente nella roccia serbatoio, mentre l'espansione dei fluidi, che si verifica durante la risalita a giorno della carota, può causare l'espulsione di parte dei fluidi, soprattutto quelli molto comprimibili, come il gas; l'espansione di quest'ultimo (ed eventualmente anche di quello che si libera dalla fase olio a pressioni inferiori al punto di bolla) contribuisce ulteriormente a spiazzare una parte dei liquidi. In questo modo, le carote di fondo, recuperate in superficie utilizzando tecniche di carotaggio ordinario, molto spesso si trovano in uno stato di saturazione che può essere anche molto differente da quello originario. Oggigiorno esistono speciali tecniche di carotaggio che permettono di confinare la pressione originaria delle carote, o di raccogliere i fluidi eventualmente liberati durante la risalita delle stesse (v. cap. 3.3). In generale, l'alterazione delle saturazioni a causa dell'invasione del filtrato dipende anche dal tipo di fango; i fanghi a base d'acqua fanno aumentare sensibilmente la saturazione in acqua (in questo caso, la determinazione delle saturazioni tramite estrazione di fluidi non ha grossa utilità pratica), mentre i fanghi a base d'olio provocano alterazioni minori. La **fig. 11** illustra le variazioni di saturazione prima e dopo il recupero di una carota, al variare del tipo di fluido di perforazione impiegato.

Misure di pressione capillare

In un giacimento di idrocarburi è molto spesso presente la 'tavola d'acqua', sopra la quale la saturazione in acqua decresce fino a un valore minimo, detto di saturazione irriducibile (solitamente indicata come S_{wi}): lo spessore di giacimento compreso tra la tavola d'acqua e la zona a saturazione irriducibile è chiamata *frangia capillare* o zona di transizione. La saturazione in acqua può variare dal 100% fino a valori molto piccoli, ma non è mai nulla; infatti, a causa dei fenomeni di capillarità, per quanto una formazione possa essere ricca in idrocarburi, è sempre presente una piccola quantità di acqua irriducibile che non può essere spiazzata. Tale caratteristica deriva dal fatto che i processi di diagenesi della maggior parte delle rocce serbatoio sono di solito avvenuti in ambiente marino, fluviale o lacustre. La saturazione in acqua presente nella frangia capillare può essere quindi messa in relazione con le pressioni capillari in tale zona, poiché qui l'acqua è essenzialmente trattenuta da fenomeni di capillarità. La distribuzione delle saturazioni in un giacimento può quindi essere studiata tramite la distribuzione delle pressioni capillari.(v. par. 4.1.6).

Misure da log

Log di resisitività

La saturazione in acqua e/o idrocarburi può essere stimata indirettamente attraverso la misura della resistività elettrica della roccia impregnata di tali fluidi. La resistività elettrica di una formazione dipende, infatti, oltre che dal fattore di formazione F (funzione della porosità) e dalla resistività dell'acqua di strato (R_w), dalla presenza di olio e/o di gas (non conduttori) e di acqua nei pori, ed è funzione delle loro saturazioni. La saturazione in acqua di una formazione dipende quindi da molti

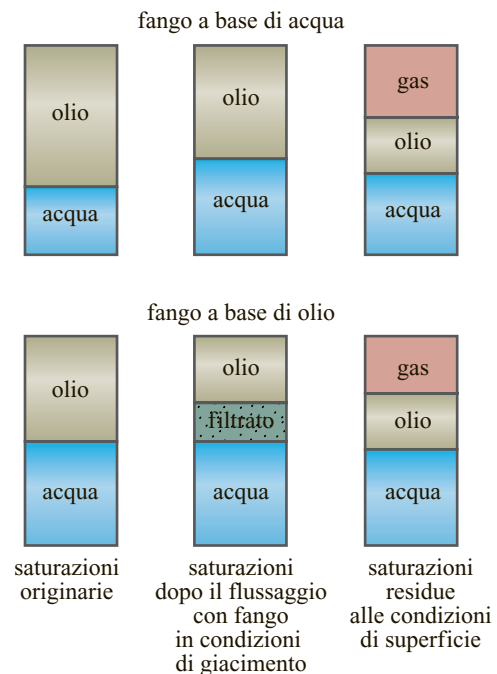



fig. 11. Variazione della saturazione di un campione, prima e dopo il recupero da fondo pozzo, al variare del tipo di fluido di perforazione impiegato, e in particolare per fluidi a base d'acqua e a base di olio (Cosentino, 2001).

fattori, tra cui le caratteristiche della roccia (porosità, permeabilità, superficie specifica) e dei fluidi (viscosità, densità), e dalla quota della formazione rispetto alla tavola d'acqua. Infatti, la saturazione in acqua decresce dal 100% al livello della tavola d'acqua a un valore minimo a quote più alte, in funzione della permeabilità della roccia; tale valore minimo però non si riduce mai a zero. La resistività di una roccia serbatoio può raggiungere valori estremamente alti (diverse migliaia di Ωm in casi di bassa porosità e di bassa saturazione in acqua), anche se non infiniti. Nel caso di formazioni pulite, che non contengono frazioni argillose, la relazione fra la resistività della formazione e la saturazione in acqua può essere espressa dalla seguente equazione empirica, proposta da Gustavus E. Archie (1942) come risultato di numerose osservazioni:

$$(S_w)^n=(I_R)^{-1}$$

dove I_R è l'indice di resistività, definito come segue:

$$I_R=\frac{R_t}{R_0}$$

con

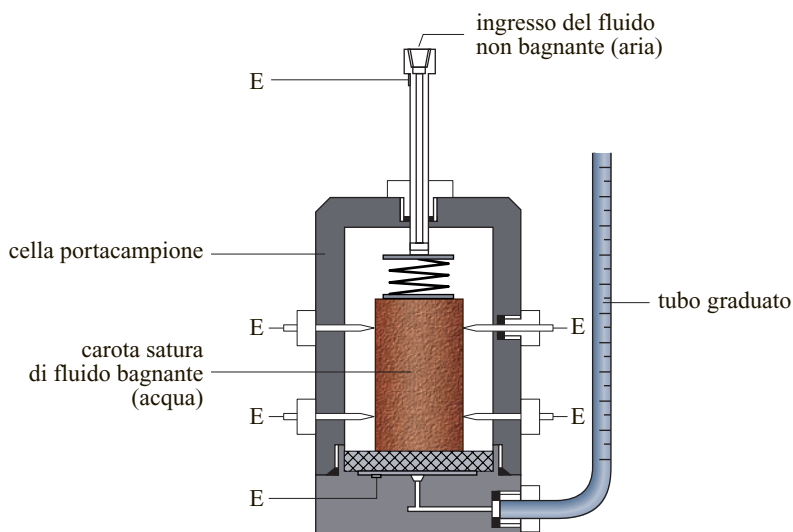
$$R_0=\frac{R_w}{\varphi^m}$$

le equazioni precedenti possono essere riscritte nella forma solitamente usata per calcolare la saturazione in acqua:

$$S_w=\left(\frac{aR_w}{\varphi^m R_t}\right)^{\frac{1}{n}}$$

dove S_w è la saturazione in acqua, R_t è la resistività della formazione (contenente idrocarburi e acqua con saturazione S_w), R_0 è la resistività della medesima formazione satura al 100% della stessa acqua di resistività R_w, φ è la porosità, n è l'esponente di saturazione, a è un coefficiente numerico funzione della litologia e della geometria dei pori, m è l'esponente di cementazione o fattore di tortuosità, dipendente dal tipo di sedimenti, dal grado di compattamento della roccia e dalla forma dei pori. L'esponente di saturazione n dipende dal tipo di roccia e dal tipo di bagnabilità preferenziale (rispetto all'acqua o all'olio): in generale, le formazioni bagnabili all'olio mostrano valori più alti. Il coefficiente a, l'esponente di cementazione m e l'esponente di saturazione n possono essere determinati mediante misure di laboratorio, analizzando un elevato numero di carote. Sperimentalmente, a varia tra 0,3 e 5,0 per le arenarie, mentre m varia tra 1,1 e 2,6 per le arenarie, con valori anche superiori a 3,0 nelle formazioni carbonatiche, e infine n è solitamente variabile nell'intervallo compreso tra 1,5 e 5.

Il valore dell'esponente di saturazione può essere stimato su campioni della formazione in esame. A questo scopo, si satura al 100% una carota con acqua di resistività R_w, la si pone su di un setto semipermeabile entro un dispositivo per la misura della pressione capillare, e si applicano due elettrodi di corrente e due di tensione (**fig. 12**). Per stadi successivi, con pressioni capillari crescenti, si spiazza l'acqua mediante olio, misurando la resistività R_t al variare di S_w. La saturazione in acqua è misurata pesando la carota o leggendone nella buretta i volumi usciti. Inizialmente, si determina il valore R_0 della carota satura al 100% di acqua. Considerando invece l'espressione di S_w in forma logaritmica, riportando in un sistema di coordinate bilogaritmiche i valori dei rapporti R_t/R_0 in funzione di S_w, si ottengono delle rette la cui pendenza è n^{-1}. Come già ricordato, il valore dell'esponente di saturazione è variabile, e dipende dal tipo di roccia e dalle sue condizioni di bagnabilità: per sabbie pulite e consolidate, bagnabili all'acqua, tale valore è molto spesso abbastanza prossimo a 2. In questa ipotesi, si può scrivere una relazione approssimata, nota come equazione di Archie:

fig. 12. Rappresentazione schematica di un dispositivo di laboratorio per la misura dell'esponente di saturazione; l'apparato misura direttamente la resistività della carota con un'opportuna distribuzione di elettrodi (E), e permette inoltre di determinare la saturazione della medesima al variare della pressione capillare (Macini e Mesini, 1998).

$$S_w=\sqrt{\frac{R_0}{R_t}}=\sqrt{\frac{FR_w}{R_i}}=\sqrt{\frac{aR_w}{\varphi^m R_t}}$$

Riassumendo, la resistività di una roccia R_t è determinata dai seguenti parametri: porosità, resistività dell'acqua di formazione R_w, saturazione in acqua S_w e tipo di roccia, che determina i valori di m, n e a. È importante ricordare che quando nella roccia serbatoio sono presenti argille disperse in quantità apprezzabili, queste tendono ad alterare i valori di S_w calcolati con l'equazione di Archie. In questo caso, sono quindi usate equazioni molto più complesse (note come Indonesian, Waxman-Smits, Simandoux, Poupon, ecc.), che richiedono la conoscenza, oltre che dei parametri indicati precedentemente, anche del volume di argilla e della sua resistività, di solito estrapolate attraverso i log.

Log neutronici pulsati

L'altra famiglia di log usati per lo studio indiretto della saturazione è quella dei log neutronici pulsati; essi sono registrati da una sonda che emette neutroni da una sorgente pulsata ad alta energia (14 MeV), e conta i neutroni assorbiti dalla formazione in un determinato intervallo di tempo. I log più utilizzati sono il TDT (Thermal Decay Time) e il carbon/oxigen tool. Come è noto, i neutroni, una volta raggiunto lo stato termico, sono catturati dai nuclei, emettendo fotoni. Il processo di cattura dei neutroni avviene in tempi che variano da 500 a 1.000 μs, e la velocità di cattura dipende dalla sezione di cattura di ogni singolo atomo. Poiché la sezione di cattura del cloro è particolarmente grande, maggiore di quella di tutti gli altri atomi che costituiscono le rocce serbatoio e i fluidi di strato, dalla misura della velocità di cattura dei neutroni termici è possibile ottenere informazioni sul contenuto in cloro presente nei fluidi di strato, che è correlabile al quantitativo di acqua salata. La risposta della sonda può essere usata sia qualitativamente, per differenziare le formazioni sature di acqua e olio da quelle sature di gas, sia quantitativamente, per stimare la saturazione in acqua salata. Inoltre, poiché la sonda TDT può essere usata anche in fori tubati, essa è utile per riesaminare vecchi pozzi e/o per il monitoraggio dei nuovi, nel caso di ingresso d'acqua di strato alle spalle del casing. Le misure TDT non sono influenzate dalla geometria dei pori, per cui la loro interpretazione non richiede la conoscenza dei parametri a, m, e n presenti nella equazione di Archie. I principi di interpretazione del log TDT sono basati sulla misura della sezione di cattura (Σ_{log}), che è legata al tipo di frazioni mineralogiche che costituiscono la formazione; per una formazione pulita, contenente acqua e idrocarburi, la sezione di cattura è una somma del tipo:

$$\Sigma_{log}=(1-\varphi)\Sigma_{ma}+\varphi S_w\Sigma_w+\varphi(1-S_w)\Sigma_h$$

dove Σ_{ma}, Σ_w, Σ_h sono le sezioni di cattura della matrice rocciosa, dell'acqua e dell'idrocarburo, rispettivamente, i cui valori, ricavati sperimentalmente, sono solitamente forniti tramite tabelle. In questo modo, se è nota la porosità φ del mezzo poroso in esame, la saturazione in acqua si può calcolare come:

$$S_w=\frac{\Sigma_{log}-\Sigma_{ma}-\varphi(\Sigma_h-\Sigma_{ma})}{\varphi(\Sigma_w-\Sigma_h)}$$

Il log TDT è anche utile per studiare le variazioni di saturazione nel tempo (ΔS_w), registrando il log a tempi diversi; poiché la porosità e la sezione di cattura della matrice non cambiano, l'equazione precedente può essere scritta come:

$$\Delta S_w=\frac{\Delta\Sigma_{log}}{\varphi(\Sigma_w-\Sigma_h)}$$

dove ΔS_w corrisponde alla variazione del valore della sezione di cattura misurata dal log in due tempi diversi; tale espressione permette di studiare la variazione di saturazione in acqua di un giacimento, in seguito, per es., all'innalzamento della tavola d'acqua dopo un periodo di produzione o a interventi di recupero secondario basati sull'iniezione di acqua (*waterflooding*).

Integrazione tra le misure di saturazione da log e da carote

L'integrazione delle misure di saturazione è un'operazione difficoltosa, poiché non possono essere applicate regole generali. La precisione delle misure provenienti dall'estrazione su carote, dalle misure di pressione capillare e dalle misure da log va di volta in volta verificata, poiché queste misure dipendono da numerosi fattori, difficilmente controllabili. In generale, occorre dapprima accertarsi, ove possibile, della qualità delle misure. In particolare, le misure di pressione capillare devono essere normalizzate e riportate in condizioni di giacimento; le misure provenienti dall'estrazione su carote possono essere, al limite, considerate come stime della saturazione in acqua irriducibile solo se si è usato fango a olio e la carota è stata prelevata molto al di sopra della tavola d'acqua; mentre le misure da log devono sempre essere confrontate con quelle di pressione capillare, calcolate in funzione della profondità.

4.1.5 Bagnabilità

Il concetto di bagnabilità riveste grande importanza ai fini della coltivazione dei giacimenti di idrocarburi, soprattutto quando si stima il fattore di recupero dell'olio nel caso di giacimenti che producono essenzialmente per il meccanismo della spinta d'acqua. In particolare, il concetto di bagnabilità esprime l'adesione relativa di due fluidi immiscibili su una superficie solida, che è funzione delle affinità chimiche e fisiche tra

i fluidi e il solido. In un mezzo poroso che contiene due o più fluidi immiscibili, la bagnabilità esprime la tendenza preferenziale di uno dei due fluidi a bagnare la superficie solida, nel senso che uno dei due fluidi tende ad aderirvi meglio dell'altro, ricoprendola nel disporsi come una pellicola. In un mezzo poroso bagnabile dall'acqua, in presenza di acqua e olio, l'acqua occupa i pori più piccoli e bagna la maggior parte delle superfici dei pori più grandi. Nelle zone a maggior saturazione di olio, l'olio si dispone all'interno dei pori su una pellicola d'acqua a contatto con la roccia. In un campione di roccia bagnabile dall'acqua, essa imbibisce i pori più piccoli, e può spiazzare l'olio se il campione è messo a contatto con acqua e olio. Al contrario, se il campione è bagnabile dall'olio, in presenza di una saturazione in acqua anche piccola, l'olio bagna la roccia spiazzando l'acqua. In altre parole, un campione saturo d'olio è bagnabile dall'acqua se imbibisce acqua, ed è bagnabile dall'olio se imbibisce olio. In realtà, la bagnabilità di un campione può variare da uno stato a forte bagnabilità rispetto all'acqua a un altro a forte bagnabilità rispetto all'olio, secondo le interazioni tra acqua, olio e roccia. Se il mezzo poroso non mostra una bagnabilità preferenziale rispetto ad alcuno dei due fluidi, si dice che esso possiede una bagnabilità neutra (o intermedia), nel senso che entrambi i fluidi bagnano ugualmente il mezzo poroso.

In certi mezzi porosi si nota che alcune parti sono bagnate dall'acqua, mentre altre lo sono dall'olio; in questo caso si parla di bagnabilità frazionaria, riferendosi a variazioni locali su piccola scala della bagnabilità, distribuita a chiazze all'interno del mezzo poroso: per questo motivo tali mezzi porosi sono detti a bagnabilità a macchie, o dalmata. Il fenomeno della bagnabilità frazionaria è tipico di rocce composte di minerali con proprietà superficiali diverse, che portano a forti variazioni di bagnabilità a scala di poro. Questo fenomeno è chiaramente diverso da quello di bagnabilità neutra, situazione in cui tutte le porzioni del mezzo poroso hanno la stessa preferenza a essere bagnate da acqua o da olio. I mezzi porosi a bagnabilità frazionaria imbibiscono piccole quantità di acqua quando la saturazione di olio è alta, ma nel contempo imbibiscono piccole quantità di olio quando la saturazione in acqua è alta. Infine, talvolta si utilizza il termine bagnabilità mista per indicare un mezzo poroso in cui i pori più piccoli sono bagnabili dall'acqua, e sono saturi di sola acqua, mentre i pori più grandi sono bagnabili dall'olio, con saturazione in olio in fase continua. In questa situazione la permeabilità relativa dell'olio si mantiene buona anche per bassi valori di saturazione in olio, e al termine dello spiazzamento dell'olio la saturazione residua in olio è molto bassa.

La bagnabilità di un mezzo poroso è molto spesso funzione della storia della saturazione del mezzo, cioè della sequenza temporale con cui i diversi fluidi hanno saturato il volume poroso: tale sequenza è tipica dei processi di naftogenesi e di migrazione. Per es., è noto che alcuni composti tensioattivi presenti nell'olio, facilmente solubili in acqua, possono diffondersi rapidamente nel sottile strato di acqua che bagna i pori ed essere adsorbiti sulle superfici solide, cambiando la loro bagnabilità. Un esempio è rappresentato da alcuni asfalteni contenuti in certi greggi che tendono a far divenire bagnabili dall'olio le rocce durante il movimento del greggio in giacimento. Molto probabilmente, tutti i giacimenti di olio in origine erano formati da rocce bagnabili dall'acqua, poiché i processi di sedimentazione sono avvenuti prevalentemente in ambiente marino, fluviale o lacustre. Soltanto in seguito tali rocce sono state saturate di olio, durante la migrazione degli idrocarburi nelle trappole geologiche: in questa fase alcuni componenti organici polari contenuti negli idrocarburi provenienti dalle rocce madri sono passati in soluzione nell'acqua, che già saturava le rocce serbatoio, e hanno reagito con alcuni minerali formando così sistemi a bagnabilità neutra, mista o frazionaria.

Le caratteristiche di bagnabilità hanno una profonda influenza sulle interazioni tra fluidi e roccia, e regolano i fenomeni legati alla pressione capillare, alla permeabilità relativa, alla saturazione in acqua irriducibile, alla saturazione residua in olio e alle proprietà di conducibilità elettrica dei mezzi porosi, condizionando sensibilmente i processi di spiazzamento che avvengono all'interno dei mezzi porosi. In particolare, la bagnabilità condiziona in modo sostanziale sia il fattore di recupero dell'olio dai giacimenti durante la fase di recupero primario che l'efficienza del recupero secondario tramite waterflooding. La bagnabilità è pertanto un fattore chiave per definire la tecnica ottimale di coltivazione del giacimento. La misura della bagnabilità su campioni è spesso problematica, poiché i disturbi indotti dalle operazioni di carotaggio e dalla preparazione del campione possono alterare lo stato di bagnabilità originaria della roccia, portando a valutazioni erronee.

Misure di bagnabilità

Le misure di bagnabilità eseguite in laboratorio richiedono una speciale attenzione, poiché occorre preservare e riprodurre il più fedelmente possibile le condizioni in cui si trovava originariamente il campione. Le misure più significative di bagnabilità sono quelle effettuate su carote preservate, cioè avvolte in fogli di alluminio e ricoperte di paraffina non appena estratte dal carotiere; in questo modo si impedisce il loro essiccamento e l'ossidazione di composti che potrebbero portare ad alterazioni della bagnabilità. Occorre però tener presente che la bagnabilità delle carote può essere alterata anche da alcuni additivi che possono essere presenti nei fluidi di perforazione. In generale, le carote lavate con estrattori a solvente non sono adatte per tali misure, poiché i

solventi, espellendo i fluidi originariamente presenti e il materiale organico adsorbito, spesso rendono la superficie della roccia fortemente bagnabile dall'acqua. Talvolta è possibile anche tentare di ricreare le condizioni di bagnabilità su carote lavate, saturandole con acqua salata e olio e lasciandole invecchiare a temperatura di giacimento per parecchie settimane (carote ripristinate). Per questo trattamento sono fondamentali l'uso di fluidi adeguati (che devono essere quelli originari di giacimento) e la durata dell'invecchiamento.

Esistono diversi metodi per la misura della bagnabilità in laboratorio. Un primo metodo, poco diffuso e abbastanza difficile da eseguire, misura l'angolo di contatto sul minerale maggiormente presente, in percentuale, nel campione di roccia in esame. Due di questi cristalli, opportunamente levigati, sono montati parallelamente in una cella contenente acqua salata e olio, e in condizioni di equilibrio si misura l'angolo di contatto con dispositivi ottici. In generale, a parte gli errori che possono essere indotti dalla preparazione del campione, si tratta di una misura puntuale, eseguita su cristalli di una singola specie mineralogica, il cui valore può non essere rappresentativo della bagnabilità globale del campione di roccia. Un altro metodo di misura consiste nell'esecuzione di imbibizioni e spiazzamenti forzati di fluidi (metodo di Amott, 1959). Tale metodo si basa sulla proprietà del fluido bagnante di imbibire spontaneamente la carota, spiazzando quello non bagnante. La misura si esegue in quattro fasi: *a*) si immerge la carota in olio e si misura il volume d'acqua spiazzato dall'imbibizione spontanea dell'olio dopo 20 ore; *b*) si inietta olio (se possibile tramite centrifugazione) fino a raggiungere il valore di saturazione in acqua irriducibile e si misura il volume totale di acqua spiazzato, includendo anche quello dovuto all'imbibizione spontanea; *c*) si immerge la carota in acqua e si misura il volume di olio spiazzato dall'imbibizione spontanea dell'acqua dopo 20 ore; *d*) si inietta acqua (se possibile tramite centrifugazione) fino a raggiungere il valore di saturazione in olio residuo, e si misura il volume totale di olio spiazzato. Il valore della bagnabilità è dato dal confronto fra due rapporti, l'indice di bagnabilità all'acqua e l'indice di bagnabilità all'olio, attraverso la seguente relazione:

$$W=\delta_w-\delta_o$$

dove W è l'indice complessivo di bagnabilità, δ_w è l'indice di bagnabilità all'acqua mentre δ_o è l'indice di bagnabilità all'olio. L'indice complessivo di bagnabilità W varia tra -1 (roccia fortemente bagnabile all'olio) e $+1$ (roccia fortemente bagnabile all'acqua); il valore $W=0$ indica invece bagnabilità neutra. L'indice di bagnabilità all'acqua (δ_w) è definito dal rapporto fra il volume d'acqua imbibito spontaneamente in una carota (portata a saturazione in acqua irriducibile e satura di olio), e il volume totale di acqua imbibita sia spontaneamente che forzatamente:

$$\delta_w=\frac{V_{wsp}}{V_{wt}}$$

dove V_{wsp} è il volume di acqua imbibito spontaneamente, V_{wt} è il volume totale di acqua imbibita. Analogamente, l'indice di bagnabilità all'olio (δ_o) è definito dal rapporto tra il volume di olio imbibito spontaneamente in una carota (portata a saturazione in olio residuo e satura d'acqua), e il volume totale di olio imbibito:

$$\delta_o=\frac{V_{osp}}{V_{ot}}$$

dove V_{osp} è il volume di olio imbibito spontaneamente, V_{ot} è il volume totale di olio imbibito. Il vantaggio di tale metodo è di misurare anche bagnabilità non uniformi, mentre gli svantaggi sono legati ai tempi molto lunghi per eseguire le imbibizioni spontanee di campioni a bassa permeabilità.

Infine, un ulteriore metodo per la misura della bagnabilità è il cosiddetto metodo USBM (United States Bureau of Mines, Donaldson 1969), basato sul confronto del lavoro compiuto da un fluido per spiazzare l'altro durante due distinte fasi di drenaggio e di imbibizione. Infatti, il lavoro speso per spiazzare un fluido non bagnante è sempre maggiore del lavoro speso per spiazzare un fluido bagnante. Tale lavoro è proporzionale all'area sottesa

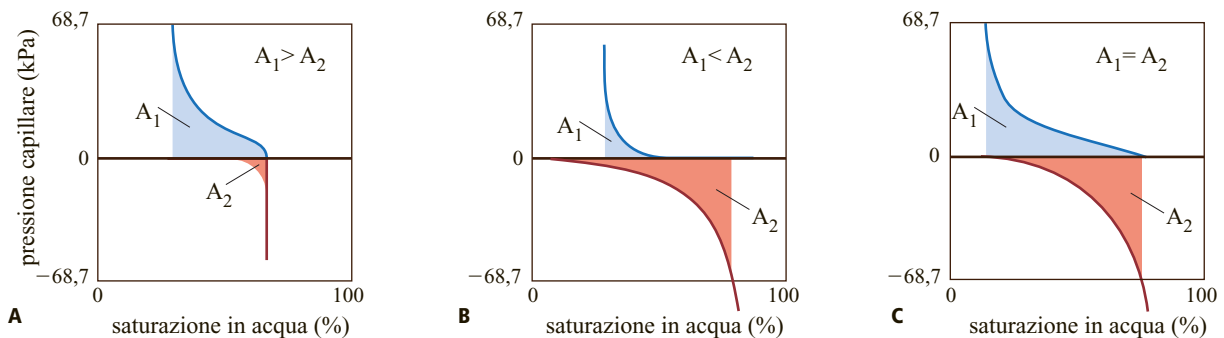



fig. 13. Interpretazione dei risultati di misure di bagnabilità secondo il metodo USBM: A, roccia bagnabile dall'acqua; B, roccia bagnabile dall'olio; C, roccia a bagnabilità neutra (Chierici, 1994).

dalla curva di pressione capillare (v. par. 4.1.6), come indicato nella **fig. 13**. Operativamente, la carota, inizialmente completamente satura di acqua, è immersa in olio e sottoposta a drenaggio in centrifuga, fino a raggiungere una pressione di spiazzamento di 10 psi (0,0687 MPa), misurando contemporaneamente le saturazioni per costruire la curva di pressione capillare. Sia A_1 l'area sottesa da tale curva sull'asse delle saturazioni. Successivamente, la stessa carota è immersa in acqua e sottoposta a imbibizione in centrifuga, fino a raggiungere la stessa pressione di spiazzamento di -10 psi ($-0{,}0687$ MPa), da cui è possibile misurare A_2, l'area sottesa da quest'ultima curva sull'asse delle saturazioni. L'indice di bagnabilità USBM è definito dal logaritmo del rapporto tra i due lavori A_1 e A_2:

$$W = \log \frac{A_1}{A_2}$$

Analogamente a quanto visto per il metodo di Amott, una roccia bagnabile dall'acqua è caratterizzata da un indice di bagnabilità $W>0$, una roccia bagnabile dall'olio è caratterizzata da $W<0$, mentre una roccia a bagnabilità neutra avrà $W=0$, poiché il lavoro compiuto nei due spiazzamenti è necessariamente il medesimo.

Tensione interfacciale

Quando due fluidi immiscibili sono a contatto (per es., un gas e un liquido, oppure due liquidi), essi sono separati da un'interfaccia di spessore molto sottile, dell'ordine di qualche diametro molecolare. All'interno della fase fluida lontana dall'interfaccia, le molecole del fluido si attraggono a vicenda in tutte le direzioni. Al contrario, le molecole in prossimità dell'interfaccia non trovano più molecole omologhe verso cui esercitare questa attrazione, per cui si genera una forza diretta verso l'interno del fluido che tende a configurare lo stesso nella forma a minima energia, cui corrisponde la minor superficie libera per unità di volume. La geometria che presenta la minor superficie per unità di volume è quella sferica, quindi la forma dell'interfaccia tende verso questo tipo di geometria. Questa particolare attività superficiale dell'interfaccia crea una specie di strato, o pellicola, di molecole in tensione, la cui robustezza è funzione dell'energia libera specifica dell'interfaccia (tensione interfacciale), misurabile come energia per unità di superficie (N/m nel Sistema internazionale). Solitamente, si parla di tensione superficiale nel caso di contatto tra un liquido e aria, e di tensione interfacciale nel caso di contatto tra liquido e liquido.

Angolo di contatto

Quando l'interfaccia di due fluidi immiscibili si trova a contatto con le pareti solide di un contenitore (di qualsiasi forma), l'interfaccia interseca la superficie solida con un angolo preciso (angolo di contatto), che è funzione della tensione di adesione del fluido relativamente al solido. In condizioni statiche vale la legge di Young:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{s1} - \sigma_{s2}}{\sigma_{12}}$$

dove θ è l'angolo di contatto, σ_{s1} è la tensione interfacciale tra il solido e il fluido 1, σ_{s2} è la tensione interfacciale tra il solido e il fluido 2, σ_{12} è la tensione interfacciale tra il fluido 1 e il fluido 2. In genere, la differenza fra le tensioni interfacciali tra solido e fluido è definita come tensione di adesione (σ_{ad}), e quindi si ha: $\sigma_{ad} = \sigma_{s1} - \sigma_{s2}$ (**fig. 14**). In definitiva, l'angolo di contatto (o meglio, il suo coseno) è definito come il rapporto tra l'energia rilasciata durante la formazione di un'interfaccia unitaria tra il solido e un fluido e l'energia richiesta per la formazione di un'interfaccia unitaria tra i due fluidi.

L'angolo di contatto può essere osservato abbastanza facilmente ponendo una piccola goccia di liquido su una superficie solida liscia, come per es., una lastrina di vetro. Se la goccia è piccola, l'interfaccia tra la goccia e il fluido esterno (per es., aria) assume approssimativamente la forma di una calotta sferica, e la goccia interseca la superficie solida con un preciso angolo di contatto (definito come l'angolo θ tra la tangente alla superficie della goccia nel punto di contatto e la superficie solida, misurato verso l'interno della goccia, ovvero attraverso il

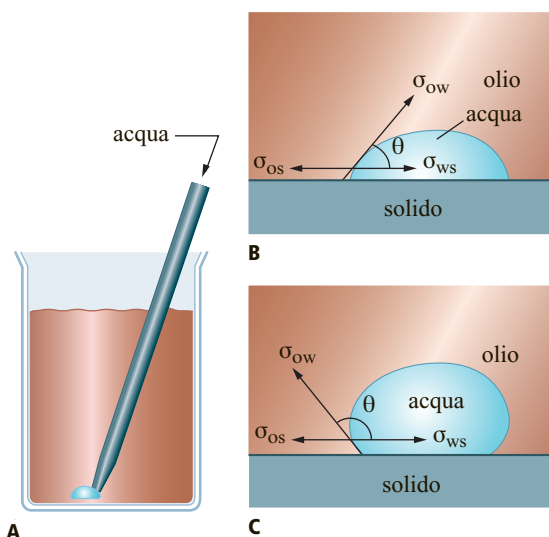



fig. 14. A, angolo di contatto in un sistema acqua-olio-solido;
B, sistema bagnabile dall'acqua;
C, sistema bagnabile dall'olio. σ_{os}, σ_{ow}, σ_{ws} sono rispettivamente tensione interfacciale olio-solido, olio-acqua e acqua-solido;
θ è l'angolo di contatto (Chierici, 1994).

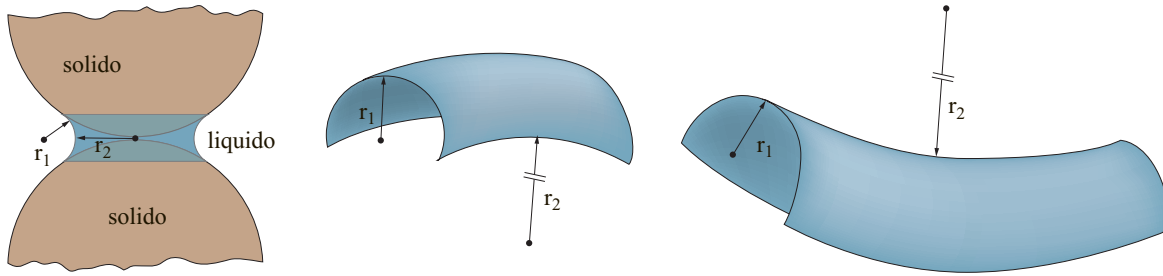



fig. 15. Geometria del menisco attorno a due sferette solide, in cui sono evidenziati i raggi principali di curvatura r_1 e r_2 delle superfici di interfaccia.
Si ricorda che, per convenzione, si attribuiscono segni positivi a entrambi i valori r_1 e r_2 quando i corrispondenti centri di curvatura cadono dal medesimo lato dell'interfaccia. In caso contrario, si attribuisce segno positivo al più piccolo dei due valori, e segno negativo all'altro; in tal modo, il valore della pressione capillare risultante è sempre positivo.

fluido più denso). Per convenzione, si stabilisce che il liquido bagna la superficie solida quando l'angolo di contatto è minore di 75° e, viceversa, che il liquido non bagna la superficie solida se l'angolo di contatto è maggiore di 105°. Nella situazione intermedia, quando l'angolo di contatto è compreso tra 75° e 105°, si ha il caso della bagnabilità neutra. Nell'esempio precedente, se si immagina di posare una gocciolina di acqua sul fondo di un contenitore di vetro pieno di olio, se l'angolo di contatto è minore di 75° si dice che il vetro è bagnabile dall'acqua e, viceversa, se l'angolo di contatto è maggiore di 105° si dice che il vetro è bagnabile dall'olio. Nel primo caso ($\theta<75°$) si dice che l'acqua è la fase bagnante e l'olio la fase non bagnante; nel secondo caso ($\theta>105°$) si dice che l'olio è la fase bagnante e l'acqua la fase non bagnante.

4.1.6 Pressione capillare

La pressione capillare è la differenza di pressione esistente tra due fluidi immiscibili separati da un'interfaccia curva in condizioni di equilibrio. La curvatura dell'interfaccia è conseguenza della presenza di un solido, e quindi della bagnabilità preferenziale del solido nei confronti di uno dei due fluidi. Per definizione, la pressione capillare (P_c) è quindi la differenza di pressione esistente tra fase non bagnante e fase bagnante:

$$P_c = P_{nb} - P_b$$

Il fenomeno della pressione capillare si manifesta all'interno di geometrie ristrette, ed è facilmente visualizzabile all'interno di tubi capillari trasparenti, caratterizzati da un diametro interno minore di qualche mm. Ponendo un tubo capillare di vetro, che solitamente è bagnabile all'acqua, entro un recipiente contenente acqua, si nota che, in condizioni di equilibrio, all'interno del capillare l'acqua risale a una certa altezza. In questo caso, l'acqua è la fase bagnante, mentre l'aria è la fase non bagnante. Inoltre, all'interno del capillare l'interfaccia di separazione tra acqua e aria assume la forma di una superficie curva, detta menisco. In questo caso, poiché il vetro è bagnato dall'acqua, la concavità del menisco è rivolta verso l'alto. L'acqua, più densa dell'aria, risale all'interno del capillare fino a quando il peso della colonna di fluido bilancia la differenza di pressione tra la fase non bagnante e la fase bagnante, separate dal menisco. Si dimostra facilmente che, nel caso di aria e acqua, in un capillare bagnabile dall'acqua, la pressione capillare P_c si può esprimere come:

$$P_c = (\gamma_w - \gamma_a)h$$

dove γ_w è il peso specifico dell'acqua, γ_a è il peso specifico dell'aria, h è l'altezza di risalita capillare. Va da sé che se il solido non fosse bagnato preferenzialmente da nessun fluido, all'interno del capillare non si formerebbe alcun menisco, la pressione capillare sarebbe nulla e non si avrebbe perciò alcuna risalita. Al contrario, se il recipiente contenesse un liquido che non bagna il vetro (per es., mercurio, oppure olio), il menisco si formerebbe con la concavità rivolta verso il basso. In questo caso, si genera una pressione che fa entrare la fase bagnante nel capillare (nel caso specifico, aria), spingendo il fluido non bagnante verso il basso (**fig. 15**). Si dimostra che esiste una relazione tra tensione superficiale (σ), geometria del menisco (caratterizzato dai raggi principali di curvatura r_1 e r_2) e pressione capillare. Tale relazione è detta legge di Plateau:

$$P_c = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

Tale legge scritta nella forma semplificata valida per un tubo capillare di forma cilindrica diviene:

$$P_c = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_c}$$

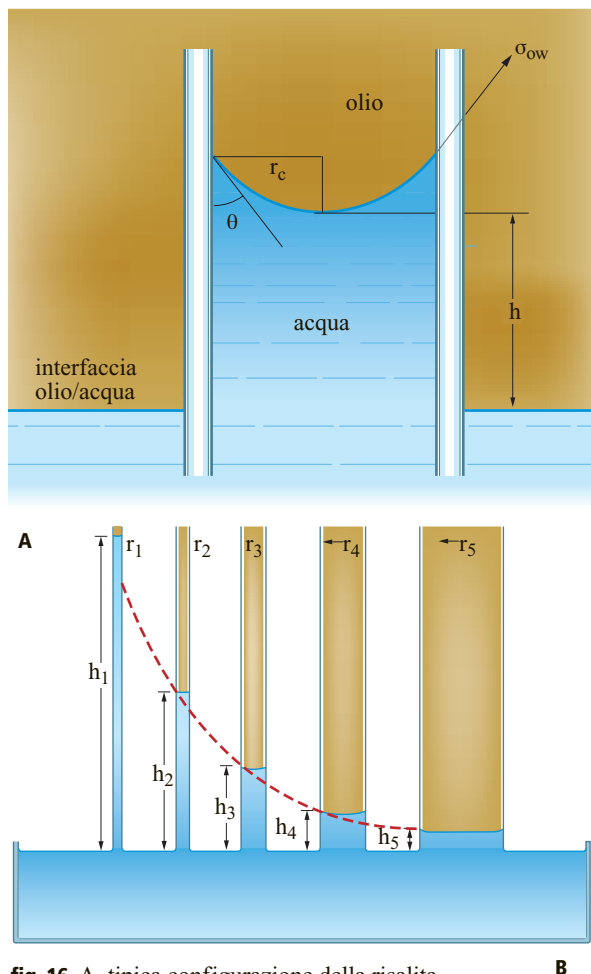



fig. 16. A, tipica configurazione della risalita all'interno di un capillare cilindrico di un sistema acqua-olio, dove l'acqua è fase bagnante; la superficie di interfaccia acqua-olio assume la tipica forma di menisco. B, l'altezza della risalita capillare cresce al diminuire del raggio del tubo capillare.

dove σ è la tensione superficiale acqua-aria, θ è l'angolo di contatto acqua-vetro, r_c è il raggio del capillare. Questo risultato è particolarmente importante, poiché mostra il legame esistente tra la geometria del capillare e l'entità della pressione capillare: minore è il raggio del capillare, maggiore è la pressione capillare, e quindi l'altezza di risalita (**fig. 16**). È evidente quanto ciò sia importante per studiare la distribuzione e il moto dei fluidi all'interno di geometrie ristrette, quali sono quelle che si hanno all'interno di ogni mezzo poroso.

Drenaggio e imbibizione

In generale, i termini imbibizione e drenaggio si riferiscono a processi di spiazzamento, intendendo con tale termine la mobilizzazione di un fluido all'interno di un mezzo poroso da parte di un altro fluido immiscibile con il primo. Il processo di drenaggio indica lo spiazzamento di un fluido bagnante da parte di un fluido non bagnante, mentre il processo inverso, cioè lo spiazzamento di un fluido non bagnante da parte di un fluido bagnante è indicato con il termine imbibizione. Prendendo per es., un mezzo poroso bagnabile all'acqua, inizialmente saturo di sola aria (fase non bagnante), flussando acqua al suo interno si realizza un processo di imbibizione. Al contrario, se nello stesso mezzo poroso, inizialmente saturo di sola acqua, si flussa aria, si realizza un processo di drenaggio. È importante ricordare che al termine di un processo di drenaggio, la saturazione (irriducibile) del fluido bagnante è quella che compete alla sola pellicola di fluido che bagna i grani, che ha spessore pari a poche molecole. Al termine invece di un processo di imbibizione, la saturazione (residua) della fase non bagnante è molto superiore, poiché, per fenomeni legati alla pressione capillare, il fluido non bagnante perde la continuità idraulica, rimanendo immobile all'interno dei pori.

Curve di pressione capillare

Le equazioni viste finora, che regolano la pressione capillare, sono state studiate su un singolo tubo capillare di diametro uniforme. In realtà, i mezzi porosi naturali, al contrario, sono formati da pori interconnessi di vario diametro. I raggi di curvatura delle interfacce dei fluidi che saturano i pori di una roccia sono funzione della bagnabilità, della geometria dei pori e della storia della saturazione. Inoltre, la bagnabilità delle superfici dei pori all'interno della roccia varia da punto a punto, secondo il tipo di minerale; ciò comporta un'estrema variabilità della pressione capillare in funzione della saturazione in fluidi e della bagnabilità della roccia globalmente intesa. Come accennato, allo stato delle attuali conoscenze si suppone che i giacimenti di idrocarburi siano stati inizialmente saturi di acqua, in seguito spiazzata dalla migrazione degli idrocarburi. Questo processo può essere simulato in laboratorio, flussando una carota di roccia, inizialmente satura di acqua, con olio o gas, adottando tre possibili procedure, che sfruttano il fenomeno del drenaggio (il metodo del *restored state*, il metodo della centrifuga e il metodo per iniezione di mercurio). La pressione richiesta per lo spiazzamento, in condizioni di equilibrio delle pressioni, della fase bagnante (acqua) con la fase non bagnante (olio o gas) è detta pressione capillare (in condizioni di drenaggio), e può essere diagrammata in funzione della saturazione in acqua. Le curve che ne risultano sono dette curve di pressione capillare (**fig. 17**), e rappresentano configurazioni di equilibrio, raggiunte in tempi geologici, durante la fase di assestamento del giacimento, successivamente al fenomeno dell'accumulo degli idrocarburi.

Le curve di pressione capillare possono essere ricavate in laboratorio tramite misure su carote. Partendo da

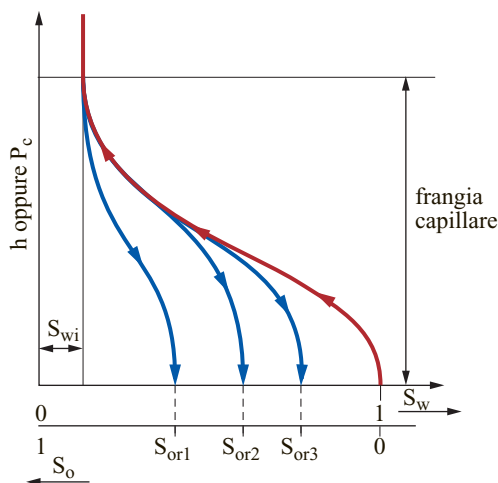
una carota bagnabile dall'acqua e completamente satura di acqua, si percorre tutta la curva di drenaggio, impiegando come fluido spiazzante aria oppure un olio non polare standardizzato (Soltrol), registrando pressione e saturazione. Quando l'incremento di pressione del fluido non bagnante non provoca più alcuna diminuzione della saturazione in fluido bagnante, si diminuisce la pressione e si ripercorre il cammino all'indietro, lungo la curva di imbibizione. Le tecniche impiegate oggigiorno in laboratorio sono due: una basata sull'impiego di setti porosi artificiali semipermeabili, l'altra su misure eseguite in centrifuga. Nel caso di acqua e aria, se le superfici dei pori sono bagnate preferenzialmente dall'acqua, per spiazzarla è necessario applicare all'aria un valore finito di pressione, detto pressione di soglia. Proseguendo il drenaggio, si nota che all'aumentare della saturazione della fase non bagnante cresce la pressione necessaria per lo spiazzamento, fino ad arrivare a un valore minimo della saturazione in fase bagnante, sotto cui non si riesce a scendere anche applicando pressioni molto alte; questo valore della saturazione è detto *saturazione irriducibile in acqua*. Se invece le superfici dei pori sono bagnate preferenzialmete dall'olio, e questo è il fluido spiazzante, l'olio è imbibito dalla carota, e spiazza l'acqua anche se non si applica alcuna pressione di spiazzamento. Oltre a un certo limite è però necessario applicare una pressione, e si può costruire una curva analoga a quella vista in precedenza, che evidenzia ancora una volta il valore di saturazione irriducibile in acqua. Chiaramente, entrambi i processi possono essere ripercorsi anche in senso contrario. In questo caso, il drenaggio dell'olio dalla carota è prodotto da un forte aumento della pressione nella fase acqua, fino ad arrivare a un punto in cui all'interno della carota rimane una saturazione in olio che non è più possibile spiazzare, detto *saturazione residua in olio*. Diagrammando i valori delle misure sperimentali su un medesimo campione, si notano vistosi fenomeni di isteresi in corrispondenza delle curve ottenute per imbibizione o per drenaggio.

In sintesi, i dati ricavati dalle curve di pressione capillare sono utili per ottenere informazioni circa alcune caratteristiche geometriche dei pori delle rocce serbatoio, la distribuzione dei fluidi all'interno del giacimento e per valutare lo spessore della frangia capillare, ovvero quella porzione di giacimento in cui sono mobili sia la fase bagnante, sia la fase non bagnante.

fig. 17. Tipici esempi di curve di pressione capillare ottenute per diversi processi di drenaggio e imbibizione. Da queste curve è possibile stimare l'entità della frangia capillare (h), e i valori della saturazione in acqua irriducibile (S_{wi}) e di quella residua in olio (S_{or}).

Distribuzione dei fluidi all'interno di un giacimento

Lo studio della distribuzione dei fluidi all'interno di un giacimento di idrocarburi è di fondamentale importanza per tutte le operazioni di progetto e di ottimizzazione della fase di coltivazione del giacimento stesso. Tale distribuzione dipende dalle caratteristiche di bagnabilità e dalla geometria del mezzo poroso. Per prevedere quale fluido occupi gli spazi porosi più piccoli è dapprima necessario determinare la fase bagnante. Considerando un mezzo poroso costituito da soli grani sferici, la fase bagnante può configurarsi geometricamente in disposizione cosiddetta *pendolare* oppure *funicolare*. Nella distribuzione funicolare la fase bagnante è continua, e ricopre completamente la superficie dei grani. La distribuzione pendolare invece è uno stato di saturazione in cui la fase bagnante non è continua, e la fase non bagnante è a contatto con alcuni punti dei grani, mentre la fase bagnante occupa gli interstizi più piccoli. Passando dalla distribuzione pendolare a quella funicolare, la saturazione della fase bagnante aumenta sempre di più, fino, al limite, a rompere la continuità della fase non bagnante, che si dispone in distribuzione insulare, perdendo la continuità idraulica e diventando immobile (o in saturazione residua; **fig. 18**).

Dall'esame delle curve di pressione capillare, e partendo da un sistema bagnabile dall'acqua completamente saturo di acqua, si nota che, durante lo spiazzamento di una fase non bagnante, inizialmente si instaura un regime di desaturazione piuttosto spinta, per aumenti di pressione anche minimi. In questa prima fase il fluido non bagnante (olio o gas) va a occupare la zona centrale dei pori (saturazione insulare) di maggiori dimensioni. In seguito, la desaturazione in fase bagnante subisce un rallentamento, sebbene la pressione continui a crescere; in questa condizione, la fase non bagnante cerca di penetrare nei pori di dimensioni sempre minori, fino a realizzare una certa continuità idraulica (saturazione funicolare), acquistando mobilità. Aumentando la pressione, la

SABBIA BAGNABILE DALL'ACQUA · SABBIA BAGNABILE DALL'OLIO

acqua in saturazione pendolare
olio in saturazione funicolare

olio in saturazione pendolare
acqua in saturazione funicolare

acqua e olio in saturazione funicolare

acqua e olio in saturazione funicolare

acqua in saturazione funicolare
olio in saturazione insulare

acqua in saturazione insulare
olio in saturazione funicolare

acqua · olio

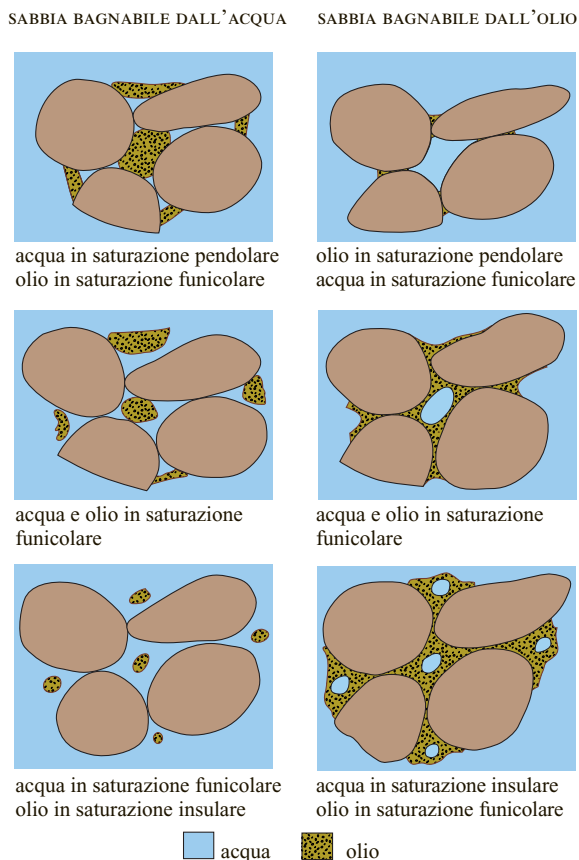



fig. 18. Possibili configurazioni geometriche di due fasi immiscibili (acqua e olio) in funzione della bagnabilità e della saturazione.

saturazione della fase bagnante cala fino a interrompere la continuità della fase stessa (e quindi la sua mobilità), per cui non si registra più alcuno spiazzamento anche per alti valori della pressione. In quest'ultimo stadio, la fase bagnante si presenta sotto forma di una pellicola di spessore poco più che molecolare adsorbita sui grani, oppure in forma di anelli attorno ai punti di contatto dei grani stessi (saturazione pendolare). Se la fase bagnante è acqua, si parla di saturazione in acqua irriducibile. Durante lo spiazzamento dell'acqua si verifica quindi un progressivo aumento della pressione capillare, poiché sono continuamente interessate sezioni capillari sempre più piccole.

L'intervallo compreso tra il piano a pressione capillare nulla (tavola d'acqua) e il piano relativo alla saturazione in acqua irriducibile è chiamato *zona di transizione*, o *frangia capillare*; in essa sono contenuti acqua e idrocarburi mobili, in percentuali variabili in funzione dell'altezza sulla tavola d'acqua (**fig. 19**). L'estensione della frangia capillare, nonché la sua posizione all'interno delle formazioni produttive, rappresenta un dato molto importante sia per il corretto calcolo volumetrico degli idrocarburi in posto, sia per determinare alcuni fattori fondamentali nell'elaborazione del progetto di sviluppo, quali per es., l'ubicazione e la densità areale dei pozzi, le portate e i rapporti acqua/idrocarburi in fase di produzione.

Sempre dall'esame delle possibili distribuzioni delle saturazioni dei fluidi all'interno di un giacimento possono essere derivate informazioni strategiche, in ordine alla definizione della quantità di idrocarburi producibili rispetto a quelli in posto. Possono emergere, quindi, indicazioni sui valori delle saturazioni residue in idrocarburi, valori strettamente correlati agli idrocarburi che non potranno essere recuperati al termine della coltivazione del giacimento. In particolare, è utile ribadire che le saturazioni residue in olio (S_{or}) possono essere ottenute attraverso diverse tecniche (Chang *et al.*, 1988) sia dirette in laboratorio, sia indirette in pozzo (log). Fra le tecniche di laboratorio si ricordano da un lato quelle connesse alla misure delle curve di pressione capillare e di permeabilità relativa, dall'altro quelle che derivano dal lavaggio di carote (prelevate direttamente a seguito del carotaggio meccanico effettuato in pozzo) mediante estrattori del tipo Dean-Stark (v. ancora fig. 1). Per quanto riguarda invece i log, viene ribadita la loro utilità anche nel fornire indicazioni sui valori di S_{or}: uno studio dei

pressione capillare
produzione di olio
produzione di olio e acqua
produzione di acqua
0 S_{wi} 100
saturazione in acqua (%)
ZONA AD OLIO
olio mobile e acqua irriducibile
ZONA DI TRANSIZIONE
olio e acqua mobili
P_{cd}
olio residuo e acqua mobile
ZONA AD ACQUA
altezza sulla tavola d'acqua

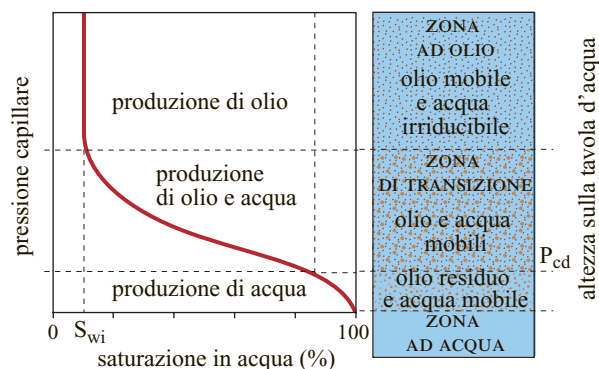



fig. 19. Andamento della saturazione in un giacimento a olio in funzione della pressione capillare e dell'altezza sulla tavola d'acqua. L'altezza sulla tavola d'acqua, o frangia capillare, dipende essenzialmente dalle caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio (in particolare dai raggi medi dei capillari che costituiscono il mezzo poroso, correlabile grossolanamente alla permeabilità), e dal tipo di fluidi contenuti. Lo spessore della frangia capillare è, infatti, tanto più consistente quanto minore è la differenza di densità tra i fluidi che la saturano. Giacimenti costituiti da sabbie sciolte molto permeabili presentano una frangia capillare praticamente trascurabile, mentre in giacimenti poco permeabili si può arrivare a spessori anche di 70-80 m.

livelli mineralizzati posti immediatamente a ridosso del pozzo (nella zona invasa dal filtrato del fluido di perforazione) consente infatti di risalire a S_{or}, simulando in scala reale uno spiazzamento del fluido di strato da parte del fluido di perforazione.

Disponendo pertanto di valori di S_{or} provenienti da differenti tecniche, è comunque importante risottolineare quanto già affermato in ordine alla necessità di una integrazione tra le misure di saturazione da log e da carote (v. par. 4.1.4).

4.1.7 Comprimibilità delle rocce

In generale, l'applicazione di una sollecitazione meccanica a un mezzo continuo provoca la sua deformazione. Le relazioni esistenti tra sollecitazioni e deformazioni in un mezzo solido omogeneo (come per es., acciaio o legno) differiscono sostanzialmente da quelle relative a una roccia serbatoio, poiché quest'ultima è costituita da una matrice di grani solidi che formano una struttura tridimensionale, porosa e permeabile. Le rocce serbatoio sono soggette a sollecitazioni interne, di tipo idrostatico, esercitate dai fluidi contenuti nei pori, e da sollecitazioni esterne, esercitate dal peso delle rocce sovrastanti ed eventualmente dalle spinte laterali di natura tettonica. Karl Terzaghi formulò un principio in base al quale all'interno di un mezzo poroso confinato nel sottosuolo le tensioni verticali totali, indotte dal peso dei sedimenti sovrastanti, sono supportate in parte dalla pressione dei fluidi che saturano i pori, e in parte dalle tensioni che effettivamente si scaricano sui punti di contatto tra grano e grano (tensioni efficaci; Terzaghi, 1925). Tale principio, che porta il nome stesso di Terzaghi, può essere scritto come:

$$\sigma_z=\sigma_{ze}+P$$

dove σ_z è la tensione verticale totale, σ_{ze} è la tensione verticale efficace, P è la pressione dei fluidi all'interno dei pori. Se la produzione di fluidi da un mezzo poroso avviene a temperatura costante (una buona approssimazione nei giacimenti di idrocarburi), sfruttando solo l'energia interna del giacimento, ne consegue che la variazione della distribuzione delle tensioni all'interno del mezzo poroso è unicamente dovuta alle tensioni indotte dalla variazione di pressione nei pori conseguente alla produzione dei fluidi di strato. In generale, ogni elemento del sottosuolo, prima dell'estrazione dei fluidi che lo saturano, è in equilibrio statico o dinamico con le tensioni esercitate dagli elementi circostanti, dovute a sforzi tettonici, al moto dei fluidi, ai vincoli che ne impediscono la dilatazione libera, ecc., nonché all'azione del peso proprio. La produzione dei fluidi di strato causa una diminuzione della pressione dei pori nel punto di prelievo, che si propaga a tutto il mezzo circostante con una legge che è funzione della permeabilità del mezzo poroso e della viscosità del fluido prodotto. A seguito della produzione di fluidi, in ogni elemento di mezzo poroso si verifica una diminuzione di volume che, trascurando la comprimibilità della fase solida rispetto alla diminuzione del volume dei pori, dipende dalla variazione delle sole tensioni efficaci. Chiaramente, la deformazione degli elementi depressurizzati si trasmette a tutte le rocce circostanti. Al riguardo, è stato messo in evidenza come vi sia una differenza fondamentale tra le sollecitazioni indotte negli strati soggetti a depressurizzazione e quelle presenti nelle rocce incassanti: i primi sono soggetti principalmente a compressione verticale, mentre sulle seconde possono agire anche sollecitazioni di trazione e di taglio, che possono provocare movimenti orizzontali e, talvolta, fratture o scorrimenti lungo le faglie eventualmente presenti.

In generale, il compattamento provoca una variazione del volume dei pori, del volume dei grani e del volume complessivo del mezzo poroso. La variazione percentuale del volume complessivo del mezzo poroso in seguito a una variazione unitaria della tensione è definita come comprimibilità totale (C_b, comprimibilità bulk) del mezzo poroso. Analogamente, la variazione percentuale del volume dei grani a seguito di una variazione unitaria della tensione è definita comprimibilità della matrice (C_m), mentre la variazione percentuale del volume dei pori a seguito di una variazione unitaria della tensione è definita comprimibilità dei pori (C_p). Lo studio della comprimibilità dei pori è fondamentale per la stima degli idrocarburi recuperabili in un giacimento, che sono espressi dalla seguente equazione:

$$Q_i=\frac{Q_{cp}}{C_{av}\Delta P}$$

dove Q_i è l'olio in posto iniziale, alle condizioni di giacimento, Q_{cp} è la produzione cumulativa di olio, alle condizioni di giacimento, ΔP è la depressurizzazione del giacimento, C_{av} è la comprimibilità media, definita come:

$$C_{av}=S_oC_o+S_wC_w+S_gC_g+C_p$$

dove C_o, C_w, C_g, C_p corrispondono alle comprimibilità dell'olio, dell'acqua, del gas e dei pori, rispettivamente, mentre S_o, S_w, S_g sono le saturazioni in olio, acqua e gas. Considerando la comprimibilità bulk e quella dei pori, è possibile definire due tipi di variazione dello stato di sollecitazione, quella relativa al volume totale della roccia, e quella relativa al volume dei pori. La prima condizione è legata alla variazione delle sollecitazioni sulla superficie esterna del campione (pressione di confinamento), mentre la pressione dei pori è mantenuta costante; la seconda condizione è invece relativa a un cambiamento della pressione dei pori, mantenendo costante la sollecitazione sulla superficie

esterna. In generale, è possibile definire quattro tipi diversi di comprimibilità, considerando da una parte il volume totale (V_b) e il volume dei pori (V_p), e dall'altra la pressione dei pori (P_p) e la pressione di confinamento del campione (P_c), che possono essere variate indipendentemente. In condizioni isoterme, utilizzando una notazione in cui per la comprimibilità il primo pedice indica il volume di riferimento e il secondo pedice la pressione di riferimento, che può essere fatta variare a piacere, si possono definire:

$$C_{bc}=-\frac{1}{V_b}\left(\frac{\partial V_b}{\partial P_c}\right)_{P_p=const}$$

$$C_{bp}=-\frac{1}{V_b}\left(\frac{\partial V_b}{\partial P_p}\right)_{P_c=const}$$

$$C_{pc}=-\frac{1}{V_p}\left(\frac{\partial V_p}{\partial P_c}\right)_{P_p=const}$$

$$C_{pp}=-\frac{1}{V_p}\left(\frac{\partial V_p}{\partial P_p}\right)_{P_c=const}$$

Queste definizioni sono valide solo se la pressione dei pori (P_p) e la pressione di confinamento (P_c) possono essere ipotizzate come variabili indipendenti (ipotesi che ha significato fisico soltanto nel caso di prove drenate eseguite in laboratorio, durante le quali una variazione della pressione di confinamento non provoca variazioni della pressione dei pori). In condizioni non drenate questa ipotesi non è vera, e non ha quindi alcun senso fisico. In quest'ultimo caso, la comprimibilità non drenata (C_u) può essere correlata alla porosità (φ), alla comprimibilità della matrice (C_m), alla comprimibilità bulk statica (C_{bc}) e alla comprimibilità del fluido saturante (C_f), per mezzo della seguente equazione:

$$C_u=\frac{\varphi C_{bc}(C_f-C_m)+C_m(C_{bc}-C_m)}{\varphi(C_f-C_m)+(C_{bc}-C_m)}$$

Nel campo elastico valgono inoltre le seguenti relazioni:

$$C_m=C_{bc}-C_{bp}$$

$$C_m=C_{pc}-C_{pp}$$

$$C_{bp}=\varphi C_{pc}$$

A seguito della produzione di fluidi di strato, il volume di mezzo poroso sottoposto a depressurizzazione tende quindi a compattarsi. L'entità del compattamento è regolata principalmente dalla comprimibilità del mezzo poroso, e avviene in direzione prevalentemente verticale (ciò è tanto più vero quanto la dimensione verticale del mezzo poroso è piccola rispetto alle dimensioni sul piano orizzontale). In questa condizione, si è soliti far riferimento alla definizione di comprimibilità monoassiale in condizioni edometriche (C_m), o a espansione laterale impedita, anch'essa misurata a temperatura costante:

$$C_m=-\frac{1}{h}\frac{dh}{d\sigma_{ze}}$$

dove h è la dimensione verticale del campione (o di un intervallo di strato produttivo), σ_{ze} è la tensione verticale efficace. La misura in laboratorio del coefficiente C_m è piuttosto difficile e laboriosa; in pratica, si preferisce misurare la comprimibilità in condizioni idrostatiche (sopra indicata come C_{bp}), che però non sono quelle cui sono soggette le rocce serbatoio durante la produzione. Dal punto di vista teorico, la variazione di volume di un mezzo poroso dipende solo dalla variazione media delle sollecitazioni, per cui, utilizzando un opportuno coefficiente di correzione, è possibile verificare che le misure effettuate in condizioni idrostatiche siano equivalenti a quelle effettuate in condizioni edometriche. Nel campo elastico il fattore di correzione più utilizzato è il seguente:

$$\Psi=\alpha\frac{1}{3}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)$$

dove ν è il coefficiente di Poisson, α è il coefficiente di Biot, pari a:

$$\alpha=1-\left(\frac{C_m}{C_b}\right)$$

In questo modo, è possibile ricavare la comprimibilità monoassiale tramite misure di tipo idrostatico grazie al fattore di conversione Ψ sopra definito:

$$C_m=\Psi C_{bp}$$

La comprimibilità totale del mezzo poroso è molto importante sia per lo studio dei giacimenti, sia per lo studio dei fenomeni di subsidenza che possono verificarsi in corrispondenza di aree soggette a coltivazione di fluidi del sottosuolo (acqua, olio, gas). In particolare, gli attuali modelli matematici utilizzati per lo studio e la previsione della subsidenza utilizzano la comprimibilità monoassiale come parametro identificativo della deformabilità del mezzo in fase di depressurizzazione.

Misure di comprimibilità delle rocce

La determinazione della comprimibilità delle rocce può essere eseguita con strumentazione di laboratorio oppure con indagini *in situ*. In laboratorio si studiano le caratteristiche meccaniche di campioni prelevati mediante carotaggio, da cui è possibile misurare le deformazioni al variare delle tensioni applicate. Le indagini *in situ* sono invece rivolte alla misura delle variazioni di spessore di strati soggetti a depressurizzazione. Le misure di laboratorio possono essere affette da sensibili errori,

conseguenti ai disturbi del campionamento, alla preparazione delle carote, all'incertezza sullo stato tensionale esistente nel sottosuolo, nonché alla difficoltà nel determinare la componente viscosa della deformazione nel breve arco di tempo delle prove di laboratorio. Inoltre, le misure di laboratorio sono eseguite su campioni di piccole dimensioni, e quindi non possono fornire indicazioni sugli effetti delle macrodiscontinuità spesso presenti nel sottosuolo. Quando il comportamento dei provini in laboratorio riproduce con precisione sufficiente quello del materiale *in situ*, le prove di laboratorio diventano assai preziose, poiché forniscono informazioni sulle proprietà del sottosuolo al variare delle tensioni applicate. Per quanto riguarda le misure *in situ*, si ricorda che esse indagano solo il comportamento attuale del materiale, e non forniscono indicazioni sulle variazioni delle deformazioni all'aumentare delle tensioni efficaci. Ciò costituisce spesso un limite, poiché le caratteristiche meccaniche delle rocce possono variare notevolmente in funzione del carico applicato. La precisione delle misure *in situ* dipende in gran parte dalla tecnica adottata, dalla presenza di una colonna di rivestimento, dalla presenza e dal tipo di cementazione, nonché dal possibile precompattamento del materiale nelle immediate vicinanze del pozzo di misura, nel caso in cui quest'ultimo sia stato precedentemente utilizzato come pozzo di produzione.

Misure di laboratorio

Le misure di laboratorio sono eseguite a temperatura costante (a temperatura di laboratorio o, meglio, a quella di strato) su campioni cilindrici di dimensioni comprese tra i 2 e i 10 cm di diametro e di altezza solitamente pari a 2-3 diametri. Le apparecchiature usualmente impiegate e i sistemi di tensione applicati sono: una cella a pressione uniforme (detta anche cella idrostatica), in cui il campione è sottoposto a tensioni eguali in tutte le direzioni ($\sigma_x=\sigma_y=\sigma_z$) mediante un liquido in pressione; una cella edometrica, in cui il campione è sottoposto a una tensione assiale σ_z (applicata con un pistone), mentre la deformazione radiale è impedita da un contenitore cilindrico le cui pareti possono essere considerate praticamente indeformabili; una cella triassiale, in cui il campione è sottoposto a una tensione assiale σ_z (applicata con un pistone) e alla tensione radiale σ_r (applicata mediante un liquido in pressione). La cella idrostatica e quella triassiale possono essere impiegate con tutti i materiali; per eseguire questo tipo di prove occorre rivestire il campione con una membrana di neoprene, di elastomeri, o di rame, in cui solitamente è presente anche una valvola per poter variare la pressione dei pori. Al contrario, la cella edometrica, più veloce e di facile impiego, è adatta solo per terreni sciolti e argillosi, ed è sconsigliata per le rocce cementate, a causa delle difficoltà che si riscontrano nell'eliminare il gioco tra provino e cilindro contenitore, che potrebbe provocare l'alterazione della struttura della matrice rocciosa durante la prova.

Con la cella idrostatica si misurano sia la tensione applicata, sia la pressione interstiziale (mediante manometri o trasduttori elettrici di pressione o di carico); è inoltre possibile stimare le variazioni di volume dei pori, misurando il volume di liquido espulso, nonché quelle del campione, con estensimetri applicati sul provino, oppure misurando il volume di liquido iniettato nella cella (ovviamente con le opportune correzioni che tengano conto della comprimibilità del fluido e della dilatazione della stessa cella). Con la cella edometrica si misurano sia la tensione verticale, sia gli spostamenti assiali. Alcuni moderni edometri permettono di rilevare anche la tensione radiale necessaria a mantenere nulla la dilatazione radiale. Con la cella triassiale, oltre alla pressione interstiziale e alle variazioni del volume totale e di quello dei pori del campione, si misurano le tensioni applicate, le variazioni di lunghezza e di diametro del campione; tali grandezze sono rilevate mediante la misura degli spostamenti del pistone e delle variazioni di diametro di anelli fissati sul campione, o con estensimetri applicati sul campione stesso. Nelle apparecchiature più moderne i carichi e la pressione interstiziale sono fatti variare in maniera continua oppure con cicli di carico a gradini; ovviamente, è possibile scegliere la velocità di variazione delle tensioni o delle deformazioni e, nella cella triassiale, è possibile mantenere costanti i rapporti tra tensione assiale e radiale, oppure imporre deformazioni prefissate (per es., si può imporre che la deformazione radiale sia mantenuta nulla al variare del carico assiale). Anche i carichi possono essere mantenuti costanti nel tempo, in modo da poter rilevare eventuali fenomeni di deformazione dipendenti dal tempo (creep). Pur avendo oggigiorno raggiunto un sufficiente grado di precisione, è doveroso rilevare come tutte le misure sono caratterizzate da alcune differenze tra il sistema di tensioni effettivamente applicato e quello teorico; tali differenze possono essere imputabili all'uso di campioni con facce non perfettamente parallele e alla dilatazione radiale parzialmente impedita dall'attrito tra tali facce e i pistoni di carico (nella cella triassiale). Inoltre, nella cella edometrica, se il rapporto tra diametro e altezza del campione non è sufficientemente piccolo, si possono avere riduzioni del carico effettivo applicato, dovute all'attrito tra campione e contenitore.

Misure in situ

Le misure *in situ* del compattamento del terreno sono essenzialmente riconducibili a due tipologie. La prima, più nota in campo geotecnico, rileva le variazioni di distanza tra la superficie e una o più basi ancorate al terreno entro un foro mediante attrezzature fisse (attrezzature

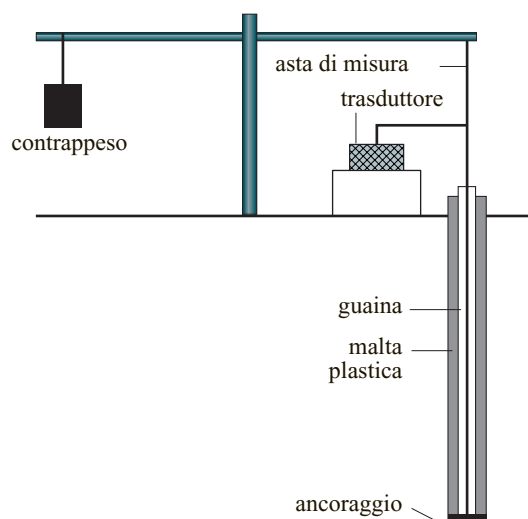
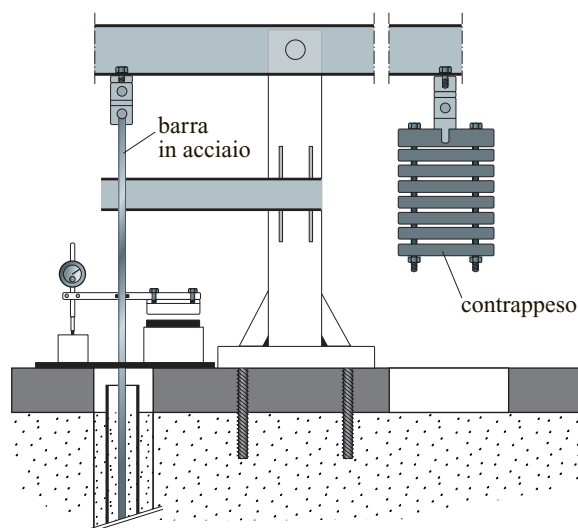



fig. 20. Schemi di apparati estensimetrici ad astine.

estensimetriche, o estensimetri). La seconda, determina le variazioni di distanza relativa tra una serie di punti del sottosuolo identificati tramite opportuni marcatori (marker radioattivi): la misura è effettuata calando in pozzo una sonda munita di un sensore, che rileva le distanze tra i punti marcati con tecniche derivate dalla geofisica, comuni in campo petrolifero, ma ormai diffuse anche nel campo dell'ingegneria civile. Il primo tipo di misura può essere impiegato sino a qualche centinaio di metri di profondità, mentre il secondo può essere utilizzato anche in pozzi profondi diverse migliaia di metri.

Estensimetri. Joseph F. Poland riferisce che le prime misure di questo tipo furono effettuate quasi casualmente negli anni Trenta in Giappone, ove fu rilevato che, a seguito dello sfruttamento di un acquifero superficiale (sito alla profondità di circa 60 m e formato da ghiaie ricoperte da strati argillosi), la colonna di rivestimento di alcuni pozzi fuoriusciva dal terreno: il compattamento dell'acquifero coincideva praticamente con la fuoriuscita della colonna di rivestimento, che era fissata al letto degli strati produttivi (Poland, 1984). In seguito, fu rilevato che all'aumentare della profondità aumentava anche la spinta del terreno sul rivestimento, e quindi la fuoriuscita della colonna non coincideva più con il compattamento degli strati. Per eliminare l'attrito tra elemento di misura e terreno, furono costruiti pozzi profondi sino a 200 m dotati di due colonne di rivestimento concentriche: il tubo interno era ancorato a fondo pozzo, mentre quello esterno, che fungeva anche da rivestimento, era svincolato dal fondo mediante un giunto scorrevole. Nel 1955 lo United States Geological Service (USGS) introdusse un estensimetro a cavo, ancorato nel foro scoperto a circa 10 m sotto la colonna di rivestimento e posto in tensione mediante contrappesi. Questo estensimetro fu utilizzato per il controllo della subsidenza fino a profondità di circa 600 m; fu poi perfezionato ed ebbe larga diffusione. Nel 1966 lo USGS mise a punto un estensimetro in cui il cavo era sostituito da una batteria di astine bilanciata da un contrappeso (**fig. 20**).

Marker radioattivi. Questi metodi si basano sulla misura delle variazioni di distanza tra opportuni marker posti lungo le pareti del pozzo o nelle sue immediate

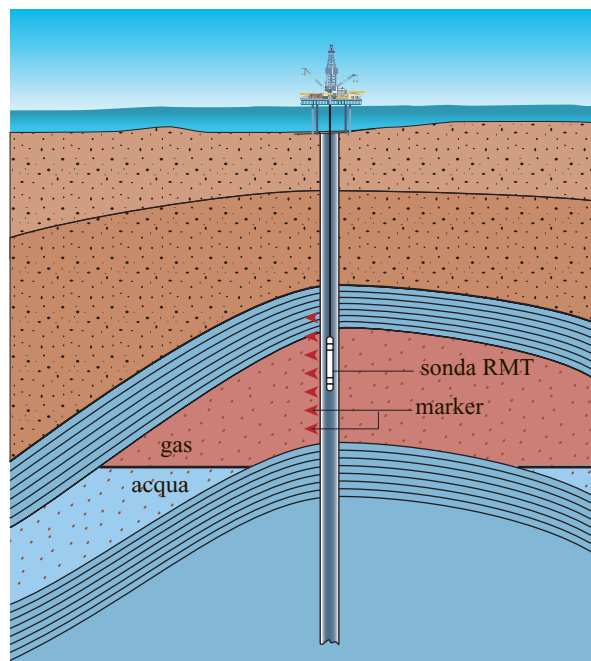



fig. 21. Tecnica dei marker radioattivi per la misura della compattazione di formazioni profonde.

vicinanze, in corrispondenza degli strati soggetti a compattamento. Fra questi si possono ricordare il *casing collar locator log* (CCL log) e il *radioactive bullet log*. Quest'ultimo è attualmente la tecnica più utilizzata; è basato sul posizionamento dei marker a pochi cm dalla parete del pozzo a intervalli di profondità di circa 10,5 m, la cui posizione lungo il pozzo può essere determinata con un apparecchio log (**fig. 21**). I marker sono costituiti da una piccola sorgente radioattiva di ^{137}Cs (o ^{60}Co) contenuta entro una fustella di acciaio sagomata a forma di proiettile. Per evitare problemi di contaminazione della formazione, il materiale radioattivo è contenuto entro una capsula di acciaio a tenuta ermetica, a sua volta sigillata entro il corpo di acciaio indurito che costituisce il proiettile vero e proprio. I marker sono sparati in formazione tramite normali fucili perforatori, utilizzando piccole cariche esplosive. La scelta del quantitativo di esplosivo è piuttosto critica, poiché il marker non deve penetrare troppo in profondità nella formazione (infatti, potrebbe non essere chiaramente individuabile dallo strumento di misura, vista la bassa intensità di radiazione); esso deve però penetrare a profondità sufficiente all'interno della formazione, in modo da evitare la sua asportazione a seguito degli strisciamenti dei centralizzatori della colonna durante l'operazione di tubaggio. Il problema successivo al posizionamento dei marker è il rilievo della loro posizione e, nel caso in cui avvenga un compattamento, la stima della variazione della distanza relativa tra coppie di marker adiacenti. Il sistema di rilevamento è basato sull'utilizzo di tecniche simili a quelle per la registrazione in pozzo di log tipo raggi γ, tramite sonde munite di rilevatori a cristalli di ioduro di sodio attivati con tallio, accoppiati a un fotomoltiplicatore. Per ridurre gli errori legati sia alla precisione (assoluta) della misura della lunghezza del cavo in pozzo, sia alla non perfetta coincidenza del movimento del cavo in superficie rispetto ai movimenti dello strumento in foro, le sonde attualmente impiegate utilizzano quattro rilevatori posti su di una barra di misura opportunamente calibrata, di lunghezza approssimativamente uguale alla distanza tra i marker. Le principali cause di errore associate a questa tecnica di misura sono state individuate sia negli allungamenti del cavo con cui è manovrato lo strumento di misura, sia negli attriti tra lo stesso e la colonna di rivestimento, sia soprattutto nella difficoltà a individuare esattamente dal profilo del raggio γ l'esatta posizione del marker. Gli autori ritengono tuttavia importante considerare come causa di errore anche l'influenza dovuta alla presenza della colonna di rivestimento, che altera le deformazioni del terreno in prossimità del foro, tenendo conto che la necessità di avere un segnale non troppo debole impone, almeno per ora, di infiggere il marker a profondità minore o, al massimo eguale al raggio del pozzo.

Bibliografia generale

Amyx J.W. *et al.* (1960) *Petroleum reservoir engineering. Physical properties*, New York, McGraw-Hill.

Anderson G. (1975) *Coring and core analysis handbook*, Tulsa (OK), Petroleum publishing.

Anderson W.G. (1986) *Wettability literature survey. Part 1: Rock/oil/brine interactions and the effect of core handling on wettability*, «Journal of Petroleum Technology», 38, 1125-1144.

Anderson W.G. (1986) *Wettability literature survey. Part 2: Wettability measurement*, «Journal of Petroleum Technology», 38, 1246-1262.

API (American Petroleum Institute) (1956) *Recommended practice for determining permeability of porous media*, Dallas (TX), API.

Collins R.E. (1961) *Flow of fluids through porous materials*, New York, Reinhold; London, Chapman & Hall.

Cosentino L. (2001) *Integrated reservoir studies*, Paris, Technip.

Darcy H. (1856) *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*, Paris, Dalmont.

Dullien F.A.L. (1979) *Porous media. Fluid transport and pore structure*, New York, Academic Press.

Geertsma J. (1973) *Land subsidence above compacting oil and gas reservoirs*, «Journal of Petroleum Technology», 25, 734-744.

Hassler G.L., Brunner E. (1945) *Measurement of capillary pressure in small core samples*, «American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Transactions», 160, 114-123.

Honarpour M. *et al.* (1986) *Relative permeability of petroleum reservoirs*, Boca Raton (FL), CRC Press.

Hubbert M.K. (1956) *Darcy's law and the field equations of the flow of underground fluids*, «American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Transactions», 207, 222-239.

Leverett M.C. (1941) *Capillary behaviour in porous solids*, «American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Transactions», 142, 152-169.

Muskat M. (1937) *The flow of homogeneous fluids through porous media*, New York, McGraw-Hill.

Rose W. (1992) *Relative permeability*, in: Bradley H.B. (editor in chief) *Petroleum engineering handbook*, Richardson (TX), Society of Petroleum Engineers, part 28.

Scheidegger A.E. (1960) *The physics of flow through porous media*, Toronto, University of Toronto Press.

Tiab D., Donaldson E.C. (1996) *Petrophysics. Theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*, Houston (TX), Gulf.

Bibliografia citata

Amott E. (1959) *Observations relating to the wettability of porous rocks*, «American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Transactions», 216, 156-162.

API (American Petroleum Institute) (1998) *Recommended practices for core analysis*, Washington (D.C.), API.

Archie G.E. (1942) *The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics*, «American

Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Transactions», 146, 54-62.

CHANG M.M. *et al.* (1988) *Evaluation and comparison of residual oil saturation determination techniques*, «Society of Petroleum Engineers. Formation Evaluation», 3, 251-262.

CHIERICI G.L. (1994) *Principles of petroleum reservoir engineering*, Berlin, Springer.

DONALDSON E.C. *et al.* (1969) *Wettability determination and its effect on recovery efficiency*, «Society of Petroleum Engineers. Journal», 9, 13-20.

FORCHHEIMER P. (1901) *Wasserberwegung durch Boden*, «Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure», 45, 1782-1788.

KLINKENBERG L.J. (1941) *The permeability of porous media to liquids and gases*, «Drilling and Production Practice», 200-213.

MACINI P., MESINI E. (1998) *Alla ricerca dell'energia. Metodi di indagine per la valutazione delle georisorse fluide*, Bologna, CLUEB.

POLAND J.F. (editor) (1984) *Guidebook to studies of land subsidence due to ground-water withdrawal*, Paris, UNESCO.

TERZAGHI K. VON (1925) *Erdbaumechanic auf Bodenphysikalischer Grundlage*, Leipzig, Deuticke.

PAOLO MACINI
EZIO MESINI

Dipartimento di Ingegneria Chimica,
Mineraria e delle Tecnologie Ambientali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

4.2

Proprietà dei fluidi petroliferi

4.2.1 Introduzione

I fluidi di giacimento sono costituiti da una grande varietà di componenti. A temperatura ambiente, alcuni di essi si presentano allo stato gassoso, mentre altri (resine e asfalteni), dotati di peso molecolare elevato, possono presentarsi allo stato solido. Il complesso di queste caratteristiche, legato ai fenomeni di migrazione e di eterogeneità della formazione, causa una distribuzione non omogenea degli idrocarburi nei giacimenti, di cui lo schema di produzione deve tener conto. La formazione di fasi solide, che può verificarsi in determinate condizioni di pressione e di temperatura, perturba fortemente la produzione del fluido.

Inoltre, nella struttura questi fluidi sono sempre in contatto con l'acqua, più o meno salata, che è prodotta insieme al greggio e, a volte, perfino in quantità rilevanti; essa può causare anche problemi di precipitazione salina (quando si ha una miscela di acque diverse) e di corrosione.

D'altra parte, lo sviluppo di un giacimento petrolifero richiede notevoli investimenti, soprattutto nel caso di giacimenti offshore. Per definire lo schema di sviluppo che garantirà un recupero ottimale (costo, quantità e qualità), è dunque necessario conoscere con precisione il comportamento termodinamico del fluido. In effetti, gli impianti di superficie variano secondo il tipo di fluido (olio o gas) e le condizioni di pressione e di temperatura del giacimento. Quando c'è il rischio di una precipitazione dei componenti pesanti, è importante installare impianti idonei o aggiungere additivi che consentano di ovviare a questo inconveniente. Il mancato riconoscimento di uno di questi processi può avere gravi conseguenze economiche e causare problemi di sicurezza.

Per prevedere l'evoluzione termodinamica del fluido nelle condizioni di pressione e di temperatura che si incontreranno al momento dello sfruttamento, si utilizzano modelli matematici miranti a descriverne il comportamento. L'elaborazione di modelli in grado di riprodurre l'insieme dei fenomeni fisici richiede la conoscenza della composizione del fluido. Occorre inoltre calibrare i modelli con i dati ottenuti in laboratorio.

Per questa ragione, è opportuno prelevare dal giacimento, non appena possibile, dei campioni di fluido allo scopo di effettuare le analisi e gli esperimenti termodinamici finalizzati a simulare le variazioni di pressione e di temperatura a cui andrà soggetto il fluido, in modo da identificare i potenziali problemi. Per essere validanti, tali esperimenti devono essere effettuati su campioni rappresentativi del fluido di giacimento.

La trattazione che segue sarà dedicata all'insieme di tali problemi. Dopo un breve accenno al comportamento termodinamico dei componenti puri e delle miscele binarie, verrà trattata la classificazione dei diversi tipi di fluidi di giacimento. Successivamente, dopo aver spiegato le ragioni per cui la composizione dei giacimenti non è sempre omogenea, descriveremo le procedure di campionamento. Seguirà un paragrafo dedicato agli esperimenti termodinamici effettuati in laboratorio. Infine presenteremo alcune correlazioni empiriche di uso corrente e alcune caratteristiche delle equazioni di stato utilizzate per simulare il comportamento di fase degli idrocarburi.

4.2.2 Comportamento di fase

I fluidi petroliferi sono composti principalmente di idrocarburi. I giacimenti contengono anche acqua, ma la sua influenza sul comportamento termodinamico dei fluidi è secondaria e perciò il comportamento della fase oleosa e della fase gassosa è in genere trattato separatamente da quello della fase acquosa. Il comportamento delle miscele di idrocarburi nel giacimento e nelle condizioni di produzione dipende dalla composizione del fluido, nonché dalle condizioni di pressione e di temperatura che esso incontra. La conoscenza di questo comportamento è di cruciale importanza per lo sviluppo di un

campo petrolifero, perché costituisce la base dell'elaborazione dello schema di produzione.

Il comportamento di questi fluidi, anche se molto complesso, può essere spiegato a partire da quello dei fluidi semplici; di conseguenza, sarà affrontato prima il comportamento delle sostanze pure e poi quello delle miscele binarie, nella consapevolezza che i fluidi reali seguono le stesse regole.

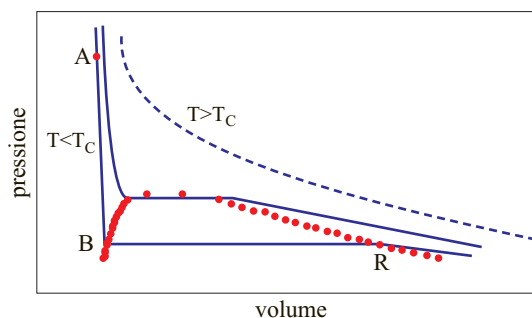



fig. 1. Diagramma pressione-volume di un componente puro. Sono mostrate due curve isoterme per temperature inferiori alla temperatura critica e una (linea tratteggiata) per temperature superiori. I punti B e R sono, rispettivamente, il punto di bolla e il punto di rugiada.

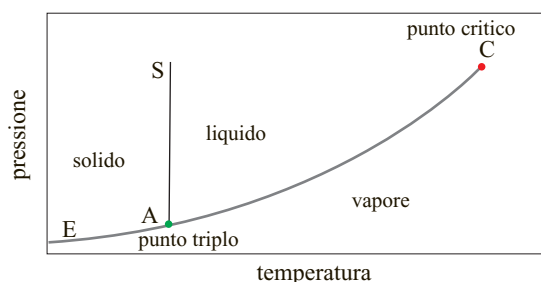



fig. 2. Diagramma pressione-temperatura di un componente puro.

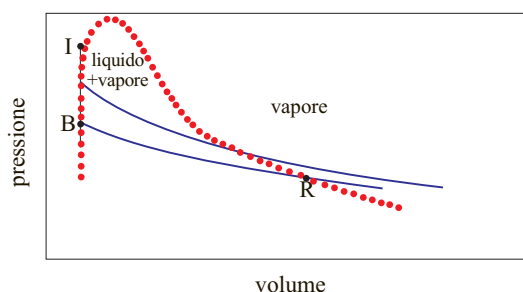



fig. 3. Diagramma pressione-volume di una miscela.

I componenti puri

La **fig. 1** illustra il comportamento di un componente puro, rappresentato su un diagramma pressione-volume, che può essere descritto nel modo seguente. Partendo dal punto A (la sostanza si trova allo stato liquido) e aumentando gradualmente il volume (a temperatura costante), si osservano i seguenti fenomeni: *a*) una diminuzione molto rapida della pressione; *b*) al punto B, la comparsa delle prime bolle di gas; *c*) l'aumento del volume della fase gassosa rispetto a quello della fase liquida a pressione costante (tratto fra B e R); *d*) la scomparsa dell'ultima goccia di liquido (punto R); *e*) il calo molto più lento della pressione.

Questa successione di fenomeni si riscontra per tutte le temperature inferiori alla temperatura critica (T_C). Al di sopra di essa, la sostanza rimane sempre monofasica e si dice che si trova allo stato supercritico. L'insieme dei punti di bolla forma la curva di bolla e l'insieme dei punti di rugiada dà origine alla curva di rugiada.

È anche possibile rappresentare il comportamento di un componente puro su un diagramma pressione-temperatura (**fig. 2**).

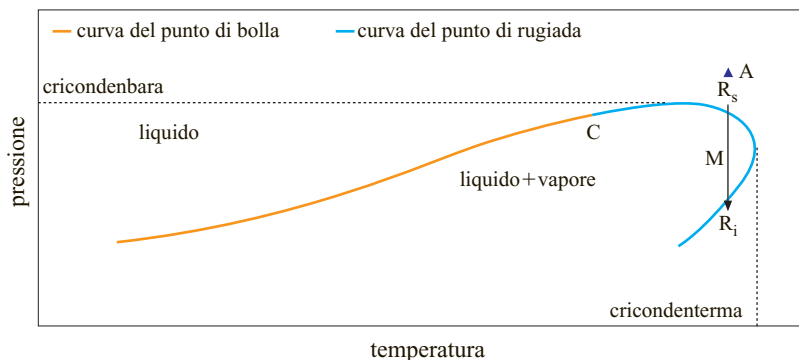
Tutte le condizioni nelle quali il liquido può coesistere con il gas sono rappresentate dalla curva AC, in cui si confondono le curve di bolla e di rugiada. In base alla regola delle fasi, per ogni temperatura vi è un solo valore della pressione per il quale il fluido è bifasico: se si indica con n il numero di componenti di una miscela e con φ il numero di fasi presenti, allora la varianza del sistema (V), vale a dire il numero di proprietà intensive (temperatura, pressione, composizione di ogni fase) che occorre fissare per determinare lo stato del sistema, è uguale a:

$$V = n + 2 - \varphi$$

Tale curva è nota come curva della tensione di vapore e termina al punto critico (punto C), oltre il quale il fluido è sempre monofasico. La linea AS rappresenta la linea di equilibrio liquido-solido, che corrisponde alla linea dei punti di fusione della sostanza. La curva AE è la linea di sublimazione, lungo la quale il solido è in equilibrio con il vapore. L'intersezione tra le linee AC, AS e AE corrisponde al punto triplo, che rappresenta l'unica coppia di valori di pressione e temperatura che permette la coesistenza di tutte e tre le fasi.

Le miscele

Il comportamento di una miscela si può rappresentare su un diagramma pressione-volume (**fig. 3**) come quello di un componente puro. Si osserva allora, partendo dal punto I (posto a una temperatura inferiore alla temperatura critica della miscela), e proseguendo verso valori maggiori del volume, questa sequenza di fenomeni: *a*) una rapida diminuzione della pressione nella fase liquida; *b*) la comparsa della prima bolla di vapore

fig. 4. Inviluppo di fase di una miscela.

al punto B, che rappresenta il punto di bolla; *c*) l'aumento del volume della fase gassosa e la diminuzione del volume della fase liquida (ma in questo caso la pressione, anziché rimanere costante, continua a diminuire durante il cambiamento di fase); *d*) la scomparsa dell'ultima goccia di liquido al punto R (punto di rugiada); *e*) la lenta diminuzione della pressione oltre il punto R, dove tutta la miscela è allo stato gassoso.

Se si rappresenta il comportamento di una miscela su un diagramma pressione-temperatura (**fig. 4**), vediamo apparire un campo bifasico e non semplicemente una linea bifasica, come accade invece nel caso dei componenti puri. Le curve di bolla e di rugiada non coincidono più, ma si congiungono nel punto critico. Quest'ultimo può collocarsi sia a sinistra che a destra del massimo della curva di saturazione e pertanto non corrisponde, a differenza del caso dei componenti puri, alla pressione e alla temperatura massime delle due fasi. Esiste infatti una pressione, superiore alla pressione critica, fino alla quale le due fasi possono coesistere. Questa pressione è chiamata cricondenbara. Allo stesso modo, la cricondenterma corrisponde alla temperatura massima oltre la quale le due fasi non possono coesistere.

Se la cricondenterma è superiore alla temperatura critica della miscela, decomprimendo il fluido a partire dal punto A, si supera la curva di rugiada nel punto di rugiada superiore (R_s), dove si manifesta la prima goccia di liquido. Proseguendo nella decompressione, il volume di liquido aumenta, passando per un massimo (punto M) per poi diminuire fino ad annullarsi al punto di rugiada inferiore (R_i). Si tratta del fenomeno della condensazione retrograda, che si incontra frequentemente nel caso dei fluidi di giacimento noti come gas a condensato.

4.2.3 Classificazione dei fluidi

I fluidi di giacimento presentano un comportamento simile a quello di una miscela binaria. Nel giacimento essi possono trovarsi, secondo la loro composizione e le condizioni di temperatura e di pressione del serbatoio, allo stato liquido, allo stato gassoso oppure in uno stato di equilibrio tra queste due fasi. I fluidi di giacimento contengono una vasta gamma di composti aventi un numero di atomi di carbonio molto variabile. I più leggeri sono gassosi alle condizioni ambiente (CO_2, N_2, CH_4) mentre i più pesanti, che contengono diverse centinaia di atomi di carbonio, sono quasi solidi. Nel greggio sono anche presenti composti solforati (principalmente solfuro di idrogeno e mercaptani) che causano problemi di vario tipo, alcuni dei quali legati alla loro tossicità.

Si possono rilevare inoltre la presenza di elio e di metalli pesanti (mercurio, nichel e vanadio) nonché tracce di composti organometallici.

Classificazione dei giacimenti

La classificazione dei fluidi di giacimento può essere convenientemente formulata facendo riferimento alle caratteristiche degli inviluppi di fase (v. anche cap. 1.1). I fluidi petroliferi sono classificati in genere in due grandi famiglie, a seconda che la temperatura di giacimento sia inferiore o superiore alla temperatura critica del fluido (**fig. 5**).

Con il termine *olio* si indicano tutti i fluidi di giacimento la cui temperatura critica è maggiore della temperatura di giacimento, con il termine *gas* tutti quelli la cui temperatura critica è minore di quella del giacimento.

Gli oli hanno la caratteristica di liberare una certa quantità di gas, a partire dal loro punto di bolla, quando

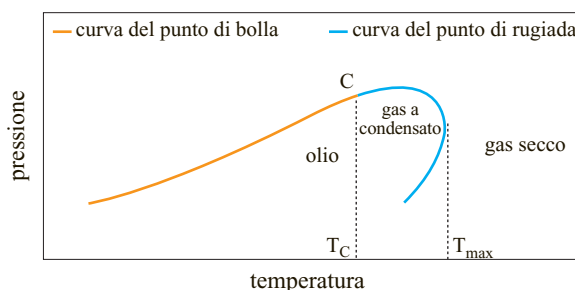
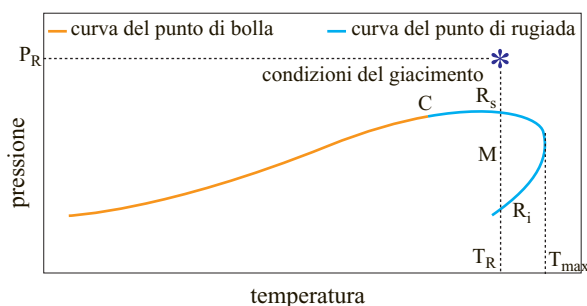
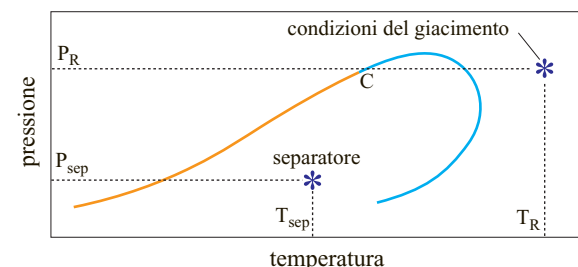
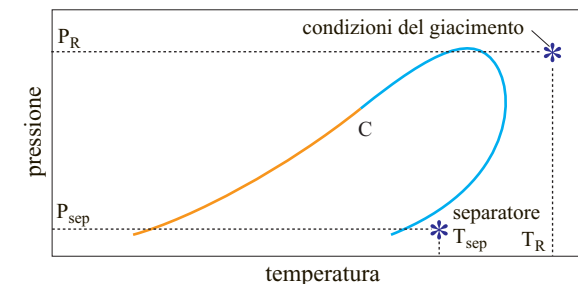



fig. 5. Posizione dei differenti tipi di fluidi sull'inviluppo di fase.

sono soggetti a un'espansione isoterma. A seconda che la pressione di giacimento sia superiore, inferiore o uguale alla pressione di bolla, si parlerà di olio sottosaturo, soprasaturo o saturo.

A seconda del volume di gas liberato al momento dell'espansione, si parlerà di olio *a debole* o *a forte contrazione*. La composizione del gas liberato durante l'espansione permette un'ulteriore distinzione. Un olio a debole contrazione libera una piccola quantità di gas, che sarà di norma gas secco. Un olio a forte contrazione (od *olio volatile*) libera una grande quantità di gas, che contiene in genere dei componenti che condensano alle condizioni di superficie. Si può sospettare la presenza di un olio volatile quando il rapporto in volume gas/olio (GOR, Gas/Oil Ratio) è maggiore di 200-300 e la densità dell'olio è superiore a 40 °API.

I gas possono essere classificati in tre sottofamiglie. In tutti i casi, la temperatura del giacimento è superiore alla temperatura critica della miscela, ma può essere inferiore o superiore alla cricondenterma (T_{max} in fig. 5).

Se la temperatura del giacimento (T_R) è inferiore alla cricondenterma e superiore alla temperatura del punto critico, e se la pressione del giacimento (P_R) è superiore o uguale alla pressione di saturazione, allora il giacimento contiene un *gas a condensato*. Un'espansione isoterma di tale gas (**fig. 6**) condurrà, a partire dalla sua pressione di saturazione (punto di rugiada superiore R_s), alla formazione di una fase liquida. Con la diminuzione della pressione, il volume di questa fase liquida aumenterà fino a raggiungere un massimo (M), per annullarsi in seguito al punto di rugiada inferiore (R_i). Si tratta del già citato fenomeno della condensazione retrograda. Nel caso di un componente puro, questo fenomeno non si verifica. L'espansione isoterma della fase gassosa non dà mai origine a una fase liquida, ma determina invece la vaporizzazione di quest'ultima. Tale comportamento si osserva anche nei gas a condensato, ma solo proseguendo l'espansione oltre il punto M. La differenza principale tra un olio volatile e un gas a condensato risiede nella natura della frazione pesante. La massa molare e la quantità della frazione C_{7+} di un olio volatile sono più elevate di quelle di un gas a condensato; in linea generale si può affermare che raramente un gas a condensato contiene una frazione C_{7+} superiore al 15% in moli.

Se la temperatura del giacimento è superiore alla cricondenterma e se il punto che rappresenta le condizioni di superficie (P_{sep} e T_{sep}, che sono le condizioni del separatore) si colloca all'interno dell'inviluppo di fase, il gas è detto *umido* (**fig. 7**). Questo significa che si avrà la produzione di liquido alle condizioni di superficie, senza però che abbia luogo la condensazione retrograda nel giacimento. Questa situazione si incontra molto raramente. Se invece il punto che rappresenta le condizioni di superficie si colloca all'esterno dell'inviluppo di fase, il gas è detto *secco* (**fig. 8**) e non darà luogo a produzione di liquido nelle condizioni di superficie. In questo caso estremo il GOR diviene quasi infinito.

fig. 6. Inviluppo di fase di un gas a condensato.

fig. 7. Inviluppo di fase di un gas umido.

fig. 8. Inviluppo di fase di un gas secco.

4.2.4 Distribuzione laterale e verticale degli idrocarburi nel giacimento

La formazione del petrolio a partire dalla materia organica è oggetto di numerose ipotesi, che convergono tutte su un punto: la composizione di un fluido di giacimento dipende dal mezzo, dalla maturità geologica e dal processo di migrazione dalla roccia madre alla roccia serbatoio. Questi fattori possono causare significative variazioni di composizione laterali e verticali nei giacimenti delle diverse aree del mondo. Anche se, di solito, si ritiene che i giacimenti abbiano raggiunto una condizione di equilibrio, un numero consistente di essi presenta

fenomeni di variazione di composizione verticale e laterale (Hamoodi e Abed, 1994; Hamoodi *et al.*, 1996). È noto il caso di un giacimento di Abu Dhabi in cui la frazione di H_2S varia lateralmente dall'1% al 12%, benché la comunicazione all'interno del giacimento sia eccellente e quindi il fenomeno non possa essere attribuito alla compartimentazione del serbatoio (Firoozabadi *et al.*, 1996), come anche quello di un giacimento del Mare del Nord nel quale la concentrazione di metano varia dal 55% al 73% lungo un intervallo di profondità di 81 m (Danesh, 2003). Queste variazioni sono particolarmente sensibili nel caso degli oli volatili e dei fluidi contenenti asfalteni. La mancata valutazione di tali effetti nel corso dello studio per lo sviluppo del giacimento può condurre a considerevoli errori nella stima delle proprietà dei fluidi, del volume di idrocarburi in posto e del fattore di recupero. Il margine di errore può raggiungere il 50% del volume di condensato in posto e il 20% del volume di gas nel caso di un gas a condensato. Analogamente, la stima della produzione cumulativa può risultare sottovalutata o sopravvalutata di oltre il 20% (Jaramillo, 2001).

Le cause di queste eterogeneità sono molteplici. Esse possono dipendere da fenomeni di tipo termodinamico, dalle caratteristiche del giacimento o dai fenomeni di genesi, migrazione e accumulo degli idrocarburi. I processi di tipo termodinamico che concorrono a creare le eterogenità sono la segregazione gravitazionale, la diffusione termica, causata dal gradiente termico, e la convezione naturale, mentre la diffusione molecolare, dovuta ai gradienti di concentrazione, tende a omogeneizzare il fluido. Per quanto riguarda il giacimento, le caratteristiche suscettibili di provocare distribuzioni eterogenee sono le variazioni di permeabilità e di porosità, le differenze di bagnabilità e più in generale tutte le eterogeneità del reservoir. Infine, le differenze tra le rocce madri e tra i processi di maturazione, come pure i fenomeni di biodegradazione e di precipitazione degli asfalteni o delle resine, possono contribuire a una distribuzione eterogenea dei fluidi di giacimento.

Tutti questi fenomeni sono molto complessi da descrivere mediante modelli. Per questo è importante disporre di campioni prelevati in pozzi diversi, distribuiti sull'intera area del giacimento.

Per quanto riguarda i fenomeni di tipo termodinamico, il gradiente termico verticale che si riscontra nella maggior parte dei giacimenti induce processi di diffusione ma non necessariamente di convezione (Firoozabadi *et al.*, 1996). Al contrario, un gradiente termico laterale (quale si osserva in alcuni giacimenti) può indurre contemporaneamente fenomeni di convezione e di diffusione termica. La costruzione di un modello che tenga conto di questi fenomeni è complessa e, per quanto ne sappiamo, non si riesce mai a prenderli tutti in considerazione. Gli effetti più importanti sono quelli legati alla gravità e Gibbs (1961) ha proposto un modello matematico che consente di valutare il gradiente di composizione legato alla gravità in assenza di gradienti di temperatura. In queste condizioni, i componenti più pesanti si trovano nella parte bassa del serbatoio e i più leggeri in alto. Schulte (1980) e Montel (1993) hanno proposto una modellizzazione di questo fenomeno basata sulle equazioni di stato. Tuttavia, la valutazione di questi fenomeni è molto complessa e non si conoscono esattamente gli effetti della loro influenza reciproca. Per esempio alcuni autori (Holt *et al.*, 1983) sostengono che l'effetto termico può essere dello stesso ordine di grandezza di quello gravitazionale e che entrambi agiscono nella stessa direzione, mentre altri ricercatori sono giunti alla conclusione opposta (Ghorayeb e Firoozabadi, 2001).

In ogni caso, è certo che le variazioni laterali e verticali della composizione possono essere significative (soprattutto nel caso degli oli volatili e dei gas a condensato) e che è indispensabile prenderle in considerazione nello studio di giacimento per lo sviluppo di un campo petrolifero. Poiché i fattori responsabili di queste variazioni di composizione sono molteplici e difficilmente integrabili in un modello, è importante disporre di campioni prelevati in pozzi diversi, allo scopo di calibrare i modelli.

4.2.5 Campionamento

Una buona conoscenza del comportamento termodinamico del fluido richiede il prelievo di campioni rappresentativi dei fluidi di giacimento. Gli esami condotti su questi campioni servono a calcolare le riserve in posto, alle operazioni di calcolo del flusso nel mezzo poroso nonché alla definizione e al dimensionamento degli impianti di superficie e di uno schema di sviluppo che consenta di ottimizzare il recupero del fluido. La necessità di disporre di campioni rappresentativi appare ancor più fondamentale, se si tiene conto dei costi necessari per la definizione del processo, soprattutto nel caso di giacimenti offshore. Gli esami devono permettere anche di individuare comportamenti quali la precipitazione di asfalteni e di paraffine o la formazione di idrati.

Le quantità di fluido necessarie variano secondo il tipo di analisi che si intende effettuare in laboratorio. Per esempio, se si vuole realizzare una classica analisi PVT (Pressione-Volume-Temperatura) sarà sufficiente una quantità modesta di fluido, tanto più che le moderne apparecchiature per queste analisi sono in grado di operare a partire da campioni sempre più ridotti. Se invece si devono effettuare studi di caratterizzazione (analitici e/o termodinamici) più approfonditi, occorrerà prelevare quantitativi più consistenti. Questo è particolarmente vero nel caso in cui si desideri caratterizzare in modo accurato la frazione pesante del fluido. Se si tratta di un gas a condensato, in cui la proporzione della frazione pesante è relativamente bassa, sarà necessario prelevare quantità significative di fluido per realizzare un'analisi precisa del condensato.

Anche nel caso di oli contenenti asfalteni o paraffine pesanti, per effettuare la caratterizzazione della frazione più pesante saranno necessarie quantità adeguate di liquido. La scelta di un tipo di campionamento avviene dunque in funzione del fluido, dell'equipaggiamento disponibile al pozzo, degli impianti di produzione in superficie e del tipo di esame che si desidera condurre.

Esistono due tipi di campionamento: il campionamento di fondo (monofasico) e quello di superficie. Il campionamento dei fluidi di superficie avviene generalmente al separatore. Quando le condizioni di testa pozzo fanno sì che il fluido sia monofasico, si possono effettuare i prelievi a testa pozzo. Qualora siano necessarie grandi quantità di fluido, si possono prelevare campioni di liquido di stoccaggio. Le proprietà dell'olio di stoccaggio sono utilizzate per lo studio dei rischi di depositi durante il trasporto, per effettuare misurazioni in ambiente poroso, lo studio del trattamento delle emulsioni, della deidratazione e della desalinizzazione.

Infine, si prelevano anche campioni dell'acqua di giacimento. La conoscenza delle sue proprietà è necessaria per l'interpretazione del *well logging*, per definire le modalità di produzione e di processo, per verificarne la compatibilità con un'eventuale acqua di iniezione e per gli studi sulla corrosione. Benché sia spesso trascurato, l'esame dell'acqua è importante: non bisogna dimenticare, infatti, che tutti i pozzi producono acqua dopo un tempo più o meno lungo. Verso la fine della vita del giacimento, la produzione di acqua può assumere dimensioni anche più consistenti della produzione di olio.

Poiché l'obiettivo del campionamento è quello di ottenere un campione rappresentativo del fluido inizialmente in posto, è indispensabile effettuare il prelievo prima che la pressione del giacimento abbia raggiunto la pressione di saturazione. Al di sotto di questa soglia, nel caso di un olio volatile o di un gas a condensato, diventa quasi impossibile ottenere, sia con un campionamento in superficie che a fondo pozzo, un fluido rappresentativo della miscela di giacimento originaria.

Campionamento di fondo

Per questo tipo di campionamento si utilizzano speciali apparecchiature che vengono calate nel pozzo. In genere il prelievo si effettua durante i test di produzione, prima della messa in produzione. Il campionamento di fondo è consigliabile nei casi di oli sottosaturi, di fluidi in prossimità del punto critico e di gas a condensato ricchi. La possibilità di mantenere i campioni monofasici fino all'analisi in laboratorio permette di evitare la precipitazione di asfalteni, la cui ridissoluzione è sempre problematica. Il campionamento di fondo può essere effettuato solo nel caso in cui la pressione nel pozzo sia maggiore della pressione di saturazione del fluido. In caso contrario, il campione prelevato non sarà rappresentativo del fluido di giacimento originario. Malgrado tutto, quando questo tipo di campionamento è l'unico possibile (nel caso che la pressione del giacimento corrisponda alla pressione di saturazione o che la pressione dinamica, o in erogazione, nel pozzo sia inferiore a questa stessa pressione di saturazione) si tenta di realizzare, nel pozzo, condizioni tali da permettere la raccolta di un campione che abbia caratteristiche il più possibile simili a quelle del fluido di giacimento, riducendo la portata di produzione del pozzo.

È importante selezionare opportunamente il pozzo in cui sarà effettuato il campionamento. Esso deve trovarsi in una zona del giacimento in cui l'abbassamento di pressione sia ridotto al minimo e deve avere una buona produttività, in modo da mantenere una pressione sufficiente nella zona circostante al pozzo ed evitare il passaggio alla condizione bifasica. Inoltre, per ridurre l'inquinamento del campione, il pozzo non deve produrre acqua e deve essere adeguatamente spurgato (cioè fatto erogare per un tempo sufficientemente lungo) per evitare ogni contaminazione, per esempio, da parte del fluido di perforazione. Infine, il pozzo deve essere collegato a un separatore collocato il più vicino possibile alla testa pozzo per evitare perturbazioni e tempi di stabilizzazione eccessivi. La scelta del pozzo è effettuata sulla base dell'analisi della storia passata di produzione, per assicurarsi, in particolare, che il GOR del fluido prodotto in superficie rimanga costante nel tempo, così da garantire una produzione monofasica. Prima del campionamento, occorre stabilizzare la portata del pozzo per il tempo necessario a far sì che il GOR in superficie risulti stabile. Il tempo di stabilizzazione può variare molto (da alcune ore a diversi giorni). Il GOR al separatore deve rimanere costante tra due riduzioni della portata, per essere sicuri che lo strato produca effettivamente in monofase.

Nel caso di prelievo in un pozzo a gas, la portata deve essere sufficiente a evitare accumuli di liquido alla base del tubing.

I prelievi di fondo si effettuano per mezzo di appositi strumenti (campionatori) che vengono calati nel pozzo e variano secondo il tipo di equipaggiamento del pozzo stesso; essi possono essere effettuati:

- durante la perforazione; in questo caso i campionatori sono fissati assieme ad altre apparecchiature all'estremità delle aste di perforazione. Gli apparecchi più recenti consentono di ottenere campioni di buona qualità con questo tipo di procedura (*open hole sampling*). Questa forma di campionamento è sempre più diffusa, soprattutto nei giacimenti offshore, perché consente un grande risparmio di tempo e una corrispondente riduzione dei costi. Le apparecchiature utilizzate permettono un buon controllo del campionamento. In particolare, misurazioni a raggi infrarossi permettono di controllare che il campione non sia troppo inquinato dall'acqua o dal fango di perforazione. Sono in corso di perfezionamento apparecchi che consentono di misurare la viscosità e la densità del fluido e

di prelevare campioni a diversi livelli per individuare le eterogeneità nella composizione;
- nei pozzi già completati con tubing di produzione; in questo caso il campionatore viene generalmente calato sul fondo per mezzo di un cavo.

Questi apparecchi raccolgono una certa quantità di fluido (di solito tra 500 e 1.000 cm^3 secondo il modello) prima di essere riportati in superficie. I campioni vengono quindi trasferiti in appositi contenitori che assicurano una totale sicurezza durante il trasporto. Il fluido è trasferito in condizioni isobare dopo essere stato riportato allo stato monofasico se, durante i cambiamenti di pressione e di temperatura legati alla risalita in superficie del campionatore, è stata raggiunta la pressione di saturazione. Esistono attualmente campionatori di un nuovo tipo (SPMC, Single Phase Multisample Chamber) che permettono di conservare il campione a una pressione superiore a quella di saturazione del fluido nonostante la diminuzione di temperatura causata dalla sua risalita in superficie. Per conservare la pressione (**fig. 9**) si utilizza una camera d'azoto o un sistema di doppi pistoni che permettono, in una prima fase, di comprimere il campione dalle condizioni iniziali di giacimento (punto A) a una pressione superiore a quella di prelievo (punto B) e in seguito di limitare il calo di pressione causato dalla risalita (punto D). È stato prodotto un campionatore in grado di evitare simultaneamente la diminuzione della pressione e della temperatura, eliminando ogni modifica delle condizioni di temperatura e di pressione nel corso della risalita in superficie del campione. Dopo il trasferimento, in genere si fa espandere il campione a una pressione inferiore a quella di saturazione in modo da creare una cappa di gas che ne consenta il trasporto in totale sicurezza. Giunti in laboratorio, i campioni vengono ricondizionati per riportarli alle condizioni di campionamento.

Il prelievo di fondo è quello che consente di ottenere i campioni più rappresentativi, a condizione che il fluido sia monofasico al momento del prelievo. In particolare, questa tecnica è l'unica che consenta di ottenere campioni non contaminati da additivi anti-idrati. I campioni di questo tipo sono anche i più indicati per lo studio dei fluidi contenenti asfalteni, la cui ridissoluzione rimane tuttora molto difficile e controversa. Per contro, a causa dello scarso volume ottenibile (in genere inferiore a un litro), questa tecnica non consente di effettuare studi approfonditi, in particolare sulla frazione liquida di un gas a condensato. Nel caso di oli saturi e di gas a condensato poveri, è preferibile ricorrere al campionamento di superficie.

fig. 9. Conservazione della pressione nei campionatori.

Campionamenti di superficie

In superficie i prelievi possono essere effettuati direttamente a testa pozzo (se il campione si trova ancora allo stato monofasico) o, più comunemente, al separatore. Questa tecnica può essere utilizzata per gli oli e per i gas a condensato, e in particolare quando i fluidi hanno raggiunto la saturazione o vi sono vicini, oppure quando il pozzo produce grandi quantità di acqua. Al contrario, l'uso di questa tecnica è sconsigliabile quando vi sia il sospetto di problemi legati alla cristallizzazione di paraffine o alla precipitazione di asfalteni. Il campionamento al separatore consiste nel prelevare un campione di gas e uno di liquido. I due prelievi devono essere effettuati contemporaneamente e il tempo di campionamento deve essere maggiore del tempo di permanenza nel separatore. Se esistono più separatori, il prelievo sarà effettuato preferibilmente al primo stadio di separazione, per evitare l'accumularsi di errori. I due fluidi, gas e liquido, vengono successivamente ricombinati in laboratorio in modo da sintetizzare un fluido che sia rappresentativo di quello di giacimento. Qualora si conosca con esattezza la pressione di saturazione del fluido di giacimento, sarà preferibile effettuare la ricombinazione sulla base della pressione di bolla, piuttosto che sul GOR (Danesh, 2003). La maggiore difficoltà di questo tipo di campionamento, che presuppone l'esistenza di un separatore, consiste principalmente nella misurazione delle rispettive portate del gas e del liquido. Inoltre, trovandosi la fase gassosa al punto di rugiada e la fase liquida al punto di bolla, la minima variazione delle condizioni di pressione e di temperatura durante il campionamento può causare il passaggio allo stato bifasico. In questo caso, i fluidi rischiano di non essere più rappresentativi. Tuttavia il vantaggio di questo tipo di campionamento è che permette di ottenere grandi quantità di fluidi, necessarie per effettuare studi più approfonditi (questo è particolarmente vero nel caso dei gas a condensato che contengono una scarsa quantità di componenti pesanti). Nondimeno, per miscelare gas e liquido in proporzioni che consentano la ricostruzione di un fluido realmente rappresentativo, è necessario che il fluido di giacimento sia allo stato monofasico in corrispondenza delle perforazioni (intervallo aperto alla produzione), che il gas eserciti una buona azione di sollevamento (lift) dei liquidi

nel tubing (se la pressione nel tubing è inferiore alla pressione di saturazione) e che le portate del gas e del liquido, al separatore, siano misurate con la massima precisione.

Le misurazioni da effettuare nel corso del campionamento sono le seguenti: portate del gas e del liquido al separatore; pressione e temperatura del prelievo; densità del gas al separatore e densità dell'olio alle condizioni standard.

Esistono vari metodi di prelievo del gas e del liquido ai separatori. Il gas può essere trasferito in un contenitore già sotto vuoto, per spiazzamento di un liquido (il contenitore può essere pieno, per esempio, di acqua) o per spiazzamento di un gas. Negli ultimi due casi, è opportuno usare grandi volumi di gas in modo da evitare il rischio di contaminazioni.

Per quanto riguarda il liquido, si procede sia per spiazzamento di un liquido (avendo cura che il liquido scelto non sia miscibile con quello prelevato né reagisca in alcun modo con esso), sia per spiazzamento in equilibrio con il gas al separatore (in questo caso la bombola è riempita in precedenza di gas al separatore), sia per spiazzamento di aria.

4.2.6 Analisi PVT (procedure di laboratorio e parametri misurati)

I fluidi di giacimento contengono molte centinaia di componenti, ed è quindi impossibile identificare l'insieme di questi componenti con l'obiettivo di calcolare il comportamento del fluido mediante un modello termodinamico. Il metodo utilizzato consiste quindi nello studiare in laboratorio il comportamento termodinamico di campioni rappresentativi dei fluidi di giacimento e nell'utilizzare i risultati ottenuti su questi campioni per calibrare il modello termodinamico. Lo stesso modello può essere poi usato per prevedere il comportamento del fluido durante la vita produttiva del giacimento.

Gli studi sperimentali condotti sui fluidi di giacimento consentono di determinarne: la composizione; il comportamento volumetrico; le proprietà fisiche, quali massa volumica (densità), viscosità, ecc.

L'esame volumetrico comprende uno studio a massa costante e uno studio differenziale (*liberazione* o *vaporizzazione differenziale*). Lo studio a massa costante rappresenta meglio il comportamento del fluido in prossimità del pozzo. Lontano dai pozzi, quando la pressione scende sotto il punto di saturazione, si verifica la comparsa di una fase gassosa, che viene prodotta a detrimento della fase liquida, meno mobile. La liberazione differenziale ha lo scopo di simulare il comportamento dell'olio rimasto nel giacimento, da cui si libera progressivamente il gas che vi era precedentemente disciolto, il quale non rimane a contatto, e quindi in equilibrio, con esso. A seconda del tipo di fluido esaminato, le misurazioni effettuate sono leggermente diverse, come illustrato più avanti.

Per essere utili, questi studi devono essere effettuati su campioni di fluido rappresentativi del fluido di giacimento. Si possono utilizzare sia campioni di fondo, sia campioni ricombinati a partire dai fluidi ottenuti dal separatore. In ogni caso è indispensabile assicurarsi, prima di iniziare l'analisi, che il campione sia di buona qualità. Nel caso di campioni prelevati dal separatore, è preferibile, prima di effettuare la ricombinazione, assicurarsi che la pressione di saturazione dell'olio corrisponda effettivamente alla pressione del separatore. Quanto al gas proveniente dal separatore, è necessario riscaldarlo a una temperatura superiore a quella del separatore in modo da evitare ogni condensazione. La pressione al momento dell'apertura della bombola che contiene il gas deve essere conforme alla pressione di chiusura al momento del campionamento. Un parametro importante per verificare la rappresentatività di un campione è fornito dall'analisi del gas ottenuto dal separatore (Williams, 1994). La ricombinazione tra il gas e l'olio deve essere effettuata nelle proporzioni delle rispettive portate misurate al separatore, in modo da riprodurre la pressione di saturazione del fluido di giacimento. Nel caso in cui non ci siano dubbi riguardo alla pressione di saturazione del fluido di giacimento, è più importante tenere conto di questo parametro rispetto al GOR misurato al separatore.

Gli oli

Un olio è un fluido per il quale la temperatura di giacimento è inferiore alla temperatura critica della miscela. La decompressione del fluido causerà dunque la comparsa di bolle di gas a partire dal momento in cui la pressione si abbasserà sotto il livello di saturazione, detto anche *pressione di bolla* (P_b).

Le misurazioni effettuate durante l'esame di un campione di olio sono lo studio a massa costante, lo studio differenziale, i test di separazione e le misurazioni della viscosità. Quando è previsto un particolare schema di sviluppo (per esempio, con iniezione di gas) è necessario effettuare esami supplementari.

Studio a massa costante

Lo studio a massa costante viene effettuato realizzando una graduale decompressione isoterma del fluido fino alla comparsa della fase gassosa. Esso consente di misurare la pressione di saturazione dell'olio (punto di bolla), il volume relativo (cioè il rapporto tra il volume del fluido, monofasico o bifasico, e il volume dell'olio al punto di bolla) e, nel caso di olio sottosaturo (pressioni superiori al punto di bolla), il coefficiente di compressibilità isoterma. Lo scopo di questo esame è quello di riprodurre il comportamento del fluido nelle zone dove non vi è flusso ma in cui il fluido scende al di sotto della pressione di saturazione (nelle vicinanze del pozzo).

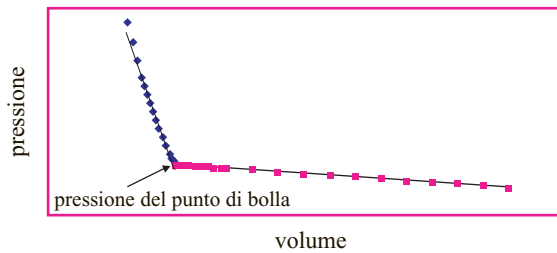



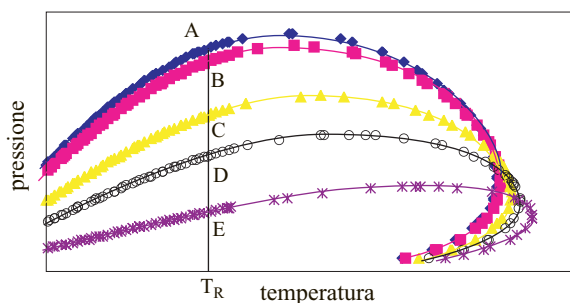
fig. 10. Andamento della pressione in funzione del volume durante un'espansione a massa e temperatura costanti.

Un campione di fluido ricombinato viene introdotto a pressione costante nella cella di studio (cella PVT). Dopo stabilizzazione alla temperatura di giacimento, si riduce la pressione per stadi successivi. A ogni stadio, dopo che la pressione si è stabilizzata, si misura il volume occupato dal campione. Si definisce così l'andamento del volume in funzione della pressione a temperatura costante e si calcola il volume relativo. I risultati di un esperimento di questo tipo sono riportati in **fig. 10**. Dai dati così ottenuti si determina il coefficiente di compressibilità del fluido in funzione della pressione:

$$C_o = -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_T$$

Con la comparsa della fase gassosa si osserva un cambiamento improvviso della pendenza della curva, dal quale si può determinare con precisione il punto di bolla. L'esame permette di stabilire anche la densità del fluido a una certa pressione e successivamente, conoscendo la relazione tra la pressione e il volume, di calcolare la densità in funzione della pressione.

Studio differenziale

La liberazione (o vaporizzazione) differenziale riproduce il comportamento della frazione del liquido iniziale del giacimento che non è prodotta in superficie nel corso della decompressione del giacimento. Infatti, dato che il gas è più mobile dell'olio, esso è prodotto in prevalenza quando il fluido si trova a una pressione inferiore al punto di bolla. Per simulare il comportamento reale del fluido sarebbe necessario eliminare il gas a mano a mano che viene prodotto, il che non è realizzabile. Si procede dunque per successive espansioni ed eliminazioni del gas. In genere il numero di stadi preso in esame si aggira intorno a dieci, con pressione compresa tra quella del giacimento e quella atmosferica. Come nello studio a massa costante, il fluido è introdotto nella cella di studio alla temperatura del giacimento. Raggiunto l'equilibrio, si comincia a ridurre la pressione. Quando si raggiunge la pressione di saturazione si verifica la comparsa della fase gassosa, che viene allora completamente estratta a pressione costante. Il volume del gas estratto è misurato per mezzo di un gasometro. Queste operazioni sono ripetute fino a raggiungere una pressione vicina a quella atmosferica. Giunti all'ultimo stadio, il volume di olio residuo è misurato dapprima alla temperatura dell'esperimento e alla pressione atmosferica, poi in condizioni standard (SC), a 288,15 K e 1,013 bar.

La **fig. 11** mostra l'evoluzione dell'inviluppo di fase dei differenti oli saturi nella cella nel corso dell'esperimento. La figura evidenzia come gli oli ottenuti dopo l'eliminazione del gas sono sempre meno volatili a causa della diminuzione del punto di bolla alla temperatura dell'espansione. Alla temperatura del giacimento (T_R) la pressione di saturazione del fluido iniziale è rappresentata dal punto A. Le pressioni di saturazione dei liquidi negli stadi successivi sono rappresentate rispettivamente dai punti B, C, D ed E via via che la pressione diminuisce. A ogni stadio si misurano il volume del gas eliminato nelle condizioni di pressione e temperatura della cella e in quelle standard, la densità del gas e il volume di olio nelle condizioni della cella.

Le proprietà calcolate al termine dell'esperimento sono le seguenti:

- per i gas liberati, il volume totale di gas prodotto, il fattore volumetrico B_g, il fattore di compressibilità Z e la composizione del gas, dalla quale viene calcolata la densità; il fattore volumetrico e il fattore di compressibilità sono definiti nel modo seguente:

$$B_g = \frac{V_g(P,T)}{V_{g(SC)}} \quad \text{(espresso in m}^3\text{/m}^3\text{)}$$

$$Z = \frac{288{,}15 P V_g(P,T)}{P_{atm} T V_{(SC)}}$$

- per i liquidi residui, a ogni valore di pressione, i volumi relativi V_R, il fattore volumetrico B_o, la densità ϱ, il gas disciolto R_S, secondo le seguenti definizioni:

$$V_R = \frac{V_o(P,T)}{V_o(P_b,T)}$$

fig. 11. Inviluppo di fase dei liquidi in equilibrio durante uno studio differenziale.

dove P_b è la pressione di bolla dell'olio alla temperatura T, e V_o il volume della fase liquida,

$$B_o = \frac{V_o(P,T)}{V_{o,res(SC)}} \text{ (espresso in m}^3\text{/m}^3\text{)}$$

dove il volume di olio residuo $V_{o,res}$ è il volume di olio all'ultimo stadio di decompressione alle condizioni standard (1,013 bar e 288,15 K),

$$R_S = \frac{V_{g,\,disciolto}(P,T)}{V_{o,res(SC)}}$$

dove $V_{g,disciolto}(P,T)$ è il volume di gas disciolto al valore di pressione considerato. Questo volume di gas equivale alla somma dei volumi di gas liberati negli stadi successivi e si calcola perciò dopo l'ultimo stadio.

Inoltre, a ogni stadio si effettua l'analisi del gas liberato e all'ultimo stadio quella del liquido residuo.

Test di separazione

Questa operazione consiste nell'espandere il fluido dalla sua pressione di saturazione a quella del separatore, in modo da ottimizzare la produzione dell'olio. A seconda della pressione dei fluidi a testa pozzo, possono essere previsti uno o più stadi di separazione.

In questo test vengono misurati il volume e la composizione del gas prodotto a ogni stadio, così come il volume di olio. Le due grandezze sono in seguito rapportate al volume d'olio alle condizioni standard. Si misurano inoltre la densità dell'olio e la composizione del liquido alle condizioni standard.

Viscosità del fluido di giacimento

Per definire il movimento del fluido nella roccia è necessario conoscere i valori di viscosità del fluido, che sono misurati alla temperatura del giacimento e a diversi valori di pressione, da quella di giacimento a quella atmosferica. A questo scopo si utilizzano sia viscosimetri a sfera (si misura il tempo di caduta di una sfera di acciaio in un tubo calibrato e riempito con il fluido di giacimento) sia viscosimetri capillari (per esempio per gas a condensato).

I gas a condensato

Come già detto, i gas a condensato sono i fluidi per i quali la temperatura di giacimento è compresa tra la temperatura critica e la cricondenterma. Sottoposti a espansione, questi fluidi, inizialmente allo stato gassoso, formano un liquido al di sotto della pressione di saturazione; la quantità di liquido depositato raggiunge un valore massimo prima di tornare a vaporizzarsi. Le prove di laboratorio mirano a descrivere tale comportamento, sulla base di misure volumetriche e composizionali.

Studio a massa costante

Questo esperimento mira a individuare il punto di rugiada, il coefficiente di compressibilità al di sopra del punto di rugiada e i volumi di liquido depositati al di sotto del punto di rugiada. Per effettuare l'esperimento, il fluido ricombinato o i fluidi provenienti dal separatore vengono introdotti nella cella di studio, che viene successivamente portata alla temperatura di giacimento. La pressione iniziale è di solito fissata sul valore della pressione iniziale del giacimento. In seguito il fluido viene decompresso gradualmente, aumentandone il volume, fino a raggiungere la pressione di rugiada. Nella maggior parte dei casi, la determinazione del punto di rugiada avviene visivamente (mediante osservazione diretta o mediante una telecamera). Si prosegue poi nella decompressione per stadi successivi, fino a quando ha inizio la rivaporizzazione. In corrispondenza di ciascuno stadio si misurano la pressione e il volume di liquido depositato. I parametri determinati attraverso questa procedura sono: *a*) il punto di rugiada superiore; *b*) il fattore di compressibilità del fluido in funzione della pressione; *c*) il volume relativo $V_R = V(P,T)/V(P_R,T)$, dove P_R è la pressione di rugiada; *d*) la densità del fluido in funzione della pressione; *e*) la percentuale di condensato in funzione della pressione, calcolata prendendo come riferimento il volume di campione alla pressione di rugiada; *f*) il valore massimo di liquido depositato.

Studio a volume costante

Questo tipo di esperimento è fondamentale, perché mira a riprodurre l'evoluzione della composizione del fluido nel giacimento nel corso del suo sfruttamento, consentendo di stimare la qualità e la quantità di condensati che rimarranno nel reservoir. Per effettuare questo esame, il fluido viene ricombinato nella cella o vi è introdotto direttamente (se si tratta di un campione di fondo) e la cella è successivamente portata alle condizioni di temperatura e di pressione del giacimento. Le quantità di fluido introdotte nella cella devono essere misurate con la massima precisione in modo da poter effettuare il bilancio di materia. A tale scopo, è importante conoscere la densità e la composizione dei fluidi introdotti. Il volume del campione ricombinato, alle condizioni di pressione e di temperatura iniziali, viene scelto come volume di riferimento (V_0). In seguito, la pressione viene gradualmente ridotta (effettuando da 10 a 15 stadi). A ciascuno stadio, una parte della fase gassosa è estratta dalla cella (a pressione costante) in modo da riportare il sistema al volume di riferimento V_0. Le informazioni raccolte a ogni stadio sono la pressione, il volume di liquido depositato, il volume di gas estratto (alla pressione operativa e a quella atmosferica) e la composizione di tale gas. Si calcola così la produzione complessiva di gas, in termini di numero di moli cumulative di gas prodotto rapportato al numero di moli di fluido di giacimento alla pressione iniziale.

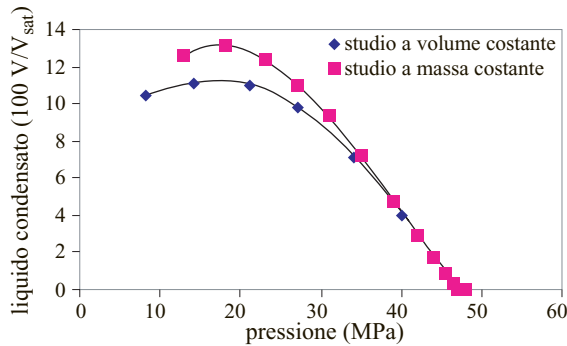



fig. 12. Andamento della quantità di liquido condensato in funzione della pressione negli esperimenti a massa e a volume costanti.

Le grandezze calcolate alla fine di questo esperimento sono le seguenti:

- il volume del condensato in funzione della pressione. La curva di condensato sarà inferiore rispetto a quella ottenuta dallo studio a massa costante (**fig. 12**), poiché la quantità di materia presente nella cella diminuisce a ogni stadio. Tale curva indica la frazione di condensato che rimarrà nel giacimento. Lo scarto tra le due curve indica invece i condensati che saranno prodotti in superficie;
- il fattore di compressibilità Z del gas prodotto, come definito prima;
- la densità del gas relativa all'aria, misurata pesando un volume noto di gas oppure calcolata a partire dalla sua composizione;
- composizione del gas prodotto.

La principale difficoltà di questi studi consiste nel recupero dei piccoli volumi di condensati che si formano durante l'espansione del gas. La quantità di gas estratta deve essere sufficiente a permettere la misura del volume del condensato; in caso contrario, il bilancio di materia tra le quantità introdotte e quelle estratte non sarà soddisfatto. Danesh (2003) cita i lavori di Drohm *et al*. (1988) dai quali risulta che su 80 studi di gas a condensato, ben 71 avevano fornito un bilancio di materia insoddisfacente. Lo sviluppo di valvole di iniezione in pressione per l'analisi gascromatografica diretta del fluido dovrebbe consentire di ovviare a questo inconveniente.

Composizione dei fluidi di giacimento

Per determinare la composizione di un fluido di giacimento, in genere è necessario farlo espandere fino alla pressione atmosferica, in quanto le tecniche di analisi gascromatografica attualmente in uso possono essere applicate soltanto in questa condizione. La fase gassosa e la fase liquida sono quindi raccolte e analizzate mediante gascromatografia (v. anche cap. 1.1). Le analisi delle due fasi così ottenute sono successivamente ricombinate in modo da determinare la composizione della miscela originaria. Al momento del prelievo è essenziale evitare la contaminazione del campione con l'aria, perché questo potrebbe falsare la misura della concentrazione di azoto. Oltre ai componenti leggeri (fino a C_4), vengono quantificati anche i componenti pesanti presenti nel gas (tra C_5 e C_{10}) e soprattutto nel condensato, poiché il valore della pressione di rugiada è fortemente dipendente dalla loro concentrazione.

La massa molare (o peso molecolare) M_g del gas può essere calcolata come segue:

$$M_g = \sum_i y_i M_i$$

dove y_i e M_i rappresentano la frazione molare e la massa molare del componente i.

La densità del gas può essere misurata pesando un volume noto di gas oppure può essere calcolata a partire dai risultati dell'analisi gascromatografica, mediante l'espressione

$$\varrho_g = \frac{P_{atm} M_g}{R T_0}$$

dove ϱ_g è la densità del gas alla pressione atmosferica P_{atm} e alla temperatura standard T_0, e R è la costante universale dei gas (pari a 0,0083144 se P_{atm} è espressa in MPa, T_0 in K e ϱ_g in kg/m^3).

Quanto alla fase liquida, essa può essere analizzata per distillazione o mediante gascromatografia su colonna capillare. In ogni caso, resta una frazione residua pesante non identificata che può essere analizzata mediante cromatografia in fase liquida (Danesh, 2003).

La composizione del fluido di giacimento si ottiene dalla composizione del gas e del liquido utilizzando il valore del GOR. Il principale inconveniente presentato da questo metodo risiede nella necessità di espandere il fluido alle condizioni atmosferiche prima di analizzarlo. L'espansione potrebbe produrre infatti la perdita dei composti pesanti del gas che si depositano sulle pareti della cella e la perdita di una frazione dei composti volatili dell'olio. Di conseguenza, la composizione della frazione C_5-C_{10} potrebbe risultare meno accurata di quella di altre frazioni del fluido. Per ovviare a questo problema, sono attualmente allo studio dei metodi di iniezione in pressione che permetteranno, soprattutto nel caso dei gas a condensato, l'introduzione diretta del fluido nel gascromatografo, senza espansione preliminare, evitando la perdita dei componenti intermedi.

4.2.7 Equazioni di stato

Una buona conoscenza del comportamento termodinamico del fluido è necessaria per calcolare le riserve in posto, per definire lo schema di produzione e per

dimensionare gli impianti di superficie che garantiranno un recupero ottimale della fase liquida. Le prove di laboratorio forniscono utili informazioni sul comportamento termodinamico dei fluidi di giacimento, ma purtroppo sono lunghe e costose, e non si possono effettuare per tutte le condizioni che si verificano durante la vita produttiva di un giacimento. Gli studi sperimentali vengono dunque utilizzati per calibrare i modelli termodinamici integrati nei simulatori di giacimento, di trasporto o di processo. I modelli si basano sia su alcune semplici leggi che consentono di calcolare i coefficienti di equilibrio e le proprietà delle fasi, sia sull'impiego di equazioni di stato. Per una trattazione dettagliata dell'applicazione delle equazioni di stato ai fluidi petroliferi, v. cap. 1.1. Di seguito saranno soltanto richiamati alcuni aspetti specifici di particolare interesse per i fluidi di giacimento.

Calcolo dei parametri delle equazioni di stato per sistemi a più componenti

Le equazioni di stato usate per descrivere il comportamento dei fluidi di giacimento contengono diversi parametri che devono essere determinati o stimati. Per esempio, due tra le equazioni di stato più usate in ambito petrolifero sono l'equazione di Peng-Robinson e quella di Soave-Redlich-Kwong (v. anche cap. 1.1):

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2+2bV-b^2}$$

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a(T)}{(V+c)(V+b+2c)}$$

che contengono i parametri a, b e c. Per i componenti puri, questi parametri vengono calcolati a partire dalle proprietà critiche o modificati in modo tale che l'equazione simuli al meglio il comportamento del fluido. Nel caso delle miscele, si utilizzano delle regole specifiche (*regole di mescolamento o di miscelazione*) per calcolare i parametri a partire da quelli dei componenti puri che compongono la miscela. Le classiche regole di mescolamento utilizzate per le equazioni di Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong sono le seguenti:

$$a=\sum_i \sum_j a_{ij} z_i z_j$$

$$b=\sum_i b_i z_i$$

$$a_{ij}=\sqrt{a_i a_j}(1-k_{ij}) \text{ con } k_{ij}=k_{ji}$$

$$c=\sum_i c_i z_i$$

dove z_i e z_j rappresentano la frazione molare dei componenti i e j nella miscela. In queste espressioni a_i, b_i e c_i rappresentano i parametri dei componenti puri. Il calcolo di a_{ij} richiede l'intervento di un parametro di interazione binario k_{ij}, che di solito viene determinato minimizzando la differenza tra i dati calcolati e i dati sperimentali per le miscele binarie. Oggi si possono anche utilizzare dati pseudosperimentali calcolati mediante modellizzazione molecolare, soprattutto quando è necessario caratterizzare i componenti pesanti, per i quali i dati disponibili sono scarsi, o i componenti tossici (Delhommelle *et al.*, 1999). La letteratura offre del resto molte pubblicazioni in cui si possono trovare i k_{ij} per le equazioni di Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong (Vidal, 2003). Nel caso di miscele ad alto contenuto di azoto o di biossido di carbonio è necessario servirsi di correlazioni specifiche per i parametri d'interazione binari. Si possono citare a tale riguardo lo studio di Moysan *et al.* (1986) per il biossido di carbonio e quello di Nishiumi *et al.* (1988) per l'azoto.

Miscele con gas acidi, acqua e alcol

Se si passa a considerare sistemi contenenti, oltre agli idrocarburi, l'acqua, i gas acidi (H_2S o CO_2) o gli alcol (questi ultimi vengono aggiunti per evitare la formazione di idrati), le regole di mescolamento classiche non consentono di dare conto correttamente del comportamento delle miscele. In questi casi, è consigliabile utilizzare le regole derivate dall'energia libera di eccesso (Huron e Vidal, 1979).

Per quanto riguarda gli equilibri con l'acqua, si rivela a volte necessario prendere in considerazione la salinità dell'acqua, non contemplata dalle regole di mescolamento precedentemente citate. In questo caso, per pressioni elevate, si preferisce utilizzare un altro metodo (Soreide e Whitson, 1992), che consiste in una modifica delle regole di mescolamento classiche associate all'equazione di Peng-Robinson; tale metodo utilizza dei parametri di interazione differenti in fase idrocarburica e in fase liquida.

Nell'ambito del trasporto o del trattamento del gas, quando le condizioni di pressione e di temperatura sono tali da lasciar prevedere il rischio della formazione di idrati durante il trasporto, si è soliti aggiungere degli additivi che inibiscono tale processo. Le equazioni di stato classiche non consentono la descrizione degli equilibri di fase in cui entrano in gioco questi componenti; attualmente si sta quindi cercando di sviluppare nuove equazioni derivate dalla meccanica statistica (Kontogeorgis *et al.*, 1999).

Raggruppamento dei componenti

L'applicazione delle equazioni di stato alle miscele presuppone la conoscenza della composizione della miscela (componenti e concentrazione) nonché dei parametri fisico-chimici di ciascun componente (temperatura critica T_C, pressione critica P_C e fattore acentrico ω per le equazioni di Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong; v. cap. 1.1).

Come già detto, i fluidi di giacimento (gas o liquidi) sono comunemente analizzati mediante cromatografia in

fase gassosa, e i metodi analitici attualmente utilizzati consentono una conoscenza molto dettagliata della loro composizione. Purtroppo, nella modellizzazione del comportamento del fluido in un simulatore di bacino o di giacimento, non è possibile prendere in considerazione singolarmente tutti i componenti, o i gruppi di componenti. I tempi di calcolo sono proporzionali al numero di componenti e diventano ben presto incompatibili con le capacità degli attuali calcolatori. Per questa ragione, i fluidi sono in genere rappresentati da alcuni pseudocomponenti (da 3 a 10), ciascuno dei quali raccoglie un insieme di componenti. Esistono diversi metodi per raggruppare i componenti. Il più semplice consiste nel riunire tutti i componenti eluiti tra due *n*-paraffine nell'analisi gascromatografica; inoltre si possono raggruppare tutti i componenti con lo stesso numero di atomi di carbonio. È anche possibile, per un dato numero di atomi di carbonio o un dato intervallo di temperature di ebollizione, differenziare le famiglie chimiche, giungendo così a un numero di pseudocomponenti più elevato.

Infine, Montel e Gouel (1984) propongono di raggruppare i componenti in uno spazio a 3 o 4 dimensioni, rappresentate per esempio da temperatura e pressione critiche, fattore acentrico e temperatura di ebollizione, e Ahmed (1989) descrive diversi metodi per raggruppare e caratterizzare gli pseudocomponenti della frazione pesante.

Le proprietà fisico-chimiche (T_C, P_C, ω) attribuite a ciascuno di questi pseudocomponenti sono in genere calcolate a partire dalle proprietà dei componenti puri in essi contenuti. La regola utilizzata più di frequente è quella di Kay (1936). Si tratta di una ponderazione lineare della data proprietà in funzione della frazione molare del componente nello pseudocomponente. Per quanto riguarda la frazione pesante, la letteratura offre numerosi studi sulla sua caratterizzazione e in particolare sull'influenza del metodo usato sulla previsione delle proprietà del fluido di giacimento (Hamoodi *et al.*, 1996). È stato dimostrato che perfino nel caso di un fluido contenente appena lo 0,01% in moli di C_{6+}, l'adeguamento delle proprietà della frazione pesante può modificare notevolmente l'inviluppo di fase del fluido. Thomassen *et al.* (1987) indicano infine che un errore compreso tra il 5 e il 10% sulla massa molare della frazione pesante può indurre un errore di 700 psi sulla previsione della pressione di rugiada di un gas a condensato.

La frazione pesante può essere rappresentata da una miscela di componenti puri mescolati in modo tale da riprodurre la massa molare e la ripartizione per famiglia chimica risultanti dall'analisi composizionale, oppure da diversi pseudocomponenti. Le proprietà di questi ultimi sono quantificate, in prima approssimazione, con l'aiuto di correlazioni che consentono di calcolarle a partire da due grandezze scelte tra la temperatura di ebollizione, la densità e la massa molare. Si può citare a titolo di esempio la correlazione di Twu (1984), che consente di esprimere T_C, P_C, V_C e M in funzione di γ_0 (densità relativa) e della temperatura di ebollizione T_b. La correlazione viene espressa utilizzando i quattro parametri seguenti:

$$T_C^0=T_b\left[0{,}533272+0{,}191017\cdot10^{-3}T_b+0{,}779681\cdot10^{-7}T_b^2-0{,}284376\cdot10^{-10}T_b^3+\frac{0{,}959468\cdot10^{28}}{T_b^{13}}\right]^{-1}$$

$$V_C^0=\left[1-(0{,}419869-0{,}505839\alpha-1{,}56436\alpha^3-9481{,}7\alpha^{14})\right]^{-8}$$

$$P_C^0=(3{,}83354+1{,}19629\alpha^{0,5}+34{,}8888\alpha+36{,}1952\alpha^2+104{,}193\alpha^4)^2$$

$$S^0=0{,}843593-0{,}128624\alpha-3{,}36159\alpha^3-13749{,}5\alpha^{12}$$

con $\alpha=1-T_b/T_C^0$, che permettono di valutare:

- il volume critico V_C (in ft^3/lb mol):

$$V_C=V_C^0\left[\frac{(1+2f_v)}{(1-2f_v)}\right]^2$$

dove

$$f_v=\Delta S_v\left[\frac{0{,}46659}{T_b^{0,5}}+\left(-0{,}182421+\frac{3{,}01721}{T_b^{0,5}}\right)\Delta S_v\right]$$

$$\Delta S_v=\exp\{4[(S^0)]^2-\gamma_0\}-1;$$

- la temperatura critica T_C (in °R):

$$T_C=T_C^0\left[\frac{(1+2f_T)}{(1-2f_T)}\right]^2$$

con

$$f_T=\Delta S_T\left[\frac{0{,}362456}{T_b^{0,5}}+\left(0{,}0398285-\frac{0{,}948125}{T_b^{0,5}}\right)\Delta S^0{}_T\right]$$

$$\Delta S_T=\exp[5(S^0-\gamma_0)]-1;$$

- la pressione critica P_C (in psia):

$$P_C=P_C^0\left[\frac{T_C}{T_C^0}\right]\left[\frac{V_C^0}{V_C}\right]\left[\frac{(1+2f_p)}{(1-2f_p)}\right]^2$$

con

$$f_p=\Delta S_p\left[\left(2{,}53262-\frac{46{,}1955}{T_b^{0,5}}-0{,}00127885T_b\right)+\left(-11{,}4277+\frac{252{,}140}{T_b^{0,5}}+0{,}00230535T_b\right)\Delta S_p\right]$$

$$\Delta S_p=\exp[0{,}5(S^0-\gamma_0)]-1;$$

- la massa molare M:

$$\ln M=\ln M^0\left[\frac{(1+2f_m)}{(1-2f_m)}\right]^2$$

con $\ln M^0=\theta$, essendo θ definito da:

$$T_b=\exp\left[5{,}71419+2{,}71579\theta-0{,}28659\theta^2-\frac{39{,}8544}{\theta}-\frac{0{,}122488}{\theta^2}\right]-24{,}7522\theta+35{,}3155\theta^2$$

e con

$$f_m=\Delta S_m\left[|x|+\left(-0{,}0175691+\frac{0{,}193168}{T_b^{0,5}}\right)\Delta S_m\right]$$

dove

$$\Delta S_m=\exp\left[5(S^0-\gamma_0)\right]-1$$

$$|x|=\left|0{,}0123420-\frac{0{,}328086}{T_b^{1/2}}\right|$$

Le grandezze caratteristiche della frazione pesante sono poi ottimizzate in modo da minimizzare gli scarti tra i dati misurati alla temperatura del giacimento e i dati calcolati. A titolo di esempio la **fig. 13** fornisce l'inviluppo di fase di un olio calcolato utilizzando alcune grandezze di inizializzazione come parametri dello pseudocomponente della frazione pesante e l'inviluppo di fase ottenuto dopo la calibratura dei parametri. L'esempio dimostra la necessità degli esperimenti di laboratorio.

Rappresentazione della frazione pesante

La frazione pesante dei fluidi, che non è completamente analizzata, è rappresentata da uno o più pseudocomponenti (di solito da due a tre), dei quali è necessario determinare le proprietà chimico-fisiche. Si è proposto di utilizzare tre pseudocomponenti che rappresentano rispettivamente le paraffine, i nafteni e gli aromatici presenti nella frazione pesante. Pedersen *et al.* (1992) propongono invece un metodo per rappresentare la frazione pesante dei gas a condensato mediante una funzione di distribuzione basata sul numero di atomi di carbonio. Questa funzione permette in effetti di determinare una concentrazione per numero di atomi di carbonio, in cui il numero finale di atomi di carbonio è stabilito con l'aiuto della massa molare della frazione pesante. Infine Danesh (2003) descrive la possibilità di utilizzare le funzioni matematiche di distribuzione proposte da Cotterman (1985).

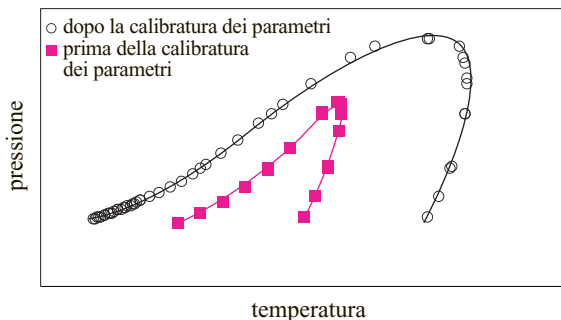



fig. 13. Variazione di un inviluppo di fase prima e dopo la calibratura dei parametri della frazione pesante.

4.2.8 Correlazioni empiriche PVT

Come già detto, per un corretto sviluppo di un campo petrolifero è indispensabile conoscere le proprietà del fluido in un'ampia gamma di condizioni di pressione e di temperatura. Tali proprietà possono essere calcolate mediante le equazioni di stato o stimate con l'aiuto di correlazioni empiriche. Queste ultime sono più semplici da usare rispetto alle equazioni di stato ma di solito si possono applicare solo al tipo di fluidi per i quali sono state sviluppate e non consentono estrapolazioni. Le principali proprietà che si possono calcolare mediante le correlazioni sono la pressione di saturazione, il GOR, i fattori di volume, la compressibilità, la densità e la viscosità. Le correlazioni disponibili nella letteratura sono state valutate da numerosi autori, ma rimane comunque difficile consigliarne una piuttosto che un'altra. Di seguito verranno dunque riprese, a titolo di esempio, solo quelle citate con maggiore frequenza o le più recenti, indicando, ove possibile, la natura dei fluidi utilizzati per l'elaborazione (Ahmed, 1989; Danesh, 2003).

McCain (1991) e più di recente Valko e McCain (2003) hanno proposto una sintesi delle correlazioni utilizzabili per calcolare le proprietà dei fluidi di giacimento.

Proprietà degli oli

Pressione di bolla

Correlazione di Standing. Questa correlazione è stata stabilita a partire dai dati ottenuti su alcuni fluidi di provenienza californiana aventi pressioni di bolla comprese tra 900 e 48.300 kPa, ossia tra 130 e 7.000 psia. Essa è stata presentata in un primo momento in forma non analitica (Standing, 1947) e più tardi sotto forma di correlazione utilizzabile mediante calcolatore (Standing, 1977). Qui è presentata con parametri compatibili con le unità SI:

$$P_b=519{,}7\left[\frac{GOR}{\gamma_g}\right]^{0,83}10^{y_g}$$

con

$$y_g=1{,}225+0{,}00164T-\frac{1{,}769}{\gamma_o}$$

dove P_b, pressione di bolla, è espressa in kPa, il GOR in m^3/m^3 e la temperatura T in K. γ_g e γ_o sono le densità del gas e dell'olio relative, rispettivamente, all'aria e all'acqua.

Tra le molte altre correlazioni sviluppate dagli studiosi, si può citare a titolo di esempio quella di Elsharkawy (2003), che si basa sui dati ottenuti da fluidi provenienti dal Mare del Nord. I dati di ingresso di questa correlazione sono il peso molecolare medio e la densità della frazione C_{7+} nonché la composizione dettagliata del fluido fino a C_6.

GOR

Si rammenta che, per un olio saturo, il GOR rappresenta la quantità di gas disciolto in un volume unitario di olio di stoccaggio:

$$\mathrm{GOR}=\frac{\text{volume di gas disciolto (SC)}}{\text{volume di olio di stoccaggio (SC)}}$$

I volumi di gas e di olio si riferiscono alle condizioni standard, ossia 288,15 K e 1,013 bar. Le stesse correlazioni possono essere utilizzate per il calcolo della quantità di gas disciolto R_S (v. sopra) a tutte le pressioni inferiori al punto di bolla, dal momento che, a ciascuna di esse, l'olio è saturo (nel caso di un esame differenziale).

Anche in questo caso viene esaminata la correlazione stabilita da Standing.

Correlazione di Standing. Questa correlazione si applica ai fluidi con un GOR compreso tra 3,6 e 254 sm^3/m^3, ossia tra 20 e 1.425 sft^3/stb (ove s sta per standard e stb per stock tank barrel):

$$\mathrm{GOR}=\gamma_g\left[\frac{P}{519{,}710^{y_g}}\right]^{1{,}204}$$

con

$$y_g=1{,}225+0{,}00164T-\frac{1{,}769}{\gamma_o}$$

dove il GOR è espresso in sm^3/m^3 e la pressione P in kPa; γ_g e γ_o sono la densità del gas relativa all'aria e la densità dell'olio relativa all'acqua.

Fattore di volume

Il fattore di volume B_o è utilizzato per stabilire il rapporto tra il volume d'olio nelle condizioni di giacimento e quello a condizioni standard. Le correlazioni che permettono di calcolare il B_{ob} (B_o alla pressione di saturazione) richiedono la conoscenza del GOR, delle densità del gas e dell'olio di stoccaggio e della temperatura. A titolo di esempio viene citata la correlazione di Standing.

Correlazione di Standing. È espressa dalla relazione

$$B_{ob}=0{,}972-0{,}000147\,F^{1{,}175}$$

con

$$F=5{,}615\,\mathrm{GOR}\left(\frac{\gamma_g}{\gamma_o}\right)^{0{,}5}+2{,}25T-575$$

dove B_o e il GOR sono espressi in m^3/m^3 e γ_g e γ_o sono la densità del gas relativa all'aria e la densità dell'olio relativa all'acqua.

Fattore di compressibilità

Il fattore di compressibilità isoterma dell'olio sottosaturo, C_o (a pressione superiore alla pressione di bolla) è definito nel modo seguente:

$$C_o=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

dove $(\partial V/\partial P)_T$ è la pendenza della curva pressione-volume. Questo fattore si determina, in genere, con l'aiuto di curve pressione-volume stabilite per via sperimentale. Tuttavia è anche possibile valutarlo servendosi di varie correlazioni, tra le quali si può citare quella di Vasquez e Beggs (1980), che richiede la conoscenza della densità del gas, della densità dell'olio in gradi API, del GOR, della temperatura e della pressione:

$$C_o=\frac{28{,}1\,\mathrm{GOR}+30{,}6T-1.180\gamma_g+\dfrac{1.784}{\gamma_o}-10.910}{10^5P}$$

dove γ_g è la densità del gas relativa all'aria e γ_o la densità dell'olio di stoccaggio relativa all'acqua; C_o è espresso in kPa^{-1}, GOR in m^3/m^3, P in kPa e T in K.

Questa correlazione è stata stabilita sulla base di 2.000 misurazioni sperimentali condotte su 600 fluidi diversi.

Densità

Per densità (o massa volumica, ϱ) di un fluido si intende la massa di un'unità di volume del fluido nelle condizioni di pressione e di temperatura date. Per densità relativa di un olio si intende il rapporto tra la densità dell'olio e la densità dell'acqua nelle stesse condizioni di pressione e di temperatura. Nel caso dei gas la densità è riferita a quella dell'aria.

Nell'industria petrolifera si utilizza anche molto spesso la densità espressa in gradi API per gli oli a condizioni standard, definita come segue:

$$\gamma_{API}=\frac{141{,}5}{\gamma_o}-131{,}5$$

dove γ_o è la densità dell'olio relativa all'acqua in condizioni standard (15,6 °C, 1,013 bar).

I principali metodi utilizzati per calcolare la densità dell'olio sono i metodi di Katz (1942), di Standing (1977, 1981) e di Alani-Kennedy (1960).

Standing e Katz hanno proposto una correlazione grafica per determinare la densità degli oli per valori dati di pressione e temperatura (Gravier, 1986; Ahmed, 1989). Questo metodo è basato su due proprietà: da una parte, l'aggiunta dei volumi parziali dei componenti del liquido e dall'altra la densità apparente del metano e dell'etano in soluzione nel liquido. La deter-

minazione della densità dell'olio avviene per passaggi successivi:

- determinazione della densità della frazione C_{3+} a 15,6 °C e a pressione atmosferica, secondo la seguente relazione:

$$\varrho_{C_{3+}}=\frac{\sum_{i=3}^{n}x_iM_i}{\sum_{i=3}^{n}\frac{x_iM_i}{\varrho_i}}$$

  dove $\varrho_{C_{3+}}$ è la densità della frazione C_{3+} nelle condizioni standard, n è il numero dei componenti della miscela, x_i è la frazione molare del componente i, M_i è il peso molecolare del componente i, ϱ_i è la densità del componente i;
- determinazione grafica della densità fittizia del sistema alla pressione atmosferica e a 15,6 °C a partire dalla densità della frazione C_{3+} e dalla frazione in peso di metano ed etano definite come

$$\frac{x_1M_1}{\sum_{i=1}^{n}x_iM_i} \quad \text{e} \quad \frac{x_2M_2}{\sum_{i=1}^{n}x_iM_i}$$

  dove x_1 e x_2 sono rispettivamente le frazioni molari del metano e dell'etano e M_1, M_2 i loro pesi molecolari;
- correzione della densità fittizia a 15,6 °C e alla pressione atmosferica, con l'aggiunta di un contributo legato all'espansione termica e alla compressibilità. Questi contributi vengono determinati graficamente.

Katz (1942) ha proposto inoltre una correlazione che consente di fare a meno della conoscenza della composizione dell'olio, sfruttando la densità del gas, la densità in gradi API dell'olio e il GOR (Standing, 1977). È opportuno citare anche la correlazione proposta da Standing (1981) che consente di calcolare la densità dell'olio a partire dal GOR, dalla densità del gas e da quella del liquido:

$$\varrho_o=\frac{62{,}4\gamma_o+0{,}0136\text{GOR}\,\gamma_g}{0{,}972+0{,}000147\left[\text{GOR}\left(\frac{\gamma_g}{\gamma_o}\right)^{0{,}5}+1{,}25(T-460)\right]^{1{,}175}}$$

dove la densità è espressa in lb/ft^3, la temperatura in °R, il GOR in sft^3/stb, γ_o è la densità dell'olio di stoccaggio relativa all'acqua e γ_g quella del gas relativa all'aria.

Il metodo di Alani-Kennedy, descritto anche in Ahmed (1989), richiede la conoscenza del peso molecolare e della densità della frazione C_{7+} dell'olio.

Viscosità

Come per le proprietà precedenti, la viscosità μ del fluido di giacimento è misurata in genere alla temperatura di giacimento per pressioni superiori a quella di bolla. Negli altri casi, è possibile effettuare una stima servendosi di una correlazione. Le correlazioni per il calcolo delle viscosità dell'olio a condizioni standard, dell'olio soprasaturo, dell'olio alla pressione di bolla e dell'olio sottosaturo sono moltissime. Tuttavia, come nel caso delle correlazioni precedenti, esse sono applicabili in modo specifico al tipo di fluidi sui quali sono state sviluppate; di seguito ne viene citata una per ciascun tipo di calcolo, rimandando alla letteratura citata per la trattazione di altre correlazioni proposte (Ahmed, 1989; McCain, 1990; Danesh, 2003).

Viscosità dell'olio di stoccaggio: correlazione di Ng ed Egbogah. Questa correlazione, citata in McCain (1991), può essere utilizzata per stimare la viscosità del fluido di stoccaggio (μ_{od}) alla temperatura T:

$$\log[\log(\mu_{od}+1)]=1{,}8653-0{,}025086\gamma_{API}-0{,}5644\log T$$

dove μ_{od} è espresso in cP, T in °F e γ_{API} è la densità in gradi API alla temperatura T.

L'equazione è stata stabilita a partire da fluidi aventi densità compresa tra 5 °API e 58 °API e per temperature comprese tra 288,75 K e 352,55 K, cioè tra 60 °F e 175 °F (Ng ed Egbogah, 1983).

Viscosità al disotto della pressione di bolla: correlazione di Khan. È espressa dalla relazione

$$\mu=\mu_{ob}\left(\frac{P}{P_b}\right)^{-0{,}14}\exp[-2{,}5\cdot10^{-4}(P-P_b)]$$

dove μ_{ob} è la viscosità alla pressione di bolla in cP, P_b la pressione di bolla in psia e P la pressione in psia (Khan *et al.*, 1987).

Viscosità alla pressione di bolla: correlazione di Beggs e Robinson. Tale correlazione segue l'espressione

$$\mu_{ob}=a\mu_{od}^{b}$$

con

$$a=10{,}715(\text{GOR}+100)^{-0{,}515}$$

$$b=5{,}44(\text{GOR}+150)^{-0{,}338}$$

dove il GOR è espresso in sft^3/stb, T in °F e μ_{ob} e μ_{od} in cP.

La viscosità del fluido a condizioni standard può essere ottenuta sperimentalmente oppure calcolata con l'aiuto della correlazione di Ng e Egbogah descritta sopra. Alle pressioni inferiori al punto di bolla R_s sostituirà il GOR alla pressione considerata (Beggs e Robinson, 1975).

Viscosità alle pressioni superiori alla pressione di bolla: correlazione di Vazquez e Beggs. È espressa dalla relazione

$$\mu_o=\mu_{ob}\left(\frac{P}{P_b}\right)^{B}$$

con

$$B=C_1P^{C_2}\exp\,(C_3+C_4P)$$

$C_1=2{,}6$, $C_2=1{,}187$, $C_3=11{,}513$ e $C_4=-8{,}98\cdot 10^{-5}$

dove μ_o è la viscosità dell'olio in cP alla pressione P (espressa in psia) e P_b è la pressione di bolla in psia (Vazquez e Beggs, 1980).

Proprietà dei gas

Compressibilità

Standing e Katz (1942) hanno proposto un grafico che permette di stimare il coefficiente di compressibilità dei gas a partire dalle proprietà pseudoridotte (T_{pr} e P_{pr}), stimate nel modo seguente:

$$T_{pr}=\frac{T}{T_{pc}} \quad \text{con} \quad T_{pc}=\sum y_i T_{c,i}$$

$$P_{pr}=\frac{P}{P_{pc}} \quad \text{con} \quad P_{pc}=\sum y_i P_{c,i}$$

dove y_i è la frazione molare del componente i nel gas, $T_{c,i}$ e $P_{c,i}$ sono la temperatura e la pressione critiche del componente i, T_{pc} e P_{pc} sono la temperatura e la pressione pseudocritiche del gas.

Il grafico è stato successivamente trasposto in forma di correlazione da Dranchuk (Dranchuk e Abou-Kassem, 1975; Danesh, 2003):

$$Z=\left[C_1+\frac{C_2}{T_{pr}}+\frac{C_3}{T_{pr}^3}+\frac{C_4}{T_{pr}^4}+\frac{C_5}{T_{pr}^5}\right]\varrho_r+\left[C_6+\frac{C_7}{T_{pr}}+\frac{C_8}{T_{pr}^2}\right]\varrho_r^2-$$

$$C_9\left[\frac{C_7}{T_{pr}}+\frac{C_8}{T_{pr}^2}\right]\varrho_r^5+C_{10}(1+C_{11}\varrho_r^2)\frac{\varrho_r^2}{T_{pr}^3}3\,\exp\left[-C_{11}\varrho_r^2\right]+1$$

con $C_1=0{,}3265$, $C_2=-1{,}0700$, $C_3=-0{,}5339$, $C_4=0{,}01569$, $C_5=-0{,}05165$, $C_6=0{,}5475$, $C_7=-0{,}7361$, $C_8=0{,}1844$, $C_9=0{,}1056$, $C_{10}=0{,}6134$, $C_{11}=0{,}7210$.

La densità ridotta del gas è calcolata secondo:

$$\varrho_r=\frac{0{,}27P_{pr}}{ZT_{pr}}$$

Per risolvere questo sistema di equazioni si può applicare una tecnica iterativa del tipo Newton-Raphson, usando come valore iniziale $Z=1$. Le correlazioni stabilite per i gas idrocarburici devono essere corrette quando si ha a che fare con gas contenenti componenti non idrocarburici quali N_2, CO_2 e H_2S. Ahmed (1989) propone alcune correzioni.

Takacs (1976) ha valutato i risultati di otto correlazioni; qui di seguito viene presentata quella più semplice da utilizzare:

$$Z=1-\frac{P_{pr}}{T_{pr}}\left[0{,}36748758-0{,}04188423\left(\frac{P_{pr}}{T_{pr}}\right)\right]$$

Correlazione di Elsharkawy. Recentemente Elsharkawy (2004) ha proposto una correlazione che permette di calcolare il coefficiente di compressibilità dei gas contenenti C_{7+}. In questa procedura, il coefficiente di compressibilità è calcolato servendosi dell'equazione di Dranchuk che, come detto, rappresenta in forma analitica il grafico ottenuto da Standing e Katz. Per calcolare le proprietà pseudocritiche si propongono però le seguenti correlazioni:

$$T_{pr}=\frac{T}{T_{pc}} \quad \text{con} \quad T_{pc}=\frac{K_{inf}^2}{J_{inf}}$$

$$P_{pr}=\frac{P}{P_{pc}} \quad \text{con} \quad P_{pc}=\frac{T_{pc}}{J_{inf}}$$

dove

$$J_{inf}=\alpha_0+\left[\alpha_1\left(\frac{y_iT_c}{P_c}\right)\right]_{H_2S}+\left[\alpha_2\left(\frac{y_iT_c}{P_c}\right)\right]_{CO_2}+$$

$$\left[\alpha_3\left(\frac{y_iT_c}{P_c}\right)\right]_{N_2}+\left[\alpha_4\sum y_i\left(\frac{T_c}{P_c}\right)\right]_{C_1-C_6}+\left[\alpha_5(y_iM)\right]_{C_{7+}}$$

con $\alpha_0=0{,}036983$, $\alpha_1=1{,}043902$, $\alpha_2=0{,}894942$, $\alpha_3=0{,}792231$, $\alpha_4=0{,}882295$, $\alpha_5=0{,}018637$, e

$$K_{inf}=\beta_0+\left[\beta_1\left(\frac{y_iT_c}{P_c^{0,5}}\right)\right]_{H_2S}+\left[\beta_2\left(\frac{y_iT_c}{P_c^{0,5}}\right)\right]_{CO_2}+$$

$$\left[\beta_3\left(\frac{y_iT_c}{P_c^{0,5}}\right)\right]_{N_2}+\left[\beta_4\sum y_i\left(\frac{T_c}{P_c^{0,5}}\right)\right]_{C_1-C_6}+\left[\beta_5(y_iM)\right]_{C_{7+}}$$

con $\beta_0=-0{,}7765003$, $\beta_1=1{,}0695317$, $\beta_2=0{,}9850308$, $\beta_3=0{,}8617653$, $\beta_4=1{,}0127054$, $\beta_5=0{,}4014645$. In queste espressioni y_i rappresenta la frazione molare del componente i e M il peso molecolare della frazione C_{7+}.

Fattore di volume

Come per l'olio, il fattore di volume del gas Bg è dato dal rapporto tra il volume d'olio nelle condizioni di giacimento e quello a condizioni standard:

$$B_g=\frac{V_{P,T}}{V_{SC}}$$

$$B_g=\frac{\dfrac{ZnRT}{P}}{\dfrac{Z_{SC}nRT_{SC}}{P_{SC}}}=\frac{P_{SC}}{T_{SC}}\frac{ZT}{P}$$

dove Z_{SC}, fattore di compressibilità in condizioni standard, è uguale a 1 e P_{SC} e T_{SC} sono rispettivamente la pressione e la temperatura standard °F.

Viscosità

Correlazione di Lee. In Lee *et al.* (1996) è presentata una correlazione semiempirica per calcolare la viscosità, μ_g, dei gas naturali:

$$\mu_g=10^{-4}D_1\exp(D_2\varrho_g^{D_3})$$

con

$$D_1=\frac{(9,379+0,01607M)T^{1,5}}{209,2+19,26M+T}$$

$$D_2=3,448+\frac{986,4}{T}+0,01009M$$

$$D_3=2,447-0,224D_2$$

dove ϱ_g è la densità del gas alla temperatura e alla pressione di giacimento in g/cm^3, T la temperatura di giacimento in °R, M il peso molecolare medio del gas in g/mol.

Correlazione di Elsharkawy. La correlazione di Lee è stata modificata da Elsharkawy (2004) per tenere conto della frazione pesante dei gas, dell'H_2S e del CO_2. Le correzioni da apportare all'espressione di Lee sono calcolate nel modo seguente:

$$\Delta_{\mu_g}=y_{H_2S}[-3,2268\cdot10^{-3}\log\gamma_g+2,1479\cdot10^{-3}]$$
$$\Delta_{\mu_g}=y_{CO_2}[6,4366\cdot10^{-3}\log\gamma_g+6,7255\cdot10^{-3}]$$
$$\Delta_{\mu_g}=y_{C_{7+}}[-3,2875\cdot10^{-1}\log\gamma_g+1,2885\cdot10^{-1}]$$

dove y è la frazione molare del componente nel gas e γ_g la densità del gas relativa all'aria.

4.2.9 Le acque di giacimento

Nei giacimenti, l'acqua è sistematicamente associata agli idrocarburi (v. anche cap. 1.1). Essa è presente sia in equilibrio nel giacimento, all'inizio della messa in produzione, sia nel corso dello sfruttamento; è prodotta contemporaneamente agli idrocarburi e la sua produzione aumenta con il passare del tempo. Verso la fine della vita produttiva di un giacimento, la produzione di acqua può superare quella dell'olio.

L'acqua di giacimento può essere interstiziale, cioè occupare la frazione del volume poroso che non è occupata dal greggio; quando invece la totalità del volume poroso è occupata dall'acqua, si ha a che fare con un acquifero.

La conoscenza delle proprietà dell'acqua permette di localizzare la zona dove essa è presente in modo continuo, di definire la frazione di pori che essa occupa e di prevederne i movimenti all'interno del reservoir. L'analisi delle acque di giacimento consente inoltre di individuare sia gli eventuali problemi di depositi nel pozzo o nelle installazioni di superficie durante la produzione, sia i problemi di corrosione, nonché di dimensionare gli impianti di superficie. Se si decide di fare ricorso a iniezioni di acqua per mantenere la pressione di giacimento, è assolutamente necessario verificare che non vi siano incompatibilità tra l'acqua di giacimento e quella che si vuole iniettare, per evitare la formazione di depositi solidi. In determinate condizioni di pressione e di temperatura, l'acqua e alcuni componenti dei gas possono cristallizzare e formare una fase solida, gli idrati, in grado di creare seri problemi di sicurezza e condurre fino all'otturazione delle condotte. Quando le condizioni di produzione sono compatibili con la zona di stabilità termodinamica degli idrati, occorre effettuare adeguate ricerche e porre in atto le misure necessarie, sia per evitare la formazione di queste sostanze, sia per tenerle sotto controllo (Sloan, 1990a, 1990b).

Infine, può succedere a volte che l'acqua formi un'emulsione con l'olio. In questi casi, è necessario effettuare esami sistematici di laboratorio per verificare la stabilità dell'emulsione per assicurarsi che sia possibile separare l'olio dall'acqua. Quando la separazione per semplice decantazione si rivela impossibile, si ricorre ad additivi chimici per facilitare la rottura dell'emulsione.

Campionamento

La composizione dell'acqua varia con la profondità, ma può anche variare lateralmente in funzione dei differenti apporti. È importante quindi prelevare campioni d'acqua in punti diversi in modo da ricostruire la storia del giacimento. Come nel caso dei fluidi di giacimento, è importante lasciar spurgare a lungo il pozzo prima di effettuare il campionamento, in modo da non inquinare i campioni con i fluidi di perforazione. Il tipo di prelievo varia in funzione del tipo di analisi che si intende condurre. Se lo scopo è quello di conoscere la quantità e la composizione dei gas disciolti nell'acqua, è necessario effettuare il prelievo a testa pozzo, in modo da evitare l'espansione dell'acqua con conseguente perdita del gas. Se invece si vogliono conoscere proprietà quali il pH, il potenziale di ossidoriduzione (redox) oppure le quantità di ossigeno o di CO_2 disciolte nell'acqua, è necessario servirsi di un analizzatore mobile che permette di effettuare l'analisi sul posto, evitando il trasporto dei campioni. In alcuni casi, si procede a un'analisi isotopica dell'acqua anche per determinarne l'origine.

Salinità

La salinità delle acque di giacimento è estremamente variabile: si può andare da un'acqua quasi dolce ad acque salate, che possono contenere (Gravier, 1986) fino a 400 g di sale per litro (v. anche cap. 1.1). In linea generale, la salinità dell'acqua aumenta con la profondità. I principali cationi presenti nelle acque di giacimento sono il sodio (Na^+), il potassio (K^+), il calcio (Ca^{2+}), il magnesio (Mg^{2+}), il bario (Ba^{2+}) e, in quantità minori, lo stronzio (Sr^{2+}). A volte si rileva anche la presenza di litio (Li^+), cesio (Cs^+), rubidio (Rb^+) e di ioni ammonio (NH_4^+). Inoltre, sono rintracciabili alcuni metalli, come l'alluminio, il ferro e il manganese. Per quanto riguarda gli anioni, i principali sono i cloruri (Cl^-), i solfati (SO_4^{2-}), gli idrogenocarbonati o bicarbonati (HCO_3^-), i carbonati (CO_3^{2-}) e gli ioni S^{2-} e, più raramente, i nitrati (NO_3^-), gli ioni bromuri (Br^-), i tiosolfati ($S_2O_3^{2-}$), i fosfati (PO_4^{3-}) e i silicati (SiO_3^{2-}). La composizione dell'acqua

può essere descritta in termini di prima e seconda salinità e di prima e seconda alcalinità. La prima salinità fa riferimento ai sali NaCl e Na_2SO_4, la seconda a $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$ e $MgSO_4$. La prima alcalinità riguarda principalmente $CaCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $MgCO_3$ e $Mg(HCO_3)_2$ (Koederitz *et al.*, 1989). La composizione delle acque varia secondo la loro origine (acque marine o acque meteoriche). L'acqua di mare è caratterizzata da un elevato tenore di cloruro, da una debole concentrazione di fosfati e dalla presenza di iodio. Le acque di origine meteorica sono ricche di ossigeno (spesso sotto forma di CO_2) e danno luogo alla formazione di solfati in seguito alla reazione dell'ossigeno, nonché a carbonati e idrogeno carbonati legati all'azione del CO_2. I componenti alcalino-terrosi prevalgono sugli alcalini e vi è una scarsa concentrazione di sali minerali. La salinità dell'acqua è espressa in genere in g/l e corrisponde alla quantità di sali disciolta in un litro d'acqua. L'analisi dell'acqua è utilizzata per l'interpretazione dei *well logging*, per il trattamento delle acque e per l'impatto ambientale.

Solubilità dei gas nell'acqua

I gas sono facilmente solubili in acqua; il loro grado di solubilità dipende dalla temperatura, dalla pressione e dalla concentrazione salina. La solubilità dei gas nelle acque salate è inferiore a quella nell'acqua pura. Il punto di bolla dell'acqua di giacimento è lo stesso di quello del fluido in equilibrio con l'acqua nel giacimento. Il rapporto gas/acqua (GWR, Gas/Water Ratio) può essere calcolato servendosi di una correlazione, come quella proposta da McCain (1991), che permette di stimare il GWR per l'acqua pura e poi aggiunge una correzione per tenere conto della salinità dell'acqua:

$$\mathrm{GWR}_{acqua\ pura}=A+BP+CP^2$$

dove il GWR è espresso in sft^3/stb, P in psia e T in °F, con

$$A=8{,}15839-6{,}12265\cdot10^{-2}T+1{,}91663\cdot10^{-4}T^2-2{,}1654\cdot10^{-7}T^3$$

$$B=1{,}01021\cdot10^{-2}-7{,}44241\cdot10^{-5}T+3{,}05553\cdot10^{-7}T^2-2{,}94883\cdot10^{-10}T^3$$

$$C=-10^{-7}(9{,}02505-0{,}130237T+8{,}53425\cdot10^{-4}T^2-2{,}34122\cdot10^{-6}T^3+2{,}37049\cdot10^{-9}T^4)$$

Questa equazione è stata ottenuta per interpolazione di una correlazione presentata da Culberson e McKetta (1951) in forma grafica ed è utilizzabile tra 310 e 444 K e tra 7 e 70 MPa. Essa viene poi corretta nel seguente modo per tenere conto della salinità dell'acqua:

$$\log\left[\frac{\mathrm{GWR}_{acqua\ salata}}{\mathrm{GWR}_{acqua\ pura}}\right]=-0{,}0840655ST^{-0{,}285854}$$

dove S è la salinità espressa in percentuale di peso, T è la temperatura espressa in °F e il GWR è espresso in sft^3/stb.

Fattore di volume

Il fattore di volume (B_w) dell'acqua può essere calcolato servendosi della correlazione proposta da McCain:

$$B_w=(1+\Delta V_{wP})(1+\Delta V_{wT})$$

dove ΔV_{wP} e ΔV_{wT} rappresentano le variazioni di volume dovute rispettivamente alla pressione e alla temperatura, che si possono graficamente esprimere nel modo seguente:

$$\Delta V_{wP}=-(3{,}58922\cdot10^{-7}+1{,}95301\cdot10^{-9}T)P-(2{,}25341\cdot10^{-10}+1{,}72834\cdot10^{-13}T)P^2$$

e

$$\Delta V_{wT}=-1{,}0001\cdot10^{-2}+1{,}33391\cdot10^{-4}T+5{,}50654\cdot10^{-7}T^2$$

Questa correlazione è valida per temperature inferiori a 400 K e per pressioni inferiori a 31 MPa.

Compressibilità

Correlazione di Meehan. Secondo Danesh (2003) è possibile calcolare la compressibilità dell'acqua servendosi della correlazione proposta da Meehan (1980). In questo metodo, si calcola dapprima il coefficiente di compressibilità dell'acqua senza tenere conto della quantità di gas disciolto (C_{wf}):

$$C_{wf}=10^{-6}(C_0+C_1T+C_2T^2)$$

dove C_{wf} è espresso in psi^{-1}, T in °F e i coefficienti C_i dipendono dalla pressione secondo le relazioni:

$$C_0=3{,}8546-0{,}000134P$$

$$C_1=-0{,}01052+4{,}77\cdot10^{-7}P$$

$$C_2=3{,}9267\cdot10^{-5}-8{,}8\cdot10^{-10}P$$

con la pressione P espressa in psia.

Successivamente si prende in considerazione il gas disciolto utilizzando la seguente relazione:

$$C_w=C_{wf}(1+8{,}9\cdot10^{-3}\mathrm{GWR})$$

dove il GWR è espresso in sft^3/stb.

Correlazione di Osif. Osif (1988) ha proposto una differente correlazione per stimare la compressibilità dell'acqua:

$$C_w=\frac{1}{7{,}033\,P+541{,}5\,S-537{,}0\,T+403{,}300\cdot10^3}$$

dove S è la salinità espressa in g/l. Questa espressione è valida tra 366 K e 405 K, per pressioni comprese tra 7 MPa e 14 MPa e salinità fino a 200 g/l.

Densità

La densità dell'acqua salata (ϱ_w) dipende fortemente dalla salinità. È possibile valutarla a partire dalla densità dell'acqua nelle condizioni standard ($\varrho_{w(sc)}$) e dal fattore di volume B_w (McCain, 1991) precedentemente definito. Se si trascura la massa di gas disciolto nell'acqua nelle condizioni di giacimento, la densità dell'acqua salata nelle condizioni di giacimento si può scrivere in questo modo:

$$\varrho_w = \frac{\varrho_{w(SC)}}{B_w}$$

dove $\varrho_{w(SC)}$ è calcolato dall'espressione

$$\varrho_{w(SC)} = 62{,}368 + 0{,}43603S + 1{,}60074 \cdot 10^{-3} S^2$$

dove S è la salinità espressa in percentuale in peso e ϱ è espressa in lb/ft^3.

Correlazione di Allen. Allen *et al.* (1970) hanno proposto un'altra correlazione per il calcolo della densità:

$$\frac{1}{\varrho_w} = A(T) - PB(T) - P^2C(T) + xD(T) + x^2E(T) - xPF(T) - x^2PG(T) - \frac{1}{2}xP^2H(T)$$

dove la densità è espressa in g/cm^3, la temperatura in K e la pressione in kg/cm^2, e dove x è la frazione in peso di NaCl in soluzione. Le funzioni della temperatura sono le seguenti:

$$A(T) = 5{,}916365 - 0{,}01035794T + 0{,}9270048 \cdot 10^{-5}T^2 - 1127{,}522T^{-1} + 100674{,}1T^{-2}$$

$$B(T) = 0{,}5204914 \cdot 10^{-2} - 0{,}10482101 \cdot 10^{-4}T + 0{,}8328532 \cdot 10^{-8}T^2 - 1{,}1702939T^{-1} + 102{,}2783T^{-2}$$

$$C(T) = 0{,}118547 \cdot 10^{-7} - 0{,}6599143 \cdot 10^{-10}T$$

$$D(T) = -2{,}5166 + 0{,}0111766T - 0{,}170552 \cdot 10^{-4}T^2$$

$$E(T) = 2{,}84851 - 0{,}0154305T + 0{,}223982 \cdot 10^{-4}T^2$$

$$F(T) = -0{,}0014814 + 0{,}82969 \cdot 10^{-5}T - 0{,}12469 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$G(T) = 0{,}0027141 - 0{,}15391 \cdot 10^{-4}T + 0{,}22655 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$H(T) = 0{,}62158 \cdot 10^{-6} - 0{,}40075 \cdot 10^{-8}T + 0{,}65972 \cdot 10^{-11}T^2$$

Viscosità

Correlazione di McCain. Per poter calcolare la viscosità dell'acqua alla temperatura del giacimento e alla pressione atmosferica, McCain ha proposto la seguente relazione:

$$\mu_{w(1atm)} = AT^{-B}$$

dove

$$A = 109{,}574 - 8{,}40564S + 0{,}313314S^2 + 8{,}72213 \cdot 10^{-3}S^3$$

e

$$B = 1{,}12166 - 2{,}63951 \cdot 10^{-2}S + 6{,}79461 \cdot 10^{-4}S^2 + 5{,}47119 \cdot 10^{-5}S^3 - 1{,}55586 \cdot 10^{-6}S^4$$

Questa correlazione può essere utilizzata tra 310 e 477 K e per salinità fino al 26% in peso. La viscosità ottenuta può essere successivamente corretta per mezzo della seguente relazione, che consente di prendere in considerazione l'effetto della pressione:

$$\frac{\mu_{w(P)}}{\mu_{w(1atm)}} = 0{,}9994 + 4{,}0295 \cdot 10^{-5}P + 3{,}1062 \cdot 10^{-9}P^2$$

Questa equazione è valida tra 303 e 440 K e per pressioni inferiori a 70 MPa; $\mu_{w(P)}$ e $\mu_{w(1atm)}$ sono espressi in cP, S in percentuale in peso, T in °F e P in psia.

Correlazione di Kumagai. Nel quadro delle procedure di iniezione di CO_2 nel giacimento sono state sviluppate alcune correlazioni specifiche che permettono di calcolare la viscosità di un'acqua salata contenente CO_2. A titolo di esempio viene citata quella proposta da Kumagai (Kumagai e Yakoyama, 1999):

$$\mu = (a + bT)M_{NaCl} + (c + dT)M_{NaCl}^{1/2} + (e + fT)M_{CO_2} + (g + hT)M_{CO_2}^2 + i(P - 0{,}1) + \mu_{H_2O(T,P=0,1MPa)}$$

con

$$a = 3{,}85971 \qquad e = 8{,}79552$$
$$b = -1{,}32561 \cdot 10^{-2} \qquad f = -3{,}17229 \cdot 10^{-2}$$
$$c = -5{,}37539 \qquad g = -7{,}22769$$
$$d = 1{,}90621 \cdot 10^{-2} \qquad h = 2{,}64498 \cdot 10^{-2}$$
$$i = -1{,}69956 \cdot 10^{-3}$$

dove μ è espresso in mPa·s, T in K e P in MPa; M_{NaCl} e M_{CO_2} sono le molalità di NaCl e CO_2 espresse in mol·kg^{-1}, $\mu_{H_2O(T,P=0,1\,MPa)}$ è la viscosità dell'acqua alla temperatura T e alla pressione di 0,1 MPa.

Bibliografia citata

AHMED T. (1989) *Hydrocarbon phase behavior*, Houston (TX), Gulf.

ALANI H.G., KENNEDY H.T. (1960) *Volumes of liquid hydrocarbons at high temperature and pressures*, «Journal of Petroleum Technology», November, 272-273.

Allen M. *et al.* (1970) *Pressure-volume-temperature-concentration relation of aqueous NaCl solutions*, «Journal of Chemical Engineering Data», 15, 61-66.

Beggs H.D., Robinson J.R. (1975) *Estimating the viscosity of crude oil systems*, «Journal of Petroleum Technology», 27, 1140-1141.

Cotterman R.L. (1985) *Phase equilibria for systems containing very many components. Development and application of continuous thermodynamics*, Ph.D. Dissertation, University of California, Berkeley (CA).

Culberson O.L., McKetta J.J. Jr. (1951) *Phase equilibria in hydrocarbon-water systems III. Solubility of methane in water at pressures to 10,000 psia*, «Petroleum Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers», 192, 223-226.

Danesh A. (2003) *PVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids*, Amsterdam, Elsevier.

Delhommelle J. *et al.* (1999) *Molecular simulation of vapour-liquid coexistence curves for hydrogen sulfide-alkane and carbon dioxide-alkane mixtures*, «Molecular Simulation», 22, 351.

Dranchuk P.M., Abou-Kassem J.H. (1975) *Calculation of z-factor for natural gases using equation of state*, «The Journal of Canadian Petroleum Technology», September, 34-36.

Drohm J.K. *et al.* (1988) *On the quality of data from standard gas-condensate PVT experiments*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers gas technology symposium*, Dallas (TX), 13-15 June, SPE 17768.

Elsharkawy A.M. (2003) *An empirical model for estimating the saturation pressures of crude oils*, «Journal of Petroleum Science and Engineering», 38, 57-77.

Elsharkawy A.M. (2004) *Efficient methods for calculations of compressibility, density and viscosity of natural gases*, «Fluid Phase Equilibria», 218, 1-13.

Firoozabadi A. *et al.* (1996) *Areal and vertical composition variation in hydrocarbon reservoirs. Formulation and one-d binary results*, «Entropie», 198/199, 109-118.

Ghorayeb K., Firoozabadi A. (2001) *Features of convection and diffusion in porous media for binary systems*, «The Journal of Canadian Petroleum Technology», 40, 21-28.

Gibbs J.W. (1961) *The scientific papers of J. Willard Gibbs*, New York, Dover, 2v.; v. I.

Gravier J.F. (1986) *Propriétés des fluides de gisement. Cours de production*, Paris, Technip.

Hamoodi A.N., Abed A.F. (1994) *Modeling of a large gas-capped reservoir with areal and vertical variations in composition*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 25-28 September, SPE 28937.

Hamoodi A.N. *et al.* (1996) *Compositional modeling of two-phase hydrocarbon reservoirs*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers 7th Abu Dhabi international petroleum exhibition and conference*, Abu-Dhabi, 13-16 October, SPE 36244.

Holt T. *et al.* (1983) *The effect of gravity and temperature gradient on methane distribution in oil reservoirs*, SPE 11761.

Huron M.J., Vidal J. (1979) *New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures*, «Fluid Phase Equilibria», 3, 255-271.

Jaramillo J.M. (2001) *Effects in the determination of oil reserves due to gravitational compositional gradients in near-critical reservoirs*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 30 September-3 October, SPE 71726.

Katz D.L. (1942) *Prediction of the shrinkage of crude oils*, «Drilling and Production Practice», 137, 13-147.

Kay W.B. (1936) *Density of hydrocarbon gases and vapors at high temperature and pressures*, «Industrial and Engineering Chemistry», 28, 1014-1019.

Khan S.A. *et al.* (1987) *Viscosity correlations for Saudi Arabian crude oils*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Middle East technical conference and exhibition*, Manam (Bahrain), 7-10 March, SPE 15720.

Koederitz L.F. *et al.* (1989) *Introduction to petroleum reservoir analysis*, Houston (TX), Gulf.

Kontogeorgis G.M. *et al.* (1999) *Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures*, «Fluid Phase Equilibria», 158/160, 201-209.

Kumagai A., Yokoyama C. (1999) *Viscosities of aqueous NaCl solutions containing CO_2 at high pressures*, «Journal of Chemical and Engineering Data», 44, 227-229.

Lee A.L. *et al.* (1966) *The viscosity of natural gases*, «Journal of Petroleum Technology», August, 997-1002.

McCain W.D. (1990) *Petroleum fluids*, Tulsa (OK), PennWell.

McCain W.D. (1991) *Reservoir-fluid property correlations. State of art*, «Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering», May, 266-272.

Meehan D.N. (1980) *A correlation for water compressibility*, «Petroleum Engineer», 52, 125-126.

Montel F. (1993) *Phase equilibria needs for petroleum exploration and production industry*, «Fluid Phase Equilibria», 84, 343-367.

Montel F., Gouel P.L. (1984) *A new lumping scheme of analytical data for compositional studies*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 16-19 September, SPE 13119.

Moysan J.M. *et al.* (1986) *Prediction of phase behaviour of gas-containing systems with cubic equation of state*, «Chemical Engineering Science», 41, 2096-2074.

Ng J.T.H., Egbogah E.O. (1983) *An improved temperature-viscosity correlation for crude oil system*, in: *Proceedings of the annual technical meeting of the Petroleum Society of Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, Banff, 10-13 May.

Nishiumi H. *et al.* (1988) *Generalization of binary interaction parameters of the Peng Robinson equation of state by component family*, «Fluid Phase Equilibria», 42, 43-62.

Osif T.L (1988) *The effects of salt, gas, temperature and pressure on the compressibility of water*, «Society of Petroleum Engineers Reservoir Engineering», February, 175-181.

Pedersen K.S. *et al.* (1992) *PVT calculations on petroleum reservoir fluids using measured and estimated compositional data for the plus fractions*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 31, 1378-1384.

Schulte A.M. (1980) *Compositional variations within a hydrocarbon column due to gravity*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 21-24 September, SPE 9235.

Sloan E.D. (1990a) *Clathrate hydrates of natural gases*, New York, Marcel Dekker.

Sloan E.D. (1990b) *Natural gas hydrate phase equilibria and kinetics. Understanding the state-of-the-art*, «Revue de l'Institut Français du Pétrole», 45, 246-266.

Soreide I., Whitson C.H. (1992) *Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO_2 and H_2S with pure water and NaCl brine*, «Fluid Phase Equilibria», 77, 217-240.

Standing M.B. (1947) *A pressure-volume-temperature correlation for mixtures of Californian oils and gases*, «Drilling and Production Practice», 275-287.

Standing M.B. (1977) *Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon system*, Dallas (TX), Society of Petroleum Engineers of AIME.

Standing M.B. (1981) *Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems*, 9th edition, Dallas (TX), SPE.

Takacs G. (1976) *Comparison made for computer z-factor calculation*, «Oil & Gas Journal», December, 64-66.

Thomassen P. *et al*. (1987) *Adjustment of C_{7+} molecular weights in the characterization of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons*, SPE 16036.

Twu C.H. (1984) *An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids*, «Fluid Phase Equilibria», 16, 137-150.

Valko P.P., McCain W.D. (2003) *Reservoir oil bubblepoint pressure revisited. Solution gas-oil ratios and surface gas specific gravities*, «Journal of Petroleum Science and Engineering», 37, 153-169.

Vasquez M., Beggs H.D. (1980) *Correlations for fluid physical property prediction*, «Journal of Petroleum Technology», 32, 968-970.

Vidal J. (2003) *Thermodynamics. Applications in chemical engineering and the petroleum industry*, Paris, Technip.

Williams J.M. (1994) *Getting the best out of fluid samples*, «Journal of Petroleum Technology», September, 752.

Véronique Ruffier-Meray

Institut Français du Pétrole
Reuil-Malmaison, Francia

4.3

Meccanismi di spinta e fenomeni di spiazzamento

Nel presente capitolo sono trattati l'interpretazione delle misure di pressione in funzione della profondità, i meccanismi di produzione primaria (o meccanismi di spinta), le equazioni di bilancio materiale e, infine, i meccanismi di spiazzamento di tipo immiscibile. Questi argomenti sono infatti strettamente collegati tra loro al fine di individuare i volumi di idrocarburi inizialmente in posto e i loro potenziali fattori di recupero, presupponendo ovviamente che le strategie produttive prescelte siano adeguate al tipo di giacimento.

4.3.1 Gradienti di pressione

Definizioni

Il gradiente di pressione esprime l'entità dell'incremento della pressione esercitata dai fluidi di giacimento in funzione di un dato aumento della profondità (generalmente un metro o un piede); di solito indicato con il simbolo γ, è quindi dato da $\gamma=\Delta p/\Delta z$, dove Δp rappresenta la differenza tra i valori della pressione misurati in corrispondenza di due valori di profondità la cui differenza è pari a Δz. Le profondità si intendono misurate rispetto al livello del mare o alla quota dell'impianto di perforazione (o piano sonda), lungo un asse verticale che passa per il punto individuato dalle coordinate della testa pozzo (*true vertical depth*). Se il pozzo non è perfettamente verticale, le pressioni sono acquisite non in funzione della profondità vera, ma lungo il profilo del pozzo; in tal caso, le profondità misurate (*measured depth*) devono essere verticalizzate affinché corrispondano a profondità vere. Il valore del gradiente di pressione è immediatamente correlabile alla densità (la massa che compete all'unità di volume) del fluido presente nei pori della roccia serbatoio. Infatti, il gradiente della pressione dovuto alla forza peso è dato dalla densità moltiplicata per l'accelerazione di gravità. La densità dei fluidi dipende dalle condizioni di pressione e temperatura a cui è misurata, che pertanto devono sempre essere specificate; generalmente si fa riferimento alle condizioni di giacimento oppure alle condizioni standard, ossia a valori di pressione e temperatura di riferimento pari rispettivamente a 1 atm (0,1013 MPa) e 15,5 °C (288,7 K). Gli strumenti che misurano la pressione e la temperatura di giacimento lungo il profilo del pozzo sono chiamati WFT (Wireline Formation Tester): tra questi il MDT (Modular formation Dynamics Tester), che permette anche il prelevamento di campioni di fluidi di formazione per la loro successiva caratterizzazione in laboratorio, ha ormai sostituito il classico RFT (Repeat Formation Tester), quasi in disuso. Lo strumento MDT può avere diverse configurazioni e montare una o più sonde per la misurazione della pressione e della temperatura e per il prelievo dei fluidi che vengono spinte a contatto diretto con la formazione, in modo da oltrepassare il pannello di fango che si forma sulle pareti del pozzo. Tali sonde sono tutte installate sulla parte terminale di un'apposita batteria di aste che viene calata in pozzo in fase di prova e azionata elettroidraulicamente dalla superficie.

La determinazione del gradiente di pressione è di notevole importanza in quanto consente di caratterizzare la

fig. 1. Gradienti di pressione in giacimento.

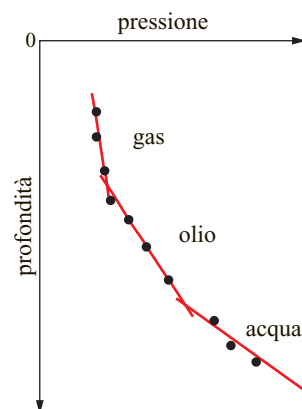
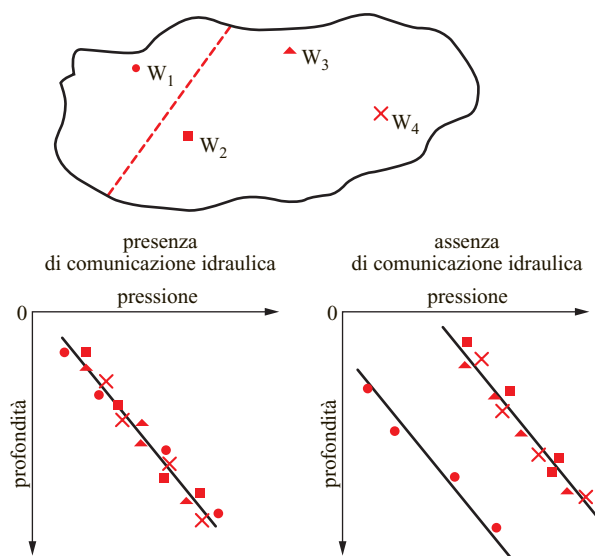



fig. 2. Verifica della comunicazione idraulica all'interno del giacimento.

natura dei fluidi presenti in giacimento. In un diagramma cartesiano, in cui le pressioni sono riportate in funzione delle profondità, i dati misurati lungo il pozzo tendono a disporsi in rette in cui i coefficienti angolari corrispondenti ai gradienti di pressione dei fluidi presenti in giacimento (**fig. 1**). In una sequenza litologica contenente un solo tipo di fluido, la pressione della formazione aumenta quindi in modo proporzionale all'aumentare della profondità; nel caso in cui una serie litostratigrafica sia, invece, saturata da diversi tipi di fluidi, per esempio idrocarburi e acqua, si registra un gradiente di pressione relativo a ogni tipo di idrocarburo presente in giacimento e un gradiente proprio dell'acquifero. Poiché in giacimento non si possono rinvenire altri fluidi oltre a gas, olio e acqua, i gradienti di pressione ricavati dai profili delle pressioni lungo il pozzo devono essere necessariamente confrontabili con le rispettive densità di uno di questi fluidi.

In alcuni casi, tuttavia, risulta difficile risalire alla natura del fluido unicamente in base alla densità: nel caso di oli cosiddetti pesanti, il valore della densità può essere simile a quello dell'acqua, così come nel caso di oli molto leggeri la densità può avvicinarsi a quella di un gas ricco di condensati. È pertanto opportuno affiancare allo studio dei gradienti di pressione le informazioni derivanti dalle analisi di laboratorio dei campioni di fluido prelevati.

Contatti tra fluidi

Gas, olio e acqua, per effetto della separazione per gravità (*gravity segregation*), sono disposti in giacimento in maniera stratificata secondo la loro densità. Pertanto, se in un giacimento coesistono tutti e tre i fluidi, l'acqua si accumula nella parte più bassa della formazione, il gas – meno denso – occupa la parte superiore, mentre l'olio si trova compreso tra il gas e l'acqua. A causa dell'esistenza delle forze capillari, che intervengono in presenza di rocce porose e fluidi non miscibili, la transizione da un fluido all'altro non è netta, ma avviene in modo graduale con una progressiva variazione delle saturazioni nei diversi fluidi. L'estensione della zona di transizione dipende dalla differenza di densità dei fluidi a contatto e dalle caratteristiche della roccia serbatoio (in particolare, dalla permeabilità). Tuttavia, per convenzione, in prima approssimazione si assume che il passaggio tra fluidi diversi possa essere rappresentato da una linea di separazione, detta 'contatto', individuata dall'intersezione delle rette corrispondenti ai gradienti di pressione dei diversi fluidi di giacimento. La posizione del contatto così determinata non corrisponde rigorosamente né alla profondità alla quale le pressioni capillari si annullano, in quanto le misure di pressione sono alterate dalla presenza del fango di perforazione che ha invaso la formazione nell'intorno del pozzo, né alla profondità alla quale il fluido meno denso diventa mobile (che può essere determinata solo mediante carotaggi geofisici); tuttavia costituisce una prima indicazione dello spessore delle diverse mineralizzazioni e della posizione dell'acquifero. Poiché

fig. 3. Giacimento lenticolare.

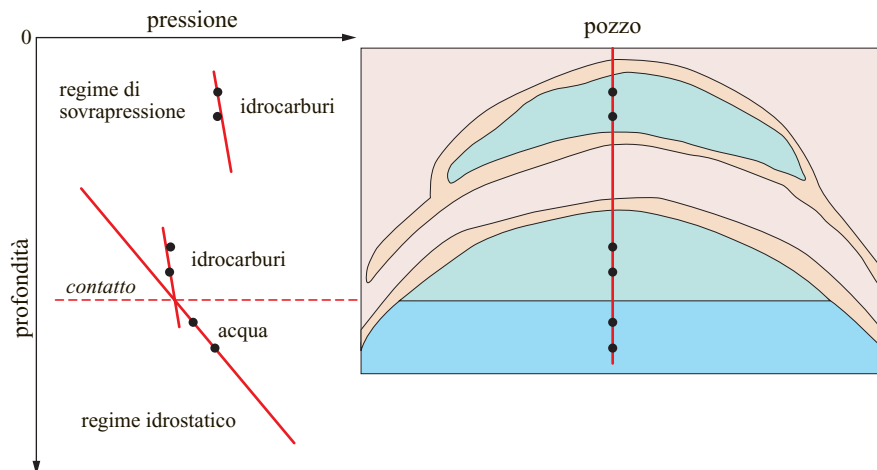
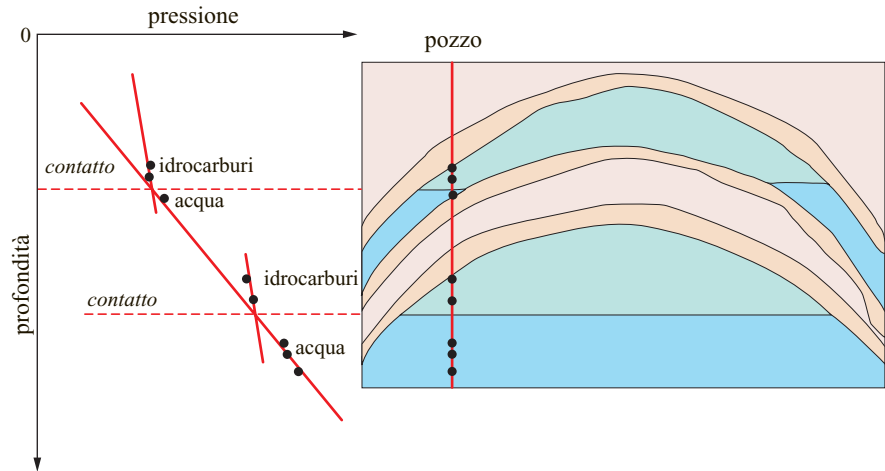



fig. 4. Giacimenti separati con un unico acquifero regionale.

in giacimento si possono rinvenire solo gas, olio e acqua, possono esistere solo tre tipi di contatto: olio-acqua, gas-olio e, in caso di mancanza della mineralizzazione a olio, gas-acqua. Anche se l'informazione quantitativa sui contatti tra i fluidi che può essere ricavata dai dati di pressione non è precisa, risulta tuttavia qualitativamente molto utile in quanto, in mancanza di informazioni geologiche o geofisiche, può confermare la presenza di gas di cappa o l'esistenza di un acquifero.

Analisi dei profili di pressione

I dati di pressione registrati in condizioni statiche sono spesso indispensabili per chiarire alcune informazioni acquisite mediante rilievi sismici o geologici, soprattutto nella fase di caratterizzazione iniziale o di delimitazione del giacimento, come nel caso in cui siano state rilevate faglie ma sia incerto se esse rappresentino barriere impermeabili. Il confronto tra profili di pressione acquisiti in pozzi diversi consente di determinare se tali pozzi intercettano zone del giacimento che non sono in comunicazione idraulica o che, invece, drenano la stessa zona mineralizzata e quindi di chiarire se eventuali faglie che attraversano il giacimento rappresentano barriere impermeabili. Affinché esista comunicazione idraulica tra due o più pozzi perforati in un giacimento interessato da eventi tettonici è infatti necessario (anche se non sufficiente) che l'andamento delle pressioni misurate inizialmente sia ovunque lo stesso; in tal caso i valori della pressione registrati nei diversi pozzi e in presenza dello stesso fluido sono riconducibili a un unico gradiente, a meno della dispersione causata dagli errori di misura. È tuttavia possibile che, pur avendo lo stesso andamento iniziale delle pressioni, le diverse zone siano separate e che solo successivamente, dopo aver avviato la produzione, appaia evidente la separazione. Se, al contrario, i dati di pressione statica in funzione della profondità registrati in pozzi diversi si allineano lungo due o più rette distinte, non sussiste comunicazione idraulica (**fig. 2**). Il fatto che profili di pressione registrati in zone diverse del giacimento abbiano la medesima pendenza, ovvero indichino lo stesso gradiente, assicura invece che si tratta dello stesso fluido.

Sulla base degli andamenti e dei gradienti di pressione evidenziati dall'interpretazione dei dati è anche possibile riconoscere alcune configurazioni di giacimento ricorrenti. Nel caso di giacimento lenticolare il gradiente dipende unicamente dalla densità dell'idrocarburo presente, ma la pressione non è confrontabile con quella delle zone contigue, in quanto legata a un regime idraulico anomalo che può risultare in sovra- o in sottopressione rispetto a quello idrostatico normale (**fig. 3**). Nel caso di giacimenti separati ma comunicanti con un unico acquifero regionale in comune, le pressioni delle zone mineralizzate a idrocarburi sono diverse tra loro, ma tutte riconducibili a uno stesso andamento idraulico. In questo caso è possibile determinare la quota del contatto idrocarburi-acqua per ciascun giacimento (**fig. 4**). Nel caso di un giacimento costituito da più livelli mineralizzati a idrocarburi di uguale composizione ma a diverso regime idraulico, sia i gradienti riferibili agli acquiferi sia quelli riferibili agli orizzonti a idrocarburi risultano simili fra loro, senza però allinearsi lungo rette comuni (**fig. 5**).

Infine, grazie al confronto tra profili di pressione effettuati sul medesimo pozzo, ma a distanza di tempo (in genere qualche anno), è possibile verificare se il giacimento ha perso energia e individuare quale tipo di meccanismo di produzione è in atto. Nel caso in cui la zona mineralizzata e l'acquifero siano stati intercettati dallo stesso pozzo e siano disponibili profili di pressione registrati in tempi diversi, si potrebbe riscontrare un innalzamento del contatto idrocarburo-acqua. Se la traslazione della retta che rappresenta il gradiente di pressione è inerente solo a quella degli idrocarburi significa che si è in presenza di un acquifero molto attivo (**fig. 6**); se invece entrambi i profili di pressione nella zona ad acqua e in quella a idrocarburi risultano semplicemente traslati parallelamente a quelli originali, il giacimento è di tipo volumetrico e la traslazione orizzontale dei profili di pressione indica l'entità della perdita di energia del sistema

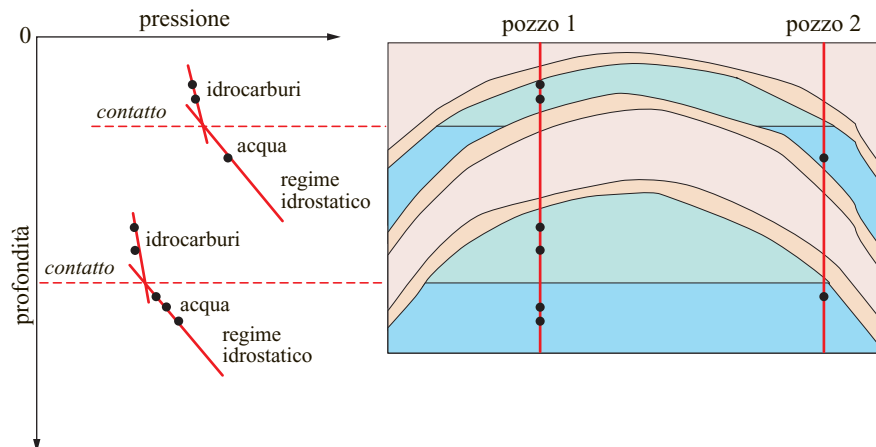



fig. 5. Giacimento multistrato a diversi regimi idraulici.

(fig. 7). In tal caso l'acquifero non è attivo o lo è molto poco e la quota del contatto rimane pressoché invariata.

Pressione iniziale di giacimento

Quando la pressione misurata di un fluido di giacimento corrisponde alla pressione che verrebbe esercitata da una colonna d'acqua di altezza pari alla profondità del punto di misura nel sottosuolo rispetto al livello del mare, la pressione di giacimento è detta idrostatica. Poiché gli idrocarburi vengono rinvenuti negli spazi interstiziali di rocce serbatoio che un tempo costituivano bacini di sedimentazione sottomarini e in cui si sono potuti accumulare grazie all'espulsione dell'acqua originariamente presente, la pressione iniziale dei fluidi di giacimento è di solito pari, o molto prossima, alla pressione idrostatica. È tuttavia possibile che, in particolari situazioni geologiche, i fluidi si trovino in condizioni di pressione anomala, ovvero a una pressione inferiore (sottopressione) o superiore (sovrapressione) a quella idrostatica. Le cause di pressioni iniziali di giacimento anomale sono frequentemente riconducibili a movimenti tettonici successivi all'accumulo degli idrocarburi all'interno della roccia serbatoio. Le formazioni interessate da fenomeni tettonici di tipo compressivo sono caratterizzate da un'alternanza di zone compresse, in cui la diminuzione del volume dei pori induce un incremento della pressione originaria dei fluidi di strato, e di zone dilatate, in cui l'aumento del volume dei pori induce invece un abbassamento di tale pressione. Il processo di dilatazione dei sedimenti, cui sono associate condizioni di sottopressione, può essere innescato anche da una riduzione del carico geostatico, in seguito a sollevamenti e successive erosioni della superficie terrestre.

Le condizioni di sovrapressione possono essere talvolta determinate da sistemi idraulici particolari, per esempio quando lo strato interessato affiora a quote elevate e viene quindi impregnato da acque meteoriche. In questo caso la pressione idrostatica non sarà più quella esercitata dalla colonna d'acqua corrispondente alla profondità dello strato (riferita al livello del mare o al piano di campagna del pozzo), ma quella di una colonna superiore corrispondente alla differenza di quota tra il punto affiorante e lo strato in profondità. Tuttavia, le condizioni di sovrapressione sono spesso imputabili anche a uno sviluppo anomalo del processo di sedimentazione, causato dallo squilibrio che si verifica, in determinati ambienti deposizionali, fra le velocità di sedimentazione, di compattazione dei sedimenti e di espulsione dell'acqua interstiziale. Nei bacini a rapida subsidenza può verificarsi che la velocità di sedimentazione sia superiore a quella di espulsione dell'acqua interstiziale e che, pertanto, a causa della compattazione solo parziale dei sedimenti, il carico geostatico risulti sostenuto in parte dalla matrice e in parte dai fluidi, che vengono così a trovarsi in condizioni di sovrapressione. Inoltre, quando si verificano, entro sedimenti sovrapposti, fenomeni di intrusione di formazioni saline (*duomi salini*), causati dalla minore densità e dal comportamento plastico del sale, le formazioni adiacenti vengono sottoposte a compressione con conseguente aumento della pressione dei fluidi in esse contenuti.

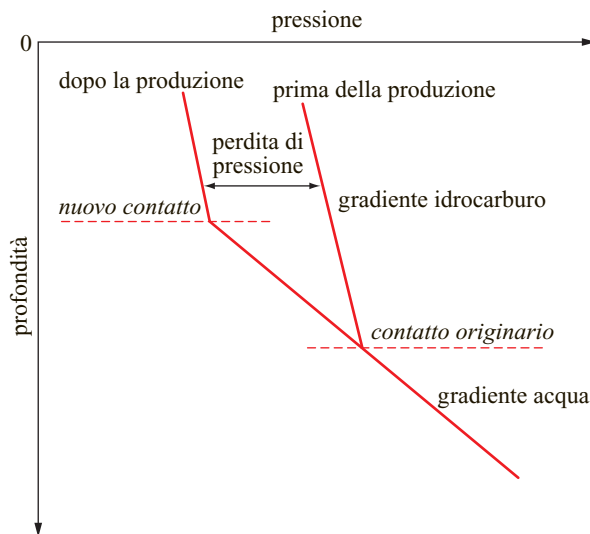



fig. 6. Giacimento in contatto con un acquifero attivo.

Le sovrapressioni possono, infine, essere ricondotte a processi chimico-fisici, che comprendono la formazione di nuovi minerali in seguito a variazioni di pressione e temperatura, la ricristallizzazione di sostanze presenti nei sedimenti, la litificazione e la precipitazione di materiale cementante contenuto in soluzione nelle acque di strato sotto forma di carbonati, solfati, silice.

4.3.2 Meccanismi di spinta

La produzione di idrocarburi è detta primaria quando avviene grazie all'energia propria del sistema, ovvero sfruttando la pressione del giacimento. L'insieme delle forze che agiscono sugli idrocarburi presenti in giacimento, in grado di provocarne il movimento attraverso la roccia serbatoio e quindi di renderne possibile la produzione in superficie, sono detti meccanismi di spinta naturali o meccanismi di produzione primaria. La conoscenza di questi meccanismi è fondamentale per poter prevedere correttamente il comportamento produttivo del giacimento e stimare la quantità di idrocarburi che può essere recuperata rispetto a quella inizialmente presente in giacimento, ovvero il cosiddetto fattore di recupero primario degli idrocarburi. In generale il recupero primario di gas è piuttosto elevato, in quanto il gas è un fluido molto comprimibile, mentre il recupero primario di olio può risultare molto basso. Per ottenere una quantità di olio aggiuntiva rispetto a quella recuperabile naturalmente, è necessario fornire energia al sistema mediante iniezione di acqua o di gas in fase non miscibile (o, in alcuni casi, di entrambi) con lo scopo di sostenere in tutto o in parte la pressione del giacimento e di favorire lo spiazzamento dell'olio verso i pozzi produttori. Storicamente il recupero di olio ottenuto grazie all'iniezione di fluidi in giacimento veniva detto secondario, mentre si indicava come recupero terziario la quantità di olio che poteva essere ulteriormente prodotta grazie al ricorso all'iniezione di gas in fase miscibile (con cui si riduce la viscosità e si tendono ad annullare le saturazioni residuali dell'olio), ai metodi termici (con cui si fornisce calore al sistema per ridurre la viscosità dell'olio) e ai metodi chimici (con cui si possono alterare le caratteristiche dei fluidi di giacimento o le caratteristiche di interazione tra i fluidi di giacimento e la roccia serbatoio).

Attualmente, per svincolarsi dalla successione cronologica implicita nella definizione di interventi di recupero secondario e terziario, la quale spesso non è rappresentativa della reale sequenza delle fasi di coltivazione degli idrocarburi, si preferisce dividere i processi atti a migliorare il recupero primario in due categorie: processi di recupero migliorato (i cosiddetti recuperi secondari, ossia iniezione di acqua e/o di gas in fase non miscibile) e processi di recupero assistito (i cosiddetti recuperi terziari o *enhanced oil recovery*).

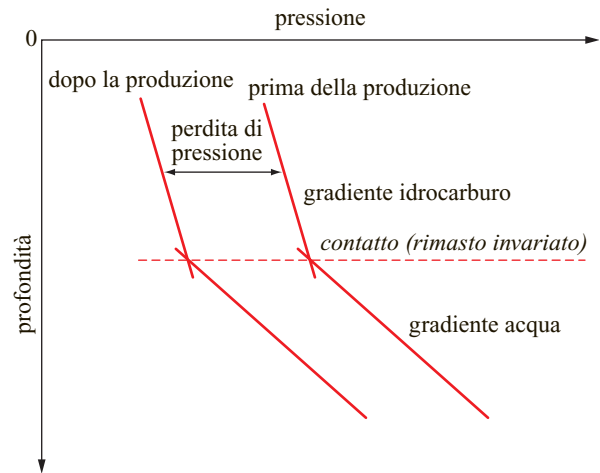



fig. 7. Giacimento volumetrico con perdita di energia del sistema.

I meccanismi di spinta che sfruttano l'energia naturale del giacimento sono riconducibili ad alcune tipologie caratteristiche che fanno tipicamente riferimento alla compressibilità dei diversi componenti del sistema. La compressibilità è quella proprietà che descrive le variazioni di volume dei fluidi e della roccia serbatoio che si verificano per effetto di una variazione di pressione. In particolare, per effetto di una diminuzione di pressione, i fluidi che saturano la formazione tendono a espandersi e a riempire il volume poroso precedentemente occupato dagli idrocarburi estratti in superficie, mentre il volume poroso disponibile per gli stessi fluidi tende a diminuire sia per effetto dell'espansione della matrice rocciosa, sia, eventualmente, per effetto della compattazione della formazione, causata da un aumento delle tensioni efficaci (principio di Terzaghi). Tuttavia, poiché generalmente la compressibilità della roccia e quella dell'acqua (dell'ordine di 10^{-4} MPa^{-1}) sono inferiori di un ordine di grandezza rispetto alla compressibilità dell'olio (dell'ordine di 10^{-3} MPa^{-1}) e di due ordini di grandezza rispetto alla compressibilità del gas (dell'ordine di 10^{-2} MPa^{-1}), gli effetti di riduzione del volume poroso e dell'espansione dell'acqua connata sono spesso trascurabili. Va però rilevato che, in alcuni casi, soprattutto per formazioni poco profonde e poco consolidate, la compressibilità della roccia può essere decisamente maggiore (dell'ordine di 10^{-3} MPa^{-1}) e quindi deve essere tenuta debitamente in conto. D'altro canto, pur essendo la compressibilità dell'acqua limitata, l'espansione di un eventuale acquifero a contatto con un giacimento di idrocarburi può essere così rilevante da sostenere in buona parte o quasi interamente il declino di pressione. Ovviamente questa espansione dell'acquifero sarà proporzionata al suo volume e alla sua estensione.

Quasi sempre in un giacimento si hanno più meccanismi che contribuiscono alla produzione di idrocarburi,

ma in genere uno solo prevale sugli altri. I giacimenti che presentano lo stesso meccanismo di spinta dominante mostrano alcune caratteristiche comuni in termini di prestazione e di rendimento, quali il fattore di recupero finale, la velocità con cui la pressione declina, l'evoluzione del rapporto gas/olio di produzione e l'eventuale produzione di acqua che il meccanismo comporta.

Il rapporto gas/olio di produzione (GOR, Gas Oil Ratio) è il rapporto tra la portata di gas e la portata di olio, entrambe riferite alle condizioni standard, erogate da un pozzo perforato in un giacimento a olio. Questo rapporto è particolarmente indicativo delle condizioni del giacimento, in quanto si mantiene costante e pari al rapporto gas/olio di soluzione sino a quando la pressione di giacimento è superiore alla pressione di saturazione dell'olio, mentre aumenta progressivamente per valori della pressione di giacimento inferiori a quella di saturazione. Il controllo dell'evoluzione del rapporto gas/olio di produzione durante la coltivazione consente quindi di identificare se e quando la pressione di giacimento è scesa al di sotto del valore della pressione di saturazione dell'olio.

Spinta per semplice espansione

Nel caso in cui un giacimento è completamente chiuso per la presenza di faglie e/o di formazioni impermeabili ai bordi esterni, a meno della riduzione del volume poroso della roccia serbatoio e dell'espansione dell'acqua connata, lo spazio disponibile per gli idrocarburi varia pochissimo durante la produzione: in questo caso il comportamento del giacimento viene definito di tipo volumetrico. Per i giacimenti volumetrici mineralizzati a gas o a olio sottosaturo il meccanismo principale di produzione primaria è rappresentato dall'espansione degli idrocarburi in esso contenuti ed è definito di semplice espansione (*natural depletion drive*). Quando la formazione è mineralizzata a gas, poiché la compressibilità del gas è assai elevata (dell'ordine di 10^{-2} MPa^{-1}), il meccanismo di espansione degli idrocarburi risulta molto efficace e si possono conseguire recuperi molto elevati, pari all'80-90% del gas originariamente in posto. Generalmente nei giacimenti a gas la riduzione del volume poroso e l'espansione dell'acqua connata non apportano significativi contributi alla produzione; fanno tuttavia eccezione i giacimenti che si trovano in condizioni iniziali di sovrapressione, per i quali l'effetto di riduzione del volume poroso può non essere trascurabile. Nei giacimenti a gas di tipo volumetrico il valore del recupero finale dipende dalla pressione iniziale del giacimento, dalla pressione di abbandono del giacimento e dalla composizione della miscela gassosa contenuta nel giacimento stesso, ma è indipendente dal tempo, ovvero dalla strategia produttiva adottata. La pressione di abbandono, ovvero il valore di pressione a cui viene arrestata la produzione, è stabilita sulla base di considerazioni che sono congiuntamente tecniche (pressione di esercizio del gasdotto) ed economiche (costo di ricompressione del gas) e dipende dalla minima portata di gas ancora economicamente producibile. Qualora la formazione sia mineralizzata a olio in condizione di sottosaturazione, a causa della compressibilità piuttosto ridotta dell'olio (dell'ordine di 10^{-3} MPa^{-1}), pur tenendo conto del contributo fornito dalla riduzione del volume poroso e dall'espansione dell'acqua connata, il meccanismo di semplice espansione porta a recuperi molto bassi, di solito compresi tra il 2 e il 5% dell'olio originariamente in posto. Durante la fase di semplice espansione al di sopra della pressione di saturazione dell'olio, la quantità di gas prodotta corrisponde a quella disciolta nell'olio erogato (ovvero al rapporto gas/olio di soluzione).

Spinta per espansione del gas disciolto

Quando in un giacimento a olio, per effetto della produzione, la pressione declina al di sotto della pressione di saturazione, il gas disciolto nell'olio inizia a liberarsi e a espandersi. In queste condizioni, grazie alla maggiore compressibilità del gas, il meccanismo di produzione dell'olio è costituito prevalentemente dall'espansione del gas liberato e dal conseguente spiazzamento dell'olio alla scala microscopica dei pori della roccia in cui è contenuto. Questo fenomeno è definito come meccanismo di spinta per espansione del gas disciolto (*dissolved gas drive*). Nelle prime fasi di coltivazione tale meccanismo può risultare particolarmente favorevole per il recupero di olio. In tempi più lunghi, tuttavia, la riduzione della quantità di gas disciolto nell'olio e il conseguente aumento della saturazione in gas nel giacimento comportano due effetti negativi: da una parte la riduzione della permeabilità effettiva all'olio, dovuta alla progressiva diminuzione della sua saturazione a favore di quella in gas, e dall'altra il progressivo aumento della viscosità dell'olio a causa della liberazione dei componenti più leggeri. Entrambi questi fenomeni implicano una mobilità dell'olio minore rispetto a quella del gas; durante la coltivazione del giacimento, pertanto, si verifica un rapido aumento del rapporto gas/olio di produzione. I recuperi di olio che si possono ottenere per espansione del gas disciolto sono pari al 15-20% dell'olio originariamente presente in giacimento.

Spinta indotta dalle forze gravitazionali

Le forze gravitazionali, responsabili della stratificazione dei fluidi di giacimento in funzione della rispettiva densità, non hanno generalmente un ruolo fondamentale sui meccanismi di recupero. Tuttavia in situazioni particolari, come in giacimenti caratterizzati da grandi spessori o da una forte inclinazione, l'effetto della separazione per gravità dei fluidi di formazione può assumere un ruolo così rilevante da contribuire attivamente alla produzione degli idrocarburi. Il meccanismo di spinta dovuto a separazione per gravità può essere considerato come un caso particolare del meccanismo di spinta dovuto a espansione del gas disciolto, del quale va a

incrementare gli effetti benefici. La massa di gas liberatosi dall'olio, infatti, per effetto gravitazionale tende a muoversi verso le zone più alte del giacimento, generando un controflusso equivalente di olio verso il basso, e a dare origine a una cappa di gas di tipo secondario. In tal caso la strategia di coltivazione ottimale consiste nel perforare i pozzi nella parte più bassa del giacimento, dove si va accumulando più olio e contemporaneamente allontanando il gas. Il recupero finale dipende dalla viscosità dell'olio, dallo spessore totale del giacimento, dall'angolo di immersione degli strati, dalla permeabilità della formazione sia in direzione verticale sia nella direzione di immersione degli strati e dal regime di produzione, ma in generale può essere del 25-30%.

Spinta da parte del gas di cappa

Talora al di sopra di una zona mineralizzata a olio è presente un accumulo di gas, detto anche gas di cappa (*gas cap*), il quale può essere di tipo primario o secondario. Un gas di cappa si dice primario se si è formato durante la migrazione degli idrocarburi nella roccia serbatoio, ossia se è presente prima della messa in produzione del giacimento; si dice, invece, secondario se si forma durante la coltivazione. Due sono le eventualità in cui si può formare un gas di cappa secondario: per liberazione di gas dall'olio, una volta che la pressione scende al di sotto della pressione di saturazione, o per iniezione di gas dall'esterno (*gas injection*). Comunemente, se esiste un gas di cappa primario, l'olio di giacimento si trova molto prossimo alle condizioni di saturazione. Pertanto, non appena viene avviata la produzione e la pressione tende a declinare, si verificano liberazione di nuovo gas e conseguente espansione di tale gas insieme a quello di cappa. L'espansione del gas di cappa tende a spiazzare l'olio e a compensare, almeno in parte, la caduta di pressione dovuta alla produzione. La capacità del gas di cappa di sostenere la pressione del giacimento dipende dal volume del gas presente in tale zona e dalla strategia produttiva adottata. In particolare, poiché il meccanismo di spinta per espansione del gas di cappa (*gas cap drive*) consente di ottenere recuperi finali di olio superiori rispetto al meccanismo di spinta per espansione del gas disciolto, la strategia di coltivazione del giacimento dovrebbe essere adeguatamente mirata a favorire il primo piuttosto che il secondo. Per evitare l'arrivo precoce di gas ai pozzi occorre far sì che essi vengano disposti in modo che gli intervalli aperti alla produzione si trovino quanto più possibile distanti dal contatto gas-olio originario. Inoltre è buona norma imporre un regime di produzione sufficientemente lento, tale da favorire il movimento verticale del gas di soluzione liberato verso la cappa piuttosto che verso i pozzi produttori. Il valore del recupero finale dell'olio dipende quindi dalla permeabilità verticale e dal grado di eterogeneità della formazione, come pure dalla viscosità dell'olio e dalla capacità di produrlo preservando il gas di cappa, ovvero senza indurre formazione di coni di inversi gas (*gas coning*). Esiste infatti il rischio, soprattutto se le portate di olio sono elevate, di stimolare una deformazione locale dell'interfaccia gas-olio, richiamando il gas di cappa verso i pozzi aperti alla produzione in corrispondenza della zona a olio.

Durante la coltivazione del giacimento il rapporto gas/olio di produzione aumenta progressivamente sia per effetto dell'aumento della saturazione in gas libero, sia per effetto dell'espansione del gas di cappa che, nel tempo, tende a invadere la zona inizialmente occupata dall'olio. Il recupero finale di olio che si ottiene per effetto della spinta del gas di cappa è di circa il 25-30%.

Spinta da parte dell'acquifero

Gli accumuli di idrocarburi sono spesso delimitati, inferiormente o lateralmente, da acquiferi, ovvero da zone sature di acqua che appartengono alla stessa formazione porosa costituente la trappola entro cui si sono accumulati gli idrocarburi e che possono avere una estensione più o meno grande al di sotto del contatto di separazione idrocarburo-acqua. Un acquifero viene detto 'limitato' se, indipendentemente dal volume di acqua che racchiude, risulta delimitato da rocce impermeabili, così da costituire con la formazione mineralizzata un unico sistema idraulicamente chiuso. L'acquifero viene invece detto 'infinito' se la sua estensione è molto grande oppure se si trova a contatto o con formazioni porose affioranti in superficie, con possibilità di ricarica da parte di acque piovane o superficiali, o con il fondo marino. Gli acquiferi possono inoltre essere classificati come più o meno attivi a seconda del comportamento dinamico che mostrano in fase di coltivazione o, più precisamente, della portata di acqua con cui sono in grado di alimentare il giacimento. Tale comportamento dipende dalle dimensioni dell'acquifero stesso, dalla permeabilità delle formazioni porose che lo costituiscono e dal regime di produzione imposto al giacimento. La capacità dell'acquifero di rimpiazzare i volumi di olio e gas prodotti mediante l'ingresso di equivalenti volumi di acqua in giacimento è legata all'espansione del sistema roccia-acqua da cui è costituito. La reazione, e quindi l'attività, dell'acquifero stesso variano invece con il tempo, in quanto la variazione di pressione indotta dalla messa in produzione del giacimento non si trasmette istantaneamente a tutto l'acquifero, ma si propaga attraverso di esso con velocità finita.

Nel caso dei giacimenti a olio il meccanismo di produzione per spinta dell'acquifero (*water drive*) permette generalmente di ottenere recuperi più elevati rispetto a qualsiasi altro meccanismo di produzione primaria; il recupero finale dipende dalle caratteristiche dell'acquifero, dalla viscosità dell'olio e dall'efficienza dello spiazzamento dell'olio da parte dell'acqua. In particolare, all'aumentare del grado di eterogeneità della formazione si

riscontra un minore recupero di olio a causa dell'avanzamento non uniforme del fronte dell'acqua. Infatti l'acqua che si muove lungo vie di flusso preferenziali (laddove la permeabilità è maggiore) può raggiungere i pozzi produttori prima di (o senza) avere spiazzato porzioni anche estese di giacimento. Mediamente il fattore di recupero raggiungibile in presenza di acquifero attivo può oscillare tra il 30 e il 50%. Nelle situazioni più favorevoli, per giacimenti a olio medi o leggeri a contatto con acquiferi molto attivi, il mantenimento della pressione riduce la liberazione del gas disciolto. Ciò diminuisce sia l'aumento della viscosità dell'olio sia la saturazione in gas, a vantaggio di una maggior mobilità dell'olio stesso e quindi di una maggior efficienza dello spiazzamento. In tal caso il recupero può arrivare a superare il 50-60%. Quando l'acquifero parzialmente attivo, o è del tutto assente, si ricorre spesso all'iniezione di acqua dall'esterno, con l'obiettivo di riprodurre artificialmente l'azione naturale di spinta operata da un acquifero attivo.

È inevitabile che la presenza di un acquifero attivo, o parzialmente attivo, comporti una produzione di acqua precoce e non trascurabile, specialmente nel caso di oli molto densi e viscosi. Allo scopo di limitare la produzione di acqua è necessario allocare i pozzi nelle zone strutturalmente più alte del giacimento, ossia più distanti dal contatto acqua-olio originario, e mantenere un livello di produzione che sia, compatibilmente con le esigenze economiche, il più basso possibile. Quest'ultimo accorgimento offre un duplice vantaggio: dare all'acquifero il tempo sufficiente per reagire alla variazione di pressione indotta dalla produzione e ridurre i fenomeni locali di deformazione del contatto olio-acqua, a cui sono associati i rischi di richiamare precocemente l'acqua ai pozzi (*water coning*). La formazione di coni di acqua si può manifestare soprattutto in presenza di pressioni capillari elevate, a causa delle quali può esistere una estesa zona di frangia in cui sono mobili sia l'acqua che l'olio, con mobilità dell'acqua pari o superiore a quella dell'olio.

In presenza di un acquifero attivo, o anche nel caso di iniezione di acqua, il rapporto gas-olio di produzione tende a mantenersi costante durante la vita produttiva del giacimento in quanto la liberazione del gas disciolto nell'olio è impedita dal mantenimento naturale o artificiale della pressione a valori superiori o pari a quello di saturazione.

Nel caso di giacimenti a gas, la presenza di un acquifero molto attivo tende generalmente a penalizzare il recupero finale di idrocarburi, con valori che potrebbero non superare il 60-65% del volume di gas inizialmente in posto, rispetto al meccanismo di semplice espansione. Per effetto di un acquifero molto attivo può succedere infatti che la maggior parte dei pozzi venga invasa dall'acqua e cessi di produrre quando la pressione di giacimento è ancora particolarmente elevata. Inoltre, dietro al fronte d'acqua di spiazzamento rimane sempre una saturazione in gas residuo, che a volte può raggiungere valori del 30-40%; da ciò consegue che tanto più alta è la pressione di abbandono, tanto più gas sarà stato abbandonato in giacimento. Dal punto di vista del recupero finale, contrariamente al caso dell'olio, è quindi consigliabile operare affinché la produzione di gas avvenga velocemente, in modo da non dare tempo all'acquifero di reagire, favorendo l'espansione del gas stesso. Tuttavia si deve anche tenere conto che il sostenimento della pressione di giacimento da parte dell'acquifero consente di ottenere produttività migliori (portate erogate maggiori) e che quindi, talora, può essere opportuno ricorrere a una soluzione di compromesso, che ottimizzi la strategia produttiva in termini sia di recupero finale sia di produttività.

4.3.3 Bilancio materiale

La forma generale dell'equazione di bilancio materiale venne presentata per la prima volta da R.J. Schilthuis nel 1936. L'equazione è formulata come un bilancio di volumi, in cui la produzione cumulativamente osservata, espressa come un prelievo dal sottosuolo, è considerata pari all'espansione, dovuta all'abbassamento finito di pressione indotto dalla produzione stessa, dei fluidi che ancora si trovano in giacimento, inclusa l'acqua di un eventuale acquifero a contatto con la zona mineralizzata. In altri termini, l'equazione di bilancio materiale esprime il concetto che la somma algebrica delle variazioni di volume di olio, di gas e di acqua in giacimento deve essere pari a zero, tenuto anche conto che l'abbassamento finito della pressione indotto dalla produzione provoca una riduzione del volume poroso disponibile. Il bilancio materiale, scritto in termini volumetrici, può quindi essere espresso come:

Volume dei fluidi prodotti =

Espansione dell'olio e del gas disciolto +
Espansione del gas di cappa +
Espansione della roccia e dell'acqua connata +
Riduzione del volume poroso +
Volume di acqua che invade cumulativamente il giacimento

Poiché i volumi sono funzione della pressione e della temperatura, devono essere riferiti alle stesse condizioni, convenzionalmente alle condizioni standard (o *stock tank*). I volumi dei diversi fluidi alle condizioni di giacimento sono pertanto riportati alle condizioni di riferimento facendo ricorso ai rispettivi fattori di volume.

L'equazione generale di bilancio materiale per un giacimento a gas è:

$$G_p = G - \frac{GB_{gi} - (W_e - W_p B_w)}{B_g}$$

dove G è il volume di gas originariamente in posto (ovvero il GOIP, Gas Originally In Place); G_p è il volume di gas complessivamente prodotto fino a un certo istante in corrispondenza del quale la pressione media di giacimento ha raggiunto il valore P_s; B_{gi} è il fattore di volume del gas alla pressione iniziale di giacimento; B_g è il fattore di volume del gas alla pressione P_s; W_e è il volume di acqua, riferito alle condizioni di giacimento, che ha invaso il giacimento per effetto della produzione di gas G_p e del conseguente abbassamento della pressione dal valore iniziale al valore medio P_s; W_p è il volume di acqua complessivamente prodotto e B_w è il fattore di volume dell'acqua.

Nel caso dei giacimenti a olio l'equazione generale di bilancio materiale tiene conto, oltre che di un possibile acquifero che invade il giacimento per effetto della produzione, anche dell'eventuale presenza di una cappa di gas (il cui volume è definito in relazione al volume di olio in posto, valutato alle condizioni di giacimento). L'equazione riferita all'olio, ma scritta in termini di volumi di gas (in accordo con la consuetudine ormai consolidata nella letteratura specifica), è:

$$G_p = NR_{si} + m\frac{NB_{oi}}{B_{gi}} - \left[(N-N_p)R_s + \frac{NB_{oi}+mNB_{oi}-(N-N_p)B_o}{B_g} - \frac{W_e - W_pB_w}{B_g}\right]$$

dove N è il volume di olio originariamente in posto (ovvero l'OOIP, Oil Originally In Place); N_p è il volume di olio complessivamente prodotto fino a un certo istante in corrispondenza del quale la pressione media di giacimento ha raggiunto il valore P_s; B_{oi} è il fattore di volume dell'olio alla pressione iniziale di giacimento; B_o è il fattore di volume dell'olio alla pressione media P_s; R_{si} è il rapporto gas-olio di soluzione alla pressione iniziale di giacimento; R_s è il rapporto gas-olio di soluzione alla pressione media P_s; m rappresenta il rapporto tra il volume di gas libero, ovvero della cappa di gas, inizialmente presente in giacimento, GB_{gi}, e il volume di olio inizialmente presente in giacimento, NB_{oi}. Secondo la stessa notazione già utilizzata in precedenza, W_e è il volume di acqua, riferito alle condizioni di giacimento, che ha invaso il giacimento per effetto della produzione di olio N_p e del conseguente abbassamento della pressione dal valore iniziale al valore medio P_s; W_p è il volume di acqua complessivamente prodotto e B_w è il fattore di volume dell'acqua.

La natura zerodimensionale dell'equazione, nella quale cioè non si fa riferimento alle dimensioni spaziali del giacimento né alle variazioni delle sue caratteristiche petrofisiche o termodinamiche, discende dal considerare il giacimento come una regione descritta da parametri medi complessivi, ossia da volumi totali di olio, di gas e di acqua e dai valori della pressione media e delle saturazioni medie a ogni istante, il che equivale ad assumere che il giacimento si trovi in condizioni di equilibrio. Una delle difficoltà maggiori nell'applicazione dell'equazione di bilancio materiale risiede proprio nella determinazione attendibile della pressione media di giacimento, alla quale dovrebbero essere valutati i parametri che da essa dipendono. Nel caso dei giacimenti a gas, a meno che la permeabilità della formazione sia particolarmente bassa, la pressione media stimata dall'interpretazione di una prova di produzione condotta su un singolo pozzo può essere considerata effettivamente rappresentativa del giacimento, in quanto l'elevata mobilità del gas assicura in genere che la perdita di energia del sistema sia piuttosto uniforme. Nel caso dei giacimenti a olio, invece, è possibile che la produzione induca abbassamenti di pressione anche sensibilmente diversi all'interno della formazione e che pertanto la pressione media stimata dall'interpretazione di una prova di produzione condotta su un singolo pozzo non sia affatto rappresentativa dell'intero giacimento, ma solo di una certa zona.

Le equazioni di bilancio materiale sono state a lungo considerate come uno degli strumenti fondamentali per comprendere e prevedere il comportamento dei giacimenti di idrocarburi. Attualmente le tecniche classiche basate sul bilancio materiale sono state in gran parte soppiantate dalle simulazioni numeriche, che offrono la possibilità di descrivere quantitativamente come evolve nello spazio e nel tempo il flusso di più fasi fluide, anche in giacimenti eterogenei e con geometria complessa. Tuttavia il ricorso all'equazione di bilancio materiale può ancora essere molto utile per stimare il volume di idrocarburi inizialmente in posto e, quindi, confermare i risultati ottenuti attraverso calcoli volumetrici, basati sulle informazioni di natura geofisica (log) e geologica. Inoltre è possibile riconoscere il meccanismo produttivo del giacimento e, in particolare, evidenziare se il giacimento stesso sia di tipo volumetrico o se sia presente un acquifero, attivo o parzialmente attivo, che fornisce energia rallentando il declino della pressione indotto dalla produzione. Uno dei metodi più diffusi di applicazione del bilancio materiale è quello proposto da D. Havlena e A.S. Odeh, basato sulla constatazione che, nel caso di un giacimento di tipo volumetrico, a ogni istante la somma dei volumi dei fluidi prodotti è pari al volume di idrocarburi inizialmente in posto moltiplicato per la somma dei termini che esprimono l'espansione dei fluidi in giacimento e la contrazione del volume poroso. Pertanto la produzione osservata deve essere una funzione lineare dell'espansione dei fluidi di giacimento, valutata sulla base dei parametri PVT (pressione, volume, temperatura) alla pressione media di giacimento raggiunta per effetto di quella produzione. La deviazione dei dati reali da un andamento di tipo lineare indica la presenza di un acquifero attivo o parzialmente attivo o anche, nel caso di un giacimento a olio, di gas di cappa. Nel caso dei giacimenti a gas l'equazione di bilancio materiale può essere riscritta come:

$$\frac{G_p B_g + W_p B_w}{(B_g - B_{gi})} = G + \frac{W_e}{(B_g - B_{gi})}$$

Se il primo membro dell'equazione, che racchiude tutti i termini relativi alla produzione, si mantiene sempre costante, allora l'ingresso di acqua in giacimento è nullo ($W_e = 0$) e il valore del primo membro, in qualsiasi istante della vita produttiva del giacimento, è pari al volume di gas inizialmente in posto G. Se il primo membro dell'equazione tende ad aumentare in modo non lineare, ciò significa che il termine W_e presente al secondo membro dell'equazione tende ad aumentare, ovvero esiste un acquifero attivo che invade progressivamente il giacimento (**fig. 8**).

In modo del tutto analogo, è possibile individuare l'eventuale presenza di un acquifero anche nel caso di giacimenti a olio sottosaturo. L'equazione di bilancio materiale diventa in tal caso:

$$\frac{N_p B_o + W_p B_w}{B_{oi} c_{o,e} (P_i - P_s)} = N + \frac{W_e}{B_{oi} c_{o,e} (P_i - P_s)}$$

dove P_i è la pressione iniziale del giacimento, P_s la pressione media raggiunta per effetto della produzione complessiva di olio N_p e $c_{o,e}$ la compressibilità dell'olio equivalente, pari a:

$$c_{o,e} = \frac{c_o (1 - S_{wi}) + c_w S_{wi} + c_f}{(1 - S_{wi})}$$

in cui c_o, c_w e c_f sono rispettivamente la compressibilità dell'olio, dell'acqua e della roccia e S_{wi} è la saturazione in acqua irriducibile.

Nel caso di giacimenti di tipo volumetrico, in cui la produzione avviene grazie al meccanismo definito di semplice espansione, i termini relativi ai volumi di acqua sono nulli e pertanto le equazioni di bilancio materiale si semplificano ulteriormente; l'unica incognita è rappresentata dal volume di gas oppure di olio inizialmente presente in giacimento.

Nel caso di giacimenti a gas di tipo volumetrico, l'equazione diventa:

$$G_p = \frac{G(B_g - B_{gi})}{B_g}$$

Tenendo conto dell'espressione che definisce il fattore di volume del gas e sostituendo, si ottiene l'equazione:

$$\frac{P}{z} = \frac{P_i}{z_i} - \alpha G_p$$

dove z è il fattore di compressibilità del gas. I valori di P/z, rappresentati in funzione del gas prodotto G_p, tendono ad allinearsi lungo una retta di pendenza costante $-\alpha$.E strapolando tale retta fino a intercettare l'asse delle ascisse ($P = 0$) si ottiene il valore del gas inizialmente in posto G (**fig. 9**).

Nel caso di giacimenti di olio sottosaturo di tipo volumetrico l'equazione si riduce a:

$$N_p B_o = N B_{oi} c_{o,e} (P_i - P_s)$$

In tal caso i termini che rappresentano la produzione $N_p B_o$, riportati in funzione del prodotto $B_{oi} c_{o,e} (P_i - P_s)$, tendono ad allinearsi lungo una retta che passa per l'origine di pendenza pari a N (**fig. 10**).

4.3.4 Processi di spiazzamento

Nei processi di spiazzamento il fluido inizialmente presente nei pori della roccia serbatoio viene rimosso da un secondo fluido, con esso non miscibile, che ne prende il posto. Un processo di spiazzamento può avvenire naturalmente, quando per esempio l'acqua connata (presente sin dalla formazione della roccia) o il gas di cappa tendono a invadere la zona mineralizzata a olio a seguito del declino della pressione dovuto alla produzione, oppure tramite l'iniezione, dalla superficie, di acqua (come avviene nella maggioranza dei casi) o di gas. Poiché nei giacimenti a olio la spinta dell'acquifero rappresenta il meccanismo di produzione che consente di conseguire il più alto fattore di recupero, in assenza di un acquifero naturale che sostenga la pressione di giacimento, si ricorre preferenzialmente all'iniezione di acqua, sia allo scopo di mantenere la pressione di giacimento a valori di poco superiori o pari alla pressione di saturazione, sia allo scopo di spingere ('spiazzare') l'olio verso i pozzi produttori. Anche la reiniezione del gas può essere utile per sostenere la pressione di giacimento, nel caso in cui il gas associato all'olio prodotto non possa essere commercializzato e non possa neppure essere bruciato in fiaccola, a seguito di normative di carattere ambientale e di risparmio energetico. Tuttavia, poiché lo spiazzamento dell'olio da parte di un gas con esso non miscibile risulta poco efficace, in genere l'iniezione di gas può essere periodicamente alternata all'iniezione di acqua, in modo da rendere più elevato il fattore di recupero finale. Durante un processo di spiazzamento immiscibile, infatti, esiste sempre una frazione di idrocarburi che resta

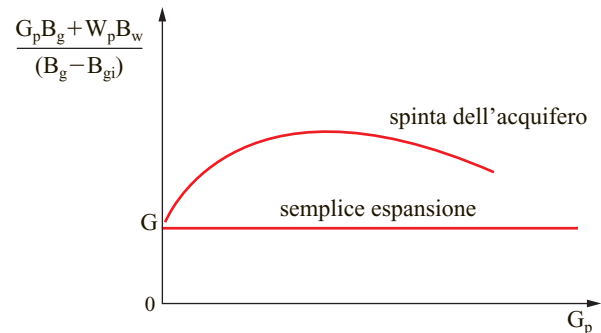



fig. 8. Riconoscimento del meccanismo produttivo per un giacimento a gas.

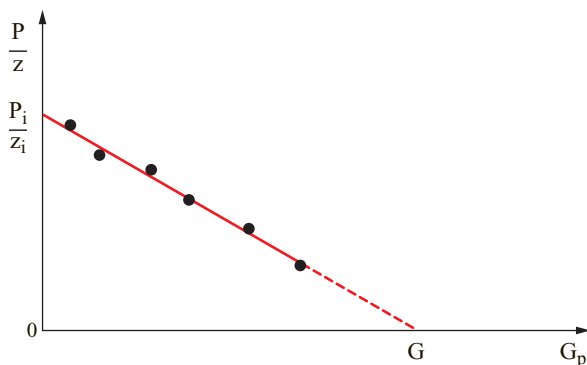



fig. 9. Determinazione del gas originariamente in posto per un giacimento di tipo volumetrico.

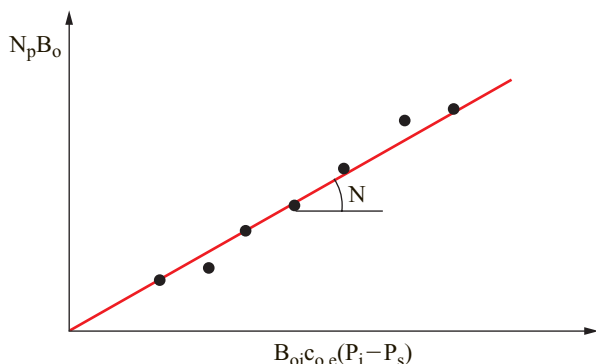



fig. 10. Determinazione dell'olio originariamente in posto per un giacimento di tipo volumetrico.

intrappolata nei pori della roccia serbatoio e che, come tale, non può essere prodotta. La quantità di fluidi residui dipende dalla struttura dei pori del mezzo poroso, dalle interazioni esistenti tra il fluido e la roccia e dalle interazioni tra fluido spiazzato e fluido spiazzante.

Nei processi di spiazzamento dell'olio mediante iniezione di gas in fase miscibile, invece, l'olio e il gas iniettato formano un'unica fase fluida, a sua volta spiazzata dall'iniezione di ulteriore gas o di acqua. Poiché la saturazione in olio residuale tende in questo caso ad annullarsi, in quanto non esistono tensioni di interfaccia tra olio e gas, lo spiazzamento è in genere molto efficace e comporta elevati valori di recupero finale.

La quantità di olio che può essere recuperata grazie a un processo di spiazzamento dipende sia dall'efficienza dello spiazzamento a livello microscopico, ossia dalla quantità di olio che può essere rimossa dai pori della roccia che inizialmente lo contiene, sia dall'efficienza dello spiazzamento a livello macroscopico, ossia dal volume di giacimento che il fluido spiazzante riesce a invadere. Il fattore di recupero dell'olio, che indica la percentuale di olio prodotto rispetto a quello originariamente presente in giacimento, è definito come il prodotto tra l'efficienza di spiazzamento microscopico e l'efficienza di spiazzamento macroscopico. L'efficienza di spiazzamento microscopico dipende dalla capacità del fluido spiazzante di spingere l'olio fuori dai pori di dimensioni microscopiche e viene calcolata come percentuale di olio recuperata da un volume qualsiasi di roccia serbatoio rispetto al volume totale originariamente presente. L'efficienza di spiazzamento macroscopico dipende invece dalla capacità del fluido spiazzante di invadere ampie zone del giacimento nonostante le eterogeneità esistenti e viene calcolata come percentuale di volume poroso invaso dal fluido spiazzante rispetto al volume poroso totale del giacimento (vedi oltre).

Spiazzamento immiscibile

Nei processi di spiazzamento immiscibile il fluido spiazzante (per esempio l'acqua) e il fluido spiazzato (l'olio) mantengono inalterata la propria composizione e conservano un'interfaccia di separazione per tutta la durata del processo, costituendo due fasi fluide del tutto distinte tra loro. Un processo di spiazzamento immiscibile può avvenire per via naturale in presenza di un acquifero attivo o può essere realizzato iniettando come fluido spiazzante l'acqua, come avviene nella maggioranza dei casi, oppure un gas secco.

Efficienza di spiazzamento microscopico

L'efficienza di spiazzamento microscopico (MDE, Microscopic Displacement Efficiency) riflette il valore della saturazione in olio residuale, ovvero dell'olio rimasto in formazione dopo il passaggio del fluido spiazzante (**fig. 11**). La saturazione in olio rappresenta la frazione del volume poroso della roccia occupata dall'olio e dipende dalla forma e dalle dimensioni dei pori, dalle proprietà dell'olio e dall'interazione tra roccia e fluidi legata alle tensioni interfacciali e alla bagnabilità (tendenza di un fluido ad aderire alla superficie della roccia, v. cap. 4.1). Quando due fluidi immiscibili sono posti in contatto con una superficie solida, uno di essi è solitamente attratto dalla parete in modo più forte dell'altro; la fase che aderisce maggiormente alla superficie è chiamata fase 'bagnante'. Se la roccia serbatoio è bagnabile dall'acqua (o 'bagnabile all'acqua'), si viene a formare una sottile pellicola di acqua che aderisce alle pareti della roccia, mentre l'olio rimane confinato all'interno dei pori. In una roccia 'bagnabile all'olio' avviene l'esatto contrario. Generalmente la bagnabilità della roccia è 'mista' rispetto ai fluidi presenti e dipende dalla composizione fisica e chimica della roccia stessa e dalla composizione dei fluidi. La bagnabilità rappresenta una proprietà fondamentale, in quanto influisce sulle saturazioni dei fluidi e sulle permeabilità relative. La permeabilità relativa a un fluido è definita come il rapporto tra la permeabilità effettiva a tale fluido e quella assoluta della formazione. La permeabilità assoluta è una proprietà intrinseca della roccia serbatoio e ne definisce la capacità di

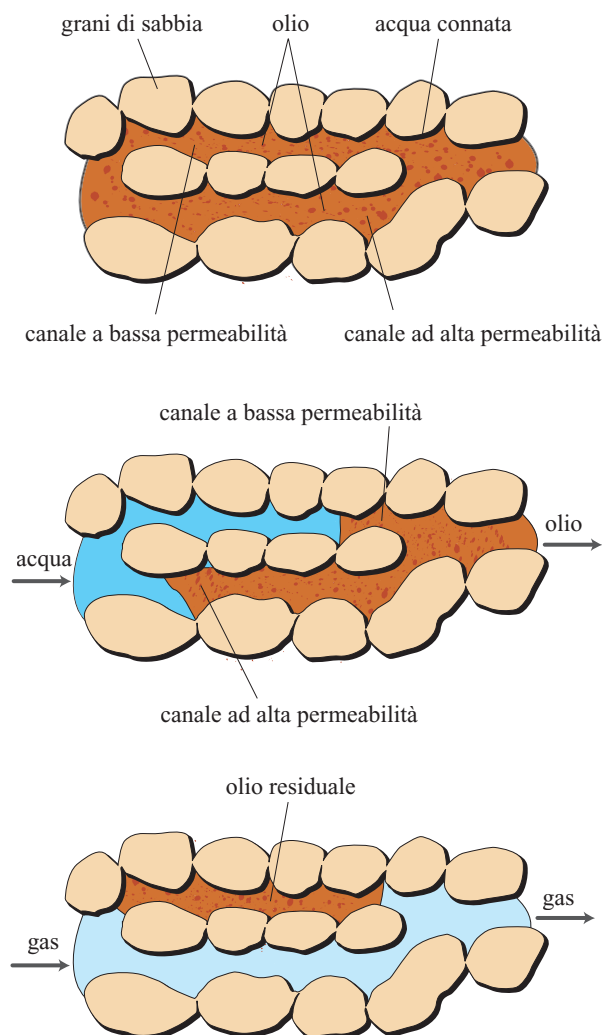



fig. 11. Spiazzamento degli idrocarburi alla scala dei pori della roccia serbatoio.

lasciarsi attraversare da un fluido quando la saturazione in quel fluido è unitaria, mentre per permeabilità effettiva si intende la capacità di un fluido di muoversi attraverso un mezzo poroso in presenza di altri fluidi (acqua, gas, olio).

La permeabilità relativa è quindi una proprietà che dipende dalle frazioni o saturazioni dei diversi fluidi presenti all'interno del mezzo poroso e che, per definizione, può variare tra zero e l'unità. Tanto maggiore è la percentuale di fluido presente nel mezzo poroso, tanto più elevata sarà la permeabilità relativa a esso. D'altro canto, per ogni fluido esiste un valore di saturazione, detto saturazione critica, al di sotto del quale quel fluido, pur essendo ancora presente all'interno del mezzo poroso, non è più mobile, ossia la permeabilità relativa a tale fluido si annulla. Durante un processo di spiazzamento la permeabilità relativa all'olio diminuisce progressivamente all'aumentare dell'acqua iniettata o entrata in giacimento per espansione dell'acquifero, in quanto l'acqua occupa via via una frazione del volume poroso sempre maggiore, provocando una corrispondente riduzione del volume di olio. Quando la permeabilità relativa all'olio si annulla, l'olio ha raggiunto le condizioni di saturazione critica, indicata anche come saturazione in olio residuo o residuale.

Il flusso e la distribuzione dei fluidi all'interno del mezzo poroso sono altresì influenzati dalle tensioni interfacciali, ossia dalle forze che si sviluppano sulla superficie di separazione fra due fasi non miscibili. Gli effetti delle forze all'interfaccia tra i fluidi a contatto sono valutati mediante la misurazione della pressione capillare (v. cap. 4.1), pari alla differenza tra la pressione nella fase non-bagnante e la pressione nella fase bagnante. Le pressioni capillari, insieme alle forze di gravità, determinano la distribuzione verticale dei fluidi in giacimento. I parametri che maggiormente influiscono sulle pressioni capillari, e quindi anche sull'efficienza di spiazzamento microscopico, sono la saturazione in fluidi della roccia e la geometria dei pori. La determinazione sperimentale effettuata in una roccia della variazione della permeabilità relativa a un fluido rispetto alla saturazione nel fluido stesso, della bagnabilità della roccia e delle pressioni capillari risulta fondamentale per la corretta progettazione di un processo di spiazzamento e per una previsione attendibile delle future portate di produzione.

Per valutare e definire l'efficienza di spiazzamento microscopico, l'approccio teorico si basa sull'equazione di Buckley-Leverett, anche conosciuta come *equazione di flusso frazionario*, che consente di descrivere i fenomeni di spiazzamento tra fluidi immiscibili quando sono verificate le seguenti ipotesi: *a*) sistema monodimensionale; *b*) flusso bifasico ed equicorrente, ossia i due fluidi immiscibili viaggiano nella stessa direzione e alla stessa velocità; *c*) fluidi incompressibili; *d*) mezzo poroso omogeneo, isotropo e incompressibile; *e*) condizioni di flusso stazionarie, in cui, cioè, la pressione non varia nel tempo; *f*) acqua connata non mobile, ossia presente alla sua saturazione critica o irriducibile.

Nel caso comune di spiazzamento per iniezione di acqua, l'equazione di Buckley-Leverett permette di calcolare, in qualsiasi punto della formazione, la frazione di acqua (f_w) che defluisce nel mezzo poroso rispetto alla portata totale (q_{tot}), quest'ultima intesa come la somma della portata di acqua (q_w) e di quella di olio (q_o):

$$f_w = \frac{q_w}{q_{tot}} = \frac{q_w}{q_w + q_o}$$

Se le portate di acqua e di olio sono entrambe ricavate per mezzo della legge di Darcy generalizzata e la loro espressione viene sostituita nella definizione della frazione di acqua, l'equazione di Buckley-Leverett assume la seguente forma:

$$f_w = \frac{1 + \dfrac{k_o A}{q_{tot} \mu_o} \left[\dfrac{\partial p_c}{\partial L} + g(\varrho_w - \varrho_o) \operatorname{sen}\alpha \right]}{1 + \dfrac{k_{ro}}{\mu_o} \dfrac{\mu_w}{k_{rw}}}$$

dove A indica la sezione di deflusso e L la lunghezza del mezzo poroso; k_o rappresenta la permeabilità effettiva all'olio; k_{ro} e k_{rw} sono la permeabilità relativa rispettivamente all'olio e all'acqua; μ_o e μ_w sono la viscosità rispettivamente dell'olio e dell'acqua; ϱ_o e ϱ_w sono la densità rispettivamente dell'olio e dell'acqua; P_c rappresenta la pressione capillare; α è l'angolo di ingresso (o di iniezione) dell'acqua in giacimento rispetto a un piano orizzontale; g l'accelerazione di gravità.

Poiché la frazione locale di acqua (f_w), per definizione compresa tra zero e uno, di fatto variabile tra S_{wc} (saturazione in acqua connata) e $1-S_{or}$ (saturazione massima in acqua corrispondente alla saturazione residuale in olio), dipende dalle permeabilità relative e dalla pressione capillare, a parità di caratteristiche dei fluidi e del mezzo poroso, essa è funzione della saturazione in acqua del mezzo (S_w) in cui avviene lo spiazzamento (**fig. 12**). Nell'equazione di Buckley-Leverett si riconoscono tre termini, ciascuno dei quali rende conto di una delle tre forze agenti sui fluidi: le forze viscose, quelle gravitazionali e quelle capillari. Le forze viscose sono quelle che hanno maggiore influenza sulla frazione di acqua che defluisce attraverso la formazione e dipendono dalla mobilità dell'acqua e da quella dell'olio (la mobilità di un fluido è definita come il rapporto tra la permeabilità effettiva a quel fluido e la sua viscosità). Dall'analisi del termine viscoso si evince chiaramente che all'aumentare della viscosità dell'olio l'efficienza dello spiazzamento diminuisce e che per incrementare il recupero di olio tali forze dovrebbero essere quanto più piccole possibile, occorrerebbe, cioè, ridurre il rapporto tra la viscosità dell'olio e quella dell'acqua, oppure aumentare il rapporto tra la permeabilità relativa all'olio e quella all'acqua. Tuttavia, questi tipi di interventi sono generalmente difficili da realizzare per ragioni di carattere principalmente economico. Le forze gravitazionali dipendono da numerosi parametri, ma in particolare dalla differenza di densità tra fluido spiazzante e fluido spiazzato e dalla direzione del flusso del fluido spiazzante nel giacimento. Da tali forze si deduce che, nel caso in cui il fluido spiazzante sia acqua, per ottenere un elevato recupero di olio lo spiazzamento deve avvenire dal basso verso l'alto, poiché la densità dell'acqua è maggiore di quella dell'olio. Qualora, invece, il fluido spiazzante sia gas, lo spiazzamento dovrebbe avvenire dall'alto verso il basso, poiché la densità del gas è minore di quella dell'olio. Infine, le forze capillari dipendono anch'esse da più parametri e in particolare dalla loro variazione lungo la direzione del flusso; tali forze, inoltre, come pure quelle gravitazionali, variano in funzione della permeabilità assoluta e della velocità apparente del fronte di spiazzamento, pari al rapporto tra la portata totale e la sezione del mezzo poroso perpendicolare alla direzione del flusso. Poiché la frazione di acqua risulta direttamente proporzionale alla permeabilità assoluta e inversamente proporzionale alla velocità apparente del fronte, se lo spiazzamento avviene lentamente si riscontra un recupero di idrocarburi maggiore.

Grazie all'equazione di Buckley-Leverett che consente di conoscere quale percentuale della portata totale è costituita da acqua, è stato sviluppato il metodo di Welge che permette di valutare come evolve il fronte di spiazzamento all'interno della formazione e di stimare la saturazione media in acqua del mezzo poroso. Tale metodo consente quindi di determinare l'efficienza di spiazzamento microscopico nel tempo in cui ha luogo l'attraversamento, definita come il tempo impiegato dal fronte di spiazzamento dell'acqua a percorrere la distanza che separa il punto di iniezione dal punto di produzione. A causa della diversa mobilità del fluido spiazzante e del fluido spiazzato, infatti, il fronte di acqua non si muove in modo compatto nel mezzo poroso, secondo un flusso ideale a pistone, ma si riscontra una zona di transizione della saturazione in acqua che risulta influenzata dalla portata d'iniezione e quindi dalla velocità con cui il fronte stesso si muove. Se alle spalle del fronte di spiazzamento la saturazione in acqua è bassa, quando il fronte raggiunge il pozzo produttore una gran quantità di olio si trova ancora alle spalle del fronte stesso: in tal caso, il recupero è inevitabilmente basso ed è necessario continuare l'iniezione di acqua. Se, invece, alle spalle del fronte di spiazzamento la saturazione in acqua è alta, quando il fronte raggiunge il pozzo produttore buona parte dell'olio è stato spiazzato e l'efficienza di spiazzamento risulta buona. Nell'ipotesi di fluidi incompressibili (ovvero di volume di fluido spiazzante pari al volume di fluido spiazzato), conoscendo la saturazione

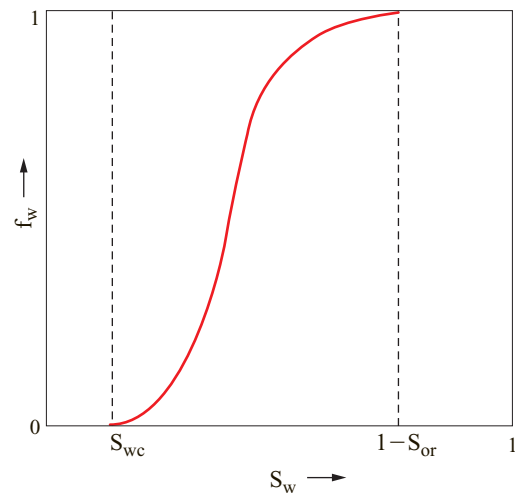



fig. 12. Andamento della frazione di acqua (f_w) durante un processo di spiazzamento di olio in funzione della saturazione in acqua (S_w).

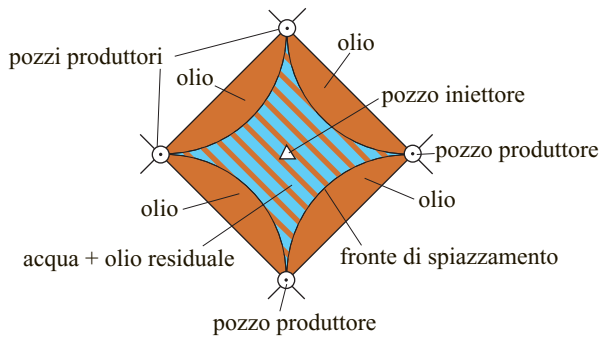



fig. 13. Vista in pianta del processo di spiazzamento dell'olio da parte dell'acqua in caso di iniezione.

media in acqua del mezzo poroso al tempo in cui ha luogo l'attraversamento ($\bar{S}_{BT}$) e la saturazione in acqua irriducibile (S_{wi}) è possibile calcolare il volume di olio prodotto sino a quel momento e, quindi, l'efficienza di spiazzamento al tempo di attraversamento ($\eta_{MDE,BT}$) espressa come:

$$\eta_{MDE,BT} = \frac{\bar{S}_{BT} - S_{wi}}{1 - S_{wi}}$$

Il valore massimo dell'efficienza di spiazzamento viene raggiunto quando tutto l'olio mobile presente all'interno del mezzo poroso è stato prodotto, ed esso è pari a:

$$\eta_{MDE} = \frac{1 - S_{or} - S_{wi}}{1 - S_{wi}}$$

dove S_{or} rappresenta la saturazione in olio residuale.

Efficienza di spiazzamento macroscopico

Per ottenere un buon fattore di recupero è necessario che il fluido spiazzante, sia esso di origine naturale o indotto attraverso iniezione, oltre a mobilizzare in modo efficiente gli idrocarburi alla scala dei pori, riesca anche a entrare in contatto con il maggior volume possibile di giacimento. L'efficienza di spiazzamento macroscopico, a sua volta, è data dal prodotto di due termini: l'efficienza di spiazzamento areale e l'efficienza verticale di invasione.

Efficienza di spiazzamento areale. L'efficienza di spiazzamento areale (SE, Sweep Efficiency) viene definita come il rapporto tra l'area di giacimento con la quale il fluido spiazzante entra in contatto e l'area totale dello stesso giacimento (**fig. 13**). Essa dipende da fattori quali il rapporto di mobilità dei fluidi, l'eventuale presenza di zone eterogenee nella formazione e, nel caso di iniezione, la disposizione e la distanza reciproca dei pozzi iniettori e dei pozzi produttori e il volume di fluido spiazzante iniettato.

Il rapporto M tra la mobilità λ del fluido spiazzante e quella del fluido spiazzato influisce in modo determinante sia sull'efficienza areale sia su quella verticale. In particolare, poiché la mobilità λ è definita come il rapporto tra la permeabilità effettiva a un determinato fluido e la viscosità di quello stesso fluido alle condizioni di giacimento, nel caso di spiazzamento dell'olio da parte dell'acqua il rapporto di mobilità M è dato da:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_w(S_{or})}{\mu_w} \frac{\mu_o}{k_o(S_{wi})}$$

dove $k_w(S_{or})$ è la permeabilità effettiva all'acqua in presenza di olio residuo, $k_o(S_{wi})$ è la permeabilità effettiva all'olio in presenza di acqua irriducibile e μ_o e μ_w sono rispettivamente la viscosità dell'olio e dell'acqua alle condizioni di giacimento. Nel caso di spiazzamento immiscibile dell'olio da parte del gas, alla mobilità del fluido spiazzante corrisponde la mobilità del gas.

Il rapporto di mobilità è detto favorevole o sfavorevole allo spiazzamento a seconda che il suo valore sia

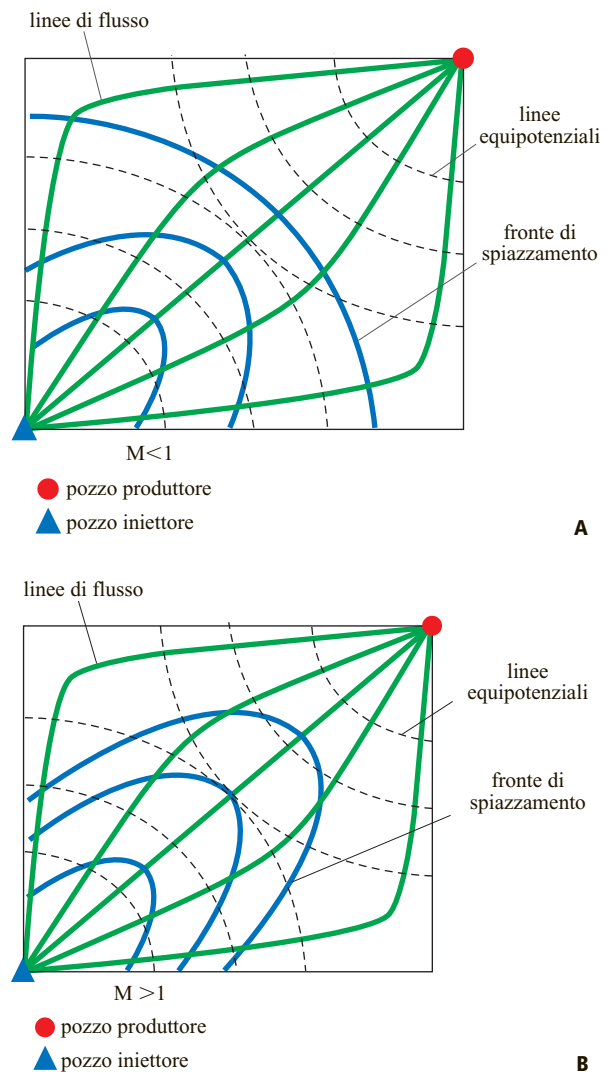



fig. 14. Evoluzione del fronte areale di spiazzamento dell'acqua iniettata per rapporti di mobilità inferiori all'unità (A) e per rapporti di mobilità superiori all'unità (B).

minore o maggiore dell'unità. Quando il rapporto di mobilità è minore di uno, ossia quando l'olio tende a fluire più facilmente rispetto al fluido spiazzante, il fronte di spiazzamento è stabile e ciò riduce i rischi di avere deformazioni del fronte stesso, con conseguenti avanzamenti irregolari e precoci in direzione dei pozzi produttori (**fig. 14 A**). Un rapporto di mobilità elevato implica, invece, che il fronte di spiazzamento aumenti di velocità e che, quindi, tenda a deformarsi progressivamente via via che il fronte stesso avanza all'interno del mezzo poroso (**fig. 14 B**). Inoltre, i fenomeni di instabilità sono esaltati dal fatto che il fronte diventa più sensibile alle eterogeneità del mezzo poroso. Le eterogeneità del giacimento a livello macroscopico influiscono in maniera notevole sull'area di giacimento che il fluido spiazzante riesce ad attraversare e, quindi, sul successo dello spiazzamento; infatti, poiché soltanto le zone a più alta permeabilità sono attraversate dall'acqua, la porzione di giacimento interessata dal fluido spiazzante risulta più piccola. In particolare il flusso dei fluidi viene alterato dalla presenza di discontinuità o di sistemi di fratture, tanto che il recupero di idrocarburi può risultare di molto inferiore a quello ottenibile in caso di formazioni omogenee. Nel caso di iniezione, anche la disposizione dei pozzi iniettori e dei pozzi produttori influenza il recupero di idrocarburi: una distribuzione uniforme dei pozzi su tutta l'estensione del giacimento può permettere che il fluido spiazzante raggiunga un'area maggiore in modo più regolare, ottimizzando il recupero di olio. A questo scopo sono stati messi a punto diversi schemi di pozzi iniettori e produttori; tali schemi vengono scelti sulla base di svariati fattori, tra i quali rivestono grande importanza le caratteristiche petrofisiche del mezzo poroso e il rapporto di mobilità. In alcuni casi, prima di procedere con un processo di spiazzamento, è consigliabile l'esecuzione di un progetto pilota su una porzione ridotta del giacimento. I progetti pilota permettono infatti di valutare in tempi brevi e con investimenti ridotti quale potrà essere la risposta generale di determinate strategie di coltivazione e quindi sia di ottimizzare lo schema di sviluppo successivo, sia di effettuare valutazioni economiche più attendibili del progetto.

Efficienza verticale di invasione. L'efficienza verticale di invasione (CF, Conformance Factor) è un parametro che esprime il grado di spiazzamento dell'olio da parte del fluido spiazzante lungo una sezione verticale del giacimento a un certo istante della vita produttiva. Tuttavia, essa acquista significato solo se il giacimento si estende lungo una direzione preferenziale, se è possibile assumere che la roccia serbatoio sia costituita dalla sovrapposizione di più strati orizzontalmente omogenei e se il fluido spiazzante si muove lungo la direzione principale secondo la quale si sviluppa il giacimento. Le rocce che contengono idrocarburi sono generalmente di origine sedimentaria e quindi stratificate; di conseguenza, mentre è possibile ipotizzare che gli strati che le costituiscano siano caratterizzati da una certa omogeneità in direzione orizzontale, lo stesso non si può fare in direzione verticale. Le caratteristiche petrofisiche (in particolare la permeabilità), e quindi la velocità di flusso dei fluidi lungo gli strati, possono dunque variare anche sensibilmente lungo la verticale. L'efficienza verticale di invasione, a un certo tempo della coltivazione, viene così valutata come il rapporto tra la sezione di giacimento attraversata dal fluido spiazzante e la sezione totale. L'efficienza verticale dipende principalmente, come detto, dall'eterogeneità tra i vari strati della roccia serbatoio, ma anche dal rapporto di mobilità dei fluidi. Le eterogeneità che possono maggiormente influire dal punto di vista dello spiazzamento sono le variazioni di permeabilità (k). Il fluido spiazzante, infatti, tende a fluire in quantità maggiori e a muoversi più velocemente negli strati ad alta permeabilità e quindi può raggiungere precocemente i pozzi produttori, penalizzando da quel momento in poi la portata complessiva di olio (**fig. 15**). Per quanto riguarda il rapporto di mobilità valgono in generale le stesse considerazioni fatte sull'efficienza di spiazzamento areale. Nel caso di giacimenti multistrato, nei quali i livelli mineralizzati presentano caratteristiche petrofisiche diverse e sono tra loro totalmente o parzialmente separati, un rapporto di mobilità minore dell'unità rappresenta una condizione senz'altro favorevole. Infatti, la velocità con cui il fronte d'acqua fluisce lungo ciascun livello tende a diminuire via via che il fronte stesso avanza verso il pozzo produttore; ne consegue che i diversi fronti, relativi ai diversi strati, tendono a uniformarsi nel tempo e a costituire un fronte unico che giunge compatto e quasi contemporaneamente al pozzo

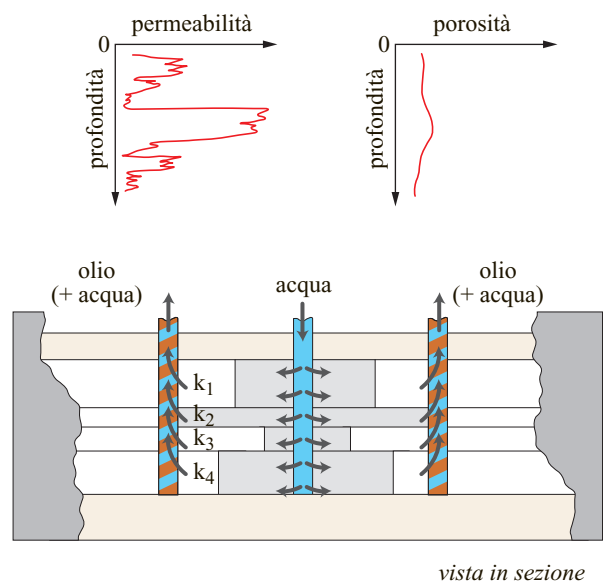



fig. 15. Effetto delle eterogeneità sull'efficienza dello spiazzamento verticale.

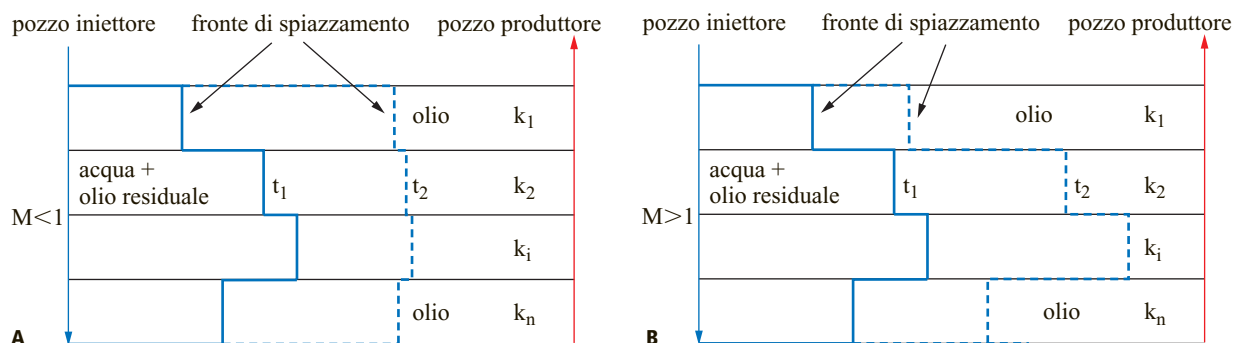



fig. 16. Evoluzione nel tempo t_1 e t_2 del fronte verticale di spiazzamento dell'acqua iniettata per rapporti di mobilità inferiori all'unità (A) e per rapporti di mobilità superiori all'unità (B).

produttore (**fig. 16 A**). Quando il rapporto di mobilità è maggiore di uno si ha instabilità del fronte e negli strati più permeabili, dove il flusso è favorito, la velocità di avanzamento tende ad aumentare ulteriormente, con gravi conseguenze sull'efficienza di spiazzamento e sul recupero (**fig. 16 B**).

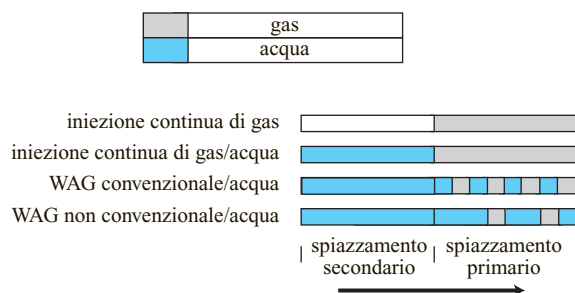
Sull'efficienza verticale gioca un ruolo importante l'azione della forza di gravità. Nel caso di spiazzamento di olio tramite iniezione di acqua dal basso o di gas dall'alto, avendo i fluidi densità differenti, esiste una spinta di galleggiamento che tende a compensare gli effetti negativi delle eterogeneità della roccia, favorendo la formazione di un fronte più compatto. Gli effetti gravitazionali sono tanto più elevati quanto maggiori sono lo spessore del giacimento e l'inclinazione degli strati lungo la direzione del flusso. È pertanto consigliabile che la differenza di quota a cui sono disposti i pozzi iniettori e i pozzi produttori risulti più grande possibile. A tal proposito può risultare molto utile l'impiego dei pozzi orizzontali.

Spiazzamento per iniezione di gas

Nei processi di spiazzamento generalmente si ricorre all'utilizzo di gas come fluido spiazzante quando si vuole eliminare o ridurre la liberazione di gas in formazione o la combustione di gas associato in atmosfera. Gli effetti dell'iniezione di gas sul recupero finale di olio sono due, uno favorevole e uno sfavorevole. Il primo è dovuto alla forte differenza di densità tra gas e olio, la quale esalta gli effetti positivi legati all'azione della forza di gravità; il secondo è dovuto all'elevata mobilità del gas rispetto all'olio, la quale esalta gli effetti negativi dovuti alla presenza di eterogeneità del mezzo poroso. In alcuni casi per far fronte a questo secondo aspetto si ricorre a una tecnica di iniezione alternata di gas e acqua detta WAG (Water-Alternating-Gas), in cui il gas e l'acqua possono essere iniettati contemporaneamente o in cicli alternati. La compresenza delle tre fasi fluide (gas, acqua e olio) modifica le permeabilità relative, riducendo la mobilità sia del gas sia dell'acqua. In caso di iniezione alternata, la presenza di un tampone di acqua, che segue immediatamente un cuscino di gas, riduce notevolmente la permeabilità effettiva al gas, diminuendone quindi la mobilità.

Metodi di iniezione

La modalità di iniezione più appropriata viene scelta sulla base delle caratteristiche geometriche e petrofisiche del giacimento e delle caratteristiche dell'olio. Generalmente, i metodi di iniezione del gas possono essere classificati in quattro categorie: *a*) iniezione continua di gas; *b*) iniezione continua di gas con successivo spiazzamento ad acqua; *c*) iniezione alternata di gas e acqua di tipo convenzionale; *d*) iniezione alternata di gas e acqua di tipo non convenzionale (**fig. 17**). Nel caso di iniezione continua viene iniettato in giacimento un volume predeterminato di gas senza che nessun altro fluido sia iniettato alle sue spalle; questa tecnica è adatta in giacimenti in cui gli effetti di gravità rivestono una certa importanza o in giacimenti in cui non è possibile procedere con l'iniezione di acqua a produzione primaria terminata. Nel caso di iniezione continua di gas con successivo spiazzamento ad acqua, al volume di gas iniettato, che spiazza il banco di olio, si fa seguire un volume di acqua; questo metodo è impiegato di preferenza in giacimenti a bassa permeabi-

fig. 17. Possibili metodi di iniezione del gas (con o senza iniezione di acqua).
La freccia indica la direzione dello spiazzamento.

lità. Nell'iniezione alternata di gas e acqua di tipo convenzionale il gas è iniettato in cicli, in cui all'iniezione di volumi predeterminati di gas viene alternata l'iniezione di uguali volumi di acqua; questo metodo risulta molto efficace in giacimenti eterogenei stratificati in quanto tale metodo riduce di molto la mobilità del gas, soprattutto negli strati ad alta permeabilità. Nel caso di iniezione alternata di gas e acqua di tipo non convenzionale, con o senza tampone di acqua finale, il gas viene iniettato in cicli in cui i volumi di gas sono alternati con volumi di acqua via via crescenti; l'obiettivo di questo metodo di iniezione è quello di minimizzare l'utilizzo del fluido spiazzante, aggiustando continuamente il rapporto acqua/gas.

Spiazzamento miscibile

Lo spiazzamento dell'olio da parte del gas in fase miscibile è qui solo accennato, in quanto l'argomento verrà ampiamente sviluppato nel vol. 3, a proposito dei processi di recupero assistito (*enhanced oil recovery*).

Nei processi di spiazzamento miscibile il fluido spiazzante è, o diventa, miscibile con l'olio alle condizioni di pressione e temperatura di giacimento. Questo tipo di spiazzamento è caratterizzato da una progressiva alterazione della composizione sia del fluido spiazzante sia del fluido spiazzato, fino a quando i due fluidi a contatto formano un'unica fase. Nei processi miscibili il fluido spiazzante è anche detto solvente; esso si discioglie nell'olio, riducendone la viscosità e aumentandone il volume, e ne garantisce una maggiore mobilità verso i pozzi produttori. Tra i fluidi in grado di diventare miscibili con l'olio e di facilitarne il flusso verso i pozzi produttori, quelli più comunemente utilizzati sono alcune miscele di idrocarburi gassosi, il biossido di carbonio e l'azoto.

La miscibilità riveste un ruolo fondamentale per il successo del recupero, in quanto permette la mobilizzazione di quell'olio che comunemente rimane intrappolato nei pori come frazione residua. Le condizioni di miscibilità tra il fluido spiazzante e il fluido spiazzato fanno sì che le tensioni all'interfaccia tra i due fluidi si annullino e che si origini un'unica fase che può fluire liberamente verso i pozzi, al contrario di quanto avviene in condizioni di immiscibilità ove le due fasi, spiazzante e spiazzata, tendono a ostacolarsi a vicenda.

Bibliografia generale

Ahmed T. (2000) *Reservoir engineering handbook*, Houston (TX), Gulf.

Batycky R.P. *et al.* (1981) *Miscible and immiscible displacements studies in carbonate reservoir cores*, «Journal of Canadian Petroleum Technology», 104.

Buckley J.M., Leverett M.C. (1942) *Mechanism of fluid displacement in sands*, «American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Transactions», 146, 107-116.

Cârcoană A. (1992) *Applied enhanced oil recovery*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Chierici G.L. (1991) *Principi di ingegneria dei giacimenti petroliferi*, Agip, 2v.

Craft B.C., Hawkins M.F. (1959) *Applied petroleum reservoir engineering*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Cronquist C. (1978) *Carbon dioxide dynamic miscibility with light reservoir oils*, in: *Enhanced oil and gas recovery and improved drilling methods. Proceedings of the annual Department of Energy symposium*, Tulsa (OK), 29-31 August, v. 1b, C5.

Dai K.K., Orr F.M. Jr. (1987) *Prediction of CO_2 flood performance. Interaction of phase behavior with microscopic pore structure heterogeneity*, «Society of Petroleum Engineers. Reservoir Engineers», 2, 531-542.

Dake L.P. (2001) *The practice of reservoir engineering*, Amsterdam-London, Elsevier.

Dykstra H., Parsons R.L. (1950) *The prediction of oil recovery by water flood. Secondary recovery of oil in the United States*, Washington (D.C.), API, 160-174.

Green D.W., Willhite G.P. (1998) *Enhanced oil recovery*, Richardson (TX), Henry L. Doherty Memorial Fund of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers - SPE.

Johns R.T., Orr F.M. Jr. (1996) *Miscible gas displacements of multicomponent oils*, «Society of Petroleum Engineers - American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Journal», 1, 39-50.

Latil M. (1980) *Enhanced oil recovery*, Paris, Technip.

Martin J.W. (1951) *Additional oil production through flooding with carbonated water*, «Producers Monthly», 18.

Mitchell J.K. (1993) *Fundamentals of soil behavior*, New York, John Wiley.

Moritis G. (1998) *EOR production up slightly. Oil*, «Oil & Gas Journal», 96, 49-56.

Poston S.W., Berg R.R. (1997) *Overpressured gas reservoirs*, Richardson (TX), SPE.

Salathiel R.A. (1973) *Oil recovery by surface film drainage in mixed-wettability rocks*, «Journal of Petroleum Technology», October, 1216-1224.

Schilthuis R.J. (1936) *Active oil and reservoir energy*, «American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Transactions», 18, 25-30.

Stalkup F.I. (1983) *Miscible displacement*, New York, Henry L. Doherty Memorial Fund of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers - SPE.

Stalkup F.I., Crane S.D. (1991) *Reservoir description detail required to predict solvent and water saturation at an observation well*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 6-9 October, SPE 22897.

Terzaghi K. von (1943) *Theoretical soil mechanics*, New York, John Wiley.

Willhite G.P. (2001) *Waterflooding*, Richardson (TX), SPE.

Francesca Verga

Dipartimento di Ingegneria del Territorio, dell'Ambiente e delle Geotecnologie

Politecnico di Torino

Torino, Italia

4.4

Prove di produzione

4.4.1 Introduzione

Una prova di produzione consiste in un insieme di operazioni svolte sul campo che mirano a descrivere un sistema non noto, costituito dal giacimento di idrocarburi e dal pozzo attraverso cui viene messo in produzione, tramite l'analisi e l'interpretazione della risposta fornita dal sistema (in termini di variazioni di pressione e temperatura) a seguito dell'applicazione di una sollecitazione nota (produzione di fluido con una data portata). L'importanza delle prove di produzione risiede nel presupposto che la produzione di idrocarburi è strettamente correlata alla variazione della pressione di giacimento indotta, rispetto al valore in condizioni imperturbate, nel volume di giacimento sollecitato durante la produzione. Questa fenomenologia dipende dallo spessore e dalle caratteristiche petrofisiche (in particolare, dalla permeabilità) della roccia serbatoio e dalle proprietà (in particolare, dalla viscosità) dei fluidi in essa contenuti. Pertanto una prova di produzione consente di valutare non solo la capacità erogativa del pozzo messo in produzione, ma anche la produttività della porzione di giacimento che il pozzo ha intercettato, ossia la capacità di quella roccia serbatoio di produrre i fluidi in essa contenuti.

Durante una prova di produzione il giacimento viene sottoposto a uno o più periodi di produzione a portata costante, tramite un pozzo, generalmente detto attivo, attraverso il quale i fluidi che saturano la roccia serbatoio vengono erogati a giorno. Il flusso viene regolato mediante appositi orifizi calibrati, detti *dusi*, che possono essere posizionati al fondo o più frequentemente, per una più facile accessibilità, in superficie. Contemporaneamente appositi strumenti di misura, posizionati a fondo pozzo, registrano la variazione di pressione indotta nel giacimento dalla produzione. I sensori di pressione vengono generalmente posti appena al di sopra della formazione geologica mineralizzata intercettata dal pozzo. L'analisi quantitativa dei dati di portata e di pressione registrati in sito consente di stimare, per mezzo di consolidati metodi interpretativi, le proprietà di flusso e, in certe condizioni, l'estensione del giacimento. Proprio in quanto è possibile individuare la geometria e i diversi regimi di flusso che si instaurano in giacimento dalle misure delle variazioni di pressione opportunamente associate ai valori delle portate erogate, l'interpretazione di una prova di produzione è spesso intesa come l'analisi dell'andamento della variazione di pressione nella formazione. Tuttavia, poiché possono esistere diverse combinazioni delle caratteristiche del giacimento che, a fronte di una determinata storia produttiva, forniscono la stessa riposta in termini di pressione, l'analisi dei dati di pressione può consentire diverse interpretazioni, nessuna delle quali di per sé conclusiva dal momento che il sistema è studiato nel suo insieme per via indiretta. Inoltre, il livello di dettaglio a cui si può arrivare nella descrizione del giacimento è limitato, in quanto il processo di trasmissione della variazione di pressione attraverso la formazione mineralizzata è intrinsecamente diffusivo e, pertanto, governato da condizioni medie piuttosto che da eterogeneità locali. Ne consegue che le operazioni che richiedono maggior cura ed esperienza sono quasi sempre quelle preliminari o complementari all'esame dei valori di pressione, ossia la raccolta, la validazione e l'integrazione di tutte le altre informazioni disponibili. In particolare, le informazioni generali sul giacimento fornite da geologi e geofisici sono fondamentali per validare i risultati dell'interpretazione della prova. Infatti le formazioni geologiche mineralizzate a olio e/o a gas sono generalmente complesse, possono essere costituite da diversi tipi di roccia e possono contenere variazioni di facies, faglie, fratture, barriere di flusso e contatti tra fluidi. Tutte queste caratteristiche influenzano in maniera diretta il comportamento dinamico del giacimento e, quindi, l'andamento della variazione della pressione. Pertanto,

molto spesso, l'interpretazione dei dati registrati durante una prova porta a trarre conclusioni corrette dal punto di vista teorico, ma che in pratica non hanno riscontro con la realtà fisica del giacimento; altre volte, invece, l'analisi può condurre a ipotizzare per lo stesso giacimento situazioni diverse, tutte verosimili e tutte compatibili con la risposta di pressione registrata al pozzo. Per chiarire eventuali dubbi d'interpretazione o anche solo per confermare le conclusioni dedotte dall'analisi della prova, il confronto dei risultati con le informazioni geologiche e geofisiche della formazione produttiva risulta determinante. Solo in questo modo è possibile pervenire a una descrizione univoca e attendibile del sistema oggetto di studio, basata sulla coerenza dei risultati dell'interpretazione della prova di produzione con gli altri dati acquisiti per via indipendente.

In generale gli obiettivi di una prova di produzione possono essere ricondotti alla descrizione e alla valutazione delle potenzialità produttive del giacimento, anche se la durata dei periodi di produzione e di monitoraggio delle pressioni, che è comunque assai breve rispetto all'intera vita produttiva del giacimento, può variare a seconda dei casi e può essere condizionata da vincoli dettati da considerazioni di carattere tecnico o economico. Infatti, per stimare la potenziale produzione di idrocarburi e, quindi, per valutare se la coltivazione di un dato giacimento possa essere conveniente dal punto di vista economico, è fondamentale conoscere le caratteristiche della formazione mineralizzata, vicino e lontano dal pozzo, le proprietà dei fluidi che essa contiene e le dimensioni del giacimento. Si devono pertanto determinare: *a*) la natura dei fluidi contenuti nel giacimento, le proprietà dei quali vengono misurate in laboratorio su campioni raccolti durante la prova; *b*) la pressione statica iniziale o media del giacimento; *c*) la conduttività o capacità di flusso del giacimento kh, data dal prodotto della permeabilità k dello strato mineralizzato per il suo spessore h; *d*) la produttività del pozzo, espressa in termini di indice di produttività per i pozzi che drenano giacimenti a olio e di equazione di flusso per i pozzi che drenano giacimenti a gas; *e*) l'eventuale riduzione della produttività dovuta al danneggiamento della formazione mineralizzata intorno al pozzo (*skin effect*); *f*) la presenza di eterogeneità locali; *g*) i bordi o limiti del giacimento.

La pressione iniziale del giacimento, misurata in condizioni imperturbate, fornisce un'indicazione della potenziale energia del sistema; l'evoluzione della pressione media dopo che il giacimento è stato messo in produzione testimonia la progressiva perdita di energia del sistema. Il monitoraggio del declino della pressione media è quindi fondamentale per confermare le previsioni sul comportamento futuro del giacimento e sul volume degli idrocarburi che possono essere recuperati.

Il declino della pressione misurato al pozzo durante una prova di produzione, pur riferendosi a valori locali, è indicativo delle caratteristiche della formazione anche lontano dal pozzo e consente, con un'opportuna interpretazione, di individuare la conduttività del volume di giacimento interessato dalla prova. La conduttività della formazione è una proprietà strettamente connessa alle potenzialità produttive del giacimento e rappresenta pertanto un parametro indispensabile per progettare il numero, la spaziatura, la tipologia e le caratteristiche dei pozzi attraverso i quali il giacimento dovrà essere messo in produzione per garantire un recupero degli idrocarburi presenti economicamente adeguato ai costi di sviluppo. È altresì necessario valutare le condizioni della formazione vicino al pozzo, in modo da stabilire se la produttività è determinata dal comportamento del giacimento su larga scala o se, invece, risente di un'eventuale alterazione delle proprietà della roccia (in particolare, della permeabilità) provocata dalle operazioni di perforazione e di completamento del pozzo. Molto spesso, infatti, la formazione mineralizzata che si trova nell'immediato intorno del pozzo viene invasa dal fango di perforazione (la miscela di liquidi che è fatta circolare in pozzo durante la perforazione) con conseguente peggioramento della permeabilità rispetto a quella della formazione imperturbata a causa della parziale occlusione dei pori della roccia. L'ordine di grandezza di tale peggioramento di permeabilità nell'intorno del pozzo è definito da un apposito parametro, chiamato *fattore di danneggiamento meccanico* o *fattore di skin*. Poiché l'abbassamento di pressione indotto dalla produzione di una determinata portata fluida è inversamente proporzionale alla permeabilità della roccia, un'alterazione anche locale della permeabilità provoca una caduta di pressione aggiuntiva rispetto al declino previsto in caso di formazione non danneggiata. Per evitare che gli effetti del danneggiamento della permeabilità compromettano la produzione di idrocarburi, possono essere eseguiti sul pozzo appositi interventi, detti di *stimolazione* (v. cap. 6.2), che mirano a ripristinare, se non a migliorare, la permeabilità originaria della formazione. Questi interventi consistono nella fratturazione della roccia, grazie alla quale si generano vie di flusso a elevata permeabilità, o nell'acidificazione, ossia nella dissoluzione di parte della matrice rocciosa mediante l'iniezione di soluzioni corrosive. Il fattore di skin può anche comprendere gli effetti causati dalle perdite di carico in seguito al danneggiamento geometrico, dovuto alla parziale penetrazione del pozzo nel livello produttivo o alla parziale apertura alla produzione del pozzo lungo la formazione mineralizzata. Questo tipo di danneggiamento non è sempre riconoscibile e quindi distinguibile dal danneggiamento meccanico. Le condizioni e le prestazioni di un pozzo vengono generalmente tenute sotto controllo durante tutta la vita del giacimento e, in caso di necessità, gli interventi migliorativi di stimolazione e/o quelli relativi alla

perforazione della colonna di rivestimento del pozzo (spari) devono essere ripetuti.

Il riconoscimento dei limiti del giacimento, invece, consente di determinare la quantità di idrocarburi presenti e quindi di stimare l'ammontare delle riserve estraibili. Per mezzo di una prova di produzione è inoltre possibile dedurre se i confini del giacimento siano costituiti da limiti impermeabili (quali le faglie) o se la formazione mineralizzata sia delimitata da un acquifero che, se molto esteso, potrebbe fornire energia al giacimento rallentando il declino della pressione indotto dalla produzione.

In definitiva, poiché la definizione ottimale delle strategie di coltivazione di un giacimento è necessariamente condizionata sia da considerazioni tecniche sulla natura e sulla tipologia dell'accumulo di idrocarburi, sia dalle prospettive economiche offerte dalla quantità di riserve recuperabili e dal tempo necessario per estrarle, la progettazione, l'esecuzione e l'interpretazione di una prova di produzione rivestono un'importanza strategica tra le attività di esplorazione e di produzione petrolifera.

4.4.2 Procedure e tipologie delle prove

Modalità di esecuzione di una prova

Strumentazione e dati di prova

La registrazione dei dati durante lo svolgimento di una prova di produzione avviene sia nella parte più profonda del pozzo prossima alla formazione produttiva, detta *fondo pozzo*, sia in superficie, alla testa del pozzo.

I dati di pressione e temperatura vengono registrati in funzione del tempo a fondo pozzo per mezzo di strumenti di misura digitali posizionati all'estremità della batteria di produzione, costituita da una serie di tubini (impiegati nel completamento temporaneo di prova o nel completamento definitivo) calati in pozzo. In passato si utilizzavano registratori meccanici, ormai abbandonati per le loro minori prestazioni rispetto alle attuali sonde equipaggiate con l'elettronica necessaria alla conversione dei dati in segnali elettrici digitali (nel seguito per brevità indicate come *sonde elettroniche*), meno robuste ma caratterizzate da una frequenza di acquisizione, da una qualità e precisione nei dati misurati di gran lunga superiori. Compatibilmente con i vincoli operativi relativi alla batteria di prova, gli strumenti di misura sono posizionati quanto più possibile vicino alla formazione produttiva per evitare errori nell'estrapolare i valori dal punto di misura dello strumento al punto medio dell'intervallo produttivo, dal momento che non sempre è possibile conoscere anticipatamente con precisione la natura dei fluidi a fondo pozzo e quindi il loro gradiente di pressione. Le sonde elettroniche sono in grado di fornire contemporaneamente il valore della pressione e della temperatura di fondo con un passo di campionamento variabile fino a un minimo di due secondi fra una registrazione e la successiva. Ferma restando la continuità della misura, è opportuno scegliere un passo di campionamento adeguato alla durata della prova; è comunque possibile ricorrere a un passo variabile, più fitto quando le portate subiscono delle variazioni, per una migliore e più veloce gestione dei dati.

Esistono diverse tipologie di acquisizione dei dati, le quali comportano differenti procedure di registrazione. Se gli strumenti sono dotati di batterie per l'alimentazione elettrica e di memorie per la registrazione dei dati rilevati, essi vengono chiamati *memory gauges* e, una volta calati in pozzo, non hanno nessuna connessione con la strumentazione di superficie. Questi strumenti vengono preventivamente programmati per la registrazione dei dati e sono recuperati solo a prova ultimata. Per evitare inconvenienti dovuti al malfunzionamento dello strumento e per incrementare l'affidabilità dei dati registrati, solitamente si calano in pozzo più strumenti contemporaneamente (in genere vengono calati in coppia o tandem, ma si può arrivare anche a quattro o più se la prova riguarda un pozzo esplorativo e quindi è di particolare importanza strategica). Se invece lo strumento è collegato alla testa del pozzo tramite un cavo di alimentazione e di trasmissione dei dati, il tipo di registrazione è chiamato *surface read-out*. In tal caso gli strumenti sono in connessione con le apparecchiature di superficie per tutta la durata della prova e consentono l'acquisizione dei dati in tempo reale. Rispetto alla tipologia di strumentazione non collegata alla superficie, ciò comporta il notevole vantaggio della ottimizzazione dei tempi programmati: infatti, potendo procedere all'interpretazione dei dati via via che questi vengono acquisiti, durante lo svolgimento della prova la sequenza delle operazioni inizialmente prevista può essere modificata e adattata alla risposta del giacimento, decidendo per esempio di prolungare o di abbreviare uno o più periodi di erogazione o di chiusura del pozzo rispetto ai piani iniziali, in modo da ottimizzare l'acquisizione delle informazioni previste dagli obbiettivi della prova. Tale procedura di misurazione in tempo reale presenta però lo svantaggio di essere decisamente più costosa. Per questo motivo è stata messa a punto un'ulteriore tipologia di registrazione, utilizzabile in presenza di un completamento temporaneo del pozzo e particolarmente indicata per prove di lunga durata, in cui, pur essendo lo strumento dotato di batterie di alimentazione che lo rendono autonomo e di un sistema di memorizzazione dei dati, è prevista la possibilità di realizzare una connessione via cavo per la trasmissione in superficie dei dati registrati fino a quel momento senza rimuovere lo strumento (*data latch system*); in tal modo è ancora possibile tenere sotto

controllo la risposta del giacimento durante lo svolgimento della prova ed eventualmente modificare la programmazione iniziale, ma con costi contenuti.

Nella selezione dello strumento di misura è molto importante tenere in considerazione le sue proprietà specifiche, in particolare la stabilità, la risoluzione e la precisione. La stabilità, proprietà connessa con il fenomeno di deriva strumentale, definisce lo scostamento nel tempo del valore di pressione misurato rispetto al valore reale. La deriva strumentale, in genere, tende ad aumentare nel tempo, ma non è funzione del valore di pressione misurato. La risoluzione di uno strumento rappresenta l'ampiezza della più piccola variazione di pressione ancora rilevabile; al di sotto di tale valore di soglia lo strumento non è in grado di apprezzare variazioni di pressione e registra valori costanti. Il monitoraggio del reale comportamento della pressione di giacimento avviene infatti a gradini, l'ampiezza dei quali dipende dalle caratteristiche strumentali. Un misuratore ad alta risoluzione può dimostrarsi una scelta efficace per prove eseguite in formazioni a permeabilità estremamente elevata, dove le variazioni di pressione possono essere molto piccole. La precisione esprime, infine, per una data pressione in termini di errore percentuale, il rapporto fra la misura eseguita e il valore effettivo.

Gli strumenti digitali, che utilizzano circuiti elettronici integrati, sono adatti a misurare valori di pressione anche molto elevati (fino a circa 140 MPa), ma possono operare a temperature massime di 185-190 °C. Poiché le proprietà specifiche dello strumento ne determinano il costo, bisogna valutare accuratamente alcuni fattori, come la durata della prova e l'importanza strategica della stessa, per decidere quale strumento sia più opportuno utilizzare.

Le informazioni registrate a testa pozzo nel corso di una prova costituiscono i dati di superficie e comprendono le misure, tutte in funzione del tempo, della pressione, delle portate di erogazione e della temperatura dei diversi fluidi.

La misura della pressione a testa pozzo è fornita da un manometro o più comunemente da un taratore a pesi, che idraulicamente bilancia la pressione del pozzo. La sua precisione è dell'ordine dello 0,1% sul valore misurato. Solo raramente vengono impiegati strumenti digitali. I dati di pressione di testa pozzo non vengono utilizzati direttamente nell'analisi di una prova, ma forniscono un importante elemento di confronto con i dati di pressione registrati dalle sonde elettroniche a fondo pozzo. La misurazione delle portate dei fluidi prodotti in superficie o iniettati nella formazione viene effettuata tramite separatori di prova di tipo trifasico, in grado di fornire le portate di gas, olio, condensati e acqua prodotti (o iniettati) alle condizioni standard (Standard Conditions, SC), ossia alla pressione di 1 atmosfera (0,1013 MPa) e alla temperatura di 15,5 °C (288,6 K). Per ogni fase fluida vengono definite le specifiche proprietà fisiche. Il rilevamento dei parametri dinamici di testa pozzo avviene con il medesimo passo di campionamento delle portate dei fluidi erogati: ciò significa che, in qualsiasi momento della prova, esiste sempre una corrispondenza diretta fra il valore della portata e la relativa pressione dinamica. Le misure di temperatura rilevate al fondo in condizioni dinamiche non hanno una valenza specifica nell'interpretazione, anche se sono utili per individuare gli intervalli eroganti della formazione produttiva. Per la misurazione della temperatura del fluido erogato in superficie ci si serve di normali termometri posti sulla linea di misura, a bagno nell'effluente. Le temperature dinamiche di testa pozzo presentano un basso grado di attendibilità in quanto influenzate dalla temperatura esterna, ma rivestono una notevole importanza per l'eventuale dimensionamento e progettazione degli impianti di superficie.

I dati relativi al pozzo si riferiscono ai parametri geometrici che intervengono nell'interpretazione della prova. Per quanto riguarda il raggio del pozzo, esso si assume coincidente con il raggio dello scalpello di perforazione che ha attraversato la formazione produttiva sia nel caso di pozzi tubati, sia in foro scoperto. Nella definizione della geometria del pozzo è necessario specificare se il pozzo è verticale, inclinato oppure orizzontale. In questi ultimi, in particolare, si deve conoscere lo sviluppo del tratto orizzontale all'interno della formazione produttiva. Nel caso di pozzi tubati si utilizza la lunghezza del tratto di pozzo orizzontale aperto alla produzione; nel caso di pozzi non tubati, invece, si impiega l'intero tratto orizzontale perforato attraverso la formazione produttiva. Generalmente nei pozzi verticali l'intervallo erogante è considerato pari all'intero spessore dello strato mineralizzato. Questa situazione, tuttavia, non è verificata sia nel caso in cui il pozzo è stato perforato in maniera tale da non attraversare interamente lo strato produttivo, sia quando la colonna di rivestimento del pozzo non è stata aperta alla produzione lungo tutto lo spessore dello strato, sia infine in presenza di strati lenticolari o sottili non permeabili. Nei pozzi verticali la misura attendibile dell'effettiva lunghezza della formazione produttiva è possibile mediante un'apposita apparecchiatura detta *Production Logging Tool* (PLT), che permette di misurare la velocità, la densità e la temperatura del fluido. In particolare, registrando la velocità del fluido in pozzo mediante uno strumento (*flowmeter*) che misura le rotazioni che il fluido, a pozzo chiuso o in erogazione, imprime a un'elica libera di ruotare (*spinner*), è possibile individuare quali intervalli contribuiscono effettivamente alla produzione e con quale portata e ottenere così una misura indiretta dell'effettivo intervallo produttivo (**fig. 1**). La misura della densità, ottenuta tramite un gradiomanometro, consente invece la determinazione della natura dei fluidi erogati. Nel caso dei pozzi

orizzontali, tuttavia, l'esecuzione di misure tramite PLT fornisce spesso risultati non attendibili a causa dei fenomeni di segregazione gravitazionale dei fluidi che si verificano lungo il foro. In caso di flusso multifase, tali fenomeni comportano una stratificazione e una diversa velocità di flusso dei fluidi lungo il tratto orizzontale del pozzo e, spesso, il ristagno del fluido più pesante, favorito dalla traiettoria non perfettamente orizzontale del pozzo stesso. In queste condizioni, l'elica del flow/meter si trova a ruotare in due o più correnti fluide aventi velocità diverse e, quindi, non è più in grado di fornire una misura significativa. Peraltro esistono problemi anche per quanto concerne la misura della densità in quanto i gradiomanometri, che misurano il gradiente di pressione dei fluidi mediante un misuratore differenziale di pressione, non sono utilizzabili nel caso dei pozzi orizzontali e l'impiego di strumentazione che utilizza una sorgente radioattiva è piuttosto rischioso poiché, in base alla normativa vigente, qualora si verificasse la perdita dello strumento in pozzo e lo strumento non fosse recuperabile, il pozzo dovrebbe essere chiuso minerariamente. La lunghezza del pozzo orizzontale effettivamente aperta alla produzione risulta, pertanto, più che un dato, un ulteriore parametro da valutare mediante l'interpretazione delle prove di produzione. I pozzi deviati vengono caratterizzati anche mediante l'angolo di deviazione media in corrispondenza della formazione produttiva. Deve essere inoltre definita la profondità media della formazione e degli strumenti di misura. Infine, nel caso di prove di interferenza areale, in cui sono coinvolti due o più pozzi, deve essere specificata la distanza fra il pozzo produttore (o pozzo attivo) e quello o quelli di osservazione (o pozzi spia).

Le proprietà dei fluidi di giacimento includono i parametri PVT (pressione, volume, temperatura) che descrivono il comportamento termodinamico dei fluidi. In particolare, è fondamentale conoscere il valore della viscosità, della compressibilità e del fattore di volume, inteso come il rapporto fra il volume di fluido misurato alle condizioni di giacimento al momento della prova e il corrispondente volume di fluido misurato alle condizioni standard. La valutazione dei parametri PVT viene sempre condotta a partire dalla pressione iniziale di fondo pozzo, ossia dalla pressione statica del giacimento al momento della prova, e dalla temperatura di giacimento. Quest'ultima è considerata costante dal momento che, salvo poche eccezioni, i giacimenti possono essere ritenuti sistemi isotermi. Il valore statico della pressione nonché tutti gli altri valori di pressione e temperatura registrati nel corso della prova si intendono riferiti alla profondità a cui è posizionato lo strumento di misura. Tutti i corrispondenti parametri PVT devono essere invece riferiti alla pressione valutata alla profondità verticale media dell'intervallo produttivo (profondità di riferimento o datum).

Le caratteristiche petrofisiche di giacimento comprendono: *a*) la porosità della formazione produttiva, vale a dire il volume poroso della roccia capace di trattenere o, meglio, immagazzinare i fluidi di giacimento; *b*) la saturazione in fluidi (olio, gas e acqua), ossia la frazione – o la percentuale – del volume poroso occupato da un particolare fluido; *c*) lo spessore netto della formazione produttiva (*net pay*); *d*) la compressibilità totale del sistema, data dalla combinazione della compressibilità dell'olio, dell'acqua e della formazione rocciosa. Nella definizione dei parametri petrofisici sopradetti è importante sottolineare che essi, sebbene valutati in corrispondenza del pozzo, vengono intesi come valori medi del volume investigato e che pertanto è implicita l'ipotesi semplificativa di formazione omogenea. Solo con l'approccio interpretativo tipico dei modelli numerici è possibile discretizzare il volume di giacimento in elementi più piccoli, attribuendo a ciascun elemento valori diversi delle caratteristiche petrofisiche per descrivere l'eterogeneità della roccia serbatoio.

Un passaggio fondamentale, prima di procedere all'interpretazione di una qualsiasi prova, consiste nell'eseguire un controllo di qualità sui dati di campo. Questa operazione è al tempo stesso complessa e importante: complessa, in quanto le anomalie presenti sono talvolta mascherate e non sempre individuabili; importante, poiché l'impiego di valori non rappresentativi porta a conclusioni non aderenti alla realtà fisica dei fenomeni di giacimento. È fondamentale che il controllo e la validazione di tutti i dati registrati avvengano al momento della loro acquisizione sul campo. Ciò consente di poter intervenire rapidamente sulle operazioni in corso in modo da rimediare a eventuali errori di taratura nelle attrezzature di superficie e negli strumenti di misura. È necessario verificare la coerenza dei dati registrati dagli strumenti sia in termini di pressione sia di temperatura, e controllare la pressione di fondo pozzo rispetto alla corrispondente pressione a testa pozzo, presa come riferimento. Inoltre, se l'acquisizione dei dati avviene in tempo

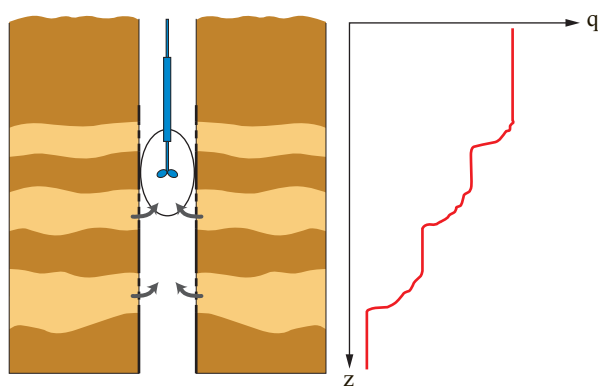



fig. 1. Registrazione PLT.

reale, la validazione risulta estremamente utile per decidere quando sono state raccolte informazioni sufficienti per porre termine alla prova.

Sequenza di una prova

Le prove sono eseguite su tipi diversi di pozzi, classificati in base alla loro funzione o al loro stadio di vita. A seconda del tipo di pozzo su cui la prova viene eseguita, gli obiettivi perseguiti sono differenti. Nel caso di un pozzo esplorativo, tipicamente realizzato in un potenziale giacimento di nuova scoperta, una prova di produzione ha lo scopo principale di accertare la presenza di idrocarburi e la loro producibilità; nel caso di un pozzo di verifica (*appraisal well*) di un giacimento già individuato, le prove mirano fondamentalmente a confermare la presenza degli idrocarburi, a definire le caratteristiche della formazione produttiva e a delineare i limiti del giacimento stesso; nel caso di un pozzo di sviluppo, le prove hanno soprattutto lo scopo di determinare i parametri erogativi; nel caso, infine, di un pozzo di sviluppo già da tempo in produzione, le prove vengono eseguite periodicamente sia per monitorare l'evoluzione della pressione media del giacimento, sia per valutare la necessità di interventi operativi mirati al ripristino delle capacità erogative del pozzo, qualora compromesse.

Nel caso di un pozzo esplorativo e, in genere, nel caso dei pozzi di verifica, il giacimento si trova in condizioni imperturbate e la pressione, uniforme in tutta la formazione, coincide con la pressione iniziale. Nel caso invece di un giacimento già in fase di coltivazione, dove più pozzi stanno producendo contemporaneamente, la pressione media o statica della formazione, che rappresenta quella che il sistema raggiungerebbe in condizioni di equilibrio se tutti i pozzi venissero chiusi alla produzione per un periodo di tempo sufficientemente lungo, non viene misurata direttamente, ma è determinata per mezzo dell'interpretazione dei dati di prova. Attraverso l'interpretazione è inoltre possibile definire la pressione statica media del volume di giacimento drenato da ciascun pozzo.

Ogni prova eseguita su un pozzo nuovo, o che sia stato sottoposto a interventi di stimolazione, deve essere preceduta da una fase cosiddetta 'di spurgo', un'operazione che serve a migliorare le condizioni della formazione nelle vicinanze del foro e che, se non perfettamente eseguita, potrebbe compromettere irrimediabilmente i risultati della prova. In questa fase il pozzo deve essere messo in produzione con portate elevate, allo scopo di rimuovere i liquidi estranei al giacimento eventualmente assorbiti dalla formazione o rimasti all'interno del foro a creare quella che viene definita una *colonna di fluidi*, o *battente*. La presenza di questi liquidi, infatti, altera il numero delle fasi presenti e può inficiare i dati della prova. Poiché in genere i liquidi presenti in pozzo sono più pesanti dei fluidi di giacimento, essi tendono a essere portati in superficie per trascinamento durante la produzione, modificando la densità del fluido prodotto e quindi provocando oscillazioni anche forti dei valori di pressione misurati. Questi ultimi risultano così non interpretabili in quanto non sono indicativi del comportamento dinamico del giacimento, ma di fenomeni che avvengono all'interno del pozzo e che non possono essere riprodotti. Lo spurgo consiste quindi nell'erogazione del fluido utilizzato per il completamento del pozzo o del fango di perforazione contenente sedimenti e detriti, e termina quando le portate di olio e/o gas sono ragionevolmente stabilizzate e la percentuale di sedimenti e acqua (*bottom sediment and water*) è inferiore al 5% circa della portata liquida erogata. La durata dello spurgo è variabile e dipende principalmente dalla permeabilità e dalla pressione della formazione nonché dai volumi di fluidi da essa assorbiti.

Al termine della fase di spurgo il pozzo viene chiuso in attesa che si ripristinino condizioni di pressione pari o prossime a quelle iniziali. Quando il sistema ha nuovamente raggiunto l'equilibrio, ha inizio la prova di produzione vera e propria, durante la quale il pozzo viene riaperto alla produzione e fatto erogare con una o più portate crescenti. La portata q erogata durante ciascun periodo di produzione dovrebbe essere mantenuta il più possibile costante, in quanto il soddisfacimento di questa condizione è richiesto per un'applicazione attendibile delle tecniche interpretative. I periodi di erogazione possono avere lunghezza variabile, a seconda degli obiettivi della prova. Le fasi di erogazione sono caratterizzate da una diminuzione della pressione in giacimento e, per questo motivo, ciascuna di esse viene indicata come *periodo di declino della pressione* (**fig. 2 A**). Il periodo di produzione è seguito poi da una fase di chiusura del pozzo durante la quale si registra un progressivo aumento della pressione in giacimento e che, per questo, viene chiamata *periodo di risalita della pressione* (**fig. 2 B**). L'interpretazione delle prove viene realizzata associando i dati di pressione alla portata q erogata durante ciascun periodo di flusso, incluso il periodo di chiusura del pozzo,

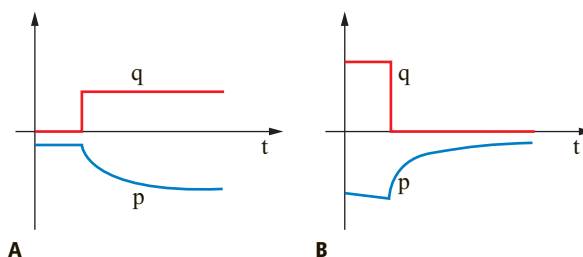



fig. 2. A, periodo di erogazione con declino della pressione p di giacimento; B, periodo di chiusura successivo a un periodo di erogazione con risalita della pressione di giacimento.

quando la portata è nulla. Rispetto all'analisi dei dati corrispondenti alle fasi di erogazione, durante le quali il requisito di portata costante può essere operativamente difficile da soddisfare, l'analisi dei dati registrati durante un periodo di risalita della pressione presenta il vantaggio che è rigorosamente verificata la condizione di portata costante, essendo questa pari a zero.

A seconda degli obiettivi e quindi delle modalità di esecuzione della prova si può anche realizzare un alternarsi ripetuto di periodi di chiusura e di periodi di produzione del pozzo. La sequenza degli eventi deve essere riportata in ordine cronologico nel rapporto finale di prova, deve essere dettagliata e deve indicare qualsiasi problema operativo che possa influire sulla risposta del pozzo.

Classificazione delle prove

Le prove di produzione vengono eseguite con modalità e soprattutto con tempi diversi a seconda degli obiettivi da raggiungere. In generale, quindi, la scelta della tipologia di prova da eseguire è dettata dalle informazioni che si intendono acquisire; tuttavia la loro durata può anche essere condizionata da una limitata capacità di stoccaggio dei fluidi prodotti (qualora il pozzo non sia allacciato a una rete di raccolta) oppure da restrizioni di carattere ambientale, che vietano di bruciare gli idrocarburi in fiaccola scaricando i residui direttamente in atmosfera, o infine dalla necessità di ultimare le operazioni entro tempi prefissati. Le prove si distinguono in: prove DST, prove di produzione standard, prove di lunga durata, prove di interferenza areale, prove di interferenza verticale e prove di iniezione.

DST o prove eseguite su pozzi esplorativi

Il Drill Stem Test (DST) è un tipo di prova che viene eseguita sui pozzi esplorativi mediante un completamento temporaneo utilizzando le aste di perforazione (*DST string*), con gli obiettivi principali di verificare l'effettiva mineralizzazione della roccia serbatoio e di determinare la natura dei fluidi di giacimento prelevando campioni destinati alle analisi PVT di laboratorio. Per mezzo di questa prova è inoltre possibile misurare la pressione statica iniziale della formazione. La prova viene eseguita su pozzi esplorativi o di verifica appena perforati, e viene espletata solo quando l'impianto di perforazione è ancora sul pozzo. Il completamento del pozzo utilizzato per la prova è di tipo provvisorio e ha alcune peculiarità: consente la chiusura del pozzo e il campionamento dei fluidi al fondo ed è dotato di *memory gauges* per la registrazione dei dati di temperatura e di pressione. Prima di iniziare la prova si diminuisce la pressione idrostatica al fondo esercitata dal fango di perforazione, pompando in pozzo fluidi più leggeri quali acqua, gasolio o azoto in modo da creare una differenza di pressione tra formazione e interno del pozzo. Quando il pozzo viene messo in comunicazione con il giacimento mediante la perforazione della colonna di rivestimento (casing) con cariche esplosive (spari), si trasmette alla formazione una caduta istantanea di pressione che induce i fluidi di giacimento a risalire verso la superficie all'interno della batteria di prova. Il pozzo viene aperto alla produzione tramite un'apposita valvola posta alla base della strumentazione di prova a fondo pozzo e durante l'erogazione si effettua il prelievo dei campioni di fluido di formazione. La durata complessiva della prova è piuttosto breve, generalmente qualche ora. Al termine della prova, dopo aver bilanciato la pressione di giacimento riempiendo il pozzo con fango di densità opportuna, il completamento provvisorio viene estratto.

Come già detto, la prova viene eseguita utilizzando le aste di perforazione e l'erogazione dei fluidi di giacimento avviene direttamente all'interno delle aste, in molti casi senza produzione a giorno, recuperando il fluido prodotto contenuto nelle aste quando la batteria di prova viene estratta. Il monitoraggio della pressione in passato veniva generalmente realizzato posizionando a fondo pozzo strumenti di misura della pressione di tipo meccanico (BT o Bourdon Tube). Questa modalità di prova sta però ormai andando in disuso in quanto consente unicamente l'accertamento della natura dei fluidi, della pressione statica di giacimento e una stima della portata.

Prove di produzione standard

Le prove di produzione classiche consistono in due fasi in sequenza: una di erogazione, durante la quale la pressione declina, e una successiva di chiusura del pozzo, con progressiva risalita della pressione. Dopo l'apertura, che può essere realizzata sia alla testa sia al fondo, il pozzo viene sottoposto a uno o più periodi di erogazione, durante ciascuno dei quali la portata è mantenuta costante; in seguito il pozzo viene chiuso consentendo alla pressione di raggiungere nuovamente un valore statico di equilibrio. Le prove standard sono condotte sia su pozzi nuovi, sia su pozzi già in produzione e sono tipicamente impiegate per valutare, oltre alla pressione statica, le proprietà produttive medie del giacimento, l'eventuale presenza di eterogeneità della roccia serbatoio e la prestazione erogativa del pozzo.

La durata di una prova di produzione standard può essere compresa tra un paio di giorni e una settimana circa, in relazione alle caratteristiche del giacimento e al volume di formazione che si desidera indagare. I metodi di interpretazione delle prove di pozzo, tradizionalmente sviluppati in riferimento ai dati di pressione registrati durante la fase di produzione, richiedono che la portata erogata sia costante. Poiché dal punto di vista operativo questo requisito è difficile da soddisfare, gli stessi metodi sono stati estesi, con opportune modifiche, anche all'interpretazione dei periodi di risalita della pressione durante i quali la portata, in quanto nulla, è costante.

Prove di lunga durata

Le prove di lunga durata sono di fatto delle prove di produzione classiche, ma con tempi di erogazione sufficientemente lunghi affinché la perturbazione di pressione possa raggiungere i limiti esterni del giacimento e il regime di flusso diventi di tipo pseudostazionario, ossia il declino di pressione risulti costante nel tempo per una portata anch'essa costante. L'obiettivo principale è quello di stimare il volume di idrocarburi in posto mediante la valutazione dell'estensione areale del giacimento, supposto noto lo spessore produttivo, e di poter confermare i risultati ottenuti attraverso calcoli volumetrici. Sono prove poco utilizzate in quanto generalmente molto costose proprio a causa dei tempi lunghi che richiedono, ma particolarmente utili per decidere se lo sviluppo di un giacimento di nuova scoperta sia economicamente interessante, soprattutto qualora il ritrovamento sia in mare aperto. Le prove di lunga durata possono essere eseguite sia su pozzi esplorativi, sia su pozzi di produzione dotati di completamento definitivo e non si differenziano dalle altre prove né per la strumentazione usata né per la metodologia di esecuzione.

Prove di interferenza

Prove di interferenza areale. Le prove di interferenza areale vengono eseguite per verificare se due o più pozzi drenano lo stesso livello, ossia se esiste comunicazione idraulica all'interno della formazione mineralizzata intercettata dai pozzi. Durante la prova la pressione è monitorata al fondo di uno o più pozzi chiusi, detti di osservazione o spia, situati a distanza variabile dal pozzo attivo che può essere un produttore o, in alcuni casi, un iniettore. Poiché le variazioni di pressione sono misurate anche a grande distanza dal pozzo attivo e la perturbazione di pressione tende ad attenuarsi mentre si propaga attraverso la formazione, la prova richiede l'utilizzo di misuratori di pressione di grande precisione. Talora, per rendere la perturbazione di pressione chiaramente riconoscibile al pozzo di osservazione, il pozzo attivo viene aperto e chiuso a intermittenza in modo da generare un'onda di pressione di tipo periodico. Se la perturbazione di pressione generata dalla produzione o dall'iniezione in corrispondenza del pozzo attivo raggiunge il pozzo di osservazione, cioè si verifica interferenza tra i pozzi, si ha la conferma della continuità del giacimento e, mediante l'interpretazione dei dati di prova, è possibile stimare le proprietà medie del volume di roccia compreso tra i due pozzi. Se la prova coinvolge almeno due pozzi di osservazione disposti in direzioni diverse rispetto al pozzo attivo, è anche possibile valutare il grado di anisotropia orizzontale della formazione.

Prove di interferenza verticale. Le prove di interferenza verticale vengono eseguite su un unico pozzo per verificare la comunicazione idraulica tra due diversi strati mineralizzati attraversati dallo stesso pozzo (**fig. 3**). Tale comunicazione può avvenire sia perché la cementazione che dovrebbe rendere il rivestimento del pozzo solidale alla formazione non è integra, sia a causa del rilassamento delle gomme dell'elemento di tenuta (packer) che separa le formazioni produttive all'interno del pozzo, sia ancora perché la roccia che separa i due strati non è perfettamente impermeabile. Il pozzo viene completato in modo che ciascuno dei livelli mineralizzati abbia una batteria di aste di produzione dedicata e una strumentazione di misura propria e possa erogare separatamente dall'altro. La prova consiste nel mettere in produzione uno dei due livelli e nel registrare le pressioni in corrispondenza dell'altro per verificare se esiste interazione.

fig. 3. Configurazione di giacimento e di pozzo per prove di interferenza verticale.

Prove di iniezione

Le prove di iniezione sono analoghe a quelle di produzione, ma in questo caso i fluidi vengono iniettati in giacimento anziché prodotti (**fig. 4 A**). Poiché la portata q di iniezione è facilmente controllabile da un punto di vista operativo, la condizione di portata costante, che deve essere verificata per poter attendibilmente interpretare la prova, può essere soddisfatta. Le proprietà del

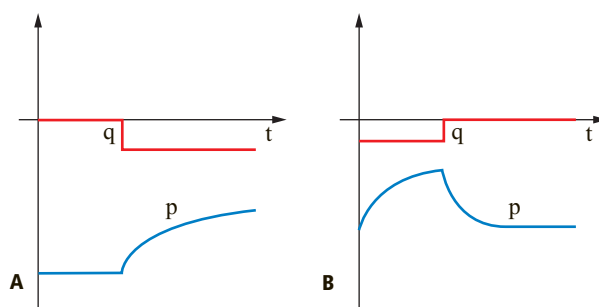



fig. 4. A, periodo di iniezione con aumento della pressione di giacimento;
B, periodo di chiusura successivo a un periodo di iniezione con declino della pressione di giacimento.

fluido iniettato sono, in generale, diverse da quelle dei fluidi di giacimento e, pertanto, l'esecuzione, l'analisi e l'interpretazione delle prove di iniezione richiedono particolare attenzione rispetto alle prove di produzione. I periodi di iniezione, durante i quali la pressione di giacimento aumenta, sono seguiti da periodi di chiusura del pozzo ($q=0$), durante i quali la pressione declina fino al valore statico della formazione (**fig. 4 B**).

4.4.3 Interpretazione delle prove

Fondamenti teorici dell'analisi delle prove

Equazione di diffusività

L'equazione di diffusività costituisce uno dei fondamenti dell'interpretazione delle prove di produzione in quanto correla la portata erogata alle variazioni di pressione, che si verificano nello spazio e nel tempo all'interno del giacimento, mediante i parametri caratteristici del fluido e del mezzo poroso da esso attraversato. Tuttavia, per comprenderne esattamente le potenzialità e le limitazioni, è necessario descrivere il modello di riferimento del sistema reale che ne ha consentito la derivazione matematica.

Un modello di giacimento può essere definito come una versione semplificata del sistema reale del quale simula in modo approssimato ma sufficientemente rappresentativo il comportamento (Bear e Verruijt, 1990). La semplificazione del sistema reale è ottenuta introducendo una serie di ipotesi che possono riguardare diversi aspetti del sistema reale, quali la geometria del dominio considerato, la riduzione degli effetti delle eterogeneità, la natura del mezzo poroso (omogeneità, isotropia, deformabilità), la natura dei fluidi e il tipo di regime di flusso. L'insieme delle assunzioni semplificative, che devono essere congruenti con il grado di approssimazione desiderato, costituisce il modello teorico. La definizione del modello teorico consente la formulazione del modello matematico, che consiste nelle equazioni di bilancio delle quantità estensive considerate, nelle equazioni di flusso che correlano le quantità estensive alle variabili di stato del problema, nelle equazioni costitutive che definiscono il comportamento dei materiali (solidi e fluidi) che compongono il sistema e, infine, una volta definita la geometria del dominio, nelle condizioni iniziali e al contorno del sistema. Al fine di osservare e descrivere i fenomeni di flusso attraverso i mezzi porosi, che sono eterogenei alla scala dei grani che li compongono, in mancanza di informazioni sulla configurazione microscopica della matrice solida si adotta l'approccio della meccanica del continuo. In tale approccio, l'equazione di bilancio assume la forma di un'equazione alle derivate parziali scritta in termini di variabili di stato macroscopiche, ciascuna delle quali esprime il valore medio rispetto al volume elementare rappresentativo del dominio considerato. In altre parole, l'equazione di bilancio di massa indica che la divergenza del flusso (dato dal prodotto tra la densità del fluido ϱ e la sua velocità $\boldsymbol{v}$ attraverso il mezzo poroso) che defluisce attraverso un volume di roccia di dimensioni ∂x, ∂y e ∂z è pari alla variazione di massa (data dal prodotto tra densità del fluido ϱ e la porosità della roccia serbatoio φ) all'interno dello stesso volume nel tempo ∂t:

$$\nabla(\varrho\boldsymbol{v})=-\frac{\partial(\varrho\varphi)}{\partial t}$$

In virtù delle ipotesi semplificative sulle interazioni fra solido e liquido, dell'attrito interno del fluido trascurabile e degli effetti di inerzia trascurabili, nell'approccio del continuo l'equazione di equilibrio dinamico si riduce alla legge di Darcy, utilizzata come un'equazione di flusso dei fluidi nei mezzi porosi. L'espressione matematica, sviluppata da Darcy nel 1856, afferma che la velocità $\boldsymbol{v}$, di un fluido omogeneo in un mezzo poroso, è proporzionale al gradiente di pressione ∇p, e inversamente proporzionale alla viscosità del fluido μ per mezzo della permeabilità assoluta k che rappresenta una proprietà intrinseca del mezzo poroso:

$$\boldsymbol{v}=-\frac{k}{\mu}\nabla p$$

Tale legge è valida solo se sono verificate le condizioni di flusso laminare e stazionario; di mezzo poroso omogeneo, isotropo e completamente saturo di un solo fluido; di porosità e permeabilità costanti, ossia non dipendenti dalla pressione; di fluido poco compressibile; di viscosità del fluido costante; di condizioni isoterme e di forze gravitazionali trascurabili.

Per quanto riguarda le equazioni che definiscono il comportamento dei componenti del sistema, l'equazione costitutiva dei fluidi molto compressibili è data dall'equazione di stato dei gas reali. La densità di un gas ϱ può essere espressa come:

$$\varrho=\frac{Mp}{zRT}$$

dove M è il peso molecolare, p è la pressione, z è il fattore di compressibilità, R è la costante dei gas e T è la temperatura termodinamica.

Per fluidi poco compressibili, per i quali la compressibilità c può essere assunta costante, l'equazione costitutiva deriva dall'integrazione della stessa equazione che definisce la compressibilità:

$$\varrho=\varrho_0 e^{c(p-p_0)}$$

dove ϱ è la densità del liquido alla pressione p e ϱ_0 la densità alla pressione di riferimento p_0. Nella trasformazione del sistema reale nel modello teorico e, quindi,

nel modello matematico vengono introdotti i coefficienti delle quantità estensive considerate, cioè i coefficienti del modello, mediante i quali si passa da una descrizione del continuo a livello microscopico a una a livello macroscopico. La permeabilità è un esempio di coefficiente che esprime gli effetti macroscopici della configurazione microscopica del mezzo poroso.

L'equazione che descrive come la variazione di pressione evolve nello spazio e nel tempo per un fluido poco compressibile in un mezzo poroso omogeneo e isotropo, nell'ipotesi di validità della legge di Darcy, è detta *equazione di diffusività* e si scrive:

$$\nabla^2 p = \frac{\mu c_t \varphi}{k} \frac{\partial p}{\partial t}$$

dove p rappresenta la pressione e t il tempo. Il fattore in cui compaiono la porosità φ e la permeabilità k del mezzo poroso, la viscosità del fluido μ e la compressibilità totale del sistema c_t è detto *costante di diffusività*.

Nel caso di giacimenti a gas, la descrizione dei fenomeni di flusso risulta più complessa in quanto le proprietà del gas (in particolare la viscosità e la compressibilità) dipendono fortemente dalla pressione. Pertanto, l'equazione che governa la diffusione della perturbazione di pressione nel mezzo poroso non risulta più lineare, come invece avviene nel caso dei liquidi. Il problema viene risolto introducendo opportune variabili, grazie alle quali le soluzioni valide per fluidi poco compressibili vengono modificate e rese applicabili anche al caso dei gas. In particolare, se si assume che il gas obbedisca all'equazione di stato dei gas reali, allora l'equazione differenziale di diffusività può essere resa lineare in modo approssimato grazie alla definizione di due variabili, la funzione di *pseudopressione* e la funzione di *pseudotempo*. Tali funzioni (introdotte rispettivamente da Al-Hussainy e Ramey nel 1966, e da Agarwal nel 1979) corrispondono a due variabili dipendenti dalla pressione, dalla temperatura e dalla composizione del gas. Inoltre, quando il fluido erogato è un gas, a causa della sua bassa viscosità, le condizioni di flusso nelle vicinanze dei pozzi possono essere di tipo turbolento, detto anche di *non-Darcy*, e pertanto è necessario ricorrere all'equazione di Forchheimer, in cui compare un termine quadratico della velocità di flusso $\boldsymbol{v}$ del fluido:

$$-\nabla p = \left(\frac{\mu}{k} + \beta \varrho v\right) \boldsymbol{v}$$

dove β è il fattore di turbolenza, che dipende dalla porosità e dalla permeabilità del mezzo poroso.

Empiricamente, per portate di produzione inferiori a circa $0{,}5 \cdot 10^5$ m^3_{SC} al giorno si riscontrano generalmente condizioni di flusso prevalentemente laminare, mentre il flusso diventa turbolento per portate superiori a $10^5 - 1{,}5 \cdot 10^5$ m^3_{SC} al giorno. Se nell'equazione di continuità la velocità del fluido viene sostituita con un'espressione quadratica, si ottiene un'equazione differenziale non lineare che non può essere risolta analiticamente. Per risolvere il problema sono stati sviluppati due approcci. Il primo prevede l'utilizzo in ogni caso della legge di Darcy, equazione di flusso la cui soluzione non può essere applicata nelle vicinanze del pozzo senza opportune restrizioni. In tal caso, l'espressione dell'equazione di diffusività che si ottiene per i gas è del tutto analoga a quella relativa ai fluidi poco comprimibili, purché alla pressione si sostituisca la funzione di pseudopressione, indicata con $m(p)$ e definita come:

$$m(p) = 2\int_{p_0}^{p} \frac{p}{z\mu}\, dp$$

Questa funzione, che dipende dalla pressione, dalla temperatura e dalla composizione della miscela gassosa, è stata introdotta per tenere conto delle variazioni della viscosità μ e del fattore di compressibilità del gas z durante le prove di produzione.

Il secondo approccio consiste, invece, nell'integrare l'equazione di Forchheimer, valida per flusso turbolento, in modo da ottenere un'equazione applicabile in condizioni di flusso stazionario. La limitazione di flusso stazionario può essere successivamente rimossa e la soluzione adattata per descrivere il flusso transitorio con opportune modifiche.

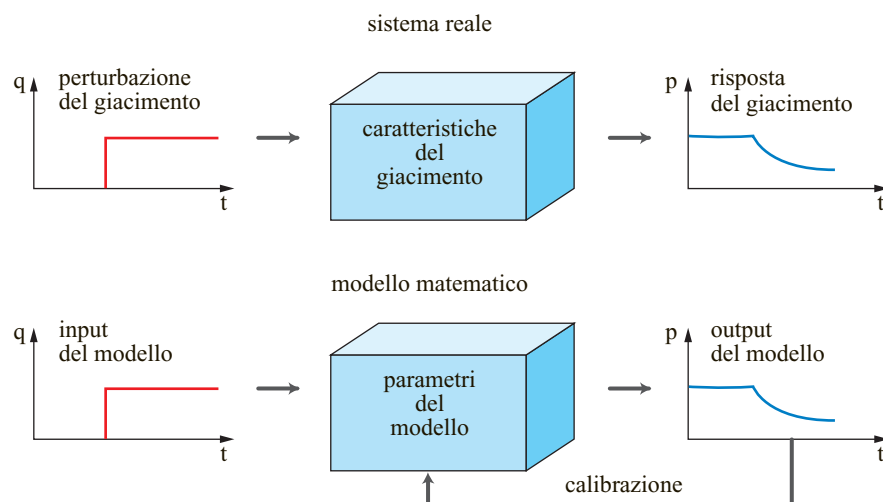
L'instaurarsi di flusso turbolento influisce sulla risposta produttiva in quanto comporta ulteriori perdite di carico nell'intorno del pozzo, oltre a quelle eventualmente causate dal danneggiamento di permeabilità. Le perdite di carico per effetto della turbolenza dipendono dalla portata erogata, come descritto da Morris Muskat, Donald L. Katz, Robert A. Wattenbarger e Henry J. Ramey jr. (Horne, 1997). Il parametro che descrive il danneggiamento complessivo nelle vicinanze del pozzo, e che include il danneggiamento di permeabilità e geometrico (costante) e quello di turbolenza (variabile), prende il nome di *danneggiamento apparente*. Poiché un eventuale intervento mirato a migliorare il comportamento produttivo del pozzo può solo agire sulla componente di danneggiamento di permeabilità o meccanico, è fondamentale che venga determinata l'entità di ciascuno dei contributi. Ne consegue la necessità, nei giacimenti a gas, di effettuare almeno due periodi di erogazione con portate differenti in modo da determinare due valori del danneggiamento apparente e, sulla base di questi, le componenti meccanica e di turbolenza.

Una volta che il modello matematico è stato costituito in termini di variabili di stato significative, se ne devono trovare le soluzioni per i problemi di interesse pratico. Il metodo di soluzione preferibile è quello analitico per la facilità di applicazione delle soluzioni che si ottengono. In molti casi, tuttavia, questo metodo è inutilizzabile a causa della non linearità delle equazioni che costituiscono il modello matematico o della complessità

delle condizioni al contorno e, pertanto, vengono impiegati metodi di calcolo numerico. Talvolta si parla di modello numerico invece che di metodo numerico per la soluzione del modello matematico, in virtù delle ipotesi semplificative che vengono introdotte in aggiunta a quelle che sono alla base del modello matematico. Spesso la bontà dell'approssimazione raggiunta con il modello numerico viene verificata per confronto con i risultati ottenuti mediante le soluzioni analitiche, solitamente disponibili per casi relativamente semplici, per cercare di eliminare gli errori che derivano dalle approssimazioni numeriche. Una limitazione importante della modellizzazione è l'incertezza sulle condizioni al contorno, alla quale si sommano le incertezze sui valori dei coefficienti. L'applicazione di qualsiasi modello richiede la conoscenza dei valori numerici di tutti i coefficienti che in esso compaiono e delle condizioni al contorno. Il problema della definizione dei valori dei coefficienti è detto *problema di identificazione dei parametri* o *problema inverso*. Per ottenere i valori dei coefficienti del modello è necessario riferirsi al sistema reale e avere informazioni sulle sue condizioni iniziali e sulla sua risposta, in più punti e in tempi diversi, a sollecitazioni note. Imponendo al modello le stesse condizioni iniziali e la stessa sollecitazione del sistema reale (input) e assegnando per tentativi valori plausibili ai coefficienti da identificare, si ricava la risposta del modello (output). I valori assegnati ai coefficienti possono essere ritenuti adeguati quando la differenza tra la risposta del sistema reale e quella prevista dal modello risulta inferiore a una soglia di tolleranza prefissata (**fig. 5**). Tuttavia possono esistere più combinazioni dei parametri del modello che sono in grado di soddisfare gli stessi criteri di tolleranza, anche se non tutti sono da considerarsi egualmente plausibili. Certe combinazioni possono non avere significato fisico e devono quindi essere scartate. Tra quelle possibili, la scelta della combinazione più rappresentativa del sistema reale può essere effettuata solo sulla base di ulteriori informazioni, integrando diverse competenze di natura geofisica, geologica, sperimentale di laboratorio e ingegneristica. Questo processo, detto di *calibratura del modello*, consente di migliorare la conoscenza del sistema.

Soluzioni dell'equazione di diffusività

Poiché l'equazione di diffusività è un'equazione differenziale del secondo ordine, presenta soluzioni analitiche diverse a seconda del regime di flusso e delle condizioni iniziali e al contorno a essa associate. Tuttavia i metodi interpretativi delle prove di pozzo sono stati prevalentemente sviluppati assumendo una geometria assialsimmetrica, dove l'asse di simmetria è rappresentato dall'asse del pozzo, in quanto, nell'ipotesi che la formazione mineralizzata sia omogenea e isotropa, la geometria radiale ben si presta a descrivere il flusso dei fluidi che convergono verso il pozzo sotto l'effetto del gradiente di pressione indotto dalla produzione. Per completare la formulazione del modello matematico e poterne trovare le soluzioni di interesse, è necessario, una volta definita la geometria del giacimento, definire anche opportune condizioni iniziali e al contorno. In condizioni transitorie di pressione variabile sia nello spazio che nel tempo, se la perturbazione non ha ancora raggiunto i bordi che delimitano l'area di drenaggio del pozzo, si ha un comportamento simile a quello di un giacimento infinitamente esteso. In tal caso, le condizioni iniziali che vengono imposte sono di giacimento con pressione omogenea e pari a quella statica iniziale p_i. Per quanto riguarda le condizioni al contorno, si impone che al bordo esterno la pressione rimanga costante e pari al valore iniziale, mentre al bordo interno, ossia in corrispondenza del raggio del pozzo, la produzione viene imposta a portata costante. La soluzione dell'equazione di diffusività consente dunque di correlare l'evoluzione nel tempo della pressione $p(r_w,t)$, misurata al pozzo di

fig. 5. Rappresentazione di un sistema reale mediante un modello matematico.

raggio r_w, alla portata di olio erogata q_{oST} (valutata alle condizioni standard), mediante le caratteristiche del mezzo poroso (permeabilità k; porosità φ; spessore h), le proprietà del fluido (viscosità μ e fattore di volume B_o dell'olio) e la compressibilità totale del sistema c_t. In unità di misura del Sistema Internazionale (SI) tale soluzione, valida in condizioni transitorie, si scrive:

$$p(r_w,t)=p_i-\frac{q_{oST}B_o\mu}{4\pi kh}\left(\ln 2{,}25\frac{kt}{\mu c_t\varphi r_w^2}\right)$$

Quando la perturbazione di pressione raggiunge i bordi esterni del giacimento o i bordi dell'area di drenaggio che compete al pozzo, il flusso diventa pseudostazionario e la variazione della pressione nel tempo diventa costante in qualsiasi punto del sistema ($\partial p/\partial t$=costante). Nel caso in cui l'area di drenaggio abbia una forma qualsiasi e il pozzo sia posto in una posizione qualsiasi all'interno di essa, l'equazione di diffusività non presenta soluzioni analitiche. La ricostruzione della risposta di pressione del sistema reale viene quindi realizzata ipotizzando una situazione virtuale, ma idraulicamente equivalente a quella reale, grazie al metodo dei pozzi immagine (**fig. 6**). Questo metodo si basa sul principio di sovrapposizione degli effetti, secondo il quale la variazione di pressione che si viene a creare nei vari punti del giacimento a un certo istante di tempo dipende dalla somma dei contributi di tutte le perturbazioni che si sono verificate nel giacimento sino a quel momento. Gli effetti determinati dalla presenza dei limiti del giacimento sulla pressione misurata al pozzo vengono infatti calcolati ipotizzando l'esistenza di infiniti pozzi virtuali, aventi esattamente le stesse caratteristiche del pozzo reale, i quali generano una variazione di pressione che si somma alla variazione di pressione indotta dal pozzo reale. La caduta addizionale di pressione indotta dai pozzi immagine, la cui intensità dipende dalla distanza degli stessi dal pozzo produttore, simula l'effetto della riflessione della perturbazione di pressione sui bordi del sistema.

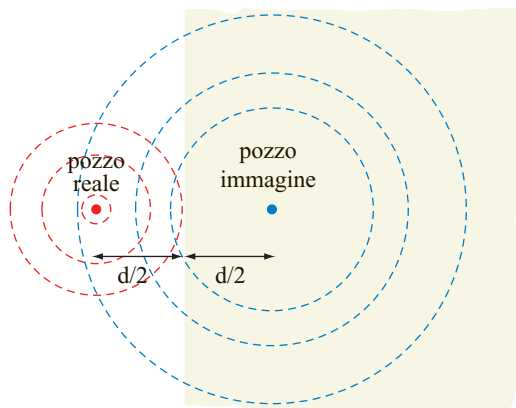



fig. 6. Pozzo immagine.

Nel caso in cui la variazione di pressione abbia raggiunto tutti i bordi, la pressione $p(r_w,t)$, misurata al pozzo di raggio r_w, è correlata alla portata erogata q_{oST}, in unità SI, dall'equazione:

$$p(r_w,t)=p_s(t)-\frac{q_{oST}B_o\mu}{4\pi kh}\left(\ln 2{,}25\frac{A}{c_A r_w^2}\right)$$

dove $p_s(t)$ è la pressione media raggiunta per effetto della produzione della portata q_{oST} nel tempo t, A è l'estensione dell'area di drenaggio e c_A il fattore di Dietz, che dipende dalla forma dell'area di drenaggio e dalla posizione del pozzo all'interno di essa.

Nel caso in cui la variazione di pressione raggiunga uno o più limiti del giacimento in corrispondenza dei quali valga la condizione di pressione costante, cioè in presenza di un acquifero attivo che invade il giacimento compensando i volumi di idrocarburi prodotti con uguali volumi di acqua, le condizioni di flusso diventano stazionarie, ossia la pressione in qualsiasi punto del sistema è indipendente dal tempo. La pressione media si mantiene pari al valore iniziale e il giacimento non perde energia per effetto della produzione. La pressione $p(r_w)$, che viene misurata al pozzo di raggio r_w, raggiunta per effetto dell'erogazione di una portata q_{oST}, in tal caso dipende, oltre che dai parametri già introdotti in precedenza, dalla pressione $p(r_e)$ al raggio esterno del sistema r_e, ma è indipendente dal tempo. La soluzione dell'equazione di diffusività in condizioni di flusso stazionario, sempre in unità SI, si scrive:

$$p(r_w)=p(r_e)-\frac{q_{oST}B_o\mu}{2\pi kh}\ln\frac{r_e}{r_w}$$

Da un punto di vista analitico non esistono soluzioni che descrivano situazioni intermedie tra quelle di un giacimento completamente chiuso, che perde energia per effetto della produzione, e quelle di un giacimento in contatto con un acquifero in grado di sostenere completamente la pressione. I casi in cui l'acquifero è debolmente attivo e può sostenere solo parzialmente la pressione di giacimento non possono essere descritti se non con metodi di tipo numerico.

Le soluzioni dell'equazione di diffusività sviluppate per descrivere il flusso dei liquidi e quelle derivate per descrivere il flusso dei gas sono formalmente analoghe, ma nel caso dei liquidi sono scritte in termini di pressione, mentre nel caso dei gas sono scritte in termini di funzione di pseudopressione $m(p)$. In particolare, in unità SI, in condizioni di flusso transitorio l'equazione che descrive l'evoluzione nel tempo t della funzione di pseudopressione $m(p_w)$ valutata alla pressione di pozzo $p(r_w)$ diventa:

$$m(p_w)=m(p_i)-\frac{q_{gSC}T}{2\pi kh}\frac{p_{SC}}{T_{SC}}\left(\ln 2{,}25\frac{kt}{\mu c_t\varphi r_w^2}\right)$$

dove $m(p_i)$ è la funzione di pseudopressione valutata alla pressione iniziale p_i, q_{gSC} è la portata di gas erogata (misurata in condizioni standard), p_{SC} e T_{SC} sono, rispettivamente, la pressione e la temperatura relative alle condizioni standard. In condizioni di flusso pseudostazionario, l'equazione che correla la funzione di pseudopressione $m(p_w)$, valutata alla pressione di pozzo $p(r_w)$, alla portata di gas erogata q_{gSC}, ancora espressa in unità SI, è:

$$m(p_w)=m(p_s)-\frac{q_{gSC}T}{2\pi kh}\frac{p_{SC}}{T_{SC}}\left(\ln 2{,}25\frac{A}{c_A r_w^2}\right)$$

Infine, l'equazione che correla la funzione di pseudopressione $m(p_w)$, valutata alla pressione di pozzo $p(r_w)$, alla portata di gas erogata q_{gSC} è:

$$m(p_w)=m(p_e)-\frac{q_{gSC}T}{\pi kh}\frac{p_{SC}}{T_{SC}}\ln\frac{r_e}{r_w}$$

dove $m(p_e)$ è la funzione di pseudopressione valutata alla pressione $p(r_e)$ al raggio esterno del sistema r_e.

Curve tipo e derivate delle curve tipo. Nel 1970 Agarwal elaborò un metodo di interpretazione basato sul confronto in scala bilogaritmica tra i dati reali di pressione, riportati in funzione del tempo, e una famiglia di curve, dette curve tipo, che descrivono in termini adimensionali il declino della pressione al pozzo in funzione delle caratteristiche della formazione produttiva, del fluido e della geometria del pozzo. Le curve tipo, che rappresentano soluzioni analitiche dell'equazione di diffusività al variare delle condizioni iniziali e al contorno e delle caratteristiche del sistema, sono adimensionali e pertanto presentano il notevole vantaggio di essere applicabili a qualunque tipologia di giacimento, in quanto indipendenti dai valori assunti dai singoli parametri che compaiono nell'equazione di diffusività e dal particolare sistema di unità di misura adottato. Originariamente le curve di Agarwal furono derivate per l'interpretazione delle prove di declino della pressione, ma in seguito fu possibile estendere il metodo anche all'interpretazione della risalita della pressione, registrata a pozzo chiuso, purché i dati di pressione fossero rappresentati in funzione di adeguate espressioni di tempo.

L'identificazione della curva teorica alla quale meglio si sovrapponevano i dati di prova consentiva di valutare alcune caratteristiche fondamentali del sistema. Tuttavia il riconoscimento della curva tipo più rappresentativa del sistema indagato poteva essere molto difficoltoso, in quanto spesso le curve non differiscono tra loro in modo sensibile. Le curve tipo proposte da Agarwal vennero quindi rielaborate in termini di derivate rispetto al tempo (Bourdet *et al.*, 1983) in modo che la risposta del giacimento, espressa come derivata dei dati reali di pressione in funzione del tempo, fosse confrontabile, sempre in scala bilogaritmica, con le derivate delle curve tipo. Il vantaggio di questo metodo consiste nella possibilità di mettere in risalto la risposta della formazione produttiva e, dunque, di ottenere una migliore stima dei parametri che la caratterizzano. Le curve derivate, inoltre, manifestano pendenze caratteristiche in funzione delle diverse geometrie di flusso che si instaurano in giacimento ed evidenziano gli effetti delle diverse caratteristiche della formazione e dei fluidi sulla risposta del sistema. Poiché la tecnica di interpretazione tramite le curve derivate fa sempre affidamento sulle soluzioni dell'equazione di diffusività, la possibilità di interpretare una prova in modo affidabile dipende dal rispetto delle assunzioni teoriche sulla base delle quali le soluzioni sono state ricavate. In particolare, poiché le curve tipo e le loro derivate non consentono di descrivere gli effetti di pozzo (spurgo inadeguato, instabilità delle portate, ecc.), è sempre opportuno che la prova venga gestita in modo che questi vengano eliminati o, perlomeno, sensibilmente ridotti.

Metodi interpretativi moderni

Il processo interpretativo delle prove di produzione si articola generalmente in tre fasi: identificazione del modello, stima dei parametri e verifica dei risultati. Nella fase di identificazione del modello, si individuano tutti i modelli teorici di giacimento che potrebbero dare luogo a una risposta di pressione analoga a quella registrata durante la prova. L'individuazione dei modelli teorici di giacimento avviene sulla base del riconoscimento delle pendenze e degli andamenti caratteristici della derivata della pressione in funzione del tempo e rappresenta uno dei cardini dei moderni metodi di interpretazione. Proprio in quanto consente di identificare le caratteristiche principali del sistema, il grafico bilogaritmico della pressione e della sua derivata in funzione del tempo viene anche detto *grafico diagnostico*. Generalmente l'analisi della derivata della pressione viene condotta in riferimento a tempi di prova brevi, intermedi e lunghi. A tempi brevi, la variazione di pressione è dominata dai fenomeni di pozzo e dalle caratteristiche della formazione mineralizzata nelle immediate vicinanze del foro; a tempi intermedi, l'andamento della pressione dipende solo dalle caratteristiche della formazione mineralizzata; infine, a tempi lunghi, la variazione di pressione può risentire della presenza di uno o più limiti di permeabilità, della presenza di un acquifero o degli effetti di interferenza con pozzi limitrofi in produzione. Tuttavia, la gran parte delle prove effettuate si conclude prima che il disturbo di pressione abbia interessato tutta l'area di drenaggio e quindi si svolge in condizioni di flusso transitorio. Dopo aver identificato, anche grazie alle informazioni geologiche e geofisiche disponibili, il modello teorico più rappresentativo del giacimento si può procedere alla valutazione delle caratteristiche del sistema. Per fare questo si confrontano le curve tipo specifiche del modello selezionato e i dati di prova, alla ricerca di una buona sovrapposizione. L'operazione viene svolta attraverso un processo

p
t
valori misurati
valori calcolati

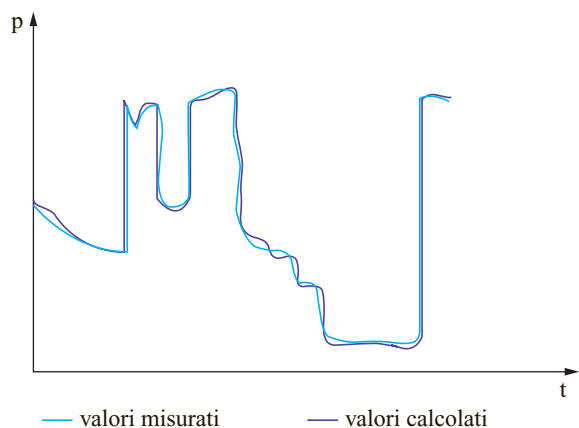



fig. 7. Simulazione dell'andamento della pressione durante tutta la prova per la validazione finale dei risultati dell'interpretazione.

di calibrazione dei parametri del modello. Nella fase di verifica finale dei risultati, il modello calibrato viene esteso alla simulazione di tutta la prova di produzione per accertarne la capacità di riprodurre la risposta reale del giacimento durante l'intera sequenza dei periodi di declino e di risalita della pressione (**fig. 7**).

Fenomeni di espansione/compressione dei fluidi in pozzo

Durante una prova di produzione spesso l'erogazione è regolata mediante una valvola posta alla testa del pozzo. Quando l'apertura o la chiusura del pozzo sono effettuate in superficie, la trasmissione della variazione di pressione dalla testa pozzo alla formazione non è immediata, in quanto la perturbazione di pressione interessa prima i fluidi contenuti all'interno del pozzo e, solo dopo un certo tempo, si trasferisce al giacimento. In questa fase, la risposta del sistema è fortemente influenzata dalla compressibilità e talora dal cambiamento di fase dei fluidi che si trovano all'interno del pozzo, dal volume del pozzo e dalla permeabilità della formazione. Quest'ultima determina la velocità con cui il giacimento risponde alla variazione di pressione indotta dalla variazione della portata. In seguito all'apertura della valvola a testa pozzo per dare inizio all'erogazione, i primi a reagire sono i fluidi contenuti all'interno del pozzo, i quali si espandono e contribuiscono inizialmente alla produzione più di quanto faccia la formazione stessa. Pertanto, anche se la portata di superficie risulta costante, in realtà il volume di fluido che entra a fondo pozzo può risultare inizialmente trascurabile. Prima che la situazione arrivi a regime può trascorrere un intervallo di tempo più o meno lungo. Un fenomeno analogo si verifica anche in seguito alla chiusura del pozzo quando, anche se l'erogazione a giorno è nulla, la formazione continua ad alimentare il pozzo e a comprimere i fluidi all'interno di esso fino al raggiungimento di condizioni di pressione di equilibrio. Questi fenomeni, noti come fenomeni *di immagazzinamento in pozzo*, sono tanto più pronunciati e prolungati nel tempo quanto più sono elevati la compressibilità del fluido e il volume del pozzo e quanto minore è la permeabilità della roccia serbatoio; essi tendono a mascherare la reale risposta del sistema, impedendo la caratterizzazione della formazione vicina al pozzo. Se possibile, pertanto, andrebbero evitati, o almeno ridotti, mediante chiusura del pozzo al fondo, appena al di sopra dell'intervallo produttivo.

Geometrie di flusso

L'interpretazione di una prova di produzione consente generalmente di riconoscere le diverse geometrie di flusso che si possono instaurare nel mezzo poroso in condizioni transitorie e, quando la perturbazione di pressione ha raggiunto i bordi del giacimento, di identificare il tipo di regime di flusso, stazionario o pseudostazionario, che segue al periodo transitorio. La geometria del flusso è determinata dall'andamento delle linee di flusso che individuano il percorso seguito dalle particelle di fluido nel loro movimento attraverso un mezzo poroso (ossia verso il pozzo attraverso la roccia serbatoio), e quindi consente di risalire alle caratteristiche geometriche dello stesso giacimento. Il moto dei fluidi nei mezzi porosi può dare luogo a un flusso di geometria radialpiana, lineare, bilineare, sferica o semisferica; inoltre, grazie all'analisi della variazione della pressione a tempi intermedi, è anche possibile riconoscere alcuni comportamenti tipici di sistemi eterogenei, quali i giacimenti che producono da più livelli mineralizzati in comunicazione idraulica (comportamento di tipo doppia permeabilità) o i giacimenti fratturati (comportamento di tipo doppia porosità).

A flusso radiale
B flusso radiale
C
flusso pseudoradiale

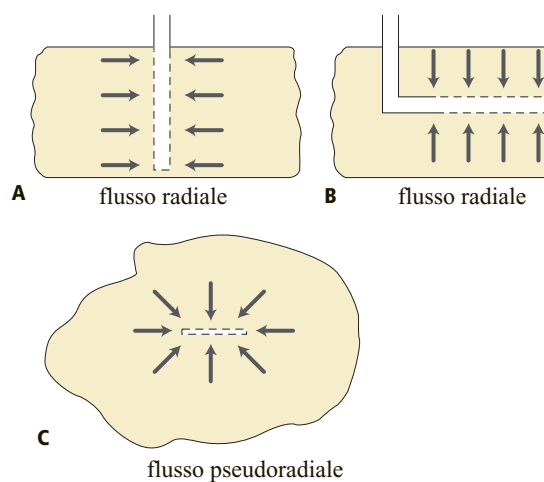
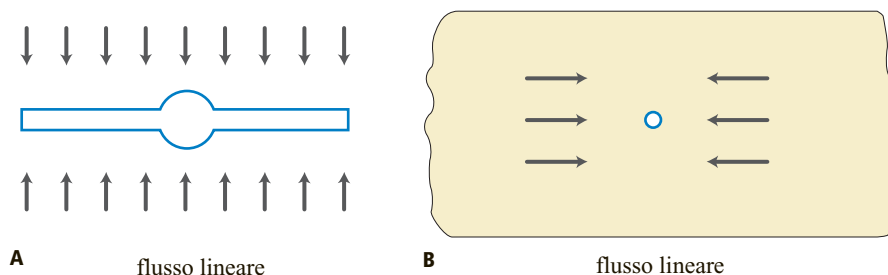



fig. 8. Geometria di flusso radialpiana nel piano verticale nel caso di pozzo verticale (A), nel caso di pozzo orizzontale (B) e nel piano orizzontale nel caso di pozzo orizzontale (C).

fig. 9. Geometria di flusso lineare nel caso di frattura infinitamente conduttiva (A) e nel caso di pozzo orizzontale perforato in un giacimento confinato superiormente e inferiormente (B).

A flusso lineare

B flusso lineare

Flusso radialpiano. Nell'ipotesi che il mezzo poroso sia omogeneo e isotropo e che il pozzo sia aperto alla produzione lungo tutto lo strato produttivo, di spessore costante, la geometria di flusso è di tipo radialpiana ed è caratterizzata da linee di flusso orizzontali che convergono verso il pozzo produttore (**fig. 8**). La risposta della pressione al pozzo, solo inizialmente influenzata dalle condizioni della formazione vicino al foro, è determinata dalle caratteristiche della roccia serbatoio e dei fluidi che la saturano in condizioni imperturbate (in particolare, porosità, permeabilità, compressibilità totale e viscosità). Il flusso radiale si può anche sviluppare nel piano verticale qualora il pozzo penetri orizzontalmente nella formazione produttiva. In tal caso il flusso radiale nel piano orizzontale, che si sviluppa in tempi molto più lunghi, è detto anche pseudoradiale.

Flusso lineare. La geometria di flusso lineare è determinata da linee di flusso parallele ed equicorrenti. La risposta del giacimento dipende dalla permeabilità della formazione nella direzione delle linee di flusso e dall'area della sezione di deflusso, normale alle linee stesse. Il regime di flusso lineare si sviluppa principalmente in tre situazioni: a tempi brevi, quando il pozzo intercetta una frattura verticale, naturale o indotta, a conducibilità teoricamente infinita (le perdite di carico lungo la frattura sono trascurabili); a tempi intermedi, in presenza di un pozzo orizzontale perforato in un giacimento confinato superiormente e inferiormente da formazioni impermeabili; a tempi lunghi, nel caso di un giacimento delimitato lateralmente da formazioni impermeabili (come nel caso di un canale; **fig. 9**).

Flusso bilineare. Il flusso bilineare si manifesta quando si instaurano simultaneamente due geometrie di flusso lineare, tra loro perpendicolari (**fig. 10**). A tempi brevi, questa geometria di flusso si riscontra quando il pozzo intercetta una frattura a conducibilità finita, per esempio in seguito a un intervento di fratturazione idraulica. Il flusso avviene lungo la frattura e dalla formazione verso la frattura, perpendicolarmente a quest'ultima. A tempi intermedi, il flusso bilineare si può verificare quando un pozzo orizzontale drena un livello mineralizzato dotato di elevata permeabilità, alimentato da un livello avente permeabilità di gran lunga inferiore. In tal caso, al flusso lineare che si realizza nella formazione drenata dal pozzo orizzontale si sovrappongono gli effetti del flusso lineare che si sviluppa dalla formazione a bassa permeabilità verso quella a elevata permeabilità.

Flusso sferico o semisferico. La geometria di flusso sferico o semisferico si verifica quando le linee di flusso, che descrivono il moto dei fluidi rispettivamente nello spazio o in un semispazio, convergono verso un punto. Si riscontra principalmente in due situazioni: quando il pozzo penetra solo parzialmente nello strato produttivo o quando, pur essendo perforato attraverso tutto il livello mineralizzato, l'intervallo aperto alla produzione è inferiore allo spessore produttivo (**fig. 11**).

Formazioni eterogenee. In presenza di forti eterogeneità della roccia serbatoio e, in particolare, quando il giacimento è costituito da due sistemi porosi con caratteristiche di flusso decisamente diverse tra loro si manifestano comportamenti di tipo doppia porosità o di tipo doppia permeabilità. Il comportamento di tipo doppia porosità (*dual porosity*) si riscontra in formazioni fratturate, in cui la matrice rocciosa, porosa, contiene gli idrocarburi, ma il flusso è assicurato dal sistema delle fratture interconnesse, dotato di elevata permeabilità. I

fig. 10. Geometria di flusso bilineare nel caso di frattura (A) e nel caso di pozzo orizzontale che drena un giacimento costituito da livelli a permeabilità diversa (B).

A flusso bilineare

B flusso bilineare

flusso semisferico   flusso sferico

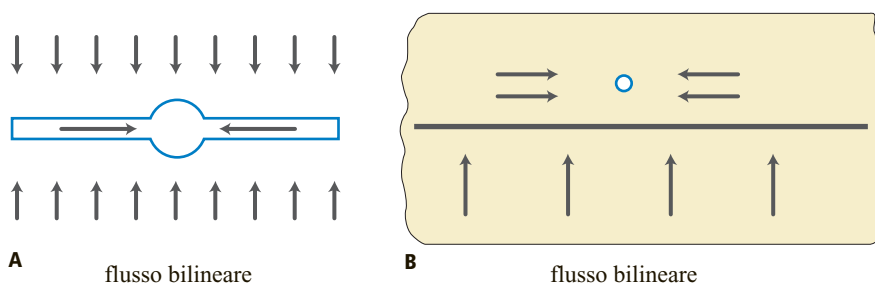
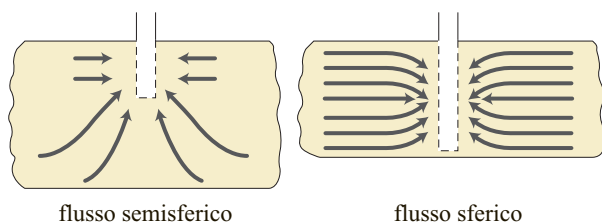



fig. 11. Geometria di flusso sferico o semisferico.

giacimenti che presentano un comportamento di tipo doppia permeabilità (*dual permeability*) sono quelli multistrato, costituiti da alternanze di livelli mineralizzati aventi permeabilità molto diverse tra loro. La produzione è assicurata grazie ai livelli a permeabilità più elevata, mentre i livelli a permeabilità più bassa hanno funzione di ricarica. Questo tipo di flusso è governato dai parametri associati alle eterogeneità della roccia mineralizzata, quali per esempio la capacità di interscambio del fluido tra strati adiacenti aventi valori di porosità o permeabilità diversi.

Grafici specialistici

Sono quei grafici che mostrano un andamento lineare della pressione grazie a particolari trasformazioni del tempo in funzione delle diverse geometrie di flusso. Un grafico specialistico che riveste una notevole importanza è quello basato sull'equazione definita da Horner nel 1951 (Horne, 1997). L'equazione di Horner, che correla la pressione registrata durante la fase di risalita, $p(r_w,t)$, a una espressione logaritmica in cui compaiono il tempo (Δt), valutato dall'istante di chiusura del pozzo, e la durata del periodo di produzione antecedente la chiusura del pozzo (t_p), in unità SI, è:

$$p(r_w,t)=p^*-\frac{q\mu}{4\pi kh}\ln\frac{t_p+\Delta t}{\Delta t}$$

p

$\ln\frac{t_p+\Delta t}{\Delta t}$

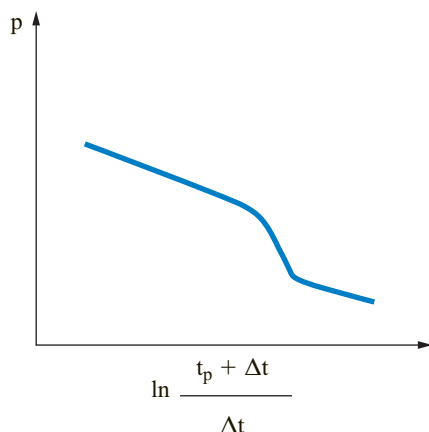



fig. 12. Grafico di Horner.

dove p^* ha un significato diverso a seconda che il flusso avvenga in condizioni di transitorio puro (in tal caso la geometria di flusso è radialpiana e p^* coincide con la pressione iniziale) o di tardo transitorio (ossia la variazione di pressione ha già intercettato uno o più limiti del giacimento e p^* è una funzione della pressione iniziale, ma non coincide con essa).

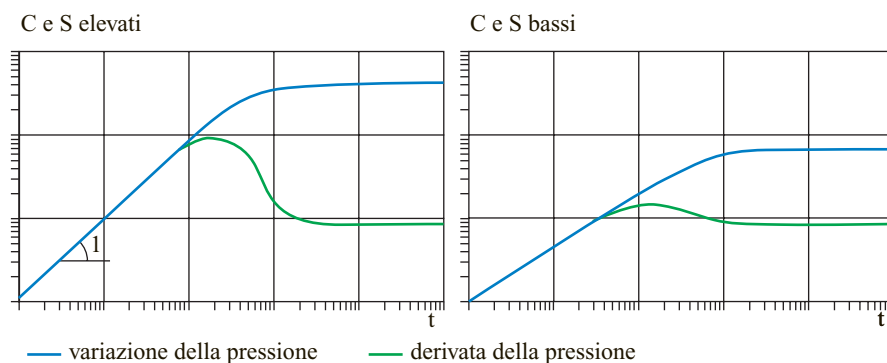
Il grafico di Horner evidenzia la relazione lineare che, in condizioni di flusso radiale, correla la pressione p all'espressione logaritmica del tempo $\ln[(t_p+\Delta t)/\Delta t]$ (**fig. 12**). Grazie a questa rappresentazione dei dati di prova è possibile ricavare la permeabilità della formazione, individuare un eventuale danneggiamento nell'intorno del pozzo e, soprattutto, ricavare la pressione statica della formazione produttiva, valutata come quella pressione che verrebbe raggiunta in giacimento dopo un tempo di chiusura tendente a infinito, sia nel caso di giacimenti che si comportano come se avessero estensione infinita, sia nel caso di giacimenti di dimensioni finite.

Modelli teorici di giacimento

Per l'interpretazione mediante metodi analitici dei dati ottenuti durante le prove di produzione è necessario fare riferimento ai modelli teorici di giacimento, suddivisi convenzionalmente in modelli per tempi brevi, per tempi intermedi e per tempi lunghi. Poiché in natura si possono verificare fenomeni molto più complessi rispetto a quelli che possono essere descritti ricorrendo ai singoli modelli, spesso per riprodurre la risposta reale del giacimento si ricorre al principio di sovrapposizione degli effetti, che permette la combinazione di più modelli.

Modelli per tempi brevi

Immagazzinamento al pozzo e danneggiamento. Come già detto in precedenza, quando la variazione di pressione riguarda solo il pozzo e non ha ancora raggiunto la formazione, la risposta del sistema è governata dai fenomeni di espansione o di compressione dei fluidi contenuti nel pozzo stesso. Nell'ipotesi che la compressibilità dei fluidi sia costante, sul grafico diagnostico l'andamento della pressione e della sua derivata in funzione del tempo coincidono e descrivono una retta di pendenza unitaria. Quando poi la variazione di pressione inizia a interessare il giacimento, la curva della derivata della pressione assume una caratteristica forma a campana, la cui ampiezza dipende dagli effetti di immagazzinamento dei fluidi e dal danneggiamento di permeabilità nell'intorno del pozzo (**fig. 13**). Oltre al coefficiente di immagazzinamento C (che però non rappresenta un risultato della prova, quanto piuttosto una misura di un effetto indesiderato), il modello restituisce il valore del danneggiamento di permeabilità S al pozzo. L'andamento della derivata presenta altre caratteristiche distintive nel

fig. 13. Modello di immagazzinamento al pozzo e danneggiamento: grafico diagnostico.

caso in cui si verifichi cambiamento di fase, ovvero compressibilità variabile, dei fluidi presenti in pozzo.

Presenza di frattura verticale a conducibilità infinita. Il modello descrive la situazione in cui il pozzo intercetta una singola frattura verticale a conducibilità teoricamente infinita, cioè lungo la quale non vi sono perdite di carico. La frattura tende a drenare la formazione e, pertanto, inizialmente le linee di flusso sono ortogonali al piano della frattura (flusso lineare). Sul grafico diagnostico le curve della pressione e della derivata della pressione hanno andamento parallelo e pendenza pari a +1/2 (**fig. 14**). Inoltre, finché perdura il flusso lineare, i valori della pressione sono pari al doppio dei valori della derivata della pressione. L'applicazione del modello restituisce la semilunghezza della frattura (x_f). Quando il disturbo di pressione si estende in giacimento, la presenza della frattura risulta trascurabile e il flusso diventa radiale.

Presenza di frattura verticale a conducibilità finita. Il modello prevede che il pozzo intercetti una singola frattura verticale lungo la quale le perdite di carico non sono trascurabili. Per effetto della conducibilità finita della frattura, oltre al flusso lineare che interessa la formazione, ortogonale al piano della frattura, si stabilisce un secondo flusso lineare lungo il piano della frattura. La risposta della pressione indica quindi la presenza di un flusso bilineare, indicato sul grafico diagnostico dall'andamento rettilineo (con pendenza pari a +1/4) e parallelo delle curve della pressione e della derivata della pressione (**fig. 15**). In seguito, via via che il disturbo di pressione si propaga in giacimento, la geometria di flusso si trasforma dapprima in lineare e, infine, in radiale. Poiché il regime di flusso bilineare si verifica solo in tempi molto brevi e tende a esaurirsi velocemente, generalmente è riconoscibile solo se il pozzo viene chiuso al fondo; se il pozzo viene chiuso alla testa, invece, la

fig. 14. Modello di presenza di frattura verticale a conducibilità infinita: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

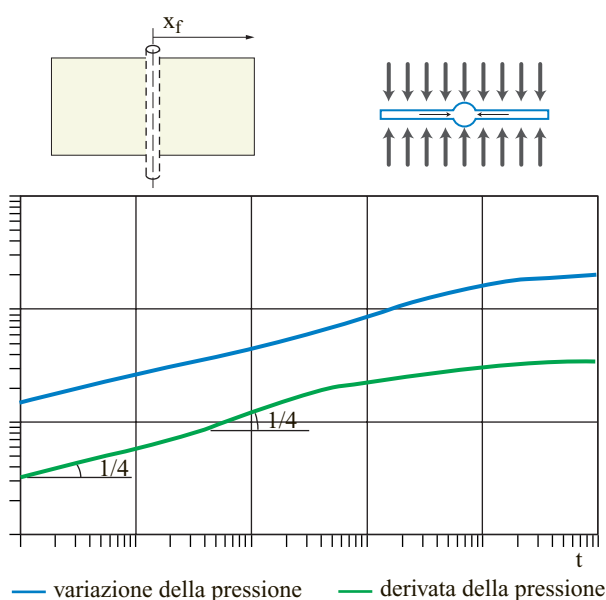



fig. 15. Modello di presenza di frattura verticale a conducibilità finita: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

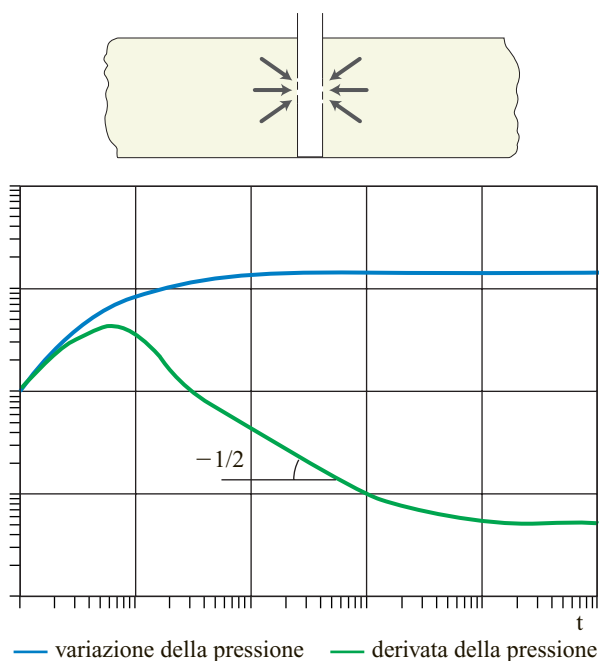



fig. 16. Modello di pozzo con penetrazione parziale nel livello produttivo: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

presenza della frattura è mascherata dai fenomeni di immagazzinamento dei fluidi in pozzo. Il modello è caratterizzato dai valori della semilunghezza (x_f) e della conduttività della frattura.

Pozzo con penetrazione parziale nel livello produttivo. Il modello riproduce il caso di un pozzo aperto alla produzione per un intervallo di lunghezza inferiore allo spessore dello strato mineralizzato. Questa situazione comporta una deviazione delle linee di flusso nelle vicinanze del pozzo e di conseguenza l'instaurarsi in giacimento di flusso sferico, o semisferico, a seconda della posizione dell'intervallo aperto nel livello produttivo. In entrambi i casi sul grafico diagnostico l'andamento della derivata della pressione assume una pendenza pari a $-1/2$ (**fig. 16**). L'applicazione di questo modello richiede che sia nota la lunghezza dell'intervallo aperto alla produzione e restituisce il valore del danneggiamento geometrico e meccanico nonché il rapporto tra la permeabilità verticale e quella orizzontale.

Pozzo orizzontale. Nel caso di un pozzo orizzontale, la variazione di pressione, nel tempo immediatamente successivo alla messa in produzione, si propaga perpendicolarmente alla traiettoria del pozzo e la geometria di flusso che si instaura è di tipo radiale nel piano verticale. Il comportamento del pozzo è assimilabile a quello di un pozzo verticale in produzione da un giacimento di estensione infinita avente spessore pari alla lunghezza del tratto orizzontale. In seguito, se la lunghezza del tratto orizzontale è maggiore dello spessore dello strato produttivo, una volta che la perturbazione di pressione ha raggiunto i limiti superiore e inferiore dello strato, si instaura una geometria di flusso lineare in direzione perpendicolare all'asse del pozzo. Se la durata della prova lo permette, è infine possibile riconoscere una seconda geometria di flusso radiale, chiamata *pseudoradiale*, che si instaura nel piano orizzontale. Nella situazione ideale in cui fossero riconoscibili tutte le geometrie di flusso che si possono instaurare durante la prova, l'andamento della derivata della pressione sul grafico diagnostico sarebbe pertanto descritto da una prima stabilizzazione orizzontale, poi da un tratto lineare avente pendenza pari a $+1/2$ e, infine, da una seconda stabilizzazione orizzontale (**fig. 17**). Tuttavia difficilmente la risposta del giacimento è così ben delineata in quanto le geometrie di flusso descritte in precedenza possono non instaurarsi per un tempo sufficientemente lungo per consentirne il riconoscimento, oppure possono essere parzialmente mascherate dagli effetti di immagazzinamento (che possono impedire il riconoscimento della prima stabilizzazione), dagli effetti dovuti al flusso alle estremità del pozzo (che possono mascherare il flusso lineare) e dalle eterogeneità del giacimento (che impediscono di individuare chiaramente la successione delle diverse geometrie di flusso). In particolare, la durata di ciascuna geometria di flusso dipende dalla geometria del giacimento e del pozzo, dalla posizione di quest'ultimo rispetto ai limiti di permeabilità e dalle caratteristiche petrofisiche del giacimento.

Affinché l'applicazione del modello fornisca risultati affidabili deve essere definito il tratto del pozzo

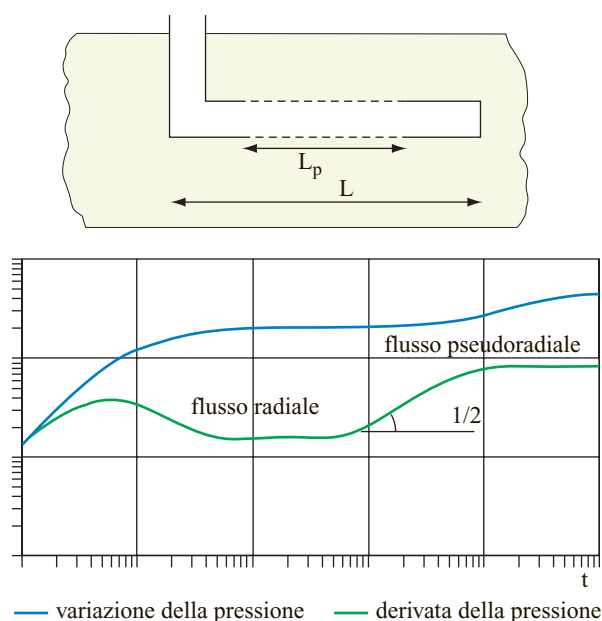



fig. 17. Modello di pozzo orizzontale: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico nel caso ideale.

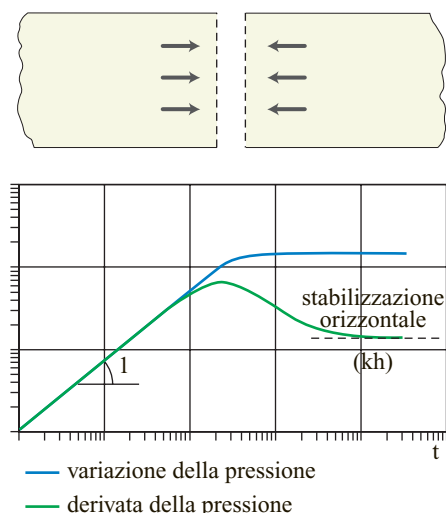



fig. 18. Modello di giacimento omogeneo: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

orizzontale effettivamente aperto alla produzione L_p; in assenza di informazioni precise questo viene assunto pari alla lunghezza perforata L, anche se a causa delle eterogeneità del giacimento potrebbe essere verosimilmente inferiore. Nel caso in cui la geometria del sistema reale sia nota con sufficiente approssimazione e si possano riconoscere tutte le geometrie di flusso descritte, l'interpretazione consente di valutare il danneggiamento di permeabilità, la permeabilità verticale e la permeabilità orizzontale della formazione.

Modelli per tempi intermedi

Giacimento omogeneo. Se il giacimento è omogeneo e isotropo e ha spessore costante, il flusso è di tipo radiale e sul grafico diagnostico la derivata della pressione, una volta esauritisi gli effetti di pozzo e del danneggiamento, manifesta una stabilizzazione orizzontale (**fig. 18**). In corrispondenza della stabilizzazione si individua il valore della capacità produttiva kh della formazione.

Giacimenti fratturati. Nei giacimenti fratturati la roccia serbatoio si presenta fessurata e quindi vi sono due sistemi porosi che interagiscono, l'uno rappresentato dalla porosità primaria che compete alla matrice rocciosa e l'altro dalla porosità secondaria costituita dalle fratture. Generalmente la matrice rocciosa contiene la maggior parte degli idrocarburi, ma è scarsamente permeabile; la capacità di flusso, invece, è dovuta al reticolo delle fratture interconnesse. Il modello relativo ai giacimenti con doppia porosità prevede che la produzione al pozzo sia assicurata unicamente dalle fratture, che si assumono uniformemente distribuite nel giacimento, e che la matrice rocciosa abbia solo funzione di alimentazione delle fratture. I parametri che descrivono il modello sono: *a*) la porosità totale del sistema; *b*) la conducibilità del sistema delle fratture; *c*) il rapporto che definisce il volume di idrocarburi contenuto nelle sole fratture rispetto al volume di idrocarburi complessivamente presente in giacimento (nelle fratture e nella matrice); *d*) la capacità della matrice di ricaricare le fratture rilasciando i fluidi in essa contenuti. L'andamento della derivata della pressione dipende sia dal contrasto tra la porosità e la conduttività della matrice rocciosa e quelle del sistema delle fratture, sia dal grado di comunicazione tra la matrice e il sistema di fratture, eventualmente peggiorato dal danneggiamento delle proprietà della roccia in corrispondenza dell'interfaccia con le fratture (**fig. 19**). Se inizialmente l'apporto della matrice è trascurabile a causa di un grado di comunicazione scadente con le fratture, la produzione avviene unicamente grazie agli idrocarburi presenti nel sistema di fratture e la derivata della pressione evidenzia una prima stabilizzazione relativa al flusso nel solo reticolo delle fratture. Se la comunicazione tra la matrice e le fratture non è alterata dalla presenza di un danneggiamento all'interfaccia, la matrice reagisce rapidamente a ogni variazione di pressione e spesso la prima stabilizzazione non è apprezzabile. In seguito, quando per effetto del gradiente di pressione la matrice si attiva e inizia a ricaricare le fratture, si instaura una fase transitoria evidenziata da un caratteristico

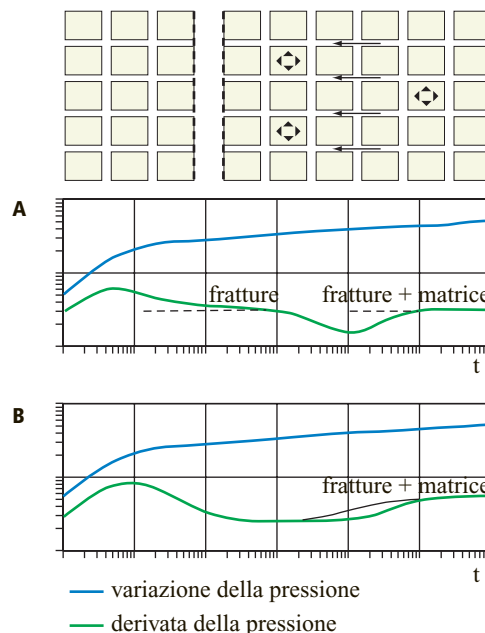



fig. 19. Modello di giacimento fratturato: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.
A, comunicazione tra matrice e fratture ridotta dalla presenza di danneggiamento all'interfaccia;
B, assenza di danneggiamento all'interfaccia tra matrice e fratture.

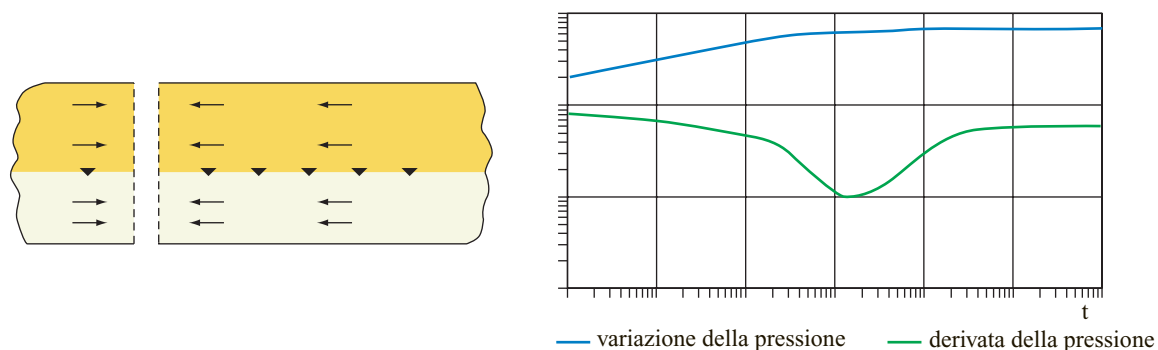



fig. 20. Modello di giacimento multistrato: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

avvallamento nel grafico della derivata della pressione. Successivamente, quando la matrice e il sistema delle fratture raggiungono le stesse condizioni di pressione, la formazione mostra un comportamento omogeneo, al quale corrisponde una seconda stabilizzazione dell'andamento della derivata della pressione. Questa seconda stabilizzazione corrisponde esattamente alla prima, ossia è relativa alla capacità di flusso del solo reticolo delle fratture, in quanto per ipotesi la matrice non contribuisce direttamente alla produzione.

Giacimenti multistrato. Questo modello descrive il caso di giacimenti costituiti da due o più livelli, in comunicazione idraulica tra loro, che presentano proprietà petrofisiche molto diverse. I livelli vengono idealmente raggruppati in due soli strati equivalenti, caratterizzati da permeabilità differenti; per questo il modello è detto *a doppia permeabilità*. Quando il pozzo viene inizialmente messo in produzione, in ciascun livello si instaura un flusso radiale e ognuno dei due strati risponde con una portata proporzionale alla sua permeabilità. La prima stabilizzazione dell'andamento della derivata della pressione che si osserva sul grafico diagnostico corrisponde alla risposta di entrambi i livelli, senza interazioni tra loro. A tempi più lunghi, per effetto del differente contributo alla produzione, la pressione declina diversamente all'interno dei livelli e comporta che si attivi il drenaggio del livello meno permeabile da parte di quello più permeabile. Questa fase di transizione è evidenziata da un avvallamento nel grafico della derivata della pressione. Infine, quando i due livelli raggiungono la stessa pressione, il sistema manifesta un comportamento omogeneo e l'andamento della derivata della pressione evidenzia una seconda stabilizzazione, che tiene conto del contributo di entrambi i livelli e della loro interazione (**fig. 20**). I parametri che caratterizzano questo modello sono: *a*) la capacità produttiva complessiva del giacimento (e non dei singoli strati); *b*) il rapporto che definisce il contributo alla conducibilità dello strato a più elevata permeabilità rispetto a quella totale del giacimento; *c*) il rapporto che definisce il volume di idrocarburi contenuto nello strato a permeabilità maggiore rispetto al volume complessivo del giacimento; *d*) il rapporto

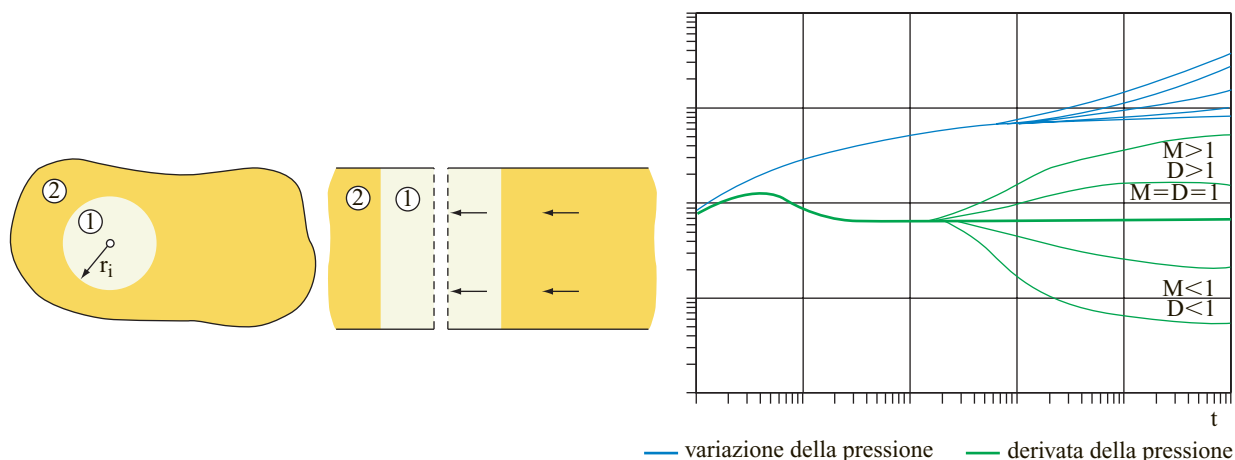



fig. 21. Modello di giacimento a caratteristiche variabili in direzione radiale: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

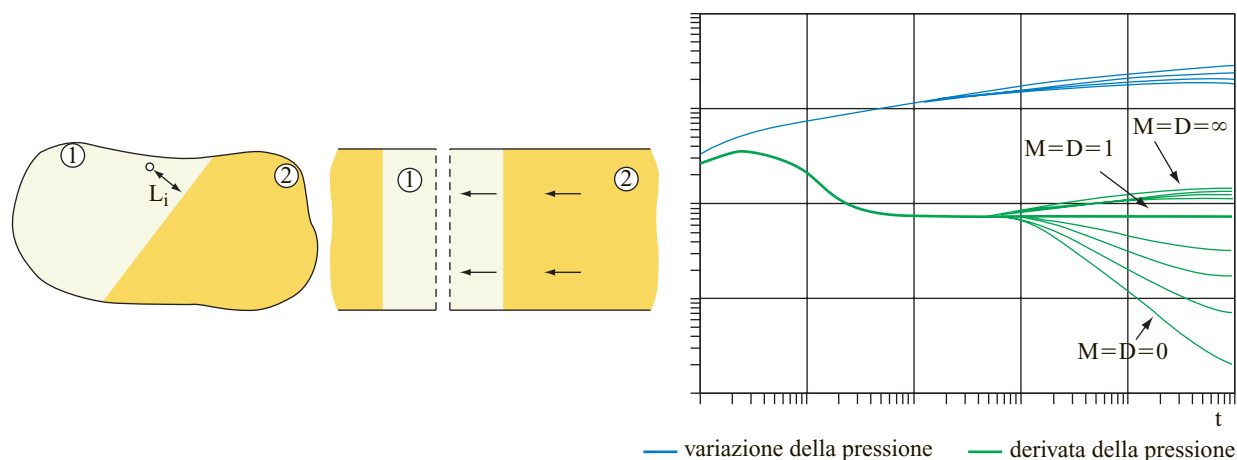



fig. 22. Modello di giacimento a caratteristiche variabili in direzione lineare: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

che definisce il grado di comunicazione verticale tra uno strato e l'altro.

Caratteristiche del giacimento variabili in direzione radiale. Il modello consente di simulare possibili variazioni delle proprietà dei fluidi o della roccia in direzione radiale rispetto al pozzo. Nella geometria semplificata del modello, il giacimento risulta costituito da due regioni concentriche, ciascuna omogenea, dotate di differenti caratteristiche petrofisiche o sature di fluidi diversi. Quando il pozzo viene messo in produzione, la variazione di pressione si propaga radialmente attraverso le due regioni del giacimento e, in corrispondenza di ciascuna di esse, la curva derivata dalla pressione esibisce una stabilizzazione orizzontale, tipica di una formazione omogenea (**fig. 21**). Le due stabilizzazioni sono separate da una zona di transizione che non ha alcuna pendenza caratteristica, ma che consente di ottenere un'indicazione sull'estensione della regione più interna. La posizione relativa delle due stabilizzazioni è funzione del rapporto M, che dipende dalla permeabilità e dallo spessore produttivo delle due regioni e dalla viscosità del fluido che contengono, e del rapporto D, che dipende dalla porosità, dallo spessore produttivo e dalla compressibilità totale delle due regioni. A parità di fluidi di giacimento, la derivata della pressione può indicare un peggioramento o un miglioramento della conduttività della formazione (rispettivamente $M>1$ e $D>1$ oppure $M<1$ e $D<1$); a parità di permeabilità e di spessore dello strato produttivo, invece, la derivata della pressione può mostrare una variazione di saturazione, a cui corrisponde una diminuzione della viscosità e un aumento della compressibilità dei fluidi, se $M<1$ e $D<1$, o un aumento della viscosità e una diminuzione della compressibilità dei fluidi, se $M>1$ e $D>1$, anche se in quest'ultimo caso il rapporto D varia di poco.

Caratteristiche del giacimento variabili in direzione lineare. Nel caso di variazioni delle proprietà dei fluidi o della roccia in una sola direzione, il modello di riferimento è descritto da parametri del tutto analoghi a quelli del modello che prende in esame i giacimenti con caratteristiche variabili in direzione radiale (**fig. 22**).

Modelli per tempi lunghi

Giacimento confinato in una sola direzione. Nel caso di un giacimento delimitato in una sola direzione da un limite di permeabilità (barriera di flusso o bordo impermeabile, quale per esempio una faglia), la variazione di pressione, che inizialmente si propaga radialmente attraverso la formazione, si riflette e provoca una caduta di pressione addizionale al pozzo. Sul grafico diagnostico la curva della derivata della pressione manifesta una prima stabilizzazione orizzontale relativa al flusso radiale e, dopo un periodo di transizione, una seconda stabilizzazione (**fig. 23**). La conducibilità della formazione relativa alla seconda stabilizzazione è pari alla metà di quella valutata in corrispondenza della prima. Se invece il giacimento è delimitato da un acquifero, la pressione tende a rimanere costante e, pertanto, la sua derivata tende a zero con pendenza -1. L'interpretazione della prova restituisce una stima della distanza che intercorre tra il pozzo e la faglia o l'acquifero, ma non indica in quale direzione la faglia o l'acquifero si trovino rispetto al pozzo.

Giacimento confinato da due bordi paralleli. Nel caso di un giacimento che si estende all'interno di un canale o delimitato da due faglie, ossia nella schematizzazione geometrica del modello teorico confinato da due bordi impermeabili paralleli, quando la variazione di pressione raggiunge entrambi i bordi si sviluppa una geometria di flusso lineare e pertanto l'andamento della curva della derivata della pressione assume una pendenza

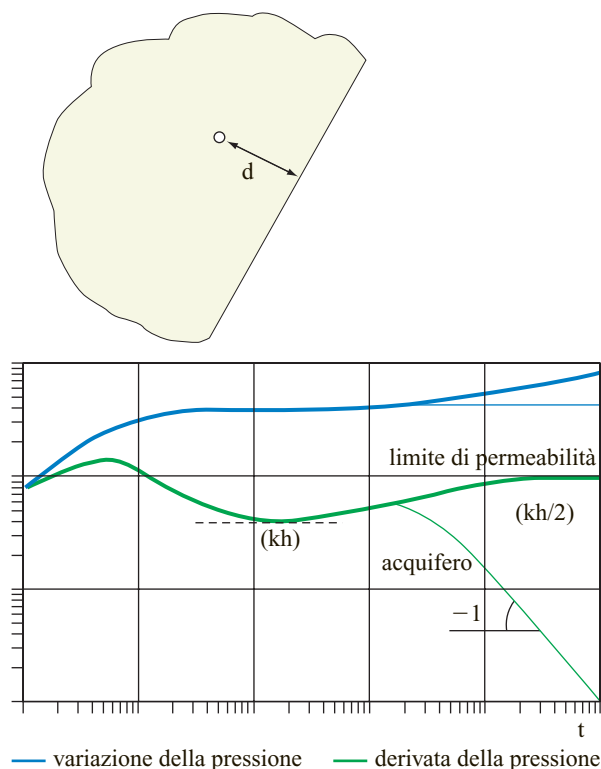



fig. 23. Modello di giacimento confinato in una sola direzione: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

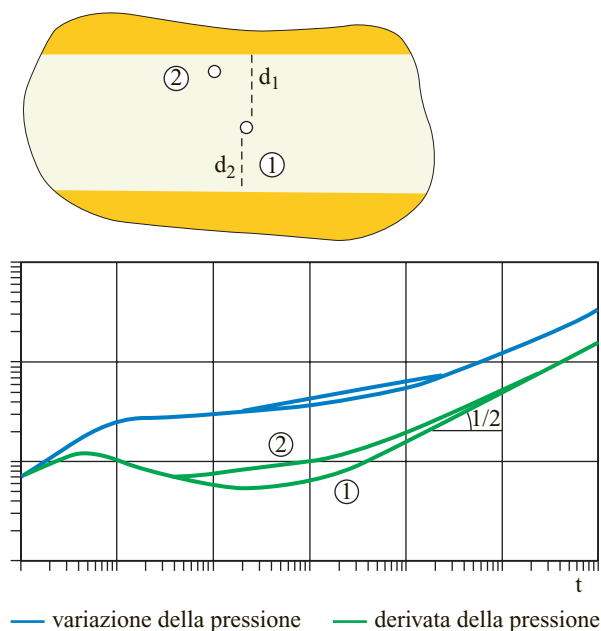



fig. 24. Modello di giacimento confinato da due bordi paralleli: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico. 1, posizione del pozzo centrata nel canale; 2, posizione del pozzo eccentrica nel canale.

pari a 1/2 (**fig. 24**). Prima che il disturbo di pressione raggiunga i limiti del giacimento, la risposta del sistema è quella tipica di una formazione omogenea. Se il pozzo si trova in posizione eccentrica nel canale, prima di evidenziare il flusso lineare la derivata della pressione indica la presenza del bordo più vicino al pozzo. L'interpretazione della prova consente di ottenere una stima delle distanze d_1 e d_2 che intercorrono tra il pozzo e i due bordi del canale o delle due faglie che delimitano il giacimento.

Giacimento confinato da due bordi incidenti. Nel caso di un giacimento confinato da due bordi impermeabili incidenti, l'andamento della derivata della pressione è condizionato dalle distanze d_1 e d_2 tra il pozzo e le due faglie e dall'angolo di intersezione θ tra queste ultime (**fig. 25**). Nel modello teorico di riferimento l'angolo θ è sempre minore di un angolo piatto. Prima che il disturbo di pressione intercetti i limiti, il giacimento si comporta come se fosse infinitamente esteso e l'andamento della derivata della pressione mostra una stabilizzazione orizzontale tipica di una formazione omogenea. Se il pozzo si trova a distanza diversa dai due bordi, la derivata della pressione indica dapprima la presenza del bordo più vicino al pozzo e solo successivamente raggiunge la stabilizzazione che risente della presenza di entrambi i limiti di permeabilità.

Giacimento chiuso. Nel caso di sistemi chiusi, cioè di giacimenti delimitati in tutte le direzioni da bordi impermeabili, le soluzioni analitiche dell'equazione di diffusività sono disponibili solo per giacimenti di geometria perfettamente circolare con pozzo centrato o di geometria rettangolare con pozzo ubicato in una posizione qualsiasi. Se il giacimento ha forma circolare e il pozzo si trova in posizione centrale, il disturbo di pressione raggiunge nello stesso istante tutti i punti del bordo esterno. Se il giacimento è rettangolare, la curva derivata della pressione consente di individuare tutti i bordi impermeabili che, in successione, vengono raggiunti dalla variazione della pressione e di stimarne la distanza dal pozzo. Nell'istante in cui la perturbazione della pressione si è propagata attraverso tutto il volume del giacimento, raggiungendone tutti i bordi, cessano le condizioni transitorie e il regime di flusso diventa pseudostazionario. In tali condizioni di flusso, l'andamento della derivata è differente a seconda che i dati di pressione si riferiscano a un periodo di declino o a un periodo di risalita (**fig. 26**). Se i dati di pressione sono stati registrati durante una fase di erogazione, la curva della pressione e la curva della derivata della pressione presentano un andamento lineare con pendenza unitaria. Se invece i dati di prova si riferiscono a un periodo di risalita della pressione, questa tende a un valore costante, mentre la curva derivata tende a zero, senza evidenziare alcuna pendenza caratteristica. In tutti i casi, l'interpretazione della prova consente di ottenere una stima dell'estensione del

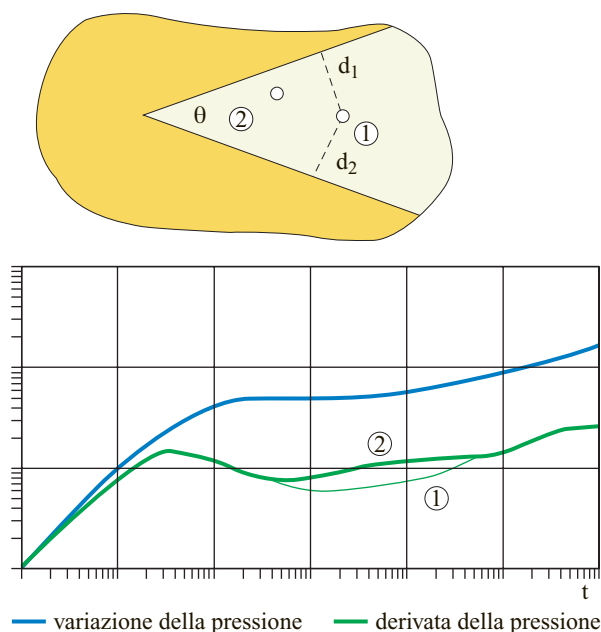



fig. 25. Modello di giacimento confinato da due bordi incidenti: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico. 1, pozzo equidistante dai due bordi; 2, pozzo a distanza diversa dai due bordi.

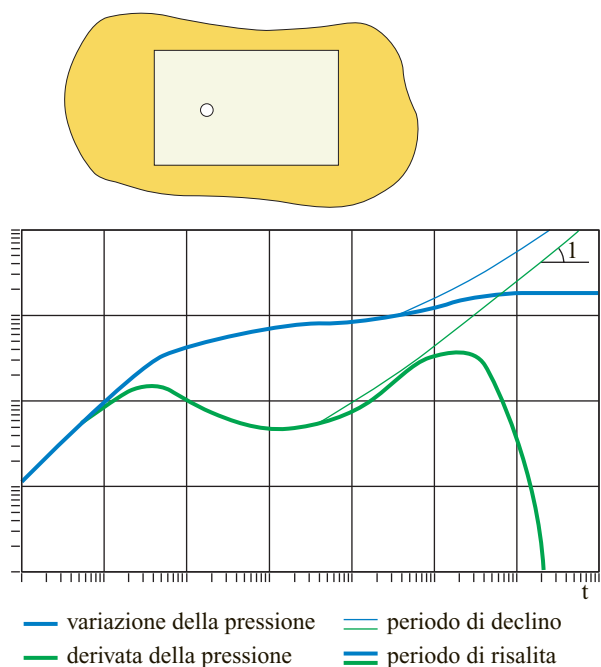



fig. 26. Modello di giacimento chiuso: schematizzazione del sistema e grafico diagnostico.

giacimento e il valore della pressione media della formazione, ossia di valutare l'energia persa dal sistema per effetto della produzione. Qualora uno dei limiti del giacimento sia costituito da un acquifero, il quale per ipotesi tende a mantenere la pressione costante in giacimento, la curva derivata della pressione tende a zero senza evidenziare alcuna tendenza caratteristica, sia nel caso dei periodi di declino, sia nel caso dei periodi di risalita della pressione. La presenza dell'acquifero maschera la presenza di eventuali limiti di permeabilità che si trovino a distanza maggiore dal pozzo.

Metodi numerici

Nel caso in cui le soluzioni analitiche non siano disponibili (per esempio, quando il sistema reale non può essere adeguatamente descritto mediante una rappresentazione semplificata, o quando si verificano effetti di interferenza tra le perturbazioni di pressione indotte da più pozzi attivi che interessano la stessa porzione di giacimento, o ancora qualora il flusso dei fluidi attraverso il mezzo poroso è di tipo multifase) è necessario ricorrere a un approccio di tipo numerico. Infatti la simulazione numerica dei giacimenti di idrocarburi è l'unico metodo con il quale è possibile descrivere quantitativamente il flusso di più fasi anche in giacimenti eterogenei e con geometria complessa. In merito alle soluzioni numeriche dell'equazione di diffusività, basti ricordare che queste sono ottenute attraverso metodi matematici alle differenze finite detti *di rilassamento*. Dal punto di vista concettuale, si tratta di operare una suddivisione del giacimento in elementi volumetrici discreti, o blocchi, a cui vengono assegnati i valori iniziali per ciascun parametro fisico-chimico significativo (quali permeabilità, porosità, proprietà dei fluidi) e ovviamente pressione statica e saturazione in fluidi iniziali. Il processo di calcolo consiste nel valutare, per ogni intervallo di tempo prestabilito e per ogni blocco, le variazioni di pressione, di saturazione e dei parametri a esse correlati indotte dalla messa in produzione del campo. La precisione con la quale un giacimento può essere descritto in un modello numerico e l'accuratezza con cui il movimento dei fluidi può essere calcolato dipendono dal numero di blocchi e dall'estensione degli intervalli temporali. D'altro canto, poiché il dettaglio adottato influenza pesantemente la simulazione, è necessario ricorrere a un compromesso ottimale in modo da poter simulare il comportamento del giacimento con sufficiente accuratezza utilizzando tempi di calcolo ragionevoli.

Al fine di riprodurre in modo soddisfacente il comportamento del sistema reale in termini di pressioni, saturazioni e portate, il modello numerico deve essere calibrato. Tale processo, che è concettualmente simile a quello utilizzato per i modelli analitici, risulta in questo caso molto più complesso dato l'elevato numero di parametri

in gioco. Teoricamente ogni parametro di ciascun blocco può essere modificato; in pratica si agisce solo sui parametri ritenuti più incerti o più efficaci al raggiungimento dello scopo, che è quello di riprodurre in modo soddisfacente il comportamento osservato del giacimento. Ne consegue che il problema è fortemente indeterminato e che quindi possono esistere diverse combinazioni di parametri che danno luogo alla stessa risposta simulata. Per queste ragioni, qualora si ricorra all'interpretazione delle prove di produzione mediante modelli numerici, è consigliabile semplificare il problema quanto più possibile e affrontare l'incertezza attraverso le tecniche di analisi del rischio. Per maggiori dettagli sui modelli numerici di giacimento, v. cap. 4.6.

4.4.4 Valutazione della produttività dei pozzi

Produttività dei pozzi a olio

La produttività dei pozzi a olio è indicata da uno specifico parametro, detto *indice di produttività* (PI), che esprime la capacità di un pozzo di produrre l'olio presente in giacimento. L'indice di produttività viene definito come il rapporto tra la portata di olio prodotta, misurata in condizioni standard (q_{oST}), e la caduta di pressione necessaria per produrla (**fig. 27**), pari alla differenza tra la pressione media dell'area di giacimento drenata dal pozzo (o pressione statica p_s) e la pressione misurata a fondo pozzo in condizioni di erogazione (p_{wf}):

$$\mathrm{PI}=\frac{q_{oST}}{p_s-p_{wf}}$$

Se nell'intorno del pozzo esiste una zona danneggiata, caratterizzata da un peggioramento della permeabilità della formazione, si verifica una caduta addizionale di pressione che comporta una riduzione della produttività. L'indice di produttività è rappresentativo della produttività del pozzo nel lungo termine solo se durante l'erogazione si sono raggiunte condizioni di flusso pseudostazionario, ossia se la variazione di pressione ha raggiunto i limiti dell'area di drenaggio e il sistema inizia a perdere energia in modo uniforme. Finché perdurano condizioni di flusso transitorie si assume, infatti, che la pressione media si mantenga costante e pari a quella iniziale p_i, mentre la pressione di fondo pozzo diminuisce nel tempo: la differenza aumenta progressivamente e l'indice di produttività diminuisce. Ne consegue che la produttività del pozzo nel lungo termine viene sovrastimata. Una volta raggiunte le condizioni di pseudostazionarietà, la pressione media di giacimento p_{av} e la pressione a fondo pozzo p_{wf} declinano nel tempo con lo stesso andamento e quindi la loro differenza si mantiene costante (**fig. 28**). Inoltre, una corretta valutazione dell'indice di produttività richiede che il flusso sia rigorosamente monofase, ossia che non fluiscano assieme all'olio anche acqua o gas. La presenza di gas può verificarsi qualora la pressione di formazione risulti inferiore alla pressione di saturazione dell'olio. Quando si verificano condizioni di flusso bifase, l'andamento della pressione in funzione della portata non è più lineare.

fig. 27. Determinazione della produttività di un pozzo a olio.

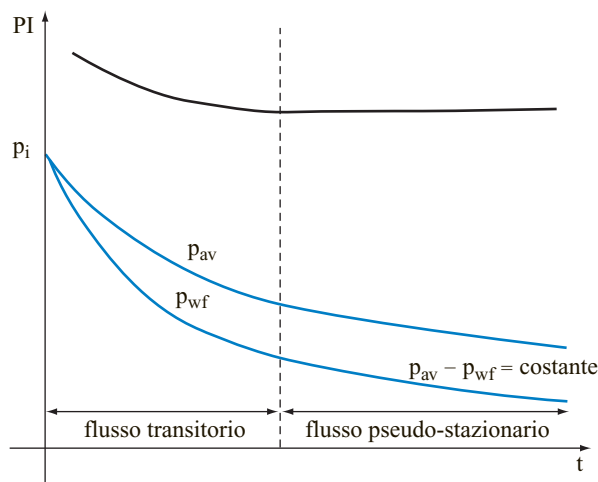



fig. 28. Andamento dell'indice di produttività in funzione del regime di flusso.

Produttività dei pozzi a gas

Teoricamente, considerando che le proprietà PVT del gas non sono lineari rispetto alla pressione, le prove condotte sui pozzi a gas richiederebbero almeno quattro periodi di erogazione in successione. Anche nel caso dei giacimenti a gas, come nel caso di quelli a olio, le prove forniscono risultati rappresentativi della produttività del pozzo nel lungo termine solo se durante l'erogazione si sono raggiunte condizioni di flusso pseudostazionario. Tuttavia le prove possono essere interpretate anche se si

svolgono in condizioni di flusso transitorio, purché i periodi di erogazione siano della stessa durata, o isocroni. Le prove di erogabilità eseguite sui pozzi a gas possono essere interpretate utilizzando un approccio di tipo empirico o un approccio di tipo rigoroso. La relazione empirica individuata da Edwin Lee Rawlins e Morris A. Schellhardt nel 1935 correla le portate erogate (q_{gSC}), misurate in condizioni standard, con il valore della pressione statica del giacimento (p_s) e con i valori della pressione di fondo pozzo (p_{wf}) raggiunti al termine di ciascun periodo di erogazione mediante due coefficienti, dei quali uno (C) varia in funzione del tempo, mentre l'altro (n), noto come coefficiente di turbolenza, è un fattore numerico compreso tra 1, in caso di flusso perfettamente lineare, e 0,5, in caso di flusso completamente turbolento:

$$q_{gSC}=C(p_{av}^2-p_{wf}^2)^n$$

I dati di pressione (espressi come $p_{av}^2-p_{wf}^2$) vengono riportati su un grafico bilogaritmico in funzione della portata di gas erogata (q_{gSC}) sia in condizioni di flusso pseudostazionario, sia in regime transitorio; se i periodi di erogazione sono isocroni, i punti si allineano secondo una linea retta che permette di determinare i due coefficienti, C e n, caratteristici del pozzo. Inoltre viene calcolato il *potenziale di flusso libero* (Absolute Open Flow, AOF), che è definito come la massima portata che potrebbe essere teoricamente erogata qualora la pressione a fondo pozzo in condizioni di erogazione fosse zero.

Il metodo rigoroso per l'analisi dell'erogabilità di un pozzo a gas e, quindi, per la determinazione dell'equazione di flusso in condizioni pseudostazionarie, denominato *metodo Houpeurt* o *metodo LIT* (Linear Inertial Turbolent), è stato sviluppato esprimendo i dati di pressione in termini di funzione di pseudopressione $m(p)$. La portata di gas erogata (q_{gSC}), misurata in condizioni standard, viene correlata alla differenza tra il valore della pseudopressione valutato alla pressione statica, $m(p_s)$, e il valore della pseudopressione calcolato in corrispondenza della pressione di fondo pozzo raggiunta al termine di ciascun periodo di erogazione, $m(p_{wf})$, mediante due coefficienti, a e b:

$$\frac{m(p_s)-m(p_{wf})}{q_{gSC}}=a+bq_{gSC}$$

Riportando i dati di prova su un grafico cartesiano, si individua una retta il cui coefficiente angolare, b, e l'intersezione con l'asse delle ordinate, a, rappresentano i parametri di produttività del pozzo.

Le tipologie di prova più comuni per pozzi a gas sono tre e richiedono tutte una durata piuttosto lunga.

Prova flusso-dopo-flusso (flow-after-flow). Durante questo tipo di prova, la cui procedura è stata messa a punto da Rawlins-Schellhardt nel 1935, il pozzo viene sottoposto a più periodi di erogazione (generalmente quattro) in successione, senza chiusure intermedie, e ciascuno di essi deve essere prolungato fino a quando vengono raggiunte le condizioni di pseudostazionarietà (**fig. 29**). La prova comporta quindi la produzione di un notevole volume di gas. La portata, mantenuta costante durante ciascuna fase di erogazione, viene progressivamente aumentata per ogni periodo di erogazione. Le fasi di erogazione sono, infine, seguite dalla chiusura del pozzo.

fig. 29. Prova flusso-dopo-flusso e determinazione delle caratteristiche di derogabilità per un pozzo a gas.

Prova isocrona. In una prova isocrona, la cui sequenza operativa venne definita da Cullender nel 1955, il pozzo viene aperto per più periodi di produzione (generalmente quattro) con portate di gas progressivamente crescenti ma, tra due erogazioni successive, viene chiuso per un tempo sufficientemente lungo affinché la pressione risalga al valore statico iniziale. I primi tre periodi di produzione sono isocroni e avvengono in condizioni di flusso transitorio; il periodo di erogazione finale, invece, viene prolungato finché si raggiungono condizioni di flusso pseudostazionario (**fig. 30**). Questa prova è consigliabile soprattutto nel caso di giacimenti aventi bassa permeabilità, in cui la variazione di pressione tende a propagarsi lentamente attraverso il giacimento. La produzione totale di gas necessaria per eseguire una prova isocrona è minore rispetto a quella necessaria per completare una prova flusso-dopo-flusso.

Prova isocrona modificata. Dal punto di vista operativo l'esecuzione di una prova isocrona modificata, proposta per la prima volta da Katz nel 1959, è del tutto analoga a quella di una prova isocrona, ma i periodi di chiusura intermedi hanno esattamente la stessa durata dei periodi di erogazione. Il vantaggio di questa prova

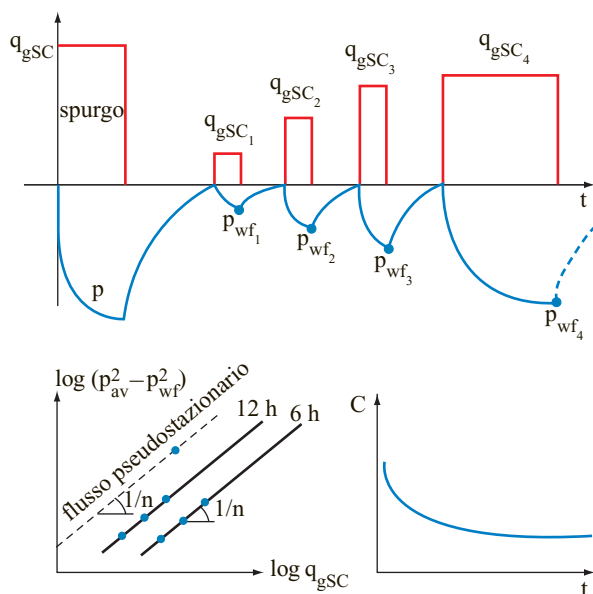



fig. 30. Prova isocrona e determinazione delle caratteristiche di erogabilità per un pozzo a gas.

consiste nella durata complessiva piuttosto breve, pur persistendo vari periodi di chiusura del pozzo per l'analisi della risalita della pressione. La procedura di questa prova, infatti, è stata messa a punto in maniera tale da ottenere gli stessi dati che si ottengono in una prova isocrona, ma con tempi di esecuzione decisamente ridotti. Tuttavia, a differenza delle prove isocrone, il cui svolgimento viene eseguito in modo che l'interpretazione sia rigorosa dal punto di vista teorico, la procedura delle prove isocrone modificate comporta che per l'analisi dei dati si ricorra ad alcune approssimazioni.

Bibliografia generale

AHMED T.H. (2000) *Reservoir engineering handbook*, Houston (TX), Gulf.

BERETTA E. (1997) *Well testing best practices*, Rapporto Interno Eni, Divisione Agip, Unità MOGI.

BOURDET D. (2002) *Well test analysis. The use of advanced interpretation models*, Amsterdam, Elsevier.

DAKE L.P. (1994) *The practice of reservoir engineering*, Amsterdam, Elsevier.

DU K.-F. *et al.* (1992) *Transient pressure response of horizontal wells in layered and naturally fractured reservoirs with dual-porosity behavior*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Washington (D.C.), 4-7 October, SPE 24682.

EARLOUGHER R.C. JR. (1977) *Advances in well test analysis*, Paris, Technip.

GRINGARTEN A.C. (1986) *Computer aided well test analysis*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international meeting on petroleum engineering*, Beijing, 17-20 March, SPE 14099.

GRINGARTEN A.C. *et al.* (1974) *Unsteady-state pressure distribution created by a well with a single infinite-conductivity vertical fracture*, «Society of Petroleum Engineers Journal», August, 347-360.

GRINGARTEN A.C. *et al.* (1975) *Applied pressure analysis for fractured wells*, «Journal of Petroleum Technology», July, 887-892.

HATZIGNATIOU D.G. *et al.* (1994) *Effect of wellbore storage on the analysis of multiphase-flow-pressure data*, «Society of Petroleum Engineers Formation Evaluation», 9.

LEE J. (1982) *Well testing*, New York, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers - Society of Petroleum Engineers.

SABET M.A. (1991) *Well test analysis*, Houston (TX), Gulf.

Bibliografia citata

AGARWAL R.G. (1979) *Real gas pseudo-time. A new function of pressure buildup analysis of MHF gas wells*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Las Vegas (NV), 23-26 September, SPE 8279.

AL-HUSSAINY R., RAMEY H.J. JR. (1966) *The flow of real gas through porous media*, «Journal of Petroleum Technology», May, 624-636.

BEAR J., VERRUIJT A. (1990) *Modeling groundwater flow and pollution*, Dordrecht, Reidel.

BOURDET D. *et al.* (1983) *A new set of type curves simplifies well test analysis*, «World Oil», 196, May, 95-106.

HORNE R.N. (1997) *Modern well test analysis. A computer-aided approach*, Palo Alto (CA), Petroway.

FRANCESCA VERGA

Dipartimento di Ingegneria del Territorio, dell'Ambiente e delle Geotecnologie
Politecnico di Torino
Torino, Italia

4.5

Studio statico di giacimento

4.5.1 Introduzione

La definizione del modello statico della roccia serbatoio (*reservoir*) rappresenta probabilmente la fase più importante di uno studio di giacimento, sia per la molteplicità di attività che essa comprende, sia per l'impatto sui risultati finali. Poiché la capacità produttiva di un giacimento dipende, come è noto, dalle caratteristiche geometrico-strutturali e petrofisiche del reservoir, la disponibilità di un modello statico rappresentativo è una condizione essenziale per la successiva fase di modellizzazione dinamica.

Nell'ambito di uno studio statico di giacimento si possono tipicamente identificare quattro fasi principali, alle quali partecipano gli specialisti delle differenti discipline (Cosentino, 2001).

Modellizzazione strutturale. Consiste nella ricostruzione dell'assetto geometrico-strutturale del giacimento, cioè nella definizione della mappa del tetto (*top*) strutturale e dell'insieme di faglie che lo interessano. Questa fase di lavoro viene realizzata integrando le interpretazioni dei rilievi geofisici con i dati dei pozzi disponibili.

Modellizzazione stratigrafica. Riguarda la definizione di uno schema stratigrafico riconoscibile dai dati dei pozzi, che rappresenta la base per le correlazioni pozzo a pozzo. I dati utilizzabili in questo caso sono tipicamente i diagrammi (*logs*) elettrici, acustici e radioattivi registrati nei pozzi e le carote disponibili, integrati eventualmente con dati provenienti da studi specialistici e con le informazioni di produzione.

Modellizzazione litologica. Consiste nella definizione di un certo numero di tipi litologici (*facies elementari*) per il reservoir in oggetto, che vengono caratterizzati da un punto di vista litologico vero e proprio, sedimentologico e petrofisico. Questa classificazione in facies rappresenta una conveniente maniera di sintetizzare le caratteristiche geologiche di un reservoir, soprattutto ai fini di una successiva modellizzazione tridimensionale.

Modellizzazione petrofisica. Consiste nell'interpretazione quantitativa dei log di pozzo, ai fini della determinazione di alcune delle caratteristiche petrofisiche fondamentali della roccia serbatoio, quali porosità, saturazione in acqua e permeabilità. I dati di carota rappresentano la base essenziale per la taratura dei processi interpretativi.

I risultati di queste fasi di lavoro vanno integrati fra loro, in un contesto bi- (2D) o tridimensionale (3D), a costituire quello che potremmo chiamare il modello geologico integrato del giacimento, il quale rappresenta da un lato il riferimento per il calcolo della quantità degli idrocarburi in posto e dall'altro la base per l'inizializzazione del modello dinamico. Nei prossimi paragrafi verranno illustrate con maggior dettaglio queste fasi di lavoro.

4.5.2 Modello strutturale

La costruzione del modello strutturale di giacimento consiste fondamentalmente nella definizione della mappa del tetto strutturale e nell'interpretazione dell'insieme di faglie che interessano il giacimento stesso. Tradizionalmente, questa fase di studio viene sviluppata nell'ambito della geofisica, in quanto i rilievi sismici rappresentano senza dubbio il mezzo migliore per visualizzare le strutture del sottosuolo e inferire da ciò un modello geometrico del giacimento. Altri contributi possono venire da studi specialistici quali studi tettonici regionali e, per quanto riguarda la distribuzione delle faglie, dai dati dinamici disponibili (pressioni, prove e dati di produzione).

La definizione del tetto strutturale del giacimento consiste nell'identificazione della struttura geometrica di base della trappola di idrocarburi. Ci si riferisce in

questo caso ai limiti esterni del giacimento, in quanto la struttura interna viene considerata in relazione al modello stratigrafico del reservoir (v. oltre).

Nella maggior parte dei casi, la mappa del tetto strutturale del giacimento viene definita sulla base di un'interpretazione geofisica di dati 2D o 3D. In quest'ultimo caso, il più frequente, il geofisico interpreta orizzonti significativi in un blocco sismico in funzione dei tempi, e genera un insieme di dati (x, y, t) che rappresentano la base per la successiva fase di gridding, ovvero la generazione di una superficie che rappresenta la mappa 'in tempi' dell'orizzonte considerato. Questa mappa in tempi viene successivamente convertita in profondità attraverso opportune leggi di velocità delle onde sismiche, calcolate sulla base delle caratteristiche delle formazioni sovrastanti il reservoir. Esistono varie tecniche per realizzare questa conversione, alcune delle quali molto sofisticate, e la scelta di quella più adeguata dipende dalla complessità geologica e dalle risorse umane, tecnologiche e finanziarie disponibili. In ogni caso, comunque, la mappa risultante viene assestata ai dati di pozzo.

In alcuni casi, la mappa del tetto strutturale può essere generata unicamente sulla base dei dati di pozzo disponibili e con l'aiuto dei dati derivanti dal rilievo geologico di superficie, se il giacimento si trova in una zona con affioramenti di formazioni geologiche. Ciò avviene in assenza di un rilievo sismico, oppure quando la quantità di pozzi disponibili sia tale da fornire un'adeguata copertura della struttura. In casi come questi, il miglioramento della qualità della mappa del tetto risultante da un'interpretazione sismica non giustifica il lavoro supplementare insito nell'interpretazione stessa, dovuto soprattutto ai problemi di calibrazione di un elevato numero di pozzi.

L'interpretazione dell'insieme di faglie che interessano il reservoir ha un impatto notevole sulle caratteristiche produttive di un giacimento, e in particolare sul piano di sviluppo più appropriato da adottare. A parità di volume di idrocarburi in posto, il numero di pozzi richiesto sarà infatti maggiore nei casi di giacimenti caratterizzati da faglie che isolano blocchi indipendenti o parzialmente indipendenti dal punto di vista dei fluidi contenuti. Nel caso di giacimenti in acque profonde (per esempio, nel Golfo del Messico, in Africa occidentale, ecc.), il numero di pozzi ha spesso un impatto essenziale nella valutazione dei progetti di sviluppo e, di conseguenza, una accurata valutazione delle faglie e delle loro caratteristiche può risultare determinante.

La definizione dell'insieme di faglie di un giacimento si basa, in generale, su quattro tipi di tecniche che portano a dati che vanno poi integrati fra loro.

Inconsistenze di correlazione. La presenza di faglie può a volte essere riconosciuta nei dati di pozzo sulla base di inconsistenze nello schema di correlazione. Tipicamente, per esempio, la profondità di un orizzonte in un pozzo può rivelarsi troppo alta o troppo bassa rispetto alla profondità attesa, dal che si può dedurre la possibile presenza di una faglia. In passato, quando la disponibilità di rilievi sismici 3D era molto minore di oggi, questa tecnica consentiva di identificare e di ubicare con buona approssimazione solo le faglie maggiori.

Evidenze di pozzo. La presenza di faglie nel pozzo può essere generalmente accertata attraverso l'analisi della sequenza stratigrafica. Sequenze geologiche mancanti rivelano la presenza di faglie dirette, mentre sequenze ripetute indicano la presenza di faglie inverse.

Prove geofisiche. Il dato geofisico rappresenta la principale fonte di informazioni sulla presenza di faglie, in virtù del fatto che, a differenza delle due tecniche precedenti, esso investiga anche le parti di reservoir lontane dai pozzi. La presenza di faglie può essere evidenziata attraverso l'identificazione di discontinuità nel segnale sismico. Ciò è applicabile sia ai dati relativi a rilievi sismici di superficie, sia ai dati registrati nelle operazioni di sismica di pozzo (VSP, *crosswell seismic*). Inoltre, il lavoro di interpretazione può essere effettuato sia nel modo tradizionale, mappando un orizzonte geologico riflettente, sia utilizzando gli attributi sismici (dip, azimuth, ampiezza, ecc.).

Prove dinamiche di pozzo. La presenza di faglie può essere messa in evidenza attraverso l'interpretazione delle prove dinamiche di pozzo (v. cap. 4.4), nei casi in cui le faglie eventualmente presenti abbiano un impatto sul flusso dei fluidi e quindi sugli andamenti delle pressioni nel tempo.

Un'adeguata integrazione di questo tipo di informazioni permette, nella maggior parte dei casi, una ricostruzione sufficientemente accurata della rete di faglie che interessa il giacimento in oggetto. Tuttavia, questa operazione di integrazione va fatta tenendo in considerazione una serie di fattori che possono risultare decisivi per la qualità del risultato finale.

Un primo fattore è legato al grado di dettaglio che si vuole raggiungere nell'interpretazione. Nella maggior parte dei casi questo grado di dettaglio dipende più dagli strumenti a disposizione che dai reali obiettivi dello studio. Un geofisico infatti tende spesso a inserire nella sua interpretazione tutte quelle discontinuità che sono identificabili dal rilievo sismico, indipendentemente dal fatto che tali discontinuità abbiano o no un impatto sul flusso dei fluidi. Il risultato è che spesso, nella fase di simulazione dinamica, l'ingegnere di giacimento deve provvedere a una semplificazione, mantenendo solo quelle faglie che risultano avere un impatto significativo sui risultati del modello di simulazione. Faglie più corte della dimensione media delle celle del modello, per esempio, possono essere sicuramente trascurate. Ne deriva che il grado di dettaglio di un'interpretazione geofisica deve andare di pari passo con le esigenze globali dello studio, andando poi discusso e definito con gli altri componenti del gruppo di lavoro.

Un altro fattore è connesso alla trasmissibilità idraulica delle faglie. Nell'ambito di uno studio di giacimento, infatti, si è interessati solamente a quelle faglie che hanno un comportamento sigillante (*sealing*) o, in alternativa, che sono più trasmissive rispetto alla roccia serbatoio. Faglie che non hanno un impatto sul flusso dei fluidi, al contrario, possono essere trascurate. Da questo punto di vista è importante sottolineare che le prove geofisiche offrono la possibilità di ubicare con relativa esattezza le faglie nello spazio, ma non danno indicazioni sull'effetto sealing delle stesse. Viceversa, le prove dinamiche di pozzo permettono di quantificare l'impatto delle faglie sul flusso dei fluidi, ma non consentono di ubicarle con precisione nello spazio. Risulta quindi chiaro che le due tecniche sono complementari e che un'adeguata integrazione consente un miglioramento dei risultati finali.

Ricostruire la rete di faglie che interessa un giacimento è quindi un'attività complessa, che richiede la combinazione di dati differenti per tipo, qualità e scala di riferimento. La qualità della ricostruzione finale viene generalmente messa alla prova nella fase di validazione del modello di simulazione (v. cap. 4.6), dove si cerca di ricostruire la storia passata di produzione del giacimento (*history match*). In questa fase è possibile che emerga la necessità di rivedere l'interpretazione iniziale, e da questo punto di vista tale fase di lavoro assume un carattere iterativo, volto a raffinare progressivamente le assunzioni iniziali. Va da sé comunque che ogni modifica deve essere fatta consultando il geologo/geofisico che ha realizzato il lavoro, in modo da mantenere la necessaria coerenza geologico-strutturale del modello.

Il modello strutturale di un giacimento deriva dalla combinazione dei risultati ottenuti nella fase di definizione del tetto strutturale e nella fase di interpretazione della rete di faglie.

In un contesto bidimensionale (2D) ciò si concretizza semplicemente in una mappa in profondità assestata ai pozzi, con la sovrapposizione delle tracce delle faglie dove queste intercettano il tetto strutturale. A completamento del modello, inteso come architettura esterna del giacimento, vi è inoltre una mappa della base (*bottom*), derivata con lo stesso metodo.

Negli ultimi anni tuttavia si è assistito alla progressiva affermazione di software che consentono la modellizzazione tridimensionale (3D) delle strutture del sottosuolo e che rappresentano ormai l'approccio più diffuso nel settore. I vantaggi di queste tecniche 3D sono collegati principalmente alla possibilità di modellizzare strutture complesse (per esempio, faglie inverse) altrimenti impossibili da trattare con le tradizionali tecniche a due dimensioni, basate sulla mappatura di superfici che rappresentano i parametri geometrici e petrofisici di giacimento, nonché alla loro rapidità e facilità d'uso.

Le procedure che consentono di costruire un modello strutturale tridimensionale di giacimento variano a seconda delle applicazioni considerate, ma in generale è possibile identificare le seguenti fasi.

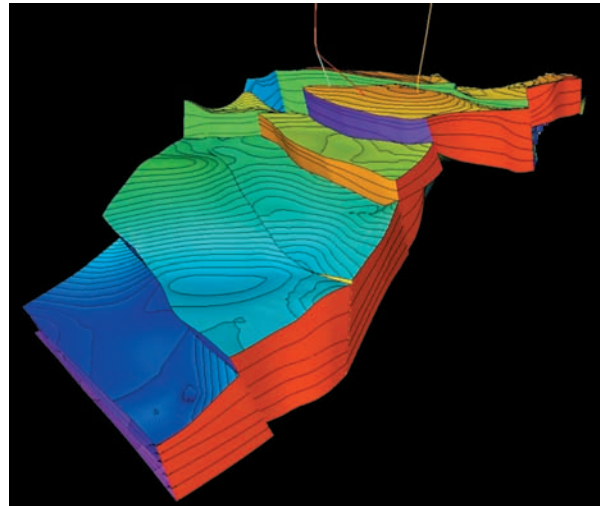



fig. 1. Esempio di modellizzazione strutturale 3D di un giacimento (per cortesia di L. Cosentino).

Modellizzazione delle faglie principali. Queste faglie sono quelle che delimitano i blocchi principali che costituiscono il giacimento. I piani di faglia sono in questo caso modellizzati in modo esplicito come superfici, e definiscono a loro volta i limiti dei principali blocchi del modello tridimensionale.

Costruzione delle superfici geologiche. All'interno di ogni blocco principale si generano delle superfici parametriche che rappresentano i principali orizzonti geologici, tipicamente i top e bottom delle sequenze principali. Queste superfici devono essere coerenti con le profondità rilevate in tutti i pozzi disponibili.

Modellizzazione delle faglie minori. Sono le faglie che, pur avendo un'influenza sulla dinamica dei fluidi, hanno uno scarso impatto sulla geometria generale del giacimento. Queste faglie dislocano localmente le superfici geologiche.

La **fig. 1** mostra un esempio di modellizzazione strutturale tridimensionale di un giacimento: sono chiaramente visibili le faglie principali, le superfici e le faglie minori. È chiaro che strutture di questa complessità non potrebbero essere modellizzate utilizzando i metodi tradizionali di mappatura bidimensionale.

4.5.3 Modello stratigrafico

La creazione del modello stratigrafico rappresenta senza dubbio uno dei compiti più tradizionali del geologo di giacimento, che deve eseguire la correlazione pozzo a pozzo con l'obiettivo di definire gli orizzonti stratigrafici che delimitano le principali sequenze geologiche

all'interno della formazione mineralizzata. Questo compito è di importanza fondamentale per l'accuratezza globale dello studio, perché il flusso dei fluidi è largamente condizionato dalla geometria interna del reservoir. È quindi importante dedicare a questa fase del progetto le risorse necessarie, sia in termini di risorse umane e tecnologiche sia in termini di tempo, per una accurata ricostruzione del modello.

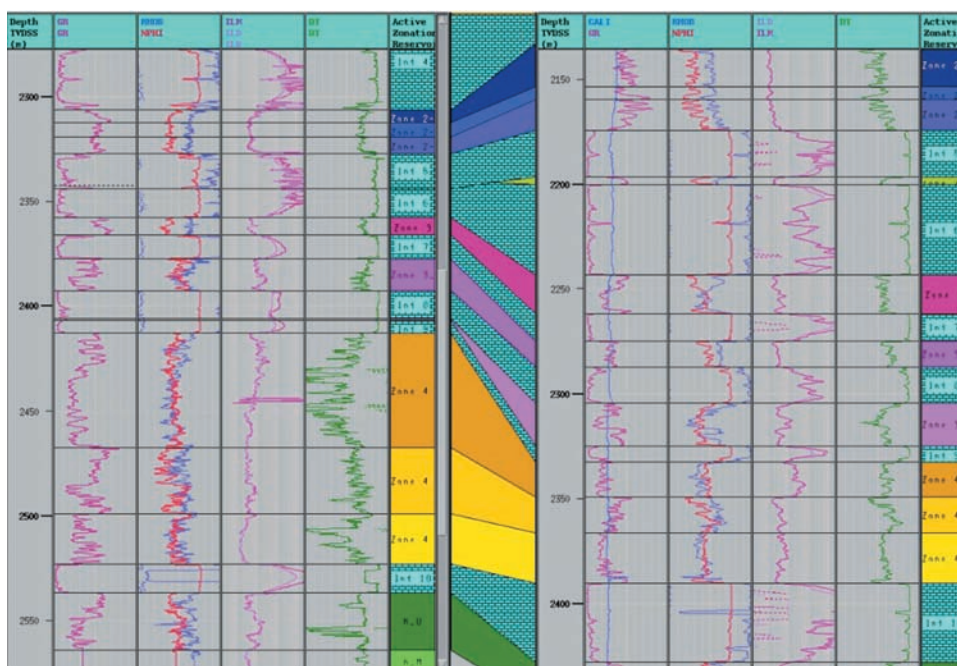
Le difficoltà che si riscontrano in questa fase dello studio di giacimento sono legate principalmente all'ambiente deposizionale nel quale si può inquadrare il reservoir in oggetto. In alcuni casi infatti, quando le sequenze sedimentarie presentano una notevole estensione laterale, le correlazioni tra pozzi possono risultare relativamente semplici. Sono questi, per esempio, i casi delle aree di piattaforma, sia a sedimentazione terrigena sia carbonatica, dominate dai fenomeni di marea. Un esempio estremo di correlabilità è offerto dalle facies distali di alcuni complessi torbiditici di mare profondo, come avviene in diversi campi del Mare Adriatico, dove è possibile correlare con sicurezza eventi individuali dello spessore di pochi centimetri anche fra pozzi distanti tra loro vari chilometri. Tali esempi sono tuttavia eccezionali. Nella maggior parte dei casi infatti, l'estensione laterale dei corpi sedimentari è molto minore, e in molti casi, purtroppo, è anche inferiore alla distanza media tra i pozzi. È questo il caso della maggior parte delle formazioni geologiche continentali e di transizione, come complessi alluvionali, fluviali e deltizi, dove la ricostruzione della geometria interna del giacimento può rivelarsi estremamente complessa e rappresentare una sfida spesso insormontabile per il geologo di giacimento. In questi casi, come verrà illustrato nel seguito, l'integrazione delle diverse discipline che concorrono allo studio di giacimento può rivelarsi decisiva per migliorare l'accuratezza del risultato finale.

Tecniche di correlazione

I dati di base utilizzati per le correlazioni pozzo a pozzo sono i diagrammi registrati (log) in foro scoperto o tubato e le carote. Questi dati vengono utilizzati per creare sezioni e correlazioni stratigrafiche, in profondità reale o rispetto a un livello di riferimento, attraverso le quali è possibile in generale identificare le linee corrispondenti a variazioni geologiche di interesse. La **fig. 2** illustra un esempio classico di sezione geologica tra due pozzi, dove si evidenziano i log utilizzati per la correlazione stessa.

Come è stato già accennato, in molti casi il rischio di generare correlazioni spurie può essere elevato, e il geologo di giacimento deve scegliere attentamente le metodologie da adottare in modo da minimizzare gli errori possibili. In questo senso, una delle tecniche migliori è la stratigrafia sequenziale che costituisce un approccio relativamente nuovo, la cui apparizione ufficiale può essere fissata al 1977 (Vail *et al.*, 1977). Si tratta di un sistema di tipo cronostratigrafico basato sull'ipotesi che la deposizione dei corpi sedimentari sia regolata dall'effetto combinato dei cambiamenti del livello del mare (fenomeni eustatici), di sedimentazione, di subsidenza e di tettonica.

Su queste basi è possibile identificare, all'interno di un'unità geologica, sequenze di vario ordine gerarchico, le quali sono separate da limiti di sequenza che rappresentano discontinuità (*unconformities*) o superfici di

fig. 2. Esempio di correlazione tra pozzi (per cortesia di L. Cosentino).

massima inondazione. Queste superfici sono i livelli di riferimento (*markers*) più importanti che un geologo di giacimento possa reperire nei profili di pozzo.

La corretta identificazione di queste unità consente la generazione di un'architettura cronostratigrafica di grande dettaglio che si rivela particolarmente adatta agli studi di giacimento, poiché esiste nella maggior parte dei casi uno stretto legame tra unità cronostratigrafiche e flusso dei fluidi. Questo legame non necessariamente esiste considerando le tradizionali unità di tipo litostratigrafico (ovvero correlando fra loro, per esempio, i tetti delle unità arenacee).

Nei casi in cui l'applicazione della stratigrafia sequenziale non sia possibile o non dia i risultati sperati è possibile ricorrere a correlazioni basate sulle proprietà idrauliche dei corpi sedimentari. Questo approccio tende così a definire delle unità di flusso (*flow units* o *hydraulic units*) che non necessariamente coincidono con le unità geologiche, ma che possono essere considerate omogenee da un punto di vista dinamico. Una delle metodologie classiche per la definizione di unità di flusso è descritta in Amaefule *et al*. (1993).

Validazione dello schema stratigrafico

Una volta definito lo schema correlativo di riferimento, è buona norma corroborarne l'accuratezza attraverso l'uso di altri tipi di tecniche e di dati, che possono dare informazioni utili in questo senso.

Biostratigrafia e palinologia. I campioni di roccia disponibili (carote o detriti di perforazione) vengono spesso analizzati con lo scopo di studiare le associazioni micropaleontologiche e/o palinologiche (spore e pollini). Questi dati possono in alcuni casi aiutare a confermare lo schema stratigrafico. Occorre tuttavia verificare la coerenza tra cronostratigrafia e biostratigrafia e, nel caso dei detriti di perforazione, considerare la limitata risoluzione verticale del dato.

Dati di pressione. I dati di pressione statica disponibili, e soprattutto i dati di pressione raccolti in pozzo con strumenti tipo WFT (Wireline Formation Tester), forniscono informazioni molto significative sulla continuità e connettività dei diversi corpi sedimentari. Infatti, in assenza di discontinuità di tipo strutturale (per esempio, faglie), le pressioni misurate in pozzi diversi nelle stesse sequenze geologiche dovrebbero essere simili. Se questo non si verifica, potrebbero esistere problemi di correlazione.

Dati di produzione. All'interno di un'unità geologica continua deve potersi osservare un equilibrio termodinamico, al quale corrispondono precise caratteristiche dei fluidi prodotti in superficie (rapporto gas-olio e densità dell'olio). La presenza di anomalie in tali caratteristiche può essere legata a problemi correlativi. Ovviamente, in questi casi è necessario anzitutto poter escludere problemi di pozzo (per esempio, cementazioni difettose).

Dati di perforazione. La velocità di perforazione (Rate Of Penetration, ROP) può fornire utili informazioni circa la sequenza stratigrafica attraversata. Spesso infatti le differenti unità geologiche presentano una differente resistenza all'avanzamento dello scalpello. In questi casi, i dati provenienti dal cantiere di perforazione possono essere usati per verificare la coerenza delle correlazioni disponibili.

Va da sé che questa lista di tecniche non vuole né può essere esaustiva, perché ogni studio di giacimento possiede dati e informazioni peculiari, che possono essere sfruttati per le varie fasi dello studio stesso. È quindi responsabilità del geologo di giacimento verificare tutte le opportunità esistenti e utilizzarle nel modo migliore.

Costruzione di un modello stratigrafico

Gli orizzonti stratigrafici definiti ai pozzi attraverso la fase di correlazione vengono successivamente collegati fra loro attraverso la costruzione di superfici, che nel loro insieme costituiscono quello che potremmo chiamare il modello stratigrafico del giacimento. Tale modello si concretizza in una serie di mappe di spessore dei singoli orizzonti geologici, compresi entro le superfici limite, superiore e inferiore, del giacimento. La costruzione di queste mappe viene fatta normalmente utilizzando appositi programmi di mappatura tramite computer (*computer mapping*). Anche nel caso della modellizzazione stratigrafica tuttavia, l'approccio tridimensionale è quello ormai più comunemente utilizzato dai geologi di giacimento. In questo caso, dopo aver costruito l'architettura esterna del giacimento secondo la procedura descritta nel paragrafo precedente, si procede alla definizione della geometria interna, ossia alla creazione di quell'insieme di superfici comprese fra il tetto e la base del giacimento che rappresentano i limiti delle sequenze geologiche che si è scelto di correlare. In generale, come è già stato sottolineato, queste superfici delimitano delle unità di flusso indipendenti fra loro.

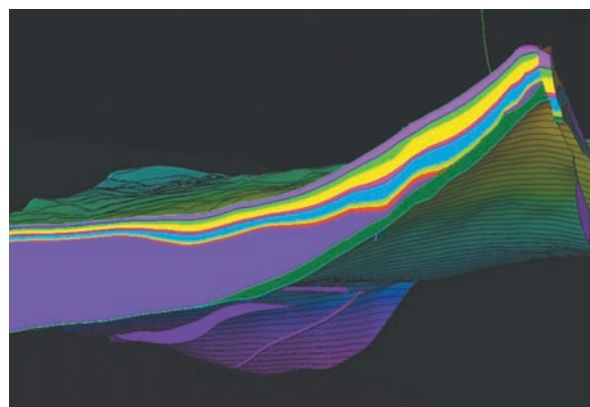



fig. 3. Esempio di modellizzazione stratigrafica 3D (per cortesia di L. Cosentino).

La procedura specifica che permette la costruzione di questo schema stratigrafico dipende ovviamente dalle applicazioni utilizzate. In generale comunque è possibile modellizzare tutte le possibili geometrie sedimentarie (superfici conformi e di erosione, pinch-out, onlap, toplap, downlap, ecc.) e arrivare a riprodurre fedelmente lo schema deposizionale considerato.

La **fig. 3** illustra un esempio di modellizzazione stratigrafica tridimensionale, dove è possibile apprezzare le differenti geometrie deposizionali delle varie unità sedimentarie. Si osservi in particolare la geometria di tipo *onlap* dell'unità inferiore sulla zona di alto strutturale.

4.5.4 Modello litologico

La modellizzazione strutturale e stratigrafica discussa nei paragrafi precedenti costituisce nel suo insieme la 'architettura di riferimento' del reservoir. La fase successiva di uno studio di giacimento consiste nella definizione della distribuzione spaziale delle caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio. Nel gergo della modellizzazione geologica tridimensionale quest'operazione viene spesso definita come il 'riempimento', o la 'popolazione del modello di giacimento'. In linea generale, è possibile realizzare questa operazione attraverso opportune funzioni, di tipo deterministico o stocastico, che consentono di generare delle distribuzioni spaziali bi- o tridimensionali delle caratteristiche di interesse, quali, per esempio, la porosità e la permeabilità, direttamente a partire dai dati di pozzo. Tuttavia, quest'operazione risulta spesso di difficile realizzazione, poiché la continuità laterale e verticale di tali parametri di giacimento è in genere incerta, e la modellizzazione deve essere fatta assumendo *a priori* delle funzioni di continuità e di regolarità spaziale che non necessariamente corrispondono alla realtà. Ciò è specialmente vero per parametri come la permeabilità, la cui continuità spaziale è generalmente molto inferiore alla distanza media tra i punti di controllo disponibili (i pozzi). Per questo motivo, quando si lavora in tre dimensioni, è spesso preferibile costruire preliminarmente un modello litologico del giacimento, cioè un modello basato sull'identificazione e sulla caratterizzazione di un certo numero di facies elementari, tipiche del giacimento in esame. Tali facies vengono identificate per mezzo dei dati acquisiti nei pozzi attraverso specifici criteri classificativi, e successivamente distribuite all'interno del modello strutturale-stratigrafico tridimensionale utilizzando speciali algoritmi. Il principale vantaggio di quest'approccio è che risulta in generale molto più semplice realizzare la distribuzione spaziale delle facies elementari, piuttosto che dei parametri della roccia serbatoio, in quanto per le facies tale distribuzione si basa su criteri geologici ben precisi, che dipendono dall'ambiente sedimentario considerato. La distribuzione dei parametri petrofisici viene quindi realizzata successivamente, e si appoggia sul modello litologico realizzato. L'idea in questo caso è che le caratteristiche petrofisiche del reservoir si possano considerare intimamente legate alle facies litologiche.

Il concetto di facies si rivela particolarmente adatto per gli studi di giacimento. Infatti, una volta create e caratterizzate le facies attraverso l'integrazione dei dati dei log, delle carote e quando possibile dei dati sismici, tale sistema classificativo può essere utilizzato in diverse fasi dello studio, fra le quali si possono ricordare le seguenti.

Modellizzazione tridimensionale. Le facies possono essere utilizzate come mattoni di base per la creazione di modelli geologici tridimensionali, normalmente attraverso l'utilizzo di algoritmi di tipo stocastico. Come abbiamo già detto, questa è l'utilizzazione più tipica del concetto di facies.

Interpretazione quantitativa dei log. È possibile associare a ogni facies, o gruppi di facies, un tipico modello interpretativo, per esempio in termini mineralogici (densità di matrice), di esponente di saturazione o fattore di cementazione.

Definizione delle facies tipo (rock types). Nonostante non sia possibile effettuare un cambiamento di scala (*upscaling*) diretto sulle facies per la fase di simulazione (trattandosi di un parametro discreto), la loro distribuzione può essere usata come riferimento qualitativo nel modello dinamico per l'assegnazione delle funzioni di saturazione (pressione capillare e permeabilità relativa). Questa fase viene comunemente chiamata di definizione delle *rock types*.

È quindi evidente che la scala ridotta della modellizzazione geologica tridimensionale che descrive e caratterizza le facies può essere utilizzata in differenti fasi dello studio e in differenti contesti. La facies può essere quindi considerata come lo strumento più idoneo per trasferire l'informazione geologica in senso lato attraverso le varie fasi dello studio fino al modello di simulazione, garantendo la consistenza del flusso di lavoro. Da questo punto di vista è significativo che il concetto di facies rappresenti anche un conveniente linguaggio comune per tutti gli esperti coinvolti nello studio.

Da un punto di vista pratico, il modello litologico di un reservoir si costruisce integrando una rappresentazione ideale del giacimento (modello sedimentologico), una fase di classificazione (definizione delle facies) e una fase di distribuzione spaziale (modellizzazione tridimensionale).

Modello sedimentologico

Il modello sedimentologico/deposizionale del giacimento costituisce la base della modellizzazione litologica e viene definito in due fasi principali: la descrizione e la classificazione delle singole unità litologiche (litotipi) che costituiscono la roccia serbatoio, da realizzarsi sulle

carote disponibili; e la definizione di un modello deposizionale, che definisce l'ambiente di sedimentazione (fluviale, deltizio, marino, ecc.). Questo modello consente anche di ipotizzare le geometrie e le dimensioni dei corpi geologici, informazioni che verranno utilizzate nella fase di modellizzazione tridimensionale.

Classificazione delle facies

Le facies possono essere considerate i 'mattoni' di base del modello litologico di giacimento. Possono essere definite in vari modi, il più semplice dei quali prevede l'applicazione di valori di soglia (*cut-off*) alle curve log registrate in pozzo. Per esempio, una semplice classificazione sabbie-argille può essere realizzata identificando un valore di soglia nella curva del *gamma ray log* (registrazione dell'attività gamma emessa dalla roccia in funzione della profondità).

Più in generale, una classificazione in facies si ottiene attraverso un processo più complesso, che prevede la selezione delle curve log più idonee, l'identificazione di un certo numero di pozzi di riferimento (cioè i pozzi carotati e con log di buona qualità) e l'applicazione di algoritmi statistici tipo *cluster analysis* o processi più complessi basati sulle reti neurali. Su queste basi, per ogni pozzo di riferimento viene generata una colonna litologica dove ogni intervallo di profondità è associato a una facies specifica (*log facies*). Il processo è iterativo e tende a identificare il numero ottimale di facies utili a descrivere la roccia serbatoio nel grado di dettaglio richiesto.

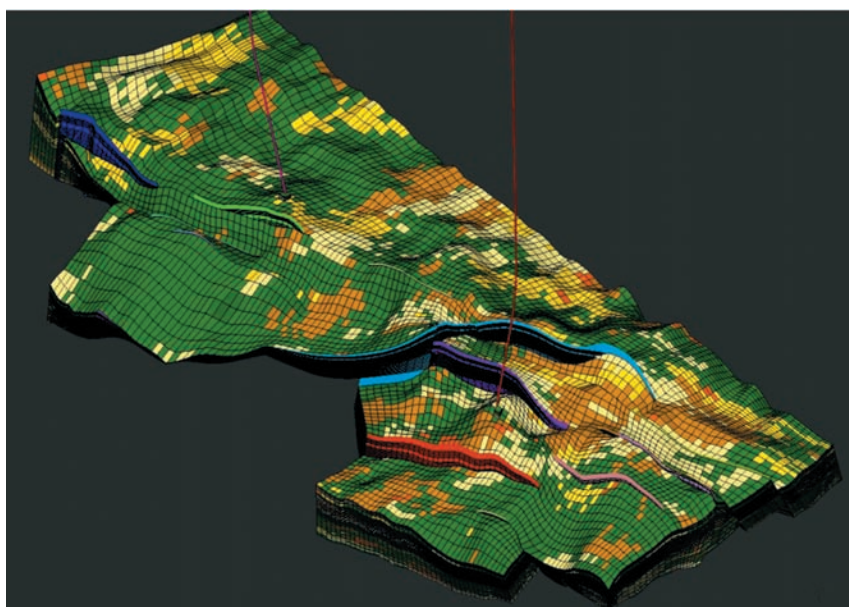
Successivamente, queste log facies vengono comparate con i dati delle carote disponibili e caratterizzate da un punto di vista litologico e petrofisico. In sostanza, a ogni log facies vengono associate tipiche descrizioni litologiche e valori (medi e/o distribuzioni statistiche) di parametri petrofisici. Il dettaglio e l'accuratezza di questa fase di caratterizzazione ovviamente dipendono dal numero e dalla qualità dei log utilizzati. Nei casi di pozzi vecchi, con limitata disponibilità di log (per esempio, log elettrici di potenziale spontaneo e/o di resistività), il processo classificativo risulterà sommario e la fase di caratterizzazione si limiterà a un semplice riconoscimento litologico tipo sabbie/silt/argille, con limitata risoluzione verticale. Viceversa, nei casi in cui vi sia la disponibilità di log di più recente generazione (per esempio, del tipo density/neutron, PEF, sonic e NMR), le facies derivanti dal processo di classificazione potranno essere caratterizzate in modo più completo, associando per esempio a ognuna di esse non solo le caratteristiche litologiche più evidenti, ma anche dei precisi valori petrofisici (porosità, permeabilità, comportamento capillare, comprimibilità, fattore di cementazione, esponente di saturazione, ecc.).

In una fase finale, la classificazione definita sui pozzi di riferimento viene poi estesa a tutti gli altri pozzi del giacimento attraverso un processo di aggregazione statistica. Questa fase consente di ottenere colonne litostratigrafiche in termini di facies per tutti i pozzi del giacimento in esame.

Distribuzione tridimensionale delle facies

Le distribuzioni delle facies nello spazio in tre dimensioni vengono usualmente ottenute attraverso l'applicazione di algoritmi di tipo stocastico, utilizzando come base il modello stratigrafico tridimensionale (v. sopra).

Tali algoritmi, che verranno discussi più in dettaglio nel seguito, consentono di generare dei modelli geologici estremamente realistici, condizionati a tutti i dati disponibili (geofisica, dati di log e carote, talvolta anche dati dinamici). La **fig. 4** mostra un esempio di questo tipo

fig. 4. Esempio di modellizzazione stocastica di facies (per cortesia di L. Cosentino).

di modelli, dove si può apprezzare il grado di dettaglio ottenibile in studi geologici che possono ormai essere considerati di routine.

Questi modelli utilizzano infatti un numero elevatissimo di celle elementari, spesso dell'ordine delle decine di milioni, e consentono quindi una rappresentazione estremamente dettagliata del modello geologico reale del giacimento. In una fase successiva, a valle di un'operazione di semplificazione e riduzione del numero di celle (upscaling), questi modelli geologici (in termini di caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio) vengono inseriti all'interno del modello dinamico per la simulazione del comportamento produttivo del giacimento.

4.5.5 Modello petrofisico

Il flusso dei fluidi di giacimento ha luogo in un reticolo interconnesso di spazi porosi all'interno della roccia serbatoio. Le caratteristiche del reticolo definiscono la quantità di fluidi presenti, la loro distribuzione relativa e la facilità con la quale essi possono fluire verso i pozzi di produzione.

Le proprietà di questo sistema poroso sono legate alle caratteristiche (mineralogiche, granulometriche e di tessitura) delle particelle solide che lo delimitano, le quali a loro volta sono funzione dell'ambiente di deposizione originario e dei processi postsedimentari (diagenesi, cementazione, dissoluzione, fratturazione) che possono aver interessato la roccia dopo la sua formazione.

Lo studio quantitativo dello spazio poroso della roccia serbatoio viene affrontato in petrofisica, disciplina che gioca un ruolo fondamentale nell'economia di uno studio di giacimento, perché getta le basi per la descrizione dinamica del flusso dei fluidi e quindi del comportamento (osservato o previsto) dei pozzi di produzione. Per questo motivo è essenziale dedicare a questa fase tutto il tempo e le risorse necessarie, sia in termini di raccolta e analisi dei dati (includendo le esperienze di laboratorio su carote), sia in termini di interpretazione, ai fini della generazione di un modello petrofisico rappresentativo del giacimento in oggetto.

Questo paragrafo è organizzato in due parti: la prima è dedicata all'interpretazione petrofisica in senso stretto, cioè alla valutazione quantitativa delle proprietà di giacimento nei pozzi. Verranno trattati in particolare i parametri di maggior rilevanza (porosità, saturazione in acqua e permeabilità), che costituiscono una tipica interpretazione petrofisica di pozzo, e verrà discusso il problema della determinazione del valore di soglia (cutoff) da applicare ai parametri petrofisici per ricavare il *net pay* del giacimento in esame, ovvero lo spessore di roccia che realmente contribuisce alla produzione. La seconda parte è dedicata alla distribuzione all'interno del giacimento dei parametri petrofisici calcolati ai pozzi, trattando separatamente i casi 2D e 3D. Verranno descritte le principali tecniche deterministiche e stocastiche utilizzabili a questo scopo.

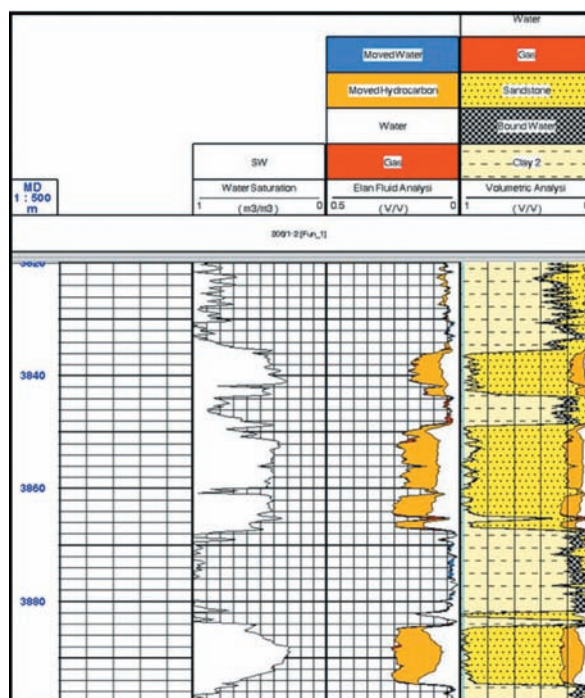



fig. 5. Esempio di interpretazione petrofisica di pozzo (per cortesia di L. Cosentino).

Interpretazione petrofisica di pozzo

La classica interpretazione petrofisica consiste nella generazione, per ogni pozzo del giacimento, di una serie di profili verticali delle principali proprietà del sistema poroso della roccia serbatoio, quali porosità, saturazione in acqua e permeabilità. In aggiunta, tale analisi fornisce un'interpretazione mineralogica più o meno sofisticata della parte solida del sistema, cioè della roccia serbatoio vera e propria. La **fig. 5** mostra un esempio tipico di interpretazione petrofisica, dove si possono osservare i risultati in termini di parametri petrofisici e mineralogici.

Sia le proprietà del sistema poroso sia la composizione della parte solida possono essere analizzate e misurate direttamente su carote. In questo caso i risultati possono essere generalmente considerati piuttosto accurati, perlomeno nei casi in cui le porzioni carotate siano effettivamente rappresentative della roccia serbatoio. Nella maggior parte dei casi, tuttavia, le carote ricoprono solamente una porzione limitata rispetto alla totalità degli intervalli attraversati dai pozzi; di conseguenza, l'interpretazione petrofisica viene normalmente realizzata utilizzando i log disponibili, mentre le carote vengono usate per la calibrazione degli algoritmi interpretativi e

per il controllo dei risultati. Di seguito vengono illustrati brevemente i principali parametri petrofisici e le tecniche utilizzate per la loro determinazione, che già sono state descritte nel capitolo 4.1.

Porosità

La determinazione della porosità (v. capp. 1.3 e 4.1) può essere in generale considerata come la fase meno complessa dell'interpretazione petrofisica. Si tratta tuttavia di una fase molto importante, perché definisce, in ultima analisi, la quantità di idrocarburi presenti in giacimento. La porosità viene misurata in laboratorio su campioni di roccia di dimensioni lineari generalmente limitate (1×1,5 pollici), utilizzando tecniche che prevedono l'estrazione di fluidi o, al contrario, l'introduzione di fluidi nel sistema poroso del campione. Queste tecniche, in uso ormai da più di 40 anni, forniscono in generale valori abbastanza accurati e possono essere applicate anche in condizioni di temperatura e pressione corrispondenti a quelle iniziali del giacimento.

I problemi di questo tipo di misure, quando esistono, dipendono dalla rappresentatività dei campioni di roccia. Un tipico esempio è fornito dalla misurazione della porosità secondaria, che essendo legata a fenomeni genetici di intensità spazialmente molto irregolare, può non essere affatto rappresentativa delle condizioni medie di giacimento. In questo senso, la porosità di rocce fratturate o interessate da intensi fenomeni di dissoluzione e/o cementazione possono essere di difficile determinazione. Un altro esempio di scarsa rappresentatività è offerto da rocce di tipo conglomeratico, nelle quali la distribuzione del sistema poroso risulta molto irregolare, perlomeno alla scala della carota.

I metodi più frequentemente utilizzati per la determinazione della porosità sono comunque quelli basati sull'interpretazione dei log registrati nel pozzo. L'interpretazione quantitativa della porosità riveste un significato particolare nell'ambito degli studi di giacimento, nei casi nei quali la determinazione del volume poroso del giacimento può rivelarsi estremamente complessa. È il caso, per esempio, di vecchi giacimenti, con pochi dati di scarsa qualità e risoluzione; di giacimenti carbonatici, caratterizzati da prevalente porosità di tipo secondario; e, infine, di giacimenti fratturati, per i quali gli strumenti di pozzo possono a volte rivelarsi assolutamente inadeguati a un calcolo quantitativo della porosità.

In tutti questi casi è indispensabile integrare la normale interpretazione petrofisica, basata sui dati di log e carote, con tutte le tecniche, statiche e dinamiche, che possano dare indicazioni anche indirette sul volume poroso del giacimento. Questo processo di integrazione può dare un contributo fondamentale alla valutazione del volume poroso del giacimento e alla comprensione della sua distribuzione spaziale.

Saturazione in acqua

Il sistema poroso della roccia serbatoio è riempito di fluidi, tipicamente acqua e idrocarburi. La distribuzione relativa di queste fasi fluide all'interno dello spazio poroso dipende da una serie di fattori legati alle proprietà chimico-fisiche della roccia e dei fluidi stessi, nonché alle interazioni roccia-fluido (bagnabilità, o *wettability*, della roccia). La determinazione delle condizioni di saturazione della roccia serbatoio rappresenta una delle fasi più importanti di uno studio di giacimento, in quanto influenza non solo il calcolo della quantità degli idrocarburi in posto, ma anche la determinazione della meccanica dei fluidi, cioè in ultima analisi della produttività dei pozzi. Si tratta per di più di una fase complessa, che non di rado comporta notevoli incertezze nella costruzione finale del modello integrato di giacimento.

La saturazione in acqua di una roccia, come la porosità, può essere misurata su carote o sulla base dei log. Misure significative di saturazione in acqua possono essere ottenute in laboratorio a partire dai dati di estrazione tipo Dean-Stark su campioni allo stato nativo, perlomeno nei casi in cui l'invasione del filtrato di fango sia limitata e quando l'espansione della fase gassosa non determini un importante cambiamento delle condizioni iniziali di saturazione del campione. Spesso, utilizzando opportune tecniche di carotaggio e fanghi di perforazione poco invasivi a base d'olio, è possibile ottenere dati di notevole accuratezza, almeno nelle zone del giacimento lontane dalla zona di transizione chiamata anche *frangia capillare*. Un esempio di indagine sistematica di questo tipo, realizzata sul campo di Prudhoe Bay, in Alaska, è descritta in McCoy *et al*. (1997).

La saturazione in acqua di una roccia può essere determinata anche a partire da misure di pressione capillare, basandosi sul fatto che proprio le forze capillari sono responsabili della reciproca distribuzione di acqua e idrocarburi all'interno dello spazio poroso.

La saturazione in acqua per lo studio dei giacimenti viene comunque soprattutto misurata sulla base dei log di pozzo registrati in foro scoperto, e in particolare dei log elettrici di tipo resistivo/induttivo, utilizzando comunemente la famosa equazione di Archie, pubblicata per la prima volta nel 1942 (Archie, 1942). In foro tubato, invece, la saturazione in acqua può essere misurata utilizzando dati ottenuti con strumenti di tipo pulsed neutron, i quali hanno il vantaggio di poter essere registrati anche attraverso il tubino di produzione e con il pozzo in erogazione. Questi strumenti vengono spesso utilizzati nell'ambito di campagne sistematiche di monitoraggio dell'evoluzione delle condizioni di saturazione dei giacimenti, e rappresentano quindi delle fonti di informazione estremamente interessanti per uno studio di giacimento. Per esempio, la possibilità di seguire l'avanzamento dei contatti olio-acqua o gas-acqua

nelle varie zone del giacimento in funzione del tempo, non solo consente l'ottimizzazione della gestione operativa del campo, ma fornisce anche delle informazioni essenziali per calibrare i risultati del modello di giacimento.

Permeabilità

La permeabilità (v. cap. 4.1) costituisce senza dubbio il parametro petrofisico più importante di un giacimento, dal quale dipendono la produttività dei pozzi e la capacità del reservoir di alimentare le zone drenate, quindi, in ultima istanza, la possibilità da parte del giacimento di sostenere per tempi sufficientemente lunghi portate di livello economico. D'altro canto, è anche il parametro di più difficile determinazione. Si tratta infatti di una proprietà misurabile direttamente solo su carote, mentre attraverso i log si possono di solito ottenere solamente delle stime approssimative. Inoltre, la permeabilità è caratterizzata nella maggior parte dei casi da un'elevatissima variabilità spaziale, che ne rende difficile la stima anche in zone limitrofe ai punti di misura disponibili. La determinazione della permeabilità è quindi una fase importante e complessa dello studio di giacimento, che richiede l'integrazione di tutti i dati disponibili e di conseguenza una notevole sinergia tra gli ingegneri e i geologi del gruppo di lavoro.

La stima della permeabilità di un giacimento viene fatta, nella maggior parte dei casi, sulla base dei dati da carote disponibili, possibilmente calibrati sui risultati delle interpretazioni delle prove di erogazione di pozzo, quando esistono. Questo approccio può talora dare dei risultati accettabili, ma in realtà è molto comune che nella successiva fase di simulazione dinamica l'ingegnere di giacimento sia costretto a modificare profondamente la distribuzione dei valori di permeabilità all'interno del modello di simulazione, per poter riprodurre il comportamento produttivo osservato nei pozzi. Tale necessità indica chiaramente un'inadeguata determinazione iniziale della permeabilità.

Il metodo migliore per definire in modo soddisfacente la distribuzione iniziale dei valori di permeabilità consiste senza dubbio nell'integrazione delle varie fonti che possono dare, in modo diretto o indiretto, indicazioni su tale proprietà. Tali fonti sono in numero maggiore di quello che solitamente si è portati a ritenere, e in molti casi questo processo di integrazione porta a generare modelli di permeabilità piuttosto accurati, che si rivelano adeguati nella fase di simulazione.

Di seguito, vengono brevemente ricordate alcune delle tecniche disponibili che forniscono informazioni sulla permeabilità del giacimento. Ognuna di queste tecniche fornisce indicazioni che si riferiscono a un certo 'volume di supporto' (cioè a una scala di riferimento), a certe condizioni di saturazione (quindi di permeabilità assoluta o relativa) e a certe condizioni di misura (*in situ* o laboratorio). Nel processo di integrazione dei dati è necessario quindi operare una 'normalizzazione' che tenga in considerazione queste differenze.

Analisi di carote

La permeabilità assoluta può essere misurata in laboratorio su campioni di carota di varie dimensioni. Tali misure, che rappresentano la sola fonte di dati di tipo diretto, possono essere riferite sia a condizioni di laboratorio sia di giacimento. I dati misurati vengono poi corretti per tenere conto del cosiddetto effetto Klinkenberg (*gas slippage*) dovuto a fuga di gas dal giacimento e degli effetti di carico geostatico (*overburden*). Il punto più critico di questo tipo di dati è il volume di supporto estremamente piccolo, che rende spesso le misure poco rappresentative del giacimento nel suo complesso.

Analisi con minipermeametro

La permeabilità può essere misurata molto rapidamente e con sufficiente accuratezza in laboratorio mediante uno strumento detto *minipermeametro*. Il confronto con le normali misure ottenute da carote in condizioni ambiente mostra spesso un buon accordo fra i due tipi di dati. L'interesse di questo tipo di misure è legato alla possibilità di identificare eterogeneità a piccola scala. Il punto critico anche in questo caso è rappresentato dal volume di investigazione, che risulta ancora minore rispetto ai normali campioni di carota. Inoltre, le misure si riferiscono solamente alle condizioni di laboratorio.

Interpretazione di prove di pozzo

La permeabilità di una formazione può essere stimata (v. cap. 4.4) attraverso l'interpretazione delle prove condotte ai pozzi (erogazione e risalita della pressione, prove di iniettività e di interferenza, ecc.). Queste interpretazioni forniscono dei valori di permeabilità effettiva all'idrocarburo in condizioni di giacimento, e si riferiscono a un volume di supporto molto maggiore rispetto a tutte le altre tecniche. In presenza di dati di pressione di buona qualità, le prove di pozzo consentono di stimare la permeabilità media del giacimento con notevole accuratezza.

Log di produzione (PLT)

Questi strumenti vengono normalmente utilizzati per il monitoraggio dei pozzi (v. cap. 6.1), tuttavia nei casi in cui si disponga di una prova di produzione è possibile utilizzare i dati PLT (Production Logging Tool) per calcolare un profilo di permeabilità al pozzo (Mezghani *et al.*, 2000). Questi dati si riferiscono alla permeabilità effettiva all'idrocarburo in condizioni di giacimento, e rappresentano in generale un interessante punto di contatto fra le stime dinamiche derivanti dall'interpretazione delle prove di pozzo e le stime statiche ottenibili per esempio

tab. 1. Caratteristiche dei vari metodi impiegati

Metodo	Scala	Pressione e Temperatura	Saturazione	Misura
Analisi carote	Macro	Ambiente/*In situ*	Assoluta	Diretta
Minipermeametro	Micro	Ambiente	Assoluta	Diretta
Prove di pozzo	Mega	*In situ*	Relativa	Indiretta
PLT	Mega	*In situ*	Relativa	Indiretta
WFT	Macro	*In situ*	Relativa	Indiretta
NMR	Macro	*In situ*	Assoluta	Indiretta
Regressioni	Macro	*In situ*	Assoluta	Indiretta
Equazioni empiriche	Macro	*In situ*	Assoluta	Indiretta
Reti neurali	Macro	*In situ*	Assoluta	Indiretta

sulla base dei dati dei log. È necessario tuttavia fare attenzione ai possibili danneggiamenti subiti dalla formazione geologica (*skin*) nell'intorno del pozzo.

Wireline Formation Testing (WFT)

Si tratta di un test che misura le pressioni di formazione a intervalli di profondità predeterminati, realizzando brevi fasi di erogazione e di risalita della pressione. Queste fasi vengono interpretate in modo analogo a una prova di produzione, per ricavarne delle stime di permeabilità. I valori ottenuti possono in questo caso essere considerati di permeabilità relativa ai fluidi presenti nella zona invasa, in condizioni di pressione e temperatura di giacimento.

Log di risonanza magnetica nucleare (NMR)

Gli strumenti di risonanza magnetica nucleare rappresentano il solo mezzo per ottenere un profilo verticale continuo di permeabilità nel pozzo. La permeabilità viene calcolata attraverso equazioni basate sul tempo di rilassamento protonico e i risultati ottenuti possono essere piuttosto accurati, soprattutto quando sia possibile calibrare alcuni dei parametri di input su misure realizzate su campioni di carota in laboratorio.

Correlazioni petrofisiche

La permeabilità viene spesso misurata utilizzando la correlazione con la porosità, sulla base delle misure su carote (Nelson, 1994). Tale metodo tuttavia tende a generare profili di permeabilità più regolari rispetto alla realtà, ed esistono varie tecniche di elaborazione statistica dei dati che consentono di preservare almeno in parte l'eterogeneità della distribuzione originale della permeabilità. Tra queste, si possono menzionare le regressioni per facies litologiche individuali e le regressioni lineari multiple (Wendt *et al.*, 1986).

Equazioni empiriche

Esistono in letteratura diverse equazioni empiriche per la stima della permeabilità a partire da altri parametri petrofisici conosciuti. In alcuni casi particolari, queste equazioni possono fornire risultati abbastanza accettabili, ma è sempre buona norma verificare i risultati sulla base dei dati delle carote disponibili.

Reti neurali

Si tratta di una metodologia recente, che consente di generare profili di permeabilità a partire dai log o da altri profili petrofisici. L'aspetto più interessante di questa metodologia (Mohaghegh e Ameri, 1996) è che le stime ottenute rappresentano correttamente il grado originale di eterogeneità del dato misurato e i risultati non risentono, come avviene per quelli ottenuti con i metodi statistici, dell'effetto di *smoothing*. Particolare attenzione va posta nel processo di 'addestramento' preliminare (*training*) delle reti neurali, che richiede dei dati di calibrazione adeguati, in mancanza dei quali i risultati ottenuti possono essere fuorvianti. In **tab. 1** sono riportate le caratteristiche relative ai vari metodi.

Il processo di integrazione dei dati derivanti dalle diverse tecniche permette spesso di generare dei modelli affidabili di permeabilità, che rispecchiano sia gli aspetti statici sia quelli dinamici di tale proprietà. In ultima analisi, ciò consente di migliorare e abbreviare il processo di validazione (*history matching*) del modello di simulazione dinamica e quindi di ottimizzare la qualità e la tempistica dello studio di giacimento.

Determinazione del net pay

Il *net pay* (spessore pagante) di un giacimento rappresenta quella porzione di roccia che effettivamente contribuisce alla produzione. Questo valore è calcolato attraverso appropriati valori di soglia (cut-off) che vengono applicati ai parametri petrofisici. Nonostante la semplicità della definizione possa far pensare il contrario, il cut-off è senz'altro uno dei concetti più controversi all'interno della comunità dei geologi e degli ingegneri di giacimento, a causa della mancanza di una metodologia chiara e condivisa per la sua definizione. Ciò risulta evidente anche dalla scarsità della letteratura su questo tema, nonostante la determinazione del net pay sia un passo praticamente ineludibile in ogni studio di giacimento (Worthington e Cosentino, 2003).

Uno dei punti chiave nella determinazione del cut-off da applicare alle curve petrofisiche è la comprensione della sua natura dinamica, in quanto esso è associato a condizioni che implicano la producibilità degli idrocarburi sotto certe condizioni di pressione, e con un certo piano di sviluppo associato. Tipicamente, un cut-off di porosità viene selezionato sulla base dei grafici permeabilità vs. porosità costruiti con i dati ottenuti dalle analisi delle carote, fissando un valore limite di permeabilità che spesso risulta uguale a un valore convenzionale di 1 mD (microdarcy).

In realtà, nella scelta del cut-off si dovrebbero tenere in considerazione perlomeno i seguenti due aspetti: il cut-off dovrebbe essere scelto sulla base della mobilità dei fluidi, piuttosto che della sola permeabilità. Ciò implica che, per una stessa formazione geologica, il valore del cut-off cambia in funzione del fluido presente. Questa è la ragione per cui molti giacimenti di gas nel mondo producono da reservoir a permeabilità bassissime, dell'ordine dei mD, mentre i cut-off applicati normalmente per i giacimenti di olio pesante sono dell'ordine di decine di mD. Valori indicativi di cut-off per la mobilità si aggirano sui 0,5-1 mD/cp.

Inoltre, la scelta del cut-off deve essere funzione del meccanismo di produzione. In giacimenti che producono per semplice espansione del fluido (*depletion drive*), il valore del cut-off dipende dal livello di pressione prevalente. È infatti intuitivo che rocce con bassa permeabilità, sottoposte a elevati salti di pressione (differenza tra la pressione di giacimento e la pressione imposta nel tubo di produzione), possano contribuire alla produzione. Di conseguenza, in un giacimento di questo tipo, il cut-off reale cambia nel tempo, con l'aumento della differenza di pressione. Questa dipendenza del cut-off dal tempo sottolinea un aspetto ulteriore della complessità del problema. Viceversa, in giacimenti dominati da fenomeni di tipo convettivo (per esempio, giacimenti sottoposti a tecniche di recupero secondario tramite iniezione d'acqua), dove la pressione non cambia significativamente durante la produzione, il cut-off dipende maggiormente dall'efficienza del processo di spiazzamento ed è quindi legato più in generale ai concetti di Saturazione in Olio Residua (SOR).

Va comunque sottolineato che, anche considerando gli aspetti di cui sopra, la selezione di un valore appropriato di cut-off risulta difficile e spesso elusiva. Questo spiega l'elevato grado di soggettività di questa scelta e le difficoltà insite nella giustificazione della stessa. Non a caso, uno dei punti maggiormente controversi nei processi di 'unitizzazione' di giacimenti (coltivazione in comune di un giacimento che si estende su due o più concessioni di ricerca, concordata o imposta per via legale) si riferisce spesso proprio alla scelta del cut-off e alla determinazione del net pay.

Il problema principale nella determinazione del cut-off risiede in sintesi nella scelta del valore di riferimento di permeabilità che rappresenta il limite tra rocce che possono o non possono produrre. Vari fattori devono contribuire a questa scelta: una chiara conoscenza delle litologie e dei fluidi del giacimento, il meccanismo di produzione prevalente, l'analisi di dati che possono dare indicazioni dirette o indirette in questo senso (prove di produzione e DST, dati ottenuti con misure effettuate con strumenti di pozzo tipo WFT e NMR, ecc.). L'integrazione di tutte queste informazioni può consentire una scelta abbastanza oculata dei valori da adottare.

Una volta definito il valore di soglia di permeabilità per ottenere produzioni commerciali, gli altri valori di cut-off di natura petrofisica associati possono essere ricavati abbastanza semplicemente sulla base di diagrammi (*crossplots*) delle proprietà di giacimento. Tale metodologia è illustrata schematicamente nella **fig. 6**.

Quando si disponga di una classificazione litologica (v. sopra), risulta conveniente applicare questa procedura indipendentemente per ogni facies. Ciò consente in generale una maggior accuratezza e quindi un più efficace discernimento tra rocce produttive e non. In alcuni

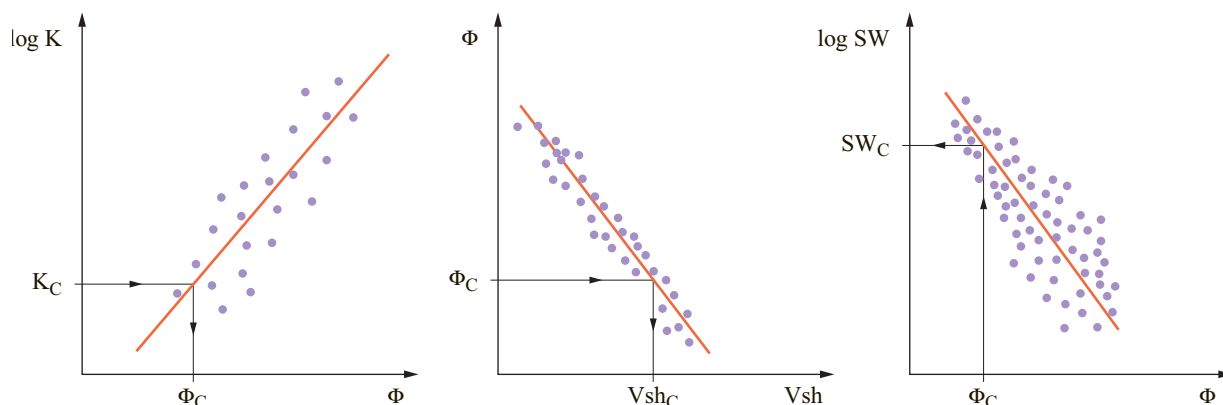



fig. 6. Procedura per la definizione di un insieme consistente di cut-off petrofisici.
K, permeabilità; *Φ*, porosità; *SW*, saturazione in acqua; *Vsh*, argillosità; *c*, valore critico (cut-off).

casi, la classificazione litologica può portare anche alla definizione di facies manifestamente reservoir e non reservoir, facilitando quindi ancor più la definizione del net pay, soprattutto quando si lavora su modelli geologici complessi in tre dimensioni.

Infine, è sempre raccomandabile effettuare delle prove di sensibilità del metodo impiegato utilizzando diverse ipotesi di lavoro, quindi differenti valori di cut-off, rilevando le variazioni sui valori finali del volume degli idrocarburi in posto. Questa fase consente spesso di affinare le ipotesi iniziali e ottimizzare la scelta finale.

Distribuzione dei parametri petrofisici

L'interpretazione petrofisica di pozzo rappresenta la base per la fase successiva dello studio, che consiste nella distribuzione laterale (caso 2D) o spaziale (caso 3D) delle proprietà del giacimento. In entrambi i casi, il problema più complesso è rappresentato dalla mancanza di informazioni nelle zone di reservoir comprese fra i pozzi, soprattutto nei casi di formazioni geologiche molto eterogenee o caratterizzate da scarsa continuità laterale.

Tradizionalmente, l'interpolazione dei valori noti ai pozzi ha rappresentato la metodologia classica per la costruzione delle mappe di giacimento e il modello geologico/sedimentologico ha costituito l'unico punto di riferimento per tale operazione. In passato queste mappe venivano costruite a mano dal geologo di giacimento e solo a partire dagli anni Ottanta si sono cominciate a utilizzare tecniche di mappatura al computer. A partire dagli anni Novanta, il panorama è cambiato in modo radicale. Da un lato, la disponibilità di computer dotati di capacità di elaborazione e potenzialità grafiche sempre maggiori ha modificato in modo decisivo il modo di lavorare del geologo di giacimento. Dall'altro, lo sviluppo di nuove metodologie quali la geostatistica e la straordinaria evoluzione delle tecniche legate all'acquisizione e all'elaborazione dei dati geofisici ha consegnato al geologo nuovi strumenti che consentono una modellizzazione più accurata e meno soggettiva. Nel seguito verranno descritti separatamente i due tipi di approccio possibili, quello bidimensionale e quello tridimensionale.

Modellizzazione bidimensionale dei parametri di giacimento

La modellizzazione geologica bidimensionale consiste nella generazione di un insieme di mappe che rappresentano la distribuzione laterale dei parametri di giacimento. Si possono distinguere due tipi fondamentali di mappe: quelle che descrivono la geometria delle unità geologiche (tetto, base e spessore dei vari livelli: v. sopra), e quelle che ne descrivono le proprietà petrofisiche, cioè porosità, saturazione in acqua, rapporto net/gross e permeabilità. Va sottolineato che quest'ultima mappa, pur non essendo necessaria ai fini della modellizzazione statica in senso stretto, diventa indispensabile ai fini della simulazione dinamica.

La procedura per la generazione delle mappe di porosità e net/gross (rapporto tra net pay e spessore lordo) è sostanzialmente simile. Nei pozzi vengono calcolati i valori medi per ogni unità geologica, questi valori vengono poi utilizzati nella procedura di interpolazione utilizzando le applicazioni di *computer mapping*. Nei casi più semplici, come già menzionato, quest'operazione viene effettuata solo sulla base del modello sedimentologico del giacimento, ma i risultati possono comunque essere abbastanza affidabili, perlomeno nei casi in cui la densità dei pozzi esistenti sia elevata. Occorre comunque fare molta attenzione alle zone periferiche del giacimento, dove l'algoritmo di mappatura potrebbe estrapolare valori privi di significato. In questi casi si utilizzano spesso dei punti di controllo di riferimento, che prevengono questo tipo di estrapolazioni incontrollate.

Un miglioramento della procedura descritta può essere ottenuto attraverso l'utilizzazione di tecniche di tipo geostatistico. In questo caso, la funzione di correlazione utilizzata, anziché essere predefinita come nei casi degli algoritmi commerciali, viene calcolata direttamente sulla base dei dati disponibili, con evidenti benefici sull'attendibilità dei risultati finali. Queste funzioni di correlazione (il variogramma o il suo inverso, la covarianza) esprimono la reale continuità laterale della variabile modellizzata, e permettono anche di tenere in considerazione le possibili anisotropie direzionali. L'algoritmo geostatistico utilizzato per la successiva fase di stima viene detto *kriging*. Questo algoritmo consente una rappresentazione accurata della distribuzione laterale dei parametri, e ha anche il vantaggio di fornire una stima dell'incertezza locale (varianza di kriging).

Un ulteriore miglioramento dei risultati attesi si può ottenere attraverso l'utilizzazione del dato sismico. La geofisica è infatti l'unica fonte diretta di informazione relativa alle zone di giacimento lontane dai pozzi e negli ultimi anni l'evoluzione delle tecniche geofisiche in questo senso è stata notevolissima. L'approccio si basa in questo caso sull'utilizzazione di una possibile correlazione tra certi caratteri (o attributi) del segnale sismico registrato e le caratteristiche petrofisiche di giacimento (tipicamente la porosità e/o il net pay). Questa correlazione viene definita nella fase detta di *calibrazione*, confrontando i dati sismici di superficie con i dati misurati ai pozzi (log sonici e di velocità, VSP, ecc.). Una volta definita la correlazione, si passa alla fase di integrazione del dato sismico, la quale può essere in generale realizzata nei seguenti modi (in ordine di complessità):

- attraverso la normale fase di interpolazione dei dati misurati nei pozzi, migliorata con l'utilizzazione di mappe di attributi sismici, le quali vengono utilizzate nel calcolo per l'andamento a grande scala (trend) del parametro in questione;

- attraverso la trasformazione diretta della mappa dell'attributo sismico in oggetto (per esempio, ampiezza o impedenza acustica) in una mappa di porosità, mediante la correlazione definita ai pozzi. Successivamente, la mappa risultante viene modificata per essere coerente con i valori disponibili dei pozzi;
- attraverso un approccio di tipo geostatistico, che utilizza delle funzioni di distribuzione spaziale calcolate sulla base della correlazione fra i dati di pozzo e i dati sismici. L'impiego di tecniche tipo *collocated cokriging* (Xu Wenlong *et al*., 1992) ha trovato larga utilizzazione negli ultimi anni.

La **fig. 7** illustra un esempio di mappa di porosità ottenuta integrando le informazioni ottenute dal pozzo con quelle di tipo geofisico.

Questo tipo di approccio per la ricostruzione delle mappe di giacimento sta diventando sempre più comune nella pratica corrente, soprattutto in seguito alla disponibilità di applicazioni software altamente sofisticate, che consentono per esempio la simultanea visualizzazione del dato sismico e di quello geologico tradizionale, con evidenti benefici nella fase di modellizzazione. Occorre comunque molta prudenza in queste operazioni: il segnale sismico è infatti influenzato da una lunga serie di fattori (litologia, caratteristiche petrofisiche, contenuto in fluidi, formazioni sovrastanti) ed è quindi importante verificare accuratamente la correlazione esistente tra il dato sismico e quello di pozzo. Le correlazioni spurie sono infatti più comuni di quello che si sarebbe portati a pensare, soprattutto quando i pozzi a disposizione per il controllo sono pochi (Kalkomey, 1997).

Anche nel caso della realizzazione di mappe di saturazione in acqua esistono diverse metodologie. La tecnica più tradizionale si basa, come nel caso della porosità e del net/gross, sulla mappatura diretta dei valori misurati ai pozzi, per ogni livello geologico. Tale procedura funziona abbastanza bene nei casi in cui si disponga di un elevato numero di pozzi, e ha anche il vantaggio di rispecchiare i valori effettivamente misurati nei pozzi stessi. Tuttavia, questa metodologia non tiene conto della correlazione con altri parametri petrofisici (porosità e permeabilità) e non consente una accurata riproduzione della frangia capillare (v. cap. 4.1). Inoltre, è molto sensibile ai problemi di coerenza dell'interpretazione petrofisica dei vari pozzi.

Un'altra tecnica molto utilizzata per la generazione di mappe di saturazione consiste nell'applicazione diretta di una correlazione porosità-saturazione in acqua. Infatti, nei casi in cui la geometria dei pori sia relativamente semplice, è spesso possibile osservare una correlazione lineare tra questi parametri in scala semilogaritmica. Il vantaggio principale di questa tecnica consiste nella rapidità di esecuzione e nella coerenza dei risultati, mentre non consente la modellizzazione della frangia capillare, per cui la principale applicazione risulta per i campi a gas e in generale per quei giacimenti nei quali l'altezza della frangia capillare risulti trascurabile.

Altre tecniche per la generazione delle mappe di saturazione si basano sull'applicazione di funzioni di pressione capillare, che riproducono la distribuzione delle fasi fluide in relazione all'altezza sopra il contatto acqua-idrocarburo. Tali funzioni possono essere derivate dai dati di pressione capillare misurati in laboratorio (v. sopra), o possono essere calcolate sulla base di regressioni lineari multiple. In quest'ultimo caso si utilizzano sia le curve petrofisiche (di porosità), sia l'altezza sul contatto e ciò permette di tenere in considerazione contemporaneamente la dipendenza dal sistema poroso e dalla distanza dall'interfaccia tra i fluidi. Questi metodi, sebbene più laboriosi, rappresentano in generale il miglior compromesso per la generazione di mappe di saturazione, anche perché la metodologia è affine a quella utilizzata dalla simulazione dinamica nella fase di inizializzazione del modello. Da questo punto di vista, il metodo permette una maggior coerenza fra i valori di idrocarburi in posto calcolati nella fase di modellizzazione geologica e quelli calcolati nella fase di simulazione dinamica.

La costruzione di un'accurata mappa di permeabilità è uno dei punti più importanti di uno studio di giacimento, perché da essa dipendono in buona misura i risultati del modello di simulazione dinamica. Le metodologie disponibili sono varie e la scelta di quella da applicare dipende dalle caratteristiche del giacimento in esame e soprattutto dai dati disponibili, oltre che dalle risorse umane e tecnologiche disponibili. Il metodo tradizionale, come nel caso della porosità e del net/gross, è la mappatura diretta dei valori disponibili dei pozzi. Questa metodologia però, rispetto agli altri parametri petrofisici, soffre di maggiori limitazioni, in relazione a diversi aspetti.

Disponibilità di dati. In generale, la disponibilità di dati per un processo di mappatura è più limitata rispetto

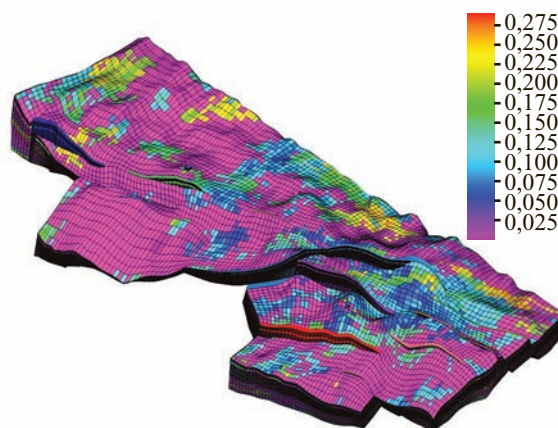



fig. 7. Esempio di una mappa di porosità ottenuta mediante l'integrazione con dati sismici (per cortesia di L. Cosentino).

ad altri parametri petrofisici, considerando che, con la parziale eccezione di profili di risonanza magnetica nucleare, i dati di permeabilità sono disponibili solamente ai pozzi carotati.

Tipo di dati. Come già visto (v. sopra), vi sono in generale diverse fonti possibili per i dati di permeabilità, ognuna delle quali fornisce valori caratteristici per scala, condizioni di saturazione e tipo di informazione (diretta/indiretta). La necessaria omogeneizzazione di questi dati prima di un processo di mappatura si rivela spesso un compito arduo e soggetto a compromessi.

Variabilità spaziale. La continuità spaziale (laterale e verticale) della permeabilità è in generale molto inferiore a quella degli altri parametri di giacimento. Nei casi di formazioni altamente eterogenee, tale continuità può essere di ordine del metro o addirittura non esistere del tutto. In questo senso, vale la pena ricordare che la maggior parte degli algoritmi impiegati nei pacchetti software tradizionali assume una continuità spaziale prefissata e implicitamente molto elevata, che dà origine a mappe piuttosto regolari, cosa che nel caso della permeabilità si rivela spesso irrealistica.

Nonostante quanto detto, la mappatura della permeabilità derivata da prove di produzione effettuate nei pozzi può dar luogo a mappe accurate, in particolare nei casi in cui si disponga di un numero sufficientemente elevato di prove. Tali valori di permeabilità risultano infatti in alcuni casi molto rappresentativi, e consentono di generare mappe coerenti e particolarmente adatte ai fini della simulazione dinamica. Nei casi di reservoir fratturati, dove i dati di carote si rivelano inadeguati a rappresentare la reale permeabilità del giacimento, questo tipo di approccio rappresenta spesso una scelta obbligata. Va infine sottolineato che, come nel caso degli altri parametri di giacimento, queste interpolazioni possono essere ulteriormente migliorate attraverso l'utilizzazione di tecniche geostatistiche e algoritmi tipo kriging.

Una metodologia alternativa frequentemente utilizzata si basa sulla generazione di una mappa di permeabilità a partire da una mappa di porosità, utilizzando una correlazione fra i due parametri, normalmente calcolata sulla base dei dati di carote disponibili. In questo caso, la mappa di permeabilità risultante avrà un'intrinseca somiglianza con quella di porosità e l'assunzione implicita, in generale discutibile, è che la funzione di correlazione spaziale per i due parametri sia dello stesso tipo. Le mappe risultanti appaiono infatti spesso innaturalmente regolari. Inoltre va sottolineato che in molti casi la relazione porosità-permeabilità su cui poggia questo metodo è tutt'altro che chiara, soprattutto nei casi di sedimenti carbonatici. In questo senso, un miglioramento dei risultati si può ottenere attraverso un'attenta analisi della correlazione di base e l'identificazione di correlazioni di ordine inferiore, possibilmente per facies individuali.

Modellizzazione tridimensionale dei parametri di giacimento

La metodologia 2D descritta nel paragrafo precedente sta lentamente lasciando il campo a tecniche più complesse, sostanzialmente basate su un approccio tridimensionale alla modellizzazione geologica. È ormai possibile generare e visualizzare rapidamente modelli tridimensionali di qualunque parametro di giacimento, con una risoluzione che non di rado supera la decina di milioni di celle. Il geologo di giacimento ha quindi la possibilità di verificare rapidamente differenti ipotesi di lavoro e indagare in dettaglio i risultati direttamente sullo schermo del proprio computer, con evidenti vantaggi in termini di tempi e accuratezza dei risultati finali. La modellizzazione tridimensionale può essere applicata a tutti i parametri di giacimento, fondamentalmente con le stesse accortezze già menzionate per il caso bidimensionale.

Si possono identificare in generale due tipi di approcci: nel primo, la distribuzione dei parametri petrofisici si realizza direttamente nello spazio tridimensionale del giacimento, a partire dai profili di pozzo (*single-stage model*). Questo metodo prescinde dalla disponibilità di un modello litologico tridimensionale delle facies (v. sopra). Nel secondo, la distribuzione si realizza sulla base del modello litologico. In questo caso, i parametri petrofisici vengono distribuiti a valle della modellizzazione tridimensionale delle facies, secondo leggi statistiche specifiche a ognuna delle facies (*two-stage model*).

Il secondo metodo ha il vantaggio di poggiare su un modello geologico di riferimento, che costituisce la base della modellizzazione litologica, e permette in genere una migliore attribuzione delle proprietà petrofisiche, soprattutto in presenza di litologie complesse caratterizzate da differenti sistemi porosi.

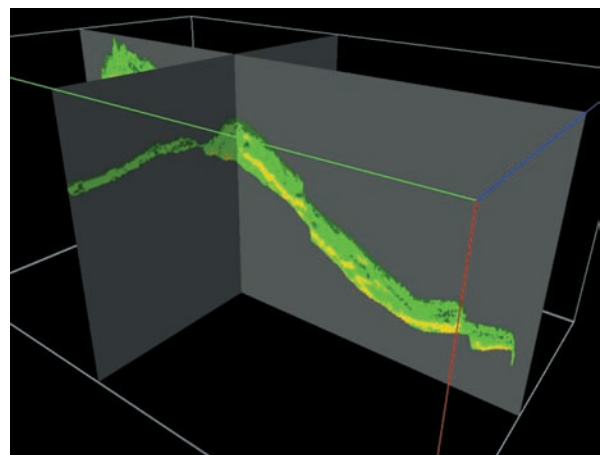



fig. 8. Esempio di sezioni sismiche caratterizzate in sismo-facies (per cortesia di L. Cosentino).

Un aspetto particolarmente interessante della modellizzazione 3D è legato alla possibilità di integrare direttamente in tre dimensioni anche il dato sismico, tradizionalmente utilizzato in un contesto bidimensionale. Grazie alla disponibilità di sofisticati algoritmi di elaborazione, che consentono un miglioramento della risoluzione verticale del dato sismico, e all'utilizzazione di nuove tecniche di caratterizzazione del segnale sismico è possibile l'identificazione di sismo-facies all'interno del complesso di dati sismici, che possono essere a loro volta correlate con le più tradizionali facies derivanti dalla caratterizzazione litologica di giacimento. La **fig. 8** mostra un esempio relativo a sezioni derivate dai dati sismici caratterizzato in sismo-facies. Esempi di questo tipo rappresentano notevoli punti di convergenza tra la modellizzazione litologica, petrofisica e sismica, la cui integrazione può dare luogo a modelli tridimensionali estremamente accurati.

4.5.6 Modello geologico integrato

Fino a qualche anno fa il modello geologico si riferiva a un flusso di lavoro piuttosto che a un oggetto. Negli ultimi dieci anni la straordinaria evoluzione delle tecnologie informatiche e della modellizzazione spaziale dei giacimenti petroliferi ha prodotto un cambiamento così radicale nel modo di lavorare e nel modo stesso di pensare dei geologi di giacimento da modificare sensibilmente il significato di modello geologico. Da un lato è emerso con chiarezza che l'integrazione delle diverse discipline, non solo di quelle statiche ma anche e soprattutto di quelle dinamiche, costituisce un aspetto fondamentale per una corretta caratterizzazione statica del giacimento. Dall'altro, le piattaforme informatiche sulle quali oggi si lavora consentono la costruzione progressiva di un modello (prima strutturale, poi stratigrafico, quindi litologico, infine petrofisico), che comprende e sintetizza i risultati delle interpretazioni dei vari specialisti che partecipano allo studio interdisciplinare.

Il modello geologico integrato ha assunto così un significato rivoluzionario rispetto al passato. Si tratta di un oggetto virtuale che rappresenta in modo discreto (ma molto dettagliato) il reale giacimento presente nel sottosuolo. Esso è caratterizzato in modo quantitativo da parametri petrofisici distribuiti nello spazio tridimensionale del giacimento, e può essere modificato e aggiornato rapidamente in presenza di nuovi dati, per esempio nel caso di nuovi pozzi.

Il fondamento teorico e applicativo di questo nuovo approccio alla geologia di giacimento è rappresentato dalla modellizzazione stocastica. L'utilizzazione di modelli stocastici (o geostatistici) è relativamente recente ma si sta imponendo come la pratica più diffusa fra i geologi di giacimento. A partire dagli anni Novanta sono stati sviluppati numerosi algoritmi, i più versatili dei quali sono stati impiegati all'interno di applicazioni commerciali che ne hanno reso l'utilizzazione abbastanza semplice. In sintesi (Haldorsen e Damsleth, 1990), la modellizzazione stocastica si riferisce alla generazione di modelli geologici sintetici (in termini di facies e parametri petrofisici), condizionati a tutte le informazioni disponibili, sia di tipo qualitativo (soft), sia di tipo quantitativo (hard).

Questi modelli generano realizzazioni equiprobabili, che condividono le stesse proprietà statistiche e che rappresentano possibili immagini della complessità geologica del giacimento. Non esiste un metodo *a priori* per scegliere la realizzazione da utilizzare nello studio di giacimento e questo fatto rappresenta un ostacolo alla piena accettazione di queste metodologie all'interno della comunità geologica. D'altra parte, la disponibilità di una serie teoricamente illimitata di realizzazioni consente di esplorare in modo rigoroso (per un dato algoritmo e i parametri a esso associati) le incertezze legate ai dati disponibili. L'approccio stocastico rappresenta comunque un salto di qualità considerevole rispetto alle tecniche tradizionali di modellizzazione geologica.

Attualmente, i tipi di algoritmi più diffusi per la modellizzazione stocastica appartengono a una delle categorie denominate rispettivamente *pixel-based* e *object-based*. Nei modelli pixel-based, detti anche *modelli continui*, la variabile simulata viene considerata una funzione aleatoria (*random function*) continua, la cui distribuzione (spesso di tipo gaussiano) è caratterizzata da valori di soglia che identificano differenti facies o differenti intervalli di valori petrofisici. Gli algoritmi più usati in questa categoria sono le funzioni aleatorie gaussiane troncate (Matheron *et al.*, 1987) e le funzioni di tipo *indicator kriging* (Journel *et al.*, 1990).

Questi modelli si applicano soprattutto in presenza di associazioni di facies che variano con continuità all'interno del giacimento, come accade spesso nelle formazioni geologiche di tipo deltizio o in quelle marine di acque poco profonde. Non viene fatta nessuna assunzione *a priori* sulla forma e sull'estensione dei corpi sedimentari, i quali vengono simulati unicamente sulla base delle funzioni di distribuzione spaziale utilizzate (variogramma e curve di proporzionalità). Questo approccio viene spesso utilizzato nei casi caratterizzati da rapporti net/gross piuttosto alti, cioè in formazioni geologiche prevalentemente sabbiose con intercalazioni di argilla o di altri livelli non produttivi.

Viceversa, i modelli object-based, detti anche *booleani*, generano distribuzioni tridimensionali di corpi sedimentari, che si ottengono per giustapposizione di oggetti dalla geometria semplificata, come dischi o corpi tabulari, all'interno di una matrice di tipo argilloso. I parametri di tali corpi (orientazione, sinuosità, lunghezza, larghezza, ecc.) possono essere stimati sulla base del

modello sedimentologico adottato, dei dati geofisici, di affioramenti di rocce analoghe oppure sulla base delle interpretazioni delle prove di erogazione disponibili. Questo tipo di modelli viene utilizzato con più frequenza nei casi di giacimenti in rocce serbatoio di ambiente continentale di tipo fluviale, caratterizzati da canali o meandri ubicati all'interno di unità geologiche prevalentemente argillose, dove il rapporto net/gross globale è relativamente basso. In queste situazioni, si possono ottenere dei risultati molto interessanti, con immagini anche molto realistiche della geologia simulata. Viceversa, nei casi in cui il rapporto net/gross è più alto (indicativamente >40%), e quando il numero di pozzi condizionante è elevato, questi algoritmi possono presentare tempi di elaborazione molto elevati.

La **fig. 9** mostra un esempio di modello geologico generato con un algoritmo pixel-based. Si può notare il carattere discontinuo delle facies generate, la cui estensione e orientazione dipendono dai parametri del variogramma utilizzato. La **fig. 10** mostra invece un'immagine generata con un algoritmo object-based, nella quale i corpi sedimentari risultano più chiaramente definiti e separati fra loro.

Occorre sottolineare il fatto che non esiste *a priori* un criterio per scegliere uno dei due approcci, né tanto meno un algoritmo specifico all'interno di queste famiglie. Se si prescinde dalle indicazioni generali fornite sopra, basate sull'ambiente di sedimentazione, la scelta dell'algoritmo da utilizzare rimane un fatto largamente soggettivo, una scelta nelle mani del geologo che esegue lo studio. Poiché diversi algoritmi generano immagini geologiche spesso molto diverse fra loro, soprattutto quando i dati condizionanti sono pochi, è evidente che il risultato finale va inteso in senso statistico, anche nei casi (i più frequenti) in cui esso viene utilizzato in modo deterministico. Una corretta utilizzazione di questo tipo di risultati andrebbe quindi vista nel quadro ben più complesso della valutazione delle incertezze legate alla modellizzazione geologica, argomento che verrà affrontato più avanti.

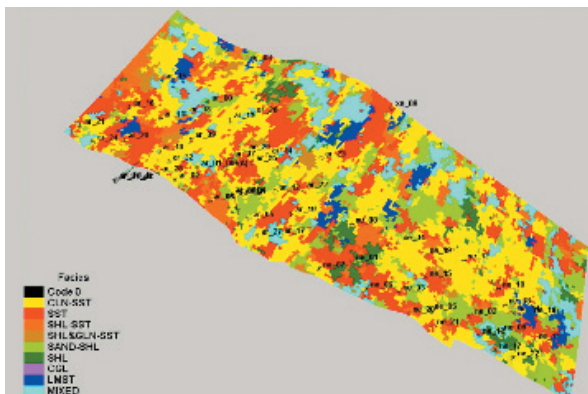



fig. 9. Esempio di modello geologico realizzato con algoritmo pixel-based (per cortesia di L. Cosentino).

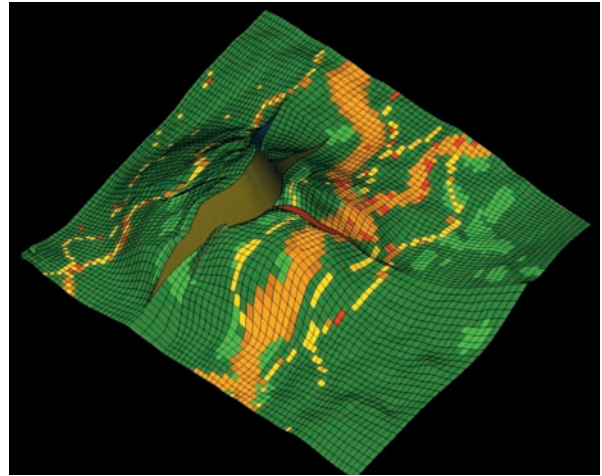



fig. 10. Esempio di modello geologico realizzato con algoritmo object-based (per cortesia di L. Cosentino).

La grande potenzialità della modellizzazione stocastica è fondamentalmente legata alla possibilità di integrare in modo quantitativo una serie di informazioni e dati generati durante lo studio dai vari specialisti. Tale tecnica si rivela particolarmente utile per la conoscenza geologica generale. Le conoscenze geologiche generali del giacimento, basate per esempio su modelli deposizionali conosciuti o sull'esistenza di affioramenti analoghi, possono essere inserite nel modello stocastico a integrare le informazioni derivanti dai pozzi, che si rivelano spesso insufficienti, consentendo così di generare dei modelli geologici più realistici. Recenti sviluppi teorici (*multi-point geostatistics*) permettono di utilizzare, in modo quantitativo nel modello stocastico, dati derivati da modelli geologici generali.

Anche l'interpretazione petrofisica della roccia serbatoio, definita nella fase di interpretazione quantitativa dei log di pozzo, può essere estesa a tutto il reservoir attraverso la modellizzazione stocastica. Come già accennato, ciò si può ottenere sia in modo diretto, ossia simulando direttamente le proprietà petrofisiche, oppure in modo indiretto, simulando delle facies e associando poi alle facies stesse dei valori petrofisici medi o delle distribuzioni di frequenza.

L'approccio stocastico può essere utilizzato anche per simulare caratteristiche strutturali a piccola e media scala (faglie e fratture), che non possono essere individuate in modo deterministico sulla base dei dati disponibili. Successivamente, queste faglie e fratture possono anche essere caratterizzate con parametri idraulici.

L'integrazione dei dati dinamici (prove di erogazione e dati di produzione) rappresenta, infine, una delle odierne frontiere della modellizzazione stocastica. L'aspetto

interessante consiste nel fatto che un modello geologico condizionato ai dati dinamici disponibili, una volta inserito nel modello dinamico di simulazione, dovrebbe consentire una validazione molto più rapida della storia produttiva del giacimento (*history match*). Attualmente non vi sono metodologie standard per realizzare questa integrazione, ma in letteratura sono già stati presentati diversi approcci di sicuro interesse.

Il modello geologico integrato generato sulla base dell'approccio stocastico rappresenta il risultato finale del processo di modellizzazione statica. Una volta disponibile, viene utilizzato per la valutazione della quantità degli idrocarburi in posto e, quando richiesto, può essere usato per la valutazione delle incertezze.

4.5.7 Calcolo degli idrocarburi in posto

La determinazione degli idrocarburi originalmente in posto (OHIP, oppure OOIP per l'olio e GOIP per il gas) viene generalmente considerata come la fase conclusiva dello studio statico di giacimento. È in questa fase che la descrizione del reservoir, in termini di geometria esterna e interna e proprietà della roccia serbatoio, viene quantificata attraverso un numero che esprime la quantità di idrocarburi presenti nel giacimento al momento della scoperta.

In realtà, il numero più importante ai fini della valutazione economica di un giacimento è quello relativo alle riserve, cioè a quella parte di idrocarburi che effettivamente possono essere recuperati a fronte di un certo piano di sviluppo. La relazione esistente tra idrocarburi in posto e Riserve Recuperabili (*RR*) è espressa dalla ben nota equazione:

[1] $$RR = OHIP \cdot R_f$$

dove R_f è il fattore di recupero del giacimento. Il valore di tale fattore, e quindi delle riserve, dipende oltre che dalle caratteristiche geologiche del giacimento, da diversi elementi fra i quali il tipo di idrocarburo, le caratteristiche dei meccanismi di spinta, il piano di sviluppo adottato, gli impianti di superficie, il prezzo del petrolio e del gas, ecc. (v. cap. 4.6). Il valore degli idrocarburi in posto è invece indipendente da tali fattori, e riveste quindi un significato notevole, soprattutto perché dà un'immagine chiara e immediata dell'importanza e delle potenzialità dell'accumulo esistente.

Esistono fondamentalmente due tecniche per la valutazione degli idrocarburi in posto. Il metodo tradizionale, basato sulle tecniche di calcolo volumetrico geologico, e i metodi basati sul bilancio materiale (v. cap. 4.3). In questo contesto è utile ricordare che la simulazione dinamica non fornisce una stima indipendente degli idrocarburi in posto, giacché i valori calcolati dal simulatore derivano semplicemente dal modello geologico utilizzato come input.

Nel seguito vengono presentati più in dettaglio solamente i metodi di valutazione geologica. Va comunque sottolineato che le tecniche di bilancio di massa possono fornire in molti casi delle stime estremamente accurate degli idrocarburi in posto, ed è compito del geologo di giacimento verificare l'accordo tra i vari metodi e giustificare eventuali discordanze.

Valutazioni volumetriche

Si riferiscono alla stima della quantità degli idrocarburi originalmente in posto fatta attraverso le risultanze del modello geologico integrato. Tali valutazioni si basano sulla seguente relazione:

[2] $$OHIP = GBV \frac{N}{G} \phi (1 - S_w)$$

dove *GBV* (Gross Bulk Volume) indica il volume di roccia totale del giacimento; *N*/*G* il *net to gross* (rapporto tra net pay e spessore lordo); ϕ la porosità (frazione); S_w la saturazione in acqua (frazione); $(1-S_w)$, pari a S_h, la saturazione in idrocarburi (frazione).

Conoscendo quindi i valori medi di questi parametri per il giacimento in esame, si può calcolare rapidamente la quantità di idrocarburi in posto. In realtà, nella pratica comune, questo calcolo non si realizza attraverso l'uso di valori medi (se non in via preliminare), bensì utilizzando superfici (quando si lavora in due dimensioni) o volumi (quando si lavora in tre dimensioni), che rappresentano le distribuzioni spaziali dei parametri che appaiono nell'equazione. Tutte le applicazioni informatiche comunemente utilizzate nella modellizzazione statica bidimensionale o tridimensionale dispongono di appositi algoritmi di calcolo che consentono di ricavare in modo semplice e rapido i volumi di idrocarburi in posto.

Nel caso della tradizionale modellizzazione bidimensionale, basata sulla combinazione di superfici (*grids*), si ottiene una mappa denominata *colonna equivalente di idrocarburi* ($Gross\ pay \cdot N/G \cdot \phi \cdot S_h$), la quale fornisce un'immagine chiara e immediata della distribuzione della mineralizzazione entro il giacimento. Il valore dell'OHIP si ottiene poi per semplice integrazione di tale mappa. Nel caso di modellizzazione tridimensionale il valore dell'OHIP viene calcolato direttamente sulla base del modello geologico integrato, attraverso opportuni algoritmi di calcolo che realizzano la somma del volume di idrocarburi presente in ognuna delle celle elementari del modello. Va sottolineato che l'equazione [2] fornisce un valore di OHIP in condizioni di giacimento. Per riportare questo valore in condizioni di superficie è necessario considerare la variazione di volume che subiscono l'olio e/o il gas quando questi arrivano in superficie. Questa variazione di volume, che è funzione soprattutto della

pressione, viene misurata sperimentalmente in laboratorio e prende il nome di *fattore di volume*. Nel caso dell'olio, la relazione che lega i volumi a fondo pozzo e in superficie è la seguente:

$$[3] \qquad OHIP_{ST}=\frac{OHIP_R}{B_o}$$

dove $OHIP_{ST}$ è il volume in condizioni *stock tank*, $OHIP_R$ è il volume in condizioni di giacimento, e B_o è il fattore di volume dell'olio, espresso in barili giacimento su barili stock tank. Nel caso del gas il fattore di volume viene indicato con un analogo fattore di volume B_g.

Occorre sottolineare che l'applicazione di questa formula dà spesso adito a equivoci, perché in realtà nei rapporti sulle analisi PVT degli oli di giacimento (v. cap. 4.2) appaiono normalmente diversi valori del fattore di volume, a seconda delle esperienze realizzate in laboratorio. Si definiscono infatti un B_o differenziale, un B_o flash e ancora altri B_o derivati da prove di separazione a differenti pressioni e temperature. Questi valori di B_o sono in generale differenti fra loro, soprattutto nei casi di oli volatili. Inoltre, combinando i valori dei B_o differenziale con quelli da prove di separazione, si può calcolare un B_o *composite*, il quale tiene conto in qualche modo sia del comportamento dell'olio in condizioni di giacimento (prova differenziale), sia delle reali condizioni di separazione in superficie. Questo valore *composite* rappresenta quindi in generale la migliore approssimazione del comportamento volumetrico del fluido, ed è quello da utilizzare nella relazione [3].

L'uso diretto del valore in condizioni di giacimento, espresso dalla relazione [1], elimina comunque le possibili ambiguità relative alla scelta e all'uso del fattore di volume, soprattutto quando si devono confrontare i dati calcolati volumetricamente con i dati calcolati dal modello di simulazione, dove i fattori di volume sono determinati attraverso calcoli più complessi.

Valutazioni deterministiche e probabilistiche

Il calcolo del volume degli idrocarburi in posto può essere fatto, in generale, in modo deterministico e/o in modo probabilistico.

Le valutazioni deterministiche dell'OHIP si ottengono semplicemente combinando i valori medi (caso a una dimensione), le superfici (caso a due dimensioni), o i grid (caso a tre dimensioni), relativi ai parametri di giacimento indicati nella relazione [2]. Queste valutazioni sono deterministiche in quanto tutti i parametri sono calcolati in modo univoco, senza tenere in considerazione le possibili incertezze associate a ognuno di essi. In altre parole, le stime realizzate per la rappresentazione di questi parametri vengono implicitamente considerate esatte.

Questo tipo di valutazione è quella che tradizionalmente fornisce il geologo di giacimento e che viene effettuata con maggior frequenza. In realtà, il processo di ricostruzione di un modello geologico a partire da poche informazioni sparse (i pozzi) è legato a incertezze relative a errori di misura, a mancanza di dati rappresentativi, a problemi interpretativi, ecc., perciò il valore di OHIP calcolato attraverso questo tipo di procedura è soltanto uno dei valori possibili, e dipende dal particolare processo interpretativo adottato. Se fosse stato utilizzato, per esempio, un differente algoritmo di interpolazione, si sarebbe in generale ottenuto un valore di OHIP diverso, *a priori* altrettanto valido.

In contrapposizione alle valutazioni deterministiche, le valutazioni di tipo probabilistico forniscono in generale una stima molto più realistica della quantità degli idrocarburi in posto, poiché esse danno anche una valutazione dell'accuratezza della stima stessa. L'approccio probabilistico consiste infatti nel tenere in considerazione, nel calcolo, le distribuzioni di probabilità di ogni singolo parametro coinvolto. Ognuna di queste distribuzioni di probabilità riflette in modo quantitativo il grado di conoscenza, e quindi di incertezza, relativo al parametro considerato. Nel caso più semplice (a una dimensione), tali distribuzioni vengono ripetutamente campionate in modo casuale (metodo Monte Carlo), generando così alla fine una distribuzione di valori di OHIP. Questa distribuzione è caratterizzata da parametri statistici (media, mediana, deviazione standard, ecc.) che rappresentano in modo sintetico i risultati ottenuti. Nel caso in due o tre dimensioni, la procedura Monte Carlo può essere ugualmente applicata, sostituendo alle semplici distribuzioni unidimensionali delle distribuzioni di superfici e grid. Il risultato finale è comunque ancora rappresentato da una distribuzione di frequenza, e quindi di probabilità, dei valori di OHIP.

In generale tuttavia, nei casi in cui si voglia procedere alla valutazione probabilistica degli idrocarburi in posto, la metodologia preferita è quella legata alla modellizzazione stocastica.

Incertezze relative alla modellizzazione geologica

Il geologo di giacimento ha il difficile compito di ricostruire con la massima accuratezza la geometria e la petrofisica di un giacimento del quale possiede generalmente poche informazioni, per lo più di tipo indiretto. È quindi evidente che il modello finale presenterà, in tutti i casi, un certo grado di incertezza. La valutazione quantitativa delle incertezze legate alla modellizzazione geologica è uno degli aspetti più complessi e più interessanti nell'ambito di uno studio di giacimento.

In un tipico studio di modellizzazione statica di giacimento, si possono identificare almeno quattro fonti principali di incertezza.

Incertezze legate alla qualità dei dati e alla loro interpretazione. Tutti i dati di base di uno studio, da quelli della geofisica ai log, ai dati di carote, sono associati a

errori di misura che si riflettono sull'accuratezza del risultato finale. Anche se teoricamente sarebbe possibile quantificare tali errori, questo lavoro non viene quasi mai fatto e i dati di base vengono assunti come 'esatti'. Lo stesso vale, e a maggior ragione, per le fasi interpretative.

Incertezze legate ai modelli strutturale e stratigrafico. L'interpretazione strutturale effettuata dal geofisico è, nella maggioranza dei casi, di tipo deterministico e non prevede la quantificazione delle incertezze associate, nonostante sia chiaro che questa fase del lavoro abbia un certo grado di soggettività. Lo stesso si può dire della fase correlativa (modello stratigrafico), soprattutto nei casi relativi ad ambienti deposizionali caratterizzati da scarsa continuità laterale (per esempio, depositi di tipo continentale).

Incertezze legate al modello stocastico e ai suoi parametri. La modellizzazione statica può essere realizzata tramite differenti algoritmi stocastici, e ognuno di essi darà, in generale, risultati differenti. Inoltre, come già menzionato, non esistono regole stabilite per preferire *a priori* un algoritmo piuttosto di un altro. Un'altra fonte di incertezze è legata ai parametri relativi all'algoritmo stesso, per esempio la lunghezza di correlazione scelta per il variogramma o le geometrie delle unità deposizionali in un algoritmo booleano. Le incertezze relative a questi punti vengono raramente esplorate, pur avendo un impatto significativo sui risultati finali.

Incertezze legate alle differenti realizzazioni dell'algoritmo stocastico. Tali incertezze si possono quantificare semplicemente comparando diverse realizzazioni del modello stocastico utilizzato. Questa valutazione è quella che viene effettuata più di sovente (probabilmente proprio per la semplicità dell'approccio), tuttavia le incertezze legate a quest'aspetto dello studio sono trascurabili o quasi rispetto a quelle menzionate.

Queste brevi considerazioni evidenziano un aspetto importante, relativo allo spazio delle incertezze che si sta esplorando. Lo spazio totale delle incertezze è ovviamente sconosciuto, ma quando si tenta una valutazione quantitativa delle incertezze di un modello geologico è importante assicurarsi che tale spazio venga campionato in maniera adeguata. Considerando solo gli aspetti relativi al quarto punto, per esempio, si rischia di quantificare in modo dettagliato una porzione limitata dell'incertezza globale, generando quindi una illusione di accuratezza.

Il problema diventa ancora più complesso quando si passa a valutare le incertezze legate alla fase di simulazione dinamica, le quali sono ancora più significative in quanto hanno un impatto diretto sulle valutazioni economiche di un giacimento (e contengono implicitamente le incertezze legate al modello geologico). Quando si realizza un'analisi completa di tali incertezze attraverso per esempio un approccio massivo (cioè realizzando centinaia di simulazioni dinamiche con diversi parametri di input), ci si può rendere conto che alcuni aspetti diventano tanto significativi da cancellare quasi completamente l'impatto di fattori che, nell'ambito della sola modellizzazione statica, apparivano importanti.

acquifero	81,79789
contatto olio-acqua	14,02499
inspiegato	1,64918
abbassamento della pressione di fondo	1,16589
modello	0,71339
Cr	0,39629
skin	0,25219
Kr	0,00019

fig. 11. Risultati dell'analisi di rischio su un giacimento in acque profonde.

La **fig. 11** illustra un esempio relativo a un'analisi di rischio condotta su un giacimento in acque profonde. In questo caso, l'analisi ha preso in considerazione una serie di parametri, sia di tipo statico sia dinamico. I risultati mostrano che le maggiori incertezze sui risultati finali sono relative alle dimensioni dell'acquifero, in misura di oltre il 75%, seguite dalla posizione del contatto acqua-petrolio. Le incertezze riguardanti la modellizzazione statica, d'altra parte, risultano praticamente trascurabili, nonostante si siano utilizzati modelli geologici piuttosto differenti fra loro. In questo caso evidentemente uno studio dettagliato delle incertezze legate alla sola modellizzazione statica non trova, perlomeno *a posteriori*, ragione d'essere.

Bibliografia citata

AMAEFULE J.O. *et al.* (1993) *Enhanced reservoir description: using core and log data to identify hydraulic (flow) units and predict permeability in uncored intervals/wells*, in: *Oil and gas strategies in the 21st century. Proceedings of the 68th conference of the Society of Petroleum Engineers*, Houston (TX), 3-6 October, SPE 26436.

ARCHIE G.E. (1942) *The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics*, «American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Transactions», 146, 54-62.

COSENTINO L. (2001) *Integrated reservoir studies*, Paris, Technip.

HALDORSEN H.H., DAMSLETH E. (1990) *Stochastic modelling*, «Journal of Petroleum Technology», April, 404-412.

JOURNEL A.G. *et al.* (1990) *New method for reservoir mapping*, «Journal of Petroleum Technology», 42, 212-218.

KALKOMEY C.T. (1997) *Potential risks when using seismic attributes as predictors of reservoir properties*, «The Leading Edge», March, 247-251.

MCCOY D.D. *et al.* (1997) *Water salinity variations in the Ivishak and Sag River reservoirs at Prudhoe Bay*, «Society of Petroleum Engineers. Reservoir Engineering», 12, 37-44.

MATHERON G. *et al.* (1987) *Conditional simulation of the geometry of fluvio-deltaic reservoirs*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 20-30 September, SPE 16753.

MEZGHANI M. *et al.* (2000) *Conditioning geostatistical models to flowmeter logs*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers European petroleum conference*, Paris, 24-25 October, SPE 65122.

MOHAGHEGH S., AMERI S. (1996) *Virtual measurement of heterogeneous formation permeability using geophysical well log responses*, «The Log Analyst», 37, 32-39.

NELSON P.H. (1994) *Permeability-porosity relationships in sedimentary rocks*, «The Log Analyst», 35, 38-62.

VAIL P.R. *et al.* (1997) *Seismic stratigraphy and global changes of sea level*, in: Payton C.E. (edited by), *Seismic stratigraphy. Applications to hydrocarbon exploration*, «American Association of Petroleum Geologists. Memoir», 26, 63-98.

WENDT W.A. *et al.* (1986) *Permeability prediction from well logs using multiple regression*, in: *Reservoir characterization. Proceedings of the Reservoir characterization technical conference*, Dallas (TX), 29 April-1 May 1985, 181-221.

WORTHINGTON P., COSENTINO L. (2003) *The role of cut-off in integrated reservoir studies*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Denver (CO), 5-8 October, SPE 84387.

XU WENLONG *et al.* (1992) *Integrating seismic data in reservoir modeling. The collocated cokriging alternative*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Washington (D.C.), 4-7 October, SPE 24742.

LUCA COSENTINO
Eni - Agip
San Donato Milanese, Milano, Italia

4.6

Studio dinamico di giacimento

4.6.1 I processi di recupero dell'olio

I meccanismi di spinta naturali

I principali meccanismi di spinta in un giacimento petrolifero sono (Dake, 1978): *a*) il gas in soluzione; *b*) la cappa di gas (*gas cap*); *c*) la spinta d'acqua naturale; *d*) la compattazione della roccia (v. cap. 4.3).

In un giacimento con spinta del gas in soluzione, la produzione di olio è il risultato di un cambiamento volumetrico conseguente alla progressiva riduzione della pressione del giacimento. A mano a mano che la pressione diminuisce, l'olio e il gas in soluzione a esso associato si espandono e sono recuperati attraverso i pozzi produttori. Se la pressione del giacimento si trova al di sopra del punto di bolla, p_b (cioè, nel caso di olio sottosaturo), non si ha presenza di gas libero in giacimento né, di conseguenza, formazione di una cappa di gas al di sopra della zona a olio. Pertanto, nei giacimenti a olio sottosaturo privi di una spinta da parte di un acquifero attivo, il meccanismo di spinta primario è costituito dal gas in soluzione. In questo tipo di giacimenti occorre inoltre tenere conto della diminuzione del volume dei pori a idrocarburi (HCPV, HydroCarbon Pore Volume) in seguito al decremento della pressione. La diminuzione dello HCPV è causata dall'espansione dell'acqua connata o interstiziale e dalla riduzione del volume dei pori prodotta dalla comprimibilità della roccia (porosa).

Quando la pressione del giacimento scende al di sotto del punto di bolla, il gas si separa dalla fase oleosa e forma una fase gassosa libera. Il gas ha una comprimibilità maggiore dell'olio e molto maggiore dell'acqua e della roccia (volume dei pori). Di conseguenza, la comprimibilità complessiva del sistema è determinata largamente dal gas libero, tanto che, almeno in prima approssimazione, si può non tenere conto dei contributi forniti dalla comprimibilità della roccia e dell'acqua. Nei giacimenti con presenza di gas in soluzione, si osserva in genere una rapida diminuzione della pressione fino al raggiungimento del punto di bolla; in seguito, la pressione continua a scendere, ma a un ritmo più lento, a causa dell'elevata comprimibilità del gas libero. Il gas disciolto nell'olio è l'unica fonte di energia primaria per l'erogazione in superficie fino al raggiungimento della pressione di bolla, dopo di che, in breve tempo, la presenza nel giacimento di una fase gassosa libera e dotata di elevata mobilità produce un significativo e rapido incremento del rapporto gas/olio nella produzione. Questo brusco incremento del rapporto gas/olio, che fa seguito alla diminuzione della pressione del giacimento al di sotto del punto di bolla, contribuisce a ridurre ulteriormente l'energia principale del giacimento. In una fase successiva della vita del giacimento, si osserva una diminuzione dello stesso rapporto gas/olio nella produzione, a mano a mano che l'energia di giacimento disponibile diminuisce.

Se, al momento della sua scoperta, il giacimento si trova già al punto di bolla, è probabile che in esso si sia formata una cappa di gas, al di sopra della zona a olio. L'espansione di questa cappa contribuisce in modo significativo al mantenimento della pressione, dando luogo a un declino della pressione più lento rispetto ai casi in cui il meccanismo di spinta è costituito solamente dal gas in soluzione. Come è ovvio, il gas in soluzione contribuisce alla produzione di olio anche nei giacimenti che presentano una cappa di gas. Se l'accumulo di olio si trova al di sopra, o a lato, di un acquifero, si ha quella che viene chiamata una spinta d'acqua naturale. La progressiva diminuzione della pressione nella zona a olio, causata dalla produzione di fluido, determina l'espansione dell'acqua dell'acquifero e un afflusso di acqua nella zona a olio. Tuttavia, quando si verifica una caduta di pressione al contatto tra la zona a olio e l'acquifero è necessario si determini l'afflusso di ingenti volumi di acqua nella zona a olio perché si ottenga un adeguato sostenimento della pressione. L'acqua, infatti, possiede un grado di comprimibilità molto inferiore rispetto a quello degli idrocarburi. Di conseguenza, solo un acquifero di dimensioni relativamente ampie può

fornire un'efficace spinta d'acqua. La presenza di una forte spinta dell'acquifero consente di mantenere valori di pressione relativamente elevati nel giacimento, migliorando così il fattore di recupero dell'olio.

Nel caso dei giacimenti a gas, il principale meccanismo di spinta è rappresentato dall'espansione del gas stesso, che può portare, in giacimenti limitati, a percentuali di recupero molto alte, fino all'80-90% del gas in posto originale (OGIP, Original Gas In Place). Al contrario, in presenza di una forte spinta d'acqua il tasso di recupero del gas può diminuire notevolmente, a causa dell'invasione del giacimento da parte dell'acqua e della permanenza di una saturazione residua in gas alle spalle del fronte d'acqua.

I processi di miglioramento del recupero

I meccanismi di spinta naturali presenti nel giacimento inducono l'olio a fluire verso i pozzi produttori. Tuttavia, servendosi esclusivamente di questi meccanismi, si giunge in genere a recuperare solo una piccola frazione dell'olio in posto originale (OOIP, Original Oil In Place). Per migliorare il recupero dell'olio, una tecnica molto diffusa consiste nel prolungare la vita produttiva del giacimento ricorrendo a processi di iniezione volti a sostenere il livello di pressione. Tra i metodi più comuni ricordiamo l'iniezione di acqua periferica nell'acquifero, che ha lo scopo di contrastare l'abbassamento del livello di pressione nel giacimento durante la produzione di fluidi. Allo stesso modo, per sostenere il livello di pressione e aumentare l'effettiva comprimibilità del sistema del giacimento, si può ricorrere a iniezioni di gas nella cappa di gas originaria o secondaria. Purtroppo, intervenire sul mantenimento del livello di pressione rappresenta solo un rimedio parziale al declino della produzione di olio.

Per migliorare il fattore di recupero del petrolio, si ricorre in genere a metodi di recupero secondario mediante processi di spiazzamento. Il metodo più diffuso è il flussaggio con acqua del giacimento (waterflooding), una tecnica consistente nell'iniettare acqua nel giacimento allo scopo di spiazzare l'olio presente. Per effettuare questo tipo di operazione si utilizzano di solito particolari disposizioni (pattern), ossia gruppi di pozzi di iniezione e di produzione collocati secondo una determinata forma geometrica. La spaziatura dei pozzi, i piani di distribuzione delle iniezioni e le condizioni operative dipendono dalle caratteristiche specifiche del giacimento. Nella fase di progettazione, e poi di esecuzione, di un flussaggio con acqua si ricorre in genere a studi di simulazione, migliorati sulla base delle esperienze sul campo. Le operazioni di questo tipo possono contribuire in modo significativo all'incremento del recupero complessivo di olio. Accade spesso, tuttavia, che in un flussaggio con acqua l'efficienza di spiazzamento sia piuttosto limitata. Inoltre, nelle zone flussate rimane in genere un quantitativo non trascurabile di olio residuo, non rimosso dall'acqua o intrappolato. Naturalmente, l'efficacia di un'operazione di flussaggio con acqua dipende in misura determinante dalle caratteristiche del caso in esame. In linea generale, tuttavia, al termine delle operazioni di flussaggio rimangono in posto riserve significative di olio, intrappolato e by-passato dal flusso dell'acqua di iniezione.

I processi di spiazzamento EOR (Enhanced Oil Recovery) sono stati sviluppati per ottenere un maggiore recupero di olio. Essi prevedono l'iniezione di un fluido nel giacimento allo scopo di rimuovere l'olio ancora presente e sono classificabili in tre categorie principali (Lake, 1989): metodi termici, chimici e con uso di solventi. Per ogni categoria, è stata sviluppata e applicata un'ampia varietà di processi di spiazzamento. I meccanismi utilizzati per migliorare lo spiazzamento dell'olio residuo variano secondo il particolare processo EOR utilizzato. L'obiettivo è quello di aumentare l'efficienza di spiazzamento e/o l'efficienza di spiazzamento locale. A tale scopo, i metodi EOR mirano ad aumentare il rapporto di mobilità tra il fluido di spiazzamento e l'olio spiazzato. Per esempio, il flussaggio con polimeri punta a migliorare il rapporto di mobilità aumentando la viscosità dell'acqua iniettata, mentre con l'iniezione di vapore si cerca di aumentare la mobilità dell'olio in posto riducendone la viscosità. Il flussaggio con solventi, comprese le iniezioni di gas miscibile o quasi miscibile, ha lo scopo di migliorare l'efficienza di spiazzamento locale; mescolandosi con l'olio, il gas dà luogo a una miscela che viene poi spinta verso i pozzi produttori. La sostenibilità economica di un progetto EOR dipende naturalmente dai costi di applicazione di un determinato processo in un particolare sito. Per un'esposizione dettagliata delle tecniche EOR, si rimanda al 3° volume.

La fisica dei processi EOR deve essere accuratamente espressa sotto forma di equazioni, a cui il simulatore di flusso del giacimento fornirà una soluzione numerica. La formulazione matematica di molti processi EOR può essere alquanto complessa; di conseguenza, un'accurata modellizzazione di tali processi richiede generalmente metodi di soluzione numerica e implementazioni piuttosto sofisticati. Per costruire un modello attendibile per mezzo di un simulatore di giacimento, è estremamente importante comprendere a fondo i processi fisici che si verificano in quella particolare situazione. Utilizzare un simulatore che non rappresenti i processi fisici fondamentali che governano il comportamento del flusso nel sistema in esame costituisce uno dei peggiori errori che si possano commettere nel campo della simulazione di giacimento. Oltre all'esperienza sul campo, gli addetti alla simulazione di giacimento devono dunque possedere anche un'approfondita conoscenza dei principali processi fisici operanti nel modello in costruzione.

Inoltre, prima di realizzare un modello di simulazione di giacimento 3D, è consigliabile eseguire i relativi calcoli di bilancio di materia, allo scopo di effettuare una

prima indagine sui principali meccanismi di spinta presenti nel giacimento. Questi calcoli possono essere eseguiti facilmente e rapidamente per mezzo di un personal computer dotato di software adatti. I calcoli di bilancio di materia possono servire anche a valutare l'efficienza dei processi di spiazzamento.

4.6.2 La simulazione del flusso di giacimento

La simulazione di giacimento è una vasta branca dell'ingegneria del petrolio che ha lo scopo di prevedere il comportamento del giacimento per mezzo di programmi informatici, in grado di fornire soluzioni numeriche delle equazioni che governano i complessi processi fisici che si svolgono nei giacimenti petroliferi. Questa disciplina rappresenta uno strumento di importanza fondamentale nel campo della moderna gestione del giacimento. Le previsioni del comportamento ottenute attraverso la simulazione di giacimento, infatti, possono essere utilizzate per risolvere una vasta gamma di problemi relativi a considerazioni di carattere operativo o progettuale, durante tutte le fasi dello sviluppo di un campo petrolifero.

La simulazione di giacimento è un misto di fisica, matematica applicata, dinamica dei fluidi, analisi numerica e programmazione informatica; il suo obiettivo è quello di fornire una descrizione quantitativa, accurata e valida dei comportamenti complessi che si svolgono in formazioni geologiche molto estese e situate a grandi profondità. Tuttavia, non sono rari i casi in cui l'ingegnere ha a disposizione solo dati parziali sul giacimento in esame per cui esperienza professionale e capacità di giudizio sono alla base di una corretta simulazione di giacimento. Lo sviluppo e la gestione dei campi petroliferi richiedono l'impiego di notevoli risorse umane e finanziarie. In genere durante la vita produttiva di un giacimento, è necessario assumere importanti decisioni manageriali nonostante la scarsità delle informazioni disponibili. La quantificazione dell'incertezza e la gestione del rischio sono dunque alla base di una corretta gestione di giacimento. La simulazione di giacimento permette di effettuare previsioni di produzione e di quantificare il grado di incertezza inerente a queste previsioni e rappresenta uno strumento indispensabile nel prendere decisioni di carattere quantitativo. In termini generali, le applicazioni più importanti della simulazione sono: *a*) prevedere il comportamento del giacimento secondo diversi scenari; *b*) migliorare la conoscenza del giacimento attraverso l'analisi della sua storia produttiva (*history matching*); *c*) analizzare sperimentazioni fisiche; *d*) comprendere i meccanismi complessi che regolano il flusso e il trasporto degli idrocarburi; *e*) sviluppare modelli e correlazioni semplici, ma affidabili. All'interno di ciascuna di queste categorie, esiste una grande varietà di attività e di applicazioni. Nei paragrafi successivi sono descritti gli elementi essenziali dei simulatori di flusso di giacimento e in particolare: le equazioni di flusso del giacimento; la discretizzazione delle equazioni; le formulazioni; la soluzione numerica. Segue una breve esposizione dei metodi di creazione dei reticoli (*grid*) di modello, che svolgono un ruolo fondamentale nella simulazione di giacimento.

Le equazioni di flusso di giacimento

Le equazioni utilizzate per la generazione di modelli di flusso e di trasporto isotermici nei giacimenti sono ottenute combinando il principio di conservazione della massa con la legge di Darcy. Nei casi in cui l'assunzione di una temperatura costante risulti non valida, è necessario introdurre un'equazione di bilancio energetico. Le equazioni che descrivono i processi fisici in questione sono espresse in genere in forma continua (differenziale o integrale). I modelli di caratterizzazione di giacimento presentano in molti casi una geometria molto complessa e proprietà variabili nello spazio. Inoltre, i flussi di giacimento sono caratterizzati in genere da comportamenti non lineari. Di conseguenza, il ricorso alle tecniche di soluzione numerica rappresenta di solito l'unica strada percorribile ed è necessario operare in una forma discreta con le equazioni che governano la simulazione.

Le equazioni in forma discreta, con l'aggiunta di adeguati vincoli, di relazioni costitutive, di condizioni iniziali e di quelle ai limiti, vengono quindi risolte mediante tecniche numeriche per ottenere una previsione del comportamento del giacimento. Questo strumento di calcolo, un simulatore di giacimento, può essere dunque utilizzato per modellizzare diversi scenari e condizioni operative.

Nel seguito sono descritte le equazioni di flusso, tanto in forma differenziale quanto in forma discreta, ed è introdotta l'appropriata nomenclatura, mettendo in rilievo le principali assunzioni adottate (Aziz e Settari, 1979).

Le equazioni di flusso composizionale

Si consideri un sistema di giacimento isotermico dotato di n_c componenti (c è l'indice di componente) e n_p fasi (p è l'indice di fase). Di norma $n_p \leqslant 3$, mentre nei modelli composizionali n_c può avere un valore arbitrario. La forma differenziale dell'equazione di conservazione per il componente c, che può esistere in n_p fasi, è:

$$[1] \qquad \frac{\partial C_c}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{F}_c = 0$$

L'equazione [1] è un'equazione differenziale che descrive il bilancio di massa del componente c per un volume di controllo arbitrario. Essa stabilisce che, per il componente c, il flusso di massa netto nel volume di controllo è bilanciato dall'accumulo. Nella equazione [1], C_c è la concentrazione di massa globale del componente c nel volume di controllo arbitrario su cui si effettua

il bilancio di massa, e può essere espressa nel modo seguente:

$$[2] \qquad C_c=\Phi\sum_p \varrho_p S_p y_{c,p}$$

dove Φ è la porosità del mezzo poroso e ϱ_p e S_p sono rispettivamente la densità e la saturazione della fase p. La frazione di massa del componente c nella fase p è designata da $y_{c,p}$. Il flusso di massa globale (massa per unità di superficie per unità di tempo) del componente c attraverso il limite del volume di controllo è indicato da $\boldsymbol{F}_c$, che può essere scritto:

$$[3] \qquad \boldsymbol{F}_c=\sum_p \boldsymbol{F}_{c,p}=\sum_p \varrho_p y_{c,p}\boldsymbol{u}_p$$

dove $\boldsymbol{u}_p$ è la velocità di Darcy nella fase p.

Si noti che, in questa elaborazione, l'espressione di flusso tiene conto solo del trasporto per convezione. Si tratta di una semplificazione largamente adottata nelle applicazioni generiche di simulazione del giacimento. Tuttavia, in alcuni casi, un'accurata descrizione del processo di flusso in esame può richiedere la modellizzazione esplicita di ulteriori meccanismi, come la diffusione e la dispersione. Se si sostituiscono le espressioni delle equazioni [2] e [3] nell'equazione [1], si ottiene

$$[4] \qquad \frac{\partial}{\partial t}(\Phi\sum_p S_p \varrho_p y_{c,p})+\nabla\cdot\sum_p(\varrho_p y_{c,p}\boldsymbol{u}_p)=0$$

La velocità di Darcy della fase p è data da

$$[5] \qquad \boldsymbol{u}_p=-k\frac{k_{rp}}{\mu_p}\cdot(\nabla p_p-\gamma_p\nabla D)$$

dove k è la permeabilità assoluta del mezzo poroso, che può essere un tensore tridimensionale, e k_{rp}, μ_p, p_p e γ_p indicano, rispettivamente, la permeabilità relativa, la viscosità, la pressione e la densità della fase p. La profondità verticale (che è assunta come positiva verso il basso) è indicata da D. Sostituendo l'equazione [5] nell'equazione [4] si ottiene

$$[6] \qquad \sum_p\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(\Phi S_p\varrho_p y_{c,p}\right)-\nabla\varrho_p y_{c,p}k\lambda_{rp}(\nabla p_p-\gamma_p\nabla D)\right\}=0$$

dove $\lambda_{rp}=k_{rp}/\mu_p$ è la mobilità relativa della fase p. Per ogni componente del sistema si ha un'equazione di conservazione come l'equazione [1]. Esistono quindi n_c equazioni di conservazione come l'equazione [1], una per ciascun componente. Il numero delle variabili incognite, tuttavia, è molto superiore a n_c. Esse sono:

Incognite	Numero
γ_{cp}	$n_c n_p$
p_p	n_p
S_p	n_p
Totale	$n_c n_p+2\,n_p$

Le successive equazioni, richieste per completare la descrizione del sistema, sono ricavate da: *a*) le relazioni di pressione capillare; *b*) le relazioni di equilibrio di fase; *c*) i vincoli di fase; *d*) i vincoli di saturazione. Si ha così:

Equazione	Numero
conservazione	n_c
pressione capillare	n_p-1
equilibrio	$n_c(n_p-1)$
vincoli di fase	n_p
vincolo di saturazione	1
Totale	$n_c n_p+2n_p$

Solo nelle equazioni di flusso, o di conservazione dei componenti, sono presenti termini di flusso che connettono ciascun blocco (o cella) di modello (volume di controllo) ai blocchi circostanti. Le restanti equazioni, chiamate relazioni di vincolo, dipendono esclusivamente dalle variabili dello stesso blocco. Possiamo usare n_p-1 relazioni di pressione capillare, un vincolo di saturazione e n_p vincoli di fase per eliminare $2n_p$ variabili dalle equazioni di conservazione dei componenti. Questo riduce il numero delle equazioni e delle incognite a $n_c n_p$. In linea generale, un componente può suddividersi, o esistere, in una qualsiasi delle n_p fasi; di conseguenza, esistono $n_c(n_p-1)$ relazioni di equilibrio di fase. Per descrivere la suddivisione dei componenti nel caso generale in cui $n_p=3$, abbiamo bisogno di un flash (separazione) trifasico. Tuttavia, data la complessità dei calcoli di flash trifasico, spesso è preferibile trascurare l'interazione reciproca dell'acqua con le fasi olio e gas, cioè assumere che la fase acquosa contenga il solo componente acqua e che le fasi degli idrocarburi non contengano acqua. In seguito a questa semplificazione, rimangono n_h relazioni di equilibrio, dove n_h è il numero dei componenti idrocarburici. Sommato alle $n_c=n_h+1$ equazioni di conservazione dei componenti, il totale delle variabili sarà quindi $2n_h+1$.

Il modello black-oil

I modelli black-oil standard, che sono i più diffusi nell'industria petrolifera, prevedono solo due componenti idrocarburici ($n_h=2$): un olio non volatile e un gas volatile, solubile nell'olio. Inoltre, i componenti idrocarburici non interagiscono con la fase acquosa, che è costituita da un unico componente, l'acqua. I tre componenti presenti in questo modello, ossia acqua, olio e gas, sono definiti come fasi alle condizioni standard e per descrivere il comportamento di fase si fa uso di semplici relazioni empiriche.

Nel modello black-oil generale qui descritto, ciascuna delle tre fasi può contenere fino a due componenti e ciascun componente è associato a una particolare fase dominante, detta *master*. Per esempio, la fase dominante per il componente gas è la fase gassosa. I modelli black-oil sono versioni semplificate della versione composizionale. Quando si opera con questi modelli, tuttavia, è importante distinguere chiaramente tra componenti (fasi nelle condizioni standard) e fasi. Le relazioni esistenti tra componenti e fasi sono illustrate nella **fig. 1**.

giacimento o condizioni arbitrarie	componente associato a una fase di giacimento	componente dissolto
OLIO, V_o	OLIO, $V_{o,\,o}$	GAS, $V_{g,\,o}$
GAS, V_g	GAS, $V_{g,\,g}$	OLIO, $V_{o,\,g}$
ACQUA, V_w	ACQUA, $V_{w,\,w}$	GAS, $V_{g,\,w}$

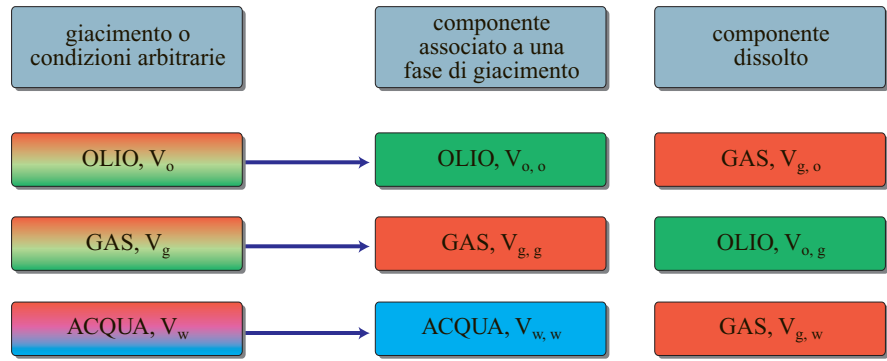



fig. 1. Sistema generale a tre componenti in un modello black-oil.

Viene introdotta la seguente notazione: V_p è il volume della fase p alla pressione e alla temperatura di giacimento e $V_{c,p}$ è il volume del componente c alle condizioni standard, liberato dalla fase p. Per ridurre la versione composizionale generale nella forma black-oil comune, inoltre sono introdotti i concetti di fattore di volume e di solubilità (v. cap. 4.2). Il fattore di volume della fase p è definito come il rapporto tra il volume della fase p nelle condizioni specificate (in genere le condizioni del giacimento) e il volume del componente associato a quella fase alle condizioni standard:

$$[7] \qquad B_p=\frac{V_p}{V_{p,p}}, \qquad p=o,\,w,\,g$$

dove o, w, g si riferiscono, rispettivamente, alle fasi olio, acqua e gas. La solubilità del componente c nella fase p, misurata in riferimento a una condizione di giacimento di riferimento, è definita come

$$[8] \qquad R_{c,p}=\frac{V_{c,p}}{V_{p,p}}$$

che è un rapporto tra due volumi alle condizioni standard, e, più esattamente, tra il volume del componente c nella fase p e il volume del componente associato alla fase p. Ovviamente, la solubilità di un componente nella sua fase dominante è l'unità (ossia $R_{p,p}=1$).

Le relazioni per le frazioni di massa e i rapporti di equilibrio possono essere derivate come funzioni dei fattori di volume, delle solubilità e delle densità. È possibile dimostrare che

$$[9] \qquad \omega_{c,p}=y_{c,p}\varrho_p=\frac{\varrho_c R_{c,p}}{B_p}$$

dove $\omega_{c,p}$ è la concentrazione del componente c nella fase p (massa, o moli, per unità di volume) e ϱ_c è la densità del componente c alle condizioni standard. Sostituendo l'equazione [9] nell'equazione composizionale generale, equazione [6], e dividendo per ϱ_c si ottiene

$$[10] \qquad \frac{\partial}{\partial t}\left(\Phi\sum_p S_p\frac{R_{c,p}}{B_p}\right)+\nabla\cdot\sum_p\left(\frac{R_{c,p}}{B_p}\boldsymbol{u}_p\right)=0$$

per $c=w$, o, oppure g. Sostituendo la legge di Darcy, equazione [5], nella precedente equazione si ottiene la forma comunemente utilizzata per descrivere il modello black-oil generalizzato.

La discretizzazione delle equazioni

Le equazioni di conservazione dei flussi di giacimento, essendo non lineari, non sono riconducibili a metodi che comportano una soluzione analitica. Per risolvere questi sistemi di equazioni si ricorre quindi a tecniche numeriche. La prima tappa consiste nell'esprimere le equazioni fondamentali in forma discreta, in luogo della forma differenziale o continua, esposta nell'equazione [1].

Consideriamo il volume di controllo, o blocco di modello, illustrato nella **fig. 2**. La conservazione di massa per il componente c, il cui trasporto può avvenire attraverso n_p fasi di flusso, nel blocco i può essere scritta come segue:

$$[11] \qquad \frac{1}{\Delta t}\left(M_c^{n+1}-M_c^{n}\right)_i=\sum_l m_{c_{i,l}}-m_{c_i}^{w}$$

Questa equazione è una forma discreta dell'equazione [1]. Nell'equazione [11], Δt è l'intervallo di tempo per il quale viene scritto il bilancio di massa e $M_c=V_iC_c$ è la massa del componente c nel blocco i, di cui V_i indica il volume totale. Gli esponenti n e $n+1$ indicano rispettivamente i livelli temporali precedente e attuale (considerato). La portata in massa del componente c attraverso una sezione trasversale di area A è

produzione del pozzo

l

i

flusso entrante da l

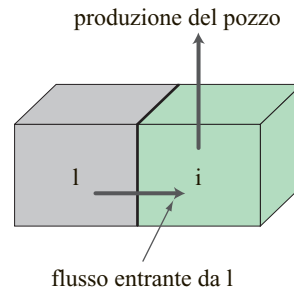



fig. 2. Flusso unidimensionale in un sistema cartesiano semplice.

[12] $m_c = F_c A$

dove F_c è il flusso complessivo del componente c definito in precedenza. Nell'equazione [11], Σ_l indica la sommatoria di tutte le connessioni l al blocco i. Si noti il nuovo termine, $m^w_{c_i}$, che tiene conto della presenza di un pozzo all'interno del blocco. La parte sinistra dell'equazione [11] rappresenta la portata dell'accumulo di massa e la parte destra la portata del flusso entrante nel blocco (la produzione è positiva). Le quantità totali dei componenti si ottengono sommando le singole fasi. In particolare, $M_c = \Sigma_p M_{c,p}$ e $m_c = \Sigma_p m_{c,p}$, $m^w_c = \Sigma_p m^w_{c,p}$; si ha allora

[13] $$\frac{1}{\Delta t}\sum_p\left(M^{n+1}_{c,p} - M^n_{c,p}\right)_i = \sum_l\sum_p m_{c,p_{i,l}} - \sum_w\sum_p m^w_{c,p_i}$$

La portata di massa del componente c nella fase p al contatto tra i blocchi i e l può essere scritta nel seguente modo:

[14] $$m_{c,p}\rfloor_{i,l} = T_{c,p}\rfloor_{i,l}\left[\Phi_{p,l} - \Phi_{p,i}\right]$$

dove

[15] $$T_{c,p} = \omega_{c,p}\,\lambda_p\,T_s$$

è la trasmissibilità,

[16] $$\omega_{c,p} = \varrho_p\,y_{c,p}$$

è la concentrazione del componente c nella fase p, λ_p è la mobilità relativa e

[17] $$T_s = \frac{kA}{\Delta x}$$

è la componente statica (geometria e permeabilità) della trasmissibilità. Nell'equazione [14], Φ è il potenziale definito come

[18] $$\Phi_{p,l} - \Phi_{p,i} \equiv (p_{p_l} - p_{p_i}) - \gamma_{p_{i,l}}(D_l - D_i)$$

dove

[19] $$\gamma_p = g\varrho_p$$

in cui g è l'accelerazione di gravità. Il termine pozzo può essere espresso come

[20] $$m^w_{c,p} = \omega_{c,p}\,q^w_p$$

Finora non è stato specificato l'intervallo temporale al quale vengono valutati i termini di flusso nelle equazioni discrete. Se si utilizza una forma esplicita, i termini di flusso sono valutati all'intervallo temporale precedente, n. Se invece si effettua un trattamento del tutto implicito è necessario valutare i termini di flusso all'intervallo temporale attuale (considerato), $n+1$. La discretizzazione spaziale e temporale delle equazioni fondamentali è di importanza primaria per la convergenza, la stabilità e l'accuratezza delle soluzioni calcolate.

Sono state descritte le equazioni di base, nella loro forma differenziale e discreta, che descrivono il flusso e il trasporto nei giacimenti. Queste equazioni sono alla base della maggior parte dei simulatori di giacimento utilizzati nell'industria petrolifera. L'uso corretto di un simulatore di giacimento richiede la comprensione dei processi fisici rappresentati dal modello, così come delle assunzioni e dei limiti associati alle soluzioni delle equazioni.

Le formulazioni

Nel caso di flusso composizionale isotermico con semplice trattamento con acqua (v. sopra), sono stati usati vincoli lineari per arrivare alla fine alle equazioni $2n_h+1$ con un numero uguale di variabili. Per risolvere il sistema, non è necessario trovare simultaneamente una soluzione per tutte le variabili, ma si deve risolvere l'insieme primario di variabili. Le variabili primarie sono quei gradi di libertà che, una volta stabiliti, definiscono lo stato unico di equilibrio termodinamico. Le rimanenti variabili non primarie costituiscono l'insieme secondario. Si deve quindi scegliere e risolvere un insieme primario di equazioni e di incognite. Le variabili secondarie si possono ottenere dall'insieme secondario di equazioni e dalle variabili primarie.

Il numero delle variabili primarie per un flusso composizionale isotermico è pari al numero dei componenti, n_c, e gli specialisti del settore hanno proposto numerosi insiemi di variabili primarie (Cao, 2002). D'altra parte, la scelta delle equazioni di conservazione n_c appare la più naturale per ciò che riguarda le equazioni primarie.

Si è soliti parlare di formulazioni esplicite o implicite, a seconda che le variabili primarie siano trattate in modo implicito o esplicito. Una variabile è detta implicita se è valutata all'intervallo temporale considerato, $n+1$, ed esplicita se viene valutata invece all'intervallo temporale precedente. Due importanti e diffusi tipi di formulazione (Coats, 2000) sono quelli chiamati FIM (Fully Implicit Method) e IMPES (IMplicit Pressure, Explicit Saturations). Nel metodo FIM tutte le variabili primarie presenti in un blocco di modello sono trattate implicitamente. Nel metodo IMPES, la pressione rappresenta l'unica variabile primaria implicita.

Un terzo tipo di formulazione è rappresentato dal metodo implicito adattabile (AIM, Adaptive Implicit Method), che è un ibrido tra i primi due (Thomas e Thurnau, 1983; Cao, 2002). Nei sistemi AIM, ogni variabile primaria presente in un blocco di griglia può essere classificata come implicita o esplicita. Le variabili, con l'eccezione della pressione che è sempre implicita, sono trattate implicitamente solo quando e laddove sia necessario farlo. È possibile classificare le incognite presenti in un blocco come esplicite o implicite servendosi di criteri basati sull'analisi di stabilità (Coats, 2003). In confronto al FIM, le formulazioni AIM presentano due

importanti vantaggi: in primo luogo si possono utilizzare intervalli temporali di dimensioni paragonabili a quelli ottenibili con il FIM, con un costo di calcolo significativamente ridotto; in secondo luogo la qualità delle soluzioni numeriche AIM, presumendo intervalli temporali di dimensioni analoghe, è superiore a quella delle soluzioni ottenibili con il FIM, a causa del livello inferiore di dispersione numerica. La realizzazione di tali vantaggi dipende tuttavia dal raggiungimento di un giusto equilibrio tra la dimensione dell'intervallo temporale e la frazione dei blocchi di griglia, che richiede un trattamento implicito.

Una formulazione AIM generale per i flussi composizionali, dotata di tre diversi livelli di classificazione implicita, ossia IMPES, IMPSAT (IMplicit Pressure and SATurations) e FIM, è stata proposta da Cao (2002). Si prevede che il risparmio sui costi di calcolo consentito dall'uso di questa formulazione AIM generale, con una classificazione ottimale delle incognite, aumenti drasticamente con l'aumento del numero delle incognite, soprattutto nel caso di modelli di giacimento estremamente dettagliati e con un elevato numero di blocchi. La maggior parte dei simulatori di giacimento è connessa a una particolare formulazione e scelta delle variabili primarie. Ciò avviene perché i dettagli computazionali del determinante jacobiano, i calcoli di flash e alcune questioni collegate alla comparsa e alla scomparsa della fasi dipendono dalla scelta dell'insieme delle variabili primarie. Cao (2002) ha costruito un simulatore di ricerca non specializzato che consente una maggiore flessibilità nella scelta delle variabili primarie e può essere usato per studiare i vantaggi comparativi delle diverse scelte attualmente in uso.

La soluzione numerica

Le equazioni di conservazione per un determinato intervallo temporale possono essere scritte in forma residuale come

[21] $$\vec{\boldsymbol{R}}\left(\vec{\boldsymbol{u}}^{n+1}\right)=\vec{0},$$

dove $\vec{\boldsymbol{R}}$ rappresenta il vettore delle equazioni residuali non lineari relative a ciascun blocco di griglia del modello. L'obiettivo è quello di trovare le incognite primarie per tutti i blocchi dell'intervallo di tempo corrente (ossia l'intervallo temporale n+1), $\vec{\boldsymbol{u}}^{n+1}$, che soddisfino l'equazione [21]. Il metodo Newton-Raphson è uno schema di soluzione iterativo per le equazioni algebriche non lineari, in cui occorre risolvere il seguente sistema lineare di equazioni in ciascuna iterazione:

[22] $$\mathbf{J}^{(\nu)}\,\delta\vec{\boldsymbol{u}}^{(\nu+1)}=-\vec{\boldsymbol{R}}^{(\nu)}$$

dove $\mathbf{J}^{(\nu)}$ è la matrice jacobiana al livello di iterazione ν e $\delta\vec{\boldsymbol{u}}^{(\nu+1)}=\vec{\boldsymbol{u}}^{(\nu+1)}-\vec{\boldsymbol{u}}^{(\nu)}$ rappresenta la variazione delle incognite nel corso dell'iterazione. $\vec{\boldsymbol{R}}^{(\nu)}$ è il vettore residuale al termine dell'iterazione ν-esima precedente. Si effettuano le iterazioni fino a quando non si converge (entro un grado di tolleranza specificata) alla soluzione del sistema non lineare, l'equazione [21]. La matrice jacobiana è definita come la derivata parziale delle equazioni residuali rispetto alle variabili incognite. In altri termini, l'elemento nella i-esima riga (equazione) e nella j-esima colonna (incognita) della matrice jacobiana è dato da

[23] $$J_{ij}=\frac{\partial \boldsymbol{R}_i}{\partial \boldsymbol{u}_j}$$

Gli elementi di $\boldsymbol{R}$ e $\boldsymbol{u}$ vengono espressi generalmente usando un ordinamento di priorità dei blocchi, dove le equazioni e le incognite associate a un particolare blocco sono messe in relazione tra loro. Per esempio, nel caso dello schema numerico di un semplice reticolo bidimensionale (2D) della **fig. 3**, la risultante struttura non nulla della matrice jacobiana è illustrata nella **fig. 4**. Una data fila della matrice jacobiana corrisponde alle equazioni di quel particolare blocco. L'elemento non nullo alla riga i e alla colonna j, indicato da un pallino, è una piccola matrice di blocco rappresentante le derivate delle equazioni del blocco i rispetto al vettore delle incognite nel j-esimo blocco.

Il reticolo di simulazione

È necessario fornire una descrizione più precisa delle equazioni differenziali parziali (PDE, Partial Differential Equations) che descrivono il processo di flusso preso in considerazione e le adeguate condizioni iniziali e ai limiti. Il *reticolo di simulazione* è una scomposizione discreta del volume del giacimento in numerosi volumi più piccoli, chiamati generalmente celle o blocchi (*gridblocks*). Per ogni blocco, si scrive una forma discreta adeguata delle PDE che governano il processo di flusso in esame e si cerca una soluzione numerica. I coefficienti che producono la forma discreta delle PDE sono assemblati utilizzando le proprietà definite sul reticolo di simulazione. Tali proprietà comprendono dati statici, come la geometria, il volume e la permeabilità del blocco, e dati dinamici, come le proprietà del fluido e le proprietà roccia/fluido.

j \ i	i=1	2	3	4	5
3	11	12	13	14	15
2	6	7	8	9	10
j=1	1	2	3	4	5

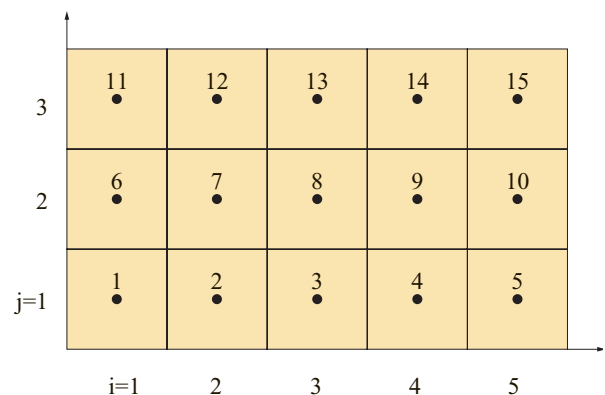



fig. 3. Ordinamento naturale di un reticolo bidimensionale.

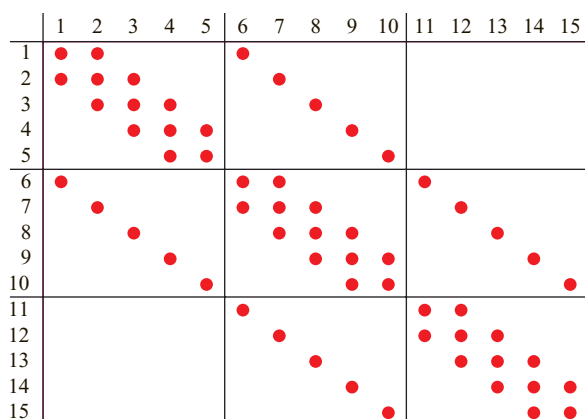



fig. 4. Struttura di matrice jacobiana per l'esempio della fig. 3.

Il reticolo di simulazione descrive la geometria del mezzo poroso e la distribuzione spaziale della roccia serbatoio. Il numero di celle utilizzate per discretizzare il giacimento dipende dalla complessità geometrica dei suoi elementi (livelli, faglie, pozzi), dal livello di precisione della descrizione delle proprietà e dai requisiti di accuratezza delle soluzioni numeriche delle equazioni specifiche che governano la simulazione.

Si possono usare diverse tipologie di reticolo (Aziz, 1993), che vengono di solito classificate in base alla loro struttura. Si definisce globalmente strutturato un reticolo in cui lo schema di connessione di ciascun blocco è descritto utilizzando un semplice stencil (matrice) generico. Suddividendo un dominio regolare in n_x, n_y, e n_z segmenti, orientati rispettivamente nelle direzioni x, y e z, si ottengono $n=n_x n_y n_z$ blocchi strutturati. In questo caso, lontano dai limiti del giacimento, la discretizzazione standard, o quella che più vi si avvicina, delle equazioni di flusso dà uno stencil di sette punti, vale a dire, il blocco stesso e la sua connessione (coefficiente di trasmissibilità) ai blocchi nelle direzioni delle coordinate positive e negative.

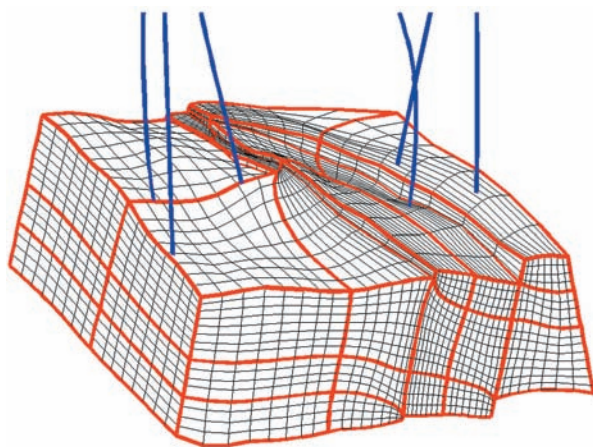



fig. 5. Modello con faglie.

Nella pratica della simulazione di giacimento, l'uso di reticoli cartesiani globalmente strutturati è piuttosto comune. Se si desidera una maggiore risoluzione solo in alcune zone particolari, per esempio in prossimità dei pozzi, si può conservare il reticolo cartesiano globale e raffinarlo solo nelle zone in cui è necessario. Questo approccio, noto come raffinamento locale del reticolo (LGR, Local Grid Refinement), può essere molto efficace. Nella zona LGR il tipo di reticolo utilizzato non deve essere necessariamente cartesiano. Per esempio, intorno al pozzo si può usare un reticolo radiale (Aziz, 1993).

È ugualmente possibile utilizzare un reticolo strutturato in modo stratificato, che sfrutti una geometria irregolare per conformarsi più accuratamente alle morfologie complesse dei livelli geologici. In questo caso, però, pur mantenendo la struttura logicamente rettangolare, il reticolo non sarà ortogonale. Con un reticolo non ortogonale e/o una permeabilità rappresentata da un tensore tridimensionale, è necessario servirsi di tecniche di discretizzazione particolari delle equazioni di flusso per ottenere soluzioni numeriche accurate (Lee *et al.*, 2002).

La complessità geometrica (faglie inclinate, strati geologici, pozzi deviati e multilateral), le grandi variazioni nella scala delle lunghezze e il livello di precisione adottato nei modelli di caratterizzazione della roccia serbatoio (RCM, Reservoir Characterization Models) sono in costante aumento. Rappresentare tale complessità utilizzando reticoli globalmente strutturati è spesso difficile, se non impossibile. L'uso di grid (completamente) non strutturati consente di ottenere una piena flessibilità nella rappresentazione di questi complessi e sempre più dettagliati RCM.

I grid multiblocco, strutturati a livello locale ma non a livello globale, rappresentano una soluzione intermedia dotata di una notevole flessibilità (Lee *et al.*, 2003). Due grid di questo tipo sono illustrati nelle **figg. 5** e **6**.

La creazione di grid di simulazione accurati è una sfida importante. Tuttavia, occorre riconoscere che la scelta di un dato grid di simulazione ha un notevole impatto su tutti i principali componenti del simulatore di giacimento, come del resto è logico attendersi, dal momento che si opera con una rappresentazione discreta delle equazioni di flusso che governano il grid di simulazione. Le caratteristiche dei sistemi di equazioni algebrici (non lineari e lineari), quali la convergenza, la stabilità e la possibilità di ottenere soluzioni accurate, sono strettamente legate alle caratteristiche del grid e ai metodi di discretizzazione utilizzati.

Le operazioni richieste da un simulatore di giacimento sono:

- lettura dei dati di input (definizione del problema);
- inizializzazione (definizione delle condizioni iniziali);
- definizione delle condizioni al limite del giacimento;
- avvio dei calcoli a intervalli di tempo: *a*) stabilire una dimensione di intervallo di tempo iniziale; *b*) specificare le portate di produzione/iniezione per

A

B

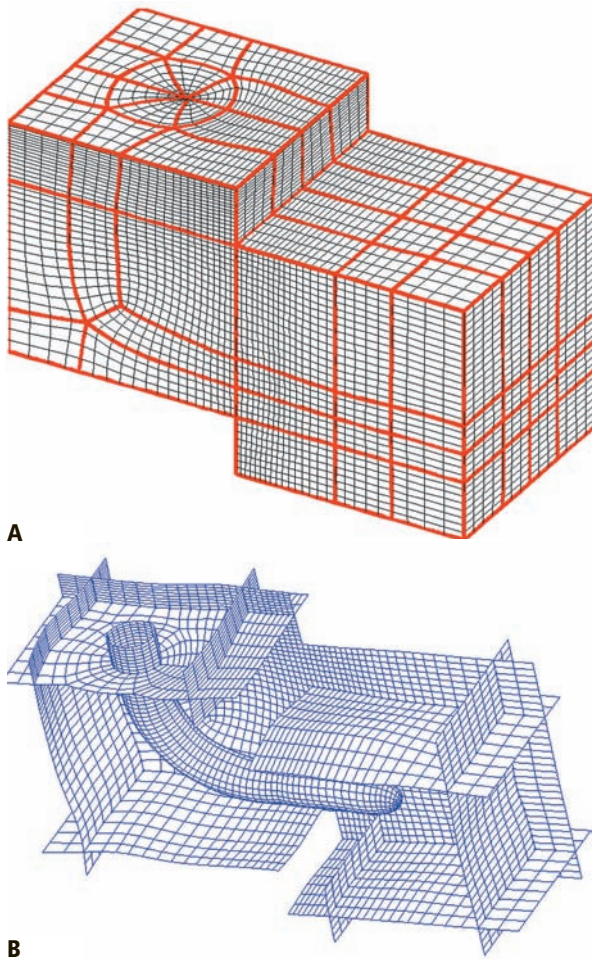



fig. 6. Pozzo inclinato che attraversa due blocchi separati da faglie: vista normale (A) e vista interna (B).

l'intervallo di tempo corrente; *c*) linearizzare le equazioni discrete fondamentali; *d*) avviare il ciclo di iterazione (iterazioni di Newton); *e*) risolvere i sistemi lineari di equazioni; *f*) eseguire un test di convergenza delle soluzioni; *g*) se necessario, ripetere le iterazioni di Newton;
- risultati di simulazione come richiesto;
- fine della simulazione se vengono superati i vincoli imposti;
- incremento temporale e ritorno al terzo passaggio se le condizioni finali non sono state raggiunte;
- fine della simulazione quando il periodo di tempo fissato è stato coperto.

4.6.3 Schema delle attività per la simulazione di giacimento

Nella **fig. 7** è illustrata la sequenza completa delle attività per eseguire uno studio di simulazione di giacimento. Di seguito vengono discussi i dati di input richiesti, seguiti da una rapida descrizione della riproduzione della storia passata del giacimento (*history matching*) e delle fasi di previsione futura della produzione e della pressione in uno studio dinamico di giacimento.

Dati di input

Per eseguire una simulazione di giacimento, sono richiesti i seguenti dati di input:
- l'RCM, che comprende una descrizione dettagliata della geometria di giacimento (v. cap. 4.5) e delle informazioni sul grid (spaziatura e dimensioni) nonché delle relative proprietà (statiche) della formazione (porosità e permeabilità). I dati di input dovrebbero consentire il calcolo della trasmissibilità nel giacimento. È necessario inoltre disporre dei dati sulla comprimibilità della roccia (v. cap. 4.1);
- le caratteristiche del fluido: i dati specifici richiesti dipendono dalla scelta del modello di fluido. Nei modelli black-oil, è necessario fornire le variazioni dei fattori del volume, dei rapporti di solubilità e delle viscosità in funzione della pressione (v. cap. 4.2). Nei modelli composizionali, può essere sufficiente disporre delle tabelle dei rapporti di equilibrio (valori K). Quando, per descrivere il comportamento di fase, si usa un'equazione di stato (EOS, Equation Of State), occorre fornire i parametri del sistema di fluido oggetto della modellizzazione, richiesti dal modello EOS;
- le proprietà roccia-fluido, che comprendono le relazioni di permeabilità relativa e le curve di pressione capillare (v. cap. 4.1);
- i dati di pozzo, che comprendono l'ubicazione, le informazioni sul completamento (perforazioni), le condizioni operative e i relativi vincoli di produzione;
- la definizione completa delle condizioni ai limiti, sia per il giacimento, sia per i pozzi;
- la definizione delle condizioni iniziali: sono richieste informazioni per consentire la definizione della distribuzione iniziale delle pressioni (v. cap. 4.4), delle saturazioni e, se necessario, delle composizioni e delle temperature. In molti casi, lo stato iniziale del sistema è fornito direttamente al simulatore. Ciò può costituire una fase di pre-elaborazione o un *restart run* (ripartenza), cioè una prosecuzione dal punto in cui la simulazione precedente ha avuto termine.

Ciascuno degli elementi di input sopraelencati può variare da un semplice insieme minimo di valori a una descrizione dettagliata e dotata di diversi livelli di opzioni e subopzioni.

La qualità delle previsioni fornite da un simulatore del flusso di giacimento dipende in gran parte dalla qualità dei dati di input. Di conseguenza, bisogna pianificare ed eseguire con la massima accuratezza le operazioni di ricerca e gli schemi di raccolta dei dati. È necessario altresì il massimo coinvolgimento degli specialisti per l'esecuzione dei

fig. 7. Schema delle attività per la simulazione di giacimento.

test e degli esperimenti di laboratorio condotti allo scopo di valutare le proprietà richieste (fattori del volume, solubilità, composizioni, permeabilità relativa, ecc.). In molti casi, tali proprietà sono ottenute per via indiretta, o interpretate, sulla base di informazioni provenienti da numerose fonti, di qualità e quantità variabili. Di conseguenza, per collocare i risultati della simulazione di flusso nel loro contesto, è importante conoscere chiaramente i presupposti e i limiti inerenti ai metodi interpretativi utilizzati per creare l'insieme di dati di input richiesto dalla simulazione.

Gli RCM e i metodi utilizzati per ottenere le caratteristiche del fluido richieste sono descritti di seguito.

RCM. Gli RCM descrivono l'architettura del giacimento, la geometria delle caratteristiche geologiche e le distribuzioni spaziali dettagliate delle proprietà della roccia serbatoio, quali la porosità e la permeabilità. Le informazioni disponibili utilizzate per la costruzione di un RCM, chiamate in genere il geomodello, provengono da molte fonti diverse, caratterizzate da notevoli variazioni quantitative e qualitative (v. cap. 4.5). Ne fanno parte i dati sismici, i log di pozzo elettronici, le misure su carote, le prove di produzione e la storia passata della produzione. Inoltre, anche le scale delle lunghezze associate con le misurazioni disponibili, sia dirette sia desunte, variano ampiamente.

Proprietà dei fluidi e proprietà roccia/fluido. Le proprietà dei fluidi richieste sono ottenute attraverso analisi di laboratorio di tipo PVT (Pressione-Volume-Temperatura) dei campioni di fluido prelevati dal giacimento. L'ideale sarebbe disporre di un campione di fluido raccolto subito dopo la scoperta del giacimento. I campioni di fluido possono essere prelevati sia a fondo pozzo sia in superficie; in entrambi i casi, è importante assicurarsi che la composizione del campione prelevato sia effettivamente rappresentativa dei fluidi di giacimento (per un maggiore approfondimento sul campionamento e sull'analisi dei campioni, v. cap. 4.2).

Quando un campione è prelevato in superficie, è necessario ricombinare nella giusta proporzione i fluidi di superficie (cioè l'olio e il gas), in modo che il campione ricomposto, riportato alle condizioni di pressione e di temperatura del giacimento, corrisponda al fluido di giacimento *in situ*. Il prelievo a fondo pozzo, d'altro canto, può produrre direttamente campioni rappresentativi del fluido di giacimento, a patto che il giacimento stesso e le condizioni di fondo pozzo si trovino entrambi a una pressione superiore al punto di bolla, fattore che assicura l'ingresso di un liquido monofase (olio con gas disciolto) nel foro del pozzo, dove si preleva il campione. Ciò non può verificarsi nel caso di un giacimento di olio saturo, poiché è probabile che la diminuzione della pressione al pozzo causi la liberazione di una parte del gas dall'olio durante il tragitto dei fluidi verso il foro del pozzo, rendendo molto difficoltosa la raccolta di un campione di fluido rappresentativo.

Per effettuare le analisi PVT si utilizzano speciali apparecchiature di laboratorio che trasferiscono il campione del fluido di giacimento in una cella di contenimento dotata di strumenti di controllo ambientali sia per la pressione sia per la temperatura. Uno dei principali test PVT consiste nel sottoporre il campione di fluido a un processo di liberazione. Un test di liberazione, o di espansione, inizia a una pressione superiore al punto di bolla, quindi si procede riducendo gradualmente la pressione. Quando la pressione scende al di sotto del punto di bolla, il gas si separa dall'olio. Se si rimuove il gas così liberato dalla cella, il procedimento è chiamato liberazione differenziale (*differential liberation*), mentre se il gas liberato non viene rimosso e rimane a contatto con l'olio, si ha un processo di liberazione flash (*flash liberation*). Questi due tipi di procedimento possono fornire indicazioni diverse riguardo alle quantità di olio e di gas alle condizioni finali del test ed è per questo che in genere si preferisce sottoporre i campioni di fluido a entrambi i tipi di test.

Le analisi PVT di base consistono di tre parti (Dake, 1978): determinazione della pressione del punto di bolla mediante un'espansione flash del campione di fluido; calcolo dei fattori di volume di olio e di gas e della solubilità del gas nell'olio in funzione della pressione per mezzo del test di liberazione differenziale; esecuzione di test di liberazione flash per un insieme di condizioni di pressione e di temperatura al separatore, in modo da ricalibrare i dati PVT e farli corrispondere alle condizioni operative del giacimento. I test PVT più complessi comprendono inoltre l'analisi composizionale dettagliata del campione di fluido di giacimento. In genere si eseguono anche altre importanti misurazioni, come quella del fattore di comprimibilità del gas, della densità del gas e della viscosità dell'olio in funzione della pressione.

Per stabilire le relazioni funzionali delle proprietà roccia/fluido, come la permeabilità relativa e la pressione capillare, si ricorre in genere a test di spiazzamento eseguiti in laboratorio su campioni di carota. La permeabilità relativa svolge un ruolo importantissimo nei processi di spiazzamento nel reservoir, ma la definizione di curve di permeabilità relativa rappresentative di una particolare formazione della roccia serbatoio è un'impresa tutt'altro che facile. Per un'esposizione dettagliata dei metodi utilizzati per ottenere queste importanti proprietà, v. cap. 4.1. Viene qui sottolineato soltanto il fatto che, mentre la maggior parte delle analisi della eterogeneità del reservoir si concentrano in genere sulle variazioni spaziali della permeabilità (assoluta) e della porosità, una significativa eterogeneità della permeabilità relativa e della pressione capillare è altrettanto diffusa ed è generalmente riconducibile alla complessa litologia della roccia serbatoio.

Riproduzione della storia passata del giacimento

I dati dinamici storici comprendono le misurazioni della pressione, la produzione di olio, il rapporto acqua/olio (WOR, Water/Oil Ratio) e il rapporto gas/olio (GOR, Gas/Oil Ratio) in funzione del tempo, sia per i singoli pozzi sia per l'intero giacimento. La frequenza e accuratezza delle misurazioni sono soggette ad ampie variazioni e dipendono, tra l'altro, dalle dimensioni del giacimento, dalle normative in vigore, dalla localizzazione e dall'operatore.

I dati storici della performance di flusso sono utilizzati per convalidare e aggiornare l'RCM, in modo da renderlo coerente con tutte le informazioni disponibili per un particolare sito. Questo processo di integrazione dei dati dinamici nell'RCM è noto come *history matching*, riproduzione della storia passata del giacimento. L'affidabilità delle previsioni relative alla performance, fornite da una simulazione di flusso, si basa in larga parte sulla qualità del processo di history matching, qualità che, in questo caso, si misura in termini di accuratezza della rappresentazione delle proprietà di giacimento pertinenti e dei processi fisici che governano i comportamenti del flusso e del trasporto. Questa importante fase di convalida costituisce in molti casi la parte più dispendiosa in termini di tempo di uno studio di simulazione, dato che lo stesso processo di history matching comporta in genere l'esecuzione ripetuta di simulazioni per guidare la calibratura dell'RCM.

Negli ultimi anni si sono registrati importanti progressi nei metodi di history matching. Tuttavia, data la complessità del problema, le conoscenze specialistiche e l'esperienza rimangono ancora elementi indispensabili per una history matching che sia allo stesso tempo coerente con le informazioni disponibili e, soprattutto, contribuisca efficacemente alla formulazione di previsioni più attendibili della performance di giacimento. In fin dei conti, la simulazione di giacimento è stata concepita come strumento di previsione nel quadro della gestione del giacimento stesso, sia nella prospettiva dei piani di sviluppo a lungo termine, sia in quella della razionalizzazione e ottimizzazione, in tempi relativamente brevi, delle condizioni operative degli impianti esistenti.

Ovviamente, una procedura di history matching può essere condotta solo nel caso in cui il modello sia eseguito durante la vita produttiva di un giacimento e dopo l'inizio della produzione.

Previsione della performance

La simulazione di giacimento può essere utilizzata: *a*) per aggiornare, o calibrare, l'RCM sulla base dei dati dinamici storici; *b*) per effettuare previsioni della performance sulla base della strategia di sviluppo esistente; *c*) per esplorare un'ampia gamma di processi di recupero e di piani di sviluppo; *d*) per ottimizzare la ubicazione e le operazioni dei pozzi esistenti e futuri; *e*) per quantificare il grado di incertezza inerente alle previsioni.

Un simulatore di giacimento è uno strumento di calcolo. Pertanto, non è facile delimitare la gamma dei suoi possibili usi. L'utilità e il valore di questo strumento di calcolo dipendono in larga misura da chi se ne serve e dal contesto in cui viene applicato e integrato. In termini generali, un simulatore di giacimento consente l'esplorazione di infiniti scenari ipotetici, legati ai processi di recupero e ai piani di sviluppo di un particolare giacimento. Inoltre, considerate le usuali scarsità e incompletezza delle informazioni a disposizione di coloro che devono assumere le decisioni per lo sviluppo, il ricorso a un simulatore di giacimento è di importanza fondamentale per quantificare il grado di incertezza inerente alle previsioni della performance del giacimento. In questo senso, un simulatore di giacimento rappresenta uno strumento indispensabile per la gestione quantitativa del giacimento. Non bisogna inoltre sottovalutare l'utilità della simulazione di giacimento numerica ai fini dell'esplorazione e della comprensione dei complessi fenomeni fisici associati ai processi di flusso di giacimento.

4.6.4 Considerazioni pratiche

In questo paragrafo viene trattata la scelta del modello, in relazione al modello di fluido e alla selezione del grid.

La scelta del modello di fluido

La scelta del modello di fluido (per esempio, black-oil, composizionale, termico-composizionale) dipende dalle proprietà dei fluidi di giacimento e dal processo di recupero studiato. Come abbiamo già visto in precedenza, il modello black-oil standard si basa su una descrizione a due componenti (olio e gas) dell'idrocarburo, suddivisi tra le fasi oleosa e gassosa in base alle semplici relazioni PVT. Queste relazioni PVT si presentano in forma di fattori di volume e di solubilità del gas entrambe in funzione della pressione. In termini generali, la scelta di un modello composizionale è necessaria solo quando il ricorso a queste semplici relazioni PVT non è sufficiente a descrivere il trasferimento di massa tra i componenti (come invece avviene in un modello black-oil).

Nonostante la sua semplicità, il modello black-oil trova vasta applicazione nella pratica della simulazione di giacimento. Se si eccettua il caso di un olio volatile (per esempio, un olio composto principalmente di componenti leggeri e con un'elevata solubilità del gas), un approccio di questo tipo consente in genere di modellizzare qualunque processo di sfruttamento naturale di un giacimento per i diversi meccanismi di spinta, come gas in soluzione, cappa di gas e supporto dell'acquifero. Il modello black-oil è anche frequentemente utilizzato per la simulazione di vari processi di iniezione, comprese quelle di acqua e di gas immiscibile. Tuttavia, un modello black-oil è inadeguato per una simulazione accurata dei processi EOR caratterizzati da complessi trasferimenti di massa tra i fluidi iniettati e quelli in posto, come per esempio l'iniezione di gas miscibile o quasi miscibile con l'olio. Per tali procedimenti di recupero, solo una formulazione composizionale è in grado di fornire una descrizione accurata dei processi fisici che governano il comportamento del fluido e dei processi di trasporto.

Nei processi termici, come l'iniezione di vapore, occorre aggiungere l'equazione di energia alla formula matematica che descrive il flusso e il trasporto nel giacimento. Un approccio black-oil termico può risultare idoneo alla produzione di un modello di iniezione di vapore. Tuttavia, in molti casi solo l'uso di un modello composizionale termico garantisce una descrizione accurata dei complessi trasferimenti di massa e delle interazioni fisiche che governano il processo di spiazzamento.

Le leggi fisiche e le equazioni che descrivono i processi di spiazzamento EOR, come l'iniezione di polimeri e di tensioattivi, possono essere molto complesse; di conseguenza, sono stati sviluppati simulatori specializzati in grado di modellizzare i processi di iniezione chimica e di sostanze tensioattive. Non è raro avere un diverso simulatore per ciascun modello di fluido: black-oil, composizionale, miscibile, termico, ecc. Negli ultimi tempi, tuttavia, la ricerca in questo campo si è orientata alla realizzazione di simulatori di giacimento multiuso, capaci di modellizzare una gamma molto ampia di processi di recupero.

La selezione del grid

Nella pratica della simulazione di giacimento, si è soliti classificare i grid di simulazione in base alla loro geometria (per esempio, cartesiana, stratigrafica, radiale, multiblocco, non strutturata), dimensionalità (a una, due o tre dimensioni) ed estensione (pozzo singolo, areale, settore, campo). La scelta del grid più idoneo a un particolare studio di simulazione è alquanto problematica e dipende da molti fattori interrelati, che comprendono: *a*) gli obiettivi dello studio; *b*) la complessità del processo di recupero; *c*) il carattere specifico dell'area esaminata (geometria, fluidi, eterogeneità, numero e configurazione dei pozzi, ecc.); *d*) la qualità e la quantità delle informazioni disponibili; *e*) le risorse umane e di calcolo disponibili. Pertanto, è difficile fornire indicazioni specifiche riguardo alla scelta del grid. Anche in questo caso, il giudizio degli esperti si rivela di importanza cruciale per la costruzione di un modello di simulazione, compresa la scelta del grid.

In linea generale, tuttavia, che si tratti di simulare il comportamento del fluido in prossimità del pozzo o nell'intero giacimento, la complessità e la risoluzione dei grid tendono ad aumentare. Ciò è una conseguenza della crescente richiesta di descrizioni accurate di complesse configurazioni geometriche tridimensionali, relative a strutture geologiche e a pozzi complessi (per esempio, pozzi deviati e multilateral), e della necessità di soddisfare i criteri di risoluzione imposti dall'RCM (descrizione della proprietà). Naturalmente, occorre sempre tenere presente che è necessaria una soluzione accurata delle scale dei tempi e delle lunghezze che governano la fisica del processo di flusso oggetto di modellizzazione.

4.6.5 Incertezza delle previsioni

La costruzione di un RCM coerente che integri tutte le informazioni disponibili è strettamente associata all'affidabilità del calcolo delle previsioni sul comportamento futuro del giacimento. Tuttavia, l'integrazione di dati provenienti da diverse fonti con quantità, qualità e scale differenti può risultare molto complessa.

L'inserimento dei valori della permeabilità nell'RCM è un'operazione di importanza cruciale, che ha un impatto significativo sulla previsione di flusso e di trasporto. Fornire una descrizione dettagliata della distribuzione spaziale della permeabilità è tutt'altro che facile, dato che la permeabilità delle formazioni porose naturali,

come i giacimenti petroliferi, presenta in molti casi strutture di correlazioni multiscala spaziali complesse e alti gradi di variabilità, mentre in genere le misurazioni disponibili si riferiscono solo ad alcuni punti (Dagan, 1989). Per risolvere il problema della scarsa disponibilità di dati su queste formazioni geologiche naturali estremamente eterogenee, si ricorre in genere all'impiego di modelli stocastici o probabilistici (v. cap. 4.5), all'interno dei quali le proprietà del giacimento sono trattate come funzioni spaziali casuali. In aggiunta alle misurazioni disponibili, una proprietà, per esempio la permeabilità, è descritta in genere attraverso la media, la varianza e la struttura di correlazione. Questa descrizione è possibile nel caso in cui i dati disponibili consentano un'accurata definizione delle configurazioni su vasta scala, ma solo quando l'informazione sulle variazioni spaziali della proprietà all'interno di queste configurazioni più ampie sia disponibile in una forma più debole (momenti statistici).

Dall'indeterminazione nell'RCM, dovuta a una conoscenza incompleta delle proprietà della formazione, deriva l'indeterminazione nelle previsioni della performance ottenute mediante la simulazione del flusso di giacimento. La questione dell'incertezza della permeabilità è stata già affrontata; sembra tuttavia opportuno sottolineare la necessità di tenere in considerazione anche altre fonti di incertezza.

Uno dei metodi di quantificazione dell'incertezza previsionale più diffusi nell'industria petrolifera (Haldorsen e Damsleth, 1990) è la simulazione Monte Carlo (MCS, Monte Carlo Simulation), che prevede la creazione di realizzazioni RCM equiprobabili a elevata risoluzione. Ciascuna realizzazione RCM è costruita in modo da rispettare le informazioni statistiche e deterministiche disponibili (Deutsch, 2002). Si esegue quindi una simulazione di flusso per ciascuna realizzazione RCM dell'insieme; il numero complessivo delle realizzazioni dovrebbe essere abbastanza grande da abbracciare lo spazio di indeterminazione che si vuole misurare. Attraverso una post-elaborazione statistica dei risultati delle simulazioni si genera successivamente un rapporto sulle previsioni e sull'incertezza relativa alle quantità che interessano (per esempio, la media, la deviazione standard e gli intervalli di confidenza per le pressioni dei pozzi, le portate di produzione e il recupero cumulativo). Occorre tenere presente che nel modello di simulazione del flusso (FSM, Flow Simulation Model), sono incluse anche le proprietà del fluido (per esempio, la densità, la viscosità e il comportamento di fase) e le proprietà roccia/fluido (per esempio, le relazioni di pressione capillare e permeabilità relativa). Inoltre, è necessario specificare le condizioni iniziali e al limite e i controlli applicabili.

Quando si esegue una MCS nella pratica, la risoluzione delle singole realizzazioni, così come il numero delle realizzazioni nell'insieme, sono spesso limitati da considerazioni di tempo e di costi, in termini di risorse umane e di calcolo. Il divario di risoluzione tra RCM e FSM è colmato in genere mediante tecniche di ingrandimento in scala (*scale-up*). I metodi di scale-up puntano a rendere più grossolano l'RCM, riducendolo a dimensioni più adeguate ai calcoli di flusso di giacimento. Il modello grossolano risultante dovrebbe cogliere gli effetti essenziali dei dettagli in scala ridotta dei comportamenti del flusso. La procedura di scale-up include in molti casi il ridisegno del grid per adattarlo alle esigenze della simulazione di flusso (Durlofsky *et al*., 1997).

Un diverso approccio per la quantificazione dell'incertezza previsionale è quello basato sulla soluzione delle equazioni che descrivono i momenti statistici delle quantità di interesse (pressione, saturazione, portata di produzione). Le equazioni del momento statistico (SME, Statistical Moment Equations) sono derivate da una formula stocastica di flusso e di trasporto nel mezzo poroso eterogeneo. Tuttavia, anche se è stato dimostrato che i metodi SME possono essere applicati a una vasta gamma di livelli di variabilità e a diverse scale di correlazione spaziale (Li *et al*., 2003), è necessario ancora tempo prima di poterli utilizzare nella pratica generalizzata della simulazione di giacimento.

4.6.6 Piani di sviluppo

I piani di sviluppo sono basati in genere su studi di simulazione di dettaglio, legati a loro volta all'analisi economica delle fasi di sviluppo. Nei casi in cui il processo di recupero sia ben definito, il piano di sviluppo può comprendere, per esempio, la specifica degli intervalli di completamento ottimali per i pozzi già esistenti e la trivellazione di nuovi pozzi di infittimento (*in-fill wells*), il loro tipo e la loro ubicazione nonché gli specifici intervalli di completamento. I simulatori di giacimento, applicati agli impianti di superficie, possono essere utilizzati per specificarne i requisiti di dimensionamento e infrastrutturali nelle diverse fasi di sviluppo. Tra le applicazioni, vengono citati gli impianti per il trattamento dell'acqua e del gas.

Come già accennato, con l'aiuto della simulazione di giacimento i piani di sviluppo, sia quelli di portata modesta e a breve termine, sia quelli più ambiziosi e a lungo termine, si pongono come obiettivo principale la formulazione di previsioni e la quantificazione dell'incertezza previsionale, oltre alla valutazione dei rischi economici.

4.6.7 Schemi di sviluppo

L'ubicazione e la spaziatura dei pozzi produttori e gli intervalli da aprire alla produzione (perforazioni) dipendono da diversi fattori: *a*) configurazione strutturale

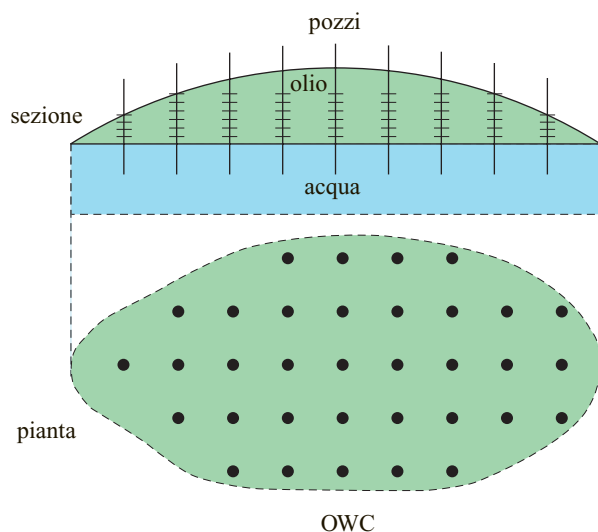



fig. 8. Schema di sviluppo di un giacimento a olio a forma di anticlinale, che produce prevalentemente per spinta del gas in soluzione.

del giacimento; *b*) caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio e del tipo di fluido in essa contenuto; *c*) presenza o meno di una cappa di gas; *d*) tipo di contatto idrocarburi-acqua (contatto di fondo o contatto laterale); *e*) meccanismo di spinta prevalente.

In un giacimento a olio sottosaturo, per esempio, senza spinta d'acqua, dove il principale meccanismo di produzione è rappresentato dal gas in soluzione, la spaziatura dei pozzi potrà essere a maglie quadrate, con la distanza tra una linea di produttori e l'altra (normalmente variabile da 400-500 m a oltre 1 km) dipendente unicamente dalle caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio (**fig. 8**). Gli intervalli da aprire alla produzione potranno essere abbastanza estesi e anche vicini al contatto olio-acqua (OWC, Oil-Water Contact), evitando comunque di effettuare spari (perforation) nella zona strutturalmente più alta, in quanto in tali tipi di giacimenti, nel corso della vita produttiva, si potrà formare una cappa di gas secondaria quando la pressione di giacimento sarà scesa sotto il valore corrispondente al punto di bolla.

Una simile strategia potrà essere adottata anche nel caso di un giacimento a olio saturo, con presenza di una cappa di gas, senza o con debole spinta d'acqua e con contatto olio-acqua cosiddetto *di fondo* (un contatto è detto di fondo quando lo spessore dell'orizzonte mineralizzato è superiore alla colonna di idrocarburi, cioè alla differenza di quota tra la zona strutturalmente più alta e il contatto olio-acqua).

Nel caso di un giacimento a gas, con caratteristiche simili a quelle descritte precedentemente, la spaziatura dei pozzi sarà più grande a parità di caratteristiche della roccia, data la maggiore mobilità del gas rispetto all'olio. In questo caso l'ubicazione dei pozzi e delle perforazioni da realizzare per la produzione dovrà comunque essere limitata prevalentemente a un'area strutturalmente più alta (in presenza sia di debole sia di forte spinta d'acqua), onde evitare un precoce allagamento dei pozzi e per recuperare tutto il gas contenuto nella trappola.

Nel caso di un giacimento a olio saturo, con presenza di una cappa di gas e contatto olio-acqua laterale (un *contatto laterale* si verifica quando la colonna di idrocarburi è superiore allo spessore dell'orizzonte mineralizzato), i pozzi produttori saranno ubicati prevalentemente lungo una fascia anulare sui fianchi della struttura (**fig. 9**) e gli intervalli da aprire alla produzione potranno essere localizzati lontano dal contatto olio-acqua e più vicino al contatto gas-olio (GOC, Gas-Oil Contact), in presenza di forte spinta d'acqua e cappa di gas poco estesa, onde evitare la formazione di coni d'acqua. Gli intervalli da aprire alla produzione saranno invece localizzati più vicino al contatto olio-acqua e lontano dal contatto gas-olio in caso di spinta d'acqua debole o nulla e ampia cappa di gas, per evitare la formazione di possibili coni di gas; tali intervalli saranno localizzati in una zona intermedia fra i due contatti in caso di concomitante presenza di un'ampia cappa di gas e di una forte spinta d'acqua.

Nel caso di un giacimento a olio sottosaturo, ma con forte spinta d'acqua, i pozzi produttori dovranno essere maggiormente concentrati in un'area strutturalmente più alta (limitatamente alle caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio), onde evitare quanto più possibile un precoce allagamento dei pozzi in seguito al normale innalzamento del contatto olio-acqua e/o a fenomeni di *water coning* (coni d'acqua) e *water fingering* (canalizzazioni) durante la vita produttiva del giacimento.

I casi illustrati possono essere considerati esempi base di schemi di sviluppo; naturalmente nella realtà potrà verificarsi una serie di casi intermedi a quelli descritti, che dovranno essere di volta in volta affrontati tenendo comunque conto dei criteri illustrati.

Gli schemi descritti hanno preso in considerazione solo pozzi verticali. Nel caso di pozzi orizzontali o *multilateral* (con più tratti orizzontali che si dipartono da un'unica perforazione) tali schemi potranno essere leggermente modificati, soprattutto per quanto riguarda il numero di pozzi.

4.6.8 Schemi di iniezione

Nei processi di recupero secondario si cerca di aumentare il fattore di recupero attraverso l'iniezione in giacimento di fluidi immiscibili con l'olio, per ripristinare quasi totalmente o in parte l'energia dissipata durante la produzione e instaurare o incrementare il processo di spiazzamento.

Nei metodi di iniezione con fluidi immiscibili può essere utilizzato gas naturale (*gas injection*) o acqua (*water injection*). La scelta dell'uno o dell'altro tipo di iniezione può dipendere dalle caratteristiche del giacimento e dal tipo di olio presente, ma molto spesso è legata alla disponibilità del fluido da iniettare e dal costo (il gas ha un costo senz'altro più alto dell'acqua). Sarebbe infatti illogico scegliere di iniettare gas naturale in un giacimento se non c'è disponibilità di tale fluido nella zona. Statisticamente l'iniezione di acqua risulta essere oggi la tecnica di recupero secondario più usata.

La tecnica dell'iniezione di gas prevede l'utilizzazione di alcuni pozzi (esistenti o da perforare), ubicati nella parte più alta della struttura, attraverso i quali iniettare gas naturale in una cappa di gas già esistente (originale o secondario) o creata artificialmente. L'azione di spiazzamento dell'olio da parte del gas iniettato verso i pozzi produttori è la stessa che si verifica nel meccanismo di spinta naturale generata dall'espansione di una cappa di gas naturale (v. cap. 4.3).

Il gas da iniettare può essere lo stesso recuperato nel separatore (gas disciolto nell'olio), oppure può provenire da un livello a gas presente nella stessa struttura geologica, posto sopra o sotto lo strato che produce olio ma non in comunicazione idraulica con esso, o ancora provenire da campi vicini, sia esso gas di soluzione o gas di livelli gassiferi.

Prima di essere iniettato, il gas dovrà subire dei trattamenti (di solito disidratato e talvolta degasolinato); l'iniezione verrà effettuata utilizzando compressori o serie di compressori (v. cap. 5.3).

L'iniezione di acqua in giacimento, nell'ambito delle tecniche di recupero secondario, può essere effettuata nell'acquifero sottostante alla zona a olio, in un'area periferica (*peripheral injection*) o nella stessa zona a olio (*dispersed injection*), utilizzando vari schemi di iniezione.

fig. 9. Schema di sviluppo di un giacimento a olio a forma di anticlinale e debole spinta di acqua.

L'uso dell'iniezione periferica o dell'iniezione dispersa dipenderà principalmente dalle caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio (soprattutto dalla permeabilità) e dall'estensione del giacimento. Infatti, l'iniezione periferica viene di solito effettuata in giacimenti abbastanza permeabili, mentre quella dispersa viene effettuata in giacimenti poco permeabili. In ambedue i casi l'iniezione di acqua ha lo scopo – oltre che di fornire energia al giacimento per mantenere la pressione al di sopra di certi valori (sopra il punto di bolla) onde evitare il rilascio di gas nel giacimento – anche di creare un fronte di spiazzamento per spingere l'olio verso i pozzi produttori e quindi di mantenere un livello di produzione accettabile e nello stesso tempo di aumentare il fattore di recupero. L'iniezione viene di solito effettuata in modo bilanciato, ossia iniettando una quantità di acqua paragonabile a quella dell'olio che si estrae.

L'iniezione di acqua periferica (**fig. 10**) viene effettuata, come già detto, nell'acquifero, in una zona periferica al giacimento, ed è di solito attivata durante la vita produttiva del pozzo. Numero, ubicazione e portata dei pozzi iniettori vengono stabiliti attraverso simulazioni numeriche e prove di iniettività (v. cap. 4.4). L'azione e l'efficacia dell'iniezione di acqua periferica sono da ogni punto di vista molto simili a quelle dell'espansione di un acquifero naturale molto esteso (*strong water drive*) e permettono di ottenere recuperi molto alti (anche superiori al 50%).

Nei giacimenti molto estesi e con basse permeabilità della roccia serbatoio, l'azione di una iniezione periferica (e anche quella di un acquifero naturale) sarebbe molto lenta e quindi inefficace per mantenere una produzione di olio economicamente sostenibile. In questo caso è quindi preferibile iniettare acqua direttamente nella zona a olio (iniezione dispersa). In tale tecnica di iniezione, i pozzi produttori e quelli iniettori vengono distribuiti uniformemente su tutta la superficie del giacimento, secondo una griglia regolare che può assumere diverse configurazioni. Gli schemi più comunemente usati sono quelli a linee affacciate (*direct line drive*) o a linee sfalsate (*staggered line drive*) oppure a geometrie a quattro pozzi (*four spot*), a cinque pozzi (*five spot*), a sette pozzi (*seven spot*) e a nove pozzi (*nine spot*), come illustrato nella **fig. 11.** Con l'iniezione in olio, oltre al mantenimento della pressione di giacimento si creano più fronti di spiazzamento verso i pozzi produttori e si possono talvolta ottenere recuperi anche superiori all'iniezione periferica. Per dettagli sui fenomeni di spiazzamento, v. cap. 4.3.

La tecnica dell'iniezione dispersa sarà molto più efficace in presenza di rocce serbatoio abbastanza omogenee e soprattutto non fratturate, in quanto l'acqua

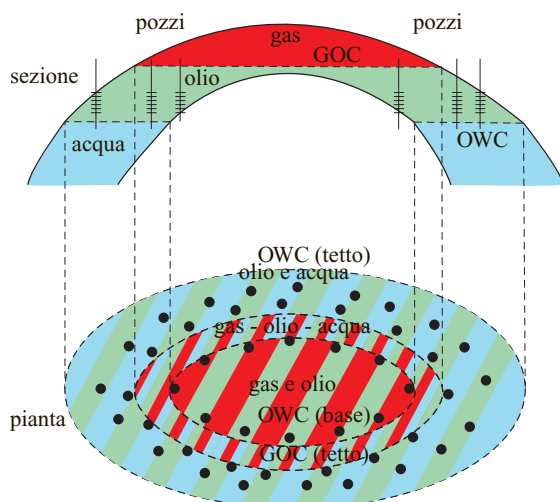
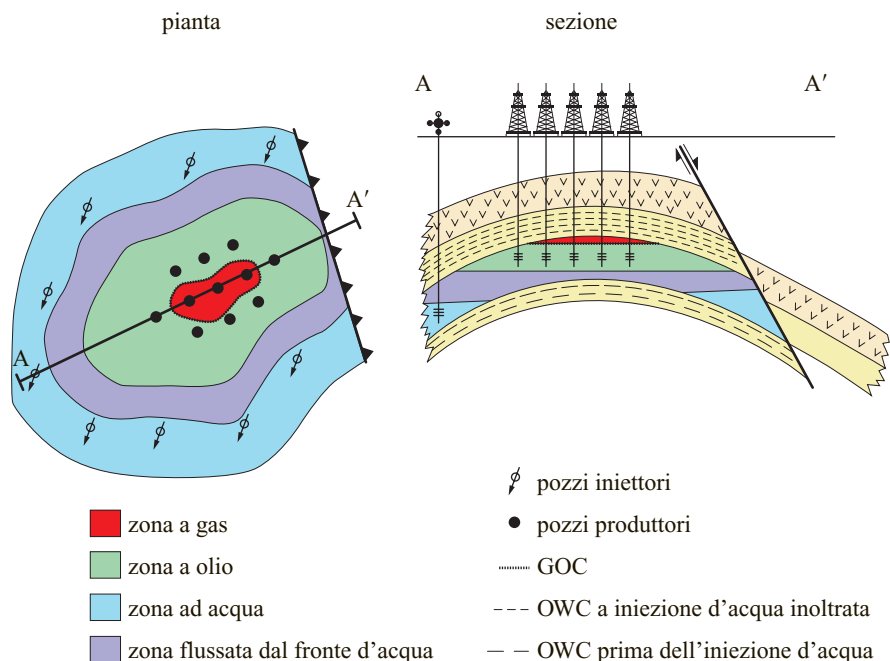



fig. 10. Esempio di iniezione di acqua periferica.

iniettata potrebbe canalizzarsi e raggiungere velocemente, lungo vie preferenziali, i pozzi produttori, lasciando alle spalle notevoli quantità di olio. Naturalmente lo schema d'iniezione da adottare dovrà essere testato usando modelli di simulazione matematica, sia per quanto riguarda l'ubicazione e la spaziatura dei pozzi, sia per quanto riguarda le portate. Spesso, prima di intraprendere un qualunque schema di iniezione dispersa si è soliti testare l'efficacia del sistema d'iniezione attraverso impianti pilota, installati per un periodo di tempo in una certa zona, per poi estendere il progetto a tutta l'area del giacimento.

Nel caso di uno schema di iniezione dispersa, poiché in base alle caratteristiche del giacimento si prevede che l'iniezione di acqua dovrà essere effettuata in un periodo abbastanza precoce della vita produttiva, anche i pozzi iniettori verranno perforati durante lo sviluppo iniziale del giacimento e messi in produzione per un certo periodo di tempo insieme a quelli produttori, per trasformarli successivamente in iniettori quando la pressione sarà scesa a valori prossimi al punto di bolla; in questo modo l'iniezione sarà facilitata in quanto non si dovrà pompare l'acqua a pressioni troppo elevate.

L'acqua da utilizzare per l'iniezione, che può essere anche in quantità considerevoli, potrebbe essere prelevata da falde acquifere più superficiali, dal mare se il giacimento è ubicato in mare aperto o a terra ma in prossimità della costa, oppure da corsi d'acqua in superficie (oltre all'acqua prodotta dal giacimento, se in quantità considerevoli).

Prima di intraprendere un qualunque schema di iniezione di acqua dovranno essere effettuate analisi chimiche di compatibilità fra l'acqua da iniettare, la roccia serbatoio e i fluidi contenuti, onde evitare la formazione di precipitati (di solito solfati) che andrebbero a otturare i pori della roccia. Inoltre, l'acqua dovrà essere filtrata con opportuni filtri per rimuovere le parti solide in sospensione, deossigenata e trattata con battericidi per evitare la formazione di colonie batteriche che potrebbero dare origine a masse gelatinose che andrebbero a otturare i pori della roccia e, infine, trattata con additivi chimici per prevenire incrostazioni e corrosioni nelle apparecchiature. Per quanto riguarda i sistemi di trattamento dell'acqua di iniezione e quella di pompaggio, v. cap. 5.3.

Bibliografia citata

Aziz K. (1993) *Reservoir simulation grids. Opportunities and problems*, «Journal of Petroleum Technology», 45, 658-663.

Aziz K., Settari A. (1979) *Petroleum reservoir simulation*, London, Applied Science Publishers.

Cao H. (2002) *Development of techniques for general purpose simulators*, PhD Dissertation, Stanford University, Stanford (CA).

Coats K.H. (2000) *A note on IMPES and some IMPES-based models*, «Society of Petroleum Engineers Journal», 5, 245-251.

Coats K.H. (2003) *IMPES stability. Selection of stable timesteps*, «Society of Petroleum Engineers Journal», 8, 181-187.

Dagan G. (1989) *Flow and transport in porous formations*, Berlin-New York, Springer.

Dake L.P. (1978) *Fundamentals of reservoir engineering*, Amsterdam, Elsevier.

A. Disposizione a linee affacciate (direct line drive)

$d/a = 1 \longrightarrow \eta_a = 57\%$
$d/a = 4 \longrightarrow \eta_a = 90\%$

B. Disposizione a linee sfalsate (staggered line drive)

$d/a = 0,5 \longrightarrow \eta_a = 72\%$
$d/a = 1,5 \longrightarrow \eta_a = 80\%$
$d/a = 4,0 \longrightarrow \eta_a = 90\%$

C. Disposizione a quattro pozzi (four spot)

$\eta_a = 74\%$

D. Disposizione a cinque pozzi (five spot)

$d/a = 0,5 \longrightarrow \eta_a = 72\%$

E. Disposizione a sette pozzi (seven spot)

$\eta_a = 74\%$

D. Disposizione a nove pozzi (nine spot)

$\eta_a = 52\%$

● pozzi produttori
pozzi iniettori

η_a coefficiente di efficienza areale di spiazzamento

fig. 11. Principali schemi di iniezione in olio.

DEUTSCH C.V. (2002) *Geostatistical reservoir modelling*, Oxford-New York, Oxford University Press.

DURLOFSKY L.J. *et al*. (1997) *A non-uniform coarsening approach for the scale up of displacement processes in heterogeneous porous media*, «Advances in Water Resources», 20, 335-347.

HALDORSEN H.H., DAMSLETH E. (1990) *Stochastic modelling*, «Journal of Petroleum Technology», 42, 404-412.

LAKE L.W. (1989) *Enhanced oil recovery*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

LEE S.H. *et al.* (2002) *A finite-volume method with hexahedral multiblock grids for modelling flow in porous media*, «Computational Geosciences», 6, 353-379.

LEE S.H. *et al.* (2003) *New developments in multiblock reservoir simulation. Black-oil modelling, non-matching sub-domains, and near-well upscaling*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers reservoir simulation symposium*, Houston (TX), 3-5 February, SPE 79682.

LI L. *et al.* (2003) *Perturbation-based moment equation approach for flow in heterogeneous porous media. Applicability range and analysis of high-order terms*, «Journal of Computational Physics», 188, 296-317.

THOMAS G.W., THURNAU D.H. (1983) *Reservoir simulation using an adaptive implicit method*, «Society of Petroleum Engineers Journal», 23, 759-768.

KHALID AZIZ
HAMDI A. TCHELEPI

Department of Petroleum Engineering
Stanford University
Stanford, California, USA

5

FASE DI SVILUPPO DEI GIACIMENTI PETROLIFERI

5.1

Sviluppo dei giacimenti a terra

5.1.1 Introduzione

La fase di sviluppo di un giacimento ha inizio al termine della fase esplorativa comprendente le prospezioni geologiche e geofisiche e la perforazione dei pozzi esplorativi iniziali (wildcat) e di conferma (appraisal), che hanno permesso di ottenere i dati e le informazioni necessari per valutare con sufficiente approssimazione, attraverso studi specialistici, l'estensione del giacimento e la sua potenzialità.

Con la fase di sviluppo di un giacimento si avvia uno stadio di investimenti ingenti, la cui entità ed estensione temporale dipendono sostanzialmente da due fattori: la situazione logistica e ambientale, e le soluzioni tecniche adottate per la perforazione e la messa in produzione dei pozzi; queste ultime derivano dal tipo di giacimento, dalla composizione degli idrocarburi, dalla pressione e dalla temperatura del giacimento oltre che dalle soluzioni tecniche riguardanti la raccolta, il trattamento e lo stoccaggio dei fluidi prodotti e lo smaltimento di quelli indesiderati.

Per lo sviluppo di giacimenti a terra si può comunque affermare che, escludendo alcune aree con condizioni climatiche particolarmente ostili, se viene effettuata una scrupolosa valutazione di tutti gli elementi condizionanti, i problemi tecnici e logistici non presentano più grandi difficoltà, esistendo ormai soluzioni consolidate e standardizzate.

Per quanto concerne l'approccio alle soluzioni tecniche ottimali, occorre considerare che l'obiettivo finale è quello di realizzare il massimo recupero delle riserve di idrocarburi entro tempi compatibili con il razionale sviluppo del giacimento e con il minore investimento possibile: in definitiva, tra le varie soluzioni praticabili l'eccellenza è rappresentata da quella che consente di trovare il punto di equilibrio tra la maggiore quantità di riserve recuperabili, nel minore tempo possibile e al minore costo. Infatti, una produzione giornaliera elevata richiede investimenti elevati in quanto sono necessari un maggiore numero di pozzi e una maggiore capacità degli impianti di raccolta e trattamento. Questi elementi, oltre a incrementare il costo unitario del prodotto, possono diminuire il recupero degli idrocarburi; infatti, per ragioni legate alle caratteristiche fisiche del giacimento (permeabilità, porosità, tipo di fluido contenuto, ecc.), una coltivazione accelerata può provocare danneggiamenti irreparabili nel giacimento stesso quando sono ancora presenti ingenti quantitativi di idrocarburi da recuperare.

D'altro canto, un basso livello di produzione, mentre consente di diminuire gli investimenti e riduce le possibilità di danneggiamento del giacimento, diluisce nel tempo i ricavi. Ciò può risultare antieconomico per l'operatore che deve rapidamente recuperare i capitali investiti e realizzare utili adeguati per finanziare le sue attività correnti.

La produzione di un giacimento può protrarsi per svariate decine di anni e cesserà quando i ricavi non riusciranno più a coprire i costi di esercizio. La vita del giacimento potrà essere allungata attivando progetti di recupero secondario attraverso iniezioni di acqua e di gas nel giacimento stesso (v. cap. 4.6) o progetti di recupero terziario (v. vol. 3, cap. 4.2). Tali tecniche costituiscono soluzioni complesse e richiedono investimenti elevati, tuttavia gioca a favore dell'operatore una maggiore conoscenza del giacimento, avendone osservato il comportamento durante la vita produttiva.

È importante sottolineare che per la fase di sviluppo di un giacimento è necessario mantenere un'intensa azione di coordinamento tecnico, allo scopo di amalgamare i contributi provenienti da diverse aree di competenza.

Area studio giacimenti. Fornisce, avvalendosi anche di altre aree quali i laboratori, le informazioni fondamentali sulle conoscenze del giacimento e, in particolare: la

valutazione delle riserve, i meccanismi di spinta, le caratteristiche chimico-fisiche dei fluidi, il numero dei pozzi di sviluppo, la loro ubicazione rispetto al giacimento, la portata, la pressione, il GOR (Gas/Olio Ratio), ecc.

Area perforazione. Definisce il tipo di impianto o impianti di perforazione dei pozzi di sviluppo e, con riferimento agli obiettivi geologici e agli eventuali parametri di deviazione, definisce le aree in superficie per l'ubicazione dei pozzi o dei raggruppamenti di pozzi (cluster) e i programmi di perforazione.

Area tecnologica di produzione. Definisce i tipi di completamenti (semplici o multipli) dei pozzi, le attrezzature di controllo di superficie e le tecnologie per i futuri interventi ai pozzi (workover).

Area di ingegneria. Definisce le reti di raccolta, gli impianti di processo per il trattamento dei fluidi prodotti, lo stoccaggio, i sistemi di controllo e di telemisura, le strutture ausiliarie (quali eventuali abitazioni per il personale), ecc.

Area ambiente e sicurezza. Deve assicurare il rispetto delle norme riguardanti la sicurezza, la salute e l'ambiente, sia nella fase di progettazione sia nella fase di realizzazione e di gestione.

Tutte le competenze che sono state sopra elencate concorrono nella preparazione dello studio di fattibilità del progetto di sviluppo.

L'accuratezza di uno studio di fattibilità è dovuta per buona parte all'attendibilità dei dati ottenuti dallo studio di giacimento e dal livello di informazione. Per valutare l'incidenza dei fattori incerti, interviene una tecnica molto diffusa, rappresentata dall'analisi di sensibilità, che consiste nel fare variare un parametro e verificare l'influenza di questa variazione sugli altri parametri, in particolare sugli indicatori economici.

Un esempio significativo di questa applicazione è l'ottimizzazione del numero dei pozzi necessari allo sviluppo di un campo, che rappresenta spesso, in termini sia di investimenti sia di costi di esercizio, una delle voci più consistenti. La spaziatura dei pozzi determina infatti da un lato la distribuzione della produzione nel tempo e dall'altro l'ammontare degli investimenti iniziali e il costo di esercizio. L'aumento del numero di pozzi comporta comunque un anticipo della produzione e quindi un aumento della redditività, fino a un valore massimo. Pertanto questa valutazione, pur basandosi su considerazioni tecniche (quali le caratteristiche degli idrocarburi producibili, il meccanismo di spinta, le riserve, la tipologia dell'eventuale recupero secondario, ecc.) è di natura squisitamente economica.

Talvolta, per ridurre i rischi derivanti dall'incertezza dei dati di giacimento, dove possibile è opportuno procedere all'esecuzione di prove di lunga durata (da qualche mese, fino anche a un anno), chiamate *early production*. Questa soluzione consiste di solito nel mettere in produzione una limitata porzione del campo, allo scopo di acquisire o consolidare le informazioni necessarie per un suo sviluppo globale.

L'adozione di questa tecnica offre evidenti vantaggi, quali: l'acquisizione di dati di giacimento di gran lunga più affidabili di quelli ricavabili da una semplice prova effettuata sui singoli pozzi; l'anticipo, anche se in modo parziale, della produzione con investimenti iniziali ridotti, favorendo in questo modo la redditività complessiva del progetto per lo sviluppo del campo.

5.1.2 Studio di fattibilità

Il documento finale che riassume il lavoro di questa fase è lo studio di fattibilità, che delinea la fattibilità del progetto in termini sia tecnici sia economici. Esso viene impostato in base al valore delle riserve recuperabili in un tempo prestabilito, a fronte di un numero minimo di pozzi, definito attraverso gli studi di giacimento, e valuta tecnicamente le diverse alternative per sviluppare il giacimento in termini di ubicazione dei pozzi, di scelta dell'impianto o degli impianti di perforazione, di definizione degli impianti sia di raccolta e trattamento dei fluidi sia di stoccaggio; prende inoltre in considerazione le soluzioni tecnicamente più valide ed economiche, nel rispetto comunque dell'ambiente e della sicurezza.

Lo studio di fattibilità tiene conto anche dei problemi logistici riguardanti la costruzione di strade, uffici, sale tecniche e laboratori, sale comuni, magazzini, sale mensa, infermeria, eventuali alloggi per il personale, e di eventuali altri impianti da adibire a progetti di recupero secondario.

Le condizioni che influenzano in maniera significativa lo studio di fattibilità nelle sue diverse componenti sono rappresentate dai fattori locali, quali la presenza di facilities esistenti, l'ubicazione del giacimento e le condizioni ambientali, i vincoli di natura amministrativa del paese, gli embarghi o le restrizioni alle importazioni, i termini contrattuali e i regimi fiscali, ecc., che dovranno essere accuratamente valutati in quanto possono avere un peso fondamentale nell'economicità del progetto. Questi elementi di variabilità concorrono nel fare sì che, normalmente, si propongano diverse soluzioni tecniche, ciascuna dotata di un proprio punto di forza, non esistendo quasi mai un'unica soluzione tecnica soddisfacente.

È importante sottolineare che, nella decisione di rendere esecutivo uno studio di fattibilità, possono concorrere altre considerazioni ed elementi di carattere non economico, quali la politica societaria, la situazione geopolitica del paese, l'area geografica in cui è ubicato il giacimento e la possibilità di partecipazione di altre società in joint-venture: in sintesi si può quindi affermare che le informazioni essenziali per condurre lo studio di fattibilità hanno carattere strategico oltre che tecnico ed economico.

Per consentire una valutazione economica dello studio di fattibilità è sufficiente un numero relativamente limitato di elementi, quali la conoscenza delle previsioni di produzione e delle caratteristiche degli idrocarburi producibili, la stima degli investimenti, la data iniziale e finale degli investimenti, la stima dei costi di esercizio e lo scenario prezzi degli idrocarburi.

La conoscenza di questi elementi richiede che siano noti tutti i dati di giacimento relativi al suo sviluppo e che siano stati definiti (in termini di capacità di trattamento, tipologia, stoccaggio, ecc.) gli impianti per la produzione e il trattamento degli idrocarburi e la relativa logistica di supporto; per ottenere questo livello di dettaglio si dovranno quindi acquisire, nell'ambito dello studio di fattibilità, sia le informazioni generali relative all'area coinvolta nella realizzazione del progetto, sia le informazioni provenienti da indagini specifiche sui singoli luoghi individuati per l'installazione degli impianti principali (aree pozzo, reti di raccolta, centri di trattamento, ecc.) e delle facilities logistiche (strade, fabbricati diversi, ecc.).

Una volta approvato lo studio di fattibilità si procede alla fase di progettazione esecutiva delle singole strutture e successivamente alla loro costruzione.

5.1.3 Progettazione per la costruzione delle strutture

Generalità

La progettazione e la costruzione delle opere necessarie allo sviluppo di un giacimento per la produzione di idrocarburi, siano esse rivolte ad attività impiantistiche (aree pozzo, reti di raccolta, impianti di trattamento, ecc.) o ai supporti logistici (strade, edifici vari, ecc.), si svolgono secondo tre basilari attività: studio di fattibilità integrato dalla progettazione di base (*basic design*) con i dati di progetto e gli obiettivi che ci si prefigge di raggiungere; indagine generale locale dell'area coinvolta nella realizzazione del progetto; indagine specifica dei luoghi individuati per la localizzazione degli impianti.

Indagine generale locale

I dati acquisiti per la localizzazione degli impianti comprendono: gli elementi di valutazione specifica, le condizioni meteorologiche della zona, le informazioni su legislazione e norme tecniche, le indagini di mercato e altre indagini varie. Queste informazioni sono indispensabili per predisporre razionalmente ed economicamente i progetti, i preventivi di costo e gli appalti d'opera.

Elementi di valutazione specifica. Sulla base delle indicazioni delle carte topografiche relative all'area interessata e avendo come riferimento uno schema tipico di planimetria generale, viene effettuata la ricognizione sia dell'area sede degli interventi sia delle aree adiacenti che possono condizionare, per la propria configurazione, il progetto generale. Vengono quindi accertati e valutati i seguenti elementi: *a*) caratteristiche morfologiche della superficie; *b*) natura e caratteristiche meccaniche e geologiche del terreno; *c*) presenza di colture e loro entità; *d*) esistenza di falde acquifere freatiche o artesiane, ristagnanti o in movimento, aggressive o meno, sorgenti e pozzi d'acqua; *e*) aree soggette ad allagamenti periodici; *f*) presenza di corsi d'acqua interessanti l'area, loro caratteristiche e regime, quote delle piene e delle magre normali e di quelle eccezionali, loro frequenza e periodicità, erosioni e apporti sulle sponde, opere idrauliche di difesa esistenti; *g*) segni apparenti di movimenti naturali dei terreni, anche perimetrali all'area, e loro possibile andamento nel tempo; *h*) aree residenziali e/o industriali presenti nella zona; *i*) localizzazione di strade e autostrade, linee ferroviarie, aeroporti e bacini portuali più vicini; *l*) presenza di gasdotti, oleodotti, acquedotti, fognature, linee elettriche e telefoniche nella zona; *m*) presenza di opere militari. Per tutti i servizi disponibili nella zona devono essere controllate le possibilità di allacciamento, le potenzialità attuali e future e i punti di presa.

Condizioni meteorologiche. Per tutta l'area interessata vengono acquisiti, per un periodo di tempo il più possibile esteso, dati riguardanti: *a*) temperatura e umidità relative con i massimi e i minimi mensili ed eccezionali; *b*) precipitazioni con il numero dei giorni di pioggia per mese, precipitazioni totali mensili, massima precipitazione annua in 24 ore e in un'ora, intensità di pioggia in relazione al tempo; *c*) massime precipitazioni nevose normali, massime precipitazioni eccezionali e loro durata; *d*) rosa dei venti illustrante per tutto il corso dell'anno e per ogni direzione l'intensità e la percentuale di durata del vento.

Legislazione e norme tecniche. Devono essere raccolte tutte le informazioni relative alla legislazione del paese e alle norme tecniche locali attraverso accertamenti presso ministeri, enti locali e uffici preposti. Tali informazioni sono molto importanti per la progettazione e per i relativi permessi di costruzione e collaudi. Sono particolarmente importanti le informazioni riguardanti le norme antisismiche, antincendio e antinfortunistiche, la necessità di autorizzazioni specifiche e le procedure di collaudo delle opere.

Indagini di mercato. Il mercato delle forniture di materiali deve essere valutato in funzione di: qualità e capacità produttiva dei fornitori, situazioni logistiche e costi. Particolare importanza riveste il mercato della mano d'opera locale, che deve essere valutato verificando i livelli di qualifica presenti, l'andamento della disponibilità e i costi base. Per quanto riguarda le imprese appaltatrici, devono essere accertati il loro grado di conoscenza ed esperienza, i loro organici, la disponibilità di uffici, attrezzature, macchine mobili e fisse.

Indagini varie. Devono essere accertate le disponibilità e il livello tecnico di laboratori per l'esecuzione delle prove sui materiali, di ditte specializzate in indagini geotecniche o in rilievi topografici, di studi professionali per il calcolo strutturale e la progettazione.

Indagine specifica

L'indagine, specifica per ogni sito, consiste nell'acquisizione delle informazioni di carattere geotecnico che, successivamente alle indagini locali e ai risultati di laboratorio, forniscono per ciascuna area dove è previsto l'insediamento di un nuovo impianto e/o la costruzione di nuove opere, i dati necessari alla progettazione. Tali informazioni riguardano soprattutto le opere di fondazione delle strutture per gli impianti e di posa delle condotte, ma anche i problemi inerenti ai movimenti di terra.

Le operazioni e prove da eseguire in sito concernono:

- sondaggi per la determinazione della stratigrafia, per la descrizione dei tipi di terreno attraversati, nonché per il prelievo di campioni di terreno da sottoporre alle prove di laboratorio; nel corso dei sondaggi dovrà essere eseguito il rilevamento del livello dell'acqua di falda con prelievo di campioni d'acqua da sottoporre ad analisi e l'eventuale posa in opera di piezometri per la misurazione delle escursioni della falda freatica;
- prove di resistenza (prove penetrometriche, *cone test*, *vane test*, ecc.);
- prove di permeabilità;
- prove di portanza per opere stradali e pavimentazioni in genere;
- prelievo di campioni per la determinazione delle caratteristiche granulometriche in cave ubicate in prossimità dell'area dell'impianto.

In base ai dati reperiti in sito e sulla scorta delle analisi e delle prove di laboratorio effettuate sui campioni di terreno, viene elaborata la relazione geotecnica che risponde in genere ai quesiti riguardanti gli elementi utili alla pianificazione dei movimenti di terra, al dimensionamento delle fondazioni e alle opere di difesa, protezione e antinquinamento del suolo e delle acque.

Pianificazione dei movimenti di terra. Programmare in modo adeguato e razionale il movimento del terreno asportato e riposto per la preparazione delle aree adibite alla costruzione delle strutture di superficie è molto importante e comprende le seguenti azioni:

- individuazione dei vari tipi di materiali costituenti i terreni interessati ai lavori, con delimitazione dell'estensione di ciascun tipo e della roccia in particolare;
- individuazione dei materiali provenienti dagli scavi che sono riutilizzabili per operazioni di riempimento, per riporti generali di fondazione, per argini di contenimento di bacini di acqua e simili, per fondazioni di serbatoi di stoccaggio, per rilevati stradali, per fondazioni di pavimentazioni flessibili (stradali) e rigide (pavimentazioni in cemento armato), per eventuali altre utilizzazioni (inerti, ecc.);
- individuazione dei materiali provenienti dagli scavi che sono da portare a rifiuto o da riutilizzare come terreno vegetale;
- indicazione di prevedibili cedimenti e dell'eventuale necessità di controllo e rilievo in sito degli assestamenti (per le fondazioni dei serbatoi di stoccaggio dev'essere prevista l'installazione di strumentazione per effettuare il rilevamento dei cedimenti).

Dimensionamento delle fondazioni. Per l'esecuzione delle fondazioni e soprattutto per quelle riguardanti le aree destinate alla costruzione di strutture particolarmente pesanti (serbatoi di stoccaggio) o particolarmente sollecitate (compressori, turbine, ecc.) è necessario stabilire quanto segue: *a*) conformazione, spessori e materiali da usare per le piazzole di fondazione dei serbatoi di stoccaggio, in relazione ai cedimenti e ai tempi di precarico previsti, con l'indicazione dell'eventuale necessità di controllo e rilievo in sito degli assestamenti; *b*) tipi, relative lunghezze, capacità portante del carico verticale e di taglio dei pali di fondazione, se necessari; *c*) criteri di dimensionamento delle fondazioni per apparecchiature, con indicate le capacità portanti del terreno di fondazione; *d*) previsioni di cedimenti per le apparecchiature più importanti e tempi delle eventuali operazioni di collaudo idraulico; *e*) parametri per il dimensionamento e/o la verifica delle fondazioni per compressori; *f*) criteri di dimensionamento delle fondazioni dirette in cemento armato dei fabbricati, con segnalazione dell'eventuale necessità e frequenza dei giunti atti a evitare assestamenti differenziali; *g*) criteri di dimensionamento dei muri di sostegno in calcestruzzo armato, semplici o con ancoraggi, con indicazioni sull'opportunità di drenaggi a tergo e di giunti di assestamento; *h*) capacità portante del sottofondo per le pavimentazioni in genere; *i*) aggressività o meno del terreno e/o dell'acqua di falda e relativi provvedimenti da adottare.

Opere di difesa, protezione e antinquinamento del suolo e delle acque. Per quanto riguarda queste opere è necessario, prima di tutto, conoscere la permeabilità del terreno, anche in funzione della possibilità di adottare letti di disperdimento e/o pozzi perdenti per acque non inquinate. Inoltre è importante definire i criteri di scelta e dimensionali dei rivestimenti e delle protezioni antierosive per rilevati stradali, argini, bacini di contenimento in terra, scarpate degli scavi, canalette e canali di drenaggio e simili.

Rilievi topografici e plano-altimetrici

I rilievi topografici e plano-altimetrici debbono essere eseguiti con sufficiente dettaglio al fine di permettere la preparazione degli elaborati grafici in genere (layout) e la progettazione delle opere civili in particolare. Tali rilievi possono essere realizzati mediante operazioni svolte

completamente da terra oppure, se il terreno è di superficie molto ampia e senza grande vegetazione, i dati topografici necessari possono essere ottenuti mediante un rilevamento aero-fotogrammetrico.

Il lavoro di campagna deve essere eseguito effettuando un rilievo plano-altimetrico dei punti di una maglia quadrata di 25 m di lato, oltre al rilievo di ogni altro punto saliente del terreno, in modo da definire correttamente la morfologia del terreno, individuando le diverse superfici di pendenza uniforme, nonché le linee di minore e maggior pendenza e i punti di sella.

I rilievi delle aree interessate debbono essere eseguiti mediante poligonali chiuse e/o triangolazioni principali ed eventualmente secondarie, collegate alla rete geodetica locale, avendo preso come riferimento uno o più punti trigonometrici della suddetta rete.

5.1.4 Aree per la costruzione delle strutture di campo

Le strutture necessarie allo sviluppo di un campo possono essere suddivise, per area di competenza, in area impianti, aree servizi generali e area residenziale. La prima contiene principalmente gli impianti di processo e gli impianti accessori, la seconda riguarda il complesso dei manufatti a uso civile e industriale che fanno parte delle infrastrutture a servizio diretto degli impianti di processo. L'area residenziale deve essere costruita nei casi in cui non siano reperibili localmente tutte le facilities destinate a ospitare le maestranze impegnate, sia nella costruzione sia nella successiva fase di esercizio degli impianti; naturalmente l'area residenziale deve essere dislocata a distanza di piena sicurezza dall'area impianti e possibilmente in zona sopra vento rispetto a questi.

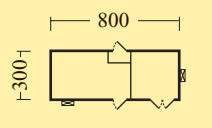
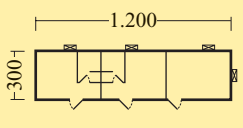
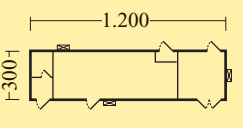
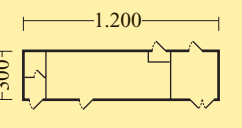
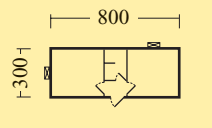
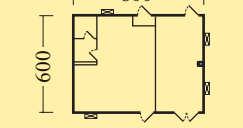
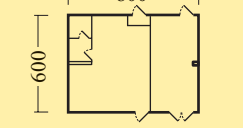
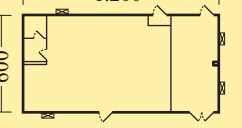
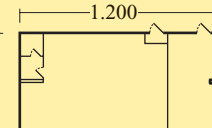
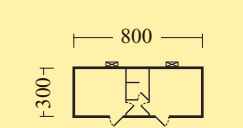
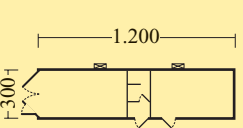
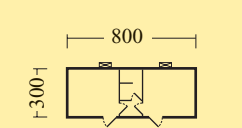
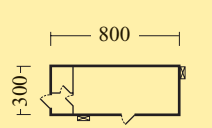
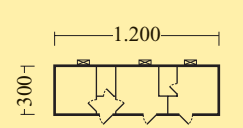
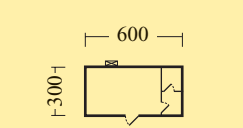
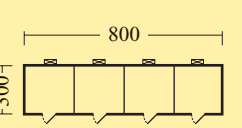
Per quanto riguarda la disposizione planimetrica, ragioni pratiche suggeriscono di collocare l'area per i servizi generali contenente i fabbricati a uso tecnico-amministrativo-gestionale in prossimità dell'ingresso all'impianto, e in ogni caso fuori dai limiti di pericolosità determinati dalle apparecchiature e identificati dalla classificazione delle aree pericolose e dalle analisi di rischio. Le aree di competenza degli impianti sono suddivise in 'lotti' per tipologia impiantistica: manifold di arrivo (collettori di raccolta e smistamento delle condotte di produzione), separatori, apparati per la stabilizzazione, ecc. In posizione opposta all'ingresso vengono normalmente localizzate le fiaccole o il soffione, mentre i serbatoi di stoccaggio dell'olio occupano una posizione periferica, lontano sia dai fabbricati sia dalla fiaccola.

STD. 401	STD. 431	STD. 403	STD. 404
800 × 300 ufficio e sala controllo strumenti	1.200 × 300 2 camere con bagno singolo e cucina	1.200 × 300 ufficio e sala controllo strumenti	1.200 × 300 ufficio e sala controllo strumenti
STD. 424	**STD. 406**	**STD. 407**	**STD. 408**
800 × 300 cabina d'emergenza	800 × 600 ufficio e sala controllo strumenti	800 × 600 ufficio e sala controllo strumenti	1.200 × 600 ufficio e sala controllo strumenti
STD. 409	**STD. 417**	**STD. 418**	**STD. 419**
1.200 × 600 ufficio e sala controllo strumenti	800 × 300 infermeria bagno - ufficio	1.200 × 300 officina bagno - ufficio	800 × 300 infermeria
STD. 413	**STD. 414**	**STD. 415**	**STD. 430**
800 × 300 ufficio	1.200 × 300 uffici - 3 box	600 × 300 ufficio	800 × 300 alloggio 4 camere / 8 letti

fig. 1. Prefabbricati su skid: esempi di monoblocchi standardizzati.

Area impianti

La realizzazione dell'area impianti coinvolge varie competenze, in quanto può essere definita come l'insieme degli impianti di trattamento, dei serbatoi di stoccaggio, degli apparati elettro-strumentali, delle tubazioni e delle strutture di vario genere.

È importante ricordare che in tale area vengono inclusi non solo gli impianti accessori, quali per es. quelli antincendio, i sistemi di produzione e trasporto di energia elettrica, dell'aria compressa, del vapore, ecc., ma anche le strade e tutte le reti di raccolta e trasporto degli idrocarburi.

Area per i servizi generali

Sotto questo termine vengono comprese le infrastrutture a servizio diretto degli apparati di processo quali: gli edifici civili adibiti a usi diversi (portineria, uffici, spogliatoi, infermeria, mensa), gli edifici di tipo industriale (officine, magazzino, laboratori, servizi radio, ecc.) e le strutture in appoggio alle unità di esercizio preposte alla manutenzione degli impianti.

Non esiste una tipologia fissa dei fabbricati, in quanto la scelta è di solito in funzione delle caratteristiche costruttive localmente in uso. In ogni caso, per determinati fabbricati di uso industriale (officine, magazzino, ecc.), la tendenza più comune è di impiegare strutture prefabbricate in ferro o in calcestruzzo, mentre per il progetto degli altri fabbricati si tende normalmente alla soluzione in muratura, sulla base delle architetture e tipologie costruttive locali.

Area residenziale

Il progetto dell'area residenziale, o più propriamente le strutture di alloggio del personale, è richiesto, nella maggior parte dei casi, per le zone lontane dai grandi centri abitati (per lo più aree desertiche). Anche in questo caso prevale l'architettura locale con l'impiego di materiali reperibili sul posto.

Generalmente tutte le unità abitative vengono realizzate utilizzando prefabbricati su pattini o slitte (skid), prefabbricati ancorati a fondazioni o fabbricati in muratura.

È da notare che per alcune tipologie di attività (cantieri di perforazione, cantieri di posa di condotte, ecc.) vengono generalmente usati i prefabbricati su skid (**fig. 1**) in quanto, risultando facilmente trasportabili e adattabili a tutti i progetti, rappresentano sotto il profilo dei tempi di realizzazione la scelta più conveniente.

5.1.5 Locazione dei pozzi (cluster o locazioni singole)

Tradizionalmente le teste dei pozzi nei giacimenti a terra corrispondono approssimativamente all'ubicazione in profondità dell'obiettivo individuato nel livello produttivo (pozzi verticali) e possono essere distanziate tra loro, da qualche centinaio di metri fino a oltre un chilometro, a seconda del reticolo di coltivazione adottato.

Nel corso dello sviluppo di un giacimento petrolifero tuttavia può risultare più conveniente, e spesso rappresenta una scelta obbligatoria, accorpare in un'unica area sia le teste pozzo sia le apparecchiature di produzione delle teste pozzo. Ciò facilita e ottimizza tutte le operazioni, sia nelle prime fasi di perforazione/completamento dei pozzi sia nella successiva fase di vita produttiva del giacimento, con notevole risparmio sui costi operativi.

Costituisce quindi un cluster l'insieme dei pozzi per lo sviluppo (*development wells*) di un campo, perforati da una stessa postazione (**fig. 2**). Nel cluster, i pozzi in superficie sono allineati e spaziati fra loro di circa 4 m; questa soluzione, oltre a vantaggi da un punto di vista impiantistico, permette di ottenere notevoli risparmi in termini di tempi e costi di utilizzo degli impianti di perforazione, in quanto i cluster consentono di perforare i pozzi spostando su slitte alcuni tipi di impianti di perforazione, specificamente progettati per questo scopo, senza la necessità di procedere al loro smontaggio e rimontaggio sulla nuova testa pozzo.

In questo modo è inoltre possibile eseguire, nel corso della prima successione di traslazioni (skidding), la sola perforazione dei pozzi, e svolgere, nella fase di ritorno, la discesa delle batterie di completamento e l'esecuzione di operazioni speciali (*gravel packing*, ecc.), con ulteriori risparmi e ottimizzazioni tipici di un lavoro in serie.

Naturalmente i pozzi perforati di un cluster debbono essere di tipo deviato con conseguente maggiore costo per la perforazione di ogni singolo pozzo e un maggiore rischio per i problemi legati alla deviazione stessa (maggiori probabilità di prese di batteria, rotture, ecc.). Tuttavia se si riesce a contenere l'angolo di massima

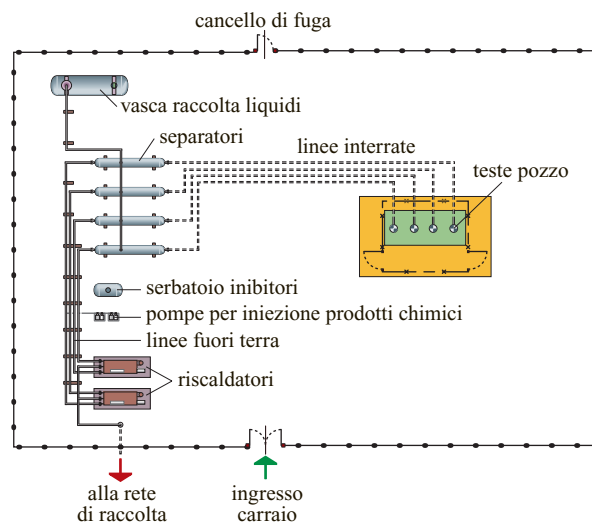



fig. 2. Area pozzo di tipo cluster.

inclinazione dei pozzi entro valori variabili di 15°-50°, tali rischi sono ampiamente compensati dai vantaggi ottenibili, ossia il notevole risparmio sui tempi di spostamento (moving) degli impianti di perforazione e le semplificazioni impiantistiche e di esercizio.

La scelta della posizione della postazione su cui collocare il cluster viene di solito effettuata in relazione agli obiettivi geologico-minerari che si intende raggiungere, in maniera tale da ridurre al minimo i gradi di deviazione dei pozzi. In sostanza il cluster (o i cluster) deve essere posto in posizione baricentrica rispetto agli obiettivi geologici da raggiungere.

Laddove non sia possibile la perforazione di pozzi in cluster, si dovrà optare per la perforazione di pozzi singoli verticali, che tuttavia potranno godere di alcuni vantaggi, quali: minori problemi di perforazione (prese di batteria), discesa più agevole del rivestimento del pozzo (casing) e delle batterie di completamento, maggiore semplicità nelle operazioni di esercizio durante la vita produttiva del pozzo.

Da un punto di vista impiantistico, il cluster offre la possibilità, oltre che di concentrare gli impianti di primo trattamento su di un'unica area, anche di ottimizzarne l'impiego, installando per es. due soli separatori al servizio di più pozzi. Il primo avrà la funzione di separatore di produzione mentre il secondo avrà la funzione di separatore di prova a cui sarà fatta confluire, attraverso un collettore di distribuzione (manifold) e con cadenza prestabilita, la produzione di ogni singola condotta (flowline) per monitorarne la portata, l'eventuale produzione di acqua, ecc.

5.1.6 Attrezzature installate nell'area di testa pozzo

Le attrezzature presenti nelle aree pozzo, che si tratti di un cluster o di una locazione singola, devono assolvere a diversi scopi, e possono essere sostanzialmente identificabili in dispositivi di sicurezza e controllo delle teste pozzo e degli impianti e impianti di primo trattamento. Questi ultimi installati allo scopo di regolare i valori di portata e pressione degli idrocarburi prodotti e di rimuoverne quei prodotti (acqua di strato, solidi, ecc.) che ne possano pregiudicare o rendere problematico il trasporto fino al centro di trattamento, prima della commercializzazione.

Nel caso di aree pozzo con produzione di gas, il tipico processo che viene realizzato è il seguente: il gas prodotto dai tubi di produzione (string) dei pozzi viene convogliato attraverso le condotte di produzione, dotate ciascuna di valvola di blocco, verso un riscaldatore. Nel riscaldatore si realizza un innalzamento della temperatura del gas tale che il successivo raffreddamento dovuto alla riduzione di pressione, ottenuta tramite le valvole di regolazione (*choke valve*) di pressione/portata, non porti alla formazione di idrati nelle tubazioni.

Successivamente il gas viene convogliato ai separatori dove deposita l'acqua libera trascinata dalla formazione e quella condensata durante l'espansione e, previa misurazione, viene immesso nella rete di raccolta per essere inviato al centro di trattamento.

L'acqua di trascinamento, separata e raccolta dai separatori, viene avviata a una vasca di raccolta liquidi per l'accumulo temporaneo e il successivo smaltimento. Tale liquido (contenente minime tracce di idrocarburi) viene periodicamente prelevato con autocisterne per lo smaltimento o, previa filtrazione, reiniettato nel sottosuolo tramite appositi pozzi iniettori nel giacimento stesso o in falda acquifera che, in questo caso, dovrà essere selezionata accuratamente in modo da evitare problemi di inquinamento.

Al di sopra della vasca di raccolta del liquido è disposto un soffione, costituito da una tubazione verticale con diametro variabile da 6" a 18" e di altezza opportuna, realizzato allo scopo di convogliare a una quota di sicurezza gli eventuali vapori presenti nel liquido. Al soffione confluirà anche il gas proveniente dall'impianto, in seguito all'attuazione dei dispositivi di emergenza.

La sequenza impiantistica precedentemente descritta, cioè testa pozzo → riscaldatore → riduttore di pressione → separatore, è utilizzata prevalentemente a fronte di pressioni di testa pozzo elevate; nel caso invece di pressioni di erogazione indicativamente inferiori a 20 MPa, è preferibile adottare la sequenza testa pozzo → separatore → riscaldatore → riduttore di pressione, che consente di rimuovere immediatamente i liquidi di trascinamento.

Nei pozzi a olio sono presenti le pompe utilizzate per sollevare in superficie i liquidi prodotti dai pozzi che non producono spontaneamente e i separatori (per separare olio, gas, acqua).

Dispositivi di sicurezza e controllo

Al fine di garantire la sicurezza del personale, la salvaguardia dell'ambiente e quella degli impianti, le aree pozzo sono dotate di diversi sistemi di sicurezza e controllo, che intervengono sia nel caso di emergenza incendio sia per anomalie dei parametri di trattamento.

Il primo sistema che si incontra nel processo di produzione è costituito dal sistema di blocco delle valvole inserite nelle string all'interno del pozzo. Esso è distinto in due dispositivi di sicurezza: uno costituito dalle valvole di fondo pozzo del tipo autoazionato (*tubing safety valve* o *storm choke*) che intervengono per eccesso di flusso in caso di incidente alla testa pozzo e/o agli impianti; l'altro è costituito da valvole idrauliche collocate a una profondità di circa 30-100 m e dotate di linea di controllo (*control line*) in tubino di acciaio del diametro di

circa 10 mm; la valvola, normalmente chiusa, viene mantenuta aperta dalla pressione idraulica trasmessa da una apposita centralina presente in superficie. In caso di incidente alla testa pozzo, la *control line* si trancia e, perdendo pressione, provoca la chiusura automatica della valvola.

Per quanto concerne gli impianti, si tende a proteggerli inserendo dei dispositivi che provvedono a rilevare l'insorgenza di eventi pericolosi; tra questi dispositivi sono fondamentali le valvole di sicurezza PSV (Pressure Safety Valve), posizionate sulle varie apparecchiature per proteggerle da eventuali sovrapressioni, e il sistema di rilevazione di alta e bassa pressione, costituito da gruppi di pressostati posizionati sulle linee di trattamento, per rilevare variazioni dei valori normali dei parametri provocate da anomalie di funzionamento o da rottura delle linee.

Per la sicurezza degli impianti sono inoltre essenziali i sistemi di rilevazione sia di incendio sia di miscela esplosiva, normalmente costituiti da reti di rilevatori (pneumatici o elettronici) che segnalano l'evento ai dispositivi di comando e controllo: PLC (Programmable Logic Controller, calcolatore con uso dedicato che, attraverso uno specifico software, controlla e comanda una sequenza di operazioni programmate), quadri pneumatici, ecc.

Il riconoscimento degli eventi pericolosi comporta il successivo azionamento automatico delle sequenze di intervento che, in funzione della gravità della situazione che le ha determinate, provvedono all'attivazione di diversi livelli di blocco degli impianti.

Livelli di blocco

I livelli di blocco normalmente presenti sugli impianti sono l'ESD, il PSD e l'LSD; la sequenza delle operazioni che attivano, descritta di seguito, è predisposta per ordine di gravità.

L'ESD (Emergency Shut-Down) è il livello di emergenza di più alta priorità e viene attivato dai sistemi di rilevazione incendi (tappi fusibili, rilevatori a infrarossi, cavi termosensibili, ecc.), oltre che manualmente tramite una serie di pulsanti collocati in posizioni strategiche (ingressi, posti operatore, ecc.). Esso è associato al complesso di tutte le unità di processo e dei servizi e comporta il blocco generale del processo e, in sequenza, la depressurizzazione generale dell'intero impianto, la segregazione dei liquidi presenti e il sezionamento dell'alimentazione di energia elettrica dalle utenze, a eccezione di quelle considerate prioritarie quali impianti antincendio, illuminazione di emergenza, sistemi di comunicazione, ecc. Il gas di depressurizzazione viene avviato ai soffioni e alle torce fredde che provvedono a smaltirlo in aree di sicurezza e ad assicurarne la diluizione a livelli di concentrazione non pericolosi.

Il PSD (Process Shut-Down) comporta il solo blocco del processo di trattamento ed è associato a sezioni di impianto omogenee (per es. sezione olio e sezione gas). Esso è attivato automaticamente dalla variazione anomala dei valori dei principali parametri che regolano il funzionamento del processo, quali per es.: alta o bassa pressione sulle linee di trattamento, alta temperatura dei riscaldatori, altissimo livello dei separatori, alta o bassa pressione rilevata sulle linee di alimentazione della strumentazione pneumatica, ecc.

Per alcune singole apparecchiature (quali per es. i separatori gas e i riscaldatori) è presente anche il livello di blocco LSD (Local Shut-Down), che, attivato dalla strumentazione posizionata sull'apparecchiatura controllata, ne comporta un blocco limitato e reversibile, senza interferire quindi con la funzionalità complessiva degli impianti presenti nell'area.

Sistemi di sicurezza antincendio

Per il rilevamento degli incendi nelle aree pozzo, sono installati dispositivi di vario genere (con reti di tappi fusibili, a rilevazione infrarossa, con cavo termosensibile, ecc.).

Il dispositivo più diffuso è costituito dalle reti di tappi fusibili (aventi punto di fusione di circa 70 °C), realizzato con una o più reti pneumatiche mantenute in pressione (normalmente di 4-6 bar) poste nelle immediate vicinanze delle apparecchiature principali contenenti gas. In caso di incendio, la fusione dei tappi fusibili provoca la depressurizzazione della rete, rilevata da un quadro blocchi che attiva immediatamente la sequenza di depressurizzazione delle linee di alimentazione degli attuatori pneumatici delle valvole a chiusura/apertura automatica, e provoca successivamente la chiusura delle valvole di intercettazione impianto SDV (Shut-Down Valve), poste in corrispondenza delle teste pozzo e sul collettore di uscita, e l'apertura delle valvole di depressurizzazione BDV (Blow Down Valve) degli impianti.

L'apertura delle valvole di depressurizzazione BDV viene attivata con un ritardo calcolato rispetto alla chiusura delle valvole SDV, per assicurare che gli impianti inizino a depressurizzarsi solo quando le valvole SDV siano in perfetta posizione di chiusura. L'attivazione dei livelli di blocco PSD ed ESD viene segnalata sul quadro blocchi e, solitamente, mette in funzione i dispositivi di teleallarme per allertare il personale delle squadre di emergenza.

Impianti di primo trattamento

Viene fornita di seguito una sintetica descrizione degli impianti installati nell'area di testa pozzo, delle loro funzioni e delle logiche di regolazione.

Separatori

Provvedono alla separazione dei liquidi (acqua di strato e idrocarburi liquidi quali olio o condensati) dal

gas. I separatori possono essere orizzontali o verticali. Quelli orizzontali sono molto usati nei campi con produzioni sostenute di liquidi (olio, condensati o acqua), mentre quelli verticali hanno un'utilizzazione sempre maggiore nei casi di separazione gas-liquido con presenza di quantitativi ridotti di liquido o dove le esigenze dello schema di distribuzione delle apparecchiature (layout) impongono spazi ridotti. I separatori verticali risultano quindi la soluzione ottimale ovunque il liquido trattato sia modesto e la portata di gas da trattare non sia molto elevata.

I separatori possono essere ulteriormente distinti in separatori bifase, destinati a separare il gas dai liquidi in generale, e separatori trifase, in grado di effettuare la separazione del gas dall'acqua e dagli idrocarburi (olio o condensati) sfruttando il fatto che questi ultimi hanno peso specifico diverso da quello dell'acqua.

Comune ai due tipi di separatori è il sistema di controllo del livello dei liquidi, composto da dispositivi dotati di galleggiante che, a seconda della posizione assunta, determinano l'apertura o la chiusura delle valvole di scarico dei liquidi corrispondenti (olio/condensati o acqua) o effettuano azioni correttive facenti parte della logica di controllo (per es. interventi in caso di bassissimo livello).

In particolare, i dispositivi di controllo normalmente presenti sono:

- LC (Level Controller): dispositivo di controllo del livello;
- LSLL (Level Switch Low Low): dispositivo di controllo di bassissimo livello del liquido interno che provvede alla chiusura dello scarico (acqua o idrocarburi liquidi) in caso di malfunzionamento di LC, azionando un'apposita valvola di blocco per evitare la fuoriuscita di gas lungo la linea di scarico;
- LSHH (Level Switch High High): dispositivo di controllo di altissimo livello che, per prevenire la fuoriuscita dei liquidi dal separatore, provvede al blocco della linea di alimentazione del separatore stesso.

Naturalmente nei separatori trifase esistono dispositivi LC che, operando con galleggianti dotati di opportuna taratura, sono in grado di riconoscere la densità del liquido di riferimento e quindi di mantenere all'interno del separatore due diverse interfacce (tra gas e idrocarburi liquidi e tra idrocarburi liquidi e acqua).

Poiché la capacità di accumulo dei liquidi è essenziale per svolgere correttamente la funzione di separazione, il diametro dei separatori, al di sotto del quale non conviene scendere, va valutato non solo in funzione della separazione meccanica delle gocce, ma anche in funzione della capacità d'accumulo suddetta.

All'interno dei separatori sono disposti solitamente dei comparti costituiti da materassine filtranti e pacchi lamellari; questi tipi di dispositivi sono fra i più usati nell'attività di produzione degli idrocarburi avendo una efficienza di separazione molto elevata con perdite di carico trascurabili.

Per applicazioni particolari possono risultare necessari sistemi di separazione multipla, mediante l'installazione in serie di due o più stadi di separazione, all'interno dello stesso recipiente, tali da espletare le esigenze sia di separazione dei liquidi dispersi sia di abbattimento dei solidi e di smaltimento di cuscini di liquidi.

Filtri

I filtri vengono installati per la separazione gas-solidi, che, quando è richiesta, può avere un'incidenza non trascurabile nel costo globale dell'impianto. In generale, si può affermare che qualora si renda necessario l'utilizzo di un'unità di filtrazione distinta da quella di separazione gas-liquido, essa presenta costi più elevati sia di installazione sia di esercizio, in quanto l'esigenza di rimozione periodica delle cartucce costringe a impiegare unità di filtrazione disposte in parallelo, per assicurare la continuità operativa dell'impianto durante i periodi di sostituzione delle cartucce filtranti.

I filtri sono provvisti di fondello rimovibile con chiusura rapida e, per questo, sono abbastanza onerosi, specie se dimensionati per pressioni e portate elevate; ne consegue che l'impiego di questa apparecchiatura è limitato a particolari esigenze di processo. È da notare che, onde evitare manutenzioni frequenti, per mantenere alta l'efficienza dei filtri (definibile in termini di perdite di carico tra l'ingresso e l'uscita del gas) nel caso si abbiano quantitativi notevoli di polveri da eliminare, è necessario comunque un sistema d'abbattimento più grossolano a monte della sezione di filtrazione a cartucce.

Riscaldatori

I riscaldatori servono a riscaldare il gas prodotto prima della successiva fase di espansione necessaria per ridurne la pressione di erogazione (FTHP, Flowing Tubing Head Pressure) a quella di trattamento e trasporto. Infatti, l'espansione del gas provoca, come noto, un forte raffreddamento per effetto Joule-Thomson; poiché il gas è saturo di umidità, in questa fase si genera anche la condensazione dell'acqua e può accadere quindi che, dopo l'espansione, il gas si trovi in condizione di formare idrati. Ciò può essere evitato se, prima dell'espansione, si riscalda il gas a una temperatura iniziale sufficientemente alta da garantire che nel raffreddamento successivo la temperatura finale sia superiore al punto di formazione degli idrati a quella nuova pressione.

I riscaldatori in uso per le applicazioni correnti sono di tipo a fuoco indiretto, cioè con interposizione tra il fluido da riscaldare (gas di giacimento) e il fluido caldo di un mezzo di trasmissione, generalmente acqua, che costituisce quindi il fluido intermedio. Il sistema è composto da una caldaia, normalmente di forma cilindrica, contenente uno o due serpentini per il gas da riscaldare

(realizzati solitamente con tubi aventi diametro di 2"-4") e da un tubo fiamma (avente diametro di 12"-30" circa).

La circolazione dell'acqua all'interno del riscaldatore avviene per convezione che, oltre a permettere un regime uniforme di temperature, aumenta il coefficiente di trasmissione totale, migliorando sensibilmente il rendimento dell'apparecchio. Per dare una maggiore sicurezza di servizio, si dispone il bruciatore dalla parte opposta a quella dove hanno luogo l'entrata, la regolazione e l'uscita del gas da riscaldare.

Questi apparecchi sono dotati normalmente di bruciatori con fiamma pilota, di potenzialità variabile di 100.000-1.000.000 kcal/h; sono inoltre muniti di strumentazione automatica che, oltre ad assicurare la regolazione termostatica del fluido intermedio, provvede ad attivare il blocco di processo in caso di basso livello dell'acqua, bassa/alta pressione del gas di combustione e alta temperatura del fluido intermedio. Oltre al serpentino di scambio del gas di processo, sono presenti anche uno o più serpentini di diametro inferiore (1"-1,5"), aventi la funzione di preriscaldare la quantità di gas da utilizzare come gas di combustione del riscaldatore o per i servizi dell'impianto di testa pozzo. Subito a valle dei serpentini di scambio del gas di processo sono disposte le valvole duse di riduzione della pressione (*choke valve*).

Impianti per la iniezione di prodotti chimici

Nelle aree pozzo, si rende normalmente necessaria l'installazione di apparecchiature per la iniezione di prodotti chimici aventi lo scopo di agire come inibitori contro la formazione di idrati (alcool metilico ed etilico, glicole, ecc.) o di prodotti specifici per la protezione delle tubazioni dalle azioni aggressive di corrosione (in particolare per la presenza di SO_2 e CO_2). Questa azione viene effettuata con pompe dosatrici mosse da motori elettrici o a gas che provvedono alla iniezione degli inibitori in punti prefissati, solitamente in corrispondenza di anelli di iniezione (*drip rings*) posti a valle della valvola di blocco (*shut-off valve*) di testa pozzo, a monte della *choke valve* o in corrispondenza della partenza della flowline.

Sistemi di pompaggio olio

Nel caso in cui i pozzi non eroghino spontaneamente, si rende necessario predisporre dei sistemi di sollevamento artificiale dell'olio dal fondo pozzo (v. cap. 6.2).

L'impiego di pompe azionate da una stringa di aste (*sucker-rod*), per le applicazioni a terra, risulta essere la tecnica di pompaggio maggiormente diffusa; essa consiste in un sistema composto da un'unità di superficie a 'cavallino' dotata di un motore elettrico o a combustione interna e di contrappesi (*crank-balanced pumping unit*, *beam balanced pumping unit*, ecc.), che trasmette l'energia necessaria all'azionamento della pompa sommersa di tipo aspirante-premente attraverso una stringa di aste di piccolo diametro, normalmente di (5/8)"-(9/8)". Il vantaggio principale è dato dalla consolidata affidabilità del sistema e dalla comune possibilità di alimentare il motore a combustione interna, che aziona il sistema di pompaggio, con il gas (*fuel gas*) prodotto dal pozzo stesso, prelevandolo dal separatore dove si effettua la separazione tra l'olio e il gas che vi è disciolto.

In alternativa alla pompa sucker-rod, possono essere usati altri tipi di pompe, la più comune delle quali è la pompa centrifuga sommersa azionata da energia elettrica (ESP, Electric Submersible Pump), che viene calata a fondo pozzo e alimentata dalla superficie attraverso un cavo elettrico. Tale pompa assorbe una cospicua quantità di energia, per cui in caso di un suo utilizzo deve essere previsto un aumento di potenza del sistema di generazione del campo.

In particolari condizioni, per consentire la produzione di olio, in alternativa ai metodi sopra descritti, è possibile l'utilizzo della tecnica chiamata *gas-lift*, che consiste nell'iniettare gas in pozzo a una determinata profondità, con pressione maggiore della pressione del fluido prodotto, attraverso una valvola collocata nel tubing (*mandrel valve*); il gas, risalendo in superficie, riduce la pressione idrostatica consentendo anche la risalita dell'olio. Per l'utilizzo della tecnica del gas-lift è necessario comunque installare un compressore per il gas.

Reti di raccolta

Le reti di raccolta (*gathering system*) costituiscono l'insieme delle tubazioni (flowline) e delle altre apparecchiature accessorie necessarie al trasporto degli idrocarburi (olio, gas, o entrambi) dalle aree pozzo ai centri di raccolta e di trattamento. Quando sono di piccolo diametro (2"-4") e destinate a convogliare la produzione di ciascun pozzo ai collettori principali, prendono il nome di linee di raccolta (*lease lines*).

Le specifiche di costruzione e di impiego relative ai materiali utilizzati nelle reti di raccolta sono contenute nelle norme API (American Petroleum Institute), attraverso le quali vengono definiti i dati sia dimensionali sia di resistenza dei materiali utilizzati.

Fanno parte delle reti di raccolta anche gli accessori necessari ad assicurarne il funzionamento e l'esercizio, quali per es. le valvole (manuali o automatiche), i dispositivi di rilevamento della corrosione, gli impianti intermedi per l'iniezione di inibitori o prodotti chimici, gli impianti di protezione catodica, gli impianti di lancio e di raccolta dei diversi pig (v. oltre e capp. 5.3 e 7.1) utilizzati per la pulizia, la manutenzione o la verifica delle tubazioni, ecc.

Le reti di raccolta sono costituite nella quasi totalità da tubazioni in acciaio. Per usi particolari, in presenza di agenti di corrosione o in condizioni di posa speciali, sono state sviluppate tubazioni e accessori realizzati con

materiali sintetici avanzati (lana di vetro, ammina aromatica, ammina alifatica, ecc.), dotati di caratteristiche meccaniche equivalenti a quelle delle tubazioni in acciaio.

Le tubazioni sono di norma interrate, ma vi sono casi in cui si rende necessaria la posa in superficie, anche per distanze notevoli. Ne consegue che, venendo a mancare un controllo visivo sull'integrità delle condotte, occorre progettarle con ampi coefficienti di sicurezza e posarle su percorsi sicuri. È necessario, inoltre, installare lungo il percorso un sistema di dispositivi idonei ad assicurare il monitoraggio delle pressioni, per evitare perdite o sversamenti in caso di rotture e predisporre un regolare servizio di sorveglianza lungo il percorso medesimo.

L'affidabilità delle reti di raccolta consiste nella capacità di mantenere invariate nel tempo le caratteristiche meccaniche e dimensionali originarie. Gli elementi che ne possono condizionare l'affidabilità dipendono principalmente dai seguenti fattori:

- scelta dei materiali che costituiscono la tubazione, che dovranno risultare idonei al tipo di fluido trasportato, per minimizzare ogni forma di corrosione interna;
- criteri di progettazione, che dovranno utilizzare coefficienti di sicurezza adeguati all'affidabilità che si desidera ottenere;
- dimensionamento degli impianti, che dovrà tenere in considerazione la possibilità di successivi ampliamenti; per tale scopo, in corrispondenza di attraversamenti o di interferenze con altri servizi in condizioni critiche, è buona norma prevedere la posa di una tubazione di riserva, da utilizzarsi sia nel caso in cui la tubazione principale risulti fuori uso sia per futuri aumenti di portata;
- scelta del percorso di posa, che deve assicurare l'invariabilità nel tempo delle condizioni di posa originali ed evitare sollecitazioni della condotta da stress esterni imprevisti; sono quindi da evitare pose in zone di frana, zone di erosione del terreno di copertura da parte di agenti esterni, l'attraversamento di aree urbanizzate o di cui si prevede a breve l'urbanizzazione, ecc.;
- applicazione di rivestimenti esterni funzionali e durevoli;
- installazione e mantenimento di un impianto di protezione catodica, efficace per tutto il percorso.

Per la movimentazione dell'olio lungo brevi tratti (qualche chilometro) può essere utilizzata la pressione di erogazione del pozzo. Per il trasporto su percorsi più lunghi, all'inizio delle condotte sono installati degli impianti di pompaggio (*pumping station*) mentre lungo la condotta sono dislocate delle stazioni intermedie di spinta il cui numero e la cui ubicazione dipendono dalla lunghezza, dal profilo altimetrico del percorso e dalla quantità di energia che deve essere ceduta al liquido per consentirne il trasporto.

5.1.7 Impianti di trattamento degli idrocarburi

Il trattamento degli idrocarburi si rende necessario per rimuovere i componenti non idrocarburici fluidi (acqua, anidride carbonica, idrogeno solforato, azoto, ecc.) o solidi, e per portare gli idrocarburi (gas o olio) alle condizioni di commercializzazione richieste.

Gli impianti di trattamento sono progettati in funzione del tipo di idrocarburi che sono destinati a trattare (fondamentalmente gas, olio o entrambi) e del tipo di composti da rimuovere. Essi sono costituiti, oltre che da separatori, filtri, riscaldatori, sistemi di iniezione di prodotti chimici, descritti precedentemente, anche da apparati specifici per il tipo di processo richiesto, al fine di rendere aderenti alle specifiche di commercializzazione gli idrocarburi prodotti.

Dove possibile, questi impianti vengono assemblati su slitte (skid) aventi dimensioni e pesi che ne consentono facilmente il trasporto, allo scopo di ridurre al minimo i tempi e gli oneri occorrenti per il montaggio nel campo. Ciò è particolarmente necessario per tutti quegli apparati dove i dispositivi di regolazione e di controllo costituiscono la parte prevalente dell'impianto installato.

I diversi impianti di trattamento dipendono dal tipo di processo realizzato, che è funzione del tipo di fluido e delle sue caratteristiche chimiche, chimico-fisiche e termodinamiche. Qui di seguito, ci si limita a ricordare i tipi di trattamento che normalmente vengono effettuati per portare a specifica il gas e l'olio da commercializzare (per i dettagli sulle caratteristiche degli impianti e sui principi di funzionamento, v. oltre).

Il normale trattamento del gas prevede (**fig. 3**): la disidratazione, per rimuovere il vapore d'acqua, effettuata

fig. 3. Giacimento di Bhit (Pakistan, 2002): impianti per il trattamento del gas naturale (per cortesia di D. Vannini).

fig. 4. Impianto di trattamento dell'olio in Val d'Agri (Italia, 2003) (per cortesia di D. Vannini).

con vari sistemi quali la refrigerazione, l'adsorbimento e l'assorbimento; il degasolinaggio, per rimuovere gli idrocarburi superiori (propano, butano, ecc.), effettuato con sistemi di refrigerazione e di adsorbimento; la desolforazione-decarbonatazione (addolcimento), per rimuovere l'idrogeno solforato e l'anidride carbonica quando presenti in quantità non accettabili.

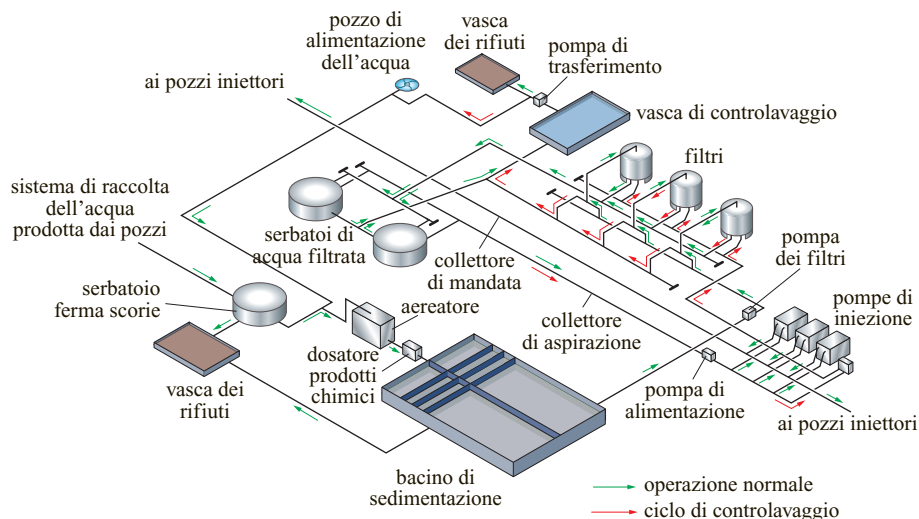
Per quanto riguarda il trattamento del greggio (**fig. 4**), normalmente sono previste: *a*) la separazione olio-gas; *b*) la separazione olio-acqua; *c*) la desalinizzazione con vari sistemi, per eliminare il contenuto salino; *d*) la desolforazione, o addolcimento, per rimuovere il contenuto di idrogeno solforato; *e*) la stabilizzazione, per rendere il prodotto stabile ai fini della commercializzazione.

Il greggio stabilizzato viene di solito stoccato in serbatoi di vario tipo e capacità, per immagazzinarlo prima che venga ritirato. Ciò perché i ritiri non possono avvenire in modo continuo, bensì con una frequenza che varia da qualche giorno a oltre una settimana, mentre la produzione del giacimento è continua e non può essere interrotta. I serbatoi di stoccaggio vengono normalmente raggruppati in apposite aree (*tank farms*), collocate a distanza di sicurezza rispetto agli impianti di trattamento, e sono realizzati all'interno di bacini di contenimento aventi capacità pari almeno al volume di greggio stoccato; i bacini hanno la funzione di raccogliere il greggio in caso di sversamenti accidentali e di segregare le aree in caso di incendio. I serbatoi sono collegati tra di loro da una rete di tubazioni, collegate a loro volta a centrali di pompaggio, per eseguire le operazioni di carico e scarico ordinarie, e a centrali di drenaggio, per svolgere le attività di manutenzione (per i dettagli sulle caratteristiche dei serbatoi, v. oltre).

5.1.8 Impianti di trattamento per i progetti di recupero secondario

I processi di recupero secondario, basati su meccanismi di spinta artificiale, in passato venivano applicati ai giacimenti quando la portata di olio per recupero primario arrivava a valori così bassi da non rendere più economico lo sfruttamento del giacimento. L'incremento del prezzo dell'olio registrato negli ultimi decenni ha fatto sì che attualmente questi metodi vengano utilizzati già nella fase iniziale di coltivazione, o perlomeno previsti nel piano di sviluppo. I metodi oggi più diffusi sono il flussaggio con acqua e l'iniezione di gas. Nel caso di iniezione di acqua si utilizzano pozzi di iniezione periferici o alternati con pozzi produttori, la cui posizione e spaziatura vengono definite mediante simulazioni con il modello numerico del giacimento.

Il flussaggio con acqua (*water flooding*) consiste nell'iniezione di acqua in giacimento nella zona a olio, o nell'acquifero a contatto con l'olio; è da notare che l'iniezione di acqua è il meno oneroso fra i processi di

fig. 5. Recupero secondario: layout di impianto per la reiniezione di acqua.

miglioramento del recupero dell'olio ed è quello che talvolta assicura i risultati migliori.

Per la reiniezione è fondamentale disporre di un sistema di approvvigionamento costante e affidabile di acqua (spesso proveniente, sotto forma di acqua reflua, dai processi di trattamento dell'olio, da pozzi ad acqua, dai fiumi o dal mare, ecc.).

L'impianto (**fig. 5**) è composto da diversi gruppi di filtraggio, da serbatoi di stoccaggio dell'acqua filtrata e dalle pompe di iniezione, solitamente di tipo volumetrico (a pistoni) sovralimentate; questa scelta è giustificata dalle elevate pressioni di reiniezione che è spesso necessario ottenere. Assieme a questi impianti di base sono presenti anche degli impianti accessori per il trattamento chimico-fisico dell'acqua. Questa attività è indispensabile per assicurarne l'iniettabilità, riducendo al minimo i fenomeni di corrosione che rappresentano uno dei problemi principali di questi impianti, e per mantenerne la compatibilità con i fluidi presenti nella formazione in cui sarà iniettata (evitando per es. reazioni che creino precipitati insolubili, che porterebbero a un progressivo intasamento della formazione in cui si inietta).

Il recupero secondario con iniezione di gas (*gas injection*) consiste nell'iniezione di gas (solitamente quello associato all'olio oppure proveniente da un livello a gas) nella parte alta del giacimento, così da formare una cappa di gas (gas-cap secondario), mantenendo la pressione del giacimento ed esercitando un'azione di spiazzamento sull'olio. Questo processo viene impiegato quasi esclusivamente in aree nelle quali la commercializzazione del gas non è possibile per la grande distanza dai centri di utilizzazione del gas stesso. Se il gas da reiniettare è quello associato all'olio, si provvede a degasolinarlo al fine di renderlo reiniettabile; successivamente il gas viene filtrato e reiniettato nel giacimento con l'impiego di batterie di compressori.

Bibliografia generale

Campbell J.M. *et al.* (1985-92) *Gas conditioning and processing*, Norman (OK), Campbell Petroleum, 4v.

Chilingar G.V., Beeson C.M. (1969) *Surface operation in petroleum production*, New York, American Elsevier.

Craft B.C. *et al.* (1962) *Well design. Drilling and production*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Frick T.C. (editor in chief) (1962) *Petroleum production handbook*, New York, McGraw-Hill, 2v.

Katz D.L., Lee R.L. (1990) *Natural gas engineering. Production and storage*, New York-London, McGraw-Hill.

Perry R.H. (editor in chief) (1973) *Chemical engineers handbook*, New York, McGraw-Hill.

Snamprogetti (1971) *Guida alla progettazione degli impianti petrolchimici e di raffinazione*, Milano, Pirola.

Doriano Vannini

Eni - Gas Plus Italiana
Fornovo Taro, Parma, Italia

5.2

Sviluppo dei giacimenti in mare

5.2.1 Introduzione

Negli anni sono state realizzate varie strutture in mare aperto (offshore) per una moltitudine di funzioni; non vi è dubbio però che sia stato lo sviluppo della ricerca e dell'estrazione di idrocarburi a dare un impulso fondamentale al loro diffondersi. L'esigenza di trasferire gli impianti di perforazione e di produzione al largo delle coste, la conseguente esigenza di progettare e realizzare strutture di sostegno, le difficoltà a realizzare installazioni in grado di resistere a condizioni ambientali sempre più estreme hanno fatto sì che la ricerca e l'ingegneria offshore siano diventate tra le più interessanti e innovative branche dello sviluppo tecnologico.

Le prime attività di perforazione in mare ebbero luogo nel Golfo del Messico sul finire degli anni Trenta del secolo scorso. I primi impianti di produzione offshore di moderna concezione furono installati a partire dall'inizio degli anni Cinquanta, ma è stato con l'inizio degli anni Settanta che si è assistito a un vero e proprio boom dell'industria offshore. Negli anni Ottanta è avvenuto il consolidamento delle tecnologie di sviluppo in acque moderatamente profonde, conseguente allo sfruttamento di quasi tutti i grandi giacimenti più facilmente raggiungibili. Negli anni Novanta si è spostata l'attenzione sulle possibilità di sfruttamento di giacimenti di piccole dimensioni, di per sé a scarso ritorno economico, e soprattutto si è focalizzata la ricerca di idrocarburi verso le grandi profondità, dando il via a un innovativo sviluppo tecnologico finalizzato alla realizzazione di impianti di produzione a profondità sempre maggiori.

In generale, un'installazione offshore ha la funzione primaria di consentire l'estrazione degli idrocarburi dal sottosuolo, con il minor trattamento possibile degli stessi, nel massimo rispetto dei requisiti di sicurezza e di salvaguardia ambientale, in modo da poterne poi effettuare il trasporto fino agli impianti lungo la costa, ove ha luogo il trattamento definitivo prima della commercializzazione. A causa degli elevati costi associati alle realizzazione marine, è di fondamentale importanza ridurre e semplificare il più possibile le installazioni in mare aperto. Si cerca quindi di mantenere al minimo le necessità impiantistiche e, in fase di realizzazione, di limitare il più possibile i lavori di costruzione offshore, tentando di massimizzare le attività di prefabbricazione da effettuare a terra.

L'evoluzione tecnologica e la continua ricerca di soluzioni innovative hanno portato negli anni alla definizione di differenti configurazioni strutturali per sostenere gli impianti di produzione. Il principale elemento a influenzare le tipologie di sviluppo è la profondità d'acqua in cui gli impianti devono essere installati. Sono stati trattati in precedenza gli impianti di perforazione a mare (v. cap. 3.4); nel presente capitolo si descriveranno dettagliatamente gli impianti di produzione offshore. Verranno dapprima esaminate le più diffuse tipologie di sviluppo in acque moderatamente profonde; quindi si accennerà brevemente alle modalità di sviluppo di giacimenti di piccole dimensioni e agli accorgimenti tecnici di sfruttamento economicamente vantaggiosi; si tratterà infine delle tipologie di sviluppo a grandi profondità, descrivendo le configurazioni che hanno già trovato applicazioni pratiche negli ultimi anni e quelle che si stanno confermando come le più promettenti per il futuro.

5.2.2 Sviluppo in fondali poco profondi

Generalità

Un'installazione offshore in acque poco profonde è costituita da una piattaforma strutturale in grado di

sostenere gli impianti di perforazione, i pozzi e le teste pozzo, gli impianti di processo per il primo trattamento degli idrocarburi, gli impianti ausiliari e di sicurezza, e gli alloggi del personale. Per profondità relativamente modeste, cioè non superiori ai 300-400 m, le piattaforme sono generalmente costituite da strutture fisse, appoggiate e ancorate rigidamente al fondo del mare. Adottare soluzioni rigide non è invece possibile per profondità superiori, quando le piattaforme devono essere lasciate libere di oscillare in risposta alle sollecitazioni ambientali.

Nel seguito verranno descritti dettagliatamente gli impianti che caratterizzano una installazione offshore e le più diffuse tipologie strutturali utilizzate per la realizzazione delle piattaforme fisse. Si ricorda che la scoperta di nuovi giacimenti di notevoli dimensioni in acque moderatamente profonde è diventata negli anni più recenti una assoluta rarità, per cui le sole possibilità di sviluppo in fondali bassi vengono fornite dalla capacità di sfruttare piccole riserve di idrocarburi, geograficamente disperse e il cui sviluppo non sarebbe economicamente vantaggioso o presenterebbe troppi rischi se non venissero adottate opportune soluzioni tecnologiche.

impianto di perforazione
modulo alloggi ed eliporto
fiaccola
deck con impianti di produzione
struttura di sostegno

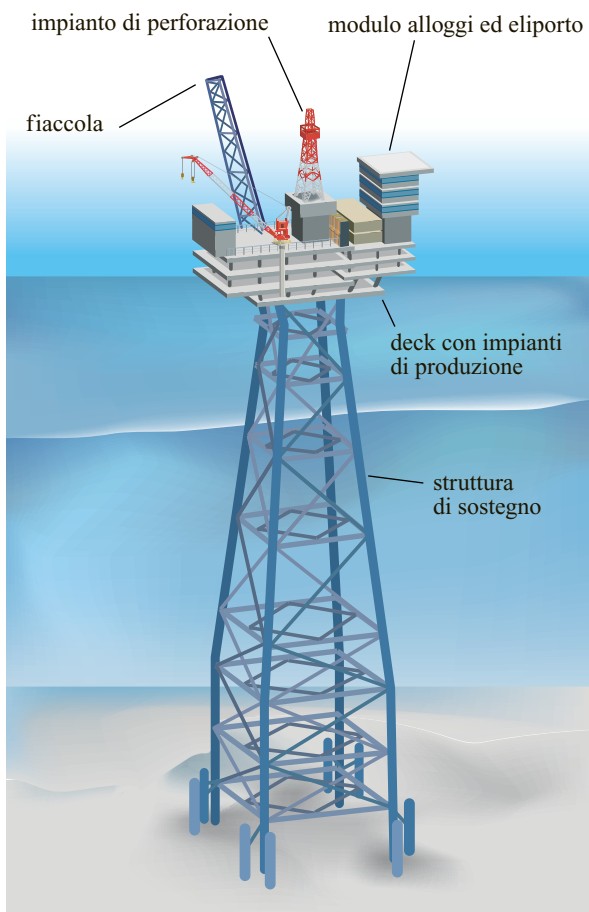



fig. 1. Piattaforma fissa.

Piattaforme fisse

Le piattaforme fisse sono in generale costituite da una struttura di sostegno che, appoggiandosi rigidamente sul fondo del mare, sorregge gli impianti di produzione (*topside*), mantenendoli a una distanza dalla superficie dell'acqua sufficiente a evitare le azioni del moto ondoso (**fig. 1**).

Data la non eccessiva profondità del fondale in cui sono installate (al massimo dell'ordine dei 300-400 m, ma di norma al di sotto dei 200 m), le piattaforme fisse sono in generale facilmente collegabili, tramite condotte sottomarine, a centri di raccolta degli idrocarburi lungo la costa. Ne consegue che nella maggior parte dei casi non necessitano di sistemi di stoccaggio. Gli idrocarburi estratti dai pozzi fluiscono attraverso gli impianti di primo trattamento in piattaforma, per poi transitare con continuità nelle condotte sottomarine verso i centri di raccolta sulla terra ferma, in cui subiscono gli ulteriori processi che li portano alle caratteristiche necessarie per le fasi finali di raffinazione e commercializzazione.

Impianti di produzione in superficie (topside)

Lo sviluppo di un campo offshore necessita dei seguenti componenti in superficie: *a*) impianti di perforazione ed eventualmente di manutenzione dei pozzi; *b*) teste pozzo che, poste alla sommità dei pozzi, controllano il flusso degli idrocarburi convogliati dal fondo mare alla superficie; *c*) impianti di processo degli idrocarburi estratti ed eventualmente di reiniezione in giacimento di gas o acqua; *d*) impianti ausiliari a supporto del processo primario; *e*) sistemi di sicurezza e di emergenza; *f*) sistemi di pompaggio o compressione che consentono l'invio dell'olio e del gas ai centri di raccolta lungo la costa; *g*) sistemi di controllo delle operazioni e relative sale controllo; *h*) sale tecniche e laboratori; *i*) alloggi del personale e sale comuni; *j*) torce o fiaccole (*flare*) che consentono di bruciare i gas in caso di emergenza; *k*) apparecchiature di movimentazione dei materiali; *l*) sistemi di trasferimento del personale.

Questi diversi componenti possono essere accorpati e integrati in un'unica piattaforma (**fig. 2**) oppure alloggiati su strutture indipendenti, generalmente collegate fra di loro da ponti per il transito del personale, delle tubazioni e dei cablaggi elettrici e di strumentazione; la scelta fra le due alternative dipende dalla profondità del fondale e dalle dimensioni degli impianti. Più piattaforme di dimensioni modeste consentono infatti maggior flessibilità e sicurezza e una semplificazione delle fasi di progettazione, costruzione e installazione, rispetto a quelle richieste da un impianto integrato di grandi dimensioni. Dal punto di vista della sicurezza e della flessibilità nella realizzazione, sarebbe auspicabile localizzare

fig. 2. Topside di piattaforma fissa (Eni-Saipem).

gli alloggi del personale, gli impianti di perforazione, gli impianti di processo e ausiliari e la torcia, ognuno su una differente piattaforma. Tuttavia con l'aumentare della profondità cresce significativamente l'incidenza dei costi delle strutture di supporto: per profondità superiori a 100 m il costo di tali strutture diventa così rilevante che gli impianti devono essere concentrati il più possibile su un'unica piattaforma.

Nel caso di impianti integrati, le considerazioni di sicurezza restano comunque alla base della planimetria generale: gli impianti di processo, di perforazione, gli ausiliari, gli alloggi e le sale controllo vengono quindi segregati il più possibile in aree separate. Gli alloggi e le sale controllo vengono posti alla massima distanza possibile dalla zona di processo e di perforazione, che sono potenzialmente ad alto rischio. Gli impianti ausiliari, molto meno pericolosi, vengono concentrati tra la zona di processo e perforazione e gli alloggi.

Le condizioni ambientali influenzano anch'esse la configurazione degli impianti di superficie: la torcia viene localizzata nell'area più distante possibile dalla zona alloggi e sottovento a essa rispetto alla direzione dei venti dominanti. L'orientamento stesso della piattaforma viene definito in modo tale che sia esposta alle azioni delle onde e delle correnti la minor superficie della struttura di supporto.

Tutti gli impianti vengono sostenuti da strutture in acciaio realizzate su più piani, collegati fra di loro da colonne e controventi diagonali. Per ragioni di costo, è necessario prefabbricare le strutture e gli impianti il più possibile a terra, con la conseguente necessità di realizzare, in cantieri sulla costa, unità modulari complete e di maggiori dimensioni possibili, che possano essere successivamente trasportate e installate offshore. Le dimensioni di queste unità prefabbricate dipendono quindi dalla disponibilità e dalla capacità di sollevamento delle navi gru utilizzabili per l'installazione in mare aperto. Fino alla seconda metà degli anni Ottanta anche grandi impianti erano realizzati mediante la prefabbricazione a terra di moduli di massa non superiore alle 1.500-2.000 t, che venivano installati singolarmente e collegati fra loro in mare aperto, con notevole dispendio di tempi e di costi. L'avvento di una nuova generazione di navi gru per l'installazione ha invece consentito, a partire dalla fine degli anni Ottanta, di realizzare moduli integrati di grandi dimensioni e pesi (fino a circa 12.000 t), consentendo di limitare al minimo il numero di sollevamenti in mare e quindi di ridurre drasticamente i tempi di completamento necessari ad arrivare alla messa in marcia degli impianti.

Una moderna struttura di topside comprende un modulo principale (*deck*) che viene prefabbricato a terra e installato offshore direttamente sulla struttura di sostegno, la quale lo mantiene a una adeguata distanza dalla superficie dell'acqua (v. oltre). In funzione delle dimensioni, la struttura del deck prevede quattro, sei od otto colonne principali che trasferiscono i carichi alla struttura su cui si appoggiano. Nel caso in cui non tutti gli impianti possano essere contenuti nel deck a causa delle limitazioni di peso sopra citate, è necessario realizzare altri moduli che vengono installati su quello principale.

Gli alloggi per il personale (fino a 100-150 persone per gli impianti di grandi dimensioni) e le sale comuni vengono in genere realizzati come modulo indipendente, per la loro differente tipologia rispondente più e requisiti architettonici che impiantistici. Il modulo alloggi è anch'esso costruito in acciaio, con i tamponamenti esterni in lamiera grecata portante. Il ponte elicotteri, da utilizzare per il trasferimento del personale, viene solitamente realizzato sulla sommità del modulo alloggi e ne costituisce parte integrante.

Anche la torcia, necessaria per bruciare i gas in caso di emergenza o durante la messa in marcia dell'impianto, viene costruita generalmente come modulo a sé stante, con una struttura metallica a traliccio a sezione triangolare o quadrangolare. La lunghezza del traliccio è tale da rendere indispensabile trasportare la torcia al sito di installazione adagiata orizzontalmente su una chiatta, per poi essere installata sulla piattaforma in posizione verticale. Sarebbe quindi impossibile pensare di prefabbricarla già integrata al modulo di produzione, anche se i pesi totali lo consentissero.

L'impianto di perforazione ed, eventualmente, di manutenzione dei pozzi costituisce anch'esso un'unità modulare indipendente, che può essere rimossa al termine delle operazioni e riutilizzata per lo sviluppo di altri campi.

Impianti di perforazione e manutenzione dei pozzi

La perforazione dei pozzi di produzione può essere effettuata con impianti (*drilling rigs*) alloggiati direttamente sulla piattaforma di produzione oppure, in caso di limitate profondità dei fondali, tramite appositi mezzi navali di perforazione autosollevanti (*jack-up*), che operano direttamente sopra alla piattaforma. Il jack-up è un'unità navale dotata di uno scafo e di gambe a traliccio; viene rimorchiata in galleggiamento fino al sito di perforazione, qui le gambe vengono abbassate fino a poggiare sul fondo e lo scafo viene quindi sollevato fino all'altezza di lavoro.

Per ridurre i tempi di sviluppo si preferisce spesso effettuare una perforazione anticipata rispetto all'installazione della piattaforma (*pre-drilling*): i pozzi vengono perforati attraverso una struttura precedentemente installata sul fondo del mare (*template*), che viene utilizzata come guida durante la fase di perforazione. In caso di profondità inferiori ai 100 m, la perforazione anticipata viene effettuata tramite jack-up. Per le maggiori profondità devono essere utilizzati mezzi galleggianti del tipo semisommergibile, costituiti da un ponte in struttura metallica su cui sono alloggiati gli impianti di perforazione; il ponte è sostenuto da quattro, sei od otto colonne di grande diametro, che a loro volta poggiano su scafi sommersi. Durante la navigazione le unità semisommergibili hanno limitati pescaggi (6-8 m), mentre in assetto operativo possono affondare, arrivando a pescaggi dell'ordine dei 20 m, con notevole aumento della stabilità. In fondali compatibili con piattaforme fisse, i mezzi di perforazione semisommergibili vengono ormeggiati mediante un sistema di ancore, catene e cavi d'acciaio. In alti fondali mantengono invece la posizione mediante propulsori gestiti da un sistema di controllo computerizzato, che fa riferimento al sistema di posizionamento satellitare.

Al termine della fase di perforazione anticipata, viene installata una coppia di pali (*docking piles*) a lato dei pozzi perforati attraverso la struttura preinstallata (template). Questi pali fungono da guida durante la successiva installazione della piattaforma di produzione al di sopra dei pozzi preperforati, in modo da garantire che la struttura venga posizionata entro tolleranze dimensionali molto strette.

Al completamento dell'installazione della piattaforma, i pozzi precedentemente perforati vengono completati mediante impianti leggeri, che sono anche utilizzati per successivi interventi di manutenzione. Questi impianti sono generalmente modularizzati, in modo da poter essere facilmente rimossi dalla piattaforma al termine delle operazioni e possibilmente riutilizzati per lo sviluppo di altri campi. Completati i pozzi, si procede all'installazione delle teste pozzo e quindi al collegamento delle stesse con gli impianti di processo.

I pozzi dal fondo del mare alla superficie e alle teste pozzo

Gli idrocarburi provenienti dal giacimento vengono convogliati dal fondo marino fino agli impianti in superficie, entro opportuni tubi guida (*conductor*), sostenuti dalla stessa struttura che sorregge il topside.

Una volta completato il pozzo, sulla sommità di ciascun conductor viene installata una testa pozzo o croce di produzione (*christmas tree*), che consente di deviare il flusso dalla direzione verticale a quella orizzontale per il convogliamento nell'impianto di trattamento e che permette la chiusura del pozzo e la regolazione del flusso. La testa pozzo consiste in una serie di valvole, comandate manualmente o mediante apposito dispositivo. Le valvole laterali (*wing valves*) a saracinesca sono utilizzate per aprire o chiudere il pozzo, mentre la regolazione del flusso avviene mediante valvole con orifizi calibrati regolabili (*choke valves*), molto più resistenti all'abrasione. Ogni testa pozzo, una volta installata, viene connessa a un collettore entro cui sono convogliati i fluidi di giacimento provenienti dai pozzi prima di passare ai trattamenti di processo.

Impianti di processo degli idrocarburi estratti

L'elevato costo degli impianti offshore richiede che il trattamento effettuato in piattaforma sia ridotto al minimo, per consentire il trasporto degli idrocarburi, riducendone la corrosività, ai centri di raccolta lungo la costa, ove invece si procede a effettuare tutti gli ulteriori trattamenti necessari; in piattaforma si effettuano pertanto solo operazioni di separazione, disidratazione e di riscaldamento o raffreddamento dei fluidi di giacimento.

Il trattamento di separazione consente di separare i gas dai liquidi (greggio, condensati e acqua). Durante questo processo è anche possibile separare la sabbia che, trascinata con i fluidi, potrebbe dar luogo a fenomeni di erosione.

Il trattamento di disidratazione consente l'eliminazione dell'acqua contenuta nel greggio o nel gas naturale allo scopo di evitare, durante il trasporto in condotta, la formazione di idrati che, solidificandosi all'abbassarsi della temperatura del fluido, rischierebbero di creare ostruzioni; il metodo più usato è quello del contatto con una soluzione pura di glicoli. Gli impianti per la separazione dell'acqua dal greggio provvedono anche a rimuovere le altre impurità presenti e a raccogliere separatamente i vapori di petrolio in esso contenuti.

Riscaldamenti e raffreddamenti dei fluidi prodotti vengono effettuati in funzione delle diverse necessità di processo e in base alle caratteristiche dei prodotti da trattare.

In alcuni casi, dopo alcuni anni di produzione, può essere necessario procedere alla reiniezione in giacimento di acqua o gas al fine di mantenere a un livello adeguato la pressione del giacimento. In questi casi in piattaforma sono anche alloggiati gli impianti che consentono la

reiniezione attraverso pozzi appositamente perforati, oppure attraverso pozzi di produzione ormai esauriti (v. capp. 5.3 e 5.4).

Impianti ausiliari a supporto del processo primario

Affinché gli impianti di trattamento degli idrocarburi possano funzionare e la piattaforma possa operare con la necessaria sicurezza e affidabilità, è necessario prevedere anche una serie di impianti ausiliari. Tali impianti sono:

- impianto di generazione di potenza per alimentare tutte le utenze elettriche della piattaforma, solitamente costituito da più turbine funzionanti sia a gas sia a gasolio (normalmente, gas naturale estratto dal giacimento; gasolio, durante le fasi di avviamento o nel caso in cui vi sia un arresto della produzione);
- impianto di trattamento del gas per l'alimentazione delle turbine;
- impianti per l'iniezione di sostanze chimiche nelle condotte di esportazione quali inibitori della corrosione (per esempio, il metanolo, iniettato solitamente a ogni messa in marcia dell'impianto);
- impianto di rigenerazione del glicole, che viene utilizzato nella disidratazione del gas; in uscita dalla colonna di disidratazione, il glicole viene separato dall'acqua mediante opportuni impianti di rigenerazione e quindi recuperato;
- impianto di distribuzione del gasolio, che viene immagazzinato in opportuni serbatoi e utilizzato per alimentare le turbine, i generatori di emergenza, le pompe antincendio e gli altri motori;
- impianto che fornisce aria compressa a tutta la strumentazione di campo e agli altri servizi della piattaforma;
- impianti di raffreddamento: le necessità di raffreddamento del processo e delle utenze ausiliarie vengono soddisfatte mediante l'utilizzo di acqua che circola a circuito chiuso e viene raffreddata in opportuni scambiatori con acqua marina;
- impianto per il pescaggio e la distribuzione dell'acqua marina: quest'ultima viene pompata in piattaforma da pompe sommerse installate entro cassoni tubolari posti a qualche decina di metri di profondità. L'acqua marina viene utilizzata come mezzo di raffreddamento negli scambiatori, per alimentare i sistemi di desalinizzazione e potabilizzazione e viene anche utilizzata durante le operazioni di perforazione;
- impianto di desalinizzazione e potabilizzazione dell'acqua marina, che viene distribuita agli alloggi del personale, ai servizi, ai laboratori, all'impianto di perforazione e alle docce di emergenza necessarie per una decontaminazione immediata del personale;
- impianti di raccolta dei drenaggi delle apparecchiature e delle acque reflue;
- impianto di trattamento dell'acqua separata dal fluido di giacimento durante le fasi di processo: l'acqua viene trattata in modo da recuperare gli idrocarburi in essa rimasti dopo la prima separazione; gli idrocarburi recuperati vengono immessi nel ciclo produttivo, mentre l'acqua viene scaricata in mare dopo un trattamento che limita al massimo il contenuto di sostanze inquinanti;
- impianto di trattamento delle acque nere provenienti dagli alloggi e dai servizi del personale;
- impianto di generazione di azoto per alimentare utenze particolari;
- impianto di distribuzione di liquidi biocidi, utilizzati per impedire la crescita organica all'interno delle tubazione dei sistemi antincendio.

Sistemi di sicurezza e di emergenza

I sistemi di sicurezza condizionano significativamente le realizzazioni offshore; quelli normalmente adottati in piattaforma sono i seguenti:

- sistema di generazione di emergenza: è costituito da uno o più generatori alimentati a gasolio, che si attivano in caso di non funzionamento dei sistemi di generazione primaria;
- sistema UPS (Uninterrutible Power Supply): è costituito da una serie di batterie che alimentano i sistemi vitali di piattaforma ed entra in funzione in caso di non funzionamento dei sistemi di generazione sia primaria sia di emergenza;
- sistema di blocco dell'impianto (shut-down): interviene a bloccare la produzione in caso di incidente;
- sistemi di rilevazione: tramite una serie di sensori ripartiti su tutta la piattaforma sono in grado di rilevare principi di incendio, fumi o fughe di gas, e quindi di attivare i sistemi di allarme e di protezione;
- sistemi di protezione antincendio attiva: sono alimentati ad acqua, a schiuma, ad anidride carbonica e a gas inerte, e proteggono tutta la piattaforma; l'acqua viene pompata direttamente dal mare, mentre le altre sostanze sono immagazzinate in appositi serbatoi;
- sistemi di protezione antincendio passiva: consistono nell'applicazione di opportuni materiali resistenti alle alte temperature su tutti gli elementi strutturali e di impianto che siano a rischio di prolungata esposizione al fuoco in caso di incidente e il cui collasso potrebbe mettere a repentaglio la sicurezza dell'intera piattaforma. In particolare, la zona pozzi e di processo viene solitamente isolata dalle altre aree di piattaforma mediante pareti antideflagranti;
- sistemi di evacuazione del personale: sono costituiti in genere da scialuppe e zattere di salvataggio, opportunamente dislocate sulla piattaforma;
- sistemi per la sicurezza e la protezione del personale: sono dislocati in posizioni strategiche sulla piattaforma e consistono in giubbotti salvagente, maschere antigas, docce da utilizzare in caso di contatto con sostanze pericolose, ecc.;

- sistemi di allarme: sono costituiti da dispositivi acustici e visivi che entrano in funzione automaticamente in caso di emergenza;
- sistemi di telecomunicazione: consentono al personale in piattaforma di comunicare internamente e con l'esterno, per richiedere aiuto in caso di emergenza.

Sistemi di pompaggio o compressione dell'olio e del gas

Spesso, al termine delle fasi di trattamento in piattaforma, la pressione degli idrocarburi estratti non è sufficiente a consentirne l'invio a terra tramite le condotte sottomarine e si rende necessario innalzarne la pressione. Per i gas, in particolare, il più delle volte, all'inizio la pressione consente di evitare l'installazione di compressori per l'invio a terra, ma con il trascorrere degli anni la pressione tende a ridursi a causa della continua estrazione e diventa successivamente necessario installare sistemi di compressione.

In piattaforma vengono anche alloggiate le apparecchiature (pig) che, percorrendo tutta la condotta sotto la spinta dei fluidi, consentono la pulizia e l'ispezione dello stato della tubazione; l'immissione avviene tramite linee derivate dalla tubazione principale (*pig trap*), dotate di sportelli per l'inserimento o il recupero dei pig.

Sistema di controllo e sale controllo

Gli impianti di produzione e processo, i sistemi ausiliari e di sicurezza vengono tenuti costantemente sotto controllo da un sistema di acquisizione ed elaborazione dati gestito in una sala controllo, che costituisce il cuore della piattaforma. Dalla sala controllo gli operatori hanno infatti la possibilità di intervenire su tutto l'impianto, tramite pannelli di controllo che riproducono in modo schematico, con display grafici, il funzionamento dell'impianto e che consentono contemporaneamente di intervenire a distanza.

Il funzionamento dell'impianto è controllato ininterrottamente per 24 ore, solitamente mediante due gruppi di operatori, che lavorano su pannelli differenti: un gruppo opera sull'impianto di processo e sui sistemi ausiliari, mentre l'altro controlla i sistemi di generazione elettrica e di distribuzione.

Il sistema di controllo e di acquisizione dati, registrando con continuità i dati operativi di tutte le apparecchiature e quindi la loro storia di funzionamento, può essere utilizzato anche per programmare e registrare gli interventi di manutenzione sull'impianto.

Sale tecniche e laboratori

Oltre alla sala controllo, in piattaforma vengono solitamente previste anche altre sale tecniche: una o più sale elettriche, in cui sono installati i quadri elettrici di distribuzione, le batterie e i trasformatori, una sala in cui sono installate le unità di refrigerazione per gli impianti di condizionamento, un'officina meccanica per piccole riparazioni o interventi di manutenzione e laboratori per effettuare analisi chimico-fisiche sulla produzione.

Alloggi del personale e sale comuni

Le piattaforme sono generalmente presidiate. Il personale (fino a 100-150 persone in impianti di grandi dimensioni) viene alloggiato in un'apposita zona della piattaforma, per ragioni di sicurezza il più lontano possibile dalla zona dei pozzi e dall'impianto di processo. Gli alloggi e le sale comuni sono generalmente raggruppati in un modulo, costituito da più piani e che comprende, oltre alle cabine del personale, anche altre aree comuni, quali uffici e sale riunioni, infermeria, sala radio e di telecomunicazioni, cucine, magazzino, lavanderia, sala mensa, alcune sale di ricreazione, sale TV, palestra, ecc. Gli alloggi e le sale comuni, servite da un impianto di condizionamento e ventilazione, sono leggermente pressurizzati per evitare che eventuali fuoriuscite di gas tossici dall'impianto, in caso di incidente, possano penetrarvi.

Torce o fiaccole

È necessario un impianto che raccolga gli scarichi dalle varie apparecchiature di processo (vapori di idrocarburi e gas naturale) e che possa consentirne lo smaltimento. Il gas da eliminare viene inviato a un bruciatore posto all'estremità di un traliccio metallico, detto torcia o fiaccola, la cui lunghezza, funzione delle massime portate di gas che possono essere bruciate, facilmente può raggiungere il centinaio di metri. L'orientamento viene definito in modo che la torcia venga a trovarsi sottovento rispetto alla direzione dei venti prevalenti.

Apparecchiature per la movimentazione dei materiali

La movimentazione dei materiali in piattaforma viene garantita dalla presenza di gru, disposte in modo da poter servire tutta la superficie del ponte superiore del topside. L'accesso della gru ai ponti inferiori avviene tramite *baie di carico* opportunamente disposte in pianta e che sporgono a sbalzo. Le gru, di portata dell'ordine di qualche decina di tonnellate, vengono utilizzate per scaricare e caricare il materiale da e su i mezzi navali di trasporto, che riforniscono la piattaforma. La movimentazione di materiali all'interno della piattaforma avviene tramite monorotaie che servono tutte le aree critiche; materiali di massa poco rilevante possono essere spostati mediante l'utilizzo di carrelli trasportatori.

Sistemi di trasferimento del personale

Il personale di piattaforma viene trasferito solitamente tramite trasporto aereo con elicottero. Più raramente, e solo in località geografiche in cui le condizioni climatiche lo consentano, il personale può essere trasferito anche via mare; in questo secondo caso la

piattaforma viene dotata di un pontile di attracco per i mezzi navali di trasporto e delle necessarie attrezzature per l'ormeggio. In ogni caso, tutte le piattaforme sono dotate di un ponte elicotteri, disposto sulla sommità del modulo alloggi, per poter sempre e comunque garantire la possibilità di evacuazione rapida in caso di emergenze sanitarie o infortuni.

Strutture di sostegno

I moduli che alloggiano gli impianti di superficie devono essere sostenuti da adeguate strutture che, appoggiandosi al fondo del mare, assolvono le seguenti funzioni principali:

- mantenere il topside a una distanza dalla superficie dell'acqua sufficiente a evitare che gli impianti siano interessati dal moto ondoso;
- trasferire alle fondazioni i pesi propri e degli impianti sovrastanti;
- trasferire alle fondazioni i carichi causati dai fattori ambientali, quali onde, correnti, venti e sismi, resistendo rigidamente;
- resistere e trasferire alle fondazioni i carichi eventualmente causati da una collisione con un mezzo navale;
- sostenere i tubi guida (conductor) che collegano le teste pozzo in superficie ai pozzi e quindi al giacimento;
- sostenere i tratti verticali delle eventuali condotte sottomarine (riser) che, dal fondo mare, risalgono fino all'impianto di produzione in superficie;
- sostenere gli elementi di impianto di superficie che interagiscono con l'acqua del mare, tipicamente prese d'acqua e scarichi;
- sostenere i tubi guida entro cui risalgono in superficie eventuali cavi sottomarini, sia di potenza sia a fibra ottica, o altre tubazioni flessibili di piccolo diametro che portano i fluidi idraulici di controllo alle valvole sottomarine di intercettazione delle condotte, in modo da consentirne il comando dalla piattaforma;
- sostenere le strutture di attracco e ormeggio degli eventuali mezzi navali per il trasporto del personale.

Le più diffuse tipologie con cui vengono realizzate le strutture rigide di sostegno degli impianti di superficie, generalmente in acqua profonda al massimo 200-300 m (con qualche rarissimo caso anche fino a 400 m), sono generalmente due. La più diffusa è sicuramente costituita da una struttura reticolare in acciaio (*jacket*), progettata in modo da essere la più snella e leggera possibile; tale struttura trasferisce i carichi a un sistema di pali di fondazione. La seconda tipologia invece è massiccia e pesante e viene generalmente realizzata in cemento armato: tale struttura sostiene il topside resistendo alle sollecitazioni ambientali per sola gravità.

Strutture di supporto reticolare in acciaio (jacket)

Il jacket è una struttura reticolare in acciaio realizzata con elementi tubolari. La struttura è in genere costituita da quattro o otto gambe di grande diametro, solitamente progettate con un'inclinazione di qualche grado rispetto alla verticale, in modo tale che la base della struttura sia di dimensioni maggiori rispetto alla sommità e quindi possa meglio trasferire i carichi alle fondazioni (**fig. 3**).

Le gambe sono tra loro collegate da una serie di elementi tubolari saldati su piani sia verticali sia orizzontali, in modo da costituire una struttura reticolare tridimensionale. I diametri delle gambe dipendono dalle dimensioni e dai pesi degli impianti di superficie e dalla profondità dei fondali e sono generalmente dell'ordine di qualche metro. Le dimensioni degli altri elementi tubolari costituenti il traliccio sono inferiori, comunque sempre dell'ordine del metro di diametro.

La massa della struttura è anch'essa funzione delle dimensioni degli impianti, soprattutto della profondità dei fondali su cui deve essere installata, e può variare da poche migliaia di tonnellate, per profondità d'acqua inferiore a 100 m, a 20.000-30.000 t per profondità dell'ordine dei 200 m, fino anche a 40.000-50.000 t (jacket giganti) in profondità superiori ai 300 m.

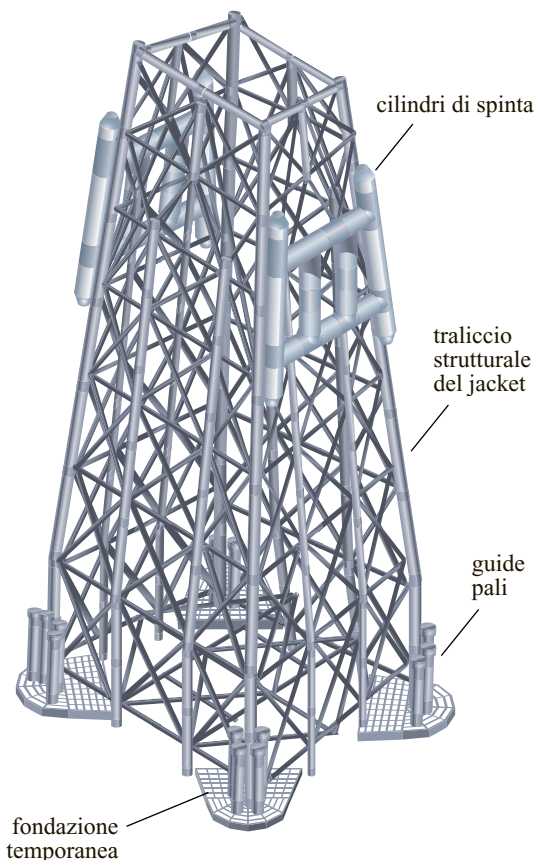



fig. 3. Jacket di piattaforma fissa.

Tutti gli elementi verticali che discendono dal topside e che il jacket deve sostenere (v. sopra) vengono inseriti entro guide o saldati a supporti fissi sostenuti da elementi del traliccio opportunamente posizionati.

Il jacket viene costruito in cantieri sulla costa. Fatta eccezione dei rari casi in cui le dimensioni sono molto contenute, esso è realizzato in posizione orizzontale e, una volta ultimato, viene caricato su una chiatta (bettolina) per il trasporto al sito di installazione offshore. Solitamente infatti il peso della struttura è tale che non è possibile installarlo mediante sollevamento, per cui il jacket viene varato in posizione orizzontale, raddrizzato in acqua e quindi affondato e posizionato in modo definitivo con l'ausilio di una nave gru. Tutte queste fasi intermedie necessarie alla installazione, richiedono che il jacket sia dotato di una serie di elementi strutturali aventi solo una funzione temporanea; per poter essere caricato sulla bettolina e quindi varato in mare aperto, il jacket deve essere dotato di due slitte parallele che corrono per la quasi totalità della sua altezza e che consentono alla struttura, quando è in posizione orizzontale, di poter scorrere su travi a binario poste sia sulla banchina del cantiere a terra sia sulla bettolina di trasporto.

Una volta varato in mare aperto, presso il sito finale di installazione, il jacket deve poter galleggiare. È quindi necessario prevedere alcuni elementi galleggianti (*buoyancy tanks*) di grande diametro, detti cilindri di spinta, collegati alla struttura principale e realizzati in lamiera d'acciaio opportunamente irrigidita da anelli interni. Questi elementi sono poi allagati in modo controllato e sequenziale durante le fasi di raddrizzamento e posizionamento sul fondo mare. Dopo il completamento dell'installazione, questi elementi vengono rimossi, in modo da ridurre la superficie esposta alla azione di onde e correnti. Per ridurre le dimensioni degli elementi galleggianti, anche le unità tubolari che costituiscono il traliccio strutturale sono rese stagne: le gambe del jacket vengono suddivise in compartimenti muniti di valvole e anch'esse allagate, in modo sequenziale, durante le fasi di raddrizzamento e approccio al fondo del mare.

Una volta appoggiato sul fondo, il jacket va sostenuto da una fondazione temporanea, progettata per sostenere il peso della struttura, prima dell'installazione dei pali di fondazione. Questa fondazione temporanea (*mud mat*) è costituita da una lamiera irrigidita, di opportune dimensioni, saldata agli elementi del traliccio che costituiscono il piano inferiore del jacket, al livello del fondo del mare. Poiché l'ambiente marino sottopone la struttura in acciaio a significativi fenomeni di corrosione, la parte superiore del jacket, soggetta all'azione delle onde, viene rivestita con opportuni cicli di verniciatura. La rimanente parte di struttura sommersa viene invece difesa da un sistema di protezione catodica, realizzato mediante anodi sacrificabili in lega di alluminio (potenziale elettrochimico più basso di quello dell'acciaio), opportunamente posizionati lungo tutti gli elementi strutturali.

Come si è accennato, la fondazione definitiva del jacket è costruita da pali, che devono trasferire al terreno tutte le sollecitazioni ambientali e quelle provenienti dagli impianti sovrastanti. I pali sono elementi tubolari in acciaio di grande diametro e, prima dell'istallazione dei moduli del topside, vengono infissi nel terreno con l'ausilio di battipali subacquei azionati idraulicamente; per terreni molto resistenti si ricorre alla trivellazione. La profondità di infissione nel terreno dipende dai carichi che il palo deve sostenere e dalle caratteristiche del terreno e può facilmente superare il centinaio di metri.

In jacket di piccole dimensioni, con modesti impianti di superficie e in bassi fondali, i pali possono essere infissi attraverso le gambe principali della struttura. Quando invece la quantità di pali necessaria è maggiore del numero di gambe e il fondale si approfondisce, i pali devono essere infissi attraverso guide (*pile sleeves*) poste alla base del jacket e collegate alle gambe in modo da poter trasferire i carichi dalla struttura alle fondazioni. La continuità strutturale fra i pali, le guide e il jacket è garantita da un anello di calcestruzzo, gettato in opera al termine delle operazioni di battitura, in modo da riempire l'intercapedine fra ogni palo e la sua guida.

Solitamente il jacket è dotato anche di alcuni impianti ausiliari che consentono le operazioni di allagamento sequenziale dei compartimenti stagni, durante le fasi di installazione, e il getto del calcestruzzo di collegamento fra i pali e la struttura. L'allagamento sequenziale viene eseguito mediante l'apertura delle valvole installate in corrispondenza dei compartimenti stagni, che possono essere manovrate manualmente oppure azionate tramite sistemi pneumatici.

Il calcestruzzo viene in genere pompato dalla superficie alle diverse guide mediante un ulteriore sistema di tubazioni e valvole. Per impedirne la fuoriuscita durante il getto è necessario sigillare l'intercapedine fra palo e guida alla base del *pile sleeve*, tramite anelli di gomma che vengono gonfiati con azoto, una volta terminata la battitura del palo.

Strutture di supporto a gravità

A differenza dei jacket, le strutture di supporto a gravità non hanno bisogno di pali di fondazione per trasferire al terreno le diverse sollecitazioni, ma vengono semplicemente appoggiate sul fondo utilizzando la forza di gravità per mantenere la stabilità. Mentre il jacket viene realizzato con una struttura quanto più possibile snella, leggera e insensibile alle azioni d'onda e alla corrente, le strutture a gravità demandano alla loro massa e alle loro dimensioni di base la propria capacità di resistenza e stabilità.

Per garantire la necessaria stabilità e nel contempo non superare la capacità portante del terreno su cui la

struttura deve essere appoggiata, è necessario realizzare una base molto massiccia e di larghe dimensioni; pertanto, nella grande maggioranza dei casi, le strutture a gravità sono realizzate in cemento armato. In questo caso il topside è supportato da colonne cilindriche (generalmente quattro) di largo diametro. Le colonne, al di sotto della zona di azione delle onde, si intestano a loro volta su una base di ampie dimensioni costituita da celle realizzate tramite setti in calcestruzzo (**fig. 4**). Dato che le dimensioni della struttura lo consentono, molte di queste installazioni sono anche adibite allo stoccaggio del greggio prodotto, grazie a serbatoi realizzati all'interno delle celle della base. Il greggio quindi non necessita di essere trasportato a terra tramite condotte sottomarine, ma può essere prelevato dalle petroliere direttamente al sito di produzione offshore.

Una struttura di supporto a gravità viene costruita in un cantiere con bacino di carenaggio di grandi dimensioni. Completata la fase di costruzione, il bacino viene allagato in modo che la struttura, la cui base è stagna, possa galleggiare ed essere rimorchiata all'esterno, in una zona di mare protetta adiacente al cantiere, ove i moduli di topside possano essere installati sulla sottostruttura con una nave gru. Una volta ultimata l'installazione dei moduli, è possibile procedere al loro collegamento e alle prove di funzionamento dell'impianto. La possibilità di completare l'installazione dell'impianto in una zona protetta vicino alla costa e quindi poco soggetta a condizioni atmosferiche avverse consente una notevole ottimizzazione dei tempi e rappresenta uno dei vantaggi di questo tipo di soluzione. La piattaforma completa viene quindi rimorchiata in galleggiamento fino al sito di installazione offshore, ove viene allagata e affondata in modo lento e controllato. Per aumentare la massa e quindi la stabilità della struttura, alcune celle della base, a installazione ultimata, vengono riempite con materiale inerte.

fig. 4. Piattaforma a gravità.

La soluzione a gravità in cemento armato ha trovato applicazione per alcuni grandi campi nel Mare del Nord, per esempio lungo la costa norvegese con l'allestimento della piattaforma all'interno dei fiordi, profondi e molto ben protetti. Difficilmente è stato possibile utilizzare la medesima tipologia in altre realtà geografiche. In alcuni rari casi si sono realizzate strutture a gravità in acciaio. In altri casi si è pensato di realizzare strutture ibride, con base in calcestruzzo e traliccio superiore in acciaio, ma nessuna di queste soluzioni ha avuto veramente successo.

Una possibile differente opportunità di applicazione di questa tipologia è rappresentata dalla necessità di sfruttamento di giacimenti in mari artici: solo una struttura a gravità in cemento armato molto massiccia è infatti in grado di resistere all'impatto con un iceberg, oppure alle sollecitazioni di compressione dovute alla formazione di ghiaccio della banchisa. In queste applicazioni la base in cemento armato ha forma cilindrica, oppure troncoconica. In ogni caso le piattaforme a gravità costituiscono una possibile applicazione di nicchia, che offre vantaggi solo in contesti particolari.

Fondazioni

Le fondazioni su pali rappresentano la tipologia maggiormente utilizzata per la realizzazione di piattaforme rigide e sono generalmente abbinate alle strutture a traliccio (v. sopra).

Una tipologia di fondazione alternativa ai pali, recentemente utilizzata, viene realizzata mediante la costruzione di cilindri in acciaio di una decina di metri di diametro, aperti alla base e chiusi alla sommità, posti ai quattro vertici di base del jacket e integrati nel traliccio strutturale in modo da protrudere, per un certo numero di metri, al di sotto del piano strutturale più basso (**fig. 5**): mentre il jacket viene posizionato sul fondo, i cilindri penetrano nel tratto superficiale di terreno, a causa del peso proprio della struttura. Completata la penetrazione iniziale, un sistema di pompaggio mette in depressione il volume interno ai cilindri aspirando l'acqua, in modo

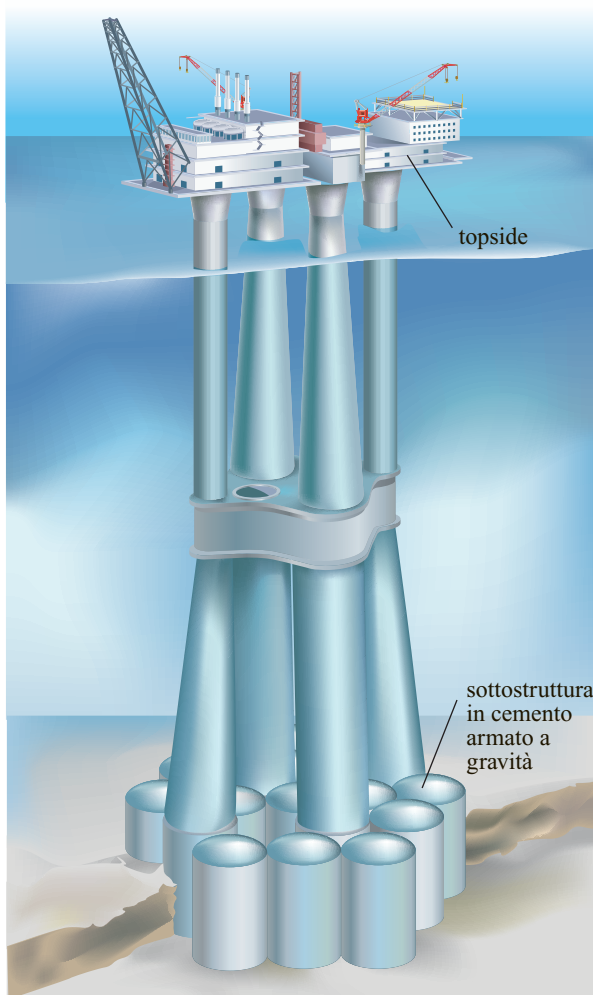



fig. 5. Jacket con fondazione alternativa ai pali (Eni-Saipem).

tale che i cilindri stessi possano lentamente penetrare nel terreno, spinti dalla differenza di pressione fra l'interno e l'esterno.

Per quanto riguarda invece le piattaforme a gravità, come sottolineato precedentemente, non sono necessari particolari sistemi di fondazione; i carichi verticali di compressione sono ripartiti su una superficie di appoggio così ampia da limitare le pressioni locali, e il peso della struttura è così elevato da bilanciare i momenti ribaltanti.

Progettazione

La progettazione di uno sviluppo di un campo offshore, e in particolare di una piattaforma rigida, procede per fasi distinte, ognuna delle quali ha una finalità ben definita.

Progettazione di massima e studi di fattibilità

Una volta individuato il giacimento, valutate le sue capacità produttive e analizzate le caratteristiche degli idrocarburi, inizia la prima fase di progettazione, consistente nella progettazione di massima e nello studio di fattibilità, con l'obiettivo di definire la soluzione più opportuna. Durante questa prima fase vengono effettuate le stime di costo che consentono di valutare il ritorno economico dell'investimento; in particolare, durante questa prima fase vengono svolte le seguenti attività:

- preparazione di una specifica funzionale che definisca la localizzazione geografica della piattaforma, la tipologia di processo con i sistemi e i sottosistemi necessari, la tipologia delle principali strutture di supporto, e che fornisca una stima di massima di masse e dimensioni di impianti e strutture;
- definizione degli impianti di superficie (sistemi di processo primario, sistemi ausiliari e di sicurezza, interfaccia con i sistemi di raccolta dei fluidi prodotti dai pozzi e interfaccia con i sistemi di 'esportazione' dei fluidi dopo il trattamento) e dimensionamento preliminare delle principali apparecchiature;
- definizione dei requisiti di sicurezza e protezione ambientale (individuazione di aree sicure di ricovero temporaneo e di vie di fuga, di sistemi di protezione attiva e passiva) e valutazione della accettabilità delle condizioni ambientali di lavoro per rumorosità, vibrazioni e presenza di sostanze tossiche;
- definizione degli impianti di perforazione, completamento e mantenimento dei pozzi;
- definizione delle strutture di supporto dell'impianto e stima delle masse delle strutture del topside, della struttura di supporto, delle fondazioni, della fiaccola, degli alloggi e dell'eliporto.

Va puntualizzato che la progettazione di una installazione offshore è influenzata in maniera determinante dalle modalità di prefabbricazione nei cantieri a terra e dalle metodologie di trasporto, installazione, completamento e messa in marcia offshore. La progettazione pertanto deve tenere in considerazione tutte le problematiche e gli eventuali vincoli, tentando di trovare il miglior compromesso possibile.

Una volta completata la fase di progettazione di massima, viene preparata una stima preliminare dei costi dell'investimento, dei costi operativi e, eventualmente, dei costi di smantellamento, arrivando alla definizione del flusso di cassa. È così possibile effettuare l'analisi economica, che ha lo scopo di valutare la redditività economica del progetto nel tempo. Se i risultati di tale analisi economica sono positivi, possono essere ottenute le necessarie approvazioni a procedere sulla base dello schema di sviluppo selezionato.

Raccolta dei dati ambientali

La seconda fase della progettazione è rappresentata dalla raccolta di tutti i dati ambientali necessari.

Vengono quindi effettuate scrupolose indagini geomorfologiche, per definire la precisa conformazione e profondità del fondo marino su cui dovrà essere installata la piattaforma, e indagini geotecniche, per valutare le caratteristiche meccaniche del terreno. Se si prevede una fondazione su pali, le indagini geotecniche richiedono l'esecuzione di carotaggi nel terreno fino a notevole profondità, con prove atte a determinare le caratteristiche meccaniche dei vari strati. Vengono misurate, se non già disponibili in banca dati, anche alcune caratteristiche dell'acqua marina, quali temperatura e salinità alle diverse profondità. Le condizioni meteorologiche a cui la piattaforma dovrà far fronte (venti, onde e correnti) vengono ricavate dai dati statistici della zona già disponibili in letteratura, oppure estrapolate in base a simulazioni con modelli matematici.

Progettazione di base

Completata la raccolta di tutti i dati di base necessari alla progettazione, sia relativi alle caratteristiche degli idrocarburi da produrre sia ai parametri ambientali e

geotecnici, ha inizio la terza fase della progettazione, caratterizzata dalla definizione di tutto quanto riguarda gli impianti di perforazione e di processo, gli impianti ausiliari, i sistemi di sicurezza, le strutture, ecc.

Vengono anzitutto preparati i diagrammi di flusso energetici e dei materiali e vengono effettuate le analisi di processo necessarie a stabilire le caratteristiche dell'impianto di trattamento degli idrocarburi e a dimensionare le apparecchiature scegliendone i materiali. Allo stesso modo si definiscono le caratteristiche degli impianti ausiliari e se ne fa il dimensionamento.

Vengono quindi definiti i sistemi di perforazione dei pozzi e di completamento preparandone le rispettive specifiche e si stabiliscono i criteri generali di salute, di sicurezza, di ambiente e di accettabilità dei rischi; vengono preparate le specifiche per i sistemi di sicurezza attivi e per quelli passivi e le planimetrie per la classificazione delle aree pericolose, dei sistemi di sicurezza e salvataggio e dei percorsi e vie di fuga.

Si preparano successivamente le planimetrie generali del complesso offshore, le planimetrie e le elevazioni di impianti, apparecchiature e linee principali e quelle dei sistemi di manutenzione, di distribuzione e dei servizi, le planimetrie delle pareti tagliafiamma e antideflagranti. Si sviluppano le specifiche per la successiva progettazione di dettaglio e la classificazione delle tubazioni e quelle dei materiali delle tubazioni, della verniciatura, dei rivestimenti e delle coibentazioni, pronte per le successive richieste di offerta ai fornitori. Dopo aver determinato le specifiche per la progettazione di macchine e apparecchiature ed effettuati i necessari studi, vengono definite tutte le apparecchiature di competenza, identificandone dimensioni, capacità e masse e si sviluppano le specifiche per le successive richieste di offerta ai fornitori; vengono anche redatte le specifiche per il contenimento della rumorosità e delle vibrazioni.

Segue la preparazione delle specifiche di base dell'impianto elettrico, viene definito lo schema elettrico dell'impianto, vengono effettuati i calcoli di base ed è redatto l'elenco preliminare dei carichi elettrici; vengono preparate le planimetrie delle sale quadri, delle sottostazioni e dei cabinati e definite le caratteristiche delle apparecchiature di competenza, redigendo le specifiche e i fogli dati necessari per le successive richieste di offerta ai fornitori; sono inoltre studiate e ottimizzate le planimetrie dei percorsi dei cavi principali. Le specifiche di progettazione, di strumentazione, di automazione e telecomunicazioni sono redatte e vengono definite le caratteristiche delle relative apparecchiature (sistemi di controllo, di sicurezza, di allarme, di telecomunicazione, valvole di regolazione e di sicurezza, strumentazione di regolazione e misura, ecc.) utilizzate per le successive richieste di offerta ai fornitori; vengono approntate le planimetrie dei sistemi di strumentazione, delle sale controllo e dei cabinati, dei sistemi di telecomunicazione e dei principali percorsi dei cavi.

Dopo aver stabilito i criteri di progetto e preparate le specifiche per la progettazione, vengono effettuate tutte le analisi per il dimensionamento delle strutture principali. Le analisi devono prendere in considerazione tutte le sollecitazioni, anche temporanee, a cui le strutture saranno soggette durante la loro costruzione (il caricamento sui mezzi navali di trasporto, il trasporto, l'installazione offshore) e durante la vita operativa dell'impianto. In particolare per le strutture di deck e di moduli di topside si deve tener conto: *a*) del comportamento statico durante la vita dell'impianto, considerando le diverse configurazioni assunte (aggiunta o eliminazione di apparecchiature, presenza di apparecchiature temporanee per la manutenzione dei pozzi, ecc.); *b*) del comportamento durante gli eventi sismici; *c*) del comportamento dei mezzi di trasporto navale durante le fasi di caricamento; *d*) delle fasi di caricamento, trasporto e installazione offshore tramite sollevamento; *e*) della resistenza al fuoco, per determinare l'estensione dei sistemi di rivestimento protettivo sulle strutture principali; *f*) della risposta a eventi accidentali, quali esplosioni o caduta di carichi sospesi; *g*) delle vibrazioni indotte dalle macchine rotanti.

Analogamente per le strutture di supporto, quali il jacket, su cui agiscono onde e correnti, si deve tener conto: *a*) del comportamento statico della struttura soggetta a tutte le sollecitazioni sia provenienti dal topside sia ambientali; *b*) della risposta alle sollecitazioni sismiche; *c*) della fatica della struttura, molto rilevante a causa della natura ciclica delle azioni idrodinamiche; *d*) del comportamento strutturale delle fondazioni; *e*) del comportamento dei mezzi navali durante le operazioni di caricamento e trasporto; *f*) del comportamento durante il varo, nel caso di jacket varati da bettolina; *g*) del comportamento in fase di sollevamento, nel caso di jacket installato da nave gru; *h*) del comportamento durante le fasi di raddrizzamento e affondamento e stabilità temporanea una volta appoggiata la struttura sul fondo, prima che l'installazione dei pali sia completata; *i*) dell'installazione dei pali di fondazione; *l*) degli eventi accidentali, quali impatti con mezzi navali e cadute di carichi sospesi dal topside; *m*) del sistema di protezione catodica.

Una volta completate le strutture principali si procede al dimensionamento preliminare delle strutture secondarie più importanti (quali scale, passerelle, grigliati, supporti principali di apparecchiature e tubazioni, supporti per riser, J-tube, cassoni, ecc.) e vengono approntate le specifiche da utilizzare per l'acquisto dei materiali. Si procede infine alla elaborazione delle planimetrie degli edifici e dei relativi disegni strutturali e architettonici, e vengono redatte le specifiche per i sistemi di condizionamento e ventilazione, e per i sistemi elettrici e gli impianti di servizio.

Progettazione di dettaglio

Inizia a questo punto l'ultima fase, quella di progettazione di dettaglio che rappresenta l'affinamento definitivo di quanto elaborato durante la fase precedente e che ha come obiettivo l'ingegnerizzazione di tutto quanto necessario, fino all'emissione degli ordini di acquisto per tutti i materiali e le apparecchiature e l'approntamento di tutti i disegni necessari ai cantieri per la costruzione. Durante questa fase si preparano anche tutte le relazioni di calcolo definitive, necessarie a ottenere le approvazioni e le certificazioni del progetto e si redigono le procedure per le fasi di costruzione, trasporto, installazione, commissione e avviamento dell'impianto e i manuali operativi. Tutti gli elaborati grafici sviluppati durante la progettazione di dettaglio vengono da ultimo consegnati ai cantieri di costruzione.

fig. 6. Costruzione del deck: rotazione di un impalcato strutturale prefabbricato (Eni-Saipem).

Costruzione

Per ragioni di costo, le strutture e gli impianti offshore devono essere costruiti il più possibile a terra e quindi trasportati e installati nella loro configurazione finale sul sito in mare aperto. Le dimensioni e le masse delle unità prefabbricate che possono essere completate a terra dipendono dalla disponibilità e dalla capacità dei mezzi navali utilizzabili per il trasporto e per la successiva installazione. Di ciò si deve tener conto nella modularizzazione di una piattaforma.

Le strutture da prefabbricare a terra sono di notevoli dimensioni e masse. I cantieri di costruzione devono quindi avere estese superfici, con suolo consolidato in modo tale da garantire elevate capacità portanti; devono inoltre possedere opportune attrezzature per il sollevamento e una banchina adatta a sostenere elevati carichi e a ricevere e ormeggiare le bettoline di grandi dimensioni su cui vengono caricate le strutture.

Costruzione del topside

In generale, la struttura del topside comprende un modulo principale (deck) che viene installato offshore, direttamente sulla struttura di supporto. Gli impianti vengono realizzati all'interno di una struttura in acciaio a più piani, collegati fra loro da colonne e controventi diagonali. Nel caso in cui non tutti gli impianti possano essere contenuti nel deck, a causa delle limitazioni dettate dalle fasi di trasporto e installazione, è necessario realizzare altri moduli, prefabbricati separatamente e quindi installati sul modulo principale.

Indipendentemente dalle sequenze di costruzione specifiche per ogni cantiere, due sono gli obiettivi che occorre prefiggersi per ottimizzare tempi e costi: lavorare il più possibile all'interno di capannoni coperti, per poter ridurre il rischio di inattività dovute a condizioni meteorologiche avverse; eseguire il maggior numero possibile di attività al suolo e su più fronti di lavoro, per ridurre i costi e poter procedere con più attività in parallelo. Da ciò consegue la duplice esigenza di individuare il maggior numero possibile di sottoelementi che possano essere prefabbricati al coperto e di sviluppare una sequenza di installazione che consenta il più possibile l'assemblaggio dei componenti prefabbricati al suolo.

Sulla base di queste indicazioni, la costruzione di un deck, o di un tipico modulo contenente impianti, viene solitamente sviluppata secondo una sequenza simile a quella descritta di seguito:

- preparazione delle aree di cantiere necessarie ad accogliere le successive fasi di costruzione;
- installazione delle vie di corsa (blocchi di calcestruzzo su cui vengono installate delle guide in acciaio), su cui il deck viene dapprima assemblato e quindi fatto scorrere durante la fase di caricamento sulla bettolina di trasporto;
- assemblamento degli elementi strutturali sfusi ricevuti dall'acciaieria, prefabbricando sottoelementi strutturali completi ma di dimensioni tali da poter essere costruiti al coperto (impalcati strutturali costituenti i piani completi di tutti gli elementi, componenti strutturali verticali, quali colonne e controventi diagonali);
- trasferimento dei sottoelementi strutturali ad altro capannone ove si procede con la sabbiatura e la verniciatura delle superfici;
- assemblamento e verniciatura degli elementi sfusi costituenti le tubazioni (tubi, curve, flange, ecc.), in modo da costituire gli elementi prefabbricati delle linee da installare successivamente in opera, mentre in parallelo si procede alla prefabbricazione;
- prefabbricazione in officina delle passerelle porta cavi e dei loro supporti;
- assemblaggio dei sottoelementi strutturali, al fine di realizzare gli impalcati dei vari piani del deck: ogni

piano strutturale può venire assemblato al suolo capovolto, in modo da consentire l'installazione dei supporti strutturali delle tubazioni e delle passerelle per i cavi che, in massima parte, vengono appesi al di sotto degli impalcati (anche le colonne verticali e i controventi diagonali fra un piano e l'altro possono essere saldati all'impalcato, quando è a terra capovolto);
- rotazione di 180° del primo piano e quindi sua installazione in posizione finale sulle vie di corsa (**fig. 6**);
- installazione delle apparecchiature impiantistiche, che vengono sollevate e collocate nelle loro posizioni finali, sull'impalcato del primo piano;
- montaggio degli elementi di tubazione prefabbricati, installazione delle valvole e collegamento delle tubazioni alle apparecchiature (**fig. 7**);
- installazione del secondo piano strutturale e quindi delle sue apparecchiature e così via per i piani successivi (**fig. 8**);
- distensione dei cavi elettrici e di strumentazione sulle passerelle quando i lavori di saldatura sono quasi completati, in modo da limitare i rischi di un loro danneggiamento;
- controllo sistematico che tutte le componenti dell'impianto siano completate, e prime verifiche di funzionamento degli impianti (commissioning) che verranno poi ultimate offshore, a installazione avvenuta, prima della messa in marcia;
- montaggio delle attrezzature temporanee, necessarie all'installazione offshore, quali per esempio le braghe di sollevamento.

fig. 7. Costruzione del deck: montaggio delle tubazioni prefabbricate (Eni-Saipem).

fig. 8. Costruzione del deck: installazione dei piani strutturali (Eni-Saipem).

Una volta completato, il deck (o il modulo) deve essere caricato sulla bettolina per il trasporto al sito di installazione in mare aperto. L'operazione di caricamento avviene solitamente facendo scorrere la struttura sulle vie di corsa, tramite un sistema di martinetti idraulici. La bettolina viene ormeggiata in posizione e deve essere zavorrata secondo una sequenza attentamente studiata, in modo da bilanciare con continuità il trasferimento del carico a bordo e le variazioni di marea. Opportune travi scatolari in acciaio vengono installate in modo da realizzare un ponte fra le vie di corsa sulla banchina e le corrispondenti sulla bettolina.

Costruzione della struttura di supporto: jacket

Il traliccio strutturale del jacket viene costruito in cantieri a terra seguendo gli stessi principi adottati per il topside e cioè cercando di massimizzare la possibilità di prefabbricazione al coperto e le attività di assemblaggio da eseguire al suolo. Il jacket è costituito da un traliccio tridimensionale formato da elementi tubolari in acciaio saldati fra loro.

Come si è detto, in funzione della dimensione del topside e della profondità in cui deve essere installata, la struttura è in genere costituita da quattro o otto gambe di grande diametro, collegate da una serie di elementi tubolari saldati in modo da formare sia delle pareti verticali che dei piani orizzontali.

I jacket di piccole dimensioni, da installarsi su fondali poco impegnativi e in aree geografiche le cui condizioni ambientali non sono particolarmente severe, possono essere costruiti saldando gli elementi tubolari direttamente tra di loro e alle gambe principali, operando quindi saldature solo dall'esterno.

Nel caso di jacket di grandi dimensioni, i nodi di collegamento fra gli elementi tubolari sono soggetti a notevoli sollecitazioni statiche, dinamiche e di fatica ed è quindi necessario che le saldature di collegamento siano anche riprese all'interno degli elementi tubolari; i nodi sono pertanto unità prefabbricate, costituite da un elemento passante di maggior diametro a cui vengono saldati gli spezzoni degli elementi tubolari che andranno poi a intestarsi nel nodo (**fig. 9**). In questo modo è possibile realizzare tutte le saldature, sia lungo la circonferenza esterna che all'interno di ogni singolo componente. Data la complessità della geometria, a causa del gran numero di elementi che vi confluiscono, questi nodi, al termine della prefabbricazione, sono sottoposti a trattamento termico ad alta temperatura, in modo che le tensioni provocate dai ritiri di saldatura vengono rilasciate. Gli elementi tubolari che costituiscono il traliccio e che collegheranno fra loro i nodi prefabbricati, vengono realizzati tramite la saldatura circonferenziale di più elementi base (*virole*); ogni virola, a sua volta, è costruita in officina tramite calandratura a partire da una lamiera di acciaio di opportuno spessore e dalla successiva saldatura longitudinale.

fig. 9. Costruzione del jacket: nodo strutturale prefabbricato (Eni-Saipem).

Altri elementi che possono essere prefabbricati al coperto sono: *a*) le parti strutturali in cui sono presenti le guide per i conductor; *b*) le sezioni di travi scatolari che costituiscono le vie di corsa su cui il jacket viene fatto scorrere per caricarlo sulla bettolina di trasporto e quindi vararlo in mare aperto; *c*) le strutture dei *mud mat* che costituiscono la fondazione temporanea del jacket prima della palificazione; *d*) i cilindri di spinta che garantiscono la galleggiabilità del jacket durante la sua installazione; *e*) gli sleeve che fungono da guida per i pali; *f*) le passerelle e le altre strutture di piccole dimensioni.

Le pareti del jacket vengono generalmente costruite in posizione orizzontale, all'aperto e in una zona di cantiere molto ampia; l'area deve essere stata opportunamente preparata con l'installazione di vie di corsa, sulle quali il jacket viene assemblato e lungo le quali dovrà poi scorrere durante le fasi di caricamento sulla bettolina di trasporto. I nodi e gli elementi tubolari prefabbricati vengono saldati fra loro a terra, in modo da realizzare le pareti verticali del traliccio.

Nel caso di jacket a quattro gambe, due pareti opposte vengono realizzate al suolo contemporaneamente, in posizione contrapposta in modo che, una volta ruotate di 90°, si trovino parallele. La maggior parte degli elementi tubolari dei piani che collegano fra loro le pareti del traliccio viene saldata a una delle due pareti quando è ancora al suolo. Completato l'assemblaggio delle due pareti contrapposte, si provvede a ruotarle di 90° con una serie di gru cingolate e si procede al loro collegamento mediante la saldatura degli elementi costituenti i piani, che erano già stati in precedenza connessi a una delle pareti stesse. I rimanenti elementi diagonali di collegamento fra le due pareti vengono installati e saldati direttamente in quota. Gli anodi, i riser, i cassoni, le tubazioni per la cementazione e lo zavorramento dei

fig. 10. Caricamento del jacket sulla bettolina di trasporto (Eni-Saipem).

compartimenti stagni durante l'installazione e tutti gli altri elementi sostenuti dal jacket vengono saldati quanto più possibile alle pareti del traliccio quando queste sono ancora al suolo.

Nel caso di jacket a otto gambe, viene realizzato dapprima il blocco centrale e quindi sono costruite al suolo le pareti esterne, in posizione contrapposta rispetto al blocco centrale. Una volta ultimato l'assemblaggio a terra, si procede alla rotazione di 90° anche delle due pareti esterne, che vengono in seguito collegate al blocco centrale. Completato il traliccio, i cilindri di spinta, precedentemente assemblati, vengono sollevati e installati in quota. Affinché questa metodologia costruttiva possa essere portata a termine con successo, è necessario che siano rispettati criteri di controllo e di tolleranza dimensionale estremamente rigidi per gli elementi prefabbricati. Quando il jacket è completato si procede alla fase di caricamento sulla bettolina (**fig. 10**). L'operazione di caricamento, come per il topside, avviene facendo scorrere la struttura sulle vie di corsa, mentre la bettolina ormeggiata in posizione perpendicolare alla banchina viene via via zavorrata secondo una sequenza attentamente studiata.

Costruzione della struttura di supporto: strutture a gravità

Nel caso delle strutture a gravità, soprattutto se in cemento armato, il modo di procedere è totalmente diverso. Le strutture vengono realizzate nella loro configurazione finale verticale, in grandi bacini di carenaggio. La costruzione si sviluppa partendo dalla base e procedendo verso l'alto mediante l'installazione progressiva dei ferri d'armatura, dei casseri rampanti e quindi mediante i successivi getti di calcestruzzo. Una volta ultimata la costruzione, il bacino di carenaggio viene allagato in modo da consentire alla struttura di galleggiare. La struttura viene quindi fatta uscire dal bacino con l'ausilio di rimorchiatori e quindi trasportata in galleggiamento in una zona protetta, nelle adiacenze del cantiere di costruzione, ove vengono installati i moduli di topside tramite sollevamento con una nave gru.

Trasporto e installazione

La prefabbricazione a terra introduce tutta una serie di problematiche legate alla necessità di trasportare strutture di grandi dimensioni e masse dai cantieri sulla costa sino al sito di installazione e quindi di installarle in mare aperto.

Trasporto e installazione della struttura di supporto: jacket

Il mezzo navale comunemente usato per trasportare i jacket dal cantiere di costruzione fino al sito di installazione offshore è costituito da una chiatta in acciaio, o bettolina, il più delle volte appositamente progettata e costruita. Normalmente i jacket, a causa delle notevoli dimensioni, vengono realizzati e quindi trasportati in posizione orizzontale sulla bettolina; solo nei rari casi in cui le strutture siano progettate per fondali di poche decine di metri è possibile effettuare la costruzione e il trasporto in assetto verticale.

Una volta posizionato nella configurazione di trasporto, al termine delle operazioni di caricamento, il jacket viene rigidamente connesso alle strutture della bettolina che viene quindi trainata da uno o più rimorchiatori fino al sito di installazione offshore, dove è portata contemporaneamente la nave gru necessaria alle operazioni di installazione. Appena le previsioni meteorologiche sono favorevoli, l'operazione di installazione inizia con la rimozione degli elementi di collegamento fra jacket e bettolina. Solitamente la struttura deve essere varata, mediante un'operazione detta di 'lancio', perché solo nei rari casi in cui il peso del jacket è compatibile con la massima capacità di sollevamento del mezzo di installazione, il jacket può essere direttamente sollevato dalla bettolina.

L'operazione di varo è molto delicata: dapprima la bettolina viene zavorrata per inclinarla di qualche grado verso poppa; il jacket viene quindi spinto da opportuni martinetti idraulici in modo da vincere l'attrito fra le vie di corsa e le travi guida sulla bettolina; a questo punto la struttura comincia a scorrere liberamente per gravità, grazie all'inclinazione del mezzo navale. Il jacket quindi prosegue la sua corsa lasciando definitivamente il mezzo navale. In alcuni casi i cilindri di spinta del jacket vengono progettati e posizionati in modo tale che il jacket, dopo essere entrato in acqua, possa ruotare autonomamente fino a posizionarsi in assetto verticale. Solitamente però, dopo il varo, il jacket galleggia orizzontale nell'acqua. È necessario quindi procedere con l'operazione di verticalizzazione, che avviene mediante l'allagamento differenziale dei cilindri di

spinta e degli altri compartimenti stagni realizzati nelle gambe della struttura. L'operazione di varo e di successiva verticalizzazione viene progettata in ogni dettaglio, in modo da garantire che in qualunque momento la struttura sia stabile, nel rispetto delle distanze minime dal fondo.

Al termine dell'operazione di varo e raddrizzamento, il jacket si presenta galleggiante in posizione verticale, con la base che dista una decina di metri dal fondo. Segue quindi la manovra di posizionamento finale: la gru aggancia tramite apposite 'braghe' il jacket, l'allagamento dei compartimenti stagni viene completato e la gru fa scendere lentamente il gancio, lasciando affondare il jacket fino ad appoggiarlo sul fondo in posizione finale. Per garantirne la correttezza, il posizionamento del jacket viene costantemente monitorato durante la fase finale di installazione, tramite un sistema acustico che identifica con continuità la posizione della struttura, rispetto a un sistema di riferimento precedentemente installato sul fondo del mare.

A posizionamento finale completato, il jacket è sostenuto dalla sua fondazione temporanea. La gru viene scollegata e la nave gru si appresta a installare i pali di fondazione. Anche i pali vengono prefabbricati a terra e trasportati offshore in posizione orizzontale su una bettolina; la bettolina viene portata sottobordo alla nave gru e ogni palo viene verticalizzato e installato con la gru entro le apposite guide sul jacket. Ogni palo è quindi battuto con un battipalo fino a raggiungere la profondità di infissione prevista dal progetto. Al termine della battitura dei pali è necessario procedere alla loro cementazione: la malta di cemento viene pompata dalla nave gru nell'intercapedine fra palo e guida, tramite opportune tubazioni già predisposte lungo la struttura del jacket, e il collegamento strutturale fra pali di fondazione e struttura può dirsi realizzato quando il cemento ha completato la sua presa.

Tutte le fasi di installazione richiedono l'osservazione subacquea delle varie manovre che avvengono sotto la superficie del mare. A tal fine si utilizzano appositi robot sottomarini (ROV, Remote Operated Vehicle), manovrati dal ponte della nave con sistemi di controllo a distanza. I ROV vengono messi in acqua all'inizio dell'operazione e permettono di osservare con telecamere subacquee le fasi di touchdown del jacket, l'installazione e la battitura dei pali. In alcuni casi i ROV, dotati di opportuni manipolatori, possono anche essere utilizzati per manovrare direttamente le valvole per la cementazione.

La sequenza di installazione si conclude con la rimozione delle strutture temporanee utilizzate solo per la fase di montaggio offshore, quali per esempio: i cilindri di spinta, le piattaforme temporanee di sostegno delle braghe di sollevamento e le centraline idrauliche impiegate per la manovra delle valvole sottomarine, necessarie alle operazioni di allagamento e di cementazione. Fino a qualche anno fa queste operazioni di rimozione richiedevano l'intervento di squadre di sommozzatori costrette, a causa della profondità, a lavorare in condizioni di saturazione, con la conseguente necessità di rimanere successivamente per giorni in una camera iperbarica, allestita a bordo del mezzo di istallazione. Lo sviluppo della tecnologia, combinata alla necessità di lavorare in acque sempre più profonde, ha permesso la realizzazione di particolari ROV che, oltre a consentire l'osservazione delle operazioni, possono anche lavorare sott'acqua, grazie all'utilizzo di braccia meccaniche e manipolatori. Oggigiorno quindi l'utilizzo di sommozzatori è limitato a interventi in acque poco profonde, mentre le attività da svolgere in profondità vengono in massima parte svolte dai robot sottomarini.

Trasporto e installazione della struttura di supporto: strutture a gravità

A causa delle enormi dimensioni e delle masse elevatissime, le strutture di supporto a gravità non possono essere trasportate con mezzi navali, ma devono essere trasportate in galleggiamento. Uscita dal bacino, la struttura viene collegata a un sufficiente numero di rimorchiatori che la trasportano, galleggiante in posizione verticale, fino a una zona riparata, non lontana dal cantiere di costruzione. Lontano dai rischi di avverse condizioni del mare, vengono quindi installati i moduli di topside, sollevandoli con una nave gru dalle loro bettoline di trasporto e posizionandoli sulla sommità della struttura di sostegno. Ultimata l'installazione dei moduli si procede al loro collegamento e alle prove di funzionamento dell'impianto. La piattaforma completa viene quindi rimorchiata in galleggiamento fino al sito di installazione offshore.

Giunta a destinazione, la struttura viene lentamente affondata mediante il successivo allagamento controllato dei compartimenti stagni realizzati nella base. I rimorchiatori disposti a raggiera ne mantengono il controllo fino a che non avviene il touchdown. Il monitoraggio della posizione e dell'orientamento avvengono come descritto nel caso dei jacket.

Una volta che la struttura si è adagiata sul fondo, tutti i compartimenti stagni vengono allagati per aumentarne la stabilità. Per incrementare ulteriormente il peso, alcuni compartimenti, appositamente predisposti alla base della struttura, sono poi riempiti con materiale inerte.

Trasporto e installazione del topside

Il deck e i moduli contenenti gli impianti del topside vengono trasportati dal cantiere di costruzione al sito di installazione offshore con apposite bettoline, analogamente a quanto visto per il jacket. Le notevoli masse da trasportare richiedono la realizzazione di strutture a graticcio per ripartire i carichi sul ponte del mezzo di trasporto in corrispondenza ai punti di appoggio. Ultimate

fig. 11. Installazione del deck: sollevamento con nave gru (Eni-Saipem).

le operazione di caricamento, vengono installatati elementi che consentono alle strutture di restare solidali alla bettolina durante il trasporto. La bettolina viene quindi rimorchiata al sito offshore, dove si trova il mezzo navale che procederà all'installazione. Se le previsioni meteorologiche sono favorevoli per le successive ore, la bettolina viene ormeggiata alla nave gru.

Nel corso degli ultimi decenni si è assistito a una significativa evoluzione nella realizzazione di navi da installazione. Sono infatti apparsi sul mercato nuovi mezzi dotati di gru di grandi capacità e di scafi con elevata stabilità, che possono operare anche in condizioni di mare non perfettamente calmo. I più potenti mezzi navali possiedono una coppia di gru che lavorano *in tandem* e hanno scafi semisommergibili che aumentano considerevolmente il pescaggio durante le operazioni, riuscendo così a rimanere estremamente stabili e relativamente poco sensibili al moto ondoso.

Le braghe di sollevamento, preinstallate in cantiere, vengono collegate al gancio della gru (o ai ganci, nel caso di sollevamento con due gru *in tandem*) e gli elementi di collegamento vengono rimossi. Quando la struttura è completamente libera, la bettolina viene disormeggiata e rimorchiata lontano dalla zona delle operazioni. La nave gru, con il carico sospeso al gancio, si avvicina quindi alla sottostruttura (jacket o a gravità) sulla quale il deck o il modulo deve essere installato (**fig. 11**). Quando il mezzo navale è in posizione, cominciano le operazioni di abbassamento del deck sulla sottostruttura; per agevolare il corretto posizionamento vengono progettati opportuni inviti conici, o guide, che consentono di completare le operazioni di installazione delle strutture entro le tolleranze dimensionali richieste.

Il mezzo di installazione opera generalmente fissato al suo sistema di ormeggio, costituito da ancore e cavi di acciaio. Le navi moderne e di più elevata potenza possiedono anche un sistema di posizionamento dinamico, che consente al mezzo di mantenere autonomamente una posizione prefissata rispetto al sistema di controllo satellitare, mediante l'attivazione e l'orientamento di propulsori a elica. Le operazioni di installazione possono quindi avvenire più rapidamente, in quanto il mezzo può operare senza essere ormeggiato.

Ultimata l'installazione del deck ed eventualmente degli ulteriori moduli costituenti il topside, è necessario procedere al collegamento fra la sottostruttura e il deck e fra il deck e gli altri moduli. Fra deck e sottostruttura è necessario procedere alla saldatura delle gambe e realizzare i collegamenti fra tubazioni corrispondenti. Fra il deck e gli altri moduli i collegamenti sono più impegnativi, soprattutto quando l'impianto di processo è ripartito su più moduli. Oltre alle saldature necessarie a garantire la continuità strutturale, occorre infatti collegare tutte le tubazioni e installare tutti i cavi, sia elettrici sia di strumentazione, che passano fra un modulo e l'altro. Questa fase è la più critica in quanto estremamente costosa e onerosa in termini di tempo. Obiettivo primario di una buona progettazione è quindi quello di ridurre il più possibile questi interventi successivi all'installazione, operando una ottimale suddivisione dei sistemi di impianto fra i diversi moduli. La possibilità di disporre di navi gru di portata sempre maggiore ha inoltre consentito negli anni di progettare e costruire topside sempre più integrati. Una volta completati tutti i necessari lavori di connessione tra i moduli, l'impianto di topside è completo e pronto per le successive attività di commissioning e quindi di messa in marcia.

Una modalità di installazione alternativa al sollevamento e che consente di superare le limitazioni generate dalla massima capacità delle navi gru, è rappresentata dal *float over*. Questa procedura prevede che il deck venga trasportato su una bettolina di larghezza inferiore rispetto all'interasse fra le gambe della struttura, in modo tale che le gambe siano esterne alle due murate della nave. La procedura prevede che la bettolina sia rimorchiata e posizionata all'interno della struttura di

fig. 12. Installazione del deck: posizionamento sulla struttura di sostegno tramite float over (per cortesia di ARUP Energy).

sostegno, già installata, in modo che le gambe del deck vengono a trovarsi in corrispondenza delle gambe della struttura su cui andranno ad appoggiarsi (**fig. 12**). A questo punto la struttura del topside viene abbassata fino ad appoggiarsi sul quella di sostegno. L'abbassamento della struttura avviene mediante l'utilizzo di martinetti a sabbia, in combinazione con lo zavorramento della bettolina. Ultimata l'operazione di mating, la bettolina continua a venire zavorrata fino a essere completamente libera dalla struttura sovrastante e poter quindi essere rimorchiata lontano dalla piattaforma. Questa operazione, all'apparenza semplice, è in realtà molto delicata e notevolmente influenzata dalle condizioni meteorologiche che devono essere assolutamente favorevoli. È comunque possibile realizzare topside integrati di notevolissime dimensioni.

5.2.3 Sviluppo di campi marginali

Caratteristiche

Essendo ormai in produzione da qualche decennio, buona parte dei grandi bacini di sviluppo offshore sono entrati in fase di maturità e, nel contempo, le nuove scoperte di giacimenti significativi in acque poco profonde sono diventate oramai molto rare. Rispetto a questo scenario si sono sviluppate soluzioni tecnologiche (trattate brevemente in questo paragrafo) tese a sfruttare, in bassi fondali, piccole riserve di idrocarburi, geograficamente disperse e il cui sfruttamento non sarebbe economicamente vantaggioso o presenterebbe troppi rischi se non venissero adottati alcuni particolari accorgimenti che si sono resi possibili solo in anni recenti. Data la peculiarità di essere al limite della convenienza di sfruttamento, questa tipologia di giacimenti viene definita marginale, dipendendo dal livello dei prezzi di olio e gas, dai costi di sviluppo legati alle caratteristiche del campo da sfruttare nonché dal livello di rischio economico che l'operatore è in grado di assumersi. Generalmente la marginalità è legata a due fattori fondamentali: la scarsa quantità di riserve di idrocarburi nel giacimento in questione e la sua distanza da altre installazioni esistenti. La possibilità di sviluppo dipende dalla capacità di contenere il più possibile i costi e dalla necessità di ridurre al minimo i tempi necessari per passare dalla fase di progettazione a quella operativa.

Il fattore tempo è cruciale per lo sviluppo di un campo marginale: ogni anno di ritardo nell'inizio della produzione riduce il valore economico del giacimento; pertanto lo sviluppo di un campo marginale, una volta deciso, deve essere effettuato il più rapidamente possibile, così come il periodo di produzione deve pure essere il più breve possibile, per consentire un rapido rientro dall'esposizione finanziaria iniziale. Un altro fattore che caratterizza un campo marginale è la grande incertezza sulla conoscenza delle caratteristiche del giacimento, dovuta alla impossibilità economica di effettuare costose campagne di acquisizione dati.

Le soluzioni tecnologiche adottate per lo sviluppo di un campo marginale devono quindi consentire: la minimizzazione dei costi e dei tempi di sviluppo, attraverso l'individuazione di soluzioni semplici, il più possibile standard e che limitino al massimo le necessità di trattamento degli idrocarburi offshore; la possibilità di riutilizzare gli impianti di produzione su un altro campo, una volta esaurito il giacimento, in quanto i costi di investimento spesso non possono venir ripagati dal loro utilizzo su una sola installazione.

Tipologie di sviluppo

Vi sono tre tipologie di sviluppo dei campi marginali: piccole piattaforme fisse, leggere e non presidiate, con un minimo di impianti di topside; sistemi di produzione sottomarini collegati a impianti di trattamento galleggianti; sistemi di produzione sottomarini collegati a piattaforme esistenti.

Piattaforme fisse

Nel caso di piccole piattaforme fisse, sicuramente vantaggiose per fondali molto modesti (massimo 50 m), il topside deve essere il più leggero possibile, per cui gli impianti di trattamento e ausiliari devono essere ridotti al minimo.

Grazie alla semplificazione degli impianti, il controllo delle operazioni può avvenire a distanza (eventualmente da un'altra installazione) oppure da terra, in modo da evitare la necessità di presenza umana sulla piattaforma e quindi di alloggi per il personale. Alcuni accorgimenti tecnologici che consentono di ridurre il numero di impianti da installare, sono: l'utilizzo di tecnologie di pompaggio di fluidi in regime multifase, che permettono il trasporto in condotta di emulsioni di olio e acqua evitando la necessità di separazione in piattaforma; la riduzione al minimo dei consumi elettrici e quindi la possibilità di utilizzare fonti alternative, quali le celle fotovoltaiche o i generatori eolici; la semplificazione dei sistemi antincendio, consentita dal fatto che non vi è presenza umana in piattaforma. La semplificazione degli impianti consente quella delle strutture e quindi un'ulteriore riduzione della massa totale del topside che, a sua volta, comporta una semplificazione delle fasi di costruzione, trasporto e installazione e quindi un significativo risparmio di costi e tempi.

Anche le sottostrutture di supporto beneficiano della leggerezza del modulo di topside. Esse sono realizzate in acciaio, sia a traliccio a quattro gambe sia a tripode a tre sole gambe; per fondali particolarmente bassi, le sottostrutture possono essere costituite da una sola colonna in

fig. 13. Sviluppo di campi marginali: struttura di supporto semplificata (Eni-Saipem).

acciaio di largo diametro (3-5 m), sulla quale viene installato il topside di produzione e all'interno della quale vengono posizionati i conductor dei pozzi e le condotte di esportazione (**fig. 13**).

Per garantire il ritorno economico dell'investimento, le strutture devono poter essere riutilizzate su altri campi ed è quindi necessario che siano progettate considerando la possibilità di utilizzi futuri e in modo che siano facilmente rimovibili e reinstallabili con poche modifiche.

Impianti galleggianti

Per fondali più impegnativi diventa vantaggioso utilizzare impianti di trattamento galleggianti, collegati a sistemi di produzione sottomarina che rappresentano anche la soluzione maggiormente adottata per lo sviluppo di grandi giacimenti in alto fondale (v. oltre). Per ragioni di costo, gli impianti di produzione vengono generalmente alloggiati su petroliere riconvertite, che consentono anche lo stoccaggio del greggio prodotto. Il greggio viene periodicamente trasferito a petroliere che si ormeggiano nelle vicinanze dell'impianto galleggiante e quindi trasportato agli impianti di trattamento a terra.

Il sistema di produzione sottomarino è costituito da una struttura in acciaio (template) installata sul fondo e ancorata con pali di fondazione. La struttura viene utilizzata inizialmente come guida per la perforazione dei pozzi. A perforazione ultimata, viene installato su di essa il modulo di produzione, in cui sono alloggiate le teste pozzo sottomarine, un collettore per la raccolta dei fluidi prodotti e il sistema di controllo delle teste pozzo. Il modulo di produzione viene poi protetto da una struttura a traliccio che impedisce eventuali danni agli impianti che potrebbero essere causati dalle attività di pesca o dalla caduta di oggetti dalla superficie.

La petroliera riconvertita in impianto di produzione viene ancorata in prossimità della template sottomarina. Vengono quindi installati i riser, ovvero le tubazioni che consentono la risalita degli idrocarburi dalle teste pozzo fino all'impianto di superficie (v. oltre). Data la limitata profondità del fondale, i riser devono essere di materiale flessibile, in modo da poter lavorare con i modesti raggi di curvatura e con i movimenti dinamici del mezzo navale a cui sono collegati, senza subire danni strutturali.

Altre linee flessibili di piccolo diametro (*umbilical*) collegano il mezzo in superficie alle teste pozzo sul fondo; entro di esse corrono i cavi elettrici di controllo e i tubi di piccolo diametro che trasportano i fluidi necessari alle manovre delle valvole sulle teste pozzo ed eventuali sostanze chimiche, necessarie durante l'avviamento dei pozzi.

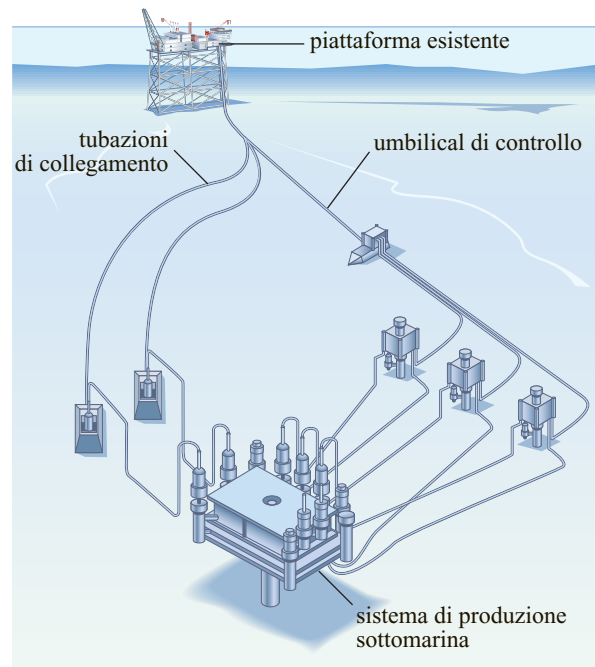



fig. 14. Sviluppo di campi marginali: sistema di produzione sottomarina collegato a una piattaforma esistente.

Piattaforme esistenti

Nel caso in cui il campo marginale sia non lontano da una piattaforma già in produzione, è possibile evitare l'impianto di trattamento galleggiante, collegando i sistemi di produzione sottomarina alla piattaforma esistente tramite una o più tubazioni (*pipeline*) per il trasporto dei fluidi di giacimento e un umbilical per il controllo dei sistemi sottomarini (**fig. 14**). In questo caso è probabile che si debba intervenire con modifiche sull'impianto esistente in piattaforma per aumentarne le capacità di trattamento. Poiché il fluido di giacimento viene trasportato senza alcun trattamento ed è notevolmente corrosivo, la pipeline non può essere realizzata in semplice acciaio al carbonio, ma in acciaio speciale resistente alla corrosione o in acciaio al carbonio placcato internamente con opportune leghe. Per evitare inoltre che la tubazione si blocchi a causa della formazione di cere o idrati sulla parete della linea quando il fluido di giacimento non trattato si raffredda al di sotto di determinate temperature, è necessario prevedere un isolamento termico esterno. Per tutte queste ragioni, il costo della pipeline diventa estremamente elevato e il campo marginale può essere economicamente sfruttato in questo modo solo se i pozzi sottomarini vengono installati a non più di qualche chilometro dalla piattaforma esistente.

5.2.4 Sviluppo in fondali di elevate profondità

Generalità

La drastica riduzione delle scoperte di nuovi giacimenti sulla piattaforma continentale, e quindi in acque poco o moderatamente profonde, ha indirizzato la ricerca petrolifera offshore verso fondali di elevate profondità. Le difficoltà da affrontare nel progettare e installare impianti di produzione in profondità che, a partire dai 300-400 m, possono arrivare a superare i 2.000 m, sono facilmente comprensibili: dal punto di vista strutturale, è impossibile ed economicamente insostenibile estendere alle elevate profondità le soluzioni tipologiche adottate per i bassi fondali; deve essere abbandonata la struttura di sostegno che resiste rigidamente alle sollecitazioni di onde e correnti; pur mantenendo l'impianto ancorato al fondo, si devono adottare strutture di minor rigidezza, che consentano grandi spostamenti con conseguente adattamento al moto ondoso.

Il fatto di avere un impianto di produzione in superficie non rigidamente collegato al fondo marino, comporta inoltre il problema di dover far risalire i fluidi di produzione, dai pozzi fino agli impianti in superficie, entro tubazioni sufficientemente flessibili per resistere alle sollecitazioni provocate dai grandi spostamenti e dalle azioni dirette di onde e correnti.

Grandi profondità comportano anche alte pressioni idrostatiche e basse temperature. Per ottenere un elevato isolamento termico sarebbe necessario installare sulle tubazioni materiali isolanti a basse densità e conducibilità termica. Materiali a bassa densità hanno però anche bassa resistenza alle elevate pressioni, per cui è stato necessario individuare nuove soluzioni tecnologiche per abbinare isolamento termico e resistenza alle elevate pressioni. Dal punto di vista operativo, è stato necessario realizzare mezzi di perforazione galleggianti, in grado di mantenere la posizione e di operare senza la necessità di ancorarsi. Per quanto riguarda la posa in opera degli impianti di produzione, è stato necessario costruire appositi mezzi navali per poter installare strutture, tubazioni ed effettuare interventi sottomarini a profondità elevate.

Di seguito verranno descritte alcune soluzioni tipologiche adatte a fondali profondi che, pur garantendo notevole elasticità, basse frequenze di oscillazioni proprie e quindi adattabilità alla dinamica del moto ondoso, limitano comunque gli spostamenti degli impianti di superficie entro valori che consentono l'installazione di teste pozzo in superficie e l'utilizzo di tecnologie di completamento e intervento sui pozzi di tipo tradizionale, analoghe cioè a quelle adottate per le piattaforme rigide. Si vedrà poi come, in altre applicazioni, la flessibilità del sistema e quindi gli spostamenti siano tali per cui ciò non è realizzabile e quindi gli impianti di trattamento in superficie debbano essere abbinati a sistemi di produzione con teste pozzo sottomarine e sistemi di completamento dei pozzi non convenzionali. Infine si accennerà brevemente alle differenti tipologie di riser, cioè alle tubazioni che consentono, a profondità elevate, il trasferimento dei fluidi di giacimento dal fondo del mare fino agli impianti di superficie.

Piattaforme in alti fondali con teste pozzo in superficie

Compliant tower

Le piattaforme convenzionali in fondali moderatamente profondi hanno rigidezze tali che il periodo naturale di oscillazione della struttura è inferiore al periodo delle onde più significative, in modo da evitare fenomeni di risonanza. Per applicare lo stesso principio alle elevate profondità (rigidezze altrettanto elevate), occorrerebbero strutture con dimensioni e masse tali da risultare del tutto irrealizzabili o comunque economicamente non sostenibili.

La *compliant tower* è nata per risolvere questa problematica; si tratta infatti di una piattaforma simile a una piattaforma convenzionale, con struttura di sostegno a traliccio metallico tipo jacket, ma molto snella e con rigidezza molto più bassa e quindi periodi naturali molto superiori a quelli delle piattaforme rigide convenzionali, addirittura a quelli delle onde più significative. In questo modo

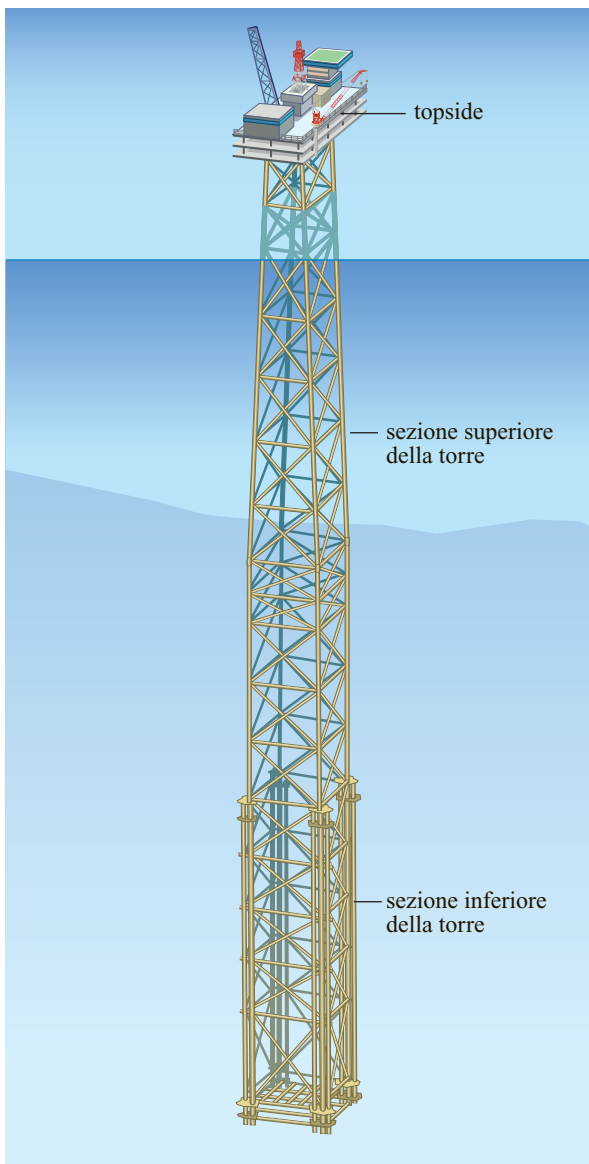



fig. 15. Compliant tower.

sono scongiurati pericolosi fenomeni di risonanza, grazie ai periodi superiori anziché inferiori a quelli delle onde, come invece avviene nel caso delle piattaforme rigide convenzionali.

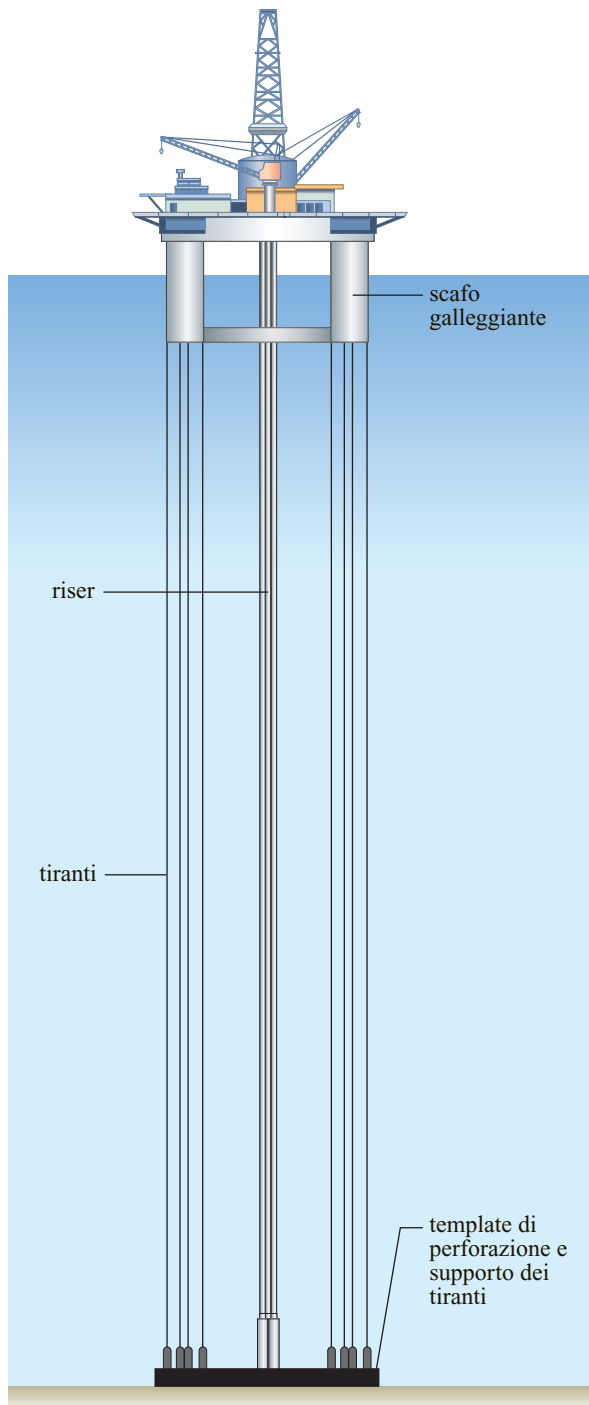
Le strutture e gli impianti di topside sono identici a quelli di una piattaforma convenzionale, comprese le tecnologie di perforazione e di accesso ai pozzi dalla superficie. Il supporto è costituito da una struttura a traliccio a sezione quadrata in acciaio, di tipologia simile a un jacket (v. sopra). La bassa rigidezza è ottenuta mantenendo la sezione del traliccio entro dimensioni ridotte in rapporto alla profondità d'acqua e soprattutto realizzando nella struttura uno snodo che viene a costituire una cerniera, le cui rotazioni sono controllate da elementi resistenti che agiscono come molle.

Lo snodo strutturale può, per esempio, essere costruito a una certa distanza dalla base della struttura. In tal caso il traliccio è realizzato in due parti: la sezione inferiore di base è costituita da una struttura rigida del tutto simile a un jacket convenzionale, le cui fondazioni, in modo altrettanto convenzionale, sono realizzate mediante l'utilizzo di pali mentre la parte superiore, molto più alta, presenta una sezione quadrata di dimensioni costanti per tutta l'altezza e si appoggia su quella inferiore (**fig. 15**). Le quattro gambe della struttura superiore terminano con dei perni che, durante l'installazione offshore, vengono infilati nelle gambe della struttura inferiore e il collegamento tra le due sezioni si realizza in opera mediante un getto di calcestruzzo che sigilla l'intercapedine fra i perni e le gambe. Lo snodo strutturale è realizzato nella zona bassa della struttura superiore (*torre*). Le rotazioni della parte superiore della struttura in corrispondenza della cerniera sono controllate da otto tubi in acciaio (due per angolo) che corrono per buona parte della sua altezza. Quando la torre oscilla in una direzione, i tubi del lato opposto entrano in trazione e agiscono come molle che tendono a riportare la torre nella sua posizione di equilibrio. Il notevole vantaggio di questa soluzione è rappresentato dal fatto che si utilizzano le stesse tecnologie e le stesse tipologie strutturali proprie delle piattaforme convenzionali. Le strutture vengono costruite e installate in modo analogo a quanto visto per le piattaforme rigide (v. sopra).

Per quanto riguarda il trasporto, entrambe le sezioni delle strutture vengono trasportate con opportune bettoline al sito di installazione. La struttura inferiore viene varata, verticalizzata e installata sul fondo con l'ausilio di una nave gru adatta a operare anche a grandi profondità. Vengono quindi battuti e cementati i pali di fondazione. Ultimata l'installazione della struttura inferiore, si procede al varo di quella superiore che viene a sua volta verticalizzata tramite l'allagamento sequenziale dei compartimenti stagni realizzati all'interno delle gambe e quindi posizionata sopra la precedente. Completata l'operazione di aggancio fra le due strutture, viene effettuato il getto di calcestruzzo di collegamento fra le due sezioni. Il periodo di qualche giorno necessario alla presa del calcestruzzo è molto critico: poiché la struttura superiore si trova in condizioni di stabilità parziale questa fase di installazione deve essere effettuata in condizioni di tempo buono e con previsioni favorevoli per tutta la durata dell'operazione. Completata l'installazione della torre si procede all'installazione del deck e degli eventuali altri moduli di topside, sollevandoli con una nave gru in modo identico a quanto visto per le piattaforme in acque poco profonde. Nella progettazione bisogna tenere conto dei problemi legati ai grandi spostamenti (in particolare, di sollecitazioni a fatica particolarmente elevate, fenomeni di usura causati dai continui movimenti relativi e dagli attriti fra i tubi). Sono state realizzate

piattaforme di questa tipologia su fondali dell'ordine dei 500-600 m. Per profondità più impegnative, vengono invece adottate le soluzioni di seguito riportate.

Piattaforma TLP

Nella piattaforma denominata Tension Leg Platform (TLP) gli impianti di trattamento degli idrocarburi sono alloggiati su un particolare scafo galleggiante, che presenta ottime caratteristiche di stabilità e che viene mantenuto in posizione da un sistema di tiranti verticali ancorati al fondo marino (**fig. 16**).

Lo scafo è in acciaio ed è costituito da quattro colonne verticali di grande diametro (circa 20 m), irrigidite da centine interne longitudinali e circonferenziali. Le colonne, disposte ai vertici di un quadrato che può raggiungere 80 m di lato, sono connesse alla sommità a una piattaforma strutturale, progettata per sostenere gli impianti di trattamento ed eventualmente anche di perforazione. Gli impianti e gli alloggi del personale vengono realizzati all'interno di moduli in acciaio da installare sopra lo scafo, in modo assolutamente analogo a quanto avviene per le piattaforme rigide (**fig. 17**). Di preferenza i pozzi sono perforati anticipatamente tramite un mezzo di perforazione per alti fondali e quindi completati dalla sommità della TLP.

In questo caso si ha a che fare con uno scafo semisommergibile che, una volta zavorrato in condizioni operative, raggiunge pescaggi molto elevati i quali consentono di mantenere una notevolissima stabilità nei confronti delle sollecitazioni del moto ondoso. Il fatto poi che siano solo le colonne a intersecare la superficie dell'acqua riduce notevolmente le sollecitazioni dovute alle onde sulla struttura. La protezione rispetto alla corrosione è garantita dalla presenza di anodi sacrificali in alluminio per le parti sommerse e dalla verniciatura delle zone esposte all'atmosfera, delle zone prossime alla linea di galleggiamento e dei compartimenti interni di zavorra. Lo scafo è vincolato al fondo tramite 12-16 tiranti tubolari in acciaio, dal diametro inferiore al metro, collegati alla struttura in prossimità della base delle colonne (3-4 tiranti per ogni colonna). I tiranti sono vincolati al fondo del mare tramite pali di fondazione che vengono infissi nel terreno a una profondità sufficiente per garantire la resistenza alle elevate trazioni scaricate dai tiranti. I massimi movimenti, grazie all'azione dei tiranti, sono contenuti entro limiti tali da consentire tecnologie di completamento dei pozzi e teste pozzo simili a quelle usate per le piattaforme convenzionali in bassi fondali.

Le difficoltà di progettazione di una TLP sono in massima parte legate alla corretta simulazione dei carichi di vento, onda e corrente sullo scafo, alla precisa valutazione della risposta dinamica del sistema e quindi dei moti indotti, delle tensioni nei tiranti e delle minime distanze del ponte dalla cresta dell'onda. Per poter affinare la progettazione e ottimizzare il dimensionamento è comunque necessario far ricorso a prove in vasca su modello. In particolare è necessario ottimizzare la pretensione nei tiranti, ottenuta mediante un'opportuna scelta della spinta idrostatica sullo scafo: la pretensione deve essere sufficientemente elevata da garantire che i tiranti rimangano sempre in tensione in qualunque condizione operativa, ma nello stesso tempo non deve essere eccessiva per evitare un sovradimensionamento dello

fig. 16. Piattaforma TLP.

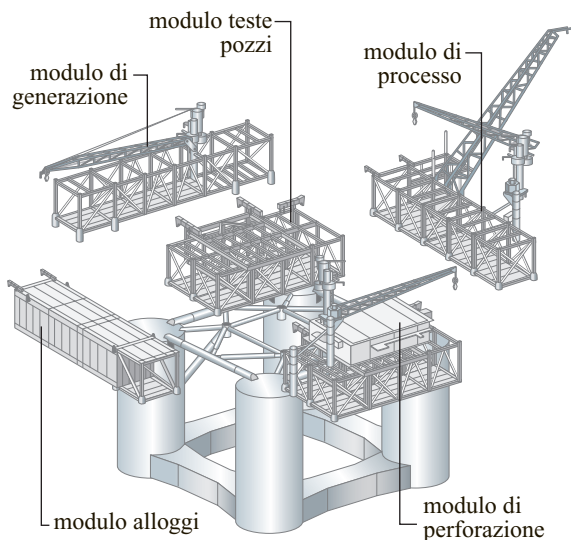



fig. 17. Piattaforma TLP: scafo e topside.

scafo. Una volta ottimizzate le pretensioni nei tiranti e l'altezza dello scafo, ne conseguono la scelta dei diametri delle colonne e le dimensioni dei pontoni di collegamento alla base. Va ricordato che i tiranti e tutti gli elementi soggetti a sollecitazioni cicliche devono anche essere oggetto di scrupolose verifiche a fatica. Nella progettazione devono essere inoltre ottimizzate le dimensioni in pianta dello scafo, anche in base alle scelte planimetriche e di sicurezza necessarie per alloggiare gli impianti di superficie.

Lo scafo della TLP e i moduli con gli impianti vengono realizzati in cantieri a terra attrezzati per la costruzione di piattaforme rigide convenzionali. Si procede quindi al trasporto: allo scopo deve essere utilizzata una particolare nave che, tramite un opportuno sistema di zavorramento, possa immergere il ponte in modo da consentire allo scafo della TLP di galleggiare liberamente sui pontoni di base, quando deve essere varato. Lo scafo deve essere quindi trasportato presso il sito in cui deve avvenire l'installazione e l'integrazione dei moduli del topside. Il trasporto può avvenire con la nave su cui lo scafo è stato caricato, oppure, subito dopo il caricamento, lo scafo può essere lasciato galleggiare liberamente per poi essere rimorchiato. Il trasferimento con nave è più costoso, ma consente una velocità molto superiore.

La costruzione, il trasporto e l'installazione dei moduli del topside sono attuati in modo analogo a quelli adottati per le piattaforme rigide, in particolare per quelle a gravità. L'installazione dei moduli con gli impianti può anche avvenire con lo scafo ancorato temporaneamente presso un cantiere, in una zona di mare protetta. I tiranti vengono prefabbricati a terra in tratti di lunghezza inferiore al centinaio di metri, quindi trasportati offshore dove sono assemblati mediante l'utilizzo di sistemi meccanici di accoppiamento, mano a mano che vengono calati in mare in posizione verticale. I pali di fondazione vengono prefabbricati a terra e trasportati offshore similmente a quanto avviene per i pali di fondazione di un jacket.

L'installazione offshore richiede la presenza di una nave gru. La prima fase di lavoro prevede l'installazione e la battitura dei pali mediante un battipalo sottomarino adeguato alle elevate profondità. Ultimata l'installazione dei pali ha inizio la fase di assemblaggio dei tiranti, che viene effettuato in parallelo sulle due murate delle nave gru. La TLP viene nel frattempo rimorchiata al sito di installazione. I tiranti, completamente assemblati, sono lasciati appesi alle murate della nave gru, in attesa dell'arrivo della TLP. La TLP viene quindi ormeggiata alla nave gru e i tiranti trasferiti uno alla volta e agganciati nelle proprie sedi alla base delle colonne dello scafo. I tiranti vengono quindi calati dalla TLP fino a potersi ingaggiare negli appositi alloggiamenti sulla sommità dei pali o sulla template di fondazione. L'operazione di aggancio dei tiranti ai pali avviene con l'ausilio di veicoli da lavoro sottomarini controllati dalla superficie (ROV). Una volta completato l'aggancio dei tiranti, lo scafo della TLP viene alleggerito dall'acqua di zavorra, in modo da mettere in tensione i tiranti in conformità

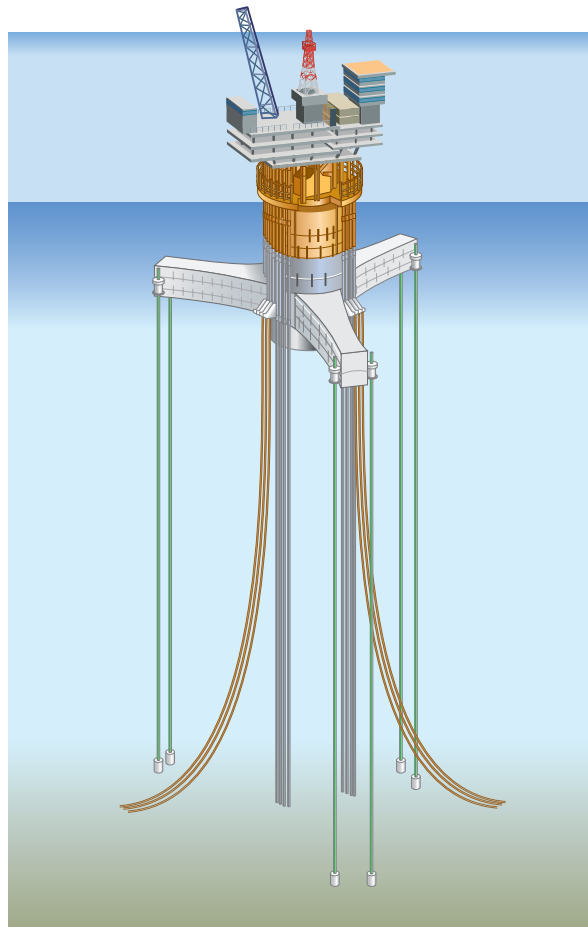



fig. 18. Mini TLP.

alle condizioni di progetto e l'installazione della TLP può considerarsi ultimata.

Questa tipologia di piattaforma rappresenta una valida soluzione e ha già trovato applicazione pratica in campi offshore, su fondali che variano dai 500 m fino a circa 1.200 m. Non consente però lo stoccaggio del greggio prodotto, per cui sono da prevedersi linee di esportazione. Alternativamente la TLP può essere impiegata in abbinamento a una nave di stoccaggio (FSO, Floated Storage Offloading) e a una boa di caricamento a cui le petroliere si collegano per caricare il prodotto. Entrambe queste installazioni devono essere ormeggiate permanentemente nei pressi della TLP e devono essere collegate fra loro e con la TLP tramite tubazioni, in genere flessibili, per il trasferimento dei prodotti. Recentemente è stata realizzata una tipologia di TLP con uno scafo di concezione completamente diversa rispetto a quello precedentemente descritto e che rappresenta una valida alternativa soprattutto per impianti di topside di modeste dimensioni e pesi (**fig. 18**). Questa tipologia di piattaforma, denominata *mini TLP*, ha lo scafo costituito da un'unica colonna centrale che supporta il deck con gli impianti. Alla base della colonna si dipartono tre pontoni disposti a raggiera rispetto alla colonna centrale. I tiranti (sei in tutto) sono collegati all'estremità dei pontoni.

Piattaforma Spar

Un differente sistema di produzione galleggiante per alti fondali è costituito dalla piattaforma Spar (**fig. 19**). Lo scafo della Spar è costituito da una struttura a torre cilindrica di circa 25 m di diametro e alta 200-250 m, che galleggia in assetto verticale grazie a una opportuna disposizione dei compartimenti stagni; la struttura è di tipo navale convenzionale, in acciaio irrigidito da centine ad anello e paratie trasversali e radiali. Le paratie servono a suddividere lo scafo nei vari compartimenti stagni o allagabili, che ne consentono la galleggiabilità con l'assetto desiderato. La zona interna centrale della torre è cava per consentire la risalita dei riser di produzione che portano gli idrocarburi dai pozzi fino alle teste pozzo in superficie e quindi agli impianti di trattamento. Ogni riser viene mantenuto in tensione da un cilindro di spinta che viene anch'esso installato all'interno della zona cava della torre. La torre, una volta posizionata e zavorrata in condizioni operative, galleggia in assetto verticale, con un pescaggio pari a oltre il 90% della sua altezza.

I compartimenti stagni che forniscono la necessaria spinta idrostatica sono concentrati nella parte superiore dello scafo. All'estremità inferiore vengono realizzati altri compartimenti stagni, utilizzati per mantenere la torre galleggiante in posizione orizzontale durante le fasi di trasporto e di installazione e successivamente allagati per consentire allo scafo di assumere il suo assetto operativo

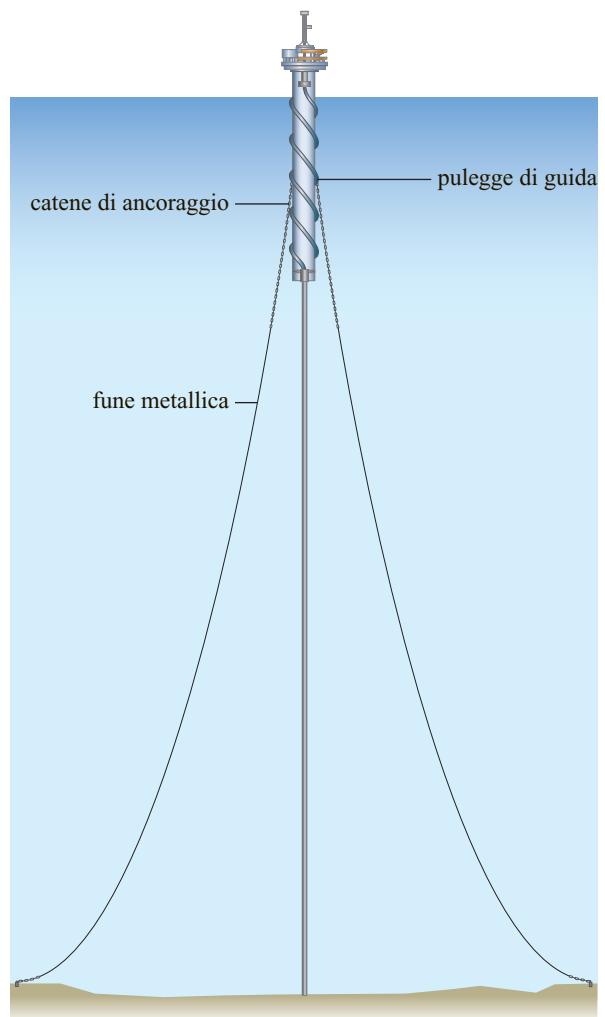



fig. 19. Piattaforma Spar.

verticale, compensando anche eventuali eccentricità del baricentro della struttura e dei suoi impianti di topside. La protezione dalla corrosione è garantita dalla presenza di anodi sacrificali in alluminio per le parti sommerse e dalla verniciatura delle zone esposte all'atmosfera, delle zone prossime alla linea di galleggiamento e dei compartimenti interni di zavorra. Per evitare che il distacco dei vortici generati dal passaggio della corrente lungo la superficie cilindrica della torre possa causare fenomeni di oscillazione dinamica indesiderati, attorno alla superficie esterna della torre vengono installate alette a spirale lungo tutta l'altezza, simili a quelle che si possono osservare sulle ciminiere.

Gli impianti di produzione e gli alloggi del personale sono contenuti in uno o più moduli di topside, installati sulla sommità della torre e realizzati entro strutture intelaiate in acciaio, in modo analogo a quanto si verifica per il topside di una piattaforma rigida. I pozzi sono perforati anticipatamente tramite un mezzo di perforazione per alti fondali e quindi completati dalla sommità della torre.

La Spar è ancorata tramite un sistema di ormeggio costituito da cavi disposti in modo radiale attorno alla torre e ancorati al fondo del mare con pali battuti, oppure utilizzando le *suction anchors*. La suction anchor consiste in un cilindro del diametro di circa 5 m, alto una decina di metri, aperto alla base e chiuso alla sommità, a cui viene collegata la catena terminale del cavo di ormeggio; il cilindro, una volta appoggiato al terreno, sprofonda creando al suo interno una pressione inferiore a quella esterna, il che si ottiene estraendo l'acqua mediante un sistema di pompe sottomarine dislocate sulla sommità del cilindro stesso. Le linee di ormeggio sono costituite da cavi in acciaio, terminanti con spezzoni di catene alle due estremità, e tesi in modo da aumentarne la rigidezza e quindi ridurre i movimenti della torre.

La progettazione dello scafo dipende dalle modalità di trasporto e di installazione e dalle condizioni operative. Opportune prove in vasca su modello vengono effettuate per confermare i risultati delle simulazioni teoriche. Importanti per definire la pretensione ottimale da realizzare nelle linee di ormeggio sono le modalità dell'ormeggio stesso e la valutazione della risposta dinamica del sistema. Le verifiche a fatica sono molto importanti per il dimensionamento delle strutture locali a cui sono collegati gli ormeggi. Il sistema di ormeggio è progettato per mantenere la torre in posizione anche nelle peggiori condizioni meteorologiche possibili.

La costruzione prevede la suddivisione della torre in un certo numero di tronchi. I conci prefabbricati vengono poi allineati e assemblati all'aperto. A causa della lunghezza totale della torre, la struttura è solitamente realizzata e trasportata in due sezioni di dimensioni e masse tali da poter essere prefabbricate all'interno di officine coperte. L'assemblaggio può avvenire in acqua, accostando le sezioni di torre che galleggiano orizzontalmente alla banchina di un cantiere non lontano dal sito finale di installazione, oppure all'asciutto, in un bacino di carenaggio. La costruzione dei moduli di topside procede in modo assolutamente analogo a quanto visto per le piattaforme rigide.

L'installazione offshore consta di due fasi separate, in entrambe è richiesta l'assistenza di una nave gru e di veicoli da lavoro sottomarini controllati a distanza (ROV). Nella prima fase viene effettuata l'installazione degli ormeggi: ogni palo di ormeggio viene calato sul fondo con il cavo di ormeggio già collegato, e viene battuto con un opportuno battipalo sottomarino adatto alle alte profondità (si procederebbe in modo analogo nel caso si utilizzassero *suction anchors* in alternativa ai pali). La seconda fase dell'installazione inizia con il trasporto della torre dal cantiere di assemblaggio fino al sito di installazione offshore: la torre viene rimorchiata in galleggiamento orizzontale con l'ausilio di rimorchiatori. Raggiunto il sito di installazione, viene effettuato l'allagamento progressivo dei compartimenti stagni che consentono alla torre di ruotare di 90°, fino ad assumere l'assetto verticale definitivo. L'estremità di ogni linea di ormeggio viene quindi recuperata dal fondo del mare fin sulla coperta della nave gru e quindi trasferita alla Spar. Una volta completato il recupero di tutte le linee, si procede al loro tensionamento fino ai valori di tensione previsti in fase di progetto.

Si procede quindi all'installazione del modulo (o dei moduli) con gli impianti di produzione, con metodologia del tutto analoga a quanto visto per le piattaforme rigide. L'ultima operazione consiste nel sollevamento dalla bettolina di trasporto e nell'installazione all'interno della parte centrale cava della torre dei cilindri di spinta cui successivamente verranno appesi i riser di produzione (v. oltre). Questa tipologia di piattaforma rappresenta una valida soluzione per alti fondali e ha già trovato applicazione pratica in un buon numero di casi, in profondità che raggiungono i 1.700 m.

Recentemente è stata progettata e realizzata una struttura denominata Truss Spar che rappresenta un'evoluzione della Spar (**fig. 20**). La Truss Spar si differenzia dalla Spar per la zona inferiore della torre, costituita da un traliccio di acciaio in sostituzione dello scafo cilindrico. Il compartimento stagno alla base della torre, necessario durante il trasporto in assetto orizzontale e per la verticalizzazione, è ottenuto mediante l'installazione di un parallelepipedo alla base del traliccio. In corrispondenza dei piani del traliccio vengono realizzati dei setti che consentono un miglior smorzamento dei moti

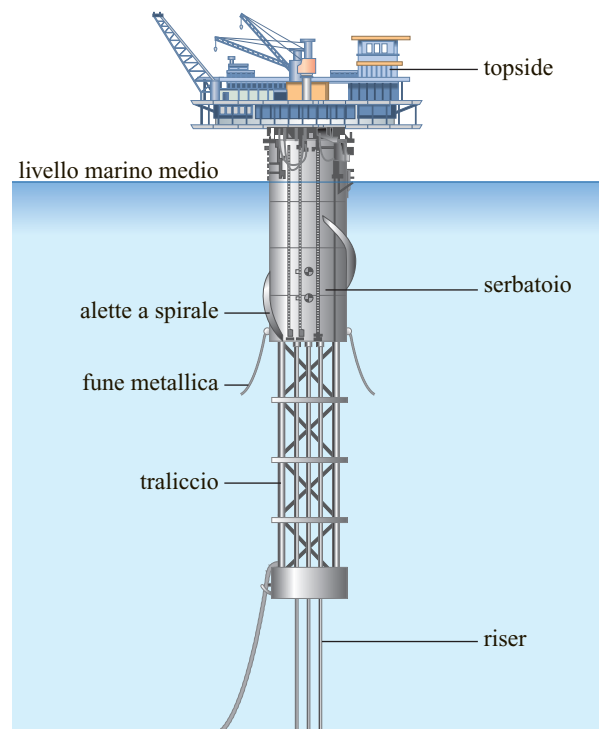



fig. 20. Piattaforma Truss Spar.

verticali. I vantaggi della Truss Spar rispetto alla soluzione classica sono i seguenti: *a*) risparmio di acciaio strutturale e quindi una riduzione dei costi di costruzione; *b*) altezza totale della torre ridotta; *c*) moti verticali ridotti grazie alla presenza dei piani che agiscono da smorzatori; *d*) azioni di corrente inferiori grazie alla presenza del traliccio che sostituisce una buona parte di sezione cilindrica; *e*) minori vibrazioni causate dal distacco dei vortici.

Unità di produzione galleggianti abbinate a sistemi di produzione sottomarini

In alternativa o anche in combinazione ai sistemi di produzione già visti, esiste un'altra classe di unità di produzione galleggianti che, contrariamente ai casi esaminati in precedenza, non consentono il completamento dei pozzi dalla superficie e l'installazione di teste pozzo di superficie e che vanno pertanto abbinate a sistemi di produzione e teste pozzo sottomarini. Queste unità sono costituite da mezzi navali sia semisommergibili sia a carena convenzionale, a bordo dei quali vengono installati gli impianti di produzione. In questo caso i pozzi, sia singoli sia raggruppati su una template installata sul fondo, vengono perforati precedentemente alla installazione dell'unità di produzione e quindi completati con teste pozzo sottomarine. La realizzazione dei sistemi di produzione sottomarina è analoga a quella per lo sviluppo sottomarino di campi marginali in basso fondale, a cui si rimanda per maggiori dettagli (v. sopra).

L'unità di produzione galleggiante viene ormeggiata in una posizione baricentrica rispetto ai pozzi sottomarini, ai quali viene poi collegata mediante tubazioni rigide o flessibili che portano i fluidi di giacimento dalle teste pozzo fino agli impianti di superficie (v. oltre). Altre tubazioni flessibili di piccolo diametro (umbilical) collegano i sistemi di produzione sottomarini alle unità in superficie; all'interno di queste sono presenti i cavi elettrici e scorrono i fluidi idraulici necessari al controllo delle teste pozzo dalla superficie ed eventuali sostanze chimiche necessarie durante l'avviamento dei pozzi.

Unità semisommergibili

Un'unità di produzione di tipo semisommergibile (**fig. 21**) ha struttura analoga a quella dei mezzi di perforazione delle piattaforme fisse (v. sopra). In condizioni operative, l'unità viene zavorrata fino a ottenere pescaggi rilevanti, quindi elevata stabilità e moti ridotti per azione delle onde. Lo svantaggio di questa tipologia di scafo è di non disporre di capacità di stoccaggio, per cui vanno previste tubazioni per l'esportazione dei prodotti di non facile realizzazione e di costi elevati. Alternativamente, l'unità di produzione può essere utilizzata in abbinamento a un mezzo di stoccaggio (FSO) e a una boa di caricamento, ormeggiate nei pressi dell'unità di produzione semisommergibile.

fig. 21. Impianti di produzione galleggianti: scafo semisommergibile (Eni-Saipem).

Scafo galleggiante

Il vantaggio di utilizzare uno scafo a carena convenzionale consiste nel disporre di abbondanti stive in cui realizzare i serbatoi di stoccaggio. In questo caso l'unità di produzione è anche quella di stoccaggio (FPSO, Floating Production Storage Offloading) ed è sufficiente il suo abbinamento a una boa di caricamento per garantire l'esportazione dei fluidi prodotti (**fig. 22**). Lo scafo in questo caso può provenire dalla riconversione di una petroliera, oppure può essere appositamente costruito. Gli scafi appositamente costruiti sono generalmente in acciaio, anche se ne esistono tipologie realizzate in cemento armato. In ogni caso gli impianti di trattamento, i sistemi ausiliari e di sicurezza e gli alloggi del personale vengono installati sul ponte di coperta.

fig. 22. Impianti di produzione galleggianti: scafo convenzionale tipo FPSO (Guinea Equatoriale, Ministero delle Miniere, dell'Industria e dell'Energia).

Un FPSO ha la forma di una nave convenzionale e quindi una direzione preferenziale in cui disporsi rispetto alla direzione di onde, corrente e vento. Il modo più efficiente di ormeggiarlo è quello di utilizzare una torretta rotante a cui collegare i cavi di ormeggio e attorno alla quale la nave può girare di 360°, riuscendo a disporsi sempre con la prua verso la direzione del vento e potendo in questo modo ridurre significativamente le azioni sugli ormeggi (**fig. 23**). Solo nei casi in cui l'unità di produzione debba essere installata in una zona ove la direzione di venti e onde di intensità rilevante provenga da unico quadrante direzionale, il mezzo può essere ormeggiato in posizione fissa, con cavi di ormeggio a prua e a poppa, e con la prua rivolta alla direzione di provenienza dei venti dominanti. Nel caso di torretta rotante, questa può essere installata esternamente alla prua del FPSO tramite una struttura aggettante oppure può essere collocata all'interno dello scafo. La soluzione esterna è più conveniente nel caso in cui la torretta debba essere installata su una petroliera riconvertita, mentre l'installazione interna è più vantaggiosa nel caso in cui lo scafo venga costruito appositamente: potendo infatti essere installata in una zona più vicina al centro di rotazione dei moti della nave, la torretta è soggetta a minori sollecitazioni. In ogni caso la torretta rappresenta un componente molto critico e costoso del sistema perché, oltre alle linee di ormeggio, anche i riser di produzione devono essere collegati allo stesso sistema rotante e il trasferimento dei fluidi al collettore sulla nave deve venir garantito senza rischi di perdite per trafilamento.

Il sistema d'ormeggio è un componente altrettanto importante di un impianto di produzione galleggiante; per esso esistono diverse alternative. Un ormeggio convenzionale con configurazione dei cavi a catenaria diventa poco rigido in alti fondali e quindi provoca elevati spostamenti del mezzo navale, oltre a richiedere cavi molto lunghi, avere elevata massa ed essere quindi molto costoso. Per aumentare la rigidezza, riducendo nel contempo la lunghezza dei cavi, si preferisce utilizzare un ormeggio a cavi più corti che, di conseguenza, devono essere significativamente tesi. Tradizionalmente una linea di ormeggio è costituita da un cavo in acciaio con spezzoni di catene alle due estremità di cui quella inferiore è collegata all'ancora. Nel caso si adottino cavi più corti, la lunghezza relativamente ridotta delle linee d'ormeggio e le elevate sollecitazioni cui sono soggette provocano significative azioni verticali sul sistema di ancoraggio al fondo del mare; in questo caso, le ancore tradizionali devono essere sostituite da pali battuti o da suction anchor, analogamente a quanto descritto in precedenza per l'ormeggio della Spar (v. sopra).

Per quanto riguarda i cavi di ormeggio, ne sono stati recentemente realizzati alcuni in fibre sintetiche, con la produzione di prototipi sempre più leggeri e resistenti. In particolare la fibra di poliestere si è dimostrata molto indicata come alternativa al cavo in acciaio per l'applicazione su fondali profondi; tali cavi presentano però lo svantaggio di una minor resistenza all'abrasione e a eventuali incisioni superficiali. Anche in questo caso, le parti terminali devono essere costituite da catene.

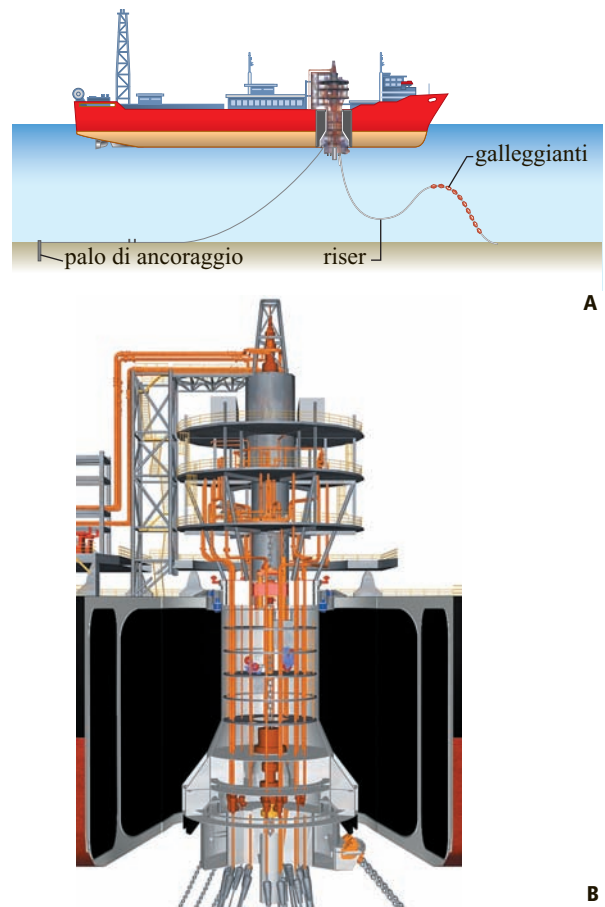



fig. 23. FPSO: sistema di ormeggio a torretta e riser (A) e il particolare della torretta (B).

La progettazione dello scafo presenta le problematiche tipiche della progettazione navale, mentre quella degli impianti di trattamento segue gli stessi criteri adottati per le piattaforme rigide, anzi presenta generalmente una minore complessità in quanto le aree di coperta disponibili per l'installazione degli impianti sono più estese e quindi esistono minori vincoli impiantistici. Anche in questo caso, per ragioni di sicurezza, la disposizione planimetrica degli impianti viene definita cercando di isolare la torcia e le aree di processo pericolose nella zona più distante possibile dagli alloggi del personale, generalmente inframmezzando gli impianti ausiliari. Nel caso di impianti su FPSO, grazie alla lunghezza della nave, questa disposizione risulta più agevole: gli alloggi vengono localizzati a una estremità (prua o poppa), mentre la zona processo e la torcia sono collocate all'estremità opposta. Se lo scafo è di nuova

costruzione gli alloggi vengono installati a prua (posizione più sicura, sopravvento), mentre se la nave è riconvertita si mantengono gli alloggi nella loro posizione originaria a poppa. A causa dei moti di rollio e beccheggio, particolare attenzione va posta nella progettazione delle apparecchiature di processo, così come nelle verifiche a fatica; qualora lo scafo sia riconvertito, nella verifica a fatica occorre tener conto anche del precedente utilizzo.

Per quanto riguarda la costruzione, la realizzazione di un FPSO non presenta particolari problemi. Lo scafo, sia nel caso di una riconversione sia in quello di nuova costruzione, viene realizzato in un cantiere navale tradizionale. Gli impianti di trattamento sono invece realizzati in moduli tipici dell'industria impiantistica offshore e quindi in un cantiere differente. Una volta ultimato, lo scafo viene trasportato e ormeggiato alla banchina del cantiere in cui sono stati realizzati i moduli con gli impianti. Qui avviene l'installazione e l'integrazione dei moduli sulla coperta. Una volta completata l'integrazione e verificato il completo funzionamento degli impianti, la nave può lasciare il cantiere ed essere rimorchiata al sito di installazione offshore. Il sistema di ormeggio viene installato e adagiato sul fondo, prima dell'arrivo della nave. Non appena l'unità di produzione giunge al sito di installazione, gli ormeggi vengono recuperati e a uno a uno collegati alla nave, analogamente a quanto visto per la Spar (v. sopra).

Si procede quindi all'installazione dei riser di produzione e dei tubi con i dispositivi di controllo delle teste pozzo, che vengono varati da un opportuno mezzo di installazione (v. oltre) e collegati alla nave e al sistema di produzione sottomarina.

Il problema dell'esportazione del greggio prodotto e immagazzinato nelle stive del FPSO viene risolto realizzando una boa di caricamento adiacente alla nave di produzione. La boa viene collegata al FPSO mediante tubazioni flessibili o rigide in acciaio; alla boa sono inoltre collegate una linea di ormeggio e una manichetta flessibile, alle cui estremità si collegano le petroliere che vengono a prelevare il greggio.

Le tubazioni flessibili che trasferiscono il greggio dal FPSO alla boa sono molto complesse e costose in quanto, per resistere alle elevate pressioni e sollecitazioni, sono realizzate mediante la sovrapposizione di numerosi strati di particolari materie plastiche, alternati ad armature metalliche a spirale. La soluzione con tubazioni rigide in acciaio è molto più economica, ma presenta notevoli problemi per le elevate sollecitazioni dinamiche e di fatica dovute al moto relativo fra FPSO e boa. Per ridurre questi effetti, le tubazioni rigide non possono essere installate secondo la naturale configurazione a catenaria, ma devono assumere una particolare configurazione a *w*, ottenuta mediante l'installazione di elementi galleggianti al tratto di mezzeria.

Riser

Negli sviluppi in acque profonde, la notevole distanza dal fondo del mare degli impianti di produzione e il fatto che gli impianti stessi siano alloggiati su strutture non rigide e quindi soggette a significativi spostamenti comportano notevoli problemi nella realizzazione delle tubazioni (riser) che convogliano i fluidi di giacimento dai pozzi alla superficie.

Come già accennato, gli spostamenti di TLP e Spar per effetto del moto ondoso e delle correnti riescono a essere limitati entro valori che consentono di poter installare le teste pozzo in superficie e di poter adottare riser verticali in acciaio: gli spostamenti contenuti possono infatti essere assorbiti dalla lunghezza della tubazione e dalla flessibilità dell'acciaio, senza dover ricorrere a materiali o a particolari configurazioni geometriche, necessarie nel caso di sistemi di produzione galleggiante.

Durante la produzione, questa tipologia di riser verticali funge da guida per la successione di elementi di tubazione che portano gli idrocarburi dal giacimento agli impianti di superficie, fungendo anche da contenitori, nel caso si verifichino perdite negli elementi stessi. Durante le attività di manutenzione dei pozzi ed eventualmente di stimolazione del giacimento, il riser funge anche da guida per le attrezzature che dalla superficie devono essere calate all'interno del pozzo.

Ogni riser collega un pozzo alla sua testa pozzo in superficie ed è costituito da una tubazione in acciaio di circa 25 cm di diametro, con spessori opportuni per resistere alla pressione e agli sforzi indotti dai carichi statici e dinamici a cui è soggetto. Il riser viene installato direttamente dalla piattaforma, utilizzando una torre di perforazione tradizionale e collegando fra loro sezioni di tubo prefabbricate. Il primo tubo viene calato in acqua, a questo si collega il secondo mediante uno speciale giunto filettato, la coppia di tubi viene fatta discendere, all'estremità superiore viene collegato il terzo tubo e così via, fino a costituire la tubazione completa. Una volta raggiunto il fondo del mare, la tubazione viene collegata alla testa del pozzo, perforato in precedenza, tramite uno speciale connettore; a causa delle elevate sollecitazioni di flessione e di fatica, la parte inferiore del riser, prossima al connettore, viene realizzata in materiali speciali, quali per esempio lega di titanio (ma si possono anche utilizzare appositi giunti flessibili).

Ogni riser deve essere mantenuto a una opportuna tensione, sia per sostenerne il peso sia per controllarne il comportamento dinamico; la tensione viene esercitata dalla superficie tramite appropriati dispositivi collegati allo scafo della piattaforma, oppure mediante cilindri di spinta in acciaio che circondano la sommità del riser. Il peso del riser in acqua può comunque essere ridotto installando, attorno ad alcuni tratti di tubo, elementi di spinta costituiti da speciali schiume poliuretaniche. Per

ridurre le sollecitazioni dovute ai moti della piattaforma, la sommità dei riser non viene vincolata in modo rigido alla struttura, ma mediante opportuni dispositivi che consentono i movimenti relativi. Le teste pozzo devono quindi essere collegate tramite tubazioni flessibili al collettore che convoglia i fluidi prodotti agli impianti di trattamento.

La soluzione con riser verticali in acciaio non è però applicabile nel caso di sistemi di produzione galleggiante, ossia di piattaforme semisommergibili o FPSO: in questi casi gli spostamenti dello scafo sotto l'azione di onde e correnti non possono essere assorbiti dalla flessibilità dei riser verticali in acciaio, le teste pozzo non possono essere installate in superficie e si deve pertanto ricorrere a sistemi di produzione sottomarini. I riser devono avere geometrie ed essere realizzati in materiali tali da garantire una flessibilità sufficiente ad assorbire senza danni gli elevati spostamenti alla sommità e, nel contempo, poter resistere alle elevate sollecitazioni a fatica. Le principali soluzioni sono: *a*) riser flessibili; *b*) riser rigidi in acciaio; *c*) riser verticali in acciaio raggruppati all'interno di una torre non sostenuta dallo scafo di produzione (*riser tower*); *d*) riser verticali in acciaio indipendenti non sostenuti dallo scafo di produzione.

In tutti i casi è necessario che l'isolamento termico mantenga la temperature dei fludi di giacimento al di sopra di certi valori minimi, per prevenire la formazioni di idrati o di cere e il loro deposito sulle pareti della tubazione.

Riser flessibili

I primi sistemi di produzione galleggiante furono realizzati per sfruttare, in profondità non elevate, campi marginali. In questo caso, data la lunghezza limitata delle tubazioni, era necessario utilizzare riser flessibili. Con il diffondersi delle applicazioni in acque profonde, la stessa soluzione è stata naturalmente estesa anche alle elevate profondità. Occorre realizzare una tubazione che, pur resistendo alle alte pressioni interne ed esterne, possa assumere modesti raggi di curvatura senza subire danni. A tale scopo, la parete del tubo è costituita da una serie di strati concentrici: un primo strato interno, a contatto con il fluido, è in lamierino di acciaio inossidabile di sottile spessore; esso è seguito da un'alternanza di strati realizzati con speciali polimeri e armature a spirale in acciaio (**fig. 24**). Data la complessità costruttiva il costo di produzione è estremamente elevato.

Grazie alla sua flessibilità, questo tipo di riser può essere installato con una configurazione a catenaria, con l'estremità superiore sospesa al mezzo di produzione e con quella inferiore adagiata sul fondo fino a essere collegata al sistema di produzione sottomarina. I problemi maggiori sono legati alla difficoltà di garantire la durata del prodotto per tutta la vita dell'installazione. Particolarmente critiche da questo punto di vista sono le sollecitazioni di fatica e i movimenti che generano abrasioni fra i differenti strati delle tubazioni.

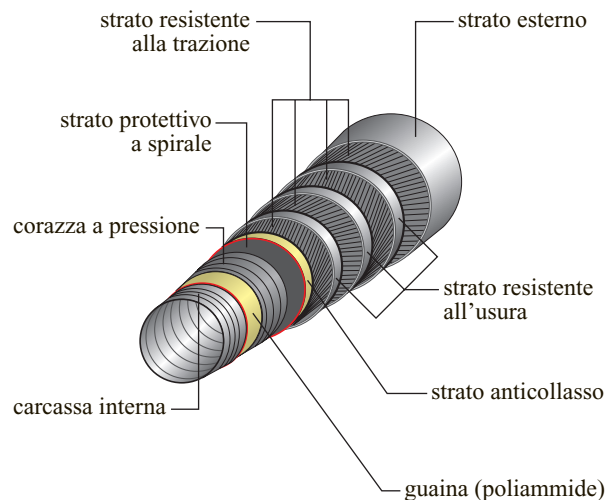



fig. 24. Riser flessibile: sezione con indicazione dei differenti strati.

Il tubo viene realizzato in speciali stabilimenti sulla costa. I riser di lunghezza limitata e piccolo diametro possono essere avvolti su apposite bobine che vengono successivamente trasferite sul mezzo di installazione. Per elevate profondità e quindi notevoli lunghezze, la tubazione flessibile viene direttamente caricata a bordo del mezzo, avvolgendola su tamburi ad asse verticale. Il mezzo di installazione con a bordo tutti i tubi flessibili può quindi navigare verso il sito offshore, dove i riser vengono varati in modo molto rapido, srotolando la bobina o il tamburo su cui sono avvolti.

Nonostante l'elevato costo di produzione, questa tipologia di riser ha dato buoni risultati pratici. Al vantaggio della rapidità di installazione e quindi del conseguente risparmio di tempi e costi si contrappone il fatto che il mezzo di installazione deve il più delle volte recarsi a caricare il prodotto direttamente presso il sito di produzione, che spesso si trova a distanze estremamente rilevanti dal luogo di installazione offshore. Sebbene la tubazione flessibile presenti minore conducibilità termica rispetto a una tubazione metallica non isolata, non è però particolarmente indicata per applicazioni in cui siano necessarie caratteristiche di elevato isolamento termico.

Riser rigidi

Per ridurre i costi delle tubazioni flessibili, nell'ultimo decennio si sono trovate soluzioni tecnologiche per realizzare riser rigidi in acciaio. La progettazione e l'installazione di un riser rigido sono molto più complesse di quelle di un riser flessibile, soprattutto se il sito di installazione si trova in un'area geografica che presenta condizioni ambientali particolarmente severe. Va tenuto conto in primo luogo della risposta dinamica della

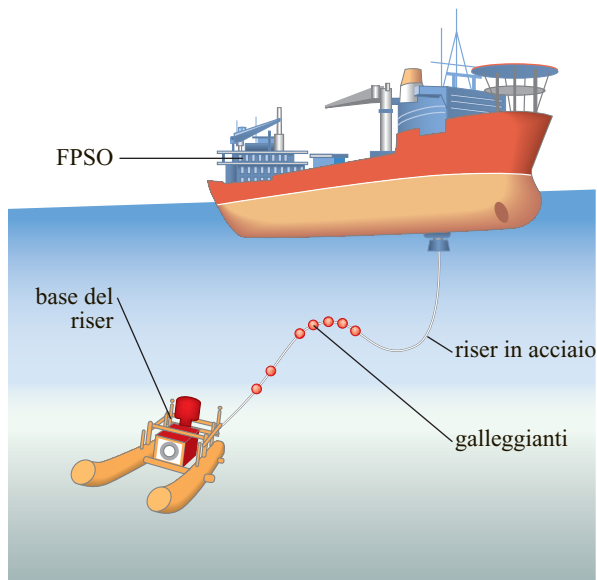



fig. 25. Riser in acciaio: configurazione 'a onda'.

tubazione, soggetta ai moti della nave a cui è collegata e alle azioni di onde e correnti. La configurazione meno costosa è quella a semplice catenaria, che può essere utilizzata per fondali di elevata profondità e in siti le cui condizioni ambientali siano abbastanza favorevoli. In questo caso il peso della tubazione viene completamente sostenuto dallo scafo a cui viene connessa mediante uno speciale giunto flessibile. All'estremità inferiore, il riser viene adagiato sul fondo per un tratto sufficiente a far sì che la tubazione resti a esso vincolata tramite la forza d'attrito tra tubo e terreno. Il punto di contatto fra la tubazione e il terreno si sposta liberamente, a seconda dei dinamici del sistema. L'estremità del riser sul fondo viene poi collegata alla template di produzione sottomarina, mediante un tratto di tubo, solitamente flessibile, flangiato alle due estremità. Qualora non sia possibile adottare una geometria a semplice catenaria, a causa di condizioni meteorologiche particolarmente severe o di un fondale non sufficientemente profondo, è necessario utilizzare una configurazione 'a onda'. In questo caso la catenaria naturale del riser viene modificata a una certa profondità, mediante l'installazione di galleggianti lungo la tubazione che fanno assumere al riser stesso una conformazione a onda, per poi continuare con una catenaria, fino a raggiungere il fondo del mare. La configurazione così ottenuta consente alla tubazione di avere una risposta dinamica tale da dover sopportare minori sollecitazioni (**fig. 25**).

La resistenza a fatica costituisce un altro aspetto estremamente critico per la progettazione dei riser rigidi. Le sollecitazioni di fatica sono causate da tre fattori: il moto ondoso, i moti del mezzo navale e le vibrazioni indotte dal distacco dei vortici creati dal passaggio della corrente. Per quanto riguarda i vortici, è necessario installare sulla parte superiore del riser (soggetta alle maggiori azioni della corrente) delle alettature elicoidali che consentono di prevenirne il distacco. Le zone del riser più critiche, con riferimento alle sollecitazioni di fatica, sono quelle in prossimità del collegamento allo scafo e quelle vicine al punto di contatto con il fondo del mare; in corrispondenza, vanno utilizzati spessori di acciaio molto elevati e vanno realizzate saldature particolarmente accurate. La lega di titanio per l'intero riser, grazie alle caratteristiche di resistenza ed elevata elasticità, consentirebbe infatti una notevole riduzione degli spessori della tubazione e di conseguenza un grande risparmio di materiale; questa applicazione non è però ancora adottata a causa degli elevati costi del titanio e della complessità delle tecnologie di saldatura.

Per quanto riguarda l'installazione, si adottano tre differenti metodologie, ognuna delle quali condiziona anche le modalità di prefabbricazione a terra: varo da apposita nave di installazione, secondo la metodologia detta *J lay*; varo da apposita nave di installazione, secondo la metodologia detta *reel lay*; trasporto in galleggiamento e verticalizzazione sul sito di installazione.

La *metodologia J lay* è considerata la più sicura, anche se richiede tempi più lunghi: la tubazione viene costruita offshore saldando fra loro tratti di tubazione precedentemente assemblati in lunghezze massime dell'ordine dei 50 m. La prima sezione di tubo viene inserita in una torre presente sul mezzo di installazione e viene quindi calata in mare verticale, mantenendone la sommità fuori dall'acqua, per consentire a un secondo tratto di tubo di essere inserito nella torre. A questo punto, è realizzata la saldatura fra la sommità della prima sezione e l'estremità inferiore della seconda e quindi l'elemento risultante dai due tratti di tubo viene a sua volta calato in acqua, per consentire l'installazione della terza sezione e così via fino a ultimare il riser. Una volta completata l'operazione di varo, la testa del riser con il giunto elastico viene calata in acqua ammainando un cavo collegato a un verricello. Un secondo cavo collegato a un verricello sulla nave di produzione recupera la testa, che viene quindi inserita in un apposito alloggiamento sullo scafo.

Nella *metodologia reel lay*, la tubazione viene completamente prefabbricata a terra e quindi avvolta su una bobina di grande diametro presente sul mezzo di installazione. Nonostante la grandezza del diametro, durante l'operazione di avvolgimento la tubazione subisce significative deformazioni plastiche. Quando la nave è giunta al sito di installazione, la bobina ruota rilasciando la tubazione, che viene calata in acqua; la tubazione, deformata al caricamento, deve essere raddrizzata imponendole una deformazione opposta. L'esigenza di introdurre queste deformazioni plastiche sconsiglia l'utilizzo della citata procedura per l'installazione dei riser, in quanto il

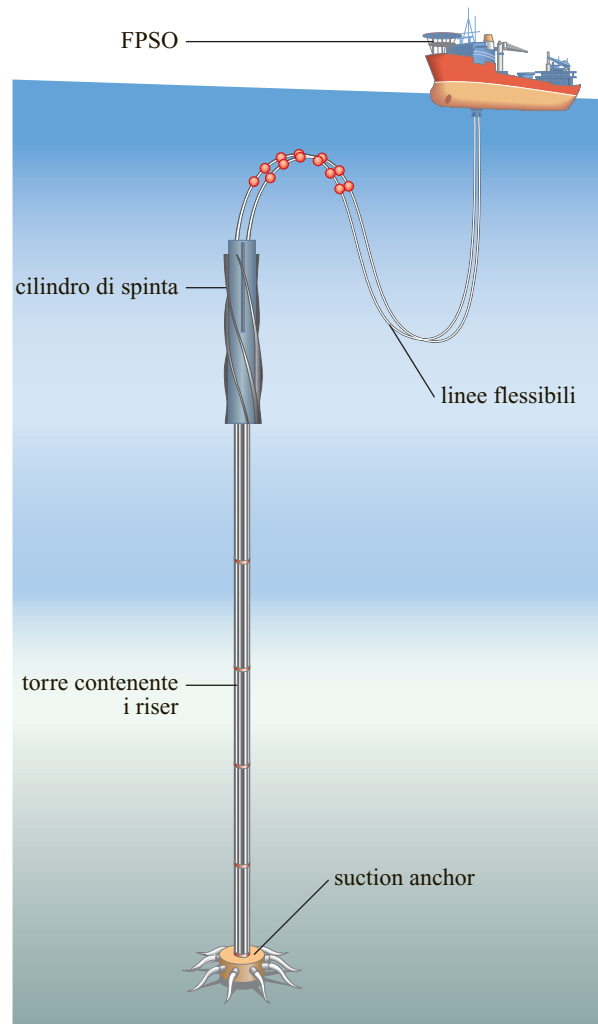
loro effetto sulla resistenza a fatica non è ancora pienamente valutato.

Nel *trasporto in galleggiamento*, il riser viene completamente prefabbricato in un'area di cantiere a terra, realizzata il più vicino possibile al sito di installazione offshore. La tubazione completa viene quindi varata direttamente dal cantiere, facendola scorrere su appropriati sistemi di rulli ed esercitando una trazione dal mare, tramite l'utilizzo di rimorchiatori; una volta in acqua il riser può venir trasportato con una serie di rimorchiatori. Giunta al sito di installazione, la tubazione viene affondata completamente e quindi la testa recuperata da un potente verricello sulla nave di produzione. Questa metodologia presenta notevoli rischi a causa della difficile prevedibilità del comportamento del riser durante il trasporto. Elevati costi sono inoltre provocati dalla necessità di realizzare un'apposita area di cantiere per la prefabbricazione e dall'esigenza di costruire un gran numero di galleggianti temporanei, capaci di resistere alle elevate pressioni idrostatiche e che devono essere scollegati dalla tubazione, prima della sua installazione finale.

Quanto all'isolamento termico, ai riser rigidi possono venire applicati sulla superficie esterna appositi rivestimenti resistenti alle alte pressioni; occorre comunque che i requisiti di bassa conducibilità termica non siano particolarmente restrittivi. Nel caso di riser rigidi a catenaria, non è ancora provata la possibilità di utilizzare il *pipe in pipe*, la soluzione tecnologica oggi più efficiente per garantire elevato isolamento termico. Il *pipe in pipe* consiste in una doppia tubazione concentrica: quella interna ha il compito di resistere alla pressione del fluido di giacimento mentre la tubazione esterna deve resistere alle elevatissime pressioni idrostatiche causate dalle alte profondità; la coibentazione viene garantita inserendo materiale con elevate proprietà di isolamento termico nell'intercapedine fra i due tubi.

fig. 26. Riser tower.

Riser tower

I moti della nave di produzione hanno una enorme influenza sul comportamento dinamico dei riser a essa collegati. La riser tower fornisce una soluzione che consente di disaccoppiare il più possibile i moti del mezzo di produzione dai moti dei riser; in questo caso i riser in acciaio, che dai pozzi sottomarini portano i fluidi di giacimento alla superficie, vengono raggruppati all'interno di una torre cilindrica anch'essa in acciaio, incernierata a una fondazione di base (**fig. 26**). La torre viene mantenuta stabile in posizione verticale grazie alla spinta idrostatica di un grande serbatoio cilindrico stagno connesso alla sua sommità e non ha, in questo modo, alcuna necessità di venir sostenuta dalla nave di produzione. La fondazione è costituita da un cilindro di grande diametro che funziona come la suction anchor (v. sopra). L'altezza della riser tower è di poco inferiore alla profondità del fondale in cui viene installata, in modo che la sommità del serbatoio di spinta resti sommersa a una distanza dalla superficie tale da non risentire degli effetti del moto ondoso. Il collegamento fra i riser e la nave di produzione viene garantito dall'installazione di un fascio di tubi flessibili che, in configurazione a catenaria, collegano le flange sulla murata della nave alle corrispondenti flange di sommità dei riser, sulla testa della torre. Grazie a questa configurazione, i moti della torre e della nave risultano relativamente indipendenti, in quanto i due sistemi sono collegati solo tramite elementi molto flessibili. Il fatto poi che un discreto numero di riser siano raggruppati all'interno di un'unica torre consente di ottenere un elevato grado di isolamento termico: all'interno della torre, nell'intercapedine fra le tubazioni, possono essere infatti installate particolari schiume isolanti, con valori di conducibilità termica molto bassa.

A causa delle dimensioni della struttura (anche molto superiore ai 1.000 m di lunghezza), è necessario che la torre, completa di tutti i riser interni, venga costruita a

terra, vicino alla costa e perpendicolarmente a essa. Una volta completata, la torre viene varata facendola scorrere su opportuni rulli ed esercitando una trazione dal mare tramite l'utilizzo di rimorchiatori. Viene quindi trasportata galleggiante, qualche metro sotto il livello dell'acqua e, giunta al sito di installazione, è lentamente verticalizzata allagando le tubazioni al suo interno, scollegando i galleggianti temporanei e mantenendo l'estremità superiore connessa a un rimorchiatore. Completata la verticalizzazione, la base della torre viene collegata alla sua fondazione, installata in precedenza; si procede quindi all'installazione del cilindro di spinta, che viene posato in acqua da una nave gru, lasciando che i suoi compartimenti stagni si allaghino liberamente. Da ultimo sono installate le tubazioni flessibili di collegamento fra i riser e la nave di produzione. Tubazioni, rigide o flessibili, vengono posate sul fondo in modo da collegare le teste pozzo sottomarine alle flange dei corrispondenti riser alla base della torre e consentire così il flusso degli idrocarburi.

La riser tower, oltre a risolvere i problemi dei riser rigidi direttamente collegati al mezzo navale, presenta anche il vantaggio di poter essere costruita e installata in parallelo alla nave di produzione, la cui realizzazione è particolarmente critica in termini di tempo. Le installazioni della riser tower, dei sistemi di produzione sottomarina e delle linee di collegamento alla torre possono avvenire prima dell'arrivo della nave di produzione al sito dell'installazione, cosicché l'unica attività da effettuare dopo l'ormeggio della nave è l'installazione delle linee flessibili di collegamento alla sommità dei riser.

Aspetti negativi di questa soluzione sono rappresentati dalle difficoltà di prefabbricazione a terra e dalla limitata flessibilità rispetto alle possibili evoluzioni nello sviluppo del campo, in quanto raggruppare i riser all'interno di un'unica struttura introduce una notevole rigidità rispetto a eventuali modifiche necessarie in fasi successive di sviluppo o a possibili interventi di manutenzione.

Riser verticali indipendenti non sostenuti dallo scafo di produzione

Un'evoluzione del concetto di riser tower è quella in cui i riser verticali in acciaio, anziché essere raggruppati all'interno di una torre, sono installati singolarmente. Ogni riser è incernierato alla sua fondazione di base, viene mantenuto in tensione da un proprio cilindro di spinta ed è collegato alla nave di produzione tramite una propria tubazione flessibile (**fig. 27**). Questa soluzione presenta tutti i vantaggi visti per la riser tower e nel contempo ne elimina gli aspetti negativi. Il fatto che i riser siano installati indipendentemente offre la massima flessibilità, in quanto i riser associati alla realizzazione di futuri pozzi sottomarini possono essere installati nel momento in cui diventano necessari, senza quindi richiedere alcun investimento anticipato. Si semplificano anche i percorsi delle tubazioni di collegamento ai sistemi di produzione sottomarini, in quanto non devono più convergere tutte verso la base della riser tower, ma ognuna raggiunge la base del proprio riser. Non è inoltre necessario prevedere un'ampia area di prefabbricazione a terra, in quanto i riser singoli possono essere costruiti offshore, utilizzando il metodo J lay per la posa di tubazioni in alto fondale (v. sopra).

fig. 27. Riser indipendenti non sospesi allo scafo di produzione.

La soluzione a riser verticali indipendenti si presta bene anche al caso in cui sia necessario un elevato isolamento termico: è infatti possibile utilizzare per la tubazione del riser il concetto di pipe in pipe (v. sopra).

L'unico aspetto potenzialmente critico è costituito dal rischio di interferenze e collisioni fra i riser, causate dai moti indipendenti. Una notevole mole di studi, simulazioni e prove su modello hanno tuttavia permesso di concludere che i riser tendono comunque a muoversi tutti in fase fra loro, evitando così il rischio di interferenze. La prima applicazione di questa soluzione è in fase di realizzazione per un fondale di circa 1.300 m.

Bibliografia generale

Alford G., Potthurst R. (1995) *FPSO systems. A classification society's perspective*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 1-4 May, OTC 7725.

Alliot V., Carrè O. (2002) *Riser tower installation*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 6-9 May, OTC 14211.

API (American Petroleum Institute) (1993) *Recommended practice for planning, designing and constructing fixed offshore platforms*, Washington (D.C.), API.

Dorgant P.L. *et al*. (2001) *System selection for deepwater production installations*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 30 April-3 May, OTC 12966.

Dunn F.P. (1994) *Deepwater production: 1950-2000*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 2-5 May, OTC 7627.

Edel J.C. *et al*. (1999) *Fabrication of the Baldplate compliant tower*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 3-6 May, OTC 10918.

Glanville R.S. *et al.* (1997) *Neptune project. Spar history and design consideration*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 5-8 May, OTC 8382.

Hatton S.A., Willis N. (1998) *Steel catenary risers for deepwater environments*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 4-7 May, OTC 8607.

Igland R.T. *et al.* (2000) *Deepwater pipelines and flowlines*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 1-4 May, OTC 12187.

Jones J.W. (1995) *Subsea production systems. Trends in the Nineties*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 1-4 May, OTC 7866.

Matten R.B. *et al.* (1996) *The Heidrun field. TLP global performance and hydrodynamics*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 6-9 May, OTC 8098.

Wennesland J.M. (1995) *Development of floating production systems for the new era*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 1-4 May, OTC 7944.

Wisch D.J. (1998) *Fixed steel offshore structure design. Past, present & future*, in: *Proceedings of the annual Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 4-7 May, OTC 8822.

Fabio Pallavicini

Eni - Saipem
San Giuliano Milanese, Milano, Italia

5.3

Impianti di trattamento dell’olio prodotto

5.3.1 Introduzione

In questo capitolo vengono prese in considerazione tutte le apparecchiature di superficie (così definite per distinguerle dai pozzi produttivi) che servono a raccogliere i fluidi di giacimento, separare il greggio dalle altre fasi e garantire il trattamento sufficiente a rendere quest’ultimo trasportabile.

Seguendo questo schema gli impianti di superficie per la separazione e il trattamento, definiti genericamente come impianti di trattamento, partono dalla testa del pozzo di produzione (esclusa) e arrivano fino allo stoccaggio del greggio (compreso). Vengono infine considerati gli impianti di superficie legati a progetti di recupero secondario: la trattazione riguarda le apparecchiature necessarie alla iniezione di acqua e di gas nonché i relativi sistemi di pompaggio e compressione, fino alla testa del pozzo di iniezione (esclusa). Per la descrizione delle caratteristiche chimico-fisiche del fluido di giacimento erogato e portato in superficie mediante i pozzi produttivi, v. cap. 4.2.

Il fluido prodotto da un giacimento a olio, salvo casi particolari, arriva alla testa del pozzo produttivo come una miscela di più fasi. La fase predominante liquida è l’olio greggio stesso, saturo di idrocarburi leggeri disciolti alle condizioni di testa pozzo (pressione e temperatura d’erogazione). La seconda fase che si accompagna alla produzione del greggio è il gas associato, che si trova in condizioni di equilibrio termodinamico con la fase liquida. Conseguentemente, la fase di gas associato al greggio si trova nella condizione di saturazione in idrocarburi pesanti (punto di rugiada in idrocarburi) alla pressione e alla temperatura di erogazione. In molti casi, durante la produzione del giacimento, nel fluido erogato dai pozzi è presente una terza fase: acqua libera. Anche quest’ultima è in condizioni di equilibrio con le due precedentemente descritte e pertanto il gas associato sarà saturo d’acqua (punto di rugiada in acqua). La fase acqua libera, a seconda dell’origine, può consistere in acqua di strato, cioè proveniente direttamente dallo strato produttivo, dove è già presente come fase libera, o acqua di sovrasaturazione.

La principale caratteristica dell’acqua di strato è quella di avere di solito un alto contenuto salino, in qualche caso fino a 340 g/l di TDS (Total Dissolved Solids). Quando la salinità è molto elevata la parte predominante è costituita da cloruri, ma possono essere presenti anche carbonati, bicarbonati e solfati in quantità prossime alla saturazione degli stessi sali. Con queste caratteristiche l’acqua di strato diventa uno dei principali elementi inquinanti del greggio prodotto, in quanto la sua presenza in fase dispersa nell’olio conferisce a quest’ultimo una salinità che è fonte di problemi nei trattamenti di campo e in quelli di raffinazione successivi. In altre parole, la salinità va ridotta con trattamenti appropriati (v. par. 5.3.4) per garantire la trasportabilità e la commercializzazione del greggio.

All’inizio della produzione di un giacimento a olio l’acqua di strato non è presente, salvo casi particolari. Negli anni successivi, specialmente nella fase avanzata di sfruttamento del giacimento, la percentuale d’acqua in volume prodotta dai pozzi (*water cut*) può diventare molto alta, tanto che non è inusuale avere pozzi produttivi con un water cut superiore al 50%.

È facile intuire che a valori limitati di water cut corrisponderà una fase acqua dispersa in quella del greggio disperdente. Quando invece i valori sono elevati la fase acqua di strato diventa disperdente e quella olio diventa la fase dispersa. Le caratteristiche di queste emulsioni sono trattate nel par. 5.3.4.

La fase acqua libera può anche essere priva di salinità. Questo accade quando, anziché provenire direttamente dallo strato produttivo, l’acqua libera si è formata per effetto di sovrasaturazione sia della fase costituita dagli idrocarburi liquidi, sia della fase costituita dal gas associato, o anche di entrambe. La sovrasaturazione si crea per effetto del raffreddamento che il fluido erogato dal giacimento

subisce lungo la colonna del pozzo. Infatti la solubilità dell'acqua, sia nella fase olio che nella fase gas associato, si riduce in modo molto marcato con la riduzione della temperatura (**fig. 1**). L'acqua separata dalle due fasi di idrocarburi liquidi e gassosi è quindi priva di salinità.

Sia l'acqua di strato che quella di sovrasaturazione possono contenere solidi in sospensione. La fase acqua libera, quando è presente, tende a stratificare, essendo più pesante della fase olio greggio; in questo modo, gran parte delle impurità solide trascinate dal giacimento o prodotte per fenomeni di corrosione nelle tubazioni tendono ad accumularsi nella fase acquosa. È prassi comune, quando ci si riferisce a un olio greggio, considerare il contenuto residuo d'acqua e sedimenti come un parametro unico: BS&W (Bottom Sediments & Water).

Le due fasi di idrocarburi (vapore e liquida) entrano negli impianti di produzione come una miscela. Molto spesso nel giacimento da cui vengono prodotti, gli idrocarburi in questione si trovano in un'unica fase, ossia la pressione dello strato produttivo è uguale o più alta del punto di bolla della miscela in esame, alla temperatura dello strato stesso. Questa caratteristica è piuttosto frequente nei giacimenti a olio nella loro condizione originale. Durante lo svuotamento (*depletion*) del giacimento, in molti casi, la pressione tende a scendere rapidamente; di conseguenza già nello strato produttivo si formano due fasi separate.

Quanto sopra esposto ha lo scopo di evidenziare la comune origine delle due fasi e quindi la natura chimica comune. È prassi abituale studiare e caratterizzare un giacimento a olio basandosi sulla composizione chimica del fluido di giacimento; esso viene definito 'ricombinato' in quanto ottenuto ricombinando nelle rispettive proporzioni le due fasi prodotte e campionate separatamente.

Il ricombinato di un giacimento petrolifero e di un campo a olio, in particolare, è una miscela di idrocarburi con contenuto variabile di idrocarburi leggeri e pesanti. Nei leggeri predomina il metano ma sono presenti, sia pure in quantità più modeste e decrescenti, etano, propano e butani. Data la loro volatilità, questi componenti sono presenti in modo predominante nella fase vapore all'ingresso delle apparecchiature di produzione. Per quel che riguarda gli idrocarburi pesanti esiste una grandissima variabilità: si hanno idrocarburi con pesi molecolari variabili, da quello dei pentani (il cui valore è 72,17) fino a valori di un ordine di grandezza più elevato.

Come già detto nel cap. 1.1, nei giacimenti petroliferi è presente quasi tutta la gamma degli idrocarburi saturi e insaturi, paraffine, nafteni e aromatici (sono invece assenti le olefine). Per quanto riguarda le paraffine, o alifatici, sono presenti sia quelle a catena lineare che quelle a catena ramificata. Le caratteristiche fisiche (densità e viscosità delle varie frazioni di un greggio) dipendono dalla presenza variabile dei componenti citati. È quindi uso comune classificare i greggi in funzione del loro contenuto predominante in paraffine, nafteni o aromatici. Questa caratterizzazione, così come la densità specifica (o grado API), ha notevole interesse pratico nell'industria di raffinazione e nella commercializzazione, risulta invece di scarsa rilevanza nelle valutazioni necessarie per definire il tipo di raccolta e di trattamento del greggio.

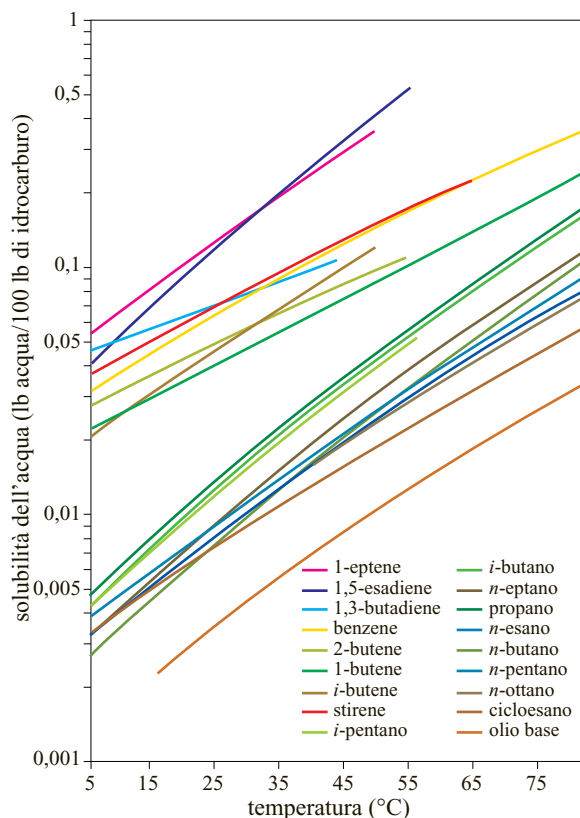



fig. 1. Solubilità dell'acqua negli idrocarburi liquidi (GPSA, Gas Processors and Suppliers Association).

In passato sono stati fatti molti tentativi per correlare in modo semplice le caratteristiche chimico-fisiche dei greggi e dei loro tagli. Il più interessante, anche se scarsamente utilizzato nell'attività di produzione, è il fattore di caratterizzazione UOP (Universal Oil Product). Questo fattore, indicato con il simbolo K, mette in relazione la temperatura media di ebollizione a pressione atmosferica di un taglio petrolifero con la sua densità relativa, $K=[(460+t_f)+d]^{(1/3)}$, dove t_f è la temperatura espressa in gradi Fahrenheit e d la densità del taglio petrolifero relativa all'acqua (a 60 °C). In molti greggi questo fattore rimane relativamente costante nella parte preponderante dei tagli, salvo quelli estremi, leggeri e soprattutto pesanti. Il fattore UOP è inoltre correlabile in modo immediato al grado di saturazione degli idrocarburi che lo compongono. Quanto più basso è il valore di K, tanto più basso è il rapporto idrogeno/carbonio e viceversa. Ne consegue che greggi ad alto contenuto di aromatici avranno un valore di K relativamente basso (10-11),

mentre quelli a base paraffinica avranno valori sensibilmente più elevati (12-12,5).

Un fluido di giacimento e il greggio che ne deriva non contengono soltanto idrocarburi; in essi sono infatti presenti altri elementi come l'azoto, principalmente sotto forma di N_2 ma anche di composti azotati, lo zolfo, sotto forma di vari composti solforati quali solfuro di idrogeno (H_2S) e i mercaptani, dai più leggeri metil- ed etilmercaptani presenti nei tagli leggeri (benzine) a quelli più pesanti; sono presenti inoltre composti ternari aromatici dello zolfo. È presente anche l'ossigeno, in modo predominante sotto forma di biossido di carbonio o di acqua. Nel ricombinato l'ossigeno disciolto O_2 non è presente. Una volta stoccato a pressione atmosferica il greggio stabilizzato può contenere ossigeno in soluzione, essendo venuto a contatto con l'aria durante lo stoccaggio stesso. La presenza di ossigeno accentua fenomeni di reazione chimica con parziale ossidazione di composti altobollenti e fortemente insaturi. Da ultimo, un greggio può contenere elio (He), mercurio elementare o suoi composti quali solfuro di mercurio (HgS) e altri; il fluido di giacimento contiene inoltre altri metalli pesanti come cromo, vanadio e loro sali.

I composti solforati condizionano pesantemente il trattamento di raffinazione dell'olio e ne influenzano molto negativamente la commercializzazione. Per semplicità: tenori di zolfo totale di un greggio superiori all'1,5% del peso creano una notevole penalizzazione nel prezzo di vendita. Viceversa, greggi a basso tenore di zolfo hanno un prezzo più elevato. Nell'attività di produzione e di trattamento dell'olio non è possibile variare considerevolmente il tenore totale di zolfo, mentre è di fondamentale importanza ridurre sia il contenuto di H_2S che quello di mercaptani. Il primo composto è un gas letale anche in concentrazioni molto basse ed è molto pericoloso in quanto, essendo più pesante dell'aria, tende a stratificarsi nell'ambiente. La riduzione dei mercaptani si rende necessaria solo per quelli volatili e più aggressivi (metil- ed etilmercaptani); tale riduzione deve essere effettuata nelle fasi di trattamento, quando il loro contenuto eccede i valori consentiti.

5.3.2 Caratterizzazione degli oli

Nella fase di sviluppo e coltivazione di un campo petrolifero è necessario conoscere nel modo più esaustivo non solo le caratteristiche chimico-fisiche del greggio prodotto, ma anche quelle del fluido contenuto in giacimento. Bisogna quindi esaminare la composizione chimica e il comportamento termodinamico del ricombinato. Queste informazioni si ottengono per mezzo delle analisi PVT (Pressione, Volume, Temperatura) sviluppate in laboratorio e vengono raccolte in un documento chiamato, appunto, rapporto PVT; esse sono indispensabili per effettuare un corretto piano di sviluppo del giacimento, comprendente l'ubicazione, il numero di pozzi produttori e la loro capacità produttiva.

Sulla base di questi elementi, attraverso studi di giacimento (v. capp. 4.5 e 4.6) viene definito un profilo di produzione che sta alla base di tutto lo sviluppo del campo e in particolare della progettazione delle apparecchiature di trattamento. Pur riguardando in modo predominante la trattazione inerente agli studi di giacimento e alle tecniche di coltivazione, l'analisi PVT è anche la fonte principale dei dati di base necessari alla progettazione degli impianti di superficie. Il campionamento dei fluidi per le analisi PVT (v. cap. 4.2) viene molto spesso effettuato durante i test di produzione che utilizzano un separatore di prova (v. par. 5.3.3). Le prove con separatore permettono di campionare e analizzare separatamente il gas associato prodotto dal pozzo in esame e la fase (o le fasi) liquida (idrocarburi e acqua), di misurare le portate relative e di ottenere quindi la composizione del ricombinato.

I dati rilevati durante tali test vengono poi rielaborati per ricavare tutti gli elementi necessari a individuare il comportamento del fluido di giacimento alle condizioni dello stesso durante la vita produttiva. Si rendono così disponibili le composizioni, le portate relative del gas alle varie condizioni di separazione, i GOR (Gas-Oil Ratio, rapporto gas-olio) e le caratteristiche dell'olio alle condizioni standard, cioè stabilizzato alla pressione atmosferica mediante più stadi di flash. Queste ultime consentono di valutare sperimentalmente la densità dell'olio stabilizzato e soprattutto la sua viscosità.

Mentre per le composizioni e le portate delle singole fasi di separazione e, più in generale, per ricostruire un bilancio completo è sufficiente la conoscenza dettagliata della composizione chimica del ricombinato, per la determinazione delle caratteristiche di trasporto, in particolare la viscosità, è necessario disporre di dati sperimentali. Questi solitamente vengono definiti, per mezzo delle analisi PVT, a due diverse temperature per costruire il diagramma completo dell'andamento della viscosità dell'olio stabilizzato. Mediante la separazione cosiddetta flash è possibile ricostruire, con calcoli d'equilibrio termodinamico, le composizioni del liquido saturo a varie condizioni e risalire facilmente ai valori di viscosità dello stesso e del gas. La valutazione della viscosità di un greggio è di fondamentale importanza per individuare correttamente tutte le fasi di raccolta, separazione, stoccaggio e trasporto. L'argomento spesso richiede un particolare approfondimento, tale da rendere necessario in alcuni casi un vero e proprio studio reologico.

Riguardo alla composizione chimica, è noto che un greggio può contenere elevate concentrazioni di paraffine anche nei tagli intermedi. Quando queste paraffine altobollenti sono a catena lineare, la loro particolare struttura chimica aumenta la forza d'attrazione tra le molecole e questo si evidenzia molto semplicemente nel loro

stato fisico: esse sono infatti solide a temperatura ambiente. Se diluiti in proporzioni adeguate negli altri idrocarburi, le paraffine ramificate, i nafteni e gli aromatici leggeri rimangono in soluzione anche a temperature relativamente basse; se invece sono presenti in concentrazioni elevate, danno luogo a formazione di cristalli solidi in sospensione nel liquido e, a temperatura più bassa, a fenomeni di separazione e di deposizione delle paraffine, tanto più accentuati quanto più bassa è la temperatura.

Al di sopra del punto di formazione di microcristalli di paraffine (*cloud point*), il greggio si comporta come un fluido newtoniano, mentre al di sotto diventa un fluido pseudoplastico con caratteristiche reologiche di difficile individuazione. Lo studio del moto del fluido in tali condizioni diventa molto complesso: infatti la viscosità del greggio in esame non è più una costante legata solo alla temperatura e alla composizione del fluido, ma varia al variare delle condizioni del moto nella tubazione. Essa ha un valore massimo a velocità nulla (*yield value*) e tende a diminuire all'aumentare della velocità di scorrimento (viscosità apparente). Purtroppo durante la fase di coltivazione di un giacimento questa situazione è abbastanza frequente ed è quindi molto importante tenerne conto, soprattutto per la parte relativa al trasporto del greggio stabilizzato.

È evidente che, ovunque sia economicamente fattibile, si cerca di evitare la condizione di flusso non newtoniano del greggio, mantenendo la temperatura al di sopra del cloud point. Ciò riguarda soprattutto il trattamento e lo stoccaggio: le apparecchiature coinvolte, essendo concentrate in un'area delimitata, possono essere riscaldate e isolate termicamente per evitare i problemi legati alla deposizione di paraffine solide. Questo non è sempre possibile nel caso delle reti di raccolta che convogliano la produzione dei singoli pozzi al centro di trattamento; è quindi indispensabile avere il supporto di uno studio reologico completo e individuare correttamente tutti i parametri di trasporto. In particolare, si deve valutare correttamente la pressione necessaria a far muovere il pistone di gel compreso nel tratto di linea che si vuole avviare, cioè mettere in movimento; la verifica è molto semplice quando si dispone del valore dell'attrito di stacco (*shear rate*) alla temperatura a cui si deve avviare la linea in questione.

Per avere dati molto più particolareggiati sulla caratterizzazione dell'olio è necessario affidarsi al cosiddetto *crude assay*, un rapporto che analizza in modo completo ed esaustivo il greggio stabilizzato e che è finalizzato alla sua commercializzazione.

Per quanto concerne la produzione di greggio, è importante conoscere una serie di caratteristiche e di specifiche riferite al campione di greggio nella sua totalità e richieste per la sua commercializzazione. Nella **tab. 1** ne sono elencate alcune fra le più importanti, con il relativo standard di riferimento. Di seguito sono descritte le caratteristiche e le specifiche richieste per la commercializzazione del greggio.

Densità e densità API

Densità e densità API non sono caratteristiche su cui poter incidere con il trattamento, almeno in modo significativo. Riguardo alla densità API in passato esisteva una correlazione stretta fra il suo valore e il prezzo di vendita, bastava quindi aumentare i gradi API anche di pochi decimali e si otteneva un aumento di prezzo. La riduzione di densità e l'aumento corrispondente dei gradi API sono riconducibili a trattamenti che comportano un maggiore recupero dei leggeri; tali trattamenti sono pertanto consigliabili, anche se risultano meno vantaggiosi rispetto al passato in quanto attualmente, salvo eccezioni, il greggio più richiesto non è quello leggero ma quello intermedio.

Tensione di vapore Reid (RVP, Reid Vapour Pressure)

La tensione di vapore del greggio è la misura del suo grado di stabilizzazione. Quanto più è bassa la tensione,

tab. 1

Caratteristiche	Unità di misura	Standard di riferimento
Densità e densità API	°API	
Tensione di vapore Reid	psia	ASTM D 323
Contenuto di H_2S	ppm in peso	ASTM D 3227
Contenuto di mercaptani (metil- ed etil-)	ppm in peso	ASTM D 3227
Contenuto totale di zolfo	% in peso	ASTM D 4294
Contenuto d'acqua e salinità	% in volume e ptb	ASTM D 4006, IP 265
Contenuto di paraffina (*wax*)	% in peso	BP 237
Punto di intorbidimento (*cloud point*) superiore e inferiore	°C	
Punto di scorrimento (*pour point*)	°C	
Viscosità	cP	ASTM D 445
Acidità totale (*total acid number*)	mg di KOH/g	ASTM D 664
Contenuto di metalli pesanti	ppm in peso	IP 288

tanto più è stabilizzato il prodotto e quindi questa specifica è determinante nel definire i processi di trattamento del greggio. È importante ricordare che anche i prodotti finiti, benzina e GPL, devono rispettare vincoli molto stretti di tensione di vapore. Dovendo essere stoccati in serbatoi atmosferici, sia il greggio che la benzina da esso ricavata devono avere una tensione di vapore inferiore alla pressione di ebollizione alla temperatura di stoccaggio. Quanto maggiore è la differenza fra pressione atmosferica e tensione di vapore alla temperatura di stoccaggio, tanto minori sono le perdite per evaporazione, causa di notevole inquinamento ambientale. Qualora non siano previsti sistemi di captazione e raccolta dei vapori spiazzati, la maggiore stabilizzazione riduce considerevolmente l'inquinamento dell'atmosfera dovuto a idrocarburi incombusti. Mentre per le benzine le specifiche di tensione di vapore sono ben definite e rispecchiano la particolare situazione ambientale (vengono, in particolare, dati due valori: estivo e invernale), per quanto riguarda il greggio la normativa è abbastanza elastica.

La tensione di vapore secondo il metodo Reid è una misura standardizzata della pressione che si viene a creare all'interno di una bombola di dimensioni convenzionali immersa in un bagno termostatato a 100 °F (37,8 °C) dopo essere stata parzialmente riempita del campione liquido da testare. Questo metodo comporta però un errore sistematico di misura; infatti la tensione di vapore della benzina dipende in buona parte dal contenuto in butani. A 100 °F il normalbutano e l'isobutano hanno tensioni di vapore rispettivamente di 56 psia circa e di 60 psia; pertanto il loro contributo alla tensione di vapore della miscela è molto alto. Ciò significa che le perdite di idrocarburi leggeri per evaporazione, sistematiche nella misurazione e nel campionamento stesso, riducono sensibilmente il valore della tensione di vapore del liquido esaminato. Tale deviazione per le benzine è molto vicina al 20% ossia a una tensione di vapore Reid di 10 psia, corrispondente a una tensione di vapore vera (TVP) di circa 12 psia.

Per l'olio greggio la situazione è anche peggiore: il contributo alla tensione di vapore della miscela è dato dai gas secchi (metano ed etano) che, anche se presenti in concentrazioni molto modeste, possono contribuire al 50% della tensione totale. Essi infatti hanno tensioni di vapore altissime come componenti puri (rispettivamente 5.000 e 800 psia a 100 °F). Se durante il campionamento si perde per evaporazione lo 0,2% in volume del campione, essendo la perdita dovuta principalmente a metano, etano e GPL, la tensione di vapore del greggio dà una deviazione tale da influire perfino sull'ordine di grandezza: per esempio, valori di 3 psia di tensione di vapore Reid contro 17 psia di tensione di vapore vera sono usuali quando il greggio viene stabilizzato con il sistema multiflash (v. par. 5.3.3).

Dal punto di vista commerciale e normativo la RVP è da considerarsi comunque l'unica misura standard adottata nella valutazione della trasportabilità di un greggio, anche se quanto sopra detto porta a concludere che si possono avere notevoli deviazioni. Da un punto di vista teorico e anche pratico sarebbe più logico riferirsi alla tensione di vapore effettiva. Con le moderne metodologie di calcolo computerizzato, conoscendo in modo abbastanza preciso la composizione degli idrocarburi leggeri in un campione di greggio, per esempio sino ai pentani, è possibile calcolare con una deviazione molto modesta la tensione di vapore reale a varie condizioni e stabilire in modo preciso il margine operativo e le perdite per evaporazione che ci si devono aspettare.

Contenuto di solfuro di idrogeno (H_2S)

Il solfuro di idrogeno, anche se non costituisce il principale inquinante dei greggi, è sicuramente il più temibile. Pertanto sia la normativa che le tipologie di impianto preposte a garantire valori accettabili devono essere valutate con molta cura, standardizzando quanto più possibile la specifica di contenuto massimo ammissibile di H_2S.

Il valore massimo ammesso può variare in funzione del tipo di stabilizzazione prevista. Per esempio, nel caso in cui per ragioni commerciali si decidesse di stabilizzare in modo spinto il greggio, un contenuto di H_2S ai valori più alti di quelli normalmente consentiti sarebbe meno pericoloso. Se il processo di addolcimento del greggio venisse attuato attraverso una stabilizzazione con frazionamento (v. par. 5.3.4) anziché con flash più o meno riscaldati (v. par. 5.3.3) a una buona stabilizzazione corrisponderebbe quasi sempre una riduzione dell'H_2S a valori trascurabili.

Per quanto riguarda i valori limite, solo le GOST (specifiche di trasporto gas-olio in uso nei paesi ex sovietici e in quelli dell'Est europeo) indicano un valore univoco per il trasporto e la commercializzazione. Questo valore è di 20 ppm in peso. Nei paesi occidentali, europei in particolare, non esiste uno standard universalmente accettato, ma spesso le compagnie operanti nel settore si sono autoimposte valori di 50 ppm in peso e qualche volta anche più elevati (70 ppm). Negli ultimi anni comunque la maggiore sensibilità verso i problemi legati all'inquinamento e alla sicurezza ha comportato un notevole abbassamento di tali valori.

Contenuto di mercaptani (metil- ed etilmercaptano)

Il contenuto di mercaptani viene limitato per una serie di motivi, il più banale dei quali è che una presenza di poche parti per milione di tali composti è sufficiente a conferire un odore molto forte e sgradevole ai vapori esalati dai serbatoi di stoccaggio. La lavorazione di olio con alto contenuto di mercaptani è quindi da evitare, tenendo conto che le raffinerie sono spesso situate in prossimità di aree densamente popolate.

I mercaptani non sono più pericolosi per la salute umana di quanto non lo sia la paraffina corrispondente,

mentre sono abbastanza pericolosi per lo stoccaggio atmosferico. Essendo relativamente aggressivi, attaccano la parete metallica del serbatoio all'interfaccia vapore-liquido, causando fenomeni di corrosione con formazione di una patina di solfuro di ferro; il problema legato a tale aggressività non dipende quindi dalla corrosione in quanto tale, molto modesta, ma dal fatto che i solfuri di ferro a contatto con l'ossigeno diventano piroforici. Siccome anche l'H_2S ha la stessa peculiarità, la presenza dei due composti fa sì che il loro effetto si sommi.

Anche in questo campo le GOST sono molto restrittive e prevedono un preciso standard di concentrazione, pari a 60 ppm in peso (come metil- ed etilmercaptano). Nel mondo occidentale questa limitazione è sempre stata trascurata, almeno in passato. In alcuni casi però essa viene indirettamente attuata, in quanto nella commercializzazione del greggio ha molta importanza l'acidità organica totale. H_2S e mercaptani reagiscono con la sostanza di titolazione (soluzione di KOH) e pertanto possono alzare considerevolmente il valore di tale acidità, penalizzando significativamente il prezzo del greggio.

La demercaptanazione è ancora più importante quando, come in molti grandi progetti recenti, si decide di trasportare l'olio prodotto da vari campi in modo consortile utilizzando un'unica infrastruttura comune. Se greggi ad alto contenuto di mercaptani venissero immessi nell'oleodotto senza un pretrattamento, o con una specifica troppo blanda, inquinerebbero inevitabilmente tutta la produzione trasportata nell'oleodotto in questione, provocandone il deprezzamento.

Contenuto totale di zolfo

Il contenuto di zolfo è di grande importanza nella commercializzazione del prodotto, ma è di poca rilevanza nel trattamento di campo. Anche i trattamenti esposti al punto precedente di solito non influenzano il contenuto totale di zolfo, in primo luogo perché i mercaptani contengono una porzione trascurabile dello zolfo totale e in secondo luogo perché il trattamento estrattivo dei mercaptani, benché disponibile, non viene usato nell'attività di produzione di campo.

Contenuto d'acqua e salinità

L'acqua è presente nella produzione di olio greggio e deve essere rimossa per la commercializzazione. Il tenore residuo d'acqua ammesso in un greggio trattato è universalmente stabilito nello 0,5% in volume. L'acqua viene facilmente rimossa nel processo di separazione olio-gas (separatori trifasi). Solo in casi particolari, con oli molto densi e molto viscosi, è necessario ricorrere a un trattamento specifico.

Il contenuto salino del greggio dipende esclusivamente dalla presenza dell'acqua di strato. Per molto tempo sia il contenuto d'acqua che quello di sale nella produzione del greggio sono stati considerati un problema secondario, da risolvere in modo indiretto utilizzando apparecchiature dedicate ad altri servizi, come i serbatoi di stoccaggio. Questa consuetudine è spiegata sostanzialmente da due fattori. In primo luogo, l'olio prodotto viene principalmente trasportato via mare con petroliere; dovendo utilizzare acqua di mare con salinità 35 g/l per lo zavorramento (*ballasting*) di queste ultime, il greggio trasportato sarà comunque inquinato con acqua salata. In secondo luogo, più importante, la raffinazione a cui il greggio è destinato prevede una desalinizzazione molto spinta della carica da trattare, in quanto nei processi utilizzati si raggiungono temperature alle quali i cloruri si dissociano dando luogo alla formazione di acido cloridrico. Per limitare questo effetto, la salinità dell'olio in raffineria viene portata a valori inferiori a 3 ptb (pounds per thousand barrels), pari a circa 8,6 g/m^3. Nell'attività di produzione questo valore non è comune: il più usato è 20 ptb, che corrisponde a 57,5 g/m^3. Se si abbinano le due specifiche (contenuto d'acqua e salinità) sopra menzionate, si arriva a determinare la massima salinità dell'acqua residua accettabile nel greggio, che è pari a 11,5 g/l. Per concludere, si può notare che in molti casi, non essendo lo standard universalmente accettato, si possono incontrare specifiche anche molto più blande, per esempio 60 ptb o anche 200 g/m^3.

Cloud point, pour point, contenuto di paraffina

Per cloud point si intende il valore di temperatura a cui cominciano a formarsi i microcristalli di paraffina nel greggio prodotto. Se la temperatura si abbassa ulteriormente, il greggio perde le sue caratteristiche originali e si trasforma in un gel sempre più consistente; la sua viscosità diventa molto elevata ed esso non riesce più a scorrere nella tubazione. Il valore di temperatura corrispondente a tale limite è chiamato *pour point* (punto di scorrimento). Si può comunque ricordare che molto spesso l'analisi PVT non individua questi valori, che invece vengono evidenziati dal crude assay: questa indagine, per la sua complessità, non sempre è disponibile nella fase iniziale del progetto di sviluppo di un campo, pertanto non è improbabile che lo sviluppo stesso inizi senza queste valutazioni. L'individuazione dei parametri, così come vengono quantificati nel crude assay, evidenzia soltanto l'esistenza di un problema correlato alla presenza di paraffine e dà le più importanti indicazioni per valutarne l'entità. Per poter procedere nella soluzione del problema è quindi necessario ricorrere anche allo studio reologico.

Viscosità

I valori di viscosità rilevati nello studio di caratterizzazione del greggio sono soltanto indicativi e solitamente molto pessimistici. Nello studio del trattamento dell'olio è necessario disporre di rilevazioni dirette sul fluido prodotto e separato a testa pozzo. I dati ricavati dalle analisi PVT sono di solito più corretti.

Acidità totale

L'origine dell'acidità totale è già stata precedentemente menzionata. In generale, è importante ricordare che i greggi ad alta acidità vengono deprezzati commercialmente, pertanto è bene ridurre questo valore a livelli più bassi. Parlando di H_2S e mercaptani leggeri, quindi di acidità volatile, si è visto come sia possibile e conveniente ridurne il valore. Non è invece economicamente fattibile incidere sull'acidità conseguente a composti altobollenti (acidi naftenici). Un ordine di grandezza comunemente accettato senza penalizzazioni per l'acidità totale è di 0,25 mg di KOH/g.

Contenuto di metalli pesanti

Il contenuto di metalli pesanti non incide minimamente nei trattamenti di campo. Una desalinizzazione, con relativo lavaggio con acqua, può ridurre la loro presenza sotto forma di sali, anche se nei trattamenti di campo non è comunque un obiettivo importante. In alcuni casi, molto rari, quando può essere conveniente utilizzare il greggio stabilizzato come combustibile per generare energia elettrica, il tenore di metalli pesanti viene ridotto solo nella parte utilizzata per tale funzione, come richiesto dai fornitori dei motori e delle turbine.

5.3.3 Separazioni

Prima di passare a descrivere in dettaglio i vari metodi di separazione, è opportuno sottolineare alcune peculiarità che contraddistinguono il trattamento dell'olio al campo e l'utilizzo degli equilibri termodinamici in esso coinvolti, sia rispetto allo studio del giacimento, che lo precede, sia a quello della raffinazione, che lo segue.

Equilibri e curve di fase vengono comunemente usati nello studio termodinamico di giacimento (v. capp. 1.1 e 4.2). Benché concettualmente identici a quelli usati per gli impianti di trattamento, essi si caratterizzano per le condizioni estreme di pressione alle quali le normali equazioni di stato sono poco utilizzabili e pertanto è necessario ricorrere a studi condotti in laboratorio. Ciò non vale nelle condizioni più comuni di manipolazione (*handling*) e trattamento del greggio. In questo segmento dell'industria petrolifera, come si vedrà nella trattazione che segue, la maggior parte dei processi coinvolti non si basa su reazioni chimiche né tanto meno contempla l'uso di catalizzatori, molto usati invece nella raffinazione; per tale ragione, sia la progettazione che la conduzione degli impianti di trattamento previsti possono essere facilmente schematizzate e scomposte in una serie di poche unità operative, legate essenzialmente a trasformazioni di carattere fisico.

In questo modo è molto più facile che in altri campi sviluppare, sulla base delle più comuni equazioni di stato, bilanci di materia e di energia molto precisi e aderenti alla realtà, senza dover ricorrere a dati empirici. La grande affidabilità dei metodi sopraesposti e l'affinamento dei programmi di simulazione consentono di abbreviare i tempi di progettazione dei processi di trattamento del greggio, rendendo altresì possibile l'ottimizzazione del funzionamento di impianti anche molto complessi.

Separazione olio-gas

Il primo processo di trattamento dell'olio greggio è basato sulla semplice separazione fisica delle fasi principali. Il fluido prodotto dal giacimento attraverso un sistema di reti di raccolta viene trasportato dai singoli pozzi a uno o più centri di trattamento. Il trasporto avviene in bifase, olio-gas; conseguentemente il sistema di separazione, o meglio il suo primo stadio, è influenzato pesantemente dalle condizioni di moto esistenti nella rete di raccolta. La **fig. 2** mostra la suddivisione nelle classiche condizioni di flusso orizzontale bifase.

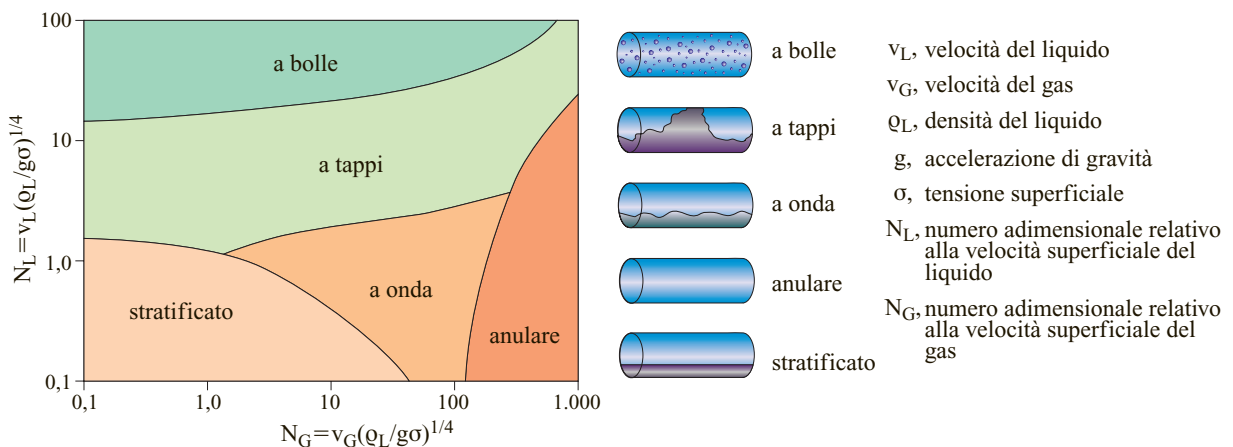



fig. 2. Regimi di flusso orizzontale bifase (Katz *et al.*, 1959).

Se il flusso è stratificato, alle condizioni d'ingresso nel sistema di separazione le due fasi si presentano già uniformemente separate; si tratta quindi di prevedere un polmone minimo attraverso il quale le due correnti distinte vengono convogliate ai rispettivi collettori. Se invece si prende in considerazione la condizione di flusso denominata flusso a tappi (*slug flow*), la situazione è completamente diversa. Il polmone che rende possibile la separazione deve prima di tutto uniformare il flusso in ingresso all'impianto e quindi deve essere di dimensioni considerevolmente maggiori; queste ultime, pertanto, dipendono essenzialmente dalle condizioni fluidodinamiche a monte. È bene precisare che, mentre la condizione ottimale di flusso stratificato non si verifica quasi mai, quella di slug flow è molto comune. Di fatto, sia per le scelte progettuali che vengono assunte nel dimensionamento del sistema di raccolta, sia per la tipologia del fluido trasportato (rapporto gas-olio, densità e viscosità della fase liquida, ecc.), sia infine per le caratteristiche del terreno nel quale il trasporto bifase viene realizzato (sequenza di collinette e avvallamenti) è pressoché impossibile avere un moto uniforme in ingresso nell'unità di separazione gas-olio. In conclusione, oltre alla portata, al rapporto gas-olio e alle caratteristiche delle fasi, è necessario tenere conto anche del tipo di flusso in arrivo e dei suoi parametri essenziali nel dimensionamento del sistema di separazione.

Un secondo elemento di raccordo con il sistema di produzione a monte riguarda le apparecchiature di test, essenziali per stabilire la condizione ottimale di coltivazione del campo durante tutta la vita produttiva del giacimento. Questa conoscenza si ottiene mediante test periodici effettuati sui singoli pozzi in produzione. Il modo più semplice e comune di effettuare questi test di produzione è quello di avere in ingresso all'impianto due linee di raccolta (*manifold*): una per la produzione, dove tutti i pozzi confluiscono per alimentare la linea di produzione, e una per effettuare i test (*test manifold*), alla quale alternativamente vengono collegati i singoli pozzi da testare. Tale soluzione consente di avere un'unica apparecchiatura di prova (*test separator*), operante in parallelo ai separatori di produzione; ciò costringe però a realizzare la rete di raccolta con linee singole (*flow line*), pozzo per pozzo, sino all'arrivo in centrale (al test separator). Nel caso di coltivazione di giacimenti molto estesi è possibile raccogliere più pozzi provenienti da una singola area e convogliarli al sistema centralizzato di trattamento con una linea singola. In questo caso il centro satellite (o i centri, se sono più d'uno) dovrà essere provvisto a sua volta di un test manifold e di un test separator; oppure, oltre alla linea di produzione, si dovrà prevedere una singola flow line per il test che colleghi il satellite in esame al centro olio principale.

Fatte queste dovute premesse, si può analizzare più in dettaglio un sistema completo di separazione olio-gas. Lo scopo di quest'ultimo è quello di separare le due fasi, consentendo di ottenere una corrente gassosa e un olio stabilizzato, ossia due prodotti intermedi, in quanto entrambi dovranno subire ulteriori trasformazioni prima di potersi considerare un prodotto finito.

Per quanto riguarda il prodotto principale, cioè l'olio greggio, si è detto che il suo trattamento consiste principalmente nel renderlo stabile alle condizioni di stoccaggio e trasporto. Poiché queste due ultime operazioni si effettuano solitamente a temperatura ambiente e a pressione atmosferica, l'olio per essere stabilizzato deve essere separato dal gas associato, in modo da garantire una tensione di vapore minore o uguale a quella atmosferica. Ciò si realizza comunemente con un sistema multiflash, che provvede a una separazione a più stadi a pressioni decrescenti, da quella d'arrivo al centro di trattamento a quella atmosferica finale. Questo trattamento è il più semplice ed è tuttora alla base del processo di separazione e stabilizzazione dell'olio. In passato la sua semplicità era accentuata dal fatto che solo una piccola parte delle correnti gassose prodotte a pressioni decrescenti veniva utilizzata per le utilities di campo, quale per esempio la produzione di energia elettrica necessaria per far funzionare l'impianto di trattamento e per la spedizione dell'olio e gli eventuali riscaldamenti. In tali condizioni il sistema di trattamento si riduceva effettivamente a una serie di stadi di separazione, di solito tre (quattro al massimo), e alle fiaccole per smaltire il gas associato prodotto.

Dal momento che questa tipologia d'impianto non è del tutto scomparsa, è importante evidenziare che tale modalità operativa risulta sfavorevole per quanto riguarda l'impatto ambientale e la conservazione dell'energia. C'è tuttavia da tenere in considerazione un ulteriore aspetto, cioè l'efficienza che tale tipo di scelta comporta. Se tutto il gas prodotto dalla separazione venisse raccolto, compresso e convogliato a un trattamento e a una successiva utilizzazione, parlare di efficienza di separazione sarebbe di minore importanza: infatti tutto ciò che non viene recuperato come greggio verrebbe recuperato come gas. Se invece il gas viene bruciato o, come più spesso accade oggi, reiniettato in giacimento, una porzione modesta, ma non trascurabile, di prodotti leggeri liquidi viene comunque bruciata o reiniettata nel giacimento.

È evidente che l'obiettivo principale di un sistema di separazione multiflash o di stabilizzazione di altro tipo è quello di massimizzare il recupero di idrocarburi leggeri. Questo risultato infatti aumenta la produzione di greggio e aumenta, sia pur leggermente, la densità API del prodotto.

Di solito per accrescere il recupero di liquido si incrementa il numero di stadi di separazione. Si supponga di stabilizzare l'olio mediante solo due stadi: uno in pressione e uno a pressione atmosferica. Questa è la soluzione adottata nei test di produzione con campionamento dei fluidi per gli studi PVT. Tali test si effettuano a una

pressione adeguata per avere i parametri di produzione dei pozzi. Per tradurre poi la produzione del pozzo alle condizioni *stock tank*, cioè atmosferiche, la fase liquida raccolta dal separatore di test viene separata alla pressione atmosferica. Il prodotto ottenuto è l'olio stabilizzato, ossia a condizioni stock tank. Le due correnti gassose invece, quella di separatore e quella relativa allo stadio atmosferico, sono molto ricche di composti leggeri che con un diverso metodo potrebbero rimanere in soluzione nell'olio aumentandone la quantità e la qualità. Se infatti la pressione di erogazione dei pozzi e di conseguenza quella d'arrivo al centro di raccolta sono sufficientemente elevate, si può convenientemente passare da due a tre o addirittura quattro stadi (tre più uno atmosferico). Dal momento che il recupero o le perdite, a seconda della prospettiva d'osservazione, sono legati al gas associato nel primo stadio e al gas di soluzione negli stadi successivi, è opportuno usare più stadi per liberare quest'ultimo. Tenendo conto che, a parità di altri parametri, il gas di soluzione è direttamente legato alla pressione, quanto più alta è quest'ultima nel primo stadio di separazione, tanto maggiore è il GOR di soluzione nel liquido separato e conseguentemente tanto più alto sarà il recupero di liquidi, utilizzando più stadi d'equilibrio a pressioni intermedie tra quella iniziale e l'atmosferica finale.

È opportuno sottolineare che non soltanto il recupero di liquido trae vantaggio dalla scomposizione in più stadi di separazione, ma anche l'eventuale recupero del gas di separazione, che tuttavia deve essere portato dalla pressione operativa a cui è stato prodotto a quella finale richiesta attraverso una serie di stadi di compressione.

Un altro parametro importante nella stabilizzazione dell'olio per separazione è la temperatura operativa dello stadio atmosferico. In condizioni normali, un valore di 40 °C, consentendo di ottenere una tensione di vapore effettiva leggermente inferiore alla pressione atmosferica, riduce al minimo le perdite per evaporazione (v. par. 5.3.6). Nello stoccaggio, inoltre, la tensione di vapore Reid dell'olio è molto bassa e in linea con quanto richiesto comunemente per il trasporto. Si può osservare che la tensione di vapore è data in modo predominante da pochi componenti che vanno dal metano ai butani.

Estendendo per semplicità le leggi di Raoult e di Dalton, valide per gas perfetti, alle miscele di idrocarburi in esame e considerando la tensione di vapore dei componenti puri, si ha $P=\Sigma P_i X_i$, dove P è la tensione di vapore della miscela, $P_i X_i$ è il contributo o pressione parziale del componente i-esimo, X_i la sua frazione molare e P_i la sua tensione di vapore allo stato puro. Essendo l'interazione fra i componenti modesta, l'uso delle leggi sopra citate non dà deviazioni significative (di solito si ottengono valori più elevati di quelli ottenuti con un calcolo di punto di bolla mediante le equazioni di stato più corrette).

Se si prende in esame il caso di separazione a due stadi, si può notare che il tenore di metano ed etano presenti nell'olio stabilizzato non è trascurabile. Ancor meno trascurabile è il contributo che gli stessi danno alla tensione di vapore. Se si assume di avere, durante lo stoccaggio, una perdita dell'ordine dello 0,2% in volume, tradotta percentualmente in moli tale perdita diviene molto più importante. In tal caso si vede come il contenuto finale di gas secchi nell'olio, cioè metano ed etano, subisca una variazione notevole. Così pure subisce una variazione notevole la tensione di vapore finale del greggio. In sostanza, il greggio stabilizzato e stoccato può raggiungere una tensione di vapore accettabile proprio durante lo stoccaggio stesso, che diventa impropriamente l'ultimo stadio di stabilizzazione dell'olio a monte del trasporto e della commercializzazione.

Il meccanismo spiega come in molti casi, soprattutto per oli relativamente leggeri (densità API⩾36°) e a bassa viscosità, non sia necessario controllare la temperatura finale di separazione per avere una stabilizzazione adeguata, in quanto questa si realizza durante la permanenza nello stoccaggio. Di fatto, quindi, la separazione viene spesso effettuata alla stessa temperatura d'arrivo al centro di raccolta e di trattamento.

Questa prassi non sempre è consigliabile, anche perché le temperature dei fluidi erogati dai pozzi possono essere molto elevate e mantenersi tali nella rete di raccolta. Ciò accade abbastanza di frequente nello sviluppo di campi a terra. Se la profondità dello strato produttivo è abbastanza grande, per esempio 4.000 m, come spesso accade nei campi a olio di più recente scoperta, la temperatura dello strato produttivo può superare i 120 °C. In casi particolari quest'ultima può raggiungere anche 150 °C a profondità poco superiori a 4.000 metri. In queste condizioni, pur tenendo presente il raffreddamento lungo la colonna del pozzo (poco rilevante) e quello, più importante, lungo la condotta interrata, si può arrivare alle apparecchiature di trattamento con una temperatura attorno ai 100 °C, che non è affatto ideale per una stabilizzazione multiflash. La condizione opposta si presenta invece quando un campo viene sviluppato offshore. In tal caso, il raffreddamento del fluido nelle condotte sottomarine può essere molto elevato e la temperatura dell'olio raccolto all'ingresso dell'apparecchiatura di separazione può risultare troppo vicina a quella del fondo del mare (12 °C in mari temperati, come il Mediterraneo). A questa temperatura la separazione delle due fasi può diventare difficoltosa a causa dell'aumentata viscosità del liquido. Senza un controllo di temperatura nello stadio finale, la tensione di vapore del prodotto stabilizzato risulterebbe troppo elevata. Pur non considerando il raffreddamento dovuto ai flash adiabatici, l'olio allo stadio atmosferico avrebbe una tensione di vapore vera a 30 °C di gran lunga superiore a una atmosfera (1,8 bar assoluti) e anche la tensione di vapore Reid risulterebbe troppo elevata: è quindi necessario aumentare la temperatura dello stadio finale di separazione. Finora si è considerato lo stadio finale come

atmosferico; in realtà, qualora si voglia recuperare il gas prodotto anche da questo separatore mediante compressione dello stesso, è prassi comune mantenere la pressione operativa a valori più elevati di quella atmosferica. Anche quando il gas venga bruciato in fiaccola, la pressione operativa sarà maggiore o uguale a 1,2 bar assoluti.

Tenendo conto di questo nuovo parametro operativo, è facile calcolare la temperatura richiesta per ottenere il grado di stabilizzazione voluto. In molti casi il valore ottimale di pressione nel separatore è dell'ordine di 1,7 bar assoluti; per le esigenze sopra esposte, la temperatura operativa per ottenere una tensione di vapore Reid di 10 psia diventa pari a 75-80 °C. Ciò significa che è necessario prevedere un notevole riscaldamento a monte dello stadio finale. Come si può vedere dallo schema di **fig. 3**, il gas dello stadio finale e intermedio viene ricompresso e miscelato con la corrente dello stadio precedente. Nello stadio finale, il gas viene raffreddato a monte del relativo stadio di compressione e i liquidi condensati vengono miscelati al greggio stabilizzato.

Per quanto riguarda il primo stadio di separazione, e molto spesso anche per l'intermedio, non è previsto alcun riscaldamento, se non intervengono altre problematiche che si vedranno in seguito (disidratazione, desalinizzazione). Infatti, la bassa temperatura dei primi due stadi comporta una riduzione delle perdite di idrocarburi leggeri nelle correnti gassose. I gas vengono separati in condizioni d'equilibrio termodinamico con il liquido alle condizioni relative di temperatura e pressione. In conclusione, un sistema di separazione-stabilizzazione multiflash dell'olio produce il suo massimo recupero mantenendo quanto più possibile basse le temperature dei primi stadi e regolando opportunamente, mediante riscaldamento, la temperatura e la pressione dello stadio finale.

Si è visto ciò che accade nel caso in cui l'olio arrivi alla separazione con temperature modeste, minori o uguali a quella ambientale. Nel caso di olio entrante a temperature molto elevate, come quelle precedentemente descritte, può verificarsi la situazione opposta, ossia la necessità di raffreddare tutte e tre le correnti gassose prodotte dai separatori o addirittura di raffreddare tutta la corrente entrante nell'unità di separazione. Ovviamente i condensati prodotti nel raffreddamento del gas, compreso quello di primo stadio, vanno riciclati nei separatori stessi (nello stadio a valle). Questa condizione non è molto rara; in parecchi casi, oltre al semplice raffreddamento, si ricorre addirittura a un sistema vero e proprio di degasolinaggio, mediante refrigerazione, di tutto il gas associato (v. cap. 5.4). I liquidi così prodotti possono essere trattati e frazionati come descritto nel capitolo citato e possono essere commercializzati separatamente se i quantitativi sono tali da rendere economica l'operazione. Spesso il condensato ottenuto dal degasolinaggio del gas può essere riciclato e commercializzato attraverso l'olio greggio stesso, previa stabilizzazione della corrente totale: la soluzione risulta utile quando il gas viene poi reiniettato in giacimento sia per motivi di risparmio energetico, sia per problemi di produttività del giacimento. In tal caso, il degasolinaggio serve a massimizzare il recupero immediato di liquidi e quindi non è necessario rispettare particolari vincoli di punto di rugiada del gas. Quando invece si ritiene opportuno commercializzare il gas associato, può essere

recupero e/o reiniezione gas
gas associato
compressore MP
compressore LP
ricombinato
separatore I stadio
separatore II stadio
separatore III stadio
acqua di lavaggio
trattamento acqua oleosa
olio stabilizzato e desalinizzato

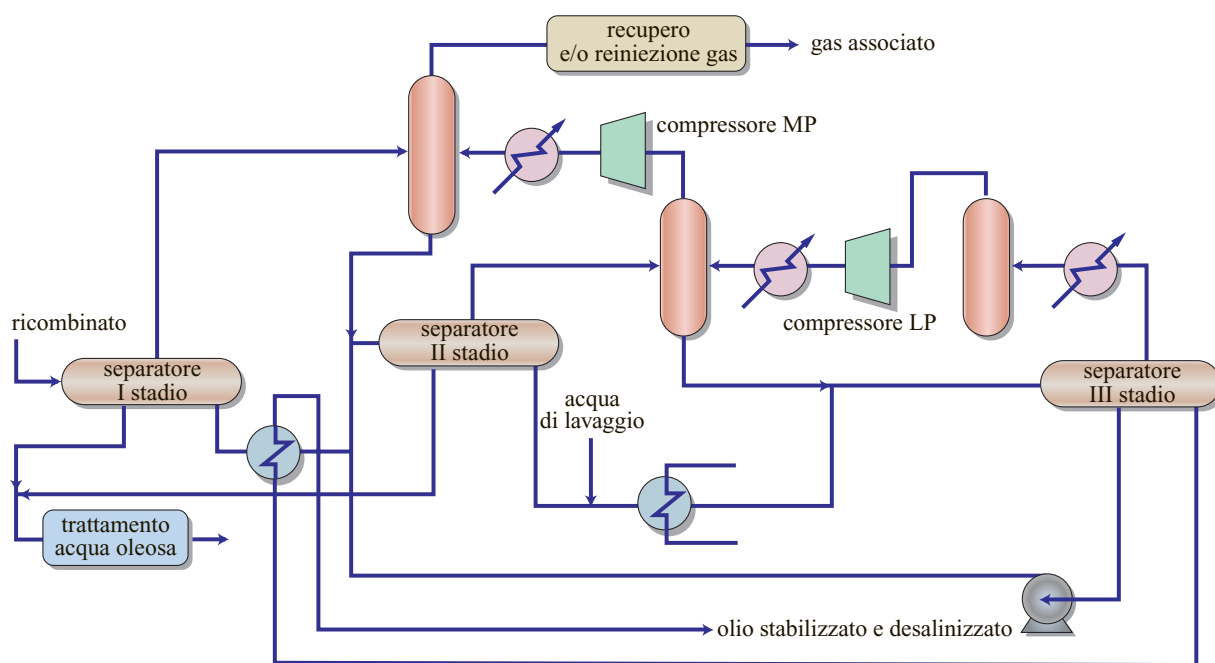



fig. 3. Separazione trifase con riscaldamento e desalinizzazione. *MP*, media pressione; *LP*, bassa pressione.

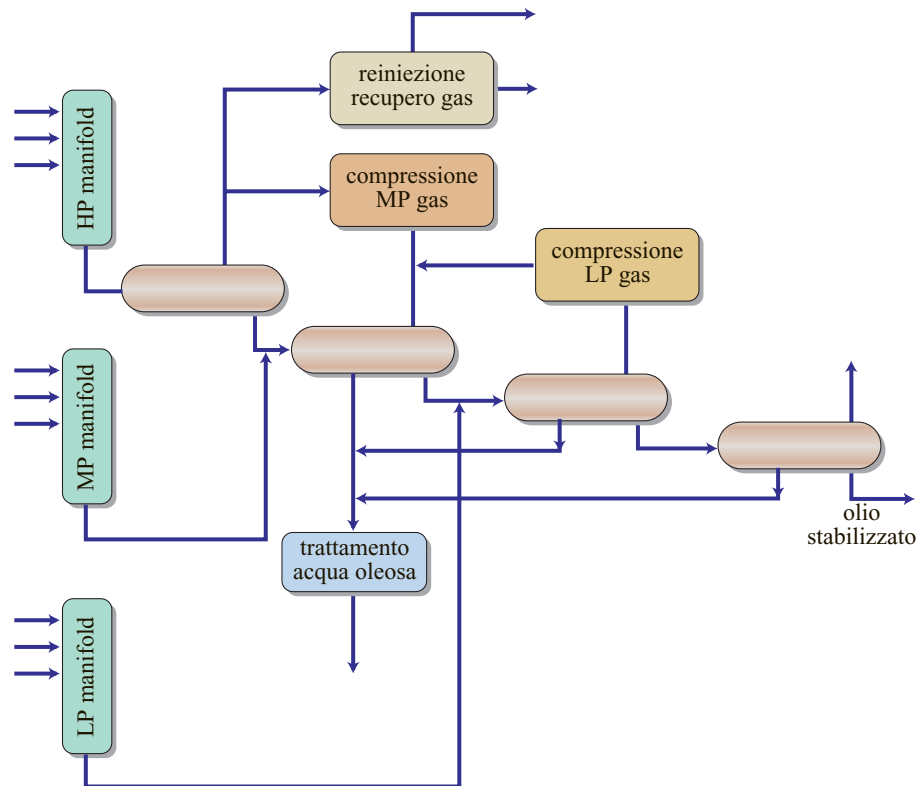



fig. 4. Separazione trifase, con tre livelli di pressione d'erogazione. *HP*, alta pressione.

necessario un degasolinaggio più spinto con produzione di gas di petrolio liquefatti come terzo prodotto; non sempre, infatti, i GPL estratti possono essere miscelati alla corrente di olio stabilizzato. In sostanza, non è possibile ottemperare a due vincoli contrapposti tra loro se non producendo un terzo prodotto.

Come si può facilmente notare, partendo da uno schema molto semplice è possibile arrivare a un sistema di stabilizzazione più esteso e abbastanza sofisticato. Oggi una tale situazione è del tutto normale.

La cosiddetta separazione o stabilizzazione ideale di un fluido di giacimento consiste nel suddividere il ricombinato in due correnti, una a vapore e una liquida. Quest'ultima contiene la totalità dei componenti liquidi allo stato puro, cioè il C_{5+}, mentre la prima contiene la totalità dei componenti volatili (metano, etano, azoto e CO_2). Per quanto riguarda propano e butani, che diventano i componenti chiave del frazionamento, la corrente di idrocarburi liquidi conterrà normalbutano isobutano fino al raggiungimento della tensione di vapore accettabile (RVP=0,7 bar assoluti). In molti casi, per arrivare a questo valore la corrente liquida conterrà anche una parte del propano presente nel ricombinato, mentre la parte rimanente si troverà nella corrente gas. Un simile metodo consente di sviluppare due tipi di analisi. In primo luogo, permette di valutare in modo semplice e oggettivo la resa effettiva di un sistema di separazione, e ciò viene fatto raffrontando la corrente d'olio stabilizzato attraverso due o tre stadi di separazione con la corrente liquida del sistema di stabilizzazione ideale (un sistema di stabilizzazione può quindi essere considerato ottimale quanto più si avvicina alla soluzione descritta). In secondo luogo, la separazione ideale permette di capire fin dai primi dati a disposizione (ricombinato di giacimento) se, e fino a che punto, sia possibile suddividere in due sole correnti il fluido di giacimento, fornendo un gas e un olio liquido stabilizzato che rispecchino i vincoli più elementari per il trasporto e/o per la commercializzazione. Tale condizione di grande vantaggio economico (minori investimenti) e di grande semplicità operativa è possibile a patto che la stabilizzazione del greggio si effettui in modo adeguato, cioè sia il più possibile vicina a un vero e proprio frazionamento e non a una grossolana separazione ottenuta per flash. Quest'ultima, come mostrano gli esempi citati, produce una corrente di liquido stabilizzato la cui tensione di vapore è principalmente creata dalla presenza di metano ed etano, componenti che possono essere ridotti al minimo e dare quindi un contributo trascurabile alla tensione di vapore dello stabilizzato. Ciò non richiede un impianto ideale né troppo sofisticato (v. par. 5.3.4).

È intuitivo che una percentuale importante dei butani, salvo casi molto particolari, può essere contenuta nell'olio con RVP minore o uguale a 10 psia. Spesso può essere accettabile anche una porzione non trascurabile di propano.

Nella valutazione del sistema di separazione multiflash è stata ipotizzata, per semplicità, la produzione del campo in esame come una singola corrente. In tal modo

tutti i pozzi, qualunque sia la loro condizione operativa, entrano alla fine del sistema di raccolta in un unico manifold che raccoglie e uniforma tutta la produzione. Si noti che in questo modo l'intera produzione viene trattata alla condizione del pozzo con la pressione operativa più bassa in arrivo al centro di raccolta. Spesso nella prima fase d'erogazione del giacimento questa condizione è poco penalizzante, in quanto di solito i pozzi erogano a pressioni simili tra loro. Se queste sono invece molto diverse, come accade per alcuni campi produttivi, è necessario prevedere più manifold di produzione operanti a diverse pressioni (per esempio, alta 80 bar assoluti, media 30 bar assoluti, bassa 9 bar assoluti). Per i pozzi che producono in alta pressione, il primo stadio, a 80 bar assoluti, avrà a valle altri tre stadi di separazione, a pressione media, bassa e atmosferica. La produzione in media pressione passerà oltre il primo stadio ed entrerà direttamente nel secondo, miscelandosi con il liquido saturo proveniente dal primo stadio. La produzione in bassa pressione entrerà nel terzo e avrà un solo stadio atmosferico a valle (**fig. 4**).

In sostanza, l'esempio citato fa capire come i parametri di separazione o più in generale di trattamento debbano adattarsi in primo luogo a quelli di coltivazione del campo. Inoltre, quando si recupera o si inietta il gas associato è necessario prevedere un sistema di compressione di quest'ultimo. Frequentemente è la compressione del gas dei vari stadi di separazione, molto più costosa degli stessi, a dettare i parametri operativi ottimali. Tenendo conto di ciò, risulta evidente come spesso i parametri operativi della separazione si discostino da quelli ottimali per il massimo recupero.

Per quanto riguarda i materiali di costruzione, nella semplice separazione gas-olio si usa essenzialmente acciaio al carbonio per il recipiente, anche in presenza di composti corrosivi in soluzione nel liquido. La ragione di tale scelta si riferisce al rilevante potere filmante dei greggi che realizzano un'efficiente autoprotezione di tutte le pareti bagnate. Per quanto riguarda gli interni, il pacco rete e il pacco lamellare, si usa generalmente acciaio inossidabile (con contenuti variabili di nichel-cromo, per esempio AISI 304). In questo caso la materassina metallica deve risultare perfettamente isolata elettricamente dai suoi supporti, che sono invece saldati al recipiente. In tal modo si evita la formazione di micropile legate al diverso potenziale elettrochimico dei due materiali e del relativo passaggio di corrente che genererebbe notevole corrosione nel mantello del separatore.

Separazione olio-acqua

Finora si è preso in considerazione il solo aspetto riguardante l'equilibrio di fase olio e gas e la stabilizzazione finale del greggio. Nei processi di separazione di campo esiste anche un'altra finalità, quella di separare la fase acqua eventualmente presente nel fluido di giacimento.

La specifica da rispettare è lo 0,5% in volume di water cut residuo. Nelle normali condizioni di separazione, cioè quando l'olio ha viscosità modesta e densità medio-bassa, la separazione dell'acqua, e quindi l'ottenimento di tale specifica, non comportano particolari accorgimenti. È infatti sufficiente prevedere al posto di semplici separatori bifase, gas-olio, dei separatori trifase, gas-olio-acqua, che permettano di separare anche le due fasi liquide. Questo porta a introdurre un nuovo argomento che riguarda la tipologia e le caratteristiche dei separatori utilizzati nei campi a olio, nei quali la fase più importante da trattare è quella degli idrocarburi liquidi.

Per la descrizione più dettagliata della separazione gas-liquido, si rimanda al cap. 5.4. Il meccanismo di separazione delle gocce di liquido sospese nella fase gassosa è infatti esattamente lo stesso, come molto simili sono i sistemi di coalescenza delle gocce disperse in fase gas e quindi in sostanza gli interni usati, identici anche come installazione. La configurazione dei separatori per olio è spesso diversa da quella dei separatori usati per il gas. Salvo casi eccezionali, nei campi a olio il separatore più utilizzato è di tipo orizzontale, mentre nei trattamenti del gas sono più comuni quelli verticali. La ragione è intuitiva: essendo quella liquida la fase più importante, il separatore per olio deve dare a essa un tempo di permanenza sufficiente affinché la fase di gas dispersa nel liquido possa essere separata e raggiungere l'interfaccia tra i due fluidi durante il tragitto del liquido nel separatore stesso.

Se poi si aggiunge la necessità di separare le due fasi liquide acqua e idrocarburi, è ovvio che il tempo di permanenza (*holdup*) richiesto può anche aumentare considerevolmente. In sostanza il dimensionamento e/o la verifica operativa di un singolo separatore sono rappresentabili attraverso la schematizzazione del moto di particelle, nel nostro caso sfere, sospese in un fluido disperdente (*drop dynamics*). Vi sono più equazioni che schematizzano la decantazione di particelle in un fluido, ciascuna con un suo campo d'applicazione; di seguito viene esaminata quella più comunemente utilizzata nella separazione liquido-liquido.

Il moto di una goccia di liquido dispersa in un gas o in un fluido disperdente, così come quello di una bolla di gas dispersa in un liquido, raggiunge lo stato stazionario quando è nulla la risultante delle forze esterne (forza di gravità, spinta di galleggiamento, resistenza del mezzo). Tale condizione nel campo dei numeri di Reynolds relativamente bassi, per esempio quello relativo alla separazione liquido-liquido e, in questo caso, la separazione acqua-olio, può essere ricondotta alla ben nota legge di Stokes:

$$V_t = 1.488 g D_p^2 (\varrho_1 - \varrho_2) / 18 \mu_2$$

dove V_t è la velocità di decantazione in ft/s; D_p è il diametro particelle in ft; g è l'accelerazione di gravità

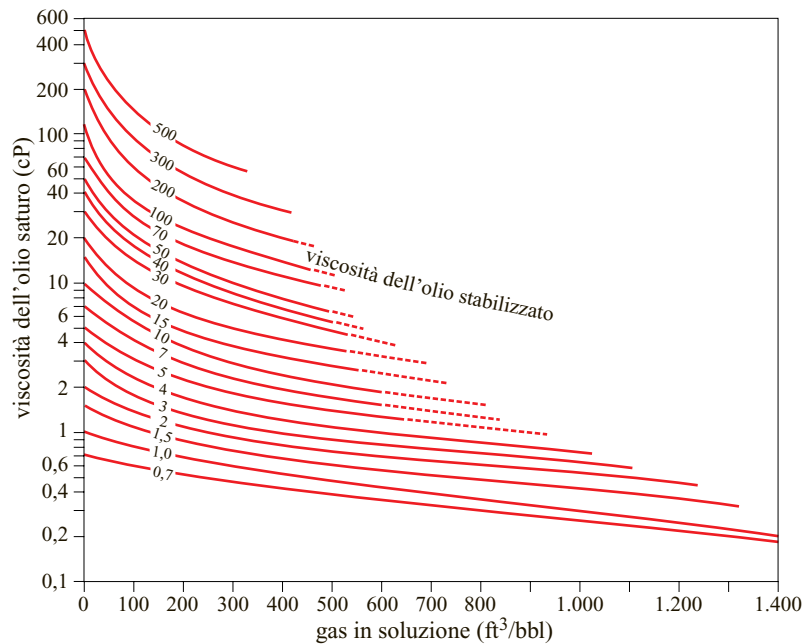



fig. 5. Viscosità dell'olio saturo in funzione del GOR di soluzione (Katz *et al.*, 1959).

(32,2 ft/s^2); ϱ_1 è la densità del liquido disperso in lb/ft^3; ϱ_2 è la densità del liquido disperdente in lb/ft^3; μ_2 è la viscosità del fluido disperdente espressa in cP (1cP$=10^{-3}$ Pa·s).

La formula in esame è poco applicabile alla separazione di gocce di liquido disperse in un gas, in quanto il numero di Reynolds in questo caso è sempre molto elevato, mentre è molto significativa nell'analisi della separazione di gocce d'acqua sospese in una fase d'idrocarburi liquidi; infatti il suo campo d'applicabilità, riguardando numeri di Reynolds bassi, è compatibile con le dimensioni delle particelle sospese presenti (fino a 100 μm). L'equazione mette in evidenza i tre parametri essenziali nell'indagine che viene sviluppata: il diametro della particella (che ha la massima incidenza sul fenomeno, comparendo alla seconda potenza), la differenza di densità tra i due liquidi e la viscosità del fluido disperdente, cioè l'olio.

È importante notare che queste caratteristiche fisiche dipendono dalle condizioni di temperatura e pressione del separatore. Ciò significa, nel caso della fase idrocarburi, che densità e viscosità sono da riferirsi al liquido saturo a temperatura e pressione molto diverse da quelle dell'olio a condizioni stock tank disponibili dalle analisi. A parità di temperatura, nel primo stadio di separazione si ha la pressione più elevata e quindi il GOR di soluzione sarà più elevato. Questo fatto determina una considerevole riduzione sia della densità che della viscosità dell'olio saturo. Dal momento che la densità delle due fasi liquide è dello stesso ordine di grandezza, anche una modesta variazione della densità dell'olio può aumentare considerevolmente la differenza di densità fra i due liquidi e quindi la velocità di decantazione relativa. Dai dati delle analisi PVT o mediante un semplice calcolo di flash è possibile determinare il GOR di soluzione e la densità del liquido saturo.

Per quanto riguarda la viscosità di quest'ultimo, la **fig. 5** permette di calcolare la riduzione di viscosità passando da olio stock tank a olio saturo in funzione del GOR di soluzione. Per fare un esempio, si assuma di trattare un olio con le seguenti caratteristiche: densità stock tank pari a 0,842, viscosità pari a 10 cP a 40 °C mantenendo nel primo stadio di separazione una pressione operativa di 35 bar assoluti e una temperatura di 40 °C, a cui corrisponde un GOR di soluzione di 250 SCF/stb circa (dal bilancio di materia); con l'ausilio della fig. 5 è possibile determinare la viscosità del fluido disperdente che risulta essere pari a 3,3 cP. La sola variazione di viscosità porta quindi a una velocità di decantazione tre volte superiore nel separatore di primo stadio rispetto a quello atmosferico.

A parità di temperatura, si deve poi aggiungere l'effetto della variazione di densità che pur essendo più modesta, va nella stessa direzione. La densità corrispondente dell'olio saturo con GOR di soluzione di 250 SCF/stb diventa 0,8 circa, $\Delta\varrho_1=9{,}86$ e $\Delta\varrho_2=12{,}48$ lb/ft^3. Complessivamente, il rapporto delle due velocità di decantazione a parità di temperatura diventa 3,83. Come è facile intuire, è possibile ridurre proporzionalmente il tempo di permanenza nel separatore per ottenere lo stesso grado di separazione. Oppure, tenendo conto dell'influenza del diametro della particella, a parità di holdup si possono decantare gocce con un diametro inferiore di $3{,}83^{-2}=1{,}96$ volte.

L'esempio sopra esposto aiuta a capire l'influenza dei parametri operativi principali nella separazione dell'acqua dispersa nell'olio. Per arrivare a valutare più dettagliatamente e a calcolare le dimensioni di un separatore

che garantisca il contenuto d'acqua residuo richiesto è necessario conoscere la distribuzione delle particelle in una sospensione d'acqua in olio. Benché siano state condotte molte sperimentazioni in materia, è estremamente difficile avere dati precisi: non è facile infatti quantificare il grado di emulsione dell'acqua in un greggio. Esso dipende ovviamente dalle caratteristiche dei due fluidi, ma non è certamente sufficiente conoscere la loro densità e viscosità per quantificare il grado di dispersione delle gocce d'acqua. Questo dipende infatti sia dal percorso seguito dall'emulsione a partire dal giacimento, attraverso il pozzo e i relativi sistemi di controllo di pressione all'erogazione fino all'arrivo nel sistema di raccolta, sia dai salti di pressione negli stadi di separazione. Nella separazione trifase, gas-olio-acqua, alcune indicazioni, dettate dall'esperienza operativa, permettono di superare in parte il problema. La separazione liquido-liquido, se non intervengono fattori anomali come quelli relativi a oli molto viscosi, può essere affrontata in modo molto semplice.

È prassi consolidata e suffragata da molti test condotti in campo che la dimensione delle gocce d'acqua da separare per ottenere un'adeguata disidratazione sia dell'ordine di 100-150 μm. Ciò significa che, progettando adeguatamente un separatore in modo che le gocce di diametro maggiore o uguale a quello prefissato possano compiere il tragitto verticale dall'interfaccia gas-olio a quella olio-acqua, è possibile ottenere un contenuto d'acqua residua inferiore allo 0,5% in volume richiesto.

Si supponga, per esempio, che il separatore orizzontale abbia un diametro e una lunghezza della parte cilindrica rispettivamente di 2,5 e 10 m e che l'interfaccia gas-olio sia mantenuta sulla mezzeria del recipiente. Si consideri che l'interfaccia olio-acqua si mantenga a 450 mm dal fondo dello stesso. Si consideri, infine, che il tempo di permanenza dell'olio sia di circa 5 minuti. La particella d'acqua da decantare deve compiere un tragitto massimo di 800 mm in 5 minuti, ovvero deve avere una velocità di decantazione pari a 160 mm/min (0,52 ft/min). Applicando la legge di Stokes per un diametro di particella di 100 μm si otterrebbe una velocità otto volte più bassa e sarebbe pertanto impossibile raggiungere il valore richiesto di water cut residuo. Viceversa, calcolando a ritroso il diametro delle gocce separabili si ottiene un valore di circa 300 μm a cui purtroppo corrisponde una separazione inadeguata.

È opportuno, a questo punto, introdurre i dispositivi di coalescenza. Nel caso di gocce sospese in un gas, per ottenere una buona separazione nel separatore verticale preposto all'abbattimento delle gocce viene inserita una materassina filtrante (*wire mesh pad*). Questo semplice ed economico dispositivo garantisce un'adeguata coalescenza delle gocce di liquido sospese nel gas, costringendole a scontrarsi nei percorsi obbligati attraverso la materassina stessa. Un risultato analogo si ottiene nella normale separazione liquido-liquido, come nel caso di condensato leggero, di GPL e di benzina, inserendo un dispositivo di coalescenza in tutto simile a quello usato per il gas nel separatore liquido-liquido.

Con l'olio, invece, non è possibile usare questo tipo di dispositivo di coalescenza, adatto a fluidi leggeri e molto puliti. L'olio richiede infatti un dispositivo che, funzionando con un fluido ad alto contenuto di sedimenti di vario genere, deve consentire ampi spazi di passaggio. Questo problema viene affrontato introducendo all'interno del separatore una sezione di coalescenza costituita da un pacco di lamelle (*straightening vanes*) opportunamente distanziate e inserite con inclinazione diversa (45° o 60°) parallelamente al flusso (**fig. 6**). Di solito viene occupata tutta la sezione di passaggio delle tre fasi, gas, olio e acqua; infatti gli straightener agevolano la separazione anche nella fase gas e in quella di fondo relativa all'acqua. Per facilitare la deposizione e la relativa rimozione di solidi sospesi (sabbia, argilla colloidale, ecc.), a volte è meglio lasciare libera la parte inferiore dedicata alla fase acqua. Lo spazio che la goccia deve percorrere viene ridotto a valori molto bassi. Nel caso di una inclinazione a 45°, il tragitto verticale tra

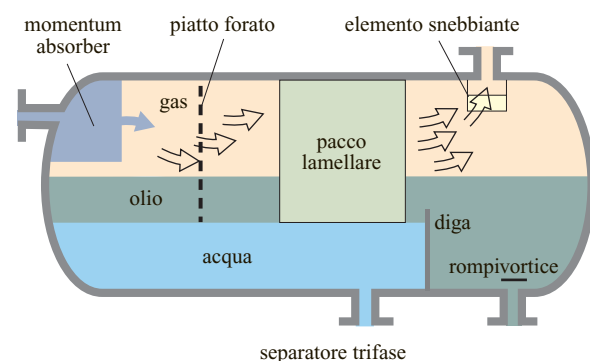
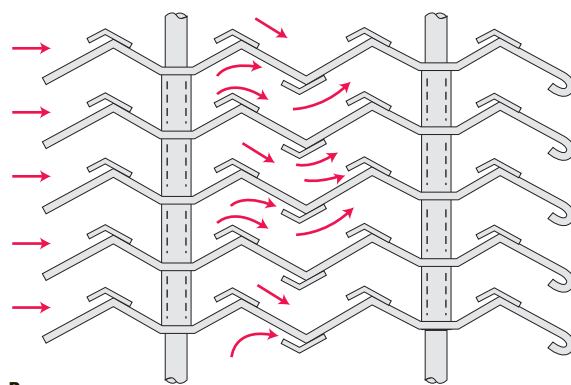



fig. 6. Interno del separatore trifase (A) e schema del pacco lamellare (B).

due lamelle è di $2^{-2}i$, dove i è la distanza tra le due lamelle (50-75 mm). Se tutto il separatore venisse riempito dal pacco di lamelle distanziate di 50 mm, si otterrebbe una riduzione di diametro delle particelle separate pari a $(1{,}4\times50/800)^{-2}=0{,}3$, ossia si otterrebbe un valore leggermente inferiore a quello richiesto di 100 μm. Quando le gocce di dimensioni superiori a quella calcolata raggiungono la superficie della lamella ha luogo la coalescenza per effetto parete e la separazione arriva al valore richiesto. L'esempio citato tuttavia rappresenta un caso limite, mentre di solito per migliorare la separazione si ricorre al riscaldamento. Si possono comunque usare tempi di permanenza più elevati, anche perché è poco pratico riempire tutta la parte cilindrica del separatore di straightener.

Se la portata di gas è molto bassa, come nei due stadi successivi al primo, è possibile mantenere il livello di liquido più alto della mezzeria, in modo da aumentare il tempo di permanenza, lasciando invariate le dimensioni del separatore. È opportuno notare che questa soluzione è efficace nel caso siano presenti i pacchi lamellari. Nel caso invece di un separatore privo di interni, non è di grande utilità aumentare l'holdup, aumentando l'altezza e quindi il tragitto verticale; per tale motivo non si hanno quasi mai separatori verticali per questo tipo di utilizzazione. Per la separazione di gocce di liquido dal gas, v. par. 5.4.2.

Relativamente alla scelta dei materiali, la separazione olio-acqua non presenta grandi differenze rispetto a quella gas-olio. Anche i pacchi lamellari sono costruiti con lamiere molto sottili di acciaio inox (AISI 304 o altri tipi ancora più pregiati). Se il gas associato e l'olio contengono gas acidi, questi si concentreranno nella fase acqua proporzionalmente alla loro pressione parziale. Se quest'ultima risulta elevata (maggiore o uguale a 1 bar) la soluzione acquosa diventa particolarmente acida e quindi corrosiva. Viene inoltre a mancare il film protettivo costituito dall'olio. Negli stadi di separazione in pressione la parte del recipiente sottostante l'interfaccia acqua-olio viene protetta mediante una placcatura del mantello con acciaio inox (AISI 316-L o acciaio duplex con 3 mm di spessore). Si può infine notare che la corrosione in fase acquosa è spesso accentuata dall'elevata concentrazione salina.

5.3.4 Trattamenti

Desalinizzazione

Desalinizzazione mediante lavaggio con acqua

Quanto finora descritto consente di ribadire che una buona separazione trifase è in grado non solo di stabilizzare l'olio, ma anche di disidratarlo ai valori richiesti. Ritornando invece alle caratteristiche dell'acqua di strato e in particolare alla sua salinità, si era anticipata la necessità, in molti casi, di desalinizzare il greggio riducendo la salinità dell'acqua emulsionata.

Un sistema di desalinizzazione è costituito da un'apparecchiatura del tipo *mixer-settler* che consente di diluire, per miscelazione, la salinità con l'uso di acqua di lavaggio a basso contenuto salino (1 g/l) e di separare, per decantazione, l'acqua diluita riportando l'olio allo stesso valore di water cut che aveva prima della miscelazione o a uno inferiore. Questa apparecchiatura può essere inserita a valle della separazione come unità aggiuntiva. In tal caso l'alimentazione al sistema di desalinizzazione è un greggio separato e stabilizzato ma con eccessiva salinità.

Si consideri, per esempio, un greggio con water cut pari a 0,5% in volume e con salinità dell'acqua pari a 50 g/l. La salinità dell'olio è pertanto pari a 87 ptb circa, mentre il valore che si vuole garantire è di 20. Il sistema richiede quindi, a parità di water cut finale, una diluizione effettiva di 1/5 circa. Visto che la quantità d'acqua da diluire è modesta, è sufficiente iniettare una quantità del 3% in volume o superiore. Spesso la diluizione viene ottenuta mediante un'iniezione d'acqua nella linea di alimentazione. Il più comune dispositivo di miscelazione è una valvola di laminazione che, producendo un'adeguata turbolenza, favorisce il contatto delle due fasi olio-acqua. Questo sistema provoca una perdita di carico non trascurabile; nel caso in esame, essendo a valle di un separatore atmosferico, sarà necessario l'uso di una pompa di alimentazione per trasferire la carica dal separatore al desalinizzatore. L'efficienza di miscelazione è ovviamente inferiore a uno. Nel caso di valvola miscelatrice e di rapporto acqua di lavaggio/carica molto basso, 3% come nell'esempio, l'efficienza di miscelazione non supera di molto il 70%.

L'acqua trascinata dal prodotto trattato avente un contenuto prefissato pari a 0,5% in volume, da un semplice bilancio entrata-uscita sul sale, avrà un contenuto di 10,4 g/l. La salinità del greggio risulterà pari a 18,1 ptb, ossia al valore richiesto. È importante notare che nell'esempio sviluppato si è assunto un contenuto salino dell'acqua di lavaggio pari a 1 g/l o inferiore. Se fosse disponibile un'acqua salmastra con salinità più elevata, basterebbe alzare leggermente il rapporto acqua di lavaggio/carica. Per questo tipo di apparecchiature una quantità di acqua inferiore al 3% non darebbe buone efficienze di miscelazione, non sarebbe quindi di grande utilità migliorare il grado di separazione liquido-liquido al di sotto di un water cut dello 0,5% in volume, perciò il separatore utilizzato funziona esattamente come quello sopra considerato. È intuitivo che la separazione multiflash precedentemente descritta è in grado di integrare questa nuova funzione senza bisogno di apparecchiature aggiuntive, semplicemente inserendo l'iniezione d'acqua di lavaggio a monte del separatore finale. In questo modo il primo stadio di separazione funzionerà da stadio di disidratazione, riducendo l'acqua di formazione allo 0,5% in volume come verificato in precedenza.

La miscelazione dell'acqua di lavaggio può essere ottenuta anche con altri metodi, per esempio con uno *static mixer*. Questo apparecchio è molto simile a un riempimento strutturato e fornisce la superficie necessaria per realizzare l'intimo contatto delle due fasi olio e acqua. In sostanza, si realizza un vero e proprio stadio d'equilibrio in equicorrente. Quest'ultima peculiarità si ripercuote sull'efficienza, che diventa molto prossima a uno, e sulla perdita di carico, che diventa trascurabile. Un'ulteriore caratteristica vantaggiosa di questa apparecchiatura è data dalla miscelazione per contatto su grande superficie che non causa una eccessiva frammentazione delle gocce d'acqua con conseguente stabilizzazione dell'emulsione, che si crea invece utilizzando una valvola. Anche nel caso del multiflash precedentemente considerato, nel quale l'olio passa attraverso la valvola di controllo di livello, si verifica questo fenomeno, che rende meno efficiente la successiva decantazione. Nel caso analizzato, le condizioni della desalinizzazione sono relativamente blande. Infatti è stato considerato un greggio di media densità, anche se con viscosità abbastanza elevata (nella maggior parte dei casi le viscosità sono più basse e le densità più favorevoli). Quindi il trattamento descritto può essere utilizzato con ottimi risultati e con modesto consumo d'acqua.

Nel caso in cui il trattamento di desalinizzazione venga effettuato in mare, risulta ovvio che l'acqua di diluizione non può essere direttamente quella marina, pertanto il trattamento del greggio diventa più costoso in quanto è necessaria una preventiva desalinizzazione dell'acqua di mare, che può essere realizzata con diversi metodi. Il più semplice e più utilizzato si basa sull'osmosi inversa e può dare acqua con salinità trascurabile, usando più stadi di separazione a membrane semipermeabili. Dal momento che il greggio è di solito molto salato, non è necessaria la totale desalinizzazione dell'acqua di lavaggio. È sufficiente quindi un singolo stadio di purificazione con il quale si ottiene una salinità residua dell'acqua minore o uguale a 1 g/l, sufficiente allo scopo. In altre condizioni, per esempio nel deserto, è possibile utilizzare acqua salmastra con salinità di 2-3 g/l senza aumentare molto la quantità di acqua di lavaggio.

Le acque reflue della disidratazione e/o della desalinizzazione del greggio sono acque oleose e con alto contenuto di solidi sospesi, quindi richiedono un trattamento adeguato prima di essere scaricate.

Nella separazione liquido-liquido la fase acquosa al fondo del separatore si comporta anch'essa come un'emulsione, dove il liquido disperso è l'olio stesso e il disperdente è l'acqua. In questo caso, durante la permanenza nel separatore le gocce di idrocarburi disperse dall'acqua seguono un processo inverso a quello della fase olio sovrastante. In merito all'esempio proposto di separatore, la sezione di fondo dedicata all'acqua viene mantenuta a un livello prefissato (450 mm). Variando questo parametro è possibile dare all'acqua il tempo di permanenza minimo richiesto per ottenere la purezza voluta.

Per non sovraccaricare eccessivamente il trattamento di disoleazione dell'acqua a valle, il grado di separazione più comunemente richiesto nei separatori è di 500-1.000 ppm dell'olio emulsionato, ossia 0,05-0,1%. Questa specifica è più restrittiva di quella dell'olio. Si deve tuttavia tenere presente che la viscosità del fluido disperdente è molto bassa (0,6-0,4 cP) alle condizioni di temperatura, rispettivamente, del primo e del terzo stadio. Applicando la legge di Stokes allo stesso modo di quanto fatto in precedenza, essendo la differenza di densità uguale e la viscosità 10 volte inferiore, si avrà una velocità di risalita 10 volte più alta a parità di diametro della particella sospesa. Se a ciò si aggiunge che il tragitto è inferiore, risultano necessari poco meno di 5 minuti perché una particella compia tutto il tragitto verticale. In realtà è difficile, per ragioni inerenti alla regolazione, mantenere tempi di permanenza inferiori ai 3 minuti, quindi è possibile avere una buona chiarificazione dell'acqua all'interno del separatore senza ricorrere all'uso degli straightener, lasciando invariato il tempo di permanenza.

L'acqua decantata dal separatore viene prima degasata in un apposito barilotto di flash e successivamente disoleata mediante un trattamento primario, costituito da un decantatore orizzontale (API skimmer) o da un CPI (Corrugated Plate Interceptor), e mediante un trattamento secondario (filtrazione o flottazione).

Nei trattamenti in mare, ma recentemente anche a terra, l'API skimmer è stato sostituito dai cicloni che sfruttano il principio della centrifugazione e riescono a ottenere valori accettabili di olio in sospensione (30 ppm). Le normative internazionali per condizioni di mare aperto prevedono un valore limite di 40 ppm, mentre nel caso di acque interne e in vicinanza della costa il valore più comunemente richiesto è di 10 ppm. In questo caso è quindi necessario procedere alla disoleazione mediante un trattamento secondario, il più comune dei quali è la flottazione.

Desalinizzazione elettrostatica

Questo processo di trattamento è di prammatica nelle raffinerie dove la carica al trattamento primario di frazionamento del greggio (*topping*) richiede contenuti in sale inferiori a 3 ptb. Nelle raffinerie è più importante, rispetto al trattamento di campo, minimizzare la quantità di acqua di lavaggio e questo si può ottenere minimizzando la salinità del greggio entrante, seguendo i criteri prima descritti, ma soprattutto minimizzando l'acqua residua della separazione a valori dello 0,1-0,2% in volume. Queste specifiche sono di facile attuazione con greggi medio-leggeri o leggeri, anche nel trattamento al campo, soprattutto quando la viscosità dell'olio stabilizzato è bassa (1-2 cP a temperatura ambiente). Infatti nella semplice separazione multiflash, in conseguenza della saturazione

in gas nel primo stadio e del riscaldamento nei successivi, si ottengono viscosità molto basse, inferiori a 1 cP, che consentono di raggiungere contenuti in acqua molto più bassi dello 0,5% in volume richiesto, attraverso modifiche trascurabili nel dimensionamento delle apparecchiature. La maggiore facilità di separare l'emulsione d'acqua al campo rispetto alla raffineria è spiegabile con le diverse caratteristiche del greggio. L'olio all'uscita dei pozzi non ha subito processi di ossidazione. Allo stato originale i componenti altobollenti, asfalteni in particolare, sono quelli che si trovano nel giacimento. Al contatto con l'aria, che avviene nel serbatoio di stoccaggio per effetto della polmonazione e che prosegue nei serbatoi della petroliera che lo trasporta, il greggio subisce un processo di invecchiamento (*weathering*) che lo cambia profondamente, aumentando la presenza di composti altamente tensioattivi, i quali vengono solubilizzati o comunque si accumulano come colloidi in sospensione nelle gocce d'acqua. Questa variazione di composizione aggiunta alla riduzione dei componenti leggeri, che hanno un effetto fluidificante, causa un aumento molto marcato della durezza dell'emulsione, anche se la variazione di viscosità non è altrettanto marcata.

Un sistema pratico e semplice di valutare l'effetto dell'invecchiamento del greggio e della stabilizzazione delle emulsioni è costituito da quelli che in gergo vengono definiti *bottle tests*. Questi test consistono nel prelevare dei campioni di liquido che vengono riscaldati e centrifugati in un'apparecchiatura standardizzata per il tempo necessario a separare l'acqua. I test vengono effettuati anche con aggiunta di vari additivi disemulsionanti per valutarne l'efficacia. Se si effettua un bottle test a bocca pozzo, anche se la degasazione viene effettuata in modo molto rudimentale, i risultati comparati con quelli ottenibili in laboratorio sul campione invecchiato sono completamente diversi e migliori. In sintesi, la temperatura a cui si rompe l'emulsione è più bassa e il tempo di separazione si riduce. Per questo motivo in raffineria si ricorre al sistema di desalinizzazione elettrostatico. Quest'ultimo viene effettuato a caldo, cioè il trattamento si inserisce nel treno di preriscaldamento della carica a temperature elevate, 100-130 °C, anche con greggi non particolarmente viscosi o densi. L'uso del riscaldamento e della coalescenza elettrostatica delle gocce d'acqua in sospensione viene spesso abbinato all'uso di prodotti chimici disemulsionanti, che facilitano la rottura dell'emulsione.

Il principio alla base della coalescenza elettrostatica è abbastanza intuitivo. La goccia d'acqua emulsionata ha una forte tensione superficiale che impedisce o rende difficile l'aggregazione di più gocce, la quale permetterebbe il raggiungimento della velocità di decantazione necessaria alla separazione. Ciò è dovuto alla presenza di modeste quantità di composti tensioattivi. La goccia d'acqua salata, essendo una sostanza polare, quando è soggetta a un campo elettromagnetico si comporta come un dipolo. L'applicazione di un campo elettrico alternato ad alto potenziale (10.000 volt o superiore), oltre a orientare i dipoli, porta a un allungamento della goccia, con deformazione dalla forma sferica a quella ellissoidale nella quale la dimensione maggiore diventa dieci volte più grande del diametro originale. Questo stiramento alternato provoca due effetti positivi: assottiglia il film che ingloba la particella, facilitandone la rottura, e soprattutto facilita la collisione delle gocce che si trovano a distanze inferiori a dieci diametri l'una dall'altra.

In tal modo si ha un ingrossamento delle gocce, con relativa maggiore facilità di decantazione, e inoltre il libero cammino medio tra le varie particelle diventa pari a dieci volte il diametro delle stesse. Quest'ultima considerazione aiuta a capire come la distribuzione delle gocce che si viene a creare nella sospensione sia molto rarefatta e consenta di garantire un contenuto finale pari a 0,1-0,2% in volume.

Se nella raffinazione, tenendo conto anche delle maggiori portate, si usano desalinizzatori elettrostatici su cariche di media-bassa viscosità, al campo si ricorre a questo tipo di trattamento solo con greggi pesanti e molto viscosi.

È bene sottolineare che applicare un campo elettrico a varie migliaia di volt a un'emulsione di acqua in olio è possibile, in quanto l'emulsione ha una resistività elevata al passaggio di corrente. Ciò significa che la differenza di potenziale applicata alle griglie, che provoca gli effetti sopra citati, può essere mantenuta con un consumo molto modesto di energia elettrica. Perché ciò avvenga è necessario che l'emulsione non sia troppo frammentata e che il quantitativo d'acqua nell'emulsione non superi il 15% in volume. Con contenuti d'acqua più elevati o a causa di un eccessivo calo della pressione nella valvola di miscelazione, la conducibilità elettrica del bagno supera i valori consentiti e il campo elettrico viene cortocircuitato. Per evitare questa condizione è necessario che l'emulsione abbia subito un adeguato pretrattamento che riduca la quantità d'acqua al valore citato.

Una seconda caratteristica dell'uso del separatore a coalescenza elettrostatica è l'assoluta garanzia di evitare la formazione di bolle di gas all'interno dello stesso. Molti costruttori di queste apparecchiature preferiscono alimentare il coalescer elettrostatico con una pompa, in modo da garantire una pressione operativa nel recipiente superiore di almeno un bar alla pressione di bolla del fluido trattato. Di solito il trattamento elettrostatico viene effettuato in combinazione con il riscaldamento; è quindi necessario valutare attentamente la tensione di vapore degli idrocarburi. Alle alte temperature anche l'acqua ha una tensione di vapore non trascurabile, che si somma a quella della fase idrocarburi. Il recipiente in cui si opera la coalescenza elettrostatica è quindi un recipiente a pressione. Quest'ultima è tanto più elevata quanto più alta è la temperatura a cui si deve operare e tanto più bassa quanto più

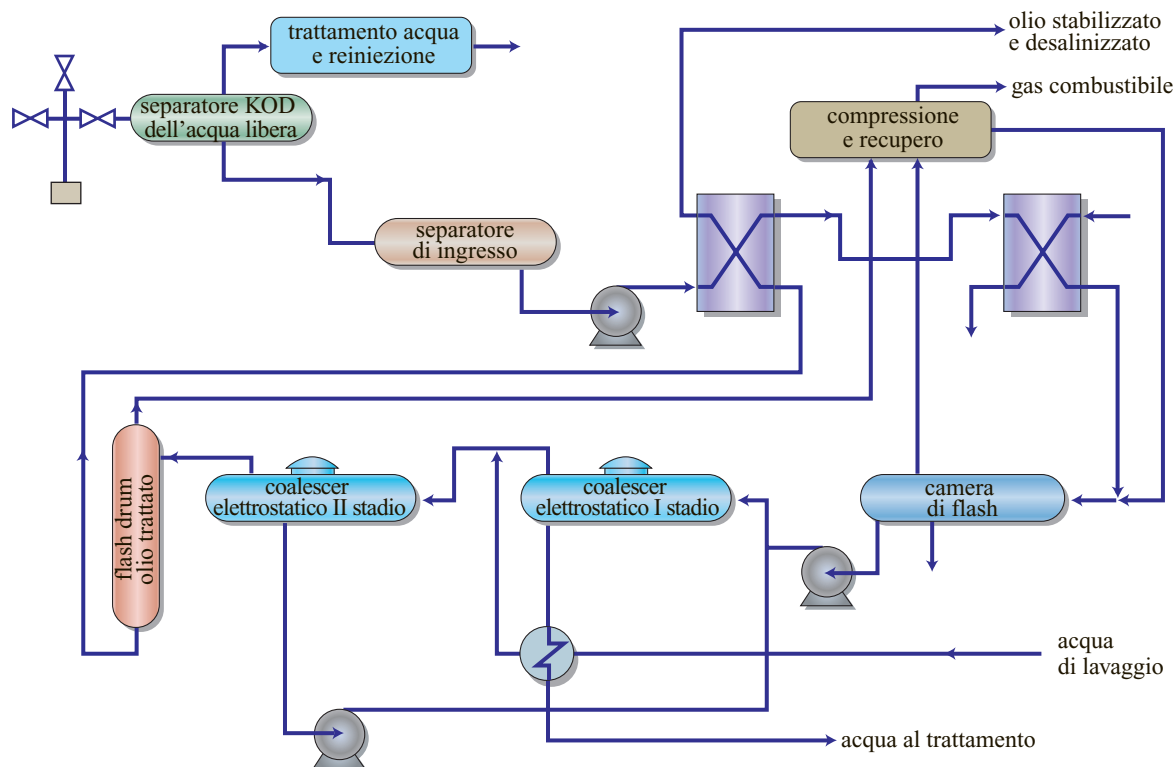



fig. 7. Desalinizzazione olio (20 °API) con separazione acqua a testa pozzo e desalinizzatore bistadio al centro di raccolta e trattamento.

l'olio da trattare è stato stabilizzato nel trattamento a monte. Questo è il motivo per cui si inserisce molto frequentemente il trattamento a valle dell'ultimo stadio di separazione. Negli impianti offshore, dove le apparecchiature sono distribuite su più piani, il desalinizzatore viene di solito posizionato direttamente al di sotto dell'ultimo stadio di degasazione. In questo modo si evita l'utilizzo della pompa di alimentazione del greggio.

Benché la coalescenza elettrostatica faciliti la separazione, è buona prassi avvalersi anche del riscaldamento per accorciare il tempo di permanenza o per produrre il water cut richiesto in uscita. Ritornando all'esempio della desalinizzazione mediante multiflash, si è visto che un modesto riscaldamento consente di stabilizzare il greggio a pressione più alta di quella atmosferica. Se si opta per la soluzione elettrostatica a valle del terzo stadio, il riscaldamento usato per la stabilizzazione favorirà la desalinizzazione senza aggravio di costi.

Quando per il trattamento elettrostatico si usa un tempo di permanenza maggiore di 20 minuti, la viscosità massima per ottenere una discreta separazione (0,5% in volume) dell'acqua è di 10 cP. Tale valore rende chiaro che il ricorso a questa apparecchiatura è limitato a greggi molto viscosi e molto pesanti (20-25 °API). A volte si fa uso del coalescer elettrostatico a freddo per evitare il riscaldamento.

Desalinizzazione pluristadio

L'acqua di lavaggio rappresenta un costo importante nella desalinizzazione del greggio e quindi conviene ridurla al minimo indispensabile.

Quando la salinità dell'acqua di strato è molto elevata, può essere utile ricorrere a un sistema di trattamento bistadio. Spesso questa unità si basa su due coalescer elettrostatici in serie: il primo, che riceve il carico massimo d'acqua, funziona da disidratatore; il secondo opera la diluizione voluta con un quantitativo d'acqua tale da garantire la salinità dell'olio richiesta.

Si consideri per esempio un olio con acqua di strato a 300 g/l di salinità e si fissi a 20 ptb la salinità dell'olio trattato. Se il primo stadio funziona semplicemente da disidratatore, l'abbattimento della salinità dipenderà esclusivamente dal water cut in uscita (0,2% in volume) e non dal quantitativo d'acqua entrante. Assumendo il valore massimo di acqua del 15% si ha quindi una riduzione del 96%. Ciononostante la salinità è ancora molto elevata. Il secondo stadio prevede quindi una diluizione con acqua di lavaggio. Assumendo un quantitativo pari al 3% di acqua di lavaggio e un'efficienza di miscelazione pari al 70%, la salinità dell'acqua trascinata dal greggio sarà 26 g/l circa; con un water cut residuo dello 0,2% si otterrà quindi un valore di 18 ptb, ovvero la salinità dell'olio richiesta.

Tenendo conto che il sistema di desalinizzazione va inserito nel trattamento di stabilizzazione, è evidente che una separazione gas-olio adeguata può abbattere sensibilmente il contenuto d'acqua, perlomeno al valore del 15% necessario per il funzionamento del separatore elettrostatico. In molti casi, durante la vita produttiva del giacimento, il greggio prodotto a testa pozzo può contenere un quantitativo d'acqua pari al 50% o superiore. In queste condizioni il pozzo non riuscirà più a produrre spontaneamente, ma si dovrà ricorrere molto spesso al sollevamento artificiale dell'olio mediante pompe sommerse installate nel pozzo stesso. In queste condizioni l'emulsione della fase acqua di strato nell'olio diventa massima. In tal caso si deve ridurre l'emulsionamento conseguente al passaggio del fluido di giacimento negli stadi della pompa iniettando disemulsionante direttamente all'aspirazione della stessa. Si procede quindi a una separazione per gravità, direttamente a testa pozzo e senza l'ausilio del campo elettrostatico. Questa operazione è favorita da vari fattori. Il primo riguarda le condizioni di erogazione della pompa stessa. Spesso a monte del pompaggio del fluido di giacimento si opera una separazione grossolana del gas associato direttamente in aspirazione alla pompa. Il liquido pompato si trova quindi a una pressione superiore al suo punto di bolla e rimane tale a testa pozzo anche con pressioni d'erogazione relativamente basse. Se si assumono 15 bar assoluti come valore di pressione in queste condizioni, l'olio, per le ragioni sopra esposte, non sviluppa gas ma ha un GOR di soluzione che, seppure modesto, rende il fluido meno viscoso e meno pesante.

Il secondo fattore che favorisce la separazione a testa pozzo riguarda la temperatura operativa, che sarà abbastanza elevata in quanto lo scambio di calore lungo il tubing di produzione non produce un elevato raffreddamento.

Si assuma una temperatura di flusso pari a 90 °C, valore molto frequente in un pozzo a olio; se si sommano gli effetti del gas in soluzione e della temperatura si può capire come sia la viscosità che la densità risultino molto più basse di quelle dell'olio stabilizzato.

In conclusione, si può affermare che un notevole quantitativo dell'acqua prodotta può essere separato senza alcun riscaldamento e/o trattamento elettrostatico. L'acqua separata, visti i quantitativi e le caratteristiche, verrà raccolta e dopo un pretrattamento con cicloni e filtrazione verrà reiniettata in giacimento. L'olio così trattato a testa pozzo avrà un contenuto d'acqua ancora elevato (5-10%), che può essere comunque garantito con tempi di permanenza modesti e con interni semplici del separatore (pacco lamellare). Con questo contenuto residuo l'olio verrà trasportato al centro di raccolta, dove sarà trattato con i sistemi sopra esposti. Talvolta può risultare conveniente accettare un water cut più alto, fino al valore ammissibile di 0,5% in volume, e utilizzare uno schema di lavaggio più sofisticato (**fig. 7**). La desalinizzazione con doppio stadio viene effettuata con due stadi di lavaggio in controcorrente, utilizzando nel primo l'acqua recuperata dal secondo desalinizzatore. Supponendo di avere una salinità di 180 g/l e un tenore d'acqua entrante del 5% in volume, con un water cut residuo pari a 0,5% è sufficiente iniettare il 5% d'acqua. Con questa soluzione, assumendo un'efficienza di miscelazione dell'80% nel secondo stadio, si avrà un rapporto di diluizione pari a 1/9, con abbattimento della salinità all'11% circa di quella in entrata. Si otterrà quindi una salinità dell'acqua trascinata di circa 10,5 g/l, che garantisce il contenuto salino richiesto. L'acqua decantata con salinità inferiore (8,5 g/l) può essere quindi utilizzata per abbassare la salinità del primo stadio da 180 a 95 g/l circa. Con questo sistema si può così ottenere il risultato voluto con un quantitativo ridotto d'acqua di diluizione. Con lo schema semplice, disidratatore più desalinizzatore, il quantitativo d'acqua sarebbe stato doppio. Questo risultato si ottiene con l'aggiunta della pompa per ricircolare l'acqua decantata dal secondo al primo stadio.

Per quanto concerne la scelta dei materiali per la desalinizzazione vale quanto detto in precedenza per la separazione olio-acqua, con particolare rilievo per le elevate concentrazioni saline e il conseguente impatto negativo sulla corrosione, ulteriormente accentuato nei casi in cui è necessaria una temperatura operativa elevata.

Addolcimento

Quando un olio presenta un contenuto elevato di idrogeno solforato i trattamenti di separazione gas-olio e di stabilizzazione devono necessariamente tenerne debito conto. Precedentemente si è visto quali sono i contenuti accettabili. In passato molto spesso la riduzione dell'H_2S in un olio con contenuti non elevatissimi di tale inquinante veniva ottenuta semplicemente incrementando a valori adeguati la temperatura dello stadio finale atmosferico di separazione. Considerando che l'idrogeno solforato ha una volatilità molto vicina a quella del propano, con una specifica di 50 ppm in peso, valore peraltro molto elevato, si è costretti a stabilizzare eccessivamente l'olio aumentando le perdite in prodotti leggeri, non solo propano, ma anche butani e benzine, quindi questa soluzione si può definire di ripiego. La distillazione flash non permette infatti di ottenere un frazionamento netto dei componenti chiave. In altri termini, questa soluzione può essere accettabile quando il contenuto di H_2S è relativamente basso e quindi non è tale da determinare i parametri di stabilizzazione dell'olio. In tutti gli altri casi si deve ricorrere a un trattamento specifico, detto di addolcimento.

In passato è stato molto utilizzato il metodo dello stripping a freddo (*cold stripping*). Questo sistema utilizza una colonna di stripping operante a pressione pressoché atmosferica in cui una corrente di gas a basso-medio contenuto di idrogeno solforato asporta tale componente dalla corrente d'olio da trattare (**fig. 8**). L'operazione viene

recupero/reiniezione gas
separatore gas/olio I stadio
separatore gas/olio II stadio
cold stripper
gas a fiaccola
separatore atmosferico
olio stabilizzato e desolforato

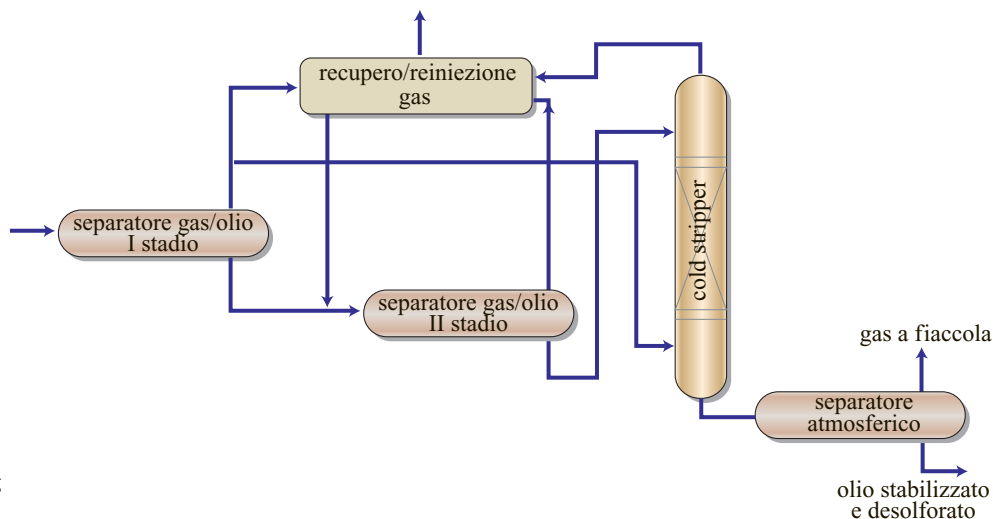



fig. 8. Separazione gas-olio e addolcimento mediante cold stripping con gas associato.

definita cold stripping in quanto non è necessario riscaldare l'olio per effettuare la rimozione richiesta. Se per produrre l'effetto voluto fosse necessario addolcire preventivamente il gas utilizzato per lo stripping, la semplicità ed economicità della soluzione verrebbero a cadere.

In una colonna di stripping il risultato dell'operazione è riconducibile al fattore di stripping $S=K_i V/L$, dove K_i è la costante d'equilibrio del componente *i*-esimo, in questo caso dell'H_2S, V e L sono rispettivamente le portate molari del vapore (gas di strippaggio) e del liquido (olio da trattare). La costante d'equilibrio esprime come è noto il rapporto tra la frazione molare del componente considerato in fase vapore e liquida, ovvero $K=y/x$.

In **fig. 9** sono riportati i valori di K per l'H_2S rappresentati graficamente secondo il metodo delle pressioni di convergenza. Questo metodo ha una sua validità nel campo di pressioni basse, mentre è di scarsa applicabilità per pressioni elevate, prossime alla pressione di convergenza stessa.

Si assuma di operare a una temperatura di 38 °C e a una pressione di 1,5 bar assoluti (150 kPa): dalla fig. 9 si ottiene $K=23$. Quindi la concentrazione dell'olio in equilibrio con il gas di stripping diviene $x=y/K$, ovvero all'equilibrio la frazione molare di H_2S in fase liquida diviene 23 volte inferiore a quella del gas di stripping.

Si assuma una concentrazione nel gas di stripping pari allo 0,6% mol, quindi molto elevata, e si consideri un olio avente peso molecolare medio pari a 225. La concentrazione dell'olio in equilibrio per l'H_2S è $X_e=0{,}6/23=0{,}03\%$ mol. Essendo 34 il peso molecolare di H_2S, si ottiene $X_e=40$ ppm in peso. È quindi possibile un addolcimento dell'olio allo standard di 50 ppm richiesto. La differenza tra il valore all'equilibrio e quello garantito rende accettabile il numero di stadi in controcorrente necessari all'ottenimento del risultato voluto.

Concludendo, si può affermare che è possibile addolcire un olio con contenuto di H_2S relativamente elevato usando il gas associato al greggio stesso. Quest'ultimo sarà una porzione del gas proveniente dallo stadio a più alta pressione con un contenuto più basso di H_2S. A pressione di 15 bar assoluti e a pari temperatura, la costante d'equilibrio K diventa circa 2,3; ciò spiega la concentrazione ridotta di H_2S nel gas di primo stadio.

Questa tipologia di trattamento dell'olio, molto semplice ed efficace, ha perso attrattiva non appena il prezzo di quest'ultimo è divenuto più elevato. Infatti il gas di stripping è povero non solo di H_2S ma anche di idrocarburi

1.000
100
60
40
30
20
10
1,0
0,1
K=y/x
260
204
149
121
93
66
38
16
temperatura (°C)
100
300 500 1.000
3.000
10.000
pressione (kPa)

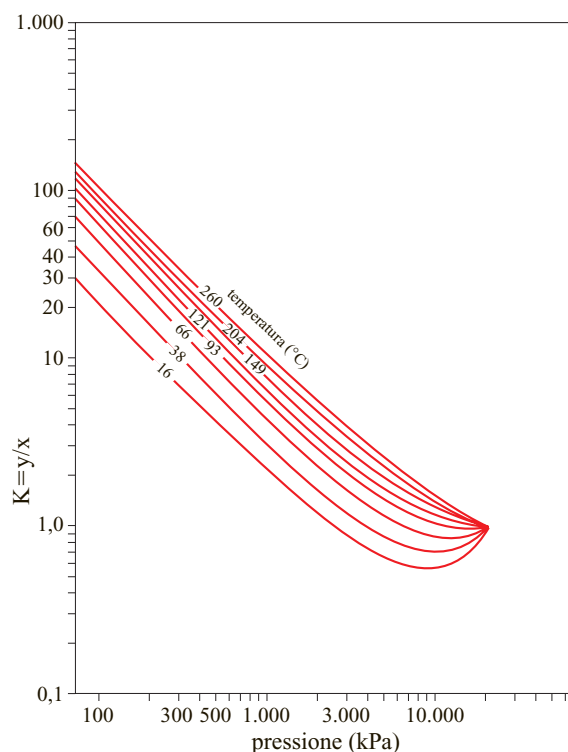



fig. 9. Costante di equilibrio per l'idrogeno solforato (GPSA).

superiori: nello scambio di materia (*mass transfer*) con il greggio, il gas asporta non solo H_2S, ma anche propano, butani e benzine, in quanto da una saturazione entrante a 15 bar assoluti esce in equilibrio con il greggio a 1,5 bar assoluti e alla medesima temperatura. Tale stripping indesiderato di idrocarburi leggeri è il limite principale di questo sistema di trattamento. Un secondo limite è legato al contenuto finale in idrogeno solforato di 50 ppm in peso. Questo valore, benché accettabile dal punto di vista della sicurezza e del controllo della corrosione, non è adeguato a garantire una buona acidità totale del greggio, pertanto ne provoca un notevole deprezzamento.

Tutti i processi di addolcimento, per la particolare composizione chimica dei fluidi trattati, presentano problemi di corrosione. In questo tipo di trattamento, operando a temperatura ambiente è possibile utilizzare l'acciaio al carbonio con adeguati sovraspessori di corrosione (3-5 mm in funzione delle concentrazioni dei gas acidi) in tutte le apparecchiature bagnate dall'olio e in particolare nella colonna di stripping. Quando il gas iniettato è saturo d'acqua alle condizioni del fondo della colonna, quest'ultimo deve essere protetto con una placcatura in acciaio inox.

Stabilizzazione e stripping con colonna ad alimentazione fredda

Nel paragrafo riguardante le separazioni è stato illustrato un criterio che permette di definire l'efficienza di un sistema di stabilizzazione. Di seguito verrà descritto l'impianto che s'avvicina maggiormente all'obiettivo ideale di frazionamento e che permette di realizzare un notevole risparmio, poiché elimina la necessità di uno dei due stadi di compressione del gas di separazione necessari a recuperare quest'ultimo. La colonna stabilizzatrice opera infatti a pressione e quindi i gas di testa vengono direttamente recuperati senza doverli comprimere.

La **fig. 10** illustra lo schema di funzionamento di questa unità. L'olio proveniente da un primo stadio di separazione a media pressione (21 bar assoluti) viene alimentato in testa alla colonna operante a pressione di 7 bar assoluti. Al fondo della colonna è previsto un ribollitore che permette il suo funzionamento. Un controllo di temperatura sul prodotto di fondo garantisce il raggiungimento del punto di bolla richiesto e quindi della stabilizzazione voluta. Per uniformare il più possibile i profili di vapore e di liquido in colonna è previsto un secondo apporto di calore, mediante l'inserimento di un ribollitore intermedio. Questo ribollitore viene alimentato, nella fase di processo, con un prelievo totale del liquido, realizzato da un piatto camino inserito nel punto prescelto della colonna. Il calore richiesto da tale servizio viene fornito dalla corrente del prodotto stabilizzato uscente dal fondo della colonna, che in questo modo si raffredda. Questo sistema sostituisce l'uso del classico preriscaldamento della carica con il prodotto di fondo. Il risultato più interessante di questa soluzione deriva proprio dalla possibilità di mantenere l'alimentazione fredda, eliminando la necessità del condensatore di testa previsto nelle comuni colonne di

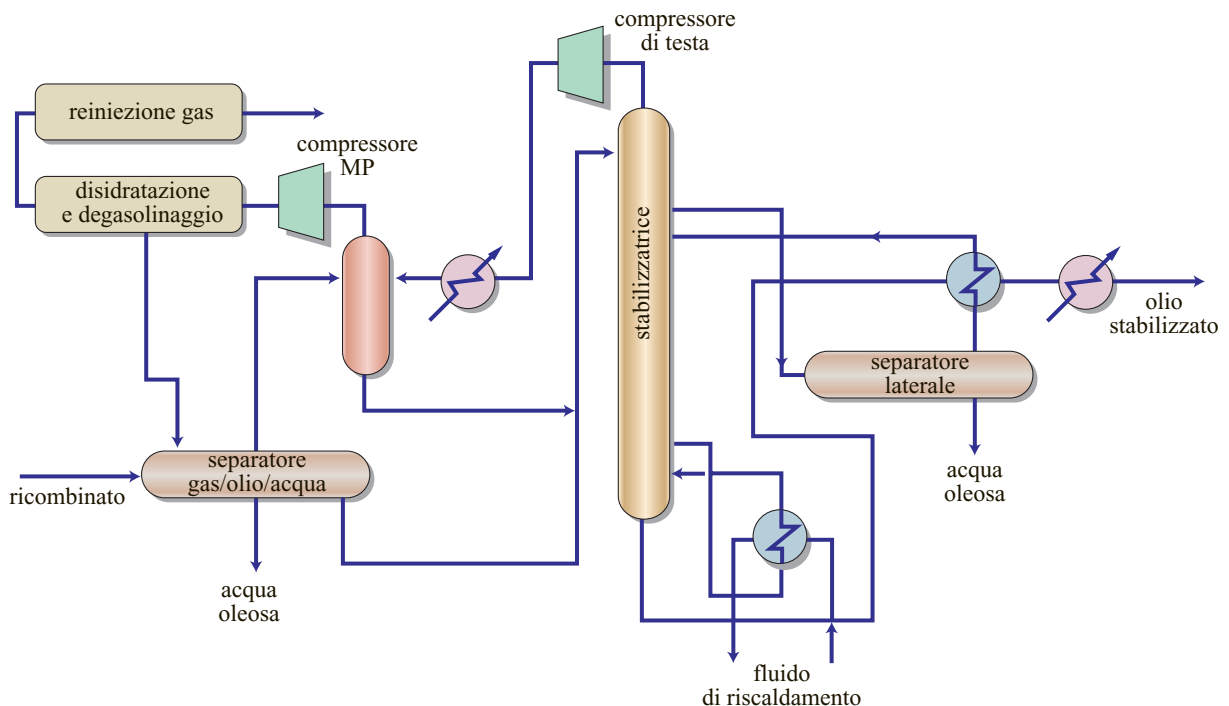



fig. 10. Stabilizzazione mediante colonna di frazionamento e degasolinaggio gas.

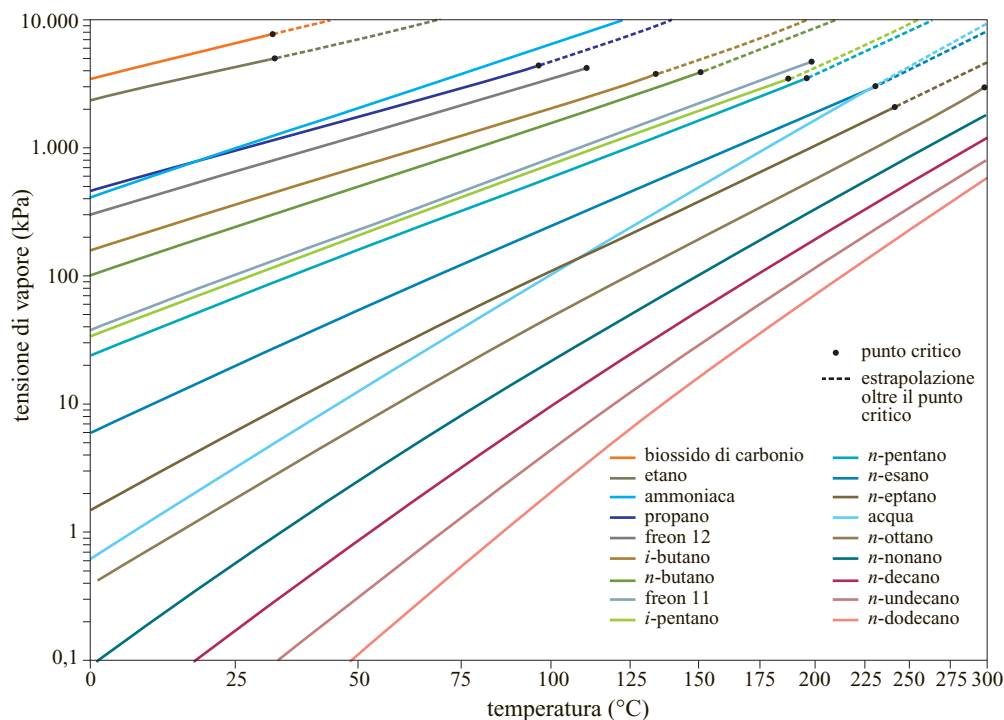



fig. 11. Tensione di vapore degli idrocarburi leggeri (GPSA).

frazionamento. Questo rende l'apparecchiatura molto più semplice ed economica.

Lo scopo principale della colonna stabilizzatrice è di garantire la tensione di vapore del greggio, per esempio RVP=0,7 bar assoluti, pur operando in pressione. Benché non sia possibile sviluppare con metodi semplificati l'intero calcolo termodinamico della colonna, che si può meglio sviluppare con l'uso di un adeguato programma di simulazione, si può tuttavia fornire una serie di prime valutazioni che permettono di individuare i parametri fondamentali del processo.

A una pressione operativa di 7 bar assoluti, dal diagramma delle tensioni di vapore dei singoli componenti in funzione della temperatura (**fig. 11**) è possibile calcolare approssimativamente la temperatura di fondo. Tenendo presente il tipo di stabilizzazione che si realizza, il prodotto è privo di gas secchi, metano, etano e inerti leggeri e ha contenuti modestissimi di H_2S, tali da contribuire solo in modo insignificante alla tensione di vapore. Quest'ultima dipende quindi in modo preponderante dal contenuto di propano e butani. La tensione di vapore vera che si vuole ottenere, nel caso in esame, è 0,98 bar assoluti a 37,8 °C. Entrando con questo valore nel diagramma citato e tracciando la parallela alla curva del normalbutano si determina la temperatura necessaria a raggiungere i 7 bar assoluti del punto di bolla prefissato, cioè la temperatura di fondo colonna. Questo valore è approssimativamente 150 °C. La differenza di temperatura tra l'alimentazione e il prodotto di fondo è considerevole, tale quindi da creare un importante riflusso interno. In pratica in testa si libera un gas saturo alle condizioni del piatto di alimentazione, che può essere mantenuto, se la stabilizzazione richiesta non è eccessiva, a temperatura prossima a quella dell'alimentazione stessa (per esempio 45 °C).

Il risultato di questo riflusso è che il prodotto di fondo non conterrà metano ed etano, ma avrà invece un contenuto in propano e butani rilevante. Ciò indica che il taglio ottenuto tra i componenti è molto netto. In realtà, se l'obiettivo è solo la stabilizzazione, non interessa tanto la purezza, quanto il massimo recupero compatibile con la tensione di vapore voluta. Se si raffronta il frazionamento ideale precedentemente descritto con quello effettivo di questa stabilizzazione ci si rende conto che il recupero è molto elevato (99% circa in peso). Le perdite sono da imputare essenzialmente al primo stadio di separazione flash. Se si attua un degasolinaggio sulla corrente di gas il recupero diventa pressoché totale (99,8%); se invece si prende in esame l'addolcimento dell'olio, cioè la rimozione di H_2S, il taglio ottenuto garantisce una purezza molto superiore a quella realizzata con il sistema precedente del cold stripping (6 ppm anziché 50). Questa soluzione garantisce quindi un buon abbattimento dell'idrogeno solforato anche con cariche molto inquinate, senza pregiudicare il recupero in idrocarburi e senza variare i parametri richiesti dalla semplice stabilizzazione.

Se questa tipologia di stabilizzazione è vantaggiosa in condizioni normali è evidente che essa diventa la soluzione migliore quando si deve ottenere anche l'addolcimento del greggio, che di fatto non richiede alcun costo aggiuntivo. Ovviamente il riscaldamento del greggio nel

ribollitore sarà diverso da quello richiesto per una stabilizzazione multiflash, sia come potenzialità, sia come livello di temperatura, ma non molto più alto di quello necessario per la desalinizzazione di un greggio pesante.

Lo schema con ribollitore intermedio e prelievo totale ha un'altra peculiarità. La corrente in esame si trova a una temperatura intermedia tra la testa e il fondo (70 °C circa), quindi non particolarmente elevata. Ciò che più conta è che il prelievo laterale, a causa del riflusso, ha caratteristiche molto diverse dal greggio in alimentazione, ovvero ha un contenuto di idrocarburi leggeri, propano, butani e pentani molto più elevato della carica di partenza. Se il greggio originale ha una viscosità medio-alta, per esempio 5 cP a 40 °C, la carica alla colonna ha una viscosità ridotta (circa 3 cP), dovuta al gas di saturazione. Il flussaggio con un prodotto molto leggero, che ha le caratteristiche fisiche di un GPL e quindi una viscosità bassa (meno di 0,1 cP alle condizioni di prelievo laterale) e un rapporto in volume del 25% circa, provoca una riduzione molto marcata della viscosità della corrente in esame, che diventa pari a circa 1 cP.

Questo esempio permette di evidenziare come il liquido del prelievo laterale risulti molto leggero e a bassa viscosità, pur partendo da un greggio medio e con viscosità elevata. Se la carica alla colonna contiene una quantità residua di acqua, questa può quindi essere decantata con grande facilità attraverso il prelievo laterale. Per ottenere questo risultato è importante inserire, a monte del ribollitore laterale, un separatore liquido-liquido che permetta di ridurre a un valore inferiore a 0,1% in volume l'acqua trascinata dalla corrente laterale che dal ribollitore rientra nella sezione sottostante della colonna.

Questa soluzione impiantistica non può prescindere dall'inserimento del separatore laterale in quanto la totalità dell'acqua presente nella carica, non potendo uscire con il prodotto di fondo né con quello di testa della colonna, si accumula nel prelievo laterale. Si ha quindi la possibilità di integrare la stabilizzazione con un sistema di desalinizzazione più efficace, molto più economico e meno ingombrante di quello che si otterrebbe con uno stadio di coalescenza elettrostatica.

Completando l'operazione con un'opportuna diluizione con acqua di lavaggio, si possono ottenere salinità molto inferiori a quella richiesta nel trattamento di campo e paragonabili a quelle previste nella raffinazione. Dal momento che le condizioni operative di una colonna stabilizzatrice sono molto più blande di quelle di una colonna di topping, la normale specifica di 20 ptb, o le 10 ptb che con questo metodo si possono facilmente garantire, sono più che sufficienti a permettere il funzionamento ottimale della parte bassa della colonna, al di sotto del prelievo laterale. È essenziale tuttavia, per ridurre sporcamenti e manutenzioni eccessive, che entrambi i ribollitori, laterale e di fondo, risultino protetti dal lavaggio in questione. Non è quindi necessario usare uno stadio di trattamento elettrostatico a monte della colonna. L'acqua reflua del lavaggio e della separazione così ottenuta può essere riciclata nello stadio di separazione che alimenta la colonna. In molti casi gli stadi di separazione a monte sono più di uno, specialmente quando la pressione d'erogazione dei pozzi è molto elevata. In questo caso il primo stadio ad alta pressione favorisce un abbattimento dell'acqua di strato per semplice separazione per gravità (contenuto residuo minore del 2% in volume). Il secondo stadio può garantire una diluizione e un desalinizzazione iniziali mediante l'acqua riciclata dal separatore laterale. Attualmente è necessario recuperare tutti i gas associati alla produzione dell'olio e quindi anche quelli liberati negli stadi di flash a bassa pressione.

La compressione e il raffreddamento di un gas ricco provocano una condensazione d'acqua e di prodotti leggeri che vengono riciclati nel greggio. Per la loro elevata volatilità questi leggeri rimangono nel greggio solo parzialmente e in gran parte rievaporano a causa della presenza di metano ed etano nell'olio stabilizzato mediante separazione multiflash. Nel processo di stabilizzazione con frazionamento un quantitativo notevole di leggeri e GPL recuperati dal gas associato rimane invece nell'olio, specialmente quando la tensione di vapore richiesta è relativamente alta. In pratica, non solo i liquidi provenienti dalla semplice compressione e dal relativo raffreddamento, ma anche i condensati provenienti dal degasolinaggio di tutto il gas associato possono essere recuperati nel sistema di stabilizzazione del greggio, naturalmente senza spingere eccessivamente il recupero stesso. Questa soluzione permette una parziale commercializzazione del GPL presente nel gas senza i costi di una produzione separata, che sono in molti casi troppo elevati. In conclusione la stabilizzazione mediante colonna permette una grande elasticità operativa e consente espansioni ulteriori dello schema di sviluppo del campo inizialmente non previsti.

In molti impianti di stabilizzazione d'olio e di condensati leggeri è comune l'uso di un forno come ribollitore di fondo. Secondo molti progettisti questa soluzione sarebbe più compatta ed economica. Essa deriva essenzialmente dalla semplice trasposizione di uno schema classico di raffinazione, il forno di topping. Nel trattamento di campo, date le temperature operative molto inferiori, non è necessario né utile adottare una soluzione che crea notevoli problemi di sicurezza. Questo tipo d'installazione richiede inoltre delle pompe che pescano il liquido da ribollire dal fondo della colonna e lo fanno circolare nel forno. Al ritorno in colonna il prodotto parzialmente vaporizzato viene separato e il liquido diventa il prodotto stabilizzato; il forno agisce quindi come ultimo stadio di stabilizzazione. Il fondo colonna, per adottare questa soluzione, viene diviso da un setto: da una parte si aspira con la pompa il liquido che proviene dall'ultimo piatto della colonna, dall'altra si realizza il polmone del prodotto di fondo stabilizzato. Oltre al problema inerente al

forno stesso, questa soluzione richiede delle pompe di circolazione che aspirano un liquido bollente. Ciò comporta la necessità di innalzare adeguatamente il fondo colonna. Le pompe e i forni sopra citati necessitano di una regolazione sofisticata e di una serie di protezioni che rendono il sistema di controllo molto complesso.

A questa soluzione si contrappone l'uso di un ribollitore riscaldato da un fluido intermedio, *hot oil* o vapore in media pressione. Se la temperatura finale di stabilizzazione è di 150 °C e quella d'ingresso al ribollitore è di poco superiore ai 100 °C non è necessario avere un fluido riscaldante ad alta temperatura. Non è nemmeno conveniente risparmiare sulle superfici di scambio usando nel caso hot oil un fluido molto caldo.

Se si utilizza vapore, che ha una resistenza trascurabile allo scambio termico, e si ha un coefficiente di scambio buono, lato fluido processo, legato a una discreta vaporizzazione del greggio, è sufficiente mantenere le temperature, lato caldo, nell'ordine di 175-180 °C che corrispondono a un vapore saturo a circa 9 bar assoluti. Si tratta quindi di utilizzare una semplice caldaia a tubi d'acqua per la generazione di vapore saturo a media pressione, un'apparecchiatura standard, molto compatta, trasportabile anche per grandi capacità di trattamento.

Per una linea di trattamento da 50.000 bbl/d è sufficiente una caldaia da 20 t/h circa o poco più grande. Se si considera che il limite per la trasportabilità supera le 40 t/h si possono prevedere linee con potenzialità di stabilizzazione più alta, fino a 100.000 bbl/d, alimentate da una singola caldaia di facile installazione e di costo non elevato. Con un sistema a hot oil, rimanendo nel campo di apparecchiature trasportabili, bisogna scendere di potenzialità (una caldaia da 6 Gcal/h, corrispondente a 12-13 t/h di vapore saturo, è al limite della trasportabilità). Per questa ragione, con questa tipologia di riscaldamento la linea di stabilizzazione avrebbe una capacità di trattamento massima di circa 30.000 bbl/d. Analoga potenzialità si può ottenere con un riscaldatore diretto come ribollitore.

In molti impianti si usano ribollitori di tipo kettle per il fondo colonna. Questa soluzione non è tra le migliori alle condizioni operative dell'impianto. L'olio da riscaldare è pur sempre un fluido non molto pulito. Una porzione notevole del riscaldamento viene ceduta come calore sensibile e il vaporizzato non supera quasi mai il 15% in peso della carica al ribollitore. Per questo motivo è più adeguato l'uso di un ribollitore di tipo *once through* a circolazione naturale. Ovviamente questa soluzione è da estendere anche al ribollitore laterale. Dal piatto di prelievo il liquido va ad alimentare il ribollitore (a fascio tubiero orizzontale) installato al livello più basso. Il differenziale di colonna liquida che si crea tra la linea discendente, liquido saturo, e quella di ritorno, bifase con vaporizzato, è sufficiente a garantire la circolazione naturale attraverso il ribollitore. Naturalmente il progetto del ribollitore deve prevedere una perdita di carico, nella fase di processo, molto ridotta (0,05-0,1 bar). Dato che il rientro nella colonna è comunque a un livello inferiore, la circolazione naturale avviene in modo semplice e non richiede un polmone di grandi dimensioni sull'alimentazione al ribollitore. Di solito il piatto di prelievo, in particolar modo quello che alimenta il ribollitore intermedio, è vuoto.

La regolazione necessaria a garantire il corretto funzionamento è basata sul controllo delle due temperature del prelievo intermedio e del prodotto di fondo. Quest'ultima ovviamente determina il livello di stabilizzazione e controlla di solito la portata del fluido riscaldante. L'altra regolazione sembrerebbe meno importante, ma in tutte le colonne di stabilizzazione anche il ribollitore laterale deve essere controllato (lo si ottiene by-passando parte del prodotto caldo). Un riscaldamento eccessivo creerebbe, infatti, un notevole aumento della portata di liquido e di vapore sul piatto di prelievo, che è quasi sempre il più carico e quindi il più critico di tutta la colonna.

Le tipologie dei piatti e/o degli impaccamenti da usare in varie condizioni saranno illustrate in seguito. Per quanto riguarda i materiali da utilizzare vale quanto esposto in precedenza, tenendo presente che in questo caso la corrosività relativa all'eventuale presenza d'idrogeno solforato viene accentuata dalla temperatura operativa più elevata. Tutte le parti dell'impianto coinvolte da gas saturo in acqua devono essere realizzate in acciaio inox AISI 304 o 316-L.

Demercaptanazione

Questo processo un po' sofisticato e con caratteristiche tipiche dell'industria di raffinazione, sta prendendo piede anche al campo. Quando si produce un olio con alto contenuto di H_2S spesso sono presenti anche i mercaptani e il processo di addolcimento sopra descritto incide solo minimamente sulla loro presenza nel greggio stabilizzato. Se il contenuto di metil- più etilmercaptano alla fine della stabilizzazione rientra, come spesso accade, nel limite di 60 ppm in peso e talvolta anche in valori più elevati, la rimozione di questi composti viene demandata alla raffineria. Questa soluzione viene di solito adottata quando il produttore del greggio e il raffinatore appartengono alla stessa società e quando non ci sono vincoli precisi per il trasporto. In molti casi (per esempio per gli oli prodotti nella zona del Mar Caspio) i tenori di mercaptani leggeri sono molto elevati (1.500-2.000 ppm in peso sullo stabilizzato); per movimentare l'olio in sicurezza si deve quindi procedere alla loro neutralizzazione, trasformandoli in disolfuri. Il processo più usato è quello denominato Merox, della UOP (Universal Oil Products). La descrizione di questo impianto è limitata a individuare l'impatto che si determina nel sistema globale di trattamento del greggio.

La rimozione di H_2S non ha che una modestissima incidenza sulla rimozione dei mercaptani. È tuttavia

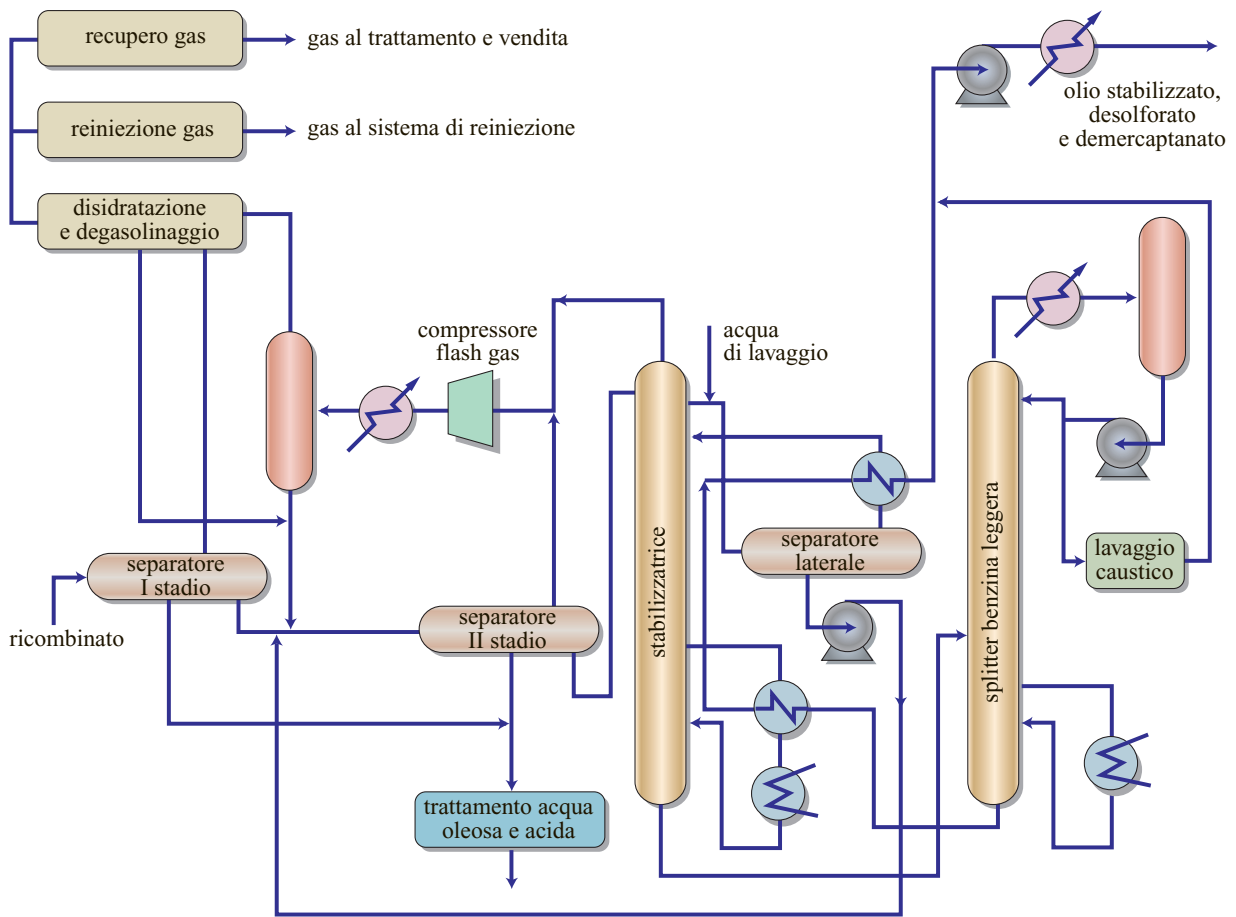
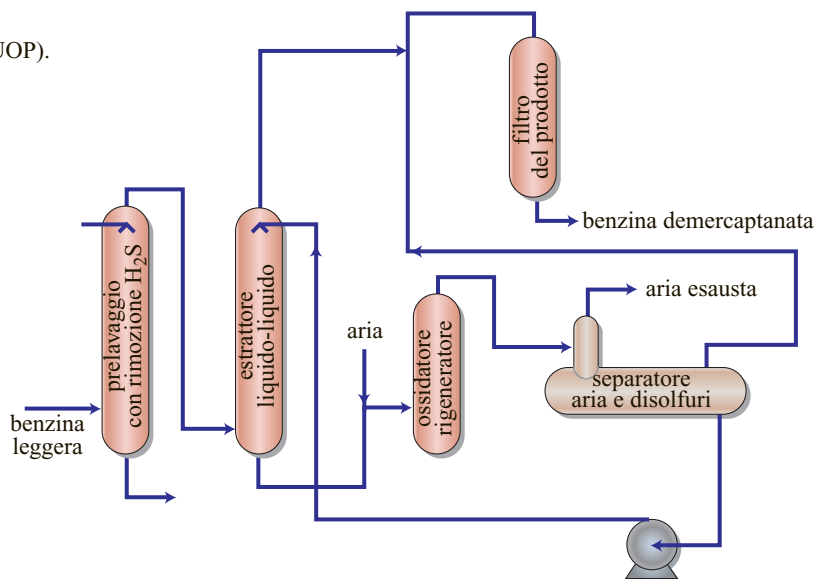



fig. 12. Separazione trifase con stabilizzazione, addolcimento e demercaptanazione.

necessario che l'addolcimento sia quanto mai efficace in quanto anche modeste tracce di H_2S residua nell'olio creano non poco disturbo nel processo di neutralizzazione di mercaptani a valle. Il termine neutralizzazione viene usato in quanto in questo caso non si utilizza un processo estrattivo, che pure è disponibile, ma ci si limita alla sola neutralizzazione basata sulla trasformazione in disolfuri.

Si ricorda che la volatilità del metilmercaptano è compresa tra il normalbutano e l'isopentano, quella dell'etilmercaptano tra l'iso- e il normalpentano. Questi composti sono concentrati in un taglio molto leggero e relativamente ristretto nei greggi. Per procedere alla neutralizzazione è quindi necessario un pretrattamento, che consiste nel frazionare il taglio leggero su cui effettuare la neutralizzazione. La colonna di frazionamento (splitter benzina leggera) viene inserita a valle di una stabilizzatrice, quindi è alimentata con il prodotto di fondo di quest'ultima. Le due colonne in serie vengono quindi integrate termicamente per ridurre al minimo il consumo energetico (**fig. 12**).

Lo splitter è una colonna classica di frazionamento con requisiti di purezza da rispettare sul prodotto di fondo, riferiti ovviamente al contenuto nei due componenti inquinanti (mercaptani e H_2S). In un greggio medio-leggero il taglio di testa da inviare al trattamento non supera il 12-15% in volume, mentre in quelli più pesanti può anche essere molto inferiore. Per ottenere una carica all'impianto quanto più ridotta e leggera possibile, la colonna deve prevedere un notevole riflusso in testa. La leggerezza della carica è essenziale nell'estrazione liquido-liquido alla base di questo processo. Questa soluzione, a parità di altri parametri operativi, facilita il raggiungimento della specifica di fondo con temperatura del ribollitore più bassa possibile. Un altro parametro che influenza notevolmente il dimensionamento dello splitter è la pressione operativa. Essa, per la ragione citata, dovrebbe essere la più bassa possibile. Naturalmente il prodotto leggero di testa ha un valore della pressione di bolla ben più elevato della pressione atmosferica alla temperatura ottenibile, per esempio, con un condensatore ad aria. Nell'esempio considerato i parametri principali sono i seguenti: pressione operativa del condensatore 2,5 bar assoluti; pressione operativa del ribollitore 3 bar assoluti; temperatura all'uscita del condensatore totale 38 °C

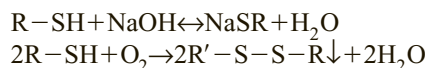
fig. 13. Demercaptanazione benzina leggera non estrattiva (processo Merox, UOP).

(punto di bolla del taglio di testa); temperatura del fondo colonna 210 °C.

Come si vede dallo schema semplificato (v. ancora fig. 12), la colonna a piatti (splitter) viene alimentata nella parte mediana con la carica parzialmente evaporata. Il numero di stadi teoricamente necessari per un buon frazionamento è pari a quattro al di sopra dell'alimentazione e a sei al di sotto della stessa, per un totale di dieci; a questi vanno ad aggiungersi il condensatore di testa e il ribollitore di fondo.

In molti casi, nel determinare il grado di rimozione/neutralizzazione dei mercaptani, si prende come riferimento il valore che si può garantire con il lavaggio caustico sulla corrente benzina leggera (valore calcolato: 10 ppm; valore garantito: 15-20), adeguando lo splitter alla stessa specifica. In questo modo si ottiene un valore finale massimo tre o quattro volte più basso di quello consentito dalle GOST, che sono molto restrittive. Va anche tenuto presente che il trattamento di lavaggio con soluzione di idrato sodico è un trattamento di purificazione completa del prodotto stabilizzato. Quest'ultimo, a valle del trattamento, avrà un contenuto non rilevabile di H_2S. Tenendo conto dell'effetto combinato dei due inquinanti (mercaptani e H_2S) e dell'eliminazione del più aggressivo e letale (H_2S), si può ritenere non necessario sovraccaricare eccessivamente il trattamento, spingendo a 10 ppm il tenore residuo di metil- ed etilmercaptano nel fondo splitter. Portando questa specifica a 60 ppm, si ha un'ulteriore riduzione dell'intero sistema di frazionamento, con abbassamento della temperatura di fondo; si ha inoltre una carica più leggera e ridotta al lavaggio caustico.

Combinando questi accorgimenti con l'ottimizzazione delle perdite di carico nella colonna si arriva a livelli di temperatura di fondo che rendono molto più semplice e affidabile l'uso del classico ribollitore (di tipo *once through*), previsto anche nella stabilizzatrice, con un livello di pressione per il vapore di riscaldamento leggermente più elevato. Il prodotto di fondo splitter viene quindi interscambiato con il ribollitore di fondo (parziale) della stabilizzatrice e successivamente con il ribollitore laterale della stessa (v. ancora fig. 12).

Il trattamento di trasformazione dei mercaptani volatili in disolfuri si basa su un processo di ossidazione in due stadi:

$$\mathrm{R{-}SH + NaOH \leftrightarrow NaSR + H_2O}$$
$$\mathrm{2R{-}SH + O_2 \rightarrow 2R'{-}S{-}S{-}R\downarrow + 2H_2O}$$

Entrambe le reazioni avvengono con produzione d'acqua che tende a diluire la soluzione di lavaggio. La prima reazione avviene nella colonna di lavaggio con la soluzione caustica, la seconda si riferisce all'ossidazione con aria dei mercaptani leggeri a disolfuri, che contemporaneamente rigenera l'idrato sodico e rende possibile la separazione dei disolfuri prodotti. È evidente che nella rigenerazione l'ossidazione e la separazione del disolfuro che ne deriva spostano l'equilibrio della prima reazione in senso inverso a quanto avviene nella colonna di lavaggio.

La **fig. 13** mostra lo schema di trattamento. Il prodotto di testa splitter viene inviato a una colonna di lavaggio liquido-liquido mediante la pompa di riflusso dello stesso (v. ancora fig. 12). Tale colonna deve operare a una pressione di almeno 1,5 bar al di sopra del punto di bolla del taglio leggero da trattare nel suo punto più alto, dove viene estratta la corrente trattata. Per questa ragione la benzina leggera, che contiene anche GPL, deve essere alimentata ai limiti di batteria dell'impianto a pressione abbastanza elevata (si tenga presente che la colonna di lavaggio è alta circa 30 m).

La temperatura operativa ottimale per il lavaggio è di circa 38 °C e in questo caso coincide con quella del

condensatore di testa splitter. La colonna realizza il contatto delle due correnti (soluzione caustica e benzina leggera): la più leggera ovviamente dal basso, la più pesante, soluzione di lavaggio (idrato sodico a circa il 13% in peso), dall'alto. Sia la reazione di lavaggio con l'idrato sodico, sia quella di neutralizzazione dei mercaptani sono leggermente esotermiche, ma l'innalzamento di temperatura nelle due sezioni è limitato dalla grande diluizione con acqua dei reagenti e dalla capacità termica della soluzione. Sul fondo dell'estrattore si raccoglie la soluzione ricca, dalla testa si separano gli idrocarburi trattati. La rigenerazione della soluzione avviene mediante ossidazione con aria in presenza del catalizzatore in fase liquida.

È necessario separare i disolfuri in un apposito separatore previsto nell'ossidatore, quest'ultimo prevede anche la separazione dell'aria esausta che dovrà essere smaltita con un inceneritore. I disolfuri separati potrebbero essere estratti, mentre nel caso esaminato vengono rimiscelati all'olio assieme alla corrente di idrocarburi trattati. La gasolina trattata nel Merox è un taglio di benzina leggera e di GPL che sono stati trattati (cioè desolforati a specifica commerciale) e che potrebbero essere commercializzati separatamente con poca spesa, frazionando il prodotto di testa dell'estrattore.

Relativamente alla scelta dei materiali valgono le considerazioni svolte precedentemente per l'addolcimento, tenendo presente che in questo caso la corrosività viene particolarmente accentuata nella rigenerazione della soluzione caustica con aria.

5.3.5 Apparecchiature di processo

Separatori

La funzione principale di tali apparecchiature è stata analizzata sia nella stabilizzazione multiflash, dove il gas viene separato dall'olio, sia nella separazione dell'acqua, dove si sono evidenziate le caratteristiche degli interni più utilizzati.

Quando il separatore di primo stadio riceve quantità molto elevate di gas e il flusso bifase della rete di raccolta provoca la condizione di flusso a tappi di liquido (*slug flow*) seguiti da cuscini di gas, è indispensabile assorbire l'energia cinetica del liquido spinto dal gas, inserendo un adeguato smorzatore (*momentum absorber*) di fronte al bocchello d'ingresso del fluido. Questo dispositivo, che può avere forme varie, oltre ad assorbire l'energia cinetica del fluido entrante deve anche produrre, per quanto possibile, una prima grossolana separazione, facendo ricadere la fase liquida verso il fondo del separatore.

Tale separatore viene progettato in modo che non solo assicuri il tempo di permanenza medio richiesto dalla separazione delle fasi, ma ammortizzi anche la discontinuità creata dal flusso variabile sopra descritto.

In questo caso il recipiente non contiene altri interni che un piattello rompivortice all'uscita del liquido e un'unità snebbiante all'uscita del gas. Spesso sul fondo contiene un sistema di ugelli per il lavaggio e la rimozione dei sedimenti (*desander*).

In fig. 6 è rappresentato un tipico separatore trifase per lo stadio intermedio che, oltre ai pacchi lamellari (una o più sezioni in relazione alla minore o maggiore difficoltà di separazione e di coalescenza), come si può vedere prevede un piatto forato di distribuzione. Se la velocità all'interno del separatore è molto bassa, dell'ordine di 1 m/min, la distribuzione del flusso potrebbe essere inadeguata. L'uso di uno o più setti (come quello rappresentato nella fig. 6) è molto indicato per separatori installati su impianti di produzione galleggianti (FPSO, Floating Production Storage & Offloading), soggetti quindi a rollio e beccheggio che destabilizzano i livelli e creano miscelazione anziché separazione.

Per scaricare l'acqua, il sistema mostra l'uso di una diga di separazione che consente di mantenere sul fondo entrambe le uscite di olio e di acqua.

Per il dimensionamento e il tempo di permanenza del liquido al fine di realizzare la separazione delle fasi, si rimanda all'esempio descritto precedentemente; per quanto riguarda la fase gas, v. cap. 5.4.

Per i separatori d'olio il gas, salvo casi limitati, quasi mai influisce sul dimensionamento, anche nel primo stadio di separazione dove la portata può essere relativamente elevata.

La separazione per gravità influisce su particelle con dimensioni dell'ordine di 100 μm; nella fase gas il coalescer installato sull'uscita produce abbattimenti fino a 10 μm o addirittura 3 μm, con sezioni di passaggio ridotte e quindi con ingombro modesto. La velocità della fase gas nel separatore può essere molto elevata e quindi la sezione di passaggio (di solito il 50% della sezione totale) è adeguata e non richiede particolari verifiche.

L'uso più comune di separatori verticali è quello relativo allo stadio finale atmosferico. Se non è necessaria la separazione dell'acqua, che si realizza più adeguatamente con i separatori orizzontali, l'apparecchiatura ha il solo scopo di degasare completamente l'olio, evitando la formazione di vapori all'interno del serbatoio di stoccaggio. Quando quest'ultimo è del tipo a tetto galleggiante questa soluzione diventa inevitabile per l'integrità del serbatoio. Il separatore verticale (*gas boot*) viene installato su una struttura indipendente affiancata al serbatoio, per poterlo riempire per gravità evitando l'uso di pompe. La corrente bifase che proviene dal separatore a monte viene inviata in testa al gas boot, dove avviene la separazione del gas. Un piatto di distribuzione alimenta la sezione sottostante costituita da un riempimento ad anelli di altezza adeguata (1-1,5 m). Dal fondo del recipiente una linea alimenta il fondo del serbatoio e ne permette il riempimento (**fig. 14**).

Scambiatori di calore

I tradizionali scambiatori a fascio tubiero (*shell & tubes*) non presentano alcuna differenza rispetto a quelli usati in raffineria. I metodi di calcolo termodinamico sono ovviamente gli stessi e sono disponibili per il calcolo di verifica in tutti i programmi di simulazione di processo più utilizzati.

Proprio per la loro facilità di dimensionamento questo tipo di scambiatori è usato in modo indiscriminato nel trattamento di campo, anche quando sarebbe opportuno utilizzare tipologie diverse; infatti uno scambiatore a piastre è più difficile da valutare da parte di personale non specializzato e per questa ragione nelle fasi iniziali di un progetto spesso si scelgono esclusivamente scambiatori a fascio tubiero.

Quando lo spazio e il peso sono un vincolo fondamentale, come nel caso di trattamenti offshore, l'uso di soluzioni più compatte è indispensabile. Dal momento che il fluido trattato ha un fattore di sporcamento (*fouling factor*) molto elevato (0,0004 hm^2 °C/kcal), è necessario prevedere scambiatori a testa flottante e quindi con un grosso ingombro per lo sfilamento del fascio. Le soluzioni alternative, spesso molto più onerose, riducono in modo determinante tutti questi problemi. Quando l'olio è estremamente viscoso, la superficie di scambio di uno scambiatore a fascio tubero è molto grande. In questi casi l'uso dello scambiatore a piastre è ideale. Quest'ultimo non è soggetto alla limitazione del cross sulle temperature uscenti (uguaglianza delle temperature uscenti dai due lati dello scambiatore) e può quindi essere usato in controcorrente pura.

Colonne e relativi interni

Nel trattamento dell'olio l'apparecchiatura di gran lunga più usata è il separatore. Ciononostante, è sempre più frequente l'uso di colonne nel trattamento del greggio.

Le caratteristiche degli interni nel caso di colonne a piatti sono identiche a quelle della raffineria. I piatti più usati sono del tipo a valvola per la loro grande flessibilità operativa (*turn down ratio* fino al 22-25% senza effettiva penalizzazione dell'efficienza).

Dovendo garantire lo scambio di materia (*mass transfert*) con grosse quantità di liquido rispetto ai vapori in gioco, i piatti usati sono quasi sempre del tipo a doppio passaggio (*double split flow*); per colonne molto grandi vengono anche usati piatti a 4 passaggi. L'uso di impaccamenti sfusi (*random*) è di scarsa utilizzazione nei trattamenti di campo.

L'uso sempre più massiccio di FPSO per lo sviluppo di campi offshore porta a utilizzare in modo quasi esclusivo i separatori e molto spesso i desalinizzatori elettrostatici, in luogo delle colonne. In effetti una colonna a piatti non riesce a funzionare anche con oscillazioni della nave modeste (ampiezza dell'ordine di 1°). Sono invece di grande utilità gli impaccamenti strutturati in sostituzione dei piatti, proprio per la loro adattabilità all'oscillazione. Esistono molte applicazioni di questi tipi di interni, che sono entrati nell'utilizzo dei trattamenti offshore più nel campo del gas che in quello dell'olio.

Rispetto al convenzionale piatto a valvole il riempimento in generale, particolarmente quello strutturato, offre il vantaggio di una maggior compattezza (riduzione sia di diametro che d'altezza a parità di stadi d'equilibrio richiesti). Tale tipologia non è molto flessibile; essa permette una riduzione di portata molto più modesta dei piatti a valvola e richiede un sistema di distribuzione del liquido e del gas molto efficiente, in generale più sofisticato e delicato del corrispondente sistema in una colonna a piatti. Il riempimento strutturato, in particolare, richiede un montaggio molto preciso che, dovendo essere effettuato sul posto, necessita di personale preparato e di controlli adeguati.

Quasi tutte le colonne nella parte superiore, al di sopra del piatto di testa e dei distributori, prevedono un sistema

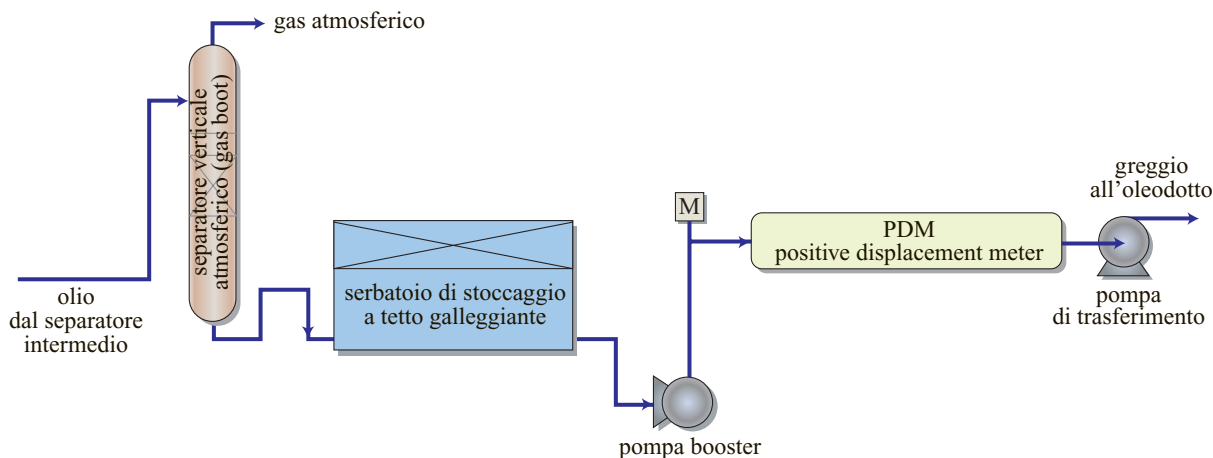



fig. 14. Separazione atmosferica, stoccaggio, pompaggio e misura.

di separazione delle gocce. In una colonna a piatti il sistema più usato è il classico pacco rete a sezione piena. Anche un elemento snebbiante 'a vani' (v. ancora fig. 6) può dare ottimi risultati e, richiedendo minore manutenzione, è da preferirsi in tutte le applicazioni offshore.

Per quanto concerne i materiali tutti gli interni sopra descritti richiedono, per ragioni costruttive, acciai inossidabili anche in assenza di componenti corrosivi. L'uso di questi materiali consente di usare spessori molto ridotti e quindi di alleggerirne il peso relativo. Si noti che, contrariamente a quanto avviene in altri settori dell'industria chimica e petrolchimica, non si utilizzano materiali di riempimento in plastica.

Forni

Nella desalinizzazione e nella stabilizzazione si usano spesso forni come riscaldatori diretti del fluido da trattare e anche come ribollitori.

Qualora si utilizzi un forno come riscaldatore o come ribollitore è preferibile l'utilizzo della tipologia definita a cabina o box orizzontale, con bruciatori sul fondo (**fig. 15**).

I bruciatori sul fondo, poco indicati quando si voglia utilizzare combustibile liquido, sono adatti all'uso di gas, in quanto favoriscono una buona distribuzione del flusso termico. Il box orizzontale a tiraggio forzato è da preferirsi al forno verticale (*pipe still*), molto più diffuso per altre applicazioni e meno ingombrante in pianta. La ragione principale di questa scelta, oltre alla distribuzione più omogenea del flusso termico, è la necessità di pulizia meccanica frequente dei serpentini, più facile con tubazioni orizzontali. L'acqua di strato emulsionata nell'olio dà luogo a forti incrostazioni a contatto con la parete raggiante del forno. Per le operazioni di pulizia meccanica si hanno testate flangiate o a chiusura rapida esterne alla camera di combustione.

La densità di flusso termico, anche nei forni usati come ribollitori, deve essere particolarmente ridotta proprio per ridurre al minimo la temperatura di parete. Nel caso di oli particolarmente viscosi il riscaldamento diretto sarebbe da evitare, in ogni caso non si dovrebbe eccedere una densità media di flusso di 8.000-9.000 Btu/hft^2 o 21.700-24.400 kcal/hm^2.

Tenendo presente che la superficie che riceve il calore raggiante è poco più del 50% del totale e che il coefficiente di scambio alla parete interna è particolarmente ridotto, si intuisce che la temperatura di quest'ultima può essere eccessivamente elevata, pur con temperatura del fluido riscaldato modesta.

Per ridurre questo fenomeno è bene mantenere le velocità del fluido particolarmente alte e accettare le relative perdite di carico. Per forni con portata d'olio e potenzialità ridotte è utile usare un unico serpentino (*coil*) per evitare problemi di cattiva distribuzione del flusso, specialmente quando si opera con basse portate.

Dovendo usare due o più serpentini in parallelo è necessario che la ripartizione sia perfetta. Si deve quindi evitare di alimentare il forno con bifase vapore-liquido, prodotto nel treno di scambio che sta a volte a monte. Il forno e gli scambiatori devono essere alimentati attraverso una pompa e la pressione d'ingresso deve superare quella del punto di bolla del greggio alla temperatura entrante. Nel serpentino, per effetto della perdita di carico e del riscaldamento, può verificarsi evaporazione che facilita lo scambio mantenendo bassa la temperatura di parete.

Quando il forno è usato come ribollitore la circolazione è sempre mantenuta con pompe e quindi il problema della distribuzione nei serpentini è risolto. Tuttavia, mantenere una buona velocità (2-2,5 m/s all'ingresso) può essere utile per evitare problemi di elevata temperatura alla parete, conseguenti alle portate ridotte. La vaporizzazione percentuale sulla carica non supera di molto il 10% in peso, pertanto quest'ultima non crea problemi e contribuisce a migliorare notevolmente il coefficiente di scambio interno, mantenendo relativamente bassa la temperatura di parete.

In questo caso, densità di flusso termico a valori più elevati (10.000 Btu/hft^2) sono accettabili. Tenendo conto

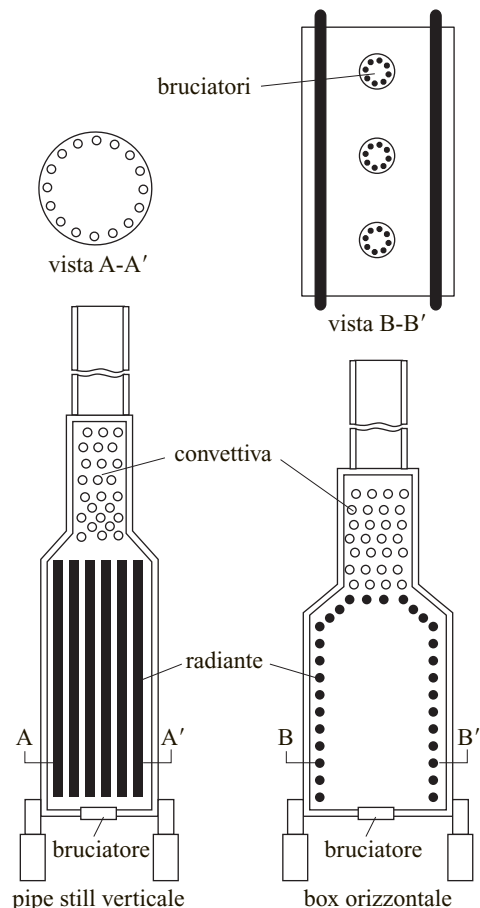



fig. 15. Tipologie di forni.

che questa applicazione (forno come ribollitore) è legata alla stabilizzazione, ovvero con temperatura del fluido di 150-160 °C, si capisce perché anche in questo caso sia necessario limitare quanto più possibile la temperatura di parete.

Nel caso di flusso bifase, oltre a presentare maggiore facilità per effettuare la pulizia interna, il flusso orizzontale causa meno vibrazioni e problemi di quello verticale.

In molti casi si ritiene più adatto l'uso di forni a convezione totale (*all convection*). Il vantaggio di questa soluzione è una maggior uniformità nella distribuzione del calore sulla superficie di scambio. Per ragioni di compattezza in questi forni si usano serpentini più piccoli e quindi si hanno maggiori problemi di distribuzione del flusso e maggiori difficoltà a garantire la pulizia meccanica. Inoltre la temperatura a cui i gas caldi entrano nel pacco convettivo è molto elevata (oltre 700 °C); questa soluzione non è quindi affatto ideale.

La necessità di ridurre la superficie di scambio, e di conseguenza l'ingombro e il controllo della temperatura, porta a usare grossi ventilatori per la ricircolazione dei fumi, necessaria al controllo della temperatura degli stessi. Tenendo conto di ciò, questa soluzione non presenta grossi vantaggi rispetto al convenzionale forno radiante dotato di una zona convettiva (*crossover*). Quest'ultimo ha un punto critico che va tenuto particolarmente sotto controllo, predisponendo delle misurazioni di temperatura di superficie (*skin points*) su ciascun serpentino, costituito dal crossover, ovvero la zona di transizione dal flusso di calore raggiante al convettivo. In questa condizione i due flussi di calore, con il convettivo in condizioni di massima temperatura dei fumi, si sommano. Una situazione analoga si ha anche nelle prime file di serpentini in un forno del tipo all convection (densità di flusso eccessiva, legata all'effetto combinato di alta velocità e alta temperatura dei fumi).

Recuperatori di calore e generazione di vapore

Trattando grandi quantità di idrocarburi, che in un recente passato erano oltretutto a basso costo, è facile capire come nell'attività di produzione non vi sia stata particolare sensibilità al risparmio energetico e conseguentemente ai recuperi di energia e di calore in particolare. In molte situazioni logistiche disagiate anche oggi si privilegia la semplicità degli impianti rispetto al recupero energetico.

Il generatore di vapore o la caldaia hot oil che producono il riscaldamento richiesto possono in molti casi essere realizzati ricorrendo a un recuperatore di calore inserito sui fumi uscenti dalle turbine a gas, utilizzate come motrici nella compressione del gas associato e richieste nella produzione di energia elettrica necessaria al funzionamento sia del processo che delle infrastrutture connesse a un giacimento a olio. Trattandosi di generatori generalmente piccoli rispetto a quelli di una centrale elettrica a ciclo misto, essi sono particolarmente adatti a un'installazione veloce da campo. Sono sicuramente più compatti e leggeri di un forno del tipo all convection perché non hanno la camera di combustione, i bruciatori, i relativi refrattari e i ventilatori di riciclo fumi; inoltre operano a temperature più basse (inferiori a 500 °C), anche se comunque sufficientemente elevate da garantire una notevole compattezza. Se utilizzati in impianti offshore, i recuperatori sui fumi risolvono il problema delle distanze di sicurezza in quanto non necessitano di postcombustori.

Infine si può rilevare che l'avviamento di un forno, anche piccolo, come quelli che si incontrano nel trattamento di campo, richiede tempi relativamente lunghi se paragonati a quelli richiesti da un recuperatore di calore.

Quando la temperatura di processo è relativamente bassa si può usare come fluido intermedio acqua pressurizzata, glicolata se l'installazione viene utilizzata in zone fredde. Con questo sistema si può avere un fluido con temperatura di 165 °C, più che sufficiente a coprire gran parte delle utenze termiche descritte.

Quando lo schema di trattamento è particolarmente sofisticato, come quello che arriva alla demercaptanazione del greggio, anche l'uso del vapore e in particolare del vapore a contropressione risulta conveniente. Questo tipo di recupero energetico è molto diffuso nella raffinazione, ma risulta estremamente limitato nei trattamenti di campo.

È molto inusuale abbinare una caldaia di vapore con surriscaldatore per produrre energia elettrica con una turbina a contropressione e utilizzare il vapore a media e/o a bassa pressione per usi termici, per esempio per la desalinizzazione e la stabilizzazione. La ragione principale di ciò deriva dal considerare il vapore, e più ancora il trattamento dell'acqua di reintegro legata alla sua generazione, come qualcosa da evitare, anche se oggi la necessità di ridurre l'impatto ambientale porterebbe verso l'utilizzo di soluzioni a consumi energetici più contenuti.

Pompe

Le pompe nel campo petrolifero sono a norma API e quindi molto costose, anche se realizzate con materiali non particolarmente nobili. Il greggio, normalmente, per il suo effetto filmante protegge dalla corrosione i materiali con cui viene a contatto e per questa ragione le pompe utilizzate per l'olio sono sempre costruite con normale acciaio al carbonio. Salvo particolari casi, si tratta quasi esclusivamente di centrifughe (monostadio per basse prevalenze, pluristadio per prevalenze elevate).

Spesso il fluido da pompare è al punto di ebollizione, è quindi importante impiegare pompe a basso NPSH (Net Positive Suction Head) e curarne particolarmente l'installazione. In molti casi, quando si deve aspirare da serbatoi di stoccaggio atmosferici, si usano pompe verticali (*barrel*) monostadio. Se la prevalenza richiesta per inviare l'olio è elevata, si fa seguire la pompa sopra citata

(*booster pump*) da una pompa di trasferimento multistadio in serie (v. ancora fig. 14).

Sistemi di misurazione

L'olio trattato viene trasportato via nave o via oleodotto. In entrambi i casi è prassi disporre sulla linea di caricamento della nave o di spedizione via terra, di un sistema di misurazione 'fiscale' per quantificare la produzione nel modo più corretto possibile.

Per realizzare ciò è necessario scegliere strumenti adatti e curarne l'installazione. Il punto migliore per l'installazione di questa apparecchiatura è a valle della pompa booster, ovvero a pressione medio-bassa (5-7 bar), comunque sufficiente a garantire che la misura sia monofase (v. ancora fig. 14). La misura sarà inoltre compensata per la temperatura. L'installazione del misuratore sulla connessione diretta all'oleodotto a valle di una pompa multistadio è da evitare; trattandosi di apparecchiature costose, basate su più linee in parallelo per garantire la massima precisione a portate ridotte (*arrangeability*), non è economico operare ad alta pressione. L'installazione tra la pompa booster e quella di trasferimento è quindi, ove possibile, da preferire.

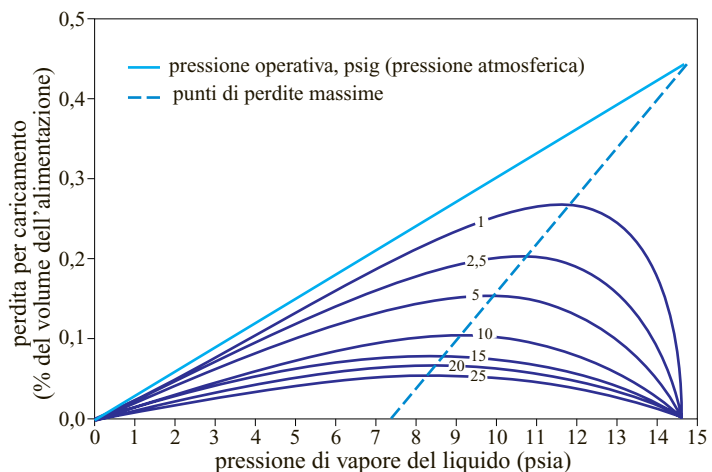
Lo strumento più comunemente usato è il PDM (Positive Displacement Meter) che, rispetto alla flangia tarata, misura direttamente la portata totale del prodotto. Per tararlo opportunamente e controllarne periodicamente l'affidabilità, l'installazione viene completata con un adeguato circuito di prova (*meter prover*).

Stoccaggio

Alla fine del processo produttivo è necessario prevedere lo stoccaggio del greggio. Esiste una differenza tra il polmone operativo installato direttamente nel centro di trattamento e il parco serbatoi (*tank farm*) previsto al terminale di caricamento dell'olio, quando, come spesso accade, esso viene trasportato via mare. Tale differenza riguarda essenzialmente la capacità di stoccaggio. Nel primo caso di solito è pari a un giorno di produzione totale, mentre nel terminale di arrivo e caricamento questo tempo di permanenza è molto più elevato per adattarsi alla movimentazione delle navi. In quest'ultimo caso perciò il tempo medio di stoccaggio supera la settimana e ciò implica la scelta di serbatoi di tipologia e dimensioni adeguate.

In passato i due serbatoi avevano tipologie diverse, non solo per quanto riguarda le dimensioni, ma anche per il diverso utilizzo. Si assuma di avere sei campi in produzione che trattano ciascuno 50.000 bbl/d di greggio stabilizzato in località diverse. Le rispettive portate vengono convogliate a un unico terminale di raccolta e caricamento sulla costa, avente capacità totale di ricevimento pari a 300.000 bbl/d. Esso sarà quindi in grado di caricare una petroliera da un milione di barili ogni tre giorni circa. La capacità di stoccaggio minima di questo terminale dovrà superare il valore teorico per programmare adeguatamente le navi in arrivo. Se il terminale è progettato per una capacità pari a dieci giorni di produzione, che corrisponde a tre milioni di barili, lo stoccaggio sarà costituito da sei grossi serbatoi a tetto galleggiante, della capacità di circa 80.000 m^3 ciascuno.

Ogni singolo impianto (*flow station*) da 50.000 bpd posto in prossimità del giacimento avrà invece un solo serbatoio da 8.000 m^3, ovvero dieci volte più piccolo. Quest'ultimo si trova infatti in condizioni diverse da quelli del terminale, essendo direttamente legato al processo produttivo e al conseguente trattamento. Fino a qualche anno fa esso veniva considerato impropriamente l'ultimo stadio di trattamento dell'olio e in molti campi a olio non recenti questo accade ancora. Per questa ragione la tipologia costruttiva era diversa: si utilizzavano infatti serbatoi a tetto fisso (*cone roof*) in grado di reggere una leggera pressione interna positiva (5 mbar). In qualche caso questi serbatoi costituivano l'ultimo stadio di degasazione atmosferica del greggio e di separazione dell'acqua. Spesso quindi la metodologia costruttiva permetteva al serbatoio di reggere anche pressioni positive interne più consistenti (50 mbar) mediante un tetto bombato. L'uso del serbatoio di stoccaggio come ultimo stadio di

fig. 16. Perdite di leggeri per riempimento nei serbatoi a tetto fisso (GPSA).

degasazione è stato abbandonato e attualmente anche questi serbatoi di dimensioni modeste vengono costruiti con la tecnica del tetto galleggiante. Questa soluzione consente di ridurre al minimo lo spazio vuoto tra il pelo del liquido e il tetto; minimizzando il volume corrispondente si riducono anche le perdite per polmonazione e quelle per riempimento del serbatoio.

È evidente che tali perdite modificano le caratteristiche del greggio, in quanto sono costituite dai componenti più leggeri. Il diagramma riportato (**fig. 16**) dà una correlazione semplice tra le perdite per riempimento del serbatoio e la tensione di vapore effettiva dell'olio stoccato. Le pressioni di lavoro riportate sono rilevanti poiché il diagramma si riferisce a un serbatoio a tetto fisso. Con uno a tetto galleggiante le perdite sono molto più basse, ma non nulle.

Le perdite cosiddette per polmonazione derivano invece dall'escursione termica giorno-notte e dalla variazione di insolazione a cui sono sottoposti sia il serbatoio sia, soprattutto, lo strato di vapore compreso tra il tetto e il pelo libero. Infatti di notte il serbatoio respira, cioè richiama aria al suo interno che si satura in vapore di idrocarburi, i quali durante il giorno vengono rilasciati a seguito del riscaldamento e del conseguente aumento di volume.

Non potendo reggere pressioni anche modeste, né negative né positive, il serbatoio è munito di un sistema di valvole di sfiato opportunamente tarate e posizionate in modo da garantire il controllo della pressione a valori molto bassi.

Precedentemente è stata descritta la decantazione d'acqua e il contenuto residuo (0,5% in volume massimo). Dati i tempi di permanenza del greggio nello stoccaggio, questi possono favorire una certa decantazione del contenuto di acqua residuo. Ciò non rappresenta un problema insormontabile e in molti casi si risolve prevedendo una serie di drenaggi sulla corona di fondo, che aiuta a scaricare l'acqua decantata.

In realtà nello stoccaggio del greggio, e in special modo nei serbatoi finali dove i tempi di permanenza sono molto lunghi, l'obbiettivo principale non è quello di favorire la decantazione, ma al contrario quello di garantire l'omogeneità del prodotto. Durante la stabilizzazione, multiflash o con colonna stabilizzatrice, si usano temperature operative tali che l'olio, salvo casi eccezionali, non raggiunge mai il suo cloud point, pertanto nelle apparecchiature di processo non si opera in condizioni tali da avere separazione di paraffina. Tenendo conto del fatto che nel trattamento l'olio contiene gas disciolto, la solubilità delle paraffine in questa condizione è migliore ed è quindi più probabile avere un fluido non newtoniano in un serbatoio di stoccaggio che in un separatore. Quando ciò si verifica le paraffine che si separano dal greggio spontaneamente non creano problemi; infatti, pur trattandosi di componenti ad alto peso molecolare, esse hanno densità molto più basse di quelle medie dell'olio e tendono quindi a rimanere in sospensione, piuttosto che a decantare. Se l'olio però contiene dell'acqua in emulsione, visto che le paraffine hanno una forte igroscopicità, si formano delle emulsioni dette *waxy sludges*, a prevalente contenuto d'acqua e quindi con densità elevata, che decantano. Si crea quindi sul fondo dei serbatoi uno strato di questi prodotti che complica notevolmente le operazioni di stoccaggio e caricamento. È stato inoltre rilevato, anche in presenza di greggi non particolarmente corrosivi, un fenomeno di corrosione non trascurabile in corrispondenza dell'interfaccia tra l'emulsione di paraffine e acqua nel fondo e la fase dell'olio sovrastante. L'olio stoccato, per i fenomeni sopra descritti, viene a contatto con l'ossigeno dell'aria ed è assorbito in modo diverso dalle due fasi; si crea quindi sul fondo dei serbatoi un fenomeno di corrosione elettrochimica legato in parte a una aerazione differenziata delle due fasi e alla loro diversa proprietà elettrica.

Per evitare gli accumuli di waxy sludges sul fondo sono previste varie soluzioni: quella più semplice consiste nell'utilizzo di agitatori inseriti sulla corona bassa dei serbatoi allo scopo di accentuare i moti convettivi naturali presenti nella massa stoccata, che aiutano a ridurne la separazione e la relativa decantazione. Questi sistemi di solito utilizzano getti ad alta velocità da iniettare nella massa dell'olio. L'effetto è migliore se il greggio iniettato viene anche riscaldato. In molti casi si procede a un trattamento vero e proprio che prevede il riscaldamento, lo scioglimento e la separazione dell'acqua dalle emulsioni estratte dal fondo e, ovviamente, il trattamento delle acque reflue.

Il materiale di costruzione dei serbatoi di stoccaggio, per le ragioni esposte precedentemente, è esclusivamente acciaio al carbonio, indipendentemente dalle dimensioni e dalla tipologia costruttiva. Poiché sul fondo dei serbatoi si può verificare decantazione d'acqua con accumulo di componenti corrosivi disciolti (sia gas acidi, sia acidi grassi legati al processo di ossidazione del greggio), è indicato utilizzare rivestimenti protettivi epossidici (*epoxy lining*).

Impianti di recupero vapori

I vapori rilasciati in atmosfera nelle normali operazioni di movimentazione delle benzine vengono recuperati per legge mediante apposite unità, basate sulla refrigerazione e/o sull'assorbimento mediante la benzina stessa. È previsto anche l'uso di filtri a carbone attivo come stadio finale di purificazione. Un analogo provvedimento dovrebbe essere adottato nella movimentazione del greggio per i seguenti motivi: la tensione di vapore dell'olio è elevata (spesso superiore a quella della benzina), pertanto la concentrazione di idrocarburi evaporati e rilasciati in atmosfera è maggiore; i composti sono simili e come tutti gli idrocarburi incombusti dannosi per la salute umana; essendo la benzina una componente dell'olio, le quantità

in gioco per quest'ultimo sono superiori e molto più concentrate in località ristrette (per esempio nei terminali di carico e di scarico delle petroliere).

È importante sottolineare che l'uso di sistemi di recupero dei vapori nella movimentazione della benzina ha un ritorno economico che per i grossi depositi e le raffinerie compensa ampiamente l'investimento. È auspicabile quindi che questa soluzione possa essere adottata anche nella movimentazione del greggio, come già si verifica in alcuni paesi dell'Europa settentrionale, in particolare la Norvegia.

5.3.6 Sistemi di recupero secondario

Iniezione d'acqua

L'iniezione d'acqua viene attuata nei campi a olio ed è utilizzata come tecnica di recupero secondario per mantenere alto il livello di produzione e per aumentare il recupero di olio dal giacimento.

Questa pratica si realizza con un sistema di pompaggio d'acqua negli strati produttivi seguendo le indicazioni ottenute dagli studi di giacimento, sia per quanto riguarda i pozzi da utilizzare per l'iniezione (numero e ubicazione), sia per quanto riguarda le portate e le pressioni da adottare. In questo paragrafo verranno esaminati i trattamenti a cui l'acqua deve essere sottoposta, prima di essere iniettata, per essere compatibile sia con i fluidi del giacimento che con la roccia serbatoio dello stesso.

Qualsiasi sostanza portata in sospensione nell'acqua di iniezione o formatasi successivamente per precipitazione di sali, flocculazione di argille disperse e formazione di masse gelatinose costituite da colonie batteriche, provocherebbe l'ostruzione dei pori dello strato produttivo, causando grossi danni al giacimento. L'acqua da iniettare, oltre che dal giacimento (*acqua di strato*), può provenire da altri livelli acquiferi sopra- o sottostanti quello produttivo, da corsi d'acqua o dal mare quando il giacimento è fuori costa o in prossimità della stessa.

Il primo e più importante trattamento a cui l'acqua da iniettare deve essere sottoposta è la filtrazione. L'acqua infatti quasi sempre contiene solidi in sospensione costituiti da particelle, anche di piccole dimensioni, che devono essere rimosse.

Il grado di filtrazione richiesto può variare. Lo standard più diffuso si basa sull'utilizzo di filtri *dual media* atti a rimuovere particelle in sospensione fino a 3 μm. A protezione di quest'ultimi possono, a seconda dei casi, essere utilizzati altri gradi di filtrazione più grossolani per l'abbattimento di solidi sospesi, che dipendono dall'origine dell'acqua da iniettare. L'acqua d'iniezione, se viene prelevata da strati del sottosuolo a bassa profondità (acqua a bassa salinità e priva di ossigeno), non richiede alcuna deossigenazione e la filtrazione si limita allo stadio finale.

Quando invece si deve iniettare un'acqua di superficie, oltre alla filtrazione precedentemente descritta è necessario provvedere a una deossigenazione spinta dell'acqua stessa. Per non intaccare l'equilibrio del giacimento e non favorire la formazione di batteri l'acqua iniettata deve infatti essere totalmente priva di ossigeno, pertanto il contenuto di ossigeno residuo, in seguito alla degasazione o ad altri tipi di deossigenazione, deve essere neutralizzato con composti adeguati (*oxigen scavengers*), quali idrazine e altri. Un processo di deaerazione spinto riduce tuttavia il quantitativo di oxigen scavenger utilizzato. L'ottimizzazione del trattamento dipende quindi da un buon compromesso tra l'investimento richiesto dalla degasazione e la conseguente riduzione del costo operativo per l'utilizzo di prodotti chimici.

La degasazione sottovuoto è oggi il sistema più comunemente usato. L'acqua viene immessa alla testa di una colonna operante sottovuoto e distribuita adeguatamente su di un letto che deve realizzare una grande superficie per unità di volume all'interno della colonna stessa. Per effetto del vuoto il contenuto di ossigeno che, alla saturazione e a bassa temperatura, è di 5 ppm in peso, viene ridotto proporzionalmente alla riduzione di pressione, mantenuta all'interno della colonna attraverso un sistema adeguato.

Il vuoto più comunemente usato per questo tipo di applicazioni è dell'ordine di 40 tor (40 mm di Hg o 0,054 bar assoluti). Per produrre il vuoto richiesto si possono usare vari sistemi come la pompa ad anello liquido, o un compressore a vite (*rotating screw*). Molto usato è anche un sistema misto costituito dalla pompa ad anello liquido e da un eiettore che usa come fluido motore l'aria stessa, per produrre il primo stadio con pressione di aspirazione molto bassa. Talvolta si possono utilizzare i classici gruppi a vuoto con eiettori pluristadio a vapore. Il consumo di energia elettrica per il sistema con pompa ad anello liquido o con compressore è molto modesto in quanto, anche per portate d'acqua molto rilevanti, il quantitativo di aria da estrarre è molto piccolo; molto basso è anche il consumo di vapore se si usa quest'ultimo come fluido motore in un gruppo di eiettori. Il più usato in questa applicazione è il bistadio con condensatore intermedio.

La portata d'acqua d'iniezione è di solito dello stesso ordine di grandezza dell'olio prodotto. L'esempio che segue evidenzia gli ordini di grandezza dei principali parametri operativi in gioco.

Si assuma la produzione d'olio pari a 200.000 bbl/d cui corrisponde una portata d'iniezione massima d'acqua di circa 400.000 bbl/d ovvero 2.650 m^3/h. L'ossigeno da estrarre risulta quindi dell'ordine di 13,2 kg/h, al quale va aggiunto anche l'azoto (circa il doppio) pari a 26,4 kg/h. Insieme ai gas incondensabili viene estratto anche il vapor d'acqua di saturazione alle condizioni di

pressione e di temperatura di aspirazione, che in questo caso si assume pari a 20 °C. Dalle tabelle termodinamiche dell'acqua si ricava la sua tensione di vapore, che è pari a 0,023 bar assoluti. La concentrazione di vapor d'acqua nel gas totale in equilibrio è proporzionale alla sua pressione parziale (legge di Dalton), pertanto 0,023/0,054 = 43,3% mol. Nel gas estratto dalla colonna si avrà quindi 13,2/32+26,4/28 = 1,355 kmol/h di gas incondensabile; pertanto il gas totale estratto è pari a 1,355/(1−0,433)=2,39 kmol/h, ovvero 58,23 kg/h. A questo valore si deve aggiungere la quantità d'aria che entra nel sistema per difetto di tenuta.

La concentrazione dell'ossigeno nei vapori estratti è 0,412/2,39=0,172, non molto diversa da quella a cui si trova nell'aria, pertanto la riduzione di pressione causa per la legge di Henry una proporzionale riduzione di concentrazione di ossigeno residua nell'acqua che all'equilibrio sarà pari al 5% circa del valore iniziale, cioè 250 ppb. In realtà l'acqua viene prelevata di solito a una certa profondità (20-30 m al di sotto della superficie), in questo modo essa avrà un contenuto inferiore a quello assunto in precedenza.

Riducendo a 0,034 bar la pressione e ripetendo il calcolo semplificato svolto sopra si può notare come la tensione di vapore dell'acqua acquisti un peso preponderante, portando la concentrazione di quest'ultima nella miscela di gas estratto a valori molto elevati (68%). L'abbattimento dell'ossigeno e la quantità di gas estratto aumentano in modo più che proporzionale alla riduzione di pressione. La concentrazione residua di ossigeno in soluzione diviene pari a 85 ppb.

L'esempio mostrato per 20 °C di temperatura permette di evidenziare come quest'ultimo parametro influenzi in modo marcato le prestazioni di una colonna al vuoto. Se la temperatura è di 30 °C, la tensione di vapore dell'acqua sale a 0,042 bar assoluti; con la pressione operativa della colonna a 0,054 bar assoluti la concentrazione dell'acqua di saturazione è il 77,8% della miscela estratta; quella corrispondente dell'ossigeno nei vapori scende al 6,8% e la concentrazione dello stesso in equilibrio nell'acqua è di 90 ppb circa. I gas totali estratti sono 125 kg/h.

Questa analisi fa capire che il vuoto da utilizzare è strettamente legato alla temperatura dell'acqua. Quando l'acqua è più calda si deve usare un vuoto meno spinto.

Con questi valori di equilibrio (85 e 90 ppb) si possono ottenere 100 ppb di contenuto finale in ossigeno e quindi il quantitativo di idrazina o altro oxygen scavenger necessario alla completa neutralizzazione risulta veramente irrisorio.

L'idrazina o altro riducente vengono iniettati in soluzione diluita mediante l'acqua stessa. Ciò si ottiene miscelando il prodotto nella linea di riciclo tra la mandata della pompa booster e il fondo della colonna al vuoto da cui aspira. In questo modo l'agente riducente ha un tempo di permanenza di qualche minuto, necessario per completare la reazione di riduzione.

Se il gruppo sotto vuoto non rappresenta la parte più importante e soprattutto più ingombrante, ciò non vale per le colonne. La grande portata d'acqua, anche utilizzando interni adeguati, richiede più linee in parallelo di grandi dimensioni. Questo vale anche per le pompe e per i filtri. Con le portate sopra esposte saranno necessarie più pompe in parallelo azionate da turbine a gas. Di solito la pressione di iniezione è inferiore ai valori che vengono previsti per il gas, spesso comunque è dell'ordine di 120-150 bar. Il sistema di iniezione prevede delle pompe centrifughe multistadio di grande capacità e di grande potenza poco adatte per aspirare direttamente da un recipiente mantenuto a 0,05 bar assoluti, pertanto è necessario l'inserimento di pompe booster (centrifughe, monostadio, tipo barrel) a monte di quelle d'iniezione per garantire a quest'ultime la giusta pressione di aspirazione (4-5 bar assoluti). Assumendo 120 bar come pressione d'iniezione richiesta, la potenza totale installata sarà di poco superiore a 12 MW, quindi saranno previste almeno quattro linee di iniezione, ciascuna con portata di 700 m^3/h, costituite da una pompa booster con una potenza di 150 kW e una di iniezione da circa 3 MW. Le pompe booster saranno trainate da motori elettrici, mentre le pompe multistadio saranno direttamente accoppiate a una turbina a gas. Il sistema di pompaggio dell'acqua, come pure quello per l'iniezione di gas descritto al punto seguente, non prevedono macchine di riserva (*spare*). La suddivisione su più linee in parallelo garantisce infatti la disponibilità parziale del sistema in caso di fermata di una macchina.

Un sistema di deossigenazione alternativo più compatto, ma più costoso, della degasazione sottovuoto è quello basato sull'idrogenazione con catalizzatore (al platino) che permette di trasformare totalmente l'ossigeno disciolto in acqua.

In molti impianti offshore, per la protezione dei sistemi di presa d'acqua e delle relative pompe si utilizzano celle elettrolitiche per la produzione di cloro da idrolisi dell'acqua di mare. Attraverso tale processo si produce anche l'idrogeno; perciò si è pensato di trattare l'acqua contenente ossigeno disciolto in un reattore catalitico che permette la reazione inversa all'idrolisi sopra citata. Sulla base dei dati dell'esempio precedente, la quantità stechiometrica di idrogeno risulta relativamente modesta (1,65 kg/h). Nonostante ciò la deossigenazione catalitica risulta ancora più costosa di quella tradizionale sotto vuoto, benché presenti un notevole vantaggio legato a una maggiore compattezza.

È infine importante ricordare che talvolta le analisi dell'acqua possono evidenziare possibile sovrasaturazione in sali alle condizioni di giacimento, per esempio solfati; in tal caso si ricorre all'iniezione di altri additivi per inibirne la deposizione. Si può anche prevedere

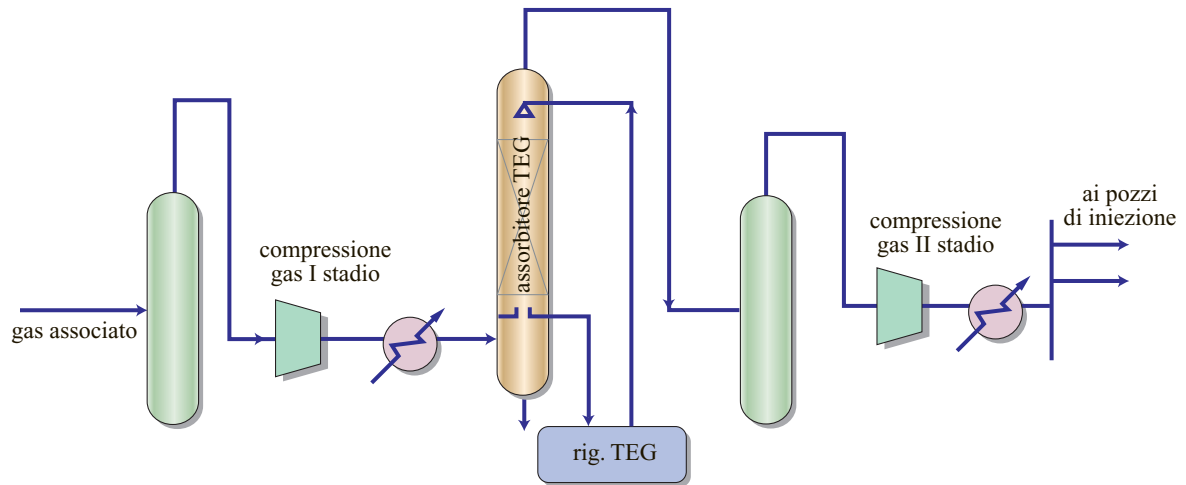



fig. 17. Iniezione di gas con disidratazione TEG.

l'installazione di impianti per la desolfatazione dell'acqua basati sull'uso di membrane semimpermeabili. L'eventuale formazione di masse gelatinose causate da batteri viene inibita con l'iniezione di un biocida, lo stesso usato per le prese d'acqua.

Nell'iniezione d'acqua negli impianti fuori costa i materiali usati più frequentemente sono: acciaio al carbonio protetto da rivestimento epossidico (*epoxy lining*) per tutti i recipienti in bassa pressione a monte della degasazione, filtri e colonna inclusi, e acciaio duplex per le pompe booster e di iniezione. Nel caso d'iniezione d'acqua di falda è sufficiente l'uso di acciaio al carbonio.

Iniezione di gas

L'iniezione di gas è una tecnica di recupero secondario alternativa all'iniezione d'acqua descritta precedentemente. La scelta dell'una o dell'altra tecnica, o di tutte e due contemporaneamente, può essere dettata dalla conformazione del giacimento e dalle sue caratteristiche petrofisiche, oltre che dal tipo di olio contenuto. Molto spesso tale scelta è legata alla disponibilità del fluido da iniettare. La decisione di iniettare gas viene spesso presa nei campi a produzione d'olio quando esiste un'ampia disponibilità di gas associato alla produzione di quest'ultimo.

Il gas da iniettare in giacimento può provenire dal giacimento stesso, come nel caso già menzionato di quello associato all'olio, o come gas prodotto separatamente da un livello sovrastante o sottostante, ma non in comunicazione idraulica con il livello produttivo d'olio. Inoltre il gas da utilizzare per l'iniezione può provenire anche da altri giacimenti in prossimità di quello produttivo, sia come gas associato che non.

L'iniezione viene effettuata nel tetto del giacimento a olio attraverso pozzi dedicati, di cui l'ubicazione, il numero, la portata e le pressioni di iniezione sono stabiliti in base ai relativi studi di giacimento. Il gas da iniettare, recuperato come gas associato, di solito viene condizionato.

La pressione di reiniezione è un dato fondamentale per definire lo schema di compressione e il trattamento a essa collegato. Spesso i valori con cui ci si trova a operare variano da 250 a 400 bar. In qualche caso si possono raggiungere anche pressioni di 800 bar. In tutti i casi comunque la rete di distribuzione ai pozzi si trova a operare in fase densa. A tali condizioni il fluido che viene iniettato, pur essendo definito gas, ha caratteristiche fisiche, come la densità, che lo rendono molto più simile a un liquido. Parlare di separazione di fase per una miscela di idrocarburi a questi livelli di pressione e a temperatura ambiente non avrebbe molto senso, piuttosto è importante evitare la separazione di una fase acqua che a queste condizioni potrebbe dar luogo a formazione di idrati anche a temperature relativamente elevate.

Nel caso di un gas associato, quest'ultimo viene raccolto alla pressione del primo stadio di separazione e successivamente compresso attraverso una serie di stadi di compressione con raffreddamento e separazione intermedi (**fig. 17**).

Si assuma una pressione di 20 bar assoluti e una temperatura di 30 °C come condizioni d'aspirazione e una pressione di 250 bar assoluti come condizione di reiniezione. Come è noto il massimo rapporto di compressione per stadio è legato alla temperatura di mandata e questa non deve superare valori che possano creare problemi meccanici, di tenuta e di lubrificazione. Un valore molto conservativo è di 150 °C. Attualmente molti costruttori offrono compressori centrifughi progettati per operare a 180 °C in mandata e questo consente di ridurre considerevolmente il numero degli stadi stessi. Il riscaldamento del gas durante la compressione dipende molto dalla sua composizione e precisamente dal parametro $K=c_p/c_v$, dove c_p è il calore specifico a pressione costante e c_v quello a volume costante.

Esistono numerosi nomogrammi che consentono di calcolare in modo semplice la potenza richiesta e la temperatura di mandata per uno stadio di compressione in funzione del tipo di gas, cioè di K, del rapporto di compressione P_2/P_1 dove P_2 e P_1 sono rispettivamente la pressione assoluta di mandata e d'aspirazione, e della temperatura T_1 di aspirazione.

Nel caso in esame la compressione richiesta prevede due stadi in serie. Il rapporto di compressione diventa quindi pari a circa 3,55 e la pressione intermedia diviene di 71 bar assoluti, mentre quella finale, considerando 0,5 bar di perdita di carico nel raffreddamento finale, è pari a 250,5 bar assoluti. A valle del primo stadio il gas viene raffreddato a 30 °C mediante uno scambiatore ad acqua seguito da un separatore verticale (KOD, Knock Out Drum) che abbatte gli eventuali liquidi condensati, quindi aspirato dal secondo stadio e compresso alla pressione richiesta.

Normalmente, essendo l'efficienza della compressione legata alla portata volumetrica effettiva, all'aspirazione del secondo stadio questa sarà circa quattro volte inferiore e l'efficienza risulterà conseguentemente più bassa. Benché esista una ricca letteratura in materia, è meglio consultare il costruttore per avere un valore attendibile dell'efficienza e della tipologia del compressore più adatta per raggiungere il risultato voluto. Assumendo una portata di gas da iniettare pari a 1,8 milioni di metri cubi standard/giorno con densità relativa all'aria pari a 0,66, la potenza richiesta per ogni singolo stadio sarà di 4.000 kW circa e la temperatura di mandata sarà di poco inferiore a 150 °C. Sarebbe quindi sufficiente utilizzare una macchina da 9 MW di potenza effettiva per trascinare contemporaneamente i due stadi di compressione. Questo potrebbe essere ottenuto con l'utilizzo di un turbogas di potenza nominale leggermente superiore (10 MW).

Entrambi gli stadi di compressione vengono calettati direttamente sull'albero della turbina a gas. Quest'ultima, essendo una macchina a numero di giri variabile, consentirà una regolazione continua del compressore mediante la variazione dei giri della stessa.

Nei sistemi di iniezione non si utilizzano comunemente macchine di riserva (*spare*), quindi si garantisce una parziale disponibilità, in caso di fermata di una singola macchina, sdoppiando su due o più linee il sistema di iniezione. Se lo spazio non è determinante, come invece accade nelle installazioni offshore, si suddivide il sistema d'iniezione su due linee di compressione sempre bistadio, con turbine da 5 MW nominali come motrici.

Per il raffreddamento interstadio si è assunta una temperatura relativamente bassa ottenibile per esempio in mare, dove è disponibile acqua di raffreddamento a temperatura adeguata. Per il raffreddamento del secondo stadio ciò non è necessario e la temperatura finale può essere più elevata. Un valore di 60-80 °C è sufficiente, pertanto il secondo raffreddamento da effettuare ad alta pressione risulterà molto più modesto di quello interstadio. Esso inoltre potrà essere realizzato con aria o comunque con acqua a temperatura più alta di quella richiesta nel primo.

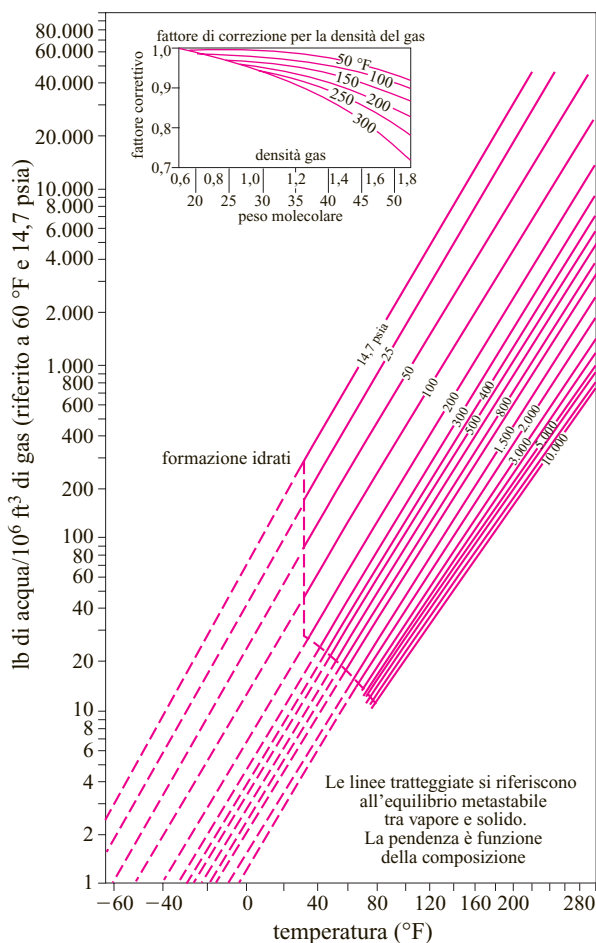



fig. 18. Contenuto d'acqua di saturazione nel gas naturale.

Per garantire il buon funzionamento dell'iniezione è necessario provvedere alla disidratazione del gas. Se quest'ultimo non è particolarmente corrosivo, il punto di rugiada (*dew point*) richiesto per l'iniezione è quello che garantisce un margine di 5 °C sulla peggiore condizione di trasporto nella rete di distribuzione ai pozzi iniettori. Sia in mare che a terra sarà sufficiente raggiungere un dew point di 0 °C a 250 bar.

Nella maggior parte dei casi il punto più adatto per inserire il trattamento di disidratazione sarà l'interstadio a valle del raffreddamento. Infatti dal diagramma di saturazione dell'acqua in gas naturale (**fig. 18**) si vede che la quantità di saturazione a 71 bar assoluti e 30 °C è relativamente bassa, circa 40 lb/MMSCF (Million Standard Cubic Feet) mentre a 20 bar assoluti in aspirazione al primo stadio sarebbe di 110 lb/MMSCF, quindi molto più elevata. Il contenuto in acqua, che corrisponde a una temperatura di saturazione del gas pari a 0 °C a 250 bar assoluti, sarà di 3,5 lb/MMSCF.

La quantità di acqua da rimuovere è perciò molto modesta e tale è anche l'efficienza di disidratazione. Questo livello di disidratazione può essere ottenuto con un'unità di assorbimento TEG (TriEtilenGlicole) molto semplice.

Per quanto riguarda la saturazione in idrocarburi il gas può essere degasolinato o reiniettato tal quale. L'eventuale degasolinaggio può produrre un certo recupero aggiuntivo di leggeri che possono essere riciclati alla stabilizzazione dell'olio. La pressione ideale per questo trattamento è nel campo di 45-60 bar assoluti, quindi leggermente più bassa della pressione interstadio dell'esempio considerato.

Bibliografia generale

API (American Petroleum Institute) (1982) *Guide for pressure-relieving and depressurizing systems*, API Recommended Practice 521.

Benedict M. *et al*. (1951) *An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. Constants for twelve hydrocarbons*, «Chemical Engineering Progress», 47, 419-422.

Brown G.G., Souders M. (1932) *Fondamental design of absorbing and stripping columns for complex vapours*, «Industrial and Engineering Chemistry», 24, 519.

Kern D.Q. (1959) *Process heat transfer*, New York, McGraw-Hill.

Kremser A. (1930) *Theoretical analysis of absorption process*, «National Petroleum News», 22, 43.

Lockart R.W., Martinelli R.C. (1949) *Proposed correlation of data for isothermal two-phases, two-components flow in pipes*, «Chemical Engineering Progress», 45, 1.

McKetta J.J., Wehe A.H. (1958) *Use this chart for water content of natural gases*, «Hydrocarbon Processing», 37, 8.

Maddox R.N. (1977) *Gas and liquid sweetening*, Norman (OK), Campbell Petroleum.

Perry R.H., Chillton C.H. (editorial direction) (1959) *Chemical engineer's handbook*, New York, McGraw-Hill.

Reid R.D. *et al*. (1977) *The properties of gases and liquids*, New York-London, McGraw-Hill.

Bibliografia citata

Katz D.L. *et al.* (1959) *Handbook of natural gas engineering*, New York, McGraw-Hill.

Romano Bianco

Consulente scientifico

5.4

Impianti di trattamento del gas prodotto

5.4.1 Introduzione

Questo capitolo prende in esame i trattamenti necessari alla trasportabilità e alla distribuzione del gas naturale, considerando i principali processi di purificazione del gas e le relative apparecchiature sia nel caso di produzione da giacimenti a gas sia nel caso di gas associato al greggio. Nel caso particolare di produzione da giacimenti a gas condensato, la fase vapore e il suo trattamento verranno analizzati in questo capitolo, mentre la fase liquida e il relativo trattamento sono stati trattati nel cap. 5.3.

La presente trattazione si riferisce alle apparecchiature di superficie, che vanno dalle teste pozzo d'erogazione (escluse) alla consegna ai gasdotti di trasporto e distribuzione. Tali apparecchiature comprendono gli impianti di separazione gas-liquido, quelli di disidratazione, degasolinaggio e addolcimento e quelli per la rimozione di altre sostanze presenti nel gas quali i mercaptani e il mercurio.

Tenendo presente il grande sviluppo del trasporto di gas naturale liquefatto, in questo capitolo verranno descritti i pretrattamenti necessari alla liquefazione, oltre naturalmente ai processi di liquefazione.

Le caratteristiche chimico-fisiche del gas naturale sono legate alla sua origine e alla sua composizione. Quest'ultima, però, salvo particolari casi, non influenza in modo marcato né il trattamento né il trasporto. Per questa ragione non verrà presa in considerazione l'origine del gas. In particolare, la composizione chimica e le percentuali più o meno elevate di idrocarburi superiori in esso presenti non incideranno sulle considerazioni relative ai processi esaminati. Pertanto non sarà fatta distinzione tra gas secco (*dry gas*), gas condensato e gas associato al greggio.

È invece importante notare che le apparecchiature di superficie necessarie alla manipolazione e alla purificazione del gas naturale non sempre sono uguali a quelle utilizzate per trattare il gas di raffineria e il gas di sintesi.

Il gas naturale contiene idrocarburi superiori, dalle paraffine agli aromatici, ai nafteni; non contiene invece, al contrario dei gas di raffineria e di sintesi, le olefine.

Per quanto concerne gli inquinanti, il gas naturale può contenere una vasta gamma di composti che possono conferirgli caratteristiche negative sia per il trasporto sia per la distribuzione.

Il principale componente non idrocarburico contenuto nel gas naturale è l'acqua che viene rimossa mediante la disidratazione, il processo di trattamento più comune nella produzione di gas naturale.

Nel cap. 5.3, relativo al trattamento dell'olio, sono state esaminate le caratteristiche dell'acqua presente in un fluido di giacimento. Nel caso specifico del gas, l'acqua di strato ha una salinità inferiore a quella che si riscontra comunemente nei campi a olio; ciononostante la presenza di cloruri nell'acqua prodotta con il gas va esaminata e trattata con cura per ridurre al minimo o meglio evitare l'inquinamento che essa provoca nei processi di purificazione del gas stesso.

Mentre la presenza di acqua libera in un olio è accettabile se in quantità ridotte, nel gas questo componente deve essere rimosso totalmente, per evitare la formazione di condensa nelle condizioni di trasporto e di distribuzione più critiche cioè a pressione elevata e a bassa temperatura. Il parametro che definisce tale condizione è il punto di rugiada in acqua, ovvero la temperatura, a una data pressione, alla quale si forma la prima goccia di acqua condensata.

Il gas naturale può contenere gas inerti come azoto, N_2, ed elio, He. In generale la loro presenza è accettabile entro i limiti di variabilità del potere calorifico.

Spesso il gas naturale contiene biossido di carbonio, CO_2, e questo composto è tollerato a valori più o meno elevati, previa disidratazione del gas stesso; esso infatti può conferire una notevole acidità al gas combinandosi con l'eventuale acqua di condensa.

Non è invece tollerata la presenza di solfuro di idrogeno, H_2S, che spesso è presente nel gas insieme ad altri

composti solforati come i mercaptani. Mentre il contenuto del primo composto deve essere ridotto a valori trascurabili a causa della sua tossicità, il contenuto limite di altri composti solforati (zolfo totale) è più elevato.

Un altro composto spesso presente nel gas è il mercurio, Hg, che è presente in forma elementare o in alcuni suoi composti tra cui il più frequente è il solfuro, HgS. La presenza di questo metallo pesante nel gas può creare notevoli problemi, non tanto nella produzione e nelle reti di raccolta del gas stesso, quanto negli eventuali trattamenti di degasolinaggio e di liquefazione. Infatti alle basse temperature il mercurio elementare passa dalla fase gassosa, in cui si presenta nel giacimento, alla fase liquida e questa condizione deve essere evitata mediante un opportuno trattamento del gas.

Infine, il gas prodotto può contenere particelle solide di varia origine, come sabbia o argilla colloidale, trascinate dal giacimento da cui viene prodotto, oppure prodotti di corrosione. Questi solidi sospesi devono essere eliminati per rendere commerciabile il gas.

5.4.2 Specifiche del gas di vendita

Potere calorifico e indice di Wobbe

Gran parte del gas prodotto trova la sua utilizzazione come combustibile per usi civili e come tale viene distribuito agli utenti mediante apposite reti.

Per questo utilizzo il potere calorifico del gas deve avere un campo limitato di variabilità. In generale nell'analisi di compatibilità e di intercambiabilità tra vari tipi di gas si usa come parametro di riferimento il potere calorifico superiore del metano (9.001,6 kcal/Sm^3), essendo quest'ultimo di gran lunga predominante nella produzione di gas naturale. Il campo di variabilità del potere calorifico in generale non deve superare il $\pm$10%. Questo dato, abbastanza grossolano, da solo serve a definire il contenuto di inerti (N_2, CO_2, He, ecc.) accettabili per la commerciabilità di un gas naturale.

Nel gas naturale possono essere presenti anche idrocarburi superiori (etano, propano, butani, ecc.), caratterizzati da un potere calorifico molto più elevato di quello del metano; il contenuto di inerti e di idrocarburi superiori può quindi determinare una notevole variabilità, pur mantenendo il vincolo sopra esposto.

Nel controllo della combustione, oltre al potere calorifico, è importante anche un altro parametro del gas: la densità specifica riferita all'aria. Per semplicità si può affermare che l'effetto combinato dei due parametri fin qui descritti nella combustione del gas può essere ricondotto a un unico parametro detto *indice di Wobbe* e definito come PCS/$ds^{0,5}$, dove PCS è il potere calorifico superiore e *ds* la densità specifica della miscela di gas in esame. Nel caso del metano assunto come riferimento, l'indice di Wobbe è pari a 12.094,8 kcal/Sm^3.

Nella valutazione della compatibilità di un gas per la sua immissione in una rete di distribuzione è più corretto riferirsi, anziché al più semplice potere calorifico, all'indice di Wobbe sopra definito. Il campo di variabilità comunemente accettato in quest'ultimo caso è dell'ordine di $\pm$ 5%. Come si può facilmente notare questa specifica è notevolmente più restrittiva della precedente, soprattutto per la conseguente limitazione determinata dalla percentuale massima d'inerti consentita.

Nel trattamento del gas, la specifica sopra descritta è di fondamentale importanza in quanto è alla base dei trattamenti che il gas deve subire per essere commerciabile.

Punto di rugiada in acqua e in idrocarburi

Come accennato, il gas deve essere trasportato con lunghi gasdotti e successivamente inviato alle utenze mediante reti di distribuzione. Il trattamento del gas viene realizzato a monte del sistema di trasporto e di distribuzione. La rete di distribuzione non prevede infatti alcun trattamento ma solo riduzioni di pressione; per questo motivo il gas deve rispettare delle specifiche tali da garantire che in tutte le fasi di trasporto e distribuzione non si verifichino condizioni di condensazione d'acqua e/o idrocarburi. È evidente che le specifiche suddette variano in funzione del territorio attraversato. Spesso le condizioni di punto di rugiada (*dew point*) in acqua e in idrocarburi dipendono anche dal particolare trattamento successivo a cui deve essere sottoposto il gas. Come si vedrà in seguito, il gas può essere trattato per recuperare gli idrocarburi superiori o addirittura può essere liquefatto per essere trasportato a pressione atmosferica con navi metaniere. In questi casi il gas deve subire un processo di refrigerazione più o meno spinta; di conseguenza più o meno spinto sarà l'abbassamento richiesto del punto di rugiada in acqua e in idrocarburi.

Solitamente le due specifiche comportano due valori diversi anche se intuitivamente si potrebbe pensare ad un unico valore. Le ragioni di questa differenza sono di due tipi. Come verrà evidenziato oltre, una condensazione d'acqua anche molto modesta in una linea di trasporto o nel trattamento del gas può provocare problemi, come l'ostruzione della linea stessa, molto più importanti di quelli causati dalla modesta condensazione di soli idrocarburi. Per questa ragione i margini operativi per la condensazione d'acqua devono essere più elevati. Un secondo motivo è legato al particolare comportamento dell'equilibrio bifase gas-idrocarburi liquidi rispetto a quello gas-acqua. Quest'ultimo ha un andamento univoco della saturazione in funzione della pressione. A parità di contenuto d'acqua, quanto più è elevata la pressione tanto maggiore è la temperatura di rugiada. Nel caso degli idrocarburi il comportamento è più complesso e la saturazione e/o la condensazione hanno un andamento non univoco rispetto alla pressione. La curva di fase rappresentata nella **fig. 1** mostra come la temperatura di condensazione, nel

zona di condensazione retrograda
cricondenterma
C
pressione
punti di bolla
punti di rugiada
0 20 40 60 80 100
temperatura

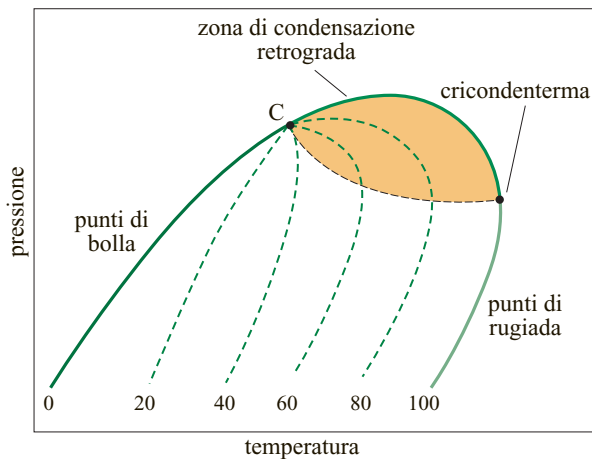



fig. 1. Diagramma di fase per una miscela multicomponente.

campo delle pressioni più basse, aumenti all'aumentare della pressione fino a un valore massimo (cricondenterma), mentre al di sopra di tale valore l'andamento della temperatura di rugiada in funzione della pressione si inverte e a un aumento della pressione corrisponde una diminuzione della temperatura di rugiada. Questo campo di pressioni al di sopra della cricondenterma viene per questo definito zona di condensazione retrograda (v. cap. 4.2). In questa condizione a una riduzione di pressione corrisponde, a temperatura costante, una condensazione di idrocarburi liquidi anziché una sottosaturazione.

Quanto sopra descritto spiega il motivo per cui nel definire la specifica di dew point in idrocarburi non ci si riferisce, come per l'acqua, a una pressione prefissata, ma a tutto il campo di pressioni a partire da quella atmosferica. La specifica di dew point in acqua viene più comunemente definita come contenuto d'acqua nel gas. Ovviamente il dew point in idrocarburi non può essere tradotto in un contenuto prefissato.

Contenuto di gas inerti (CO_2 e N_2)

La concentrazione di biossido di carbonio (CO_2) può essere abbastanza elevata senza interferire con il vincolo principale relativo all'indice di Wobbe.

In sostanza il contenuto massimo ammissibile di CO_2 è legato al contenuto massimo ammissibile di inerti totali (generalmente CO_2+N_2). Dal momento che, come si vedrà nei trattamenti di purificazione necessari all'ottenimento della qualità richiesta, è più facile rimuovere il biossido di carbonio che non l'azoto, si preferisce, per quanto possibile, lasciare invariato quest'ultimo e rimuovere il CO_2 fino a raggiungimento dell'indice di Wobbe richiesto e/o del contenuto massimo di inerti totali. In generale contenuti di CO_2 fino al 2-3% mol sono accettabili; il contenuto di inerti totali, CO_2+N_2, non dovrebbe eccedere il 6,5% mol.

Contenuto massimo di solfuro di idrogeno (H_2S)

Il contenuto massimo accettato per le reti di distribuzione negli Stati Uniti e in America settentrionale è di 1/4 grain/10^2 $Sft^3 \approx 5{,}74$ mg/$Sm^3 \approx 4{,}0$ ppm in volume; valori uguali sono generalmente accettati anche in Europa. Tale contenuto, molto basso, dimostra come la rimozione del solfuro di idrogeno debba essere pressoché totale.

È bene notare che nei processi di addolcimento del gas si ha contemporaneamente una rimozione significativa anche del biossido di carbonio.

Contenuto di zolfo totale

Non essendo legato a problemi di sicurezza, ma solo alla riduzione dell'inquinamento atmosferico, il contenuto di zolfo totale, che molto spesso coincide con quello dello zolfo mercaptanico, è di 17 mg/Sm^3, quindi molto più elevato di quello del solfuro di idrogeno. Molti processi di rimozione del solfuro di idrogeno e dei gas acidi in generale hanno solo una modesta incidenza nella rimozione dei mercaptani e quindi dello zolfo totale. Molto spesso un gas naturale che ha un alto contenuto in solfuro di idrogeno contiene anche quantità non trascurabili di mercaptani che debbono essere ridotte fino alla predetta specifica con un trattamento adeguato.

Discorso analogo vale per i gas di petrolio liquefatti (GPL) ottenuti dal trattamento di degasolinaggio del gas. Per quanto riguarda il solfuro di idrogeno, i GPL devono rispettare una specifica simile a quella prevista per il gas; per quanto riguarda invece i mercaptani, i GPL, essendo usati anche per autotrazione, devono rispettare la stessa specifica della benzina e superare il cosiddetto *Doctor test*, cioè contenere meno di 10 ppm di mercaptani. Pertanto i GPL devono subire un adeguato trattamento per essere commercializzati, molto simile a quello descritto per l'olio.

Contenuto di solidi sospesi

Non esiste una specifica di contenuto univoca. Lo standard di abbattimento dei solidi sospesi nel gas viene ottenuto generalmente come conseguenza dell'abbattimento di particelle liquide. Solo in casi particolari, dettati principalmente da particolari esigenze di trattamento, il gas viene sottoposto a una vera e propria filtrazione per la rimozione dei solidi sospesi.

Contenuto di mercurio

Molti gas naturali contengono quantità significative di mercurio. In linea di principio questo inquinante andrebbe rimosso per ridurre l'inquinamento atmosferico; in pratica spesso il gas naturale subisce solo processi di trattamento molto semplici come la disidratazione. In questi casi un contenuto limitato di mercurio non ha impatti importanti nel trattamento stesso e viene quindi accettato. Diversa è la condizione in cui il gas debba subire processi di refrigerazione; in questo caso è

necessario prevedere un trattamento di rimozione molto spinta del mercurio, fino a 10 ppb.

5.4.3 Separazione gas-liquido

Dal punto di vista teorico (dinamica delle particelle disperse in un fluido) non vi è alcuna differenza fra la sedimentazione di gocce di liquido in un gas e la separazione per gravità liquido-liquido. Anche dal punto di vista pratico le differenze sono poco importanti.

Il calcolo della velocità finale di caduta delle particelle, V_t, viene effettuato tramite il bilancio delle forze che agiscono sulle particelle durante la loro sedimentazione nel fluido disperdente. Nel caso di particelle sferiche indeformabili di diametro D_p si ottiene:

$$V_t=[4gD_p(\varrho_p-\varrho)/3C'\varrho]^{1/2}$$

dove g è l'accelerazione di gravità, ϱ_p la densità delle particelle, ϱ la densità del fluido disperdente, C' il coefficiente di galleggiamento (*drag coefficient*). Nel caso di separazione di particelle liquide sospese in un liquido disperdente, la caduta delle particelle avviene generalmente in condizioni di moto laminare a causa del basso valore assunto dal numero di Reynolds (R_e), che è definito dalla relazione: $R_e=D_pV_t\varrho/\mu$ (dove μ è la viscosità del liquido disperdente). È così possibile esprimere il coefficiente C' con la semplice relazione: $C'=24/R_e$ e ciò consente di calcolare V_t tramite la legge di Stokes (v. cap. 5.3). Nel caso, invece, di separazione di particelle liquide in un gas, R_e assume un valore molto più elevato a causa della bassa viscosità del fluido disperdente (gas) e, pertanto, non è più possibile assumere che la caduta delle particelle avvenga in condizioni di moto laminare. In questo caso il coefficiente C' viene calcolato in funzione di R_e tramite appositi programmi o con espressioni di maggiore complessità. La risoluzione della relazione che lega V_t a D_p richiede un calcolo per tentativi (*trial and error*) e questa metodologia è stata codificata nelle API RP 520.

Il suo utilizzo più immediato riguarda il dimensionamento o la verifica del separatore KOD (Knock Out Drum) posto a protezione di una fiaccola (flare). In questo caso particolare non è possibile utilizzare alcun tipo di interni atti a favorire la coalescenza delle gocce disperse per ragioni di sicurezza. Ne consegue che il dimensionamento del recipiente si basa esclusivamente sulla separazione per gravità fin qui illustrata. Con tale metodologia, il diametro delle particelle rimosse dalla corrente gas è, nel caso citato, dell'ordine di 250 μm, mentre in altri casi può raggiungere valori leggermente inferiori; si tratta comunque di una separazione molto grossolana. Un altro esempio dell'utilizzo della semplice separazione per gravità è quello relativo allo *slug catcher* (v. par. 5.4.6), dove la funzione principale dell'apparecchiatura è quella di fermare cuscini di liquido trascinati in una corrente di gas.

In tutti gli altri casi in cui, oltre alla separazione grossolana per gravità, è necessario garantire un buon abbattimento dei liquidi trascinati, bisogna inserire nel separatore un'unità snebbiante che faciliti la coalescenza delle gocce, favorendo l'abbattimento di particelle con diametro superiore a 10 μm. Non è facile risalire al grado di purificazione ottenibile con questo accorgimento, infatti la distribuzione statistica dei diametri delle gocce non è di facile determinazione.

È prassi consolidata considerare pari a 0,1 Gal/10^6 Sft^3 il contenuto di liquido trascinato nel gas a valle di un'unità snebbiante dimensionata per abbattere le gocce di diametro maggiore di 10 μm. Questa semplificazione pratica deriva dai dati di molte unità di separazione più che da studi sulla dinamica delle particelle e sulla statistica della distribuzione delle gocce.

Una delle unità snebbianti più comunemente usate è il pacco rete (*wire mesh pad*): esso viene inserito perpendicolarmente al flusso del gas a una distanza prefissata dal bocchello d'uscita e di entrata della corrente stessa.

Nella separazione di liquido dal gas la tipologia più usata è quella del separatore verticale dove il bocchello d'uscita del gas è posizionato al centro del fondo ellittico superiore del recipiente. In questo caso il criterio dimensionale del separatore si basa principalmente sul calcolo della sezione minima necessaria all'installazione sopra descritta.

L'equazione che determina la velocità massima del gas nella materassina snebbiante è la seguente:

$$V_t=K[(\varrho_L-\varrho_G)/\varrho_G]^{1/2}$$

dove ϱ_L è la densità delle particelle liquide e ϱ_G la densità del gas disperdente. La costante K varia in funzione del tipo di separazione richiesto e della pressione operativa del separatore. I valori consigliati dalla GPSA (Gas Processors Suppliers Association) in funzione delle diverse pressioni operative vanno da 0,36 a pressione atmosferica fino a 0,21 a 100 bar e oltre (quando la densità è espressa in lb/Sft^3).

Per alcune tipologie specifiche di separazione, per esempio separatori KOD a protezione di compressori, i valori di K vengono ridotti con coefficiente pari a 0,8.

Nel separatore verticale la sezione di passaggio corrisponde quindi a quella del pacco rete orizzontale installato. Per le altre dimensioni, quali l'altezza, è necessario conoscere la portata di liquido che si vuole rimuovere e determinare il tempo di permanenza che può variare in funzione delle condizioni operative e delle caratteristiche chimico-fisiche dei fluidi da separare.

In casi particolari si possono usare anche separatori orizzontali, con unità snebbiante posizionata in modo analogo a quello verticale, cioè con flusso del gas dal basso verso l'alto. Quando il separatore può ricevere un flusso bifase con quantità di liquidi importanti e discontinue si può anche usare un separatore orizzontale a doppio corpo.

Nel campo della separazione di liquidi dal gas sono molto usate anche altre tipologie di unità snebbianti. Le più comunemente usate sono i cicloni e i cosiddetti vani. I primi basano la coalescenza e la conseguente separazione sull'effetto centrifugo ottenuto nel movimento circolare del gas. I risultati sono molto interessanti; è infatti possibile ottenere un grado di separazione più spinto con rimozione pressoché totale di particelle fino a 3 μm o addirittura diametri più bassi e/o riduzione del diametro del separatore in cui vengono inseriti i cicloni. Lo svantaggio di questa soluzione è dato dalla maggiore perdita di carico causata dal suo utilizzo; molto spesso questo svantaggio è comunque trascurabile.

La seconda tipologia di elementi coalescenti è costituita da pacchi di vani, molto usati anche nei separatori olio-gas (v. cap. 5.3). In questo tipo di separazione la coalescenza è favorita dal cosiddetto 'effetto chicane' molto simile a quello della centrifugazione descritto in precedenza.

Entrambi i sistemi rendono più compatta l'apparecchiatura e consentono di separare in modo estremamente efficiente anche eventuali particelle solide trascinate dal gas assieme al liquido. Inoltre sono autopulenti, cioè permettono di drenare automaticamente il particolato solido nel liquido separato. Anche il tradizionale pacco rete separa particelle solide assieme al liquido ma, sfortunatamente, per le sue caratteristiche costruttive, tende a trattenere i solidi separati e a collassare. Quando il gas da separare può avere un notevole contenuto di solidi, per esempio cristalli di paraffina separatisi dal liquido, come nel caso di un separatore freddo, è necessario sostituire il pacco rete con vani o cicloni.

I materiali più usati nella costruzione dei separatori sono LTCS (Low Temperature Carbon Steel, acciaio al carbonio per basse temperature) per il mantello e AISI (American Iron and Steel Institute) 304L o 316L per gli interni. Nel caso il gas abbia un contenuto non trascurabile di gas acidi (H_2S e CO_2) e sia saturo d'acqua, anche il mantello deve resistere alla corrosione acida. Di solito questo si realizza con una placcatura interna al recipiente (3 mm di spessore) di AISI 316L.

5.4.4 Disidratazione e degasolinaggio

Equilibrio trifase vapore-liquido-solido

È noto che una miscela di idrocarburi allo stato gassoso può dare luogo a condensazione d'acqua e/o di idrocarburi al variare delle condizioni operative.

Quando in una corrente di gas naturale si ha la formazione di acqua libera, per effetto della pressione elevata e della bassa temperatura possono formarsi dei composti, idrati, molto instabili ma con le caratteristiche fisiche di un solido.

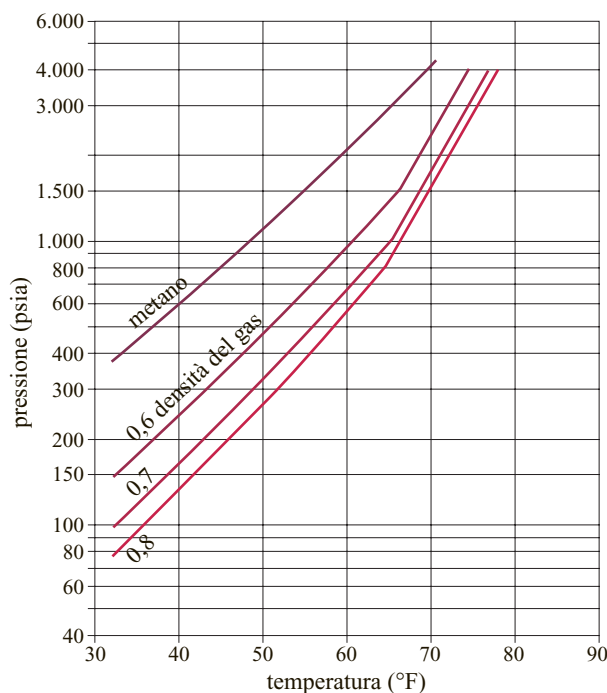



fig. 2. Diagramma temperatura-pressione; curve di formazione di idrati (GPSA, Gas Processors Suppliers Association).

La formazione di un punto triplo di equilibrio (vapore, liquido, solido) dipende dalle condizioni operative e dalle caratteristiche della miscela gassosa in esame.

Gli idrocarburi leggeri, dal metano all'isobutano, in presenza di acqua libera possono dar luogo a formazione di idrati solidi a pressioni elevate e temperature ridotte.

La tendenza a formare idrati negli idrocarburi leggeri aumenta con il peso molecolare dell'idrocarburo fino all'isobutano; dal normal butano in poi tale tendenza si annulla e il componente si comporta come un inerte nell'equilibrio sopra descritto.

Anche la presenza di biossido di carbonio e di solfuro di idrogeno può favorire la formazione di idrati; tale tendenza è modesta per il primo e molto più elevata per il secondo. Sono stati costruiti dei diagrammi (**fig. 2**) che consentono di valutare il punto di formazione di idrati in una certa condizione operativa (temperatura e pressione) in funzione del peso molecolare medio o della densità del gas.

L'indicazione è valida con approssimazione in quanto, come si è detto, gli idrocarburi dal normal butano ai superiori non partecipano alla formazione degli idrati; discorso analogo vale per gli inerti come l'azoto perché, pur alzando il peso molecolare, riducono la tendenza a formare idrati del gas che li contiene. Il modo più preciso di valutare la formazione degli idrati è quello di calcolare l'equilibrio vapore-solido per la miscela di gas in esame. Il metodo più usato si basa sulle costanti d'equilibrio $K_{rs} = y/x$ dove y è la frazione molare dell'idrocarburo nel

gas e x la frazione molare dello stesso in fase solida. Come per la determinazione del punto di rugiada, il punto di formazione degli idrati soddisfa la seguente condizione: $\Sigma y/K_{rs}=1$. I valori di K_{rs} per i componenti coinvolti vengono determinati sperimentalmente in funzione di pressione e temperatura.

Lo studio per evitare la formazione di idrati deriva dall'impatto disastroso che possono creare la formazione di solidi in una linea di trasporto di gas e la possibile formazione di un vero e proprio tappo nella linea coinvolta dal fenomeno.

L'eliminazione delle cause è molto semplice e si basa sulla rimozione dell'acqua mediante disidratazione del gas stesso.

Gli inibitori vengono utilizzati per brevi tratti di linea, per esempio nelle *flow lines* che collegano il pozzo con il centro di raccolta e di trattamento dove viene realizzata la disidratazione.

Gli inibitori d'idrati sono composti ad alta igroscopicità che possono agire in fase sia gassosa sia liquida come l'alcol metilico, $CH_3—OH$, caratterizzato da un'elevata volatilità oltre che da igroscopicità. Altri inibitori quali glicol monoetilenico ($C_2H_6O_2$) e dietilenico ($C_4H_{10}O_3$), caratterizzati da una volatilità molto bassa, agiscono invece in fase liquida.

Il risultato che si ottiene con l'uso degli inibitori è quello di abbassare il punto di formazione degli idrati a una temperatura inferiore a quella minima riscontrabile durante il trasporto.

Si supponga di dover trasportare un gas attraverso una condotta sottomarina. Le condizioni più gravose di trasporto sono costituite dalla temperatura del fondo del mare, assunta pari a 6 °C, e la pressione massima d'esercizio, assunta a 90 bar assoluti. Il gas sia prodotto a 90 bar assoluti e a 20 °C e all'ingresso nella condotta sottomarina sia saturo in acqua; la portata sia di $2 \cdot 10^6$ Sm^3/d. Per semplicità si considera un gas costituito al 100% da metano.

Dal diagramma di fig. 2 risulta che il gas ha un punto di formazione idrati pari a 54 °F≈12 °C. Per evitare che si formino idrati è quindi necessario, in questo caso, ottenere un valore di 6 °C. Il diagramma di **fig. 3** rappresenta l'andamento del punto di formazione idrati con utilizzazione di EG (etilenglicol o glicol etilenico). Nel caso in esame la concentrazione finale accettabile del glicol diluito è inferiore al 50% in peso. Per ottenere la quantità di glicol da iniettare è quindi necessario sviluppare un semplice bilancio di materia. Si calcola la quantità d'acqua che condensa dalla condizione di saturazione (20 °C e 90 bar assoluti) alla condizione finale (6 °C e 90 bar assoluti) e che risulta pari a 16 kg/h. Se la concentrazione del glicol iniettato è pari all'85% in peso e quella finale è il 50%, il quantitativo iniettato non deve essere inferiore a 25 kg/h.

Il glicol diluito all'arrivo della condotta verrà separato e riportato alla concentrazione voluta mediante rigenerazione. Quest'ultima si ottiene riconcentrando a pressione atmosferica il glicol mediante ebollizione dell'acqua di condensa. Il glicol iniettato agisce in fase liquida e deve quindi essere miscelato in modo ottimale alla corrente di gas da proteggere. Per essere efficace, il glicol deve bagnare tutta la superficie della condotta; se la lunghezza di quest'ultima è notevole, il quantitativo di glicol che si accumula nella linea può essere molto rilevante. Questo effetto viene enfatizzato dal profilo batimetrico del gasdotto sottomarino.

fig. 3. Inibizione di idrati mediante glicol etilenico.

Al fine di evitare elevati accumuli di liquido e relativa riduzione della capacità di trasporto del sistema, può essere di grande utilità spiazzare il liquido con un lancio di sfere in sequenza. In alternativa, all'arrivo della condotta è necessario prevedere l'installazione di uno *slug catcher* di notevoli dimensioni.

Da ultimo si può notare che la riduzione del punto di rugiada in acqua ottenuta con questa metodologia è significativa. Tale valore è leggermente inferiore alla temperatura minima della condotta (6 °C) alla pressione d'arrivo, che sarà inferiore ovviamente alla pressione iniziale.

Il gas così ottenuto dopo la separazione dell'EG diluito non è a specifica per il trasporto e la distribuzione (il punto di rugiada in acqua richiesto è minore di −10 °C a 60 bar assoluti), pertanto deve subire un trattamento di disidratazione.

In passato, nel caso di trasporto di gas da un impianto offshore, l'uso dell'iniezione di glicol era sistematica.

Il sistema di trasporto così concepito prevede l'iniezione dell'inibitore dopo una prima separazione a testa pozzo, con pressione operativa pari alla pressione d'erogazione del pozzo stesso. Questa soluzione permette di evitare la miscelazione dell'acqua di strato salata con il glicol. Quest'ultimo viene iniettato a monte della riduzione di pressione inserita su ogni linea di produzione a valle del separatore di testa pozzo sopra menzionato. In questo modo il glicol inibisce gli idrati che possono formarsi in seguito al raffreddamento conseguente al salto di pressione nella

valvola di cui sopra (per effetto Joule-Thompson). Il glicol iniettato viene separato a terra, rigenerato e rispedito in piattaforma mediante una piccola linea di trasporto coassiale alla linea principale del gas. Questa linea viene installata contemporaneamente al gasdotto stesso.

In tempi più recenti, specialmente quando la condotta sottomarina è di notevole lunghezza, si è affermata l'alternativa, complessivamente più semplice in termini operativi, di installare un sistema di disidratazione in piattaforma: in questo modo il gas naturale all'arrivo a terra può essere immesso direttamente nelle reti di trasporto e di distribuzione. Ciò nonostante, in molti casi si usa ancora il sistema di iniezione di inibitori.

Come si è detto in precedenza, per la protezione dagli idrati si può usare alcol metilico che viene utilizzato in sostituzione al più comune EG quando l'abbassamento del punto di formazione idrati è molto rilevante. L'alcol metilico, a parità di concentrazione finale, offre un punto di formazione idrati più basso di quello che si ottiene con glicol etilenico.

L'uso dell'alcol metilico non è molto diffuso per l'iniezione in quanto una notevole porzione del liquido iniettato passa in fase vapore nel gas e viene quindi perduta; inoltre il glicol è meno infiammabile e non è né aggressivo né tossico, al contrario dell'alcol metilico che ha il vantaggio di agire in fase gassosa. È quindi la soluzione ideale per un uso discontinuo (per esempio per proteggere un pozzo in avviamento o per sciogliere un tappo di idrati formatosi accidentalmente).

Quanto sopra esposto spiega il motivo per cui normalmente una iniezione di alcol metilico discontinua viene sempre abbinata alla più comune iniezione continua di EG.

Disidratazione per raffreddamento

Da quanto esposto al punto precedente si evince come uno dei sistemi più semplici per disidratare un gas sia quello di raffreddarlo iniettando contemporaneamente il quantitativo necessario di inibitore. La temperatura finale del trattamento coincide in prima approssimazione con la temperatura di rugiada che si vuole ottenere.

Nel caso esaminato in precedenza si dovrebbe raffreddare il gas a −10 °C per esempio mediante espansione dello stesso da 90 a 60 bar assoluti.

Considerando la stessa composizione (100% di metano), dal diagramma entalpia-pressione del metano si deduce che la semplice espansione provoca un raffreddamento di circa 14,5 °C. Quindi, per ottenere il risultato voluto, è necessario prevedere uno scambiatore carica-effluente che permetta di preraffreddare il gas a monte dell'espansione da 20 °C a 2 °C. Il gas uscente dal separatore freddo a −10 °C si riscalderà a 9 °C circa, raffreddando il gas entrante (**fig. 4**). È quindi sufficiente la perdita di carico considerata, abbinata a un interscambio molto modesto, oppure una espansione più contenuta con un interscambio più spinto, per ottenere il risultato voluto, ovvero un punto di rugiada in acqua pari a −10 °C a 60 bar assoluti.

Tornando all'esempio precedente e all'iniezione di inibitore, si può notare che mediante l'iniezione di metanolo si potrebbe usare una concentrazione finale leggermente inferiore al 50% in peso, mentre nel caso di glicol etilenico si dovrebbe iniettarne un quantitativo tale da mantenere la concentrazione dell'EG diluito superiore al 60%. In entrambi i casi si tratta comunque di quantitativi molto modesti.

Si consideri ora di iniettare un quantitativo significativo di EG (per esempio 1.000 kg/h, con una concentrazione pari al 97% in peso). L'acqua da inibire, in questo caso, sarà superiore al quantitativo del caso precedente: 23 kg/h circa. La diluizione causata dalla rimozione dell'acqua al punto di rugiada richiesto è poco significativa, quindi il glicol mantiene una concentrazione elevata (95% in peso). Questo incide altrettanto significativamente nell'equilibrio acqua-gas. Utilizzando il dia-

fig. 4. Condizionamento di gas mediante separatore freddo.

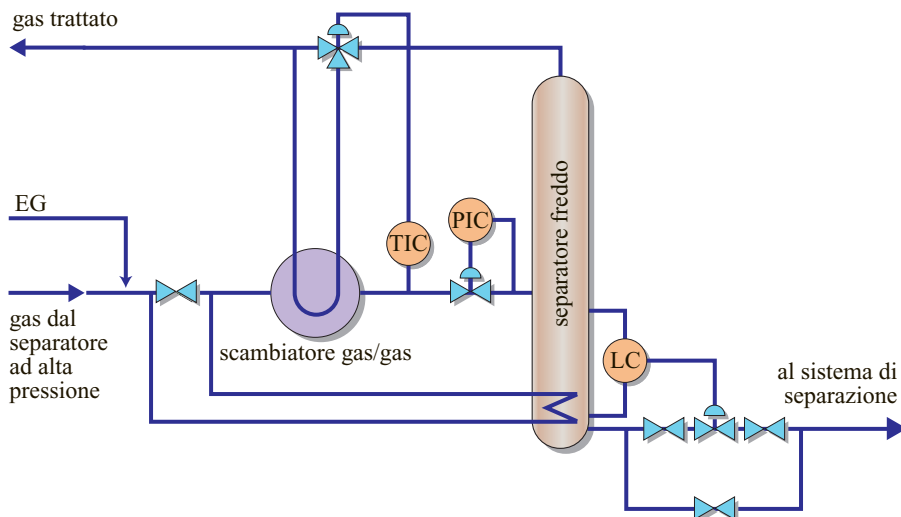
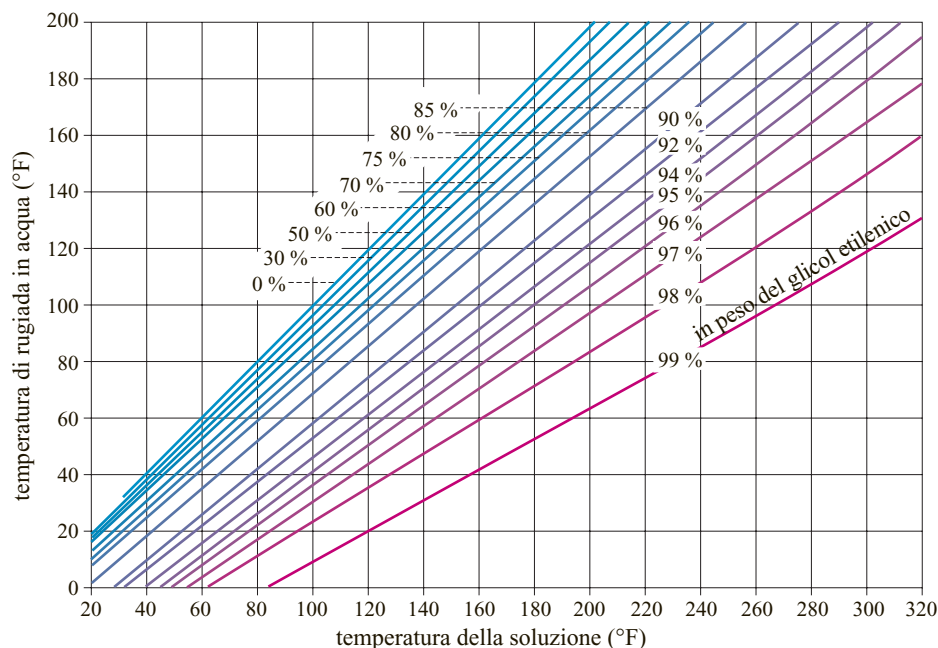



fig. 5. Temperatura di rugiada del gas in funzione della temperatura delle soluzioni acquose di glicol etilenico.

gramma di equilibrio EG-acqua (**fig. 5**) si vede che alla concentrazione sopra esposta di glicol il punto di rugiada in acqua richiesto si ottiene con una temperatura di contatto di circa 15 °C, molto più elevata dei −10 °C calcolati in precedenza.

Seguendo lo schema di impianto descritto in precedenza è sufficiente quindi raffreddare il gas a una temperatura di poco inferiore e iniettare 1.000 kg/h di EG concentrato. Essendo il raffreddamento molto modesto, altrettanto modesto sarà il salto di pressione necessario per ottenerlo.

Per completare l'analisi sopra sviluppata si deve notare che, a parità di contenuto d'acqua richiesto, a una pressione più elevata corrisponde un punto di rugiada più alto, per esempio a 75 bar assoluti di pressione del separatore freddo (LTS, Low Temperature Separator) corrisponde un punto di rugiada di circa −8 °C che fa aumentare il margine operativo rispetto alla disidratazione richiesta.

In molti casi ottenere un raffreddamento del gas a basso costo, come nel precedente esempio, non è possibile. In questa condizione le proprietà del glicol testé evidenziate possono essere utilizzate senza l'ausilio del raffreddamento.

tab. 1. Proprietà fisiche dei glicol

	EG	DEG	TEG
Formula chimica	$C_2H_6O_2$	$C_4H_{10}O_3$	$C_6H_{14}O_4$
Peso molecolare	62,1	106,1	150,2
Temperatura di ebollizione (°C) a 1 atm	197,3	244,8	285,5
Viscosità (cP) a 25 °C	16,5	28,2	37,3
Viscosità (cP) a 60 °C	4,7	7	8,8
Temperatura di decomposizione (°C)	165	165	206,7

Disidratazione mediante assorbimento con glicol

Il glicol più utilizzato in questo tipo di disidratazione è quello trietilenico (TEG), ma in alcuni casi si possono utilizzare vantaggiosamente anche il dietilenico (DEG) e il monoetilenico (EG) che presentano caratteristiche diverse, come indicato in **tab. 1**.

La **fig. 6** mostra lo schema dell'impianto. Una corrente di TEG concentrato viene alimentata alla testa di una colonna di assorbimento operante in pressione, al fondo della quale viene iniettato il gas da trattare. Il contatto del glicol effettuato con più stadi di equilibrio in controcorrente con il gas provoca la disidratazione di quest'ultimo all'uscita dalla testa della colonna in questione. Dal fondo della colonna si scarica la corrente di TEG diluito dall'acqua che ha assorbito (TEG ricco). In una seconda colonna, operante a pressione atmosferica e provvista di un ribollitore di fondo, il TEG ricco viene riconcentrato mediante distillazione dell'acqua assorbita.

La colonna di rigenerazione è divisa in due sezioni, una superiore di rettifica e una inferiore di arricchimento; l'alimentazione del glicol divide le due sezioni. Al fine di ridurre il consumo d'energia per la rigenerazione, il TEG concentrato dal fondo del ribollitore viene interscambiato con la carica. Per produrre un adeguato riflusso e abbattere le perdite di TEG dovute alla rigenerazione, al di sopra della sezione di riflusso viene installato un condensatore. Solitamente, quest'ultimo è costituito da una serpentina elicoidale che realizza lo scambio di calore tra il glicol freddo da rigenerare, che scorre all'interno della serpentina stessa, e i vapori che salgono dalla sezione di riflusso.

Il glicol ricco all'uscita dell'assorbitore è saturo in acqua ed è in equilibrio con la corrente di gas da trattare alle condizioni operative della colonna, pertanto contiene gas disciolto. Per liberare questo gas e renderne possibile l'utilizzo come combustibile, a monte della colonna rigeneratrice si installa un barilotto di flash operante a bassa pressione (da 3 a 7 bar assoluti) che solitamente viene inserito a valle del condensatore di testa sopra descritto, per avere un modesto preriscaldamento del TEG e facilitare la separazione suddetta mediante la riduzione della viscosità (il TEG è il più denso e più viscoso dei tre tipi di glicol precedentemente citati, v. ancora tab. 1).

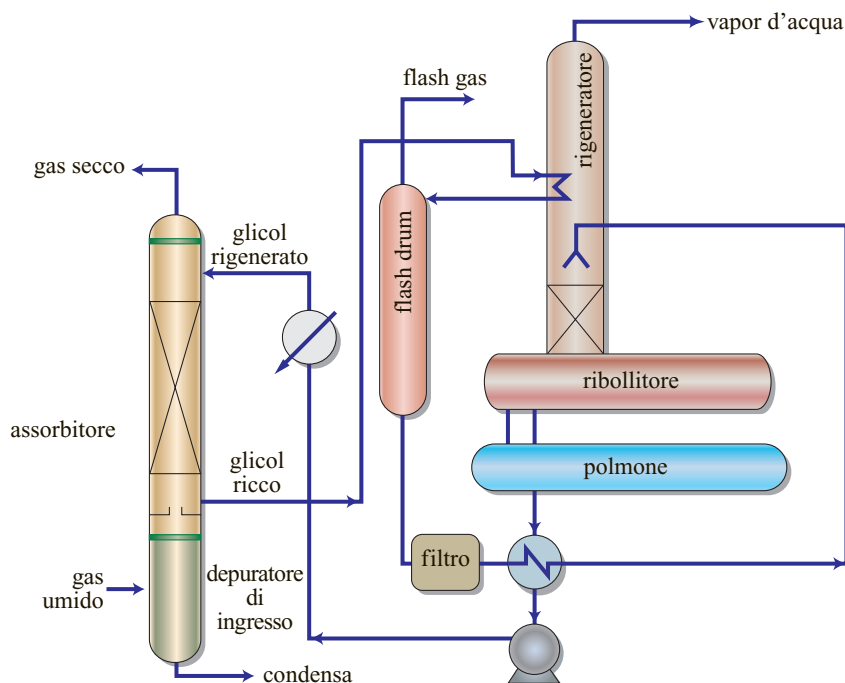
Se il gas trattato ha un contenuto trascurabile di idrocarburi superiori, il separatore (*flash drum*) deve soltanto degassare il glicol e in questo caso può essere bifase verticale con modesto tempo di permanenza. Quando il gas trattato è un gas associato al greggio e quindi ricco in idrocarburi superiori (*light ends*), il TEG ricco può contenere anche idrocarburi liquidi. Questi ultimi provocano un notevole aumento della tendenza a schiumeggiare tipica del sistema glicol-gas naturale e devono quindi essere rimossi nel modo più efficiente; per questo si utilizza un separatore orizzontale trifase con un tempo di permanenza del liquido rilevante (20-30 minuti).

A valle del flash drum il TEG ricco viene filtrato con un filtro a cartuccia e con un filtro a carboni attivi. Per piccole portate di glicol entrambi i filtri operano sulla corrente totale; per portate rilevanti il filtro a carboni attivi tratta solo parte della portata totale (dal 20 al 50%). Dopo la filtrazione e l'interscambio, il glicol ricco entra nella colonna di rigenerazione. Il ribollitore di fondo è solitamente di tipo kettle e la colonna viene direttamente flangiata sulla parte superiore del ribollitore stesso.

Per il riscaldamento si possono utilizzare vari sistemi. Nel caso si debba rigenerare il TEG, la temperatura del ribollitore viene mantenuta leggermente superiore ai 200 °C in quanto a 207 °C si ha una notevole degradazione termica del TEG stesso. È evidente quindi che il controllo della temperatura finale di rigenerazione deve essere molto preciso ed efficace, anche per il DEG e l'EG, che presentano una temperatura di degradazione molto più bassa (165 °C).

Tenendo presente che la decomposizione, sia pur in quantità modesta, può avvenire al contatto con la parete calda del riscaldatore, che deve essere necessariamente a temperatura più alta, occorre limitare e mantenere a un valore costante la sua temperatura. Questo risultato si ottiene riducendo a un valore molto basso la densità di flusso termico nel riscaldatore, cercando ovviamente di uniformarla su tutta la superficie (12.000 kcal/hm^2). Benché il coefficiente globale di scambio termico sia abbastanza elevato, dovendo principalmente far ribollire dell'acqua, il salto di temperatura alla parete rimane comunque alto.

Molti sistemi di rigenerazione TEG prevedono l'utilizzo di tubi di fiamma e tubi di fumo immersi nel bagno da riscaldare. Questa soluzione non sempre è adeguata alle esigenze sopra descritte; infatti, quand'anche venisse rispettato il sopraccitato parametro di densità di flusso termico, quest'ultimo sarebbe comunque un valore medio, molto variabile lungo la superficie di scambio e con valori molto elevati in prossimità dei bruciatori. L'uso di tubi di fiamma e di tubi di fumo, inoltre, rende molto più ingombrante il ribollitore rispetto a uno scambio

fig. 6. Schema semplificato di disidratazione con glicol.

indiretto ottenuto con un tradizionale fascio tubiero o con un riscaldatore elettrico a resistenze corazzate.

Se, come spesso avviene nei giacimenti di idrocarburi, la produzione di energia elettrica, effettuata per altre esigenze, ha un costo modesto, l'ultima soluzione presenta notevoli vantaggi di semplicità, affidabilità, compattezza e, in definitiva, di riduzione dei costi sia operativi sia d'investimento. Essendo il costo della superficie di scambio molto modesto, si possono ridurre, con minimo aggravio e mantenendo una grande compattezza, le densità di flusso termico a 10 kW/hm^2 (pari a 8.600 Kcal/Hm^2). Questo valore, accoppiato al controllo della temperatura di rigenerazione e alla garanzia intrinseca del sistema di mantenere perfettamente uniforme la temperatura del corpo riscaldante su tutta la superficie, realizza il sistema ottimale di riscaldamento.

Analoghi vantaggi avrebbe, se disponibile, il vapore condensante a media pressione (20 bar assoluti); tuttavia questa condizione non è molto frequente.

Infine si può usare anche un sistema di riscaldamento a olio caldo (*hot oil*) che però non dà gli stessi risultati del precedente. Inoltre, per sua natura, questo sistema non può garantire un'uniformità di temperatura di parete. Il suo utilizzo dà infatti risultati che si avvicinano a quelli dei tubi di fiamma dei quali, ovviamente, è molto più sicuro e affidabile, anche se comporta un costo maggiore.

Il TEG rigenerato passa nello scambiatore carica-effluente dove cede gran parte del calore sensibile. A valle dello scambio viene pompato alla pressione d'assorbimento e inviato attraverso un raffreddatore finale alla testa dell'assorbitore (*contractor*). Spesso tale raffreddamento viene effettuato mediante interscambio con il gas trattato uscente dall'assorbitore.

Il trattamento di disidratazione mediante assorbimento con glicol è dunque un processo continuo molto semplice. Per garantire una buona funzionalità dell'impianto, è necessario prevedere anche un polmone per le pompe di circolazione, il quale viene collegato al ribollitore kettle che lo alimenta per caduta. Il tempo di permanenza ottimale per il polmone in esame è di 20 minuti.

Con un sistema di rigenerazione come quello descritto, basato sulla pura rigenerazione termica, la concentrazione massima ottenibile per il TEG è circa del 98,8% in peso. Tale valore può fornire una disidratazione accettabile solo nelle normali condizioni di lavoro della colonna di assorbimento, ovvero a pressione operativa maggiore di 60 bar e a una temperatura ambiente di 30-35 °C.

Quando il passaggio del gas al sistema di trasporto e distribuzione richiede una compressione, risulta più conveniente spostare l'unità TEG a valle della compressione.

Dal diagramma di **fig. 7** si vede come il punto di rugiada d'equilibrio corrispondente al 98,5% in peso di TEG, alla temperatura di contatto di 50 °C, sia incompatibile con le normali condizioni di trasporto. Questo anche perché, per avere la disidratazione voluta, è necessario

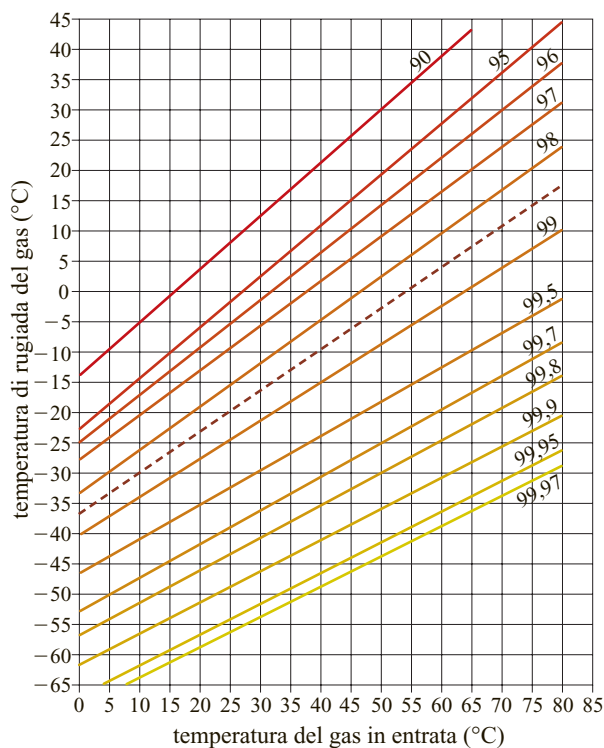



fig. 7. Diagramma di equilibrio acqua-TEG. La linea tratteggiata rappresenta la concentrazione ottenibile mediante pura rigenerazione termica del TEG a 204 °C e pressione atmosferica.

mantenere una differenza di concentrazione positiva tra il gas disidratato e la corrispondente condizione d'equilibrio (*driving force*). Quest'ultima consente lo scambio di materia tra la corrente di gas e il TEG stesso. Quanto più alta è la *driving force* tanto minore è il numero di stadi d'equilibrio necessari all'ottenimento del risultato voluto, quindi tanto più piccola sarà la colonna d'assorbimento per realizzare gli stadi di equilibrio suddetti.

Anche la quantità del glicol circolante ha un impatto notevole sul numero di stadi richiesto dalla disidratazione.

Da quanto esposto finora si può notare come la concentrazione del glicol sia il parametro determinante nella disidratazione. Quando le condizioni operative lo richiedono è quindi necessario rigenerare il glicol in modo più spinto.

Di seguito vengono presentati i tre modi più comuni di rigenerazione spinta. Con queste metodologie si possono ottenere concentrazioni molto elevate fino al 99,98% in peso e anche superiori.

Il sistema più comunemente usato è quello di installare a valle del ribollitore una colonna di *stripping* con gas (*dryer*). Il glicol concentrato termicamente nel ribollitore viene alimentato alla testa della colonna sopramenzionata, che contiene un impaccamento sfuso di un'altezza fissata (da 800 a 2.000 mm). Nella parte inferiore

della colonna viene iniettato del gas di stripping preriscaldato a 200 °C. Quest'ultimo, in controcorrente al liquido (TEG) che scende, realizza lo scambio di materia tra le due correnti, asportando l'acqua e quindi disidratando completamente il glicol.

Il risultato che si ottiene è molto importante e richiede costi d'investimento e d'esercizio modesti; infatti la colonna di stripping è molto piccola e la tipologia di interni è la più economica e semplice da installare. Il costo operativo, legato alla quantità di gas utilizzato, dipende dalle condizioni a cui quest'ultimo può essere smaltito: se infatti viene utilizzato come combustibile, il costo è molto modesto e questa soluzione è senz'altro da preferirsi. Se, invece, il gas uscente dalla testa del rigeneratore non può essere direttamente smaltito ma deve essere ricompresso e trattato come la corrente del gas principale, l'uso del gas di stripping deve essere valutato molto attentamente.

Un secondo metodo per realizzare alte concentrazioni ed evitare la degradazione termica del glicol nella rigenerazione è quello di utilizzare un sistema per operare sottovuoto. Lo schema di rigenerazione è identico a quello descritto inizialmente; l'unica differenza consiste nel mantenere il sistema a una pressione molto bassa (0,1 bar assoluti) mediante un adeguato gruppo da vuoto (per esempio un sistema di eiettori bistadio con vapore come fluido motore, oppure, quando questo non è disponibile, una pompa ad anello liquido).

L'equilibrio binario del sistema TEG-acqua e DEG-acqua varia in funzione della pressione a cui viene effettuata la rigenerazione. In proposito si può notare che a 0,13 bar assoluti a concentrazioni molari molto alte corrispondono temperature molto più basse di quelle che causano la degradazione. In questo modo, oltre a evitare la conseguente degradazione termica il sistema consente l'utilizzo di fluidi di riscaldamento a temperature più favorevoli dal punto di vista economico (per esempio vapore a bassa pressione e quindi producibile mediante recuperi termici).

Quando l'impianto di trattamento del gas prevede nel suo complesso l'utilizzo del vapore, tale sistema può realizzare notevoli risparmi (costo ridottissimo del gruppo da vuoto e ribollitore a fascio tubiero estremamente compatto).

Un terzo sistema, coperto da brevetto contrariamente ai due precedenti, è il cosiddetto sistema Drizo, che prevede l'utilizzo di gas di stripping ottenuto vaporizzando composti liquidi mediante un adeguato serpentino di riscaldamento. Questi composti sono essenzialmente degli idrocarburi aromatici (toluene, xilene, ecc.) normalmente presenti in concentrazioni modeste nei gas associati al greggio. Essi vengono assorbiti dal glicol, dove si concentrano, e nella fase di rigenerazione vengono recuperati mediante condensazione dei vapori di testa.

Il condensatore e il relativo separatore trifase permettono di separare in fase liquida gli idrocarburi aromatici suddetti e contemporaneamente di separare l'acqua prodotta dalla rigenerazione. In questo modo, potendo condensare il tutto a pressione atmosferica e temperatura relativamente alta, è facile ed economico riciclare gli aromatici alla colonna di stripping del TEG mediante vaporizzazione dei medesimi (**fig. 8**). Con questo sistema è possibile realizzare concentrazioni del 99,99% in peso sia di TEG sia di DEG. Questa opzione, abbinata a un adeguato numero di stadi di equilibrio dell'assorbitore, permette di raggiungere disidratazioni del gas pari a 1 ppm in peso d'acqua residua.

Il materiale usato per gli impianti al glicol, salvo casi particolari, è l'acciaio al carbonio sia per l'assorbitore

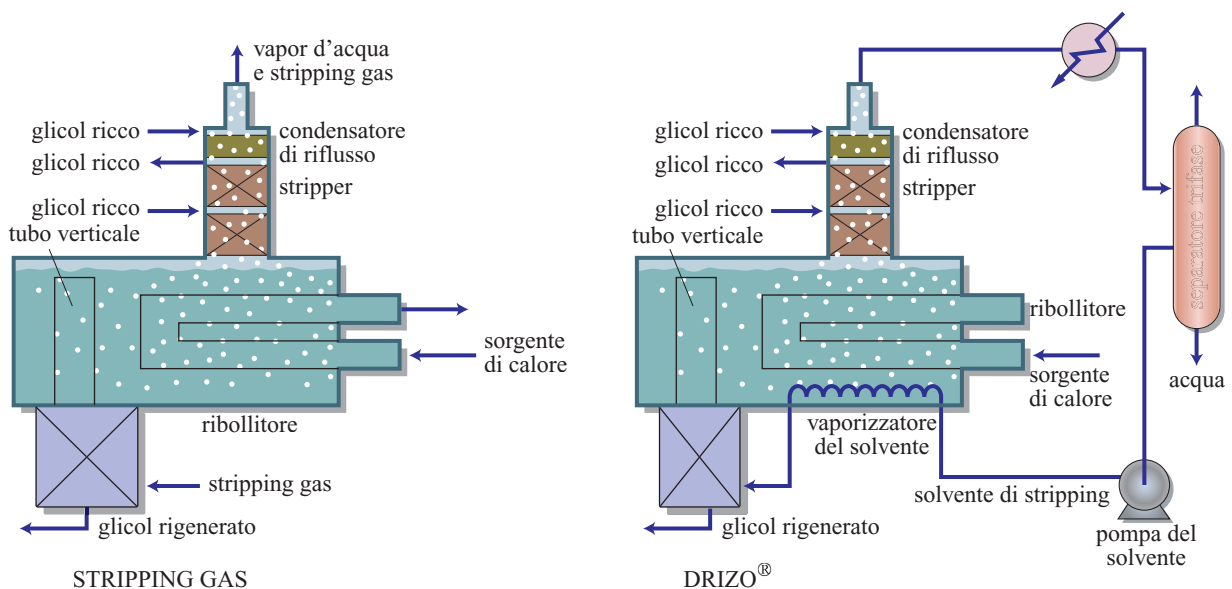



fig. 8. Schemi semplificati di rigenerazione TEG.

sia per la parte della rigenerazione. Gli interni delle colonne sono invece in AISI 304 o 316L.

Disidratazione mediante adsorbimento con setacci molecolari

Quando si vuole ottenere la rimozione pressoché totale dell'acqua (0,1 ppm di contenuto residuo) si può usare un adsorbimento a letto solido. Questo trattamento, a differenza del precedente, è semicontinuo.

Le molecole d'acqua e di alcuni inquinanti polari (CO_2, H_2S e mercaptani) vengono adsorbite da un gel di silice che agisce come un filtro molecolare (*molecular sieve*) lasciando passare il gas inalterato attraverso il letto e trattenendo nei suoi centri attivi, con un legame di natura prettamente fisica, le molecole polari sopra menzionate e l'acqua in particolare. La capacità di adsorbimento per quest'ultima è molto elevata: 20% in peso nel primo periodo d'adsorbimento. Successivamente, in seguito ai cicli termici che contraddistinguono la rigenerazione del letto, tale capacità si riduce per progressiva degradazione del materiale adsorbente. A fine vita di un letto (tre anni di durata media) la capacità scende al 13% in peso circa. Per tale ragione, nel calcolare il volume di adsorbente necessario per realizzare la disidratazione voluta, si usa un parametro leggermente inferiore (12%).

Per ottenere la disidratazione del gas con continuità è necessario disporre di più letti adsorbenti (di solito tre, dei quali due in funzione e uno in rigenerazione).

L'adsorbimento dell'acqua viene ottenuto facendo fluire il gas dall'alto al basso della colonna di adsorbimento (*down flow*).

La rigenerazione viene effettuata interrompendo il ciclo di adsorbimento prima che il letto si saturi completamente d'acqua e per il suo stripping si utilizza gas di rigenerazione opportunamente riscaldato a circa 280 °C.

Il gas di rigenerazione viene fatto fluire in senso opposto a quello d'adsorbimento (*up flow*) per garantire la rimozione completa dell'acqua adsorbita.

Lo scambio di materia dal gas al solido durante l'adsorbimento è favorito dalla pressione elevata, mentre il fenomeno inverso, durante la rigenerazione, è favorito dall'alta temperatura e/o dalla bassa pressione. Solitamente nei trattamenti del gas naturale l'abbassamento di pressione non viene utilizzato per la rigenerazione, che avviene soltanto per effetto della temperatura e ciò comporta per essa valori molto elevati. Tali valori rappresentano il limite principale del sistema di disidratazione in esame. Infatti il riscaldamento del gas di rigenerazione richiede una sorgente a temperatura molto elevata.

Negli impianti di piccole dimensioni, dove la potenzialità di rigenerazione è modesta, si possono utilizzare, come elemento riscaldante, delle resistenze corazzate. Ciò permette un controllo ottimale della temperatura del gas stesso e di quella della superficie riscaldante.

Per impianti di grandi dimensioni, con potenzialità più elevata, il sistema usato per il riscaldamento del gas di rigenerazione si basa su forni radianti; in questo modo si realizza il contatto diretto tra il gas e la superficie dei serpentini del forno soggetti ad irraggiamento.

La tipologia di riscaldatore più usata è quella a forno verticale con bruciatori sul fondo (*pipe still*: v. cap. 5.3). La rigenerazione è costituita da varie fasi: la prima coincide con il rapido riscaldamento del letto; la seconda, la più importante, si svolge a temperatura costante e coincide con la rimozione dell'acqua adsorbita. Quando gran parte della rigenerazione è stata realizzata la temperatura riprende a salire fino al valore massimo, molto prossimo a quello del gas di rigenerazione: a questo punto lo stripping dell'acqua è completato. La fase successiva è quella del raffreddamento del letto che deve essere riportato alle condizioni ottimali per l'adsorbimento. Il gas che attraversa il letto in questa fase è semplicemente gas disidratato, ovviamente non riscaldato. Alla fine di tale fase il setaccio è pronto per un nuovo ciclo di adsorbimento.

L'adsorbente generalmente è un granulato di forma sferica o di pezzatura cilindrica (estruso), le cui dimensioni più utilizzate sono 1/8" o 1/16". La velocità superficiale del gas accettabile, diversa per i due tipi di granuli, dipende dalla pressione operativa.

Con questo criterio si procede al dimensionamento della sezione di passaggio del letto. L'altezza viene calcolata per realizzare il volume necessario ad adsorbire la quantità d'acqua richiesta (che a sua volta dipende dalla lunghezza del ciclo che si vuole ottenere). La densità del materiale adsorbente è di circa 700 kg/m^3. Quanto alla rigenerazione, il criterio di dimensionamento si basa su un semplice bilancio di energia. L'apporto di calore tramite il gas di rigenerazione deve sopperire al riscaldamento del letto e al calore di desorbimento dell'acqua. Inoltre il calore di riscaldamento deve tenere conto dell'aumento di temperatura del recipiente stesso e del calore disperso.

Spesso per ridurre queste due ultime componenti, ma soprattutto per ridurre lo stress termico del recipiente, l'adsorbitore prevede una coibentazione interna al recipiente che permette di mantenere la parete metallica di quest'ultimo a una temperatura intermedia tra quella del letto e quella esterna. Il rapporto tra la portata di gas di rigenerazione e quella del gas trattato varia di solito da 5 a 10%.

La **fig. 9** mostra uno schema tipico dell'unità di disidratazione. Come si può vedere, il gas di rigenerazione all'uscita dal letto viene raffreddato e l'acqua condensata in seguito a tale raffreddamento viene separata. A valle del separatore, il gas di rigenerazione viene riciclato verso le due colonne che operano in fase di adsorbimento. Questo schema di adsorbimento-rigenerazione viene completamente automatizzato asservendo a un processore, opportunamente programmato,

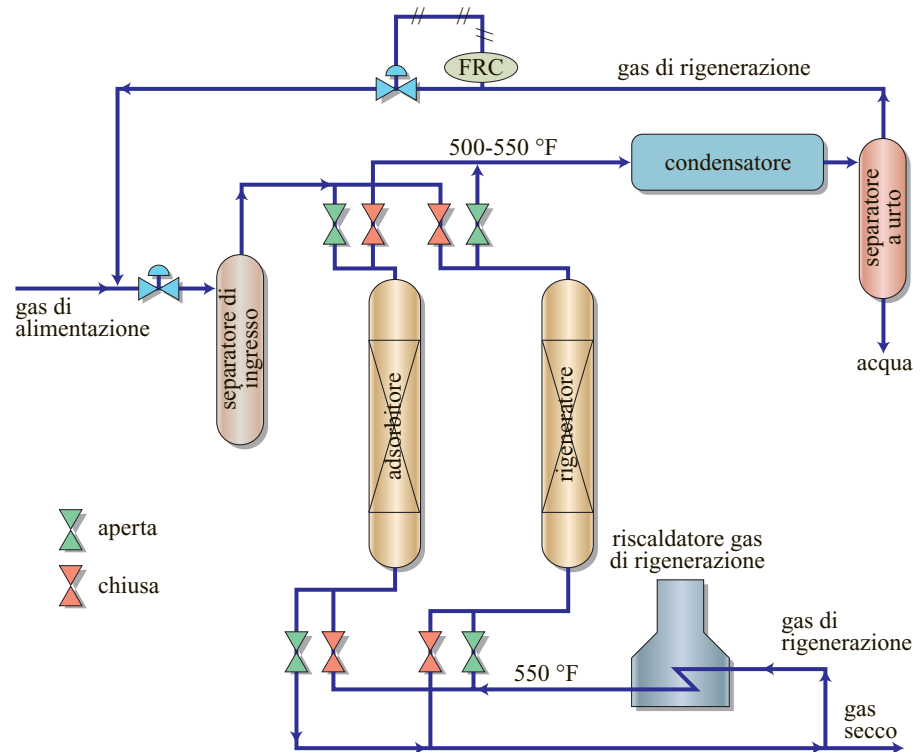



fig. 9. Schema di disidratazione a due letti.

l'azionamento delle valvole di intercettazione che regolano i flussi e quindi le fasi del ciclo.

Si può notare che lo schema descritto può essere utilizzato non solo per la disidratazione del gas naturale ma anche per quella di prodotti liquidi leggeri quali GPL e condensati recuperati mediante refrigerazione del gas stesso.

Degasolinaggio

Il degasolinaggio del gas ha diverse finalità, tra cui in primo luogo quella di renderlo trasportabile. Durante il trasporto e la distribuzione il gas deve rispettare dei limiti di punto di rugiada in acqua e in idrocarburi. Tale obiettivo solitamente richiede una variazione trascurabile della composizione originale del gas che si realizza incidendo soltanto sul contenuto di alcuni componenti (idrocarburi pesanti e superiori).

Il condensato che si recupera può essere stabilizzato in modo semplice, del tutto simile a quello sviluppato per il greggio. La caratteristica che differenzia questa stabilizzazione rispetto a quella del greggio è data dal prodotto che si ottiene, che è molto più simile a una benzina leggera.

I vapori prodotti nella stabilizzazione vengono compressi dalla pressione operativa della stabilizzatrice (7-10 bar assoluti) alla pressione di alimentazione dell'impianto di degasolinaggio stesso.

Spesso il gas da trattare è molto ricco, non solo in idrocarburi pesanti (C_{5+}) ma anche in idrocarburi superiori (etano, propano e butani). Un caso tipico di questa situazione è quello costituito dai gas associati al greggio o da quelli provenienti da gas condensato. In queste condizioni non sempre è sufficiente rispettare la specifica della temperatura di rugiada in idrocarburi. Infatti, proprio perché non si modifica in modo marcato la composizione del gas, non sempre si realizza il secondo obiettivo del condizionamento che riguarda il controllo del potere calorifico e conseguentemente dell'indice di Wobbe.

Per ottenere il suddetto risultato, nella maggior parte dei casi è necessario spingere il recupero in idrocarburi superiori, riducendo in modo marcato il contenuto di propano e butani. Questo richiede ovviamente un trattamento più spinto.

Se il gas da trattare è associato al greggio, la produzione di gas è modesta rispetto a quella di greggio (basso GOR, Gas Oil Ratio). La produzione di condensato leggero conseguente al degasolinaggio è quindi una porzione trascurabile della produzione totale di olio. Pertanto risulta possibile stabilizzare il condensato leggero miscelandolo al greggio prodotto senza per questo incidere sulla tensione di vapore richiesta per l'olio stesso; in questo modo si può recuperare gran parte dei butani e degli altri idrocarburi superiori senza ricorrere alla commercializzazione di un terzo prodotto.

Quando invece il trattamento riguarda la produzione di gas da un giacimento a gas condensato la soluzione sopradescritta diventa difficilmente realizzabile. Infatti un giacimento di questa natura è caratterizzato da un

GOR molto superiore rispetto al gas associato e quindi da una portata di liquido separato dal gas molto ridotta. Di conseguenza il condensato leggero (derivante dal degasolinaggio), ricco in propano e butani, non sempre può essere miscelato alla corrente sopradescritta. In questa condizione è necessario realizzare un terzo prodotto, il GPL, che è una miscela di propano e butani con contenuti marginali di etano (2-4% in mol) e di C_{5+} (1% in volume). Il GPL, oltre a questi limiti di composizione, essendo un prodotto finito, deve rispettare tutte le relative specifiche di vendita.

Lo stoccaggio del GPL, nei casi di produzioni modeste, viene realizzato in appositi recipienti cilindrici orizzontali, a pressione (11 bar assoluti) e a temperatura ambiente, che per ragioni di sicurezza vengono interrati. Per maggiori produzioni si usano sfere in pressione con capacità fino a 2.000 m^3.

Per produzioni molto elevate e tempi di stoccaggio lunghi, come nel caso di trasporto via mare, il GPL viene stoccato a pressione atmosferica mediante refrigerazione. In questo caso, è di uso comune lo stoccaggio separato dei due componenti (propano e butani) che possono successivamente essere miscelati nelle proporzioni volute. In questo modo si può controllare la pressione di bolla del prodotto finale in funzione delle condizioni climatiche del mercato a cui è destinato. Abbassando la concentrazione del propano, per esempio al 30% in peso, si ottiene una miscela adatta ai climi caldi; contenuti più elevati sono accettabili per climi temperati o freddi. Nel caso di utilizzazione come carica per la petrolchimica, propano e butani vengono commercializzati puri.

In funzione dei diversi obiettivi sopra descritti si possono realizzare diverse tipologie di degasolinaggio più o meno spinte, dalla più semplice (con punto di rugiada in idrocarburi del gas da -7 a -10 °C) fino a recuperi che riguardano anche l'etano e non solo il GPL.

Il processo più semplice e intuitivo di degasolinaggio è quello basato sulla refrigerazione del gas, che si può ottenere in molti modi. Uno è quello considerato in precedenza per ottenere la semplice disidratazione, basato sull'autorefrigerazione del gas per espansione. Lo schema d'impianto è identico (v. ancora fig. 4); la sola differenza è data dalle caratteristiche del gas da trattare. In questo caso infatti l'alimentazione all'unità di degasolinaggio non è un gas secco (*dry gas*) ma un gas ricco. Nel separatore freddo, LTS, si separano quindi due fasi liquide al fondo: una di acqua e glicol e una di idrocarburi. Benché le due fasi abbiano una notevole differenza di densità e la fase disperdente, quella degli idrocarburi, abbia una viscosità molto bassa, solitamente il LTS è soltanto bifase. Quindi la separazione tra glicol diluito e idrocarburi condensati si effettua in un separatore a valle dedicato a questa operazione. Per migliorare la condizione di quest'ultima separazione si può preriscaldare l'emulsione.

Una volta separate le due correnti liquide, il condensato viene stabilizzato e il glicol viene rigenerato. In questa situazione la portata di glicol è molto modesta perché si tratta di inibire gli idrati e non di disidratare. Inoltre la concentrazione del glicol da iniettare viene mantenuta a un livello più basso (70-85% in peso) per ridurne la viscosità. Per questa operazione è usato quasi esclusivamente il glicol monoetilenico.

Di solito, nella separazione gas-liquido a freddo vengono utilizzati sistemi di abbattimento delle gocce più sofisticati e più efficienti della semplice materassina filtrante. Quest'ultima oltretutto è poco indicata anche a causa del suo possibile intasamento (e conseguente rottura) dovuto alla formazione di cristalli di idrati e di paraffina solida conseguente a un malfunzionamento nell'iniezione dell'inibitore. Per eliminare questi inconvenienti è spesso utilizzato il separatore a cicloni.

È bene notare che lo schema di trattamento (LTS) descritto sopra è molto più utilizzato per il degasolinaggio che per la semplice disidratazione, per la quale è limitato a pochi casi circoscritti; infatti l'abbassamento di pressione e il conseguente raffreddamento hanno un effetto contrapposto per quanto riguarda l'acqua, mentre la condensazione degli idrocarburi, al di sopra della cricondenterma, è favorita da un abbassamento della pressione, oltre che dal conseguente abbassamento di temperatura legato all'espansione. Ciò fa sì che quando si deve operare un degasolinaggio del gas la pressione operativa ottimale è data dalla cricondenterma stessa o da un valore prossimo a essa. Il valore di questo parametro per il gas naturale è nell'intervallo 30-50 bar assoluti, corrispondente a livelli di pressione non ottimali per la disidratazione.

Se il gas da trattare viene prodotto a pressioni più elevate si può quindi utilizzare il salto di pressione che, insieme alla riduzione di temperatura, facilita la condensazione di idrocarburi. A valle del trattamento si procede poi alla compressione necessaria per il trasporto del gas (70-80 bar assoluti di pressione).

In altri casi, come per il gas associato a un greggio, il gas viene prodotto a pressioni più basse e deve quindi essere compresso a monte del trattamento. In queste condizioni, mantenendo quanto più possibile la pressione operativa dell'unità ai valori sopra indicati, è necessario prevedere un diverso sistema di refrigerazione.

Questa condizione può essere ottenuta mediante un ciclo esterno di refrigerazione meccanica. In tal caso la temperatura richiesta dal separatore freddo viene ottenuta con uno scambiatore (*chiller*) in cui il fluido refrigerante evapora a bassa temperatura asportando calore al gas da trattare. Le altre componenti dell'unità di trattamento non sono molto diverse dallo schema precedentemente descritto.

La peculiarità di questa soluzione è quella di mantenere pressoché invariata la pressione del gas trattato

attraverso l'unità. Le perdite di carico nell'interscambio gas-gas e nel chiller possono essere contenute nel campo di 1-1,5 bar.

Nel par. 5.4.6 verranno descritte più dettagliatamente le varie unità di refrigerazione utilizzate nel condizionamento del gas e nello stoccaggio refrigerato dei prodotti liquidi che ne derivano (GPL e NGL, Natural Gas Liquid).

Con la refrigerazione meccanica si possono raggiungere temperature molto più basse di quelle richieste dal semplice condizionamento del gas. Per esempio, usando propano come fluido refrigerante, si può mantenere la temperatura d'evaporazione a −40 °C circa; di conseguenza si può raffreddare il gas fino a −36 °C.

In questo campo di temperature è necessario procedere a una vera e propria disidratazione del gas a monte della refrigerazione stessa, in quanto il sistema di inibizione idrati precedentemente descritto ha un campo di utilizzo molto limitato.

Per evitare la condensazione di acqua la disidratazione deve garantire ovviamente una temperatura di rugiada del gas più bassa di quella a cui verrà portato mediante la refrigerazione. La tipologia di disidratazione prescelta sarà quindi adeguata al punto di rugiada richiesto.

Per esempio, dovendo raffreddare a −35 °C un gas associato si utilizza una disidratazione con TEG rigenerato in modo spinto (99,95% in peso) con stripping o sotto vuoto. In alcuni casi può essere usata anche la disidratazione ancora più spinta con setacci molecolari. Il condensato leggero che si ottiene nel separatore freddo (LTS) viene definito in questo caso NGL. Questa corrente liquida è satura in idrocarburi leggeri e per essere commercializzata deve subire un adeguato frazionamento.

Lo schema più comune in questi casi è quello che prevede due prodotti liquidi: GPL e gasolina stabilizzata. Il prodotto liquido dal fondo dell'LTS viene alimentato a una prima colonna di frazionamento, deetanatrice, il cui prodotto di testa è un gas costituito essenzialmente da metano ed etano; il prodotto di fondo è costituito da propano e idrocarburi superiori (C_{3+}).

Il gas di testa della deetanatrice, dopo aver recuperato le frigorie con un interscambio, viene miscelato alla corrente principale del gas. Dal momento che la colonna in esame opera a pressione di 25-30 bar assoluti, per ottenere questo risultato è necessario prevederne la ricompressione. Il prodotto di fondo diviene l'alimentazione della colonna successiva dove si effettua il frazionamento dei due prodotti liquidi. Dalla testa di tale colonna si ottiene il GPL, dal fondo la gasolina stabilizzata.

A volte, anziché del solo GPL, si prevede un recupero molto spinto degli idrocarburi superiori che include l'etano (carica per la petrolchimica).

In questo caso la refrigerazione che si deve ottenere è molto spinta: fino a circa −100 °C. Questa temperatura finale del gas potrebbe essere ottenuta mediante un ciclo di refrigerazione in cascata. L'impianto più usato in queste condizioni utilizza l'autorefrigerazione del gas stesso, integrata eventualmente con un apporto esterno di frigorie prodotte con un ciclo di refrigerazione meccanica (ciclo a propano). Per raggiungere le basse temperature sopra citate si utilizza l'espansione del gas stesso con produzione di lavoro attraverso un espansore. Per valutare in modo semplice quanto sopra ci si riferisce al diagramma entalpia-pressione del metano.

Si realizza un'espansione con produzione di lavoro ottenendo un raffreddamento molto più elevato a parità di espansione. Nell'espansore si ottiene comunemente un rendimento adiabatico dell'85%, pertanto il raffreddamento ottenuto si discosta molto poco dalla corrispondente trasformazione a entropia costante.

Normalmente la turbina d'espansione è calettata all'albero di un compressore centrifugo che ricomprime il gas trattato. Con questa soluzione si può quindi ottenere un notevole abbassamento di temperatura del gas con una riduzione di pressione contenuta.

5.4.5 Altri trattamenti

Addolcimento

Assorbimento con alcanolammine

Questo processo ha lo scopo di rimuovere i gas acidi (essenzialmente CO_2, H_2S e COS) presenti nel gas naturale. Anche i mercaptani, qualora presenti in quantitativi superiori al limite accettabile (20 ppm di zolfo totale), devono essere rimossi dal gas.

Mentre la rimozione del biossido di carbonio e del solfuro di idrogeno si ottiene con un unico trattamento, quella dei mercaptani si realizza, generalmente, con un trattamento separato. Esistono molti processi di addolcimento del gas naturale. Senza dubbio il più comune si basa sull'assorbimento mediante una soluzione alcalina (pH 11-13). Questo tipo di lavaggio del gas si fonda quindi sulla reazione di neutralizzazione tra l'acido debole da rimuovere (H_2S, CO_2) e un reagente basico appropriato. Questa reazione deve essere reversibile per permettere la rigenerazione della soluzione reagente.

In **tab. 2** sono riportate le caratteristiche dei reagenti più comunemente usati (alcanolammine) nell'industria del gas naturale.

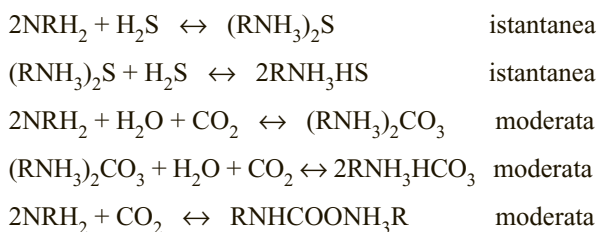
Un altro reagente usato in sostituzione delle alcanolammine e che sviluppa una reazione di neutralizzazione molto simile a queste ultime in fase acquosa è il carbonato potassico (K_2CO_3).

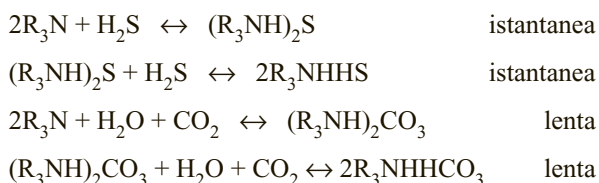
Le reazioni base dell'assorbimento e della rigenerazione delle ammine, in presenza di H_2S e CO_2, si possono rappresentare come segue:

tab. 2. Proprietà fisiche delle ammine

	MEA	DEA	MDEA	SNPA-DEA
Formula chimica	$HOC_2H_4NH_2$	$(HOC_2H_4)_2NH_2$	$(HOC_2H_4)_2NCH_3$	$(HOC_2H_4)_2NH_2$
Peso molecolare	61,08	105,14	119,16	-
Temperatura di ebollizione (°C) a 1 atm	170,5	246	247,22	-
Viscosità (cP) a 20 °C	24,1	350	10,3 (a 30 °C)	-
Calore di reazione con H_2S (kcal/kg)	305-371,5	277,3-332,7		283,4
Calore di reazione con CO_2 (kcal/kg)	343,8-388,2	321,6-360,5		362,1
Capacità specifica di assorbimento di gas acido (mol/mol)	0,33-0,4	0,35-0,65	0,6-0,8	0,72-1,02
Intervallo di concentrazione (% in peso)	15-22	25-35	35-50	25-35

Reazioni dell'ammina primaria

	velocità di reazione
$2NRH_2 + H_2S \leftrightarrow (RNH_3)_2S$	istantanea
$(RNH_3)_2S + H_2S \leftrightarrow 2RNH_3HS$	istantanea
$2NRH_2 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow (RNH_3)_2CO_3$	moderata
$(RNH_3)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow 2RNH_3HCO_3$	moderata
$2NRH_2 + CO_2 \leftrightarrow RNHCOONH_3R$	moderata

Reazioni dell'ammina terziaria

	velocità di reazione
$2R_3N + H_2S \leftrightarrow (R_3NH)_2S$	istantanea
$(R_3NH)_2S + H_2S \leftrightarrow 2R_3NHHS$	istantanea
$2R_3N + H_2O + CO_2 \leftrightarrow (R_3NH)_2CO_3$	lenta
$(R_3NH)_2CO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightarrow 2R_3NHHCO_3$	lenta

Trattandosi di reazioni in fase liquida la cinetica dell'assorbimento dipende, oltre che dalla velocità di reazione, dal passaggio del gas acido dalla fase gassosa a quella liquida e dal relativo equilibrio di reazione.

Spesso la diffusione al film tra le due fasi vapore-liquido rappresenta l'elemento critico del processo globale d'assorbimento, incluse le reazioni di equilibrio in fase liquida sopra citate. Per questa ragione nella realizzazione pratica di un assorbimento con reazione è necessario analizzare molto accuratamente questo aspetto per avere un dimensionamento ottimale dell'assorbitore. In termini pratici si può affermare che per ridurre l'impatto della resistenza alla diffusione al film gas-liquido è fondamentale aumentare quanto più possibile la superficie di contatto tra le due fasi rendendo contemporaneamente sottile il film liquido, ovvero usare interni con un alto rapporto tra superficie e volume (impaccamenti sfusi o strutturati). A parità di volume dell'assorbitore questa scelta comporta una riduzione marcata del tempo di permanenza del liquido nell'assorbitore stesso.

Per quanto riguarda l'avanzamento della reazione, la situazione è opposta: è evidente che un tempo di permanenza del liquido ridotto non favorisce certamente il completamento della reazione. Vi è infatti una notevole differenza nella cinetica di reazione del solfuro di idrogeno con il reagente basico rispetto a quella che quest'ultimo svolge con il biossido di carbonio, principalmente nel caso di addolcimento mediante ammine ternarie e quaternarie. Tipico è il caso della MDEA (metildietilenammina) che garantisce un assorbimento molto selettivo a favore dell'H_2S rispetto al CO_2.

Quanto sopra esposto spiega come si possa migliorare notevolmente la selettività minimizzando il tempo di permanenza, operando un'adeguata scelta e un corretto dimensionamento degli interni della colonna di assorbimento e scegliendo opportunamente il reagente.

La reazione di assorbimento del solfuro di idrogeno, che richiede tempi inferiori, si può realizzare con un minor numero di stadi di equilibrio in controcorrente. Sfruttando questa peculiarità è possibile quindi abbattere quasi totalmente l'H_2S, come richiedono le specifiche di trasporto e di distribuzione del gas, senza dover rimuovere completamente il CO_2 che, salvo casi particolari, può rimanere nel gas anche a valori relativamente elevati.

Quando invece si deve rimuovere in modo spinto il biossido di carbonio, pur utilizzando gli stessi reagenti caratterizzati da alta selettività (per esempio MDEA), si deve progettare l'impianto aumentando considerevolmente sia il numero degli stadi di equilibrio sia il tempo di permanenza del liquido; per esempio nel caso di assorbimento con piatti a valvole si usa un alto numero di piatti. Inoltre per migliorarne l'efficienza si aumenta il tempo di permanenza del liquido sul piatto con vari accorgimenti, per esempio aumentando l'altezza dello stramazzo e utilizzando, ove possibile, la configurazione a un solo passaggio. Quando le portate di ammina sono elevate (alta concentrazione di CO_2 da rimuovere), quest'ultima opzione può comportare un aumento troppo penalizzante del diametro dell'assorbitore; in questo caso si utilizza il piatto a doppio passaggio (*double-split flow*).

Lo schema di assorbimento-rigenerazione tipico è quello rappresentato in **fig. 10**. Il gas acido viene lavato dalla soluzione amminica rigenerata e opportunamente

raffreddata nella colonna d'assorbimento. L'assorbimento è favorito dalle basse temperature, anche perché la reazione che si sviluppa è esotermica.

La soluzione ricca dal fondo dell'assorbitore viene prima inviata in un flash drum dove per effetto della pressione ridotta (3-7 bar assoluti) si separa una parte del gas; successivamente, la soluzione, dopo aver scambiato calore con la soluzione rigenerata calda, viene alimentata alla testa della colonna di rigenerazione. Qui il gas acido viene rimosso mediante stripping in corrente di vapore. In sostanza la reazione inversa di desorbimento è favorita dalla bassa pressione (1,1 bar assoluti) e dall'alta temperatura ottenuta mediante il ribollitore di fondo (120-132 °C). Anche le ammine, come il glicol, sono soggette a degradazione termica che limita la temperatura di rigenerazione; tale limite è ancor più marcato dalla necessità di controllare la corrosione. Per limitare la temperatura di rigenerazione si ricorre a soluzioni molto diluite; da questo punto di vista l'ammina più stabile e che consente concentrazioni particolarmente elevate è la MDEA (v. ancora tab. 2). Il tipo di fluido riscaldante più usato nel ribollitore è il vapore saturo a bassa pressione.

Assorbimento con carbonato potassico

L'unità non è molto diversa da quella con soluzione amminica già citata. Nel caso dell'assorbimento con soluzione di carbonato potassico a caldo (*hot potassium carbonate*), il raffreddamento della soluzione rigenerata all'ingresso dell'assorbitore può essere evitato o ridotto al minimo (**fig. 11**). Questo processo è stato molto utilizzato negli anni passati perché, come facilmente intuibile, diminuisce il consumo di energia termica per la rigenerazione e l'uso di grandi superfici di scambio. Un secondo vantaggio, in casi particolari come quello analizzato qui di seguito, è legato al tipo di gas da trattare.

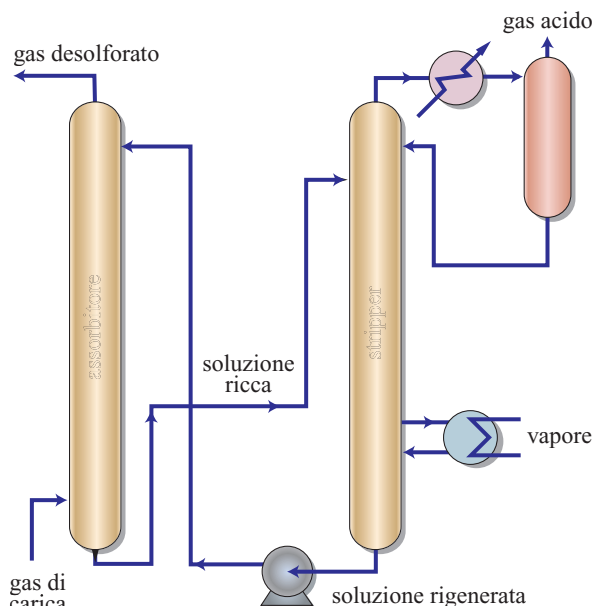
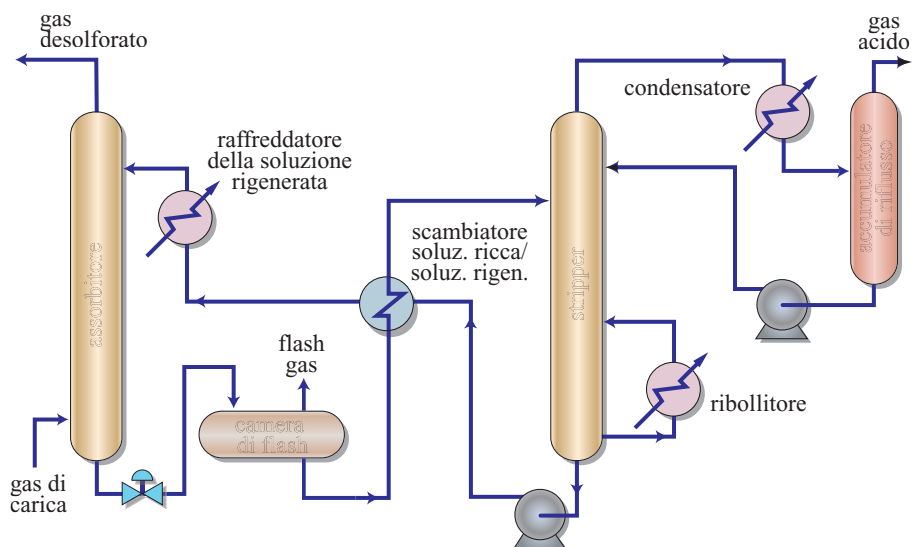



fig. 11. Assorbimento con carbonato potassico a caldo.

Come tutte le altre soluzioni a contatto con una fase gassosa, quella basica necessaria all'addolcimento ha una forte tendenza alla formazione di schiuma, che viene molto accentuata dalla presenza di una terza fase costituita da idrocarburi liquidi, i quali possono essere presenti in quanto trascinati dal gas o prodotti in seguito a condensazione.

Talvolta, nella rimozione di gas acido in forti concentrazioni, nell'assorbitore possono crearsi condizioni di sovrasaturazione anche legate alla riduzione di un inerte, quale per esempio il biossido di carbonio, con conseguente aumento della concentrazione degli idrocarburi pesanti (C_{5+}) presenti nel gas d'alimentazione. In queste

fig. 10. Lavaggio amminico.

condizioni il raffreddamento della soluzione circolante a temperatura ambiente, tipico del processo con ammine, può provocare la sovrasaturazione e di conseguenza la presenza indesiderata di idrocarburi liquidi.

Il processo con carbonato a caldo evita questa condizione mantenendo tutto l'assorbitore a temperatura elevata (80-90 °C). Lo svantaggio principale di questa soluzione è legato alla necessità di reintegrare l'acqua che alle alte temperature satura il gas trattato. Per ridurre questo fenomeno e contemporaneamente migliorare il bilancio energetico dell'impianto, è prassi comune inserire a monte dell'assorbitore uno scambio di calore tra il gas d'alimentazione e il gas trattato, con recupero dell'acqua condensata da quest'ultimo. Questa soluzione ha una seconda finalità che si può rivelare determinante quando questo trattamento di addolcimento è seguito da una successiva disidratazione, per esempio mediante glicol. In questo caso il semplice abbattimento delle gocce trascinate non è sufficiente a proteggere dall'inquinamento la soluzione circolante nell'impianto a valle. L'abbattimento a umido realizzato mediante la condensazione d'acqua, oltre a essere più efficiente, diluisce in modo importante la concentrazione di reagente basico nell'acqua trascinata dal gas, riducendone quindi la concentrazione.

Il processo originale *hot carbonate* è stato modificato e sostituto dai più efficienti processi Benfield ed Eickmeyer (Eickmeyer, 1962) schematizzati in **fig. 12**. Questi due processi si differenziano principalmente da quello al carbonato caldo perché prevedono un raffreddamento della corrente alimentata in testa all'assorbitore, oltre all'utilizzo di additivi brevettati adatti a ridurre la corrosività della soluzione da rigenerare. Questi additivi consentono soprattutto di mantenere una più elevata concentrazione del reagente nella soluzione acquosa, aumentando così la capacità di trattamento e riducendo il circolante dell'impianto. Lo schema previsto da questi ultimi processi può garantire, oltre a una rimozione parziale del biossido di carbonio (concentrazione finale di CO_2 nel gas minore dell'1% in mol), una rimozione del solfuro di idrogeno a specifica di distribuzione del gas.

fig. 12. Processo *split-flow* con carbonato potassico.

Utilizzo di membrane

Una rimozione parziale di gas acidi dal gas naturale, principalmente biossido di carbonio (CO_2), può anche essere ottenuta mediante l'uso di membrane semipermeabili.

Il principio su cui si basa l'impianto in esame è semplice: una miscela di più componenti, in questo caso in fase gassosa, può essere separata in due correnti distinte sfruttando la permeabilità selettiva di alcuni composti polari presenti nel gas (come acqua e CO_2) rispetto agli idrocarburi. In questo modo, una corrente di gas naturale con altissimi contenuti di biossido di carbonio e satura d'acqua può essere trattata con un impianto a membrane per ottenere la rimozione parziale di CO_2 (per esempio l'80% del contenuto iniziale) e una contemporanea disidratazione del gas. La corrente da trattare in pressione (42-48 bar assoluti) viene preventivamente filtrata per proteggere la membrana di separazione dalla presenza di particelle solide o gocce di idrocarburi.

Per prevenire la formazione di condensa, che potrebbe anche essere causata dalla sovrasaturazione in idrocarburi superiori conseguente alla rimozione dell'inerte (CO_2), il gas viene preriscaldato a una temperatura di circa 20 °C al di sopra del suo punto di rugiada.

A valle di questo pretrattamento, il gas viene separato in due correnti dalla membrana. La prima corrente, costituita principalmente dagli idrocarburi, è il gas trattato; la seconda, il gas permeato, è una corrente in cui si concentrano il biossido di carbonio e l'acqua rimossi. Quest'ultima corrente si trova a una pressione molto vicina a quella atmosferica (2-3 bar assoluti) e contiene una parte non trascurabile di idrocarburi, soprattutto metano.

Gli idrocarburi superiori (propano, butani, ecc.) rimangono invece nella corrente principale; in questo modo, attraverso la rimozione dell'inerte, si ottiene un notevole arricchimento del contenuto di idrocarburi superiori nel gas trattato che ne facilita la separazione e il recupero mediante LTS.

L'impianto è molto compatto e quindi adatto a installazioni offshore. I limiti principali per la sua utilizzazione sono legati alle notevoli perdite di idrocarburi (20% circa) nella corrente di scarto (permeato) e al costo operativo molto elevato, dovuto alla sostituzione frequente della membrana stessa che costituisce il cuore dell'impianto.

Tutti gli impianti di addolcimento descritti prevedono l'uso di materiali adeguati per resistere alla corrosione acida sia nell'assorbitore a pressione, sia nella

rigenerazione (acciai a norme NACE, National Association of Corrosion Engineers). In particolare la testa della rigenerazione e il relativo condensatore e accumulatore di riflusso richiedono acciai AISI 316L o duplex.

Cenni sul trattamento di recupero dello zolfo e di lavaggio del gas di coda

Quando il gas acido rimosso contiene solfuro di idrogeno, quest'ultimo deve subire un trattamento successivo che lo trasforma in zolfo. Questo processo, che qui viene solo accennato, richiede una serie di stadi di reazione che realizzano la reazione di Claus: $2H_2S+SO_2 \leftrightarrow 2H_2O+2S+$calore. La reazione si realizza su un letto catalitico (bauxite) con i reagenti in quantità stechiometrica. Il rapporto stechiometrico si ottiene con una parziale ossidazione con aria del solfuro di idrogeno a SO_2 ottenuto ad alta temperatura (1.100 °C o maggiore) nel reattore termico.

Il mantenimento della temperatura di reazione è dato dal calore ottenuto dall'ossidazione parziale dell'H_2S a SO_2; la temperatura di reazione è legata inoltre alla quantità di inerti presenti nel gas acido. Nel caso di addolcimento di gas con contenuti elevati di CO_2 quest'ultimo può determinare una diluizione notevole del solfuro di idrogeno nel gas acido e conseguentemente ridurre la temperatura del reattore termico al di sotto del valore ottimale sopra citato. Questo avviene quando la concentrazione dell'H_2S è inferiore al 50% in mol.

Se il gas da trattare ha un rapporto H_2S/CO_2 inferiore a uno, il modo migliore per ridurre i costi legati all'impianto di conversione in zolfo (SRU, Sulfur Recovery Unit) è quello di ottenere un addolcimento selettivo, ovvero la rimozione totale del solfuro di idrogeno abbinata a un assorbimento parziale di CO_2. Con un contenuto residuo nel gas del 2-3% in mol di CO_2 si può ridurre di gran lunga la quantità di gas acido da trattare nell'impianto SRU.

Per poter rilasciare nell'atmosfera l'azoto e il biossido di carbonio che costituiscono il gas residuo (*tail gas*) è necessario inoltre ridurne il contenuto di composti solforati. Per realizzare ciò, è necessario prevedere un'unità di lavaggio del gas di coda (TGCU, Tail Gas Clean-up Unit). Quest'ultima consta di un reattore di idrogenazione per ridurre i composti solforati a H_2S, seguito da un raffreddamento e da una sezione di arricchimento in H_2S del gas acido così ottenuto. Questa sezione provvede a un lavaggio con MDEA che consente di assorbire la gran parte del solfuro di idrogeno presente nel gas di coda. In questo modo, attraverso la rigenerazione della soluzione ricca, si ottiene un gas acido più ricco di H_2S che viene riciclato in alimentazione all'impianto di recupero dello zolfo assieme all'alimentazione principale. Con l'abbinamento SRU-TGCU è possibile limitare l'emissione in atmosfera di composti solforati allo 0,1% dello zolfo totale prodotto.

È importante notare come la presenza di CO_2 nel gas acido e conseguentemente nel gas di coda della SRU provochi un appesantimento di tutto il sistema di lavaggio descritto oltre che dell'unità stessa. Il riciclo della corrente contenente H_2S che proviene dalla TGCU provoca una ulteriore diluizione della carica della SRU, in quanto anch'essa è fortemente diluita. Se si tiene conto del fatto che sia il recupero di zolfo sia la conseguente TGCU hanno una notevole importanza nel trattamento di desolforazione del gas, si può facilmente intuire anche l'importanza della selettività nell'addolcimento del gas naturale.

Cenni sull'assorbimento fisico

In molti casi, specialmente quando la concentrazione di H_2S e CO_2 nel gas da trattare è molto elevata, può essere conveniente l'utilizzo di un solvente fisico per ottenerne la rimozione.

A differenza dei processi trattati in precedenza, l'uso di un solvente fisico non dà luogo a una reazione di neutralizzazione con conseguente sviluppo di calore. La sua rigenerazione viene effettuata quindi senza apporto di calore e per semplice separazione *flash*, con più stadi a pressioni ridotte fino a quella atmosferica. Spesso, per migliorare la rigenerazione del solvente, l'ultimo stadio di flash viene seguito da una colonna di stripping a freddo mediante gas dolce. Questa soluzione può essere adottata sia per ottenere una rimozione parziale del gas acido, sia per la rimozione totale.

Recentemente l'utilizzazione generalizzata d'impianti di desolforazione per tutti i prodotti petroliferi ha portato alla saturazione del mercato dello zolfo, con la conseguente notevole difficoltà di smaltimento dello stesso. Per ovviare a tale inconveniente, nel trattamento di gas ad alto contenuto di H_2S associato alla produzione di greggio, trova sempre più spazio l'utilizzo di impianti di rimozione parziale come quello qui descritto, installati a testa pozzo. In questo modo, anziché prevedere la produzione di zolfo, i gas di rigenerazione del solvente vengono compressi e miscelati a una parte del gas associato e reiniettati nel giacimento stesso.

Cenni sulla rimozione del solfuro di idrogeno con processi ossidativi

Quando un gas ha un contenuto molto modesto di H_2S (per esempio pari a 0,02-0,05% in mol) può essere purificato senza intaccare il contenuto di biossido di carbonio. In questo modo si realizza il 100% di selettività, impossibile con i solventi precedentemente descritti.

I processi ossidativi per la rimozione dell'H_2S presentano anche un altro grande vantaggio: consentono di produrre direttamente lo zolfo elementare nella fase di rigenerazione della soluzione ricca, oltre a realizzare la rigenerazione a freddo mediante una semplice ossidazione con aria.

Questa tipologia di trattamento ha origini lontane: deriva infatti dai primi processi realizzati per la desolforazione del gas di cokeria. L'assorbimento del solfuro di

idrogeno e la sua ossidazione a zolfo avvenivano su un letto di limonite, sesquiossido di ferro, insufflando nella carica un piccolo volume d'aria per fornire la quantità stechiometrica di ossigeno richiesta dalla reazione di ossidazione dell'H_2S a zolfo. Tale processo, per le sue caratteristiche intrinseche, è discontinuo e mal si adatta a un trattamento di grandi portate di gas in alta pressione, tipiche dell'industria del gas naturale. Recentemente sono stati messi a punto dei processi basati su questa reazione che utilizzano il catalizzatore a base di ossidi di ferro, mantenuto in soluzione acquosa mediante chelanti organici (brevetto LO-CAT e Sulferox). In questo modo è possibile realizzare un processo continuo di assorbimento-rigenerazione, come quello utilizzato per un lavaggio amminico.

L'H_2S presente nel gas viene assorbito e ossidato in soluzione nell'assorbitore a pressione. La soluzione assorbente è molto diluita e quindi richiede una quantità di liquido circolante molto elevata per rimuovere quantitativi modesti di H_2S: questa è la limitazione principale del processo in esame.

La soluzione assorbente viene poi rigenerata a pressione atmosferica e temperatura ambiente insufflando aria che libera lo zolfo elementare in fase solida; questo zolfo può essere estratto dalla soluzione rigenerata mediante un filtro rotativo. Se il chimismo della reazione viene adeguatamente tenuto sotto controllo, i pani di zolfo ottenuti attraverso la filtrazione ed essiccati possono essere facilmente manipolati e trasportati.

Come si è accennato all'inizio, dovendo trattare un gas con bassi contenuti di H_2S, la filtrazione, la manipolazione, lo stoccaggio e il trasporto dello zolfo non costituiscono un problema. Se si considera che anche lo zolfo prodotto mediante la reazione di Claus, pur essendo molto più puro, non trova oggi facile collocazione a causa della sua sovrabbondanza, viene a cadere lo svantaggio di produrre zolfo parzialmente inquinato dal solvente, come nel caso descritto.

Rimozione dei mercaptani

Questi composti sono molto spesso presenti nei gas ad alto contenuto di solfuro di idrogeno, anche se in quantità molto più limitate rispetto a quest'ultimo.

Benché essi abbiano caratteristiche acide, più marcate per il metilmercaptano che per l'etilico, non vengono totalmente rimossi durante il trattamento di addolcimento mediante lavaggio amminico.

Tenendo conto dei valori di concentrazione ammessi per la commercializzazione del gas, in alcuni casi può quindi risultare necessario ricorrere a un trattamento aggiuntivo.

In realtà il comportamento termodinamico dei due composti (volatilità simile a quella dei butani per il metilico e dei pentani per l'etilico) fa sì che un notevole abbattimento dei mercaptani si possa ottenere con la refrigerazione del gas legata al degasolinaggio.

È facile intuire che un recupero spinto dei butani presenti in un gas ricco comporta contemporaneamente un abbattimento pressoché totale dell'etilmercaptano e una rimozione più limitata, ma significativa, del metilmercaptano che, come detto, viene rimosso in modo più significativo dal lavaggio amminico. Ne risulta che, in un trattamento globale del gas che preveda un addolcimento seguito da un degasolinaggio spinto, entrambi i mercaptani vengono rimossi dall'effetto combinato dei due trattamenti.

Si può notare che, qualora l'addolcimento preveda un lavaggio con solvente fisico ad alta pressione, quest'ultimo trattamento esercita una rimozione molto più spinta di quella ottenibile con il corrispondente lavaggio amminico e di solito garantisce da solo il raggiungimento della specifica richiesta. Il trattamento ossidativo precedentemente descritto non ha invece alcuna influenza sulla rimozione dei mercaptani.

Eventuali tracce indesiderabili di questi ultimi per particolari trattamenti, come la liquefazione del gas, vengono assorbite e quindi rimosse totalmente dai setacci molecolari usati per la disidratazione. Eccettuato questo caso particolare, normalmente non si deve ricorrere a un trattamento dedicato alla rimozione dei mercaptani, ma ci si affida al trattamento globale.

Rimozione del mercurio

Molti impianti di recupero spinto di NGL e in particolare quelli di liquefazione, oltre all'uso generalizzato di acciai inossidabili ad alto contenuto di nichel, usano scambiatori, per esempio i *plate fin* costruiti con alluminio e sue leghe. Questo materiale, in presenza di piccolissime quantità di mercurio liquido, provoca un amalgama dei due elementi, con conseguente distruzione dell'apparecchiatura stessa. È pertanto necessario ridurre preventivamente a bassissime concentrazioni l'eventuale presenza di mercurio nel gas da trattare.

Analizzando la volatilità di questo elemento si capisce che la sua presenza nel gas naturale può raggiungere anche livelli elevati alle condizioni di giacimento (alte temperature). A temperatura ambiente l'effetto dannoso del mercurio non è significativo perché, in queste condizioni, rimane in fase gassosa e quindi non interagisce con le superfici metalliche con cui viene a contatto. Alle basse temperature, se presente in concentrazioni non trascurabili, raggiunge la condizione di saturazione e, nella fase liquida conseguente, produce gli effetti sopramenzionati, particolarmente pericolosi per le componenti in alluminio.

Anche altri materiali d'uso comune nell'industria del gas possono subire danni, interagendo con il mercurio liquido. Per i motivi esposti, in tutti i processi che richiedono la refrigerazione del gas alla base del trattamento è necessario quindi prevedere un'unità di rimozione del mercurio, costituita da un reattore su supporto solido che riduce il mercurio a valori di poche ppb e che ha una

configurazione simile a un filtro a carbone attivo. Il mercurio presente nel gas, passando attraverso il filtro, reagisce formando composti solforati (HgS) che consentono di recuperarlo e manipolarlo in modo sicuro. Questa rimozione solitamente viene effettuata a valle della disidratazione (realizzata con glicol) e a monte di tutti i trattamenti successivi.

5.4.6 Apparecchiature di processo e impianti particolari

Separatori e slug catcher

Per la separazione liquido-gas gli apparecchi più utilizzati sono del tutto simili a quelli descritti nel cap. 5.3, con la differenza che la configurazione dei separatori più usata è in questo caso quella verticale.

Il separatore a doppio corpo è uno dei pochi sistemi di configurazione orizzontale utilizzati nel trattamento del gas naturale. Le due tubazioni di interconnessione tra i due corpi sovrapposti (*down comers*) sono di dimensioni sufficienti a smaltire rapidamente il cuscino di liquido in arrivo con il gas, lasciando libero il corpo superiore del separatore, che in questo modo funge esclusivamente da abbattitore delle gocce trascinate dal gas. La parte inferiore funge da polmone del liquido; il gas che si separa da quest'ultimo risale al corpo superiore attraverso i due down comers. Questo sistema di separazione può essere installato all'arrivo di una breve condotta con condensazione e conseguente accumulo di liquido.

Quando la condotta è di grandi dimensioni e l'accumulo (*hold up*) diventa molto importante è necessario prevedere un vero e proprio polmone di assorbimento dei liquidi (*slug catcher*). Quello più comunemente usato (*finger type*) è costituito da un sistema di tubazioni orizzontali parallele collegate tra loro a pettine. Ciascun elemento del pettine funziona come il separatore a doppio corpo sopra descritto. Aumentando il numero degli elementi in parallelo e considerando lunghezze dell'ordine di 100 m, per la parte inferiore, si possono catturare e separare adeguatamente volumi di liquido molto elevati con un'apparecchiatura ingombrante ma relativamente semplice ed economica.

Le due parti, superiore e inferiore, per facilitare la raccolta e il drenaggio del liquido separato, hanno una leggera pendenza rispetto all'ingresso del gas: inclinazione verso l'alto per la parte superiore e inclinazione verso il basso per quella inferiore.

Scambiatori di calore

Gli scambiatori di calore utilizzati nel trattamento del gas vanno dai più comuni scambiatori a fascio tubiero (*shell and tubes*), ai più sofisticati scambiatori a piastre (*plate fin*), fino agli scambiatori criogenici utilizzati nei recuperi spinti di NGL o nella liquefazione del gas naturale.

Nel trattamento del gas sono stati recentemente introdotti scambiatori estremamente compatti che rappresentano un'evoluzione degli scambiatori a piastre (PCHE, Plate Compact Heat Exchanger), molto utilizzati, in special modo nel trattamento offshore.

La scelta del tipo di scambiatore più adatto è legata essenzialmente a criteri operativi (potenzialità richiesta e alte temperature da raggiungere) e logistici (spazio disponibile combinato alla necessità di minimizzare i pesi). Altro fattore particolarmente importante è la necessità di manutenzione dello scambiatore legata principalmente alle caratteristiche dei fluidi da trattare e alla relativa tendenza allo sporcamento.

In generale, quando l'interscambio coinvolge fluidi di giacimento con contenuto non trascurabile di solidi sospesi e comunque con tendenza elevata allo sporcamento, è consigliabile limitare l'uso ai tradizionali scambiatori shell and tubes, utilizzando la tipologia a testa flottante che permette di sfilare il fascio tubiero dal mantello. Questa operazione consente la pulizia meccanica della superficie esterna del fascio tubiero e la facile sostituzione di singoli tubi eventualmente danneggiati.

Quando i fluidi da interscambiare sono entrambi puliti, per esempio gas a valle di un separatore o meglio ancora di una singola unità di trattamento come quella adibita alla disidratazione, è possibile utilizzare scambiatori molto più compatti, come quelli a piastre. Il materiale costruttivo di un plate fin è l'alluminio, che consente di operare anche a temperature criogeniche (−160 °C) ma non è indicato per i fluidi con contenuti significativi di solidi sospesi (bassa resistenza all'erosione rispetto all'acciaio). Questo scambiatore consente di ottenere coefficienti di scambio molto elevati ed elevate superfici di scambio per unità di volume.

Il PCHE, a parità di condizioni, permette di ridurre ulteriormente l'ingombro. È bene notare che questi tipi di scambiatori più compatti e leggeri hanno un costo molto più elevato del convenzionale fascio tubiero, tale da limitarne l'utilizzo ai soli casi (installazioni offshore) in cui il contenimento dello spazio occupato e del peso risulti fondamentale.

Compressori

Nel trattamento del gas i compressori hanno una grande importanza in quanto hanno una rilevanza economica determinante. La scelta della tipologia ottimale si basa su due parametri fondamentali: la portata in volume effettivo all'aspirazione e la pressione di mandata.

Si può notare che, nel campo delle basse pressioni, sono molto utilizzati i compressori a vite (*rotary screw*) che permettono di ottenere rapporti di compressione molto elevati con un singolo stadio; sono inoltre particolarmente utilizzati come compressori del fluido frigorifero (v. oltre) e come compressori del *flash gas*.

I più comuni nell'industria del gas naturale sono i compressori centrifughi, che hanno come unica limitazione la

portata minima all'aspirazione. Con un sistema di compressione a più stadi con raffreddamento intermedio è comunque possibile coprire quasi tutti i campi di utilizzo nel trattamento del gas.

Nel campo delle basse portate e alte pressioni di mandata sono utilizzati i compressori alternativi, che hanno però un impiego più limitato perché necessitano di maggior manutenzione rispetto a un'equivalente macchina rotante; inoltre il moto alternato del pistone, su cui si basa la compressione, crea vibrazioni indesiderate e spinte orizzontali alternate che, scaricandosi sui supporti della macchina, si trasmettono alle strutture su cui poggia quest'ultima. Questa peculiarità costituisce un notevole svantaggio soprattutto nel caso di piattaforme offshore.

La macchina motrice per i compressori più utilizzata è il motore elettrico. Questa soluzione è particolarmente indicata nel caso di compressori centrifughi e rotativi anche di grandi capacità. La limitazione è legata al tipo di generazione dell'energia elettrica e alla potenza richiesta dalla singola macchina. Benché si possano usare motori elettrici da 5 MW e oltre, per le alte potenze si preferisce l'accoppiamento diretto con una turbina a gas. Quest'ultima, a differenza della soluzione precedente, permette di regolare facilmente la capacità del compressore variando il numero dei giri della turbina: in tal modo si ottiene un'importante riduzione della potenza assorbita ai bassi regimi.

Nel caso di compressori alternativi l'uso di motori elettrici per l'azionamento è limitato dalla necessità di inserire un riduttore di giri tra il motore elettrico (3.000-3.600 rpm, rotazioni per minuto) e il compressore (400-900 rpm). Ciò comporta un ingombro notevole e una non trascurabile dissipazione di energia. È quindi comunemente usato il motore a combustione interna che può essere accoppiato direttamente al compressore avendo un analogo numero di giri; questa soluzione nei campi delle basse e medie portate è molto utilizzata per potenze unitarie elevate (1-2 MW).

Per portate molto elevate e pressioni medio-basse sono utilizzati i compressori assiali, che trovano un notevole utilizzo non tanto nella compressione del gas naturale quanto in quella dei fluidi frigoriferi abbinati alla liquefazione dello stesso.

Espansori

Le tipologie degli espansori (turbine a espansione di gas, usate nei sistemi di refrigerazione) comunemente utilizzate sono due.

La prima, definita a impulso radiale, è utilizzata in quasi tutte le applicazioni del trattamento del gas. Uno dei limiti di cui tenere conto nell'applicazione di questo tipo di macchine è il rapporto d'espansione che non dovrebbe superare il valore di tre; per rapporti d'espansione più elevati è preferibile utilizzare più stadi di espansione perché ciò permette di ottenere rendimenti molto più elevati. Di solito queste macchine sono relativamente piccole rispetto alle turbine a vapore da cui derivano; ci sono comunque applicazioni con espansori fino a 5 MW di potenza.

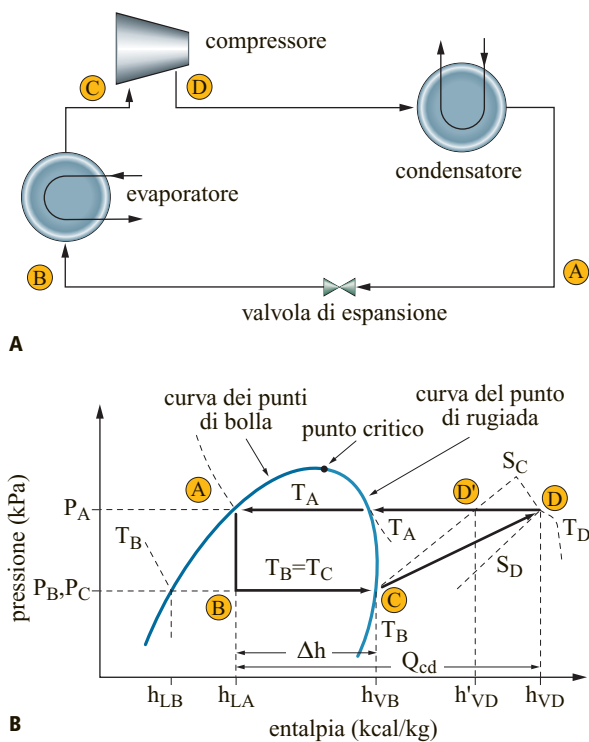



fig. 13. Refrigerazione meccanica: A, schema semplificato; B, diagramma entalpia-pressione (GPSA).

La seconda tipologia di espansori (turbine assiali) è quella utilizzata per potenze più elevate e portate di gas molto rilevanti; nel campo del gas naturale questa utilizzazione non è comunque frequente. Per le basse potenze (per esempio fino a 3 MW), l'espansore ha un numero di giri elevatissimo (15.000-18.000 rpm). Pertanto l'accoppiamento diretto con un compressore centrifugo che utilizza il lavoro d'espansione prevede una macchina estremamente compatta e ad alta efficienza. Per contro è necessario prevedere un sistema di lubrificazione altrettanto efficiente comune alle due macchine.

Si deve notare che l'impiego degli espansori per la refrigerazione del gas naturale sta prendendo piede, sostituendo largamente gli impianti tradizionali a refrigerazione meccanica. Le ragioni di questa tendenza derivano dalla semplicità e soprattutto dalla compattezza, come già spiegato. Inoltre è facile notare che con questa apparecchiatura si può ridurre e in qualche caso annullare l'utilizzo di potenza fornita esternamente al ciclo. Tutto ciò porta a una grande economicità rispetto alle soluzioni equivalenti che utilizzano l'effetto Joule-Thompson o la refrigerazione meccanica.

Impianti frigoriferi

Si è visto in precedenza che nell'industria del gas naturale molti processi sono basati sulla refrigerazione.

Si aggiunga che anche lo stoccaggio e il trasporto di gas di petrolio liquefatti (NGL) e il gas naturale liquefatto (GNL) sono basati sull'utilizzazione di vari sistemi di refrigerazione meccanica. Fatta questa premessa si possono analizzare gli impianti più comunemente usati.

Il principio della refrigerazione meccanica è schematizzato nella **fig. 13**: il ciclo di refrigerazione è realizzato mediante la condensazione di un fluido in pressione con una sorgente di freddo a temperatura ambiente, solitamente acqua di raffreddamento o aria. Il fluido viene poi fatto espandere dalla pressione di condensazione a quella di evaporazione attraverso una valvola. Nell'evaporatore (chiller) il fluido refrigerante evapora asportando calore dal fluido che si vuole refrigerare. Dal momento che l'evaporazione avviene a pressione costante, per un fluido costituito da un componente puro (per esempio propano) la trasformazione è isoterma e il calore assorbito è pari al calore latente di evaporazione. All'uscita dall'evaporatore il fluido viene aspirato dal compressore, riportato alla pressione a cui verrà condensato e quindi riportato alla fase liquida. Utilizzando il diagramma entalpia-pressione per il fluido refrigerante in esame, è possibile calcolare le variazioni di entalpia nelle tre fasi principali: condensazione, evaporazione, compressione. L'espansione nella valvola che chiude il ciclo è ovviamente una trasformazione a entalpia costante. Dalla variazione di entalpia si ricavano i dati essenziali per analizzare il ciclo. La trasformazione D-A e il relativo ΔH rappresentano il calore scambiato nel condensatore suddiviso in due parti: la prima relativa al raffreddamento del gas compresso fino al raggiungimento della temperatura di condensazione T_A, la seconda alla condensazione totale e isoterma del fluido. Questa trasformazione avviene alla pressione costante P_A.

La refrigerazione fornita dal fluido corrisponde alla trasformazione B-C. Il fluido refrigerante, alla pressione P_B d'evaporazione, si trova in fase mista in seguito all'espansione A-B e del relativo raffreddamento dalla temperatura di condensazione alla temperatura di evaporazione, che avviene per effetto della parziale evaporazione del fluido stesso. La trasformazione C-D rappresenta la compressione del fluido e la differenza di entalpia tra i due punti è l'equivalente termico del lavoro di compressione richiesto dal ciclo. Si può notare come il punto D si discosti dal corrispondente D′ relativo alla equivalente trasformazione isoentropica. Il sistema schematizzato per semplicità trascura le perdite di carico nel condensatore e nell'evaporatore e nelle linee di connessione tra le varie apparecchiature dell'unità. La più importante di queste perdite, relativa al condensatore, non supera comunemente 0,3 bar. Per questo la schematizzazione non si discosta molto dalla realtà operativa.

La scelta del refrigerante più adatto si basa sulle caratteristiche del fluido da usare e su una serie di valutazioni pratiche che vanno dalla disponibilità *in loco* al tipo di installazione prevista, alle normative di sicurezza adottate e altre ancora.

Il fattore più importante nella scelta del refrigerante resta comunque la temperatura d'evaporazione che deve essere di qualche grado inferiore a quella di processo. Inoltre è di fondamentale importanza il tipo di condensazione da adottare, ad aria o con acqua di raffreddamento. Infatti il condensatore opererà a una temperatura di qualche grado superiore a quella dell'acqua di raffreddamento e di almeno una decina di gradi superiore a quella dell'aria ambiente. Salvo casi particolari l'uso dell'acqua, al posto dell'aria, consente di risparmiare potenza di compressione, abbassando la temperatura suddetta e la pressione corrispondente.

Lo schema illustrato si riferisce a un ciclo di refrigerazione monostadio. Molto spesso la temperatura di evaporazione richiesta è molto bassa; in questo caso si ricorre a un ciclo a più stadi. Il flash intermedio che permette di raffreddare il fluido aspirato dal secondo stadio viene detto economizzatore, in quanto il suo impiego comporta un notevole risparmio di energia che è tanto più elevato quanto più bassa è la temperatura da raggiungere. È bene notare che quest'ultima è limitata, principalmente per ragioni di sicurezza, dalla minima pressione d'aspirazione del primo stadio di compressione che deve superare quella atmosferica.

Sistemi di refrigerazione in cascata

Nell'industria del gas naturale e principalmente nello stoccaggio e trasporto di NGL a pressione atmosferica e ancor di più nel trasporto di GNL (Gas Naturale Liquefatto) è necessario raggiungere temperature di refrigerazione estremamente basse. Lo schema classico per raggiungere tali temperature è quello della refrigerazione in cascata, riportato in **fig. 14**; esso si basa su un ciclo tristadio a propano che permette di raggiungere −40 °C a 1,08 bar assoluti (le pressioni di interstadio sono rispettivamente di 2,5 e 5,8 bar assoluti a cui corrisponde una temperatura di −20 e +7 °C). Questo ciclo è abbinato in cascata a un ulteriore ciclo bistadio che ha come fluido refrigerante etano che permette di raggiungere al primo stadio una temperatura di evaporazione $T_e = -87$ °C alla pressione di 1,1 bar assoluti. La pressione di interstadio è 3,6 bar assoluti ($T = -62$ °C) e quella di condensatore 13 bar assoluti, cui corrisponde una temperatura di condensazione $T_c = -34{,}5$ °C (v. ancora fig. 14). Questa temperatura viene ottenuta facendo evaporare il propano del primo ciclo. Con questi livelli termici nei vari stadi è possibile ottenere il raffreddamento del fluido che interessa, per esempio NGL ad alta concentrazione d'etano da stoccare a pressione atmosferica. Come si può vedere dallo schema, i tre stadi a propano realizzano i primi tre gradini di raffreddamento. Il terzo gradino di temperatura fornisce anche le frigorie necessarie a far condensare l'etano. Se si estende

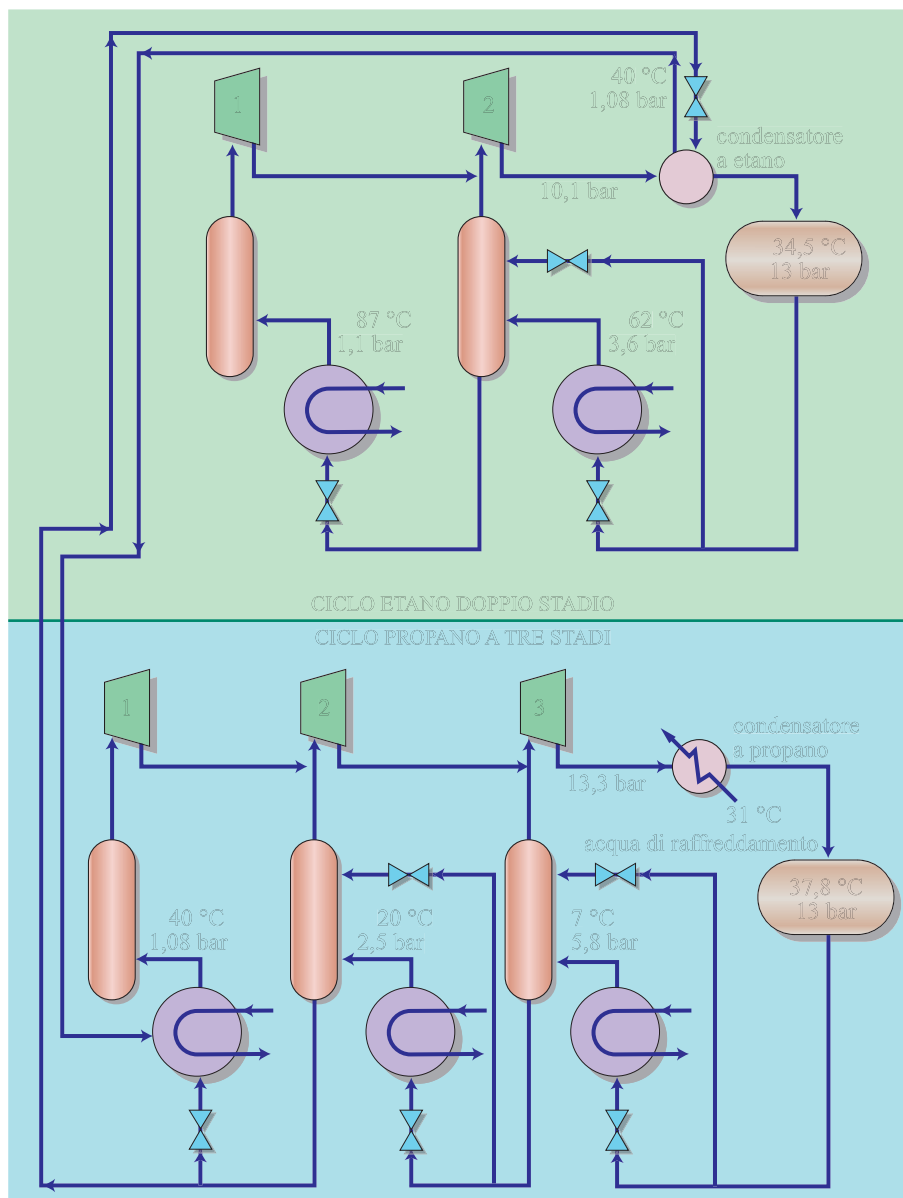



fig. 14. Sistema di refrigerazione in cascata propano-etano.

questa procedura a un sistema con tre fluidi che evaporano in cascata si può ottenere il livello di temperatura necessario a liquefare il gas naturale. Questo processo richiede una temperatura di circa −162 °C per il metano puro; per gas contenenti idrocarburi superiori, come per il gas associato al greggio, il punto di bolla del liquido può essere leggermente più elevato in relazione al contenuto degli stessi.

5.4.7 Liquefazione del gas naturale

Quanto già esposto aiuta a capire i principi basilari della liquefazione del gas naturale, anche se non sempre viene adottato il sistema a cascata precedentemente illustrato.

Prima di descrivere il processo di liquefazione è necessario definire le condizioni alle quali la liquefazione viene effettuata e i vincoli di composizione del gas che devono essere rispettati per la commercializzazione.

Solitamente la pressione operativa della liquefazione è legata al sistema di raccolta del gas dai vari giacimenti. Una variazione di 5 bar della pressione operativa fa variare sensibilmente il livello di temperatura della parte più importante del ciclo, che corrisponde alla liquefazione in pressione del gas naturale. Al livello di pressione più basso corrisponde un abbassamento della curva di raffreddamento e quindi una conseguente penalizzazione dell'intero ciclo di liquefazione. Inoltre la parte del ciclo a etilene a più bassa temperatura che effettua tale raffreddamento diventa più estesa. Il risultato è che la riduzione

della pressione operativa fa aumentare la potenza richiesta dal ciclo a etilene e di conseguenza il consumo di gas combustibile necessario a produrre la relativa potenza, che rappresenta il più importante costo operativo dell'impianto stesso. Il raffreddamento successivo del gas richiede un ciclo a metano a più stadi. Questa fase corrisponde al sottoraffreddamento del liquido necessario a evitare un'eccessiva evaporazione del gas liquefatto nella successiva espansione a pressione atmosferica. Nell'espansione flash conseguente si ha un ulteriore raffreddamento per autorefrigerazione del gas liquefatto proporzionale alla quantità evaporata. Se il gas di flash viene utilizzato come gas combustibile si può accettare un'evaporazione massima di poco inferiore all'8% del liquido, che grazie a essa raggiungerà la temperatura finale di circa −160 °C richiesta per lo stoccaggio e il trasporto a pressione atmosferica.

Quest'ultimo raffreddamento può essere considerato come il quarto e ultimo ciclo di refrigerazione. Se il gas naturale da trattare ha un alto contenuto di azoto, questo può essere ridotto in modo considerevole mediante il flash suddetto. Infatti l'N_2, che è molto più volatile del metano, si concentrerà nella fase gas evaporato riducendo in questo modo il contenuto residuo nel liquido. Questa opzione consente di ridurre il costo di trasporto e di rigassificazione al terminale d'arrivo del GNL, riducendo un inerte.

Per tutti gli altri inerti e inquinanti del gas il trattamento deve avvenire invece a monte della liquefazione. Molti di questi trattamenti sono già stati descritti, ci si può quindi limitare alla loro elencazione nella sequenza in cui vengono attuati.

All'arrivo del gasdotto di alimentazione sono previste una separazione di eventuali liquidi e una filtrazione del gas separato. A valle è prevista una decarbonatazione mediante MDEA. Se il gas contiene H_2S, quest'ultima unità rimuoverà anche questo inquinante. Con tale trattamento si possono ottenere contemporaneamente la rimozione quasi totale di H_2S e 50 ppm di CO_2 residua. Il trattamento successivo è la disidratazione totale del gas fino a 0,1 ppm di contenuto residuo in acqua che viene ottenuto con setacci molecolari.

Il trattamento con i setacci produce inoltre la rimozione completa del solfuro di idrogeno e di altri composti di zolfo non completamente rimossi dal trattamento di addolcimento con MDEA sopraccitato, quali per esempio i mercaptani. Anche il biossido di carbonio residuo da quest'ultimo trattamento può essere assorbito e conseguentemente rimosso nei setacci. Qualora sia presente anche mercurio, a monte della refrigerazione è necessario prevedere la sua rimozione.

A questo punto il gas può entrare nel ciclo di refrigerazione e liquefazione.

È bene notare che un progetto di trasporto del gas liquefatto prevede un investimento economico decisamente ingente. La vita del progetto deve quindi estendersi ben oltre i normali 20-25 anni previsti per un normale sviluppo di campi a gas di dimensioni medie. Le fonti d'alimentazione dell'impianto devono essere molteplici e sfalsate nel tempo. In questa condizione è probabile che le caratteristiche di queste fonti varino nel tempo, passando da gas relativamente ricco a gas relativamente povero e viceversa. Se il campo di variazione del potere calorifico e conseguentemente quello dell'indice di Wobbe sono superiori ai limiti previsti per la distribuzione finale, si può ricorrere a un ulteriore pretrattamento che consiste in uno stadio di condizionamento.

Dopo il primo ciclo di refrigerazione, per esempio a −35 °C del ciclo a propano, si inserisce uno stadio di separazione con relativo frazionamento dei liquidi. Il metano viene riciclato nella corrente principale mediante una colonna demetanatrice; il C_{2+} può essere frazionato e venduto come NGL o ulteriormente frazionato in GPL e benzina leggera. In questo modo è possibile ridurre al valore richiesto il potere calorifico e l'indice di Wobbe.

Negli anni Settanta del 20° secolo, e ancor più nei successivi, gli impianti di liquefazione con ciclo a cascata fin qui considerati sono stati in gran parte sostituiti dal sistema MRF (Mixed Refrigerant Fluid), che però non migliora in maniera sensibile l'efficienza termodinamica globale dei cicli di refrigerazione e conseguentemente il consumo d'energia richiesto dalla liquefazione del gas. Il vantaggio di questo sistema è dato principalmente da più semplicità e flessibilità operative. Il ciclo a cascata si basa su una serie di gradini di raffreddamento a temperature decrescenti che poco si adattano alla curva di raffreddamento la quale, come si è visto in precedenza, cambia in funzione delle condizioni operative (pressione) e della composizione del gas (variabile nel tempo). Il sistema MRF usa invece una miscela di composizione variabile di più refrigeranti al posto di un componente puro, adeguando la curva di evaporazione all'andamento di quella del fluido da raffreddare. In questo modo è possibile suddividere il raffreddamento e la relativa liquefazione del gas in due soli cicli con due miscele diverse.

Lo schema di **fig. 15** mostra le peculiarità di questo processo (Precooled Telarc Process). Il sistema prevede due grossi compressori (assiali ad altissime portate e altissima efficienza adiabatica) che garantiscono sia il preraffreddamento sia la liquefazione. Lo scambio termico è suddiviso in tre interscambi. Il primo raffredda il gas con uno scambiatore a piastre (*cold box*) fino alla temperatura a cui si separano NGL e i prodotti puri, con i quali si producono le miscele di refrigerante (N_2, metano, etano, propano, butani e C_{5+}). Due grossi scambiatori criogenici (*spool wound*) provvedono alla liquefazione del gas e al suo sottoraffreddamento a −148 °C e 48 bar assoluti. A valle della liquefazione e del sottoraffreddamento in pressione, viene realizzata l'espansione in due stadi, a 3,5 bar assoluti e successivamente alla pressione atmosferica. I gas prodotti dopo aver interscambiato e assorbito calore vengono compressi e utilizzati

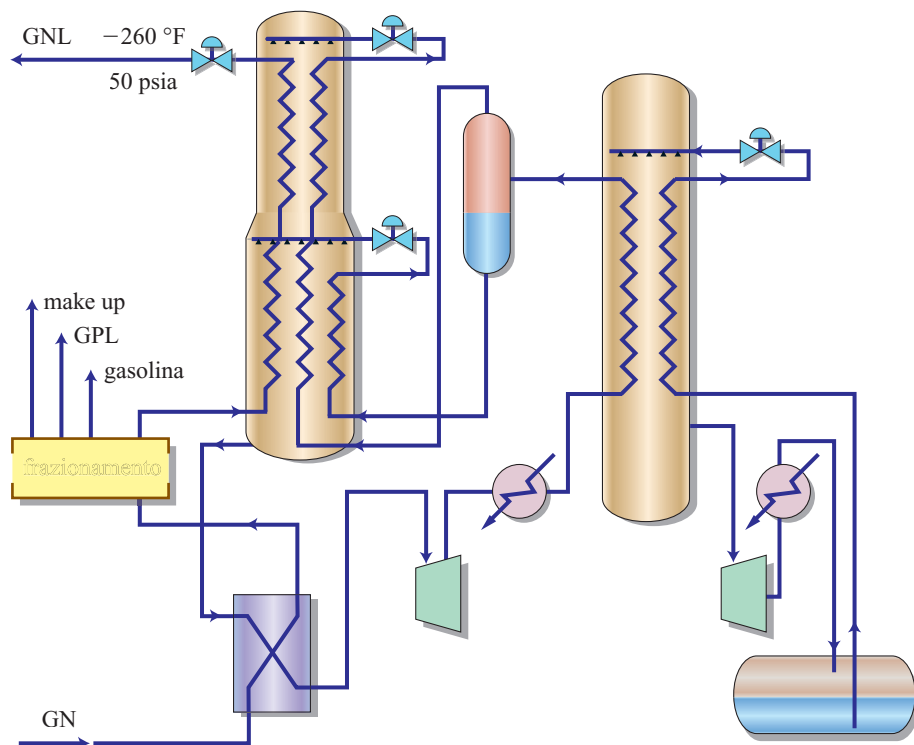



fig. 15. Processo Telarc con preraffreddamento e separazione dei pesanti.

come gas per combustione. In parte vengono anche raffreddati e liquefatti insieme al gas di evaporazione (*boil off*) proveniente dagli stoccaggi.

Lo scambiatore spool wound ha una grande superficie di scambio (fino a 50.000 m^2) con un ingombro modesto e permette di interscambiare più correnti contemporaneamente con il refrigerante che evapora introdotto in più punti e a vari livelli di temperatura (l'installazione è verticale, come mostra lo schema di fig. 15). Con questa tipologia di scambiatori si realizzano interscambi con salti di temperatura molto ridotti che consentono di economizzare la potenza richiesta dai cicli frigoriferi.

Per altri impianti non si è parlato di *utilities* e in particolare della generazione di potenza necessaria ad azionare i compressori. In questo caso vale la pena di ricordare che le motrici di questi ultimi richiedono alcune centinaia di MW per linea.

Di solito un impianto di liquefazione consiste in tre o più linee per una capacità totale di 30-40·10^6 Sm^3/d o superiore. La potenza richiesta per il funzionamento è pari a quella di una grossa centrale termoelettrica (900 MW). Rispetto ai vecchi impianti, in cui la potenza per azionare i compressori era prodotta con turbine a vapore (rendimento termodinamico del ciclo pari al 30% circa), quelli più moderni possono utilizzare cicli combinati con turbine a gas e produzione di vapore, generato dai fumi caldi di scarico delle stesse, che a sua volta aziona una turbina a vapore (resa complessiva maggiore del 50%).

L'azionamento di grandi compressori assiali al posto dei centrifughi usati per piccole potenzialità (rendimenti adiabatici superiori all'85%) con un sistema combinato riduce il consumo per la liquefazione, che passa da valori dell'ordine del 12-15% a valori del 7-8% circa. Questa tecnologia di risparmio energetico, derivante dagli sviluppi della generazione di energia elettrica, ha quindi vantaggi molto importanti nella liquefazione e nell'economia globale del trasporto di GNL.

Bibliografia generale

API (American Petroleum Institute) (1982) *Guide for pressure-relieving and depressurizing systems*, API Recommended Practice 521.

Benedict M. *et al.* (1951) *An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. Constants for twelve hydrocarbons*, «Chemical Engineering Progress», 47, 419-422.

Campbell J.M. *et al.* (1985-1992) *Gas conditioning and processing*, Norman (OK), Campbell Petroleum, 4v.

Katz D.L., Lee R.L. (1990) *Natural gas engineering. Production and storage*, New York-London, McGraw-Hill.

Maddox R.N. (1977) *Gas and liquid sweetening*, Norman (OK), Campbell Petroleum.

Reid R.D. *et al.* (1977) *The properties of gases and liquids*, New York-London, McGraw-Hill.

Bibliografia citata

Eickmeyer A.G. (1962) *Catalytic removal of CO_2*, «Chemical Engineering Progress», 58, 89-91.

Romano Bianco
Consulente scientifico

6

FASE DI PRODUZIONE DEI GIACIMENTI

6.1

Monitoraggio dei pozzi

6.1.1 Introduzione

Panoramica sulla dinamica dei giacimenti di idrocarburi

Gli idrocarburi fluidi, insieme all'acqua di formazione, si trovano in giacimenti o trappole sotterranei dove si trovano da milioni di anni. Durante i processi di migrazione degli idrocarburi, fino al momento della loro estrazione attraverso il pozzo, negli strati porosi dell'ambiente circostante si verificano diversi meccanismi di flusso. Le fasi acquosa, oleosa e gassosa possono essere tutte presenti e fluire, attraverso il giacimento, nelle vicinanze del pozzo o lungo la colonna di produzione. I fluidi coesistenti, con densità e tensioni interfacciali diverse, subiranno una redistribuzione e si suddivideranno in flussi separati. La forza gravitazionale si contrappone all'azione della forza capillare e di quella della viscosità. Anche le barriere verticali e areali, inoltre, possono ridurre ugualmente il movimento del flusso.

Questi elementi devianti possono dare luogo a una scarsa segregazione gravitazionale che, a sua volta, può causare l'intrappolamento della fase meno densa, con un conseguente abbassamento dei rendimenti nel recupero degli idrocarburi. Gli effetti della densità saranno minori in presenza di una viscosità elevata (per es., quando le velocità del fluido sono più alte all'intorno del pozzo) o di grandi intrappolamenti dovuti a fenomeni di capillarità (per es., un'elevata tensione interfacciale e grani di piccole dimensioni).

In genere, il flusso multifase nel mezzo poroso dipende da molti fattori, quali: *a*) la saturazione in fluidi; *b*) l'andamento della saturazione; *c*) le condizioni di bagnabilità; *d*) la presenza di acqua connata; *e*) il rapporto di viscosità; *f*) la geometria dei pori; *g*) la tensione interfacciale. La densità e l'interazione delle forze capillari e di quelle della viscosità svolgono un'importante funzione in molte fasi dello sfruttamento (o sviluppo) di un giacimento, come il processo di recupero primario, i progetti di recupero secondario con iniezione di gas o di acqua e i progetti di recupero terziario o assistito. Queste forze giocano un ruolo centrale anche nella determinazione della distribuzione iniziale dei fluidi, soprattutto nelle zone di transizione. Esse interessano tutti i fluidi, dai gas agli oli pesanti e sono presenti tanto nelle formazioni di arenaria compatta quanto nelle rocce carbonatiche fratturate. Le forze di gravità, di capillarità e di viscosità sono importanti anche nell'analisi di laboratorio delle carote, in cui i processi di spiazzamento sono condotti allo scopo di determinare le proprietà del flusso nella roccia.

La **fig. 1** mostra l'andamento di un diagramma schematico di un fronte d'acqua in movimento dall'iniettore al pozzo di produzione. Si avranno un profilo di distribuzione costante della saturazione irriducibile (non mobile) di acqua e di olio e un avanzamento progressivo del fronte d'acqua, nel passaggio attraverso stadi differenti (da t_1 a t_4). Al tempo t_4, il fronte d'acqua teorico (linea tratteggiata) è messo a confronto con gli effetti della densità e della capillarità. In quest'ultima fase, l'acqua avrà raggiunto il pozzo produttore; tuttavia vi sarà ancora molto olio da recuperare rimasto dietro il fronte d'acqua.

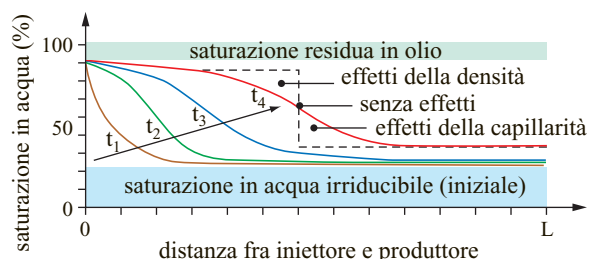



fig. 1. Diagramma che illustra un fronte d'acqua, l'olio recuperabile e gli effetti della densità (Craft e Hawkins, 1991).

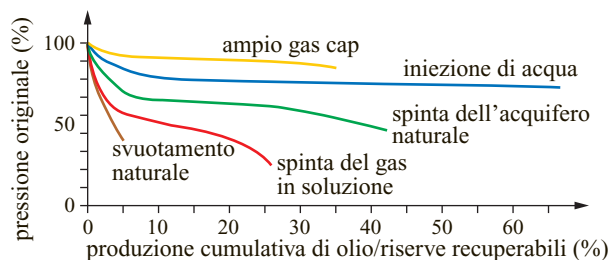



fig. 2. Declino della pressione in funzione della produzione cumulativa di olio.

La **fig. 2** mostra la diminuzione della pressione del giacimento durante il recupero degli idrocarburi. Durante lo svuotamento naturale (*natural depletion*), in cui gli idrocarburi vengono prodotti senza sostituzione di alcun altro fluido e senza espansione del gas, in seguito alla diminuzione della pressione di giacimento l'espansione della roccia e dell'acqua interstiziale costituiscono le principali fonti di energia e il recupero previsto è molto basso (≈3%). Se la spinta del gas in soluzione è abbastanza efficiente, il recupero può raggiungere il 20-25%. Durante il recupero secondario, si iniettano nel giacimento acqua o gas per spiazzare l'olio contenuto negli strati mineralizzati, mantenendo la pressione vicina ai valori originali. Un giacimento dotato di una forte spinta naturale dell'acquifero rappresenta una situazione simile a quella di un recupero secondario, cioè attraverso iniezione d'acqua in giacimento. Infine, nel recupero terziario (o assistito) si cerca di ridurre la quantità di idrocarburi residui dopo lo spiazzamento con acqua o gas, e di ottimizzare allo stesso tempo le fasi di produzione e di iniezione.

In ogni fase del recupero degli idrocarburi, gli iniziali contatti olio-acqua e gas-olio vengono perturbati e di conseguenza si modificheranno in risposta alle operazioni di iniezione e di produzione dei fluidi. A causa dell'azione della densità, della capillarità e della viscosità, i fluidi a più alta mobilità (gas libero e acqua di formazione) si insinueranno nel foro del pozzo, ostacolando il flusso dell'olio (v. ancora fig.1). La situazione può essere ulteriormente complicata dall'eterogeneità della roccia serbatoio, che a volte crea linee di flusso imprevedibili poichè la distribuzione della permeabilità non è ben conosciuta.

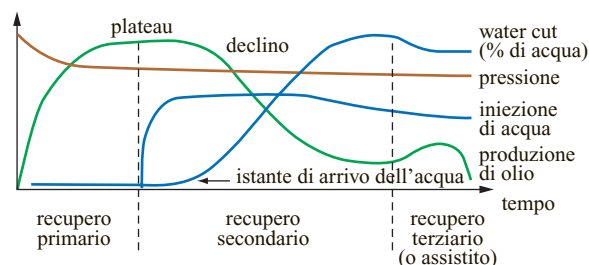
fig. 3. Andamento della produzione, iniezione, pressione e *water cut* nelle diverse fasi di recupero.

La **fig. 3** illustra il comportamento tipico di un progetto di iniezione d'acqua. All'inizio, durante la fase di recupero primario, l'aumento della produzione di olio è ottenuto mediante la perforazione di nuovi pozzi fino al raggiungimento delle capacità di trattamento degli impianti di superficie. Nella fase successiva, si trivellano i pozzi di iniezione e si dà il via a un progetto di recupero secondario, iniziando a iniettare acqua nel giacimento. Dopo un certo tempo, l'acqua raggiungerà i pozzi di produzione e da allora il *water cut* (la percentuale di acqua in rapporto alla totalità del liquido prodotto) continuerà ad aumentare costantemente. Produzioni con water cut elevati consentono di raggiungere fattori di recupero superiori al 50% (v. ancora fig. 2). Nella fase finale, se l'economia del progetto lo consente, si passa alle tecniche di recupero assistito per ottimizzare il recupero dell'olio.

La gestione del giacimento è un processo attuato in modo continuo da un operatore che si serve dei dati raccolti per conoscere sempre più il giacimento stesso e consentirgli di raggiungere il massimo livello di prestazioni e di redditività. Le compagnie operatrici sono alla costante ricerca di un miglioramento delle loro conoscenze sulle caratteristiche fondamentali del giacimento e di applicazioni intelligenti delle nuove tecnologie per ridurre i costi di ricerca e sviluppo. Purtroppo, la conoscenza del giacimento si ottiene soltanto con l'esperienza e attraverso le informazioni acquisite durante la produzione. In genere, si tratta di un compito molto arduo, soprattutto quando i dati necessari non sono stati raccolti o analizzati, i modelli di giacimento non vengono costantemente aggiornati e quando difetta l'abilità nell'attuare azioni correttive.

6.1.2 Il monitoraggio del giacimento e l'analisi della resa dei pozzi

Le misurazioni del giacimento

La gestione della produzione di idrocarburi si fonda su opportune misurazioni e sull'uso di appropriate azioni correttive per mantenere la produttività del giacimento in accordo con le aspettative economiche. Le compagnie petrolifere dispongono di grandi database nei quali vengono raccolte tutte le misure relative alla produzione di olio e di gas, al contenuto di acqua, alla pressione e alla temperatura in condizioni statiche, effettuate nel corso della vita produttiva del giacimento. Alcune di queste misure dipendono da una singola misura fisica fondamentale, da cui sono calcolate altre variabili facendo ricorso a correlazioni e tabelle; così, per

esempio, la pressione dinamica di fondo pozzo è stimata sulla base della misura della pressione di testa pozzo durante l'erogazione, usando correlazioni di flusso verticale multifase.

Durante la perforazione di un pozzo, i campioni di carota, i detriti rimossi dallo scalpello, i log di pozzo, i parametri di perforazione e i risultati delle prove di produzione sono analizzati per individuare le caratteristiche dell'area adiacente al pozzo e in un raggio più ampio. I log di pozzo sono impiegati per determinare la profondità della formazione, l'olio originario in posto, i fluidi mobili e gli schemi di recupero.

Le variabili che possono essere fisicamente misurate nel giacimento sono riportate nella **tab. 1**. L'ubicazione e la frequenza di acquisizione dei dati possono variare, così come il metodo di analisi e di interpretazione.

Inoltre, le misurazioni in pozzo possono essere effettuate in diverse condizioni: durante la perforazione (registrate e memorizzate o trasmesse in tempo reale) o dopo la perforazione e il completamento del pozzo

tab. 1. Classificazione delle misurazioni fisiche nel campo degli idrocarburi

VARIABILI O DATI ACQUISITI	UBICAZIONE	FREQUENZE
Solidi e fluidi di giacimento e dei pozzi Portate (olio, acqua e gas) Pressioni statica, differenziale e dinamica Livello Temperatura (puntuale o distribuita) Composizione HC e risposta PVT Geochimica (impronta del greggio) Rapporti di fluidi (rapporti acqua/olio, gas/liquido) Velocità di trascinamento della sabbia, dei detriti e di altre particelle solide pH Densità Peso Salinità Torbidezza Indice di rifrazione Raggio gamma Risposta acustica Pressione e flusso dell'iniezione chimica Immagini video del flusso	Livello del giacimento In tutto il campo Attraverso i pozzi Livello nel pozzo Lungo il foro di pozzo In punti discreti a fondo pozzo In punti discreti a testa pozzo Superficie Testa pozzo sottomarina Testa pozzo in superficie Collettori Condotte Separatore Attrezzature per il trattamento Compressori e pompe Attrezzatura per la produzione di energia elettrica Turbine Parco serbatoi Punto di vendita Impianto di trattamento	Continue (periodiche) Secondi Minuti Ore Mesi Anni Senza una frequenza specifica Discontinue Una tantum In seguito a un evento specifico
Risposta della formazione Raggio gamma Conduttività elettrica o resistività Risposta acustica Risposta magnetica Temperatura e pressione dei pori Immagini video della formazione		
Strumentazione (di fondo pozzo e di superficie) Livello Posizione o distanza Peso Tensione Torsione Compressione Voltaggio e corrente elettrica Posizione delle valvole (apertura o chiusura) Rotazione (velocità angolare) Vibrazione (assiale e radiale) Corrosione e perdita di materiale		

(misurazioni in foro scoperto o tubato, misurazioni saltuarie, periodiche o continuative in tempo reale, a pozzo chiuso oppure in erogazione). Queste misurazioni sono soggette ad alcune incertezze, a seconda della correlazione di flusso verticale utilizzata, e possono soltanto aiutare a capire lo stato del giacimento o dei pozzi in un dato momento, allo scopo di attuare immediate azioni correttive sulla base del continuo aggiornamento del modello di giacimento costruito.

Tuttavia, non è facile capire se il giacimento è in sintonia con il piano di sviluppo, se è possibile incrementare la sua produttività, quali sono i problemi che possono presentarsi e in che modo è possibile evitarli. Possono essere necessari giorni o anni per giungere a una diagnosi e, all'occorrenza, adottare le opportune azioni correttive.

Il monitoraggio del giacimento

Questo concetto indica un momento successivo rispetto a quello delle misurazioni, poiché include l'elaborazione dei dati e il confronto con quelli attesi o con quelli previsti dal modello matematico, durante un processo realizzato in tempo reale. Scopo del monitoraggio del giacimento è di produrre informazioni, segnalazioni o allarmi in grado di ridurre i rischi, le situazioni non desiderate o i problemi che possono influenzare la produzione di idrocarburi e il comportamento futuro del giacimento.

Il monitoraggio del giacimento aiuta anche a formulare previsioni di produzione più accurate e ad attuare una gestione di questo basata su dati e informazioni più precisi, migliorando quindi il fattore di recupero. È importante notare che questa attività prevede anche l'apporto e l'opera di un team multidisciplinare con conoscenze specialistiche. Questo significa che gli ingegneri, gli operatori, i manager e le altre figure professionali dell'industria petrolifera, devono possedere la capacità di utilizzare nel modo più efficace i dati raccolti, pena il rischio di intrapendere soluzioni tecniche in perdita di tempo e di denaro.

Per attuare una strategia di monitoraggio del giacimento, bisogna affrontare una serie di problematiche:

- verificare quali sono gli scopi della misurazione (per correggere il modello matematico, per mantenere o incrementare la produttività) e quali sono le variabili che possono essere monitorate (tab. 1);
- valutare se le misurazioni richieste devono essere concentrate in alcuni punti o distribuite lungo il foro di pozzo (tab. 1);
- valutare con quale frequenza tali variabili devono essere misurate (tab. 1);
- valutare quale tipo di sensore è richiesto (tenendo conto della termodinamica del pozzo o della superficie e delle condizioni ambientali);
- considerare in che modo saranno raccolti i dati (per contatto diretto o indiretto con il fluido o con la formazione, perforando il rivestimento del pozzo – casing – e il cemento, mediante un'elaborazione di fondo pozzo o di superficie, trasmettendo i dati via cavo o memorizzandoli);
- considerare dove saranno inviati i dati raccolti (a una cella di memoria, a un computer di superficie o a un centro di acquisizione ed elaborazione dei dati);
- considerare dove saranno immagazzinati i dati raccolti (in un database storico aziendale, ecc.);
- considerare chi è l'utilizzatore finale (il reparto giacimenti, quello di produzione, quello di perforazione oppure quello operazioni).

La comprensione delle necessità

Per rispondere alle precedenti domande, gli ingegneri di giacimento dovrebbero conoscere quali sono le esigenze del giacimento in termini di monitoraggio, e quali benefici ci si aspetta dall'uso di queste tecnologie nel corso dell'intero ciclo di vita del giacimento. In altri termini, devono conoscere: *a*) la strategia di giacimento seguita (svuotamento naturale, iniezione di gas, di vapore oppure di acqua); *b*) il tipo di pozzo (foro unico o multiramificato); *c*) il comportamento del giacimento previsto durante il suo ciclo produttivo, il profilo di produzione dei liquidi nel corso del tempo, l'andamento della pressione in funzione della produzione cumulativa; *d*) gli scenari della produzione previsti; *e*) quali sono i pozzi migliori in cui installare i sensori per monitorare la pressione del giacimento (in alcuni pozzi si possono acquisire informazioni sulle caratteristiche di un settore meglio che in altri); *f*) se è prevista in futuro l'esecuzione di un progetto di recupero secondario con iniezione di acqua (potrebbe essere necessaria l'installazione di strumenti per valutare la saturazione in acqua in alcuni pozzi specifici, per monitorare il movimento del fronte d'acqua e l'istante di arrivo dell'acqua); *g*) i vincoli ambientali del giacimento, i progetti in terra o in mare, i limiti di accessibilità dei pozzi.

Confronto tra misurazioni e monitoraggio del giacimento

Le misurazioni del giacimento consistono nell'acquisizione di dati fisici sulla produzione di olio e di gas, sul contenuto d'acqua, sulla pressione e sulle temperature statiche di giacimento. Il processo di misurazione può comprendere la progettazione, l'installazione di strumenti, l'acquisizione, il trattamento, il filtraggio, l'immagazzinamento e la visualizzazione dei dati. Alcune misurazioni sono basate su una misura indiretta fondamentale da cui, con l'uso di correlazioni e tabelle, vengono estrapolate le altre variabili.

Il monitoraggio del giacimento, invece, comprende un processo continuo di elaborazione, analisi e confronto dei dati acquisiti in tempo reale, confrontati con quelli calcolati secondo un modello matematico, allo scopo di

ottenere informazioni di livello superiore circa il processo estrattivo. Per esempio, si parla di misurazione quando i dati della pressione vengono misurati e raccolti su base continua, e di monitoraggio quando la misura della pressione in tempo reale è raffrontata a un valore di pressione calcolato e quindi viene segnalata l'eventuale deviazione dalle normali condizioni di pozzo.

Il monitoraggio della resa del giacimento

Le tecnologie di misurazione possono essere permanenti e non permanenti ed entrambe trovano applicazione in diverse forme di monitoraggio. Il monitoraggio del giacimento dovrebbe basarsi su un'applicazione integrata di tutte e due e deve essere avviato all'inizio del ciclo di vita del giacimento come parte di un lavoro di gestione multidisciplinare. A differenza delle tecniche tradizionali utilizzate in passato, quando le variabili per il monitoraggio e la sorveglianza del giacimento erano solamente stimate dagli strumenti o dalle tecniche di misurazione in superficie, nuove tecnologie possono essere installate nel pozzo a una distanza minima dalle perforazioni (intervallo aperto alla produzione). Di conseguenza, l'incertezza è ridotta al minimo e il monitoraggio del giacimento può essere condotto con maggiore sicurezza e minori rischi.

Il monitoraggio della resa del giacimento dovrebbe prendere in considerazione: *a*) la produzione giornaliera di olio, gas e acqua, e l'iniezione di acqua per pozzo e per zona del giacimento; *b*) la definizione continua dei contatti acqua-olio e/o acqua-gas nei pozzi situati nei pressi dell'acquifero, e/o la definizione del contatto gas-olio; *c*) l'esecuzione, in alcuni pozzi selezionati, di controlli sistematici e periodici della pressione di fondo pozzo, per valutare la pressione di giacimento, la permeabilità e il danneggiamento della formazione nella zona vicina al pozzo; *d*) misurazioni periodiche delle pressioni statiche e dinamiche a fondo pozzo e a testa pozzo; *e*) controllo periodico delle condizioni del casing e della cementazione; *f*) registrazione degli interventi e dei loro risultati.

Alcune attività di monitoraggio del giacimento possono essere effettuate servendosi della tecnologia dei sensori di fondo pozzo, come i cosiddetti test di pressione di fondo pozzo, o le misurazioni periodiche della pressione al casing e al tubing (statica e dinamica), ma per altre è necessario l'impiego di un tipo diverso di tecnologia o di database, come la registrazione degli interventi in pozzo e dei relativi risultati. Queste attività hanno lo scopo di assicurare che il piano di sfruttamento del giacimento proceda in modo adeguato, mettendo a confronto la resa del giacimento e l'andamento della pressione reali con quelli precedentemente simulati con il modello. È importante notare che le attività di monitoraggio del giacimento dipendono dal progetto o dal piano di sfruttamento del giacimento stesso.

Lo scopo del monitoraggio del giacimento è quello di fornire un quadro attendibile della distribuzione e del movimento dei fluidi, oltre che acquisire i dati di routine relativi alla produzione e alla resa dei pozzi. Il piano di sorveglianza del giacimento dovrebbe essere in grado di anticipare il momento in cui vi sono maggiori probabilità che la resa del giacimento e i meccanismi di recupero si allontanino dal modello pianificato. Il monitoraggio dovrebbe identificare qualunque discrepanza nella resa nel minor tempo possibile e fornire informazioni sulle cause di queste deviazioni.

Le applicazioni del monitoraggio delle rese del giacimento

Vi sono anche altre applicazioni del monitoraggio del giacimento mediante le diverse tecnologie di misurazione che meritano di essere prese in considerazione.

Aggiornamento del modello dinamico. È possibile che siano stati indagati differenti scenari di resa del giacimento, basati su diverse assunzioni. Queste incertezze possono essere ridotte verificando quale scenario corrisponda meglio all'andamento reale. Tale applicazione ha una notevole importanza poiché, avendo a disposizione un modello aggiornato di giacimento, è possibile realizzare una previsione più accurata del suo comportamento, individuando così in anticipo alcuni potenziali problemi.

Riduzione degli interventi. Utilizzando sensori permanenti è possibile evitare gli interventi in pozzo sia per la registrazione della pressione sia per la riconfigurazione del completamento del pozzo.

Ottimizzazione del flusso dei dati. L'uso di dati a lungo termine, come quelli forniti dai sensori permanenti, offre la possibilità di ottenere informazioni di qualità migliore di quelle ricavabili dai tradizionali sensori di superficie a breve termine.

Rilevazione delle anomalie. Attraverso il monitoraggio continuo della produttività dei pozzi, dell'efficienza del compressore e della pompa, del controllo della sabbia o di altri solidi è possibile rilevare situazioni anomale.

Il monitoraggio del giacimento mediante i sensori di fondo pozzo apre la strada alla tappa successiva, che potremmo chiamare 'ottimizzazione e controllo in tempo reale'. Dopo aver generato informazioni, segnalazioni o allarmi, il sistema potrebbe attuare alcune azioni automatiche, in base a condizioni certe.

Il controllo di fluidi indesiderati

Il controllo della produzione di fluidi indesiderati deve avere alla base un'opportuna azione di monitoraggio preventivo e di previsione del movimento del fluido. Trattandosi di processi che si svolgono su una scala di mesi e di anni, cercare di controllare la produzione di acqua o di gas quando la loro presenza sia rilevata nel pozzo potrebbe essere già troppo tardi.

Là dove è possibile, un controllo reattivo o correttivo della produzione di questi fluidi si effettua mediante l'adozione di una serie di contromisure nei pozzi di produzione; ma non sempre è possibile intervenire in un pozzo perché, a volte, la sua configurazione meccanica o il suo stato non permettono di ricompletarlo. Questi processi possono includere: *a*) iniezioni di malta sotto pressione; *b*) chiusura delle valvole di fondo; *c*) fratturazione idraulica; *d*) installazione di filtri a sabbia calibrata (*gravel packing*); *e*) stimolazione con miscele acide. Circa un terzo dei pozzi perforati nel mondo è oggi inattivo a causa di deterioramenti produttivi legati all'aumento della produzione di fluidi indesiderati. Il loro numero continua ad aumentare a mano a mano che i giacimenti diventano maturi e vengono avviati nuovi progetti di recupero secondario.

Si può parlare di controllo attivo o preventivo quando la migrazione del fluido è adeguatamente monitorata e prevista mediante l'uso di modelli analitici di ingegneria dei giacimenti, della sismica 4D, della tomografia trasversale di pozzo, del monitoraggio con traccianti chimici e radioattivi e della simulazione numerica di giacimento.

Le operazioni di un giacimento con pozzi intelligenti

I pozzi equipaggiati con sistemi di controllo e di monitoraggio permanenti sono noti anche come pozzi intelligenti (*smart wells*). In questi casi il giacimento e il pozzo sono costantemente monitorati e il completamento del pozzo può essere riconfigurato a distanza per adattarlo in tempo reale a situazioni impreviste che avvengono a fondo pozzo.

Gli obiettivi dei sistemi permanenti di controllo e di monitoraggio di fondo pozzo sono: *a*) migliorare la caratterizzazione del giacimento attraverso l'acquisizione continua di dati; *b*) evitare gli interventi sia per quanto riguarda la registrazione dei log, sia per la riconfigurazione del completamento, migliorando la resa economica dei giacimenti sottomarini, complessi e remoti; *c*) accelerare la produzione, sfruttando ogni zona fino ai suoi limiti; *d*) ottimizzare la produzione attraverso un'adeguata regolazione delle duse e nello stesso tempo isolando una data zona; *e*) migliorare il recupero totale attraverso la regolazione dei profili di produzione e di iniezione.

La giustificazione tecnica ed economica all'uso di questi sistemi viene continuamente ricercata da molte compagnie operatrici, impegnate nella creazione di un caso di business aziendale da estendere su vasta scala. Negli ultimi decenni l'affidabilità e le aspettative di costo del sistema dei pozzi intelligenti sono state oggetto di una progressiva messa a punto e continueranno a esserlo, finché non si raggiungano gli obiettivi richiesti dalle diverse applicazioni.

6.1.3 I log di produzione e le tecniche di monitoraggio dei pozzi

Le tradizionali tecniche di monitoraggio dei pozzi comprendono l'uso di misurazioni di superficie, come quelle delle portate, la registrazione della pressione e della temperatura a testa pozzo, le rese di produzione con portata singola e multipla, nonché l'uso dei log di produzione, ossia del log neutronico convenzionale e dei log che registrano il decadimento termico (*pulsed neutron logs*, v. cap. 4.1).

Le misurazioni di superficie

Le misurazioni di superficie sono state utilizzate sin dagli esordi dell'industria petrolifera, grazie alla facilità di accesso, ai minori costi e alla disponibilità della tecnologia necessaria. Queste tecniche di misurazione comprendono una vasta gamma di attività; infatti le misurazioni della portata del flusso multifase implicano la determinazione dei volumi delle differenti fasi fluide prodotti nell'unità di tempo da un pozzo in determinate condizioni di superficie. Nel caso di un fluido monofase, le portate di flusso possono essere determinate misurando la differenza di pressione in un restringimento di dimensioni note, come le piastre con orifizio o i venturimetri. Per la produzione di fasi multiple, in genere si provvede a separare fisicamente le diverse fasi e poi si determina la portata dei singoli fluidi.

Per determinare la densità e la composizione di un fluido si misurano il gradiente idrostatico, la capacità e l'hold-up (parte di un tubo di produzione occupata da un liquido). Le caratteristiche PVT (pressione, volume, temperatura) degli idrocarburi – cioè il fattore di comprimibilità, la solubilità del gas nell'olio e il comportamento di fase – sono stabilite mediante campionatura, separazione e ricombinazione dei fluidi prodotti dal pozzo. L'acqua è analizzata per determinarne la salinità, il pH e i minerali contenuti. La pressione e la temperatura a testa pozzo, nel casing e nelle condotte sono monitorate mediante la costante acquisizione di misure effettuate ogni giorno, ogni ora o ogni minuto, che vengono registrate sul posto e/o inviate a un sistema remoto centralizzato di acquisizione dati con funzioni di supervisione.

Il censimento dei flussi di fluidi multifase di superficie e quello delle pressioni di testa pozzo sono tra le funzioni più importanti e conosciute del monitoraggio del giacimento e dei pozzi. Entrambi consentono il costante aggiornamento del modello matematico di giacimento in base al suo reale comportamento. Purtroppo, queste misurazioni non sono sempre effettuate con la frequenza e l'accuratezza necessarie a produrre risultati significativi, come assegnare la portata a un determinato pozzo o a una zona di un giacimento. Inoltre, i dati input del modello di giacimento non sempre vengono

aggiustati in modo sistematico e continuativo, così da minimizzare il divario tra i profili di produzione misurati e quelli calcolati.

Log di produzione in foro tubato

I log di produzione in foro tubato consistono nel calare, mediante un cavo metallico, una batteria di strumenti nel pozzo, fin sotto la scarpa della colonna di produzione e, una volta giunti davanti alle perforazioni (intervallo di produzione), misurare una serie di variabili muovendo la batteria di strumenti verso l'alto e verso il basso a differenti velocità controllate ed eseguendo diversi passaggi. Le variabili misurate sono generalmente la velocità, la pressione, la temperatura e la densità del fluido.

In genere, la velocità del fluido è misurata mediante una piccola elica fatta ruotare dal movimento del fluido stesso. Il numero di giri dell'elica (espresso in rivoluzioni per unità di tempo) a una specifica profondità è proporzionale alla quantità di fluido che è passata attraverso lo strumento. Una volta misurata la velocità del fluido, da questa si è in grado di calcolare la portata in base all'area della sezione del casing. Per misurare la temperatura del fluido si usa un termometro a termocoppia, mentre la pressione è misurata mediante manometri al quarzo di ultima generazione.

La densità può essere misurata per mezzo di strumenti radioattivi o di strumenti che misurano la differenza di pressione. I primi consistono in una camera dove il campione di fluido viene bombardato da una sorgente radioattiva, mentre un rivelatore collocato all'estremità opposta della camera misura l'attenuazione della radiazione: quanto minore sarà la radioattività rilevata, tanto maggiore sarà quella assorbita dal fluido, cioè maggiore sarà la sua densità. L'apparecchio a pressione differenziale è formato da due porte che misurano la differenza di pressione a una distanza nota e, attraverso le equazioni di flusso, consentono di calcolare la densità. Gli strumenti accessori comprendono i calibri di foro del pozzo, differenti tipi di misuratori di hold-up (contatori di capacità e di bolle), apparecchi neutronici, log di misura del rumore, ecc.

Gli obiettivi principali dei log di produzione sono: *a*) l'assegnazione delle portate di iniezione o di produzione per ogni singolo strato; *b*) l'identificazione delle cause di portate di produzione anormalmente basse; *c*) la diagnosi e la localizzazione di eventuali problemi (eccessiva produzione di gas o di acqua, intervalli non produttivi) in un pozzo produttore; *d*) l'individuazione, con l'aiuto delle informazioni di giacimento e di pozzo, delle cause dei suddetti problemi (canalizzazione alle spalle del casing, strati ad alta permeabilità e/o formazione di coni di gas o di acqua).

È importante notare che i log di produzione forniscono un risultato diverso dalla misurazione della portata in superficie. Le portate per ogni diversa fase sono ottenute mediante un complesso processo di interpretazione di questi log, che include l'uso di misure non elaborate e di calcoli basati su ipotesi e su modelli di flusso dei fluidi. L'uso delle tecniche dei log di produzione in foro tubato e l'interpretazione delle misure con essi effettuate possono essere complicati da vari fattori, come il calibro del foro, il controllo della profondità, le caratteristiche PVT dei fluidi, la varietà dei regimi di flusso e il modello di velocità di scorrimento adottato. Le deviazioni del pozzo, i flussi multifase e i pozzi a portata molto elevata possono indurre a fornire responsi fuorvianti.

Analisi del transitorio di pressione

L'analisi del transitorio di pressione riguarda lo studio delle variazioni di pressione nel tempo (v. cap. 4.4) e in particolare di quelle associate a piccole variazioni del volume del fluido. Nei test eseguiti in pozzo vengono effettuati solitamente due tipi di analisi.

Analisi della caduta di pressione (con pozzo in erogazione a portata costante). Il pozzo (che è stato chiuso per un certo tempo) viene fatto erogare con una certa portata per un dato periodo e la pressione di erogazione viene misurata nel tempo, con una frequenza di campionatura molto elevata (cioè nell'ordine dei secondi).

Analisi della risalita della pressione (a pozzo chiuso). Il pozzo, dopo aver erogato per un certo tempo, viene chiuso e la pressione di fondo pozzo viene misurata nel tempo, con una frequenza di campionatura molto elevata.

In entrambi i casi, le variazioni della pressione a fondo pozzo vengono riportate in un grafico in funzione del tempo per determinare alcuni effetti nell'area intorno al pozzo, come la pressione di giacimento, la permeabilità media, il fattore di danneggiamento della formazione, le barriere di permeabilità e i limiti di giacimento. Altri tipi di test più complessi permettono di studiare l'interconnessione e la permeabilità tra due diversi pozzi o tra due differenti zone del giacimento: sono i *test a portata variabile* (una successione di brevi periodi di caduta di pressione e di risalita), effettuati soprattutto nei pozzi di gas, e i *test di interferenza*, cioè il monitoraggio della pressione in un pozzo quando viene creata una perturbazione attraverso la produzione da un altro pozzo o da un'altra zona.

Altre misurazioni in foro tubato

Nei log al carbonio-ossigeno (*carbon-oxygen logging*) si usano rivelatori agli ossidi di germanio e di bismuto ad alta densità, che sono in grado di rilevare il decadimento dei neutroni e consentire un'accurata valutazione dei giacimenti senza dover rimuovere il tubing di produzione dai pozzi. I log al carbonio-ossigeno consentono di determinare: *a*) la saturazione in olio nelle formazioni con bassa salinità dell'acqua; *b*) la litologia,

la porosità e la composizione minerale; *c*) il flusso di acqua alle spalle del casing; *d*) l'hold-up dell'olio nel foro (la parte del tubo di produzione occupata dall'olio).

La spettroscopia neutronica pulsata (*pulsed neutron spectroscpy* detta anche *spectral water flow*), basata sulla misurazione dello spettro dei raggi gamma emessi dai nuclei di ossigeno attivati da un fascio di neutroni, consente di determinare con precisione la localizzazione del flusso d'acqua alle spalle del casing, nonché la sua quantificazione a fondo pozzo. In questo modo risulterà più agevole programmare e migliorare la gestione della produzione di acqua. I rivelatori sono collocati a una distanza dalla sorgente di emissione sufficiente a impedire la rilevazione del decadimento dell'ossigeno dovuta all'acqua stagnante nel pozzo, al fango, alla formazione e al cemento. Le misurazioni dell'attivazione dell'ossigeno permettono di identificare chiaramente i punti di ingresso dell'acqua. Questo metodo permette di identificare la fonte dell'acqua, individuando esattamente i punti di ingresso e i canali percorsi dall'acqua, consentendo di programmare tempestivamente azioni di rimedio efficaci. Esso, inoltre, permette una valutazione dei parametri di produzione a fondo pozzo (i profili di iniezione portano a un miglioramento della conoscenza della distribuzione verticale dei livelli permeabili) e una riduzione della produzione di acqua e dei relativi costi di smaltimento.

Il rivelatore di capacità (*capacitance array tool*) viene utilizzato per ottenere una misura affidabile dell'hold-up dell'acqua, nonché per rilevare, localizzare e orientare, con un alto grado di risoluzione, l'ingresso di fluidi nei pozzi deviati e orizzontali. Questo strumento consiste in un apparato di 12 microsensori di capacità in grado di monitorare la distribuzione del fluido lungo tutto il foro del pozzo, consentendo una copertura pressoché totale. Il metodo fornisce l'orientamento del fluido in entrata in tempo reale con un'approssimazione di $\pm 15°$.

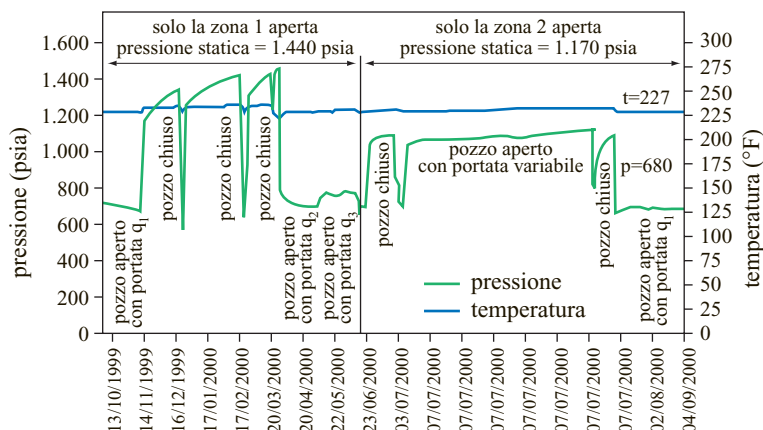
Il log che determina la presa del cemento mediante visualizzazione acustica (*cement bond logging through wellbore acoustic visualization*) utilizza un singolo trasduttore ultrasonico rotante (ad alta frequenza) per ottenere o un'immagine del foro scoperto, o una stima a foro tubato dell'integrità del cemento e del casing. L'impulso ultrasonico emesso dallo strumento attraversa il fluido contenuto nel foro del pozzo ed è riflesso allo strumento dalla formazione (in caso di foro scoperto) oppure dal casing (in caso di foro tubato). Il tempo di transito, cioè il tempo impiegato dal segnale ultrasonico per coprire il percorso nelle due direzioni, fornisce informazioni ad alta risoluzione sulla calibratura del foro in entrambe le condizioni. Nel caso di immagini in foro scoperto l'ampiezza del segnale ricevuto è utilizzata per determinare le proprietà riflettenti della formazione, come l'orientamento delle eventuali fratture e i piani di stratificazione. Nel caso di foro tubato, la frequenza e l'energia del segnale riflesso consentono di ottenere informazioni utili sulle variazioni radiali dello spessore del casing e una stima della cementazione. In questo modo si può determinare se l'aderenza tra il cemento e il casing è adeguata nel caso di sistemi con cemento normale, leggero o schiumoso.

Il dipolo acustico incrociato (*sonic cross dipole*) fornisce un'informazione acustica unipolare simultanea e dipolare incrociata. Le onde trasversali a propagazione direzionale sono emesse da una sorgente sonora generata dalla flessione di una barra posta in profondità e controllata dal computer di superficie. Le sorgenti unipolari e dipolari a bassa frequenza permettono di misurare l'attenuazione prodotta da ogni tipo di alterazione della zona adiacente al pozzo. Queste misurazioni forniscono informazioni utili per: *a*) l'identificazione dei fluidi compressibili presenti nella formazione senza l'uso di sorgenti radioattive; *b*) l'orientamento dei sistemi di fratture naturali; *c*) l'analisi anisotropa delle caratteristiche della formazione in grado di attenuare l'onda direzionale per una migliore analisi sismica in 3D; *d*) la determinazione degli sforzi minimi e massimi della formazione; *e*) l'orientamento degli sforzi; *f*) l'elaborazione di un programma di interventi allo scopo di aumentare la produzione.

6.1.4 La tecnologia per la misurazione della pressione

Le misurazioni della pressione a fondo pozzo sono necessarie per stabilire l'indice di produttività dei pozzi e le condizioni di produzione o di iniezione del giacimento. In altri casi, esse possono servire per determinare il grado di svuotamento del giacimento, per il controllo di stabilità dei pozzi e per l'iniezione dei fluidi. In genere, per misurare la pressione si usano trasduttori che convertono gli effetti prodotti dalla pressione su determinate proprietà fisiche in un segnale elettrico. La **fig. 4** mostra un esempio di profilo storico di un anno di attività ottenuto con l'installazione permanente di strumenti per la misurazione della pressione e della temperatura di fondo pozzo.

I trasduttori di pressione più diffusi sul mercato tecnologico sono quelli tensiometrici, quelli piezoelettrici, i trasduttori di capacitanza e quelli a risonanza. Le tecniche utilizzate in questi strumenti si sono evolute nel tempo, adeguandosi a condizioni di pressione e temperatura di fondo pozzo sempre più difficili. In base alle loro caratteristiche di progettazione e di applicazione, i sensori di pressione di fondo pozzo possono essere suddivisi in due gruppi principali: i sistemi elettronici e quelli non elettronici.

fig. 4. Esempio di un profilo continuo della storia della temperatura e della pressione di fondo pozzo.

I sistemi elettronici

La grande maggioranza dei sistemi di misurazione della pressione di fondo pozzo attualmente installati è costituita da strumenti elettronici. I primi sistemi elettronici installati utilizzavano la tecnologia della misurazione della tensione, ma questi apparecchi avevano una risoluzione limitata e dopo un certo tempo presentavano problemi intrinseci di deriva.

Un trasduttore tensiometrico è uno strumento in cui la resistenza elettrica varia proporzionalmente alla quantità di tensione presente nell'apparecchio. La misurazione conseguente richiede la capacità di rilevare i più lievi cambiamenti di resistenza. Per misurazioni attendibili è necessario scegliere e utilizzare nel modo più appropriato il ponte del tensiometro, il condizionamento del segnale, i cavi di collegamento e i componenti di acquisizione dei dati. I trasduttori tensiometrici sono utilizzati principalmente nelle applicazioni di superficie.

Sono stati provati e collaudati molti altri tipi di sensori, tra cui i sensori di capacitanza al quarzo. La tecnologia della risonanza del quarzo – la prima a essere utilizzata nei sensori per la misurazione della pressione di fondo pozzo – utilizza l'effetto piezoelettrico inverso per indurre il risonatore a vibrare alla sua frequenza di risonanza meccanica. Per questo tipo di sensori si utilizza anche un altro materiale, lo zaffiro, ma gli apparecchi al quarzo sono quelli che garantiscono la migliore accuratezza e la migliore risoluzione.

I sistemi non elettronici

L'uso di sensori privi di componenti elettroniche ha reso possibile lo svolgimento di operazioni ad alta temperatura e prolungato nel tempo l'attendibilità dei dati forniti dal monitoraggio permanente di fondo pozzo. Le tecnologie non elettroniche attualmente disponibili sono il diaframma a risonanza elettrica, la camera a pressione e le fibre ottiche. In tutti i casi, il collegamento in superficie con sistemi elettronici sensibili garantisce un'elevata affidabilità delle apparecchiature.

I cosiddetti sensori ERD (Electrical Resonating Diaphragm) utilizzano un diaframma risonante eccitato da un impulso elettrico proveniente dalla superficie. Il diaframma restituisce un segnale correlato alla pressione e alla temperatura di fondo pozzo. Il metodo della camera a pressione, invece, utilizza un trasmettitore di pressione in superficie per misurare la pressione di fondo pozzo mediante un tubo di acciaio inossidabile da 1/4" (0,635 cm), riempito di un gas inerte e connesso con una camera di pressione collocata a fondo pozzo. Il carico idrostatico è noto e non è influenzato dalla temperatura. I sensori di pressione a reticoli di Bragg in fibra ottica sono basati sul concetto di risonatore miniaturizzato (v. sotto).

I sensori di pressione possono essere installati dietro il casing o al suo interno per il monitoraggio del giacimento e/o nel tubing di produzione per il monitoraggio del pozzo. In entrambi i casi, in genere il sensore viene installato contemporaneamente al completamento del pozzo. Il segnale emesso dal sensore è trasmesso in superficie usando conduttori incapsulati o cavi speciali. Negli ultimi tempi è emersa la tendenza a utilizzare nel foro del pozzo sistemi di comunicazione senza cavo (wireless). Nell'utilizzo dei sensori di pressione di fondo pozzo permanenti, tutti gli accessori e gli stessi sensori dovrebbero essere controllati e collaudati prima dell'installazione, per evitare problemi durante la fase di completamento del pozzo. Normalmente tutti i produttori di tali strumenti forniscono dettagliate istruzioni riguardanti le procedure di installazione dei sensori.

6.1.5 La tecnologia di misurazione della temperatura

Il monitoraggio della temperatura nel pozzo

La misurazione della temperatura è un altro importante elemento dell'analisi e della gestione di un giacimento. Infatti altre variabili, come la pressione e la portata, richiedono di solito la compensazione in funzione

della temperatura; inoltre, la temperatura è un parametro critico in molti processi. I processi di recupero terziario o assistito dell'olio, come l'iniezione continua o alternata di vapore e il SAGD (Steam-Assisted Gravity Drainage), sono tutti esempi di processi termici per i quali è necessaria la misurazione della temperatura.

Le misurazioni della temperatura si sono rivelate utili anche in altri processi, come l'ottimizzazione della produzione di olio mediante immissione di gas in pozzo (*gas lift*), l'uso di elettropompe sommerse, l'iniezione di gas o di acqua in giacimento e la misurazione del flusso multifase. I trasduttori più comunemente impiegati per la misurazione della temperatura sono gli RDT (Resistive Temperature Detector), termocoppie e sensori in fibra ottica.

Il principio operativo degli RDT si basa sul fatto che la resistenza elettrica dei metalli varia in funzione della temperatura. Nelle termocoppie, la giunzione di due metalli genera un segnale a voltaggio molto basso, che varia anch'esso in funzione della temperatura. I sistemi in fibra ottica sfruttano diversi principi. Nei sensori per temperatura distribuita (DTS) in fibra ottica, i riflessi di luce sono una funzione dell'attivazione termica delle molecole della fibra. I sensori a reticoli di Bragg in fibra ottica si basano invece sulla riflessione di una banda stretta luminosa quando la fibra è sottoposta a tensione o a variazione di temperatura.

I sensori a reticoli di Bragg in fibra ottica. Questi trasduttori sono utilizzati per effettuare misurazioni in un singolo punto. I reticoli di Bragg sono elementi intrinsecamente dotati di proprietà sensibili, che possono essere inseriti al centro di una fibra ottica mediante un processo di fotoscrittura a raggi ultravioletti, creando una modulazione periodica dell'indice di rifrazione in senso longitudinale lungo l'asse della fibra. Quando un fascio di luce a banda larga è diretto nella fibra, il reticolo produce un riflesso a banda stretta. La lunghezza d'onda di questo riflesso è proporzionale alla modulazione dell'indice di rifrazione. Se il reticolo è sottoposto a sollecitazione, per esempio in seguito a una variazione della temperatura, la lunghezza d'onda riflessa si modifica in misura direttamente proporzionale alla sollecitazione subita dal reticolo. Regolando opportunamente la calibratura e l'assemblaggio delle fibre, è stato possibile realizzare sensori a reticoli di Bragg per la misurazione della temperatura e della pressione.

I sensori per temperatura distribuita in fibra ottica. I sensori DTS forniscono un profilo continuo della temperatura lungo l'intera lunghezza di una fibra ottica, consentendo la misurazione della temperatura lungo il pozzo (**fig. 5**). Essi sfruttano una delle proprietà fisiche fondamentali della trasmissione della luce nella fibra ottica, ossia la retrodiffusione di una piccola percentuale della luce incidente prodotta dall'attivazione termica delle molecole della fibra. La misurazione della temperatura può

300
250
200
150
100
50
temperatura (°F)
0
200
400
600
800
1.000
profondità (ft)
9:24
9:43
9:48
9:53
10:16

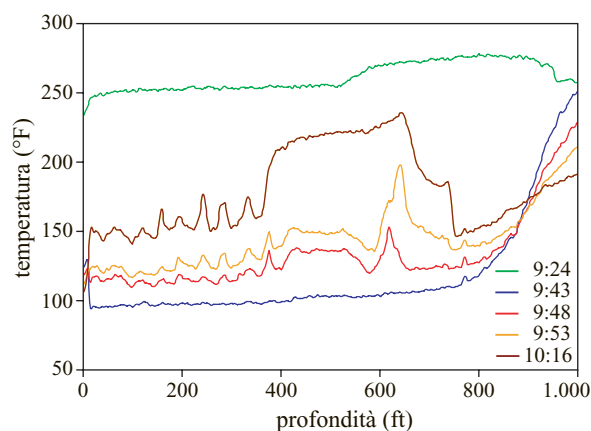



fig. 5. Profilo della temperatura lungo il foro del pozzo ottenuto mediante DTS a fibra ottica per cinque intervalli di tempo.

essere effettuata lungo l'intera lunghezza della fibra, in qualsiasi punto. Conoscendo la velocità a cui viaggia la luce nella fibra, è possibile suddividere la luce retrodiffusa in pacchetti che rappresentano intervalli di lunghezza lungo la fibra, definendo al tempo stesso la distribuzione della temperatura lungo l'intera estensione della fibra.

Sia nel caso dei DTS sia in quello dei sensori a reticoli di Bragg, la fibra ottica collocata a fondo pozzo generalmente è racchiusa in un tubo saldato di acciaio inossidabile da 1/4", a volte incapsulato nella gomma termoplastica, e inserita nel tubing o nel casing di produzione, a seconda del tipo di applicazione. In altri casi, la fibra ottica è pompata nel pozzo tramite fluidi ad alta pressione, dopo che il tubo è stato inserito nella batteria di completamento del pozzo.

I vantaggi delle fibre ottiche per la misurazione della temperatura

Recentemente, l'uso delle fibre ottiche ha creato un nuovo paradigma nella misurazione della temperatura puntuale e di quella distribuita lungo il foro del pozzo. I nuovi sviluppi della tecnologia delle fibre ottiche hanno fornito valide alternative per la misurazione della temperatura di fondo pozzo, in grado di fornire risultati più rapidi e più affidabili. Questo è particolarmente vero nel caso di ambienti ad alta temperatura, dove i sensori elettronici presentano tassi elevati di errore.

I principali vantaggi dell'uso delle fibre ottiche per la misurazione sono rappresentati da: *a*) immunità all'interferenza elettromagnetica (EMI) e all'interferenza della radiofrequenza (RFI); *b*) elevata ampiezza di banda con scarse perdite di dati nella trasmissione; *c*) diametro ridotto della sezione ed estrema leggerezza degli elementi; *d*) resistenza alle alte temperature e agli agenti corrosivi; *e*) sicurezza intrinseca e idoneità all'uso negli ambienti ad alto rischio di esplosioni.

Le misurazioni DTS sono state utilizzate per rilevare i profili della temperatura statica e dinamica in modo rapido ed economico. L'apparecchiatura per le misurazioni DTS può essere calata nel pozzo con il cavo a fibra ottica come un'operazione wireline con cavo d'acciaio, ma senza il rischio di lasciare nel pozzo lo strumento incastrato (presa di batteria).

6.1.6 La tecnologia di misurazione del flusso multifase

Il metodo tradizionale di monitoraggio permanente dei giacimenti di idrocarburi è quello basato sulle misurazioni della temperatura e della pressione di fondo pozzo. Negli ultimi anni sono state sviluppate a livello industriale tecniche in grado di fornire misure sufficientemente accurate della portata di fondo pozzo, e perfino delle frazioni di fase. L'uso di dati permanenti di fondo pozzo permette il costante aggiornamento dell'assegnazione della produzione per zona, la determinazione dell'indice di produttività e l'identificazione delle anomalie della produzione. Inoltre, l'uso dei flussometri di fondo pozzo consente di ridurre il numero di test di superficie e in alcuni casi di diminuire gli impianti di superficie (in termini di volume e di peso).

Tecniche di misurazione del flusso multifase

Una delle tecniche più comuni utilizza un apparecchio simile a un venturimetro dotato di misuratori della capacità e della conduttanza (**fig. 6**), in grado di fornire due misure della pressione continua, una attraverso la capacità e una attraverso la conduttanza lungo la linea di flusso. Sulla base del principio di Bernoulli, la differenza di pressione tra i primi due misuratori è fondamentalmente una funzione della portata, mentre le risposte sulla conduttanza e sulla capacità servono a determinare, mediante correlazioni parametriche, il contenuto di gas e di liquido. La densità del fluido può essere calcolata tramite la misura della differenza di pressione e della correlazione incrociata delle velocità del liquido e del gas.

collegamento con il campo

elettrodi capacitivi

direzione del flusso

elettrodi di conduttanza

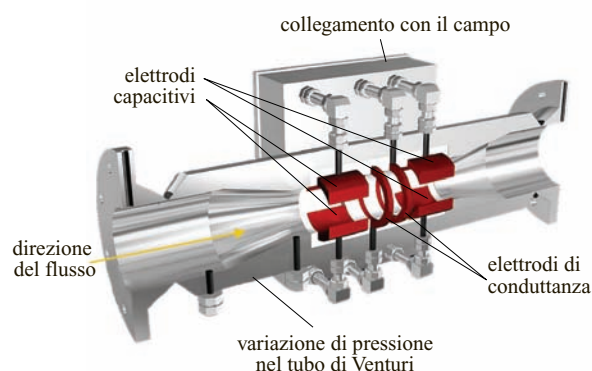
variazione di pressione nel tubo di Venturi

fig. 6. Flussometro multifase FastQ (per cortesia di Halliburton).

In un altro genere di applicazioni, i venturimetri si sono rivelati adatti per essere installati a fondo pozzo, impiegabili per liquidi e affidabili in regimi di flusso a basso scorrimento liquido/liquido come il flusso simultaneo di olio e di acqua ad alta velocità e in presenza di deviazioni di pozzo limitate. In questo caso, si effettuano tre misurazioni continue della pressione lungo la linea di flusso. Il primo punto per la rilevazione della pressione si trova immediatamente a monte del restringimento di Venturi, il secondo nella gola del venturimetro e il terzo a una certa distanza a valle dal primo misuratore (in genere a circa 100 m). La differenza di pressione tra i primi due misuratori è fondamentalmente una funzione della portata, mentre quella tra i due misuratori più distanti è principalmente una funzione della densità.

I flussometri in fibra ottica

Gli strumenti per la misurazione del flusso (flussometri) in fibra ottica utilizzano un gruppo di sensori a reticoli di Bragg che consentono di effettuare misurazioni ottiche multiple, smistate su un singolo cavo a fibra ottica. L'assemblaggio del flussometro consiste in un tubo all'interno, un rivestimento esterno, sensori di flusso e di frazione di fase in fibra ottica e un connettore ottico a paratia. Il sensore contiene al suo interno un foro liscio senza intrusioni e i sensori ottici sono situati all'esterno del sensore tubolare, incapsulati in una cavità anulare ermeticamente sigillata.

Il flussometro consente di effettuare due misurazioni fondamentali sulla corrente di fluido: la velocità della corrente del fluido e la velocità del suono attraverso la miscela di fluidi. Per misurare la velocità del suono, l'apparecchio utilizza le misure di pressione in condizioni non stazionarie per rivelare la propagazione del rumore generato dalla produzione nella colonna preposta attraverso un gruppo di sensori in fibra ottica. Non è richiesta alcuna fonte sonora artificiale. Il rumore può essere prodotto dalla rottura di bolle di gas, dalle valvole di immissione del gas nel caso di gas lift, dal flusso attraverso le perforazioni e così via. Le misure della pressione in condizioni non stazionarie sono rilevate in diversi punti del misuratore e forniscono una risoluzione temporale e spaziale sufficiente a determinare la velocità del suono attraverso il fluido prodotto. Per determinare la velocità della corrente di fluido, lo strumento utilizza tecniche di correlazione incrociata, che si fondano su misurazioni dislocate in direzione assiale di una proprietà variabile nel tempo del fluido che si muove con il flusso. Il segnale proveniente da un trasduttore situato a valle è una versione ritardata del segnale proveniente da un trasduttore a monte. La misurazione del tempo di risalita dei detriti (*time lag*) tra questi due segnali dislocati

lungo l'asse fornisce la velocità di flusso, da cui si ricava la portata volumetrica. Il flussometro utilizza la misura della velocità del suono per stabilire la composizione di fase delle miscele a due fasi. La velocità del suono relativa alla miscela può essere messa analiticamente in relazione con le velocità del suono e le densità dei singoli componenti, operazione che richiede la conoscenza di questi valori. Questa relazione, con qualche limitazione, in genere è valida per le miscele a due fasi gas/liquido e liquido/liquido e può essere estesa alle miscele multifase.

Nell'installazione di fondo pozzo, i flussometri in fibra ottica non richiedono l'uso di componenti elettronici; non sono intrusivi e permettono un libero accesso al pozzo. Inoltre, possono essere calati durante il completamento come parte della colonna di produzione.

6.1.7 Tecnologie per definire la distribuzione della saturazione in fluidi

I metodi impiegati per definire la distribuzione della saturazione dei fluidi all'interno del giacimento nel tempo e monitorare l'andamento dei progetti di recupero secondario sono la misurazione della resistività, lo studio della sismica 4D, le misurazioni della densità o quelle elettromagnetiche, nonché l'uso di traccianti chimici o radioattivi.

I benefici del monitoraggio della distribuzione dei fluidi nel tempo includono: *a*) la riduzione del numero di nuovi pozzi necessari a realizzare un efficace drenaggio del giacimento; *b*) l'ottimizzazione della realizzazione di pozzi deviati nelle zone scarsamente drenate; *c*) la riduzione dei costi di trivellazione, grazie a una maggiore accuratezza della programmazione; *d*) minori rischi di perforare nuovi pozzi in zone a bassa produttività.

Le misurazioni della resistività elettrica di una formazione

La resistività di una formazione rappresenta la resistenza del sistema poroso alla corrente elettrica o elettromagnetica. Le proprietà elettriche delle rocce dipendono da quelle dei fluidi presenti, considerando la natura non conduttrice delle rocce contenenti idrocarburi. Di tutti i fluidi presenti nella formazione, l'unico conduttore è l'acqua, a causa degli elettroliti che vi sono contenuti. La misurazione della resistività elettrica consente di ottenere informazioni abbastanza accurate per determinare il livello di saturazione dei fluidi del giacimento. Il misuratore di resistività registra il grado di saturazione della formazione sia in condizioni di fase singola, sia in quelle di fase multipla. È possibile rilevare la combinazione della saturazione in olio, acqua iniettata e acqua contenuta in origine nella formazione, ma l'obiettivo principale resta quello di registrare e determinare le variazioni di saturazione o misurare le variazioni dei contatti olio-acqua o gas-acqua.

La resistività della formazione è calcolata a partire dal rapporto di ampiezza dei segnali inviati e ricevuti e dalla differenza di fase esistente tra loro. Il principio si basa sull'uso della propagazione di segnali elettrici o elettromagnetici nella formazione per rilevare la resistività della formazione. Le variazioni dei valori della resistività indicano la presenza di fluidi di tipo diverso nella zona del sensore, consentendo l'individuazione dei fronti dei fluidi iniettati. Di conseguenza, misurando la differenza di fase e il rapporto d'ampiezza è possibile determinare con esattezza la resistività reale della formazione.

I componenti del sistema di misurazione della resistività sono fondamentalmente tre: un trasmettitore, ossia l'elemento che genera il segnale elettrico o elettromagnetico e lo invia nella formazione; un ricevitore, ossia l'elemento che cattura il segnale inviato dal trasmettitore, situato a una certa distanza da esso in modo da consentire un'attenuazione o una modificazione dell'ampiezza del segnale ricevuto, correlate alle caratteristiche elettriche del tratto di sistema poroso che separa i due elementi; un analizzatore, ovvero l'elemento che effettua una prima elaborazione del segnale catturato dal ricevitore e lo interpreta come valore della resistività elettrica o elettromagnetica del sistema poroso.

La tecnologia dei sensori di resisitività permanenti è ancora nella fase iniziale di commercializzazione e la mancanza di una sperimentazione sul giacimento a livello mondiale genera molta incertezza riguardo l'accuratezza delle misurazioni offerte da questi strumenti. Tuttavia, i test di laboratorio indicano che questa tecnologia è potenzialmente in grado di offrire informazioni utili sulle variazioni della saturazione in fluidi della formazione. Il monitoraggio continuo potrebbe soppiantare la tradizionale effettuazione di log per il calcolo della saturazione, che richiede l'uso di un impianto di perforazione.

Uno dei fattori più importanti della misurazione della resistività mediante sistemi permanenti è il rapporto del sensore (*sensor ratio*), che rappresenta il volume del sistema poroso rispetto al quale il sensore è in grado di ottenere un valore di resistività. Questo parametro dipende fondamentalmente dalla lunghezza della rete di sensori e deve essere analizzato per ogni singolo caso, tenendo presenti le caratteristiche della zona o dell'area da investigare. Un valore piccolo può dipendere dal fatto che la misurazione è stata effettuata nell'area del raggio di drenaggio e potrebbe essere stata invasa dai fluidi di perforazione. In questo caso, la misurazione non rifletterebbe fedelmente le caratteristiche di saturazione del giacimento.

Un altro importante fattore della misurazione della resistività è la conoscenza della concentrazione salina nell'acqua di formazione, dato che in certi casi l'acqua può avere valori di resistività analoghi a quelli del gas o dell'olio. Questa mancanza di differenza di resistività fra i fluidi presenti nel sistema poroso può porre seri limiti nell'identificare le variazioni di saturazione. In questi casi, quindi, la misurazione della resistività deve essere combinata con quella della costante dielettrica (impedenza) del sistema poroso, tenendo conto che vi sarà sempre un divario sufficientemente ampio tra i coefficienti dielettrici dell'acqua e dell'olio.

L'uso di una tecnologia di misurazione permanente della resistività elettrica consente di tenere costantemente sotto controllo il contatto olio-acqua e offre l'opportunità di conoscere quanto rapidamente si verifica lo spiazzamento dell'olio a opera del fronte d'acqua. La disponibilità continua di informazioni sulla resistività migliora i processi di comprensione e di gestione del giacimento, aumentando le possibilità di raggiungere una maggiore efficienza della produzione.

Il monitoraggio con traccianti chimici e radioattivi

Piccoli quantitativi di traccianti chimici e radioattivi vengono iniettati nel giacimento attraverso i pozzi iniettori del gas o dell'acqua, per monitorare e comprendere la resa dei progetti di recupero secondario e terziario in presenza di eterogeneità del giacimento. Nelle operazioni di questo tipo, solitamente si utilizza per ogni iniettore un differente tracciante, in modo da poter monitorare la concentrazione di ogni tracciante nei pozzi produttori. Poiché il tracciante migra insieme al fluido iniettato, il monitoraggio del tempo di percorrenza e del profilo di concentrazione consente di stabilire il livello di interconnessione tra l'iniettore e ciascun pozzo produttore, come pure di determinare quali pozzi sono comunicanti e contribuiscono al drenaggio dell'olio. A volte comunicazioni indesiderate sono causate da microfratture o faglie presenti nel giacimento; la tempestiva individuazione di questi bypass permette l'adozione di adeguate contromisure e una maggiore efficienza delle operazioni di recupero secondario.

La sismica 4D (time-lapse seismic)

Quando sono messi a confronto due o più rilevamenti sismici successivi (indagini acustiche del sottosuolo effettuate in tempi diversi, cioè a uno o due anni di distanza), è possibile tracciare una mappa in 3D degli spiazzamenti dei fluidi verificatisi in quegli intervalli di tempo. Poiché è possibile ricostruire nel tempo i movimenti spaziali dei fluidi, questa tecnica è nota anche con il nome di sismica 4D, dove le quattro dimensioni della distribuzione dei fluidi sono quelle spaziali più il tempo.

La realizzazione di un sistema di sismica 4D in grado di monitorare in modo continuo il giacimento nel corso di tutta la sua vita produttiva richiede l'uso di un gruppo di sensori sismici permanenti, che possono essere installati in superficie, sul fondale marino o nel pozzo. Per i giacimenti offshore, le compagnie hanno sviluppato il sistema OBC (Ocean Bottom Cable).

L'installazione permanente di gruppi di ricevitori sismici, motivata originariamente dalla necessità di migliorare la ripetibilità e l'energia del rapporto segnale/disturbo, può contribuire a rendere più flessibile l'esecuzione del rilievo in tempo reale e a ridurre i costi di acquisizione dei dati. Poiché l'installazione di ricevitori a componenti multipli (tre componenti acustici più uno idrofono) ha costi quasi identici a quella dei sensori acustici, l'informazione aggiuntiva ricavabile dalle onde trasversali può essere utilizzata per monitorare i fronti di pressione, la sollecitazione *in situ* e la fratturazione in tempo reale.

Le misurazioni microsismiche

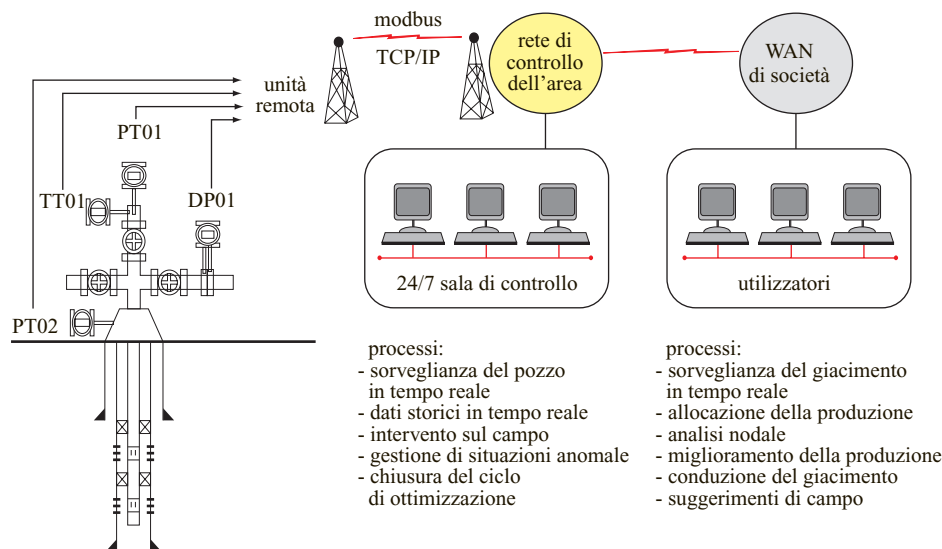
Gli eventi microsismici – fondamentalmente piccoli terremoti – sono il risultato di variazioni delle sollecitazioni che avvengono nelle rocce intorno al pozzo. Nel caso di giacimenti in cui siano state avviate operazioni di recupero secondario mediante iniezione di acqua o di gas, le variazioni delle sollecitazioni associate al fronte di spiazzamento tendono a causare piccoli eventi microsismici. Analizzando le registrazioni di tali eventi, ottenute mediante ricevitori sismici permanenti a fondo pozzo, è possibile definirne l'ubicazione e farsi così anche un'idea della posizione e della velocità del fronte spiazzante. Ovviamente, ciò è molto utile ai fini della gestione della produzione.

6.1.8 Il pozzo strumentato e le tendenze in atto

Si chiama pozzo strumentato quello dotato, come parte del suo completamento, di una serie di misuratori permanenti di fondo pozzo, come i sensori della pressione, quelli della temperatura e quelli del flusso. Questi strumenti sono collegati a un sistema di acquisizione dei dati in superficie, che raccoglie le informazioni e le invia al sistema SCADA (Supervision, Control And Data Acquisition) che a sua volta si occupa di integrarle nei sistemi informatici aziendali di ingegneria.

L'architettura dei pozzi attrezzati con strumentazione permanente

L'architettura dei dati per questo tipo di implementazione o schema può essere riassunta nei seguenti tre moduli: sistema automatico di acquisizione dei dati di superficie e di fondo pozzo; sistema di controllo remoto o locale delle variabili di campo e generazione di un database; integrazione in tempo reale dei dati

fig. 7. Architettura di sistema e dei dati di un pozzo con strumentazione permanente.

di superficie e di fondo pozzo con i database di produzione e i simulatori di giacimento.

Le variabili del giacimento che devono essere monitorate ed elaborate dipendono da molti fattori, quali le condizioni del giacimento, il tipo e le caratteristiche del pozzo, il metodo di produzione, le infrastrutture esistenti e i necessari processi di trattamento dei fluidi prodotti; tali variabili possono riguardare i pozzi, i collettori di produzione e le stazioni di raccolta (**fig. 7**).

I componenti di superficie

I dati rilevati dai sensori di fondo pozzo sono inviati in superficie a una RTU (Remote Terminal Unit), dotata di un'unità di interfaccia (registratore di dati), che effettua un'elaborazione preliminare e immagazzina i segnali provenienti dai diversi sensori di fondo pozzo. La RTU raccoglie e conserva i dati di superficie e di fondo pozzo; inoltre effettua i necessari controlli del pozzo e trasmette i dati a una qualunque destinazione tramite un qualsiasi sistema di comunicazione, dalla trasmissione radio a quella satellitare (v. ancora fig. 7). In alcune versioni recenti del sistema, il registratore dei dati e la RTU sono fisicamente integrati in un unico apparecchio che mantiene le funzionalità di entrambi. I segnali disponibili nella RTU possono essere usati per eseguire controlli locali o remoti del pozzo, seguendo strategie di controllo che adeguano il sistema a nuove condizioni operative.

Questi componenti di superficie sono stati installati nei pozzi, nelle stazioni di raccolta e nei collettori, con l'uso di differenti programmi di automazione secondo il piano di sviluppo aziendale, e sono equipaggiati con accessori che consentono l'identificazione tempestiva dei problemi e la prevenzione delle perdite di produzione, che potrebbero danneggiare il corretto funzionamento dell'impianto.

L'integrazione dei dati di campo e dei dati elaborati per la produzione di risultati affidabili

La raccolta dei dati relativi all'intero giacimento deve essere effettuata in modo adeguato, tale da permettere la costituzione di un database affidabile e suscettibile di essere integrato in numerose e diverse applicazioni, che alla fine consentiranno l'assunzione di decisioni importanti.

Per garantire l'integrità dei dati è necessario lo svolgimento delle seguenti operazioni: *a*) generazione di un database che utilizzi le informazioni raccolte attraverso i sensori di fondo pozzo; *b*) raffronto di questi dati con altre informazioni relative al pozzo, come i log e le prove di produzione; *c*) confronto dei dati forniti dai sensori di fondo pozzo con i risultati delle prove di produzione e di interferenza precedentemente effettuate; *d*) elaborazione di curve a partire dai dati di pressione (isobare) e di temperatura, registrandone l'andamento giornaliero; *e*) analisi dei risultati.

Il metodo tradizionale di monitoraggio e di supervisione delle operazioni di pozzo consiste nello studio separato di tutte le variabili di giacimento e di superficie. In questo modo, la messa a punto delle variabili operative adottate può risultare lontana dalle condizioni di produzione ottimali.

L'impiego delle tecnologie di fondo pozzo e l'adozione di strategie di controllo intelligente, consentendo l'implementazione di uno schema integrato per il monitoraggio continuo dei pozzi, dei collettori e delle stazioni di raccolta, rendono invece possibile il raggiungimento di livelli operativi ottimali. Inoltre, l'impiego delle tecniche di modellizzazione e di simulazione, dove i dati acquisiti in tempo reale sono messi a confronto con le previsioni di prestazione, consente di migliorare la dinamica dei pozzi e del giacimento allo scopo di aumentare la produzione, ottimizzare l'iniezione e prevenire il danneggiamento della formazione.

I vantaggi dei pozzi con strumentazione permanente e le tendenze in atto

La strumentazione dei pozzi può essere integrata con l'aggiunta di altri sistemi di monitoraggio e strumenti di controllo, come misuratori del flusso multifase e dusi regolabili, indispensabili per monitorare e gestire il giacimento ed effettuare il controllo remoto della produzione, comprese la pressione di fondo pozzo durante l'erogazione (p_{wf}) e l'identificazione dei danneggiamenti della formazione attraverso il monitoraggio della produzione di sabbia. Nel prossimo futuro, l'installazione di sensori sismici e di resistività permanenti diverrà un'operazione di routine.

L'adozione di un'architettura di pozzo con strumentazione permanente può offrire alcuni vantaggi. Per quanto riguarda le operazioni legate alla produzione, tali vantaggi sono: *a*) la pianificazione delle operazioni; *b*) la previsione del comportamento del pozzo; *c*) l'ottimizzazione dei sistemi di sollevamento; *d*) l'identificazione e la prevenzione dei danneggiamenti della formazione (controllo p_{wf}); *e*) l'ottimizzazione dell'iniezione chimica. Per quanto riguarda il monitoraggio del giacimento, essi sono: *a*) le prove automatiche per la misurazione della pressione; *b*) il monitoraggio in tempo reale della pressione, della temperatura, del flusso e della saturazione; *c*) l'integrazione con gli strumenti di monitoraggio del giacimento (prove di pozzo, assegnazione della produzione, ecc.); *d*) la determinazione e il controllo in tempo reale del flusso.

L'utilizzo dei pozzi intelligenti (smart wells)

Un pozzo intelligente è costituito da packer, linee di comando idrauliche e/o elettriche, da valvole di controllo del flusso e da un'unità di controllo in superficie (**fig. 8**).

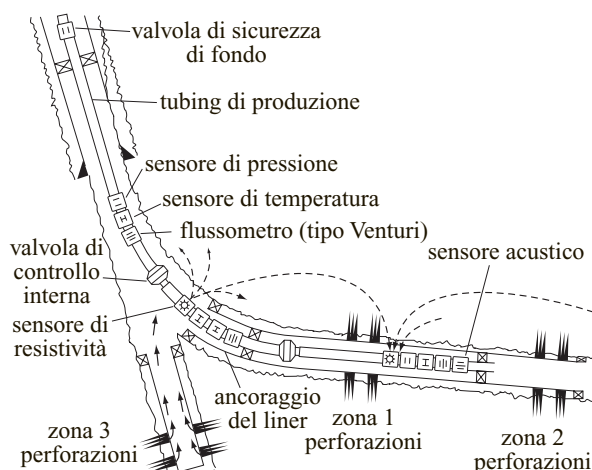



fig. 8. Varie possibilità di installazione di sensori in una zona isolata (Nyhavn *et al.*, 2000).

I packer servono a isolare le singole zone lungo la traiettoria del pozzo. La ICV (Inflow Control Valve) consente di ridurre il flusso o di chiudere diversi intervalli aperti alla produzione, secondo l'andamento di parametri quali la diminuzione della pressione, il rapporto gas/olio, la percentuale d'acqua, ecc. Le linee di controllo servono ad alimentare la ICV e a inviare in superficie i dati di fondo pozzo monitorati, come la pressione e la temperatura. L'unità di controllo in superficie viene usata per l'elaborazione di tutti i dati monitorati e per il comando a distanza della valvola di controllo del flusso a fondo pozzo.

Il mercato offre un numero sempre maggiore di sistemi di pozzo intelligente e gli operatori hanno la possibilità di scegliere tra sistemi dotati di diverse funzioni, a partire dai sistemi semplici con valvole a manicotto scorrevole che si aprono e si chiudono senza alcun monitoraggio. All'estremo opposto della gamma troviamo i sistemi di pozzo intelligente con dusi regolabili all'infinito, monitoraggio ad ampio raggio della pressione e della temperatura, rivelatori di sabbia, flussometri multifase e sensori sismici e di resistività per il rilevamento dei contatti fra fluidi nella zona circostante i pozzi.

Il principale vantaggio di un sistema di pozzo intelligente è una migliore gestione del giacimento. La possibilità di ridurre la portata o chiudere a distanza gli intervalli aperti con prestazione scarsa garantisce un incremento immediato della resa di un pozzo senza bisogno di costosi interventi.

Il secondo vantaggio è un miglior monitoraggio del giacimento. I sensori di fondo pozzo assicurano una raccolta continua dei dati di tutte le zone situate lungo la traiettoria di pozzo. Questi dati consentiranno agli ingegneri di giacimento di sviluppare modelli matematici più accurati, oltre a fornire importanti indicazioni riguardo al grado di apertura ottimale delle valvole di controllo del flusso.

Il terzo vantaggio è la riduzione dei costi di intervento. Nel caso di un corretto funzionamento dell'attrezzatura, non vi sarà alcuna necessità di interventi in pozzo. Il lato negativo è rappresentato dai maggiori costi rispetto a un completamento convenzionale e dall'aumento dei rischi legati all'installazione di apparecchiature avanzate nel pozzo.

I vantaggi dell'uso dei pozzi intelligenti possono variare a seconda delle caratteristiche del giacimento, come la qualità della roccia serbatoio, il livello di produzione, i contatti fra fluidi, la formazione di coni di gas e di acqua e così via. Un altro parametro da tener presente è rappresentato dai costi di un intervento convenzionale. Per esempio, in un giacimento petrolifero a terra, con un accesso facile ed economico ai pozzi, gli alti costi di realizzazione di un complesso intelligente appaiono molto più difficili da giustificare di quanto lo siano in un impianto offshore.

Le difficoltà di realizzazione del monitoraggio del giacimento

Prima di installare qualunque tipo di sensore e di sviluppare qualsiasi serio programma di monitoraggio del giacimento vi sono alcuni importanti problemi da risolvere.

Rischio nuove tecnologie. Nessuna nuova tecnologia è priva di rischi. In effetti, gli interessi dei venditori o dei fornitori di nuove tecnologie, che vorrebbero maggiori opportunità di acquisire dati di giacimento e di collaudare il loro prodotto, sono in conflitto con quelli degli operatori, che preferirebbero disporre di tecnologie già provate e collaudate, e quindi prive di rischi. Inoltre, le prime installazioni potrebbero risultare particolarmente costose e problematiche e questo fattore verrebbe ulteriormente esacerbato dal conflitto tra venditori e operatori. L'adozione di una nuova tecnologia si accompagna inevitabilmente a costi più alti e a possibili problemi di installazione. D'altra parte, se gli operatori persistono nel voler attendere la messa a punto di tecnologie più affidabili, correranno il rischio di perdere i potenziali vantaggi che ne potrebbero ricavare.

Rapporto costi/benefici tecnologie di fondo pozzo. Questo è un importante fattore da considerare per il monitoraggio del giacimento. Gli ingegneri del petrolio dovrebbero effettuare tutte le simulazioni necessarie e valutare molto attentamente la convenienza dell'adozione di questo tipo di tecnologia. Anche se i sensori di fondo pozzo possono rivelarsi estremamente utili per il monitoraggio dei giacimenti, bisogna che gli ingegneri del petrolio conoscano esattamente quali parametri è necessario monitorare, in relazione alla natura del problema, ai possibili vantaggi e all'impatto economico sui principali obiettivi del progetto di estrazione.

Uso futuro della tecnologia lab-on-a-chip nei giacimenti di idrocarburi

La tecnologia lab-on-a-chip (microfluidica) è una di quelle cresciute più in fretta nell'ultimo decennio, registrando numerosi successi in diversi campi, come l'analisi del DNA, lo sviluppo dei catalizzatori e la stampa a getto d'inchiostro. Le sue possibili applicazioni nell'industria petrolifera sono numerose, in particolare nelle fasi di esplorazione, sviluppo e produzione dei giacimenti. Tra le più promettenti segnaliamo la misurazione *in situ* delle proprietà dinamiche del fluido di giacimento, dell'assegnazione della produzione, degli sforzi e delle pressioni. Da queste applicazioni ci si attende l'unificazione in un singolo modulo integrato degli elementi di rilevazione, di trasmissione e di controllo dei dati.

Uno dei principali vantaggi offerti da questa nuova tecnologia in campo petrolifero è il suo alto grado di miniaturizzazione, soprattutto se si tiene conto del diametro ridotto dei fori di un pozzo convenzionale. Questa tecnologia offre la possibilità di eseguire le più sofisticate analisi di laboratorio anche nei giacimenti e nei pozzi situati nelle zone più remote della Terra. Se fosse possibile determinare il comportamento di fase di un olio direttamente nel pozzo, non sarebbe necessario prelevare campioni di fluido 'vivo' per poi trasportarli di nuovo alle condizioni di pressione e di temperatura di giacimento in laboratorio. Le variazioni della pressione e della temperatura conseguenti al cammino da fondo pozzo alla superficie possono modificare i campioni raccolti sul campo; la tecnologia lab-on-a-chip permetterebbe di ovviare a questi inconvenienti.

Bibliografia generale

Buchwalter J. *et al.* (2000) *Maximizing profitability in reservoirs using new technologies for continuous downhole pressure systems*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 1-4 October, SPE 63281.

Erlandsen S.M. (2000) *Production experience from smart wells in the Oseberg field*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 1-4 October, SPE 62953.

Kragas T.K. *et al.* (2002) *Downhole fiber optic multiphase flowmeter. Design, operation principle and testing*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, San Antonio (TX), 29 September-2 October, SPE 77655.

Kragas T.K. *et al.* (2002) *Permanent fiber optic monitoring at Northstar. Pressure/temperature system and data overview*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Western Regional/American Association of Petroleum Geologists Pacific section joint meeting*, Anchorage (AK), 20-22 May, SPE 76747.

Mohanty K.K., Saputelli L. (2001) *Application of lab-on-a-chip technology to the upstream petroleum industry*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 30 September-3 October, SPE 71451.

Bibliografia citata

Craft B.C., Hawkins M. (1991) *Applied petroleum reservoir engineering*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Nyhavn F. *et al.* (2000) *Reservoir drainage with downhole permanent monitoring and control systems. Real-time integration of dynamic reservoir performance data and static reservoir model improves control decisions*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 1-4 October, SPE 62937.

Michael J. Economides
Luigi Saputelli
Department of Chemical Engineering
University of Houston
Houston, Texas, USA

6.2

Ottimizzazione dei processi di produzione

6.2.1 Introduzione

Le tecniche di ingegneria della produzione di idrocarburi comprendono un insieme di attività connesse alla capacità di produzione o iniezione di un pozzo, definita mediante l'*indice di produttività*, o di *iniettività* (cioè il volume di fluido prodotto, o iniettato, per unità di tempo e in funzione del salto di pressione in prossimità del pozzo). C'è quindi una differenza tra tale attività e l'ingegneria dei giacimenti, che riguarda i giacimenti in generale e, in particolare, l'entità del recupero di idrocarburi e la sua ottimizzazione in termini di tempo e di costi. Le tecniche di produzione riguardano spesso più pozzi contemporaneamente e la movimentazione di olio e gas dalla testa pozzo fino ai punti di consegna (*point-of-sales*; **figg. 1** e **2**). Più importanti, e spesso prevalenti, sono le motivazioni di carattere economico per accelerare la produzione, incrementando la produzione del pozzo o l'iniezione. Sono stati coniati e utilizzati estensivamente termini quali *production enhancement* (miglioramento della produzione) e *well stimulation* (stimolazione del pozzo). Di pari importanza, a volte, è la

fig. 1. Impianto di produzione petrolifera: sono evidenziati gli elementi che influenzano la produttività del pozzo.

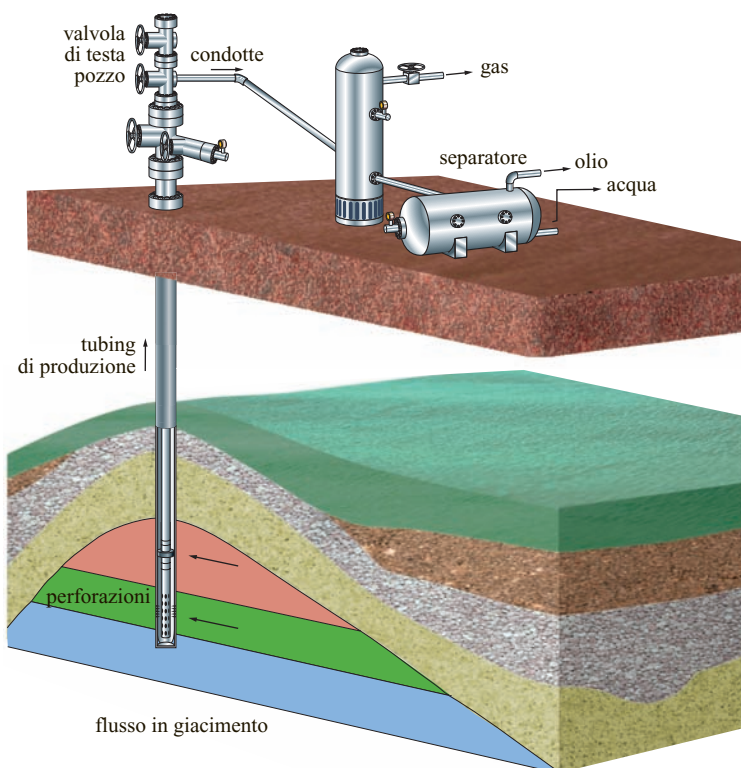
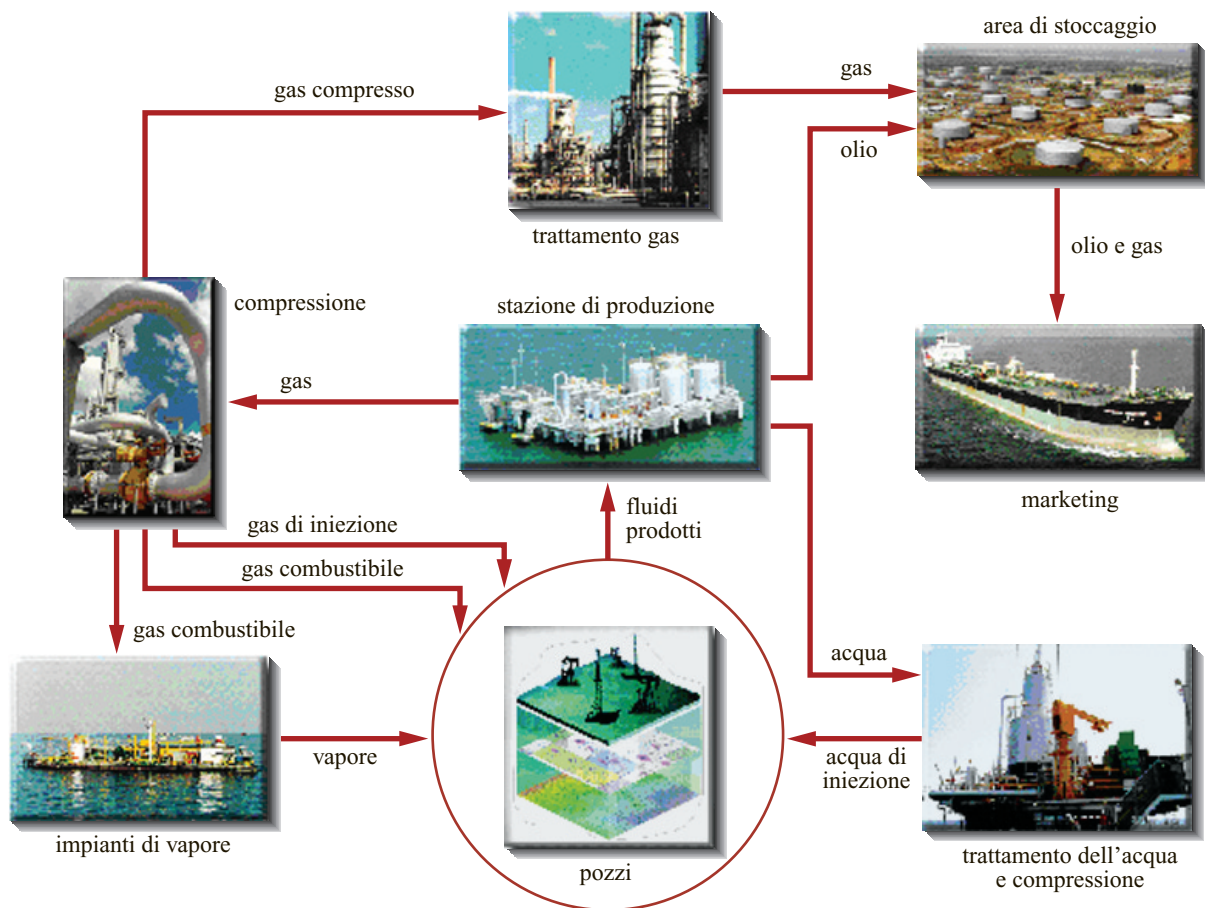



fig. 2. Sistema di produzione petrolifera: dai pozzi ai punti di consegna.

riduzione della caduta di pressione (*drawdown*), cioè della differenza tra la pressione di giacimento e la pressione a fondo pozzo in erogazione.

Si potrebbe pensare che il livello di produzione sia tanto più elevato, quanto più bassa risulti la pressione a fondo pozzo in erogazione; in realtà una tale situazione non è sempre consigliabile. Vi sono infatti numerosi effetti sfavorevoli associati a una bassa pressione a fondo pozzo in erogazione, come incrostazioni, deposizioni di paraffina e asfalteni, formazione di coni d'acqua o di gas e produzione di sabbie. È fondamentale comprendere fin dall'inizio che la stimolazione del pozzo e il presunto incremento dell'indice di produttività non si dovrebbero automaticamente tradurre in un incremento della produttività del pozzo, ma si dovrebbe invece associare l'aumento dell'indice di produttivtà a un aumento della produttività e/o a una diminuzione del drawdown, secondo le necessità di ciascun pozzo. L'obiettivo dell'ottimizzazione della produzione consiste quindi nell'incrementare la produttività e nel migliorare il valore complessivo delle riserve nel breve termine, rispettando nel contempo tutti i vincoli fisici ed economici.

Un approccio effettuato integrando l'incremento di produttività con la gestione del giacimento armonizza l'ottimizzazione a breve termine della produzione con gli obiettivi a lungo termine degli ingegneri di giacimento, allo scopo di razionalizzare in misura rilevante lo sviluppo del giacimento.

La gestione dei giacimenti consiste nell'assumere le decisioni più efficaci che consentano a una compagnia di perseguire obiettivi specifici e nel realizzare tali decisioni. La capacità di assumere le decisioni migliori nella gestione di un giacimento dipende dalla capacità di prevedere gli effetti di tali decisioni e questo a sua volta dipende dalla capacità di modellizzare il comportamento previsto del giacimento. Gli obiettivi più comuni della gestione di un giacimento sono: minimizzare i rischi, massimizzare la produzione di olio e gas, aumentare le riserve di olio e gas, massimizzare il fattore di recupero e minimizzare gli investimenti di capitale, minimizzare i costi operativi e ottimizzare la redditività. Le tecniche di gestione dei giacimenti hanno compiuto notevoli passi avanti negli ultimi anni e gradualmente va emergendo una metodologia in grado di facilitarne la realizzazione

abituale. Si era soliti identificare la gestione dei giacimenti con le tecniche di produzione, mentre in seguito tale gestione è stata assimilata alla simulazione numerica dei giacimenti. Infine si è in realtà compreso che si tratta di un processo iterativo, del quale la simulazione numerica dei giacimenti e le tecniche di produzione sono soltanto due componenti.

Fondamenti dei sistemi di produzione degli idrocarburi

La fig. 1 illustra le diverse componenti di un sistema di produzione degli idrocarburi. Si tratta di una interazione integrata e piuttosto complessa tra iniezione di fluidi nel giacimento e produzione attraverso le perforazioni e la colonna di produzione (*tubing*), la duse, le condotte e i separatori di superficie.

Portata

In regime di flusso stazionario monofase, la portata q di olio del pozzo (che viene espressa in STB/D, Stock Tank Barrel/Day) è data dall'equazione [1], nella quale si ipotizzano condizioni al di sotto della saturazione (gas in soluzione), pressione costante p_e del giacimento con un raggio di drenaggio fissato r_e e inoltre viene presa in considerazione la caduta di pressione in prossimità del pozzo dovuta al danneggiamento della formazione (fondamentalmente si tratta di una perdita di permeabilità dovuta ai danni provocati dalla perforazione e dal completamento del pozzo), chiamata *effetto skin* (*skin effect*)

$$[1] \qquad q=\frac{kh(p_e-p_{wf})}{141{,}2\,B\mu\left[\ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)+s\right]}$$

in cui k (md) è la permeabilità assoluta di formazione, h (ft) l'intervallo in produzione, p_{wf} (psi) la pressione di erogazione a fondo pozzo, s il fattore di skin, r_w (ft) il raggio del pozzo, B (RB/STB) il fattore di volume dell'olio. Nell'ipotesi che la pressione del giacimento e quella in prossimità del pozzo rimangano al di sopra del punto di bolla, si devono sviluppare le espressioni per la portata di olio q_o e di acqua q_w, per tener conto della riduzione della permeabilità relativa dovuta all'effetto della saturazione di ciascuna fase, ottenendo così le seguenti formule:

$$[2] \qquad q_o=\frac{kk_{ro}h(p_e-p_{wf})_o}{141{,}2\,B_o\mu_o\left[\ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)+s\right]}$$

$$[3] \qquad q_w=\frac{kk_{rw}h(p_e-p_{wf})_w}{141{,}2\,B_w\mu_w\left[\ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)+s\right]}$$

in cui k_{rw} e k_{ro} sono rispettivamente la permeabilità relativa all'acqua e all'olio nel sistema bifase acqua/olio nel giacimento. Maggiore è la saturazione dell'acqua in prossimità del pozzo, minore risulta la portata di olio.

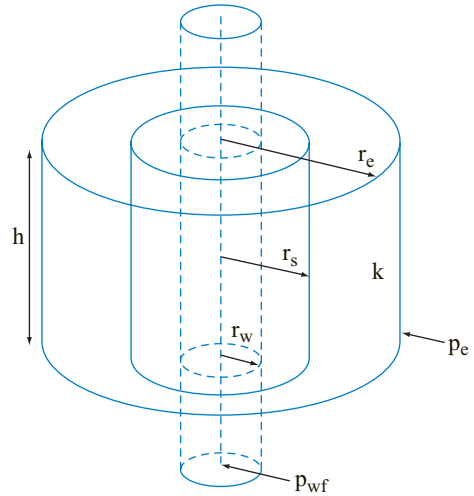



fig. 3. Grandezze rilevanti che caratterizzano il pozzo: per una data distanza r_e, r_w è il raggio del pozzo, r_s il raggio di skin, p_e la pressione del giacimento, p_{wf} la pressione di erogazione a fondo pozzo, k la permeabilità effettiva dello strato di spessore h.

Effetto skin (o fattore skin)

Questo fattore tiene conto dell'ulteriore caduta di pressione per vincere la resistenza al flusso della zona a permeabilità ridotta (causata dall'invasione da parte del fango di perforazione), dell'effetto di una penetrazione parziale o dell'effetto dell'angolo di penetrazione della struttura del pozzo. La **fig. 3** mostra il raggio r_s della zona caratterizzata dall'effetto skin rispetto al raggio di drenaggio. È possibile mettere in relazione il fattore di skin s al danneggiamento della permeabilità k, al danneggiamento di penetrazione k_s e al raggio del pozzo r_w, mediante l'espressione $s=(k/k_s-1)\cdot\ln(r_s/r_w)$.

Indice di produttività

L'*indice di produttività* J^* (BOPD/psi) al di sopra della pressione del punto di bolla p_b, se non si ha produzione d'acqua, è il rapporto tra la portata del flusso di olio q_b e il drawdown:

$$[4] \qquad J^*=\frac{q_b}{p_e-p_{wf}}=\frac{7{,}08kh}{(p_D+s)}\left(\frac{k_{ro}}{\mu_o B_o}\right);\ \text{per}\ p_{wf}<p_b$$

Al di sopra della pressione del punto di bolla, con l'acqua e il gas non mobili, la saturazione in olio rimane costante, il che comporta un valore costante dell'indice di produttività J^*. Se nel pozzo sono presenti altre fasi, k_{ro} si riduce e quindi si riduce anche l'indice di produttività. In assenza di supporti artificiali (iniezione d'acqua o iniezione di gas), però, la pressione del giacimento

diminuisce rapidamente, poiché la sola energia interna viene fornita dall'espansione della roccia e dell'acqua interstiziale, che è molto piccola.

Caratteristiche di produzione (inflow performance)

Una formula del tipo dell'equazione [1] viene anche denominata Inflow Performance Relationship (IPR) e il corrispondente grafico della portata in funzione della pressione a fondo pozzo, che caratterizza il comportamento del pozzo, viene comunemente utilizzato nell'ambito dell'ingegneria del petrolio.

Produzione al di sotto della pressione del punto di bolla

Quando la pressione del giacimento scende al di sotto della pressione del punto di bolla, cominciano a formarsi e a fondersi tra loro bolle di gas. Quando si raggiunge la saturazione critica del gas, le bolle sono abbastanza grandi da muoversi nel mezzo poroso a svantaggio dell'olio e dell'acqua.

Per descrivere il flusso a fondo pozzo al di sotto della pressione del punto di bolla, Vogel, nel 1968, ha proposto una relazione empirica per q_o. Tale relazione, normalizzata rispetto al potenziale assoluto di flusso, è anche nota come *equazione di contropressione* (*backpressure equation*):

$$[5] \qquad \frac{q_o}{q_{o,max}}=1-0{,}2\left(\frac{p_{wf}}{\bar{p}}\right)-0{,}8\left(\frac{p_{wf}}{\bar{p}}\right)^2$$

in cui $\bar{p}$ è la pressione media del giacimento.

Per lo stesso sistema olio/gas, in cui la pressione del giacimento sia al di sopra della pressione del punto di bolla ma la pressione a fondo pozzo possa esserne al di sotto, il cosiddetto flusso di Vogel, q_v, risulta legato all'indice di produttività al di sopra della pressione del punto di bolla dalla relazione

$$[6] \qquad \frac{q_{o,b}}{q_{o,max}}=\frac{J^*(\bar{p}-p_b)}{q_v}=1-0{,}2\left(\frac{p_b}{\bar{p}}\right)^2-0{,}8\left(\frac{p_b}{\bar{p}}\right)^2$$

$$\text{per } p_{wf}\geq p_b \Rightarrow q_v=\frac{J^*(\bar{p}-p_b)\bar{p}}{(\bar{p})^2-0{,}2(p_b\bar{p})-0{,}8(p_b)^2}=$$

$$\frac{J^*(\bar{p}-p_b)\bar{p}}{(\bar{p}+0{,}8p_b)(\bar{p}-p_b)}=\frac{p_b\cdot J^*}{1{,}8}$$

La relazione finale di Vogel per la portata al di sopra e al di sotto del punto di bolla è:

$$[7] \qquad q_o=q_b+q_v\left[1-0{,}2\left(\frac{p_{wf}}{\bar{p}}\right)-0{,}8\left(\frac{p_{wf}}{\bar{p}}\right)^2\right]\Rightarrow q_o(t)=$$

$$J^*(\bar{p}-p_b)+\frac{p_b\cdot J^*}{1{,}8}\left[1-0{,}2\left(\frac{p_{wf}}{p_b}\right)-0{,}8\left(\frac{p_{wf}}{p_b}\right)^2\right]$$

Un'espressione simile per l'equazione di back-pressure di Vogel è stata proposta da Fetkovich nel 1973:

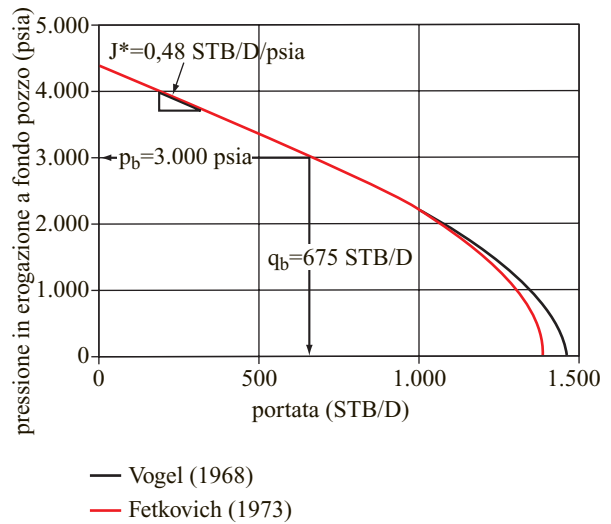



fig. 4. Caratteristica di produzione del pozzo in regime bifasico (tratto da Vogel, 1968 e Fetkovich, 1973).

$$[8] \qquad \frac{q_o}{q_{o,max}}=\left[1-\left(\frac{p_{wf}}{\bar{p}}\right)^2\right]^n$$

Utilizzando l'informazione per due o più portate stabilizzate, si possono determinare le incognite $q_{o,max}$ e n. Nel caso $n=1$, l'equazione [8] diventa:

$$[9] \qquad q_o(t)=J^*(\bar{p}-p_b)+\frac{J^*}{2\cdot p_b}\left[p_b^2-p_{wf}^2\right]$$

Non c'è molta differenza tra la IPR di Vogel e l'approssimazione di Fetkovich (**fig. 4**). La relazione di Fetkovich tuttavia risponde meglio ai dati sperimentali rispetto a quella di Vogel; quest'ultima è però più utile per la previsione delle prestazioni del pozzo, poiché non richiede la conoscenza *a priori* di dati presi sul campo.

Il flusso nelle condutture e le caratteristiche di efflusso

Quando un fluido monofasico scorre in una conduttura di diametro D, la caduta di pressione dp, su una distanza dL, si può ricavare risolvendo l'equazione per l'energia meccanica:

$$[10] \qquad \frac{dp}{\varrho}+\frac{udu}{g_c}+\frac{g}{g_c}dz+\frac{2f_f u^2 dL}{g_c D}+dW_s=0$$

in cui ϱ è la densità del fluido, u la velocità macroscopica, f_f il fattore d'attrito di Fanning, dW_s è il lavoro sull'asse della pompa o della turbina (*shaft work*), g l'accelerazione di gravità su dz e g_c il fattore di conversione al Sistema tecnico anglosassone.

L'equazione [10] può essere integrata assumendo una densità costante (fluido incomprimibile) e lavoro netto sull'asse nullo, $dW_s=0$, per ottenere la seguente espressione:

$$[11] \quad \Delta p = p_1 - p_2 = \frac{g}{g_c}\varrho\Delta z + \frac{\varrho}{2g_c}\Delta u^2 + \frac{2f_f u^2 dL}{g_c D}$$

Il secondo membro contiene l'energia potenziale, l'energia cinetica e i contributi di attrito alla caduta totale di pressione.

Ipotizzando un fluido newtoniano comprimibile, come per esempio il flusso di gas nelle condutture, la caduta di pressione si può calcolare dalla espressione:

$$[12] \quad p_1^2 = e^{-s} p_2 - 2{,}685\times10^{-3}\frac{f_f\left(\overline{ZT}\,q_g\right)^2}{\sin\theta\cdot D^5}\left(1-e^{-s}\right)$$

dove s è dato dalla relazione

$$[13] \quad s = \frac{-0{,}0375\gamma_g \sin\theta\cdot L}{\overline{ZT}}$$

e in cui p_1 e p_2 sono rispettivamente la pressione a monte e a valle in psia; θ è l'inclinazione della conduttura rispetto alla verticale, γ_g è la densità del gas; $\overline{Z}$ e $\overline{T}$ sono rispettivamente i valori medi del fattore di deviazione del gas e della temperatura per i due punti di pressione; q_g è la portata di gas in MSCF/D (Millions Standard Cubic Feet/Day).

Tipicamente, durante il ciclo di vita produttiva di un pozzo il flusso è multifase. Però, anche se la pressione dinamica a fondo pozzo risulta superiore al punto di bolla, sarà necessaria una diminuzione ulteriore di pressione per portare il fluido del giacimento in superficie. In quasi tutti i casi, il gas si libererà e più fasi coesisteranno durante il cammino verticale. Il gas libero può favorire fino a un certo punto l'alleggerimento della colonna idrostatica di liquido. Per valori elevati del rapporto gas/olio, le perdite di carico possono di fatto ostacolare il flusso. In generale, nel flusso multifase si ha un flusso simultaneo di olio, acqua e gas nei tubing sia verticali sia inclinati. In situazioni più complesse, la presenza di sabbia e di altre sostanze solide (come paraffina, cere e asfalteni) può creare un ulteriore problema nel flusso verticale multifase. In questi casi, per assicurare il flusso può essere necessario adottare strategie avanzate, come il controllo del drawdown, il mantenimento della pressione a testa pozzo e a fondo pozzo al di sopra del valore di flocculazione o l'iniezione di sostanze chimiche.

Attraverso diverse correlazioni è possibile calcolare la caduta di pressione nel pozzo, in presenza di flusso bifase gas/liquido. Il punto di partenza di tutti i metodi usati è la relazione [10] che esprime il bilancio di energia meccanica. Poiché le proprietà del flusso (densità e velocità) possono subire fluttuazioni non trascurabili lungo la conduttura, il calcolo del gradiente di pressione viene effettuato per piccoli tratti della conduttura o per incrementi di pressione. La caduta complessiva di pressione si ottiene allora mediante un calcolo di pressione trasversale, in cui può essere necessario iterare su piccoli intervalli di lunghezze della conduttura o di pressione.

La correlazione di Hagedorn e Brown (1965) utilizza l'equazione di energia meccanica per calcolare il gradiente di pressione *dp* su un tratto *dz* di conduttura:

$$[14] \quad 144\frac{dp}{dz} = \bar{\varrho} + \frac{f\dot{m}^2}{\left(7{,}413\times10^{10}D^5\right)\bar{\varrho}} + \bar{\varrho}\,\frac{\Delta\left(\frac{u_m^2}{2g_c}\right)}{\Delta z}$$

dove è ϱ la densità media *in situ*, f è il coefficiente di attrito, $\dot{m}$ è la portata totale (lbm/d), D è il diametro della conduttura (ft), u_m è la velocità della miscela (ft/s) e dp/dz è misurata in psi/ft.

La **fig. 5** illustra il flusso verticale bifasico di 1.000 STB/D di un greggio di densità 21° API, in un tubing da 2 7/8", con un rapporto gas/liquido (GLR, Gas/Liquid Ratio) pari a 500 e 1.000 SCF/STB, un rapporto acqua/olio (WOR, Water/Oil Ratio) pari a 0 e 1, utilizzando la correlazione di Hagedorn e Brown modificata. Per una produzione nulla di acqua (WOR=0) e GLR=500 SCF/STB, la pressione a fondo pozzo in erogazione necessaria per raggiungere una pressione a testa pozzo di 125 psia è di 4.321 psia, mentre per un GLR=1.000 SCF/STB la pressione dinamica a fondo pozzo richiesta è soltanto 3.446 psia. Analogamente, per una produzione d'acqua del 50% (WOR=1) e un GLR=500 SCF/STB, per raggiungere una pressione a testa pozzo di 125 psia occorre una pressione a fondo pozzo in erogazione di 4.494 psia, mentre per un GLR=1.000 SCF/STB la pressione richiesta a fondo pozzo si riduce a 3.787 psia. Come si vede dalla fig. 5, a parità di GLR, quanto più elevata è la frazione d'acqua nella miscela acqua/olio, tanto maggiore è la perdita di pressione, e dunque maggiore la pressione a fondo pozzo in erogazione necessaria a ottenere una pressione a testa pozzo di 125 psia.

pressione (psia)

0 1.000 2.000 3.000 4.000 5.000

profondità (ft)

0 2.000 4.000 6.000 8.000 10.000 12.000 14.000

1.000 STB/D @ 500 SCF/STB; WOR=1
1.000 STB/D @ 1.000 SCF/STB; WOR=1
1.000 STB/D @ 500 SCF/STB; WOR=0
1.000 STB/D @ 1.000 SCF/STB; WOR=0

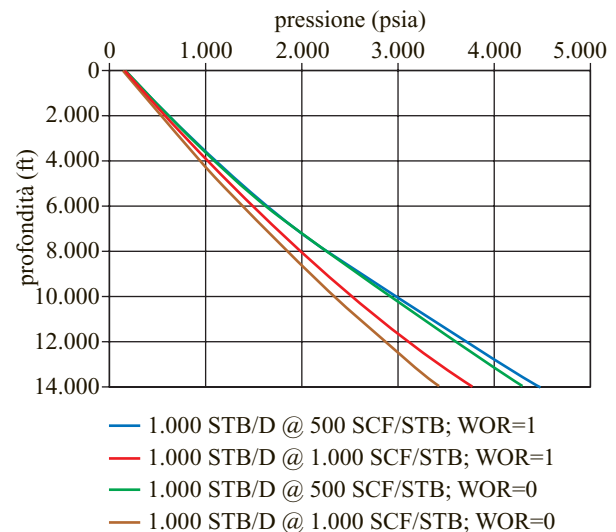



fig. 5. Grafico della pressione in funzione della profondità per diversi GLR e WOR, adattato da Hagedorn e Brown, 1965; costruito utilizzando il software PPS, 2003.

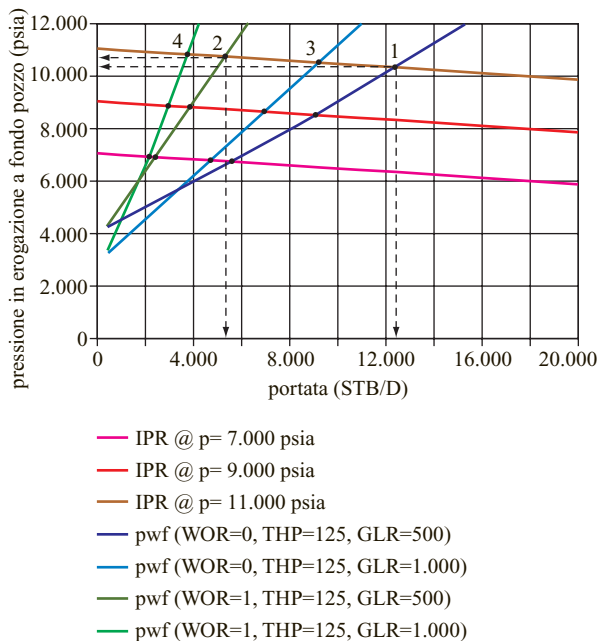



fig. 6. Producibilità del pozzo derivata da una IPR in regime bifasico, per diversi valori di WOR e GLR.

Si è dunque cercato di estrapolare un principio per cui tanto maggiore è il valore del GLR, tanto minore dovrebbe essere la perdita di pressione, ma questo non è necessariamente vero. Si può dimostrare che per WOR=1 e GLR=2.000 SCF/STB la pressione a fondo pozzo in erogazione scende a soli 3.566 psia, mentre per un GLR=5.000 SCF/STB il valore scende a 4.272; questo effetto si deve all'aumento delle perdite di carico a causa dello slittamento (*gas slippage*) e delle elevate velocità del gas.

Producibilità del pozzo

In questo concetto si combinano il flusso dal reservoir, espresso dall'IPR del pozzo, con la curva caratteristica del tubing di produzione, che tiene conto di tutte le cadute di pressione associate alle varie apparecchiature del pozzo. Tale concetto combina le componenti del sistema produttivo dell'olio e può anche essere utilizzato per la diagnosi del pozzo, per l'analisi e l'identificazione di malfunzionamenti o di parti difettose del sistema, ecc. Questo approccio è stato definito *analisi delle prestazioni di un pozzo* o anche, secondo una terminologia ben nota, *analisi nodale*.

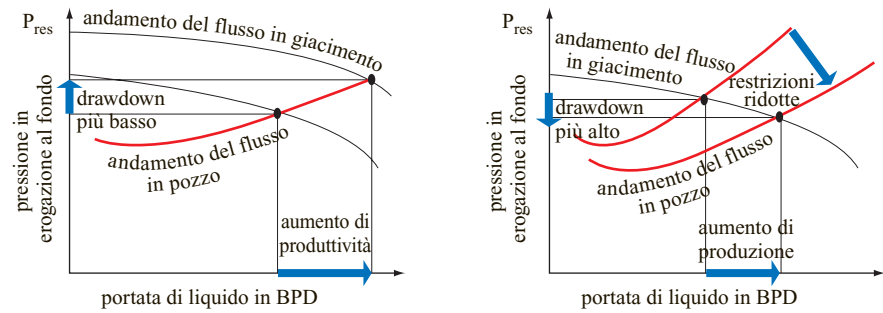
Un tipo di analisi del genere è utile non solo per identificare una soluzione specifica per l'IPR e la caratteristica del tubing di un certo pozzo, ma anche per sperimentare diverse opzioni modificando l'IPR, attraverso la fratturazione idraulica, differenti densità degli spari (perforazione del casing), o anche l'utilizzo di pozzi orizzontali e complessi. La curva caratteristica del tubing può tenere conto anche di altre caratteristiche e condizioni operative del pozzo, come il diametro del tubing stesso, la pressione a testa pozzo, le dusi (choke) e i metodi di sollevamento artificiale. Un adeguato esame di tutte queste opzioni può condurre a una ottimizzazione dei costi: si possono cioè valutare comparativamente le variazioni dei costi delle varie opzioni con le variazioni di prestazioni del pozzo.

Per calcolare la portata del pozzo e la pressione a fondo pozzo in erogazione, si interseca l'IPR del pozzo (**fig. 6**) con la curva caratteristica del tubing (v. ancora fig. 5). Dato un valore della pressione del giacimento, si può avere un solo andamento dell'IPR; per una pressione a testa pozzo (THP, Tubing Head Pressure) di 125 psia e per una data pressione (GLR e WOR) a fondo pozzo in erogazione, la produttività del pozzo si ottiene dall'intersezione dell'IPR con la curva caratteristica del tubing per una risalita verticale in un sistema bifase. Se consideriamo l'esempio della fig. 6, la pressione iniziale del giacimento è di 11.000 psia; l'indice di produttività al di sopra del punto di bolla è di circa 16 STB/D/psia; non si ha produzione d'acqua, la THP è di 125 psia e il GLR è 500 SCF/STB. Il tubing da 2 7/8" non ha sollevamento artificiale, né duse di limitazione in superficie. Dalla fig. 6 si ricava il punto che definisce una portata di pozzo di circa 12.500 STB/D, con una pressione a fondo pozzo in erogazione di 10.200 psia (punto 1). Se la percentuale d'acqua aumenta fino al 50% (WOR=1), lo stesso pozzo produrrà circa 5.300 STB/D con una pressione in erogazione di 10.800 psia (punto 2 in fig. 6). L'aumento della produzione d'acqua ha un effetto negativo sulla prestazione del tubing. Nel particolare esempio della fig. 6, per tale punto operativo, un incremento di gas libero nel pozzo, cioè un aumento del GLR da 500 a 1.000 SCF/STB, non migliora la produttività del pozzo né per WOR=0 né per WOR=1 (punti 3 e 4 nella fig. 6). La produttività del pozzo peggiora infatti al crescere del GLR, per lo stesso valore di WOR. Questo si deve all'aumento delle perdite di carico per l'eccesso di gas nel tubing di piccole dimensioni. Per piccole portate, in effetti, cioè per portate inferiori a 3.000 STB/D con WOR=0, o inferiori a 2.000 STB/D con WOR=1, la produttività del pozzo può migliorare con un valore più alto di GLR.

In ogni caso, anche un ulteriore abbassamento della pressione del giacimento influenzerebbe la produttività del pozzo. Inoltre, l'energia del pozzo si può aumentare artificialmente, per esempio utilizzando pompe elettriche sommerse mediante iniezione di gas (*gas lift*) .

Ottimizzazione della produzione

Nella vita produttiva di un pozzo può succedere che a un certo punto la portata non soddisfi più i vincoli di carattere fisico ed economico, e che questo porti alla chiusura del pozzo stesso. In questa fase, se un'analisi

fig. 7. Ottimizzazione della produzione per mezzo di un incremento della portata.

preliminare suggerisce la possibilità di generare un ulteriore valore economico, si possono intraprendere azioni di rimedio o lavori di manutenzione (workover). L'obiettivo della ottimizzazione della produzione può essere un miglioramento della prestazione del giacimento, o la riduzione della portata (**fig. 7**). Il risultato potrebbe corrispondere a un incremento di produzione a fronte di una diminuzione del drawdown.

Di solito, la produzione di sabbia, una elevata portata d'acqua e una bassa portata di olio possono indicare la necessità di rivitalizzare l'ambiente a fondo pozzo. L'iniezione di cemento, la fratturazione e l'acidificazione sono le più comuni procedure seguite. La stimolazione del giacimento e/o l'intervento sul pozzo si rendono necessari per migliorare l'intercomunicazione pozzo-giacimento (aumentare la densità degli spari, ridurre il danneggiamento, aumentare la lunghezza delle fratture) e/o per incrementare l'efficacia del sistema di sollevamento (cambiare il diametro del tubing, cambiare il sistema di sollevamento artificiale, rimuovere i colli di bottiglia).

Ci sono molte possibili soluzioni per ridurre i problemi osservati in un sistema di produzione di idrocarburi. Un ingegnere della produzione accorto opererà in modo da ottimizzare il tempo impiegato in analisi e calcoli e per decidere le azioni appropriate volte a mantenere il sistema di produzione di idrocarburi in una condizione di ottimalità.

Per ottimizzare la produttività del giacimento è necessario comprendere la prestazione del giacimento stesso e i vincoli sul sollevamento e sugli impianti di superficie. L'ottimizzazione della produzione abbraccia diverse attività quali misurazioni, analisi, modellizzazione, definizione delle priorità e realizzazione di azioni per migliorare la produttività del giacimento. L'ottimizzazione della produzione spesso comprende le seguenti attività: *a*) gestione del profilo di produzione del pozzo (coning), fingering, *well conformance management*, ecc. (v. cap. 4.3); *b*) rimozione del danneggiamento in prossimità della zona produttiva per mezzo di acidificazione o fratturazione; *c*) prevenzione della formazione di depositi solidi in prossimità del foro del pozzo e nelle tubazioni; *d*) integrità del pozzo (prevenzione e rimedio di una cattiva cementazione e/o di un collasso del casing); *e*) ottimizzazione del sistema di sollevamento artificiale; *f*) efficienza del trasporto degli idrocarburi (olio e gas) e di altri fluidi; *g*) progettazione degli impianti di superficie e della capacità di trattamento dei fluidi; *h*) rimozione dei colli di bottiglia in superficie e ottimizzazione continua della prestazione del giacimento.

Ottimizzazione continua (in tempo reale) di un giacimento di olio

Le opportunità per una ottimizzazione della produzione si possono presentare a diverse scale di tempi e a diversi livelli di decisione nella gerarchia aziendale. Alcune nuove tecnologie introdotte nei campi a olio a partire dagli anni Ottanta forniscono il quadro tecnologico per realizzare, diversamente dal passato, l'ottimizzazione del giacimento in modo continuo. L'ottimizzazione continua del campo (CFO, Continuous Field Optimization) richiede l'integrazione informatizzata dell'hardware del campo (sensori di fondo pozzo, completamenti del pozzo controllati a distanza, attrezzature di superficie) per consentire processi decisionali con ritrasmissione (acquisizione ed elaborazione dei dati e attuazione).

Una delle maggiori preoccupazioni di un operatore di giacimenti di olio o gas è la durata del tempo nel quale il pozzo potrà restare in produzione senza necessità di interventi. Intervenire su un pozzo è costoso e può vanificare gli obiettivi economici perseguiti. Talvolta può essere più conveniente abbandonare il pozzo, perforarne uno nuovo o spostarsi su un'altra zona.

Quando compare l'acqua in un livello specifico del giacimento, per evitare interventi che coinvolgano l'impianto di perforazione, sono stati proposti metodi di completamento cosiddetti intelligenti (smart). Mediante una semplice attuazione a distanza di valvole a fondo pozzo, un operatore può allungare la vita di un pozzo senza bisogno di interventi che coinvolgano l'impianto di perforazione. All'avvento di queste tecnologie, però, si sono rivelati economicamente convenienti solo ambienti caratterizzati da elevati costi di intervento. Sebbene vi siano

alcune soluzioni a basso costo disponibili sul mercato, sono in corso di sviluppo nuove tecnologie per abbassare ulteriormente i costi.

L'uso di completamenti attivati a distanza è da consigliarsi per consentire la raccolta dei dati effettuando eccitazioni persistenti, regolare automaticamente il flusso da zone particolari per ottimizzare la produttività del pozzo e, infine, chiudere un livello che crea particolari problemi in quanto esaurito.

Pianificazione di un progetto di ottimizzazione

Gli ingegneri di produzione effettuano un'analisi della situazione produttiva attuale e passata, per determinare le necessità tecnologiche e per identificare i possibili profitti derivanti da ulteriori spese. I progetti di ottimizzazione della produzione coprono diverse aree o settori di un'azienda, condizione che implica la necessità di un coordinamento del progetto per assicurarne il completamento e i vantaggi.

Un progetto di ottimizzazione può essere condizionato da uno o più dei seguenti fattori:

- l'operazione (*business case*) deve adattarsi alle necessità specifiche del problema e alle disponibilità tecnologiche;
- l'operazione deve dimostrare chiaramente il valore aggiunto;
- le attività potrebbero necessitare di miglioramenti di cui non sono state stabilite le priorità;
- il budget di spesa può essere limitato o non noto;
- la scala dei tempi per l'esecuzione può essere limitata o non nota;
- la quantità e la qualità dei dati può essere limitata o scarsa.

Inoltre, è molto importante sottolineare che qualsiasi progetto di ottimizzazione della produzione dovrebbe essere pianificato in modo tale da ottenere la riduzione dei costi, un aumento del valore attualizzato dei flussi di cassa (NPV, Net Present Value) oppure l'incremento della produzione.

Le funzioni obiettivo potrebbero non collimare. Per esempio, se l'obiettivo è quello di ridurre i costi, ciò potrebbe implicare una riduzione della produzione. La riduzione della produzione, però, può anche incrementare il valore attualizzato dei flussi di cassa poiché alcune produzioni potrebbero essere svantaggiose. Gli operatori, gli ingegneri e i manager debbono quindi accordarsi sulla funzione obiettivo del progetto ed evitare qualsiasi azione o istruzione che possa apparire logica, ma che è in contrasto con la reale funzione obiettivo dell'ottimizzazione.

A volte è però difficile trovare delle buone opportunità di ottimizzazione, per diversi e validi motivi, talvolta errati, quali:

- i dati sono scarsi in qualità o quantità, o vengono acquisiti troppo poco frequentemente. Viceversa, a volte si afferma che ci sono troppi dati e non si dispone di un sistema adeguato per gestirli;
- i software non sono integrati nel sistema come si vorrebbe. Standard di dati condivisi o un solo sistema integrato sarebbero la soluzione ideale; d'altra parte i modelli esistenti non descrivono adeguatamente la fisica del problema;
- il costo del progetto sarebbe alto;
- l'organizzazione non riesce ad adeguarsi ai cambiamenti di gestione, cosicché un sistema diviene rapidamente obsoleto;
- manca una istruzione formale specifica nell'ingegneria dell'ottimizzazione della produzione petrolifera ed è scarso l'interscambio tra le discipline coinvolte;
- mancano le risorse (finanziarie e di tempo) per focalizzarsi sull'ottimizzazione della produzione.

I progetti di ottimizzazione della produzione si realizzano secondo le seguenti fasi: *a*) analisi, interpretazione e raggruppamento dei dati di produzione; *b*) identificazione delle opportunità e formulazione di una possibile strategia; *c*) classificazione delle opportunità emerse sulla base di un qualche criterio di prevedibile successo; *d*) definizione delle componenti progettuali necessarie a ottimizzare la realizzazione; *e*) realizzazione, definizione e monitoraggio dei risultati; *f*) ritorno di informazione sui risultati e monitoraggio continuo delle prestazioni al fine di identificare altre possibili strategie.

Identificazione di opzioni per l'ottimizzazione della produzione

I procedimenti per l'identificazione delle possibili opzioni e opportunità sono orientati ad aiutare gli ingegneri della produzione a interpretare e comprendere meglio i dati disponibili e a intraprendere e realizzare decisioni e azioni valide. Le tecniche tradizionali dell'ingegneria della produzione (litologia dei pozzi, log di produzione, interpretazione delle prove di produzione, analisi nodale, bilancio volumetrico, simulazione del giacimento, ecc.), insieme con nuove tecniche di informatica applicata ai campi petroliferi (integrazione dei dati, rilevazione a fondo pozzo e controllo a distanza) e con tecniche numeriche (ottimizzazione, mappatura lineare e non lineare, tecniche di *cluster analysis*, che corrisponde all'utilizzazione di gruppi di curve esprimenti proprietà fisiche), si adeguano alle tecniche di individuazione e progettazione per l'ottimizzazione della produzione.

Di seguito sono elencati alcuni approcci per identificare possibili opzioni per l'ottimizzazione della produzione.

Riconoscimento della necessità di stimolazione in un'area intorno al pozzo. Si possono utilizzare le tecniche tradizionali di ingegneria della produzione petrolifera per determinare l'impatto economico generato da

A

1- studio integrato di giacimento

mappe delle caratteristiche delle rocce e dei fluidi | grafici di produzione | analisi delle capacità di superficie | sezioni | curve di declino e riserve

identificazione preliminare delle opportunità | piano preliminare di selezione del candidato | studio di affidabilità e automazione operativa

2- studio dei pozzi e analisi nodale

file di pozzo | test di ripristino | log di pozzo | log di produzione | revisione delle riserve | produzione iniezione | completamento del pozzo

condizioni ottimali per pozzo e completamento

3- analisi dell'area di drenaggio e di pozzo

prestazione del giacimento | area di drenaggio e completamento | iniezione/produzione controllo acqua e gas | prestazione del tubing | sollevamento artificiale | rete di raccolta in superficie

scelta della soluzione integrale per ottimizzare la produttività

mantenimento della pressione e progetto di conformità | aprire n-zone stimolazione riperforazione frac e pack | polimeri, gel, emulsioni, silicati, particelle, pozzi orizz., cambiamento di zone, cementazione sotto pressione | rimozione di solidi, cambiam. di tubing | cambiam. di metodo, ottimizzaz. e combinaz. | cambiam. di linee, collo di bottiglia, ottimizzaz.

B

4- soluzione integrale dello studio economico del portfolio rispetto al piano di sfruttamento del giacimento

gestione del progetto | costo di gestione | analisi dei rischi | analisi economica

piano operativo raccomandazioni

5- esecuzione del piano operativo

controllo acqua | controllo gas | controllo sabbia | controllo solidi | rete superfic. | sollev. artific.

fratturazione | stimolazione con acido | riperforazione

6- monitoraggio e revisione progetto

obiettivi | portfolio | acquisizione dati | ottimizzazione progetto

piano operativo rivisto raccomandazioni

fig. 8. Approccio integrato di ottimizzazione della produzione.

un progetto di una stimolazione ottimale. In questo caso le opportunità vanno classificate, pianificandone la realizzazione secondo un piano d'azione.

Approccio di soluzione integrata. L'approccio integrato di ottimizzazione della produzione (**fig. 8**) è costituito da una serie di processi per identificare, valutare, classificare e realizzare le varie opportunità. L'integrazione tiene conto del fatto che gli obiettivi di ottimizzazione della produzione a breve termine sono in accordo con gli obiettivi a lungo termine per il giacimento.

Tecniche avanzate di ottimizzazione della produzione. Modelli avanzati di ottimizzazione vengono elaborati per prevedere il comportamento del pozzo sulla base di una serie di incertezze definite dal modello del giacimento e gli scenari relativi al pozzo e allo sfruttamento del giacimento. Si può quindi formulare un problema di ottimizzazione per trovare la miglior combinazione di opzioni che fornisca il valore ottimale al minimo costo.

Strumenti automatici per la selezione delle opzioni. L'utilizzo di tecniche di apprendimento non supervisionato, quali le reti neuronali (mappe autorganizzate e funzioni di base radiali) e di statistica avanzata (minimi quadrati parziali e analisi in componenti principali) consente l'estrazione di informazioni chiave per l'identificazione della migliore opzione per l'ottimizzazione della produzione. A partire dagli anni Novanta il numero di tecniche basate sull'intelligenza artificiale è aumentato considerevolmente.

Valutazione economica. È della massima importanza comprendere l'impatto economico di ogni opzione (il costo di realizzazione rispetto ai maggiori profitti). È consigliabile costruire un grafico del valore aggiunto in funzione dei costi, o del valore aggiunto in funzione dello sforzo richiesto, ecc. La selezione delle opzioni può inoltre richiedere altre analisi di impatto sul giacimento per valutare gli effetti a lungo termine.

Queste tecniche non costituiscono di per sé una soluzione né, prese da sole, funzionano; al contrario sono efficaci se usate in modo congiunto. Per esempio, per qualsiasi proposta di incremento della produzione, è possibile che in seguito a una ubicazione ottimale dal punto di vista geologico del pozzo si adotti una soluzione integrata per valutare il drenaggio, seguita da un'analisi economica.

La **tab. 1** illustra diversi problemi associati ai sistemi di produzione degli idrocarburi, la loro espressione nei dati e le molte soluzioni possibili per superare tali problemi.

tab. 1. Problemi generali in un sistema di produzione petrolifero, manifestazione e relative azioni correttive

Problemi generali in un sistema di produzione petrolifero	
Bassa produttività dei pozzi o del campo petrolifero Costi operativi e di manutenzione crescenti	Declino accelerato della produzione Produzione nulla del pozzo, o elevate perdite di produzione
Manifestazioni varie ed evidenze dei dati	
La produzione, passata e presente, è inferiore all'obiettivo fissato La percentuale d'acqua è alta o in aumento Il GOR è alto o in aumento La pressione a testa pozzo è bassa o in diminuzione La pressione a fondo pozzo è elevata o in aumento Il danneggiamento in prossimità del pozzo (effetto skin) è elevato o in aumento La caduta di pressione nel tubing è elevata o in aumento Il flusso frazionario non è uniforme nelle diverse zone La richiesta di interventi correttivi di manutenzione è elevata o in aumento La caduta di pressione nelle condotte di superficie è in aumento Si ha un flusso intermittente Il carico sull'astina di pompaggio o la corrente nel motore sono anomali La produzione di sabbia è elevata o in aumento	Aumento di liquido nelle tubazioni e nelle apparecchiature Risalita di liquido nel pozzo in aumento Profili di distribuzione di temperatura anomali Permeabilità all'olio bassa o in diminuzione Velocità di subsidenza del campo elevata o in aumento Perdite e ritardi nella produzione elevati e in aumento Lunghi e crescenti periodi di fermata delle attrezzature Periodi di efficienza delle attrezzature sempre più brevi Incidenti ambientali e problemi di sicurezza numerosi e in crescita Esito negativo della diagrafia della cementazione e dei log di produzione Indicazioni di presenza d'acqua dai profili di resistività Vibrazioni anomale delle pompe o dei compressori; pressione anomala dell'olio lubrificante Indicazioni di presenza d'acqua o di gas dalla risposta acustica

6.2.2 Interventi per eliminare la produzione indesiderata di acqua e/o di gas

Nel caso di pozzi che producono grandi quantità di acqua o di gas nell'olio sono disponibili diverse opzioni per ridurre i costi di sollevamento e di gestione dell'acqua. Tra queste annoveriamo i sistemi di esclusione (*shut-off*) dell'acqua mediante trattamento con polimeri gelificati, la riduzione dei costi di sollevamento, la riduzione dei costi dei consumi elettrici e le tecniche di separazione. Non per tutti i pozzi è necessario utilizzare queste tecniche, ma, in alcune circostanze, ne possono derivare vantaggi economici importanti.

Analisi di conformità verticale per la venuta di acqua e gas

Problemi complessi di conformità verticale dell'intervallo produttivo possono ricondurre a una o più delle seguenti situazioni: fratture nel giacimento, naturali o indotte da iniezione; variazioni di permeabilità verticale significative; completamenti a foro scoperto.

Esclusione dell'acqua mediante gel di polimeri

La maggior parte degli interventi a base di polimeri, allo scopo di controllare la produzione d'acqua in un pozzo in produzione, viene effettuata in formazioni carbonatiche o dolomitiche fratturate, associate a una spinta naturale d'acqua. I gel di polimeri si ottengono mescolando polimeri secchi in acqua e attraverso un processo di legame tridimensionale (crosslinking) con uno ione metallico (di solito triacetato di cromo o citrato di alluminio). La gelificazione è controllabile, su scale di tempo che vanno da poche ore a settimane. Tempi lunghi di gelificazione consentono la collocazione di maggiori volumi a profondità maggiori. Diversi fornitori di servizi mettono a disposizione sistemi basati su vari tipi di polimeri.

La risposta in termini di pressione durante l'intervento è l'indicazione più importante sulla possibilità di successo di un progetto di controllo dell'acqua. Un aumento di pressione lento e costante durante il pompaggio indicherà all'operatore che la formazione si sta riempiendo di polimero nella zona problematica, oppure che la temperatura del giacimento sta favorendo il polimero a legarsi creando un aumento di viscosità. La risposta in termini di pressione è funzione del volume di polimero, della portata di iniezione e della forza del gel. Alterando uno o più di questi fattori si può migliorare il successo dell'intervento, se non si rileva resistenza nel reservoir mentre si pompa la sostanza gelificante. L'aumento del volume di gel è il primo passo consigliato, se il grafico di Hall indica solo un piccolo incremento di pressione verso la fine dell'operazione. Il vantaggio di pompare un maggior volume sta nel fatto che una maggiore penetrazione può migliorare la durevolezza e l'efficacia del trattamento. Lo svantaggio risiede in un aumento dei costi, a causa dei tempi di pompaggio più lunghi e delle sostanze chimiche aggiuntive.

Di solito la portata di iniezione viene aumentata all'inizio del trattamento, per determinare la facilità con la quale la formazione può accettare un fluido viscoso. Ricerche recenti e l'esperienza sul campo hanno dimostrato che maggiori portate di pompaggio possono migliorare l'efficacia del trattamento in rocce carbonatiche

segue tab. 1

Problemi o cause individuati	Possibili azioni correttive consigliate
Bassa pressione del giacimento	Ridurre i vincoli sulla pressione di superficie Rivedere/modificare il tubing e/o il completamento Realizzare/rivedere il progetto di recupero secondario Realizzare/rivedere il sistema di sollevamento artificiale e la capacità del compressore Realizzare/rivedere i separatori d'acqua a fondo pozzo
Collasso e instabilità (in prossimità) del pozzo	Cambiare la strategia di drawdown (ridurre il flusso) Realizzare e riempire fratturazioni in prossimità del pozzo Realizzare pozzi orizzontali e multilaterali Installare filtri di sabbia (*gravel packs*) Rivedere la direzione preferenziale di stress per la perforazione
Invasione di acqua o gas	Realizzare iniezioni di batteri o gel per controllare le zone problematiche Realizzare una stimolazione mediante acidificazioni in prossimità del pozzo Iniettare cemento a pressione per chiudere zone Riperforare e cambiare la posizione della valvola Controllo mediante duse a livello di pozzo o di singola zona (ottimizzazione del flusso totale) Realizzare/rivedere il progetto di recupero secondario/terziario Realizzare e riempire fratturazioni in prossimità del pozzo
Flusso trasversale	Controllo mediante duse a livello di pozzo o di singola zona (ottimizzazione del flusso totale) Riperforare e cambiare la posizione della valvola Cambiare la strategia di drawdown (ridurre il flusso)
Precipitati solidi	Rilassare i vincoli sulla pressione di superficie Cambiare il tubing e/o il completamento Realizzare/rivedere il sistema di sollevamento artificiale Effettuare una iniezione chimica nel pozzo dalla testa del tubing Cambiare strategia di drawdown (ridurre il flusso) Realizzare e riempire fratturazioni in prossimità del pozzo Realizzare pozzi orizzontali e multilaterali
Malfunzionamenti alle tubazioni e alle valvole in superficie	Riparare o cambiare le tubazioni e le valvole difettose Installare filtri e attrezzature per il monitoraggio Cambiare o rivedere le regole e i vincoli di progettazione delle tubazioni
Danni al casing, al cemento, al tubing, alle astine e ai motori	Iniettare cemento a pressione per chiudere le zone Effettuare riparazioni del casing, del tubing, delle astine e dei motori Cambiare o rivedere le regole e i vincoli di progettazione del casing, del tubing, delle aste e dei motori
Colli di bottiglia in superficie	Ridurre i vincoli sulla pressione di superficie Realizzare/rivedere l'ottimizzazione periodica di superficie in regime stazionario Realizzare/rivedere i metodi avanzati di identificazione e il controllo di processo Realizzare/rivedere i sistemi di sollevamento artificiale e la capacità dei compressori Realizzare/rivedere le operazioni e le manutenzioni incentrate sull'affidabilità Cambiare/rivedere le regole di progettazione delle attrezzature di superficie

caratterizzate da permeabilità e porosità secondarie. L'aumento della portata di pompaggio riduce anche il tempo di permanenza sul campo della società di servizio, il che si traduce in una diminuzione di costi per l'operatore.

Il terzo metodo per ottenere una risposta in termini di pressione consiste nell'aumento della forza del gel o della sua viscosità. Il metodo si applica nella fase centrale del trattamento, quando il grafico di Hall non mostra alcun aumento della pendenza, o dopo che diversi trattamenti ne suggeriscono l'utilizzo. L'aumento della forza del gel si può ottenere accelerando il legame, aumentando la quantità di polimero nella sostanza gelificante, o utilizzando una poliacrilammide con un peso molecolare maggiore.

Selezione del pozzo

I migliori candidati sono i pozzi chiusi, oppure i pozzi in produzione che hanno raggiunto una portata intorno al limite economico. Tali pozzi traggono grande beneficio, se il trattamento ha successo, e d'altra parte i rischi sono piccoli in caso di fallimento, a eccezione dei costi del trattamento stesso. Tra gli altri criteri di selezione citiamo la rimanenza di una quantità significativa di olio mobile in giacimento, un valore elevato del rapporto acqua/olio, un livello elevato di produzione di fluido, una produttività iniziale elevata, il fatto che il pozzo sia associato a una spinta attiva d'acqua, la disposizione strutturale e un elevato contrasto di permeabilità tra roccia saturata a olio e ad acqua (cioè giacimenti caratterizzati da vacuoli e fratture). I trattamenti sono stati condotti con successo sia in pozzi con completamento in foro tubato sia con completamento in foro scoperto.

Dimensionamento del trattamento

Al momento esistono solo metodi empirici per il dimensionamento del trattamento. Una precedente esperienza in una formazione specifica è di grande utilità. In molti casi, comunque, trattamenti caratterizzati da grandi volumi sembrano fare diminuire la produzione d'acqua per periodi di tempo più lunghi e permettere di recuperare una maggiore quantità di olio. Alcune regole empiriche indicano che il volume minimo di polimero deve corrispondere al doppio della portata giornaliera di produzione del pozzo, oppure che la maggiore capacità produttiva giornaliera a fronte di drawdown massimo (cioè quello che il pozzo sarebbe in grado di produrre se fosse svuotato) debba corrispondere al volume di trattamento. Nei pozzi a minore livello di fluido, la portata giornaliera di produzione viene usata a volte come volume minimo di polimero.

Preparazione prima del pompaggio

È necessario che il pozzo sia pulito e nel caso acidificato (tipicamente si pompano 350-500 galloni di soluzione con il 15% di acido). Si deve stabilire una pressione massima di trattamento; nel caso, si effettua un test a portata variabile per determinare la pressione di fratturazione. Si deve poi scegliere un'adeguata risorsa d'acqua da mescolare per il trattamento. Bisogna verificare la compatibilità dell'acqua per la formazione dei gel desiderati. Si deve anche selezionare un battericida compatibile con il polimero per la miscela con l'acqua (5-10 galloni per 500 barili di acqua miscelata). Si devono infine installare tubing e packer al di sopra della zona da trattare.

Effettuazione del trattamento

Si devono adottare stadi successivi di concentrazione crescente di polimero. Bisogna iniettare il gel a una portata confrontabile con quella normale di produzione. La pressione dell'iniezione deve rimanere al di sotto della pressione di fratturazione del reservoir. Il mutare delle condizioni durante il trattamento può giustificare cambiamenti di progetto durante il pompaggio. Il fluido di trattamento nel tubing deve essere poi spiazzato con olio o acqua. In alcuni casi, una risposta rapida in termini di pressione all'inizio del trattamento è indice del suo possibile fallimento.

Esclusione dell'acqua mediante iniezione di cemento

Quando una zona in produzione è stata completamente (o quasi) invasa dall'acqua, una tecnica consigliata consiste nell'iniettare malta di cemento attraverso le perforazioni, per escludere l'erogazione dal livelletto che produce acqua. In alternativa, si possono intraprendere delle operazioni di cementazione per tappare un orizzonte produttivo, cosicché esso viene abbandonato a causa di una eccessiva produzione d'acqua o di gas.

6.2.3 Stimolazione del giacimento: acidificazione della matrice e fratturazione idraulica

L'obiettivo comune delle tecniche di stimolazione dei pozzi mediante acidificazione o fratturazione idraulica consiste nel ridurre la caduta di pressione intorno al pozzo e nell'incrementare la portata.

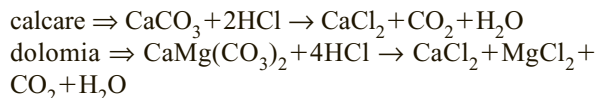
Acidificazione della matrice

Lo scopo della acidificazione della matrice consiste nel disciogliere la roccia e rimuovere i fanghi di perforazione e le argille, creando nuove vie di flusso e aumentando la permeabilità in prossimità del pozzo. L'acido viene utilizzato per rimuovere il danneggiamento dalle formazioni carbonatiche e arenacee e per stimolare la produzione e l'iniettabilità nei carbonati; è usato sia per la matrice sia per il trattamento delle fratture nei carbonati. Le matrici candidate per l'acidificazione hanno una permeabilità maggiore di 10 md nei pozzi a olio e di 1 md nei pozzi a gas. Le matrici candidate per le fratturazioni acide hanno permeabilità inferiori a 10 md nei pozzi a olio e di 1 md nei pozzi a gas. L'acidificazione della matrice viene effettuata al di sotto del valore di portata e pressione di fratturazione della formazione e la soluzione acida passa attraverso i pori esistenti e le fratture naturali. L'acidificazione di un mezzo fratturato viene effettuata al di sopra del valore di portata e pressione di fratturazione della formazione e la roccia si incrina e si frattura.

Gli interventi di acidificazione della matrice sono adottati di solito per aumentare l'iniettabilità nei pozzi di smaltimento e in quelli di iniezione. Se l'acidificazione in questo tipo di pozzi si rende necessaria regolarmente per mantenere la portata di iniezione, si deve esaminare la qualità dell'acqua.

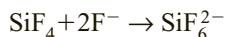
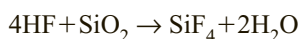
Le rocce carbonatiche, formate principalmente da calcare ($CaCO_3$) e dolomia ($CaMg(CO_3)_2$), si disciolgono rapidamente in HCl e creano prodotti di reazione quali cloruro di calcio ($CaCl_2$), cloruro di magnesio ($MgCl_2$), biossido di carbonio (CO_2) e acqua (H_2O), che si presentano nelle proporzioni determinate dalle seguenti reazioni bilanciate:

calcare $\Rightarrow CaCO_3+2HCl \rightarrow CaCl_2+CO_2+H_2O$

dolomia $\Rightarrow CaMg(CO_3)_2+4HCl \rightarrow CaCl_2+MgCl_2+CO_2+H_2O$

Nei carbonati, la velocità di discioglimento è limitata principalmente dalla velocità con la quale l'acido si distribuisce sulla superficie della roccia. Questo provoca la rapida formazione di canali di forma irregolare, chiamati *wormhole* (a forma di verme). L'acidificazione fa aumentare la produzione creando delle deviazioni intorno al danneggiamento, invece di rimuoverlo direttamente.

L'acidificazione della matrice nei silicati è diversa rispetto a quella dei carbonati. L'arenaria, formata principalmente da biossido di silicio (SiO_2), reagisce con l'acido fluoridrico (HF) e produce tetrafluoruro di silicio (SiF_4). Come reazione secondaria, il tetrafluoruro di silicio reagisce con altro acido fluoridrico (HF) e produce esafluoruro di silicio (SiF_6^{2-}). L'acido cloridrico non reagisce con i silicati. Le reazioni di SiO_2 e HF avvengono secondo le seguenti equazioni bilanciate:

$$4HF+SiO_2 \rightarrow SiF_4+2H_2O$$

$$SiF_4+2F^- \rightarrow SiF_6^{2-}$$

Per confronto, la velocità di reazione tra HF e arenaria è più lenta rispetto a quella con HCl. L'acidificazione dei fanghi mira a sbloccare le vie esistenti per la produzione piuttosto che a creare vie nuove, rimuovendo il danneggiamento al pozzo e i minerali che riempiono lo spazio poroso. L'HF reagisce principalmente con i minerali associati all'arenaria, piuttosto che con il quarzo. Le reazioni acide causate dai minerali associati (argille, feldspati e miche) possono produrre dei precipitati in grado di provocare un'occlusione. Buona parte dello scopo dell'acidificazione dell'arenaria consiste nell'evitare questa possibilità. Un miglioramento considerevole della percentuale di successo dell'acidificazione della matrice arenacea si è ottenuto attraverso il monitoraggio, in tempo reale sul campo, dell'evoluzione dell'effetto skin in seguito alla rimozione del danneggiamento. Mediante questo monitoraggio si stima se i fluidi sono adeguati per composizione e volume e si valutano le modifiche richieste nel trattamento, o utili per miglioramenti nei successivi trattamenti.

Un'altra sfida che si deve affrontare per quanto riguarda la litologia è come indirizzare il flusso acido. La miscela acida, quando viene pompata, scorre di preferenza nella formazione lungo il percorso a maggiore permeabilità. L'acido apre questi passaggi ancora di più ed è quasi sicuro che le zone meno permeabili, e più danneggiate, non ricevano un trattamento adeguato. È dunque necessario elaborare una strategia per deviare il fluido verso le formazioni o le perforazioni danneggiate.

Vi sono molte tecniche per indirizzare il flusso acido. È possibile indirizzare il fluido esclusivamente verso una zona a bassa permeabilità utilizzando aste flessibili (*coil tubing*), dotate di packer meccanico. Il convogliamento dei fluidi di trattamento si può anche ottenere iniettando la miscela acida alla massima portata al di sotto della pressione di fratturazione. Tale portata massima di iniezione mantiene una differenza di pressione nell'area in prossimità del pozzo. In alternativa, si può bloccare il flusso in corrispondenza di singole perforazioni.

Nei carbonati si possono usare degli agenti di intasamento, come particelle di acido benzoico o sale, per creare dei pannelli all'interno dei wormhole, spingendo l'acido a prendere un'altra via. Nelle arenarie, agenti microscopici come le resine solubili in olio possono creare un pannello sulla superficie dei grani di sabbia. Gli agenti chimici di convogliamento, come i gel viscosi e le schiume prodotte con l'azoto, vengono utilizzati per bloccare le vie ad alta permeabilità.

I requisiti che qualsiasi agente deviatore deve soddisfare sono molto rigorosi: deve possedere una solubilità limitata nel fluido che lo trasporta, in modo da raggiungere il fondo pozzo intatto; non deve reagire con i fluidi della formazione, ma solo deviare l'acido; infine, deve essere eliminato in fretta, in modo da non ostacolare la produzione successiva. Gli impermeabilizzanti a sfera cadono nel foro del pozzo nello spazio vuoto sotto gli spari (rat hole) appena l'iniezione si ferma, oppure, se sono del tipo galleggiante, vengono catturati da 'pescatori' di sfere (catcher) di superficie. Le particelle di acido benzoico si disciolgono negli idrocarburi. Le resine solubili in olio vengono espulse o disciolte durante la produzione di idrocarburi. I gel e le schiume si decompongono con il tempo.

Fratturazione idraulica

La fratturazione idraulica si utilizza per creare una via di flusso ad alta permeabilità in rocce compatte, aumentando così l'area del flusso al pozzo. Questa tecnica si usa anche in rocce molto permeabili per evitare la produzione di sabbia (*sand control*), prevenire la perdita di liquido o controllare il flusso turbolento, riducendo la caduta di pressione in prossimità del pozzo. L'innesco di una fratturazione idraulica in un pozzo consiste nel cedimento o nella rottura della roccia circostante, provocata dalla iniezione di un fluido (Economides *et al.*, 1994, 1998; Economides e Nolte, 2000; Dusterhoft e Chapman, 1994; Fan ed Economides, 1995; Mukherjee, 1999). La propagazione della frattura dal pozzo al reservoir progredisce man mano che il fluido viene iniettato a portate elevate. La pressione necessaria a creare la

frattura è spesso significativamente maggiore di quella necessaria alla propagazione. In genere, durante l'iniezione, si aggiunge al fluido di fratturazione del materiale di sostegno per mantenere aperta la frattura; in questo modo si crea una via di conduzione del flusso dal reservoir al pozzo.

In passato, la fratturazione idraulica è stata usata quasi esclusivamente per stimolare la produzione o l'iniezione in pozzi caratterizzati da reservoir a bassa permeabilità (Economides *et al.*, 1994, 1998; Mukherjee, 1999; Economides e Nolte, 2000). Questa fratturazione idraulica produce sempre una via ad alta conduttività, quindi per i giacimenti a bassa permeabilità si è sempre mirato a generare una lunga frattura che consentisse una penetrazione notevole nel giacimento. L'obiettivo viene realizzato da una fratturazione senza restrizioni. Nei giacimenti ad alta permeabilità, però, l'aumento di conduttività ottenibile in circostanze normali da un intervento di fratturazione sarebbe molto piccolo e si avrebbe una fratturazione a bassa conduttività. La bassa conduttività implicherebbe anche una notevole caduta di pressione lungo la frattura in fase di produzione e questo significherebbe un inutile eccesso di trattamento, visto che buona parte della lunghezza della frattura non contribuirebbe efficacemente alla produzione del pozzo.

È possibile che parte delle logiche descritte risultino di difficile comprensione. Bisogna sottolineare che la conduttività è la misura del contrasto tra la facilità con cui il fluido scorre nella frattura creata e la situazione contraria, cioè di assenza di frattura. Nelle formazioni a bassa permeabilità anche un cattivo trattamento può produrre una frattura ad alta conduttività; sono necessarie fratture strette e lunghe. Spesso, anche specialisti ignorano questa nozione. Non è molto problematico pompare una gran quantità di materiale di sostegno e mantenere una frattura in una formazione a bassa permeabilità. Pompare concentrazioni molto piccole di materiale di sostegno per lunghi periodi è spesso giustificato.

Al contrario, nei giacimenti ad alta permeabilità, la conduttività della frattura è della massima importanza, mentre la lunghezza della frattura è di secondaria importanza. Questo requisito fisico nella fratturazione dei reservoir ad alta permeabilità è stato molto agevolato dall'avvento della tecnica TSO (Tip-Screen-Out; Smith *et al.*, 1987), che consiste nell'arresto della crescita laterale della frattura, che viene successivamente espansa. Il risultato è una frattura relativamente corta e larga, dotata di conduttività nettamente maggiore rispetto a quella ottenibile con una fratturazione senza vincoli. Inoltre, una lunghezza modesta della frattura limita la dispersione dei fluidi nella formazione (che è invece forte nei giacimenti ad alta permeabilità) e contribuisce quindi al successo dell'intervento. Negli ultimi anni, perciò, i reservoir ad alta permeabilità sono stati inclusi tra i buoni candidati per la fratturazione idraulica.

Scopo della fratturazione in formazioni ad alta permeabilità

Lo scopo generale è di stimolare la produzione o la velocità di iniezione di un pozzo. Al di là della motivazione ovvia, vi sono diversi altri obiettivi per la fratturazione di una formazione ad alta permeabilità, elencati di seguito.

Aggirare il danneggiamento della formazione. Una frattura che penetra oltre la zona danneggiata in prossimità del pozzo, di fatto aggira e cancella gli effetti di tale zona. Tali effetti, se non fossero contrastati, determinerebbero un danno alla produttività e senz'altro un maggiore drawdown non voluto. Spesso, la stimolazione della matrice volta a rimuovere il danneggiamento in prossimità del pozzo risulta solo parzialmente efficace, o del tutto non efficace.

Riduzione del drawdown in prossimità del pozzo in produzione. Il drawdown, che è uguale alla pressione del giacimento meno la pressione a fondo pozzo in erogazione, è la sola spinta che determina il flusso dal giacimento al pozzo. L'aumento del drawdown può influenzare la stabilità della formazione; l'instabilità della formazione può far sì che parti fini e sabbia migrino verso la regione del pozzo. Una frattura corta e ampia può superare questo problema, riducendo le perdite di pressione e la velocità della sabbia del reservoir in prossimità del pozzo.

Miglioramento della comunicazione tra reservoir e pozzo. Nelle sequenze sottili di sabbia e argilla, lo strato laminare sottile di sabbia può non comunicare in modo efficace con il pozzo, finché non venga prodotta una frattura in grado di fornire un collegamento continuo, verticale, con le perforazioni (spari).

Riduzione dell'effetto di un flusso non-Darcy nella maggior parte dei giacimenti a gas secco e/o a gas condensato. In generale, per permeabilità del reservoir inferiori a 5 md, il fatto che il flusso non segua la legge di Darcy non comporta grandi conseguenze. Nei reservoir a permeabilità maggiori, la deviazione dalla legge di Darcy diviene sempre più importante, fino a ridurre significativamente la produzione del pozzo. Una frattura idraulica genera un aumento di conduttività: è possibile allora ridurre le velocità di flusso dal giacimento a tal punto da eliminare, o ridurre drasticamente, gli effetti delle deviazioni dalla legge di Darcy (Settari *et al.*, 1998).

Selezione dei pozzi candidati per la fratturazione nelle formazioni ad alta permeabilità. Per determinare quale pozzo sia adatto a una fratturazione in formazioni ad alta permeabilità e, ancor più importante, il dimensionamento e il tipo di intervento di fratturazione, i possibili candidati vengono classificati in due categorie principali, a seconda delle aspettative che si nutrono per il pozzo. Per aspettative di incremento della produzione sono adatti:

- formazioni per le quali l'acidificazione della matrice non è possibile, a causa della composizione

mineralogica o perché la penetrazione del danneggiamento è troppo profonda o troppo forte per poter essere eliminata mediante una stimolazione della matrice;
- zone con molti livelletti mineralizzati, in sequenze di sabbia e argilla, in cui gli strati laminari non possono comunicare con il pozzo a meno che la comunicazione non sia resa possibile da una frattura;
- pozzi a gas in reservoir ad alta permeabilità in cui la produzione viene ostacolata da un flusso che non segue la legge di Darcy. Una frattura può ridurre notevolmente gli effetti relativi alle deviazioni dalla legge di Darcy. Secondo Settari *et al.* (1998), per qualsiasi valore di permeabilità, all'aumentare della pressione del giacimento la frattura diventa sempre meno efficace nel ridurre la turbolenza nel giacimento e si rende necessaria una frattura più lunga.

Per aspettative di problemi legati al drawdown in prossimità del pozzo sono adatti:
- formazioni poco consolidate, in cui la fratturazione può sostituire l'applicazione di filtri a sabbia calibrata (*gravel pack*) ma senza il loro intasamento, che si presenta quasi sempre quando l'effetto skin è fortemente positivo. Il meccanismo principale che è a favore della fratturazione delle formazioni ad alta permeabilità rispetto al gravel pack (nelle formazioni poco consolidate) consiste nella riduzione del flusso del fluido alla portata desiderata, a causa del sostanziale aumento dell'area di contatto con il reservoir. L'aumento d'area previene la perdita di compattezza della sabbia e la sua migrazione verso il pozzo. Tutti i pozzi candidati per il gravel pack, particolarmente quelli per i quali i filtri potrebbero far ridurre la permeabilità in prossimità del pozzo, risultano in genere i migliori candidati per la fratturazione di formazioni ad alta permeabilità;
- pozzi con valori bassi della pressione a fondo pozzo, in cui la formazione non può assicurare il drawdown richiesto per una produzione soddisfacente con flusso radiale.

Procedure per l'identificazione dei candidati, per la fratturazione in formazioni ad alta permeabilità

È importante determinare, e confermare, che le prestazioni del pozzo sono inferiori al dovuto. La sola portata di produzione del pozzo, che può risultare inferiore alle aspettative, può non significare di per sé che il pozzo sia un buon candidato per la stimolazione. Tale nozione implica che l'ingegnere della produzione deve avere una conoscenza approfondita del pozzo, della geologia, della pressione del giacimento e del suo stato di esaurimento, del drenaggio effettivo e, naturalmente, del fattore più importante: la permeabilità del giacimento.

La mancata conoscenza della permeabilità del giacimento e dell'effetto skin associato può inoltre portare a commettere errori sostanziali, non solo nella selezione dell'intervento appropriato di stimolazione (cioè stimolazione della matrice e tipo di stimolazione o fratturazione idraulica). Come dimostreremo nel seguito, il valore della permeabilità del giacimento è cruciale per il dimensionamento della frattura idraulica. Non basta semplicemente decidere che è opportuno adottare questo tipo di intervento; specialmente nei giacimenti ad alta permeabilità è altamente raccomandabile effettuare un test di risalita di pressione (*pressure buildup*), per delineare i fattori di controllo della produzione (permeabilità contro effetto skin).

Un alto valore di effetto skin prima dell'intervento non implica poi necessariamente che si tratti di un danneggiamento, men che meno di un danneggiameno eliminabile con acido. Vi sono altri fattori che possono provocare un effetto skin grande, come il comportamento di fase e la turbolenza. Quest'ultima è particolarmente importante nei pozzi a gas, o bifasici, ad alta permeabilità. Ai fini del progetto e della successiva fase di valutazione dell'intervento di stimolazione è importante che l'analisi delle prestazioni del pozzo e l'identificazione dei fattori di ostacolo alla produzione siano molto accurate.

Bisogna quindi comprendere bene il chimismo delle rocce e dei fluidi del giacimento, in particolare per quanto riguarda gli spiacevoli effetti collaterali che possono derivare dalla stimolazione della matrice. In passato, la fratturazione era possibile solo in formazioni a bassa permeabilità e non c'era scelta: in presenza di permeabilità inferiori a 1 md si effettuava la fratturazione; con valori alti di permeabilità si effettuava la stimolazione della matrice; se erano presenti effetti collaterali indesiderati, l'ingegnere aveva una sola possibilità: effettuare l'intervento e pagarne il prezzo, o non intervenire affatto. Oggi che si può effettuare la fratturazione in formazioni ad alte permeabilità, aggirare il danno è un'alternativa molto valida in reservoir con qualsiasi valore di permeabilità. Sono dunque possibili scelte razionali e ben motivate.

Infine, non c'è dubbio che i giacimenti con produzione di sabbia sono particolarmente adatti alla fratturazione (formazioni poco consolidate) ad alta permeabilità. Da questo punto di vista il verdetto è univoco. In quasi tutti i casi, è di gran lunga più probabile che i pozzi che producono sabbia beneficino della fratturazione piuttosto che di qualsiasi altro metodo per eliminare la sabbia, per esempio il gravel packing.

Problemi fondamentali della fratturazione in formazioni ad alta permeabilità

Considerata continua, la fratturazione in formazioni ad alta permeabilità non differisce da quella in formazioni a bassa permeabilità. Il valore ottimale raggiungibile della conduttività di frattura adimensionale risulta 1,6 per qualunque volume di materiale di sostegno, in un reservoir ipotizzato infinito (Prats, 1961). La

conduttività adimensionale di frattura, introdotta da Cinco-Ley *et al*. (1978), è data da:

$$C_{fD}=\frac{k_f w}{k x_f} \qquad [15]$$

in cui C_{fD} è la conduttività adimensionale di frattura, k_f (mD) è la permeabilità del materiale di sostegno, w (ft) è la larghezza media della frattura, k (mD) è la permeabilità della formazione e x_f (ft) la semilunghezza della frattura. La conduttività della frattura e la sua lunghezza vengono usate in combinazione per la stima dell'effetto skin s_f, che funziona come procedura di 'contabilizzazione' degli effetti di stimolazione di una frattura idraulica. Insieme al termine adimensionale di pressione che descrive il comportamento del giacimento, questo effetto skin per flussi radiali e pseudoradiali si comporta allo stesso modo di ogni altro effetto skin.

Nella fratturazione in formazioni ad alta permeabilità si richiede una conduttività di frattura molto più elevata, rispetto a quella che si otterrebbe da una propagazione di frattura senza restrizioni; la lunghezza della frattura è di secondaria importanza. Queste fratture ad alta conduttività si possono ottenere mediante una maggiore larghezza della frattura (rispetto a una larghezza molto minore accettabile per la fratturazione a bassa permeabilità), una elevata permeabilità del materiale di sostegno e fratture corte (in confronto con le fratture lunghe necessarie nei reservoir a bassa permeabilità). La necessità di concentrazioni elevate di materiale di sostegno nella frattura determina a volte l'utilizzo di concentrazioni elevate nell'impasto del materiale stesso. La fratturazione in reservoir ad alta permeabilità richiede quindi una maggiore pianificazione, una migliore comprensione della reologia del materiale di sostegno e del fluido e un'attenta collocazione del materiale di sostegno rispetto ai reservoir a bassa permeabilità.

Per massimizzare la concentrazione di materiale di sostegno all'interno della frattura e per ottenere una maggiore conduttività, si utilizza la tecnica TSO. In un TSO la propagazione laterale della frattura viene arrestata (dovrebbe essere ottenuto uno *screen out* completo) dopo di che, continuando a pompare, l'ampiezza della frattura tende ad allargarsi dando luogo a una frattura corta ma altamente conduttiva. Per realizzare correttamente un TSO, si dovrebbero raccogliere dati accurati sulla pressione e il tempo di chiusura della frattura e sulle proprietà dei fluidi, attraverso test di pretrattamento, ovvero di 'minifratturazione' (minifrac).

L'esecuzione di un intervento di fratturazione in un reservoir ad alta permeabilità viene seriamente ostacolata dal traboccamento del fluido. I fluidi di fratturazione che formano pannelli di filtrato (come i polimeri a legame tridimensionale) vengono utilizzati per ridurre l'invasione di polimeri all'interno del reservoir, in direzione ortogonale a quella di propagazione della frattura. Altrimenti, se l'invasione non viene controllata, il reservoir potrebbe subire gravi danni riguardo alla permeabilità.

Cinco-Ley *et al*. (1978) e Cinco-Ley e Samaniego (1981) hanno offerto una spiegazione dei fattori che influenzano il comportamento delle fratturazioni di conduttività finita e hanno identificato le tipologie di danneggiamento che ne ostacolano un comportamento ottimale.

Riduzione della permeabilità del materiale di sostegno. Questo tipo di danneggiamento riguarda il materiale di sostegno all'interno della frattura ed è un riflesso della frantumazione del materiale di sostegno stesso e specialmente della presenza di polimeri intatti nei fluidi di fratturazione. Tali fenomeni hanno un effetto particolarmente negativo sulla conduttività della frattura ed è opportuno eliminarli o ridurli al minimo. Il problema legato alla frantumazione del materiale di sostegno si può ridimensionare considerevolmente selezionando i materiali di sostegno di resistenza opportuna. Nella fratturazione dei reservoir ad alta permeabilità non bisogna assolutamente risparmiare sulla qualità del materiale di sostegno. Infatti, considerando i piccoli volumi richiesti per la fratturazione dei reservoir ad alta permeabilità, orientarsi verso materiali di sostegno di massima qualità e resistenza risulta giustificabile. I potenziali benefici sono tali che qualsiasi risparmio sul materiale di sostegno potrebbe essere oscurato da riduzioni anche minime della permeabilità del materiale stesso. Per ridurre al minimo i problemi legati ai polimeri negli ultimi anni si sono effettuate ricerche approfondite sulla tecnologia breaker (in cui si utilizzano agenti chimici per rompere la struttura dei polimeri tridimensionali). Si è anche lavorato sull'uso di agenti chimici opportuni e sui metodi per distribuirli.

Danno prodotto da un 'effetto duse' (choke damage). Si intende con questo termine il danno interno alla frattura, in prossimità del pozzo. Questo tipo di danno, che si può anche descrivere come un effetto skin, deriva dalla migrazione di detriti fini durante la produzione e dal loro accumulo in prossimità del pozzo (all'interno della frattura), oppure da uno spiazzamento eccessivo alla fine dell'intervento (il che rappresenta, se accade, un errore fatale), o ancora da perforazioni inadatte collegate alla frattura. Si può calcolare il valore di skin conseguente al danno prodotto dall'effetto duse, ipotizzando un flusso stazionario nella zona danneggiata (Cinco-Ley e Samaniego, 1981):

$$s_{fs}=\frac{\pi x_s k}{b_{fs} k_{fs}} \qquad [16]$$

in cui x_s, b_{fs} e k_{fs} sono rispettivamente la lunghezza, la larghezza (ft) e la permeabilità (mD) della frattura danneggiata. La **fig. 9** illustra schematicamente il danno dovuto all'effetto duse.

Danno alla superficie della frattura. Questo genere di danno, provocato solitamente da una perdita del fluido di fratturazione, provoca una compromissione della permeabilità all'esterno della frattura, ortogonalmente alla superficie della frattura stessa. Gli stessi Cinco-Ley e Samaniego (1981) forniscono uno strumento per tener conto di questo tipo di danno in virtù di un effetto skin definito da:

$$[17] \quad s_{fs}=\frac{\pi b_s}{2x_f}\left(\frac{k}{k_s}-1\right)$$

zona di danneggiamento k | pozzo | frattura | b_f | k_f | k_{fs} | x_s | x_f

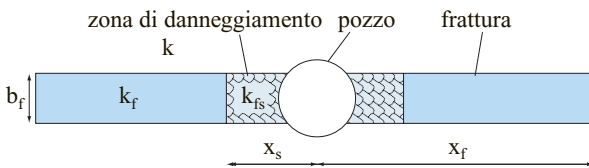



fig. 9. Frattura verticale con un danneggiamento 'tipo duse': x_f è la semiampiezza della frattura, x_s è l'estensione dell'effetto skin, k_f e k_{fs} sono le permeabilità del materiale di sostegno, rispettivamente in presenza e in assenza dell'effetto skin, k è la permeabilità dello strato di spessore b_f.

zona di danneggiamento | pozzo | k_s | b_s | k_f | b_f | frattura | x_f

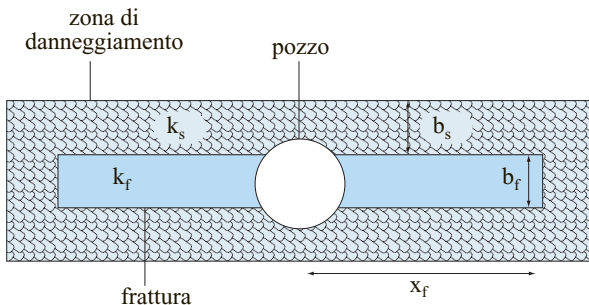



fig. 10. Frattura verticale con danneggiamento sulla superficie della frattura.

frattura | danneggiamento radiale | danneggiamento del piano di frattura | r_s | x_f

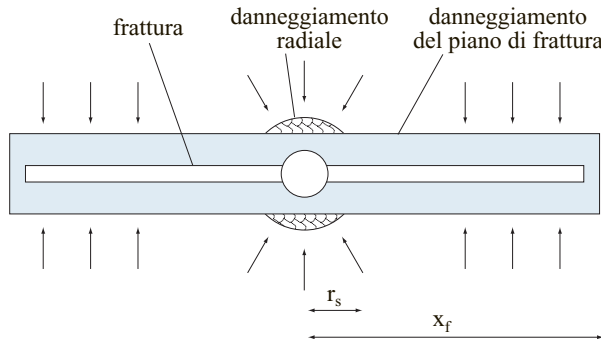



fig. 11. Frattura verticale con danneggiamento misto.

in cui b_s (ft) è la penetrazione del danno perpendicolarmente alla superficie della frattura e k_s (mD) è la permeabilità danneggiata all'interno di questa zona. La **fig. 10** illustra questo tipo di danno.

Effetti combinati. Mathur *et al.* (1995) hanno proposto un metodo per spiegare un danno composito che si possa quantificare mediante un'espressione di effetto skin. Il fattore di skin complessivo, s_d, si può rappresentare mediante l'espressione:

$$[18] \quad s_d=\frac{\pi}{2}\left[\frac{b_2k_R}{b_1k_3+(x_f-b_1)k_2}+\frac{(b_1-b_2)k_R}{b_1k_1+(x_f-b_1)k_R}\,\frac{b_1}{x_f}\right]$$

La **fig. 11** è uno schema dei danni composti di cui si tiene conto in s_d.

L'effetto skin quantificato nell'equazione [18] si può sommare direttamente all'effetto skin equivalente di frattura stimato s_f (Cinco-Ley *et al.*, 1978), determinando l'effetto complessivo come:

$$[19] \quad s_t=s_d+s_f$$

in cui è possibile determinare s_f dalla **fig. 12**.

È relativamente semplice rendersi conto che per una frattura lunga ($\gg$ 100 ft) il danno sulla superficie della frattura non ha molta influenza sulle prestazioni del pozzo. Questo non vale per fratture più corte, con penetrazione significativa del danno e bassa conduttività della frattura. Per una frattura corta, come quelle prodotte nei reservoir ad alta permeabilità, sarebbe necessario considerare il deterioramento dovuto al danno alla superficie della frattura, insieme all'elemento fondamentale costituito dalla elevata conduttività della fattura.

Hunt *et al.* (1994) hanno avanzato l'ipotesi che il deterioramento iniziale della produttività dovuto al danno sulla superficie della frattura possa diminuire nel tempo se si adotta un trattamento opportunamente progettato. Aggour ed Economides (1999) sono giunti alla conclusione che

$s_f + \ln(x_f/r_w)$ | 3 | 2,5 | 2 | 1,5 | 1 | 0,5 | 0,1 | 1 | 10 | 100 | 1.000 | C_{fD}

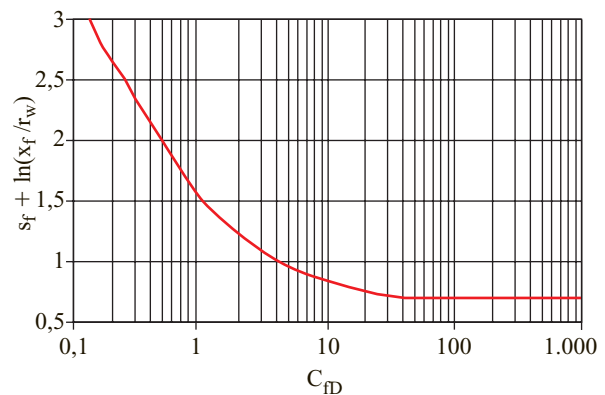



fig. 12. Relazione tra il fattore di skin s_f, la semiampiezza della frattura x_f, il raggio del pozzo r_w e la conduttività adimensionale della frattura C_{fD}.

la penetrazione del danno perpendicolarmente alla superficie della frattura è più importante del grado di danneggiamento. Se la penetrazione del danno è ridotta al minimo, anche un danneggiamento del 99% della permeabilità del reservoir dovrebbe dar luogo a un effetto skin negativo. Si tratta di una conclusione importante e se ne ricava l'indicazione che, anche se ci si attende un miglioramento nel tempo delle prestazioni delle fratture ad alta permeabilità via via che la frattura si pulisce, una scelta e una progettazione appropriate del fluido di fratturazione possono ridurre o perfino eliminare la durata della fase iniziale di perdita di produzione. Aggour ed Economides (1999) hanno inoltre proposto l'uso di carichi elevati di polimeri nei fluidi di fratturazione a legame tridimensionale, per minimizzare la penetrazione del danneggiamento. Per completare la progettazione del fluido di fratturazione, rimane la necessità fondamentale di usare buoni *breakers* e additivi per la formazione di pannelli di filtrato. Questo tipo di fluidi di fratturazione può minimizzarne le perdite iniziali e quelle di traboccamento. Nella fratturazione dei reservoir ad alta permeabilità, quindi, mentre la prima preoccupazione dovrebbe essere la creazione di una frattura ad alta conduttività, lo stesso trattamento deve essere progettato in modo da prevenire il danno sulla superficie della frattura, che costituisce un evento potenzialmente molto negativo.

Cause di cattivo esito della fratturazione dei reservoir ad alta permeabilità

Tra le altre cause di un possibile cattivo esito della fratturazione di reservoir ad alta permeabilità vi sono: *a*) la mancata realizzazione della geometria desiderata, cioè una crescita verticale incontrollata e un mancato contenimento della crescita laterale da parte del TSO; *b*) perforazioni inappropriate che possono dar luogo a fratture multiple e tortuose al posto delle fratture verticali desiderate; *c*) sviluppo asimmetrico delle fratture, più frequente nei giacimenti semiesauriti; *d*) copertura inadeguata delle fratture in reservoir multistrato, che possono dar luogo a una interruzione della comunicazione tra la formazione e il pozzo. Inoltre, sta emergendo la consapevolezza che la formazione di liquido condensato in giacimenti a gas condensato possa determinare una scarsa prestazione di un pozzo.

Giacimenti a gas condensato

Nei giacimenti a gas condensato si ha spesso un fenomeno che produce un effetto simile al danno di superficie della frattura nei reservoir ad alta permeabilità. Il gradiente di pressione che si determina perpendicolarmente alla frattura provoca la formazione di condensato liquido, creando un gradiente nel giacimento. Questo condensato liquido ha una influenza diretta sulla permeabilità relativa al gas, che si riduce. Il fenomeno è legato al comportamento di fase del fluido, cioè alla pressione del punto di rugiada e alla penetrazione del condensato liquido, che dipende dal drawdown imposto al pozzo. L'intero processo provoca un danno apparente che influenza il comportamento di tutti i pozzi a gas condensato in reservoir fratturati, indipendentemente dalla loro permeabilità, anche se gli effetti sarebbero particolarmente negativi nei reservoir ad alta permeabilità, nei quali le fratture sono molto più corte e la penetrazione del gradiente di pressione perpendicolarmente alla frattura molto maggiore.

La pressione e la portata di un reservoir a gas condensato sono nettamente diverse da quelle di un giacimento bifasico. In un giacimento bifasico di olio e gas, l'inviluppo delle due fasi (v. cap. 4.2) descrive una regione compresa tra la pressione di punto di bolla e la pressione a fondo pozzo in erogazione. Questo comportamento si ha alla sinistra del punto pseudocritico del diagramma di fase, cioè a temperature più basse. Partendo dalla destra del punto pseudocritico, la linea dei valori di pressione del punto di rugiada si piega fino a raggiungere il punto di temperatura massima di coesistenza delle fasi (cricondenterma). Tra il punto pseudocritico e il punto di cricondenterma, appena la pressione diminuisce dal valore del punto di rugiada (a temperatura costante), si forma del liquido. La quantità di liquido aumenta al diminuire della pressione nel giacimento fino a un certo valore, raggiunto il quale una diminuzione ulteriore della pressione fa vaporizzare di nuovo il liquido. Tale regione viene chiamata *zona di condensazione retrograda* e i giacimenti in cui si manifesta questo fenomeno vengono definiti *giacimenti a gas condensato*.

La portata di produzione di un giacimento a gas condensato non dipende soltanto dal gradiente di pressione, ma è una funzione molto più complessa che dipende anche dal valore della pressione a fondo pozzo in erogazione, in quanto questa determina la quantità e la distribuzione dell'accumulo di condensato in prossimità del pozzo. Un modo semplice per prevenire la formazione di condensato consiste nel mantenere la pressione a fondo pozzo in erogazione al di sopra del punto di rugiada. Nella maggior parte dei casi, però, il gradiente di pressione che ne deriva può non essere sufficiente per una portata di produzione economicamente interessante. Questa considerazione porta a una compensazione ottimizzata del drawdown rispetto al peggioramento della permeabilità relativa oppure, meglio, alla fratturazione idraulica dei pozzi nei reservoir a gas condensato.

I reservoir a gas condensato in condizioni di flusso radiale si possono suddividere in tre regioni sulla base del tipo di flusso (Settari *et al*., 1996). La prima regione è la più lontana dal pozzo, dove la pressione è maggiore di quella del punto di rugiada; vi si trova solo gas, regolato da flusso radiale Darcy controllato dalla permeabilità effettiva al gas. La seconda regione è caratterizzata da una pressione appena al di sotto del punto di rugiada;

vi si forma del condensato, ma il livello di saturazione del liquido è basso. Il flusso è ancora di tipo Darcy e il fluido che si muove in questa regione è prevalentemente gas; la comparsa di condensato provoca però una riduzione della permeabilità relativa al gas. La terza regione si trova in prossimità del pozzo; si hanno la pressione più bassa e la massima velocità di flusso. Man mano che il fluido converge verso il pozzo, la sezione interessata dal flusso si riduce notevolmente e il flusso non è più di tipo Darcy. Al confine della prima e della seconda regione la pressione uguaglia quella del punto di rugiada. A partire da tale confine, verso l'interno (verso il foro del pozzo e includendo la terza regione), la pellicola (o l'anello di condensato) intorno alla frattura si comporta come l'effetto skin causato dalla superficie della frattura.

Regioni bifasiche analoghe si presentano nel caso di un pozzo sottoposto a fratturazione idraulica, con la differenza che la distribuzione del condensato perpendicolarmente alla frattura (la lunghezza di penetrazione del danno può essere di decine di piedi per reservoir ad alta permeabilità) può ridurre significativamente la quantità prodotta. Si rende quindi necessaria una ottimizzazione a causa della necessità di regolare la geometria della frattura.

Wang *et al*. (2000) hanno condotto uno studio sui fattori di peggioramento della produzione e hanno proposto un progetto apposito per la fratturazione idraulica di reservoir a gas condensato. Lo studio ha dimostrato che la lunghezza richiesta della frattura è l'elemento chiave da regolare per fronteggiare i problemi connessi alla comparsa di condensato. Realizzare un atteso indice di produttività a partire da uno schema di ottimizzazione che ignori gli effetti del condensato richiederebbe la creazione di fratture di lunghezza molto maggiore, quindi trattamenti più cospicui.

Effetti non-Darcy

Nei reservoir ad alta permeabilità, effetti di deviazione dalla legge di Darcy possono ridurre in modo significativo la portata di un pozzo. Un flusso di tipo non-Darcy ostacola la produzione di un pozzo in reservoir a gas fratturati in almeno due modi: si può ridurre la permeabilità apparente della formazione (Wattenburger e Ramey, 1969), oppure il flusso non-Darcy può ridurre la conduttività della frattura (Guppy *et al*., 1982).

Completamento senza filtro e senza impianto di perforazione

Notevoli sforzi sono stati fatti per ridurre i costi e semplificare l'esecuzione del trattamento. Un elemento importante è costituito dalla eliminazione, o semplificazione, dei gravel pack o di altri strumenti tuttora in uso nei completamenti con fratturazioni dei reservoir ad alta permeabilità. Kirby *et al*. (1995) riferiscono che diversi trattamenti di fratturazione in reservoir ad alta permeabilità, senza filtri, sono stati portati a termine con discreto successo. Nell'esecuzione di questi trattamenti il filtro veniva eliminato completamente e si usavano metodi di fratturazione convenzionali, con una modifica: lo stadio finale dell'introduzione del materiale di sostegno era seguito dall'inserimento di sabbia rivestita di resina, per controllare il riflusso del materiale di sostegno stesso. Si stanno comunque conducendo ulteriori studi per assicurarsi che il materiale di sostegno rivestito di resina sia collocato nel modo richiesto per impedire il riflusso, quindi assicurare una comunicazione ad alta conduttività tra la frattura e il pozzo.

La fratturazione di reservoir ad alta permeabilità senza l'utilizzo del filtro consente potenzialmente lo sviluppo di completamenti multizona con fratturazioni del tipo ad alta permeabilità. Hailey *et al*. (2000) hanno proposto un nuovo sistema di controllo della sabbia senza filtro, in reservoir multizona e con una sola manovra. Tale sistema migliora i benefici della fratturazione dei reservoir ad alta permeabilità senza filtro, riducendo il tempo necessario a completare intervalli di produzione multipli in formazioni di sabbia non consolidata durante una sola manovra nel pozzo. Questo approccio include il procedimento di pompaggio usato in precedenza, consistente nella fratturazione con impasto del materiale di sostegno e simultaneamente nel consolidamento chimico del materiale stesso. Durante il pompaggio dell'impasto, si usa materiale di sostegno rivestito di resina per il controllo della sabbia e del riflusso, lasciando il casing libero in tutto l'intervallo (eccetto i packer multipli di isolamento che possono essere usati nella gestione della produzione durante la vita del pozzo, per controllare la produzione da zone diverse, al fine di ottimizzare il recupero e la produzione massima).

La principale riduzione dei costi resa possibile dall'utilizzo di questi approcci consiste nella riduzione dell'uso dell'impianto di perforazione, associato ai tempi di manovra, necessaria nel completamento convenzionale con trattamenti multipli di fratturazione. Al crescere del numero di trattamenti completati in una sola manovra, il costo di ogni trattamento diminuisce. Questo tipo di completamento fornisce una buona opportunità per giacimenti di piccole dimensioni ed economicamente marginali, che debbano essere completati insieme a giacimenti di maggior dimensione, al fine di ottenere la redditività desiderata per un progetto complessivo.

La fratturazione senza filtri nei reservoir ad alta permeabilità consente anche di effettuare completamenti attraverso il tubing di produzione. Il principale vantaggio di questo tipo di completamento sta nel fatto che è possibile effettuarlo senza bisogno di un impianto di perforazione. Si stanno anche affacciando nuove attrezzature per la fratturazione di reservoir ad alta permeabilità, per consentire completamenti attraverso un tubo flessibile (*coil tubing*), senza l'utilizzo di un impianto di

perforazione, in pozzi completati con *gravel pack* (Ebinger, 1996). Grazie a questi progressi si potrebbero ridurre costi e inefficienze legate ai tempi di utilizzo dell'impianto di perforazione.

6.2.4 Controllo della sabbia

Uno dei maggiori problemi relativi ai pozzi a olio e gas è la produzione di particelle solide della formazione, spesso impropriamente chiamate *sabbia*. Se non affrontato adeguatamente, questo problema può causare varie conseguenze costose e potenzialmente rischiose. La produzione di sabbia che si accumula nel materiale tubolare porterà a una riduzione della produzione di olio e/o di gas da parte del pozzo. Se il pozzo ha abbastanza energia da portare la sabbia in superficie, questa può provocare una grave erosione delle tubazioni. Una volta in superficie, la sabbia può provocare danni gravissimi alle attrezzature di superficie. La rottura prematura di una attrezzatura a fondo pozzo, come per esempio una pompa elettrica a immersione, si può rivelare molto costosa, così come la rottura di valvole di sicurezza al fondo pozzo può essere molto pericolosa. Oltre ai problemi meccanici causati al pozzo, la produzione di sabbia può anche provocare danni significativi alla formazione e questo può fare peggiorare drasticamente le prestazioni del pozzo. È importante identificare la possibilità di produzione di sabbia prima del completamento del pozzo e prendere delle contromisure per prevenirla. Se non si adottano misure di controllo della sabbia abbastanza presto, si possono avere danni seri alla formazione, il che restringerà il ventaglio di opzioni disponibili e diminuirà la produttività del pozzo.

Meccanica della produzione di sabbia

Per poter progettare un metodo corretto di controllo della sabbia, bisogna prima comprendere i meccanismi della sua produzione, di seguito elencati.

Movimento granello a granello. Questa è forse la causa della maggior parte dei danni in una formazione. La sabbia si allontana dalla formazione e, se non si adottano in tempo dei provvedimenti per il controllo della sabbia, le opzioni per ottenerlo si riducono.

Movimento di piccole masse. La formazione si può spaccare e provocare rapidamente un danno. Il pozzo viene invaso dalla sabbia e, appena le perforazioni del casing vengono coperte, cesserà di produrre.

Fluidizzazione massiccia. Grandi quantità di sabbia possono causare erosione o impedire la produzione; inoltre, possono esservi problemi per il loro smaltimento.

Metodi per il controllo della produzione di sabbia

I metodi per il controllo della produzione di sabbia sono cinque: limitazione della produzione, metodi meccanici, metodi chimici, metodi combinati e metodi di fratturazione ad alta permeabilità.

Limitazione della produzione. Abbassando la portata si riduce la velocità del fluido nella formazione, il che può ridurre la produzione di sabbia. Questa riduzione di portata, d'altra parte, potrebbe non essere sempre economica, o non funzionare. Una opzione potrebbe essere costituita dai pozzi orizzontali, che possono produrre una portata uguale o superiore rispetto a un pozzo verticale, ma con un drawdown più basso e quindi con velocità minore del fluido.

Metodi meccanici. Sono forse i metodi più utilizzati; sono molto diversi, ma comprendono sempre qualche tipo di dispositivo installato con la funzione di filtro per impedire alla sabbia della formazione di entrare nel pozzo. Tali dispositivi possono essere filtri a reticella, liner finestrati, filtri precomposti e filtri metallici, di solito usati in congiunzione con *gravel packs*. I filtri a reticella e i liner finestrati filtrano la sabbia della formazione, mentre mantengono la sabbia calibrata e il materiale di sostegno posti contro la formazione per sostenerla. I *gravel packs* sono sistemi meccanici e funzionano da ponte, collocando grandi quantità di materiale di sostegno (di una certa dimensione) contro la superficie della formazione, tenuto in posizione da un filtro o da un liner finestrato.

Metodi chimici. Questi metodi si realizzano iniettando plastiche o resine nella formazione. Lo scopo consiste nel determinare una cementazione granello a granello (consolidamento della sabbia) senza ridurre la permeabilità.

Metodi combinati. In questi metodi si combinano metodi meccanici di controllo della sabbia e metodi chimici di consolidamento. Si riveste di resine la sabbia o il materiale di sostegno (filtro meccanico) del *gravel pack* e quando il procedimento è completato la sabbia rimane legata e mantenuta in posto (consolidamento chimico).

Metodi di fratturazione ad alta permeabilità. Questa è la tecnica forse più efficace per il controllo della produzione di sabbia e al tempo stesso fornisce anche una stimolazione del pozzo. Il controllo si ottiene mediante una forte riduzione del flusso (della velocità) del fluido. Poiché la presenza di una frattura offre una sezione molto ampia di flusso in confronto al flusso radiale, la velocità del fluido si riduce drasticamente per una data portata volumetrica. Il *deconsolidamento delle particelle* è un processo di erosione e la diminuzione della velocità di flusso riduce considerevolmente la migrazione delle particelle. Inoltre, una fratturazione completata con successo preclude qualsiasi flusso radiale nel pozzo e il vantaggio aggiuntivo consiste nel fatto che questo tipo di completamento non richiede filtri, se il materiale di sostegno della fratturazione si consolida adeguatamente.

Progettazione del gravel pack e dei filtri

Affinché il progetto del gravel pack risulti appropriato e determini una prestazione ottimale del pozzo, i grani della sabbia calibrata devono essere sufficientemente grandi da permettere ai frammenti fini e alle particelle di argilla della formazione di passare, in modo da non intasare il gravel pack, e nello stesso tempo abbastanza piccoli da trattenere la sabbia della formazione. Il filtro deve riuscire a mantenere tutta la sabbia del gravel in posto. Il primo passo per dimensionare la sabbia del gravel è quello di ottenere un campione rappresentativo del materiale della formazione e su questo determinare la distribuzione delle dimensioni dei grani della formazione, effettuando una serie di analisi granulometriche. Alla conclusione di questa fase si possono utilizzare correlazioni per selezionare la dimensione appropriata della sabbia del gravel pack.

C'è una grande varietà di liner finestrati e di filtri che si possono utilizzare per trattenere la sabbia del gravel pack e la scelta può determinare la riuscita, la capacità di flusso e la durata del gravel pack stesso. All'estremità della scala economica c'è il *liner finestrato*; le fessure sono fresate longitudinalmente nel tubo e la dimensione dipende dalle particolari esigenze. Questo tipo di liner assicura una buona resistenza ed è particolarmente adatto per pozzi ad acqua. Filtri singoli o doppi vengono costruiti con tubazioni fessurate o perforate, avvolte con fili di acciaio inossidabile o resistente alla corrosione, a forma di chiave di volta. Il filtro è distanziato dalla tubazione per consentire un flusso massimo; questo tipo di filtro si può anche riempire preventivamente con la sabbia calibrata. Un altro tipo è il cosiddetto *casing-external prepacked gravel-pack screen*. Questo tipo, particolarmente adatto a pozzi orizzontali, è costituito da un filtro rivestito da un filo d'acciaio e consiste in due tubi concentrici. Il tubo interno è un liner finestrato di diametro più piccolo, mentre il tubo esterno è un liner finestrato di diametro maggiore. Tra i due liner è inserita la sabbia calibrata con i grani rivestiti di resina. Il rivestimento di filo d'acciaio viene effettuato per impedire alla sabbia di fuoriuscire. Ci sono anche il filtro a profilo basso, quello a metallo sinterizzato, quello *woven metal-wrapped*, quello *auger-head screen*, e si continuano a studiare nuovi tipi.

Una volta selezionato il filtro e progettato il *gravel pack*, bisogna collocare il filtro nel pozzo e riempire di sabbia calibrata. A questo scopo si impiegano fluidi speciali, in grado di trasportare la sabbia, separarsi da questa per consentire un buon costipamento ed essere estratti dal pozzo con danno minimo alla formazione.

6.2.5 Perforazioni

Il procedimento di completamento del pozzo prevede il rivestimento e la cementazione dello stesso. Si installa nel pozzo un rivestimento d'acciaio (casing), cementato sul posto, che isola completamente il reservoir dal pozzo. Prima di poter produrre o iniettare nel giacimento olio e/o gas, bisogna ristabilire una comunicazione tra il pozzo e il reservoir e questo si fa perforando il casing e il cemento in corrispondenza dell'orizzonte mineralizzato; la penetrazione si deve spingere oltre il cemento, fino alla formazione.

Uno dei metodi più vecchi di perforazione è quello a proiettile. Fu brevettato nel 1926 e fino agli anni Cinquanta rimase il metodo più utilizzato. Si mette un proiettile in un cilindretto (2" o meno) riempito di propellente; si mettono diversi di questi cilindretti su un contenitore di acciaio chiamato fucile, che viene fatto scendere nel pozzo al livello desiderato; a questo punto si accende il propellente con un segnale elettrico portato da un cavo. Il proiettile viene sparato nel casing, perforando sia questo che il cemento. Questo perforatore a proiettile è adatto per pozzi perforati in formazioni più tenere, ma la sua efficacia diminuisce nelle formazioni più dure.

Un altro metodo di perforazione utilizza getti ad alta pressione di acqua o impasti carichi di sabbia. L'acqua o l'impasto vengono pompati attraverso il tubing, al termine del quale un deflettore e un ugello indirizzano il flusso del fluido, che urtando direttamente sul casing vi pratica dei fori, o può tagliare perfino completamente il casing. In una variante di questo metodo si adotta una lancia flessibile che arriva all'estremità del tubing e può spingere il proprio getto nella formazione, creando dei tunnel liberi senza danno o quasi. Lo svantaggio è che in questo modo si può effettuare solo una perforazione alla volta ed è quindi un'operazione lunga e costosa.

Le perforazioni a getto utilizzano cariche cave rivestite di metallo e sono oggi il metodo di perforazione più utilizzato, basato su una tecnologia di perforazione delle corazze sviluppata nella Seconda Guerra Mondiale. Il progetto della carica cava è semplice (**fig. 13**) e consiste in: un contenitore, un rivestimento di metallo fatto in genere di rame e di forma conica, dell'esplosivo ad alto potenziale e un detonatore. Quando l'esplosivo viene fatto detonare la pressione, compresa tra 15.000.000 e

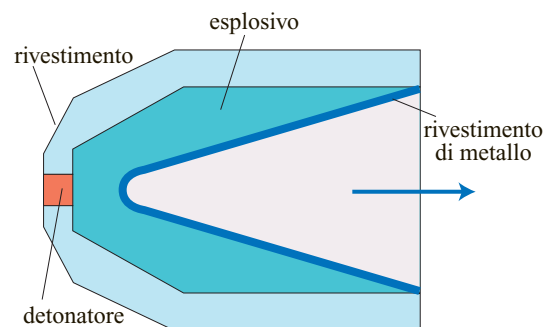



fig. 13. Carica cava per perforazioni.

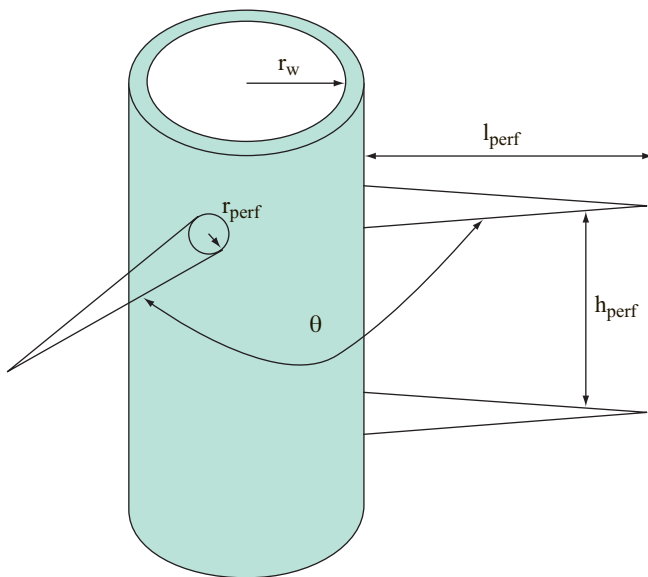



fig. 14. Unità di configurazione per pozzo perforato con cariche cave: r_w è il raggio del pozzo, r_{perf} il raggio di perforazione, l_{perf} la profondità di perforazione, θ l'angolo di fase, h_{perf} la distanza tra due perforazioni.

30.000.000 psi, si focalizza su una piccola area, proiettando il rivestimento di rame a una velocità compresa tra 13.000 e 26.000 ft/s e creando un canale attraverso il casing e attraverso il cemento fino alla formazione, come farebbe un getto d'acqua nella gelatina. Questo canale ha tipicamente un diametro compreso tra 0,25 e 0,4" e una lunghezza compresa tra 6 e 12", anche se attualmente sono disponibili perforazioni di maggiore diametro e profondità di penetrazione. Le cariche cave sono sistemate su un contenitore di acciaio chiamato *treno*, o su un *fucile di perforazione* come si mostra nella **fig. 14**. Il numero di cariche cave per unità di lunghezza viene chiamato *densità di perforazione* e si misura di solito in spari/piede. L'angolo tra cariche adiacenti si chiama *angolo di fase*. Il treno o fucile di perforazione può esser trasportato a fondo pozzo insieme al tubing di produzione, al tubing flessibile, al cavo di sostegno semplice (*slick line*) e al cavo elettrico. L'esplosivo può essere detonato con detonatori meccanici o elettrici.

Al momento delle perforazioni, la roccia spaccata e i detriti possono entrare nei fori delle perforazioni, menomando quindi la loro capacità di far scorrere il fluido, oppure possono ostruire addirittura le perforazioni. Un metodo che si è dimostrato molto efficace nel minimizzare il danno alle perforazioni è quello delle cosiddette *perforazioni sbilanciate*. Si parla di perforazione sbilanciata quando la pressione a fondo pozzo è minore della pressione nel giacimento. Al momento delle perforazioni, quindi, c'è un ingresso di fluidi dal giacimento nel pozzo, che mantiene libere le perforazioni. Si sono effettuati diversi studi, in laboratorio e sul campo, e i risultati diagrammati su grafici forniscono la minima pressione (sbilanciata) necessaria per ottenere perforazioni libere. Vi sono anche casi in cui non è possibile adottare perforazioni sbilanciate, perché la pressione del giacimento non è abbastanza alta o per altre ragioni meccaniche. Un'altra tecnica che si è dimostrata valida nelle indagini sul campo è quella delle *perforazioni estremamente sbilanciate*. In questo procedimento, durante le perforazioni si riempie il pozzo di fluido al di sopra delle perforazioni e poi si pressurizza con gas fortemente comprimibile. Nell'istante della perforazione l'energia immagazzinata nel gas forza il fluido e si pensa che questo causi fratturazioni nella formazione e migliori di molto la conduttività del pozzo. Questo metodo si sta diffondendo, specialmente nella preparazione di fratturazioni idrauliche.

Il numero di perforazioni per unità di lunghezza, il diametro e la lunghezza dei fori delle perforazioni hanno un effetto importante sulla produttività del pozzo. Per tener conto di questo si è sviluppato il concetto di *skin di perforazione*, che risulta dalla somma dell'effetto di flusso piano, che a sua volta è funzione della fase delle perforazioni, dell'effetto di convergenza verticale, che a sua volta è funzione della spaziatura delle perforazioni e della loro lunghezza, e dell'effetto del pozzo, che è funzione del diametro delle perforazioni.

6.2.6 Ottimizzazione della produzione mediante sollevamento artificiale (artificial lift)

Durante la vita di un campo in produzione, la pressione statica del giacimento può non essere sufficiente per ottenere portate economiche e per vincere le limitazioni di pressione in superficie. Si osservano basse portate anche quando il gradiente di fluido nel pozzo aumenta a causa della presenza d'acqua proveniente dal giacimento.

Lo scopo dei sistemi di sollevamento artificiale consiste nel ridurre la pressione a fondo pozzo in erogazione, per aumentare la portata. Lo scopo del sollevamento artificiale con gas (*gas lift*) consiste nel ridurre il gradiente idrostatico, iniettando gas nei fluidi a fondo pozzo. I sistemi che utilizzano pompe mirano a incrementare la spinta dal fondo pozzo per mezzo di un sollevamento con pompe ad astine (*sucker rod pumps*), pompe elettriche a immersione (ESP, Electric Submersible Pumps), pompe a cavità progressiva (*progressive cavity pumps*), o pompe a stantuffo (*plunger lifts*).

In letteratura si trovano molti articoli che riguardano il flusso multifasico e il sollevamento artificiale; alcuni esempi sono citati in bibliografia (Economides *et al.*,

1998; Economides e Nolte, 2000; Dusterhoft e Chapman, 1994; Mukherjee, 1999).

Poiché le condizioni del giacimento variano nel tempo, i parametri che caratterizzano il sistema di sollevamento artificiale (portata di gas per il gas lift, potenza del compressore, prevalenza della pompa, corsa del pistone) devono essere regolati in modo da mantenere una produzione adeguata di fluido. Una perdita continua di pressione nel giacimento provocherà un livello di pressione a fondo pozzo in erogazione così basso da rendere il sollevamento convenzionale (erogazione spontanea) inefficiente e antieconomico. Queste sono le situazioni ideali per combinare diversi metodi, come il sollevamento con gas lift e le ESP, al fine di ottenere una migliore utilizzazione dei metodi di sollevamento. Inoltre, le caratteristiche delle attrezzature di superficie, come la compressione del gas e/o la potenza elettrica, possono variare da luogo a luogo. L'utilizzo del gas varia nel tempo secondo la richiesta di mercato e le strategie delle compagnie, influenzando le prestazioni del giacimento. D'altra parte, progetti di recupero secondario potrebbero rivelarsi antieconomici se non si considerano nel modo giusto gli investimenti legati al sollevamento artificiale utilizzando il gas lift o le ESP.

Sollevamento artificiale con gas

Il gas lift consiste nell'iniezione di gas attraverso valvole mandrino (*mandrel valves*) collocate lungo il tubing di produzione in prossimità delle perforazioni, allo scopo di modificare la densità del fluido che sta salendo verso l'alto (**fig. 15**). La densità del fluido nel pozzo si riduce, con conseguente riduzione della perdita di pressione dovuta al peso della colonna di fluido più leggero, ma con qualche perdita aggiuntiva di pressione per *gas slippage* (scorrimento relativo del gas nell'olio) e attrito. L'energia del giacimento è ora sufficiente a sollevare la colonna di fluido più leggero in superficie alle condizioni di pressione a testa pozzo.

L'efficienza di sollevamento, e quindi della produzione di olio, è funzione del rapporto gas/liquido (GLR, Gas/Liquid Ratio) e della percentuale d'acqua (WCT, Water Cut), della pressione di iniezione del gas, della profondità del punto iniziale di iniezione, della composizione del greggio, delle caratteristiche delle tubazioni e della formazione.

Caratteristiche operative e limiti del gas lift

I principali svantaggi del gas lift sono l'elevato investimento di capitale iniziale per la compressione, la richiesta crescente di gas lift durante la vita del giacimento e le portate non economiche per valori bassi di pressione del giacimento. In generale, la portata di produzione cresce con la quantità di gas iniettato (v. ancora fig. 15): c'è un valore massimo, al di là del quale la portata diminuisce. Questo si deve al fatto che una crescita continua della pressione di iniezione darà luogo a una contropressione aggiuntiva verso la formazione. Inoltre, aumentare la quantità di gas nella colonna di produzione darà luogo a un forte attrito e a una caduta di pressione.

Il gas lift non risulta efficace per pressioni del giacimento molto basse, poiché il gradiente di pressione del gas di sollevamento può imporre una contropressione ulteriore verso la formazione e impedire del tutto la produzione di fluido. Il gas lift inoltre non è adatto per alti valori di WCT, a causa delle elevate velocità di scorrimento di gas e acqua, mentre è molto efficace quando si ha una pressione di giacimento adeguata e percentuali d'acqua relativamente basse. C'è inoltre il vantaggio di basse esigenze di manutenzione durante il ciclo di vita del pozzo.

Controllo dinamico automatico del gas lift

Procedimenti di controllo automatico e di ottimizzazione si utilizzano per assicurare l'iniezione ottimale di gas. Date le condizioni di portata, di pressione a testa pozzo e di temperatura (che sono le variabili controllate), un meccanismo di controllo a circuito chiuso calcolerà la velocità e la pressione ottimali del gas (variabili manipolate), in modo tale da massimizzare la portata in ogni istante.

Per molti pozzi, date le variabili condizioni di disponibilità del gas (dovute ai tempi per l'impianto di compressione e alle condizioni di mercato), il controllo dinamico automatico del gas lift permetterà una produzione ottimale del campo, subordinata al modello adottato per il pozzo e ai vincoli di produzione in superficie. Il procedimento si realizza di solito impostando un problema di programmazione lineare (LP, Linear Programming), risolto iterativamente su base oraria, o giornaliera.

Sollevamento a stantuffo

Il cosiddetto sollevamento a stantuffo, o sollevamento intermittente a gas, è un metodo di sollevamento artificiale utilizzato principalmente in pozzi a gas, per sollevare volumi relativamente piccoli di liquido. Un sistema automatico montato a testa pozzo controlla il pozzo in un regime di flusso intermittente.

Il sollevamento a stantuffo usa uno stantuffo che scorre su e giù all'interno del tubing. Lo stantuffo fornisce una interfaccia tra la fase liquida e il gas di sollevamento, minimizzando la ricaduta del liquido. Esso è dotato di una valvola di bypass che si apre alla sommità del tubing e si chiude quando lo stantuffo raggiunge il fondo.

I sistemi di sollevamento a stantuffo sono utilizzati per rimuovere dal pozzo acqua e condensato, ma possono trattare una colonna limitata di liquido. Tali sistemi si applicano in pozzi a gas con alto valore di GLR e funzionano utilizzando solo il gas della formazione. Sono metodi validi per pozzi a basse pressioni e moderate portate di fluido che utilizzano la pressione del gas

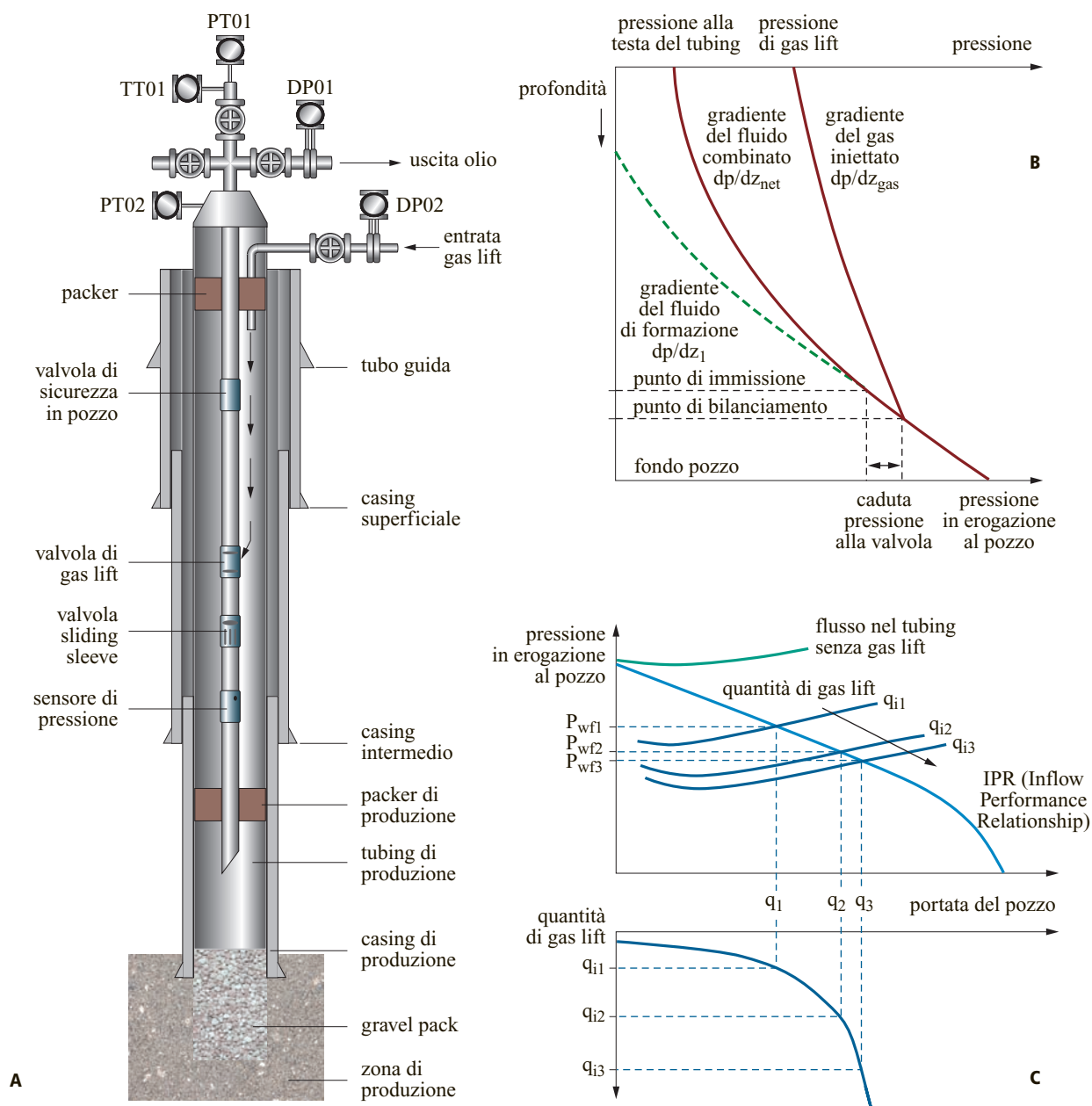



fig.15. Configurazione del pozzo per il sollevamento artificiale a gas (A), grafici dei gradienti di pressione (B) e della caratteristica del pozzo (C).

per sollevare il liquido. Tra gli svantaggi del sollevamento a stantuffo annoveriamo i problemi legati alla produzione di solidi e un range operativo limitato.

Sollevamento con pompa ad astine

Il sistema ad astine, o a bilanciere (**fig. 16**), utilizza una pompa meccanica di fondo che viene attivata da un'astina che si trova all'interno del tubing e viene mossa da un bilanciere in superficie, una manovella, un contrappeso, un ingranaggio di riduzione e un motore (elettrico o a gas). Lo scopo è quello di sollevare la colonna di fluido del giacimento in superficie riducendo la pressione dinamica del pozzo. Si ottiene quindi una minore contropressione sul fronte della formazione produttiva e si aumenta l'erogabilità del fluido.

Il sistema basato sulla pompa a bilanciere ha numerosi vantaggi: è semplice e applicabile a fori stretti e completamenti multipli; è in grado di pompare liquidi in pozzi con pressioni anche molto basse, può sollevare olio ad alta temperatura e viscosità, può utilizzare sorgenti di potenza elettrica o a gas, si può controllare con un timer in modo che funzioni in cicli per alte e basse portate.

Gli svantaggi del sistema risiedono: nella profondità, limitata a 12-16 kft (a causa delle dimensioni dell'asta); nei problemi che si creano nei pozzi con alto GLR o nei pozzi con elevate quantità di solidi; nel fatto che può risultare invadente in prossimità dei centri abitati e troppo ingombrante per utilizzi in mare aperto.

Sollevamento mediante pompa elettrica a immersione

I sistemi ESP (Economides *et al*., 1994, 1998) sono stati introdotti in Russia durante gli anni Venti del Novecento, come metodi di produzione per pozzi ad acqua. La tecnica fu in seguito perfezionata negli Stati Uniti per i pozzi a olio. Anche quando la pressione del giacimento è relativamente bassa, l'ESP può essere efficace per sollevare fluidi dal giacimento a portate elevate. Questo metodo risulta utile anche per l'uso in regioni remote, in cui non si ha a disposizione l'attrezzatura per la compressione del gas per il sollevamento artificiale.

La tecnologia consiste in una pompa centrifuga e un motore collocati a fondo pozzo (**fig. 17**) per sollevare la colonna di fluido in superficie e ridurre la pressione del pozzo in erogazione. Si ottiene quindi una minore contropressione sul fronte della formazione produttiva e si aumenta l'erogabilità del fluido.

Caratteristiche operative e limiti dell'ESP

Tra gli svantaggi dell'ESP vi sono l'alto investimento iniziale, le richieste elevate di potenza e la necessità di sistemi sofisticati di monitoraggio e controllo.

La tecnologia ESP è anche limitata con valori alti del GLR (per esempio, non superiori al 30%); nel caso, può rendersi necessario l'uso di un separatore di gas a fondo pozzo, che incrementerebbe l'investimento iniziale fino al 20%. La potenza viene trasmessa da un cavo polivalente. Non si è riusciti a realizzare sistemi a profondità superiori a 18.000 ft, a causa delle limitazioni imposte dal cavo. L'investimento iniziale può essere compreso tra 100.000 e 300.000 dollari per pozzo. La ripartizione dei costi è del 40% per la pompa centrifuga e il motore, 35% per il cavo e il resto per i componenti in superficie (variatori di frequenza, convertitori di energia elettrica,

convenzionale

a basso profilo

standard (tipo I)

bilanciata ad aria (tipo III)

fig.16. Esempi di pompe ad astine.

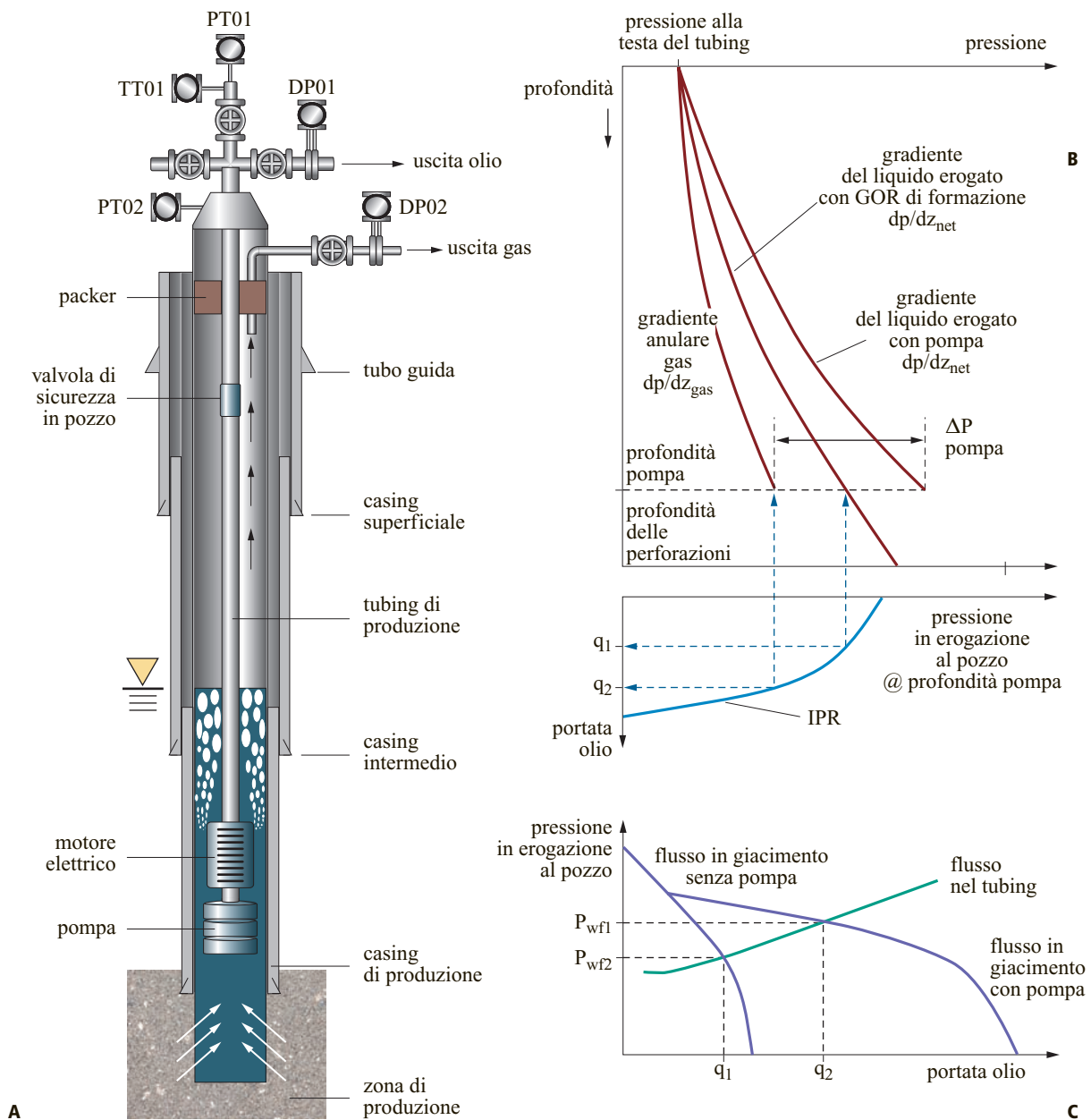



fig. 17. Configurazione del pozzo per l'uso di pompe elettriche a immersione (A), grafici dei gradienti di pressione (B) e della caratteristica del pozzo (C).

unità di monitoraggio e trasmissione dei dati). L'investimento iniziale per le attrezzature cresce proporzionalmente alla richiesta di potenza e di portata. La durata è ridotta a causa dell'esposizione a situazioni operative severe, come alte temperature, corrosione, greggio acido. Normalmente, le pompe ESP durano circa due anni. Se si richiede una sostituzione prematura, l'ESP diventa decisamente sfavorita rispetto ad altre alternative come il gas lift o il pompaggio meccanico.

È necessaria anche una fonte affidabile di energia per il motore elettrico. In genere si confronta la produzione d'energia basata su generatori portatili con quella che dipende da generatori fissi distanti: un generatore portatile da 100 HP costa approssimativamente 12.800 dollari al mese, a cui si devono aggiungere il carburante e le spese operative. Un cavo di rete di superficie di 5 km può costare 15.000 dollari. I costi relativi all'energia elettrica saranno quindi compresi tra 9 e 16 cent per kilowatt/ora.

Pompa a cavità progressiva

I sistemi basati su pompe a cavità progressiva (PCP, Progressive Cavity Pump), o a vite, consistono in una

pompa di fondo pozzo azionata da un motore in superficie e collegata da un'asta. La pompa a fondo pozzo è costituita da un rotore metallico e uno statore di elastomero di gomma. Statore e rotore hanno una particolare configurazione geometrica (**fig. 18**) che consente un efficiente sollevamento di fluido multifase. La PCP si è dimostrata conveniente in termini di costi in molti ambienti operativi di giacimenti a olio. Il principale svantaggio è il deterioramento rapido e imprevedibile dello statore, dovuto a deformazione, logoramento e rottura della gomma.

Tra i vantaggi dei sistemi PCP figurano la bassa pressione a fondo pozzo (pressione di aspirazione), il basso consumo energetico e i bassi investimenti di capitale. Questi sistemi risultano anche adatti per qualsiasi valore di viscosità, adeguati per contenuti elevati di sabbia, grandi quantità di gas e percentuali elevate d'acqua.

Tra le caratteristiche delle pompe a cavità progressiva menzioniamo le dimensioni ridotte rispetto alle pompe convenzionali, un fenomeno di isteresi ridotto al minimo (maggiore durata) e un miglior controllo sulla deformazione della gomma. Le principali aree di applicazione comprendono il greggio ad alti indici aromatici e livelli di gas, i pozzi ad alta temperatura (superiore a 220 °F), i pozzi molto profondi (più di 6.000 ft) e l'alta pressione per stadio (maggiore di 100 psia).

PCP metallo-metallo

Queste pompe sono costituite da due metalli (per il rotore e lo statore). Tra le principali applicazioni troviamo il greggio ad alta viscosità (maggiore di 450 cp), l'elevato rendimento volumetrico (circa 95%), i pozzi ad alta temperatura (maggiore di 400 °F) e l'alta pressione per stadio (fino a 365 psia).

PCP ibride

Le PCP ibride sono costituite da metalli misti (per il rotore) e da un materiale termoplastico come il teflon (per lo statore). Le principali applicazioni comprendono il greggio ad alta viscosità (maggiore di 100 cp), l'elevato rendimento volumetrico (circa 90%), i pozzi ad alta temperatura (maggiore di 350 °F) e l'elevata pressione per stadio (fino a 290 psia).

Le PCP ibride sono da quattro a cinque volte più piccole rispetto alle pompe convenzionali; non hanno fenomeni di isteresi né deformazione della gomma; la loro durata prevista è maggiore rispetto alle pompe convenzionali ed è richiesta infine una minore coppia di torsione (non c'è attrito di torsione tra rotore e statore).

Pompe a getto (jet pumps)

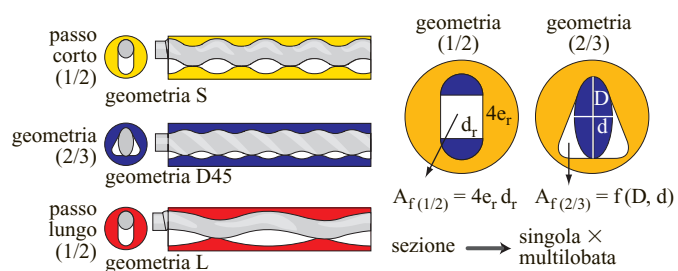
Si tratta di una pompa di spiazzamento dinamico, che funziona spingendo un fluido (*power fluid*) attraverso un ugello. Il fondo della pompa comunica con il fluido del pozzo e i due fluidi sono mescolati, così che parte dell'energia del fluido iniettato è trasferita al fluido del pozzo e spinge il fluido mescolato in superficie attraverso tubing di produzione o l'intercapedine tra il tubo di iniezione e il casing. In superficie, il fluido iniettato è separato dall'olio e rinviato alla pompa per essere riutilizzato.

I vantaggi delle pompe a getto risiedono nel fatto che, non avendo parti in movimento, possono essere utilizzate per sollevare fluidi ricchi di gas o contaminati senza subire il logoramento che subirebbero le pompe di spiazzamento, e nel fatto che non hanno limitazioni di profondità. Gli svantaggi sono la bassa efficienza (20-30%) e la necessità di pressione di aspirazione elevata per evitare la cavitazione nella pompa. A quest'ultima si può porre rimedio calcolando con precisione la profondità in modo da fornire una pressione di aspirazione adeguata.

6.2.7 Controllo degli asfalteni e della paraffina

Deposizione di composti organici pesanti

Una delle cause più comuni di 'blocco arterioso' nei sistemi di produzione petrolifera si deve alla deposizione di composti organici pesanti da parte degli idrocarburi. Composti organici pesanti come la paraffina/cera, le resine, gli asfalteni, i diamantoidi e i mercaptani e i composti organico-metallici possono presentarsi nel greggio in varie forme e quantità. Questi composti possono precipitare dalla soluzione di greggio a causa di varie forze, provocando occlusioni nel giacimento, nel pozzo, nelle tubazioni (pipeline) e negli impianti di produzione e trattamento in superficie. Le particelle solide sospese nel greggio si possono attaccare alle pareti delle condutture e dei reservoir. La durezza del precipitato

fig. 18. Diverse geometrie per le pompe a cavità progressiva.

dipende dalla quantità di asfaltene presente nel greggio in piccole quantità. Essendo un composto altamente polare, l'asfaltene può agire come collante e malta nell'indurire i depositi e, di conseguenza, generare delle barriere al flusso di olio.

La deposizione di composti organici pesanti durante la produzione e il trattamento dell'olio è un grave problema in molte aree del mondo (Leontaritis e Mansoori, 1988). Alcuni pozzi, specialmente all'inizio della produzione, hanno smesso di produrre nel giro di pochi giorni, dopo una produzione iniziale di 3.000 BPD (Barrel Per Day). Le conseguenze economiche sono state tremende, poiché il costo di un intervento di manutenzione su un pozzo problematico può arrivare a un quarto di milione di dollari. In Venezuela, la formazione di composti organici pesanti (fanghi asfaltenici), successiva alla chiusura temporanea di un pozzo e/o dopo una stimolazione con acido, si è conclusa con una ostruzione completa o parziale del pozzo (Lichaa, 1977). Nel campo Hassi Messaoud in Algeria, la presenza di depositi organici pesanti nel tubing è stato un grave problema per la produzione (Haskett e Tartera, 1965).

I composti organici pesanti hanno giocato un ruolo importante nella storia produttiva e negli aspetti economici degli orizzonti profondi del campo Ventura Avenue in California (Tuttle, 1983). I problemi di deposizione organica andavano da deposizioni durante la produzione iniziale di olio, a deposizioni dopo l'acidificazione del pozzo e durante l'iniezione di CO_2 nel processo di recupero terziario (EOR, Enhanced Oil Recovery). I problemi erano gravi a causa della deposizione di composti organici pesanti (asfalto) nella vita iniziale di questo campo, per cui molti pozzi furono trivellati di nuovo, con conseguenze sugli aspetti economici del progetto. Sono stati anche documentati casi in cui si sono trovati depositi di composti organici nel tubing durante un progetto pilota di EOR con iniezione di CO_2 (Tuttle, 1983). In generale, i depositi di composti organici pesanti si possono formare durante le fasi di recupero primario, secondario e terziario (Tuttle, 1983). Il precipitato di composti organici pesanti, in molti casi, si porta dal tubing del pozzo fino alle tubazioni di raccolta, al separatore, alle pompe, ai filtri e ad altre attrezzature a valle (Katz e Beu, 1945). Le deposizioni di materiali organici negli impianti di produzione di giacimenti nel Messico hanno provocato molti problemi operativi (Chavez e Lory, 1991; Escobedo *et al.*, 1997). Per esempio, nei campi di Tecomonoacan e Jujo, le deposizioni che hanno avuto luogo in numerosi pozzi hanno provocato molte fermate e la necessità di costosi lavaggi aromatici. Negli ultimi anni, deposizioni di materiale organico pesante nei campi del Mare del Nord e del Golfo del Messico hanno provocato l'ostruzione di condotte sottomarine, con un danno economico notevole alla perdita di produzione di olio.

In generale, i solidi che si trovano nel greggio si dividono in due classi: *sedimenti di base* e *solidi filtrabili*. Queste particelle hanno un impatto economico sull'industria del petrolio. Trasportate con l'olio, possono provocare incrostazioni, formazione di schiuma, erosione, corrosione, ecc. A seconda del caso, i coagulanti (di peso molecolare inferiore a 10.000) o i flocculanti (di peso molecolare superiore a 10.000) possono offrire un aiuto indiretto nella rimozione dei solidi (Schantz ed Elliot, 1994). I coagulanti sono molecole dotate di una forte carica polare, che agisce da carica di rottura sulla superficie delle gocce di petrolio, la quale altrimenti impedirebbe la coalescenza. I flocculanti, a causa del fatto che sono molto solubili nell'olio, favoriscono la coalescenza delle gocce di olio, ma a volte possono anche ridurre drasticamente la rimozione dei solidi.

Deposizione e controllo degli asfalteni e della paraffina

Gli asfalteni sono grandi agglomerati aromatici composti primariamente da anelli eterociclici. Tenuti in soluzione nel greggio dalle resine naturali dell'olio che aderiscono alla superficie esterna dell'agglomerato di asfaltene, gli asfalteni precipitano e si depositano nelle apparecchiature di produzione, nei punti in cui la caduta di pressione consente il deassorbimento delle resine.

Le paraffine sono cere di idrocarburi saturi che precipitano e si depositano in zone in cui la temperatura del sistema di produzione scende al di sotto della temperatura di solubilità delle paraffine, nota come *temperatura di comparsa della paraffina* (WAT, Wax Appearance Temperature). Come gli asfalteni, le paraffine possono bloccare il sistema di produzione, fino a fermarlo.

Agenti disperdenti e solventi disponibili sul mercato hanno reso possibile la rimozione dei depositi di paraffina e di asfalteni e il recupero di un sistema di produzione alla sua capacità di progetto. Se usati in trattamenti discontinui, questi solventi rimuovono i depositi di paraffina e di asfalteni, semplicemente disciogliendo i depositi. Alcuni disperdenti contengono agenti tensioattivi solubili nell'olio, che degradano i depositi di paraffina o asfaltene e li disperdono nell'olio.

Alcuni prodotti si possono utilizzare in iniezione continua per controllare le deposizioni di paraffina e di asfalteni, anche se la procedura normale consiste nella rimozione dei depositi esistenti mediante trattamenti discontinui. La quantità di sostanze chimiche utilizzate e la frequenza richiesta per i trattamenti discontinui dipenderanno in primo luogo dalla gravità del problema. Dopo la rimozione dei depositi esistenti di paraffina e di asfalteni, i trattamenti a iniezione continua consentono un approccio economicamente efficiente per mantenere il sistema libero da depositi di ostacolo alla produzione.

Le linee guida per un trattamento economicamente efficiente delle paraffine e degli asfalteni sono complicate

dalle diverse caratteristiche dell'olio prodotto, dalla varietà di condizioni operative e dalla grande varietà di prodotti chimici disponibili. La selezione del prodotto appropriato e del giusto metodo per il trattamento devono basarsi su test di laboratorio e sul campo.

6.2.8 Interventi di manutenzione nel caso di collasso del casing e del tubing o di cementazione difettosa

Integrità meccanica del pozzo

I problemi di integrità meccanica del pozzo (perdite nel casing) possono avere diverse cause: fori provocati da perdite di gas, corrosione o logoramento, fessure causate da incrinature, pressione eccessiva o deformazione della formazione. Le perdite nel casing possono provocare il malfunzionamento o il blocco delle pompe; le perdite sono in genere al di sopra della sommità del cemento e/o del livello di invasione del fango di perforazione. La perdita comprometterà la funzione di isolamento del casing e del cemento. Compaiono problemi di comunicazione, in presenza di canali inaspettati alle spalle del casing, di cedimento di barriere, di completamenti in prossimità o all'interno della zona ad acqua, di formazione di coni d'acqua, di canalizzazioni attraverso zone o fratture ad alta permeabilità e di fratturazione fuori zona.

Verifiche di integrità meccanica si possono ricavare da test di pressione o da registrazioni (log) di verifica dello strato del rivestimento. In alcuni casi, un pompaggio di fluido nel pozzo permette di localizzare la perdita nel casing. Alcune agenzie di controllo impongono i test di pressione sui pozzi di smaltimento e di iniezione. Per isolare le perdite si usano packer e tappi ponte recuperabili (RBP, Retrievable Bridge Plug). La maggior parte delle perdite si presenta quando non c'è cemento alle spalle del casing. È necessario utilizzare fluidi compatibili con la formazione produttiva, altrimenti si possono provocare danni ulteriori quando il casing è in cattive condizioni.

Le registrazioni di ispezioni del casing comprendono il caliper tipo multi-fingered, le registrazioni di potenziale elettrico (*EP logs*), i dispositivi di ispezione elettromagnetica e i sistemi televideo. In maggioranza queste registrazioni misurano l'entità della corrosione; le registrazioni EP indicano dove stia avvenendo la corrosione in quel momento.

Tra le azioni correttive figurano l'iniezione di cemento e di polimeri, le iniezioni miste e le riparazioni del casing o del liner.

Riparazione con cemento

Si tratta di un'operazione correttiva di cementazione, volta a forzare il cemento dentro le vie di dispersione all'interno del materiale tubolare nel pozzo. La pressione di iniezione richiesta viene raggiunta controllando con precisione la pressione della pompa. La cementazione in pressione (*cement squeeze*) può essere effettuata per riparare delle opere di cementazione primarie scadenti, per isolare le perforazioni (livelli di produzione) o per riparare casing o liner danneggiati. L'iniezione di cemento in pressione consiste nell'utilizzare la pressione prodotta da una pompa per forzare un fluido o un impasto dentro una zona programmata. Nella maggior parte dei casi, un trattamento di questo tipo sarà effettuato a una pressione di iniezione a fondo pozzo inferiore a quella di fratturazione della formazione. Nelle operazioni di iniezione ad alta pressione, effettuate al di sopra della pressione di fratturazione della formazione, la risposta della formazione stessa e l'iniezione del fluido di trattamento diventano di difficile previsione.

L'iniezione a pressione di cemento è fondamentalmente una operazione di filtraggio, in cui l'impasto di cemento sottoposto a una differenza di pressione contro un filtro rappresentato da una roccia permeabile perde parte dell'acqua dell'impasto, lasciando un pannello di particelle di cemento parzialmente disidratate. La velocità di formazione del pannello dipende dalla permeabilità della formazione, dalla differenza di pressione applicata, dal tempo e dalla capacità dell'impasto di perdere fluido. Un impasto ideale genera la formazione del pannello in modo così uniforme che si forma un pannello filtrante su tutte le superfici permeabili. È stata sviluppata una tecnica, chiamata *hesitation squeeze cementing*, che prevede la disidratazione dell'impasto di cemento mediante l'applicazione intermittente di pressione, intervallata da periodi di perdita di pressione causata dalla cessione di filtrato alla formazione.

L'iniezione di cemento a bassa pressione implica l'esecuzione dell'iniezione al di sotto della pressione di fratturazione, in prossimità del pozzo, di piccole quantità di cemento; in formazioni semiesaurite, un po' di cemento viene piazzato nelle perforazioni per prevenire la fratturazione dovuta alla pressione idrostatica.

L'iniezione di cemento ad alta pressione disgrega la formazione e riempie le fratture o le microintercapedini; non si possono controllare la localizzazione e l'orientazione; se effettuata correttamente, essa lascia il cemento in prossimità del pozzo.

Prima che inizino le operazioni di cementazione, gli ingegneri determinano il volume di cemento da collocare nel pozzo, servendosi in genere di registrazioni di diametro del pozzo (caliper), e le proprietà fisiche riguardanti sia l'impasto sia la presa del cemento, incluse la densità e la viscosità. Una squadra di tecnici della cementazione utilizza pompe e miscelatori speciali per spiazzare i fluidi di perforazione e collocare il cemento nel pozzo.

Iniezione a pressione di polimeri

Si usa come alternativa o in combinazione all'iniezione di cemento. Il tipo di polimero e il procedimento

dipendono dalla localizzazione e dalla gravità della perdita e dal fatto che l'iniezione si renda necessaria per mantenere la pressione o per bloccare un'invasione d'acqua. Tra i vantaggi dell'iniezione di polimeri menzioniamo il lavaggio del pozzo dopo l'iniezione e la minore pressione idrostatica.

Si utilizzano quattro sistemi a base di gel: malta di monomero acrilico, di polimero di basso peso molecolare ad alta concentrazione, di polimero di alto peso molecolare e combinazioni cemento/polimero.

Riparazioni del casing e del liner

Una volta determinati gli obiettivi per l'azione correttiva sul casing e sul liner, le rappezzature sono un'alternativa per la risoluzione di questi problemi. Esse vengono installate permanentemente nel casing o incorporate nella colonna di produzione e sono disponibili in diverse lunghezze e diametri. Una volta installate, possono restringere il diametro interno del casing. Alcune rappezzature incorporano degli elementi sigillanti attaccati alla colonna di produzione (che può avere o meno dei tubi di sfiato). Un aspetto importante da tenere presente quando si installano queste rappezzature è la considerazione degli utilizzi futuri del pozzo e quale effetto queste riparazioni potrebbero avere sull'accessibilità delle attrezzature a fondo pozzo.

6.2.9 Struttura del pozzo per l'ottimizzazione della produzione

Opzioni di completamento: inclinazione, foro di produzione, produzione mista

Pozzo verticale o pozzo orizzontale

A seconda delle proprietà del reservoir, dei meccanismi di produzione e dei progetti di recupero secondario/terziario, si possono avere vantaggi con ognuna delle due opzioni di pozzo. Il costo di trivellazione di un pozzo orizzontale è maggiore di quello per un pozzo verticale e anche i costi di completamento sono di solito maggiori. Il volume di prodotto commerciabile deve quindi essere maggiore per garantire un maggior rendimento del capitale investito (ROI, Return On Investment).

Il vantaggio fondamentale di un pozzo orizzontale, dal punto di vista ingegneristico, sta nella creazione di una perforazione rettilinea invece che puntiforme. Questa geometria fa un uso più efficiente della pressione del giacimento, come si vede dal grafico del flusso radiale in un pozzo verticale rispetto al flusso lineare in un pozzo orizzontale. Un pozzo orizzontale può avere una portata maggiore di un pozzo verticale a parità di drawdown, o può avere la stessa portata per un minore drawdown, ritardando così la formazione di coni d'acqua nel caso di un giacimento a spinta d'acqua con contatto olio/acqua di fondo.

La casistica indica che reservoir con spessore inferiore a 200 ft e con permeabilità minore di 100 md dovrebbero considerarsi adatti per un pozzo orizzontale. Un reservoir con permeabilità verticale maggiore di un quarto di quella orizzontale potrebbe essere ancora adatto per un pozzo orizzontale. L'uso di pozzi orizzontali stabilisce una metodologia per ridurre la formazione di coni d'acqua o di gas e nel contempo avere una portata di produzione di idrocarburi maggiore rispetto a un pozzo verticale. La casistica dimostra che la portata critica nei pozzi orizzontali è da tre a venti volte superiore a quella nei pozzi verticali.

I reservoir eterogenei, come le formazioni stratificate e le formazioni stratificate inclinate che possono avere grandi spessori con permeabilità elevate e avere o meno una *gas cap* e un contatto olio-acqua di fondo, possono essere messi efficientemente in produzione utilizzando pozzi orizzontali. Bisogna però prima definire l'eterogeneità e progettare il profilo del pozzo in modo da tenerne conto, quindi si deve orientare il percorso del foro del pozzo in funzione delle informazioni geologiche raccolte durante la perforazione. Si possono ottenere grandi incrementi di produzione nei reservoir eterogenei. Per esempio, nel giacimento in calcare chalk di Austin, nel Texas meridionale, le riserve sono aumentate sei volte. Inoltre, utilizzando pozzi orizzontali risulta più efficiente drenare giacimenti parzialmente esauriti o allagati. In generale, l'incremento di produzione di un pozzo orizzontale rispetto a uno verticale non stimolato è proporzionale all'area del giacimento in contatto con il pozzo. A causa della maggiore esposizione della formazione ai fluidi di perforazione e per periodi più lunghi, nei casi in cui questi fluidi creano problemi, il danneggiamento della formazione può essere più marcato nei pozzi orizzontali.

Completamento in foro scoperto e completamento con casing perforato

Il metodo a foro scoperto è inizialmente più economico, visto che si eliminano i costi delle perforazioni del casing. Questo metodo consente di testare la zona appena è stata perforata, di eliminare il danneggiamento alla formazione dovuto ai fanghi di perforazione e al cemento e di approfondire il pozzo quel tanto che basta evitando di penetrare nella zona ad acqua. Quest'ultimo fattore è importante nel caso di intervalli produttivi sottili a spinta d'acqua, nei quali non si vuole una penetrazione maggiore di pochi piedi nella zona a olio. D'altra parte, il completamento con colonna perforata garantisce un maggiore controllo sul tratto produttivo, poiché si può perforare e testare l'intervallo a piacimento. In generale si possono poi isolare singoli tratti e stimolarli selettivamente in modo molto più semplice e soddisfacente.

È stato ampiamente dimostrato che la fratturazione idraulica è più utile nei completamenti con casing perforato. L'incremento di produttività nei pozzi con casing perforati è del 50% circa più alto rispetto a quello dei pozzi analoghi a foro scoperto. Questa superiorità sembra dovuta all'uniformità del trattamento su tutto il tratto produttivo, a cui si aggiunge il vantaggio di stimolazione derivante dalla penetrazione stessa delle perforazioni. Il miglior controllo a livello di zona è valido anche quando si intraprendono azioni correttive, come l'esclusione di acqua o di gas.

Se si escludono forse poche eccezioni in aree produttive di piccolo spessore a spinta d'acqua o bassa pressione, i vantaggi del completamento con casing perforato mettono in ombra quelli del tipo a foro scoperto. Tale vantaggio è stato reso possibile dalle tecniche moderne di perforazione e stimolazione e dai progressi nei fanghi di perforazione, nei metodi e nei materiali di cementazione e da altri aspetti della tecnica petrolifera.

Produzione singola e produzione mista (commingle)

La maggior parte dei pozzi viene completata in un sola zona; man mano che la produzione continua nel tempo e il livello di produzione di olio diminuisce, si possono aprire altre zone per mantenere il livello economico di produzione. A volte viene chiusa la zona iniziale prima del ricompletamento; altre volte, se produce ancora un po' di olio, viene lasciata aperta e poi unita con altre zone. Per effettuare una produzione mista da più zone con lo stesso pozzo bisogna considerare: *a*) la compatibilità dei fluidi (mescolare fluidi differenti tende a peggiorare problemi di incrostazioni e di corrosione); *b*) la pressione del reservoir nelle diverse zone (non si vuole che una zona sottragga produttività all'altra); *c*) la possibilità che si presentino eventi inaspettati, come per esempio un aumento dell'acqua prodotta, nel qual caso si rende più difficile e più costoso stabilire la zona che produce acqua; *d*) la possibilità che il pozzo possa essere utilizzato come parte di un progetto di recupero migliorato di olio, per esempio con iniezione d'acqua.

Altre opzioni di completamento: uso di un separatore d'acqua a fondo pozzo

Sono qui compresi tutti i possibili scenari di produzione prima della trivellazione e del completamento di un pozzo, per esempio l'utilizzo di separatori a fondo pozzo olio-acqua e gas-acqua. Questa tecnologia, nella quale il pozzo funge sia da produttore che da iniettore, avanza rapidamente e potrebbe diventare più frequente in futuro. Prima di perforare bisogna quindi decidere se si debba trivellare il pozzo più in profondità, in modo da avere accesso a una zona per lo smaltimento dell'acqua e stabilire la dimensione appropriata del casing per accogliere attrezzature ed equipaggiamenti speciali.

Pozzi orizzontali

Le fratture idrauliche hanno un azimut ben definito e nella grande maggioranza dei casi sono verticali e perpendicolari alla direzione di stress orizzontale minimo. Una delle circostanze sfavorevoli nella fratturazione consiste nel fatto che l'azimut della frattura è spesso il meno favorevole, in quanto la direzione di minimo stress orizzontale è anche la direzione di minima permeabilità. La permeabilità più bassa è dunque il problema dominante per il flusso dal giacimento alla frattura (Economides, 1993).

Come alternativa ai pozzi verticali sottoposti a fratturazione idraulica, si possono perforare pozzi orizzontali; Brown ed Economides (1992) hanno presentato una serie di studi in cui si confrontano i comportamenti dei pozzi orizzontali con quelli dei pozzi verticali fratturati. Secondo un'idea più avanzata, si possono perforare pozzi orizzontali proprio nella direzione favorevole, cioè perpendicolarmente alla massima permeabilità orizzontale. In reservoir fortemente anisotropi, questo farebbe ulteriormente pendere la decisione in favore dei pozzi orizzontali.

Fratturazione dei pozzi orizzontali

Anche i pozzi orizzontali si possono fratturare e si possono trivellare perpendicolarmente all'azimut della frattura (che porterà a fratture trasversali) oppure longitudinalmente all'azimut della frattura (che porterà a fratture longitudinali). La prima configurazione è applicabile a formazioni con permeabilità relativamente bassa, mentre la seconda si applica in formazioni di permeabilità maggiore (Economides, 1993).

Nelle formazioni ad alta permeabilità, i pozzi verticali fratturati producono sempre fratture di conduttività finita, al che si può porre rimedio fino a un certo punto utilizzando la tecnica TSO. La fratturazione longitudinale dei pozzi orizzontali (Economides, 1993; Valkó ed Economides, 1996) produce una striscia di conduttività infinita in un mezzo che sarebbe di conduttività finita. Un pozzo orizzontale fratturato longitudinalmente porta a una caduta di pressione minore rispetto a quella che si ha in un pozzo verticale attraversato da fratture. Un pozzo orizzontale fratturato longitudinalmente quindi non solo merita maggiore attenzione, ma potrebbe rivelarsi uno degli strumenti più potenti per migliorare la produttività. Ovviamente, un completamento come questo può esser preso in considerazione solo se il maggior costo rispetto a un pozzo verticale fratturato, o rispetto a un pozzo orizzontale non fratturato, può esser giustificato dalla maggiore redditività. È importante verificare che una configurazione come questa sia logisticamente possibile. In alcune formazioni, il percorso del pozzo lungo la direzione richiesta di massimo stress orizzontale non è realizzabile o eccezionalmente difficile (Vilegas *et al*., 1996).

Valkó ed Economides (1996) hanno dimostrato che il comportamento di un pozzo orizzontale fratturato longitudinalmente è spesso migliore rispetto a quello di un pozzo verticale fratturato, o di un pozzo orizzontale non fratturato. In reservoir con permeabilità da 1 md a 10 md, un pozzo fratturato longitudinalmente si comporta come un pozzo fratturato di conduttività infinita. In presenza di permeabilità di 100 md, il pozzo fratturato longitudinalmente è ancora più produttivo di uno verticale fratturato e di uno orizzontale non fratturato, ma con questa configurazione esso non si comporta più come un pozzo fratturato di conduttività infinita. Valkó ed Economides hanno dimostrato anche che un pozzo orizzontale, fratturato longitudinalmente con una quantità dieci volte inferiore di materiale di sostegno, ha ancora un comportamento migliore rispetto a un pozzo verticale fratturato con permeabilità da 1 md a 10 md e rimane competitivo anche con permeabilità di 100 md.

Fratturazione ad alta permeabilità non significa soltanto fratture ampie, ottenibili solo con la tecnica TSO. La combinazione di pozzi orizzontali e fratturazioni longitudinali di ampiezza moderata potrebbe rappresentare la configurazione ottimale. Inoltre, non è necessario avere un valore della conduttività adimensionale della frattura prossimo a uno, se la frattura è intersecata da un pozzo orizzontale invece che da uno verticale. Comunque, il vantaggio relativo dell'uso di pozzi orizzontali fratturati cresce al diminuire del rapporto tra lo spessore della formazione e la semi-lunghezza della frattura (cioè $h_D = h/x_f$) (Valkó ed Economides, 1996).

Nel caso di formazioni con anisotropia orizzontale-verticale, la componente verticale del flusso aggiunge una dimensione al problema, che diventa così tridimensionale. L'indice di anisotropia I_{ani} è la radice quadrata del rapporto tra permeabilità orizzontale e permeabilità verticale (Economides, 1993):

$$[20] \qquad I_{ani} = \sqrt{\frac{k_H}{k_V}}$$

in cui k_V è la permeabilità verticale e k_H è la permeabilità orizzontale, che a sua volta è la radice quadrata del prodotto delle due permeabilità orizzontali principali.

Vilegas *et al.* (1996) hanno condotto uno studio per valutare gli effetti dell'anisotropia, sia verticale sia areale, della permeabilità sul comportamento di un pozzo orizzontale fratturato longitudinalmente. I risultati di questo studio dimostrano che l'anisotropia verticale ha un effetto modesto sull'andamento della pressione e della portata e che la risposta del pozzo orizzontale fratturato non è molto sensibile all'anisotropia di permeabilità orizzontale-verticale. In effetti questo tipo di anisotropia della permeabilità, che rappresenta un grosso problema nei pozzi orizzontali (per esempio, in reservoir lamellari), si può correggere mediante la fratturazione idraulica. Nel citato studio, la risposta del pozzo verticale fratturato in una formazione isotropa risulta peggiore di quella di un pozzo orizzontale fratturato per qualsiasi grado di anisotropia. Un'anisotropia orizzontale provoca però una riduzione della portata del pozzo fratturato. Per grandi anisotropie areali un pozzo orizzontale non fratturato, orientato in modo ottimale (perforato cioè nella direzione di minimo stress orizzontale e, quindi, perpendicolarmente alla zona di massima permeabilità) diventa più interessante di qualunque pozzo fratturato.

Pozzi complessi

L'avvento dei pozzi complessi offre idee per lo studio di nuove configurazioni. Alcune di queste potrebbero sostituire la fratturazione di pozzi orizzontali semplici e perfino di quelli verticali. I problemi che si possono affrontare riguardano sia gli incrementi di produzione, sia argomenti collaterali come la stabilità del pozzo. Per esempio, mentre in molte formazioni il comportamento dei pozzi orizzontali fratturati sarebbe migliore di quello dei pozzi verticali, l'esigenza che si ha nei giacimenti ad alta permeabilità di perforare il pozzo orizzontale lungo la direzione di massimo stress orizzontale può determinare nel lungo periodo dei problemi di stabilità.

Un modo per aggirare il problema consiste nel compiere l'ardito passo di perforare un pozzo orizzontale in una formazione qualificata al di sopra o al di sotto del reservoir di interesse ed eseguire una fratturazione che penetri nella formazione potenzialmente instabile. La produzione si ottiene quindi per mezzo delle fratture che agiscono come semplice collettore per il fluido.

Un'altra idea, anche più innovativa, consiste nel perforare un foro principale orizzontale e trivellare poi delle diramazioni verticali, che dal foro principale penetrano nel reservoir (Economides *et al.*, 1998). Questo tipo di configurazione permetterebbe il posizionamento del foro principale orizzontale in un tratto qualificato non produttivo e più stabile. Vi sono diversi vantaggi evidenti nel fratturare diramazioni verticali e non orizzontali: si evitano tortuosità, curve nella frattura e problemi di fratture multiple; inoltre, la strategia delle perforazioni si semplifica molto e gli effetti duse creano meno problemi. Certamente, una configurazione come questa, che con distanze appropriate tra le diramazioni può dar luogo a una produzione equivalente a quella di uno stesso numero di pozzi verticali, pone dei vincoli notevoli in termini di progettazione, di esecuzione e di isolamento delle zone.

6.2.10 Gestione e manutenzione dei sistemi di produzione petrolifera

Controllo della corrosione

La produzione di gas e olio si accompagna spesso alla produzione di acqua, sia che essa provenga dalla

formazione, sia che venga prodotta dalla condensazione, sia che derivi dall'acqua iniettata per favorire la spinta. I gas acidi, come il solfuro di idrogeno (H_2S) e il biossido di carbonio (CO_2), sono spesso presenti nei fluidi prodotti e a volte l'ossigeno contamina l'acqua utilizzata per l'iniezione. Questi gas acidi aumentano la corrosività dell'acqua per l'acciaio e possono ridurre significativamente la durata in sicurezza delle tubazioni, delle attrezzature di produzione e dei sistemi di trasporto.

La presenza o l'assenza di fasi multiple (gas, acqua e olio o condensato) nello stesso sistema può complicare il problema del controllo della corrosione. Il regime di flusso dei fluidi nella colonna di produzione, nel serbatoio o nella tubazione può avere un effetto significativo sulla corrosività.

Se in un pozzo o una tubazione si presenta un flusso intermittente, o a cuscini (*slug*), si possono instaurare condizioni altamente corrosive.

Le tubazioni possono anche subire corrosione nella parte alta, quando le condizioni favoriscono la rapida condensazione dell'acqua in una sezione raffreddata della linea, provocando la formazione di una pellicola d'acqua proprio nella parte alta. Quest'acqua si satura di gas acidi e corrode la conduttura. Una complicazione ulteriore è data dai mutamenti delle condizioni, come la portata, la temperatura e la pressione durante la vita di un pozzo, il sistema di produzione e trattamento o la conduttura stessa; tali mutamenti possono portare a una corrosività variabile, o anche al cambiamento dei meccanismi potenziali di corrosione.

Il controllo della corrosione in un campo petrolifero può costituire un problema complesso che, prima di intraprendere lo sviluppo di un piano, richiede un'analisi dettagliata e una comprensione completa della varietà di condizioni che ci si può attendere durante la vita operativa del sistema.

Sono stati studiati additivi anticorrosione per affrontare problemi specifici e di applicabilità generale inerenti alla corrosione. Tra le applicazioni includiamo il controllo della corrosione in tutti i tipi di operazioni dei giacimenti petroliferi, compresi i sistemi di produzione, di trattamento e di trasporto di olio e di gas.

La composizione di una particolare acqua salata associata agli idrocarburi, la temperatura del sistema e la composizione degli idrocarburi influenzano la solubilità e la distribuzione degli additivi anti-corrosione. La scelta dell'inibitore adatto si determina per mezzo di una conoscenza approfondita delle interazioni tra gli effetti del sistema sulle prestazioni di un inibitore della corrosione e le operazioni di produzione.

Questo incremento di profitto si ottiene prolungando la durata degli impianti, riducendo la frequenza dei malfunzionamenti, preservando l'operatività del sistema e mettendo gli operatori in grado di gestire i rischi connessi alla corrosione.

Controllo batterico nei giacimenti petroliferi

I batteri diventano spesso un problema notevole nelle operazioni di perforazione, di completamento, di produzione, di trattamento e di trasporto. Tra gli effetti batteriologici annoveriamo la contaminazione del giacimento, la produzione di solfuro di idrogeno (H_2S) biogenico (cioè prodotto dai batteri), l'ostruzione e la corrosione delle attrezzature di produzione, la corrosione e l'intasamento degli scambiatori di calore, la corrosione e la riduzione di permeabilità nei sistemi di smaltimento dell'acqua o di iniezione d'acqua e la corrosione e il deterioramento dei sistemi di trasporto, come le pipeline e i serbatoi di stoccaggio. Se non vengono affrontati in modo appropriato, tali problemi possono incidere sulla capacità di un operatore di mantenere i livelli di produzione e di controllare i costi operativi e, in ultima analisi, possono ridurre i profitti. L'impatto sui profitti si deve ai minori ricavi dalla produzione, alla necessità di interventi correttivi costosi sui pozzi, ai maggiori costi di manutenzione e di riparazione delle tubazioni e delle apparecchiature e infine all'uso di decontaminanti per mantenere l'H_2S biogenico a livelli di sicurezza per il personale e per le attrezzature e per soddisfare i vincoli imposti da norme e accordi contrattuali. Il mercato offre diversi prodotti e servizi per la gestione dei batteri nelle operazioni di perforazione, di produzione, di trattamento e di trasporto. I battericidi e altre formulazioni vengono progettati allo scopo di controllare la formazione di colonie batteriche e i danni risultanti dalla loro azione. Ogni applicazione viene analizzata attentamente per scegliere il prodotto, la tecnologia e i sistemi di monitoraggio appropriati.

Controllo delle incrostazioni

Una incrostazione si definisce come una deposizione di minerali inorganici non solubili. Esempi comuni nei giacimenti petroliferi sono il carbonato di calcio, il solfato di bario e i solfuri metallici. Mentre la deposizione di carbonato di calcio dipende in parte dal pH e dalla pressione, le incrostazioni si formano in genere quando si mescolano acque di diverse provenienze e con diversi contenuti ionici. Queste incrostazioni possono bloccare rapidamente le tubazioni e fermare la produzione. In molti casi si possono disciogliere, ma a volte, in particolare per il fluoruro di calcio, la rimozione meccanica è la sola soluzione.

Ci sono diversi stadi che precedono l'effettivo deposito dell'incrostazione sulla parete di una tubatura o in un'attrezzatura di superficie e la prevenzione può applicarsi a livelli diversi di questo processo. I metodi per controllare la deposizione di incrostazioni variano e vengono spesso scelti sulla base della loro applicabilità e di considerazioni economiche. Anche se la *chelazione* può risultare il metodo più efficace per controllare le incrostazioni, il suo costo è elevato, poiché è richiesta una

corrispondenza uno a uno, o forse anche maggiore, tra la molecola *chelante*, come l'acido etilendiamminotetracetico, e l'incrostazione, mentre la modifica della crescita della cristallizzazione è un processo di soglia, con il quale poche molecole inibitrici possono rallentare o impedire la crescita di molte incrostazioni cristalline.

Gli additivi antincrostazioni si basano su tre tipi di composti: gli esteri fosfati, i fosfonati e i polimeri. Gli esteri fosfati tollerano meglio un ambiente acido rispetto ai polifosfati e sono stabili fino a temperature di 150-160 °F (65-71 °C); possono resistere per alcune ore a temperature di 180-200 °F (82-93 °C). Entro questi limiti di temperatura, gli esteri fosfati sono in genere ottimi additivi per il carbonato di calcio ($CaCO_3$) e il solfato di calcio ($CaSO_4$). Con l'eccezione degli ambienti acidi ($pH<5,5$) queste sostanze consentono anche un controllo eccellente del precipitato di solfato di stronzio ($SrSO_4$) e di solfato di bario ($BaSO_4$). In generale, gli esteri fosfati sono solubili in acque salate ricche di calcio e compatibili con esse.

Si usano diversi tipi di fosfonati come additivi antincrostazioni. Ogni tipo ha caratteristiche differenti di stabilità termica, tolleranza al calcio ed efficacia rispetto a vari tipi di incrostazioni. Queste sostanze vengono fornite in forma acida, o con una porzione qualunque di acidità neutralizzata da ammoniaca, ammine o idrossidi alcalini, creando un intervallo ancora più ampio di caratteristiche.

I polimeri organici più spesso utilizzati come additivi antincrostazioni sono i poliacrilici di basso peso molecolare. I polimeri offrono in genere prestazioni da sufficienti a buone nelle acque salate tipiche dei campi petroliferi, sulla base di test di laboratorio di antiprecipitazione; essi però agiscono come deformatori della cristallizzazione, cioè possono consentire la precipitazione del composto che sta formando l'incrostazione, ma agiscono modificando/distorcendo la forma dei cristalli in modo tale che essi non possono più crescere o aderire a superfici. I polimeri sono stabili fino alla temperatura di 400 °F (204 °C) o anche oltre. Sono in genere efficaci con concentrazioni molto basse per il controllo del $CaCO_3$ e del $BaSO_4$ in acque contenenti piccole concentrazioni di ioni in grado di formare incrostazioni. Sono anche efficaci in condizioni acide, specialmente per il controllo del $BaSO_4$. I polimeri vengono a volte miscelati con altri tipi di inibitori allo scopo di produrre una sola sostanza dotata di un campo di applicabilità più ampio.

Bibliografia generale

Cinco-Ley H., Meng H.Z. (1988) *Pressure transient analysis of wells with finite conductivity vertical fractures in double porosity reservoirs*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 2-5 October, SPE 18172.

Crove C. *et al.* (1992) *Trends in matrix acidizing*, «Oilfield Review», October.

Fan Y. *et al.* (2000) *Evaluation of frac-and-pack completions in the Eugene Island*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 1-4 October, SPE 63107.

Firoozabadi A., Katz D.L. (1979) *An analysis of high-velocity gas flow through porous media*, «Journal of Petroleum Technology», February, 211-216.

Lea J., Winkler H. (1995) *What's new in artificial lift?. Part 2*, «World Oil», April.

Mian M.A. (1992) *Petroleum engineering. Handbook for the practicing engineer*, Tulsa (OK), PennWell.

Wang X., Mohanty K.K. (1999) *Critical condensate saturation in porous media*, «Journal of Colloid and Interface Science», June, 214, 416.

Wang X., Mohanty K.K. (1999) *Multiphase non-darcy flow in gas condensate reservoirs*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 3-6 October, SPE 56486.

Bibliografia citata

Aggour T.M., Economides M.J. (1999) *Impact of fluid selection on high permeability facturing*, «Society of Petroleum Engineers. Production & Facilities», February, 72-76.

Blom S.M.P. *et al.* (1997) *Relative permeability at near-critical conditions*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, San Antonio (TX), 5-8 October, 957-967, SPE 38935.

Brown J.E., Economides M.J. (1992) *An analysis of hydraulically fractured horizontal wells*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Rocky Mountain regional meeting*, Casper (WY), 18-21 May, SPE 24322.

Chavez J.C., Lory A. (1991) *Estudio sobre la depositacion de material orgánico en instalaciones de produccion del area marina de Campeche*, «Revista del Instituto Mexicano del Petroleo», 22, 55-67.

Cinco-Ley H., Samaniego V.F. (1981) *Transient pressure analysis. Finite conductivity fracture case versus damage fracture case*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual Fall technical conference and exhibition*, San Antonio (TX), 5-7 October, SPE 10179.

Cinco-Ley H. *et al.* (1978) *Transient pressure behavior for a well with a finite-conductivity vertical fracture*, «Society of Petroleum Engineers Journal», August, 253-264.

Dusterhoft R.G., Chapman B.J. (1994) *Fracturing high permeability reservoirs increases productivity*, «Oil & Gas Journal», June.

Ebinger C.D. (1996) *New frac-pack procedures reduce completion costs*, «World Oil», April.

Economides M.J. (1993) *Horizontal wells. Performance, completions and stimulation*, Boston (MA), International Human Resources Development Corporation.

Economides M.J., Nolte K.G. (2000) *Reservoir stimulation*, Chichester, John Wiley.

Economides M.J. *et al.* (1994) *Petroleum production system*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Economides M.J. *et al*. (edited by) (1998) *Petroleum well construction*, Chichester-New York, John Wiley.

ESCOBEDO J. *et al.* (1997) *Heavy organic deposition during oil production from a hot deep reservoir. A field experience*, in: *Proceedings of the 5th Latin American and Caribbean petroleum engineering conference and exhibition*, Rio de Janeiro, 30 August-3 September, SPE 38989.

FAN Y., ECONOMIDES M.J. (1995) *Fracture dimensions in frac & pack stimulation*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 22-25 October, SPE 30469.

FETKOVICH M.J. (1973) *The isochronal testing of oil wells*, in: *Proceeding of the Society of Petroleum Engineers of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers Fall meeting*, Las Vegas (NV), 30 September-3 October, SPE 4529.

GUPPY K.H. *et al.* (1982) *Non-darcy flow in wells with finite conductivity vertical fractures*, «Society of Petroleum Engineers Journal», 69, 681-698.

HAGEDORN A.R., BROWN K.E. (1965) *Experimental study of pressure gradients occurring during continuous two-phases flow in small diameter vertical conduits*, «Journal of Petroleum Technology», April, 475-484.

HAILEY T. *et al.* (2000) *Screenless single trip multizone sand control system saves rig time*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international symposium on formation damage control*, Lafayette (LA), 23-24 February, SPE 58775.

HASKETT C.E., TARTERA M. (1965) *A practical solution to the problem of asphaltene deposits. Hassi Messaoud field, Algeria*, «Journal of PetroleumTechnology», April, 387-391.

HUNT J.L. *et al.* (1994) *Performance of hydraulic fractures in high permeability formations*, in: *Proceedings of Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 25-28 September, SPE 28530.

KATZ D.H., BEU K.E. (1945) *Nature of asphaltic substances*, «Industrial Engineering Chemistry», 37, 195-200.

KIRBY R.L. *et al.* (1995) *Screenless frac pack completions utilizing resin coated sand in the Gulf of Mexico*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 22-25 October, SPE 30467.

LEONTARITIS K.J., MANSOORI G.A. (1988) *Asphaltene deposition. A survey of field experiences and research approaches*, «Journal of Petroleum Science and Engineering», 1, 229.

LICHAA P.M. (1977) *Asphaltene deposition problem in Venezuela crudes. Usage of asphaltenes in emulsion stability*, «Canadian Petroleum Technology Journal. Oil Sands», June, 609-624.

MATHUR A.K. *et al.* (1995) *Hydraulic fracture stimulation of highly permeable formations. The effect of critical fracture parameters on oilwell production and pressure*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 22-25 October, SPE 30652.

MUKHERJEE H. (1999) *Fractured well performance. Key to fracture treatment success*, «Journal of Petroleum Technology», March, 54-59.

PRATS M. (1961) *Effect of vertical fractures on reservoir behavior. Incompressible fluid case*, «Society of Petroleum Engineers Journal», June, 105-118.

SCHANTZ S.S., ELLIOT P.L. (1994) *Economic implications of solids in crude and their ultimate fate in the refining process*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 20-22 March.

SETTARI A. *et al.* (1996) *Productivity of fractured gas condensate wells. A case study of the Smorbukk field*, «Society of Petroleum Engineers. Reservoir Engineering», November, 236-244.

SETTARI A. *et al.* (1998) *Analysis of hydraulic fracturing of high permeability gas wells to reduce non-darcy skin effects*, in: *Proceedings of the annual technical meeting of Petroleum Society of Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, Calgary (Alberta), 8-10 June.

SMITH M.B. *et al.* (1987) *Tip screen-out fracturing. A technique for soft, unstable formation*, «Society of Petroleum Engineers. Production Engineering», May, 95-103.

TUTTLE R.N. (1983) *High pour-point and asphaltic crude oils in condensates*, «Journal of Petroleum Technology», June, 1192-1196.

VALKÓ P.P., ECONOMIDES M.J. (1996) *Performance of fractured horizontal wells in high permeability reservoirs*, in: *Proceedings of the International symposium and exhibition on formation damage control*, Lafayette (LA), 20-21 February, SPE 31149.

VALKÓ P.P., ECONOMIDES M.J. (1998) *Heavy crude production from shallow formations. Long horizontal wells versus horizontal fractures*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international conference on horizontal well technology*, Calgary (Alberta), 1-4 November, SPE 50421.

VILEGAS M.E. *et al.* (1996) *Performance of longitudinally fractured horizontal wells in high permeability anisotropic formations*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Denver (CO), 6-9 October, SPE 36453.

VOGEL J.V. (1968) *Inflow performance relationship for solution gas drive wells*, «Journal of Petroleum Technology», January, 83-92.

WANG X. *et al.* (2000) *Production impairment and purpose-built design of hydraulic fractures in gas condensate reservoirs*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international oil and gas conference and exhibition*, Beijing, 7-10 November, SPE 64749.

WATTENBURGER R.A., RAMEY H.J. JR. (1969) *Well-test interpretation of vertically fractured gas wells*, «Journal of Petroleum Technology», May.

MICHAEL J. ECONOMIDES
LUIGI SAPUTELLI

Department of Chemical Engineering
University of Houston
Houston, Texas, USA

6.3

Decisione di abbandono di un giacimento

6.3.1 Introduzione

Un giacimento di idrocarburi è considerato tecnicamente esaurito quando in un particolare momento della sua vita la vendita dei prodotti non riesce più a coprire i costi di produzione. Tuttavia ciò non vuol dire che tutti gli idrocarburi contenuti nella roccia serbatoio siano stati prodotti; anzi, di solito, quando si arriva al limite economico di produzione, nel giacimento si trova ancora una discreta quantità di idrocarburi, una parte dei quali può essere recuperata con appropriati interventi ai pozzi o con tecniche di recupero assistito. Queste operazioni comunque comportano costi addizionali che devono essere accuratamente valutati prima della loro attuazione. La decisione di abbandonare un giacimento, da un punto di vista tecnico-economico, non può quindi essere presa con relativa tranquillità fino a quando non siano state intraprese tutte le azioni economicamente possibili per prolungarne la vita produttiva. Per tale decisione è comunque determinante la previsione dello scenario dei prezzi dei prodotti, che spesso risulta fluttuante. Tuttavia, a determinare tale decisione possono concorrere anche considerazioni di carattere strategico-politico e logistiche. La compagnia produttrice può avere infatti interesse a essere presente in una particolare area geografica, per meglio sfruttare da una posizione privilegiata eventuali opportunità di sviluppo dell'attività (per es., di esplorazione o di partecipazione a costruzione di oleodotti, ecc.). È ovvio che ciò dipende dalle strategie della compagnia, la quale potrebbe essere disposta a produrre in perdita in un settore, in vista di ottenere futuri vantaggi su altri progetti.

A motivare un ritardo nella decisione di abbandonare un giacimento potrebbero concorrere anche ragioni di carattere logistico, quale per es., il mantenimento (in perdita) di una base con relativi magazzini, uffici, ecc., per poter operare in aree geografiche contigue, ove la costruzione di una base e il suo mantenimento sarebbero molto costosi, se non addirittura impossibili.

In questo capitolo, che chiude l'esposizione delle varie fasi di un ciclo produttivo dalla esplorazione, allo sviluppo e alla produzione, per meglio comprendere i motivi che normalmente inducono alla decisione di abbandonare un giacimento, saranno ripresi alcuni concetti e argomenti già trattati nei capitoli precedenti.

Un giacimento maturo (cioè in fase avanzata di produzione) mostra in genere pressioni medio-basse, saturazioni in acqua relativamente alte e alte saturazioni in gas (nel caso di giacimenti a olio) nelle vicinanze dei pozzi. La diminuzione di pressione nel giacimento, dovuta alla produzione dei fluidi in esso contenuti, conduce nel tempo a una diminuzione delle portate di idrocarburi. La presenza di acqua di strato (o di gas in giacimenti a olio) può limitare il flusso di idrocarburi verso i pozzi produttori: l'acqua può essere prodotta insieme agli idrocarburi, creando problemi al loro sollevamento in superficie e scompensi agli impianti di trattamento.

A causa del progressivo deterioramento, le condizioni meccaniche dei pozzi e delle attrezzature di superficie (impianti, tubazioni, piattaforme, ecc.) possono diminuire di efficienza, portando come conseguenza a riduzioni di produzione improvvise.

È possibile, inoltre, che esistano zone del giacimento non sufficientemente drenate, con quantitativi interessanti di idrocarburi ancora da produrre.

Per avere una corretta gestione di giacimento si utilizza sempre di più la simulazione matematica con modelli numerici. Tale simulazione, con un opportuno monitoraggio dei parametri storici di produzione e una conoscenza approssimata delle caratteristiche geologiche e petrofisiche del serbatoio e degli idrocarburi contenuti, permette di ridefinire con maggiore accuratezza queste caratteristiche, attraverso la tecnica nota come *history matching* (v. cap. 4.6). In generale, maggiore è il numero di parametri

storici riprodotti, maggiore è la conoscenza del giacimento, arrivando all'apparente paradosso che un giacimento può essere conosciuto al meglio solo alla fine della sua storia produttiva. Si può comprendere quindi che, quando un giacimento si avvicina al suo esaurimento, con un numero sempre più alto di parametri storici di produzione a disposizione, si rende necessario studiarlo in maniera sempre più approfondita per essere certi di non lasciare nel sottosuolo quantitativi interessanti di idrocarburi. Va sottolineato che il costo di uno studio di giacimento con modelli numerici è in genere molto più basso se comparato con quello relativo a un qualsiasi intervento a un pozzo.

6.3.2 Motivi economici

Per quanto detto sopra risulta evidente che qualsiasi intervento ai pozzi e agli impianti, nonché tutte le azioni finalizzate a prolungare la vita di un giacimento, viene effettuato a condizione che possa essere giustificato economicamente in funzione dell'incremento di produzione ottenibile. Nel conto economico è di fondamentale importanza il livello dei prezzi alla vendita degli idrocarburi prodotti, siano essi olio, gas o Gas di Petrolio Liquefatto (GPL). Questi a loro volta dipendono dalla qualità dell'olio (densità, viscosità, contenuto in asfalteni e paraffine, contenuto in zolfo, ecc.), del gas e del GPL (composizione, ma soprattutto potere calorifico). In periodi di prezzi ragionevolmente stabili, un semplice conto economico, che tenga in dovuta considerazione parametri non trascurabili quali tassi d'interesse sul capitale investito e norme fiscali del paese, può dare indicazioni sulla convenienza di alcuni interventi. È ovvio che in momenti di particolare instabilità dei prezzi gioca un ruolo notevole l'abilità di poterne prevedere il livello per un certo numero di anni, corrispondenti alla produzione prevista.

Giova ricordare a questo proposito quello che è successo dopo il grande shock petrolifero del 1973, in seguito al conflitto arabo-israeliano (Guerra del Kippur). Tra la fine del 1973 e l'inizio del 1974 i prezzi del petrolio subirono un repentino e notevole innalzamento. Questo, se da un lato provocò il maggiore sconvolgimento nell'assetto delle bilance dei pagamenti dei paesi industriali importatori di petrolio, dall'altro indusse un impulso formidabile alla ricerca e alla produzione di idrocarburi. Infatti, giacimenti prossimi alla chiusura per motivi economici furono inaspettatamente riattivati, pozzi chiusi per bassa produttività furono riaperti, attività di recupero secondario molto costose trovarono la loro giustificazione economica, come pure l'esplorazione petrolifera profonda onshore e offshore.

In generale, nel momento in cui i conti economici mostrano la non convenienza a produrre, la compagnia produttrice può arrivare alla decisione di abbandonare un giacimento, decisione che comporta la chiusura mineraria dei pozzi, lo smantellamento delle strutture di superficie e il ripristino della condizione preesistente. Questo avviene, inevitabilmente, come già detto, quando approssimandosi la fine della concessione di produzione, si è certi che non si possano fare ulteriori interventi economicamente giustificabili atti a prolungare la vita del giacimento.

6.3.3 Motivi tecnici

Le ragioni per le quali in un giacimento, esaurito o in fase di esaurimento, non tutti gli idrocarburi contenuti nella roccia serbatoio sono stati prodotti sono molteplici. Le più importanti sono legate all'efficienza dello spiazzamento volumetrico degli idrocarburi da parte di fluidi spiazzanti (acqua o gas) e all'inabilità dei pozzi a portare gli stessi idrocarburi in superficie, a causa della progressiva diminuzione della pressione di giacimento e della inevitabile produzione di acqua di strato.

Effetti dello spiazzamento

Come è stato già illustrato nei capitoli precedenti (v. capp. 4.1, 4.3), l'efficienza dello spiazzamento microscopico di olio o di gas all'interno dei pori della roccia serbatoio non raggiunge mai il 100% a causa delle interazioni fra la roccia e i fluidi contenuti. Queste interazioni determinano le quantità di idrocarburi (saturazioni residue) che rimangono comunque intrappolate dietro il fronte della fase spiazzante (gas e acqua per

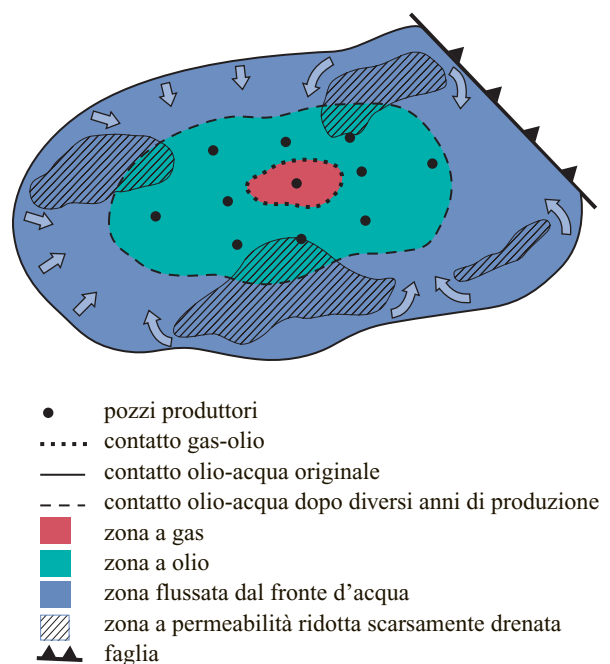



fig. 1. Giacimento maturo con aree a bassa permeabilità scarsamente drenate.

giacimenti a olio, acqua per giacimenti a gas). In presenza di acqua mobile nelle vicinanze dei pozzi, per effetto delle permeabilità relative, si assiste alla riduzione delle portate di olio (o gas) e a un aumento progressivo di portate d'acqua verso i pozzi.

Quando in un giacimento a olio la pressione scende al di sotto del punto di bolla, il gas disciolto nell'olio si libera nelle vicinanze dei pozzi e, raggiunta la saturazione critica, diventa mobile. Per effetto delle permeabilità relative, si osserva una drastica riduzione delle portate di olio, contemporaneamente a una impennata delle portate di gas. Se invece ricorrono le condizioni di alta permeabilità, discreto spessore della roccia serbatoio, bassa viscosità dell'olio e bassa densità del gas, il gas che si libera dall'olio può migrare verso la parte sommitale del giacimento e generare una cappa di gas (*gas cap* secondario). Il gas di tale cappa, nel corso della produzione parteciperà, espandendosi, a un'azione di spiazzamento dell'olio verso i pozzi di produzione, che potrà essere rilevante ai fini del recupero di olio dal giacimento, in quanto le saturazioni in olio residuo dietro al fronte di gas sono generalmente più basse rispetto a quelle dietro a un fronte d'acqua.

Se l'ubicazione dei pozzi non è ottimale, se il numero di pozzi è insufficiente oppure se la roccia serbatoio non è omogenea, possono rimanere 'isole' di roccia contenenti idrocarburi, non completamente interessate dal processo di spiazzamento (**fig. 1**).

Ragioni del declino di pressione in giacimento

Generalmente gli idrocarburi si trovano accumulati in strutture porose sotterranee, caratterizzate da pressioni superiori a quella atmosferica, tranne che per accumuli molto superficiali (per es., le sabbie bituminose dell'Athabasca in Canada, per le quali l'estrazione di idrocarburi è essenzialmente un processo meccanico di scavo, seguito da un recupero per distillazione). La differenza di pressione fra giacimento e pozzo induce verso quest'ultimo un flusso di fluidi che, se in grado di vincere le perdite di pressione nel suo percorso fino in superficie, determina un'erogazione spontanea. Nel caso di giacimenti a gas cosiddetti 'volumetrici' (cioè in assenza di spinta d'acqua naturale), il meccanismo che fornisce l'energia per portare a giorno gli idrocarburi si basa esclusivamente sull'espansione dell'intero sistema (contenitore, acqua connata e gas) conseguente a una diminuzione di pressione. Tale espansione è legata al valore assunto dal coefficiente di comprimibilità isoterma (variazione di volume di un volume unitario, a seguito di una variazione unitaria di pressione), data da:

$$c_t = c_g S_g + c_w S_w + c_f$$

dove c_t è la comprimibilità totale, c_g è la comprimibilità del gas, c_w è la comprimibilità dell'acqua, c_f è la comprimibilità del volume poroso, S_g è la frazione del volume poroso occupata dal gas e S_w è la frazione del volume poroso occupata dall'acqua connata (cioè acqua interstiziale presente nella roccia fin dalla sua formazione).

Per giacimenti volumetrici a olio, il meccanismo di produzione è simile fintantoché la pressione del giacimento rimane superiore alla pressione di bolla. Per pressioni inferiori le cose si complicano, in quanto l'olio libera gas nel giacimento, riducendosi di volume. In questo caso, al meccanismo di produzione partecipano, per quanto riguarda la loro comprimibilità, olio, gas libero, acqua connata, e volume poroso; inoltre, la comprimibilità totale di tutto il sistema (contenitore, acqua connata, olio e gas) risulta:

$$c_t = c_o S_o + c_g S_g + c_w S_w + c_f$$

dove c_t è la comprimibilità totale, c_o è la comprimibilità dell'olio degasato, c_g è la comprimibilità del gas, c_w è la comprimibilità dell'acqua, c_f è la comprimibilità del volume poroso, S_o rappresenta la frazione del volume poroso occupata dall'olio, S_g la frazione del volume poroso occupata dal gas e S_w la frazione del volume poroso occupata dall'acqua connata.

Nel caso di giacimenti caratterizzati da acquiferi finiti, il meccanismo di produzione è sempre per decompressione del sistema totale (giacimento più acquifero): le comprimibilità totali vengono calcolate come indicato, con l'accorgimento di attribuire le frazioni in volume di olio, gas e acqua al volume totale. Si può quindi osservare che, aumentando notevolmente il volume dell'acquifero nei confronti di quello occupato da idrocarburi, l'incidenza della comprimibilità dell'acqua sulla comprimibilità totale può diventare molto grande. Valori tipici di comprimibilità, normalmente riscontrati nei giacimenti di idrocarburi, sono:

- da 40 a 120 GPa^{-1} per il volume poroso;
- da 30 a 50 GPa^{-1} per l'acqua di giacimento;
- da 70 a 1.500 GPa^{-1} per l'olio sottosaturo;
- da 700 a 3.000 GPa^{-1} per il gas ad alta pressione (a 35 MPa);
- da 13.000 a 20.000 GPa^{-1} per il gas a bassa pressione (a 7 MPa).

Per quanto riguarda la relazione che lega le pressioni ai volumi di giacimento e ai volumi prodotti (equazione del bilancio di massa) si rimanda al capitolo 4.3.

All'inizio della vita produttiva di un giacimento, la pressione è generalmente sufficiente a vincere le resistenze che il fluido incontra nel suo cammino dal giacimento verso un pozzo produttore e di qui verso gli impianti di trattamento. A un certo punto della vita produttiva, tuttavia, a causa del declino naturale della pressione conseguente al prelievo di fluidi, le resistenze possono essere tali che il pozzo non è più in grado di portare i fluidi a giorno. Qui di seguito vengono indicate le ragioni delle perdite di pressione del fluido nel suo percorso dall'interno del giacimento fino in superficie.

Perdite di pressione nel mezzo poroso

Il prelievo di fluidi di giacimento attraverso un pozzo induce all'interno del mezzo poroso una caduta di pressione. Se il mezzo poroso costituente il giacimento è caratterizzato da permeabilità assolute molto alte (superiori a 1.000 mD) e da basse viscosità dei fluidi, i gradienti di pressione all'interno dello stesso durante la produzione sono molto piccoli e la pressione, in un qualunque punto, risulta ragionevolmente omogenea. Viceversa, in presenza di permeabilità basse e alte viscosità dei fluidi di giacimento, si possono verificare cadute di pressione piuttosto elevate fra un punto generico, all'interno del giacimento, lontano da un pozzo produttore e un punto in prossimità di questo. Le differenze di pressione possono essere tali che, nel caso di un olio inizialmente sottosaturo, questo rimanga sottosaturo lontano dai pozzi e diventi saturo o addirittura liberi gas in prossimità di essi.

Perdite di pressione all'interfaccia fra giacimento e fondo pozzo

Il fluido di giacimento, nel suo percorso verso la superficie, dopo aver attraversato il mezzo poroso, deve attraversare una zona di giacimento, molto prossima al pozzo produttore, che è stata inizialmente disturbata durante la perforazione (penetrazione dei fluidi di perforazione ed effetti meccanici della trivellazione) e successivamente dalla cementazione dei tubi d'acciaio, messi a protezione del foro (*casing*). Un ulteriore disturbo viene causato dalla penetrazione con cariche esplosive, effettuata per mettere in comunicazione l'interno del pozzo con il giacimento. Questi disturbi si riflettono in una caduta di pressione fra la zona disturbata e l'interno del pozzo, a seguito della produzione. Inoltre, se il numero di fori nel casing non è sufficiente, si può osservare in corrispondenza di questi un brusco aumento delle velocità dei fluidi, che può generare turbolenza e un'ulteriore perdita di pressione. Questa turbolenza può creare le condizioni (per es. quando si produca acqua di giacimento insieme a idrocarburi) per il trascinamento di sabbia in pozzo (v. cap. 6.2) e per la formazione di emulsioni stabili, che possono addirittura bloccare il flusso attraverso le perforazioni.

Perdite di pressione nelle stringhe di produzione

Gli idrocarburi, per poter essere prodotti, nel loro cammino dal fondo pozzo fino alla superficie devono vincere la forza di gravità (peso della colonna di fluido in pozzo) e le perdite di pressione dovute all'attrito dei fluidi in movimento all'interno della stringa di produzione, nonché le perdite dovute a cambiamenti di velocità (restrizioni di sezione, valvole, ecc.).

Per quanto riguarda il peso della colonna di fluido (che diminuisce con il diminuire della profondità), questo dipende dalla densità dei fluidi interessati che, a sua volta, è funzione della pressione. Mentre per l'acqua di giacimento prodotta la dipendenza della densità dalla pressione è praticamente trascurabile, nel caso dell'olio la dipendenza della densità dalla pressione è maggiore, almeno fintantoché vi rimane disciolto del gas; nel caso della densità del gas, invece, c'è una forte dipendenza dalla pressione. È evidente che la presenza di acqua nei fluidi di giacimento prodotti, a causa della sua maggiore densità, aumenta le perdite di pressione nel tubing di produzione.

Per quanto riguarda le perdite di pressione in pozzo per attrito con le pareti, queste aumentano con il quadrato della velocità lineare dei fluidi, con la lunghezza lineare della stringa, con la sua rugosità interna, con la diminuzione del diametro interno e con l'aumento della viscosità della miscela di fluidi (v. cap. 6.1). In genere, a parità di portata, maggiore è la sezione della stringa di produzione, minore è la caduta di pressione. Va notato che la viscosità delle miscele di fluidi dipende moltissimo da come queste sono fra di loro interdisperse. Nel caso di una miscela costituita da bollicine di gas disperse nella fase liquida (oppure da bolle d'olio in acqua), se ricorrono le condizioni per la creazione di un'emulsione stabile, la sua viscosità può raggiungere valori elevatissimi.

Le perdite di pressione dovute a cambiamenti di velocità sono tanto più rilevanti, quante più restrizioni sono presenti all'interno della stringa di produzione. Va comunque sottolineato che la componente dovuta alla gravità è di gran lunga la più importante delle perdite di carico in pozzo.

Perdite di pressione fra testa pozzo e attrezzature di superficie

Fra la testa pozzo e le attrezzature di superficie viene normalmente inserita una 'valvola di laminazione' che permette di regolare la portata di fluido in uscita dal pozzo. L'effetto di questa valvola è quello di dissipare l'eccesso di pressione disponibile a monte, ottenendo a valle la pressione necessaria per il flusso fino all'impianto di trattamento.

Perdite di pressione nelle attrezzature di superficie

I fluidi di giacimento che entrano nelle attrezzature di superficie devono vincere ulteriori resistenze per poter fluire dalla valvola di laminazione a testa pozzo agli impianti di trattamento. Le cadute di pressione lungo le condotte orizzontali possono essere modeste per brevi percorsi. Nel caso di giacimenti offshore con trattamento a terra possono invece essere più consistenti, senza comunque mai raggiungere l'entità delle perdite di pressione all'interno del pozzo, ove è preponderante la componente gravitativa. Per quanto riguarda le ulteriori perdite negli impianti di trattamento, queste sono generalmente molto basse e dipendono dal diverso tipo di

trattamento chimico-fisico che gli idrocarburi prodotti devono subire prima della commercializzazione.

6.3.4 Azioni per prolungare la vita di un giacimento

La produzione spontanea dei pozzi viene assicurata naturalmente fintantoché il giacimento conserva la spinta necessaria per vincere le perdite di pressione che i fluidi incontrano nel loro percorso. Quando ciò non si verifica i pozzi smettono di produrre spontaneamente. L'ingegnere di giacimento, sulla base dell'analisi del comportamento produttivo di giacimento e di pozzo, deve essere in grado di prevedere per tempo quando i pozzi non saranno più in grado di produrre spontaneamente e di proporre soluzioni che permettano di prolungarne la vita.

Qui di seguito vengono ricordate alcune tipologie d'azione che possono permettere di prolungare la vita di un giacimento, aumentandone quindi il recupero e ritardando così il momento dell'abbandono. Sono dapprima illustrati gli interventi ai pozzi di produzione, che in genere comportano costi contenuti. Sono poi indicati i vantaggi ottenibili attraverso la perforazione di pozzi produttori aggiuntivi e infine sono ricordati i benefici ottenibili con azioni di recupero assistito.

Interventi ai pozzi

Le condizioni di esercizio delle attrezzature di superficie generalmente determinano le condizioni operative di pozzo, imponendone, in particolare, le pressioni a valle della valvola di laminazione di testa. È evidente che il pozzo può produrre finché la pressione a monte di questa rimane superiore a quella imposta a valle. Nel corso della vita di un pozzo produttore succede inevitabilmente che la differenza tra queste pressioni tende ad annullarsi. È quindi opportuno intervenire per tempo con azioni atte a ridurre le perdite di pressione che il fluido subisce nel suo percorso dal giacimento alla superficie. Qui di seguito vengono quindi ricordati gli interventi più comuni.

Stimolazioni

A un certo momento della vita di un pozzo petrolifero la caduta di pressione all'interfaccia fra il giacimento e il fondo pozzo può risultare critica, per molteplici ragioni. Una delle ragioni che può causare tale caduta è il danneggiamento indotto dal movimento di particelle fini che si accumulano all'interno dei pori della roccia in prossimità del pozzo, se non addirittura all'interno dei fori che mettono in comunicazione la formazione geologica con il pozzo, ostruendoli e creando così un ostacolo al passaggio di fluidi. Un'altra ragione può essere la formazione di emulsioni stabili di olio e acqua e la precipitazione nei fori stessi di paraffine o di asfalteni, che possono ostacolare il movimento dei fluidi di giacimento. Il sistema più comune per ripristinare il livello di produttività è quello di riperforare, con cariche esplosive ad alta penetrazione e ad alta densità per metro lineare, il casing di produzione in corrispondenza dei livelli contenenti gli idrocarburi. L'effetto è quello di rendere mobili quei materiali che possono ostacolare la produzione, sia nella formazione adiacente al pozzo, sia all'interno delle perforazioni e, allo stesso tempo, di creare un maggior numero di punti di drenaggio verso l'interno del pozzo. Questo sistema è particolarmente efficace quando, in presenza di sabbie poco consolidate, la produzione di acqua di giacimento induce il trascinamento di sabbia verso l'interno del pozzo, causandone l'insabbiamento. Tale fenomeno può essere originato dall'alta velocità del fluido più affine alla roccia (in genere acqua) attraverso le perforazioni; l'aumento del numero di fori nel casing può ridurre la velocità lineare del fluido e risolvere il problema dell'insabbiamento (v. ancora cap. 6.2).

Un altro tipo di intervento normalmente effettuato in simili circostanze è la stimolazione con iniezione, nei livelli produttivi, di soluzioni acide o di miscele di solventi opportuni per sciogliere i materiali che possono intasare le perforazioni. La soluzione acida può avere anche l'effetto di sciogliere le particelle fini che ostruiscono i pori e di sciogliere parzialmente la matrice di roccia, aumentando spesso sensibilmente la sua permeabilità in prossimità del pozzo. In alcuni casi, giustificati da un forte danneggiamento della formazione e da condizioni di bassa permeabilità della roccia, la produttività del pozzo può essere ristabilita, o addirittura aumentata, attraverso la fratturazione idraulica della roccia alle spalle del casing.

Cambio di sezioni di tubing

In un pozzo di produzione, il naturale declino della pressione del giacimento e l'eventuale produzione di acqua possono rendere critico il sollevamento dei fluidi prodotti in superficie, a causa delle perdite di pressione nella stringa di produzione in seguito a restrizioni all'interno del tubo, dovute a valvole, a giunti, oppure ad alloggiamenti di attrezzature per operazioni *wireline*. Queste restrizioni possono creare bruschi aumenti di velocità e quindi turbolenze che, in determinate circostanze, possono favorire la formazione di emulsioni stabili o la precipitazione di asfalteni o paraffine in corrispondenza delle restrizioni, con conseguente aumento delle perdite di pressione. Questo problema può essere, però, risolto con l'uso di opportune miscele di disemulsionanti o di solventi iniettate in pozzo. Quando invece le perdite di pressione lungo il tubing di produzione dipendono dal diametro di questo, il ricompletamento del pozzo con tubi di diametro opportuno normalmente permette il prolungamento della vita del pozzo stesso. Non

sempre l'aumento di diametro porta vantaggi alla produzione. Infatti, nel caso di pozzi a gas che producano anche modeste quantità di acqua di giacimento, con un regime di flusso con gocce d'acqua disperse nella fase gassosa, se la velocità lineare della miscela è relativamente bassa (come può succedere all'interno di tubi di grande diametro), questa può essere insufficiente a trascinare il liquido in superficie. In tali circostanze si può avere un progressivo aumento delle quantità di acqua in pozzo, con conseguente aumento del peso della colonna del fluido in pozzo fino a impedire la produzione di gas. In questo caso è invece il ricompletamento del pozzo con un tubo di diametro inferiore che può permettere il ripristino della produzione.

Sollevamento artificiale

Nel caso di giacimenti a olio, dove le perdite di pressione nella stringa di produzione possono essere sensibilmente più alte rispetto alla produzione di gas (per la maggiore densità e viscosità dell'olio), l'eccessiva perdita di pressione, che renderebbe impossibile la produzione, può essere superata attraverso l'uso di mezzi di sollevamento artificiale. Fra i mezzi più comuni si ricordano le pompe meccaniche ad astine, le pompe idrauliche, le pompe elettriche centrifughe sommerse e il *gas lift* (v. cap. 6.2).

Riduzione della pressione di testa

Spesso può succedere che i pozzi, nonostante gli interventi di stimolazione o di cambio di sezione dei tubing di produzione, non riescano più a produrre avendo la pressione statica di testa raggiunto lo stesso valore della contropressione degli impianti di superficie. Nel caso di giacimenti a gas questa di solito risulta relativamente alta, per permettere agli impianti di funzionare e trattare gas con caratteristiche chimico-fisiche (composizione e pressione) adatte per il collegamento con il metanodotto. Se la pressione di esercizio del metanodotto è alta, tanto più alta dovrà essere la pressione dinamica di testa del pozzo in produzione. Per poter continuare a produrre da un pozzo che non sia più in grado di inviare il gas trattato nella rete di distribuzione, occorre quindi modificare gli impianti di trattamento in modo tale da abbassarne la pressione di esercizio e utilizzare compressori a valle di questi per l'invio del gas prodotto.

Perforazione di nuovi pozzi

Nel caso di un giacimento maturo, se l'analisi del suo comportamento evidenzia la possibilità che ci siano zone scarsamente drenate dai pozzi (v. ancora fig. 1), può sorgere la necessità di perforare nuovi pozzi. Dato l'alto costo unitario di pozzi aggiuntivi, per ottenere un più efficace risultato può risultare talvolta più conveniente ricorrere a pozzi orizzontali se non addirittura a pozzi di drenaggio (*drain holes*, costituiti da un unico foro in superficie diramati in profondità in più fori, anche orizzontali). Queste tecniche, impensabili solo qualche decina d'anni fa, permettono di raggiungere distanze orizzontali notevoli, con un ottimo controllo di direzione e pendenza del foro all'interno di livelli produttivi anche relativamente poco spessi. Con questi pozzi si ottiene il duplice scopo di migliorare il drenaggio areale dei giacimenti e incrementare in maniera elevata la produttività dei pozzi, riducendo al minimo le cadute di pressione fra formazione e pozzo e diminuendo, quindi, il numero di punti di drenaggio necessari.

Recupero secondario

Nel caso di giacimenti a olio sottosaturo, quando la pressione diventa inferiore al valore di bolla, si libera gas in giacimento, che inizialmente rimane intrappolato nei pori, nelle vicinanze dei pozzi produttivi, riducendo le saturazioni d'olio; a causa dell'effetto delle permeabilità relative gas/olio, le portate d'olio dei pozzi tendono quindi a diminuire. Quando il gas nei pori raggiunge la saturazione critica, esso diventa mobile e può essere prodotto dai pozzi in grandi quantità, abbattendo ulteriormente le portate di olio. Va sottolineato che, poiché la comprimibilità del gas ha un ordine di grandezza da dieci a più di cento volte quella dell'olio, la produzione non desiderata di gas può determinare un ulteriore forte abbassamento della pressione del giacimento. In queste circostanze, la pressione di giacimento può abbassarsi fino a rendere trascurabile la produzione di olio dai pozzi. Per evitare che ciò avvenga di solito si interviene per tempo, compensando artificialmente, o almeno in parte, il calo di pressione, tramite iniezione in giacimento di un fluido che, rimpiazzando volumetricamente l'olio prodotto, mantenga la pressione a un livello tale da permettere di continuare a produrre l'olio dai pozzi in quantità sufficienti da un punto di vista commerciale.

Il fluido iniettato e la tecnica usata per iniettarlo permettono inoltre di aumentare ulteriormente il fattore di recupero dell'olio. I fluidi comunemente usati per questo scopo sono: acqua, iniettata nell'acquifero in generale in zone periferiche del giacimento, oppure all'interno della zona a olio con pozzi alternati a quelli di produzione, secondo una distribuzione geometrica prefissata; gas naturale, non miscibile con l'olio, iniettato in genere nella parte sommitale del giacimento, per sfruttare l'azione della gravità sul meccanismo di spiazzamento. Di questi fluidi, quello più impiegato è l'acqua, che in genere è disponibile a un costo nettamente inferiore a quello del gas il quale, a parità di calorie fornite, non si discosta molto da quello dell'olio.

Recupero terziario

Prima di arrivare alla decisione d'abbandono di un campo a olio, è opportuno verificare se esistono le condizioni economiche per recuperare un'ulteriore quantità

dell'olio rimasto in giacimento (non recuperabile con le tecniche già indicate) tramite processi avanzati di recupero chiamati recuperi terziari o recuperi assistiti (EOR, Enhanced Oil Recovery). Questi processi, che sono in genere molto costosi e giustificabili in un contesto di prezzi del greggio relativamente alti, sono descritti nel volume III. Si ritiene opportuno tuttavia menzionare in questa sede alcune delle tecniche utilizzate e i principii chimico-fisici sui quali sono basate. Tali principii si fondano generalmente sul miglioramento del rapporto di mobilità fra olio e acqua e quindi sull'efficienza dello spiazzamento, ottenibile facendo abbassare la viscosità dell'olio mediante processi termici e di miscelazione con gas oppure facendo aumentare la viscosità dell'acqua mediante processi chimici.

Nel caso di giacimenti con olio particolarmente viscoso, un metodo per aumentarne il recupero è quello dell'iniezione di vapore caldo che, oltre a dare i vantaggi di spiazzamento simili a quelli di un recupero secondario con iniezione di gas, permette l'avanzamento in giacimento di un fronte di gas caldo il quale, scambiando calore con l'olio con cui è venuto a contatto, può ridurne sensibilmente la viscosità, rendendolo più mobile e quindi producibile. In maniera analoga funziona lo spiazzamento mediante iniezione di anidride carbonica in giacimento: in questo caso il gas viene in parte disciolto nell'olio ad alta viscosità, con conseguente diminuzione di viscosità e aumento della mobilità all'interno del mezzo poroso. È opportuno ricordare, fra i processi termici, anche il metodo di combustione *in situ*, utilizzabile specialmente per il recupero terziario di oli pesanti ad alta viscosità. La tecnica utilizzata in questo caso consiste nell'attivare la combustione dell'olio di giacimento in una sua estremità, sostenendola tramite l'iniezione di aria da pozzi dedicati. Il calore sviluppato al fronte di combustione, trasferito all'olio nel giacimento per conduzione e convezione, ne abbassa la viscosità. Inoltre, i componenti più volatili del greggio (ottenuti per distillazione), seguiti da un fronte di idrocarburi leggeri (ottenuti per cracking degli idrocarburi pesanti alle elevate temperature del fronte di combustione), mescolandosi con l'olio, ne migliorano la qualità e la mobilità.

Tra le tecniche che realizzano il miglioramento del rapporto di mobilità fra olio e acqua attraverso l'aumento della viscosità dell'acqua, si ricorda l'iniezione di soluzioni di polimeri, che tendono a formare un tampone di acqua 'ispessita' ad alta viscosità che, grazie a questa caratteristica, migliora il rapporto di mobilità a favore dell'olio.

Trasformazione in campi di stoccaggio sotterraneo di gas

Prima dell'abbandono di un giacimento di idrocarburi (particolarmente di un campo a gas), è opportuno studiare la possibilità di trasformarlo in campo di stoccaggio di gas, in quanto potrebbe risultare vantaggioso per la compagnia produttrice. Lo stoccaggio di gas (v. cap. 7.4) consiste essenzialmente nell'immagazzinamento, nel sottosuolo, di gas in periodi di bassa richiesta, e nella sua produzione nei momenti in cui il consumo è invece elevato, generalmente d'inverno, quando il prezzo di vendita del gas risulta solitamente più alto. Non tutti i campi a gas esauriti, o in via di esaurimento, tuttavia si prestano a questa trasformazione. Per questo è necessario, in primo luogo, che i campi si trovino in vicinanza di una rete attiva di distribuzione del gas e possibilmente non lontano dai punti di utilizzo. In secondo luogo, la loro conformazione deve essere tale che il gas iniettato in stoccaggio possa essere prodotto senza perdite. I giacimenti devono essere in grado di assicurare una produttività tale da rispondere con prontezza alla richiesta di gas durante il ciclo di produzione.

L'ingegnere di giacimento è in grado di valutare se quest'ultimo si presta a essere trasformato in campo di stoccaggio. Infatti, sulla base della storia produttiva, è in grado di ricostruirne geometria e caratteristiche petrofisiche e produttive con una certa accuratezza, tramite simulazioni numeriche con la tecnica *history matching*. Altre simulazioni permetteranno di valutare come il giacimento potrà rispondere a cicli alternati d'iniezione e produzione, con particolare riguardo alla risposta dell'acquifero e ai movimenti ciclici della tavola d'acqua.

6.3.5 L'abbandono di un giacimento

Un giacimento di idrocarburi in produzione può essere costituito da più livelli geologici contenenti idrocarburi; questi, se presentano regimi idraulici diversi, costituiscono dei serbatoi (giacimenti) separati. Quando un campo viene messo in produzione, i pozzi vengono di norma completati per produrre separatamente dai diversi serbatoi. Dati gli elevati costi di perforazione, normalmente i pozzi vengono ubicati in posizioni utili per poter produrre, contemporaneamente o in tempi differiti, da più livelli. In presenza di più orizzonti produttivi, è prassi comune produrre dapprima dai livelli più profondi. Quando questi non sono più in grado di assicurare un certo livello di produzione (per es., per eccessiva produzione di acqua di strato) si può decidere di effettuare un intervento al pozzo (*workover*) per cercare di ridurre la quantità di acqua prodotta, isolando la zona interessata tramite opportune iniezioni di cemento o tramite tappi meccanici. Se non è possibile una parzializzazione di questo tipo, il livello in pozzo viene isolato meccanicamente e quindi abbandonato e il pozzo viene messo in produzione da un livello meno profondo. Ovviamente, quando non esistono altri livelli a disposizione, il pozzo viene sospeso, se non addirittura chiuso minerariamente.

In ogni caso, dati gli alti costi degli interventi di chiusura mineraria e data l'irreversibilità di tali interventi, in genere si preferisce tenere a disposizione i pozzi per eventuali recuperi futuri sotto diverse condizioni o per effettuare il monitoraggio di dati di giacimento e rimandare la chiusura a tempi successivi, quando l'abbandono del campo sarà inevitabile, in prossimità della scadenza della concessione di produzione.

Quando, tuttavia, si arriva alla decisione di abbandonare un campo, occorre procedere alla chiusura mineraria dei pozzi, che comporta, oltre all'isolamento degli intervalli produttivi, la messa in sicurezza del pozzo tramite opportuni tappi di cemento all'interno del casing, il recupero della parte più superficiale dei casing e la cementazione a giorno del foro. Successivamente a questi interventi si deve procedere al ripristino delle condizioni morfologiche e ambientali di superficie che esistevano prima della perforazione. Per i giacimenti offshore, il ripristino comporta anche lo smantellamento delle strutture metalliche delle piattaforme in modo tale che non costituiscano un ostacolo alla navigazione e la rimozione totale di eventuali serbatoi sottomarini che, in seguito a corrosione, potrebbero rilasciare nel tempo fluidi dannosi per l'ecosistema marino.

Spese di abbandono

In generale, quando un campo viene scoperto, la compagnia operatrice presenta alle autorità competenti un piano di sviluppo, dove sono indicate in dettaglio tutte le azioni che intende perseguire per ottenere una produzione di idrocarburi economicamente valida. Di norma, quando il piano di sviluppo è approvato, viene attribuita una concessione di produzione che delimita sia in superficie sia in profondità la zona da cui la compagnia potrà produrre. Questa concessione prevede sempre una data di scadenza (che, in genere, può essere rinegoziata al suo approssimarsi) e una serie di impegni da parte della compagnia produttrice. Fra questi riveste una particolare importanza l'impegno a sostenere tutte le spese necessarie per la messa in sicurezza definitiva dei pozzi (chiusura mineraria), per la demolizione di tutte le strutture di superficie (teste pozzo, tubazioni, impianti, ecc.) e per il ripristino delle condizioni ambientali precedenti all'attività esplorativa e produttiva. Dato il peso non indifferente di queste spese, la compagnia produttrice deve averle previste nei conti economici del progetto di sviluppo. Per quanto riguarda le chiusure minerarie dei pozzi, queste possono essere fatte anche durante la normale vita produttiva del campo, sempre che i pozzi, non più in grado di produrre, non siano più utilizzabili per altri scopi (come pozzi spia, pozzi iniettori, punti di partenza per eventuali deviazioni, ecc.).

Bibliografia generale

Aziz K., Settari A. (1979) *Petroleum reservoir simulation*, London, Applied Science Publishers.

Baldini G. (1963) *Elementi introduttivi alla coltivazione dei giacimenti di idrocarburi*, Torino, Libreria Editrice Universitaria.

Beggs H.D., Brill J.P. (1973) *A study of two phase flow in inclined pipes*, «Journal of Petroleum Technology», 25, 607-617.

Craft B.C., Hawkins M.F. (1959) *Applied petroleum reservoir engineering*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Frick T.C. (editor in chief) (1962) *Petroleum production handbook*, New York, McGraw-Hill, 2v.

Petalas N., Aziz K. (1997) *A mechanistic model for stabilized multiphase flow in pipes*, Stanford (CA), Petroleum Engineering Department, Stanford University.

Turner R.G. *et al.* (1969) *Analysis and prediction of minimum flow rate for the continuous removal of liquids from gas wells*, «Journal of Petroleum Technology», 21, 1475-1482.

Gianfranco Altieri

Consulente scientifico

7

TRASPORTO IDROCARBURI E STOCCAGGIO GAS

7.1

Trasporto in condotta

7.1.1 Generalità sul trasporto di idrocarburi

Introduzione

A partire dalla seconda metà del 20° secolo il livello di sviluppo della società è correlato e condizionato dalla disponibilità di energia, per la quale viene richiesta una distribuzione capillare soprattutto nelle aree ad alta densità di popolazione del mondo occidentale. In questo contesto gli idrocarburi liquidi e il gas naturale giocano un ruolo preminente, e il loro trasporto dalle aree di produzione verso il mercato è un fattore di rilevanza strategica, cui vengono talvolta attribuite responsabilità di instabilità politica nelle regioni attraversate (Rifkin, 2002).

La necessità di trasportare gli idrocarburi su lunghe distanze viene solitamente affrontata proponendo due soluzioni: il trasporto mediante cisterna, via terra (su strada e su ferrovia) e via mare (su nave); il trasporto mediante condotta attraverso il territorio, lungo le direttrici del mercato 'disponibilità-domanda'. La scelta tra le due tecnologie di trasporto dipende dal costo di investimento e di esercizio e dalla sicurezza dell'approvvigionamento di energia nel tempo, sia in termini tecnici (con particolare riguardo all'affidabilità della infrastruttura), sia in termini strategici, in relazione alle crisi politiche verificatesi all'inizio del terzo millennio nelle regioni della Terra più ricche di idrocarburi (Medio Oriente, Russia e altri paesi ex sovietici). La soluzione cisterna si presenta flessibile, con costi di investimento contenuti, in particolare grazie alla disponibilità di infrastrutture quali strade e ferrovie sufficientemente adeguate, cui fanno comunque riscontro costi di esercizio molto elevati (Kennedy, 1984). La flessibilità, in particolare la libertà di scelta dei mercati cui accedere per l'approvvigionamento degli idrocarburi, e un certo grado di libertà nella locazione dei terminali di ricevimento e stoccaggio del prodotto sono certamente aspetti rilevanti nella scelta, cui però possono contrapporsi problemi di sicurezza e di impatto ambientale che talvolta presentano aspetti molto critici. La soluzione cisterna è spesso adottata per trasportare su distanze terrestri medio-brevi gli idrocarburi liquidi e, sempre più estensivamente in questi ultimi anni, sulle lunghe distanze oceaniche il gas naturale liquefatto mediante processi termofisici. La soluzione cisterna è necessariamente adottata per trasporti terrestri su lunga distanza di prodotti liquidi, tra le regioni continentali remote e l'utenza costiera, predisponendo le infrastrutture dedicate per trasporto su ruota e rotaia. La soluzione condotta è certamente un'opzione rigida rispetto alla precedente e richiede un investimento iniziale molto elevato, a fronte di costi di esercizio non particolarmente onerosi. In ragione della staticità della infrastruttura di trasporto, un fattore decisivo nella scelta della opzione condotta è rappresentato dalla stabilità politica dell'area attraversata. Infatti, se pur interrata o sottomarina (in misura minore), una condotta risulta sempre vulnerabile, essendo fissa, riconoscibile ed estesa in lunghezza, il che rende inapplicabile una protezione attiva efficace attraverso territori ostili.

L'attenzione corrente della tecnologia è rivolta soprattutto al trasporto di idrocarburi su lunga distanza, in quanto le nuove risorse risultano quasi sempre lontane dai mercati, per esempio, in zone artiche e subartiche o nelle aree più interne dei continenti. Il trasporto su lunga distanza diventa un aspetto cruciale della stessa strategia esplorativa delle compagnie petrolifere operanti su scala internazionale, in relazione alla fattibilità tecnica e alla competitività economica della soluzione di trasporto a disposizione. Una menzione particolare merita lo sfruttamento del gas naturale, argomento molto discusso nei vari contesti internazionali dell'energia in questo inizio di 21° secolo, in quanto c'è consenso nel ritenere che la politica energetica degli Stati si stia spostando dall'impiego dell'olio combustibile verso un uso sempre più massivo del gas naturale, per coprire la domanda

crescente di energia e la contemporanea riduzione delle scorte liquide, anche in relazione a un impatto sull'ambiente derivante dalla combustione del gas naturale, ritenuto sostenibile.

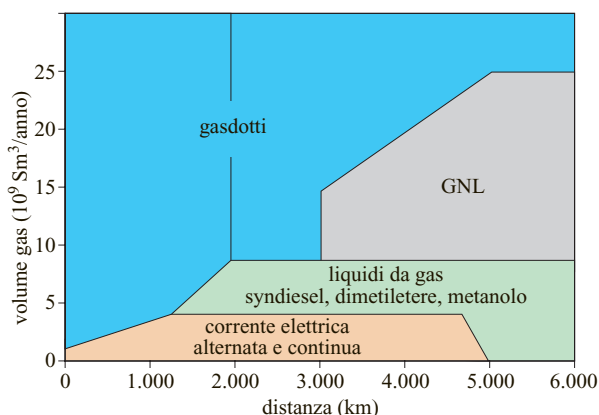
L'industria per la ricerca e l'estrazione degli idrocarburi ha sempre ritenuto non competitivo il trasporto su lunga distanza del gas naturale, a causa dell'elevato costo di trasporto dell'unità di massa (e quindi di energia) rispetto agli idrocarburi liquidi, che a parità di volume sono decisamente a più alto contenuto calorifico. Ciò ha portato a limitare l'attività di esplorazione per la ricerca dei giacimenti di gas naturale, sulla cui disponibilità le cifre attualmente presentate dall'industria del petrolio risultano di conseguenza approssimate per difetto. La crisi energetica e le tensioni internazionali nei mercati tradizionali della fine del 20° secolo hanno però portato a rivedere la posizione delle compagnie petrolifere. Il trasporto del gas, in particolare di grandi quantità (per esempio, 10-20 miliardi di metri cubi all'anno) su lunga distanza, attraverso una condotta ottimizzata nei costi e affidabile nel tempo, sta diventando argomento centrale nei piani di sviluppo di trasporto del gas da regioni remote, quali le regioni artiche e le regioni più interne del continente eurasiatico. La **fig. 1** mostra le opzioni ottimali per portare il gas naturale sul mercato, in funzione di distanza e volume. È uno schema condiviso da molte compagnie petrolifere, che proviene da studi approfonditi svolti in vari contesti (energia, finanza, politica) per individuare le tecnologie più opportune per lo sfruttamento di giacimenti di gas presenti in regioni remote.

Esiste quindi una contrapposizione attiva tra la flessibilità del sistema di trasporto mediante cisterna, basato su impianti di liquefazione e rigasificazione costieri, e la economicità del trasporto del gas naturale su lunga distanza mediante condotta. Il trasporto in condotta impiega non più del 10% dell'energia contenuta nel gas trasportato, rispetto al 30% impiegato nella opzione gas liquefatto. Un'analisi comparativa dei costi evidenzia inoltre che per le condotte su lunga distanza il costo attualizzato del trasporto nel 2000 varia tra 1,4 e 1,8 dollari USA per unità di energia trasportata (1 milione di BTU), mentre il costo del trasporto di gas naturale liquefatto è dell'ordine di 2,5-2,7 dollari USA a parità di energia trasportata.

fig. 1. Le opzioni dell'industria per il trasporto del gas al mercato, in funzione di distanza e volume.

Brevi cenni storici

Il trasporto di idrocarburi in condotta non è particolarmente conosciuto dall'opinione pubblica, in quanto le condotte sono in genere interrate o sottomarine e non interferiscono, o almeno non dovrebbero interferire, con le attività umane. Esso viene alla ribalta esclusivamente quando un'interferenza accidentale provoca danni al patrimonio o alla salute pubblici. Per chi opera nell'industria degli idrocarburi, le condotte risultano un investimento da gestire con grande cura, in quanto sono elementi portanti della politica energetica di uno Stato, sia quando sono direttrici principali dell'importazione dai mercati esteri, sia quando contribuiscono alla distribuzione capillare del prodotto finito sul territorio.

L'impiego della condotta per il trasporto di fluidi ha una lunga storia. In Mesopotamia e in Egitto, 5.000 anni prima di Cristo, condotte in argilla venivano impiegate per scopi di irrigazione e drenaggio. In Cina, nel 5° secolo a.C., condotte di bambù fasciate da tele impregnate di cera venivano impiegate per trasportare il gas naturale verso la capitale dell'impero, Pechino, a scopo di illuminazione. I Romani, durante la fase aurea dell'impero, impegnati a realizzare grandi infrastrutture quali gli acquedotti, impiegavano condotte in piombo nei raccordi più importanti della rete. Fino al 18° secolo, in particolare nell'architettura e nell'urbanistica dell'età rinascimentale, si possono riscontrare molti esempi di impiego di condotte per collegamenti idraulici tecnicamente interessanti, sia per il trasporto dell'acqua sia per il trasporto di idrocarburi impiegati nell'illuminazione pubblica, ma con tecnologie che non si discostavano molto da quelle impiegate dai Romani. Un contributo significativo è rappresentato, nel 18° secolo, dall'introduzione di tubi e componenti in ferro fuso, per acquedotti e scarichi, talvolta per il trasporto del gas per l'illuminazione. Nel 1879, a seguito della scoperta di un giacimento di petrolio in Pennsylvania, fu realizzata una prima condotta, con un diametro di 15 cm, per il trasporto del petrolio attraverso lo Stato su una distanza di circa 180 km. Nella stessa area, nove anni più tardi fu realizzata un'altra linea, di 20 cm di diametro, per il trasporto del gas naturale dalla Pennsylvania allo Stato di New York, di circa 120 km di lunghezza. Erano gli inizi di una industria che, a cavallo tra il 19° e il 20° secolo, adottava le soluzioni più innovative principalmente negli Stati Uniti, in Venezuela e nell'area a ovest del Mar Caspio. In quegli anni l'industria meccanica pesante

cominciava a produrre tubi in acciaio ad alta resistenza, che al tempo prevedevano giunzioni filettate, complesse e poco efficienti per condotte adibite al trasporto di idrocarburi su lunga distanza. L'introduzione della saldatura ad arco sommerso, all'incirca nel 1920, ha cambiato sostanzialmente lo scenario ed è iniziata da allora la realizzazione di condotte di grande diametro, che potremmo definire moderne.

La maggior parte delle condotte oggi in esercizio è stata realizzata a partire dalla Seconda Guerra Mondiale, in molte circostanze per rispondere a esigenze molto particolari di uno Stato. Così è avvenuto, per esempio, negli Stati Uniti dove, durante la Seconda Guerra Mondiale, tra il 1942 e il 1943, vennero realizzati il *Big Inch* e il *Little Big Inch* per il trasporto dell'olio combustibile dal Texas ai porti sulla costa nord-orientale, allo scopo di evitare il pericolo di attacchi alle navi cisterna costiere da parte dei sottomarini tedeschi. L'embargo del petrolio arabo del 1974, a seguito della crisi medio-orientale provocata dalla Guerra del Kippur, ha accelerato la realizzazione della condotta per trasportare olio combustibile dai ricchi giacimenti di Prudhoe Bay, nella parte settentrionale dell'Alaska bagnata dal Mare di Beaufort, fino al terminale di Valdez, nella estremità meridionale dell'Alaska sull'Oceano Pacifico, dove le navi cisterna potevano avere accesso anche nella stagione invernale (Williams, 1999). Attualmente, data l'instabilità politica nel Medio Oriente, le compagnie petrolifere si stanno muovendo verso lo sfruttamento dei giacimenti di gas (in mare) dell'Artico Canadese, con trasporto verso gli Stati Uniti mediante condotte che attraversano aree difficili e particolarmente sensibili da un punto di vista ambientale (Cope, 2004).

Mentre nel primo caso ci si trova di fronte a una semplice accelerazione dello sviluppo di una infrastruttura comunque pianificata, nel secondo e nel terzo caso si tratta di una sfida per la tecnologia del tempo. Nel caso del cosiddetto 'oleodotto trans-alaskano', per la prima volta tecnologia e ingegneria sono state impiegate intensivamente nella realizzazione di una condotta, con la finalità di superare le difficoltà previste dal progetto, quali permafost, aree montuose e vulcaniche, alto rischio sismico, ambiente molto vulnerabile, ecc. Il risultato è stato certamente soddisfacente (30 anni circa di esercizio lo confermano), al di là dei costi più elevati richiesti dalla realizzazione di una simile infrastruttura. Si ritiene che da questo progetto sia partita la sfida delle condotte sottomarine attraverso i fondali profondi, come risulta evidente dalla iniziativa tecnologica intrapresa negli anni Settanta in questo settore dell'industria petrolifera (sfociata nella realizzazione di tre condotte nel Mediterraneo che toccano la profondità, allora ritenuta abissale per le condotte sottomarine, di circa 600 m).

Lo sviluppo della rete di condotte in Europa (Russia compresa) è stato molto più graduale di quanto non sia stato negli Stati Uniti, e non necessariamente vincolato a vicende politiche importanti. Come caso particolare va menzionata l'Italia, che negli anni Settanta si è mossa, per prima nel mondo occidentale, verso una politica energetica basata sul gas metano, con la realizzazione delle prime dorsali di trasporto del gas attraverso i fondali profondi del Mediterraneo (canale di Sicilia e stretto di Messina).

Quando si parla di condotte sottomarine, solitamente ci si riferisce a:

- linee dedicate al trasporto del prodotto (in genere multifase od olio), da una piattaforma a un terminale marino per il trattamento per successiva esportazione, ovvero da una piattaforma a un terminale a terra (olio e gas, talvolta multifase); le lunghezze sono inferiori a 100 km, per diametri che vanno da 12" a 18" (30,5-45,7 cm ca.);
- linee dedicate all'attraversamento di grandi bacini marittimi, quali il Mediterraneo e il Mare del Nord, tra una sponda e l'altra (per esempio, tra l'Africa settentrionale e la Sicilia, tra la Norvegia e il resto dell'Europa settentrionale); sono lunghe linee per il trasporto del gas, su distanze tra 100 e 1.000 km, per grandi diametri, tra 20" e 44" (50,8-112 cm ca.).

Esistono anche condotte sottomarine che mettono in comunicazione le diverse aree in cui è suddivisa la produzione di un giacimento di grande estensione, trasportano olio e/o gas (talvolta un prodotto multifase), sono di piccolo diametro, tra 4" (10,2 cm ca.) e 16" (40,6 cm ca.), e di lunghezza inferiore a 10 km.

Le più antiche condotte sottomarine sono state per gli scarichi a mare, i primi realizzati nel 19° secolo. I primi impieghi nell'industria degli idrocarburi sono stati brevi linee di carico-scarico, che venivano costruite a terra e quindi trainate in galleggiamento e posizionate sul fondale del mare con l'ausilio di mezzi navali ed equipaggiamenti non particolarmente sofisticati. Questa è una tecnologia ancora oggi impiegata per tali scopi, arricchita ovviamente da equipaggiamenti più dedicati e potenti. L'industria per lo sfruttamento delle risorse sottomarine è comunque relativamente recente. Le prime condotte sottomarine sono state installate nell'immediato dopoguerra, nel Golfo di Maracaibo (Venezuela) e nel Mar Caspio. Erano brevi, di piccolo diametro e poste in acque relativamente basse. L'esigenza di muoversi su distanze più lunghe e fondali più profondi venne immediatamente dopo. A tale proposito è rilevante quanto realizzato durante la Seconda Guerra Mondiale, in concomitanza con lo sbarco in Normandia delle truppe angloamericane. I militari chiesero a una compagnia petrolifera britannica, che successivamente sarebbe diventata la British Petroleum, di installare una condotta tra la Gran Bretagna e la Francia attraverso il Canale della Manica. Nello studio del progetto denominato PLUTO (Pipe Line Under The Ocean) furono individuati due tipi di condotta, uno

simile a un cavo sottomarino con un tubo in piombo, rinforzato esternamente da strati di fili in acciaio immersi in una matrice resinosa, l'altro costituito da una normale tubatura in acciaio, con saldature di testa e senza protezione anticorrosiva (Searle, 1995). La scelta cadde sul primo tipo: le prove furono eseguite rapidamente nel giro di qualche settimana e il tubo di piombo rinforzato venne realizzato a terra e arrotolato su rocchetti galleggianti, che furono trainati da alcuni rimorchiatori da cui si operava per srotolarlo e appoggiarlo sul fondale. La condotta collegava l'isola inglese di Wight con la penisola Cotentin in Francia. L'operazione di varo durò in totale solo 10 ore (una prestazione eccellente anche per i tempi correnti), e ancora oggi si discute sulla efficacia che ha avuto la soluzione PLUTO nel trasporto mediante navi cisterna, nei porti che immediatamente dopo lo sbarco erano stati riportati, dal genio militare degli alleati, alla funzionalità.

Quando oggi si parla di trasporto di idrocarburi in condotte sottomarine in acque profonde e su lunghe distanze, solitamente si fa riferimento al gas, che viene trasportato ad alta pressione, sempre maggiore di 10 MPa, per garantire portate significative, con diametri non particolarmente grandi e quindi non difficili da installare con l'equipaggiamento a disposizione (Bruschi, 2002). Il trasporto dell'olio, se pur trattato per evitare problemi di corrosione, su lunghe distanze sottomarine è limitato dagli aspetti di pompaggio, che impongono la presenza di stazioni intermedie, e quindi costi che rendono tale trasporto non competitivo rispetto a quello tradizionale con navi cisterna. Il problema della spinta diventa quasi insormontabile quando il fondale da attraversare è particolarmente irregolare, con discese profonde e salite ripetute (esempio tipico sono i profili delle condotte che attraversano il Mediterraneo), al punto che gli unici esempi di condotte per l'olio sottomarine di lunghezza significativa si incontrano nel Mare del Nord, su percorsi che prevedono una risalita particolarmente regolare tra i 70 m del bacino di produzione di Ekofisk, nel settore norvegese del Mare del Nord, e il terminale a terra in Gran Bretagna.

Tipologia e classificazioni delle condotte

La condotta è un sistema che prevede diverse componenti quali valvole, elementi di raccordo, pompe (liquidi) e compressori (gas), misuratori di portata, dispositivi per l'ispezione, trasduttori, protezione catodica, sistemi di controllo, ecc. La **fig. 2** mostra uno schema del sistema di trasporto in condotta, con le varie componenti messe in evidenza. Le **figg. 3** e **4** mostrano il flusso del processo decisionale che porta alla realizzazione di una condotta per l'esportazione del prodotto da un giacimento in fase di sfruttamento: la prima mostra lo sviluppo delle varie fasi dell'ingegneria che portano alla realizzazione di una condotta di esportazione; l'altra l'interazione tra le varie discipline che partecipano allo sviluppo di un progetto di condotta di esportazione.

Le condotte principali o di esportazione che partono dall'impianto di spinta possono essere classificate sulla base di:

- ambiente attraversato, per esempio condotte di terra o condotte sottomarine, con sottoclassi che qualificano ulteriormente le principali caratteristiche quali il profilo altimetrico, la natura dei terreni, ecc.;
- prodotto trasportato, se liquido o gassoso o multifase, con sottoclassi che qualificano i parametri fluidodinamici del trasporto quali pressione, temperatura, velocità, ecc.;
- materiale con il quale vengono realizzate, il tipico acciaio al carbonio-manganese o leghe speciali resistenti alla corrosione, e saldature con cui vengono assemblate;
- tecnologie impiegate nella costruzione, in particolare quelle relative alla posa in opera e ai lavori richiesti per l'interramento, sia per le condotte a terra che per le condotte sottomarine.

La peculiarità che una condotta ha rispetto agli altri sistemi di trasporto riguarda:

- l'esercizio, in relazione al costo del trasporto delle unità di energia e delle capacità di trasporto attraverso ambienti che possono risultare particolarmente ostili;

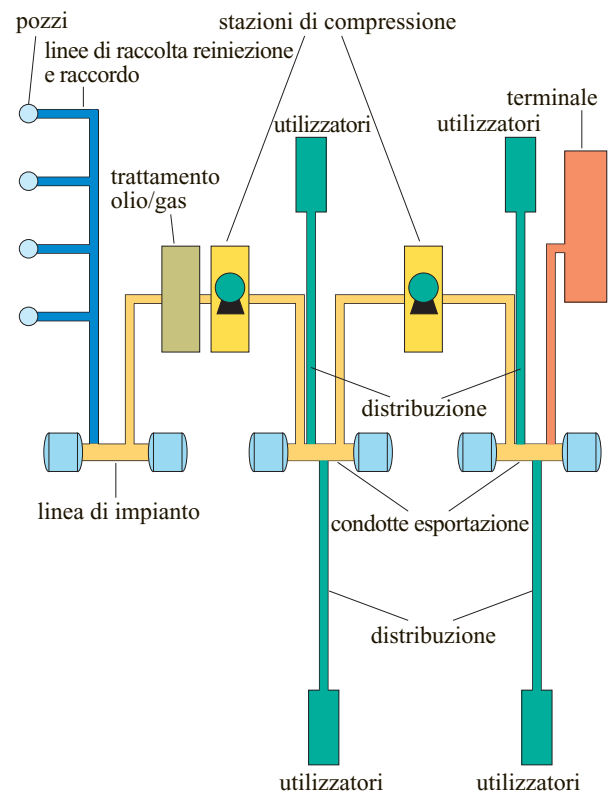



fig. 2. Schema elementare di un sistema di trasporto con le varie componenti.

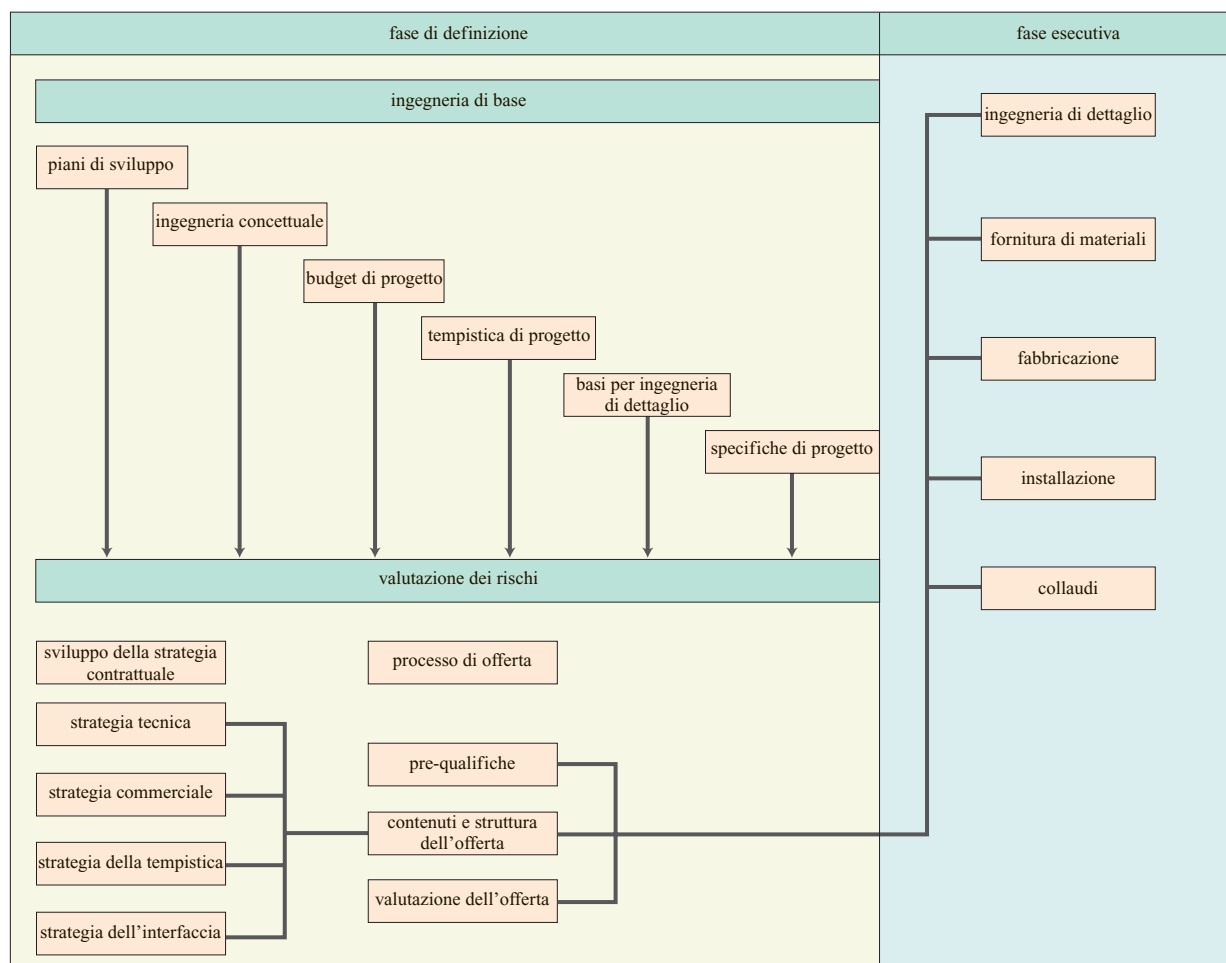



fig. 3. Le fasi dello sviluppo di un progetto di trasporto in condotta.

- l'ambiente, in relazione al fatto che, una volta terminate le operazioni relative alla fase di costruzione di una condotta (che richiedono particolari attenzioni soprattutto negli ambienti più vulnerabili), quest'ultima non ha alcun impatto durante l'esercizio;
- la sicurezza, evidenziata da ratei di guasto soddisfacenti sia per quanto concerne il trasporto di prodotti liquidi che per quelli gassosi; il trasporto di gas ad alta pressione può comunque presentare problemi nelle aree densamente popolate, superabili esclusivamente con l'impiego di materiali di elevata qualità, con costruzione accurata pianificata nel tempo e nel rispetto del territorio, e con la gestione del trasporto ad alto controllo a garanzia dell'ambiente, della proprietà e della salute.

L'ingegneristica coinvolta nella realizzazione delle condotte riguarda:

- l'ottimizzazione del sistema di spinta, in ragione del profilo altimetrico del percorso, dei diametri installabili, della distanza da percorrere, della portata da garantire;

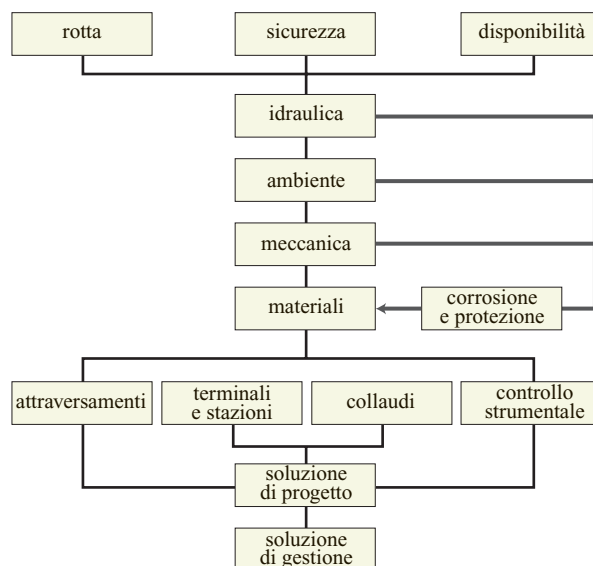



fig. 4. Le discipline che intervengono nella realizzazione di una condotta per il trasporto di idrocarburi.

- l'analisi dell'ambiente, per quanto concerne l'idromorfogeosismologia, i suoli attraversati e la loro stabilità, le condizioni ambientali in prossimità del fondo;
- il dimensionamento di massima e la scelta dei materiali, in ragione del prodotto trasportato e delle prestazioni meccaniche richieste dall'esercizio e dall'ambiente;
- la progettazione dell'installazione, che riguarda sia la capacità di seguire un certo profilo del letto di posa, sia l'integrità della condotta durante le operazioni di posa, particolarmente per le condotte sottomarine, per le quali l'installazione prevede elevate sollecitazioni da sommare alla pressione esterna, e talvolta fondali accidentati ove la condotta deve risultare appoggiata, evitando che rimanga sospesa per lunghi tratti;
- la progettazione dell'esercizio che, sulla base dei profili di pressione e temperatura ipotizzabili per il fluido trasportato, verifica la capacità della condotta di sostenere i carichi operativi e i carichi ambientali aggiuntivi;
- la progettazione del sistema di controllo del processo di trasporto e la programmazione razionale delle procedure e degli equipaggiamenti per l'ispezione e la manutenzione ordinaria e straordinaria della condotta.

Il livello della progettazione è sempre correlato al livello di approfondimento della conoscenza delle condizioni ambientali e dipende dalla vulnerabilità dell'ambiente attraversato, dalle peculiarità del percorso ottimale, dalla difficoltà delle condizioni di esercizio, dalla rilevanza strategica.

Sicurezza, conseguenze di rilascio del prodotto, rischio

La sicurezza del trasporto di idrocarburi in condotta è misurata in base alla probabilità di occorrenza di danneggiamenti che possano implicare una perdita di contenuto, da fessurazioni parziali che si formano sulla parete (riscontrabili immediatamente durante la costruzione o in concomitanza della prova di collaudo idraulico, durante l'esercizio a seguito di misurazioni strumentali ordinarie di controllo della portata nella stazione di spinta e al terminale di ricevimento, a conclusione di una ispezione ordinaria ovvero straordinaria perché motivata da eventi ambientali eccezionali o da attività umane), o anche da evidenze macroscopiche di rottura e/o scoppio.

Le conseguenze del rilascio di un prodotto riguardano l'ambiente; quelle legate al rilascio di prodotti liquidi (inquinamento paesaggistico e della falda freatica, impatto su flora e fauna, danno alle attività umane localmente interessate dal passaggio della condotta o globalmente legate alla disponibilità del prodotto, ferimento o morte di addetti alla condotta o terze parti accidentalmente coinvolte, ecc.) sono particolarmente critiche. Nel caso di rilascio gassoso, il pericolo di esplosione e incendio incrementa significativamente il potenziale coinvolgimento delle attività umane circostanti, quindi le conseguenze sulla salute di addetti e di chi opera nelle vicinanze (episodi di rilascio gassoso con esplosione e/o incendio si sono verificati negli Stati Uniti e in Europa).

Il rischio di un trasporto in condotta viene definito come prodotto tra la probabilità di perdita o rottura e l'entità delle conseguenze della stessa:

- nel caso del trasporto di gas, tale entità è misurata dal volume di gas che può essere rilasciato nell'ambiente, pertanto lungo la condotta vengono poste delle valvole di intercettazione del gas a distanze regolari in relazione alle caratteristiche ambientali e sociali delle aree attraversate;
- nel caso del trasporto di liquido, l'entità delle conseguenze è legata al volume rilasciato nell'unità di tempo, alle condizioni atmosferiche e idrauliche della località dove avviene il rilascio (quale per esempio la distanza dalla costa per le condotte sottomarine), alla tempestività e alla tecnologia disponibile per interventi di mitigazione e recupero ambientale, sempre in relazione alle caratteristiche naturali e sociali delle aree attraversate.

Vanno anche considerate le conseguenze che un incidente può avere sulla reputazione della compagnia responsabile del trasporto, che possono tradursi in un impatto economico pari al costo dell'incidente stesso e che pertanto possono risultare argomento primario nelle analisi di rischio eseguite dall'operatore della condotta. Le analisi quantitative di rischio (definito, come già detto, dal prodotto tra la probabilità di occorrenza di un incidente e l'entità delle conseguenze che ne derivano) sono diventate, negli anni Novanta, una fase necessaria nella progettazione di una condotta e coinvolgono competenze multidisciplinari, quali:

- fluidodinamica ambientale, chimica e termodinamica delle reazioni;
- fisica della diffusione del prodotto per lo studio delle conseguenze; meccanica dei processi di interferenza e danneggiamento, geotecnica e fisica/chimica dell'ambiente ove si verifica il danneggiamento, analisi dell'integrità strutturale, metallurgia e suscettibilità all'ambiente dei materiali, delle protezioni attive e passive, ecc., per lo studio della sicurezza e quindi dell'integrità strutturale.

La sicurezza del trasporto degli idrocarburi in condotta è di pertinenza della progettazione, e viene valutata in due modi:

- analiticamente, quando si identificano i requisiti quantitativi di sicurezza da perseguire in un progetto (nelle verifiche di funzionamento, espresse con equazioni dedicate, i requisiti minimi sono correlati tramite una serie di coefficienti di sicurezza alla probabilità di occorrenza di malfunzionamento che

conduce a danneggiamento misurabile e/o rottura con associata perdita del prodotto), in relazione al tipo di prodotto trasportato, alle tecnologie di fabbricazione e di costruzione previste, alle condizioni di esercizio e controllo dei parametri rilevanti, alle condizioni ambientali e sociali delle regioni attraversate;
- consuntivamente, quando sono raccolte ed elaborate le risultanze, per tipologia e frequenza, di incidenti verificatisi durante la costruzione e l'esercizio negli anni di condotte simili, nei vari contesti tecnologici, operativi e ambientali.

Facendo riferimento al metodo analitico, una progettazione basata su norme che perseguano esplicitamente obiettivi di sicurezza quantitativi, attraverso una serie di fattori di sicurezza calibrati sulla probabilità di non superamento della condizione di funzionamento, garantisce una sicurezza nominale al progetto. Talvolta la richiesta di verifiche specifiche non coperte dalla normativa, ovvero la necessità di verificare il livello di sicurezza di una condotta in esercizio, comporta un'analisi probabilistica completa, ove:
- vengono identificate le condizioni di funzionamento rilevanti, e quindi le relazioni funzionali tra i parametri di progetto, che consentono di interpretare le prestazioni attraverso modelli;
- vengono analizzate le incertezze che influenzano i parametri rilevanti, per ciascuna delle relazioni funzionali identificate, nel descrivere il passaggio da una condizione di funzionamento a una condizione di non funzionamento e vengono definiti le distribuzioni statistiche e i parametri rilevanti sulla base di informazioni quali riscontri sperimentali, prove di qualifica e progettazione;
- le misure di incertezza vengono utilizzate sia per calcolare la probabilità di superamento di una condizione di funzionamento limite, sia per calibrare fattori di sicurezza da applicare ai singoli parametri di progetto, perché le probabilità di superamento della condizione di funzionamento limite risultino inferiori a un certo valore di obiettivo.

Gli argomenti suddetti sono stati introdotti negli anni Novanta, in particolare per le condotte sottomarine, e sono diventati attuali nello sviluppo dei progetti di frontiera pianificati nella prima decade del terzo millennio (i progetti nell'isola di Sakhalin e in America Settentrionale).

Per quanto riguarda la verifica della prestazione delle condotte nel tempo, basata sulle analisi dei dati di incidenti verificatisi in circa 30 anni di esercizio delle condotte moderne (1970-2000), enti governativi e privati si occupano da anni di raccogliere tali dati e di omogeneizzarli per una analisi critica. In Europa (Bruschi, 2002) e negli Stati Uniti, i dati raccolti consentono di avere un quadro completo sull'adeguatezza della tecnologia impiegata dall'industria nel settore in oggetto, consistentemente con quanto viene ritenuto accettabile nell'industria. In generale l'unità di misura della prestazione è espressa in numero di incidenti per anno e per chilometro di condotta. Per esempio, nella banca dati di EGIG (European Gas pipeline Incident data Group; Bruschi, 2002) sono documentati all'incirca 1.060 incidenti per una esposizione totale di 2,4 milioni di km all'anno. Nella banca dati di CONCAWE (CONservation of Clean Air and Water in Europe) è documentato un totale di 394 incidenti, per una esposizione totale di 700.000 km all'anno. La banca dati statunitense del DOT/OPS/RSPA (Department of Transport, Office of Pipeline Safety, Research and Special Program Administration) comprende incidenti su condotte per il trasporto di olio e gas, sia sottomarine sia terrestri, incluse le stazioni di spinta e di misura. Per le condotte a terra, l'interferenza esterna con attività umane (scavi per lavori di utilità civile, aratura e pozzi idrici nell'attività agricola) è di gran lunga la causa più frequente di incidenti, soprattutto nel caso di condotte con diametri piccoli. La copertura è un parametro determinante, insieme allo spessore della condotta e alla localizzazione, rurale, suburbana o urbana. Altre cause rilevanti sono la corrosione, le cause meccaniche (principalmente in fase di costruzione), gli errori operativi e gli eventi naturali.

È difficile fare analisi comparative tra le varie banche dati, sia in quanto spesso la definizione di incidente non è omogenea e i dati di incidente non sono disponibili allo stesso livello di dettaglio, sia a causa della diversità di ciascuna condotta in termini di tecnologia, criteri di progetto, equipaggiamento per la costruzione e la gestione, condizioni di esercizio e condizioni ambientali. Una media pesata delle prestazioni di trasporto, ricavata dalle statistiche di incidente delle varie banche dati, fornisce le seguenti indicazioni in termini di incidenti per anno per km di condotta durante il periodo 1970-2000: nel caso di condotte per gas, il rateo di guasto si è abbassato da 0,8-1,5 a 0,15-0,21 per 1.000 km di condotta; nel caso di condotte a olio, il rateo di guasto si è abbassato da 1,2-1,8 a 0,3-0,6 per 1.000 km di condotta. Questi valori, quando vengono paragonati con quelli derivanti da altre attività dell'industria chimica o dell'energia, risultano molto soddisfacenti e testimoniano il ruolo attribuito negli anni alla innovazione tecnologica dall'industria del trasporto dei prodotti petroliferi.

Per le condotte sottomarine, la banca dati predisposta dall'ente governativo britannico HSE (Health, Safety and Environment), riguardante le condotte sottomarine nel Mare del Nord, è molto dettagliata, soprattutto per quanto riguarda gli incidenti occorsi dagli anni Novanta in poi. Sono documentati in totale 542 incidenti: 396 riguardanti condotte in esercizio (dei quali 209 in condotte rigide in acciaio e gli altri in condotte flessibili, realizzate con plastica rinforzata da carcassa metallica, e in punti di discontinuità quali valvole e flange); 65 di questi incidenti hanno portato a perdita di prodotto. Così

come per il caso delle condotte a terra, gran parte degli incidenti è dovuta a corrosione (≈40%) e interferenza esterna (≈39%), mentre solo il 6% a cause ambientali, malgrado le severe condizioni climatiche del Mare del Nord. Questa statistica si riferisce a una esposizione di circa 100.000-1.000.000 di km all'anno e, sebbene molto più dettagliata della corrispondente per le condotte a terra, è comunque insufficiente a definire un rateo di guasto oggettivo per un'applicazione di natura generale alle analisi di rischio, in quanto limitato da:

- disomogeneità del campione in termini di tecnologia, materiali ed equipaggiamento per la costruzione, di criteri di progetto, di condizioni di esercizio e di condizioni ambientali (acque basse, acque profonde, ecc.);
- definizione di rottura (perdita o interruzione del trasporto) e/o disponibilità del trasporto a seguito dell'incidente.

Si può comunque captare un segnale molto forte da questi dati, riscontrabile anche da quelli relativi alle condotte a terra, riguardante il ruolo dello spessore del tubo nella capacità della condotta di superare gli incidenti più frequenti: condotte di grande diametro, alta pressione ed elevato spessore risultano molto sicure, ma l'aumento di spessore, solitamente adottato in prossimità delle zone di sicurezza ovvero ove si svolgono le attività da parte degli addetti, non garantisce di per sé sicurezza. Il significato è che un elevato spessore di acciaio evita lungo gran parte del percorso perdite del prodotto a causa di incidenti, ma non è sufficiente a evitare incidenti dove un'attività umana congestionata risulti povera di procedure adeguate.

7.1.2 Il percorso attraverso gli ambienti

Selezione del percorso per le condotte terrestri

La realizzazione di una condotta per il trasporto di idrocarburi è condizionata dalle caratteristiche del territorio che dovrà attraversare e dall'esigenza di minimizzare l'impatto ambientale, in particolare durante la costruzione. Le tematiche ambientali relative all'area interessata riguardano gli aspetti idrogeomorfologici, la vegetazione e il paesaggio, ma anche i vincoli legislativi presenti sul territorio. La scelta del percorso ottimale deve coniugare le esigenze di carattere tecnico-economico con quelle della tutela dei luoghi attraversati, all'interno del campo di variazione dei parametri che caratterizzano la fattibilità tecnico-economica di un attraversamento.

Il processo di ottimizzazione si svolge attraverso una serie di fasi di proposta, controllo e verifica (Mohitpour *et al*., 2000), che includono la scelta preliminare di minima percorrenza basata sullo studio di carte e foto aeree, la valutazione critica e il perfezionamento dei tracciati proposti, la definizione del percorso più promettente, il sopralluogo visivo e strumentale dello stesso, l'analisi ingegneristica, le operazioni legali finalizzate all'ottenimento dei vari permessi. Un aspetto critico del processo di scelta riguarda i vincoli presenti sul territorio che impongono l'esclusione di certi passaggi e obbligano a soluzioni non ottimali da un punto di vista economico e tecnico, benché entro limiti comunque accettabili. La raccolta della cartografia disponibile dell'area in esame, possibilmente in scala 1:50.000, oltre che delle foto aeree, risulta determinante. La tecnologia più recente mette a disposizione una cartografia da satellite estremamente sofisticata, con vari livelli di dettaglio, che rende la fase di ingegneria sulle carte molto più efficace di quanto fosse precedentemente. Sono disponibili mappe, oltre che di tipo geografico, anche a carattere tematico (Champlin, 1973) che consentono di descrivere la condizione complessa del territorio attraversato sotto diversi punti di vista, evidenziando la presenza degli elementi vincolanti. La selezione preliminare conduce in genere al tracciamento di varie rotte possibili, che evitano le aree critiche e sfruttano al meglio i percorsi caratterizzati da condizioni favorevoli alla realizzazione e all'esercizio della condotta.

Gli elementi che condizionano la scelta sono molteplici e di varia natura, di carattere sia restrittivo-legale sia tecnologico. Nel caso di fiumi, torrenti, laghi e paludi è, per esempio, imperativo evitare la realizzazione di attraversamenti in aree potenzialmente soggette all'azione erosiva o in zone in cui la naturale evoluzione può coinvolgere nel tempo la condotta. Dal punto di vista morfologico e fisiografico, va evitato l'attraversamento di pendii molto ripidi ovvero di terreni erodibili o troppo duri per le normali operazioni di scavo della trincea di posa della condotta. La sismicità del territorio e la presenza di eventuali faglie (Champlin, 1973) possono risultare vincolanti. In relazione alle tematiche ambientali, devono essere evitati le aree di riproduzione faunistica e gli habitat delle specie protette, così come le aree e i siti di interesse storico, archeologico e paesaggistico. Fattori critici che condizionano la selezione del tracciato di una condotta sono inoltre l'attraversamento di strade, ferrovie o condotte, di aree densamente popolate o sottoposte a vincolo (parchi nazionali, riserve naturali, boschi di pregio e aree di ripopolamento), ma anche la facilità di accesso temporaneo e permanente per la costruzione e la gestione (Passey e Wooley, 1980). Ciascun tracciato preliminare viene analizzato in dettaglio attraverso un processo ingegneristico iterativo di controllo e modifica successivi, basato sulla valutazione dei vari aspetti, sia restrittivi sia favorevoli, fino a ottenere una nuova versione riveduta e corretta.

L'attività di ingegneria viene seguita da un sopralluogo visivo del sito, e le aree critiche vengono caratterizzate

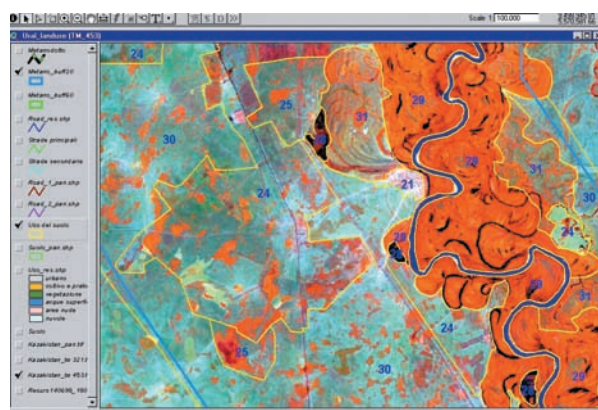



fig. 5. Esempio di immagine digitale del territorio da carta satellitare (per cortesia di R. Bruschi).

con apposite indagini che includono una topografia di dettaglio, l'analisi dei pendii e dei percorsi di drenaggio, l'identificazione delle eventuali implicazioni geotecniche di stabilità dei suoli, l'analisi delle condizioni superficiali dell'area quali le forme, il tipo di terreno, la localizzazione della roccia, la presenza di corsi d'acqua e la vegetazione. Nelle aree rurali viene identificata la presenza di zone agricole, specificandone la tipologia di coltura. Vengono inoltre identificate le aree sensibili dal punto di vista ambientale o di particolare interesse storico e archeologico, la presenza di manufatti, strutture o servizi, la disponibilità di corridoi esistenti e la possibilità di accesso per i mezzi di cantiere, tenendo conto anche delle problematiche della costruzione legate alle stagioni. Su questa base vengono verificati tutti gli angoli di attraversamento e le distanze di rispetto da strade e servizi. Il rilievo visivo e la preparazione alla fase di progettazione definitiva sono oggi supportati dall'utilizzo di un sistema informativo geografico (GIS, Geographic Information System), che consente di determinare la posizione e di analizzare oggetti ed eventi presenti sulla superficie terrestre (**fig. 5**). Questa tecnologia unisce la capacità di memorizzazione e immagazzinamento dei dati alla possibilità di trattamento degli stessi attraverso l'analisi statistica, permettendo la restituzione degli elaborati sotto forma di carte tematiche o tabelle sovrapponibili alla cartografia. Una volta rilevate in sito le aree critiche, si procede con le analisi ingegneristiche di dettaglio come l'analisi geotecnica degli attraversamenti fluviali, degli attraversamenti di pendii e versanti e le valutazioni di impatto ambientale (**fig. 6**). In caso di attraversamento di aree soggette a dissesto idrogeologico, i pendii che presentano fenomeni di instabilità attivi possono essere identificati rilevando alcuni segnali superficiali in fase di sopralluogo: gli eventuali problemi di interazione con la condotta devono essere risolti in dettaglio per predisporre le necessarie misure preventive. Nel caso in cui siano evidenti i segni di una instabilità recente, bisogna analizzare e comprendere la natura del movimento franoso. In presenza di movimenti profondi, spesso si rende necessaria la ricerca di un percorso alternativo, in quanto una eventuale opera di stabilizzazione risulterebbe troppo costosa o non fattibile. Talvolta, invece, in presenza di movimenti poco profondi gli interventi di stabilizzazione risultano relativamente semplici ed è possibile modificare la situazione per renderla conforme alle esigenze di progetto.

Il caso degli attraversamenti fluviali ha un effetto rilevante sia sui costi sia sulla lunghezza complessiva della condotta, in quanto è essenziale trovare il tratto in cui il letto fluviale è più idoneo. La presenza di roccia particolarmente dura implica spese elevate per la sagomatura, mentre i letti sabbiosi possono comportare grossi volumi di scavo. È preferibile realizzare un attraversamento ad angolo retto per minimizzare le lunghezze ed evitare percorsi in pendenza all'approdo. L'attività erosiva degli argini può condurre al danneggiamento della condotta e alla sua esposizione all'impatto con l'ambiente esterno. I tratti con corrente a velocità elevata vanno evitati perché ren-

fig. 6. Realizzazione di una condotta su un pendio: l'asse della condotta è parallelo al profilo di massima pendenza del versante (per cortesia di R. Bruschi).

dono difficoltosa la costruzione, mentre sono da preferire gli attraversamenti nei tratti rettilinei dei fiumi in modo da ridurre la probabilità di erosione degli argini.

Le varie analisi di dettaglio consentono di adottare l'approccio migliore mediante un'accurata valutazione dei costi e dei benefici. I costi delle eventuali opere di stabilizzazione, degli sbancamenti o del controllo del drenaggio (sia superficiale sia sotterraneo) devono essere confrontati con quelli di un percorso alternativo che attraversi zone stabili o che non necessitino di tali interventi. Le operazioni di costruzione prevedono la realizzazione di una fascia di lavoro pianeggiante che consenta la buona esecuzione dell'opera e faciliti il transito dei mezzi di servizio e di soccorso. In aree morfologicamente accidentate e in presenza di pendenze molto elevate, ciò comporta la realizzazione di opere di sbancamento dei versanti attraversati e quindi, in fase di definizione del percorso, si dovrebbe cercare di minimizzare questa operazione contenendo il più possibile l'entità delle modifiche apportate ai profili originali. La preparazione dei disegni tecnici necessari alla costruzione richiede la definizione del profilo, specificando le dimensioni e la lunghezza della trincea necessaria, e la presenza di strade, ferrovie e attraversamenti di servizi. Questa operazione si svolge attraverso la suddivisione del tracciato in intervalli regolari e l'indicazione di tutte le situazioni particolari, fornendo tutte le quote e le misure lineari e angolari necessarie a definire completamente e nel dettaglio la geometria dell'asse della condotta. Va prodotto il profilo di dettaglio di ogni attraversamento e di ogni situazione particolare che richiede uno studio dedicato in fase di progetto. L'indagine ingegneristica può essere condotta contemporaneamente a quella legale e ha lo scopo di produrre la documentazione di supporto per le eventuali operazioni di acquisto o concessione necessarie per l'utilizzo del terreno ai fini della costruzione della condotta e del suo futuro esercizio.

Georischi per le condotte a terra

Una condotta per il trasporto di idrocarburi è una struttura con uno sviluppo lineare che copre distanze dell'ordine di alcune centinaia di chilometri. La sua realizzazione comporta l'attraversamento di intere regioni con situazioni ambientali e territoriali completamente diverse da zona a zona che devono essere affrontate nell'ambito dello stesso progetto. In particolare, trattandosi di una struttura a diretto contatto con il terreno, gli aspetti geomorfologici, geotecnici, idraulici e sismici sono fondamentali e fortemente condizionanti per il progetto.

Frane e dissesti idrogeologici

Una frana è un movimento verso il basso di una massa di terreno in pendio soggetta all'azione della forza di gravità. L'innesco del movimento è dovuto alla variazione di una qualsiasi condizione in grado di perturbare l'equilibrio temporaneo del sistema, come la variazione del livello della falda freatica, la presenza di materiali che perdono le proprie caratteristiche di resistenza in presenza di acqua, la struttura del materiale, la topografia, l'azione sismica, ecc. (Abramson *et al*., 1996).

In fase di selezione del percorso, è fondamentale identificare tutti i pendii instabili o potenzialmente instabili per poterne evitare l'attraversamento. La tipologia e la distribuzione delle frane naturali sono molto varie e dipendono dalla morfologia del terreno e dalle sue caratteristiche locali, oltre che dalle condizioni idrauliche del sottosuolo. Anche se la fotografia aerea può essere utile nel riconoscimento delle aree a rischio franoso, molti dissesti sono troppo piccoli o comunque difficili da identificare con questa tecnica. Il sopralluogo visivo è sempre necessario e ha lo scopo di rilevare tutti i segnali tipici associati a un movimento attivo del terreno o a frane avvenute in passato che potrebbero essere riattivate con l'installazione della condotta (Abramson *et al*., 1996). Sono segnali tipici di un dissesto idrogeologico la presenza di scarpate ripide, crepe e fessure a monte di un pendio, rigonfiamenti e accumuli al piede del versante, la presenza di alberi curvi, la rottura o la modifica dell'assetto di manufatti (strade, pali delle linee telefoniche o elettriche, condotte). Questi e altri segnali possono anche contribuire al riconoscimento dei limiti dell'area in frana.

La peggiore tipologia di frana per il progetto di una condotta è quella profonda, in cui la superficie di rottura è situata molto al di sotto del piano di posa. Questa situazione andrebbe evitata, anche se tecnicamente è possibile progettare e costruire una condotta che attraversi un'area potenzialmente instabile senza innescare nuovi movimenti. In questo caso lo studio della stabilità del versante interessato è fondamentale e presuppone un'analisi accurata dell'area in termini morfologici, geologici e geotecnici, fisici e idraulici con lo scopo di comprendere la fenomenologia che regola il movimento. Una volta noti le forze in gioco e i processi che intervengono a migliorare o perturbare le condizioni di equilibrio esistenti, è possibile iniziare la progettazione della condotta e delle eventuali opere di stabilizzazione del pendio. Il riconoscimento della presenza di potenziali dissesti idrogeologici influisce in modo determinante anche in fase di esercizio della condotta, condizionando le attività di gestione e manutenzione che spesso devono essere supportate da un opportuno e attento programma di monitoraggio per il controllo delle condizioni geotecniche e fisiche alla base dei fenomeni di instabilità (**fig. 7**). In particolare si fa uso di inclinometri per la misura diretta dello spostamento del terreno e di piezometri per la misura della variazione della falda freatica sotterranea, associati a un pluviometro per la misura dell'entità delle precipitazioni meteoriche nell'area in esame. Lo studio

di una frana si avvale molto spesso della modellizzazione numerica che, attraverso una serie di simulazioni basate su valori diversi dei parametri fondamentali del modello, contribuisce alla ricerca del valore più probabile dei parametri in gioco e alla comprensione della fenomenologia che caratterizza il movimento franoso. La modellizzazione numerica trova largo impiego anche nella fase gestionale della condotta: associata all'attività di monitoraggio, può contribuire alla prevenzione del danneggiamento conseguente a eventi disastrosi, permettendo un'analisi anticipata della possibile risposta strutturale della condotta alle sollecitazioni indotte.

Esiste una nomenclatura internazionale che classifica le frane in base alla tipologia in maniera uniforme in tutto il mondo (Abramson *et al*., 1996). Per quanto riguarda il comportamento di una frana, i fattori principali che regolano l'equilibrio del sistema sono: *a*) le forze destabilizzanti che causano il moto, per esempio il peso del materiale; *b*) le forze dovute al moto dell'acqua nei pori all'interno di un pendio; *c*) la pendenza della superficie di rottura; *d*) la resistenza del terreno lungo la superficie di rottura; *e*) la riduzione di resistenza lungo la superficie di rottura dovuta alla pressione interstiziale. I primi tre fattori contribuiscono alla destabilizzazione, mentre gli ultimi due (forze resistenti) tendono a mantenere l'equilibrio. Per quanto riguarda le forze destabilizzanti, il peso del materiale coinvolto è in genere noto o comunque può essere stimato con sufficiente precisione. Più difficile risulta quantificare le forze dovute al flusso dell'acqua sotterranea e quelle causate da un terremoto. Una buona banca dati di eventi sismici precedenti, se disponibile, consente di formulare una previsione di eventi attesi e stimare il grado di rischio a essi associato. La variabile più importante nel definire le forze destabilizzanti è la pendenza della potenziale superficie di scorrimento. Maggiore è la pendenza, maggiore è la probabilità che si verifichi una frana. Le forze resistenti sono legate alla capacità di resistenza al taglio del materiale nella zona di rottura e, in particolare, all'angolo di attrito efficace del terreno lungo la superficie di scorrimento. La resistenza alla rottura del materiale diminuisce per effetto della pressione dell'acqua interstiziale presente sulla superficie di scorrimento, poiché causa la riduzione dello stato tensionale efficace del terreno e quindi della capacità di resistenza meccanica (principio delle tensioni efficaci; Terzaghi, 1925).

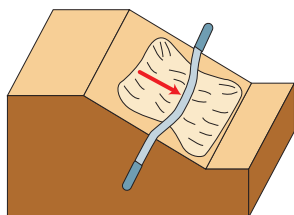



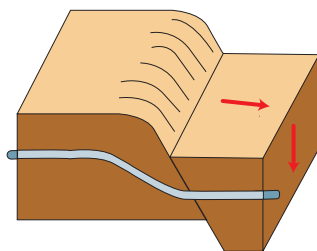
fig. 7. Interazione tra dissesto idrogeologico e condotta che attraversa il pendio.

Le cause dei dissesti sono quindi varie e diverse. Gli eventi naturali possono agire in modo da aumentare le forze destabilizzanti (per esempio, accumuli deposizionali, forze sismiche) o da ridurre quelle resistenti (per esempio, erosione al piede di un versante, aumento della pressione interstiziale, ecc.). In particolare i grandi eventi piovosi possono determinare un'infiltrazione massiccia di acqua nel sottosuolo, aumentando la pressione interstiziale nel terreno e riducendone le caratteristiche di resistenza, creare una forte erosione per effetto del ruscellamento superficiale e dell'aumento della portata dei corsi d'acqua e costituire un potenziale sovraccarico, saturando il terreno stesso. Anche le attività connesse con la realizzazione della condotta possono perturbare l'equilibrio di un versante. L'apertura di una pista di lavoro per le normali operazioni di costruzione comporta spesso lo sbancamento di un tratto di terreno in pendenza e quindi presuppone un'accurata selezione dei luoghi di smaltimento o deposito dei materiali prelevati, i quali potrebbero costituire un sovraccarico per il suolo, tale da riattivare un movimento quiescente. Le operazioni di ripristino del profilo originale del terreno prima dell'installazione della condotta, per ridurre l'impatto ambientale visivo, possono dare origine a ulteriori fenomeni di instabilità quando si sostituisce o si riporta il terreno precedentemente asportato e quindi alterato.

Un aspetto fondamentale del progetto di una condotta a terra è quello del controllo del drenaggio superficiale e sotterraneo nell'area che si trova nella fascia di rispetto della condotta stessa e dei fenomeni erosivi associati al flusso idrico. La corretta progettazione di opere specifiche in grado di controllare il regime idraulico è generalmente efficace nell'evitare che si verifichino gravi fenomeni erosivi che possono esporre la condotta all'ambiente esterno o dare origine a fenomeni di instabilità. Opere di questo tipo sono i canali di diversione, i gabbioni, gli sbarramenti e i drenaggi.

Faglie

Le faglie sono fratture nelle masse rocciose associate a spostamenti differenziali delle due parti a contatto. I movimenti deformativi non si limitano al semplice scorrimento lungo una o più superfici di frattura ma possono essere accompagnati anche da distorsioni, rottura e frantumazione delle rocce sulle superfici di contatto, dando origine alle brecce di faglia o miloniti. Gli spostamenti possono avvenire improvvisamente, a seguito di un terremoto, o sommarsi gradualmente nel tempo e costituiscono una seria minaccia per l'integrità di una condotta che attraversa una faglia. La lunghezza delle fratture e l'entità dello spostamento dipendono dalla magnitudo del sisma e dalla sua profondità focale, mentre la classificazione delle varie tipologie di faglia si basa sulle caratteristiche geometriche dello scorrimento (Bonilla, 1970). Da un punto di vista dell'interazione con una

fig. 8. Interazione tra una faglia e la condotta che l'attraversa.

condotta, l'attraversamento di una faglia è da evitare in quanto può causare stati di sollecitazione inaccettabili per l'integrità strutturale e l'efficienza operativa della condotta stessa (**fig. 8**). Per eseguire correttamente la progettazione di una condotta in grado di resistere alle deformazioni che può subire nell'attraversamento di una faglia è necessario conoscere la geometria e la tipologia della faglia e la larghezza della zona interessata, sapere se si tratta di un movimento dovuto a un terremoto o all'accumulo di tensioni nel tempo (*creep*) e, ovviamente, esaminare le caratteristiche del terreno. Sicuramente il fattore più importante è rappresentato dal tipo e dall'entità dello spostamento che può essere stimato sulla base delle caratteristiche dell'evento sismico associato.

Attività sismica

Una delle conseguenze di un evento sismico è l'instabilità dei versanti. Durante un terremoto un sistema di onde di accelerazione attraversa il terreno, propagandosi dal punto di origine nel sottosuolo verso la superficie. Il carico dinamico transitorio che ne consegue modifica istantaneamente il regime tensionale che caratterizza l'equilibrio di un versante, causando contemporaneamente un aumento della forza di taglio agente e una diminuzione della capacità di resistenza del terreno, dovuta all'improvviso aumento delle pressioni interstiziali. Altri fattori che influenzano la risposta di un pendio durante un evento sismico sono la magnitudo del sisma, la sua durata, le caratteristiche di resistenza in condizioni di sollecitazione dinamica del materiale interessato e le dimensioni del pendio. Esistono vari metodi per analizzare la stabilità di un pendio in condizioni sismiche. I più comuni sono il metodo pseudostatico dell'equilibrio limite e il metodo degli spostamenti messo a punto da Nathan M. Newmark (Kramer, 1996). Il primo modifica l'analisi all'equilibrio limite convenzionale aggiungendo alle forze in gioco una componente dovuta all'azione sismica che viene assunta come frazione del peso della potenziale massa interessata dalla frana moltiplicata per l'accelerazione. Il metodo di Newmark fa riferimento agli spostamenti di un terrapieno durante un sisma. Si tratta di una combinazione di procedure convenzionali pseudostatiche con una base di considerazioni dinamiche sul movimento del suolo.

L'azione sismica non influenza soltanto la stabilità dei versanti. La riduzione della resistenza al taglio del terreno associata all'aumento delle pressioni interstiziali può portare alla fluidizzazione del materiale, specie nel caso di sabbie sciolte sature, con sviluppo di grandi deformazioni permanenti in grado di danneggiare seriamente qualunque tipo di struttura che giaccia sul terreno coinvolto. Si possono identificare tre tipologie di movimenti o rotture del terreno associate al fenomeno della fluidizzazione (Youd, 1978): deformazione laterale diffusa, flusso gravitativo e perdita della capacità portante del terreno. Altri effetti sono la subsidenza, e soprattutto il sollevamento di condotte originariamente interrate per effetto del loro galleggiamento nella massa di terreno temporaneamente fluidizzata. La deformazione laterale diffusa riguarda lo spostamento orizzontale di strati superficiali di terreno causato dalla fluidizzazione del suolo sottostante. È un fenomeno che si verifica in aree poco pendenti, quasi pianeggianti, e gli spostamenti associati sono dell'ordine delle decine di centimetri. Tali spostamenti possono avere un effetto particolarmente distruttivo sulle condotte, anche se il livello del danno dipende dall'entità del movimento e dalle caratteristiche della condotta stessa. Dal punto di vista dell'analisi progettuale lo studio della condotta, rispetto alle deformazioni superficiali diffuse, presenta problematiche simili a quelle emerse nel caso delle faglie. Le deformazioni si concentrano nelle zone di scorrimento, come avviene per i movimenti di una faglia diretta o normale. Alla base della massa si verifica invece una compressione, simile a quella di una faglia inversa.

I flussi gravitativi riguardano la mobilizzazione di masse fluidizzate, talvolta contenenti massi o blocchi che scorrono su pendenze elevate. Molti di questi fenomeni sono comunque più frequenti nell'ambiente sottomarino. La perdita di capacità portante del terreno può causare cedimenti gravi di una struttura fondata su di esso, come per esempio un terrapieno, e quindi può indurre sforzi di trazione elevati su una condotta che lo attraversa o di compressione nelle zone adiacenti. Per evitare il galleggiamento delle condotte interrate nella massa fluidizzata si ricorre invece a sistemi di ancoraggio e appesantimento della condotta.

Condotte sottomarine

I fondali marini possono presentare morfologie irregolari e il loro attraversamento impone sforzi tecnologici notevoli. La determinazione del tracciato non si può avvalere della visione diretta dell'area, né dell'osservazione delle foto aeree o del sopralluogo visivo come nel caso delle condotte a terra. La fase conoscitiva è completamente strumentale, affidata a tecnologie molto sofisticate. Per esempio, il prelievo di campioni per la caratterizzazione del profilo stratigrafico del fondo è sempre

difficile e, spesso, addirittura impossibile (acque molto profonde, pendenze del fondo molto elevate). Pertanto la caratterizzazione morfologica, geotecnica e fisica dell'area sottomarina è di solito derivata dall'interpretazione di misure geofisiche (**fig. 9**) e dalla misura della resistenza del terreno alla penetrazione di strumenti predisposti per questo scopo (prova penetrometrica). Le difficoltà ambientali e la necessità di impiegare tecnologie sofisticate per ottenere i dati di progetto rendono la selezione del percorso una fase cruciale nell'ambito del progetto di un attraversamento sottomarino, base per una realistica analisi tecnico-economica della realizzazione dell'opera (Palmer e King, 2004). Una scelta iniziale poco attenta può causare una serie di imprevisti in fase di costruzione, la cui soluzione ha sempre implicazioni economiche considerevoli. Per esempio, l'attraversamento di fondali irregolari non è sempre possibile dal punto di vista tecnico ed economico, per cui è fondamentale identificare un percorso che li eviti.

Le fasi salienti del processo di selezione del percorso sottomarino possono riassumersi come segue:

- ottimizzazione del percorso della condotta con definizione degli allineamenti che rappresentano il compromesso ottimale tra la minima lunghezza del tracciato, la minima sollecitazione agente sulla condotta in fase di installazione o di esercizio e il minor numero di tratti di condotta che risultano sospesi sul fondo a causa delle irregolarità dello stesso;
- identificazione dell'entità e delle tipologie dei lavori di intervento e preparazione del fondo necessari alla soluzione di problemi relativi alla sovrasollecitazione della condotta e alla formazione di campate non supportate nelle aree a fondo irregolare;
- definizione delle modalità costruttive e dimensionamento dei cantieri per le relative stime di costo e programmazione dei lavori.

L'esperienza maturata negli anni sulla realizzazione di condotte sottomarine ha portato ad alcune considerazioni fondamentali. Per quanto riguarda la preparazione del fondo, a esclusione dei requisiti minimi necessari per l'approdo costiero, lo scavo non rappresenta una soluzione conveniente da un punto di vista economico; esso deve infatti essere molto esteso dato il livello di precisione raggiungibile durante la posa, della quale talvolta rallenta le operazioni. Il programma di posa dipende dalla preparazione del fondo e la rotta scelta per la condotta deve essere tale da non indurre sollecitazioni che possano compromettere l'integrità strutturale. La configurazione della condotta nell'attraversamento di fondali irregolari può essere opportunamente mantenuta o modificata utilizzando apposite metodologie, in modo da garantire il raggiungimento delle condizioni di progetto nelle fasi di collaudo idraulico e di funzionamento. In acque profonde la correzione delle campate rappresenta un approccio più affidabile della preparazione del fondale. In ogni caso, la scelta della soluzione progettuale più adatta a risolvere i vari problemi della condotta e della sua interazione con il fondale marino avviene sulla base di modelli di simulazione tarati sulle varie esperienze di progetto.

fig. 9. Immagine del profilo del fondo da prospezioni geofisiche (per cortesia di R. Bruschi).

Dal punto di vista esecutivo, la prima fase è costituita dalla raccolta e dalla elaborazione dei dati relativi all'area di interesse. La scelta del percorso per una condotta sottomarina comporta, come già detto, una conoscenza profonda e dettagliata della morfologia e della litologia del fondale. L'acquisizione dei dati avviene attraverso un programma di indagini geomorfologiche e geologico-geotecniche che portano alla definizione delle caratteristiche del fondo. Il primo approccio si basa sull'osservazione di carte convenzionali batimetriche che diventano sempre più dettagliate man mano che affluiscono i risultati delle indagini condotte con mezzi di superficie e sottomarini (**fig. 10**). Più il rilievo delle caratteristiche del fondo è accurato, più sono affidabili i risultati dell'analisi del percorso e delle sue successive simulazioni. Per assicurare il necessario livello di dettaglio nel rilievo di aree a morfologia molto irregolare si fa uso di minisommergibili. I dati vengono raccolti, elaborati e memorizzati su appositi supporti da unità periferiche situate a bordo dei mezzi di superficie e dei sottomarini, e vanno a costituire l'archivio preliminare dell'indagine conoscitiva. L'interpretazione dei dati raccolti si avvale anche dell'ausilio di riprese visive del fondo marino. Il risultato di questa fase è la redazione di carte batimetriche specifiche che costituiranno il punto di riferimento per la successiva analisi del percorso e per le operazioni di selezione della rotta. Con l'aiuto di un sistema integrato software/hardware in grado di trattare i dati di base in tempo reale, il tecnico può analizzare percorsi alternativi e, sulla base di valutazioni tecnico-economiche, effettuare la scelta del corridoio preliminare. Il corridoio selezionato viene poi sviluppato nel suo profilo morfologico lungo il proprio asse (v. ancora fig. 10) e vengono studiati anche profili a esso paralleli, in modo da caratterizzare l'area del corridoio ed evidenziare anche

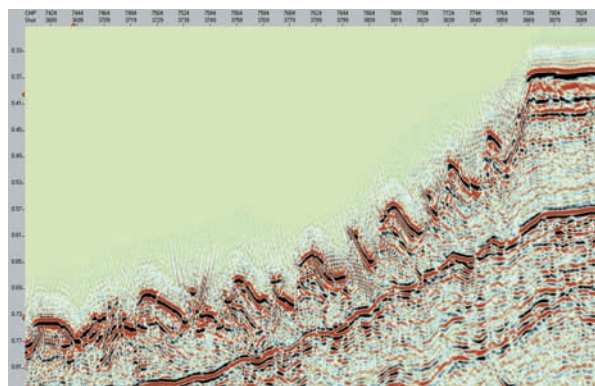
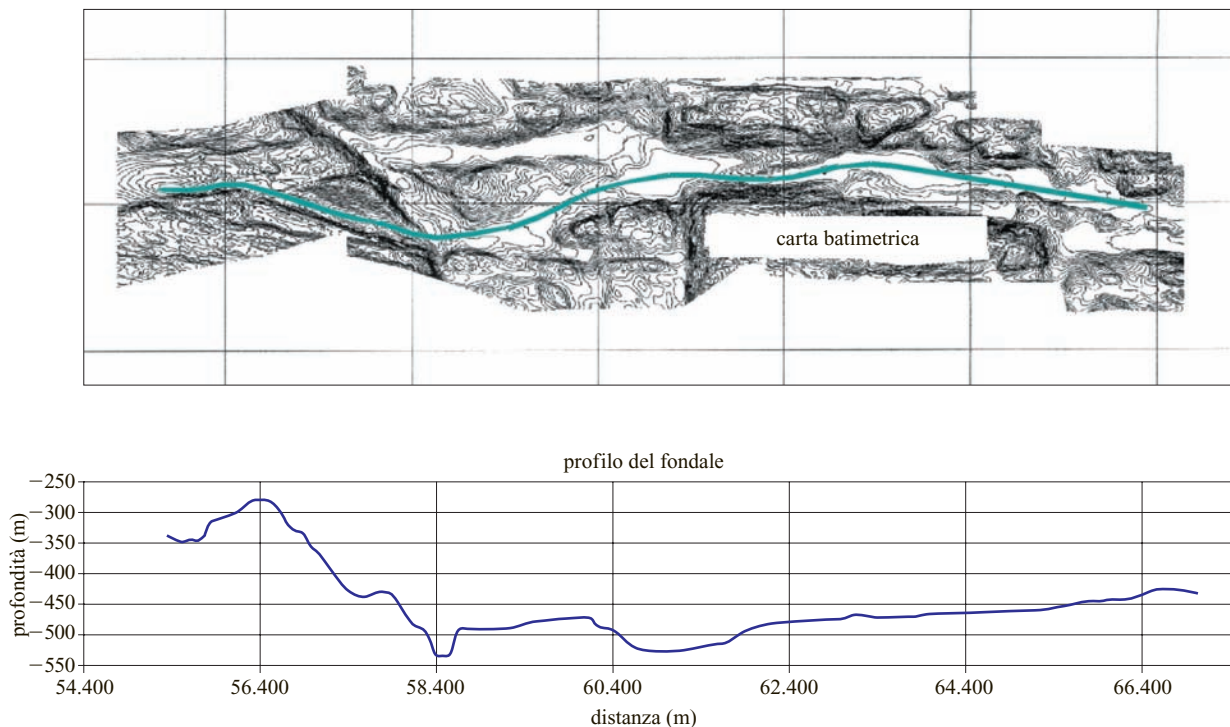



fig. 10. Raffigurazione di un tracciato tipico di una condotta sottomarina.

le variazioni laterali del profilo marino, nel caso in cui l'asse della condotta risulti spostato rispetto a quello del corridoio. Il profilo del fondo è il punto di riferimento del processo di selezione del percorso, poiché a esso sono correlati l'affidabilità strutturale della condotta, il numero delle campate libere e l'entità dei lavori di intervento.

La fase successiva prevede l'utilizzo di modelli matematici per la valutazione della qualità del percorso. Il percorso selezionato definisce le caratteristiche del profilo ottimale per l'equilibrio elastico della condotta posata sul fondo irregolare, in modo da ridurre al minimo gli interventi di preparazione del fondo e i lavori di aggiustamento della configurazione necessari a garantire condizioni di stabilità e sicurezza alla condotta nel corso della sua vita operativa. In generale i fattori chiave che influiscono sulla scelta del percorso per una condotta sottomarina e sulla sua progettazione sono legati agli aspetti politici e alle problematiche ambientali, ma anche a fattori particolari come il collegamento con eventuali piattaforme e riser (collettore verticale per galleggianti) o l'attraversamento di condotte già esistenti e di cavi. Occorre evitare le aree di ancoraggio delle navi e quelle in cui il rischio di caduta di oggetti dalle navi è elevato, i campi minati, le aree di dragaggio e i relitti. Si effettuano studi specialistici per analizzare l'interazione con l'attività di pesca e valutare i rischi, conseguenti a un eventuale impatto, per l'integrità della condotta. Da un punto di vista geotecnico gli elementi più condizionanti per il progetto di una condotta sottomarina sono l'attraversamento di aree rocciose o di zone in cui il terreno è troppo soffice e la presenza di massi, di depressioni dovute a fuoriuscita di gas dal terreno e di solchi creati dall'azione di grandi blocchi di ghiaccio alla deriva. Gli approdi costieri rappresentano senza dubbio un aspetto critico del progetto: la scelta sbagliata della zona di approdo può comportare costi eccessivi e dispute legali. Il progettista deve conoscere e comprendere oltre alla geologia del fondo, i fattori geomorfologici che caratterizzano la costa e prevedere le implicazioni ambientali connesse all'installazione della condotta, come la rifrazione e il frangimento delle onde e il trasporto dei sedimenti lungo la costa. La geotecnica marina è una materia molto complessa e le forme geomorfologiche e topografiche sono varie quanto quelle incontrate sulla terraferma. La condizione ideale per la posa di una condotta sottomarina è, ovviamente, quella di un fondale piatto (in modo che non si formino sezioni in campata libera) composto di argilla mediamente consistente; affondando in un fondale di questo tipo, la condotta acquisisce una maggiore stabilità. Se il fondo è irregolare e roccioso, si creano molte campate libere e la condotta attraversa come un ponte le aree depresse. Spesso la lunghezza della campata è tale da richiedere un supporto, mentre nei punti di appoggio le forze si concentrano sulla condotta e

possono danneggiare il rivestimento esterno (**fig. 11**). Un terreno duro è difficile e costoso da scavare, mentre in un fondo troppo soffice la condotta può sprofondare completamente rendendo difficoltose le successive operazioni di giunzione con altri segmenti di condotta, di ispezione o di riparazione.

Alcuni fondali presentano problemi di mobilità poiché sono in continua evoluzione sotto l'azione di onde e correnti, che danno origine alle tipiche configurazioni increspate e ondulate (Komar, 1976; Sleath, 1984). Le barre di sabbia si muovono continuamente sul fondale durante la vita operativa della condotta, così che una condotta che poggiava sulla cresta di un accumulo di sabbia al momento della costruzione può restare sospesa per l'avvenuta traslazione dell'accumulo stesso. I movimenti sono irregolari e difficili da prevedere con sufficiente certezza: per questo motivo è preferibile evitare l'attraversamento di aree in cui il fondale presenta ondulazioni in continua evoluzione. Quando ciò non è possibile si provvede a scavare una trincea che resti al di sotto della 'gola' delle ondulazioni sabbiose. Questa soluzione è stata spesso adottata nel caso di condotte posate nel Mare del Nord, dove condizioni di acque poco profonde, forti correnti di marea, moto ondoso e sabbie sciolte facilmente mobilizzabili danno origine a una situazione complessa e in continua evoluzione del fondale marino. Nelle zone in cui la velocità di sedimentazione è elevata l'accumulo di materiale depositato sovraccarica il suolo sottostante e può dare origine a frane sottomarine in pendii non necessariamente ripidi. Anche un evento sismico può innescare un movimento franoso in un pendio parzialmente stabile. Quando una condotta è investita trasversalmente da una frana, può subire spostamenti tali da generare forze di trazione in grado di romperla. Se la frana investe la condotta longitudinalmente la situazione è meno grave, in quanto le sollecitazioni indotte sono di minore entità.

Alcune aree (come la parte norvegese del Mare del Nord) sono caratterizzate dalla presenza di grossi massi sulla superficie del fondo marino che possono essere anche parzialmente (o completamente) sepolti nel fondale argilloso. Questi massi sono stati trasportati dagli iceberg e sono caduti sul fondale durante lo scioglimento; le loro dimensioni lineari possono essere anche dell'ordine del metro o più e la loro presenza rappresenta un serio ostacolo per le macchine che devono realizzare la trincea. Nelle stesse aree marine, la fuoriuscita di gas dal sottosuolo crea tipiche depressioni nel terreno. Nelle zone tropicali le formazioni coralline danno origine a pinnacoli che possono avere altezze anche di 15 m. Il corallo è molto resistente e difficile da tagliare; inoltre costituisce un elemento naturale di grande interesse ecologico e la sua conservazione va garantita e protetta. Le aree tropicali sono caratterizzate generalmente da sedimenti di origine carbonatica che, per effetto dei processi diagenetici che avvengono nel tempo, tendono a diventare più resistenti e quindi più difficoltosi per le operazioni di scavo.

Nelle zone artiche la progettazione delle condotte sottomarine deve affrontare ulteriori problemi. Durante la stagione primaverile il disgelo dei corsi d'acqua

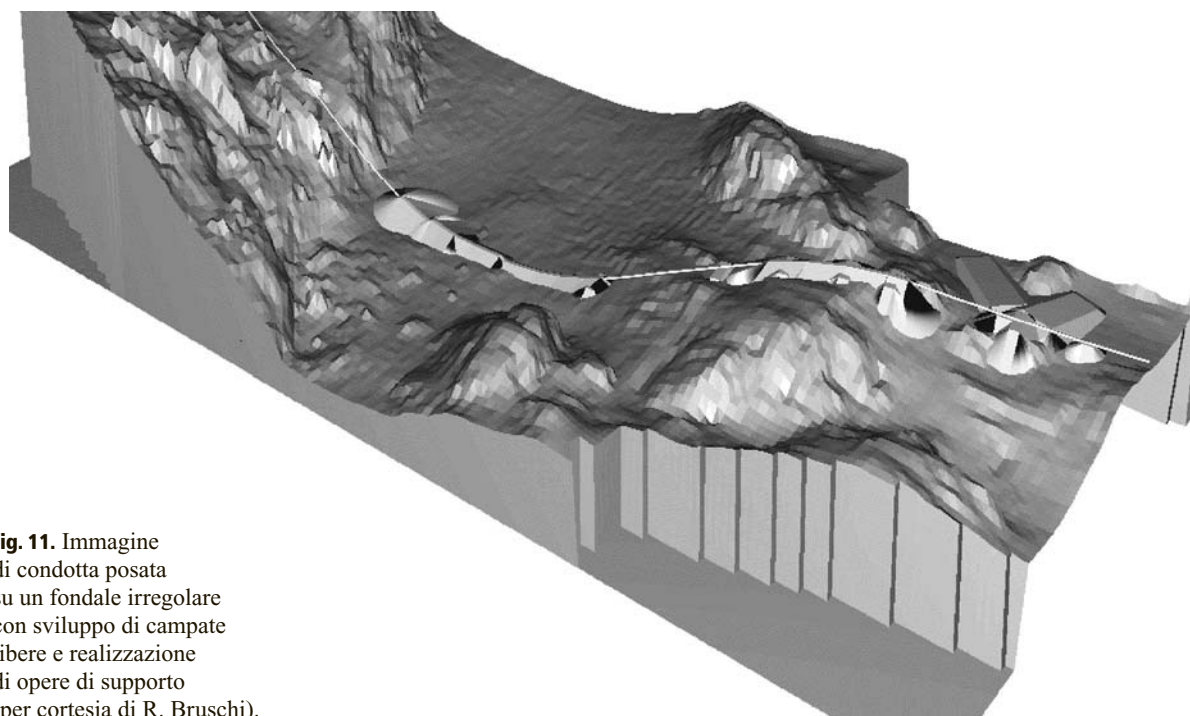



fig. 11. Immagine di condotta posata su un fondale irregolare con sviluppo di campate libere e realizzazione di opere di supporto (per cortesia di R. Bruschi).

che raggiungono il mare ancora gelato crea flussi di acqua fluviale che scorre attraverso il ghiaccio marino. In presenza di cavità o crepe nel ghiaccio, l'acqua fluviale si infiltra, creando vortici e getti verso il basso in grado di scavare profonde buche nel fondo (Palmer, 2000). Grandi masse di ghiaccio si muovono in acque basse spinte dal vento e dalla pressione di altre masse di ghiaccio, solcando il fondale con scavi che possono avere anche una profondità di 10 m e una larghezza di 100 m. Evitare il rischio di danneggiamento per l'azione degli iceberg in movimento è uno degli obiettivi primari della progettazione di una condotta sottomarina in zone artiche (Woodworth-Lynas *et al*., 1996; Palmer, 2000).

Anche i fattori idrodinamici influenzano la scelta di un percorso. È preferibile evitare le zone in cui esistono correnti molto forti in grado di spostare la condotta lateralmente e complicare la posa. Forti correnti di marea si verificano in acque poco profonde, in prossimità degli estuari e degli stretti. Spesso è preferibile scegliere un percorso più lungo con correnti minori piuttosto che attraversare la parte più breve di uno stretto. Le aree in cui l'azione del moto ondoso è particolarmente intensa devono essere evitate sia per problemi di stabilità della condotta, sia per le difficoltà che si creano nelle operazioni di varo (Komar, 1976). Poiché gli effetti del moto ondoso sono maggiori in acque basse, si tende ad accorciare il più possibile questi tratti di percorso, preferendo la posa in acque più profonde. La differenza di densità tra le varie profondità della colonna d'acqua può comunque dare origine a forti correnti sul fondo.

Ambiente meteomarino

Le condizioni meteomarine hanno un'importanza rilevante per le implicazioni che possono avere su diversi aspetti della funzionalità di una condotta quali la installabilità, la stabilità e l'integrità nel tempo. I fenomeni meteomarini che interessano più direttamente sono quelli dinamici associati ai movimenti delle masse d'acqua: correnti e moto ondoso. La distinzione fra essi è giustificata sia dalle differenti scale spaziali e temporali che dalle diverse caratteristiche fisiche. Mentre per il moto ondoso il trasporto di materia è modesto ed è soprattutto l'energia del moto ondoso stesso che si propaga a lunghe distanze, nelle correnti si osserva soprattutto il trasporto di massa, cioè di acqua (**fig. 12**). Non sono comunque trascurabili altre caratteristiche dell'ambiente meteomarino quali il vento e la pressione atmosferica, le variazioni del livello marino (marea) e le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua (Csanady, 1982).

Per poter pervenire a un'adeguata caratterizzazione dell'area in cui la condotta sottomarina viene posata è necessaria una stima affidabile dei parametri meteomarini di progetto. L'analisi va condotta secondo un approccio metodologico che si avvale di dati sperimentali, di procedure di elaborazione statistica e di simulazione matematica dei processi dinamici; di volta in volta adattata alla situazione fenomenologica specifica del sito in esame e alla natura del progetto, tale analisi consta di: *a*) analisi fenomenologica tendente a identificare le caratteristiche meteomarine rilevanti per il progetto; *b*) raccolta dei dati storici disponibili; *c*) esecuzione di campagne meteoceanografiche per il rilevamento di misure integrative; *d*) analisi dei dati e determinazione delle proprietà statistiche dei parametri condizionanti il progetto; *e*) ricostruzione mediante modelli matematici dei fenomeni fisici rilevanti per l'opera; *f*) stima dei valori estremi dei parametri meteoceanografici influenti sulla stabilità della struttura e determinazione dei parametri di progetto; *g*) analisi degli effetti dell'opera sull'ambiente, per la Valutazione di Impatto Ambientale (VIA).

L'analisi meteomarina fornisce informazioni su due categorie di condizioni: condizioni meteomarine normali ed estreme. Le informazioni sulle condizioni meteomarine normali, necessarie per la verifica di persistenza nel tempo delle condotte, per la scelta dei mezzi e del periodo di costruzione, per la stima del funzionamento dell'opera, ecc. derivano dalle distribuzioni statistiche dei parametri meteoceanografici e delle grandezze che li caratterizzano. Le informazioni sulle condizioni meteomarine estreme, necessarie per il dimensionamento e la verifica della stabilità dell'opera, si basano sulle stime dei valori estremi, cioè associati a eventi rari, che i diversi parametri meteoceanografici possono raggiungere durante la vita dell'opera, e del rischio di superamento di tali valori. A partire da tali informazioni e sulla base dei criteri di progettazione adottati, generalmente stabiliti dalle normative vigenti, vengono definiti i parametri ambientali di progetto,

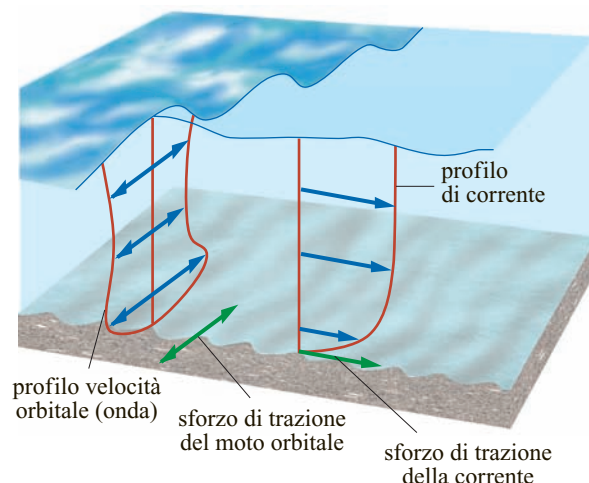



fig. 12. Azione contemporanea di onde e corrente su fondale sabbioso.

cioè i dati sulla base dei quali verrà progettata l'opera (Herbich, 1990). L'analisi meteomarina fornisce inoltre una serie di informazioni di ausilio all'ingegneria nella scelta delle soluzioni progettuali da adottare, o di integrazione della documentazione da presentare alle autorità competenti per l'approvazione del progetto, quale per esempio la valutazione della dispersione del sedimento messo in sospensione durante l'esecuzione degli scavi per l'interramento della condotta negli approdi costieri.

Vento e pressione atmosferica

Nonostante i fenomeni meteorologici non influenzino direttamente la progettazione delle condotte, se non per gli aspetti relativi all'operatività dei mezzi di posa, la conoscenza delle condizioni di vento e di pressione atmosferica è fondamentale per una corretta valutazione delle onde e delle correnti che sono generate dal vento stesso. Infatti le scale spazio-temporali e l'intensità dei fenomeni idrodinamici marini sono correlate alle scale e all'intensità dei fenomeni meteorologici che le determinano e pertanto un'approfondita conoscenza delle caratteristiche meteorologiche permette di ricostruire, mediante l'impiego di modelli matematici o empirici, i fenomeni idrodinamici. Tale possibilità è di particolare importanza quando, come spesso accade, non si dispone di misure dirette del moto ondoso e delle correnti, o quando queste non risultano rappresentative della variabilità spaziale e/o temporale dei fenomeni. L'atmosfera, come ogni altro fluido turbolento, presenta una varietà di moti su tutte le possibili scale spazio-temporali. Alcuni di questi moti si ripetono con caratteristiche abbastanza simili, tanto da poter essere considerati appartenenti a famiglie di sistemi dinamici con caratteristiche e scale spazio-temporali ben definite. La quasi totalità delle scale atmosferiche spazio-temporali è di interesse per la progettazione delle condotte sottomarine. Trascurando i fenomeni a piccola scala (scala del tempo inferiore a 1 ora, scala spaziale inferiore a 1 km), che hanno un interesse marginale, l'interesse si estende dai fenomeni a mesoscala (scala del tempo inferiore a 1 giorno, scala spaziale inferiore a 100 km) fino a quelli a scala planetaria (scala del tempo superiore a 1 mese, scala spaziale superiore a 1.000 km).

Correnti

Le correnti marine agiscono a vari livelli sull'integrità di una condotta posata sul fondo marino: si comportano come forza laterale e verticale, con implicazioni sulla stabilità della condotta; causano vibrazioni laterali e verticali su sezioni di condotta non appoggiate sul fondo, con conseguenti problemi di affaticamento; determinano complessi fenomeni di movimento dei sedimenti in prossimità della condotta stessa, che possono causare l'erosione della base di appoggio e conseguenti problemi di affaticamento e stabilità. Conseguentemente, l'intensità e la direzione delle correnti e la associata frequenza di occorrenza sono fra i principali fattori ambientali di cui tener conto nella progettazione delle condotte sottomarine.

Le correnti sono determinate da varie forze: forze primarie, che generano e mantengono il movimento della massa d'acqua, e secondarie, che modificano soltanto i moti già esistenti. Le forze primarie si distinguono a loro volta in forze interne ed esterne. Le forze interne sono causate dalle variazioni di pressione all'interno della massa d'acqua; tipici esempi sono le forze generate dall'accumulo di acqua in prossimità della costa, determinato dall'azione di trascinamento del vento, o le forze conseguenti a differenze di densità delle masse d'acqua. Esempi di forze esterne sono lo sforzo tangenziale del vento alla superficie, le forze di marea, le variazioni di pressione atmosferica, ecc. Lo sforzo tangenziale del vento è la forza principale. Esso produce correnti di deriva alla superficie del mare e influenza le forze interne di pressione in quanto determina l'accumulo di acqua in prossimità delle coste. Le forze di marea generano moti periodici e non causano spostamenti a grande scala della massa d'acqua. Le forze secondarie non generano alcun moto ma modificano il moto esistente. Forze secondarie sono la forza d'attrito, che riduce la velocità della corrente, e la forza di Coriolis, determinata dalla rotazione terrestre, la quale causa una variazione della direzione della corrente.

Il moto del fluido nel mare è governato dalle leggi fisiche di conservazione e dall'equazione di stato (Neumann e Pierson, 1966). Queste leggi fisiche si traducono matematicamente in un sistema di equazioni con incognite costituite dalle componenti della velocità, dalla pressione, dalla densità, dalla salinità e dalla temperatura. Le equazioni del moto sono risolte numericamente mediante l'applicazione di modelli numerici che riproducono, con necessarie semplificazioni e approssimazioni, le condizioni batimetriche e meteomarine dell'ambiente che si vuole studiare. L'applicazione dei modelli numerici, previa calibratura ottenuta utilizzando misure eseguite in mare, permette di estendere la casistica ottenuta dalle misure stesse, che è necessariamente limitata nel tempo a causa dei costi e dei tempi, e quindi di calcolare le condizioni estreme di corrente da cui deriva la 'corrente di progetto' per la condotta sottomarina.

Onde

Il moto ondoso marino è costituito dalle oscillazioni (onde) generate dall'azione del vento sulla superficie del mare, che possono mantenersi e propagarsi anche quando il vento cessa. A prescindere dalle forze di attrito (del vento sulla superficie del mare, del fondale sul moto dell'onda stessa), la sola forza agente su queste onde è la gravità, da cui deriva il nome di 'onde di gravità'. Nella fase di generazione in cui il vento trasferisce energia alla superficie del

mare e la fa crescere di dimensione, le onde hanno forme complesse e instabili, caratterizzate da fenomeni di frangimento e da processi non lineari. In assenza di vento le onde tendono a divenire più regolari e più facilmente descrivibili con strumenti matematici (Goda, 1985). Nelle onde marine si identificano le gole e le creste; l'altezza d'onda è intesa come la distanza verticale fra gola e cresta, la lunghezza d'onda λ come la distanza fra due creste successive, il periodo d'onda come l'intervallo di tempo che intercorre fra il passaggio di due creste per un punto fisso nello spazio. Altri parametri di interesse del moto ondoso sono la velocità di propagazione dell'onda e la velocità delle particelle d'acqua durante il passaggio dell'onda. La prima è generalmente superiore alla seconda; soltanto in fase di frangimento la velocità delle particelle d'acqua supera quella di propagazione e l'onda collassa. La velocità delle particelle d'acqua è il parametro che più interessa nella progettazione di condotte sottomarine perché definisce le condizioni di carico dinamico al passaggio dell'onda. In superficie, le particelle d'acqua compiono nel tempo di un periodo un'orbita quasi circolare, il cui diametro è pari all'altezza d'onda (z_0), sicché la velocità orbitale è maggiore in un'onda corta ma alta rispetto a una lunga ma bassa. Con il progredire della profondità, le orbite delle particelle si riducono, secondo una legge esponenziale (ae^{kz_0}, dove a e k sono due costanti) che controlla il relativo raggio (α), e si appiattiscono in prossimità del fondo dove il moto orbitale è esclusivamente orizzontale (**fig. 13**).

Fra le onde marine di superficie si distinguono due tipi: le onde prodotte dal vento e le onde residue. Le onde prodotte dal vento hanno dimensioni e periodo che dipendono dall'intensità del vento, dalla sua durata e dall'area di mare aperto su cui esso agisce. Hanno una forma molto irregolare e possono essere considerate come la sovrapposizione di un gran numero di onde elementari (sinusoidali), ciascuna avente propria altezza, periodo e direzione di propagazione. Queste onde elementari formano lo 'spettro ondoso', la cui larghezza di banda è una indicazione di quanto siano differenziate le componenti elementari. Il moto ondoso permane anche in assenza di vento e si propaga dall'area di generazione in altre aree di mare. Nel processo di propagazione le onde più basse e con periodo breve si attenuano più rapidamente delle onde più alte con periodi lunghi; ne risulta un moto ondoso più regolare, con larghezza spettrale ridotta e direzionalmente più focalizzato. Una caratteristica del moto ondoso è la capacità di propagarsi su lunghe distanze con una minima dispersione di energia. Si pensi, per esempio, che su tutta la costa dell'Africa occidentale, dove le calme equatoriali determinano basse condizioni di onde prodotte dal vento, le onde sono dovute al moto ondoso proveniente dalla fascia dei cosiddetti *roaring forties* dell'Atlantico meridionale, distante alcune migliaia di chilometri.

Per la progettazione di condotte sottomarine sono particolarmente importanti i fenomeni di interazione tra fondo marino e moto ondoso, che diventano significativi quando la profondità è minore di metà della lunghezza d'onda. Infatti, nelle acque poco profonde, il moto ondoso ha un effetto dinamico in prossimità del fondo e agisce direttamente come carico sulla condotta. Tali effetti crescono con il diminuire della profondità e raggiungono la massima intensità nella zona dei frangenti, quella del cosiddetto *shore approach* (avvicinamento alla costa), dove occorre generalmente ricorrere all'interramento per proteggere la condotta dai carichi idrodinamici troppo intensi (Tucker, 1991). Fra i principali fenomeni di interazione tra fondo marino e moto ondoso ricordiamo la rifrazione (rotazione dei fronti d'onda che tendono ad allinearsi con le isobate), lo shoaling (variazione della concentrazione dell'energia o della ripidità dell'onda), la diffrazione (generazione di fronti d'onda semicircolari in corrispondenza di ostacoli sommersi), la riflessione dell'onda, l'assorbimento (perdita di energia per azione del fondo o di un ostacolo) e infine il frangimento. Quest'ultimo fenomeno occupa un ruolo di primaria importanza nella progettazione di condotte sottomarine, in quanto la zona dei frangenti è sicuramente il tratto con più alta dinamicità nel tracciato di una condotta. La zona dei frangenti è caratterizzata da condizioni altamente turbolente, correnti litoranee intense dovute al frangimento delle onde e violenti impatti della massa dell'onda che si frange; tale dinamicità determina condizioni estreme sia di carichi idrodinamici, sia di trasporto di sedimenti. Ne consegue che, in fase di progettazione, lo studio delle caratteristiche dinamiche della *surf zone* (zona dei frangenti) è focalizzato alla determinazione della estensione del tratto di condotta da interrare e alle condizioni temporanee di carico nel lasso di tempo che intercorre tra la posa della condotta e il suo interramento.

fig. 13. Traiettorie orbitali dell'onda in funzione della profondità.

Caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua di mare

Le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua di mare di maggiore interesse nella progettazione di condotte sottomarine sono la composizione (essenzialmente la salinità, il contenuto di ossigeno disciolto e il pH) che ha influenza sui processi corrosivi, la temperatura che regola gli scambi termici fra la condotta e l'ambiente marino, con implicazioni sui processi corrosivi, le caratteristiche

idrauliche del fluido all'interno della condotta e la densità che influenza tutti i fenomeni dinamici di interazione fra l'ambiente marino e la condotta stessa (Neumann e Pierson, 1966).

Quasi tutte le sostanze note sono presenti nell'acqua di mare, almeno in tracce; gli elementi presenti in maggior misura sono il cloro e il sodio. L'acqua di mare è debolmente alcalina (pH=8,1-8,2) e si comporta praticamente come una soluzione tampone, conservando cioè inalterato il suo pH indipendentemente dalle sostanze in essa sversate. Inoltre, a causa della notevole quantità di ioni presenti, l'acqua di mare è un elettrolita con una conduttanza relativamente elevata che cresce quasi linearmente con la salinità. Altra caratteristica dell'acqua del mare è la costanza dei rapporti tra le concentrazioni delle principali sostanze in essa disciolte. Grazie a tale costanza è possibile esprimere la salinità totale, cioè la percentuale in peso dei sali disciolti nell'acqua del mare, come funzione della concentrazione del cloro o clorinità. Mentre le proporzioni tra le principali sostanze sono praticamente costanti, le concentrazioni assolute variano sia nello spazio sia nel tempo, seguendo le variazioni della salinità. Negli oceani aperti la salinità varia dal 34‰ al 38‰; la media è vicina al 35‰. Le acque dei mari interni, aventi uno scambio ridotto con l'oceano aperto, hanno una salinità minore nelle zone caratterizzate da intense precipitazioni e considerevoli apporti fluviali. Esempi tipici sono le parti interne del Mar Baltico e alcuni fiordi, dove la salinità può scendere a valori dell'ordine dello 0,5-1‰. Nelle zone dove l'evaporazione predomina sulle precipitazioni, l'acqua dei mari interni presenta valori di salinità molto più elevati, come nel Mar Rosso dove la salinità raggiunge il 43-45‰. Poichè le variazioni della salinità sono legate essenzialmente alle variazioni della differenza tra precipitazione ed evaporazione, si ha una variabilità della salinità in funzione sia della latitudine sia delle stagioni. La variabilità stagionale è esaltata nei mari interni a causa dello scarso ricambio e del contributo degli apporti fluviali.

La temperatura dell'acqua è determinante per la maggior parte dei processi fisici, chimici e biologici che avvengono nel mare. Negli oceani la temperatura varia da circa −2 °C a circa 30 °C. Il limite inferiore è determinato dalla formazione di ghiacci, mentre il limite superiore è regolato dai processi di radiazione e scambio termico con l'atmosfera. Nei mari interni con scarso ricambio la temperatura può essere più alta, ma raramente questo si verifica nell'oceano aperto. La temperatura delle acque di fondo degli oceani è sempre relativamente bassa, variabile da circa −1 °C a circa 4 °C. La variabilità spaziale e temporale della temperatura è influenzata da diversi fattori, ma comunque si possono individuare alcune caratteristiche generali. Per quanto riguarda la distribuzione spaziale, i valori più alti di temperatura si registrano leggermente a nord dell'equatore; inoltre le temperature superficiali dell'emisfero meridionale sono leggermente inferiori, a parità di latitudine, di quelle dell'emisfero settentrionale. Ciò può essere attribuito alle differenze nelle caratteristiche della circolazione atmosferica nei due emisferi, all'effetto della minor estensione delle terre emerse nell'emisfero boreale e alla presenza del continente antartico. La temperatura dell'acqua presenta anche una variabilità annuale che dipende da numerosi fattori, principalmente dalle variazioni della radiazione solare incidente e dal regime delle correnti e dei venti. Le oscillazioni periodiche della temperatura sono anche presenti negli strati più profondi, anche se esse tendono ad attenuarsi rapidamente con la profondità.

La densità dell'acqua del mare dipende dalla temperatura e dalla salinità e anche, come risultato della leggera compressibilità dell'acqua, dalla pressione. Quest'ultimo effetto risulta comunque molto debole e diviene significativo solo alle grandi profondità. La densità aumenta con l'aumentare della salinità e con il diminuire della temperatura. Il range di densità dell'acqua di mare varia da 1.005 kg/m^3 a 1.030 kg/m^3. La distribuzione spaziale della densità delle acque oceaniche presenta due caratteristiche principali: nella direzione verticale la stratificazione è generalmente stabile, nella direzione orizzontale differenze di densità relativamente stabili sono possibili in presenza di correnti.

Georischi per le condotte sottomarine

Come già accennato i fondali marini sono morfologicamente vari e complessi quanto la superficie terrestre (**fig. 14**) e i fenomeni fisici che li interessano sono spesso complicati dall'azione di onde e correnti oltre che dalla impossibilità di studiarli direttamente (Poulos, 1988). In particolare, se gli ambienti costieri sono in continua e rapida evoluzione, soggetti all'influenza del moto ondoso e delle correnti (Sumer e Fredsoe, 2002), negli alti fondali le scarpate e i margini continentali sono caratterizzati da condizioni geologicamente molto complesse e presentano problemi di instabilità di vario genere, la cui natura a volte è molto difficile da identificare.

Alcune delle problematiche geomorfosismiche che regolano l'equilibrio dei fondali marini sono molto simili a quelle tipiche dell'ambiente terrestre, sia nella tipologia sia nella trattazione analitica. Per questo tipo di aspetti si rimanda alla trattazione delle analoghe problematiche relative alle condotte terrestri. Fenomeni specifici dell'ambiente marino sono le frane sottomarine, alcuni aspetti dell'attività sismica e l'azione delle onde (**fig. 15**).

Frane sottomarine

Un pendio sottomarino, come nel caso di condizioni terrestri, è soggetto alla forza di gravità che tende a

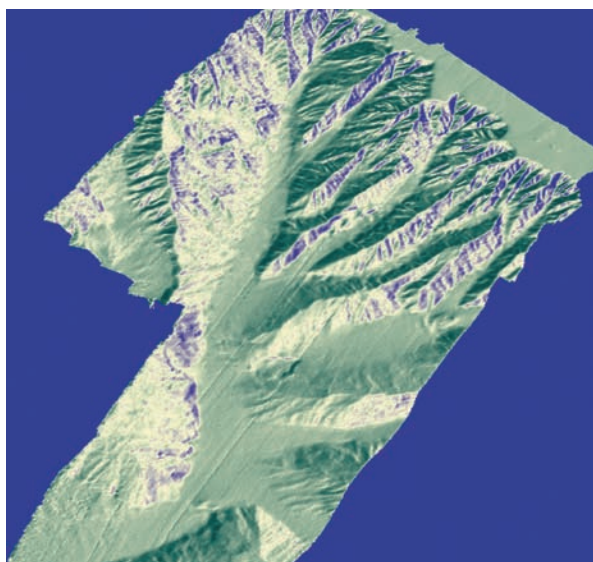



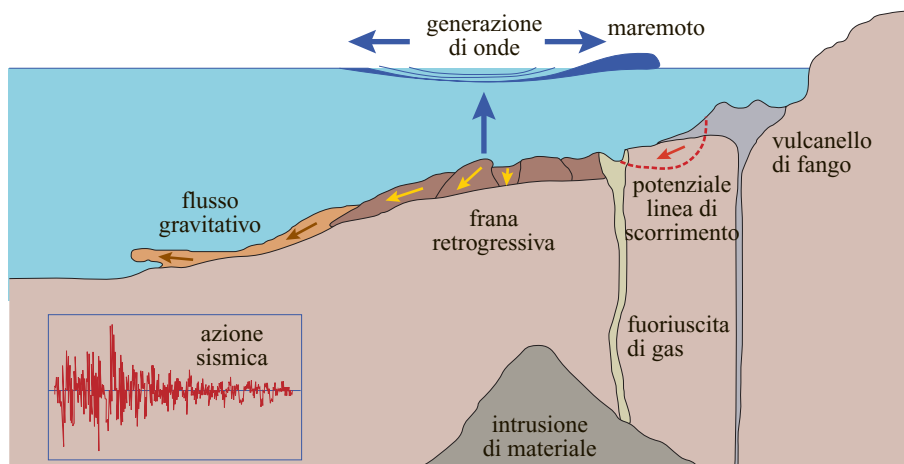
fig. 14. Immagine tridimensionale di fondale marino: scarpata e margine continentale molto irregolare con presenza di pendii ripidi e canyon favorevoli allo sviluppo di flussi gravitativi (per cortesia di R. Bruschi).

spingere le masse verso il basso. La sua stabilità quindi è strettamente legata alla pendenza, al peso e alla resistenza del suolo. Lo studio della stabilità di un'area si basa sulla conoscenza della batimetria (in particolare di tutte le forme 'superficiali' locali come canyon, avvallamenti, ecc.), della stratigrafia e delle proprietà meccaniche dei sedimenti. Le frane sottomarine rappresentano uno dei rischi principali connessi all'ambiente subacqueo. Le cause che le scatenano possono essere molteplici e si distinguono in due tipologie fondamentali: cause che tendono ad aumentare lo stato di sforzo agente sul sistema in esame e cause che tendono a ridurre la capacità di resistenza del suolo. Tra le cause di aumento dello stato di sforzo nel terreno vi sono la deposizione e l'accumulo a monte (o l'erosione al piede) di un versante. Su grande scala, in genere, si tratta di fenomeni che avvengono lentamente e quindi non interferiscono con la vita operativa di una condotta per il trasporto di idrocarburi. Tuttavia essi possono influire in maniera significativa sulla stabilità generale dell'area e vanno tenuti in considerazione specie nel caso di rapido aumento della pendenza o di formazione di canali causati dall'erosione.

La fuoriuscita di gas e di fluidi dal sottosuolo causa depressioni nel fondale marino che spesso sono associate alla presenza di faglie. Le pendenze di tali depressioni possono risultare localmente elevate dando origine a piccoli dissesti. I fenomeni intrusivi di materiale salino o fangoso, come pure i vulcanelli di fango, esercitano una forte pressione laterale nel terreno circostante e, se localizzati a monte di un versante, possono indurre notevoli deformazioni con espulsione di materiale che potrebbe investire un'eventuale condotta situata a valle, danneggiandola o ricoprendola.

I terremoti influiscono sulla stabilità dei pendii sottomarini allo stesso modo che nei versanti a terra. L'azione dei ghiacciai e degli iceberg può essere invece molto importante sul fondale marino e si evidenzia attraverso la presenza di suoli molto sovraconsolidati e di profondi solchi scavati. Ai fini dello studio della stabilità di un'area vanno considerati anche gli effetti legati all'installazione della condotta e alla possibile subsidenza conseguente allo sfruttamento di giacimenti sottomarini per la compattazione associata alla produzione.

Tra le cause in grado di ridurre le capacità di resistenza del terreno sono da annoverare tutti quei fattori che provocano variazioni dello stato tensionale totale nel terreno in modo non drenato o solo parzialmente drenato, vale a dire tutte quelle variazioni di carico che avvengono in maniera tanto rapida, rispetto alla permeabilità del terreno, da non consentire la contemporanea fuoriuscita dell'acqua dai pori e quindi causare l'aumento delle

fig. 15. Schema delle varie tipologie di rischio geomorfosismico che caratterizzano l'ambiente sottomarino.

pressioni interstiziali. Una deposizione troppo rapida di sedimenti (fenomeno tipico alla foce dei grandi fiumi) dà origine alla formazione di materiale sottoconsolidato, il cui comportamento in termini di stabilità deve essere necessariamente analizzato di volta in volta attraverso l'uso di appositi modelli. Alcuni terreni presentano un comportamento di tipo fragile o contrattivo (Poulos, 1988), cioè subiscono una forte compattazione quando sono sottoposti ad azioni di taglio superiori a quella limite (o di picco) del materiale. Il carico dovuto a un sisma sottopone il terreno a una serie di variazioni cicliche dello sforzo (Kramer, 1996) che può causare la compattazione di materiali normalmente consolidati o debolmente consolidati, con aumento della pressione interstiziale e diminuzione della resistenza. Le argille soffici e normalmente consolidate sono particolarmente sensibili a questo fenomeno e possono subire un notevole rimaneggiamento con conseguenze importanti per il loro comportamento meccanico, di cui è fondamentale tenere conto in sede di studio e modellizzazione. La diminuzione di tensioni efficaci, e quindi di resistenza, può essere dovuta anche alla dissoluzione o alla espansione del gas contenuto nei pori. I suoli contenenti gas rappresentano uno dei temi più importanti nello studio della stabilità dei fondali marini. La presenza di idrati nel terreno è un altro aspetto dello stesso problema. In determinate condizioni di pressione e temperatura le formazioni cristalline tendono a sciogliersi liberando grandi quantità di gas e inducendo un aumento della pressione interstiziale.

Terremoti e azioni sismiche

I terremoti rappresentano uno dei fattori più importanti tra le cause naturali in grado di innescare grandi fenomeni di instabilità. La letteratura specializzata riporta innumerevoli episodi catastrofici di frane sottomarine (Poulos, 1988). Uno degli effetti associati a un evento sismico in grado di innescare grandi fenomeni di instabilità è la fluidizzazione del terreno. Durante un sisma le sabbie sciolte e i limi tendono a compattarsi trasferendo il carico sull'acqua che riempie i pori, con conseguente aumento della pressione interstiziale e creazione di flussi verso l'alto. Ciò comporta la riduzione delle tensioni efficaci mentre il gradiente di flusso verso l'alto può raggiungere un valore tale da fluidizzare gli strati più superficiali. In acque molto profonde il fondale si presenta generalmente composto di argilla o sedimenti argillosi. La maggior parte dei terreni coesivi non è soggetta alla fluidizzazione, tuttavia alcuni tipi di materiali (argille sensitive), caratterizzati da basso contenuto di argilla, bassa plasticità ed elevato contenuto di acqua, possono subire grandi perdite di resistenza (Seed *et al.*, 2003). Molte argille marine possono subire questa perdita di resistenza anche a causa delle alterazioni chimiche provocate dal dilavamento delle sostanze saline e dalla perdita dei contatti intergranulari. In presenza di materiali soggetti al rischio di fluidizzazione è necessario effettuare analisi dettagliate del problema, stimando il rischio di occorrenza degli eventi, ed eventualmente prevedere le opportune contromisure (Kramer, 1996).

Anche se i materiali deposti in acque profonde generalmente non sono soggetti a fluidizzazione, un evento sismico può comunque causare fenomeni di instabilità attraverso la somma di spostamenti verso il basso conseguenti a riduzioni cicliche della resistenza. La valutazione della stabilità dei pendii in condizioni sismiche è simile alla soluzione dell'analogo problema a terra. Per la comprensione dei fenomeni, ai fini della progettazione di una condotta sottomarina in un fondale argilloso, è importante stabilire se le deformazioni che si generano nella massa di terreno sono di tipo elastico (e quindi recuperate alla fine dell'evento sismico) o plastico (cioè consistenti in una deformazione residua permanente). In quest'ultimo caso, interessa stabilire quale sia l'entità di tale deformazione e se il terreno è in grado di conservare le proprie caratteristiche meccaniche alla fine dell'evento sismico oppure subisce una degradazione.

In particolari condizioni morfologiche (pendenze elevate, disponibilità di materiale, presenza di canyon o canali di trasporto) ai fenomeni di instabilità può seguire l'innesco di flussi gravitativi e correnti di torbida (Bughi e Venturi, 2001). Nel caso generico dei flussi gravitativi si tratta di flussi di materiale più o meno grossolano trasportato da una matrice più fine che, da un punto di vista meccanico, si comporta come un materiale viscoplastico che si muove su pendii piuttosto ripidi. Le velocità di moto sono approssimativamente dell'ordine delle decine di metri al secondo e le distanze percorse dell'ordine di alcuni chilometri. È relativamente facile rilevare i segni di un flusso gravitativo avvenuto su un fondale marino attraverso le prospezioni geofisiche, ma non esistono misure dirette del movimento. Data la massa dei materiali, i volumi coinvolti e, soprattutto, la velocità del moto, i flussi gravitativi rappresentano una seria minaccia per la sicurezza delle condotte sottomarine. Le correnti di torbida si riferiscono a un miscuglio di materiale fine e acqua che, una volta mobilizzato, è in grado di svilupparsi e autoalimentarsi anche in fondali a pendenze molto basse. La densità del materiale in questo caso è poco superiore a quella dell'acqua e la velocità media è di circa 10 m/s; le distanze percorse possono essere di varie decine o centinaia di chilometri. Anche le correnti di torbida possono influenzare la stabilità della condotta sul fondo e date le distanze percorse da queste, come pure dai flussi gravitativi generici, si comprende come lo studio dell'ambiente per la progettazione di una condotta sottomarina deve necessariamente riguardare aree molto estese e non può limitarsi al corridoio costituito dal suo tracciato (Bughi e Venturi, 2001). A differenza del caso dell'ambiente terrestre, l'esplorazione e la raccolta di dati morfologici e

soprattutto geotecnici per la modellizzazione e l'analisi dei fenomeni che avvengono sul fondale è molto difficile e spesso impossibile. Maggiori sono le incertezze relative ai parametri misurati, più elevato è il grado di interpolazione delle informazioni applicate nell'area.

Fluidizzazione prodotta dal moto ondoso

Il fenomeno della fluidizzazione può essere anche conseguente a un carico diverso da quello dovuto a un terremoto. In particolare, nelle zone costiere e dove la profondità dell'acqua è sufficientemente bassa da trasmettere l'effetto del moto ondoso fino al fondo, l'azione ciclica che ne deriva può causare la fluidizzazione del terreno se le caratteristiche di quest'ultimo sono tali da renderlo sensibile a tale fenomeno (Rahman e Jaber, 1986; Madsen, 1989). Analogamente alla fluidizzazione da sisma, quella conseguente all'azione del moto ondoso riduce la resistenza del materiale e crea le condizioni ideali per l'innesco di fenomeni di instabilità. In particolare, nei casi in cui la condotta, per motivi costruttivi o naturali, si trova interrata o parzialmente immersa nel terreno, la fluidizzazione del fondo può portare al suo galleggiamento generando configurazioni geometriche tali da indurre stati tensionali anomali per la condotta, che possono comprometterne seriamente l'integrità.

7.1.3 Fluidodinamica del trasporto

Una corretta progettazione idraulica di una condotta e dei suoi componenti richiede l'utilizzo di modelli fluidodinamici per predire le proprietà del fluido e come esse possano modificarsi al variare della temperatura e della pressione. A seconda del tipo di condotta in esame, terrestre o marina, e della tipologia del fluido trasportato, liquido o gassoso, ecc., le analisi fluidodinamiche possono essere eseguite con diversi obiettivi (Mohitpour *et al*., 2000; Palmer e King, 2004); per esempio, è possibile determinare: la massima portata, una volta noti lunghezza della condotta, rotta seguita, pressione di ingresso, pressione di arrivo, proprietà del fluido e diametro della condotta; il diametro della condotta, una volta definite portata massima, pressione di ingresso, pressione di uscita, proprietà del prodotto trasportato, lunghezza della condotta e rotta; la pressione di ingresso o di arrivo, una volta definite le altre variabili in gioco ma con altre variabili da ottimizzare.

Il primo esempio è tipico delle condotte marine, il secondo sia delle condotte a terra sia delle condotte marine, il terzo delle condotte a terra. Questi obiettivi devono essere perseguiti assicurando che la condotta sia stata progettata correttamente, in maniera tale da ottimizzare i costi di costruzione (che aumentano con l'aumentare del diametro della condotta) e i costi operativi (che diminuiscono con l'aumentare del diametro della condotta, a causa della diminuzione delle perdite di pressione e della conseguente riduzione delle prestazioni richieste alla stazione di pompaggio/compressione), e che i requisiti necessari di sicurezza nei confronti dell'ambiente circostante siano rispettati.

Proprietà fisiche del fluido

Il fluido trasportato all'interno di una condotta può essere in fase singola o multifase. Un flusso in fase singola può essere gassoso oppure liquido, senza particelle solide e senza nessun altro tipo di liquido o di gas insolubile. Il flusso di gas naturale e di olio trattati sono esempi di flusso in fase singola. Un flusso multifase contiene almeno due fasi separate, per esempio: *a*) una fase liquida e una solida; *b*) una gassosa e una solida; *c*) una liquida e una gassosa; *d*) due fasi liquide immiscibili. Flussi multifase sono spesso presenti nelle condotte che collegano il giacimento di petrolio con la centrale di trattamento, posta in prossimità del giacimento dove gli idrocarburi estratti sono trattati prima di essere trasportati alla raffineria. Il fluido multifase in generale comprende una fase gassosa, una o più fasi liquide (olio e acqua) e qualche volta una fase solida (sabbia); è incomprimibile se la densità di ciascuna particella presente nel flusso, sia essa fluida oppure solida, rimane costante, ed è omogeneo se la densità è costante lungo il flusso stesso.

Le proprietà fisiche necessarie per un'analisi ingegneristica sono: *a*) fasi presenti e loro percentuale; *b*) peso molecolare; *c*) densità; *d*) compressibilità; *e*) viscosità; *f*) capacità termica; *g*) conduttività termica; *h*) tensione superficiale (per flussi multifase). Nella letteratura del settore sono disponibili diverse correlazioni che permettono di legare le proprietà fisiche sopra indicate. Per descrivere il comportamento del sistema fluido sono utilizzate equazioni di stato, che legano tra loro la pressione, il volume e la temperatura. Per descrivere il comportamento dei fluidi reali sono state sviluppate delle relazioni semiempiriche che legano i vari parametri, utilizzando costanti determinate sperimentalmente. Tali equazioni sono chiamate in genere con il nome dei ricercatori che le hanno sviluppate, quali l'equazione di Peng-Robinson, l'equazione di Soave-Redlich-Kwong, l'equazione di Benidict-Web-Rubin-Starling e l'equazione di Chao-Seader-Grayson-Streed (Katz *et al*., 1959; Mohitpour *et al*., 2000). I parametri fondamentali di un fluido sono la densità, la viscosità e la compressibilità (importante per i fluidi gassosi). Nei fluidi newtoniani, la resistenza al movimento è direttamente proporzionale alla velocità del fluido attraverso la viscosità dinamica che è costante; nei fluidi non newtoniani, la viscosità varia al variare dello sforzo di taglio e il loro comportamento è notevolmente più complesso. Le proprietà fisiche di un sistema fluido dipendono generalmente dalla pressione e dalla temperatura. Un aumento di temperatura ha un effetto positivo per le condotte che trasportano idrocarburi liquidi poiché diminuisce la viscosità e la densità abbassando, pertanto, la perdita di carico (Mohitpour *et al*., 2000). Al contrario, un

aumento di temperatura ha un effetto negativo per le condotte a gas poiché, abbassando la trasmissibilità, cresce la perdita di pressione. Il valore assoluto della viscosità del gas aumenta con il crescere della pressione e della temperatura; tale aumento provoca un incremento della perdita di pressione d'attrito lungo la condotta e, quindi, una crescita netta della potenza necessaria per realizzare una data portata (Mohitpour *et al.*, 2000).

Analisi idraulica

L'analisi idraulica di una condotta può essere eseguita nell'ipotesi di condizioni stazionarie e non. Nel caso di flusso stazionario si ipotizza che le proprietà del fluido quali pressione, temperatura e velocità all'interno della condotta, non varino nel tempo oppure varino lentamente (McAllister, 1988; Kern, 1990). Per un flusso non stazionario (transitorio) si prende in esame il comportamento del sistema nel caso in cui varino con il tempo alcuni parametri fondamentali quali, per esempio, la pressione di mandata, la velocità del fluido, ecc. (Mohitpour, 1991).

Generalmente i sistemi di condotte sono progettati assumendo condizioni di flusso stazionarie, considerate sufficienti per ottimizzare i parametri progettuali di una condotta. Tuttavia, esistono situazioni che richiedono analisi più sofisticate rispetto a quelle convenzionali che si presentano in condizioni di flusso stazionario. Queste situazioni includono condizioni di esercizio molto severe (per esempio, pressione e temperatura elevate) e rapide variazioni della portata, quali quelle che precedono e seguono il collaudo della condotta. In questa e in altre circostanze, analisi idrauliche transitorie (dette anche dinamiche o non stazionarie) sono necessarie per verificare le capacità della stazione di pompaggio/compressione, scegliere i suoi componenti ausiliari e assicurare un certo grado di sicurezza.

Fin dagli inizi del 19° secolo è stato portato avanti un grande lavoro per sviluppare modelli interpretativi al fine di predire accuratamente le condizioni di flusso di fluidi monofase liquidi e gassosi (Mohitpour *et al.*, 2000). Escludendo i flussi multifase, i modelli matematici disponibili sono evoluti a tal punto che nella maggior parte delle equazioni l'errore intrinseco è trascurabile rispetto all'errore causato dall'incertezza dei dati di input quali la rugosità superficiale della parete, la temperatura operativa, ecc. Per esempio, l'analisi idraulica di una condotta a gas in condizioni stazionarie può predire la perdita di pressione con un'accuratezza inferiore al 3%; i parametri usati come input nelle equazioni di flusso, quali portata, temperatura e pressione operative e rugosità interna delle pareti, hanno invece un impatto ben più grande sull'errore totale. I modelli idraulici che descrivono la dinamica del trasporto di fluidi nelle condotte sono basati generalmente su tre equazioni/relazioni fondamentali riguardanti la conservazione della massa, il bilancio delle forze e la conservazione dell'energia (Katz *et al.*, 1959; Mohitpour *et al.*, 2000).

Condizioni di flusso stazionario

In generale, i risultati delle analisi idrauliche in condizioni stazionarie sono utilizzati nella progettazione di una condotta. In particolare, si analizzano il flusso e le cadute di pressione per determinare la capacità, il diametro della condotta, la lunghezza dei circuiti chiusi e la potenza necessaria alla stazione di compressione/pompaggio.

Secondo la formulazione di Bernoulli (Mohitpour *et al.*, 2000), in tutte le sezioni di una condotta percorsa da un fluido incomprimibile di densità ϱ in moto stazionario, quando siano trascurabili i fenomeni d'attrito, assume lo stesso valore il trinomio seguente

$$z+\frac{p}{\varrho g}+\frac{v^2}{2g}$$

dove, in corrispondenza di una data sezione, z è la quota rispetto a una quota di riferimento, p è la pressione del fluido, g l'accelerazione di gravità e v la velocità del fluido.

In realtà, nelle condotte sono presenti fenomeni d'attrito e pertanto sono state proposte varie modificazioni alla formulazione di Bernoulli. In particolare, la perdita di pressione per unità di lunghezza della condotta dovuta all'attrito esercitato dalla parete della condotta sul fluido al suo interno è data da

$$h_f=\frac{f\varrho v^2}{2D}$$

dove D è il diametro interno della condotta e f il fattore di attrito, per il quale sono state proposte varie formule (una delle più comuni è quella di Darcy-Weisbach; in alternativa è spesso usata la formula di Fanning). Per calcolare il fattore d'attrito è necessario valutare il regime di flusso: laminare o turbolento. Questo si determina calcolando il numero di Reynolds

$$R_e=\frac{\varrho VD}{\mu}=\frac{VD}{\nu}$$

che rappresenta il rapporto tra le forze d'inerzia, ϱV^2, e le forze viscose, $\frac{\mu V}{D}$ dove μ è la viscosità dinamica e $\nu=\frac{\mu}{D}$, la viscosità cinematica. Per numeri di Reynolds inferiori a 2.000 il flusso è laminare e il fattore di attrito è pari a

$$f=\frac{64}{R_e}$$

Per numeri di Reynolds superiori a 2.300 f può essere calcolato utilizzando l'equazione empirica di Colebrook-

White, nella quale interviene la rugosità ε della parete interna della condotta:

$$\frac{1}{\sqrt{f}}=1{,}74-2\log\left(\frac{2\varepsilon}{D}+\frac{18{,}7}{R_e\sqrt{f}}\right)$$

Per valori del numero di Reynolds molto elevati, il secondo termine tra parentesi diventa trascurabile, il che semplifica notevolmente il calcolo di f. L'equazione di Colebrook-White è usata per costruire il diagramma di Moody (**fig. 16**), che permette di valutare graficamente i fattori d'attrito. Valori tipici di rugosità per tubi in acciaio sono: acciaio ripulito, massimo 0,005 mm; acciaio leggermente corroso, circa 0,01 mm; acciaio fortemente corroso, fino a 1,0 mm. Questi valori sono indicativi e generalmente dipendono dal metodo di fabbricazione, dai processi di pulitura che possono essere eseguiti e dalla storia del tubo dalla fabbricazione all'utilizzo. Durante la vita operativa possono verificarsi cambiamenti, per esempio un aumento del fattore di attrito dovuto alla corrosione o al deposito di cere nelle condotte offshore che trasportano fluidi corrosivi e parzialmente trattati. Le velocità del fluido all'interno di una condotta variano secondo la fase della vita operativa. Valori tipici della velocità sono: idrocarburo in fase liquida, da 1,0 fino a 4,5 m/s; idrocarburo in fase gassosa, minore di 18,0 m/s (al limite del rumore); idrocarburo bifase (liquido e gas), maggiore di 3,0 m/s e minore della velocità alla quale si verificano consistenti fenomeni di erosione, pari a

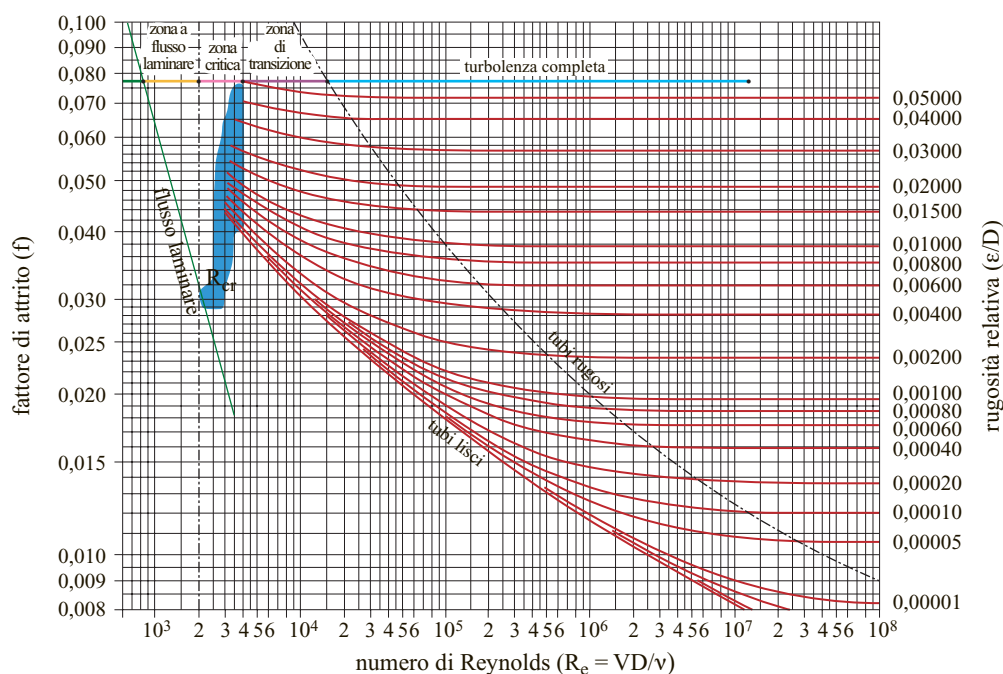
$$v_e=\frac{122}{\sqrt{\varrho}}$$

(Palmer e King, 2004).

Perdite di pressione localizzate sono associate a riduzioni della sezione o a un cambiamento di direzione del flusso lungo la condotta. Nel trasporto su lunga distanza, questa perdita non è generalmente importante, ma nel caso di condotte corte e di molti raccordi questa perdita può essere significativa. Le perdite di pressione nei raccordi possono essere determinate mediante una combinazione di formulazioni teoriche e prove sperimentali; esse possono essere considerate come perdita di pressione data da un coefficiente di resistenza, o da una lunghezza equivalente di tubazione diritta. L'energia termica del fluido trasportato può essere considerata come una parte dell'energia totale del sistema condotta, applicando la prima legge della termodinamica. Tuttavia, la trasformazione di energia meccanica in energia termica non è significativa nel calcolo idraulico; è invece importante l'effetto della temperatura sulle proprietà fisiche e chimiche del fluido trasportato: questa infatti può influenzare la viscosità, la stabilità della fase liquida/gassosa, la corrosione o la formazione degli idrati. Nei gas, la temperatura è una variabile fondamentale nel calcolo della portata; quindi è importante predire il profilo di temperatura lungo la condotta.

Condizioni di flusso non stazionario

Per valutare le differenze tra flussi stazionari e transitori si deve analizzare il comportamento di base dei flussi comprimibili e incomprimibili. Tutti i fluidi sono comprimibili, tuttavia i gas lo sono molto più dei liquidi, come riflesso nel calcolo delle cadute di pressione e di portata. Per prevedere accuratamente le cadute di pressione, le proprietà del fluido devono essere determinate al variare

fig. 16. Diagramma di Moody.

della pressione e della temperatura lungo la condotta. Nei liquidi, le proprietà variano poco con la pressione e la temperatura, quindi non c'è necessità di calcolare le proprietà del fluido lungo la condotta. Nel caso dei gas, la comprimibilità del fluido non modifica solo le proprietà dello stesso. In condizioni di flusso transitorio, si manifestano fenomeni legati alla variazione di pressione e alla comprimibilità del fluido, quali l'impaccamento (accumulo) del gas nella condotta, con conseguente lento aumento della pressione, e le sovrapressioni dinamiche collegate a processi rapidi; di questi fenomeni bisogna tenere conto nella progettazione della condotta.

Per le condotte che trasportano liquidi, gli obiettivi delle analisi dinamiche possono essere: *a*) l'ottimizzazione economica di una condotta, che comprende l'utilizzo del sistema di controllo della sovrapressione dinamica in relazione a uno spessore di acciaio più elevato; *b*) il controllo del colpo di ariete e il dimensionamento e il posizionamento di valvole di scarico della sovrapressione indotta dalla sovrapressione dinamica; *c*) la progettazione e l'utilizzo del sistema di controllo, che considera la progettazione della valvola di controllo della stazione di compressione per ridurre l'aumento di pressione e proteggere la condotta da eccessive sovrapressioni dinamiche; *d*) l'effetto di una rapida chiusura delle valvole; *e*) l'effetto di rapide fluttuazioni di flusso; *f*) la progettazione del sistema di rilascio della sovrapressione dinamica; *g*) la determinazione di possibili rotture e perdite lungo la condotta (Mohitpour *et al.*, 2000).

Per le condotte che trasportano gas, gli obiettivi delle analisi dinamiche possono riguardare: *a*) la determinazione di possibili perdite di gas lungo la condotta; *b*) la risposta della condotta a variazioni rapide di portata o di compressione; *c*) l'apertura e la chiusura di valvole; *d*) la determinazione delle condizioni di impaccamento della condotta; *e*) le pulsazioni generate dal flusso interno; *f*) l'ottimizzazione della posizione delle stazioni di compressione lungo la rotta della condotta; *g*) la progettazione della capacità della condotta di garantire la quantità di gas richiesta in un sistema complesso/articolato di condotte (Mohitpour *et al.*, 2000).

Trasporto di gas

Parete interna

Le condotte sono rivestite internamente tutte le volte che i fluidi trasportati hanno un'azione corrosiva o ossidante che deve essere contrastata o controllata. La scelta del tipo di rivestimento va compiuta in funzione del tipo di fluido da trasportare (acqua, gas, olio, ecc.), delle caratteristiche del fluido (composizione chimica, fisica, batteriologica, temperatura e pressione di esercizio) e della modalità di esercizio (funzionamento temporaneo o non, condotte parzialmente riempite o non, ecc.). Spesso, all'interno della condotta è applicato un rivestimento allo scopo di ridurre le rugosità della superficie interna e quindi le perdite di carico di alcuni punti percentuali. La riduzione della perdita di pressione, dovuta alla comprimibilità del gas, aumenta la quantità di gas trasportato all'aumentare della pressione di trasporto e quindi ha delle implicazioni sui costi di trasporto di condotte a gas che operano su lunghe distanze (5.000-6.000 km).

Il flusso in una condotta a gas è generalmente turbolento, ovvero caratterizzato da un elevato numero di Reynolds ($\approx 1{,}0 \cdot 10^7$) dovuto alla bassa viscosità e all'elevata densità del gas, il quale è soggetto a pressioni operative d'esercizio che variano da 10 a 30 MPa (il primo valore rappresenta un limite superiore per le condotte terrestri, il secondo per quelle sottomarine). Per valori così alti del numero di Reynolds, l'equazione di Colebrook-White predice un fattore d'attrito elevato anche in presenza di rugosità minime (≈ 1 μm). Negli ultimi anni è stata portata avanti una serie di attività di ricerca sperimentale e teorica al fine di quantificare in maniera più accurata la resistenza di tubi con e senza rivestimento interno, utilizzati per il trasporto di gas, e di definire rivestimenti interni adatti a ridurre le perdite di carico durante tutta la vita operativa della condotta.

Compressori

La compressione del gas trasportato è necessaria nelle condotte a gas per superare le perdite di pressione che avvengono lungo la condotta e per garantire certe condizioni di portata e pressione al punto di arrivo (Pfleiderer e Petermann, 1985; Mukherjee, 1997). Le perdite di pressione sono dovute all'espansione del gas, all'attrito contro la parete interna della condotta, a variazioni di quota, o a variazioni di temperatura. I compressori possono essere raggruppati in tre diverse categorie: compressori volumetrici, compressori dinamici e iniettori (**fig. 17**).

I compressori volumetrici intrappolano una certa quantità di gas all'interno di un volume chiuso: riducendo il volume, essi aumentano la pressione del gas intrappolato; il gas compresso viene poi rilasciato al punto di scarico del compressore. Tali compressori si dividono a loro volta in compressori alternativi e rotativi. Nei primi, un pistone riduce il volume del gas all'interno del cilindro e sono necessarie valvole per l'ingresso e l'uscita del gas compresso e per ovviare all'inversione del flusso. Nei compressori rotativi, i rotori hanno delle cavità che intrappolano il gas in un volume fisso o variabile tra le cavità stesse e la carcassa esterna fissa del compressore. Il gas si muove dal punto di ingresso (detto anche mandata) al punto di scarico. Questo tipo di compressore non necessita di valvole e viene generalmente utilizzato per comprimere l'aria negli impianti. I compressori dinamici, detti anche continui, si dividono a loro volta in due grandi categorie: compressori centrifughi (o radiali) e compressori assiali. Nei primi, le palette della girante aumentano l'energia cinetica del

gas in ingresso: quando le palette ruotano, le forze centrifughe spingono il gas verso l'esterno e quindi aumenta la velocità tangenziale del gas. La compressione del gas avviene in parte nell'elica e in parte nel diffusore radiale che avvolge la girante, o nel diffusore di scarico del compressore. Nei compressori assiali, invece, un rotore trasferisce la sua energia al gas che passa attraverso di esso durante la compressione. In questo tipo di compressore, il flusso del gas è parallelo all'albero del motore. Gli iniettori utilizzano l'energia cinetica di un flusso di fluido per comprimere un altro fluido. Questi tipi di compressori non sono utilizzati nei sistemi di trasporto di gas.

A volte, per ottenere la pressione di scarico richiesta per trasportare il gas, si può utilizzare un certo numero di compressori in serie (ovvero lo scarico di ogni compressore è collegato con la mandata del compressore successivo) per superare le limitazioni sui rapporti di compressione di un singolo compressore a gas. Le limitazioni principali sono:

- sul rapporto di compressione; per ragioni di sicurezza, il rapporto di compressione è generalmente inferiore a 6 per compressori di gas. Rapporti di compressione elevati aumentano significativamente le forze applicate sull'albero e sugli altri elementi meccanici del compressore, rendendone la progettazione complicata e costosa e l'esercizio del compressore potrebbe risultare in certe condizioni non sicuro. Specialmente a pressioni e a portate elevate, tipiche di condotte lunghe e con grandi diametri, il valore del rapporto di compressione varia da 1,2 a 2,0;
- sulla temperatura; i costruttori di compressori raccomandano una temperatura di scarico massima di circa 100 °C.

Sistemi di raffreddamento

I sistemi per il raffreddamento sono ampiamente utilizzati nell'industria del trasporto del gas e possono essere impiegati come sistemi di preraffreddamento (all'aspirazione/ingresso di una stazione di compressione) o di interraffreddamento (tra compressori in serie) per proteggere il gasdotto dal riscaldamento eccessivo. Essi possono essere utilizzati anche come sistemi di postraffreddamento (all'uscita della stazione di compressione) per proteggere il rivestimento anticorrosivo esterno della condotta dal danneggiamento a temperature elevate. Il raffreddamento del gas all'uscita delle stazioni di compressione riduce anche la caduta di pressione lungo la condotta, in quanto il gas viene trasportato a una temperatura inferiore. I sistemi di postraffreddamento riducono anche la potenza necessaria alla stazione di compressione successiva che riceve il gas a una temperatura di ingresso inferiore.

Esistono due tipi di sistemi di raffreddamento per i gas: gli scambiatori di calore ad aria e gli scambiatori di

- compressori
  - volumetrici
    - alternativi
      - monostadio polistadio
    - rotativi
      - a palette a lobi a vite ecc.
  - dinamici
    - centrifughi
      - monostadio polistadio
    - assiali
      - polistadio con palette rotore fisse o regolabili
  - iniettori
    - eiettori
      - monostadio polistadio

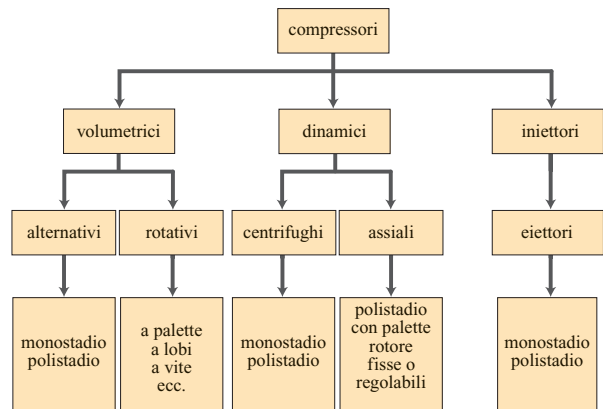



fig. 17. Classificazione dei compressori.

calore ad acqua. Secondo le condizioni climatiche e geografiche, entrambi i tipi (o una combinazione di entrambi) possono essere utilizzati per garantire il raffreddamento richiesto. I costi operativi degli scambiatori di calore ad acqua sono molto più elevati di quelli degli scambiatori di calore ad aria. Se le condizioni ambientali lo permettono, specialmente nelle aree remote, gli scambiatori di calore con raffreddamento ad aria vengono utilizzati nei sistemi di trasporto di condotte a gas. I componenti principali di uno scambiatore di questo tipo sono: *a*) le ventole di raffreddamento; *b*) i motori collegati alle ventole di raffreddamento; *c*) il sistema di controllo della velocità delle ventole; *d*) la struttura di supporto; *e*) i collettori del gas da raffreddare.

Macchine motrici

I compressori sono generalmente accoppiati con altre macchine motrici collegate all'albero del compressore, come turbine a gas, motori elettrici, turbine a vapore (Pfleiderer e Petermann, 1985; Wilson, 1991; Mohitpour *et al.*, 2000; Palmer e King, 2004).

Le turbine a gas sono le macchine motrici più comunemente utilizzate in aree remote, soprattutto nei sistemi di trasporto del gas, e sono generalmente accoppiate con i compressori centrifughi a gas. In esse la turbina di potenza è collegata direttamente all'albero del compressore della condotta. Le turbine a gas sono relativamente compatte, hanno un rapporto potenza/peso elevato e sono molto adatte per le alte velocità richieste dai compressori centrifughi. Generalmente sono molto flessibili e si adattano bene alle condizioni d'esercizio dei compressori.

Trasporto di liquidi

Riduttori di resistenza

Il requisito principale del trasporto di un idrocarburo in fase liquida è che la pressione alla stazione di pompaggio sia tale da garantire la pressione d'arrivo e

la portata di fluido richieste. Un altro fattore importante è che non ci siano punti lungo la condotta in cui la pressione interna scenda sotto la tensione di vapore del liquido. Il comportamento di un liquido dipende esclusivamente dalla densità e dalla viscosità. La viscosità di tutti i liquidi varia con la temperatura; per esempio, nelle linee corte la temperatura all'ingresso è elevata e può avere una grande influenza sulla perdita di pressione.

Per aumentare la capacità di un sistema di condotte che trasportano liquidi, si possono inserire condotte parallele lungo le sezioni che fanno da 'collo di bottiglia' e/o si può aumentare la potenza del sistema di pompaggio. Qualche volta un'alternativa interessante può consistere nell'iniezione di un additivo, detto 'riduttore di resistenza' (*drag reducer*), che riduce l'attrito. L'additivo è un polimero con peso molecolare elevato e catena molecolare lunga. L'effetto di un riduttore di resistenza è quello di sopprimere i vortici che si formano in prossimità della parete della condotta e che dissipano energia; pertanto i riduttori di resistenza funzionano solamente in condizioni di flusso turbolento completamente sviluppato. L'effetto di riduzione della resistenza diminuisce nella direzione del flusso a causa della graduale rottura dei legami molecolari della lunga catena del polimero. Nelle stazioni ausiliarie con pompe centrifughe, il polimero viene distrutto ed è pertanto necessario reiniettare nuovo additivo per mantenere l'effetto a valle della stazione (le pompe volumetriche sono meno dannose per l'additivo). Il riduttore di resistenza per sua natura è un liquido molto viscoso e deve essere iniettato a valle della pompa tramite una piccola pompa volumetrica. La sua efficacia e la quantità richiesta possono essere calcolate una volta note le caratteristiche del polimero e dell'idrocarburo liquido trasportato, ma le predizioni attuali non sono sempre attendibili. Una prima indicazione (Palmer e King, 2004) delle quantità richieste è: 4-10 g/m^3 per un aumento del 5% della portata; 8-25 g/m^3 per un aumento del 10% della portata; 13-40 g/m^3 per un aumento del 15% della portata.

I riduttori di resistenza sono generalmente più efficaci a elevate velocità ($>$1,8 m/s) e a basse viscosità cinematiche ($<$10 cSt) e per brevi tratti di condotte ($<$75 km). L'efficacia diminuisce con l'aumentare della percentuale d'acqua contenuta, poiché il riduttore di resistenza è solubile solamente nella fase olio. I riduttori di resistenza sono inefficaci con idrocarburi liquidi contenenti cere a temperature sotto il punto di scorrimento.

Pompe

La fase di compressione è necessaria nelle condotte che trasportano idrocarburi liquidi, per superare le perdite di pressione che avvengono lungo la condotta e per garantire certe condizioni di portata e pressione al punto d'arrivo. Le perdite di pressione sono dovute all'attrito sulla parete interna della condotta e alle variazioni di quota.

Le pompe possono essere raggruppate in due diverse categorie: pompe volumetriche e pompe cinetiche (**fig. 18**).

Le pompe volumetriche sono a loro volta classificate in pompe rotative e pompe alternative (Karassik, 1976). Le pompe rotative consistono di una carcassa fissa contenente ingranaggi, viti, stantuffi, palette o elementi simili, comandati dalla rotazione dell'albero motore; le pompe alternative sono a loro volta suddivise in pompe ad azione diretta e pompe con volano e manovella, entrambe movimentate da sistemi di potenza a vapore.

Le pompe cinetiche più importanti sono quelle centrifughe che a loro volta si dividono in pompe con flusso radiale, misto e assiale (Pfleiderer e Petermann, 1985; Lobanoff e Ross, 1987). Le pompe con flusso radiale sono quelle in cui la pressione è sviluppata principalmente dall'azione di una forza centrifuga: il liquido entra nella girante in prossimità del mozzo e si muove radialmente verso la periferia della pompa; le pompe con flusso misto sono quelle in cui la pressione è sviluppata in parte dalla forza centrifuga e in parte dalla portanza delle palette sul liquido: il liquido entra nella girante in prossimità del mozzo e viene scaricato sia nella direzione assiale sia in quella radiale; le pompe con flusso assiale, qualche volta chiamate pompe a elica, sviluppano la maggior parte della loro pressione attraverso la rotazione e la portanza delle palette sul liquido: il liquido entra nella girante assialmente e viene scaricato assialmente.

Le pompe centrifughe possono essere a stadio singolo, ovvero la pressione totale è sviluppata in una sola girante, o multistadio, oppure con due o più giranti che agiscono in serie all'interno della carcassa del diffusore. Le pompe più usate nelle stazioni di compressione di condotte di idrocarburi liquidi sono quelle centrifughe e quelle volumetriche. Quelle centrifughe sono pompe a elevato numero di giri, collegate attraverso moltiplicatori di velocità a motori a combustione interna o a motori elettrici. Nelle grosse stazioni di pompaggio esse sono collegate in serie, di modo che ciascuna pompa tratti tutto il flusso, aumentando la pressione del liquido da trasportare.

Le pompe centrifughe offrono una serie di vantaggi: primo fra tutti il fatto che il flusso di liquido che esce dalla pompa non presenta pulsazioni significative; se vengono installate e fatte funzionare in modo corretto non sono soggette a vibrazioni significative; possono operare all'esterno o in piccoli edifici; hanno bisogno solamente di fondazioni leggere e possono essere pulite facilmente. Inoltre hanno costi ridotti e sono di costruzione e funzionamento semplici, oltre a richiedere uno spazio relativamente piccolo.

fig. 18. Classificazione delle pompe.

pompe
volumetriche
cinetiche
alternative
rotative
centrifughe
speciali
a pistone
a stantuffo
a diaframma
a camme
a ingranaggi
a vite
a palette
a flusso radiale
a flusso misto
a flusso assiale
a getto
elettromagnetiche
ecc.
a semplice effetto
a doppio effetto
a un solo corpo
a corpi multipli
aspirazione singola e doppia
aspirazione singola
a un solo corpo
a doppio corpo
a triplo corpo
a corpi multipli
autoadescante e non autoadescante
monostadio
polistadio
monostadio
polistadio

Trasporto multifase

Regimi

In un flusso in fase singola, la velocità media è il rapporto tra la portata volumetrica e l'area della sezione interna della condotta. Se sono presenti più fasi, la velocità di ciascuna di esse è espressa dalla velocità in corrispondenza alla superficie di separazione tra le fasi, la quale rappresenta la velocità che ogni fase avrebbe se fosse l'unica a essere trasportata all'interno della condotta. Si noti che tale velocità non esprime la velocità con cui la fase si muove all'interno della condotta, ma rappresenta la portata volumetrica relativa di quella fase.

L'idrodinamica di un flusso multifase è assai più complicata di quella di un flusso in fase singola, perché le diverse fasi hanno densità e proprietà meccaniche molto diverse tra loro e perché all'interno della condotta possono generarsi regimi di flusso differenti. Il flusso multifase è stato ed è tuttora oggetto di studi specialistici. La **fig. 19** riporta i diversi regimi per un flusso bifase gas e liquido, dove sull'asse delle ascisse è riportata la velocità in corrispondenza alla superficie della fase gassosa e sull'asse delle ordinate quella della fase liquida. L'estremità inferiore sinistra corrisponde al trasporto a bassa velocità di entrambe le fasi; l'estremità inferiore destra corrisponde a un gas che si muove velocemente o in grande quantità e a un liquido che si muove molto lentamente o in piccola quantità. Le figure all'interno del grafico mostrano una breve sezione della condotta e del regime di flusso instauratosi.

Per comprendere meglio i diversi regimi presenti nel caso di un trasporto bifase è sufficiente fare riferimento a esempi di flusso bifase che osserviamo molto spesso, per esempio l'acqua che scorre lentamente attraverso il collo di una bottiglia. In questo caso, l'acqua rappresenta la fase liquida e l'aria quella gassosa; il peso specifico dell'acqua è circa ottocento volte più grande di quello dell'aria e il flusso è stratificato perché, essendo entrambe le velocità basse in corrispondenza della superficie delle due fasi, il fluido più pesante, l'acqua, va a occupare la parte bassa del collo della bottiglia e il fluido più leggero, l'aria, la parte alta (v. ancora fig. 19). Se la velocità superficiale del gas aumenta, il gas si muove più velocemente del liquido. Ciò accade quando il vento soffia sopra la superficie del mare: a meno che la velocità relativa sia molto piccola, si formano delle onde sulla superficie e il flusso stratificato diventa anche ondulato. Quando la velocità del gas aumenta ulteriormente, l'effetto può essere paragonato a un vento molto forte che soffia sopra la superficie del mare: il vento intrappola acqua e la nebulizza. Questo è un regime misto in cui la fase gassosa è continua e il liquido è trasportato sotto forma di gocce: se la quantità di liquido aumenta, la parete del tubo può venire coperta completamente dal liquido trasportato lungo la condotta dal gas e si ha un flusso misto anulare. Un altro caso importante si verifica quando la velocità superficiale del liquido è alta e quella del gas è bassa. Il gas forma delle bolle separate in un flusso liquido continuo. Le bolle tendono a muoversi lungo la parte superiore del tubo, poiché sono più leggere del liquido.

L'ultimo caso da considerare è rappresentato da un flusso che inizia come un flusso stratificato ondulato; quando però le velocità superficiali aumentano e le onde crescono in altezza fintanto che non riempiono completamente

la sezione trasversale della condotta, il flusso diventa un flusso intermittente (*slug flow*) in cui, lungo la condotta, sono presenti sacche liquide (slug) intervallate da tratti gassosi. I flussi intermittenti possono essere molto pericolosi poiché il processo di trattamento all'estremità d'arrivo del flusso deve essere in grado di gestire l'arrivo irregolare di volumi elevati di liquido con poco gas e di volumi elevati di gas con poco liquido. L'esistenza di flussi intermittenti richiede generalmente la presenza di dispositivi particolari all'estremità del flusso prima della stazione d'arrivo.

Attualmente sono disponibili diversi modelli teorici semiempirici, ovvero basati su equazioni i cui coefficienti sono stati calibrati attraverso prove sperimentali in scala ridotta e con prototipi di condotte che trasportano flussi bifase. L'analisi idraulica dei flussi multifase è complicata da diversi fattori che hanno un'importanza maggiore di quanto ne abbiano in quello dei flussi in fase singola. Per esempio, le variazioni di quota hanno un effetto piccolo nei flussi in fase singola, mentre nei flussi stratificati hanno un effetto importante (con il fluido più denso sul fondo del tubo e il gas più leggero sopra il liquido). Il regime di flusso su un tratto di condotta in discesa, con una pendenza di 2 m/km, può essere completamente diverso dal flusso su un tratto di condotta in salita, con la stessa pendenza. Nel primo caso, la forza di gravità tende ad agevolare il fluire del liquido e, quando le pompe alla stazione di pompaggio che spingono il fluido vengono fermate, il liquido continua a fluire per un certo periodo di tempo. Nel caso di un tratto di condotta in salita, la gravità tende a rallentare il liquido e il liquido può essere trascinato in avanti solamente dalla forza di trascinamento esercitata dal flusso di gas che fluisce più velocemente del liquido. Il liquido, che si muove più lentamente, tende ad accumularsi e a formare slug che riempiono l'intera sezione del tubo. La pressione dinamica che si genera quando il gas è isolato dagli slug spinge violentemente questi ultimi in avanti. Un'altra complicazione è data dal fatto che, al variare della pressione e della temperatura, varia la composizione delle fasi. In condizioni in cui le variazioni di flusso avvengono molto rapidamente, le diverse fasi presenti possono non raggiungere le condizioni d'equilibrio.

fig. 19. Regimi di flusso per sistemi bifase.

Dispositivi

Quando un flusso bifase arriva alla stazione di trattamento, deve passare attraverso un separatore (chiamato *slug catcher*; v. cap. 5.4), il quale deve avere un volume maggiore di quello dello slug più grande che può formarsi nella condotta durante il trasporto. Il separatore è progettato in maniera che il gas continui a fluire, mentre il liquido è intrappolato e drenato attraverso un opportuno sistema di scarico prima dell'arrivo dello slug successivo; altrimenti deve essere considerata una trappola più grande.

Generalmente sono impiegati due tipi di separatori: a recipiente e a tubo. I primi sono dei recipienti in pressione in grado di resistere alla stessa pressione della condotta; pertanto lo spessore della parete può essere molto grande. Per questa ragione, spesso sono utilizzati i separatori a tubo, costituiti da piccoli e lunghi tubi con una pendenza negativa (ovvero opposta al verso del flusso), con un solo ingresso e due uscite: una per il gas e una per il liquido. I separatori a tubo generalmente hanno un ingombro maggiore di quelli a recipiente.

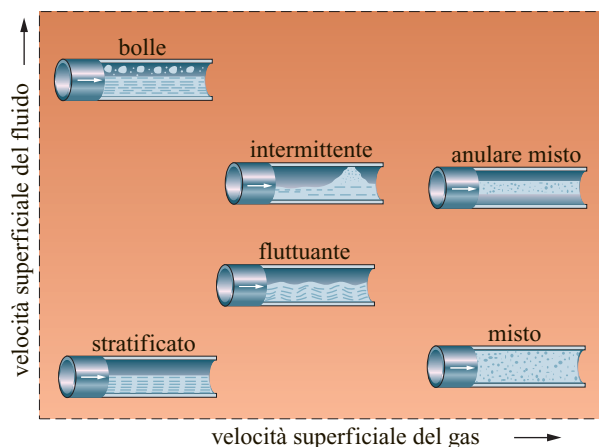
7.1.4 Materiali

Selezione

La scelta dei materiali per i tubi impiegati nel trasporto degli idrocarburi passa attraverso un processo decisionale che prevede diversi tipi di analisi.

Analisi della composizione chimica del prodotto trasportato

I requisiti che portano alla selezione del materiale più adatto per il trasporto del prodotto specifico vengono definiti, in relazione ai parametri progettuali ipotizzabili al momento, fin dalle fasi preliminari di un progetto. L'esperienza maturata negli ultimi due decenni, omogenei dal punto di vista dello sviluppo tecnologico dei materiali, consente quindi di effettuare una classificazione delle condotte in base ai materiali utilizzati.

Acciai al carbonio. Gli acciai al carbonio sono impiegati per il trasporto di gas trattato, di gas acidi e di olio. Per gli ultimi due sono state sviluppate specifiche per le caratteristiche di reattività chimica, ma anche tecniche di previsione della corrosione in modo da definire gli extraspessori di acciaio necessari per la vita operativa prevista alla pressione di esercizio indicata (Palmer e King, 2004).

Acciai al carbonio ad alta resistenza. Gli acciai di questo tipo sono ottenuti attraverso processi termomeccanici di laminazione e raffreddamento strettamente controllati. L'impiego di questi materiali nasce dall'esigenza di riduzione dei costi di investimento associata alla scelta degli spessori della parete della condotta, sia per il trasporto a pressioni di esercizio molto elevate, sia in condizioni di installazione molto gravose (condotte su fondali a elevata profondità).

Acciai speciali. Tali materiali (Inox, Duplex, Super Duplex, 13% Cromo) sono impiegati per il trasporto di prodotti corrosivi (Corrosion Resistant Alloys, CRA, ovvero leghe resistenti alla corrosione) e in condizioni di esercizio particolarmente severe. In alcuni casi sono stati sviluppati specifici rivestimenti (*cladded*), e relative tecnologie di fabbricazione e saldatura, ove si utilizza un acciaio resistente alla corrosione applicato, per piccoli spessori, a contatto con il prodotto trasportato e accoppiato internamente a un tubo in acciaio tradizionale, la cui parete viene dimensionata in funzione della resistenza meccanica richiesta dalle condizioni di esercizio e ambientali.

Tubi flessibili. Per il trasporto di fluidi particolarmente aggressivi con tubi di piccolo diametro su brevi distanze, si ricorre spesso a tubi flessibili (**fig. 20**). Da un punto di vista strutturale, i tubi flessibili vengono costruiti utilizzando una sequenza concentrica di fogli metallici e polimeri termoplastici applicati, dall'interno verso l'esterno del tubo, in funzione dello specifico utilizzo del prodotto finale e del prodotto trasportato. I tubi flessibili vengono quindi avvolti su tamburi per poi essere installati. Questo tipo di tubi costa circa 5 o 6 volte più di un normale tubo di acciaio, anche se tale costo viene parzialmente compensato da tempi e costi di installazione ridotti, oltre che da una maggiore flessibilità operativa. I mezzi generalmente utilizzati per l'installazione di tubi flessibili risultano meno sofisticati, e quindi meno costosi, rispetto a quelli utilizzati per l'installazione di una condotta tradizionale. In alcuni casi, si possono raggiungere velocità di installazione (500 m/h) impensabili nel caso di tubi rigidi, aspetto sicuramente non trascurabile se si pensa che nella maggior parte dei progetti esecutivi i costi legati all'installazione della condotta sono paragonabili a quelli derivanti dall'acquisto dei materiali. A questo si aggiunge la possibilità di recuperare la condotta per ispezione, manutenzione o anche per un diverso futuro utilizzo. La progettazione e l'installazione di tubi flessibili vengono in genere realizzate diversamente rispetto al caso di una condotta tradizionale (Palmer e King, 2004), in quanto il produttore si occupa del progetto di dettaglio del tubo ed è spesso responsabile anche della sua installazione. Nel caso di tubi in acciaio, invece, il futuro operatore si occupa in genere della fase progettuale e il produttore viene raramente coinvolto durante l'installazione.

Analisi dell'impiego della condotta

La crescente richiesta di idrocarburi da parte dell'industria e la diffusa convinzione che l'utilizzo delle condotte per il trasporto sia una soluzione economica, e allo stesso tempo strategica, hanno dato impulso a nuovi progetti in cui gli ambienti attraversati sono sempre più difficili, spesso estremamente sensibili a eventuali incidenti che comportino il rilascio del prodotto nell'ambiente. Tali scenari vengono resi ancor più critici in quanto spesso caratterizzati da soluzioni complesse che richiedono elevate condizioni di utilizzo dei materiali. A questo si aggiunge l'esigenza di minimizzare il quantitativo di acciaio e di interventi, e quindi i costi di investimento.

Gli attuali studi di mercato portano a ritenere di grande attualità sia il trasporto di gas ad alta pressione su lunghe distanze, sia l'attraversamento di bacini idrici caratterizzati da profondità mai raggiunte (oltre i 2.000 m). L'industria si sta pertanto muovendo nella direzione di sviluppare sia tecnologie e metodologie che consentano di proporre il trasporto di gas a pressioni molto più elevate di quelle attualmente impiegate (<100 bar), per esempio 200 bar che sono uno standard nel trasporto sottomarino, sia di tecnologie che consentano la fabbricazione di condotte di alta qualità e con spessori elevati per l'installazione su fondali molto profondi, per esempio, nel Mar Nero (più di 2.000 m) o nell'Oceano Atlantico (fino a 3.000 m).

Analisi dei processi di fabbricazione

Negli ultimi anni, per la quantità di progetti in corso, ma anche per la necessità di condotte ad alto diametro e spessore con caratteristiche meccaniche e geometriche definite sulla base di specifiche molto restrittive, si è posta attenzione su quanto è ottenibile in termini di caratteristiche meccaniche e tolleranze geometriche in relazione ai criteri di progettazione e dimensionamento delle linee. Si è discusso in particolare: *a*) su quanto può essere ottenuto a fronte di un processo di fabbricazione che preveda (solitamente per diametri maggiori di 16-18 pollici) o meno (solitamente per diametri minori di 16-18 pollici) la saldatura longitudinale (v. oltre); *b*) sulle tolleranze geometriche specificabili e ottenibili nei due casi; *c*) sulla omogeneità delle caratteristiche meccaniche all'interno sia del singolo tubo, sia dei vari tubi prodotti; *d*) sulla necessità, nei due casi, del collaudo idraulico (v. par. 7.1.6) in fase di fabbricazione e sul conseguente condizionamento della distribuzione statistica delle caratteristiche meccaniche impiegate in fase di progettazione; *e*) sulla opportunità di impiego dei tubi saldati elicoidalmente in condizioni di esercizio tradizionale (riduzione dei costi di materiale) o per applicazioni speciali (per esempio, il casing esterno in tubi coibentati).

Particolare attenzione è stata inoltre dedicata ai problemi associati al controllo della composizione chimica e dei processi di realizzazione dei masselli/billette

nell'ottenimento di prodotti caratterizzati da prestazioni particolari (per esempio, per ridurre la caduta di resistenza meccanica alle alte temperature, caso reso particolarmente critico negli eventuali processi di fabbricazione successivi, che in generale possono produrre una caduta di resistenza a temperature inferiori ai 100 °C). Notevole enfasi è stata posta anche sullo studio di quanto il processo di fabbricazione possa influenzare la resistenza meccanica del tubo in condizioni particolari. Un esempio tipico, nel caso di condotte sottomarine a profondità elevate, viene fornito dalla tecnologia UOE (U press, O press and cold Expansion), solitamente impiegata per ottenere tubi a grande diametro (20-30 pollici) ed elevato spessore (30-40 mm), dove non vengano previsti trattamenti termici successivi alla fase di espansione. In particolare, i livelli di deformazione circonferenziale raggiunti durante la fase di espansione (circa 1-2%) comportano, per l'effetto Bauschinger, una perdita di resistenza circonferenziale alla compressione tale da pregiudicare la resistenza al collasso a pressione esterna.

Analisi dei modi di rottura imputabili al materiale

L'attenzione imposta dalla società civile alle conseguenze degli incidenti industriali ha generato l'esigenza di analizzare le principali cause che possono portare alla rottura di una condotta e, in particolare, i termini di sicurezza in funzione di una scelta appropriata e specifica dei materiali. In particolare, si è potuto appurare fino a che punto incidono sulla statistica degli incidenti gli eventi prodotti da:

- interazione esterna con mezzi meccanici operanti in prossimità della condotta (escavatrici in caso di condotte a terra e dispositivi per la pesca nel caso di condotte in mare);
- corrosione interna e corrosione esterna (per esempio, tra protezione catodica, danneggiamento della protezione passiva e fattore di utilizzo, oppure in presenza di sinergie tra ambiente esterno, materiale e fattore di utilizzo);
- difetti del materiale o difetti di saldatura (in realtà tali eventi sono diventati molto rari a seguito dell'impiego di nuovi materiali, ovvero dell'impiego delle moderne tecnologie di controllo non distruttivo delle saldature);
- condizioni ambientali estreme quali tempeste, nel caso delle condotte sottomarine e, nel caso delle condotte a terra, terremoti o condizioni pluviometriche tali da innescare instabilità idrogeologiche e conseguenti frane e cedimenti del terreno.

Pertanto, in ragione dell'interazione della condotta con ambienti sempre più congestionati dall'attività

guaina protettiva esterna
rivestimento resistente allo sforzo longitudinale
rivestimento resistente allo sforzo circolare
tubo termoplastico
carcassa
tubo flessibile con foro rugoso

guaina protettiva esterna
rivestimento resistente allo sforzo longitudinale
rivestimento resistente allo sforzo circolare
tubo termoplastico
tubo flessibile con foro liscio

guaina protettiva esterna
rivestimento resistente allo sforzo longitudinale
tubo termoplastico secondario
rivestimento resistente allo sforzo circolare
tubo termoplastico
carcassa
riser flessibile con foro rugoso

fig. 20. Tubi flessibili per il trasporto di fluidi ad alta pressione.

umana, e quindi con potenziali cause di interferenza esterna, particolare attenzione è stata dedicata allo studio dei modi di rottura in corrispondenza di difetti superficiali, ovvero di ammaccature con o senza difetti, allo scopo di definire quelle specifiche di resistenza e duttilità del materiale che consentano di affrontare al meglio tali situazioni. È stata studiata approfonditamente la propagazione della frattura duttile/fragile, in particolare per quelle applicazioni ove la perdita del prodotto e lo scoppio della condotta interagiscono pesantemente con l'ambiente esterno interessato, poiché determinano un'indisponibilità del prodotto, indispensabile alla comunità.

Analisi delle caratteristiche meccaniche del materiale prescelto

Al momento l'industria sta proponendo criteri di progettazione basati su un approccio agli stati limite (v. par. 7.1.5) in alternativa al tradizionale dimensionamento basato sulla sollecitazione ammissibile; ciò viene messo in evidenza nelle recenti normative (Germanischer Lloyd, 1995, e DNV, 2000, per le condotte sottomarine e CSA, 2002, per le condotte a terra). In tale approccio si cerca di correlare il dimensionamento della condotta con i reali modi di rottura della stessa (il tutto espresso in una relazione – la cosiddetta funzione di stato limite – che lega gli effetti del carico con la resistenza per il modo di rottura analizzato) e di associare gli effetti del carico e della resistenza a fattori parziali di sicurezza, che consentano di rispettare un livello prefissato di sicurezza associato alle conseguenze del superamento di quello stato limite. In questa analisi è molto importante poter stabilire con una certa precisione quanto il materiale sia in grado di resistere all'interno di un campo di variazione specifico e in relazione alla tecnologia di fabbricazione, ma anche quanto la tecnologia di fabbricazione possa garantire in termini di tolleranze geometriche.

A titolo di esempio, gli standard DNV (2000) per le condotte sottomarine propongono fattori di utilizzo circonferenziali a pressione interna, diversificati a seconda della disponibilità di informazioni sulle caratteristiche meccaniche del materiale prescelto. Va anche sottolineato che gli sviluppi degli ultimi anni hanno principalmente riguardato le condotte sottomarine, per le quali sono spesso impliciti un trasporto ad alta pressione e grandi spessori in acciaio; un affinamento dell'approccio progettuale poteva quindi effettivamente comportare grosse implicazioni economiche. Di conseguenza, gli stati limite investigati sono quelli tipici dell'applicazione sottomarina e gli effetti dei carichi imposti sono stati analizzati nel contesto degli spessori elevati e dell'ambiente sottomarino. L'estensione alle condotte terrestri deve sicuramente passare attraverso studi specifici, nei quali i loro spessori tipici e gli ambienti attraversati possono determinare situazioni del tutto nuove rispetto a quelle precedentemente affrontate. In particolare l'utilizzo di nuovi materiali e di acciaio ad alta resistenza comporta implicazioni piuttosto importanti nello sviluppo di un approccio agli stati limite, in relazione alla diversità della curva che lega la sollecitazione alla deformazione per impieghi spinti del materiale e quindi alle sostanziali implicazioni sull'attivazione dei modi di rottura. Per esempio, nel campo degli acciai per impieghi tradizionali oppure nel campo degli acciai ad alta resistenza, viene posta grande attenzione al rapporto tra la sollecitazione di snervamento e la sollecitazione a rottura, al punto che attualmente alcune linee guida di progetto limitano l'applicazione dei criteri proposti a materiali per i quali tale rapporto non supera determinati valori (0,85 nelle normative olandesi ed europee, 0,80 nelle normative tedesche).

Analisi delle problematiche connesse con i collaudi

Quanto sopra porta a riconsiderare sia la scelta e la caratterizzazione del materiale in relazione al processo di fabbricazione, sia la progettazione e il dimensionamento sulla base di criteri che consentano di garantire un adeguato livello di sicurezza, sia infine la costruzione e i successivi collaudi atti a garantire un' adeguata qualità del prodotto. D'altro canto, a fronte dell'esigenza di ridurre i costi imposti dal collaudo, anche in relazione alla sua efficacia spesso non dimostrabile, l'industria sta affrontando da un lato il problema di una migliore qualificazione della resistenza dei materiali e dei prodotti, dall'altro quello delle modalità di prova dei manufatti, tradizionalmente eseguita su tutte le condotte. In particolare, si sta cercando di quantificare come il collaudo possa condizionare la progettazione e in particolare i processi impiegati per qualificare l'integrità strutturale di una condotta. In sintesi, il collaudo consente di troncare la distribuzione statistica della resistenza caratteristica, in quanto il superamento del collaudo consentirebbe di affermare che comunque, fino al livello previsto nel collaudo, la condotta ha resistito. Ma è anche evidente che l'introduzione di nuovi materiali impone una certa attenzione su questo tema, che va al di là di quanto potrebbe essere pensato sulla base delle esperienze avute sui materiali e sulle applicazioni tradizionali.

Materiali tradizionali

Nella maggior parte dei paesi del mondo le specifiche dei materiali utilizzati per la costruzione di condotte per il trasporto di idrocarburi fanno riferimento alle specifiche API 5L (American Petroleum Institute; Palmer e King, 2004). Nella sua formulazione originale, la specifica API 5L identificava il grado di un acciaio, cioè la sua resistenza meccanica, attraverso il suo carico di snervamento, per

esempio X52 o X60, dove il numero identificava il carico di snervamento del materiale espresso in migliaia di libbre per pollice quadrato (kpsi). In pratica, la sigla X52 identifica un materiale con carico di snervamento di 52.000 libbre per pollice quadrato, pari a 358 MPa. La revisione più recente della normativa API 5L si è adeguata agli standard ISO adottando le unità di misura del Sistema Internazionale, anche se in realtà è ancora di uso corrente utilizzare la vecchia nomenclatura. Nonostante la prima versione dell'API 5L risalga al 1920, tale documento venne adottato come specifica di riferimento solo a partire dal 1948. In quel periodo, il materiale con grado più elevato incluso nella specifica era un X42, mentre attualmente la normativa include acciai fino al grado X80. Nel 1999 l'API 5L è stata convertita nella specifica internazionale ISO 3183, che riguarda la scelta e l'utilizzo dei materiali per la costruzione di condotte con e senza saldatura longitudinale e tubi a spirale.

L'evoluzione nel tempo dell'API 5L verso materiali di grado sempre più elevato segue di pari passo lo sviluppo tecnologico dei processi metallurgici e termomeccanici finalizzati al miglioramento delle prestazioni dei materiali. All'inizio della seconda metà del 20° secolo, i tubi per il trasporto degli idrocarburi erano prodotti mediante i processi UOE e SAW (Submerged Arc Weld) a partire da lamiere, in acciaio basso-legato, laminate a caldo e poi sottoposte a un trattamento termico di normalizzazione. La microstruttura ottenuta era costituita da ferrite poligonale e perlite, spesso disposta a bande. Le caratteristiche meccaniche ottenibili potevano raggiungere il grado API X60 e la tenacità a bassa temperatura non era sempre soddisfacente. Le crescenti richieste dei mercati hanno generato nel tempo l'esigenza di investigare sulla possibilità di aumentare la resistenza meccanica senza aumentare il contenuto di elementi leganti, al fine di evitare effetti negativi sulla tenacità, la saldabilità e sui costi in generale. A tali requisiti si aggiungeva, considerando anche la specificità dei prodotti trasportati, la necessità di garantire un'ottima resistenza all'attacco da idrogeno (danneggiamento da idrogeno). Una certa quantità di atomi di idrogeno può infatti essere presente nel fluido all'interno delle tubazioni (ambiente acido), ma anche derivare da reazioni chimiche nell'ambiente esterno alla tubazione o da errori di progettazione nella protezione catodica delle tubazioni interrate o sottomarine (sovraprotezione catodica). Tale idrogeno atomico si trasforma in idrogeno molecolare all'interno delle microporosità del materiale, in particolare in prossimità delle inclusioni di solfuro di manganese. La trasformazione in idrogeno molecolare negli spazi intergranulari genera elevate sovrapressioni interstiziali che portano il materiale a fessurarsi in maniera tale da pregiudicarne le prestazioni meccaniche (Nicodemi, 1986).

Risulta quindi facile intuire come, a fronte di tutte queste esigenze, si sia reso necessario mettere a punto un processo tecnologico che accoppiasse a un'accurata composizione chimica una particolare procedura di laminazione. L'obiettivo principale era realizzare acciai a basso tenore di carbonio con microstruttura mista ferritica-bainitica, o addirittura completamente bainitica, che consentissero di ovviare al problema del danneggiamento da idrogeno. In questo ultimo caso è risultato indispensabile abbattere il tenore di zolfo fino a livelli molto bassi, per eliminare possibili inneschi causati dalla formazione di solfuri di manganese, estremamente deformabili, per controllare la forma delle inclusioni tramite l'utilizzo di trattamenti al calcio (CAB), zirconio o terre rare e per diminuire il tenore di carbonio e di manganese.

Successivamente, l'introduzione del processo di laminazione termomeccanica e raffreddamento accelerato (TMCP, Thermo-Mechanical Control Process) ha facilitato la produzione di acciai ferritico-bainitici, senza richiedere consistenti aggiunte di elementi leganti, con effetti vantaggiosi sia sui costi sia sulla saldabilità. Alla fine del ciclo di produzione si ottiene una microstruttura mista ferritica-bainitica, o totalmente bainitica, con caratteristiche microstrutturali variabili (bande di dislocazioni all'interno dei grani di ferrite, substrutture, precipitati) a seconda della composizione chimica e dei parametri di TMCP adottati. L'efficacia del processo di TMCP dipende dall'accurata scelta degli elementi microleganti in relazione alle variabili legate al processo di laminazione e dalla significativa riduzione del fenomeno della segregazione centrale. Dal momento che gli acciai prodotti con processo TMCP richiedono un contenuto di elementi leganti minore, o al più pari a quello degli acciai da laminazione termomeccanica della prima generazione, soprattutto per quanto riguarda il tenore di carbonio, presentano valori di carbonio equivalente (CE<0,42%) tali da garantire una buona saldabilità e valori accettabili di durezza nella zona termicamente alterata (HAZ, Heat Affected Zones) nelle saldature circonferenziali.

Lo sviluppo degli acciai a elevate caratteristiche meccaniche (grado API X70, X80 e X100) per la realizzazione di condotte ha subito quindi una notevole accelerazione a partire dagli anni Settanta con l'introduzione del processo di laminazione in controllo e di raffreddamento accelerato in linea. Numerosi produttori hanno svolto un'intensa attività di ricerca sulla progettazione di un'adeguata composizione chimica che, accoppiata alla definizione delle variabili di processo di laminazione in controllo, consentisse di produrre tubi in acciaio a basso tenore di carbonio (<0,07-0,09%) con tre requisiti fondamentali: caratteristiche meccaniche elevate, fondamentali al fine di sopportare gli alti livelli di sollecitazione imposti, soprattutto nel caso di

condotte per il trasporto a pressioni molte elevate; ottimi livelli di tenacità a bassa temperatura, proprietà indispensabile al controllo della propagazione della frattura fragile; buona saldabilità in campo. Tubi in acciaio di grado API X70 rappresentano oggi un prodotto consolidato di cui sono disponibili criteri di qualificazione e messa in opera: sul territorio europeo sono note numerose realizzazioni in questo tipo di acciaio. La produzione di acciai da tubo di grado API X80 ha subito una sensibile accelerazione a partire dal 1980. A tale proposito esistono alcune pubblicazioni che riportano i risultati conseguiti nella messa a punto di prodotti sperimentali (Dillinger Huttenwerke SG, Hoesch, Sumitomo Metal Industries, Nippon Steel Corporation, Stelco, ILVA ILP) e nella realizzazione delle prime condotte di trasporto con questo materiale.

I requisiti degli acciai a elevata resistenza sono specificati in diverse normative esistenti fino al grado di X80. Non esistono attualmente indicazioni relative al grado API X100 e quindi i relativi requisiti sul materiale per le condotte in tale tipo di acciaio dovrebbero essere concordati col produttore in fase di definizione del prodotto. Benché tubi in acciaio di grado API X100 non siano ancora commercialmente disponibili, numerosi produttori di livello internazionale (Nippon Steel, NKK, Kawasaki, Europipe) hanno realizzato produzioni sperimentali di condotte, con caratteristiche che sembrano soddisfare i requisiti per il trasporto di gas naturale ad alta pressione. La produzione di tubi in acciaio di grado API X100 è un'evoluzione del grado API X80: le caratteristiche di resistenza meccanica del grado API X100 sono ottenute a partire dalla composizione chimica del grado X80, con aggiunte mirate di elementi microleganti (manganese, niobio, titanio) e attraverso un processo di laminazione in controllo e raffreddamento accelerato in linea al limite superiore delle potenzialità dei più moderni impianti di laminazione. Le velocità di raffreddamento accelerato impiegate nella produzione di lamiere di grado API X100 sono superiori ai 20-25 °C/s, da confrontare con i 15 °C/s caratteristici della produzione dell'API X80 e con i 5-10 °C/s tipici dei gradi medio-bassi. I tubi prodotti su scala sperimentale presentano caratteristiche meccaniche in linea con il grado API X100, determinate su provette cilindriche a causa dell'elevato effetto Bauschinger. I valori di tenacità del materiale base appaiono soddisfacenti, sia dal punto di vista dell'energia CharpyV (200-300 J) sia da quello della transizione duttile/fragile. Si ritiene che un valore di energia CharpyV di 300 J costituisca un limite superiore per gli acciai da laminazione termomeccanica. Sulla base delle produzioni sperimentali di tubi in acciaio di grado API X100 è possibile assumere che questi possano essere prodotti con una composizione chimica che soddisfa il requisito di carbonio equivalente massimo pari a 0,45%.

Il processo di laminazione adottato (temperature di fine laminazione e fine raffreddamento molto basse) fa sì che i tubi in acciaio di grado API X100 presentino valori molto elevati del rapporto snervamento/rottura (>0,90).

Le saldature

La realizzazione dei gasdotti e degli oleodotti passa attraverso la saldatura dei singoli tubi, all'incirca lunghi 12 m, che costituiscono la condotta, realizzata saldando i tubi uno dopo l'altro e avanzando progressivamente lungo la rotta designata in fase di progetto (**fig. 21**). Oggi la tecnologia mette a disposizione numerose tecniche di saldatura, pertanto occorre effettuare una scelta per individuare quella più idonea: i parametri che guidano tale scelta generalmente sono il diametro e lo spessore del tubo, ma anche le caratteristiche del luogo stabilito per la sua posa e le condizioni operative. La velocità di avanzamento durante la posa è cadenzata dall'esecuzione della saldatura circonferenziale tra un tubo e quello successivo; di conseguenza, maggiori sono i tempi richiesti per eseguire tale saldatura, più lungo sarà il tempo necessario per completare la condotta. Per tali ragioni la ricerca tecnologica tende a sviluppare nuovi metodi di saldatura che consentano di incrementare la velocità di installazione e di diminuire i costi complessivi di realizzazione dei progetti.

Classificazione delle saldature

La saldatura è utilizzata per unire i lembi di corpi distinti che alla fine del processo diventano parte integrante di un'unica struttura. Esistono numerose tecniche di saldatura, ma quelle più frequentemente impiegate nel campo delle condotte sono le saldature ad arco. La caratteristica comune a questa tipologia di tecniche è che i due lembi vengono uniti portando il materiale che li costituisce a fusione, mediante riscaldamento fino a una adeguata temperatura. Il calore necessario a tale scopo viene generato facendo scoccare un arco elettrico tra il materiale base dei due lembi e un elettrodo. A seconda della tecnica di saldatura impiegata, l'elettrodo può fungere da materiale di apporto, dato che fondendo finisce nel bagno di fusione oppure l'apporto viene introdotto separatamente sotto forma di fili. Talvolta, comunque, il processo può essere tale da non richiedere l'introduzione nel bagno di un materiale di apporto. Un altro aspetto fondamentale del processo di saldatura è la necessità di proteggere il materiale fuso dai gas presenti nell'aria, per esempio l'ossigeno e l'azoto, dannosi per le caratteristiche meccaniche del giunto.

Nella tecnologia le saldature vengono spesso classificate in base ad acronimi: di seguito sono riportati i più frequenti.

SMAW (Shielded Metal Arc Welding). La saldatura ad arco con elettrodi rivestiti è tra le prime a essere stata

impiegata nel campo delle saldature e viene eseguita manualmente. Essa prevede l'impiego di elettrodi sotto forma di bacchette metalliche rivestite da un materiale a base di cellulosa. Durante il processo di saldatura la decomposizione dell'elettrodo da una parte genera una grande quantità di gas che va a proteggere la zona interessata dal processo, e dall'altra provoca anche la fusione del materiale metallico della bacchetta che finisce nel bagno.

SAW (Submerged Arc Welding). La saldatura ad arco sommerso viene in genere utilizzata per la saldatura longitudinale dei tubi ottenuti piegando una lastra di acciaio fino a farle assumere la forma circolare, facendone combaciare i due lembi. In questo caso l'elettrodo, non rivestito, costituisce anche il materiale di apporto; la protezione dell'arco e del bagno di fusione è affidata a una coltre di materiale granuloso che ricopre il giunto separandolo dall'aria. Questo procedimento è completamente automatizzato.

GMAW (Gas Metal Arc Welding). Nella saldatura ad arco a filo continuo in atmosfera protettiva, l'arco scocca tra un filo metallico avvolto su un rocchetto e il materiale base. La protezione del bagno di fusione è affidata a una miscela di gas introdotta esternamente che va a investire con continuità la zona interessata. La sequenza delle diverse operazioni è stata accorpata in un unico dispositivo chiamato torcia, consentendo di dare al processo una notevole flessibilità di impiego senza la necessità di ripetute interruzioni per il rinnovo del materiale di apporto.

GTAW (Gas Tungsten Arc Welding). Nella saldatura ad arco con elettrodo di tungsteno il calore necessario a portare a fusione il materiale viene prodotto da un elettrodo di tungsteno che grazie alla sua elevata temperatura di fusione non si consuma durante il processo di saldatura. La protezione del bagno è affidata a una miscela di gas, mentre l'eventuale materiale di apporto può essere introdotto esternamente.

Il processo di saldatura

I tubi impiegati nella costruzione delle condotte hanno spessori che difficilmente consentono di realizzare la saldatura in un'unica passata; pertanto è necessario effettuare una serie di passate fino a ottenere la completa giunzione lungo tutto lo spessore. Prima della saldatura le due estremità dei tubi da unire devono essere preparate. Tale operazione prevede la pulizia da tutte le impurità o dai residui di lavorazioni precedenti e la successiva ispezione per verificare l'eventuale presenza di difetti. A questo punto le due estremità subiscono una lavorazione meccanica, detta cianfrinatura, che consiste nell'asportazione di materiale lungo tutta la circonferenza del tubo affinché lo spessore assuma una sagoma appropriata. Si noti che l'angolo di inclinazione del cianfrino dipende dal tipo di processo impiegato, e in particolare dallo spessore dell'elettrodo utilizzato durante la saldatura. Infatti, poiché la fusione deve poter arrivare fino alla base del cianfrino, per le saldature manuali eseguite con elettrodi rivestiti si adotta un angolo di circa 30°, mentre l'angolo si riduce fino a 20°, o persino a 10° circa se la saldatura è di tipo semiautomatico o automatico, in cui l'elettrodo è un filo di soli pochi millimetri di spessore. Tale geometria risulta ideale per garantire la completa penetrazione del bagno di fusione fino alla superficie interna dei tubi; per contro, maggiore è l'angolo di apertura del cianfrino, maggiore sarà la quantità di materiale che occorre depositare, con relative conseguenze in termini di tempi e di costi.

Dopo la cianfrinatura i due tubi devono essere avvicinati l'uno all'altro e allineati. Questa operazione viene eseguita con l'ausilio di attrezzature di accoppiamento che, a seconda delle dimensioni dei tubi, possono essere interne o esterne. I valori tipici degli scostamenti massimi ammessi nell'allineamento dei tubi non possono essere superiori a un millimetro.

Prima di esssere saldati, i due lembi vengono preriscaldati in maniera tale da evitare che il primo cordone

fig. 21. Accoppiamento tramite mandrino interno tra due tubi prima della fase di saldatura (per cortesia di R. Bruschi).

depositato si raffreddi troppo velocemente, altrimenti potrebbe danneggiarsi. Il preriscaldamento, da questo punto di vista, lascia a disposizione dell'operatore un arco di tempo maggiore durante il quale eseguire le passate successive alla prima. Infine il preriscaldamento asciuga i due lembi evitando la formazione di idrogeno durante la saldatura che, come già detto, può causare la rottura a freddo del giunto. La realizzazione della prima passata di saldatura è la fase più critica del processo. Convenzionalmente essa viene eseguita partendo dalla parte superiore del tubo per terminare nel punto più basso, con due saldatori che lavorano contemporaneamente. Nel caso di saldatura semiautomatica su tubi di grande diametro si possono utilizzare tre o anche quattro torce che lavorano contemporaneamente lungo la circonferenza, riducendo così drasticamente i tempi richiesti per la realizzazione del giunto. La seconda passata deve essere eseguita appena possibile, poiché ogni movimento incontrollato dei due tubi, seppur minimo, potrebbe sollecitare il piccolo cordone appena saldato e portarlo a rottura. Il processo termina con l'esecuzione delle saldature di riempimento che andranno a colmare completamente lo spazio che separa i due lembi dei tubi. Per fare questo occorre imporre alla torcia un movimento oscillatorio, spostandola da un lato all'altro del giunto, e pulire il cordone appena saldato dalla scoria che si forma a mano a mano che si procede. L'ultima passata è quella che va a generare il cosiddetto cappello della saldatura, che ha uno spessore tale da superare la superficie esterna del tubo di qualche millimetro.

Metallurgia della saldatura

Durante la saldatura l'arco elettrico provoca la fusione del metallo base che in tal maniera va a giuntare i due lembi da unire. In questa zona le temperature sono molto alte (circa 1.600 °C), mentre la parte di tubo adiacente si trova a una temperatura decisamente inferiore. Questa variazione di temperatura così repentina provoca la formazione di diversi componenti metallurgici in una zona limitata in prossimità della saldatura: la HAZ. In particolare in quei punti dove il calore è stato sufficientemente elevato da consentire al metallo base di cristallizzare, i grani della matrice metallica subiscono una modifica, generando grani più fini, a vantaggio delle carattersitiche meccaniche del materiale; al contrario, laddove il calore non è stato così elevato, i grani della matrice metallica si ingrossano, dando luogo a un netto peggioramento delle caratteristiche meccaniche del materiale. Questa zona risulta essere particolarmente sensibile alla corrosione e caratterizzata da una scarsa tenacità. Le sue dimensioni dipendono dallo spessore del tubo, dal preriscaldamento effettuato e dalla quantità di materiale depositato durante la saldatura, proporzionale alla quantità di calore che si sviluppa durante il processo (Lancaster, 1993).

Un altro problema che interessa le saldature è da associare alla porosità che si genera se le molecole di gas disciolte all'interno del cordone appena depositato vi rimangono intrappolate. Infatti, mentre il metallo è ancora allo stato fuso, i gas possono disciogliersi nella fase liquida ma anche fuoriuscirne, mentre quando esso solidifica difficilmente tali gas potranno uscire dalla fase solida. Questo problema non va sottovalutato, poiché circa la metà dei cedimenti delle saldature è da associare a fenomeni di porosità. L'idrogeno è sicuramente il gas più pericoloso da questo punto di vista, poiché la sua elevata solubilità nel bagno di fusione può consentirgli di penetrare fino alla HAZ e dar luogo a sollecitazioni in una zona resa fragile dalla sua microstruttura termicamente alterata. Infine, particolare attenzione deve essere rivolta alla saldatura degli acciai con alto tenore di zolfo. Questi metalli, infatti, possono dar luogo a produzione di solfuri i quali, al termine della saldatura, solidificano per ultimi rimanendo al centro dei grani del metallo. Questi composti a base di zolfo sono molto più deboli del metallo base e pertanto contribuiscono a ridurre la resistenza meccanica del giunto.

Definizione di saldabilità

Con il termine saldabilità si indica la facilità con cui il metallo può essere saldato in maniera da soddisfare gli standard di qualità attesi dalla saldatura. Gli acciai con basso tenore di carbonio, per esempio, hanno una buona saldabilità mentre gli acciai inossidabili hanno una saldabilità decisamente inferiore. Il contenuto di carbonio degli acciai è uno dei parametri tipicamente utilizzati per classificare questa caratteristica; essa dipende, però, anche dal contenuto di elementi microleganti che si trovano dispersi nella matrice metallica. Pertanto, per definire univocamente la saldabilità del metallo in esame, si ricorre a una quantità di carbonio fittizia chiamata Carbonio Equivalente (CE). Le formule usate per calcolare il CE si basano tutte sullo stesso principio: al contenuto in percentuale di carbonio si aggiungono le quantità degli altri leganti in base a un peso diverso a seconda del tipo di legante. Più è elevato il valore del CE, minore è la saldabilità del materiale.

Tecniche di ispezione delle saldature

Tutte le saldature delle condotte messe in esercizio ad alta pressione sono sottoposte a diversi tipi d'ispezione, al fine di assicurare che il risultato ottenuto nel processo di saldatura rispetti gli standard richiesti. La tipologia più comune tra le tecniche d'ispezione è la radiografia. Alcune attrezzature portatili sono state sviluppate in maniera tale che, una volta terminata la saldatura, si installano sul tubo e fotografano ai raggi X il cordone di saldatura: eventuali difetti presenti su di esso sono facilmente identificabili nelle immagini registrate su pellicola. Questa tecnica è molto veloce e permette di ottenere buoni risultati

in termini di affidabilità nella rilevazione dei difetti; per contro, richiede grandi quantità di energia per il suo funzionamento e gli operatori devono essere protetti accuratamente dalla sorgente delle radiazioni.

Un'altra tecnica, il cui utilizzo ha visto negli ultimi anni un netto incremento, è l'esame agli ultrasuoni. Essa si basa sulla propagazione di un'onda ultrasonora attraverso lo spessore del tubo, che viene riflessa quando nel suo cammino incontra una brusca variazione di densità come, per esempio, la superficie interna del tubo oppure un difetto. Il vantaggio di questa tecnica consiste nel fatto che essa fornisce informazioni sulle tre dimensioni del difetto, definendone sia la completa geometria, sia l'orientamento all'interno della saldatura. La radiografia, invece, permette di avere solo una visione bidimensionale del difetto, ma risulta sicuramente più accurata rispetto alla tecnica agli ultrasuoni. Molto efficace per l'individuazione di difetti superficiali è la tecnica di ispezione con polveri di materiale ferromagnetico. Queste polveri, miscelate in un liquido, vengono cosparse sulla superficie esterna della saldatura, successivamente immersa in un campo magnetico. In condizioni normali le particelle tendono a posizionarsi secondo le linee di flusso del campo magnetico, mentre le eventuali discontinuità presenti sulla superficie, cioè i difetti, provocano delle discontinuità nel campo magnetico, rese visibili dall'orientamento assunto dalle particelle di ferro.

Un'altra tecnica impiegata sia sui materiali magnetici sia su quelli amagnetici è quella che utilizza i fluidi penetranti. Questi fluidi sono generalmente fluorescenti, in modo da essere ben visibili con una luce ultravioletta. Essi vengono cosparsi sulla superficie della saldatura e lasciati penetrare per capillarità negli eventuali difetti presenti. La superficie quindi viene pulita e cosparsa con una polvere assorbente che richiama il liquido penetrato nei difetti, rendendone visibile la posizione. Questa tecnica è di facile applicazione e utilizzabile in qualsiasi luogo avvenga l'ispezione; è sicuramente economica, ma richiede tempi abbastanza lunghi.

Una volta individuata la presenza dei difetti, si può decidere di lasciarli oppure di rimuoverli mediante la riparazione della saldatura. I criteri adottati a tale scopo sono di due tipi: i primi definiscono dei limiti di accettabilità del grado dei difetti, sulla base di quelli che ci si attende di trovare su una saldatura eseguita correttamente da un buon saldatore. Questi criteri sono puramente empirici e vengono individuati dall'acronimo WMS (WorkManship Standard). Il secondo tipo di criteri di accettabilità si basa sulla meccanica della frattura, che consente di stabilire se una struttura contenente un difetto possa ancora operare in sicurezza o meno. Ogni riparazione apportata alle saldature impone tempi lunghi e quindi elevati costi di realizzazione, ma soprattutto non è possibile garantire che il risultato della riparazione sia migliore della saldatura difettata iniziale.

7.1.5 Resistenza meccanica

Una condotta è costituita da diversi componenti: *a*) un tubo di acciaio atto a resistere a tutte le sollecitazioni meccaniche cui la condotta è sottoposta; *b*) un sistema di protezione anticorrosione costituito normalmente da una guaina in asfalto, polietilene, polipropilene o resine epossidiche (protezione passiva) e da anodi sacrificali in zinco o alluminio (protezione catodica); *c*) un rivestimento interno generalmente in resine epossidiche che ha il compito di ridurre l'attrito tra il fluido trasportato e la parete di acciaio; *d*) il rivestimento esterno in cemento (armato di una rete metallica) avente lo scopo di fornire alla condotta il peso necessario per la sua stabilità nel letto di posa, oltre che una protezione meccanica contro interferenze esterne.

Il primo obiettivo del progettista è di definire qual è il diametro della tubazione necessario per trasportare una determinata portata nell'unità di tempo (quantità) di prodotto (principalmente olio o gas o una miscela dei due) da un luogo a un altro. Durante questa fase, considerando diversi parametri ingegneristici, quali per esempio le perdite di carico lungo la condotta, viene definita anche la pressione interna necessaria per il trasporto. Una volta definiti il diametro e la pressione interna, è necessario stabilire il tipo di materiale da usare, che dipende principalmente dal fluido trasportato (gas o liquido, corrosivo o meno, ecc.). È quindi necessario definire qual è la resistenza meccanica richiesta al tubo in funzione dei carichi applicati. Una tubazione per il trasporto di prodotti petroliferi, quali olio e gas naturale, deve essere sufficientemente resistente da sopportare le sollecitazioni dovute ai carichi che saranno applicati sia in fase di costruzione sia durante la vita operativa (Bruschi *et al.*, 1982a).

Durante la costruzione, in funzione del metodo adottato, il tubo sarà soggetto a carichi flessionali, assiali e torsionali (questi ultimi generalmente trascurabili rispetto ai primi due). Questi carichi sono rilevanti sia per i tubi a terra sia per quelli a mare. Nel caso delle tubazioni sottomarine un altro carico di costruzione è la pressione idrostatica dovuta alla colonna d'acqua corrispondente al sito prescelto: in funzione della profondità del sito marino la pressione esterna può arrivare anche a valori molto elevati (Torselletti *et al.*, 2003b). Una prima distinzione tra tubazioni a terra e sottomarine, dal punto di vista dei carichi esterni applicati durante la fase di costruzione, è sostanzialmente legata al valore di questi ultimi, che generalmente sono molto più elevati per le tubazioni a mare. D'altra parte, le tubazioni a terra, nel caso di attraversamenti di terreni particolarmente scoscesi, allo scopo di adattare il tubo al profilo del suolo, vengono costruite curve in campo applicando elevate deformazioni plastiche flessionali a freddo (Bruschi *et al.*, 1995).

Durante la fase operativa il tubo è caricato con l'azione dovuta alla pressione interna e con forze assiali dovute a una impedita dilatazione termica, entrambe legate al trasporto del fluido interno (gas od olio). Altri criteri di progetto, che considerano gli altri carichi presenti sulla condotta quali il peso proprio, i carichi termici, da traffico, da movimenti del terreno, da vento, da onda, da interferenze esterne, ecc., generalmente hanno poca influenza sulla scelta dello spessore della parete, ma intervengono sulle misure atte a mitigare gli effetti di queste condizioni di carico di solito considerate secondarie, salvo casi eccezionali. Tra questi casi, sono degne di nota le verifiche che sono peculiari delle condotte sottomarine, ove la pressione esterna o la condizione di installazione possono modificare un dimensionamento della parete di acciaio basato esclusivamente sul contenimento della pressione interna.

Dimensionamento alla pressione interna

Lo spessore della parete di acciaio di una condotta è il fattore che ha maggior rilevanza nella capacità della tubazione a sostenere i carichi imposti dalle condizioni di installazione e di esercizio. Dato che lo spessore di parete ha un impatto considerevole nei costi di realizzazione, è molto importante avere un criterio di progetto ottimale che bilanci requisiti di sicurezza e costi (Bruschi *et al*., 1997). Il criterio di progetto tradizionale, codificato in tutte le normative e pratiche industriali, è generalmente basato sulla capacità richiesta alla condotta di contenere la pressione interna in condizioni di esercizio. Considerando il carico della pressione interna, si richiede che la sua sollecitazione sia minore della resistenza caratteristica del materiale ridotta di un fattore di utilizzo, spesso chiamato genericamente fattore di sicurezza. È evidente come tale fattore d'uso intenda coprire le incertezze presenti sia sui carichi applicati sia sulla resistenza del tubo. Le formule proposte dalle normative per calcolare la tensione circonferenziale, σ_h, agente in una condotta con pressione interna Δp, hanno all'origine quella di Mariotte per i tubi con parete sottile (cioè tubi aventi rapporto diametro/spessore, D/t, maggiore di 10):

$$\sigma_{applicata}=\sigma_h=\frac{\Delta p \cdot D}{2t}$$

ove i valori attribuiti al diametro D e allo spessore t da usare nel calcolo cambiano da normativa a normativa (**fig. 22**). Nel caso di tubi spessi (D/t<10) si deve ricorrere a formule più sofisticate.

La tensione applicata deve essere confrontata con la cosiddetta sollecitazione ammissibile. La tensione ammissibile viene definita in funzione dei possibili modi di rottura o malfunzionamento che si vogliono evitare. Il metodo degli 'stati limite' nasce dalla analisi delle rotture che si sono verificate nelle condotte esistenti o che si possono sviluppare nei differenti scenari di progetto e nelle diverse condizioni operative. Uno 'stato limite' costituisce il limite tra una condizione accettabile e una inaccettabile, espresso da un legame funzionale tra i parametri di resistenza della condotta e gli effetti dei carichi, per ciascun modo di rottura. La capacità di resistenza è in questo modo caratterizzata attraverso la sua resistenza nei confronti di ciascun effettivo meccanismo di rottura (Bruschi *et al.*, 1997). Le modalità di rottura o malfunzionamento possono essere classificate secondo due categorie.

SLS (Serviceability Limit State). Stato limite di servizio che denota l'incapacità a svolgere la funzione richiesta; come tale non comporta il rilascio del prodotto trasportato e generalmente richiede coefficienti di sicurezza meno severi. Tipicamente sono SLS il raggiungimento dello snervamento, l'eccessiva ovalizzazione della sezione del tubo, l'instabilità euleriana (quest'ultima purché non causi rottura, scoppio o collasso, che implica la loro classificazione come ULS).

ULS (Ultimate Limit State). Stato limite ultimo che denota la rottura della parete e quindi il rilascio del prodotto; per questo motivo generalmente richiede fattori di sicurezza più elevati. Gli ULS sono relativi alla capacità della tubazione di sopportare sia carichi di contenimento della pressione sia carichi secondari (rottura, collasso locale, fatica).

La tensione circonferenziale generata dalla pressione interna, a mano a mano che la pressione aumenta, raggiunge il cosiddetto limite elastico (tensione di snervamento), superato il quale si sviluppano deformazioni plastiche residue. Queste deformazioni plastiche sono tali da accrescere il diametro della tubazione e conseguentemente ridurre lo spessore della parete nonché aumentare la tensione applicata. Continuando ad aumentare la pressione interna, lo spessore della parete arriverà a un livello per cui le sue capacità di resistenza non saranno più sufficienti e, quindi, questo porterà allo scoppio del tubo stesso. La sollecitazione ammissibile è legata alla resistenza caratteristica del materiale attraverso i coefficienti di sicurezza definiti sulla base di un preciso obiettivo di sicurezza.

Criterio di sicurezza

Nel razionalizzare i criteri di progetto viene richiesta una definizione quantitativa del livello di sicurezza che si vuole perseguire, per definire il quale sono stati introdotti i concetti di affidabilità strutturale e di probabilità di rottura. Il livello di sicurezza richiesto è definito come la massima probabilità annuale che gli effetti dei carichi possano superare la capacità di resistenza della condotta, in relazione al modo di rottura innescato nello scenario specifico e ai carichi agenti. Gli enti certificatori, dovendo definire gli obiettivi di sicurezza in ambiti non tradizionali, solitamente svolgono una serie di attività preliminari volte sia a confrontarsi

con quanto è già stato definito per ambiti assimilabili, sia a determinare il livello di sicurezza implicito nelle normative generalmente riconosciute, tenendo in debita considerazione le misure di incertezza relative al periodo in cui la normativa è stata emessa. La definizione finale della probabilità di rottura annuale è abitualmente volta ad assicurare un livello di rischio accettabile ove sono considerati sia il tipo di rottura sia le conseguenze che da esso derivano in termini di rischio per la salute e la sicurezza delle persone, danno all'ambiente, perdite economiche. Il rischio è dato dal prodotto tra la probabilità che si verifichi un evento e le sue conseguenze. Pertanto, riconosciuto un livello di rischio accettabile, è possibile identificare il livello di sicurezza richiesto sulla base delle conseguenze associate a un eventuale incidente.

I parametri generalmente usati per valutare le conseguenze di una rottura sono: *a*) la fase della vita della condotta (fase di costruzione, temporanea o di esercizio); *b*) il tipo di fluido trasportato; *c*) le caratteristiche della zona attraversata; *d*) il tipo di rottura. Altri parametri, generalmente trascurati, che hanno un impatto sulle conseguenze associabili a una rottura, sono il diametro e la pressione della condotta in esame. Questo è un problema che diventa rilevante quando si pensa di impiegare, per esempio, il trasporto di gas ad alta pressione nelle condotte a terra. Tale applicazione può risultare strategica in condizioni di produzione remota per utenti. Il tipo di fluido trasportato è classificato sulla base della sua pericolosità; la zona è generalmente classificata sulla base delle unità abitative; entrambe, tramite uno schema a matrice, consentono di definire le classi di sicurezza associabili a un dato fluido trasportato e alla zona attraversata. A ogni classe di sicurezza è associata una massima probabilità di rottura (superamento dello stato limite) ammessa (ISO 2004). È opinione diffusa che una probabilità annua pari a 10^{-4} per km sia accettabile per i tratti di condotta in condizioni operative attraversanti zone remote. Tale valore può scendere di diversi ordini di grandezza quando le potenziali conseguenze a persone, cose e ambiente, associate a un dato modo di rottura, aumentano in modo considerevole, per esempio quando aumenta la densità di popolazione della zona attraversata e/o il tipo di gas trasportato è particolarmente pericoloso. In genere si individua un intervallo di accettabilità compreso tra 10^{-3} e 10^{-7} per la massima probabilità annuale di rottura per chilometro, a seconda delle caratteristiche abitative della zona attraversata e del tipo di fluido (gas, olio, acqua, ecc.) trasportato. Sull'aspetto quantitativo più adeguato alla sicurezza e relative documentazioni, argomento di accesa discussione in molti paesi, da alcuni anni in Europa è in fase di sviluppo una nuova legislazione, che richiede di documentare che una condotta sia stata progettata adeguatamente al suo scopo per tutta la vita operativa e

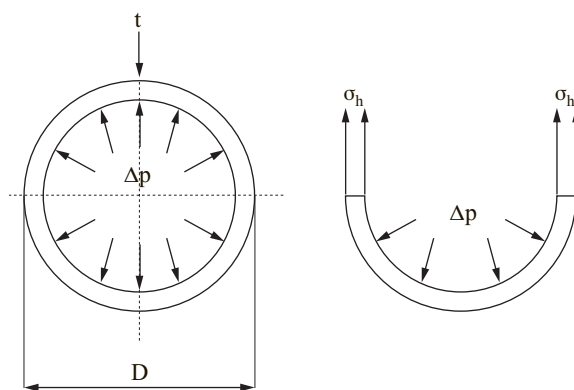



fig. 22. Schema esemplificativo delle tensioni sviluppate in un tubo soggetto a pressione interna.

che le conseguenze di eventuali rotture, in termini di rischio per la vita umana, per l'ambiente e per le cose, siano state ridotte al valore più basso ragionevolmente praticabile. Tralasciando in questa sede ogni approfondimento su cosa si intenda per 'più basso ragionevolmente praticabile', è importante sottolineare come questo fatto abbia costretto dapprima le industrie operanti nel Mare del Nord e ora anche quelle operanti nel Mar Mediterraneo ad aggiornare e rivedere il loro approccio alla sicurezza. Con questa normativa diventa responsabilità delle società che gestiscono le tubazioni definire il livello di rischio praticabile e documentare che tale rischio è stato ridotto al minimo praticabile. Pur potendo far riferimento alla pratica di progettazione codificata nelle normative riguardanti gli aspetti ben conosciuti, il livello di affidabilità implicito nelle normative tradizionalmente non è quantificato. Definire e documentare una probabilità di rottura consistente e uniforme per tutti i modi di rottura è diventato pertanto un obiettivo primario. Una considerazione doverosa riguarda le difficoltà di quantificare e razionalizzare fenomeni di rottura legati ad attività umane quali gli scavi e le perforazioni di pozzi a terra, ovvero all'ancoraggio in mare di navi in aree non dedicate. Pur dovendo inserire necessariamente tali attività tra i carichi che possono causare la rottura di una tubazione, appare molto più adeguato e razionale identificare, ove l'analisi delle frequenze di occorrenza lo richieda, misure di protezione ovvero procedure e/o attività di segnalazione e sorveglianza che evitino che tali attività possano avvenire in prossimità di una condotta (ISO 1999).

Per completare il processo di dimensionamento dello spessore della tubazione per il contenimento della pressione interna, il metodo dello stato limite permette, per esempio, la definizione di un formato di progetto che garantisce un obiettivo di sicurezza rispetto sia allo scoppio sia allo snervamento, cioè:

$$\gamma_a \cdot \sigma_{applicata} \leq \sigma_{ammissibile} = \min\{\eta_\gamma \cdot \sigma_y; \eta_u \cdot \sigma_u\}$$

dove η_γ è il fattore parziale di sicurezza associato allo SLS relativo al superamento della tensione di snervamento, η_u è il fattore parziale di sicurezza associato allo ULS relativo al superamento della tensione ultima, γ_a è il fattore di sicurezza parziale associato all'incertezza intrinseca nel calcolo della tensione applicata e dei parametri che entrano nella formulazione usata. La tensione di snervamento del materiale, σ_y, è generalmente definita come la tensione per la quale la struttura non manifesta deformazioni residue significative, cioè quelle presenti una volta che la struttura stessa venga scaricata. La tensione di rottura ultima, σ_u, del materiale rappresenta il valore della sollecitazione oltre la quale è assente ogni capacità di resistenza (nel caso del contenimento della pressione interna, il suo superamento implica lo scoppio della tubazione).

Il comportamento del materiale appena descritto è anche evidenziato dall'equazione di progettazione precedente. Infatti il materiale sarà tanto più vicino allo scoppio, quanto più la sua tensione ultima di rottura, σ_u, è prossima alla tensione di snervamento, σ_y: tanto più il valore del rapporto tra tensione di snervamento e tensione di rottura (indicato come *Y*/*T*) è vicino a uno, quanto più la tubazione sarà prossima alla possibilità di scoppiare. L'equazione di progetto precedente può essere semplificata riducendo i coefficienti di sicurezza fino ad averne solo uno, cioè:

$$\sigma_{applicata} \leq \sigma_{ammissibile} = \eta \cdot \sigma$$

Questa ultima forma è la più diffusa tra le normative vigenti in campo internazionale (**tab. 1**). A tale proposito, è possibile rilevare come, dal punto di vista delle normative vigenti, diverse interpretazioni di uno stesso problema strutturale (quello del contenimento della pressione interna da parte di un tubo) abbiano portato a proporre criteri di progetto differenti, a cui corrispondono risultati anche molto diversi tra loro. Se si considerano, per esempio, i criteri di dimensionamento proposti da alcune normative internazionali, riportate nella tab. 1, fra quelle maggiormente in uso oggi nell'ingegneria delle condotte, si osserva che il medesimo concetto di contenimento della tensione circonferenziale si esprime in modo diverso. Infatti, nella formula di Mariotte sopra riportata ogni normativa assegna un preciso e particolare significato ai vari termini in essa contenuti. Queste differenze possono portare a variazioni anche del 10% sullo spessore di parete necessario per una data pressione interna e un dato diametro nominale. La normativa ASME B31 del 1958 definisce direttamente come massima pressione di esercizio la pressione alla quale la tensione circonferenziale corrispondente non deve superare il 72% della tensione di snervamento del materiale. In altre parole definisce un coefficiente di sicurezza, η, uguale a 0,72. Il coefficiente di sicurezza è stato rivisto negli ultimi anni dalle diverse normative e attualmente si arriva fino a valori pari a 0,87 in condizioni operative.

Le tubazioni a terra sono caratterizzate da pressioni interne relativamente basse (in Italia e in Europa la pressione massima generalmente usata è intorno a 70-90 bar, ossia 7-9 MPa) se confrontate con le tubazioni sottomarine dove, per esigenze operative, si usano pressioni che oscillano tra 200 e 300 bar (20-30 MPa). Considerando che i coefficienti di sicurezza utilizzati sono simili, i tubi a terra hanno spessori relativamente bassi (variano tra 12 mm e 20 mm in funzione del diametro) se confrontati con le tubazioni sottomarine, i cui spessori variano tra 15 mm e 35 mm in funzione della pressione interna e del diametro.

Va ricordato che, nella definizione dei criteri di progetto, e quindi dei coefficienti di sicurezza, un certo margine, generalmente circa il 10% dello spessore, è lasciato per coprire la possibilità di avere dei difetti localizzati (come difetti di corrosione, denti, ovalizzazioni, ecc.) che potrebbero diminuire la capacità di resistenza del tubo. Le condotte a terra per il trasporto di olio sono caratterizzate da pressioni più basse di quelle per il gas e da temperature più elevate. Infatti, le condotte che trasportano olio per evitare la condensazione di cere che potrebbero ostruire la condotta operano a temperature relativamente alte (anche sopra i 100 °C). Ciò implica che, nella definizione dello spessore del tubo, si deve tener conto dell'abbassamento della capacità di resistenza del materiale legato alla temperatura elevata. Nelle condotte in mare per il trasporto di gas, le alte pressioni richieste per effettuare il trasporto sono spesso associate ad alte temperature conseguenti al processo di compressione del gas stesso. Nelle tubazioni a terra per il trasporto di gas, un tipo di rottura molto pericoloso consiste nel possibile scoppio legato a un evento accidentale e nella conseguente propagazione lungo l'asse del tubo di una rottura che può avere conseguenze pesantissime sia sulle persone e sull'ambiente sia sui costi (**fig. 23**). Nelle tubazioni per il trasporto di olio questo fenomeno non è rilevante a causa della caduta pressoché istantanea della pressione interna a fronte di una rottura.

Effetti secondari

In molte condizioni insieme alla pressione interna agiscono altri carichi, generalmente chiamati secondari, che possono avere effetti rilevanti (Bruschi *et al.*, 1982a). Essi sono: azioni flettenti dovute a cedimenti differenziali ovvero a una curvatura presente sul profilo del suolo ove è adagiata la tubazione; azioni assiali, generalmente dovute a una impedita dilatazione termica o a fenomeni di scorrimento del terreno (in alcuni casi tali azioni possono innescare fenomeni di instabilità euleriana che comportano lo sviluppo di azioni flettenti incontrollate);

tab. 1. Normative per la progettazione delle tubazioni sottomarine e a terra

Normativa	Nazione	Formato
DNV OS-F101	Norvegia	stati limite
ASME B31.4 e B31.8	USA	tensioni ammissibili
BS 8010	Regno Unito	tensioni ammissibili
NEN 3650	Olanda	tensioni ammissibili stati limite
C.S.a.R. 2.06.05.85	ex URSS	tensioni ammissibili
CSA Z662	Canada	tensioni ammissibili stati limite
ISO	Europa	tensioni ammissibili stati limite
DM 24-11-84 del Ministero dell'Interno	Italia	tensioni ammissibili

azioni locali, dovute a impatti o ad affioramenti di materiale rigido su cui va incidentalmente a poggiare la condotta, che generano deformazioni molto localizzate della parete del tubo (denti, graffi, ecc.). Queste azioni secondarie possono portare all'innesco di fenomeni di malfunzionamento o di rottura.

Collasso locale della sezione. È associabile a fenomeni di instabilità locale, dovuta al superamento della capacità di resistenza nella sezione di tubo ove sono presenti sollecitazioni longitudinali di compressione assiale e circonferenziale.

Apertura di un difetto presente su una saldatura circonferenziale. È dovuta al raggiungimento della capacità di resistenza nella zona della sezione di tubo ove sono presenti tensioni longitudinali di trazione (Bruschi *et al.*, 1984) molto elevate o fluttuanti con conseguenti problemi di fatica strutturale (Celant *et al.*, 1982). Tale apertura può innescare uno scoppio o limitarsi a causare una perdita di gas. Questa modalità di rottura è rilevante per tutte le fasi della vita del tubo (dalla installazione alla fase operativa) ed esistono criteri di resistenza specifici che servono a definire le dimensioni accettabili dei difetti delle saldature a fronte dei carichi applicati o, per dati difetti, ad accettare carichi ammissibili tali da evitare l'apertura instabile dei difetti stessi con conseguente rilascio del fluido interno. Una normativa specifica applicata a livello internazionale è la BS7910-1999 della British Standards Institution.

Rottura istantanea da danneggiamento locale o incipiente. È legata alla propagazione di un danno locale iniziale sull'intero spessore per fatica o per corrosione associata alla combinazione carico-ambiente.

Per prevenire ognuno dei modi di rottura legati ad azioni secondarie esistono criteri di progettazione specifici, come quello discusso per il dimensionamento della parete del tubo (v. ancora tab. 1). L'obiettivo è quello di mantenere la sollecitazione applicata al di sotto di una ben determinata sollecitazione ammissibile. È evidente che la progettazione cerca di evitare che tali modi di rottura possano essere innescati, identificando i rimedi necessari. Questi sono spesso legati a misure di protezione del tubo atte a ridurre l'entità dei carichi esterni e non alla modifica dello spessore del tubo stesso. Quando però si è in ambienti che presentano caratteristiche idrogeologiche in evoluzione (terreni soggetti a movimenti franosi) o che possono essere interessati da fenomeni sismici rilevanti, le azioni secondarie possono divenire critiche e l'ingegnere in fase di progetto ha a disposizione pochi mezzi per determinare la natura e l'entità delle azioni secondarie che si possono sviluppare. In questi casi in

fig. 23. Effetto della propagazione longitudinale della frattura a seguito di uno scoppio locale (per cortesia di R. Bruschi).

genere la compagnia che esercisce la condotta dispone una serie di attività di sorveglianza e controllo strumentale per tenere sotto osservazione le zone potenzialmente critiche e avviare gli opportuni interventi di mitigazione atti a evitare l'evolvere verso condizioni che potrebbero portare alla rottura delle condotte (Bruschi *et al.*, 1995). La scarsa attenzione rivolta alle condizioni di carico secondarie, in pratica risolta con verifiche su un livello di sollecitazione equivalente che poco è correlabile alle reali condizioni di rottura, è una carenza delle normative attuali. Solo alcune normative vigenti in paesi caratterizzati da ambienti particolarmente difficili, come per esempio il Giappone, ove i terreni sono esposti a condizioni termiche e sismiche molto severe, contemplano verifiche articolate dedicate ai carichi secondari. Tra gli effetti secondari non specificatamente legati a carichi esterni, si può annoverare la possibilità di corrosione della parete di acciaio del tubo, dovuta a due eventualità:

- ambiente esterno (correnti indotte per le tubazioni a terra, terreni corrosivi, acqua marina con elevato contenuto in cloro, ecc.); per questa tipologia di danneggiamento la progettazione prevede, come già accennato precedentemente, la ricopertura totale del tubo con materiale plastico (polietilene, polipropilene, ecc.) isolante (protezione passiva) e l'installazione di anodi (per esempio di zinco o di manganese) su cui innescare l'eventuale azione corrosiva al posto della parete di acciaio del tubo accidentalmente in contatto con l'ambiente corrosivo esterno (protezione attiva);
- fluido trasportato che può essere corrosivo; per questa tipologia di corrosione generalmente si utilizzano materiali resistenti alla corrosione (acciai inossidabili) o si pretratta il fluido da trasportare prima della sua immissione nella condotta stessa per ridurre al minimo la presenza di agenti corrosivi quali biossido di carbonio (CO_2), solfuro di idrogeno (H_2S), ecc.

Le condotte a terra sono generalmente interrate in modo da evitare possibili interferenze con altre attività umane, come l'agricoltura, la costruzione di strade e altro. Nondimeno, alcune tipologie di carichi secondari sono comunque possibili (Bruschi *et al.*, 1995), come per esempio: carichi statici e dinamici in tubazioni interrate dovuti a movimenti di terreno (smottamenti, frane e terremoti), tipologia di carico che genera sia flessione della condotta sia trazione e compressione assiale (**figg. 24** e **25**); carichi accidentali legati alla interferenza con attività umane, tipologia nella quale si collocano i danni locali, come il dente superficiale e il graffio generato sulla parete del tubo durante l'impatto con la benna di una ruspa, tipico delle attività di costruzione, o con l'aratro durante le attività agricole.

Le condotte sottomarine, contrariamente a quelle a terra, sono soggette a carichi significativi durante la costruzione. Questo implica che lo spessore della parete può anche essere definito tenendo conto che la tubazione deve resistere ai carichi di costruzione (Torselletti *et al.*, 2003b). Inoltre, a causa degli elevati costi di interramento legati alla necessità di lavorare a profondità anche molto elevate (>500 m), la tubazione è spesso appoggiata sul fondale marino. Questo significa che il tubo rimarrà soggetto alle asperità del fondale, all'interferenza con le attività umane, alle azioni idrodinamiche legate a correnti e onde marine, a carichi accidentali innescati da terremoti (frane, correnti di torbida, ecc.). Le condotte sottomarine sono soggette ai seguenti carichi secondari: *a*) carico dovuto alla pressione idrostatica dell'acqua circostante, tipologia di carico particolarmente importante nelle tubazioni costruite a elevata (>1.000 m) ed elevatissima (>2.000 m) profondità, per le quali viene definito lo spessore della parete del tubo; *b*) carichi combinati di pressione (interna o esterna), di flessione (legata a carichi funzionali come il peso proprio e il peso del fluido trasportato, alle asperità del fondale, ecc.) e assiali (legati a carichi funzionali come la temperatura operativa che tende a dilatare il tubo); *c*) carichi dinamici dovuti a onde di superficie e a correnti sottomarine che possono innescare instabilità laterali e vibrazioni della tubazione quando quest'ultima è in una configurazione sospesa (campata) tra due appoggi (Bruschi *et al.*, 1982b); *d*) carichi statici e dinamici in tubazioni interrate dovuti a movimenti di terreno (come smottamenti, frane e terremoti; Bruschi *et al.*, 1995), tipologia di carico che genera sia flessione della condotta che trazione e compressione assiale; *e*) carichi accidentali legati alla interferenza con attività umane, tipologia nella quale si collocano i danni locali come il dente superficiale e il graffio generato sulla parete del tubo durante l'impatto con le reti a strascico dei pescatori o le ancore delle navi.

I carichi di installazione applicati alle condotte a terra sono relativamente bassi a causa della tecnologia usata, che permette una preparazione ottimale del percorso della tubazione. Al contrario, l'installazione di tubazioni sottomarine richiede analisi molto sofisticate di previsione dei carichi applicati e della risposta strutturale del tubo. Di seguito vengono descritti i criteri di progettazione che servono a garantire l'integrità di una tubazione durante la fase di installazione.

Contenimento della pressione esterna nelle condotte sottomarine

L'installazione delle condotte in mare prevede spesso la presenza di aria alla pressione atmosferica all'interno dei tubi (Torselletti *et al.*, 2003b). L'elevata pressione idrostatica esterna, frequentemente presente durante l'installazione dei tubi in mare, tende a ovalizzare la sezione trasversale del tubo (non perfettamente circolare sin dalla sua produzione in acciaieria) fino allo stato limite ultimo

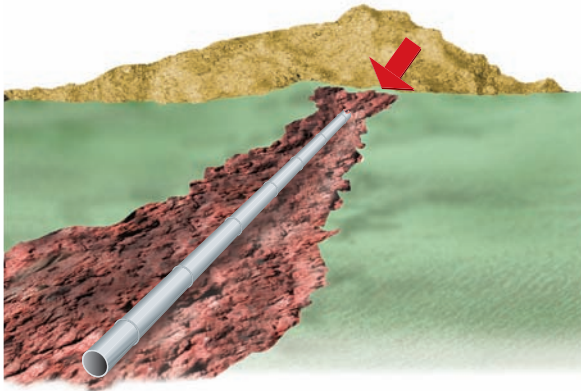



fig. 24. Frana parallela all'asse del tubo.

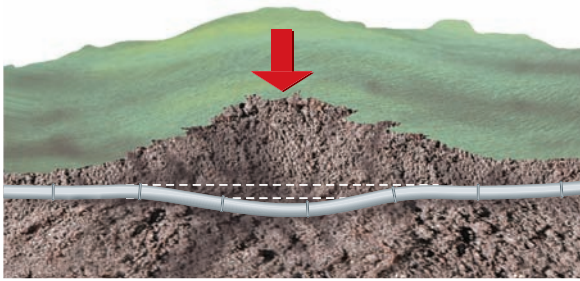



fig. 25. Frana laterale all'asse del tubo.

di collasso (completo schiacciamento) della sezione stessa. L'instabilità della sezione trasversale del tubo soggetto a pressione esterna è raggiunta quando quest'ultima è uguale alla pressione di collasso, $p_{collasso}$, definita dalla seguente formula:

$$\left(\frac{p_{collasso}}{p_{el,\,d}}-1\right)\left(\left(\frac{p_{collasso}}{p_{y,\,d}}\right)^2-1\right)=f_0\,\frac{p_{collasso}}{p_{y,\,d}}\,\frac{D_0}{t}$$

dove

$$f_0=\frac{D_{max}-D_{min}}{D_0}$$

$$p_{el,\,d}=\frac{2E}{1-v^2}\left(\frac{t}{D_0}\right)^3 \qquad p_{y,\,d}=2\sigma_y\frac{t}{D_0}$$

D_0 è il diametro esterno, t lo spessore di acciaio, f_0 l'ovalizzazione iniziale della sezione trasversale, D_{max} e D_{min} sono rispettivamente il diametro esterno massimo e minimo. Il carico della pressione esterna, nel caso di tubi da installare a profondità molto elevate ($>$1.200 m) può anche essere determinante nella definizione dello spessore del tubo in luogo del criterio di contenimento della pressione interna. Il criterio di sicurezza è simile a quello usato per la pressione interna e si esprime come:

$$p_{esterna}\leq\eta_p\cdot p_{collasso}$$

dove η_p è un coefficiente che stabilisce il livello di sicurezza, cioè quanto sia improbabile lo schiacciamento della sezione trasversale del tubo.

Un eventuale collasso localizzato può propagarsi lungo la condotta se la pressione esterna supera un certo valore critico (che può essere la pressione di collasso o un valore più basso in funzione di difetti locali, quale un dente, o di una combinazione di carichi che enfatizza l'effetto della pressione esterna). In questo caso la sezione collassata di tubo può propagare lo schiacciamento lungo la tubazione alle sezioni adiacenti (Torselletti *et al.*, 2003a). Questa propagazione si arresta solo se la pressione esterna è più bassa di un valore massimo capace di fornire l'energia sufficiente a sostenere la propagazione o se la sezione di tubo è sufficientemente resistente per sostenere la pressione esterna, cioè lo spessore è più alto di quello legato al collasso di un tubo senza difetto locale.

Il primo caso va evitato per non rischiare lo schiacciamento di lunghi tratti di tubo. Il secondo caso viene ottenuto aumentando lo spessore di tutto il tubo (soluzione molto costosa) o inserendo delle sezioni di tubo più spesso (4-12 m di lunghezza) a intervalli regolari che blocchino l'eventuale propagazione dello schiacciamento.

Le tubazioni in mare sono soggette a carichi di installazione relativamente elevati rispetto a quelle a terra. Infatti il tubo è soggetto contemporaneamente a carico flessionale, assiale e di pressione esterna. In aggiunta, durante la costruzione delle condotte a mare, a causa della necessità di sostenere il peso della campata di varo, il tubo è appoggiato su supporti discontinui (roller) che possono applicare delle azioni trasversali anche relativamente elevate. Nella costruzione delle condotte a terra tutte e quattro le suddette sollecitazioni sono assenti. In casi particolari si presenta la necessità di installare curve predeformate a freddo in campo, così da ottenere un raggio di curvatura ben definito. Questa tipologia di carico è però applicata sporadicamente in modo molto controllato, così da evitare possibili rotture o sezioni danneggiate in fase operativa.

Nel caso dell'installazione delle condotte in mare, l'effetto dei carichi combinati è quello di innescare un modo di rottura legato all'instabilità della sezione trasversale con conseguente suo schiacciamento (**fig. 26**). Per esprimere analiticamente questo modo di rottura le diverse normative utilizzano equazioni differenti (Torselletti *et al.*, 2003b). Sono due le equazioni più usate. Nella prima vengono presi in considerazione direttamente i carichi esterni applicati alla parete di acciaio del tubo attraverso una disequazione del tipo:

$$\left(\frac{M_{applicato}}{M_{critico}}\right)^\alpha+\left(\frac{N_{applicato}}{N_{critico}}\right)^\beta+\left(\frac{p_{esterna}}{p_{collasso}}\right)^\gamma\leq g$$

dove M è il momento flettente, N è la forza assiale e $p_{esterna}$ è la pressione esterna. I termini a denominatore sono i valori critici di rottura/instabilità dei singoli carichi

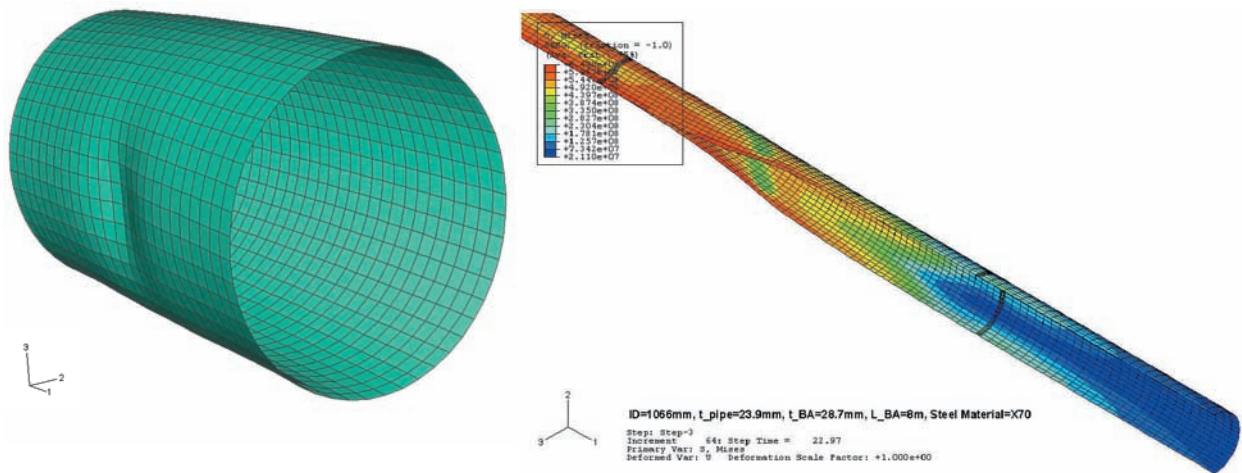



fig. 26. Formazione di un dente locale a seguito di una forza concentrata esterna e collasso della sezione trasversale del tubo (per cortesia di R. Bruschi).

presi separatamente, g è il coefficiente di sicurezza ed è minore dell'unità. La pressione di collasso, $p_{collasso}$, è una funzione della geometria del tubo (che include le imperfezioni come la sezione trasversale non perfettamente circolare, cioè l'ovalizzazione, o la presenza di un dente localizzato) e delle caratteristiche del materiale.

Nella seconda equazione vengono usate le tensioni conseguenti ai carichi esterni applicati attraverso la definizione della cosiddetta tensione equivalente. La tensione equivalente applicata a fronte di uno stato ammissibile, che può essere definito sia rispetto allo snervamento (σ_y) sia rispetto alla rottura (σ_u), è definita da uno o più coefficienti di sicurezza (Bruschi *et al.*, 1982a; DNV, 2000).

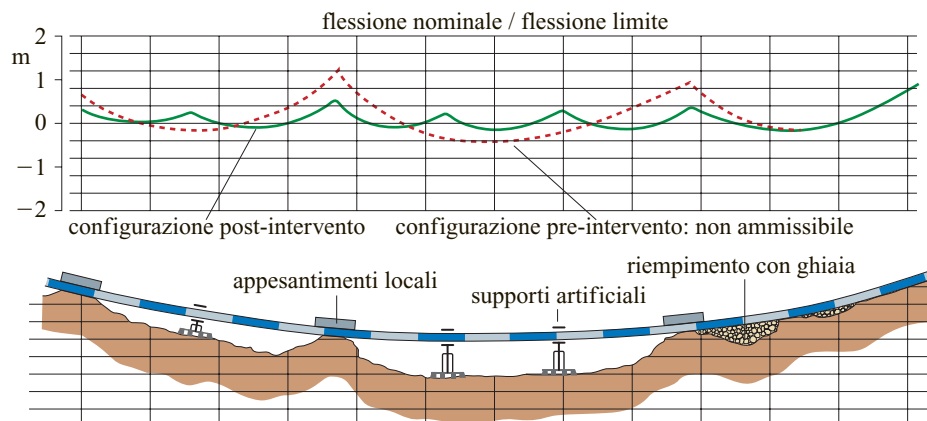
L'obiettivo dei criteri riportati sopra è quello di installare una condotta capace di sopportare i carichi operativi e ambientali che si susseguiranno durante la vita operativa. In particolare l'irregolarità del fondale marino potrebbe indurre sulla condotta posata su di esso dei carichi esterni flessionali inaccettabili, con riferimento ai criteri riportati sopra. In questa situazione o si modifica il fondale con appositi interventi o, se questi sono troppo costosi, si modifica la rotta seguita dal tubo in modo da ridurre l'effetto dei carichi applicati (tensione equivalente e criterio di instabilità sezionale) al di sotto della tensione ammissibile. Alcune tipologie di installazione delle condotte in mare sono tali da controllare in modo molto accurato il livello di deformazione indotta nella parete del tubo. In questi casi i criteri di progettazione permettono di usare coefficienti di sicurezza meno restrittivi o, in modo equivalente, introducono il concetto di deformazione ammissibile per definire il limite di instabilità/schiacciamento della sezione trasversale del tubo. Il criterio è simile a quello basato sui carichi esterni riportato sopra, ma il momento M e la forza assiale N sono sostituiti dalla deformazione longitudinale corrispondente.

Per tutti i criteri sopra descritti esistono equazioni per la progettazione basate sugli stati limite, come per il contenimento della pressione interna. Nel caso dei carichi di installazione delle condotte in mare le incertezze più elevate sono legate ai carichi esterni dovuti all'ambiente. In particolare la nave-cantiere, durante la costruzione della condotta, può essere soggetta a tempeste marine con onde anche molto elevate, i cui effetti sulla integrità strutturale della campata di varo possono essere catastrofici con conseguente perdita in mare del tubo stesso. È chiaro quindi che, rispetto alla situazione operativa, i coefficienti di sicurezza adottati per la fase di costruzione sono generalmente più bassi.

Resistenza ai carichi ambientali e da interferenza esterna

La pressione interna non è il solo carico presente sulle tubazioni marine e terrestri. Nei paragrafi precedenti sono state descritte alcune situazioni tipiche di interazione di più carichi applicati alla condotta (Bruschi *et al.*, 1982a). L'analisi della resistenza della tubazione ai carichi di esercizio (peso proprio, pressione, temperatura, ecc.) e ambientali (onde marine e correnti sottomarine, frane, ecc.) si può suddividere in due fasi: l'analisi della risposta del tubo, cioè il calcolo delle sollecitazioni applicate, e il confronto di queste sollecitazioni applicate con una tensione limite attraverso un criterio di resistenza.

La configurazione di equilibrio di una condotta posata su fondali irregolari dà generalmente luogo a una serie di campate libere, separate tra loro da tratti di diversa lunghezza, lungo i quali il tubo posa sul fondo (**fig. 27**). Questa situazione è tipica delle condotte sottomarine. Le condotte a terra sono invece generalmente posate in una trincea che segue suoli abbastanza regolari opportunamente scelti per evitare carichi di flessione elevati. La

fig. 27. Configurazione di equilibrio di una condotta posata su fondali marini irregolari.

discontinuità dei punti di supporto induce momenti flettenti che possono essere inaccettabili da un punto di vista statico (cioè sotto i carichi funzionali) e dinamico (cioè sotto i carichi funzionali e ambientali). In particolare, l'irregolarità del fondale deve essere compresa entro limiti che permettono la posa del tubo senza pregiudicarne la resistenza.

Una volta posata la condotta, si dovrà considerare che: la configurazione di equilibrio sotto le azioni statiche potrebbe essere non accettabile, per esempio durante la fase di collaudo idraulico (v. par. 7.1.6) o nella successiva fase operativa, qualora il peso complessivo della tubazione e il fluido interno, la pressione interna e quella esterna sollecitino i punti di appoggio della condotta causando momenti flettenti che superano i valori ammissibili; la configurazione di equilibrio potrebbe essere inammissibile da un punto di vista dinamico, qualora le correnti del fondo, agenti trasversalmente al tubo, siano tali da indurre oscillazioni idroelastiche autoesaltanti di ampiezza tale da pregiudicare la resistenza a fatica della condotta durante la vita operativa (Bruschi *et al.*, 1982b; Celant *et al.*, 1982).

Le due situazioni di carico descritte sopra vanno confrontate con criteri strutturali atti a garantire l'integrità del tubo per tutta la vita operativa (Vitali *et al.*, 2003), in particolare: il momento flettente limite combinato all'azione della pressione interna e della forza assiale oltre il quale la tubazione perde ogni capacità di resistenza (si tratta di criteri simili a quelli riportati in precedenza, dove sono discussi i carichi di installazione); il superamento della resistenza a fatica sotto carichi ciclici legati sia alle fluttuazioni di pressione interna che ai carichi dinamici dovuti all'ambiente esterno (criteri di resistenza specifici per questo stato limite sono riportati nelle normative della tab. 1).

A fronte del superamento del valore ammissibile della tensione o del momento flettente è necessario eseguire dei lavori di intervento atti a modificare la configurazione di equilibrio della tubazione, come per esempio il livellamento delle asperità lungo la rotta della condotta (scavando trincee o usando rocce e materiale di scavo per riempire gli avvallamenti), come mostrato nella fig. 27.

L'introduzione del metodo degli stati limite ha reso necessaria l'analisi dettagliata della risposta strutturale del tubo sotto l'azione combinata di momento flettente, pressione interna e forza assiale. Le normative esistenti fanno spesso riferimento a criteri di progettazione basati su prove sperimentali in scala 1:1 e sull'applicazione di modelli numerici (FEA, Finite Elements Analysis, analisi agli elementi finiti), come evidenziato dalle **figg. 28** e **29**.

Le condotte per il trasporto di fluidi pericolosi per l'ambiente o per le persone (quali l'olio o il gas naturale che possono incendiarsi o esplodere o comunque inquinare) devono anche essere progettate per resistere ai carichi accidentali, cioè a carichi la cui probabilità di occorrenza è remota ma non trascurabile dal punto di vista dei rischi. Infatti l'obiettivo è quello di progettare una struttura sicura anche rispetto a carichi accidentali remoti, che però possono avere conseguenze gravi sia dal punto di vista ambientale e di perdite di vite umane sia da quello economico (v. sopra).

Le condotte a terra, passando per luoghi dove le attività umane (abitazioni, industrie, colture, ecc.) sono considerevoli, devono essere in grado di sostenere carichi accidentali anche elevati. Si ricorda ancora una volta che carichi accidentali tipici sono quelli legati all'ambiente (terremoti, frane, ecc.) o alle attività umane. Ciò richiederebbe spessori della parete d'acciaio molto elevati. Per limitare lo spessore entro valori economicamente accettabili, si adottano, come già accennato, misure di protezione quali l'interramento del tubo in trincee di opportuna profondità. Ci sono tuttavia attività umane che possono ancora interferire (per esempio, come già detto, l'interferenza con le benne delle ruspe, con le lame degli aratri, ecc.). Ciò significa che la parete d'acciaio deve avere uno spessore adeguato a resistere anche ad alcuni carichi accidentali la cui frequenza sia molto elevata o le cui conseguenze siano molto gravi. Tuttavia questa misura può non essere sufficiente. Infatti alcune situazioni di danno locale possono diventare pericolose nel tempo anche se non lo sono nell'immediato. Resta

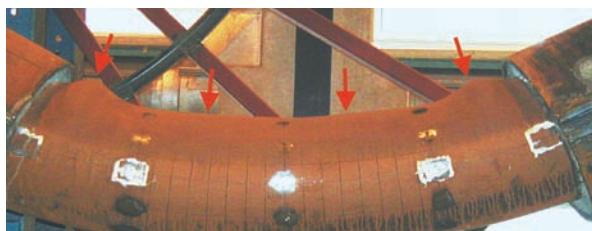



fig. 28. Determinazione del momento flettente limite tramite prove sperimentali (per cortesia di R. Bruschi).

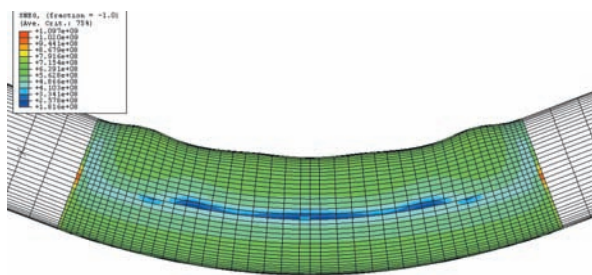



fig. 29. Determinazione del momento flettente limite tramite analisi numeriche agli elementi finiti (per cortesia di R. Bruschi).

quindi fondamentale la pianificazione di una attività di ispezione e conseguente monitoraggio e/o riparazione di eventuali danneggiamenti presenti sulla tubazione (denti locali e/o graffi sulla parete di acciaio, corrosione localizzata o generalizzata). Una delle attività principali di monitoraggio consiste nella verifica di eventuali attività corrosive della parete di acciaio dovute al deterioramento/danneggiamento della protezione passiva (rivestimento anticorrosivo) e nella conseguente attivazione della protezione attiva (protezione catodica).

Un altro problema, che è generalmente innescato da carichi accidentali esterni che deteriorano nel tempo la resistenza meccanica della parete del tubo, è la cosiddetta propagazione duttile di una frattura longitudinale che porta a conseguenze spesso disastrose (perdite di vite umane e ingenti danni economici); questo problema è tipico delle tubazioni per il trasposto di gas. Generalmente il criterio di progettazione è legato alla scelta di un materiale sufficientemente tenace da impedire tale propagazione. Anche se l'innesco può essere legato a interferenze locali con attività umane, l'attività di monitoraggio preventivo di danneggiamenti locali resta fondamentale.

7.1.6 Costruzione

La costruzione di una condotta è realizzata saldando tra loro i tubi opportunamente preparati e adagiandoli lungo un percorso predefinito. A seconda dell'ambiente attraversato, si hanno condotte a terra o condotte sottomarine; questa è la prima e più importante distinzione per la realizzazione di tubazioni, dato che i due diversi ambienti richiedono una progettazione e una tecnologia di costruzione diverse. In genere le condotte sottomarine esigono un livello tecnologico elevato sia durante la costruzione, per via dei mezzi impiegati, sia in seguito, per la gestione e la manutenzione delle linee.

Condotte a terra

La tendenza attuale nella costruzione delle condotte a terra (Institution of Gas Engineers, 1984) è quella di prevederle interrate, con pochissime eccezioni in casi particolari; ciò consente sia di aumentare la sicurezza sia di ridurre l'impatto sull'ambiente. Le attività per la costruzione di una condotta sulla terraferma si possono schematizzare come segue: *a*) logistica e pista di lavoro; *b*) scavo della trincea e attraversamento di punti particolari; *c*) montaggio meccanico; *d*) ripristini e avviamento.

Logistica

Le attività di logistica includono:

- dislocazione del personale, dei macchinari e degli strumenti in cantieri disposti lungo la condotta, a una distanza che è in funzione delle caratteristiche del territorio interessato e della presenza di infrastrutture e servizi (trasporti, acqua, elettricità, ecc.);
- preparazione della pista di lavoro (Gray, 2004); lungo tutto il tracciato della linea viene preparata una pista per il passaggio dei mezzi meccanici, per la movimentazione e per la posa della condotta. Generalmente con l'aumentare del diametro della tubazione aumentano anche le dimensioni dei mezzi meccanici utilizzati e della sezione di scavo. Pertanto si prepara una pista di larghezza crescente proporzionalmente al diametro della tubazione, fino a una larghezza di circa 30 m per un diametro di 1,2 m. In situazioni difficili o per ridurre al minimo l'impatto ambientale, si possono adottare restringimenti di pista con aumento della complessità del lavoro di montaggio. Dopo i lavori di rimozione della vegetazione e di asporto dello strato di humus dall'area di passaggio, si procede a un livellamento del terreno per facilitare i lavori di scavo e di montaggio della condotta. L'humus viene abitualmente accantonato per essere successivamente rimesso in posto;
- trasporto e stoccaggio dei tubi; i tubi per condotte (di lunghezza variabile tra 10 e 17 m) sono spesso prodotti in stabilimenti molto lontani dalla zona di utilizzo e, per opere importanti, da più fornitori. Dagli stabilimenti di produzione, la prima parte del trasporto si compie su nave o su treno; in seguito si utilizzano camion per raggiungere le aree di raccolta vicine ai cantieri; a volte è quindi necessario realizzare strade di accesso. I costi associati al trasporto

a terra hanno un'importanza significativa e vengono in genere stabiliti mediando tra i vantaggi offerti dai tubi lunghi (prodotti con lunghezze fino a 17 m), che presentano minor numero di saldature e minor costo di costruzione, e gli svantaggi dei maggiori costi di trasporto a essi associati (in genere per lunghezze sopra i 13 m occorre organizzare un trasporto eccezionale). Un compromesso diffuso consiste nel prevedere tubi di circa 12 m che vengono saldati a coppia direttamente in cantiere, trasportando successivamente il pezzo di tubo realizzato (doppio giunto) lungo la pista fino al punto di saldatura finale alla condotta. La sovrapposizione delle fasi di saldatura consente così un aumento di produttività molto importante. Durante la fase di movimentazione, trasporto e stoccaggio dei tubi, è importante non danneggiare né il tubo né il rivestimento anticorrosivo applicato sull'esterno dell'acciaio (il rivestimento può essere comunque riparato senza difficoltà); danneggiamenti al tubo di acciaio possono essere ripristinati solo in alcuni casi meno gravi;
- una movimentazione accurata dei tubi fino alla loro installazione nella trincea; infatti è importante non porre attrezzature metalliche in contatto diretto con il rivestimento del tubo, evitare di adagiare i tubi trasportati lungo la linea direttamente sulla terra, maneggiare la condotta (soprattutto quando assemblata) in modo da non provocare deformazioni plastiche, ovalizzazioni e ammaccature;
- sfilamento dei tubi lungo la pista; questa è la parte conclusiva del trasporto: i tubi sono allineati lungo la pista di lato alla trincea in modo da essere pronti per l'accoppiamento. Le sezioni ove occorrono curve si identificano in fase di progettazione e si predispongono appositi pezzi curvati direttamente negli stabilimenti e trasportati in sito. Altre curvature si realizzano sul campo come parte del montaggio meccanico.

Scavi e attraversamenti

Le condotte sono generalmente interrate, con uno spessore di ricoprimento tale da evitare interferenze con le attività superficiali, in particolare quelle agricole, e assicurare protezione dal passaggio di mezzi meccanici; il ricoprimento deve tener conto anche della possibilità di erosione nel tempo a causa di eventi naturali o provocati da attività umane.

L'attività di scavo prevede la preparazione di una trincea, di forma, profondità e larghezza adeguate alla condotta e alle varie problematiche legate ai suoli attraversati; la trincea è realizzata tramite macchine scavatrici di vario tipo, abbinate a uso di esplosivo in presenza di roccia dura.

Il fondo della trincea è realizzato in modo che la condotta vi appoggi con continuità. Inoltre il fondo e le pareti dello scavo sono rifiniti in modo da non presentare asperità che possano danneggiare la condotta o il suo rivestimento. Si controlla quindi che il fondo dello scavo non contenga corpi estranei o massi o spuntoni duri e, quando serve, si crea un letto di posa sicuro, ricoprendo l'area intorno alla tubazione con materiale scelto (sabbia), spesso selezionato da quello dello scavo stesso.

Nell'ambito della realizzazione di condotte, l'attraversamento di ostacoli naturali (corsi d'acqua, dossi e pendii rocciosi) e artificiali (ferrovie, strade e autostrade) ha sempre rappresentato una peculiarità dal punto di vista sia progettuale sia costruttivo. Esiste un'ampia gradualità di intervento a seconda della difficoltà presentata dall'attraversamento. Gli attraversamenti dei corsi d'acqua e delle loro infrastrutture vengono realizzati con piccoli cantieri, che operano contestualmente all'avanzamento della linea. In questo ambito va ricordato che in casi particolari, come nelle aree di alta montagna, vengono realizzate anche gallerie.

Si possono realizzare numerose classificazioni delle metodologie costruttive disponibili, basate sui criteri di perforazione, sulla tipologia di scavo o sul tipo di macchine operanti; le due metodologie principali sono quelle a cielo aperto e quelle con tecnologie sotterranee, dette anche trenchless (Vescovo e Lazzarini, 2002). L'esigenza di un più accurato rispetto ambientale nelle zone interessate da condotte e l'importante sviluppo tecnologico acquisito negli ultimi anni, hanno spinto sempre più verso l'adozione di tecnologie trenchless alternative all'uso di scavi a cielo aperto.

Le metodologie trenchless più utilizzate sono: il microtunnel e la Trivellazione Orizzontale Controllata (TOC). La metodologia del microtunnel consiste nell'avanzamento progressivo di una testata di perforazione cilindrica posizionata in testa a un treno di tubi di rivestimento. L'avanzamento contemporaneo della testata e dei tubi in coda è dato dalla spinta di martinetti idraulici posizionati in coda, presso la postazione di spinta. Il microtunnel viene realizzato con sistemi di controllo sofisticati, a volte telecomandati (*remote controlled*), che consentono geometrie curvilinee, elevata precisione e sicurezza. All'interno del microtunnel, dopo il suo completamento, viene installata la condotta mediante 'varo' con argani e funi di tiro. Le dimensioni dei microtunnel sono variabili a seconda della condotta da posare; il loro diametro va da 1 a 3,5 m, salvo casi particolari.

La TOC è un sistema di trivellazione derivato dai metodi di perforazione direzionale per pozzi petroliferi. In una prima fase viene realizzato un foro pilota di piccolo diametro lungo il profilo di progetto prestabilito, generalmente curvo, utilizzando una testata di perforazione a getto in pressione – o in alternativa un motore a fanghi – collegata in testa ad aste di perforazione. La testata di perforazione effettua sia l'azione di taglio meccanico del terreno sia le deviazioni necessarie per

seguire la direzione di progetto. La seconda fase è quella dell'alesaggio del foro pilota fino al diametro idoneo per l'alloggiamento della condotta. Il numero di passaggi di alesaggio dipende da diversi fattori (natura dei terreni, diametro della condotta, sforzi di tiro ammissibili, ecc.).

Infine viene effettuato il 'tiro' della condotta tramite le aste di perforazione, in coda alle quali è collegato con apposita giunzione un tratto della condotta stessa già saldato in tutta la sua lunghezza all'esterno.

Montaggi meccanici

Qualifica delle procedure di costruzione. Le principali procedure di costruzione sono la saldatura, il rivestimento anticorrosivo sui giunti saldati, i controlli non distruttivi e le riparazioni delle saldature; tutte queste operazioni sono da eseguire al campo. Tali procedure sono anche testate per verificare che il personale, i macchinari e il materiale impiegati siano tali da garantire la riuscita della lavorazione secondo quanto previsto nelle specifiche. Le qualifiche si eseguono direttamente in cantiere all'avvio della lavorazione specifica, se non presentano particolari difficoltà. Le procedure di saldatura sono qualificate con un certo anticipo sull'inizio della costruzione, per aver modo di eseguire i test distruttivi previsti e poter adottare le eventuali misure correttive nel caso non siano soddisfatti i requisiti richiesti. Se si prevede di eseguire i controlli non distruttivi con sistemi a ultrasuoni automatici, alla qualifica del procedimento di saldatura segue la costruzione dei blocchi di calibrazione.

Collegamento dei tubi tramite saldatura dei giunti e controlli non distruttivi. La saldatura dei giunti è l'attività principale nella costruzione di una condotta. Si usano tecniche manuali, semiautomatiche e automatiche. Per condotte importanti si usano soprattutto tecniche semiautomatiche che garantiscono la maggiore produttività, anche se molti sforzi sono incentrati sullo sviluppo di macchine automatiche che consentano una produttività più elevata; le saldature manuali sono comunque sempre previste per collegamenti fuori linea di stringhe di condotta (tie-in) e sono applicate nei collegamenti di pezzi particolari (valvole, derivazioni, curve prefabbricate, trappole), o in tubi con diverso spessore di parete; sulle condotte minori la saldatura manuale è ancora privilegiata a causa della sua maggiore semplicità.

Le tecnologie sono varie: in genere le saldature sono ad arco elettrico (v. par. 7.1.4) e si differenziano per il tipo di schermatura della zona fusa: saldature ad arco sommerso (a filo continuo, di tipo automatico e semiautomatico, usate spesso sui doppi giunti), e saldature con protezione a gas (a filo continuo, generalmente di tipo semiautomatico, usate sulle giunzioni delle condotte). Il completamento della saldatura si fa per 'passate' successive, usando anche metodologie diverse per le singole passate.

La procedura tipica prevede, come già detto, l'accoppiamento meccanico dei giunti da saldare con un apposito equipaggiamento 'a clampe' che viaggia all'interno della condotta (v. ancora fig. 21; in alcuni casi si usa anche un accoppiatore esterno), il quale ha lo scopo di accostare i due lembi in maniera stabile; si procede quindi a un controllo sui disallineamenti, si effettua un preriscaldamento dei lembi da collegare e si opera la saldatura con controllo delle temperature intermedie tra le passate.

Tutte le saldature sono controllate per identificare difetti che possano compromettere l'integrità della condotta. Negli anni passati si usavano, come già accennato, mezzi radiografici coadiuvati da mezzi a ultrasuoni di tipo manuale. Attualmente si tende a usare sistemi a ultrasuoni automatici, che garantiscono meglio l'identificazione dei difetti più pericolosi e forniscono informazioni più accurate sulle caratteristiche dimensionali dei difetti.

Rivestimento con materiale protettivo dei giunti di saldatura e controllo dell'integrità del rivestimento esterno. Normalmente i tubi arrivano ai cantieri già rivestiti, mentre la realizzazione del rivestimento del giunto saldato si effettua necessariamente sulla linea. A questo scopo si predispone il giunto saldato per le operazioni di pulizia, sabbiatura e riscaldamento, quindi si procede all'applicazione del materiale di protezione, generalmente dello stesso tipo di quello usato per proteggere il resto della tubazione (strati di polietilene o polipropilene sopra materiale epossidico). Si verifica poi l'isolamento elettrico del giunto e del resto della tubazione tramite strumentazione ad alto voltaggio (5-25 kV) denominata cercafalle.

Posa delle stringhe di tubazione nella trincea e loro collegamento. Dopo che i tubi sono stati saldati tra loro sulla pista (raramente nello scavo), vengono posate all'interno della trincea stringhe lunghe centinaia di metri. Per far ciò si usa una serie di macchine di sollevamento-posa con braccia laterali e contrappeso (*sideboom*), che operano in modo coordinato per ottenere la discesa all'interno della trincea senza sollecitazioni e curvature (S curve) eccessive sulla condotta (**fig. 30**). Una volta posate, le stringhe sono saldate tra loro all'interno della trincea con saldatura manuale (*tie-in*). A completamento della fase di posa, nelle condotte più importanti spesso viene posato nello stesso scavo anche un cavo a fibre ottiche per la trasmissione di dati di funzionamento e comandi alle valvole e alle altre apparecchiature operanti sulla condotta.

Attrezzature di completamento della condotta. Il completamento della condotta consiste nella installazione dei punti di sezionamento, delle stazioni per il lancio e ricevimento (trappole) di apparecchiature (pig) in grado di percorrere all'interno tutta la condotta. Questi impianti 'di linea' sono provvisti di valvole, sistemi

di by-pass, sistemi per lo svuotamento e scarico dei tratti sezionati di condotta e strumentazione per il controllo di trasmissione di dati sul funzionamento della condotta. Sono generalmente realizzati in piccole aree recintate con cabine all'interno delle quali sono ubicati pannelli con la strumentazione di controllo.

In alcune di queste stazioni sono previsti anche il sistema di alimentazione per la protezione catodica, la strumentazione di controllo e monitoraggio e il sistema di trasmissione dei dati. Tali stazioni vengono rese accessibili alla viabilità esistente e a volte prevedono generatori di elettricità autonomi.

Installazione della protezione elettrica (catodica). La condotta è protetta dalla corrosione, oltre che dal rivestimento esterno della tubazione, anche grazie a una protezione attiva (catodica) mediante un sistema di correnti elettriche generate con apparecchiature poste lungo la linea, il che rende il metallo della condotta elettricamente negativo rispetto all'elettrolito circostante (terreno, acqua, ecc.). Lungo la condotta sono installati punti di monitoraggio per poter verificare l'efficacia del sistema stesso.

Ripristini e avviamento

Rinterro e ripristini vengono attuati al completamento dei lavori meccanici e di posa. Il rinterro viene effettuato con lo stesso materiale dello scavo (salvo casi molto particolari di condizioni geologiche non idonee): viene steso un nastro di segnalazione e in punti particolari vengono interposte anche beole di protezione o diaframmi in sacchi di sabbia. L'ultimo strato di rinterro è particolarmente curato al fine del ripristino della morfologia e dell'uso del suolo precedenti ai lavori.

In alcuni punti particolari alla fine dei lavori si deve procedere alla costruzione di opere di ripristino che possono essere finalizzate agli aspetti geotecnici (stabilità delle aree acclivi, controllo idraulico sugli attraversamenti fluviali, mitigazione morfologica paesaggistica) e agli aspetti ambientali, con interventi che tendono alla ricostituzione del manto vegetale o arboreo preesistente e alla rigenerazione del livello di fertilità originario.

Per ogni tratto di condotta completamente collegata e posata, si procede al collaudo idraulico che è eseguito riempiendo la condotta con acqua (in caso di notevoli difficoltà a reperire acqua è possibile usare aria o gas) e pressurizzandola al di sopra della pressione di esercizio. Le fasi di riempimento e svuotamento dell'acqua del collaudo idraulico sono eseguite utilizzando idonei scovoli a tenuta, comunemente denominati pig, che vengono impiegati anche per operazioni di pulizia e messa in esercizio della condotta e per la verifica dimensionale. Si installano a tal proposito degli equipaggiamenti provvisori, chiamati 'piatti di prova', saldati alle estremità del tratto costruito; completato il collaudo idraulico, l'acqua è evacuata meccanicamente con l'utilizzo di pig, spinti con aria compressa, allo scopo di eliminare l'acqua rimasta nella condotta, specialmente in corrispondenza dei punti bassi.

Completata l'asportazione dell'acqua residua rimane inevitabilmente sulla superficie interna della condotta una certa quantità d'acqua in forma di pellicola. Si deve procedere quindi a lavaggio ed essiccamento della condotta per evitare che il fluido trasportato incorpori parti di umidità dannose. L'essiccamento avviene con vari metodi (mediante azoto, aria secca o vuoto pneumatico).

La costruzione e la manutenzione di una condotta sono normalmente legittimate da una servitù il cui esercizio, lasciate inalterate le possibilità di sfruttamento agricolo dei fondi attraversati, limita la fabbricazione nell'ambito di una fascia di rispetto (asservimento) a cavallo della condotta (servitù *non aedificandi*). I limiti di fabbricazione sono in relazione alla categoria di opera e alle normative a cui è sottoposta.

Terminata la fase di realizzazione e di collaudo dell'opera, la condotta è messa in esercizio. La funzione di coordinare e controllare le attività riguardanti il trasporto degli idrocarburi tramite condotte è affidata a unità organizzative sia centralizzate, sia distribuite sul territorio. L'attività consiste nel percorrere il tracciato delle condotte o controllarlo da posizioni idonee per rilevare la regolarità delle condizioni di interramento, la funzionalità e la buona conservazione dei manufatti e della segnaletica e le eventuali azioni di terzi che possano interessare le condotte e le aree di rispetto. Il controllo della condotta può essere eseguito anche con un aereo o un elicottero.

Condotte sottomarine

Per la costruzione delle condotte sottomarine, l'ambiente di posa spesso richiede l'uso di mezzi specifici, le navi posatubi, di notevoli dimensioni e costi; si tratta di vere officine di lavoro galleggianti ove trovano alloggio anche centinaia di persone, che abitualmente lavorano a ciclo continuo sulle 24 ore.

Le attività seguono lo stesso schema funzionale delle condotte a terra; il maggior numero possibile di attività preparatorie si svolge sulla terraferma e la parte di varo e di eventuale lavoro sul fondo ha una grande importanza (Matteelli *et al.*, 1976). La necessità di evitare sollecitazioni e deformazioni eccessive che possano compromettere l'integrità presente e futura della condotta ha portato allo sviluppo di tecnologie e mezzi di posa sempre più potenti. I vari sistemi di installazione delle condotte sottomarine sono: *a*) il varo a 'S' e a 'J'; *b*) la tubazione avvolta su tamburo; *c*) la saldatura in linea; *d*) i lavori sul fondo; *e*) il collaudo; *f*) la preparazione alla messa in esercizio.

fig. 30. Esempio di posa di una tubazione: sono visibili sia la trincea sia i tipici mezzi usati per la posa (*sideboom*) che sostengono la tubazione (per cortesia di R. Bruschi).

Varo a 'S' e a 'J'

Il metodo di posa più usato è il sistema a 'S', così chiamato per la forma tipica che assume la condotta lungo la campata di varo (**fig. 31**). In tale metodo sul pontone della nave, tramite tensionatori e clampe scorrevoli, si applica una forza longitudinale alla tubazione per sostenerla sia ove essa abbandona la rampa di varo sia dove ha il contatto sul fondo. Per acque profonde e diametri elevati, al fine di garantire l'integrità della tubazione le forze longitudinali da applicare diventano via via crescenti; il sistema di ancoraggio e posizionamento della nave basato su ancore diventa poco efficace e occorrono motori molto potenti (e affidabili) per sostenere la condotta.

Per tali motivi in acque molto profonde in questi ultimi anni si sta cominciando a utilizzare il metodo di posa a 'J', caratterizzato da una rampa di varo quasi verticale. La prima linea di trasporto giacente a oltre 2.000 m di profondità nel Mar Nero, formata da due tubazioni di 24 pollici (610 mm) di diametro lunghe circa 350 km ciascuna, è stata realizzata tra il 2000 e il 2002 utilizzando una nave per costruzioni marine (**fig. 32**) modificata appositamente e munita di una torre per il varo a 'J'.

Tubazione avvolta su tamburo

Esistono varie classi di navi posatubi a seconda della tipologia di condotta che si vuole realizzare. Per condotte di modesto diametro, fino a 14-16 pollici (35,6-40,6 cm), si possono usare tubi già saldati insieme e avvolti su tamburi in un cantiere a terra. Durante la posa tali tubi sono svolti dal tamburo, raddrizzati e calati in mare. Su un tamburo si possono avvolgere circa 8-20 km di tubazione, a seconda del diametro del tubo. Tale sistema di installazione richiede tubi con elevato spessore di parete, per sostenere le deformazioni indotte dall'avvolgimento-svolgimento e raddrizzatura della tubazione, e può lasciare residui di deformazione sulla condotta.

Tubazione saldata in linea

Le tubazioni di diametro superiore ai 400 mm non sono mai avvolte su tamburo e i tratti di tubo sono collegati tra loro con saldatura eseguita sulla linea di varo.

Con lo stesso sistema si possono installare anche diametri inferiori.

Sul pontone della nave si preparano varie stazioni di lavoro, ognuna specializzata per svolgere una data attività. La saldatura in linea viene suddivisa in più parti, ognuna delle quali è assegnata a una diversa stazione di lavoro. Vi sono inoltre una o due stazioni per i controlli non distruttivi e le riparazioni di eventuali difetti individuati sulle saldature. L'ultima stazione è generalmente dedicata al rivestimento del giunto di saldatura. Per rispettare le aree di lavoro sul ponte di varo, i tubi sono tutti di lunghezza all'incirca costante e prossima a 12,5 m.

Le tecniche di saldatura sono sostanzialmente uguali a quelle usate per le condotte a terra, con l'unica differenza che le saldature manuali sono eseguite solo per collegare tratti di linea varati in momenti diversi o per collegare pezzi speciali. Se lo spazio sul ponte di varo lo consente e i mezzi di sollevamento sono adeguati, si utilizzano doppi giunti. In alcuni casi, per aumentare la produttività, si utilizzano anche giunti quadrupli.

Lavori sul fondo

I lavori preparatori del fondo marino sono molto costosi e si tende a evitarli, anche per mantenere le tolleranze di posa all'interno di un corridoio che sia il più ampio possibile. Se in un'area occorre installare una condotta in un corridoio ristretto generalmente vengono posizionati uno o più trasponditori in prossimità dell'area e sulla condotta. Il rispetto dei vincoli posti da un corridoio ristretto può essere difficile e richiedere tempi di posa molto lenti; dipende inoltre dalla profondità del mare e dalle condizioni meteomarine che si incontrano.

Le condotte sottomarine di diametro adeguato, abitualmente a partire dai 16 pollici (406 mm), sono adagiate sul fondo del mare senza particolari lavori preparatori o successivi alla posa, salvo interventi localizzati per motivi specifici. Per diametri inferiori, si valuta caso per caso se occorre proteggerle (da interferenze con dispositivi di pesca) o meno. Agli 'approdi' le condotte sono generalmente poste in trincea e ricoperte, nelle altre zone questo avviene solo quando le analisi ne mostrano la necessità. Talvolta occorre intervenire su una condotta posata sul fondo del mare. Gli interventi sono fondamentalmente di tre tipi: di sostegno, di appesantimento o di scavo e ricoprimento (v. ancora fig. 27). Gli interventi di sostegno si attuano su tratti sospesi con vari metodi: si può realizzare un supporto con ghiaia o con sacchi di sabbia o con dispositivi meccanici oppure installare un dispositivo meccanico di sostegno attivo (in grado, tramite dispositivi idraulici, di fornire un supporto alla condotta sollevandola dal punto ove è arrivata con la posa). Gli interventi di appesantimento possono essere continui, realizzati scaricando materiale di appesantimento sul tubo (ghiaia), o localizzati, realizzati con

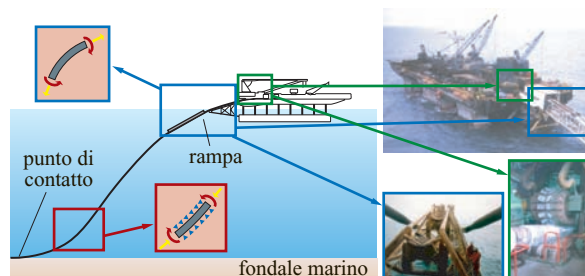



fig. 31. Posa in opera di una tubazione a mare.

sovrappesi (materassi di ghiaia) o con materiale sciolto (ghiaia). Gli interventi di scavo e ricoprimento sono eseguiti con mezzi specifici, dipendenti dalla natura del fondale, dalla profondità del mare e dalla profondità richiesta alla trincea; si realizza lo scavo al di sotto della tubazione posata sul fondo, che gradatamente vi si adagia. Talvolta è necessario ripetere più volte l'operazione per ottenere la profondità di scavo desiderata: il successivo ricoprimento è abitualmente eseguito con il materiale asportato dalla stessa trincea o con ghiaia se vi sono necessità particolari. I sistemi di realizzazione di tali interventi sul fondo possono essere molto avanzati, come quando occorre scavare una trincea sotto alla tubazione oltre i 1.000 m di profondità. Le operazioni di intervento, soprattutto con il tubo già posato, sono controllate attentamente, sia per essere sicuri che conseguano lo scopo richiesto, sia per evitare di recare danno alla condotta.

Collaudo e preparazione alla messa in esercizio

Una condotta, dopo essere stata posata sul fondo del mare e una volta eseguiti i lavori di intervento previsti con il tubo pieno d'aria, viene riempita di acqua. Con tale operazione si eseguono anche una pulizia e un

fig. 32. Nave per costruzioni marine adattata per la posa di condotte con sistema a 'J' (per cortesia di R. Bruschi).

controllo delle dimensioni della sezione di passaggio, tramite appositi strumenti (*pig*) inseriti nelle condotte per mezzo di trappole disposte a monte e a valle della condotta. Si esegue quindi una prova di collaudo idraulico della condotta stessa, sottoponendola a una pressione interna che al livello del mare va da circa 1,15 a 1,25 volte la pressione di progetto e che in acque molto profonde può essere anche notevolmente superiore alla pressione di progetto. Una volta verificata la tenuta idraulica, si procede allo svuotamento della condotta, tramite un treno di pig e una stazione di compressione dell'aria di potenza sufficiente, e all'asciugatura della linea tramite aria (Haun, 1986a, 1986b). Tali operazioni interessano la tubazione nella sua interezza, mentre sui tubi a terra si eseguono le stesse operazioni su tratti più corti, di lunghezza massima pari alla distanza tra due valvole di sezionamento.

7.1.7 Ispezione, manutenzione, riparazione

Le condotte, sia terrestri sia sottomarine, operano in un contesto che ne comporta il deterioramento nel tempo, per ragioni a volte identificabili in sede di progetto e a volte inaspettate. Pertanto la progettazione di una condotta prevede la realizzazione sia di equipaggiamenti sia di programmi di gestione basati sulle ispezioni, viste come garanzia di funzionalità delle condotte nel tempo.

Queste ispezioni periodiche hanno l'obiettivo di verificare l'integrità strutturale delle condotte e di pianificarne eventuali interventi di manutenzione per garantire la continuità dell'esercizio e per controllare le eventuali situazioni anomale che potrebbero verificarsi nel corso della vita operativa della condotta. Gli alti costi di investimento richiedono che il grado di affidabilità dell'opera sia mantenuto ai più alti livelli per tutta la vita prevista del sistema. La minimizzazione dei rischi di danneggiamento non cessa quindi a seguito della fase di progettazione e di costruzione, ma va perseguita anche durante la vita operativa del sistema di trasporto, tramite un programma di ispezioni periodiche che permettano di acquisire tutti gli elementi necessari a definire sia lo stato del sistema sia la sua tendenza evolutiva. È evidente che un'indagine finalizzata alla manutenzione assume valore e significato solamente se viene confrontata con le risultanze di un'analoga indagine svolta in precedenza al fine di evidenziare le eventuali variazioni.

In generale le ispezioni sono eseguite più frequentemente nel periodo iniziale e in quello finale della vita prevista dell'impianto. All'inizio le ispezioni sono molto ravvicinate per seguire l'adattamento dell'impianto all'ambiente, mentre in seguito diventano più frequenti solo quando le rotture dovute a usura si sommano a quelle casuali.

Un approccio relativamente nuovo (detto RBI, Risk Based Inspection), ancora in via di sviluppo, è la pianificazione delle ispezioni basata sul rischio che si manifesti una certa criticità. Questo metodo consente di stabilire le strategie di ispezione delle condotte sulla base di principi di rischio, all'interno dei quali il ruolo giocato dalle ispezioni è principalmente focalizzato sulla riduzione del pericolo di danneggiamento. Il rischio associato a un componente è il prodotto della sua probabilità di guasto per le conseguenze di tale evenienza. Il piano d'ispezione basato sull'approccio RBI utilizza la valutazione del rischio legato alla incolumità delle persone, al danno ambientale e al danno economico come base per decidere dove ispezionare, cosa ispezionare, come ispezionare e quando ispezionare (Bjørnøy *et al.*, 2001).

L'approccio generale tipico del programma di ispezione/manutenzione consiste nei seguenti punti principali: *a*) un programma di ispezione basato su un efficiente (per metodi di ispezione ed equipaggiamenti) sistema di acquisizione dati; *b*) un sistema automatico per la memorizzazione dei dati e la loro elaborazione; *c*) un processo decisionale per l'esecuzione degli interventi; *d*) un programma di manutenzione. Per una scelta preliminare dei metodi di ispezione utilizzabili vanno presi in considerazione i dati storici disponibili sulle linee esistenti integrati con i dati statistici relativi alle cause più probabili di danneggiamento delle condotte; infatti un'adeguata comprensione dei possibili meccanismi di danno relativi a una data condotta e della loro importanza in relazione alle possibili conseguenze è fondamentale per stabilire un corretto programma di ispezione e per scegliere gli strumenti più idonei.

Una condotta in esercizio può degradarsi a causa dell'interazione con il fluido trasportato e con l'ambiente esterno, e il rischio di rottura aumenta con l'età. Inoltre la statistica mostra che, per le condotte di trasporto di gas e olio, le maggiori cause di incidenti che hanno provocato perdite di fluido sono state identificate in: *a*) danno causato da forze esterne; *b*) difetti del materiale e di costruzione; *c*) corrosione/erosione dovuta al tipo di fluido trasportato o all'ambiente esterno; *d*) inefficienza della protezione catodica; *e*) movimenti del terreno. Nel caso delle linee posate da molto tempo, per le quali, però, non esiste un'adeguata documentazione di progetto, è necessario effettuare la valutazione dello stato attuale della rete con individuazione della posizione planimetrica, dello stato e dello spessore del ricoprimento, della definizione delle aree rese pericolose dalla possibilità di frane e di fenomeni di erosione del terreno e dalla presenza di corpi estranei.

Durante l'impostazione di un programma di indagini di manutenzione vi è sempre una ricerca dei dati di tipo qualitativo (dati visivi) e quantitativo (dati strumentali) sugli elementi del sistema ritenuti fondamentali. Più precisamente dovranno essere valutati nel dettaglio le caratteristiche generali della condotta, i pezzi speciali, gli interventi di stabilizzazione, le campate, i danni alla condotta,

la presenza di oggetti pericolosi, le situazioni significative. Tra queste ultime vanno citati sicuramente i casi di attraversamenti di altre condotte, di cavi telefonici e/o elettrici.

Questi dati devono essere forniti anche alla compagnia che segue i lavori; se essi non sono disponibili, l'indagine da svolgere ha anche lo scopo di creare il percorso di riferimento per eventuali indagini future, cercando di raccogliere nella maniera più precisa possibile tutte le informazioni e prestando particolare attenzione a quelle che difficilmente si modificheranno nel tempo. In base agli elementi a disposizione si procederà alla definizione del percorso base interpolando i dati tra punti di riferimento noti oppure semplicemente tra i punti iniziali e finali della condotta. Tanto più preciso sarà il percorso, tanto più facilmente potranno essere controllati eventuali aspetti critici, per esempio la lunghezza e l'altezza delle campate, in previsione di un'eventuale azione di manutenzione.

Tecniche di ispezione esterna a terra

La condotta viene normalmente individuata attraverso un'opportuna segnaletica infissa nel terreno in corrispondenza dell'asse longitudinale della tubazione. Nel caso in cui la segnaletica sia carente o non affidabile, a causa di interventi successivi alla posa della tubazione, si deve procedere alla sua localizzazione. L'individuazione dell'esatta ubicazione della condotta viene fatta mediante squadre topografiche munite di strumentazione e dispositivi GPS (Global Positioning System) o effettuando una campagna di rilievi topografici tradizionale. La definizione della posizione planimetrica e la determinazione della profondità d'intervento della condotta sono quindi definite con i metodi sopra citati vincolando i dati del rilievo a una rete geodetica di inquadramenti appositamente definiti.

Durante l'ispezione del tracciato vengono evidenziate le aree a rischio geologico, per esempio le zone soggette a fenomeni di frane e di erosione del terreno, che pertanto verranno controllate e incluse in un piano di manutenzione e monitoraggio (**fig. 33**). Eventuali movimenti franosi del terreno possono infatti essere causa di sollecitazioni sulla condotta, fino a provocarne, in alcuni casi, anche la rottura. Pertanto, se si manifestano segnali di probabile formazione franosa, quali per esempio crepe in superficie o rigonfiamenti del terreno, o se si attraversano aree collinari a mezza costa, è indispensabile eseguire rilevamenti periodici atti a definire l'entità degli spostamenti del terreno e la loro velocità di avanzamento.

Le erosioni del terreno, di varia natura, possono provocare la riduzione della copertura della tubazione e addirittura il suo scoprimento, con tutti i rischi che ne derivano. È necessario quindi un periodico controllo sulla condotta, soprattutto a seguito di allagamenti per alluvioni, ma anche sui corsi d'acqua a carattere torrentizio che la incrociano. Quando si evidenziano fenomeni di erosione superficiale, è possibile intervenire realizzando palizzate, fascinate, canalette di raccolta e convogliamento delle acque superficiali, ecc.; quando invece è necessario contenere l'erosione dei corsi d'acqua, si possono utilizzare gabbionate, briglie, scogliere, muri in calcestruzzo, ecc.

Non meno importante è l'impostazione di un censimento delle zone abitate utilizzando strisciate planimetriche in scala 1:25.000, individuando le zone edificate o di espansione edilizia vicine alla condotta. Bisogna inoltre verificare le previsioni di sviluppo edilizio programmate per una stima della popolazione prevista nei successivi cinque anni. Esaminando le planimetrie in scala 1:25.000, le immagini delle foto aeree disponibili e i dati censuari degli abitanti, può emergere che alcuni tratti di condotta sono difformi anche solo potenzialmente alle prescrizioni di legge. Questi tratti vengono evidenziati al fine di individuare gli interventi atti a riportare la situazione a norma.

Il rilevamento con cercatubi può per esempio indicare tratti di condotta con profondità di interramento inferiore alla normativa vigente. Questi casi vengono risolti con ricariche di terreno o ricorrendo alla protezione meccanica della condotta. Generalmente, comunque, è buona norma ridurre al minimo le attività di intervento eseguite in prossimità della condotta. Infatti gli scavi o i movimenti di terra sono potenzialmente molto pericolosi, in particolare le attività agricole presenti nell'area in esame; infatti, a seconda della coltura praticata, possono essere eseguiti scassi con aratri che raggiungono profondità dell'ordine dei 60-80 cm ed eccezionalmente 90-100 cm. Unica soluzione a questa fonte di pericolo è la vigilanza attenta affinché lavori pericolosi per la condotta non vengano eseguiti o vengano svolti sotto supervisione.

Tecniche di ispezione esterna per condotte sottomarine

Nell'impostazione di un'attività di indagine di manutenzione in mare gli elementi principali sono la profondità delle acque e la distanza dalla costa; pertanto vengono in questo modo a distinguersi due tipologie di indagine: in acque basse (*shallow water*) e in mare aperto (*offshore*). Le ispezioni nelle acque basse, comprese tra la battigia e una profondità massima fino a 15-20 m, necessitano di piccole imbarcazioni a limitato pescaggio e con una tipologia di strumentazione prevalentemente al traino (Anselmi *et al.*, 1990). Le aree offshore, invece, comprese tra una profondità di 15-20 m e un massimo di circa 800 m e solitamente distanti dalla costa, necessitano di mezzi navali forniti di particolari attrezzature, quali per esempio mezzi subacquei a controllo remoto (ROV, Remotely Operated Vehicle) in grado di operare continuativamente nell'arco delle 24 ore anche in condizioni meteorologiche estreme (**fig. 34**).

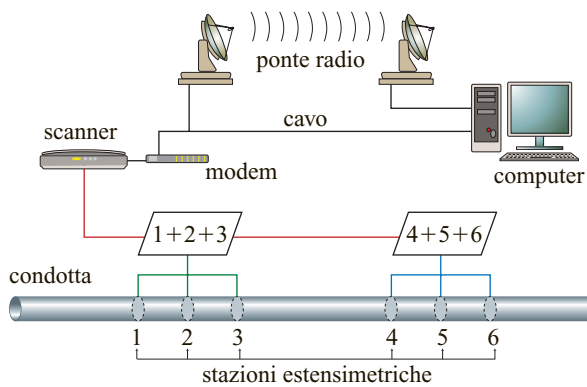



fig. 33. Sistema di supporto per la gestione e il monitoraggio delle condotte nelle zone a pericolo di frane.

Gli obiettivi di una indagine di manutenzione di una condotta sottomarina generalmente sono: *a*) la determinazione della posizione planimetrica; *b*) la determinazione del profilo tubo/fondale; *c*) il controllo dello stato di ricoprimento; *d*) la determinazione delle condizioni esterne del rivestimento di consolidamento (con evidenziazione di eventuali danni), dello stato degli interventi di stabilizzazione presenti e dello stato della protezione catodica; *e*) l'identificazione di oggetti pericolosi in prossimità della condotta.

Nella programmazione di un'indagine in mare un aspetto determinante è il confronto tra le differenti indagini di acquisizione ed elaborazione dei dati eseguite in tempi diversi. Per ottenere tale condizione di confronto, è richiesta la maggior quantità possibile di informazioni sulle caratteristiche generali della condotta e dell'area scelta per la sua posa, nonché sui dati delle operazioni di posa e stabilizzazione sul fondo della condotta. Qualora tali informazioni siano disponibili solo parzialmente, è necessario eseguire un'indagine iniziale atta a fornire le informazioni mancanti le quali, insieme a quelle già a disposizione, costituiranno i dati di confronto (Cherubini *et al.*, 2001).

Una delle difficoltà delle misure in mare è la necessità di determinare con precisione e ripetibilità la posizione geografica in cui è avvenuta tale misura. A tale scopo generalmente vengono adottati due tipi di posizionamento: uno di tipo assoluto e l'altro di tipo relativo. Solitamente in un'indagine di manutenzione occorre conoscere i parametri di interesse riportati rispetto alla posizione chilometrica progressiva (posizionamento relativo). La posizione assoluta, invece, è indispensabile per tutte le necessità connesse all'ubicazione delle strutture in un contesto più ampio, come per esempio la cartografia per ottenere permessi di lavoro, il trasferimento dati a organismi predisposti oppure la correlazione tra le misure svolte e la cartografia nazionale (Iovenitti *et al.*, 1994).

Tecniche di ispezione interna

L'ispezione interna della condotta viene eseguita attraverso l'utilizzo di speciali attrezzature denominate pig; questo termine si riferisce a ogni strumento che possa essere inserito in una condotta e spinto dal fluido trasportato (**fig. 35**). I pig sono utilizzati per raccogliere informazioni sulle condizioni e sulla configurazione del tracciato della linea, sulla presenza di difetti nella condotta e sulla sua geometria.

I pig 'intelligenti' sono particolarmente indicati nel campo delle condotte interrate nel fondo marino, per le quali l'ispezione visiva, o effettuata con metodi non distruttivi convenzionali, non è possibile. L'ispezione interna è un'attività molto importante ai fini della valutazione dell'integrità strutturale e della quantificazione del rischio di rottura. Essa consente infatti di rilevare, identificare, localizzare e dimensionare correttamente una serie di difetti e/o anomalie, quali ammaccature, deformazioni (*buckle*), ovalizzazioni, intagli, aree di corrosione generalizzata (interne ed esterne), difetti di saldatura, cricche (da *stress corrosion*, da idrogeno, da fatica) e difetti di laminazione. Nel caso di linee posate da molto tempo, per le quali non esista un'adeguata documentazione di progetto, o per verificare eventuali spostamenti incontrollati delle linee posate in trincea, è inoltre necessario disporre di strumenti che consentano di verificare la geometria dell'asse della linea, individuando curve e cambi di direzione.

Allo stadio attuale di sviluppo della tecnologia per l'ispezione in linea, non è possibile rilevare, discriminare e dimensionare accuratamente tutti i possibili difetti utilizzando un solo tipo di pig. Nessuna delle tecniche di controllo non distruttivo disponibili è infatti adatta per tutte le categorie di difetti. Esistono diversi tipi di veicoli, intelligenti o semi-intelligenti, che comprendono: *a*) pig calibratori (*caliper pigs*), per ottenere dettagli del profilo della parete interna, inclusa la ovalizzazione. Sono raccomandati per la rilevazione di difetti geometrici/meccanici; *b*) pig magnetici (MFL, Magnetic Flux Leakage) e pig a ultrasuoni (UT, Ultrasonic Test), per difetti del tipo *metal loss*; *c*) pig per la rilevazione di fessure (cricche); *d*) pig per identificare falle e crepe; *e*) pig dotati di dispositivi GSM e inerziali per la rilevazione delle caratteristiche geometriche del tracciato della linea.

In aree di instabilità del terreno di posa è importante rilevare se e quando una linea subisce movimenti tali da indurre sforzi eccessivi. I movimenti possono essere causati da fenomeni sismici, fenomeni di subsidenza, correnti ed erosioni del fondale. Per un esercizio sicuro e affidabile delle condotte nelle aree a pericolo di instabilità è indispensabile sorvegliare i movimenti della linea e, qualora sia registrata una riduzione nei margini di sicurezza, valutare la sua integrità strutturale allo scopo di definire gli interventi opportuni. Naturalmente occorre

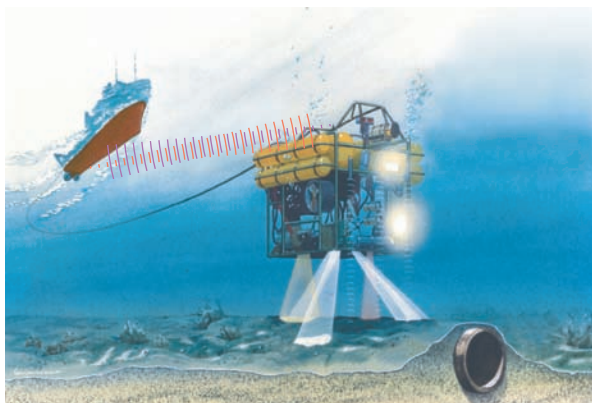



fig. 34. Ispezione di condotta sottomarina con ROV.

verificare la possibilità di ispezionare la linea, quindi devono essere fatti accertamenti sulla geometria delle linee, per garantire il passaggio del pig, sulla presenza delle trappole di lancio e ricevimento e infine sulle condizioni operative, per garantirne la compatibilità con i requisiti dell'ispezione. La scelta del tipo di pig per l'ispezione deve tener conto delle peculiarità della linea, in particolare se questa è caratterizzata da notevoli variazioni dello spessore luntgo il tracciato e dalle caratteristiche dei fluidi di processo.

Nel caso di pig magnetico, la tipologia più impiegata è sicuramente quella ad alta risoluzione. I pig MFL di tipo convenzionale sono infatti più adatti per un'indagine iniziale delle linee sulle quali ci si attenda un numero molto elevato di difetti. Una notevole variazione di spessore potrebbe costituire un problema nel caso si impieghi un pig magnetico, in quanto la piena funzionalità del sistema e quindi l'affidabilità dell'ispezione sono legate alla possibilità di un'adeguata magnetizzazione della parete. L'impiego della tecnica ispettiva ultrasonora permette invece la misura diretta dello spessore residuo del tubo e delle possibili variazioni di spessore causate da eventuali fenomeni corrosivi. Occorre tuttavia considerare che il pig UT risulta notevolmente sensibile rispetto allo stato superficiale della parete, per cui è indispensabile effettuare un'accurata pulizia preventiva. La scelta del tipo di strumento da impiegare si basa, pertanto, su un'attenta valutazione delle possibili problematiche di impiego, da effettuarsi anche in collaborazione con le compagnie che svolgono questo specifico servizio (Palmer e King, 2004).

fig. 35. Ispezione di condotta con pig (per cortesia di R. Bruschi).

Bibliografia generale

ANSI (American National Standards Institute) - HI (Hydraulic Institute) (2002) *Centrifugal pumps for design and application*, in: *Pump standards*, Parsippany (NJ), ANSI-HI, Cd-Rom.

ASCE (American Society of Civil Engineers) (1975) *Pipeline design for hydrocarbon gases and liquids*, New York, ASCE.

ASCE (American Society of Civil Engineers) - Committee on Gas and Liquid Fuel Lifelines (1984) *Guidelines for the seismic design of oil and gas pipeline systems*, New York, ASCE.

The big inch and little big inch pipelines. The most amazing government-industry cooperation ever achieved (2000), Houston (TX), Eastern Transmission Corporation.

British Standard Institution (1982) *Magnetic flaw detection inks and powders*, BS 4069.

British Standard Institution (1983) *Radiographic examination of fusion welded butt joints in steel. Methods for steel 2mm up to and including 50mm thick*, BS 2600.

British Standard Institution (1999) *Guide on methods for assessing the acceptability of flaws in metallic structures*, BS 7910.

British Standard Institution (2004) *Welding of steel pipelines on land and offshore*, BS 4515.

Concawe OPMG (Oil Pipeline Management Group) (2002) *Western European cross-country oil pipelines 30 year performance statistics*, Concawe Report 1/2002.

EGIG (European Gas pipeline Incident data Group) (2002) *Gas pipeline incidents*, 5th Report 1970-2001, n. 02.R.0058.

Eni - IFP (Institut Français du Pétrole) (2000) *Gate 2020. Gas advanced technology for Europe 2020*, Study for the European Commission (DG TREN).

Environment Canada - Ecological Land Survey Task Force (1978) *Ecological land survey guidelines for environmental impact analysis. Preliminary draft*, Ottawa, Environment Canada - Ecological Land Survey Task Force - Environmental Management Service.

IP (Institute of Petroleum) (2003) *PARLOC Report 2001. The update of loss of containment data for offshore pipelines*, IP.

ISO (International Organization for Standardization) (1999) *Petroleum and natural gas industry. Pipeline transportation systems*, ISO 13623.

ISO (International Organization for Standardization) (1996) *Petroleum and natural gas industries. Steel pipe for pipelines. Technical delivery conditions*, ISO 3183.

ISO (International Organization for Standardization) (2000) *Petroleum and natural gas industries. Pipeline transportation systems - Welding of pipelines*, ISO 13847.

ISO (International Organization for Standardization) (2004) *Petroleum and natural gas industry. Pipeline transportation systems. Reliability based limit state methods*, ISO 16708.

Pipeline (1984), in: *McGraw-Hill Yearbook of science and technology*, New York, McGraw-Hill.

Starling K. E., Savidge J.L. (1994) *Compressibility factors of natural gas and other related hydrocarbon gases*, Arlington (VA), American Gas Association.

United States Army Coastal Engineering Research Center (1973) *Shore protection manual*, Fort Belvoir (VA), Corps of Engineers.

Bibliografia citata

Abramson L.W. *et al.* (1996) *Slope stability and stabilisation methods*, New York, John Wiley.

Anselmi A. *et al.* (1990) *Inspection and maintenance of offshore pipelines. Criteria and methodologies*, in: *Proceedings of the 8th International conference on internal and external protection of pipes*, Florence (Italy), 24-26 October 1989.

API (American Petroleum Institute) (2004) *Welding of pipelines and related facilities*, API 1104.

Bjørnøy O.H. *et al.* (2001) *RBI planning for pipelines, principles and benefits*, in: *OMAE 2001. Proceedings of the 20th International conference on Offshore mechanics and arctic engineering*, Rio de Janeiro, 3-8 June.

Bonilla M.G. (1970) *Surface faulting and related effects*, in: Wiegel R.L. (editor) *Earthquake engineering*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall, 47-74.

Bruschi R. (2002) *Ultra deep pipelines*, «World Pipelines», 2.

Bruschi R. *et al.* (1982a) *Deep water pipeline design. Stress forecasting and intervention work philosophy before, during and after laying*, in: *Proceedings of the 14th Offshore technology conference*, Houston (TX), 3-6 May.

Bruschi R. *et al.* (1982b) *Vortex shedding oscillations for submarine pipelines*, in: *Proceedings of the 14th Offshore technology conference*, Houston (TX), 3-6 May.

Bruschi R. *et al.* (1984) *An application of structural hydrostatic fracture models to the safe life design of a submarine pipeline*, in: *Proceedings of the 3rd International offshore mechanics and arctic engineering symposium*, New Orleans (LA), 12-17 February, 2v.

Bruschi R. *et al.* (1995) *Failure modes for pipelines in landslide areas*, in: *Proceedings of the 14th International conference on offshore mechanics and arctic engineering*, Copenhagen, 18-22 June.

Bruschi R. *et al.* (1997) *Razionalizzazione dei criteri di progetto e impatto sui futuri progetti*, in: *Qualità, innovazione, sicurezza. Priorità del sistema gas in Italia. Atti del convegno*, Bari, 11-13 novembre.

Bughi S., Venturi M. (2001) *Geo-hazard assessment for pipeline crossing the continental slope*, in: *Proceedings of the 11th International offshore and polar engineering conference*, Stavanger (Norway), 17-22 June.

Celant M. *et al.* (1982) *Fatigue analysis for submarine pipelines*, in: *Proceedings of the 14th Offshore technology conference*, Houston (TX), 3-6 May.

Champlin J.B.F. (1973) *Ecological studies along transmission lines in South Western United States*, «Journal of Environmental Sciences», 16, 11-18.

Cherubini P. *et al.* (2001) *Submarine pipeline inspection. Software tools for visual and instrumental data management*, in: *OMC 2001. Proceedings of the Offshore Mediterranean Conference*, Ravenna (Italy), 28-30 March, Cd-Rom.

Cope G. (2004) *Arctic pipeline promenade*, «Pipeline World», June.

CSA (Canadian Standard Association) (2002) *Steel pipe*, CSA Z 2451.1-02.

Csanady G.T. (1982) *Circulation in the coastal ocean*, Dordrecht, Riedel.

DNV (Det Norske Veritas) (2000) *Offshore standard. Submarine pipeline systems*, DNV OS-F101.

Germanischer Lloyd (1995) *Rules for classification and construction. V. III: Offshore technology. Part 4: Subsea pipelines and risers*, Hamburg, Germanischer Lloyd.

Goda Y. (1985) *Random seas and design of maritime structures*, Tokyo, University of Tokyo Press.

Gray L. (2004) *China's modern day great wall. The 40″ West to East gas pipeline project*, in: *Proceedings of the International Pipeline Conference and exhibition*, Calgary (Alberta), 6-8 October, IPC 439.

Haun R. (1986a) *Analysis and modeling of pipeline dewatering and startup. Part 1*, in: *Pipeline industry*, Houston (TX), Gulf, 37-41.

Haun R. (1986b) *Analysis and modeling of pipe line dewatering and startup. Part 2*, in: *Pipeline industry*, Houston (TX), Gulf, 61-62.

Herbich J.B. (editor) (1990) *Handbook of coastal and ocean engineering*, Houston (TX), Gulf, 1990-1992, 3v.; v. I.

Institution of Gas Engineers (1984) *Steel pipelines for high pressure gas transmission*, Houston (TX), Texas Eastern Trasmission Corp.

Iovenitti L. *et al.* (1994) *Submarine pipeline inspection. The 12 years experience of transmed and future developments*, in: *Proceedings of the Offshore mechanics and arctic engineering conference*, Houston (TX), 27 February-3 March, 5v.

Karassik I.J. (edited by) (1976) *Pump handbook*, New York, McGraw-Hill.

Katz D.L. *et al.* (1959) *Handbook of natural gas engineering*, New York, McGraw-Hill.

Kennedy J.L. (1984) *Oil and gas pipeline fundamentals*, Tulsa (OK), PennWell.

Kern D.Q. (1990) *Process heat transfer*, New York, McGraw-Hill.

Komar P.D. (1976) *Beach processes and sedimentation*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Kramer S.L. (1996) *Geotechnical earthquake engineering*, Upper Saddle River (NJ), Prentice Hall.

Lancaster J.F. (1993) *Metallurgy of welding*, London, Chapman & Hall.

Lobanoff V.S., Ross R.R. (1985) *Centrifugal pumps. Design and application*, Houston (TX), Gulf.

McAllister E.W. (1988) *Pipeline rules of thumb handbook*, Houston (TX), Gulf.

Madsen O.S. (1989) *Wave-induced pore pressure and effective stresses in a porous bed*, «Geotechnique», 28, 377-393.

Matteelli R. *et al.* (1976) *Sealine laying in deep waters*, in: *Proceedings of the 8th Offshore technology conference*, Houston (TX), 3-6 May, 3v.

Mohitpour M. (1991) *Temperature computations in fluid transmission pipeline*, in: *Pipeline engineering symposium. Proceedings of the 14th Energy-sources technology conference and exhibition*, Houston (TX), 20-24 January, 79-85.

Mohitpour M. *et al.* (2000) *Pipeline design construction. A practical approach*, New York, ASME.

Mukherjee R. (1997) *Effectively design air-cooled heat exchangers*, «Chemical Engineering Progress», 93, 26-40.

Neumann G., Pierson W.J. (1966) *Principles of physical oceanography*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Nicodemi W. (1986) *Metallurgia*, Milano, Masson.

Palmer A.C. (2000) *Are we ready to construct submarine pipelines in the Arctic?*, in: *Proceedings of the 32nd Offshore technology conference*, Houston (TX) 1-4 May, paper 12183.

Palmer A.C., King R.A. (2004) *Subsea pipeline engineering*, Tulsa (OK), PennWell.

Passey G.H., Wooley D.R. (1980) *The route selection process. A biophysical perspective*, Edmonton (Alberta), Alberta Energy and Natural Resources.

Pfleiderer C., Petermann H. (1985) *Turbomacchine*, Milano, Tecniche Nuove.

Poulos H.G. (1988) *Marine geotechnics*, London, Unwin Hyman.

Rahman M.S., Jaber W.Y. (1986) *A simplified drained analysis for wave-induced liquefaction in ocean floor sand*, «Soils and Foundations», 26, 57-68.

Rifkin J. (2002) *Economia all'idrogeno*, Milano, Mondadori.

Searle A. (1995) *PLUTO (Pipe-Line Under the Ocean). The definitive story*, Shanklin (UK), Shanklin chine.

Seed R.B. *et al*. (2003) *Recent advances in soil liquefaction engineering. A unified and consistent framework*, Berkeley (CA), Earthquake Engineering Research Center.

Sleath J.F.A. (1984) *Sea bed mechanics*, New York, John Wiley.

Sumer B.M., Fredsoe J. (2002) *The mechanics of scour in the marine environment*, River Edge (NJ), World Scientific.

Terzaghi K. von (1925) *Erdbaumechanik auf boden-physikalischer Grund Lage*, Leipzig-Wien, Deuticke.

Torselletti E. *et al.* (2003a) *Buckle propagation and its arrest. Buckle arrestor design versus numerical analyses and experiments*, in: *Proceedings of the 22nd International conference on offshore mechanics and arctic engineering*, Cancun (Mexico), 8-13 June, paper 37220.

Torselletti E. *et al.* (2003b) *Minimum wall thickness requirements for ultra deep-water pipelines*, in: *Proceedings of the 22nd International conference on offshore mechanics and arctic engineering*, Cancun (Mexico), 8-13 June, paper 37219.

Tucker M.J. (1991) *Waves in ocean engineering. Measurement, analysis, interpretation*, New York, Hellis Horwood.

Vescovo C., Lazzarini U. (2002) *La costruzione di condotta in acciaio nel segno del rispetto ambientale. Le tecnologie Trenchless*, Snam Rete Gas.

Vitali L. *et al.* (2003) *Bending capacity of pipes subject to point loads*, in: *Proceedings of the 22nd International conference on offshore mechanics and arctic engineering*, Cancun (Mexico), 8-13 June, paper 37222.

Williams P.J. (1999) *Pipelines & permafrost. Science in cold climate*, Ottawa, Carleton University Press.

Wilson D.G. (1991) *The design of high-efficiency turbomachinery and gas turbines*, Cambridge (MA), Massachusetts Institute of Technology.

Woodworth-Lynas C.M.L. *et al.* (1996) *Subgouge deformations and the security of arctic marine pipelines*, in: *Proceedings of the 28th Offshore technology conference*, Houston (TX), 6-9 May, paper 8222.

Youd T.L. (1978) *Major cause of earthquake damage in ground failure*, New York, ASCE.

Roberto Bruschi

Eni - Snamprogetti
San Donato Milanese, Milano, Italia

7.2

Trasporto di greggio via mare

7.2.1 Introduzione

Nell'ambito delle attività di esplorazione, sviluppo e produzione (upstream) le fasi di produzione e trasporto non possono essere divise poiché sono integrate tra loro e in perfetta simbiosi. Per esempio, risulta difficoltoso distinguere trasporto e produzione nelle linee di raccolta così come nella veicolazione del greggio verso le aree di raccolta presso i terminali di spedizione.

La separazione tra produzione e trasporto via mare avviene nei terminali di spedizione. Essi costituiscono il punto focale verso cui convergono le attività di produzione, con la continua alimentazione di prodotto attraverso le condotte, e al tempo stesso rappresentano il punto di partenza per le attività di solo trasporto. Da questi terminali il greggio viene avviato verso le aree di consumo per mezzo di sistemi di trasporto che hanno come solo fine il trasferimento di quantità determinate in luoghi predeterminati.

Il greggio giunge nei terminali di spedizione per mezzo delle condotte, o pipeline, che lo trasportano con continuità dalla zona di produzione. Le condotte terminano presso l'area di stoccaggio, dove sono presenti serbatoi cilindrici in lamiera d'acciaio di varie dimensioni (v. cap. 5.3). Qui il petrolio rimane fino a quando non è avviato alla zona di caricamento sulle navi cisterna o petroliere. Dai serbatoi verrà quindi pompato attraverso una serie di condotte verso il pontile di caricamento e, per mezzo di apposite manichette, caricato a bordo della nave.

Nel seguito, dopo un breve cenno sulla distribuzione della risorsa e sul suo commercio, vengono delineate le principali caratteristiche delle strutture portuali e delle navi impiegate per il trasporto. Viene trattato altresì l'aspetto più problematico del settore ovvero il rinnovo della flotta petrolifera. Infine vengono illustrati gli aspetti ambientali del trasporto via mare del greggio e dei suoi derivati e viene analizzato il caso particolarmente interessante del Mar Mediterraneo quale esempio di ecosistema interessato dal trasporto via mare di petrolio.

7.2.2 Distribuzione della risorsa e trading

L'olio è la fonte energetica più utilizzata a livello mondiale, con una quota media pari a circa il 38% dei consumi primari di energia. Nei primi anni del 21° secolo, il contributo alla domanda mondiale è sensibilmente diverso nelle sei macroaree geopolitiche ed economiche nelle quali usualmente si divide il pianeta Terra: l'America Settentrionale ne copre il 30%, la macroarea Asia-Pacifico il 28%, l'Europa-Asia ex sovietica circa il 26%; mentre le altre macroaree (America Centrale e Meridionale, Medio Oriente, Africa) si attestano su valori nettamente inferiori, oscillanti fra il 3 e il 6%.

L'andamento dei consumi, nei primi anni del Duemila, è andato diversificandosi nelle varie macroaree. In quella nordamericana, dove l'olio viene in gran parte utilizzato nel settore dei trasporti, la domanda ha segnato un lieve calo dovuto alla contrazione del traffico aereo dopo gli attentati terroristici del settembre 2001. Anche nell'America Meridionale il consumo è complessivamente diminuito per cause in parte economiche (recessione in Colombia e in Uruguay, svalutazione della divisa nazionale e conseguente raddoppio dei prezzi dei prodotti petroliferi in Argentina), in parte politiche (incertezze della situazione politica in Brasile, gravi contrasti interni nel Venezuela), in parte tecniche (costruzione di impianti elettrici alimentati da energia idrica e da gas naturale). Il consumo è aumentato nei paesi dell'Asia e del Pacifico (con l'eccezione del Giappone, che ha attraversato un periodo di crisi), soprattutto in Cina, dove la domanda è cresciuta parallelamente all'aumento del reddito, e quindi del numero di autoveicoli circolanti, e alla

progressiva sostituzione del carbone con l'olio; ma anche in India, nella Corea del Sud e in alcuni paesi del Sud-Est asiatico. È aumentato pure in Africa, soprattutto a causa dell'incremento del settore dei trasporti, mentre per gli usi industriali e domestici l'energia proviene ancora essenzialmente dal carbone, che è largamente disponibile nel Sudafrica, lo Stato economicamente più significativo del continente. Nel Medio Oriente, dove il petrolio copre più della metà dei consumi energetici, la domanda si mantiene stabile. La situazione più composita si manifesta nella macroarea Europa-Eurasia, comprendente entità geografiche assai differenti: Europa occidentale, in cui ormai vengono convenzionalmente inclusi anche tutti i paesi entrati nel 2004 a far parte dell'Unione Europea; i restanti paesi dell'Europa orientale e balcanica e la Turchia; gli Stati nati dalla dissoluzione dell'Unione Sovietica. Nell'Europa occidentale si registra una lieve diminuzione, dovuta in parte al rallentamento dell'attività economica nei paesi più importanti, in parte alla progressiva sostituzione dell'olio con il gas naturale; nel resto della macroarea, invece, il consumo segna un lieve aumento.

Dal 2002 la produzione di olio sta lentamente calando. A fronte della diminuzione della produzione la domanda viene soddisfatta dalla riduzione degli stoccaggi, controllati dall'industria petrolifera nell'area OCSE (*scorte industriali*), riduzione in parte compensata da un aumento delle scorte detenute dai governi dei paesi OCSE (*scorte strategiche*). La contrazione manifestatasi dal 2002 ha interessato soprattutto i paesi OPEC, che hanno adottato una politica di difesa del prezzo imposta dalla crescita di paesi concorrenti (tra cui Russia, Norvegia e Messico), e ha rischiato di aggravarsi per le vicende politiche e militari dell'Iraq e per il lungo sciopero dei lavoratori dell'industria petrolifera del Venezuela. In realtà, il deficit di offerta è stato minore di quanto temuto ed è stato coperto senza grandi difficoltà dall'aumento della produzione dell'Arabia Saudita e di alcuni altri paesi, nonché da un parziale ricorso alle scorte industriali.

La dimensione globale del commercio e del traffico petrolifero è in continua crescita. Dell'attuale produzione petrolifera mondiale annua (2003) di greggio e prodotti industriali derivati, oltre i tre quarti (più di $2{,}8\times10^9$ t) sono oggetto di scambio internazionale. L'aumento degli scambi è proporzionalmente maggiore della crescita della produzione: il rapporto esportazioni/produzione, tra il 1991 e il 2001, è salito dal 60% al 72% e la produzione da 65,5 a 75,0 milioni di barili al giorno. Peraltro, nonostante i grandi mutamenti geopolitici avvenuti negli anni Novanta, i maggiori paesi esportatori e importatori sono rimasti sostanzialmente gli stessi. Le uniche novità rimarchevoli sono rappresentate dal sensibile aumento delle esportazioni del Canada e delle importazioni della Cina, paesi che sono entrati a far parte del gruppo dei primi dieci Stati, rispettivamente, esportatori e importatori.

Il trasporto via mare riguarda soprattutto gli scambi interregionali, cioè gli scambi che avvengono tra macroaree diverse. Per quanto concerne l'insieme del greggio e dei prodotti derivati, si stima che la quantità oggetto di scambi interregionali sia superiore a 1,6 milioni di t, corrispondente a circa il 60% del complesso degli scambi internazionali e a circa il 45% della produzione. A sua volta, il trasporto via mare riguarda il 55-60% degli scambi interregionali: in cifre assolute 1,2 miliardi di tonnellate all'anno, per la maggior parte movimentati su grandi rotte intercontinentali.

Tra le previsioni a medio e a lungo termine della domanda energetica mondiale, le più note e utilizzate sono quelle effettuate dall'Agenzia Internazionale dell'Energia, che considerano il 2030 come data terminale e il 2010 e il 2020 come anni intermedi. Per i paesi dell'area OCSE e per l'Unione Europea (prima dell'ingresso dei dieci Stati entrati nel 2004), si rileva una prospettiva di crescita piuttosto sostenuta della domanda energetica complessiva e della domanda di energia derivata dalle singole fonti.

Esaminando l'origine del traffico petrolifero mondiale, si osserva che almeno 12 milioni di barili al giorno partono dal Medio Oriente e che di essi 3-3,5 sono destinati agli Stati Uniti. Tra i paesi della macroarea, il maggior esportatore è di gran lunga l'Arabia Saudita, con 7,2 milioni di barili al giorno, seguita a distanza da Iran, Iraq e Kuwait. Data la modestia degli scambi intraregionali, questi 12 milioni di barili viaggiano quasi tutti via mare su grandi distanze. Tenuto conto della rete degli oleodotti che adducono il greggio dai giacimenti dei produttori mediorientali e aggiungendovi quello esportato dalla Libia e dall'Algeria, emerge l'importanza del traffico petrolifero mediterraneo (v. oltre).

7.2.3 Strutture portuali

Un aspetto che distingue i porti per la loro capacità a ospitare navi cisterna è la profondità del fondale del bacino o tirante di profondità. Per navi fino a 30.000 tonnellate di portata lorda (tpl) o stazza sono necessari tra 7 e 10 m di profondità, 12 m sono necessari fino a 50.000 tpl e almeno 15-20 m per stazze comprese tra 100.000 e 265.000 tpl. I bacini sono delimitati dalle banchine o moli; nel caso particolare delle petroliere, le banchine sono costituite da un pontile con una o più piattaforme isolate così da garantire anche le condizioni di sicurezza necessarie in fase di carico-scarico.

Inoltre, l'accresciuta stazza di vari tipi di nave e la loro specializzazione hanno richiesto interventi spesso radicali in molti porti, soprattutto in quelli con maggior traffico o costruiti lungo l'estuario di un fiume. Da un punto di vista strutturale sono state adottate varie soluzioni: là dove è stato possibile si è provveduto ad abbassare il fondale del

306 324 488 240

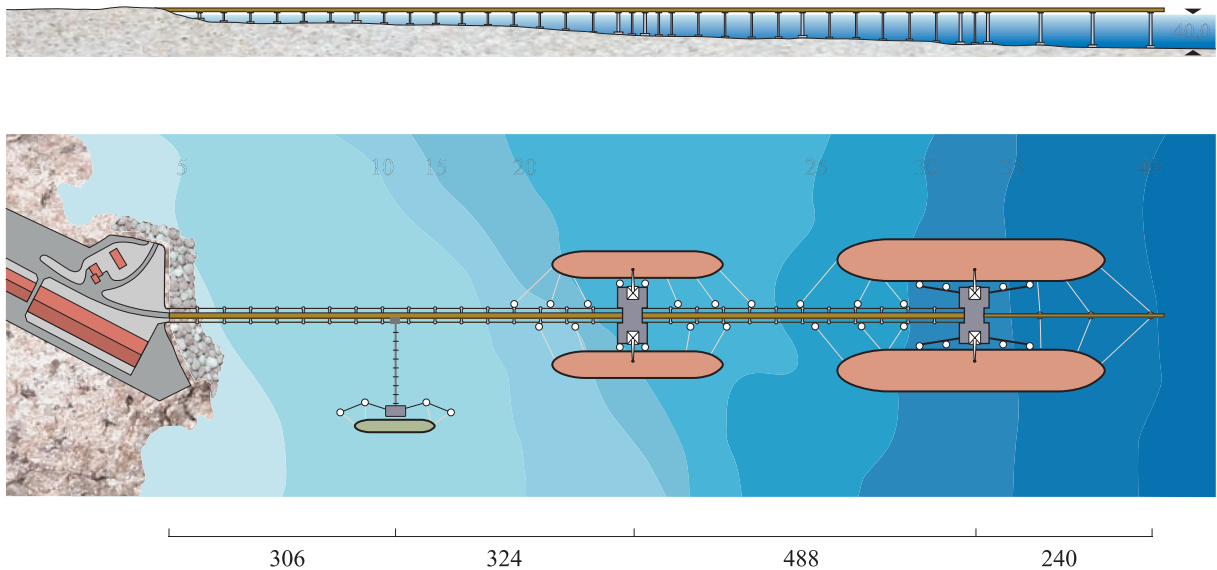



fig. 1. Esempio di pontile di attracco per navi cisterna (S. Panaria, SR).

porto mediante dragaggi, oppure a creare uno o più canali di accesso nel caso in cui la zona costiera prospiciente risulti troppo bassa. Il costo di questi interventi, che richiedono una costante manutenzione, è comunque elevato. Altra soluzione è stata quella di ampliare il porto non nella direzione della terra ma verso il mare. Sono stati realizzati così vasti avamposti dotati di calate e ponti sporgenti; ma non sempre ciò è possibile o economicamente vantaggioso, per cui ci si orienta verso soluzioni offshore, che consentono l'attracco di navi di grande stazza come le superpetroliere. Questa soluzione, derivata anche da esigenze riguardanti la produzione offshore di idrocarburi, consta nella realizzazione di piattaforme fisse poste al largo del porto, denominate terminali, elasticamente o rigidamente ancorate al fondo e collegate alle infrastrutture portuali mediante grandi condotte in cui corrono le tubazioni per il convogliamento di prodotti petroliferi fino ai depositi costieri. Altra soluzione, più complessa ma più efficiente, è la costruzione di vere e proprie isole artificiali, solidamente ancorate al fondo e poste al largo di porti o zone industriali.

Terminali petroliferi

Le strutture portuali che ospitano l'attracco di navi cisterna o petroliere, oltre a disporre dei necessari servizi per le operazioni di attracco e di carico e scarico dei prodotti, devono avere le attrezzature necessarie alle operazioni di servizio. Poiché la movimentazione del carico non necessita di particolari impianti, l'attracco avviene di solito a strutture leggere di vario tipo, dette *pontili*, il cui ruolo è quello di far fronte all'impatto delle navi in fase di accostamento, di sostenere le tubazioni di collegamento con i serbatoi a terra e di fornire un collegamento stradale alla terraferma.

I pontili sono opere di accostamento con struttura a giorno, costituite da un'impalcatura e da pali verticali e inclinati di sostegno, che si sviluppano in direzione perpendicolare rispetto alla linea di costa. Nel caso particolare di traffico di prodotti liquidi, i pontili sono costituiti da una o più piazzole di limitata dimensione, cui è associato un sistema di piloni di accostamento e di ormeggio, collegato a terra dalla passerella portatubi (**fig. 1**).

I piloni di accostamento sono essenzialmente costituiti da pali tubolari verticali in acciaio, infissi nel fondale in modo da reggere l'impatto laterale della nave, ma dotati di flessibilità così da dissipare l'energia senza danno alla nave né al pilone stesso. I piloni per ormeggio sono in genere costituiti da pali metallici inclinati collegati tra loro alla sommità da elementi rigidi. In alcuni casi essi sono realizzati con pali verticali di grande diametro, sia isolati sia disposti in gruppi e rigidamente collegati.

A causa del rischio di incendio, l'approdo si effettua di solito su pontili e opere isolate, ubicati in posizione tale da permettere un rapido allontanamento della nave. Nel caso di fondali bassi e per ragioni di sicurezza si costruiscono terminali in mare aperto, anche a notevole distanza dalla costa, costituiti da piattaforme sostenute da pali o da boe speciali e collegate a terra mediante oleodotti sottomarini (**fig. 2**).

L'attrezzatura di cui un terminale deve essere dotato differisce a seconda che si tratti di un terminale di carico o di scarico, o di entrambi, e dei prodotti che si movimentano (greggi o prodotti petroliferi). Il trasferimento a terra del carico avviene attraverso le tubazioni installate nel pontile e mediante l'impiego di pompe installate sulle navi. Queste provvedono in genere allo scarico dalla nave in 20 ore circa, avendo una portata oraria nominale pari a circa il 5% della portata lorda della nave. Per

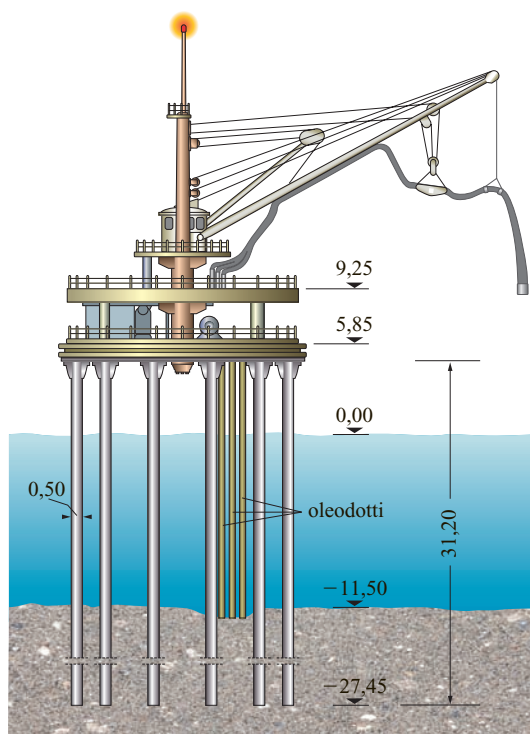



fig. 2. Esempio di terminale petrolifero in mare aperto (largo di Ravenna).

le operazioni di carico, invece, deve essere presente a terra una stazione di pompaggio, completata da una stazione di riscaldamento nel caso di prodotti viscosi.

A una distanza minima di 1.000-1.500 m dal punto di attracco trovano posto i serbatoi di deposito, la cui capacità deve essere almeno tre volte quella della più grande imbarcazione che può attraccare. I serbatoi, posti a terra in aree protette e isolate, sono generalmente di forma cilindrica, costruiti in lamiera metallica. La loro capacità è in continuo aumento e può raggiungere i 100.000 m^3. L'area di stoccaggio è delimitata da muri e argini di sostegno che formano per ciascun serbatoio o gruppo di serbatoi un bacino di contenimento in caso di perdite. La capacità del bacino è funzione della dimensione dei serbatoi contenuti e deve essere almeno pari a quella dei serbatoi stessi.

Nei porti dedicati esclusivamente al movimento di prodotti liquidi, l'attrezzatura viene completata con installazioni atte a eliminare i residui liquidi e/o gassosi negli scafi delle navi, per evitare la formazioni di atmosfere esplosive e l'inquinamento delle acque costiere. Tutta la struttura portuale deve essere provvista di un idoneo servizio antincendio. In particolare, le misure di prevenzione contro i rischi di incendio prevedono: costruzione di sbarramenti fissi e mobili, pulizia del piano d'acqua in caso di rilasci, congrua distanza dalle installazioni terrestri, installazione per la depurazione delle acque provenienti dalla pulizia delle cisterne, ecc.

7.2.4 Tipologia delle navi impiegate

Nota storica

La caratteristica del petrolio di presentarsi allo stato liquido ha spinto alla realizzazione di navi che fossero dedicate al suo trasporto. La nascita del trasporto via mare di petrolio e dei suoi derivati si deve al processo di produzione di kerosene brevettato negli Stati Uniti nel 1854 e alla scoperta dei giacimenti in Pennsylvania nel 1859, che consentirono agli Stati Uniti di divenire il primo produttore di kerosene e di esportarlo in Europa. Il kerosene era impiegato solo come olio combustibile per lampade. La crescita dell'impiego dell'olio nel settore energetico e la scoperta delle risorse in aree spesso molto distanti dai centri industriali hanno fatto sì che il trasporto via mare dell'olio svolgesse un ruolo vitale.

La crescita dell'industria petrolifera è legata a quella del settore del trasporto, con una veloce evoluzione delle dimensioni e delle caratteristiche delle navi. Nel 1861 si assistette al primo trasporto di petrolio dall'America alla Gran Bretagna con un veliero in legno, l'*Elizabeth Watts*, che aveva un carico di petrolio contenuto in barili per una capacità totale di 224 t. Nel 1863 venne costruita una nave da trasporto di 416 t, l'*Atlantic*, un veliero a tre alberi con scafo in ferro, così come il suo gemello *Great Western*. Lo spazio di carico era suddiviso da una paratia centrale longitudinale e da paratie trasversali, che formavano gli otto serbatoi di carico con una capacità totale di 700 t di olio. Queste navi avevano a bordo il loro sistema di pompaggio che consentiva lo scarico in 24 ore. Una nave simile, della capacità di 1.400 t, costruita nello stesso anno, poteva trasportare l'olio anche in barili posti sui ponti intermedi. I maggiori problemi riscontrati furono la sicurezza contro il rischio di incendi ed esplosioni dovuti ai vapori dell'olio trasportato nonché la stabilità stessa della nave, a causa del movimento del carico liquido all'interno dei serbatoi.

Nonostante la dimostrazione della possibilità di impiegare queste navi con serbatoi indipendenti, il trasporto dell'olio continuò con l'impiego dei barili in legno. L'introduzione delle navi con propulsione a vapore costituì un'ulteriore spinta al trasporto via mare. Fino al 1910 i produttori furono solo gli Stati Uniti e la Russia e le difficoltà del trasporto attraverso l'Atlantico costituivano una limitazione nello sviluppo del mercato tra l'America e l'Europa, la quale invece si poteva approvvigionare più facilmente dalla Russia, in particolare dalla regione del Mar Caspio, con i giacimenti ubicati intorno a Baku, raggiungibili via mare molto più agevolmente. Nel 1878 venne costruita in Svezia la nave da trasporto *Zoroaster*, una nave in ferro con propulsione a vapore di circa 400 t. Il carico inizialmente veniva posto in otto serbatoi cilindrici indipendenti dallo scafo che consentivano il trasporto di circa 240 t di olio; successivamente furono

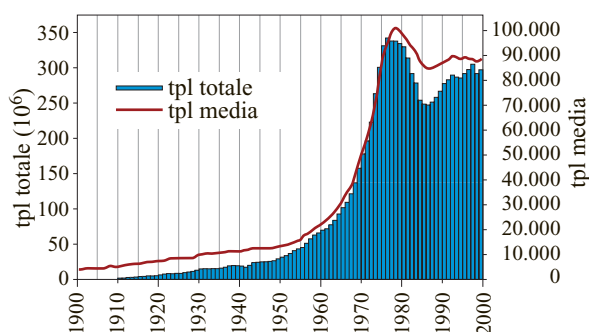



fig. 3. Evoluzione della portata lorda delle navi cisterna (Newton, 2002).

rimossi i serbatoi, aumentando la capacità a 400 t. Un'altra innovazione della *Zoroaster* fu l'impiego diretto di olio combustile anziché del carbone per la propulsione. Nel 1886 fu costruita la *Glückauf*, una grande nave a vapore specifica per il trasporto di olio, di ben 2.297 tpl.

Un'ulteriore spinta all'innovazione della flotta petrolifera è legata al nome del britannico Marcus Samuel, che vide una grande opportunità nel commercio dell'olio russo verso l'Estremo Oriente, utilizzando il Canale di Suez. La compagnia che gestiva il Canale di Suez richiedeva degli standard di sicurezza elevati che le flotte delle compagnie statunitensi non soddisfacevano. Così Samuel decise di costruire una nave che fosse in grado di attraversare il canale; la nave, la *Murex* di 5.000 tpl, fu varata nel 1892. Aveva serbatoi di zavorra e i cinque serbatoi di carico erano posizionati al centro della nave e isolati con compartimenti stagni dai gavoni di prua, dalla caldaia e dal locale motori a poppa per provvedere alla loro protezione in caso di collisione. Per ridurre gli effetti di ondeggiamento del carico, al centro dei serbatoi erano posti una paratia stagna e dei cofani di espansione per minimizzare la superficie libera. Il sistema di pompaggio consentiva lo scarico e il carico in 12 ore e un sistema di lavaggio delle cisterne con vapore permetteva di utilizzarle nel viaggio di ritorno per trasportare derrate alimentari o altro.

Il tonnellaggio delle navi ha visto successivamente una crescita esponenziale, iniziata ai primi del Novecento e durata fino alla prima crisi petrolifera del 1973. Quest'ultima e la seguente crisi del 1980 hanno portato a una riduzione della capacità di trasporto che aveva raggiunto l'apice nel 1973 con circa 340 milioni di tpl. Nello stesso modo il tonnellaggio medio delle navi cisterna è cresciuto da 5.000 tpl all'inizio del 20° secolo fino a circa 100.000 tpl nei primi anni Ottanta, per scendere attorno a 90.000 tpl alla fine del secolo scorso (**fig. 3**).

tab. 1. Tipologie di petroliere e loro caratteristiche principali

Tipologia	Dimensioni di una petroliera tipica
Panamax 55.000-70.000 tpl	60.000 tpl 228,6 m · 32,2 m · 12,6 m
Aframax 75.000-120.000 tpl	100.000 tpl 253 m · 44,2 m · 11,6 m
Suezmax 120.000-200.000 tpl	150.000 tpl 274 m · 50 m · 14,5 m
Very Large Crude Carrier (VLCC) 200.000-320.000 tpl	280.000 tpl 335 m · 57 m · 21 m
Ultra Large Crude Carrier (ULCC) oltre 320.000 tpl	410.000 tpl 377 m · 68 m · 23 m

Tipologie attuali delle navi per il trasporto di greggio e dei suoi prodotti

Le tipologie attuali di petroliere (anche dette *oil tankers*) sono cinque, differenti per dimensioni e capacità di trasporto (**tab. 1**).

Le navi appartenenti alla categoria Panamax presentano il limite di portata massimo corrispondente alla massima capacità di transito nel Canale di Panama. La necessità di passare attraverso il sistema di chiuse del canale fissa le dimensioni massime dello scafo a una lunghezza di 274,3 m e una larghezza di 32,3 m. Nell'Atlantico le navi appartenenti a questa categoria presentano il vantaggio di essere le uniche a poter attraccare ai numerosi porti i cui fondali sono poco profondi.

La classe Aframax comprende navi che presentano un portata lorda massima in accordo con l'Average Freight Rate Assessment (AFRA). Nel passato il limite massimo era posto a 79.999 t, pari al limite superiore della prima classe delle sei nella quale la tariffa AFRA è suddivisa. Le navi di tale taglia vengono impiegate tradizionalmente per il trasporto di greggio a breve e medio raggio. Da notare che la petroliera più grande che può essere ospitata a pieno carico in alcuni porti statunitensi è di 100.000 tpl.

Le navi della classe Suezmax presentano una portata lorda che fa riferimento alla capacità massima di trasporto attraverso il Canale di Suez (attualmente un milione di barili, circa 140.000 t). Questo limite è soggetto a variazioni a causa dell'aumento di profondità del canale (che attualmente ha una profondità di circa 20 m).

Le navi della classe VLCC (Very Large Crude Carrier) furono richieste nella fase di rapida espansione del mercato dell'olio negli anni Sessanta e in particolare dopo il 1967, con la chiusura del Canale di Suez e la necessità di navigare e passare per il Capo di Buona Speranza. Attualmente le VLCC sono il mezzo più efficace per trasportare grandi volumi di greggio, fino a 2 milioni di barili, a consumatori posti a grandi distanze.

La maggior parte delle navi appartenenti alla classe delle ULCC (Ultra Large Crude Carrier) è stata costruita

nella seconda metà degli anni Settanta. Poco flessibili nel loro impiego e limitate dal poter accedere a pochi porti, le ULCC non hanno mai raggiunto il loro pieno potenziale.

Le tipologie di navi da trasporto si possono differenziare anche in funzione del carico stesso. Si usa distinguere navi cisterna per greggio (o petroliere), per prodotti petroliferi, per prodotti chimici, per carichi sia di olio che di prodotti chimici, navi per trasporti combinati, navi per trasporto di gas liquefatti (v. cap. 7.3), navi per Floating Production Storage and Offloading (FPSO; v. cap. 5.2) e cisterniere navetta.

Le petroliere sono progettate per il trasporto di greggio da aree di raccolta e stoccaggio, in prossimità dei giacimenti, alle raffinerie, effettuando il viaggio di ritorno con una zavorra. La dimensione di queste navi, come già detto, è andata crescendo rapidamente fino a toccare il suo apice negli anni Settanta; è stata questa l'era delle superpetroliere che sono le navi più grandi mai costruite. La tecnologia per la movimentazione del carico ha visto l'introduzione di sistemi di riscaldamento con vapore per gestire il carico di oli pesanti e viscosi e per poter accelerare le fasi di carico e scarico. Le petroliere sono equipaggiate con un sistema di lavaggio delle cisterne e un sistema di gas inerte per ridurre i rischi di incendi ed esplosioni. Le navi più recenti presentano numerose altre caratteristiche per la sicurezza come il doppio scafo, la doppia sala macchine, le attrezzature per la propulsione e la manovra.

Le navi cisterna per prodotti petroliferi sono estremamente versatili, per consentire il trasporto di differenti prodotti senza il rischio di reciproca contaminazione. Queste navi presentano un complesso sistema di movimentazione del carico per permettere il trasferimento di differenti prodotti simultaneamente e in maniera completamente separata. I serbatoi sono rivestiti per proteggerli dalla corrosione e per assicurare la purezza del carico e facilitare il lavaggio. Si distinguono due tipi di carico: prodotti 'puliti', costituiti dai distillati leggeri, e prodotti 'sporchi', formati dai prodotti più pesanti del processo di raffinazione. Nel caso dei prodotti sporchi la nave deve avere i dispositivi adeguati per facilitare le operazioni di movimentazione del carico, come i riscaldatori. In genere si preferisce trasportare sempre lo stesso tipo di carico per minimizzare tempi e costi necessari per il lavaggio dei serbatoi, che in questo caso deve essere molto accurato.

Tecnologia costruttiva delle petroliere

L'evoluzione della tecnologia costruttiva delle navi cisterna ha seguito quelle che erano le esigenze del mercato e in particolare, come già detto, l'incremento della stazza lorda e quindi della portata o capacità di carico.

Un elemento chiave nella costruzione delle petroliere è la modalità di compartimentazione dello spazio a disposizione per la realizzazione delle cisterne. Inizialmente la compartimentazione trasversale era realizzata con una paratia stagna longitudinale, così da ottenere due camere sulla sezione trasversale che si estendevano dal fondo nave fino al ponte di corridoio. Queste si prolungavano nell'interponte con piccoli cassoni (in genere adiacenti) detti cofani di espansione, aventi il ruolo di ridurre lo specchio liquido all'interno dei serbatoi, contenendo così gli effetti dinamici dovuti al rollio e al beccheggio nonché le perdite per evaporazione. Proprio per assicurare il loro ruolo era prevista la possibilità di far espandere il liquido sottoposto alle escursioni termiche. La capacità dei cofani era circa il 5-6% del volume della cisterna. Poiché l'uso dei cassoni di espansione, nonostante fosse efficace, richiedeva di imbarcare greggio o prodotti con la stessa densità, per assicurare l'espansione attesa, si è preferito ricorrere a soluzioni tecniche differenti decisamente più semplici, con un solo ponte e una sola paratia longitudinale (**fig. 4 A**). Con l'aumentare delle dimensioni delle navi, per esigenze strutturali e per contenere i carichi dinamici indotti da beccheggio e rollio, furono introdotte ulteriori paratie longitudinali, così da creare tre o quattro comparti sulla sezione trasversale (**figg. 4 B** e **4 C**).

La compartimentazione longitudinale è rimasta sostanzialmente invariata dalla costruzione della *Glückauf*. La sezione longitudinale per navi di piccola stazza è ben

A

B

C

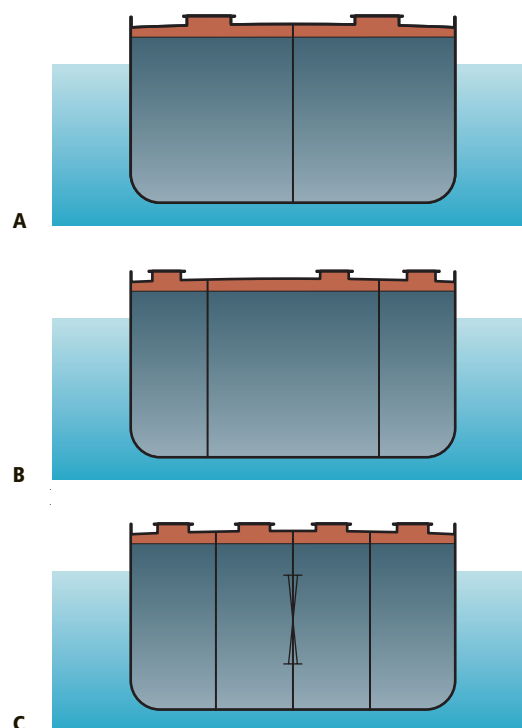
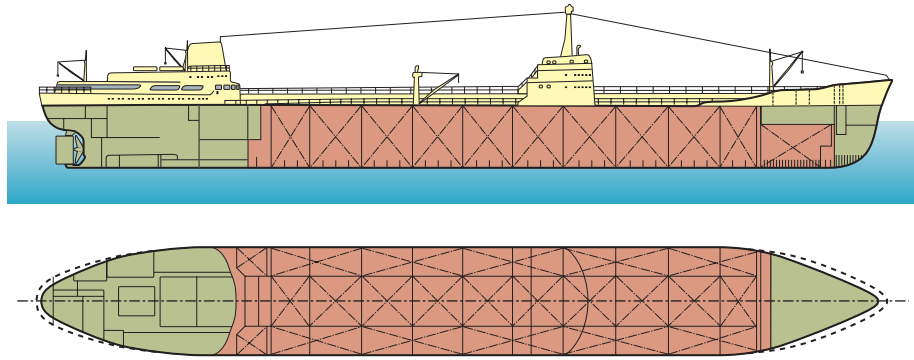



fig. 4. Sezioni trasversali tipiche delle navi cisterna (Eni).

fig. 5. Sezione longitudinale nella vecchia configurazione delle navi cisterna (Eni).

rappresentata nella **fig. 5**. La nave presenta un apparato motore con una sola elica (rari i casi a due eliche) sistemato a poppa; un'intercapedine utilizzata quale stazione di pompaggio; cisterne del carico che si estendono da detta intercapedine per una lunghezza pari al 56-65% della lunghezza della nave; un'altra intercapedine; depositi di acqua e nafta per uso di bordo posti all'estrema prora. Sul ponte di coperta si possono notare due isole di sovrastrutture, una in corrispondenza dell'apparato motore, con un triplo (o doppio) ordine di casseri per alloggio equipaggio e altri usi, e l'altra al centro della nave, con un doppio ordine di casseri, adibita a plancia di comando e alloggio ufficiali di coperta. Il castello di prua è adibito a depositi vari.

La crescita delle dimensioni delle navi cisterna ha condotto a una modifica sostanziale della sezione longitudinale, la quale ora presenta una sola isola sistemata a poppa costituita da un triplo o quadruplo ordine di casseri (**fig. 6**). Nel contempo si sono allungate le cisterne riducendole di numero.

L'apparato motore, quale esso sia, trova posto a poppa; ciò presenta il vantaggio di richiedere solo due intercapedini anziché quattro, contribuendo al contenimento del peso della nave e a un impianto semplificato per quando riguarda i servizi di bordo. La tendenza all'appoppamento della nave nel viaggio di ritorno, determinato dal peso dell'apparato motore ubicato a poppa, viene contenuta da una distribuzione intelligente della zavorra (dovendo la nave effettuare il viaggio di ritorno zavorrata).

La compartimentazione longitudinale della zona delle cisterne si effettua con paratie stagne trasversali. Fino all'introduzione delle superpetroliere, l'interasse tra le paratie trasversali era limitato a 10-12 m, lunghezza che consentiva di attenuare i carichi agenti sulle paratie stesse. In Giappone è stato introdotto negli anni Sessanta l'impiego di paratie trasversali con interasse di 45 m e con paratie di frenamento al loro interno. In tal modo si è ottimizzato l'impiego della nave perché risultano ridotti i tempi di carico e scarico, ma per contro si hanno problemi di galleggiabilità e stabilità nel caso di falla che devono essere risolti in fase di progetto.

Le intercapedini terminali della zona cisterniera (*cofferdam*) servono a separare quest'ultima dalla zona dell'apparato motore, con lo scopo di ridurre i rischi di incendio e scoppio. Per una maggiore efficacia le intercapedini hanno la possibilità di essere riempite rapidamente di acqua, così da impedire o ritardare la propagazione di un eventuale incendio. Tale soluzione, o equivalente, è richiesta per l'attraversamento del Canale di Suez.

Nell'intercapedine trova posto, come già detto, il locale pompe che, rispetto a soluzioni precedenti (quale il posizionamento delle pompe al centro della nave), comporta una semplificazione delle tubazioni di carico e la

fig. 6. Sezione longitudinale nella nuova configurazione delle navi cisterna (Eni).

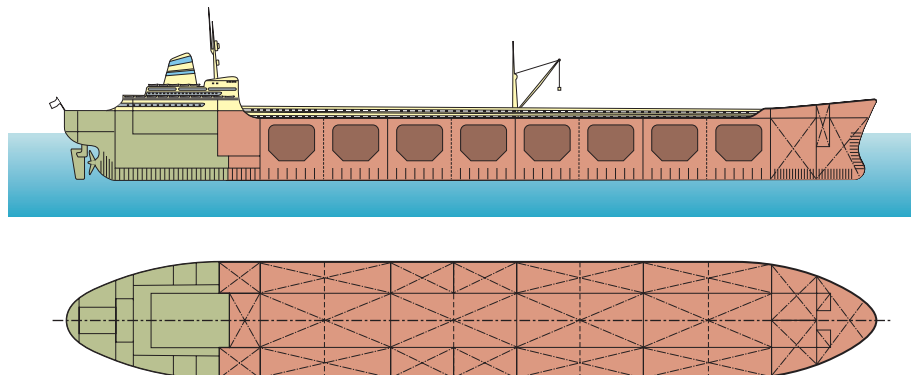
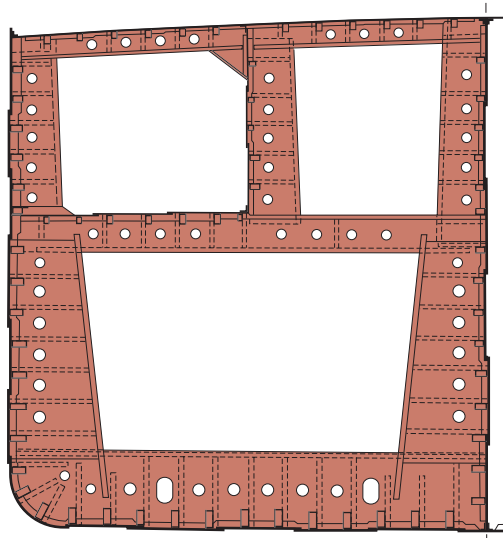



fig. 7. Struttura trasversale Isherwood di una nave cisterna (Newton, 2002).

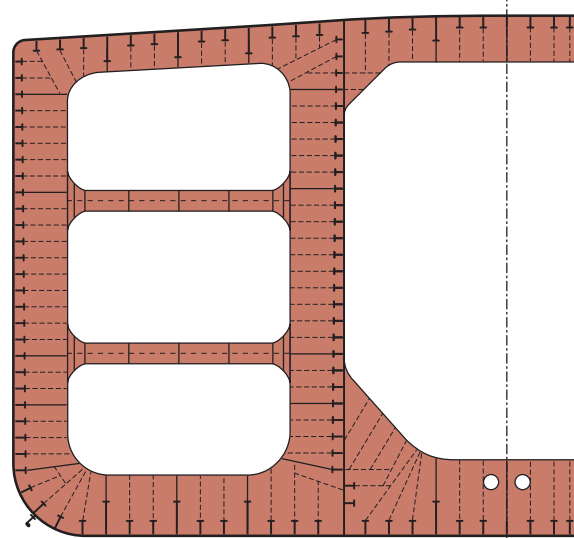



fig. 8. Struttura trasversale moderna di una nave cisterna (Eni).

possibilità di impiegare motori elettrici o diesel collocati nella zona motori e accoppiati alle pompe con un asse attraversante la paratia stagna.

Notevole è stata l'evoluzione della costruzione degli scafi, sino agli attuali doppi scafi. Il maggiore problema da risolvere era la resistenza strutturale longitudinale che gli schemi costruttivi in uso fino ai primi del Novecento non erano in grado di assicurare. Nel 1908 Sir Joseph Isherwood inventò una struttura atta a garantire tale resistenza. Essa era costituita da un sistema a struttura longitudinale, nel quale i fasciami del ponte delle murate e del fondo erano sostenuti da correnti longitudinali continui distanziati fra loro di 750-900 mm e legati da telai formanti ossature rinforzate (**fig. 7**). La struttura di base si è evoluta, giungendo all'attuale sistema a struttura mista con struttura longitudinale del ponte e del fondo e con struttura trasversale dei fianchi e delle paratie longitudinali, così da realizzare enormi telai con eventuali saettoni, in grado di resistere maggiormente a sollecitazioni trasversali (**fig. 8**).

Altro elemento strutturale importante dal punto di vista costruttivo sono le paratie stagne. Nelle navi cisterna queste non sono sempre sollecitate dal carico idrostatico; nel caso di carico uniformemente distribuito in tutte le cisterne, solo le paratie di estremità sono infatti soggette al carico idrostatico. Questo stato di sollecitazione cambia in fase di scarico o carico o in condizioni di zavorramento; in quest'ultimo caso esse saranno inoltre soggette a carichi dinamici dovuti alla navigazione, con sovrapressioni anche di 0,6-0,7 kg/cm^2.

La paratia stagna classica è costituita da fasciame di lamiera a corsi orizzontali collegato, con telai angolari o con semplice saldatura lungo tutta la sua periferia, ai fasciami di fondo, di murata e del ponte. Questo fasciame viene rinforzato con montanti verticali saldati a esso e collegati alle estremità con il ponte e il fondo con strutture realizzanti incastri o appoggi, e da traverse che si incastrano ai fasciami di murata (**fig. 9 A**).

L'attuale schema costruttivo delle paratie stagne è stato sviluppato durante la Seconda Guerra Mondiale per le cisterne T2. Sono paratie del tipo corrugato o ondulato che consentono di attribuire al fasciame anche la funzione di montante; rimane comunque la necessità delle traverse (**fig. 9 B**). Un vantaggio non indifferente di questo schema costruttivo è il risparmio di peso, che si aggira attorno al 10%; per contro si ha una maggiore lunghezza di saldatura che costituisce una debolezza della struttura, poiché le saldature costituiscono un potenziale punto di innesco della corrosione. Si è assistito quindi a un ritorno alle paratie piane per la loro semplicità costruttiva e il minor rischio di corrosione.

Le ultime innovazioni costruttive sono strettamente connesse a quanto emerso nei disastri ecologici prodotti dai naufragi di petroliere. È il caso della *Exxon Valdez* nel 1989, che sollecitò l'introduzione di nuove regolamentazioni (OPA 90 e Marpol-IMO 92) nella costruzione delle navi e in particolare l'adozione di un doppio scafo. In questo caso si realizza un secondo scafo indipendente dal primo che deve presentare una resistenza strutturale autonoma; lo spazio interposto tra i due scafi viene impiegato per il carico della zavorra.

La motorizzazione delle petroliere ha seguito l'evoluzione del mercato del greggio. Infatti prima della crisi petrolifera del 1973 si era preferito adottare turbine a vapore come sistemi di generazione di potenza, le quali consentivano di sviluppare potenze elevate superiori a quelle erogate dai motori diesel marini, anche se presentavano consumi di carburante decisamente elevati. Il

A

B

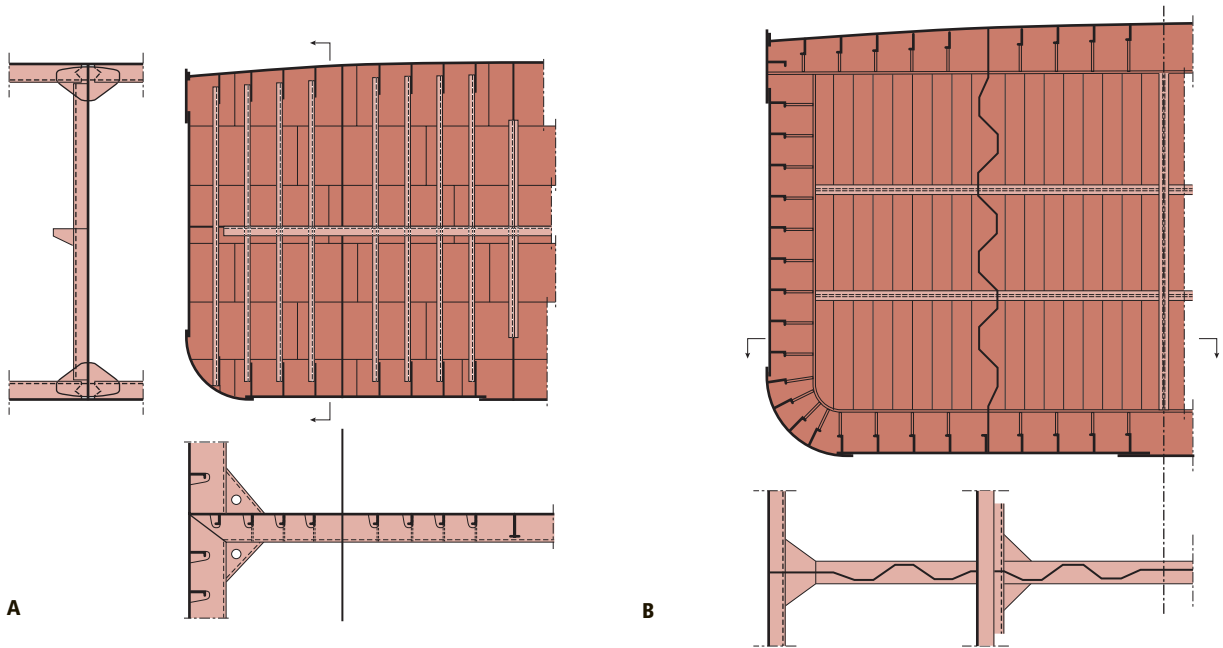



fig. 9. Struttura delle paratie stagne di una nave cisterna (Eni).

nuovo corso economico, dopo il 1973, ha spinto i produttori di motori marini a sviluppare un motore diesel in grado di fornire la necessaria potenza per far navigare una VLCC con consumo contenuto. A partire dal 1980 molte turbine a vapore su VLCC sono state sostituite con i nuovi motori diesel. Da ricordare è il tentativo effettuato in Giappone di impiegare delle turbine a gas per ridurre ulteriormente i costi del carburante.

Operazioni di carico e scarico delle navi cisterna

La petroliera arriva al luogo di carico zavorrata e viene diretta verso la banchina di carico per l'ormeggio; si procede quindi a collegare le manichette di carico ai rispettivi collettori di bordo e di terra. Prima di procedere al carico si deve scaricare la zavorra e attendere l'ispezione della nave; in questa fase le cisterne vengono ventilate per rimuovere gli eventuali gas residui, così come si attuano tutte le norme e le misure di sicurezza necessarie. Le operazioni di carico si realizzano seguendo il piano di carico stabilito dal cantiere di costruzione e approvato dal Registro Navale. Il piano è definito in funzione del tipo di greggio da imbarcare e in modo da ridurre al minimo le sollecitazioni sulla struttura della nave, oltre a mantenerla in condizioni ottimali di assetto. Al termine del carico si staccano le manichette flessibili di terra e, dopo aver chiuso tutte le saracinesche, si procede alla verifica del carico. Questa avviene attraverso la misurazione dei livelli, della temperatura e della densità a tre diverse altezze in ogni cisterna, così da verificare il quantitativo caricato. Una parte dei campioni viene conservata per poi essere consegnata al luogo di scarico.

Poco prima di arrivare al porto di scarico è necessario procedere al riscaldamento del carico, così che il greggio si presenti con una viscosità tale da poter essere aspirato dalle pompe. La temperatura alla quale generalmente si porta il carico è di almeno 50 °C (alla base del carico); il riscaldamento si realizza con delle serpentine poste nella parte bassa delle cisterne, nelle quali circola vapore (**fig. 10**). Poiché l'impiego del vapore comporta, in caso di condense, una diminuzione dell'efficienza, la lunghezza delle serpentine non è mai eccessiva e le salite e le discese sono dotate di valvole

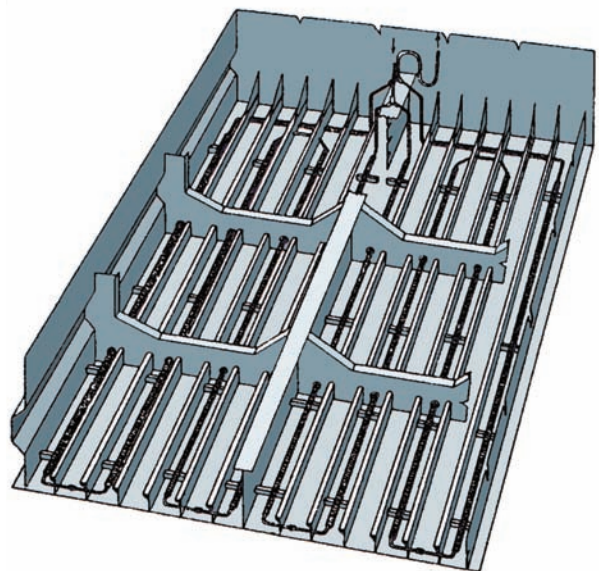



fig. 10. Serpentine di riscaldamento del carico di una nave cisterna (Eni).

termostatiche per lo scarico automatico della condensa. Nel caso di motocisterne si ricorre a un evaporatore, nel caso di turbocisterne, invece, il vapore è spillato direttamente dalla turbina.

Giunti al luogo di scarico si eseguono le operazioni di ormeggio, con le stesse precauzioni osservate in fase di carico; si procede alla verifica del carico misurando livelli, temperatura e densità nelle singole cisterne. Si procede quindi a effettuare la connessione alle manichette e all'attivazione delle pompe di bordo per lo scarico seguendo il piano relativo. Le pompe sono attivate prima in moto lento per poi raggiungere gradualmente la condizione di regime; esse vengono arrestate quando il livello è ancora di circa 40 cm, così da evitarne il disinnesco. Lo svuotamento della cisterna procede quindi con le pompe di stripping e con altri eventuali sistemi. Durante lo scarico si procede contemporaneamente al carico della zavorra nelle apposite cisterne, così da ridurre i tempi delle operazioni; in tal modo infatti, terminato lo scarico si può procedere al distacco delle manichette e la nave è pronta per partire per un nuovo viaggio.

Un'operazione che viene eseguita in fase di navigazione è il lavaggio delle cisterne con acqua calda e con un dispositivo denominato *butterworth*; ciò consente di rimuovere l'olio rimasto sulle pareti e di evitare l'eventuale contaminazione dei successivi prodotti da imbarcare. Al termine di questa operazione è necessario ventilare i locali per rimuovere i gas presenti e ridurre il rischio di esplosioni e incendi. Una misura ulteriore che viene presa, soprattutto sulle VLCC, dove le cisterne hanno dimensioni ragguardevoli, è il riempimento delle stesse con gas inerte (Inert Gas System, IGS), così da assicurare un'atmosfera sicura, utilizzando i gas di scarico dei motori della nave.

Questa misura di sicurezza è particolarmente indicata nel caso in cui il lavaggio delle cisterne avvenga utilizzando lo stesso greggio (Crude Oil Washing, COW). Tale misura consente di avere una pratica più economica e sicura rispetto al lavaggio con acqua, oltre a limitare l'accumulo delle miscele olio-acqua. Per limitare il rilascio in mare, queste miscele vengono poste in un serbatoio di deposito, dove nel tempo l'olio si separa dall'acqua; l'acqua chiara viene rilasciata in mare e l'olio si lascia nel serbatoio che verrà riempito nuovamente con greggio al prossimo carico. Questo metodo (Load On Top, LOT), entrato in uso negli anni Sessanta a opera della Shell, è divenuto misura internazionale nel 1978. Nello stesso anno, con l'introduzione della convenzione Marpol (Marine pollution), abbreviazione con la quale si indica l'International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, è stato stabilito che tutte le navi cisterna esistenti debbano essere dotate di COW e di IGS nonché della possibilità di attuare la procedura LOT; le nuove navi devono inoltre installare dei separatori olio-acqua e dei sistemi per la misura del contenuto di olio. Rimane comunque il problema dello smaltimento dei reflui, poiché molti porti non hanno le opportune attrezzature per il loro trattamento.

La fase finale è costituita dall'introduzione, come già detto, della costruzione delle navi con il doppio scafo e dalla modifica delle navi con singolo scafo con l'adozione di metodi di contenimento del carico in caso di affondamento.

Consistenza della flotta petrolifera mondiale

La consistenza complessiva della flotta petrolifera mondiale, se si escludono le navi di piccola stazza (inferiori a 10.000 tpl), è di circa 3.500 unità, con un tonnellaggio lordo complessivo di poco inferiore ai 300 milioni di tpl. La ripartizione di quest'ultimo tra le vari classi del naviglio cisterniero è riportata in **tab. 2**.

Passando a classificare la flotta delle navi cisterna non soltanto per dimensione ma anche in relazione agli standard di sicurezza, si possono distinguere sei raggruppamenti.

I primi tre corrispondono alle categorie IMO 1, 2 e 3, e sono definiti conformemente alle definizioni accolte dall'IMO (International Maritime Organisation), organismo delle Nazioni Unite preposto al settore marittimo, e dall'UE.

tab. 2. Consistenza della flotta petrolifera mondiale (aggiornata al 30 aprile 2003) («The Drewry Monthly», 2003)

Categoria di portata lorda (tpl)	Navi Numero	Navi %	Tonnellaggio lordo complessivo milioni di tpl	Tonnellaggio lordo complessivo %
10.000-15.000	1.862	54,0	54,0	18,2
50.000-80.000	285	8,3	18,2	6,1
80.000-120.000	575	16,7	55,5	18,7
120.000-200.000	287	8,3	42,1	14,2
200.000-320.000	412	12,0	117,2	39,4
oltre 320.000	25	0,7	10,2	3,4
Totale	3.446	100,0	297,2	100,0

La categoria 1 comprende navi costruite generalmente prima del 1982, dette *pre-Marpol* (⩾20.000 tpl per il trasporto di greggio e ⩾30.000 tpl per il trasporto di prodotti petroliferi); oltre a essere a scafo singolo, queste navi sono sprovviste di cisterne per zavorra segregate (Segregated Ballast Tanks in Protective Location, SBT/PL). Le navi recentemente coinvolte in incidenti importanti appartengono prevalentemente a questa categoria (come la *Erika* e la *Prestige*). La categoria 2 comprende navi costruite generalmente tra il 1982 e il 1986, dette *Marpol*, con le stesse caratteristiche della categoria 1 ma provviste di SBT/PL. La categoria 3 include navi di dimensione inferiore a quella delle categorie 1 e 2, ma superiore alle 5.000 tpl; tali navi operano prevalentemente su rotte regionali o locali.

Altri due gruppi (4 e 5) comprendono navi di taglia minore; il sesto è costituito dalle unità dotate di doppio scafo. La dismissione riguarda le navi dei primi quattro gruppi, esclude per ora quelle del quinto e ovviamente la flotta del sesto gruppo, già dotata di doppio scafo.

Al 30 aprile 2003 le navi cisterna della categoria 1 registravano un tonnellaggio complessivo di circa 50-53 milioni di tpl, di cui 4,5 milioni riguardavano navi sottoposte a interventi di miglioramento (doppio fondo o doppia fiancata). Alla stessa data il tonnellaggio complessivo delle navi cisterna della categoria 2 ammontava a oltre 80 milioni di tpl, di cui poco più di 5 milioni riferiti a navi con doppio fondo e 10 milioni a navi con doppia fiancata. Alla categoria 3, infine, erano attribuibili 13 milioni di tpl (Bilardo e Mureddu, 2005). Delle navi che compongono l'insieme delle tre categorie citate, per un totale di 140-150 milioni di tpl, circa 1/3 del tonnellaggio appartiene alla categoria 1, oltre la metà alla categoria 2 e il restante (meno del 10%) alla categoria 3. Come si è detto, possono ancora individuarsi due altre categorie di vettori generalmente sprovvisti di doppio scafo, che si caratterizzano per la loro minore dimensione.

Nella categoria 4 rientrano le navi cisterna con stazza che va dalle 600 alle 5.000 tpl, anch'esse oggetto della dismissione accelerata adottata dall'UE (finora erano invece escluse dal regolamento 13 F dell'IMO), per le quali è prevista l'uscita di servizio entro il 2008. Si tratta di un naviglio consistente, intorno alle 4.300 unità (OCIMF, 2003b), il cui tonnellaggio complessivo, difficile da stimare con precisione, non dovrebbe comunque essere lontano dai 10 milioni di tpl. Il numero delle navi cisterna di questa categoria provviste di doppio scafo è crescente, ma non raggiunge tuttavia le 170-180 unità, delle quali meno di una decina opera in Europa (OCIMF, 2003b).

L'altro gruppo (categoria 5) include un numeroso naviglio eterogeneo anche per standard di sicurezza, di stazza inferiore alle 600 tpl, in servizio su rotte locali e soprattutto rilevante per gli scali nei porti insulari.

Infine il tonnellaggio complessivo del gruppo 6, ossia delle navi con doppio scafo già in servizio, è di entità più o meno equivalente a quello del naviglio sprovvisto di doppio scafo e da dismettere entro il 2015, essendo stimato intorno ai 154 milioni di tpl (OCIMF, 2003a). Su questa cifra, e comunque su un ordine di grandezza tra i 150 e i 155 milioni di tpl, sono concordi molti analisti. Un dato di diversa natura, concernente le responsabilità delle perdite (*fixtures*) relative agli oli pesanti (*heavy oils*) ma con l'esclusione dei greggi, conferma indirettamente che le navi con doppio scafo sono circa la metà dell'intera flotta petrolifera disponibile: globalmente, nel 2002, su 2.925 fixtures, il 57%, cioè 1.667, riguardava navi sprovviste di doppio scafo.

7.2.5 Rinnovo della flotta petrolifera

Invecchiamento della flotta petrolifera

L'invecchiamento della flotta petrolifera è stato determinato dai forti mutamenti che hanno interessato l'evoluzione della domanda di naviglio cisterniero e dagli sfasamenti delle risposte armatoriali ai sussulti del mercato petrolifero e di quello, a esso collegato, dei noli dal 1973 a oggi.

La situazione è mutata sostanzialmente a partire dal 1988: l'aumento della domanda mondiale di petrolio, l'avvenuto adeguamento alle convenzioni internazionali stipulate in precedenza e la mancata introduzione di nuove regole più restrittive, una maggiore remuneratività dei noli e l'elevato prezzo raggiunto dalle petroliere (sia nuove sia di seconda mano) sono stati i fattori concomitanti che hanno contribuito ad arrestare il disarmo della flotta esistente e a riavviare la domanda di nuove petroliere.

Mentre però la costruzione di una nuova petroliera richiede tempi tecnici lunghi, l'arresto del disarmo delle vecchie navi è stato immediato. Perdura quindi una situazione di invecchiamento della flotta, che appare in contrasto con le esigenze di ammodernamento recepite in parte dalla regolamentazione internazionale e che si presenta fortemente indiziato per costituire, nei prossimi anni, il principale fattore di rischio tra quelli accertabili.

In particolare, la **tab. 3** mostra che il 65% della flotta addetta al trasporto di greggio denunciava già nel 1989 un'anzianità di almeno 13 anni. Dati recenti confermano che il 60% della flotta petrolifera ha un'età di 15-16 anni. In particolare nel 1989 la portata lorda delle navi costruite prima del 1976 (83.700.000 tpl) costituiva il 77,7% della portata lorda totale delle navi di stazza superiore alle 200.000 t (107.700.000 tpl). Alla fine del 1992, il 90% circa delle grandi navi cisterna, circa il 50% del totale della flotta petrolifera, aveva un'età superiore ai 15-16 anni («Petroleum Economist», 1991).

tab. 3. La flotta petrolifera mondiale (1990) (Radetzki,1989; Tucker, 1989; «World Tanker Fleet Review», 1989; MEPC, 1990; Bilardo e Mureddu, 2005)

Categoria	Milioni di tpl	%
(1) Navi in attività sul mercato dei trasporti marittimi	229.100	92,9
(2) Navi adibite a depositi semipermanenti	5.900	2,4
(3) Navi ferme	1.800	0,7
(4) Flotta commerciale (1+2+3)	236.800	96,0
(5) Navi governative e miscellanee	9.800	4,0
Totale flotta (4+5)	246.600	100,0
Ripartizione per bandiera		
Bahamas	10.908	4,4
Brasile	3.559	1,4
Cipro	11.017	4,5
Danimarca	4.653	1,9
Francia	3.720	1,5
Giappone	13.388	5,4
Grecia	16.001	6,5
Iran	6.257	2,5
Italia	4.627	1,9
Liberia	56.016	22,7
Norvegia	14.179	5,7
Panama	20.946	8,5
Regno Unito	16.593	6,7
Singapore	4.937	2,0
Spagna	3.387	1,4
ex URSS	5.735	2,3
USA	15.955	6,5
Altri paesi	34.749	14,2
Ripartizione per classi di età e dimensione		
Totale	237.200	100,0
di cui: - maggiori di 200.000 t	107.700	45,4
- minori di 200.000 t	129.500	54,6
navi costruite prima del 1976	154.200	65,0
di cui: - maggiori di 200.000 t	83.700	35,3
- minori di 200.000 t	70.500	29,7
navi costruite dopo il 1976	83.000	35,0
di cui: - maggiori di 200.000 t	24.000	10,1
- minori di 200.000 t	59.000	24,9

Se si considera che la vita media delle grandi navi cisterna con normale manutenzione è di 15-20 anni, e si tiene conto che molte di esse sono rimaste inutilizzate per lungo tempo con manutenzione ridotta al minimo, si può ragionevolmente concludere che la flotta in servizio si presenta attualmente in condizioni critiche dal punto di vista della sicurezza (età, corrosione, ecc.). Lo sviluppo dell'attività cantieristica fu sostenuto da un forte ritmo di crescita della domanda di petrolio negli anni precedenti la prima crisi petrolifera (1973). La chiusura del Canale di Suez, provocata dalla guerra, mise immediatamente in grave difficoltà il sistema di approvvigionamento dal Golfo Persico per due ordini principali di motivi: il primo dovuto alla diversificazione obbligata del traffico sulla lunga rotta per il Capo di Buona Speranza; il secondo legato alla struttura stessa della flotta, vincolata fino ad allora alla *Suez Size*, cioè ad avere dimensioni non superiori a quelle corrispondenti a una portata lorda di 70.000-80.000 t, limite massimo per la navigazione a pieno carico nel Canale di Suez. A causa di tale limite, la flotta, così come era stata strutturata, si trovò a dover fronteggiare sia un altissimo aumento dei costi unitari di trasporto a causa del maggiore percorso, sia la caduta della capacità complessiva a causa dell'allungamento dei tempi di navigazione. Proprio a partire da tale circostanza ebbe inizio la corsa alla costruzione di grandi navi cisterna che consentissero il trasporto di cospicui quantitativi di greggio su lunghe rotte e a basso costo. I VLCC avevano portata lorda fino a 200.000-250.000 t e gli ULCC fino a 450.000-500.000 t. Per meglio rendersi conto della drasticità del cambiamento, può essere utile ricordare che tra il 1973 e il 1976 il varo delle navi cisterna VLCC e ULCC fece misurare un incremento annuo di capacità di 22 milioni di tpl, mentre tra il 1980 e il 1987 tale incremento medio annuo si ridusse a meno di 1 milione di tpl. Soltanto negli ultimi anni Ottanta si è registrata una relativa crescita dell'attività fino a 3 milioni di tpl (Radetzki, 1989).

L'attività cantieristica proseguì per inerzia la sua crescita fin quasi alla fine degli anni Settanta, arrestandosi a causa dell'inversione di tendenza nei consumi emersa già prima del 1980. La Guerra del Kippur (1973), la riduzione forzata dei consumi che ne conseguì in tutti i paesi dell'area industrializzata e l'avvio di politiche energetiche finalizzate alla ricerca e allo sviluppo di fonti alternative al petrolio nonché al perseguimento del risparmio energetico negli usi sia industriali sia civili prepararono un progressivo contenimento della domanda di greggio e l'inizio della crisi strutturale del trasporto marittimo.

Anche a causa della seconda crisi petrolifera del 1979, indotta dalla rivoluzione iraniana e dal ridimensionamento dei consumi energetici nell'area OCSE e che doveva indirizzare poi il mercato petrolifero degli anni Ottanta, la forbice tra il declino della domanda e l'eccesso di capacità di trasporto si allargò ulteriormente, portando al crollo dei noli, al progressivo assottigliamento del margine dei guadagni sui costi operativi delle navi cisterna rimaste in servizio e alla stagnazione del settore.

L'esito finale fu la sospensione – per un periodo che va grosso modo dal 1980 al 1987 – degli ordinativi di

nuove navi cisterna, con il conseguente arresto del normale processo di ammodernamento della flotta, senza eccezione di bandiera, mentre anche il mercato di seconda mano risentiva del generalizzato declino della domanda. Si verificò altresì un forte tasso di disarmo, che nel 1985 raggiunse le 27.000 tpl, corrispondente al 10,6% dell'intera flotta petrolifera mondiale, pur se non necessariamente erano le navi più vecchie e peggio attrezzate quelle che uscivano dal mercato. Nell'insieme, nonostante l'introduzione delle nuove normative internazionali sulla sicurezza contro il rischio di incidenti, si verificò un forte rallentamento del normale processo di ammodernamento della flotta. Non sono mancati, negli ultimi anni di quel periodo, segnali contraddittori nel mercato secondario, legati soprattutto a vistose oscillazioni delle quotazioni in corrispondenza di eventi bellici e crisi politiche locali, ma del tutto sprovvisti di effetti positivi in relazione all'ammodernamento delle navi cisterna: infatti i passaggi di proprietà dettati da contingenze speculative non rappresentano generalmente altro che un progressivo degrado della manutenzione.

Problemi tecnici ed economici connessi alla ristrutturazione della flotta cisterniera

Il rinnovo di 140-150 milioni di tonnellaggio comporta problemi di capacità cantieristica e di reperimento di ingenti mezzi finanziari; la decisione di accelerare i tempi di dismissione delle navi senza doppio scafo, soprattutto nell'eventualità di una più larga accettazione del calendario europeo in ambito IMO, accentua, come si può vedere dalla **fig. 11**, la concentrazione delle dismissioni in alcuni anni.

In particolare, il progetto di disarmo nel periodo 2003-15 si articola nei seguenti tre punti: nel primo triennio (2003-05) circa 48 milioni di tpl, di cui più di 3/4 nel 2005; nel quinquennio intermedio (2006-10) poco meno di 80 milioni di tpl; nel quinquennio finale (2011-15) altri 12 milioni di tpl, di cui la metà concentrati nell'ultimo anno. Tutta l'operazione sarà concentrata soprattutto in un anno – il 2010 – nel quale verranno dismessi ben 65 milioni di tpl, cioè oltre il 40% del tonnellaggio complessivo previsto per tutto il periodo. In due soli anni, il 2005 e il 2010, si concentrerà quindi più del 70% delle dismissioni previste per l'intero spazio di tempo 2003-15.

La sostituzione in soli due anni di un tonnellaggio di tale entità costituisce un evento senza precedenti. Non è da escludere che la finanza, l'armatoria e la cantieristica mondiali siano in grado di far fronte a questa onda anomala di rinnovi, che peraltro costituisce una straordinaria occasione di sviluppo e di profitti per alcuni operatori. Resta però il fatto che il 2010 sarà un anno cruciale, e non si può sottovalutare l'eccezionalità dell'evento né ignorare la possibilità di conseguenze sul mercato delle costruzioni navali e su quello dei noli.

È possibile innanzi tutto che vengano acuiti i problemi di capacità della cantieristica mondiale, sia dei cantieri che costruiranno le nuove navi sia di quelli che demoliranno le navi messe fuori servizio, e inoltre che vengano così alimentate sul mercato primario e su quello della rottamazione tensioni di qualche rilevanza, anche se sulla loro possibile entità si registrano opinioni contrastanti.

È comunque probabile che l'andamento oscillante degli ordini e dell'attività cantieristica possa essere meno drammatico di come viene previsto da chi sostiene che il mercato delle navi cisterna nei prossimi decenni sarà caratterizzato da alti e bassi (Stopford, 2003). È ragionevole attendersi infatti che tale andamento possa essere molto attenuato dalla domanda di nuove navi attivata dall'aumento dei consumi, domanda che risulta altrettanto importante, anche quantitativamente, rispetto a quella determinata dalle dismissioni e che può consentire una programmazione dell'offerta cantieristica regolata su livelli accettabili di utilizzazione della capacità produttiva. Effetti analoghi dovrebbe avere la costruzione di navi per il gas o prodotti misti (combiner), per la quale è in atto da anni una crescita sostenuta e stabile, che non mostra segni di imminente rallentamento.

Il rinnovo e l'ampliamento della flotta, in ogni caso, sembrano destinati a sostenere, stabilmente e per un lungo periodo, il volume d'affari e l'attività del settore armatoriale, dopo gli alti e bassi registrati negli ultimi quattro decenni di mercato delle costruzioni navali. Ne sono sintomi premonitori l'andamento sostenuto degli ordini, registrato da diversi anni, e i programmi di costruzione di molti cantieri.

Per quanto riguarda l'andamento prevedibile dell'attività di rottamazione va tenuto presente che esiste

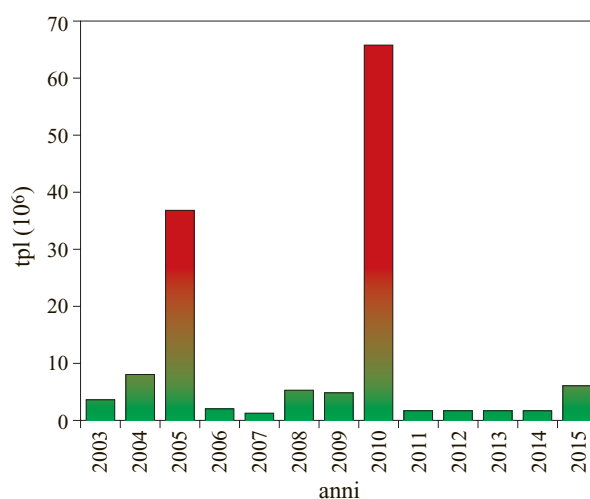



fig. 11. Dismissioni della flotta petrolifera mondiale tra il 2003 e il 2015 secondo il calendario adottato dall'UE e proposto all'IMO (per cortesia di Bilardo e Mureddu).

una correlazione tra mercato primario, capacità inutilizzata e rottamazione, che rivela un meccanismo di aggiustamento in cui ciascuna delle tre variabili opera come fattore di riequilibrio (Bilardo e Mureddu, 2005). Si teme che un volume di rottamazione eccessivo, comunque mai raggiunto in precedenza, possa rompere questo meccanismo di compensazione tra eccesso di capacità inutilizzata e rottamazione.

Tra gli effetti del programma di dismissione della UE va anche annoverato il fatto che l'età di molte navi che andranno in disarmo sarà inferiore a quella presa in considerazione nei piani di ammortamento degli armatori e dei finanzieri. È stato stimato che, nel 2010, 247 navi (di cui 200 unità della sola categoria 2), per complessivi 39 milioni di tpl, verranno messe fuori servizio quando avranno meno di 20 anni (Bilardo e Mureddu, 2005). Oltre a perdite per i proprietari di navi relativamente giovani da rottamare ed effetti sul prezzo delle navi nuove, ciò comporterà, più in generale, variazioni importanti sul calcolo degli ammortamenti (il periodo di riferimento sarà necessariamente inferiore a 20 anni), determinando così cambiamenti sugli equilibri aziendali sia delle società armatoriali sia delle banche finanziatrici (OCIMF, 2003a, 2003c).

Un altro aspetto rilevante è quello della dimensione del finanziamento degli investimenti richiesti. Il prezzo di una nave cisterna a doppio scafo (che per un armatore è la maggiore componente di costo) va dai 70-75 milioni di dollari per un VLCC, ai 30 milioni per una nave della categoria 'products' (Drewry Shipping Consultants, 2003). Pur senza procedere a una vera e propria stima del volume di investimenti richiesto nel corso dell'intero periodo 2003-30, può facilmente dedursi che il fabbisogno finanziario (anche a prescindere dal forte aumento dei costi di gestione) sarà dell'ordine di almeno un centinaio di miliardi di dollari, il che non potrà non creare qualche problema, sia all'interno della cerchia dei tradizionali finanziatori del settore, sia, più in generale, sul sistema finanziario internazionale.

In base ai dati di lungo periodo sulla consistenza e sulla capacità utilizzata, è possibile individuare la presenza di un andamento ciclico in cui le fasi ascendenti, alimentate da qualche importante mutamento istituzionale e tecnologico, sono seguite da lunghi periodi di stasi, cui corrispondono la riduzione della capacità utilizzata e un forte invecchiamento del naviglio. Sono presenti le condizioni per ritenere che stia per innescarsi un nuovo ciclo – di maggiore ampiezza di quello avviato con la Marpol – di cui vedremo gli effetti tra 20 anni, quando la flotta invecchierà tutta insieme.

Alle fluttuazioni della consistenza della flotta e della capacità utilizzata è anche legato – come è testimoniato dalle analisi econometriche effettuate in passato – l'andamento dei noli. Per il futuro, nella misura in cui non sopraggiungano ostacoli imprevisti al rinnovamento della flotta, si può prevedere qualche aumento dei noli nella fase più acuta della transizione, ma tali aumenti tenderanno a essere assorbiti rapidamente a mano a mano che la capacità utilizzata si assesterà su livelli normali.

Altre considerazioni, per così dire a margine, meritano forse di essere sviluppate. Innanzi tutto non sembra che possano essere individuate conseguenze tangibili per l'industria petrolifera e per l'approvvigionamento energetico: all'aspetto positivo della riduzione del rischio non si accompagna nessun serio pericolo di rallentare il servizio di trasporto, per scarsità di navi con standard di sicurezza adeguati; un eventuale aumento dei noli sarebbe comunque temporaneo e facilmente assorbibile senza ricorrere necessariamente a traslazioni sui prezzi.

Connessa alle difficoltà tecniche di aggiustamento, e in particolare ai lunghi tempi di costruzione delle navi, c'è tuttavia la possibilità che si verifichino, nella fase di rinnovamento della flotta mondiale, temporanei eccessi di domanda, con conseguenti tensioni o occasionali strozzature di mercato («Oil & Gas Journal», 2003).

È possibile inoltre che tali tensioni possano aumentare, qualora all'obbligo di utilizzare navi cisterna con caratteristiche strutturali adeguate (dotate di doppio scafo, o, fino al 2015, rinforzate con varie forme di miglioramento) non dovesse accompagnarsi la possibilità di utilizzare pienamente l'offerta con tali caratteristiche disponibile sul mercato internazionale. Ciò potrebbe succedere nel caso in cui, pur all'interno di una normativa che riflette la politica di liberalizzazione del trasporto marittimo perseguita in generale dall'Unione Europea, esistano clausole, eccezioni o semplicemente interpretazioni nell'applicazione di tale normativa a livello dei singoli paesi membri, che riducano di fatto la possibilità di servirsi delle navi a doppio scafo disponibili sul mercato.

Una seconda considerazione riguarda la scarsa chiarezza con cui avviene la ripartizione di costi e benefici di un cambiamento come quello esaminato, non solo tra produttori e consumatori intermedi e finali (in particolare sono oscuri i vantaggi e gli oneri e il meccanismo di traslazione del prezzo del petrolio), ma anche tra questi e altre parti del gioco (armatori, assicuratori, ecc.). Infine va ribadita l'esigenza di interventi coordinati tra i vari livelli decisionali (globale, europeo, nazionale) e tra le varie aree geografiche. In merito alla rilevanza di quest'ultimo aspetto, va sottolineato che in Europa, nel Mediterraneo e negli USA, a causa delle caratteristiche del naviglio operante, non dovrebbero determinarsi carenze di offerta di navi cisterna a doppio scafo, mentre così potrebbe non essere, sia pure temporaneamente, in altre aree, con conseguenze sul mercato nel suo insieme. Va inoltre osservato che in assenza di un accordo globale, a prescindere da qualche distorsione del mercato, navi senza i nuovi standard di sicurezza, sebbene bandite dai

porti, avrebbero ancora la possibilità di navigare non lontano dalle coste di paesi che adottano le nuove regole (per esempio nel Mediterraneo) e in generale lungo rotte che presentano elevati rischi per tutti.

Implicazioni economiche del rinnovo della flotta

Precedentemente sono state prese in considerazione alcune stime e previsioni plausibili sulla movimentazione del petrolio nel mondo e nel Mediterraneo. Da tali stime si possono trarre indicazioni sull'andamento di una delle variabili cruciali, da cui l'evoluzione del fenomeno delle 'maree nere' dipende: il traffico di petroliere.

I dati sulla domanda di naviglio cisterniero – coerenti con le previsioni sul traffico – indicano una crescita di oltre il 41% dell'insieme della flotta petrolifera mondiale (quasi dell'83% per i soli VLCC) negli anni tra il 1990 e il 2005, secondo una stima effettuata dalla Marine Economics Ltd., in una rassegna della domanda cui l'attività cantieristica dovrebbe essere in grado di rispondere («World Tanker Fleet Review», 1989; Tucker, 1989). Per quanto riguarda il Mediterraneo, è probabile che la già consistente presenza di petroliere registri un aumento prossimo al 50%, in linea con l'incremento del fabbisogno mondiale di trasporto cisterniero.

Questa forte tendenza espansiva dà per scontato un andamento crescente della domanda petrolifera e una ripresa dell'attività cantieristica nel lungo periodo, tuttavia prescinde dalla possibilità di un forte aumento degli standard di sicurezza delle navi.

Al fabbisogno di potenziamento della capacità di trasporto si affiancano: l'esigenza di rinnovamento di una flotta straordinariamente invecchiata (come si è visto, circa il 50% della flotta mercantile mondiale nel suo insieme è stato varato prima del 1976); l'obbligo di adeguare le navi in servizio (per standard di manutenzione, caratteristiche tecniche e attrezzature antinquinamento) alle norme di sicurezza imposte dalla normativa internazionale vigente e, in prospettiva, alle nuove regole più restrittive che in tutto il mondo si tende a introdurre.

Il concomitante insorgere di questi fattori ha già determinato, dal 1988 a oggi, effetti contrapposti: da un lato, un forte rallentamento del tasso di disarmo delle navi cisterna (che ha ulteriormente contribuito ad aumentare l'età media della flotta) e una vivacità dei mercati dei noli e del naviglio usato; dall'altro, un rapido aumento dei costi di manutenzione e di adattamento, una crescita di alti rischi finanziari per incidenti determinati dallo stato di usura delle navi, una ripresa consistente della domanda di naviglio nuovo e infine un mutamento della composizione della flotta per tipo di proprietà, indicativo della tendenza a ridurre investimenti e responsabilità armatoriali da parte delle compagnie petrolifere. Nei prossimi anni, le tendenze di quest'ultimo tipo di effetti dovranno certamente accentuarsi, considerando comunque che l'aumento dei costi di riparazione e di manutenzione rende ormai antieconomico il mantenimento di una flotta invecchiata.

È stato stimato che, per un VLCC o un ULCC che faccia per la prima volta un controllo generale si richiedono, per rispettare le norme internazionali, dalle 200 alle 400 t di acciaio. Soltanto la sostituzione dell'acciaio costa circa 1,5 milioni di dollari; per le navi più vecchie questa cifra raggiunge i 7-8 milioni.

Per quanto riguarda le operazioni di adattamento che comportano radicali o comunque importanti trasformazioni delle navi, i dati sui costi valgono caso per caso e si prestano male a essere generalizzati anche per le navi cisterna della stessa categoria di stazza. A ogni modo, un'indicazione di massima di questi costi, escludendo la realizzazione del doppio fondo, è fornita dalla **tab. 4**.

Da questo tipo di dati si può dedurre che la spesa di ristrutturazione di navi di 20.000-40.000 tpl può oscillare

tab. 4. Costi di adattamento della flotta delle navi cisterna

Sistema	Costo (dollari)
CBT (Clean Ballast Tanks)	25.000 per 32.000 tpl
SBT (Segregated Ballast Tanks)	
adattamento di cisterna	0,6-1 milione per 20.000-40.000 tpl
zavorramento al minimo	1 milione per 50.000 tpl
IGS (Inert Gas System)	1,5 milioni per 100.000 tpl
COW (Crude Oil Wash)	oltre 3 miloni per un VLCC
Altri sistemi:	
sistema per monitorare e controllare lo scaricamento dell'olio	tra 0,7 e 1 milione
equipaggiamento per separare olio e acqua	tra 0,5 e 1 milione nel 1985
equipaggiamento per filtrare l'olio	120.000 per 30.000 tpl
Adeguamento del sistema di radiocomunicazioni	25.000-50.000

tab. 5. Trasformazione potenziale della flotta mondiale per l'introduzione del doppio fondo (Drewry Shipping Consultants, 1991b)

Anni	10.000-50.000 tpl				50.000-175.000 tpl			
	annua		cumulativa		annua		cumulativa	
	numero	10^3 tpl	numero	10^3 tpl	numero	10^3 tpl	numero	10^3 tpl
1990-95	20	481	20	481	68	4.911	68	4.911
1996	25	726	45	1.207	37	3.423	105	8.334
1997	37	925	82	2.132	32	3.203	137	11.537
1998	33	973	115	3.105	43	4.888	180	16.425
1999	55	1.154	170	4.259	170	18.629	350	35.054
2000	88	2.130	258	6.389	133	15.015	483	50.069
2001	86	2.044	344	8.433	30	2.818	513	52.887
2002	130	3.623	474	12.056	40	3.322	553	56.209
2003	178	3.220	652	17.276	65	5.344	618	61.553
2004	82	2.336	734	19.612	72	5.291	690	66.844
2005	36	987	770	20.599	35	2.518	725	69.362
2006	67	2.035	837	22.634	32	2.463	757	71.825
2007	99	2.989	936	25.623	28	2.130	785	73.955
2008	55	1.693	991	27.316	27	2.188	812	76.143
2009	36	1.094	1.027	28.410	33	2.833	845	78.976
2010	210	6.607	1.228	35.017	76	7.343	921	86.319

tra 1 e 3 milioni di dollari (il costo di una nave cisterna nuova di questa stazza si aggira tra 15 e 30 milioni di dollari) e quella di un VLCC potrebbe andare da 5 a 10 milioni di dollari (il costo di un VLCC nuovo si aggira tra 50 e 90 milioni di dollari); il costo di ristrutturazione è quindi circa il 10% del costo complessivo di una nave nuova, senza contare il doppio fondo, il cui obbligo è stato già introdotto dagli USA.

L'obbligatorietà del doppio fondo solleva due problemi (Drewry Shipping Consultants, 1991a): quello dell'entità del rinnovo della flotta e quello dell'aumento del costo delle nuove navi.

Il primo aspetto può essere riassunto da un dato eloquente: delle circa 3.000 petroliere oggi esistenti solo il 20% ha il doppio fondo (e solo parziale) e soltanto la metà di questo 20% si riferisce a navi di oltre 40.000 t; è da ricordare che non esistono VLCC o ULCC con doppio fondo completo (Drewry Shipping Consultants, 1991a). L'associazione degli armatori Intertanko ha messo a punto un altro sistema di sicurezza, il *rescue tank*, basato sul principio della stabilizzazione idrostatica, che si ritiene possa dare migliori risultati del doppio fondo e con costi minori. Esistono comunque controindicazioni all'adozione del doppio fondo che, secondo alcuni, comporterebbe la riduzione di altri aspetti della sicurezza delle navi. La dimensione dei cambiamenti necessari per attrezzare la flotta mondiale con il doppio fondo è illustrata nella **tab. 5**. I costi di riparazione e manutenzione di una nave di età tra 15 e 20 anni sono in media cinque volte superiori a quelli di una nave tra 5 e 10 anni (**tab. 6**). Nel 1990 il costo del doppio fondo veniva stimato pari al 15% del costo di costruzione di una nave cisterna, ma secondo una stima recente raggiunge il 20%.

L'insieme dei fattori indicati – e in particolare l'aumento dei costi di manutenzione e trasformazione delle navi più vecchie – fa prevedere un'accelerazione nel processo di rinnovamento dell'intera flotta mondiale. Le previsioni sul tasso di disarmo indicano una netta

tab. 6. Costi di riparazione e manutenzione (migliaia di dollari) per età e dimensioni delle navi cisterna (Drewry Shipping Consultants, 1991b)

	Stazza delle navi (migliaia di tpl)					
Classi di età (anni)	15-25	25-40	40-70	70-100	100-140	140-185
5-10	152	176	206	240	271	301
10-15	507	587	687	800	903	1.004
15-20	652	755	844	1.030	1.162	1.292

tab. 7. Flotta petrolifera messa in disarmo nel periodo1983-90 (milioni di tpl) (Drewry Shipping Consultants, 1991b)

Anni	Classi di stazza (migliaia di tpl)				
	10-45	45-90	90-175	175	Totale
1983	2,6	4,4	1,8	15,6	24,4
1984	2,8	3,3	0,8	11,9	18,8
1985	2,1	2,8	2,1	20,0	27,0
1986	2,4	1,6	1,1	10,6	15,7
1987	1,1	1,1	1,2	4,3	7,7
1988	0,7	0,8	0,4	1,2	3,1
1989	0,4	0,6	0,3	0,3	1,6
1990	0,1	0,1	0,1	-	0,3

inversione di tendenza nei prossimi anni rispetto agli anni indicati nella **tab. 7**.

Contemporaneamente all'accelerazione dell'eliminazione delle vecchie navi, si prevede un rapido aumento delle navi di nuova costruzione, aumento ampiamente confermato dall'impennata degli ordini di nuove navi cisterna (**tab. 8**), che hanno raggiunto il livello più alto dal 1976, con un incremento, rispetto al 1989, tra il 50% e il 60% a seconda delle fonti.

La rapida crescita e il rinnovamento della flotta delle navi cisterna pongono seri problemi finanziari internazionali. Non è di secondaria importanza che attorno a tali posizioni si raccolga una significativa convergenza di opinioni di esperti, commentatori e compagnie del settore. L'ordine di grandezza degli investimenti per rimpiazzare 110 milioni di tpl dei VLCC viene valutato in 100 miliardi di dollari in dieci anni. Nel corso della conferenza internazionale *Shipping Outlook* (Singapore, agosto 1989), è stata invece valutata pari a 200 miliardi di dollari in dieci anni la spesa necessaria per il rinnovo dell'intera flotta petrolifera. Nella medesima conferenza, è stata stimata intorno al 70% del fabbisogno del capitale la quota che potrà essere coperta dalle banche per la realizzazione del programma di rinnovamento mondiale della flotta petrolifera ed è stato valutato che il volume complessivo della dipendenza dalle banche salirà dal livello attuale di 50-60 miliardi di dollari a 140 miliardi circa nel 2010.

tab. 8. Ordinativi di navi cisterna nel periodo 1985-90 (milioni di tpl) (Drewry Shipping Consultants, 1991b)

Classi di stazza (migliaia di tpl)	1985	1986	1987	1988	1989	1990
10-45	3,0	1,8	2,7	3,6	4,0	3,8
45-90	6,9	3,5	3,2	3,5	3,9	3,0
90-175	1,6	1,9	3,4	5,9	9,6	16,5
175	2,3	3,3	6,5	9,5	10,6	21,8
Totale	13,8	10,5	15,8	22,5	28,1	45,1

L'andamento dei prezzi delle navi di nuova costruzione, nonché del tasso di sostituzione della flotta invecchiata, fa tuttavia ritenere che queste cifre siano addirittura approssimate per difetto, anche a prescindere dalla possibilità che nei prossimi anni si verifichino mutamenti importanti nella rigidità dei criteri di sicurezza, che accelerino il processo di svecchiamento della flotta.

L'effetto congiunto del maggior fabbisogno di navi cisterna per far fronte all'accresciuta domanda e di una rapida sostituzione delle navi obsolete potrebbe significare la messa in disarmo di più di 2/3 della flotta attuale; analogo risultato si avrebbe se si decidesse di interdire l'impiego di navi cisterna di età superiore a 15 anni.

7.2.6 Aspetti ambientali del trasporto via mare

I dati riguardanti il commercio e il trasporto internazionale di idrocarburi hanno messo in evidenza l'imponente dimensione e la continua crescita del cabotaggio petrolifero mondiale. Un traffico di tale entità non può che avere implicazioni negative per l'ambiente marino e costiero, anche considerando soltanto il petrolio che, durante le varie fasi della navigazione, si riversa quotidianamente nei mari di tutto il mondo. I versamenti di petrolio in mare, che vengono chiamati anche 'maree nere' od *oil spills* e sono oggetto di un'ampia letteratura, non sono associati soltanto al traffico marittimo. Quest'ultimo ne costituisce comunque una causa importante perché il cabotaggio petrolifero, oltre a essere soggetto a incidenti che possono causare la fuoriuscita parziale o totale del carico, pratica operazioni di routine (v. oltre) da cui derivano piccoli ma sistematici versamenti; anche il cabotaggio non petrolifero è comunque soggetto a incidenti che possono causare rotture ai serbatoi di carburante.

Dimensione dei versamenti su scala mondiale

La dimensione complessiva dei versamenti di petrolio è oggetto di stime a dir poco divergenti; tuttavia generalmente si ritiene che oscilli intorno a 3 milioni di t/anno causati dall'uomo, cui va aggiunto un altro migliaio di tonnellate di versamenti causati da eventi naturali.

Sui versamenti accidentali connessi con il trasporto marittimo esistono dati storici attendibili, anche se essi spesso si limitano a quelli più rilevanti che hanno provocato l'immissione in mare di decine di migliaia di tonnellate di petrolio. A partire dagli anni Novanta, il numero delle maree nere accidentali si è drasticamente ridotto in alcune aree come gli Stati Uniti, e sembra comunque

essere sensibilmente diminuito anche su scala globale. Nonostante questa tendenza, continuano a registrarsi annualmente decine di incidenti, specie nella cattiva stagione, alcuni dei quali sono diventati tristemente noti per l'entità dei versamenti e per gli effetti devastanti sull'ambiente marino e costiero.

Come sulla dimensione globale dell'inquinamento petrolifero, anche sul volume delle maree nere accidentali nel trasporto marittimo le stime esistenti divergono tra loro, in particolare per ciò che riguarda gli ultimi 10-15 anni, nei quali si è registrata, parallelamente alla diminuzione del numero degli incidenti, anche una contrazione dei volumi versati complessivi. A contribuire alla riduzione delle maree nere accidentali legate al trasporto marittimo sono stati: *a*) l'entrata in vigore della convenzione internazionale Marpol 73/78; *b*) l'adozione di alcuni importanti provvedimenti legislativi nazionali con rilevanza regionale, in particolare nel 1990 l'OPA (Oil Pollution Act) per le acque territoriali statunitensi; *c*) l'introduzione di corridoi a senso obbligato in alcuni passaggi particolarmente a rischio (per esempio, il Canale della Manica); *d*) il miglioramento, sia pur limitato, della sorveglianza aerea del traffico marittimo; *e*) la pratica di mantenere un ambiente di gas inerte nelle intercapedini e nei volumi liberi delle cisterne, anche nel corso delle operazioni di carico e scarico.

Tra le stime pubblicate, che si attestano tra 140.000 e 420.000 t/anno, viene ritenuta particolarmente attendibile quella che colloca il volume annuo di versamenti dovuti a incidenti navali tra le 300.000 e le 500.000 t per il periodo 1970-90, e intorno alle 150.000-200.000 t per il decennio successivo.

Si può osservare che in ognuno dei decenni del 20° secolo si sono registrate grandi maree nere: la maggiore (quasi 300.000 t di greggio) continua a essere quella causata dall'*Atlantic Empress* nelle acque di Tobago alla fine degli anni Settanta, seguita da altri sette versamenti superiori alle 70.000 t nello stesso decennio, mentre negli anni Sessanta è avvenuto un altro incidente che ha provocato versamenti superiori alle 100.000 t (*Torre Canyon* al largo della Cornovaglia); gli anni Ottanta sono stati caratterizzati da un numero impressionante di maree nere causate da operazioni belliche durante il conflitto Iran-Iraq (sei superiori alle 70.000 t, di cui due addirittura sopra 200.000 t, e altre due sopra le 100.000 t), a cui si sono però affiancati altri incidenti estranei agli eventi bellici, come quelli alla *Castillo de Bellver* (250.000 t), alla *Odissey* (140.000 t) e quello alla *Irenes Serenade* (100.000 t). Gravi incidenti si sono verificati anche negli anni Novanta, innanzi tutto quello alla *ABT Summer* che ha causato una marea nera che per dimensione (260.000 t di greggio) è la seconda di tutti i tempi, cui vanno aggiunti quello della *Haven* nel Golfo di Genova (144.000 t) e almeno altri tre con versamenti superiori alle 70.000 t, che hanno interessato le acque texane, scozzesi, gallesi e spagnole. Infine, nei primi anni del 21° secolo, sebbene si sia registrato un numero minore di incidenti, non sono mancati versamenti di dimensioni considerevoli, il più grande dei quali (tra 40.000 e 70.000 t di olio combustibile) è stato causato dall'affondamento della *Prestige* (2002), che ha inquinato il mare e le coste spagnole, portoghesi e francesi.

Va per altro segnalato che fra gli incidenti più noti figurano anche eventi con versamenti di minor entità. È il caso per esempio dell'incidente alla petroliera *Exxon Valdez* in Alaska nel 1989 e di quello più recente alla *Erika* al largo delle coste atlantiche della Penisola Iberica (1999).

Versamenti di routine nel trasporto marittimo

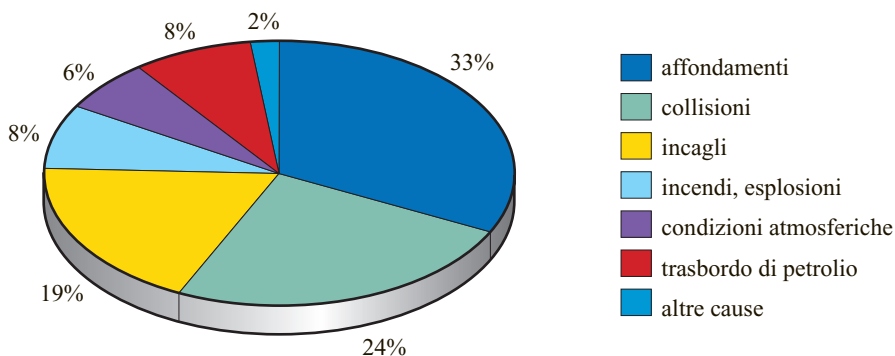
Per quanto rilevanti, i versamenti dovuti a incidenti rappresentano una piccola quota (dal 5 al 20%, a seconda dei criteri di stima) del totale degli scarichi a mare di petrolio dovuti al trasporto marittimo. La maggior parte di questi versamenti è determinata da operazioni di routine, tra cui vanno annoverate lo scarico delle acque di zavorra e il lavaggio delle cisterne prima che le navi giungano al porto di carico, il rifornimento di carburante, l'eliminazione delle acque di sentina, il lavaggio in bacino di carenaggio e le perdite durante lo scarico ai terminali.

È opinione abbastanza diffusa che l'applicazione delle convenzioni internazionali nell'ultimo decennio abbia contribuito a ridurre drasticamente l'inquinamento da operazioni di routine, grazie all'introduzione dell'obbligo della zavorra segregata a partire dalle navi di nuova costruzione e all'introduzione di procedure più 'pulite', relative soprattutto allo scarico delle acque di zavorra e al lavaggio delle cisterne. Altri effetti positivi importanti sono derivati dall'utilizzazione di scatole nere che testimoniano dello scarico di acque inquinate e del loro grado di inquinamento, dal miglioramento delle tecniche di separazione acqua-olio e, infine, dall'ammodernamento dei terminali.

È tuttavia del tutto fuorviante affermare che l'inquinamento non accidentale dovuto al trasporto petrolifero abbia perduto rilevanza. Anche a voler prescindere dagli scarichi che risultano ancora compatibili con le norme delle convenzioni internazionali, non sono pochi i paesi che non hanno sottoscritto o ancora devono far entrare in vigore gli accordi ed esistono inoltre fasce di elusione delle norme più elementari anche in relazione ad aree e navi di paesi firmatari.

Al 2004 i versamenti non accidentali possono ancora essere stimati tra 600.000 e 1.200.000 t/anno, per cui complessivamente le maree nere dovute al trasporto marittimo dovrebbero ammontare (includendo i versamenti provocati sia da incidenti sia da operazioni di routine) a più di 1.000.000 di t/anno.

In realtà, anche per le maree nere accidentali, meglio documentate, il calo tendenziale si basa su elementi

fig. 12. Cause di versamenti accidentali nel trasporto marittimo (ripartizione percentuale) (per cortesia di Bilardo e Mureddu).

incerti. D'altra parte, sia pur dando per avvenuta una riduzione delle maree nere, alcune osservazioni meritano di essere sottolineate: *a*) tale riduzione non è sufficiente a far considerare risolto il problema dell'inquinamento marino da petrolio; *b*) non può essere di sollievo la constatazione che complessivamente le maree nere costituiscono una piccola percentuale del petrolio movimentato, o che questa quota si è ridotta, dato che è la loro dimensione assoluta – comunque grande – a essere rilevante; *c*) la tendenza decrescente non interessa allo stesso modo tutte le aree; *d*) le cause immediate (condizioni meteorologiche avverse, debolezze strutturali degli scafi, errore umano, ecc.) e la causa strutturale (intensità del traffico petroliero) non possono essere facilmente ridimensionate e sono pertanto ancora pienamente attive.

Le maree nere sono dunque una conseguenza non occasionale del traffico petrolifero. Le principali cause degli incidenti navali che provocano versamenti di petrolio sono costituite da affondamenti, collisioni, manovre errate ai terminali di carico e scarico, incagliamenti, incendi e altri incidenti a bordo. La loro importanza relativa è stata rappresentata graficamente nella **fig. 12**.

Il fatto che la frequenza dei versamenti sia collegata a una varietà di cause immediate specifiche non deve far però dimenticare che questi versamenti sono un evento sistematico, dipendente soprattutto dallo sviluppo del traffico mercantile che accompagna lo sfruttamento su scala mondiale delle risorse di idrocarburi. Ciò è confermato da stime econometriche che evidenziano l'esistenza di una correlazione tra il numero di incidenti e la produzione e il commercio internazionale di greggio. Oltre che con la crescita del traffico petrolifero mondiale, le cause immediate d'incidente presentano un'elevata correlazione statistica anche con l'età e la bandiera delle navi.

Evoluzione del quadro normativo dei trasporti marittimi in Europa

A seguito dell'incidente della *Erika*, l'Unione Europea ha dato un forte impulso all'aggiornamento del quadro normativo in merito alla sicurezza del trasporto marittimo. Analogamente, l'incidente della *Exxon Valdez* stimolò negli Stati Uniti una forte reazione che portò all'adozione dell'OPA nel 1990.

Nei primi sei mesi del 2003 il Parlamento Europeo e la Commissione hanno messo in atto decisioni che rivestono la massima importanza per il rinnovamento strutturale del naviglio commerciale e per la gestione e il controllo del traffico marittimo nelle acque europee, in particolare, del Mar Mediterraneo. Il rilievo che il nuovo ordinamento assume per la sicurezza della navigazione non sta tanto nel carattere innovativo delle disposizioni di legge, peraltro già inquadrate in una sequenza temporale predisposta dall'IMO e la cui piena attuazione era prevista in tempi lunghi fino al 2015, quanto nella determinazione con cui sono stati accorciati i tempi previsti per le fasi del processo di ristrutturazione della flotta. Si ricorda però che, per quanto rilevanti, i versamenti dovuti a incidenti rappresentano meno di 1/4 delle maree nere complessive; come già detto, il resto è determinato da operazioni di routine, in particolare dallo zavorramento e dal lavaggio delle cisterne.

Per quanto riguarda il quadro normativo, costituito dalle convenzioni internazionali (in particolare, la Marpol), si possono fare alcune considerazioni generali sui limiti nelle norme, le mancate adesioni e l'inadeguatezza degli strumenti di attuazione e controllo (**fig. 13**). Le modifiche apportate dall'IMO nel 2001 e nel 2002 alle regole della convenzione Marpol hanno reso più stringenti alcuni criteri di sicurezza, ma non modificano la sostanza di queste osservazioni. Non sono inoltre certamente mancati nel corso degli ultimi anni interventi innovativi volti a potenziare la capacità di prevenzione, di controllo e di intervento, a livello sia nazionale sia internazionale, in particolare europeo. Per quanto riguarda l'Italia, gli interventi sono stati i seguenti: la chiusura della laguna veneta alle navi cisterna non provviste di doppio scafo (con l'eccezione delle piccole imbarcazioni inferiori a 5.000 tpl); l'iniziativa volontaria delle compagnie aderenti all'Unione Petrolifera Italiana (UPI) di impegnarsi a non far transitare le petroliere proprie o noleggiate, cariche o con zavorra, per le Bocche di Bonifacio; l'accordo volontario sulla sicurezza della navigazione nei porti e nelle acque territoriali italiane.

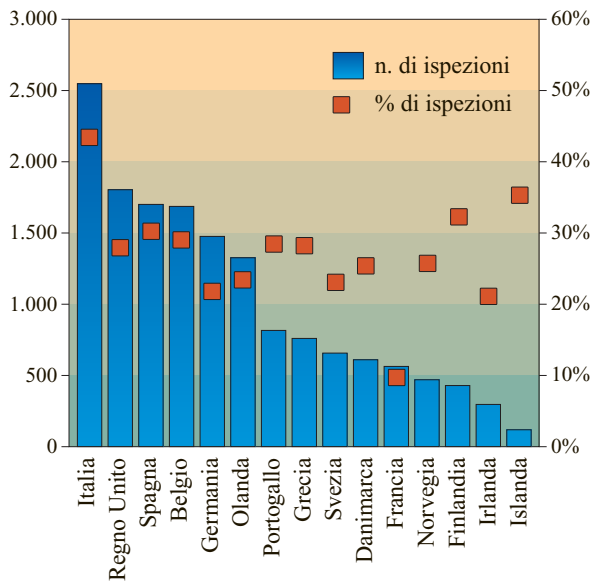



fig. 13. Ispezioni realizzate dagli Stati membri dell'UE nel 2001 ai sensi del controllo da parte degli Stati di approdo (Commissione UE).

Tra le iniziative europee, va ricordato il regolamento (CE) n. 417/2002 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 2002 sull'introduzione accelerata delle norme in materia di doppio scafo.

Dopo l'incidente della *Prestige*, Francia e Spagna avevano chiuso unilateralmente e con effetto immediato le loro acque territoriali alle navi a scafo singolo, mentre il Consiglio dei Capi di Stato dei paesi membri dell'UE ha approvato una prima mozione che accorciava i tempi per la messa al bando del naviglio monoscafo. Nel 2003 il Parlamento Europeo ha approvato la dismissione delle petroliere a scafo singolo e il divieto di trasportare prodotti petroliferi pesanti nello stesso tipo di navi cisterna. In particolare, le navi costruite prima del 1982 (considerate le più pericolose) sono state bandite al raggiungimento dell'età di 23 anni, anziché di 28 come precedentemente previsto. Per le altre categorie di grandi navi cisterna (oltre 250.000 tpl) a singolo scafo è prevista la messa in mora entro il 2010, con un calendario più stringente di quello in vigore. Resta la questione delle petroliere di piccola stazza, utilizzate soprattutto per le isole, per le quali sono previste regole diverse e meno rigide. Nell'attuazione delle norme europee non sono del tutto assenti problemi nell'applicazione contemporanea e omogenea in tutti i paesi membri, condizione necessaria affinché non ne sia limitata l'efficacia. È viva tra gli operatori qualche preoccupazione per quanto concerne quella parte consistente del traffico marittimo petrolifero costituito da cabotaggio insulare, che è soggetto a un regime speciale.

I risvolti ambientali del cabotaggio marittimo di settore non sono che un aspetto del cosiddetto *sustaining shipping* (Ornitz e Champs, 2002), che è appunto una complessa questione di politica marittima ed economica (o, come più semplicemente si dice, di policy) e, in quanto tale, richiede di essere affrontata tenendo conto dei diversi punti di vista e cercando di considerare i problemi concreti, senza limitarsi alle caratteristiche tecniche delle navi cisterna, né al doppio scafo; la sicurezza marittima, oltre che le navi, riguarda infatti le strutture portuali e offshore, i terminali, le raffinerie, le unità di stoccaggio.

Interessi economici e salvaguardia ambientale: possibilità di convergenza

L'adeguamento dell'industria a più stringenti vincoli di sicurezza ambientale non sempre si traduce nel lungo periodo in un aggravio di costi, ma può anche costituire un'occasione per migliorare l'efficienza complessiva di un'attività produttiva e creare condizioni di maggiore concorrenzialità. Per questa via si possono immaginare possibilità di convergenza tra interessi economici e salvaguardia ambientale. La differenza tra il punto di vista aziendale e quello ambientalista resta comunque grande. Alcune considerazioni possono però essere utili.

Chi opera sul mercato non può ignorare che l'opinione pubblica nazionale e mondiale è molto più attenta che in passato al rischio di danni ambientali derivanti dalle attività industriali e ben poco propensa ad addossarsi, pure se solo in parte, i costi di tali danni; ciò vale anche per l'inquinamento petrolifero, oggetto di particolare sensibilità da parte dell'opinione pubblica europea.

Per l'industria petrolifera il peso economico dei costi diretti connessi alle maree nere non è certamente irrilevante; tuttavia, il rischio finanziario, anche di incidenti gravi, può essere gestito senza difficoltà insormontabili, come risulta evidente dalla **tab. 9**. Secondo tale stima il costo associato alle maree nere per barile prodotto varia da un minimo di 0,03 centesimi di dollaro nella zona dell'Atlantico meridionale a un massimo di 1,97 centesimi di dollaro nella regione artica, valori decisamente modesti rispetto al prezzo del barile, soprattutto se si tiene conto che tale costo considera l'eventualità di versamenti di grandi dimensioni senza che vengano realizzate misure di contenimento dell'inquinamento a mare, il che dovrebbe condurre a una sovrastima. Resta però il fatto che le cifre indicate sono più basse di quelle relative agli aumenti dei premi di assicurazione causati dalle recenti restrizioni legislative introdotte negli USA. L'esistenza di un rischio di marea nera (o di qualsiasi altro tipo di danno), non trascurabile a livello globale e da prevenire negli aspetti tecnici e finanziari, non implica necessariamente che esista una particolare forma di risarcimento migliore di un'altra. Per fare un esempio, le responsabilità dell'inquinamento dell'aria non vengono fatte ricadere né sulle compagnie che producono elettricità, né sull'industria automobilistica. Tuttavia, addossare l'onere della prevenzione

tab. 9. Rischio finanziario connesso allo sviluppo della produzione petrolifera nella zona continentale esterna degli Stati Uniti (Opaluch e Grigalunas, 1989)

Area di zolla continentale e provincia Nord- e Centroamericana	Costo per barile versato (dollari)	Costo per miliardo di barili/giorno di greggio prodotto (milioni di dollari)
Atlantico centrale (Virginia)	3,8	0,5
Atlantico meridionale (Carolina)	4,4	0,3
Atlantico settentrionale (Acadia)	26,7	1,5
Bacino di S. Giorgio	250,7	14,6
Bacino Navarino (Artico)	8,6	0,8
California centrale e settentrionale	210,4	10,2
California meridionale	27,2	1,4
Cook Inlet, Kodiak, Shumagin (Artico)	84,1	4,9
Golfo del Messico centrale (Luisiana)	37,1	2,1
Golfo del Messico occidentale (Luisiana)	11,4	0,6
Golfo del Messico orientale (Luisiana)	37,6	3,0
Golfo di Alaska (Fjord)	8,2	0,6
Mare di Beaufort (Artico)	30,4	2,4
Mare dei Chukchi (Artico)	30,2	2,4
Norton e Aleutine (Artico)	249,1	19,7
Stretto della Florida (Indiana occidentale)	60,7	4,8
Washington e Oregon	140,2	5,3

finanziaria del rischio al soggetto del possibile inquinamento appare giustificato da diversi punti di vista. Sotto l'aspetto economico, gli inquinamenti vengono trattati come effetti esterni al meccanismo di mercato: il soggetto che li origina nello svolgimento della propria attività provoca un danno, di cui è responsabile, ai terzi e all'ambiente; questi danni sono da considerare un costo, effettivo o potenziale, da sostenere al pari degli altri costi legati al processo produttivo, in grado di influenzare il livello ottimale di produzione. La mancata considerazione degli effetti degli inquinamenti nella realtà provoca una situazione di danno finanziario al mercato (*market failure*) e impedisce quindi al sistema economico di raggiungere una posizione ottimale. La loro mancata trasformazione in un costo deriverebbe appunto dall'impossibilità di formazione di un mercato che li riguardi e che ne permetta l'associazione a un vettore di prezzi. Le soluzioni indicate dalla teoria economica tradizionale, sebbene diverse tra loro, sono riconducibili a un meccanismo che permetta di far rientrare gli effetti degli inquinamenti come costo a carico di chi li provoca.

Ogni nuovo vincolo alla propria attività produttiva è sempre visto inizialmente dalle industrie come un pericolo per la loro stessa sopravvivenza; inoltre norme ambientali più rigide non concernono soltanto il trasporto marittimo del petrolio. Per rimanere in campo petrolifero, si pensi semplicemente alle reazioni dell'industria statunitense di raffinazione al *Clean Air Act 1991*, o alla 'tassa CO_2' ventilata dalla CEE, definita dai paesi del Golfo «una dichiarazione di guerra». Tuttavia, se i nuovi vincoli si traducono in breve tempo in un aggravio dei costi, a medio-lungo termine tale aggravio perde ogni valenza di penalità, se è generalizzato a tutti gli operatori del settore, e assume il ruolo di componente strutturale di costo che viene traslata sul prezzo del prodotto finale. Il contrasto tra chi difende e chi combatte a oltranza l'introduzione di nuovi vincoli ambientali non è così vitale quanto può sembrare; la questione importante è se il mercato è in grado di assorbire i necessari aggiustamenti senza eccessivi problemi.

Perché questo processo di assorbimento avvenga, sono necessarie due condizioni. La prima consiste nell'esistenza di una regolamentazione adeguata, ossia di norme nazionali e internazionali le quali, oltre a rendere obbligatorie per tutti le regole per la salvaguardia ambientale e quindi le decisioni relative all'imputazione dei costi, siano 'sostenibili' e vengano garantite da verifiche della loro corretta applicazione; la normativa esistente presenta limiti soprattutto per quanto riguarda i controlli dei dispositivi di sicurezza e la definizione dei soggetti e dei limiti della responsabilità. La seconda condizione è che vengano effettuate da parte dei produttori sia una corretta valutazione sia una gestione del rischio, che consentano di programmare, senza mettere a repentaglio i risultati economici delle aziende, la copertura finanziaria necessaria per far fronte a eventuali risarcimenti e costi di risanamento ambientale.

7.2.7 Il caso del Mar Mediterraneo

Dai primi anni del 20° secolo il bacino del Mar Mediterraneo è stato soggetto al traffico petrolifero più importante nel panorama mondiale; pertanto, lo studio dell'integrazione fra questo ecosistema e il trasporto di greggio via mare rappresenta un caso di particolare interesse. Fino agli inizi degli anni Trenta il traffico era diretto dallo Stretto di Gibilterra verso il Canale di Suez, con una crescita sempre maggiore in funzione delle esportazioni di olio lampante verso l'Estremo Oriente. In seguito allo sviluppo dei giacimenti mediorientali il traffico ha visto un'inversione di direzione e un cambiamento anche nei prodotti trasportati. Il maggiore traffico era dovuto al greggio che dai paesi della Penisola Araba veniva trasportato prevalentemente in Europa e in parte in America. Si è così assistito all'incremento del traffico e alle varie crisi petrolifere che hanno avuto una diretta conseguenza proprio su di esso.

Gli incidenti petroliferi avvenuti in tutto il mondo hanno spinto, come già detto, lo sviluppo di norme sempre più stringenti dal punto di vista ambientale, fino a giungere alla nuova normativa europea che assicura un aumento della sicurezza in un bacino marittimo così delicato dal punto di vista ambientale e già fortemente alterato.

La nuova normativa europea

Le principali innovazioni introdotte dall'UE rispetto al programma dell'IMO (regolamento 13) possono essere riassunte dalla **tab. 10**. Un altro aspetto innovativo concerne il sistema dei controlli (**tab. 11**). In generale l'entrata in vigore della nuova disciplina prevede regole molto simili a quelle già adottate dagli USA: forte valenza politica e possibile generalizzazione delle regole UE.

La proposta, presentata dalla Commissione dell'UE all'IMO in data 10 aprile 2003, costituisce un emendamento al regolamento IMO 13G dell'allegato 1 della Marpol (73/78; MEPC 49/16/1). L'attuazione delle norme europee è in corso e non sono del tutto assenti problemi nell'applicazione contemporanea e omogenea in tutti i paesi membri, condizione necessaria affinché non ne sia limitata l'efficacia.

Già nel febbraio del 2003, prima dell'approvazione del nuovo regolamento europeo ma in applicazione delle direttive Erika 1, il governo italiano aveva disposto il divieto di accesso ai porti nazionali, oltre che ai terminali offshore e alle zone di ancoraggio nelle acque territoriali italiane, a tutte le navi cisterna di stazza lorda superiore alle 5.000 tpl che non disponessero di doppio scafo, avessero un'età superiore ai 15 anni e trasportassero «combustibile pesante, oli usati, greggio pesante,

tab. 10. Quadro sinottico della nuova regolamentazione UE

Tipo di nave*	Cargo	Regole esistenti	Nuove regole proposte	Data di applicazione
Navi con scafo singolo, battenti qualsiasi bandiera: categoria 1 categoria 2 categoria 3 .	*Heavy grades of oil* (oli combustibili pesanti, greggi pesanti, oli esausti, bitume e residui)	Attualmente non esistono regole	Bando dai porti UE. Ogni trasporto di petrolio o prodotti petroliferi pesanti per o dai porti europei, terminali offshore o aree di ancoraggio dovrà essere effettuato con navi a doppio scafo, indipendentemente dalla bandiera battuta	Immediatamente, dal giorno di entrata in vigore del nuovo regolamento Anno 2008 per le navi tra 600 e 5.000 tpl
Navi con scafo singolo, battenti qualsiasi bandiera	Tutti i greggi e i prodotti petroliferi (*all grades of oil*)	Bando dai porti UE Età limite tra 26 e 30 anni, scadenza 2007 (categoria 1), scadenza 2015 (categorie 2 e 3)	Bando dai porti UE	Età limite tra 23 e 28 anni, con scadenza 2005 (categoria 1) e 2010 (categorie 2 e 3) Per le navi con struttura rinforzata è prevista, come nella legislazione USA, una scadenza più ampia (2015, o 25 anni di età)

*Si tratta della stessa classificazione adottata dall'IMO e mutuata dall'UE già nel precedente regolamento (EC) n. 417/2002

tab. 11. Applicazione di regole di controllo (CAS - Condition Assessment Scheme)

Tipo di nave*	Cargo	Regole esistenti	Nuove regole proposte	Data di applicazione
Navi con scafo singolo, battenti qualsiasi bandiera	*Heavy grades of oil* (oli combustibili pesanti, greggi pesanti, oli esausti, bitume e residui)	Controllo obbligatorio all'ingresso dei porti UE: categoria 1 a partire dal 2007 categoria 2 a partire dal 2010 categoria 3 esente	Controllo obbligatorio all'ingresso dei porti UE per le categorie 2 e 3 (la categoria 1 è ormai bandita)	A partire dal 2005 per navi con 15 o più anni di età

*Si tratta della stessa classificazione adottata dall'IMO e mutuata dall'UE già nel precedente regolamento (EC) n. 417/2002

bitume e catrame» (la definizione di 'greggio pesante' si riferisce a prodotti con un grado API inferiore a 25,7).

Previsioni nel breve termine delle principali correnti mediterranee di traffico

Una stima del volume di traffico petrolifero nel Mediterraneo deve tener conto innanzi tutto della rete di trasporto che dai giacimenti mediorientali porta il greggio ai terminali costieri e delle modificazioni in corso della stessa rete. La capacità di trasporto della rete con sbocco sul Mediterraneo, realizzata in passato e in corso di riattivazione e potenziamento a partire dalla Seconda Guerra del Golfo, ha trasformato il carattere strategico dell'accesso al Golfo Persico attraverso le Stretto di Ormuz. Le recenti vicende belliche, così come i precedenti conflitti nell'area, ne hanno momentaneamente rallentato l'utilizzo, modificando anche l'importanza relativa dei diversi comparti della rete, ma non hanno arrestato la tendenza complessiva alla crescita nel lungo periodo. L'ultima tessera di un mosaico in evoluzione è costituita dall'oleodotto che dovrebbe collegare la costa siriana con la parte nord-occidentale dell'Iraq (si tratta di un progetto franco-russo).

Oggi è stimabile che nel Mediterraneo, attraverso il Bosforo e i terminali degli oleodotti mediorientali, possano transitare circa 6 milioni di barili/giorno. Se si tiene conto anche del volume di esportazione del greggio libico, algerino e tunisino (a prescindere dalla sua destinazione), la movimentazione nel Mediterraneo di greggio proveniente da Medio Oriente e Africa settentrionale dovrebbe essere superiore agli 8 milioni di barili/giorno (circa 400 milioni di t/anno) e potrebbe avvicinarsi, in linea con le previsioni di crescita della domanda mondiale, ai 10 milioni di barili/giorno nel prossimo decennio.

Ad analoghe conclusioni si può pervenire seguendo un'altra via. Prendendo in considerazione i dati relativi alle direzioni di trasporto in condotta e alle rotte di petrolio greggio tra un certo numero di aree economiche, e individuando così i percorsi dei principali flussi, si può stimare la movimentazione che interessa il Mediterraneo. Per la stima degli scambi relativi sia al greggio sia ai prodotti, così come per il gas, è rilevante l'area mediterranea allargata, tenendo conto delle trasformazioni in atto degli scambi e del traffico petroliferi, delle prospettive delle rotte mediterranee per i porti statunitensi, della produzione mediorientale di gas naturale, della rete di oleodotti e di gasdotti e del sistema di raffinerie che si affacciano sul Mediterraneo.

La **tab. 12** illustra una stima della movimentazione di petrolio nel Mediterraneo, effettuata sulla base dei dati più recenti disponibili (aggiornati al 2002), e utilizzando alcune ipotesi ragionevoli, relative alla ripartizione dei flussi di traffico petrolifero verso l'Europa e dal Medio Oriente agli USA. Le variabili più problematiche in questo tipo di stima – e tanto più nelle previsioni – sono quelle concernenti il volume delle importazioni negli Stati Uniti dal Medio Oriente e le rotte attraverso le quali tali importazioni sono e saranno effettuate.

Degli attuali 17 milioni di barili/giorno di origine mediorientale, 2-2,4 milioni sono destinati agli USA. Di questi ultimi, con margine di incertezza, si può affermare che transitano nel Mediterraneo circa 0,5 milioni di barili/giorno. Nella tabella sono riportate due diverse stime: nella prima si considerano soprattutto i flussi provenienti dal Medio Oriente e dall'Africa settentrionale mentre è minimizzata l'importanza di altri flussi minori; la quantità di greggio movimentata supera i 6,5 milioni di barili/giorno. Nella seconda ipotesi, che invece considera tutti i flussi di trasporto e in particolare l'approvvigionamento massimo per quanto riguarda gli USA – ma che pure potrebbe risultare approssimata per difetto – si supererebbero gli 8 milioni di barili/giorno, che sembra coerente con le tendenze dei consumi mondiali, con il recente aumento della dipendenza statunitense dal petrolio mediorientale e con il potenziamento in atto della rete di oleodotti con terminali sul Mediterraneo.

tab. 12. Stima della movimentazione del petrolio greggio nel Mediterraneo nel 2002 (migliaia di barili/giorno) (Bilardo e Mureddu, 2005)

Provenienza	Destinazione						
	Europa	USA	Africa	Oriente	Altri paesi	Ignota	Totale
Ipotesi bassa							
Medio Oriente	3.700	178		0			3.878
Africa settentrionale	2.200	270			30		2.500
ex URSS	100	0		0			100
Africa occidentale	90	0					90
America Latina	35	0		0			35
altre aree	125	0		0		50	175
Totale	6.250	448			30	50	6.778
Ipotesi alta							
Medio Oriente	3.700	710		0			4.410
Africa settentrionale	2.200	270			30		2.500
ex URSS	400	0		0			400
Africa occidentale	450	0					450
America Latina	210	0		0			210
altre aree	200	0		0		100	300
Totale	7.160	980			30	100	8.270

In conclusione, anche in questo modo si arriva a una stima del petrolio che transita nel Mediterraneo dell'ordine di 8 milioni di barili/giorno. A questo volume di traffico va aggiunto il trasporto di prodotti petroliferi, di dimensione tutt'altro che trascurabile, anche in considerazione del fatto che la capacità di raffinazione sulle coste mediterranee costituisce una quota crescente della capacità di raffinazione mondiale.

Strutture portuali

La situazione dei porti e dei terminali petroliferi localizzati nei paesi sul Mediterraneo presenta elementi di rischio, dovuti sia all'elevato volume di traffico che interessa il carico e lo scarico di idrocarburi nell'insieme della rete portuale e alla forte concentrazione di questo nei porti di maggiore capacità, sia all'inadeguata disponibilità di attrezzature necessarie per la ricezione e il trattamento delle zavorre oleose, in molti casi addirittura assente.

Da una ricerca svolta su cinquantadue porti e terminali petroliferi in undici paesi del Mediterraneo, solo diciassette di essi risultavano provvisti delle necessarie attrezzature per la ricezione e il trattamento delle zavorre oleose, mentre i rimanenti trentacinque erano ancora del tutto inadeguati o addirittura in molti casi sprovvisti della richiesta capacità di stoccaggio.

Nonostante i progressi compiuti negli anni più recenti, la carenza delle attrezzature nei porti resta un problema cruciale. Secondo i dati forniti da una inchiesta, la maggior parte dei porti (non solo mediterranei) continua a offrire servizi inadeguati. I costi di investimento previsti per i diversi paesi mediterranei in cui sono localizzati i trentacinque porti presi in considerazione e ancora da attrezzare o con installazioni da completare erano stati stimati in 132,62 milioni di dollari, secondo i dati riportati nella **tab. 13**.

Tra i diversi tipi di investimento la somma era così suddivisa: 124,66 milioni per costruzione di nuove installazioni di ricezione, inclusi serbatoi di stoccaggio e trattamento primario e secondario; 7,31 milioni

tab. 13. Costi di investimento previsti per i porti dei diversi paesi mediterranei

Stato	Milioni di dollari
Cipro	0,88
Egitto	2,74
Francia	1,55
Grecia	6,15
Israele	0,55
Italia	47,40
Libano	35,53
Marocco	1,22
Siria	33,95
Spagna	1,35
Turchia	1,30
Totale	132,62

per integrazione di trattamento secondario; 0,65 milioni per altri investimenti.

La lentezza nell'adeguamento agli standard di sicurezza ufficialmente accettati è causata non soltanto dall'elevato costo di investimento da fronteggiare, ma anche dal problema non secondario di dover procedere allo stoccaggio e al trattamento dei residui di scarico: mentre alcuni residui di idrocarburi possono essere economicamente riciclati, per altri tipi di residui, spesso tossici, le difficoltà non sono superabili né facilmente, né senza costi elevati (Drewry Shipping Consultants, 1991a).

Gli investimenti necessari sia per dotare di adeguate attrezzature di sicurezza i porti e la rete dei depositi costieri, sia per realizzare gli impianti di stoccaggio e di riciclo degli scarichi non sono realizzabili senza un programma di ampie proporzioni. Tale programma non può essere improvvisato sulla spinta di reazioni emotive, ma deve contenere scelte precise di lungo periodo e va coordinato, se non altro a livello nazionale. Gli investimenti necessari – di ampiezza considerevole e richiedenti ingenti finanziamenti – coinvolgono interessi generali e concernono l'assetto del territorio nel suo insieme; di essi non possono farsi carico soltanto gli operatori del settore.

Modifiche delle convenzioni internazionali sulla sicurezza della flotta petrolifera

Per quanto riguarda la sicurezza della navigazione, una linea proponibile appare – oltre alla individuazione di possibili canali attraverso i quali possono farsi valere garanzie di controllo e intervento coordinato in tutta l'area mediterranea (tra i casi più difficili, la Libia, la Tunisia e l'Algeria interessano più da vicino l'Italia) – quella di negoziare innovazioni che impongano caratteristiche tecniche o limiti di età alle navi cisterna che attraversano il Mediterraneo, sempre nell'ambito di una prospettiva di ammodernamento della flotta petrolifera su tutte le rotte.

Dal punto di vista normativo, un'azione in tal senso potrebbe essere avviata attraverso modifiche delle convenzioni internazionali esistenti, rivolte a rendere più restrittive le norme di sicurezza della flotta petrolifera in generale e di quella che attraversa il Mar Mediterraneo in particolare.

L'adozione di maggiori restrizioni (per esempio, la zavorra segregata) comporterebbe in pratica il rinnovamento di un'ampia quota della flotta esistente, con implicazioni economiche di tipo e di ampiezza vicini a quelli già indicati. In particolare, ciò potrebbe avvenire attraverso modifiche alla Marpol, anche se la lunga strada percorsa dalla definizione e dall'applicazione di questa convenzione – pur se limitata nei contenuti e non accettata da tutti i paesi del Mediterraneo – è una indicazione abbastanza eloquente delle difficoltà che si possono incontrare.

Non va comunque dimenticato che lo scenario che si può prefigurare intorno a un'ipotesi di rinnovamento forzato della flotta petrolifera sarebbe contrassegnato, oltre che da un enorme fabbisogno di finanziamento dell'investimento necessario, anche da effetti di forte condizionamento dell'approvvigionamento e dei prezzi. Anche ammesso che le petroliere di piccola e media capacità di trasporto vengano chiamate a svolgere servizio sulle lunghe rotte, sarà ugualmente inevitabile subire una forte riduzione della quota del volume di greggio movimentato sulle grandi distanze. Per evitare che il conseguente aumento dei noli e quindi l'aggiustamento verso l'alto dei prezzi del petrolio possano creare una vera e propria terza crisi, occorre pertanto che la ristrutturazione della flotta petrolifera mondiale avvenga con gradualità; sia sostenuta da un coordinamento internazionale nelle decisioni in tema di finanziamento degli investimenti, con il coinvolgimento diretto della finanza, degli armatori, dei cantieri e dei governi; si accompagni a condizioni non conflittuali sul mercato del petrolio.

Sul piano dell'iniziativa politica potrebbero fare la prima mossa i governi europei; anche i governi di altri paesi e regioni più direttamente coinvolti nelle importazioni di petrolio – in particolare USA e Giappone – potrebbero tuttavia essere interessati a promuovere un'intesa per aumentare la sicurezza della navigazione senza creare disparità pericolose tra area e area.

Non ci sarebbe molto da meravigliarsi se i maggiori vincoli imposti dalle nuove norme USA avessero come principale risultato un dispiegamento dualistico della flotta petrolifera: le navi migliori sulle rotte dirette negli USA, le meno sicure sulle altre rotte; oppure – scenario non meno inquietante – la costituzione di microflotte (*one company*, *one ship*) per l'approdo nei porti americani, con eventuali trasbordi di greggio al largo. Sulla base di quanto detto, un'iniziativa più limitata, ma con risultati pratici immediati, potrebbe essere costituita dall'impegno delle imprese petrolifere europee a non utilizzare navi senza adeguati requisiti di sicurezza.

In realtà il rischio di incidenti è fortemente correlato al permanere in circolazione di un certo numero di navi assolutamente inaffidabili (la *Haven* dell'incidente di Genova era una di queste), le quali, continuando a essere tollerate, trovano sempre qualche operatore attratto dai bassi costi, anche se con maggiori rischi per sé e per gli altri. Queste navi pericolose sono ben note agli operatori del settore e non sarebbe difficile stilarne una lista.

Bibliografia generale

BP (British Petroleum) (2004) *Energy in focus*, «BP statistical review of world energy», June.

EEC (European Economic Community) (1992) *Council regulation 3577/92*, 7 December.

ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) (2003) *Il compendio del rapporto energia e ambiente 2003*, Roma, ENEA.

ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) (2003) *Rapporto energia e ambiente*, Roma, ENEA.

Genin R. (1991) *Safety and operational efficiency. Conflict and synergy*, in: *Proceedings of the 1st International conference on healt, safety and environment in oil and gas exploration and production*, The Hague.

IEA (International Energy Agency) (2002) *Energy statistics of OECD countries 1999-2000*, Paris, IEA.

IEA (International Energy Agency) (2002) *Energy statistics of non OECD countries 1999-2000*, Paris, IEA.

IEA (International Energy Agency) (2003) *World energy investment outlook*, Paris, IEA.

Symonds E. (1991) *Margins seen in a mirror*, «Petroleum Economist», December.

UP (Unione Petrolifera) (2003) *Relazione annuale 2003*, Roma, UP.

UP (Unione Petrolifera) (2004) *Data book 2005. Energia e petrolio*, Roma, UP.

UP (Unione Petrolifera) (2004) *Previsioni di domanda energetica e petrolifera italiana 2004-2015*, Roma, UP.

UP (Unione Petrolifera) (2004) *Relazione annuale 2004*, Roma, UP.

Bibliografia citata

Bilardo U., Mureddu G. (2005) *Traffico petroliero e sostenibilità ambientale*, Roma, UP.

«The Drewry Monthly» (2003), May.

Drewry Shipping Consultants (1991a) *The outlook for oil trade to 1995*, London, H.P. Drewry Shipping Consultant.

Drewry Shipping Consultants (1991b) *Tanker regulations. Implications for the market*, London, H.P. Drewry Shipping Consultant.

Drewry Shipping Consultants (2003) *Shipping operating costs. Annual review and forecast 2003/04*, London, H.P. Drewry Shipping Consultant.

MEPC (Marine Environment Protection Committee) (1990) *Petroleum in marine environment. 30th Session*, September, MEPC 30/INF.13.

Newton J. (2002) *A century of tankers. The tanker story*, Oslo, Intertanko.

OCIMF (Oil Companies International Marine Forum) (2003a) *OCIMF capacity study on the likely impact measures proposed by the European Commission in December 2002*, January.

OCIMF (Oil Companies International Marine Forum) (2003b) *OCIMF comments on proposed EU environmental liability directive*, April.

OCIMF (Oil Companies International Marine Forum) (2003c) *OCIMF capacity study supplement*, March.

«Oil & Gas Journal» (2003), July, p. 58.

Opaluch J., Grigalunas T. (1989) *OCS-related oil spill impacts on natural sources. An economic risk assessment*, in: *Proceedings of the Oil Spill Conference*, San Antonio (TX), 13-16 February.

Ornitz B.E., Champs M.A. (2002) *Oil spills first principles. Prevention and response*, Amsterdam-New York, Elsevier.

«Petroleum Economist» (1991), August.

Radetzki M. (1989) *Shocks*, «Energy Policy», August.

Stopford M. (2003) *Prospects for the shipping markets in 2003 and beyond*, Hong Kong Shipowner's Association, Hong Kong, 20 February.

Tucker E.S. (1989) «Petroleum Economist», October.

«World Tanker Fleet Review» (1989), July-December.

Claudio Alimonti

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali,
delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

7.3

Trasporto di gas naturale via mare

7.3.1 Distribuzione geografica del gas e attività commerciali

Per il contributo apportato alla produzione di energia, il gas naturale occupa attualmente il terzo posto al mondo dopo l'olio e il carbone e con poca differenza rispetto a quest'ultimo. Esso copre, all'inizio del 21° secolo, poco meno di un quarto del fabbisogno energetico mondiale.

Il gas è oggetto di intense attività commerciali, alla cui origine sta anzitutto l'ineguale distribuzione geografica della risorsa, che risulta evidente ove si considerino le sei macroaree geopolitiche ed economiche nelle quali abitualmente oggi si divide il pianeta Terra (Europa-Asia ex sovietica, America Settentrionale, America Centrale e Meridionale, Medio Oriente, Asia-Pacifico, Africa). Ai primi anni del 21° secolo, le riserve di gas accertate vedono in posizione nettamente dominante il Medio Oriente e l'Europa-Asia ex sovietica, rispettivamente con il 41% e il 36% del totale, seguite a grande distanza dalle altre quattro macroaree; ma anche all'interno delle macroaree, considerando i singoli Stati, si rilevano sensibili disuguaglianze: tre paesi, la Federazione Russa, l'Iran e il Qatar, da soli accumulano più del 55% delle riserve mondiali.

Anche la domanda di gas è distribuita piuttosto irregolarmente, concentrandosi soprattutto nella macroarea Europa-Asia ex sovietica (42%) e in quella nordamericana (29%). In tali macroaree, però, il rapporto tra produzione e consumo è assai differente: sostanzialmente equilibrato nella prima, fortemente deficitario nella seconda; il rapporto è deficitario anche nella macroarea Asia-Pacifico, mentre il bilancio risulta positivo nelle altre tre macroaree, soprattutto in quella africana.

Nel complesso, il consumo mondiale è nettamente in crescita (per esempio, nel corso del 2002 è aumentato del 2,8%). Particolarmente sensibile è l'aumento negli Stati Uniti, dove il gas è, dopo quella nucleare e quella idrica, la fonte di energia più utilizzata per far fronte alla crescita della domanda di energia elettrica. Notevole (quasi il 5%) è l'aumento di consumo nei paesi della macroarea Asia-Pacifico, finora prevalentemente orientati verso l'utilizzazione di altre fonti energetiche, e in quelli ex sovietici, in cui la crescita della domanda è dovuta alla ripresa dell'economia dopo la fine degli anni Novanta, quando le difficoltà derivanti dal radicale mutamento politico-economico avevano compresso l'attività produttiva. Minore, ma sempre rilevante, è la crescita dell'utilizzazione del gas nelle macroaree africana (3,3%) e mediorientale (2,5%).

L'abbondanza delle riserve e la versatilità di utilizzazione fanno del gas naturale una fonte energetica di primaria importanza, quasi certamente la più interessante del 21° secolo. È generalmente riconosciuto, infatti, che spetterà essenzialmente al gas naturale di sostituire il carbone, come già sta avvenendo, e almeno in parte lo stesso olio (il sorpasso dell'olio da parte del gas è previsto verso la metà del decennio 2020-2030). Ciò è suggerito soprattutto da preoccupazioni ambientali, ovvero dalla necessità di contenere la minaccia di un cambiamento climatico attraverso la riduzione delle emissioni di biossido di carbonio e di altri gas serra. La fonte sulla quale contare per questa riduzione è, a medio termine, solo il gas naturale che, usato in impianti a due cicli, dà luogo a emissioni di biossido di carbonio molto modeste e non dà affatto emissioni di biossido di zolfo. Si ricorda che le fonti rinnovabili (solare, eolica, ecc.), hanno certamente un elevato potenziale, ma a lungo termine: dovranno trascorrere molti anni prima che esse possano svolgere un ruolo determinante nella sostituzione delle attuali fonti combustibili.

La risposta alla prospettata crescita della domanda di gas naturale dovrà necessariamente compiersi con una forte espansione del suo commercio, fino a una vera e propria globalizzazione. La necessità di tale espansione si sta già manifestando con la riduzione delle riserve all'interno delle due macroaree più industrializzate (America Settentrionale, Europa-Asia ex sovietica), dove alcuni forti consumatori (Stati Uniti e diversi paesi dell'Europa

occidentale) non sono più autosufficienti e cominciano ad accusare difficoltà anche nell'approvvigionarsi dai grandi produttori vicini (rispettivamente, Canada e Russia). L'espansione del mercato del gas dovrà necessariamente accompagnarsi a un drastico cambiamento delle modalità di trasporto: da un'attività che ha alla base in assoluta prevalenza approvvigionamenti locali (circa l'80%), che si svolge su distanze ridotte e tra paesi vicini – quindi via terra e attraverso gasdotti – si passerà al predominio di un traffico via mare, su grandi distanze, per il quale sarà necessario ricorrere largamente ai processi di liquefazione del gas. L'evoluzione verso il GNL (Gas Naturale Liquefatto, o LNG, Liquefied Natural Gas) si sta già manifestando e si prevede un rapido aumento degli approvvigionamenti, che intorno al 2020 potrebbero raggiungere il 15-20% del commercio mondiale di gas. A incrementare gli spostamenti su grandi distanze concorrerà pure il crescente fabbisogno di una terza macroarea, l'Asia-Pacifico, le cui riserve sono assolutamente insufficienti, le cui zone di approvvigionamento sono lontane e in cui la domanda, già elevata in un paese di consolidata industrializzazione come il Giappone, va rapidamente crescendo in due economie in rapida espansione come quella indiana e, soprattutto, quella cinese: per i paesi di tale macroarea si prevede un aumento della domanda di oltre il 60%. Tutto ciò comporta un crescente interesse per il trasporto del GNL e per le altre tecnologie di trasferimento che consentono di coprire grandi distanze, chiamate ad assicurare l'interconnessione dei mercati regionali (della quale si hanno già esempi nell'Europa occidentale, sui cui litorali si sono diffusamente distribuiti i terminali di rigassificazione) fino alla realizzazione di un mercato globale. I progetti per la realizzazione delle infrastrutture necessarie richiedono ingenti risorse finanziarie e tecnologiche, nonché un alto livello di cooperazione tra gli esperti del settore. Si prevede che nel solo bacino atlantico lo sviluppo del trasporto del GNL, per due terzi destinato agli Stati Uniti, comporti nei prossimi dieci anni investimenti per 80 miliardi di dollari.

7.3.2 Tecnologie di trasporto

Le tecnologie di trasporto fanno parte del ciclo del gas naturale; esse sono infatti alla base stessa dell'impiego di tale risorsa energetica e costituiscono un punto di riferimento per l'economicità della coltivazione dei giacimenti: è sempre la tecnologia di trasporto, intesa in senso lato, che determina il prezzo unitario del gas alla vendita.

Come accennato in precedenza, la previsione dei futuri consumi energetici mondiali fornisce indicazioni di una continua crescita per quanto riguarda il gas naturale, con una contemporanea contrazione per quanto riguarda olio e carbone; l'espansione del mercato del gas, legata all'aumento dei paesi fornitori e alla crescita dei mercati attualmente in sviluppo (Cina, India, ecc.), spinge verso una globalizzazione del mercato. Questo risultato dà luogo allo sviluppo commerciale di molte tecnologie di trasporto finora rimaste relegate alla fase sperimentale o soltanto progettate.

Caratteristiche del gas naturale

Per poter inquadrare le tecnologie di trasporto del gas naturale è utile descrivere brevemente le sue caratteristiche e le forme in cui si presenta. Il gas naturale si trova sempre nei giacimenti di idrocarburi, sia in forma associata agli oli sia in forma non associata. Nel gas si distinguono usualmente le frazioni più leggere, costituite da metano ed etano (gas naturale commerciale), e le frazioni intermedie, formate da propano e butano e identificate commercialmente con il GPL (Gas di Petrolio Liquefatto, o LPG, Liquefied Petroleum Gas), in quanto liquefacibile a temperatura ambiente con modeste pressioni. Il GPL, insieme alle frazioni più pesanti, forma i liquidi di gas naturale o condensati noti anche come gasoline; esso si trova allo stato liquido a temperatura ambiente e a una pressione di circa 15 bar.

Costi di trasporto

Nel ciclo di produzione i costi variano in funzione della capacità degli impianti di trattamento, della localizzazione onshore/offshore del giacimento, della distanza dalla costa, nonché della posizione geografica. La valutazione dell'incidenza del trasporto sull'intero processo produttivo ha una grande importanza per la fattibilità del progetto di trasporto stesso.

Si prenda a riferimento un costo unitario del gas naturale a testa pozzo di 1 dollaro per milione di BTU (British Thermal Unit; 10^6 BTU$=0{,}252 \cdot 10^6$ kcal$=1{,}055 \cdot 10^6$ kJ); sommando i costi di trasporto all'interno del paese esportatore con i costi associati alla tecnologia adottata per il trasporto, si ottiene il costo alla frontiera, che consente di valutare comparativamente le alternative di trasporto. Per esempio, nel caso di un giacimento situato a circa 300 km dalla costa e di trasporto del gas a una distanza di 2.000 km, il costo alla frontiera è valutabile, nel caso di condotta sottomarina, in 3,16 dollari per milione di BTU e nel caso del GNL in 3,26 dollari per milione di BTU. Sommando al costo medio all'ingrosso i costi di distribuzione, si raggiunge un prezzo medio alla distribuzione di circa 6 dollari per milione di BTU. Il peso dei costi di distribuzione, pari a circa il 50% del costo finale, mette in evidenza l'importanza di avere a disposizione tecnologie a basso costo e ad alto impatto sul mercato.

Il gasdotto

La tecnologia di riferimento del trasporto del gas naturale è la condotta (gasdotto). Questa tecnologia è ormai largamente consolidata e prevede costi di investimento, in funzione del diametro della condotta, compresi tra 0,66

e 1,44 dollari per milione di BTU. A questi si devono aggiungere i costi operativi, che si possono valutare tra l'1 e il 3% dell'investimento.

Le potenzialità di espansione del trasporto in condotta del gas naturale vanno ricercate nelle tecnologie innovative dell'ingegneria offshore; queste ultime consentono di poter guardare alla realizzazione di condotte sottomarine anche a grande profondità con un grado di sicurezza ormai elevato. I gasdotti di ultima generazione hanno contrastato lo sviluppo delle altre tecnologie di trasporto del gas naturale, con tracciati sottomarini a grandi profondità e su fondali particolarmente accidentati, per il trasporto di volumi di gas dell'ordine di decine di milioni di metri cubi standard al giorno. La principale limitazione all'impiego dei gasdotti per il trasporto del gas naturale consiste nella necessità di attraversare i mari che separano il paese produttore da quello fornitore. In particolare, i fondali con profondità di oltre 3.000-3.500 m e con una morfologia particolarmente accidentata costituiscono ancora oggi un enorme problema tecnologico e anche in questo caso la tecnologia di trasporto prevede un incremento dei costi.

Sistemi di trasporto alternativi

Alla luce dei problemi della tecnologia di riferimento, primo fra tutti la distanza da coprire, si delineano quindi le caratteristiche di sistemi di trasporto del gas naturale alternativi. La distanza da coprire per il trasporto del gas naturale caratterizza il costo alla consegna del gas, per cui se si considerano i gasdotti e si fissa un costo massimo accettabile alla frontiera di 3 dollari per milione di BTU, la massima distanza che si può coprire è compresa tra 2.000 km (offshore) e 3.800 km (onshore). Ciò significa che qualsiasi tecnologia in grado di portare lo stesso volume di gas naturale (ovvero la stessa quantità di energia) con lo stesso costo a distanze superiori è concorrenziale e si pone come potenziale alternativa al gasdotto.

Il trasporto del gas presenta numerose alternative, tutte volte a migliorare il rapporto tra capacità volumetrica di trasporto e contenuto energetico associato. Per questo motivo si prospettano sia tecnologie di trasporto che consentono di portare il gas nei mercati remoti e venderlo come tale, sia tecnologie che prendono in considerazione la conversione energetica, ossia nelle quali il trasporto consiste nel veicolare il contenuto energetico del gas naturale sotto altra forma. Le tecnologie che consentono di portare il gas nei mercati remoti e venderlo come tale ricorrono alla sua diminuzione di volume liquefacendolo o comprimendolo; si ottengono così il già ricordato GNL, il gas naturale compresso (CNG, Compressed Natural Gas, o PNG, Pressurized Natural Gas), gli idrati di gas naturale (NGH, Natural Gas Hydrates) con tecnologia meglio nota come Gas-To-Solid (GTS).

Le tecnologie che effettuano invece una conversione del contenuto energetico del gas in altre forme di energia si distinguono in due classi: tecnologie di conversione in composti liquidi come il metanolo e/o gli idrocarburi sintetici (come gasolio e diesel basati sulla sintesi Fischer-Tropsch), dette tecnologie Gas-To-Liquid (GTL), e tecnologie di conversione del gas in energia elettrica con relativo trasferimento tramite cavo, note come tecnologie Gas-To-Wire (GTW).

Tra queste tecnologie l'unica utilizzata commercialmente fino al 2004 è il GNL, che copre poco più del 25% del mercato del trasporto di gas naturale. Il GTL è in una fase di espansione con due impianti in attività, uno della Sasol in Sud Africa e l'altro della Shell in Malaysia, e con 14 impianti programmati per entrare in servizio dal 2010. Il CNG e il GTW sono due tecnologie pronte per entrare nel mercato. Il GTS è una tecnologia in fase di sviluppo, di cui si sono fatti studi di fattibilità e si sono delineate alcune applicazioni.

Il trasporto del gas naturale come GNL, iniziato nell'ormai lontano 1960, ha costituito fino a oggi una tecnologia di trasporto la cui applicazione ha corrisposto a una condizione di nicchia, cioè a una condizione in cui, date le distanze elevate, il trasporto in condotta non risultava economico. Oggi invece si guarda al GNL come a un sistema ad alta concentrazione di contenuto energetico che evita di attraversare vari paesi e di incorrere nelle relative tariffe di transito. Gli impianti per il GNL sono tuttavia ad alto costo di investimento e presentano un limite inferiore di economicità per il singolo impianto di trattamento di 2,5-3,5 milioni di tonnellate per anno. Ciò comporta la necessità di avere risorse assicurate equivalenti a circa $113 \cdot 10^9$ Sm^3 (metro cubo standard di gas, cioè m^3 di gas a pressione atmosferica e alla temperatura di 15 °C; 1 Sm^3 ha un potere calorifico di 36.500 BTU≈9.200 kcal≈38.500 kJ) e contratti di vendita per almeno 20 anni. Le tecnologie che dominano il mercato sono l'Optimized Cascade Process della Phillips e la Multi-Component Refrigerant Liquefaction della Air Products and Chemicals, utilizzata nella maggior parte degli attuali impianti (circa il 90%).

Le tecnologie di conversione GTL sono attualmente le più interessanti, perché consentono di trasformare il gas naturale in combustibili di sintesi (cherosene, gasolio, ecc.) o in prodotti chimici (metanolo o dimetiletere). La loro principale caratteristica è l'impiego delle infrastrutture convenzionali nel trasporto e nello stoccaggio del prodotto per entrare in mercati maturi; la loro applicazione a un'ampia gamma di tipi di giacimenti a gas non richiede quindi quegli investimenti fissi relativi a navi mercantili e a terminali che invece sono richiesti per il GNL. I processi di conversione proposti per la tecnologia GTL sono il classico Fischer-Tropsch (sviluppato inizialmente in Germania nel 1923), nelle varie versioni con differenti tipi di catalizzatori al ferro o al cobalto; il processo con produzione di metanolo, il cui mercato risulta attualmente saturo in attesa della sua promozione a combustibile per turbine a gas, e quello con produzione di dimetiletere (DME),

attualmente in fase di sviluppo, con grandi potenzialità nel futuro mercato globale dell'energia.

L'idea alla base della tecnologia CNG è il semplice aumento della densità per compressione. Il fattore di riduzione del volume, compreso tra 250 e 300 volte il volume iniziale, richiede pressioni elevate e implica particolari attenzioni alla sicurezza per quanto riguarda l'immagazzinamento nei serbatoi. Lo sviluppo di particolari soluzioni tecniche per lo stoccaggio del gas compresso sta facendo emergere la tecnologia CNG come una possibilità di sviluppo di riserve di gas remote o altrimenti non economicamente sfruttabili. L'efficienza del trasporto (rapporto tra gas giunto a destinazione e gas immagazzinato) è del 95%, molto elevata se si considera che il GNL presenta efficienze dell'ordine dell'85%, a causa delle perdite per vaporizzazione.

La tecnologia GTS è in studio e in via di sviluppo sia in Europa sia in Giappone. Le ricerche svolte hanno portato all'introduzione di due forme di trasporto degli idrati: la prima consiste nella produzione degli idrati in forma di polvere granulare da trasportare a pressione atmosferica e a temperature comprese fra -30 °C e -45 °C; la seconda consiste nel produrre gli idrati e trasportarli in una sospensione (*slurry*) di idrati e acqua di formazione. Le distanze previste per il trasporto sono dell'ordine di 3.000 km con portate non elevate, dell'ordine di $6 \cdot 10^6$ Sm^3/d.

I progetti GTW consistono nella produzione di elettricità in prossimità dei centri di produzione del gas e nella conversione in corrente continua ad alta tensione per il trasporto su grandi distanze, fino a raggiungere il luogo di utilizzazione. La tecnologia GTW è in crescita e viene utilizzata spesso nel recupero del gas associato all'olio altrimenti bruciato in torcia, con ricadute sia economiche sia ambientali. In Canada il governo della provincia dell'Alberta ha sospeso la richiesta di pagamento delle royalty sul gas che viene impiegato nella produzione di energia elettrica anziché essere bruciato o rilasciato in atmosfera. Lo sviluppo della conversione da corrente alternata a corrente continua ha radicalmente mutato l'economicità dei progetti GTW; va ricordato, al riguardo, che su distanze dell'ordine delle migliaia di chilometri le perdite in corrente continua sono minori che in corrente alternata ed è minore anche l'impatto ambientale. Sono ritenuti economicamente redditizi i progetti per la trasmissione dell'equivalente di $28 \cdot 10^6$ Sm^3 di gas su distanze di 3.000 km. Un progetto di questo tipo è in fase di sviluppo in Algeria (da Skikda verso l'Italia). Allo sviluppo dei progetti GTW ha contribuito inoltre la possibilità di impiego di microturbine a gas, anche a ciclo combinato, di piccole dimensioni, così da consentire la regolazione in funzione della produzione di gas (turbogeneratori con potenze comprese tra 30 e 100 kW per assorbire i sovraccarichi).

Per evidenziare l'impatto che le suddette tecnologie di trasporto del gas naturale possono operare a livello di mercato, si riportano i risultati di uno studio di Seungyong Chang (Seungyong, 2001), che mette a confronto le tecnologie tradizionali con quelle più innovative, quali CNG, GTL, NGH e GTW, confrontandone tutte le voci di costo, sia in infrastrutture sia per il trasporto, i capitali investiti, i profitti e i tempi di ritorno degli investimenti effettuati per ciascuna di esse. Come ambiti geografici nei quali effettuare il confronto, vengono considerati il Mar Mediterraneo, il Mar dei Caraibi, il Mar Arabico, il Nord-Est asiatico e l'isola Sakhalin. Per ogni area geografica sono selezionati un paese produttore e un paese consumatore con distanze comprese tra 1.600 e 2.600 km. Il caso di studio prevede una produzione di circa $3 \cdot 10^6$ Sm^3/d di gas naturale associato alla produzione di olio, che viene inizialmente reiniettato in giacimento per il mantenimento della pressione. La valutazione dei costi alla consegna, che include sia i costi di investimento sia quelli operativi, fornisce dei risultati interessanti, poiché si ha un costo unitario che varia tra 2,25 e 2,50 dollari per milione di BTU e di 25 dollari al barile per l'opzione GTL. Il costo per il GTW è fortemente variabile, tra 32 e 157 dollari al MWh (10^6 BTU$=$0,293 MWh). La valutazione finale degli investimenti fornisce indicazioni su quali siano le tecnologie più convenienti. Dal caso studiato si evidenzia come per produzioni non elevate e su distanze medie l'opzione più conveniente risulti il CNG, seguito dal GTS e dal GTW; il GTL occupa la quarta posizione, seguito dal GNL e infine dal trasporto in condotta. Questo risultato mette in evidenza che il peso dei costi delle infrastrutture necessarie per il GTL, il GNL e il gasdotto penalizza fortemente queste tecnologie.

Le tecnologie alternative diventano pertanto vantaggiose nel caso di produzioni elevate e di distanze sempre più grandi. Si possono così individuare settori operativi ottimali per le singole tecnologie di trasporto, che possono soddisfare le esigenze più diverse dei paesi consumatori.

campo a gas | impianto di liquefazione | serbatoi di stoccaggio | trasporto via mare | serbatoi di stoccaggio | impianto di rigassificazione | al consumo

paese produttore | paese consumatore

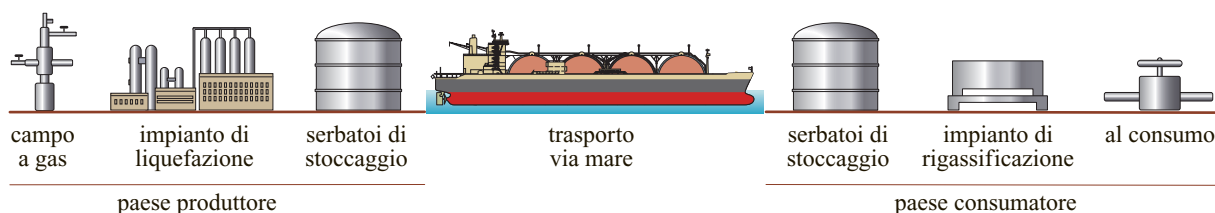



fig. 1. Ciclo di produzione e trasporto del GNL.

tab. 1. Costi per fase nel ciclo di produzione del GNL

Costo a testa pozzo (milioni di dollari per BTU)	Liquefazione (milioni di dollari per BTU)	Trasporto (milioni di dollari per BTU)	Rigassificazione e Stoccaggio (milioni di dollari per BTU)
0,5-1,0	0,8-1,0	0,4-1,0	0,3-0,5

7.3.3 Il trasporto del GNL

Il ciclo di trasporto del GNL e la sua economia

Sin dagli anni Sessanta, quando è iniziato il trasporto del gas sotto forma di GNL, sono stati rispettati elevati standard di sicurezza, affidabilità e protezione ambientale nei processi di liquefazione e di rigassificazione, nonché nel trasporto per mezzo di apposite navi cisterna (metaniere). Gli effetti dell'innovazione tecnologica si sono fortemente sentiti nel corso degli anni, portando a una progressiva riduzione dei costi in tutte le fasi della catena produttiva. Ciò ha contribuito, visti il crescente fabbisogno di energia e l'aumento dei consumi del gas, alla crescita del settore e al conseguente successo del GNL come fonte di approvvigionamento alternativa. Tuttavia la forte competitività del trasporto in condotta ha limitato il GNL a una nicchia di mercato ristretta ai paesi esclusi o non raggiunti dalla rete di trasporto e ai paesi che, fortemente dipendenti dalle importazioni, hanno voluto intraprendere una diversificazione delle fonti di approvvigionamento.

Il mercato

Il commercio internazionale del GNL ha visto la sua nascita nell'ormai lontano 1964, con le prime esportazioni dall'Algeria; nel 2003 è stato raggiunto un volume di gas movimentato di quasi $170 \cdot 10^9$ Sm^3, che rappresenta circa il 27% del gas importato a livello mondiale e il 6,5% dei consumi mondiali di gas. Sempre nel 2003, i paesi esportatori erano l'Indonesia, con il 23% delle esportazioni, l'Algeria (16,6%), la Malaysia (13,8%), il Qatar, Trinidad e Tobago, la Nigeria, l'Australia, il Brunei, l'Oman, gli Emirati Arabi Uniti, gli Stati Uniti e la Libia. Il principale paese importatore era il Giappone, con il 47% del mercato, seguito da Corea del Sud (15,5%), Spagna (8,9%), Stati Uniti (8,5%), Francia, Taiwan, Italia, Turchia, Belgio, Portogallo, Grecia, Repubblica Dominicana e Puerto Rico.

Il mercato del GNL si era sviluppato prevalentemente sulla base di contratti di forniture a lungo termine e ciò aveva comportato un elevato grado di rigidità in termini di variazioni del prezzo. All'inizio del 21° secolo sono stati stipulati anche contratti a breve termine e ciò ha dato luogo a una rapida crescita del mercato.

Si prevede dunque di passare da $168,9 \cdot 10^9$ Sm^3 del 2003 a $230\text{-}283 \cdot 10^9$ Sm^3 nel 2010 e a $360\text{-}430 \cdot 10^9$ Sm^3 nel 2020. La capacità di liquefazione, che al 2002 era di $186 \cdot 10^9$ Sm^3, crescerà a $306 \cdot 10^9$ Sm^3 nel 2007.

Il ciclo di produzione e di trasporto

Il ciclo del GNL comprende le seguenti fasi principali (**fig. 1**): *a*) trattamento e trasporto via gasdotto fino alla costa; *b*) trattamento del gas per rispettare le specifiche richieste dal processo di liquefazione; *c*) liquefazione del gas; *d*) stoccaggio e caricamento; *e*) trasporto attraverso metaniere; *f*) ricezione e stoccaggio; *g*) rigassificazione.

I principali investimenti riguardano gli impianti di liquefazione (42%) e le navi per il trasporto (30%), seguiti dagli impianti di rigassificazione (15%). I costi unitari del ciclo di produzione e di trasporto del GNL sono riassunti nella **tab. 1**.

Processi di liquefazione del gas naturale

Il gas naturale è costituito principalmente da metano e, in minor misura, da etano, propano, butano e da altri idrocarburi più pesanti, oltreché da alcune frazioni non idrocarburiche; tra queste ricordiamo l'azoto, il biossido di carbonio, i composti dello zolfo, l'acqua e talvolta il mercurio. Il processo di liquefazione richiede che alcune componenti, idrocarburiche e non, vengano rimosse, parzialmente o totalmente, durante il processo, per eliminare le sostanze inquinanti e per controllare l'indice di Wobbe e il potere calorifico del prodotto da trasportare. Il risultato di questo pretrattamento del gas e del successivo processo di liquefazione è un GNL con composizione media di metano per il 95% e con il restante 5% costituito da componenti idrocarburiche leggere e azoto (**tab. 2**).

Il GNL è inodore, incolore, non corrosivo e non tossico; tuttavia, come ogni altro prodotto gassoso non contenente ossigeno libero, il gas naturale prodotto dalla sua

tab. 2. Composizione molare di GNL di diversa provenienza

Provenienza	Composizione (% mole)				
	Metano	Etano	Propano	Butano	Azoto
Abu Dhabi	86,00	11,80	1,80	0,20	0,20
Alaska	99,72	0,06	-	-	0,20
Algeria	86,98	9,35	2,33	0,63	0,71
Indonesia	90,00	5,40	1,50	1,35	0,05

vaporizzazione può causare asfissia in un ambiente chiuso e non ventilato. Il gas naturale liquefatto viene immagazzinato e trasportato a pressione atmosferica. Il processo di liquefazione prevede pertanto (v. cap. 5.4) la liquefazione per pressurizzazione e successivamente il raffreddamento, fino a raggiungere la condizione di stoccaggio e immagazzinamento a pressione atmosferica e a temperatura prossima a quella di ebollizione del metano (−161,46 °C). Il gas liquefatto ha una densità di 415 kg/m^3 a −162 °C, il che comporta un coefficiente di riduzione del volume pari a circa 610 rispetto alle condizioni standard: tenendo conto che il potere calorifico inferiore del metano è pari a 11.764 kcal/kg (25% circa più elevato di quello di un olio medio, la cui densità è dell'ordine di 800 kg/m^3), 1 m^3 di GNL equivale a circa 0,62 m^3 di olio.

Processi industriali

Il primo processo di liquefazione sviluppato a livello industriale, denominato progetto CAMEL (Compagnie Algérienne du MÉthane Liquide), risale al 1961 ed era basato su un ciclo di refrigerazione a cascata classico. Un processo di liquefazione che risulta più semplice e flessibile opera con una miscela di refrigeranti ed è qualificato come ciclo a refrigeranti misti o ciclo misto (v. cap. 5.4). Le capacità di trattamento sono cresciute in maniera sostanziale nel tempo, passando da 1,5·10^6 Sm^3/d per il progetto CAMEL a circa 10·10^6 Sm^3/d per impianto di liquefazione nelle installazioni in progetto nel 2003.

Attualmente i processi di liquefazione proposti sono i seguenti: *a*) processo a cascata classica ottimizzato, sviluppato da Phillips Petroleum; *b*) processo MCR (Multi-Component Refrigerant) della Air Products and Chemicals, che comporta due cicli di raffreddamento in cascata; *c*) processo Technip-Snamprogetti derivato dal processo TEALARC, che comporta due cicli misti in cascata; *d*) processo PRISCO, sviluppato da J.F. Pritchard e commercializzato dalla Kobe Steel, che funziona con un ciclo unico a refrigerante misto.

Di particolare interesse è il processo noto come LNG/LIN Concept (Liquefied Natural Gas/LIquid Nitrogen) che consente di produrre GNL in mare aperto attraverso l'impiego di azoto liquido precedentemente caricato a bordo della nave (**fig. 2**). L'azoto liquido è ottenuto per frazionamento dell'aria utilizzando la capacità refrigerante del GNL nel terminale di rigassificazione. Tale processo ottimizza le esigenze energetiche del processo di liquefazione e trasporto, mantenendo le stive della nave sempre a bassa temperatura e in condizioni di carico. Sono inoltre in fase di studio progetti che prevedono terminali di esportazione e impianti di liquefazione e stoccaggio offshore (v. oltre).

Tecnologia PLNG

Nel 2004 è stato annunciato dalla Exxon-Mobil un processo di trattamento del gas chiamato PLNG (Pressurized Liquefied Natural Gas). Esso è frutto di un lavoro di ricerca e sviluppo che ha per obiettivo una riduzione dei costi e un aumento dell'efficienza del processo di liquefazione del gas naturale. Si ritiene che gli obiettivi posti possano essere raggiunti a fronte di una riduzione della stazza delle navi, con cui si riesce a ottenere la riduzione dei costi totali. Il progetto prevede l'impiego di un acciaio ad alta resistenza, per poter ottenere la liquefazione a una pressione e a una temperatura superiori rispetto ai processi convenzionali. La temperatura è di −150 °C e la pressione è compresa tra 40 e 80 bar, in funzione del tipo di gas. Il risultato è la riduzione nella potenza richiesta, e quindi nella dimensione dell'impianto, di circa il 50%. Inoltre, il consumo di gas nel processo di liquefazione è ridotto, comportando un aumento del 5% o più nella produzione di GNL. Lo stoccaggio è a −150 °C e 30 bar. La differenza nelle condizioni di immagazzinamento comporta l'impossibilità di utilizzare le attuali navi per GNL. Le navi da impiegare dovranno essere infatti capaci di trasportare lo stesso contenuto energetico in un volume maggiore. Ciò comporta il cambiamento del limite economico per l'impiego di questa nuova tecnologia che la Exxon-Mobil afferma corrispondere a una distanza percorsa di circa 3.700 km.

N$_2$
azoto liquido (LIN) GNL gas naturale

fig. 2. Schema del processo LNG/LIN Concept per la produzione e il trasporto di GNL (Rojey *et al.*, 1994).

Liquefazione e stoccaggio offshore

Lo sviluppo delle attività di esplorazione e produzione in acque sempre più profonde ha condotto le compagnie a ricercare le condizioni ottimali per il posizionamento degli impianti. Si è così assistito alla proposta di progetti di impianti di liquefazione di GNL da installare in condizioni offshore (**fig. 3**). Il principale problema è quello di effettuare i complessi processi di liquefazione, stoccaggio e carico su una piattaforma mobile soggetta all'impatto dei cambiamenti delle condizioni climatiche e marine.

Impianti proposti

Prima della fusione con Exxon, la Mobil, nella metà degli anni Novanta, aveva approntato il progetto di quattro impianti, due da 3 e 6 milioni di tonnellate per anno rispettivamente, con preraffreddamento a propano, e due da 4 e 6 milioni di tonnellate per anno con un solo

processo di refrigerazione; era previsto che gli impianti dovessero essere posizionati su una chiatta quadrata in calcestruzzo.

Un altro impianto galleggiante in calcestruzzo è stato studiato nel progetto Azure, in parte finanziato dall'Unione Europea. L'obiettivo era quello di dimostrare che un impianto GNL completamente galleggiante è una opzione sicura e praticabile.

Nel tentativo di varare un impianto GNL galleggiante la Shell è stata la più attiva, con numerose opzioni di applicazione di FLNG (Floating Liquefied Natural Gas). Nei suoi progetti questa compagnia si è orientata verso l'impiego dei processi di liquefazione di cui è proprietaria (SMR, Steam Methane Reformation, e DMR, Dual Mixed Refrigerant); ritiene inoltre che gli impianti offshore presentino una riduzione dei costi del 30% rispetto agli impianti costruiti a terra, non tanto per i processi impiegati, quanto per la riduzione di impianti accessori non richiesti per un impianto galleggiante. Una soluzione alternativa per un impianto FLNG è costituita da un differente processo di liquefazione, che utilizza il lavoro di espansione dell'azoto per la refrigerazione; tale processo è stato proposto dalla compagnia britannica Costain.

Vantaggi degli impianti FLNG

L'impiego di impianti FLNG è particolarmente interessante per la valorizzazione dei giacimenti di gas remoti o ritenuti non recuperabili (*stranded*), per i quali i costi di investimento in impianti fissi costituiscono l'aspetto critico del piano economico. Come già detto, i FLNG comportano una riduzione dei costi di investimento oltre a un aumento di competitività per i tempi minori di costruzione. Inoltre, possono essere riposizionati su altri siti e quindi il loro costo può essere ammortizzato su più progetti.

Un altro aspetto che caratterizza i FLNG è la minimizzazione dell'impatto ambientale sulla costa, in quanto essi non richiedono impianti e infrastrutture su di essa e al contempo assicurano una maggiore sicurezza per la distanza da aree abitate e da zone industriali.

Navi per il trasporto del GNL

Il trasporto del GNL per mezzo di metaniere è iniziato negli anni Sessanta ed è decollato negli anni Settanta. Due sono state le linee di progettazione, basate su due diverse concezioni e ancora oggi adottate: i serbatoi contenenti il GNL sono strutturalmente integrati con il doppio scafo della nave, sul quale vengono scaricati gli sforzi indotti dal carico; i serbatoi sono indipendenti dalla struttura della nave e quindi devono essere autoportanti.

Navi con serbatoi integrati

I due sistemi di tecnologia a serbatoi integrati più diffusi sono quello sviluppato dalla Technigaz e quello dalla Gaztransport, società che nel 1994 si sono fuse nella

fig. 3. Terminale di liquefazione e stoccaggio offshore di GNL.

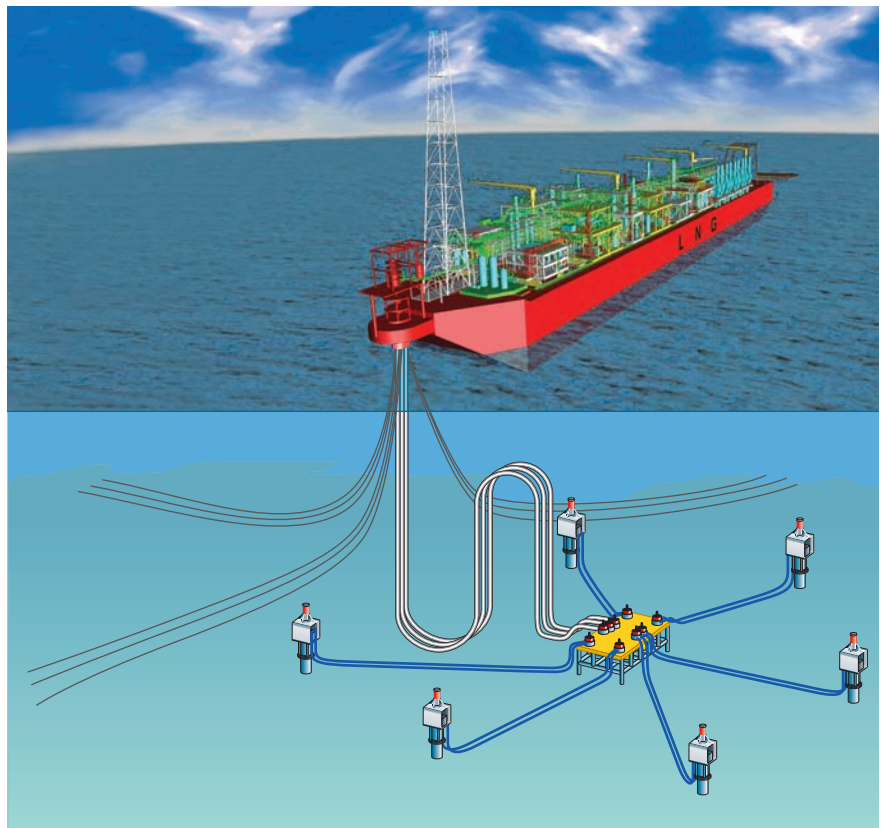
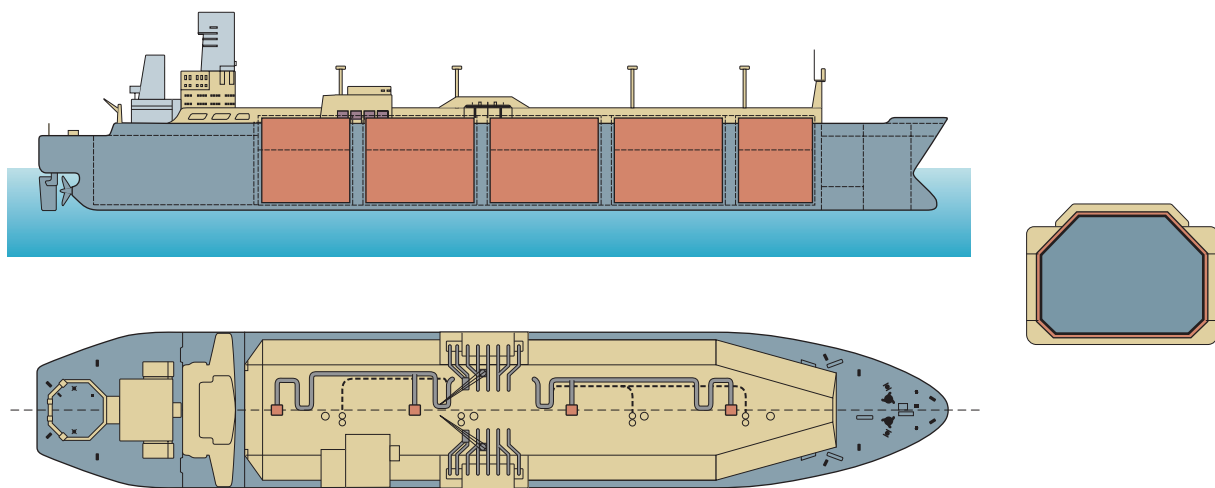



fig. 4. Metaniera con serbatoio integrato con sistema a membrana (Rojey *et al.*, 1994).

Gaztransport & Technigaz e che attualmente sono state acquisite dal gruppo Eni.

Nel sistema Technigaz i serbatoi sono costituiti da una barriera primaria elastica, che si appoggia sullo scafo per mezzo di un isolante termico, e da una barriera secondaria, che ha lo scopo di proteggere lo scafo della nave da un'eventuale fuga di GNL. Infatti, solo alcuni acciai speciali sono compatibili con le basse temperature che comporta il contatto con il GNL. Lo schema generale di una nave con serbatoi a membrana è riportato in **fig. 4**. La barriera primaria è formata da una membrana con nervature realizzata con un assemblaggio di lastre in acciaio speciale saldate; la disposizione delle lastre forma due ordini di nervature ortogonali tra di loro per ridurre le sollecitazioni di origine termica, viste le ampie escursioni di temperatura; inoltre il doppio sistema di nervature consente di ripartire le sollecitazioni di flessione sulle nervature stesse e le sollecitazioni di trazione sulle parti piane delle lastre. L'isolante termico interposto tra il serbatoio e lo scafo, inizialmente costituito da legno di balsa, è stato sostituito da schiuma di poliuretano rinforzata con fibre di vetro. La barriera secondaria è realizzata con un materiale composito 'triplex', costituito da un foglio di alluminio in un wafer di tessuto di fibre di vetro. La capacità della membrana di resistere alle variazioni di temperatura e la sua bassa inerzia termica permettono un rapido raffreddamento dei serbatoi nella fase di carico del GNL. È quindi possibile effettuare il viaggio di ritorno delle metaniere scariche senza dover mantenere i serbatoi a bassa temperatura.

Il sistema Gaztransport comprende due barriere indipendenti, la prima e la seconda, formate in invar (acciaio legato al 36% di nichel) e realizzate con fasciame piano saldato, dello spessore di 0,7 mm, sorretto da scatole di isolamento termico in legno di balsa riempite di perlite trattata con silicone. Le membrane sono a tenuta di liquido e

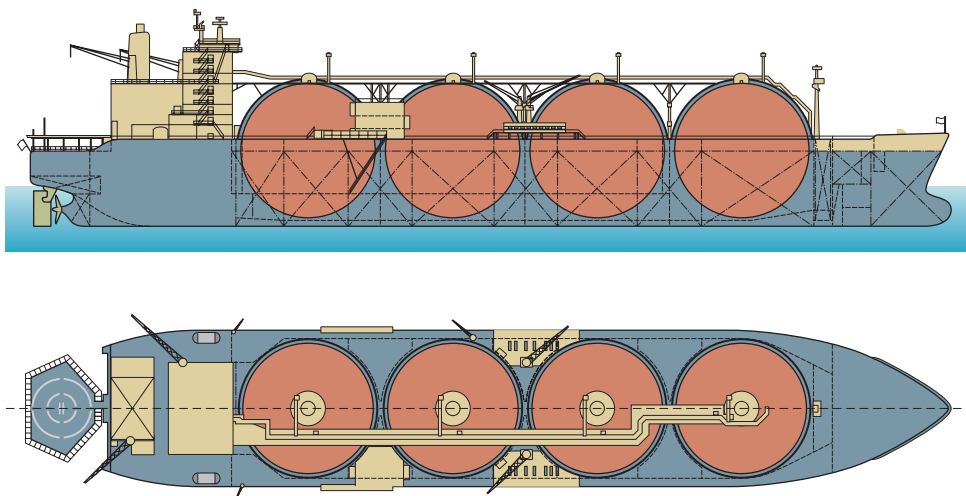



fig. 5. Metaniera con serbatoi autoportanti di concezione Moss Rosenberg (Rojey *et al.*, 1994).

di gas, quindi formano due spazi indipendenti di isolamento termico che, nel corso delle operazioni, vengono riempiti con azoto liquido a pressione controllata; viene anche effettuato un continuo monitoraggio della presenza di idrocarburi in tracce. Le scatole di isolamento e i sistemi di isolamento sono fissati alla parete dello scafo interno per mezzo di speciali perni o dispositivi di accoppiamento.

Navi con serbatoi autoportanti

Nel secondo schema progettuale i serbatoi devono resistere alle sollecitazioni indotte dal peso del GNL che contengono. La società norvegese Moss Rosenberg ha affrontato questo problema realizzando delle metaniere con 4 o 6 serbatoi sferici (**fig. 5**). Le sfere sono isolate termicamente tramite l'impiego di opportuni materiali isolanti: un'intercapedine viene mantenuta tra il serbatoio e l'isolante, riempita di aria secca o di gas inerte (azoto) per poter aumentare la capacità isolante del sistema e assicurare elasticità alla barriera primaria. Ogni sfera è sostenuta da una camicia cilindrica che poggia sullo scafo della nave; quest'ultimo viene protetto da eventuali fughe di GNL con una barriera secondaria posta alla base delle sfere.

Vaporizzazione del GNL

Un problema comune a tutti i tipi di metaniere è lo scambio termico che inevitabilmente avviene tra l'interno e l'esterno dei serbatoi; ciò provoca una vaporizzazione del GNL e libera del gas (gas di *boil-off*). Questo gas viene in genere riutilizzato a bordo della nave stessa, sia per la propulsione, nel caso siano impiegate delle turbine a vapore, sia per i servizi presenti a bordo. Nel caso in cui la propulsione venga affidata a motori diesel, il gas di boil-off viene riliquefatto. Su una metaniera il tasso di boil-off varia, in un giorno, dallo 0,1 allo 0,2% del carico di GNL; questa percentuale è il risultato di una ottimizzazione tecnico-economica del sistema di isolamento adottato che può essere migliorato solo a costi crescenti.

Flotta per il trasporto del GNL

Nel 2003 la flotta per il trasporto di GNL era costituita da 145 navi, con una capacità totale di circa $23{,}5 \cdot 10^6$ m^3; il 20% delle navi aveva una età inferiore a cinque anni. Il 50% della flotta era formato da metaniere del tipo Moss Rosenberg, il 37% dal tipo Gaztransport, l'11% dal tipo Technigaz e il restante 5% da altre tipologie minori.

La capacità delle metaniere è evoluta nel tempo. Agli inizi del 21° secolo si può far riferimento a una capacità di trasporto compresa tra 125.000 e 150.000 m^3 di GNL, che corrispondono a circa $(75\text{-}90) \cdot 10^6$ Sm^3 di gas naturale. I costruttori navali hanno iniziato a progettare navi per il trasporto di GNL con una capacità superiore a 200.000 m^3.

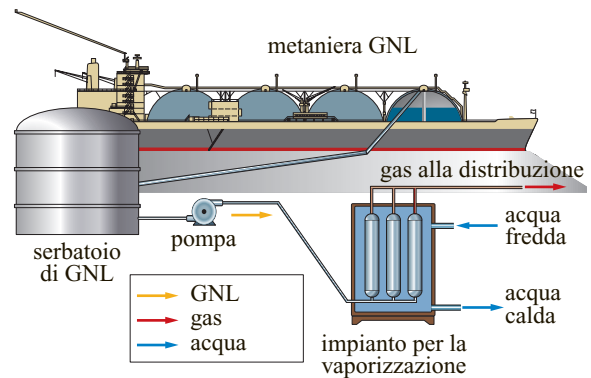



fig. 6. Schema tipico di un terminale di ricezione e rigassificazione di GNL.

I costi di una nave per il trasporto di GNL sono cresciuti fino al 1998, raggiungendo circa 2.600 dollari per metro cubo di capacità, e sono diminuiti attestandosi sui 1.200 dollari al metro cubo nel 2002. Le previsioni al 2007 vedono un costo in leggera diminuzione.

Terminali di rigassificazione e stoccaggio

Per la ricezione e la rigassificazione del GNL sono necessari i terminali per lo scarico delle navi, gli impianti di ricezione e stoccaggio e gli impianti di vaporizzazione (**fig. 6**).

Le metaniere, dopo essere state ancorate e aver effettuato la connessione ai bracci di scarico degli impianti del porto, iniziano a trasferire il GNL nei serbatoi di stoccaggio a terra, impiegando le pompe di bordo. La fase di scarico generalmente si protrae per circa 12 ore, vista la dimensione del carico. Il GNL viene immagazzinato sempre in fase liquida in opportuni serbatoi a pressione atmosferica. Nuove tecnologie consentiranno in futuro di effettuare le operazioni di rigassificazione direttamente durante lo scarico. Non sono stati ancora realizzati impianti offshore di ricezione di GNL, ma sono stati effettuati in questo senso numerosi studi di progettazione e fattibilità economica (v. oltre).

Serbatoi di stoccaggio del GNL

Esistono numerose tipologie di serbatoi di stoccaggio per il GNL; la distinzione principale, effettuata in base alla posizione relativamente alla superficie topografica, è quella in serbatoi in superficie e serbatoi interrati; è inoltre importante distinguere i serbatoi in funzione del grado di sicurezza associato al tipo di struttura. Di indubbio interesse per lo stoccaggio del GNL può risultare l'impiego di cavità saline, se disponibili.

Il GNL viene immagazzinato in serbatoi a doppio guscio a pressione atmosferica (**fig. 7**). L'intercapedine tra i due gusci è utilizzata per realizzare l'isolamento termico; il serbatoio interno, a contatto con il GNL, è realizzato in acciai speciali con il 9% di nichel per evitare

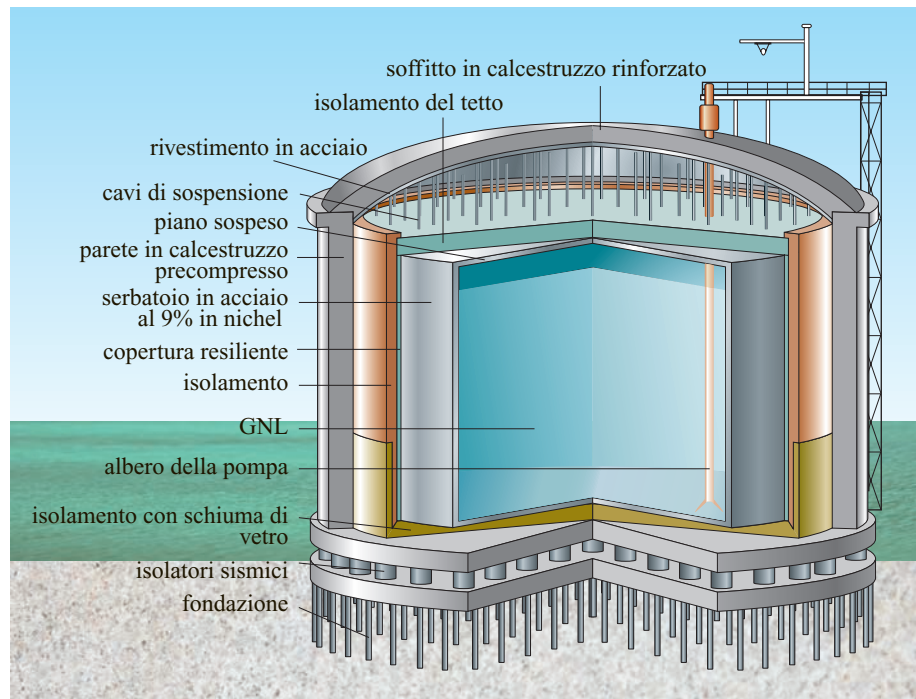



fig. 7. Schema di serbatoio superficiale di stoccaggio di GNL.

i fenomeni di infragilimento dovuti alle basse temperature di esercizio. In alternativa si utilizzano anche acciai inossidabili e sono stati impiegati anche cemento armato precompresso e alluminio. I serbatoi di stoccaggio sono generalmente di forma cilindrica e presentano un fondo piatto, che poggia su un materiale isolante rigido, come per esempio schiuma poliuretanica. Le pareti del serbatoio devono resistere al carico idrostatico esercitato dal GNL e pertanto devono avere uno spessore adeguato. Il tetto del serbatoio presenta uno strato di isolamento sospeso, sostenuto dal guscio esterno. I sistemi di connessione con le condotte passano tutti attraverso il tetto del serbatoio, per evitare il sifonamento del contenuto in caso di guasto nell'impianto.

La tipologia del materiale del secondo guscio consente di distinguere i serbatoi in funzione del loro grado di sicurezza. Quando si tratta di un guscio realizzato in acciaio al carbonio, e quindi in materiale non idoneo all'impiego criogenico, si parla di serbatoio a contenimento semplice (*single containment tank*), in quanto il guscio esterno svolge le sole funzioni di isolamento e raccolta dei vapori. Quando invece si attribuiscono al guscio esterno delle funzioni di contenimento del GNL, esso deve essere realizzato in materiali idonei, generalmente in calcestruzzo; si parla qui di serbatoio a doppio contenimento (*double containment tank*) o a contenimento totale (*full containment tank*) e in quest'ultimo caso si può avere pressurizzazione del serbatoio esterno. Tutti i serbatoi prevedono nelle fondazioni la presenza di isolatori sismici.

I serbatoi superficiali sono quelli più largamente impiegati per lo stoccaggio primario di GNL poiché richiedono bassi costi di investimento e di manutenzione rispetto alle altre tipologie. Nel 2003 esistevano più di 200 serbatoi con una capacità compresa tra 7.000 e 160.000 m^3. In Giappone è in fase di realizzazione un serbatoio della capacità di 180.000 m^3 che prevede nella progettazione cemento armato precompresso e sistemi di sicurezza perfezionati.

I serbatoi interrati sono più costosi ma presentano un minore impatto visivo. Sono possibili tre differenti soluzioni. La prima prevede l'installazione del serbatoio nel terreno, facendo però sporgere il tetto. Nel 2004 esistevano 61 serbatoi di questo tipo in Giappone, tra cui il più grande al mondo con una capacità di 200.000 m^3. La seconda soluzione prevede il serbatoio completamente interrato con una copertura in calcestruzzo. Tale soluzione, oltre a minimizzare i rischi associati allo stoccaggio, offre anche la possibilità di una forte integrazione paesaggistica. Il terzo e ultimo tipo di serbatoio interrato viene realizzato ponendo in una fossa un serbatoio a doppio guscio. Il guscio interno è realizzato con metalli ad alta resistenza alle basse temperature e l'intercapedine tra i due gusci viene riempita con materiali isolanti e azoto. Si sottolinea che le tipologie di stoccaggio di GNL descritte sono valide anche per gli stoccaggi effettuati prima del trasporto, dopo la liquefazione.

Un'alternativa agli stoccaggi convenzionali è rappresentata dallo stoccaggio in cavità sotterranee. I tentativi intrapresi si sono però scontrati con le perdite di gas indotte dalla fratturazione dei materiali rocciosi dovuta agli stress termici. Per ovviare a ciò si potrebbero realizzare le cavità a una profondità di 500-1.000 m, dove gli stress termici verrebbero compensati dal carico geostatico.

Questa soluzione presenta tuttavia costi molto alti di realizzazione. Una concezione innovativa è quella proposta dalla SN Technigaz, che si basa sul rivestimento delle cavità con un sistema di protezione analogo a quello già utilizzato nelle navi per il trasporto di GNL. Il sistema di contenimento proposto è formato da diversi strati, compresi fra la roccia e il GNL stesso: un rivestimento di calcestruzzo con funzione portante di interfaccia tra roccia e serbatoio; pannelli isolanti dello spessore di circa 300 mm, realizzati in schiuma poliuretanica posta in un sandwich di fogli di legno di balsa; una membrana corrugata in acciaio inossidabile, dello spessore di 1,2 mm, per garantire il contenimento del GNL.

Tale sistema, in fase di studio fin dal 1964, ha visto la sua applicazione in un progetto pilota nel 2002 nella località di Daejon, 200 km a sud di Seul (Repubblica di Corea).

Impianti di rigassificazione

Gli impianti di rigassificazione danno luogo a un processo di vaporizzazione controllata del GNL e si possono classificare in funzione della temperatura che governa il processo evaporativo. Si distinguono così processi a temperatura ambiente e processi a temperatura maggiore della temperatura ambiente.

I processi di vaporizzazione a temperatura ambiente si distinguono a loro volta in base al fluido impiegato come vettore di calore, che può essere aria o acqua. Con l'acqua lo scambiatore di calore impiegato può essere di tipo diretto o indiretto; in quest'ultimo caso si utilizza un fluido secondario. I sistemi che impiegano scambiatori diretti utilizzano un bruciatore per produrre il gas da immettere direttamente nel fascio tubiero. Gli scambiatori indiretti utilizzano invece come fluido primario acqua calda o vapore che viene generato attraverso il riscaldamento in fasci tubieri. Uno scambiatore di tipo diretto è il cosiddetto *open rack*, costituito da una serie di tubi attraverso i quali defluisce il GNL; su questi tubi viene fatta cadere l'acqua, che cede calore al GNL provocando la vaporizzazione al loro interno; il gas naturale viene raccolto nella parte alta dello scambiatore e inviato al successivo trattamento. Questo tipo di vaporizzatore presenta un basso costo di esercizio, può utilizzare acqua di mare quale fonte di calore ed è di facile uso e manutenzione; il pacco di tubi è realizzato in lega di alluminio rivestito esternamente con una lega di zinco per prevenire i fenomeni di corrosione indotti dall'acqua di mare; l'acqua viene restituita all'ambiente alla temperatura di 4-5 °C e a ciò deve essere prestata la massima attenzione al fine di contenere l'impatto ambientale.

I processi indiretti sono realizzati attraverso degli scambiatori a fluido che impiegano ancora l'acqua di mare. Sono costituiti da due sezioni di scambio termico: la prima sezione provvede allo scambio termico tra l'acqua di mare e un fluido intermedio, che può essere propano, butano o freon. In questa sezione il fluido intermedio vaporizza e, venendo a contatto con il fascio tubiero che porta il GNL, cede calore. Lo scambio termico produce la condensazione del fluido intermedio e la vaporizzazione del GNL; il GNL vaporizzato viene fatto passare nella seconda sezione di scambio termico, costituita da un sistema a contatto con l'acqua di mare. La temperatura di rilascio dell'acqua in questo caso è compresa tra 5 e 10 °C.

Nel caso dei processi che avvengono a temperatura superiore alla temperatura ambiente la vaporizzazione si può ottenere con sistemi a combustione sommersa, con sistemi a scambio diretto o con sistemi a scambio indiretto. I sistemi a combustione sommersa prevedono un bruciatore posto in un bagno d'acqua, la quale costituisce il fluido di scambio assieme ai gas di combustione che la attraversano; il bagno d'acqua è attraversato da un fascio tubiero che trasporta il GNL il quale vaporizza all'interno del fascio stesso. Le caratteristiche principali del sistema sono la compattezza e il basso costo; il sistema presenta un'elevata efficienza termica, oltre il 95%, e consente di gestire le possibili fluttuazioni dell'alimentazione; per contro le acque del bagno necessitano di un trattamento prima di essere rilasciate nell'ambiente e si ha produzione di NO_x. Il gas vaporizzato viene avviato alla fase di compressione e allo stoccaggio in serbatoi sferici convenzionali. In seguito viene immesso nella rete di trasporto e distribuzione.

Terminali di rigassificazione e stoccaggio offshore

I terminali di ricezione presentano aspetti di criticità relativamente all'impatto ambientale e alla sicurezza, che hanno spinto verso lo sviluppo di soluzioni alternative ai classici terminali di ricezione sulla costa; sono state studiate due soluzioni, che si differenziano per l'operatività in funzione della profondità dei fondali, la quale dipende a sua volta dalla distanza dalla costa alla quale vengono posizionati gli impianti (20 km e oltre). Le due soluzioni sono le strutture a gravità (GBS, Gravity-Based Structures) e le unità di stoccaggio e rigassificazione (FSRU, Floating Storage and Regasification Units); mentre le prime poggiano sul fondo, le seconde sono galleggianti, solamente ancorate, e possono essere installate su fondali scoscesi in condizioni ambientali più severe.

Gravity-Based Structures

Le GBS sono strutture che possono essere facilmente installate con minimi lavori offshore e costituiscono una alternativa ai lunghi moli, o pontili, consentendo di minimizzare l'impatto sulla costa (**fig. 8**). La tecnologia costruttiva è la stessa impiegata per le piattaforme di produzione in calcestruzzo, ben nota e provata. Le dimensioni tipiche sono 350×70×40 m, con una capacità di immagazzinamento di 200.000-300.000 m^3 e una capacità di trattamento tra 5 e 10 milioni di tonnellate per anno. Le profondità dei fondali si aggirano tra 15 e 25 m. I serbatoi di stoccaggio fanno ricorso alla tecnologia impiegata per le navi. Si tratta quindi di serbatoi cilindrici o

fig. 8. Terminale di rigassificazione di GNL tipo GBS (per cortesia di Shell).

serbatoi a membrana. L'architettura delle strutture può variare da compatta a modulare.

Floating Storage and Regasification Units

Le FSRU sono strutture realizzate sul modello delle FPSO (Floating Production Storage and Offloading units; v. cap. 5.2); sono quindi navi che vengono ancorate al fondo per mezzo di opportuni sistemi e che consentono di eseguire a bordo le operazioni di rigassificazione e stoccaggio. Ne esistono varie tipologie, che vanno dalle navi di trasporto convertite a FSRU ai terminali progettati e costruiti allo scopo precipuo (**fig. 9**). L'intervallo tipico di applicazione delle FSRU prevede una capacità di stoccaggio tra 250.000 e 500.000 m^3, con una produttività tra 6 e 12 milioni di tonnellate per anno.

La conversione di navi per GNL in terminali FSRU costituisce la soluzione più veloce e consente di consegnare il gas rapidamente. Le caratteristiche tipiche di tale soluzione, a partire da navi lunghe tra 250 e 280 m e larghe attorno a 40 m, sono una capacità di stoccaggio dell'ordine dei 140.000 m^3 e una produttività massima tra 2,5 e 3 milioni di tonnellate per anno. Sulla nave convertita in terminale FSRU vengono installati i bracci di collegamento alla nave di trasporto di GNL e l'impianto di rigassificazione, che deve essere il più compatto possibile e comprendere la torretta di ancoraggio e la connessione a terra. I bracci di collegamento vengono posizionati a metà nave mentre l'impianto di rigassificazione trova alloggiamento a prua, l'unico spazio disponibile; la torretta, oltre a svolgere la mansione di punto di ancoraggio con possibilità di rotazione della nave, serve per la connessione dei gasdotti a terra.

La sicurezza nel ciclo del GNL

Il GNL è un liquido estremamente freddo, non tossico e non corrosivo, che può essere manipolato e immagazzinato a pressione atmosferica; la liquefazione dà luogo a un efficace sistema di trasporto del gas naturale su grandi distanze. Il GNL di per sé non pone grandi pericoli finché rimane contenuto negli impianti progettati specificatamente per uso criogenico. Tuttavia, nel caso di rilasci non controllati, i vapori di GNL possono essere pericolosi in relazione alle proprietà del gas naturale, quali intervallo di infiammabilità, temperatura di autoaccensione, ecc. Nella **tab. 3** sono richiamate le principali caratteristiche che consentono di identificare la pericolosità del GNL, confrontate con quelle di altri prodotti petroliferi liquidi.

Potenziali rischi

I potenziali rischi riguardano soprattutto gli operatori degli impianti e le comunità circostanti; per prevenirli sono attuate varie misure di protezione (sistemi di contenimento primario e secondario, sistemi di salvaguardia e distanze di sicurezza). I principali rischi sono le esplosioni, le nubi di vapori, il rilascio di liquido criogenico, la miscelazione spontanea e le rapide transizioni di fase, come pure i terremoti e gli atti terroristici. Per quanto riguarda le esplosioni, si fa notare che il GNL è immagazzinato nei serbatoi a pressione atmosferica; pertanto la rottura del serbatoio non può dare luogo a un'esplosione immediata (un'esplosione ha luogo quando una sostanza ha un rapido cambiamento di stato o è rilasciata in maniera incontrollata da una condizione di pressurizzazione). Il sistema di contenimento è opportunamente progettato al fine di prevenire il contatto con potenziali fonti di accensione.

Se il GNL lascia il sistema (a temperatura controllata) inizia a riscaldarsi e a vaporizzare. Inizialmente il gas è più

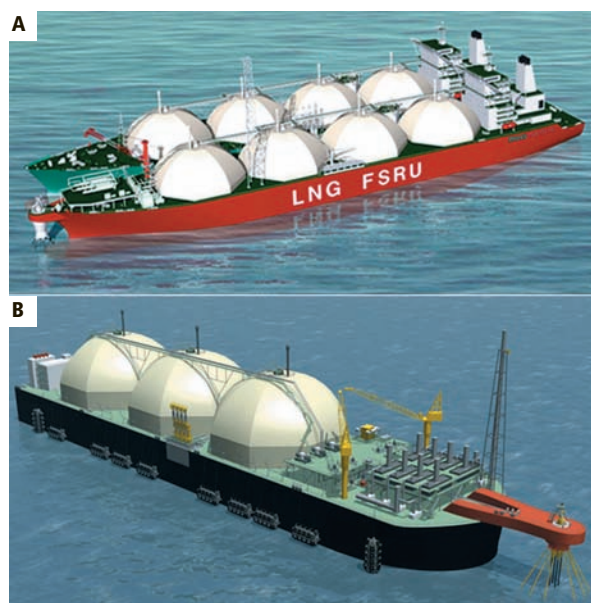



fig. 9. Terminali di rigassificazione di GNL di tipo FSRU: A, conversione di nave esistente (per cortesia di Moss Maritime); B, costruzione *ad hoc* (per cortesia di AMOG Consulting).

freddo e più pesante dell'aria circostante: si forma così una nube di vapore sopra il liquido rilasciato. Il processo evolve con la miscelazione del gas con l'aria e la sua dispersione. La nube può infiammarsi solo se viene in contatto con una sorgente di accensione all'interno del suo intervallo di infiammabilità. I dispositivi di sicurezza e le procedure operative sono volti a minimizzare la probabilità di un rilascio e di un possibile innesco della nube di vapore.

I rischi associati al rilascio di GNL e al contatto diretto con l'uomo sono strettamente limitati alla zona interna degli impianti; pertanto gli operatori debbono utilizzare dispositivi di protezione individuale, come guanti, maschere, scarpe e vestiti idonei. I rischi associati alla miscelazione spontanea di strati di GNL di differente densità (a causa di differente temperatura) sono legati alla conseguente possibile vaporizzazione, che conduce alla sovrapressurizzazione del serbatoio quando le valvole di sicurezza non riescono a smaltire la quantità di gas in eccesso. Per questo, oltre all'attuazione di opportune procedure in fase di scarico delle navi, i serbatoi presentano un sistema di prevenzione che include dei sensori di temperatura e una pompa di circolazione per stabilizzare il GNL. Nel caso di rilasci sull'acqua il GNL galleggia, essendo meno denso, e vaporizza sottraendo calore all'acqua stessa. Se si tratta di grandi volumi il fenomeno di vaporizzazione può avvenire molto rapidamente, inducendo un rapido cambiamento di fase; gli effetti possono variare da piccoli scoppi a esplosioni sufficientemente grandi da produrre danni alle strutture più leggere. Per evitare seri problemi si utilizza sempre il doppio sistema di contenimento, che consente di controllare i rilasci attraverso l'intercapedine tra i due gusci.

7.3.4 Il trasporto del CNG

Il ciclo di trasporto del CNG e la sua economia

Il trasporto del gas naturale sotto forma di CNG costituisce una delle prime tecnologie alternative valutate nel passato. Attualmente il CNG è noto a livello internazionale come carburante alternativo, con buone prestazioni e ridotte emissioni inquinanti in atmosfera.

Con la recente realizzazione del modulo di stoccaggio Coselle (v. oltre) da parte di Cran & Stenning di Calgary (Canada) e lo sviluppo del vettore per CNG con moduli Coselle si è aperta la possibilità di impiegare la tecnologia CNG nel trasporto oceanico del gas naturale (Stenning, 1999). Si ritiene che il CNG sia più economico del GNL e del gasdotto nel caso di volumi modesti di produzione; si fa riferimento a produzioni tra 5 e 15 milioni di Sm^3/d nel caso della semplice compressione e tra 1,5 e 20 milioni di Sm^3/d nel caso di tecnologie che fanno ricorso anche al raffreddamento, rispettivamente per distanze comprese tra 800 e 3.000 km o tra 250 e 5.000 km. La possibilità del sistema di fare scalo e di riusare le infrastrutture rende ancora più attraente questa tecnologia (Wagner e van Wagensveld, 2002).

Il ciclo del CNG comprende le seguenti fasi (**fig. 10**): *a*) eventuale trattamento del gas (non sempre richiesto); *b*) compressione e raffreddamento (opzionali); *c*) caricamento e trasporto con navi; *d*) ricezione e scarico per decompressione. Il ciclo risulta quindi molto semplice e non presenta la necessità di impianti con particolari caratteristiche, se non quella di un'elevata capacità di compressione, comunque entro i limiti tecnologici attuali. La sicurezza del processo, in particolare i rischi associati allo stoccaggio di materiale infiammabile ad alta pressione, ha costituito per

tab. 3. Principali caratteristiche del GNL confrontate con quelle di altri prodotti petroliferi liquidi (Lewis *et al.*, 2003)

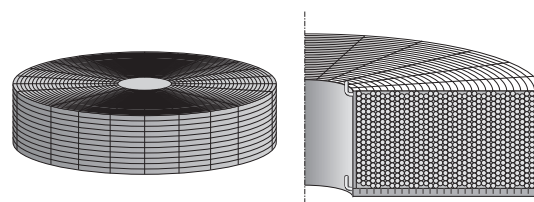
Proprietà	GNL	GPL	Benzina	Gasolio
Punto di flash (°C)	−152	−69	−10	60
Punto di ebollizione (°C)	−124	−6,7	32	204
Intervallo di infiammabilità in aria (%)	5-15	2,1-9,5	1,3-6	N/A
Temperatura di autoaccensione (°C)	540	454-510	257	Circa 315
Pressione di stoccaggio	Atmosferica	Pressurizzato (atmosferica se refrigerato)	Atmosferica	Atmosferica
Comportamento nel caso di versamento	Evapora, forma una nuvola visibile. Parti della nuvola possono essere infiammabili o esplosive in certe condizioni	Evapora, forma una nuvola visibile. Parti della nuvola possono essere infiammabili o esplosive in certe condizioni	Evapora, forma una pozza infiammabile; è necessario un intervento di bonifica ambientale	Evapora, forma una pozza infiammabile; è necessario un intervento di bonifica ambientale
Altri rischi	Nessuno	Nessuno	Irrita gli occhi, narcosi, nausea, altri	Irrita gli occhi, narcosi, nausea, altri

molto tempo un limite all'applicabilità del trasporto del gas sotto forma di CNG; infatti le pressioni di esercizio previste nello stoccaggio sono dell'ordine dei 200-250 bar a temperatura ambiente o di poco inferiori. Lo sviluppo di tecnologie ingegneristiche avanzate ha consentito di rendere il sistema di trasporto più efficiente e sicuro: si sono sviluppati sistemi di immagazzinamento del gas con un grado di sicurezza intrinseca maggiore ricorrendo a materiali compositi. Inoltre, qualora il gas venga leggermente raffreddato (a circa −30 °C), la pressione diventa circa la metà della pressione di stoccaggio a temperatura ambiente; si può così ottimizzare l'immagazzinamento riducendo la pressione e i rischi associati, e ottenere una capacità di immagazzinamento uguale o maggiore di quella dello stoccaggio a temperatura ambiente.

Con la tecnologia CNG si ha un fattore di riduzione del volume variabile tra 200 e 250 volte, poco più di un terzo di quello ottenibile con il sistema di trasporto GNL. In definitiva, il sistema CNG si differenzia, attualmente, solo per le tecnologie sviluppate per il contenimento del gas naturale che vengono adottate su navi appositamente progettate.

Navi per il trasporto del CNG

La prima nave per il trasporto marino di CNG risale agli anni Sessanta e utilizzava una serie di bombole verticali. Nonostante i positivi risultati ottenuti, questo sistema di trasporto non ha mai raggiunto una fase commerciale per i costi molto alti dei contenitori pressurizzati.

Sulla scia dello sviluppo di altre tecnologie di trasporto (GNL) e dell'evoluzione del mercato del petrolio e del gas, Cran & Stenning hanno ideato e sviluppato un nuovo tipo di serbatoio in pressione denominato Coselle (dai termini inglesi *coil*, avvolgimento, e *carousel*, rocchetto): le prospettive generate da tale innovazione hanno rinnovato l'interesse per il trasporto marino di CNG. Sono così emerse altre tecnologie come il Volume Optimized TRANsport and Storage (VOTRANS) della EnerSea Transport, il Pressurized Natural Gas (PNG) della Knutsen OAS, il Gas Transportation Module (GTM) della TransCanada e il Composite Reinforced Pressure Vessel (CRPV) della Trans Ocean Gas. Queste ultime due tecnologie ricorrono allo stesso principio di base, ossia all'impiego di contenitori realizzati in strutture miste di acciaio e materiale composito.

CARATTERISTICHE

diametro esterno del tubo	6,62"
parete	0,25"
lunghezza del tubo	17.000 m
peso totale del tubo	435 t
peso container	40 t
peso gas	61 t

fig. 11. Sistema Coselle di immagazzinamento di CNG.

Tecnologia Coselle

L'idea centrale della tecnologia Coselle è quella di creare un sistema di stoccaggio in nave capiente ma compatto, utilizzando tubi. Il sistema consiste nell'avvolgimento di un tubo di piccolo diametro (dell'ordine di 6") attorno a un rocchetto, per una lunghezza complessiva di circa 15 km (**fig. 11**).

Una grande parte dei costi di nave cisterna per CNG è dovuta ai sistemi di contenimento del gas e a quelli dei sistemi di controllo e sicurezza. I costi richiesti dal sistema di stoccaggio Coselle, a parità di livello di sicurezza, sono comunque minori di quelli di un sistema che impiega bombole. A titolo di esempio, una nave che adotta il sistema Coselle con una capacità di trasporto di circa 10 milioni di Sm^3 costa un terzo del costo di una nave che utilizza bombole.

Un esempio di nave per trasporto con tecnologia Coselle è una nave con doppio scafo di 60.000 tonnellate di stazza lorda; i dispositivi di stoccaggio Coselle, della capacità di circa 100.000 Sm^3, sono disposti in 18 pile di 6 elementi ciascuna, per un volume trasportato totale di circa 10,8 milioni di Sm^3 (**fig. 12**). Per assicurare l'isolamento da potenziali fonti di pericolo di incendio le stive sono saturate con azoto. Il sistema di trasporto necessita

fig. 10. Ciclo di produzione e trasporto del CNG.

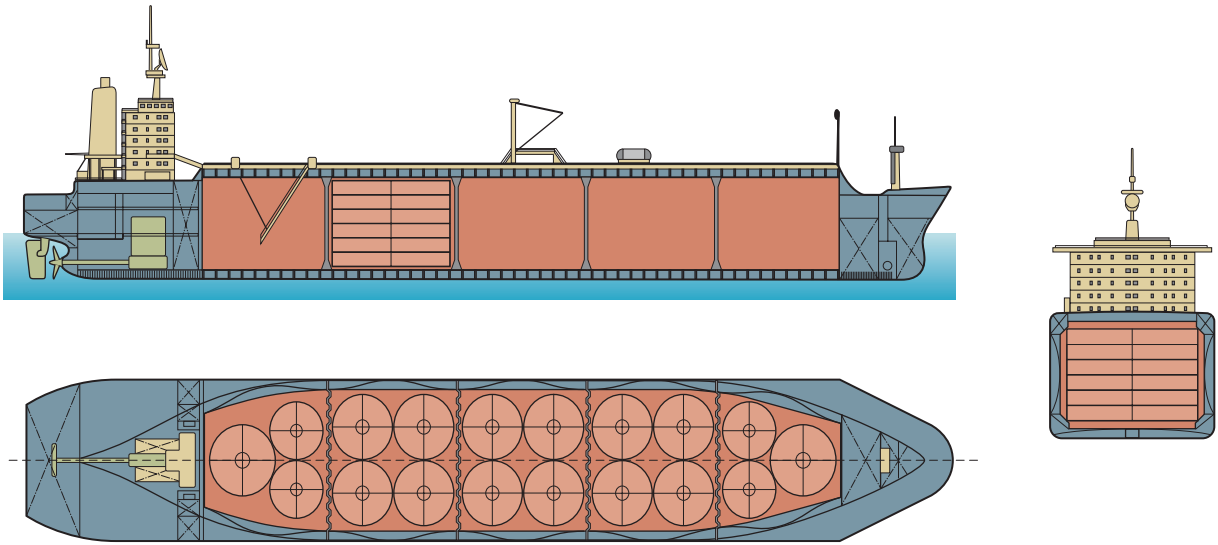



fig. 12. Nave per il trasporto di CNG basata sul sistema Coselle.

comunque di un pretrattamento del gas per la disidratazione, al fine di evitare la formazione di idrati e di altri depositi che potrebbero ostruire i tubi e ridurre la capacità e l'efficienza del trasporto nonché la stessa sicurezza.

Tecnologia VOTRANS

Il sistema VOTRANS, sviluppato dalla EnerSea Transport di Houston, è un sistema di trasporto innovativo, non soltanto per ciò che riguarda il contenitore del gas. Si tratta in effetti di un sistema che si basa su una ottimizzazione dei volumi occupati, su specifiche navi da trasporto, su sistemi di carico e scarico simili ad altri sistemi CNG, ma a pressioni e temperature più basse.

Le navi sono state progettate con serbatoi orizzontali o verticali in acciaio al carbonio (standard API), per una capacità totale di stoccaggio tra 10 e 60 milioni di Sm^3 (**figg. 13** e **14**). I serbatoi orizzontali vengono impiegati di preferenza per le navi più grandi, mentre i serbatoi verticali sono preferibili nel caso di volumi inferiori a 30 milioni di Sm^3. La capacità di trasporto delle navi di maggior stazza consentirebbe l'applicazione della tecnologia CNG ai centri di produzione che erogano le

fig. 13. Nave per il trasporto di CNG basata sul sistema VOTRANS con serbatoi orizzontali.

fig. 14. Nave per il trasporto di CNG basata sul sistema VOTRANS con serbatoi verticali.

fig. 15. Chiatta per il trasporto di CNG (sistema GTM).

maggiori portate giornaliere di gas e a distanze particolarmente elevate. Il singolo serbatoio di stoccaggio VOTRANS consiste in un insieme di serbatoi (da 6 a 24) connessi tra loro, così da formare un unico sistema di stoccaggio. Esiste anche l'opzione di convertire al sistema VOTRANS navi esistenti con singolo scafo, con l'obiettivo di accelerare i tempi di entrata in servizio degli impianti e di ridurre i costi. Per quanto concerne la sicurezza, la EnerSea ha condotto numerosi studi al fine di dimostrare che il sistema proposto non presenta un rischio maggiore di altri sistemi per il trasporto del gas.

Oltre al sistema di trasporto VOTRANS, la EnerSea sta sviluppando un sistema di stoccaggio da impiantare a terra con serbatoi orizzontali o verticali, denominato VOLANDS (Volume Optimized LAND Storage), che può avere una capacità da 0,6 a 60 milioni di Sm^3 e una portata di consegna compresa tra 0,3 e 15 milioni di Sm^3/d.

Tecnologia GTM

Il sistema GTM è fondato su una nave di nuova concezione per il trasporto di gas naturale, che impiega la tecnologia brevettata dalla NCF Industries. Alla base della tecnologia sono i serbatoi in pressione in materiale composito rinforzato, costituiti da tubi di grande diametro di acciaio basso legato ad alta resistenza (HSLA, High Strength Low Alloy), rinforzati con materiali compositi di elevate caratteristiche. Questo materiale presenta un'alta resistenza alla corrosione e una resistenza meccanica di oltre 650 MPa. Nel confrontare i serbatoi GTM con equivalenti in solo acciaio si rileva che i primi sono più leggeri di circa il 35-40%, consentendo quindi applicazioni precedentemente non possibili e a minor costo. Una nave che utilizza serbatoi GTM con una capacità di 10 milioni di Sm^3 di gas naturale costa tra 100 e 150 milioni di dollari. Una nave di 60.000 tonnellate di stazza lorda può portare oltre 13 milioni di Sm^3 di gas naturale. In **fig. 15** è riportato un esempio di applicazione del modulo di trasporto su chiatta.

Come accennato, il sistema GTM si basa su tubi di grande diametro, in acciaio HSLA e con entrambe le estremità saldate. La tubazione così ottenuta viene sottoposta al processo brevettato di rinforzo con materiali compositi a base di fibre di vetro, che conferisce un ampliamento alla resistenza contenendo l'incremento di peso. Le fibre di vetro aumentano la resistenza circonferenziale, mentre l'acciaio, che contribuisce solo in parte alla resistenza circonferenziale, assorbe tutti i carichi longitudinali. Il serbatoio tipico ha una dimensione longitudinale di circa 24 m e un diametro di 1-1,5 m. La pressione di esercizio è di circa 200 bar (pressione massima consentita 250 bar). La tecnologia non è innovativa ma viene applicata a un nuovo processo e a dimensioni mai raggiunte prima. La NCF, proprietaria del brevetto, ne ha sviluppato numerose applicazioni sin dal 1973, dimostrandone la versatilità e l'efficacia.

Tecnologia CRPV

La Trans Ocean Gas (TOG) propone per il trasporto del gas naturale la tecnologia CRPV, basata sull'impiego di serbatoi in materiale composito raggruppati in moduli e inseriti l'uno nell'altro verticalmente nello scafo della nave. I serbatoi sono stati progettati con la Lincoln Composites, che ha applicato questa tecnologia nell'industria aerospaziale e attualmente produce serbatoi per impianti di GNL nel settore dell'autotrazione.

I serbatoi in materiale composito (CPV, Composite Pressure Vessels) sono più leggeri e sicuri dei loro

fig. 16. Serbatoio in materiale composito rinforzato per il trasporto di CNG.

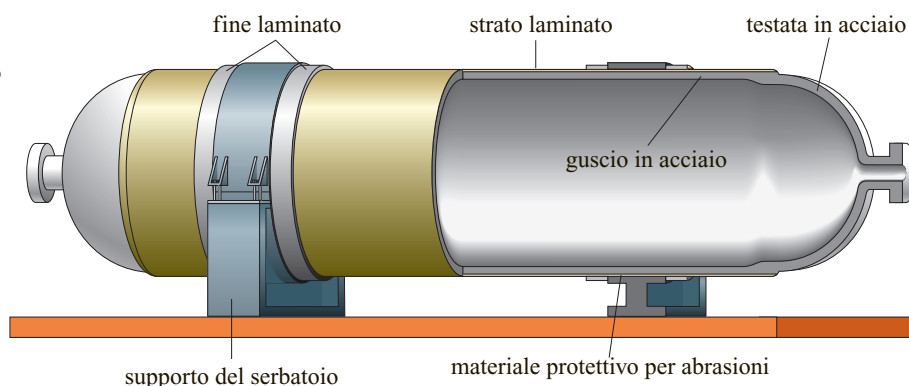
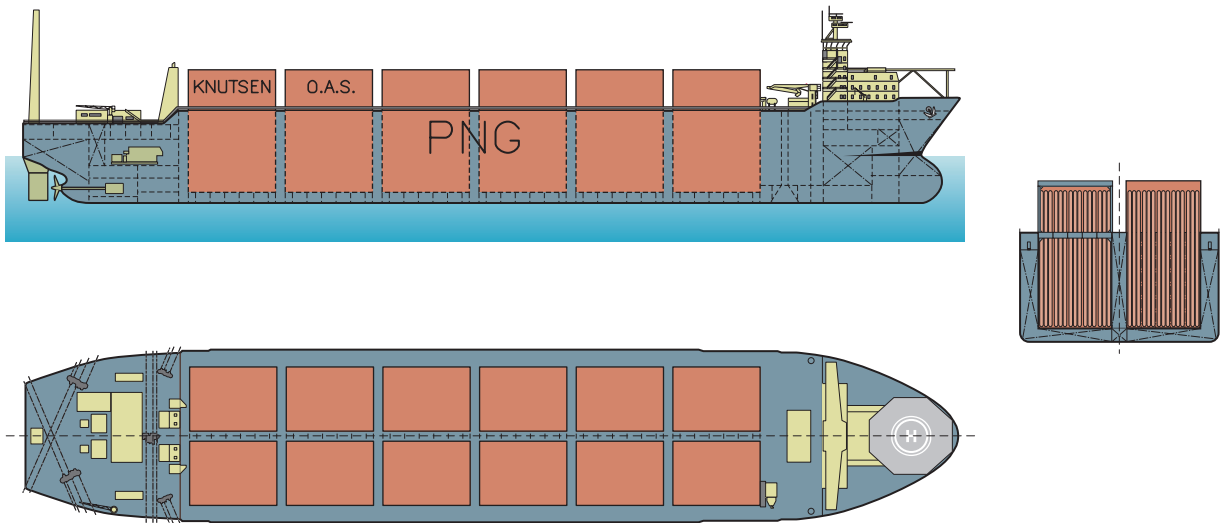



fig. 17. Nave per il trasporto di CNG basata sul sistema PNG.

equivalenti in acciaio, oltre a essere resistenti alla corrosione. Il singolo elemento ha un diametro di circa 1 m e una lunghezza di 12 m ed è progettato per una pressione di 250 bar. I CPV sono in materiale plastico rinforzato con fibre (FRP, Fiber Reinforced Plastic): il corpo del serbatoio è in polietilene ad alta densità (PEAD) ed è rinforzato con rivestimento di fibre di vetro o di carbonio; le estremità sono in acciaio inossidabile, costituiscono il punto di presa nel processo di ricopertura con le fibre (**fig. 16**) e consentono di effettuare le connessioni per saldatura con il materiale tubolare convenzionale. La Trans Ocean Gas ritiene che per il trasporto di CNG sia preferibile impiegare fibre di vetro anziché di carbonio, con l'obiettivo di contenere i costi a scapito della leggerezza; un CPV rivestito con fibre di vetro ha comunque un peso pari a circa 1/3 di quello di un convenzionale serbatoio in acciaio ed è così possibile utilizzare una nave con maggiore capacità di immagazzinamento e velocità di navigazione. Il sistema modulare sviluppato dalla TOG consiste in un telaio che contiene circa 18 CPV disposti verticalmente e collegati tra loro alle due estremità; i moduli, denominati cassette, possono essere disposti su più file in funzione della dimensione della nave; per esempio, una nave di 60.000 t di stazza presenta due file di cassette.

Il sistema di trasporto è completato da sistemi di valvole posti sul ponte principale e da un sistema di refrigerazione convenzionale, utilizzato per massimizzare la capacità di stoccaggio e per evitare la formazione di idrati nelle fasi di carico e scarico. L'unità di compressione posta a bordo potrà essere impiegata nel caso di carico e scarico in un terminale di ancoraggio offshore.

Tecnologia PNG

La Knutsen OAS ha sviluppato per il trasporto di CNG le navi PNG, il cui schema progettuale si basa sull'impiego di serbatoi cilindrici in acciaio disposti verticalmente e raggruppati a formare unità di stoccaggio. I serbatoi hanno sempre un diametro di circa 1 m e uno spessore di 33,5 mm, mentre la loro lunghezza dipende dalla capacità della nave. La Knutsen ha sviluppato tre differenti navi, rispettivamente con una capacità di 3,4 milioni di Sm^3, 20 milioni di Sm^3 e 30 milioni di Sm^3 (**fig. 17**); i cilindri per ogni nave sono rispettivamente 870, 2.672 e 3.900.

Per le operazioni di carico e scarico è stata studiata la possibilità di connessione attraverso la chiglia della nave. Ciò consente sia il carico diretto da satelliti sottomarini con profondità comprese tra 50 e 500 m, sia l'impiego di un sistema di ancoraggio appositamente sviluppato per le operazioni di carico/scarico in sicurezza al largo dalla costa. Al riguardo, la Knutsen ha sviluppato un terminale di scarico che ricorre alla stessa tecnologia di stoccaggio della nave, cioè a un insieme di serbatoi posti verticalmente. Questo tipo di terminale ha lo scopo di accelerare i tempi delle operazioni di scarico della nave e di consentire la regolazione dell'immissione in rete del gas naturale. Nella **tab. 4** sono riportati i dati essenziali per un confronto tra le differenti tecnologie CNG.

7.3.5 Il trasporto degli NGH con la tecnologia GTS

Il ciclo della tecnologia GTS e la sua economia

Recentemente è stato mostrato un certo interesse per il trasporto del gas naturale con la tecnologia GTS, cioè del gas naturale trasformato in idrati. Per illustrare la fattibilità di tale progetto, si può ricorre a un confronto tra il ciclo del GNL e quello del GTS, stimandone sia i costi di produzione e di rigassificazione sia quelli di trasporto (Gudmundsson e Børrehaug, 1996).

tab. 4. Tecnologie di trasporto di CNG a confronto

Caratteristiche	Votrans	Coselle	Trans Ocean Gas	PNG
Capacità	5-50·10^6 Sm^3	1,5-35·10^6 Sm^3	5-35·10^6 Sm^3	2-30·10^6 Sm^3
Distanza trasporto	350-7.500 km	Fino a 3.500 km	-	Fino a 5.000-6.000 km
Tipologia	Tubi di grande diametro contenuti in scatole isolate e riempite di azoto	Circa 144 bobine di piccolo diametro, tipicamente costituite da 1.600 km di tubi da 6" DN	Serbatoi in PEAD con estremità in acciaio inossidabile con rivestimento in fibre di vetro o di carbonio	Cilindri in acciaio di 1 m di diametro e 19-38 m di lunghezza
Pressione	90 bar	250 bar	250 bar	250 bar
Temperatura	−30 °C	0 °C	5 °C	ambiente
Dimensioni nave	8-15·10^6 m^3	16·10^6 m^3	15·10^6 m^3	20.000 tsl

I costi di produzione, valutati sulla base del 1995, fanno riferimento a un impianto per la produzione di GNL in due treni (gruppi), con volumi pari a 5,6 milioni di Sm^3/d l'uno, mentre, per ciò che concerne il GTS, i treni (gruppi) utilizzati sono quattro, con capacità di 2,8 milioni di Sm^3/d ciascuno. Si osserva una riduzione dei costi di produzione del 35% nel caso del GTS rispetto al GNL. Nella valutazione dei costi del trasporto si deve tener presente che il volume occupato dagli idrati di gas naturale è quasi quattro volte maggiore del volume occupato dal GNL, poiché 1 m^3 di GNL contiene 600 Sm^3 di gas naturale, mentre 1 m^3 di idrato ne racchiude al massimo circa 170 Sm^3. Pertanto una nave adibita al trasporto di GTS deve avere il doppio della capacità di una tipica imbarcazione per GNL (circa 125.000 m^3) per trasportare la metà del carico. Complessivamente dal confronto risulta una riduzione del 24% nei costi totali di investimento.

Il confronto è sintetizzato in **fig. 18**, dove si può osservare la variazione dei costi di investimento in funzione della distanza tra paese esportatore e paese importatore. Il sistema GNL e quello GTS sono rappresentati da rette che divergono leggermente con l'aumentare della distanza e si discostano all'origine per i costi di investimento degli impianti. Come riferimento è riportato anche l'andamento dei costi relativi al trasporto a mezzo di condotte e relativi al sistema GTL. Con riferimento alle dimensioni di impianto stabilite risulta che, per distanze superiori a 1.000 km, il trasporto per mezzo di GTS è economicamente più conveniente del trasporto per gasdotto e inoltre è sempre più conveniente rispetto al trasporto del GNL poiché i costi di investimento sono inferiori (**tab. 5**).

fig. 18. Costi di diversi sistemi di trasporto in funzione della distanza (Gudmundsson e Børrehaug, 1996).

Nonostante i risultati di numerosi studi che hanno ampiamente analizzato tutto il ciclo di trasporto, proponendo differenti metodi per la produzione e lo stoccaggio nonché il progetto di navi per il trasporto via mare, il trasporto del gas naturale sotto forma di idrati non vede ancora oggi un impiego commerciale.

In analogia con il GNL, il ciclo di trasporto del GTS comprende le seguenti fasi principali (**fig. 19**): *a*) trattamento e trasporto via gasdotto fino alla costa; *b*) trattamento del gas per rispettare le specifiche richieste dal processo di solidificazione; *c*) trasformazione in idrati di metano; *d*) stoccaggio e caricamento degli idrati; *e*) trasporto degli idrati mediante navi; *f*) ricezione e stoccaggio; *g*) rigassificazione. Gli impianti di formazione degli idrati costituiscono il cuore del ciclo nonché l'investimento principale. La capacità di concentrazione del gas naturale in idrato è variabile: 1 m^3 di idrato contiene da 75 a 170 Sm^3 di gas naturale, a seconda della tecnologia adottata.

Caratteristiche degli idrati di metano

Il processo di formazione degli idrati di metano è noto da tempo, ma lo studio sistematico di processi idonei a essere inseriti in un ciclo di trasporto del gas naturale è recente e ha visto una intensificazione a partire dal 2000. Il processo di formazione consiste nel far interagire il gas naturale con l'acqua in un apposito reattore, al fine di

ottenere gli idrati. A fine processo, questi possono presentarsi in due forme: in semplici cristalli di ghiaccio, o *dry hydrates*, oppure in un impasto semiliquido, o *slurry* (sospensione). Gli studi intrapresi sulla formazione degli idrati mirano a individuare i possibili processi per la loro produzione e le caratteristiche di stabilità del prodotto. La stabilità degli idrati è fortemente dipendente dalla composizione del gas naturale che viene impiegato. Si è infatti constatato che gli idrati formati con solo metano sono più instabili di quelli formati con una miscela che contiene anche etano, propano e butano.

Dal diagramma di stabilità è possibile evidenziare le potenziali tipologie dei sistemi di trasporto. Le possibilità consistono nel far ricorso a un trasporto pressurizzato oppure a un trasporto a pressione atmosferica. Utilizzando un sistema di trasporto a pressione atmosferica la temperatura di immagazzinamento deve mantenersi al di sotto di −40 °C. Al contrario, nel caso di trasporto pressurizzato, è possibile scegliere la temperatura di immagazzinamento, per esempio 0 °C.

Lo studio condotto dalla Mitsui Engineering & Shipbuilding (MES), con l'intento di promuovere lo sviluppo di un ciclo completo per il trasporto del gas naturale per mezzo degli idrati, ha individuato un miglioramento dell'efficienza del trasporto in funzione della forma con la quale l'idrato viene manipolato. In pratica, dopo aver pretrattato il gas naturale al fine di eliminare i gas acidi e averlo trasformato in idrato, questo si presenta sotto forma di una polvere grossolana, i cui grani hanno dimensioni che vanno da alcune decine di micron a qualche millimetro. La manipolazione dell'idrato in questa forma risulta assai difficoltosa, poiché implica una sensibilità elevata alle fluttuazioni di temperatura che accompagnano sempre sia la fase di stoccaggio sia quella di trasporto, per la sua bassa densità e facilità di dissociazione. A tal fine, sono state studiate varie forme sotto le quali trasportare gli idrati, quali per esempio blocchi rettangolari piccoli e grandi, sferette (*pellets*) e polvere di idrati, e sono state confrontate con l'impasto semiliquido (slurry): i pellets offrono i maggiori vantaggi in termini di volume di gas trasportato, di efficienza di autopreservazione e movimentazione e di costanza delle proprietà della massa. La pellettizzazione consiste nel comprimere la polvere di idrati in modo da compattarla in forma di sferette delle dimensioni volute.

tab. 5. Confronto fra i costi dei cicli GNL e GTS

Fase	GNL (milioni di dollari)	GTS (milioni di dollari)	Differenza (milioni di dollari)
Produzione	1.489 (56%)	955 (48%)	534 (36%)
Trasporto	750 (28%)	560 (28%)	190 (25%)
Rigassificazione	438 (16%)	478 (24%)	−40 (−9%)
Totale	2.677 (100%)	1.993 (100%)	684 (26%)

La proprietà di autopreservazione è definita come la capacità di arresto della dissociazione dell'idrato in condizioni di instabilità. Questa proprietà si esplicita quando l'idrato di gas naturale, generato a basse temperature e ad alte pressioni, viene ricondotto a pressione atmosferica. La dissociazione ha inizio sulla superficie esterna, che viene ricoperta temporaneamente da una pellicola d'acqua. Poiché il processo si attua a temperature prossime a 0 °C, l'acqua si trasforma in un involucro di ghiaccio che arresta la decomposizione stabilizzando l'idrato al suo interno. Ciò offre la possibilità di trasportare gli idrati di gas naturale in modo stabile anche alla temperatura di −15 °C. Pertanto il trasporto e lo stoccaggio di idrati di gas naturale dovrebbero avvenire a temperature di qualche grado sotto lo zero, a pressione atmosferica, al fine di sfruttare la proprietà di autopreservazione, riducendo così gli investimenti necessari nonché i costi di esercizio per operare a temperature inferiori.

Nelle prove condotte dalla Mitsui Engineering & Shipbuilding, l'effetto di autopreservazione è considerevolmente superiore nel caso dei pellets rispetto alla polvere di idrati. Inoltre, il volume di gas rilasciato dai pellets a −20 °C è meno dello 0,25% in peso dopo 14 giorni e aumenta considerevolmente con l'aumentare della temperatura (a −5 °C dopo 14 giorni più del 10%). Gli idrati saranno trattati più diffusamente nel capitolo 2.3 del volume 3.

Sistemi di stoccaggio e trasporto degli idrati di metano

I sistemi di stoccaggio e trasporto degli idrati di gas naturale sono riassumibili, come già accennato, nei sistemi pressurizzati e nei sistemi refrigerati a pressione atmo-

campo a gas — impianto di formazione idrati — serbatoi di stoccaggio idrati — trasporto via mare — serbatoi di stoccaggio — impianto di rigassificazione — al consumo

paese produttore — paese consumatore

fig. 19. Ciclo di produzione e trasporto del GTS.

sferica. Un aspetto particolarmente importante nel trasporto è la capacità di riempimento dei volumi a disposizione, perché gli idrati di metano si presentano in fase solida.

Nel caso di sistemi pressurizzati ci si riferisce al trasporto di slurry, ovvero sospensioni di idrati che si presentano in fase pseudoliquida e hanno le stesse caratteristiche di riempimento di un qualsiasi fluido. Lo slurry viene trasferito in serbatoi in pressione (circa 10 bar) e caricato a bordo di navi che consentono di mantenere la temperatura attorno a 2 °C. L'alternativa è quella di utilizzare le stive delle navi per il carico diretto; queste devono però assicurare l'isolamento termico e la possibilità di pressurizzazione.

Nel caso della produzione di idrati in polvere si ha il problema di un carico con spazi vuoti. Come precedentemente puntualizzato, la forma ottimale per tale trasporto sembra essere quella dei pellets. Al fine di aumentare l'efficienza di riempimento delle vasche di trasporto (cisterne), si è pensato di utilizzare pellets di dimensioni diverse che consentono di ottenere una densità di carico maggiore; inoltre i pellets hanno un'elevata scorrevolezza, e quindi in fase di carico non è richiesto il livellamento della loro superficie, mentre al momento dello scarico è sufficiente che la tramoggia venga inclinata di un angolo opportuno affinché essi fluiscano all'esterno autonomamente. In tal modo l'elevata efficienza volumetrica di stoccaggio rimane inalterata e la fase di scarico contenuta nel tempo. Poiché le temperature richieste sono comprese tra −15 e −50 °C, a seconda della tipologia dell'idrato, non è necessario l'impiego di materiali con prestazioni particolarmente elevate e quindi possono essere impiegati mercantili standard, curando in modo particolare il contenimento del carico.

Per contenimento del carico s'intende l'insieme degli accorgimenti e delle tecniche utilizzati per la custodia e la conservazione del carico stesso a bordo, limitando o impedendo l'assorbimento di calore dall'esterno; si ritiene sia tecnicamente ed economicamente vantaggioso isolare al meglio le cisterne destinate ad accogliere il carico e utilizzare a fini propulsivi il gas liberato dalla porzione di idrato che si dissocia durante il viaggio.

Per quanto riguarda le perdite 'fisiologiche' dovute al trasporto, la relativa ottimizzazione rappresenta uno dei parametri che forse più contribuisce all'economicità del trasporto; infatti, mentre da un lato sarebbe auspicabile avere delle perdite nulle, dall'altro si registrerebbe un incremento del costo della nave (e quindi del trasporto), strettamente legato all'efficienza dell'isolamento termico.

La coibentazione delle cisterne che contengono gli idrati ha un impatto diretto sulla tipologia della nave e sui requisiti di sicurezza. Di un serbatoio, infatti, si può isolare la superficie esterna oppure quella interna. La prima soluzione implica la realizzazione di un serbatoio indipendente dalla nave, contenuto e sostenuto dalla nave stessa, le cui strutture, però, non concorreranno alla robustezza globale della nave; tale soluzione può essere impiegata anche nel caso di trasporti pressurizzati e si avvicina a quella adottata nei mercantili a doppio scafo. La seconda soluzione, che implica l'isolamento interno delle stive della nave, che in questo caso fungono da serbatoi, dà luogo a una chiara riduzione di costi e si pone nell'ottica di impiegare mercantili standard.

fig. 20. Nave per il trasporto del GTS.

Ultimo punto da analizzare nel sistema di trasporto e stoccaggio è quello dei processi di movimentazione del carico. Gli studi effettuati prevedono l'impiego di sistemi di movimentazione meccanici. Per la fase di imbarco è stato proposto un nastro trasportatore orizzontale che provvede allo stivaggio dell'idrato di gas naturale; per la fase di sbarco è previsto un nastro trasportatore inclinato che sposta sul ponte l'idrato e da qui, sempre tramite nastri, porta fino a terra per lo stoccaggio. Sono stati proposti anche altri metodi alternativi, come un sistema di pompaggio per lo slurry o un sistema pneumatico con gas pressurizzato; a una prima analisi tali metodi risultano tutti idonei, ma richiedono ancora un progetto dettagliato, al fine di evidenziare i vantaggi dell'uno rispetto all'altro.

Studi per la realizzazione di una nave per il trasporto di idrati di gas naturale sono stati intrapresi da differenti gruppi, tra i quali la Mitsui Engineering, la Transmarine, la Three Quays e la ELP (Emerging Leaders Program). Tuttavia non si è ancora superata la fase di progetto. Una possibilità è quella di una nave a doppio scafo con diverse stive isolate dallo scafo interno e la zavorra posta nello spazio tra lo scafo interno e quello esterno (**fig. 20**).

Impianti di rigassificazione

Dopo la ricezione presso un terminale convenzionale, gli idrati di gas naturale, sotto forma sia di slurry sia di solido, devono essere avviati alla fase di rigassificazione. Durante questa fase va fornito calore all'idrato per portarlo in condizioni di instabilità e quindi procedere alla liberazione del gas contenuto nello scheletro di ghiaccio. Nel caso dello slurry, questo viene inviato a uno scambiatore di calore che provvede anche alla separazione dall'acqua; quest'ultima viene ricaricata a bordo della nave per essere poi riutilizzata nel processo di formazione. Parte del gas viene inoltre utilizzata per fornire energia all'impianto stesso, sia per produrre energia elettrica, sia come fonte di calore.

Il gas avviato alla distribuzione attraverso compressione subisce un processo di deidratazione di tipo classico. Si ritiene sia più conveniente procedere alla rigassificazione direttamente a bordo del mercantile, riducendo fortemente gli investimenti nonché semplificando tecnicamente il terminale di ricezione. In questo caso è necessario considerare l'incremento dei costi di investimento e di esercizio nel trasporto dovuti alla stazione di compressione e di deidratazione.

7.3.6 Tecnologie di valorizzazione del gas naturale

Il ciclo del GTL e la sua economia

Proprietà e applicazioni del GTL

L'inserimento nel mercato di riserve di gas naturale deve tenere conto della redditività degli investimenti in relazione ai volumi e alle distanze che separano i luoghi di produzione dai potenziali consumatori. Inoltre è sempre più attuale, alla luce degli eventi geopolitici, dover considerare la necessità del singolo Stato di differenziare le importazioni al fine di assicurare gli approvvigionamenti. È in questo quadro che si deve inserire il processo di conversione del gas naturale in prodotti liquidi (tecnologia GTL). È evidente che tale tecnologia non costituisce un sistema di trasporto del gas naturale, non essendo di per sé un sistema che trasferisce la risorsa gassosa in un altro mercato come tale. Non è tuttavia da considerarsi estranea al processo di trasporto del gas naturale in senso lato, poiché costituisce una potenziale alternativa nello sviluppo di progetti di produzione di gas naturale, altrimenti non economicamente sfruttabili.

Si introduce spesso il discorso sul GTL parlando di *stranded gas*, o gas naturale non utilizzabile: si tratta di quel gas presente sia in forma associata all'olio e frequentemente bruciato in torcia, sia in quantità o in località che rendono difficile assicurarne l'impiego come fonte energetica. I requisiti di fattibilità dei progetti di sfruttamento della risorsa non presentano caratteri di convenienza economica se si impiegano le tecnologie convenzionali delle operazioni di esplorazione e produzione. La tecnologia GTL si presta a rendere disponibili risorse energetiche emarginate o addirittura disperse perché il processo di conversione fornisce prodotti di valore commerciale più elevato.

Un punto di forza della tecnologia si colloca nel quadro sempre più pressante dei requisiti di rispetto ambientale che il settore energetico, in particolare, si trova a dover soddisfare. La riduzione delle emissioni nei processi di combustione, sia da parte delle centrali termiche sia del parco veicolare, comporta una richiesta sempre più ampia di combustibili 'puliti' o a basso impatto. I test condotti a tal fine sui carburanti di sintesi ottenuti con processi GTL hanno dimostrato che essi rappresentano una valida alternativa a quelli convenzionali per poter soddisfare gli standard di emissione, costituendo i combustibili ideali per il controllo delle emissioni nel settore dell'autotrazione (valori di zolfo e aromatici al di sotto del limite di rilevabilità e numero di cetano elevato). Inoltre, essi si presentano come i più promettenti per essere impiegati nelle celle a combustibile per la produzione di idrogeno: infatti, i carburanti derivati dai processi GTL hanno un contenuto in idrogeno doppio di quello del metanolo. Infine, risultando privi di zolfo, aromatici e metalli pesanti, a differenza degli altri combustibili danno luogo a una produzione minima, se non nulla, di residui nelle celle.

Impianti di GTL

Gli impianti in produzione al 2004 erano solo due: quello di Mossel Bay (Repubblica Sudafricana) della Petro SA (SAsol), attivo dal 1991 con una produzione di 22.500 barili al giorno di gasolio, e l'impianto di Bintulu (Malaysia) della Shell, in attività dal 1993 con una produzione di 12.500 barili al giorno in prodotti medi (gasolio, nafta, cherosene), in aumento a 14.700 barili al giorno.

La maggiore difficoltà nella crescita e nell'espansione del GTL è legata alle incertezze tecniche su come portare gli attuali impianti alle dimensioni proposte nei numerosi progetti in corso. Si tratta in effetti di una serie di impianti con capacità di produzione tra 30.000 e 160.000 barili al giorno, con avvio previsto tra il 2005 e il 2010, concentrati nel Qatar (dove è presente circa il 17% delle riserve di gas); un impianto è previsto in Nigeria e un altro in Australia. Alle incertezze di ordine tecnico, nel collocare il processo ancora in una fase di sviluppo, si affiancano gli elevati costi di investimento. Si stima che al 2004 le spese di investimento per un impianto GTL fossero 2,6 volte quelle di un impianto GNL. Ciò comporta che il prodotto del GTL, principalmente gasolio, sia remunerativo solo con costi del barile di greggio attorno ai 16-17 dollari. Tuttavia la Shell ha avviato nel 2003 la costruzione di un impianto GTL in Qatar per la produzione di 140.000 barili al giorno da realizzarsi su due treni (moduli) indipendenti configurati modularmente.

Anche la Russia sta considerando la possibilità di rendere più remunerativi i giacimenti di gas siberiani mediante l'applicazione della tecnologia GTL. Nel 2003 la valutazione comparativa delle tecnologie di trasporto per GNL e GTL ha evidenziato come il tasso di ritorno degli investimenti fosse più interessante nel caso di impianti di conversione del gas principalmente in gasolio e nafta, a fronte di un capitale investito leggermente maggiore. Analogo confronto è stato fatto tra il trasporto via gasdotto e un processo di conversione del gas naturale in dimetiletere. In questo caso il risultato mostrava una sostanziale equivalenza economica dei processi su una distanza di trasporto di 2.500 km.

Ciclo del GTL

Il ciclo del gas attraverso la tecnologia GTL si articola nelle seguenti fasi (**fig. 21**): *a*) trattamento e trasporto via gasdotto fino all'impianto; *b*) trattamento del gas per rispettare le specifiche richieste dal processo di trasformazione in liquidi; *c*) conversione del gas in prodotti liquidi; *d*) stoccaggio e caricamento; *e*) trasporto attraverso navi; *f*) ricezione e stoccaggio.

Nel seguito si accennerà ai processi di conversione che si possono attuare (per ciò che attiene strettamente al trasporto via mare, v. cap. 7.2). Le fasi a valle del processo di conversione rientrano infatti nell'impiantistica convenzionale per i prodotti petroliferi e non richiedono di conseguenza alti costi di investimento né tecnologie particolarmente avanzate o innovative. Per lo stoccaggio si impiegano i serbatoi convenzionali con tetto mobile e per la movimentazione dei prodotti si ricorre a sistemi di pompaggio tradizionali. Il trasporto via mare, elemento chiave nei sistemi di valorizzazione del gas, è lo stesso impiegato nel settore olio. Si utilizzano quindi mercantili a doppio scafo secondo le norme IMO (International Maritime Organization) e si può far ricorso anche a navi di stazza molto elevata come VLCC (Very Large Crude Carrier) o ULCC (Ultra Large Crude Carrier; v. ancora cap. 7.2). I costi di investimento ed esercizio sono noti e ben consolidati. Ciò che rende la tecnologia ancora in fase di sviluppo, nonostante sia conosciuta da oltre un secolo, è la necessità di miglioramento del processo di conversione, nel tentativo di ridurre i costi di investimento e aumentare la redditività degli impianti.

Cenni sui processi di conversione del gas naturale in prodotti liquidi

I processi di conversione del gas naturale in idrocarburi liquidi possono essere suddivisi in due gruppi: conversione diretta e conversione indiretta; quest'ultima si attua attraverso la conversione intermedia in gas di sintesi (miscela di CO, CO_2 e H_2).

Conversione diretta

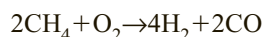
I processi di conversione diretta, rivisitati negli anni Ottanta, sono fortemente influenzati, dal punto di vista termodinamico, dalla stabilità dei costituenti il gas naturale, che necessitano di un coreattivo per fornire prodotti convertibili in liquidi. A seconda del coreattivo impiegato si possono ottenere composti alogenati, azotati o solforati, il metanolo, la formaldeide o il gas di sintesi. Tutti i processi sviluppati di conversione diretta non hanno ancora avuto una industrializzazione a causa dei costi elevati.

Conversione indiretta

I processi di conversione indiretta sono stati invece largamente impiegati dal punto di vista industriale per la produzione di combustibili. Si tratta di processi che hanno origine con la produzione del gas di sintesi e, dopo averne stabilito la composizione, si distinguono in: processi di sintesi diretta di idrocarburi liquidi attraverso la reazione Fischer-Tropsch; processi di sintesi dell'ammoniaca e/o dell'urea; processi di sintesi del metanolo o di una miscela di metanolo e alcoli superiori che possono essere sia incorporati direttamente in carburanti, sia convertiti in una seconda fase in idrocarburi liquidi o in eteri.

Nel caso dei processi di conversione indiretta, più della metà degli investimenti viene assorbita per produrre la miscela di ossidi di carbonio e di idrogeno che costituisce il gas di sintesi. Da questo punto di vista, il processo di conversione diretta presenterebbe un potenziale vantaggio in termini di contenimento dei costi di investimento ed esercizio, se non necessitasse di elaborate operazioni di separazione e trattamento per recuperare il metano non convertito e trasformare gli idrocarburi leggeri in fase liquida attraverso il processo di oligomerizzazione.

La produzione del gas di sintesi si basa su una tecnologia conosciuta, impiegata in numerose applicazioni industriali quali la produzione di idrogeno, di ammoniaca e di metanolo. La reazione di base è:

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 4H_2 + 2CO$$

I processi primari per la produzione del gas di sintesi sono: ossidazione parziale (POX, Partial OXidation) del metano, con una reazione di tipo esotermico; reforming con vapore (SR, Steam Reforming), con una reazione di tipo endotermico.

Nei processi di ossidazione parziale del metano (processi Texaco e Shell) la reazione avviene ad alta temperatura, tra 950 °C e 1.250 °C, e si utilizzano di conseguenza dei riscaldatori (forni).

Il processo di reforming con vapore viene condotto in presenza di un catalizzatore, nella maggior parte dei casi costituito da nichel su un supporto di ossido di allumina.

campo a gas | impianto di conversione | serbatoi di stoccaggio | trasporto via mare | impianto di scarico | serbatoi di stoccaggio | al consumo

paese produttore | paese consumatore

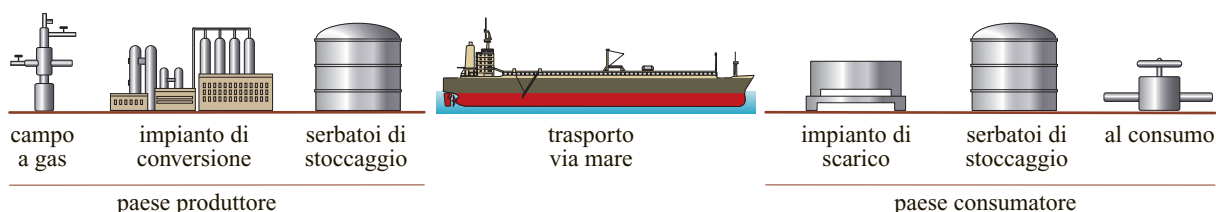



fig. 21. Ciclo di produzione e trasporto del GTL.

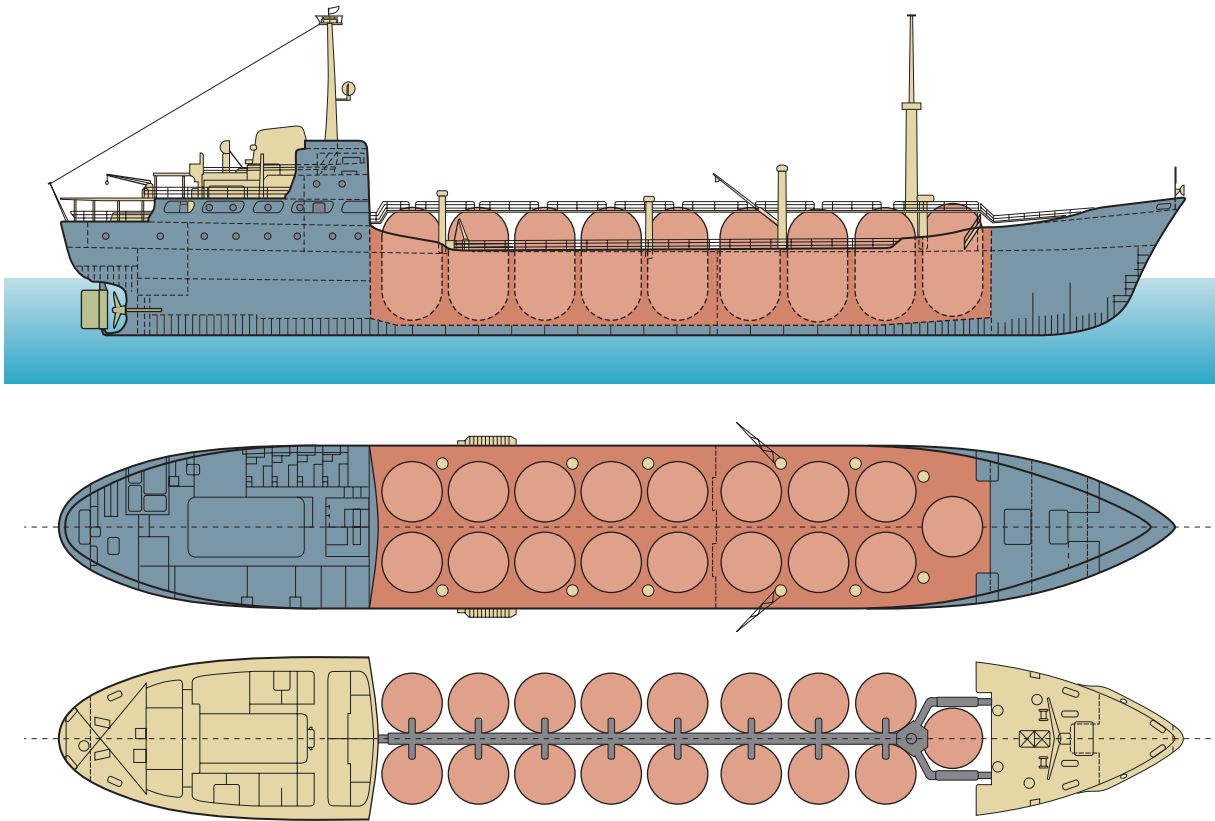



fig. 22. Motocisterna per il trasporto di GPL.

La tendenza del catalizzatore a essere avvelenato dai composti solforati richiede un pretrattamento di desolforazione del gas. Poiché la reazione è endotermica, è necessario fornire calore. Pertanto, il catalizzatore viene posizionato in tubi installati in forni e posti nella zona di irraggiamento; la tipologia del forno dipende dalla capacità di trattamento. Il gas naturale desolforato viene miscelato con il vapore e preriscaldato a 197 °C prima di essere avviato ai forni dove viene convertito in monossido di carbonio e idrogeno. Il catalizzatore lavora a una temperatura compresa tra 850 e 950 °C all'uscita della zona di reazione, e a una pressione di 30-40 bar.

7.3.7 Il trasporto del GPL

I gas di petrolio liquefatto sono miscele di idrocarburi costituite essenzialmente da propano e butano nella proporzione di 30 a 70. Le temperature critiche del propano e del butano sono molto superiori alla temperatura ambiente, per cui è possibile liquefare questi gas e le loro miscele a pressioni modeste (al massimo 15 bar). Ovviamente, se la temperatura viene mantenuta al di sotto di quella ambiente le pressioni di liquefazione possono essere anch'esse inferiori. In corrispondenza a tali processi sono state costruite navi per il trasporto del gas di petrolio liquefatto, sia in pressurizzazione e a temperatura ambiente, sia in condizioni semirefrigerate, sia infine in condizioni completamente refrigerate e a pressione ambiente.

I primi trasporti marini di GPL consistevano nel trasporto di bombole per uso domestico sistemate sulle coperte delle navi da carico e contenenti gas liquefatto per sola compressione (pressione di esercizio di circa 18 bar). Con l'aumento della domanda e delle distanze di trasporto sono state trasformate navi da carico già esistenti allo scopo di ospitare serbatoi di dimensioni varie per il contenimento del GPL in pressione. Le prime due navi cisterna sono state realizzate con questi criteri in Olanda nel 1934. Successivamente, al termine della Seconda Guerra Mondiale, è iniziata la costruzione di navi dedicate al trasporto del GPL. Un esempio di nave per il trasporto con serbatoi cilindrici verticali è riportato in **fig. 22**. Il carico è alloggiato in 17 serbatoi verticali cilindrici con estremità semisferiche di 5,3 m di diametro e 10,9 m di altezza; le pressioni di progetto e di collaudo sono rispettivamente 18 e 30 bar; i serbatoi sono in acciaio a elevato carico di rottura, con spessori di 27 mm per le parti cilindrica e inferiore e di 15 mm per la parte superiore. I serbatoi sono poggiati su supporti di gomma sintetica, su selle a crociera e vincolati con tiranti. Per questo tipo di trasporto vi sono anche navi con serbatoi cilindrici orizzontali e con serbatoi multilobati.

Le navi per il trasporto semirefrigerato del GPL presentano il vantaggio della riduzione di peso dei serbatoi, perché alla diminuzione della temperatura corrisponde una diminuzione della pressione di esercizio e conseguentemente dello spessore delle pareti dei serbatoi. Se si passa da una temperatura massima di 45 °C a una di 15 °C, la pressione di esercizio all'incirca si dimezza, passando da 15 a 7 bar; di conseguenza, il peso del serbatoio metallico si riduce di circa il 45%. Inoltre, si deve tenere presente che la riduzione di temperatura comporta anche un aumento della densità del gas liquefatto e, quindi, si trasporta una maggiore quantità di gas a parità di volume. I serbatoi devono essere opportunamente coibentati e deve essere attivo un sistema di refrigerazione, la cui potenza è determinata dalla necessità di portare il GPL dalla temperatura dei depositi costieri alla temperatura di esercizio dei serbatoi.

Il trasporto in condizioni completamente refrigerate e a pressione ambiente è in tutto e per tutto simile al trasporto del GNL (per le tipologie di navi impiegate, v. sopra).

Bibliografia generale

AGEE M.A. (1999) *Taking GTL conversion offshore*, in: *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 3-6 May, OTC 10762.

AHMAD I. *et al.* (2002) *Gas-to-liquid (GTL) technology. New energy technology for the third millennium*, in: *Proceedings of the Abu Dhabi international petroleum exhibition and conference*, Abu Dhabi, 13-16 October, SPE 78573.

BRINDED M. (2003) *The changing global gas market*, Oil & Money Conference, London, 5 November.

CHAUVIN J.M. (1996) *The membrane tank LNG carriers*, «Oil & Gas Science and Technology. Revue de l'Institut Français du Pétrole», 51, 671-710.

CIMINO R., BELLUSSI G. (2002) *Clean energy for the new millennium. GTL technologies for the exploitation of natural gas*, «Oil and Arab Cooperation», 28.

FISHER P.A. (2001) *How operators will bring 'worthless' gas to market*, «World Oil Magazine», 222.

FITZGERALD A., TAYLOR M. (2001) *Offshore gas-to-solid technology*, in: *Proceedings of the Offshore Europe oil and gas conference*, Aberdeen, 4-7 September, SPE 72805.

FITZSIMMONS I. (2004) *CNG carriers on the trail of stranded gas*, «Offshore Engineer», May, 45-47.

GUDMUNDSSON J.S., MORK M. (2001) *Stranded gas to hydrate for storage and transport*, in: *Proceedings of the International gas research conference*, Amsterdam, 5-8 November.

KNUTSEN OAS SHIPPING (2004) *Pressurised natural gas. A new alternative for natural gas transport*, «Business briefing. Exploration & Production. The Oil & Gas review», July.

MES (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co.) (2002) *World's 1st NGH pellet manufacture & properties tests started at Chiba works project for NGH's practical application accelerated*, MES.

Natural gas hydrate. A future fuel with potential (2003), «The Naval Architect», October, 49.

Natural gas hydrate (NHG) carrier imaged for next generation energy (2003), «Sea-Japan», April-May.

RICHARDS M., WHITE C. (2004) *Design & development of ocean CNG transport system*, in: *Ingenuity & Innovation. Proceedings of the Natural gas technologies II conference*, Phoenix (AR), 8-11 February.

Russians make case for GTL to transport stranded gas from Siberia, far East, (2003), «Remote Gas Strategies», June.

SMATI A. *et. al*. (2003) *Modélisation de la disponibilité d'une chaîne de GNL sur la base d'une approche bayésienne d'estimation des indices de fiabilité*, «Oil & Gas Science and Technology. Revue de l'Institut Français du Pétrole», 58, 531-549.

UNIVERSITY OF HOUSTON LAW CENTER - INSTITUTE FOR ENERGY, LAW & ENTERPRISE (2003) *Introduction to LNG. An overview on liquefied natural gas (LNG), its properties, the LNG industry, safety considerations*, Houston (TX), University of Houston Law Center - Institute for Energy, Law & Enterprise.

UNIVERSITY OF HOUSTON LAW CENTER - INSTITUTE FOR ENERGY, LAW & ENTERPRISE (2003) *LNG safety and security*, Houston (TX), University of Houston Law Center - Institute for Energy, Law & Enterprise.

VERGHESE J. (2003) *Options for exploiting stranded gas. An overview of issue, opportunities & solutions*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference*, Denver (CO), 6-8 October, SPE 84250.

WORLEY INTERNATIONAL & WORLEY ENGINEERS (2000) *Natural gas development based on non-pipeline options. Offshore Newfoundland. Final report*, Houston (TX), Worley International & Worley Engineers.

Bibliografia citata

GUDMUNDSSON J.S., BØRREHAUG A. (1996) *Frozen hydrate for transport of natural gas*, in: *Proceedings of the 2nd International conference on natural gas hydrate*, Toulouse, 2-6 June.

LEWIS W.W. *et al*. (2003) *LNG facilities. The real risk*, New Orleans (LA), American Institute of Chemical Engineers.

ROJEY A. *et al.* (1994) *Le gaz naturel. Production, traitement, transport*, Paris, Technip.

SEUNGYONG C. (2001) *Comparing exploitation and transportation technologies for monetisation of offshore stranded gas*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Asia Pacific oil & gas conference and exhibition*, Jakarta, 17-19 April, SPE 68680.

STENNING D. (1999) *The Coselle CNG carrier alternative*, in: *East Coast Canada oil and gas. Where technology meets vision. Proceedings of the 15th international petroleum conference*, St. John, Newfoundland (Canada), 14-17 June.

WAGNER J.V., VAN WAGENSVELD S. (2002) *Marine transportation of compressed natural gas. A viable alternative to pipeline or LNG*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Asia Pacific oil & gas conference and exhibition*, Melbourne, 8-10 October, SPE 77925, Cd-Rom.

CLAUDIO ALIMONTI

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

7.4

Stoccaggio di gas naturale in sotterraneo

7.4.1 Principii, tecniche e sviluppo dei sistemi di stoccaggio

Introduzione

Lo stoccaggio di gas naturale in sotterraneo ha luogo in strutture geologiche che hanno caratteristiche tali da permetterne l'immagazzinamento e, quando richiesto, il prelievo.

Lo *stoccaggio* viene considerato di tipo *convenzionale* quando è realizzato utilizzando giacimenti di produzione di gas esauriti o semiesauriti, di tipo *semiconvenzionale* quando si utilizzano giacimenti di olio esauriti o acquiferi (cioè strutture geologiche contenenti acqua), di tipo *speciale* quando è realizzato in cavità ricavate in formazioni saline sotterranee o in miniere di carbone abbandonate.

Lo stoccaggio di gas in sotterraneo ha avuto e ha un ruolo determinante per lo sviluppo del mercato del gas e la sua stabilizzazione. La domanda presenta infatti un'alta variabilità stagionale e giornaliera, causata principalmente dal settore civile, in cui è prevalente l'uso di gas per riscaldamento: basti ricordare che i consumi della stagione invernale rispetto a quelli della stagione estiva sono mediamente nel rapporto 3:1, rapporto che può diventare 4:1 nel caso di massima richiesta giornaliera. In **fig. 1** è riportato un esempio di valori giornalieri di consumi e approvvigionamenti di gas; si ricorda che i volumi si misurano in Sm^3 (m^3 standard), le portate in Sm^3/d (m^3 standard al giorno); lo Sm^3 è il volume di gas in 'condizioni normali', cioè a 15,5 °C e a 1,01315 bar (pressione atmosferica).

I sistemi di produzione e di trasporto necessitano, per ragioni tecniche ed economiche, di un regime sostanzialmente stabile per massimizzarne l'utilizzo e ridurre i costi; è pertanto necessario disporre di strutture di stoccaggio in grado di conciliare le modalità dell'approvvigionamento con le suddette richieste del mercato.

Lo stoccaggio fornisce pertanto un servizio di base che consiste, in primo luogo, nell'immagazzinare durante il periodo primaverile-estivo il gas messo a disposizione dal sistema di approvvigionamento/produzione e non utilizzato dal mercato a causa della flessione dei consumi (in particolare di quelli per riscaldamento); in secondo luogo nell'estrarre, in autunno-inverno, i volumi che il sistema stesso non è in grado di fornire e che si rendono necessari per saturare le richieste di mercato.

In questi ultimi anni, con l'avvio della liberalizzazione del mercato del gas anche in ambito europeo, le imprese di stoccaggio hanno messo a disposizione, oltre al servizio di base, servizi speciali caratterizzati da maggiore flessibilità, quali il parking, il controflusso, il servizio interrompibile, già presenti nei mercati maturi degli Stati Uniti e del Regno Unito (v. oltre). Tali servizi consentono di ottimizzare l'utilizzo della capacità di stoccaggio a tutto vantaggio del mercato.

Non va inoltre dimenticato il ruolo fondamentale per la sicurezza del mercato del gas assunto dallo stoccaggio: la riserva strategica di gas, normalmente mantenuta nei sistemi di stoccaggio dei diversi paesi, è in grado di garantire infatti la fornitura dei mercati anche nel caso di riduzione degli approvvigionamenti nazionali o da

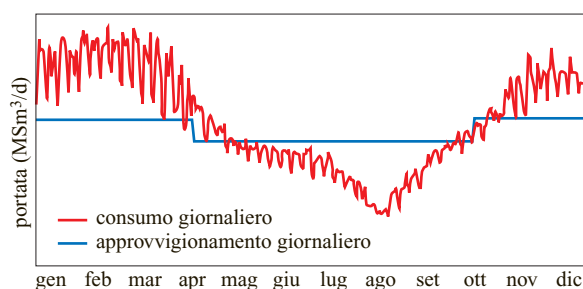



fig. 1. Andamento tipico del consumo di gas naturale e dell'approvvigionamento.

importazione e di condizioni meteo particolarmente severe che si protraggono per lunghi periodi di tempo.

Parametri caratteristici dello stoccaggio

Si ricorda che nello stoccaggio di gas naturale si fa normalmente riferimento ai seguenti quattro parametri.

Working gas. Volume di gas che può essere iniettato nel periodo estivo ed estratto nel periodo invernale senza pregiudicare la normale prestazione del giacimento.

Cushion gas. Volume di gas che resta immobilizzato in giacimento per tutto il periodo in cui questo è utilizzato come stoccaggio; il *cushion gas* ha lo scopo di consentire un efficiente funzionamento dello stoccaggio alle massime prestazioni possibili.

Portata di punta. Portata giornaliera massima che può essere estratta quando il giacimento è completamente riempito.

Efficienza. Rapporto tra *working gas* e gas immobilizzato. Con l'espressione gas immobilizzato si intende l'insieme di *working gas*, *cushion gas* ed eventuale riserva presente in giacimento al momento della sua conversione a stoccaggio.

Tipi di stoccaggio e relative problematiche

Gli stoccaggi più diffusi sono quelli in giacimenti a gas esauriti (circa il 70%), secondi per diffusione sono quelli realizzati in acquiferi, terzi quelli in cavità saline.

Giacimenti a gas esauriti (e simili)

L'esperienza maturata nei paesi dove sono utilizzati giacimenti di gas esauriti consente di tracciare le linee guida per la selezione delle strutture da convertire a stoccaggio. Essa si basa su un'attenta analisi dei dati geologici e dei parametri fisici delle strutture prescelte. Gli elementi di maggiore interesse sono la forma e la dimensione della struttura geologica, l'ampiezza e le caratteristiche dell'acquifero, il contatto gas-acqua, le caratteristiche delle rocce serbatoio e di copertura (**fig. 2**).

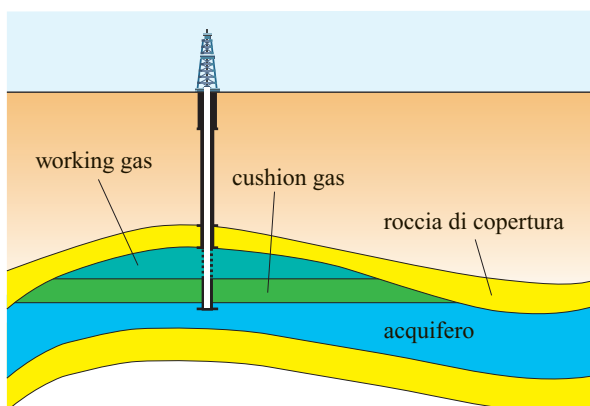



fig. 2. Stoccaggio in giacimenti a gas esauriti.

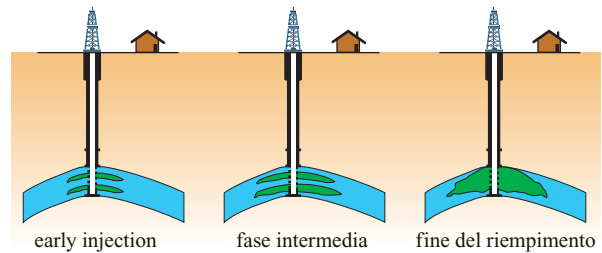



fig. 3. Fasi dello stoccaggio in acquifero.

I parametri fisici di maggiore interesse della roccia serbatoio sono:

- la porosità, che è conveniente sia molto elevata, in quanto permette una maggiore capacità di stoccaggio;
- la permeabilità, che esprime la facilità con cui un fluido, liquido o gas è in grado di attraversare la roccia: quanto maggiore è la permeabilità della roccia serbatoio, tanto più questa è adatta a essere utilizzata per lo stoccaggio;
- la saturazione in acqua, che è bene sia la più bassa possibile in quanto se alta riduce il volume utile.

Un altro elemento da considerare è il 'meccanismo di produzione' che esprime l'attitudine dell'acquifero a spostarsi nella roccia serbatoio a seguito del riempimento e dello svuotamento del serbatoio. Nei *giacimenti a semplice espansione*, che sono quelli in cui il contatto gas-acqua si mantiene sostanzialmente alla stessa quota durante le fasi di erogazione e iniezione, vengono consentite elevate prestazioni e si hanno minori problemi in fase di produzione. Nei *giacimenti a spinta d'acqua*, che sono quelli in cui il contatto gas-acqua risale invece velocemente durante la fase di erogazione e l'acqua deve essere poi di nuovo spiazzata durante la fase di iniezione, le prestazioni sono limitate dal possibile trascinamento d'acqua nella fase di erogazione e dall'incremento di pressione necessario per spiazzare l'acqua durante la fase di iniezione.

Lo stoccaggio in *giacimenti di olio parzialmente o completamente esauriti* ha caratteristiche simili a quello in giacimenti di gas convertiti a stoccaggio; pertanto risultano validi alcuni dei metodi operativi e di sviluppo che si applicano a questi ultimi. In qualche caso l'iniezione di gas in un giacimento di olio può far parte del progetto di recupero secondario dell'olio stesso; in questi casi ai vantaggi tipici dello stoccaggio si associano quelli del recupero addizionale di olio. Va aggiunto che gli impianti di trattamento per conferire al gas le necessarie specifiche di qualità, prima che il gas stesso sia immesso nella rete di trasporto, sono spesso diversi da quelli dei giacimenti precedenti, per la necessità di separare la frazione di idrocarburi liquidi in sospensione nel gas.

Non vengono descritti gli *stoccaggi in miniere abbandonate* in quanto di rilevanza minima.

Acquiferi

Per quanto riguarda gli stoccaggi in acquiferi, è necessario prima di tutto trovare la struttura geologica (trappola), meglio se di tipo anticlinale. Tale struttura talvolta può essere individuata con rilievi geologici di superficie, ma normalmente viene localizzata con sistemi geofisici.

Il più importante requisito richiesto per lo stoccaggio in acquifero è la tenuta delle rocce di copertura, che devono avere uno spessore adeguato e valori di permeabilità prossimi allo zero, come per esempio nel caso di formazioni argillose; questa esigenza è dovuta al fatto che durante l'iniezione di gas si supera sempre la pressione idrostatica.

Negli stoccaggi di questo tipo (ma anche in quelli in giacimenti a gas esauriti), quando per aumentare il volume di *working gas* si supera la pressione originaria, è necessario porre attenzione a non superare la pressione di soglia, ovvero la pressione oltre la quale il gas incomincia a passare attraverso la copertura. La pressione di soglia viene determinata in laboratorio con prove sulle carote estratte in fase di perforazione e successivamente con prove prolungate di iniezione attraverso i pozzi (*early injection*).

Per lo studio dello stoccaggio in acquifero ci si avvale di estrapolazioni basate sui dati acquisiti con la *early injection*; pertanto la previsione del comportamento del giacimento nelle diverse fasi è inizialmente incerta in quanto non si ha a disposizione, come nel caso di giacimenti a gas esauriti, la storia produttiva del reservoir.

Quando si inizia lo stoccaggio in acquifero, il gas spiazza l'acqua avanzando più rapidamente dove la permeabilità è maggiore e dà quindi luogo alla formazione di una bolla di gas; proseguendo con l'iniezione, dopo qualche anno, l'acqua nella zona alta del serbatoio verrà completamente spiazzata dal gas e a questo punto lo stoccaggio potrà diventare operativo (**fig. 3**).

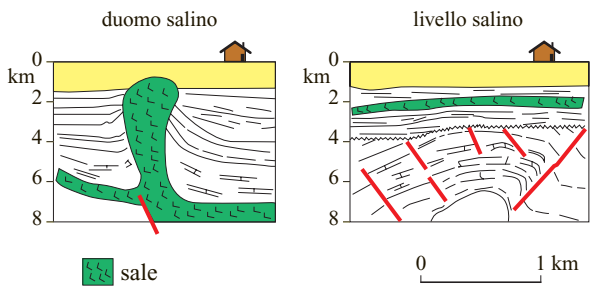



fig. 4. Stoccaggio in cavità saline.

Formazioni saline

Per lo stoccaggio in formazioni saline si utilizzano le cavità ottenute sciogliendo la massa salina con l'acqua dolce; l'acqua dolce viene pompata attraverso uno o più pozzi e poi utilizzata per l'estrazione del sale o, se ciò non è ritenuto economico, reiniettata in altra formazione geologica opportunamente individuata. La conoscenza della forma della cavità e delle caratteristiche delle rocce che la circondano sono elementi importanti per determinare la pressione minima e massima alle quali può essere esercito lo stoccaggio. Generalmente con tali stoccaggi non si hanno elevati valori di *working gas*, ma si hanno notevoli portate di punta (**fig. 4**).

Confronto fra i diversi tipi di stoccaggio e fasi dello stoccaggio

La **fig. 5** mette a confronto le principali caratteristiche dei differenti tipi di stoccaggio; per la trattazione

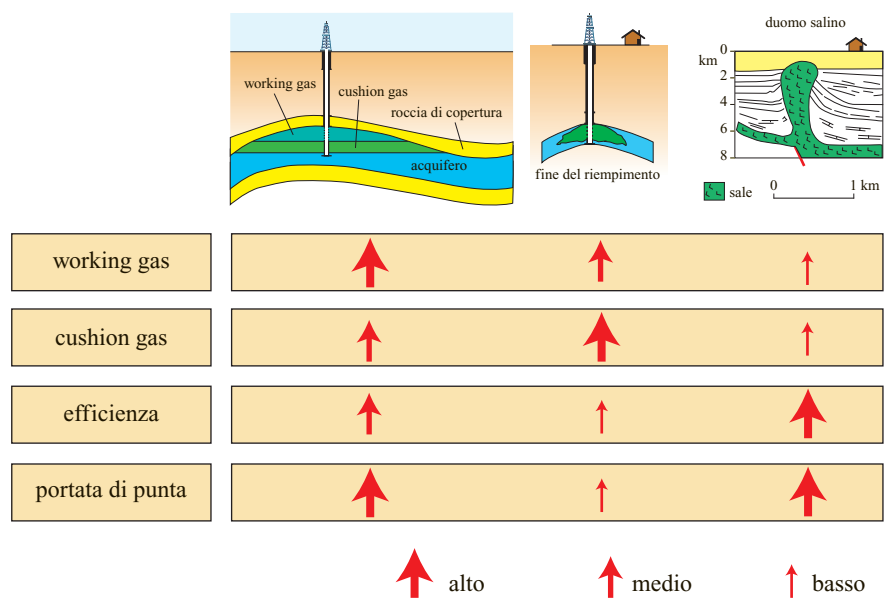



fig. 5. Confronto delle principali caratteristiche dei diversi tipi di stoccaggio in sotterraneo.

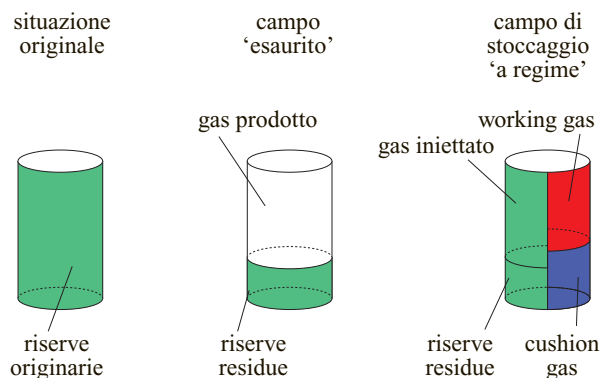



fig. 6. Fasi della conversione a stoccaggio in giacimenti semiesauriti e parametri caratteristici.

specifica degli aspetti geostrutturali e per gli studi del giacimento si rimanda al par. 7.4.2.

Con particolare riferimento al caso di stoccaggio convenzionale (giacimento di gas esaurito o semiesaurito), la **fig. 6** mostra le varie fasi di conversione a stoccaggio di un campo semiesaurito, ossia con una parte di riserve residue. È evidente che negli stoccaggi in acquiferi o in cavità saline non esiste gas primario e tutto il gas presente in giacimento risulta iniettato.

Evoluzione storica dei sistemi di stoccaggio

Lo stoccaggio in sotterraneo di gas naturale è iniziato in Canada nel 1915 e negli USA nell'anno successivo. Questi due paesi per primi hanno compreso l'importanza economica e realizzato la possibilità tecnica di immagazzinare il gas naturale in serbatoi naturali.

L'uso dello stoccaggio si è sensibilmente espanso con lo sviluppo e la messa in produzione di giacimenti di gas a grande distanza dai luoghi di utilizzazione e, in particolare, con la realizzazione delle importazioni da un paese all'altro.

Il progressivo ritrovamento di giacimenti di gas in zone sempre più lontane dalle aree di consumo e l'aumento della domanda associato alla variabilità dei consumi di gas naturale hanno creato le condizioni per lo sviluppo degli stoccaggi.

Da un lato esisteva la possibilità di collegare le fonti di approvvigionamento (campi di produzione nazionali, importazioni) con metanodotti dimensionati in funzione del fabbisogno di punta, dall'altro si intravedeva la possibilità di utilizzare metanodotti dimensionati su una fornitura media costante, supportati da sistemi di stoccaggio opportunamente ubicati e volti a sopperire alle punte periodiche di consumo. La prima soluzione comportava maggiori investimenti, una mancata ottimizzazione dell'approvvigionamento con conseguenze economiche negative, un utilizzo meno efficiente dei metanodotti, dovuto al loro sovradimensionamento, e un tempo di risposta più lento alle variazioni del mercato.

La tendenza a utilizzare lo stoccaggio di gas ai fini della modulazione della fornitura ha preso il via con l'utilizzo di serbatoi ubicati in superficie (gasometri) in prossimità delle città e, man mano che i giacimenti di produzione si esaurivano, tramite la loro conversione in giacimenti di stoccaggio. Questi hanno infatti capacità di immagazzinamento molto elevate e di conseguenza sono più adeguati al crescente fabbisogno di stoccaggio del mercato del gas.

Oggi esistono nel mondo oltre 580 siti di stoccaggio di cui il 70% ubicati negli USA e la restante parte concentrata quasi esclusivamente in Europa e in Russia. La disponibilità complessiva attuale a livello mondiale è valutata in 286 GSm^3 di *working gas*, con una portata di punta giornaliera a massimo invaso di circa 5,0 GSm^3/d.

Si riporta di seguito la situazione dei siti di stoccaggio in Europa, Stati Uniti e Canada, Russia.

Europa

La maggior parte dei siti di stoccaggio europei di elevate dimensioni è stata realizzata in giacimenti di gas esauriti o semiesauriti; l'80% circa del *working gas* totale e della portata di punta giornaliera è concentrato in 40 giacimenti su 103 siti complessivi. Al momento la Germania risulta al primo posto, seguita dall'Italia, come disponibilità di *working gas* e di portata di punta giornaliera. Nelle **tabb. 1** e **2** sono indicate le disponibilità di *working gas* e di portata di punta giornaliera per ciascun paese e per tipologia di stoccaggio.

Stati Uniti e Canada

Anche negli Stati Uniti e in Canada la maggior parte dei siti di stoccaggio è costituita da giacimenti esauriti o semiesauriti; negli USA la maggior concentrazione si trova negli Stati dell'Est. Alla fine del 2004 il numero di campi operativi ammonta a 456. In **tab. 3** sono indicate le disponibilità di *working gas* e di portata di punta giornaliera suddivise anche per tipologia di stoccaggio.

Russia

Sebbene il primo sito di stoccaggio di grandi dimensioni sia entrato in esercizio a partire dagli anni Cinquanta, lo sviluppo del sistema di stoccaggio in Russia è relativamente recente. La sua rapida espansione è stata decisa alla fine degli anni Ottanta con lo sviluppo di 8 nuovi siti di stoccaggio. Oggi si contano oltre 60 siti di stoccaggio di cui il 70% in giacimenti di produzione esauriti a cui corrisponde l'85% circa di capacità di *working gas*.

Buona parte dell'attività è attualmente mirata ad aumentare il *working gas* incrementando la pressione di stoccaggio anche del 40-50% al di sopra della pressione originaria di giacimento. In **tab. 4** sono indicate le

disponibilità di *working gas* e di portata di punta giornaliera suddivise anche per tipologia di stoccaggio.

Le **figg. 7** e **8** mostrano le capacità di *working gas* e di portata di punta a livello complessivo, suddivise per tipologia di stoccaggio.

Dimensionamento e sviluppo di un campo di stoccaggio

Il dimensionamento e lo sviluppo di un campo di stoccaggio passano attraverso l'individuazione della struttura geologica idonea all'accumulo di gas, con analisi degli aspetti di carattere minerario e degli aspetti di carattere tecnico e commerciale.

Aspetti di carattere minerario

Di seguito ci si limiterà ad analizzare solo alcuni degli aspetti di carattere minerario rimandando al par. 7.4.2 la trattazione e gli approfondimenti necessari. Le principali fasi del dimensionamento e dello sviluppo

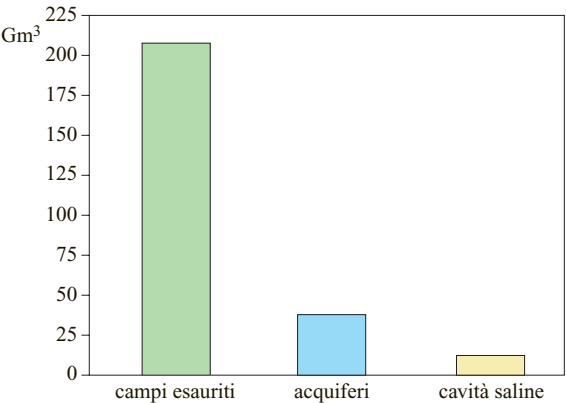



fig. 7. Disponibilità di *working gas* complessiva per tipologia di stoccaggio.

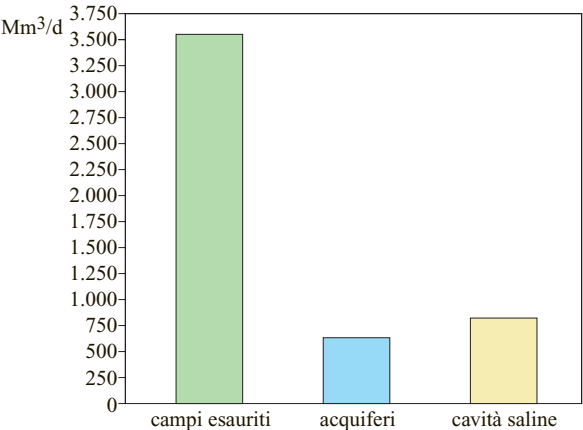



fig. 8. Portata di punta complessiva per tipologia di stoccaggio.

tab. 1. Disponibilità di *working gas* in Europa

Nazioni	Working gas (GSm^3)	Portata di punta (MSm^3/d)
Austria	3,0	35
Belgio	0,7	20
Danimarca	0,8	24
Francia	10,5	214
Germania	19,0	445
Italia	15,4	282
Olanda	2,5	144
Polonia	1,5	52
Regno Unito	3,6	138
Repubblica Ceca	2,1	42,5
Repubblica Slovacca	2,7	33,4
Spagna	2,1	13
Ungheria	3,6	46,6
Totale	67,5	1.489,5

tab. 2. Disponibilità di *working gas* in Europa per tipologia di stoccaggio

Tipologia di stoccaggio	Working gas (GSm^3)	Portata di punta (MSm^3/d)
Campi esauriti	42,0	856
Acquiferi	16,0	208,0
Cavità saline	9,5	425,5
Totale	67,5	1.489,5

tab. 3. Disponibilità di *working gas* in USA e Canada per tipologia di stoccaggio

Tipologia di stoccaggio	Working gas (GSm^3)	Portata di punta (MSm^3/d)
Campi esauriti	111	1.875
Acquiferi	13	275
Cavità saline	5	350
Totale	129	2.500

tab. 4. Disponibilità di *working gas* in Russia per tipologia di stoccaggio

Tipologia di stoccaggio	Working gas (GSm^3)	Portata di punta (MSm^3/d)
Campi esauriti	76	800
Acquiferi	13	150
Cavità saline	1	50
Totale	90	1.000

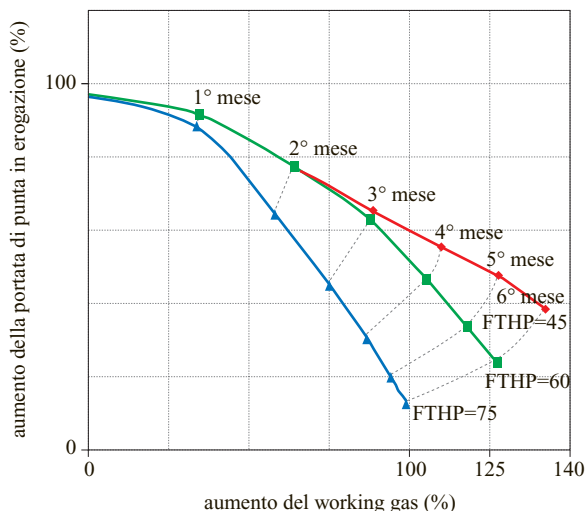



fig. 9. Variazioni delle prestazioni al variare della pressione di testa pozzo.

di un giacimento di stoccaggio sono: *a*) studio geologico della struttura individuata e delle rocce di copertura; *b*) studio del comportamento durante la fase di produzione, nel caso di giacimenti a gas esauriti o semiesauriti (stoccaggi convenzionali); *c*) simulazione dinamica del comportamento della struttura nella fase di iniezione ed erogazione mediante l'utilizzo di modelli matematici appositamente elaborati; *d*) determinazione delle prestazioni con riempimento sia alla pressione originaria sia a una pressione superiore a quella originaria, ipotizzando differenti valori di pressione dinamica a testa pozzo; *e*) determinazione delle prestazioni in funzione del numero e della tipologia dei pozzi (pozzi verticali, orizzontali) e del tipo di completamento (completamento con *gravel pack*, con tubing di grosso diametro, ecc.).

Nel caso di giacimenti a gas esauriti o semiesauriti lo studio geologico e quello del comportamento in produzione sono già stati eseguiti e aggiornati nel corso della vita produttiva di giacimento; in particolare l'analisi del comportamento dinamico eseguita durante la fase di produzione primaria permette di identificare i parametri caratteristici del sistema giacimento-acquifero (meccanismo di produzione a semplice espansione, a moderata spinta d'acqua, a forte spinta d'acqua) che sono alla base del dimensionamento in termini di capacità e produttività del futuro campo di stoccaggio.

Per quanto riguarda le simulazioni dinamiche vengono utilizzati modelli matematici, di solito tridimensionali, capaci di simulare la storia produttiva e prevedere le prestazioni future del giacimento in fase di stoccaggio. Tali simulazioni consentono di determinare le prestazioni possibili e gli altri parametri che caratterizzano lo stoccaggio (*working gas*, portata di punta in erogazione/iniezione, *cushion gas*), ipotizzando diversi valori di pressione di giacimento e di pressione di testa pozzo (**figg. 9** e **10**).

Aspetti di carattere tecnico e commerciale

Come sopra accennato, il dimensionamento e lo sviluppo di una struttura geologica da adibire allo stoccaggio dipende dalla geometria del serbatoio e dalle sue caratteristiche petrofisiche, ma anche da alcuni parametri che vengono fissati in fase di progetto e che tengono conto delle esigenze del mercato (fabbisogno di *working gas* e portata di punta giornaliera) e dei vincoli posti dalla rete di trasporto.

Dovranno inoltre essere studiati gli aspetti economici e dovranno essere determinate le tariffe per i servizi offerti sulla base delle norme vigenti. Solo dopo aver eseguito le suddette analisi sarà possibile dimensionare in maniera ottimale gli impianti e stabilire il numero di pozzi, con un ragionevole margine di sicurezza circa l'utilizzo del volume di gas da stoccare ed erogare, e la conseguente competitività dei servizi offerti.

Servizi e modalità di utilizzo dei sistemi di stoccaggio

I servizi tradizionali offerti dai serbatoi naturali di stoccaggio sono il servizio minerario, il servizio di regolazione stagionale e il servizio di riserva strategico.

Negli ultimi anni, in molti paesi europei, compresa l'Italia, si è cercato, sull'esempio di quanto già fatto da tempo negli USA e nel Regno Unito, di aumentare la flessibilità dei sistemi di stoccaggio fornendo un'ampia gamma di servizi definiti 'speciali', con un indiscusso vantaggio sia per gli operatori dello stoccaggio sia per le imprese di vendita del gas.

Di seguito vengono analizzati in maniera sintetica i diversi tipi di servizio offerti.

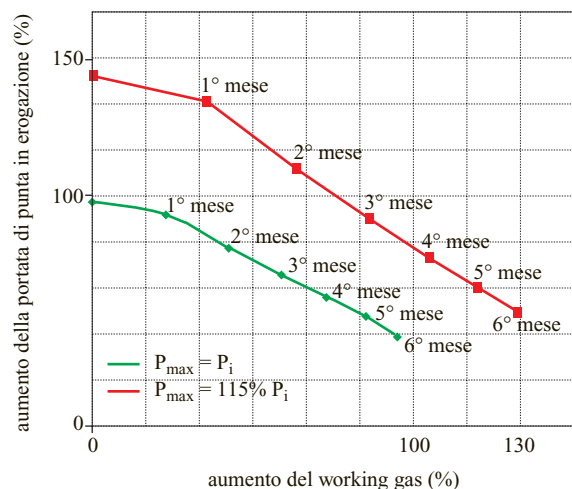
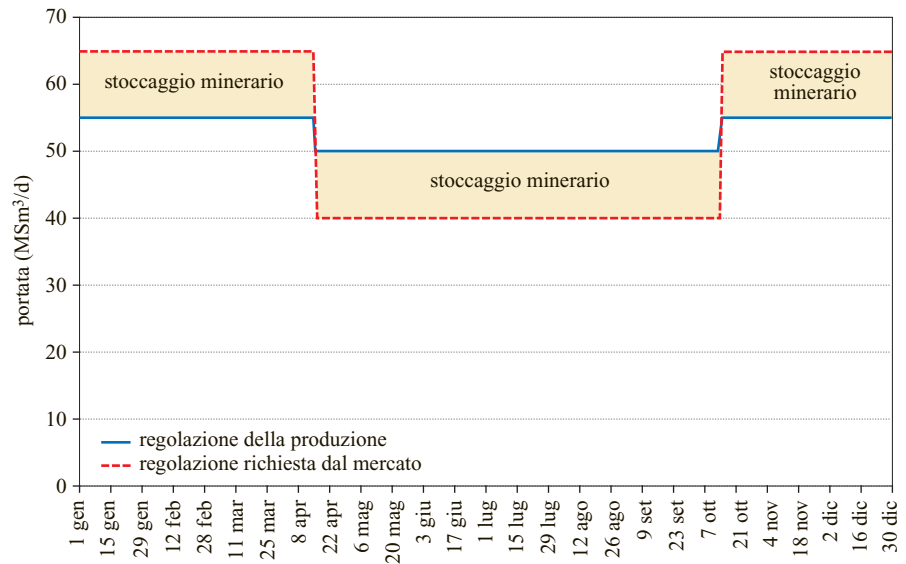



fig. 10. Esempio di incremento delle prestazioni al variare della pressione massima di esercizio del giacimento.

fig. 11. Produzione e richiesta del mercato.

Servizio minerario

Ragioni tecniche ed economiche impongono lo sviluppo di un giacimento di produzione considerando ottimale un profilo di produzione giornaliero praticamente piatto; infatti, dimensionare le centrali di trattamento, il numero e la tipologia dei pozzi, per consentire ai campi di produzione di seguire le fluttuazioni del mercato, provocherebbe costi aggiuntivi e problemi economici.

Lo stoccaggio minerario comporta quindi l'immagazzinamento di un volume di gas tale da consentire al sistema produttivo le migliori prestazioni, da un punto di vista sia minerario sia dell'impiantistica di superficie. La **fig. 11** mostra un esempio di confronto tra il profilo di erogazione in assenza e in presenza di un sistema di stoccaggio.

Servizio di regolazione stagionale

La regolazione stagionale è il servizio tradizionale dei sistemi di stoccaggio. Il gas viene iniettato nel corso della primavera-estate ed è poi estratto nel periodo autunno-inverno per far fronte alle richieste del mercato. Il fabbisogno di gas stoccato, per ciascuna delle imprese di vendita del gas naturale, viene stimato annualmente all'inizio della stagione invernale. Più precisamente, ciascuna impresa definisce, sulla base delle disponibilità derivanti dalla produzione nazionale e/o dall'importazione, quale debba essere il contributo necessario dei serbatoi di stoccaggio per saturare (sia a livello di volumi stagionali sia di portata massima giornaliera) la vendita complessiva prevista, sulla base dei singoli settori di vendita, cioè il settore civile, industriale e termoelettrico.

Servizio di riserva strategica

Altra funzione di fondamentale importanza dei sistemi di stoccaggio è quella di riserva strategica da utilizzare per garantire gli approvvigionamenti: i volumi di gas che devono essere mantenuti nei serbatoi di stoccaggio a questo scopo sono normalmente fissati dalle autorità governative competenti di ciascun paese. La proprietà del gas contenuto nei serbatoi di stoccaggio può essere indifferentemente degli operatori dello stoccaggio stesso o delle imprese di vendita del gas. L'estrazione del gas di riserva strategica avviene solo in casi particolari, quali inverni particolarmente rigidi oppure riduzioni significative e prolungate dell'importazione di gas o della produzione di gas nazionale. Una volta estratto, il gas verrà nuovamente iniettato nella stagione estiva, al fine di conservare nei serbatoi i volumi ritenuti necessari per la sicurezza del sistema di approvvigionamento nazionale.

Il problema della riserva strategica è particolarmente sentito soprattutto dai paesi in cui l'approvvigionamento del gas dipende in misura significativa dall'importazione ed è quindi soggetto ai rischi di riduzioni anche prolungate, per problemi di natura politica o di indisponibilità parziale del sistema di trasporto, per rotture sui tubi o guasti sulle centrali di spinta.

Servizi speciali

Tra i nuovi servizi offerti i più diffusi sono quelli di seguito riportati.

Parking. Consiste nell'iniettare ed erogare il gas in archi temporali brevi, che vanno dalla settimana al mese, consentendo ai clienti del sistema di stoccaggio di far fronte a problemi di sbilanciamento temporaneo tra quantità approvvigionate e vendute, evitando l'applicazione di penali da parte del trasportatore.

Stoccaggio interrompibile. È un servizio in cui sia il *working gas* sia la portata di punta vengono offerti a tariffe particolarmente vantaggiose in quanto è prevista

l'interrompibilità dell'erogazione da parte dell'operatore dello stoccaggio con un preavviso abbastanza limitato; l'offerta di questi servizi si basa infatti sui margini di capacità insiti in un sistema di stoccaggio che potrebbero venire a mancare in caso di manutenzioni non programmate, rotture sugli impianti, chiusure di pozzi, ecc.

Trading delle capacità. Consiste nella compravendita di volumi di gas da parte degli utilizzatori che, per ragioni di mercato (variazioni delle richieste o degli approvvigionamenti di gas), si trovano ad aver prenotato più o meno volumi del necessario dai sistemi di stoccaggio; questa è una pratica diffusa in quasi tutti i paesi e consente di migliorare l'utilizzo delle capacità di stoccaggio e di evitare costi aggiuntivi.

Le **figg. 12** e **13** mostrano l'andamento di alcuni parametri (gas in giacimento, *working gas* e portata di punta) nel corso dei cicli di iniezione e successiva erogazione.

Mercato del gas e fabbisogno di gas stoccato

Si prevede una *crescita del consumo* del gas nei prossimi decenni nella maggior parte dei paesi, principalmente per l'incremento dei consumi nel settore termoelettrico: i consumi annui dovrebbero crescere mediamente del 2,4% nei prossimi tre decenni passando dai 2.527 GSm³ del 2000 ai circa 5.000 GSm³ nel 2030. Il contributo del gas al consumo primario di energia dovrebbe passare dal 23% del 2000 al 28% nel 2030.

Il previsto incremento del mercato del gas comporterà necessariamente un incremento del numero di strutture da adibire a stoccaggio e della relativa capacità. L'incremento di capacità di stoccaggio in Europa e Stati Uniti da qui al 2010 (per la Russia e i paesi dell'Est non si hanno dati attendibili) dovrebbe essere dell'ordine dei 57 GSm³ di *working gas*, quello della portata di punta di 1.100 milioni di Sm³/d (35% in Europa). La disponibilità complessiva da sistemi di stoccaggio nel 2010, sempre al netto dei possibili incrementi in Russia e paesi dell'Est, dovrebbe pertanto attestarsi intorno ai 350 GSm³ di *working gas* e circa 6 GSm³/d di portata di punta.

fig. 12. Portata di punta in iniezione e in erogazione durante un ciclo di stoccaggio.

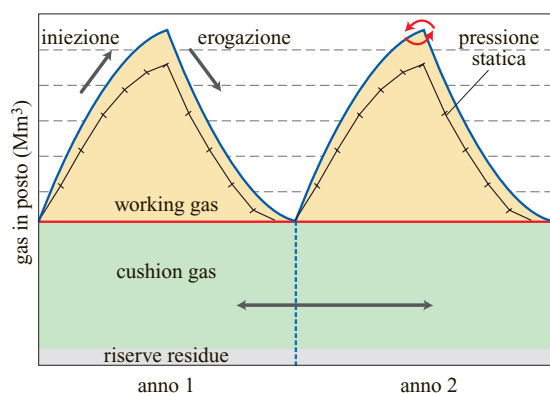



fig. 13. Esempio di cicli di stoccaggio.

Criteri per determinare il fabbisogno di gas dai sistemi di stoccaggio

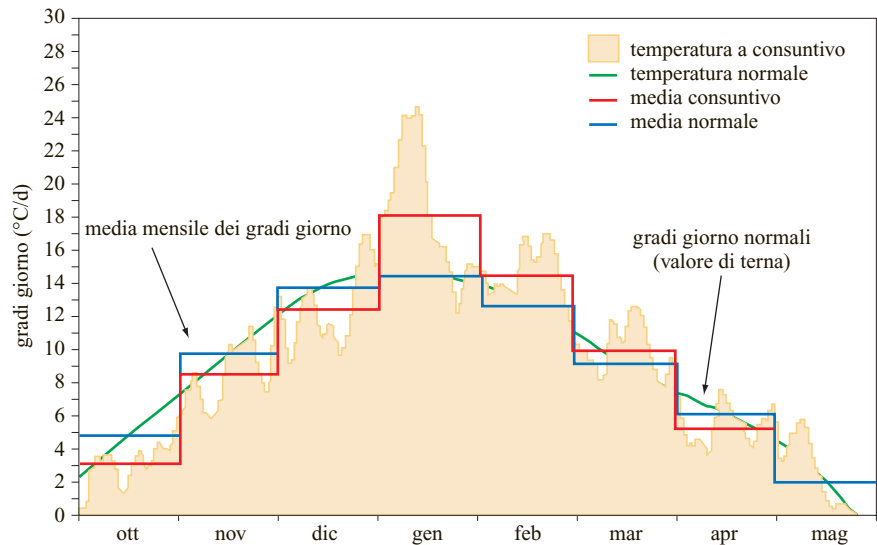
Prima di esporre i criteri utilizzati per determinare il fabbisogno di gas, si ricordano alcune grandezze caratteristiche del mercato del gas.

Gradi giorno. Esprimono la differenza in gradi Celsius (o Fahrenheit), tra una temperatura di riferimento di 18 °C (64 °F), alla quale il consumo per uso civile di riscaldamento viene considerato pari a zero, e la temperatura media giornaliera; in altri termini il °C/d rappresenta il complemento ai 18 °C (64 °F) della temperatura prevista e a consuntivo. Per esempio, se nel mese di ottobre il valore medio dei gradi giorno è pari a 5 °C/d, vuol dire che la temperatura media del mese è 13 °C. In **fig. 14** è riportato un esempio di profilo di temperature (previste e a consuntivo) in °C/d; sommando i gradi giorno di un mese o di una stagione, si possono effettuare stime delle richieste di gas per riscaldamento.

Consumo specifico. È il volume di gas assorbito per riscaldamento per 1 °C/d di variazione rispetto alla temperatura di riferimento di 18 °C.

Flessibilità. È un parametro legato al rapporto tra numero minimo di giorni in cui può essere erogato un determinato volume di gas e giorni dell'anno; se per esempio tale rapporto è pari a 0,9 significa che il volume corrispondente può essere erogato in 328 giorni; la flessibilità è tanto più alta quanto più diminuisce il valore del rapporto: ciò significa che maggiore è la flessibilità, maggiore è la quantità giornaliera di gas che può essere utilizzata nel periodo invernale.

Come già sottolineato, la regolazione stagionale realizzata dai sistemi di stoccaggio si è resa necessaria per soddisfare le richieste del mercato. Di seguito vengono riportati i principali parametri per determinare il fabbisogno di gas stoccato; tali parametri sono la vendita annuale e i relativi profili mensili e giornalieri per i settori d'uso

fig. 14. Esempio di profilo delle temperature medie in °C/d (previste e a consuntivo) in un paese europeo.

industriale, termoelettrico, civile per uso domestico e per uso riscaldamento, e il profilo mensile e giornaliero dei volumi approvvigionati nel corso dell'anno.

Vendita annuale e profilo mensile e giornaliero

Il fabbisogno di gas stoccato di ogni singola impresa di vendita viene stimato in funzione delle diverse componenti del mercato (settore termoelettrico, industriale, civile per uso domestico e per uso riscaldamento). Il settore civile per uso riscaldamento, in particolare, presenta le maggiori incertezze previsionali, dipendendo dall'effettivo andamento climatico; in sede di programmazione, il relativo fabbisogno viene pertanto stimato sia in termini di volume di gas necessario sia di massima portata giornaliera, considerando sia un andamento termico 'normale', sulla base della media delle temperature registrate su un orizzonte temporale di 30-50 anni (variabile da un paese all'altro), sia un andamento particolarmente freddo (probabilità di accadimento da 1:20 a 1:50 anni).

Il metodo utilizzato per la determinazione del profilo di vendita civile si basa sull'individuazione del consumo specifico per riscaldamento in milioni di Sm^3/(°C/d) ottenuto dal rapporto tra il volume di gas venduto per questo uso nell'ultimo inverno e il valore complessivo dei gradi giorno nelle aree geografiche in cui è ubicato il mercato dell'impresa del gas. Tale valore viene poi 'normalizzato' tenendo presente la media annuale dei gradi giorno dell'orizzonte temporale utilizzato.

Una volta determinato il consumo specifico si procede a definire il profilo di vendita dell'uso civile per riscaldamento sulla base delle temperature medie mensili (per i volumi mensili), o medie di 'terna' ossia ogni tre giorni (per i volumi giornalieri), tenendo anche in considerazione eventuali variazioni del numero delle utenze servite.

Il profilo di vendita dell'uso industriale è normalmente piatto e considera i periodi di fermata previsti dai vari utenti, mentre quello termoelettrico può essere influenzato in maniera significativa e diversificata da un paese all'altro e dall'uso più o meno intenso degli impianti di condizionamento nel periodo estivo.

L'insieme dei consumi così ottenuti consente di definire il fabbisogno da stoccaggi a livello medio mensile e giornaliero in caso sia di andamento termico normale sia di inverno freddo (**fig. 15**).

Approvvigionamento annuale e profilo mensile e giornaliero

Il profilo dell'approvvigionamento nel corso dell'anno è funzione delle flessibilità dei campi di produzione

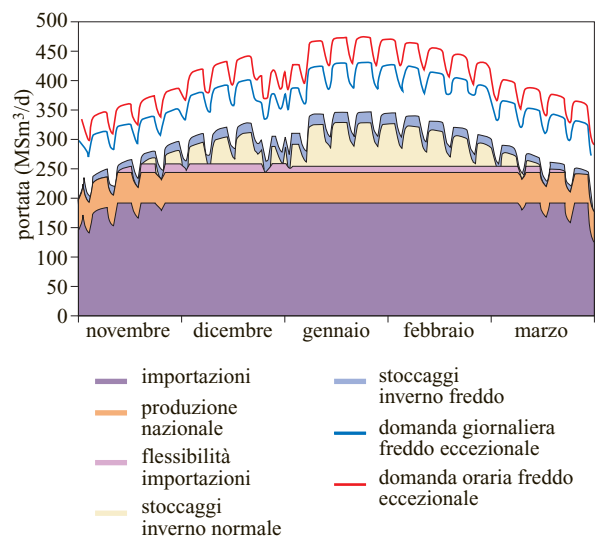



fig. 15. Tipico andamento della richiesta giornaliera invernale in un paese europeo.

nazionali e dei contratti di importazione: le flessibilità in oggetto vengono utilizzate per massimizzare l'erogazione invernale riducendo quindi le necessità di gas stoccato per saturare le richieste del mercato.

Sulla base dei profili di vendita e approvvigionamento, ciascuna impresa definisce i volumi di gas stoccato da prenotare.

Le imprese di stoccaggio a loro volta verificano la compatibilità delle richieste in base alle caratteristiche del proprio sistema di stoccaggio e ai possibili vincoli imposti dall'impiantistica di superficie e/o dalla rete di trasporto.

Nel corso della stagione si procede mensilmente alla verifica degli scostamenti rispetto ai programmi, derivanti dall'effettivo andamento delle vendite e delle disponibilità; inoltre, qualora necessario, viene riadattata la strategia di iniezione/erogazione prevista al fine di consentire la migliore prestazione possibile del sistema di stoccaggio.

Possibili alternative per ridurre il fabbisogno di gas stoccato

Nella maggior parte dei paesi in cui è sviluppato il mercato del gas spesso vengono messe in atto da parte dei diversi operatori (imprese di vendita del gas, compagnie di trasporto, ecc.) alternative per ridurre il fabbisogno di gas stoccato. Le alternative allo stoccaggio vanno prese in considerazione se sono vantaggiose da un punto di vista economico e sono fondamentali quando la disponibilità di gas stoccato risulta al limite o è insufficiente per mancanza di strutture geologiche adeguate. In **tab. 5** è evidenziato l'impatto delle diverse alternative sul fabbisogno di *working gas* e di portata di punta.

tab. 5. Possibili alternative per ridurre le richieste da stoccaggio

	Contributo alla riduzione di working gas	Contributo alla riduzione della portata di punta
Flessibilità dell'approvvigg.	Alto	Basso
Mercato interrompibile	Alto	Alto
Flessibilità degli impianti di GNL		Alto
Line-pack		Medio
Contratti di approvvigg. SPOT	Alto	Basso

Costi per lo sviluppo e la gestione di un giacimento di stoccaggio

Investimenti

I costi di investimento per lo sviluppo di un nuovo giacimento di stoccaggio dipendono dalla tipologia dello stoccaggio e, nel caso di un medesimo tipo di stoccaggio, dalle sue dimensioni che possono consentire o meno economie di scala.

I costi di investimento per un progetto di stoccaggio si suddividono in: *a*) costi di esplorazione (non necessari nel caso di utilizzo di giacimenti a gas/olio parzialmente esauriti o esauriti); *b*) costi di perforazione relativi al numero e alla profondità dei pozzi per lo stoccaggio; *c*) costi per il volume di *cushion gas*; *d*) costi per gli impianti di superficie relativi alla dimensione degli impianti di trattamento e compressione. Si ricorda, al riguardo, che gli impianti di superficie sono generalmente analoghi sia negli stoccaggi convenzionali sia in quelli semiconvenzionali.

Il costo complessivo di uno stoccaggio dipende da: *a*) la dimensione degli impianti di superficie necessari per il trattamento e la compressione del gas; *b*) il numero e la profondità dei pozzi; *c*) il numero delle caverne/pozzi nel caso di cavità saline; *d*) il volume del *cushion gas*.

Costi operativi

I costi di gestione di un sito di stoccaggio si dividono in costi fissi e variabili: i *costi fissi* sono i costi relativi alla manodopera, alle assicurazioni, alle manutenzioni, ecc.; i *costi variabili* sono i costi relativi al combustibile e/o all'energia elettrica necessari per il funzionamento dei compressori, ai materiali di consumo, ecc.

Considerazioni economiche sullo sviluppo dello stoccaggio in giacimenti di gas esauriti

In questo tipo di stoccaggio non vi sono di solito costi di esplorazione, in quanto i giacimenti sono già abbastanza conosciuti sia dal punto di vista geologico sia dal punto di vista del comportamento produttivo. Raramente può rendersi necessario qualche pozzo aggiuntivo per delimitare in maniera più precisa il serbatoio, mentre più spesso è necessario perforare nuovi pozzi, con caratteristiche diverse da quelli esistenti (pozzi orizzontali, pozzi con *gravel pack*, cioè con filtri a sabbia calibrata, pozzi con tubing di elevato diametro); la perforazione di nuovi pozzi consente di avere elevate portate giornaliere e di ridurre i tempi di iniezione/estrazione del gas.

Buona parte degli impianti di superficie (impianti di disidratazione del gas, compressori, tubazioni, strumentazione, sala di controllo, ecc.) e dei pozzi esistenti possono essere utilizzati anche per lo stoccaggio.

Il volume di gas da immobilizzare come *cushion gas* dipende dalla dimensione del giacimento e dal meccanismo di produzione (volume più contenuto nei giacimenti a semplice espansione di quello dei giacimenti a spinta d'acqua). L'incidenza del *cushion gas* sull'investimento complessivo dipende da quanta parte di esso è ancora presente in giacimento al momento della sua conversione a sito di stoccaggio e dalla parte che invece è

tab. 6. Principali parametri dello stoccaggio in Europa

Parametri	Giacimenti esauriti	Acquiferi	Cavità saline
Volume totale (MSm^3)	1.665	1.000	430
Working gas (MSm^3)	1.000	500	300
Efficienza (%)	60	50	70
Profondità (m)	1.300	900	1.260
Pressione di stoccaggio (bar)	135	90	150
Portata di punta (MSm^3/d)	12	6	18
Numero di pozzi	25	20	10
Working gas/pozzo (MSm^3)	40	25	30
Portata di punta/numero pozzi (MSm^3/d)	0,48	0,24	1,8

stato necessario acquistare a prezzi di mercato e iniettare in giacimento.

Considerazioni economiche sullo sviluppo dello stoccaggio in acquiferi

La ricerca di queste strutture geologiche necessita di sostenuti costi di esplorazione per individuare quelle idonee allo stoccaggio. Una volta individuata la struttura sarà necessario perforare tutti i pozzi di sviluppo e costruire la centrale di trattamento e compressione senza la possibilità di utilizzare impiantistica preesistente.

Il volume da immobilizzare come *cushion gas* è rilevante in quanto è necessario mantenere lontano dalla zona produttiva il fronte dell'acquifero; l'incidenza sull'investimento complessivo è importante in quanto tutto il gas per tale uso deve essere acquistato sul mercato e iniettato in giacimento.

Considerazioni economiche sullo sviluppo dello stoccaggio in cavità saline

Questi sistemi di stoccaggio utilizzano cavità sotterranee che in qualche caso si formano in seguito allo sfruttamento di formazioni saline per estrarne il salgemma, mentre, altre volte, vengono create appositamente per lo stoccaggio. È evidente che nel primo caso i costi di investimento saranno solo quelli relativi ai pozzi e alla centrale di trattamento e compressione, mentre nel secondo caso si dovranno considerare anche i costi esplorativi e quelli relativi alla creazione artificiale delle cavità.

Il volume di gas da adibire a *cushion gas* è relativamente modesto ed è vincolato solo alle pressioni minime che si vogliono avere alla fine del ciclo di erogazione.

Stima dei costi di investimento

Sulla base di quanto riportato, una valutazione di larga massima per uno stoccaggio tipo è la seguente: stoccaggio in giacimenti esauriti: 170-200 milioni di euro; stoccaggio in acquiferi: 250-300 milioni di euro; stoccaggio in cavità saline: 290-340 milioni di euro.

Si noti che si è ipotizzato che il *cushion gas* sia costituito da gas acquistato sul mercato e iniettato in giacimento. In **tab. 6** sono riportati i principali parametri che caratterizzano uno stoccaggio tipo in Europa, mentre in **tab. 7** è riportata l'incidenza media delle voci di costo che compongono l'investimento.

Interventi finalizzati a incrementare le capacità di stoccaggio

Le prestazioni di un sito di stoccaggio già operativo possono essere incrementate con investimenti più contenuti rispetto allo sviluppo di un nuovo sito, attuando una serie di interventi che vengono di seguito riassunti.

Aumento della pressione originaria del giacimento (giacimenti a gas/olio esauriti)

Il valore massimo di pressione che potrà essere raggiunto viene determinato attraverso studi di giacimento aventi lo scopo di definire la geometria e l'estensione

tab. 7. Incidenza media delle principali voci di costo dell'investimento

Classe di investimento	Giacimenti esauriti (%)	Acquiferi (%)	Cavità saline (%)
Impianti di superficie	30	25	40
Pozzi	25	15	35
Cushion gas	45	60	25

del reservoir, e attraverso analisi di laboratorio effettuate su carote prelevate dal tetto del reservoir allo scopo di caratterizzare le rocce di copertura e di determinare le caratteristiche petrofisiche e geomeccaniche delle stesse (pressione di soglia, permeabilità, porosità, ecc.).

Inoltre dovrà essere valutato lo stato dei pozzi esistenti e dovranno essere definiti la presenza di faglie e il gradiente di fratturazione delle rocce di copertura.

In base alle suddette indagini si potrà così valutare la massima pressione di esercizio per evitare ogni possibile fuga di gas dovuta al superamento della pressione di soglia e ogni possibile problema meccanico alla copertura dovuto all'eventuale fratturazione.

La *massima pressione di iniezione* sarà limitata al valore più basso tra il valore di pressione calcolato come somma della pressione idrostatica sulla copertura più la pressione di soglia, il valore al quale può essere pregiudicata l'integrità del pozzo e il valore di fratturazione della copertura.

Aumento del numero di pozzi

Questa è una pratica ormai molto diffusa tra gli operatori dello stoccaggio e consente di avere significativi incrementi soprattutto nella portata di punta degli stoccaggi. Il numero massimo dei pozzi dipende dalla tipologia e dalle dimensioni del reservoir, e dovrà essere definito in modo da evitare problemi di interferenza tra un pozzo e l'altro e possibili limitazioni delle prestazioni fornite dal serbatoio.

Potenziamento degli impianti di trattamento e compressione

Le opere da realizzare si limitano essenzialmente all'installazione di colonne di trattamento aggiuntive e di uno o più moduli di compressione in grado di operare con l'effettiva potenzialità disponibile nel giacimento; se necessario si dovranno anche potenziare le linee di collegamento ai pozzi e quelle in centrale (*flow lines*) al fine di contenere le perdite di carico.

Sistemi operativi per la gestione e il controllo della produzione

La tecnologia oggi utilizzata per gestire le problematiche tecniche, gestionali e commerciali dei campi di stoccaggio si avvale di sistemi computerizzati in grado di consentire il controllo della produzione e del processo, l'ottimizzazione di produzione e iniezione, la gestione delle problematiche commerciali.

Controllo della produzione e del processo

I *sistemi computerizzati* sono sistemi di gestione e di telecontrollo che consentono di: monitorare in ogni istante lo stato funzionale degli impianti e della strumentazione di campo, garantendo la sicurezza degli apparati, delle persone e dell'ambiente; gestire 'in remoto' centrali parzialmente o totalmente non presidiate, riducendo in maniera significativa i costi e rendendo più efficace e dinamico il controllo della produzione; centralizzare la gestione e la pianificazione della produzione, migliorando i tempi di risposta alle molteplici richieste del mercato.

Il problema fondamentale da affrontare per il controllo della produzione e del processo è definire il *livello di automazione ottimale* degli impianti.

Un approccio semplicistico sarebbe quello di automatizzare tutte le apparecchiature, ma, al di là di ovvie considerazioni economiche, è stato dimostrato che anche dal punto di vista tecnico ciò può comportare una riduzione della disponibilità globale dell'impianto o un aumento del personale impiegato anziché una sua riduzione.

Il problema può essere affrontato definendo la *disponibilità dell'impianto* con la:

$$A = \frac{MTBF}{MTBF + MTTR}$$

dove A è la disponibilità, in valore percentuale, che esprime la capacità di un sistema di svolgere il compito per il quale è previsto; MTBF (Mean Time Between Failures) è il valore temporale che esprime l'intervallo medio fra due guasti successivi rilevati sul sistema nell'ipotesi che l'origine del primo guasto sia stata eliminata; MTTR (Mean Time To Repair) è il valore temporale che esprime il periodo medio necessario per riparare un guasto sul sistema.

Opportune formule consentono di determinare il valore della disponibilità di impianti comunque complessi combinando opportunamente i valori di MTBF e MTTR dei singoli componenti.

La trattazione specifica di questo argomento esula dallo scopo di questo capitolo ma è importante evidenziare che, mentre il valore MTBF è una caratteristica intrinseca del prodotto, il valore MTTR da impostare nella formula è formato da vari contributi, alcuni dei quali prescindono dalle caratteristiche intrinseche del sistema e appartengono alla struttura organizzativa dell'utilizzatore in cui, spesso, l'introduzione di sistemi computerizzati e di telecontrollo è finalizzata a una maggiore efficienza ed economicità, raggiunta anche eliminando il presidio degli impianti.

In un *impianto presidiato* è tollerabile che un guasto non serio possa interrompere il funzionamento di parte dell'impianto, in quanto è ragionevole che un tempestivo intervento di manutenzione possa ripristinare in tempi brevissimi la produzione, contribuendo quindi in maniera limitata al decremento di disponibilità.

Diverso è il caso di un *impianto non presidiato*: infatti in questo caso, lo stesso tipo di guasto dato il tempo di intervento (è ipotizzabile che il personale di manutenzione debba recarsi in sito da una sede diversa) può creare un lungo periodo di indisponibilità. Il problema può essere risolto attraverso la modularità e la ridondanza dell'impianto stesso che possono essere sfruttate

dal sistema di automazione per ottenere i livelli di disponibilità richiesti.

Sulla base di queste considerazioni risulta evidente che, nel progetto di gestione computerizzata in condizioni di assenza di presidio o presidio parziale delle centrali di stoccaggio, riveste particolare importanza l'adeguamento impiantistico delle centrali stesse.

I criteri utilizzati per la scelta e la *progettazione dei sistemi di supervisione* devono considerare la modularità della struttura hardware e software del sistema, l'integrazione con altri sistemi presenti nell'impianto, la flessibilità nell'adattamento a diverse esigenze e tipi d'impianto, l'espandibilità hardware e software in campo, le funzionalità evolute, l'indipendenza dalla piattaforma hardware.

La flessibilità alle diverse esigenze, che possono manifestarsi nel corso della vita produttiva per un diverso utilizzo dei campi di stoccaggio o per modifiche impiantistiche, consiglia inoltre di indirizzare la scelta sulla strada degli standard e della tecnologie dei sistemi aperti basati su di un database distribuito, cui tutte le funzionalità SCADA (System Control And Data Acquisition) fanno riferimento.

Struttura hardware e telecontrollo. La struttura hardware è progettata e realizzata con l'impiego di sistemi computerizzati operanti su piattaforme eterogenee e su tre livelli funzionali. Elemento primario di questa architettura è il sistema di controllo di processo tipicamente di tipo DCS (Distributed Control System). Esso è costituito da moduli per il controllo del processo e da unità di supervisione di impianto, in grado di interfacciarsi con i sistemi per il telecontrollo remoto degli impianti (**fig. 16**).

A un livello funzionale di ordine superiore, è installato uno SCADA che, tramite appositi collegamenti e protocolli di colloquio, scambia dati e sfrutta le logiche di automazione dei DCS di centrale, consentendo il telecontrollo remoto delle centrali di stoccaggio.

La struttura si completa con l'installazione di *host computers* (elaboratori ospiti), collegati allo SCADA e in grado di implementare applicazioni mirate all'ottimizzazione dei processi produttivi e all'espletamento di contabilità di produzione.

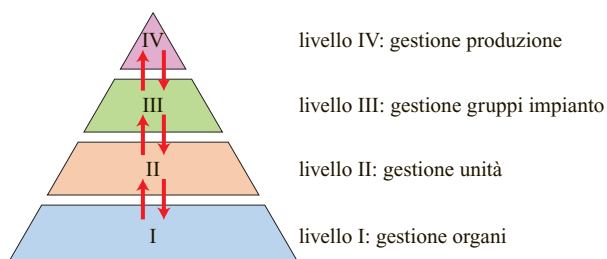



fig. 16. Schema logico dell'elemento primario di controllo.

Struttura software. La realizzazione della suddetta struttura hardware consente di sviluppare un software che, sfruttando l'automazione del processo, mira a ridurre al minimo i controlli e gli interventi che l'operatore è tenuto a compiere nei confronti di singole parti di impianto. Le applicazioni sono tali da gestire tutti i tipi di regolazione e controllo nonché i malfunzionamenti verificabili in campo, adottando le conseguenti azioni di ripristino e/o di fermata del processo produttivo.

Il controllo e la regolazione della produzione in centrale vengono attuati tramite l'implementazione, a livello di DCS, di una struttura software di tipo gerarchico operante su tre livelli di funzioni che interagiscono tra loro, e cioè:

- realizzazione di un primo livello di logiche di gestione di apparati singoli quali pompe, motori, ecc., in linea con le filosofie interne di gestione e sicurezza; implementazione di loop di regolazione di processo;
- realizzazione di un secondo livello di funzioni di gestione automatizzata di elementi di impianto complessi quali pozzo/separatore o colonna di disidratazione;
- realizzazione di un terzo livello di funzioni in grado di gestire automaticamente parti di impianto quali gli insiemi di pozzi, le colonne di disidratazione, ecc.

Saranno inoltre implementate scansioni a intervalli di tempo predeterminati per la regolazione del processo.

Il telecontrollo remoto delle centrali di stoccaggio viene attuato con la connessione tra lo SCADA (normalmente centralizzato in una sede opportuna) e il DCS di centrale, ponendo particolare attenzione alla scelta del tipo di collegamento e di protocollo di colloquio. Deve essere attuata, ove necessario, la ridondanza hardware e software dei sistemi e delle relative linee di comunicazione, al fine di garantire un elevato grado di sicurezza dal punto di vista della continuità di esercizio. Sul DCS di centrale viene realizzato un quarto livello di funzioni che consente la gestione remota degli impianti durante le fasi di erogazione e stoccaggio.

Il tipo, e soprattutto il numero, di variabili in trasmissione è direttamente proporzionale al grado di automazione raggiunto sul sistema di controllo di centrale. Allo SCADA sono inoltre collegabili *host computers* sui quali sono implementate funzioni di controllo e gestione della produzione quali il bilancio di gas prodotto iniettato e la ripartizione sui pozzi, il controllo dei parametri erogativi dei pozzi, la visualizzazione dei trend erogativi e di stoccaggio, l'integrazione con applicazioni sviluppate su sistemi informativi centralizzati per la diffusione di dati al management e alle unità tecniche.

Architettura dei sistemi. L'architettura del sistema prevede la realizzazione di quattro diversi livelli di funzione che consentono di raggiungere un elevato grado di automazione dell'impianto soprattutto per quanto riguarda il processo produttivo (v. ancora fig. 16).

Le attività svolte automaticamente dal sistema e su richiesta dell'operatore sono: *a*) la gestione automatica della fase di erogazione e mantenimento dei livelli produttivi impostati dall'operatore; *b*) la gestione automatica della fase di stoccaggio; *c*) il controllo del corretto funzionamento dell'impianto durante le fasi di erogazione e stoccaggio e passaggio alla fase di fermata in caso di malfunzionamenti; *d*) il controllo e il mantenimento dei necessari livelli di sicurezza nelle fasi di erogazione e stoccaggio.

L'operatore di sala controllo del distretto svolge una funzione di supervisione e conduzione dell'impianto, inviando comandi che agiscono ai livelli 3 e 4 della struttura software del DCS tramite cui viene impostato il livello produttivo richiesto e vengono disabilitate alla gestione automatica tutte quelle parti di impianto che presentano anomalie o sono sottoposte a interventi di manutenzione. È compito dell'operatore verificare le informazioni sulla diagnostica del DCS di centrale e lo stato delle linee di comunicazione dati con lo SCADA di distretto. La gestione dei campi di stoccaggio secondo questa logica risulta semplice, dinamica e permette di ridurre al minimo il rischio e l'impatto di errori umani.

Gestione della produzione. La gestione della produzione dei campi di stoccaggio risulta quindi completamente automatizzata e avviene dalla sala controllo del distretto tramite l'invio di un solo comando corrispondente alla richiesta di portata. Tale comando si finalizza sul DCS di centrale che provvede a gestire pozzi e impianti in modo tale da garantire il livello produttivo richiesto. Il sistema svolge automaticamente i controlli sul corretto funzionamento di tutti gli apparati produttivi e sul mantenimento degli standard di sicurezza; inoltre attua, sempre automaticamente, azioni mirate al mantenimento del livello produttivo richiesto e, in caso di malfunzionamento, alla fermata degli impianti.

Per quanto riguarda il controllo e la gestione della produzione sono inoltre installati sul DCS, al quarto livello del software applicativo, algoritmi che riproducono la curva caratteristica di erogabilità e iniettabilità del giacimento. L'utilizzo di tali algoritmi consente di effettuare automaticamente le seguenti operazioni: *a*) adeguamento delle portate massime dei pozzi in funzione dello svaso del giacimento; *b*) gestione della erogazione dei pozzi in funzione del livello di portata e secondo priorità e criteri stabiliti in funzione dell'ubicazione e delle caratteristiche minerarie; *c*) controllo del salto di pressione tra giacimento e tubing di produzione applicabile su ciascun pozzo; *d*) adeguamento dei tempi di regimazione del campo in funzione dello svaso.

Ottimizzazione della produzione e dell'iniezione

L'ottimizzazione della produzione e dell'iniezione consente di utilizzare in maniera ottimale le diverse caratteristiche minerarie di ciascuno campo, anche alla luce dei vincoli di superficie, in modo da determinare incrementi significativi delle prestazioni a parità di volume movimentato dal sistema di stoccaggio; rende inoltre possibile utilizzare in maniera ottimale ciascun livello del campo in funzione delle relative caratteristiche petrofisiche e del meccanismo di produzione; permette infine di determinare in ogni istante la portata giornaliera di ciascun pozzo tenendo conto della sua ubicazione, del tipo di completamento, dell'erogazione e dell'iniezione realizzate.

punta in erogazione

portata (MSm^3/d)

svaso progressivo (Sm^3/ciclo)

fig. 17. Andamento qualitativo della portata di punta in erogazione in funzione dello svaso progressivo in un campo di stoccaggio di base.

Si ricorda, al riguardo, che i campi di stoccaggio si dividono in due grandi categorie, campi di base e campi di punta. I *campi di base* vengono utilizzati durante tutta la stagione invernale per un numero di giorni che può andare da un minimo di 90 a un massimo di 140; tali campi hanno un *working gas* elevato (da 0,5 a 3,5 GSm^3 circa) e un lento declino della capacità giornaliera di punta durante l'erogazione (**fig. 17**). Il rapporto *working gas*/portata di punta giornaliera si aggira intorno ai 50-60 milioni di Sm^3/milioni di Sm^3/d. Appartengono a questa categoria la maggior parte degli stoccaggi in giacimenti di gas esauriti e una parte degli stoccaggi in acquiferi.

Gli *stoccaggi di punta* vengono utilizzati solo per brevi periodi nel corso della stagione invernale per far fronte ai picchi di richiesta giornaliera; il numero dei giorni d'utilizzo può andare da un minimo di 15-20 a un massimo di 40-50 in funzione delle capacità di stoccaggio. Il *working gas* è generalmente inferiore a 0,5 GSm^3 con rapporto *working gas*/portata di punta giornaliera intorno ai 30-40 milioni di Sm^3/ milioni di Sm^3/d. Il declino della portata di punta giornaliera durante l'erogazione è piuttosto accentuato (**fig. 18**). Appartengono a questa categoria la maggior parte dei campi di stoccaggio in cavità saline e una parte dei campi in giacimenti di gas esauriti e in acquiferi di piccole dimensioni.

Noto il fabbisogno annuale, mensile e giornaliero degli utilizzatori del sistema di stoccaggio, vengono stabiliti il *working gas* e la portata di punta necessari al sistema di stoccaggio; ciascun utilizzatore comunicherà

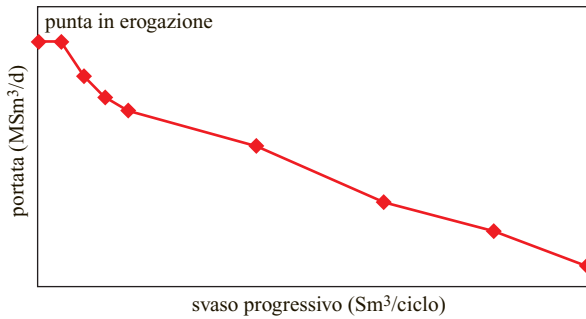



fig.18. Andamento qualitativo della portata di punta in erogazione in funzione dello svaso progressivo in un campo di stoccaggio di punta.

fig. 19. Curva ottimizzata della produzione di un sistema di stoccaggio.

il proprio fabbisogno a una o più società di stoccaggio; sulla base della richiesta complessiva ciascuna società definirà il volume che ogni singolo campo di stoccaggio dovrà erogare e iniettare ogni mese.

La ripartizione della richiesta complessiva nei diversi giacimenti di stoccaggio che compongono il sistema verrà effettuata ottimizzando le caratteristiche minerarie di ciascuno di essi (campi per stoccaggi di base o di punta) e tenendo in considerazione eventuali vincoli sugli impianti di compressione e trattamento e sul sistema di trasporto. Questa metodologia di utilizzo e gestione dei sistemi di stoccaggio consente di individuare il profilo ottimale di erogazione/iniezione di ciascun giacimento, con l'obiettivo di assicurare al sistema la miglior prestazione possibile.

I dati di base per l'ottimizzazione sono costituiti dalle curve di erogabilità/iniettabilità di tutti i campi che compongono il sistema di stoccaggio in esame e dalla curva di carico che il sistema deve soddisfare (volume di gas che l'insieme dei campi oggetto di ottimizzazione deve soddisfare).

Le curve di erogabilità/iniettabilità, in particolare, sono ottenute mediante le seguenti tre funzioni: portata giornaliera in funzione dello svaso/invaso (Q_d); svaso/invaso in funzione del tempo (S); pressione in funzione dello svaso/invaso (p).

La **fig. 19** mette in evidenza la differenza nelle prestazioni di un sistema di stoccaggio nel caso di ottimizzazione e non della produzione; la **fig. 20** mostra il profilo invernale della richiesta e il contributo ottimizzato dei diversi tipi di stoccaggio, tra i quali anche lo stoccaggio di gas naturale liquefatto (GNL) in serbatoi installati in superficie.

Gestione delle problematiche commerciali

La gestione delle problematiche commerciali riguarda le difficoltà emerse in seguito alla liberalizzazione del mercato del gas in quasi tutti i paesi europei e negli Stati Uniti. L'attività consente di gestire i processi di approvvigionamento e vendita del gas sia in ambito nazionale sia estero, di gestire i processi di previsione delle capacità di trasporto e stoccaggio necessarie alla vendita, di gestire i processi di prenotazione di capacità di trasporto e stoccaggio e di gestire i processi di consolidamento della vendita.

La liberalizzazione, nata per favorire la competizione e gli scambi sia in ambito nazionale sia tra i diversi paesi allo scopo di eliminare i monopoli e ridurre i prezzi al consumo, ha determinato l'introduzione di un vasto insieme di regole per la vendita del gas e per la fornitura dei servizi associati (stoccaggio, trasporto, ecc.), che impongono l'uso di sistemi computerizzati e di software specialistici per gestirne la complessità.

La regolamentazione, in particolare in Europa, è infatti spesso piuttosto complessa e coglie le specificità (leggi,

fig. 20. Profilo invernale della richiesta e contributo ottimizzato dei diversi tipi di stoccaggio.

codici di trasporto, codici di stoccaggio, delibere delle Autorità, ecc.) di ciascun paese anche se le direttive dell'Unione Europea, ora in fase di definizione, tendono ad armonizzare e a inserire criteri di reciprocità allo scopo di semplificare e rendere più trasparenti gli scambi tra i diversi paesi.

Cenni sulla legislazione dei campi di stoccaggio

Nella maggior parte dei paesi europei l'utilizzo di strutture geologiche da adibire allo stoccaggio avviene in regime di concessione rilasciata dagli organi centrali dello Stato. Fanno eccezione alcuni paesi, tra i quali il Regno Unito, dove non è necessaria la concessione ma solo l'autorizzazione rilasciata dall'autorità competente; nel Regno Unito esiste l'obbligo della concessione solo quando si vuol utilizzare per lo stoccaggio uno o più livelli appartenenti a un giacimento ancora in produzione. Anche negli USA l'impiego delle strutture geologiche utilizzate per lo stoccaggio avviene in regime di concessione rilasciata dal Dipartimento di Risorse Naturali di ciascuno Stato Federale.

La normativa che disciplina l'utilizzo di concessioni e autorizzazioni è emanata dagli organi centrali dello Stato (ministero, uffici nazionali minerari, ecc.), tramite leggi, decreti legge, disciplinari tipo; in molti paesi è demandata alle Regioni (Distretti), o ad autorità amministrative locali, la facoltà di rilasciare valutazioni di impatto ambientale e licenze edilizie; il compito di emanare i criteri per la determinazione degli *allowed revenues* (ricavi consentiti) e dei regimi tariffari, degli eventuali criteri di priorità per l'assegnazione delle capacità disponibili, ecc., è invece demandato ad autorità di controllo, quali per esempio: OFGEM (Office of Gas and Electricity Markets, Regno Unito), CRE (Commission de Régulation de l'Energie, Francia), AEEG (Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas, Italia), FERC (Federal Energy Regulatory Comission, USA).

La durata della concessione varia da 5 a 30 anni con possibilità di una o più proroghe di durata predeterminata. Le imprese titolari delle concessioni di stoccaggio possono essere società di trasporto gas, società di distribuzione gas o società di stoccaggio che, oltre ad assicurare la disponibilità finanziaria per lo sviluppo e la conduzione dell'attività, devono avere il know-how necessario allo svolgimento delle operazioni.

Regolamentazione dei servizi offerti dai sistemi di stoccaggio

Le tariffe per i servizi di stoccaggio possono essere determinate in regime regolato, negoziato o misto. Nei paesi in cui esistono più operatori di stoccaggio, nessuno dei quali in posizione dominante, e dove la capacità disponibile è sufficiente a saturare le richieste del mercato, le tariffe vengono definite normalmente su base negoziata tra operatori dello stoccaggio e utilizzatori. In questi paesi infatti è possibile offrire servizi in regime di concorrenza senza che venga pregiudicata l'offerta, incentivando gli operatori a una maggiore efficienza e quindi a un contenimento delle tariffe. In Europa il regime negoziato è applicato nel Regno Unito, mentre negli USA oramai i servizi sono in prevalenza negoziati.

Nel caso di paesi in cui la disponibilità complessiva da stoccaggi è insufficiente o limitata rispetto alle richieste del mercato, o in cui esistono pochi operatori, di cui qualcuno in posizione dominante (e non esiste pertanto la possibilità di una effettiva concorrenza), prevale l'esigenza di un regime regolato che eviti distorsioni del mercato e ponga tutti gli utilizzatori sullo stesso piano, riconoscendo alle imprese di stoccaggio un tasso di rendimento sui costi sostenuti che consenta un adeguato margine di contribuzione.

Sia nel caso di regime negoziato sia nel caso di regime regolato, la remunerazione dovrà tenere conto anche dei possibili rischi minerari (perdite di gas, diminuzione delle prestazioni, ecc.) e di quelli connessi al margine di incertezza insito nelle previsioni di utilizzo del gas stoccato a medio lungo termine.

Criteri per la determinazione delle tariffe

Nel caso di regime regolato la logica alla base della determinazione delle tariffe è quella cosiddetta del *cost reflective* con determinazione del ricavo consentito o *allowed revenue*, effettuata applicando in pratica un tasso di rendimento agli investimenti e ai costi operativi (fissato dalle autorità di regolazione del settore energetico in Europa e dalla FERC negli USA), tale da garantire un adeguato margine di contribuzione che incentivi l'attività; la struttura tariffaria può prevedere l'offerta associata di *working gas* e punta giornaliera di erogazione oppure l'offerta separata di *working gas*, punta giornaliera e gas movimentato.

Nel caso di servizio negoziato il tasso di rendimento non viene fissato da alcun ente di controllo anche se, in prima istanza, la logica per la determinazione dei ricavi è la stessa; è chiaro che in questo caso sarà soprattutto il mercato a determinare ricavi e tariffe.

La metodologia per la determinazione delle tariffe parte dal presupposto che i ricavi devono essere distribuiti sui servizi offerti. Nel caso di offerta di servizi separata si dovrà individuare la componente dei ricavi (cui è associata la parte di pertinenza degli impianti) da imputare al *working gas*, alla punta giornaliera e al gas movimentato, mentre nel caso di offerta di servizi associati il ricavo complessivo andrà distribuito sul *working gas* e sulla punta giornaliera considerati in un determinato rapporto che dipenderà dalla tipologia di stoccaggio (m^3 *working gas*/m^3/d di punta).

Nel caso di *servizio regolato* la struttura tariffaria dovrebbe: *a*) facilitare la competizione ed evitare sussidiarietà

incrociata tra gli utilizzatori del gas stoccato; *b*) promuovere un uso efficiente dello stoccaggio; *c*) provvedere a uno sviluppo adeguato degli investimenti che si rendono necessari; *d*) essere stabile, chiara, trasparente e revisionata su base temporale definita per tenere conto delle possibili variazioni dei costi e dei parametri dello stoccaggio e di possibili recuperi di efficienza. Se necessario, si potrà considerare un benchmarking internazionale, ovvero far riferimento ai servizi offerti da altri paesi, a sostegno delle tariffe definite.

Nel caso di *servizio negoziato* la struttura tariffaria dovrebbe: *a*) essere non discriminatoria; *b*) evitare sussidiarietà incrociata tra gli utilizzatori del gas stoccato; *c*) promuovere una efficiente competizione nell'uso dei servizi di stoccaggio; *d*) consentire uno sviluppo adeguato degli investimenti in relazione ai fabbisogni di gas da giacimenti di stoccaggio.

Gli organi competenti (ministeri, autorità per l'energia, ecc.) potranno riesaminare la necessità di un regime regolato o negoziato, in funzione dei mutamenti dovuti a una maggiore liquidità dei servizi di stoccaggio.

Compressione e trattamento del gas

La movimentazione dei volumi di gas tra il sistema di trasporto e i giacimenti di stoccaggio avviene attraverso la *centrale di stoccaggio del gas*. Nella centrale sono installate tutte le macchine e gli impianti per l'iniezione nei giacimenti del gas naturale proveniente dal sistema di trasporto e per l'erogazione del gas dal giacimento alla rete di trasporto.

Tutte le apparecchiature contenute nelle centrali sono dimensionate al fine di consentire un ciclo completo di stoccaggio sulla base delle prestazioni massime ottenibili dal giacimento. Si ricorda, al riguardo, che ogni ciclo comprende una fase di iniezione (stoccaggio) e una fase di erogazione (produzione) in cui i volumi stoccati nella fase precedente vengono riconsegnati al sistema da cui sono stati prelevati; per il dimensionamento delle apparecchiature, la determinazione dei volumi in/out di un ciclo di stoccaggio (*working gas*) viene effettuata con studi che si basano sulle caratteristiche minerarie del giacimento e quelle petrofisiche della roccia serbatoio; tali studi utilizzano inoltre modelli matematici in grado di simulare le fasi di stoccaggio.

I principali processi cui è sottoposto il gas nelle centrali di stoccaggio sono la compressione per l'iniezione nel giacimento e, se necessario, per l'immissione nel metanodotto, e il trattamento del gas per conferire al gas stesso le necessarie specifiche di qualità prima di immetterlo nel metanodotto.

Centrale di compressione

La centrale di compressione ha lo scopo di innalzare la pressione del gas proveniente dalla rete di trasporto a valori tali da permetterne l'iniezione nel giacimento durante la fase di riempimento (stoccaggio) o, viceversa, l'immissione nella rete di trasporto durante la fase di svuotamento del giacimento (erogazione).

La *pressione nel giacimento di stoccaggio* varia in un ampio campo in funzione del grado di riempimento e risulta mediamente superiore ai valori di esercizio della rete primaria dei gasdotti compresi normalmente tra 40 e 70 bar. La pressione di mandata dei compressori durante la fase di iniezione varia in funzione del grado di riempimento del giacimento e delle portate di iniezione; il valore finale nel caso di giacimenti convenzionali molto profondi o in acquiferi può superare i 250 bar. Il rapporto di compressione durante la fase di iniezione può raggiungere pertanto valori elevati.

Durante la fase di erogazione, sia gli stoccaggi convenzionali, sia quelli semiconvenzionali, necessitano della compressione del gas solo verso la fase finale del ciclo in quanto la pressione di giacimento si mantiene mediamente al disopra di quella della rete (*free flow*: flusso libero). La quantità di *working gas* estraibile senza necessità di compressione dipende dal meccanismo di produzione del giacimento e dal valore di pressione raggiunto alla fine del riempimento.

La centrale di compressione è interposta tra la rete di trasporto e la *flow line* (gasdotto di connessione della centrale stessa con i pozzi di stoccaggio); il collegamento è realizzato con tubazioni in acciaio speciale, opportunamente dimensionate per contenere le perdite di carico a pochi bar e per limitare il rumore generato dal gas in transito.

La centrale di compressione è generalmente costituita da più unità che vengono collegate agendo su opportune valvole; le valvole permettono di configurare diversi tipi di esercizio, diverse condizioni di marcia e le operazioni di manutenzione sulle unità, senza pregiudicare l'esercizio complessivo della centrale. La centrale comprende, oltre le unità di compressione, sistemi di alimentazione, refrigerazione, controllo e regolazione della portata.

Poiché la funzione principale della centrale di compressione è quella di rendere possibile l'iniezione di volumi di gas nel giacimento, prelevandoli dalla rete di trasporto, il dimensionamento dei compressori è basato su tale operazione che richiede un utilizzo elevato della capacità di compressione installata. Si faccia nuovamente riferimento alla fig. 12 che mostra, in particolare, la portata di punta in iniezione di un generico ciclo di stoccaggio; l'andamento è il risultato di elaborazioni condotte con simulazioni (modelli matematici) di giacimento, che prendono in considerazione tutti i parametri necessari per individuare il comportamento della formazione e della sua 'iniettabilità' (capacità di assorbire volumi di gas in funzione del riempimento). Alla base del dimensionamento dei compressori sono pertanto le portate giornaliere e le pressioni di mandata a cui il compressore

deve operare; tali pressioni variano tra l'inizio e la fine del ciclo di iniezione e devono essere sempre superiori a quelle di giacimento per vincere le perdite di carico nel reservoir attraverso le *flow lines* e le tubazioni di collegamento fondo-pozzo testa-pozzo.

Pressioni di mandata troppo elevate rispetto a quelle di giacimento non sono comunque applicabili poiché potrebbero verificarsi danneggiamenti al reservoir e alle rocce di copertura; il salto di pressione è funzione del tipo di roccia serbatoio; in generale in formazioni costituite da arenarie ben cementate o calcaree si può arrivare anche al 30-35% della pressione di giacimento. In ogni caso, la massima pressione di mandata non può superare il valore fissato dalle amministrazioni competenti nella fase di conferimento della concessione o autorizzazione; il possibile incremento di pressione rispetto alla pressione originaria viene definito sulla base delle caratteristiche del reservoir e delle rocce di copertura. Quanto detto implica che, verso la fine del ciclo, le portate iniettate devono essere ridotte per non superare i limiti di pressione imposti.

I *compressori* comunemente impiegati nelle centrali di stoccaggio possono essere di tipo alternativo o centrifugo solitamente bistadio o multistadio, con prestazioni migliori (riguardo a temperatura del gas di uscita, tenuta, rendimento) di quelli monostadio.

I *compressori alternativi* (orizzontali, verticali, 'a V') vengono preferibilmente utilizzati per portate limitate e pressioni di mandata elevate; poiché la portata di un compressore alternativo è di tipo pulsante, è necessario installare polmoni smorzatori per ridurre le pulsazioni del gas sia sulla mandata che sull'aspirazione del compressore, in modo da diminuire le sollecitazioni sui tubi e i livelli di rumorosità del compressore stesso.

I *compressori centrifughi* vengono invece preferibilmente impiegati per portate elevate e limitati rapporti di compressione.

Le unità di compressione sono sempre equipaggiate con filtri o separatori in aspirazione e in mandata; i primi assicurano l'eliminazione di parti solide o liquide, che possono danneggiare il compressore o renderne non efficiente l'operazione; i secondi permettono di prevenire il trascinamento di olio di lubrificazione verso gli impianti a valle, che potrebbero provocare problemi durante le fasi successive di trattamento; i separatori sono utili anche per eliminare eventuali fasi liquide della condensazione derivante dal raffreddamento del gas operato in sistemi di refrigerazione e/o interrefrigerazione tra gli stadi della compressione.

I *motori* che azionano i compressori possono essere elettrici, a velocità di rotazione costante o variabile; questa seconda soluzione è generalmente molto onerosa in termini di investimento iniziale. Si possono anche utilizzare motori a combustione interna con alimentazione a gas, in particolare a turbina per i compressori centrifughi.

La *scelta dei tipi di compressori* da utilizzare in una centrale di compressione (centrifughi o alternativi) va fatta considerando i valori medi di portata e pressione del sistema di stoccaggio. Nel caso in cui i livelli di pressione e portata previsti consentano l'utilizzo sia di compressori centrifughi sia alternativi, la soluzione ottimale va ricercata sulla base, in primo luogo, della flessibilità del compressore. I compressori alternativi generalmente soddisfano meglio questo requisito mantenendo nel medesimo tempo rendimenti più elevati dei compressori centrifughi. È comunque da sottolineare che questa differenza va diminuendo in considerazione dei progressi tecnologici realizzati nei compressori centrifughi e che spesso la flessibilità complessiva della centrale di compressione dipende da vari fattori (configurazione, numero di moduli utilizzati, tipologia dei motori, ecc.). D'altro canto, considerazioni economiche mettono in evidenza che i costi di investimento dei compressori alternativi risultano essere più elevati rispetto a quelli dei compressori centrifughi; lo stesso dicasi per i costi di manutenzione mentre il costo del carburante dipende dalla tipologia di motore. Nella valutazione tecnica complessiva vanno infine ricordati i vincoli e gli aspetti di carattere ambientale che possono far variare in maniera significativa i costi di esercizio e manutenzione e indirizzare le scelte progettuali.

Quanto sopra esposto consente di poter dire che non è possibile stabilire *a priori* la tipologia ottimale dei compressori e la migliore configurazione della stazione di compressione, considerate le numerose variabili in gioco che possono far propendere per l'una o l'altra soluzione.

Monitoraggio e controllo della produzione

La gestione dei campi di stoccaggio richiede una certa flessibilità in termini di portata di punta giornaliera, sia per considerazioni di carattere puramente commerciale, sia per vincoli derivanti dalle caratteristiche del reservoir. Il campo di valori delle portate in iniezione ed erogazione è funzione del riempimento del giacimento e delle pressioni di esercizio e può risultare molto ampio; la possibilità di regolare pressione e portata in uscita dal compressore rappresenta pertanto un fattore essenziale. Quando risulta possibile, è preferibile effettuare le *regolazioni* tramite variazione della velocità di rotazione del motore che aziona il compressore; ciò avviene per esempio nei casi in cui il compressore è accoppiato a motori a combustione di gas (viene variato il rapporto gas/aria) o a motori elettrici a velocità di rotazione variabile. Nei casi di motore a velocità di rotazione costante, la regolazione è effettuata invece tramite riciclo. Esistono inoltre altre possibilità di regolazione legate al tipo di compressore e ai suoi elementi costruttivi; nei compressori alternativi la regolazione può essere effettuata con la variazione del volume dello spazio morto o con il funzionamento a semplice effetto invece che a doppio effetto; il

sistema ‘attacca-stacca’ è invece sconsigliato per l’impatto che può avere sulle macchine e la strumentazione. Le pressioni di mandata sono generalmente regolate tramite opportuna taratura delle molle di mandata.

Centrale di trattamento

Il gas iniettato nei giacimenti di stoccaggio è un gas prelevato dalla rete di trasporto; pertanto è a specifica, ossia ha un punto di rugiada (*dew point*) per l’acqua e gli idrocarburi che rientra nei limiti richiesti per l’invio al consumo; altrettanto dicasi per il contenuto di inerti, composti solforosi e CO_2. Per quale motivo è allora necessario trattare il gas in uscita dai pozzi di stoccaggio durante la fase di erogazione? Il motivo principale è legato al fatto che il gas iniettato nei giacimenti si arricchisce di acqua e qualche volta di idrocarburi superiori (che in superficie condensano in gasolina) presenti negli interstizi delle formazioni geologiche adibite a stoccaggio (caso di giacimenti esauriti o semiesauriti). La presenza dell’acqua nel gas estratto è particolarmente accentuata negli stoccaggi in acquiferi o nei giacimenti con meccanismo di produzione a spinta d’acqua dove, all’acqua allo stato di vapore, è spesso associata acqua di trascinamento per fenomeni di *water coning* o di fingering. Per questi motivi il gas, prima di essere immesso in metanodotto, deve passare attraverso i separatori di testa pozzo, i separatori di centrale e quindi attraverso gli impianti di trattamento.

Si dà qui una breve descrizione del processo di trattamento e degli impianti utilizzati allo scopo; si accenna inoltre alle logiche utilizzate per il loro dimensionamento che sono assai diverse da quelle normalmente utilizzate per un giacimento in coltivazione (per una trattazione più approfondita degli impianti: v. cap. 5.4).

Gli impianti di trattamento possono essere suddivisi in impianti di prima fase e impianti per il trattamento definitivo. Gli impianti di prima fase comprendono separatori, riscaldatori, pompe per l’iniezione di inibitori della formazione degli idrati (glicol e/o metanolo).

I *separatori* sono recipienti di forma cilindrica e di differente diametro a seconda delle portate che devono trattare. Sono provvisti di attrezzature in grado di controllare il livello dei liquidi separati e il valore della pressione di esercizio. Il compito dei separatori, normalmente installati a testa pozzo e all’ingresso/uscita della centrale di trattamento, è quello di trattenere l’acqua libera (o altri liquidi quali per esempio il glicol e/o la gasolina) e l’acqua che condensa per effetto del raffreddamento e dell’aumento di pressione dovuto alla variazione di diametro del separatore.

I *riscaldatori* sono apparecchiature costituite da un corpo cilindrico all’interno del quale sono alloggiate due serpentine, una percorsa dal gas da riscaldare, la seconda percorsa dai fumi della combustione del gas. Entrambe le serpentine sono immerse in un bagno d’acqua che per ovvie ragioni non deve superare i 90 °C. La funzione dei riscaldatori, come quella delle *pompe per l’iniezione del glicol e/o metanolo*, è quella di impedire la formazione di idrati nelle apparecchiature e nelle tubazioni che vanno dalla testa pozzo alla centrale di trattamento.

Gli impianti per il trattamento definitivo possono essere impianti di disidratazione per assorbimento (impianti al glicol), impianti di trattamento a letto solido, impianti di disidratazione per raffreddamento (LTS, Low Temperature Separator).

Negli *impianti al glicol* la disidratazione avviene per assorbimento del vapore d’acqua presente nel gas da parte del glicol. Il fenomeno della disidratazione da parte del glicol (glicol dietilenico, GDE, e trietilenico, GTE) è dovuto alle proprietà altamente igroscopiche di cui il glicol stesso è dotato e che consentono di diminuire la tensione di vapore dell’acqua riducendola allo stato liquido. Sia il GDE sia il GTE hanno elevati punti di ebollizione, sono termicamente stabili e la loro efficienza diminuisce con l’utilizzo. L’unica sostanziale differenza tra i due prodotti sta nella maggior capacità di disidratazione del GTE dovuta alla più alta concentrazione ottenuta durante la fase di rigenerazione (98% contro il 95% del GDE); infatti, mentre il GTE può essere riscaldato fino a temperature di 206 °C, il GDE non può superare la temperatura di 164 °C. Nella scelta tra un prodotto e l’altro si deve comunque anche tener presente il maggior costo del GTE rispetto al GDE e la tendenza del GTE a ‘schiumeggiare’ in presenza di piccole parti di gasolina nel gas. Il trattamento con impianti al glicol è utilizzato quando si tratta di togliere solo l’acqua presente nel gas estratto dai giacimenti di stoccaggio. I principali requisiti di questi impianti sono l’efficacia del contatto superficiale tra glicol e gas, la facile operabilità della soluzione assorbente, la semplicità della sua rigenerazione, l’adattabilità del processo ai diversi regimi di funzionamento.

Gli *impianti di disidratazione/degasolinaggio a letto solido* vengono utilizzati sia per eliminare prevalentemente gli idrocarburi superiori e tracce d’acqua allo stato di vapore (impianti a ciclo breve), sia per eliminare prevalentemente l’acqua con tracce di idrocarburi superiori (impianti a ciclo lungo). Il materiale adsorbente è la sovabead; sinteticamente il processo di adsorbimento avviene nel modo seguente; il gas proveniente dal giacimento con acqua e gasolina in fase liquida e allo stato di vapore entra nei separatori per separare la fase liquida; proseguendo il suo percorso il gas saturo entra nella parte alta dell’adsorbitore ed esce dal basso nelle condizioni di sottosaturazione cioè degasolinato e disidratato (la sottrazione dei vapori di gasolina e di acqua avviene per attrazione capillare dei numerosi fori superficiali del materiale adsorbente); all’uscita dall’adsorbitore il gas viene filtrato attraverso filtri a ciclone e a tela dopodiché viene controllato e immesso nei gasdotti. Negli impianti a ciclo breve gli adsorbitori sono tre,

di cui ciclicamente uno in adsorbimento, uno in riscaldamento e il terzo in raffreddamento; negli impianti a ciclo lungo gli adsorbitori sono invece due, di cui uno in adsorbimento e l'altro in rigenerazione. Ciò che differenzia i due impianti è principalmente il tempo di lavoro. Infatti, se si tiene la sovabead in adsorbimento per breve tempo, questa adsorbe prevalentemente vapori di gasolina (impianti a ciclo breve); diversamente, se si allungano i tempi di adsorbimento, la sovabead elimina prevalentemente vapori d'acqua, i quali andranno a spiazzare la gasolina inizialmente adsorbita.

Negli *impianti LTS* la disidratazione avviene raffreddando il gas mediante semplice espansione (effetto Joule-Thomson); in tal modo si provoca la condensazione dei vapori d'acqua e degli idrocarburi superiori. L'uso degli impianti LTS può avvenire in associazione con gli impianti di disidratazione al glicol o a letto solido; si possono cioè utilizzare questi impianti nei giacimenti dove si raggiungono elevate pressioni a fine riempimento e si è pertanto in grado di utilizzare un adeguato salto di pressione per buona parte del ciclo di erogazione.

Esistono anche altri impianti di trattamento, quali per esempio gli impianti di degasolinaggio per raffreddamento – che utilizzano l'effetto refrigerante prodotto nel passaggio dalla fase liquida alla fase gassosa di alcuni particolari fluidi (ammoniaca, clorofluorocarburi) – e gli impianti di desolforazione, che però trovano scarsa applicazione nei giacimenti di stoccaggio (per la trattazione degli impianti di desolforazione: v. cap. 5.4).

Qualità e misura del gas

Con riferimento ai trattamenti si ricorda che va anzitutto controllato il punto di rugiada (*dew point*) per acqua e idrocarburi allo scopo di evitare la formazione di tappi solidi (idrati di gas) e la condensazione di acqua e gasolina prevenendo così fenomeni di corrosione nelle tubazioni. Il punto di rugiada richiesto prima dell'immissione del gas nel metanodotto varia in funzione delle condizioni meteo dei diversi paesi (paesi con inverni freddi necessiteranno di *dew points* più elevati) e può attestarsi tra i -10 °C e i -15 °C in inverno e i -5 °C e i -10 °C in estate, alla pressione di metanodotto.

A valle del trattamento e prima dell'immissione nei metanodotti, vengono anche eseguiti alcuni controlli per motivi fiscali e commerciali quali, per esempio, la determinazione del potere calorifico e dell'indice di Wobbe (significativo per garantire la corretta combustione in sicurezza delle apparecchiature domestiche), l'analisi centesimale per caratterizzare il prodotto e per fornire le informazioni necessarie alla misura corretta di quantitativi di gas.

In generale, le *apparecchiature di misura* installate nelle centrali di stoccaggio possono essere di tipo tradizionale o automatizzato. Le prime consistono in contatori volumetrici o diaframmi tarati che indicano (o registrano) i valori a partire dai quali verranno determinati volumi trattati e portate istantanee. Nelle apparecchiature di misura automatizzate, alla precedente strumentazione, viene aggiunto un *flow computer* che, sulla base dei parametri forniti dal contatore o dal diaframma, provvede a elaborare automaticamente e in continuo sia volumi sia portate istantanee. Come accennato all'inizio, l'unità di misura dei volumi è lo Sm^3 (condizioni di riferimento di temperatura e pressione rispettivamente di 15,5 °C e 1,01325 bar). Ai fini commerciali la misura della quantità di gas invece che in Sm^3 viene, spesso, espressa in unità di energia (GJ), per tener conto del fatto che il gas erogato da un sistema di stoccaggio non ha mai la stessa composizione nel tempo; in questo caso è necessario procedere a una misurazione del PCS (Potere Calorifico Superiore) con gas cromatografo o con campionatori in continuo.

Nella misura con il contatore volumetrico i parametri primari che entrano nella formula per il calcolo di portate e volumi sono: il numero di giri della turbina nel periodo considerato; la pressione e la temperatura di esercizio; il coefficiente di scostamento dalla legge dei gas perfetti alle condizioni di esercizio e di riferimento.

Nella misura con diaframma venturimetrico i parametri che entrano nella formula per il calcolo di portate e volumi sono: *a*) diametro dell'orifizio; *b*) pressione differenziale tra monte e valle orifizio; *c*) pressione e temperatura di esercizio; *d*) massa volumica; *e*) coefficiente che raggruppa le costanti di conversione delle unità di misura e i coefficienti di comprimibilità e di efflusso.

Sistemi di sicurezza

La sicurezza dei sistemi di stoccaggio investe vari ambiti, in particolare: la sicurezza degli impianti di trattamento e compressione, la sicurezza del giacimento, la sicurezza dei pozzi.

Particolare attenzione viene riservata alla *sicurezza delle centrali di compressione e trattamento* per consentire un sicuro e affidabile esercizio in telecontrollo, in assenza di presidio o con presidio molto ridotto. In particolare, viene valutata attentamente la disposizione planimetrica dei vari impianti in modo da evitare interferenze e permettere la movimentazione di persone e mezzi con la massima sicurezza; l'impiantistica è di tipo *fail-safe*, in modo che in caso di guasto o in mancanza di alimentazione di energia, tutti gli apparati si portino in posizione di sicurezza.

Per quanto riguarda la *salvaguardia dell'ambiente*, le centrali di compressione vengono costruite ed esercite nel rispetto della normativa sull'inquinamento acustico, sulla qualità dell'aria e sugli scarichi di solidi e liquidi in genere; in particolare le unità di compressione sono alloggiate entro ambienti insonorizzati, in modo che all'esterno non vengano superati determinati livelli di rumorosità.

Sono inoltre previsti sistemi di recupero dei prodotti chimici (*chemicals*) utilizzati per il trattamento del gas proveniente dalla rigenerazione o fuoriuscito in seguito ad anomalie impiantistiche e manutenzioni, in modo da minimizzarne la dispersione in atmosfera.

Le centrali sono dotate di *sistemi di rilevazione incendio* sia in aree aperte sia in ambienti chiusi. Per le aree aperte i rilevatori di incendio sono costituiti da tappi fusibili e/o da filo termo-sensibile. Per gli ambienti chiusi vengono installati rilevatori di fiamma e/o rilevatori di fumo di tipo ottico; in alcuni locali chiusi è installato un sistema di immissione automatico di gas inerti (halon) in caso di incendio; prima dell'immissione di halon, i sistemi di ventilazione vengono automaticamente fermati e vengono chiuse opportune serrande tagliafiamma sulle prese d'aria. I sensori di rilevazione fiamma, fumo e miscela esplosiva fanno capo a un pannello contenente i moduli di controllo che, in caso di condizioni anomale, provvedono all'attivazione dello stato di allarme sul DCS e all'azionamento dei sistemi di spegnimento automatico dell'incendio.

Il *sistema di blocco* dell'impianto comprende dispositivi di attivazione in caso di anomalia dei parametri operativi o in caso di rilevazione incendio o miscela esplosiva. Il blocco degli impianti di centrale è di due tipi: blocco generale degli impianti di centrale con depressurizzazione automatica o manuale degli impianti in caso di incendio, oppure senza depressurizzazione degli impianti, attivato automaticamente o manualmente in caso di alta/bassa pressione sul collettore di uscita dalla centrale; blocco parziale di singole unità o apparecchiature di impianto, la cui attivazione avviene per anormali condizioni operative o per rilevazioni di incendio in ambienti chiusi.

La *sicurezza dei giacimenti* richiede che venga controllata periodicamente l'assenza di perdite di gas attraverso la copertura o attraverso la cementazione dei casing nei diversi pozzi. Le eventuali perdite si rilevano dallo studio del comportamento del giacimento (volumi immessi/prodotti e andamento delle pressioni nel tempo) e dai rilievi delle pressioni nelle intercapedini dei casing. Un aspetto importante della sicurezza dei giacimenti è anche quello che riguarda il controllo dei possibili movimenti in superficie legati all'attività di iniezione ed estrazione del gas. In un anno si ha almeno un ciclo di svuotamento e riempimento del reservoir, con un'alternanza di depressurizzazione e pressurizzazione. I controlli vengono eseguiti attraverso livellazioni di precisione sui capisaldi ubicati sulla verticale del giacimento e con il monitoraggio dell'attività microsismica, utilizzando una rete di stazioni ubicate in una vasta area comprendente il giacimento di stoccaggio.

Per garantire la *sicurezza dei pozzi*, ogni area pozzo è equipaggiata con un sistema di controllo di tipo pneumoidraulico facente capo a una centralina, tale da garantire una protezione complessiva del pozzo e delle apparecchiature associate (separatori, soffioni, ecc.). La centralina aziona la strumentazione di controllo attraverso un circuito idraulico che agisce sulle valvole di sicurezza installate nel tubo che va da fondo pozzo a testa pozzo (tubing), e un circuito pneumatico per il controllo e il comando delle valvole di blocco di testa pozzo e di tutte le altre valvole situate sul collettore delle linee (manifold) in area pozzo.

Normalmente sono realizzati tre livelli di blocchi gerarchici distinti in blocco di emergenza, blocco di processo e blocchi locali.

Il *blocco di emergenza* interviene in caso di incendi; le aree di processo sono equipaggiate con un sistema di rilevazione a tappi fusibili che in presenza di temperature superiori a 70 °C fondono provocando il blocco del pozzo con i seguenti effetti: *a*) chiusura delle valvole installate nel tubing; *b*) chiusura delle valvole di testa pozzo; *c*) chiusura delle valvole di uscita area pozzo e sezioni di impianto; *d*) apertura delle valvole di depressurizzazione, di cui ogni sezione di impianto è provvista, con conseguente scarico nella candela di sfiato. È inoltre possibile provocare il blocco mediante comando locale delle valvole di sicurezza o mediante comando eseguito dagli operatori presso l'armadio blocchi.

Il *blocco di processo* si attiva automaticamente a opera dei pressostati di alta/bassa pressione ubicati sulle linee di processo; lo scarico liquidi dei separatori è operato dai controllori di livello montati sugli stessi.

I *blocchi locali* riguardano parti di impianto ed entrano in funzione automaticamente o in manuale per salvaguardare ogni componente in caso di sovrapressioni o di basso/alto livello del liquido nei separatori.

Problemi posti dalla rete di trasporto

Vincoli di trasportabilità

Il sistema di trasporto del gas si può considerare composto da due sottosistemi di gasdotti convenzionalmente definiti primario e di distribuzione. Per rete primaria si intende la rete per il trasporto di volumi consistenti di gas costituita da tubazioni di grande diametro esercite fino a una pressione massima di 75 bar. La rete di distribuzione è invece caratterizzata da tubazioni di piccolo diametro poste in aree a maggior grado di urbanizzazione esercite a pressioni inferiori (fino a 5 bar) e pertanto in grado di trasportare volumi ridotti di gas. I giacimenti di stoccaggio, dovendo erogare elevati volumi di gas con elevate portate di punta, sono normalmente collegati alla rete primaria.

Ai fini dello sviluppo di un giacimento di stoccaggio è importante conoscere pressione e portata massime nel gasdotto cui è collegato il giacimento: i dimensionamenti della centrale di compressione e trattamento e delle apparecchiature di campo dovranno tenere conto

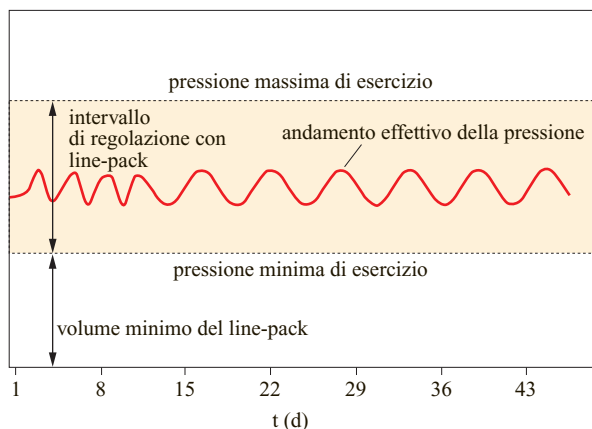



fig. 21. Esempio di regolazione con *line-pack*.

dei suddetti parametri. In qualche caso, per massimizzare la potenzialità di un giacimento di stoccaggio, può essere valutata l'economicità di un potenziamento del sistema di trasporto.

Interazioni fra sistema di stoccaggio e rete di trasporto

Il sistema di stoccaggio deve assicurare il mantenimento di un livello minimo di pressione nella rete primaria per garantire con continuità la fornitura delle utenze. Quanto sopra viene normalmente definito *bilanciamento della rete* e consiste nel mantenere nei gasdotti un *livello adeguato di line-pack* (volume di gas che riempie le condotte della rete). La richiesta di punta oraria del mercato viene infatti soddisfatta sia con i giacimenti di stoccaggio che con il contributo del *line-pack*. Nei sistemi di trasporto costituiti da tubi di elevato diametro, estesi per molti chilometri, il contributo del *line-pack* in termini di punta oraria e volume giornaliero può raggiungere livelli significativi (alcune decine di milioni di Sm^3). Normalmente l'operatore del trasporto utilizza il *line-pack* negli orari di massima richiesta dell'uso civile (picchi di richiesta del mattino e della sera) e ricostituisce il volume utilizzato durante le ore notturne (**fig. 21**). Allo scopo, anche l'operatore del trasporto prenota volumi di gas dal sistema di stoccaggio alla pari delle imprese di vendita del gas. Trattandosi di un servizio che attiene alla continuità delle forniture delle utenze, l'accesso del trasportatore ai sistemi di stoccaggio è normalmente prioritario; ciò significa che i volumi richiesti vengono forniti anche nel caso in cui la capacità complessiva del sistema di stoccaggio non consenta di saturare le richieste complessive del mercato.

Bibliografia generale

Cornot-Gandolphe S. (1995) *Underground gas storage in the world. A new era of expansion*, Reuil-Malmaison, Centre international d'information sur le gaz naturel et tous hydrocarbures gazeux.

Cornot-Gandolphe S. (2002) *Flexibility in natural gas supply and demand*, Paris, Organization for Economic Co-operation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2002) *World energy outlook 2002*, Paris, Organization for Economic Co-operation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *Natural gas information*, Paris, Organization for Economic Co-operation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *Security of gas supply in open markets*, Paris, Organization for Economic Co-operation and Development /IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *World energy outlook 2004*, Paris, Organization for Economic Co-operation and Development /IEA.

Proceedings of the 19th World gas conference (1994), Milan (Italy), 20-23 June.

Proceedings of the 20th World gas conference (1997), Copenhagen, 10-13 June.

WEFA (Wharton Economic Forecasting Association) (2000) *Gas storage in Europe. Future needs and commercial aspects*, London, WEFA.

Franco Falzolgher

Consulente scientifico

7.4.2 Strutture sotterranee utilizzate per lo stoccaggio di gas naturale

Introduzione

Come riportato nel par. 7.4.1, quando un giacimento di gas viene messo in produzione, gli impianti di superficie e il numero di pozzi necessari sono progettati per fornire negli anni una produzione mediamente costante e per poter far fronte all'inevitabile declino di produzione. L'approvvigionamento di gas naturale da più giacimenti comporta in genere la regolazione delle relative produzioni, per permettere il massimo utilizzo della capacità dei metanodotti principali. Alla portata costante di gas nei metanodotti corrisponde però una richiesta stagionale variabile, più alta d'inverno per gli elevati consumi per il riscaldamento. Il raccordo fra approvvigionamento costante e domanda variabile è fornito dallo stoccaggio di gas nel sottosuolo: quando la domanda è inferiore all'approvvigionamento, l'eccesso di gas viene iniettato nel sottosuolo, da cui viene recuperato nei periodi di maggiore richiesta.

Si ricorda inoltre che i serbatoi per lo stoccaggio in sotterraneo di gas sono in genere ubicati nelle vicinanze delle aree di maggior richiesta e possono essere costituiti da giacimenti di gas esauriti, da acquiferi o da caverne artificiali. La maggior parte dello stoccaggio ha luogo in campi di gas esauriti, cui segue lo stoccaggio in acquiferi, mentre lo stoccaggio in caverne artificiali, pur non potendo competere con gli altri sistemi per quantità di gas immagazzinato e reversibilmente prodotto, sta tuttavia diventando molto comune in quanto può assicurare per brevi periodi, e con pochissimo preavviso, elevate produttività, che possono far fronte a improvvise richieste di gas.

In questo paragrafo verranno trattati, in particolare, gli studi di giacimento normalmente effettuati per lo stoccaggio di gas.

Stoccaggio di gas nei campi di gas esauriti

Quando un campo di gas si avvia verso la fine della sua vita produttiva è opportuno prendere in considerazione la possibilità di trasformarlo in campo di stoccaggio di gas.

Un giacimento di gas esaurito (o in via di esaurimento) è in genere caratterizzato da basse pressioni e da elevate saturazioni in acqua, nella zona originariamente occupata dal gas, dovute allo spiazzamento del gas da parte dell'acqua dell'acquifero sottostante. Le saturazioni in gas dietro al fronte d'acqua vanno da un minimo, corrispondente alla saturazione residua in gas, in prossimità del contatto gas/acqua originale, a un massimo, corrispondente alla saturazione in gas, nei pressi del contatto gas/acqua a giacimento esaurito o semiesaurito (v. capp. 4.1 e 4.3).

Quando viene iniettato gas in un giacimento esaurito, questo tenderà a spiazzare l'acqua, prendendone il posto, senza però sostituire il gas rimasto all'interno dei pori dopo la produzione primaria di gas. È importante sottolineare che anche tale gas residuo partecipa, grazie alla sua compressibilità, a fornire l'energia necessaria nella successiva fase di produzione. La **fig. 1** mostra, per un giacimento di gas a spinta d'acqua, la posizione originale del contatto gas/acqua (AA′) e la posizione alla fine della produzione (BB′); dopo l'iniezione di gas la posizione del contatto arretra (CC′), per poi risalire durante il ciclo di erogazione fino alla massima quota ammissibile (DD′), oltre la quale i pozzi di stoccaggio potrebbero erogare anche acqua, provocando seri problemi di produzione e malfunzionamento delle attrezzature di superficie. Si ricorda che la conversione di giacimenti esauriti o semiesauriti è in genere meno costosa rispetto ad altri sistemi di stoccaggio in sotterraneo di gas e

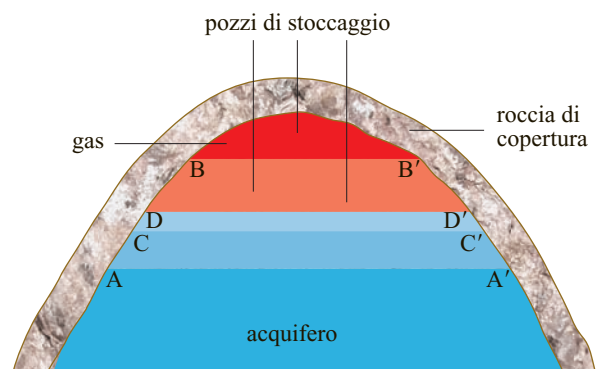
pozzi di stoccaggio
gas
roccia di copertura
B B′
D D′
C C′
A A′
acquifero

AA′ contatto originale gas/acqua
BB′ contatto gas/acqua prima dello stoccaggio
CC′ contatto gas/acqua dopo l'iniezione di gas
DD′ contatto gas/acqua alla fine del ciclo di erogazione

fig. 1. Schema dei movimenti del contatto gas/acqua nello stoccaggio in giacimenti esauriti.

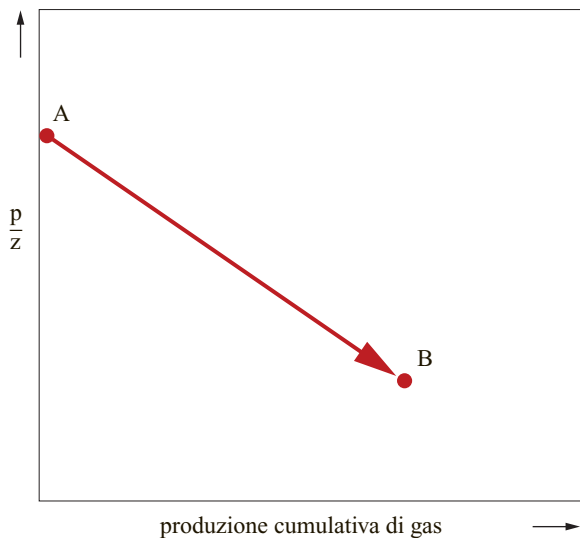



fig. 2. Rapporto pressione *p*/fattore di compressibilità *z*, al variare della produzione in giacimenti a gas volumetrici.

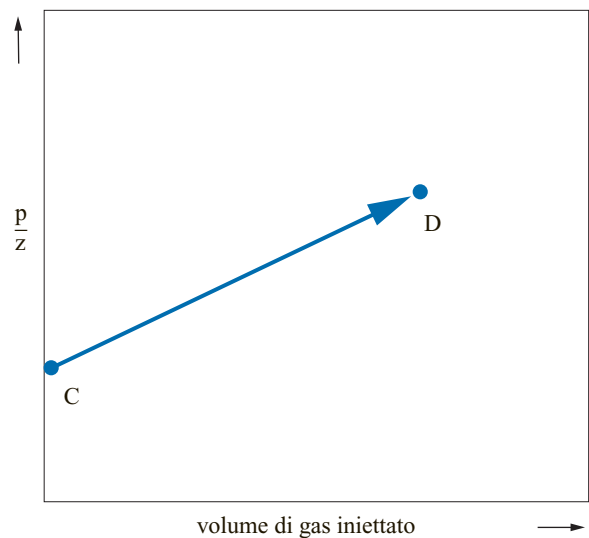



fig. 4. Rapporto pressione *p*/fattore di compressibilità *z*, al variare del volume iniettato in giacimenti a gas volumetrici.

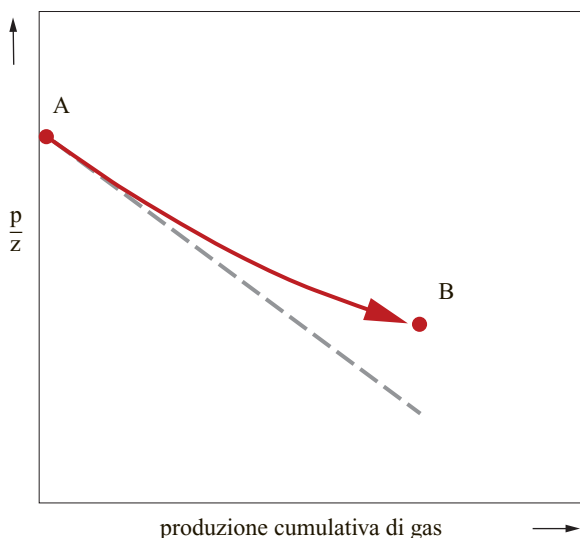



fig. 3. Rapporto pressione *p*/fattore di compressibilità *z*, al variare della produzione in giacimenti a gas con spinta di acquifero.

presenta inoltre una serie di vantaggi, primo fra tutti la miglior conoscenza delle caratteristiche del serbatoio, sia attraverso dati geologici consolidati, sia attraverso la storia produttiva dei pozzi (v. anche par. 7.4.1).

Lo sfruttamento di un giacimento di gas comporta in genere la presenza di tubazioni di collegamento a una rete di metanodotti per la distribuzione del gas e di aree in superficie dove sorgono gli impianti per il trattamento del gas prima della commercializzazione. Queste aree possono essere utilizzate, ai fini dello stoccaggio di gas, per l'installazione dei compressori e per la costruzione di nuovi impianti di trattamento se quelli vecchi risultano inadeguati e non modificabili.

Non tutti i giacimenti di gas esauriti si prestano comunque allo stoccaggio di gas. Infatti è necessario che la loro conformazione sia tale che il gas iniettato durante lo stoccaggio possa essere recuperato senza perdite e che i giacimenti stessi siano in grado di assicurare una produttività capace di rispondere con prontezza alla richiesta di gas durante il ciclo di produzione. Non sono pertanto adeguati giacimenti aventi marcate disomogeneità petrofisiche o strutturali (dislocazioni per faglie) al loro interno e che siano caratterizzati da basse permeabilità.

Relazione pressione/volume immagazzinato

Si consideri un giacimento volumetrico (senza spinta d'acqua, v. cap. 4.3) durante la produzione; il rapporto p/z tra pressione media di giacimento e fattore di compressibilità del gas a tale pressione ($z=1$ per un gas ideale) è in prima approssimazione funzione lineare del volume di gas prodotto, come illustrato in **fig. 2**, ove A è la situazione iniziale prima della produzione e B quella finale.

Nel caso di un giacimento con spinta di acquifero (v. ancora cap. 4.3), il rapporto p/z non è più funzione lineare del gas prodotto, a causa dell'ingresso dell'acqua nei pori originariamente occupati dal gas; la pressione di giacimento (e quindi il rapporto p/z) tende a essere maggiore rispetto al caso volumetrico, a parità di volumi di gas prodotti. Poiché l'acquifero risponde con un certo ritardo al calo di pressione della zona originariamente a gas, la deviazione dal caso volumetrico risulta più evidente dopo che è stato prodotto un certo volume di gas (AB in **fig. 3**).

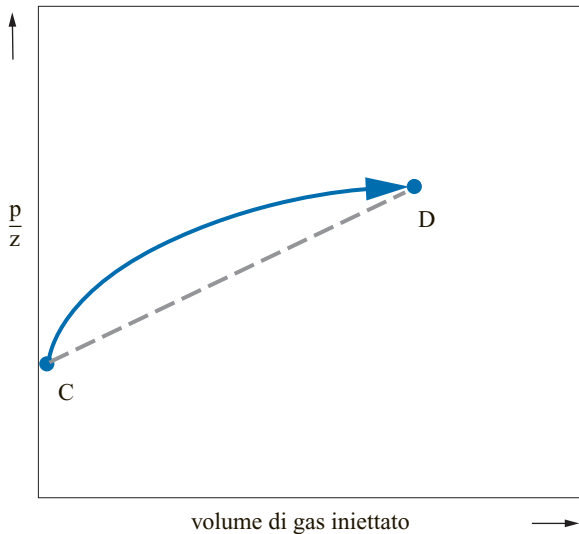



fig. 5. Rapporto pressione p/fattore di compressibilità z, al variare del volume iniettato in giacimenti a gas con spinta di acquifero.

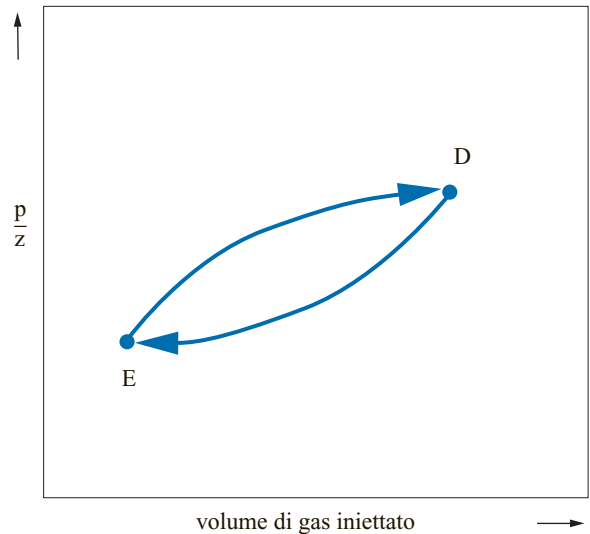



fig. 6. Rapporto pressione p/fattore di compressibilità z, al variare del volume iniettato in un ciclo di iniezione/produzione con acquifero.

Nel caso di iniezione di gas in un giacimento volumetrico, p/z è funzione lineare del volume di gas iniettato (CD in **fig. 4**). Invece, nel caso di iniezione di gas in un giacimento con spinta di acquifero, la pressione di giacimento (e quindi p/z) tende a essere all'inizio più alta rispetto al caso volumetrico, per poi stabilizzarsi alla fine, a causa dell'aumento di volume della zona occupata dal gas, conseguente all'arretramento della tavola d'acqua (CD in **fig. 5**).

Nel caso di ciclo reversibile di stoccaggio/produzione, in presenza di acquifero attivo, l'andamento del rapporto p/z in funzione del volume di gas immagazzinato non è lineare e in genere presenta un'isteresi, come illustrato in **fig. 6**, ove E è la situazione prima dell'iniezione e D quella a iniezione completata.

Nel caso di giacimento sottoposto a un ciclo di iniezione e a uno di produzione all'anno, tipico della gran parte dei sistemi di stoccaggio, la forma generale della curva p/z in funzione del volume immagazzinato è quella indicata dalla curva ED′DE′ in **fig. 7**. Il tratto ED′ corrisponde all'iniezione, il tratto D′D corrisponde alla stabilizzazione della pressione, a iniezione completata (caduta della pressione nell'acquifero); il tratto DE′ corrisponde alla fase di erogazione, il tratto E′E corrisponde alla stabilizzazione della pressione, a produzione nulla, dovuta al ritardo della risposta dell'acquifero.

Gli esempi indicati servono a dare un'idea qualitativa e semplificata delle relazioni che intercorrono fra pressioni e volumi di gas prodotto/immagazzinato. Un'analisi ben più precisa deve tener conto in maniera quantitativa sia dell'influenza dell'acquifero, sia del contributo non sempre trascurabile della compressibilità del volume poroso. Il ritardo della risposta dell'acquifero

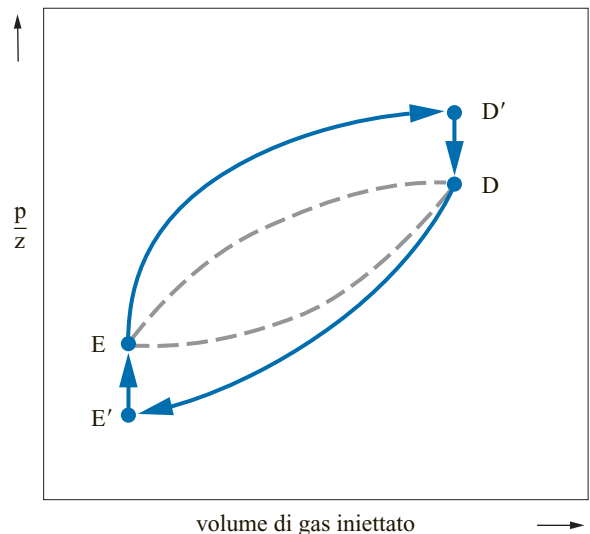



fig. 7. Rapporto pressione p/fattore di compressibilità z, al variare del volume iniettato in un ciclo breve di stoccaggio con acquifero.

può infatti influenzare sensibilmente le pressioni nel corso dell'alternanza di cicli di iniezione e produzione. Inoltre, la compressibilità del volume poroso può dipendere in misura notevole dalla pressione, specialmente per formazioni relativamente poco profonde e poco consolidate. Mentre per un giacimento di produzione la decompressione del volume poroso avviene nell'arco di qualche anno, nel caso di un giacimento di stoccaggio i cicli di compressione e decompressione sono molto rapidi, con durate in genere inferiori a sei mesi. In questo caso la variazione elastica del volume

poroso, conseguente a queste sollecitazioni, può avere un effetto ritardato di compensazione sulle pressioni del giacimento, molto simile a quello che si ha in presenza di spinta da parte di un acquifero.

Produttività di un giacimento di stoccaggio e funzione del cushion gas

Per un giacimento di stoccaggio di gas sono importanti i volumi di gas che si possono stoccare e soprattutto quelli che si possono produrre reversibilmente nell'arco di tempo limitato del ciclo di erogazione. Rispetto a un giacimento di gas, la cui produzione viene distribuita in alcuni anni, un giacimento di stoccaggio deve assicurare una produzione di quantità comparabili di gas, concentrata in un periodo che, al massimo, può comprendere 5-6 mesi. Per questa ragione il giacimento di stoccaggio deve avere un'alta produttività.

Dal momento che i punti di prelievo del gas sono i pozzi, è evidente che un alto numero di pozzi può dare luogo a un'elevata produttività di giacimento. Tuttavia, dato l'alto costo unitario dei pozzi, è preferibile utilizzare un numero di pozzi limitato, facendo in modo che questi possano singolarmente avere elevate produttività, il che vuol dire che a relativamente alte portate di gas devono corrispondere limitate perdite di pressione nel tragitto dal giacimento fino alla superficie; queste perdite si verificano all'interno del mezzo poroso, all'interfaccia fra giacimento e foro del pozzo e all'interno della stringa di produzione (sequenza di tubi o tubing).

Le perdite di pressione nel mezzo poroso dipendono essenzialmente dalla permeabilità della roccia e quindi non sono generalmente suscettibili a variazioni migliorative: è ovvio che giacimenti a bassa permeabilità mal si prestino per questa ragione alla conversione a campi di stoccaggio. Per quanto riguarda le perdite di pressione all'interfaccia fra giacimento e foro di pozzo, queste si possono ridurre notevolmente aumentando il diametro del foro del pozzo e, ancor di più, utilizzando pozzi orizzontali, ove le condizioni lo permettano. In ogni caso le tecniche di perforazione e di completamento dei pozzi devono essere tali da ridurre al minimo il danneggiamento della formazione all'intorno del pozzo. A causa delle alte portate richieste, diventano rilevanti le perdite di pressione per attrito, all'interno della stringa di produzione. Per ridurre al minimo tali perdite si ricorre a tubi di diametro maggiore di quelli normalmente usati per la produzione di giacimenti di gas.

Va notato che elevate portate implicano alte velocità lineari del fluido, che, nel caso di formazioni poco consolidate, possono indurre disastrosi insabbiamenti dei pozzi nel corso dell'erogazione. Di questo si deve perciò tener conto nella progettazione dei completamenti dei pozzi (v. cap. 3.7).

A parità di condizioni di esercizio degli impianti di superficie, maggiore è la pressione media di giacimento, maggiori sono le portate teoricamente ottenibili dai pozzi a gas. Stoccare gas a pressione più alta comporta quindi, oltre a una maggiore quantità di gas immagazzinato, anche la possibilità di avere a disposizione una più alta produttività iniziale dei pozzi, circostanza che può rendere più allettante un progetto di stoccaggio. Il limite tecnico per la massima pressione in iniezione è tuttavia quello oltre il quale non viene garantita l'integrità della roccia di copertura, oppure quello oltre il quale si avrebbe un eccessivo volume di gas immagazzinato con migrazione di gas per superamento dello *spill point* (punto di trabocco). Esistono comunque anche limiti legislativi, diversi fra i vari paesi: attualmente in Italia è possibile stoccare gas in un giacimento esaurito fino a una pressione non superiore alla pressione originale del giacimento vergine.

Per il progetto di stoccaggio di gas, oltre alla portata massima giornaliera, che il serbatoio è in grado di fornire in rete, viene anche definita una portata minima necessaria per soddisfare la richiesta di gas; per poter assicurare questa portata minima di gas è necessario che la pressione di giacimento non scenda mai al di sotto di un determinato valore. Il volume minimo di gas presente in giacimento, sufficiente a fornire l'energia necessaria, corrisponde al volume del *cushion gas*; tale volume deve essere sempre mantenuto in un giacimento di stoccaggio, in quanto l'erogazione di questo gas potrebbe portare, oltre a pericolosi avanzamenti della tavola d'acqua in giacimento, al cattivo funzionamento degli impianti di superficie e quindi all'impossibilità di adempiere a obblighi contrattuali di fornitura di gas. Va comunque ricordato che, in particolari situazioni di emergenza, è possibile, recuperando produttività attraverso l'abbassamento della pressione di testa dei pozzi, erogare una parte del *cushion gas*, senza provocare inconvenienti.

Simulazioni di giacimento per l'ottimizzazione dello stoccaggio

La simulazione del comportamento di giacimento effettuata con modelli matematici permette di tener conto opportunamente sia degli acquiferi, sia delle variazioni del volume poroso, sia del moto relativo di acqua e gas, governato dalle curve di permeabilità relative. L'uso di modelli numerici alle differenze finite permette anche di tener conto di disomogeneità all'interno del giacimento e della possibilità di intercomunicazione fra più livelli. In particolare, usando la tecnica dell'*history matching* (confronto fra dati storici di produzione e dati di modello, v. cap. 4.6), con assestamento dei parametri di giacimento e di pozzo, si può ottenere una buona conoscenza del serbatoio, che è tanto più approfondita quanti più dati storici sono riprodotti.

È naturale che un giacimento a gas 'maturo' (in avanzato stato di sfruttamento) presenti un gran numero di

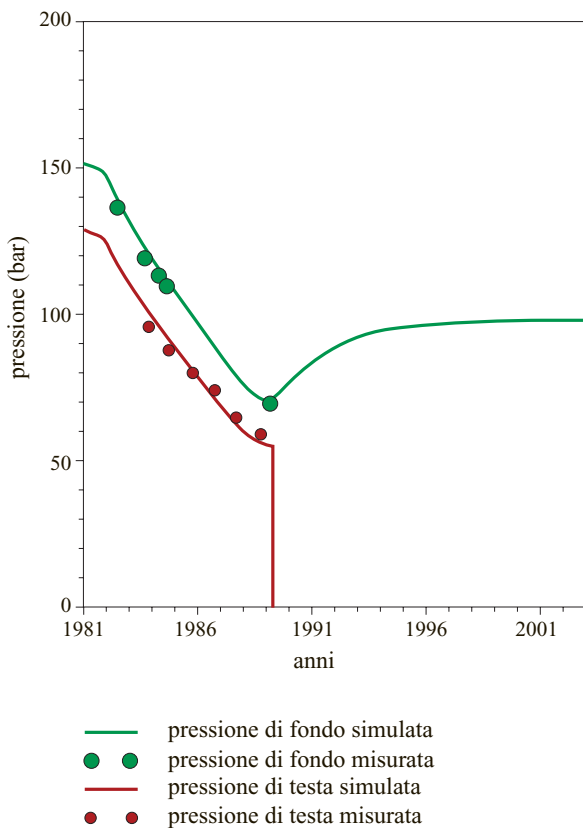



fig. 8. Esempio di riproduzione delle pressioni di un pozzo con la tecnica dell'*history matching*.

dati storici da riprodurre e quindi che il suo studio porti a una buona conoscenza del serbatoio, essenziale se si vuole procedere a iniettarvi gas a scopo di stoccaggio. Per poter effettuare la trasformazione ottimizzata di un giacimento esaurito in un giacimento di stoccaggio è opportuno condurre uno studio di giacimento, che per tutti i pozzi riproduca ragionevolmente l'andamento nel tempo dei dati storici di produzione: pressioni di fondo, pressioni di testa, produzione di gas, istante d'inizio di produzione d'acqua, quantità d'acqua prodotta. Un esempio di *history matching* dei dati di pressione di un pozzo a gas è riportato in **fig. 8**.

Utilizzando i parametri di giacimento, che hanno permesso, con il loro assestamento, di ottenere l'*history matching*, è quindi possibile effettuare simulazioni matematiche dello stoccaggio sotto diversi scenari, che possono prevedere un numero di pozzi variabile, con ubicazione e completamenti diversi, nonché differenti condizioni di esercizio degli impianti di superficie. Queste simulazioni permettono di valutare come il giacimento possa rispondere a cicli alternati d'iniezione ed erogazione, con particolare riguardo alla risposta dell'acquifero e relativi movimenti ciclici della tavola d'acqua.

Le informazioni ottenute concorrono a formulare una valutazione economica che serve a supportare o meno il progetto di stoccaggio o la modifica di un sistema esistente. Un esempio grafico di questi dati è riportato nelle **figg. 9**, **10** e **11**. Nelle figg. 9 e 10 vengono riportati gli andamenti nel tempo del volume di gas immagazzinato nel giacimento esaurito e delle pressioni del gas, simulati nel corso dell'alternanza dei cicli di stoccaggio ed erogazione. Si può osservare che, prima di iniziare le operazioni di erogazione/iniezione, si deve iniettare in giacimento una quantità di gas minima e che la quantità di gas immagazzinato e la pressione di giacimento non scendono mai sotto determinati valori. La quantità di gas erogabile in un generico ciclo di stoccaggio corrisponde al *working gas*; la quantità di gas che rimane immagazzinata in giacimento corrisponde al *cushion gas*; la deriva che si osserva in fig. 9 dipende dal fatto che parte dell'energia fornita in iniezione, per la ricostituzione del giacimento a gas, viene via via dissipata nella pressurizzazione dell'acquifero, che risponde più lentamente della zona a gas. La fig. 11 mostra, per un ciclo erogativo medio, la curva della portata in erogazione che il

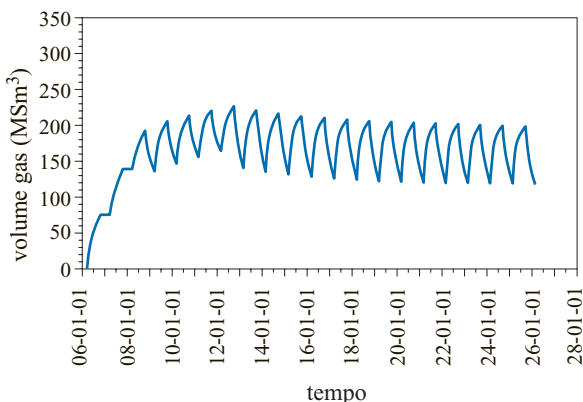



fig. 9. Andamento del volume di gas immagazzinato nel tempo per un progetto di stoccaggio.

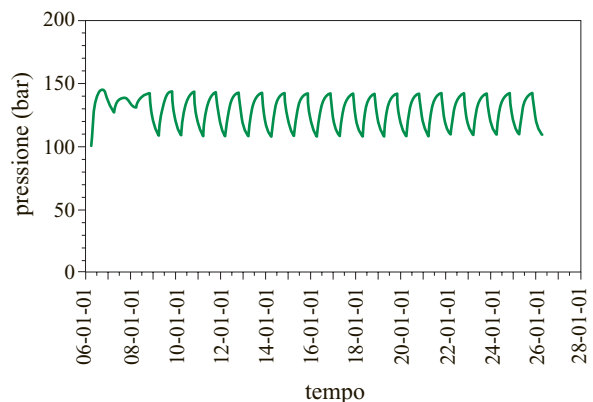



fig. 10. Andamento della pressione di giacimento nel tempo per un progetto di stoccaggio.

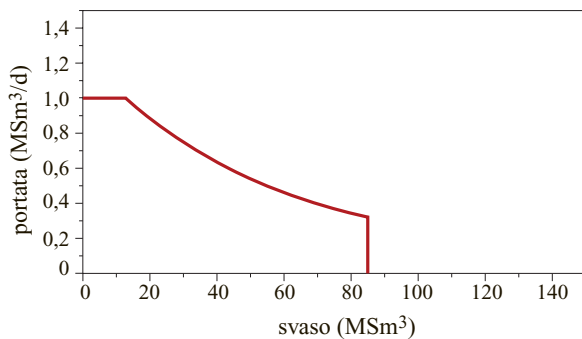



fig. 11. Curva di erogabilità di giacimento per un progetto di stoccaggio.

giacimento può assicurare, in funzione del volume erogato (*svaso*). Questa curva è quella che meglio descrive la capacità di un giacimento di assicurare la produzione richiesta. In generale, per giacimenti che, opportunamente regolati, contribuiscono a una fornitura mediamente costante alla rete di metanodotti, la portata massima può rimanere costante fino all'erogazione del 30-40% del *working gas*.

Per soddisfare brevi richieste improvvise di gas da parte dell'utenza si utilizzano giacimenti con elevate produttività, spesso caratterizzati da basso valore di *working gas*; per questi la curva di produttività può presentare un tratto piano di portata massima (plateau) inferiore al 10% del *working gas*.

Stoccaggio di gas negli acquiferi

Gli acquiferi – formazioni geologiche sotterranee, piegate in modo da costituire una trappola con acqua all'interno dei pori – sono caratterizzati in genere da buone porosità e alte permeabilità; la loro estensione può essere notevole. Se ricorrono le condizioni per il contenimento di gas, queste formazioni possono essere quindi utilizzate come campi di stoccaggio di gas. Lo stoccaggio di gas naturale negli acquiferi comporta l'iniezione di gas all'interno di un mezzo poroso contenente inizialmente solo acqua. Il gas che viene iniettato nel culmine della struttura spiazza l'acqua contenuta e, per effetto della differenza di densità, si accumula nella parte alta della struttura stessa.

Requisiti

È importante sottolineare che non tutti gli acquiferi si prestano per lo stoccaggio di gas naturale: i requisiti fondamentali stanno infatti nella capacità di immagazzinare gas senza perdite e di produrre il gas stoccato con alte produttività; occorre pertanto una buona conoscenza della struttura, supportata da un buon controllo sismico e geologico. Nel caso di una anticlinale dev'essere ben definita la posizione dello *spill point*, che garantisce il massimo intrappolamento, e inoltre non devono essere presenti dislocazioni (faglie), che possono impedire la continuità idraulica del mezzo poroso oppure costituire una via di fuga per il gas. Una non perfetta conoscenza della struttura potrebbe portare, durante la fase di iniezione del gas, a una perdita di gas oltre lo *spill point*, verso altre strutture o addirittura in superficie. È inoltre necessario che la roccia di copertura dell'acquifero abbia un certo spessore e abbia caratteristiche tali da assicurare una perfetta tenuta del gas alle pressioni più alte imposte durante lo stoccaggio.

È importante anche l'omogeneità delle caratteristiche petrofisiche della roccia serbatoio, altrimenti potrebbero verificarsi nel corso dell'iniezione di gas fenomeni di *fingering* (canalizzazione), cioè di iniezione preferenziale di gas negli strati a più alta permeabilità, con l'impossibilità di ottenere la separazione del gas stesso, per minor densità, al culmine della struttura; in questo caso rimarrebbero dietro al fronte del gas iniettato delle 'isole' di roccia, contenenti acqua, non spiazzate dal gas, che potrebbero ripercuotersi negativamente sulla produttività dei pozzi nella fase di erogazione del gas stoccato, con produzione non voluta di acqua.

Per avere una buona produttività di gas è inoltre opportuno che l'acquifero abbia permeabilità alta, non sia troppo superficiale e abbia pressione iniziale sufficientemente alta; è raccomandabile, non appena il processo di stoccaggio/produzione sia pervenuto a regime, che la pressione massima di fondo non si discosti troppo da quella originale. È ovvio che, maggiore è la pressione di giacimento durante lo stoccaggio, maggiore è il quantitativo di gas che si può immagazzinare nel sottosuolo e maggiore è quindi la portata massima giornaliera di gas ottenibile dai pozzi durante la fase iniziale di erogazione.

Funzionamento

È importante sottolineare che all'inizio della costituzione del primo polmone di gas il mezzo poroso è completamente saturo di acqua. In queste circostanze, per poter introdurre gas (fluido che non bagna la roccia) nei pori è necessario applicare a questo una pressione differenziale, rispetto all'acqua, corrispondente alla pressione capillare gas/acqua (v. cap. 4.1). Inoltre, a causa dell'effetto determinato dalle curve di permeabilità relativa gas/acqua, che prevedono in queste condizioni basse permeabilità effettive al gas, è necessario utilizzare inizialmente pressioni di iniezione più alte rispetto alle massime in uso quando lo stoccaggio è a regime. Una volta che si è costituito un primo banco di gas attorno al pozzo, a causa della maggiore area di contatto con la zona completamente satura d'acqua, la pressione necessaria per spiazzare l'acqua tende a diminuire sensibilmente, come previsto dalla legge di Darcy.

Va notato che, per poter convertire un acquifero in campo di stoccaggio di gas, una parte del *cushion gas*,

iniettato prima delle operazioni reversibili di iniezione/erogazione, rimane all'interno dei pori come fisicamente non recuperabile, anche se partecipa al meccanismo di spinta. Infatti, supponendo di recuperare il gas rimanente al termine delle operazioni di stoccaggio, rimarrà comunque all'interno dei pori, dietro al fronte spiazzante di acqua, un volume di gas residuo, che non è possibile recuperare in alcun modo.

Caratterizzazione

Diversamente dai giacimenti di gas esauriti, per i quali la storia passata di produzione fornisce gli strumenti per la migliore conoscenza del serbatoio, nel caso degli acquiferi la conoscenza iniziale del serbatoio si basa esclusivamente sui dati sismico-geologici e su pochi dati di pozzo. Per tale ragione, quando la legislazione del paese consente lo stoccaggio negli acquiferi, prima della conversione è opportuno conoscere bene la struttura e la continuità idraulica del mezzo poroso tramite la perforazione di pozzi chiave, opportunamente distribuiti. La caratterizzazione petrofisica del serbatoio dovrebbe quindi essere fatta su campioni di roccia prelevati durante la perforazione tramite carotaggi continui. Fra le misure da effettuare su questi campioni, oltre a quelle di permeabilità e porosità, sono estremamente utili quelle di compressibilità della roccia serbatoio e quelle relative alle caratteristiche di tenuta della roccia di copertura, tenuta caratterizzata dalla *threshold pressure* (pressione di soglia), oltre la quale il gas può migrare verticalmente attraverso la roccia stessa.

Lo studio di un acquifero, già trasformato in giacimento di stoccaggio, effettuato con la tecnica dell'*history matching* sulla base di un numero di cicli di stoccaggio-erogazione storici, fornisce uno strumento fondamentale sia per la migliore conoscenza del serbatoio, sia per la verifica periodica dell'inventario (volumi, pressioni, ecc.) del gas stoccato.

Stoccaggio in cavità artificiali

Lo stoccaggio di gas naturale nel sottosuolo può essere effettuato anche in cavità ottenute all'interno di accumuli di sale per dilavamento artificiale con acqua. Questi accumuli possono presentarsi in natura in due forme: duomi salini e stratificazioni di sale. I *duomi salini* sono il risultato della deformazione plastica del sale, che, nel tempo, a causa della pressione dei sedimenti soprastanti e della differenza di densità, è stato estruso verso l'alto attraverso punti deboli dei sedimenti stessi. La loro forma è in genere oblunga sulla verticale, e possono raggiungere diametri orizzontali di oltre un chilometro e sviluppi in verticale di alcuni chilometri. In genere, i duomi salini, utilizzati per stoccare gas naturale, si trovano a profondità fra 500 e 2.000 m. Le *stratificazioni di sale* sono formazioni molto estese, costituite da alternanze di sale e di altre rocce evaporitiche: gli spessori possono arrivare a 500 m e le profondità in genere non superano i 1.000 m.

Gli accumuli salini sono costituiti da cloruro di sodio pressoché puro, che di solito viene utilizzato per usi industriali, e la cui estrazione può essere fatta con metodi minerari tradizionali (miniere con scavi in galleria) o con metodi di dissoluzione controllata con acque dolci; grazie ai metodi del secondo tipo, si ottengono soluzioni sature di sale, direttamente utilizzabili negli impianti per la produzione di cloro e soda caustica. Le cavità ottenute in questo modo ben si prestano, per l'impermeabilità del sale, all'immagazzinamento di materiali in cui il sale sia insolubile (fanghi saturi di sale, idrocarburi liquidi e gassosi, ecc.).

L'uso di caverne artificiali nel sale, per l'immagazzinamento di idrocarburi, è relativamente recente, avendo avuto inizio in Canada nel corso della Seconda Guerra Mondiale, ed essendo proseguito negli anni Cinquanta in America Settentrionale e in Europa con lo stoccaggio di GPL. Negli anni Ottanta gli Stati Uniti hanno realizzato riserve strategiche di petrolio all'interno di formazioni saline, per un volume stoccato pari a 94 milioni di metri cubi. Lo stoccaggio di gas in caverne di sale è iniziato più tardi, negli anni Sessanta negli Stati Uniti.

Le caverne non sono caratterizzate da dimensioni molto grandi: i volumi medi vanno da 50.000 a 500.000 m^3, anche se in tempi recenti le nuove tecnologie hanno permesso la costruzione di cavità di dimensioni lineari superiori ai 300 m e capacità fino a 2.500.000 m^3.

Cenni sulla costruzione di caverne artificiali nel sale

Non tutte le caverne usate in prima battuta per l'estrazione di sale si prestano allo stoccaggio di gas: le caverne possono avere forme particolari, che, durante le operazioni dello stoccaggio (iniezione ed erogazione), potrebbero causare crolli interni con conseguenti problemi di sicurezza; se il dilavamento del sale genera un culmine laterale più alto rispetto alla base dell'ultimo casing del pozzo, il gas che verrebbe a occuparlo durante lo svuotamento dell'acqua salata non sarebbe praticamente più recuperabile, con interventi di ricompletamento del pozzo molto difficili.

Prima di sviluppare una caverna è necessario conoscere la forma della roccia incassata del deposito salino, e individuare la disponibilità *in loco* sia di acqua per la dissoluzione del sale, sia di siti per lo smaltimento di acqua salata. La geometria e la consistenza interna dell'accumulo di sale possono essere individuate (se non è già stato fatto da precedenti studi geologici e geofisici per ricerca petrolifera) attraverso indagini geosismiche e perforazioni di pozzi di prova con carotaggi continui in formazione.

Va ricordato che la dissoluzione del sale può essere effettuata anche con acque salmastre a basso contenuto di sale, cosa che ne aumenta in genere la disponibilità. L'acqua salata viene in genere smaltita in opportune

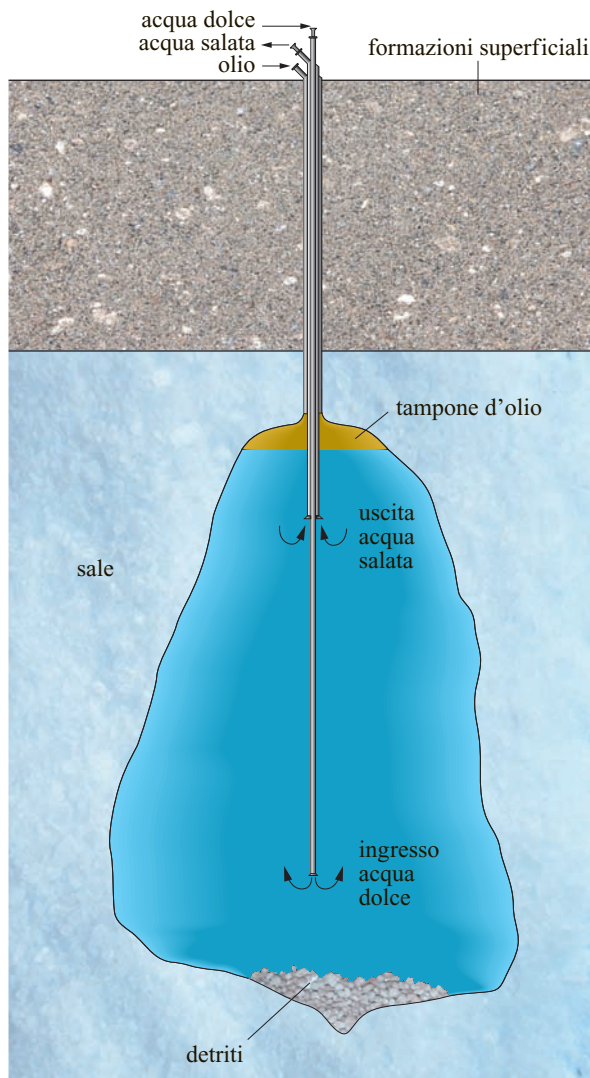



fig. 12. Schema di costruzione di una caverna artificiale nel sale per lo stoccaggio di gas.

formazioni nel sottosuolo, se non addirittura inviata a impianti per la produzione di cloro-soda, operanti in zona.

Il pozzo che viene perforato per la costruzione della caverna è lo stesso che verrà in seguito usato per le operazioni di stoccaggio. Il fango di perforazione deve essere saturo di sale, per assicurare l'integrità del foro all'interno del sale; dopo l'installazione di opportuni casing, il pozzo viene completato con due tubi concentrici (**fig. 12**): dal tubo più interno viene normalmente iniettata l'acqua (dolce o salmastra); l'intercapedine fra questo tubo e quello successivo serve per l'uscita di acqua salata; l'intercapedine fra il secondo tubo e il casing viene utilizzata per la costituzione di un tampone d'olio al di sopra della fase acquosa, per evitare il contatto di acque dolci con il tetto della caverna in costruzione, che potrebbe portare alla formazione non voluta di una culminazione laterale superiore. Con il procedere della dissoluzione del sale, il tubo interno viene ulteriormente abbassato per permettere un maggiore contatto dell'acqua con il sale. La cavità che viene a formarsi è oblunga, a forma di pera, con la sezione della base più larga e con detriti insolubili accumulati al fondo: se viene invertita la circolazione di acqua, con estrazione dal tubo interno, la cavità tende ad assumere una sezione di cima più larga.

La progettazione della cavità viene in genere effettuata con l'ausilio di modelli matematici, che tengono conto delle proprietà termodinamiche del sale e dell'acqua usata; il controllo delle dimensioni viene effettuato, durante la dissoluzione del sale, mediante l'uso di strumenti acustici, tipo sonar. Una volta ottenuta la caverna delle dimensioni volute, si procede al suo svuotamento, utilizzando lo stesso gas che poi vi verrà stoccato. Va notato che alla base della caverna rimangono comunque detriti e una parte di acqua salata, che non è possibile eliminare completamente: nel corso dello stoccaggio quest'acqua tende a vaporizzare nel gas, per cui è necessario disidratare il gas prodotto prima della sua spedizione nella rete di metanodotti.

Per ottenere una caverna con volume intorno a 400.000 m^3 è necessario, in media, un volume d'acqua dieci volte maggiore; il tempo di costruzione, con una portata ottimale d'acqua di 300 m^3/h, si aggira intorno ai 20 mesi. La vita media di una caverna per operazioni di stoccaggio di gas si aggira intorno ai 30 anni.

Caratteristiche dello stoccaggio di gas in caverna

Le cavità artificiali in sale, per la totale impermeabilità, costituiscono un contenitore ideale per il gas. Diversamente dagli altri sistemi di stoccaggio in mezzi porosi, lo stoccaggio in caverna presenta altissime produttività, il che ne permette un uso specifico in redditizie operazioni di *peak shaving* (livellamento della punta). Infatti, in situazioni di emergenza o in caso di improvvise richieste di gas, questo può essere immediatamente reso disponibile per l'immissione in rete. Anche le operazioni di stoccaggio sono molto più veloci rispetto ad altri sistemi. Per queste ragioni è possibile avere più cicli di stoccaggio/erogazione all'anno, caratterizzati in media da elevata erogazione per 5-10 giorni e da iniezione per 10-20 giorni. Un altro vantaggio è l'utilizzo di minori quantità di *cushion gas* per assicurare la produttività di pozzo nella fase di erogazione (30-40% rispetto a una media del 50%, tipica dello stoccaggio in giacimenti esauriti).

A causa dei volumi limitati di gas immagazzinabili (e quindi di volumi limitati di *working gas*), lo stoccaggio in caverne artificiali non può competere con gli altri sistemi di stoccaggio per quanto riguarda la fornitura di portate relativamente costanti nei periodi di massima richiesta del gas.

La massima pressione nello stoccaggio in caverna in genere non eccede il valore corrispondente a un gradiente

di 19.600 Pa (0,2 kg/cm^2) per metro di profondità a partire dalla pressione nel tetto della cavità. La pressione minima nel corso dell'erogazione è limitata da considerazioni geomeccaniche: infatti, sollecitazioni con forti sbalzi di pressione possono portare col tempo a deformazioni plastiche del sale, che possono causare una riduzione, anche consistente, del volume della cavità artificiale; secondo una regola empirica, è opportuno che la pressione minima nel corso dell'erogazione non scenda al di sotto del valore corrispondente a un gradiente di 8.800 Pa (0,09 kg/cm^2) per metro di profondità a partire dalla pressione al tetto della cavità.

Tipologie e completamento dei pozzi nei giacimenti di stoccaggio

Utilizzo di completamenti esistenti per iniezione/produzione

Nel caso della trasformazione di giacimenti a gas esauriti in giacimenti di stoccaggio, se le condizioni meccaniche dei pozzi lo consentono e se l'ubicazione è in culmine strutturale, si tende a riutilizzare i pozzi con i completamenti esistenti sia per le operazioni di iniezione che di produzione. Va tenuto presente che i pozzi esistenti, che non possono essere utilizzati direttamente nello stoccaggio, possono costituire comunque una fonte importante d'informazioni per il controllo dello stoccaggio con studi di giacimento. Utilizzati come pozzi spia, possono infatti fornire preziose indicazioni sull'andamento delle pressioni di giacimento e persino sui movimenti della tavola d'acqua nel corso delle operazioni di iniezione/erogazione.

Modifiche ai completamenti esistenti

Durante l'iniezione di gas la pressione di testa pozzo, per vincere le perdite di carico nel percorso fino al giacimento, dev'essere più alta di quella stabilitasi in produzione; pertanto le attrezzature di testa pozzo devono essere rese compatibili con le condizioni di iniezione. Spesso è inoltre conveniente procedere al ricompletamento dei pozzi esistenti per far fronte alle nuove esigenze di alta produttività richiesta durante il ciclo di erogazione. Infatti, per ridurre le perdite di carico può essere necessario il ricompletamento con tubi di maggior diametro interno.

Ad alte portate di erogazione, a causa delle alte velocità del gas all'interfaccia fra il casing e la formazione, se la formazione non è molto consolidata, è possibile che della sabbia venga trascinata in pozzo; per evitare problemi di insabbiamento del pozzo e l'innesco di pericolose abrasioni e rotture all'interno delle tubazioni, in genere si ricorre all'uso di filtri, in particolare di *gravel packs* (filtri a sabbia calibrata, v. cap. 6.2), che devono essere installati con la massima cura per ridurre al minimo il danneggiamento e le perdite di pressione al loro interno.

Nuovi completamenti

Quando l'utilizzo di pozzi esistenti, se pur modificati nei loro completamenti, non permette il raggiungimento della produttività richiesta nel corso dell'erogazione del giacimento di stoccaggio, si rende necessaria la perforazione di pozzi aggiuntivi. È ovvio che

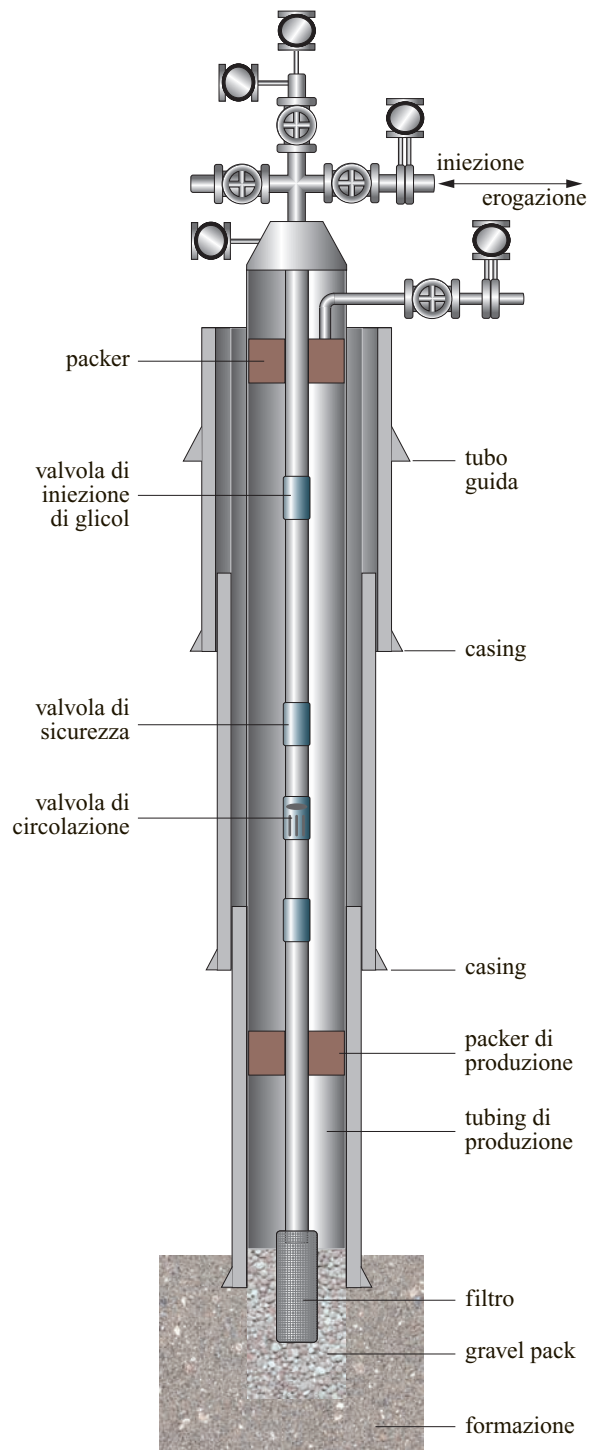



fig. 13. Schema di completamento per un pozzo di stoccaggio di gas.

pozzi progettati *ad hoc* per l'esercizio dello stoccaggio di gas in giacimento siano più adeguati di pozzi recuperati, non progettati a questo scopo. L'utilizzo di pozzi orizzontali in culmine di struttura può in genere, nonostante gli alti costi unitari, ottenere il doppio obiettivo di assicurare elevata produttività e di minimizzare il numero di pozzi necessari. Tuttavia, spesso la morfologia complessa dei giacimenti e la presenza di acquiferi attivi e di disomogeneità nel mezzo poroso giustificano lo sviluppo dello stoccaggio con pozzi convenzionali.

Lo studio di giacimento, attraverso simulazioni matematiche, permette di definire il numero di pozzi necessari, le sezioni dei tubi per la produzione (tubing) che meglio si prestano all'esercizio dello stoccaggio e la massima pressione di testa prevista durante l'iniezione di gas in giacimento. Sulla base di queste indicazioni vengono progettati i completamenti dei pozzi, che devono soprattutto essere in grado di operare sempre in condizioni di sicurezza e ridurre al minimo le possibilità di interruzione accidentale della produzione.

Un tipico completamento di pozzo per stoccaggio è schematicamente rappresentato in **fig. 13**: partendo dal fondo pozzo, è presente il *gravel pack* in foro scoperto, in cui è immerso il filtro meccanico posto alla base del tubing; vi sono quindi il *packer* di produzione e la valvola di sicurezza controllata dalla superficie, che chiude automaticamente il pozzo in caso di improvviso aumento della portata; al di sopra di questa è mostrata la valvola di iniezione di glicol, per prevenire la formazione di tappi di idrati all'interno del tubing; il completamento termina con la testa pozzo, progettata per una pressione massima superiore alla massima pressione prevedibile durante l'iniezione di gas.

Bibliografia generale

Aziz K., Settari A. (1979) *Petroleum reservoir simulation*, London, Applied Science Publishers.

Baldini G. (1963) *Elementi introduttivi alla coltivazione dei giacimenti di idrocarburi*, Torino, Libreria Editrice Universitaria.

Bornemann O. *et al*. (2001) *Characterisation of sites for salt caverns in the middle European Zechstein salt using basin exploration experiences of the Gorleben salt dome*, in: *Proceedings of the Solution Mining Research Institute Fall 2001 meeting*, Albuquerque (NM), 8-10 October.

Chierici G.L. (1989) *Principi di ingegneria dei giacimenti petroliferi*, Agip, 2v.

Craft B.C., Hawkins M.F. (1959) *Applied petroleum reservoir engineering*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Frick T.C., Taylor R.W. (1962) *Petroleum production handbook*, New York, McGraw-Hill, 2v.

Tek M.R. (1996) *Natural gas underground storage. Inventory and deliverability*, Tulsa (OK), PennWell.

Thoms R.L., Gehle R.M. (2000) *A brief history of salt cavern use*, in: *Proceedings of the 8th World salt symposium*, The Hague, 7-11 May, v. I, 207-214.

Gianfranco Altieri

Consulente scientifico

1

INDUSTRIA DELLA RAFFINAZIONE: ASPETTI GENERALI

1.1

Struttura e schemi

1.1.1 Scopi della raffinazione

Il complesso delle lavorazioni eseguite sul greggio per ottenere la gamma di prodotti desiderati viene definito, genericamente, raffinazione del greggio; le raffinerie sono di conseguenza gli stabilimenti industriali dove si svolgono queste lavorazioni. Nella accezione originaria il termine era più rispondente al significato di procedimento atto a depurare una materia prima (o prodotto grezzo), per renderla più idonea all'utilizzo. In passato, infatti, dal petrolio si otteneva, per distillazione ed eventuale trattamento chimico, un solo prodotto: il petrolio illuminante (cherosene). Queste operazioni, di impegno tecnologico modesto, costituivano appunto la raffinazione. Successivamente il termine raffinazione è stato usato per definire l'insieme delle attività tecnologiche sempre più complesse svolte per ottenere dagli oli grezzi minerali una serie di prodotti intermedi e di prodotti commerciali; per la maggior parte degli usi pratici non sono richiesti composti puri, ma miscele aventi definite caratteristiche merceologiche. In altre parole, le caratteristiche di questi prodotti vengono definite più dall'idoneità all'impiego pratico che dalla composizione chimica. Ciò conferisce all'industria della raffinazione un certo margine di elasticità, non permesso a chi, come l'industria petrolchimica, produce composti puri di formula definita.

I prodotti della raffinazione possono essere raggruppati in alcune classi principali: *a*) combustibili industriali e domestici (gasoli, oli combustibili, Gas di Petrolio Liquefatto o GPL); *b*) carburanti per autotrazione (benzine, diesel, cherosene, GPL); *c*) basi per l'industria chimica e petrolchimica (*virgin naphtha*, GPL, olefine); *d*) altri prodotti (oli lubrificanti, bitumi, paraffine, solventi, zolfo).

La tendenza all'integrazione con l'industria petrolchimica a valle ha portato determinati processi tipici di quest'ultima all'interno delle raffinerie, cosicché possono esistere produzioni aggiuntive di idrogeno, MTBE (metil *ter*-butiletere) e olefine.

1.1.2 Sviluppo storico dell'industria della raffinazione

Le prime raffinerie e i loro prodotti

Tradizionalmente, il 1859 viene indicato come anno di nascita della moderna industria petrolifera, con riferimento alla scoperta del giacimento di Titusville, in Pennsylvania, a opera del colonnello Edwin Laurentine Drake. Il punto di partenza può però essere anticipato al 1855 quando Benjamin Silliman jr., un professore di chimica della Yale University, dopo aver analizzato un campione di greggio, scrive una lungimirante relazione che così si conclude: «Questo materiale può dar luogo, mediante procedimenti semplici e poco costosi, a prodotti di grande utilità e valore. I miei esperimenti hanno provato che può essere lavorato pressoché totalmente senza scarti, tramite uno dei più semplici processi chimici (cioè la distillazione)». Silliman dimostra inoltre, sperimentalmente, che una frazione del petrolio è particolarmente adatta per l'uso nelle lampade Franklin, in sostituzione dell'olio di balena, il cui prezzo è divenuto molto elevato. La relazione dà impulso a una serie di iniziative e ricerche, coronate da successo anche grazie alla tenacia del colonnello Drake, che inizia a impiegare nella ricerca del petrolio la tecnica della perforazione a percussione.

Questo avvenimento non sarebbe stato così decisivo e di importanza storica se non ci fosse stato il contributo della qualità del greggio della Pennsylvania: paraffinico, leggero, pressoché privo di zolfo, ricco della frazione cherosene e capace di dare buoni lubrificanti.

Negli Stati Uniti, dopo la scoperta di Drake, lo sviluppo dell'attività estrattiva e di raffinazione è rapidissimo. Verso la fine del 1870 esiste già una fiorente industria petrolifera, con circa 150 raffinerie; la maggiore di esse impiega 200 operai per lavorare circa 12.000 t/a di greggio al fine di produrre, soprattutto, petrolio illuminante. L'operazione principale delle prime raffinerie è la

distillazione, realizzata dapprima in caldaie a forma di caciotta (*cheese box*) e successivamente in modo semicontinuo mediante batterie di distillatori orizzontali (*shell stills*; Giavarini, 1989). I distillatori sono collegati in serie, con il residuo che passa dall'uno all'altro, così da poter separare via via le frazioni più pesanti; nei tipi più sofisticati si preriscalda il greggio, recuperando calore dai prodotti che escono caldi.

Il petrolio illuminante viene dapprima trattato con acido solforico e poi con soda caustica per rimuovere l'acido stesso; è quindi lavato con acqua. Spesso lo si ridistilla con vapore vivo e lo si tratta con terre decoloranti, per renderlo bianco e inodore come l'olio di balena e di qualità superiore all'olio di carbone o di scisto, che risulta maleodorante e fumoso. I vari tipi di petrolio illuminante vengono denotati in base al colore e all'odore (Prime White, Standard White, Straw Color, ecc.).

Si comincia a vendere, come lubrificante, anche il residuo della distillazione, senza trattamento o dopo trattamento con acido solforico (*bright stock*). I lubrificanti ottenuti dal greggio della Pennsylvania hanno caratteristiche abbastanza buone e si affermano nonostante la rudimentale tecnica di raffinazione.

Verso la fine del 19° secolo Herman Frash, noto per aver rivoluzionato il mercato dello zolfo con il suo innovativo processo di estrazione, ha un'idea che permette di allargare notevolmente la gamma dei greggi lavorabili, prima ristretta a quelli con bassissimo contenuto di zolfo: mediante l'impiego di ossido di rame riesce ad 'addolcire' la frazione impiegata per l'olio illuminante e ottiene un prodotto che non emette odori sgradevoli durante la combustione. Nello stesso periodo si registra anche il timido inizio della combustione dei residui 'lunghi' di distillazione, in impianti industriali fissi o per la propulsione navale; la diffusione di questi combustibili sarà comunque molto lenta.

Sempre alla fine del 19° secolo, le due rivoluzionarie invenzioni di Thomas Edison e di Gottlieb Daimler e Carl Benz cominciano a far sentire la loro influenza anche nel mondo del petrolio dando l'avvio a una nuova era. Negli Stati Uniti, Edison ha messo a punto un nuovo sistema di illuminazione: la lampadina elettrica. In Germania, Daimler e Benz hanno applicato con successo, a vari veicoli, il loro motore a combustione interna.

A cavallo del 20° secolo la richiesta di petrolio illuminante cala quindi drasticamente e cresce vertiginosamente quella di benzina. Vengono intensificate le ricerche e si perforano nuovi pozzi; contemporaneamente però si cerca un sistema per ottenere più benzina dal greggio. Il concetto è chiaro: è necessario rompere le molecole dei componenti più pesanti per produrre i costituenti leggeri della benzina.

Ricercatori inglesi hanno osservato che calore e pressione influenzano le reazioni di cracking. Compaiono i primi brevetti, ma le realizzazioni pratiche incontrano difficoltà: se si surriscalda il residuo della distillazione si ottiene soprattutto coke. È a questo punto che entra in scena un altro chimico dotato di immaginazione e grande costanza, lo statunitense William M. Burton, che nel 1911 riesce a mettere a punto il processo di cracking. Non è stato facile: più di due anni di prove, rese complicate dalla necessità di lavorare ad alta temperatura e alta pressione, quando la chiodatura è ancora il sistema più affidabile per unire le lamiere.

A causa di problemi di finanziamento, Burton vede installati i suoi reattori (alti ben 9 metri) solo nel 1913 e dimostra subito che si può raddoppiare la quantità di benzina ottenibile da un barile di greggio, a spese dei distillati pesanti. È una grande svolta per l'industria petrolifera. Si comprende subito che le innovazioni tecnologiche nel settore sono altamente remunerative, il che porta a sviluppare una ricerca più organizzata e sistematica. Giova ricordare che i primi impianti Burton-Clarke utilizzavano, nel forno di processo, carbone su griglia mobile.

Il primo decennio del 20° secolo non porta grandi novità, se si eccettua l'uso dei primi forni a tubi, che facilitano la diffusione della distillazione continua; tali forni rappresentano un notevole progresso tecnologico in quanto consentono un controllo del riscaldamento del greggio. La tecnica costruttiva deriva da quella delle caldaie a vapore. Per la loro applicazione diffusa occorrerà però attendere ancora molti anni.

Le basi della moderna industria della raffinazione

Il secondo decennio del Novecento risulta decisivo per il decollo definitivo della moderna industria della raffinazione, soprattutto in Europa. La crescente diffusione dell'automobile porta all'installazione sempre più capillare dei distributori di carburante. Si diffondono anche le applicazioni dei motori diesel, comunque limitati per il momento agli impianti fissi e ai motori navali. La Prima Guerra Mondiale dimostra l'utilità del trasporto motorizzato e registra anche il primo vero impiego bellico dell'aeroplano; già negli anni precedenti era stato facile prevedere un incremento del fabbisogno di carburanti, accentuato dal fatto che molti nuovi giacimenti (per esempio, Messico 1907, Iran 1908) non presentavano la stessa qualità e le stesse rese dei primi greggi della Pennsylvania.

Un inconveniente del processo Burton è la forte deposizione di carbone, che costringe a fermare e a pulire l'impianto dopo qualche ora di funzionamento; il processo va quindi ulteriormente perfezionato. A ciò si dedica un altro famoso pioniere della industria petrolifera: lo statunitense Carbon Petroleum Dubbs, raro esempio di perfetta coerenza tra nome e attività svolta. Con il padre James, Dubbs fa parte di un formidabile gruppo di tecnici che fonderà la prima vera società di processo del settore (la attuale UOP, Universal Oil

Products). Il padre ha messo a punto, e applicato nel 1912, un semplice processo per separare il petrolio dall'acqua emulsionata che spesso contiene: basta riscaldarlo in serpentini e poi inviarlo alla separazione. Dubbs applica l'idea al cracking: scalda la carica in un forno a serpentino e poi la invia in una camera dove si realizza il cracking; il carbone si deposita in tale camera, che può essere by-passata e pulita (**fig. 1**). Il processo è ora veramente continuo; si possono inoltre riciclare i prodotti non convertiti. L'impianto è pronto nel 1919 e diventa subito un gigantesco affare, tanto è vero che le società petrolifere più interessate preferiranno acquistare direttamente la società di Dubbs anziché pagare le altissime royalty.

L'idea di preriscaldare il greggio in forni tubolari viene finalmente applicata alla distillazione; la prima colonna di frazionamento di tipo moderno entrerà però in funzione solo nel 1928. Le innovazioni dei Dubbs segnano probabilmente l'inizio della moderna industria della raffinazione.

All'introduzione del cracking di Dubbs segue un decennio (1920-30) di continuo sviluppo: vengono perfezionate le tecnologie di distillazione; compare la distillazione sotto vuoto per aumentare la resa in distillati e per produrre bitume; viene introdotto il processo di reforming termico che, alimentato con frazioni di benzina, ne migliora il numero di ottano e quindi la qualità. Anche altri processi termici, come il visbreaking e il coking, possono considerarsi derivati dallo schema base di Dubbs. In questi stessi anni inizia, sempre negli Stati Uniti, anche la produzione del piombo tetraetile usato come additivo antidetonante per le benzine (Giavarini, 1990).

L'Europa non è estranea allo sviluppo delle tecnologie nel campo del petrolio: basti pensare agli impianti di distillazione Bormann, al processo di idrogenazione Bergius, ai processi di raffinazione degli oli minerali e così via. Senza poi contare i numerosi tecnici europei che lavorano in molte società statunitensi di processo e di raffinazione. Dal punto di vista industriale e strategico, però, l'Europa accusa, ancora nella seconda decade del Novecento, qualche défaillance. Durante la Prima Guerra Mondiale gli Imperi centrali possono fare affidamento su una buona struttura di raffinazione e su sufficienti risorse petrolifere: la Gran Bretagna può contare su rifornimenti dall'Oriente e la Russia, pur povera di organizzazione e tecnologia, dispone di vaste risorse. La Francia e l'Italia sono le più impreparate e devono essere rifornite, durante la guerra, dagli Stati Uniti.

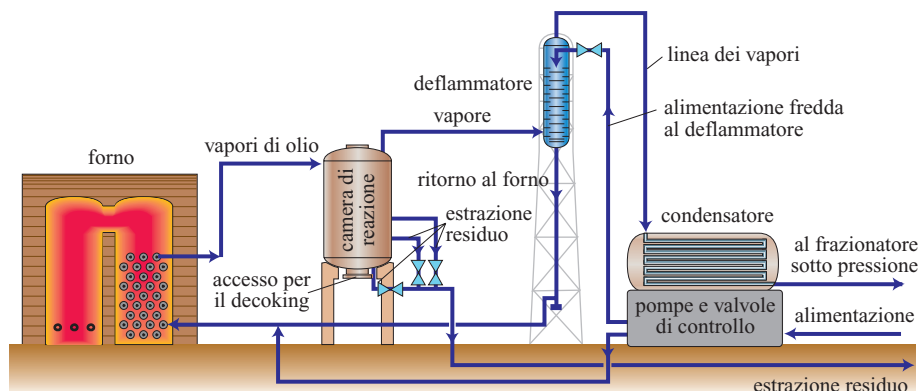
L'avvento dei processi catalitici

È noto che i catalizzatori sono sostanze in grado di accelerare selettivamente le reazioni chimiche e, quindi, di indirizzare nel senso voluto determinati processi chimici.

I primi processi di conversione dell'industria petrolifera (come visto di tipo termico) erano poco efficienti dal punto di vista delle rese specifiche e davano notevoli quantità di sottoprodotti. Il cracking termico in particolare manifesta tutti i suoi limiti già agli inizi degli anni Trenta del 20° secolo; tali limiti diventano evidenti verso la metà del decennio, quando si cominciano ad avvertire i segni premonitori della guerra: gli squadroni di caccia da combattimento, con motori sempre più perfezionati, richiedono grandi quantità di benzina ad altissimo numero di ottano; già si intuisce che chi avrà l'aviazione più efficiente si troverà avvantaggiato in un eventuale conflitto. I Tedeschi, ricchi di carbone, seguono la via (catalitica) di produrre carburanti a partire appunto dal carbone.

Nell'industria della raffinazione i tempi sono maturi per la nascita del 're dei processi': il cracking catalitico. Pochi eventi nella storia dell'industria hanno inciso così profondamente come l'introduzione di questo processo, seguita immediatamente dalla trasformazione di molti altri processi petroliferi in processi catalitici. L'avvento del cracking catalitico, legato al nome di Eugène Houdry, segna la fine della fase dei grandi inventori; in seguito gli sviluppi (molti e importanti) saranno sempre meno frutto di iniziative individuali.

Houdry, ingegnere di origine francese, lavora su un processo catalitico che permette di produrre più benzi-

fig. 1. Schema della prima unità Dubbs di cracking termico (Aalund, 1977).

na e di qualità migliore. Per tre anni prova tutti i possibili catalizzatori e scopre che i materiali a base di silicato di alluminio, come certe argille arrostite, funzionano. Sul catalizzatore però si deposita uno strato carbonioso proveniente dalla pirolisi degli idrocarburi; Houdry risolve anche questo problema, bruciando il carbone e riciclando il catalizzatore. Non riuscendo però ad attuare a livello industriale la propria idea in Europa, parte per gli Stati Uniti dove, grazie al finanziamento di una compagnia petrolifera, crea la Houdry Process Corporation. Nel 1937 viene avviata la prima unità e quando, nel 1939, scoppia la guerra, gli Stati Uniti possiedono già 12 unità di cracking catalitico.

Anche il processo catalitico di alchilazione viene messo a punto contemporaneamente in Gran Bretagna e negli Stati Uniti alla fine degli anni Trenta: combinando tra loro idrocarburi leggeri, non altrimenti utilizzati nelle benzine, l'alchilazione permette di produrre benzina avio con eccezionali caratteristiche.

I primi processi di cracking catalitico sono ciclici, con catalizzatore disposto in reattori a letto fisso, e danno molti problemi. È la Houdry stessa a mettere a punto il primo processo a letto mobile. Quasi contemporaneamente, nel 1942-43, nasce il processo a letto fluido, che costituisce una ulteriore formidabile innovazione tecnologica.

Le funzioni del cracking sono soprattutto quantitative: scopo principale è, come visto, quello di aumentare le rese in benzina. Il reforming serve invece a innalzare il numero di ottano della benzina o a produrre aromatici. Il precursore del reforming catalitico è l'hydroforming che usa un catalizzatore a base di molibdeno e che, durante la Seconda Guerra Mondiale, fornisce agli Stati Uniti il toluene necessario alla produzione del trinitrotoluene.

Il primo processo moderno di reforming catalitico per benzine, con catalizzatore a base di platino, è del 1949 e segna l'immediato abbandono del reforming termico.

Il processo catalitico mette a disposizione, come preziosi sottoprodotti, notevoli quantità di idrogeno; ciò permette lo sviluppo di processi catalitici di desolforazione basati sull'impiego dell'idrogeno (idrodesolforazione), consentendo di mettere in commercio prodotti più rispondenti alla crescente sensibilità ecologica.

Alla vigilia della Seconda Guerra Mondiale la capacità mondiale di raffinazione raggiunge i 354 milioni di tonnellate annue, due terzi dei quali negli USA. Nel Duemila tale capacità è aumentata di dieci volte, ripartita su oltre 700 raffinerie.

Ambiente e risparmio energetico negli sviluppi più recenti dell'industria della raffinazione

Nella seconda metà del 20° secolo l'industria della raffinazione viene interessata da due importanti fasi di trasformazione che, pur non stravolgendone l'assetto, danno un notevole contributo all'evoluzione dei processi e delle tecnologie. La prima di tali fasi interessa soprattutto il decennio 1970-80, a seguito della prima cosiddetta crisi petrolifera (1973) che pone fine a un lungo periodo di 'petrolio facile' (vale a dire a prezzi contenuti). La risposta dell'industria è quella di razionalizzare tutti i processi (soprattutto la distillazione) che comportano un forte consumo di energia, al fine di ridurre sostanzialmente i consumi tramite un più accurato recupero energetico (ottimizzazione dello scambio termico tra correnti effluenti e greggio entrante). La razionalizzazione riguarda anche un miglior sfruttamento della capacità dei singoli stabilimenti e la chiusura di quelli tecnologicamente ed energeticamente meno efficienti.

La seconda fase di trasformazione, caratteristica degli ultimi due decenni del secolo 20° e del primo dell'attuale millennio, è soprattutto caratterizzata da interventi dettati da fattori ambientali (Giavarini, 1993). Essi possono così riassumersi: *a*) riduzione del residuo, cioè del 'fondo del barile' e quindi dei prodotti neri (oli combustibili), con conseguente aumento dei prodotti distillati, soprattutto gasolio e diesel; *b*) riduzione sempre più spinta dello zolfo nei combustibili da un lato, e necessità di desolforare una maggior quantità di prodotti dall'altro, quale conseguenza dell'aumento dei distillati medi; *c*) eliminazione del piombo nelle benzine; *d*) riduzione dei composti aromatici, soprattutto benzene, nei carburanti.

Il primo obiettivo viene parzialmente ottenuto nel medio termine in alcuni paesi rivitalizzando i vecchi processi di visbreaking, opportunamente adattati alle nuove esigenze. La soluzione più razionale, anche se non la più economica, passa però attraverso l'installazione di processi di conversione catalitica con idrogeno (hydrocracking), serviti da appositi impianti per la produzione dell'idrogeno. In alcuni paesi vengono introdotti processi di gassificazione dei residui, con cogenerazione di energia elettrica.

Le concomitanti esigenze di trattare più distillati e di desolforare più a fondo (fino a 10 ppm o meno) taluni prodotti hanno come conseguenza un deciso incremento della unità di desolforazione spinta. L'incrementata capacità di desolforazione fa aumentare il fabbisogno di idrogeno, richiesto in quantità superiore rispetto a quella fornita (come prezioso sottoprodotto) dalle unità di reforming catalitico. La maggior quantità di solfuro di idrogeno prodotta dalla desolforazione fa altresì aumentare, come conseguenza, il numero di impianti per la trasformazione di tale gas in zolfo.

Nascono anche unità di *mild hydrocraking*, tramite esasperazione del processo di idrodesolforazione.

L'eliminazione del piombo nelle benzine porta a sostanziali modifiche tecniche del processo di reforming catalitico, che opera ora a pressioni molto basse e con

catalizzatori più attivi. Viene introdotto, praticamente in tutte le raffinerie, il processo di isomerizzazione delle frazioni C_5-C_6, nella sua versione ad alta efficienza di conversione.

I processi di cracking catalitico si evolvono anche in senso qualitativo, per produrre benzine con più alto numero di ottano. Il contenuto di benzene viene regolato mediante processi di separazione e conversione idrogenante. La necessità di impiegare, in alcuni cicli, MTBE fa sì che alcune raffinerie si dotino di impianti per produrlo.

Negli ultimi decenni, l'industria della raffinazione ha beneficiato del forte sviluppo di metodologie quantitative (modelli delle reazioni, cinetiche, ingegneria delle reazioni, automazione e controllo, ecc.) che hanno permesso di migliorare decisamente il controllo dei processi e la qualità dei prodotti. Grazie alle proprie caratteristiche di flessibilità e rapido adattamento, l'industria della raffinazione è stata sempre in grado di rispondere alle numerose esigenze di qualità e alle variazioni della domanda.

1.1.3 Schemi di raffinazione

Una raffineria è uno stabilimento complesso costituito da varie componenti (v. par. 1.1.4). La parte più importante e caratteristica è costituita dagli impianti, o unità di processo, che concorrono alla raffinazione del greggio. I vari processi possono essere suddivisi nelle seguenti tipologie: *a*) unità di separazione, che ottengono dal petrolio greggio le diverse frazioni (intermedi) destinate, in genere, a successive lavorazioni; tale separazione è ottenuta soprattutto tramite processi di distillazione e altri processi di tipo fisico; *b*) unità di conversione (cracking) delle frazioni pesanti in frazioni più leggere, al fine di aumentare la resa in determinati prodotti (per esempio, benzina); *c*) unità per migliorare la qualità di alcune frazioni (o 'tagli'), mediante azioni sulla composizione chimica dei loro costituenti; *d*) unità per la rimozione di componenti indesiderati (per esempio, zolfo); *e*) unità per la produzione degli oli lubrificanti (presenti solo in un numero limitato di raffinerie).

Le unità di miscelazione (*blending*) dei vari tagli e di additivazione, che concorrono alla definizione dei prodotti finiti commerciali, non sono in genere considerate unità di processo in senso stretto.

Unità di separazione

Le più importanti e diffuse unità di separazione fisica sono quelle di distillazione. Tutte le raffinerie possiedono almeno una unità di distillazione atmosferica (distillazione primaria o topping) che suddivide il greggio in varie frazioni con diverso intervallo di ebollizione. Concettualmente semplice, trattandosi di una separazione fisica elementare, l'unità è complessa dal punto di vista impiantistico, in quanto comprende tutta una serie di recuperi termici e ingloba anche la dissalazione del greggio; essa è l'unica unità che tratta tutto il petrolio di alimentazione ed è quindi importante anche dal punto di vista delle dimensioni.

Generalmente, alla distillazione atmosferica fa seguito la distillazione sotto vuoto (vacuum), al fine di recuperare dal residuo del topping (ottenuto a circa 350-380 °C) ulteriori distillati, senza incrementare le temperature; infatti, a più alte temperature, si avrebbe la rottura incontrollata (cracking) delle molecole degli idrocarburi più pesanti.

Tra le unità di separazione è possibile annoverare anche i processi di deasphalting che estraggono mediante solventi (paraffine leggere) gli idrocarburi non asfaltenici dai residui della distillazione sotto vuoto; il residuo non solubile è costituito da un prodotto solido o semisolido ricco di asfalteni, metalli, sali e sedimenti.

Mediante altri processi di separazione ('lavaggio' con ammine o altri solventi) si estrae solfuro di idrogeno (H_2S) dai gas di raffineria per poi inviarlo all'impianto per la produzione dello zolfo. Vari processi di separazione con solventi riguardano anche gli oli lubrificanti.

Unità di conversione

Non tutte le raffinerie sono dotate di unità di conversione; tradizionalmente, infatti, esse venivano suddivise in raffinerie a ciclo semplice e raffinerie di conversione, con riferimento soprattutto agli impianti di cracking catalitico.

La conversione può essere di tipo solo termico e riguardare i residui della distillazione (unità di visbreaking, di coking) o i distillati (*thermal cracking*). La vera conversione riguarda però soprattutto gli impianti catalitici di cracking, tradizionalmente impiegati per trattare le frazioni più pesanti ottenute dalla distillazione sotto vuoto (ma in parte anche i residui), e di hydrocracking. Sviluppati in origine per trattare distillati paraffinici pesanti, gli impianti di hydrocracking possono oggi venire alimentati con residui (*hydroconversion*); tali residui possono anche venire usati come oli combustibili o, se adatti, come bitumi. La minor richiesta di olio combustibile ha fatto sviluppare speciali processi di *deep conversion*, basati sul cracking dei residui in presenza di idrogeno, per la produzione di distillati con ridotto contenuto di zolfo.

In tempi più recenti la drastica conversione in gas dei residui è stata ottenuta anche mediante l'introduzione di processi di gassificazione (ossidazione parziale) basati su una tecnologia applicata in precedenza ai combustibili solidi: in presenza di vapore e di ossigeno, gli idrocarburi pesanti vengono trasformati in

idrogeno e ossido di carbonio che, opportunamente depurati, vengono anche impiegati come combustibile per la produzione di energia elettrica, esportabile al di fuori della raffineria.

Unità per migliorare la qualità dei distillati

La prima e più nota unità di questo tipo è quella di reforming catalitico, nata per migliorare il numero di ottano delle frazioni più pesanti della benzina (virgin naphtha pesante) mediante incremento degli idrocarburi aromatici e di tipo isoparaffinico.

L'unità di isomerizzazione, invece, viene alimentata con le frazioni paraffiniche di virgin naphtha leggera (soprattutto C_5 e C_6) per trasformarle in isoparaffine. In taluni casi può essere applicata anche alle frazioni C_4, soprattutto per preparare l'alimentazione agli impianti di alchilazione.

L'unità di alchilazione, al contrario, tratta le frazioni olefiniche C_3 e C_4 provenienti dagli impianti di cracking trasformandole, per reazione con isobutano, in componenti C_7 e C_8 ramificati, ad alto numero di ottano.

Possono essere fatte rientrare in questa categoria anche le unità di polimerizzazione (o meglio di dimerizzazione od oligomerizzazione), che ricombinano sotto forma di idrocarburi liquidi determinate frazioni gassose di minor pregio, e quelle di eterificazione per la produzione di componenti alto-ottanici (per esempio MTBE o ETBE, eteri metil o etil *ter*-butilici).

Unità per la rimozione dei componenti indesiderati

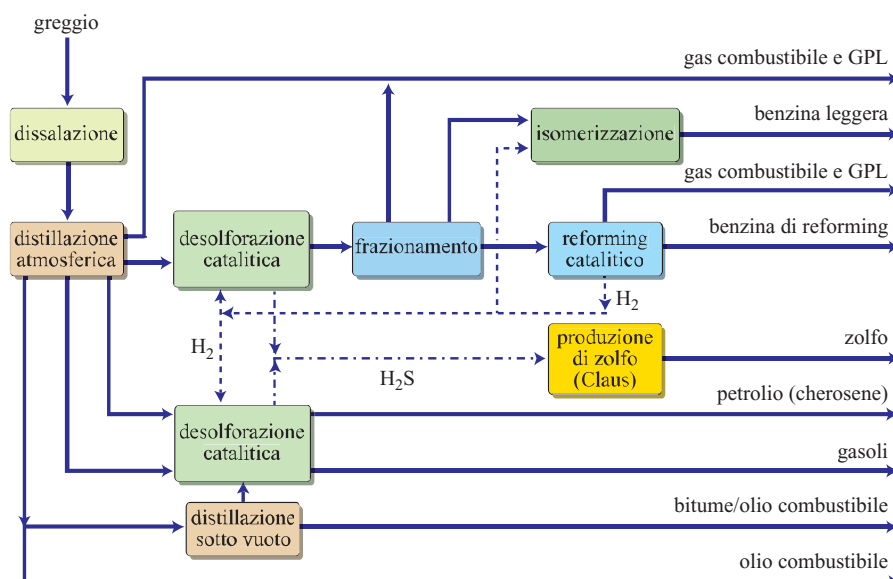
In genere, tutti i componenti del greggio non idrocarburici in senso stretto (cioè formati da C e H) danno problemi sia di tipo ambientale sia relativi alla qualità dei prodotti. Tali componenti includono i sali, i composti solforati e azotati, i metalli. I sali sciolti nell'acqua emulsionata con il petrolio vengono rimossi da una unità di dissalazione inserita nell'impianto di topping. Lo zolfo, presente in molecole a vario grado di complessità, viene rimosso mediante apposite unità di idrodesolforazione (HDS), che agiscono anche sulle molecole contenenti azoto, ossigeno e metalli pesanti.

Gli impianti di trattamento idrogenante (HDS) sono i più diffusi nelle raffinerie: lo zolfo viene trasformato in solfuro di idrogeno, che a sua volta viene convertito a zolfo elementare in apposite unità (impianti tipo Claus). Determinate frazioni leggere, invece di essere trattate con idrogeno, possono essere sottoposte ad altri processi per convertire i mercaptani in composti meno corrosivi e odoriferi (unità tipo Merox); se i composti così formati non vengono rimossi, i processi vengono detti di 'addolcimento' (*sweetening*).

Impianti per lubrificanti

I lubrificanti sono tra i prodotti più sofisticati e ad alto valore aggiunto della raffinazione. Considerata però la minore domanda rispetto ad altri prodotti petroliferi, essi vengono prodotti solo in un limitato numero di raffinerie; per la produzione delle basi lubrificanti vengono impiegati alcuni tagli laterali e il residuo della distillazione sotto vuoto. Queste frazioni vengono poi trattate in una serie di unità apposite al fine di migliorarne l'indice di viscosità, il comportamento a basse e ad alte temperature, il colore, la stabilità, ecc. La miscelazione e l'additivazione costituiscono le fasi finali.

Molto spesso le basi per gli oli vengono cedute a società specializzate, esterne alla raffineria, che realizzano il prodotto finito. Sempre più diffusi sono gli oli lubrificanti preparati a partire da basi sintetiche (v. capp. 1.2, 8.1 e 8.2).

fig. 2. Schema di raffineria a ciclo semplice (hydroskimming).

Cicli di raffinazione

Se si escludono casi particolari di realtà dedicate, per esempio, alla sola produzione di bitumi e di oli combustibili o di lubrificanti, gli schemi di raffinazione possono essere di tipo semplice (hydroskimming) o di tipo più complesso; in questa seconda tipologia possiamo includere sia le raffinerie di conversione (termica e/o catalitica) sia quelle più complesse di conversione spinta (deep conversion).

Pur tenendo presente che difficilmente esistono due schemi uguali di raffinazione, si può tentare una suddivisione nei seguenti cicli tipici: *a*) ciclo semplice (hydroskimming); *b*) ciclo di conversione termica: schema con visbreaking (e thermal cracking) e schema con coking; *c*) ciclo di conversione catalitica: schema con cracking (FCC, Fluid Catalytic Cracking) e schema con hydrocracking (HDC); *d*) ciclo di conversione spinta: schema con idroconversione dei residui e schema con deasphal-

fig. 3. Ciclo di conversione termica con visbreaking e cracking termico.

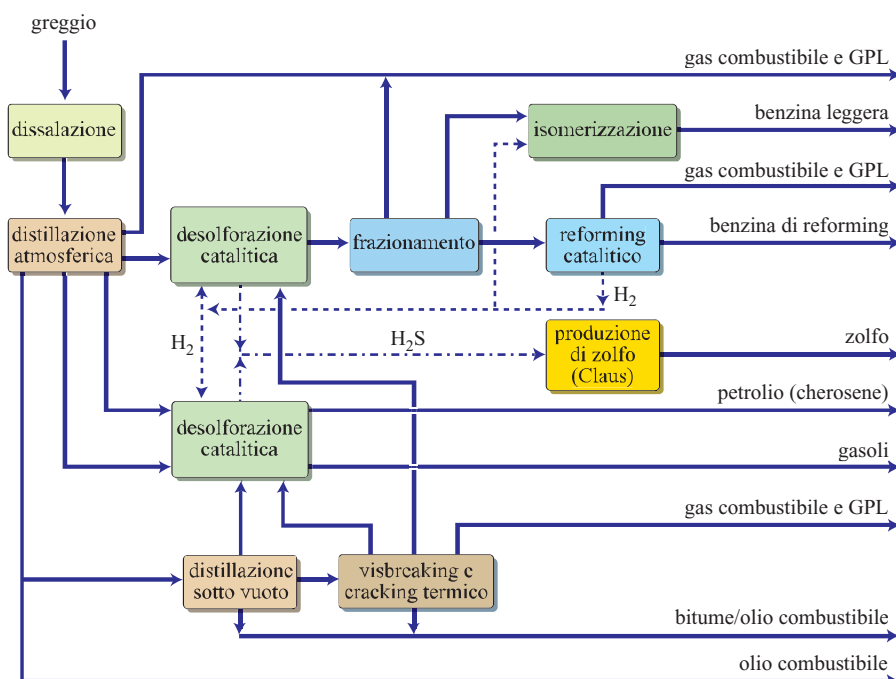



fig. 4. Ciclo di conversione termica con coking.

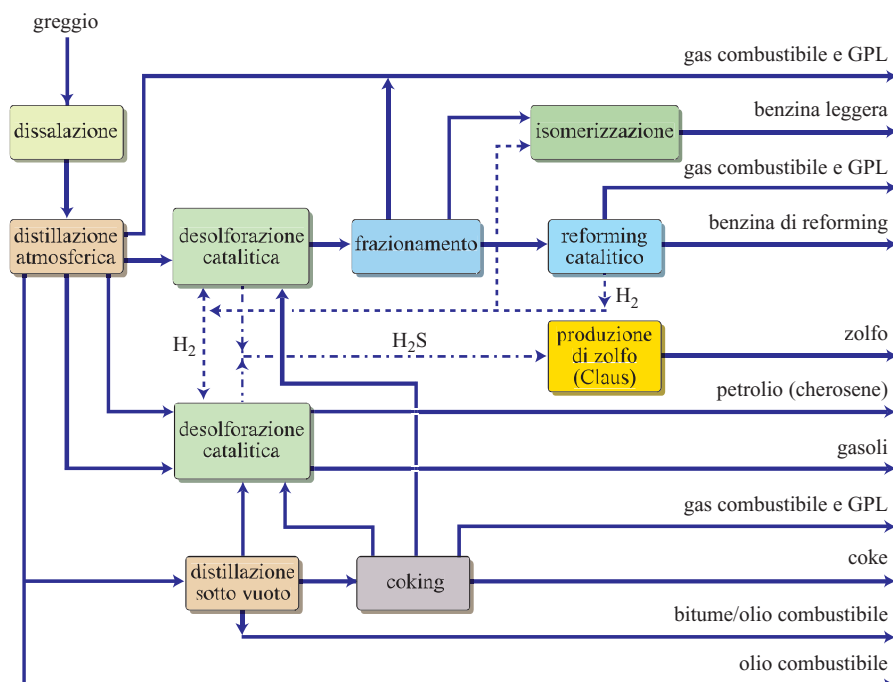



fig. 5. Ciclo di conversione catalitica con FCC e alchilazione.

greggio
gas combustibile e GPL
dissalazione
isomerizzazione
benzina leggera
gas combustibile e GPL
distillazione atmosferica
desolforazione catalitica
frazionamento
reforming catalitico
benzina di reforming
H_2
H_2
H_2S
produzione di zolfo (Claus)
zolfo
petrolio (cherosene)
desolforazione catalitica
gasoli
distillazione sotto vuoto
bitume
gas combustibile e GPL
benzina di cracking
cracking catalitico
frazionamento e desolforazione
alchilazione
benzina alchilata
oli ciclici di cracking
olio combustibile

fig. 6. Ciclo di conversione catalitica con hydrocracking.

greggio
gas combustibile e GPL
dissalazione
isomerizzazione
benzina leggera
gas combustibile e GPL
distillazione atmosferica
desolforazione catalitica
frazionamento
reforming catalitico
benzina di reforming
H_2
H_2
H_2S
produzione di zolfo (Claus)
zolfo
petrolio (cherosene)
desolforazione catalitica
gasoli
distillazione sotto vuoto
bitume
gas combustibile e GPL
hydrocracking
frazionamento
benzina di hydrocracking
H_2
produzione di idrogeno
olio combustibile

ting e gassificazione; *e*) produzione di lubrificanti. Gli schemi di seguito rappresentati sono semplificati, per esigenze di spazio e di chiarezza.

Molte raffinerie ricadono in più di una tipologia; per esempio, possono essere dotate sia di visbreaking o di coking sia di impianti di conversione catalitica (FCC, HDC).

Le *raffinerie a ciclo semplice* (**fig. 2**) sono tradizionalmente dotate di impianti di distillazione del greggio, di unità di desolforazione dei distillati e di impianti, soprattutto di reforming, per innalzare il numero di ottano delle benzine. L'idrogeno per la idrodesolforazione viene fornito dal reforming. In tempi più recenti, causa la riduzione o la eliminazione degli additivi antidetonanti, all'impianto di reforming è stato affiancato anche quello di isomerizzazione del taglio C_5-C_6. Nella seconda metà del 20° secolo sono stati introdotti diffusamente anche gli impianti per trasformare in zolfo l'H_2S prodotto dagli impianti di idrodesolforazione e separato in unità apposite. Una volta relativamente diffuso in Europa e in vari paesi, questo ciclo è oggi raramente praticato in un paese industrializzato.

Il *ciclo di conversione termica* prevede, in aggiunta agli impianti dello schema hydroskimming, l'inserimento di unità di visbreaking (più cracking termico) o di coking (**figg. 3** e **4**) che hanno costituito la prima generazione dei processi di conversione (v. capp. 5.1, 5.2 e 5.3). Il visbreaking (VB) e il coking hanno sempre mantenuto una certa importanza, data la loro capacità di trattare in modo relativamente semplice ed economico i residui della distillazione (atmosferica e, oggi, sotto vuoto). Il coking in particolare può costituire il processo base anche per una raffineria con conversione spinta, se si trova uno sbocco per il coke prodotto (combustione, vendita o gassificazione). Le rese, soprattutto nel caso del visbreaking, non sono elevate, così come la qualità dei prodotti; si realizza comunque un aumento dei distillati medi (nel caso del VB) o dei leggeri in genere (nel caso del coking) e la flessibilità operativa della raffineria ne viene avvantaggiata. Anche questo ciclo, comunque, non riesce, almeno nella forma più semplice, a far fronte alle esigenze qualitative e ambientali di un moderno paese industrializzato.

Le *raffinerie di conversione catalitica* sono dotate, in aggiunta alle altre unità, degli impianti più tradizionali di conversione (v. capp. 6.1 e 6.2), soprattutto cracking catalitico e/o hydrocracking (**figg. 5** e **6**). Il cracking catalitico, o FCC, è stato fin dall'inizio più diffuso nel sistema di raffinazione statunitense rispetto a quello europeo. Molto spesso a valle dell'unità di cracking catalitico esiste l'impianto di alchilazione che impiega i sottoprodotti gassosi dell'FCC. L'hydrocracking, che implica necessariamente la presenza di appositi impianti per la produzione di idrogeno (*steam reforming*), si è diffuso successivamente e costituisce la base di molti cicli moderni di raffinazione.

Le *raffinerie a conversione spinta* possiedono impianti di upgrading atti a convertire i residui per renderli più ecocompatibili e per massimizzare la produzione di distillati e prodotti leggeri. Tradizionalmente i processi di upgrading sono stati classificati nelle tipologie di riduzione del contenuto di carbonio (*carbon rejecting*) e di idrogenazione. Al primo tipo appartengono, oltre a coking e visbreaking, i processi di deasphalting con solvente. Al secondo tipo appartengono le varie versioni dei processi di idroconversione. In una categoria a parte si collocano i processi di gassificazione tipo IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle, v. cap. 7.3). Lo stesso processo di cracking catalitico (FCC) può essere in parte alimentato con residui (v. cap. 6.1). La scelta del processo dipende dalle caratteristiche del residuo da trattare: soprattutto viscosità e contenuto di contaminanti, come asfalteni e metalli (v. cap. 7.2).

Tra le varie configurazioni possibili, le **figg. 7** e **8** mostrano due possibili cicli di deep conversion. La gassificazione può essere inserita anche a valle del coking (v. ancora fig. 4) per utilizzare il coke prodotto, o del visbreaking (v. ancora fig. 3) per gassificare il residuo (tar).

La *produzione dei lubrificanti* implica la presenza di apposite unità, normalmente in aggiunta a quelle presenti nei cicli precedenti. Come alimentazioni vengono impiegati distillati selezionati per ottimizzare qualità e rese e per minimizzare i sottoprodotti.

Come già detto in precedenza, le basi tradizionali per i lubrificanti sono i prodotti della distillazione sotto vuoto, che vengono preliminarmente sottoposti a un processo di estrazione con solventi per separare gli aromatici e le cere paraffiniche. Anche il residuo può essere utilizzato, previa separazione dei componenti asfaltenici.

I trattamenti con solvente possono essere sostituiti da processi di idroraffinazione (per esempio, HDC, v. cap. 8.2), perfettamente integrati e già presenti in alcuni degli schemi di raffinazione considerati. Ciò permette di produrre basi per lubrificanti con buone rese e di ottima qualità, pur partendo da greggi tradizionalmente non adatti.

La **fig. 9** mostra uno schema integrato per la produzione di oli, sia per estrazione con solvente sia mediante HDC.

Rapporto di conversione e indice di complessità di una raffineria

Il *rapporto di conversione* viene generalmente definito come il rapporto tra la somma delle capacità delle singole unità di conversione e la capacità dell'impianto di distillazione atmosferica. Le unità di conversione vengono riferite al cracking catalitico tramite coefficienti (equivalente FCC) che 'pesano' la capacità delle singole unità di convertire prodotti pesanti in frazioni più leggere e pregiate. Così, per esempio:

- FCC 1,00
- VB 0,33
- coking 1,70
- hydroconversion 1,20
- deep conversion 2,10

rapporto di conversione=

$$=\frac{\text{capacità FCC}+0{,}33\ \text{capacità VB}+1{,}70\ \text{capacità coking}+\ ...}{\text{capacità di distillazione}}$$

L'*indice* o *fattore di complessità* di una raffineria serve a dare una idea della struttura e del 'valore' di una raffineria, in quanto tiene conto del costo di ogni impianto riferito alla sua capacità produttiva unitaria; il tutto riferito al costo per tonnellate di capacità dell'unità di distillazione. Così se una unità ha richiesto, per unità di carica, un investimento cinque volte superiore a quello del topping e però la sua capacità è 1/6 di quella del topping, l'indice di complessità parziale riferito a quell'unità sarà dato dal prodotto del coefficiente 5 per il rapporto con la capacità del topping, e cioè:

$$\text{indice di complessità} = 5\cdot 1/6=0{,}84$$

A titolo di esempio, gli indici di complessità del reforming e del cracking catalitico sono rispettivamente 3,4 e 7,2. L'indice globale di complessità di tutta la raffineria sarà la somma di tutti gli indici parziali di complessità.

Per dare un'idea dell'ordine di grandezza, una raffineria a ciclo semplice potrà avere un indice di complessità di 3-5; una di conversione con processi classici avrà un indice pari a 7-9; una complessa avrà indice solitamente superiore a 10.

La lavorazione del greggio comporta un consumo di energia sotto forma di combustibili di vario tipo (gas di raffineria, metano, olio combustibile, coke); in altre parole, la raffineria consuma una certa quantità del greggio alimentato. Una percentuale minore è dovuta a perdite di vario tipo (vaporizzazioni, perdite accidentali, sfiato di valvole di sicurezza, ecc.). Ovviamente, più una raffineria è complessa e maggiori saranno i consumi e le perdite.

Lo schema della **fig. 10**, riferito a un ciclo di conversione dotato di impianti FCC, alchilazione e hydrocracking, oltre che di reforming e isomerizzazione, riporta un'indicazione quantitativa di rese tipiche e consumi di lavorazione (Iadanza, 2004).

1.1.4 Struttura e complessità delle raffinerie

Le raffinerie, ovvero gli stabilimenti ove vengono realizzate le lavorazioni sul petrolio greggio per ottenere la gamma di prodotti desiderati, sono realtà complesse costituite da: *a*) una sequenza di unità di processo collegate

fig. 7. Ciclo di deep conversion tramite processi di hydroconversion.

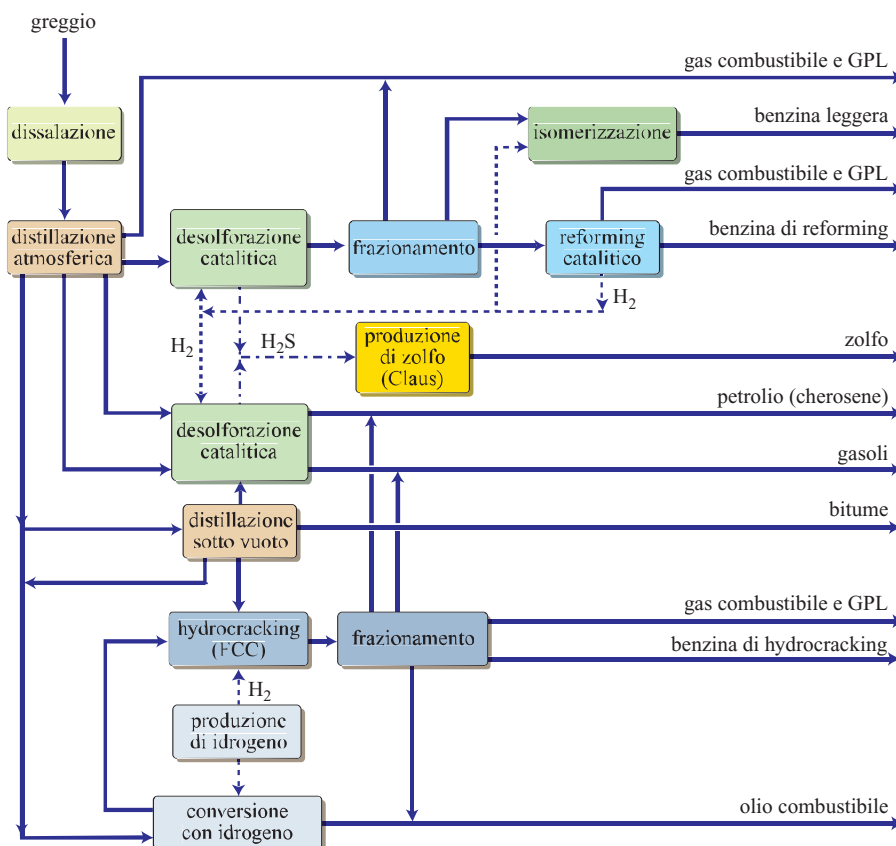



fig. 8. Ciclo di deep conversion con deasphalting (precipitazione di asfalteni con solvente) e gassificazione (IGCC).

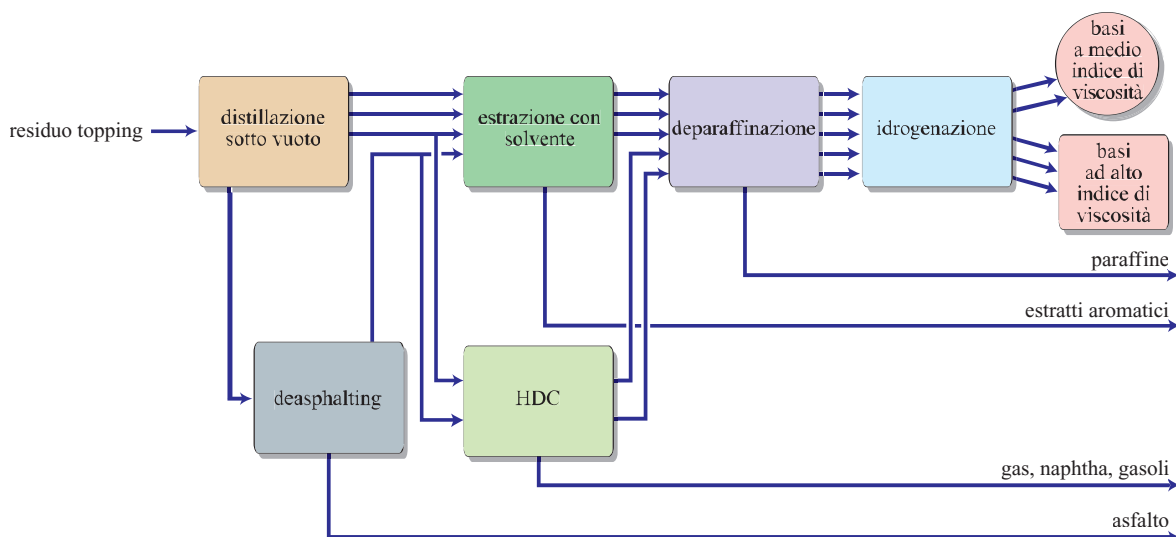
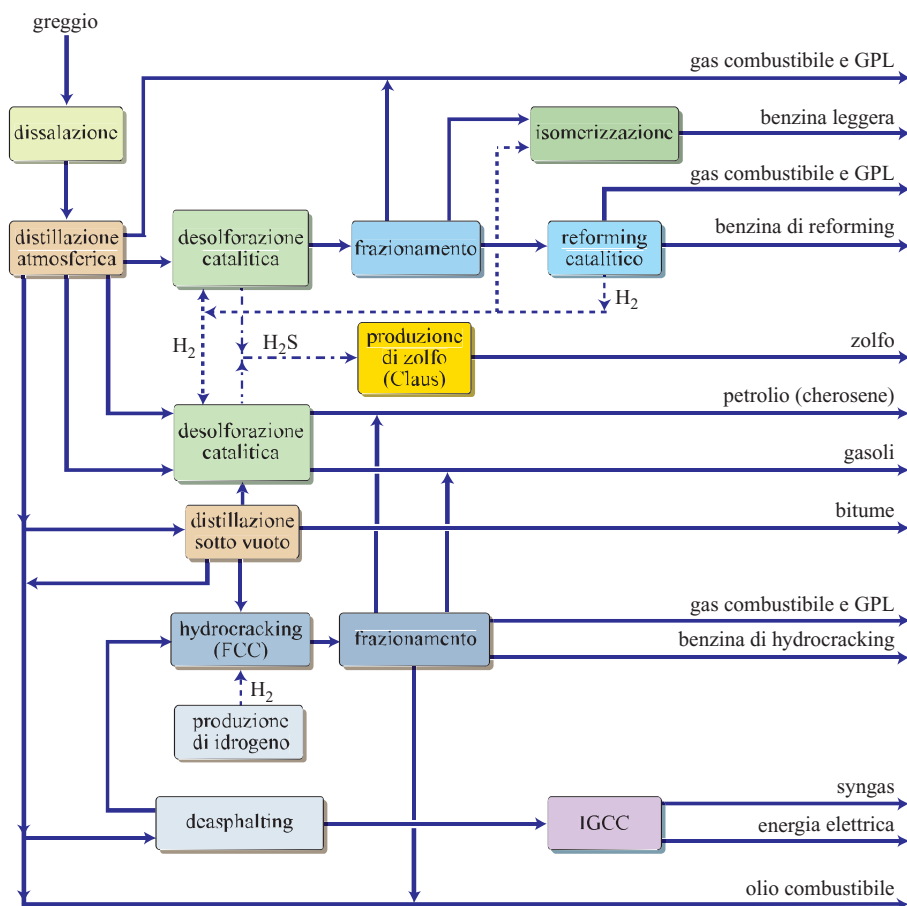



fig. 9. Ciclo integrato di produzione degli oli lubrificanti in una raffineria dotata di hydrocracking (HDC).

secondo schemi di tipo diverso, come visto in precedenza; *b*) servizi ausiliari, per generare e distribuire energia elettrica, vapore, acqua depurata, aria compressa, azoto, combustibili per uso interno, ecc.; *c*) serbatoi per il greggio, gli intermedi e i prodotti finiti; *d*) sistemi per movimentare il greggio, gli intermedi e i prodotti finiti.

All'inizio del Duemila esistevano globalmente circa 730 raffinerie, con una capacità di lavorazione di circa

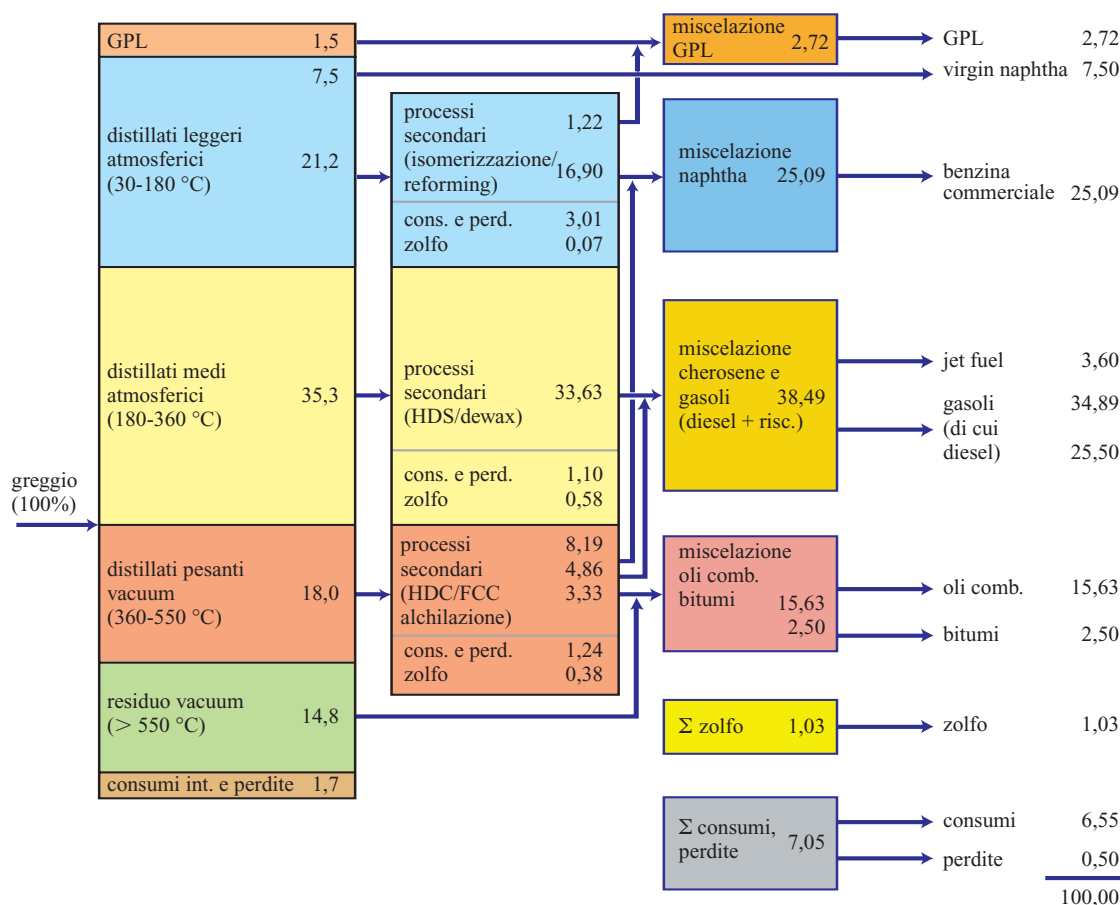



fig. 10. Rese tipiche di una raffineria di conversione (% di massa sul greggio).

4 miliardi di tonnellate di greggio. Le raffinerie vengono classificate in base alla potenzialità, espressa in t/a o in barili di greggio lavorato per giorno operativo (per passare dalle prime ai secondi basta dividere per 50), e in base allo schema di lavorazione. Non esistono due raffinerie che lavorino in modo del tutto identico; le differenze sono determinate dalle condizioni di mercato dei prodotti e dalle caratteristiche della materia prima. Una parte considerevole dello spazio è occupata dai serbatoi di stoccaggio del greggio (scorte d'obbligo), dei semilavorati e dei vari prodotti; l'area occorrente è quindi molto più estesa di quella necessaria per uno stabilimento chimico, anche per esigenze di sicurezza (distanze di rispetto).

Negli anni precedenti la Seconda Guerra Mondiale la disposizione planimetrica delle raffinerie risultava molto diversa da quella attuale. A partire dalla metà del 20° secolo sono sorti stabilimenti caratterizzati da una maggiore funzionalità, i cui concetti ispiratori sono: *a*) creazione di una o più aree per i serbatoi separate dagli impianti; *b*) concezione unitaria del ciclo di lavorazione e dei suoi prevedibili sviluppi; *c*) raggruppamento degli impianti in un'unica zona, ma su varie aree, con un'unica sala di controllo; *d*) concentrazione della produzione di vapore e di energia elettrica in un unico impianto; *e*) centralizzazione dell'organizzazione di manutenzione; *f*) concentrazione dei sistemi di trattamento degli effluenti in siti appositi; *g*) predisposizione di aree di ampliamento e sviluppo, sia per gli impianti sia per i serbatoi.

La **fig. 11** (Rumbold, 1971) mostra lo schema planimetrico di una tipica raffineria della seconda metà del Novecento, per certi versi ancora attuale. Lo stabilimento è suddiviso in 'isole', ognuna delle quali ospita uno o più impianti; le isole sono separate da zone di rispetto che costituiscono un sistema viario essenziale per l'esercizio e la sicurezza degli impianti. I serbatoi sono raggruppati in zone separate. Se la raffineria è posta in riva al mare, si avvantaggia della disponibilità di un pontile di ormeggio per la ricezione e la spedizione.

Alcuni fondamentali criteri di progettazione derivano da normative e imposizioni legali, o da operazioni di unificazione. Così il tipo, la forma e le dimensioni modulari dei serbatoi sono normalizzati; le unità di processo sono all'aperto, a eccezione di macchine e apparecchiature particolari, nonché strumenti di controllo a distanza, raggruppati in un unico edificio (sala di controllo).

1 separatore API
2 centrale termoelettrica
3 ossidazione bitumi
4 impianto produzione zolfo
5 fluidi di servizio
6 carico bitumi
7 trattamento acque di scarico
8 torri raffreddamento acqua
9 reformer catalitici
10 desolforazione catalitica
11 frazionamento gas saturi
12 distillazione primaria
13 alchilazione
14 isomerizzazione n-butano
15 cracking catalitico e frazionamento gas insaturi
16 distillazione sotto vuoto
17 sala controllo
18 fiaccola
19 officina e magazzino
20 laboratorio
21 rimessa mezzi antincendio
22 uffici
23 zona carico autobotti
24 stazioni di pompaggio prodotti
25 serbatoi per GPL
26 raccordo ferroviario e zona carico ferrocisterne
27 cabine elettriche

fig. 11. Tipica disposizione planimetrica di una raffineria della seconda metà del Novecento.

Gli scambiatori di calore, normalmente del tipo tubolare a testa flottante, sono di lunghezza generalmente normalizzata, come sono unificati anche diametri, spessori e flangiature delle tubazioni. Tutte le apparecchiature elettriche sono di tipo antideflagrante. Gli scarichi gassosi che avvengono tramite le valvole di sicurezza sono convogliati alla fiaccola.

I concetti ispiratori precedentemente elencati sono in linea di massima ancora validi; a essi sono stati aggiunti criteri di progettazione e gestione dettati da una maggior sensibilità nei confronti della sicurezza e dell'ambiente. Così, per esempio, le vecchie sale di controllo, dotate di vetrate e prima situate spesso al centro della zona impianti, sono state sostituite da veri e propri bunker in cemento armato, resistenti a scoppi e incendi, che 'vedono' gli impianti solo attraverso la strumentazione di controllo ed eventuali telecamere. I complessi aspetti relativi alla sicurezza e alla protezione ambientale sono trattati nei capp. 9.1, 9.2. La **fig. 12** mostra una panoramica di una moderna raffineria.

L'evoluzione dei processi è dettata dalle esigenze sociali e, oggi soprattutto, ambientali. Come conseguenza la attuale struttura dei cicli, e quindi degli impianti, tiene conto della necessità di convertire i residui per una maggior produzione di distillati (soprattutto diesel di migliore qualità) e/o idrogeno. L'ossidazione parziale (gassificazione), pur richiedendo elevati investimenti, ha acquistato crescente importanza. Come conseguenza sono stati rivitalizzati i processi di deasphalting e mantenuti, o addirittura potenziati, i processi termici (come il cracking, il visbreaking e il coking) che forniscono l'alimentazione agli impianti IGCC. Gli impianti di desolforazione sono stati potenziati in termini sia qualitativi sia quantitativi.

L'integrazione tra raffinazione e petrolchimica è stata realizzata con due dettami principali: in base al primo, la raffineria deve essere adiacente allo stabilimento petrolchimico, ma da esso separata; in base al secondo (meno praticato) gli impianti di raffinazione devono trovarsi all'interno del complesso petrolchimico, con servizi unificati e gestione integrata.

fig. 12. Veduta panoramica di una moderna raffineria (Eni, raffineria di Sannazzaro de' Burgondi).

Le moderne raffinerie hanno fatto propri alcuni processi prima tipici dell'industria petrolchimica; il principale di essi riguarda la produzione dell'idrogeno (steam reforming). Anche la produzione di MTBE, introdotta in alcune raffinerie negli ultimi decenni del secolo scorso, è tipicamente petrolchimica, così come il processo di gassificazione (IGCC). Questo tipo di integrazione sta continuando, trasformando sempre più la raffineria in uno stabilimento maggiormente chimico e sofisticato.

Alcuni possibili scenari del prossimo futuro potrebbero avere un impatto non trascurabile sull'evoluzione della struttura delle raffinerie a partire dalla seconda decade di questo millennio; tra essi figurano, oltre all'evoluzione del costo del petrolio, gli aspetti legati alla riduzione di CO_2, all'evoluzione dei carburanti per l'autotrazione (da benzine a gasolio e a idrogeno), allo sviluppo delle biotecnologie e altri ancora. Aggiungendo gli aspetti evolutivi che interessano tutta l'industria (*process intensification*, automazione, risparmi energetici, riduzione delle emissioni, ecc.), i cambiamenti previsti per i primi 20 anni del 21° secolo saranno probabilmente più importanti di quelli degli ultimi 60 anni e interesseranno tutte le raffinerie esistenti. Le previsioni più accettate e autorevoli confermano il ruolo ancora dominante del petrolio per i primi tre decenni del Duemila.

Per vari motivi, l'aumento dei consumi di prodotti petroliferi nell'Europa occidentale, in Giappone e negli Stati Uniti è piuttosto contenuto rispetto ad altri paesi con più forti tassi di sviluppo (per esempio, la Cina). È per questo che difficilmente si assisterà alla costruzione di nuove raffinerie in tali aree dove, fra l'altro, i vincoli ambientali giocano un ruolo molto importante: nell'ultima decade, una sola raffineria è stata costruita nell'Europa occidentale. I nuovi progetti riguarderanno soprattutto l'Asia, il Medio Oriente e probabilmente l'America Latina (Swaty, 2005).

1.1.5 Servizi ausiliari

Per poter funzionare, una raffineria necessita di una serie di altre unità di servizio, oltre a quelle di processo. Tali unità costituiscono i cosiddetti 'servizi ausiliari' (utilities), che forniscono l'energia elettrica e i fluidi ausiliari necessari agli impianti di produzione, provvedendo anche al trattamento degli effluenti. La **fig. 13** mostra uno schema generale dei principali servizi ausiliari di una raffineria.

Le più importanti utilities necessarie al funzionamento sono: *a*) olio combustibile per forni e caldaie; *b*) gas di raffineria (e/o metano) per forni e caldaie; *c*) coke (combustibile) se disponibile; *d*) acqua di raffreddamento; *e*) acqua per altri usi (potabile, di processo, per le caldaie, antincendio); *f*) aria compressa per la strumentazione di controllo; *g*) azoto per le bonifiche e altri servizi; *h*) ossigeno, se necessario (per esempio, per IGCC); *i*) vapore di processo, a pressioni diverse; *l*) vapore come fluido motore per le turbine; *m*) energia elettrica.

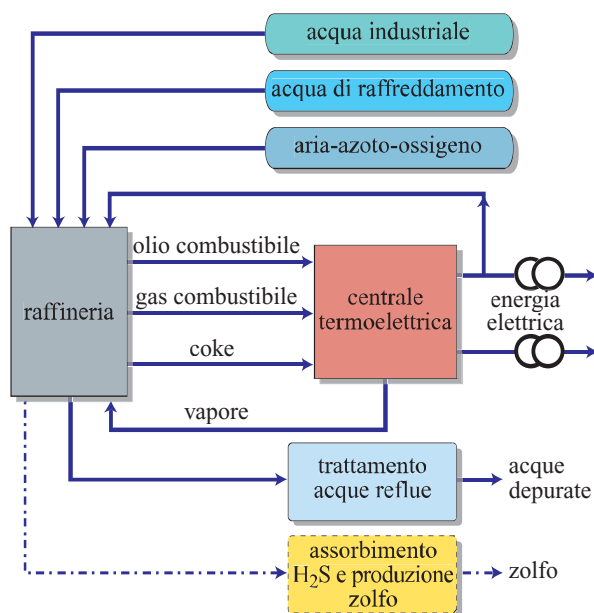



fig. 13. Schema generale dei principali servizi ausiliari di una raffineria.

Gli effluenti da trattare sono sia liquidi (acque reflue), sia solidi (fanghi di varia provenienza), sia gassosi. Questi ultimi sono trattati in impianti appositi (per esempio, per l'assorbimento di H_2S, per la riduzione degli ossidi di zolfo) che però in genere vengono considerati insieme alle unità di processo. Il sistema che convoglia gli scarichi in fiaccola, e la fiaccola stessa, sono invece inclusi nei servizi ausiliari o, in taluni casi, negli *off sites* (vedi par. 1.1.6).

Centrale termoelettrica

La centrale termoelettrica è la più importante delle unità di servizio; essa fornisce alla raffineria vapore ed energia elettrica, cioè le due utilities fondamentali per il funzionamento dello stabilimento, e necessita a sua volta di fluidi di servizio sotto forma di combustibili e acqua trattata.

Il sistema centrale è costituito dalle seguenti componenti (**fig. 14**): *a*) un sistema di approvvigionamento dell'acqua; *b*) un impianto di trattamento delle acque (per ottenere le caratteristiche adatte alle caldaie); *c*) una o più caldaie per la produzione di vapore; *d*) una o più turbine a vapore (a condensazione e/o a contropressione) per la produzione di energia elettrica; *e*) un sistema di distribuzione del vapore alle unità di raffineria, con diverse pressioni (per esempio, 4 e 14 bar); *f*) una o più turbine a gas che utilizzano gas di raffineria per produrre energia elettrica.

L'acqua prelevata da pozzi, fiumi, acquedotti o dal mare deve essere sottoposta a una serie di trattamenti (più complessi nel caso dell'acqua di mare) onde renderla adatta all'alimentazione delle caldaie. Il contenuto di sali disciolti, silice, ossigeno e ioni metallici deve essere ridotto a quantità anche inferiori alle ppm, in relazione alle condizioni di esercizio. Nel caso di acqua dolce proveniente da pozzi o fiumi sono necessari trattamenti di chiarificazione, filtrazione (sabbia, carboni attivi) e demineralizzazione con resine cationiche e anioniche. Per l'acqua di mare occorre un impianto di dissalazione.

Il sistema di produzione di energia elettrica tradizionalmente impiegato è costituito da una caldaia a fuoco diretto, da una turbina a contropressione (con eventuali spillamenti intermedi), da un riduttore e da un alternatore. Il combustibile bruciato all'interno della caldaia produce energia termica che trasforma l'acqua di processo in vapore. Quest'ultimo, fortemente surriscaldato, va ad agire sulle palette di una turbina a vapore; l'energia meccanica così prodotta viene ceduta all'alternatore, che provvede a trasformarla in energia elettrica di media tensione. Il livello di tensione viene innalzato dai trasformatori elevatori che collegano la centrale alla rete di alta tensione. Il vapore, dopo aver ceduto il suo contenuto energetico alla turbina, viene scaricato dalla stessa nella rete a bassa pressione (BP) nel caso di turbine a contropressione, o condensato e ricondotto in caldaia sotto forma liquida (turbine a condensazione).

Una raffineria possiede solitamente due reti di vapore di servizio: una a media pressione (MP, circa 10-15 bar) per le unità di processo e altri servizi, e una a bassa

fig. 14. Schema generale di una centrale termoelettrica dotata di caldaia a fuoco diretto e di caldaia di recupero.

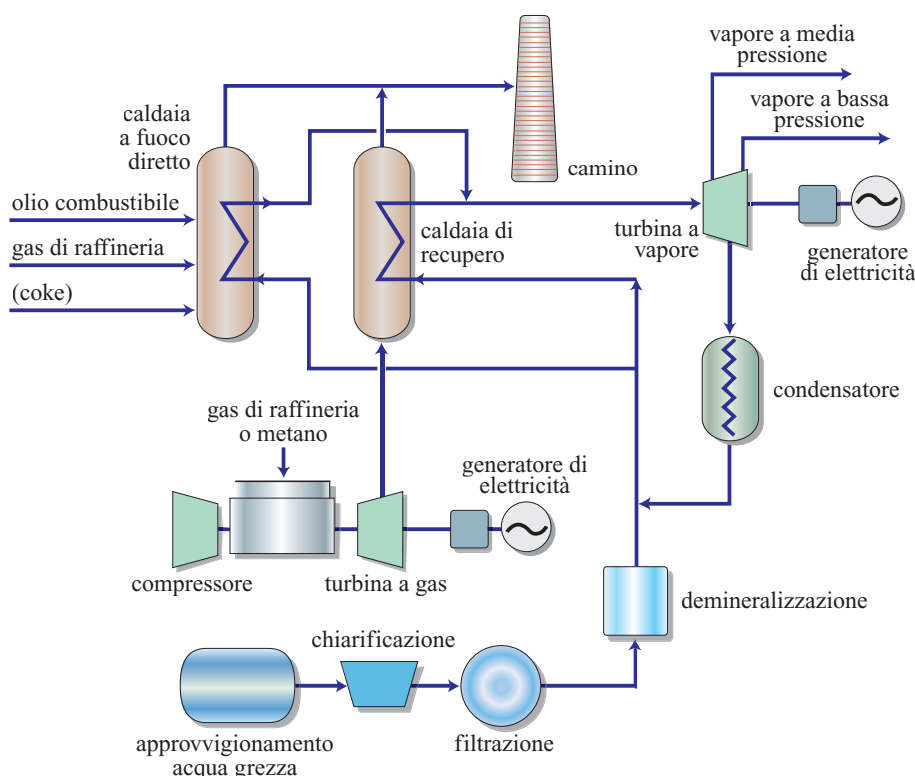
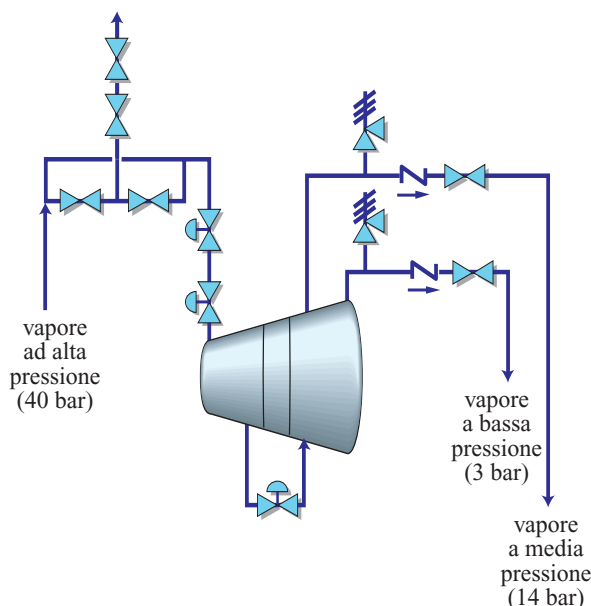



fig. 15. Schema semplificato di una turbina a contropressione con valori indicativi delle pressioni di estrazione del vapore.

pressione (BP, circa 2-5 bar) per il riscaldamento; normalmente si pratica uno spillamento a valle del corpo ad alta pressione (AP, circa 40-80 bar) delle turbine (evitando di condensare il vapore uscente a BP) per alimentare la rete a MP della raffineria (**fig. 15**).

Per motivi di sicurezza, in molte raffinerie anche alcune macchine di speciale importanza (per esempio, compressore di riciclo del reforming, compressore dell'aria del cracking catalitico) sono comandate da turbine a vapore (MP), oltre che da motori elettrici, come le altre macchine.

In un impianto termoelettrico convenzionale solo una parte (38-40% circa) dell'energia termica liberata dalla combustione nella caldaia viene convertita in energia elettrica. La porzione restante viene dissipata nelle varie conversioni dell'energia (da chimica a termica, da termica a meccanica, da meccanica a elettrica) e come calore residuo dei fumi e del vapore avviato alla condensazione.

Un altro sistema di generazione di energia elettrica e vapore è quello fondato sull'impiego delle turbine a gas, che è costituito dalla sequenza: turbina a gas, riduttore, alternatore e caldaia di recupero a vapore alimentata con i gas di scarico (fumi) della turbina. In questo caso il vapore è disponibile solo alla pressione della caldaia di recupero. I due sistemi possono essere abbinati, come mostrato nella fig. 14.

La caldaia a fuoco diretto impiega i classici combustibili di raffineria (olio combustibile, gas di raffineria, coke se disponibile). La turbina a gas brucia il gas prodotto dalle lavorazioni di raffineria o gas metano importato dall'esterno; i gas di scarico della turbina sono successivamente impiegati per produrre vapore nella caldaia a recupero, prima di scaricarli nell'atmosfera. La turbina è normalmente dotata di bruciatori di postcombustione che ne aumentano la potenzialità e migliorano l'efficienza del ciclo di cogenerazione.

Il controllo delle emissioni gassose viene fatto regolando l'immissione dei vari combustibili disponibili (per esempio passando, in caso di emergenza ambientale, da olio combustibile a gas di raffineria a gas metano) e massimizzando il carico sulla caldaia a più alto rendimento.

Il problema dell'autoproduzione di energia elettrica ha avuto soluzioni varie, anche dipendenti dall'affidabilità offerta dalla rete elettrica esistente nel territorio in cui opera la raffineria.

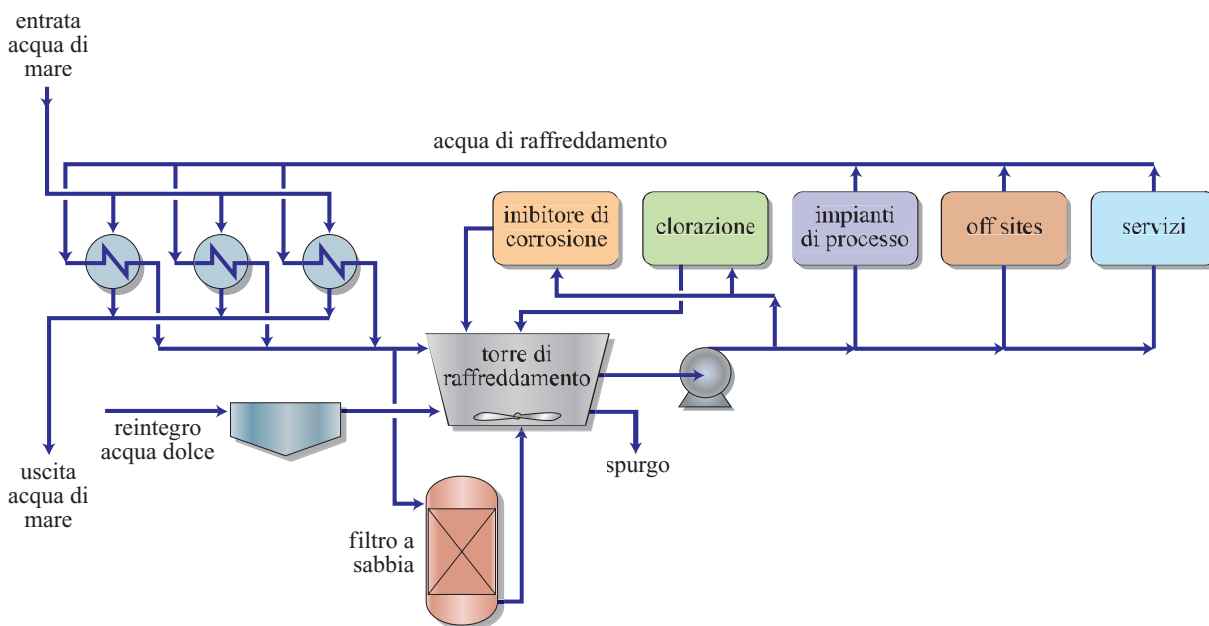
Se si rinuncia all'autoproduzione, può però essere buona prassi produrre la quantità minima di energia elettrica che si può ricavare dal vapore a media e bassa pressione comunque disponibile per gli impianti di processo; la differenza di costo tra la produzione di vapore ad AP per le turbine (40-80 bar), con spillamenti intermedi a MP per i processi, e la produzione diretta di vapore a MP è compensata largamente dai vantaggi ottenuti. Viceversa, se si opta per l'autoproduzione, può essere necessario mantenere ugualmente un collegamento contrattuale, pur minimo, con la rete esterna, alla quale si deve poter ricorrere in caso di emergenza della centrale. Una situazione opposta si verifica nelle raffinerie dotate di importanti impianti di cogenerazione (per esempio IGCC, v. cap. 7.3) che, invece di acquistare, cedono alla rete esterna parte dell'energia elettrica prodotta.

Circuito dell'acqua di raffreddamento

I processi di raffineria implicano l'impiego di calore che deve poi essere rimosso tramite scambio termico e refrigerazione con aria e/o con acqua. Circa il 50% del fabbisogno di acqua di una raffineria è richiesto per il raffreddamento; i quantitativi dipendono dalla complessità della raffineria stessa.

L'acqua impiegata per i refrigeranti e per gli altri usi termici aumenta di temperatura e per essere riutilizzata in un circuito chiuso deve essere raffreddata con aria nelle torri di refrigerazione e ricircolata con reintegro delle quantità perse (essenzialmente per evaporazione parziale nelle torri e per gli spurghi). L'acqua di reintegro subisce un pretrattamento di chiarificazione. È prevista l'aggiunta di inibitori di corrosione, biocidi e altri additivi. L'aggiunta di un filtro a sabbia contribuisce a mantenere relativamente pulita l'acqua in circolazione.

L'acqua non dovrebbe lasciare incrostazioni né essere corrosiva per le pareti metalliche degli scambiatori. Essendo le condizioni di equilibrio dipendenti dalla temperatura, il problema non è però di facile soluzione, a meno di ricorrere ad acqua completamente demi-

fig. 16. Circuito misto delle acque di raffreddamento dotato di scambio termico acqua dolce/acqua di mare (quest'ultima impiegata in circuito aperto). I maggiori utilizzatori del circuito chiuso ad acqua dolce sono i refrigeranti degli impianti di processo.

neralizzata e opportunamente inibita contro la corrosione. In taluni casi, il sistema di raffreddamento può essere tutto aperto: l'acqua viene cioè prelevata da un bacino di aspirazione (fiume, lago, mare) e, dopo aver svolto le sue funzioni, vi viene scaricata nuovamente. È questo, per esempio, il caso dell'acqua di mare che può essere usata direttamente per la refrigerazione dei fluidi di processo. Questa acqua, che contiene notevoli quantità di sali ed è un buon conduttore, presenta però notevoli problemi di corrosione.

Un sistema intermedio adotta il circuito misto (o circuito semichiuso) riportato nella **fig. 16**, in cui il raffreddamento dell'acqua dopo l'impiego avviene dapprima con acqua di mare ed è poi completato nelle torri di refrigerazione; in tal modo si riducono il carico delle torri e le perdite per evaporazione.

Acqua antincendio

L'acqua antincendio serve alla formazione delle schiume estinguenti e come mezzo refrigerante preventivo contro l'estensione di un incendio in atto. Il sistema è in genere costituito da: *a*) un bacino (naturale o artificiale) contenente una sufficiente quantità di acqua; *b*) un gruppo di pompe idoneo a tenere in pressione la rete antincendio, con erogazione nulla o modesta; *c*) un gruppo di pompe di sufficiente prevalenza e di forte portata, adatte a fornire l'acqua richiesta al manifestarsi dell'incendio; *d*) una rete di distribuzione interrata; *e*) idranti con bocche di presa cui vengono collegate le manichette di intervento.

Sono collegati alla rete d'acqua antincendio, e ne fanno parte integrante, i sistemi di raffreddamento a pioggia predisposti per il raffreddamento delle pareti verticali dei serbatoi, con lo scopo di proteggerli da temperature eccessive in caso di incendio adiacente. La rete antincendio deve anche poter funzionare in modo completamente autonomo da ogni fonte di energia esterna o centralizzata. Una parte del gruppo di pompaggio è quindi comandata da motori diesel con riserva di combustibile locale.

Aria compressa e azoto

Esistono in genere due sistemi di aria compressa nelle raffinerie, ciascuno alimentato da propri compressori: quello per l'alimentazione degli strumenti e per il comando delle valvole regolatrici (aria strumenti) e quello per servizi vari, tra i quali l'alimentazione della utensileria mobile (aria servizi). L'aria strumenti richiede particolari cure, perché non deve contenere polvere, ossidi, olio e umidità. I compressori sono del tipo non lubrificato e l'aria, dopo compressione e raffreddamento, viene filtrata ed essiccata. La compressione e il convogliamento dell'aria strumenti sono effettuati alla pressione di 4-8 bar, che è la stessa dell'aria servizi, per ovvie ragioni di intercambiabilità e di emergenza. Presso i punti di utilizzazione esistono stazioni di decompressione (riduzione) che la portano alla pressione normalizzata di utilizzazione.

L'aria servizi è il tradizionale fluido motore per la utensileria mobile in ambienti nei quali l'impiego dell'energia elettrica non è permesso per ragioni di sicurezza.

Se non impiegato per altri scopi nei processi, l'azoto serve soprattutto per le bonifiche degli impianti catalitici, che non vengono fatte con vapore per non danneggiare i catalizzatori. L'azoto è anche impiegato nella pressurizzazione di liquidi che possono reagire con l'ossigeno dell'aria; esso viene rifornito dall'esterno in bombole e il sistema di immagazzinamento più usato è tradizionalmente quello ad alta pressione e temperatura atmosferica. Sono diffusi anche il trasporto e lo stoccaggio di azoto liquido a bassa temperatura. In alcuni casi, ove esiste produzione di azoto per liquefazione dell'aria, questo può essere usato come gas inerte per le bonifiche e al posto dell'aria nella strumentazione.

Trattamento degli effluenti liquidi

Le acque provenienti da vari punti della raffineria vengono convogliate dall'impianto di trattamento degli effluenti (v. anche cap. 9.2). Nella fognatura (appositamente predisposta per raccogliere i residui oleosi) vengono raccolte le acque originate da: *a*) accumulatori di riflusso delle colonne; *b*) dissalatore del greggio; *c*) condense delle apparecchiature; *d*) spurghi del circuito di raffreddamento; *e*) spurghi delle caldaie; *f*) circuito antincendio (in inverno, per prevenire il congelamento); *g*) acque meteoriche della raffineria; *h*) acqua di risulta del trattamento fanghi; *i*) vari utilizzi (lavaggi, flussaggi, ecc.).

La differenza essenziale tra la rete fognaria di raffineria e quella urbana consiste nell'inserimento, nella prima, di pozzetti sifonati che impediscono l'eventuale propagarsi di incendi lungo la fognatura.

La **fig. 17** mostra un tipico schema a blocchi del sistema di trattamento delle acque reflue di raffineria, dotato di trattamenti di tipo fisico (API, American Petroleum Institute; CPI, Corrugated Plate Interceptor; TPI, Tilted Plate Interceptor; o altri, più flottazione) e chimico, oltre a quello biologico.

Le acque oleose fluiscono attraverso un bacino di calma (separatore API) o in bacini di minori dimensioni muniti di sistemi che favoriscono la sedimentazione (CPI, TPI); per differenza di densità, l'olio si separa in superficie e viene recuperato. L'acqua viene ulteriormente chiarificata mediante flottazione con aria e inviata quindi a un trattamento biologico (per esempio, fanghi attivi); in alcuni casi, in presenza di vasti spazi, si può impiegare anche un lagunaggio (*lagooning*). Il trattamento chimico (regolazione pH, aggiunta di $FeCl_2$, ecc.) può rendersi necessario per condizionare l'acqua da inviare all'impianto biologico.

L'impianto è progettato per portate di punta, che però non possono tener conto di piogge eccezionali; sono quindi necessarie grandi vasche e/o serbatoi di accumulo per graduare, in questi casi, l'alimentazione all'impianto di trattamento.

Lo schema della fig. 17 non comprende l'unità cosiddetta *sour water stripper* che è normalmente indipendente; tale unità è costituita da una colonna di stripping, riscaldata con vapore, dove vengono inviate le correnti ricche di H_2S e NH_3, prodotte da unità di distillazione, hydrocracking, idrodesolforazione, trattamento gas, rigenerazione ammine, zolfo e coking. I vapori che si liberano in testa alle colonne di stripping vengono inviati all'impianto zolfo.

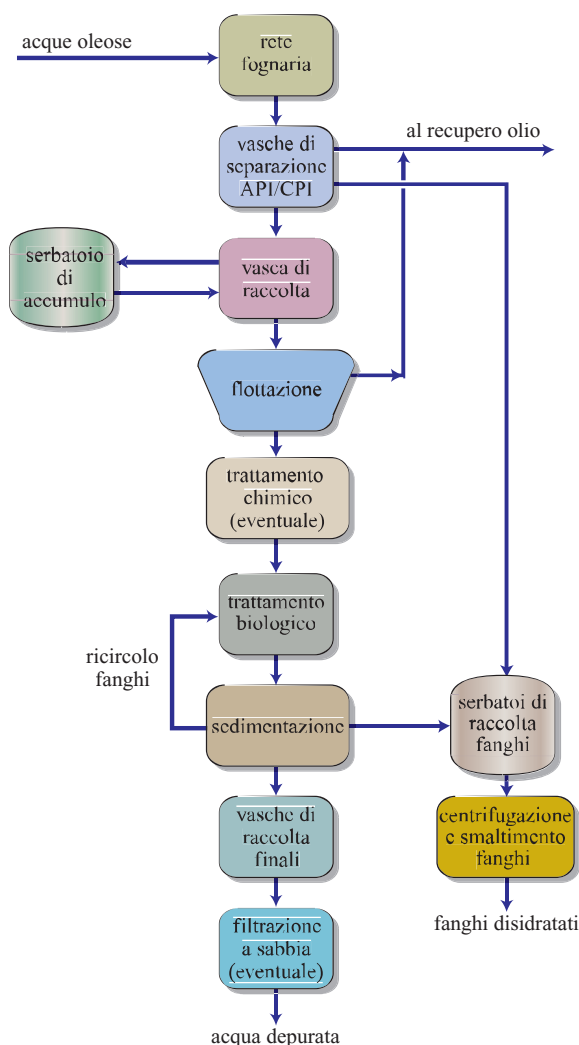



fig. 17. Schema a blocchi di un tipico sistema di trattamento delle acque reflue di raffineria.

Distribuzione dei combustibili

Mediamente il 4-8% del greggio viene impiegato per il funzionamento della raffineria. I combustibili più impiegati sono l'olio combustibile e il gas di raffineria; combustibili ausiliari possono essere il gas naturale, acquistato dall'esterno, e il coke, se la raffineria è dotata di impianto di coking.

Il gas di raffineria è costituito da tutti i componenti leggeri (H_2, CH_4, C_2H_6, H_2S, ecc.) separati negli

accumulatori di testa di varie colonne; questi componenti sono in parte contenuti nel greggio, ma per lo più provengono da processi secondari di pirolisi e cracking.

L'olio combustibile è il residuo di vari trattamenti; in raffineria si tende a impiegare quello più viscoso e con minor valore commerciale, dato l'alto contenuto di asfalteni ed eteroatomi (zolfo).

Normalmente i bruciatori dei forni di raffineria sono progettati per bruciare sia il gas sia l'olio. Il gas naturale viene impiegato in caso di mancanza dei citati combustibili o, più frequentemente, per problemi ambientali.

Il circuito per l'alimentazione dell'olio comprende uno o più serbatoi dedicati, le pompe e i vari sistemi di controllo. Il circuito del gas può comprendere anche uno stoccaggio di GPL che interviene quando si verificano variazioni nelle portate e/o nel potere calorifico del gas di raffineria. Così, per esempio, non è sempre possibile sostituire direttamente e completamente il gas di raffineria con il metano (i cui poteri calorifici e la cui densità sono assai diversi) senza influire nelle prestazioni dei forni. La **fig. 18** mostra lo schema della distribuzione del gas combustibile di raffineria dotato di stoccaggio del GPL.

Fiaccola e sistema blow-down

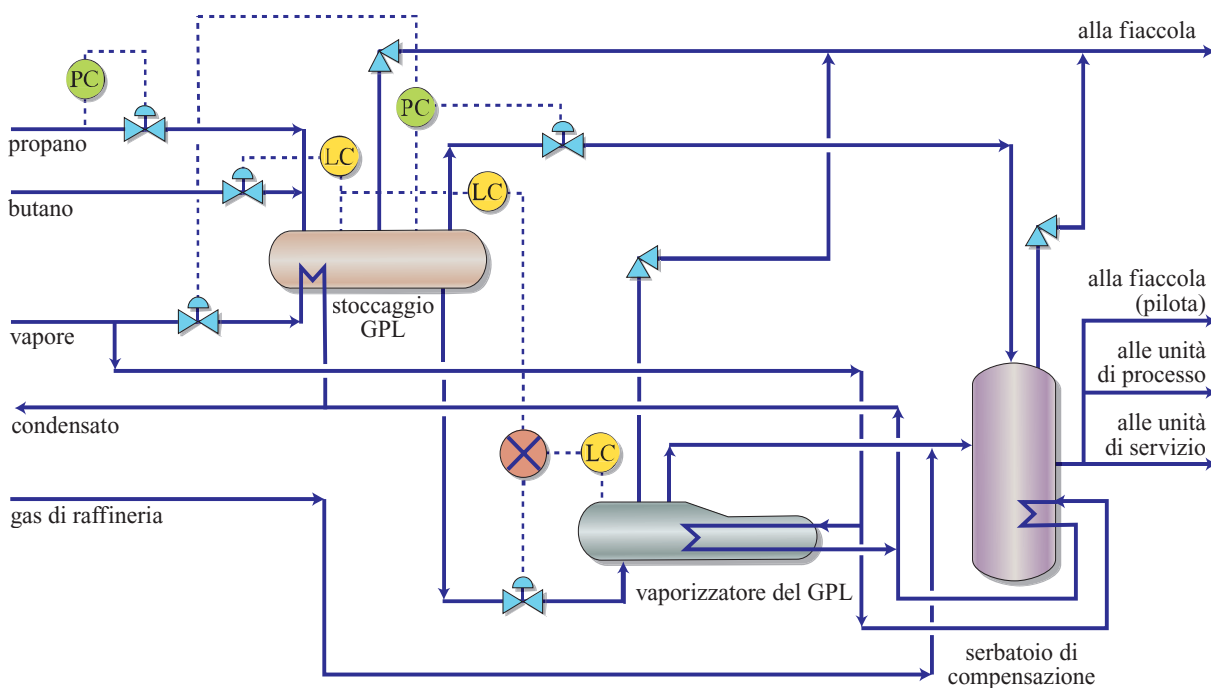
Le apparecchiature delle varie unità, progettate per resistere a determinate pressioni, vengono protette da valvole di sicurezza contro eventuali sovrapressioni. Gli scarichi di tali valvole sono convogliati verso la fiaccola (o torcia), costituita in genere da un tubo verticale di sufficiente altezza, munito alla base di una guardia idraulica (per impedire rientri di aria) e sulla sommità di un bruciatore pilota sempre acceso, che innesca la combustione degli idrocarburi scaricati.

L'invio di una quantità controllata di vapore d'acqua contribuisce a ridurre la fumosità e a migliorare la dispersione dei prodotti di combustione; il vapore, tuttavia, aumenta la rumorosità della fiaccola. La fiaccola rappresenta quindi un sistema pratico e sicuro per controllare le irregolari immissioni di vapori di idrocarburi, sia nelle emergenze sia quando si verificano scarichi dalle numerose valvole di sicurezza. Bruciando i vapori accidentalmente emessi, si evitano fuoriuscite dirette nell'atmosfera che comporterebbero problemi di sicurezza e ambientali. L'accurata gestione dei processi deve comunque evitare l'invio di un eccesso di idrocarburi in fiaccola per limitare i problemi di irradiazione termica, luminanza, fumo e rumore.

Nel collettore di adduzione alla fiaccola è inserito un recipiente separatore di liquidi per raccogliere le eventuali (e accidentali) condense liquide, evitando che giungano alla guardia idraulica.

Le fiaccole cosiddette *smokeless* basano il loro funzionamento sull'aumento della turbolenza dei gas combustibili e dell'aria, con l'eventuale ausilio di vapore, così da migliorare la miscelazione e minimizzare la formazione di fuliggine.

Le fiaccole poste a terra (*ground flares*) sono alte pochi metri e hanno grandi diametri; l'assenza di fumosità è ottenuta senza l'impiego di vapore, così da ridur-

fig. 18. Sistema per la distribuzione del gas combustibile di raffineria.

re il rumore. L’ulteriore riduzione di rumorosità è ottenuta suddividendo la fiamma in tanti piccoli bruciatori e usando sistemi per l’assorbimento acustico. Il costo di tali installazioni è superiore a quello delle fiaccole tradizionali, anche per ciò che riguarda l’esercizio. La fiaccola è in ogni caso situata lontano dalle unità di processo, per ragioni di sicurezza.

La **fig. 19** mostra un tipico sistema di blow-down dotato di fiaccola sia a terra sia tradizionale; quest’ultima entra in funzione se si verificano sovraccarichi nella fiaccola a terra.

1.1.6 Off sites

L’espressione *off sites* definisce tutte le strutture legate alla ricezione, allo stoccaggio e alla spedizione dei prodotti di una raffineria. Considerando l’estensione del parco serbatoi, l’off site costituisce, anche logisticamente, una porzione molto importante della raffineria e garantisce: *a*) la ricezione e lo stoccaggio delle materie prime; *b*) la necessaria alimentazione agli impianti di processo; *c*) la ricezione dei prodotti provenienti dagli impianti; *d*) la preparazione, lo stoccaggio e la spedizione dei prodotti finiti.

I prodotti che provengono dagli impianti di lavorazione sono quasi sempre dei semilavorati, che danno luogo ai prodotti commerciali solo dopo miscelazione ed eventuale additivazione. Essi vengono ricevuti in serbatoi di ‘colaggio’ e da questi vengono trasferiti in serbatoi di ‘spedizione’, nei quali si effettuano le miscelazioni secondo determinate formulazioni.

Serbatoi

Dal punto di vista costruttivo i serbatoi si classificano in alcuni tipi che citiamo brevemente di seguito.

Serbatoi per prodotti a bassa tensione di vapore. Si impiegano per oli combustibili residui o distillati (fino al gasolio) e per bitumi. Sono serbatoi cilindrici verticali, in lamiera di acciaio saldata, con tetto conico fisso, che vengono raggruppati entro bacini di contenimento collettivi e hanno generalmente serpentini di riscaldamento sul fondo e, per i prodotti più viscosi (per esempio, bitumi), hanno coibentazione completa su tutta la superficie esposta. Quelli a parete nuda sono dotati di dispositivi di irrorazione d’acqua, per il raffreddamento di emergenza.

Serbatoi per prodotti a media tensione di vapore. Vengono impiegati per il greggio e per i distillati leggeri. Sono serbatoi cilindrici a tetto galleggiante che impedisce la formazione di cuscini di gas e di aria sopra il liquido. Fondo, tetto e mantello cilindrico sono in lamiere di acciaio calandrate e saldate. Il tetto galleggiante è da tempo il sistema più efficace, pratico ed

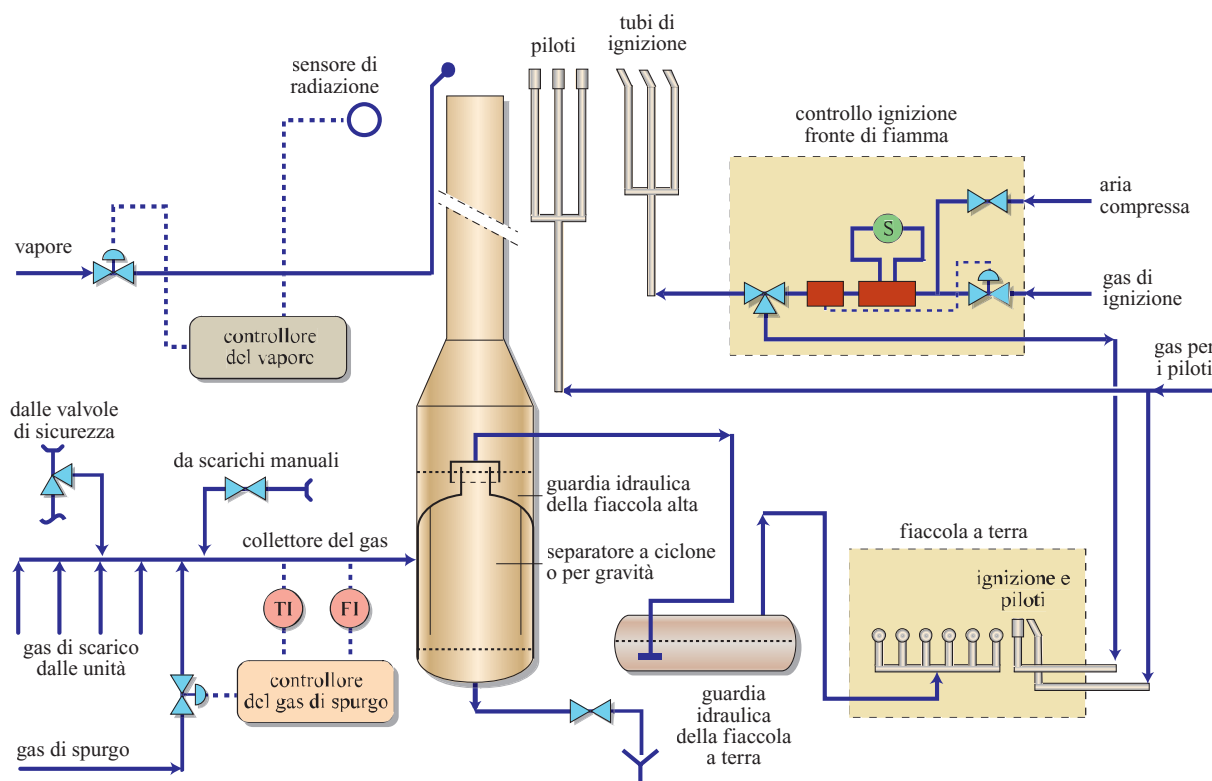



fig. 19. Sistema di blow-down dotato di fiaccola alta e di fiaccola a terra (Parkash, 2003).

economico per il contenimento delle perdite per evaporazione. I serbatoi per il greggio sono riscaldabili all'occorrenza mediante serpentino a vapore posto sul fondo. Ogni serbatoio è situato entro un bacino di contenimento delimitato da argini di terra o da muri in cemento armato. Il volume del bacino deve eguagliare quello del serbatoio: l'area del bacino è quindi molto estesa rispetto a quella del serbatoio e determina il caratteristico aspetto planimetrico dei parchi serbatoi (v. ancora fig. 11). I serbatoi del greggio possono raggiungere dimensioni ragguardevoli (anche 160.000 m^3).

Serbatoi per prodotti ad alta tensione di vapore. Sono serbatoi destinati a contenere, sotto forma liquida, prodotti che sarebbero gassosi alle normali condizioni di pressione; in pratica sono gli idrocarburi del tipo propano e butano, che costituiscono i GPL. Tradizionalmente i serbatoi sono sferici per il butano e il GPL e cilindrici per il propano, capaci di resistere alla pressione di alcuni bar. Oggi si tende a usare sempre la forma cilindrica, con dimensioni limitate e fondi emisferici. Per ragioni di sicurezza, la tendenza attuale è quella di ricoprire questi serbatoi di uno strato di terra (stoccaggio 'tumulato').

Preparazione dei prodotti finiti

Come già detto, le unità di processo producono varie frazioni che devono essere opportunamente miscelate per ottenere le caratteristiche richieste dai prodotti commerciali finiti. Molto spesso vengono anche aggiunti additivi di vario tipo per migliorare la qualità e differenziare tra loro i vari prodotti (coloranti, denaturanti). Nel caso dei lubrificanti, l'additivazione riveste un'importanza fondamentale

I sistemi di miscelazione possono essere discontinui e continui in linea. Nel sistema discontinuo (*batch*), i componenti di un prodotto sono aggiunti e miscelati in un serbatoio. Le moderne raffinerie di maggiori dimensioni usano il sistema continuo in linea (*continuous in-line blending*) che miscela simultaneamente quantità dosate di tutti i componenti e degli additivi nella tubazione; l'accuratezza è tale che in ogni istante il prodotto formato è conforme alle specifiche e può essere prelevato direttamente dalla linea.

Movimentazione dei prodotti

Il greggio e i prodotti finiti vengono movimentati mediante oleodotti, navi cisterna, cisterne ferroviarie, autobotti.

Le raffinerie costiere sono dotate di strutture in mare (pontili, isole artificiali) per il caricamento e la ricezione. Gli oleodotti sono mezzi di trasporto potenti ed economici che trasportano in tubazioni distinte i prodotti 'neri' (greggio, olio combustibile, bitume) e quelli 'bianchi' (gasoli, benzine, ecc.).

Il trasferimento via terra è realizzato anche mediante autocisterne o/e ferrocisterne che entrano all'interno della raffineria tramite raccordi ferroviari dedicati. Nelle movimentazioni via mare, il collegamento tra i punti di ormeggio e le navi è assicurato da appositi bracci idropneumatici o con manichette flessibili. Per le grandi navi petroliere l'ormeggio può essere fatto in mare aperto su apposite boe o isole artificiali galleggianti appoggiate sul fondale.

1.1.7 Procedure operative

Il tipo di operazioni e la natura dei materiali trattati fanno classificare le raffinerie di petrolio tra le industrie ad alto rischio (per gli aspetti legati alla sicurezza, v. cap. 9.1). Strettamente legate al tema della sicurezza e alla qualità della produzione sono le procedure operative, che rivestono un ruolo fondamentale nella conduzione degli impianti di una raffineria. Il termine *procedura* significa una serie ordinata di attività per raggiungere uno scopo. La crescente complessità degli impianti chimici, petroliferi e petrolchimici richiede agli operatori numerosi e delicati interventi nelle varie fasi della vita dell'impianto; questi interventi esigono precise sequenze e modalità di esecuzione. Nel caso di impianti petrolchimici e raffinerie, la sequenza e la qualità delle attività sono il risultato della migliore esperienza operativa e del know-how ingegneristico. Si realizza in questo modo una ottimizzazione delle operazioni oggetto della procedura, dalla quale risultano implementate la sicurezza, la qualità delle operazioni e l'economia della gestione aziendale. La sicurezza è certamente il prodotto più interessante dell'applicazione delle procedure operative.

In raffineria vengono elaborate e applicate procedure scritte che forniscono istruzioni chiare per l'esecuzione sicura delle attività richieste dal processo. Tali procedure devono comprendere le principali situazioni operative (avviamento iniziale; esercizio normale; operazioni temporanee; fermate di emergenza, con l'indicazione del tipo di emergenza; operazioni di emergenza; fermata normale; avviamento dopo manutenzione e dopo fermata di emergenza) e tener conto sia dei limiti operativi (conseguenze della deviazione dal normale andamento; interventi richiesti per correggere o evitare la deviazione), sia della sicurezza e dell'igiene ambientale (proprietà e pericoli dei prodotti chimici usati nell'impianto; precauzioni necessarie per prevenire l'esposizione; misure da adottare nel caso si verifichi contatto o inalazione; controllo di qualità per le materie prime; controllo dei livelli di stoccaggio delle sostanze chimiche pericolose; altri pericoli speciali o eccezionali).

Le procedure operative devono essere facilmente accessibili ai dipendenti che lavorano negli impianti e

nella manutenzione e devono essere riviste con la frequenza necessaria per garantire che corrispondano alle operazioni effettivamente eseguite, tenendo presenti modifiche nel processo, nelle attrezzature e nelle facility dell'impianto. In particolare, nella raffineria devono essere elaborate e messe in esecuzione procedure di sicurezza per lavori pericolosi. Queste procedure dovranno essere applicate dal personale dell'azienda e dai contraenti. L'ingresso nell'impianto di personale esterno (addetti alla manutenzione e ai laboratori, rappresentanti della aziende contraenti, ecc.) deve essere disciplinato.

Il manuale dell'impianto indica queste attività ma, normalmente, non le spiega in modo analitico; a volte si suppone che siano note. È quindi necessario che esse costituiscano il primo gradino in un progetto di formazione e di addestramento del personale. È anche necessario farne un elenco completo, per evitare omissioni pericolose.

Le procedure sono riportate in speciali manuali, detti operativi, emessi dalle società di processo e di ingegneria, congiuntamente con la direzione dello stabilimento che li deve usare. In aggiunta, i fabbricanti e i fornitori di apparecchiature emettono specifici manuali.

Bibliografia citata

Aalund L.R. (1977) *Competition sparks refinery progress*, «Oil & Gas Journal», 75th Anniversary Issue, August, 339.

Giavarini C. (1989) *L'industria della raffinazione del petrolio. Le origini e lo sviluppo*, «La Chimica e l'Industria», 71, 12.

Giavarini C. (1990) *Gli anni del piombo*, «La Chimica e l'Industria», 72, 1027.

Giavarini C. (1993) *L'industria della raffinazione del petrolio. Ambiente e innovazione tecnologica nello sviluppo attuale*, «La Rivista dei Combustibili», 47, 16.

Iadanza P. (2004) *Per la 'dieselizzazione' generalizzata degli autoveicoli*, «La Rivista dei Combustibili», 58, 60-66.

Parkash S. (2003) *Refining processes handbook*, Amsterdam-London, Gulf.

Rumbold C. (1971) *Raffinazione*, in: Eni (1962-1971) *Enciclopedia del petrolio e del gas naturale*, Milano, Colombo, 8v.; v. VIII, 372.

Swaty T.E. (2005) *Global refining industry trends. The present and future*, «Hydrocarbon Processing», September, 35-44.

Carlo Giavarini

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

1.2

Prodotti della raffinazione

1.2.1 Introduzione

Per ottenere i prodotti finiti, le raffinerie di petrolio eseguono due successivi gruppi di operazioni: dapprima si opera sul greggio per ricavare una serie di prodotti intermedi o semilavorati, consistenti in frazioni con diverso intervallo di distillazione e in un residuo; successivamente, mediante processi specifici per ogni frazione, seguiti da miscelazioni, additivazioni, ecc., si ottengono da questi intermedi i prodotti finiti da immettere sul mercato.

I prodotti finiti ottenuti dalle diverse lavorazioni, riportati in ordine crescente di complessità molecolare e rapporto C/H, sono: Gas di Petrolio Liquefatto (GPL), benzine, solventi, cheroseni, gasoli, oli lubrificanti, paraffine, oli combustibili, bitumi.

Tutti questi prodotti sono contraddistinti da una serie di caratteristiche qualitative, o ‘specifiche’, che li individuano sia in produzione sia sul mercato.

Per specifica si intende l’insieme dei requisiti minimi ai quali un prodotto deve risultare conforme e, più particolarmente, il documento che li prescrive. Tali requisiti sono espressi tramite un insieme di caratteristiche, metodi di prova e limiti, cioè valori minimi e/o massimi, che la specifica deve rispettare. Le caratteristiche riportate nelle specifiche dei prodotti petroliferi hanno origine e finalità diverse.

Le *caratteristiche applicative* o *di impiego* garantiscono la prestazione del prodotto presso l’utente finale e sono richieste dai costruttori di motori, di impianti di combustione o di macchinari industriali. Di solito i limiti di specifica sono concordati tra industria petrolifera e costruttori. Essi vengono prevalentemente definiti dagli enti di normazione (ISO, CEN, v. oltre) in cui sono rappresentate tutte le parti coinvolte.

Le *caratteristiche di movimentazione* sono tese a garantire l’assenza di problemi durante il trasporto, lo stoccaggio e la consegna del prodotto.

Le *caratteristiche ambientali* derivano da norme finalizzate alla difesa dell’ambiente e della salute, pubblicate negli ordinamenti legislativi internazionali e nazionali; un esempio è il tenore di zolfo dei carburanti.

Le *caratteristiche doganali* e *fiscali* consentono la distinzione tra classi merceologiche dei prodotti, ai fini della determinazione delle varie eventuali imposte.

Le *caratteristiche di sicurezza* sono stabilite da autorità nazionali oppure da organismi internazionali preposti alla sicurezza di trasporto (IMO, IATA, ecc.) e alla sicurezza di stoccaggio per la scelta dei serbatoi (API, BSI, DIN, ecc.); un esempio è il punto di infiammabilità.

Le *caratteristiche legali* sono quelle stabilite in leggi e decreti validi nei singoli paesi.

La determinazione delle caratteristiche viene fatta con metodi analitici. I metodi di riferimento sono validi a livello internazionale e sono stabiliti da enti normatori (**tab. 1**).

tab. 1. Principali enti di normazione

AFNOR	Association Française de NORmalisation
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSI	British Standards Institute
CEN	Comitato Europeo di Normazione
CUNA	Commissione di UNificazione nell’Autoveicolo
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	European Norm
IATA	International Air Transport Association
IMO	International Maritime Organization
IP	Institute of Petroleum
ISO	International Organization for Standardization

Poiché i risultati dei metodi di analisi sono soggetti, come quelli di tutte le misurazioni, a una certa imprecisione, debbono sempre essere corredati, oltre che dalle indicazioni sulle modalità di conduzione delle prove, anche dal valore della precisione espressa in termini di ripetibilità e riproducibilità.

La *ripetibilità* è il valore al di sotto del quale ci si aspetta di trovare, con una probabilità pari al 95%, la differenza, in valore assoluto, fra due singoli risultati ottenuti con lo stesso metodo sull'identico materiale, nelle stesse condizioni (stesso operatore, stessa apparecchiatura, stesso laboratorio e a breve intervallo di tempo).

La *riproducibilità* è il valore al di sotto del quale ci si aspetta di trovare, con una probabilità pari al 95%, la differenza, in valore assoluto, fra due singoli risultati ottenuti con lo stesso metodo sull'identico materiale, in condizioni differenti (differenti operatori, differente apparecchiatura, differenti laboratori e/o differenti tempi).

In altre parole la ripetibilità e la riproducibilità sono misure della dispersione statistica dei risultati, ottenuti nelle condizioni sopra definite, e rappresentano i valori all'interno dei quali deve ricadere la differenza tra due misurazioni, effettuate sempre nelle condizioni sopra definite, perché possano essere ritenute valide.

Una delle note integrative più importanti di una specifica è il criterio di interpretazione dei risultati per i casi di contestazione tra il cliente e il fornitore.

Nella maggior parte dei casi, per la risoluzione delle dispute, si applicano le regole prescritte dalla norma ISO 4259, Prodotti petroliferi – Determinazione e applicazione dei dati di precisione in relazione ai metodi di prova, che fissa come criterio di accettazione per un valore rilevato sperimentalmente il limite di $\pm 0{,}59$ R rispetto al valore di specifica, dove R è la riproducibilità del metodo e 0,59 è un fattore statistico.

1.2.2 Gas di petrolio liquefatto

Il Gas di Petrolio Liquefatto (GPL) è costituito prevalentemente da una miscela di idrocarburi paraffinici con tre o quattro atomi di carbonio (propano, butano e isobutano), con quantità più limitate di idrocarburi insaturi (olefine). Può contenere anche piccole quantità di idrocarburi con due o cinque atomi di carbonio e si ottiene per estrazione dal cosiddetto gas naturale o, nelle raffinerie, dai processi di lavorazione del petrolio greggio.

Il GPL ha una tensione di vapore sufficientemente bassa che, alle normali condizioni di temperatura ambiente, ne permette la compressione e lo stoccaggio allo stato liquido. Pressurizzato in recipienti di metallo (bombole), o in serbatoi, il GPL è facilmente movimentabile e può essere immediatamente utilizzato in numerose applicazioni, per esempio come combustibile.

Classificazione e produzione

Gli impieghi principali del GPL sono: autotrazione (in alternativa alla benzina) su vetture appositamente modificate nel sistema di alimentazione e nel serbatoio; combustione in caldaia, per riscaldamento e produzione di acqua calda, con installazione di serbatoi esterni all'edificio; combustione per usi domestici e campeggio (cucina e riscaldamento), con l'impiego di bombole.

In Europa, l'insieme dei requisiti del GPL che rappresenta le specifiche di riferimento del prodotto per autotrazione è contenuto nella norma EN 589, mentre per il GPL per uso combustione si fa riferimento a specifiche nazionali. Negli Stati Uniti le specifiche di riferimento, sia per il GPL per uso autotrazione, sia per quello per uso combustione, industriale e domestico, sono contenute nelle norme ASTM D 1835.

Il GPL ottenuto nelle raffinerie dai processi di lavorazione del petrolio greggio deriva per la maggior parte dalla prima distillazione, dove viene raccolto in testa alla colonna di frazionamento a pressione atmosferica (*topping*) e dal processo di reforming della naphtha. Il GPL proviene altresì dai processi di conversione (cracking catalitico, hydrocracking, visbreaking). I GPL provenienti dal topping e dal reforming, a differenza degli altri, hanno generalmente un basso contenuto di idrocarburi insaturi (olefine).

In numerosi impianti il prodotto finito viene preparato miscelando opportunamente i GPL provenienti dai vari processi e sottoponendo la miscela finale a uno specifico trattamento per rimuovere i composti solforati.

Dato che il GPL, se viene accumulato in luoghi chiusi, può dare luogo a esplosioni, per ragioni di sicurezza il prodotto deve essere odorizzato prima della commercializzazione, al fine di conferirgli un odore sgradevole e percepibile e quindi favorire la rilevazione olfattiva di fughe.

Caratteristiche

Suddivise in base alla funzione che svolgono, di seguito vengono elencate le principali caratteristiche del GPL, alcune delle quali riguardano solo specifici impieghi del prodotto.

Caratteristiche visive

La presenza di acqua (libera, in sospensione, disciolta) nel GPL può essere causata dal processo produttivo o dalla movimentazione. È importante controllare la presenza di acqua perché, nell'uso, durante il passaggio di stato da liquido a gas, si può avere un forte raffreddamento, al di sotto di 0 °C, che provoca la solidificazione dell'acqua eventualmente presente. In tal caso i cristalli di ghiaccio potrebbero bloccare i riduttori di pressione del combustibile.

Caratteristiche composizionali

I C_2 (etano ed etilene) sono idrocarburi dotati di un'elevata tensione di vapore, la cui presenza nel GPL deve essere limitata per evitare di commercializzare un prodotto eccessivamente volatile.

Il controllo degli idrocarburi C_3 e C_4 ha una finalità merceologica e fiscale e consente di caratterizzare e distinguere tra loro propano, butano e GPL mix. Si applicano generalmente i seguenti limiti: per il propano, almeno l'85% molare di C_3; per il butano, almeno l'85% molare di C_4; per il GPL mix almeno il 20% molare di C_3.

Gli idrocarburi con cinque o più atomi di carbonio (C_{5+}) sono poco volatili e quindi non vaporizzabili nei riduttori di pressione; risultano pertanto non utilizzabili per l'impiego a cui è destinato il GPL. Un tenore eccessivo di olefine (idrocarburi con uno o più doppi legami) può causare malfunzionamenti in fase di impiego per la formazione di sedimenti gommosi (polimeri). Il tenore di dieni (idrocarburi olefinici con due doppi legami) è controllato per evitare la formazione di gomme e lacche che possono ostruire i riduttori di pressione.

Caratteristiche di combustione

Il Numero di Ottano (NO) è un parametro che riguarda solo il GPL per impiego in autotrazione e costituisce la misura del suo potere antidetonante, cioè della sua capacità di sopportare compressioni elevate senza detonare ovvero senza subire un complesso di fenomeni di combustione anomala che provocano violenti transitori di pressione.

Nel GPL il Numero di Ottano si misura con il metodo Motor. Si ottiene così una misura (NOM, Numero di Ottano Motor) del potere antidetonante del combustibile nei motori ad accensione comandata. Un valore adeguato di NOM assicura un accettabile livello prestazionale del GPL sugli autoveicoli. Poiché ogni idrocarburo ha un proprio valore di NOM, la specifica lascia una certa flessibilità composizionale.

Il Potere Calorifico Inferiore (PCI) è un parametro che caratterizza l'uso del GPL come combustibile. Esso rappresenta la quantità di energia liberata dalla combustione di 1 kg di prodotto, una volta sottratto il calore di evaporazione dell'acqua eventualmente presente e di quella formatasi nella combustione. Il PCI dipende dal rapporto tra idrogeno e carbonio e quindi dalla composizione del GPL.

Caratteristiche di volatilità

La *massa volumica* (densità) viene utilizzata per le conversioni massa (o peso)/volume; può anche fornire un'indicazione approssimativa della composizione del GPL (o, più in generale, di un prodotto petrolifero) e quindi viene altresì considerata una caratteristica di volatilità.

Sono molto importanti i valori di Tensione di Vapore (TV) assunti dal GPL a 40 °C e a 10 °C. La tensione di vapore a 40 °C è correlata al controllo della sicurezza di esercizio delle apparecchiature in pressione (serbatoi, tubazioni, ecc.); la tensione di vapore a 10 °C è correlata alla possibilità di fornire in ogni caso un'adeguata pressione di alimentazione di motori e impianti di combustione.

Il residuo di evaporazione è correlato al controllo del contenuto di idrocarburi pesanti non volatili nel GPL, in modo da garantire un corretto funzionamento del vaporizzatore.

Caratteristiche di corrosione

È previsto un controllo (prova di corrosione su rame) perché il prodotto, a causa di acidità e impurezze, può presentare la tendenza a corrodere i materiali dei circuiti di alimentazione.

Il solfuro di idrogeno è un gas la cui presenza nel GPL non è praticamente consentita, perché è fortemente corrosivo per tutte le parti metalliche dei sistemi di stoccaggio e alimentazione. Inoltre è estremamente tossico.

1.2.3 Benzine

La benzina è una miscela di idrocarburi relativamente leggeri, contenenti da 4 a 12 atomi di carbonio e aventi un intervallo di distillazione tipico da 30 °C a 220 °C circa. Eventualmente combinata con altri prodotti di origine non petrolifera (principalmente composti ossigenati, come alcoli ed eteri) è usata come combustibile per l'alimentazione dei motori a combustione interna ad accensione comandata. Per estensione il termine benzina si applica anche ad altri prodotti, che hanno un intervallo di distillazione compreso negli stessi limiti sopra indicati, ma destinati ad altre applicazioni.

La benzina viene prodotta in qualità diverse in modo da soddisfare le varie esigenze dei consumatori, a seconda del tipo di motore, delle condizioni climatiche e delle abitudini di guida. Nel corso dell'anno la formulazione della benzina può essere modificata per adeguarla alle variazioni stagionali. Alla benzina frequentemente vengono addizionati anche particolari prodotti chimici in quantità molto piccole, i cosiddetti additivi, con lo scopo di migliorare alcuni aspetti delle sue prestazioni.

Classificazione e produzione

Il criterio di classificazione più diffuso per le benzine è basato su una delle principali caratteristiche di questo combustibile: il potere antidetonante. Tale caratteristica si esprime con il Numero di Ottano su una scala convenzionale, definita utilizzando come riferimento alcuni idrocarburi puri.

La benzina viene prodotta in raffineria miscelando opportunamente varie frazioni idrocarburiche ottenute applicando le tecnologie disponibili e facendo anche ricorso eventualmente ad altri prodotti di differente origine (come gli ossigenati e gli additivi), avendo cura di rispettare l'insieme dei requisiti minimi di qualità prestabiliti. L'insieme dei requisiti (specifiche) è costituito da una lista di caratteristiche, limiti e metodi di prova. Le specifiche di riferimento europee sono contenute nella norma EN 228, mentre negli Stati Uniti si fa riferimento alle norme ASTM, tanto per citare quelle più diffuse (v. ancora tab.1).

La composizione e le caratteristiche della componente idrocarburica di una benzina possono variare a seconda del tipo e della natura del greggio lavorato, dei processi di trasformazione disponibili in raffineria, delle condizioni termodinamiche di conduzione del processo, del bilanciamento complessivo tra la domanda di benzina e la domanda degli altri prodotti petroliferi e infine della specifica di riferimento.

Le frazioni idrocarburiche di raffineria idonee per la preparazione della benzina generalmente sono: *a*) butani (C_4) da impianti vari di raffineria; *b*) benzina vergine da distillazione primaria (C_5-C_6); *c*) benzina da reforming catalitico; *d*) benzina leggera da cracking catalitico (*light catalytic naphtha*); *e*) isomerato (frazione da processo di isomerizzazione); *f*) alchilato (frazione da processo di alchilazione).

Queste frazioni, spesso chiamate componenti, sono presenti nella benzina in percentuali che dipendono essenzialmente dal bilanciamento complessivo delle varie produzioni all'interno della raffineria e dai vincoli qualitativi imposti dalle specifiche di riferimento.

I componenti ossigenati, che potenzialmente possono essere aggiunti, sono disciplinati per legge, in termini sia di qualità sia di quantità. In Europa si possono aggiungere i seguenti prodotti: metanolo, etanolo, alcol isopropilico, alcol isobutilico, alcol *ter*-butilico, metil-*ter*-butiletere (MTBE), etil-*ter*-butiletere (ETBE), *ter*-amilmetiletere (TAME), altri eteri con più di 5 atomi di carbonio (purché aventi un punto finale di distillazione non superiore a quello della benzina).

Il prodotto commerciale può contenere anche, come detto sopra, particolari additivi che servono a migliorare alcune caratteristiche, di cui i principali hanno le seguenti funzioni: antiossidanti, antidetonanti, inibitori di corrosione, deattivatori di metalli. Vengono anche aggiunti additivi detergenti allo scopo di limitare la formazione di lacche e gomme e mantenere pulito (*keep clean*) o pulire (*clean up*) il sistema di alimentazione dei motori, incluse le valvole di aspirazione.

Inoltre, per ragioni fiscali o per distinguere visivamente i vari gradi, le benzine possono essere colorate. La percentuale complessiva di tutti questi additivi non supera comunque lo 0,1% in peso.

Caratteristiche

Suddivise in base alle varie funzioni che svolgono, di seguito vengono elencate le principali caratteristiche della benzina.

Caratteristiche visive

La benzina non deve contenere impurezze solide o liquide sospese, cioè deve apparire limpida e 'brillante'. La presenza delle suddette impurezze potrebbe sporcare il sistema di alimentazione, oppure impedire il corretto flusso del combustile attraverso filtri o dispositivi che dosano la quantità di benzina da introdurre nella camera di combustione, per esempio getti del carburatore, degli iniettori, ecc.

Il colore naturale della benzina deriva dalla tipologia di idrocarburi che la costituiscono. Spesso la benzina ha una colorazione che deriva dall'aggiunta di una sostanza colorante fissata da norme legali, in modo da permettere la riconoscibilità visiva del prodotto per controlli fiscali.

Caratteristiche composizionali

Gli idrocarburi aromatici totali sono caratterizzati dalla presenza nella struttura di almeno un anello aromatico (benzenico). Nella benzina gli idrocaburi presenti in maggiore quantità sono i cosiddetti BTX: Benzene, Toluene e Xilene. Questa classe di prodotti ha un livello di pericolosità per l'uomo più alto degli idrocarburi naftenici e/o paraffinici. Nelle benzine il livello di aromatici viene controllato al fine di contenere la nocività delle emissioni evaporative e delle emissioni allo scarico delle vetture. Il benzene è il primo idrocarburo della serie degli aromatici. Si trova naturalmente nel greggio e si forma in alcuni processi di produzione della benzina; è una sostanza cancerogena per l'uomo. Per la protezione della salute e per la salvaguardia dell'ambiente in Europa il benzene non deve superare il valore di 1% in volume nella benzina.

Le olefine costituiscono una famiglia di idrocarburi caratterizzati da uno o più doppi legami $C{=}C$. La loro presenza nella benzina deriva prevalentemente dalla frazione proveniente da cracking catalitico. Il contenuto di olefine deve essere controllato per motivi prestazionali e ambientali: infatti un alto contenuto di olefine comporta sia un aumento del valore della sensitività (grandezza che misura la variabilità del potere antidetonante al variare della severità delle condizioni operative del motore; v. oltre) sia, data l'elevata reattività di questa classe di composti, un aumento della capacità del prodotto di originare smog fotochimico.

La quantità di zolfo totale è una caratteristica composizionale legata all'origine del greggio e al tipo di lavorazione in raffineria. Maggiori contenuti di zolfo si registrano per le benzine contenenti frazioni da cracking. Limitando lo zolfo della benzina si contengono le per-

dite di efficienza delle marmitte catalitiche. Inoltre, si prevengono le emissioni di alcune specie di inquinanti. Infatti, lo zolfo della benzina viene ossidato e trasformato in ossidi di zolfo (corrosivi e inquinanti), mentre nelle vetture catalizzate si può avere anche la riduzione a solfuro di idrogeno, composto maleodorante e tossico.

Caratteristiche di combustione

Le migliori caratteristiche antidetonanti sono garantite dagli idrocarburi paraffinici a catena ramificata, seguiti nell'ordine dagli idrocarburi aromatici, naftenici e paraffinici a catena lineare. Elevate caratteristiche antidetonanti sono garantite anche dai composti ossigenati, come per esempio il MTBE, largamente utilizzato proprio per questo motivo. La capacità antidetonante della benzina viene espressa attraverso il Numero di Ottano, che viene misurato su speciali motori da laboratorio, per confronto con benzine di riferimento. Vi sono varie procedure di prova, pertanto l'indicazione del Numero di Ottano deve essere accompagnata da un riferimento al metodo usato. I due metodi più importanti sono: il metodo Motor, che esprime la resistenza alla detonazione della benzina alle alte potenze, per esempio, marcia autostradale (il Numero di Ottano corrispondente è indicato con la sigla NOM, Numero di Ottano Motor); il metodo Research, che esprime la resistenza della detonazione in condizioni di avviamento e accelerazione da basse velocità con marcia alta; è quello più frequentemente menzionato perché viene utilizzato per contraddistinguere i vari gradi di benzina: il Numero di Ottano corrispondente è indicato con la sigla NOR (Numero di Ottano Research).

Un ulteriore parametro legato al Numero di Ottano è la sensitività, che rappresenta la differenza tra i numeri di ottano Research e Motor. Definisce il bilanciamento tra NOR e NOM in rapporto alla composizione, ai processi di produzione e al funzionamento del motore. Valori accettabili per questo parametro sono quelli inferiori a 10.

Caratteristiche di volatilità

La *curva di distillazione* è di fondamentale importanza per la caratterizzazione della benzina. Si controlla in produzione agendo sulle caratteristiche dei componenti e sulla formulazione del prodotto finito, con lo scopo di ottenere le più appropriate caratteristiche di evaporazione progressiva, ai fini del corretto funzionamento del motore e di un'accettabile guidabilità dei veicoli. I parametri della curva di distillazione generalmente fissati dalle specifiche di qualità sono indicati nella **tab. 2**.

La *tensione di vapore* fornisce una misura empirica della tendenza della benzina a evaporare. Viene controllata in produzione attraverso l'aggiunta della frazione più leggera (C_4). La tensione di vapore deve essere superio-

tab. 2. Valori dei parametri della curva di distillazione fissati dalle specifiche di qualità delle benzine

Evaporato a 70 °C	È la percentuale in volume di liquido evaporato alla temperatura di 70 °C. Il valore fissato in specifica serve a garantire la presenza di un'equilibrata frazione leggera, per facilitare l'avviamento (valore minimo) così come la guidabilità del veicolo ed evitare la formazione di bolle di vapore nel sistema di alimentazione (valore massimo). I limiti devono cadere entro un intervallo definito, che dipende dalle condizioni climatiche. Si hanno valori minori in estate e maggiori in inverno
Evaporato a 100 °C	È la percentuale in volume di liquido evaporato alla temperatura di 100 °C. Il valore fissato in specifica serve a garantire la presenza di un 'corpo' equilibrato alla curva di distillazione, per facilitare la 'guidabilità' del veicolo. I limiti devono cadere entro un intervallo definito, che dipende dalle stagioni. Si hanno valori minori in estate e maggiori in inverno
Evaporato a 180 °C	È la percentuale in volume di liquido evaporato alla temperatura di 180 °C. Viene richiesto l'85% minimo
Differenza tra 90% distillato e 5% distillato	È la differenza tra le temperature a cui distillano il 5% e il 90% del volume. Ha finalità fiscali, perché serve a distinguere le benzine per uso autotrazione da quelle per uso industriale. Il valore di 60 °C di scarto minimo permette la distinzione tra la classe doganale delle benzine ad ampio intervallo di distillazione e la classe delle benzine 'speciali' con intervallo di distillazione ristretto (per esempio, acquaragia)
Punto finale	È la temperatura a cui si completa la vaporizzazione del prodotto nella prova di distillazione. Il limite su questo valore serve a controllare la presenza di idrocarburi pesanti, di difficile vaporizzazione e tali da compromettere una corretta combustione. I limiti sono in genere compresi tra 180 e 210 °C. Si riscontrano valori superiori solo in caso di presenza di inquinamento da prodotti più pesanti (per esempio, gasolio)
Residuo	È la percentuale di liquido che non vaporizza nell'ambito della prova di distillazione. Il valore serve a limitare la presenza di frazioni molto pesanti che possono compromettere il corretto funzionamento del sistema di alimentazione, trafilare nel lubrificante, riducendone la viscosità, e aumentare il consumo

re a un valore minimo per assicurare la partenza a freddo del veicolo, ma inferiore a un valore massimo per contenere le perdite evaporative di benzina da depositi, serbatoi, impianti di rifornimento e di alimentazione. L'evaporazione è responsabile dei 'cali' di prodotto e anche di problemi ambientali, con l'emissione di composti organici volatili (VOC, Volatile Organic Compounds) e la conseguente formazione di ozono atmosferico nelle città, specie nel periodo estivo. I limiti sono variabili in funzione del paese e della stagione, più alti in inverno e nei climi freddi, più bassi in estate e nei climi caldi.

Il Vapour Lock Index (VLI) è un numero che esprime la tendenza di una benzina a formare bolle di vapore combinando l'evaporato a 70 °C con la tensione di vapore, secondo un'equazione di tipo empirico. È importante contenere il valore della tensione di vapore e/o dell'evaporato a 70 °C entro limiti che garantiscano il corretto funzionamento del motore. Il limite del VLI è fissato in funzione del clima, del paese e della stagione; valori più alti sono necessari in inverno e nei climi freddi, valori più bassi in estate e nei climi caldi.

La *massa volumica* (densità) è un parametro di fondamentale importanza per i progettisti di motori, perché consente la definizione dei più appropriati rapporti aria/combustibile ai vari regimi di funzionamento del motore. Nello stesso tempo è altrettanto importante nelle transazioni commerciali perché permette di ricavare la massa (o il peso) dal volume e viceversa.

Il *punto di infiammabilità* esprime la temperatura minima del combustibile alla quale i suoi vapori si accendono in contatto con un innesco. È una caratteristica della benzina che fornisce indicazioni utili per movimentare in sicurezza il prodotto, soprattutto quando si gestiscono grossi quantitativi.

Caratteristiche di pulizia

Le gomme sono idrocarburi polimerizzati che compromettono il funzionamento del sistema di alimentazione. Per questo motivo è necessario contenere la formazione di depositi, gomme e lacche su carburatore, iniettori e valvole di aspirazione. La presenza di gomme indica presenza di composti pesanti olefinici o non volatili. È sempre più diffuso il ricorso a speciali additivi detergenti per rimuovere i depositi che si possono formare su carburatori, iniettori e valvole di aspirazione (azione clean up) oppure impedirne la formazione (azione keep clean).

Caratteristiche di corrosione

Nel prodotto possono essere presenti sostanze con gruppi funzionali acidi. Questi possono causare corrosione ed essere precursori della formazione di prodotti di degradazione e ossidazione. L'assenza di acidità è un indice della buona qualità del prodotto e accresce l'affidabilità d'esercizio della catena logistica.

È previsto un controllo (prova di corrosione su lamina di rame) per valutare la tendenza del prodotto ad aggredire i materiali del sistema di alimentazione di un veicolo.

Poiché il solfuro di idrogeno e i mercaptani possono essere presenti in benzine non adeguatamente desolforate, è importante controllare il contenuto di questi prodotti, che determinano effetti corrosivi sui serbatoi, tramite apposite prove (per esempio, Doctor Test).

Caratteristiche di stabilità

Il *periodo di induzione* è una prova empirica che valuta la tendenza di una benzina a degradarsi per autossidazione e a dare luogo, nel tempo, alla formazione di gomme. La determinazione di questa caratteristica serve a garantire una buona stabilità degli stoccaggi.

1.2.4 Solventi idrocarburici

I solventi idrocarburici costituiscono una classe di composti derivati dal petrolio greggio. Nella classe dei solventi si distinguono commercialmente varie tipologie di prodotto: alifatici, isoparaffinici (che sono chimicamente sempre prodotti alifatici), ciclici, distillati a stretto intervallo di distillazione, aromatici. Alcuni solventi sono composti chimici definiti, altri sono miscele di idrocarburi. Le miscele vengono di solito distinte sulla base dell'intervallo di distillazione.

Gli SBS (Special Boiling Solvents) sono miscele composte da idrocarburi alifatici C_5-C_9 (paraffine lineari e ramificate, cicloparaffine) aventi intervallo di ebollizione 30-160 °C.

Altri solventi alifatici hanno intervalli di distillazione più alti, 150-220 °C, e catene più lunghe, C_7-C_{12}. Questi solventi contengono anche componenti aromatiche.

Sono commercializzati anche solventi con intervallo di ebollizione 60-300 °C e con più di nove atomi di carbonio. I solventi aromatici, eccetto il toluene, sono miscele di isomeri.

Classificazione e produzione

A differenza degli altri prodotti petroliferi i solventi sono spesso classificati in base alle applicazioni industriali (solventi per protettivi, per inchiostri, per pitture e vernici, per adesivi, per aerosol, per estrazioni, per pulizia, come mezzo di reazione).

Per questo motivo non esistono delle specifiche di riferimento per i solventi, ma ogni settore industriale formula richieste qualitative in funzione dell'applicazione.

I prodotti aromatici sono ottenuti per estrazione dalle frazioni di cracking e di reforming.

I prodotti non aromatici sono ottenuti dalla distillazione di frazioni leggere di *virgin naphtha* o di cheroseni desolforati.

Caratteristiche

Sono di seguito descritte le caratteristiche fondamentali per tutte le applicazioni.

Il *potere solvente* è la capacità di dissolvere un altro componente, definito soluto. È un'indicazione importante per tutti gli impieghi (protettivi, vernici, pitture, adesivi, inchiostri e aerosol) in cui il solvente fa da *carrier* a una parte attiva ed evapora dopo l'applicazione. Il valore del potere solvente, determinato per confronto con altri solventi, è dato dal numero di cauri-butanolo per i solventi alifatici leggeri o dal punto di anilina per gli altri prodotti. Il punto di anilina viene usato anche per avere indicazioni del contenuto di aromatici di una miscela poiché gli idrocarburi aromatici hanno valori bassi, mentre quelli paraffinici hanno valori più alti.

La *volatilità* è uno dei parametri che determina il comportamento del solvente. Questa caratteristica è fortemente influenzata dal punto (intervallo) di ebollizione, dalla tensione di vapore e dalla velocità di evaporazione.

Il *punto di ebollizione* di un liquido puro è la temperatura a cui la tensione di vapore del liquido è uguale alla pressione atmosferica. Quando per un liquido puro si ha un intervallo ristretto di ebollizione (pochi °C) significa che sono presenti impurezze, come nel caso dei solventi per uso industriale, oppure che è una miscela di isomeri. Nel caso di una miscela non si ha un punto di ebollizione ma un intervallo più ampio di ebollizione. In questo caso ai fini applicativi serve conoscere il punto di inizio ebollizione e il punto di fine ebollizione. Nella tecnologia dei prodotti petroliferi per punto di inizio ebollizione si intende la temperatura a cui si forma la prima goccia condensata dal solvente evaporato; per punto di fine ebollizione si intende la temperatura a cui si forma l'ultima goccia di distillato.

La *tensione di vapore* a una data temperatura è una misura indiretta della facilità con cui un prodotto evapora. Per gli utilizzatori è un'indicazione necessaria per valutare la facilità del prodotto a passare dallo stato liquido a quello vapore alla temperatura di utilizzo.

La *velocità di evaporazione* è una misura relativa della velocità con cui il solvente tende a passare dallo stato liquido a quello vapore. Viene determinata per confronto con uno o più solventi di riferimento. È un parametro applicativo molto importante in quanto il suo valore non deve essere troppo basso per motivi pratici, perché il solvente nella maggior parte delle applicazioni deve evaporare lasciando la parte attiva, né deve essere troppo alto perché altrimenti favorirebbe la condensazione per raffreddamento dell'umidità atmosferica sullo strato di prodotto attivo e, nell'applicazione a spruzzo, favorirebbe la formazione di superfici puntute o a buccia d'arancia. L'evaporazione dei solventi contribuisce in maniera significativa al contenuto di composti organici volatili (VOC) nell'aria.

La *viscosità*, che esprime la resistenza interna di un fluido allo scorrimento, dipende dalla composizione idrocarburica del solvente e in particolare dalla curva di distillazione (aumenta andando dalle frazioni leggere a quelle pesanti). Inoltre essa varia in modo significativo con la temperatura (diminuisce aumentando la temperatura). Il suo valore consente di scegliere il solvente più idoneo per solubilizzare la parte attiva e per facilitare l'applicazione della soluzione finale.

Oltre alle caratteristiche sopra ricordate e a quelle peculiari di ogni impiego, a un buon solvente industriale vengono richieste anche queste ulteriori proprietà: essere limpido, senza colore e sufficientemente volatile da poter essere rimosso senza lasciare residui, non reagire chimicamente con la sostanza in soluzione, avere un odore accettabile, proprietà fisiche costanti, bassa tossicità ed ecotossicità e buona biodegradabilità.

1.2.5 Cheroseni

Il cherosene è una miscela di idrocarburi, caratterizzati da 9-16 atomi di carbonio, con un intervallo di distillazione tipico da 180 °C a 280 °C. Si ottiene dalla lavorazione del petrolio greggio, essenzialmente da processi di distillazione a pressione atmosferica; si tratta di un distillato intermedio tra benzina e gasolio.

Il cherosene è utilizzato prevalentemente come combustibile per alimentare i motori a turbina che vengono largamente utilizzati per la propulsione di aeroplani, elicotteri e altri veicoli. Sugli aeroplani il cherosene svolge anche le funzioni di fluido idraulico e di raffreddamento.

In passato esso veniva impiegato come combustibile per riscaldamento e per illuminazione; tale uso è ora marginale.

Classificazione e produzione

La classificazione qualitativa dipende dal settore d'impiego del prodotto. Il cherosene utilizzato in aviazione è generalmente denominato *Jet Fuel*: i prodotti più diffusi sono quelli utilizzati negli aeroplani per il trasporto civile (Jet A-1) e militare (JP-5 e JP-8). Questi combustibili, generalmente, oltre alla frazione idrocarburica contengono elevate quantità di additivi. I requisiti qualitativi sono indicati da specifiche di riferimento che generalmente hanno validità a livello mondiale.

Le principali specifiche di riferimento del cherosene per aviazione civile (Jet A-1) sono le seguenti: *a*) ASTM D 1655 Jet A-1 (emessa dalla ASTM statunitense); *b*) DEF STAN 91 (emessa dal Ministero della Difesa britannico); *c*) IATA Guidance List (emessa dalla IATA, associazione delle compagnie aeree); *d*) Joint Fuelling System Check List (JFSCL) per Jet A-1; quest'ultima è la specifica utilizzata dalle principali compagnie petrolifere al fine di produrre e commercializzare il combustibile per uso civi-

le. I requisiti di qualità inclusi in tale specifica sono conformi a quelli di tutte e tre le specifiche precedenti.

Le specifiche di riferimento per il JP-5 e il JP-8 sono redatte dal Ministero della Difesa statunitense.

Il JP-8 è il combustibile per aviazione impiegato dalle aeronautiche militari dei paesi NATO e viene indicato anche con il relativo codice NATO (F 34).

Il settore del Jet Fuel, a causa della delicatezza dell'impiego del prodotto, è stato tra i primi a introdurre accurate procedure di controllo qualità (JFSCL Guidelines). La specifica di qualità è molto complessa e dettagliata e la relativa certificazione deve essere conforme a canoni ben definiti e precisi. Inoltre, tutta la movimentazione del prodotto, dalla raffineria sino alla consegna all'aereo, è soggetta a prestabilite regole e procedure, con controlli intermedi di qualità.

In genere tutte le caratteristiche, incluse nelle specifiche sopra elencate, oltre che da esigenze applicative, derivano dalla necessità di garantire la massima sicurezza.

Gran parte del cherosene (in special modo se destinato all'aviazione) è prodotta per distillazione atmosferica del greggio. A tale frazione possono essere aggiunti tagli provenienti da altri processi di raffinazione, come per esempio l'hydrocracking. In genere non vengono impiegati tagli da impianti di cracking catalitico o termico.

La miscela finale è assoggettata, prima dell'uso, a processi di desolforazione in cui vengono rimossi i composti solforati.

Il prodotto per l'aviazione civile, come riportato nelle specifiche di riferimento, deve contenere additivi antiossidanti e antistatici; quello per l'aviazione militare deve contenere anche additivi antighiaccio, anticorrosione e deattivatori dei metalli. A volte possono essere aggiunti anche additivi che migliorano il potere lubrificante.

Caratteristiche

Vengono di seguito elencate le principali caratteristiche del cherosene utilizzato come combustibile per i motori a turbina, suddivise in base alle funzioni che svolgono.

Caratteristiche visive

All'esame visivo il prodotto deve essere limpido, 'brillante' e non deve mostrare presenza di contaminanti, in modo da assicurare l'assenza di appariscenti problemi qualitativi (presenza visibile di acqua, impurezze, sedimenti solidi).

Caratteristiche composizionali

Nel prodotto possono essere presenti sostanze con gruppi acidi, capaci di causare la corrosione di serbatoi e tubazioni.

L'assenza di acidità è un indice della buona qualità del prodotto e accresce l'affidabilità d'esercizio dei sistemi di alimentazione del carburante negli aerei.

La presenza di idrocarburi aromatici comporta una maggiore fumosità e un irraggiamento di calore più elevato rispetto alle altre famiglie di idrocarburi. Un tenore di aromatici minimo è comunque necessario per evitare rotture dei manicotti e delle guarnizioni in materiale elastomerico utilizzate sugli aerei.

I mercaptani sono sostanze caratterizzate dalla presenza nella struttura molecolare di uno o più gruppi funzionali —C—SH. La presenza di quantità significative di zolfo mercaptanico può derivare da un processo di desolforazione non efficace. Oltre a causare cattivi odori, lo zolfo mercaptanico ha effetti negativi sugli elastomeri (manicotti e guarnizioni) e può corrodere alcune parti del sistema di alimentazione del carburante degli aerei. Limitando lo zolfo mercaptanico si allungano gli intervalli di manutenzione e si accresce l'affidabilità di esercizio del motore.

La presenza di zolfo è una caratteristica composizionale legata all'origine del greggio e alle lavorazioni di raffineria. Lo zolfo causa emissioni di ossidi di zolfo, responsabili di inquinamento dell'aria nella zona degli aeroporti; l'effetto ambientale globale degli ossidi di zolfo rilasciati ad alta quota è invece ancora in fase di studio.

I naftaleni sono idrocarburi con due anelli aromatici che bruciando provocano una fiamma fumosa e un elevato irraggiamento termico. Il loro livello deve essere controllato per garantire un'efficace combustione del carburante e massimizzare la vita utile dei combustori e delle altre parti calde delle turbine.

Le olefine possono essere presenti in misura significativa nel Jet Fuel nel caso siano impiegati nella miscelazione dei componenti da cracking. La loro presenza deve essere contenuta per evitare problemi di instabilità e di formazione di gomme, permettendo così adeguati tempi di stoccaggio nei serbatoi nonché l'utilizzo del Jet Fuel quale liquido di raffreddamento a bordo degli aerei.

Caratteristiche di combustione

Il Potere Calorifico Inferiore (PCI) è la quantità di energia liberata all'atto della combustione da 1 kg di prodotto, una volta sottratto il calore di evaporazione latente dell'acqua formatasi nella combustione. Il PCI dipende dal rapporto tra idrogeno e carbonio, quindi dal tipo di idrocarburo prevalente (idrocarburi paraffinici, naftenici e aromatici hanno PCI decrescente). Questa caratteristica serve a garantire il contenuto energetico del prodotto.

Il *punto di fumo* è una grandezza empirica, che corrisponde alla massima altezza ottenibile, senza formazione di fumo, dalla fiamma di uno stoppino immerso nel cherosene. Il punto di fumo è correlato al tipo di composizione idrocarburica: maggiore è il contenuto di aromatici, minore è il punto di fumo; viceversa gli idrocarburi paraffinici hanno un punto di fumo elevato. Un punto di fumo 'alto' è indice di una bassa fumosità nell'im-

piego. Il punto di fumo è correlato qualitativamente alla trasmissione di calore per irraggiamento dalla fiamma alle pareti della camera di combustione e alle palette della turbina. L'irraggiamento esercita una forte influenza sulla vita operativa utile di tali parti della turbina: maggiore è l'irraggiamento, più frequenti devono essere gli interventi di manutenzione e di sostituzione dei pezzi. Il punto di fumo fornisce dunque una base empirica per correlare le caratteristiche del carburante e la vita utile della turbina; su tale base viene ottimizzato il progetto della turbina al fine di ottimizzare l'efficienza di combustione. A un basso punto di fumo inoltre corrisponde la formazione di particelle carboniose che danneggiano le palette delle turbine e di depositi carboniosi nella camera di combustione.

Il Luminometer Number (LN) fornisce, relativamente a due fiamme di riferimento, una misura del potere irraggiante della fiamma a una temperatura determinata e in un fissato intervallo di lunghezze d'onda nel visibile. Il Luminometer Number può essere correlato alle caratteristiche di combustione del cherosene nei motori a turbina per aviazione. Infatti alti numeri di LN corrispondono a una bassa trasmissione di calore per irraggiamento dai prodotti di combustione alle pareti della camera di combustione. Poiché la trasmissione di calore per irraggiamento esercita una forte influenza sulla temperatura del metallo delle superfici esposte della turbina, il LN costituisce una base per correlare le caratteristiche del carburante con la vita attesa di questi componenti.

Caratteristiche di volatilità

La *curva di distillazione* è di fondamentale importanza per la caratterizzazione del Jet Fuel. Si controlla in produzione agendo sul frazionamento dell'impianto di distillazione e sulla formulazione del prodotto.

Contrariamente a quanto succede nei motori a combustione interna, le prestazioni del motore a turbina sono relativamente insensibili alla curva di distillazione; sono invece presenti altri vincoli derivanti dalle seguenti necessità: limitare la presenza di frazioni leggere, per contenere le perdite per evaporazione ad alta quota; contenere la formazione di emboli di vapore (*vapour lock*) a monte delle pompe del carburante e il pericolo di incendio; limitare la presenza di 'code' pesanti, che innalzano il punto di congelamento e possono inoltre causare la formazione di depositi in camera di combustione. I parametri della curva di distillazione più importanti da controllare sono indicati nella **tab. 3**.

La *massa volumica* (densità) è correlata al tipo di idrocarburi prevalenti nel prodotto e all'intervallo di distillazione. La densità aumenta passando dagli idrocarburi paraffinici ai naftenici e agli aromatici e viene utilizzata per le conversioni peso/volume. Inoltre, un adeguato intervallo di densità garantisce un corretto apporto di energia alla turbina, un'atomizzazione efficace del carburante nei combustori dei motori e infine sicurezza e prestazioni del combustibile quale lubrificante e fluido idraulico.

Il *punto di infiammabilità* è la temperatura alla quale i vapori del prodotto, in condizioni specificate, si accendono in presenza di una fiamma e dipende dalla presenza di frazioni volatili leggere. Quindi il punto di infiammabilità, insieme al punto di congelamento (v. oltre), è uno dei due parametri vincolanti che delimitano l'intervallo di distillazione del cherosene per aviazione.

Caratteristiche di pulizia

La formazione di gomme nei serbatoi e nel sistema di alimentazione va controllata per evitare il pericolo di intasamento dei filtri del carburante. A tale scopo si limi-

tab. 3. Valori dei parametri della curva di distillazione fissati dalle specifiche di qualità per i cheroseni

Punto iniziale	Temperatura alla quale inizia la distillazione. Dal punto iniziale dipende il punto di infiammabilità
10% distillato	Temperatura a cui distilla il 10% del liquido. Serve ad assicurare la presenza di una frazione leggera adeguata a garantire la vaporizzazione del getto nella camera di combustione del motore a turbina
Distillato a 210 °C	Percentuale in volume di liquido distillato a 210 °C. Questo parametro interviene solo nella classificazione fiscale del prodotto: il valore di 90% massimo di liquido distillato distingue la classe doganale degli oli medi (cherosene) dagli oli leggeri (benzina)
Distillato a 250 °C	Percentuale in volume di liquido distillato a 250 °C. Anche questo parametro interviene solo nella classificazione fiscale del prodotto: il valore di 65% minimo di liquido distillato distingue la classe doganale degli oli medi dalla classe doganale degli oli pesanti (gasolio)
Punto finale	È la temperatura a cui si completa la vaporizzazione del prodotto nella prova di distillazione. Un limite su questo valore serve a controllare la presenza di frazioni pesanti che non permettono di traguardare il punto di congelamento
Residuo	È la percentuale di liquido che non vaporizza nell'ambito della prova di distillazione. Serve a limitare la presenza di 'code' pesanti dovute a inquinamento da prodotti più pesanti

ta il tenore di olefine, idrotrattando il prodotto e poi additivandolo con antiossidante.

La reazione all'acqua esprime la tendenza del prodotto a dar luogo a emulsioni stabili di acqua. L'acqua emulsionata può mettere rapidamente fuori uso i filtri a coalescenza installati negli aeroporti, consentendo ad acqua e particelle di raggiungere direttamente i serbatoi degli aerei. L'acqua è indesiderata a bordo degli aerei perché, congelando a temperatura inferiore a 0 °C, può formare cristalli di ghiaccio che finirebbero per bloccare le tubazioni e i filtri del carburante.

La caratteristica WSEP (Water SEParometer) fornisce una misura della presenza di sostanze detergenti, additivi, residui o altri contaminanti solubili che possono diminuire la capacità dei filtri di separare l'acqua libera dal carburante che, come detto, congelando a temperatura inferiore a 0 °C, può formare cristalli di ghiaccio che bloccano le tubazioni e i filtri del carburante.

La presenza di sedimenti (*particulate matter*), cioè ruggine, sabbia e particelle, nel prodotto può causare il bloccaggio dei filtri e altri problemi operativi. A volte si esamina anche il colore dei sedimenti depositati sul filtro.

I contaminanti eventualmente presenti nel prodotto possono causare il bloccaggio e la rottura dei filtri a terra, con diminuzione dell'affidabilità in volo dell'aereo. Il valore di questa caratteristica è determinato mediante la prova denominata Filtration Time e deve assicurare un'adeguata filtrabilità del prodotto.

Caratteristiche di fluidità

La temperatura del carburante dell'aereo nei serbatoi diminuisce progressivamente durante il volo in funzione della temperatura esterna dell'aria, della velocità e dell'altezza raggiunte e della durata del volo. Il *punto di congelamento* (*freezing point*) è un indice della tendenza del Jet Fuel a solidificare a basse temperature. Viene controllato in raffineria agendo sul punto finale della distillazione, in quanto gli idrocarburi pesanti solidificano a temperature più basse di quelli leggeri.

A basse temperature la *viscosità* del prodotto non deve essere troppo elevata per evitare problemi di movimentazione del combustibile negli impianti di stoccaggio del prodotto e di alimentazione dei motori. Un'appropriata viscosità garantisce la possibilità di pompare il combustibile, un'efficace atomizzazione agli ugelli dei combustori, la sicurezza e le prestazioni quale lubrificante e fluido idraulico.

Caratteristiche di corrosione

La prova di corrosione su lamina di rame consente di valutare la tendenza del prodotto ad aggredire i materiali del sistema di alimentazione dell'aereo.

Caratteristiche di stabilità

In presenza di temperature elevate, gli idrocarburi si decompongono più o meno rapidamente, dando luogo alla formazione di depositi. Con la prova JFTOT (stabilità termica a 260 °C, ovvero Jet Fuel Thermal Oxydation Tester) si sottopone a invecchiamento termico un campione, esaminando il tipo di depositi formatisi e il differenziale di pressione attraverso un filtro. La presenza di idrocarburi chimicamente instabili e/o di rame, anche in tracce, ha sensibili effetti negativi sulla prova di stabilità.

Contenere la formazione di depositi sui combustori e sugli scambiatori di calore permette l'impiego del carburante anche quale liquido di raffreddamento e fluido idraulico.

Caratteristiche elettrostatiche

Tale caratteristica è espressa dalla capacità di dissipare la carica elettrostatica, che si genera nel prodotto durante le operazioni di pompaggio e filtrazione, e dipende dalla conducibilità elettrica del carburante. A sua volta la conducibilità dipende dal contenuto in specie ioniche e può essere modificata mediante l'aggiunta di additivi. Occorre garantire una conducibilità adeguata a dissipare velocemente la carica elettrostatica accumulata dal carburante, evitando la formazione di differenze di potenziale pericolose (per il rischio di scintille e quindi di incendi ed esplosioni).

Additivi

Additivo antighiaccio (FSII, Fuel System Icing Inhibitor). Date le alte quote di volo dei velivoli militari, il carburante può raggiungere temperature molto basse, con pericolo di formazione di cristalli paraffinici e bloccaggio dei filtri. L'additivo antighiaccio deprime la formazione di cristalli di paraffine e pertanto riduce il freezing point. Da alcuni anni il dietilglicolemonometiletere (DiEGME) ha sostituito l'etilglicolemonometiletere (EGME). L'uso nel JP-8 è obbligatorio.

Additivo anticorrosione (*corrosion inhibitor/lubricity improver*). In genere abbinato al FSII, migliora sia le caratteristiche anticorrosive del prodotto, sia quelle del JP-8 quale lubrificante della pompa di alimentazione. Cheroseni severamente trattati all'idrogeno, infatti, possiedono un potere lubrificante insufficiente a garantire una durata adeguata alle pompe installate su determinati motori. L'uso nel JP-8 è obbligatorio.

Additivo deattivatore dei metalli (*metal deactivator*). Alcuni metalli (per esempio, rame) presenti in tracce hanno azione catalitica nei confronti della formazione di perossidi e gomme nel Jet Fuel; in alcuni casi il prodotto può degradarsi nello stoccaggio o a bordo dell'aereo. I deattivatori dei metalli inibiscono tale azione. L'uso è opzionale.

1.2.6 Gasoli

Il gasolio è una miscela complessa di idrocarburi caratterizzati da 13-20 atomi di carbonio e aventi un intervallo di distillazione tipico da 160 °C a 380 °C. È usato come combustibile per l'alimentazione dei motori a combustione interna ad accensione spontanea (ciclo diesel). La combustione in impianti termici per il riscaldamento è un altro impiego molto diffuso del gasolio.

Le specifiche del gasolio, in rapporto al tipo d'impiego, sono molto diverse. Quelle per l'impiego in autotrazione (diesel) sono molto più severe rispetto a quelle per l'uso in impianti di riscaldamento o produzione di energia, perciò devono essere esaminate separatamente.

Classificazione e produzione

Il gasolio viene generalmente classificato in funzione della destinazione d'uso. La principale distinzione, come già detto, riguarda l'impiego come combustibile per motori ad accensione spontanea o per la produzione di calore, ma vi sono anche gasoli usati come combustibili per i motori marini oppure per l'alimentazione di turbine stazionarie per la produzione di energia elettrica.

Il gasolio viene anche classificato in relazione alle esigenze ambientali, quasi sempre sulla base del contenuto di zolfo, e alle condizioni climatiche. Infatti, la formulazione del gasolio viene modificata per adeguarla alle variazioni stagionali, oppure in rapporto all'area geografica di utilizzazione.

Il gasolio viene prodotto in raffineria miscelando opportunamente varie frazioni idrocarburiche, ottenute applicando le tecnologie disponibili (processi), così come facendo ricorso ad altri materiali di differente origine, come il biodiesel. Inoltre, con lo scopo di migliorare alcuni aspetti delle sue prestazioni, quasi sempre vengono addizionati al gasolio anche particolari prodotti chimici in quantità molto piccole, gli additivi.

La produzione del gasolio, come di tutti gli altri prodotti di origine petrolifera, avviene avendo cura di rispettare l'insieme di requisiti minimi di qualità prestabiliti, le specifiche, cioè, come già detto, una lista di caratteristiche, limiti e metodi di prova.

Per il gasolio per autotrazione le specifiche di riferimento europee sono contenute nella norma EN 590, mentre negli Stati Uniti si fa riferimento alle norme ASTM, che sono quelle più diffuse (v. ancora tab. 1).

Per il gasolio usato nei motori marini, destinato al cosiddetto 'bunkeraggio' delle navi, si fa generalmente riferimento a norme internazionali costituite dalle specifiche ISO 8217 (gradi DMA e DMB).

Per il gasolio usato per riscaldamento non ci sono specifiche di riferimento di valenza sovranazionale, ma solo specifiche di carattere locale.

La composizione e le caratteristiche della componente idrocarburica di un gasolio possono variare a seconda del tipo e della natura del greggio lavorato, dei processi di trasformazione disponibili in raffineria, delle condizioni termodinamiche di conduzione del processo, del bilanciamento complessivo tra la domanda di gasolio e la domanda degli altri prodotti petroliferi, della specifica di riferimento.

Le frazioni idrocarburiche di raffineria idonee per la preparazione del gasolio generalmente sono le seguenti: *a*) gasolio da distillazione atmosferica; *b*) gasolio leggero da distillazione sotto vuoto; *c*) gasolio da deparaffinazione; *d*) gasolio da hydrocracking; *e*) gasolio da cracking catalitico; *f*) gasolio da visbreaking e cracking termico; *g*) cherosene.

Nella gran parte dei casi, i tagli sopra riportati vengono sottoposti a un processo di desolforazione per abbassarne il contenuto di zolfo.

Il prodotto commerciale può contenere anche, come detto sopra, particolari additivi che servono a migliorare alcune caratteristiche. I principali additivi hanno le seguenti funzioni: *a*) migliorare il comportamento alle basse temperature d'impiego; *b*) migliorare il potere lubrificante; *c*) migliorare il numero di cetano; *d*) evitare la formazione di schiume; *e*) aumentare la conducibilità elettrica. Inoltre, allo scopo di mantenere pulito (keep clean) o pulire (clean up) il sistema di alimentazione dei motori, vengono anche aggiunti additivi detergenti.

La percentuale complessiva di tutti questi additivi non supera, comunque, lo 0,1% in peso.

Caratteristiche

Suddivise per le varie funzioni che svolgono, di seguito vengono elencate le principali caratteristiche del gasolio, con riferimento alla tipologia più diffusa, cioè quella per impiego in autotrazione.

Caratteristiche visive

Il gasolio non deve contenere impurezze solide o liquide sospese, cioè deve apparire limpido e 'brillante'. La presenza delle suddette impurezze, infatti, potrebbe bloccare il sistema di alimentazione oppure impedire il corretto flusso del combustibile attraverso filtri, iniettori, ecc.

Il colore naturale del gasolio dipende dalla tipologia di componenti petrolifere utilizzate nella formulazione del gasolio finito. Un colore scuro può essere indice di un contenuto di componenti crackizzati non stabili, o di contaminazione da olio combustibile. Spesso il gasolio ha una colorazione derivante dall'aggiunta di una sostanza colorante fissata da norme legali per la riconoscibilità visiva del prodotto o per controlli fiscali.

Caratteristiche composizionali

La quantità di ceneri esprime la quantità di materiale metallico presente nel gasolio che può formare depositi nei motori e nelle caldaie.

Il contenuto di zolfo totale è una caratteristica composizionale legata al tipo di greggio e alle lavorazioni di raffineria. Limitando lo zolfo nel gasolio si prevengono le emissioni di alcune specie di inquinanti. Infatti lo zolfo presente nel combustibile viene ossidato durante la combustione e trasformato in ossidi di zolfo, emessi nell'aria con il gas di scarico. Il tenore di zolfo del gasolio per autotrazione viene ridotto anche per evitare la formazione di solfati, con conseguente aumento delle emissioni di particolato nei gas di scarico dei motori diesel.

La presenza di poliaromatici influenza negativamente la qualità delle emissioni e soprattutto il contenuto di particolato nelle emissioni dei gas di scarico dei veicoli diesel.

Con il termine biodiesel si indica una miscela di esteri ottenuta da un processo di transesterificazione di acidi grassi vegetali (olio di colza, girasole, soia) con metanolo. La denominazione chimica del prodotto è Fatty Acid Methyl Esters (FAME) e con questo acronimo viene comunemente indicato nelle norme. Può essere utilizzato come combustibile anche al 100%, ma il suo impiego è solitamente limitato al 5%. Il biodiesel ha ottime proprietà lubrificanti, non contiene zolfo e consente di abbattere globalmente le emissioni di gas serra (biossido di carbonio) perché, essendo di origine vegetale, ricicla questa sostanza.

Caratteristiche di combustione

Il *numero di cetano* esprime il ritardo del gasolio ad accendersi e a iniziare a bruciare rispetto all'istante in cui comincia a essere iniettato nella camera di combustione del motore. Un gasolio con un alto numero di cetano evidenzia una combustione più dolce e progressiva, ha un basso rumore di combustione, permette un buon avviamento del motore alle basse temperature e riduce le emissioni di fumo bianco all'avviamento e la fumosità allo scarico. Un numero di cetano insufficiente può causare difficoltà di accensione ed emissioni elevate. Le migliori caratteristiche di accensione sono garantite dagli idrocarburi paraffinici a catena lineare, seguiti dagli idrocarburi paraffinici a catena ramificata, dai naftenici e infine dagli aromatici. Il numero di cetano viene misurato su speciali motori monocilindrici da laboratorio, per confronto con gasoli di riferimento.

L'*indice di cetano* è un indicatore che serve a valutare il numero di cetano del gasolio. Si ricava per calcolo da altre caratteristiche del prodotto (densità e alcuni parametri di distillazione). Dipende dal greggio, dalla curva di distillazione e dalla composizione idrocarburica.

Il *residuo carbonioso* fornisce un'indicazione della tendenza del gasolio a formare depositi carboniosi su iniettori, fasce elastiche e camere di combustione dei motori diesel, nonché, nel caso del gasolio per riscaldamento, delle emissioni di particelle e depositi carboniosi nei bruciatori delle caldaie.

Il Potere Calorifico Inferiore (PCI), caratteristica importante del gasolio per riscaldamento, è la quantità di calore liberata da 1 kg di prodotto alla combustione, una volta sottratto il calore latente di evaporazione dell'acqua eventualmente presente. Dipende dal rapporto tra idrogeno e carbonio e quindi dal tipo di idrocarburo prevalente (gli idrocarburi paraffinici, olefinici e aromatici hanno PCI decrescente a parità di atomi di carbonio). Il suo valore è variabile in funzione della composizione del prodotto.

Caratteristiche di volatilità

La *massa volumica* (densità) è un parametro di fondamentale importanza per i progettisti di motori, perché consente la definizione dei più appropriati rapporti aria/combustibile ai vari regimi di funzionamento del motore: infatti, masse volumiche inferiori a quella di taratura della pompa di iniezione comportano una perdita di potenza, mentre per masse volumiche superiori il rapporto aria/combustibile si riduce sensibilmente con funzionamento irregolare e incremento della fumosità allo scarico. Nello stesso tempo il valore della massa volumica è altrettanto importante nelle transazioni commerciali perché permette di ricavare il peso dal volume e viceversa.

La *curva di distillazione* è di fondamentale importanza anche per la caratterizzazione del gasolio. I valori dei parametri della curva di distillazione fissati dalle specifiche di qualità sono indicati nella **tab. 4**.

Il *punto di infiammabilità* è la temperatura alla quale i vapori del prodotto, in condizioni specificate, si accendono in presenza di una fiamma e dipende dalla presenza di frazioni volatili leggere. Viene richiesto un valore di punto di infiammabilità sufficientemente alto per assicurare la sicurezza in movimentazione, stoccaggio, impiego e trasporto.

Caratteristiche di pulizia

L'acqua è un componente indesiderato in quanto non brucia, può bloccare filtri ed elettrovalvole e provocare un'usura precoce della pompa di iniezione nel veicolo. Nelle specifiche è prescritta l'assenza di acqua libera e il contenimento dell'acqua sospesa entro limiti ridotti e controllati.

Le sostanze solide sospese e gli altri contaminanti (ruggine, sabbia, materiale organico) sono definiti sedimenti attuali. Queste sostanze contaminanti danno luogo a problemi operativi come il bloccaggio dei filtri del gasolio dei circuiti di alimentazione e l'usura per abrasione delle pompe di iniezione.

Caratteristiche di fluidità

Le proprietà a freddo definiscono il comportamento del gasolio alle basse temperature. Le caratteristiche a freddo dipendono principalmente dal tipo di idrocarbu-

tab. 4. Valori dei parametri della curva di distillazione fissati dalle specifiche di qualità per i gasoli

Punto iniziale	È la temperatura alla quale inizia la distillazione del prodotto. Dal punto iniziale dipende il punto di infiammabilità. Un valore basso del punto iniziale indica una consistente presenza di frazioni leggere
Distillato a 150 °C	È il volume di liquido distillato alla temperatura di 150 °C. Un limite su questo parametro serve a controllare la presenza di frazioni leggere
Distillato a 250 °C	È il volume di liquido distillato alla temperatura di 250 °C. Ha finalità relative alla classificazione merceologica e fiscale: il valore minimo di 65% in volume di distillato permette la distinzione tra le classi doganali degli oli pesanti (gasoli) e degli oli medi (cheroseni)
Distillato a 350 °C	È il volume di liquido distillato alla temperatura di 350 °C. Ha le stesse finalità del punto a 250 °C: il valore massimo di 85% in volume di distillato permette la distinzione tra le classi doganali degli oli da gas (gasoli) e degli oli combustibili
Temperatura del 95% di distillato	È la temperatura a cui distilla il 95% di prodotto. Il controllo di questo parametro serve a limitare la presenza di frazioni più pesanti nel gasolio, perché esse possono dar luogo a difficoltà di vaporizzazione e combustione, nonché ad accumulo di depositi sugli iniettori, con effetti negativi sulle emissioni di particolato dalle autovetture
Punto finale	È la temperatura a cui si completa la vaporizzazione del prodotto nella prova di distillazione. Il suo controllo serve a limitare la presenza di code pesanti che possono causare un cattivo frazionamento del motore, diluire la carica di lubrificante e causare altri inconvenienti in fase di utilizzo
Residuo di distillazione	È una misura della presenza di code pesanti che provocano un cattivo funzionamento del motore

ri presenti nel prodotto e dalla curva di distillazione, quindi dal tipo di greggio lavorato e dal rapporto tra i vari componenti di raffineria. Le migliori caratteristiche a freddo sono possedute dagli idrocarburi aromatici e dai prodotti leggeri; le peggiori dalle paraffine lineari e dai prodotti più pesanti. Le proprietà a freddo costituiscono un importante fattore della qualità e del valore dei gasoli per autotrazione. Buone caratteristiche a freddo possono essere ottenute mediante impiego di additivi e/o aggiunte, in fase di miscelazione, di una certa quantità di cherosene.

Al diminuire della temperatura le paraffine presenti nel gasolio iniziano a formare dei cristalli che, durante la fase iniziale, causano un intorbidamento del prodotto (punto di nebbia); a temperature più basse i cristalli aumentano e si ingrandiscono e sono in grado di intasare i filtri degli autoveicoli (v. oltre); infine, a temperature ancora inferiori, si ha la formazione di un gel solido che impedisce al prodotto di fluire (punto di scorrimento).

Il *punto nebbia*, cioè la temperatura alla quale nel gasolio si formano i primi cristalli di paraffina, è un parametro indicativo delle caratteristiche a freddo naturali di un gasolio.

Il CFPP (Cold Filter Plugging Point), che misura la temperatura limite di filtrabilità, dà un'indicazione della facilità di un gasolio a passare attraverso un filtro a bassa temperatura. Può essere migliorato mediante l'additivazione in raffineria con *flow improver*. Il CFPP simula le condizioni di esercizio dei filtri del gasolio installati su automobili, camion e caldaie. Valori di CFPP superiori alla temperatura di esercizio causano problemi operativi per bloccaggio dei filtri.

Il *punto di scorrimento* è la temperatura più bassa alla quale il gasolio è ancora in grado di scorrere. Al di sotto del punto di scorrimento, il gasolio ha un aspetto semisolido e pertanto non può essere pompato e non scorre nelle tubazioni. Il punto di scorrimento può essere ridotto in raffineria con l'impiego di additivi (*pour point depressant*).

La *viscosità*, che esprime la resistenza interna di un fluido allo scorrimento, dipende dalla composizione idrocarburica del gasolio e in particolare dalla curva di distillazione (aumenta andando dalle frazioni leggere alle pesanti). Essa varia in modo significativo con la temperatura (diminuisce aumentando la temperatura).

Per il gasolio per autotrazione il valore della viscosità deve rientrare in un intervallo che garantisca la lubrificazione delle pompe di iniezione, laddove necessario, e la corretta atomizzazione del carburante da parte degli iniettori.

Caratteristiche di corrosione

La prova di corrosione su lamina di rame consente la valutazione della tendenza del gasolio ad aggredire i materiali metallici del sistema di alimentazione di un veicolo o di un impianto di combustione.

Il gasolio può contenere sostanze con gruppi funzionali acidi che possono subire degradazione e ossidazione. Per *acidità minerale* si intende quella dovuta agli acidi inorganici. Per *acidità totale* si intende quella dovuta ad acidi organici e inorganici. L'assenza di acidità

garantisce da inconvenienti nelle operazioni di raffineria ed è un indice della buona qualità del prodotto.

Caratteristiche di stabilità

La stabilità all'ossidazione (sedimenti potenziali) è una misura della tendenza del gasolio all'instabilità chimica nello stoccaggio (formazione di sostanze polimeriche solide). Viene valutata dalla presenza di sedimenti non filtrabili dopo invecchiamento termico, cui viene sottoposto un campione del gasolio in laboratorio per accelerare il processo naturale.

Caratteristiche di lubrificazione

Rappresentano la capacità del gasolio di lubrificare la pompa di alimentazione dei motori diesel leggeri, in assenza di dispositivo di lubrificazione separata. Si indica usualmente con il termine *lubricity*.

Caratteristiche elettrostatiche

La *conducibilità* esprime la capacità del gasolio di dissipare le cariche elettrostatiche che possono accumularsi per effetto della movimentazione, soprattutto se veloce, di masse di prodotto. Tali accumuli sono estremamente pericolosi, perché possono generare scintille e conseguenti fenomeni esplosivi. In generale i gasoli con basso tenore di impurezze, come per esempio quelli a basso e bassissimo contenuto di zolfo, hanno una conducibilità più bassa e sono quelli più critici da questo punto di vista.

Additivi

Nel gasolio, specialmente in quello per autotrazione, possono essere presenti additivi, anche sotto forma di 'pacchetti' con molteplici funzioni. I principali di essi sono di seguito elencati.

I *flow improvers* sono aggiunti in raffineria per migliorare le caratteristiche a freddo del gasolio e specificatamente per abbassare il CFPP.

I *lubricity improvers* servono ad aumentare la capacità da parte del gasolio di lubrificare la pompa di iniezione del carburante.

Gli *antischiuma* diminuiscono la tendenza del gasolio alla formazione di schiuma durante il carico delle autocisterne e nel rifornimento degli autoveicoli.

I *cetane improvers* consentono di aumentare il numero di cetano naturale del gasolio.

I *detergenti*, spesso usati in pacchetti multifunzionali, hanno lo scopo di assicurare condizioni di pulizia ottimali degli iniettori e dell'intero sistema di alimentazione dei motori diesel.

Gli *antiossidanti* e i *deattivatori dei metalli* migliorano la stabilità del gasolio allo stoccaggio.

Gli *additivi antistatici* permettono di aumentare la conducibilità elettrica del prodotto e quindi di evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche.

1.2.7 Oli combustibili

L'olio combustibile è una miscela di idrocarburi pesanti che si ottiene partendo da un residuo di lavorazione ad alta viscosità e diluendolo con un distillato a più bassa viscosità (detto flussante), in modo da ottenere prodotti con viscosità adatta per essere impiegati in impianti per la produzione di energia termica, per ottenere calore oppure elettricità, o per alimentare i grandi motori diesel in marina.

Classificazione e produzione

L'olio combustibile viene generalmente classificato in funzione dell'impiego e delle caratteristiche, con particolare riferimento alla viscosità e al tenore in zolfo. Le varie tipologie di prodotto commerciale vengono usualmente denominate 'gradi'.

Sulla base della viscosità i vari gradi prendono normalmente la denominazione di denso, semifluido, fluido, fluidissimo, mentre in funzione del contenuto di zolfo sono definiti BTZ (Basso Tenore di Zolfo) o ATZ (Alto Tenore di Zolfo).

Gli oli combustibili vengono prodotti in raffineria miscelando i residui pesanti dei vari processi, avendo cura di rispettare le specifiche di riferimento che, anche in questo caso, sono liste di caratteristiche, limiti e metodi di prova, intesi a definire i requisiti minimi di qualità.

Per gli impieghi quale carburante dei motori diesel marini, si fa riferimento alla norma internazionale ISO 8217 che prevede una serie di gradazioni in funzione del valore di viscosità, mentre per la produzione di calore per usi civili e industriali ogni paese utilizza una propria normativa. In Italia a questo riguardo si fa riferimento alla norma UNI-CTI 6579 che fissa le specifiche dei vari gradi di olio combustibile in funzione della viscosità, così come del tenore in zolfo. Per la produzione di energia elettrica, invece, si fa riferimento alle specifiche che generalmente formula l'acquirente del prodotto, cioè l'ente che produce questo tipo di energia.

I componenti utilizzati nelle raffinerie per la preparazione dei vari tipi di olio combustibile sono: residuo da distillazione atmosferica, residuo da vuoto, residuo da impianto visbreaking o cracking termico, residuo da impianto hydrocracking, residuo pesante da lavorazione lubrificanti, olio ciclico pesante da cracking catalitico e, come flussanti, cherosene, gasolio e olio ciclico leggero da cracking catalitico.

Caratteristiche

Caratteristiche composizionali

Gli asfalteni sono componenti naturali del greggio, formati da molecole molto complesse e pesanti, che vengono crackizzate solo parzialmente dagli impianti di conversione. Gli asfalteni, per effetto del loro peso mole-

colare elevato, sono presenti in grande quantità nei residui e si mantengono in sospensione in fase liquida nell'olio combustibile grazie alla presenza di molecole aromatiche complesse (resine). Una perturbazione dell'equilibrio delle fasi può causare la precipitazione degli asfalteni.

Gli asfalteni bruciano con difficoltà e contribuiscono alle emissioni di particolato carbonioso. La loro precipitazione può dare luogo a instabilità e incompatibilità del prodotto, fenomeni indesiderati specie negli oli combustibili bunker, perché tendono a generare melme in fondo ai serbatoi oppure a causare seri inconvenienti in fase di utilizzazione del prodotto.

Le ceneri rappresentano il materiale di tipo metallico presente nel prodotto (composti metallici e metallo-organici, sporcizia, ruggine). Esse possono formare depositi nei motori delle navi e nelle caldaie, ostacolando la trasmissione del calore e abbassando i rendimenti energetici.

La *massa volumica* (densità) dipende dalla composizione idrocarburica dell'olio combustibile e quindi dal tipo di greggio, dal rapporto tra i componenti di raffineria impiegati per produrre le basi per olio combustibile, dalla relativa curva di distillazione e dalla quantità di flussante impiegata. In genere la massa volumica è minore per gli oli combustibili BTZ (paraffinici) rispetto agli oli combustibili ATZ (più aromatico/asfaltenici). La massa volumica viene controllata per effettuare le conversioni peso/volume e per il controllo dell'apporto calorico alla combustione. Inoltre, le centrifughe di separazione dell'acqua a bordo delle navi richiedono, per funzionare correttamente, una massa volumica del prodotto controllata e sufficientemente inferiore a quella dell'acqua.

Caratteristiche di combustione

Il PCI dipende pertanto dal rapporto tra idrogeno e carbonio e dunque dal tipo di idrocarburo prevalente (paraffinici, olefinici e aromatici hanno PCI decrescente).

Il *punto di infiammabilità* dipende dalla presenza di frazioni volatili leggere. Un valore alto favorisce la sicurezza nelle operazioni di trasferimento, stoccaggio e impiego.

Il *residuo carbonioso* fornisce un'indicazione della tendenza dell'olio combustibile a dare luogo a elevate percentuali di particolato nei fumi e a formare depositi nei bruciatori delle caldaie e nelle camere di combustione dei motori diesel delle navi.

Caratteristiche di volatilità

La *prova di distillazione* è generalmente impiegata per finalità merceologiche e fiscali. Naturalmente consente di caratterizzare solo le frazioni più leggere dell'olio combustibile. I punti di distillazione solitamente utilizzati sono indicati nella **tab. 5**.

Caratteristiche di pulizia

La presenza di acqua riduce la quantità effettiva di prodotto combustibile e inoltre è causa di inconvenienti quali instabilità e arresto della combustione, erosione degli ugelli dei bruciatori e delle parti meccaniche.

L'alluminio e il silicio possono essere presenti come contaminanti dell'olio combustibile, specialmente se il prodotto è stato preparato utilizzando oli ciclici pesanti da cracking catalitico contenenti polvere di catalizzatore esausto. La loro presenza negli oli combustibili bunker può determinare gravi danni (usura precoce e rigature) alle camicie dei cilindri dei motori diesel delle navi, specialmente se la granulometria delle particelle è elevata, mentre nell'olio combustibile per la generazione di calore è molto meno critica.

Il sodio è presente nell'olio combustibile in quanto contenuto nell'acqua di mare presente nel greggio di partenza. In raffineria il tenore di sodio viene ridotto e controllato mediante la dissalazione del greggio. In associazione al vanadio, il sodio può determinare la formazione di composti incrostanti dannosi per le camere di combustione dei bruciatori delle centrali termiche e termoelettriche.

Il vanadio si trova nell'olio combustibile in quanto presente nel greggio di partenza. Il vanadio, in associazione al sodio, può determinare la formazione di composti incrostanti e corrosivi per i materiali metallici dei camini. Tali composti risultano anche dannosi per la salute.

Lo zolfo presente nell'olio combustibile deriva dal greggio di origine, di cui è considerato un indicatore della qualità complessiva, così come degli oli combustibili che ne derivano, tanto è vero che gli oli combustibili BTZ sono considerati più pregiati degli ATZ. Lo zolfo in fase

tab. 5. Valori dei parametri della curva di distillazione fissati dalle specifiche di qualità per gli oli combustibili

Distillato a 250 °C	È il volume di liquido distillato alla temperatura di 250 °C. Ha una finalità fiscale. Il valore di 65% sul volume totale di distillato permette la distinzione tra la classe doganale degli oli pesanti e la classe degli oli medi
Distillato a 350 °C	È il volume di liquido distillato alla temperatura di 350 °C. Ha una finalità fiscale. Il valore di 85% sul volume totale di distillato permette la distinzione tra la classe doganale degli oli combustibili e la classe degli oli pesanti dal gasolio

di combustione forma ossidi di zolfo corrosivi che costituiscono uno dei principali inquinanti dell'aria.

Il nichel presente negli oli combustibili deriva anch'esso dal greggio di origine. Generalmente viene controllato perché è molto pericoloso per l'ambiente e per le persone quando viene immesso nell'aria attraverso il gas di scarico o i fumi dei camini.

I sedimenti attuali di un olio combustibile consistono nella frazione, separabile per filtrazione, che risulta insolubile in un solvente paraffinico. La presenza di quantità apprezzabili di sedimenti attuali può causare problemi di sporcamento delle linee di movimentazione e dei bruciatori. Inoltre, tali sedimenti si possono accumulare nei serbatoi di stoccaggio, sui filtri e sui bruciatori, ostacolando il flusso di combustibile dal serbatoio alle caldaie.

I sedimenti potenziali di un olio combustibile sono la frazione, separabile per filtrazione, presente dopo invecchiamento termico o chimico. La formazione di quantità apprezzabili di sedimenti potenziali dopo invecchiamento termico è indice della tendenza dell'olio combustibile a formare depositi nello stoccaggio e nella movimentazione. L'invecchiamento chimico invece accerta la possibile incapacità dell'olio combustibile di mantenere in soluzione gli asfalteni. In entrambi i casi, il manifestarsi della precipitazione dell'olio combustibile può causare gravi difficoltà operative, giungendo a rendere il prodotto del tutto inadatto e irrecuperabile per l'impiego in caldaia e nei motori delle navi. I sedimenti potenziali possono risultare critici quando l'olio combustibile è preparato con basi a elevato tenore di asfalteni; in questi casi, la fase oleosa non contiene idrocarburi aromatici a sufficienza per mantenere in soluzione gli asfalteni. Il problema si aggrava se dette basi sono miscelate con olio combustibile o flussanti paraffinici; in questo caso si parla di instabilità dell'olio combustibile; si parla invece di incompatibilità se lo stesso fenomeno occorre per miscelazione di due oli combustibili finiti.

I sedimenti per estrazione consistono nella frazione insolubile in solvente aromatico, e sono essenzialmente formati da particelle metalliche, sabbia, terriccio e corpi estranei che si depositano sul fondo dei serbatoi. Questi sedimenti sono responsabili di inconvenienti quali instabilità della fiamma, erosione degli ugelli dei bruciatori e di altre parti meccaniche, così come di intasamento dei filtri.

Caratteristiche di fluidità

Il *punto di scorrimento* può essere abbassato in raffineria mediante flussaggio con gasolio o impiego di opportuni additivi.

La *viscosità* per gli oli combustibili è strettamente dipendente dalla quantità di flussante aggiunto alla base e diminuisce aumentando la temperatura. Essa è un parametro per la classificazione fiscale degli oli combustibili e inoltre, dal punto di vista applicativo, è un parametro progettuale delle pompe di movimentazione e degli ugelli dei bruciatori. Per questi scopi si utilizzano valori di viscosità misurati a varie prefissate temperature.

Bibliografia generale

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2002) *Standard terminology relating to petroleum, petroleum products and lubricants*, ASTM D 4175-02a.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2004) *Standard specification for aviation turbine fuels*, ASTM D 1655-04a.

British Ministry of Defence (2005) *Defence standard 91-91. Turbine fuel, aviation kerosene type, jet A-1, NATO code F-35, Joint Service Designation AVTUR*, issue 5, 8 February.

CEN (European Committee for Standardization) (2004) *Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods*, EN 590.

CEN (European Committee for Standardization) (2004) *Automotive fuels. LPG. Requirements and test methods*, EN 589.

CEN (European Committee for Standardization) (2004) *Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods*, EN 228.

IATA (International Air Transport Association) (2004) *JIG guidelines for aviation quality control & operating procedures into jointly operated systems*, issue 9, January.

ISO (International Organization for Standardization) (1996) *Petroleum products. Fuels (class F). Specifications of marine fuels*, ISO 8217.

JIG (Joint Inspection Group) (2005) *Aviation fuel quality requirements for jointly operated systems*, bulletin 4, issue 20, March.

UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione) (2004) *Combustibili liquidi per usi termici industriali e civili. Classificazione e caratteristiche*, UNI 6579.

Fiorella Iobbi

Eni - Divisione Refining & Marketing
Roma, Italia

1.2.8 Paraffine

Quando un fluido di origine petrolifera contiene idrocarburi della serie paraffinica in quantità comprese tra 50 e 100%, si presenta in forma di gel semisolido o solido a temperatura e pressione ambiente. Questi gel sono denominati paraffine o anche cere da petrolio (*petroleum wax*) per il loro aspetto e perché trovano uso nelle stesse applicazioni industriali delle cere di origine vegetale, animale e sintetiche (Botteri, 1954; Fieser e Fieser, 1962).

Le paraffine si ottengono in genere durante la raffinazione degli oli base paraffinici (v. cap. 8.3), ma quelle a più elevato peso molecolare sono prodotte anche mediante la lavorazione dei residui decantati nei serbatoi di stoccaggio dei greggi paraffinici e, in piccole quantità, dallo sfruttamento dei depositi di ozocerite (dal greco ὄζειν «emanare odore» e κηρός «cera»), presenti soprattutto in Ucraina e in Asia. Questi giacimenti di idrocarburi paraffinici, situati in superficie o a piccole profondità, si trovano anche in diverse altre nazioni, fra cui Stati Uniti (Utah), Austria, Romania e Italia (Botteri, 1954), ma in genere oggi non vengono sfruttati per le loro piccole dimensioni e per i costi elevati.

Dalla sintesi di Fischer-Tropsch, inoltre, si producono paraffine sintetiche con contenuti in normalparaffine e pesi molecolari medi più elevati delle cere da petrolio.

Caratteristiche

Di seguito sono illustrate brevemente le principali caratteristiche delle paraffine (Botteri, 1954; Tuttle, 1960; Costantinides, 1969).

L'aspetto è definito in base a metodi analitici standard; per esempio, il colore viene determinato con riferimento alla luce trasmessa attraverso la paraffina fusa e varia dall'incolore (*water-white*), al biancastro, al giallo, all'arancione chiaro e scuro, fino al marrone scuro.

La transizione liquido-solido o liquido-semisolido alla pressione atmosferica è caratterizzata in modo diverso a seconda del tipo di paraffina. Nel caso delle *hard wax* (v. oltre) l'elevato contenuto in normalparaffine e il basso, o bassissimo, contenuto in olio causano il rilascio del calore latente di solidificazione a una temperatura costante durante il raffreddamento del campione liquido. Questo determina la comparsa di un gradino (il punto di fusione) nella curva di raffreddamento temperatura-tempo a pressione atmosferica.

Nella **fig. 1** si riportano, in funzione del numero di atomi di carbonio, i punti di fusione e di ebollizione delle normalparaffine, determinati in vuoto ed estrapolati alla pressione atmosferica. I punti di ebollizione delle normalparaffine presenti nelle cere cadono nel campo dei valori tipici dei distillati e dei residui della distillazione sotto vuoto (corrispondenti rispettivamente a circa 18-41 e 40-70 atomi di carbonio). A parità di numero di atomi di carbonio le normalparaffine hanno punto di ebollizione più elevato rispetto agli alchilbenzeni e agli alchilnafteni contenenti lunghe catene alchiliche (Costantinides, 1969).

Le isoparaffine contenenti una lunga ramificazione lineare al centro della molecola hanno i punti di fusione più bassi. Per esempio, il *n*-esacosano, normalparaffina con 26 atomi di carbonio, ha punto di fusione di 330 K (57 °C), mentre per gli *n*-butildocosani, isoparaffine con lo stesso numero di atomi di carbonio, il punto di fusione passa da 294 K (21 °C) a 273 K (0 °C) spostando il radicale *n*-butilico dalla posizione 5 alla posizione 11, nel centro della catena. La densità, l'indice di rifrazione e la viscosità delle isoparaffine con ramificazioni nella parte centrale della molecola hanno valori più elevati rispetto a quelli delle normalparaffine con lo stesso numero di atomi di carbonio. Il contrario avviene se le ramificazioni sono presenti verso le estremità della molecola (Sachanen, 1950).

Quando il contenuto in isoparaffine e/o in olio è elevato, il passaggio allo stato solido e il rilascio del calore di solidificazione si verificano in modo graduale. In

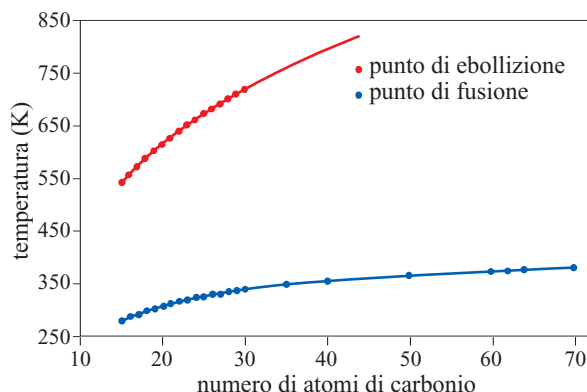



fig. 1. Punti di fusione e di ebollizione a pressione ambiente delle normalparaffine (Fieser e Fieser, 1962; American Petroleum Institute, 1976).

questi casi è impossibile effettuare l'analisi del punto di fusione e si ricorre in genere alla determinazione del cosiddetto *congealing point*, che è la temperatura alla quale la paraffina fusa raffreddata sul bulbo di un termometro ruotante cessa di scorrere.

Il contenuto in olio è la quantità di olio che rimane dopo precipitazione a 241 K (−32 °C, 0 °F) e filtrazione della paraffina diluita con metiletilchetone. La consistenza del prodotto diminuisce all'aumentare del contenuto in olio e aumenta all'aumentare della quantità di normalparaffine presenti. Tale consistenza è determinata in genere a 298 K (25 °C) o talvolta a temperature superiori, misurando la penetrazione di un ago per le paraffine solide o di un cono per quelle semisolide. Per una paraffina il cui contenuto in olio è molto basso, la determinazione del tipo e delle quantità degli idrocarburi paraffinici può essere eseguita per via gascromatografica.

L'utilizzo delle cere a contatto con gli alimenti e nell'industria farmaceutica e dei cosmetici è consentito quando esse risultano conformi alle norme specificate dalla legislazione e dalla farmacopea riguardanti la possibile presenza di idrocarburi aromatici, riscontrata mediante l'assorbimento di radiazione UV.

Per brevità non ci si sofferma in questa sede su altre caratteristiche delle paraffine, quali l'odore e l'acidità, le curve di distillazione sotto vuoto, l'infiammabilità, ecc.

Prodotti e denominazioni

A seconda delle dimensioni dei cristalli, le cere possono essere classificate come macrocristalline e microcristalline, caratterizzate da proprietà diverse. Le paraffine microcristalline presentano una maggiore resistenza alla trazione e al passaggio del vapor d'acqua, trattengono di più l'olio e sono dotate di maggiore flessibilità e plasticità (Costantinides, 1969). Le paraffine macrocristalline sono prodotte mediante la deparaffinazione (v. cap. 8.4) dei distillati provenienti dalla distillazione sotto vuoto, mentre quelle microcristalline si ottengono dai distillati più pesanti e dai residui della distillazione sotto vuoto.

Il grado di raffinazione delle paraffine determina il loro contenuto in olio, il punto di fusione, la penetrazione, il colore e le proprietà di assorbimento UV.

Rispetto al loro contenuto in olio, le paraffine possono essere suddivise in tre gruppi:

- cere oleose (*slack wax*), semisolide, denominate anche petrolati (*petrolatum*) se a struttura microcristallina; i petrolati a più alto contenuto in olio sono denominati vaseline (*petroleum jelly*). Con le denominazioni di slack wax o petrolato possono essere indicate anche le cere oleose ad alto contenuto di isoparaffine (cere morbide o *soft wax*);
- cere deoliate (*scale wax*), solide, anch'esse indicate talvolta come slack wax;
- cere a bassissimo contenuto in olio e composte in prevalenza da normalparaffine (*hard wax*). Queste cere, che sono le più dure, con la penetrazione più bassa, vengono classificate in base a un intervallo di temperatura nel quale è compreso il loro punto di fusione, espresso in gradi Fahrenheit, per esempio 131-135 °F (328-330 K o 55-57 °C).

All'interno di questi tre gruppi si può effettuare una ulteriore distinzione in base al colore del prodotto. La cera è denominata greggia (*crude wax*) quando il suo colore è quello del prodotto così come esce dal-

tab. 1. Composizione, denominazione e stato fisico delle cere a pressione e temperatura ambiente

Contenuto in olio	Presenza di iso- e normalparaffine		Prodotti			Principali denominazioni (stato fisico a pressione e temperatura ambiente)	
	iso-	normal-	cera greggia (crude wax)	cera semiraffinata (semi-refined wax)	cera completamente raffinata (fully refined wax)	struttura macrocristallina	struttura microcristallina
Cera oleosa	sì	sì	•	•	•	slack wax* (semisolido)	petrolato (semisolido)
Cera deoliata	sì	sì	•	•	•	scale wax (solido)	petrolato (solido)
Cera a bassissimo contenuto in olio (hard wax)	sì	prevalenti sulle iso-	–	•	•	paraffina (solido) (paraffin wax)	ceresina o anche paraffina (solido) (ceresin)

(*) La denominazione slack wax è anche riferita al petrolato e alla scale wax e può comprendere le cere morbide (soft wax) ad alto contenuto in olio e isoparaffine.

l'impianto di produzione. La cera semiraffinata (*semi-refined wax*), ottenuta da una lavorazione parziale, è caratterizzata da una colorazione che va dal bianco al giallo scuro (o anche all'arancione scuro), mentre la cera completamente raffinata (*fully refined wax*), ottenuta dal trattamento completo, è incolore (*water-white*) o biancastra e soddisfa i criteri del test di assorbimento UV (v. cap. 8.4). Le cere completamente raffinate sono quelle per le quali c'è la maggiore richiesta di mercato, mentre le cere grezze in genere non sono commercializzate.

Nella **tab. 1** sono riassunti la composizione, la denominazione e lo stato fisico dei prodotti a condizioni ambiente.

Impieghi delle paraffine

Gli impieghi delle paraffine sono numerosi, molto diversificati e in genere consolidati da tempo. È necessario spesso miscelare cere di qualità diversa (blending, effettuato allo stato liquido) e anche, se occorre aumentare l'adesività, aggiungere degli additivi (per esempio cere naturali o paraffine parzialmente ossidate e saponificate o esterificate) oppure cere sintetiche a elevato peso molecolare (come il polietilene e suoi copolimeri con le α-olefine) se si richiedono maggiori adesività e resistenza meccanica e all'umidità. Di seguito sono elencati solo alcuni tra i più importanti usi (Botteri,1954; Tuttle, 1960; Costantinides, 1969).

L'impiego principale è quello nell'industria della carta, dei cartoni e degli imballaggi, dove le cere paraffiniche sono usate come leganti delle fibre di cellulosa (sizing), come impermeabilizzanti, ecc. Per valutare in laboratorio i prodotti ottenuti si utilizzano diverse prove tecnologiche, fra cui le determinazioni della lucentezza (gloss) della superficie, della temperatura a cui due fogli aderiscono fra loro in modo significativo (*blocking point*) e della temperatura a cui inizia la rottura dello strato di paraffina (*picking point*).

L'elevata costante dielettrica permette l'utilizzo della carta paraffinata come isolante, per esempio nei condensatori, e della cera in genere per impregnazioni e riempimenti, come nelle pile a secco e negli isolanti dei cavi di trasmissione di energia elettrica.

Miscelate con acido stearico, per aumentare il punto di fusione, le cere sono usate per la produzione di candele di vari tipi e di lumini. Per opere d'arte, fusioni in fonderie e lavori di oreficeria si utilizza la tecnica 'a cera persa'. Nella formulazione di protettivi per macchinari e di cere per pavimenti sono impiegati *slack wax* e petrolati.

Si aggiunge paraffina nella produzione della gomma, in particolare dei pneumatici, per facilitarne la lavorazione; l'eccesso di cera migra alla superficie della gomma e la protegge dall'ossidazione e dall'azione della luce. Nell'industria tessile si utilizzano emulsioni di paraffine per ridare alle fibre naturali le sostanze perse durante la lavorazione e per lubrificarle.

Le cere sono usate inoltre nella produzione di esplosivi come il tritolo, perché ne riducono la sensibilità. Si utilizzano cere nella formulazione dei lucidi per le calzature e nella fabbricazione di fiammiferi, inchiostri, matite, pastelli e matite per le labbra. Anche per le impronte dei denti utilizzate nelle cure odontoiatriche sono usati preparati a base di cere.

La superficie dei formaggi è ricoperta di paraffina, mentre arance, limoni, mandarini e mele sono molto spesso trattati con emulsioni di paraffina in acqua per prolungarne la conservazione e per conferire loro un aspetto migliore. Le vaseline sono utilizzate anche come brillantine e come veicoli per ingredienti attivi in pomate e creme nell'industria dei cosmetici e dei medicinali.

Bibliografia citata

API (American Petroleum Institute) (1976) *Technical data book. Petroleum refining*, Washington (D.C.), API, 2v., 1-94.

Botteri M. (1954) *Cere industriali naturali e sintetiche*, Milano, Hoepli, 1-4, 11-31, 152, 224-278.

Costantinides G. (1969) *Paraffina*, in: Girelli A. (a cura di) *Petrolio. Grezzo, raffinazione, prodotti*, Milano, Tamburini, 552-568.

Fieser L.F., Fieser M. (1962) *Trattato di chimica organica*, Milano, Manfredi, 36, 448, 459.

Sachanen A.N. (1950) *Hydrocarbons in petroleum*, in: Brooks B.T., Dunstan A.E. (editors) *The science of petroleum. A comprehensive treatise of the principles and practice of the production, refining, transport and distribution of mineral oil*, London, Oxford University Press, 1938 - ; v. V/1, 68-73.

Tuttle J.B. (1960) *The petroleum waxes*, in: Guthrie V.B. (editor) *Petroleum products handbook*, New York, McGraw-Hill, 10-1/10-30.

Alessandro Belli

Consulente scientifico

1.2.9 Lubrificanti

I lubrificanti finiti vengono ottenuti da miscele di oli base e di additivi; ogni formulazione viene studiata e definita in modo da garantire in esercizio un livello di prestazioni adeguato al campo d'utilizzo cui il lubrificante è destinato.

Gli oli base rappresentano il componente preponderante nella grande maggioranza dei lubrificanti; è quindi evidente che dalla loro qualità dipende quella dell'olio finito. Accanto agli oli base minerali, ottenuti dalla lavorazione del greggio, acquistano sempre maggior importanza le basi non convenzionali e quelle sintetiche.

Componenti degli oli base

Negli oli base sono presenti idrocarburi di vario tipo, come indicato di seguito.

Alcani. Noti anche come paraffine, sono composti saturi con struttura lineare (normalparaffine) o ramificata (isoparaffine).

Alcheni. Noti anche come olefine, sono composti insaturi relativamente rari nei greggi. Si formano in alcuni processi di raffinazione, come per esempio il cracking o la deidrogenazione. L'insaturazione determina instabilità nella maggior parte delle applicazioni, favorita dalla temperatura e dalla presenza di aria e altri agenti, con formazione di depositi e componenti indesiderati.

Aliciclici. Noti anche come nafteni, sono composti saturi contenenti almeno un anello (i nafteni presenti negli oli base hanno normalmente anelli con 5 o 6 atomi di carbonio).

Aromatici. Sono composti ciclici con doppi legami coniugati, basati sull'anello del benzene; sono gli idrocarburi meno utili a causa del loro contributo negativo all'indice di viscosità dell'intero olio base. Inoltre peggiorano le caratteristiche dell'olio base sotto vari aspetti, in particolare aumentando la propensione alla formazione di depositi poiché sono poco resistenti all'ossidazione. Gli aromatici hanno punti di fusione molto bassi, mentre presentano un ottimo potere solvente.

Idrocarburi misti. Sono quelli in cui nella stessa molecola sono presenti gruppi caratteristici degli idrocarburi paraffinici, naftenici e aromatici. Costituiscono la maggior parte degli idrocarburi presenti nei greggi.

Oltre agli idrocarburi, negli oli base si trovano composti non idrocarburici, già presenti nel greggio d'origine e di struttura chimica varia. I processi di lavorazione tendono a farne diminuire il contenuto nell'olio base; un'ulteriore riduzione viene operata mediante trattamenti di finitura al termine del processo di produzione (*hydrofinishing* o idrofinitura).

I principali componenti non idrocarburici sono composi eterociclici contenenti zolfo (i più abbondanti) o azoto o ossigeno.

I componenti idrocarburici influenzano le caratteristiche legate alla viscosità e all'indice di viscosità. Gli altri componenti influenzano, positivamente o negativamente, caratteristiche come la stabilità rispetto all'ossidazione, lo schiumeggiamento, la demulsività, il potere anticorrosivo.

I componenti degli oli base (tipo e quantità relativa) dipendono strettamente dal greggio d'origine e solo in parte possono essere modificati con il processo di produzione.

Oli base minerali

Gli oli base minerali sono ottenuti dalla lavorazione del greggio, mediante un processo di raffinazione eventualmente integrato da un trattamento di idrogenazione (hydrofinishing) a severità media o bassa.

Le diverse frazioni, o tagli, di oli base prodotti vengono classificate internazionalmente sulla base della viscosità SUS (Saybolt Universal Seconds) misurata a 40 o 100 °C (100 o 210 °F).

Inoltre, il numero che indica la viscosità SUS è preceduto da una sigla, come, per esempio SN (Solvent Neutral) o HVI (High Viscosity Index), che indica il processo di produzione impiegato. La sigla BS (Bright Stock) viene utilizzata per il taglio più pesante ottenibile dalla lavorazione del fondo della colonna di distillazione vacuum. Per esempio: SN 150 indica una taglio di viscosità pari a 150 SUS a 40 °C (circa 30 cSt) ottenuto con processo d'estrazione con solvente; HVI 56 indica un taglio di viscosità pari a 56 SUS a 100 °C (circa 10 cSt) ottenuto con processo d'estrazione che porta a un indice di viscosità elevato; BS 150 indica un Bright Stock con una viscosità di 150 SUS a 100 °C.

Il numero di tagli e le relative caratteristiche viscosimetriche dipendono dal produttore e dal tipo di processo. Di norma vengono prodotti: *a*) un taglio molto fluido (SN 80-100 o spindle); *b*) un taglio fluido (SN 125-170, tipicamente 150); *c*) un taglio medio (SN 350-600); *d*) un Bright Stock (BS 150 o 200).

Oli base paraffinici

In tali oli base gli idrocarburi paraffinici sono preponderanti. Sono gli oli base più comuni, in quanto derivanti da greggi a carattere prevalentemente paraffinico che sono quelli più largamente impiegati per la produzione di oli base.

Le caratteristiche complessive di questi oli base dipendono dalla distribuzione idrocarburica del greggio, nonché dalla severità del processo di estrazione e di deparaffinazione.

A tale riguardo si fa presente che le normalparaffine e le isoparaffine con catene laterali piuttosto corte sono idrocarburi caratterizzati da un altissimo indice di viscosità (200) ma penalizzate dal fatto di solidificare a temperature relativamente elevate. Ciò le rende inadatte alla maggior parte delle applicazioni, per cui esse vengono allontanate dall'olio base finito mediante un processo di deparaffinazione.

Le altre isoparaffine, invece, sono caratterizzate da un indice di viscosità inferiore a quello delle normalparaffine ma pur sempre molto elevato (circa 140) e presentano bassi punti di scorrimento. Si tratta di fatto delle frazioni più pregiate degli oli base.

L'indice di viscosità degli oli base paraffinici è generalmente superiore a 95 e il punto di scorrimento relativamente elevato. È possibile ottenere oli base paraffinici con caratteristiche superiori di indice di viscosità, rendendo più severa l'estrazione; ciò peraltro va a scapito della resa in frazione lubrificante. È anche possibile incrementare l'indice diminuendo la deparaffinazione (con ulteriore vantaggio in termini di resa), ma a scapito delle proprietà a freddo dell'olio base.

Oli base naftenici

In tali oli base vi è una prevalenza di idrocarburi naftenici. Ottenibili da pochi greggi (Venezuela, Stati Uniti, Russia), sono attualmente impiegati solo in applicazioni particolari e, per motivi tossicologici, unicamente se sottoposti a processi con solvente o di idrogenazione.

Gli oli base naftenici possono avere comportamento diverso in funzione della presenza di catene paraffiniche laterali più o meno estese. A misura delle prevalenza delle catene paraffiniche sugli anelli naftenici, queste frazioni presentano indice di viscosità più o meno elevato. Tali oli base hanno un miglior potere solvente nei confronti degli additivi, ma peggiori caratteristiche di resistenza all'ossidazione rispetto ai paraffinici. Essi inoltre presentano sia un indice di viscosità non elevato (generalmente compreso tra 40 e 80) sia un punto di scorrimento relativamente basso, dovuto all'assenza di paraffine. Attualmente vengono impiegati in applicazioni in cui sono richieste proprietà a freddo e l'indice di viscosità è di secondaria importanza.

Le caratteristiche di resistenza all'ossidazione sono intrinsecamente inferiori rispetto a quelle degli oli base paraffinici; è possibile in parte compensare tale aspetto mediante l'additivazione.

Oli base non convenzionali

Gli oli base comunemente definiti non convenzionali (NCBO, Non-Conventional Base Oils) sono ottenuti utilizzando componenti direttamente disponibili dal ciclo di raffinazione, mediante processi all'idrogeno. Le due principali tipologie sono derivate da processi di hydrocracking oppure di idro-isomerizzazione di cere. Le cere possono essere anche ottenute da tecnologie di sintesi Fischer-Tropsch; in questo caso si ottengono oli base di qualità elevata (indice di viscosità $>$140).

I vantaggi offerti da tali basi sono di due tipi: in primo luogo i processi impiegati, che possono sostituire in tutto o in parte il trattamento al solvente, consentono di raggiungere una composizione finale dei tagli relativamente indipendente dalle caratteristiche del greggio d'origine; in secondo luogo la qualità degli oli base ottenuti da tali processi è superiore a quella degli oli base derivati dal ciclo tradizionale al solvente, rispetto ai quali hanno una volatilità inferiore a parità di viscosità, un indice di viscosità superiore, una migliore stabilità alla temperatura e un tenore di zolfo basso o trascurabile.

Principali proprietà degli oli base

Gli oli base vengono caratterizzati opportunamente, al fine di verificarne l'idoneità agli impieghi di destinazione. È utile far presente che non esistono criteri predefiniti per una selezione e una classificazione qualitativa, in quanto le caratteristiche tendenziali degli oli base possono essere adeguatamente modificate mediante l'additivazione. Tuttavia, tali caratteristiche forniscono indicazioni utili per una preselezione e per indirizzare correttamente la definizione di formulazioni preliminari da avviare comunque alle prove di prestazione. Le principali caratteristiche a cui normalmente si fa riferimento sono: *a*) l'indice di viscosità; *b*) la stabilità rispetto all'ossidazione; *c*) il punto di scorrimento; *d*) il punto di nebbia; *e*) il punto di infiammabilità; *f*) il colore; *g*) la stabilità del colore; *h*) il residuo carbonioso. Altre caratteristiche talvolta considerate sono la volatilità, la densità, la demulsività, lo schiumeggiamento e il trattenimento d'aria.

Viscosità

La viscosità di un olio è la misura della resistenza (attrito interno) opposta alle forze che tendono a farlo scorrere e decresce al crescere della temperatura. In passato, la viscosità era espressa in gradi Engler (in Europa), in Redwood (nel Regno Unito) e in Saybolt (negli Stati Uniti). Le unità di misura del Sistema Internazionale (SI) sono il mm^2/s per la viscosità cinematica e il mPa·s per la viscosità dinamica. Le precedenti unità di misura risultano peraltro ancora comunemente utilizza-

te: il centistoke, cSt (1 cSt=1 mm^2/s), e il centipoise, cP (1 cP=1 mPa·s).

Indice di viscosità

Poiché la viscosità dipende dalla temperatura, una misura della sensibilità relativa alla temperatura è espressa dall'Indice di Viscosità (IV o VI). L'indice di viscosità di un olio base viene determinato confrontandone il cambiamento di viscosità, al variare della temperatura, con quello di due oli di riferimento. Di questi, uno (paraffinico) presenta bassa variazione di viscosità con la temperatura (per convenzione, a questo olio è stato attribuito un VI=100), mentre l'altro presenta caratteristiche opposte (a esso è stato attribuito un VI=0).

L'indice di viscosità è definito dalla seguente espressione: VI=100(L−U)/(L−H), dove L è la viscosità a 100 °F dell'olio di riferimento con VI=0 e con viscosità a 210 °F uguale a quella dell'olio da valutare; H è la viscosità a 100 °F dell'olio di riferimento con VI=100 e con viscosità a 210 °F uguale a quella dell'olio da valutare; U è la viscosità a 100 °F dell'olio da valutare.

Un olio con VI=95 presenta variazioni di viscosità con la temperatura inferiori rispetto a un olio con un VI=90.

Stabilità all'ossidazione

La maggior parte degli oli, in condizioni di esposizione all'aria, reagisce nel tempo con l'ossigeno. Nel campo degli oli base si utilizzano prove di ossidazione, tra le quali l'IP (Institute of Petroleum) 48, la DSC (Differential Scanning Calorimetry) e la TGA (ThermoGravimetric Analysis). Gli oli base devono avere alta stabilità all'ossidazione. Nel caso di impiego di oli base con insufficiente stabilità all' ossidazione, le temperature elevate e/o l'impiego prolungato possono portare alla formazione di acidi corrosivi e composti insolubili. Ciò può inficiare, per esempio, le prestazioni dei motori con la formazione di depositi consistenti nelle gole degli anelli dei pistoni.

Punto di nebbia (cloud point) e punto di scorrimento (pour point)

Il punto di nebbia di un olio è la temperatura a cui l'olio diventa torbido (cloudy); ciò è determinato dalla prima formazione di cristalli di paraffine. Se la temperatura viene ridotta ulteriormente, sempre più paraffina si cristallizzerà fino al punto in cui l'olio non scorre più. La temperatura a cui questo accade è il punto di scorrimento dell'olio.

Gli oli usati per i lubrificanti devono avere un punto di scorrimento sufficientemente basso in modo che in caso di impiego in condizioni di bassa temperatura ambientale rimangano liquidi. Un buon punto di nebbia assicura che essi rimangano *bright and clear* (luminosi e chiari) in tali condizioni.

Punto di infiammabilità (flash point)

Il punto di infiammabilità di un olio è la temperatura a cui il relativo vapore brucia se esposto a una fiamma libera. Un punto minimo di infiammabilità è specificato normalmente per motivi di sicurezza. Si tratta di una caratteristica importante per gli oli base.

Colore

Il colore di un olio base non ne influenza le proprietà in termini di prestazioni. Tuttavia, poiché è facile da misurare, viene usato spesso per fornire indicazioni di possibile contaminazione o eccessiva presenza di eteroatomi. Il colore è determinato mediante una prova ASTM (American Society for Testing and Materials) che converte il colore di un olio in una scala unitaria:
- pale (chiaro), colore di 4,5 ASTM o più chiaro;
- red (rosso), più scuro di 4,5 ASTM;
- dark (scuro), più scuro di 8,0 ASTM.

In generale, più l'olio base è viscoso, più il suo colore è scuro. Un colore scuro può anche essere indicativo di avvenuta degradazione ossidativa. Gli oli base non convenzionali sono caratterizzati da una colorazione estremamente chiara.

Residuo carbonioso

Il residuo carbonioso di un olio è quanto ne rimane una volta bruciato. Gli oli base usati per i lubrificanti devono avere basso residuo carbonioso, in modo che non lascino depositi in caso siano esposti alla combustione durante l'applicazione.

Basi riraffinate

Le basi riraffinate sono ottenute con idonei processi di lavorazione degli oli usati. Il lubrificante, una volta cessata la sua funzione di lubrificazione, non va disperso nell'ambiente ma consegnato presso centri di raccolta autorizzati. Dai centri di raccolta il lubrificante usato viene inviato a impianti di combustione idonei o alla riraffinazione.

Gli impianti di riraffinazione adottano processi produttivi che permettono di ottenere basi lubrificanti che hanno le stesse caratteristiche di quelle minerali.

La riraffinazione permette di ottenere per ogni 100 kg di olio usato circa 60 kg di olio base riraffinato e quindi il riutilizzo di un prodotto ad alto potenziale inquinante trasformandolo nuovamente in materia prima, con un risparmio sull'importazione di petrolio greggio.

Dal punto di vista del processo, la riraffinazione richiede:
- un trattamento per l'eliminazione dei composti volatili (solventi, residui di carburante, ecc.). Si usa in genere un flash ad alta temperatura;
- un trattamento per l'eliminazione dei composti insolubili e dei residui di additivi;
- operazioni tradizionali come distillazione e hydro-

finishing o trattamento terre che completano il ciclo; il trattamento finale all'idrogeno consente di eliminare o ridurre il tenore di polinucleari aromatici (PNA), agenti cancerogeni.

Oli base sintetici

Le basi sintetiche più largamente utilizzate nel settore dei lubrificanti, sono le polialfaolefine (PAO), gli aromatici alchilati, gli esteri, i poliglicoli, i polibuteni e le polioefine interne (PIO).

Polialfaolefine (PAO)

Derivano dall'oligomerizzazione dell'alfadecene. Presentano caratteristiche a freddo molto buone grazie all'elevato grado di ramificazione e volatilità molto più bassa degli oli minerali derivati sia da processi di estrazione al solvente, sia da hydrocracking o idroisomerizzazione.

Per contro, essendo le PAO basi 'pure', in alcuni test di ossidazione (per esempio la DSC) se non additivate esse appaiono meno resistenti delle basi minerali. Questo comportamento è da imputare all'assenza di antiossidanti naturali che viceversa sono presenti negli oli minerali.

Le PAO sono poco polari e di conseguenza hanno scarso potere solvente (solvency) e ciò va a scapito della capacità di solubilizzazione degli additivi polari presenti nell'olio lubrificante e dei prodotti di ossidazione (gomme) che si formano durante l'esercizio.

Per questi motivi è auspicabile l'impiego delle PAO in miscela con altre basi più polari, per esempio esteri alifatici (lubrificanti sintetici) e basi minerali raffinate al solvente (lubrificanti semisintetici). L'ampio intervallo di temperature in cui le PAO possono lavorare, unitamente alle ottime caratteristiche chimiche, fisiche e termossidative, consente il loro uso in svariate aree applicative.

Aromatici alchilati

Gli alchilbenzeni presentano caratteristiche inferiori rispetto alle PAO e, grazie al loro ottimo potere solvente e al basso *pour point*, sono usati negli oli refrigeranti.

Poliglicoli

Generalmente hanno indice di viscosità alto e scarsa resistenza all'ossidazione, ma elevate proprietà lubrificanti che li rendono particolarmente idonei per realizzare oli lubrificanti per i cambi.

Polibuteni

Derivanti dalla polimerizzazione dell'isobutene e dei poliisobuteni (PIB), sono polimeri stabili al taglio e vengono usati come Viscosity Index Improver (VII). Presentano maggiore volatilità, hanno minore resistenza all'ossidazione e più basso indice di viscosità rispetto alle PAO e agli esteri. Nei lubrificanti sintetici, combinati con esteri e PAO, i polibuteni possono influire sul controllo della viscosità del lubrificante, impartendogli proprietà di bassa formazione di depositi e di ispessimento.

Esteri sintetici

L'effetto più immediato del gruppo estereo sulle proprietà fisiche del lubrificante è quello di abbassarne la volatilità e innalzarne il *flash point*. Gli esteri influenzano altre proprietà quali: *a*) la stabilità termica e idrolitica; *b*) il potere solvente; *c*) la proprietà lubrificante; *d*) la biodegradabilità.

Nel caso dei lubrificanti per l'autotrazione, miscele di esteri-PAO apportano vantaggi in termini di partenza a freddo, risparmio di carburante, pulizia del motore, protezione all'usura.

Poliolefine interne (PIO)

Come le PAO derivano dalla oligomerizzazione e successiva idrogenazione di olefine. La differenza sostanziale consiste nel diverso feed di olefine di partenza (monoolefine lineari C_{14}-C_{18}).

Sono caratterizzate da alto indice di viscosità, ottimo comportamento reologico a bassa e alta temperatura, bassa volatilità e buon comportamento termico-ossidativo. Sono impiegate in lubrificanti per motori a combustione interna o per macchinario industriale.

Classificazione API e ATIEL degli oli base

Il sistema americano API e quello europeo ATIEL prevedono un criterio di classificazione degli oli base in relazione al loro contenuto di zolfo e di saturi, all'indice di viscosità e alla tipologia per le basi sintetiche (**tab. 1**).

Sia l'API che l'ATIEL prevedono delle regole d'intercambiabilità degli oli base che garantiscono la qualità dei lubrificanti finiti. La sostituzione delle basi in un prodotto finito comporta la ripetizione di alcune prove, in funzione di ben definite griglie di intercambiabilità.

Processi produttivi

Di seguito sono riportati gli schemi di processo fondamentali di produzione delle basi per lubrificanti (per un approfondimento v. cap. 8.3). Nella pratica trovano applicazione anche configurazioni di processo più complesse, che impiegano differenti combinazioni delle unità operative.

tab. 1. Classificazione API e ATIEL degli oli base

Gruppo	Saturi (% in peso)	Zolfo (% in peso)	Indice di viscosità
I	<90%	>0,03	80-120
II	>90%	>0,03	80-120
III	>90%	>0,03	>120
IV	polialfaolefine		
V	tutte le altre basi		
VI *	poliolefine interne		

(*) solo ATIEL

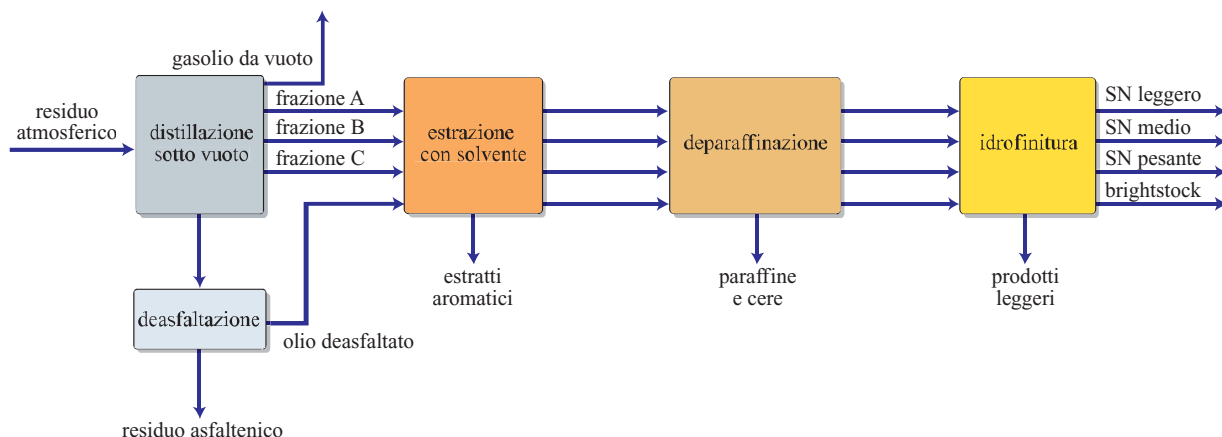



fig. 1. Schema di processo per la produzione di basi minerali (processo al solvente).

Basi minerali

La **fig. 1** illustra lo schema di un'unità per la produzione di basi minerali che utilizza il processo al solvente (solvex), tuttora il più diffuso nel mondo. La distillazione consente di rimuovere i componenti alto- e bassobollenti, lasciando il residuo idoneo. L'estrazione degli aromatici permette di migliorare l'indice e la stabilità termossidativa; elimina inoltre i prodotti più pericolosi (PNA). A questo scopo si impiegano vari solventi, dal furfurolo al N-metilpirrolidone. Il dewaxing (deparaffinazione) elimina i componenti a punto di fusione più alto e migliora le caratteristiche a bassa temperatura. Questo processo si effettua a bassa temperatura utilizzando una miscela di toluene-metiletilchetone (MEK). L'hydrofinishing rimuove i composti polari migliorando il colore e la stabilità attraverso un trattamento all'idrogeno di media severità.

Basi non convenzionali

Nelle **figg. 2** e **3** sono proposti due schemi alternativi di produzione di basi non convenzionali che utilizzano in carica materie prime diverse dal classico residuo atmosferico. Tali schemi sono riferiti a processi per la produzione di basi rispettivamente da hydrocracking e da idroisomerizzazione di cere. L'idrogenazione generalmente riduce il contenuto di aromatici e dà luogo a oli base con indice di viscosità elevato e basso contenuto di azoto e zolfo; può essere 'mild' o 'severe' e proporzionalmente varia anche il grado di efficacia. Il dewaxing catalitico è in grado di rompere le lunghe catene delle normalparaffine (o delle isoparaffine poco ramificate), così da ottenere idrocarburi a più basso peso molecolare che risultano più fluidi a freddo. A differenza di quanto avviene nella deparaffinazione tradizionale, le normalparaffine non vengono quindi allontanate dall'olio base, con vantaggio in termini di resa in frazione lubrificante. L'isodewaxing, a differenza del dewaxing catalitico, non rompe le normalparaffine ma le converte in isoparaffine; il risultato è migliore, in termini sia di indice di viscosità sia di prestazioni generali. L'idroisomerizzazione opera ad altissima pressione di idrogeno; il processo è mirato al trattamento delle normalparaffine ad alto peso molecolare (cere), in cui le lunghe catene vengono spezzate per poi essere ricombinate in isoparaffine.

1.2.10 Bitumi

Introduzione

Generalità e definizione

I bitumi sono materiali solidi o semisolidi a temperatura ambiente, hanno colore che va dal nero al bruno

fig. 2. Schema di processo per la produzione di basi da hydrocracking.

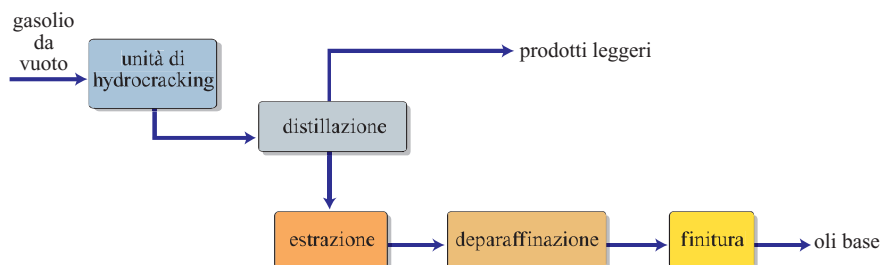
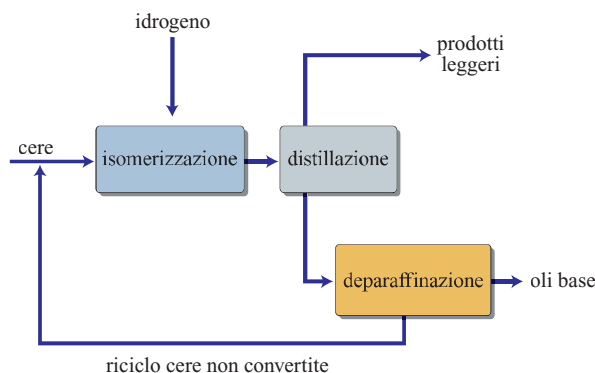



fig. 3. Schema di processo per la produzione di basi da idroisomerizzazione di cere.

scuro e comportamento termoplastico. Sono materiali utilizzati principalmente per la realizzazione delle pavimentazioni stradali e, in un'ampia varietà di applicazioni, dove siano richieste caratteristiche di adesione e di impermeabilità. Possono trovarsi in giacimenti naturali, ma sono comunemente ottenuti durante la raffinazione dalla lavorazione del petrolio greggio.

La definizione di bitume riportata dalla norma europea (EN) 12597:2000 *Bitumen and bituminous binders – Terminology* è la seguente: «materiale virtualmente non volatile, adesivo e impermeabile derivato dal petrolio greggio, oppure presente nell'asfalto nativo, completamente o quasi completamente solubile in toluene e molto viscoso o quasi solido a temperatura ambiente». Va ricordato che negli Stati Uniti il bitume viene spesso ricordato con il nome di *asphalt* (ASTM, 2005).

Note storiche

Il bitume è stato il primo prodotto petrolifero utilizzato dall'uomo grazie al suo elevato potere adesivo, protettivo e impermeabilizzante. Ritrovamenti archeologici in Mesopotania rivelano, per esempio, che venne usato come rivestimento impermeabilizzante nelle vasche per bagni rituali dei templi e nei serbatoi d'acqua. Testimonianze dell'uso del bitume a partire dal 3000 a.C. fino al 500 a.C. sono state trovate anche in Iran e nell'India nord-occidentale, dove fu utilizzato come legante nelle costruzioni murarie e come impermeabilizzante nelle cisterne per l'acqua. Nello stesso arco di tempo il bitume veniva utilizzato in Egitto per la mummificazione e come cementante per saldare i massi di roccia posti in opera sulle sponde del Nilo a difesa dall'erosione.

Le prime applicazioni del bitume dell'era industriale risalgono alla fine del 19° secolo, soprattutto negli Stati Uniti, in lavori di impermeabilizzazione, protezione e costruzioni stradali. Solo con lo sviluppo di metodi di frazionamento dei petroli greggi, a partire dal 1920, e successivamente con lo sviluppo dei metodi di trasporto a caldo del prodotto, si è avuta una rapida diffusione del bitume in un gran numero di applicazioni.

Bitumi naturali e bitumi di produzione industriale

In varie parti del mondo si trovano giacimenti di bitume allo stato naturale quasi puro oppure in miscela con sostanze di natura minerale. I giacimenti di bitumi nativi hanno strutture geologiche molto variabili. La loro formazione è riconducibile a processi di risalita e di infiltrazione fra le rocce del greggio proveniente da giacimenti petroliferi vicini; durante questi processi si possono verificare, in particolari condizioni, fenomeni di separazione degli idrocarburi aromatici dagli altri, così da condurre alla formazione di asfalteni e di resine (Abraham, 1960-1963; Giavarini e Scarsella, 1993).

Nei bitumi di produzione industriale la separazione è effettuata tramite processi di raffinazione del petrolio greggio che sono, principalmente, distillazione frazionata, deasfaltazione o precipitazione con solventi, ossidazione o soffiatura e conversione termica (cracking termico o *visbreaking*). La distillazione e la precipitazione consentono di ottenere la separazione delle sostanze più volatili e la concentrazione delle sostanze asfaltiche senza provocare alcuna trasformazione chimica delle stesse e senza fenomeni di cracking. Il processo di ossidazione invece comporta delle reazioni chimiche e quindi, al pari del cracking termico, si può considerare un processo di trasformazione. Le caratteristiche dei bitumi variano dunque a seconda del processo di produzione utilizzato e della natura del greggio di origine.

Classificazione e tipologie di bitumi

Un criterio di classificazione basato sulla destinazione finale del prodotto divide i bitumi in bitumi per impieghi stradali e bitumi per usi industriali.

I bitumi commerciali possono essere classificati anche in base allo stato fisico in cui si trovano al termine del ciclo di produzione: si possono avere bitumi semisolidi, liquidi ed emulsioni bituminose; a loro volta i bitumi semisolidi possono essere tal quali, ossidati o modificati con polimeri.

I *bitumi tal quali* sono la stragrande maggioranza dei bitumi finiti. Le gradazioni per l'impiego stradale comprendono classi individuate da intervalli di penetrazione compresi tra 20-30 e 250-330 dmm (in particolare, le classi sono 20-30, 30-45, 35-50, 40-60, 50-70, 70-100, 100-150, 160-220, 250-330). Si ricorda che la penetrazione di un legante bituminoso è data dalla profondità raggiunta nel materiale da un ago di forma unificata in precise condizioni (v. oltre: Proprietà meccaniche).

I *bitumi ossidati* sono ottenuti attraverso il trattamento in corrente di aria di opportune basi bituminose, a caldo, in appositi impianti. I bitumi ossidati presentano maggiore consistenza e minore suscettibilità termica. Sono

A B C

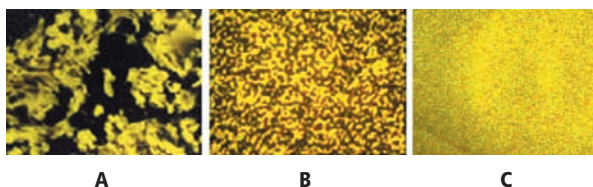



fig. 1. Fotografia al microscopio elettronico: fasi dell'avanzamento nella modifica bitume-polimero (A e B) e inversione di fase raggiunta (C).

impiegati nella realizzazione di rivestimenti per impermeabilizzazione, sigillatura, protezione e coibentazione, anche se per queste applicazioni già da alcuni anni si preferisce l'uso di membrane bituminose.

I *bitumi modificati* con polimeri sono leganti le cui proprietà reologiche sono state modificate durante la fabbricazione mediante l'uso di uno o più composti polimerici. I procedimenti di modifica hanno l'obiettivo di impartire al bitume finale caratteristiche reologiche e prestazioni superiori e di conservare contemporaneamente tutte le proprietà leganti della base bituminosa (Giavarini, 1994). Modificare la struttura del bitume con un polimero significa riuscire a invertire la fase continua della mescola, da bituminosa a polimerica (**fig. 1**). L'affermazione dei bitumi modificati ha reso possibile lo sviluppo di conglomerati speciali come i drenanti e i fonoassorbenti.

I *bitumi liquidi* (o *cut-back*) sono soluzioni di bitume in un opportuno liquido solvente. Il bitume base è scelto a seconda delle condizioni climatiche in cui il prodotto si trova a operare, mentre il flussante (olio solvente per rammollire il bitume troppo duro) deve essere abbastanza volatile da evaporare in un tempo relativamente breve.

Le *emulsioni bituminose* (SFERB, 1991) sono dispersioni di bitume (fase dispersa) in acqua (fase continua), la cui stabilità è garantita grazie all'aggiunta di appropriati additivi, detti emulgatori. La preparazione delle emulsioni bituminose avviene in opportuni impianti e consiste nella miscelazione di bitume con la fase acquosa tenuta a 70-80 °C e contenente l'emulgatore già disciolto. Le emulsioni sono utilizzate per i trattamenti superficiali di irruvidimento (necessari per ripristinare la rugosità superficiale), per le mani di attacco (per evitare lo scivolamento fra due strati di conglomerato uno sull'altro), come sigillante e nei trattamenti di riciclaggio a freddo.

Composizione e struttura

Dal punto di vista chimico il bitume è una miscela complessa composta da idrocarburi a elevato peso molecolare e da altri composti organici contenenti atomi diversi da quello di carbonio, quali zolfo, azoto, ossigeno. La composizione media elementare del bitume dipende dalla natura del greggio e dal processo produttivo; indicativamente si riportano le seguenti percentuali di elementi: 80-88% carbonio, 7-12% idrogeno, 0-6% zolfo, 1-4% ossigeno, 0-1% azoto, in tracce alcuni metalli come vanadio, nichel, ferro, magnesio e calcio.

Gli idrocarburi presenti comprendono alcani, cicloalcani, idrocarburi aromatici e policiclici; per la maggior parte sono idrocarburi complessi formati da sistemi naftenici e aromatici, dispersi o condensati e interconnessi anche attraverso catene laterali.

Data la complessità delle strutture presenti e l'elevato numero di composti, non è possibile l'identificazione della composizione chimica del bitume; attraverso procedimenti di frazionamento è possibile però individuare alcune frazioni (o *classi*) relativamente omogenee. Non si tratta di frazioni con composizione e formula chimica definite, ma di *classi di solubilità* determinate dalla compatibilità con determinati solventi; non esiste infatti discontinuità nella composizione del bitume (Giavarini e Scarsella, 1993).

Frazioni del bitume

Fra le frazioni del bitume, gli *asfalteni* sono per definizione i componenti insolubili in solventi alifatici come *n*-pentano o *n*-eptano; nel precisare il contenuto di asfalteni occorre quindi specificare il solvente usato per la loro separazione, in quanto l'impiego di un solvente diverso determina la separazione di asfalteni diversi, qualitativamente e quantitativamente. Presenti in percentuali che vanno dal 6% al 25% circa, gli asfalteni costituiscono l'ossatura del bitume e gli conferiscono il colore nero. Una volta separati si presentano solidi, a temperatura ambiente, con strutture molto complesse, ricche di composti polinucleari (specialmente aromatici) ed eterociclici. Il peso molecolare è molto elevato (da alcune migliaia a centinaia di migliaia) e dipende dal loro stato di aggregazione. Alla particolare struttura degli asfalteni e alla loro spiccata polarità si attribuisce in gran parte il comportamento del bitume come materiale molto viscoso, dotato di plasticità ed elasticità, resistenza alle sollecitazioni meccaniche, forte adesività e coesione (Yen e Chiligarian, 1994).

Tradizionalmente, la frazione solubile in *n*-pentano (o in altro *n*-alcano) viene indicata con il termine *malteni*; i malteni a loro volta possono essere suddivisi in resine e oli. Gli *oli* agiscono da disperdenti degli asfalteni, insieme alle resine. Le *resine* sono composti relativamente polari, solidi o semisolidi a temperatura ambiente, di colore bruno o rossiccio; svolgono un'azione stabilizzante nei confronti degli asfanteni e hanno un ruolo molto importante per l'equilibrio dello stato colloidale. Esse contribuiscono anche a rendere il bitume una sostanza duttile, dotata di potere legante e di buona adesività.

Altre due frazioni, che possono essere considerate come ulteriori sottofrazioni degli oli, sono gli aromatici e i saturi. La frazione degli *aromatici* comprende i composti aromatici e naftenici a più basso peso molecolare e rappresenta la maggiore porzione responsabile della dispersione degli asfalteni; a temperatura ambiente, gli aromatici sono liquidi viscosi di colore marrone scuro. I *saturi* rappresentano la frazione costituita dagli idrocarburi alifatici, a catena lineare o ramificata, insieme con alchilnafteni e alchilaromatici. Si presentano come oli viscosi non polari di colore paglierino; il peso molecolare medio è simile a quello degli aromatici. Questa frazione rappresenta dal 5% al 20% del bitume.

Le tecniche analitiche impiegate per la separazione delle frazioni sopra descritte sono la solubilizzazione frazionata, la precipitazione chimica e l'adsorbimento seguito da desorbimento selettivo; fra queste la più diffusa è la cromatografia. Mediante cromatografia su strato sottile associata a un rilevatore a ionizzazione di fiamma è possibile, per esempio, determinare il contenuto in asfalteni, resine, aromatici e saturi.

Struttura fisica

Dal punto di vista chimico-fisico il bitume è descritto come un sistema multifasico di natura colloidale, costituito da micelle, formate da composti asfaltenici ad alto peso molecolare e da composti aromatici con alto potere solvatante, disperse in un fluido viscoso formato dai malteni (Yen e Chiligarian, 1994). In presenza di sufficienti quantità di resine e aromatici, gli asfalteni sono adeguatamente solvatati, il grado di dispersione delle micelle è molto alto e in questo caso il bitume è classificato di tipo sol: le micelle sono di piccole dimensioni, con prevalente carattere di liquido. Una struttura di tipo gel si verifica, invece, quando non è presente un'adeguata frazione solvatante nei confronti degli asfalteni e di conseguenza si ha una parziale aggregazione delle micelle, che sono di grandi dimensioni e poco disperse (**fig. 2**).

A

B

fig. 2. Rappresentazione schematica della struttura del bitume: A) struttura di tipo sol; B) struttura di tipo gel.

Il comportamento colloidale degli asfalteni nel bitume e il loro grado di aggregazione, dunque, ne influenzano la viscosità e le proprietà reologiche. Il bitume con struttura colloidale del tipo sol presenta comportamenti elastici alle alte velocità di carico e reazioni viscose di tipo newtoniano alle basse velocità. Se la struttura colloidale presenta un minor grado di dispersione, la reazione viscosa è di solito di tipo leggermente non newtoniano. Infine, per bitumi di tipo gel la viscosità presenta un comportamento decisamente non newtoniano.

L'equilibrio fra le fasi è marcatamente influenzato dalla temperatura per cui, al variare di questa, è possibile osservare nello stesso bitume sia le due situazioni limite, rispettivamente sol e gel, sia una serie continua e graduale di condizioni intermedie (Bonemazzi e Giavarini, 1999).

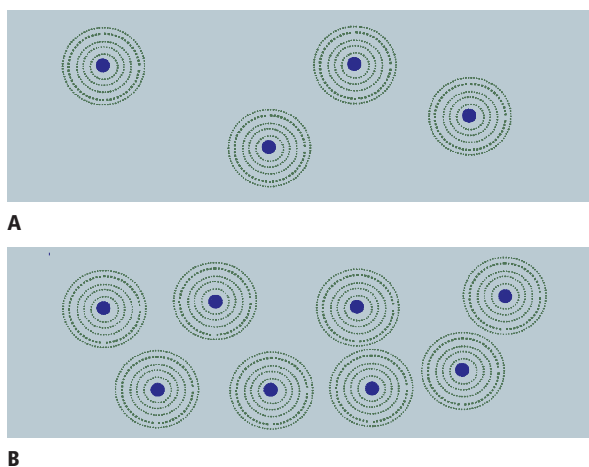
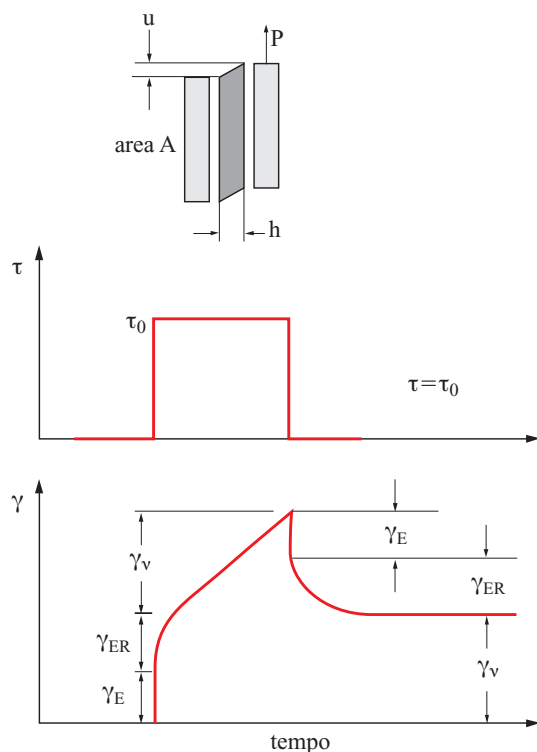
Proprietà fondamentali dei bitumi e loro valutazione

Proprietà reologiche

Sotto l'aspetto reologico il bitume è un materiale viscoelastico e per descrivere la sua risposta alle sollecitazioni sono utili, combinati in modo e in misura variabile, i modelli reologici fondamentali, quali: risposta elastica, fenomeni di *creep* (scorrimento sotto carico), elasticità ritardata e deformazione plastica. Il bitume può infatti presentare il comportamento di un corpo da elastico a viscoso, assumendo tutte le connotazioni elastoplastiche intermedie, in funzione della temperatura e della durata o della frequenza di applicazione della sollecitazione.

Nella caratterizzazione del bitume, quindi, sono utilizzate prove reologiche condotte in condizioni tali da assicurare il controllo della temperatura e la perfetta conoscenza della risposta agli sforzi in ogni istante e in ogni punto del campione esaminato. Tali prove possono essere semplici prove di viscosità oppure prove nelle quali è possibile evidenziare le componenti di risposta elastica, come prove di deformazione a carico costante, prove di rilassamento a deformazione imposta e prove in regime oscillatorio (prove dinamiche); queste prove possono essere effettuate utilizzando diverse configurazioni geometriche e di carico e impostando deformazioni e sollecitazioni di puro taglio o normali (Eurobitume, 1999).

Le *prove di creep*, generalmente effettuate in un regime di sollecitazione uniforme di taglio puro, consentono la visualizzazione delle varie componenti della risposta meccanica del bitume. Partendo da una geometria a piatti paralleli e applicando a una temperatura di prova una sollecitazione tangenziale costante τ su un campione di bitume, si ottiene una deformazione di taglio γ che può essere rappresentata in funzione del tempo di applicazione del carico (**fig. 3**).Si individuano così tre regio-

fig. 3. Comportamento del bitume in una prova di creep in seguito all'applicazione di una sollecitazione tangenziale τ_0.

ni di comportamento del bitume: regione elastica, regione di elasticità ritardata e regione di comportamento viscoso, caratterizzate rispettivamente da una deformazione di taglio γ_E, γ_{ER}, γ_v. Per tempi di carico molto brevi e temperature molto basse, la risposta elastica è predominante; per tempi di carico lunghi o temperature elevate è prevalente la risposta viscosa, per tempi di carico e livelli di temperatura intermedi è importante la risposta elastica ritardata. Dalle grandezze imposte e misurate in una prova di creep, si ricavano due caratteristiche viscoelastiche che descrivono efficacemente le proprietà reologiche del bitume: la deformabilità di taglio $J(t)=\gamma(t)/\tau$ e il suo inverso, il modulo di rigidezza a taglio (*stiffness modulus*), $G(t)=\tau/\gamma(t)$.

Il comportamento reologico del bitume può essere descritto attraverso *prove in regime oscillatorio*, nelle quali un campione di bitume viene sottoposto a una deformazione tangenziale o normale con andamento sinusoidale nel tempo; la sollecitazione o la deformazione risultante misurata sarà anch'essa sinusoidale. I due parametri viscoelastici che possono essere calcolati in questo tipo di prova sono il modulo complesso $G^*=\tau/\gamma_0$ e l'angolo di fase δ. Il modulo complesso G^*, definito come il rapporto tra la massima sollecitazione τ e la massima deformazione γ_0, esprime la rigidezza globale del materiale, mentre l'angolo di fase δ esprime il ritardo tra la sollecitazione imposta e la deformazione del materiale e dipende dal suo grado di elasticità: per materiali elastici $\delta=0°$ e per materiali viscosi $\delta=90°$. A partire da tali grandezze possono essere calcolati il modulo elastico $G=G^*\cos\delta$, che rappresenta il rapporto tra le componenti di sollecitazione e di deformazione perfettamente in fase tra loro, e il modulo viscoso $G''=G^*\text{sen}\delta$, che è dato dal rapporto delle componenti sfasate di 90°; tali moduli sono indicativi rispettivamente dell'energia spesa per lo sviluppo di una deformazione elastica interamente reversibile e dell'energia dissipata in seno al materiale nel corso della deformazione. Alle alte frequenze o per ridotti tempi di carico il bitume assume un comportamento quasi elastico e tende a un valore limite del modulo complesso; alle basse frequenze o per tempi di carico elevati il bitume presenta un comportamento viscoso, che viene raggiunto per tempi o frequenze diversi a seconda della temperatura alla quale si effettua la prova. In situazioni intermedie, l'andamento corrisponde a un comportamento viscoelastico con valori di δ intorno a 45°.

La *viscosità* del bitume misura la resistenza (attrito interno) opposta dal materiale alle forze che tendono a farlo scorrere. Varie sono le prove per la determinazione della viscosità e ciascuna sfrutta un particolare fenomeno fisico: tempo di efflusso del materiale attraverso un ugello; tempo di caduta di una sfera attraverso una certa colonna di bitume; potenza assorbita al moto di un cilindro a contatto con il prodotto. Per i bitumi, come per tutti i materiali, si può far riferimento alla viscosità dinamica e alla viscosità statica. La viscosità dinamica è data dal rapporto tra lo sforzo tangenziale applicato a un campione di bitume e il gradiente della velocità di scorrimento: $\mu=\tau/(du/dy)$; la sua unità di misura nel Sistema Internazionale è il Pa·s (1 Pa·s=10 poise). La viscosità dinamica è rilevata da viscosimetri rotazionali: vengono misurati lo sforzo di taglio applicato a un film di bitume posto fra due elementi e la velocità di scorrimento risultante. Si può altresì far riferimento alla viscosità cinematica rilevata mediante un viscosimetro capillare; tale viscosità è correlata a quella dinamica attraverso la relazione: viscosità cinematica=viscosità dinamica/densità.

A seconda delle frequenze e delle temperature caratteristiche delle applicazioni nelle quali il bitume viene impiegato, le informazioni raccolte per mezzo delle prove reologiche consentono di selezionare i materiali più adatti per un'applicazione. Si fa inoltre presente che alcune prove tradizionali (penetrazione, punto di rammollimento palla e anello, viscosità), già erano correlate alle proprietà reologiche dei bitumi. Negli ultimi decenni del 20° secolo sono state messe a punto specifiche apparecchiature e metodologie di misura inerenti alla caratterizzazione reologica dei bitumi, grazie soprattutto al programma di studi e ricerca SHRP (Strategic Highway Research Program, v. oltre).

Proprietà meccaniche

Fra le proprietà relative al comportamento del bitume sottoposto a sollecitazioni di tipo meccanico si ricorda la *consistenza* che esprime la resistenza opposta dal bitume alla penetrazione di un corpo estraneo, determinata attraverso le prove di penetrazione e dalla temperatura di rammollimento (**fig. 4**).

La *penetrazione* esprime il valore della durezza di un campione, misurando in decimillimetri la profondità raggiunta da un ago standardizzato, a una certa temperatura, sotto un carico fissato (100 g=0,98 N) applicato per un determinato intervallo di tempo (5 s); la penetrazione è fortemente influenzata dalla temperatura. La misura della penetrazione in Europa è utilizzata per operare una classificazione tecnico-commerciale dei bitumi: a seconda delle condizioni ambientali, climatiche e costruttive è necessario impiegare un prodotto che opportunamente resista alle sollecitazioni termiche e meccaniche previste per una data applicazione.

Il *punto di rammollimento* rappresenta convenzionalmente la temperatura alla quale il bitume passa dallo stato semisolido allo stato liquido, anche se, essendo formato da numerosi composti chimici differenti, collegati tra loro in migliaia di configurazioni strutturali diverse, il bitume non possiede un punto di fusione, ma piuttosto un intervallo di temperatura nell'arco del quale avviene il passaggio allo stato liquido. Il punto di rammollimento è definito attraverso il metodo palla e anello: il provino di bitume messo entro uno speciale anello di ottone e caricato al centro con una sfera di acciaio di dimensioni e peso determinati, è posto entro un bagno riscaldato; con l'aumento di temperatura, il bitume sotto il peso della sfera si deforma, abbassandosi progressivamente fino a raggiungere un traguardo posto sotto il piano di partenza: la temperatura del bagno (T_{pa}) corrispondente rappresenta il punto di rammollimento.

Una volta noti i valori di penetrazione e il punto di rammollimento, si definisce l'*indice di penetrazione*, numero convenzionale che serve a classificare il bitume in base alla sua suscettibilità all'azione termica. L'esperienza ha dimostrato che i bitumi asfaltenici a struttura di tipo gel, non newtoniana, presentano scarsa suscettibilità termica e resistono meglio degli altri alla sollecitazione termica. I bitumi poveri di asfalteni, o comunque con struttura di tipo sol, presentano invece un'alta suscettibilità termica.

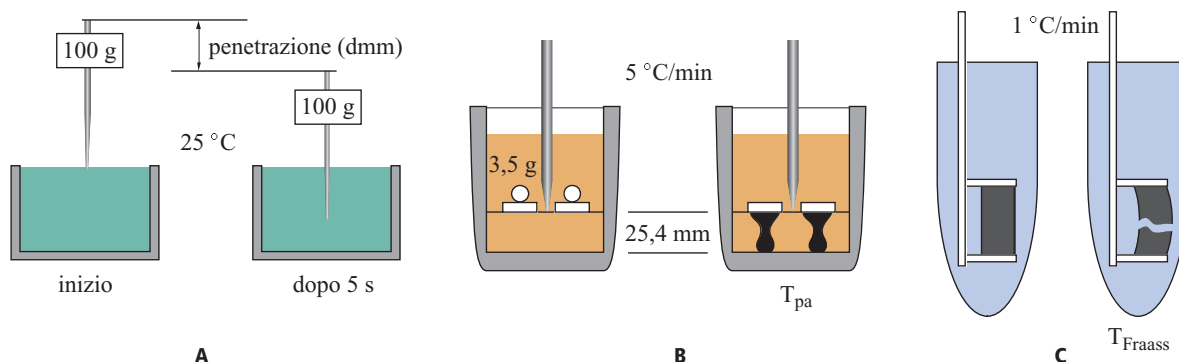
Adesione e coesione

Le proprietà leganti conferiscono al bitume la capacità di aderire e mantenere l'*adesione* a corpi di natura diversa, come gli inerti inorganici, facendo presa con essi in modo da tenerli strettamente collegati.

Il fenomeno dell'*adesione*, cioè la proprietà di legarsi e rimanere saldamente ancorato alla superficie del materiale ricoperto, è spiegato da diverse meccanismi: reazioni chimiche di neutralizzazione di tipo acido-base tra i composti acidi del bitume e quelli basici presenti sulla superficie degli inerti; fenomeni superficiali legati alla formazione di una tensione interfacciale tra bitume e inerti (l'interfaccia è tanto più stabile quanto maggiore è la polarità delle sostanze in esame, mentre è notevolmente ridotta dalla presenza di acqua sulla superficie da trattare); fattori meccanici, legati al grado di ruvidità e porosità possedute dalla superficie del corpo da trattare (la formazione di una pellicola bituminosa stabile si realizza tanto più facilmente quanto più rugosa e porosa è la superficie dell'inerte).

Una volta ottenuta una buona aderenza del bitume agli inerti, il legante bituminoso deve esplicare anche efficace *coesione*, deve cioè tenere tenacemente collegate tra loro particelle disaggregate e rivestite di bitume.

Per quanto riguarda le prove per rilevare le proprietà suddette, generalmente l'adesione di un bitume a un inerte è stimata valutando la percentuale di superficie di un campione di inerte, ricoperto con una fissata quantità di bitume, che risulta scoperta dopo immersione in acqua distillata a temperatura crescente. La coesione dei leganti bituminosi è valutata attraverso la misura, a bassa tem-

fig. 4. Rappresentazione schematica della determinazione della penetrazione (A), del punto di rammollimento palla e anello (B) e del punto di rottura Fraass (C).

peratura, della capacità di un provino di allungarsi in modo da acquistare una struttura filiforme sotto sforzi di trazione.

Altre proprietà fisiche del bitume

Altre proprietà caratteristiche del bitume sono: *a*) peso specifico, utilizzato per eseguire calcoli di trasformazione peso-volume; *b*) punto o temperatura di infiammabilità, dal cui valore dipende la sicurezza nella manipolazione; *c*) solubilità in solventi organici, utile per determinarne il grado di purezza; *d*) contenuto in paraffina, per valutare la tendenza all'infragilimento.

Proprietà meccaniche ad alta temperatura

Le proprietà richieste al bitume a elevata temperatura sono la *consistenza* per resistere alle deformazioni permanenti e l'*elasticità* per recuperare le deformazioni a elevate temperature di servizio. Per la valutazione di queste proprietà si fa riferimento alla determinazione della viscosità, del punto di ramollimento palla e anello e del modulo complesso tramite il reometro a taglio dinamico (DSR, Dynamic Shear Rheometer): mediante questo reometro si misurano la rigidezza G^*, l'angolo di fase δ e la viscosità a elevate temperature. Queste misure sono state sviluppate nell'ambito del programma SHRP in relazione al problema delle ormaie (impronte lasciate dai veicoli sulla pavimentazione stradale): gli studi effettuati hanno dimostrato una correlazione fra la profondità del solco dell'ormaia ad alta temperatura e le caratteristiche di rigidezza del legante.

Proprietà meccaniche a bassa temperatura

Le prestazioni a bassa temperatura sono associate alla perdita delle proprietà elastiche e meccaniche del bitume. Per definire la *fragilità* di un bitume, generalmente, si determina la temperatura più bassa alla quale esso sopporta una data sollecitazione meccanica. Si fa riferimento al punto di rottura Fraass, che misura convenzionalmente la temperatura (T_{Fraass}) alla quale un film di bitume sottoposto a flessione presenta i primi fenomeni di rottura.

Per determinare il *comportamento a freddo* di un legante bituminoso in esercizio sono disponibili due apparecchiature, sviluppate nell'ambito del programma SHRP: il reometro a travetto inflesso (BBR, Bending Beam Rheometer; **fig. 5**) che consente di registrare, in funzione del tempo, la deflessione di un provino caricato in mezzeria, e il misuratore di trazione diretta, che consente di rilevare l'allungamento a rottura di un provino sottoposto a trazione (DTT, Direct Tension Tester).

fig. 5. Schema dell'apparecchiatura del reometro a travetto inflesso. LVDT (Linear Variable Differential Transformer), sensore di spostamento a trasformatore differenziale.

Invecchiamento

Il fenomeno dell'invecchiamento comporta un progressivo decadimento nel tempo delle proprietà fisico-meccaniche del bitume ed è conseguenza di modificazioni chimiche indotte dai fattori esterni. Il bitume infatti risente dell'azione dell'ossigeno, degli agenti atmosferici, delle radiazioni ultraviolette e del calore ai quali è sottoposto durante le operazioni di stoccaggio, preparazione e posa in opera dei conglomerati e nelle condizioni di esercizio della pavimentazione di cui è parte. Sotto il profilo reologico, l'invecchiamento comporta una variazione dello scorrimento e un aumento della rigidità del bitume. Si manifesta con una riduzione della viscosità e della duttilità e un aumento della fragilità a bassa temperatura, con la conseguenza che i conglomerati invecchiati risultano meno resistenti ai fenomeni di fatica.

All'invecchiamento contribuiscono due fenomeni concomitanti, l'evaporazione delle sostanze volatili e l'ossidazione, che aumentano la tendenza delle strutture resino-asfaltiche ad associarsi per dar luogo a configurazioni strutturali più complesse con riduzione delle proprietà del legante, come coesione e adesione.

Prove di validazione su strada hanno messo in luce il fatto che l'invecchiamento dei bitumi avviene soprattutto durante il confezionamento e la stesa del conglomerato (invecchiamento a breve termine), mentre in fase di esercizio segue una cinetica molto più lenta (invecchiamento a lungo termine); la lavorazione del bitume infatti avviene a temperature alte e in atmosfera ossidante, mentre durante la fase di esercizio del manto stradale le condizioni di invecchiamento sono più blande e dipendono soprattutto da fattori climatici e ambientali.

La resistenza all'invecchiamento a breve termine dei bitumi è valutata attraverso diverse prove effettuate per misurare la tendenza del prodotto a indurire nelle varie fasi operative condotte ad alta temperatura. I metodi più noti e usati sono: Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT), prova dinamica che simula le condizioni di impasto del legante con gli inerti; Thin Film Oven Test (TFOT), prova che simula lo stoccaggio e serve a determinare l'invec-

chiamento in condizioni statiche; Rotating Flask Test (RFT), prova per la determinazione dell'invecchiamento in condizioni dinamiche.

Per la valutazione dell'invecchiamento a lungo termine è utilizzato il metodo Pressure Ageing Vessel (PAV), basato sull'uso di una camera a pressione in grado di lavorare a pressioni di 21 bar e a temperature fra 80 e 115 °C.

Le prove di invecchiamento hanno il duplice scopo di valutazione della resistenza all'invecchiamento e di pretrattamento del legante in funzione di ulteriori determinazioni al fine di valutarne le capacità di resistenza all'ossidazione.

Normativa

In Europa a partire dal 1999 sono entrate in vigore le norme di riferimento per la classificazione e la valutazione dei leganti bituminosi elaborate dal comitato tecnico CEN per la normazione in materia di bitumi.

La norma (EN) 12591:1999 *Bitumen and bituminous binders – Specifications for paving grade bitumens* è relativa ai bitumi tradizionali per impieghi stradali e opera una classificazione in base alle classi di penetrazione. Essa suddivide i bitumi in tre gruppi: penetrazione a 25 °C compresa tra 20 e 330 dmm, in totale 9 gradazioni; penetrazione a 25 °C compresa tra 250 e 900 dmm, in totale 4 gradazioni; bitumi molli definiti da un intervallo di viscosità cinematica a 60 °C, in totale 4 gradazioni.

La normativa europea sui bitumi modificati, (EN) 14023:2004 *Bitumen and bituminous binders – Framework specification for polymer modified bitumens*, si basa su una classificazione di tipo descrittivo analoga a quella per i bitumi tradizionali e propone uno schema di riferimento per le varie classi di prodotto. Le principali proprietà cui si fa riferimento sono: recupero elastico, punto di rottura Fraass, intervallo di plasticità, stabilità dopo stoccaggio, coesione, forza di trazione tramite duttilometro, punto di infiammabilità, penetrazione e punto di rammollimento dopo prova di invecchiamento simulato RTFOT.

Anche per le emulsioni bituminose, la normativa europea (EN) 13808:2003 *Framework specification for bituminous emulsion* propone uno schema di riferimento per le varie classi di prodotto e prescrive una caratterizzazione dell'emulsione, del bitume recuperato (metodo per evaporazione) e del bitume dopo invecchiamento.

Le suddette specifiche costituiscono un'armonizzazione delle diverse specifiche nazionali, ma sono basate su metodologie tradizionali e di tipo empirico. Contemporaneamente alla loro entrata in vigore, quindi, è iniziato un processo per la definizione di una seconda generazione di specifiche basate sulle prestazioni del legante. Le prestazioni individuate sono: la capacità del legante bituminoso di rispondere elasticamente quando sottoposto a sollecitazione ad alta temperatura (ridotte deformazioni permanenti), la capacità del legante di rispondere elasticamente alle sollecitazioni a bassa temperatura (ridotta perdita delle proprietà elastiche), la durata del bitume, ovvero la resistenza all'invecchiamento. Per ciascuna di queste prestazioni si prenderanno a riferimento i metodi di prova sviluppati nell'ambito del programma SHRP, già ampiamente adottati in Europa.

Strategic Highway Research Program (SHRP)

Negli Stati Uniti, il programma SHRP, promosso dalla Federal Highway Administration alla fine degli anni Ottanta, ha definito nuove metodologie per valutare le proprietà dei leganti bituminosi e verificarne la risposta nelle reali condizioni di esercizio. La normativa SHRP permette la classificazione in base a criteri che tengono conto delle prestazioni richieste dal legante una volta messo in opera (Giavarini e Speight, 1991).

Gli studi effettuati in quest'ambito hanno evidenziato che i deterioramenti (ammaloramenti) più frequenti nelle pavimentazioni sono dovuti principalmente a tre fenomeni: ormaiamento (formazione di ormaie nelle pavimentazioni), fessurazione da fatica e fessurazione termica, legati alle caratteristiche reologiche del bitume, che sono a loro volta funzione della temperatura e della frequenza di carico.

Secondo gli studi SHRP, per la prevenzione dell'ormaiamento deve essere verificato che il fattore $G^*/\text{sen}\delta \geqslant 1{,}00$ kPa, avendo riconosciuto in questo rapporto un valido parametro in grado di tradurre il comportamento viscoso del materiale: minore è lo sfasamento tra carico imposto e conseguente deformazione, minore è l'angolo di fase. Nel modulo complesso del legante risulta maggiore la componente elastica e minore quella viscosa, causa dell'ormaiamento. Aumentando la temperatura di prova diminuisce il valore del modulo complesso; in pratica occorre individuare per un legante bituminoso un limite superiore di temperatura (temperatura massima di progetto) oltre il quale non viene più rispettata la precedente relazione. I parametri viscoelastici del bitume sono ricavati in corrispondenza di una pulsazione di applicazione del carico pari a 10 rad/s (1,59Hz), sul legante tal quale e dopo invecchiamento alla prova RTFOT (con valore $G^*/\text{sen}\delta \geqslant 2{,}20$ kPa).

Per la prevenzione della fessurazione a fatica deve essere verificato che $G^*\text{sen}\delta \leqslant 5.000$ kPa (50 bar). Il parametro $G^*\text{sen}\delta$ corrisponde alla componente viscosa del modulo complesso e rappresenta l'energia dissipata dal materiale sotto carico, energia che comporta una generazione di fessure. Diminuendo la temperatura di prova aumenta il valore del modulo complesso, per cui in pratica si tratta di individuare un limite inferiore di temperatura (temperatura minima di progetto) oltre il quale non si rispetta la precedente relazione. La prova

viene effettuata sul bitume invecchiato. In presenza di climi particolarmente rigidi, il bitume si fessura sia in condizioni di carichi da traffico ripetuti (fessurazione da fatica), sia in condizioni di basse temperature per periodi prolungati (fessurazione da basse temperature). Per misurare la fragilità, sono state messe a punto le apparecchiature Direct Tension Tester per valutare la duttilità del bitume e Bending Beam Rheometer per valutare il modulo di rigidezza. Le specifiche SHRP richiedono la verifica che il modulo elastico sia basso e che la sua velocità di diminuzione nel tempo sia alta. La temperatura alla quale sono verificate queste condizioni è definita come *limiting stiffness temperature*.

Si individuano in questo modo le temperature massima e minima alle quali il legante bituminoso è destinato a lavorare una volta messo in opera e all'interno di questo intervallo non si verificano ammaloramenti imputabili al legante stesso.

Per la classificazione merceologica, i leganti sono identificati dalla sigla PG (Performance Grade) che rappresenta l'intervallo tra la temperatura più alta e quella più bassa rilevate sulla strada (come media su sette giorni). Il territorio degli Stati Uniti è stato suddiviso in zone isotermiche e risulta quindi facilitato il compito di chi deve prescrivere il tipo di legante da adottare. Un legante che per esempio è classificabile PG 64-28 può essere impiegato senza produrre ammaloramenti dovuti a carenze di prestazione nell'intervallo tra $+64$ °C e -28 °C.

Applicazioni del bitume

Le applicazioni del bitume possono essere suddivise principalmente in stradali e industriali.

L'uso del bitume nella costruzione di pavimentazioni stradali copre circa l'80% del mercato e si realizza principalmente con la produzione e la messa in opera dei conglomerati bituminosi, miscele di opportune cariche e aggregati lapidei impastati in appositi impianti generalmente a caldo con un legante bituminoso. Una strada realizzata in conglomerato bituminoso deve essere in grado di sopportare, senza significative deformazioni permanenti, gli sforzi verticali e tangenziali imposti dal traffico circolante. Il ruolo della pavimentazione è perciò quello di distribuire uniformemente le sollecitazioni meccaniche in modo da renderle compatibili con la capacità portante della fondazione. In dipendenza dalle condizioni del traffico, la struttura può variare da un semplice strato superficiale posto sul sottofondo a una pavimentazione multistrato con spessori fino a 50 cm. Generalmente una struttura stradale è costituita da uno strato di base, da uno strato di collegamento e da uno strato di usura (**fig. 6**). Lo strato di base è immediatamente sovrastante a quello di fondo (o terreno di fondazione) e ha lo scopo di assorbire i carichi e le sollecitazioni meccaniche dovute al traffico, provenienti dagli strati sovrastanti, e di trasmetterli, attutiti e uniformemente distribuiti, al terreno di fondazione. Lo strato di collegamento (o *binder*) deve trasmettere a quello di base le sollecitazioni provenienti da quello di superficie, contribuendo alla ripartizione degli sforzi a mano a mano che si scende verso il terreno di fondazione. Lo strato di superficie (o manto di usura) è la parte esposta direttamente alle azioni del traffico e del clima e deve resistere nel tempo ai carichi statici o dinamici, generati dai veicoli, sopportare sforzi di pressione, di taglio e sollecitazioni e resistere al logorio; data la flessibilità di questo strato, dovuta alle proprietà elastiche del bitume, gran parte delle sollecitazioni vengono trasmesse agli strati sottostanti. Il manto di usura deve avere buona impermeabilità e notevole stabilità chimico-fisica, presentare una buona regolarità superficiale per garantire un adeguato comfort di marcia e nello stesso tempo possedere un'idonea rugosità per consentire ai veicoli di mantenere una corretta aderenza in tutte le condizioni climatiche. Il materiale usato è un conglomerato generalmente più ricco di bitume e di aggregati fini di quello degli altri strati.

strato di usura
strato di collegamento
strato di base
terreno di fondazione

fig. 6. Strati di una struttura stradale.

Grazie alle sue proprietà di idrorepellenza, coibentazione termica e resistenza chimica, il bitume è utilizzato nella realizzazione delle membrane bitume-polimero, destinate al settore dell'edilizia per la protezione e impermeabilizzazione di fondazioni, tetti, terrazzi e coperture dall'azione dell'acqua e degli agenti atmosferici. Le membrane bitume-polimero sono costituite da un substrato o supporto, per esempio in fibra di poliestere, che conferisce al prodotto la resistenza alle azioni meccaniche cui è sottoposto; tale substrato è ricoperto su una o entrambe le facce da un film di bitume modificato con polimeri ed è caricato con riempitivo inorganico. Le membrane bituminose così realizzate presentano un'elevata flessibilità, che consente di mantenere l'impermeabilità della copertura anche in presenza di piccole deformazioni del sottofondo e ne rende possibile l'applicazione sul posto. Tali membrane bituminose sono altresì impiegate per l'impermeabilizzazione di banchi fluviali, dighe, canali di irrigazione e di drenaggio, serbatoi e piscine. Il bitume risulta un materiale adatto in quanto viene difficilmente attacca-

to da agenti chimici come acidi, basi e sali; data la sua plasticità è facilmente adattabile alle irregolarità superficiali delle strutture.

Il bitume è usato inoltre per le sue proprietà isolanti in applicazioni di coibentazione, nel rivestimento e nell'isolamento di apparecchiature elettriche per la sua idrorepellenza e le sue proprietà dielettriche, nei rivestimenti protettivi per la sua capacità di svolgere funzioni di difesa dalla corrosione e infine nei rivestimenti antirombo nell'industria automobilistica.

Il bitume è anche utilizzato nella preparazione di mastici, vernici o coloranti, lubrificanti per catene e ingranaggi, adesivi e plastificanti per l'industria delle gomme.

Bibliografia generale

ASTM (American Society for Testing and Materials) (1990) *Annual book of ASTM standard. Section 5: Petroleum products, lubricants and fossil fuels*, Philadelphia (PA), ASTM.

Del Ross S. (1977) *I lubrificanti. Caratteristiche fisiche, chimiche e tecnologiche*, Milano, ETAS.

Giavarini C., Scarsella M. (1995) *Caratteristiche del bitume in rapporto a salute e sicurezza*, «Rassegna del bitume», 25.

Klamann D. (1984) *Lubricants and related products*, Weinheim, Chemie.

Mortier R.M., Orszulik S.T. (edited by) (1997) *Chemistry and technology of lubricants*, London, Blackie Academic & Professional.

PIARC (World Road Association)/SITEB (Associazione Italiana Asfalto Strade) (1998) *Modified binders, special bitumens and additives in road contruction. Proceedings of the International workshop on modified bitumens*, Rome (Italy), 17-19 June.

Read J., Whiteoak D. (2003) *The Shell bitumen handbook*, London, Telford.

Shubkin R.L. (editor) (1993) *Synthetic lubricants and high-performance functional fluids*, New York, Marcel Dekker.

Bibliografia citata

Abraham H. (1960-1963) *Asphalts and allied substances. Their occurrence, modes of production, uses in the arts, and methods of testing*, New York, Van Nostrand Reinhold, 5v.; v.I.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2005) *Annual book of ASTM standards. Section 4: Construction; 4.03: Road and paving materials. Vehicle-pavement systems*, Philadelphia (PA), ASTM.

Bonemazzi F., Giavarini C. (1999) *Shifting the bitumen structure from sol to gel*, «Journal of Petroleum Science and Engineering», 22, 17.

Eurobitume (1999) *Eurobitume workshop 99. Performance related properties for bitominous binders. Proceedings of the Eurobitume workshop*, Luxembourg, 3-6 May.

Giavarini C. (1994) *Polymer modified bitumens*, in: Yen T.F., Chiligarian G.V. (edited by), *Asphaltenes and asphalts*, Amsterdam, Elsevier.

Giavarini C., Scarsella M. (1993) *Struttura e composizione del bitume*, «La chimica e l'industria», 75, 754.

Giavarini C., Speight J. (editors) (1991) *Chemistry of bitumens. Proceedings of the International symposium on chemistry of bitumens*, Rome (Italy), 5-8 June.

SFERB (Syndacat des Frabricants d'Émulsions Routières de Bitume) (1991) *Bitumen emissions*, Paris, SFERB.

Yen T.F., Chiligarian G.V. (edited by) (1994) *Asphaltenes and asphalts*, Amsterdam, Elsevier.

Riccardo Maione
Eni - Divisione Refining & Marketing
Roma, Italia

1.3

Ciclo dell'idrogeno

1.3.1 Introduzione

L'idrogeno rappresenta un gas di primaria importanza nella raffinazione e nell'industria petrolchimica. In quest'ultimo settore l'impiego prevalente riguarda la produzione di ammoniaca, metanolo e altri prodotti chimici, mentre nell'ambito della raffinazione l'idrogeno è utilizzato soprattutto nei processi di hydrotreating e hydrocracking (conversione con idrogeno).

Negli ultimi decenni le politiche ambientali e il nuovo assetto del mercato dei combustibili e dei distillati leggeri hanno determinato una considerevole crescita nella domanda di idrogeno e l'introduzione di sostanziali modifiche negli aspetti produttivi e tecnologici delle raffinerie. I principali fattori di incremento della richiesta di idrogeno sono stati i seguenti:

- la necessità di processare cariche sempre più pesanti, con conseguente aumento del livello di conversione e di rimozione dello zolfo;
- le maggiori restrizioni imposte dalle normative ambientali in merito al contenuto di zolfo richiesto alle benzine e ai gasoli;
- la crescente riduzione sul mercato della domanda di olio combustibile ATZ (Alto Tenore di Zolfo), che ha reso necessaria la conversione dei residui, non più utilizzati come oli combustibili, in prodotti più leggeri.

In questo scenario, pertanto, l'idrogeno costituisce (e costituirà in futuro) un elemento determinante per il mantenimento e il miglioramento della produttività e dei margini operativi.

Come precedentemente accennato, l'impiego principale dell'idrogeno nell'ambito della raffinazione è quello relativo ai processi di hydrotreating e di hydrocracking. In particolare, nelle unità di hydrotreating (v. cap. 3.1), l'idrogeno è utilizzato soprattutto per rimuovere gli elementi indesiderati (zolfo, azoto, metalli) dai prodotti petroliferi, al fine di rispettare le specifiche di mercato sui prodotti finiti (benzine, gasoli e oli combustibili). Nelle unità di hydrocracking, l'idrogeno è utilizzato invece per convertire i distillati pesanti e i residui atmosferici e/o da vacuum in prodotti a elevato valore aggiunto (frazioni leggere e distillati medi).

Nella **tab. 1** sono riportati i principali processi di hydrotreating e di hydrocracking, lo scopo primario dei trattamenti e l'intervallo tipico del consumo di idrogeno. In tutti i casi, quest'ultimo è fortemente correlato alla qualità e alla composizione della carica: le cariche con un alto contenuto di contaminanti, così come quelle con concentrazione più elevata di composti insaturi (per esempio, le frazioni provenienti da processi termici, che hanno un contenuto apprezzabile di composti olefinici) comportano un consumo di idrogeno maggiore.

1.3.2 Produzione di idrogeno in raffineria

La produzione indiretta di idrogeno, derivante dal processo di reforming catalitico, non è più in grado da sola di soddisfare il crescente fabbisogno di idrogeno in raffineria. Per tale ragione, è divenuto necessario ricorrere a impianti ausiliari dedicati. L'idrogeno supplementare può essere ottenuto con vari processi, partendo da differenti tipologie di carica (**fig. 1**). In tutti i casi si ottiene, come prodotto intermedio, il gas di sintesi (H_2, CO, CO_2, CH_4).

A seconda della tecnologia utilizzata e della carica processata, le rese in idrogeno sono considerevolmente diverse, come riportato nella **tab. 2**. Il processo di reforming catalitico presenta rese più basse rispetto agli altri, ma va sottolineato che la sua finalità primaria consiste nella produzione di benzine alto-ottaniche e che l'idrogeno rappresenta solamente un sottoprodotto.

tab. 1. Principali processi di hydrotreating e hydrocracking

Processo	Scopo primario del trattamento	Consumo (kg di H_2 per t di carica)
Hydrotreating		
Hydrotreating della benzina	Eliminazione dei veleni (principalmente zolfo e azoto) per il catalizzatore di reforming e isomerizzazione. Adeguamento alle specifiche sul contenuto di zolfo nelle benzine	0,5-10,0
Idrodesolforazione del cherosene	Adeguamento alle specifiche sul contenuto di zolfo nei distillati medi	1,0-3,0
Idrodesolforazione del gasolio	Adeguamento alle specifiche sul contenuto di zolfo nei distillati medi	3,0-12,0
Hydrotreating dei distillati medi	Pretrattamento delle cariche in alimentazione ai processi di upgrading, quali FCC (Fluid Catalytic Cracking) e hydrocracking	5,0-15,0
Dearomatizzazione	Adeguamento alle specifiche sul contenuto di aromatici nelle diverse frazioni (per esempio nei distillati medi)	3,0-15,0
Hydrocracking		
Conversione dei distillati medi	Conversione delle frazioni pesanti da vacuum in prodotti più leggeri quali GPL, benzina grezza, cherosene, gasolio (upgrading della carica)	15,0-25,0
Hydrotreating e conversione degli oli combustibili	Riduzione del contenuto in elementi indesiderati (metalli, zolfo, azoto, ecc.) per migliorare la qualità dell'olio combustibile. Upgrading parziale del residuo in alimentazione	10,0-25,0

La scelta del processo di produzione dell'idrogeno supplementare è generalmente governata da considerazioni economiche legate a diversi fattori, quali i costi di investimento e di esercizio, l'andamento di mercato dei costi delle materie prime, ecc. Generalmente nelle raffinerie il processo di *steam reforming* è preferito rispetto alla gassificazione dei residui, in quanto presenta costi di investimento e di esercizio notevolmente inferiori, permettendo di ottenere anche rese specifiche in idrogeno maggiori.

Per far fronte alla crescente domanda di idrogeno, le raffinerie possono inoltre ricorrere alle seguenti strategie:

- ottimizzazione della gestione dell'idrogeno disponibile in raffineria attraverso un'attenta analisi della rete di distribuzione (*hydrogen management*);

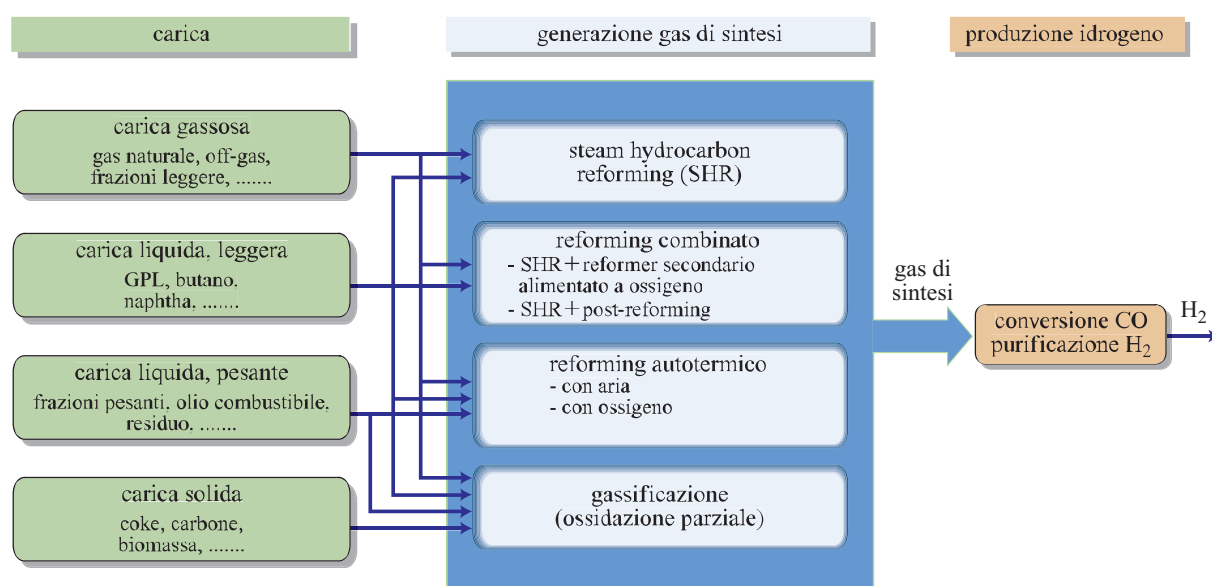



fig. 1. Schema dei vari processi utilizzati in raffineria per la produzione di idrogeno.

tab. 2. Rese dei diversi processi di produzione dell'idrogeno

PROCESSO	RESA IN H_2 (% della carica)
Reforming catalitico semirigenerativo	1,2-1,7%
Reforming catalitico continuo	2,3-2,6%
Steam reforming	30-40%
Ossidazione parziale del metano	circa 30%
Gassificazione del residuo (in caso di conversione completa dell'idrogeno contenuto nel gas di sintesi e di presenza della sezione di conversione del CO)	15-20%

- adeguamento degli impianti esistenti basati sul processo di reforming (*revamping*);
- acquisto esterno dell'idrogeno da fornitori di gas industriali (*hydrogen over-the-fence*).

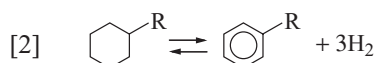
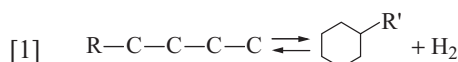
Reforming catalitico delle benzine

L'idrogeno è tradizionalmente ottenuto in raffineria come sottoprodotto del reforming catalitico delle benzine.

Come menzionato precedentemente, tale processo è utilizzato principalmente per la produzione di benzine a elevato numero di ottano (NOR, Numero di Ottano Research, maggiore di 96) mediante l'incremento del contenuto di aromatici e di prodotti isomerizzati, partendo da cariche in alimentazione nafteniche e paraffiniche.

Nel reforming, le principali reazioni che portano alla formazione di idrogeno sono la deidrociclizzazione delle paraffine e la deidrogenazione dei nafteni:

$$\text{[1]}\quad R{-}C{-}C{-}C{-}C \rightleftharpoons \text{(cicloesano-R')} + H_2$$

$$\text{[2]}\quad \text{(cicloesano-R)} \rightleftharpoons \text{(benzene-R)} + 3H_2$$

Nel processo sono coinvolte anche altre reazioni, concorrenti con le precedenti, che causano il consumo di una parte dell'idrogeno prodotto (v. cap. 4.1).

Il processo di reforming catalitico si basa principalmente su due tipologie di reattori catalitici, quello a letto catalitico fisso e quello a letto catalitico mobile (circolante). A seconda della tipologia di reattore utilizzato, il processo presenta una differente configurazione: reforming semirigenerativo a letto fisso (impianto tradizionale), reforming ciclico e reforming a rigenerazione continua del catalizzatore.

La continua evoluzione del processo di reforming ha permesso negli anni di ridurre drasticamente la severità delle condizioni operative e la formazione di coke (con conseguente aumento della lunghezza del ciclo di vita del catalizzatore), consentendo di ottenere benzine con numero di ottano più elevato e rese in idrogeno maggiori.

Caratteristica importante dei processi a rigenerazione continua è la maggiore resa di idrogeno, garantita dalla minore pressione di reazione, che porta a una più completa aromatizzazione; in questo modo vengono limitate le reazioni di hydrocracking, che consumano idrogeno. Per contro, una pressione più bassa (5-14 bar) porta a una più rapida disattivazione del catalizzatore, dovuta all'aumento della formazione di coke; tuttavia, essendo il processo a rigenerazione continua del catalizzatore, tale fenomeno diventa di scarsa rilevanza.

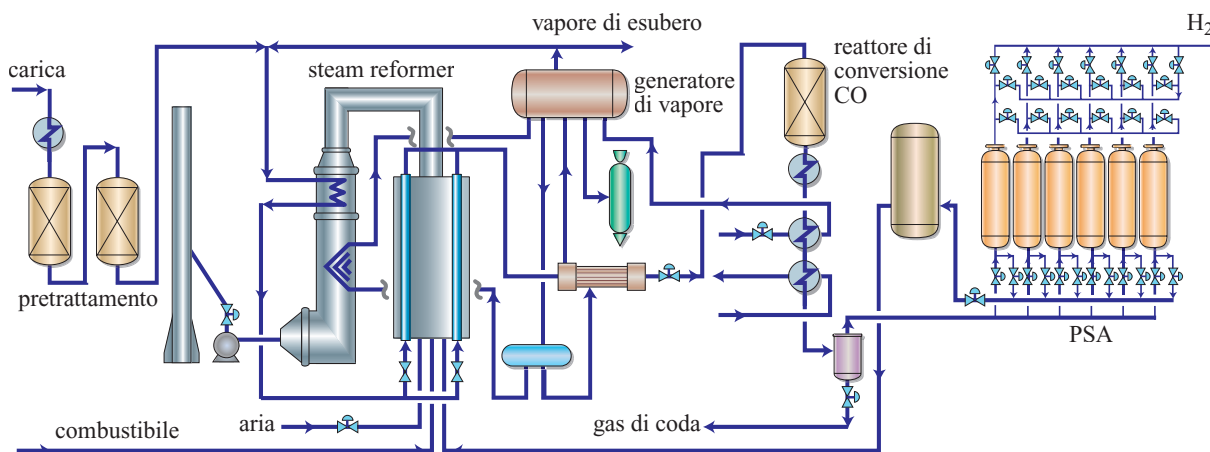



fig. 2. Schema generale del processo di steam reforming. Il vapore di export è la porzione di vapore prodotta dall'impianto di steam reforming, inviata alla rete di distribuzione del vapore di raffineria. PSA: Pressure Swing Adsorption.

Steam reforming

Lo steam reforming (**fig. 2**) rappresenta il processo più comunemente utilizzato in raffineria per la generazione di idrogeno supplementare.

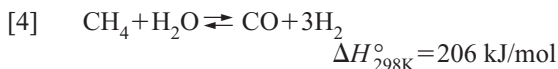
L'applicazione più diffusa prevede l'utilizzazione di gas naturale o di metano come alimentazioni (*steam methane reforming*); tuttavia, i miglioramenti tecnologici via via realizzati, quali lo sviluppo di catalizzatori più selettivi, la progettazione di nuovi forni e l'uso di schemi di flusso differenti, hanno contribuito allo sviluppo di steam reforming più efficienti e flessibili in grado di processare alimentazioni idrocarburiche anche più pesanti e di gestire i continui cambiamenti nella domanda di idrogeno.

Lo steam reforming degli idrocarburi è basato su una reazione catalitica descritta dalla seguente equazione generale:

[3] $$C_nH_{2n+2}+nH_2O \rightleftarrows nCO+(2n+1)H_2$$

Questa reazione è endotermica, quindi favorita dalle alte temperature (750-850 °C), ed è inoltre favorita dalle basse pressioni. Tuttavia, per ragioni legate alla necessità di ridurre le dimensioni degli impianti e di avere alte pressioni nelle sezioni a monte e a valle del forno di steam reforming, il processo opera a media pressione (15-30 bar), innalzando la temperatura fino ai massimi livelli consentiti e rinunciando alla conversione completa. Operando in queste condizioni e con cariche leggere ricche di metano, etano e propano, la percentuale di metano non convertita è piuttosto bassa.

Nel caso del metano, la reazione sopra scritta diviene:

[4] $$CH_4+H_2O \rightleftarrows CO+3H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298K}=206 \text{ kJ/mol}$$

Poiché il catalizzatore di nichel, caricato all'interno dei tubi presenti nella sezione radiante del forno di reforming (**fig. 3**), è molto sensibile a quantità minime di contaminanti (quali zolfo, arsenico, fosforo e piombo), che ne causano l'avvelenamento permanente, la carica in alimentazione allo steam reforming necessita di un pretrattamento (con catalizzatore a base di solfuri di molibdeno e cobalto) atto a diminuire la quantità di tali elementi indesiderati.

La quantità di metano non convertita, e quindi la composizione della miscela gassosa (nota come gas di sintesi) in uscita dal forno dello steam reforming, dipendono, oltre che dalla tipologia di carica utilizzata, anche e soprattutto dalle condizioni operative (pressione e temperatura), dalla quantità di vapore utilizzata (rapporto H_2O/C) e dall'attività del catalizzatore. Il grafico della **fig. 4** mostra come, per valori fissati della pressione e della temperatura di uscita dal forno dello steam reforming, aumentando il rapporto H_2O/C (cioè la quantità di vapore utilizzata), a parità di carica la quantità di metano non convertita contenuta nel gas di sintesi diminuisce, con conseguente aumento della resa in idrogeno (l'equilibrio della reazione [4] si sposta verso destra). Naturalmente, per ottenere la stessa conversione in metano con cariche idrocarburiche più pesanti in alimentazione, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, è necessario aumentare la quantità di vapore.

Parallelamente alle reazioni precedentemente riportate si possono verificare reazioni secondarie che porta-

fig. 3. Sezione radiante del forno di steam reforming.

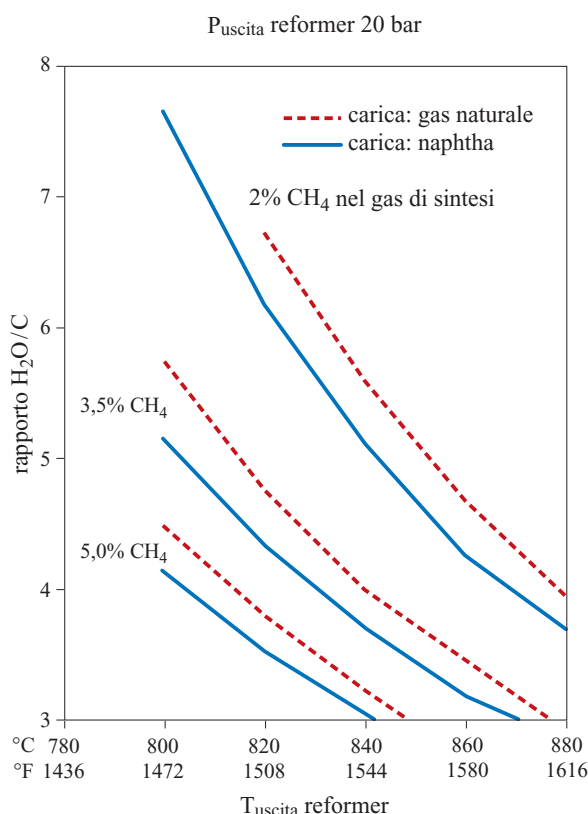



fig. 4. Effetto delle condizioni operative sulla produzione di idrogeno da steam reforming.

no a un abbassamento delle rese in idrogeno e alla formazione di coke:

[5] $CH_4 \rightleftarrows C+2H_2$ pirolisi del metano

[6] $CO+H_2 \rightleftarrows C+H_2O$ riduzione del monossido di carbonio

[7] $2CO \rightleftarrows C+CO_2$ reazione di Boudouard

La reazione di pirolisi ha scarsa importanza nelle condizioni operative dello steam reforming, a meno che non si usino, come carica in alimentazione, idrocarburi più pesanti. È importante sottolineare che, nelle varie porzioni dei tubi del forno di reforming, la composizione del gas di processo, la temperatura e l'attività del catalizzatore influiscono sulla velocità e sulla direzione in cui procedono tali reazioni secondarie, e quindi sulla possibilità che abbia luogo la formazione del coke (**fig. 5**). Per evitare la deposizione di coke sui siti attivi del catalizzatore è necessario che lo steam reforming operi nella zona di non formazione del carbonio, ove le condizioni operative favoriscono il decorso da destra verso sinistra (con conseguente rimozione del coke) delle reazioni [6] e [7] riportate sopra, rispetto alla reazione di pirolisi del metano, e quindi la velocità di rimozione del carbonio diviene maggiore della velocità di formazione. Nel caso specifico descritto nella fig. 5, osservando la posizione del profilo composizione-temperatura nei tubi del forno di steam reforming, si può notare che le condizioni operative sono tali da portare alla deposizione del carbonio sui siti attivi del catalizzatore in corrispondenza della porzione di tubo (dall'ingresso) pari a circa il 30% della sua lunghezza. Una modalità operativa che favorisce la reazione di rimozione del coke consiste nell'aumentare il rapporto vapore/carbonio in modo tale da spostare l'equilibrio della reazione [6] verso la formazione di CO (con conseguente riduzione dell'area di formazione del carbonio, il cui confine si sposta, per esempio, dalla linea A alla linea B). Nei casi in cui (per esempio, per vincoli impiantistici) questo tipo di soluzione operativa non può essere adottato, una soluzione alternativa può essere quella di utilizzare catalizzatori a base di composti alchilati che agiscono da promotori per le reazioni di formazione del CO e quindi portano a una riduzione dell'area di formazione del carbonio.

La corrente gassosa in uscita dal forno dello steam reforming viene inviata a una sezione di recupero calore (costituita essenzialmente dalla sezione convettiva del forno e dal generatore di vapore) nella quale viene generato il vapore utilizzato in parte all'interno dello stesso processo di steam reforming e in parte inviato (vapore di export) alla rete di distribuzione del vapore di raffineria.

Lo stadio successivo del processo consiste nella conversione del monossido di carbonio in biossido di carbonio con ulteriore utilizzazione di vapore:

profilo composizione-temperatura nei tubi del forno dello steam reforming

v_{dep} = velocità di deposizione del carbonio

v_{rim} = velocità di rimozione del carbonio

L_{TUBO} = lunghezza dei tubi del forno di steam reforming

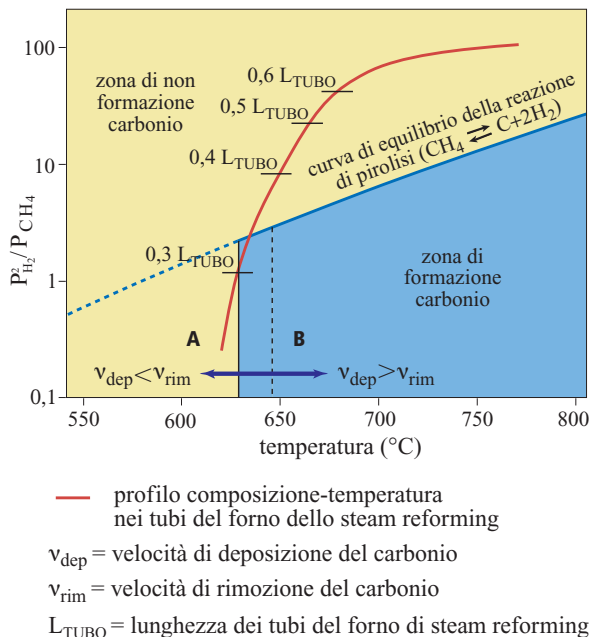
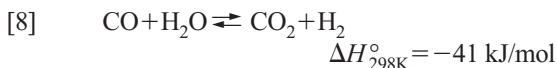



fig. 5. Formazione di coke nei tubi del forno dello steam reforming in funzione delle condizioni operative. Le linee A e B identificano il confine tra la zona di non formazione e la zona di formazione del coke (quest'ultima più ristretta nel caso B).

[8] $$CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298K}=-41 \text{ kJ/mol}$$

Tale stadio, indicato anche con il nome di *shift conversion*, avviene in condizioni diverse dal precedente, in presenza di un catalizzatore a base di ossido di ferro, Fe_2O_3, contenente Cr_2O_3 come promotore.

Questo tipo di unità permette di aumentare le rese in idrogeno del 2-5% dopo la fase di conversione nel forno di steam reforming.

Esistono tre tipologie di impianti di shift conversion che si differenziano per la temperatura di lavoro: alta temperatura (HT, High Temperature), 330-360 °C; media temperatura (MT, Medium Temperature), 220-270 °C; bassa temperatura (LT, Low Temperature), 190-220 °C. Da sottolineare che, essendo la reazione esotermica (quindi favorita alle basse temperature), la sezione di recupero calore è necessaria anche per ridurre la temperatura del gas di processo in uscita dal forno, a livelli accettabili per il reattore di shift conversion.

La configurazione più comunemente diffusa prevede l'installazione di un reattore di shift conversion ad alta temperatura. Considerazioni di carattere economico portano alla scelta di inserire, a valle del reattore di shift conversion HT, un secondo reattore a bassa temperatura (LT). Questo tipo di configurazione garantisce un incremento della conversione della carica con una riduzione del calore necessario al forno di steam reforming.

In uscita dalla sezione di conversione, il gas di sintesi è inviato nella sezione di purificazione e recupero, all'interno della quale vengono eliminati il monossido e il biossido di carbonio presenti nella corrente gassosa. Questa sezione può presentare una configurazione più o meno complessa, a seconda del grado di purezza della corrente di idrogeno che si vuole ottenere.

Negli schemi tradizionali, la sezione di purificazione era costituita da un sistema di lavaggio del CO_2 associato a un reattore di metanazione; tale configurazione permetteva un recupero di idrogeno con una purezza tra il 92% e il 97% e implicava una certa complessità operativa. Attualmente il processo PSA (Pressure Swing Adsorption) ha sostituito tale schema. Le ragioni del cambiamento sono da ricercare nelle seguenti caratteristiche del processo PSA: *a*) produzione di idrogeno a elevata purezza (>99,99%); *b*) minore complessità operativa dovuta al minor numero di unità di processo; *c*) minori costi di investimento e operativi; *d*) più facile ottimizzazione del processo nelle condizioni operative del reforming.

Nei casi in cui possa essere vantaggioso recuperare il biossido di carbonio, gli impianti di produzione di idrogeno possono prevedere una sezione separata di recupero del CO_2 dalla corrente in ingresso al PSA. Questa configurazione porta a una riduzione della portata in alimentazione alla sezione di purificazione (minore carico di CO_2 al PSA), garantendo anche un recupero migliore di idrogeno (incremento del 2-5%). Tuttavia, il suo impiego è giustificato solamente se si verifica un aumento dei prezzi di mercato delle quote di CO_2, poiché l'unità di lavaggio presenta costi operativi elevati, legati al consumo di ammina (necessario per il lavaggio della corrente di processo nella colonna di assorbimento) e di vapore (necessario per la rigenerazione della soluzione amminica nella colonna di rigenerazione).

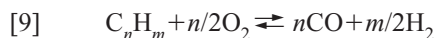
Processo di gassificazione

Come discusso in precedenza, il processo di steam reforming del metano è una tecnica largamente diffusa per la produzione di idrogeno, in quanto garantisce un'elevata efficienza di conversione (80-90%) a costi inferiori rispetto alle altre tecnologie. Uno degli altri processi utilizzati per la produzione di idrogeno è la gassificazione, che consente di trasformare cariche idrocarburiche pesanti di diversa natura in gas di sintesi per la produzione di idrogeno, combinata o meno con la produzione di energia elettrica. Gli impianti di gassificazione sono classificabili tra quelli a elevata capacità di produzione (superiore a 20.000 Nm^3/h).

La gassificazione del carbone potrebbe rivestire un'importanza sempre maggiore nel futuro per l'elevata disponibilità della materia prima sul mercato, per la maggiore stabilità (a lungo termine) del prezzo del carbone rispetto al gas naturale e, soprattutto, per il prezzo inferiore rispetto alle altre materie prime. Inoltre, la riduzione della domanda in oli combustibili ad alto tenore di zolfo, conseguente all'emanazione di normative ambientali via via più severe, ha reso disponibile, per i processi di gassificazione, una grande quantità di residui di lavorazione da convertire.

Il processo di gassificazione presenta un'efficienza di conversione (circa il 50-75%) inferiore allo steam reforming, con un contributo addizionale all'efficienza complessiva di circa il 5% nel caso di recupero energetico, ottenuto inviando parte del gas di sintesi pulito a impianti di produzione di energia elettrica. Per quest'ultima ragione, gli impianti di gassificazione sono di solito presenti nelle raffinerie a ciclo combinato per la generazione di energia elettrica (v. cap. 7.3).

In generale, il processo di gassificazione consiste nella ossidazione parziale, non catalitica di una sostanza solida, liquida o gassosa, con produzione di gas di sintesi; la reazione globale del processo può essere così scritta:

$$[9] \qquad C_nH_m + n/2O_2 \rightleftarrows nCO + m/2H_2$$

Nel caso del metano $m/n=4$, per un olio $m/n\approx 2$; per il coke $m/n\approx 1$. La composizione del gas prodotto dipende, oltre che dalle condizioni operative, dalla tipologia della carica in alimentazione; questo ultimo parametro influenza anche la scelta della tecnologia di gassificazione da adottare.

Attualmente esistono varie tecnologie di gassificazione che utilizzano principalmente tre differenti tipologie di reattori (v. cap. 7.3): reattore a letto fisso (*fixed-bed*), reattore a letto fluido (*fluidized-bed*), reattore a letto trascinato (*entrained-bed*).

Incremento della disponibilità di idrogeno per adeguamento dei processi di reforming

Come già detto, uno dei metodi a cui possono ricorrere le raffinerie per soddisfare la crescente richiesta di idrogeno consiste nell'adeguamento (*revamping*) delle unità esistenti. La soluzione ottimale dipende dalla configurazione della raffineria e richiede valutazioni e comparazioni di carattere tecnico ed economico tra le diverse alternative. Inoltre, nella scelta della soluzione occorre considerare anche gli aspetti ambientali, in quanto modifiche più o meno complesse agli impianti di produzione di idrogeno possono portare a variazioni anche consistenti nelle emissioni di CO_2.

In generale, tra gli investimenti più economici rientra l'incremento della capacità del reforming catalitico delle benzine, che porta anche a un aumento della produzione di idrogeno come sottoprodotto. Le principali azioni adottate in raffineria per ottenere un incremento della resa in idrogeno (ΔH_2, espresso come aumento della resa percentuale rispetto alla carica processata) dagli impianti di reforming catalitico sono le seguenti:

- scelta di catalizzatori più selettivi e più stabili ($\Delta H_2 \approx 0{,}1$-$0{,}2\%$);
- incremento del volume di catalizzatore ($\Delta H_2 \approx 0{,}1$-$0{,}2\%$);
- modifica della tipologia di reattore, da semirigenerativo a letto fisso a rigenerativo continuo ($\Delta H_2 \approx 1{,}0\%$).

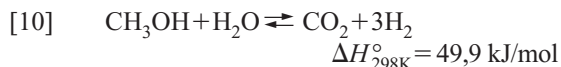
La soluzione di ricorrere all'adeguamento delle unità esistenti di reforming catalitico può però rivelarsi non più conveniente se si verifica una diminuzione della domanda di benzina riformata (con aumento della richiesta di gasolio), associata alle maggiori restrizioni normative sulle specifiche in merito al contenuto di composti aromatici.

Nel caso in cui l'incremento della richiesta di idrogeno sia contenuto, può essere considerata l'ipotesi di adeguare gli impianti di steam reforming esistenti; alcune soluzioni tecnologiche possono portare a un incremento della produttività, e quindi della capacità, fino a un massimo del 25-30%. Nella **tab. 3** vengono sintetizzati, con i relativi costi, alcuni interventi di carattere tecnologico relativi alle sezioni di conversione e di purificazione, ai quali si ricorre per incrementare la produzione di idrogeno da steam reforming. Come indicato nella tabella, le diverse soluzioni comportano variazioni anche della carica in alimentazione e della produzione del vapore di export. Nell'analizzare i costi delle diverse soluzioni, bisogna considerare che la flessibilità e i costi dell'inserimento del pre-reformer dipendono dal tipo di carica impiegata e che il costo dell'inserimento del reformer secondario a combustione con ossigeno dipende fortemente dalla disponibilità di ossigeno ed eventualmente dalla necessità di realizzare un nuovo impianto atto a produrlo. Per quanto riguarda la sostituzione dei tubi del forno, il costo indicato nella tabella include quello relativo al catalizzatore. Il costo dell'incremento della velocità di rimozione del CO_2, infine, dipende dal tipo di sistema impiegato; quello indicato nella tabella si riferisce a un sistema di lavaggio del CO_2, in presenza di un reattore di metanazione.

tab. 3. Interventi atti a incrementare la produzione di idrogeno in impianti di steam reforming

Tecnologia	Incremento della produzione di idrogeno	Variazione della produzione del vapore di export	Variazione della carica in alimentazione	Incremento del costo di investimento per incremento di capacità (dollari per scf/d)
Inserimento pre-reformer	10-12%	Diminuzione del 10-15%	Aumento proporzionale all'incremento della produzione di idrogeno	0,1-0,2
Inserimento GHPR (Gas Heated Post Reformer) o EHTR (Enhanced Heat Transfer Reformer): post-reformer alimentato con gas parzialmente convertito	15-30%	Diminuzione del 10-30%	Aumento poco più che proporzionale all'incremento della produzione di idrogeno	0,3-0,5
Inserimento reformer secondario a combustione con ossigeno	20-50%	Diminuzione del 10-30%	Aumento poco più che proporzionale all'incremento della produzione di idrogeno	0,1-0,5
Sostituzione tubi forno di reforming	20%	Aumento proporzionale all'incremento della produzione di idrogeno (assumendo una adeguata superficie della sezione convettiva)	Aumento proporzionale all'incremento della produzione di idrogeno	0,10-0,15
Modifica PSA (sostituzione adsorbitori o modifiche cicli di adsorbimento)	15-30%	Invariata	Invariata	0,05-0,10
Incremento velocità rimozione CO_2	20-25%	Diminuzione del 4-10%	Invariata	0,1-0,2

Per incrementare la produzione di idrogeno dalle unità esistenti, si può ricorrere, in alcuni casi, anche al processo di retrosintesi del metanolo (*methanol to shift*):

$$[10] \qquad CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 3H_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298K} = 49{,}9 \text{ kJ/mol}$$

La conversione del metanolo in idrogeno avviene nello stesso reattore della *shift conversion*, all'interno del quale è caricato un catalizzatore con doppia funzione, che garantisce contemporaneamente anche le reazioni di conversione del monossido di carbonio a idrogeno. Questo tipo di soluzione non richiede particolari interventi e/o modifiche all'unità di steam reforming esistente, anche se in alcuni casi può essere necessario un adeguamento della sezione di purificazione (PSA) a causa dell'incremento della portata di gas di sintesi da trattare. L'opzione della conversione del metanolo presenta il vantaggio di richiedere bassi costi d'investimento, dovuti al limitato numero di nuove apparecchiature da acquistare (serbatoio di stoccaggio del metanolo, pompe di caricamento del metanolo, sistema di evaporazione del metanolo, ecc.), alla scarsa quantità di interventi da eseguire sull'impianto esistente e ai tempi di realizzazione ridotti.

Va però sottolineato che questo metodo risulta realmente interessante soltanto nel caso in cui il costo del metanolo sia uguale o inferiore al costo del gas naturale o comunque in caso di elevata disponibilità di metanolo.

Oltre agli interventi di carattere costruttivo (revamping dell'unità), per aumentare la produzione si può ricorrere all'ottimizzazione di alcune variabili operative di processo, che permettono di incrementare la conversione delle reazioni di reforming e quindi le rese in idrogeno. Per esempio, l'aumento della temperatura in uscita dal forno di reforming (lato gas di processo) determina, per un valore fissato del rapporto H_2O/C, un aumento della percentuale di carica convertita e quindi un aumento della resa in idrogeno (v. ancora fig. 4). L'incremento di temperatura comporta però un consumo maggiore di combustibile. Questa ottimizzazione di processo è perciò fortemente influenzata da considerazioni economiche legate al rapporto tra il prezzo della carica e quello del combustibile e risulta quindi economicamente vantaggiosa solo nel caso in cui la carica abbia un costo maggiore rispetto al combustibile.

Infine, una modalità costosa per incrementare la disponibilità di idrogeno in raffineria è rappresentata evidentemente dalla realizzazione di un nuovo impianto di produzione del gas (i costi di investimento per un nuovo impianto sono pari a circa 0,8-1,0 dollari per scf/d); tale scelta risulta onerosa in termini sia di costi di investimento, sia di costi operativi e porta anche a un incremento delle emissioni di biossido di carbonio.

1.3.3 Distribuzione dell'idrogeno

L'elevato numero di fonti di produzione e di consumo di idrogeno in raffineria rende necessaria la presenza di una rete di distribuzione più o meno complessa, a uno o più livelli di pressione e di purezza del gas.

Nella **fig. 6** è riportato un esempio di rete di distribuzione complessa, nella quale sono presenti quattro linee di distribuzione dell'idrogeno, che garantiscono una maggiore flessibilità operativa alla raffineria. Le diverse tipologie di gas ricco di H_2 prodotto/distribuito dalla rete sono le seguenti:

- idrogeno puro, proveniente da unità PSA, con purezza superiore al 99% in volume e assenza di HS;
- idrogeno pulito, proveniente dalle unità di reforming RC2 e RC3, con purezza del 70-85% in volume e assenza di H_2S;
- idrogeno 'sporco', proveniente dall'unità RC2 e utilizzato nelle unità di desolforazione benzine/cherosene/gasolio, con purezza del 70-80% in volume e tracce di H_2S.

Le quattro linee di distribuzione presenti nella rete della fig. 6 sono:

- linea per idrogeno senza H_2S, a una pressione di esercizio di circa 30 bar;
- linea per idrogeno con H_2S, a una pressione di esercizio di circa 20 bar;
- linee di emergenza, che distribuiscono idrogeno puro a tutti gli impianti interessati in caso di emergenza.

Nella rete di distribuzione sono presenti diversi produttori di idrogeno che generano correnti, in ingresso alla rete, con purezza diversa a seconda della tipologia di processo e del sistema di purificazione e recupero coinvolti: *a*) reforming catalitico semirigenerativo (RC2); *b*) reforming catalitico a rigenerazione continua (RC3); *c*) Steam Hydrocarbon Reforming (SHR); *d*) gassificazione. Questi processi sono in grado di fornire idrogeno con un grado di purezza variabile tra il 75 e l'85% in volume circa. Parte dell'idrogeno prodotto viene ulteriormente purificata negli impianti PSA1, PSA2, PSA3 e PSA4, portando la purezza a valori prossimi al 99% in volume. Tali correnti vengono inviate alla linea di distribuzione dell'idrogeno puro. Le correnti non purificate, provenienti direttamente dalle unità di produzione, vengono inviate direttamente alla linea di distribuzione dell'idrogeno sporco e/o dell'idrogeno pulito (a seconda della purezza e della presenza di H_2S).

Per quanto riguarda il consumo di idrogeno, gli impianti considerati sono essenzialmente quelli di hydrotreating delle varie frazioni da topping (HDS1, HDS2, HDS3 e *naphtha hydrotreater* o NaHyd), l'impianto di hydrocracking (HDC) e quelli di isomerizzazione della benzina leggera (TIP, ISO). Questi impianti richiedono una purezza di idrogeno differente, in funzione della tipologia di processo e del trattamento da eseguire. HDS1,

HDS2, HDS3 e NaHyd richiedono idrogeno con purezza di circa il 75-85% in volume, mentre HDC, TIP e ISO necessitano di idrogeno di elevata purezza, circa il 99-99,5% in volume, e pertanto vengono alimentati con corrente proveniente da impianti PSA.

1.3.4 Ottimizzazione della gestione dell'idrogeno in raffineria

La gestione dell'idrogeno è diventata una priorità fondamentale nell'operatività quotidiana delle raffinerie. Come già visto, per far fronte alla crescente richiesta di idrogeno le raffinerie possono ricorrere a varie soluzioni, più o meno costose, che ne garantiscono un incremento della disponibilità. Generalmente, prima di pianificare investimenti significativi (del tipo di quelli descritti in precedenza) vengono realizzati studi finalizzati a un recupero più efficiente dell'idrogeno disponibile nelle diverse correnti gassose di scarto (off-gas), associati a studi di ottimizzazione della rete di distribuzione dell'idrogeno (HPA, Hydrogen Pinch Analysis).

L'insieme di queste attività è il già menzionato hydrogen management, una metodologia che consente di analizzare in modo sistematico il problema del bilancio di idrogeno di una raffineria, suggerendo gli interventi da realizzare per ottimizzare i consumi e, contemporaneamente, proponendo le possibili soluzioni tecnologiche da adottare. L'hydrogen management rappresenta perciò una strategia di ottimizzazione della rete idrogeno a basso costo, in grado di far fronte alla crescente domanda di idrogeno e di consentire anche un miglioramento dei profitti.

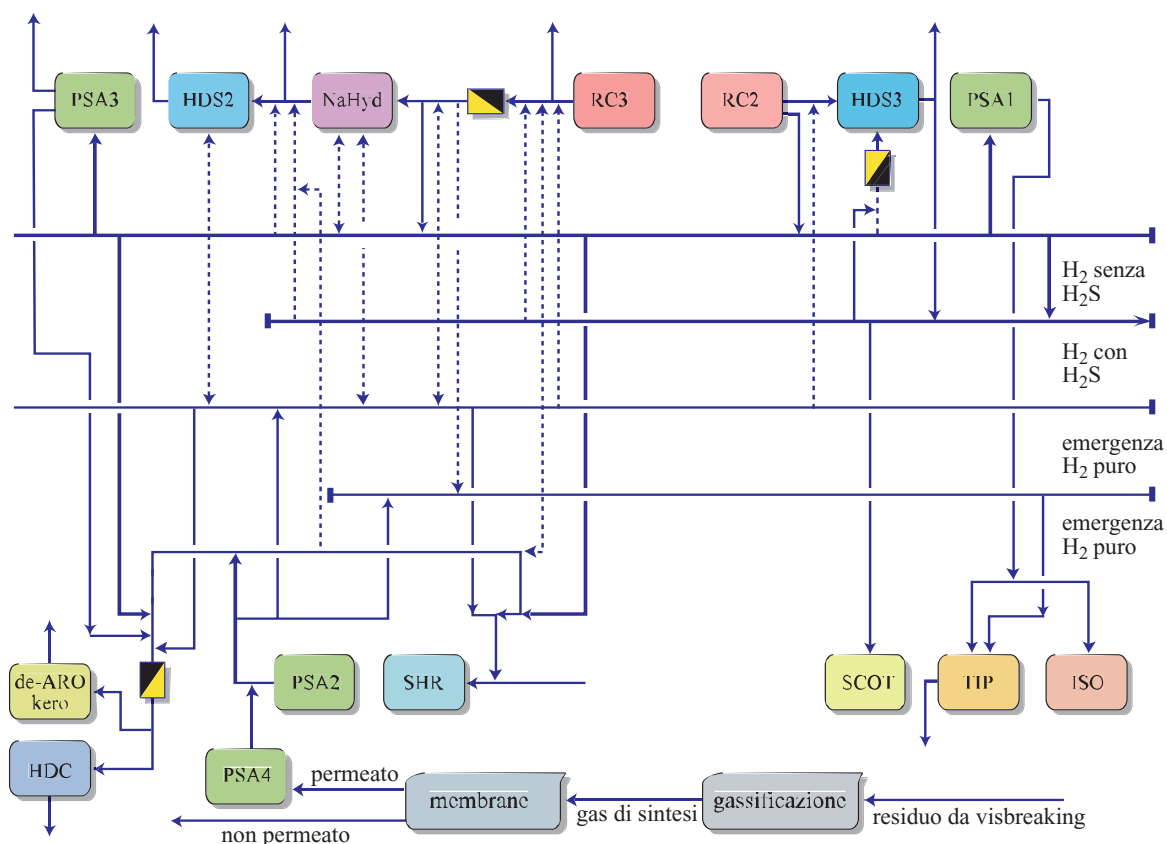
L'hydrogen management si basa sul modello HPA, che descrive il bilancio di materia dell'idrogeno in funzione della sua purezza e della quantità di correnti presenti nella rete di distribuzione. Tale modello fornisce i criteri per

PSA: pressure swing adsorber
RC2: reforming catalitico semirigenerativo
RC3: reforming catalitico a rigenerazione continua
SHR: steam hydrocarbon reformer
NaHyd: naphtha hydrotreater
TIP e ISO: isomerizzazione benzina leggera
HDS: idrodesolforazione
HDC: hydrocracking
de-ARO kero: dearomatizzazione cherosene
SCOT: unità di trattamento gas di coda

fig. 6. Esempio di rete di distribuzione dell'idrogeno.

ottimizzare la gestione della rete, definendo una diversa e più efficiente distribuzione in cascata delle varie correnti di idrogeno agli impianti, senza però occuparsi della fattibilità tecnico-economica della soluzione ricavata.

Per esempio, nell'HPA non vengono effettuate valutazioni sulla capacità dei compressori esistenti e sulla conseguente possibilità di riutilizzo, da parte degli impianti, dell'idrogeno alla pressione di esercizio della rete. Spesso il punto critico del recupero di idrogeno non è la purezza o la portata della corrente gassosa, ma la necessità di impiegare, ove possibile, i compressori già presenti in impianto. Pertanto, l'obiettivo da raggiungere nello studio di ottimizzazione della rete idrogeno risulta molto più complesso, in quanto non è sufficiente considerare il bilancio totale di materia riferito all'idrogeno, ma occorre anche valutare la potenzialità dei compressori e i loro rapporti di compressione, in modo tale da determinare la soluzione ottimale di gestione dell'idrogeno nella raffineria e garantire il minimo impatto sui costi di investimento.

Come accennato sopra, la metodologia dell'hydrogen management, oltre a fornire indicazioni per ottimizzare la gestione della rete di distribuzione dell'idrogeno, si pone anche l'obiettivo di recuperare l'idrogeno dagli off-gas. L'adozione di questa strategia di recupero ha contribuito, negli ultimi anni, a incrementare del 30% circa la disponibilità di idrogeno in raffineria.

1.3.5 Sistemi di recupero dell'idrogeno

La scelta del sistema di recupero dell'idrogeno è influenzata, oltre che da valutazioni di carattere economico, anche da considerazioni di progetto legate alla fattibilità del recupero, alla flessibilità del processo e alla facilità di prevedere futuri ampliamenti dell'unità.

Nella scelta del sistema da adottare va presa in considerazione anche l'efficienza del recupero, che è condizionata da una molteplicità di fattori, i più importanti dei quali sono la pressione della corrente degli off-gas e il contenuto di H_2 negli stessi (di solito compreso tra il 10 e il 40%).

Attualmente sono disponibili tre sistemi di recupero dell'idrogeno (**fig. 7**), basati su principi di separazione differenti, che conferiscono alle tre metodiche caratteristiche di processo significativamente diverse:

- sistema PSA, basato sul principio dell'adsorbimento selettivo su setacci molecolari (a una fissata temperatura) dei vari costituenti la corrente gassosa;
- sistema a membrane, basato sul principio della permeabilità selettiva, cioè sulla differente velocità di permeazione, attraverso uno strato di materiale polimerico, dell'idrogeno e delle impurità presenti nella corrente gassosa da trattare;
- sistema di separazione criogenico, basato sul principio della volatilità relativa (differente temperatura di ebollizione) dei componenti presenti nella corrente gassosa da trattare; il più semplice e comune processo di separazione criogenica è costituito dal processo a condensazione parziale.

Una volta che la corrente gassosa è giudicata potenzialmente utilizzabile per il recupero di idrogeno, occorre scegliere la tecnologia più adeguata per rendere economico il recupero. Nella **tab. 4** è riportato un confronto sintetico tra i sistemi di recupero e di purificazione sopra citati.

Come evidenziato nella tabella, il PSA consente di recuperare dalla corrente gassosa una quantità di idrogeno inferiore rispetto agli altri due sistemi, ma con una purezza superiore al 99,999%. Per tale ragione, questo tipo di unità è impiegata soprattutto per purificare l'idrogeno proveniente dal reforming catalitico e da inviare agli impianti di idrodesolforazione; l'elevata purezza dell'idrogeno

tab. 4. Confronto tra le diverse tecnologie di recupero dell'idrogeno

	PSA	Sistema a membrane	Sistema criogenico
Capacità (kNm^3/h)	1-225	1-50	10-75+
Pressione della carica (bar)	10-40	20-160	5-75
Pressione H_2 prodotto	$P_{H_2\ prodotto} \approx P_{H_2\ carica}$	$P_{H_2\ prodotto} \ll P_{H_2\ carica}$	$P_{H_2\ prodotto} < P_{H_2\ carica}$
Pretrattamento carica	no	sì	sì (rimozione CO_2/H_2O)
Purezza H_2 (%)	99,999+	90-98	90-96
Recupero H_2 (%)	75-92	85-95	90-98
Espansibilità	++	+++	+
Flessibilità	+++	++	+
Costi di investimento	medi	bassi	alti

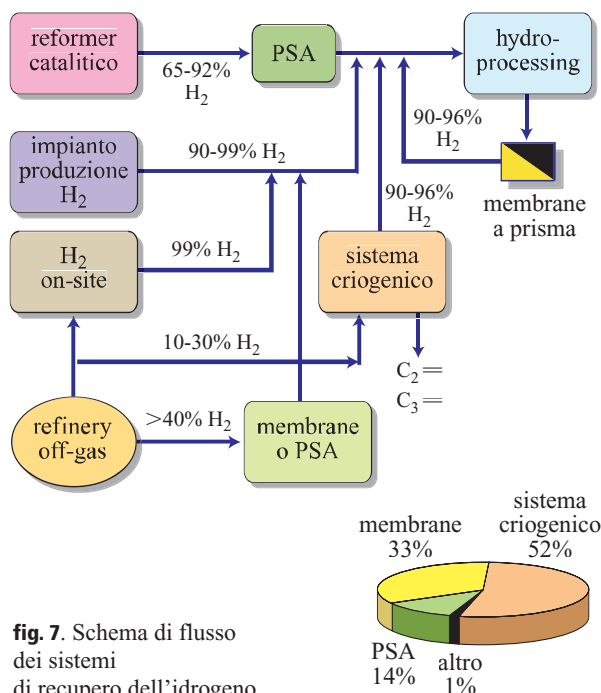



fig. 7. Schema di flusso dei sistemi di recupero dell'idrogeno.

da PSA permette infatti di mantenere una elevata purezza del gas di riciclo alla sezione di desolforazione.

A differenza del PSA, il sistema a membrane è più adatto a recuperare idrogeno dai gas di spurgo dei separatori di alta e bassa pressione delle unità di desolforazione e, come i sistemi criogenici, a trattare le correnti di off-gas, che presentano un contenuto di idrogeno inferiore al 30-50%.

Sebbene il processo criogenico sia termodinamicamente più efficiente per il recupero dell'idrogeno, il processo PSA è la tecnologia più comunemente scelta, in quanto garantisce un recupero di idrogeno a elevata purezza. Per garantire un recupero più efficace, è preferibile applicare un sistema ibrido, costituito dalla combinazione di due dei sistemi descritti; studi di ingegneria di processo hanno dimostrato che i maggiori vantaggi tecnologici derivano dalle tre combinazioni: membrane-PSA; PSA-criogenico; criogenico-membrane. La scelta del sistema ibrido dipende da una combinazione di fattori quali i costi d'investimento, i costi di compressione, la purezza dell'idrogeno, la percentuale di recupero e il grado di flessibilità del sistema.

Bibliografia generale

Abbott P.E.J. (1999) *Optimizing of refinery hydrogen plant operation*, in: *Proceedings of the annual seminar of hydrogen plant operations*, San Diego (CA), June.

Abbott P.E.J. (2000) *Get more production from your hydrogen plant*, Synetix technical paper.

Chlapik K. *et al.* (1994) *Cost-effective uprating of existing hydrogen production units*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 20-22 March.

Cromarty B.J. (1990) *Carbon formation and removal in the primary reforming process*, in: *Thaicat '90. Proceedings of the Imperial Chemical Industries catalyst customers symposium*, Bangkok, ICI Katalco technical paper.

Cromarty B.J. (1995) *Effective steam reforming of mixed and heavy hydrocarbon feedstocks for production of hydrogen*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Francisco (CA), 19-21 March.

Davis R.A., Patel N. M. (2004) *Refinery hydrogen management*, «Petroleum Technology Quarterly», Spring.

Khurana V. *et al.* (2003) *Creating value through hydrogen management*, «Petroleum Technology Quarterly», Summer.

Miller G.Q., Stoecker J. (1989) *Selection of a hydrogen separation process*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Francisco (CA), 19-21 March.

Patel N. *et al.* (2005) *Insert flexibility into your hydrogen network. Part 2*, «Hydrocarbon Processing», October.

Proceedings of the 3rd European technical seminar on hydrogen plants (2002), Verona (Italy), 16-18 October.

Proceedings of the 5th European technical seminar on hydrogen plants (2004), Barcelona (Spain), 20-22 October.

Ratan S. (2003) *Hydrogen technology. An overview*, «Petroleum Technology Quarterly», Autumn.

Ratan S., Wentink P. (2001) *Cost effective hydrogen from refinery offgases*, «Petroleum Technology Quarterly», Summer.

Ricci G., Bottino S. (2004) *Optimisation of hydrogen management in refinery*, in: *H_2 age. When, where why. Proceedings of the AIDIC international conference*, Pisa (Italy), 16-19 May, 173-179.

Whysall M., Picioccio K.W. (1999) *Selection and revamp of hydrogen purification processes*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Houston (TX), 15-18 March.

Michelangelo Di Luozzo

Eni - Divisione Refining & Marketing
Roma, Italia

2

PROCESSI DI DISTILLAZIONE

2.1

Fondamenti

2.1.1 La natura del greggio

Il greggio, ossia il petrolio, è una miscela molto complessa di migliaia di specie diverse di componenti chimici. I composti più comuni appartengono alle paraffine (alcani), ai nafteni (cicloparaffine), agli aromatici o a combinazioni, come per esempio alcuni composti alchilsostituiti aromatici e composti policiclici. Il numero di atomi di carbonio nei componenti varia da uno a quattro per i gas, mentre gli oli pesanti e le cere possono averne cinquanta o più e gli asfalti ne hanno centinaia. La temperatura di ebollizione a pressione atmosferica dei diversi componenti varia da −162 °C a oltre 500 °C.

Da diverso tempo, per separare le miscele a molti componenti viene impiegata la distillazione e ancora oggi essa rappresenta il più comune processo di separazione pur comportando un elevato consumo di energia. Gli stessi principi che si possono applicare alla separazione di due componenti con punti di ebollizione diversi possono essere applicati anche alla separazione di una miscela complessa come il petrolio.

Purtroppo i greggi hanno caratteristiche che differiscono in modo marcato, a seconda della località in cui si trova il giacimento e della storia geologica della zona. Il petrolio greggio dell'Estremo Oriente è, in genere, ceroso, di colore nero o marrone e con un basso contenuto di zolfo. Il petrolio del Medio Oriente è di solito nero, con un minor contenuto di cera e un maggior contenuto di zolfo. L'Australia occidentale produce greggi che possono connotarsi come liquidi leggeri e di colore simile alla paglia; i greggi del Mare del Nord hanno la caratteristica di essere cerosi e di colore verdastro-nero. Gli Stati Uniti producono molti tipi differenti di greggio perché la storia geologica delle varie regioni del paese è molto diversa.

Benché il greggio consista in larga misura di atomi di carbonio e di idrogeno, vi sono presenti altri elementi. Lo zolfo, sotto forma di zolfo libero, solfuro di idrogeno, mercaptani e tiofeni, è generalmente presente ed è un costituente estremamente indesiderato in qualsiasi combustibile. È presente anche l'azoto: indesiderato perché avvelenerebbe i catalizzatori usati nei reattori a valle; l'arsenico, il vanadio e il nichel presenti nel greggio sono altri veleni per i catalizzatori. I componenti che contengono ossigeno, come per esempio gli acidi naftenici, sono corrosivi. I sali, come cloruro di sodio, solfati e carbonati di sodio, di calcio e di magnesio, possono corrodere o depositarsi sulle superfici delle apparecchiature, come per esempio gli scambiatori di calore, causando incrostazioni; anche questi composti sono pertanto indesiderabili.

I prodotti della distillazione del greggio sono essi stessi miscele complesse, al contrario di quanto avviene in molti processi che producono sostanze e specialità chimiche, dove la distillazione è usata per separare dalle miscele prodotti puri o ad alto indice di purezza. I prodotti della distillazione del greggio sono di solito caratterizzati dall'intervallo di ebollizione e le rese di questi prodotti variano in modo marcato a seconda dell'origine della materia prima. Maples (2000) descrive i principali prodotti di raffineria in base all'intervallo di ebollizione atmosferica e al numero approssimativo di atomi di carbonio per molecola (**tab. 1**).

Le colonne di distillazione in una raffineria di solito sono molto grandi. Non è raro che una singola colonna di distillazione di greggio tratti più di 250.000 barili di greggio al giorno (circa 12,5 milioni di t/a). Queste colonne sono usate per la distillazione atmosferica e sotto vuoto del greggio e per il frazionamento dell'effluente gassoso dal cracking catalitico e termico. Le apparecchiature consumano grandi quantità di energia a causa della necessità di portare a ebollizione e poi condensare i materiali trattati. È quindi molto importante che si ottimizzino le condizioni di progetto e di funzionamento, soprattutto perché la configurazione d'impianto (scambiatori di calore, forni, colonne, ecc.) può diventare molto complessa, al fine di massimizzare il recupero di energia.

tab. 1. Principali prodotti di raffineria

Prodotto	Intervallo di ebollizione (°C)	Peso molecolare medio	Atomi di carbonio per molecola
Gas di petrolio liquefatti (GPL)	−42-0	44-58	3-4
Benzina	0-200	100-110	4-11
Cherosene, jet fuel	190-270	160-190	10-15
Diesel	270-340	245	15-20
Gasolio atmosferico	340-425	320	20-25
Residuo atmosferico	⩾425		⩾25
Gasolio da vuoto	425-540	430	25-50
Residuo da vuoto	⩾540	⩾800	⩾50
Coke di petrolio	⩾1.100	⩾2.500	⩾200

2.1.2 Caratterizzazione delle frazioni di greggio

La cromatografia gassosa, la risonanza magnetica nucleare (NMR, Nuclear Magnetic Resonance) e altre tecniche hanno permesso una identificazione più precisa di molti componenti individuali in un greggio. Tuttavia, è impossibile conoscere l'identità e la quantità di ciascun componente individuale; inoltre ciò è del tutto superfluo per la maggior parte degli obiettivi analitici e progettuali perché i prodotti finali sono definiti come miscele con intervalli accettabili di punti di ebollizione. Di solito è sufficiente caratterizzare il greggio e le frazioni di greggio tramite parametri derivati dai normali test di controllo, da una curva di distillazione di laboratorio e dalla densità della miscela.

Il *Technical data book. Petroleum refining* (1983), edito dall'API (American Petroleum Institute), definisce cinque diversi punti di ebollizione e un parametro denominato fattore di caratterizzazione K che è un indice di paraffinicità, come parametri utili per la correlazione delle proprietà termodinamiche e fisiche delle frazioni di greggio. Sulla base di ciò che sappiamo sulle proprietà di componenti chimici definiti, come l'etano, il propano, il butano, il pentano, ecc., nella serie omologa delle paraffine normali, le proprietà di una qualsiasi frazione sconosciuta possono essere definite paragonando il punto di ebollizione e la densità (Twu, 1984).

I cinque punti di ebollizione vengono descritti dalle seguenti equazioni:

- punto di ebollizione medio volumetrico (VABP, Volume Average Boiling Point):

[1] $$\mathrm{VABP} = \sum_{i=1}^{n} x_{vi} T_{bi}$$

dove x_{vi} è la frazione in volume del componente i e T_{bi} è il suo punto di ebollizione normale;

- punto di ebollizione medio molare (MABP, Molar Average Boiling Point):

[2] $$\mathrm{MAPB} = \sum_{i=1}^{n} x_i T_{bi}$$

dove x_i è la frazione molare del componente i e T_{bi} è il suo punto di ebollizione normale;

- punto di ebollizione medio ponderale (WABP, Weight Average Boiling Point):

[3] $$\mathrm{WABP} = \sum_{i=1}^{n} x_{wi} T_{bi}$$

dove x_{wi} è la frazione in peso del componente i e T_{bi} è il suo punto di ebollizione normale;

- punto di ebollizione medio cubico (CABP, Cubic Average Boiling Point):

[4] $$\mathrm{CABP} = \sum_{i=1}^{n} (x_{vi} T_{bi}^{1/3})^3$$

dove x_{vi} è la frazione in volume del componente i e T_{bi} è il suo punto di ebollizione normale, espresso come temperatura termodinamica in gradi Kelvin;

- punto di ebollizione medio ponderato (MeABP, Mean Average Boiling Point):

[5] $$\mathrm{MeABP} = \frac{\mathrm{MABP} + \mathrm{CABP}}{2}$$

dove MABP e CABP devono essere espresse come temperature termodinamiche in gradi Kelvin.

Benché non si conoscano le frazioni in volume, in moli e in peso per le miscele non definite, il manuale dei dati tecnici dell'API fornisce correlazioni empiriche per i punti di ebollizione sulla base delle distillazioni effettuate in laboratorio.

Il parametro di caratterizzazione K, talvolta descritto anche come K_{UOP}, è definito dall'equazione:

[6] $$K = \frac{(\mathrm{MeABP})^{1/3}}{\text{densità } (60\ °\mathrm{F}/60\ °\mathrm{F})}$$

dove MeABP deve essere espresso in gradi Rankine.

Le paraffine hanno un valore di K che si avvicina a 13 (n-esano 12,81), le mono-olefine hanno un valore di K minore, le ciclo-paraffine ne hanno uno ancora minore, seguite dagli aromatici (1-esano 12,48; cicloesano 10,98; benzene 9,72).

Vengono usate molte altre proprietà per caratterizzare le frazioni di greggio, come per esempio il contenuto di zolfo, il contenuto di metalli, il contenuto di sali, il punto di scorrimento, il punto di intorbidimento, il punto di anilina, il punto di solidificazione, il punto di fumo, il numero di ottano, l'indice di cetano, l'indice diesel, l'indice di rifrazione, il contenuto di cere e il contenuto di carbonio. Vi sono letteralmente decine di queste proprietà, di solito classificate come proprietà di controllo di raffineria (*refinery inspection properties*), che sono misurate nei laboratori e vengono usate per specificare la qualità dei prodotti finiti. Per fortuna tali proprietà sono di gran lunga meno importanti rispetto alle misure di volatilità nella progettazione o nell'analisi di una colonna di distillazione.

Le distillazioni analitiche dell'ASTM (American Society for Testing of Materials) e quelle TBP (True Boiling Point, punto di ebollizione vero) vengono usate per definire le caratteristiche di volatilità dei greggi e delle loro frazioni. Entrambe sono distillazioni discontinue e differiscono nel grado di frazionamento che avviene nel processo. Le distillazioni ASTM a pressione atmosferica vengono eseguite in un pallone Engler, senza impaccamento, e il riflusso è causato soltanto da perdite di calore attraverso il collo del pallone. Le distillazioni TBP, d'altro canto, sono eseguite in colonne a molti stadi, con un alto rapporto di riflusso. Benché siano più affidabili rispetto a quelle ASTM, le distillazioni TBP hanno tempi di esecuzione molto più lunghi e non esiste una standardizzazione del metodo di prova. La **tab. 2** riassume i metodi comuni utilizzati per i greggi e le frazioni pesanti.

I dati delle distillazioni ASTM D86 vengono messi in un grafico che riporta la percentuale di volume distillato in funzione della temperatura; le distillazioni simulate D2887 vengono caratterizzate da grafici che riportano la percentuale di peso distillato in funzione della temperatura.

Quando si eseguono le distillazioni ASTM potrebbe rimanere del residuo nel pallone e potrebbero verificarsi perdite quando il volume della carica originaria non è uguale alla somma del distillato raccolto e del residuo. Si presume che la perdita consista di componenti volatili che non sono condensati; essa va aggiunta alle misure individuali della percentuale distillata alla temperatura riportata.

Le frazioni più pesanti di greggio tendono a decomporsi prima dell'ebollizione. Tale processo si chiama cracking. Il manuale API dei dati tecnici consigliava di correggere le temperature ASTM D86 superiori a 475 °F (246 °C) per tener conto del cracking, ma tale correzione è stata omessa nell'edizione più recente.

La **tab. 3** mostra tipici dati di distillazione ASTM D86 per un greggio, come possono essere ottenuti in laboratorio. Se la pressione alla quale avviene la distillazione non è uguale a quella atmosferica (760 mmHg o 101,325 kPa), si dovrebbero correggere le misure di temperatura fino alla pressione atmosferica equivalente, usando l'equazione di Sidney Young che, espressa in gradi Fahrenheit, dà:

$$[7] \qquad T_{760}=T_P+0{,}00012(760-P)(460+T_P)$$

dove T_{760} è la temperatura corretta a 760 mmHg, in gradi Fahrenheit, T_P è la temperatura misurata, in gradi Fahrenheit, e P è la pressione misurata in mmHg.

Benché i metodi di prova ASTM siano più semplici, la distillazione TBP fornisce la migliore base teorica per caratterizzare un campione. Nel caso estremo di un gran numero di stadi teorici e di alto riflusso, la

tab. 2. Analisi di laboratorio

Test	Applicabilità
Metodo D86 ASTM	Distillazione di benzine per auto, benzine per aviazione, combustibili per turbine d'aviazione, nafte, cheroseni, gasoli, gasoli distillati e prodotti simili. La distillazione avviene a pressione atmosferica, usando un termometro esposto senza correzione a stelo
Metodo D216 ASTM	Distillazione di benzina naturale a pressione atmosferica
Metodo D1160 ASTM	Per prodotti petroliferi pesanti che possono essere vaporizzati parzialmente o completamente a una temperatura massima di 750 °F (399 °C) a pressioni assolute fino a 1 mmHg e condensati come liquidi a pressione di prova. Le pressioni vanno da 1 a 760 mmHg. La temperatura è misurata con una termocoppia
Metodo D2887 ASTM	Distillazione simulata usando cromatografia gassosa. Applicabile a tutte le frazioni di petrolio con un punto di ebollizione finale di 1.000 °F (538 °C) o minore. L'intervallo di ebollizione deve essere maggiore di 100 °F (38 °C)
Punto di ebollizione vero (TBP)	Distillazione in colonna con piatti teorici (da 15 a 100) ad alti rapporti di riflusso (5:1 o maggiori) e a pressioni fra 10 e 760 mmHg. Nessuna standardizzazione del metodo

tab. 3. Tipica distillazione di laboratorio ASTM D86

Percentuale di volume del liquido medio	Temperatura (°C a 760 mmHg)
8	57,2
25	98,9
43	187,8
67	296,1
75	351,7
82	426,7
92	532,2

distillazione TBP tenderà a separare ciascun componente nel campione a seconda del suo punto di ebollizione. Ciò presuppone che la miscela del campione sia quasi ideale da un punto di vista termodinamico, come in prima approssimazione avviene per i greggi e i prodotti distillati. Un grafico della temperatura in funzione del volume distillato mostrerebbe una serie di gradini, con un'ampiezza di ciascun gradino corrispondente al volume di un componente specifico e con un'altezza del gradino corrispondente al suo punto di ebollizione. Nel greggio sono presenti di fatto migliaia di componenti, con isomeri che presentano punti di ebollizione molto vicini. Ne consegue che la curva a gradini diventa quasi regolare e continua.

Poiché il grado di frazionamento è molto più elevato nella distillazione TBP rispetto a quella D86, il punto di ebollizione iniziale TBP (IBP, Initial Boiling Point) è minore rispetto al corrispondente D86 e il punto di ebollizione finale TBP (EBP, End Boiling Point) è maggiore rispetto a quello della distillazione D86. Le curve si intersecano vicino al punto corrispondente al 50% di vaporizzato.

Vi è un altro tipo di distillazione da laboratorio, denominata vaporizzazione flash in equilibrio (EFV, Equilibrium Flash Vaporization). Anche la curva EFV è un grafico della temperatura in funzione della percentuale di volume distillato. Viene riscaldato un campione in un recipiente chiuso in modo che il vapore totale prodotto sia mantenuto in contatto con il liquido non vaporizzato fino al raggiungimento della temperatura desiderata, in accordo con la pressione alla quale viene eseguito l'esperimento, e viene quindi registrata la percentuale in volume distillato. Ciascun punto sulla curva EFV rappresenta un esperimento separato di equilibrio vapore/liquido e il numero di esperimenti che devono essere eseguiti dipende in gran parte dalla forma della curva; sono necessari almeno cinque esperimenti. La separazione del componente ottenuta in un esperimento EFV è minore rispetto a quella che si ottiene nelle distillazioni ASTM e TBP. I punti di ebollizione iniziale e finale (il punto di ebollizione finale è la temperatura alla quale l'intero campione è completamente vaporizzato) corrispondono ai punti di bolla e di condensazione della miscela che viene analizzata. È possibile eseguire le distillazioni EFV per un certo numero di pressioni diverse. Non esiste una procedura di prova standard per le distillazioni EFV e, poiché il processo è noioso e richiede molto tempo, le distillazioni EFV vengono svolte raramente. La **fig. 1** mostra le curve TBP, D86 e EFV per una corrente di cherosene.

Il manuale dei dati tecnici API fornisce un insieme di procedure che è possibile usare per convertire un tipo di curva di distillazione in qualsiasi altro. L'obiettivo, necessario per eseguire qualsiasi attività di analisi o di progetto su una colonna di distillazione di greggio, è quello di ottenere la curva TBP per il petrolio greggio. Se si determina la curva D86, la procedura API 3A1.1 fornisce i mezzi per la conversione alla curva TBP. Se, come sta diventando più usuale, è disponibile la curva di distillazione simulata D2887, la procedura API 3A3.1 fornisce una conversione alla D86 ed è usata per conversione alla distillazione TBP.

Le curve EFV raramente sono prodotte in laboratorio, ma è utile conoscere le caratteristiche EFV di una corrente di greggio (v. par. 2.1.3) per determinare la temperatura alla quale essa deve essere riscaldata per produrre i prodotti distillati richiesti. In effetti, il processo di vaporizzazione nella zona flash della colonna di distillazione è rappresentato in modo corretto dalle curve EFV. Nella distillazione ASTM e TBP i vapori vengono separati dal liquido immediatamente dopo la loro formazione; ciò non avviene nel caso della distillazione industriale continua. La procedura API 3B1.1 descrive un meccanismo empirico per la conversione delle curve ASTM e EFV a pressione atmosferica. La procedura 3B3.1 può essere usata per convertire qualsiasi curva EFV riferita a una pressione superiore a quella atmosferica con la curva corrispondente alla pressione atmosferica.

Una caratterizzazione del greggio include sempre, oltre alla distillazione ASTM o TBP, una misura di densità del greggio, media o totale. Di solito si fa riferimento

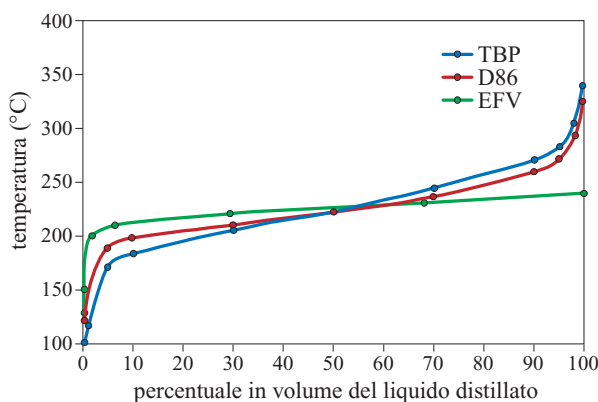



fig. 1. Curve TBP, D86 e EFV per una corrente di cherosene.

tab. 4. Analisi dei prodotti finali misurati

Componente	Percentuale del volume di greggio
Etano	0,1
Propano	0,2
isobutano	0,3
n-butano	0,7
isopentano	0,5
n-pentano	1,2
Totale	3,0

tab. 5. Distillazione eseguita in laboratorio con punto di ebollizione vero (TBP) corretto a 760 mmHg

Percentuale di volume del liquido	Temperatura TBP (°C)
3	36,1
5	65,0
10	97,8
20	165,6
30	237,2
40	310,0
50	365,6
60	410,0
70	462,8
80	526,7
100	871,1

alla procedura di prova ASTM D287 e la densità è riportata in gradi API, dove:

$$\text{densità API} = \frac{141,5}{\text{densità (60 °F/60 °F)}} - 131,5 \quad [8]$$

L'acqua ha una densità API uguale a 10. Molti petroli greggi hanno densità API comprese in uno spettro da 10 a 40. Più leggero è il campione, più alta sarà la densità API.

Conoscendo la curva TBP del greggio e il suo fattore K, derivato dalla densità media e dal punto di ebollizione, è possibile dividere l'intero greggio in un numero di frazioni con un piccolo intervallo di temperatura di ebollizione, o pseudocomponenti. Ciascuno pseudocomponente ha un punto medio di ebollizione e, presumendo un fattore K costante, è possibile derivare la densità riportata associata.

A titolo di esempio, si assuma che un greggio sia caratterizzato dall'analisi riportata nella **tab. 4** per i suoi componenti leggeri e dai dati della **tab. 5** per la sua distillazione TBP. Si assuma inoltre che la densità media API sia 29,2.

È possibile rappresentare il greggio tramite una serie di componenti definiti leggeri, a cui si aggiunge un certo numero di pseudocomponenti rispetto alla rimanente porzione della curva (si presume che le percentuali in volume della curva includano le composizioni delle frazioni leggere). Usando per gli pseudocomponenti un profilo adottato per i tagli petroliferi – e definendo come segue un numero di uguali intervalli di temperatura: da 37,8 °C a 426,7 °C, 28 frazioni (intervalli di 13,9 °C, ossia 25 °F), da 426,7 °C a 648,9 °C, 8 frazioni (intervalli di 27,8 °C, ossia 50 °F), da 648,9 °C a 871,1 °C, 4 frazioni (intervalli di 55,6 °C, ossia 100 °F) – si produce una serie di pseudocomponenti descritti nella **fig. 2** dalle barre tipiche di un istogramma.

Il profilo riportato sopra è piuttosto arbitrario ed è scelto per creare un numero gestibile di pseudocomponenti che riprodurranno la forma della curva originaria. Con un numero troppo esiguo di componenti sarà impossibile riprodurre gli intervalli di ebollizione del materiale considerato in uno qualsiasi dei prodotti distillati. Se si sceglie un numero troppo elevato di componenti, ciò aumenterà l'onere computazionale per eseguire qualsiasi calcolo di distillazione, senza che ne risulti migliorata l'accuratezza.

Per ciascuno pseudocomponente esiste una temperatura media del punto di ebollizione, che è la media integrata del volume del materiale in ebollizione fra le temperature con maggiori e minori punti di separazione. In generale ciò si avvicinerà alla media aritmetica delle due temperature, ma la curvatura all'interno di questo intervallo può causare delle deviazioni poco significative da questo valore. Conoscendo il punto di ebollizione medio per ciascuno pseudocomponente e il fattore K per l'intero greggio, che si presume si applichi su ciascuno pseudocomponente individuale e in assenza di qualsiasi altra informazione sulla distribuzione delle paraffine, delle olefine, dei nafteni e degli

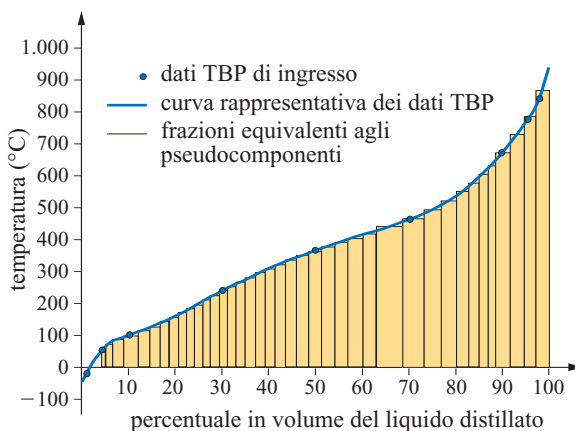



fig. 2. Rappresentazione degli pseudocomponenti del greggio.

aromatici, si può calcolare la densità per ciascuno pseudocomponente. Le tecniche descritte nel manuale API dei dati tecnici possono allora essere usate per ricavare tutte le informazioni necessarie sulle proprietà termofisiche richieste per la simulazione di un processo di distillazione. Tali proprietà includono il peso molecolare, la temperatura critica, la pressione critica, il fattore acentrico (ω), il parametro di solubilità, i coefficienti dell'equazione dell'entalpia del gas ideale e i coefficienti di correlazione per altre proprietà termofisiche dipendenti dalla temperatura, come la densità del liquido, la viscosità e la conduttività termica. Per esempio, i metodi di Kesler e Lee (Kesler e Lee, 1976) possono essere usati per calcolare la temperatura e la pressione critiche:

[9] $$T_c = 341{,}7 + 811{,}0SG + (0{,}4244 + 0{,}1174SG)T_b + (0{,}4669 - 3{,}2623SG)\times 10^5/T_b$$

$$\ln P_c = 8{,}3634 - 0{,}0566/SG - (0{,}24244 + 2{,}2898/SG + 0{,}11857/SG^2)\times 10^{-3}T_b + (1{,}4685 + 3{,}648/SG + 0{,}47227/SG^2)\times 10^{-7}T_b^2 - (0{,}42019 + 1{,}6977/SG^2)\times 10^{-10}T_b^3$$

dove T_c e T_b sono le temperature critica e normale di ebollizione (espresse in gradi Rankine), P_c è la pressione critica in psia e SG è la densità (60 °F/60 °F). Il fattore acentrico ω è calcolato come segue (Lee e Kesler, 1975):

[10] $$\omega = (\ln P_{R,b} - 5{,}92714 + 6{,}09648/T_{R,b} + 1{,}28862\times \ln T_{R,b} - 0{,}169347\, T^6_{R,b})/(15{,}2518 - 15{,}6875/T_{R,b} - 13{,}4721\ln T_{R,b} + 0{,}43577\, T^6_{R,b})$$

dove i pedici R e b indicano le proprietà ridotte calcolate al punto normale di ebollizione.

L'entalpia di un gas ideale (in Btu/lb-mole) è calcolata integrando la seguente equazione per il calore specifico del gas ideale:

[11] $$C_p^0 = -0{,}33886 + 0{,}02827K - (0{,}9291 - 1{,}1543K + 0{,}0368K^2)\times 10^{-4}T - 1{,}6658\times 10^{-7}T^2 - (CF)[0{,}26105 - 0{,}59332\omega - (4{,}56 - 9{,}48\omega)\times 10^{-4}T - (0{,}536 - 0{,}6828\omega)\times 10^{-7}T^2]$$

Il fattore CF è dato da:

[12] $$CF = [(12{,}8 - K)(10 - K)/(10\omega)]^2$$

dove K è il fattore di caratterizzazione K_{UOP}, T è la temperatura in gradi Rankine e ω è il fattore acentrico.

La procedura API 2B2.1 può essere usata per calcolare il peso molecolare di uno pseudocomponente usando la seguente equazione:

[13] $$MW = 20{,}486[\exp(1{,}165\times 10^{-4}T_b - 7{,}78712SG + 1{,}1582\times 10^{-3}T_b SG)]T_b^{1{,}26007}SG^{4{,}98308}$$

dove SG è la densità e T_b è il punto normale di ebollizione in gradi Rankine.

Una volta caratterizzati tutti gli pseudocomponenti, assumendo che tutti i dati sulle proprietà siano disponibili per i componenti definiti frazioni leggere, è possibile scegliere un metodo termodinamico adatto all'uso in qualsiasi simulazione al computer del processo di distillazione. Negli anni Settanta il metodo di Grayson e Streed (1963), che modificarono la correlazione di Chao-Seader (Chao e Seader, 1961) per i valori di K di equilibrio, fu usato spesso con ottimi risultati. In tempi più recenti sono state usate sempre più spesso le equazioni di stato, come per esempio l'equazione di Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) e di Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976). I risultati di qualsiasi simulazione sono più sensibili nei confronti delle scelte fatte quando si caratterizzano le proprietà degli pseudocomponenti rispetto alla scelta del metodo termodinamico.

2.1.3 Simulazione della colonna di distillazione del greggio

Si assume di voler eseguire una prima separazione del greggio caratterizzato nelle tabb. 4 e 5 in naphtha, cherosene, diesel e frazioni di gasolio atmosferico (AGO, Atmospheric Gas Oil). Una colonna per ottenere questa separazione può avere la configurazione di quella rappresentata nella **fig. 3**; denominata colonna di distillazione atmosferica o di topping, essa riceve da un forno un'alimentazione di greggio parzialmente vaporizzato, dal quale è stata rimossa la maggior parte dell'acqua, dei sedimenti e dei sali, e la sottopone a rettifica a una pressione di solito leggermente superiore a quella atmosferica e minore di 2,7 bar assoluti.

Per controllare i punti di ebollizione iniziali (IBP) dei prodotti distillati, le correnti laterali dalla colonna principale sono inviate nelle colonne laterali di stripping (side-stream stripper), dove viene immesso vapore per rimuovere alcuni dei componenti più leggeri che incidono sull'IBP. In alternativa, possono essere ridistillate le correnti laterali, ma l'uso di vapore è più comune. Tale vapore è iniettato sul fondo della colonna principale per abbassare la pressione parziale degli idrocarburi e permettere che avvenga la vaporizzazione degli idrocarburi a temperature minori, minimizzando in questo modo la decomposizione termica.

In questo esempio il riflusso alla colonna è fornito da quattro correnti. Un condensatore convenzionale di testa fornisce il riflusso alla sezione superiore e tre circuiti di pumparound (riflussi circolanti) forniscono il riflusso alle sezioni inferiori. La presenza di questi circuiti pumparound consente di limitare il riflusso del condensatore di testa, permettendo, allo stesso tempo, di rimuovere il calore dalla colonna a una temperatura maggiore rispetto a quella del condensatore. Il calore viene trasferito da questi circuiti pumparound all'interno di scambiatori di calore che

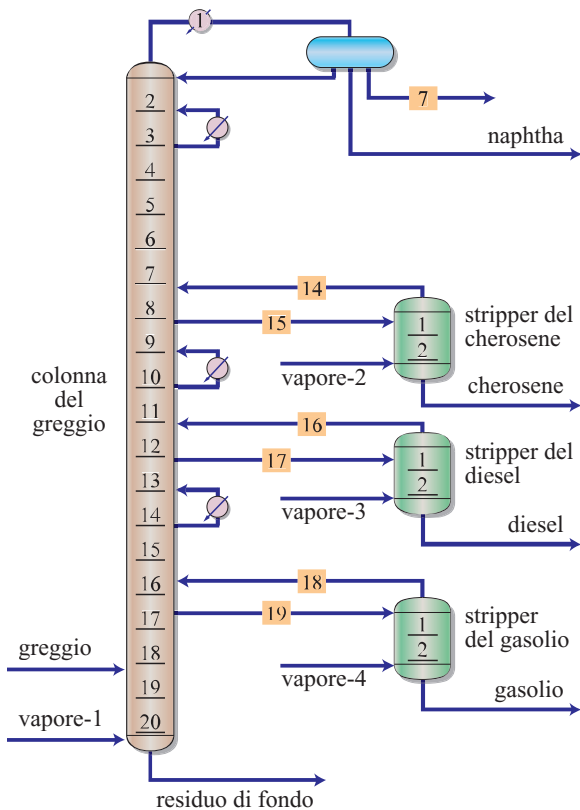



fig. 3. Tipica colonna di raffineria per la distillazione atmosferica del greggio.

preriscaldano il greggio in entrata. L'adozione di tali circuiti è interessante dal punto di vista del recupero energetico. Le portate e lo scambio di calore nei pumparound controllano il grado di overflash nella zona di alimentazione della colonna. Il forno deve vaporizzare una percentuale di alimentazione tale da soddisfare le richieste dei prodotti distillati e fornire una piccola quantità di riflusso (overflash) dai piatti posti immediatamente sopra il punto d'entrata dell'alimentazione nella zona flash.

Altri distillati nell'intervallo di ebollizione da 400 °C a 600 °C (gasoli leggeri e gasoli pesanti a vuoto) possono essere recuperati dal greggio sottoposto al topping tramite un'ulteriore rettifica in una colonna di distillazione a vuoto. Queste colonne sono progettate per funzionare a pressioni di testa molto basse, di solito nell'intervallo dei 100 mmHg. Per le finalità dell'esempio, si assume che le proprietà richieste al prodotto siano quelle indicate nella **tab. 6**.

Esaminando la curva TBP per il greggio e formulando delle ipotesi sul numero di piatti teorici nelle sezioni della colonna, il comportamento della colonna stessa può essere simulato con l'aiuto di software in commercio, come per esempio PRO/II della Invensys SimSci-Esscor e Aspen Plus della Aspen Technology. Gli pseudocomponenti ottenuti usando il profilo di separazione riferito alla curva TBP della fig. 2 sono indicati nella **tab. 7**. I pesi molecolari e le proprietà fisiche vengono calcolati usando le equazioni sopra descritte.

Dalle tabb. 1 e 6 è possibile stabilire indicativamente i punti medi TBP dei prodotti desiderati rispettivamente a 100 °C, 225 °C, 305 °C e 380 °C per la naphtha, il cherosene, il diesel e il gasolio atmosferico. Si può presumere a ragione che questi punti si trovino sulla curva TBP del petrolio greggio. Se i componenti chimici nel greggio potessero essere separati in frazioni senza sovrapposizione fra i componenti (cioè con una separazione completa dei componenti con punti di ebollizione adiacenti), i singoli prodotti distillati avrebbero delle curve TBP che corrisponderebbero alla rispettiva porzione di curva TBP del greggio. Per esempio, la curva TBP del greggio sottoposto al topping sarebbe la stessa della parte finale della curva TBP del greggio. Tuttavia, il frazionamento fra i distillati è imperfetto e vi è una notevole sovrapposizione dei componenti fra prodotti adiacenti. Ne consegue che le curve TBP per i prodotti del distillato hanno punti iniziali più bassi e punti finali più alti rispetto alla corrispondente parte del greggio originario dal quale sono stati ottenuti. Il concetto di punto di separazione, relativo alla curva TBP del greggio originario, è ancora usato ed è utile nel determinare le rispettive qualità di ciascun prodotto distillato che è possibile ottenere da un dato greggio.

tab. 6. Esempio delle caratteristiche di prodotti provenienti da unità di distillazione del greggio

Volume del liquido %	Temperature ASTM D86 (°C)				
	Naphtha	Cherosene	Diesel	Gasolio	Greggio sottoposto a topping
0		150	230	256	
5		190	270	326	375*
95	170	270	350	475*	
100	188	290	370	510*	

*Temperatura TBP

tab. 7. Proprietà selezionate di pseudocomponenti derivate da analisi

Nome del componente	NBP (°C)	Densità	K_{UOP}	Peso molecolare	T_C (°C)	P_C (kPa)	Fattore acentrico (ω)
Etano	−88,63	0,3564	19,43	30,070	32,30	4.883,05	0,0986
Propano	−42,07	0,5077	14,70	44,097	96,67	4.248,87	0,1529
Isobutano	−11,73	0,5631	13,81	58,124	134,98	3.647,10	0,1772
n-butano	−0,50	0,5844	13,50	58,124	152,00	3.799,06	0,2013
Isopentano	27,85	0,6227	13,09	72,151	187,24	3.380,65	0,2290
n-pentano	36,07	0,6310	13,04	72,151	196,50	3.368,50	0,2506
NBP 44	44,34	0,7073	11,73	75,203	217,54	3.890,08	0,2344
NBP 59	59,04	0,7181	11,73	81,525	234,93	3.691,13	0,2543
NBP 73	72,94	0,7280	11,73	87,757	250,98	3.515,39	0,2744
NBP 86	86,74	0,7375	11,73	94,202	266,58	3.351,68	0,2954
NBP 100	100,07	0,7465	11,73	100,674	281,34	3.203,07	0,3166
NBP 114	114,04	0,7557	11,73	107,738	296,54	3.056,28	0,3397
NBP 128	127,99	0,7647	11,73	115,081	311,45	2.918,39	0,3636
NBP 142	141,92	0,7734	11,73	122,720	326,09	2.788,53	0,3882
NBP 155	155,84	0,7820	11,73	130,673	340,50	2.665,97	0,4135
NBP 169	169,75	0,7903	11,73	138,948	354,69	2.550,24	0,4395
NBP 183	183,62	0,7985	11,73	147,550	368,66	2.440,95	0,4661
NBP 197	197,50	0,8065	11,73	156,509	382,44	2.337,45	0,4932
NBP 211	211,38	0,8144	11,73	165,843	396,06	2.239,24	0,5209
NBP 225	225,26	0,8221	11,73	175,569	409,53	2.145,99	0,5491
NBP 239	239,14	0,8296	11,73	185,709	422,85	2.057,33	0,5779
NBP 253	253,05	0,8371	11,73	196,294	436,06	1.972,89	0,6072
NBP 267	266,96	0,8444	11,73	207,329	449,15	1.892,51	0,6370
NBP 280	280,86	0,8516	11,73	218,834	462,11	1.815,95	0,6673
NBP 294	294,78	0,8586	11,73	230,833	474,96	1.742,91	0,6980
NBP 308	308,70	0,8656	11,73	243,355	487,71	1.673,14	0,7292
NBP 322	322,60	0,8724	11,73	256,397	500,35	1.606,66	0,7607
NBP 336	336,49	0,8791	11,73	269,996	512,88	1.543,14	0,7926
NBP 350	350,39	0,8858	11,73	284,184	525,32	1.482,40	0,8250
NBP 364	364,28	0,8923	11,73	298,982	537,67	1.424,31	0,8576
NBP 378	378,10	0,8987	11,73	314,341	549,89	1.369,00	0,8905
NBP 391	391,89	0,9050	11,73	330,332	561,99	1.316,08	0,9237
NBP 405	405,71	0,9112	11,73	347,052	574,05	1.265,22	0,9572
NBP 419	419,64	0,9174	11,73	364,647	586,14	1.216,06	0,9914
NBP 440	440,58	0,9266	11,73	392,558	604,17	1.145,91	1,0434
NBP 468	468,34	0,9384	11,73	432,495	627,88	1.059,25	1,1134
NBP 495	495,20	0,9496	11,73	474,580	650,60	981,72	1,1822
NBP 523	523,14	0,9610	11,73	522,309	674,03	907,02	1,2549
NBP 551	551,24	0,9722	11,73	574,751	697,40	837,51	1,3289
NBP 579	579,16	0,9830	11,73	631,738	720,46	773,45	1,4034
NBP 607	607,02	0,9936	11,73	693,896	743,29	714,20	1,4785
NBP 634	634,85	1,0040	11,73	761,744	765,95	659,19	1,5542
NBP 675	675,10	1,0186	11,73	871,359	798,50	586,44	1,6644
NBP 729	729,02	1,0376	11,73	1.042,540	841,70	500,19	1,8130
NBP 784	784,67	1,0564	11,73	1.253,926	885,86	422,95	1,9653
NBP 842	842,10	1,0752	11,73	1.516,885	931,06	354,12	2,1186

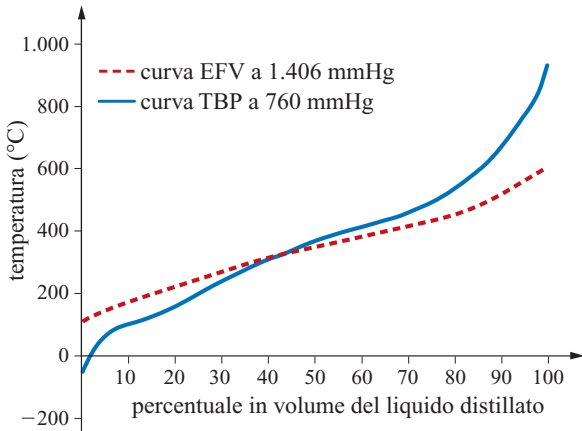



fig. 4. Curva EFV per il greggio alla pressione di uscita dal forno e corrispondente curva atmosferica TBP.

È a questo punto che risulta prezioso conoscere le caratteristiche della vaporizzazione flash in equilibrio (EFV) del greggio. Per il greggio in questo esempio, si assume che la temperatura massima alla quale l'alimentazione può essere riscaldata nel forno non debba superare i 375 °C circa, per evitare la decomposizione dei materiali più pesanti e la conseguente formazione di coke sui tubi del forno. La **fig. 4** mostra la curva EFV a una pressione di uscita dal forno di 1.406 mmHg (188 kPa) sovrapposta alla curva TBP a 760 mmHg per il greggio. La temperatura EFV di 375 °C corrisponde a una frazione distillata di circa il 60% e a un'equivalente temperatura TBP di 420 °C. Ciò significa che la colonna e il forno dovrebbero essere in grado di separare il 60%, in volume, del greggio in prodotti distillati, lasciando il 40% come greggio sottoposto al topping. Il punto di separazione del prodotto distillato più pesante (il gasolio atmosferico e il greggio sottoposto al topping) sarebbe collocato a circa 420 °C.

Con questo previsto punto di separazione fra il gasolio atmosferico e il greggio sottoposto al topping, le temperature di punto medio dei prodotti distillati possono essere usate in ordine decrescente, per ottenere le temperature dei punti di separazione per gli altri distillati. Per esempio, quando il punto di separazione AGO/greggio sottoposto al topping è 420 °C e il punto medio AGO è 380 °C, l'intervallo di temperatura è (420 – 380)=40 °C. Applicando questo intervallo a partire dal punto medio dell'AGO, si ottiene un punto di separazione del diesel dall'AGO di (380−40)=340 °C. Dal diesel al punto di separazione del cherosene, l'intervallo di temperatura a partire dal punto medio del diesel è adesso (340 – 305)=35 °C. Applicando questo valore dal punto medio del diesel, si ottiene un punto di separazione diesel/cherosene pari a (305 – 35)=270 °C.

Ripetendo il processo, si ottengono i punti di separazione e le corrispondenti percentuali di volume del

tab. 8. Temperature di *cut point* fra i prodotti

Frazione	Temperatura di *cut point* (°C)
AGO/greggio sottoposto a topping	420
Diesel/AGO	340
Cherosene/diesel	270
Naphtha/diesel	180

tab. 9. Percentuali approssimate dei prodotti sulla base del greggio intero

Prodotto	Volume % di greggio
Greggio sottoposto a topping	39,9
AGO	14,9
Diesel	10,9
Cherosene	12,4
Naphtha	21,9
Totale	100,0

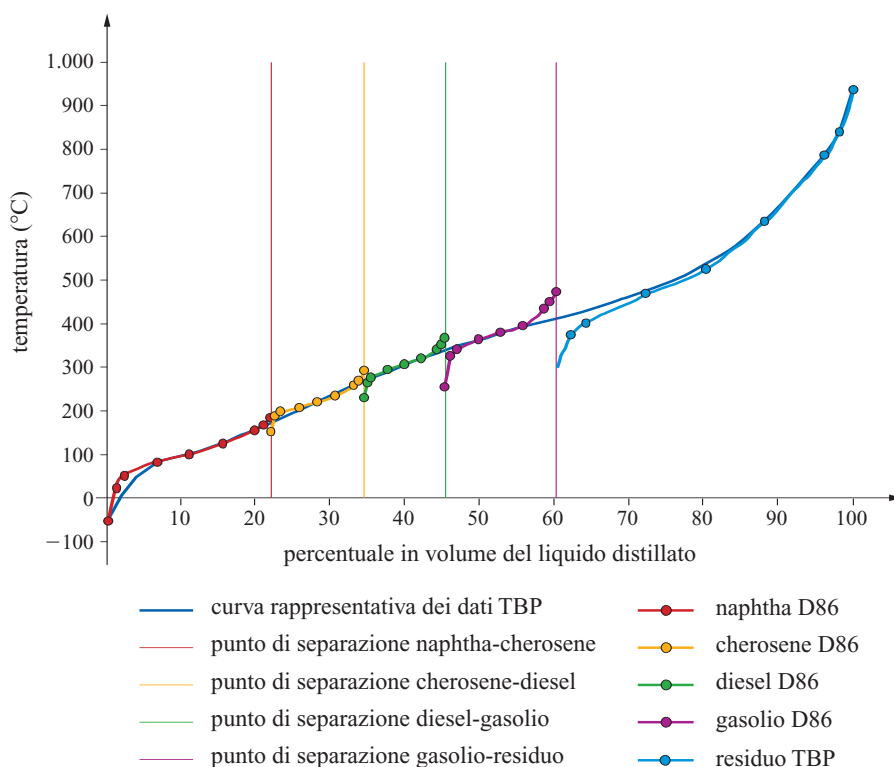
greggio originario, che possono essere letti dalla curva TBP (**tabb. 8** e **9**).

I risultati della simulazione con PRO/II sono visibili nella **fig. 5**. La curva originaria TBP per il greggio si sovrappone alle curve ASTM D86 per naphtha, cherosene, diesel e gasolio atmosferico; è riportata anche la curva TBP per il greggio sottoposto al topping. Le curve per i prodotti mostrano 'code' significative, con conseguente notevole sovrapposizione dei componenti fra prodotti adiacenti. Per esempio, la presenza nel cherosene di componenti con punto di ebollizione più elevato rispetto al diesel fa sì che il punto finale del cherosene sia più alto rispetto alla curva originaria TBP; in modo simile, componenti più volatili rispetto al cherosene sono presenti nel diesel, conferendogli un punto di ebollizione iniziale più basso. È chiaro che si potrebbe migliorare la separazione con un ulteriore riflusso o con più piatti in colonna, ma ciò comporterebbe un carico più pesante per il forno (e maggiori costi operativi) e un aumento dei costi di impianto per la colonna. Non è necessaria una separazione addizionale fintanto che i prodotti distillati soddisfano le loro specifiche di volatilità.

2.1.4 Modello matematico delle colonne di distillazione

Nozioni preliminari

Per molti anni la formulazione di modelli al computer per simulare il comportamento delle colonne di distillazione del greggio era considerata molto difficile. Tut-

fig. 5. Curva TBP del greggio originario con curve sovrapposte provenienti dall'analisi del prodotto.

tavia, con i moderni computer da tavolo e i progressi negli algoritmi, l'analisi numerica delle torri del greggio è diventata uno strumento standard di progetto. Questa sezione descrive le equazioni di progetto per la formulazione di modelli sulla distillazione del greggio e presenta gli algoritmi per risolvere tali equazioni.

Il modello d'equilibrio, descritto nella **fig. 6**, è rappresentato da un gruppo di equazioni comunemente conosciute con il nome di equazioni MESH, ovvero: bilanci di materia (Material balances), equazioni di equilibrio (Equilibrium balances), equazioni di congruenza (Summation equations), bilanci di entalpia (entHalpy balances). I bilanci di materia vengono usati per assicurare il bilancio di massa nell'ambito di ogni stadio; le equazioni di equilibrio descrivono un equilibrio vapore/liquido tra le due fasi; le equazioni di congruenza assicurano che la somma delle frazioni molari sia pari a 1; i bilanci di entalpia assicurano il bilancio entalpico in ogni fase.

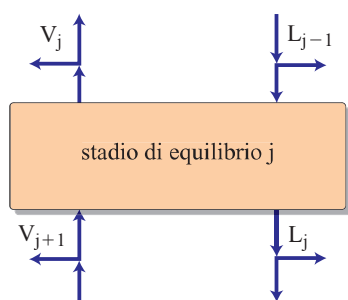
fig. 6. Stadio di equilibrio.

Sono stati proposti molti algoritmi diversi per risolvere le equazioni MESH. Gli algoritmi più usati sono gli algoritmi di Newton e gli algoritmi I/O (Inside/Out).

Gli algoritmi di Newton sono interessanti per l'ampia gamma di sistemi di cui permettono una facile modellizzazione. Le specifiche di progetto sono risolte simultaneamente con le equazioni MESH. I metodi di Newton richiedono dati appropriati a base di calcolo affinché l'algoritmo converga. Le proprietà termodinamiche dei valori di K e le entalpie di solito non vengono incluse nella matrice delle equazioni che sono risolte simultaneamente, bensì vengono risolte con funzioni esterne.

La classe I/O di algoritmi (Boston e Sullivan, 1974; Russell, 1983) definisce un fattore di distillazione (KV/L). Per un insieme di fattori di stripping e di fattori di prelievo delle correnti laterali e un semplice modello di valori di K, i flussi del componente molare e le temperature del piatto possono essere elaborati direttamente. L'algoritmo I/O è particolarmente adatto alla simulazione della colonna del greggio.

Nell'algoritmo I/O ciascun bilancio materiale è risolto con valori di K costanti in un loop interno. Nel loop esterno, i bilanci di entalpia e le specifiche di progetto vengono risolti manipolando il logaritmo naturale dei fattori di stripping e i rapporti di prelievo delle correnti laterali per azzerare sia gli errori del bilancio di entalpia sia quelli delle specifiche di progetto. La tra-

sformazione del logaritmo è usata per mantenere positivi i fattori di stripping e i rapporti di prelievo delle correnti laterali.

Nel paragrafo seguente viene presa in considerazione una colonna di distillazione con tutti gli impianti ausiliari (cioè condensatore e ribollitore); tuttavia, bisogna segnalare che la colonna di topping non è dotata di ribollitore, come mostrato nella fig. 3.

Equazioni MESH e variabili

È possibile scrivere le equazioni MESH usando, come variabili indipendenti, i flussi molari o le frazioni molari del componente desiderato. La formulazione che presentiamo qui impiega le frazioni molari. Quando non riescono a trovare la soluzione, i risolutori Newton tendono a prevedere in eccesso le correzioni alle variabili indipendenti. Le frazioni molari sono limitate allo spettro da 0 a 1 perché la maggior parte delle sottoroutine termodinamiche lo prevede. In particolare, l'equazione cubica degli stati può dare luogo a radici quadrate negative se le frazioni molari non arrivano a 1. Le variabili indipendenti sono indicate nella **tab. 10**. In questa formulazione, vi sono (2NOC+3) variabili per ciascuna fase di equilibrio, assumendo l'assenza di prelievi laterali (NOC, Number Of Components, è il numero di componenti). In questo modello si presume che ciascun piatto funzioni a una pressione fissa e specifica.

Di seguito sono elencate le equazioni MESH:

- equazione di bilancio materiale:

$$[14]\quad mb_{i,j}=-x_{i,j-1}L_{j-1}(1-SR^L_{j-1})+x_{i,j}L_j+y_{i,j}V_{i,j}-y_{i,j+1}V_{j+1}(1-SR^V_{j+1})-\sum_{k=1}^{nf}F_{jk}z_{i,k}$$

dove F_{jk} è la portata totale della corrente k^{esima} che alimenta lo stadio j, $z_{i,k}$ è la frazione molare del componente i^{esimo} della corrente k^{esima} che alimenta lo stadio j e nf è il numero di correnti che alimentano lo stadio j;

- equazione di equilibrio liquido/vapore:

$$[15]\quad eq_{i,j}=y_{i,j}-K(x,y,T)_{i,j}x_{i,j}$$

- equazioni di congruenza:

$$[16]\quad sx_j=\sum_{i=1}^{noc}x_{i,j}-1$$

$$[17]\quad sy_j=\sum_{i=1}^{noc}y_{i,j}-1$$

- equazioni di bilancio di energia:

$$[18]\quad e_j=-L_{j-1}(1-SR^L_{j-1})H^L_{j-1}(T,x)+L_jH^L_j(T,x)+V_jH^V_j(T,y)-V_{j+1}H^V_{j+1}(T,y)-\sum_{k=1}^{nf}F_kH^F_k$$

Si ottiene un numero totale di equazioni pari a (2NOC + 3) per ciascuno stadio di equilibrio (escludendo i prelievi laterali).

2.1.5 Soluzione delle equazioni MESH

Il primo passo nella soluzione delle equazioni si riferisce alla colonna di distillazione senza alcun impianto ausiliare (denominato per convenzione *assorbitore*).

In genere si risolvono le equazioni MESH con il metodo di Newton (conosciuto anche con il nome di algoritmo Newton-Raphson) o modificando il metodo di Newton. Il metodo di Newton considera solo la derivata prima e la usa per il calcolo delle correzioni, in modo che tutte le equazioni vengano risolte usando un termine di correzione lineare per ogni variabile indipendente. Nella forma matriciale il metodo di Newton è espresso come:

$$[19]\quad \Delta\boldsymbol{x}=-J^{-1}f(\boldsymbol{x})$$

dove J è la (n×n) matrice jacobiana delle derivate prime e $f(\boldsymbol{x})$ è il vettore dei residui dalle equazioni MESH. Per un assorbitore la matrice jacobiana J ha la struttura a blocchi tri-diagonale illustrata nella **fig. 7**. Naphtali e Sandholm (1971) furono i primi a pubblicare un lavoro a tale riguardo.

Nella fig. 7, la sotto-matrice A rappresenta i contributi al coefficiente jacobiano dal liquido che entra dallo stadio superiore, la sotto-matrice B rappresenta i contributi dal liquido e dal vapore che lasciano lo stadio e la

tab. 10. Variabili indipendenti nel modello matematico

$x_{i,j}$	Frazione molare della fase liquida del componente *i* nello stadio *j*
$y_{i,j}$	Frazione molare della fase di vapore del componente *i* nello stadio *j*
L_j	Portata molare del liquido in uscita dallo stadio *j*
V_j	Portata molare del vapore totale in uscita dallo stadio *j*
T_j	Temperatura delle fasi liquida e vapore nello stadio *j*
SR^L_j	Rapporto di prelievo della corrente liquida laterale nello stadio *j*, 0 = nessun prelievo, 1 = prelievo totale
SR^V_j	Rapporto di prelievo della corrente vapore laterale nello stadio *j*, 0 = nessun prelievo, 1 = prelievo totale

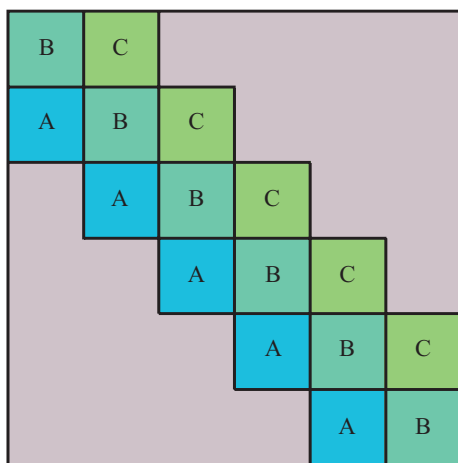



fig. 7. Struttura a blocchi di matrice tri-diagonale.

sotto-matrice C rappresenta i contributi dal vapore che proviene dallo stadio inferiore. Ciascuno di questi blocchi di sotto-matrici avrà una configurazione (*sparsity pattern*) caratteristica. Al di fuori di questi blocchi le entrate rimanenti nella matrice jacobiana sono tutte zero.

La struttura indicata nella fig. 7 può essere risolta usando una forma tri-diagonale a blocchi dell'algoritmo di Thomas per la soluzione dei sistemi tri-diagonali. Nella pratica, tuttavia, tale approccio non viene usato perché non è abbastanza flessibile per gestire l'aggiunta di pump-around e le specifiche di progetto.

Uno dei problemi incontrati quando si usa il metodo di Newton consiste nel fatto che le correzioni provenienti dalla formula di aggiornamento di Newton potrebbero conferire a una o più variabili indipendenti valori privi di significato fisico. Per esempio, è possibile che una o più frazioni molari possano diventare maggiori di 1 o minori di 0 se si applica l'intero passo di Newton. Per evitare l'inconveniente, si applica di solito un fattore di smorzamento

[20] $x_i^{k+1}=x_i^k+\alpha\Delta x_i^k$

dove x è qualsiasi variabile e α è uno scalare fra 0 e 1.

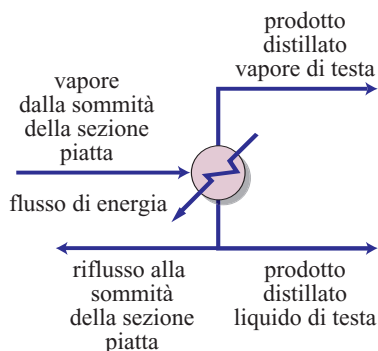



fig. 8. Condensatore di equilibrio.

Lo scalare α è determinato in modo che le variabili non superino i limiti superiori e inferiori e non assumano un valore privo di significato.

Quando si risolvono dei sistemi con un ampio intervallo di ebollizione e, in particolare, problemi di distillazione del greggio, è molto importante che, se una data frazione molare si trova al di sotto di una certa tolleranza, essa non sia inclusa nella decisione di determinare il valore limitante di α. Spesso, durante la soluzione, un componente in traccia in uno stadio potrebbe avere una correzione grande abbastanza da influenzare α. Di solito alcuni componenti con una frazione molare inferiore a $1{,}0\cdot10^{-6}$ possono avere una correzione negativa più grande del valore della frazione molare. Supponiamo che una frazione molare di $1{,}0\cdot10^{-10}$ abbia una correzione di $-1{,}0\cdot10^{-8}$: ciò porterebbe a un valore di α pari a 0,01 e se essa venisse usata impedirebbe la convergenza. Per questa ragione occorre fissare un grado di tolleranza per stabilire se una variabile e la sua correzione debbano essere usate nel determinare α.

Quando la frazione molare di un componente in traccia ha una correzione negativa dal passo di Newton, occorre agire per evitare che la frazione molare diventi negativa. Un procedimento euristico che funziona bene consiste nel muovere la variabile dal valore attuale fino a metà strada dall'estremo inferiore. In alternativa, il valore di α può essere usato nell'espressione di aggiornamento per facilitare la ricerca del minimo nella direzione di ricerca. Per questi importanti componenti in traccia, la seguente formula di aggiornamento può essere usata per correzioni negative:

[21] $x_i^{k+1}=x_i^k-\alpha(x_i^k-x^{LO})0{,}5$

dove la costante 0,5 indica che, per un intero passo, il valore di x si muove fino a metà strada dall'estremo inferiore. Questa specie di procedimento euristico è molto importante per risolvere con successo i problemi di distillazione del greggio usando il metodo di Newton.

2.1.6 Condensatori e ribollitori

L'aggiunta di condensatori e di ribollitori avviene in modo diretto se si usa il metodo di Newton. La **fig. 8** mostra il diagramma schematico di un condensatore con un prodotto distillato, sia liquido sia vapore, nonché la corrente di riflusso che ritorna sulla sommità della sezione del piatto. Poiché la formulazione qui scelta usa portate totali di liquido e di vapore come variabili indipendenti, il bilancio di massa riferito al condensatore è lineare:

[22] $$mb_{i,j}=x_{i,1}L_1+y_{i,1}V_{i,1}-y_{i,j+1}V_{j+1}(1-SR_{j+1}^V)-\sum_{k=1}^{nf}F_k z_{i,k}$$

tab. 11. Altre variabili associate al condensatore

Q_c	Carico del condensatore
Q_r	Carico del ribollitore
SR_1^L	Rapporto di prelievo della corrente laterale per prodotto liquido distillato nel condensatore

Il bilancio di entalpia diventa:

$$[23] \quad e_1 = L_1 H_1^L + V_1 H_1^V - V_2 H_2^V - \sum_{k=1}^{nf} F_k H_k^F + Q_1$$

dove L e V rappresentano il liquido e il vapore totali che lasciano lo stadio.

Il bilancio in moli per lo stadio 2 è così espresso:

$$[24] \quad mb_{i,2} = -x_{i,1} L_1 (1 - SR_1^L) + x_{i,2} L_2 + y_{i,j} V_{i,2} - y_{i,2+1} V_{2+1} (1 - SR_{2+1}^V) - \sum_{k=1}^{nf} F_k z_{i,k}$$

Non cambia il bilancio di materia riferito al ribollitore, ma il bilancio di entalpia diventa:

$$[25] \quad e_r = -L_{r-1} H_{r-1}^L + L_r H_r^L + V_r - V_2 H_2^V - \sum_{k=1}^{nf} F_k H_k^F + Q_r$$

L'aggiunta del condensatore e del ribollitore ha introdotto tre nuove variabili indipendenti, riportate nella **tab. 11**. Queste tre nuove variabili introducono tre gradi di libertà nel problema. Occorre pertanto formulare tre specifiche di progetto per la completa descrizione del sistema.

2.1.7 Specifiche di progetto

Uno dei punti di forza del metodo di Newton è l'ampia gamma di specifiche di progetto possibili. Per questo esempio, verranno aggiunte le seguenti specifiche: portata del distillato vapore, portata del distillato liquido, rapporto di riflusso.

La specifica della portata del distillato vapore è facile perché il vapore totale in uscita da ciascuno stadio di equilibrio è una variabile indipendente. Se V_1^{SP} rappresenta la portata di vapore specificata, l'equazione descrivente la specifica di progetto è:

$$[26] \quad sp_1 = V_1 - V_1^{SP}$$

La specifica della portata del distillato liquido deve essere formulata in modo da utilizzare il rapporto di prelievo della corrente laterale di liquido. Come sopra, poniamo che L_1^{SP} rappresenti la specifica portata del distillato liquido. La specifica di progetto è:

$$[27] \quad sp_2 = L_1 SR_1^L - L_1^{SP}$$

dove L_1 è il liquido totale in uscita dal condensatore e SR_1^L è la frazione del liquido totale rimosso come un prodotto della corrente laterale.

Per la definizione del rapporto di riflusso non verrà tenuto conto del distillato vapore. Se definiamo il rapporto di riflusso come il rapporto fra la portata del riflusso e la portata del prodotto distillato liquido e RR^{SP} come lo specificato di rapporto, la specifica di progetto è:

$$[28] \quad sp_3 = \frac{L_1(1 - SR_1^L)}{L_1 SR_1^L} - RR^{SP}$$

Ne consegue pertanto:

$$[29] \quad sp_3 = SR_1^L - \frac{1}{RR^{SP} + 1}$$

2.1.8 Soluzione delle equazioni MESH per la colonna di distillazione interamente attrezzata

L'aggiunta di specifiche di progetto cambia la struttura della matrice jacobiana. Spesso le specifiche di progetto sono importate nelle righe di fondo della matrice e le variabili supplementari sono aggiunte nella parte a destra della matrice. In tal modo si mantiene quadrata ciascuna sotto-matrice B. In realtà ciò non è necessario perché il rango della matrice jacobiana non è una funzione della posizione delle equazioni esprimenti le specifiche di progetto, ma questa scelta di solito rende la programmazione più facile. La **fig. 9** mostra la struttura della matrice risultante a blocchi tri-diagonali che deriva dalla somma delle

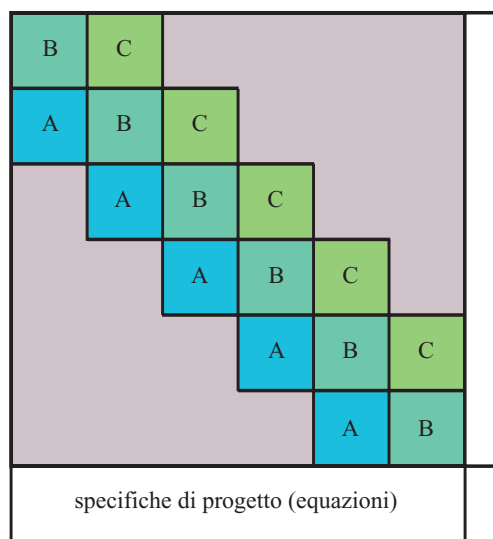



fig. 9. Struttura a blocchi di matrice tri-diagonale.

specifiche di progetto e delle variabili aggiuntive alla matrice jacobiana.

2.1.9 Pumparound

I pumparound vengono usati come meccanismo di trasferimento di calore nelle colonne di distillazione del greggio. A causa dell'ampio intervallo di ebollizione che caratterizza la miscela del greggio e della rilevante variazione di temperatura all'interno della torre di distillazione, essi sono usati per rimuovere il calore e, di conseguenza, per creare una distribuzione più uniforme del riflusso liquido. La **fig. 10** mostra lo schema grafico di un pumparound.

I pumparound introducono dei termini aggiuntivi nei bilanci di energia e di massa:

- bilancio di materia:

$$mb_{i,j} = -x_{i,j-1}L_{j-1}(1-SR^{L}_{j-1}) + x_{i,j}L_j + y_{i,j}V_{i,j} - y_{i,j+1}V_{j+1}(1-SR^{V}_{j+1}) - \sum_{k=1}^{nf} F_k z_{k,i} - \sum_{k=1}^{nf} L_k SR^{L}_{k} x_{i,k} \qquad [30]$$

dove il termine $\sum_{k=1}^{nf} L_k SR^{L}_{k} x_{i,k}$ rappresenta i contributi provenienti dai pumparound sulle altre correnti che entrano nello stadio j;

- bilancio di energia:

$$e_j = -L_{j-1}(1-SR^{L}_{j-1})H^{L}_{j-1}(T,x) + L_j H^{L}_{j}(T,x) + V_j H^{V}_{j}(T,y) - V_{j+1}H^{V}_{j+1}(T,y) - \sum_{k=1}^{nf} F_k H^{F}_{k} - \sum_{k=1}^{nf} L_k SR^{L}_{k} H^{L}_{k} \qquad [31]$$

dove il termine $\sum_{k=1}^{nf} L_k SR^{L}_{k} H^{L}_{k}$ rappresenta il contributo di entalpia per ciascun pumparound che entra nello stadio j.

Specifiche di progetto per i pumparound

I pumparound aggiungono delle variabili per il rapporto di prelievo della corrente laterale usato per stabilire la portata del pumparound e l'energia aggiunta o rimossa in esso. Pertanto ogni pumparound introduce altri due gradi di libertà all'insieme delle equazioni.

Le specifiche della portata del pumparound vengono spesso incluse nelle equazioni di progetto. Di solito la portata è specificata in unità standard di volume del liquido, sulla base di una pratica di progetto standard. L'altro grado di libertà può essere una specifica di prestazione costante del rendimento, o un calo di temperatura all'interno dello scambiatore di calore del pumparound. Queste specifiche di rendimento sono usate per stabilire la separazione per una quantità fissa di calore trasferito.

Talvolta le specifiche di progetto sono elaborate solo per un'unica quantità del pumparound, permettendo di usare l'altro grado di libertà per una specifica di prestazione: per esempio, può essere specificato il punto di separazione D86. In tal modo, l'ingegnere può chiedersi quanto raffreddamento sia necessario fornire per raggiungere questa specifica del cut point di distillazione.

Le torri di distillazione del greggio possono di solito contenere tre pumparound. In questa situazione, mentre esistono interazioni fra i pumparound e i prodotti delle correnti laterali della torre del greggio, un dato pumparound esercita l'effetto più forte sul piatto di prelievo che è più vicino al pumparound nella sezione inferiore della colonna. Ciò accade perché il pumparound

fig. 10. Schema di pumparound.

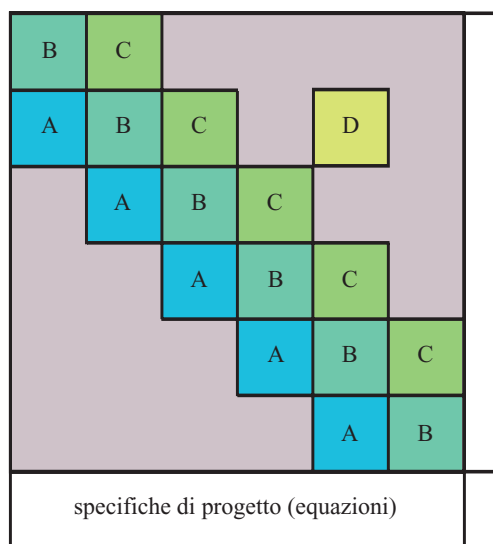



fig. 11. Struttura di matrice jacobiana con pumparound.

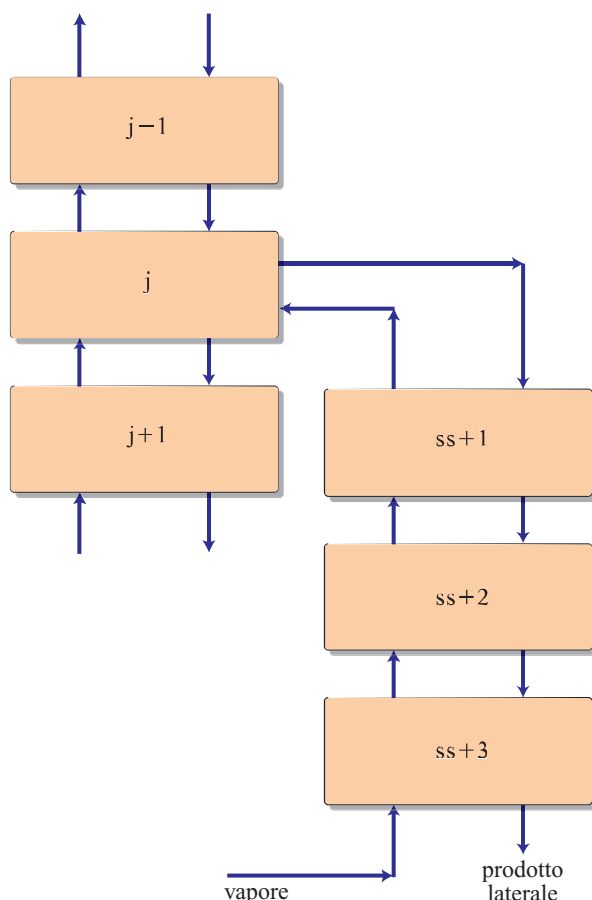



fig. 12. Schema di side-stripper.

provoca un aumento della corrente di riflusso che si muove nella torre verso il basso ed esercita un'ulteriore azione di rettifica sui prodotti prelevati al di sotto dei pumparound.

Matrice jacobiana con pumparound

L'aggiunta di pumparound a una colonna di distillazione dà luogo a dei blocchi off-diagonal contenenti componenti non-zero. Ciò succede perché il pumparound collega stadi che non sono adiacenti. La **fig. 11** mostra la struttura finale della matrice jacobiana. Il blocco D della sotto-matrice è il risultato del contributo del pumparound.

2.1.10 Side-stripper

I componenti finali necessari per formulare il modello di una torre di distillazione del greggio sono rappresentati dai side-stripper, in cui avviene lo stripping dei prodotti di distillazione. Di solito si introduce il vapore di stripping dal fondo dei side-stripper, benché alcuni di essi siano costituiti da ribollitori. I side-stripper forniscono un ulteriore grado di controllo operativo per determinare il punto iniziale e finale delle curve di distillazione del prodotto. La **fig. 12** mostra il diagramma schematico di un side-stripper alimentato con vapore.

Bibliografia citata

API (American Petroleum Institute) (1983) *Technical data book. Petroleum refining*, Washington (D.C.), API, 2v.; v. I.

Boston J.F., Sullivan S.L. Jr. (1974) *A new class of solution methods for multicomponent, multistage separation processes*, «Canadian Journal of Chemical Engineering», 52, 52-63.

Chao K.C., Seader J.D. (1961) *A general correlation of vapor-liquid equilibria in hydrocarbon mixtures*, «American Institute of Chemical Engineering Journal», 7, 598-605.

Grayson H.G., Streed C.W. (1963) *Vapor-liquid equilibria for high temperature, high pressure hydrocarbon-hydrocarbon systems*, in: *Proceedings of the 6th World petroleum congress*, Frankfurt am Main, 19-26 June.

Kesler M.G., Lee B.I. (1976) *Improved prediction of enthalpy of fractions*, «Hydrocarbon Processing», 55, 153-158.

Lee B.I., Kesler, M.G. (1975) *A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 21, 510-527.

Maples R.E. (2000) *Petroleum refinery process economics*, Tulsa (OK), PenWell.

Naphtali L.M., Sandholm D.P. (1971) *Multicomponent separation calculations by linearization*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 17, 148-153.

Peng D.Y., Robinson D.B. (1976) *A new two-constant equation of state*, «Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals», 15, 59-64.

Russell R.A. (1983) *A flexible and reliable method solves single-tower and crude-distillation-column problems*, «Chemical Engineering», 90, 53-59.

Soave G. (1972) *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, «Chemical Engineering Science», 27, 1197-1203.

Twu C.H. (1984) *An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids*, «Fluid Phase Equilibria», 16, 137-150.

David Bluck

Invensys SimSci Esscor
Lake Forest, California, USA

2.2

Distillazione atmosferica del greggio

La distillazione atmosferica, condotta a pressione leggermente superiore alla pressione atmosferica, ha lo scopo di frazionare la carica (greggio) in diversi prodotti con caratteristiche mirate a soddisfare la domanda di mercato di carburanti (benzina, cherosene, gasolio diesel), combustibili (GPL, cherosene, gasolio da riscaldamento e olio combustibile) e di cariche per la petrolchimica. I prodotti ottenuti possono essere utilizzati tal quali o, nella maggior parte dei casi, devono essere sottoposti a successive lavorazioni in raffineria (isomerizzazione, reforming catalitico, desolforazione, distillazione sotto vuoto, ecc.) per poter essere utilizzati come prodotti finiti.

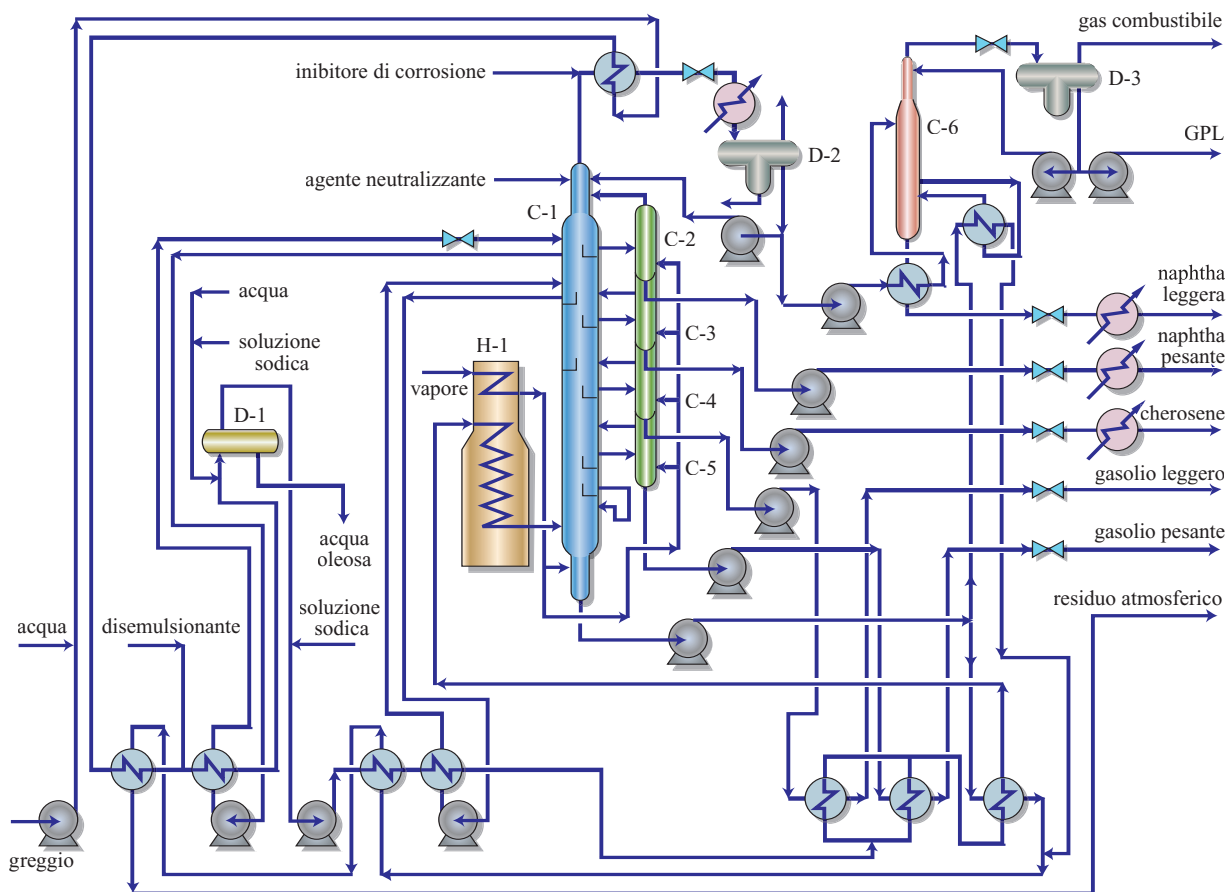
Oltre all'idrogeno e al carbonio, nelle molecole costituenti il greggio possono essere presenti eteroatomi quali zolfo, azoto e ossigeno, e composti metallo-organici contenenti ferro, vanadio, nichel, sodio, arsenico, ecc. Inoltre, anche se il greggio è trattato a bocca pozzo per disidratarlo e stabilizzarlo, una parte dell'acqua di giacimento rimane in esso; parimenti il trasporto via nave può 'inquinare' il greggio con acqua residua rimasta nelle cisterne. Si tratta generalmente di acqua che contiene sali (cloruri) che possono determinare problemi di corrosione nelle successive operazioni di riscaldamento e condensazione. Infine il greggio può contenere, disciolti, dei gas (solfuro di idrogeno, azoto, biossido di carbonio) in percentuale diversa, a seconda del tipo di greggio e della efficacia delle operazioni di stabilizzazione effettuate, nonché delle modalità adottate (via pipeline o nave) per il trasporto dal sito di produzione a quello di utilizzo. Pertanto, oltre alle operazioni di frazionamento tramite distillazione, devono essere effettuate particolari operazioni di trattamento: per esempio, si ricorre alla dissalazione quando è necessario rimuovere l'acqua, i sali e i sedimenti presenti nei greggi. I gas disciolti, come il solfuro di idrogeno, l'azoto e il biossido di carbonio, sono separati a seguito del riscaldamento, mentre altri gas (cloruro e solfuro di idrogeno) che si possono produrre a seguito del riscaldamento e della decomposizione debbono essere neutralizzati, nella fase di condensazione, tramite l'aggiunta di additivi specifici per evitare problemi di corrosione.

L'impianto di distillazione atmosferica del greggio (o topping) consente di ottenere i distillati (costituiti dal prodotto di testa e dalle frazioni laterali) e il residuo tramite la separazione fisica di una miscela di componenti omologhi. Tale separazione, che sfrutta la diversa ripartizione dei componenti tra fase vapore e fase liquida, ha luogo in stadi operanti in condizioni vicine all'equilibrio. In **fig. 1** è riportato uno schema tipico di tale impianto.

La separazione tra le diverse frazioni del distillato è realizzata tramite condensazione frazionata dei vapori del distillato, operazione che richiede sottrazione di calore. Nel caso della colonna di distillazione tale sottrazione di calore è realizzata con una serie di riflussi: riflusso esterno, costituito da parte del prodotto di testa condensato, e riflussi intermedi, costituiti da liquido prelevato dalla colonna e rinviato in essa, dopo raffreddamento, in una zona superiore alla zona di prelievo. I riflussi intermedi sono comunemente denominati *circulating refluxes* o *pumparound*.

La carica, proveniente dai serbatoi di stoccaggio, è inviata tramite pompe al forno di riscaldamento, dopo un preriscaldamento con recupero di calore mediante scambio con i vapori di testa, le frazioni laterali, i riflussi intermedi e il residuo atmosferico. Dopo essere stata riscaldata nel forno alla temperatura richiesta dalle condizioni di esercizio, la carica, attraverso la linea di collegamento (*transfer line*), entra nella zona flash della colonna atmosferica dove ha luogo la separazione tra la frazione vaporizzata equivalente al totale dei distillati e il residuo liquido.

Nelle sezioni di colonna compresa tra la zona flash e la testa colonna per raffreddamento e condensazione parziali viene effettuata la separazione della carica nelle frazioni laterali e nel prodotto di testa. Le frazioni late-

fig. 1. Schema semplificato di un'unità di distillazione atmosferica del greggio. D-1, dissalatore; C-1, colonna principale; C-2-C-5, colonne di stripping; C-6, stabilizzatrice; D-2 e D-3, accumulatori di riflusso; H-1, forno.

rali e il prodotto di fondo vengono estratti dalle colonne in fase liquida; il prodotto di testa viene estratto in fase vapore e successivamente raffreddato, condensato e in parte ricircolato in testa alla colonna come riflusso esterno (v. oltre).

Le frazioni laterali vengono inviate alle colonne laterali di stripping (*stripper*), dove sono rimosse le componenti leggere mediante invio di vapor d'acqua, al fine di migliorarne le caratteristiche di infiammabilità; le parti più leggere ritornano nella colonna. Le frazioni laterali, dopo il raffreddamento per scambio termico con la carica e con i mezzi refrigeranti disponibili, sono inviate allo stoccaggio o costituiscono la carica di unità a valle. I riflussi circolanti intermedi, dopo il raffreddamento per scambio termico con la carica ed eventualmente con i mezzi refrigeranti disponibili, ritornano in colonna. Il residuo atmosferico è inviato allo stoccaggio, in seguito allo scambio termico con la carica e al raffreddamento finale con i mezzi refrigeranti disponibili, oppure direttamente come carica all'impianto di distillazione sotto vuoto.

In condizioni stazionarie, il bilancio entalpico di una colonna di distillazione atmosferica esprime l'uguaglianza fra l'entalpia entrante e quella uscente. L'entalpia entrante è data dalla somma dell'entalpia della carica in ingresso e dell'entalpia del vapor d'acqua inviato alle colonne di stripping. L'entalpia uscente si ottiene sommando all'entalpia dei distillati e del residuo di fondo i calori sottratti negli scambiatori di calore disposti nei circuiti del riflusso esterno e dei riflussi intermedi.

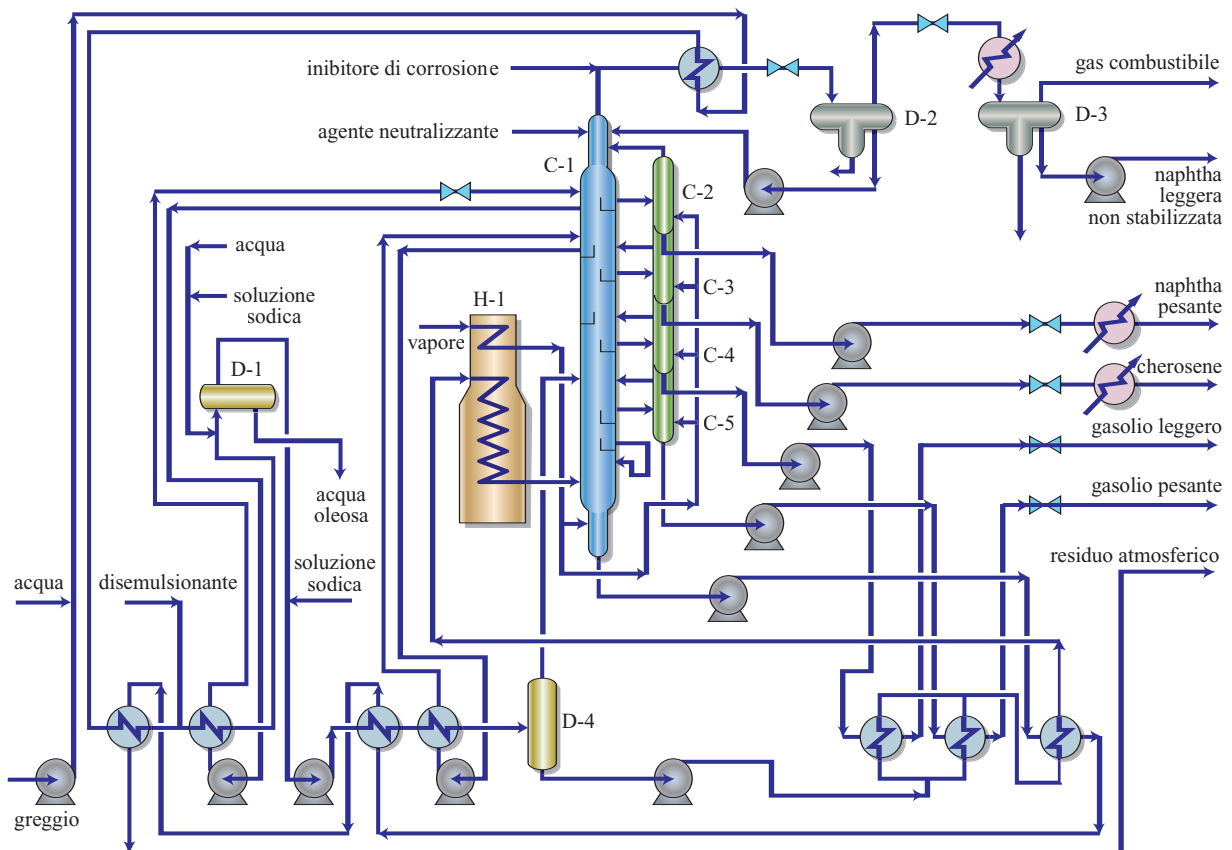
I vapori uscenti dalla testa colonna sono raffreddati e condensati con modalità diverse a seconda del numero di accumulatori di testa previsti; in parte costituiscono il riflusso di testa e in parte vengono inviati alla stabilizzazione (**fig. 2**). Nel caso vi siano due accumulatori, si ha una prima condensazione e la fase liquida ottenuta viene utilizzata come riflusso caldo inviato in testa alla colonna, a una temperatura intermedia fra quella di uscita dalla colonna e quella che si mantiene nel secondo accumulatore. I vapori residui provenienti dal primo accumulatore vengono successivamente condensati per ottenere il prodotto di testa e acqua. Nel secondo accumulatore si può avere una condensazione totale o parziale in funzione delle condizioni di temperatura e pressione adottate e della natura del greggio impiegato. Infat-

ti, nel caso di greggi con contenuti particolarmente elevati di idrocarburi leggeri e in presenza di incondensabili, la condensazione totale potrebbe richiedere temperature troppo basse, non compatibili con i sistemi refrigeranti disponibili. In alternativa, si dovrebbe aumentare il livello di pressione nell'accumulatore, con conseguente incremento del profilo di pressione in tutta la colonna e necessità di aumentare il livello di temperatura all'uscita dal forno per ottenere la quantità di distillati richiesta. Nel caso in cui venga adottato un solo accumulatore, i vapori di testa colonna debbono essere condensati fino a ottenere la condensazione del riflusso, del distillato di testa e dell'acqua. La fase idrocarburica liquida è in parte utilizzata come riflusso freddo, mentre la parte rimanente è inviata in carico alle colonne di stabilizzazione e splitter per il frazionamento in gas combustibile, GPL, naphtha leggera e pesante. La temperatura nell'accumulatore finale è generalmente compresa fra 40 e 50 °C, compatibilmente con i sistemi di raffreddamento disponibili (acqua di raffreddamento o aria).

Anche nel caso di un solo accumulatore si può avere condensazione parziale o totale del prodotto di testa, in funzione delle condizioni di esercizio del separatore del prodotto di testa stesso. La fase vapore, costituita prevalentemente da idrocarburi leggeri (C_1-C_4) più eventuali gas incondensabili quali azoto, solfuro di idrogeno, ecc., è inviata al collettore di *blow down* e successivamente alla torcia o, se richiesto, bruciata come combustibile o, ancora, recuperata mediante compressione. L'acqua condensata è generalmente inviata a un trattamento per rimuovere i componenti inquinanti, così da consentirne un successivo riutilizzo.

2.2.1 Dissalazione

La dissalazione del greggio è un trattamento destinato a eliminare i sali normalmente presenti nella fase acquosa che è generalmente presente insieme a esso. Il contenuto di sali, espresso come NaCl, di alcuni greggi è riassunto in **tab. 1**. Tipici sali contenuti nel greggio sono i cloruri di sodio, magnesio e calcio. La necessità di tale trattamento è dovuta al fatto che i sali, se non rimossi, possono dare luogo a depositi nelle apparecchiature (per esempio, sulle superfici degli scambiatori, riducendo l'efficienza dello scambio ter-

fig. 2. Schema semplificato di un'unità di topping con inserimento del preflash (a valle del forno) e del doppio accumulatore in testa alla colonna principale. D-1, dissalatore; C-1, colonna principale; C-2-C-5, colonne di stripping; D-2, accumulatore con riflusso totale; D-3, accumulatore finale a freddo; D-4, preflash; H-1, forno.

tab. 1. Contenuto di sali, espresso come NaCl, di alcuni greggi

Greggio	Provenienza	Contenuto di sali (mg/l)
Marlim	Brasile	100
Cerro Negro	Venezuela	655
Iranian Heavy	Iran	102
Rospo	Italia	388
Ural	Russia	72
Athabasca Bitumen	Canada	15-45

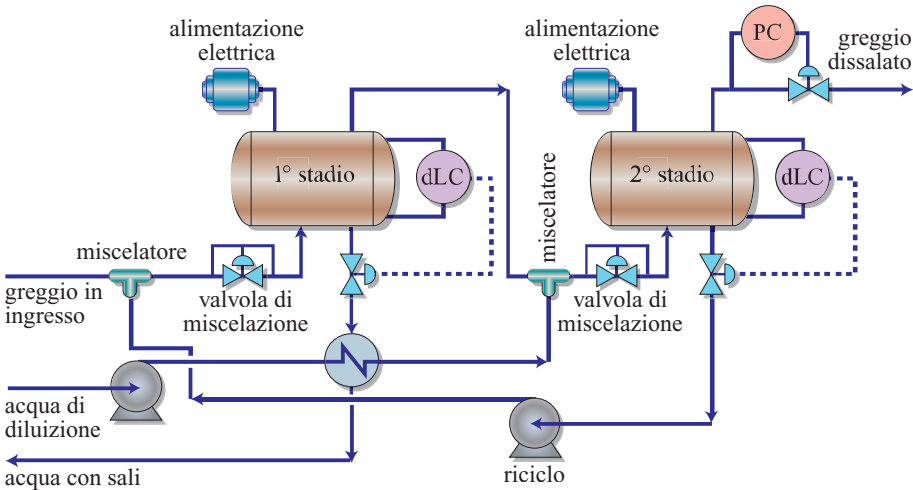
mico) e formare cloruro di idrogeno (HCl) per idrolisi di $MgCl_2$ e $CaCl_2$, con conseguenti fenomeni di corrosione, soprattutto nella sezione di condensazione dei prodotti di testa della colonna di distillazione atmosferica. Inoltre il trattamento di dissalazione, generalmente a due stadi (**fig. 3**) per minimizzare il contenuto residuo dei sali e/o dei solidi, è raccomandabile qualora il residuo (atmosferico o da vuoto) venga inviato a trattamento di conversione termica o catalitica, per evitare problemi negli impianti a valle.

Il contenuto di acqua e sali in un greggio dipende dalle caratteristiche del giacimento e dal trattamento che il greggio stesso ha subito a bocca pozzo (normalmente condotto attraverso processi di disidratazione che riducono il contenuto di acqua a circa 0,5-2% in volume). L'acqua può anche derivare dal trasporto via nave, qualora rimanga H_2O di zavorra nei comparti utilizzati per il trasporto del greggio. L'acqua si presenta sotto forma di particelle disperse di dimensioni variabili fino a 1 μm di diametro. Le caratteristiche dell'acqua e del greggio (densità, tensione superficiale, costituenti chimici) e il metodo di produzione determinano le dimensioni delle particelle e la stabilità dell'emulsione, favorita fra l'altro dalla presenza di agenti emulsionanti naturali nel greggio, come asfalteni, resine, paraffine, acidi organici e particelle solide inorganiche.

Il trattamento di dissalazione richiede anzitutto l'aggiunta di acqua al greggio così da formare una emulsione di goccioline di H_2O disperse nell'olio. L'acqua solubilizza i sali contenuti nel greggio, quindi quanto maggiore è il suo dosaggio, tanto minore risulterà il contenuto salino in uscita. Tuttavia un eccesso di acqua di lavaggio può portare a trascinamenti di greggio nell'acqua e viceversa. Un quantitativo tipico è pari al 5-8% di H_2O in volume rispetto al greggio in ingresso.

La formazione dell'emulsione acqua/olio è favorita dalla presenza di una valvola di miscelazione (*mixing valve*) che, attraverso un salto di pressione normalmente compreso fra 0,5 e 3 bar, garantisce l'intimo contatto olio/acqua. Il salto di pressione determinato dalla valvola di miscelazione è il parametro principale per la corretta operazione del dissalatore. Il valore ottimale di tale salto è funzione di numerosi fattori, quali il tipo di greggio, la temperatura operativa del dissalatore, la velocità della miscela olio/acqua, la presenza di agenti emulsionanti nel greggio, la qualità dell'acqua di lavaggio. Pertanto solo l'analisi della reale operazione del dissalatore permette di determinare il corretto salto di pressione. Non si devono tuttavia adottare salti di pressione troppo elevati per la valvola di miscelazione, poiché per valori eccessivi la rimozione dei sali si riduce drasticamente, a causa della formazione di una emulsione stabile che impedisce la separazione della fase acquosa. La pressione operativa nel dissalatore deve essere mantenuta circa 2-3 bar al di sopra di quella corrispondente alla temperatura di ebollizione del greggio, a valori tali da evitare la formazione di vapori che possono comprometterne il corretto funzionamento.

Formata così l'emulsione, occorre procedere alla sua destabilizzazione tramite la sedimentazione della fase più pesante discontinua (le goccioline di acqua). In con-

fig. 3. Schema di funzionamento di un dissalatore a due stadi: dLC, controllore di livello differenziale; PC, controllore di pressione.

dizioni di caduta libera e in assenza di turbolenza, la velocità di sedimentazione segue la legge di Stokes; pertanto la velocità di caduta aumenta (e quindi è favorita la separazione) se crescono le dimensioni delle particelle, se diminuisce la viscosità della fase continua e se aumenta la differenza di densità tra le due fasi.

Nel trattamento di dissalazione di un greggio, per favorire l'aumento delle dimensioni delle particelle si sottopone l'olio (non conduttivo) contenente l'acqua (conduttiva) all'azione di un campo elettrico. Sotto tale azione, le particelle conduttive sono forzate ad aggregarsi, in quanto subiscono il fenomeno dell'induzione elettrostatica e tendono a disporsi secondo le linee di forza del campo elettrico: essendo quindi attratte dagli elettrodi, nel loro moto sono soggette a fenomeni di coalescenza e formano particelle sempre più grandi, finché non cadono sotto l'azione della gravità.

In un greggio leggero tipico (39 °API) la velocità di sedimentazione dell'acqua varia in funzione del diametro delle goccioline, come indicato in **tab. 2**. La riduzione della viscosità della fase continua, che ha luogo mediante un aumento della temperatura di esercizio e che favorisce la coalescenza e la precipitazione, migliora anche l'efficacia di contatto del greggio con l'acqua iniettata. Un aumento di temperatura però provoca un aumento della conduttività dell'olio, che sopra 120 °C è molto rapido.

In presenza di emulsioni particolarmente stabili, può essere necessario l'utilizzo di disemulsionanti che, modificando le proprietà dell'interfaccia olio/acqua, favoriscono la solubilizzazione nell'olio degli agenti stabilizzanti e riducono la tensione superficiale delle goccioline di acqua, in modo da permetterne la coalescenza. In questo modo viene ridotto il tempo richiesto dalla separazione, favorendo le prestazioni del dissalatore.

Il dissalatore consiste essenzialmente in un recipiente contenente due (tre in altre configurazioni) elettrodi, uno sul lato terra del recipiente, l'altro sospeso a isolatori; un dispositivo elettrico fornisce un opportuno potenziale elettrico all'elettrodo sospeso. La disposizione e la distanza degli elettrodi sono funzione delle caratteristiche della carica, delle sostanze da eliminare e delle condizioni di processo. Il sistema a tensione alternata si basa sull'applicazione di un campo elettrico ad alto voltaggio che genera una carica elettrica sulle gocce d'acqua presenti nella fase idrocarburica, causando la loro oscillazione durante l'attraversamento degli elettrodi. In tale oscillazione le gocce sono prima allungate e poi schiacciate a causa dell'alternanza del campo elettrico. Per effetto di questa agitazione le particelle tendono ad aggregarsi in particelle di dimensioni sempre maggiori, fino a dare luogo alla separazione per gravità e formare uno strato acquoso sul fondo del dissalatore.

tab. 2. Velocità di sedimentazione dell'acqua, in greggio leggero tipico, in funzione del diametro delle goccioline

Diametro delle goccioline (μm)	Velocità di sedimentazione (cm/h)
2	0,033
10	0,813
30	7,366
100	82,55
400	133,10

2.2.2 Vaporizzazione

Dopo il trattamento di dissalazione, il greggio deve essere riscaldato fino alla temperatura richiesta in ingresso alla colonna di frazionamento. Ciò avviene attraverso una serie di scambiatori di calore, dove l'energia termica delle correnti calde provenienti dalla colonna di frazionamento è utilizzata per preriscaldare il greggio. Tipicamente questo recupero consente di raggiungere temperature comprese fra 240 e 280 °C. La restante parte di energia è fornita in un forno che porta la carica in ingresso alla colonna alla temperatura richiesta per vaporizzare sia i prodotti che poi verranno estratti come tagli laterali, sia una parte corrispondente a circa il 10-20% del prodotto di fondo. Questa ultima frazione, dopo la condensazione nei piatti in colonna immediatamente sopra la zona di alimentazione (zona flash), costituisce il riflusso interno liquido.

La frazione liquida proveniente dal forno e il riflusso interno liquido vengono impiegati per alimentare una sezione di stripping con vapore, prevista nel fondo della colonna atmosferica, al fine di rimuovere i componenti più leggeri e quindi di ottenere una maggior resa in gasolio.

La temperatura richiesta in uscita dal forno, a cui corrisponde una determinata entalpia, dipende dal tipo di greggio trattato (greggio leggero, medio o pesante) e, a parità di pressione, è correlata alla resa in distillati che si vuole ottenere. La temperatura massima ammissibile di alimentazione in colonna dipende quindi dalle caratteristiche della carica e di norma non supera il valore di 370-380 °C. Se si supera questo limite si possono infatti avere fenomeni di cracking nella parte terminale dei serpentini del forno e formazione di coke, con conseguente aumento della perdita di carico sul forno e diminuzione delle prestazioni complessive dell'impianto. Qualora si verifichino eccessivi depositi di coke, sarà necessario fermare l'impianto e procedere alla rimozione del coke depositato (operazione di decoking).

Una variante allo schema tradizionale prevede l'inserimento di un recipiente di preflash (v. ancora fig. 2) che, operando a una temperatura di 170-200 °C e a una pres-

fig. 4. Rappresentazione (A) e costruzione di una hot composite curve (B).

fig. 5. Utilizzo delle hot e cold composite curves per determinare il recupero termico.

sione di 4-6 bar, rimuove la parte leggera del greggio e la invia direttamente nella colonna di frazionamento principale, mentre la frazione liquida viene successivamente riscaldata fino alla temperatura della zona flash. In alternativa si può considerare l'inserimento di una colonna di preflash che permette di separare come prodotto di testa il gas e la naphtha leggera non stabilizzata. Sul fondo della colonna di preflash si può prevedere lo stripping con vapore o un forno ribollitore. Il prodotto di fondo della colonna di preflash viene ulteriormente riscaldato con l'utilizzo di scambiatori e di un forno fino alla temperatura richiesta in zona flash. Questa ultima soluzione si adotta quando si vuole ridurre il diametro della colonna di distillazione.

Un aspetto chiave della sezione di vaporizzazione è quello della massimizzazione del recupero energetico dalle correnti calde a favore del greggio da riscaldare. La metodologia comunemente usata per ottimizzare il recupero termico e contestualmente ridurre la superficie degli scambiatori di calore minimizzando il costo di investimento fa uso delle cosiddette tecniche di *pinch technology*, la quale rappresenta un approccio rigoroso e strutturato per arrivare a determinare il minimo quantitativo di energia necessario in un processo e indirizza la progettazione in tale senso. Nelle applicazioni come quelle che si stanno descrivendo, la pinch technology arriva a stabilire la configurazione più appropriata di una serie di scambiatori, cercando di minimizzare i contributi delle utility di riscaldamento (combustibile per il forno) e di raffreddamento (aria e acqua). Questo obiettivo viene raggiunto analizzando le *composite curves* che, nel diagramma delta entalpia-temperatura delle correnti, forniscono i profili grafici dell'energia disponibile nel processo (*hot composite curve*) e della richiesta energetica del sistema (*cold composite curve*).

La **fig. 4 B** mostra la costruzione di una hot composite curve a partire da due correnti calde (1 e 2), dove *CP* (kJ/°C s) indica la portata termica della corrente, che risulta dal prodotto del calore specifico C_p (kJ/°C kg) per la portata in massa *M* (kg/s). La rappresentazione di una hot composite curve in termini di variazioni di entalpia nell'unità di tempo-temperatura è invece illustrata in **fig. 4 A**.

Le composite curves forniscono una rappresentazione in controcorrente dello scambio termico e sono usate per individuare la minima richiesta di energia da parte del sistema. Ciò è ottenuto cercando di sovrapporre le hot e cold composite curves, fino alla minima differenza di temperatura ottenibile in modo economico. La **fig. 5** riporta il grado di sovrapposizione che consente il massimo recupero termico possibile, evidenziando la parte residua di riscaldamento (Q_{Hmin}) e di raffreddamento (Q_{Cmin}) che dovranno essere assicurate da fluidi esterni.

2.2.3 Frazionamento

Il frazionamento è l'operazione di base effettuata sul greggio in ogni raffineria, da cui si ottengono i prodotti che alimentano gli impianti a valle. Ogni idrocarburo ha un suo punto di ebollizione che, a pressione atmosferi-

ca, è inferiore a 0 °C per i composti più leggeri (da C_1 a C_4), mentre per i composti più pesanti può raggiungere temperature così elevate da dare luogo a fenomeni di rottura delle molecole con formazione di prodotti di cracking. Il greggio opportunamente riscaldato fino a ottenere una parziale vaporizzazione viene inviato nella sezione di fondo di una colonna, nella quale, per effetto dello scambio materiale e termico che si verifica sui singoli piatti, si stabilisce un profilo di temperature decrescenti verso l'alto. Lo scambio materiale e termico è determinato dal contatto fra i vapori che salgono verso l'alto e il liquido a più bassa temperatura che scende verso il basso o il liquido freddo (riflusso) inviato sulla testa della colonna. In ogni punto della colonna si raccoglieranno miscele di idrocarburi liquidi la cui temperatura di ebollizione corrisponde, alla pressione specifica in quel punto, alla temperatura di equilibrio sul piatto stesso. I prodotti più leggeri, in fase vapore, continueranno a salire verso la sommità della colonna. I profili di temperatura e pressione in corrispondenza degli stadi teorici in una colonna di frazionamento sono mostrati in **tab. 3**. Lo stadio teorico 1 rappresenta il condensatore di testa, mentre gli stadi teorici 30 e 31 simulano i piatti di stripping.

Il frazionamento viene assicurato dalla presenza, nella colonna, di dispositivi (piatti) che favoriscono il contatto tra la fase liquida e quella vapore. Sui piatti della colonna ha luogo infatti uno scambio termico e materiale tra i vapori che salgono e il liquido che scende che, nel caso di piatto teorico, permette di raggiungere condizioni di equilibrio tra i vapori e il liquido uscenti dal singolo stadio. Nello scambio materiale e termico che ha luogo, i vapori si arricchiscono delle frazioni a temperatura di ebollizione più bassa che evaporano dal liquido e si impoveriscono delle frazioni a temperatura di ebollizione più elevata che condensano. In condizioni stabili di funzionamento è perciò possibile prelevare, a diverse altezze della colonna, dei tagli laterali con composizione e caratteristiche richieste dai trattamenti a valle o per l'invio allo stoccaggio.

Tipici tagli di una colonna di frazionamento atmosferico sono:

- prodotto di testa: miscela contenente la parte idrocarburica più leggera (fino a C_4), la naphtha leggera e quella pesante (in altri assetti, la naphtha pesante può costituire il primo taglio laterale);
- prima frazione laterale: naphtha pesante o cherosene;
- seconda frazione laterale: gasolio leggero (tipico utilizzo per autotrazione);
- terza frazione laterale: gasolio pesante (tipico utilizzo come combustibile da riscaldamento o flussante per l'olio combustibile);
- residuo: prodotto destinato o a produrre, dopo eventuale aggiunta di un flussante, olio combustibile o come carica all'impianto di distillazione sotto vuoto (vacuum).

tab. 3. Andamenti della temperatura e della pressione per una colonna di distillazione atmosferica

Piatto	Temperatura (°C)	Pressione (bar)
1	127	2,2
2	150	2,22
3	166	2,24
4	174	2,25
5	178	2,27
6	181	2,29
7	184	2,31
8	187	2,32
9	190	2,34
10	194	2,36
11	197	2,38
12	201	2,40
13	206	2,41
14	213	2,43
15	223	2,45
16	235	2,47
17	255	2,49
18	266	2,50
19	273	2,52
20	277	2,54
21	281	2,56
22	284	2,57
23	288	2,59
24	294	2,61
25	307	2,63
26	328	2,65
27	341	2,66
28	349	2,68
29	357	2,70
30	363	2,75
31	359	2,80

Gli intervalli di ebollizione delle diverse frazioni e le condizioni operative del topping devono essere stabiliti a priori. Nel far ciò si prevedono più combinazioni di rese, in quanto si deve consentire all'impianto una certa flessibilità, tale da adeguarlo prontamente a variazioni della qualità del greggio e/o delle richieste di prodotti da parte del mercato. La base di partenza per conoscere quantità e caratteristiche provvisorie dei prodotti è la distillazione TBP (True Boiling Point); secondo le specifiche dei prodotti finiti e l'esperienza, si procede a calcolare rese e caratteristiche principali delle frazioni,

assumendo arbitrariamente i punti finali di ebollizione dei prodotti potenzialmente ottenibili dal particolare greggio. Questi prodotti sono compresi tra zone di confine che rappresentano frazioni comuni a due prodotti adiacenti. Le zone di confine consentono, quando necessario, di spostare i punti finali specificati in origine, sottraendo, tutta o in parte, una certa frazione di confine a questo o a quel prodotto e aggiungendola al prodotto adiacente.

Stabilite le caratteristiche dei prodotti che si vogliono ottenere, rimane da stabilire l'efficienza con cui si intende separare tra loro le frazioni; nell'industria della raffinazione ciò si fa con metodi convenzionali, data la complessità della composizione delle miscele in gioco. In pratica, si parte dalla curva ASTM D 86 (v. cap. 2.1) delle frazioni, osservando la differenza fra la temperatura alla quale distilla il 5% della frazione immediatamente più altobollente e quella alla quale distilla il 95% della frazione immediatamente meno altobollente; se tale differenza è positiva si ha un distacco (*gap*) e il frazionamento è considerato buono, se è negativa si ha una sovrapposizione (*overlap*) e il frazionamento è scadente. A titolo di esempio, la **fig. 6** mostra che naphtha pesante e cherosene sono ben frazionati, cioè ben separati tra loro data l'esistenza di un gap di +13 °C; invece gasolio leggero e gasolio pesante non sono ben separati, dato un overlap di −42 °C, ovvero il gasolio leggero contiene circa il 30% di prodotti che dovrebbero far parte del gasolio pesante, mentre quest'ultimo contiene circa il 20% di prodotti che dovrebbero far parte del gasolio leggero.

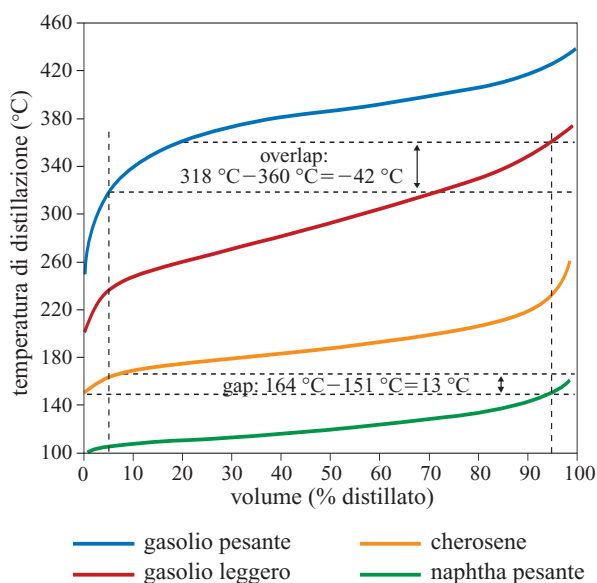



fig. 6. Curve di distillazione ASTM di frazioni di petrolio con rappresentazione dell'efficienza del frazionamento tramite distacco e sovrapposizione (Giavarini, 1999).

In base al valore del rapporto di riflusso interno, che dipende a sua volta da altre variabili di processo (caratteristiche delle frazioni, overflash, riflussi intermedi), viene definito il numero di piatti teorici necessari a soddisfare il valore del prodotto del rapporto di riflusso interno per il numero di piatti, determinato in funzione della deviazione dal frazionamento ideale (Fenske, 1932; Gilliland, 1940; Colburn, 1941). Il numero di piatti reali viene determinato dividendo il numero dei piatti teorici per un'efficienza che dipende sia dalle caratteristiche fisiche dei fluidi in oggetto, sia dalla tipologia dei piatti selezionati (Gunness, 1936; *Ballast* […] 1974).

Caratteristiche dei dispositivi di contatto

Piatti di frazionamento

I piatti di frazionamento più usati sono del tipo a valvola, forato e a campanella.

I piatti a valvola sono basati sul principio delle valvole di ritegno (**fig. 7**). Quando la portata di vapore aumenta, il galleggiante inizia ad alzarsi e il vapore attraversa la valvola. Al 20-30% del carico di vapore alcuni galleggianti iniziano a muoversi verso l'alto e al 50-70% sono completamente sollevati. Ciò permette un ampio intervallo di carichi operativi (alta flessibilità), mantenendo una buona efficienza del piatto. I piatti a valvola richiedono particolare attenzione quando sono usati nelle colonne che lavorano sotto vuoto perché in caso di variazioni di pressione le valvole si possono 'incollare' al piano del piatto o essere soggette a erosione. I piatti a valvola non sono adatti in presenza di fluidi che possono dare origine a incrostazioni, corrosioni e formazione di residui carboniosi. Vengono invece consigliati nei casi in cui è richiesta un'elevata flessibilità, per operazioni non sotto vuoto. Alcuni esempi di utilizzazione si riferiscono a: portate di vapore che variano notevolmente e imprevedibilmente in una sezione della colonna; colonne di frazionamento che vengono utilizzate in modo discon-

fig. 7. Dettaglio di piatto a valvola (per cortesia Koch-Glitsch).

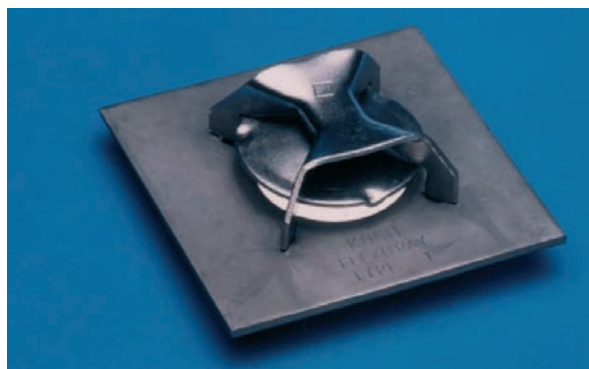
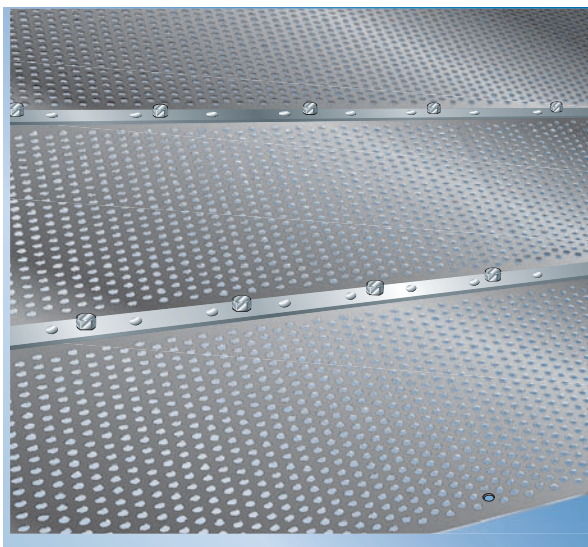



fig. 8. Piatto forato (per cortesia Jaeger).

tinuo con portate e composizioni dell'alimentazione che possono variare anche sensibilmente; colonne che possono operare con ampie variazioni della portata, fino a circa il 30% rispetto al valore di progetto.

I piatti forati (**fig. 8**) sono caratterizzati da un basso costo, da una ottima efficienza, da una buona capacità e da una sufficiente flessibilità (dove per flessibilità si intende il rapporto tra la massima carica ancora compatibile con una prestazione soddisfacente e la carica di progetto). I piatti forati possono essere usati in quasi tutte le condizioni di funzionamento e sono progettati per operare soddisfacentemente in un vasto campo di condizioni operative. La massima capacità di un piatto forato è almeno uguale, se non maggiore, di quella di un piatto a valvola; la sua flessibilità può arrivare fino a un massimo di circa 3. Possono essere usati anche in presenza di fluidi sporcanti purché i fori abbiano un diametro di 20-25 mm. I piatti forati non sono adatti in condizioni di funzionamento che richiedono un'alta flessibilità, per le quali devono essere usati piatti a campanella e a valvola, anche se più costosi. A velocità di vapore molto bassa (come durante l'avviamento) i piatti forati hanno difficoltà a mantenere un sufficiente battente di liquido sul piatto e manifestano fenomeni di gocciolamento, fino a perdere totalmente il liquido. Pertanto, quando sono previsti ribollitori a termosifone con prelievo da una vaschetta installata sotto il discendente da un piatto forato, è necessario assicurarne l'alimentazione installando una linea ausiliaria dal fondo colonna all'ingresso del ribollitore, oppure un piatto camino sotto quello forato, come piatto di prelievo.

I piatti a campanella (**fig. 9**) hanno un costo notevole, dal 50 al 100% in più rispetto ai piatti a valvola. Dovrebbero quindi essere presi in esame solo quando si desidera una flessibilità elevata ed esistono problemi di incrostazioni o di formazione di residui carboniosi.

Impaccamento

L'impaccamento in una colonna di frazionamento viene usato per lo stesso scopo dei piatti, cioè assicurare un buon contatto tra le fasi liquida e vapore per permettere lo scambio di materia (Tsai, 1985; Oglebay Norton Co., 1987). Dal punto di vista economico i piatti sono più vantaggiosi per trattare grandi volumi di vapori e di liquido.

Le colonne a impaccamento sono di norma prese in considerazione in presenza di fluidi corrosivi ma non incrostanti, nelle zone di scambio di calore, nelle colonne che lavorano sotto vuoto (dove è richiesta

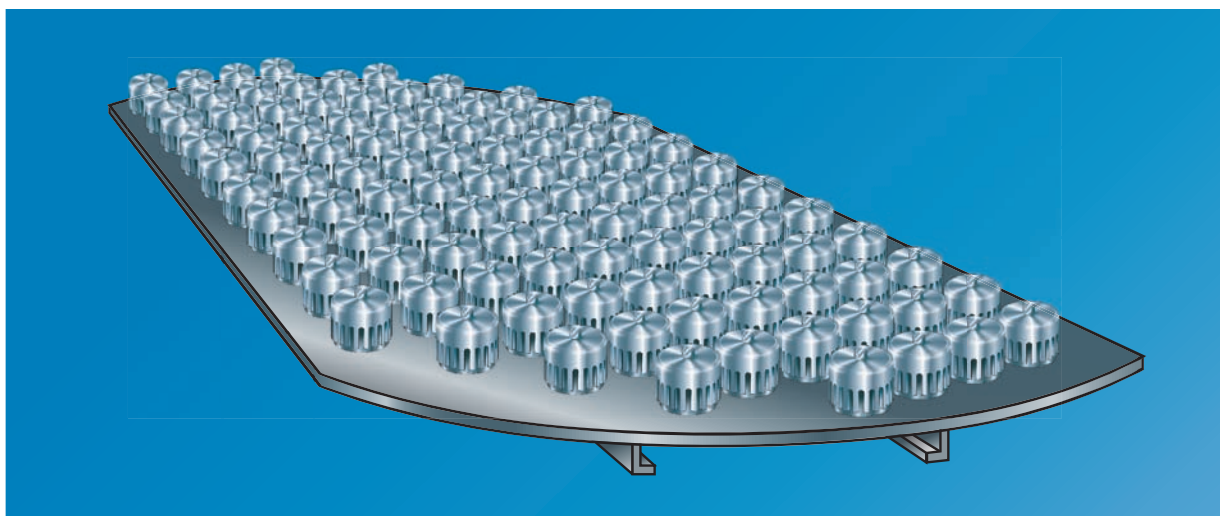
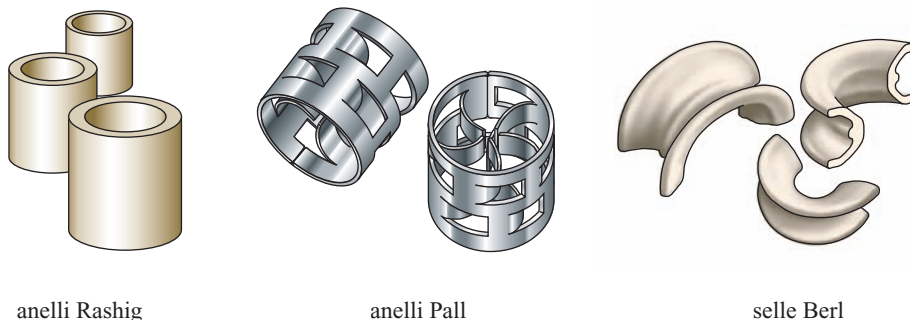



fig. 9. Piatto a campanella (per cortesia Rashig).

fig. 10. Tipi di impaccamento.

anelli Rashig

anelli Pall

selle Berl

una bassa perdita di carico) e nelle colonne con diametro inferiore a 1.000 mm, in alternativa ai piatti a cartuccia.

Per la scelta del migliore impaccamento si devono valutare la capacità, l'efficienza, la resistenza alla corrosione e il costo. La **fig. 10** mostra alcuni tipi di impaccamento. Come prima scelta devono essere considerati gli anelli Pall in acciaio, che presentano il vantaggio di un'elevata capacità, sono infrangibili e hanno la più alta flessibilità tra i vari tipi di impaccamento. La vita di un impaccamento con anelli Pall si può considerare molto alta, se non c'è corrosione. Gli anelli Pall sono disponibili anche in altri materiali: quelli in alluminio si possono usare per zone di pumparound di idrocarburi pesanti; quelli in plastica possono essere usati fino a temperature di 120 °C; quelli in ceramica sono preferibili in ambiente corrosivo ma hanno vita limitata, anche se in colonne ben condotte possono durare fino a dieci anni. Gli anelli di ceramica sono resistenti agli acidi, agli alcali e ai solventi, con l'eccezione delle soluzioni caustiche e dell'acido fluoridrico. Nella progettazione di una colonna di frazionamento si deve considerare anche la possibilità di installare impaccamenti di tipo ordinato (o strutturato), illustrati in **fig. 11**. Generalmente questo tipo di impaccamento è più costoso, ma trova normale applicazione quando sono richieste elevate prestazioni di separazione con basse perdite di carico, per esempio nelle colonne di superfrazionamento o in quelle che operano sotto vuoto.

2.2.4 Stripping e stabilizzazione

In queste sezioni dell'impianto di distillazione atmosferica si trattano i tagli laterali e quello di testa, per portarli alle specifiche richieste.

Il taglio che esce dalla testa della colonna, composto in genere da GPL (Gas di Petrolio Liquefatti) e naphtha, viene inviato a una colonna di ridistillazione della naphtha, che opera di norma a valori di pressione compresi tra 8 e 10 bar e a una temperatura di circa 180 °C sul fondo. La temperatura di fondo di questa colonna è funzione della pressione e del punto finale di distillazione della naphtha. In questa colonna vengono eliminati quei componenti che sono rimasti disciolti nella naphtha: tale operazione prende il nome di stabilizzazione. La miscela, costituita prevalentemente da metano ed etano, viene ottenuta in forma gassosa ed è inviata alla rete del gas combustibile di raffineria. Questa corrente gassosa può inoltre contenere minori quantità di propano e butano (normalbutano e isobutano) con concentrazioni variabili a seconda della pressione dell'accumulatore di testa e della temperatura. Si ottiene inoltre una miscela liquida che prende il nome di GPL e che ha impiego domestico e nell'autotrazione. Il GPL è liquido a temperatura ambiente e a un'adeguata pressione che dipende dal rapporto relativo delle concentrazioni di propano e butano. La naphtha in uscita dal fondo della colonna stabilizzatrice può essere a sua volta inviata a una colonna dove le varie frazioni (leggera, media e pesante) sono separate; in questo caso si parla di colonna di splitting.

I tagli laterali della colonna di frazionamento principale (cherosene, gasolio leggero e pesante) sono invece inviati ad alimentare ognuno una colonna contenente da 4 a 6 piatti di frazionamento dove, con l'ausilio di

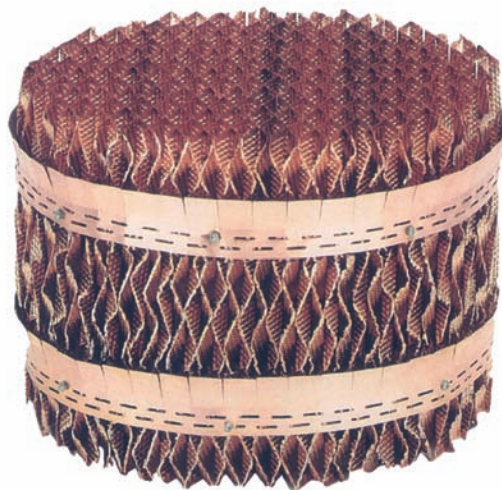



fig. 11. Dettaglio di impaccamento strutturato (per cortesia Koch-Glitsch).

una iniezione di vapore d'acqua surriscaldato, vengono rimosse le tracce dei componenti più leggeri. L'operazione di trattamento con vapore d'acqua surriscaldato, come già accennato, prende il nome di stripping e le colonne dove viene effettuata sono chiamate unità o colonne di stripping. La frazione di testa della colonna di stripping (*strip out*) viene poi rinviata alla colonna principale. Questa operazione permette di aumentare il *flash point* del taglio laterale. In alcuni casi, soprattutto per la frazione cherosene, risulta difficile ottenere il valore di flash point richiesto per semplice stripping con vapor d'acqua: in questo caso viene previsto un ribollitore per trattare il liquido di fondo della colonna di stripping. In altri casi, per esempio per la frazione gasolio che viene utilizzata come carburante per i motori diesel, è necessario rimuovere le tracce di acqua, che normalmente si trovano disciolte nella frazione, quando si effettua lo stripping con il vapore. L'eliminazione delle tracce di acqua fino a raggiungere valori residui di alcune decine di ppm, si ottiene inviando il prodotto di fondo della colonna di stripping a una colonna di essiccamento sotto vuoto. In alternativa la frazione gasolio può essere inviata a un essiccatore con sali, seguito da un coalescer. Una volta effettuata questa rifinitura, i prodotti sono inviati ai relativi serbatoi, dopo opportuno raffreddamento. Con le operazioni di stabilizzazione e di stripping si completa il processo di un impianto di distillazione atmosferica. La **tab. 4** mostra le rese e le caratteristiche (densità, contenuto in zolfo) ottenibili attraverso questo processo, quando viene alimentato un tipico greggio proveniente dal Medio Oriente.

2.2.5 Problemi di corrosione e materiali

Nella scelta dei materiali da adottare per un impianto di distillazione atmosferica si devono valutare principalmente la qualità e la quantità dei prodotti corrosivi contenuti nel greggio. Una valutazione orientativa del potere corrosivo del greggio è data dalla quantità totale di acidi pesanti, che può essere sommariamente indicata dal numero di neutralizzazione, espresso in mg di KOH necessari per neutralizzare un grammo di greggio. Questo valore corrisponde alla neutralizzazione di tutti gli acidi presenti nel greggio, organici e inorganici, forti e deboli, dei composti solforosi quali solfuro di idrogeno, mercaptani, tiofenoli, degli esteri idrolizzabili, dei sali formati da acidi forti e basi deboli ($MgCl_2$). In termini più specifici, i prodotti presenti nel greggio che influenzano la scelta dei materiali sono i sali, lo zolfo e gli acidi naftenici. Pur se in quantità variabile, i primi due sono sempre presenti.

Corrosione da sali

I sali sono presenti nel greggio, in quantità variabile a seconda del giacimento di provenienza e delle modalità di trasporto, sotto forma di NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ e $NaHCO_3$ in un rapporto più o meno equivalente a quello che si osserva nell'acqua di mare. Se il contenuto in sali è inferiore a 8,5 g/m^3, il greggio non è considerato corrosivo. La corrosività dei sali è dovuta alla decomposizione di $MgCl_2$ e $CaCl_2$ che avviene nei serpentini del forno a elevata temperatura. In tal caso si ha sviluppo di HCl che, a temperature superiori al punto di rugiada dell'acqua, non è corrosivo, mentre diventa estremamente aggressivo a temperature più basse. I fenomeni corrosivi si manifestano dove si ha la condensazione dell'acqua (zona di testa colonna, condensatori e accumulatori di raccolta del riflusso e/o del prodotto di testa). Normalmente i sali vengono rimossi nella sezione di dissalazione.

Corrosione da zolfo

Lo zolfo è presente sotto forma di solfuro di idrogeno (H_2S) disciolto nel greggio o come zolfo organico combinato nelle molecole degli idrocarburi; in quest'ultimo caso può presentarsi come solfuro, zolfo mercaptanico e zolfo tiofenico. La quantità limite di zolfo che distingue un greggio corrosivo da uno non corrosivo è compresa tra 0,5 e 1% in peso. Tuttavia accade che greggi con contenuto di zolfo minore dello 0,5% siano più corrosivi di altri che ne contengono più dell'1%. Questo dipende dalla forma in cui lo zolfo è presente e dalla temperatura a cui si trovano le frazioni idrocarburiche. La corrosione è causata dalla decomposizione a seguito del riscaldamento delle molecole contenenti zolfo, con produzione di H_2S; tali molecole iniziano a decomporsi a 260 °C. La decomposizione procede a velocità abbastanza alta fra 340 e 400 °C ed è quasi completa a 480 °C.

tab. 4. Rese e caratteristiche delle frazioni ottenute nelle operazioni di stripping e di stabilizzazione

	Naphtha leggera	Naphtha pesante	Cherosene	Gasolio	Residuo
Resa (% in volume sul greggio)	4,9	12,1	16,5	24,1	40,2
Densità (kg/dm^3) a 15 °C	0,66	0,720	0,788	0,865	0,958
Contenuto di zolfo (% in peso)	0,02	0,03	0,1	1,4	3,2

Corrosione da acidi naftenici

Con la definizione di acidi naftenici si identificano nell'industria petrolifera tutti gli acidi organici presenti nel greggio. Il loro nome deriva dai primi acidi scoperti nel greggio, derivati dalla struttura del ciclopentano. I greggi tuttavia contengono una grande varietà di acidi organici, che include sia acidi a basso peso molecolare, come gli acidi grassi, sia acidi saturi e insaturi costituiti da singole o multiple strutture ad anello. Pertanto, attualmente gli acidi naftenici comprendono una vasta famiglia di composti idrocarburici che contengono tutti il radicale acido —COOH. Generalmente questi acidi nella distillazione atmosferica si concentrano nei tagli dei gasoli pesanti e del residuo; la loro corrosività si manifesta a temperature operative superiori a 240 °C. Una volta accertata la base acida del greggio, si considera aggressivo un greggio quando il valore del numero di neutralizzazione è maggiore di 0,5 mg KOH/g. L'aggressività di questi acidi si manifesta maggiormente dove vi è elevata turbolenza, come per esempio nelle pompe centrifughe, nei forni (specialmente nelle curve dei serpentini), nella linea di collegamento tra forno e colonna di frazionamento e nella sezione di ingresso del greggio parzialmente vaporizzato nella colonna.

Scelta dei materiali

La selezione dei materiali in un impianto di distillazione atmosferica è critica per le seguenti aree: sezione di vaporizzazione e sezione di frazionamento.

Nella parte più calda della sezione di vaporizzazione, sopra 250 °C, dove si può avere sulfidazione del materiale dovuta alla presenza di zolfo, si utilizzano acciai a maggior contenuto di cromo. I tubi del forno (alta temperatura e alte velocità interne) sono di solito realizzati in 5Cr-0,5Mo o in 9Cr-1Mo. Nel caso di greggi naftenici con numero di neutralizzazione superiore a 0,5 mg KOH/g, i serpentini dei forni sono in acciaio inossidabile tipo AISI 316L, almeno per la parte terminale in cui si ha vaporizzazione e quindi vi sono alte velocità.

Nella sezione di frazionamento la colonna è normalmente in acciaio al carbonio, con la parte inferiore rivestita (*cladded*) in 12Cr; in caso di presenza nel greggio di carica di acidi naftenici, si utilizza acciaio inossidabile tipo AISI 316L. In corrispondenza delle sezioni nelle quali il mantello della colonna è rivestito in 12Cr o AISI 316L anche i piatti sono previsti nello stesso materiale. La sezione di testa del frazionatore è quella a più elevato rischio di corrosione, per la presenza di HCl che si concentra nel vapor d'acqua condensante. Oltre a materiali particolari come il monel, utilizzato sia come materiale di rivestimento del mantello sia per i 3-4 piatti di testa, sono previste normalmente iniezioni di inibitori di corrosione e di agenti neutralizzanti per controllare che il pH dell'acqua, che viene condensata e rimossa dal ricevitore di testa colonna, sia compreso nell'intervallo tra 5,5 e 6,5. Nelle parti prevalentemente soggette a corrosione è previsto un maggior sovraspessore. Inoltre vengono effettuati dei provini di corrosione o delle misure con ultrasuoni per verificare che lo spessore residuo sia sempre superiore ai valori di sicurezza.

2.2.6 Variabili operative

Per la corretta operazione di una unità di distillazione atmosferica è essenziale considerare l'effetto del cambiamento dei valori assunti dalle principali variabili operative (descritte di seguito) sia sulla qualità e la resa dei prodotti ottenuti, sia sui costi operativi.

Temperatura di uscita dal forno e di ingresso nella colonna di distillazione

Questa variabile deve essere accuratamente controllata, in quanto determina il grado di vaporizzazione del greggio e la quantità di calore fornito alla colonna di distillazione. La temperatura di entrata del greggio in colonna è correlata alle caratteristiche del greggio stesso e alla quantità e alla qualità delle frazioni che si vogliono produrre; poiché tutta l'energia viene fornita attraverso il preriscaldamento del greggio, ogni variazione della temperatura comporta una perturbazione del profilo di equilibrio tra le fasi e di temperatura in tutta la colonna, così da causare una variazione delle caratteristiche dei prodotti se non si interviene con i sistemi di controllo.

Una bassa temperatura di uscita dal forno determina una minore quantità di vaporizzato e quindi una ridotta quantità di distillati, mentre una temperatura troppo elevata dà luogo a reazioni di cracking con formazione di gas e deposito carbonioso, in particolare sui serpentini del forno, determinando la necessità di fermate più frequenti dell'impianto per la pulizia/decoking del forno stesso.

Pressione operativa della colonna di distillazione

Definita la pressione nell'accumulatore della sezione di testa, in funzione delle caratteristiche del greggio, delle condizioni dei sistemi di raffreddamento (acqua di raffreddamento o aria) e della opportunità di ottenere il massimo grado di condensazione per evitare perdita di prodotti, la pressione operativa della colonna di distillazione è determinata dalla quantità di vaporizzato presente nella colonna.

Il vaporizzato, a pressione costante, dipende dalla composizione della carica, dalla temperatura di uscita dal forno, dal grado di stripping con vapor d'acqua operato nella sezione di fondo, dal calore rimosso dai riflussi laterali (pumparound), dalla portata delle fra-

zioni laterali estratte dalla colonna e dalle portate degli strip out entranti nella colonna dalle unità di stripping laterali.

Qualora la temperatura in colonna venga usata come misura indiretta della composizione dei prodotti, la pressione in colonna deve essere accuratamente controllata. Tipici valori di pressione operativa sono 2,1 bar nella sezione di fondo e 1,4 bar nella sezione di testa della colonna. Pressioni più elevate richiedono, a parità di produzione di distillati, una temperatura di uscita dal forno più alta e quindi comportano un maggior consumo energetico e la possibilità di deposito carbonioso sui tubi del forno stesso. Infatti, operando a pressione maggiore, a parità di altre condizioni, risulta più oneroso il frazionamento tra frazioni contigue. Tuttavia, operando a pressione maggiore si riducono le portate volumetriche, con la conseguente possibile riduzione del diametro della colonna.

Il controllo della pressione nella sezione di testa di una colonna di frazionamento può avvenire secondo due tipologie principali: sistemi a condensazione parziale e sistemi a condensazione totale. Alcune delle possibili configurazioni di controllo della pressione attraverso la parziale condensazione sono riportate in **fig. 12**. Lo schema di **fig. 12 A** si applica a sistemi nei quali il prodotto di testa viene condensato; tuttavia la condensazione totale non è opportuna a causa della presenza di gas inerti o di quantità significative di metano ed etano, che pertanto devono essere rimossi in modo continuo sotto forma di gas per mantenere costante la pressione al valore desiderato. Lo schema di **fig. 12 B** si applica a colonne in cui si richiede di mantenere costante la pressione sulla testa della colonna, agendo sulla portata di non condensato che è presente nell'accumulatore e che viene inviato all'unità a valle. Questo schema si applica prevalentemente alle colonne stabilizzatrici nelle quali si ha sempre la presenza di una frazione di gas come prodotto. Lo schema di **fig. 12 C**, denominato anche a riflusso totale, si applica a colonne in cui il distillato di testa è presente solo in fase vapore e il liquido condensato è utilizzato solo come riflusso. Il controllore di pressione mantiene costante la pressione in testa alla colonna, mentre un controllore differenziale di pressione, agendo sul by-pass del condensatore, mantiene costante la pressione anche nel ricevitore di testa.

Esistono diverse configurazioni in sistemi a condensazione totale per regolare la pressione di esercizio in colonne di frazionamento senza produzione di gas di testa (distillato sottoraffreddato o al *bubble point*). È importante, per scegliere il sistema più adeguato, tenere presenti la flessibilità richiesta al sistema stesso, il valore assoluto della pressione di esercizio, la disponibilità di gas inerte (per esempio, azoto) a una pressione adeguata, la possibilità di contaminazione dovuta al gas di polmonazione.

Nella configurazione rappresentata in **fig. 13** (distillato al bubble point, cioè alla temperatura in corrispondenza della quale, per un liquido formato da due o più componenti, si forma la prima bolla di gas), il controllore di pressione varia l'efficienza del condensatore, agendo sia sulla valvola prevista a valle di esso, attraverso la modifica della portata dei vapori inviati alla condensazione e quindi della portata di condensato ottenuto, sia sulla valvola installata sulla linea di by-pass caldo. Se la pressione in testa colonna sale, la valvola A si apre e la valvola B si chiude; se la pressione scende, avviene

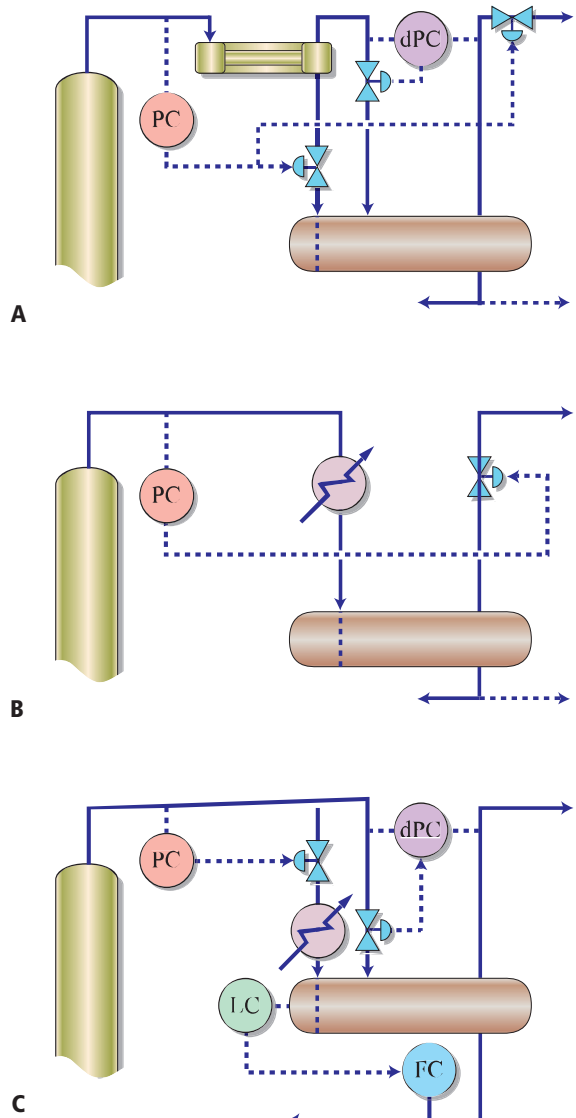



fig. 12. Parziale condensazione con spurgo di gas inerti (A); parziale condensazione dove il non condensato è utilizzato per il controllo della pressione (B); parziale condensazione del solo riflusso in colonna (C). PC, controllore di pressione; dPC, controllore di pressione differenziale; LC, controllore di livello; FC, controllore di portata.

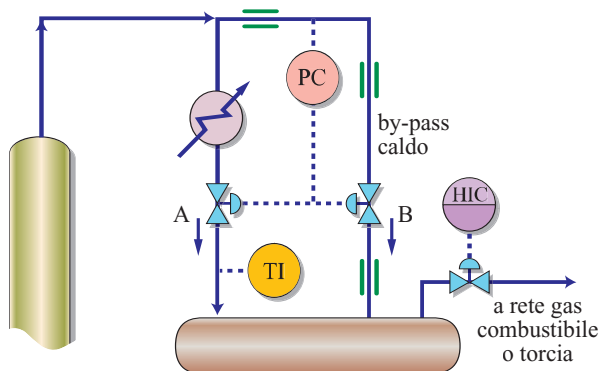



fig. 13. Condensazione totale con by-pass caldo. TI, indicatore di temperatura; HIC, controllore manuale degli incondensabili.

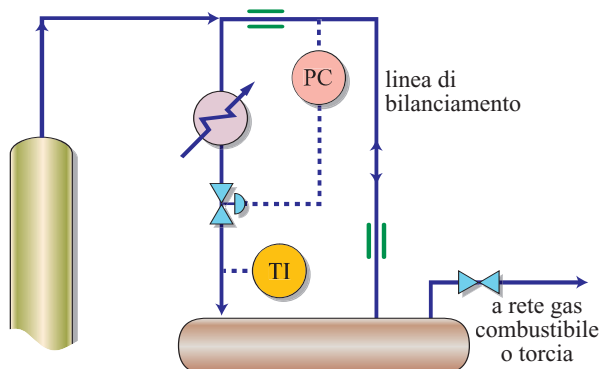



fig. 14. Condensazione totale con sottoraffreddamento.

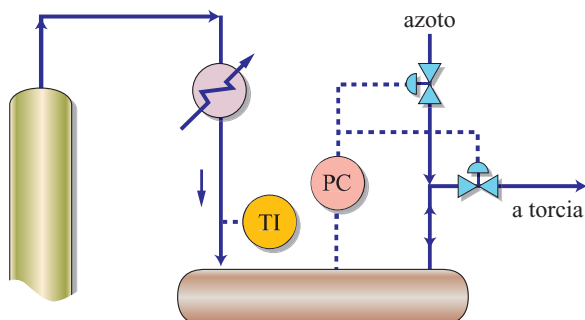



fig. 15. Condensazione totale con polmonazione di gas inerte.

il contrario. È previsto inoltre un sistema manuale per scaricare eventuali incondensabili che si accumulano. Questa modalità di controllo viene adottata per tenere conto delle diverse prestazioni del condensatore al variare della temperatura di ingresso dell'acqua di raffreddamento o dell'aria, a seconda del tipo di condensatore utilizzato, in funzione delle stagioni o del ciclo giorno/notte.

Nella configurazione di **fig. 14** (distillato sottoraffreddato, cioè portata nulla di vapore prodotto) l'azione del controllore di pressione sulla valvola di controllo ha come conseguenza quella di variare la portata attraverso il condensatore. Se la pressione in colonna scende, la valvola di regolazione viene progressivamente chiusa e il liquido nell'accumulatore si riporta alla temperatura di bubble point con parziale passaggio di vapori attraverso la linea di bilanciamento; il contrario accade se la pressione sale.

La configurazione rappresentata in **fig. 15** si applica quando è richiesta la condensazione totale con sottoraffreddamento del prodotto liquido; pertanto la pressione nell'accumulatore deve essere mantenuta tramite una 'polmonazione' con un gas incondensabile (azoto), in quanto la tensione di vapore del prodotto liquido sarebbe inferiore al valore di pressione da mantenere. Il controllore di pressione agisce sulla relativa valvola di regolazione se è richiesto l'ingresso di azoto per mantenere la pressione al valore desiderato, oppure sull'altra valvola, con scarico verso la torcia, se si evidenzia una tendenza all'aumento di pressione, a seguito di accumulo di incondensabili oppure di un aumento di livello che tenderebbe a comprimere l'azoto presente nel volume soprastante il liquido contenuto nell'accumulatore.

Portate e temperature dei riflussi in colonna

Il calore che non viene rimosso attraverso i prodotti uscenti dalla colonna deve essere 'estratto' prelevando il liquido da opportune sezioni di questa e rinviandolo nuovamente in colonna dopo raffreddamento. In una colonna di distillazione atmosferica sono presenti in genere tre riflussi intermedi: quello di testa, quello del cherosene e quello del gasolio. Ovviamente le quantità di calore asportate dai pumparound sono funzione della temperatura di prelievo, della temperatura di ritorno e della sua portata; tali quantità di calore sono determinanti per il bilancio termico della colonna e per i valori assunti dalle portate di liquido e di vapore nelle varie sezioni della colonna stessa. La distribuzione del calore asportato lungo la colonna è determinata dal grado di frazionamento richiesto, così come dal livello termico a cui il calore è rimosso. Oltre alla temperatura, anche la portata dei vari riflussi in colonna ha un effetto sul frazionamento. Alte portate del riflusso in colonna possono determinare allagamenti nella zona di ritorno e fenomeni di gocciolamento (*weeping*) sui piatti sottostanti, causando così una riduzione dell'efficienza dei piatti stessi. Basse portate di riflusso possono indurre invece trascinamenti di vapore (*blowing*) verso i piatti sovrastanti al punto di ritorno in colonna, causando ancora una riduzione dell'efficienza del frazionamento.

Vapore di stripping alla colonna

Il vapor d'acqua surriscaldato è iniettato nella parte inferiore della colonna di distillazione atmosferica per rimuovere dal prodotto di fondo i componenti più leggeri, cioè a minor temperatura di ebollizione. L'effetto del vapore è tale da ridurre la pressione parziale della fase idrocarburica, consentendo così ai componenti a minor temperatura di ebollizione di passare dalla fase liquida a quella gassosa. Un valore tipico di portata di tale iniezione è equivalente al 2% in peso, riferito alla portata di residuo atmosferico in uscita dal fondo della colonna. Una portata troppo bassa tende a lasciare una parte di distillato leggero nel residuo di fondo, mentre un valore troppo elevato può causare la contaminazione dei distillati superiori con tracce di prodotto pesante.

Portate delle estrazioni laterali dalla colonna di distillazione

In ogni punto lungo la colonna di distillazione, e in particolare nel punto di estrazione dalla colonna di una corrente o di un taglio laterale, la temperatura del liquido rappresenta la temperatura di ebollizione del liquido in quel preciso punto. Pertanto un aumento della portata di liquido estratto dalla colonna porta a una diminuzione del riflusso interno; come risultato il liquido diventa più ricco nei componenti meno volatili e, di conseguenza, aumenta la sua temperatura di ebollizione nella sezione considerata. Al contrario, una riduzione della portata di liquido estratto determina un maggiore riflusso interno nella parte sottostante della colonna, con una conseguente riduzione della temperatura. Come regola generale si può affermare che, aumentando la portata di estrazione, si innalza il punto di ebollizione del liquido estratto, mentre riducendola se ne abbassa il punto di ebollizione, che risulta pertanto più ricco nei componenti più volatili.

Bibliografia generale

Bolles W.L., Fair J.R. (1963) *Tray hydraulics. Perforated trays*, in: Smith B.D. (editor in chief) *Design of equilibrium stage processes*, New York-London, McGraw-Hill, Chapter 14.

Bolles W.L., Fair J.R. (1982) *Improved mass-transfer model enhances packed-column design*, «Chemical Engineering», July, 109-116.

Chin T.G. (1979) *Guide to distillation pressure control methods*, «Hydrocarbon Processing», 10, 145-153.

Fair J.R. (1963) *Tray hydraulics. Bubble-cap trays*, in; Smith B.D. (editor in chief) *Design of equilibrium stage processes*, New York-London, McGraw-Hill, Chapter 15.

Fonseca S. *et al.* (1997) *Refinery energy and yield improvements using pinch technology*, in: *AspenWorld97. Proceedings of the conference*, Boston (MA), 12-16 October.

Giavarini C. (1999) *Guida allo studio dei processi di raffinazione e petrolchimici*, Roma, Siderea.

Hatch L.F., Matar S. (1981) *From hydrocarbons to petrochemicals*, Houston (TX), Gulf, 8-17.

Perry's chemical engineers handbook (1999), New York, McGraw-Hill, 18-22.

Ricci G., Bealing C. (2003) *Using an integrated approach conserves energy and hydrogen*, «Hydrocarbon Processing», 12, 76-81.

Snamprogetti (1975) *Guida alla progettazione degli impianti petrolchimici e di raffinazione*, Milano, Pirola.

Spiegel L., Meier W. (1987) *Correlations of performance characteristics of the various mellapack types (capacity, pressure drop and efficiency). Proceedings of the 4th International symposium on distillation and absorption*, Brighton, 7-9 September, Sulzer Chemtech Document 22.54.06.40.

Vital T.J. *et al.* (1984) *Estimating separation efficiency*, «Hydrocarbon Processing», 12, 75.

White R.A., Ehmke E.F. (1991) *Materials selection for refineries and associated facilities*, Houston (TX), National Association of Corrosion Engineers, 5-7.

Bibliografia citata

Ballast tray design manual. Bulletin 4900 (1974), Dallas (TX), Glitsch.

Colburn A.P. (1941), «American Institute of Chemical Engineering. Transaction», 37, 805.

Fenske M.R. (1932), «Industrial and Engineering Chemistry», 24, 482.

Gilliland E.R. (1940), «Industrial and Engineering Chemistry», 32, 1101.

Gunness R.C. (1936) *Sc.D. Thesis*, Cambridge (MA), Massachusets Institute of Technology.

Oglebay Norton Co. (1987) *Bulletin 1HP-1*.

Tsai T.C. (1985) *Packed-tower program has special features*, «Oil & Gas Journal», September, 77.

Paolo Ricci
Romolo Montanari

Snamprogetti
San Donato Milanese, Milano, Italia

2.3

Distillazione sotto vuoto del residuo atmosferico

La distillazione atmosferica prevede di operare con temperature in ingresso alla colonna atmosferica non superiori a 370-380 °C per evitare che vi sia formazione di gas di cracking e per impedire il deposito di coke nei serpentini del forno.

La distillazione sotto vuoto è condotta a pressione ridotta, fino a 10-15 mmHg assoluti in testa alla colonna. In generale le temperature in uscita dal forno sono più elevate rispetto a quelle impiegate nella distillazione atmosferica; inoltre, per massimizzare il recupero dei distillati, si abbassa la pressione parziale degli idrocarburi in zona flash, iniettando vapor d'acqua nei serpentini del forno e utilizzando opportune quantità di vapore di stripping sul fondo della colonna stessa.

2.3.1 Funzioni della distillazione sotto vuoto

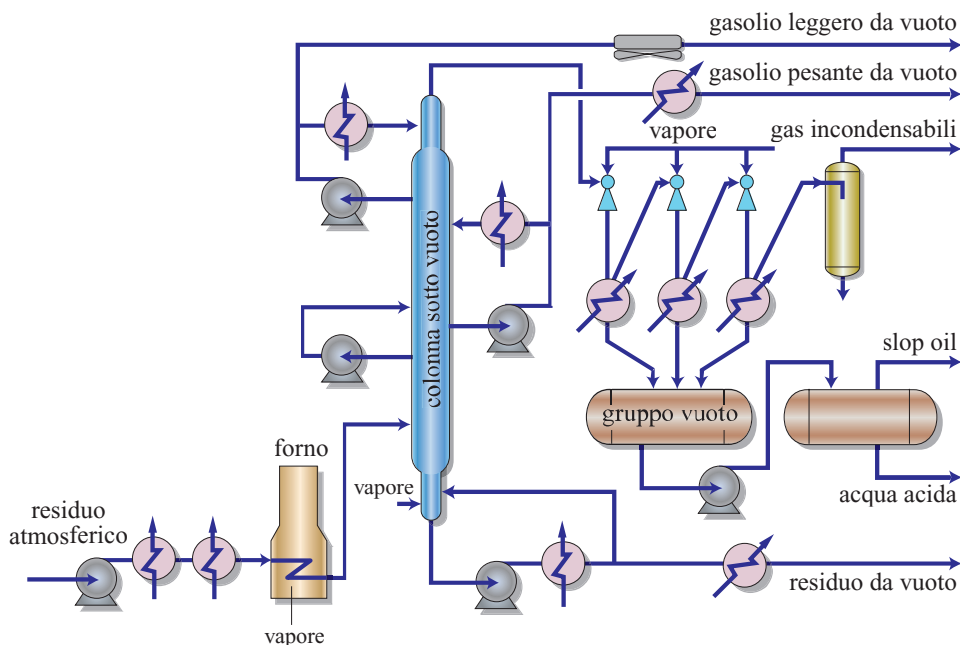
L'unità di distillazione sotto vuoto (vacuum) ha come scopo quello di recuperare ulteriori quantità di distillati (gasoli da vuoto) dal residuo della distillazione atmosferica.

Oltre ai gasoli da vuoto, gli altri prodotti che si ottengono sono il residuo da vuoto, che esce dal fondo della colonna sotto vuoto, una frazione paraffinosa (denominata *slop wax*), che si estrae in generale da un piatto camino posizionato sopra la zona flash, e i gas incondensabili che escono dalla testa della colonna. I gas incondensabili sono costituiti da gas di cracking formatosi nel forno e da aria che trafila all'interno della colonna attraverso i collegamenti flangiati. Il residuo della distillazione sotto vuoto può essere inviato a successivi impianti di conversione oppure può essere utilizzato come componente dell'olio combustibile o nella produzione di lubrificanti e bitumi. Lo schema di principio dell'impianto sotto vuoto è riportato in **fig. 1**.

Il residuo atmosferico, dopo un preriscaldamento negli scambiatori che recuperano calore dai prodotti della colonna sotto vuoto e dai riflussi intermedi (denominati comunemente *circulating refluxes* o *pumparound*), è inviato al forno, in cui la sua temperatura aumenta fino a valori compresi fra 380 e 420 °C per ottenere la vaporizzazione dei distillati richiesti; successivamente è inviato alla zona flash della colonna sotto vuoto. Tale limite di temperatura è determinato dalla necessità di minimizzare le reazioni di cracking termico che portano alla formazione di gas e di materiale carbonioso che tende a depositarsi sui serpentini del forno e sulle parti interne della colonna a più alta temperatura, in particolare nella zona flash e nella sezione immediatamente sopra.

Normalmente in una colonna sotto vuoto sono presenti le seguenti sezioni (**fig. 2**):

- sezione del gasolio leggero da vuoto (LVGO, Light Vacuum Gas Oil). È la sezione superiore dove avviene la condensazione della parte più leggera dei vapori che salgono in colonna. Gli idrocarburi non condensabili e l'aria che trafila all'interno escono dalla testa della colonna e sono rimossi da un sistema di eiettori;
- sezione del gasolio pesante da vuoto (HVGO, Heavy Vacuum Gas Oil). In questa parte condensano i vapori più pesanti. In alcuni casi, per ottenere un maggiore omogeneità della distribuzione dei carichi liquido e vapore della colonna e quindi ridurre il diametro massimo di quest'ultima, può essere opportuno prevedere l'estrazione di una frazione intermedia di gasolio da vuoto (MVGO, Medium Vacuum Gas Oil);
- sezione di lavaggio (*wash oil*). I vapori che salgono dalla zona flash, dove viene alimentata la carica, vengono 'lavati' e parzialmente condensati per ridurre il trascinamento nel distillato superiore (HVGO) della frazione più pesante della carica, che contiene metalli, particelle di coke e componenti asfaltenici. Dal piatto camino, normalmente installato sotto la sezione di wash oil, si ottiene la slop wax, che può essere

fig. 1. Schema tipico di impianto di distillazione sotto vuoto.

fatta ricircolare in ingresso al forno oppure miscelata al residuo da vuoto;

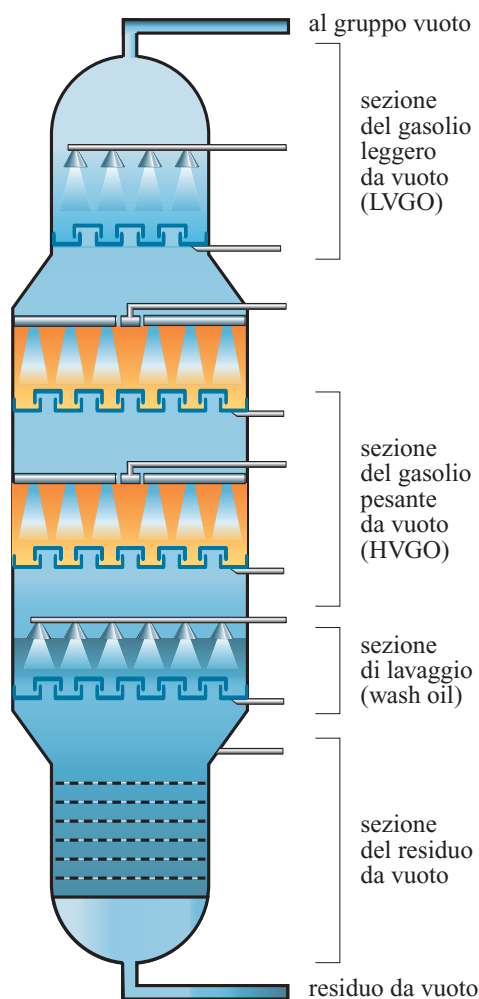
- sezione del residuo da vuoto. Raccoglie gli idrocarburi più pesanti della carica che scendono dalla zona flash e dalla sezione di lavaggio.

2.3.2 Variabili operative

È essenziale, per la corretta operazione di un'unità di distillazione sotto vuoto, considerare l'effetto del cambiamento delle principali variabili operative sulla operazione della colonna.

Grado di vuoto in colonna

Il grado di vuoto in colonna, mantenuto dagli eiettori, influenza positivamente il frazionamento, permettendo fra l'altro di abbassare la temperatura di uscita dal forno e minimizzando il deposito di materiale carbonioso sui serpentini del forno. Operando a maggiori gradi di vuoto, quindi a livelli di pressione assoluta più bassi, le temperature di ebollizione degli idrocarburi si riducono al punto in cui si può ottenere il recupero anche dei componenti più pesanti della frazione gasolio pesante da vuoto che sono presenti nel residuo atmosferico di alimentazione all'impianto, evitando così di raggiungere livelli di temperature che possono comportare la formazione di gas di cracking e di particelle carboniose che vengono trascinate verso le zone superiori della colonna. In sintesi, a parità degli altri parametri operativi, quanto maggiore è il grado di vuoto, tanto più alto è il recupero dei distillati ottenuti con le qualità richieste per i trattamenti a valle. L'ot-

fig. 2. Sezioni di una colonna sotto vuoto.

timizzazione di un impianto di distillazione sotto vuoto richiede di massimizzare il recupero dei distillati e di minimizzare la quantità di residuo da vuoto che viene utilizzato per la produzione di olio combustibile o di bitume, o che deve essere trattato in impianti di cracking termico o catalitico. In generale i gasoli da vuoto alimentano impianti catalitici, per esempio di cracking catalitico a letto fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking) oppure di hydrocracking. Per ottenere buone prestazioni negli impianti catalitici, e in particolare per gli hydrocracking, è raccomandabile, soprattutto per il gasolio pesante da vuoto, minimizzare il contenuto del residuo carbonioso Conradson e dei metalli (nichel, vanadio, ecc.). Si ottengono elevati contenuti del residuo carbonioso quando, per effetto dell'elevata temperatura, si verificano fenomeni di cracking con formazione di particelle carboniose che vengono trascinate nella frazione gasolio pesante da vuoto. La formazione di elevate quantità di particelle carboniose riduce infatti l'efficienza della sezione di lavaggio, peggiorando il frazionamento e aumentando quindi il contenuto di componenti del residuo da vuoto, con alto contenuto di residuo carbonioso Conradson e di metalli, nel gasolio pesante da vuoto. Naturalmente la riduzione di pressione in colonna comporta un aumento dei volumi dei vapori che salgono dalla zona flash verso la testa della colonna; è pertanto necessario dimensionare opportunamente il diametro della colonna per evitare che velocità eccessive dei vapori possano causare trascinamenti di prodotti pesanti nei distillati. Al contrario, un aumento della pressione di testa colonna riduce, a parità di temperatura in uscita dal forno, il vaporizzato in zona flash e quindi diminuisce le rese dei distillati e abbassa il punto iniziale di distillazione del residuo da vuoto. Nella **tab. 1** è mostrato il tipico profilo della temperatura e della pressione, in corrispondenza degli stadi teorici, per una colonna sotto vuoto. Gli stadi 15 e 16 simulano i piatti di stripping del residuo da vuoto. Possono anche essere raggiunti vuoti più spinti (30-40 mmHg) nella zona flash; in questo caso è necessario installare uno stadio di eiettore (eiettore booster) sui vapori in uscita dalla testa della colonna sotto vuoto.

Temperatura di uscita dal forno sotto vuoto

Ogni variazione nella temperatura di uscita dal forno altera l'equilibrio all'interno della colonna sotto vuoto, variando il profilo delle temperature e la qualità e la resa dei distillati. Un aumento porterà a una maggiore vaporizzazione e a un appesantimento dei distillati, mentre variazioni opposte sono indotte da una riduzione della temperatura. Una temperatura troppo elevata porta ad avere reazioni di cracking con formazione di depositi carboniosi, in particolare sui serpentini del forno, determinando la necessità di più frequenti fermate dell'impianto per la pulizia del forno (decoking).

tab.1. Profili di pressione e temperatura in una colonna di distillazione operante sotto vuoto (non molto spinto)

Piatto	Temperatura (°C)	Pressione (bar assoluti)	Pressione (mmHg assoluti)
1	80	0,112	84,0
2	135	0,114	85,5
3	185	0,115	86,2
4	229	0,117	87,7
5	245	0,119	89,5
6	256	0,120	90,0
7	273	0,122	91,5
8	293	0,124	93,0
9	318	0,126	94,5
10	338	0,127	95,3
11	359	0,129	96,8
12	369	0,131	98,3
13	376	0,132	99,0
14	380	0,134	100,5
15	386	0,136	102,0
16	380	0,154	115,5

Per limitare la temperatura in uscita dal forno si può prevedere l'iniezione di vapor d'acqua nei serpentini. Questa iniezione permette di abbassare la pressione parziale degli idrocarburi e quindi, a parità di vaporizzato, diminuire la temperatura; inoltre l'iniezione di vapore aumenta la velocità fino a un valore ottimale per minimizzare il tempo di permanenza degli idrocarburi nei serpentini del forno nell'area soggetta alla più alta temperatura dei fumi.

Portata di vapore di stripping alla colonna sotto vuoto

Vapore surriscaldato è normalmente iniettato nel fondo colonna per rimuovere la parte di distillati pesanti che rimane dispersa nella frazione liquida in uscita dal forno. Un tipico valore della portata di vapore di stripping è pari al 2-3% in peso rispetto alla portata di residuo da vuoto uscente dal fondo colonna. Una portata troppo bassa tende a lasciare una parte di componenti della frazione gasolio pesante da vuoto nel residuo da vuoto, mentre un valore troppo elevato può causare dei trascinamenti verso l'alto di prodotto pesante, con conseguente contaminazione dei distillati prelevati dalla colonna nella zona al di sopra della zona flash. Il vapore di stripping consente anche di ridurre la pressione parziale degli idrocarburi e quindi, a

parità di resa totale dei distillati ottenuti, di diminuire la temperatura in zona flash.

In alcuni casi si può prevedere anche una distillazione sotto vuoto ‘a secco’, quindi senza iniezione di vapore nei serpentini del forno e senza vapore di stripping. In questo ultimo caso la resa dei distillati è in genere inferiore, ma si ha il vantaggio di avere una colonna sotto vuoto con un diametro minore; infatti la portata dei vapori è molto minore in quanto non è presente il vapor d’acqua nella fase vapore che sale verso la testa della colonna. Ai fini della massimizzazione del recupero dei distillati, nel caso di operazione ‘a secco’ si dovrà minimizzare la pressione operativa assoluta.

Portate e temperature dei riflussi in colonna

Tutto il calore che non viene rimosso attraverso i prodotti uscenti dalla colonna sotto vuoto deve essere rimosso tramite *circulating refluxes*, cioè estraendo del liquido dalla colonna in sezioni opportune e, dopo averlo raffreddato, inviandolo nuovamente in colonna. La quantità di calore asportata da ogni circulating reflux è funzione della temperatura di prelievo, della temperatura di ritorno e della sua portata. Inoltre la quantità di calore è determinante per il bilancio termico della colonna e per i profili delle portate di liquido e di vapore nelle varie sezioni della colonna. La distribuzione del calore asportato lungo la colonna è funzione della resa delle varie frazioni (LVGO, MVGO e HVGO) che si desidera ottenere, del grado di frazionamento richiesto tra frazioni contigue estratte dalla colonna e del livello termico a cui il calore è rimosso.

Temperatura di fondo della colonna vuoto

Una più elevata temperatura nella sezione di stripping della colonna sotto vuoto determina un maggiore recupero di distillati ma favorisce le reazioni di cracking, con conseguente incremento della portata di gas incondensabili e maggior formazione di materiale carbonioso sui piatti della colonna sotto vuoto. Per evitare questi problemi, si prevede di mantenere la temperatura del residuo da vuoto a un valore predefinito, mediante il raffreddamento (quench) con ricircolazione di una parte di residuo da vuoto freddo. Inoltre si minimizza il tempo di permanenza sul fondo della colonna.

Portate delle estrazioni laterali dalla colonna di distillazione

Il punto finale dei tagli laterali può essere aggiustato in maniera simile a quanto descritto nella sezione di distillazione atmosferica, mentre il punto iniziale non può essere modificato perché di norma non sono previste le colonne di stripping laterali (stripper). Tali stripper sono previsti solamente nei casi in cui le frazioni laterali dalla colonna sotto vuoto sono utilizzate per la produzione di basi lubrificanti.

2.3.3 Realizzazione del vuoto

La pressione operativa è mantenuta attraverso un sistema di eiettori che utilizzano come fluido motore vapor d’acqua, di norma a media pressione. La dimensione e il numero di eiettori e condensatori sono determinati dal grado di vuoto richiesto e dalle caratteristiche del vapore in uscita dalla testa della colonna sotto vuoto. Nel caso di una pressione in zona flash intorno a 30 mmHg, normalmente si utilizza un sistema di realizzazione del vuoto (gruppo vuoto) a tre stadi. Il primo stadio di eiettori comprime i vapori di testa fino a una pressione sufficiente a ottenere, nel condensatore installato immediatamente a valle, la condensazione degli idrocarburi e della maggior parte del vapore d’acqua presente, incluso il vapore motore. Il secondo e il terzo stadio sono invece impiegati per aumentare la pressione dei gas incondensabili fino a una pressione leggermente superiore a quella atmosferica, per poterne permettere l’uso come gas combustibile in bruciatori speciali o lo scarico a torcia. Tra due stadi successivi di eiettori è previsto un condensatore. Il grado di vuoto raggiungibile è limitato dalla portata dell’acqua di raffreddamento disponibile e dalla sua temperatura di ingresso.

Il carico al gruppo vuoto è costituito da: *a*) gas incondensabili, cioè gas di cracking generato nel forno e aria entrata nel sistema attraverso gli accoppiamenti flangiati delle apparecchiature e delle tubazioni che operano sotto vuoto; *b*) idrocarburi condensabili uscenti dal piatto di testa della colonna, corrispondenti alle condizioni di temperatura e pressione del piatto, tenendo conto anche di eventuali trascinamenti; *c*) vapore di spinta introdotto nei serpentini del forno sotto vuoto; *d*) vapore di stripping inviato nel fondo colonna sotto vuoto.

I gas non condensabili sono generati nei serpentini del forno per effetto delle reazioni di cracking. Il carico al gruppo vuoto può essere influenzato da un cattivo frazionamento della sezione di distillazione atmosferica, nel caso di trascinamenti di prodotti leggeri dovuti a una inadeguata rimozione di calore nella sezione di testa della colonna e quindi a un’insufficiente condensazione della frazione LVGO.

Il principio su cui si basa l’operazione di un eiettore (**fig. 3**) è quello di convertire l’energia del vapor d’acqua

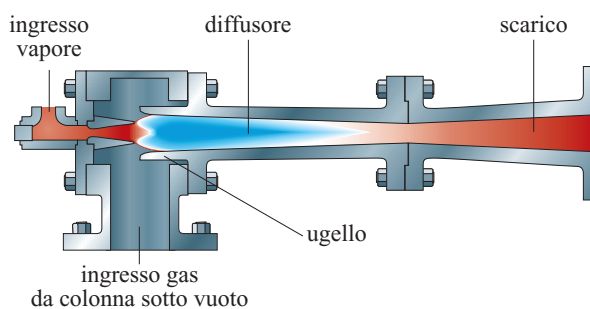



fig. 3. Sezione di un eiettore.

usato come fluido motore in energia cinetica attraverso un'espansione adiabatica. Nell'ugello le sezioni di passaggio vanno diminuendo, con conseguente crescita della velocità e diminuzione della pressione del fluido motore. Al contrario, nel successivo diffusore la velocità del fluido diminuisce e la pressione aumenta fino a raggiungere la contropressione esistente all'uscita dell'eiettore. Fra l'ugello e il diffusore si trova il punto con la pressione statica più bassa; questa pressione è circa pari a quella del fluido di processo in arrivo dalla colonna sotto vuoto. In questo punto il fluido aspirato si miscela con il vapore motore che passa attraverso l'ugello con una velocità di uscita pari a 3-4 volte quella del suono. Quindi la miscela di vapore e gas proveniente dalla colonna sotto vuoto entra nel diffusore, dove nella parte convergente (regime supersonico) la velocità è convertita in pressione via via che la sezione si riduce; nella parte divergente (regime subsonico) la velocità è ulteriormente ridotta, con conseguente aumento di pressione. La temperatura e la pressione del vapore sono parametri critici per il dimensionamento di un gruppo vuoto; normalmente viene richiesto l'utilizzo di vapore surriscaldato in quanto la presenza di trascinamenti d'acqua sotto forma di goccioline può produrre erosione delle parti interne dell'eiettore a causa dell'elevata velocità.

In alternativa all'impiego di soli eiettori, si può utilizzare un sistema misto costituito da eiettori e pompe ad anello liquido disposti in serie. Normalmente si utilizzano gli eiettori fino a ottenere pressioni assolute di circa 150-200 mmHg, mentre le pompe ad anello liquido consentono di raggiungere la pressione di scarico richiesta. Questa soluzione viene adottata qualora si intenda ridurre il consumo di vapore a media pressione, a fronte di un incremento di consumo di energia elettrica.

2.3.4 Processi

L'impianto di distillazione sotto vuoto ha una struttura di base, che è stata descritta in precedenza. Di seguito sono elencate diverse configurazioni delle tipologie dello schema di processo.

Colonne sotto vuoto operanti con vapore di stripping (wet) o senza (dry)

In una colonna operante in condizione wet, il vapor d'acqua è normalmente iniettato nei passi del forno e nello stripper previsto sotto la zona flash della colonna stessa, con il risultato di aumentare la vaporizzazione del liquido. In una colonna wet è sempre presente un precondensatore a monte del sistema degli eiettori per condensare il vapor d'acqua iniettato nel forno e/o nello stripper del residuo da vuoto, al fine di ridurre il carico in ingresso al primo stadio di eiettore e quindi abbassare il consumo del vapore motore. Una colonna wet opera a pressioni superiori rispetto a una colonna dry: la pressione deve essere sufficientemente alta da permettere la condensazione del vapor d'acqua nel precondensatore.

In una colonna operante in condizioni dry non c'è iniezione di vapor d'acqua, né nei serpentini del forno, né in colonna. Questa configurazione può raggiungere quasi lo stesso grado di vaporizzazione della configurazione wet, purché la colonna operi a una pressione inferiore in zona flash (tipico valore 25-30 mmHg); l'equivalente configurazione wet richiederebbe pressioni di circa 80-85 mmHg.

Per frazionamenti sotto vuoto molto spinti (temperatura iniziale TBP, True Boiling Point, del residuo da vuoto oltre 535 °C) normalmente si opera in condizioni wet, in quanto questa operazione permette di tenere profili di temperatura inferiori, a parità di distillati ottenuti, rispetto all'operazione dry e pertanto riduce il cracking.

Unità sotto vuoto per la produzione di lubrificanti

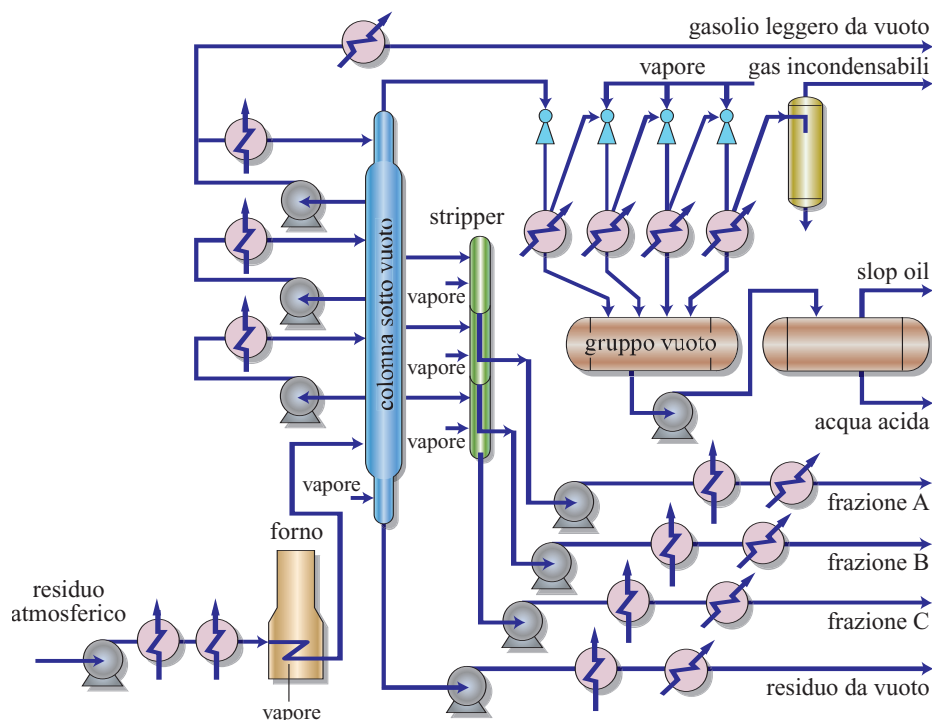
Questa unità (**fig. 4**) è progettata per produrre frazioni di distillati ad alta qualità utilizzate per la produzione di oli lubrificanti. Ogni distillato è caratterizzato da una determinata viscosità a cui corrisponde una classe di oli lubrificanti. Per evitare il deterioramento termico dei distillati, la colonna opera in condizioni wet e a livelli di vuoto spinto. Inoltre è necessario ottenere un buon grado di frazionamento tra frazioni contigue estratte dalla colonna.

Unità sotto vuoto per la produzione di bitumi

Il residuo dalla distillazione sotto vuoto può essere utilizzato come carica a un impianto di produzione bitumi. L'operazione della colonna sotto vuoto deve essere tale da produrre un residuo da vuoto che permetta di ottenere adeguate caratteristiche reologiche del bitume (per esempio, indice di penetrazione e punto di rammollimento). Un incremento del grado di vuoto nella colonna avrà come risultato la produzione di un bitume più 'consistente', caratterizzato da più alte temperature di rammollimento e minore penetrazione.

2.3.5 Caratteristiche dei dispositivi di contatto

Per la colonna sotto vuoto si utilizzano in genere dispositivi di contatto analoghi a quelli descritti nel cap. 2.2 con riferimento alla distillazione atmosferica. Va tuttavia osservato che la colonna, operando in condizioni di alti livelli di vuoto e, nel caso di impianto sotto vuoto wet, in presenza di significative quantità di vapor d'acqua, è interessata da elevate portate di vapori (vapori idrocarburici e vapor d'acqua). Inoltre, dati la natura della carica e il livello di temperature a cui viene esercita la sezione di fondo della colonna, si possono avere

fig. 4. Schema tipico di un'unità sotto vuoto per la produzione di basi lubrificanti.

trascinamenti di materiale carbonioso che tende a depositarsi sui dispositivi di contatto. Pertanto viene data la preferenza all'impiego di impaccamenti di tipo ordinato (o strutturato), in considerazione sia delle basse perdite di carico sia dell'elevata capacità.

Soprattutto per le sezioni di lavaggio e di prelievo del gasolio pesante da vuoto si deve evitare il deposito di materiale carbonioso sugli interni della colonna, in quanto l'ostruzione delle aree di passaggio dei vapori tenderebbe ad aumentare le perdite di carico e quindi, a parità di temperatura in uscita dal forno, ad aumentare la pressione in zona flash, con conseguente riduzione della resa dei distillati e deterioramento della loro qualità.

È inoltre necessario assicurare un flusso continuo di liquido pulito all'interno di ciascuno strato di impaccamento, e in particolare su quelli critici, per evitare il deposito di materiale carbonioso. A questo scopo vengono installati dei filtri sulla mandata della pompa dei riflussi intermedi, per rimuovere eventuali particelle solide, e degli ugelli spruzzatori su speciali distributori al di sopra di ogni impaccamento, con lo scopo di assicurare la 'bagnabilità' di tutto lo strato (v. ancora fig. 2).

2.3.6 Problemi di corrosione e materiali

I fenomeni corrosivi in un impianto di distillazione sotto vuoto sono dovuti principalmente a un alto contenuto di zolfo nella carica e nei prodotti, alla presenza di acidi naftenici e alle condense acide nel sistema eiettori e condensazione di testa.

Corrosione da zolfo

I prodotti solforosi alto-bollenti sono costituiti essenzialmente da zolfo organico presente nei gruppi aromatici policiclici contenuti nelle molecole del residuo atmosferico. Alcuni di questi si decompongono nel forno dando origine a solfuro di idrogeno, che viene rimosso dalla testa della colonna insieme ai gas incondensabili, altri invece si distribuiscono nei tagli laterali e nel prodotto di fondo. Pertanto è necessario scegliere materiali opportuni (tipicamente acciai martensitici con contenuto di cromo variabile dal 5 al 13%, a seconda del tipo di apparecchiatura) per evitare gravi problemi di corrosione. Il solfuro di idrogeno prodotto dalla decomposizione dei prodotti pesanti manifesta la sua aggressività in tutta la zona di testa (eiettori, condensatori e apparecchiature relative), dove si ha condensazione del vapore d'acqua.

Acidi naftenici

Come per l'impianto di distillazione atmosferica, anche in quello sotto vuoto è importante considerare il numero di neutralizzazione dei singoli prodotti e la naftenicità del greggio di origine per avere l'indicazione della corrosività o meno delle diverse frazioni ottenute dall'impianto. Gli acidi naftenici si concentrano essenzialmente nel gasolio pesante (HVGO) e quindi interessano la zona della colonna in cui si separa tale prodotto e il relativo circuito, fino a quando la temperatura viene

ridotta a valori inferiori a 250 °C. Anche il forno, le tubazioni di trasferimento (*transfer line*), la zona flash e la sezione del gasolio pesante da vuoto rappresentano aree di possibile attacco corrosivo, per cui è necessario adottare un'opportuna scelta dei materiali. Tipicamente vengono impiegati acciai austenitici (tipo AISI 316L o 317).

Scelta dei materiali

Da quanto esposto si evince che nell'impianto sotto vuoto i problemi corrosivi sono in parte simili a quelli della distillazione atmosferica e si manifestano essenzialmente nelle sezioni o apparecchiature descritte di seguito.

Sezione di preriscaldamento della carica. In particolare nella parte più calda, sopra i 250 °C, si può avere attacco del materiale dovuto alla presenza di zolfo (sulfiding), per cui si utilizzano acciai a maggior contenuto di cromo. I serpentini del forno (alta temperatura e alte velocità interne) sono di solito realizzati in 5Cr-0,5Mo oppure in 9Cr-1Mo, in funzione del contenuto di zolfo della carica e del livello di temperatura in uscita dal forno. Nel caso di presenza di acidi naftenici il materiale dei serpentini è in acciaio inossidabile tipo AISI 316L.

Colonna sotto vuoto. È normalmente in acciaio al carbonio, rivestita internamente (cladding) con 3 mm di 13 Cr (acciai tipo 405, 410 o 410S); in caso di presenza di acidi naftenici nel greggio di carica si utilizza per il rivestimento interno acciaio inossidabile tipo AISI 316L.

Bibliografia generale

GEA Wiegand GmbH (1970-1984) *Technical Bulletins*, Ettlingen (Germany).

Graham Manufacturing Co. Inc. (1999) *Technical Bulletins*, Batavia (NY).

Hatch L.F., Matar S. (1981) *From hydrocarbons to petrochemicals*, Houston (TX), Gulf, 8-17.

Kister H. Z. (1992) *Distillation design*, New York, McGraw-Hill, Chapter 9.

Lines J.R., Frens L.L. (1995) *Troubleshooting crude vacuum tower overhead ejector systems*, «Hydrocarbon Processing», 3.

Martin G.R. (2002) *Vacuum unit design effect on operating variables*, «Petroleum Technology Quarterly», Summer, 85-91.

Martin G.R. *et al*. (1994) *Understand vacuum-system fundamentals*, «Hydrocarbon Processing», 10, 91-98.

Snamprogetti (1975) *Guida alla progettazione degli impianti petrolchimici e di raffinazione*, Milano, Pirola.

Spiegel L., Meier W. (1987) *Correlations of performance characteristics of the various mellapack types (capacity, pressure drop and efficiency)*, in: *Proceedings of the 4th International symposium on distillation and absorption*, Brighton, 7-9 September, Sulzer Chemtech Document 22.54.06.40.

White R.A., Ehmke E.F. (1991) *Materials selection for refineries and associated facilities*, Houston (TX), NACE, 5-7.

Paolo Ricci
Romolo Montanari

Snamprogetti
San Donato Milanese, Milano, Italia

3

PROCESSI CON VALENZA AMBIENTALE

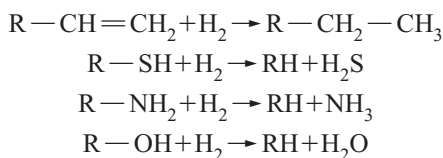
3.1

Hydrotreating

3.1.1 Introduzione

Il termine *hydrotreating* designa una vasta gamma di processi catalitici di idrogenazione estesamente impiegati nell'industria della raffinazione, con finalità che vanno dalla saturazione di idrocarburi insaturi, sia olefinici che aromatici, alla rimozione di elementi indesiderati (zolfo, azoto, ossigeno e metalli) da varie frazioni petrolifere.

Mentre nelle reazioni di saturazione viene semplicemente aumentato il rapporto idrogeno/carbonio della molecola interessata, nelle reazioni di eliminazione dell'elemento indesiderato la specie in questione viene trasformata in un idrocarburo, subendo modifiche più o meno limitate della propria struttura molecolare e perdendo l'eteroatomo sotto forma di una specie inorganica semplice:

$$R-CH=CH_2+H_2 \rightarrow R-CH_2-CH_3$$
$$R-SH+H_2 \rightarrow RH+H_2S$$
$$R-NH_2+H_2 \rightarrow RH+NH_3$$
$$R-OH+H_2 \rightarrow RH+H_2O$$

dove R indica una porzione idrocarburica delle molecole.

L'hydrotreating rappresenta la classe di processi catalitici più diffusa nell'industria della raffinazione; esso differisce dalla idroconversione (*hydrocracking*), che invece agisce sulla struttura della molecola tramite reazioni di cracking e isomerizzazione. I processi di hydrotreating servono sia a migliorare le caratteristiche dei prodotti finiti (in modo da rispettare le specifiche commerciali e ambientali), sia a preparare le cariche per altri processi i cui catalizzatori e le cui condizioni operative richiedono la minima presenza possibile di zolfo, azoto, metalli o molecole insature.

I diversi processi prendono nomi diversi a seconda della funzione principale che esplicano: saturazione o idrogenazione (HYD, Hydrogenation), idrodesolforazione (HDS, Hydrodesulphurization), idrodeazotazione (HDN, Hydrodenitrogenation), idrodemetallizzazione (HDM, Hydrodemetallization), riduzione del carbonio Conradson (CCR). La **tab. 1** riporta le principali tipologie di processi di hydrotreating, unitamente alle maggiori correnti di raffineria che possono essere sottoposte a tali trattamenti, mentre lo schema della **fig. 1** mostra come i processi di hydrotreating (in questo caso, soprattutto l'idrodesolforazione) possono essere incorporati in un tradizionale schema di raffineria. L'hydrotreating delle benzine di prima distillazione serve a preparare l'alimentazione ai processi di isomerizzazione e reforming, praticamente eliminando zolfo e azoto, che agiscono da veleni per i catalizzatori. Il trattamento con idrogeno del cherosene e dei gasoli ha lo scopo di portare a norma (mediante desolforazione) il prodotto destinato alla commercializzazione. Nello schema della fig. 1 non sono considerati i processi specifici per la saturazione degli aromatici.

A parte casi particolari, l'eliminazione di zolfo, azoto, ossigeno e metalli si ottiene contemporaneamente in un unico processo. Poiché lo zolfo è l'elemento indesiderato contenuto in maggiore quantità e più soggetto a vincoli ambientali e commerciali, le reazioni di desolforazione rivestono particolare importanza e spesso identificano in raffineria i relativi processi di idroraffinazione, che, infatti, nella terminologia comune prendono il nome di processi di idrodesolforazione, sebbene svolgano anche altre funzioni oltre alla desolforazione.

3.1.2 Evoluzione e diffusione dei processi di hydrotreating

L'evoluzione della sensibilità e della normativa ambientale ha subito una progressiva accelerazione a partire dagli ultimi due decenni del 20° secolo, con una ulteriore intensificazione nei primi anni di questo secolo. Sono state così introdotte specifiche via via più severe per i combustibi-

tab. 1. Correnti di raffineria sottoposte a hydrotreating e scopo del trattamento

Reazione principale	Corrente	Scopo primario del trattamento
HYD* (Idrogenazione)	Cherosene e jet fuel	Idrogenazione degli aromatici per migliorare il punto di fumo
	Diesel	Idrogenazione degli aromatici per migliorare l'indice di cetano e per adeguamento alle specifiche
	Alimentazione al cracking	Parziale saturazione dei poliaromatici per migliorare la conversione e la selettività e per diminuire il coking sul catalizzatore
	Prodotti del cracking catalitico	Idrogenazione delle olefine: aumento della stabilità, riduzione delle gomme
	Benzine di pirolisi	Idrogenazione delle olefine: aumento della stabilità, riduzione delle gomme
* anche riduzione del contenuto di zolfo se presente	Gas da steam cracking (petrolchimica)	Idrogenazione selettiva: eliminazione dei composti acetilenici
	Oli lubrificanti	Trattamento degli oli, vergine e usati, per migliorarne stabilità e qualità
HDS (Idrodesolforazione)	Alimentazione al reforming catalitico	Eliminazione dei veleni per il catalizzatore
	Diesel	Adeguamento alle specifiche
	Combustibili vari	Adeguamento alle specifiche
	Prodotti vari di distillazione	Eliminazione degli odori (solventi) e stabilizzazione
	Alimentazione a hydrocracking dei residui	Riduzione dei veleni per il catalizzatore
	Alimentazione a steam cracking	Eliminazione dei veleni per il catalizzatore
	Alimentazione al coking	Riduzione dello zolfo nel coke prodotto
	Residui	Adeguamento alle specifiche o pretrattamento delle cariche ai processi di upgrading
HDN (Idrodeazotazione)	Oli lubrificanti	'Polishing' per migliorare la stabilità
	Alimentazione al cracking catalitico e all'hydrocracking dei residui	Eliminazione dei veleni (NH_3) per i siti acidi
HDM (Idrodemetallizzazione)	Alimentazione al cracking catalitico e all'hydrocracking dei residui	Riduzione della deposizione di metalli, del cracking non selettivo, del deposito di coke, della distruzione delle zeoliti
	Residui	Riduzione della deposizione di metalli
CCR (Riduzione del carbonio Conradson)	Residui e alimentazione al cracking	Riduzione della deposizione di coke sui catalizzatori

li e per i carburanti per autotrazione, anche sulla base di direttive che hanno stabilito limiti precisi per le emissioni allo scarico degli autoveicoli (**fig. 2**). I programmi Auto-Oil statunitensi ed europei hanno fornito al decisore politico una valutazione obiettiva dell'insieme di misure (inclusa la qualità dei carburanti) necessarie per ridurre le emissioni provenienti dal traffico veicolare.

Tutto ciò ha comportato una evoluzione e una maggiore diffusione dei processi di hydrotreating, che hanno assunto una importanza crescente per la riformulazione dei carburanti e dei combustibili in genere. La necessità di ridurre il contenuto di zolfo a livelli progressivamente tendenti a zero ha comportato modifiche ai processi e ai catalizzatori per idrodesolforazione, come verrà evidenziato nel seguito.

La riduzione del contenuto di aromatici nei distillati medi, oltre a migliorare il numero di cetano e quindi la qualità dei diesel, riduce la fumosità e l'emissione di particolato, di idrocarburi policiclici e di ossidi di azoto; da qui l'esigenza, a partire soprattutto dal Duemila, di introdurre processi specifici per l'idrogenazione degli aromatici e la riduzione degli idrocarburi policiclici.

La contemporanea diffusione dei processi di conversione per la riduzione degli oli pesanti e dei residui in genere ha poi aumentato ulteriormente il volume di prodotti da sottoporre a hydrotreating. Anche l'impiego diretto di alimentazioni più pesanti, inclusi i carburanti di sintesi ottenuti da carbone e da sabbie o scisti bituminosi, ha allargato la sfera d'azione dei processi di hydrotrea-

fig. 1. Processi di hydrotreating (HDS) inseriti in un tipico ciclo di raffinazione.

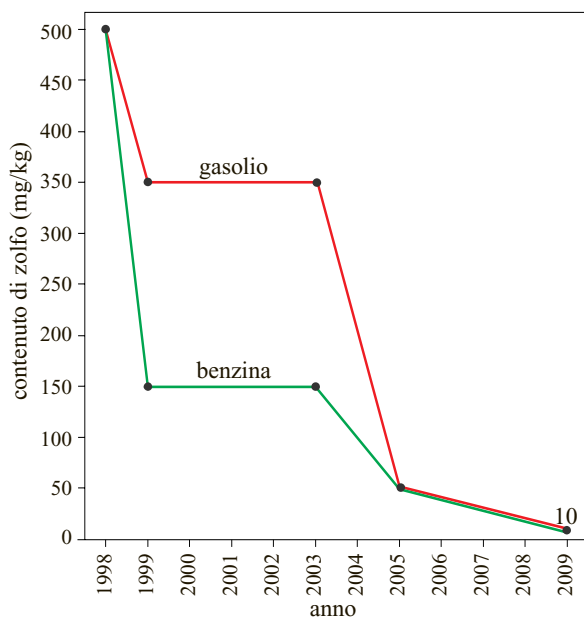
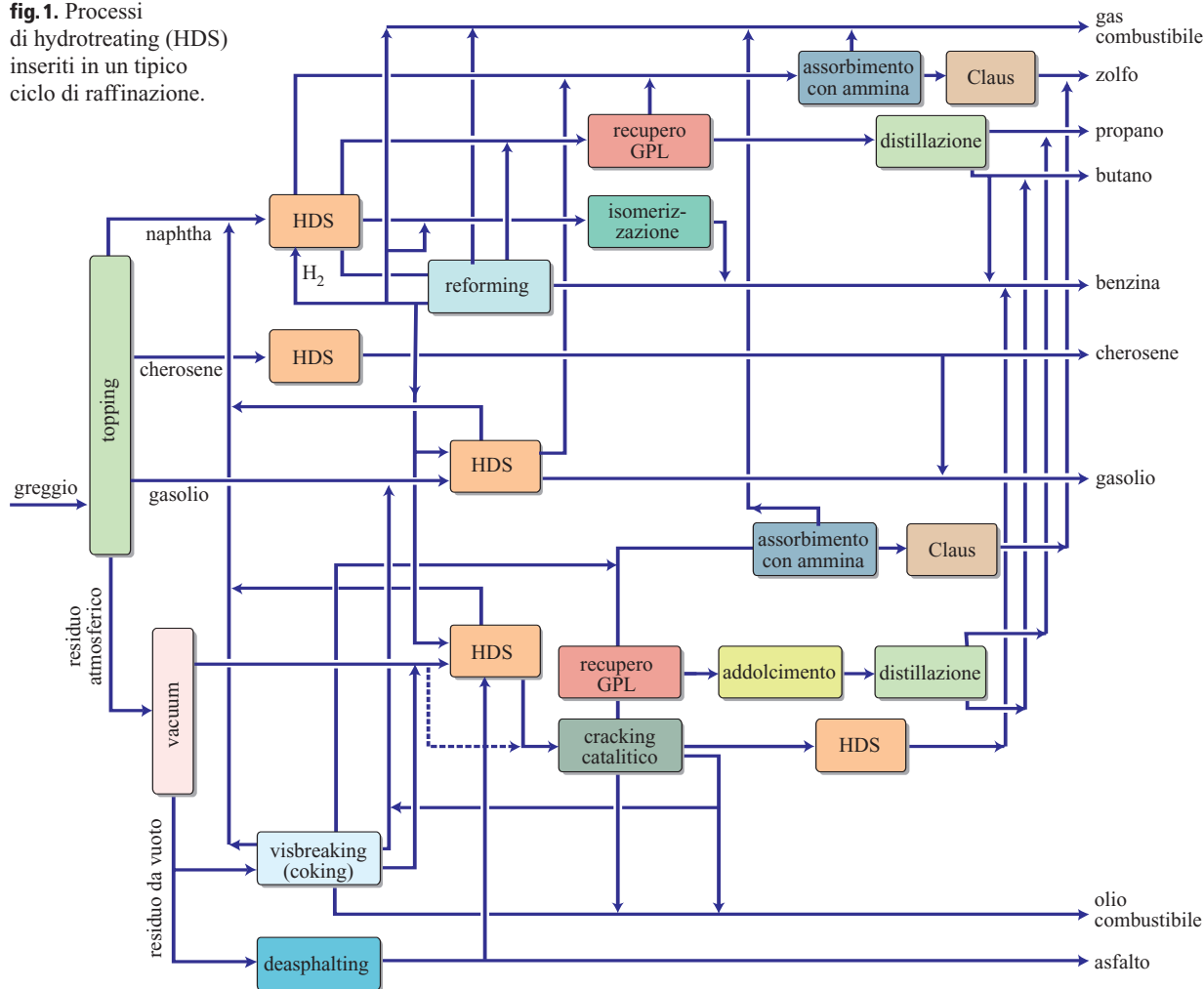



fig. 2. Evoluzione dei limiti di specifica europei per il contenuto di zolfo nei carburanti.

ting, aumentando anche l'importanza della idrodemetallizzazione e della idrodeazotazione.

3.1.3 Chimica e termodinamica del processo

Generalità

Le reazioni di hydrotreating possono essere suddivise in due classi principali:

- saturazione di idrocarburi insaturi;
- eliminazione di eteroatomi (zolfo, azoto, ossigeno, vanadio, nichel) dalle molecole che li contengono.

Come già evidenziato, le reazioni della seconda classe vengono spesso realizzate (più o meno completamente) in un unico processo (HDS). La **fig. 3** riporta le principali tipologie di composti aromatici ed eteroatomici presenti nel petrolio; composti olefinici, diolefinici e acetilenici, non presenti in origine, possono formarsi a seguito di particolari processi, come quelli di cracking (termici e catalitici).

COMPOSTI DELLO ZOLFO

R—SH mercaptani; R—S—R′ solfuri; R—S—S—R′ disolfuri

tiofeni; benzotiofeni; dibenzotiofeni

COMPOSTI DELL'AZOTO

pirrolo; indoli; carbazoli

piridina; chinoline; acridine

COMPOSTI DELL'OSSIGENO

furano; acidi carbossilici; fenoli

AROMATICI

benzene; tetralina; bisfenile

naftaleni; antracene

fenantreni; pirene

STRUTTURA BASE DELLE PORFIRINE

TIPICA STRUTTURA DI COMPOSTI ASFALTENICI

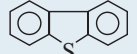
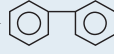
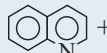
fig. 3. Composti eteroatomici e aromatici presenti nelle frazioni petrolifere (Topsøe *et al.*, 1996).

La **fig. 4** mostra alcune tipiche reazioni di hydrotreating. Sia le reazioni di idrogenazione che quelle di rottura dei legami C—S, C—N e C—O sono esotermiche. L'esotermicità è diversa per le varie reazioni; essa è generalmente compresa nell'intervallo 50-70 kJ/mol H_2 per le reazioni di rottura dei legami C—S e C—N, mentre è più alta per l'idrogenazione dei legami olefinici (70-130 kJ/mol H_2) (Topsøe *et al.*, 1996; Giavarini, 1999; Heinrich e Kasztelan, 2001).

Entrambe le classi di reazioni sono generalmente favorite dall'aumento della pressione di idrogeno e, compatibilmente con le cinetiche, da una diminuzione della temperatura. L'idrogenazione degli aromatici richiede condizioni più drastiche rispetto a quella delle olefine.

La stechiometria delle reazioni dipende dalla natura dell'eteroatomo e dell'insaturazione. Anche a parità di eteroatomo, i vari composti presenti nel petrolio hanno reattività e cinetiche differenti; la presenza di anelli aromatici complica ulteriormente la sequenza delle possibili reazioni.

Idrogenazione (HYD)

Le reazioni di idrogenazione interessano le olefine e le diolefine, che tendono a polimerizzare nei prodotti,

1) $C_2H_5SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S$

2) $C_2H_5SC_2H_5 + 2H_2 \rightarrow 2C_2H_6 + H_2S$

3) $RSSR' + 3H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$

4) (tetraidrotiofene) $+ 2H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$

5) (tiofene) $+ 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$

6) (dibenzotiofene) $+ 4H_2 \rightarrow$ (bifenile) $+ H_2S$

7) $RNH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$

8) (chinolina) $+ 4H_2 \rightarrow$ (propilbenzene, C_3H_7) $+ NH_3$

9) $ROH + H_2 \rightarrow RH + H_2O$

10) (furano) $+ 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2O$

11) (fenolo, OH) $+ H_2 \rightarrow$ (benzene) $+ H_2O$

12) (benzene) $+ 3H_2 \rightarrow$ (cicloesano)

13) $C_5H_{11}CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow C_5H_{11}CH_2{-}CH_3$

fig. 4. Tipiche reazioni che hanno luogo nei processi di hydrotreating.

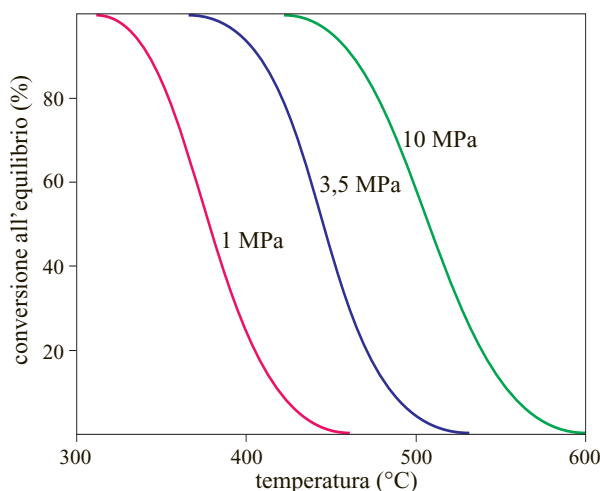



fig. 5. Conversione all'equilibrio in funzione della temperatura per la reazione di idrogenazione del benzene a cicloesano, a diverse pressioni parziali di idrogeno.

nonché gli aromatici e i poliaromatici; poliaromatici e diolefine sono precursori del coke. Alcune correnti dell'industria petrolchimica possono richiedere l'idrogenazione selettiva di determinate classi di idrocarburi insaturi: un esempio tipico è l'idrogenazione a olefine dell'acetilene e/o del butadiene nei prodotti dello steam cracking.

L'idrogenazione catalitica delle olefine è relativamente facile, anche a basse pressioni di idrogeno (0,2-0,3 MPa), e comporta una elevata esotermicità. La reattività diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena e dei gruppi sostituenti adiacenti al doppio legame. In caso di presenza di apprezzabili quantità di composti olefinici (per esempio, in frazioni provenienti da processi termici), può essere necessario un pretrattamento idrogenante per saturarli, prima di un processo di idrodesolforazione.

Diversamente dalle olefine, l'idrogenazione dell'anello aromatico richiede alte pressioni di idrogeno; essa è quindi relativamente difficile nelle condizioni dei normali processi di idrodesolforazione, come si vedrà in seguito. La **fig. 5** mostra la conversione all'equilibrio per il sistema benzene-cicloesano a diverse pressioni e temperature. Le cinetiche di idrogenazione dei diversi composti aromatici dipendono molto dalla natura del catalizzatore. Con i tradizionali catalizzatori di idrodesolforazione a base di cobalto e molibdeno (Co/Mo), esse aumentano in genere con il numero di anelli presenti nella molecola. Fa eccezione il fenantrene che, pur avendo lo stesso numero di anelli dell'antracene, presenta una diversa reattività con l'idrogeno, a causa della differente distribuzione della densità elettronica. Così, le costanti cinetiche per il benzene, il fenantrene, il naftalene e l'antracene stanno tra loro nel rapporto 1:4:20:40.

Anche la presenza di gruppi sostituenti sull'anello benzenico influisce sulla velocità di idrogenazione: così, è più facile idrogenare l'etilbenzene rispetto al toluene e agli xileni, a loro volta più reattivi del benzene. In strutture ad anelli condensati, quali si trovano nelle frazioni petrolifere più pesanti, l'idrogenazione dell'anello o degli anelli esterni è più facile; gli anelli interni offrono infatti una maggiore resistenza alla saturazione.

Contrariamente ai sistemi catalitici Co/Mo, i catalizzatori metallici dell'ottavo gruppo della tavola periodica (Ni, Pt) idrogenano invece di preferenza il benzene e gli anelli non sostituiti. Il loro impiego nell'hydrocracking è però ristretto ai processi in cui le alimentazioni non contengono elementi nocivi per tali tipi di catalizzatori, come per esempio le frazioni idrocarburiche esenti da zolfo.

Idrodesolforazione (HDS)

Tra le reazioni di hydrotreating, quelle di desolforazione sono tradizionalmente le più importanti e le più studiate poiché lo zolfo è il più diffuso elemento indesiderato ed è stato il primo a essere soggetto a vincoli ambientali e commerciali. I composti dello zolfo tendono a concentrarsi nelle frazioni più pesanti del petrolio, come mostrato nella **tab. 2**.

La reattività dei composti solforati dipende dalla loro struttura e dalle loro dimensioni. Così, i mercaptani sono più reattivi dei composti ciclici, come tiofene e benzo-

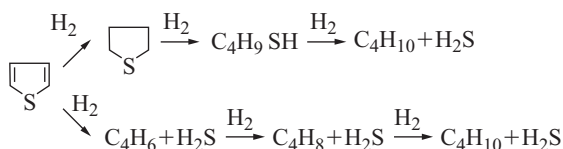
tab. 2. Distribuzione dei composti solforati nelle varie frazioni di un greggio avente in origine un contenuto di 1,2% in peso di zolfo (Heinrich e Kasztelan, 2001)

Frazione	Intervallo di distillazione (°C)	Contenuto di zolfo (% in peso)	Composti dello zolfo (% in peso)			
			mercaptani	solfuri	tiofeni	benzotiofeni e solfuri pesanti
Benzine	70-180	0,02	50	50	tracce	–
Cherosene	160-240	0,2	25	25	35	15
Gasolio	230-350	0,9	15	15	35	35
Gasolio da vuoto	350-550	1,8	5	5	30	55
Residuo da vuoto	>550	2,9	tracce	tracce	10	90

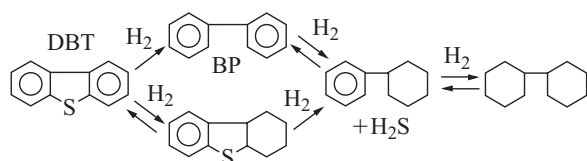
tiofene, a loro volta più reattivi del dibenzotiofene. La desolforazione delle frazioni leggere (benzine), più ricche in mercaptani e in composti a struttura relativamente semplice, risulta molto più facile della desolforazione delle frazioni più altobollenti (per esempio, i gasoli). I gruppi sostituenti adiacenti agli atomi di zolfo originano impedimenti sterici che rallentano la reazione di desolforazione, mentre i gruppi alchilici lontani dallo zolfo la facilitano, in quanto aumentano la densità elettronica sull'atomo di zolfo.

Le reazioni di idrodesolforazione sono caratterizzate dalla presenza di vari stadi e sono spesso cineticamente controllate dalla diffusione all'interno del catalizzatore. Come esempio, per il tiofene possono essere ipotizzati due diversi schemi di reazione, che passano l'uno attraverso la formazione di tetraidrotiofene, l'altro attraverso il butadiene:

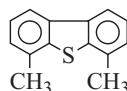
$$\xrightarrow{H_2} C_4H_9\,SH \xrightarrow{H_2} C_4H_{10}+H_2S$$

$$\xrightarrow{H_2} C_4H_6+H_2S \xrightarrow{H_2} C_4H_8+H_2S \xrightarrow{H_2} C_4H_{10}+H_2S$$

Con i tradizionali catalizzatori a base di molibdeno e cobalto, le reazioni di idrodesolforazione nei composti tiofenici procedono primariamente via idrogenolisi diretta (il meccanismo mostrato in basso); la reazione via idrogenazione seguita da idrogenolisi è molto più lenta.

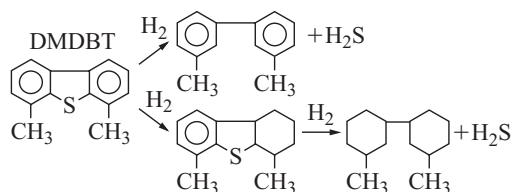
Il bisfenile (BP) è quindi, per esempio, il principale prodotto intermedio della idrodesolforazione del dibenzotiofene (DBT), composto presente nei distillati pesanti:

DBT $\xrightarrow{H_2}$ BP $\xrightarrow{H_2}$ $+H_2S$

La reazione di idrogenolisi (in alto) procede molto più velocemente della reazione di idrogenazione dell'anello benzenico. In tal caso l'aumento della pressione di idrogeno ha scarso effetto sulla reazione.

Molto più difficile risulta l'eliminazione dello zolfo dalle molecole con impedimenti sterici, come nel caso del 4,6-dimetildibenzotiofene (DMDBT, punto di ebollizione 360 °C), dove i sostituenti metilici in posizione β rispetto allo zolfo restringono notevolmente l'angolo di contatto tra gli orbitali dello zolfo e il catalizzatore:

CH_3 CH_3

Nel processo con catalizzatori Co/Mo, la desolforazione del DMDBT è circa 20 volte più lenta di quella del DBT, così che in pratica non avviene (Gosselink, 1998).

Con i bassissimi livelli di zolfo richiesti dalle attuali specifiche, occorre desolforare anche le molecole 'difficili' come il DMDBT. Questo problema riguarda la desolforazione dei gasoli e delle frazioni pesanti (o residui) piuttosto che quella delle benzine. Si deve in questo caso riconsiderare la idrogenazione preliminare dell'anello benzenico, così da dare flessibilità alla molecola e aumentare l'angolo di accesso, da parte dello zolfo, a un sito attivo del catalizzatore. Il processo da attivare è quindi quello rappresentato in basso nello schema seguente (Duée *et al*., 2002):

DMDBT $\xrightarrow{H_2}$ $+H_2S$; $\xrightarrow{H_2}$ $\xrightarrow{H_2}$ $+H_2S$

La pressione dell'idrogeno, insieme all'uso di un adatto catalizzatore, diventa in questo caso determinante.

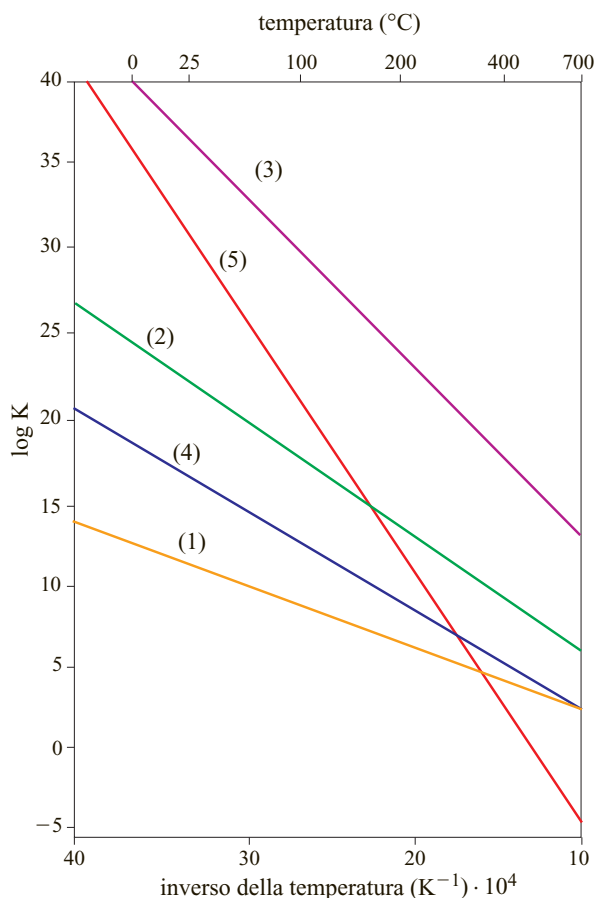
Nel caso più generale, oltre alla struttura della molecola vanno considerate anche le sue dimensioni, che devono essere inferiori a quelle dei pori del catalizzatore.

Essendo esotermiche, le reazioni di desolforazione sono favorite termodinamicamente dalle basse temperature, che limitano anche le reazioni secondarie e la formazione di coke. Una indicazione per la scelta della temperatura più adatta viene dalla **fig. 6** che riporta, per alcune delle reazioni elencate nella fig. 4, i logaritmi delle costanti di equilibrio (K) in funzione del reciproco della temperatura. Fino a circa 400 °C i valori sono in genere nettamente positivi: questo significa che al di sotto di tale temperatura gli equilibri sono completamente spostati verso destra, purché sia presente idrogeno in quantità almeno stechiometrica. In pratica, nei processi industriali si opera in presenza di forti eccessi di idrogeno, sia per favorire le reazioni, sia per limitare la formazione di coke. Le temperature non possono scendere al di sotto di determinati valori (circa 280-300 °C) per ragioni cinetiche e non devono in genere superare i 400-420 °C, per i suddetti motivi termodinamici e per evitare le reazioni secondarie (formazione di coke).

Idrodeazotazione (HDN)

L'eliminazione dell'azoto riguarda principalmente le frazioni più altobollenti (a partire dai gasoli) e i residui. L'importanza di questo processo è aumentata con la tendenza a trattare cariche pesanti e residui.

Tra i composti azotati, le ammine alifatiche sono quelle con la cinetica di decomposizione più favorevo-

fig. 6. Andamento delle costanti di equilibrio in funzione della temperatura per alcune reazioni di idrodesolforazione riportate nella fig. 4, indicate con gli stessi numeri di riferimento.

le. Tuttavia, tali ammine sono raramente presenti nei petroli grezzi, che contengono piuttosto composti eterociclici molto più refrattari all'hydrotreating; il processo di deazotazione delle molecole cicliche è infatti termodinamicamente meno favorito rispetto alla idrodesolforazione.

Contrariamente a quanto avviene nei processi di idrodesolforazione, l'idrogenazione è lo stadio determinante, in quanto occorre 'liberare' l'atomo di carbonio in posizione α rispetto all'azoto, come illustrato nella **fig. 7** per la piridina e la chinolina. La deazotazione della chinolina, tipica molecola del gasolio, può avere luogo attraverso due percorsi alternativi, che comprendono stadi diversi di idrogenazione, seguiti dalla rottura dei legami C—N.

Anche nel caso dei composti azotati, gli impedimenti sterici dovuti a sostituenti alchilici presenti sull'anello o sugli anelli riducono la reattività e la facilità di deazotazione. Tra i composti eterociclici, i più refrattari sono quelli policiclici.

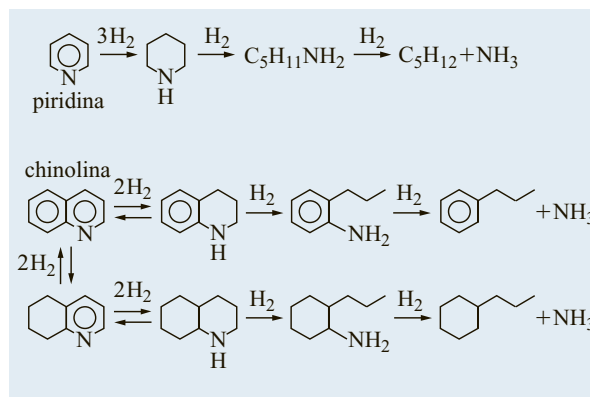



fig. 7. Idrodeazotazione della piridina e della chinolina.

Come conseguenza del diverso meccanismo di reazione, la deazotazione richiede temperature maggiori e, soprattutto, pressioni più alte rispetto alla desolforazione. In questo modo si realizza anche una maggiore idrogenazione del prodotto: nelle condizioni favorevoli alla idrodeazotazione, la saturazione dell'anello aromatico è infatti favorita.

L'aumento della pressione parziale di idrogeno è favorevole non solo dal punto di vista termodinamico, ma anche da quello cinetico. All'aumentare del peso molecolare medio della frazione petrolifera, aumenta il contenuto di composti policiclici azotati e, di conseguenza, devono aumentare anche la severità del processo di idrodeazotazione e il consumo di idrogeno.

La deazotazione delle frazioni petrolifere risulta più difficile, e quindi più lenta, della desolforazione, che risulta sempre completa lavorando nelle condizioni favorevoli alla deazotazione, come messo in evidenza dalla **fig. 8**.

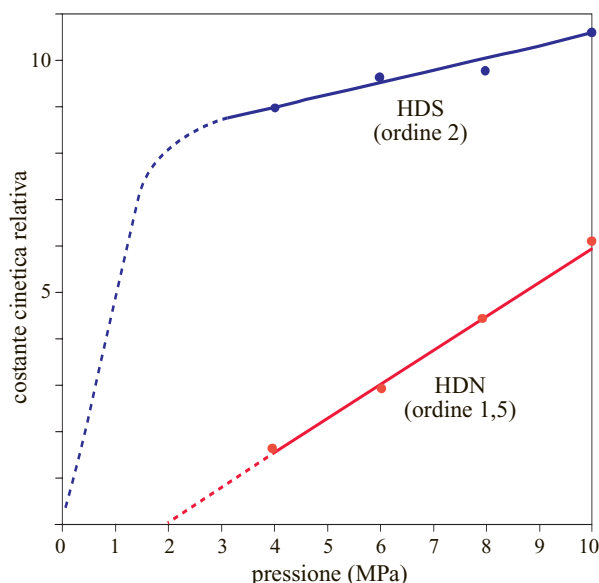
Idrodeossigenazione (HDO)

Composti organici contenenti ossigeno (fenoli, eteri, furani) sono presenti soprattutto nelle frazioni provenienti da processi di cracking e nei carburanti di sintesi ottenuti da carboni e scisti; in misura molto minore si trovano nei grezzi, sotto forma di acidi naftenici e grassi.

La reattività con l'idrogeno è molto variabile: gli eteri sono facilmente convertibili, così come gli alcoli e i chetoni, mentre i composti ciclici, soprattutto quelli di tipo furanico, sono poco reattivi.

Idrodemetallizzazione (HDM)

I metalli, soprattutto vanadio e nichel, sono presenti nel petrolio all'interno di strutture porfiriniche (contenenti anche azoto) e di altro tipo. Si ritrovano quindi prevalentemente nelle frazioni più pesanti del grezzo. La reazione di idrodemetallizzazione procede attraverso una idrogenazione preliminare delle metalloporfirine, seguita dalla decomposizione a solfuri metallici e idrocarburi. In gene-

fig. 8. Influenza della pressione dell'idrogeno sulle costanti cinetiche di idrodesolforazione e idrodeazotazione di un gasolio da coking (catalizzatore Ni/Mo su Al_2O_3) (Marcilly, 2003).

rale, la velocità delle reazioni di idrometallizzazione aumenta con la temperatura e con la pressione dell'idrogeno ed è maggiore per le porfirine del vanadio rispetto a quelle del nichel. I metalli 'estratti' dalle porfirine sotto forma di solfuri tendono a depositarsi sui catalizzatori diminuendone nel tempo l'attività (Topsøe *et al.*, 1996).

Reazioni secondarie

Oltre alle reazioni sopra citate, sono spesso inevitabili, specialmente in condizioni di elevata severità e quando si trattano cariche pesanti, le reazioni di hydrocracking, che fanno aumentare il consumo di idrogeno e portano alla formazione di prodotti più leggeri. Inevitabili, soprattutto alle temperature più alte, sono anche le reazioni secondarie responsabili della formazione di prodotti ricchi di carbonio, indicati genericamente come coke; essi si formano soprattutto per condensazione di composti diolefinici e polinucleari. La formazione di coke, che interessa tutti i processi in cui si riscaldano gli idrocarburi a temperature medio-alte, provoca lo sporcamento e la disattivazione dei catalizzatori. Nel caso dei processi di idrodesolforazione applicati a prodotti medi e pesanti, le reazioni secondarie diventano apprezzabili oltre i 400 °C.

3.1.4 Catalizzatori

L'esigenza termodinamica di condurre i processi di hydrotreating a temperature il più possibile basse rende necessario il ricorso a catalizzatori in grado di aumentare la velocità di reazione. La scelta del catalizzatore dipende dalla specifica applicazione (solo idrogenazione, desolforazione, ecc.), dal tipo di alimentazione e dalle specifiche richieste per il prodotto. Per determinate applicazioni la soluzione ottimale può essere quella di impiegare diversi tipi di catalizzatori nello stesso reattore.

Tradizionalmente le combinazioni più comuni di elementi attivi nell'hydrotreating sono costituite dalle coppie cobalto-molibdeno (Co/Mo), nichel-molibdeno (Ni/Mo) e nichel-tungsteno (Ni/W), supportate in genere su γ-allumina (Chianelli e Daage, 1989; Topsøe *et al.*, 1996; Gosselink, 1998; Marcilly, 2003); per raggiungere lo stato attivo i metalli devono essere trasformati in solfuri. Il contenuto di metallo (% in peso) è relativamente elevato se confrontato con quello di altri sistemi catalitici:

8-16% Mo; 1-4% Co; 12-25% W; 1-4% Ni.

I catalizzatori a base di Co/Mo sono ottimi per i processi di idrodesolforazione, ma sono meno attivi per le reazioni di idrodeazotazione e per l'idrogenazione degli aromatici, con conseguente minor consumo di idrogeno. La coppia Ni/Mo è invece più specifica per la idrodeazotazione e per la idrogenazione ed è quindi preferita per trattare le frazioni insature; il consumo di idrogeno è perciò maggiore. I catalizzatori Ni/W hanno un costo superiore e mostrano una elevata attività nei confronti dell'idrogenazione degli aromatici, in presenza però di basse pressioni di H_2S.

Riassumendo, per i processi convenzionali di hydrotreating i catalizzatori possono essere classificati come segue, in ordine di attività decrescente:

- idrogenazione: Ni/W > Ni/Mo > Co/Mo;
- idrodesolforazione: Co/Mo > Ni/Mo > Ni/W;
- idrodeazotazione: Ni/Mo = Ni/W > Co/Mo.

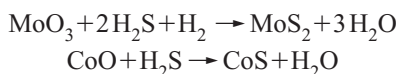
La necessità di ottenere prodotti praticamente esenti da zolfo ha però introdotto qualche nuovo elemento di giudizio nella classificazione sopra riportata. Si è visto infatti che la coppia Co/Mo rimuove bene lo zolfo 'facile' tramite reazioni dirette di idrogenolisi; la desolforazione spinta, però, implica anche la necessità di eliminare lo zolfo più 'difficile', come quello stericamente impedito contenuto in strutture ad anello sul tipo di quella del DMDBT (v. sopra). In tal caso, anziché la idrogenolisi diretta, si deve favorire lo stadio di preidrogenazione per ridurre la rigidità dell'anello aromatico, permettendo così l'avvicinamento al sito attivo del catalizzatore; il catalizzatore più efficace risulta essere quello a base di Ni/Mo, in presenza di più elevate pressioni di idrogeno (Mayo *et al.*, 2001).

L'impiego di alte pressioni di idrogeno può provocare la idrogenazione degli aromatici, determinando un

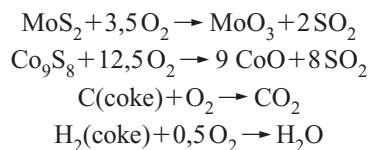
aumento del consumo di idrogeno e un peggioramento della qualità ottanica.

L'assunzione di usare entrambi i sistemi (Co/Mo e Ni/Mo) nel giusto ordine può essere semplicistica. Il sistema catalitico deve mostrare comunque alta attività e deve essere ottimizzato per adattarlo alle specie chimiche presenti e alle condizioni di reazione. Anche la presenza di apprezzabili quantità di azoto (per esempio, provenienti da LCO, olio leggero di riciclo del cracking) può far propendere per l'uso del sistema Ni/Mo. Sono stati comunque sviluppati anche catalizzatori 'misti' a base di Ni/Co/Mo, capaci di ridurre il consumo di idrogeno rispetto ai catalizzatori Ni/Mo.

Per l'attivazione preliminare del catalizzatore, consistente nella formazione dei solfuri metallici (*presulphiding*), si può impiegare una corrente di idrogeno contenente il 2-5% molare di H_2S, o si può usare un distillato desolforato contenente quantità controllate di dialchilsolfuri (dimetilsolfuro, DMS; dimetildisolfuro, DMDS), CS_2, o altri composti solforati. Espresse in forma semplificata, le reazioni di sulphiding sono le seguenti:

$$MoO_3+2H_2S+H_2 \rightarrow MoS_2+3H_2O$$
$$CoO+H_2S \rightarrow CoS+H_2O$$

Durante il funzionamento il catalizzatore viene disattivato dalla deposizione di materiale carbonioso (coke) e di metalli (vanadio soprattutto, ma anche nichel, piombo, mercurio, arsenico e altri), che vanno a inibire i siti attivi. Gli asfalteni e gli idrocarburi polinucleari aromatici (insieme alle diolefine, se presenti) sono i principali responsabili del coking. Mentre la disattivazione per adsorbimento di metalli è irreversibile (avvelenamento permanente), quella dovuta alla deposizione di coke è eliminabile mediante rigenerazione. La maggior parte dei metalli resta sulla parte superiore del letto catalitico, che può essere sostituita con catalizzatore fresco. Anche alcuni composti dell'azoto vengono adsorbiti sul catalizzatore e contribuiscono alla sua disattivazione, sebbene in minor misura.

La rigenerazione si realizza, dopo avere raffreddato e bonificato con azoto il reattore, iniettando piccole percentuali di aria e conducendo la combustione del coke in condizioni controllate, così da non aumentare eccessivamente la temperatura (al massimo fino a 480 °C), cosa che provocherebbe la sinterizzazione del catalizzatore disattivandolo in modo permanente; va tenuto presente, inoltre, che sopra i 550 °C l'ossido di molibdeno tende a passare allo stato vapore. Si può anche, previa bonifica, scaricare il catalizzatore e inviarlo a ditte specializzate per la rigenerazione; occorre fare attenzione perché il solfuro di ferro, che può essersi formato insieme ad altri solfuri, si incendia spontaneamente in presenza di aria. Le principali reazioni che avvengono durante la rigenerazione sono le seguenti:

$$MoS_2+3{,}5\,O_2 \rightarrow MoO_3+2\,SO_2$$
$$Co_9S_8+12{,}5\,O_2 \rightarrow 9\,CoO+8\,SO_2$$
$$C(coke)+O_2 \rightarrow CO_2$$
$$H_2(coke)+0{,}5\,O_2 \rightarrow H_2O$$

La durata di ogni ciclo di funzionamento del catalizzatore prima della rigenerazione varia da alcuni anni a qualche mese, a seconda del tipo di carica; essa è considerevolmente più corta per le cariche pesanti e ricche di zolfo, azoto e metalli.

Struttura dei catalizzatori Co/Mo

Per spiegare il funzionamento dei catalizzatori a base di solfuri bimetallici e per giustificare l'effetto promotore del cobalto e del nichel sono stati proposti vari modelli (Gates *et al*., 1979; Chianelli e Daage, 1989; Topsøe *et al*., 1996; Lauritsen *et al*., 2001). L'elevata dispersione delle specie attive e la presenza contemporanea di più fasi cristalline e amorfe, unitamente alla difficoltà di studiare questi sistemi *in situ* durante il funzionamento, hanno a lungo costituito degli ostacoli alla interpretazione dei fenomeni. I solfuri puri termodinamicamente stabili nelle condizioni di reazione (circa 320-380 °C e 0,3-0,6 MPa) sono Co_9S_8 e MoS_2. Nel catalizzatore è stata però identificata una regione ternaria Co-Mo-S costituita da strutture simili a quella del disolfuro di molibdeno MoS_2, con gli atomi del promotore disposti ai bordi (**fig. 9**). Tale regione, che contiene i siti attivi, può possedere una vasta gamma

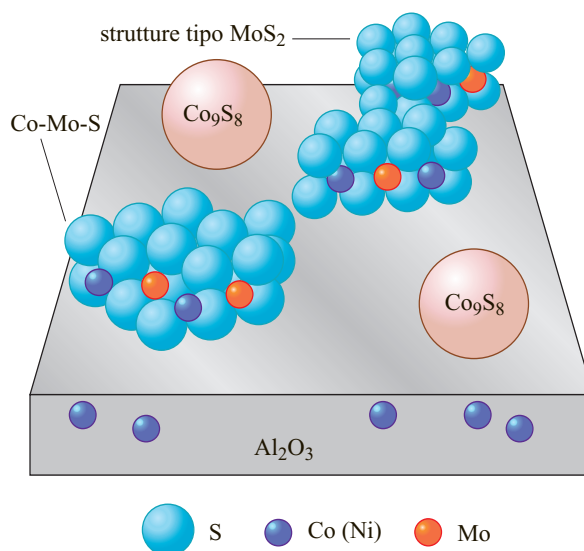



fig. 9. Modello schematico delle diverse fasi presenti in un tipico catalizzatore Co/Mo supportato su allumina (Topsøe *et al*., 1996).

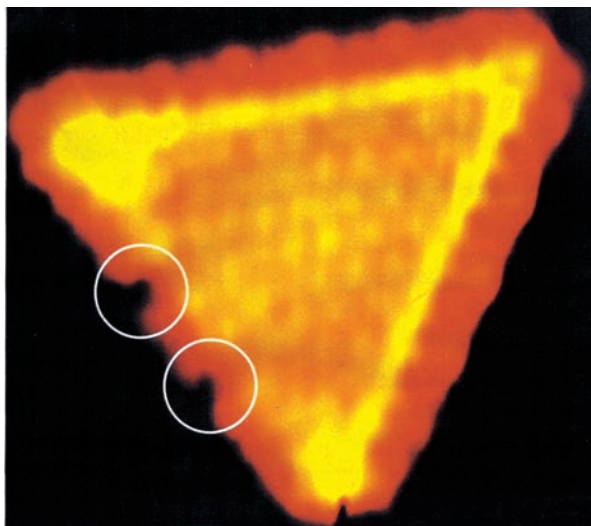



fig. 10. Immagine al microscopio a scansione a effetto tunnel di un nanocluster MoS_2 esposto all'idrogeno atomico a 673 K (Derouane, 2000).

di strutture, con un ampio spettro di concentrazioni di cobalto, aventi diverse proprietà e funzioni (Lauritsen *et al.*, 2001).

Le tecniche di microscopia a scansione a effetto tunnel (Scanning Tunnelling Microscopy, STM) hanno permesso di risolvere a livello atomico le immagini dei nanocluster esposti all'idrogeno; nella **fig. 10** si nota la formazione di due vacanze di zolfo ai bordi di un nanocluster del tipo MoS_2 (cerchio bianco), che rappresentano i siti attivi per la idrodesolforazione (Derouane, 2000). Le immagini STM mostrano anche che il promotore modifica la morfologia dei nanocluster: questi ultimi, che appaiono sotto forma di particelle triangolari in assenza di promotori, assumono la forma di esagoni tronchi in presenza di cobalto (Lauritsen *et al.*, 2001).

L'attività catalitica varia notevolmente con l'aggiunta dei promotori Co o Ni, crescendo fino a un massimo corrispondente a un rapporto Co/Mo o Ni/Mo di 0,3-0,5. L'effetto promotore si esplica probabilmente in vari modi, a seconda delle fasi presenti e del tipo di processo di hydrotreating: da un effetto di promozione indiretta di tipo strutturale, che limita la sinterizzazione del catalizzatore, a un effetto di promozione elettronica, a una influenza sulle vacanze di zolfo (Gates *et al.*, 1979; Chianelli e Daage, 1989; Topsøe *et al.*, 1996; Lauritsen *et al.*, 2001).

fig. 11. Forme geometriche dei catalizzatori industriali di hydrotreating (diametro 1,5-2 mm, lunghezza 3-5 mm).

Catalizzatori industriali

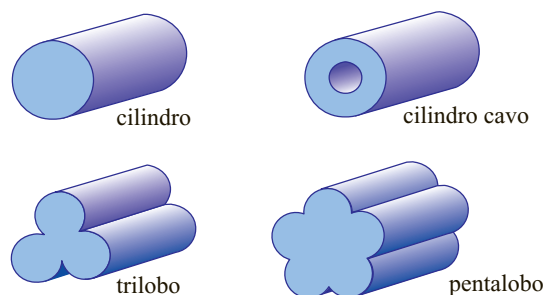
I catalizzatori industriali sono costituiti da solfuri metallici di Co/Mo, Ni/Mo o Ni/W supportati su un ossido refrattario, in genere γ-allumina (ma anche silice-allumina, zeoliti, kieselguhr), avente una elevata area superficiale, fino a 300 m^2/g e oltre. L'allumina permette di controllare e mantenere basse le proprietà acide del catalizzatore, che favoriscono le reazioni di cracking. Oltre alla forma γ, possono essere usate anche altre modificazioni dell'allumina (Topsøe *et al.*, 1996; Heinrich e Kasztelan, 2001). Per il trattamento dei residui si usano catalizzatori a porosità maggiore, capaci di accumulare i metalli prodotti dalle reazioni di idrometallizzazione senza essere rapidamente disattivati dalla deposizione di coke.

Le forme geometriche (ottenute in genere per estrusione) sono diverse, come mostrato nella **fig. 11**; i diametri sono di 1,5-2 mm con lunghezza di 3-5 mm. Le forme più usate sono quelle tri- o pentalobate o a cilindro cavo, capaci di fornire una elevata superficie esterna.

Normalmente i catalizzatori sono preparati per impregnazione del supporto con soluzioni di sali (per esempio, sali ammonici e nitrati) dei metalli necessari (Co, Mo, Ni, W) seguita da calcinazione, così da trasformare i sali in ossidi. Un altro processo di preparazione prevede il trattamento termico di miscele di allumina idrata e di sali metallici di Co, Mo, Ni, W. Come già accennato, il catalizzatore, caricato nel reattore sotto forma di ossidi, diventa efficace dopo un trattamento presulphiding che trasforma gli ossidi in solfuri.

3.1.5 Cinetiche e meccanismi di reazione

Le reazioni più studiate dal punto di vista cinetico sono quelle di idrodesolforazione su catalizzatori a base di solfuri metallici, i primi a essere impiegati in questi processi.

Si è visto in precedenza che la rimozione degli eteroatomi tramite idrogenolisi risulta relativamente facile per lo zolfo e più difficile per l'azoto. I meccanismi di reazione sono spesso complessi e passano attraverso vari stadi, che comprendono anche reazioni di idrogenazione. Nel caso di strutture cicliche, spesso l'idrogenazione dell'anello contenente l'eteroatomo avviene prima

della rottura del legame carbonio-eteroatomo. Un'eccezione è il legame tra zolfo e carbonio nei composti tiofenici, relativamente debole e in grado di subire direttamente l'idrogenolisi.

Le principali differenze tra i sistemi catalitici più usati (Mo su Al_2O_3, Co/Mo su Al_2O_3, Ni/Mo su Al_2O_3, Ni/W su Al_2O_3) riguardano la loro selettività e la loro reattività relativa, piuttosto che il meccanismo di reazione. Le equazioni cinetiche più comunemente impiegate sono del tipo Langmuir-Hinshelwood (Le Page, 1987; Topsøe *et al.*, 1996), con l'assunzione che lo stadio più lento (quello che controlla la velocità complessiva della reazione) sia la reazione tra la specie organica e l'idrogeno, entrambi adsorbiti sulla superficie del catalizzatore.

Per frazioni leggere e in presenza di composti che inibiscono il processo (H_2S, azoto e metalli), la reazione è spesso del primo ordine rispetto agli idrocarburi (HC) e all'idrogeno, e può essere perciò espressa nel modo seguente:

$$r=kp_{\mathrm{HC}}p_{\mathrm{H_2}}$$

dove r è la velocità di conversione, k la costante cinetica apparente, p_{HC} e $p_{\mathrm{H_2}}$ rispettivamente le pressioni parziali degli idrocarburi e dell'idrogeno (Heinrich e Kasztelan, 2001).

Sono state proposte anche altre equazioni cinetiche basate su singole specie prese come modello. Poiché però le frazioni petrolifere da sottoporre a hydrotreating sono estremamente complesse e diverse come composizione, si deve solitamente ricorrere a formule più o meno empiriche, elaborate in genere dai fornitori del catalizzatore e/o del processo; esse dipendono dal tipo di reagenti, dalle condizioni operative, e da altri parametri. Poiché l'unico riferimento possibile è il contenuto iniziale e finale nell'elemento che interessa (per esempio, lo zolfo), le espressioni usate fanno solitamente riferimento a questo parametro (S). Un esempio di tali espressioni relativo al processo HDS è (Heinrich e Kasztelan, 2001):

$$r=k_{\mathrm{o}}\mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}}S^n$$

dove E_a è l'energia apparente di attivazione, k_{o} il fattore di frequenza, R la costante dei gas, n l'ordine apparente di reazione. La conversione è definita in funzione della concentrazione dello zolfo nell'alimentazione (S_o) e nel prodotto (S_f):

$$\text{conversione HDS}=\frac{S_o-S_f}{S_o}$$

In pratica il primo ordine ($n=1$) è valido per le frazioni più leggere. Le frazioni più pesanti (gasoli e residui) comprendono componenti complessi che possono reagire in modi molto diversi, cosicché n aumenta progressivamente con la complessità della frazione, fino a valori pari o prossimi a 2 per i gasoli pesanti e i residui da vuoto.

Altre espressioni (Trambouze ed Euzen, 2002) fanno riferimento a due famiglie di componenti solforati, una 'facile' e l'altra 'difficile' da desolforare, con una cinetica apparente comprendente due reazioni del primo ordine.

3.1.6 Processi

Lo schema tipico dei processi di hydrotreating è concettualmente simile a quello di altri processi che funzionano in ciclo idrogeno (**fig. 12 A**). Reattore, catalizzatore e condizioni operative sono comunque adattati al tipo di carica da trattare (che può essere vaporizzata o parzialmente liquida) e ai risultati finali da raggiungere.

L'idrogeno necessario al processo proviene dal reforming catalitico; nel caso in cui questo non sia sufficiente ai fabbisogni della raffineria, può provenire anche da un impianto di produzione dell'idrogeno (*steam reforming*).

Lavorando con eccesso di idrogeno, si deve riciclare gran parte del gas al reattore, previo reintegro di quello reagito o comunque consumato. Il gas di riciclo può subire uno o più trattamenti per separare l'H_2S (nei processi HDS) e gli idrocarburi leggeri, così da aumentare la pressione parziale dell'idrogeno e migliorare l'efficienza del processo.

Nei processi di idrodesolforazione, la separazione di H_2S e H_2 può essere realizzata, dopo raffreddamento dei prodotti di reazione, in due stadi (**fig. 12 B**): il primo a pressione alta, per la separazione dell'idrogeno, che viene direttamente riciclato al reattore previo reintegro di quello consumato dalla reazione; il secondo a pressione minore, per la separazione di H_2S, che viene inviato all'impianto per il recupero dello zolfo (processo Claus).

Sia l'idrogeno che l'H_2S, separati mediante flash, contengono quantità più o meno grandi di idrocarburi leggeri (formati per cracking o presenti in origine); l'idrogeno, inoltre, può trascinare parte dell'H_2S. Per ridurre il contenuto di idrocarburi, l'idrogeno può essere 'lavato' in controcorrente con una porzione del prodotto desolforato o purificato con altri sistemi. Nei processi di desolforazione spinta deve essere installato uno stadio di assorbimento alcalino (con ammina) sul gas di riciclo: le reazioni di desolforazione sono processi di equilibrio e quindi vengono sfavorite dalla presenza di H_2S, che inoltre, essendo chemisorbito di preferenza, inibisce l'azione del catalizzatore. È necessario avere la massima concentrazione di idrogeno anche nella corrente di reintegro, inserendo, per esempio, una purificazione mediante Pressure Swing Adsorption (PSA).

In altre configurazioni, soprattutto nel trattamento di cariche pesanti, l'inserimento della refrigerazione dopo lo scambio termico con la carica può essere realizzato a valle anziché a monte del primo separatore (Heinrich e Kasztelan, 2001); in tal caso si ha una prima separazione ad alta temperatura, seguita da una seconda a bassa temperatura. Con questo schema, la corrente di H_2 proviene dal secondo separatore ed è ricca in H_2S; essa deve essere inviata a un assorbimento con ammine, prima del riciclo al reattore.

Considerando che nel mondo esistono molte centinaia di raffinerie e che in genere ogni raffineria possiede almeno un impianto di desolforazione (normalmente più di uno), si può affermare che l'idrodesolforazione è il più diffuso processo catalitico di raffinazione. Per tale motivo nel seguito ci si riferirà a questo tipo di hydrotreating per descrivere un impianto tipico. Un cenno ad altre configurazioni e ad altri usi dell'hydrotreating è riportato più avanti.

Dal punto di vista concettuale non esistono differenze sostanziali tra i processi HDS delle benzine grezze (virgin naphtha), del cherosene e dei gasoli. Gli impianti presentano però vari gradi di complessità e diverse condizioni operative (Parkash, 2003). L'idrodesolforazione della benzina grezza ha lo scopo di preparare la carica per le unità di isomerizzazione e di reforming, i cui catalizzatori richiedono un contenuto di zolfo e di azoto nell'alimentazione inferiore a 0,5 ppm. Le reazioni hanno luogo in fase vapore, con ridotto consumo di idrogeno (0,05%-0,1% rispetto alla carica). Considerando la tipologia e la dimensione delle molecole coinvolte, il raggiungimento degli obiettivi prefissati viene ottenuto in condizioni non eccessivamente severe di temperatura (320-350 °C) e di pressione (20-40 bar), con velocità spaziali superiori a 3-4 h^{-1}.

La desolforazione dei gasoli è più difficile per i motivi precedentemente esposti e richiede condizioni più drastiche: 350-390 °C e pressioni superiori a 40 bar. Per la desolforazione spinta (fino a meno di 10 ppm nel prodotto) occorrono ulteriori accorgimenti e condizioni ancora più drastiche, come verrà sottolineato nel seguito (Lawler e Robinson, 2001); il consumo di idrogeno è in ogni caso molto superiore rispetto a quello per l'hydrotreating delle benzine. Anche la vita del catalizzatore tra una rigenerazione e l'altra è diversa: 2-4 anni per le benzine, un anno o meno, mediamente, per i gasoli.

Schema di un impianto HDS

Come esempio di impianto HDS si riporta un tipico schema di processo per la desolforazione dei gasoli, con due separatori, rispettivamente ad alta e a bassa pressione (**fig. 13**). Tale processo offre infatti un grado di complessità maggiore rispetto a quello dedicato alla benzina grezza e permette di svolgere una serie di considerazioni aggiuntive in relazione all'impianto e alle condizioni operative.

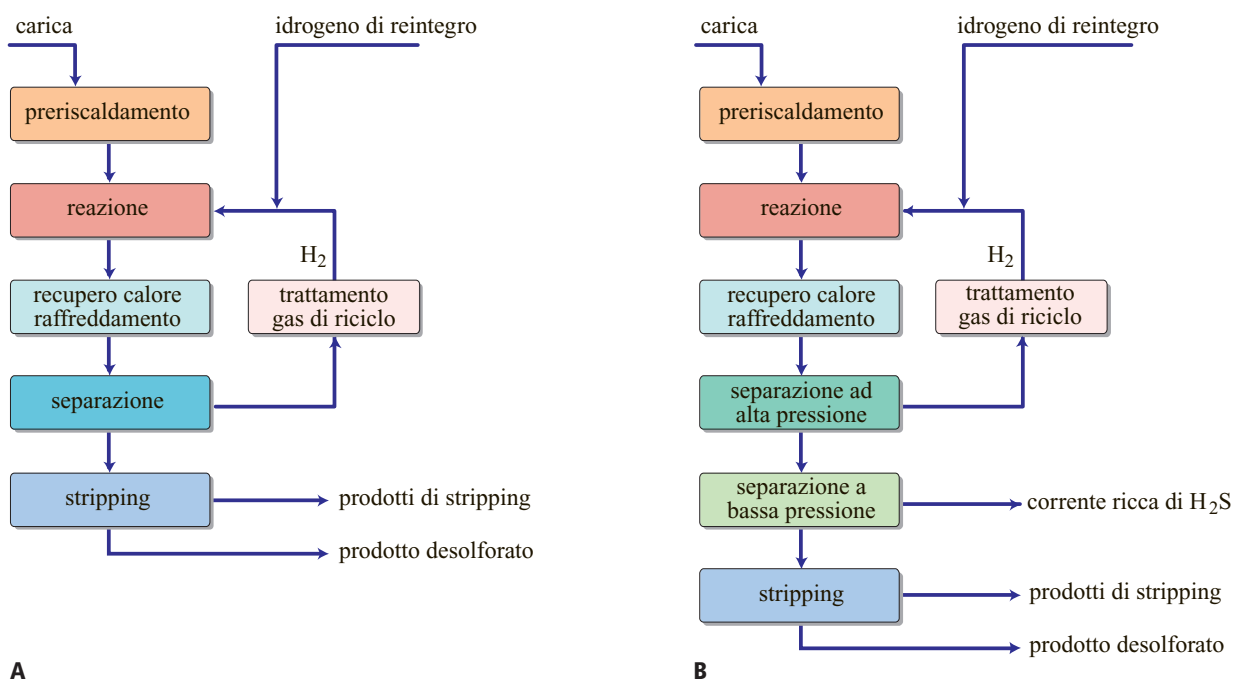



fig. 12. Schema a blocchi di un generico processo di hydrotreating catalitico con riciclo di idrogeno (A) e di un processo di idrodesolforazione con doppio separatore, ad alta e bassa pressione (B). Il trattamento del gas di riciclo è opzionale e dipende dalle esigenze di purezza dell'idrogeno riciclato.

fig. 13. Schema di una tipica unità HDS con due separatori, ad alta e a bassa pressione.

L'impianto è dotato di due colonne per l'assorbimento con ammina dell'H_2S contenuto nelle correnti gassose provenienti da entrambi i separatori. Il gas del separatore ad alta pressione, ricco di idrogeno, è riciclato al reattore; la corrente ricca di H_2S proveniente dal separatore a bassa pressione viene inviata all'impianto Claus per la produzione dello zolfo; un'unica colonna esterna all'impianto provvede alla rigenerazione dell'ammina.

Prima dello stadio di refrigerazione i prodotti gassosi sono lavati con acqua per eliminare i sali presenti (cloruro e solfuro di ammonio) che potrebbero dare origine a depositi e causare problemi di corrosione. Sono inoltre previste linee per l'iniezione dei reagenti (per es., dimetildisolfuro) utilizzati per il sulphiding del catalizzatore.

Per i processi di hydrotreating in generale, e di idrodesolforazione in particolare, si usano normalmente reattori a letto fisso e flusso verticale, con uno o più letti di catalizzatore (**fig. 14**), aventi dimensioni variabili da poche decine a poche centinaia di metri cubici. La soluzione a due o più letti è richiesta quando l'alimentazione contiene composti insaturi e per desolforazioni spinte di frazioni relativamente pesan-

fig. 14. Reattore tubolare a letto fisso per idrodesolforazione.

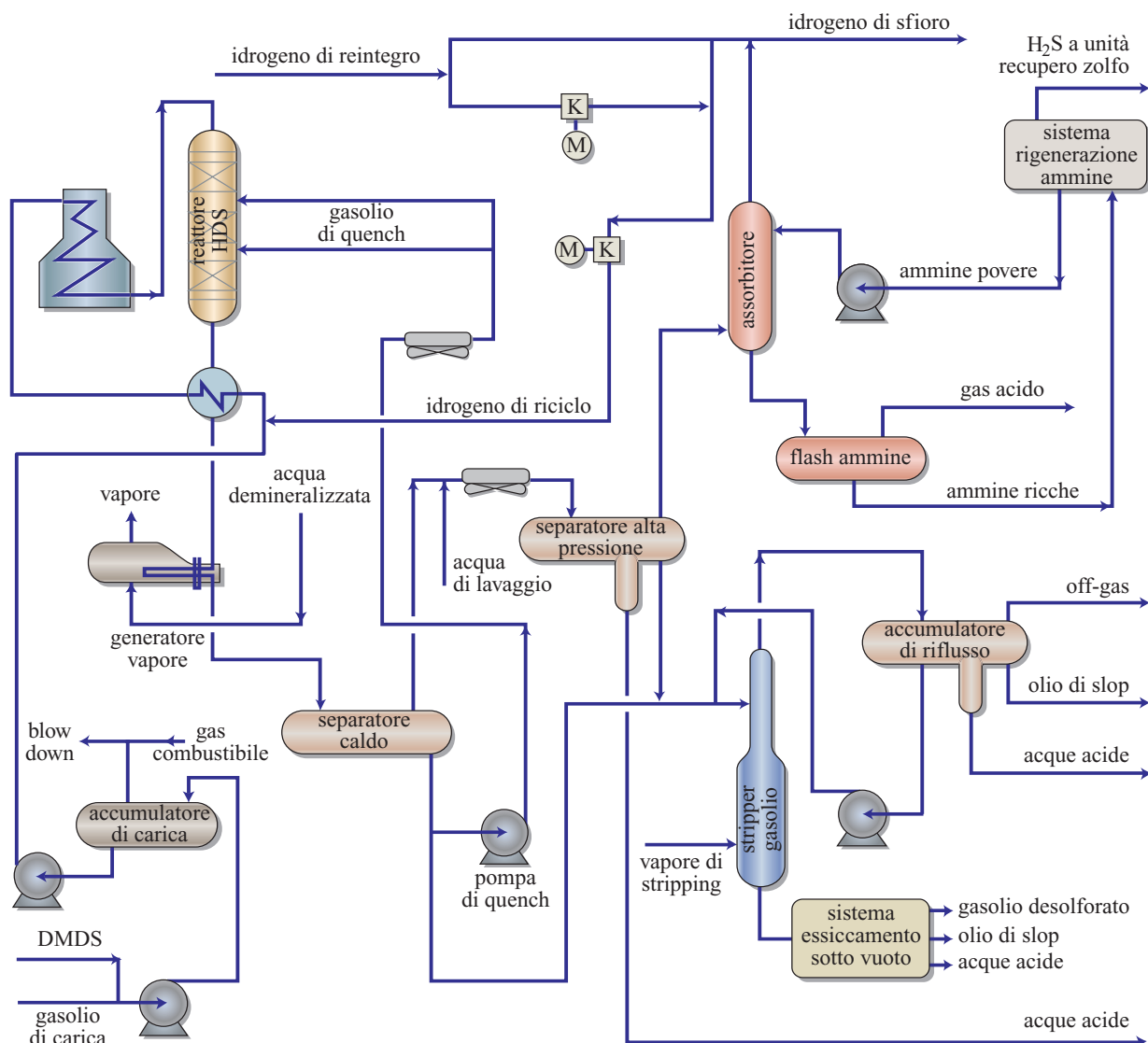



fig. 15. Schema di una unità HDS per la desolforazione spinta del gasolio (zolfo inferiore a 10 ppm).

ti; si può infatti avere un controllo migliore della temperatura tramite quench intermedio con idrogeno freddo (ricordiamo che le reazioni sono globalmente esotermiche), abbassando contemporaneamente la pressione parziale dell'H_2S prodotto dalla reazione; tale configurazione permette inoltre di operare, se necessario, con catalizzatori diversi nei singoli letti. Il quench può anche essere realizzato con l'effluente liquido del reattore, per risparmiare energia di compressione dell'idrogeno.

Con frazioni bassobollenti (benzina e cherosene) l'alimentazione idrocarburica arriva al reattore completamente vaporizzata; con alimentazioni più pesanti la vaporizzazione è parziale e nel reattore si realizza un sistema trifasico solido-liquido-gas (*trickling flow*). In questo caso deve essere assicurata una perfetta distribuzione delle fasi liquida e gassosa, nonché un completo bagnamento dei granuli di catalizzatore; assume quindi grande importanza la relativa velocità dei flussi gassoso e liquido (Ng e Chu, 1987).

Lo schema classico con due separatori ad alta e a bassa pressione può subire modifiche. Così, per mantenere basso il tenore di idrocarburi leggeri nel gas di riciclo, si può tenere alta la pressione in entrambi i separatori, mantenendo una temperatura minore nel secondo (schema della **fig. 15**, con separatori caldo e freddo). In tal caso si separa una unica corrente gassosa che, dopo l'assorbimento di H_2S, viene riciclata al reattore (dotato, nello schema, di quench intermedi con gasolio, anziché con idrogeno).

Il prodotto proveniente dai separatori viene inviato alla sezione di stripping-stabilizzazione per allontanare

le tracce di H_2S rimaste nel liquido e gli idrocarburi più leggeri formatisi a causa delle reazioni secondarie di cracking.

Per le cariche più pesanti e per desolforazioni spinte, allo stripping può essere abbinato un essiccamento sotto vuoto (vedi ancora fig. 15) per eliminare le ultime tracce di acqua e di composti leggeri (inclusi i composti dello zolfo), così da rendere il prodotto desolforato conforme alle specifiche.

Materiali

La presenza di composti organici solforati, H_2S e idrogeno a pressioni e temperature relativamente elevate, obbliga a considerare con attenzione i materiali metallici da impiegare nelle unità di idrodesolforazione. In particolare, l'idrogeno solforato in presenza di idrogeno diventa estremamente corrosivo al di sopra di 260-300 °C.

Ampio uso viene fatto di acciai bassolegati (5-9%) a base di cromo e molibdeno, per resistere allo scorrimento a caldo e all'attacco dell'idrogeno. Il molibdeno mantiene elevato il modulo elastico anche a caldo, il cromo (7-9%) conferisce resistenza meccanica e chimica fino a 500-600 °C.

Il materiale di base può essere protetto, specialmente nei reattori, da una lamina di acciaio inossidabile austenitico, soprattutto se sono presenti anche acidi naftenici; in tal caso possono essere utilizzate le serie 316 e 317 o comunque acciai del tipo 18-8 (18% di cromo e 8% di nichel). È consigliabile costruire con acciai inox anche tubazioni, scambiatori e valvole esposti, ad alte temperature e pressioni, ad ambienti H_2-H_2S. Durante le fermate, le zone anche debolmente corrose possono essere soggette alla formazione di acidi politionici: il solfuro di ferro formato dalla corrosione si combina con l'ossigeno e con l'umidità dell'aria, provocando corrosione intergranulare e fragilità. L'aggiunta di stabilizzanti, come titanio e niobio, agli acciai austenitici minimizza questo fenomeno.

3.1.7 Variabili operative

Con riferimento soprattutto all'idrodesolforazione, le principali variabili operative di un processo di hydrotreating sono le seguenti:
- qualità della carica;
- temperatura di reazione;
- pressione parziale di H_2;
- velocità spaziale.

Importanti variabili secondarie sono:
- rapporto idrogeno/idrocarburi;
- pressione parziale di H_2S;
- pressione del reattore (correlata alla pressione parziale di H_2).

Le condizioni operative vengono variate nel tempo in funzione dell'attività del catalizzatore; con il procedere della disattivazione del catalizzatore si innalza la temperatura e si riduce la velocità spaziale. La pressione del reattore e il rapporto H_2/alimentazione vengono invece normalmente mantenuti costanti.

Qualità della carica

La qualità della carica, con particolare riferimento al contenuto di zolfo, al residuo carbonioso e al contenuto di insaturi e di metalli, ha un effetto determinante sul risultato ottenibile e sulla durata del catalizzatore. Elevati contenuti di metalli (V, Ni, As, Na) provocano deposizioni sul catalizzatore riducendone la vita utile. Particelle carboniose e prodotti di corrosione provenienti dalle unità a monte provocano sporcamenti del letto catalitico e perdite di carico.

Variazioni del contenuto di zolfo e di olefine influenzano il consumo di idrogeno e il calore di reazione. L'esposizione della carica all'aria, soprattutto in presenza di olefine, provoca la formazione di polimeri che producono depositi negli scambiatori e sul catalizzatore.

La curva di distillazione della carica, e in particolare il punto finale, hanno influenza sui risultati raggiungibili e sulle condizioni operative; alti punti finali sono infatti correlabili con più elevati residui carboniosi e contenuti di zolfo. Talvolta viene usato un parametro (Weight Average feedstock Temperature, WAT) che combina i punti del 5%, del 50% e del 95% delle curve di distillazione ASTM D-86.

Temperatura di reazione

La temperatura nel reattore è determinata da quella dell'alimentazione entrante mediante la regolazione della temperatura di uscita dal forno di preriscaldamento e, se il reattore possiede più letti catalitici, dal quench con idrogeno. La temperatura in uscita dal reattore dipende dal tipo e dalla qualità dell'alimentazione ed è generalmente superiore a quella di ingresso, a causa dell'esotermicità delle reazioni; essa viene generalmente variata agendo sulla temperatura in ingresso. Per rappresentare la temperatura media di reazione del letto catalitico, si fa riferimento a una temperatura media (Weight Average Bed Temperature, WABT):

$$\text{WABT} = \frac{T_1V_1 + T_2V_2 + \ldots + T_nV_n}{V}$$

dove V è il volume totale del catalizzatore, V_1, V_2 … V_n sono i volumi di singole porzioni e T_1, T_2 … T_n le rispettive temperature. Si possono anche usare espressioni semplificate del tipo:

$$\text{WABT} = T_{in} + \frac{2}{3}\,(T_{out} - T_{in})$$

dove T_{in} e T_{out} sono, rispettivamente, la temperatura di ingresso e quella di uscita del reattore (o del letto catalitico).

Un aumento della temperatura accelera le reazioni di desolforazione, ma anche quelle secondarie e di formazione del coke, abbreviando il tempo tra due rigenerazioni del catalizzatore; un aumento eccessivo può rendere scuro il gasolio.

Nel corso di un ciclo operativo, la temperatura necessaria per ottenere un prodotto avente le caratteristiche richieste aumenta al procedere della disattivazione del catalizzatore; l'aumento della temperatura nel reattore deve essere costantemente controllato per accertarsi di non superare la temperatura di progetto. Ciò è particolarmente importante quando si alimentano cariche ricche di insaturi, perché le reazioni di saturazione sono fortemente esotermiche. La temperatura media del reattore all'inizio del ciclo operativo (Start of Run, SoR) varia con il tipo di alimentazione ed è generalmente compresa tra 330 e 370 °C; quella di fine ciclo (End of Run, EoR) può arrivare fino a 380-400 °C, temperature oltre le quali il cracking e la formazione di coke diventano eccessivi. Dopo ogni ciclo operativo (tra una rigenerazione e l'altra) la temperatura SoR deve essere aumentata, provocando anche un aumento della temperatura EoR; quando quest'ultima raggiunge il livello massimo fissato dal fornitore del catalizzatore (e/o del processo), occorre sostituire il catalizzatore.

A parità di temperatura di ingresso nel reattore, l'interposizione di quench intermedi riduce la WABT, con vantaggi sia per le rese termodinamiche, sia per la durata del catalizzatore. In pratica, ciò permette di operare in condizioni più prossime alla isotermicità.

Pressione parziale dell'idrogeno e pressione del reattore

Si è più volte sottolineato che la pressione parziale dell'idrogeno è fondamentale per la buona riuscita delle reazioni di hydrotreating. L'idrogeno sposta le reazioni nel senso desiderato e limita le reazioni secondarie che portano alla formazione di coke sul catalizzatore.

Alimentazioni leggere richiedono minori pressioni di idrogeno per la desolforazione rispetto ad alimentazioni pesanti. A seconda della desolforazione richiesta, per una benzina sono sufficienti pressioni da circa 2 a 4 MPa, mentre per un gasolio occorrono pressioni da 3 a 7 MPa (i valori più elevati di questi intervalli sono necessari in caso di desolforazione spinta).

La riduzione degli aromatici e l'aumento del numero di cetano richiedono pressioni di H_2 in genere superiori a 6 MPa (**tab. 3**). Dalla pressione parziale di H_2 dipende la pressione P di esercizio del reattore:

$$P = \frac{\text{pressione parziale } H_2}{\text{frazione molare } H_2}$$

tab. 3. Idrogenazione di un gasolio contenente l'1,3% di zolfo e il 26,7% di aromatici

Pressione parziale di idrogeno (MPa)	Contenuto di aromatici nell'effluente (% in peso)	Consumo di idrogeno per la reazione (% in peso)
3,0	25,7	0,4
4,0	20,0	0,6
6,5	10,0	0,9
8,5	5,0	1,1

Essa viene controllata nel separatore ad alta pressione o, comunque, nel separatore della corrente ricca in idrogeno.

La pressione operativa nel separatore deve essere costante per i seguenti motivi:
- una pressione più alta di quella di progetto favorisce, oltre alle reazioni, la durata del catalizzatore e ne migliora le prestazioni, ma crea problemi alle apparecchiature (forno, reattore, scambiatori);
- una pressione più bassa di quella di progetto ha effetti negativi sull'attività del catalizzatore e ne accelera la disattivazione per deposizione di coke.

Cariche pesanti richiedono pressioni maggiori rispetto a cariche più leggere. Per aumentare il numero di cetano di un gasolio o migliorare il punto di fumo di un cherosene occorrono pressioni elevate, con conseguente maggiore consumo di idrogeno.

Velocità spaziale

La portata e il tipo di carica, nonché il grado di desolforazione desiderato, determinano la quantità di catalizzatore da caricare nel reattore. La severità dell'operazione è infatti determinata, oltre che dalla temperatura di reazione, dal rapporto tra i volumi dell'alimentazione idrocarburica (su base oraria) e del catalizzatore, che prende il nome di Liquid Hourly Space Velocity (LHSV):

$$\text{LHSV} = \frac{\text{vol. di alimentazione per ora (m}^3\text{/h)}}{\text{vol. di catalizzatore (m}^3\text{)}}$$

Questo parametro ha le dimensioni di tempo^{-1} ed è espresso in h^{-1}; il suo inverso è praticamente il tempo di residenza.

Quando l'impianto è in marcia (e quindi la quantità e il volume del catalizzatore sono costanti), l'LHSV dipende dalla portata dell'alimentazione. Una marcia con LHSV molto superiore al valore di progetto, e quindi con alta portata dell'alimentazione, richiede una temperatura superiore, a parità di qualità del prodotto; ne consegue la possibilità di formazione di coke e un ciclo operativo del catalizzatore più breve. Una marcia con LHSV molto inferiore al valore di progetto provoca cat-

tiva distribuzione sul catalizzatore. Solitamente si stabilisce il valore dell'LHSV (circa 0,8-1,5 h^{-1}) in modo da garantire un ciclo operativo del catalizzatore di almeno un anno per un gasolio e di durata maggiore per le cariche più leggere. Per ottenere desolforazioni spinte, se non è possibile aumentare la quantità del catalizzatore, occorre diminuire la velocità spaziale.

Rapporto idrogeno/idrocarburi (H_2/HC)

Il completamento delle reazioni di idrodesolforazione e la idrogenazione degli aromatici richiedono alte pressioni parziali di idrogeno, corrispondenti a quantità di gas molto superiori a quelle stechiometriche. Per ridurre il consumo di idrogeno, si ricicla la maggior parte del gas, reintegrando (*make up*) solamente la quantità consumata nelle reazioni o in seguito a solubilizzazione. L'idrogeno di riciclo può anche essere impiegato, come visto, per controllare il gradiente termico del reattore, tramite i quench intermedi.

La purezza dell'idrogeno introdotto nel reattore dipende sia dalla purezza del gas di reintegro (proveniente in genere dal reforming), sia dalla quantità di idrocarburi volatili e di H_2S presenti nel gas di riciclo.

A pressione costante, un aumento del rapporto idrogeno/idrocarburi comporta un abbassamento delle pressioni parziali dei componenti gassosi e quindi una più bassa pressione parziale dell'H_2S, il quale esercita un notevole effetto inibitore sulla velocità di desolforazione. L'impianto non deve marciare con valori del rapporto idrogeno/idrocarburi inferiori al valore di progetto, per evitare la rapida disattivazione del catalizzatore che ne conseguirebbe.

Il rapporto idrogeno/idrocarburi nel reattore si calcola nel modo seguente:

$$H_2/HC = \frac{\text{portata totale del gas (Nm}^3\text{/h)} \cdot \text{frazione di } H_2}{\text{portata liquida totale (m}^3\text{/h)}}$$

Poiché la portata di gas da riciclare è funzione inversa della pressione totale, nel corso di un ciclo operativo la portata del gas di riciclo (ricco di H_2) va diminuendo a causa dell'aumento della perdita di carico nel reattore. La riduzione della portata del riciclo è accettabile finché il valore del rapporto H_2/HC non scende al di sotto del valore di progetto. Quando non è più possibile mantenere tale valore minimo, si deve rigenerare o sostituire il catalizzatore, riducendo conseguentemente la perdita di carico nel reattore. In tutti i casi in cui il rapporto H_2/HC è troppo basso, occorre abbassare la portata dell'alimentazione per riottenere il valore voluto.

L'idrogeno richiesto, compreso quello che rimane in soluzione nel prodotto e quello perduto, è pari a circa 0,3 kg/kg di zolfo rimosso per un cherosene, e a circa 0,4-0,5 kg/kg di zolfo rimosso per un gasolio.

L'esigenza di arrivare a desolforazioni molto spinte dei distillati medi rende necessaria una purificazione sia dell'idrogeno riciclato, sia di quello di reintegro.

Pressione parziale di H_2S

L'idrogeno solforato ha un effetto inibitore sulle reazioni di desolforazione. Nel caso di desolforazione spinta, il gas di riciclo deve essere depurato dall'idrogeno solforato che contiene (per esempio, mediante lavaggio con ammine). Una piccola quantità di H_2S, però, deve essere comunque presente per mantenere il catalizzatore sotto forma di solfuri.

Ottimizzazione delle variabili

La **tab. 4** riporta i valori orientativi dei principali parametri operativi per la desolforazione di alcune frazioni petrolifere. Riassumiamo qui di seguito i principali criteri da adottare per raggiungere elevate efficienze di desolforazione.

Scelta del catalizzatore e sua rigenerazione. La continua evoluzione dei sistemi catalitici offre possibilità sempre migliori per adeguare il catalizzatore alle specifiche necessità, in base alle considerazioni fatte in precedenza. Anche le modalità di rigenerazione del catalizzatore giocano un ruolo importante: la rigenerazione eseguita non *in situ* offre migliori garanzie di ripristino dell'attività e prolunga i tempi tra una rigenerazione e l'altra.

Tempi di residenza. Se non si può aumentare (soluzione preferibile) il volume del catalizzatore, occorre ridurre la velocità spaziale, cioè aumentare il tempo di residenza nel reattore.

tab. 4. Condizioni operative tipiche per la desolforazione di varie frazioni provenienti da un greggio contenente il 2% di zolfo

	True Boiling Point (°C)	Contenuto di zolfo nel prodotto (ppm)	Pressione (MPa)	Temperatura media (SoR) (°C)	LHSV (h^{-1})
Benzina grezza	70-180	< 0,5	2-4	330	3-6
Cherosene	180-240	10	3-5	340	2-4
Gasolio leggero	220-270	10	4-6	360	1-3
Gasolio pesante	260-360	10	5-7	380	1-2
Gasolio da vuoto	350-550	50	5-7	380	0,8-1,2

Idrogeno. L'aumento della pressione parziale dell'idrogeno aumenta l'efficienza di rimozione dello zolfo e contemporaneamente allunga la vita del catalizzatore. Esso può essere ottenuto sia aumentando l'efficienza dei ricicli, sia inviando idrogeno più puro.

Rimozione dell'H_2S. La corrente dell'idrogeno di riciclo deve essere trattata per allontanare l'H_2S, così da ridurre il suo effetto inibitore, aumentando l'attività desolforante.

Temperatura. L'aumento di temperatura influenza le cinetiche e quindi la capacità di desolforazione. Questa opzione contrasta tuttavia con la termodinamica delle reazioni di desolforazione, favorite dalle basse temperature. Il controllo della temperatura tramite i quench intermedi è comunque vantaggioso.

Tipo di carica. Lo zolfo nelle cariche pesanti è difficile da convertire. La riduzione del punto finale di ebollizione dell'alimentazione aiuta a raggiungere gli obiettivi di desolforazione spinta. Ovviamente, se non sono disponibili altri mezzi, si può ricorrere ad alimentazioni più 'facili', come cariche dirette da distillazione (*straight run*) o da grezzi contenenti meno zolfo.

Rapporto idrogeno/idrocarburi. L'aumento del rapporto H_2/olio riduce l'effetto inibitore dell'idrogeno solforato e dell'ammoniaca. Occorre ricordare che nelle condizioni in cui si realizza la desolforazione spinta sono favorite anche le reazioni dei composti azotati, con formazione di sali di ammonio corrosivi (solfuri), che possono precipitare alle basse temperature. È perciò importante iniettare di continuo acqua nell'impianto per mantenere sciolti tali sali.

3.1.8 Altri processi di hydrotreating

Come già messo in evidenza, la gamma dei processi di hydrotreating è molto vasta e comprende, oltre a quelli visti, tutta una serie di esempi che vanno dal semplice reattore di saturazione delle olefine (talvolta impiegato come pretrattamento) alla idrogenazione degli aromatici. Concettualmente valgono i principi sopra illustrati e gli schemi (a uno o più reattori, con riciclo di idrogeno) sono in linea di massima simili a quelli visti.

Saturazione delle frazioni provenienti da processi di cracking

La saturazione delle frazioni provenienti da processi di cracking di raffineria, catalitici o termici, può rendersi necessaria per ridurre lo sviluppo di calore e il consumo di idrogeno nei successivi trattamenti, oltre che per stabilizzare alcune frazioni e preservare la qualità ottanica. Nel caso più semplice è sufficiente l'aggiunta di un reattore di idrogenazione a monte dell'unità di desolforazione.

Le benzine di pirolisi provenienti dallo steam cracking (impiegato per la produzione di olefine) devono essere trattate prima della separazione degli aromatici o dell'impiego nei carburanti. Ciò si realizza mediante l'idrogenazione dei doppi legami presenti nelle catene alifatiche e in quelle laterali dei composti ciclici. Il processo può essere realizzato in due stadi, come mostrato nella **fig. 16**: il primo consiste in una idrogenazione selettiva delle diolefine e degli acetileni (idrogenazione 'a freddo') e si applica all'intera frazione C_5-210 °C; il secondo stadio idrogena a

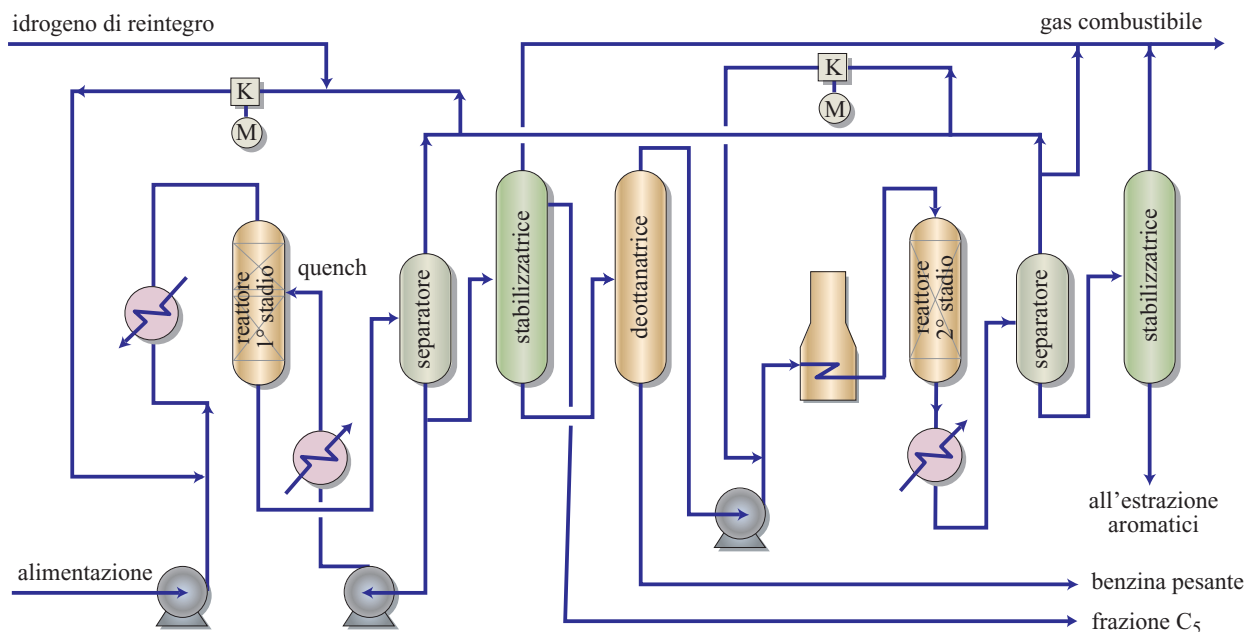
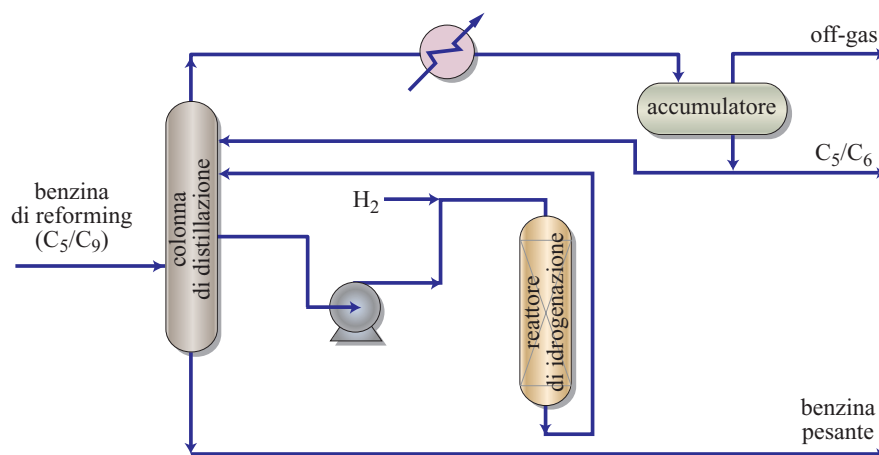
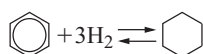



fig. 16. Idrogenazione selettiva in due stadi della benzina di pirolisi.

fig. 17. Idrogenazione della frazione ricca in benzene separata dalla benzina di reforming.

fondo le restanti olefine e diolefine e desolfora l'alimentazione (la sola frazione C_6-C_8). Con il processo combinato si ottengono sia la stabilizzazione della porzione di alimentazione, che finisce nella benzina per motori (primo stadio), sia la preparazione di un concentrato ricco di aromatici particolarmente adatto per il successivo ricupero di questi (secondo stadio). Le condizioni del secondo stadio prevedono una temperatura di 320-380 °C, catalizzatori a base di Co/Mo e una pressione di idrogeno tra 2 e 3 MPa. Il calore sviluppato dalla reazione viene utilizzato per la vaporizzazione dell'alimentazione e per il suo preriscaldamento.

Saturazione degli aromatici

Riduzione del contenuto di benzene nelle benzine. La saturazione degli aromatici può rendersi necessaria per ridurre il contenuto di benzene nelle frazioni destinate alla formulazione delle benzine commerciali, al fine di rispettare i limiti delle specifiche. L'equilibrio della reazione

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$$

può essere spostato nel senso desiderato agendo sulle condizioni operative. Così, nel reforming le reazioni endotermiche di aromatizzazione (da destra verso sinistra nella reazione sopra riportata) sono favorite da basse pressioni e alte temperature, mentre nei processi di saturazione occorre operare a pressioni più elevate e temperature sensibilmente inferiori.

In pratica, per realizzare la saturazione viene separata una frazione intermedia arricchita in benzene (normalmente mediante distillazione a valle del reforming), che viene poi idrogenata per saturare il benzene (**fig. 17**). La colonna separa in testa gli idrocarburi bassobollenti ($\leq C_6$). Il benzene forma, con alcune isoparaffine C_7, azeotropi relativamente volatili, che passano nel distillato.

La frazione ricca in benzene viene separata sopra il piatto di alimentazione e inviata al reattore di saturazione, contenente un catalizzatore a base di un metallo nobile. L'effluente dal reattore, essenzialmente privo di benzene, viene inviato di nuovo nella colonna. In assenza di benzene, si liberano gli iso-C_7, che vengono estratti dal fondo colonna. L'idrogeno viene impiegato in quantità pressoché stechiometrica. Le temperature di reazione variano tra 180 e 280 °C circa, con differenze tra ingresso e uscita dal reattore che possono superare i 100 °C. Date le caratteristiche dei catalizzatori, l'idrogeno impiegato deve essere esente da H_2S.

Saturazione degli aromatici nei distillati medi. La saturazione degli aromatici può essere necessaria nei distillati medi per migliorare il punto di fumo dei cheroseni e il numero di cetano dei gasoli per autotrazione. I relativi processi presentano schemi simili a quelli degli altri impianti di hydrotreating, ma con condizioni operative più severe, in base alle considerazioni fatte in precedenza.

Molto spesso questi trattamenti vengono eseguiti a valle della desolforazione, cui sono abbinati. La sezione HDS lavora nelle condizioni e con i catalizzatori già visti per la desolforazione; la sezione di dearomatizzazione impiega invece normalmente catalizzatori a base di metalli nobili e temperature inferiori. Data l'integrazione dei due processi, la pressione è circa la stessa nei due reattori.

Idrogenazione selettiva

Sono diversi i casi in cui occorre idrogenare selettivamente alcuni idrocarburi insaturi e non altri; ciò si verifica, per esempio, per le frazioni gassose dello steam cracking, che contengono composti acetilenici o allenici (acetilene, propadiene, metilacetilene) in quantità minime, che non conviene recuperare. La reattività di tali composti crea problemi per alcuni impieghi dell'etilene e del propilene, come la produzione di polimeri.

Per ovvie ragioni, i composti acetilenici devono essere idrogenati a etilene e propilene, senza idrogenare l'etilene e il propilene già presenti, che costituiscono il prodotto del cracking. Il butadiene, pure presente nei gas, tende a polimerizzare e a formare gomme; esso è però generalmente in quantità sufficiente da giustificarne il recupero. In caso contrario si procede alla idrogenazione a butene.

L'idrogenazione dell'acetilene viene normalmente effettuata sulla frazione C_2, dopo separazione di metano e idrogeno. L'idrogenazione dei C_3 acetilenici necessita di condizioni diverse e viene eseguita in un secondo impianto. Se necessario, il butadiene viene idrogenato a butene in una fase successiva. Il problema principale consiste nel riuscire a saturare tutto l'acetilene senza idrogenare (e quindi perdere) l'etilene, principale componente della frazione C_2; lo stesso vale per il propadiene e per il metilacetilene, che devono essere idrogenati solo parzialmente, senza perdere il propilene.

L'idrogenazione è completa in un vasto intervallo di pressioni e temperature; non ci sono quindi particolari limiti termodinamici, ma esistono problemi di selettività. Considerata la maggior reattività dei componenti altamente insaturi, conviene operare a basse temperature, impiegando un catalizzatore selettivo. L'idrogeno deve essere in quantità pressoché stechiometrica e molto puro. Poiché l'affinità degli idrocarburi per l'idrogenazione con i catalizzatori metallici decresce passando dall'acetilene alle olefine alle paraffine, conviene impiegare catalizzatori contenenti bassi tenori di metallo nobile (in genere palladio, più selettivo per l'idrogenazione dei tripli legami rispetto a platino e nichel); in pratica si impiega una quantità di metallo nobile molto minore di quella contenuta in un tipico catalizzatore di idrogenazione (circa 0,03-0,05%, anziché 0,3-0,4%), supportato su allumina; l'impiego di un promotore come l'argento migliora ulteriormente la selettività.

L'eccessiva attività iniziale del catalizzatore può essere moderata mediante aggiunte di ossido di carbonio. A causa dell'esotermicità della reazione, le temperature variano da circa 30 °C a circa 70 °C tra ingresso e uscita del reattore (SoR). La formazione di composti di oligomerizzazione (*green oils*) sul catalizzatore è comunque difficile da evitare.

Hydrofinishing degli oli lubrificanti

Il trattamento con idrogeno delle basi per oli lubrificanti ha lo scopo di migliorarne la stabilità termica, la resistenza all'ossidazione e il colore (o comunque le qualità organolettiche). L'hydrofinishing catalitico viene condotto a pressioni medie di idrogeno e a temperature relativamente moderate. Il consumo di idrogeno dipende dal tipo di carica e dalla qualità del prodotto finito. Lo schema del processo è simile, relativamente alla sezione di idrogenazione, a quello della idrodesolforazione.

Hydrotreating dei residui

Prima di essere avviati ai trattamenti convenzionali di hydrocracking, i residui petroliferi, soprattutto quelli pesanti, devono essere sottoposti a pretrattamenti di hydrotreating per ridurre il contenuto di zolfo, azoto, carbonio Conradson e metalli. Tali processi possono essere anche usati per rendere più ecocompatibili gli oli combustibili pesanti, senza ulteriori trattamenti.

In genere si usano reattori catalitici a letto fisso (da due a quattro) in due stadi: il primo con funzione demetallizzante, il secondo per effettuare una parziale desolforazione. A seconda delle condizioni operative (soprattutto della pressione dell'idrogeno) si può verificare anche un parziale cracking, con formazione di prodotti più leggeri. Questo argomento viene approfondito nelle sezioni che trattano la conversione dei residui.

Bibliografia citata

Chianelli R.R., Daage M. (1989) *Structure-function relations in transition metal sulfide catalysts*, in: Occelli M.L., Antony R.G. (editors) *Hydrotreating catalysts. Preparation, characterization, and performance. Proceedings of the annual international American Institute of Chemical Engineers meeting*, Amsterdam-New York, Elsevier, 1-19.

Derouane G. (2000) *Atomic-scale structure of HDS catalysts*, «Cattech», 6, 104-106.

Duée D. *et al.* (2002) *Getting total performance with hydrotreating*, «Petroleum Technology Quarterly», Spring, 75-83.

Gates B.C. *et al.* (1979) *Chemistry of catalytic processes*, New York, McGraw-Hill, 411-427.

Giavarini C. (1999) *Guida allo studio dei processi di raffinazione e petrolchimici*, Roma, Siderea, 218-230.

Gosselink J.W. (1998) *Sulfide catalysts in refineries*, «Cattech», 2, 127-143.

Heinrich G., Kasztelan S. (2001) *Hydrotreating*, in: Leprince P. (edited by) *Conversion processes*, Paris, Technip, 533-573.

Lauritsen J.V. *et al.* (2001) *Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts*, «Journal of Catalysis», 197, 1-5.

Lawler D., Robinson S. (2001) *Update hydrotreaters to process green diesel*, «Hydrocarbon Processing», 11, 61-68.

Le Page J.F. *et al.* (1987) *Applied heterogeneous catalysis. Design, manufacture, use of solid catalysts*, Paris, Technip, 357-434.

Marcilly C. (2003) *Catalyse acido-basique, application au raffinage et à la pétrochimie*, Paris, Technip, 2v.; v.II, 698-716.

Mayo S. *et al*. (2001) *Process ultra-low sulfur diesel*, «Hydrocarbon Processing», 2, 84A-84F.

Ng K.M., Chu C.F. (1987) *Trickle-bed reactors*, «Chemical Engineering Progress», 11, 55-60

Parkash S. (2003) *Refining processes handbook*, Amsterdam, Gulf, 29-61.

Topsøe H. *et al*. (1996) *Hydrotreating catalysis*, Berlin, Springer.

Trambouze P., Euzen J.P. (2002) *Les réacteurs chimiques. De la conception à la mise en œuvre*, Paris, Technip, 626-642.

Carlo Giavarini

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali,
delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

3.2

Ciclo dello zolfo

3.2.1 Introduzione

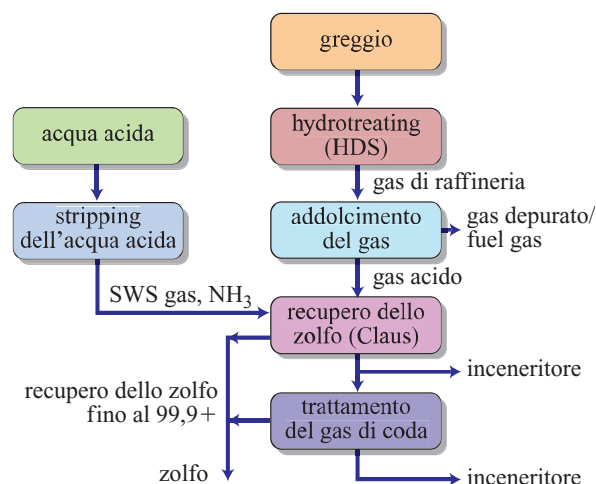
La rimozione dei componenti solforati dalle correnti liquide e gassose rappresenta una necessità in molti settori dell'industria degli idrocarburi. L'introduzione di norme più severe sui carburanti e la crescente attenzione per i problemi ambientali, insieme alla necessità di processare gas naturale e greggi con un contenuto di zolfo sempre più elevato, hanno fatto del recupero dello zolfo una delle questioni centrali nel campo della riduzione delle emissioni.

L'espressione *ciclo dello zolfo* (**fig. 1**) designa numerosi processi ampiamente utilizzati nell'industria della raffinazione, con finalità che vanno dalla trasformazione e/o la cattura dei composti dello zolfo contenuti nelle frazioni petrolifere alla loro rimozione, in genere sotto forma di zolfo elementare.

La finalità ultima del ciclo dello zolfo è l'eliminazione dei composti dello zolfo dalle varie frazioni petrolifere (Heinrich e Kasztelan, 2001). Questo scopo viene raggiunto mediante: *a*) isolamento e concentrazione dei composti dello zolfo indesiderati; *b*) trasformazione delle diverse specie di zolfo, per lo più in solfuro di idrogeno (H_2S), nelle unità di idrodesolforazione (HDS, HydroDeSulphurization; le unità HDS che fanno parte di un tipico ciclo di raffineria sono illustrate nel cap. 3.1) e in quelle di hydrocracking o di cracking catalitico; *c*) cattura e arricchimento di H_2S mediante assorbimento con solventi (per esempio, nelle unità di trattamento con ammina); *d*) conversione di H_2S in zolfo elementare nell'unità di recupero dello zolfo (SRU, Sulphur Recovery Unit), utilizzando il processo Claus e/o altri processi (v. parr. 3.2.3 e 3.2.4).

Lo zolfo elementare è lo stato finale del processo di recupero delle diverse specie di zolfo. In passato, lo zolfo elementare recuperato possedeva un notevole valore commerciale ed era venduto sul mercato. Tuttavia, a causa del continuo aumento della quantità di zolfo recuperato dall'industria di estrazione degli idrocarburi, l'offerta ha superato di molto la domanda e i prezzi sono crollati a livelli tali da rendere troppo costoso il trasporto di questo prodotto. Si prevede che il mercato dello zolfo continuerà a soffrire a lungo di questa situazione di sovrapproduzione cronica. Nel 2000, la produzione mondiale di zolfo è stata di circa 60 milioni di tonnellate metriche. Si assume in genere che il processo Claus sia all'origine dell'85% dello zolfo prodotto; il 90% dello zolfo prodotto è utilizzato per la fabbricazione di acido solforico (H_2SO_4), mentre il 60% è impiegato a sua volta per produrre fertilizzanti.

Di seguito viene fornito un quadro generale delle potenzialità dei vari processi di recupero dello zolfo, tenendo conto della natura della corrente. Rispetto al trattamento del gas, i processi di raffinazione del petrolio sono una fonte di gas a basso contenuto di biossido di carbonio (CO_2); tuttavia, se nello schema della raffi-

fig. 1. Tipico ciclo dello zolfo nell'industria della raffinazione.

neria è presente un'unità di cracking catalitico, il gas può contenere anche altri contaminanti, come solfuro di carbonile (COS), zolfo organico, cianuri, ammoniaca e acidi organici.

3.2.2 Processi di recupero di H_2S

Nella scelta di un processo di trattamento del gas occorre tenere conto di molteplici fattori: temperatura e pressione operative, qualità e quantità del gas ad alto contenuto di zolfo da sottoporre a trattamento, specifiche per il gas prodotto e/o requisiti sia del gas acido sia del gas prodotto relativi alle lavorazioni successive. Sulla decisione finale pesano anche altri fattori, come l'investimento di capitale, i costi operativi, le condizioni climatiche e la fattibilità. I requisiti del gas acido dipendono dal suo trattamento finale. Un'ampia gamma di processi utilizzati per il recupero dello zolfo elementare da H_2S è descritta nel par. 3.2.3.

Il recupero di H_2S dalle correnti di gas acido è affidato alle unità di addolcimento delle raffinerie. Una tipica raffineria è dotata di diverse colonne di assorbimento e di una colonna di rigenerazione comune, dal momento che H_2S è prodotto da diverse unità. I prodotti che richiedono un processo di addolcimento sono numerosi e diversi: gas combustibile, gas di petrolio liquefatti (GPL), prodotto e/o gas combustibile e gas di riciclo dall'unità di hydrotreating, prodotto e/o gas combustibile e gas di riciclo dall'unità di hydrocracking, gas di cracking e restanti gas, generalmente combinati. Il solvente è quindi rigenerato in un'unica unità di stripping e il gas acido, prodotto a bassa pressione, è inviato all'unità Claus, o a un'unità equivalente, per la trasformazione di H_2S in zolfo. I solventi più comunemente impiegati nell'industria sono di tre tipi: chimici, fisici e ibridi. La tecnologia dell'addolcimento chimico è in uso da oltre 70 anni; tra i molti solventi utilizzabili per la rimozione di H_2S e CO_2 dalle correnti di gas di raffineria e gas naturale, i più diffusi sono le alcanolammine.

Il metodo tradizionale di addolcimento prevedeva la rimozione simultanea di CO_2 e H_2S. Purtroppo però la rimozione di CO_2 causa diversi problemi, quali la necessità di fornire una quantità maggiore di energia all'unità di rigenerazione dell'ammina o unità di stripping e di aumentare la velocità di circolazione dell'ammina. Da una parte, un'alta concentrazione di CO_2 diluisce il gas da sottoporre a trattamento nell'unità Claus, dato che il recupero ottimale dello zolfo si ottiene con una corrente di alimentazione concentrata di H_2S, che di norma è superiore al 50%. Dall'altra, quanto più CO_2 è separato, tanto più H_2S può essere convertito in zolfo elementare nell'unità Claus e, di conseguenza, tanto minore sarà la quantità di biossido di zolfo (SO_2) che dovrà essere rimossa per mezzo di un assorbitore del gas di coda. Inoltre, se è presente un circuito per recuperare H_2S dall'unità di trattamento del gas di coda (TGT, Tail Gas Treating) e inviarlo all'unità Claus, diventa necessario ridurre al minimo la presenza di CO_2 per assicurare i rendimenti dell'unità di trattamento con ammina e dell'unità Claus. Questo circuito utilizza di solito un'atmosfera riducente per convertire tutte le specie di zolfo rimanenti in H_2S; il gas acido risultante è sottoposto a lavaggio con ammina e la corrente di H_2S è riciclata all'unità Claus. Tali considerazioni dimostrano chiaramente l'interesse che riveste la tecnologia di assorbimento selettivo o schema di arricchimento del gas acido (AGE, Acid Gas Enrichment), che impiega due unità di trattamento con ammine (**fig. 2**), una delle quali, selettiva per il solfuro di idrogeno, ha il compito di fornire una carica ad alta concentrazione di H_2S all'unità Claus.

Schemi di processi con ammina

Una delle configurazioni più comuni di un'unità di trattamento con ammina è composta da un'unica colonna di assorbimento, un'unica colonna di rigenerazione e tutte le relative apparecchiature, quali pompe, scambiatori di calore e filtri. La **fig. 3** illustra un tipico impianto di trattamento del gas con impiego di alcanolammine. Dopo il passaggio attraverso un separatore all'ingresso e/o un separatore liquido-gas per rimuovere dal gas eventuali componenti solide o liquide, il gas acido è immesso sul fondo della colonna di assorbimento. In genere, la struttura interna di questo contenitore è formata da piatti (o a volte da materiale di riempimento), che mettono il gas a contatto in controcorrente con il

fig. 2. Schemi di arricchimento del gas acido.

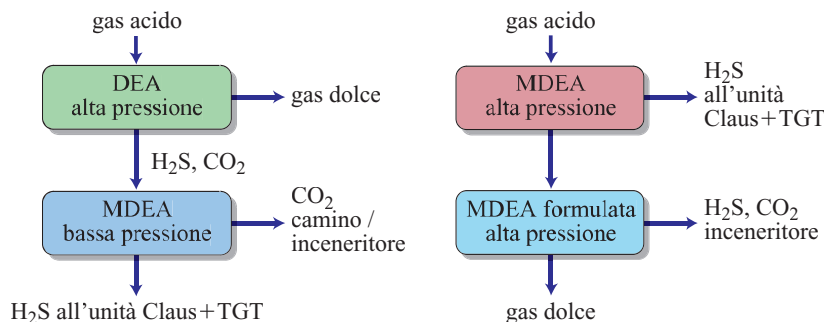
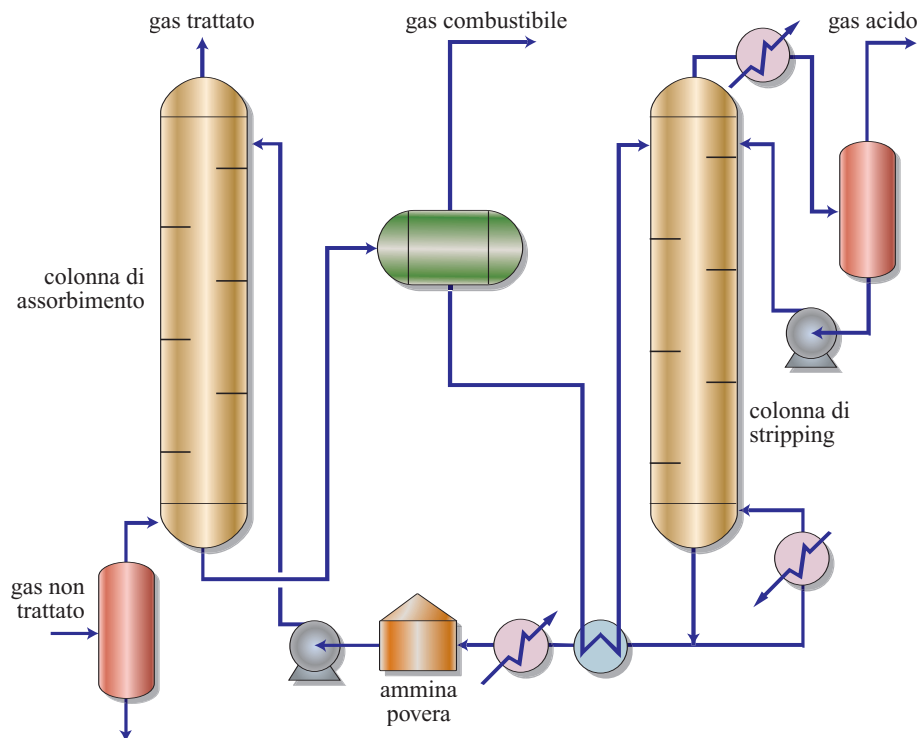
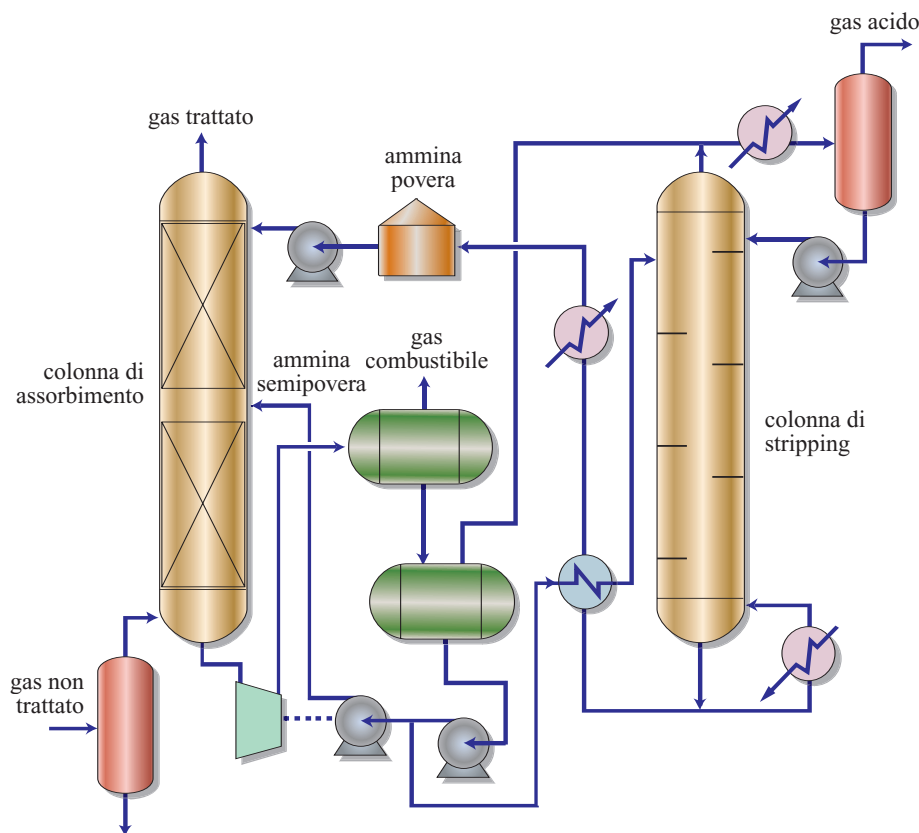



fig. 3. Diagramma di flusso semplificato dell'unità di processo con ammina.

solvente. Il gas acido è assorbito nel solvente e reagisce con l'ammina. La colonna di assorbimento può avere diversi punti di ingresso per l'alimentazione di ammina, a seconda delle applicazioni. La soluzione di ammina ricca in zolfo lascia la colonna di assorbimento e passa nel recipiente di flash, dove la pressione della soluzione è ridotta in modo da consentire la vaporizzazione istantanea degli idrocarburi solubili e la rimozione degli idrocarburi condensati. Uscendo dal recipiente di flash, l'ammina 'ricca' attraversa uno scambiatore di calore dove il liquido è preriscaldato per scambio termico con la soluzione di ammina 'povera' e raggiunge la sommità della colonna di rigenerazione. Il calore fornito dal ribollitore è necessario per portare l'ammina ricca alla temperatura di ebollizione, rompere il legame chimico tra gas acido e ammina e infine produrre una corrente sufficiente a ridurre la pressione parziale e a consentire lo stripping del gas acido dal solvente. Il gas acido di stripping, la cui pressione dipende dai requisiti SRU, è inviato in genere all'unità Claus per il recupero dello zolfo. L'ammina calda e povera viene fatta ricircolare dal ribollitore alla colonna di assorbimento, dopo essere passata attraverso lo scambiatore ammina povera/ammina ricca, dove serve a preriscaldare il solvente ricco, e il refrigeratore del solvente povero. Una parte della soluzione viene filtrata per ridurre al minimo la quantità di prodotti di degradazione potenzialmente corrosivi e la quantità di agenti antischiuma, migliorando il controllo della colonna di assorbimento.

Considerazioni di altro tipo possono consigliare l'adozione di schemi più complessi, che comprendono vari stadi di rigenerazione flash (soprattutto nel caso di solventi ibridi e fisici), molte colonne di assorbimento in serie, molte colonne di assorbimento in parallelo e delle configurazioni a flusso separato. Un esempio di configurazione a flusso separato è illustrato nella **fig. 4**, dove un flusso di ammina semipovera effettua il grosso dell'addolcimento, mentre una corrente più ridotta di ammina povera è impiegata per raggiungere le specifiche per il gas depurato.

Esistono molti processi di trattamento, ma nessuno di essi offre una soluzione ideale per tutte le applicazioni. La scelta iniziale deve essere basata sulle specifiche per l'alimentazione, così come sui parametri di alimentazione, come la composizione, la pressione, la temperatura e la natura delle impurezze. Occorre adottare poi un approccio più dettagliato, che prenda in considerazione la percentuale di gas acido nell'alimentazione. Per esempio, la concentrazione di CO_2 potrebbe imporre una rimozione selettiva di solfuro di idrogeno per ridurre gli interventi di rigenerazione dell'unità di trattamento con ammina. Infine, la scelta di un particolare processo dipende da fattori economici, di affidabilità e di versatilità del progetto, nel rispetto dei vincoli ambientali esistenti. Il risultato di tutto ciò è che il trattamento del gas in raffineria sta diventando un processo sempre più complesso. In effetti, la maggiore difficoltà è rappresentata proprio dalla scelta tra i diversi solventi e le varie configurazioni di processo disponibili. Si dovrebbero pertanto perfezio-

fig. 4.
Configurazione a flusso separato dell'unità di processo con ammina.

nare più fasi di trattamento del gas a monte e a valle, ma ciò comporta la necessità di ulteriori attrezzature.

Basi per la scelta del solvente

La composizione del gas di alimentazione dovrebbe essere valutata prima del suo ingresso nella sezione di assorbimento dell'unità di trattamento con solvente. Il gas contaminato danneggia il solvente e può causare corrosione, formazione di schiuma, occlusioni, nonché prodotti non rispondenti alle specifiche standard. I contaminanti presi in considerazione comprendono particelle solide o polveri, zolfo elementare, COS, mercaptani (RSH), bisolfuro di carbonio (CS_2), Benzene-Toluene-Xileni (BTX), idrocarburi pesanti e mercurio.

Sia l'ampio numero di processi disponibili, sia la quantità di variabili implicate rendono impossibile una determinazione assoluta della soluzione (Lallemand *et al.*, 2004). La fattibilità del recupero dello zolfo e la richiesta del mercato comportano limitazioni nella scelta del processo di addolcimento.

La qualità dello zolfo prodotto da un'unità Claus risente in modo sensibile della presenza di idrocarburi pesanti nel gas acido. Se il solvente assorbe grandi quantità di idrocarburi pesanti, può essere necessario il trattamento ulteriore del gas acido in uscita dall'unità o l'installazione nell'unità Claus di un bruciatore a elevata efficienza in grado di distruggere tali componenti. I solventi chimici e fisici sono utilizzati in una grande varietà di condizioni operative, che vanno da una pressione media alla pressione atmosferica per il trattamento del gas residuo di raffineria e del gas di coda delle unità Claus. I solventi selettivi per il solfuro di idrogeno sono impiegati nei processi di raffineria con elevato contenuto di CO_2, nel trattamento del gas di coda e nelle correnti di GPL. L'assorbimento di H_2S e la maggiore selettività rispetto al biossido di carbonio possono essere controllati mediante la cinetica e il tempo di contatto e sono maggiori quando si opera a basse temperature. Di conseguenza, è consigliabile diminuire la temperatura dell'ammina povera e far funzionare l'assorbitore a bassa temperatura.

Panoramica dei solventi

I solventi, sia generici sia specifici, si dividono in genere in tre categorie: chimici, fisici e ibridi (formati da una miscela dei primi due). La rimozione dei gas acidi per mezzo di un solvente chimico si effettua attraverso una reazione chimica. I solventi fisici rimuovono i gas acidi per assorbimento, mentre quelli ibridi impiegano una combinazione di assorbimento e reazione chimica.

Solventi chimici

I processi con ammina utilizzano un solvente acquoso contenente un reagente chimico: una alcanolammina;

solvente fisico 50 °C
solvente fisico 80 °C
solvente chimico 50 °C
solvente chimico 80 °C
rapporto in volume gas acido/solvente
pressione parziale del gas acido

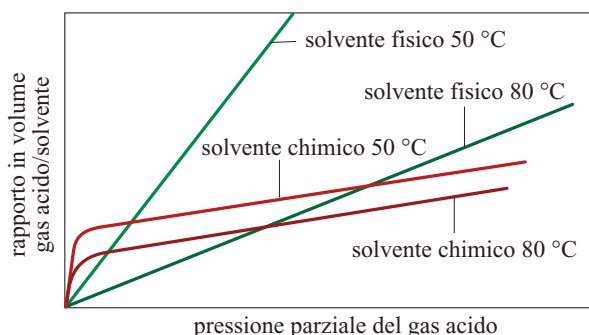



fig. 5. Recupero del gas acido: confronto tra solventi chimici e solventi fisici.

il solfuro di idrogeno e il biossido di carbonio si possono infatti considerare gas acidi, in quanto si dissociano per formare acidi deboli in soluzioni acquose. Le alcanolammine sono debolmente basiche e reagiscono con i gas acidi nella colonna di assorbimento per formare sali acido-basici. Questi complessi solubili vengono quindi immessi nella colonna di rigenerazione a temperatura elevata e a bassa pressione. La ridotta pressione all'interno del rigeneratore permette il rilascio del gas acido e la rigenerazione del solvente, che può essere così riutilizzato. Le alcanolammine presentano due importanti proprietà chimiche. Il gruppo amminico è responsabile della debole reattività della base, consentendo la rigenerazione termica del sale; inoltre, il gruppo OH indebolisce la basicità, aumenta la solubilità in acqua e abbassa la pressione di vapore rispetto all'ammina di partenza. I solventi chimici sono particolarmente indicati per i trattamenti a bassa pressione operativa, grazie all'elevata capacità di rimozione e alla scarsa sensibilità alla pressione parziale in confronto ai solventi fisici (**fig. 5**). Come regola generale, la concentrazione della soluzione di ammina e il suo carico (rapporto tra il numero di moli di gas acido e quello delle moli di ammina) sono limitati da problemi di equilibrio e di corrosione. Ciò nonostante, le ammine sono caratterizzate da un calore di assorbimento relativamente alto e pertanto la loro rigenerazione richiede una quantità di calore non indifferente.

Le alcanolammine sono classificate in base al grado di sostituzione degli atomi di idrogeno sull'azoto centrale (**tab. 1**). Nelle ammine terziarie la sostituzione è completa, mentre nelle ammine primarie e secondarie è limitata, rispettivamente, a uno e due atomi di idrogeno. Queste differenze nella struttura molecolare influiscono evidentemente sulle rispettive capacità di rimozione del gas acido. Inoltre, i solventi moderni contengono ammine impedite e formulate, che influenzano alcune proprietà dell'ammina per applicazioni specifiche. Se si considerano le ammine gene-

tab. 1. Classificazione delle alcanolammine

Ammine primarie	
Monoetanolammina (MEA)	$HOCH_2CH_2—NH_2$
Diglicolammina (agente DGA)	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2—NH_2$
Ammine secondarie	
Dietanolammina (DEA)	$HOCH_2CH_2—NH—CH_2CH_2OH$
Diisopropanolammina (DIPA)	$CH_3CHOHCH_2—NH—CH_2CHOHCH_3$
Ammine terziarie	
Metildietanolammina (MDEA)	$HOCH_2CH_2—N(CH_3)—CH_2CH_2OH$
Trietanolammina (TEA)	$N—(CH_2CH_2OH)_3$

riche (**tab. 2**), si può notare una differenza sensibile di concentrazione della soluzione, dovuta alle proprietà chimico-fisiche e del potenziale corrosivo della soluzione.

La reazione tra i gas acidi e l'alcanolammina è esotermica e libera una considerevole quantità di calore. H_2S e CO_2 danno luogo a reazioni di tipo differente. Nella reazione seguente, dove R_1, R_2 e R_3 indicano le parti idrocarburiche o alcanoliche della molecola, H_2S reagisce immediatamente con l'alcanolammina:

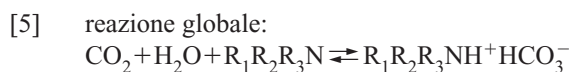
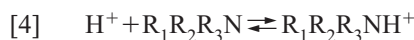
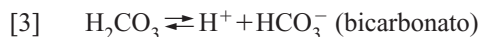
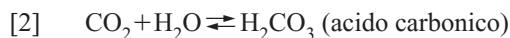
[1] $R_1R_2R_3N+H_2S \rightleftharpoons R_1R_2R_3NH^+HS^-$

La reazione tra l'alcanolammina e il biossido di carbonio è più complessa, in quanto può richiedere l'intervento di due meccanismi di reazione. Il CO_2 disciolto nella soluzione acquosa è idrolizzato ad acido carbonico, che si dissocia lentamente in bicarbonato. Il bicarbonato forma quindi un sale con l'ammina attraverso una reazione acido-base. Le diverse reazioni possono essere riassunte nel seguente modo:

[2] $CO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ (acido carbonico)

[3] $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ (bicarbonato)

[4] $H^+ + R_1R_2R_3N \rightleftharpoons R_1R_2R_3NH^+$

[5] reazione globale:
$CO_2+H_2O+R_1R_2R_3N \rightleftharpoons R_1R_2R_3NH^+HCO_3^-$

La dissociazione dell'acido carbonico in bicarbonato è cineticamente lenta e rallenta lo svolgimento della reazione nel suo complesso.

Se l'ammina è di tipo primario o secondario (cioè se conserva almeno un idrogeno mobile), il CO_2 reagisce direttamente con l'ammina attraverso la formazione intermedia di un carbammato, che reagisce a sua volta con

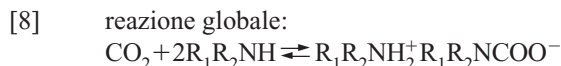
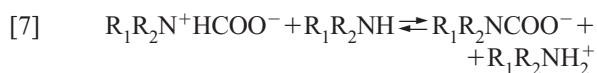
tab. 2. Alcanolammine e loro applicazioni

Ammine	Soluzione (% in peso)	Applicazioni	Commenti
MEA	15-20	CO_2	Bassa pressione
DEA	25-40	Raffinazione	Molto utilizzata
MDEA	25-50	Raffinazione e TGT	Assorbimento selettivo
MDEA formulata	40-50	H_2S/CO_2	Spiazza le ammine di altro tipo, basso assorbimento di aromatici
DGA	50-60	Raffinazione	Assorbe tutti i composti dello zolfo e gli aromatici
DIPA	25-55	Raffinazione	Assorbe gli IC pesanti e parzialmente COS

una seconda molecola di alcanolammina per formare un sale amminico o zwitterion.

[6] $CO_2+R_1R_2NH \rightleftharpoons R_1R_2N^+HCOO^-$

[7] $R_1R_2N^+HCOO^-+R_1R_2NH \rightleftharpoons R_1R_2NCOO^-+ +R_1R_2NH_2^+$

[8] reazione globale:
$CO_2+2R_1R_2NH \rightleftharpoons R_1R_2NH_2^+R_1R_2NCOO^-$

La cinetica di questa reazione è più rapida di quella della dissociazione dell'acido carbonico, anche se un po' più lenta dell'assorbimento di solfuro di idrogeno. Questa reazione richiede due molecole di alcanolammine, limitando il carico massimo di CO_2 a 0,5; di conseguenza, l'idrolisi del carbammato a bicarbonato può dar luogo a un carico più elevato. A differenza delle comuni ammine, le ammine impedite sono basate su un impedimento sterico fornito da una catena idrocarbonica-carbossilica 'voluminosa' adiacente all'atomo amminico. Di conseguenza, la reazione di CO_2 con questo gruppo amminico diventa impossibile e la selettività per il solfuro di idrogeno notevolmente accresciuta.

Solventi fisici

I solventi fisici sono basati su un solvente non acquoso e sull'assorbimento fisico. Sono caratterizzati da bassa volatilità, viscosità bassa o moderata, elevato punto di ebollizione e ottima stabilità termica e chimica. La solubilità di H_2S, CO_2, RSH, CS_2 e SO_2 è più alta nei solventi fisici rispetto a idrogeno, metano, ossigeno e azoto. Tuttavia, anche gli idrocarburi pesanti sono solubili nei solventi fisici. Di conseguenza, lo schema di flusso tiene conto di questa particolarità, predisponendo diverse fasi di vaporizzazione istantanea per diminuire la pressione, a cui fanno seguito uno stripping con gas inerte e/o un processo di rigenerazione a basso assorbimento energetico. Questo metodo è in genere più complesso di quello dell'ammina basica, ma è vantaggioso dal punto di vista economico per il limitato consumo di energia. Tutto ciò è valido per un recupero selettivo di H_2S quando la pressione parziale del gas acido è maggiore di 4 bar e in presenza di un basso contenuto di idrocarburi, in particolare di BTX, nell'alimentazione.

Solventi ibridi

I solventi ibridi, o solventi misti, sono stati creati per sommare gli effetti dei solventi chimici e di quelli fisici, utilizzando una miscela di ammina (40-60% in peso), solvente fisico (10-40% in peso) e acqua (20-30% in peso). Il processo unisce i vantaggi di entrambi i solventi, in quanto utilizza il solvente fisico per la rimozione della maggior parte del gas acido, mentre il solvente chimico serve per raggiungere le specifiche relative al gas. Uno dei principali svantaggi del processo ibrido resta l'assorbimento degli idrocarburi pesanti. Le applicazioni di questi solventi comprendono la rimozione di H_2S, di CO_2 e delle tracce di zolfo. L'assorbimento di energia e la velocità di circolazione sono relativamente bassi (Lecomte *et al.*, 2003). In pratica, gli schemi di processo combinano flash e rigenerazioni termiche.

Un altro tipo di solvente misto è il carbonato di potassio caldo attivato (per esempio con DEA), utilizzato per il recupero di H_2S e CO_2. Grazie all'alta temperatura del solvente, che impedisce qualsiasi cristallizzazione e diminuisce la viscosità, la rigenerazione non richiede grandi quantità di energia e viene effettuata mediante flash a bassa pressione. Per questo tipo di tecnologia, la struttura interna più indicata non sono i piatti ma il materiale di riempimento, che permette di ottimizzare il processo. I costi di questo processo sono determinati in primo luogo dall'utilizzazione complessiva del calore nella raffineria.

Principali solventi e loro applicazioni

Un approccio per la scelta iniziale del solvente e del processo dovrebbe tener conto di diversi fattori: gas povero o ricco, flusso grande o piccolo, quantità di zolfo, tracce di composti solforati, contaminanti, pressione e fattori locali.

Solventi a base di ammine

Comprendono sia le ammine generiche sia quelle stericamente impedite. Tutti questi solventi sono ampiamente utilizzati, ma DEA e MDEA trovano probabilmente maggiore applicazione nella raffinazione e nell'industria dell'addolcimento del gas naturale in generale. Fino a oggi, i processi a base di ammine hanno dominato l'industria dell'addolcimento del gas:

- MEA è utilizzata per i trattamenti a bassa pressione e per la rimozione completa del gas acido. È un'ammina primaria dotata di elevata reattività, che presenta costi contenuti, buona stabilità termica e rimozione parziale di COS e CS_2. I suoi aspetti negativi sono la bassa tensione di vapore del solvente, la natura altamente corrosiva, l'elevato assorbimento di energia per la rigenerazione e la rimozione non selettiva del gas acido;
- DEA è un'ammina secondaria e uno dei solventi più utilizzati per i gas contenenti H_2S, CO_2, COS e CS_2, a causa di un bilancio complessivo favorevole tra reattività e corrosione. È meno reattiva, ha una pressione di vapore inferiore e un minore potenziale corrosivo rispetto a MEA, e presenta l'ulteriore vantaggio di un minor costo del solvente. DEA è non selettiva e richiede velocità di circolazione più alte nell'unità di addolcimento;
- DIPA è utilizzata soprattutto nelle raffinerie europee, a concentrazioni del 40-50% in peso. L'inibizione sterica causa una moderata selettività per H_2S rispetto a CO_2 e ciò può rappresentare uno svantaggio per il trattamento del gas residuo delle unità Claus. Realizza una rimozione parziale di COS, anche se si osserva una certa solubilità degli idrocarburi. I suoi costi sono paragonabili a quelli di una MDEA generica;
- DGA, come *DGA agent*, permette un'elevata concentrazione del solvente. Questa ammina primaria fortemente reattiva rimuove COS, CS_2 e (parzialmente) i mercaptani. È dotata di un'eccellente stabilità termica e richiede velocità di circolazione moderate. Tuttavia, la DGA assorbe gli aromatici ed è più costosa di MEA e DEA, fattore non trascurabile nella progettazione di un impianto di recupero dello zolfo;
- MDEA, una delle ammine più recenti, sta scalzando le altre alcanolammine. Nelle soluzioni ad alta concentrazione, questa ammina terziaria è selettiva per il solfuro di idrogeno. Presenta bassa pressione di vapore, elevata resistenza alla degradazione, bassa corrosività e basso assorbimento di energia per la rigenerazione. Tuttavia, non è molto reattiva e il suo costo è superiore a quello delle ammine precedenti. Inoltre, la rimozione di COS e CS_2 è lenta. MDEA formulate o attivate con ammine primarie o secondarie permettono l'assorbimento di CO_2 e stanno gradualmente sostituendo le ammine primarie e secondarie negli impianti di raffinazione. Tra i vantaggi di MDEA c'è un minore assorbimento di BTX, in confronto a DEA e MEA;
- le ammine impedite rappresentano un'interessante alternativa per l'arricchimento del gas acido a bassa pressione. Uno svantaggio di questa tecnologia è il costo del solvente di queste ammine industrialmente protette (*proprietary amines*), in confronto ai tradizionali metodi di arricchimento del gas acido mediante MDEA selettiva.

Applicazioni dei solventi fisici

I solventi fisici sono utilizzati in diversi schemi di processo:

- gli eteri dimetilici del polietilenglicole (DMPEG) sono messi a contatto con gas ad alto contenuto di zolfo deidratato, da cui assorbono i costituenti del gas acido. È possibile realizzare una certa selettività per H_2S nella colonna di assorbimento, con un costo energetico nettamente inferiore rispetto al processo con ammina, dato che la rigenerazione avviene principalmente mediante flash e turbine di recupero di potenza. L'assorbimento indesiderato di idrocarburi, soprattutto aromatici e olefine, è una costante dei solventi fisici;
- i processi a base di metanolo utilizzano una miscela refrigerata (-20 °C o temperature inferiori) di metanolo e acqua. Una piccola quantità di metanolo è iniettata nel gas ad alto contenuto di zolfo per prevenire la formazione di idrati. Data l'elevata solubilità del metanolo per gli idrocarburi, nel processo Ifpexol si presta una particolare attenzione al loro recupero in un serbatoio a tre fasi;
- l'N-metil-2-pirrolidone (NMP) presenta una certa selettività per H_2S rispetto a CO_2. Per quanto riguarda l'assorbimento indesiderato di idrocarburi, vale quanto già detto per il metanolo;
- il processo con morfolina utilizza una miscela contenente *n*-formil morfolina e *n*-acetil morfolina. Questo nuovo processo è particolarmente indicato per la rimozione completa o per la rimozione dello zolfo in tracce.

Applicazioni dei solventi ibridi

La combinazione di solventi chimici e solventi fisici si traduce in una vasta gamma di possibili applicazioni in termini di pressione e di contenuto di gas acido:

- la miscela di solfolano (tetrametilensulfone), DIPA e acqua e la miscela di solfolano, MDEA e acqua permettono di raggiungere un alto livello di rimozione, non solo di H_2S e CO_2, ma anche di composti solforati in tracce quali RSH, COS, CS_2. Gli svantaggi di questo processo sono rappresentati da un elevato assorbimento indesiderato di idrocarburi e in alcuni casi da un flusso elevato di solvente per raggiungere le specifiche per il gas depurato;

- la miscela di metanolo, ammina e acqua consente un recupero elevato di gas acido, compresi i composti solforati in tracce, come i mercaptani.

Progettazione e simulazione del processo

Il comportamento del solvente dipende dalle condizioni operative e richiede un costante monitoraggio. La progettazione di processo è basata sull'equilibrio tra il gas disciolto e il solvente. Il carico varia con la concentrazione in specie attive del solvente per una data pressione parziale di H_2S. Per raggiungere una specifica per il gas trattato all'uscita dell'unità, è necessario che il solvente in ingresso nella colonna di assorbimento presenti una concentrazione di H_2S minore di quella del solvente in equilibrio con il gas esausto in uscita dalla stessa colonna. Inoltre, è noto che H_2S reagisce con l'alcanolammina in soluzione acquosa più rapidamente di CO_2, consentendo un assorbimento selettivo con un'adeguata progettazione del processo. Per tenere conto della selettività, deve essere preso in considerazione il rendimento della struttura interna dell'assorbitore. Tale rendimento è una funzione delle costanti di velocità cinetica per le reazioni tra ciascun gas acido e l'ammina, delle proprietà chimico-fisiche del solvente, della pressione, della temperatura e delle variabili della struttura interna. Se questa è del tipo a piatti, le variabili comprendono il diametro, la lunghezza e l'altezza dello stramazzo e il numero di piatti. L'assorbimento e il desorbimento di H_2S (e CO_2) producono un effetto termico sulle soluzioni amminiche, a causa delle reazioni chimiche che li accompagnano, e dipendono dal tipo, dalla concentrazione e dal carico dell'ammina. Questo effetto provoca l'evaporazione e la condensazione dell'acqua nelle colonne di assorbimento e di rigenerazione; la previsione del profilo della temperatura dovrà pertanto tener conto del contenuto di acqua del gas di alimentazione.

I software di simulazione commerciali fanno uso in genere di modelli termodinamici, come quello sviluppato nel 1976 da R.L. Kent e B. Einsenberg, che possono essere calibrati utilizzando set di dati riservati (*proprietary data*).

Problemi operativi

I problemi operativi che si incontrano in queste unità sono legati in genere alla progettazione; l'assenza di inconvenienti durante le operazioni è il risultato del controllo dell'unità e, in particolare, del controllo della soluzione. Le parti dell'unità che devono essere sottoposte a un'accurata verifica sono elencate di seguito.

Pulizia all'ingresso. Il tipo e la progettazione dei separatori all'ingresso devono essere oggetto di un'attenta valutazione, poiché da essi dipende in gran parte il corretto funzionamento dell'unità di trattamento con solventi. Questi possono andare dagli *slug catchers*, che rimuovono l'acqua condensata e gli idrocarburi, ai filtri a flusso invertito o agli apparati per la coalescenza, quando è attesa la presenza di aerosol di dimensioni inferiori al micron.

Colonna di assorbimento. Il diametro è determinato dalla portata del gas di alimentazione; la velocità di circolazione della soluzione è determinata dal tipo, dalla concentrazione e dal carico di equilibrio dell'ammina. La struttura interna più comune è quella a piatti, ma in alcuni casi si preferisce impiegare materiale di riempimento random o strutturato.

Recipiente di flash e scambiatore solvente ricco/solvente povero. Un basso livello di pressione al recipiente di flash (3-6 bar) facilita la rimozione degli idrocarburi, riducendo il potenziale schiumogeno dell'ammina. Occorre evitare la corrosione dello scambiatore di calore causata dai gas acidi di flash all'uscita della linea dell'ammina ricca. In caso di bassa concentrazione di solvente e di elevato carico di ammina è consigliabile valutare l'adozione di impianti in acciaio inossidabile.

Colonna di rigenerazione. Ha lo scopo di effettuare lo stripping del gas acido dall'ammina ricca utilizzando il vapore generato dal ribollitore. Il ribollitore è riscaldato con vapore od olio bollente; per evitare fenomeni di degradazione del solvente e di corrosione è consigliabile utilizzare vapore saturo a 3,5 bar. Il rapporto di riflusso varia da 1 a 3 ed è legato alla specifica per il solvente povero.

Filtro. È necessario mantenere pulito il solvente mediante appositi dispositivi di filtrazione meccanica (5 o 10 μm) e filtri al carbone. La rimozione del FeS e dei materiali FeS-idrocarburici evita problemi. A questo scopo è consigliabile sottoporre a filtrazione una corrente secondaria pari al 10-20% della corrente totale in circolazione. Il mezzo filtrante deve essere sostituito quando il solvente comincia a cambiare colore e occorre impedire la formazione di sali termicamente stabili. L'impiego di filtri a carbone attivo può ridurre il ricorso alle sostanze antischiuma.

Sistema di controllo della soluzione amminica. Il controllo della soluzione è di importanza fondamentale per l'affidabilità delle operazioni e la prevenzione dei problemi. È necessario verificare il comportamento dell'ammina servendosi di adeguate tecniche di analisi. L'operatore dovrebbe disporre delle procedure, dell'attrezzatura, nonché naturalmente delle competenze necessarie per effettuare i test stabiliti dal fornitore del processo o dell'ammina. I fenomeni di produzione di schiuma, corrosione, degradazione del solvente e la conseguente perdita di capacità dell'impianto possono essere la conseguenza di errori nei saggi analitici o nella valutazione della programmazione dei tempi. L'analisi generale comprende i test dell'ammina (titolazione di alcalinità, spettro cromatografico), del carico del gas acido, del contenuto d'acqua, del contenuto di solidi e di ceneri, del contenuto di sali termicamente stabili e l'analisi anionica

(cromatografia ionica). Inoltre, per garantire un migliore controllo dell'unità è consigliabile effettuare un test specifico della capacità schiumogena.

Variabili del processo

In assenza di errori di progettazione dell'unità, sono riportate di seguito le principali variabili del processo con solvente.

Qualità della carica. L'unità è progettata in genere per una specifica alimentazione o per una data gamma di concentrazione di H_2S. Poiché la qualità del gas depurato dipende dalle caratteristiche della carica, alla fine non si sono potute raggiungere le specifiche per alcune correnti di alimentazione neppure aumentando la portata o utilizzando un solvente più rigenerato.

Pressioni delle colonne di assorbimento e di rigenerazione. La pressione della colonna di assorbimento dipende in genere da quella del gas in uscita dall'unità di raffinazione a monte. La pressione della colonna di rigenerazione può variare in seguito a un adeguamento della unità zolfo (SRU), come quando, per esempio, è richiesto un recupero più elevato dello zolfo.

Temperatura della colonna di assorbimento. La temperatura del solvente deve essere più alta di quella del gas di alimentazione (in genere di 5-8 °C), per prevenire la condensazione e la formazione di schiuma.

Velocità spaziale. L'assorbimento è influenzato dalla idrodinamica. Diventa particolarmente importante controllare la velocità spaziale quando, in una rimozione selettiva, l'assorbimento di H_2S in condizioni vicine all'equilibrio si confronta con la lenta cinetica dell'assorbimento di CO_2.

Una volta stabiliti con certezza tutti questi parametri, un cambiamento delle condizioni operative può causare uno dei seguenti problemi.

Perdite di ammine. Possono avere una causa fisico-meccanica o chimica. Un'eccessiva perdita di soluzione è riconducibile in genere alla formazione di schiuma nella soluzione.

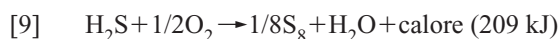
Formazione di schiuma. La formazione di schiuma si verifica solo nei casi in cui nelle correnti siano presenti contaminanti esterni alle unità. I contaminanti più comuni sono inibitori della corrosione, additivi, liquidi o solidi penetrati nell'unità e prodotti di degradazione disciolti (FeS). La loro presenza comporta rendimento minore, impossibilità di raggiungere le specifiche e perdite di solvente. Per abbassare la tensione superficiale dei liquidi e ridurre così la formazione di schiuma è possibile ricorrere a specifici additivi a base di silicone. L'uso di agenti antischiumogeni dovrebbe essere tuttavia considerato una misura di emergenza.

Corrosione. Nelle unità di processo con ammina va riservata un'attenzione molto particolare alla corrosione. L'ammina e i prodotti di degradazione possono corrodere gravemente i macchinari. L'esperienza sul campo ha consentito di individuare tre cause principali della corrosione: eccessive velocità di flusso, prodotti di degradazione corrosivi causati da infiltrazioni d'aria e infine temperature del ribollitore troppo elevate. Tutti questi problemi possono essere eliminati attraverso una progettazione adeguata e l'adozione di corrette pratiche operative (Bonis *et al.*, 2004) nelle unità che lavorano con concentrazioni di ammina molto elevate (oltre il 40% in peso per la DEA). Poiché i prodotti di degradazione dell'ammina sono da ritenere uno dei fattori principali della corrosione, è lecito attendersi che la MDEA risulti molto meno corrosiva della DEA, grazie a una superiore stabilità combinata con una minore concentrazione di prodotti di degradazione.

Influenza della composizione del gas di alimentazione sull'efficienza dell'unità di recupero dello zolfo. La composizione del gas acido in uscita dall'unità di rimozione del gas acido influisce sull'efficienza dell'unità di recupero dello zolfo (SRU). Se il contenuto di H_2S è basso, è consigliabile ricorrere a un arricchimento del gas acido. In sostanza, i criteri da cui dipende il rendimento dell'unità di recupero dello zolfo e che ne devono guidare la progettazione sono i contenuti di H_2S, idrocarburi e ammoniaca. Si potrebbe allora riconvertire un tradizionale impianto per il recupero dello zolfo in unità di arricchimento dell'ossigeno, così da processare maggiori quantità di gas ad alto contenuto di zolfo e distruggere le impurezze residue. Tuttavia, quando il solvente è stato cambiato, sia per processare una maggiore quantità di gas acido, sia per ragioni economiche, di solito è necessario apportare modifiche agli impianti delle unità di recupero dello zolfo a valle per espanderne la capacità.

3.2.3 Processo Claus

Lo scopo del processo Claus è il recupero dello zolfo elementare (S_x, con x compreso tra 2 e 8 a seconda della temperatura) dalle correnti di gas contenente solfuro di idrogeno (H_2S), prodotte dallo stripping dei solventi di addolcimento dei gas (v. par. 3.2.2). Il processo Claus produce zolfo elementare attraverso l'ossidazione parziale di H_2S:

$$[9] \qquad H_2S + 1/2O_2 \rightarrow 1/8S_8 + H_2O + \text{calore (209 kJ)}$$

I gas in uscita dall'impianto Claus sono inviati a un inceneritore o a un'unità di trattamento del gas di coda (TGT; v. par. 3.2.4), a seconda delle norme sul controllo dell'inquinamento atmosferico in vigore nel paese in cui sorge l'impianto. Il gas effluente finale, che non ha valore commerciale, è incenerito in un bruciatore termico o catalitico per convertire tutti i composti solforati in biossido di zolfo (SO_2). Lo zolfo elementare prodotto dalle unità SRU, Claus o Claus più TGT è di ottima qualità ed è impiegato come materia prima nell'industria chimica.

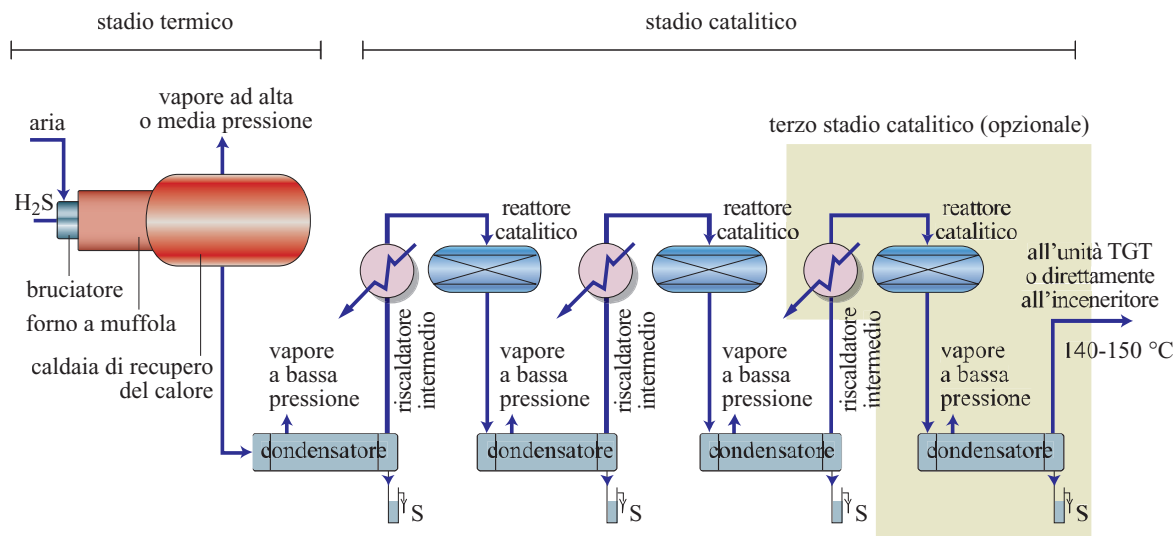



fig. 6. Schema di un tipico processo Claus (versione diretta).

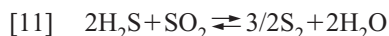
Le proprietà dello zolfo elementare sono ampiamente descritte in letteratura (Meyer, 1976; Shuai e Meisen, 1995).

Nel processo Claus originario, la reazione [9] era portata a termine in un unico passaggio sul catalizzatore. Poiché il calore della reazione si dissipava unicamente per radiazione, era molto difficile ottenere alte percentuali di recupero dello zolfo. Nel 1940 fu introdotta nel processo Claus una modifica molto importante, che consentiva di recuperare energia, aumentava la capacità del processo ed eliminava il problema di mantenere, nel reattore catalitico, una temperatura sufficientemente bassa da permettere un'elevata percentuale di recupero dello zolfo. In questo processo Claus modificato (**fig. 6**), la reazione [9] avviene in due stadi.

Nel primo stadio (o zona termica), un terzo di H_2S è ossidato a SO_2 con aria o aria arricchita con ossigeno, ad alta temperatura (in genere 925-1.200 °C):

[10] $H_2S+3/2O_2 \rightarrow SO_2+H_2O+$calore (518 kJ)

Questa reazione è fortemente esotermica e non ha limitazioni termodinamiche. L'H_2S incombusto nel gas acido reagisce con SO_2 (ottenuto con la reazione [10], per realizzare il rapporto stechiometrico H_2O/SO_2 di 2:1), formando vapori di zolfo elementare:

[11] $2H_2S+SO_2 \rightleftarrows 3/2S_2+2H_2O$

Questa reazione è endotermica e ha limitazioni termodinamiche. Circa il 60-70% della conversione di H_2S in zolfo elementare avviene nello stadio termico. La zona termica ha anche l'importante funzione di distruggere eventuali impurezze presenti nella corrente di alimentazione del gas acido, quali ammoniaca (NH_3), idrocarburi, ecc. Durante lo stadio termico possono verificarsi reazioni collaterali in presenza di CO_2 o di idrocarburi, che danno luogo alla formazione di COS e CS_2.

Nel secondo stadio (o zona catalitica), il processo di conversione di H_2S a zolfo elementare prosegue in una serie di reattori catalitici (da 1 a 3) mediante la reazione del SO_2 generato e del H_2S non convertito su letti fissi di catalizzatore Claus a temperature molto più basse (190-360 °C):

[12] $2H_2S+SO_2 \rightleftarrows 3/8S_8+2H_2O+$calore (108 kJ)

La reazione [12] è nota come *reazione di Claus*. L'impiego di catalizzatori appropriati e il controllo della temperatura consente di ottimizzare la resa della reazione di Claus nonché di eliminare COS e CS_2 prodotti nello stadio termico. Una caldaia di recupero del calore (WHB, Waste Heat Boiler) raffredda i gas, portandoli dall'alta temperatura del forno a quella, molto meno elevata, del reattore (convertitore) catalitico, con produzione di vapore ad alta pressione (v. ancora fig. 6). Per condensare e separare lo zolfo elementare, si utilizzano appositi condensatori posti dopo la zona termica e dopo ciascun reattore catalitico. Il calore rilasciato dalla reazione di Claus è recuperato come vapore a bassa pressione in ogni condensatore. La percentuale di recupero dello zolfo può essere aumentata attraverso la rimozione del prodotto, l'abbassamento della temperatura del convertitore catalitico e l'uso di un numero maggiore di convertitori. In **tab. 3** sono riportate le tipiche percentuali di recupero dello zolfo del processo Claus modificato a seconda del numero di reattori catalitici installati.

Gli impianti di recupero dello zolfo utilizzano attualmente il processo Claus modificato, anche se si ricorre ancora al processo Claus originario per trattare gas a concentrazioni di H_2S molto basse (in questo caso si

tab. 3. Recupero totale dello zolfo del processo Claus modificato a seconda del numero di reattori catalitici utilizzati

Numero di reattori catalitici	Recupero totale dello zolfo in un impianto Claus modificato (%)
1	75-90
2	94-96
3	95-98

parla però di *processo di ossidazione diretta*). Sono disponibili diverse configurazioni per il processo Claus modificato; la scelta tra le varie configurazioni dipende principalmente dalla concentrazione di H_2S nel gas di alimentazione dell'unità.

Chimica e termodinamica del processo Claus

In linea di principio, la prestazione ideale si ottiene quando tutti i requisiti stechiometrici delle reazioni fondamentali del processo siano soddisfatti nelle condizioni termodinamiche più favorevoli e sia raggiunto l'equilibrio in tutti i punti del processo. Se l'esistenza di condizioni termodinamiche favorevoli è il presupposto della prestazione ideale, la capacità raggiungibile nella pratica è dettata dalle limitazioni cinetiche imposte dalle condizioni operative e dall'attrezzatura di impianto.

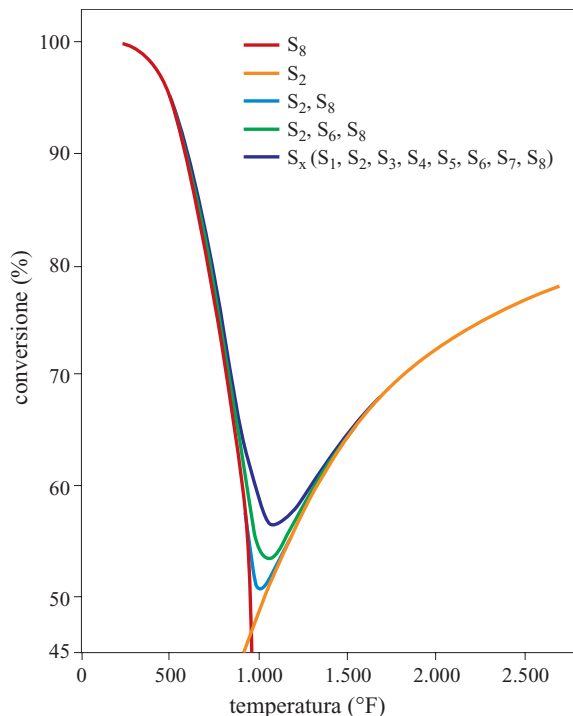



fig. 7. Conversione all'equilibrio di H_2S a zolfo elementare (Paskall, 1979): effetto del restringimento delle specie di vapori di zolfo (H_2S puro con aria, 1,0 atm, senza rimozione dello zolfo).

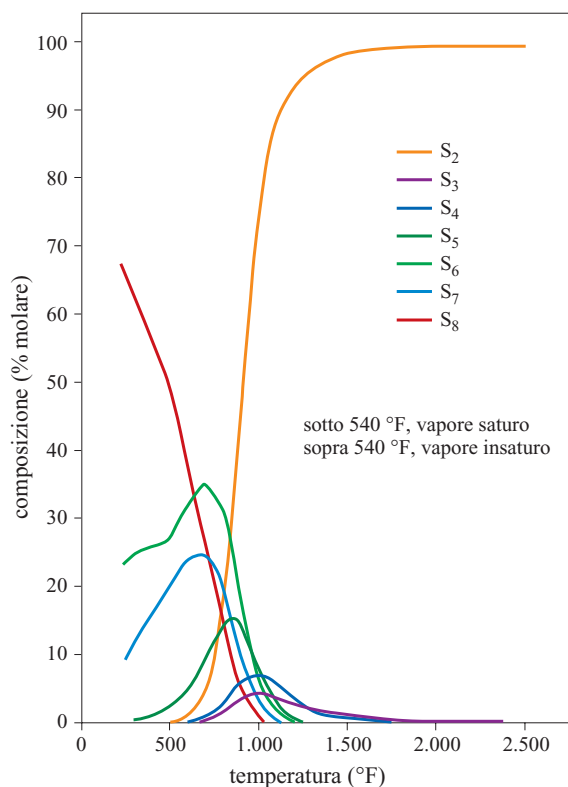
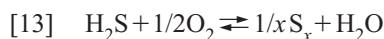



fig. 8. Composizione all'equilibrio di vapore di zolfo prodotto dalla reazione di H_2S con una quantità stechiometrica di aria a una pressione totale del sistema di 1,0 atm (Paskall, 1979).

Termodinamica

Per comprendere più a fondo la struttura di base di un tipico impianto Claus modificato può essere opportuno osservare le curve di equilibrio termodinamico calcolate per la reazione del solfuro di idrogeno puro (H_2S) con l'aria (**fig. 7**):

$$[13] \quad H_2S + 1/2O_2 \rightleftarrows 1/x S_x + H_2O$$

I calcoli sono basati sul principio di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Tutte e tre le curve sono state calcolate senza rimozione di zolfo dal sistema. La differenza tra la curva superiore e quella inferiore (v. ancora fig. 7) risulta dalle specie di vapori di zolfo prese in considerazione e dalle differenze nei dati termodinamici. La forma delle curve (v. ancora fig. 7) è una conseguenza diretta della dipendenza della composizione dei vapori di zolfo dalla temperatura, illustrata in **fig. 8**. A bassa temperatura dominano le specie a elevato peso molecolare e viceversa. Così, per un dato numero di atomi di zolfo, se la temperatura è più bassa si forma una minore quantità di moli di zolfo sotto forma di vapore, con

una conseguente diminuzione della pressione parziale del vapore di zolfo; ciò tende a spostare l'equilibrio della reazione [13] verso destra, aumentando la conversione. Ad alta temperatura si verifica l'opposto. Lo stesso fenomeno causa l'aumento della conversione a temperature più basse e la sua diminuzione a temperature più alte, per l'aumento della pressione totale del sistema. Il grado teorico di conversione è elevato a bassa temperatura, scende rapidamente toccando il minimo intorno ai 560 °C (1.040 °F) e quindi aumenta più lentamente a temperature più alte. Nella zona termica, è impossibile raggiungere percentuali di recupero dello zolfo superiori al 70%. Inoltre, occorre prestare attenzione ad abbassare rapidamente la temperatura di reazione (quenching), per impedire il verificarsi della reazione inversa. Per convertire in zolfo quantità maggiori di gas, la termodinamica suggerisce una conversione a temperatura più bassa nella zona catalitica. Prima di essere immesso nel convertitore catalitico, lo zolfo elementare deve essere condensato dalla corrente gassosa per prevenirne la condensazione sul letto catalitico e aumentare le rese termodinamiche. Per ragioni termodinamiche, l'unità catalitica dovrebbe operare alla temperatura più bassa possibile sopra il punto di rugiada dello zolfo, a condizione che la velocità di reazione sia sufficientemente rapida. In pratica, per massimizzare il recupero dello zolfo si utilizzano due o più convertitori catalitici con rimozione dello zolfo tra l'uno e l'altro e a temperatura decrescente nei convertitori successivi.

Chimica dello stadio termico

I processi di combustione che si verificano in un forno di reazione di Claus sono piuttosto complessi (Connock, 1999b). La presenza di CO_2 e di piccole quantità di idrocarburi nel gas acido di alimentazione deve essere valutata con attenzione, se si vuole che i gas in uscita dalla caldaia di recupero di calore rispettino il rapporto voluto di 2:1 tra H_2S/SO_2. Particolarmente importante è la presenza di CO_2, coinvolto in una varietà di processi che portano alla formazione di CO e di COS e modificano la quantità di idrogeno contenuto nel gas prodotto alla fine del processo di conversione. La **fig. 9** fornisce un quadro semplificato della chimica di un forno Claus, presentando quelle che sono considerate le reazioni più importanti che avvengono nel forno in assenza di contaminanti idrocarburici ma in presenza di CO_2. I processi chimici che si svolgono nel forno di reazione di Claus possono essere distinti in due categorie: reazioni di combustione, che si verificano nella zona ricca di ossigeno; reazioni che avvengono nella zona priva di ossigeno (anossica), innescate dall'alta temperatura prodotta dalle reazioni di combustione.

Il trasporto di idrocarburi insieme al gas acido nel forno di reazione di Claus complica ulteriormente il quadro delle reazioni. Le impurezze di idrocarburi possono andare dagli alcani complessi ai BTX. Benché considerazioni di tipo termodinamico suggeriscano una completa combustione a CO_2 e H_2O di questi idrocarburi, la velocità con cui ciò si verifica è piuttosto problematica, dato che in genere il legame C−H è più forte di quello S−H. Di conseguenza, il destino degli idrocarburi nel forno di reazione è determinato almeno in parte da fattori cinetici, a causa della competizione con H_2S per l'utilizzo di una riserva limitata di ossigeno. Nel caso di combustione incompleta degli idrocarburi, è probabile che questi ultimi formino CO, C, COS e CS_2 attraverso reazioni con l'ambiente ricco di zolfo:

[14] $CH_4 \rightarrow C+2H_2$

[15] $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$

[16] $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$

[17] $CH_4+2S_2 \rightarrow CS_2+2H_2S$

[18] $C+S_2 \rightarrow CS_2$

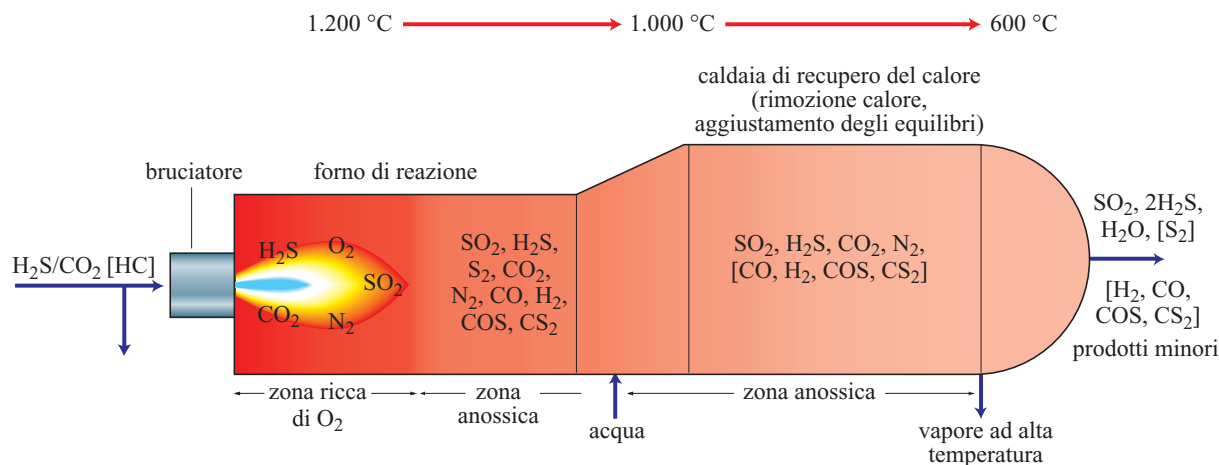
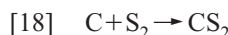
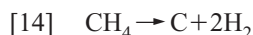



fig. 9. Visione d'insieme del forno di reazione di Claus e della caldaia di recupero di calore (Connock, 1999b).

La formazione di COS e CS_2 riduce il recupero dello zolfo, a meno che la loro conversione in H_2S non sia portata a termine per idrolisi alle temperature relativamente elevate incontrate nel primo convertitore catalitico. È stato dimostrato che la progettazione e le modalità operative del forno possono avere una notevole influenza sul livello di conversione a COS e CS_2 degli idrocarburi.

Un ulteriore problema è rappresentato dalla distruzione dell'ammoniaca (NH_3) durante il trattamento del gas residuo proveniente dall'unità di stripping dell'acqua acida (SWS, Sour Water Stripper).

Chimica degli stadi catalitici

Il recupero dello zolfo negli stadi catalitici è governato da due reazioni catalitiche fondamentali: la reazione di Claus [12] e l'idrolisi di COS e CS_2 (rispettivamente in base alle reazioni [19] e [20]).

[19] $COS+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2S$

[20] $CS_2+2H_2O \rightleftharpoons CO_2+2H_2S$

In termini di contributo al recupero dello zolfo, la reazione di Claus è di gran lunga la più importante. Tuttavia, il rendimento dell'idrolisi di COS e CS_2 assume sempre più importanza e diventa addirittura determinante quando gli obiettivi di recupero richiesti superano il 97,5%. La scelta appropriata del catalizzatore è un elemento essenziale di qualsiasi progetto che si proponga di raggiungere il massimo rendimento di recupero dello zolfo attraverso l'ottimizzazione di un impianto Claus modificato. Attualmente è disponibile sul mercato una vasta gamma di catalizzatori industriali (**tab. 4**), che possono essere distinti in cinque tipi fondamentali (*Sulphur* […] 1995; *Chasing* […] 1997).

Catalizzatori ad allumina attivata. Presentano in genere un'elevata attività verso la reazione di Claus nel primo reattore e una discreta attività verso l'idrolisi di COS nel primo reattore e verso la reazione di Claus nel secondo reattore, ma non sono sufficientemente attivi verso l'idrolisi di CS_2. Le allumine attivate sono fabbricate per granulazione di idrossidi di allumina essiccati mediante flash (allumina idrata da cui è stata estratta l'acqua con un procedimento termico per produrre una transizione di fase). I catalizzatori a base di allumina sono soggetti a diversi meccanismi di disattivazione:

- la combinazione di temperatura e contenuto d'acqua riduce la superficie attiva del catalizzatore in seguito al verificarsi di processi di invecchiamento termico e idrotermico. Si tratta di un processo irreversibile, anche se è possibile rallentarlo migliorando la progettazione, il funzionamento e la manutenzione dell'impianto;
- la formazione di incrostazioni per condensazione dello zolfo o deposizione di carbone o di sali di ammonio diminuisce l'attività del catalizzatore occludendone i pori. È possibile eliminare i depositi di zolfo rigenerando termicamente il catalizzatore senza effetti negativi. La disattivazione causata dal carbone e dai sali di ammonio è praticamente irreversibile. Il modo migliore per evitarla consiste nel ridurre la quantità di contaminanti (BTX, idrocarburi a elevato peso molecolare, composti dell'ammoniaca e ammine) nel gas di alimentazione;
- tutti i catalizzatori per il recupero dello zolfo a base di allumina tendono alla solfatazione a contatto con zolfo e/o SO_2 e ossigeno in tracce. Le fasi in cui è più probabile che si verifichi la solfatazione del catalizzatore sono l'avviamento, l'arresto o i periodi di malfunzionamento dell'impianto, quando viene turbato l'equilibrio gas/ossigeno. La solfatazione è in parte termicamente reversibile con un rapporto H_2S/SO_2 superiore a 2:1. Tuttavia, il recupero dell'attività è temporaneo e interventi di rigenerazione troppo frequenti finiscono per danneggiare in modo irreversibile il catalizzatore, abbreviandone la vita operativa. È quindi preferibile prevenirla mediante un adeguato controllo dell'ossigeno. Tuttavia, uno studio (Clark *et al.*, 2002) ha dimostrato che la formazione di solfato sull'allumina è direttamente legata alle proprietà ossidanti del solido e alla chimica della conversione H_2S/SO_2 su questo materiale. In effetti, benché la formazione del solfato dipenda dall'ingresso di ossigeno nel convertitore, essa si verificherebbe comunque sul catalizzatore Claus in conseguenza della chimica della conversione H_2S/SO_2, anche in assenza di ossigeno.

Catalizzatori a base di biossido di titanio. Noti anche come catalizzatori a base di TiO_2, possiedono una maggiore attività per l'idrolisi del solfuro di carbonio nel primo reattore rispetto all'allumina attivata e verso la reazione di Claus in tutti gli stadi. È possibile ottenere una buona conversione del solfuro di carbonio anche alle condizioni del secondo convertitore. La reazione di Claus è condotta virtualmente all'equilibrio termodinamico. I catalizzatori a base di TiO_2 sono molto meno esposti all'invecchiamento di quelli a base di allumina e sono virtualmente immuni dai processi di solfatazione. Anche sul TiO_2 si osserva la formazione di solfato, che però non sembra influire sulla conversione di CS_2 a temperature superiori a 320 °C. Inoltre, questi catalizzatori godono di una vita operativa virtualmente illimitata alle normali condizioni di funzionamento.

Catalizzatori ad allumina attivata e con promotori. I più comuni promotori dell'allumina sono gli ossidi delle terre alcaline (ossidi di calcio o di magnesio), il TiO_2 e il monossido di sodio (Na_2O). I catalizzatori promossi con terre alcaline sono stati progettati per migliorare la resistenza alla solfatazione dei catalizzatori Claus a base di allumina attivata. I catalizzatori promossi con TiO_2 presentano invece una maggiore attività rispetto ai consueti catalizzatori ad allumina attivata, sia verso la reazione di Claus, sia verso l'idrolisi del solfuro di carbonio.

tab. 4. Catalizzatori SRU commerciali della Axens (ex Procatalyse) e della Almatis (ex Alcoa), i maggiori produttori mondiali

Nome	Azienda	Tipo	Attività
DR	Axens	Allumina attivata	Supporto attivo e reazione di Claus
SRU ABS	Almatis/ Engelhard	Allumina attivata	Supporto attivo e reazione di Claus
CR CR 3S	Axens	Allumina attivata macroporosa Allumina attivata ultramacroporosa	Reazione di Claus per processo Claus e per processo TGT sotto il punto di rugiada (Sulfreen, CBA e MCRC)
DD-431 S-400 S-100	Almatis/ Engelhard	Allumina attivata con distribuzione dei pori rettificata	Reazione di Claus per processo Claus e per processo TGT sotto il punto di rugiada (Sulfreen, CBA e MCRC)
AA 2-5	Axens	Allumina attivata microporosa	Reazione di Claus per TGT sotto il punto di rugiada (Sulfreen)
AM	Axens	Allumina attivata e promossa	Rimozione di ossigeno e reazioni di Claus
AM S 31	Axens	Allumina attivata e promossa	Rimozione di ossigeno, reazioni di Claus e CS_2
S-100 SR	Almatis/ Engelhard	Allumina attivata e promossa	Rimozione di ossigeno
CSM 31	Axens	Promotore brevettato	Catalizzatore di idrogenazione selettiva utilizzato come strato protettivo con correnti contenenti aromatici
DD-831	Almatis/ Engelhard	Allumina attivata e promossa	Reazione di Claus e resistenza alla disattivazione da solfatazione
DD-931	Almatis/ Engelhard	Allumina attivata e promossa TiO_2	Reazione di Claus, COS, CS_2
CRS 31	Axens	TiO_2	Reazione di Claus, COS, CS_2, HCN*
TG 103	Axens	CoMo / allumina	Reazioni di idrogenazione per TGT tipo SCOT
TG 107 TG 136	Axens	CoMo / allumina	Reazioni di idrogenazione a bassa temperatura per TGT tipo SCOT
TGS 294 TG 732	Axens	Brevettato / allumina	Catalizzatore di assorbimento per l'ossidazione diretta di H_2S a S per TGT sotto il punto di rugiada (Doxosulfreen)

* anche per gli impianti di cogenerazione IGCC

Catalizzatori di protezione. Costituiti da allumina e promotori a base di ferro e nichel, sono utilizzati per formare uno strato protettivo sui consueti catalizzatori ad allumina attivata nei reattori Claus, per difenderli dalla solfatazione riducendo il contenuto di ossigeno nella corrente di gas. L'impiego dei catalizzatori di protezione negli impianti Claus si è rivelato particolarmente utile negli impianti con preriscaldamento diretto. Sono dotati inoltre di una buona attività per la reazione di Claus e per le reazioni di idrolisi. In effetti, un letto di catalizzatore ad allumina attivata ricoperto da uno strato di catalizzatore di protezione si presenta spesso più reattivo verso tutte le reazioni di un unico strato di allumina attivata. L'uso di questi catalizzatori che eliminano l'ossigeno dal reattore Claus garantisce anche una migliore protezione per le unità a valle di trattamento dei gas di coda sotto il punto di rugiada. Anche nel caso di correnti contenenti BTX è possibile fare uso di un catalizzatore protettivo, di solito un catalizzatore a idrogenazione selettiva, per prevenire la formazione di depositi carboniosi impedendo il cracking e la polimerizzazione dei BTX.

La produttività dell'unità Claus può essere migliorata facendo in modo che il materiale di supporto del letto di catalizzatore, impiegato sulla sommità e sul fondo dei reattori Claus, agisca anch'esso da catalizzatore. Queste *allumine di supporto attivo* si usano al posto delle biglie di materiale inerte, migliorando l'attività complessiva nel reattore. Tali prodotti sono molto utili quando

la severità delle condizioni operative impone l'adozione di un materiale estremamente resistente.

Processi Claus nell'industria e loro evoluzione

Il processo Claus è la tecnologia elettiva per il trattamento di gas contenenti alte concentrazioni di H_2S e/o grandi quantità di zolfo. Se però il contenuto di H_2S è inferiore al 30% e/o la quantità di zolfo non supera le 10-20 tonnellate al giorno (t S/d), spesso può risultare più conveniente utilizzare processi di altro tipo.

Gas acidi ricchi (H_2S>50%)

Nella maggior parte delle raffinerie, il contenuto di H_2S del gas acido di alimentazione dell'unità Claus si aggira intorno all'80%. In questi casi, il gas acido è sottoposto al più semplice processo Claus di tipo diretto, in cui tutto il gas acido è trattato nel forno di reazione. In base alla reazione di Claus, l'aria richiesta dalla combustione è un terzo di quella necessaria per la combustione completa di H_2S. Di conseguenza, nei processi di tipo diretto il forno dell'unità Claus opera a un livello molto lontano dalla combustione completa. Si stima generalmente che una temperatura minima di 925 °C sia sufficiente a sostenere una fiamma stabile. In molti casi è necessaria tuttavia una temperatura della fiamma più alta per distruggere eventuali contaminanti.

Gas acidi medi (10%<H_2S<50%)

Con una bassa concentrazione di H_2S, non è possibile ottenere una fiamma stabile ed è preferibile rinunciare al processo di tipo diretto. Occorre pertanto scegliere tra una delle seguenti possibilità.

Bypass del gas acido. Deviando in parte il flusso del gas di alimentazione, il forno opera quasi in condizioni di combustione completa, considerando la stessa quantità d'aria di quella che entra nell'unità Claus in un processo di tipo diretto. Si produce così un aumento della temperatura della fiamma. Questo tipo di processo è noto come processo a flusso separato (split-flow). Il limite superiore per la deviazione del gas acido è pari a 2/3 dell'alimentazione, poiché il forno deve funzionare in condizioni riducenti. Tuttavia, in questo modo una parte dei contaminanti eventualmente presenti nella carica non viene eliminata ma passa direttamente nella zona catalitica dell'unità, dove può causare anomalie di funzionamento e/o instabilità dell'impianto di recupero, dato che questi contaminanti sono tra i principali responsabili della disattivazione e dell'occlusione dei convertitori catalitici. Ciò nonostante, questa soluzione, quando è praticabile, rappresenta il modo più semplice ed economico di trattare le cariche di gas acidi medi.

Preriscaldamento della carica. Uno dei mezzi utilizzati per mantenere o aumentare la temperatura della fiamma è il preriscaldamento dell'aria di combustione e del gas acido. Quest'ultima operazione è più difficile da effettuare quando il gas acido è recuperato dal rigeneratore di ammina a bassa pressione. Occorre inoltre controllare attentamente l'insorgere di fenomeni di corrosione, poiché potrebbero verificarsi processi di cracking termico dei componenti del gas acido. Nel caso di un riammodernamento di un'unità di tipo diretto già esistente, occorre prestare particolare attenzione alla progettazione del bruciatore per evitare i fenomeni di corrosione e consentire l'impiego di gas ad alta temperatura.

Arricchimento dell'ossigeno. Innalza la temperatura della fiamma, limitando l'effetto di diluizione dell'azoto dell'aria, e consente di ridurre le dimensioni dell'impianto e i costi di investimento, dato che il flusso totale processato nell'impianto è minore (Lee e Moore, 1997). Tuttavia, l'applicazione di questa tecnologia richiede una fonte di ossigeno abbondante ed economica. Per il momento, vengono effettuati solo arricchimenti di basso livello (cioè non superiori al 28%), che non richiedono grossi cambiamenti all'unità Claus e consentono di aumentarne la capacità anche del 25%.

Aggiunta di gas combustibile. Per ottenere una temperatura della fiamma più alta è possibile aggiungere gas combustibile, anche se questa procedura può produrre alcuni inconvenienti. Per prima cosa, comporta un aumento delle dimensioni dell'impianto e un abbassamento del rendimento di recupero dello zolfo; inoltre, potrebbe provocare una disattivazione del catalizzatore o una occlusione del convertitore. Di conseguenza occorre valutare attentamente i pro e i contro della tecnologia di aggiunta di gas combustibile all'unità di recupero dello zolfo.

Gas acido povero (5%<H_2S<30%)

Per questo tipo di gas, il processo Claus è poco competitivo, a causa della difficoltà di ottenere una fiamma stabile senza eccessivi costi operativi; di conseguenza, è consigliabile orientarsi verso altre tecnologie. Uno dei metodi più comuni consiste nel sostituire la zona termica del processo Claus modificato con una zona catalitica. Sul catalizzatore, l'aria ossida H_2S a SO_2, che reagisce con altro H_2S formando zolfo elementare.

Gas acidi poverissimi (H_2S<5%)

Per il trattamento di questi gas sono disponibili numerose tecnologie, a seconda del contenuto di H_2S e della quantità di zolfo che si deve recuperare. Uno dei metodi possibili è quello dell'ossidazione diretta. In questo caso, quanto più è elevato il contenuto di H_2S, tanto minore è la selettività della reazione, anche se il limite superiore è intorno a 1,5% H_2S. Altri processi, inclusi i processi redox (ossidazione umida, v. par. 3.2.4) o quelli non rigenerativi, raggiungono un rendimento molto alto, di quasi il 100%. Alcuni dei processi redox, come lo Stretford, impiegano un complesso di vanadio, mentre altri sono a base di chelati di ferro, come i processi Lo-Cat, Sulferox o Sulfint HP. Il costo delle sostanze chimiche

impiegate in questi processi ne limita l'applicazione agli impianti che producono basse quantità di zolfo (circa 10 t S/d). Quando la quantità di zolfo da rimuovere è molto bassa (circa 0,1 t S/d) è possibile ricorrere a uno scavenger, una sostanza liquida o solida in grado di reagire selettivamente con H_2S. Il trattamento caustico con spugna di ferro e quello denominato Sulfatreat fanno parte di questi processi che possono essere basati sull'uso di sostanze non rigenerabili, come carbonio attivo, ossido di ferro, soluzione caustica, o su sostanze rigenerabili (per esempio, triazina). Nella valutazione economica globale del processo occorre tenere accuratamente conto dei costi di smaltimento dei reagenti usati.

Variabili operative del processo Claus

Il rendimento di recupero dello zolfo di un'unità Claus modificata dipende in larga parte dalla progettazione, dalla manutenzione e dal funzionamento dell'unità stessa.

La variabile di controllo più importante nelle operazioni degli impianti Claus è il rapporto H_2S/SO_2 nei gas alimentati ai convertitori catalitici. Il raggiungimento del massimo livello di conversione richiede che questo rapporto si mantenga costantemente alla proporzione stechiometrica di 2 moli di H_2S per 1 di SO_2. Una deviazione sensibile dalla proporzione stechiometrica porta a una drastica riduzione del rendimento di conversione. Sono stati sviluppati a questo scopo molti metodi, sempre più largamente utilizzati, basati sul controllo del flusso d'aria per mezzo dell'analisi continua del rapporto H_2S/SO_2 nel gas di coda dell'impianto. Sono disponibili sul mercato vari strumenti di analisi basati sulla gascromatografia e sulla spettroscopia UV.

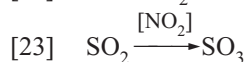
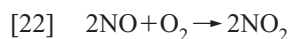
Inoltre, è molto importante controllare che i diversi convertitori catalitici operino alla giusta temperatura (Bohme e Sames, 1999). Per esempio, è possibile evitare la condensazione di zolfo elementare sui convertitori catalitici mantenendo la temperatura al di sopra del punto di rugiada dello zolfo della miscela di gas.

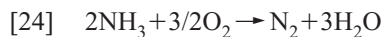
Quando il gas di alimentazione contiene dei contaminanti, diviene spesso necessario innalzare la temperatura della fiamma per distruggerli. Ammoniaca, idrocarburi pesanti, BTX, mercaptani e cianuri sono alcuni dei contaminanti che si incontrano con maggiore frequenza.

Per quanto riguarda l'ammoniaca, di solito è contenuta nel gas residuo dell'unità SWS. L'unità Claus è considerata il luogo più indicato dove distruggere questo gas residuo, che contiene anche H_2S, a causa dell'alta temperatura del suo forno. NH_3 deve essere distrutta nel forno di reazione, altrimenti si può formare triossido di zolfo (SO_3) attraverso le seguenti reazioni:

[21] $2NH_3+5/2O_2 \rightarrow 2NO+3H_2O$

[22] $2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$

[23] $SO_2 \xrightarrow{[NO_2]} SO_3$

La presenza di SO_3 causa gravi problemi a valle, quali corrosione degli impianti, disattivazione del catalizzatore e formazione di sali. Per distruggere efficacemente l'ammoniaca si può scegliere tra due metodi che utilizzano la stessa reazione:

[24] $2NH_3+3/2O_2 \rightarrow N_2+3H_2O$

Il primo metodo comporta la presenza di un forno di reazione a flusso separato (spit-flow); il secondo richiede un forno di reazione con bruciatore ad alta intensità. È indispensabile ottenere una distruzione quasi completa dell'ammoniaca, dato che perfino concentrazioni di NH_3 di appena 500-1.000 ppm in volume (ppmv) possono causare seri problemi.

La presenza di BTX e idrocarburi pesanti nel gas acido si spiega con il fatto che le unità di processo con solventi possono coassorbire questi composti insieme a H_2S. È necessario analizzare la corrente di alimentazione e assumere le opportune misure per impedire l'ingresso nella zona catalitica dell'unità Claus a questi contaminanti, che potrebbero causare disattivazione del catalizzatore, occlusioni e produzione di zolfo non rispondente alle specifiche di commercializzazione (per esempio, zolfo verde invece di zolfo giallo brillante). Quando gas acidi ad alto contenuto di H_2S vengono sottoposti a processo, la temperatura nel forno di reazione è in genere sufficientemente alta da assicurare la completa combustione di tutti gli idrocarburi a CO_2 e acqua, senza alcuna deposizione di materiale carbonioso. Tuttavia, alla bassa temperatura di combustione degli impianti di tipo diretto, durante il trattamento di gas con un contenuto di H_2S inferiore al 40-50% circa, il cracking e la parziale combustione degli idrocarburi producono materiali carboniosi complessi che passano nei reattori catalitici, deteriorando gradualmente la prestazione catalitica. Inoltre, negli impianti a flusso separato gli idrocarburi possono essere alimentati direttamente al primo convertitore catalitico, senza alcuna combustione. Anche questi idrocarburi possono essere fonte di deterioramento del catalizzatore.

Le stesse considerazioni generali possono essere applicate alla contaminazione dell'unità Claus da parte di mercaptani e cianuri. Per quanto riguarda gli altri processi, come i processi redox o scavenger, occorre valutare accuratamente i problemi connessi alla formazione di odori chimici e allo smaltimento delle sostanze utilizzate.

3.2.4 Trattamento del gas di coda

Malgrado i continui miglioramenti apportati al processo Claus modificato a partire dal 1940, il recupero dello zolfo non supera il 98% con una configurazione a tre stadi. I nuovi regolamenti ambientali prescrivono tassi di recupero compresi tra 98,5 e 99,95%. La normativa

varia da paese a paese e può cambiare perfino da una regione all'altra all'interno di uno stesso paese:
- in Canada, gli impianti con una capacità di 50 t S/d devono rispettare un tasso di recupero dello zolfo del 98,5%, che aumenta al 99% per gli impianti con una capacità di 2.000 t S/d;
- in Europa si applica in molti casi il cosiddetto 'concetto di bolla' (1998) per le emissioni di SO_2, in base al quale tutte le fonti di emissione di SO_2 in una data raffineria possono essere raggruppate ed è stabilito il limite di 1.700 mg/Nm^3 per lo SO_2 totale nei gas di combustione. Questo limite di emissione sarà ulteriormente ridotto nei prossimi decenni. In Germania sono in vigore norme particolarmente severe (TA-Luft), che prescrivono un recupero dello zolfo del 99,8% per gli impianti con una capacità compresa tra 20 e 50 t S/d e del 99,5% per quelli con capacità superiore a 50 t S/d;
- in Giappone è richiesto un recupero del 99,8% e a Taiwan del 99,95%;
- negli Stati Uniti le normative variano da uno Stato all'altro. Per esempio, nelle raffinerie del Texas, negli impianti di nuova costruzione il recupero deve essere compreso tra 96 e 99,8%, a seconda della capacità di produzione di zolfo. Attualmente sembra prevalere però la tendenza a imporre uno standard di rendimento di recupero del 99,9% per gli impianti con una capacità produttiva di almeno 20 t S/d.

È sorta così l'esigenza di integrare il processo Claus modificato con altri processi, chiamati in gene-

tab. 5. Principali processi di trattamento del gas di coda (TGT, Tail Gas Treatment)

Categoria	Nome del processo	Recupero dello zolfo (%)	Brevetto
Umidi sotto il punto di rugiada	Clauspol II	99,0-99,8	Prosernat, Francia
	Clauspol Booster 99,9+	99,9+	Prosernat, Francia
Secchi sotto il punto di rugiada	Sulfreen	99,0-99,5	Total, Francia / Lurgi, Italia / Prosernat, Francia
	Hydrosulfreen	99,7	Total, Francia / Lurgi, Italia / Prosernat, Francia
	Doxosulfreen	99,8-99,9	Total, Francia / Lurgi, Italia / Prosernat, Francia
	CBA	99,3-99,4	BP Amoco, USA
	MCRC	99,0	Delta Hudson Engineering, Canada
	Clinsulf-SDP	99,4	Linde, Germania
Riduzione a H_2S + trattamento di H_2S	SCOT	99,9	Shell Global Solutions, Olanda
	Super SCOT	99,95+	Shell Global Solutions, Olanda
	LS-SCOT	99,95+	Shell Global Solutions, Olanda
	Sultimate	99,95+	Prosernat, Francia
	BSR/MDEA	99,9+	Parsons Energy & Chemicals Group, USA
	Sulften	99,9+	FB&D Tech, USA / Union Carbide, USA
	Resulf	99,9	TPA, USA
	Resulf-10	99,95+	TPA, USA
	RAR	99,9+	Technip KTI, Italia
	Flexorb SE Plus	99,9+	Exxon Mobil, USA
	HCR	99,95+	Siirtec Nigi, Italia
	BSR/Selectox	99,5	Parsons Energy & Chemicals Group, USA
+ ossidazione diretta	MODOP	99,3-99,5	Exxon Mobil, USA
	BSR/Hi-Activity	99,5	Parsons Energy & Chemicals Group, USA
	Ultra	99,7	BP Amoco, USA
+processo sotto il punto di rugiada	BSR/Stretford	99,9	Parsons Energy & Chemicals Group, USA
+ ossidazione umida	BSR/Unisulf	99,9	Parsons Energy & Chemicals Group, USA
Ossidazione a secco a S	Superclaus	99,0-99,5	Jacobs Engineering, Olanda
Ossidazione umida a S	Sulfint/Sulfint HP	99,99+	Prosernat, Francia / Le Gaz Intégral (LGI), Francia
	LO-CAT/LO-CAT II	99,99+	GasTechnology Products-Merichem, USA
	Sulferox	99,99+	Shell Global Solutions, Olanda / LGI, Francia
	Crystasulf	99,99+	CrystaTech, USA
	Thiopaq	99,99+	Paques, Olanda / Shell Global Solutions, Olanda
Ossidazione a SO_2 + trattamento di SO_2	Wellman Lord	99,9+	Kvaerner Process Technology, Regno Unito
	Clintox	99,9+	Linde, Germania
	Elsorb/Labsorb	99,9+	Belco Technologies, USA

re processi di pulizia del gas di coda (TGC, Tail Gas Cleanup) o di trattamento del gas di coda (TGT, Tail Gas Treating), progettati per rimuovere i composti solforati residui dal gas di coda. I processi TGT, che hanno assunto notevole importanza commerciale (Connock, 1998, 2003; *Keeping* […] 1994), possono essere distinti in sei categorie (**tab. 5**); di seguito sono descritti i principali.

Processi umidi sotto il punto di rugiada: Clauspol

Il processo Clauspol è stato uno dei primi processi TGT entrati in commercio. Dal 1971, anno in cui è stato brevettato, sono sorte nel mondo più di 40 unità Clauspol, con capacità comprese tra 25 e 700 t S/d (treno singolo). Il processo Clauspol (**fig. 10**) è basato sulla continuazione della reazione di Claus [12] tra H_2S e SO_2 residui presenti nel gas di coda dell'unità Claus, in un solvente organico liquido non volatile contenente un catalizzatore industrialmente protetto (Barrère-Tricca *et al.*, 2000). La reazione si effettua a una temperatura leggermente superiore al punto di fusione dello zolfo (120-130 °C). Lo zolfo prodotto (giallo brillante, puro al 99,9%) è scarsamente miscibile con il solvente e, grazie alla sua densità più alta, può essere recuperato come fase liquida separata dal fondo del reattore, spostando l'equilibrio della reazione di Claus in modo estremamente favorevole. L'unità Clauspol consente di rimuovere efficacemente dal gas di coda anche altri componenti solforati (per esempio, zolfo liquido di trascinamento, vapori di zolfo, COS e CS_2, che subiscono un'idrolisi parziale). Il processo base Clauspol II permette di arrivare a percentuali di recupero del 99,8%, a condizione che COS e CS_2 siano stati idrolizzati al disotto di 300 ppmv di zolfo o meno negli stadi catalici dell'impianto Claus, utilizzando un catalizzatore a base di TiO_2. Il processo Clauspol è molto semplice e costante, non richiede idrogeno né l'uso di soffianti e non presenta riciclo di H_2S all'unità Claus. Le spese di investimento e i costi operativi contenuti fanno del processo Clauspol II la tecnologia TGT più a buon mercato tra quelle che permettono un recupero dello zolfo compreso tra 99,4 e 99,8%. In condizioni normali è possibile evitare la corrosione dell'acciaio al carbonio applicando alcune semplici regole riguardanti la progettazione, la costruzione e il funzionamento dell'unità Clauspol (Barrère-Tricca *et al.*, 2000).

Di seguito sono esposti gli sviluppi principali più recenti del processo Clauspol:

- il processo Clauspol II mette in circolazione un solvente saturo di zolfo contenente piccole quantità di zolfo liquido. La pressione di vapore dello zolfo liquido, benché bassa, contribuisce alle perdite di zolfo nell'effluente da 350 ppmv. Grazie al suo circuito di desaturazione, il processo Clauspol Booster 99,9+ elimina lo zolfo in fase liquida dal solvente e mette in circolazione un solvente insaturo, consentendo percentuali di recupero di oltre il 99,9%;

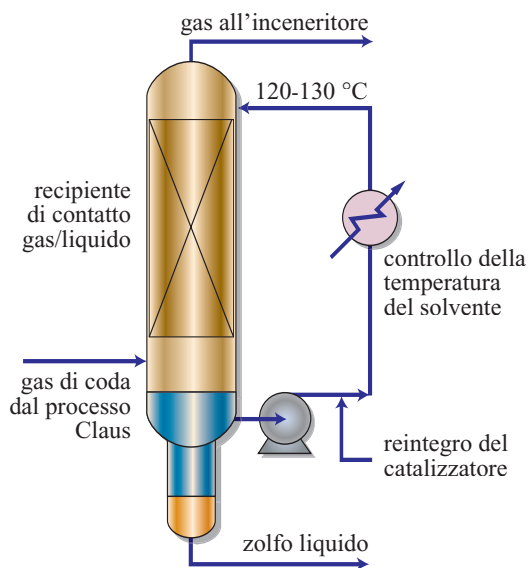



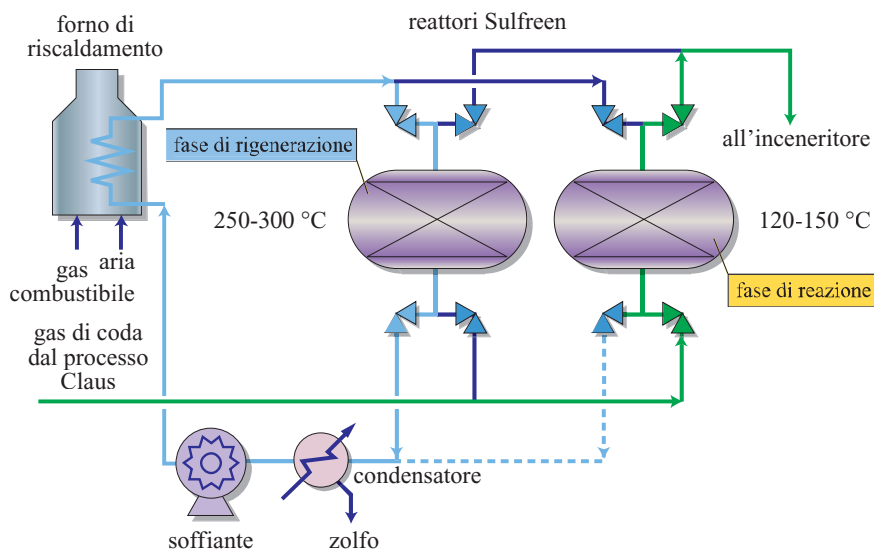
fig. 10. Schema del processo Clauspol II.

- per prevenire l'accumulo di sali solidi sul materiale di riempimento del reattore, è stato recentemente introdotto un dissalatore.

Il circuito di desaturazione e il dissalatore trattano solo una frazione del solvente del circuito di ricircolazione. Sono piccoli, semplici, facili da installare sulle unità esistenti e da far funzionare. Possono essere spenti senza arrestare la sezione di base dell'unità Clauspol II.

Processi a secco sotto il punto di rugiada: Sulfreen

Il processo Sulfreen (Willing e Linder, 1994) è stato sviluppato all'inizio degli anni Settanta. Attualmente se ne contano in funzione nel mondo oltre 50 unità, con una capacità compresa tra 10 e 2.200 t S/d (treno singolo). Il processo Sulfreen (**fig. 11**) è basato sulla continuazione della reazione di Claus [12], tra H_2S e SO_2 residui contenuti nel gas di coda dell'unità Claus, su un letto catalico a secco a bassa temperatura (120-150 °C). Il catalizzatore utilizzato è allumina attivata. Il processo Sulfreen produce zolfo giallo brillante puro al 99,9%. La reazione di Claus è prolungata e il recupero dello zolfo incrementato. Ciò è reso possibile dal fatto che, in primo luogo, l'equilibrio è termodinamicamente favorito alle basse temperature e, in secondo luogo, lo zolfo è adsorbito sul catalizzatore. Il processo Sulfreen è composto fondamentalmente da due (a volte tre, nel caso di grandi capacità) reattori Sulfreen in serie con i reattori Claus. Mano a mano che lo zolfo si accumula sul catalizzatore, la sua attività diminuisce e occorre procedere alla rigenerazione termica a 250-300 °C dei letti catalitici. Nella fase di rigenerazione, lo zolfo è desorbito e il catalizzatore riportato alla piena attività per mezzo del gas TGT preriscaldato. Al termine della rigenerazione,

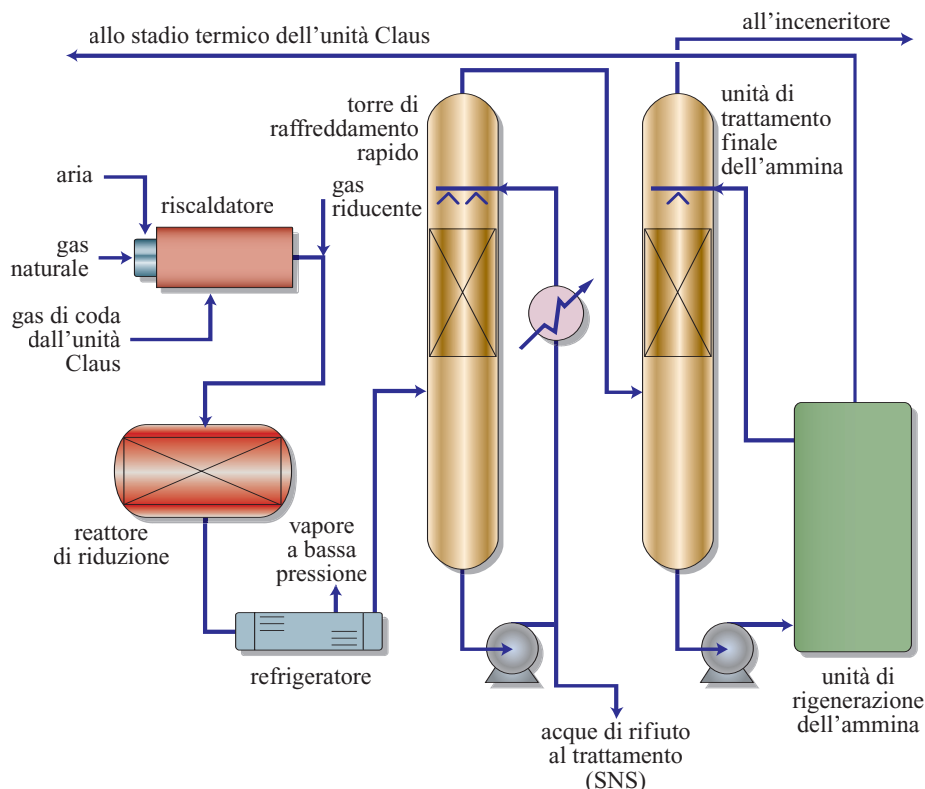
fig. 11. Schema del processo Sulfreen. Fase di rigenerazione: S è rimosso per vaporizzazione nel gas di coda caldo. Fase di reazione: H_2S e SO_2 reagiscono sul catalizzatore di allumina Sulfreen, lo zolfo prodotto è adsorbito.

il letto catalitico è raffreddato alla temperatura operativa e lo zolfo contenuto nella corrente calda di rigenerazione viene fatto condensare. Le percentuali tipiche di recupero sono comprese tra 98,5 e 99,5%, a seconda delle caratteristiche dell'unità Claus. COS e CS_2 non sono idrolizzati. Sono disponibili due versioni perfezionate del processo Sulfreen, che consentono di raggiungere rese di zolfo più elevate.

Il processo Hydrosulfreen si basa sul trattamento preliminare del gas di coda dell'unità Claus mediante idrolisi di COS e CS_2 a H_2S e ossidazione diretta di H_2S in zolfo elementare. Per ottenere tali reazioni, il gas di coda è messo in contatto con un catalizzatore a base di TiO_2 a circa 300 °C. Dopo questo pretrattamento, il gas di coda è inviato a un reattore Sulfreen di base. Un impianto Claus dotato di due stadi catalitici e di un'unità Hydrosulfreen può raggiungere un rendimento di recupero totale dello zolfo di oltre il 99,5%.

Il processo Doxosulfreen è basato su un trattamento supplementare effettuato dopo un'unità Sulfreen o Hydrosulfreen. Le operazioni delle unità a monte sono condotte in modo da ottenere un leggero eccesso di H_2S, allo scopo di raggiungere una conversione quasi totale di SO_2 sul reattore Sulfreen. Di conseguenza, l'H_2S residuo all'uscita del reattore Sulfreen è ossidato con aria a bassa temperatura (100-130 °C) per ottenere zolfo elementare. Sia reattore Sulfreen sia quello di ossidazione sono rigenerati attraverso un circuito di rigenerazione comune. Il catalizzatore di ossidazione è a base di rame e di allumina speciale ottimizzata. Il processo Doxosulfreen permette di raggiungere un livello di recupero totale dello zolfo del 99,9%.

Riduzione a H_2S con trattamento di H_2S

Esiste un'intera famiglia di processi TGT basati sulla riduzione dei composti solforati a H_2S e sul successivo trattamento di H_2S e riciclaggio della corrente di H_2S all'unità Claus. Il primo a essere sviluppato e tuttora il più diffuso di questi processi è lo SCOT, con oltre 200 unità costruite in tutto il mondo dal 1973 e capacità che possono raggiungere le 2.500 t S/d per singolo treno. Gli altri processi TGT appartenenti a questa famiglia (Sultimate, BSR/Amine, Resulf, RAR, ARCO, HCR, ecc.) sono progettati e realizzati più o meno sulla base dello stesso concetto del processo SCOT (van den Brand e Roos, 2002). Il gas di coda dell'unità Claus è riscaldato a circa 300 °C utilizzando uno scambiatore di calore o un bruciatore in linea (**fig. 12**). Il gas riscaldato è mescolato con un gas riducente contenente idrogeno e fatto fluire sopra un letto fisso di catalizzatore CoMo/allumina o NiMo/allumina, dove tutti i componenti solforati vengono convertiti in H_2S. Si verificano due tipi di reazioni: idrolisi e idrogenazione. Il gas di coda lascia il reattore di idrogenazione a una temperatura di circa 320-340 °C e viene raffreddato in due fasi successive. I gas caldi subiscono un primo raffreddamento a circa 160-200 °C attraversando i tubi di uno scambiatore di calore a fascio tubiero e mantello o una caldaia di recupero di calore. Il gas è poi raffreddato ulteriormente a 40 °C per contatto diretto con l'acqua circolante in una torre di raffreddamento rapido. Nel corso del raffreddamento del gas, la maggior parte del vapore acqueo contenuto nel gas si condensa mescolandosi con l'acqua circolante. Dato che l'acqua circola in un sistema a circuito chiuso, è necessario rimuovere dal sistema l'acqua condensata per mantenere un livello costante di acqua nella torre. L'acqua in uscita dal sistema contiene pochi ppm di H_2S e viene in genere riciclata all'unità SWS per il recupero di H_2S. Una volta raffreddato, il gas lascia la sommità della torre di raffreddamento rapido e viene inviato alla colonna di assorbimento, dove è sottoposto a lavaggio in controcorrente con un solvente pove-

fig. 12. Schema del processo Sultimate.

ro di H_2S. Si possono utilizzare vari tipi di solvente, ma i più diffusi sono le ammine selettive (per esempio, MDEA). La scelta del solvente dipende dalla composizione del gas di coda (v. par. 3.2.2). Il solvente che fluisce verso il basso entra in contatto con il gas che fluisce verso l'alto e assorbe quasi tutto il contenuto di H_2S e parte di CO_2 eventualmente presente. Il gas residuo dell'unità di assorbimento contiene in genere 150 ppmv, o meno, di H_2S e può essere inviato all'inceneritore Claus. Il solvente ricco in uscita dalla colonna di assorbimento viene pompato attraverso un rigeneratore di solvente povero/solvente ricco, dove H_2S (ed eventualmente CO_2) sono rimossi per mezzo di uno stripping con vapore. Il gas acido dal rigeneratore è riciclato allo stadio termico dell'unità Claus, mentre il solvente povero è trasferito nuovamente alla colonna di assorbimento.

Le innovazioni introdotte negli ultimi anni avevano lo scopo di diminuire il contenuto di zolfo totale delle emissioni a meno di 50 ppmv (equivalente a un recupero dello zolfo totale del 99,95%) e di ridurre significativamente le spese di investimento e i costi operativi.

Per ridurre le spese in conto capitale, si può utilizzare per l'unità TGT la stessa sezione di rigenerazione dell'ammina che serve già l'unità di desolforazione dell'ammina. Per ridurre i costi di esercizio, è anche possibile utilizzare il solvente in cascata, dall'unità TGT alle altre unità di addolcimento. I moderni catalizzatori consentono di effettuare le operazioni di idrogenazione a temperature più basse (220 °C o meno, a seconda della composizione del gas in ingresso), riducendo notevolmente il consumo di energia ed evitando l'uso dei bruciatori in linea e i loro inconvenienti (deposito di fuliggine in alcuni casi).

Il contenuto totale di zolfo delle emissioni viene abbassato in modo significativo grazie ai seguenti fattori:

- l'assorbimento è migliorato impiegando una temperatura più bassa del solvente povero, in quanto la solubilità di H_2S nei solventi amminici diminuisce con la temperatura;
- lo stripping viene migliorato con l'adozione di una rigenerazione a due stadi, in cui una parte del flusso di solvente amminico è maggiormente desorbito. Il solvente superpovero è convogliato al piatto più alto della colonna di assorbimento, mentre quello semipovero è inviato nell'assorbitore a metà altezza;
- l'aggiunta di un additivo non costoso (cioè acido forte) all'ammina ne migliora la rigenerazione, producendo o una maggiore povertà del solvente, e quindi una percentuale più bassa di H_2S nel gas residuo, o un solvente altrettanto povero con l'uso di una minore quantità di vapore.

Ossidazione umida: processi redox

I processi redox permettono l'ossidazione diretta di H_2S in zolfo elementare a temperatura ambiente, con un livello di selettività e di conversione vicino al 100%. I

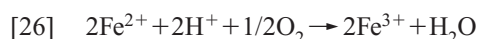
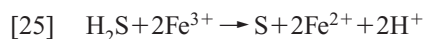
processi redox sono in genere altamente flessibili e vengono utilizzati su un'ampia gamma di gas contenenti H_2S, come il gas dalle unità di arricchimento del gas acido e dalla unità Claus, a condizione che il gas sia prevalentemente H_2S (Nagl, 2001). I limiti principali degli attuali processi redox sono i costi chimici relativamente elevati, la qualità dello zolfo prodotto, che in genere non è altrettanto puro di quello ottenuto dal processo Claus, e, per alcune particolari applicazioni, le difficoltà nel trattamento diretto di gas ad alta pressione.

Nei processi redox, il gas contenente H_2S è sottoposto a lavaggio con una soluzione contenente un catalizzatore redox. In un primo momento, la soluzione acquosa assorbe H_2S, che reagisce subito dopo con la forma ossidata del catalizzatore causando la formazione di zolfo elementare, mentre il catalizzatore è convertito nella sua forma ridotta. Nella seconda fase, la forma ridotta del catalizzatore è posta a contatto con l'aria e ossidata prima di essere riutilizzata. I catalizzatori redox sono formati in genere da cationi metallici polivalenti chelati con leganti organici. I sali di vanadio utilizzati un tempo nel processo Stretford sono stati sostituiti ormai in tutti i principali processi redox da complessi di ferro a base di acido etilendiammintetracetico (EDTA), di acido idroxietil-etilendiammintriacetico (HEDTA) o di acido nitrilotriacetico (NTA) (McManus, 1998; Heguy e Nagl, 2003).

Le principali reazioni chimiche sono:

[25] $H_2S+2Fe^{3+} \rightarrow S+2Fe^{2+}+2H^+$

[26] $2Fe^{2+}+2H^++1/2O_2 \rightarrow 2Fe^{3+}+H_2O$

[27] reazione globale: $H_2S+1/2O_2 \rightarrow S+H_2O$

Di solito i due diversi stadi del processo, che sono l'ossidazione di H_2S [25] e l'ossidazione di Fe^{2+} [26], sono eseguiti in recipienti separati, tra i quali viene fatta circolare la soluzione redox. L'assorbimento si effettua alla pressione del gas che deve essere trattato e la rigenerazione (o l'ossidazione) della soluzione è condotta a pressione atmosferica. Lo zolfo elementare si forma quasi immediatamente nel recipiente di assorbimento non appena il gas acido entra in contatto con la soluzione ossidata. Si procede poi a separare lo zolfo solido dalla soluzione (per flottazione, filtrazione, centrifugazione, ecc.), in genere a pressione inferiore a quella atmosferica. Lo zolfo recuperato è contaminato dal catalizzatore ferroso e da prodotti di degradazione formati da sali organici e inorganici. Per ottenere un elemento altrettanto puro di quello del processo Claus, occorre trattare questo zolfo sottoponendolo a lavaggio con acqua e/o a fusione (smelting). I leganti organici usati nella soluzione catalitica subiscono una lieve ossidazione durante il processo. Un reintegro continuo di catalizzatore previene una diminuzione di rendimento dovuta alla degradazione e alla perdita di catalizzatore nello zolfo prodotto. I costi chimici del processo raggiungono in genere diverse centinaia di dollari per tonnellata di zolfo prodotto e costituiscono la componente più importante dei costi dell'intero processo di trattamento. Dato che il catalizzatore a base di ferro e i suoi prodotti di degradazione non sono tossici e/o sono comunque facilmente biodegradabili, lo zolfo 'redox' può essere facilmente smaltito in una discarica o venduto come fertilizzante per usi agricoli.

Come esposto in precedenza, il metodo più comune per la desolforizzazione del gas ad alta pressione resta quello dell'estrazione di H_2S per mezzo di un'unità amminica, seguita dal trattamento in un'unità Claus o in un'unità redox a bassa pressione; la depressurizzazione di questa miscela, che precede nel processo redox lo stadio dell'ossidazione all'aria atmosferica, può causare seri problemi di formazione di schiuma e di occlusione. Nonostante queste difficoltà, tuttavia, il trattamento diretto dei gas ad alta pressione con i processi redox conserva un notevole interesse, in quanto consente di risparmiare fino al 50% dei costi di investimento, in confronto ai metodi tradizionali (Le Strat *et al.*, 2001). Nel processo Sulfint HP, le particelle di zolfo vengono quindi rimosse dalla soluzione prima della sua depressurizzazione, grazie a una filtrazione ad alta pressione continua. Il gas disciolto è più diluito nelle soluzioni acquose rispetto ai solventi organici ed è facilmente separabile in una camera di flash; inoltre, la tendenza alla formazione di schiuma è enormemente ridotta, dato che dopo il filtro non sono più presenti particelle di zolfo.

Altri processi, come il Crystasulf, sono basati su un solvente organico che facilita la formazione di cristalli di zolfo di maggiori dimensioni, in cambio del coassorbimento del solvente.

Ossidazione a secco: Superclaus

Il processo Superclaus (Lagas *et al.*, 1989) è stato introdotto per la prima volta a livello industriale nel 1988 come ulteriore sviluppo del processo Claus. Nel mondo è stata concessa la licenza a oltre 70 unità di questo tipo, da 3 a 1.000 t S/d. L'unità Superclaus è formata da una zona termica, seguita da tre stadi catalitici con rimozione dello zolfo per condensazione dopo ogni stadio catalitico. Due reattori contengono un normale catalizzatore Claus, mentre il terzo è riempito con un catalizzatore a ossidazione selettiva brevettato chiamato catalizzatore Superclaus (Fe_2O_3 su un supporto di silicio nei reattori dell'ultima generazione). La zona termica opera in condizioni di difetto di ossigeno, cosicché nel forno il rapporto H_2S/SO_2 è molto superiore al tradizionale rapporto 2:1. Di conseguenza, il gas in uscita dal secondo reattore catalitico contiene una notevole eccedenza di H_2S rispetto a SO_2. Nell'ultimo reattore catalitico (cioè il reattore Superclaus), il catalizzatore ossida H_2S in zolfo elementare (reazione [13])

con un rendimento superiore all'85%. La temperatura del reattore Superclaus deve essere compresa tra 200 e 300 °C, in modo da evitare la condensazione dei vapori di zolfo e l'ossidazione della fase gassosa. Non possono verificarsi reazioni di Claus inverse tra zolfo e acqua con formazione di H_2S e SO_2. Inoltre, COS e CS_2 non vengono idrolizzati. Le unità Superclaus-99 permettono di arrivare a un rendimento di recupero totale dello zolfo del 99%.

Per superare il 99% è necessario un terzo reattore Claus e/o una fase di idrogenazione/idrolisi, che preceda la fase di ossidazione selettiva. Per esempio, nel processo Superclaus-99,5 è inclusa per l'appunto una fase di idrogenazione/idrolisi. Dal momento che il catalizzatore a ossidazione selettiva non è sensibile all'acqua, non è necessario condensare l'acqua a valle del reattore di idrogenazione. In questo caso, si ottiene un recupero dello zolfo del 99-99,5% (per le cariche ricche di H_2S).

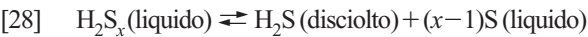
Ossidazione a SO_2 con trattamento di SO_2

Il principio su cui si fondano i processi di questo tipo è l'incenerimento o l'ossidazione catalitica delle correnti di gas di coda dell'unità Claus, per convertire tutte le specie di zolfo in SO_2, seguite dal trattamento di SO_2 e dal riciclo della corrente di SO_2 all'unità Claus. In questo modo è possibile aumentare la capacità totale del processo Claus. I processi di questo tipo possono raggiungere livelli altissimi di recupero dello zolfo, superiori al 99,9%. La differenza principale tra i processi consiste nei diversi mezzi di trattamento utilizzati per rimuovere SO_2 (**tab. 6**). Tra i sistemi di recupero di SO_2 dai gas di coda degli inceneritori delle unità Claus, quelli consolidati sono il processo Wellman Lord (*Keeping* […] 1994) e il processo Clintox. Negli ultimi anni si è verificato un forte interesse a sviluppare molti nuovi processi di questo tipo (Connock, 1999a; *SO_2 removal* […] 2004): Cansolv, ClausMaster, Labsorb (basato su Elsorb), Clausorb e Turbotak.

3.2.5 Problemi di sicurezza e salvaguardia ambientale

Lo zolfo liquido prodotto con il processo Claus modificato contiene 150-400 ppm in peso di solfuro di idrogeno residuo sotto forma sia di solfuro di idrogeno disciolto (H_2S), sia di polisolfuri di idrogeno (H_2S_x) in equilibrio con zolfo. L'equilibrio H_2S/H_2S_x dipende dalla temperatura: a 130 °C, $H_2S/H_2S_x \approx 10$, e a 150 °C, $H_2S/H_2S_x \approx 1$.

La decomposizione di H_2S_x a zolfo elementare è una reazione molto lenta:

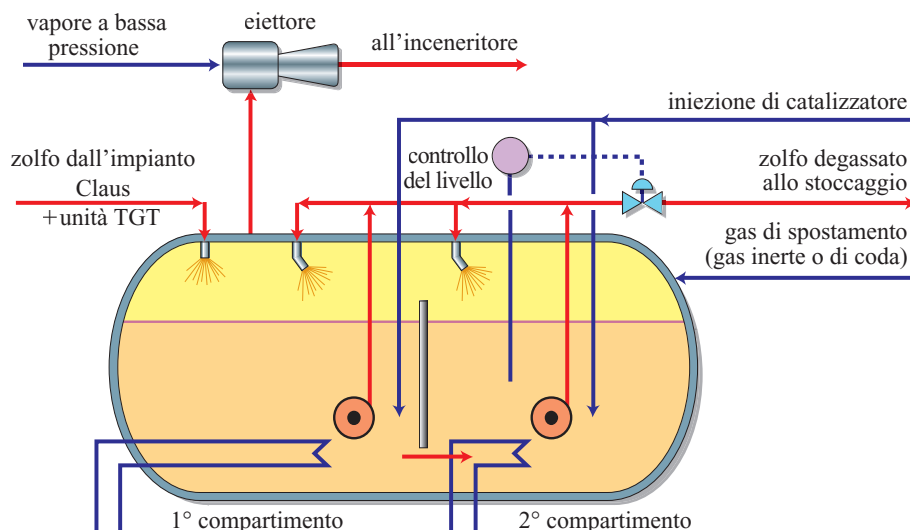
[28] $$H_2S_x(\text{liquido}) \rightleftarrows H_2S\,(\text{disciolto}) + (x-1)S\,(\text{liquido})$$

H_2S disciolto nella fase liquida passa nella fase gassosa per desorbimento fisico:

[29] $$H_2S\ (\text{disciolto}) \rightleftarrows H_2S\ (\text{gas})$$

Il contenuto di H_2S nell'atmosfera diventa progressivamente pericoloso sopra le 50 ppmv e può essere perfino letale a 600 ppmv. Il limite inferiore di esplosione e di infiammabilità di H_2S è circa il 3,5% in volume a 150 °C in aria. Nelle fasi di movimentazione, stoccaggio e trasporto, quando lo zolfo viene agitato e raffreddato, si produce un rilascio di H_2S dallo zolfo. La concentrazione di H_2S nell'atmosfera circostante può raggiungere livelli tossici e superare i limiti di infiammabilità e di esplosione. Di conseguenza, l'industria deve produrre zolfo elementare solido o liquido con un valore massimo di 10 ppm in peso di solfuro di idrogeno ($H_2S+H_2S_x$). Le principali ragioni che suggeriscono l'opportunità di degassare lo zolfo liquido sono: *a*) maggiore sicurezza di stoccaggio e trasporto dello zolfo liquido; *b*) condizioni di lavoro più sicure per il personale addetto alla movimentazione dello zolfo liquido; *c*) minore corrosione dei serbatoi di stoccaggio, dei tubi di trasporto, delle navi e delle autocisterne; *d*) minori emissioni di solfuro di idrogeno nell'atmosfera; *e*) mag-

tab. 6. Processi di trattamento di SO_2

Nome del processo	Mezzo di trattamento	Brevetto
Wellmann Lord	Soluzione di solfuro di sodio	Kvaerner Process Technology
Clintox	Assorbente fisico (basato sull'etere glicolico)	Linde
Labsorb/Elsorb	Soluzione acquosa inorganica a base di soda caustica e acido solforico (tamponata con fosfato di sodio)	Belco Technologies
Cansolv	Solvente diamminico acquoso brevettato	Cansolv Technologies
ClausMaster	Dibutil-butilfosfonato	Monsanto Enviro-Chem Systems
Turbotak	Assorbente a base di ammine Turbosox (brevetto Dow Chemical)	Turbosonic Technologies
Clausorb	Carbonio attivato Centaur, un catalizzatore brevettato dalla Calgon Carbon	Parsons Energy & Chemicals Group

fig. 13. Schema Aquisulf continuo.

giore compattezza dello zolfo grazie alla formazione della forma polimerica di zolfo S_x; lo zolfo solido prodotto da zolfo liquido non degassato è più friabile.

Lo scopo dei processi di degassificazione dello zolfo liquido è quello di favorire il rilascio del gas H_2S disciolto e accelerare la decomposizione degli H_2S_x a H_2S. Il rilascio di H_2S disciolto si ottiene agitando lo zolfo liquido. La decomposizione degli H_2S_x a H_2S può essere accelerata per mezzo di un catalizzatore, riducendo il consumo energetico e le dimensioni degli impianti. Il gas di H_2S rilasciato deve essere rimosso dallo spazio gassoso sovrastante lo zolfo mediante un flusso di gas di spostamento (aria, gas di coda dell'unità Claus o gas inerte). Il migliore gas di spostamento sembra essere l'aria. Infatti, il gas di coda contiene residui di H_2S, che diminuiscono la velocità di degassificazione in quanto H_2S nello zolfo liquido tende a essere in equilibrio con H_2S nella fase gassosa. L'aria contribuisce a degassare promuovendo l'ossidazione diretta di H_2S a zolfo elementare, attraverso l'ossigeno. L'impiego di aria come gas di spostamento previene anche l'accumulazione di solfuro di ferro piroforico (FeS), che si forma sulla superficie dell'acciaio al carbonio per reazione con H_2S. Tale accumulazione si verifica in genere quando si sceglie un gas inerte come gas di spostamento. Il desorbimento fisico di H_2S disciolto sposta verso destra l'equilibrio delle reazioni [28] e [29]. La quantità di gas di spostamento dovrebbe essere calcolata in modo tale che la concentrazione di H_2S sia massima a 1,5% in volume.

Sono stati sviluppati numerosi processi di degassificazione dello zolfo. Il primo ad avere una larga diffusione è stato il processo Aquisulf (Nougayrede e Voirin, 1989), con oltre 45 unità realizzate, con capacità comprese tra 15 e 1.200 t S/d (treno singolo). Questo processo è basato su due principi: degassificazione meccanica, mediante agitazione e polverizzazione, per favorire il contatto gas-liquido; degassificazione chimica, mediante iniezione di catalizzatore per accelerare la decomposizione degli H_2S_x.

Il processo Aquisulf è disponibile in una versione discontinua e in una continua. Nella versione continua (**fig. 13**), il serbatoio dello zolfo liquido è diviso in due o più compartimenti. Lo zolfo nel primo compartimento viene aspirato con una pompa, mescolato con il catalizzatore e spruzzato di nuovo nel compartimento. Lo zolfo liquido si riversa attraverso una paratia nel secondo compartimento, dove viene di nuovo aspirato e spruzzato all'interno del serbatoio, in modo da agitarlo il più possibile. In principio si usava come catalizzatore NH_3, ma l'insorgere di problemi legati alla formazione di sali di ammonio ha portato allo sviluppo di un catalizzatore liquido Aquisulf brevettato, più efficace di NH_3 nel decomporre gli H_2S_x, che non dà luogo alla formazione di sali solidi. Sono disponibili altri processi di degassificazione, come D'GAASS (Fenderson e Allison, 2000), HySpec e MAG.

Bibliografia citata

Barrère-Tricca C. *et al.* (2000) *Thirty years of operating experience with the Clauspol process*, in: *Sulphur 2000. Proceedings of the international conference*, San Francisco (CA), 29 October-1 November.

Bohme G., Sames A. (1999) *The seven deadly sins of sulphur recovery*, in: *Sulphur 99. Proceedings of the international conference*, Calgary (Alberta), 17-20 October.

Bonis M. *et al.* (2004) *A critical look at amines. A practical review of corrosion experience over four decades*, in: *Proceedings of the Gas processors association annual convention*, New Orleans (LA), 14-17 March.

Brand K. van den, Roos I. (2002) *Shell's new low-cost SCOT process*, in: *Sulphur 2002. Proceedings of the international conference*, Wien, 27-30 October.

Chasing the elusive last 1 or 2 %. (Claus sulphur recovery process used in petroleum refineries) (Special reports: sulphur recovery in refineries) (1997), «Sulphur», September-October, 41-47.

Clark P.D. *et al.* (2002) *How do Claus catalysts really work?*, in: *Proceedings of the 52nd Laurance Reid Gas conditioning conference*, Norman (OK), 24-27 February, 153-176.

Connock L. (1998) *Approaching the limit: 99.9+ % sulphur recovery*, «Sulphur», July-August, 34-55.

Connock L. (1999a) *New SO_2 scrubbing technologies abound. (Special reports: refinery sulphur)*, «Sulphur», July-August, 53-56.

Connock L. (1999b) *Understanding your Claus reaction furnace*, «Sulphur», January-February, 34-42.

Connock L. (2003) *Enhanced sulphur recovery*, «Sulphur», May-June, 29-39.

Fenderson S., Allison T. (2000) *Sulphur degassing retrofit made easy with the D´GAASS process*, in: *Sulphur 2000. Proceedings of the international conference*, San Francisco (CA), 29 October-1 November, 247-261.

Heguy D.L., Nagl G.J. (2003) *Consider optimized iron-redox processes to remove sulphur*, «Hydrocarbon Processing», 82, 53-57.

Heinrich G., Kasztelan S. (2001) *Hydrotreating*, in: Leprince P. (edited by) *Conversion processes*, Paris, Technip, 533-573.

Keeping abreast of the regulations. (Sulphur emissions restrictions) (Improved claus sulphur recovery) (1994), «Sulphur», March-April, 35-59.

Kent R.L., Einsenberg B. (1976) *Better data for amine treating*, «Hydrocarbon Processing», 55, 87-90.

Lagas J.A. *et al.* (1989) *Claus process gets extra boost*, «Hydrocarbon Processing», April, 40-42.

Lallemand F. *et al.* (2004) *A new look at amines. Extending the gas industry 'workhorse' to new limits*, in: *Proceedings of the Gas processors association annual convention*, New Orleans (LA), 14-17 March.

Lecomte F. *et al.* (2003) *Hybrisol, a new gas treatment process for sour natural gases*, in: *Proceedings of the Laurance Reid Gas conditioning conference,* Norman (OK), 25-27 February, 281-310.

Lee C.H., Moore A. (1997) *Oxygen enhanced Claus operation. A case study*, «Petroleum Technology Quarterly», July, 73-75.

Le Strat P.Y. *et al.* (2001) *New redox process successful in high pressure gas stream*, «Oil & Gas Journal», November, 26, 46-53.

McManus D. (1998) *Hydrogen sulphide removal from gas streams using homogeneous chelated iron oxidation catalysts*, in: *Proceedings of the Gas processors association European chapter meeting*, London, 18 February.

Meyer B. (1976) *Elemental sulfur*, «Chemical Reviews», 76, 367-388.

Nagl G. (2001) *Liquid redox enhances Claus process*, «Sulphur», May-June, 1-6.

Nougayrede J., Voirin R. (1989) *Liquid catalyst efficiently removes H_2S from liquid sulfur*, «Oil & Gas Journal», July, 65-69.

Paskall H.G. (1979) *Capability of the modified-Claus process*, Calgary (Alberta), Western Research & Development, 19-45.

Shuai X., Meisen A. (1995) *New correlations predict physical properties of elemental sulfur*, «Oil & Gas Journal», 93, 50-55.

SO_2 removal. Regenerable SO_2 capture makes headway (2004) «Sulphur», July-August, 37-44.

Sulphur recovery catalysts. A broad selection (1995), «Sulphur», January-February, 40-50.

Willing W., Linder T. (1994) *Lurgi's TGT processes and new operational results from sulfreen plants*, in: *Sulphur 1994. Proceedings of the international conference*, Tampa (FL), 6-9 November.

Jean-Pierre Ballaguet
Cécile Barrère-Tricca

Institut Français du Pétrole
Vernaison, Francia

4

PROCESSI PER MIGLIORARE LA QUALITÀ DELLE BENZINE

4.1

Reforming catalitico

4.1.1 Introduzione

La prima unità di reforming catalitico, il processo Platforming, in cui una frazione idrocarburica leggera (naphtha) è trattata per mezzo di un catalizzatore al platino allo scopo di produrre un 'riformato' (o prodotto del reforming) e idrogeno, fu progettata nel 1949 dalla UOP (Universal Oil Products). Il prodotto del reforming è una miscela ad alto numero di ottano utilizzata per la produzione di benzina, con un elevato contenuto di aromatici. Spesso viene anche utilizzato per alimentare gli impianti di produzione di composti aromatici, come benzene, toluene e xilene. È opportuno sottoporre in via preliminare l'alimentazione a trattamento con idrogeno, per evitare l'avvelenamento del catalizzatore.

I primi impianti Platforming furono progettati come unità semirigenerative (SR, Semi-Regenerative), a letto fisso, che impiegavano catalizzatori monometallici al platino su un supporto di allumina. Le unità a letto fisso dovevano essere periodicamente arrestate per consentire la rigenerazione del catalizzatore, attraverso la combustione dei depositi di coke e il ricondizionamento dei metalli attivi. Per allungare il più possibile l'intervallo di tempo (ciclo operativo) tra due rigenerazioni successive, queste prime unità operavano a pressioni elevate, comprese tra 2.750 e 3.500 kPa (27,5-35 bar).

La prima miglioria apportata al processo Platforming dalla UOP fu l'introduzione di catalizzatori bimetallici nelle unità Platforming SR. Questi catalizzatori permettevano alle unità di operare a pressioni più basse e con una maggiore severità, vale a dire a una pressione compresa tra 1.350 e 2.100 kPa (13,5-21 bar) che consentiva la produzione di un riformato con numero di ottano compreso tra 95 e 98 e una durata media del ciclo operativo di un anno. L'accelerazione della formazione di depositi di coke sulla superficie del catalizzatore in condizioni di elevata severità limitava tuttavia la durata del ciclo operativo e la possibilità di un'ulteriore diminuzione della pressione. Per aggirare questo ostacolo, negli anni Sessanta del 20° secolo venne sviluppato il cosiddetto reforming ciclico, che utilizzava ancora un processo di reforming a letto fisso, in cui però i singoli reattori potevano essere esclusi dalla produzione, rigenerati e posti di nuovo in attività, evitando l'arresto dell'intera unità e la conseguente perdita di produzione.

A partire dal 1971 la UOP ha immesso sul mercato le prime unità a rigenerazione continua, che utilizzavano il processo Platforming CCR (Continuous Catalyst Regeneration, rigenerazione continua del catalizzatore). Questo processo impiega la tecnologia del letto mobile per effettuare una rigenerazione continua del catalizzatore; quest'ultimo è estratto in continuazione dall'ultimo reattore, rigenerato in un ambiente controllato e quindi trasferito di nuovo al primo reattore. Tale processo ha permesso di effettuare un significativo passo avanti nella tecnologia del reforming. Grazie alla rigenerazione continua, la formazione di depositi di coke non rappresenta più un ostacolo alla severità operativa, poiché il coke viene costantemente eliminato mediante combustione e il catalizzatore ricondizionato per recuperare le prestazioni originali. Questo processo consente di operare a livelli di pressione estremamente bassi, fino a 345 kPa (34,5 bar), che assicurano la massima resa in liquido e un numero di ottano del prodotto molto elevato, fino a 108.

La tecnologia della rigenerazione continua ha riscosso un grande successo commerciale, tanto che oltre il 95% dei nuovi impianti di reforming catalitico della UOP è costituito da unità Platforming CCR. Inoltre, molti impianti progettati inizialmente come unità Platforming SR sono stati riconvertiti in unità Platforming CCR.

4.1.2 Descrizione generale del processo

In un tipico schema di reforming (**fig. 1**), la carica di naphtha desolforata è mescolata a gas di riciclo ricco in

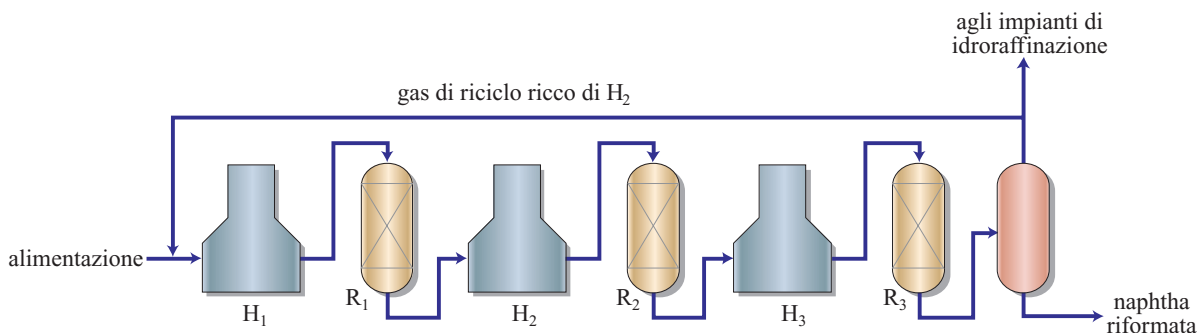



fig. 1. Schema base del reforming catalitico con tre forni, tre reattori e idrogeno di riciclo; l'eccesso di H_2 è usato in altre unità della raffineria.

H_2 e quindi riscaldata, tramite scambio termico, con l'effluente dal reattore. La miscela è quindi portata alla temperatura di reazione nel forno di riscaldamento prima di essere immessa nella sezione di reazione, composta in genere da tre o quattro reattori adiabatici a flusso radiale, disposti in serie. Poiché la maggior parte delle reazioni è di tipo endotermico, occorre riportare la carica alla temperatura di reazione trasferendola in un forno intermedio prima del passaggio al reattore successivo. Il calore residuo contenuto nel gas di combustione dei forni è utilizzato in genere per produrre vapore ad alta pressione, ma sono disponibili anche altre opzioni di recupero termico.

L'effluente dall'ultimo reattore è trasferito nello scambiatore per riscaldare la miscela di alimentazione, raffreddato e inviato a un separatore in cui si ottengono una fase gassosa e un prodotto liquido. La fase gassosa è ricca in idrogeno che in parte viene compresso e immesso di nuovo nel ciclo operativo. La parte residua di gas ricca in H_2 può essere compressa e mescolata con la fase liquida ottenuta nel separatore a pressione più alta e/o a temperatura più bassa, per consentire un recupero aggiuntivo di prodotto liquido. Un'adeguata progettazione di questa sezione di recupero consente di ottenere le prestazioni desiderate. Il prodotto liquido proveniente dal processo di recupero è trasferito in una stabilizzatrice, dove i composti saturi leggeri sono rimossi dal riformato ricco in aromatici.

4.1.3 Chimica del processo e catalizzatori

Il processo Platforming consente di produrre, a partire da nafteni e paraffine, idrocarburi aromatici che possono essere usati sia come combustibile per motori, sia come fonte di composti aromatici specifici, riducendo al minimo i fenomeni di rottura dell'anello o di cracking. Nelle applicazioni rivolte alla produzione di composti aromatici l'alimentazione è ristretta in genere agli idrocarburi compresi nell'intervallo C_6-C_8, per ottenere la massima produzione di benzene, toluene e xileni. L'andamento del processo di reforming di una data naphtha dipende dalla distribuzione in essa delle diverse classi di idrocarburi (paraffine, nafteni e aromatici). Nel passaggio attraverso l'unità di reforming, infatti, i composti aromatici non subiscono quasi nessun cambiamento, i nafteni reagiscono rapidamente ed efficacemente trasformandosi in composti aromatici, mentre le paraffine reagiscono più lentamente e con minore selettività.

La **fig. 2** riporta uno schema generale delle più importanti reazioni di reforming, con i percorsi di reazione che garantiscono la migliore resa in prodotto. Si notino le due fondamentali funzioni catalitiche svolte dai siti acidi e metallici. La **fig. 3** illustra le principali reazioni di reforming che consentono di ottenere i prodotti ricercati: deidrociclizzazione, isomerizzazione e deidrogenazione. Reazioni di altro tipo, come l'hydrocracking e la dealchilazione (**fig. 4**), sono possibili ma indesiderate.

Negli ultimi due decenni sono stati realizzati importanti progressi nel campo del reforming, grazie allo sviluppo di catalizzatori più efficienti e all'adozione di pressioni operative più basse, che hanno permesso di realizzare rese in prodotto più elevate per tutte le principali reazioni. Le prestazioni di un sistema catalitico, che si misurano in base al suo grado di attività e di selettività verso le reazioni desiderate, dipendono dall'equilibrio tra siti acidi e siti metallici.

La maggior parte dei catalizzatori contiene platino e cloro su un supporto di allumina, i quali svolgono rispettivamente la funzione metallica e quella acida. Le prime unità di reforming utilizzavano sistemi catalitici a letto fisso; nei catalizzatori la funzione metallica era svolta unicamente dal platino. Questi catalizzatori consentivano di ottenere un prodotto ad alto numero di ottano, ma la formazione di coke sui siti attivi portava a una loro rapida disattivazione. Per rallentare la formazione di depositi di coke e la conseguente disattivazione del catalizzatore, si era costretti a operare a pressioni molto elevate. Nel corso degli anni sono state introdotte importanti

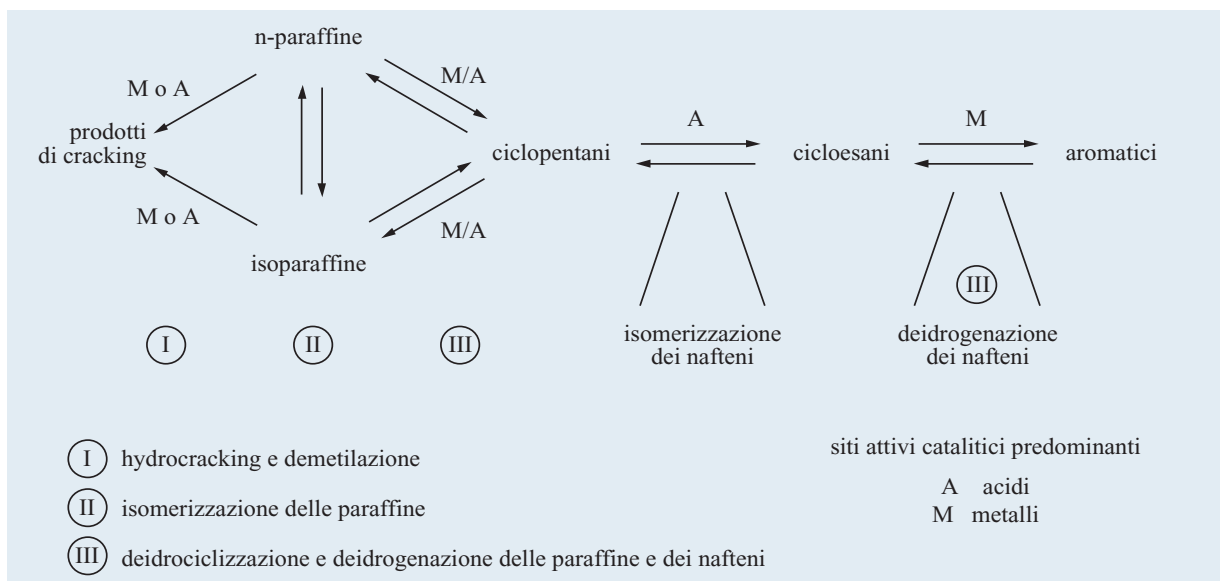



fig. 2. Schema generale delle reazioni del processo Platforming.

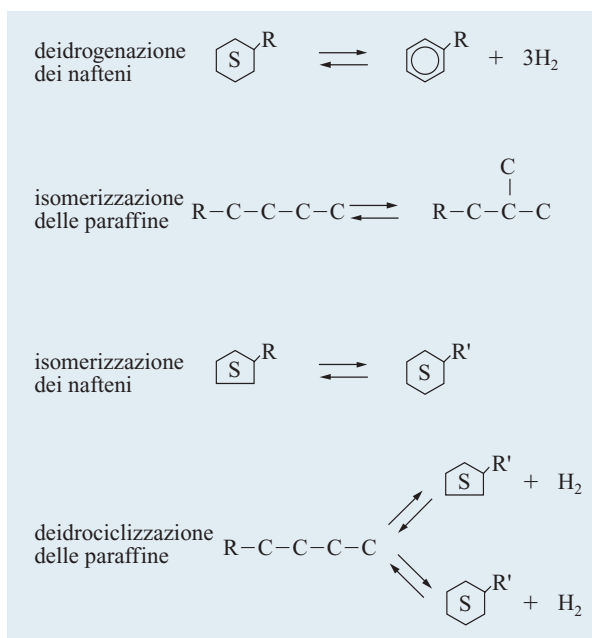



fig. 3. Principali reazioni di un'unità di reforming.

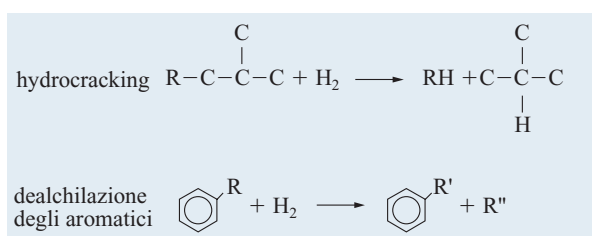



fig. 4. Reazioni indesiderate in un'unità di reforming.

innovazioni nella formulazione dei catalizzatori a letto fisso, che oggi possono contenere due o tre metalli ed essere adattati alle esigenze specifiche delle prestazioni del sistema catalitico. L'avvento dei catalizzatori bimetallici (contenenti, oltre al platino, anche il renio), negli anni Sessanta del 20° secolo, consentì la realizzazione di catalizzatori più stabili, meno soggetti alla formazione di depositi di coke e in grado di operare in condizioni di maggiore severità. A partire dall'introduzione dei catalizzatori bimetallici, i continui miglioramenti apportati alla formulazione dei catalizzatori hanno consentito di aumentare progressivamente la severità delle condizioni operative, ottenendo più alti numeri di ottano e maggiori rese in prodotto riformato.

Come già accennato, il reforming continuo fece la sua comparsa all'inizio degli anni Settanta con la commercializzazione del processo Platforming CCR, che ha consentito di superare i limiti operativi rappresentati dalla rapida disattivazione del catalizzatore. Le nuove opportunità offerte da questa tecnologia hanno stimolato una rapida evoluzione delle formulazioni dei catalizzatori, che ha consentito di operare in condizioni più severe e di ottenere altissime rese in idrogeno e benzina ad alto numero di ottano. La **fig. 5** illustra la relazione tra le rese in riformato liquido e il RON (Research Octane Number, numero di ottano research) senza piombo.

4.1.4 Variabili operative

Le variabili operative che possono essere regolate in fase di progettazione o nel corso del ciclo operativo comprendono: la temperatura e la pressione del reattore, la

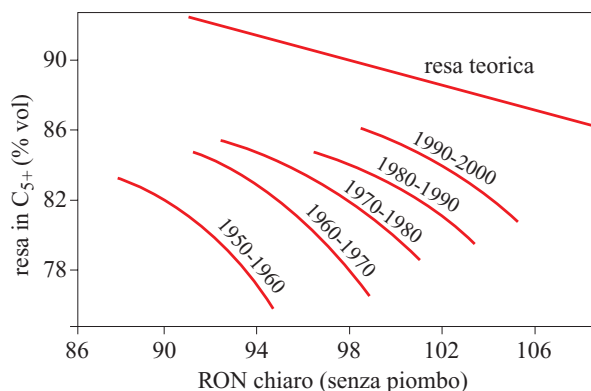



fig. 5. Evoluzione del rapporto tra la resa in riformato liquido e il RON della benzina senza piombo dal 1950 al 2000.

velocità spaziale, il rapporto idrogeno/idrocarburi e le caratteristiche dell'alimentazione. I rapporti tra le diverse variabili si applicano in genere sia al reforming a letto fisso sia al reforming continuo.

Temperatura del reattore. Una volta completata l'installazione di un'unità di reforming, il principale meccanismo di controllo del numero di ottano del prodotto è la regolazione delle temperature operative del reattore. Nella maggior parte dei reattori, le temperature all'ingresso sono comprese tra 490 e 550 °C. Mantenendo invariate le altre condizioni operative, a una temperatura del reattore più elevata corrisponde un numero di ottano più alto. L'aumento delle temperature comporta anche una maggiore severità delle condizioni operative e una disattivazione più rapida del catalizzatore.

Pressione del reattore. La pressione operativa del reattore può variare da 3,5 a 30 bar, benché non vi siano limiti teorici. A causa della distribuzione del catalizzatore tra i reattori, la pressione all'ingresso dell'ultimo reattore è molto vicina alla pressione media del letto catalitico nel suo complesso. Quanto più bassa è la pressione operativa, tanto più elevate sono le rese in riformato e in H_2. Basse pressioni operative danno luogo a condizioni più severe, con la conseguente più rapida disattivazione del catalizzatore. Le unità di reforming continuo sono quindi in genere le sole a utilizzare pressioni operative molto basse.

Velocità spaziale. La velocità spaziale è il rapporto tra la portata dell'alimentazione e la quantità di catalizzatore nel reattore. Questa variabile è misurata in genere in termini volumetrici come velocità spaziale oraria liquida (LHSV, Liquid Hourly Space Velocity), espressa in h^{-1}. La velocità spaziale influisce sulla temperatura richiesta per ottenere una data qualità del prodotto desiderato. Una velocità spaziale più bassa comporta un maggior volume di catalizzatore e, di conseguenza, la possibilità di ottenere la stessa qualità del prodotto a una temperatura più bassa. Una velocità spaziale elevata, viceversa, accresce la severità operativa e aumenta la temperatura richiesta per ottenere un prodotto della stessa qualità. Una volta completati i lavori di costruzione di un'unità di reforming, l'unico sistema per modificare la LHSV è quello di regolare la portata dell'alimentazione.

Rapporto idrogeno/idrocarburi. Il rapporto idrogeno/idrocarburi, o rapporto H_2/HC, è la misura delle moli di idrogeno immesse nel reattore in rapporto alle moli di naphtha dell'alimentazione. Come abbiamo già accennato, l'idrogeno di riciclo è immesso nei reattori per mantenere la stabilità del catalizzatore. La quantità di idrogeno, ovvero il rapporto H_2/HC, può essere regolata modificando la portata del gas di riciclo a una data pressione operativa. Anche la purezza dell'idrogeno contenuto nel gas di riciclo influisce direttamente sul rapporto H_2/HC: un rapporto H_2/HC più alto comporta una minore severità operativa e, di conseguenza, una minore rapidità del processo di disattivazione del catalizzatore. I vantaggi di operare con un rapporto H_2/HC più elevato devono essere valutati in relazione ai costi di esercizio legati al riciclo del gas separato.

Caratteristiche dell'alimentazione. La carica può essere caratterizzata dalle proporzioni relative di paraffine, nafteni e aromatici (PNA), oltre che dal suo intervallo di distillazione. Le reazioni più rapide sono quelle di deidrogenazione dei nafteni. Una carica ricca in nafteni consente di raggiungere un determinato numero di ottano del prodotto o una determinata concentrazione di aromatici in condizioni operative meno severe. Viceversa, una carica povera in nafteni e parallelamente ricca in paraffine richiede l'adozione di condizioni operative più severe a parità di qualità del prodotto. Una carica con un ampio intervallo di ebollizione o con un punto finale più alto richiederà ugualmente condizioni operative più severe per il raggiungimento degli obiettivi di qualità. Quando il riformato è prodotto allo scopo di alimentare un impianto per la produzione di aromatici, l'intervallo di ebollizione della carica tende a essere meno ampio e limitato ai valori che forniscono le classi di aromatici che si desidera ottenere.

4.1.5 Tecnologie industriali

Reforming semirigenerativo

Nel reforming a letto fisso, per mantenere invariato il numero di ottano del prodotto nonostante la progressiva disattivazione del catalizzatore, occorre aumentare gradualmente le temperature di ingresso al reattore.

Il primo metodo di gestione del processo di disattivazione è stato introdotto dalla UOP nel 1949 con il nome di reforming semirigenerativo. Un altro sistema a letto fisso che utilizza la tecnologia del reforming semirige-

nerativo è il processo Platforming RZ della UOP, le cui caratteristiche saranno esposte in modo dettagliato più avanti.

In una tipica unità di reforming semirigenerativo, l'alimentazione, costituita da naphtha trattata, è mescolata al gas di riciclo ricco in H_2 e preriscaldata nello scambiatore con l'effluente dal reattore. La miscela viene quindi portata alla temperatura di reazione nel forno e inviata alla sezione dei reattori, dove un certo numero di reattori a flusso verticale o a flusso radiale sono disposti uno di fianco all'altro, secondo lo schema tradizionale.

Con il passare del tempo il catalizzatore si disattiva. La durata di un ciclo operativo può andare da sei a ventiquattro mesi. In genere, si procede alla rigenerazione del catalizzatore *in situ*. Quando la disattivazione del catalizzatore è tale che non è più possibile ottenere il prodotto richiesto, l'unità viene esclusa dalla produzione e bonificata da ogni traccia di idrocarburi e il catalizzatore è rigenerato. La rigenerazione è effettuata in un ambiente a bassa concentrazione di ossigeno, dove si effettua la combustione del coke depositato sul catalizzatore. A questo punto l'unità recupera quasi interamente la sua efficienza catalitica e può essere nuovamente messa in produzione. Dopo molti anni e molti cicli produttivi, tuttavia, il catalizzatore perde questa elevata capacità di rigenerazione e deve essere sostituito.

Reforming rigenerativo ciclico

Il reforming rigenerativo ciclico è un'estensione della modalità semirigenerativa. In questo schema, i reattori a letto fisso vengono inseriti a turno nel processo produttivo e sono rigenerati uno alla volta; ciò permette all'unità di reforming di operare in modo quasi continuo. Di solito, si impiegano cinque o sei reattori, dotati di valvole che permettono l'esclusione di ciascuno di essi dal processo così da consentire la rigenerazione. Le unità di reforming ciclico possono operare in condizioni più severe (e dunque, con un RON più alto) di quelle di reforming semirigenerativo. La rigenerazione dà spesso risultati quasi ottimali.

Reforming continuo

Il processo Platforming CCR utilizza unità a letto mobile in grado di operare in condizioni più severe di quelle a letto fisso e, in particolare, a una pressione inferiore, consentendo una maggiore resa in liquido (**fig. 6**). Negli anni trascorsi dall'avviamento di quella prima unità, la UOP ha continuato a migliorare e a espandere la capacità di rigenerazione del sistema CCR, per mantenerlo al passo con le esigenze della sezione reattori. Un sistema alternativo di rigenerazione catalitica continua (*octanizing process*, processo ottanizzante) è stato sviluppato anche dall'IFP (Institut Français du Pétrole, oggi Axens).

La rigenerazione catalitica continua si discosta radicalmente dalla tipologia semirigenerativa, in quanto funzionamento e prestazioni sono costanti e regolari. Nelle unità Platforming CCR i reattori a flusso radiale sono disposti l'uno sull'altro (**fig. 7**). Il catalizzatore passa per gravità da un reattore a quello sottostante, mentre l'alimentazione fluisce in senso radiale attraverso letti catalitici anulari. Dopo un certo tempo il coke si deposita sul catalizzatore, che viene estratto in continuo dal fondo dell'ultimo reattore e trasferito al rigeneratore CCR. Il catalizzatore scende per gravità all'interno del rigeneratore, dove i depositi carboniosi sono bruciati e i livelli di umidità e di cloro regolati. Il catalizzatore rigenerato viene quindi sollevato con idrogeno fino alla sommità dei reattori. Dato che le sezioni di reazione e di rigenerazione sono separate, ciascuna di esse può operare in condizioni ottimali. Inoltre, la sezione di rigenerazione può essere temporaneamente arrestata per la manutenzione, senza compromettere il funzionamento del reattore e della sezione di recupero del prodotto.

fig. 6. Confronto tra processo Platforming CCR e processo Platforming a letto fisso.

La sezione di rigenerazione è programmata in modo da rifornire costantemente i reattori di catalizzatore fresco; ogni stadio di processo è ottimizzato. I principali vantaggi della tecnologia del reforming continuo comprendono: *a*) percentuali molto alte di conversione dell'alimentazione grazie alle basse pressioni operative; *b*) fattore di utilizzo dell'unità superiore al 95%; *c*) flessibilità nel trattamento di alimentazioni di vario tipo; *d*) minima usura del catalizzatore con due sole fasi di movimentazione; *e*) maggiore economicità dovuta alla disposizione in verticale dei reattori; *f*) ottimizzazione del recupero termico e dell'energia di compressione in ciascuna unità; *g*) ottimizzazione del recupero in liquido in ciascuna unità.

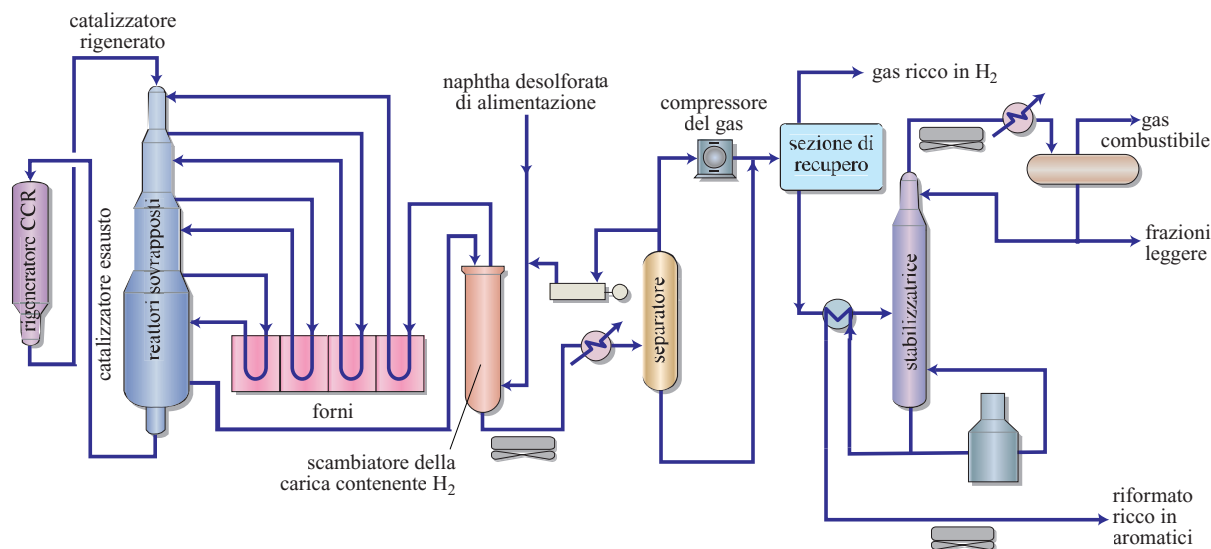



fig. 7. Il processo Platforming CCR.

Uno dei fattori più importanti ai fini del mantenimento delle prestazioni del catalizzatore (in particolare, rese costanti in riformato e in idrogeno) per tutta la durata della sua vita operativa è la capacità del rigeneratore CCR di rigenerare completamente il catalizzatore esausto. Le principali caratteristiche dei rigeneratori CCR comprendono: *a*) una progettazione che consente di restituire al catalizzatore esausto le proprietà di quello fresco, prolungandone al massimo la durata operativa; *b*) la sicurezza del passaggio dalle sezioni contenenti idrocarburi a quelle contenenti ossigeno, garantita in modo automatico dal sistema di controllo della rigenerazione catalitica; *c*) il controllo del flusso catalitico effettuato senza bisogno di valvole, che unisce a un'assoluta affidabilità il vantaggio di risparmiare le spese di manutenzione delle costose valvole di controllo; *d*) l'efficienza e l'affidabilità del sistema costantemente migliorate da anni di ricerche.

Platforming RZ

Il processo Platforming RZ della UOP è un sistema a letto fisso particolarmente indicato per gli impianti di produzione di composti aromatici e, in particolare, per quelli destinati alla produzione di grandi quantità di benzene. Il processo Platforming RZ utilizza il catalizzatore RZ-100. Grazie alla sua capacità di convertire anche le componenti dell'alimentazione più refrattarie (paraffine C_6 e C_7) in aromatici, il catalizzatore RZ-100 ha rappresentato un decisivo passo in avanti rispetto alla tradizionale tecnologia del reforming catalitico. Pur presentando molte affinità con i tradizionali catalizzatori di reforming, l'RZ-100 se ne distacca nettamente per ciò che riguarda la produzione di aromatici leggeri (benzene e toluene).

La selettività verso il benzene e il toluene dei tradizionali catalizzatori di reforming è significativamente più bassa di quella verso gli aromatici C_8. Il catalizzatore RZ-100 è dotato di una selettività verso gli aromatici leggeri molto più accentuata. Questo miglioramento della selettività è dimostrato dal confronto tra la selettività verso gli aromatici dell'RZ-100 e quella di un tradizionale catalizzatore usato per il processo Platforming CCR a bassa pressione. Il processo Platforming RZ trova quindi impiego soprattutto nelle situazioni in cui si richiedono rese più alte in aromatici BT e in idrogeno.

Anche se il processo di reforming continuo rappresenta attualmente il sistema più efficace per produrre xileni a partire dalle frazioni di naphtha più pesanti, il suo tasso di conversione in aromatici delle paraffine C_6 e C_7 è in genere inferiore al 50%, anche a basse pressioni. Il processo Platforming RZ offre una selettività verso gli

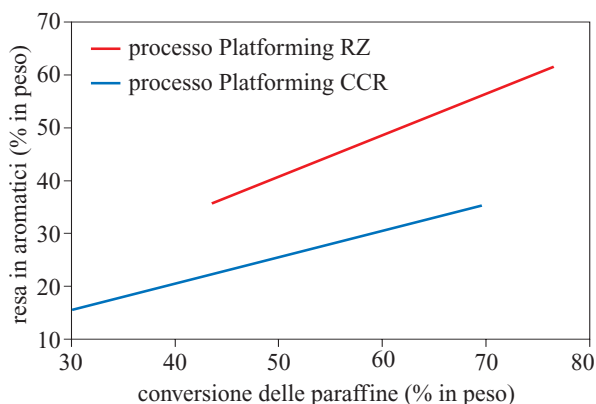



fig. 8. Rese in aromatici dal raffinato.

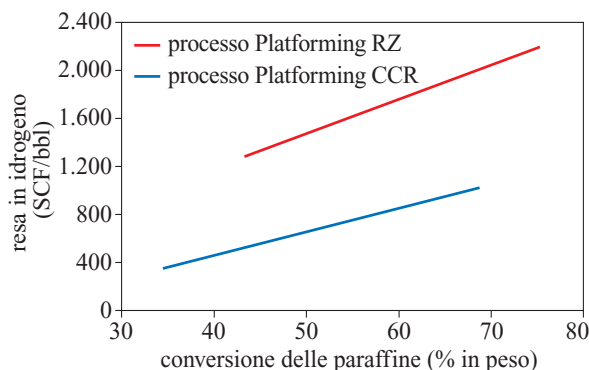



fig. 9. Resa in idrogeno dal raffinato.

aromatici costante, con un tasso nell'ordine dell'80% o superiore anche nel trattamento delle componenti dell'alimentazione più refrattarie, come le paraffine C_6 e C_7.

La migliore selettività verso la produzione di aromatici e l'incremento della resa in idrogeno che caratterizzano il catalizzatore RZ-100 sono illustrati nelle **figg. 8** e **9**. Il confronto tra il catalizzatore RZ-100 e il catalizzatore del processo Platforming CCR si è svolto attraverso un test controllato effettuato in un impianto pilota, utilizzando una carica di raffinato contenente in prevalenza paraffine C_6 e C_7. Le rese in aromatici dei due catalizzatori sono state misurate alla stessa LHSV e a basse pressioni operative. La temperatura del reattore è stata variata allo scopo di mostrare le rese in prodotto per un'ampia gamma di conversione delle paraffine. Il test ha dimostrato chiaramente la maggiore selettività verso gli aromatici del catalizzatore RZ-100 nel trattamento di una carica refrattaria, con un margine oscillante tra il 25 e il 30% in peso lungo l'arco del test.

L'alimentazione per le unità Platforming RZ può essere costituita da un'ampia gamma di prodotti, dai raffinati delle unità di estrazione con solvente alle frazioni di benzina per BTX. È anche possibile utilizzare il catalizzatore RZ-100 in parallelo con un'unità di reforming tradizionale, allo scopo di ottimizzare la produzione dei composti aromatici desiderati, processando varie frazioni della carica trattata con idrogeno. In questi casi, l'unità di reforming tradizionale può essere impiegata per processare la frazione più pesante della carica, per trarre vantaggio dalla sua superiore capacità di produrre xileni. La naphtha leggera, ricca in componenti C_6 e C_7, può essere invece dirottata verso l'unità Platforming RZ, dotata di una migliore selettività per la conversione delle paraffine leggere in benzene e toluene.

Bibliografia generale

Huebner A.L. (1999) *Tutorial: fundamentals of naphtha reforming*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring meeting*, Houston (TX), 14-18 March.

Lapinski M. *et al.* (2004) *UOP platforming process*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes,* New York, McGraw-Hill, Chapter 4.1.

Margaret Stine

4.2

Isomerizzazione

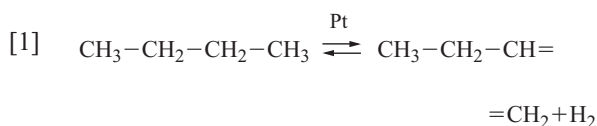
4.2.1 Introduzione

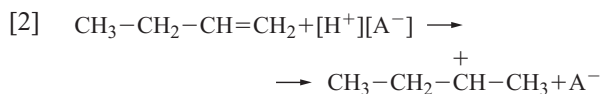
I processi di isomerizzazione possono essere impiegati in una vasta gamma di applicazioni nell'ambito della raffinazione. Attualmente, una delle applicazioni più utilizzate è l'isomerizzazione delle *n*-paraffine leggere a isoparaffine (paraffine ramificate). In questo processo, la benzina leggera da distillazione diretta a basso numero di ottano (costituita essenzialmente da una miscela di pentani ed esani) viene isomerizzata per produrre un componente di *blending* flessibile e altoottanico, privo di zolfo, aromatici e olefine. Un'altra applicazione diffusa è l'isomerizzazione dell'*n*-butano a isobutano da usare come carica nei processi di alchilazione e in altri processi chimici.

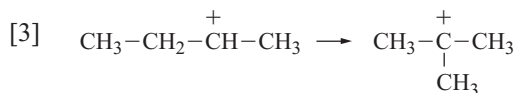
Schemi base di reazione

L'isomerizzazione delle paraffine è efficacemente catalizzata da catalizzatori bifunzionali contenenti un metallo nobile e una funzione acida.

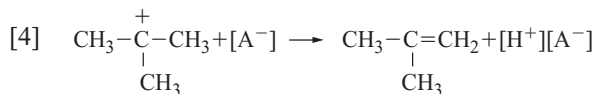
Il meccanismo di reazione per le paraffine da C_4 a C_6 è essenzialmente lo stesso con tutti i tipi di catalizzatori. Si ritiene che la reazione proceda attraverso un intermedio olefinico, formato per deidrogenazione di una paraffina su un sito metallico:

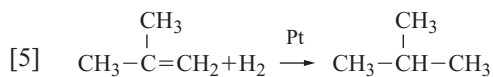
[1] $$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \overset{Pt}{\rightleftarrows} CH_3-CH_2-CH=CH_2+H_2$$

Sebbene la conversione della paraffina all'equilibrio nella reazione [1] sia bassa nelle condizioni di isomerizzazione, le olefine sono presenti in quantità sufficiente per essere convertite a ioni carbonio sul sito acido forte:

[2] $$CH_3-CH_2-CH=CH_2+[H^+][A^-] \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3+A^-$$

La formazione del carbocatione allontana l'olefina prodotta dalla reazione [1] e favorisce lo spostamento dell'equilibrio verso destra. Il carbocatione prodotto dalla reazione [2] viene a sua volta isomerizzato:

[3] $$CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{+}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}-CH_3$$

La reazione [3] procede con difficoltà in quanto passa attraverso la formazione di un carbocatione primario. Ciò nonostante, la forte acidità dei catalizzatori di isomerizzazione è sufficiente a far procedere la reazione con elevata velocità.

Il carbocatione ramificato viene poi convertito a olefina per cessione di un protone al sito del catalizzatore:

[4] $$CH_3-\overset{+}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}-CH_3+[A^-] \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+[H^+][A^-]$$

Nell'ultimo passaggio l'intermedio iso-olefinico viene idrogenato rapidamente alla corrispondente isoparaffina:

[5] $$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2+H_2 \overset{Pt}{\longrightarrow} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3$$

Oltre a questo schema di reazione, vi è anche evidenza dell'esistenza di un percorso di reazione bimolecolare, in cui l'intermedio olefinico dimerizza, un atomo di carbonio interno viene protonato e successivamente hanno luogo l'isomerizzazione dello scheletro della molecola e la β-scissione del dimero risultante, che porta alla formazione dell'isoparaffina.

4.2.2 Isomerizzazione dei C_5/C_6: aspetti generali

Gli isomeri paraffinici ramificati C_5 e C_6 vengono impiegati commercialmente soprattutto per produrre carburanti

tab. 1. Numeri di ottano RON e MON di idrocarburi C_4-C_6 paraffinici e isoparaffinici

	RON (Protocollo ASTM 2699)	MON (Protocollo ASTM 2700)	Valore medio
n-butano	93,8	89,6	91,7
i-butano	100,4	97,6	99,0
n-pentano	61,7	62,6	62,2
i-pentano	92,3	90,3	91,3
n-esano	24,8	26,0	25,4
2-metilpentano	73,4	73,5	73,4
3-metilpentano	74,5	74,3	74,4
2,2-dimetilbutano	91,8	93,4	92,6
2,3-dimetilbutano	101,0	94,3	97,6

RON, Research Octane Number
MON, Motor Octane Number

'puliti' e con alte prestazioni. Negli ultimi decenni, l'eliminazione del piombo nelle benzine e le specifiche più restrittive relative al contenuto in benzene, olefine e zolfo hanno spinto le raffinerie a scegliere vie alternative per produrre benzina di qualità elevata.

In virtù della sua natura paraffinica, il prodotto proveniente dalla isomerizzazione delle paraffine leggere (isomerato) è un componente ideale per la formulazione della benzina. La **tab. 1** riporta i valori ottanici delle paraffine e delle isoparaffine da C_4 a C_6.

L'isomerato può essere prodotto mediante vari processi, che si differenziano per i sistemi catalitici impiegati e per i metodi di separazione dei prodotti. Il catalizzatore originariamente usato nei processi di isomerizzazione era costituito da allumina clorurata (fine anni Cinquanta). Successivi sviluppi hanno portato all'uso di catalizzatori zeolitici, di più efficaci catalizzatori a base di allumina clorurata (di seconda e terza generazione) e di catalizzatori a base di ossidi metallici. Lo sviluppo più recente è rappresentato dal catalizzatore PI-242 di UOP (Universal Oil Products), non clorurato, che vanta prestazioni vicine a quelle dell'allumina clorurata.

Ogni sistema catalitico ha un suo definito intervallo di parametri operativi che influenzano sia i costi sia il numero di ottano dei prodotti, nonché la possibilità di riassetto delle unità esistenti.

Catalizzatori

Ciascun sistema catalitico possiede una combinazione di siti acidi di Brönsted e di Lewis che attivano vari livelli di protonazione necessari per far procedere la reazione di isomerizzazione. I catalizzatori di isomerizzazione devono altresì favorire l'idrogenolisi, che non solamente aiuta lo stadio di protonazione, ma serve anche a saturare gli intermedi olefinici e gli aromatici, nonché a favorire l'apertura dell'anello delle cicloparaffine. Questa funzione, svolta dal platino, conferisce anche maggiore stabilità all'attività del catalizzatore di isomerizzazione, migliorando quindi l'economicità del processo.

L'isomerizzazione delle correnti C_5/C_6 è una reazione di equilibrio nella quale la formazione delle paraffine ramificate è generalmente favorita dalle basse temperature (**figg. 1** e **2**); pertanto, i catalizzatori più attivi, capaci di operare alle temperature più basse, producono gli isomerati con numero di ottano più elevato. In particolare, le allumine clorurate forniscono i prodotti con più alto numero di ottano alle temperature minori; il catalizzatore PI-242 è leggermente meno efficace e lavora a temperature un poco superiori. I catalizzatori a base di zirconia solfatata, infine, forniscono isomerati con numero di ottano più basso rispetto al PI-242.

Catalizzatori a base di allumina clorurata

I catalizzatori a base di allumina clorurata impregnata con platino, impiegati per la prima volta negli anni Cinquanta, sono i più efficaci in termini di attività e di resa. Come menzionato poco sopra, la loro elevata attività permette di operare a temperature più basse e di ottenere pertanto i prodotti con i più elevati numeri di ottano. I catalizzatori non sono rigenerabili e sono disattivati in modo permanente dai composti ossigenati e dall'acqua; le unità progettate per il loro uso richiedono l'iniezione continua di cloruri e di essiccanti per i gas di reintegro, al fine di rimuovere gli ossigenati. È inoltre necessario un lavaggio caustico del gas di scarico per neutralizzare il cloruro di idrogeno che si forma nei reattori.

Catalizzatori zeolitici

I catalizzatori zeolitici sono costituiti prevalentemente da mordenite impregnata con soluzioni di sali di platino; non contengono attivatori a base di alogenuro e non

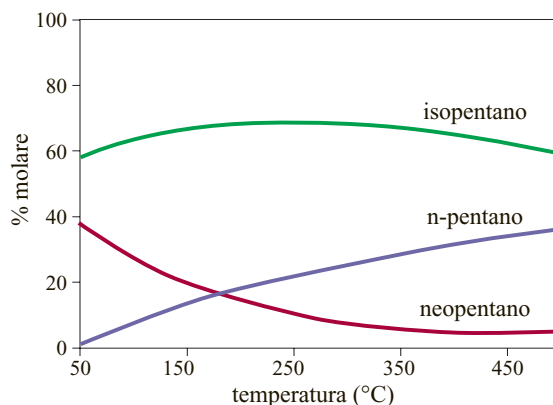



fig. 1. Composizione di equilibrio dei vari isomeri del pentano in funzione della temperatura.

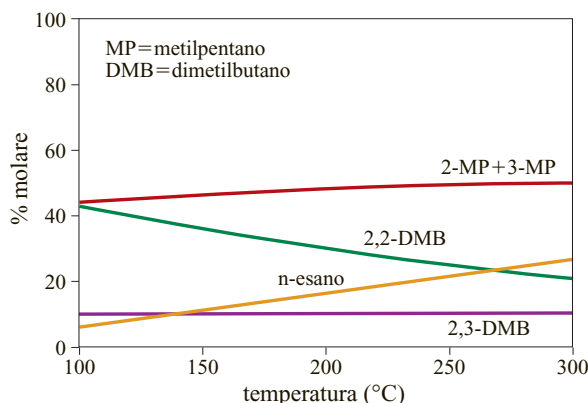



fig. 2. Composizione di equilibrio dei vari isomeri dell'esano in funzione della temperatura.

richiedono la presenza di promotori. Questi catalizzatori operano a temperature superiori e quindi portano alla formazione di un prodotto con più basso numero di ottano. Anche le rese sono inferiori. Questi catalizzatori sono però rigenerabili e tollerano meglio la presenza di contaminanti. Poiché non sono presenti promotori clorurati, non sono richiesti trattamenti per eliminare il cloro dai gas effluenti. Tuttavia, a causa della bassa attività, che costringe a lavorare a temperatura più alta, è necessario l'impiego di un forno. La loro diffusione sembra in declino, a causa dei significativi vantaggi offerti dai nuovi catalizzatori.

Zirconia solfatata e PI-242

La zirconia solfatata impregnata con platino possiede un'attività apprezzabilmente maggiore rispetto ai catalizzatori zeolitici; attività ancora maggiore è mostrata dal catalizzatore PI-242 (catalizzatore con un marchio registrato). Le rese ottenute con questi catalizzatori sono inferiori rispetto all'allumina clorurata. Essi tollerano però meglio l'acqua e gli ossidi presenti nella carica e non richiedono alcun promotore alogenato. Sono completamente rigenerabili mediante un semplice processo di ossidazione, analogo a quello usato per i catalizzatori zeolitici.

Variabili operative

Le variabili fondamentali sono la temperatura, la velocità spaziale (LHSV, Liquid Hourly Space Velocity) e la pressione. La temperatura è la variabile più importante per ottenere un prodotto ad alto numero di ottano (v. ancora figg. 1 e 2).

Il processo Penex (v. oltre) utilizza il catalizzatore più attivo, quello a base di allumina clorurata, e opera nell'intervallo di temperature 120-180 °C. Il processo Par-Isom, che usa il catalizzatore PI-242, leggermente meno attivo, opera a 150-200 °C. I processi basati sull'uso di catalizzatori zeolitici operano a temperature più elevate di circa 80 °C (230-280 °C).

La velocità spaziale LHSV viene fissata durante la fase di progettazione dell'unità e rappresenta un compromesso tra il tempo di residenza e il costo complessivo del catalizzatore. Per valori più bassi di LHSV, è necessario caricare una quantità maggiore di catalizzatore, con tempi di residenza più lunghi. Si può così operare a temperatura più bassa, ottenendo prodotti con valori di numero di ottano più alti.

La pressione del sistema è una variabile che va considerata congiuntamente al flusso dell'idrogeno nel reattore. L'allumina clorurata è più attiva alle alte pressioni e richiede solo un piccolo eccesso di idrogeno oltre la quantità stechiometrica, in quanto il catalizzatore non produce coke. Un'unità Penex opera approssimativamente fra i 30 e i 32 bar senza riciclo. Non è necessaria la presenza né di un separatore né di un compressore del gas di riciclo. I catalizzatori zeolitici e il PI-242, invece, producono coke e richiedono quindi la rigenerazione; per inibire la formazione di coke è necessario operare con una quantità di idrogeno molto superiore a quella stechiometrica. Entrambi gli schemi utilizzano un separatore e un compressore del gas di riciclo per recuperare e riutilizzare l'idrogeno.

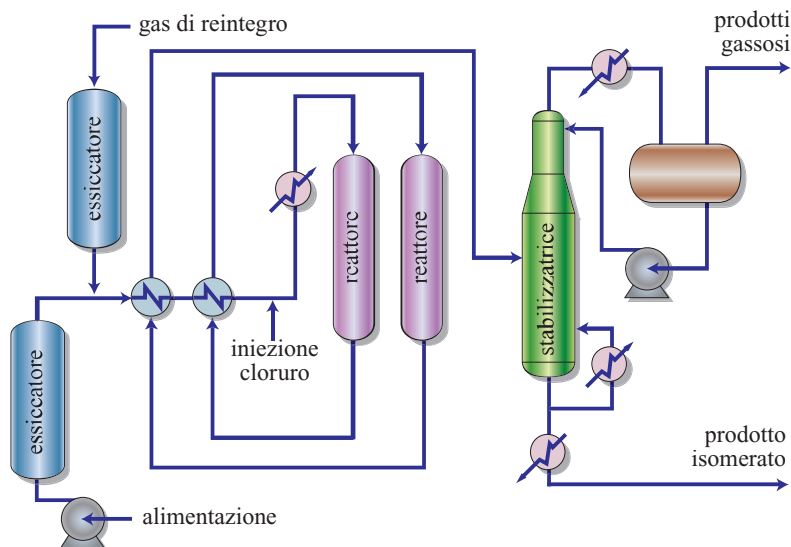
Cariche

Le cariche convenzionali sono costituite da benzina leggera proveniente dalla distillazione diretta e dai normali trattamenti successivi. Il processo Penex non richiede il prefrazionamento della carica per rimuovere i C_6 ciclici o i C_{7+} e, inoltre, può trattare cariche con discreti livelli di benzene senza bisogno di una sezione separata di saturazione. Ciò permette di allontanare il benzene presente nella naphtha leggera, contestualmente all'aumento del numero di ottano della miscela.

4.2.3 Processi di isomerizzazione dei C_5/C_6

Processo Penex

Il processo Penex è stato introdotto da UOP come tecnica di isomerizzazione per migliorare la qualità della benzina leggera C_5/C_6 da distillazione diretta nel 1958; esso offre una vasta gamma di configurazioni operative, con conseguente alta flessibilità e capacità di trattare cariche diverse. È un processo a letto fisso che utilizza, come già menzionato, un catalizzatore clorurato ad alta attività per isomerizzare le correnti paraffiniche C_5/C_6, fornendo i corrispondenti prodotti ramificati. La reazione è condotta in presenza di modeste quantità di idrogeno. Sebbene nel corso del processo abbia luogo la conversione dei cloruri a cloruro di idrogeno, è possibile impiegare come materiali da costruzione gli acciai al car-

fig. 3. Schema del processo Penex senza riciclo.

bonio, in quanto l'ambiente di reazione è anidro. Con cariche tipiche C_5/C_6, l'equilibrio chimico limita il massimo valore raggiungibile di numero di ottano RON (Research Octane Number) a 83-86 (per un solo passaggio). Per ottenere numeri di ottano più alti, UOP ha progettato vari schemi nei quali i componenti con numero di ottano più basso vengono separati e riciclati ai reattori. I processi con riciclo possono arrivare a produrre valori ottanici RON fino a 93.

Processo Penex Hydrocarbon Once Through

L'innovativo processo UOP Penex Hydrogen Once Through (con idrogeno, senza riciclo) permette sostanziali risparmi sia sui costi di investimento sia su quelli di esercizio, eliminando il separatore e il compressore del gas di riciclo. In questo processo (**fig. 3**) la stabilizzatrice separa i gas leggeri dall'effluente del reattore.

Lo schema impiegato tipicamente per raggiungere alte efficienze di conversione prevede due reattori in serie. Il catalizzatore può essere sostituito in un reattore mentre l'altro continua a funzionare. Una caratteristica del processo è che la disattivazione del catalizzatore ha inizio all'ingresso del primo reattore e procede lentamente, con un fronte ben definito, verso il basso lungo il letto. Gli effetti negativi di tale disattivazione sull'efficienza del processo vengono evitati mediante l'installazione di due reattori. Ogni reattore contiene il 50% del totale richiesto. Un sistema di tubazioni e di valvole permette di isolare il reattore contenente il catalizzatore esausto, mentre il secondo reattore resta operativo. Dopo la sostituzione del catalizzatore, i due reattori vengono invertiti. Durante il breve periodo di esclusione di un reattore, l'altro è in grado di mantenere la continuità del processo senza alterare i flussi, le rese e la conversione.

La scelta dello schema di processo è condizionata da vari fattori, tra i quali uno dei più importanti è il numero di ottano che si desidera ottenere. La **fig. 4** mostra i numeri di ottano tipicamente ottenibili con i vari schemi di processo. Per ogni schema è indicato un intervallo di numeri di ottano raggiunti (rappresentato dalla porzione blu delle barre), che tiene conto della diversità delle possibili alimentazioni.

Il processo senza riciclo sopra descritto è il più diffuso per la produzione di aumenti moderati di numero di ottano per naphtha leggera.

Processo Penex con frazionamento convenzionale e riciclo

La separazione e il riciclo al reattore delle *n*-paraffine C_5 e C_6 e delle isoparaffine C_6 a basso numero di ottano producono un alchilato avente un numero di ottano più alto. Lo schema più comune fa uso di una colonna

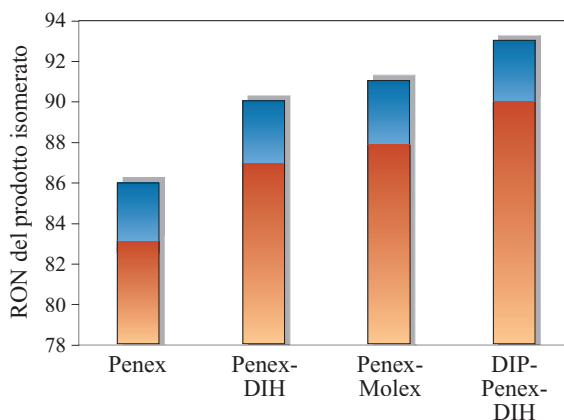



fig. 4. Confronto tra i numeri di ottano ottenuti con i vari processi di isomerizzazione (RON della carica tra 60 e 70).

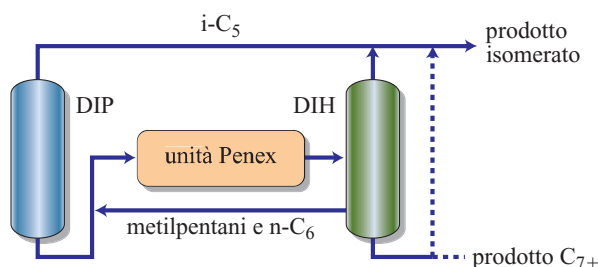



fig. 5. Configurazione con deisopentanizzatrice e deisoesanizzatrice per l'ottenimento dei più elevati numeri di ottano.

deisoesanizzatrice (DIH) per riciclare i metilpentani, l'*n*-esano e alcuni C_6 ciclici. Questa è l'opzione più economica per lo schema con riciclo e fornisce un prodotto con elevato numero di ottano, soprattutto con cariche ricche di C_6.

Nello schema Penex/DIH l'isomerato stabilizzato alimenta una colonna DIH che, in testa, separa tutti i C_5 e i dimetilbutani. L'*n*-esano e parte dei metilpentani sono estratti come taglio laterale e riciclati ai reattori. La modesta quantità di residuo (C_{7+} e C_6 ciclici) può essere inviata in alimentazione a un'unità di reforming o usata nel *blending* delle benzine. L'aggiunta di una colonna deisopentanizzatrice (DIP) o di una 'super DIH' permette di ottenere i massimi numeri di ottano raggiungibili dagli schemi con riciclo. Con questa configurazione, sia i C_5 basso-ottanici sia i C_6 normalparaffinici e isoparaffinici a basso numero di ottano possono essere riciclati ai reattori Penex (**fig. 5**).

Processo Par-Isom

Il processo Par-Isom impiega un catalizzatore a base di ossido di zirconio solfatato, o il catalizzatore PI-242, e presenta il minimo costo di investimento tra tutte le tecnologie di isomerizzazione. Poiché il catalizzatore tollera la presenza di contaminanti, non è richiesto alcun trattamento speciale della carica. Non essendoci alcun promotore clorurato, non c'è necessità di un lavaggio caustico dei gas che lasciano l'unità. Il processo richiede un solo reattore, in quanto il catalizzatore è rigenerabile mediante semplice combustione del coke e riduzione con idrogeno. La rigenerazione può essere fatta *in situ* o *ex situ*. Poiché il processo opera a più alta pressione di idrogeno, è necessario prevedere un compressore di riciclo e un separatore a valle del reattore. La **fig. 6** mostra lo schema di flusso del processo. I vari schemi di riciclo applicabili al processo Penex si adattano anche a questo processo.

4.2.4 Tecnologie con setacci molecolari per la separazione e il riciclo

L'adsorbimento su setacci molecolari per ottenere valori ottanici più elevati è in uso dagli anni Sessanta, con sistemi di catalizzatori multipli.

Processo TIP/processo IsoSiv

Il processo di isomerizzazione totale TIP (Total Isomerization Process) integra efficacemente il processo di isomerizzazione con catalizzatore zeolitico tramite il processo di adsorbimento IsoSiv con setacci molecolari, per la separazione e il recupero delle *n*-paraffine (**fig. 7**). Come già detto, i catalizzatori zeolitici sono meno attivi, necessitano di un forno per raggiungere la temperatura di reazione richiesta, e forniscono prodotti con numero di ottano più basso.

La separazione e il riciclo delle *n*-paraffine, finalizzati a raggiungere numeri di ottano più elevati possono essere realizzati con l'uso di lenti di adsorbimento a setacci molecolari. Lo schema IsoSiv possiede tipicamente quattro adsorbitori all'interno dell'unità TIP. L'efficien-

fig. 6. Schema del processo Par-Isom.

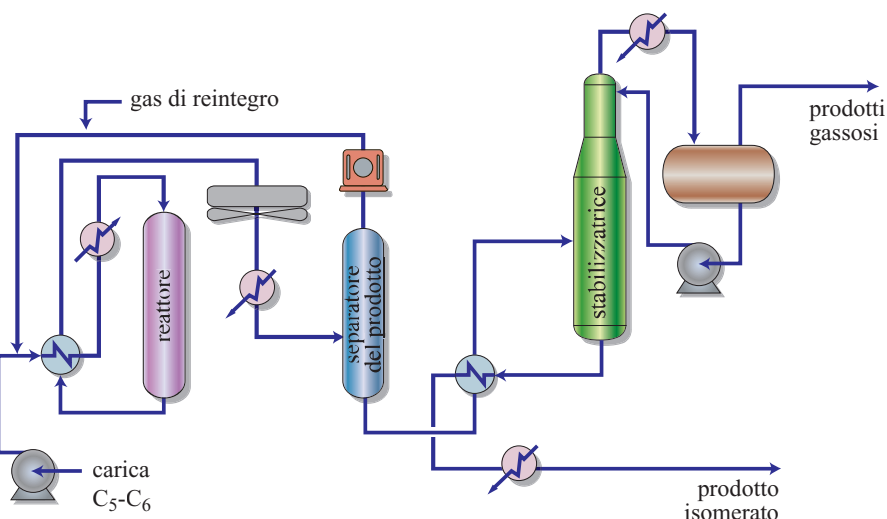
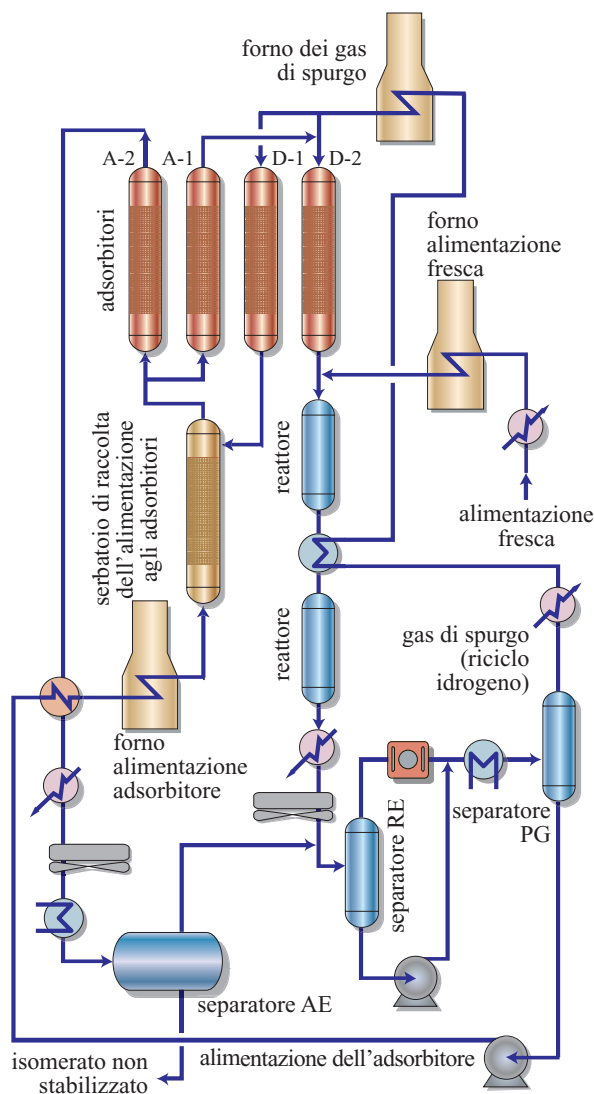



fig. 7. Schema semplificato dei processi combinati TIP e IsoSiv. PG, purge gas (gas di spurgo); RE, reactor effluent (effluente dal reattore); AE, adsorber effluent (effluente dall'adsorbitore).

za della separazione delle *n*-paraffine da parte dei setacci molecolari e il successivo riciclo al reattore di isomerizzazione permettono di ottenere prodotti con numeri di ottano molto più elevati.

I setacci molecolari impiegati per la separazione delle *n*-paraffine dalle isoparaffine possiedono, nella struttura cristallina, porosità di dimensioni tali da permettere alle *n*-paraffine di penetrare all'interno delle cavità dei cristalli, dove sono trattenute. Gli idrocarburi non lineari, come le isoparaffine, i nafteni e gli aromatici, hanno diametri molecolari maggiori e, di conseguenza, non possono entrare nelle cavità cristalline.

La sezione di adsorbimento rappresenta il cuore del processo IsoSiv ed è costituita essenzialmente da recipienti cilindrici riempiti con setacci molecolari. Le *n*-paraffine presenti nella carica vengono adsorbite sui setacci, mentre le paraffine non lineari passano attraverso il letto dei setacci e raggiungono la sezione di recupero del prodotto isomerato. Successivamente, le *n*-paraffine vengono recuperate dall'adsorbitore con l'impiego di un materiale desorbente. Tutte le apparecchiature coinvolte nel processo IsoSiv sono apparecchiature convenzionali delle operazioni di raffineria (pompe, forni, scambiatori, compressori), progettate per inviare in alimentazione alla sezione di adsorbimento la carica e il materiale desorbente. Il processo è realizzato in fase vapore per permettere di operare in modo semplice e diretto. La continuità del processo è realizzata in modo ciclico mediante valvole comandate da una sequenza di controlli standard completamente automatizzati per il passaggio dei flussi da un letto all'altro. Ogni letto infatti funziona alternativamente in adsorbimento e desorbimento. I flussi di prodotti e carica vengono sempre mantenuti costanti, come anche la purezza dei prodotti.

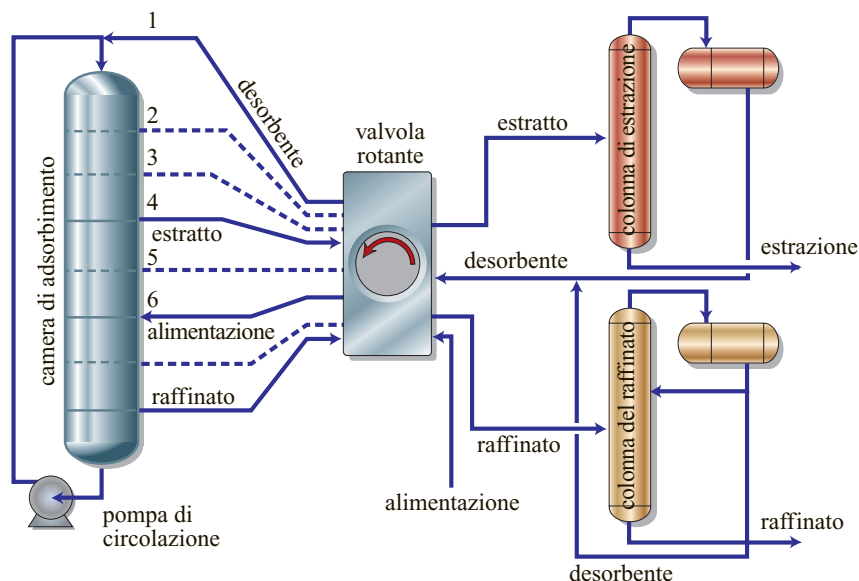
Processo Penex/processo Molex

Questo schema impiega la tecnologia Molex per la separazione economica e il riclico delle *n*-paraffine al reattore.

Il Molex è un processo di adsorbimento con setacci molecolari atto a separare le *n*-paraffine dagli idrocarburi ramificati e ciclici. La separazione viene effettuata in fase liquida in condizioni isoterme, secondo i principi della tecnologia di separazione Sorbex di UOP. Essendo la separazione effettuata in fase liquida, il riscaldamento, il raffreddamento e i consumi energetici sono minimi. Sorbex è il nome registrato da UOP di una speciale tecnica per la separazione di un componente o di un gruppo di componenti da una miscela in fase liquida mediante adsorbimento su un solido.

A grandi linee, si può dire che Sorbex è un processo di adsorbimento che simula un letto mobile operante con tutti i flussi di processo in fase liquida e a una temperatura costante nel letto adsorbente. L'introduzione della carica, l'adsorbimento dei composti e la loro separazione avvengono all'interno del letto. Lo spostamento dei componenti dai pori dell'adsorbente viene realizzato mediante un altro liquido (desorbente), avente diverso punto di ebollizione. Dal letto fuoriescono due flussi liquidi, un estratto e un raffinato, entrambi diluiti dal desorbente. Il desorbente viene rimosso mediante frazionamento da entrambi i flussi prodotti ed è poi riciclato al sistema.

Uno schema di flusso semplificato di un'unità Molex per le benzine è mostrato nella **fig. 8**. L'adsorbente è fisso mentre il flusso liquido scorre lungo il letto dall'alto al basso. Lo spostamento nella direzione del flusso liquido dei punti di alimentazione e prelievo del liquido nel

fig. 8. Schema di flusso di un'unità Molex.

letto simula il movimento del solido nella direzione opposta. Non è ovviamente possibile spostare i punti di alimentazione e prelievo dei flussi liquidi in modo continuo. Si può tuttavia avere approssimativamente lo stesso effetto predisponendo linee di accesso multiple del liquido nel letto e spostando periodicamente ogni flusso verso la linea adiacente successiva. Una pompa di circolazione provvede a pompare il liquido dall'uscita (in basso) all'ingresso (in alto) dell'adsorbitore. Una speciale valvola rotante (*rotary valve*) funzionante con lo stesso principio di un rubinetto multidirezionale indirizza il fluido nei punti prestabiliti.

Processo Ipsorb/processo Hexsorb

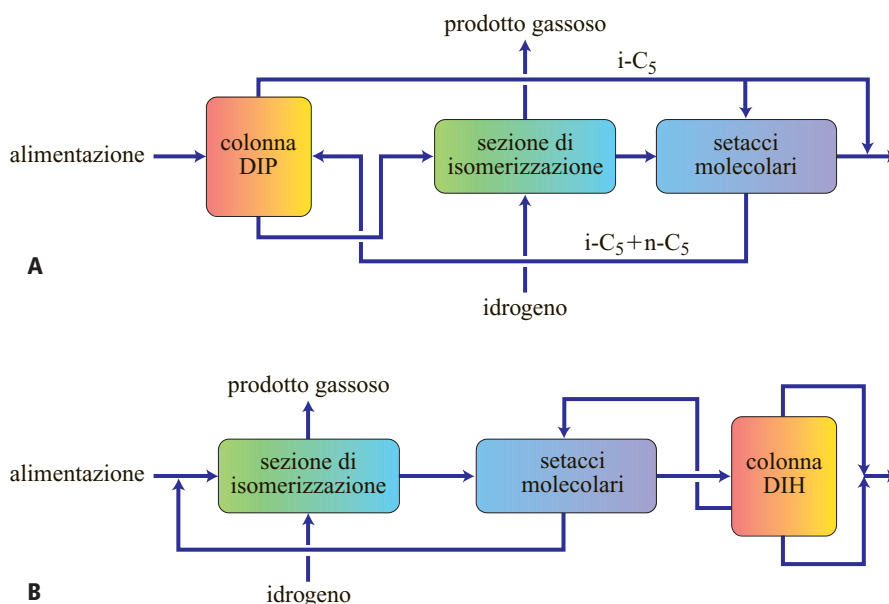
I processi Ipsorb e Hexsorb di Axens combinano la tecnologia di adsorbimento con setacci molecolari con uno stadio di frazionamento per riciclare le paraffine basso-ottaniche C_5 e C_6 alla sezione di reazione. Anche in questo caso, la fase di adsorbimento è seguita da quella di desorbimento per il recupero delle *n*-paraffine. Queste fasi sono realizzate ciclicamente e spesso si basano su un terzo fluido per lo stadio di desorbimento.

Quando si impiega idrogeno come fluido desorbente, si deve usare un catalizzatore di isomerizzazione zeolitico, meno attivo, per evitare di degradare i setacci molecolari della sezione adsorbente, con la conseguenza di ottenere prodotti con numero di ottano più basso rispetto a quelli ottenuti con l'allumina clorurata. Per ottenere numeri di ottano più elevati può essere usato un catalizzatore a base di allumina clorurata, con una sezione a setacci molecolari separata. Nel processo Ipsorb, la sezione di adsorbimento è situata a valle della stabilizzatrice dell'isomerato. Le *n*-paraffine vengono separate dalle isoparaffine mediante setacci da 0,5 nm e isopentano in fase vapore, che viene poi riciclato verso una colonna deisopentanizzatrice posta a monte. Questa colonna produce in testa una corrente di isopentano che viene usata come desorbente per la sezione dei setacci, una corrente netta di isopentano (prodotto) e una corrente ricca di *n*-paraffine per la sezione di reazione (**fig. 9 A**).

Prodotti con numero di ottano più elevato si ottengono con il processo Hexsorb. Anche questo processo usa una sezione di adsorbimento ciclico a valle del reattore per separare le paraffine normali dalle isoparaffine. In questo caso il desorbente è un taglio laterale ricco di metilpentano proveniente da una colonna deisoesanizzatrice (DIH) situata a valle. Il metilpentano desorbito è riciclato al reattore insieme alle *n*-paraffine desorbite provenienti dalla sezione di separazione che contiene i setacci. La corrente di isoparaffine proveniente dalla medesima sezione viene inviata alla colonna DIH a valle. La DIH produce un isomerato, che costituisce la testa e il fondo della colonna, e un taglio laterale di metilpentano. In alternativa, la carica isomerata grezza può essere inviata alla sezione dei setacci molecolari per rimuovere le paraffine ramificate, prima di essere inviata al reattore (**fig. 9 B**).

4.2.5 Isomerizzazione del C_4

In anni recenti la tecnologia di isomerizzazione dell'*n*-butano (*n*-C_4) a isobutano (*i*-C_4) è diventata sempre più importante per le applicazioni relative ai carburanti; l'isobutano, infatti, è una carica primaria per i processi di alchilazione che producono un componente per il blending delle benzine dotato di ottime proprietà motoristiche e ambientali. L'isobutano trova inoltre un altro impiego come alimentazione per gli impianti di produzione di MTBE (metilterbutiletere).

fig. 9. Schema dei processi Ipsorb (A) e Hexsorb (B).

Il processo Butamer (**fig. 10**), commercializzato nel 1959 da UOP, è un processo a letto fisso che impiega un catalizzatore a base di allumina clorurata impregnata con platino per isomerizzare l'*n*-butano a isobutano. Il catalizzatore contiene funzioni acide sia di Brönsted sia di Lewis e una funzione metallica, e agisce come descritto per l'isomerizzazione dei C_5/C_6. L'isomerizzazione del butano, tuttavia, non richiede la stessa capacità idrogenante e può quindi essere realizzata con contenuti di platino molto inferiori rispetto alla isomerizzazione di pentano ed esano. Analogamente a quest'ultima, anche l'isomerizzazione del butano è limitata dall'equilibrio che si stabilisce, ottenendosi conversioni più alte alle basse temperature.

Indipendentemente dal contenuto di isobutano della carica, la frazione di C_4 che esce dall'unità contiene circa il 60% in volume di *i*-C_4. Per ottenere la massima resa dall'impianto, è quindi opportuno alimentare il processo con una frazione contenente la maggior quantità possibile di *n*-C_4.

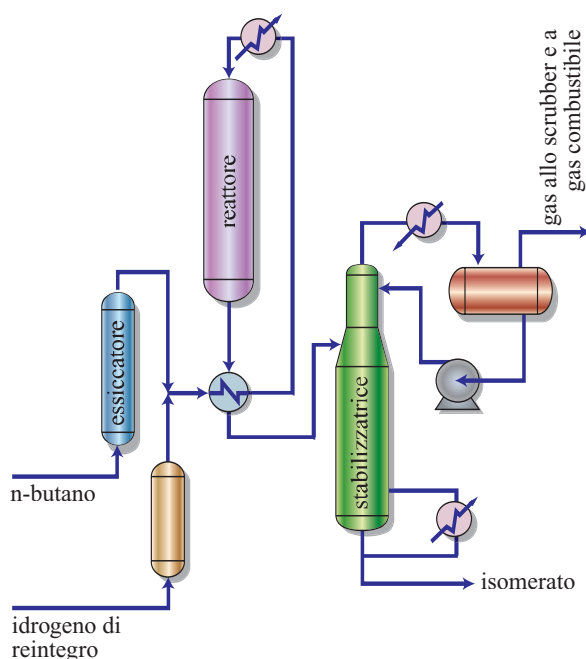



fig. 10. Schema di flusso del processo Butamer.

Schema di processo

Lo schema funzionale del processo Butamer dipende dalla specifica applicazione. Per cariche già contenenti il 30% o più di *i*-C_4 è conveniente inviare l'alimentazione a una colonna deisobutanizzatrice così da arricchirla in *n*-C_4, mentre le cariche più ricche di quest'ultimo possono andare direttamente alla sezione di reazione, dove vengono miscelate con l'idrogeno di reintegro, riscaldate e immesse nel reattore.

La scelta del sistema a uno o due reattori deve essere fatta considerando da una parte il vantaggio offerto dalla possibilità di operare praticamente in continuo, con migliore utilizzo del catalizzatore, dall'altra i maggiori oneri per l'installazione dei due reattori. L'effluente dal reattore viene raffreddato e inviato alla stabilizzatrice. Poiché l'idrogeno utilizzato è solamente in leggero eccesso rispetto a quello richiesto per la reazione di conversione, non occorrono né un compressore del gas di riciclo né un separatore.

La corrente del fondo della stabilizzatrice ritorna alla deisobutanizzatrice, dove vengono recuperati in testa sia gli *i*-C_4 presenti in origine, sia quelli prodotti nel reattore di isomerizzazione. L'*n*-C_4 non convertito costituisce

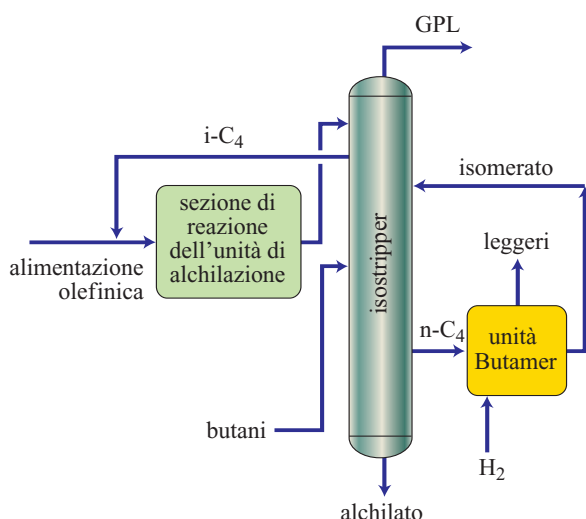



fig. 11. Integrazione dell'unità Butamer nel processo di alchilazione.

il taglio laterale e viene riciclato al reattore. Il sistema viene spurgato dal pentano e dagli idrocarburi più pesanti che possono essere presenti nella carica, prelevando una piccola corrente di spurgo dal fondo della colonna (v. ancora fig. 10).

Il processo Butamer può essere incorporato nel progetto di una nuova unità di alchilazione o in unità già operative. Per questo tipo di applicazione, la sezione frazionatrice dell'i-C_4 (in dotazione all'unità di alchilazione) può essere usata per preparare una carica adatta all'impianto Butamer (con elevati contenuti di n-C_4) e per recuperare e riciclare gli n-C_4 non convertiti (**fig. 11**).

Bibliografia generale

ANDERSON G.C. *et al.* (2004) *New solutions for light paraffin isomerization*, Des Plaines (IL), UOP LLC.

CUSHER N.A. (2004) *UOP butamer process*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill.

DOMERGUE B., WATRIPONT L. (2005) *Paraffins isomerisation options*, «Petroleum Technology Quarterly», Spring.

GRAEME S., LAAN M. VAN DER (2003) *Butane and light naphtha isomerisation*, «Petroleum Technology Quarterly».

GRAEME S., ROSS J. (2004) *Advanced solutions for paraffins isomerization*, in: *Proceedings of the National Petrochemical and Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 21-23 March.

HUNTER M.J. (2003) *Light naphtha isomerisation to meet 21st century gasoline specifications*, «Oil & Gas European Magazine».

JOHNSON J. (2004) *UOP sorbex family of technologies*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill.

KUCHAR P. *et al.* (1998) *New technology for upgrading light naphtha ad refinery light ends*, UOP LLC internal presentation.

SHECTERLE D.J., ROSIN R.R. (2004) *Upgrading light naphtha*, UOP LLC tutorial, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, New Orleans (LA), 25-29 April.

MARGARET STINE

4.3

Alchilazione

4.3.1 Introduzione

L'addizione di un gruppo alchilico a un composto organico (idrocarburico) è definita 'alchilazione'. Nell'industria del petrolio, tuttavia, questo termine viene usato soprattutto per il processo che combina una isoparaffina con olefine gassose, per formare un idrocarburo liquido a più alto peso molecolare. Il processo di alchilazione fu reso disponibile nella seconda metà degli anni Trenta del secolo scorso per convertire i sottoprodotti gassosi del cracking catalitico (FCC, Fluid Catalytic Cracking) in prodotti liquidi, più pregiati; durante la Seconda Guerra Mondiale esso si diffuse rapidamente, a causa della forte richiesta di carburanti avio ad alto NO (Numero di Ottano). Negli anni dal 1950 al 1970 la domanda mondiale rimase abbastanza costante a causa dei costi competitivi di altri componenti di miscela per le benzine. La richiesta di alchilati riprese dopo gli anni Settanta, per via della eliminazione del piombo nelle benzine in molti paesi e per altre limitazioni ambientali.

La proibizione dell'uso di MTBE (metil-*ter*-butiletere) in alcuni stati americani ha ulteriormente aumentato la necessità di componenti 'puliti' ad alto NO. All'inizio del 21° secolo, il 13% del mercato americano della benzina era costituito da alchilati. In effetti l'alchilato è un componente alto-ottanico delle benzine (NOR, Numero di Ottano Research, 93-98; NOM, Numero di Ottano Motor, 90-95), privo di componenti indesiderati, come zolfo, olefine, benzene e altri aromatici. Esso è sostanzialmente costituito da paraffine ramificate C_7-C_9 e viene prodotto principalmente per reazione dell'isobutano con olefine leggere, in presenza di catalizzatori acidi forti, come il fluoruro di idrogeno e l'acido solforico.

I problemi di sicurezza e di corrosione dovuti all'impiego di acidi forti liquidi hanno spinto alcune società a svolgere ricerche e a proporre catalizzatori di alchilazione solidi. Infatti, sebbene per molti decenni i processi con catalizzatori liquidi acidi siano stati affidabili e sicuri, negli anni più recenti essi sono stati oggetto di preoccupazione e di sforzi di ricerca e sviluppo da parte delle società petrolifere e di processo.

4.3.2 Chimica e termodinamica del processo

L'unità di alchilazione è tradizionalmente alimentata con i gas del cracking ed è di solito installata in raffinerie dotate di FCC. Le normali alimentazioni sono l'isobutano e le olefine leggere, soprattutto C_3 e C_4; se disponibili vengono impiegate anche le olefine delle unità di coking. La **tab. 1** riporta la composizione di due tipiche cariche olefiniche provenienti da FCC; l'isobutano, oltre che dal cracking che non lo produce in quantità sufficienti, proviene anche da altre fonti. La chimica del processo è molto complessa a causa delle numerose reazioni collaterali. Il prodotto principale è una miscela di isoparaffine, detta *alchilato*.

tab. 1. Composizione tipica di alimentazioni olefiniche provenienti da unità FCC (% in peso)

	$C_3^=$	1-$C_4^=$	2-$C_4^=$	*i*-$C_4^=$	$C_5^=$	C_3	*n*-C_4	*i*-C_4	*i*-C_5	altri
Frazione C_4	6,7	8,2	18,9	6,0	1,1	3,7	10,2	37,4	7,3	0,5
Frazione ampia	17,7	9,3	18,5	7,3	5,2	7,8	7,8	19,3	6,5	0,6

Il simbolo = ad apice indica la presenza di un doppio legame.

Le isoparaffine con atomi di carbonio terziario reagiscono con le olefine; tra le isoparaffine, viene impiegato l'isobutano in quanto l'isopentano è già di per sé un componente pregiato per le benzine. La riformulazione delle benzine ha tuttavia ridotto la loro pressione parziale e quindi l'isopentano è diventato un composto interessante per l'alchilazione del propilene (Detrick *et al.*, 2004). Alcune tipiche reazioni del processo di alchilazione sono le seguenti:

$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + CH_3-CH(CH_3)-CH_3 \rightarrow$$

isobutene isobutano

$$\rightarrow CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$$

2,2,4-trimetilpentano

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + CH_3-CH(CH_3)-CH_3 \rightarrow$$

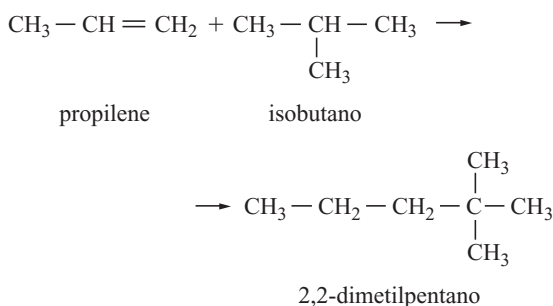
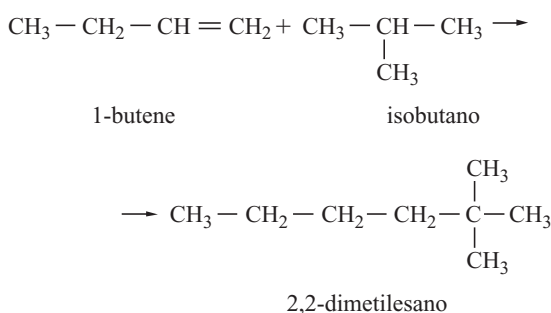
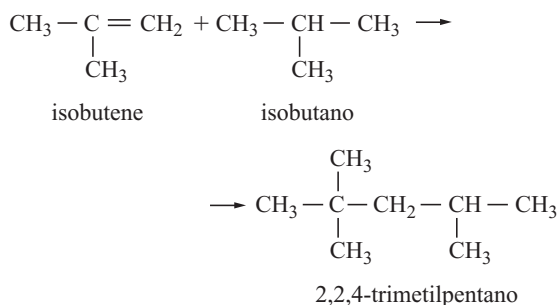
1-butene isobutano

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$$

2,2-dimetilesano

$$CH_3-CH=CH_2 + CH_3-CH(CH_3)-CH_3 \rightarrow$$

propilene isobutano

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$$

2,2-dimetilpentano

Ricordiamo che il 2,2,4-trimetilpentano, o isottano, è uno dei due idrocarburi standard per la definizione del numero di ottano e che il suo NO è pari a 100.

L'isomerizzazione del butene a isobutene, nella carica per l'alchilazione, è una reazione importante per produrre alti NO a partire da alimentazioni contenenti apprezzabili quantità di 1-butene. Alcune delle nuove unità di alchilazione alimentate con buteni hanno, a monte, un'unità di isomerizzazione (Detrick *et al.*, 2004).

La reazione procede tramite meccanismo carbocationico. Lo stadio iniziale (stadio 1) forma il carbocatione (C_3^+ o C_4^+, a seconda del tipo di carica) per protonazione dell'olefina. I solventi catalitici capaci di trasferire questo protone alle olefine sono gli acidi forti. Viene quindi generato il più stabile catione *ter*-butilico per trasferimento di uno ione idruro (stadio 2). La formazione diretta di un catione dell'isobutene a temperature vicine a quella ambiente richiede un solvente con acidità simile o maggiore di quella di H_2SO_4 (Marcilly, 2003); in pratica, infatti, i processi più diffusi hanno impiegato HF e H_2SO_4 (**tab. 2**). Nella reazione di propagazione il catione butilico terziario reagisce con le olefine per formare un catione a maggior peso molecolare (stadio 3), che quindi genera un nuovo catione terziario butilico e il prodotto alchilato (stadio 4). La sequenza sopra descritta è schematizzata qui di seguito con riferimento alla reazione del propilene con l'isobutano:

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$$

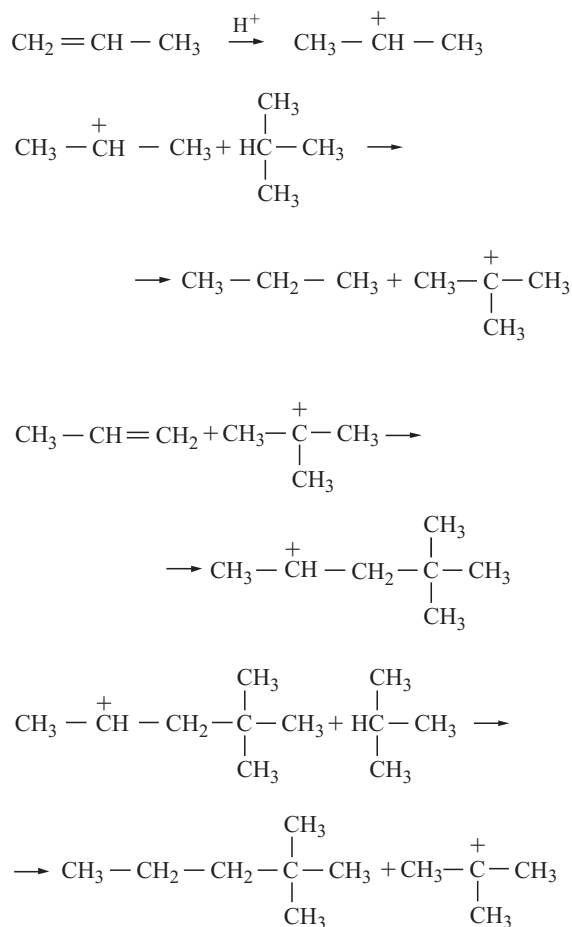
$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 + HC(CH_3)_2-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_3 + CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3$$

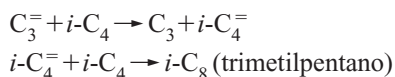
$$CH_3-CH=CH_2 + CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$$

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3 + HC(CH_3)_2-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3 + CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_3$$

Un'importante reazione del processo è anche il trasferimento dell'idrogeno, più importante quando si usa HF con cariche a base di propilene (il simbolo = ad apice indica la presenza di un doppio legame):

$$C_3^{=} + i\text{-}C_4 \rightarrow C_3 + i\text{-}C_4^{=}$$

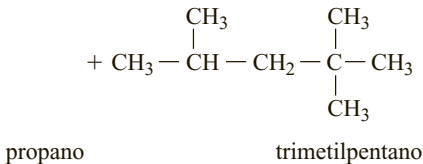
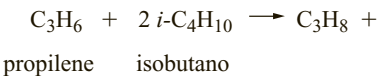
$$i\text{-}C_4^{=} + i\text{-}C_4 \rightarrow i\text{-}C_8 \text{ (trimetilpentano)}$$

tab. 2. Proprietà tipiche di acidi freschi per l'alchilazione (Marcilly, 2003)

Proprietà	HF	H_2SO_4
Peso molecolare	20,01	98,08
Temperatura di ebollizione (°C)	19,4	290
Temperatura di fusione (°C)	−82,8	−10,4
Peso specifico (d_4^{15})	0,99	1,84
Viscosità (cP)	0,256 (0 °C)	33 (15 °C)
Acidità Hammett ($-H_o$)*	10	11,1

* Acidità degli acidi industriali durante l'attività.

La reazione globale è:

$$C_3H_6 + 2\,i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_3H_8 + CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$$

propilene, isobutano → propano, trimetilpentano

Il NO del trimetilpentano è sensibilmente maggiore di quello del dimetilpentano, che normalmente si ottiene dal propilene. Si deve però considerare il fatto che in questo caso occorrono due molecole di isobutano per ogni molecola di alchilato.

Nel processo possono avvenire varie reazioni collaterali: le più comuni sono la polimerizzazione e il cracking. La polimerizzazione delle olefine porta alla produzione di componenti non desiderati aventi basso NO e alto punto di ebollizione; si può ridurre questa reazione impiegando alti rapporti isobutano/olefina e scegliendo le adatte condizioni di reazione.

I prodotti più pesanti della polimerizzazione sono noti con il nome di 'oli solubili nell'acido' (ASO, Acid Soluble Oil) o di 'oli rossi'; essi tendono a disattivare il catalizzatore. Gli ASO sono composti insaturi aventi in genere più di 10 atomi di carbonio nella molecola, che possono reagire con H_2SO_4.

Le reazioni di alchilazione sono molto esotermiche (mediamente, 75-96 kJ/mol); l'equilibrio di reazione è quindi spostato verso la formazione di alchilato alle basse temperature e alte pressioni. Le basse temperature, inoltre, minimizzano la formazione di sottoprodotti per polimerizzazione e cracking.

4.3.3 Cinetiche di reazione

Il tradizionale processo di alchilazione avviene in un mezzo dove le gocce di idrocarburi sono disperse nella fase acida continua. Essendo le olefine più solubili nell'acido rispetto all'isoalcano, ci si potrebbe attendere un'alta conversione a polimeri; ciò tuttavia non è in accordo con la pratica industriale. Una spiegazione potrebbe essere che i carbocationi formati per interazione dell'acido con le olefine (che iniziano la catena di reazioni) si trovino in maggior concentrazione all'interfaccia tra le due fasi, con gli ioni carbonio orientati verso la fase idrocarburica (Raseev, 2003). L'isoalcano nella fase idrocarburica può quindi interagire con il carbocatione. Tale interpretazione non è unanime, ma permette di trattare l'alchilazione come un processo omogeneo dove la velocità di reazione è proporzionale all'area dell'interfaccia. La cinetica aumenterà quindi con il grado di dispersione e con la diminuzione delle dimensioni delle goccioline di idrocarburo. Ciò è confermato sperimentalmente in quanto il NO e, più in generale, la qualità dell'alchilato migliorano con la velocità di agitazione nel reattore (Li *et al.*, 1970). Con una buona miscelazione e tramite la giusta scelta delle condizioni operative, l'alchilazione si verifica pressoché istantaneamente.

4.3.4 Catalizzatori e condizioni di reazione

Acidi forti: HF e H_2SO_4

Per favorire la termodinamica e ridurre al minimo la formazione di sottoprodotti, il processo di alchilazione è condotto alla minima temperatura possibile. Per favorire ugualmente la cinetica, si devono usare catalizzatori acidi molto forti, in grandi quantità; in effetti i processi commerciali più diffusi fin dall'origine hanno impiegato H_2SO_4 e HF (v. ancora tab. 2). La forza acida dei due catalizzatori è simile in presenza di tracce di impurezze (Marcilly, 2003). Il catalizzatore deve essere impiegato pressoché puro in quanto la reazione di alchilazione necessita di forte acidità per raggiungere cinetiche economicamente accettabili.

L'alchilato ottenuto con HF ha in genere un più alto NO a causa delle reazioni di trasferimento di idrogeno: un confronto economico tra i due processi deve tuttavia tener conto di altri fattori, come il maggior consumo di isobutano e il minor consumo di catalizzatore, quando si impiega HF. Durante il funzionamento dell'impianto l'acido viene diluito dall'acqua e contaminato da materiale organico solubile, che ne diminuiscono l'acidità; in tali condizioni la solubilità dell'isobutano aumenta: per esempio, 0,4% in peso in H_2SO_4 e 3,6% in peso in HF (Marcilly, 2003).

Come detto, la temperatura del processo dipende dal tipo di acido. Le proprietà ossidanti di H_2SO_4 suggeriscono di impiegare una temperatura generalmente minore di 12 °C; la viscosità dell'acido però aumenta rapidamente quando si abbassa la temperatura e ciò restringe

l'intervallo utile di temperatura tra circa 2 e 12 °C (essendo 5 °C un buon compromesso). HF non è ossidante e quindi la temperatura utile può andare da circa 20 a circa 50 °C (solitamente tra 30 e 40 °C); ciò rende più semplice il sistema di raffreddamento del reattore.

La pressione di reazione è regolata a un livello tale da mantenere in fase liquida il mezzo di reazione. In entrambi i casi si deve usare un eccesso di isobutano per evitare la polimerizzazione delle olefine; tale eccesso viene riciclato al reattore dopo separazione del prodotto alchilato.

Il mezzo di reazione è composto da due fasi: una fase acida (fase continua) e una idrocarburica (fase dispersa). Gli idrocarburi che reagiscono sono quelli che si sciolgono nella fase acida. Le caratteristiche fisiche dell'acido, nelle condizioni di reazione, richiedono un'agitazione molto più efficace nel caso di H_2SO_4. In pratica una differenza chiave tra i due processi è costituita proprio dalla gestione del catalizzatore acido.

L'attività del catalizzatore diminuisce nel tempo a causa della diluizione dell'acido, della formazione di ASO e dell'accumulo di impurezze. HF può essere distillato per rimuovere l'acqua e gli ASO; l'acido solforico deve invece essere tolto dall'unità e rigenerato, trasformandolo in SO_2/SO_3, che vengono poi ritrasformati in H_2SO_4. Questo processo di rigenerazione può essere fatto all'interno della raffineria o, più usualmente, al di fuori di essa in altre zone. Per quanto sopra detto, il consumo di H_2SO_4 è molto maggiore di quello di HF; va tuttavia ricordato che HF forma un azeotropo con l'acqua (36% HF), detto CBM (Constant Boiling Mixture, miscela a punto di ebollizione costante), che può provocare discrete perdite di acido.

Le **tabb. 3** e **4** (Joly, 2001) mostrano l'influenza del tipo di acido e di olefina sulle rese e sulla qualità dell'alchilato. Come detto, le impurezze della carica influenzano notevolmente sia le rese, sia la composizione dell'acido e dell'alchilato, specialmente quando si usa H_2SO_4. Nel caso di HF il consumo di catalizzatore è in genere minore di 1 kg/t in quanto il catalizzatore è rigenerato per semplice distillazione.

Riduzione dei rischi dovuti all'acido: catalizzatori solidi

Nonostante la lunga esperienza relativamente agli impianti di alchilazione abbia mostrato che, indipendentemente dal tipo di acido, tali impianti possono essere messi in sicurezza e con rischi minimi, negli ultimi decenni i processi con catalizzatori acidi liquidi sono stati oggetto di attenzioni particolari.

Il fluoruro di idrogeno è volatile (punto di ebollizione: 19,5 °C) e produce nubi tossiche nel caso di rilasci accidentali. Le raffinerie con unità di alchilazione che usano H_2SO_4 devono inviare all'esterno grandi quantità di acido esaurito perché sia rigenerato, creando così potenziali pericoli per il trasporto. Entrambi gli acidi sono contenuti, se concentrati, in recipienti di acciaio al carbonio, ma diventano estremamente corrosivi se sono diluiti con acqua.

L'industria della raffinazione ha sviluppato varie strategie di mitigazione per affrontare questi problemi: sistemi con cortine di acqua, metodi rapidi di abbattimento dell'acido, sistemi remoti di isolamento dell'impianto, ecc. Nello stesso tempo, i produttori di catalizzatori e i detentori dei processi hanno sviluppato, e in alcuni casi commercializzato, catalizzatori in fase solida. Esistono numerose unità a livello pilota e alcune

tab. 3. Tipiche rese e numero di ottano del prodotto del processo di alchilazione con H_2SO_4

Tipo di carica	Propilene	Buteni	Amileni
Resa (vol. C_{5+}/vol. olefina)	1,45-1,78	1,74	1,57
Consumo di i-C_4 (vol./vol. olefine)	1,27-1,32	1,14	1
Consumo di catalizzatore (kg/t C_{5+})	137-171	51-102	102-171
NOM	88-90	92-94	88-90
NOR	89-92	94-98	90-92

tab. 4. Tipiche rese e numero di ottano del prodotto del processo di alchilazione con HF

Tipo di carica	$C_3^=$	1-$C_4^=$	2-$C_4^=$	i-$C_4^=$	$C_3^= + C_4^=$	$C_5^=$
Resa (vol. C_{5+}/vol. olefina)	1,76	1,73	1,77	1,78	1,79	1,63
Consumo di i-C_4 (vol./vol. olefine)	1,36	1,1	1,14	1,28	1,28	1
NOM	92	94,4	97,8	95,9	93,7	91,5
NOR	90	91,6	94,6	93,4	90,8	90

Il simbolo = ad apice indica la presenza di un doppio legame.

a livello commerciale (*Refining processes*, 2002, 2004; Meyers, 2004; D'Amico *et al.*, 2006). I catalizzatori acidi solidi sono stati sperimentati per vari anni; alcuni includono zeoliti scambiate, resine scambiatrici come Amberlyst, polimeri perfluorurati con gruppi solfonici sulla catena (Nafion), solidi superacidi (allumina clorurata, zirconia solforata) e superacidi liquidi immobilizzati su solidi.

Esempi di catalizzatori solidi, promossi da acidi forti, sono: allumina (o zeoliti)/BF_3; silice/CF_3SO_3H; silice/SbF_5. La composizione della maggior parte dei catalizzatori solidi è tenuta riservata e non è quindi dichiarata. I catalizzatori solidi possono migliorare la sicurezza e i costi di produzione, ma tendono a disattivarsi rapidamente nelle condizioni di alchilazione a causa del deposito di coke e di composti pesanti sul catalizzatore. La combustione dei depositi idrocarburici, mediante ossidazione ad alta temperatura, distrugge rapidamente l'attività del catalizzatore.

Per risolvere questo problema, alcune società hanno sviluppato nuovi tipi di reattori e diversi sistemi di rigenerazione basati sul desorbimento degli idrocarburi pesanti tramite idrogeno (Roeseler, 2004). Un diverso approccio suggerisce l'impiego di sistemi supercritici: si è infatti visto, per esempio, che il biossido di carbonio supercritico è capace di sciogliere il materiale pesante che si è depositato sul catalizzatore (Subramaniam, 2001).

Altre società hanno proposto l'impiego di speciali additivi che riducono la tendenza di HF a formare nebbie. È disponibile anche la rigenerazione di H_2SO_4 *in loco*, per eliminare la movimentazione al di fuori della raffineria dell'acido esausto e, in senso contrario, di quello rigenerato; sebbene questa tecnologia sia disponibile da oltre mezzo secolo, solo poche raffinerie la utilizzano.

4.3.5 Processi di alchilazione con H_2SO_4

L'alchilazione con H_2SO_4 è stata sviluppata per prima, nel decennio precedente la Seconda Guerra Mondiale. Il processo con acido solforico consiste essenzialmente in una sezione di reazione dove viene formata un'emulsione di idrocarburi e di acido (e dove avviene la reazione) e in una sezione di sedimentazione che separa e ricicla l'acido. Una successiva sezione di frazionamento separa l'alchilato dall'eccesso di butano, che è riciclato al reattore. Esistono storicamente due principali processi con H_2SO_4, di proprietà di Stratco (*effluent refrigeration alkylation*) e di ExxonMobil (*cascade autorefrigeration process*); essi usano diversi sistemi per le sezioni di reazione e di refrigerazione.

Processo Stratco

Il reattore Stratco è costituito da un recipiente orizzontale a pressione contenente un fascio tubiero, che funziona da scambiatore per rimuovere il calore di reazione, e da una turbina di miscelazione (**fig. 1**). Tale reattore opera a pressioni comprese fra circa 3,5 e 5,0 bar, sufficienti per mantenere le due fasi allo stato liquido. L'acido e l'alimentazione idrocarburica vengono messi in contatto e agitati vigorosamente dalle giranti della turbina. Si forma così un'emulsione e la reazione avviene in modo quasi istantaneo; il tempo di contatto è breve e le reazioni collaterali sono ridotte al minimo. L'elevata velocità di riciclo dell'emulsione permette di controllare efficacemente la temperatura di reazione.

La **fig. 2** mostra lo schema generale del processo. La carica olefinica disidratata è miscelata con l'isobutano di riciclo e raffreddata negli scambiatori carica/effluente; l'acqua viene rimossa nel coalescer prima di entrare nel reattore. Una porzione dell'emulsione presente nel reattore viene estratta sul lato di scarico della turbina ed è inviata al sedimentatore dell'acido, che separa la fase idrocarburica che ha reagito dall'emulsione acida. L'acido sedimentato viene rinviato all'aspirazione della turbina. Sono previsti uno spurgo dell'acido in continuo e un'aggiunta di acido fresco, onde mantenerne costante la concentrazione. La fase idrocarburica, contenente il prodotto alchilato e l'isobutano, viene inviata al fascio tubiero del reattore, riducendo la sua pressione fino a circa 0,4-0,6 bar tramite una valvola depressurizzatrice. A tale pressione i componenti più leggeri sono vaporizzati, riducendo la temperatura della corrente al di sotto di 0 °C. Nel fascio tubiero si verifica un'ulteriore vaporizzazione in quanto la corrente che passa all'interno rimuove il calore di reazione (Graves, 2004). La corrente

fig. 1. Reattore di alchilazione tipo Stratco.

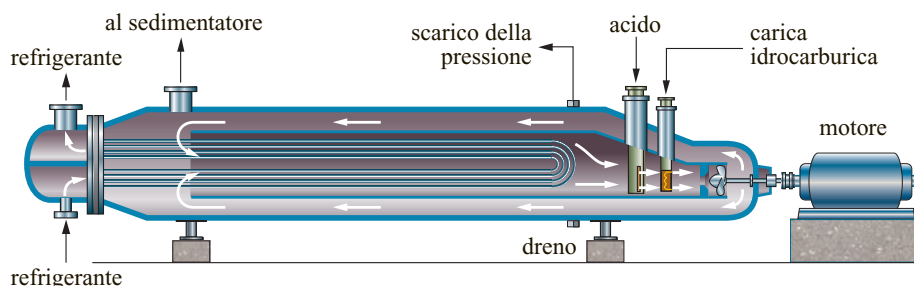
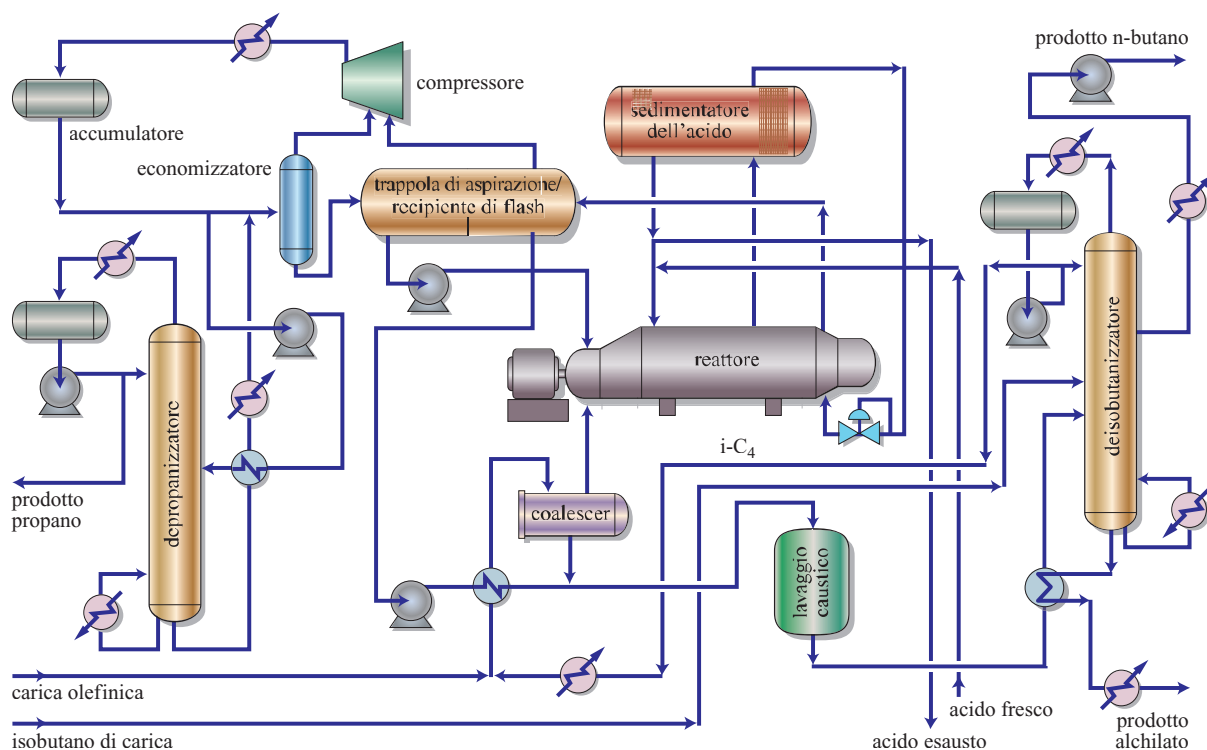



fig. 2. Schema semplificato del processo Stratco con H_2SO_4.

uscente dal fascio tubiero è inviata al recipiente con la doppia funzione di trappola di aspirazione e di camera di flash (*suction trap/flash drum*) per separare il vapore e la fase liquida. L'isobutano liquido, che condensa nel lato flash drum, viene riciclato direttamente al reattore, mentre il liquido del lato suction trap viene inviato alla sezione di frazionamento dell'effluente (deisobutanizzatore) dopo aver subito un lavaggio alcalino e/o un passaggio su bauxite per eliminare i solfati. L'isobutano è riciclato al reattore. La fase vapore proveniente dal flash drum viene compressa, raffreddata e condensata. Il propano è separato (e allontanato) nella colonna depropanizzatrice, il cui fondo è riciclato al reattore.

Processo ExxonMobil

Il processo ExxonMobil applica il concetto dell'autorefrigerazione per allontanare il calore di reazione e mantenere le basse temperature (4-5 °C) richieste dall'alchilazione. Il reattore è costituito da un recipiente orizzontale suddiviso in comparti dotati di agitatori per emulsionare la miscela acido-idrocarburi. La reazione viene condotta a bassa pressione e il calore viene eliminato per evaporazione dell'isobutano, che è alimentato direttamente a un'estremità del reattore. L'acido è immesso nello stesso lato e si muove insieme all'isobutano, passando per sfioramento da un comparto all'altro. La carica olefinica viene suddivisa in varie correnti, ognuna alimentata in un comparto. Non è necessario mantenere un'alta pressione nel reattore per evitare la vaporizzazione degli idrocarburi leggeri: in pratica la pressione varia da circa 1,5 bar nel primo stadio (più ricco di isobutano) a circa 0,5 bar nell'ultimo stadio. Normalmente il reattore contiene nella sua parte terminale una zona di sedimentazione. In **fig. 3** è mostrato uno schema di flusso (Lerner e Citarella, 1991).

La carica olefinica viene miscelata con l'isobutano di riciclo proveniente dal deisobutanizzatore, raffreddata e alimentata al reattore. L'acqua condensata a bassa temperatura viene eliminata nel coalescer. I vapori che lasciano il reattore vengono convogliati alla sezione di refrigerazione, dove sono compressi, condensati e inviati all'economizzatore (recipiente di flash a pressione intermedia) che riduce il fabbisogno energetico del compressore. Una piccola corrente di isobutano (refrigerante) viene liberata del propano che contiene, dopo essere stata lavata con acqua e con alcali. Il propano viene separato in testa al depropanizzatore mentre il fondo, ricco di isobutano, è riciclato al processo.

Il prodotto liquido del reattore è inviato al sedimentatore, da dove l'acido sedimentato è riciclato al reattore. La porzione idrocarburica, che contiene l'alchilato, l'eccesso di isobutano e l'*n*-butano, è lavata con acqua e soluzione caustica per allontanare l'acido ed è inviata al deisobutanizzatore. La frazione di testa è ricca di isobutano ed è riciclata al reattore, mentre il fondo è inviato al debutanizzatore per la separazione dell'alchilato dal butano.

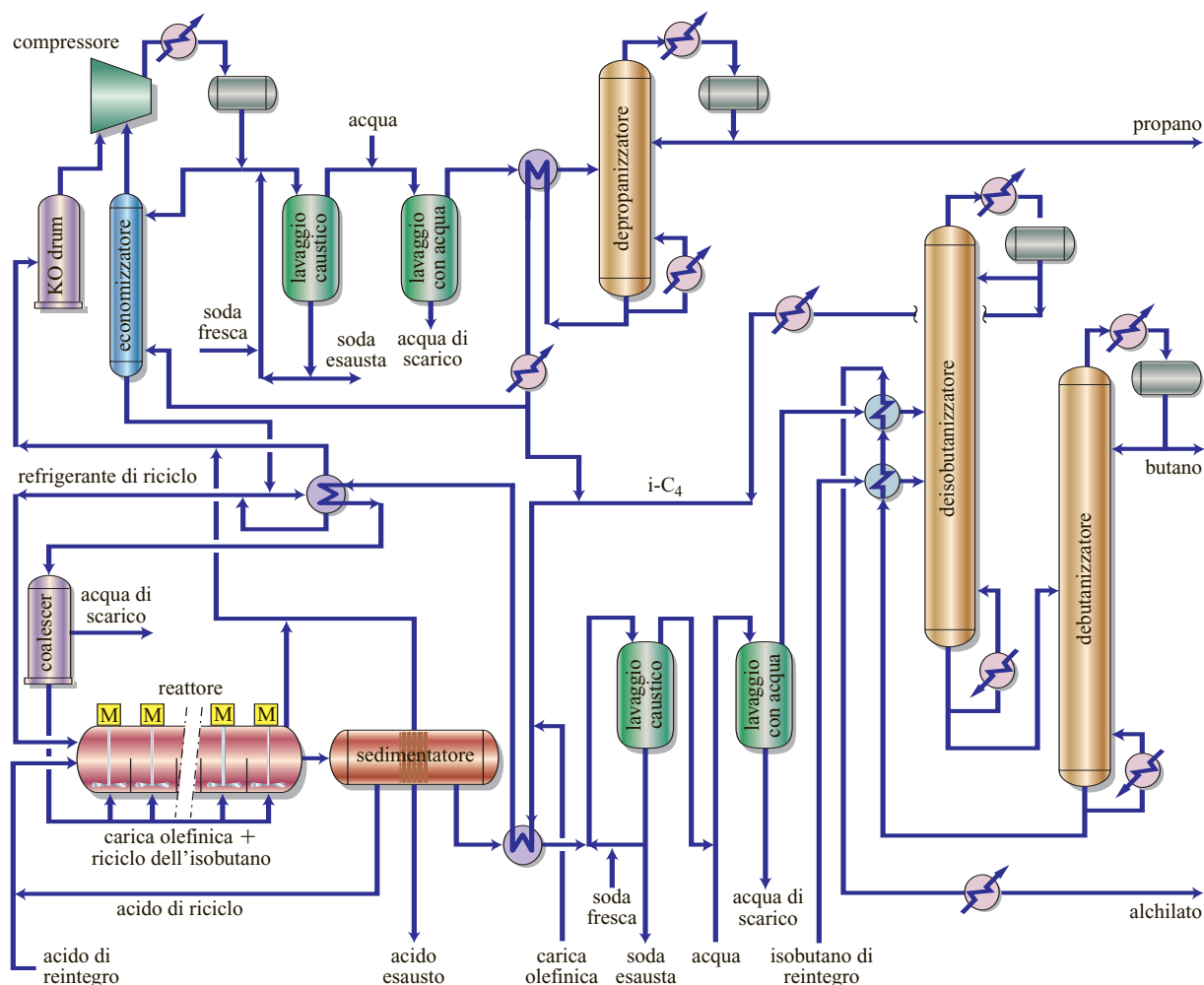



fig. 3. Schema del processo ExxonMobil con H_2SO_4.

Le impurezze della carica e piccole quantità di olefine polimerizzate che formano gli ASO tendono ad accumularsi nell'acido di riciclo. Viene quindi prelevato uno spurgo di acido per rimuovere questi oli, integrando contemporaneamente la corrente con acido fresco.

4.3.6 Processi di alchilazione con HF

Nel 1994 esistevano, a livello mondiale, 127 unità di alchilazione con HF e 92 con H_2SO_4 (Joly, 2001). Nella rassegna dei processi di raffinazione *Refining processes* (2004), le licenze dichiarate di unità con HF erano 160, ovvero circa il doppio di quelle con H_2SO_4. Ovviamente non tutti gli impianti dichiarati erano attivi, ma queste cifre danno un'idea della relativa diffusione dei processi di alchilazione. Nelle normali condizioni di esercizio, un'unità con HF richiede un più alto rapporto isobutano/olefina (I/O) rispetto alle unità con H_2SO_4. Entrambi i processi separano l'isobutano dall'effluente del reattore per frazionamento e lo riciclano al reattore. Dato il suo più alto rapporto I/O, un'unità con HF è progettata con una sezione di frazionamento avente maggiore capacità. La bassa viscosità di HF e la maggiore solubilità dell'isobutano nell'acido permettono di usare reattori più semplici: è infatti sufficiente iniettare gli idrocarburi nell'acido per ottenere un buon emulsionamento. Le unità con HF non hanno quindi sistemi di agitazione meccanica; le maggiori temperature di reazione permettono inoltre di impiegare l'acqua per raffreddare il reattore. Le tecnologie Conoco-Phillips e UOP (Universal Oil Products) si contendono il mercato all'inizio del 21° secolo.

Processo Conoco-Phillips

L'originale processo Phillips è caratterizzato da un reattore molto semplice, concettualmente simile a quello mostrato in **fig. 4** (Gary e Handwerk, 1975). Nelle sue parti essenziali è composto da un refrigerante dell'acido, da un reattore del tipo riser e da un sedimentatore.

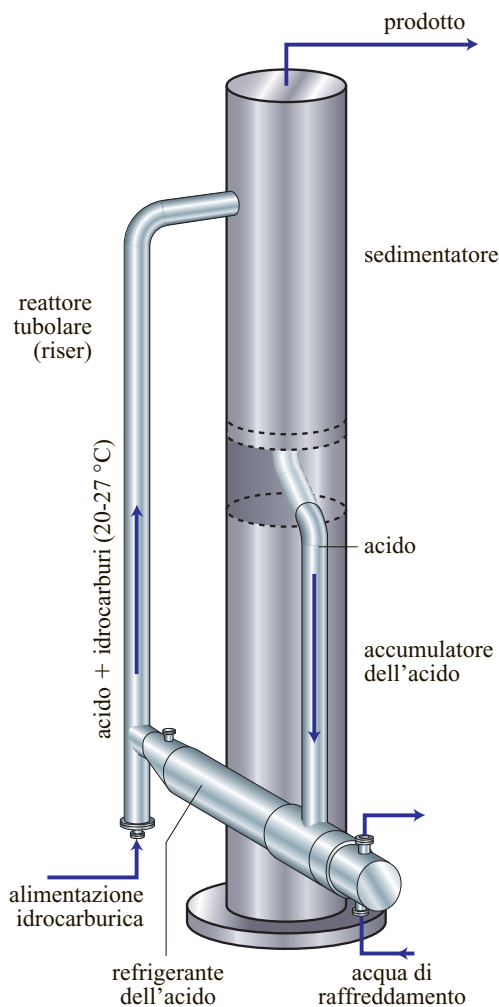



fig. 4. Rappresentazione del reattore Phillips con HF.

La circolazione dell'acido avviene per gravità, così che non è necessaria una pompa. Il tempo di permanenza nel reattore tubolare è di circa 30 secondi.

Uno schema base del processo è riportato in **fig. 5**. La versione più recente converte a benzina il propilene, l'amilene, i buteni e l'isobutano mediante il processo denominato ReVAP (Reduced Volatility Alkylation Process).

Entrambe le correnti di olefine e di isobutano sono deidratate su un letto essiccante solido; una buona essiccazione è essenziale per minimizzare la possibilità di corrosione delle apparecchiature, dovuta alla presenza di acqua nell'acido. L'olefina e l'isobutano sono miscelati con l'acido a una pressione sufficiente a mantenere liquidi tutti i componenti. La miscela di reazione è quindi sedimentata e separata in due fasi liquide. La fase acida è prelevata dal fondo del sedimentatore e inviata a un refrigerante per rimuovere il calore di reazione; essa è quindi riciclata e miscelata con la carica fresca.

Una piccola corrente di acido è prelevata dal sedimentatore e inviata a una colonna (rerun) per allontanare l'acqua e gli idrocarburi polimerizzati. Il prodotto di testa della colonna rerun è costituito prevalentemente da HF, che è ricondensato e rinviato al processo. Il prodotto di fondo della colonna è una miscela di ASO e di azeotropo HF-acqua, che viene separata in un sedimentatore (non mostrato nello schema). Gli ASO sono impiegati come combustibile, mentre la miscela HF-H_2O è neutralizzata con calce o soda. L'operazione della colonna di rerun serve a mantenere l'attività del catalizzatore.

La fase idrocarburica proveniente dalla parte superiore del sedimentatore è una miscela di propano, isobutano, *n*-butano e alchilato che trascinano piccole quantità di acido. Questi componenti sono separati per frazionamento, riciclando poi l'isobutano al reattore. I prodotti finali, propano e *n*-butano, sono neutralizzati con soluzione caustica per allontanare le tracce di HF che contengono. In una unità di alchilazione con acido fluoridrico il progetto del sistema sedimentatore-refrigerante-reattore è particolarmente critico per una buona conversione.

Processo UOP

Nel processo UOP una pompa fornisce la pressione di ingresso negli ugelli del reattore, che disperdono la fase idrocarburica nella fase continua acida. Le olefine e l'isobutano essiccati sono alimentati a diverse quote del reattore verticale, mentre l'acido è inviato dal basso. La miscelazione tra le fasi acida e idrocarburica è facilitata dalla presenza della pompa. Il calore di reazione è rimosso dall'acqua di refrigerazione. La **fig. 6** mostra lo schema semplificato di una tipica unità di alchilazione del C_4 con HF. Schemi simili sono disponibili per le unità di alchilazione dei C_3-C_4 (Detrick *et al.*, 2004).

La carica combinata entra nel mantello del reattore-scambiatore di calore attraverso vari ugelli che mantengono una temperatura costante nel reattore. L'effluente del reattore è inviato al sedimentatore mentre l'acido è riciclato al reattore. La fase idrocarburica (contenente HF disciolto) è inviata all'unità di stripping dell'isobutano. L'alchilato viene ottenuto dal fondo, mentre l'*n*-butano è recuperato con estrazione laterale. Anche l'isobutano è estratto lateralmente e riciclato al reattore. La testa, costituita soprattutto da isobutano, propano e acido, viene in parte rinviata all'unità di stripping dell'acido. Una unità alimentata con olefine C_3-C_4 possiede normalmente un depropanizzatore; questo può essere richiesto anche dalle olefine C_4, se la quantità di propano è elevata. Una piccola corrente di HF viene rigenerata internamente per mantenere la purezza dell'acido. La rigenerazione interna ha virtualmente eliminato la necessità di rigenerazione completa dell'acido (Detrick *et al.*, 2004). Tutti i flussi di processo e gli scarichi gassosi, nonché gli effluenti e i residui della rigenerazione dell'acido, sono trattati o con KOH o con allumina; il KOH viene periodicamente rigenerato con calce.

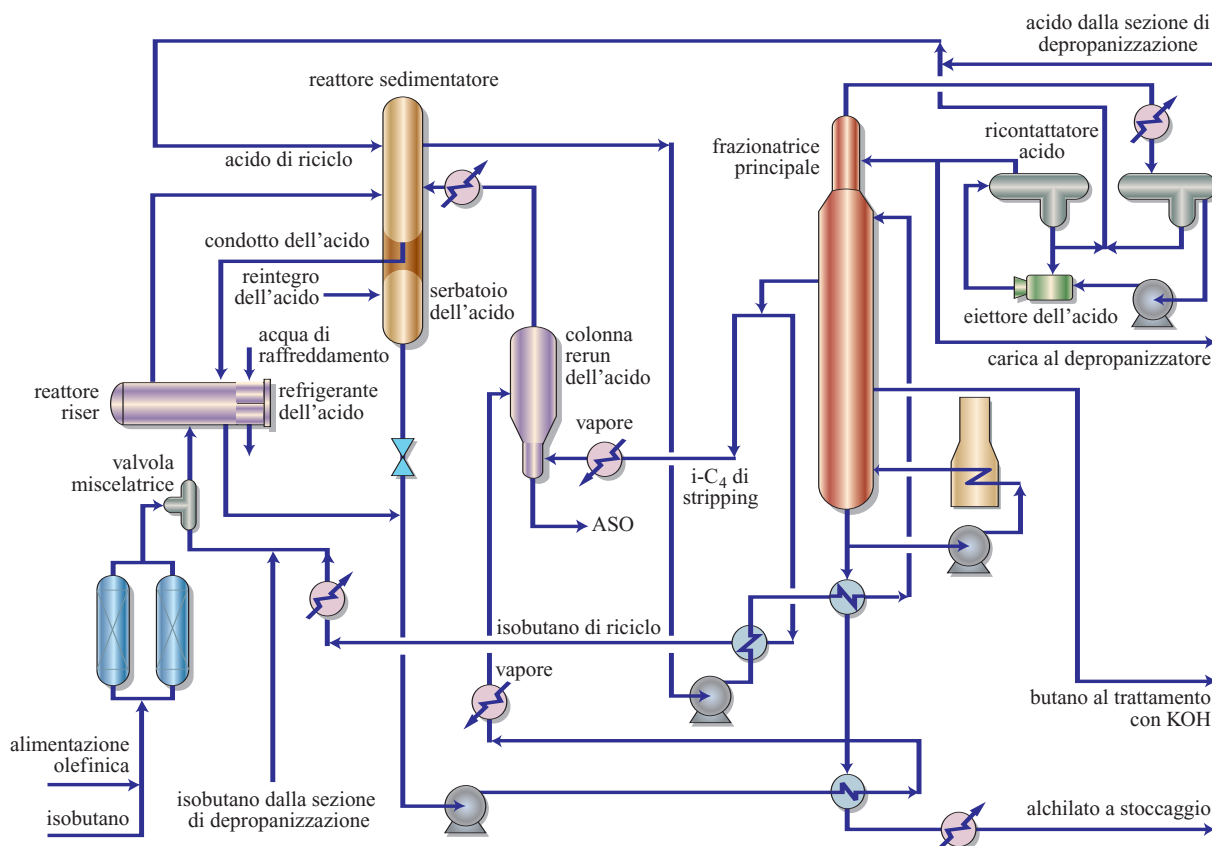



fig. 5. Schema tipico del processo Phillips di alchilazione con HF.

Riduzione di rischi nelle unità di alchilazione con HF

Per ridurre la formazione di aerosol in caso di rilascio accidentale di HF, UOP ha proposto il processo Alkad, da abbinare alla tecnologia con HF. Tale processo è un sistema di mitigazione passiva che riduce gli aerosol che si potrebbero formare in caso di fughe di acido. In pratica le reazioni di alchilazione avvengono in presenza di additivi liquidi che formano una lunga catena di molecole HF associate; in questa forma, l'acido perde la tendenza a formare aerosol quando viene rilasciato nell'atmosfera.

4.3.7 Processi con catalizzatori solidi

A partire soprattutto dall'ultimo decennio del 20° secolo, alcune società hanno proposto processi di alchilazione basati su catalizzatori solidi, usando tecnologie sia con reattori fissi sia con reattori del tipo riser. Al momento la maggior parte di questi processi è allo stadio pilota e solo pochissime unità sono state installate a livello dimostrativo industriale.

Processo Alkylene

Il processo Alkylene di UOP è stato sviluppato alla fine degli anni Novanta e si basa sull'impiego di un reattore con trasporto in fase liquida (*riser reactor*) per realizzare un contatto rapido ed efficace tra il catalizzatore solido e gli idrocarburi, con rigenerazione *in situ*. L'operazione in fase liquida minimizza i problemi di abrasione. È stato sviluppato un nuovo catalizzatore (HAL-100) con dichiarate buone prestazioni e lunga durata; esso è facilmente rigenerabile senza ricorrere alla combustione dei depositi carboniosi. Uno schema semplificato del processo è mostrato in **fig. 7** (Roeseler, 2004). I reagenti e il catalizzatore salgono nella tubazione del riser, con velocità di circa 30 cm/s, mentre avviene la reazione. Il catalizzatore si separa rapidamente dagli idrocarburi alla sommità del riser e cade per gravità nella zona di riattivazione, dove scende lentamente ed entra in contatto con il riciclo del butano freddo, saturato con idrogeno. Gli idrocarburi pesanti sono idrogenati e desorbiti dal catalizzatore: il catalizzatore riattivato viene quindi rinviato sul fondo del riser. Una piccola corrente di catalizzatore viene riattivata a più alta temperatura in un recipiente separato, per allontanare completamente le piccole quantità di idrocarburi pesanti residui. L'alchilato proveniente dal reattore è inviato a una sezione di frazionamento simile a quella dei processi con acido liquido.

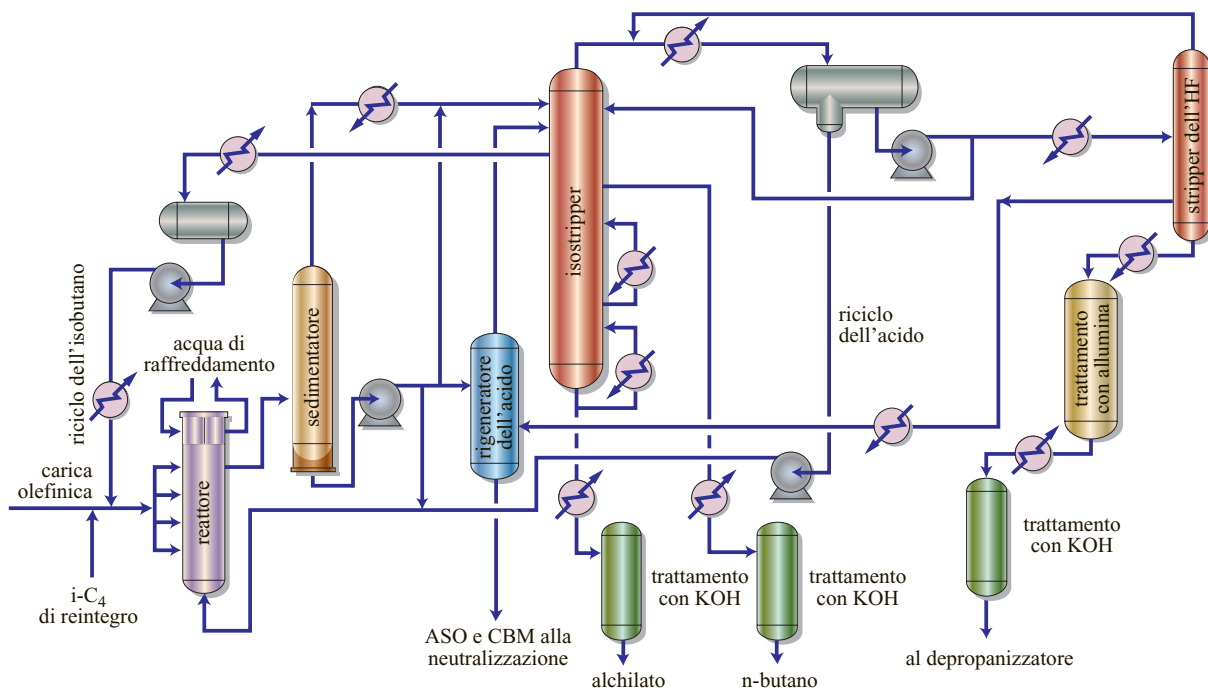



fig. 6. Schema tipico di una unità di alchilazione UOP con HF per cariche C_4 (Detrick *et al.*, 2004).

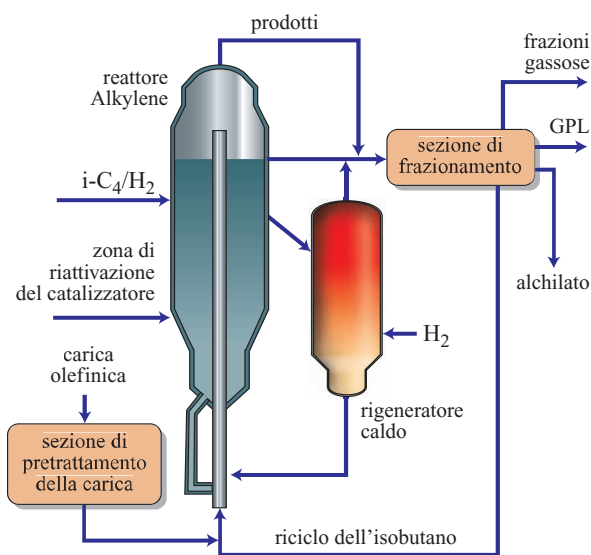
Altri processi

Il processo Topsoe impiega un sistema catalitico costituito da una fase liquida supportata su solido poroso. Ciò permette di impiegare semplici reattori a letto fisso. Con una gestione accorta del sistema catalitico, la natura liquida del catalizzatore permette di mantenere in modo semplice l'attività catalitica. Il processo AlkyClean di ABB Global, Akzo Nobel e Fortum Oil and Gas impiega un catalizzatore acido solido. I reattori vengono rigenerati in fase liquida con una corrente di isobutano e idrogeno. Il processo non produce ASO, né richiede trattamenti finali degli effluenti dal reattore e dei prodotti finali.

fig. 7. Schema semplificato del processo Alkylene.

4.3.8 Problemi di sicurezza e di corrosione

Gli impianti di alchilazione sono atipici nel panorama della raffinazione, in quanto usano acidi aggressivi e contengono notevoli quantità di GPL. Un elemento chiave nella gestione della sicurezza consiste in primo luogo nell'evitare che si verifichino rilasci nell'atmosfera. Un'esperienza ormai pluridecennale ha mostrato che tali impianti possono operare in sicurezza e con minimi rischi per i dipendenti e per i vicini (Scott, 1992). Le unità sono costituite secondo precisi standard e con materiali scelti per garantire il massimo della sicurezza.

In caso di contatto entrambi gli acidi, HF e H_2SO_4, causano severe ustioni. Il fluoruro di idrogeno, inoltre, può penetrare nei tessuti corporei e reagire con il calcio e il magnesio presenti nel corpo. In presenza di acqua HF forma un azeotropo contenente il 36% di acido e con punto di ebollizione di circa 109 °C. L'HF e l'H_2SO_4, se concentrati, possono essere contenuti nell'acciaio al carbonio; diventano tuttavia molto corrosivi quando sono diluiti con l'acqua. L'aggressività di entrambi gli acidi varia con la concentrazione, la temperatura, la natura dei contaminanti e la velocità di passaggio sulle superfici esposte.

Nel caso di H_2SO_4 gli idrocarburi sono emulsionati nell'acido concentrato e reagiscono a bassa temperatura; l'acido resta relativamente concentrato, diluendosi fino a circa il 90%. L'acciaio inox (304 L o 316 L) è da preferirsi in aree dove può verificarsi un'elevata velocità di passaggio, come pompe, valvole, curve (Schillmoller, 1998a).

Passando agli impianti con HF, l'acciaio inox resiste all'acido anidro, ma è attaccato dall'acido diluito. La lega Monel 400 a base di Ni e Cu, con minori quantità di Fe e Mn, è stata a lungo il materiale standard degli impianti di alchilazione ed è stata impiegata negli scambiatori, nelle colonne, nei ribollitori e nei condensatori di testa con concentrazioni dell'acido tra 86 e 98%. Il Monel 400 resiste a tutte le concentrazioni di HF, incluso l'acido anidro, in un ampio intervallo di temperatura, in assenza di ossigeno e SO_2. Il fluoruro di idrogeno contaminato anche con piccole quantità di ossigeno può causare pitting e cracking dell'acciaio e anche del Monel (Schillmoller, 1998b). Una particolare attenzione va prestata alle saldature; l'acido infatti attacca le inclusioni di scorie presenti nelle saldature non perfettamente eseguite. HF attacca tutti i materiali contenenti silice (per esempio, vetro e porcellana), l'asbesto e molte materie plastiche, a eccezione del teflon. Gli operatori della 'zona acida' di un impianto di alchilazione devono seguire apposite procedure particolarmente dettagliate e severe, oltre a quelle in uso negli impianti di raffineria.

4.3.9 Variabili di processo e operative

Le principali variabili di processo e operative che influenzano rese e qualità del prodotto alchilato sono: *a*) la qualità della carica; *b*) la concentrazione e la composizione dell'acido; *c*) il rapporto isobutano/olefina; *d*) la temperatura; *e*) la miscelazione e la velocità spaziale.

Nei processi con catalizzatori acidi liquidi, le proprietà dei due acidi possono spiegare le differenze tra i processi stessi e tra le condizioni operative. Le maggiori viscosità e tensione superficiale dell'acido solforico rendono molto più difficile l'ottenimento di una buona dispersione dell'idrocarburo nella fase acida continua. La maggiore solubilità dell'isobutano in HF porta un maggior rapporto I/O nella fase acida (specialmente all'interfaccia); le reazioni secondarie sono quindi ridotte e la qualità dell'alchilato risulta migliorata.

Qualità della carica

Le impurezze aumentano il consumo di catalizzatore. L'alimentazione idrocarburica deve essere essiccata e desolforata, soprattutto nei processi con HF. Le diolefine portano a sostanziali perdite di H_2SO_4.

Il tipo di olefina nell'alimentazione, specialmente il rapporto buteni/propilene, influenza la qualità del prodotto e il consumo di acido: l'alchilazione del solo propilene porta una diminuzione del NO di circa 5 unità e il consumo di acido raddoppia (Parkash, 2003). Il tipo di olefina influenza anche il calore di reazione, il consumo di isobutano e la resa in alchilato.

Forza dell'acido

La composizione di equilibrio dell'acido è un parametro chiave che influenza la qualità dell'alchilato. Esiste un minimo di forza acida richiesta dal processo, che varia con il tipo di acido e di olefina, nonché con la composizione dell'acido esausto. Alle basse concentrazioni di acido, diventa predominate la polimerizzazione. L'acqua abbassa l'attività catalitica dell'acido da 3 a 5 volte più dei diluenti idrocarburici (Parkash, 2003). Una minima quantità di acqua è tuttavia necessaria per ionizzare l'acido. Le concentrazioni ottimali e minime di H_2SO_4 sono rispettivamente circa 99% e 90%. Nei casi di HF, si ottiene la miglior qualità con contenuti di acqua di circa il 2,8% in peso (Joly, 2001). Le impurezze della carica possono essere assorbite o reagire con il catalizzatore, provocando la diminuzione della fase acida e la conseguente necessità di aumentare il reintegro di acido.

Rapporto isobutano/olefina

Il rapporto I/O è il parametro operativo più importante: esso controlla la resa e la qualità dell'alchilato, oltre al consumo di acido.

La polimerizzazione avviene in fase acida e rappresenta la più importante reazione che compete con l'alchilazione. Nella polimerizzazione due o più molecole di olefina reagiscono per dare un polimero che abbassa il NO finale e aumenta il consumo di acido. La solubilità nella fase acida è molto maggiore per le olefine di quanto non sia per l'isobutano; è quindi necessario mantenere un forte eccesso di quest'ultimo nelle zone di reazione per assicurare una sufficiente concentrazione di isobutano all'interfaccia con l'acido. Il normale rapporto I/O va da circa 5 a 8 nelle unità con H_2SO_4 e da circa 10 a 15 in quelle con HF.

Temperatura

Il processo di alchilazione è termodinamicamente favorito dalle basse temperature. La temperatura ha un effetto maggiore nelle unità con H_2SO_4 rispetto a quelle con HF. La riduzione della temperatura minimizza la velocità di polimerizzazione rispetto a quella di alchilazione, con conseguente maggiore NO nell'alchilato e minore consumo di acido. Nel caso di H_2SO_4 le temperature al di sotto di 2-4 °C sono in genere evitate a causa dell'altissima viscosità dell'acido. Le temperature troppo basse ritardano inoltre la sedimentazione e favoriscono il trascinamento di acido. La temperatura nel reattore dipende dalla velocità di alimentazione delle olefine, che influenza il calore di reazione. Un'efficiente

rimozione del calore dal reattore è essenziale per tutti i tipi di catalizzatori.

Miscelazione e velocità spaziale

Una più efficace miscelazione produce una dispersione più fine delle goccioline di idrocarburo nell'emulsione, aumentando l'area superficiale e migliorando, di conseguenza, la cinetica del processo e la qualità del prodotto.

Per i catalizzatori liquidi, la velocità spaziale può essere una misura della concentrazione dell'olefina nella fase acida e può essere così definita:

$$\text{velocità spaziale dell'olefina} = \text{olefina nel reattore } (m^3/h)/\text{acido nel reattore } (m^3)$$

Aumentando la velocità spaziale delle olefine, il NO tende a diminuire e il consumo di acido aumenta. In generale, il tempo di residenza dei reagenti non è un parametro limitante, in quanto la reazione di alchilazione avviene pressoché istantaneamente.

Bibliografia citata

D'Amico V. *et al.* (2006) *Consider new methods to dedottleneck clean alkylate production*, «Hydrocarbon Processing», February, 65-70.

Detrick K.A. *et al.* (2004) *UOP HF alkylation technology*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 1.33.

Gary J.H., Handwerk G.E. (1975) *Petroleum refining. Technology and economics*, New York, Marcel Dekker, 152.

Graves D.C. (2004) *Stratco effluent refrigerated H_2SO_4 alkylation process*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 1.11.

Joly J.F. (2001) *Aliphatic alkylation*, in: Leprince P. (edited by) *Conversion processes*, Paris, Technip, 257-289.

Lerner H., Citarella V.A. (1991) *Improve alkylation efficiency*, «Hydrocarbon Processing», November, 89.

Li K.W. *et al.* (1970) *Alkylation of isobutane with light olefins using sulfuric acid. Operating variables affecting physical phenomena only*, «Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development», 9, 434-440.

Marcilly C. (2003) *Catalyse acido-basique. Application au raffinage et à la pétrochemie*, Paris, Technip, 2 v.; v. I, 201-203.

Meyers R.A. (editor in chief) (2004) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill.

Parkash S. (2003) *Refining processes handbook*, Amsterdam, Elsevier, 128-140.

Raseev S. (2003) *Thermal and catalytic process in petroleum refining*, New York, Marcel Dekker, 556-585.

Refining processes handbook 2002 (2002) «Hydrocarbon Processing», November, 86-90.

Refining processes handbook 2004 (2004) «Hydrocarbon Processing», CD.

Ritter S.K. (2001) *Alkylate rising*, «Chemical and Engineering News», 11, 62-67.

Roeseler C. (2004) *UOP alkylene process for motor fuel alkylation*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 1.25.

Schillmoller C.M. (1998a) *Select alloys that perform well in sulfuric acid*, «Chemical Engineering Progress», 2, 38.

Schillmoller C.M. (1998b) *Select the right alloys for hydrofluoric acid service*, «Chemical Engineering Progress», 11, 49-54.

Scott B. (1992) *Identify alkylation hazards*, «Hydrocarbon Processing», 10, 77.

Subramaniam B. (2001) *Enhancing the stability of porous catalysts with supercritical reaction media*, «Applied Catalysis. A: General», 212, 199-213.

Carlo Giavarini

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

4.4

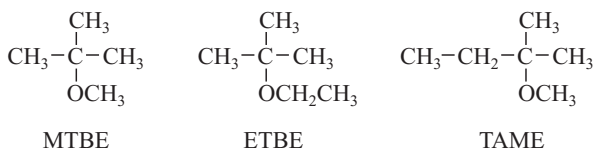
Eterificazione

4.4.1 Introduzione

Con il termine *eterificazione* in ambito petrolifero si indica la reazione di addizione di un alcol a una olefina terziaria che porta alla formazione di composti ossigenati (eteri) dotati di ottime caratteristiche ottaniche. L'introduzione degli ossigenati nelle benzine è iniziata negli anni Settanta come conseguenza delle prime crisi energetiche, che hanno portato alla ricerca di carburanti e di componenti alternativi al petrolio, e della progressiva eliminazione degli additivi a base di piombo. Gli ossigenati avevano quindi inizialmente la duplice funzione di aumentare il numero di ottano (*octane booster*) e di introdurre nella benzina composti ottenuti da fonti alternative al petrolio (*volume extender*).

In un primo tempo come composti ossigenati sono stati utilizzati direttamente gli alcoli (metanolo ed etanolo) che sono stati in seguito sostituiti da eteri come il metil *ter*-butiletere (MTBE), l'etil *ter*-butiletere (ETBE) e il metil *ter*-amiletere (TAME), le cui formule di struttura sono qui di seguito indicate:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ OCH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ OCH_2CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH_2-C-CH_3 \\ | \\ OCH_3 \end{array}$$

MTBE ETBE TAME

Il MTBE, grazie alle sue proprietà, è apparso immediatamente come il composto ossigenato in grado di dominare il mercato; il MTBE infatti unisce a elevate proprietà ottaniche una minore volatilità rispetto agli alcoli, una completa miscibilità con la benzina, nessun problema di separazione di fase nel sistema di stoccaggio e di distribuzione della benzina, e ha infine il grande vantaggio di poter essere sintetizzato molto facilmente a partire da composti normalmente non impiegati nella produzione delle benzine, come metanolo e isobutene.

L'utilizzo dei composti ossigenati nelle benzine ha successivamente subito una brusca impennata negli anni Ottanta, quando negli Stati Uniti è stato riconosciuto al MTBE anche un effetto 'ossigenante', cioè la capacità di migliorare la qualità della combustione; il MTBE è diventato così il composto chimico con il più alto tasso di crescita negli anni Ottanta e Novanta. La sua produzione, iniziata nel 1973 con la costruzione dell'impianto Snamprogetti/ANIC a Ravenna (100.000 t/a), dopo venti anni ha superato i 20 milioni di t annue (in circa 150 impianti).

Normalmente MTBE ed ETBE vengono prodotti industrialmente a partire dalle seguenti cariche: *a*) correnti di raffineria derivanti da unità di FCC (Fluid Catalytic Cracking); *b*) taglio C_4 derivante da *steam cracking* (alimentato da naphtha) dopo eliminazione, mediante estrazione o idrogenazione, del butadiene; *c*) correnti da deidrogenazione dell'isobutano ottenuto per isomerizzazione del butano da campo; *d*) isobutene derivante dalla disidratazione dell'alcol *ter*-butilico (TBA) coprodotto nella sintesi dell'ossido di propilene.

All'inizio del 21° secolo la maggior parte degli impianti di MTBE era collocata nelle raffinerie (60%), utilizzava correnti da FCC ed era di piccola scala (30.000-60.000 t/a); in realtà però più della metà della produzione mondiale di MTBE veniva realizzata in impianti da deidrogenazione e disidratazione che, pur essendo pochi come numero (15% circa), sono di grandi dimensioni (500.000 t/a).

La reazione di eterificazione può anche essere applicata alla benzina leggera da FCC, detta anche LCN (Light Cracked Naphtha), che rappresenta il 50% circa di tutta la benzina da FCC ed è caratterizzata da un intervallo di temperatura di distillazione di 30-100 °C. Questa corrente è già un componente delle benzine, tanto che negli Stati Uniti rappresenta il 15-20% della totalità delle benzine stesse, ma può comunque essere frazionata per recuperare il taglio C_5 (il quale costituisce il 30-50% della

LCN) che è quindi eterificato per ottenere TAME, oppure eterificata direttamente in modo da produrre una miscela di TAME ed eteri superiori ottenuti per conversione delle olefine reattive C_6 e C_7.

In entrambi i casi la reazione di eterificazione consente di migliorare alcune caratteristiche della frazione (riduzione della volatilità e del contenuto di olefine), ma ha un effetto ottanico limitato dal momento che la formazione degli eteri avviene a scapito di olefine dotate già di buone proprietà ‘motoristiche’. A differenza del MTBE e dell’ETBE, il TAME e gli eteri superiori non hanno un loro mercato, ma vengono prodotti per uso interno in raffineria. L’eterificazione di olefine con un numero di atomi di carbonio superiore a 7 (benzina pesante da FCC) non è di alcun interesse pratico, in quanto le conversioni di equilibrio sono molto basse e le proprietà ottaniche degli eteri sono molto simili a quelle delle olefine di partenza.

4.4.2 Aspetti relativi all’uso dei prodotti ossigenati nella formulazione dei carburanti

Come accennato, l’affermazione degli ossigenati come componenti per benzine è iniziata negli anni Settanta in seguito al tentativo di ridurre la dipendenza dai paesi produttori, mediante l’impiego di nuovi combustibili alternativi alla benzina (metanolo da carbone o gas naturale ed etanolo da fermentazione di biomasse), e alla crescente attenzione per l’ambiente che ha portato all’introduzione di limiti sempre più severi per le emissioni e quindi a una progressiva diminuzione/eliminazione dei composti di piombo. Questi composti (piombo tetraetile o TEL; piombo tetrametile o TML) venivano normalmente aggiunti in piccole quantità (0,3-0,6 g/l) alle benzine e consentivano di aumentare in maniera considerevole il numero di ottano della base idrocarburica; la loro rimozione è stata però resa necessaria sia per la formazione, durante la combustione, di composti inorganici nocivi (bromuri e cloruri di Pb) sia soprattutto perché il piombo ‘avvelenava’ rapidamente i catalizzatori impiegati nelle marmitte catalitiche. L’eliminazione di questi additivi al piombo ha però creato la necessità di individuare metodi alternativi per mantenere la qualità ottanica richiesta dalla benzina. La perdita in ottano è stata quindi compensata grazie al ricorso a processi di upgrading delle benzine, come alchilazione, isomerizzazione e soprattutto reforming (condizioni operative più severe e quindi aumento della concentrazione degli aromatici), e alla contemporanea introduzione della nuova classe di composti costituita dagli ossigenati.

Chiaramente gli ossigenati non hanno la stessa efficienza dei composti di piombo nell’aumentare il numero di ottano e non possono quindi essere considerati dei semplici ‘additivi antidetonanti’ ma correttamente vengono definiti come ‘componenti altoottanici’ in quanto, in funzione della maggiore quantità impiegata (1-15% in volume), esercitano una marcata incidenza anche su molte altre caratteristiche delle basi idrocarburiche (densità, curva di distillazione, volatilità, potere calorifico, ecc.).

A partire dagli anni Ottanta è stato inoltre riconosciuto a questi composti anche un ruolo ‘ossigenante’, cioè una capacità di migliorare la qualità della combustione con riduzione delle emissioni nocive. Così nel 1981 l’Environmental Protection Agency (EPA) ha regolato negli Stati Uniti l’aggiunta degli ossigenati con la *Substantially Similar Rule* secondo la quale benzine con contenuti inferiori al 2% in peso di ossigeno erano a tutti gli effetti assimilabili a benzine totalmente idrocarburiche. La spinta maggiore all’impiego degli ossigenati e del MTBE è arrivata nel 1990 con l’approvazione negli Stati Uniti dei Clean Air Act Amendments (CAAA), con cui veniva imposto un contenuto minimo di ossigeno sia alle benzine ossigenate (2,7% in peso di ossigeno, corrispondente a un 15% in volume di MTBE, nelle zone che non rispettavano l’emissione di CO), sia a quella riformulata o RFG (ReFormulated Gasoline) (2% in peso di ossigeno, corrispondente a un 11% in volume, nelle zone che non rispettavano le specifiche sulla presenza dell’ozono), che da sola rappresenta il 30% circa di tutta la benzina statunitense.

In seguito all’approvazione dei CAAA, gli Stati Uniti, come mostrato nella **fig. 1**, sono diventati il principale mercato del MTBE (consumo superiore al 60%), con la California che, da sola, ne assorbe il 40% circa per un consumo totale superiore ai 4 milioni di t/a (*Methanol* […], 2003).

L’obbligo di un contenuto minimo di ossigenati, dunque di composti prodotti principalmente al di fuori delle raffinerie, non poteva non scatenare però l’opposizione

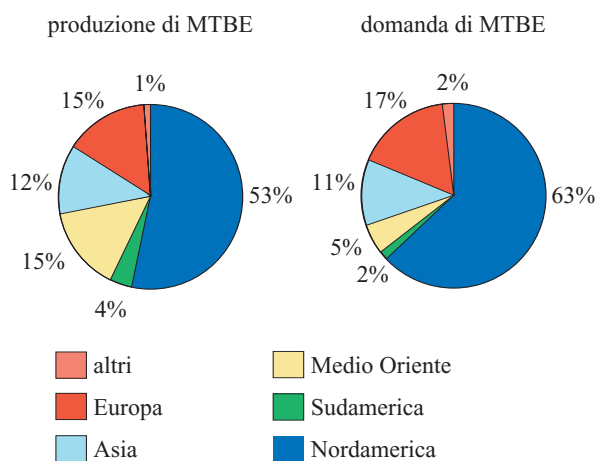



fig. 1. Andamento del mercato del MTBE nel 2001.

dell'industria petrolifera statunitense che, in periodi successivi, ha condotto campagne infruttuose per dimostrare la presunta tossicità del MTBE. Studi approfonditi compiuti da molte associazioni hanno comunque escluso un effetto cancerogeno di questo etere.

Nel 1996 infine, in seguito alla rilevazione di tracce di MTBE in un certo numero di pozzi destinati alla produzione di acqua potabile in California, si è aperto in tutti gli Stati Uniti un acceso dibattito sull'opportunità dell'impiego di questo etere. Il MTBE infatti, grazie alla sua maggiore solubilità in acqua e alla minore biodegradabilità, tende, a differenza degli altri componenti delle benzine, ad accumularsi nell'acqua; ne sono sufficienti circa 15 ppb per alterare le proprietà organolettiche dell'acqua stessa. La causa della contaminazione delle falde acquifere va ricercata principalmente nelle fuoriuscite di benzina dai serbatoi di stoccaggio interrati delle stazioni di servizio (non 'incamiciati' come in Europa) o dalle condotte.

Le conseguenze delle polemiche suscitate da questa contaminazione sono state dapprima la pubblicazione del *Blue Ribbon Panel* da parte dell'EPA, che ha riconsiderato il ruolo del MTBE nella benzina chiedendone una significativa riduzione, e successivamente la drastica decisione della California di bandire il MTBE dal 1° gennaio 2004 (esempio seguito nello stesso anno dagli Stati di New York e del Connecticut). Pur essendo stato risolto il problema dei serbatoi interrati, la situazione nel resto degli Stati Uniti è ancora incerta, anche se è prevista una riduzione del consumo di MTBE.

In Europa, il secondo mercato per ordine di importanza, si continua invece a guardare con favore all'impiego del MTBE come componente per benzine grazie alle sue qualità, anche se il suo utilizzo potrebbe diminuire per effetto della contrazione della domanda di benzina e della competizione di composti derivati da fonti energetiche rinnovabili (etanolo ed ETBE). Al contrario la domanda di MTBE è aumentata nei mercati emergenti, come la Cina, sotto la spinta di una sempre crescente sensibilità ecologica.

Effetto degli eteri sulle proprietà delle benzine

Nell'ambito degli ossigenati, il MTBE si è subito affermato come il composto per eccellenza grazie alle sue proprietà chimico-fisiche e 'motoristiche' e alle particolari caratteristiche della sua sintesi. La reazione di sintesi del MTBE, oltre a essere semplice e selettiva, ha il grande vantaggio di consentire l'introduzione nelle benzine di un'elevata quantità non solo di metanolo ma soprattutto di un C_4, come l'isobutene, che a causa della sua alta volatilità non può essere aggiunto direttamente; questa reazione è inoltre caratterizzata da una notevole flessibilità nelle alimentazioni, dal momento che il MTBE può essere prodotto sia all'interno della raffineria, usando materie prime derivate dal petrolio, sia all'esterno utilizzando composti derivati dal gas naturale.

Nella **tab. 1** sono riportate le principali proprietà, assolute e di miscela (*blending*), dei composti ossigenati utilizzabili come componenti per benzine; occorre sottolineare come in questo caso sia molto più indicativo considerare le proprietà blending degli ossigenati che evidenziano il reale comportamento del composto in funzione delle sue interazioni con la benzina idrocarburica utilizzata come base.

Il principale pregio degli ossigenati per la raffinazione è il loro elevato potere ottanico di blending; gli eteri sono però da preferirsi agli alcoli a causa del loro minore valore di *sensitivity* – differenza tra i numeri di ottano Research (RON, Research Octane Number) e Motor (MON, Motor Octane Number) – che è di circa 15 punti, rispetto agli oltre 30 degli alcoli, e quindi più in linea con la sensitivity della base idrocarburica (10 punti circa). Il potere ottanico di blending è fortemente influenzato dalle caratteristiche della base, come evidenziato dalla **fig. 2**, per cui più che un singolo numero sarebbe più corretto fornire un intervallo di valori (Pecci e Floris, 1977).

Tuttavia, le caratteristiche che mostrano in maniera più evidente il vantaggio degli eteri rispetto agli alcoli sono la tensione di vapore o RVP (Reid Vapour Pressure) e la temperatura di ebollizione che sono direttamente

tab. 1. Proprietà degli ossigenati utilizzati nelle benzine

	MTBE	ETBE	TAME	Metanolo	Etanolo
Classe chimica	Etere	Etere	Etere	Alcol	Alcol
Ossigeno (% in peso)	18,2	15,3	15,3	49,9	34,7
T di ebollizione (°C)	55	73	86	65	78
RVP ass. (psi)				4,6	2,4
Densità (g/cm^3)	0,74	0,77	0,77	0,78	0,79
RON, blending	118	118	111	133	130
MON, blending	101	102	98	99	96
RVP, blending	8	4	1	60	18

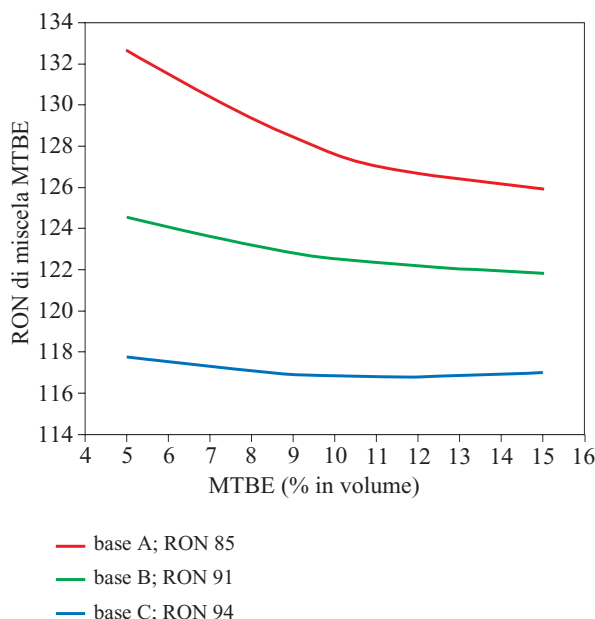



fig. 2. Variazione del numero di ottano Research (RON) del MTBE in funzione delle caratteristiche della base.

collegate alla volatilità della benzina e quindi alle sue prestazioni nel motore. Una buona benzina infatti deve possedere una curva di volatilità (da 25 a 190 °C circa) ben bilanciata nelle sue componenti leggere, medie e pesanti (ottenuta dosando opportunamente i tagli che la costituiscono) e una RVP inferiore a 7 psi che consente al motore di funzionare al meglio nelle diverse condizioni.

Gli eteri, grazie alla loro compatibilità con gli idrocarburi, non solo non modificano l'andamento della curva di distillazione ma contribuiscono anche a diminuire la T50 (temperatura a cui bolle il 50% in volume della benzina) e quindi a migliorare le prestazioni a freddo del motore. Gli alcoli al contrario provocano profonde alterazioni nella curva di distillazione, in quanto tendono a formare azeotropi con i vari componenti; questa differenza di compatibilità si riflette anche sul valore della RVP della benzina che, come mostrato nella **fig. 3**, diminuisce per aggiunta degli eteri e aumenta invece nel caso di addizione di alcoli, che pure possiedono valori di tensione di vapore assoluti inferiori agli eteri (Bott e Piel, 1991).

Un altro importante vantaggio degli eteri è la loro completa miscibilità con gli idrocarburi che evita l'adozione di particolari procedure per lo stoccaggio e la distribuzione di una benzina. Al contrario gli alcoli, e il metanolo in particolare, hanno una notevole tendenza a dare origine a separazione di fase in presenza di piccole quantità di acqua, con evidenti problemi per la rete di distribuzione.

All'interno degli eteri il MTBE è il composto ossigenato con la migliore combinazione di proprietà mentre l'ETBE, pur avendo caratteristiche molto simili e in alcuni casi migliori (minore solubilità in acqua), è penalizzato dal fatto che l'economicità della sua produzione dipende dal sussidio accordato all'etanolo.

Un discorso a parte va fatto per il TAME e per gli eteri superiori che, nonostante le loro elevate caratteristiche ottaniche, non possono essere considerati dei veri e propri 'fornitori di ottano' in quanto la loro produzione avviene a scapito di olefine caratterizzate da buone proprietà ottaniche. L'eterificazione di questi tagli consente invece di migliorare le caratteristiche generali della frazione dal momento che: *a*) si introduce ossigeno nella miscela e quindi si migliorano le proprietà di combustione; *b*) si riduce il contenuto delle olefine più volatili e fotoreattive (v. oltre); *c*) si riduce la RVP della miscela; *d*) si riduce il contenuto di zolfo e di aromatici della corrente stessa grazie all'effetto di diluizione dovuto all'introduzione del metanolo.

Presentando questa serie di vantaggi, la sintesi del TAME e degli eteri superiori sembrava avere negli anni Novanta potenziali di crescita molto elevati, ma il bando del MTBE in USA ne ha praticamente bloccato la diffusione.

Effetto degli eteri sulla qualità dell'aria

Gli effetti degli eteri sulla qualità dell'aria possono essere classificati come diretti e indiretti. Gli effetti indiretti sono quelli dovuti alla riduzione del contenuto di zolfo, olefine e aromatici nelle benzine in seguito alla diluizione ottenuta mediante l'aggiunta di eteri.

Gli effetti diretti sono invece quelli dovuti alla riduzione delle emissioni allo scarico dei composti inquinanti, la cui formazione è legata al rapporto aria/combustibile utilizzato in alimentazione al motore, come CO,

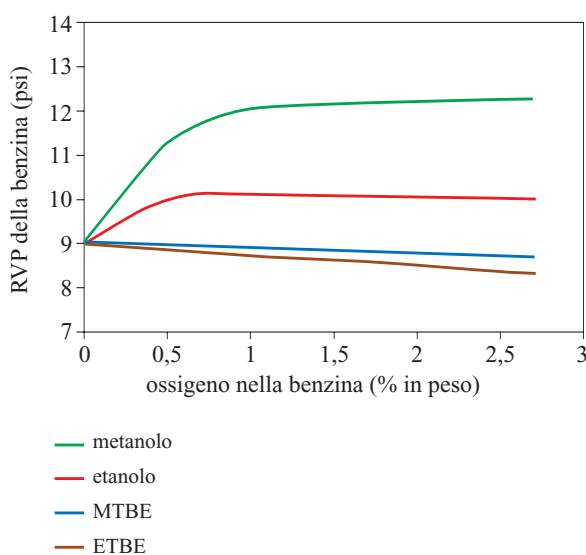



fig. 3. Effetto della concentrazione degli ossigenati sulla RVP.

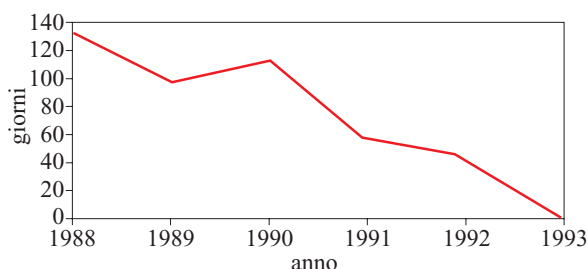



fig. 4. Andamento dei giorni di non rispetto dei limiti di CO negli USA.

ossidi di azoto (NO_x) e idrocarburi incombusti (HC). L'introduzione nella benzina del MTBE ha consentito di ridurre sensibilmente le emissioni del CO, come mostrato nella **fig. 4** (Sanfilippo *et al.*, 1994) in cui sono riportati i risultati ottenuti negli Stati Uniti nell'inverno 1992-93 (primo anno di effettiva applicazione dei CAAA), e di ottenere una leggera diminuzione degli idrocarburi incombusti, mentre le emissioni degli ossidi di azoto si sono mantenute sostanzialmente invariate.

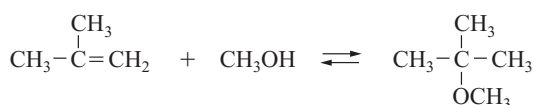
L'utilizzo degli eteri ha inoltre consentito di ridurre la formazione di ozono negli strati bassi dell'atmosfera dove l'ozono, a differenza di quanto accade nella stratosfera in cui esercita un effetto positivo di filtro per la radiazione ultravioletta, ha un effetto nocivo sulla salute umana e sulla flora. La sintesi dell'ozono è legata a complesse reazioni di sostanze organiche volatili (VOC, Volatile Organic Compound) presenti nell'atmosfera con radicali ossidrilici e ossidi di azoto in presenza della luce del sole. La reattività dei VOC (espressa come velocità di reazione in fase gas dei radicali idrossilici) è strettamente correlata alla loro natura chimica e alla loro volatilità; la **tab. 2** (Pescarollo *et al.*, 1993) evidenzia come la reattività fotochimica tenda in generale ad aumentare con il peso molecolare per ogni classe di composti e come le olefine siano i composti più nocivi, gli aromatici abbiano un comportamento intermedio mentre gli idrocarburi saturi e ossigenati siano invece i composti con la minore reattività. Nel caso del MTBE si deve quindi pensare a un effetto indiretto sulla riduzione dell'ozono, mentre TAME ed eteri superiori esercitano anche un effetto diretto dovuto alla trasformazione di olefine altamente fotoreattive in composti molto più stabili.

4.4.3 Chimica e termodinamica

L'eterificazione è una reazione esotermica di equilibrio tra un alcol primario e una isoolefina (con un doppio legame su un atomo di carbonio terziario) che ha luogo in presenza di un catalizzatore acido in fase gassosa o liquida in funzione della pressione operativa. Questa reazione di eterificazione era conosciuta sin dal 1907 ma è stata studiata approfonditamente solo in seguito all'impiego degli eteri come componenti delle benzine.

MTBE

L'addizione del metanolo all'isobutene è una reazione esotermica di equilibrio che industrialmente è condotta in fase liquida a pressioni di 8-20 bar e temperature relativamente basse (40-70 °C), in modo da favorire la conversione termodinamica:

$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + CH_3OH \rightleftarrows CH_3-C(CH_3)(OCH_3)-CH_3$$

Una caratteristica importante di questa reazione è la sua elevata selettività; il MTBE prodotto industrialmente ha infatti purezza superiore al 99% e i soli sottoprodotti che si formano sono i dimeri dell'isobutene (DIB, diisobuteni), l'alcol *ter*-butilico (TBA), il dimetiletere (DME) e il metil-*sec*-butiletere (MSBE), come mostrato nella **fig. 5**.

La formazione del DME e dei DIB è termodinamicamente favorita nelle condizioni di sintesi, ma se il reattore è gestito correttamente (temperatura controllata e tempi di contatto adeguati), è possibile limitare la loro formazione a qualche centinaia di ppm. La forma-

tab. 2. Reattività atmosferica di idrocarburi e ossigenati (Pescarollo *et al.*, 1993)

	Composto	Reattività atmosferica*	Blending RVP (psi)
Alcani	Propano	1,2	190,0
	n-butano	2,7	55,0
	n-pentano	5,0	16,0
	n-esano	5,6	5,0
Olefine	Propilene	17,0	226,0
	1-butene	30,0	65,0
	1-pentene	30,0	19,5
	1-esene	36,0	6,0
	2-metil-1-butene	70,0	19,0
Aromatici	Toluene	6,4	1,0
	p-xilene	11,0	0,3
	m-xilene	23,0	0,3
Alcoli	Metanolo	1,0	60,0
	Etanolo	3,4	18,0
Ossigenati	MTBE	2,6	8,0
	ETBE	8,1	4,0
	TAME	7,9	1,5

*Coefficiente di velocità di reazione dei gruppi idrossilici: 10^{12} kcm^3/molecola × secondo

formazione del dimetiletere (DME) $2\,CH_3OH \rightleftarrows CH_3{-}O{-}CH_3 + H_2O$

formazione dei diisobuteni (DIB) $2\,CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH_3 + CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$

formazione dell'alcol ter-butilico (TBA) $CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3{-}C(CH_3)_2{-}OH$

formazione del metil-sec-butiletere (MSBE) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + CH_3OH \rightleftarrows CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}OCH_3$

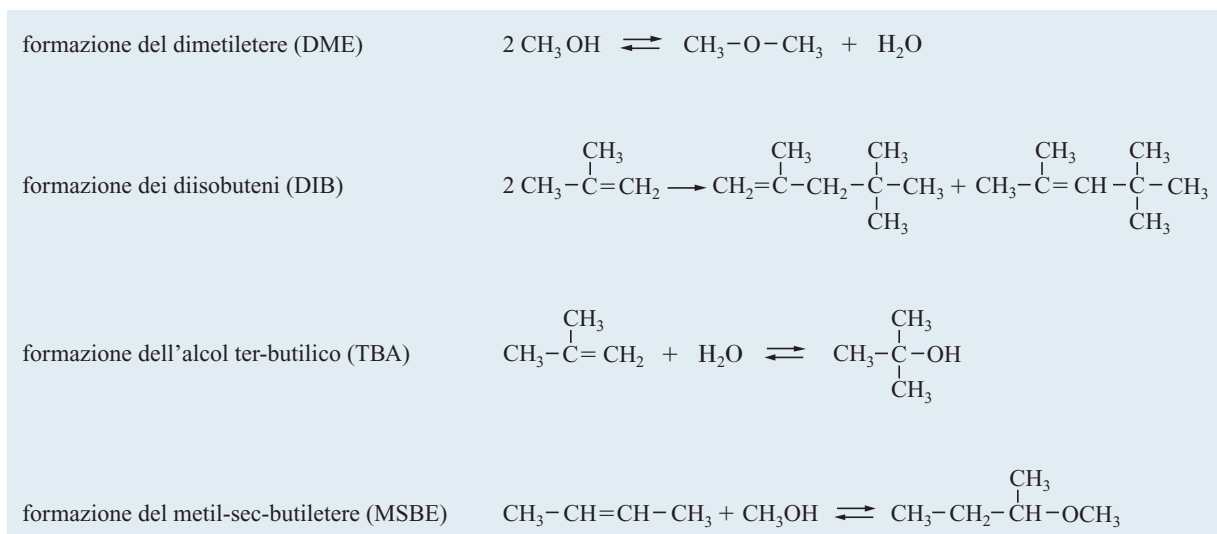



fig. 5. Reazioni secondarie nella sintesi del MTBE.

zione di TBA, dovuta alla competitiva addizione dell'acqua all'isobutene, è invece molto veloce e si avvicina all'equilibrio termodinamico; dal momento però che il quantitativo di acqua normalmente presente nei reagenti è abbastanza limitato (1.000 ppm nel metanolo e 300 ppm nei C_4), la concentrazione di TBA nel MTBE si mantiene inferiore all'1% in peso. Le olefine lineari presenti nelle correnti da FCC e steam cracking possono infine reagire con il metanolo per formare un etere più lineare (MSBE), con peggiori proprietà ottaniche; la reattività di queste olefine è però molto inferiore a quella dell'isobutene, per cui generalmente anche la concentrazione di MSBE nel prodotto è limitata a qualche centinaio di ppm.

Nonostante l'elevata selettività della reazione, la formazione dei sottoprodotti deve essere sempre accuratamente monitorata, non tanto per le specifiche sulla qualità dell'etere prodotto, quanto piuttosto per il contenuto di ossigenati (principalmente DME) nella corrente C_4 in uscita, poiché questi composti rappresentano dei potenziali veleni per gli impianti di conversione delle olefine a valle (metatesi e polimerizzazione).

Dal momento che i reattori di eterificazione devono essere progettati per operare in condizioni il più possibile vicine all'equilibrio termodinamico, la conoscenza della conversione di equilibrio è fondamentale per il corretto dimensionamento dell'impianto.

La costante di equilibrio per una reazione in fase liquida di un sistema non ideale, come nel caso del MTBE, è data dalla seguente espressione:

$$K_{eq}=\frac{x_{MTBE}}{x_{IB}x_{MeOH}}\cdot\frac{\gamma_{MTBE}}{\gamma_{IB}\gamma_{MeOH}}=K_xK_\gamma$$

dove x è la frazione molare liquida, γ il coefficiente di attività, K_x il rapporto delle frazioni molari e K_γ il rapporto dei coefficienti di attività.

K_x può essere valutato sperimentalmente, per cui la soluzione di questa equazione alle varie temperature è solo funzione del metodo utilizzato per descrivere la non idealità della fase liquida. Dal momento che MTBE e isobutene hanno un comportamento praticamente ideale (γ pari a circa 1), la condizione di equilibrio può essere semplificata nel seguente modo (Di Girolamo e Tagliabue, 1999):

$$K_{eq}-\frac{K_x}{\gamma_{MeOH}}=0 \quad \text{se} \quad K_\gamma=\frac{1}{\gamma_{MeOH}}$$

Chiaramente quanto più preciso sarà il metodo (Unifac, Unifac Dortmund o Lyngby, Uniquac, Wilson, NRTL)

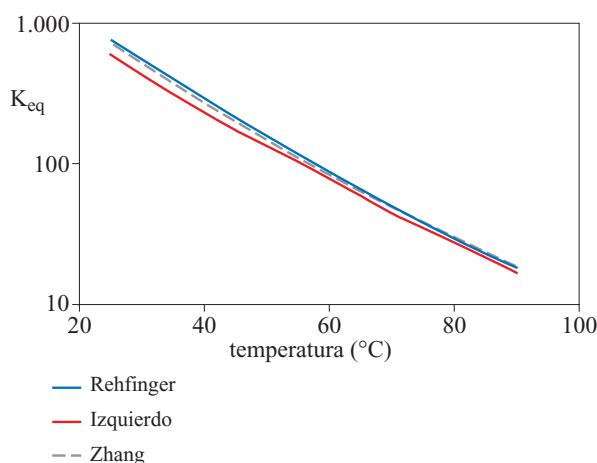



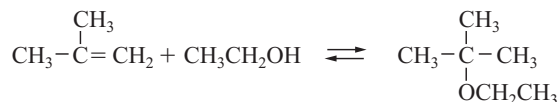
fig. 6. Confronto tra le costanti di equilibrio nella sintesi del MTBE.

utilizzato per descrivere la non idealità del sistema, quindi per il calcolo del coefficiente di attività del metanolo, tanto più accurata risulterà la descrizione dell'equilibrio termodinamico.

Molti lavori (Rehfinger e Hoffmann, 1990; Izquierdo *et al.*, 1994; Zhang e Datta, 1995) sono stati pubblicati sull'equilibrio termodinamico del MTBE e le equazioni utilizzate per la valutazione delle costanti di equilibrio in funzione della temperatura mostrano un buon accordo, come evidenziato dalla **fig. 6**.

ETBE

L'ETBE viene invece sintetizzato a partire da isobutene ed etanolo:

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3-\underset{\displaystyle OCH_2CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

Le principali differenze rispetto alla sintesi del MTBE sono:

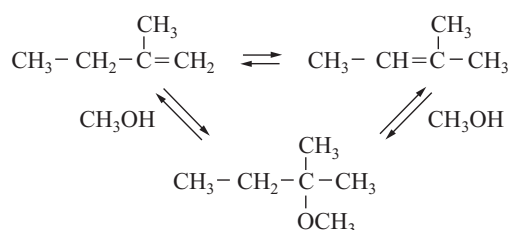
- l'equilibrio termodinamico è meno favorito a parità di condizioni operative, come evidenziato dalla **fig. 7** (Izquierdo *et al.*, 1994);
- la reazione è meno selettiva. Le reazioni secondarie sono praticamente analoghe con formazione, accanto ai DIB e al TBA, del dietiletere (DEE) per autocondensazione dell'etanolo, e dell'etil-*sec*-butiletere (ESBE) in seguito a eterificazione dei buteni lineari; nella sintesi ETBE però si osserva un aumento della formazione di TBA, dovuto alla maggiore quantità di acqua in alimentazione per effetto della sua più alta concentrazione sia nell'etanolo fresco (0,5-1% in peso) sia nella corrente di riciclo (azeotropo etanolo/acqua 94/6 in peso), che si ottiene dalla sezione di recupero dell'alcol.

TAME ed eteri superiori

Analogamente alla sintesi di MTBE ed ETBE, anche la formazione del TAME è una reazione di equilibrio, acido-catalizzata, di addizione del metanolo; in questo caso però nella frazione C_5 ci sono due isoolefine reattive, il 2-metil-1-butene (2M1B) e il 2-metil-2-butene (2M2B), che simultaneamente reagiscono con l'alcol e isomerizzano il legame (reazione cineticamente più veloce). Lo schema di reazione risulta così composto da tre reazioni di equilibrio:

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \rightleftarrows CH_3-CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$$

$$\searrow\nwarrow\ CH_3OH \qquad CH_3OH\ \swarrow\nearrow$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

Termodinamicamente, la conversione del 2M1B è molto favorita, in quanto ha una costante di equilibrio vicina a quella del MTBE (**fig. 8**), ma la formazione globale del TAME si mantiene però bassa (Serda *et al.*, 1995) perché l'equilibrio tra le due olefine è poco influenzato dalla temperatura e nettamente spostato verso l'olefina più interna (2M2B), che invece ha una costante di equilibrio di un ordine inferiore (Rihko *et al.*, 1994).

Lo schema di reazione diventa molto più complicato quando si considera l'eterificazione della benzina leggera, in quanto cresce considerevolmente il numero di olefine in grado di reagire con l'alcol. Così nella frazione C_6 si hanno 8 olefine reattive, che possono originare 4 eteri, mentre nel caso degli idrocarburi C_7 si hanno 22 olefine reattive che originano ben 12 eteri, come mostrato nella **tab. 3**.

Una trattazione termodinamica rigorosa dell'eterificazione della LCN è molto complicata; è però possibile ricavare delle informazioni generali dall'esame degli equilibri termodinamici di alcune olefine C_6 (2-metil-1-pentene; 2-metil-2-pentene; 2,3-dimetil-1-

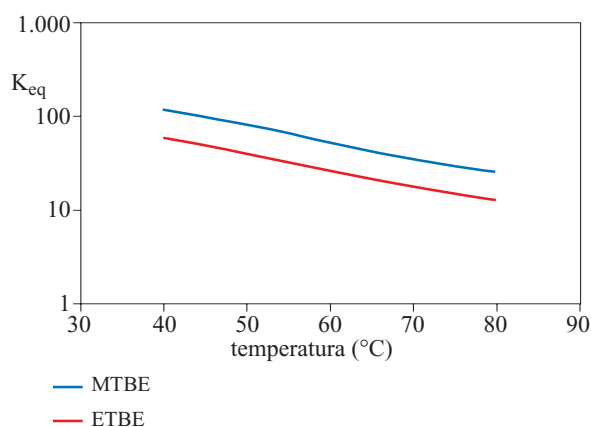



fig. 7. Costanti di equilibrio nelle reazioni di eterificazione.

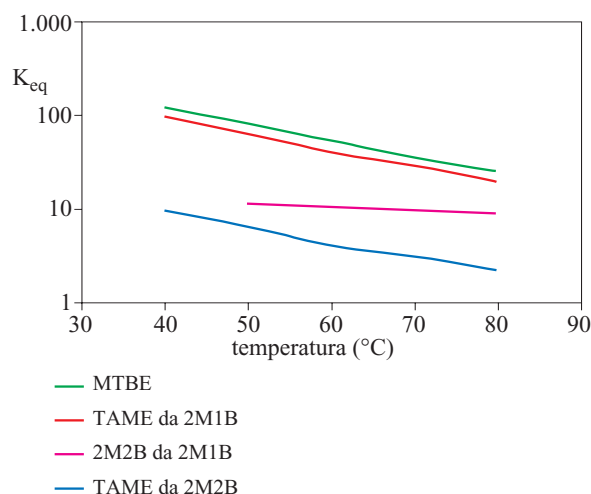



fig. 8. Costanti di equilibrio nella sintesi del TAME.

tab. 3. Olefine reattive e corrispondenti eteri

	Olefina reattiva	T di ebollizione (°C)	Etere
C_4	Isobutene	−6,3	MTBE
C_5	2-metil-1-butene	31,1	TAME
	2-metil-2-butene	38,6	
C_6	2-metil-1-pentene	62,0	2-metil-2-metossipentano
	2-metil-2-pentene	67,3	
	cis-3-metil-2-pentene	67,7	3-metil-3-metossipentano
	trans-3-metil-2-pentene	70,4	
	2-etil-1-butene	64,7	
	2,3-dimetil-1-butene	53,6	2,3-dimetil-2-metossibutano
	2,3-dimetil-2-butene	73,2	
	1-metilciclopentene	75,5	1-metil-1-metossiciclopentano
C_7	2-metil-1-esene	90,7	2-metil-2-metossiesano
	2-metil-2-esene	95,4	
	cis-3-metil-2-esene	97,3	3-metil-3-metossiesano
	trans-3-metil-2-esene	95,2	
	cis-3-metil-3-esene	95,4	
	trans-3-metil-3-esene	93,5	
	2-etil-1-pentene	94,0	
	2,3-dimetil-1-pentene	84,2	2,3-dimetil-2-metossipentano
	2,3-dimetil-2-pentene	97,4	
	cis-3,4-dimetil-2-pentene	89,2	2,3-dimetil-3-metossipentano
	trans-3,4-dimetil-2-pentene	91,5	
	3-metil-2-etil-1-butene	86,3	
	2,4-dimetil-1-pentene	81,6	2,4-dimetil-2-metossipentano
	2,4-dimetil-2-pentene	83,3	
	3-etil-2-pentene	96,0	3-etil-3-metossipentano
	2,3,3-trimetil-1-butene	77,6	2,3,3-trimetil-2-metossibutano
	1-etilciclopentene	106,3	1-etil-1-metossiciclopentano
	1,2-dimetil-1-ciclopentene	106,8	1,2-dimetil-1-metossiciclopentano
	1,5-dimetil-1-ciclopentene	102,0	
	1,3-dimetil-1-ciclopentene	92,0	1,3-dimetil-1-metossiciclopentano
	1,4-dimetil-1-ciclopentene	93,2	1,4-dimetil-1-metossiciclopentano
	1-metilcicloesene	110,0	1-metil-1-metossicicloesano

butene; 1-metilciclopentene) prese come riferimento (Rihko e Krause, 1996). La **fig. 9** evidenzia quindi come l'equilibrio termodinamico sia sfavorito dall'aumento del numero di atomi di carbonio dell'olefina (confronto tra 2-metil-1-butene e 2-metil-1-pentene) e sia fortemente dipendente dalla struttura dell'olefina stessa, risultando penalizzato nel caso di: strutture maggiormente ramificate (confronto tra 2-metil-1-pentene e 2,3 dimetil-1-butene); doppi legami interni (confronto tra 2-metil-1-pentene e 2-metil-2-pentene); strutture cicliche (confronto tra 2-metil-1-pentene e 1-metilciclopentene).

4.4.4 Catalizzatori

I catalizzatori utilizzati nei processi industriali di eterificazione, di tipo acido, sono costituiti da resine macroporose

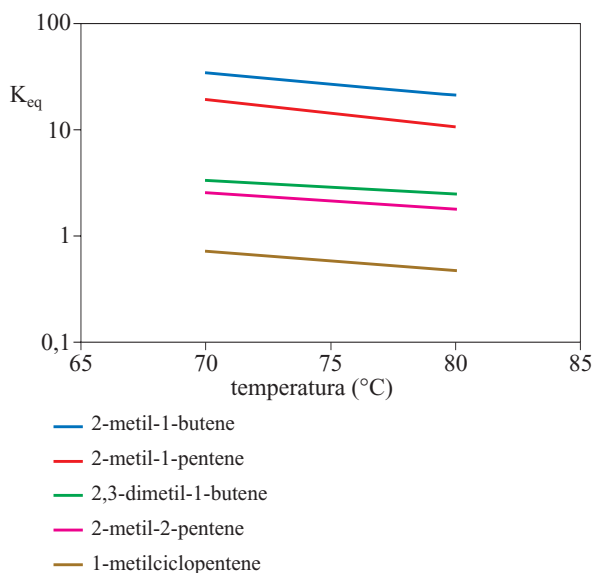



fig. 9. Costanti di equilibrio nella sintesi degli eteri superiori.

a scambio cationico, commercializzate da Bayer, Dow Chemical, Purolite e Rohm & Haas.

Queste resine sono preparate per polimerizzazione in sospensione dello stirene in presenza di un opportuno agente reticolante (divinilbenzene o DVB). La matrice polimerica sferica così ottenuta, insolubile in acqua e nei solventi organici, viene funzionalizzata mediante solfonazione con acido solforico o clorosolfonico.

Il diametro delle sfere delle resine così ottenute varia normalmente tra 0,3 e 1,2 mm; questo parametro può essere facilmente modificato in fase di sintesi agendo sul tipo di composto utilizzato per realizzare la sospensione, sulla concentrazione del monomero e sulla velocità di agitazione.

L'impiego di un'adeguata quantità di agente reticolante è invece fondamentale per conferire alla matrice polimerica le qualità desiderate. A seconda della quantità di DVB impiegata è possibile ottenere resine di tipo gel o macroporose, caratterizzate da differenti valori di porosità. Per quantità di DVB inferiori al 4% si ottengono resine di tipo gel caratterizzate da una fase polimerica continua (microporosità) e un'area superficiale trascurabile; queste resine possono funzionare da catalizzatori solo in presenza di un opportuno agente rigonfiante in grado di consentire l'ingresso dei reagenti all'interno della matrice polimerica. Nel caso delle resine macroporose vengono impiegate condizioni di polimerizzazione tali (maggiore concentrazione di DVB e impiego di composti inerti come agenti espandenti) da portare all'ottenimento di una struttura composta da agglomerati di microsfere cellulari unite tra loro in modo da formare dei canali (macropori) e quindi consentire alla resina di avere un'elevata porosità artificiale e una struttura somigliante a quella dei supporti inorganici. Queste resine sono quelle maggiormente utilizzate nell'industria, in virtù del fatto che, oltre ad avere una maggiore resistenza meccanica, sono dotate sia di porosità permanente (macroporosità) sia di microporosità e possono quindi essere impiegate come catalizzatori in presenza di qualunque tipo di solvente (polare o non polare). Anche le resine macroporose, seppure in maniera inferiore rispetto alle resine di tipo gel, tendono a subire il fenomeno di espansione (*swelling*) o di contrazione (*shrinking*) di volume, la cui intensità è funzione del grado di reticolazione (rigonfiamento inversamente proporzionale al contenuto di DVB), del tipo di ione legato al gruppo funzionale e della polarità del solvente. Molecole polari come l'acqua tendono a formare una sfera di solvatazione intorno ai gruppi solfonici e quindi a rigonfiare la matrice, mentre solventi poco polari provocano al contrario una contrazione della struttura della resina. Questa è la situazione che si verifica nel caso dei catalizzatori industriali di eterificazione, per i quali si osserva una riduzione del volume di circa il 20-30% come conseguenza del passaggio della resina dalla forma idratata (il catalizzatore è in genere caricato in acqua) a una forma più contratta dovuta a un mezzo di reazione molto meno polare (miscela idrocarburi/metanolo).

Il parametro più importante per discriminare l'attività delle varie resine è comunque la capacità di scambio totale (espressa in equivalenti di ione idrogeno per unità di peso o di volume), che rappresenta il numero di siti attivi disponibili. Industrialmente vengono impiegate due classi di catalizzatori: accanto a quelli tradizionali sono stati infatti introdotti quelli di nuova generazione che presentano una maggiore capacità di scambio (5,2 rispetto a 4,8 meq H^{+}/g) e quindi assicurano una maggiore attività e resistenza ai veleni.

Nella **tab. 4** sono riassunte le principali caratteristiche delle due tipologie di catalizzatori industriali, confrontando le due resine più diffuse nel mercato, che differiscono essenzialmente per i valori di area superficiale (e del diametro dei pori, a essa collegato).

La vita dei catalizzatori industriali è invece funzione delle caratteristiche del processo e del livello di veleni e/o impurezze presenti nelle differenti cariche. Dal punto di vista del processo, la vita del catalizzatore è influenzata da due parametri principali:

- tipologia del reattore: a parità di concentrazione di veleni presenti in carica, quindi del grado di disattivazione, la vita di una resina è maggiore in un reattore che può ricevere sostegno termico dall'esterno rispetto a uno adiabatico (v. par. 4.4.6);
- condizioni operative: il limite principale delle resine acide è la loro facilità a subire degradazione termica

tab. 4. Proprietà delle resine industriali

	Catalizzatori tradizionali		Catalizzatori di nuova generazione	
	Rohm & Haas Amberlyst 15	Purolite CT 175	Rohm & Haas Amberlyst 35	Purolite CT 275
Gruppo funzionale	RSO_3H	RSO_3H	RSO_3H	RSO_3H
Siti acidi (eq H^+/kg)	4,7	4,8	5,2	5,2
Area superficiale (m^2/g)	45	25-35	45	25-35
Diametro dei pori (Å)	250	600-700	250	600-700

con rottura del legame carbonio-zolfo e conseguente rilascio di acido solforico. Nel caso delle resine commerciali utilizzate per le eterificazioni questa degradazione diventa significativa solo per temperature superiori ai 130 °C; le condizioni operative devono quindi essere ottimizzate per evitare che la temperatura all'interno del letto catalitico raggiunga questi valori.

La causa principale di disattivazione delle resine è però la neutralizzazione dei siti acidi a seguito delle interazioni con i contaminanti presenti nelle cariche. Questa neutralizzazione può essere dovuta a:

- cationi: in questo caso la disattivazione avviene per scambio ionico con i protoni dei gruppi funzionali. I principali cationi che si possono trovare nelle cariche sono sodio e calcio (presenti nell'acqua di lavaggio o come contaminazioni del metanolo per interazione con l'acqua di mare), ferro, alluminio e cromo (dovuti a ruggine solubilizzata) e ancora alluminio e silicio (dovuti al catalizzatore zeolitico dell'unità FCC);
- basi azotate forti: in questa categoria rientrano l'ammoniaca e le ammine a basso peso molecolare, presenti nelle cariche C_4 da FCC, che esercitano un'azione disattivante simile a quella dei cationi;
- basi azotate deboli: questo tipo di disattivazione si verifica per azione di nitrili (acetonitrile e proprionitrile), la cui presenza nelle correnti da FCC è dovuta alla formazione di azeotropi con gli idrocarburi C_4 e C_5, di N,N-dimetilformammide e di N-metilpirrolidone che sono invece utilizzati per l'estrazione del butadiene dalle correnti da steam cracking;
- dieni: questi composti (butadiene, isoprene, ecc.) in presenza di gruppi acidi possono polimerizzare all'interno della matrice idrocarburica e ostruire i pori, rendendo di fatto inaccessibile un certo numero di siti acidi. Questo tipo di avvelenamento è funzione delle condizioni operative (temperatura e contenuto di metanolo) e della concentrazione di dieni in carica, che aumenta passando dal taglio C_4 alle benzine leggere; per queste ultime è infatti necessaria un'idrogenazione selettiva prima dello stadio di eterificazione.

In base al tipo di contaminante è possibile individuare due forme estreme di disattivazione: quella plug-flow e quella diffusa. La neutralizzazione plug-flow avviene per interazione di cationi o basi forti che tendono a neutralizzare i siti acidi man mano che li incontrano, provocando così una completa neutralizzazione della prima parte del letto catalitico, che funziona praticamente da letto di guardia. La neutralizzazione diffusa avviene invece in presenza di basi deboli (ammidi, nitrili), che non reagiscono immediatamente con i centri acidi ma vengono adsorbite in maniera uniforme lungo tutto il letto catalitico; questi composti, una volta adsorbiti, reagiscono con acqua (idrolisi) o metanolo (alcolisi o reazione di Pinner) per formare ammoniaca che neutralizza velocemente i siti acidi. Chiaramente quest'ultimo tipo di disattivazione ha un impatto molto più pesante sulla vita della resina, dal momento che il letto catalitico viene neutralizzato in maniera omogenea, e infatti i nitrili costituiscono la principale causa di disattivazione dei catalizzatori industriali (Trotta *et al.*, 1994).

L'introduzione di una colonna di lavaggio è il sistema generalmente impiegato per ridurre il contenuto degli agenti contaminanti nel caso di cariche da FCC o steam cracking. Questo sistema funziona molto bene con cationi e basi forti mentre è poco efficace con nitrili e ammidi a causa dei loro bassi coefficienti di ripartizione. In generale, nonostante la sezione di lavaggio, la vita delle resine è di circa 2 anni negli impianti da steam cracking e di 6-12 mesi negli impianti di raffineria. Le cariche da deidrogenazione, al contrario, hanno un livello molto basso di agenti contaminanti e consentono al catalizzatore di raggiungere i 4-5 anni di vita.

4.4.5 Cinetica

Nel caso delle reazioni catalizzate dalle resine la velocità di reazione dipende sostanzialmente da due parametri: l'acidità (che è a sua volta funzione del tipo e del numero di siti acidi) del contenuto di DVB e del mezzo di reazione; l'accessibilità, che dipende dal contenuto di DVB, dalla porosità, dal diametro delle particelle e dal mezzo di reazione.

Mentre le caratteristiche della resina influenzano principalmente l'accessibilità della stessa, il mezzo di reazione è il parametro fondamentale per la cinetica, in quanto incide pesantemente sia sull'accessibilità (rigonfiamento più o meno accentuato) sia sull'acidità o meglio sull'attività catalitica.

A seconda delle caratteristiche del mezzo è possibile identificare due situazioni estreme. In assenza di molecole polari le resine hanno una struttura di gruppi funzionali ($–RSO_3^- H^+$) molto attivi e fortemente associati tra loro mediante legami idrogeno (catalisi generale); al contrario un'elevata concentrazione di molecole polari, come acqua e metanolo, provoca una dissociazione dei gruppi funzionali con il protone solvatato che diventa la vera specie catalitica (catalisi specifica). Questa transizione verso una catalisi specifica è sempre accompagnata da una netta riduzione dell'attività della resina (Gates e Rodriguez, 1973). La velocità di reazione per questo tipo di catalisi può essere ottenuta mediante un modello che utilizza un approccio pseudoomogeneo (Helfferich, 1962) secondo il quale, in assenza di fenomeni diffusivi, la velocità di reazione può essere descritta in termini di catalisi omogenea confinata nei pori del catalizzatore, dove le concentrazioni dei reagenti sono in equilibrio di ripartizione con le corrispondenti concentrazioni nella soluzione esterna. Ordine e meccanismo di reazione sono identici a quelli della reazione catalizzata omogeneamente. Questo approccio però non è in grado di interpretare i risultati nel caso in cui vengano utilizzati solventi anidri o reagenti non polari; in queste condizioni si deve utilizzare invece un approccio eterogeneo descritto dai modelli di Langmuir-Hinshelwood o Rideal-Eley che riescono a estrapolare meglio i dati sperimentali in un vasto campo di concentrazioni (Ancillotti *et al.*, 1977).

Nel caso specifico delle reazioni di eterificazione la situazione reale è più complicata, dal momento che la diminuzione della concentrazione dell'alcol lungo tutto il letto catalitico provoca una transizione nel meccanismo della catalisi. Nella parte iniziale del letto si ha infatti un'elevata concentrazione di metanolo che tende a dissociare i gruppi funzionali, riducendone l'attività, mentre man mano che l'alcol viene convertito diminuisce la polarità del mezzo e la specie catalitica diventa il gruppo solfonico indissociato. Nell'eterificazione quindi è il rapporto isobutene/alcol a determinare la specie cataliticamente attiva e di conseguenza la velocità di reazione, come evidenziato dalla **fig. 10** (Ancillotti *et al.*, 1978). Per rapporti molari vicini a quello stechiometrico (<1,7) è stata osservata una velocità di reazione di ordine uno per l'isobutene e zero per il metanolo, che è adsorbito preferenzialmente e tende a saturare i siti catalitici; in queste condizioni lo stadio determinante diventa l'interazione dell'isobutene con il protone solvatato. Per valori più elevati del rapporto isobutene/alcol è stato evidenziato un notevole incremento

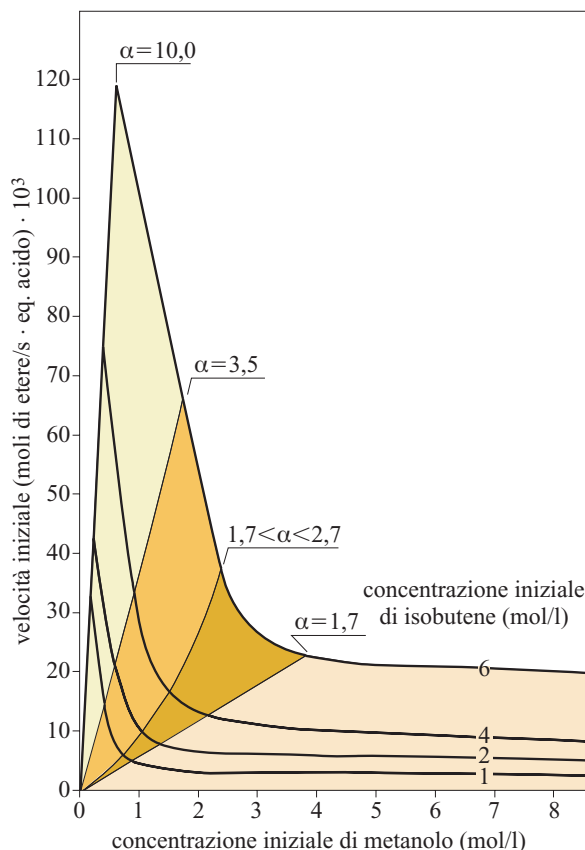



fig. 10. Influenza della concentrazione del metanolo sulla velocità iniziale di eterificazione.

della velocità di reazione ed è ipotizzabile un meccanismo che preveda una competizione tra olefina e alcol per l'assunzione del protone del gruppo solfonico. Infine, per rapporti superiori a 10 è stata osservata una diminuzione della velocità di reazione come conseguenza del passaggio a un meccanismo concertato (a un unico stadio), in cui l'isobutene è coordinato ai gruppi solfonici associati e l'interazione con l'alcol diventa lo stadio che determina la velocità di reazione. La dipendenza dell'attività catalitica dalla riduzione del contenuto di metanolo in carica è evidenziata anche dall'andamento delle velocità delle reazioni secondarie di dimerizzazione dell'isobutene e di isomerizzazione di legame (da 1-butene a 2-butene) riportato nella **fig. 11** (Ancillotti *et al*, 1978).

Per descrivere questa transizione sono stati proposti vari meccanismi ed equazioni cinetiche abbastanza complesse, come quella riportata di seguito, che evidenzia una dipendenza non lineare dalla concentrazione del metanolo (Miracca *et al.*, 1996):

$$r=k\,\frac{\left(a_{IB}^{\alpha}\,a_{MeOH}-\dfrac{a_{MTBE}\,a_{IB}^{\alpha-1}}{K_{eq}}\right)}{(1+K_{MeOH}a_{MeOH})^{\beta}}$$

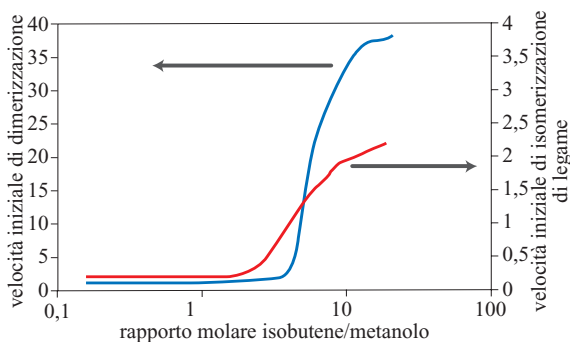



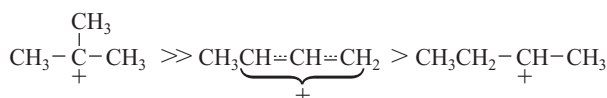
fig. 11. Influenza della concentrazione del metanolo sulla velocità delle reazioni di dimerizzazione dell'isobutene (mol · 10^3 / eq. acido) e isomerizzazione di legame dell'1-butene.

dove r è la velocità di reazione, k la costante di Arrhenius, a l'attività, K_{MeOH} la costante di assorbimento del metanolo, K_{eq} la costante di equilibrio e α e β sono gli esponenti maggiori di 1.

Nelle condizioni operative utilizzate industrialmente la reazione di addizione del metanolo sull'isobutene è nettamente favorita rispetto a quella delle altre olefine presenti nelle cariche C_4, come evidenziato dai seguenti ordini di reattività relativa:

- isobutene 50.000
- butadiene 10
- 2-butene 1

che sono in accordo con l'ordine di stabilità dei carbocationi (Ancillotti *et al.*, 1987):

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{+}{\overset{|}{C}}}-CH_3 \gg CH_3\underbrace{CH{=\!=}CH{=\!=}CH_2}_{+} > CH_3CH_2-\underset{+}{CH}-CH_3$$

A differenza di quanto accade da un punto di vista termodinamico, la cinetica è invece poco influenzata dal passaggio da MTBE a ETBE dal momento che le velocità di reazione sono paragonabili quando a reagire è l'etanolo anidro; l'acqua ha infatti un'elevata capacità dissociante del gruppo funzionale solfonico e quindi esercita un forte effetto deprimente sull'attività del catalizzatore, tanto che è sufficiente un contenuto di acqua nell'etanolo pari all'1% in peso per ridurre la velocità di eterificazione del 25%.

Nel caso dell'eterificazione della corrente C_5 e delle benzine leggere una trattazione cinetica rigorosa diventa complicata a causa dell'elevato numero di isomeri e di reazioni coinvolte. Dai dati di letteratura (Rihko e Krause, 1996) si possono comunque ricavare alcune indicazioni generali sulle velocità di reazione:

- nel caso di tagli C_5, l'isomerizzazione è la reazione cineticamente favorita, per cui la velocità di eterificazione non viene influenzata dal rapporto iniziale tra le due olefine reattive (2M2B/2M1B);
- la velocità di reazione diminuisce con l'aumentare del numero di atomi di carbonio dell'olefina;
- il rapporto tra le velocità iniziali di eterificazione delle olefine C_6 e C_7 rispetto alle C_5 è costante e praticamente indipendente dalla temperatura;
- maggiore è l'impedimento sterico della molecola, minore sarà la sua velocità di eterificazione; nel caso delle olefine C_6 vale quindi il seguente ordine di reattività: metilciclopenteni > 2-metilpenteni > 3-metilpenteni > 2,3-dimetilbuteni;
- la velocità di reazione diminuisce nel caso di doppi legami interni, per esempio nel caso del passaggio dal 2-metil-1-pentene al 2-metil-2-pentene si ha una riduzione della velocità di circa il 30%.

4.4.6 Processi

Tutte le tecnologie commerciali di eterificazione utilizzano condizioni operative simili, ma differenti configurazioni impiantistiche (numero e tipologia di reattori) che dipendono dal tipo di carica trattata e quindi dalla conversione richiesta dell'isoolefina.

Le cariche impiegate per la sintesi di MTBE ed ETBE (steam cracking, FCC, deidrogenazione dell'isobutano) differiscono per il contenuto di isobutene e buteni lineari, come mostrato nella **tab. 5**.

Nel caso di impianti di raffineria (cariche da FCC) non è richiesta una conversione elevata dell'isobutene (circa 95%), dal momento che a valle dell'eterificazione si trova normalmente un impianto di alchilazione capace di convertire completamente tutte le olefine presenti nella corrente in uscita; la configurazione standard degli impianti di raffineria è così la più semplice possibile e prevede due reattori in serie con un raffreddamento intermedio.

Nel caso di cariche derivanti da impianti di steam cracking o di deidrogenazione dell'isobutano c'è invece la necessità di ottenere conversioni superiori al 99% per minimizzare il contenuto di isobutene nella corrente in uscita. Per impianti da steam cracking l'isobutene è infatti un'impurezza nei successivi trattamenti dei C_4 residui (metatesi e polimerizzazione), mentre nel caso di cariche da deidrogenazione la corrente che

tab. 5. Caratteristiche delle cariche C_4

Carica	Isobutene (% in peso)	*n*-buteni (% in peso)
Steam cracking	30-50	30-60
FCC	15-20	30-50
Deidrogenazione	45-55	

esce dall'impianto di eterificazione (costituita essenzialmente da isobutano) viene riciclata al reattore di deidrogenazione, dove l'isobutene eventualmente presente forma coke, con conseguente perdita di materia prima e riduzione del ciclo di vita del catalizzatore. Con queste alimentazioni quindi la configurazione impiantistica è più complessa e si basa su un doppio stadio di reazione, come mostrato nella **fig. 12 A**, con due reattori separati da una colonna di frazionamento per la rimozione dell'etere prodotto nel primo stadio.

La sezione di separazione dei reagenti è invece abbastanza simile per tutte le tecnologie e prevede i seguenti stadi: *a*) una prima colonna di separazione dopo il primo stadio di reazione che consente il recupero di testa dell'azeotropo C_4/metanolo e di fondo del MTBE prodotto; *b*) una seconda colonna di separazione dopo il secondo stadio di reazione che consente il recupero di testa dell'azeotropo C_4/metanolo e di fondo di una corrente contenente principalmente il MTBE, che è inviata alla prima colonna per il recupero dell'etere; *c*) una colonna di lavaggio con acqua per la rimozione del metanolo dai C_4; *d*) una colonna di distillazione per la separazione acqua-metanolo che è riciclato alla reazione.

Nel caso sia richiesta un'elevata purezza della corrente C_4 uscente dall'impianto è possibile effettuare una rimozione spinta dei sottoprodotti ossigenati presenti (principalmente DME) mediante l'aggiunta di un'ulteriore colonna di distillazione (*stripper*) o di un'unità di rimozione con setacci molecolari detta ORU (Oxygen Removal Unit).

In alcune tecnologie le due colonne di recupero del metanolo (lavaggio-distillazione) possono essere sostituite da un sistema di recupero del metanolo, chiamato MRU (Methanol Recovery Unit), basato sull'impiego di setacci molecolari.

Comunque, indipendentemente dalla configurazione impiantistica, la reazione è condotta a pressione superiore agli 8 bar (così da mantenere i C_4 in fase liquida) e velocità spaziali LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) di 2-7 h^{-1}. Il rapporto molare metanolo/isobutene impiegato industrialmente è leggermente superiore a quello stechiometrico per massimizzare la conversione termodinamica; questo rapporto non può infatti essere aumentato troppo in quanto l'alcol non convertito può essere recuperato solo dal fondo della prima colonna di frazionamento insieme al prodotto o dalla testa della seconda insieme ai C_4 (v. ancora fig. 12 A); per entrambe le soluzioni la quantità di metanolo nelle correnti è limitata in un caso dalle specifiche del MTBE e nell'altro dalla composizione azeotropo C_4/metanolo (97/3 in peso).

Nel caso della sintesi ETBE la situazione è più critica dal momento che:

- l'equilibrio termodinamico è più sfavorito e non può essere compensato con un aumento dell'etanolo poiché l'azeotropo C_4/etanolo è anche meno ricco in alcol (98/2 in peso);
- la presenza di un maggior quantitativo di acqua nell'alimentazione penalizza la cinetica della reazione; per ottenere conversioni dell'isobutene analoghe alla sintesi MTBE è quindi necessario aumentare il numero o le dimensioni dei reattori.

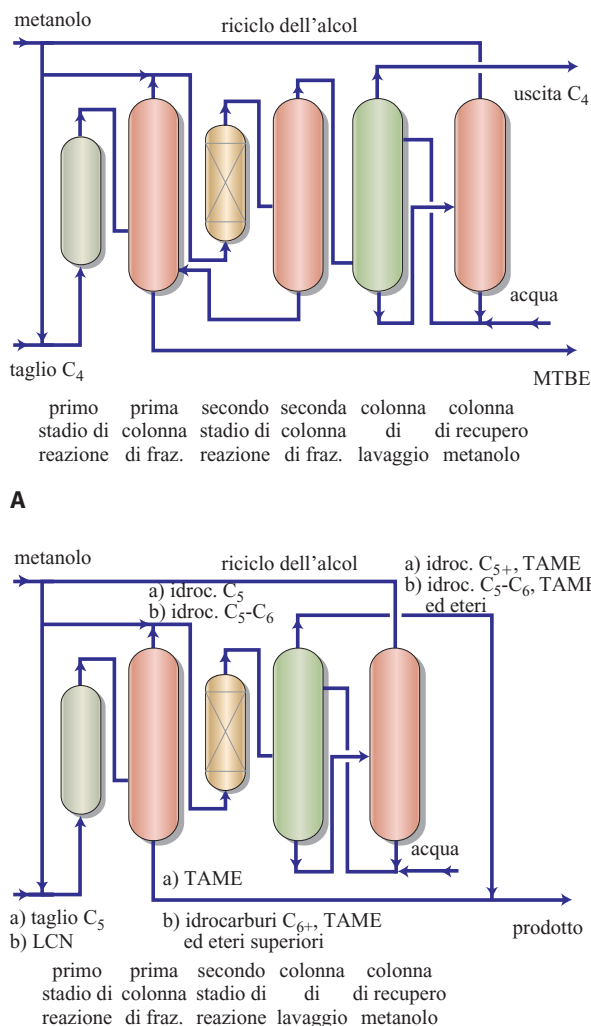



fig. 12. Schemi di impianto di eterificazione:
A, sintesi di MTBE;
B, sintesi di TAME ed eteri superiori.

Nel caso della sintesi del TAME e degli eteri superiori, invece, la configurazione impiantistica è leggermente differente dal momento che non è vincolata al tipo di carica, che deriva esclusivamente dalle unità di FCC. Le cariche (taglio C_5 o LCN) hanno un contenuto di olefine reattive che dipende dalle condizioni più o meno severe impiegate nel cracking catalitico e che può variare dal 20 al 40% (Trotta, 1996) e costituiscono un componente del 'pool carburante', per cui non c'è la necessità

di separare gli eteri prodotti e massimizzare la conversione. Ovviamente quanto maggiore è la conversione tanto più elevato è il contenuto di metanolo che si riesce a introdurre nella benzina.

Un impianto tradizionale di eterificazione benzine, riportato nella **fig. 12 B**, è quindi molto simile a un MTBE a doppio stadio, senza la seconda colonna di frazionamento, dal momento che l'effluente del secondo stadio di reazione può essere inviato direttamente alla colonna di lavaggio per la rimozione del metanolo. L'eliminazione della colonna di frazionamento consente di rimuovere il vincolo sulla quantità di metanolo e utilizzare nel secondo stadio di reazione un notevole eccesso di metanolo per compensare l'equilibrio termodinamico meno favorevole. Chiaramente, a seconda del tipo di alimentazione, varia la composizione della testa della colonna di recupero del prodotto; nel caso del TAME infatti dalla testa della prima colonna si recuperano tutti gli idrocarburi C_5 che sono poi inviati al secondo stadio di reazione. Nel caso dell'eterificazione della LCN non si può invece separare completamente la carica dal prodotto, a causa della sovrapposizione tra le temperature di ebollizione degli eteri (TAME ed eteri C_7) e degli idrocarburi C_6-C_7; dalla testa della prima colonna si possono così recuperare e inviare al secondo stadio di eterificazione solo gli idrocarburi C_5 e parte dei C_6. Questa sovrapposizione delle temperature penalizza quindi la conversione (20-40%) delle olefine reattive C_7 che possono essere convertite solo nel primo stadio di reazione. Nel caso dell'eterificazione delle benzine leggere è necessaria la presenza di uno stadio di idrogenazione selettiva dei dieni che possono essere presenti nelle cariche anche a livello di qualche percentuale. Questa idrogenazione può essere realizzata con reattori e catalizzatori tradizionali (rispettivamente adiabatico e metallo nobile supportato) o con sistemi innovativi come il reattore a colonna, in cui è caricato un catalizzatore trifunzionale (resina acida addizionata di palladio) che consente contemporaneamente l'idrogenazione dei dieni, l'isomerizzazione di legame delle olefine (da 3-metil-1-butene a 2M1B e 2M2B) e l'eterificazione delle olefine reattive.

Reattori industriali

Industrialmente vengono impiegate tre tipologie di reattori: il reattore adiabatico, il reattore tubolare e il reattore a colonna.

Reattore adiabatico. Questo reattore può essere utilizzato sia come reattore principale (*front-end*) sia come 'finitore'; è sicuramente la soluzione impiantistica più semplice ed economica dal momento che è costituito da un recipiente verticale riempito di catalizzatore. In questo reattore il calore di reazione non viene rimosso, per cui la temperatura aumenta (in funzione della concentrazione di isobutene in carica e della conversione) nel senso della direzione del flusso lungo il letto catalitico; queste condizioni chiaramente tendono a penalizzare l'equilibrio termodinamico dell'eterificazione e a favorire al contrario la formazione di sottoprodotti. L'incremento di temperatura in questo tipo di reattore può essere contenuto solo utilizzando basse concentrazioni di isobutene in carica e limitando la conversione. Per questo motivo, il reattore adiabatico è adatto per trattare cariche con basse concentrazioni di isobutene (da FCC); nel caso di cariche concentrate è invece necessario ricorrere a una diluizione della carica con i C_4 che escono dall'impianto oppure utilizzare un reattore tipo *externally cooled*, in cui una parte della corrente che esce dal reattore è raffreddata e riciclata nel reattore. Chiaramente mediante l'impiego dei ricicli è possibile ovviare alle basse conversioni per passaggio, anche se questo comporta un aumento delle dimensioni dei reattori. Ai tradizionali reattori adiabatici sono stati apportati alcuni miglioramenti per ottenere un maggior controllo della temperatura di reazione ed essi consistono in:

- reattore *boiling point*, che lavora a una pressione operativa inferiore rispetto a quella di un tradizionale reattore adiabatico e tale da consentire, al raggiungimento della temperatura voluta (che è, di fatto, la massima raggiungibile nel reattore), la vaporizzazione di una parte dei reagenti per assorbire il calore di reazione;
- reattore 'a letto espanso' in cui il catalizzatore è mantenuto in movimento dai reagenti, evitando così l'insorgere di surriscaldamenti locali o la cattiva distribuzione del liquido.

Reattore tubolare. Il reattore tubolare, o WCTR (Water Cooled Tubular Reactor), è utilizzato esclusivamente come front-end ed è praticamente uno scambiatore di calore verticale a fascio tubiero (**fig. 13**) in cui il catalizzatore è alloggiato nei tubi e nel fondo inferiore (e in piccola quantità anche sopra i tubi); nel mantello scorre invece l'acqua di raffreddamento che può essere inviata sia in equi- sia in controcorrente a seconda della quantità di calore che deve essere rimossa. Non essendoci dispositivi di sostegno del catalizzatore questo reattore equivale a uno adiabatico per la facilità di carico e scarico. Il WCTR inoltre, pur essendo chiaramente più costoso e complesso, presenta rispetto al reattore adiabatico la seguente serie di vantaggi:

- maggiore flessibilità operativa: la velocità di reazione può essere controllata agendo sulla temperatura e sulla portata dell'acqua temperata oltre che sulla temperatura di ingresso dei reagenti;
- profilo termico ottimale: la temperatura, come evidenziato nella **fig. 14**, è infatti elevata nella prima parte del letto catalitico, per assicurare il sostegno cinetico all'eterificazione, e la più bassa possibile in uscita dal reattore, in modo da massimizzare la conversione termodinamica e minimizzare la produzione di sottoprodotti;

- maggiore resistenza ai veleni: grazie al particolare profilo termico solo la parte iniziale del letto catalitico è effettivamente coinvolta nella sintesi mentre la parte rimanente (che serve per raggiungere la conversione di equilibrio) funziona praticamente come riserva di catalizzatore. Nel caso di disattivazione del catalizzatore è possibile utilizzare l'acqua di termostatazione per fornire il sostegno termico alla reazione;
- maggiore versatilità: questo reattore è in grado di trattare direttamente le diverse cariche C_4, indipendentemente dal livello di concentrazione dell'isobutene, senza bisogno quindi di ricorrere a ricicli per diluire la carica.

Reattore a colonna. Il reattore a colonna è impiegato esclusivamente come finitore e sfrutta il principio della distillazione catalitica, essendo costituito da una colonna di distillazione nella quale, oltre ai normali piatti di frazionamento, vengono collocati anche dei piatti reattivi, ovvero dei piatti sui quali è disposto il catalizzatore (Bakshi *et al*., 1991). In questo modo con un'unica apparecchiatura si riesce a completare la conversione dell'isobutene e a effettuare la separazione dei reagenti dal prodotto. Questo reattore sfrutta il fatto che l'eterificazione è una reazione esotermica di equilibrio e che il prodotto di reazione, cioè il MTBE, ha una temperatura di ebollizione molto più alta dei reagenti; il calore di reazione che si sviluppa quando la reazione avviene nella colonna di distillazione contribuisce a far evaporare i reagenti non convertiti che si muovono verso la testa della colonna, mentre il MTBE, che ha un più elevato punto di ebollizione, si sottrae alla miscela di reazione muovendosi verso il fondo. Nel reattore a colonna, sottraendo quindi il prodotto di reazione, l'equilibrio termodinamico si sposta verso conversioni dei reagenti (in questo caso dell'isobutene) più elevate. Chiaramente per portare verso il fondo il prodotto di reazione, il reattore a colonna deve lavorare con un rapporto di riflusso superiore a quello richiesto in una colonna di frazionamento tradizionale e quindi ha dimensioni e consumi superiori. L'aumento delle dimensioni è anche dovuto al fatto che il volume, e quindi l'ingombro, dei piatti catalitici sono maggiori rispetto a quelli dei semplici piatti per la distillazione. Esistono diverse tecnologie commerciali che utilizzano questo tipo di reattore e che si differenziano per il sistema utilizzato per la preparazione dei piatti catalitici.

fig. 13. Reattore tubolare Snamprogetti (WCTR, Water Cooled Tubular Reactor).

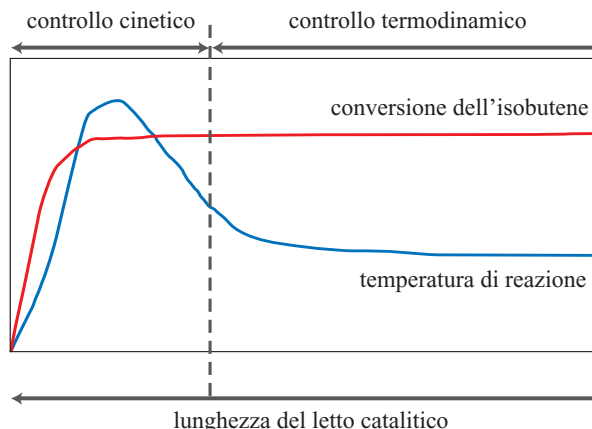



fig. 14. Profili di temperatura e conversione dell'isobutene nel reattore tubolare.

Tecnologie commerciali

Di seguito sono riportate le principali caratteristiche delle tecnologie commerciali di eterificazione (**fig. 15**), disponibili nei primi anni del 21° secolo.

Snamprogetti. Caratteristica principale del processo Snamprogetti è l'impiego di reattori tradizionali con quello tubolare impiegato come front-end; la notevole flessibilità di questo reattore, ma soprattutto la possibilità di controllare in maniera molto accurata la temperatura al suo interno, hanno consentito alla Snamprogetti di costruire il primo impianto al mondo di eterificazione di una corrente da steam cracking integrale, vale a dire con il 45% di 1,3-butadiene in carica (impianto TIFO in Ungheria da 30.000 t/a), in cui si riesce a evitare che il butadiene polimerizzi a contatto di un catalizzatore acido (Ancillotti *et al*., 1987).

Schema semplificato del processo Snamprogetti

Schema di principio dei processi CDTech e Axens

Schema di principio del processo UOP

Schema di principio del processo Fortum

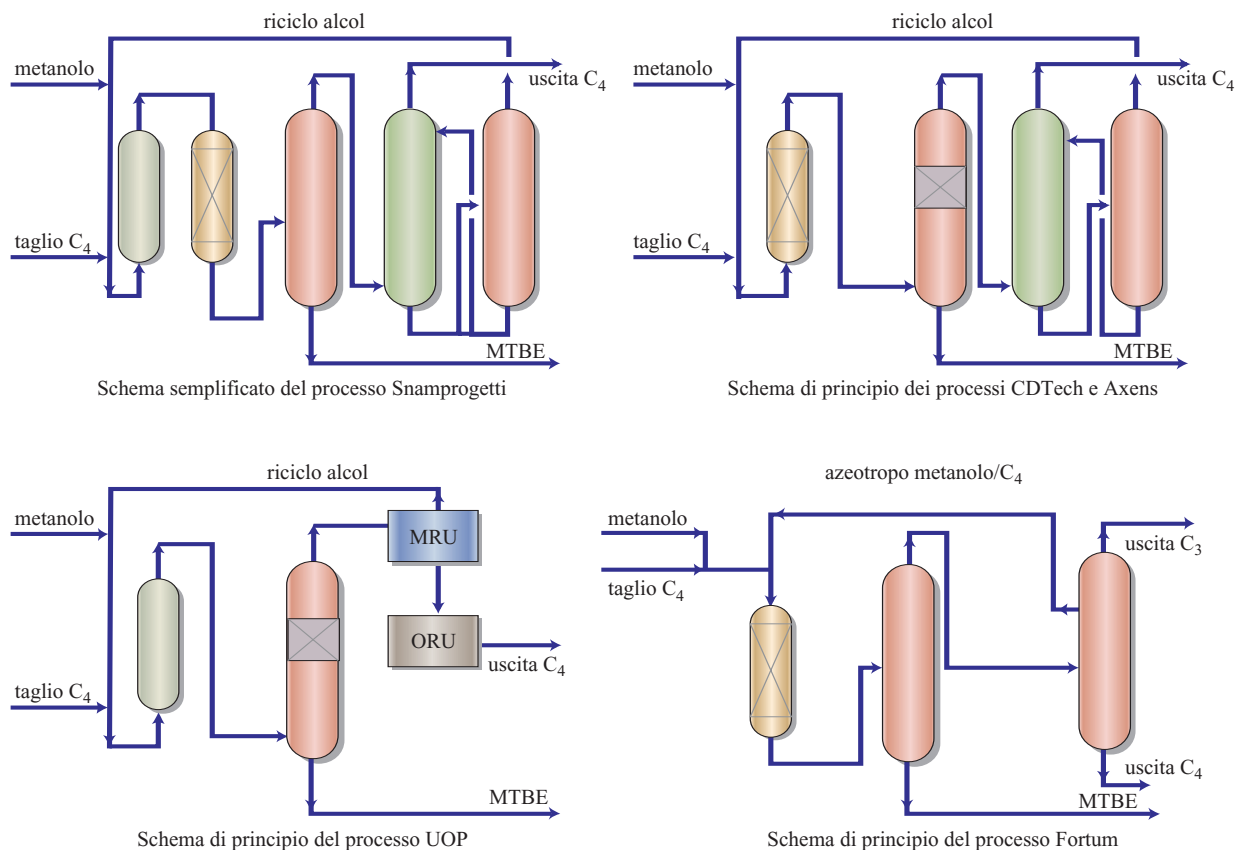



fig. 15. Schemi di processo delle tecnologie commerciali.

CDTech. La CDTech (*joint venture* tra CR&L e ABB Lummus) è stata la prima società a realizzare industrialmente, nel 1981, la distillazione catalitica in un impianto MTBE in una raffineria da 60.000 t/a a Houston (Texas). Il processo della CDTech si basa sulla combinazione di un reattore tipo *boiling point* utilizzato come front-end, con un reattore colonna impiegato come finitore. Il catalizzatore è inserito all'interno del reattore a colonna in blocchi (*bales*), preparati direttamente dalla CDTech, che vengono poi impilati su più strati dotati di piatti di supporto e di ridistribuzione del liquido.

UOP (Universal Oil Products). Il processo EtherMax della UOP combina la tecnologia a letto fisso (sviluppata inizialmente dalla Huels) con la tecnologia distillativa sviluppata dalla Koch Engineering, che utilizza un riempimento strutturato all'interno del quale è posizionato il catalizzatore (KataMax). La tecnologia UOP prevede anche la possibilità di impiegare un sistema alternativo di purificazione della corrente C_4 uscente dal reattore, basato sull'impiego in serie delle unità MRU e ORU che consentono la rimozione mediante adsorbimento su setacci molecolari rispettivamente del metanolo (che viene successivamente desorbito e recuperato mediante passaggio di carica fresca) e di tutte le impurezze ossigenate.

Axens. Le caratteristiche della tecnologia Axens sono l'impiego di un reattore a letto espanso come front-end e di un reattore a colonna (Catacol^{TM}) come finitore. Questo reattore a colonna si differenzia da quelli utilizzati nelle tecnologie concorrenti per il sistema di introduzione del catalizzatore, che è versato sfuso direttamente nei piatti di supporto, con conseguente riduzione delle dimensioni ed estrema facilità di carico e scarico. Operativamente la colonna funziona con un'alternanza di piatti reattivi e distillativi.

Fortum. La tecnologia Fortum è basata sull'impiego di reattori adiabatici tradizionali in serie e si differenzia dalle altre per l'assenza di una tradizionale sezione di recupero del metanolo (lavaggio + colonna di recupero), che è invece riciclato ai reattori sfruttando la sua tendenza a formare azeotropi con gli idrocarburi. Nel caso quindi del processo più generale (NExETHERS), nel quale viene eterificata una corrente C_4-C_7, la separazione dei prodotti e il riciclo del metanolo ai reattori vengono realizzati impiegando due colonne di frazionamento.

Accanto a queste esistono altre tecnologie commerciali di minore diffusione come Arco, Phillips, BP-Intevep, Sumitomo, basate su schemi analoghi e tradizionali (reat-

tori adiabatici con frazionamento normale), e come Sinopec, che invece utilizza un reattore colonna molto simile a quello Axens e che però opera esclusivamente sul mercato cinese.

Bibliografia citata

Ancillotti F. *et al.* (1977) *Ion exchange resin catalyzed addition of alcohols to olefins*, «Journal of Catalysis», 46, 49-57.

Ancillotti F. *et al.* (1978) *Mechanisms in the reaction between olefins and alcohols catalyzed by ion exchange resins*, «Journal of Molecular Catalysis», 4, 37-48.

Ancillotti F. *et al.* (1987) *MTBE from butadiene-rich C_4s*, «Hydrocarbon Processing», 66, 50-53.

Bakshi A. *et al.* (1991) *Low cost octane enhancement. Catalytic distillation route*, in: *Distillation perspectives. Proceedings of the Institution of chemical engineers European branch symposium*, Amsterdam, 6 September.

Bott D.J., Piel W.J. (1991) *Oxygenate issues for future fuels*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring annual meeting*, Houston (TX), 7-11 April.

Di Girolamo M., Tagliabue L. (1999) *MTBE and alkylate co-production. Fundamentals and operating experience*, «Catalysis Today», 52, 307-319.

Gates B.C., Rodriguez W. (1973) *General and specific acid catalyst in sulfonic acid resin*, «Journal of Catalysis», 31, 27-31.

Helfferich F. (1962) *Ion exchange*, New York, Mc Graw-Hill.

Izquierdo J.F. *et al.* (1994) *Equilibrium constants for MTBE and ETBE liquid phase syntheses using C_4 olefinic cut*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 33, 2830-2835.

Methanol after MTBE (2003) «Nitrogen & Methanol», 266, 15-18.

Miracca I. *et al.* (1996) *Multitubular reactors for etherifications*, «Chemical Engineering Science», 51, 2349-2355.

Pecci G., Floris T. (1977) *Ether ups antiknock of gasoline*, «Hydrocarbon Processing», 56, 98-102.

Pescarollo E. *et al.* (1993) *Etherify light gasoline*, «Hydrocarbon Processing», 72, 53-60.

Rehfinger A., Hoffmann U. (1990) *Kinetics of MTBE liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin*, «Chemical Engineering Science», 45, 1605-1617.

Rihko L.K., Krause A.O.I. (1996) *Etherification of FCC light gasoline with methanol*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 35, 2500-2507.

Rihko L.K. *et al.* (1994) *Reaction equilibria in the synthesis of tert-amyl-methyl-ether and tert-amyl-ethyl-ether in liquid phase*, «Journal of Chemical Engineering Data», 39, 700-704.

Sanfilippo D. *et al.* (1994) *Catalysis in fuels reformulation*, «La Chimica e l'Industria», 76, 32-40.

Serda J.A. *et al.* (1995) *Equilibrium and thermodynamics for 2-methyl-2-methoxybutane liquid phase decomposition*, «Thermochimica Acta», 259, 111-120.

Trotta R. (1996) *Deeply etherify FCC light cracked naphtha (LCN)*, «Fuel Reformulation», March-April, 65-70.

Trotta R. *et al.* (1994) *Consider the advantages of water cooled reactors for ether production from refinery feedstocks*, «Fuel Reformulation», September-October, 40-45.

Zhang T., Datta R. (1995) *Integral analysis of MTBE synthesis kinetics*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 34, 730-740.

Marco Di Girolamo

Domenico Sanfilippo

Snamprogetti

San Donato Milanese, Milano, Italia

5

PROCESSI DI CONVERSIONE TERMICA

5.1

Coking

5.1.1 Introduzione

Il coking è un processo di cracking termico nel quale un residuo con basso valore, come il residuo della distillazione atmosferica o sotto vuoto, viene convertito in prodotti distillati più pregiati, oltre che in gas e coke di petrolio; ciò permette alla raffineria di ridurre la produzione di olio combustibile di basso valore commerciale.

Molte moderne unità sono progettate e fatte operare per rendere massime le rese in distillati e produrre coke ‘grado combustibile’ come sottoprodotto. Questa tipologia rappresenta la maggioranza delle installazioni di coking. Alcune unità particolari sono invece progettate per trattare cariche speciali e per produrre coke pregiato per anodi o coke aghiforme; normalmente si tratta di unità di piccola capacità, specialmente le ultime citate.

Commercialmente, esistono due diverse classi di processi di coking: il coking ritardato (*delayed coking*) e il coking a letto fluido. Il maggior numero di unità e le maggiori capacità sono relativi al coking ritardato. Il Fluid Coking e il Flexicoking, proposti da ExxonMobil Research and Engineering, costituiscono una classe di processi meno diffusi rispetto al coking ritardato. Una discussione sui processi Fluid Coking e Flexicoking viene riportata nel paragrafo 5.1.4.

Il coking ritardato è un processo semicontinuo; pur essendo infatti il coking un processo continuo, la rimozione, la manipolazione e lo smaltimento del coke sono invece condotti in modo discontinuo. La carica è riscaldata fino alla temperatura di reazione in un forno e quindi trasferita nelle camere di reazione (*coke drum*). La reazione di coking viene ritardata fino a che la carica riscaldata è trasferita nelle camere di reazione, dove il tempo di residenza è abbastanza lungo per il completamento delle reazioni stesse. Il coke si deposita nella camera, mentre i vapori originati dal cracking escono dalla testa della camera ed entrano nella colonna di frazionamento a valle. Il coke viene rimosso escludendo la camera interessata dalla linea di processo. Le camere di reazione lavorano in coppia, una in esercizio e l’altra esclusa per il decoking, in modo tale che l’unità possa lavorare in modo pressoché continuo.

5.1.2 Evoluzione e ruolo nella raffineria del processo di coking

Il coking ritardato rappresenta una evoluzione naturale dei precedenti processi di cracking termico. Alla fine del 19° secolo le raffinerie impiegavano tecniche di distillazione discontinua. Dato che la temperatura dei distillatori discontinui e i tempi di residenza non erano ben controllati, spesso l’olio era soggetto a decomposizione termica. Il coke si accumulava nei distillatori e veniva rimosso manualmente. Sviluppi successivi portarono all’impiego di distillatori multipli in serie, per produrre distillati con diverso punto di ebollizione; il primo distillatore lavorava alla temperatura più alta per vaporizzare la maggiore quantità del greggio. Il coke si accumulava in questo recipiente e veniva rimosso manualmente.

Nel corso degli anni Venti del 20° secolo, lo sviluppo di processi di distillazione continui e di processi più evoluti di cracking termico, come il processo Burton, aprirono la via al processo base di coking ritardato. Il processo Burton, sviluppato dalla Standard Oil dell’Indiana, veniva impiegato per produrre benzina da gasolio; un sottoprodotto era il coke di petrolio. Aumentando negli Stati Uniti la richiesta di benzina e diminuendo quella di oli pesanti (essenzialmente residui atmosferici), i raffinatori cominciarono a impiegare la conversione termica di questi residui. Le camere di reazione del coke a valle dei forni furono utilizzate per raccogliere le rese in aumento di coke. Il processo di coking ritardato venne commercialmente lanciato dalla Standard Oil dell’Indiana nella raffineria

di Whiting, nel 1929. Il termine ‘ritardato’ fu attribuito al fatto che la reazione di coking veniva ritardata fino al trasferimento della carica riscaldata nelle camere apposite, dove si forniva il necessario tempo di residenza per le reazioni di coking. All’inizio si continuarono a impiegare metodi di decoking manuali. Lo sviluppo di metodi idraulici di decoking iniziò negli anni Trenta e continua tuttora. I primi sviluppi includevano l’uso di scalpelli di perforazione e ugelli idraulici ad alta pressione per rimuovere il coke. Impiegando due recipienti, uno in riempimento e l’altro in contemporaneo svuotamento, si poteva lavorare in modo semicontinuo.

L’aumentata richiesta di benzina per motori, dagli anni Cinquanta agli anni Settanta, fece aumentare il numero di unità di coking ritardato, che permettevano alla raffineria di convertire gli oli combustibili residui in benzina e gasolio. Il gasolio forniva una significativa alimentazione supplementare ai cracking catalitici, diventati gli impianti più importanti per la produzione di benzine nella raffineria.

Gli sviluppi del coking ritardato sono ancora in atto e si devono a varie società di processo e a produttori di apparecchiature speciali. Gli sviluppi meccanici sono generalmente rivolti ad allungare i tempi di marcia dei forni, a diminuire il tempo dei cicli di decoking, a migliorare la sicurezza degli operatori e a permettere di usare recipienti per il coke con diametro maggiore e aumentata capacità. Le migliorie di processo vengono fornite per permettere di lavorare residui molto pesanti e per aumentare le rese in liquidi.

Raffinerie di conversione dei residui

L’economia della raffinazione può essere aumentata considerevolmente aggiungendo una unità di conversione dei residui, come quella di coking. Il coking ritardato converte infatti il residuo della distillazione sotto vuoto in prodotti più leggeri e pregiati, oltre che in coke di petrolio. Uno schema semplificato di raffineria di conversione dei residui è mostrato in **fig. 1** (v. anche cap. 1.1). Il residuo di vacuum è inviato a una unità di coking anziché essere miscelato con l’olio

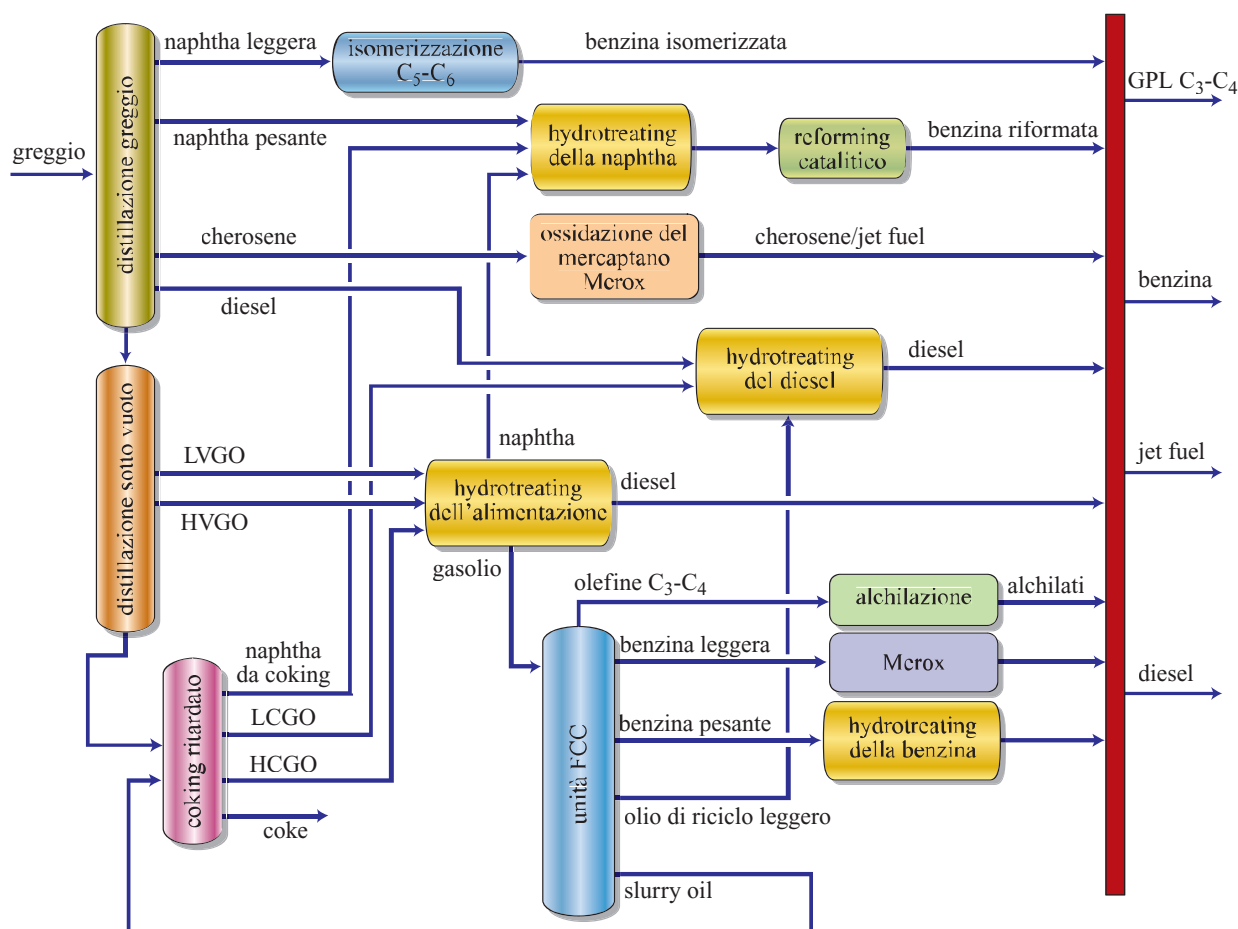



fig. 1. Raffineria di conversione dei residui basata sul coking ritardato.
LVGO, Light Vacuum Gas Oil (gasolio leggero da vuoto); HVGO, Heavy Vacuum Gas Oil (gasolio pesante da vuoto).

combustibile. L'unità produce un'ampia gamma di prodotti, che devono essere ulteriormente lavorati nella raffineria insieme alle altre correnti intermedie. Il gasolio pesante da coking (HCGO, Heavy Coker Gas Oil) viene trattato con idrogeno e impiegato come alimentazione per il cracking catalitico (FCC, Fluid Catalytic Cracking), mentre il gasolio leggero (LCGO, Light Coker Gas Oil) viene trattato con idrogeno e impiegato come componente dei gasoli diesel. Il gas e la benzina non stabilizzata vengono ulteriormente trattati nell'unità di recupero dei vapori, al fine di produrre gas combustibile, GPL (C_3-C_4) e prodotti C_5^+ che bollono nell'intervallo delle benzine; il coke di petrolio è un sottoprodotto. Nella **tab. 1** sono mostrate le rese globali di una raffineria di conversione che lavora una miscela 50/50 di greggio Arabian Light e Arabian Heavy, confrontate con le rese di una raffineria senza unità di coking.

tab. 1. Rese globali di raffinazione basate su una miscela 50/50 di greggio Arabian Light e Arabian Heavy (base 100.000 bbl/d di greggio)

	Rese globali di raffineria (senza unità di coking)	Rese globali di raffineria (con unità di coking)
Prodotto	(volume liquido %)	(volume liquido %)
Componenti C_3	3,3	4,9
Componenti C_4	1,8	2,5
Benzina	44,0	53,4
Jet fuel	4,9	5,2
Diesel	26,3	34,1
Olio combustibile	19,6	0,0
Coke (t/d)	–	1.075
Zolfo (t/d)	142	224

Progettazione dell'unità di coking

Le caratteristiche di progetto del coking variano in funzione del tipo di coke prodotto. Le unità che producono coke per anodi operano in condizioni più severe di temperatura e pressione; normalmente includono recipienti di minor diametro per il coke, pompe jet ad alta pressione, ecc.

Gli impianti che producono coke aghiforme operano a pressioni e temperature ancora più alte. Inoltre, il riciclo è generalmente superiore (tipicamente, maggiore del 50%). Gli attuali progetti riguardano soprattutto i coking per combustibili, progettati per operare a bassa pressione e ridotto rapporto di riciclo, onde massimizzare le rese in prodotti liquidi.

5.1.3 Chimica di processo

Reazioni del coking

Il coking ritardato è un processo termico di cracking che converte completamente il residuo da vuoto in coke di petrolio solido e in prodotti idrocarburici più leggeri della carica. Il coke di petrolio non è un semplice composto chimico e neppure una forma di carbonio elementare puro, sebbene le rassomigli (SRI Consulting, 1971; Ballard *et al.*, 1981). Può essere considerato una miscela impura di composti di carbonio elementare e di idrogeno, in cui il rapporto carbonio/idrogeno è molto alto, spesso superiore a 20 in peso. Tale rapporto aumenta ben oltre 1.000 quando il coke viene calcinato.

Nel processo si verificano simultaneamente molte reazioni di tipo diverso, cosicché una spiegazione accurata del meccanismo di reazione è difficile.

Le reazioni principali possono essere così riassunte:

- decomposizione di grandi molecole in molecole più piccole, inclusi radicali liberi;
- i radicali liberi sono specie molto reattive, dotate di tempi di vita brevi; reagiscono con altri idrocarburi, si combinano con altri radicali liberi neutralizzandosi, o si decompongono ulteriormente formando olefine e radicali più piccoli e così via;
- il cracking termico di cariche pesanti procede a stadi attraverso una serie di prodotti aventi progressivamente peso molecolare minore, per esempio da gasoli pesanti a gasoli leggeri, a benzine, a gas, con reazioni simultanee;
- le altre reazioni secondarie del coking sono la polimerizzazione e la condensazione. Le reazioni di decomposizione e polimerizzazione danno composti aromatici policondensati. Quando questi composti planari si ricombinano e si riarrangiano in una direzione fissa, lo stato viene detto *mesofase* (o stato cristallino liquido);
- con ulteriore riscaldamento e forze interfacciali aumentate, si formano sfere mesofasiche che crescono fino a dare goccioline disperse nell'olio. Le sfere continuano a crescere e coalescono in una mesofase più grossolana;
- un ulteriore riscaldamento produce formazione di coke sia 'a mosaico', sia fibroso. La struttura del coke può essere correlata alla composizione chimica e molecolare dell'alimentazione. I parametri operativi più critici sono la temperatura, il tempo di residenza e la velocità del flusso del gas.

In sintesi, il meccanismo di reazione del coking ritardato è complesso, ma è caratterizzato da tre differenti stadi: nel forno, la carica è parzialmente vaporizzata e debolmente crackizzata; nelle camere di reazione, i vapori subiscono il cracking durante il passaggio attraverso di esse; la carica liquida pesante, date le temperature esistenti nelle camere di reazione e il tempo di residenza,

viene contemporaneamente crackizzata a vapori, polimerizzata e condensata a coke.

Struttura del coke di petrolio

Sono stati fatti vari studi per spiegare la formazione e la struttura del coke. Il coke di petrolio possiede una struttura cristallina disordinata. Diversamente dalle molecole delle resine e degli asfalteni, il modello strutturale dei carbeni e carboidi, che costituiscono la maggior parte del coke di petrolio, probabilmente non consiste di singoli membri capaci di essere spezzati durante il riscaldamento, ma di nuclei policiclici condensati con corte catene laterali metiliche e di altro tipo. Eterocomposti (con O, S, N, ecc.) possono essere presenti sia nelle catene laterali sia negli anelli. Le dimensioni e l'ordine dei cristalli di coke determinano soprattutto le sue proprietà fisiche (conducibilità termica ed elettrica, densità, ecc.) mentre le catene laterali ($—CH_3$, —SH, —H) influenzano la sua reattività chimica. Inoltre, il coke appena prodotto (*green coke*) contiene dal 2 al 10% di intermedi di decomposizione, quali prodotti adsorbiti che hanno effetto sulle tecnologie di calcinazione del coke.

La formazione del coke aghiforme coinvolge soprattutto la polimerizzazione e la condensazione degli aromatici fino a un livello che porta, alla fine, alla formazione di coke. Il coke prodotto è apparentemente più cristallino rispetto a quello asfaltico ottenuto dai residui convenzionali da vuoto. Gli eterocomposti sono presenti in piccolissima quantità e giocano un ruolo solo marginale nel meccanismo di coking.

5.1.4 Processi di coking

Coking ritardato

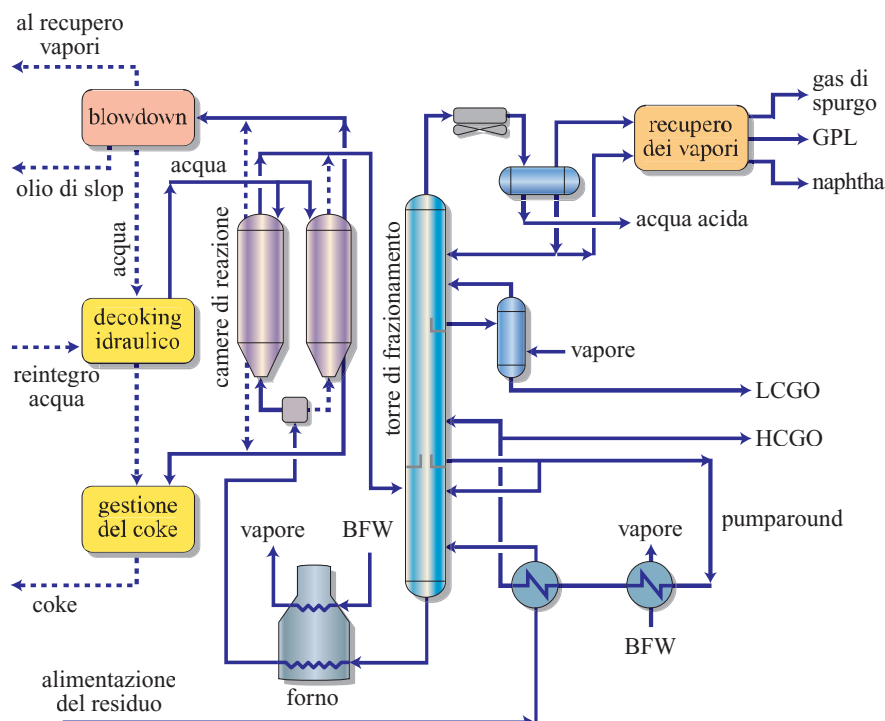
Il coking ritardato rappresenta la maggioranza delle unità commerciali di coking. Uno schema di flusso semplificato del coking ritardato è mostrato in **fig. 2**.

Sezioni principali del processo

Lo schema può essere suddiviso nelle seguenti sezioni: *a*) coking; *b*) frazionamento; *c*) recupero dei vapori; *d*) blowdown a circuito chiuso; *e*) rimozione del coke.

Sezione di coking

La carica fresca (residuo) è inviata sul fondo della frazionatrice, dove è miscelata con il materiale di riciclo proveniente dalla sezione di lavaggio. La carica combinata viene quindi pompata dal fondo della colonna verso il forno. Nel forno, la carica viene rapidamente riscaldata alla temperatura di coking e inviata alle camere del coke inserite nel processo, dove avvengono le reazioni con produzione di coke e di vapori di idrocarburi leggeri. Il coke si accumula nelle camere mentre i vapori escono superiormente e vengono inviati alla frazionatrice. In testa alla camera del coke viene inviato gasolio per raffreddare i vapori prodotti e minimizzare la formazione di coke nelle linee. Nei tubi del forno viene inviato vapore ad alta pressione (o condensato) per mantenere una minima velocità di flusso, ridurre il tempo di residenza e quindi minimizzare la formazione di coke nei tubi stessi.

fig. 2. Schema semplificato del processo di coking ritardato. BFW, Boiler Feed Water (acqua alimentazione caldaia).

Sezione di frazionamento

Il tipo più convenzionale di frazionatrice è dotato di piatti speciali sopra la zona di alimentazione, con una sezione di lavaggio immediatamente sopra i piatti. I vapori delle camere del coke attraversano i piatti e la sezione di lavaggio ed entrano nella sezione di frazionamento del gasolio, dove viene impiegato un riflusso circolante (*pumparound*) per rimuovere il calore e condensare i vapori di gasolio. In progetti a basso riciclo, la sezione interna della colonna in prossimità del fondo deve essere minimizzata per evitare il coking, dovuto alla bassa velocità dell'olio di lavaggio. In tali progetti è comunemente impiegato un tipo di camera 'a spruzzo aperto' (*open spray*). Il gasolio pesante da coking (HCGO) viene estratto dal riflusso circolante freddo. Una frazione del gasolio è inviata di nuovo in colonna come olio di lavaggio. La porzione più pesante dei vapori provenienti dalle camere di reazione viene condensata nella sezione di lavaggio e costituisce il riciclo, che viene miscelato con la carica fresca e rinviato al forno. Il calore recuperato con il riflusso circolante viene normalmente impiegato per preriscaldare la carica fresca, per fornire calore nelle colonne di recupero dei vapori e per generare vapor d'acqua. La successiva frazione estratta lateralmente, ovvero il gasolio leggero da coking (LCGO), è sottoposta a stripping in una colonna laterale di stripping per allontanare i leggeri; successivamente viene raffreddata e inviata a stoccaggio. Una porzione del gasolio leggero LCGO non sottoposto a stripping viene usata come olio di assorbimento fresco nell'assorbitore secondario della sezione di recupero dei vapori. L'olio di assorbimento saturo è inviato di nuovo alla frazionatrice per recuperare gli idrocarburi assorbiti.

I vapori di testa della frazionatrice vengono parzialmente condensati nel condensatore di testa. I vapori non condensati sono separati nell'accumulatore di testa e inviati alla sezione di recupero vapori per la separazione del GPL (Gas di Petrolio Liquefatto). Una porzione del liquido condensato ritorna in testa alla colonna come riflusso, mentre la restante porzione viene inviata alla sezione di recupero dei vapori per essere stabilizzata. Le condense acide raccolte nell'accumulatore di testa sono inviate al trattamento effluenti.

Sezione di recupero dei vapori

Uno schema semplificato della sezione di recupero dei vapori è mostrato in **fig. 3**. I vapori di testa della frazionatrice vengono compressi e raffreddati; i risultanti flussi di vapore e di liquido sono inviati alla colonna di assorbimento-stripping. I vapori sono alimentati nel fondo della sezione di assorbimento della colonna, mentre il liquido viene inviato in testa alla colonna di stripping. La corrente liquida della testa frazionatrice è inviata in testa alla sezione di assorbimento come olio fresco. Normalmente quest'olio non è sufficiente per ottenere il recupero voluto di GPL; si usa quindi anche una porzione della naphtha stabilizzata proveniente dalla debutanizzatrice a valle, frazione che viene raffreddata

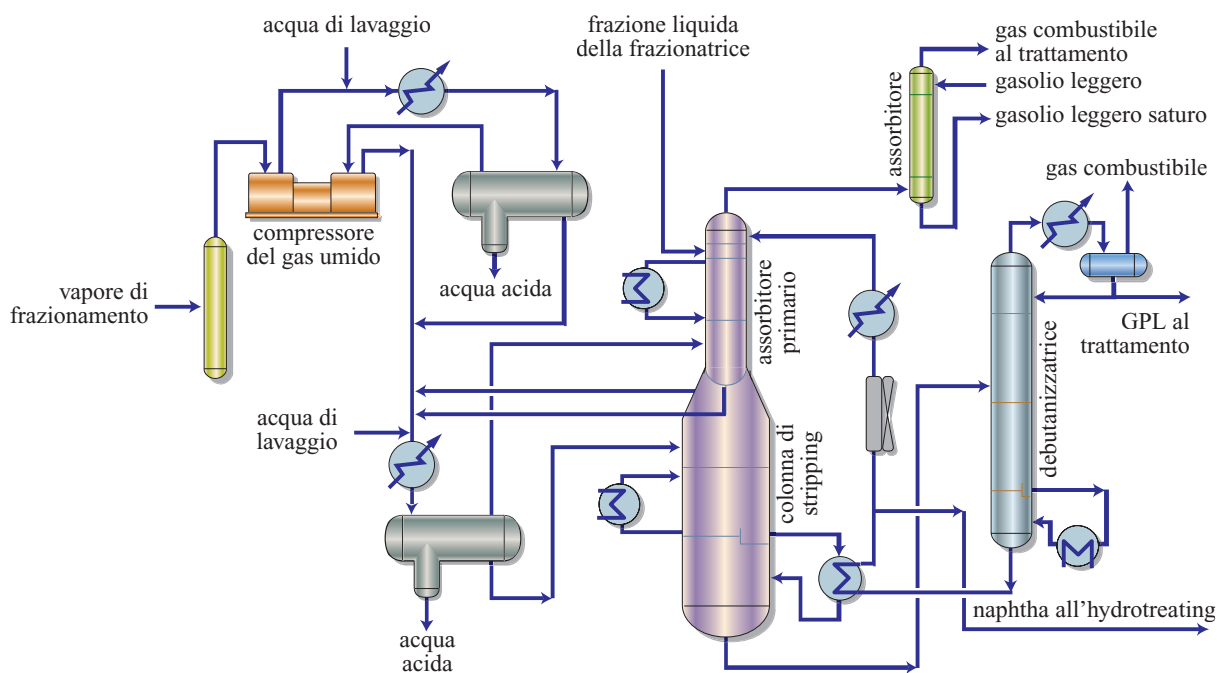



fig. 3. Schema di flusso della sezione per il recupero dei vapori.

e riciclata in testa alla sezione di assorbimento come olio supplementare.

Il fondo della colonna di stripping, contenente gli idrocarburi C_3 e quelli più pesanti, passa alla debutanizzatrice dove il GPL viene recuperato in testa e gli idrocarburi C_5^+ in fondo. Il prodotto C_5^+ viene raffreddato e inviato a stoccaggio. I GPL C_3-C_4 sono ulteriormente trattati per allontanare i composti dello zolfo, inclusi solfuro di idrogeno, mercaptani, ecc., e inviati ai trattamenti ulteriori.

Il gas di testa dalla sezione di assorbimento, che contiene soprattutto gli idrocarburi C_2 e componenti più leggeri, oltre a una porzione di C_3 non recuperato, viene alimentato sul fondo dell'assorbitore dove entra in contatto con l'olio fresco. I residui C_5 e gli idrocarburi più pesanti presenti nel gas che esce dall'assorbitore vengono recuperati nell'assorbitore e rinviati alla frazionatrice come olio di assorbimento. Il gas di testa dell'assorbitore è infine trattato con una soluzione di ammina per rimuovere il solfuro di idrogeno, prima di essere scaricato nel sistema *fuel gas* di raffineria.

Sistema di blowdown a circuito chiuso

Il sistema di scarico a circuito chiuso mostrato in **fig. 4** viene impiegato per separare e recuperare i vapori di idrocarburi e d'acqua generati durante il trattamento con vapore (*steaming*) e le operazioni di raffreddamento. I vapori provenienti dalle camere del coke vengono condensati nella colonna di lavaggio del blowdown per contatto con olio circolante estratto dal fondo della colonna stessa. I vapori non condensati, soprattutto vapor d'acqua e vapori leggeri di idrocarburi, vengono condensati nel condensatore di testa prima di entrare nel recipiente di blowdown, dove l'olio leggero è separato dal condensato di vapor d'acqua e pompato al sistema di slop di raffineria, mentre l'acqua è inviata al trattamento; inizialmente tale acqua viene trattata nella colonna di stripping delle acque acide e quindi inviata al serbatoio dell'acqua depurata, onde essere usata di nuovo per la rimozione del coke. Il gas proveniente dal separatore delle acque di blowdown viene inviato al compressore del gas umido o ad altro sistema adatto di recupero degli idrocarburi. Il fondo della colonna di lavaggio del blowdown, contenente code paraffiniche, viene rimosso e inviato di nuovo o alla frazionatrice o al sistema di slop di raffineria.

Sezione di rimozione del coke

Le camere di reazione piene di coke vengono escluse dalla linea di processo, trattate con vapore a pressione e raffreddate con acqua. I vapori generati durante il trattamento con vapore e durante il raffreddamento sono inviati alla colonna di lavaggio del blowdown per il recupero degli idrocarburi e del vapore. Il coke viene rimosso mediante decoking idraulico.

Le modalità di gestione del coke sono varie, incluso l'impiego di fosse speciali, il caricamento tramite appositi cestelli, il carico diretto in vagoni ferroviari, la movimentazione idraulica. Le prime due modalità sono quelle usate più comunemente.

fig. 4. Sistema di blowdown a circuito chiuso.

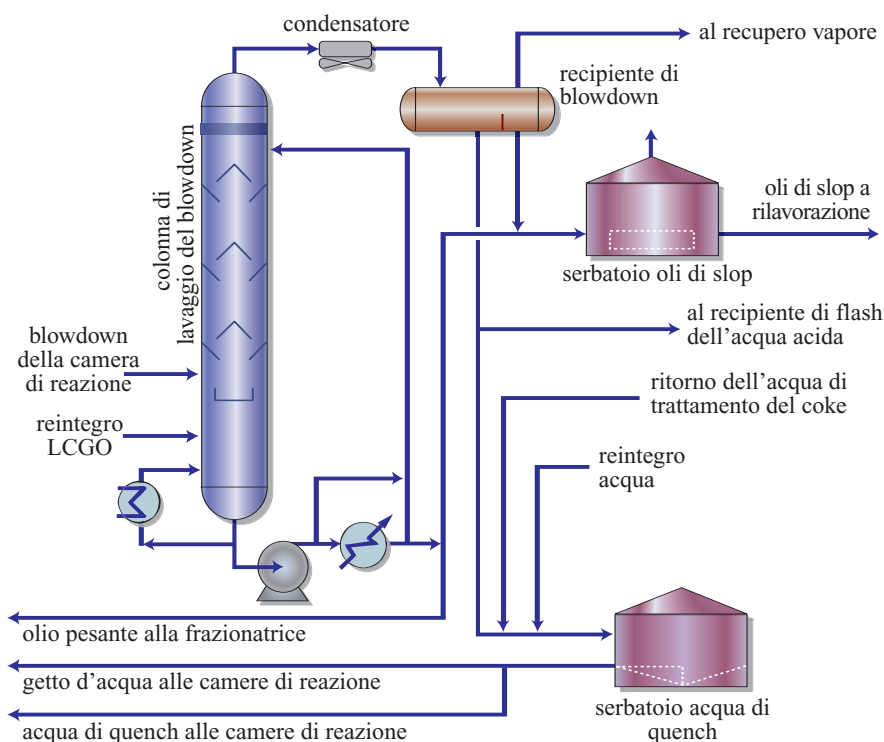



fig. 5. Forni per coking a camera di combustione singola o doppia.

tipo a camera singola

$\frac{\text{flusso di picco}}{\text{flusso medio}} = 1{,}8$

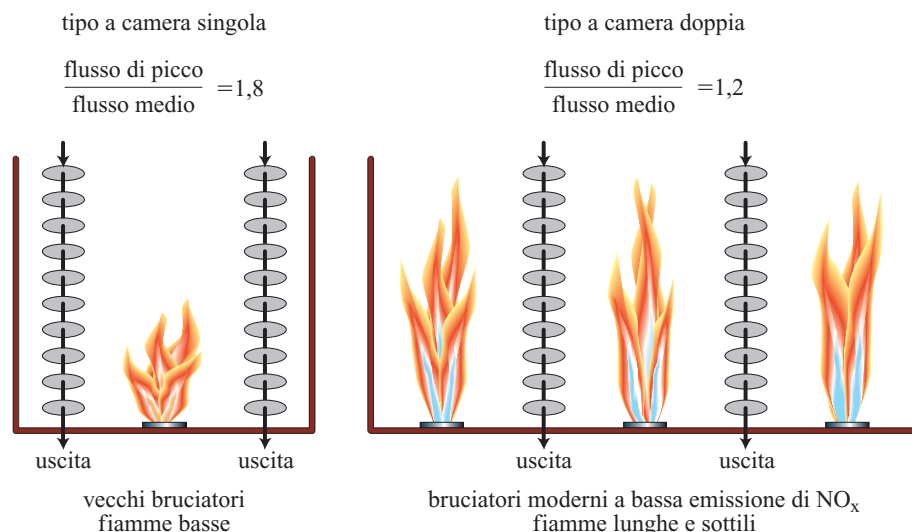
uscita uscita

vecchi bruciatori
fiamme basse

tipo a camera doppia

$\frac{\text{flusso di picco}}{\text{flusso medio}} = 1{,}2$

uscita uscita

bruciatori moderni a bassa emissione di NO_x
fiamme lunghe e sottili

Principali considerazioni sul progetto

Forno

Il forno del coking fornisce il calore necessario alla carica per raggiungere la temperatura di reazione. Delle due tipologie di forni, a camera di combustione singola o doppia (**fig. 5**), oggi viene soprattutto usata la seconda, che può fornire calore ai tubi da entrambi i lati e produce un maggior flusso di calore, con conseguente temperatura di picco minore e tempo di permanenza dell'alimentazione nei tubi inferiore.

La metallurgia dei tubi è stata migliorata; vengono impiegati acciai legati contenenti il 9% di cromo e acciai inossidabili tipo 347, che permettono maggiori temperature di pelle e cicli più lunghi.

La velocità dell'olio freddo varia da 1,8 a 2,4 m/s e il flusso medio del calore radiante è approssimativamente di 43.000 W/m^2. È pratica comune l'iniezione di vapore nella sezione radiante, specie quando si trattano cariche pesanti; il vapore aumenta la velocità di flusso e quindi riduce notevolmente il tempo di permanenza e la potenziale formazione di coke nei tubi.

Camera di reazione

Il dimensionamento della camera di reazione è determinato dalla velocità superficiale del vapore, dal tempo di ogni ciclo e da un parametro specifico definito con il termine outage. La velocità del vapore determina tipicamente il diametro della camera, mentre il tempo del ciclo ne definisce il volume. La velocità del vapore è funzione della sua densità e della tendenza allo schiumeggiamento della carica. Velocità tipiche del vapore sono comprese tra 0,1 e 0,2 m/s, anche se in certe unità le velocità sono superiori a 0,2 m/s. Il parametro outage è dato dalla differenza di altezza tra la linea tangente superiore (alla camera) e il livello massimo del coke nella camera stessa; è tipicamente compreso tra 4 e 6 m e viene determinato sulla base del tipo di carica, della sua tendenza a schiumeggiare e delle condizioni operative. Lo schiumeggiamento è controllato mediante aggiunta di additivi chimici antischiuma (generalmente una miscela con un fluido distillato) durante le ultime ore del ciclo. Il livello del coke, indicativo dell'andamento del processo di coking e della necessità di by-passare il reattore, viene controllato con uno strumento che misura la riflessione della radiazione nucleare, montato all'esterno della camera; questo serve altresì a misurare il livello della schiuma quando la camera si riempie.

Nel passato le unità di coking erano progettate per cicli di produzione di 20-24 ore (ciclo completo della camera pari a 40-48 ore). Attualmente i cicli sono più brevi, nell'ordine delle 14-18 ore. La programmazione dei cicli fissa il volume totale richiesto dalla camera di reazione che, per un dato diametro, determina essenzialmente le dimensioni totali della camera. Nelle unità commerciali sono di uso corrente diametri di circa 9 m. Gli acciai impiegati per le camere di reazione sono del tipo 1-Cr e 0,5-Mo, con rivestimento interno di acciaio inossidabile (410S, 11-13 Cr).

Una valvola, solitamente del tipo a sfera a quattro vie, posta all'ingresso della camera di reazione, serve a deviare la carica da una camera all'altra e a by-passare le camere durante gli avviamenti e le fermate.

Frazionatrice

La colonna di frazionamento separa i vari prodotti dai vapori generati dalla camera di reazione; tali prodotti includono gas umido, benzine, gasolio leggero da coking (LCGO) e gasolio pesante (HCGO). La sezione di fondo della colonna, fino all'estrazione del gasolio pesante, è soggetta a facile sporcamento a causa delle particelle di coke trasportate dai vapori, nonché delle alte temperature. Le moderne colonne riducono perciò al minimo la

presenza di strutture interne nella parte inferiore, impegnando una sezione aperta di iniezione sotto il piatto del gasolio pesante HCGO. Sul fondo viene impiegato un sistema piezometrico dotato di fessure, per raccogliere le particelle di coke e permettere il collegamento con la pompa di carico al forno. È anche previsto un sistema separato per la rimozione del coke dal fondo della frazionatrice, costituito da una pompa di riciclo e da filtri, per ridurre i tempi di fermata dell'unità.

Riciclo

Il riciclo è una delle variabili operative più importanti per il controllo del punto finale dell'HCGO e per la riduzione della possibilità di formazione di coke nei tubi del forno, da parte di cariche pesanti.

Il riciclo proviene dal fondo della frazionatrice, tramite condensazione della porzione più pesante del gasolio di coking, che viene quindi miscelata con la carica fresca e inviata al forno. Un maggiore riciclo produce più coke a spese della resa in gasolio; diminuisce però il punto finale del gasolio pesante, riducendo altresì altre impurità come il carbonio Conradson (CCR, Conradson Carbon Residue) e i metalli. Nelle unità per coke combustibile, dove l'obiettivo primario è quello di massimizzare la produzione di liquido, vengono usati bassi o bassissimi rapporti di riciclo. Ricicli inferiori al 5% sono considerati molto bassi.

Colonna di lavaggio del blowdown

La colonna di lavaggio del blowdown fornisce una prima separazione e il recupero degli idrocarburi e del vapore generati durante le operazioni di trattamento con vapore e di raffreddamento della camera di reazione. Il sistema di blowdown include una colonna di lavaggio, un condensatore di testa, un separatore dell'acqua, un refrigerante dell'olio circolante, un riscaldatore del fondo e le relative pompe. Le temperature del blowdown della camera di reazione variano da un massimo di 450 °C all'inizio del ciclo di raffreddamento fino a circa 150 °C verso la fine del ciclo. Sotto i 150 °C l'effluente della camera by-passa la colonna di lavaggio ed è inviato direttamente al condensatore di testa del blowdown. Per favorire la separazione acqua/olio, si aggiunge un agente disemulsionante nel separatore di testa dell'acqua.

Un'altra importante funzione del sistema di blowdown è quella di gestire gli scarichi di sicurezza del sistema di emergenza della camera di reazione in caso di eventuali sovrapressioni.

Altri processi di coking

Oltre al coking ritardato, che rappresenta il processo più diffuso, esistono processi di coking a letto fluido che appartengono a una classe più 'specializzata' e che consumano una parte del coke prodotto per fornire il calore endotermico di reazione. I processi di Fluid Coking e Flexicoking, della ExxonMobil Research and Engineering Company (EMRE), sono descritti più in dettaglio in una pubblicazione di ExxonMobil (Hammond *et al*., 2003).

Fluid Coking

La **fig. 6** mostra uno schema di flusso semplificato del processo Fluid Coking di ExxonMobil, limitatamente alla sezione di reazione. Il frazionamento, il recupero dei vapori e i sistemi di gestione del coke sono simili a quelli del coking ritardato.

La sezione di reazione ha due apparecchiature primarie: il reattore e il forno. Una colonna di lavaggio, sistemata sulla testa del reattore, preriscalda la carica fresca, raffredda i vapori effluenti dal rettore, rimuove le particelle di coke trascinate dai vapori e condensa la corrente pesante di riciclo. La conversione degli idrocarburi avviene nel reattore.

La carica entra nel letto fluido di coke. Sul fondo del reattore viene iniettato vapore di stripping, mentre i vapori prodotti dalla reazione fluidizzano il letto durante la risalita verso il ciclone del reattore e la colonna di lavaggio. Il nuovo coke prodotto dalla reazione di cracking si deposita sulle particelle di coke del letto fluido. Tramite la linea del coke caldo, il coke caldo fluidizzato viene fatto circolare dal forno al reattore per fornire il calore necessario a mantenere la temperatura del reattore al livello desiderato. Per mantenere il controllo del livello del letto fluido nel reattore, si ricircola coke freddo dal fondo dell'unità di stripping mediante la linea del coke freddo. Ogni linea di trasferimento è costituita da una tubazione apposita, da una curva ad angolo acuto, da un tubo di sollevamento

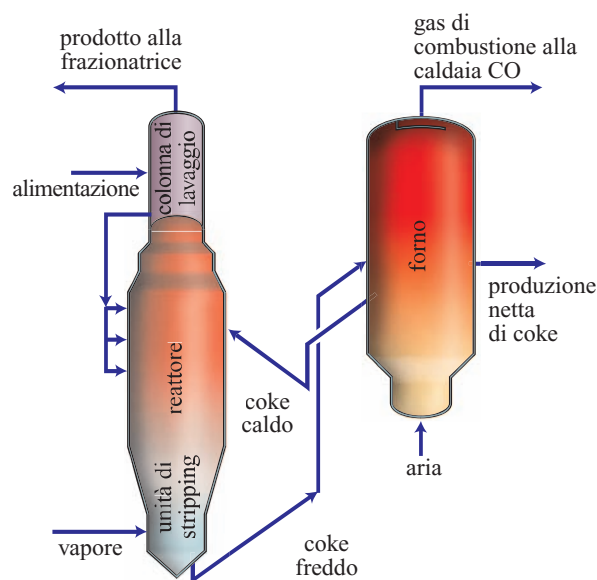



fig. 6. Schema semplificato del processo Fluid Coking.

(*riser*) angolare e da uno verticale. Il forno opera normalmente a 500-600 °C, a pressione leggermente superiore a quella atmosferica. Il coke freddo dal reattore è riscaldato per contatto diretto con i gas caldi. Il calore per la reazione proviene dalla combustione parziale di una porzione del coke prodotto nel reattore. I gas combustibili contengono soprattutto ossido di carbonio (CO), ossidi di zolfo (SO_x) e inerti e possono essere utilizzati nella caldaia di combustione del CO (*CO-boiler*). Il coke netto prodotto dal processo esce dalla sezione di riscaldamento.

Flexicoking

L'obiettivo del Flexicoking è quello di ridurre ulteriormente la quantità di coke prodotto nel reattore, impiegando un gassificatore per convertire il coke in gas di sintesi. Il gassificatore è altresì usato per riscaldare il coke in circolazione e per fornire il calore richiesto per la reazione di coking. Uno schema di flusso del processo Flexicoking è mostrato in **fig. 7**.

Il processo produce una notevole quantità di gas a basso potere calorifico. Tale gas viene usualmente raffreddato e trattato per rimuovere le particelle di coke e il solfuro di idrogeno. Esso può essere usato in bruciatori progettati per funzionare con gas a basso potere calorifico (ca. 3,5-4,8 MJ/m^3).

I processi di coking sono tutti processi di conversione termica severa, che si attuano secondo meccanismi di reazione simili. Simili sono anche le quantità di coke prodotte dai processi di coking ritardato, Fluid Coking e Flexicoking; simile è pure l'energia termica richiesta. Il Fluid Coking consuma circa il 20% del coke prodotto per fornire il calore necessario alla reazione; il Flexicoking consuma una aliquota ulteriore di coke per produrre il gas di sintesi. Circa il 90-97% del coke prodotto viene quindi consumato dal processo di Flexicoking.

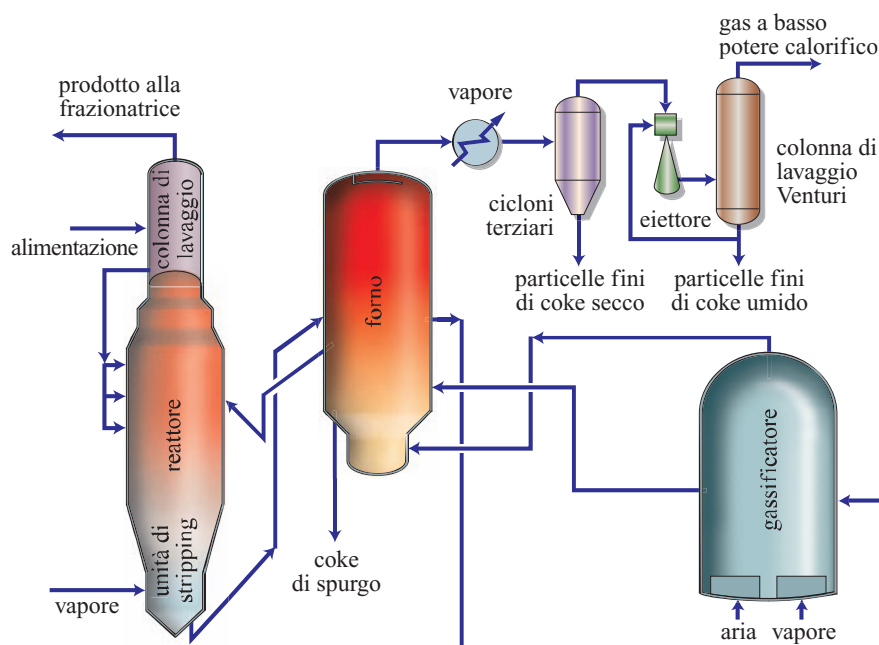
tab. 2. Rese tipiche dei processi Fluid Coking e Flexicoking (alimentazione 4,4 °API e 24,4% in peso di residuo carbonioso)

Rese dei prodotti	Fluid Coking	Flexicoking
Butani e superiori (% in peso)	13,1	13,1
C_5-510 °C (% in volume)	65,1	65,1
Coke grezzo (% in peso)	30,7	30,7
Coke netto (% in peso)	24,9	0,6
Gas a basso potere calorifico (FOE-% in volume)	–	18,8

FOE, Fuel Oil Equivalent (equivalente olio combustibile)

Le rese tipiche ottenute lavorando un residuo da vuoto proveniente da un greggio arabo (fornite dalla ExxonMobil Research and Engineering, licenziataria del processo), vengono illustrate nella **tab. 2**. Le rese di prodotti liquidi e di coke direttamente provenienti dalla reazione sono le stesse, mentre la produzione netta (finale) di coke è sostanzialmente minore di quella del Fluid Coking.

Gli investimenti per l'unità di Fluid Coking sono circa gli stessi di quelli per il coking ritardato, mentre quelli per il Flexicoking sono sensibilmente superiori (30-40%), a causa della necessità di aggiungere un gassificatore,

fig. 7. Schema semplificato del processo Flexicoking.

un sistema di purificazione del gas e una soffiante per l'aria più grande. La compressione dell'aria rappresenta anche il maggior costo di esercizio delle unità di Fluid Coking e Flexicoking.

5.1.5 Variabili di processo

Di seguito sono prese in esame le alimentazioni del coking, le rese e la qualità dei vari prodotti del coking, oltre alle variabili che influenzano le rese e le qualità dei prodotti.

Alimentazioni

Le unità di coking ritardato possono essere alimentate con qualsiasi materiale oleoso pesante disponibile in raffineria. Pur essendo l'alimentazione tipica il residuo della distillazione diretta sottovuoto, possono essere impiegati vari altri residui e intermedi di raffineria. La capacità di un'unità di coking di trattare una vasta gamma di alimentazioni è dimostrata dall'intervallo di densità (da −5 a +15 °API) e dal contenuto di residuo carbonioso (dal 4 al 40% in peso) dei materiali che l'unità stessa può processare.

Le cariche al coking possono essere classificate nelle seguenti categorie principali:

- residui diretti di distillazione, sia atmosferica sia sotto vuoto, e asfalteni provenienti da processi di deasphalting;
- cariche altamente aromatiche, come *decant oil* e *slurry oil* dei cracking catalitici FCC, residui (*tar*) di cracking termici, estratti aromatici provenienti dalla lavorazione degli oli lubrificanti, residui da pirolisi degli impianti di etilene;
- altri materiali, come residui da visbreaking, oli di slop, fondi fangosi dei serbatoi, peci di catrame di carbone, ecc.

Le citate alimentazioni portano a diverse qualità del coke e degli altri prodotti.

Oltre all'origine e ai trattamenti a monte, altre proprietà della carica che influenzano resa e qualità dei prodotti sono: la densità, il residuo carbonioso Conradson (CCR), il contenuto in zolfo, i metalli e gli asfalteni. La **tab. 3** riassume le proprietà di alcune alimentazioni tipiche.

Variabili operative

Le tre variabili principali che influenzano le rese e la qualità dei prodotti sono: la pressione della camera di reazione, il rapporto di riciclo, la temperatura delle camere di reazione.

Le condizioni operative sono scelte in dipendenza della qualità della carica e degli obiettivi del processo. Tali condizioni variano notevolmente tra i tre tipi di processi citati, in dipendenza degli obiettivi economici globali.

Pressione della camera di reazione

La pressione di riferimento per le reazioni di coking è generalmente la pressione operativa in testa alla camera di reazione. Essa è controllata in pratica nell'accumulatore di riflusso situato presso la testa della frazionatrice dell'unità di coking. L'aumento della pressione nella camera di reazione (coking), ovvero nell'unità, fa aumentare le rese in coke, riduce le rese in liquido e fa diminuire altresì il punto finale del gasolio. L'aumento di pressione fa aumentare inoltre le rese di gas e benzine. Nel passato erano comuni pressioni operative di 2 bar per la produzione di coke spugnoso, mentre oggi le unità sono progettate e ristrutturate per lavorare alla pressione di 1 bar. La **tab. 4** mostra gli effetti della pressione di reazione e del riciclo sulle rese dell'unità di coking ritardato, a una data temperatura (Sloan *et al.*, 1992; Bansal *et al.*, 1993). Con cariche pesanti contenenti

tab. 3. Caratteristiche tipiche delle alimentazioni del coking

	Coke per anodi	Coke grado combustibile	Coke aghiforme	
Alimentazione	Residuo da vuoto	Residuo da vuoto	Slurry oil	Tar da processo termico
Fonte di alimentazione	Greggio africano	50/50 leggero/pesante miscela greggio arabo	FCC	Cracking termico
Densità a 15 °C	1,01	1,041	1,052	1,21
Densità API	9,2	4,5	3,5	−1,1
Carbonio Conradson (% in peso)	18,9	25,0	5,0	8,6
Zolfo (% in peso)	0,9	5,0	0,22	0,37
Vanadio (ppm)	39	161	–	–
Nichel (ppm)	89	46	–	–

tab. 4. Effetto della bassa pressione e del riciclo ridotto sulle rese del coking (alimentazione con 20,5% di residuo carbonioso)

	Progetti del passato	Trend attuale
Pressione della camera (bar)	2,1	1,0
Rapporto di riciclo (% in volume)	10	5
Resa di coke (% in peso)	32,1	29,7
Rese in C_5^+ liquido (% in volume)	69,7	72,6

elevati CCR e asfalteni, si può limitare la formazione di coke, riducendo la pressione e il riciclo.

Maggiori pressioni operative vengono impiegate per produrre coke per anodi e coke aghiforme e sono generalmente giustificate per via del maggior valore del coke prodotto. Mentre i processi per la produzione di coke per anodi arrivano a 2-3 bar, non è infrequente arrivare a pressioni di 4-6 bar per la produzione di coke aghiforme.

Rapporto di riciclo

Il rapporto di riciclo è dato dalla quantità di materiale riciclato (tipicamente 540 °C+) separato sul fondo della frazionatrice e riciclato al forno e alla camera di reazione (insieme alla carica fresca), onde aumentare la conversione. Aumentando il rapporto di riciclo, si aumentano le rese in coke, si riduce la resa liquida e si produce un gasolio con minore punto finale. La maggiore resa in coke produce parallelamente più gas e benzina. Alti rapporti di riciclo producono gasoli pesanti (HCGO) più puri e con punto finale, residuo carbonioso e metalli minori. Nel passato, le unità di coking erano progettate con rapporti di riciclo dal 10 al 15% per produrre gasoli più puri, dati i limiti delle unità a valle nel trattare i contaminanti. Oggi, con gli sviluppi nelle tecnologie di hydrotreating, hydrocracking e FCC, possono essere tollerate maggiori quantità di contaminanti nell'HCGO e le unità possono essere progettate con rapporti di riciclo del 5% o minori; in effetti molte di esse operano con il 2-3% di riciclo.

Alti rapporti di riciclo sono comunemente impiegati per la produzione di coke per anodi e aghiforme e sono giustificati dal più alto valore del coke prodotto. Mentre le unità per la produzione di coke per anodi sono tipicamente limitate a ricicli del 25-30%, le unità per coke aghiforme arrivano a ricicli del 50-80%.

Temperature della camera di reazione

La temperatura è la variabile operativa più importante del coking ritardato. Sebbene la temperatura della camera di reazione non sia direttamente controllata, il ristretto intervallo di temperature di uscita di una determinata carica del forno è critico per una buona conduzione e per mantenere un ragionevole ciclo di funzionamento del forno. Temperature troppo basse portano a conversioni incomplete nelle camere di reazione, con produzione di coke non completamente solidificato. Una temperatura molto alta, d'altro canto, produce un coke troppo duro che sarebbe difficile rimuovere dalla camera. Una più alta temperatura della camera di reazione può essere ottenuta solo tramite una elevata temperatura di uscita dal forno, con conseguente deposito di coke nei tubi e necessità di pulizia frequente del forno stesso. Anche il sistema in testa alla camera (tubazioni, valvole fino al punto di raffreddamento) può essere soggetto a eccessiva formazione di coke, con conseguente aumento dei periodi di sosta. La temperatura ottimale per una data carica è un compromesso tra beneficio di alte rese, funzionalità dell'impianto e limiti operativi delle apparecchiature.

Per la produzione di coke aghiforme e per anodi sono necessarie temperature più elevate. Nel caso del coke per anodi tali temperature sono solo di poco superiori (5 °C), mentre per il coke aghiforme si raggiungono temperature molto più alte nella camera di reazione, comprese tra 450 e 460 °C. Si ricorda che gli impianti per coke combustibile operano a temperature di 435-440 °C.

La **tab. 5** riassume le condizioni operative per i vari tipi di coke che, come visto, possono variare in modo significativo.

Rese dei prodotti

La **tab. 6** riporta le rese tipiche di unità che trattano oli residui convenzionali e alimentazioni adatte a produrre coke aghiforme. Nella tabella vengono trattati i seguenti casi di rese: alimentazione costituita da residui a basso contenuto di zolfo e basso CCR per le produzioni di coke per anodi; alimentazioni con alto contenuto di zolfo, CCR e metalli per produrre coke grado

tab. 5. Intervallo di condizioni operative del coking

	Grado combustibile	Coke per anodi	Coke aghiforme
Pressione della camera (bar)	1,0-1,5	1,5-3,0	4,0-7,0
Rapporto di riciclo (% in volume)	5-10	25-30	50-80
Temperatura della camera (°C)	435-440	440-445	450-455

tab. 6. Rese tipiche del coking ritardato

	Coke per anodi	Coke grado combustibile	Coke aghiforme	
Alimentazione	Residuo da vuoto	Residuo da vuoto	Slurry oil	Tar da processo termico
Fonte di alimentazione	Greggio africano	Miscela di greggi arabi	FCC	Cracking termico
Rese (% in peso)				
Gas a secco	4,3	6,0	8,8	9,5
Componenti C_3-C_4	4,0	4,1		
Benzina (C_5-205°C)	15,6	15,6	7,5	7,7
LCGO	18,9	20,8	39,3	35,9
HCGO	31,2	20,9		
Coke	26,0	32,6	44,4	46,9
Totale	100,0	100,0	100,0	100,0

tab. 7. Proprietà dei prodotti del coking ritardato, basate su una alimentazione di una miscela 50/50 di greggio Arabian Light e Arabian Heavy

	Naphtha da coking	LCGO	HCGO
Densità a 15 °C	0,740	0,857	0,946
Densità API	59,5	33,5	18,0
Zolfo (% in peso)	0,65	2,2	3,8
Azoto (% in peso)	0,09	0,14	0,40
Numero di bromo	60	30	12
Indice di cetano	–	40	–
Numero di ottano RON (chiaro)	80	–	–
Residuo carbonioso (% in peso)	–	–	0,3
Pona (% in volume)			
Paraffine	45,0	–	–
Olefine	30,0	–	–
Nafteni	10,0	–	–
Aromatici	8,0	–	–

RON, Research Octane Number; PONA, Paraffin Olefin Naphtenes Aromatics

combustibile; alimentazioni molto aromatiche per produrre coke aghiforme.

La stima di queste rese è stata fatta mediante i modelli KBR (Kellogg Brown and Root).

Proprietà dei prodotti

I prodotti del coking sono fissati principalmente dalla gamma dei prodotti di raffineria, dalle specifiche e dall'abilità delle unità di processo della raffineria nel gestire i successivi trattamenti.

Le proprietà stimate per vari prodotti del coking sono riassunte nella **tab. 7** per una miscela di greggi arabi. Gli stadi del trattamento e gli usi finali sono riassunti nella **tab. 8**. In genere, tutti i prodotti del coking sono altamente olefinici. Il numero di bromo, che è un indice del grado di olefinicità, varia da 10 a 70. Lo zolfo e l'azoto sono distribuiti tra i vari prodotti, anche se è il coke che ne trattiene la maggior quantità, come avviene anche, essenzialmente, per tutti i metalli della carica.

Il gas prodotto dal coking (*coker gas*) include idrocarburi come metano, etano ed etilene e quantità più piccole di idrogeno. Tale gas viene solitamente prodotto come gas 'umido' dal separatore del gas e contiene la maggior parte del GPL e porzioni di idrocarburi più pesanti; deve essere trattato in una unità di recupero dei vapori (VRU, Vapour Recovery Unit) per recuperare il GPL e la benzina.

tab. 8. Stadi di trattamento dei prodotti del coking e usi finali

Prodotto	Stadio di trattamento	Uso finale
Olefine C_3-C_4	Estrazione dei mercaptani	GPL Alimentazione per alchilazione
Naphtha leggera	Estrazione dei mercaptani	Formulazione delle benzine Alimentazione per isomerizzazione
Naphtha pesante	Idrodesolforazione	Alimentazione per reforming Formulazione delle benzine
LCGO	Idrodesolforazione	Miscelazione dei diesel
HCGO	Idrodesolforazione Hydrocracking	Alimentazione FCC

La benzina di coking (*coker gasoline*) viene recuperata e stabilizzata nell'unità VRU; è quindi inviata all'hydrotreating e poi al reforming catalitico per l'aumento del numero di ottano, prima di essere miscelata con benzina raffinata.

Il gasolio leggero da coking (LCGO) viene solitamente miscelato con gli altri componenti del gasolio per diesel, provenienti da altre unità della raffineria, e inviato al trattamento per la desolforazione e produzione di diesel a basso (<500 ppm) e bassissimo contenuto di zolfo (<10 ppm).

Il gasolio pesante da coking (HCGO) viene altresì trattato con idrogeno o sottoposto a hydrocracking insieme al gasolio di distillazione diretta; viene poi inviato come alimentazione all'unità FCC.

Qualità del coke

La qualità del coke prodotto non solo determina l'economicità dell'unità ma influenza anche la gestione, l'affidabilità, la manutenzione e la sicurezza. Tipiche proprietà del coke sono riassunte nella **tab. 9**.

Attualmente esistono essenzialmente tre tipologie di coke prodotto dall'industria del petrolio: coke spongiforme *regular grade*, estesamente impiegato nell'industria dell'alluminio per la fabbricazione di elettrodi (coke per anodi, o *anode coke*); coke aghiforme di alta qualità (*high grade*), impiegato per fabbricare elettrodi per l'industria dell'acciaio; coke combustibile (*fuel grade*), impiegato soprattutto come combustibile nelle centrali termoelettriche e nei cementifici.

Coke per anodi

Molte unità di coking ritardato producono coke per anodi, che ha struttura spugnosa e porosa e presenta una certa consistenza. Normalmente il contenuto di zolfo è inferiore al 3% e il contenuto di metalli non supera le 350 ppm. Il coke per anodi è generalmente prodotto da materiali paraffinici o asfaltici. La qualità del coke prodotto varia notevolmente in dipendenza del residuo che viene alimentato. In genere, il contenuto di zolfo e metalli deve essere sufficientemente basso per rispettare le specifiche commerciali.

Specifiche tipiche per il coke per anodi sono riportate nella **tab. 10**.

tab. 9. Proprietà tipiche del coke

Proprietà	Valore
Zolfo (% in peso)	7,0
Azoto (ppm)	6.000
Materiale volatile (% in peso)	10-12
Vanadio (ppm)	141
Nichel (ppm)	489
Densità di volume (kg/m^3)	880

tab. 10. Specifiche tipiche del coke per anodi

Specifica (% in peso)	Green coke	Coke calcinato
Umidità	8-12	0,3
Materiale volatile combustibile (VCM)	8-12	0,5
Zolfo	1,0-3,5	1,0-3,5
Silicio	0,02	0,02
Ferro	0,02	0,02
Nichel	0,02	0,03
Cenere	0,25	0,04
Vanadio	0,02	0,03
Densità di volume (kg/m^3)	720-800	720–800
Densità reale (g/cm^3)	–	2,06

VCM, Volatile Combustibile Material.

Coke aghiforme

Il coke aghiforme è il più pregiato di tutti i tipi di coke prodotti. Viene soprattutto impiegato per la produzione di elettrodi per l'industria dell'acciaio (forni ad arco elettrico). È caratterizzato da proprietà come basso contenuto di zolfo e metalli, basso coefficiente di espansione termica (CTE, Coefficient of Thermal Expansion), struttura aghiforme e alta conducibilità elettrica; i migliori coke aghiformi hanno basso CTE. Le specifiche tipiche per il coke aghiforme sono riportate nella **tab. 11**. La produzione di coke aghiforme necessita di una alimentazione speciale, ricca di aromatici, povera di asfalteni, zolfo e metalli. Inoltre, le unità devono operare in condizioni che favoriscono la produzione di coke aghiforme di buona qualità. Le alimentazioni più adatte includono lo slurry oil e il decant oil proveniente dalle unità FCC, o i residui delle unità di cracking termico. Anche gli estratti aromatici delle unità per lubrificanti, nonché i residui della pirolisi degli impianti per etilene e alcune peci di catrame sono considerate alimentazioni adatte.

Coke combustibile

L'attuale tendenza delle raffinerie a lavorare greggi pesanti influenza la qualità del coke prodotto. Molti impianti sono stati convertiti per trattare greggi pesanti onde migliorare i margini economici di raffinazione. Ciò ha comportato la produzione di coke di minor qualità, non adatto alla produzione di anodi. A causa dell'elevato contenuto di zolfo, metalli e altre impurità, il coke prodotto è adatto solo all'uso come combustibile in centrali termoelettriche e nei cementifici e viene pertanto definito grado combustibile.

5.1.6 Operazioni ausiliarie di supporto

Le operazioni ausiliarie di supporto al processo principale includono alcune operazioni meccaniche associate al coking ritardato, oltre al processo di calcinazione del coke, quali:

- il decoking (rimozione del coke dalle camere di reazione);
- la depressurizzazione delle camere;
- il decoking idraulico mediante getti di acqua ad alta pressione;
- la ricezione e il trattamento del coke (separazione dell'acqua);
- la gestione dell'acqua di raffreddamento;
- la calcinazione del coke.

Di seguito verrà brevemente considerato solo il processo di calcinazione del coke. Le altre operazioni hanno un carattere operativo e meccanico, che esula dagli scopi della presente trattazione.

Calcinazione del coke

Il coke di petrolio (*green coke*), sia aghiforme sia per anodi, viene calcinato in forni rotanti per stabilizzarlo ed eliminare le frazioni più leggere adsorbite; questa operazione viene spesso fatta al di fuori della raffineria. Le caratteristiche del coke calcinato dipendono soprattutto dalle proprietà del green coke alimentato, ma anche dalle maggiori variabili operative, come la velocità di riscaldamento, la temperatura della zona di calcinazione, il tempo di residenza e le velocità di raffreddamento. Il coke calcinato viene usato soprattutto per la produzione di anodi per l'industria dell'alluminio. Il consumo di coke calcinato varia notevolmente nelle industrie specifiche, come mostrato nella **tab. 12**.

Le specifiche tipiche con confronto tra il green coke e il coke calcinato sono presentate nella tab. 10 e nella tab. 11.

In un tipico impianto di calcinazione, il coke viene trattato in un forno rotante. Il calore è fornito al processo da un bruciatore. Altra fonte di calore per il processo sono i vapori e i gas che si evolvono nel forno. Nel forno può essere bruciato anche coke con varie quantità di prodotti volatili. Dal forno, il coke calcinato viene scaricato in un raffreddatore rotante, dove viene raffreddato da getti di acqua iniettati all'ingresso. Un ulteriore raffreddamento viene fornito dall'immissione di una corrente d'aria. Il coke scaricato dai raffreddatori viene inviato ai silos di stoccaggio.

tab. 11. Specifiche tipiche del coke aghiforme

Specifica (% in peso)	Green coke	Coke calcinato
Umidità	6-10	0,1
Materiale volatile combustibile (VCM)	4-7	0,5
Zolfo	0,2-0,5	0,2-0,5
Cenere	0,1	0,1
Densità di volume (kg/m^3)	720-800	670-720
CTE (°C)	–	$1\text{-}5\cdot10^{-7}$
Densità reale (g/cm^3)	–	2,11

tab. 12. Consumi specifici del coke calcinato

Industria	Consumo specifico del coke calcinato (kg/kg)
Alluminio	0,5
Carburo di silicio	1,4
Fosforo	1,8
Carburo di calcio	0,69
Grafite	1,25

Bibliografia citata

BALLARD W.P. *et al.* (1981) *Thermal cracking*, in: McKetta J.J. (editor in chief) *Encyclopaedia of chemical processing and design*, New York, Marcel Dekker, 1976- ; v. XIII.

BANSAL B.B. *et al*. (1993) *Design and economics for low pressure delayed coking*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 21-23 March.

HAMMOND D.G. *et al.* (2003) *Review of fluid coking and flexicoking technologies*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, New Orleans (LA), 30 March-3 April.

SLOAN H.D. *et al.* (1992) *Delayed coking has a role in clean fuels environment*, «Fuels Reformulation», July-August.

SRI CONSULTING (1971) *Petroleum coke*, Process Economics Program Report 72.

BHARAT B. BANSAL
JOSEPH A. FRUCHTBAUM
ALDRICH H. NORTHUP
RAO UPPALA
Kellogg, Brown & Root
Houston, Texas, USA

5.2

Visbreaking

5.2.1 Introduzione

Il visbreaking è un processo di decomposizione termica, a temperature tra circa 430 e 485 °C, dei residui viscosi provenienti dalla distillazione diretta a pressione atmosferica o sotto vuoto. Il termine deriva da una contrazione delle parole *viscosity breaking* (riduzione della viscosità), in quanto uno degli obiettivi originali primari del processo era di ridurre la viscosità dei residui decomponendo o sottoponendo a cracking le molecole più grandi per trasformarle in molecole più piccole.

Oggi, il visbreaking permette alla raffineria di ridurre la quantità di olio combustibile prodotto, in quanto, oltre a ridurre la viscosità, si ottiene anche una parziale conversione a prodotti più leggeri; come conseguenza, si riduce la quantità di flussante richiesta per raggiungere una determinata viscosità. Sono prodotti del processo: il tar (residuo), i gasoli, la naphtha e il gas. Il residuo di visbreaking è stato impiegato, in alcuni paesi come l'Italia (previa distillazione sotto vuoto), anche come componente dei bitumi.

Il visbreaking è una forma di processo di cracking termico blando, in quanto la conversione viene limitata per garantire la stabilità dell'olio combustibile (prodotto finale), normalmente ottenuto aggiungendo un flussante al tar residuo del processo.

Il visbreaking è stato commercializzato come processo di raffineria e, negli anni Trenta del 20° secolo, come sviluppo di un precedente processo di cracking termico; oggi può essere considerato una tecnologia matura. Paradossalmente, il cracking termico (v. cap. 5.3) oggi viene normalmente impiegato in combinazione al visbreaking, in quanto è stato soppiantato dal cracking catalitico fluido, come processo preferito per il cracking dei gasoli pesanti e dei residui atmosferici.

Il processo di visbreaking può essere considerato come un processo in fase mista, pur essendo il residuo in fase liquida: infatti si ha generazione di vapori, in quanto nelle reazioni di cracking si formano anche componenti compresi nell'intervallo della benzina e più leggeri. Le normali considerazioni cinetiche si applicano in termini di temperatura, pressione e tempo di residenza; l'assenza di un catalizzatore semplifica le considerazioni sia chimiche sia ingegneristiche.

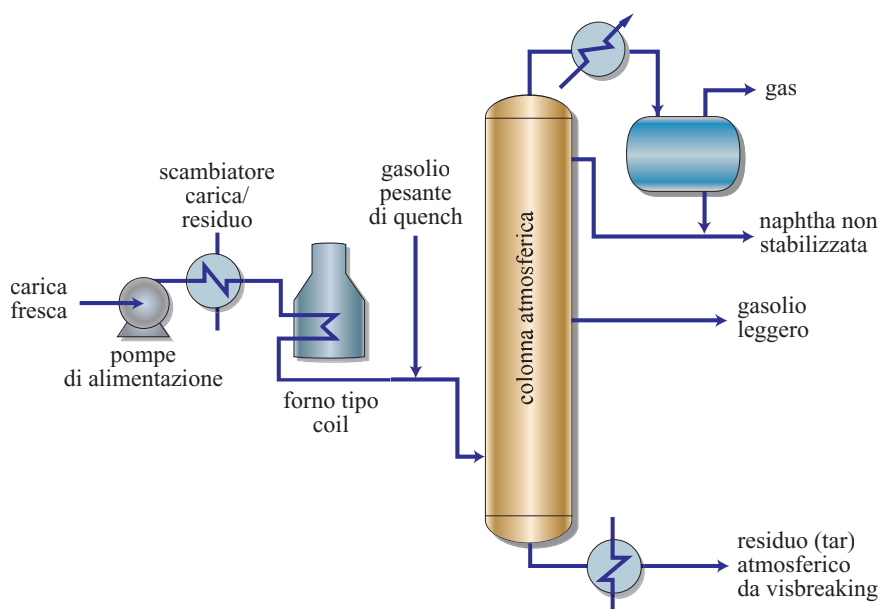
Le reazioni di visbreaking sono condotte con tempi di contatto relativamente brevi (pochi minuti) o nei tubi di un forno (unità di tipo *coil visbreaker*) o, nel caso delle unità dotate di camera di reazione (*soaker visbreaker*), in una camera di reazione separata, detta soaker. Le **figg. 1** e **2** riportano, rispettivamente, gli schemi semplificati di una unità del tipo *coil visbreaker* e di una unità del tipo *soaker visbreaker*. Nelle unità di tipo coil il forno (tipicamente a doppia camera), oltre a riscaldare la carica, fornisce il calore endotermico di reazione.

Nelle unità dotate di soaker, le reazioni debolmente endotermiche hanno luogo principalmente nella camera di reazione (normalmente dotata di flusso ascendente) con circa 20-25 °C di caduta di temperatura tra ingresso e uscita. La temperatura di uscita dal forno è in questo caso inferiore a quella delle unità senza camera di reazione, per far sì che la maggior parte delle reazioni avvenga nel soaker.

I meriti di entrambe le tipologie di visbreaking sono stati enfatizzati dai loro sostenitori nell'ambito dell'industria della raffinazione; per una descrizione più approfondita dei pregi e dei difetti di queste tipologie, v. par. 5.2.4.

Per mantenere liquidi sia il gasolio sia le frazioni più pesanti ottenute dalla reazione, si deve assicurare una sufficiente pressione all'uscita del forno (minimo 10-20 bar). La temperatura massima di reazione è dettata dalla severità voluta per il cracking.

Tale severità dipende dalla scelta della carica e deve assicurare olio combustibile stabile come prodotto. La scelta del flussante ha altresì una notevole influenza sulla stabilità dell'olio combustibile. Per minimizzare

fig. 1. Schema semplificato di una unità di visbreaking di tipo coil.

le perdite di produzione, è importante mantenere una adeguata lunghezza del ciclo tra le fermate per decoking (pulizia) dei tubi del forno. Si deve perciò limitare la deposizione di coke nei tubi.

5.2.2 Sviluppo del processo

Il visbreaking è derivato dai primi processi di cracking termico, come il processo Dubbs negli anni Trenta (v. cap. 5.3). La caratteristica di questi primi cracking termici era il cracking continuo, sotto pressione, del gasolio o di residui da topping nei tubi di un forno tubolare, seguito dalla separazione dei vapori risultanti dal liquido (Nelson, 1941).

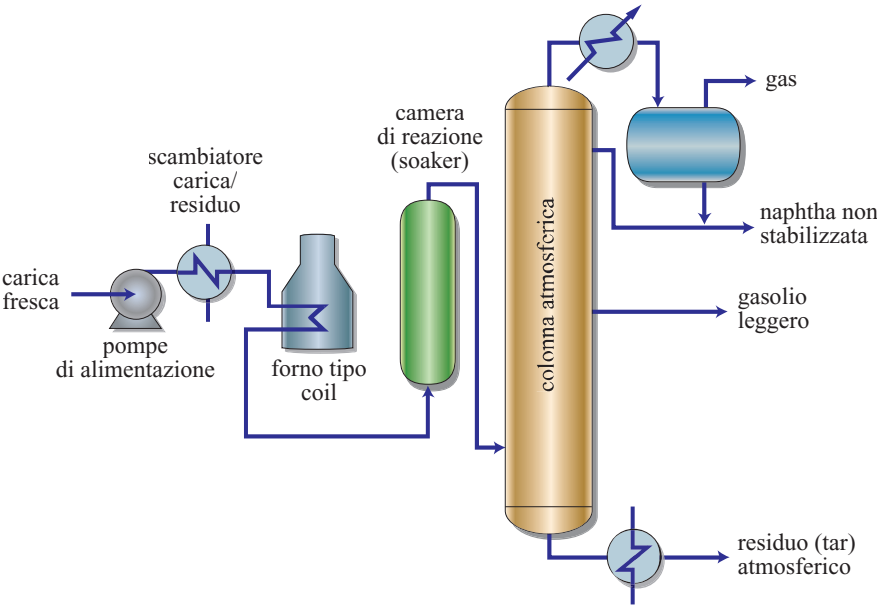
Negli anni compresi tra l'inizio della Seconda Guerra Mondiale e la prima metà degli anni Sessanta, anche in considerazione della fine dei bassi prezzi del petrolio, la tecnologia del visbreaking si è sviluppata in modo significativo, sulla base delle esperienze delle prime unità commerciali che hanno fornito gli elementi per migliorare la progettazione delle unità successive.

Negli ultimi cinquant'anni, le società MW Kellogg Limited (MWKL) e la associata Kellogg Brown & Root (KBR) hanno progettato molte unità di visbreaking. Nella prima metà degli anni Sessanta l'unità proposta commercialmente da KBR (allora MW Kellogg) includeva: *a*) un forno con due celle radianti, contenenti due sezioni separate, una riscaldante e l'altra di reazione; *b*) l'iniezione di vapore nel forno per limitare il coking; *c*) la progettazione di speciali valvole di quench; *d*) l'ottimizzazione delle condizioni della colonna frazionatrice principale; *e*) l'impiego di colonne da vuoto tipo flash (con piatti), che operavano a 110-120 mbar di pressione nella zona flash, per frazionare ulteriormente il residuo (tar) atmosferico; *f*) la scelta di adatti flussanti (non paraffinici) per mantenere la stabilità dell'olio combustibile.

Le analisi di laboratorio permettevano di prevedere le rese e di fissare le condizioni operative all'uscita dal forno. Nello stesso tempo si diffondeva la conoscenza di vari schemi per il visbreaking, in combinazione con il cracking termico, insieme alla conoscenza dei pro e dei contro di ognuno di essi; venivano anche migliorati i procedimenti di calcolo per i ricicli. Le configurazioni citate, tutte dotate di forni tubolari, colonna atmosferica e flash sotto vuoto, sono riassunte in **tab. 1**.

In base alla preesistenza o meno di una colonna sotto vuoto, erano generalmente favorite la configurazione 1, per una alimentazione costituita da un singolo residuo da vuoto, ed entrambe le configurazioni 3 e 4, per il riciclo del gasolio da vuoto (VGO, Vacuum Gas Oil). La **fig. 3**, per cui l'alimentazione è costituita da residuo e da gasolio da vuoto, riporta la soluzione con riciclo con doppio coil (due sezioni di tubi nel forno) relativa alla configurazione 4. Le configurazioni 3 e 4 sono esaminate in modo accurato nel par. 5.3.2.

Negli anni Settanta e Ottanta vennero costruite molte nuove unità di visbreaking al di fuori degli Stati Uniti e divenne più esteso l'impiego della camera di reazione (soaker) a valle del forno. Si diffuse anche il sistema di flusso ascendente nel soaker, che forniva un maggior tempo di residenza e che quindi permetteva di uscire dal forno a una più bassa temperatura. Ciò consentiva di risparmiare combustibile (sebbene, in compenso, la produzione di vapore nelle unità di tipo coil fosse più alta) o di aumentare la capacità dell'impianto per una data dimensione del forno. Una camera di reazione può quindi

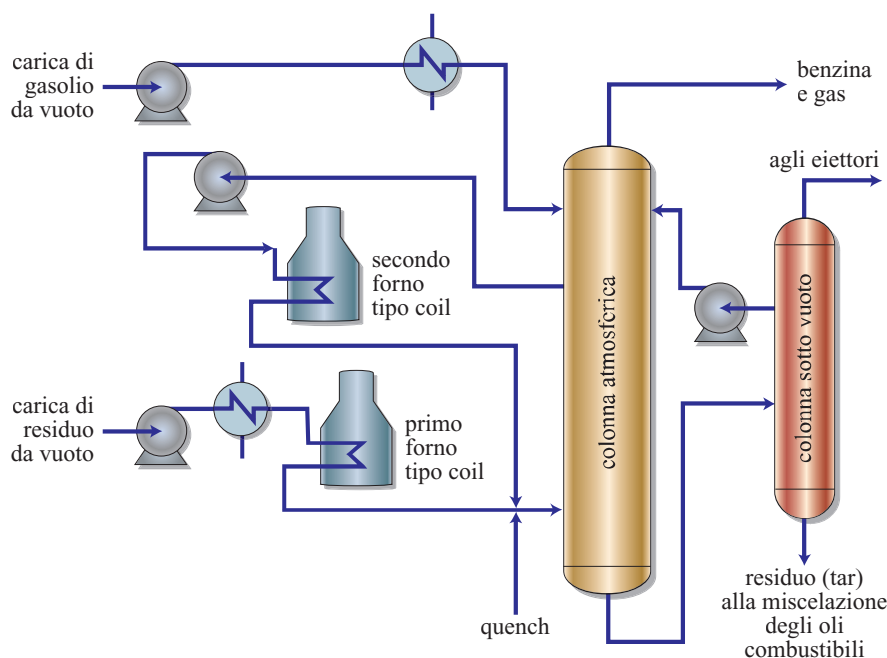
fig. 2. Schema semplificato di una unità di visbreaking dotata di camera di reazione.

essere usata per adeguare una unità esistente, onde aumentarne la capacità. Per un ulteriore chiarimento sui vantaggi delle unità dotate di soaker rispetto a quelle che ne sono prive, v. par. 5.2.4.

A metà degli anni Ottanta, anche a causa della ridotta richiesta di combustibile, ulteriori sviluppi delle tecnologie del visbreaking includevano il progetto di colonne da vuoto (abbinate al processo) con riempimenti strutturali e sistemi per ridurre le perdite di carico. Ciò aumentava le rese di gasolio pesante da visbreaking (HVGO, Heavy Vacuum Gas Oil). L'impiego di riempimenti con bassa perdita di carico veniva quindi introdotto anche nella frazionatrice principale.

Tra il 1985 e il 2005, nel territorio europeo sono state costruite poche nuove unità di visbreaking. Ciò riflette la mancata costruzione di nuove raffinerie in Europa, se si eccettua quella di Leuna (Germania). Nonostante il modesto incremento di nuove capacità, si sono comunque registrati sviluppi di processo e sviluppi operativi in quella che possiamo ora considerare una tecnologia matura; tra di essi figurano: *a*) ottimizzazione dello schema di processo; *b*) evoluzione

tab. 1. Configurazioni delle unità di visbreaking (coil)/cracking termico

Configurazioni	Alimentazione fresca	Alimentazione al primo passo	Alimentazione al secondo passo	Osservazioni
1. A singolo passo	Residuo atmosferico o da vuoto	Residuo atmosferico o da vuoto	Non applicabile	Opzione preferita per la carica costituita da residuo da vuoto
2. Una sezione del forno con riciclo	Residuo atmosferico	Residuo atmosferico + riciclo del gasolio da vuoto	Non applicabile	Obsoleto
3. Due sezioni del forno con riciclo	Residuo atmosferico	Residuo atmosferico	Riciclo del gasolio da vuoto	Preferito
4. Due sezioni del forno con riciclo	Residuo e gasolio da vuoto	Residuo da vuoto	Distillazione diretta/ cracking (riciclo) del gasolio da vuoto	Preferito
5. Due sezioni del forno con riciclo con tar residuo splittato	Residuo atmosferico	Residuo atmosferico	Riciclo del gasolio da vuoto	Sono richieste due colonne da vuoto
6. Due sezioni con carica e tar residuo splittati	Residuo da vuoto	Residuo da vuoto	Distillazione diretta/ riciclo del gasolio da vuoto	Sono richieste due colonne da vuoto

fig. 3. Unità di visbreaking dotata di riciclo con due sezioni coil.

nel controllo di processo e controlli di processo avanzati; *c*) impiego dei pig al posto di vapore e aria per il decoking del forno; *d*) migliorie nelle apparecchiature, inclusi piatti o riempimenti con maggiore capacità e impiego di tubi twisted per il revamping degli scambiatori di calore; *e*) sistemi di trattamento più sofisticati per ridurre lo sporcamento (fouling) degli scambiatori.

Una variante del visbreaking che implica un minor investimento di capitale, rispetto al flash sotto vuoto (dando però minori rese di gasolio pesante), è il processo di Wood, proposto da Foster Wheeler/UOP (Universal Oil Products; Sieli, 1999); impiegato in Russia e Pakistan, esso è descritto nel par. 5.2.4. Alcune raffinerie hanno invece scelto la completa distruzione del residuo optando per il coking o per la gassificazione, data la caduta di richiesta di olio combustibile.

Sono state sviluppate varie tecnologie ibride; due di esse sono il processo di Deep Thermal Conversion (DTC) della Shell (Douwes *et al*., 1999) e l'Aquaconversion (Pereira *et al*., 1998), discussi nel par. 5.2.4.

KBR e MWKL sono state attive negli ultimi anni nello studio di soluzioni che adottano la capacità eccedente dei forni di visbreaking per crackizzare termicamente altre cariche, come l'olio deasfaltato del processo ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction), o per trattare correnti ricche di asfalteni (Simons ed Ersanilli, 1997).

Prospettive future

La pressione ambientale, e quindi legislativa, sul contenuto di zolfo negli oli combustibili pesanti è in continuo aumento; in Europa è già stato adottato il limite dell'1% di zolfo negli oli combustibili (a partire dal 1° gennaio 2003) con poche eccezioni di limitata durata.

Limiti allo zolfo sono stati messi anche per i combustibili. Ci sono segnali e varie dichiarazioni da parte dell'Unione Europea che fanno prevedere ulteriori restrizioni alle emissioni. Queste tendenze fanno sì che chi gestisce impianti di visbreaking tenda a combinarli con altre tecnologie per ridurre o eliminare la produzione di oli combustibili contenenti alti tenori di zolfo.

Tali opzioni tecnologiche comprendono: abbinamento al visbreaking del deasphalting (con solvente) del residuo (tar) da vuoto, seguito dalla gassificazione degli asfalteni precipitati con solvente (Simons *et al*., 1997); impiego della tecnologia Deep Thermal Conversion di Shell (Douwes *et al*., 1999) per adeguare il visbreaking, con produzione di un coke liquido per la gassificazione. La gassificazione può essere impiegata direttamente anche sul tar di visbreaking.

5.2.3 Chimica, termodinamica e cinetica

Le reazioni che avvengono in processi termici come il visbreaking e il cracking termico sono molte e complesse nelle loro interazioni. Il visbreaking viene condotto in condizioni relativamente blande. Secondo Murphree e Ciprios (1962) e Asinger (1968) avvengono le reazioni sotto riportate, sebbene la scissione C—C sia considerata da entrambi gli autori la più importante: scissione del legame C—C, solitamente con formazione di molecole paraffiniche e olefiniche più piccole; deidrogenazione

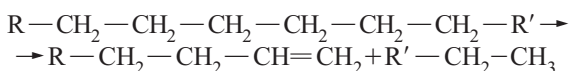
(rottura del legame C—H) con formazione di olefine e di aromatici, oltre che di idrogeno.

La scissione C—C è termodinamicamente favorita (rispetto alla deidrogenazione) in quanto la sua entalpia è minore di quella del legame C—H (Asinger, 1968).

Una volta formati, i prodotti di queste reazioni, specialmente le olefine, possono reagire ulteriormente tramite polimerizzazione o condensazione. Tali reazioni procedono con un meccanismo con radicali liberi, che comprende iniziazione, propagazione e terminazione, e sono debolmente esotermiche.

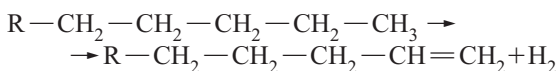
Scissione del legame C—C

Un esempio è dato dalla decomposizione di una lunga catena paraffinica in due catene più corte, una olefina e una paraffina:

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}R' \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + R'{-}CH_2{-}CH_3$$

Nel caso di nafteni alchilati con lunghe catene laterali paraffiniche, si ha prima la rottura della catena laterale (con produzione di una catena satura e di una insatura), a causa della maggiore stabilità termica dell'anello. Lo stesso avviene per gli aromatici altobollenti con lunghe catene laterali paraffiniche, per via della stabilità notevolmente maggiore dell'anello aromatico.

Deidrogenazione

Olefine e aromatici sono prodotti anche per deidrogenazione di paraffine e nafteni, rispettivamente. Un esempio per le paraffine è:

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

La reazione è reversibile e la tendenza alla deidrogenazione diminuisce con l'allungamento della catena.

Isomerizzazione

In modo ridotto, si possono avere anche reazioni di isomerizzazione, che tuttavia non sono termodinamicamente favorite, se paragonate con la scissione C—C.

Polimerizzazione/condensazione

In tutti i processi termici si hanno reazioni collaterali, come polimerizzazioni e condensazioni. Una certa porzione di idrocarburi appena formata si ricombina per dare prodotti relativamente stabili, aventi elevato peso molecolare.

Un gruppo di polimeri include i poliaromatici, che posseggono una struttura policondensata aromatica; essi sono precursori del coke. Con il procedere della polimerizzazione, il prodotto diventa sempre più deidrogenato e quindi ricco di carbonio; più è elevato il livello della deidrogenazione, più il prodotto tende a solidificare, formando alla fine coke.

Stabilità dell'olio combustibile

La stabilità dell'olio combustibile (residuo) è un aspetto critico nella gestione operativa del visbreaking. Gli asfalteni presenti nell'alimentazione sono peptizzati dalla fase maltenica, costituita da resine e oli, che li tiene dispersi colloidalmente. Come già detto, il visbreaking converte gli oli pesanti e i malteni in prodotti più leggeri e produce altresì ulteriori asfalteni. Gli asfalteni già presenti nell'alimentazione restano in genere inalterati, in quanto refrattari al cracking. Aumentando la severità, il potere peptizzante dei malteni non è più sufficiente a mantenere gli asfalteni in dispersione colloidale; essi quindi sono attratti tra di loro e flocculano, producendo un olio combustibile instabile. L'esatto livello di severità che fa flocculare gli asfalteni varia a seconda del greggio di origine del residuo.

Anche la scelta dei flussanti può avere importanza per la stabilità dell'olio combustibile. Tale stabilità può essere misurata tramite il valore di peptizzazione (P-value), i cui risultati possono tipicamente essere così classificati: P-value$\leq$1,0 è indice di olio instabile; P-value tra 1,0 e 1,1 rappresenta un olio al limite della stabilità; P-value$>$1,1 è indice di un olio stabile.

La stabilità degli oli combustibili può essere confermata tramite prove riconosciute internazionalmente, come i test di filtrazione a caldo (*hot filtration test*), ISO 10307-1 e ISO 10307-2.

Cinetiche globali di reazione

A basse conversioni per passaggio (v. oltre) le reazioni di cracking sono del primo ordine. La costante cinetica può quindi venir rappresentata dalla seguente espressione:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{(100-x)}$$

dove k_1 è la costante cinetica del primo ordine (s^{-1}), t è il tempo di residenza (s) e x è la percentuale di reagenti convertita al tempo t. La costante k_1 del primo ordine può essere rappresentata in funzione della temperatura tramite la relazione standard di Arrhenius. Ad alte conversioni la reazione globale devia dal primo ordine, in quanto le polimerizzazioni diventano più importanti.

Conversione della carica

La *conversione per passaggio* è definita da KBR e MWKL come la percentuale in volume per passaggio di carica convertita a frazioni leggere, nell'intervallo di ebollizione 0-200 °C, a partire da alimentazioni 530 °C$^+$ TBP (True Boiling Point). La conversione per passaggio di una data alimentazione viene selezionata in modo da avere un olio combustibile (prodotto) stabile.

Severità del processo

La severità della reazione di visbreaking può essere misurata in termini di conversione per passaggio. Più è

alta la conversione, maggiore è la severità. Nelle unità di tipo coil, la conversione è fortemente influenzata dalla temperatura di uscita dal forno, che costituisce la principale variabile, e dal tipo di carica. Alte severità implicano alte temperature di uscita e producono alte conversioni e viceversa.

Nelle unità che trattano residui da vuoto, si adotta un singolo passaggio senza riciclo. La **tab. 2** riporta le rese tipiche di una unità di tipo coil a singolo passaggio (senza la distillazione flash sotto vuoto a valle di quella atmosferica dopo il forno), per una alimentazione costituita da un residuo sotto vuoto (530 $°C^+$ TBP) proveniente da un greggio ad alto contenuto di zolfo, con l'obiettivo di minimizzarne la viscosità.

Le condizioni di cracking in una unità di tipo coil sono relativamente miti con temperature di uscita dal forno di 460-485 °C e pressioni di uscita di 10-20 bar. La reazione viene normalmente condotta con un singolo passaggio (senza riciclo). Un tempo di residenza sufficiente (dell'ordine di minuti) viene assicurato nel forno in due sezioni: nella sezione di preriscaldamento, che riscalda la carica fino alla temperatura di reazione, e in quella di soaking (o di reazione), che fornisce il desiderato tempo di permanenza alle temperature di reazione.

Nelle unità dotate di camera di reazione, la temperatura di uscita dal forno viene abbassata a circa 450 °C, così che la maggior parte delle reazioni avviene nella camera di reazione stessa (soaker).

Aumentando la severità con l'aumento della temperatura di uscita dal forno, si riduce la resa in residuo (tar) e si aumenta quella in gasolio e prodotti leggeri; c'è inoltre minor necessità di flussante per regolare la viscosità del tar (al fine di produrre olio combustibile). Si ha però anche una riduzione della stabilità dell'olio combustibile e aumenta la tendenza a depositare coke nel forno e in altri punti dell'impianto; questo, nei casi estremi, può accorciare la durata del ciclo tra due fermate. Le reazioni di polimerizzazione che portano al coke sono favorite

tab. 2. Rese di unità di tipo coil alimentate con residuo da vuoto a 530 $°C^+$, proveniente da greggio ad alto contenuto di zolfo

Prodotto	Resa (% in peso)
H_2S	0,3
C_1-C_3	1,6
C_4	0,7
Benzina C_{5+} (*cut point* a 200 °C)	6,7
Gasolio (*cut point* a 350 °C)	12,4
Residuo (tar) a 350 $°C^+$	78,3

Queste rese sono tipiche di una particolare alimentazione e di un dato livello di conversione.

dalle alte conversioni, dall'alta pressione e dai lunghi tempi di residenza.

Una certa pressione è necessaria nel forno (tipicamente 10-20 bar) per mantenere liquidi i componenti più pesanti (gasoli e frazioni più altobollenti). Ciò limita le reazioni in fase vapore che aumentano le rese in gas leggeri nonché la formazione di coke. Se questo avviene, la pressione ha scarsa influenza sulla reazione di scissione del principale legame C—C nell'ambito del tipico range di pressioni operative del visbreaker summenzionate.

5.2.4 Processi

Unità di tipo coil di KBR e MWKL

Si riporta di seguito la descrizione di una moderna unità commerciale di KBR e MWKL del tipo coil (senza camera di reazione) che comprende una frazionatrice a pressione atmosferica e una colonna di flash sotto vuoto (uno schema semplificato è riportato in **fig. 4**).

La carica è un residuo proveniente da una unità di distillazione sotto vuoto, che viene preriscaldato per scambio termico con il fondo della colonna sotto vuoto e con il pumparound costituito da gasolio pesante (HGO, Heavy Gas Oil) prima di entrare nella sezione convettiva del forno di visbreaking, dotata di due passi. In questa sezione la carica è ulteriormente riscaldata e avviata alla prima sezione radiante, dove viene raggiunta la temperatura di inizio delle reazioni di cracking. Le reazioni sono quindi completate nella adiacente seconda sezione radiante (*soaker cell*, sezione di reazione).

I prodotti passano poi dalla sezione di reazione alla linea di trasferimento verso la colonna frazionatrice. Una speciale valvola di quench raffredda il flusso mediante una ricircolazione del gasolio pesante HGO proveniente dalla frazionatrice. La temperatura dell'effluente dal forno viene abbassata dal quench e da un ulteriore raffreddamento nella linea di trasferimento, prima di entrare nella zona flash della frazionatrice. La colonna separa l'effluente dal forno in un residuo (HGO), un gasolio leggero (LGO, Light Gas Oil) e prodotti di testa.

Questa separazione viene effettuata tramite una combinazione di deviatori e piatti (possono essere usate anche sezioni di riempimento). Una porzione del HGO caldo costituisce il riflusso circolante alla colonna. Il resto del gasolio caldo passa attraverso lo scambiatore della carica (quindi preriscaldandola) e un generatore di vapore. Il HGO freddo viene impiegato come pumparound, come quench oppure come riciclo al serbatoio di accumulo della carica (per l'avviamento). Il LGO estratto viene assoggettato a stripping con vapore e raffreddato. La corrente di LGO può essere combinata con gasolio leggero da vuoto per costituire un gasolio leggero da inviare a ulteriori trattamenti.

fig. 4. Unità di visbreaking commerciale di tipo coil.

Il vapore di testa della frazionatrice è parzialmente condensato prima di entrare nell'accumulatore di riflusso, dove la fase liquida è separata dai gas e dall'acqua acida. Parte del liquido costituisce il riflusso alla colonna e il resto, composto da naphtha di visbreaking non stabilizzata, viene inviato al limite batteria per essere ulteriormente trattato. I vapori di flash vengono anch'essi inviati al limite batteria per i successivi trattamenti. L'acqua acida viene inviata al trattamento effluenti. È prevista l'iniezione di inibitori di corrosione e di neutralizzanti nelle linee di testa della frazionatrice.

Il residuo della frazionatrice alimenta una colonna flash sotto vuoto. Nella configurazione tipica, la colonna sotto vuoto contiene quattro letti (oltre ai piatti di stripping) che separano il residuo atmosferico (tar) della frazionatrice in un vapore di testa (inviato al sistema di eiettori per fare il vuoto nella colonna), in un gasolio leggero da vuoto (LVGO, Light Vacuum Gas Oil), in un gasolio pesante (HVGO), in una frazione paraffinica (*slop wax*) e in un residuo di fondo (residuo sotto vuoto del visbreaking).

La maggior parte del LVGO viene prelevata come frazione laterale, dopo raffreddamento; il resto viene usato come pumparound di testa. Parte del HVGO viene impiegata come riflusso per la sezione di lavaggio (letto di fondo). La corrente paraffinica estratta sotto il letto di fondo viene normalmente riciclata come mezzo di quench alla frazionatrice principale o, in alternativa, può essere unita al residuo della colonna sotto vuoto.

Sotto il piatto di fondo viene inviato vapore di stripping per recuperare la frazione distillata inglobata dal residuo e altresì per ridurre la pressione parziale della zona flash. Se necessario, si può inviare ulteriore vapore nella linea di trasferimento tra la frazionatrice principale e la colonna sotto vuoto.

Il fondo della colonna sotto vuoto viene pompato attraverso dei filtri e raffreddato tramite gli scambiatori di preriscaldamento della carica. Parte del residuo freddo della colonna sotto vuoto viene riciclata alla base della frazionatrice principale come quench, per minimizzare la formazione di coke. La porzione restante viene inviata alla miscelazione degli oli combustibili. Si aggiunge un flussante e l'olio combustibile viene ulteriormente raffreddato prima di essere inviato, come prodotto, allo stoccaggio. Nel caso in cui il residuo venga impiegato per la produzione di bitume, non occorre aggiungere flussante e parte del flusso è deviata intorno a uno degli scambiatori di fondo.

Il gas proveniente dagli eiettori viene trattato con ammina in una colonna di assorbimento dotata di riempimenti. La testa di tale colonna viene inviata come combustibile al forno; la soluzione di ammina satura dell'assorbitore viene inviata alla rigenerazione.

Progettazione del forno reattore (furnace coil)

La progettazione di un forno di tipo coil implica varie importanti considerazioni. Il tipo a doppia cella con tubi orizzontali (KBR e MWKL) comprende anche la sezione convettiva. La doppia cella, fatta per includere sia la sezione riscaldante sia quella di reazione, non usa tubi verticali per questo servizio.

Le dimensioni delle sezioni riscaldanti e di reazione nel forno sono simili, ma durante il funzionamento il trasferimento di calore nei tubi di reazione è inferiore rispetto a quello nei tubi di riscaldamento. Ciò tende a ridurre la deposizione di coke nella sezione di reazione a spese di maggior deposito nella sezione riscaldante; tuttavia, poiché le temperature della sezione riscaldante sono più basse, questi effetti tendono a compensarsi. La regolazione delle

temperature relative delle due sezioni del forno ha l'effetto di cambiare il volume di reazione nel forno.

Dopo aver scelto il tipo di forno e le specifiche meccaniche adatte, è importante selezionare le maggiori variabili della progettazione di processo, che includono le dimensioni dei tubi e il calcolo del calore trasferito in ogni sezione.

Variabili primarie e secondarie di progetto sono (Alderton, 2004): *a*) tipo di forno; *b*) specifiche meccaniche del forno (inclusa metallurgia dei tubi); *c*) selezione delle dimensioni dei tubi e numero delle volute parallele; *d*) quantità di calore da trasferire a ogni sezione del forno; *e*) velocità dell'olio freddo (v. oltre); *f*) distanza tra i tubi; *g*) scelta del combustibile; *h*) eccesso d'aria; *i*) rapporto dei rendimenti del forno riferiti alle due reazioni; *l*) numero di bruciatori e calore fornito da ognuno di essi; *m*) massima temperatura di pelle (tubi puliti/sporchi) per ogni cella; *n*) basi per il progetto dei tubi.

La velocità dell'olio freddo (COV, Cold Oil Velocity), in metri al secondo, è così definita:

$$COV=\frac{\text{bbl/d a 60 °F (15,56 °C)}}{435{,}8\cdot\text{area totale di flusso}}$$

dove per area totale di flusso si intende il numero di flussi moltiplicato per l'area di flusso per ogni tubo in m^2.

Per le unità di visbreaking di tipo coil, la conversione viene normalmente fissata dalle esigenze di stabilità dell'olio combustibile. Se non ci sono specifiche per la stabilità, i limiti operativi possono essere posti dalla tendenza a formare coke nei tubi del forno. È normale pratica di sicurezza limitare la conversione al massimo livello compatibile con il limite di stabilità dell'olio combustibile. In pratica si è visto che l'iniezione di vapore nei tubi del forno tende a limitare la deposizione di coke.

La temperatura di uscita dal forno è controllata in modo da non superare 480-485 °C. La temperatura del film (a contatto con i tubi) può però essere sensibilmente più alta, con conseguenti overcracking e deposizione di coke nei tubi con l'andare del tempo. In ogni caso non si deve superare il limite di temperature compatibili con i materiali metallici adattati per i tubi.

Lo spessore dei tubi deve essere sensibilmente maggiore di quello calcolato per i forni normali, in quanto c'è sempre la possibilità di depositi locali di coke con risultanti punti caldi.

Unità di visbreaking dotate di camera di reazione

Come già detto, l'alternativa alle unità di tipo coil è l'impianto di visbreaking dotato di camera di reazione (soaker) a valle del forno; nel soaker avviene la maggior parte delle reazioni. Già nei primi impianti di Dubbs si impiegavano i soaker con flusso discendente, mentre le moderne unità impiegano il flusso ascendente. Per far sì che le reazioni avvengano nel soaker, piuttosto che nel forno reattore, la temperatura di uscita dal forno viene abbassata a circa 450 °C.

Non essendo la camera di reazione riscaldata ed essendo le reazioni di cracking leggermente endotermiche, c'è un calo di temperatura di circa 20 °C nel passaggio attraverso il soaker. Per limitare il rimescolamento si possono usare interni speciali, come il sistema di piatti perforati del processo Shell con soaker (Akbar e Geelen, 1981).

Rispettivi vantaggi delle tecnologie con e senza camera di reazione

Uno dei vantaggi della tecnologia è che non c'è rimescolamento e, quindi, non si verifica una distribuzione disomogenea durante il flusso, che può invece provocare overcracking nelle unità dotate di camera di reazione. Inoltre, poiché nelle unità di tipo coil il livello di conversione è più sensibile alle variazioni di temperatura, è più facile regolare il processo in funzione dei cambi di caratteristiche della carica, variando la temperatura di uscita dal forno.

Un vantaggio delle unità dotate di camera di reazione (Akbar e Geelen, 1981) è la possibilità di adottare forni più piccoli, risparmiando perciò sia in costi di investimento sia in costi operativi. Inoltre, i cicli operativi sono più lunghi in quanto la temperatura di pelle dei tubi del forno è minore, con minore formazione di coke. L'aggiunta di una camera di reazione a una unità di tipo coil può essere parte di una strategia per adeguare e aumentare la capacità dell'impianto.

Tecnologia di Wood

Tale tecnologia è una variante della tipologia coil, offerta da Foster Wheeler /UOP (Sieli, 1999), come alternativa più economica rispetto a una distillazione sotto vuoto; essa permette di aumentare le rese in gasolio pesante da visbreaking rispetto all'impianto senza colonna da vuoto.

La tecnologia di Wood ritarda il quench dopo l'uscita dal forno fino alla separazione del liquido e del vapore; in pratica viene utilizzata una pressione inferiore nella frazionatrice principale, per produrre un gasolio pesante. La formazione di coke è minimizzata con l'impiego di interni speciali. Anche i piatti di stripping del fondo sono stati modificati. Servono una colonna con maggior diametro e un compressore del gas umido, ma il costo è minore rispetto all'introduzione della distillazione sotto vuoto. Si produce una minor quantità di gasolio rispetto all'aggiunta del vuoto, ma la qualità del gasolio è superiore.

Assetti alternativi

Visbreaking/SDA/gassificazione

Una possibile soluzione per eliminare il residuo prodotto dal visbreaking è di combinare la tecnologia coil

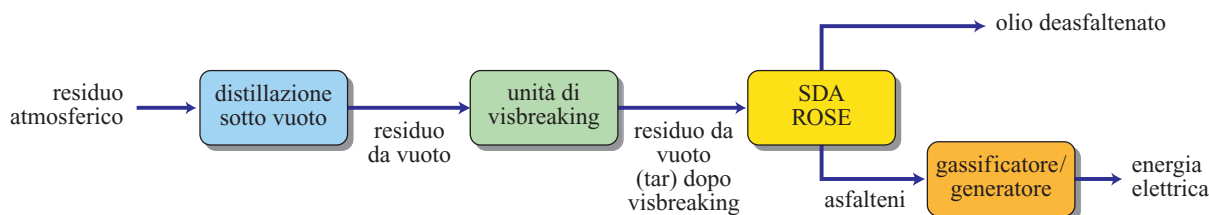



fig. 5. Configurazione con visbreaking, SDA e gassificazione.

di visbreaking (inclusa la distillazione sotto vuoto) con il deasphalting con solvente (SDA, Solvent DeAsphalting; processo ROSE), seguita dalla gassificazione degli asfalteni e dalla generazione di energia elettrica (Simons *et al.*, 1997; **fig. 5**).

Conversione Shell ad alta severità per gassificazione

Il processo Shell di conversione ad alta severità (DTC) rappresenta uno sviluppo del processo Shell con soaker (Douwes *et al.*, 1999). Si aumenta la severità nella camera di reazione per produrre un coke liquido come prodotto di fondo della colonna di vuoto. Il coke liquido non è adatto alla miscelazione come olio combustibile, ma può essere usato per alimentare una unità di gassificazione/generazione di energia. Il processo può trattare sia residui atmosferici sia sotto vuoto. La resa in distillati è maggiore, mentre è minore quella del residuo (come coke liquido).

Aquaconversion

Il processo Aquaconversion (Pereira *et al.*, 1998) è un processo di visbreaking catalitico in presenza di vapore sviluppato da PDVSA (Petróleos De Venezuela Sociedad Anónima) Intevep. La conversione massima è incrementata con l'aggiunta di un nuovo catalizzatore in fase omogenea, in presenza di vapore. Tale sistema rende possibile il trasferimento dell'idrogeno dall'acqua al residuo in un impianto di tipo coil. Ciò riduce la formazione di precursori di polimerizzazione che portano alla produzione di asfalteni.

5.2.5 Variabili operative

Gestione del forno di visbreaking

Le principali variabili di un forno con due celle (sezione riscaldante più sezione di reazione) sono la temperatura di uscita dalla sezione di riscaldamento e la temperatura di uscita dalla sezione di reazione.

La temperatura della sezione di riscaldamento è scelta in modo da portare la carica all'inizio del cracking, le cui reazioni avvengono nella sezione di reazione (soaker cell). La temperatura di uscita dalla sezione di reazione è regolata in base al livello di conversione desiderato per avere un residuo stabile, adatto alla produzione di oli combustibili. Il livello di conversione varia con il tipo di greggio; così, per esempio, se si alimenta un residuo da vuoto proveniente da un greggio a basso tenore di zolfo del Mare del Nord, si può operare a più alti livelli di conversione rispetto a quanto avviene lavorando un greggio medio-orientale ad alto contenuto di zolfo, pur producendo in entrambi i casi olio combustibile stabile. Si preferisce operare con temperature di uscita dalla sezione di reazione non superiori a 480-485 °C.

Considerate le cinetiche del primo ordine, se si riduce significativamente la portata, rispetto a quella di progetto (aumentando quindi il tempo di residenza), si deve ridurre la temperatura di uscita dal forno, per evitare una maggior conversione e una conseguente minor stabilità dell'olio.

Nelle unità dotate di soaker, per far fronte ai cambi di alimentazione o di conversione desiderata, si deve normalmente variare sia la temperatura di uscita dal forno, sia il tempo di residenza nel soaker. In alternativa, occorre una variazione maggiore (rispetto alle unità di tipo coil) della temperatura di uscita dal forno.

Gestione del quench e della frazionatrice principale

La temperatura dell'effluente dal forno deve essere abbassata impiegando HGO, per arrestare le reazioni di cracking. La temperatura del residuo che lascia il fondo della frazionatrice principale deve essere controllata a un valore ottimale, mediante raffreddamento con un flussante freddo. Se tale temperatura è troppo calda, ci sarà un coking eccessivo sul fondo della colonna; se è troppo fredda, la resa del gasolio nella colonna da vuoto sarà al di sotto di quella ottimale.

Gestione della colonna da vuoto

Risulta critica, per la conduzione della colonna flash sotto vuoto, la necessità di mantenere sempre un sufficiente lavaggio nella zona di lavaggio del fondo (quarto letto di fondo in una colonna dotata di quattro letti), al fine di evitare la formazione di coke. Per questa zona si raccomanda l'uso di una griglia a impaccamento.

Miscelazione dell'olio combustibile

Il residuo del visbreaking può essere generalmente impiegato per i seguenti usi: olio combustibile; bitume stradale (in alcuni paesi, come per esempio l'Italia); alimentazione per una unità di deasphalting con solvente o per una unità di gassificazione. L'olio combustibile deve rispettare un certo numero di requisiti: *a*) viscosità; *b*) contenuto di zolfo; *c*) densità; *d*) stabilità, secondo vari metodi.

Spesso i residui da visbreaking superano le specifiche per quanto riguarda la densità, il contenuto di zolfo e la viscosità. Di conseguenza, per rispondere alle specifiche, si devono aggiungere flussanti, i quali hanno solitamente un valore relativamente elevato nell'ambito dei prodotti di raffineria. Per una maggior stabilità del prodotto finale, in genere si preferiscono flussanti aromatici, come gli oli di riciclo leggeri, rispetto a prodotti paraffinici come il cherosene. Si usano comunemente anche gasoli da visbreaking.

Bibliografia citata

Akbar M., Geelen H. (1981) *Shell visbreaking uses soaker drum*, «Hydrocarbon Processing», 60, 81-85.

Alderton S. (2004) M.W. Kellogg Ltd Internal communication.

Asinger F. (1968) *Mono-olefins. Chemistry and technology*, Oxford, Pergamon Press.

Douwes B.A. *et al.* (1999) *Shell thermal conversion technology in modern power integrated refinery schemes*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 21-23 March.

Murphree E.V., Ciprios G. (1962) *Cracking and reforming*, in: Institute of Petroleum, *Modern petroleum technology*, London, IP, Chapter 9, 313-364.

Nelson W.L. (1941) *Petroleum refinery engineering*, New York-London, McGraw-Hill.

Pereira P. *et al.* (1998) *How to extend existing heavy oil resources through aquaconversion technology*, in: *Proceedings of the 17th Congress of the World Energy Council*, Houston (TX), 13-18 September.

Sieli G.M. (1999) *Visbreaking. The next generation*, «Heat Engineering», 62.

Simons H.J., Ersanilli B. (1997) *Residue upgrading, converting existing units to ROSE™*, in: *Proceedings of the M.W. Kellogg European refinery technology conference*, London.

Simons H.J. *et al.* (1997) *ROSE™ treatment to raise profitability of refinery residue gasification combined cycle*, in: *Proceedings of the 2nd International conference on gasification technology in practice*, Milan (Italy), 26-27 February.

David Bosworth

Kellogg, Brown & Root
Houston, Texas, USA

5.3

Cracking termico

5.3.1 Introduzione

Il cracking termico è un processo di decomposizione termica dei gasoli pesanti provenienti da distillazione diretta o da riciclo, condotto a temperature tra 450 e 540 °C e sotto pressioni moderate. Il processo viene realizzato in condizioni normalmente più severe rispetto al visbreaking. Le molecole più grandi dell'olio vengono decomposte termicamente in molecole più piccole e bassobollenti.

Il cracking termico permette al raffinatore di produrre naphtha (frazione benzina) e gasolio leggero a partire da gasoli pesanti (talvolta chiamati distillati paraffinosi), riducendo così la quantità di oli pesanti prodotti dalla raffineria. Nella sua accezione commerciale, il cracking termico implica normalmente il riciclo di gasoli non convertiti (provenienti da altri processi) fino a conversione pressoché completa (**fig. 1**). Prodotti del cracking termico sono: *a*) il tar (residuo) di pirolisi; *b*) il gasolio pesante non convertito; *c*) il gasolio leggero; *d*) la naphtha; *e*) il gas.

Il cracking termico fu inventato prima del 1914 quale processo primario per aumentare la produzione di benzina. Oggi questo impiego è sostanzialmente obsoleto in quanto, a partire dall'inizio degli anni Quaranta del 20° secolo, il cracking termico è stato progressivamente sostituito dal cracking catalitico fluido (FCC, Fluidized Catalytic Cracking) quale principale processo per la produzione di benzine in una raffineria complessa.

Nell'Europa occidentale il cracking termico è soprattutto limitato ad alcune delle raffinerie non dotate di unità FCC. Comunemente viene impiegato uno schema dotato di unità di visbreaking (**fig. 2**) che produce gasoli pesanti da riciclare al cracking termico. Il rapporto di riciclo (gasolio pesante di riciclo su carica fresca) viene di solito regolato per massimizzare la produzione di gasolio crackizzato.

Il processo di cracking termico può essere considerato un processo in fase mista: sebbene il gasolio pesante che reagisce sia in fase liquida, si forma anche una fase vapore, in quanto le reazioni di cracking producono anche componenti nell'intervallo della benzina e più leggeri. Le normali considerazioni cinetiche si riferiscono a temperatura, pressione e tempo di residenza; l'assenza di catalizzatori, tuttavia, semplifica sia le considerazioni chimiche sia quelle ingegneristiche.

Le reazioni vengono fatte avvenire con tempi di contatto relativamente brevi, di pochi minuti, nei serpentini di un forno. Il forno fornisce il calore necessario alle reazioni debolmente endotermiche di cracking, oltre a riscaldare il fluido dalla temperatura di ingresso a quella di uscita dal reattore.

Le principali variabili operative sono la temperatura di uscita, la portata e il rapporto di riciclo. Queste, insieme al tipo di carica, influenzano la severità del cracking, che è solitamente misurata in termini di conversione per passaggio (v. cap. 5.2). All'ingresso del forno è necessario avere una pressione tale da mantenere in fase liquida il prodotto in uscita (tipicamente 7 bar, quale pressione minima all'uscita dai serpentini del forno). Alcuni detentori di processi di cracking termico preferiscono operare a pressioni sensibilmente più alte per minimizzare la formazione di coke e quindi massimizzare la lunghezza dei cicli tra due decoking. La temperatura

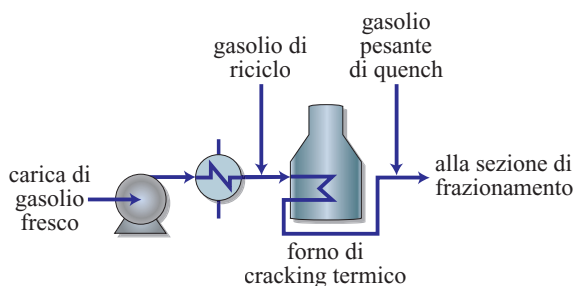
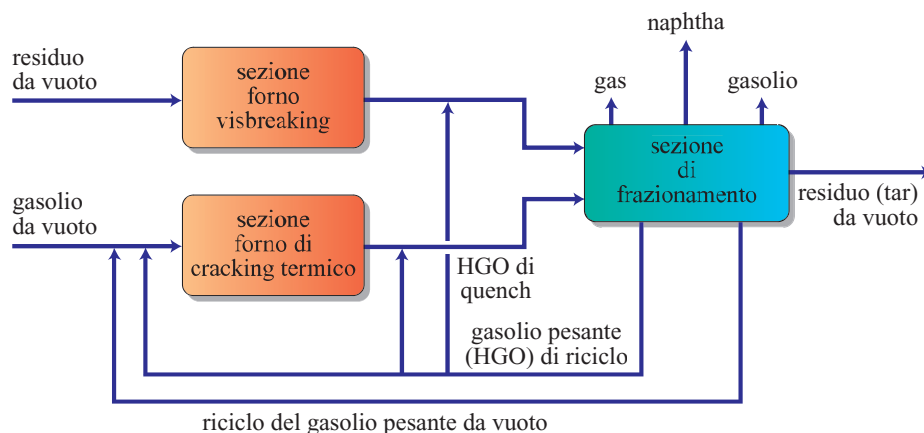



fig. 1. Schema di flusso semplificato della sezione reattore di un cracking termico.

fig. 2. Schema a blocchi di una unità combinata di cracking termico/visbreaking.

massima di reazione è limitata dai materiali metallici adottati (acciai legati) per i tubi dei forni.

5.3.2 Evoluzione dei processi

Il cracking termico fu inizialmente commercializzato da William Burton negli Stati Uniti (Burton, 1913) con l'adozione di serbatoi riscaldati a pressione (boiler), di un condensatore e di un serbatoio di accumulo, in un processo discontinuo per crackizzare a benzina gasoli paraffinici con intervallo di ebollizione tra 315 e 370 °C. Il successivo sviluppo del processo fu spinto dalla rapida espansione dell'industria automobilistica.

Il processo continuo fu introdotto da Jesse Dubbs e dal figlio Carbon Petroleum Dubbs nel 1919 circa (Dubbs, 1921); il cosiddetto processo Dubbs fu ulteriormente migliorato da Gustav Egloff (Egloff, 1925). La carica dell'olio veniva alimentata a un serpentino riscaldato e quindi inviata a un recipiente di separazione (più tardi chiamato evaporatore); le migliorie di Egloff comprendevano il riscaldamento relativamente blando dei gasoli pesanti in serpentini separati: ciò permise in seguito l'impiego di greggi 'toppati' (privati dei componenti leggeri) come carica al processo. Il greggio toppato veniva frazionato in una colonna separata di distillazione e il residuo sottoposto a cracking blando in un serpentino a temperatura inferiore al consueto. Questo costituiva la base del processo Dubbs (Murphree e Ciprios, 1962).

Circa nello stesso periodo venivano sviluppati vari altri processi, come il Winkler-Koch e il Donnelly (Nelson, 1941) e si verificò presto una questione legale per problemi di brevetti.

Gli sviluppi dei processi commerciali nelle decadi successive presero in considerazione i seguenti aspetti:

- il limite della conversione per passaggio al 10-20% per diminuire la deposizione di coke e la produzione di gas, con riciclo del gasolio non convertito al serpentino di riscaldamento: la carica diventa così una miscela di gasolio fresco e olio di riciclo;
- l'impiego di un'adatta corrente di quench (raffreddamento rapido), un gasolio pesante atmosferico, per limitare il tempo di reazione e quindi il cracking eccessivo (*overcracking*);
- lo sviluppo di processi integrati, comprendenti una combinazione di cracking termico e di visbreaking: ciò ha permesso di alimentare un residuo atmosferico, come veniva fatto nel processo Dubbs (con le migliorie di Egloff) che usava anche una camera di reazione a valle, per completare la reazione;
- l'impiego di un forno con due celle radianti contenente due sezioni separate per il riscaldamento radiante e la reazione (*soaking*).

Dopo la Seconda Guerra Mondiale, la richiesta di carburanti ad alto numero di ottano per i motori fece sì che il cracking catalitico a letto fluido soppiantasse il cracking termico convenzionale. La benzina prodotta per cracking termico di un gasolio pesante ha un numero di ottano, espresso come (NOR)+(NOM)/2 (dove NOR e NOM sono rispettivamente il Numero di Ottano Research e il Numero di Ottano Motor) tipicamente compreso tra 60 e 70, mentre un moderno FCC produce benzina con (NOR+NOM)/2 pari a circa 86. A partire dal 1960 il cracking termico convenzionale da solo (non abbinato al visbreaking), impiegato per produrre benzine come prodotto primario, divenne obsoleto.

M.W. Kellogg Ltd. (MWKL) e l'associata Kellogg Brown & Root (KBR) hanno progettato vari impianti di cracking termico nella seconda metà del 20° secolo, spesso in combinazione con il visbreaking (v. cap. 5.2). L'impiego della camera di reazione a valle è stato abbandonato.

In Europa e altrove, il cracking termico è sopravvissuto nel nuovo millennio tipicamente in combinazione con il visbreaking. Lo scopo principale del processo è tuttavia passato dalla produzione di prodotti nel campo delle benzine alla produzione prevalente di

prodotti nel campo dei gasoli (gasoli leggeri e pesanti da cracking), in quanto il gasolio per autotrazione è diventato un prodotto molto richiesto, soprattutto in Europa. L'alimentazione per l'unità è tipicamente costituita da cariche separate di gasoli pesanti per il cracking termico e da residui da vacuum per il visbreaking. Il rapporto di riciclo per il cracking termico è definito come:

$$\text{rapporto di riciclo} = \frac{\text{carica fresca di gasolio pesante} + \text{gasolio pesante da cracking}}{\text{carica fresca di gasolio pesante}}$$

Si usa un sistema di frazionamento comune con il visbreaking, con il gasolio pesante (atmosferico e da vuoto) e i gasoli da cracking che formano il riciclo ai serpentini del forno di cracking termico. Si ottiene la massima produzione di gasolio da cracking mediante l'ottimizzazione della conversione per passaggio e del rapporto di riciclo nei serpentini del forno; in pratica si impiega un riciclo maggiore rispetto a quello impiegato per massimizzare la produzione di benzina.

5.3.3 Chimica, termodinamica e cinetica

Le principali reazioni dei processi termici sono numerose e le loro interazioni risultano complesse (v. cap. 5.2). Il cracking termico dei gasoli pesanti è condotto in condizioni di media severità, con temperature massime di circa 540 °C (più severe rispetto a quelle più blande del visbreaking, ma meno severe di quelle del cracking termico degli idrocarburi leggeri).

Le reazioni predominanti sono di due tipi (Murphree e Ciprios, 1962; Asinger, 1968): scissione del legame carbonio-carbonio, con formazione di molecole più piccole paraffiniche e olefiniche; deidrogenazione (rottura del legame C—H), con formazione di olefine, aromatici e idrogeno.

Per maggiori dettagli sulle reazioni relative alla scissione del legame carbonio-carbonio, alla deidrogenazione, nonché alle altre reazioni di isomerizzazione e polimerizzazione, v. cap. 5.2; i meccanismi di reazione per il cracking termico sono infatti gli stessi del visbreaking. Lo stesso vale per le cinetiche globali del processo (v. cap. 5.2) che, a basse conversioni per passaggio, risultano essere del primo ordine.

L'alimentazione tipica al reattore di cracking termico, costituita da gasolio pesante (da vuoto o atmosferico), è più leggera rispetto a quella del visbreaking (residuo da vuoto). Ciò significa che, a una data temperatura di reazione, si riscontra una minor tendenza a formare coke nel cracking termico, rispetto al visbreaking.

Concetto di conversione

La conversione per passaggio è definita da KBR e da MWKL come il volume per cento convertito (per ogni passaggio), a prodotto con intervallo di ebollizione 0-200 °C, a partire da alimentazioni 350 °C+TBP. I gas leggeri e i componenti nell'intervallo del gasolio sono esclusi da questa misura della conversione. La conversione per una data alimentazione è scelta in modo da ottenere come prodotto secondario un olio combustibile stabile.

Concetto di severità

La severità di reazione può essere misurata in termini di conversione per passaggio: maggiore è la conversione, maggiore è la severità. La conversione è influenzata dalla temperatura di uscita dal forno (principale variabile operativa), dal tipo di carica e dalla pressione operativa (una importante variabile di progetto e operazione).

Stabilità dell'olio combustibile

La stabilità del residuo (olio combustibile) può essere misurata dal valore di peptizzazione (P-value). Tale stabilità può essere più generalmente confermata tramite prove di filtrazione a caldo internazionalmente accettate, come ISO10307-1 e ISO10307-2 (per maggiori informazioni sul test P-value e sulle relazioni tra chimica e stabilità, v. cap. 5.2).

Alcuni dati relativi alle rese

La **tab. 1** riporta dati tipici di rese di uno dei primi impianti di visbreaking-cracking termico degli anni Sessanta del 20° secolo. L'impianto (visbreaking di tipo coil a singolo passaggio) era alimentato con una miscela di residui atmosferici libici/locali e con distillati paraffinosi di cracking provenienti da una colonna da vuoto e alimentati a un forno di tipo coil separato (**fig. 3**). I dati sono stati ottenuti con rapporto di riciclo di 2,25. La conversione per passaggio per il gasolio pesante (già parzialmente crackizzato) nel forno di riciclo era moderata,

tab. 1. Rese tipiche di un impianto combinato di cracking termico/visbreaking degli anni Sessanta

Prodotto	Resa (% in peso)
Gas secco	2,2
C_4	1,0
C_5-185 °C	11,9
Gasolio	29,2
Blend stock	8,9
Tar da vuoto	46,8
Totale	100

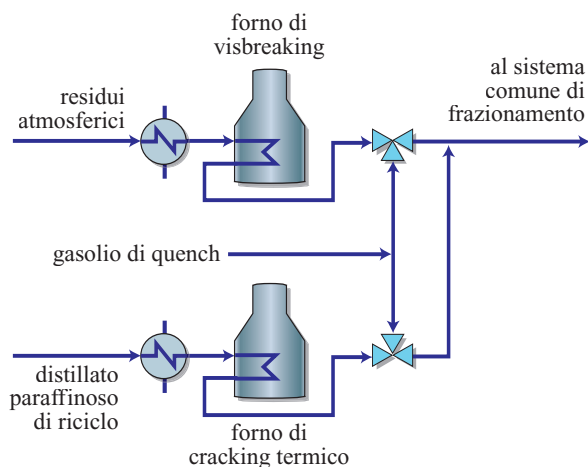



fig. 3. Sezione di reazione di un impianto combinato di cracking termico/visbreaking di Kellogg (inizi anni Sessanta).

con una temperatura di uscita di 485 °C. La conversione per passaggio nel visbreaking era forzata per avere un olio combustibile stabile, con una temperatura di uscita dal forno di 477 °C.

Nel reattore di cracking termico di un moderno impianto combinato MWKL (cracking termico più visbreaking) è possibile avere conversioni più alte e quindi maggiori rese di gasolio. Ciò si ottiene usando cariche parzialmente fresche (gasolio pesante da distillazione diretta) e cariche parzialmente riciclate nel cracking termico, invece di cariche di riciclo da altri processi. In tal caso la carica può essere considerata meno refrattaria e tale da permettere maggiori livelli di conversione.

L'effetto di aumentare la pressione operativa è quello di ridurre la propensione a formare coke mediante reazioni secondarie di polimerizzazione/condensazione. Tuttavia, l'allungamento dei cicli tra due decoking va confrontato con l'aumento di capitale necessario per la costruzione di un forno e di sistemi di alimentazione operanti a maggior pressione. Le diverse società di progettazione e processo hanno punti di vista diversi per quanto riguarda la scelta delle pressioni operative dei cracking termici.

5.3.4 Processi

Processo Dubbs

Il processo Dubbs di UOP (Universal Oil Products) è il processo originale con due serpentini e soaker (camera di reazione) a valle (Murphree e Ciprios, 1962), che produceva crackizzati a partire da residui atmosferici e che divenne obsoleto tra il 1940 e il 1950 a causa dell'avvento del FCC.

Processo Shell Thermal Gasoil

È un processo di conversione combinato che usa residuo e distillato paraffinoso (gasolio da vuoto; Douwes *et al.*, 1999) con una configurazione simile al processo MWKL riportato nel par. 5.3.2, tranne per il fatto che vengono usati una camera di reazione a flusso ascendente e un ciclone a valle del forno di visbreaking. Alimentazioni tipiche sono i residui atmosferici o da vuoto.

Processo KBR e MWKL di cracking termico/visbreaking

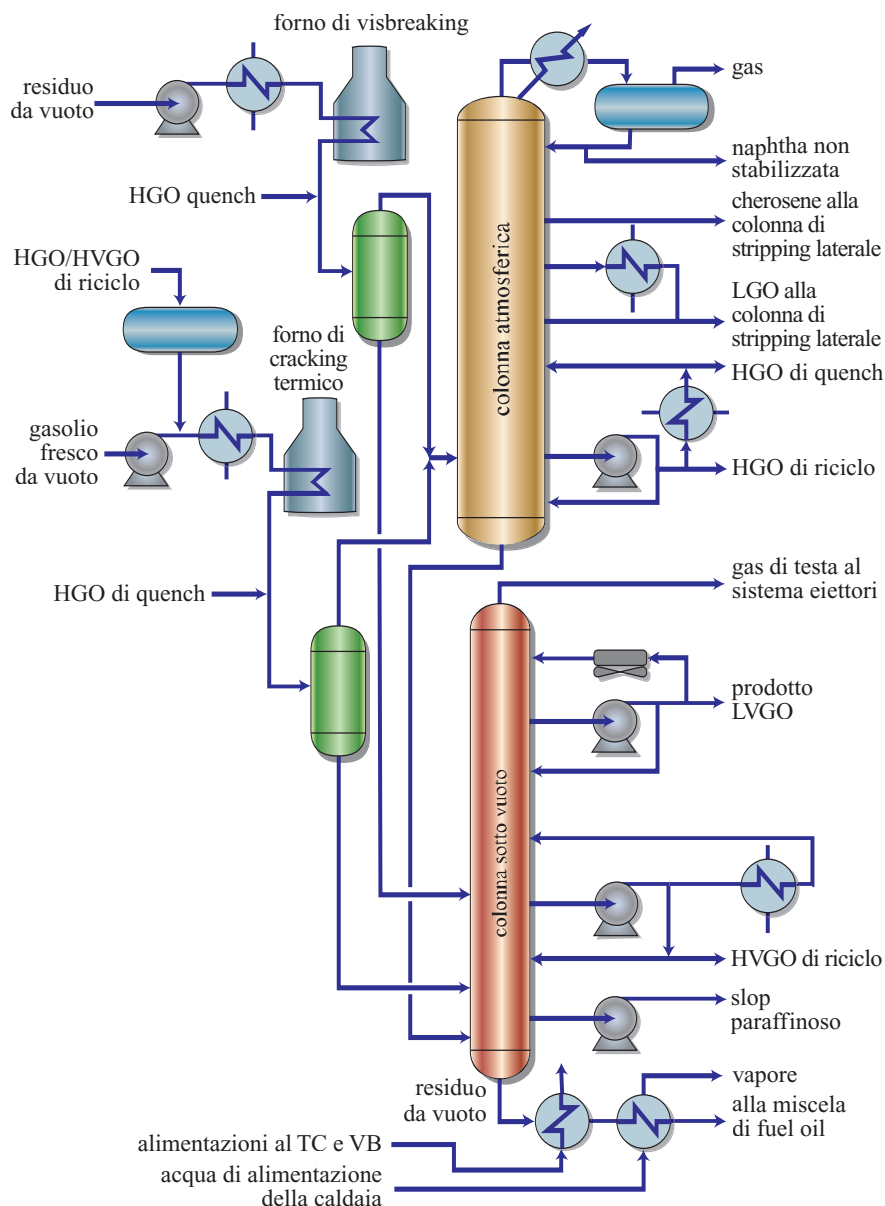
Un moderno processo KBR e MWKL di cracking termico/visbreaking è riportato nella **fig. 4**. Esso impegna una carica parzialmente fresca (gasolio pesante da distillazione diretta) e parzialmente riciclata nel forno di cracking, invece che solo gasolio pesante di riciclo (usato nell'impianto MWKL del 1960). Ciò consente una conversione per passaggi più alta di quella che si otterrebbe usando una carica paraffinica di riciclo (da altri processi), con conseguente aumento dei distillati ottenuti da cracking. Rese tipiche del forno di cracking termico sono riportate in **tab. 2**; per le rese tipiche del forno di visbreaking, v. cap. 5.2. La carica al cracking termico (TC, Thermal Cracking) consiste in gasolio pesante (HGO, Heavy Gas Oil) e/o gasolio pesante da vuoto (HVGO, Heavy Vacuum Gas Oil) che sono integrati da HGO e HVGO riciclati dalle colonne atmosferiche e sotto vuoto del TC e del visbreaking (VB).

La carica al TC è preriscaldata per scambio con il tar di VB prima di entrare nel forno del TC; il forno TC è del tipo a due celle. La carica viene prima riscaldata nella sezione di conversione e poi nella radiante della prima cella. La temperatura nella successiva cella di reazione (*soaker cell*) viene regolata in modo da avere una temperatura di uscita di circa 480-540 °C, sulla base della conversione richiesta e della lunghezza del ciclo voluta. La pressione di uscita è compresa nell'intervallo fra 10 e 40 bar. I prodotti crackizzati termicamente lasciano la

tab. 2. Rese tipiche di cracking termico alimentato con gasolio da vuoto derivato da un greggio ad alto contenuto di zolfo

Prodotto	Resa (% in peso)
C_4^-	8,8
C_5-200 °C	28,8
Gasolio leggero	46,8
HGO/HVGO	0,0
Tar (da cracking) termico (>530°C)	15,6
Totale	100

Queste rese sono tipiche per una particolare alimentazione e un dato livello di conversione.

fig. 4. Schema di flusso semplificato di un impianto commerciale combinato di cracking termico/visbreaking.

cella di reazione ed entrano nella linea di trasferimento; interviene immediatamente un raffreddamento (quench) tramite una valvola apposita, mediante ricircolazione di HGO proveniente dalla frazionatrice principale. L'effluente dal forno entra quindi in un separatore del tar a bassa pressione (solitamente chiamato evaporatore). Il vapore effluente dal separatore viene ulteriormente raffreddato nella linea di trasferimento ed entra nella frazionatrice principale. Il liquido di fondo del separatore del tar viene poi raffreddato, con il residuo freddo della colonna di vuoto del visbreaking, e inviato direttamente alla colonna da vuoto o a un preflash a monte della colonna da vuoto.

L'alimentazione nella zona flash della frazionatrice principale comprende i vapori provenienti sia dagli evaporatori del TC, sia dal VB. Il liquido che scende dalla zona flash si unisce con il residuo freddo della torre di vuoto per costituire il fondo della frazionatrice, dopo che sono stati eliminati i componenti leggeri tramite stripping, mediante vapore a bassa pressione. I vapori che lasciano la parte superiore della zona flash vengono raffreddati nella sezione di evaporazione mediante una pioggia di riflusso circolante di HGO. Tali vapori raggiungono la sezione superiore della frazionatrice dove si realizza una separazione in componenti leggeri di testa, LGO e HGO, mediante piatti, deviatori o sezioni di riempimento.

HGO liquido viene estratto dal piatto superiore tramite una pompa. Una porzione calda di HGO costituisce il riflusso alla frazionatrice principale. HGO freddo viene impiegato come riflusso circolante (pumparound)

o come alimentazione di riciclo, tramite un altro accumulatore e una pompa che lo invia al serbatoio di carica. L'estrazione di LGO viene assoggettata a stripping con vapore e quindi raffreddata. La frazione di testa viene parzialmente condensata e inviata all'accumulatore di riflusso. Qui gli idrocarburi liquidi sono separati dal gas di visbreaking e dalle acque acide; una parte del liquido viene ripompata in colonna come riflusso e un'altra parte (prodotto costituito da naphtha di VB non stabilizzato) viene pompata al limite di batteria per ulteriori trattamenti. I vapori dell'accumulatore sono normalmente compressi e inviati altrove; l'acqua acida viene pompata al limite di batteria.

Il fondo della frazionatrice e il fondo del separatore del tar costituiscono la carica alla colonna da vuoto. Tipicamente la colonna da vuoto contiene quattro sezioni, oltre ai piatti di stripping, per separare il tar atmosferico in vapore di testa (agli eiettori), LVGO, HVGO, slop paraffinoso (*slop wax*) e residuo di fondo (tar VB da vuoto).

La corrente di slop wax viene normalmente riciclata come flusso di quench alla colonna frazionatrice o viene aggiunta al residuo nel vacuum. Parte del LVGO è usata come residuo (secondo letto) e parte del HVGO viene altresì usata come riflusso per lavare la sezione (quarto letto). Sotto il piatto di fondo viene iniettato vapore di stripping; il residuo della colonna da vuoto, a circa 370 °C, è filtrato e raffreddato per scambio con l'alimentazione al TC e al VB. I residui freddi del vuoto vengono altresì riciclati alla base della colonna frazionatrice principale, come quench per minimizzare il coking, e agli accumulatori situati a valle dei quench dell'effluente dal forno.

Bibliografia citata

Asinger F. (1968) *Mono-olefins. Chemistry and technology*, Oxford, Pergamon Press.

Burton W.M. (1913) US Patent 1049667 to Standard Oil of Indiana.

Douwes B.A. *et al.* (1999) *Shell thermal conversion technology in modern power integrated refinery schemes*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 21-23 March.

Dubbs C.P. (1921) US Patent 1392629.

Egloff G. (1925) US Patent 1537593 to UOP.

Murphree E.V., Ciprios G. (1962) *Cracking and reforming*, in: Institute of Petroleum, *Modern petroleum technology*, London, IP, Chapter 9, 313-364.

Nelson W.L. (1941) *Petroleum refinery engineering*, New York-London, McGraw-Hill.

David Bosworth

Kellogg, Brown & Root
Houston, Texas, USA

6.1

Cracking catalitico

6.1.1 Fondamenti e sviluppo

Introduzione

Dopo circa 70 anni di attività, all'inizio del nuovo millennio il cracking catalitico mantiene ancora la sua posizione di principale processo di conversione di frazioni pesanti dell'olio in prodotti più leggeri, soprattutto benzina.

Storicamente, la distinzione tra raffinerie a ciclo semplice e raffinerie di conversione si è basata sull'assenza o la presenza del cracking catalitico nel ciclo di produzione.

Primo vero processo catalitico dell'industria della raffinazione, il cracking rimane tuttora uno dei processi catalitici più importanti dell'industria petrolchimica, sia per dimensioni degli impianti sia per quantità di catalizzatore.

Il suo avvento ha decisamente contribuito alla comprensione dei meccanismi di catalisi acida che portano alla formazione dei carbocationi, a partire da molecole idrocarburiche.

Rispetto al suo precursore (ovvero il processo termico di cracking), il cracking catalitico presenta numerosi vantaggi, tra cui miglior resa in benzina ($\geqslant$50% in peso rispetto alla carica), maggiore qualità della benzina ottenuta e minor produzione di sottoprodotti gassosi, liquidi e solidi (coke). Le frazioni gassose possono costituire l'alimentazione per processi di alchilazione (v. cap. 4.3), di produzione di metil *ter*-butiletere o MTBE (v. cap. 4.4) e per impianti di polipropilene; le frazioni liquide pesanti (*cycle oil*) sono ottime cariche per la produzione di nerofumo (**fig. 1**). L'uso degli alchilati e degli eteri è stato favorito, a partire dall'ultima decade del 20° secolo, dalla riduzione del contenuto di aromatici e benzene nelle benzine commerciali.

Tipiche cariche per il cracking catalitico sono i distillati altobollenti ottenuti mediante distillazione sotto vuoto e i residui deasfaltati o idrogenati.

Gli ultimi sviluppi del processo permettono anche l'alimentazione parziale di residui atmosferici, però in miscela con la carica distillata, in quanto il processo avviene in fase vapore; i residui, inoltre, disattivano più rapidamente il catalizzatore.

Grazie alla versatilità e alla capacità di rinnovarsi ed evolvere continuamente, il cracking catalitico ha resistito a lungo agli 'attacchi' di altri processi di conversione, soprattutto dell'hydrocracking (v. cap. 6.2).

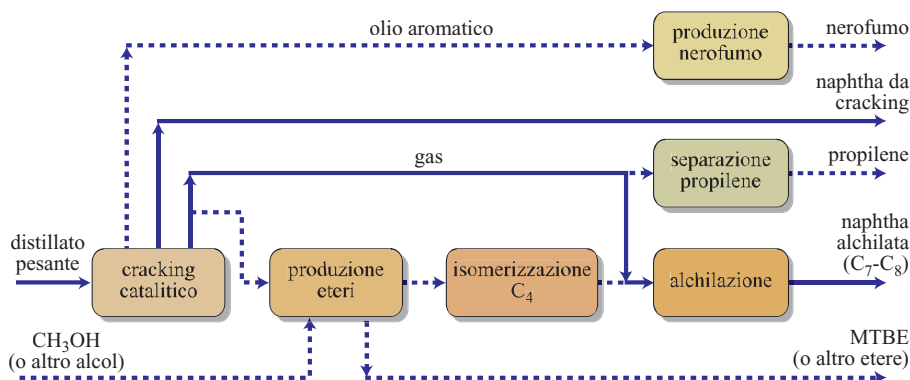
Non è escluso che la preminenza del suo ruolo nell'ambito dei processi catalitici venga ridimensionata, sia per le mutate esigenze del mercato (minor richiesta di benzina a favore di altri carburanti), sia per la necessità di ottenere direttamente prodotti privi di zolfo, sia per l'affermarsi di processi capaci di convertire direttamente i residui. Il cracking catalitico rimarrà comunque, ancora per molti anni, un processo fondamentale per l'industria della raffinazione.

Evoluzione dei processi

Nonostante alcuni precedenti tentativi di migliorare il processo termico con l'aggiunta di varie sostanze (non sempre definibili come catalizzatori), fu solo negli anni Trenta del 20° secolo che il cracking catalitico raggiunse un'importanza commerciale, grazie all'opera di Eugène Houdry (v. cap. 1.1).

La prima unità, dotata di tre reattori a letto fisso, fu avviata nel 1936 negli Stati Uniti; il catalizzatore era costituito da un'argilla naturale a base di montmorillonite. Nello stesso anno sorse il primo impianto per rifornire di 'terre attivate' (con acido) gli impianti catalitici e, nel 1940, la Houdry Corporation avviò un impianto per la produzione di silicoalluminati sintetici.

Il processo a letto fisso era di difficile gestione per quei tempi in quanto i tre reattori alternavano le fasi di reazione con quelle di rigenerazione, con bonifiche intermedie. Nonostante l'aumento del numero di

fig. 1. Processi a valle del cracking catalitico. La configurazione più comune prevede l'alchilazione direttamente a valle del cracking.

reattori (sei) e l'introduzione di commutatori elettrici a tempo (*cycle timer*) per regolare l'apertura e la chiusura di tutte le valvole dei vari circuiti (dell'olio, del vuoto, dell'aria e del vapore), il processo rimaneva complesso e impegnativo.

Sotto la spinta degli eventi bellici, iniziarono gli esperimenti per passare a impianti a letto mobile (TCC, Thermofor Catalytic Cracking) e a letto fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking), che furono avviati quasi contemporaneamente negli anni 1942-43 negli Stati Uniti.

Nei reattori a letto mobile il movimento del catalizzatore fu realizzato dapprima mediante elevatori meccanici a tazze e successivamente con aria: si ottenne così la rigenerazione continua del catalizzatore, con conseguenti migliori rese e qualità dei prodotti.

Gli stessi vantaggi si ottennero fluidizzando il letto con la carica vaporizzata (nel reattore) e con l'aria (sul rigeneratore).

Il catalizzatore era costituito da sfere di circa 3 mm di diametro e da microsfere (polvere), rispettivamente per il processo TCC e FCC.

Dopo una competizione durata qualche decennio, la tecnologia a letto fluido ha soppiantato quella a letto mobile così che, già alla fine del 20° secolo, le unità TCC erano molto rare.

A sua volta, il processo FCC ha subito nel corso degli anni continue evoluzioni che lo hanno mantenuto sempre attuale. Una delle più importanti è stata, all'inizio degli anni Sessanta, l'introduzione dei catalizzatori zeolitici (capaci di 'selezionare' le molecole in reazione), che ha rivitalizzato notevolmente il processo.

Le migliorate efficienza e stabilità dei catalizzatori hanno portato all'eliminazione del reattore tradizionale e all'introduzione del *riser reactor*; sono stati realizzati anche sistemi di rigenerazione del catalizzatore più efficienti. Un ulteriore balzo in avanti è stato possibile grazie a catalizzatori, sempre zeolitici (ZSM-5), capaci di migliorare il numero di ottano delle benzine prodotte e grazie all'introduzione di una serie di nuovi additivi e passivanti.

Reazioni del cracking catalitico

Le temperature relativamente elevate del processo (>450 °C) comportano la formazione di radicali liberi e il verificarsi di reazioni termiche. Tali reazioni sono scarsamente selettive e producono molecole gassose leggere di tipo metano ed etano, nonchè la formazione di olefine.

Sebbene queste ultime possano essere precursori della formazione di carbocationi, le reazioni termiche vanno limitate operando a temperature il meno possibile elevate.

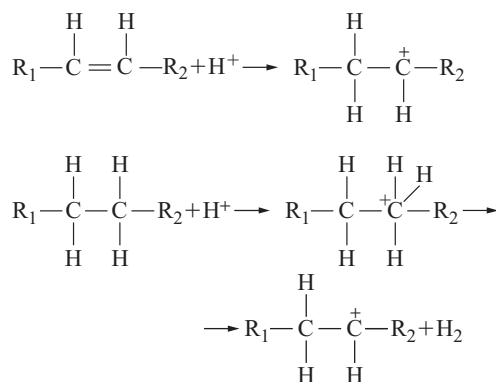
Le reazioni catalitiche di cracking comprendono l'isomerizzazione, la β-scissione delle paraffine, la deidrogenazione, il trasferimento di idrogeno e vari tipi di reazioni di condensazione. Le principali di esse, per le varie classi di idrocarburi, sono riassunte nella **tab. 1**.

I catalizzatori di tipo acido promuovono la formazione di intermedi carbocationici piuttosto che di radicali liberi, migliorando le rese e la selettività.

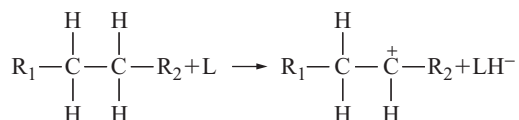
Carbocationi possono formarsi a partire da una olefina, in presenza di siti acidi di Brönsted nel catalizzatore, oppure per protonazione di una paraffina o di un naftene:

$$R_1-CH=CH-R_2+H^+ \longrightarrow R_1-CH_2-\overset{+}{C}H-R_2$$

$$R_1-CH_2-CH_2-R_2+H^+ \longrightarrow R_1-CH_2-\overset{+}{C}H(H)-R_2 \longrightarrow$$

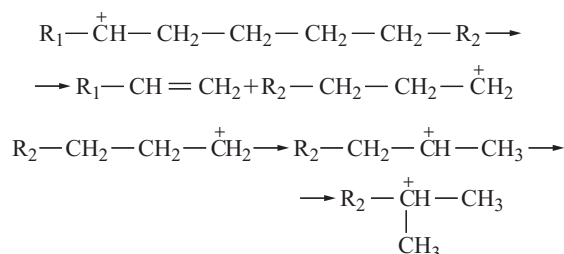
$$\longrightarrow R_1-CH_2-\overset{+}{C}H-R_2+H_2$$

Il primo di questi meccanismi è unanimemente accettato e, se comparato con altri meccanismi, è notevolmente più veloce. È comunemente accettata l'ipotesi che carbocationi possano formarsi anche a partire da siti di

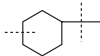
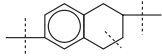
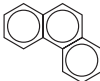
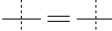
tipo Lewis, presenti sul catalizzatore insieme a quelli di Brönsted:

$$R_1-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-R_2+L \longrightarrow R_1-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{+}{C}}-R_2+LH^-$$

Essendo deficitari di elettroni, i siti di tipo Lewis possono stabilizzare uno degli idrogeni in forma H^- e formare il carbocatione complementare.

I carbocationi formati sulla superficie del catalizzatore tendono a isomerizzare verso la forma più stabile (da carbocatione primario a secondario a terziario); in quest'ultimo stato il carbonio recante la carica è legato ad altri tre atomi di carbonio. Riferendosi a una catena paraffinica, dopo la formazione dello ione carbonio possono verificarsi più possibilità: la prima è la eventuale isomerizzazione verso una forma più stabile; la seconda, endotermica, comporta la rottura del legame C—C in posizione β rispetto alla carica, con formazione di una olefina e di un carbocatione paraffinico instabile, che isomerizza successivamente:

$$R_1-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-R_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R_1-CH=CH_2+R_2-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H_2$$

$$R_2-CH_2-CH_2-\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow R_2-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R_2-\underset{CH_3}{\overset{+}{C}}H-CH_3$$

La probabilità di β-scissione aumenta se la configurazione del carbocatione originario è favorevole (terziario o secondario, piuttosto che primario). Esistono anche ulteriori possibilità: il carbocatione libera un protone e si trasforma in olefina, o si satura prendendo un protone dal sito attivo del catalizzatore, oppure reagisce con una olefina, alchilandola.

Le olefine si comportano in modo analogo, con la differenza che il loro cracking è molto più veloce, data la maggior predisposizione a formare carbocationi; esse possono però anche oligomerizzare e ciclizzare contribuendo, insieme agli aromatici, alla formazione di coke.

Il meccanismo di rottura in β comporta una rottura preferenziale dei legami interni alla molecola; gas non condensabili, come metano, etano ed etilene, che si formerebbero per rottura dei legami terminali, sono quindi presenti solo in piccole quantità, contrariamente a quanto avviene nei processi termici. Le olefine che si formano hanno infatti 3 o 4 atomi di carbonio e costituiscono ottime alimentazioni per i processi a valle (v. ancora la fig.1).

La formazione di olefine è comunque mediamente inferiore a quanto previsto dai meccanismi sopra visti. Ciò è dovuto alle reazioni esotermiche di trasferimento di idrogeno da molecole di cicloalcani donatrici a molecole insature, con formazione di composti aromatici e di paraffine.

Questa reazione è probabilmente importante quanto la rottura dell'anello naftenico, con formazione di isoalcani.

La reattività dell'anello naftenico aumenta con il grado di sostituzione, ovvero con la possibilità di formare carbocationi terziari sull'anello. Solo le catene laterali, più lunghe, vengono spezzate: i gruppi metilici ed etilici non vengono in genere toccati, causa l'elevata

tab. 1. Principali reazioni di cracking per varie classi di idrocarburi

Idrocarburi	Struttura schematica	Reazioni principali	Prodotti principali
Paraffine		Rottura della molecola in punti diversi: difficile rottura dei legami C—C	Paraffine e olefine con almeno 3 o 4 atomi di C; piccole quantità di metano
Nafteni		Rottura dell'anello e delle catene laterali	Paraffine e olefine; piccole quantità di aromatici
Naften-aromatici		Apertura dell'anello naftenico; rottura delle catene laterali degli anelli aromatici	Paraffine, olefine e aromatici
Aromatici senza catene laterali		Cracking trascurabile	Coke
Aromatici con catene laterali		Rottura delle catene lineari	Olefine e aromatici
Olefine		Rottura delle catene in vari punti	Olefine ramificate; paraffine; diolefine

energia di formazione degli ioni corrispondenti. In tal caso si può avere la isomerizzazione da anello con 5 atomi carbonio ad anello con 6 atomi di carbonio, più reattivo.

Quanto sopra detto vale anche per la dealchilazione degli aromatici, il cui anello è però molto stabile e non viene spezzato; può però essere coinvolto in reazioni di condensazione con formazione di coke. I metilaromatici possono subire una disproporzione: così, partendo da toluene, si possono formare benzene e xilene.

La formazione di coke

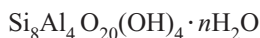
Il temine coke indica il materiale che si deposita sul catalizzatore durante il processo e che viene ossidato nella fase di rigenerazione, producendo l'energia necessaria alle reazioni di cracking. È costituito da una serie di componenti ad alto contenuto di carbonio (⩾90%), prevalentemente sotto forma di anelli aromatici condensati. La sua composizione dipende dal tipo di alimentazione, dal contenuto di contaminanti come V, Ni, Fe che catalizzano le reazioni di deiidrogenazione, dalla natura del catalizzatore e dalle condizioni operative. Come la sua composizione, anche il meccanismo di formazione del coke è complesso e implica reazioni di ciclizzazione e policondensazione a partire da precursori quali olefine, diolefine e aromatici. Tali reazioni, pur non essendo favorite dalle condizioni adottate negli attuali processi (alte temperature e basse pressioni), possono avvenire ugualmente. I composti poliaromatici che si formano sono resistenti al cracking e si accumulano gradualmente nelle frazioni liquide pesanti e sul catalizzatore.

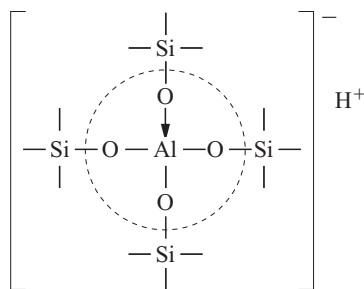
Catalizzatori

Si è visto che il meccanismo del cracking catalitico passa attraverso la formazione di carbocationi ed è attivato da funzioni acide.

Nei primi processi i catalizzatori erano sostanzialmente delle argille naturali (silicoalluminati) attivate con un trattamento acido e quindi calcinate. Il trattamento aveva lo scopo di creare i centri acidi, responsabili dell'attività catalitica, sostituendo gli ioni alcalini e alcalino-terrosi che saturavano le cariche negative.

La principale argilla impiegata era la montmorillonite, cui può essere attribuita una formula generale:

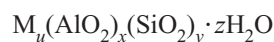
$$Si_8Al_4O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$$

La silice e l'allumina, se prese separatamente, non hanno caratteristiche acide; se tuttavia l'allumina è dispersa in una matrice silicea si osserva una forte acidità. La silice è costituita da tetraedri SiO_4^{-4}; la sostituzione di un atomo di silicio con uno di alluminio è accompagnata dalla formazione di una carica negativa che deve essere bilanciata; se ciò accade a opera di un protone (anziché, per esempio, di uno ione sodio), ne risulta un materiale fortemente acido:

```
 ┌                       ┐ –
 |          |            |
 |        —Si—           |
 |          |            |
 |          O            |     H+
 |    |     ↓      |     |
 |  —Si—O — Al —O—Si—    |
 |    |     |      |     |
 |          O            |
 |          |            |
 |        —Si—           |
 |          |            |
 └                       ┘
```

Nei catalizzatori a base di silice-allumina si ha comunque la presenza di due tipi di acidità legati all'atomo di alluminio: l'acidità di Lewis, caratteristica di un Al tricoordinato (capace di acquistare un doppietto elettronico per costituire l'ottetto stabile), e l'acidità di Brönsted o protonica. Nel riscaldamento, l'acidità protonica tende a diventare acidità di Lewis; questa tende a sua volta a trasformarsi in acidità protonica per azione di piccole quantità di acqua.

La necessità di un miglior controllo della composizione chimica e della morfologia portò già negli anni Trenta alla comparsa di catalizzatori sintetici (gel di silice-allumina) ottenuti mediante processi di *spry drying*, con forma fisica più regolare e migliori prestazioni.

La vera rivoluzione si ebbe però verso la metà degli anni Sessanta con l'introduzione dei catalizzatori a base di zeolite (faujasite).

A differenza dei silicoalluminati naturali precedentemente usati, che erano amorfi, le zeoliti sono materiali cristallini porosi, le cui proprietà vengono controllate e definite principalmente dalla composizione chimica e dalla struttura cristallina, costituita da un reticolo tridimensionale dotato di pori regolari. Chimicamente sono anch'esse silicoalluminati con cariche negative presso i tetraedri $[AlO_4]^-$; devono quindi contenere ioni positivi esterni M (per esempio H^+, Na^+, K^+, Ca^{++}, Mg^{++}, ecc.) per bilanciare la carica degli anioni. A tali materiali può essere attribuita la formula generale:

$$M_u(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot zH_2O$$

Se M è un catione monovalente positivo, $u=x$; se è bivalente, $u=x/2$.

I cationi sono posizionati vicino agli anioni nei canali del cristallo, i cui diametri variano, nei minerali naturali, da 0,25 nm (sodalite) a circa 0,8 nm (faujasite).

Sebbene le zeoliti esistano come minerali naturali, nella catalisi vengono impiegati prodotti sintetici.

Le zeoliti fanno parte dei catalizzatori di tipo acido, ma vengono spesso considerate a parte, date le loro peculiari caratteristiche; la principale di esse è la capacità di effettuare una catalisi selettiva per forma: le dimensioni e la forma della cavità interna determinano quella dei

tab. 2. Classificazione delle zeoliti in base al rapporto Si/Al

Rapporto Si/Al	Tipi	Origine	Å	Caratteristiche
Basso (1,0-1,5)	Linde ‘A’	Sintetica	3-5	Instabile ad alta T e all’attacco acido
	Linde ‘X’	Sintetica	7-8	Poco resistente al vapore
Intermedio (1,5-5,0)	Faujasite	Naturale	7-8	Rara in natura
	Linde ‘Y’	Sintetica	7-8	Come faujasite ma più stabile; per cracking e isomerizzazione
	Mordenite	Sintetica	6-7	Struttura diversa
Alto (6-100)	ZSM-5	Sintetica	5-6	Molto selettiva
	Silicalite	Sintetica	5-6	Essenzialmente silicea, idrofobica

prodotti, mentre il diametro dei pori definisce il tipo di molecole che possono accedere all’interno.

Le zeoliti vengono spesso classificate in base al rapporto Si/Al (**tab. 2**); tale rapporto è uguale o maggiore di uno.

Il fatto che il gruppo $[AlO_4]^-$ nelle zeoliti del tipo Linde ‘A’ e ‘X’ fosse un sito instabile all’attacco acido, in presenza di vapor d’acqua ad alta temperatura, creò le premesse per la sintesi di prodotti con minor contenuto di Al.

La zeolite Linde ‘Y’, con rapporto Si/Al tra 1,5 e 3,0 e stessa tipologia strutturale e scheletrica della Linde ‘X’ (e del tutto simile alla rara zeolite naturale faujasite), fu introdotta nel 1964 e subito preferita nei processi industriali.

L’unità base della faujasite è la gabbia sodalitica, costituita da 24 tetraedri di (SiO_4) o (AlO_4); dipendentemente da come si uniscono le unità base, si possono avere due diverse strutture: la zeolite di tipo Linde ‘A’ e la zeolite di tipo Linde ‘X’ o ‘Y’ (**fig. 2**). In ogni caso si ottiene una rete tridimensionale di canali intercomunicanti contenenti, all’interno, delle cavità (o gabbie) più larghe; il diametro dei pori è determinato anche dal tipo di catione che bilancia la cariche negative della struttura. Trattasi quindi di strutture altamente porose in cui possono circolare le molecole gassose.

Le dimensioni lineari delle gabbie più larghe sono di circa 1,15-1,20 nm; le ‘finestre di ingresso’ sono però molto piccole nelle zeoliti di tipo Linde ‘A’ e più larghe nelle zeoliti Linde ‘X’ e ‘Y’ (v. ancora tab. 2 e **fig. 3**); questa proprietà rende possibile l’utilizzo delle zeoliti di tipo Linde ‘A’ come setacci molecolari per piccole molecole, mentre le zeoliti di tipo Linde ‘X’ e ‘Y’, che permettono il passaggio di molecole con maggiori dimensioni (nafteni, idrocarburi ramificati, ecc.), sono ideali per il processo di cracking.

Quando le zeoliti sono sintetizzate, le cariche negative sono neutralizzate da ioni sodio, che vengono poi scambiati con ioni ammonio o con ioni di terre rare (Ce^{+3}, La^{+3}); durante la calcinazione, gli ioni NH_4^+ vengono trasformati in ammoniaca e ioni H^+, che creano l’acidità protonica necessaria, mentre le terre rare contribuiscono sia all’acidità di tipo Brönsted sia a quella di tipo Lewis:

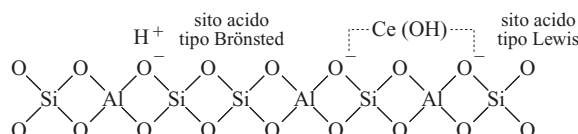
H^+ sito acido tipo Brönsted — Ce (OH) — sito acido tipo Lewis

Lo scambio con terre rare conferisce maggior acidità; ne conseguono un aumento della conversione e una diminuzione della qualità ottanica (**fig. 4**).

fig. 2. Unità cubo-ottaedrica della sodalite (A), struttura delle zeoliti di tipo Linde ‘A’(B) e di tipo ‘X’ e ‘Y’(C).

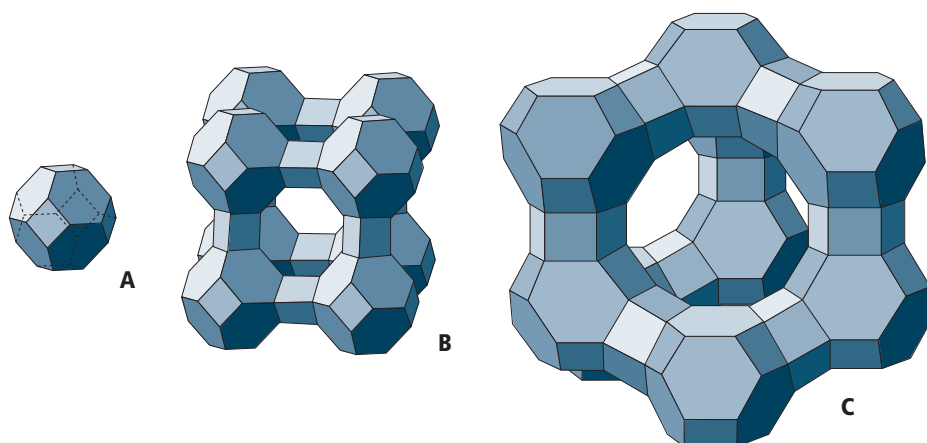
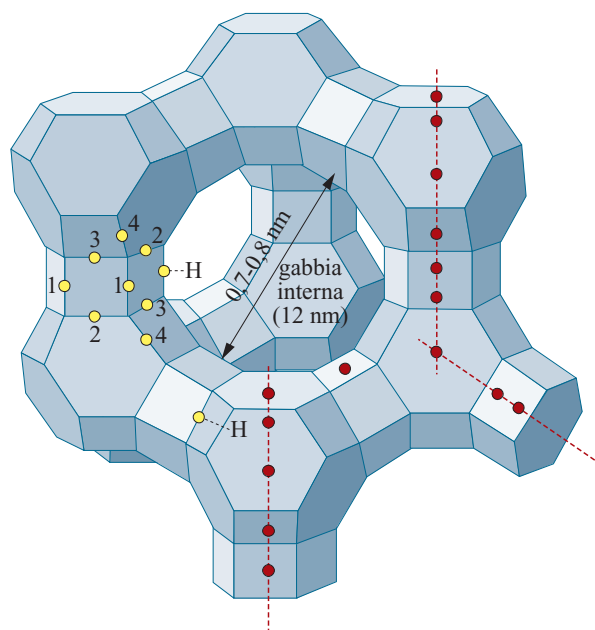



fig. 3. Struttura della faujasite sintetica Linde ‘Y’ di formula $Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]\cdot 250\ H_2O$, con indicazione parziale dei siti acidi, della posizione dell’ossigeno (cerchietti gialli) e dei cationi non reticolari (cerchietti rossi).

fig. 4. Effetto del contenuto di terre rare sulla conversione e sul Numero di Ottano Research (NOR).

L’aumento del rapporto Si/Al comporta una maggiore stabilità termica e una maggiore resistenza al vapor d’acqua, proprietà fondamentali per i catalizzatori di cracking, dati il largo impiego di vapor d’acqua (stripping durante i passaggi da reattore a rigeneratore e viceversa) e le elevate temperature nella rigenerazione.

Zeoliti ultrastabili, fino a 1.000 °C (per esempio zeoliti ‘Y’ ultrastabili o USY), si preparano anche per trattamento idrotermico, spostando Al verso posizioni non più reticolari.

La **tab. 3** riporta indicativamente le selettività di alcuni tipi di zeoliti di tipo Linde ‘Y’. La necessità di privilegiare la quantità, anziché la qualità ottanica della benzina prodotta, porta alla scelta di zeoliti contenenti terre rare. Per aumentare il Numero di Ottano (NO) si possono impiegare, insieme alle usuali zeoliti di tipo Linde ‘Y’, minori quantità di zeolite ZSM-5 (diametro pori circa 0,5 nm), più selettiva nei confronti dei composti lineari; questi vengono in parte isomerizzati e in parte crackizzati, eliminandoli (sotto forma di gas) dalla frazione benzina, a spese però delle rese in benzina.

I catalizzatori industriali sono composti da zeoliti cristalline disperse in una matrice amorfa che funge da legante, da veicolo di diffusione e da disperdente del calore; essa inoltre effettua il precracking dei componenti più grossolani e prepara quindi le molecole per la zeolite. La matrice include vari componenti: la coesione tra le microsfere del catalizzatore è fornita da gel di

tab. 3. Selettività di alcuni tipi di zeoliti di tipo Linde ‘Y’ verso prodotti diversi

Prodotto	USY	REUSY	REHY	REY
C_3-C_4 saturi	Alta	Moderata	Moderata	Bassa
C_3-C_4 olefine	Alta	Moderata	Moderata	Bassa
Coke/conversione	Molto bassa	Molto bassa	Bassa	Moderata
Benzina	Moderata	Alta	Alta	Alta
Resa ottanica	Alta	Moderata	Bassa	Bassa
Attività vs cariche				
340-480 °C	Alta	Alta	Alta	Alta
>480 °C	Moderata	Moderata	Bassa	Bassa

USY = zeolite Y ultrastabile
REUSY = zeolite Y ultrastabile contenente terre rare
REHY = zeolite Y contenente terre rare e idrogeno
REY = zeolite Y contenente terre rare

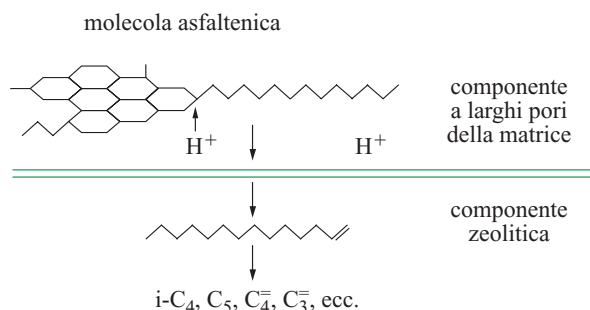
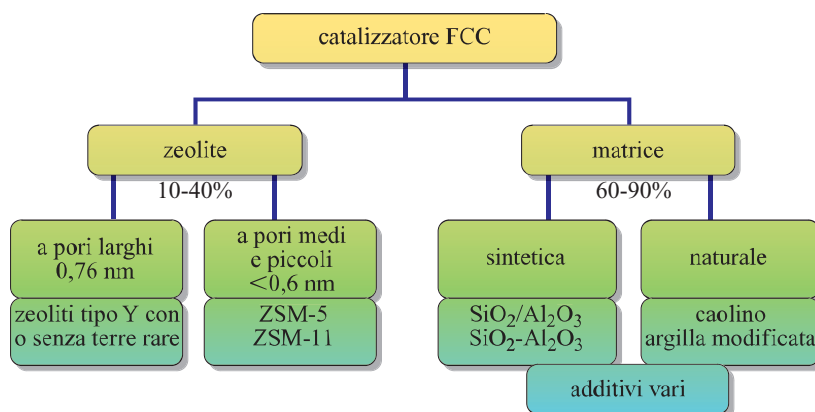



fig. 5. Modello a stadi del cracking parziale di una molecola asfaltenica. Solo la catena laterale, spezzata dai componenti acidi a larghi pori (>100 nm) della matrice, viene a contatto con la componente zeolitica che provvede all'ulteriore cracking.

silice-allumina; al caolino o materiale analogo è demandata la funzione di disperdente del calore (durante la rigenerazione) e di materiale macroporoso per la diffusione e il precracking dei reagenti.

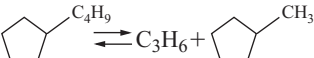
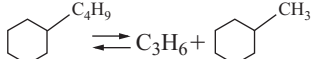
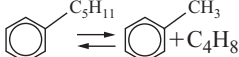
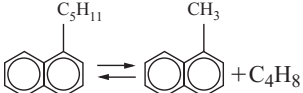
L'uso di matrici selettive (SAM, Selective Alumina Matrix) è particolarmente importante nei processi in cui si impiega nell'alimentazione anche una discreta quantità di residuo (30-50%), insieme ai distillati pesanti (O'Connor *et al.*, 1991), come mostrato nell'esempio della **fig. 5.**

Nella matrice vengono dispersi vari additivi, soprattutto allumina, con lo scopo di promuovere l'attività di cracking di determinati catalizzatori destinati a trattare cariche particolarmente pesanti; altri additivi possono essere aggiunti come microsfere a parte.
Tra gli additivi vanno menzionati i promotori di combustione (da CO a CO_2); composti dell'alluminio e del magnesio per fissare gli ossidi di zolfo sotto forma di solfati (nel rigeneratore), liberandoli come H_2S nel reattore e negli stripper; i passivanti per neutralizzare l'azione di vanadio e nichel.

La **fig. 6** mostra come può essere strutturato un tipico catalizzatore di cracking.

La struttura dei catalizzatori di cracking fa comprendere come questi possano essere disattivati da composti potenzialmente basici (Na o composti contenenti azoto) e da metalli presenti nell'alimentazione che, a lungo andare, ne provocano la disattivazione permanente.

In particolare, il vanadio è ossidato a V_2O_5 nel rigeneratore e può formare vanadati delle terre rare, oltre che catalizzare la deidrogenazione (nelle condizioni di cracking).

Il nichel è un deidrogenante molto più forte del vanadio e favorisce quindi la formazione di coke; l'aggiunta di composti organometallici dell'antimonio e del bismuto neutralizza parzialmente tale effetto tramite la formazione di composti intermetallici.

La formazione di coke, originata come detto da varie reazioni secondarie di deidrogenazione, condensazione e polimerizzazione, porta al graduale blocco dei centri attivi del catalizzatore, che perde l'attività e deve quindi essere rigenerato per combustione del deposito e riciclato nel reattore.

Nel processo di cracking il catalizzatore svolge almeno tre funzioni (v. oltre): attivatore delle reazioni di cracking, supporto per il coke, trasportatore di calore; ciò in condizioni molto severe in quanto circola in continuazione in zone a forte frizione (letto fluido) e in zone a elevata velocità (cicloni, riser: 20-30 m/s). Ogni 8-10 minuti, inoltre, il catalizzatore passa da una atmosfera riducente a circa 500 °C (*riser-stripper*) a una atmosfera ossidante a 700-800 °C (rigeneratore).

Aspetti termodinamici

Un'accurata analisi termodinamica del cracking catalitico richiederebbe l'acquisizione di dati relativi agli idrocarburi e agli altri composti contenuti nelle frazioni pesanti che alimentano il processo, il che è impossibile. Il riferimento ad alcuni idrocarburi tipici e più semplici può essere utile per definire a grandi linee gli aspetti termodinamici del processo.

La **tab. 4** (Raseev, 2003), riporta i calori di reazione e le variazioni di entropia per alcune tipiche reazioni di cracking che coinvolgono paraffine, olefine, cicloalcani e

fig. 6. Composizione tipica di un catalizzatore FCC per produzione di benzina ad alto NO. I promotori ottanici e gli additivi possono essere incorporati in microsfere indipendenti.

tab. 4. Valori di $\Delta H°$ e $\Delta S°$ a 800 K, per alcune tipiche reazioni di cracking (Raseev, 2003)

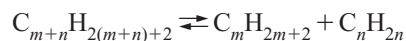
Reazione	$\Delta H^{\circ}_{800\ K\ (kJ/mol)}$	$\Delta S^{\circ}_{800\ K\ (kJ/mol)}$
$C_6H_{14} \rightleftarrows C_3H_8 + C_3H_6$	79,13	140,50
$C_{20}H_{42} \rightleftarrows C_3H_8 + C_{17}H_{34}$	79,09	139,70
$C_6H_{12} \rightleftarrows 2C_3H_6$	77,79	140,49
$C_{20}H_{40} \rightleftarrows 2C_{10}H_{20}$	77,75	143,18
$\rightleftarrows C_5H_{10}$	62,24	66,71
$\rightleftarrows C_6H_{12}$	84,10	94,90
C_4H_9 $\rightleftarrows C_3H_6 +$ CH_3	77,25	141,53
C_4H_9 $\rightleftarrows C_3H_6 +$ CH_3	72,90	140,50
$\rightleftarrows$ $+3H_2$	220,29	402,58
C_3H_7 $\rightleftarrows$ $+C_3H_6$	90,71	126,40
C_5H_{11} $\rightleftarrows$ CH_3 $+C_4H_8$	79,71	138,27
C_5H_{11} $\rightleftarrows$ CH_3 $+C_4H_8$	78,58	135,47
$2C_8H_{16} \rightleftarrows C_{16}H_{32}$	−77,71	−143,08

aromatici, nelle condizioni tipiche del cracking e cioè circa 500 °C e pressioni di poco superiori a quella atmosferica.

Le differenze tra varie possibili reazioni di una singola serie idrocarburica non sono elevate. Se si eccettuano le reazioni secondarie di condensazione e polimerizzazione (del resto non volute, ma subite) e le isomerizzazioni, le reazioni tipiche del cracking (e cioè rottura dei legami carbonio-carbonio e deidrogenazioni) sono tutte endotermiche. Le isomerizzazioni sono debolmente esotermiche (ΔH tra -4 e -20 kJ/mol).

Globalmente il processo di cracking è quindi endotermico, con valori dei ΔH di reazione moderatamente influenzati dal tipo di catalizzazione e mediamente compresi tra 900 e 1.000 kJ/kg (Pekediz *et al.*, 1997).

Calcoli termodinamici approssimati, basati su espressioni semplificate dell'energia libera, mostrano che l'equilibrio che porta a una paraffina più una olefina a partire da una generica paraffina

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \rightleftarrows C_mH_{2m+2} + C_nH_{2n}$$

è spostato verso destra a temperature maggiori di 300 °C (Giavarini, 1999).

I processi industriali devono quindi operare a temperature superiori (oltre 450 °C) alle quali si può assumere che le reazioni di cracking siano complete.

Un analogo calcolo, riferito al passaggio da cicloesano a benzene, porterebbe a determinare una temperatura superiore a 550 °C.

Pertanto, nelle condizioni dei processi industriali (470-520 °C e pressioni poco superiori a quella atmosferica) gli aspetti termodinamici sono limitanti per la decomposizione degli alcani ad alcheni, in fase gassosa.

Lo stesso dicasi per la rottura delle catene laterali degli anelli naftenici e aromatici, le cui conversioni sono definite dalle relative cinetiche. Sempre in fase gassosa, il cracking degli anelli naftenici, che è meno favorito termodinamicamente rispetto a quello degli anelli aromatici, avviene di preferenza negli anelli a 5 termini, mentre negli anelli a 6 termini è favorita la deidrogenazione (Raseev, 2003).

Anche la decomposizione dei composti eteroatomici (contenenti pure zolfo, azoto o metalli) non ciclici non ha limitazioni termodinamiche.

Se l'obiettivo è quello di ottenenere isomeri ad alto numero di ottano (reazioni esotermiche), si dovrà operare alle minori temperature possibili, compatibili con le reazioni di cracking (endotermiche).

Più difficile risulta la definizione delle reazioni che avvengono sullo strato chemiadsorbito nel catalizzatore e che portano alla formazione di coke. Nelle condizioni di processo, infatti, la polimerizzazione degli alcheni e le altre reazioni di condensazione non sono favorite: esse possono avvenire solo in fase liquida o sulla superficie del catalizzatore; in fase gassosa sarebbero possibili solo a pressioni molto elevate (Raseev, 2003).

La formazione di composti ad alto peso molecolare (per polimerizzazione, condensazione, deidrogenazione) avviene all'interno delle gabbie e dei pori, dove non possono essere desorbiti (date le dimensioni) dal catalizzatore, conducendo alla formazione di coke.

Nel rigeneratore il coke depositato sul catalizzatore viene ossidato per ripristinare l'attività e per fornire il calore al processo. Il calore di combustione del coke dipende dal suo contenuto di idrogeno e dal rapporto CO_2/CO nei gas di combustione; il contenuto di H_2 cade solitamente nell'intervallo 4-10%. La **tab. 5** (Raseev, 2003) riporta i calori di combustione di coke con diverso rapporto H/C e diverso rapporto CO_2/CO nei fumi.

Il bilancio termico, basato su due opposti scambi di energia, dipende soprattutto dalla qualità della carica: per cariche 'facili' a basso contenuto di carbonio Conradson, come i gasoli da vuoto, la resa in coke può essere insufficiente per equilibrare i fabbisogni dell'unità, mentre per i residui l'energia prodotta dal rigeneratore è eccessiva e una parte deve essere smaltita.

Il calore Q_{cat} (kJ/h) trasferito al catalizzatore nel rigeneratore può essere espresso dalla equazione (Bonifay e Marcilly, 2001):

$$Q_{cat}=\Delta_{coke}\cdot W_{cat}\cdot Q_{coke}\cdot R$$

dove: Δ_{coke} (kg di coke/kg di catalizzatore) è la differenza, riferita all'unità di peso del catalizzatore in circolazione, tra il peso del coke depositato sul catalizzatore (proveniente dal reattore) e il peso del coke residuo sul catalizzatore (proveniente dal rigeneratore); W_{cat} (kg di catalizzatore/h) è la portata ponderale del catalizzatore in circolazione; Q_{coke} (kJ/kg di coke) è il calore di combustione del coke; R è l'efficienza di combustione nel rigeneratore, cioé il rapporto fra il calore assorbito dal catalizzatore e il calore prodotto dalla combustione del coke. Q_{cat} è un parametro molto importante che dipende dalle caratteristiche della carica e da quelle del catalizzatore. Per cariche pesanti, come per esempio i residui, converrà quindi scegliere catalizzatori caratterizzati da bassi valori di Δ_{coke}, per ridurre i problemi di surriscaldamento; invece in caso di deficit energetico (cariche più leggere) si dovrà adottare un catalizzatore con elevato Δ_{coke}.

A titolo orientativo, un aumento dello 0,1% del Δ_{coke} può produrre variazioni di 20 °C o più nel rigeneratore.

Aspetti cinetici

Una completa analisi del processo dovrebbe tenere in considerazione sia i fenomeni di diffusione dei reagenti e dei prodotti sia la graduale diminuzione dell'attività del catalizzatore, in sistemi a numero elevatissimo di componenti non noti, quali sono le frazioni pesanti di petrolio; essa risulta quindi estremamente complessa.

Tra i primi tentativi figura quello di Voorhies (1945) che ha correlato la conversione media su un letto stazionario con la portata di alimentazione e il tempo di

tab. 5. Effetto termico della combustione del coke (kJ/kg di coke) (Raseev, 2003)

Rapporto CO_2/CO nei fumi	Contenuto (% in peso) di idrogeno nel coke		
	4,0	8,0	12,0
0	14.590	19.010	23.400
1	24.075	28.070	32.090
2	27.215	31.085	34.960
4	29.745	33.535	37.300
10	31.820	35.505	39.210

contatto. Per la costante cinetica k è stata proposta l'espressione:

$$K = w\left(\ln\frac{1}{1-x} - x\right)$$

dove w è la portata volumetrica e x il grado di conversione.

Un metodo più recente per ottenere una rappresentazione cinetica consiste nel raggruppare le molecole e nel considerare delle 'pseudoreazioni' tra gruppi o blocchi (lump) di componenti (**fig. 7**; Lee *et al*., 1989).

Si assume che la costante sia riferibile a cinetiche del secondo ordine per il gasolio e del primo ordine per la benzina.

In una serie di equazioni (Ancheyta-Juarez e Murillo-Hernandez, 2000) vengono prese in considerazione la funzione di decadimento del catalizzatore, i parametri cinetici e le variazioni delle rese con il tempo.

I parametri cinetici così ricavati possono essere impiegati come valori di partenza per stimare le costanti cinetiche di modelli con più di quattro lump.

La reazione di combustione (fase di rigenerazione) è assunta come del primo ordine rispetto sia al carbonio sia all'ossigeno (Bonifay e Marcilly, 2001):

$$r = k e^{-E/RT} [C] [O_2]$$

dove r è la velocità di reazione, [C] è la concentrazione del carbonio nel catalizzatore, $[O_2]$ la pressione parziale dell'ossigeno, T la temperatura assoluta, E l'energia di attivazione, R la costante dei gas e k la costante cinetica.

La combustione in un processo reale è comunque molto più complessa di quanto mostrato dalla schematica equazione sopra riportata. Ciò nonostante l'espressione

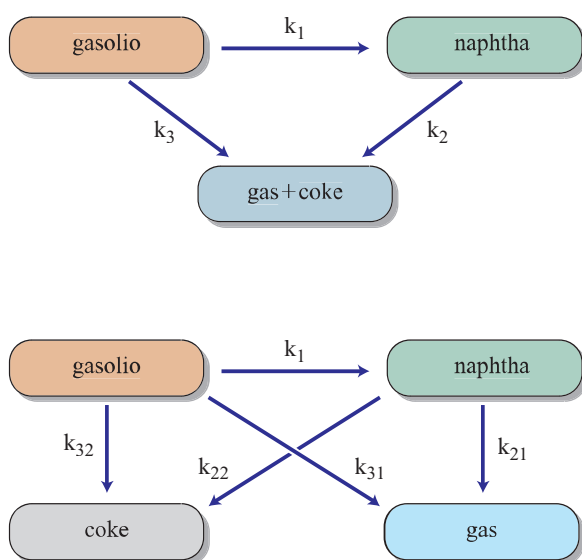



fig. 7. Modelli cinetici per il cracking a tre e quattro blocchi.

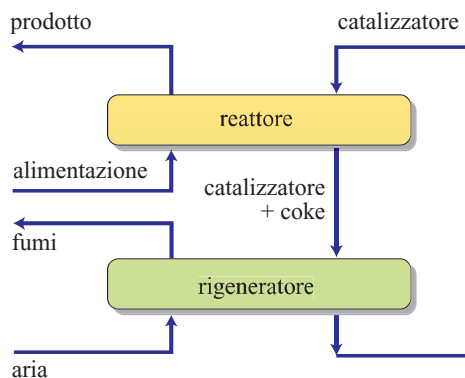



fig. 8. Schema funzionale di una unità FCC.

consente una valutazione orientativa del tempo necessario per raggiungere una determinata riduzione del coke nel catalizzatore; a sua volta, tale tempo dipende esponenzialmente dalla temperatura, che determina quindi le dimensioni del rigeneratore.

Sviluppo delle tecnologie a letto fluido

Gli attuali processi di cracking catalitico sono tutti a letto fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking) e impegnano catalizzatori in polvere (20-50 m).

La rigenerazione viene effettuata in continuo inviando parte del catalizzatore dal reattore al rigeneratore e di nuovo dal rigeneratore al reattore (**fig. 8**). Una parte del calore serve e compensare la forte endotermicità del cracking, un'altra parte esce con i fumi sotto forma di calore sensibile; una terza parte (eccesso eventuale) può essere recuperata in serpentini di raffreddamento o, preferibilmente, in scambiatori esterni. Come detto, la parziale alimentazione di residui fa aumentare la produzione di coke e l'eccesso di calore prodotto dalla sua combustione. La produzione di coke è generalmente compresa tra il 3 e il 5% in peso rispetto alla carica.

Il catalizzatore viene mantenuto nella condizione di letto fluido dalla fase idrocarburica vaporizzata (nel reattore) e dall'aria (sul rigeneratore); il movimento del catalizzatore fra i due comparti avviene per gravità o per differenza di pressione; tale movimento può essere controllato variando la densità apparente del catalizzatore mediante immissione di vapor d'acqua o di aria.

Il vapor d'acqua funge, inoltre, da fluido di bonifica nei passaggi dalla fase ossidante (rigeneratore) a quella puramente idrocarburica del reattore. La necessità di impiegare grandi quantità di vapor d'acqua a temperature elevate spiega gli sforzi continuamente compiuti per migliorare la stabilità termica e nei confronti dell'acqua dei catalizzatori zeolitici.

Il calore necessario per il processo diminuisce in funzione del grado di conversione in quanto a bassa conversione predominano le reazioni di rottura del legame

C—C, fortemente endotermiche, mentre ad alta conversione diventano importanti le reazioni esotermiche di condensazione e polimerizzazione.

La temperatura di combustione necessaria per rigenerare il catalizzatore è in genere di 100-200 °C più alta di quella del processo di cracking.

Secondo le condizioni, soprattutto in funzione dell'eccesso di aria, si può avere una combustione più o meno completa, con formazione di CO_2 o di CO; la combustione a CO permette di controllare meglio la temperatura, ma obbliga a installare un sistema (CO boiler) per la successiva ossidazione del CO a CO_2.

Oltre che dal deposito del coke (disattivazione reversibile) il catalizzatore viene avvelenato anche dal deposito di metalli e da composti basici; esso subisce inoltre un'azione di usura meccanica e di alterazione della porosità. Si provvede quindi in continuo a spurgarne una parte e a integrare catalizzatore fresco.

Esistono varie versioni del processo di cracking che si differenziano per la reciproca posizione del reattore e del rigeneratore e per la forma di questi ultimi.

L'evoluzione delle tecnologie è sempre stata attiva, a partire dall'installazione della prima unità FCC nel 1942, a Baton Rouge (Louisiana, USA).

Storicamente, tra i pionieri dei processi figura la Standard Oil (poi diventata Esso e quindi Exxon Mobil) che, attraverso una serie di evoluzioni, creò nel 1952 il noto Model IV e poi il Flexicracking nelle sue varie versioni; in questo gruppo va annoverata anche la UOP (Universal Oil Products), che già nel 1945 introdusse la versione con reattore e rigeneratore affiancati e che oggi propone processi anche per i residui e per la *deep conversion* (v. cap. 7.2).

La **fig. 9** mostra schematicamente il Model IV della Esso, il primo a introdurre le tubazioni a 'U' per il trasferimento del catalizzatore. Appesantito dal coke, il catalizzatore esaurito scende verso il fondo del reattore dove viene bonificato con vapore e trasportato nel rigeneratore. Dal rigeneratore, il catalizzatore rigenerato (più leggero) viene separato per 'sfioramento' dall'alto e ricondotto nel reattore, la cui temperatura è regolata tramite la portata del catalizzatore caldo. Il movimento è facilitato mantenendo una leggera differenza di pressione tra reattore e rigeneratore e variando l'immissione di aria nella tubazione di ritorno al rigeneratore (aumentando l'aria diminuisce la densità e quindi la circolazione del catalizzatore rallenta). I cicloni a doppio stadio sul ciclo del rigeneratore e del reattore hanno la funzione di catturare le particelle di catalizzatore trascinate dai vapori e dai gas effluenti; la figura ne rappresenta uno solo, ma in realtà se ne hanno almeno sei o otto.

Nel successivo processo di Flexicracking, introdotto nel 1979, la Exxon ha posizionato il 'reattore' sopra il rigeneratore, con riser esterno verticale (*riser reactor*).

La **fig. 10** mostra un classico schema della Kellogg (Orthoflow F) dotato di due zone di rigenerazione e di reattore tubolare esterno. Come detto in precedenza, l'introduzione negli anni Sessanta di catalizzatori molto

fig. 9. Lo storico Model IV FCC della Esso.

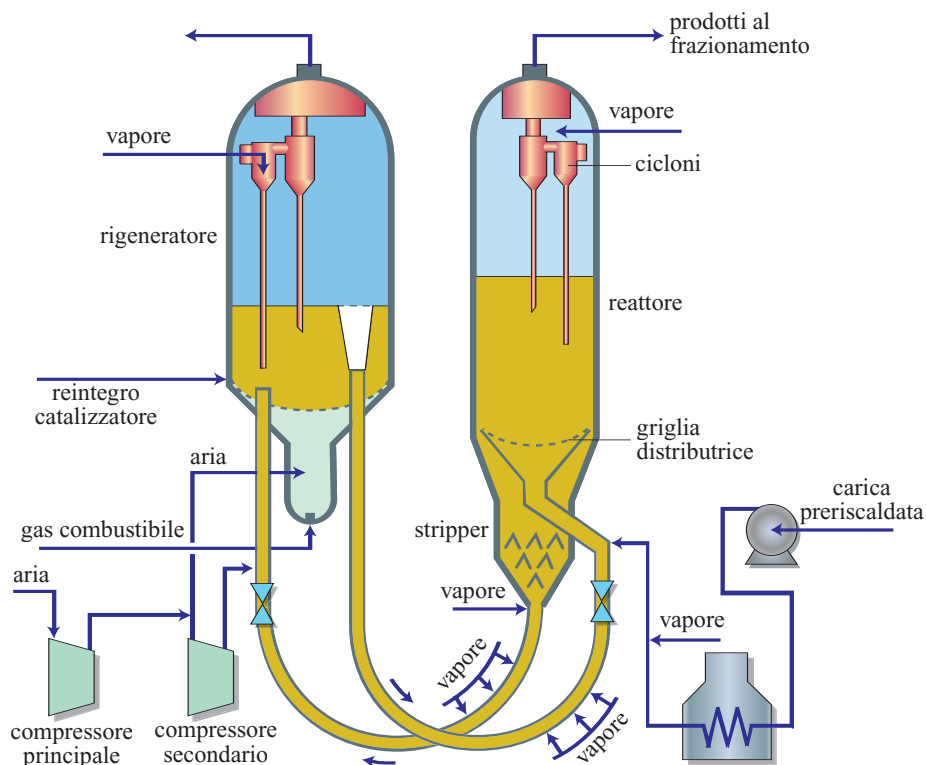
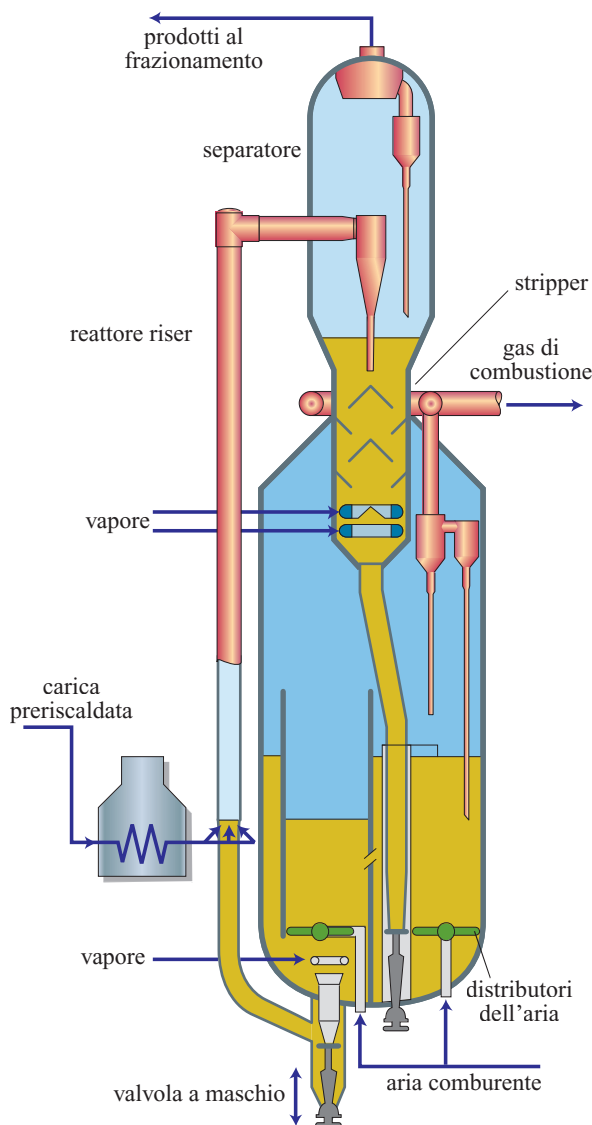



fig. 10. Schema del sistema Kellogg F con riser reactor esterno e rigeneratore a due zone.

più attivi portò all'eliminazione del letto catalitico in quanto le reazioni avvenivano già nella linea di trasferimento (riser). Le varie tecnologie di *riser cracking* differiscono per la forma e la sistemazione del riser (esterno o interno al rigeneratore).

Nel caso vengano alimentate cariche particolarmente pesanti, può essere previsto uno scambiatore per recuperare calore dal catalizzatore fluido.

La circolazione del catalizzatore è controllata da apposite valvole collegate al sistema di controllo della temperatura. Da notare, ancora nella fig. 10, il raccordo ad angolo retto sulla parte superiore del riser, dotato di un 'tappo' che è facilmente sostituibile in quanto si fa carico dell'abrasione indotta dal catalizzatore. Va infatti ricordato che gli impianti, dovendo operare a elevate temperature, sono internamente protetti da materiale refrattario, che può essere facilmente abraso.

Altre società si sono affiancate a quelle precedentemente citate per proporre validi processi di cracking; tra esse la Stone & Webster, l'Institut Français du Pétrole (Axens), la Shell (Shell Global Solutions).
Orientativamente i tempi delle varie fasi in un processo tipico sono i seguenti:

- permanenza del catalizzatore: nel riser <3 s; nello stripper ≤ 2 min; nel rigeneratore 6-10 min;
- permanenza degli idrocarburi nel riser $<1{,}5$ s.

Gli ultimi sviluppi del processo sono stati orientati alla riduzione del tempo di contatto tra catalizzatore e vapori idrocarburici, onde limitare il cracking non selettivo a valle del riser (*post-riser cracking*); ciò può essere realizzato effettuando la separazione dei vapori dal catalizzatore con l'installazione di cicloni di 'prestripping' all'uscita del riser reactor (McAuley e Dries, 2001). Tale accorgimento ha comportato maggiori rese, minori Δ_{coke} e cracking più selettivi verso le benzine e le olefine leggere.

La coesistenza di una fase di combustione e di una fase costituita da vapori di idrocarburi, aventi come sola barriera gli stripper con vapore e le tubazioni del catalizzatore, rende tutto il processo molto delicato; la strumentazione e i sistemi di sicurezza devono quindi essere adeguati.

L'effluente dal reattore di cracking contiene un'ampia gamma di prodotti (**tab. 6**); deve pertanto essere frazionato in un impianto con caratteristiche analoghe a quelle del topping (v. cap. 2.2), con la differenza che l'alimentazione non è una miscela liquido-vapore ma un vapore surriscaldato, che va quindi raffreddato anziché riscaldato come nel topping. Parte del residuo e del distillato pesante della colonna di distillazione principale viene normalmente riciclata al reattore per incrementare le rese di conversione.

Cracking dei residui

Anche se molte delle normali unità FCC sono spesso alimentate parzialmente con residui, il cracking diretto dei residui è possibile solo in unità appositamente progettate e quando il contenuto di metalli (Ni e V soprattutto) e di carbonio Conradson non eccede determinati valori (per esempio, 30 ppm e 5-10% in peso, rispettivamente). Cariche particolarmente ricche di questi componenti devono essere preliminarmente idrogenate (hydrocracking/hydrofining).

Le unità per trattare i residui sono dotate di speciali scambiatori per raffreddare il catalizzatore; tali scambiatori devono poter lavorare in ambiente particolarmente abrasivo. L'elevato rapporto C/H della carica porta alla produzione di maggiori quantitativi di coke nel catalizzatore e, di conseguenza, alla maggior produzione di calore nel rigeneratore.

tab. 6. Rese tipiche (% in peso) di una unità FCC operante a due diverse temperature e di una unità di deep conversion (DCC, Deep Catalytic Cracking) operante con alimentazioni diverse

Temperatura di ingresso nel reattore	490 °C	530 °C	DCC Carica tipica	DCC Carica paraffinica
H_2, CH_4, Etano	0,67	1,32	3,5	3,2
Etilene	0,42	0,59	2,3	5,8
Propano	1,28	1,15	2,1	2,0
Propilene	2,72	4,81	14,5	22,0
i-Butano	5,17	3,86	14,6	5,0
n-Butano	1,24	1,12		
Buteni	3,52	6,78		14,0
Benzina	57,32	56,14	42,5	28,1
Olio leggero	15,20	15,80	15,9	9,4
Olio pesante	7,65	5,85		5,0
Coke	4,85	2,58	4,6	5,5

Anche i sistemi di iniezione della carica devono essere adeguati, così come le tipologie dei catalizzatori, particolarmente 'robusti' nei confronti dei contaminanti e capaci di pretrattare, nella matrice, molecole di grandi dimensioni.

Il processo MSCC (MilliSecond Catalytic Cracking) della UOP prevede l'alimentazione della carica perpendicolarmente al flusso discendente del catalizzatore (**fig. 11**). I prodotti di reazione e il catalizzatore sono trasportati orizzontalmente attraverso la zona di reazione verso il separatore. Viene così eliminato anche il riser reactor (v. par. 6.1.2)

Sono state sviluppate anche tecniche (per esempio, da IFP-SWEC-Total) basate sulla rigenerazione del catalizzatore in due stadi separati (Bonifay e Marcilly, 2001): nel primo stadio viene bruciato a bassa temperatura il 60-70% del coke, in difetto di aria per dare CO; nel secondo stadio la combustione del restante coke viene completata in eccesso di aria. I gas ricchi di CO del primo stadio devono essere inviati a una caldaia (CO boiler) in cui si genera vapore ad alta pressione. Il CO boiler è caratteristico anche di altri processi FCC non necessariamente dedicati ai residui; la combustione a CO, infatti, permette di lavorare a minori temperature nel rigeneratore, a vantaggio della durata del catalizzatore e della sicurezza. Per contro gli investimenti per l'unità sono maggiori.

Processi di conversione spinta

L'impiego di condizioni operative più severe (alte temperature di conversione con bassi tempi di contatto e ridotte pressioni parziali) e l'uso di catalizzatori selettivi (*shape selective*) permette al processo di produrre quantitativi più significativi di olefine, quando queste sono richieste da particolari situazioni di mercato. I primi anni del Duemila, come quelli immediatamente precedenti, hanno infatti visto un forte incremento dei consumi di propilene per la produzione di polipropilene, un polimero estremamente versatile con un tasso di crescita tra i più alti. Il propilene viene fornito anche dagli impianti di cracking termico, il cui principale prodotto è però l'etilene (v. cap. 10.5).

Stime fatte all'inizio di questo millennio attribuivano ai cracking catalitici circa il 30% della produzione mondiale di propilene. Non essendo però le raffinerie ancora ben integrate con i complessi petrolchimici,

catalizzatore dal rigeneratore
alimentazione
reattore
separatore primario
stripper

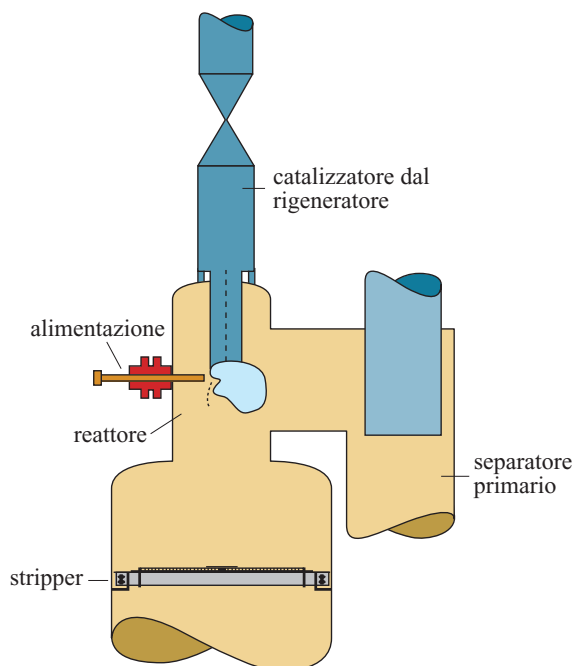



fig. 11. Principio di funzionamento del reattore MSCC (UOP).

solo il 50% circa del propilene ottenuto in raffineria veniva impiegato in produzioni petrolchimiche. Nel corso degli anni il processo FCC si è rivelato molto flessibile; pur essendo dedicato soprattutto alla produzione di benzine, sono stati frequenti i casi di gestione del processo al fine di massimizzare altri prodotti, come GPL e olefine. Per l'immediato futuro è previsto un sempre maggior coinvolgimento del processo FCC nelle produzioni petrolchimiche, a scapito della produzione di benzina.

Unità di Deep Catalytic Cracking (DCC) appositamente progettate possono dare, se alimentate con cariche paraffiniche, oltre il 25% in peso di propilene. L'unità della Stone & Webster/Sinopec può operare per massimizzare le rese in polipropilene o quelle in iso-olefine (*Refining* […], 2002). L'unità Petro FCC della UOP è descritta nel par. 6.1.2.

Lo schema di una unità DCC è fondamentalmente simile a quello di un FCC convenzionale dotato di riser reactor. Le differenze riguardano, oltre al catalizzatore, la selezione delle variabili operative, la severità e il progetto dell'impianto a gas. La **tab. 6** confronta le rese tipiche di un impianto DCC con quelle di un FCC.

Variabili operative

Prima di vedere l'influenza delle principali variabili operative sul processo di cracking, occorre richiamare i concetti di conversione e di riciclo.
In genere si ipotizza che tutti i prodotti con peso molecolare simile alla carica non abbiano subito conversione. Tradizionalmente, si considerano come frazioni pesanti tutti i prodotti che bollono sopra i 220 °C, temperatura che può essere considerata il punto finale della benzina. La conversione può pertanto essere così definita:

$$C\% = 100(1 - Q_{pes}/Q_{alim})$$

dove Q_{pes} e Q_{alim} sono rispettivamente le portate volumetriche dei prodotti pesanti e della carica liquida.

I prodotti sono classificati come gas secchi, Gas di Petrolio Liquefatto o GPL (C_3 e C_4), benzina, olio di riciclo leggero (LCGO, Light Cycle Gas Oil), olio di riciclo pesante (HCGO, Heavy Coker Gas Oil), residuo (*decant oil*) e coke.

Il decant oil, talvolta considerato insieme a HCGO, è molto aromatico e adatto a produrre nerofumo (*carbon black*).

Se la conversione è troppo alta (>76-81%, dipendentemente dal tipo di carica) parte della benzina ottenuta è trasformata in prodotti più leggeri e coke tramite reazioni di cracking secondario, con conseguente diminuzione delle rese in benzina.

La conversione è influenzata da: *a*) tipo di alimentazione; *b*) attività del catalizzatore; *c*) quantità di coke sul catalizzatore rigenerato (Δ_{coke}); *d*) temperatura di reazione; *e*) portata dell'alimentazione combinata; *f*) rapporto olio/catalizzatore; *g*) vapore di nebulizzazione della carica.

Gli oli (LCGO e HCGO) ottenuti dal cracking sono piuttosto refrattari a subire successive conversioni a causa della loro natura prevalentemente aromatica; tuttavia, se riciclati in parte al reattore, producono una quantità supplementare di benzina, aumentando le rese rispetto all'operazione senza riciclo.

Il rapporto di riciclo R è definito dal rapporto tra olio di riciclo e alimentazione fresca ($R=Q_{ric}/Q_{alim}$), il volume totale alimentato al reattore sarà dato da $Q_{alim}+Q_{ric}$.

Un esempio chiarisce il concetto di riciclo. Si supponga di inviare al reattore 100 m^3/h di carica liquida con una conversione del 60% senza riciclo; in tal modo, ricordando l'espressione della conversione, si ottengono 40 m^3/h di olio non convertito. Se ricicliamo al reattore 20 m^3/h dell'olio residuo non convertito, l'alimentazione del reattore dovrà essere ridotta a 80 m^3/h e il rapporto di riciclo sarà pari al 25%. Supponendo, per semplicità di trattazione, che la conversione sia uguale per la carica fresca e per l'olio di riciclo (nella pratica però non è così) e ricordando che il ricircolo rappresenta un circuito chiuso (*loop*) all'interno della sezione di reazione, la produzione netta di olio pesante che esce dal fondo della colonna sarà di 20 m^3/h anzichè 40 m^3/h e la conversione diventerà quindi il 75% anzichè il 60%, avendosi $C=100\ [1-(20/80)]=75\%$.

Anche ipotizzando che il cracking dell'olio di riciclo sia la metà di quello della carica fresca, il guadagno di conversione (15/2=7,5%) è sempre sensibile.

Le principali variabili del cracking catalitico che influenzano la conversione sono la qualità della carica, la temperatura del reattore, la pressione del reattore, la velocità spaziale, il rapporto catalizzatore/olio, la portata del riciclo.

Le variabili principali del rigeneratore sono la portata dell'aria, la temperatura e la differenza di pressione con il reattore. Tutto il processo è inoltre influenzato dal bilancio del coke.

Qualità della carica

Come già ricordato, il cracking di cariche contenenti soprattutto idrocarburi alifatici e naftenici è molto più facile e selettivo di quello di cariche aromatiche. Nell'ambito di una stessa classe di composti, la minore o maggiore predisposizione al cracking dipende dal peso molecolare: più facili da trattare sono le paraffine altobollenti; gli oli di riciclo, ricchi in poliaromatici, danno basse rese in benzine, pur essendo frazioni altobollenti. Le olefine promuovono la formazione del coke e gli aromatici fungono da precursori.

I composti solforati e azotati vengono in parte decomposti con produzione di H_2S e NH_3; le benzine e i gasoli ottenuti devono comunque essere desolforati con trattamenti successivi. L'ammoniaca tende a neutralizzare

l'acidità del catalizzatore. Alti contenuti di zolfo aumentano le emissioni di SO_2 durante la rigenerazione.

I composti organometallici tendono a liberare, nelle condizioni di cracking, i metalli pesanti (V, Ni, Fe) depositandoli sul catalizzatore e riducendone l'attività; possono inoltre attivare (soprattutto il nichel) reazioni di deidrogenazione, con maggiore formazione di prodotti leggeri e di coke. Il vanadio provoca anche fenomeni di sinterizzazione. La difficoltà di trattare residui deriva dal loro elevato contenuto di metalli.

Altri problemi connessi al trattamento dei residui sono: l'alta concentrazione di composti asfaltenici che disattivano troppo rapidamente il catalizzatore (per formazione di coke); la presenza di metalli alcalini, come Na e K, che neutralizzano permanentemente i siti acidi della zeolite; il fatto che una gran parte dell'alimentazione non vaporizza nelle normali condizioni di cracking. Se questi residui provengono da processi di idrotrattamento (per esempio, hydrocracking) i problemi vengono notevolmente ridotti.

Temperatura del reattore

L'alimentazione viene preriscaldata a 300-400 °C per vaporizzarne la maggior quantità possibile e abbassare il rapporto catalizzatore/olio. La temperatura del cracking è compresa di solito tra 480 e 550 °C; essa influenza la velocità di reazione facendola quasi raddoppiare ogni 80 °C. Aumentando la temperatura aumenta quindi la conversione, e perciò la quantità di benzina, gas, GPL e coke. Oltre un determinato livello di conversione, la resa in benzina diminuisce e il suo numero di ottano aumenta per via del maggiore contenuto di olefine e aromatici.

La temperatura è definita dal contenuto entalpico dell'alimentazione combinata e dalla quantità di catalizzatore caldo nel riser; viene variata regolando l'immissione del catalizzatore. La temperatura è la variabile più importante poiché da essa dipendono l'andamento del processo e il bilancio termico tra reattore e rigeneratore.

Pressione del reattore

La pressione totale del processo è poco più alta di quella atmosferica: il rigeneratore si trova in genere a pressione superiore a quella del reattore. Nell'intervallo usuale di valori (1,5-3,5 bar) l'effetto della pressione parziale della carica idrocarburica vaporizzata sulla conversione e sulla selettività è molto limitato.

Un aumento della pressione provoca una diminuzione del numero di ottano, data la minor produzione di olefine; a bassi valori di pressione, un modesto aumento favorisce il contatto tra olio e catalizzatore nonché la conversione e la formazione di coke.

Velocità spaziale

La velocità spaziale è, come tale, scarsamente indicativa; essa varia anche se la portata dell'alimentazione (intesa come somma dell'alimentazione fresca e dell'olio di riciclo) rimane costante, potendosi variare la quantità di catalizzatore nel reattore; in ogni caso deve essere espressa in termini ponderali e non volumetrici (Weight Hourly Space Velocity, WHSV), data la variabilità del volume di catalizzatore nella fase fluida: WHSV= (peso alimentazione/h)/(peso catalizzatore nel reattore).
La circolazione del catalizzatore può essere variata aumentando o diminuendo la pressione nel rigeneratore.

L'esperienza ha mostrato che i migliori risultati con i moderni catalizzatori si ottengono con tempi di contatto molto brevi: pochissimi secondi (o frazioni di essi) sono sufficienti nel riser per convertire pressoché totalmente la porzione non aromatica dell'alimentazione. Con tempi di contatto brevi si aumentano le rese di benzina, limitando i fenomeni di cracking secondario (overcracking); si ha altresì una minor formazione di coke.

Rapporto catalizzatore/olio

È definito come il rapporto tra portata unitaria in peso di catalizzatore in circolazione e portata ponderale della carica al reattore.

La quantità di catalizzatore circolante dipende dal bilancio termico della sezione di reazione. A temperatura costante, ogni variazione della temperatura di alimentazione provoca una variazione del rapporto catalizzatore/olio. Se la temperatura della carica è bassa, aumenta il rapporto; se la temperatura della carica è troppo alta, si abbassa il rapporto, con conseguente diminuzione delle reazioni di cracking.

Anche una variazione della temperatura del catalizzatore rigenerato produce cambiamenti nel rapporto catalizzatore/olio: se diminuisce, il rapporto aumenta per mantenere il reattore alla temperatura prefissata. Un aumento del rapporto catalizzatore/olio, a parità di temperatura di reazione, fa aumentare la conversione, il coke e gli aromatici.

Portata del riciclo

Un aumento della portata di riciclo provoca una diminuzione dell'olio residuo dall'impianto e una maggiore deposizione di coke; come conseguenza aumenta la temperatura del rigeneratore e diminuisce la circolazione del catalizzatore. La quantità di olio da riciclare varia con le condizioni di esercizio: quanto maggiore è la severità, tanto più piccola è la quantità di olio da riciclare.

Prima dell'avvento dei catalizzatori zeolitici, si operava con alti rapporti di riciclo per compensare la bassa selettività del catalizzatore.

Temperatura del rigeneratore

In genere la temperatura del rigeneratore (700-750 °C) non è sotto controllo diretto, ma dipende dalle condizioni del reattore, dalla qualità della carica e dalla quantità

di aria. Il limite massimo della temperatura dipende dalla resistenza termica del catalizzatore e dei materiali costituenti il rigeneratore.

Più la carica è pesante, maggiore è la produzione di coke, con conseguente maggior sviluppo di calore durante la rigenerazione; la quantità di catalizzatore necessario al reattore è in tal caso minore; la minor circolazione di catalizzatore limita la conversione.

Le basse temperature dovute a minor contenuto di coke fanno invece aumentare la portata di catalizzatore circolante.

Bibliografia citata

Ancheyta-Juarez J., Murillo-Hernandez J.A. (2000) *A simple method for estimating gasoline, gas and coke yields in FCC process*, «Energy and Fuels», 14, 373-379.

Bonifay R., Marcilly C. (2001) *Catalytic cracking*, in: P. Leprince (edited by) *Conversion processes*, Paris,Technip.

Giavarini C. (1999) *Guida allo studio dei processi di raffinazione e petrolchimici*, Roma, Siderea.

Lee L.S. *et al*. (1989) *Four-lump kinetic model for fluid catalytic cracking pricess*, «The Canadian Journal of Chemical Engineering», 67, 615-619.

McAuley R., Dries H. (2001) *FCC cyclones. A vital element in profitability*, «Petroleum Technology Quarterly», Spring, 21.

O'Connor P. *et al*. (1991) *Improve resid processing*, «Hydrocarbon Processing. International edition», November, 76-84.

Pekediz A. *et al*. (1997) *Heats of catalytic cracking. Determination in a riser simulator*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 36.

Raseev S. (2003) *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*, New York, Marcel Dekker.

Refining processes handbook 2002 (2002), «Hydrocarbon Processing», November.

Voorhies A. Jr. (1945) *Carbon formation in catalytic cracking*, «Industrial & Engineering Chemistry», 37, 318-322.

Carlo Giavarini

Dipartimento di Ingegneria Chimica,
dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

6.1.2 Tecnologie industriali

Cracking catalitico a letto fluido UOP e processi collegati

I processi di cracking catalitico brevettati da UOP (Universal Oil Products) comprendono il processo di cracking catalitico a letto fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking), il processo RFCC (Resid FCC), il processo MSCC (MilliSecond Catalytic Cracking) e il processo PetroFCC. Scopo di questi processi è la conversione di correnti di gasolio e di idrocarburi pesanti in prodotti più leggeri e pregiati, mediante cracking catalitico ad alta temperatura. Per facilitare il trasferimento del catalizzatore e del calore tra il reattore e il rigeneratore si usa un sistema a catalizzatore fluidizzato. Tale sistema è in equilibrio termico: la combustione del coke nel rigeneratore fornisce tutto il calore richiesto dal reattore. I principali prodotti ottenuti da questi processi sono: *a*) gas leggero: principalmente H_2, metano, etano ed etilene (in genere sottoprodotti indesiderabili di cracking termico); *b*) GPL (Gas di Petrolio Liquefatto): essenzialmente propano e butano, incluse olefine leggere utilizzabili nelle unità di alchilazione o per la produzione petrolchimica (il processo PetroFCC è diretto alla massima produzione di olefine leggere); *c*) benzina: C_{5+} ad alto numero di ottano impiegato come componente per il pool di benzina o carburante leggero; *d*) LCO (Light-Cycle Oil): miscela di oli di riciclo leggeri impiegata come componente per il pool dei carburanti diesel o per carburante leggero; *e*) HCO (Heavy-Cycle Oil): olio di riciclo pesante, prodotto opzionale impiegabile come olio combustibile o flussante; *f*) CLO (Clarified Oil): olio purificato o slurry per olio combustibile (potenziale carica per nerofumo); *g*) coke: sottoprodotto bruciato nel rigeneratore per fornire al reattore il calore di cui ha bisogno.

Il processo FCC è basato su una tecnologia tradizionale e ben collaudata, di cui fanno parte gli alimentatori Optimix, il dispositivo di uscita dal riser VSS (Vortex Separation System), la tecnologia di stripping del catalizzatore esausto AF e un rigeneratore a combustione. Per aumentare la flessibilità nei riguardi dell'alimentazione e dei prodotti, è possibile dotare l'impianto di dispositivi per raffreddare il catalizzatore, di tecnologia RxCat e di riciclo selettivo.

La carica per l'unità FCC è costituita di norma da gasolio da vuoto (VGO, Vacuum Gas Oil) ma può comprendere anche altre correnti pesanti, come gasolio da distillazione primaria, gasolio da coking, gasolio da hydrocracking e olio deasfaltenato (deasfaltato) o demetallizzato. Talvolta si alimentano residui, fino a un contenuto del 4% in peso di residuo carbonioso Conradson.

Il processo RFCC utilizza una tecnologia di reazione simile a quella del processo FCC, ma è stato studiato per il trattamento di cariche di residui con un contenuto di residuo carbonioso Conradson superiore al 4% in peso. Per controllare la maggiore produzione di coke e di calore si ricorre di solito a un'unità di rigenerazione a due stadi con refrigerazione del catalizzatore.

Simile dal punto di vista meccanico al tradizionale FCC, il processo PetroFCC unisce a una maggiore severità di reazione la tecnologia RxCat, gli alimentatori della carica Optimix, la tecnologia di stripping del catalizzatore esausto AF e il dispositivo di uscita dal riser VSS per aumentare al massimo la produzione di olefine leggere e/o aromatici. Si possono raggiungere rese di propilene del 20-25% in peso, a seconda dell'alimentazione utilizzata; le cariche paraffiniche e i gasoli da hydrocracking favoriscono la selettività per le olefine leggere.

La tecnologia del reattore del processo MSCC, sviluppata da BARCO e brevettata in esclusiva da UOP, prevede un tempo di contatto ridottissimo in una zona di contatto il cui progetto è industrialmente protetto, che permette di eliminare il tradizionale reattore riser. Si può applicare a tutti i tipi di alimentazione, ma è particolarmente efficace nel trattamento dei residui.

Processi FCC

Sistemi di distribuzione della carica

Il processo di cracking ha inizio con l'iniezione della carica al riser. Gli alimentatori Optimix disposti radialmente fanno parte integrante del sistema UOP di distribuzione della carica. A differenza di altri sistemi che utilizzano ancora un'iniezione di carica in fase densa, uno degli elementi caratterizzanti del sistema di distribuzione della carica Optimix è il fatto che la zona di accelerazione, situata sotto gli alimentatori Optimix, riduce la densità del catalizzatore; ciò consente di migliorare la penetrazione e la miscelazione dello spruzzo di carica atomizzata. Il sistema di distribuzione della carica Optimix offre anche altri vantaggi, tra cui una riduzione del gas secco e del Δ_{coke} (delta coke, v. par. 6.1.1) e una maggiore resa in benzina.

Gli alimentatori Optimix di ultima generazione permettono il trattamento di cariche di qualità VGO con una riduzione di almeno il 50% del consumo di vapore rispetto agli alimentatori precedenti.

In ogni caso, a prescindere dalla qualità della carica o dalla severità di processo, i fattori più importanti per una buona miscelazione e una rapida vaporizzazione della carica di olio non trattato nel reattore riser FCC sono due: un ambiente catalitico uniforme e controllato e una corretta distribuzione della carica. Per questa ragione, la tecnologia UOP di distribuzione della carica è diretta a migliorare sia l'ambiente catalitico in cui si inietta la miscela, sia lo stesso alimentatore della carica. La zona di accelerazione del catalizzatore, situata alla base del reattore riser, stabilisce un ambiente catalitico uniforme e dotato di velocità e densità contenute, precedentemente all'iniezione della carica. Gli alimentatori Optimix, cuore del sistema UOP di distribuzione della carica, atomizzano la carica e la iniettano nel catalizzatore condizionato nel reattore riser.

La base del riser, indicata di solito come *wye section*, è una zona molto turbolenta, dove il flusso di catalizzatore rigenerato cambia direzione e inizia a risalire lungo il riser. È importante che il movimento ascensionale del catalizzatore si svolga in modo uniforme prima dell'iniezione della carica, per ridurre al minimo la retromiscelazione e il contatto imperfetto tra carica e catalizzatore. Il sistema UOP di distribuzione della carica inietta vapore e/o gas secco alla base della wye section per accelerare il catalizzatore a velocità moderata e ottenere una distribuzione uniforme a stantuffo del catalizzatore, con densità moderata. Questa densità uniforme e moderata migliora la penetrazione e la rapida vaporizzazione della carica. I controlli della prestazione eseguiti sulle unità commerciali hanno confermato i vantaggi della zona di accelerazione, registrando una conversione superiore all'80% in volume e rese in benzina grezza superiori al 66% in volume.

Nel corso di questi controlli, i profili di densità del catalizzatore nella zona di accelerazione e nella zona superiore, oltre il punto di iniezione della carica, sono stati misurati per mezzo di sistemi di scansione a raggi gamma. La densità del catalizzatore nella zona di accelerazione può variare tra 15 e 20 lb/ft^3, a seconda della quantità di accelerante utilizzata. Con diametri del riser di 1,5 ft a valle del punto di iniezione della carica, la densità del catalizzatore scende a circa 5 lb/ft^3. Questo dato conferma una vaporizzazione molto rapida ed efficiente della carica attraverso la fase catalitica a densità moderata. Le mappe di densità mostrano anche che il sistema di distribuzione della carica Optimix facilita lo stabilirsi nel riser di un regime di corrente a stantuffo uniforme, sia prima sia dopo il punto di iniezione della carica.

L'alimentatore Optimix è un sofisticato dispositivo meccanico in grado di atomizzare efficacemente la carica di olio non trattato. L'uso di un'innovativa tecnica di atomizzazione a tre stadi permette di ottenere una buona atomizzazione e distribuzione della carica con una piccola quantità di vapore (0,5-3,0% in peso della carica fresca). Una delle più importanti caratteristiche dell'alimentatore Optimix consiste nel fatto che l'atomizzazione si verifica vicino all'estremità dell'alimentatore, impedendo i fenomeni di coalescenza e di flusso pulsante.

L'estremità dell'alimentatore Optimix genera uno spruzzo piatto e uniforme a forma di ventaglio. Questa configurazione a spruzzo piatto si ottiene mediante l'uso di una serie di speciali orifizi che sostituiscono le consuete fessure, più larghe, e che vengono progettati e orientati in modo da creare uno spruzzo con queste caratteristiche per ogni installazione, in base alla qualità della carica, alla velocità di alimentazione e alle dimensioni del riser. Gli alimentatori Optimix producono uno spray estremamente uniforme, formato da goccioline di olio molto piccole e di dimensioni molto simili tra loro. Questi dispositivi generano inoltre un angolo di spruzzo controllato, con un'inclinazione verso il basso anche del 50%, per assicurare una completa copertura della superficie della sezione trasversale del reattore riser. In direzione verticale, la configurazione a ventaglio mantiene un piccolo spessore per facilitare la vaporizzazione rapida e uniforme della carica e aumentare la resa e la selettività del processo. Ogni alimentatore Optimix è progettato e collaudato specificamente per ogni singola installazione. Questo consente a UOP di progettare i suoi alimentatori in modo da garantire una totale copertura del riser limitando le perdite di carico e la velocità di uscita, al fine di evitare il logoramento del catalizzatore e i problemi di erosione del riser; permette inoltre di riutilizzare nel modo migliore le attrezzature del sistema di alimentazione preesistente.

Le esigenze di manutenzione e di ispezione degli alimentatori Optimix sono praticamente inesistenti. L'estremità dell'alimentatore Optimix è di materiale ottenuto per fusione, che garantisce un'elevata resistenza all'erosione. Inoltre, i giunti Dur-O-Lok utilizzati da UOP facilitano la sostituzione dei componenti interni ed esterni, nel caso si verifichi un sostanziale cambiamento degli obiettivi di produzione o della capacità operativa della raffineria.

Tecnologie di uscita dal riser e di separazione (VSS e VDS)

Il VSS (Vortex Separation System) per reattori riser interni e il VDS (Vortex Disengager Stripper) per reattori riser esterni, brevettati da UOP, rappresentano l'espressione più avanzata dell'attuale tecnologia di uscita dal riser. Entrambi i sistemi svolgono fondamentali funzioni di stripping preliminare e consentono il massimo contenimento degli idrocarburi attualmente raggiungibile nella zona post-riser. Questi sistemi catturano la

miscela vapore-catalizzatore all'uscita del riser e ne separano efficacemente il catalizzatore, senza permettere al vapore di penetrare nel recipiente del reattore. La corrente di vapore è alimentata ai cicloni per la pulizia finale. Oltre il 99,5% dei vapori passa attraverso un sistema separatore a ciclone senza penetrare nel reattore. In questo modo, è possibile eliminare tutte le reazioni di cracking che avvengono al di fuori del riser e ottenere una migliore distribuzione del prodotto. Altri vantaggi sono la riduzione del gas secco e del Δ_{coke}, un maggiore contenuto di olefine, l'aumento della resa in benzina e la diminuzione della resa in olio purificato.

La tecnologia UOP di separazione Vortex è l'ultimo ritrovato di una lunga serie di perfezionamenti dei dispositivi di uscita dal riser nei processi di cracking catalitico a letto fluido, finalizzati a una separazione più efficace delle fasi catalitica e idrocarburica nel reattore FCC. UOP offre due opzioni: il modello VDS e il modello VSS.

Nessun dispositivo di uscita dal riser contiene al 100% i vapori di idrocarburi che fluiscono al suo interno. Per *contenimento* si intende la quantità di vapori di idrocarburi che fuoriescono dal dispositivo di separazione primaria senza sostare nel recipiente del reattore. In tutti i sistemi, il catalizzatore fluisce in un dispositivo di separazione primaria, che può essere di tipo ciclonico o inerziale. La maggior parte dei vapori catturati fuoriesce rapidamente dal dispositivo e passa nei cicloni secondari a valle. Di norma, il gas fluidizzante è trascinato necessariamente insieme alla corrente di catalizzatore in uscita dal dispositivo di separazione primaria. Questi vapori sfuggono nel recipiente di reazione/stripping. Nella fase diluita del reattore, i vapori di idrocarburi trascorrono un lungo periodo di tempo in presenza del catalizzatore ad alta temperatura e subiscono un processo di overcracking, che comporta una maggiore resa di gas secco e una perdita di selettività.

La tecnologia UOP di separazione Vortex consente di ridurre al minimo il passaggio di vapori nel recipiente del reattore, per garantire la maggiore selettività di reazione possibile. In altri termini, tale tecnologia realizza il massimo contenimento degli idrocarburi, che può superare il 99%. Oltre ai vantaggi di una rapida separazione e di un elevato contenimento, la tecnologia UOP di separazione Vortex permette di realizzare un dispositivo di uscita dal riser dotato di grande flessibilità nei riguardi dei cambiamenti operativi e di tolleranza anche in condizioni di funzionamento irregolare.

Nei cicloni direttamente collegati e in altri sistemi di separazione a cicloni, una considerevole quantità di vapori di idrocarburi sfugge dalla zona dei cicloni e penetra nel recipiente del reattore. Il gas utilizzato per mantenere il catalizzatore allo stato fluidizzato scende lungo le gambe (*dipleg*) del ciclone insieme al catalizzatore. Dato che quasi tutto il catalizzatore in circolazione passa attraverso le gambe del ciclone primario, la fase gassosa trasportata dal catalizzatore può raggiungere il 5-6% in peso della carica. Di conseguenza, un sistema ciclonico privo di un dispositivo di stripping preliminare può raggiungere al massimo un contenimento degli idrocarburi del 94-95%. Una volta penetrato nel recipiente di stripping o di reazione, il contenuto di idrocarburi residuo può trascorrere 30 secondi o più a diretto contatto con il catalizzatore attivo e caldo. Una percentuale significativa di questo materiale esce infine dal reattore sotto forma di residui leggeri, di aromatici ad anello condensato e di deposito di coke sul catalizzatore.

Per catturare e recuperare i prodotti utili presenti in questa corrente di idrocarburi e prevenire le reazioni di overcracking, occorre sottoporre il catalizzatore a qualche forma di stripping preliminare, prima che si scarichi nel reattore. Al fine di effettuare uno stripping efficace del catalizzatore circolante, la velocità di discesa del catalizzatore deve essere inferiore alla velocità di risalita delle bolle nella fase catalitica fluidizzata del catalizzatore. Questa differenza di velocità è necessaria per permettere alla fase gassosa idrocarburica di fuoriuscire dalla fase catalitica e di essere rimossa rapidamente dal sistema. Per ridurre al minimo la quantità del diluente di stripping (nella maggior parte dei casi, vapore), è preferibile che il catalizzatore si trovi in fase densa. Una maggiore densità del catalizzatore riduce anche gli spazi interstiziali contribuendo a 'spremere' più efficacemente il gas dal catalizzatore. UOP ha concentrato quindi le sue ricerche in direzione di una conversione della corrente di catalizzatore, che scende lungo le gambe del ciclone, in una fase densa più lenta, in modo da effettuare uno stripping preliminare. Questi sforzi hanno portato alla nascita della tecnologia di separazione Vortex.

La prima applicazione commerciale della tecnologia di separazione Vortex si adattava in modo particolare ai sistemi di reattori a pila di modeste dimensioni, facilmente riconvertibili in impianti con riser esterno. Questa versione è nota come VDS. Un singolo sistema VDS viene collocato all'estremità di un riser esterno a ingresso laterale. Il sistema VDS è basato sugli stessi principi di separazione centrifuga di un normale ciclone, ma funziona in modo diverso ed è dotato alla base di una speciale sezione incaricata di rallentare il flusso di catalizzatore e di formare una fase densa. Il vapore di stripping è iniettato alla base di questa camera, sotto la fase densa del catalizzatore. Gli idrocarburi di stripping risalgono la condotta di disimpegno ed escono dal tubo del gas insieme al resto della fase vapore. Una serie di cicloni secondari è collegata all'uscita del vapore per completare la separazione del catalizzatore.

Nel modello VSS, la miscela catalizzatore-vapore risale lungo il reattore riser al centro della camera e fuoriesce attraverso appositi bracci di disimpegno. Questi bracci generano un flusso centrifugo che separa il

catalizzatore dal vapore nella camera. Il meccanismo di flusso è analogo a quello delle entrate tangenziali di un normale ciclone. Il catalizzatore cade e forma una fase più densa alla base della camera, dove è sottoposto a uno stripping preliminare prima di fluire nella zona di stripping del reattore. I vapori di idrocarburi desorbiti sono totalmente contenuti nella camera e fuoriescono con il resto dei vapori effluenti dal riser in direzione dei cicloni secondari. Gli unici idrocarburi che sfuggono nel recipiente del reattore sono quelli che accompagnano la piccola quantità di catalizzatore liberato dai cicloni. Sia nel sistema VSS sia in quello VDS, gli idrocarburi in uscita dal recipiente di stripping vengono captati nella camera, per evitare che sostino troppo a lungo nello spazio di reazione circostante. Il contenimento complessivo degli idrocarburi raggiungibile con questo sistema supera il 99%.

In confronto ad altri sistemi di uscita dal riser attualmente disponibili, i sistemi VSS e VDS riducono le potenzialità di cracking non selettivo al di fuori del riser stesso. Si calcola che il tempo di permanenza post-riser della fase idrocarburica nella camera sia meno di un secondo. Creando una fase densa del catalizzatore e sottoponendola a stripping all'interno del dispositivo di separazione primario, le 'infiltrazioni' di idrocarburi nel recipiente del reattore sono ridotte al minimo. Lo stripping in fase diluita attuato da altri sistemi risulta al confronto poco efficiente, a causa della difficoltà di spostare il volume interstiziale (in altri termini, la velocità di discesa del catalizzatore eccede la velocità di risalita delle bolle di stripping). La tecnologia UOP di separazione Vortex ha consentito di superare efficacemente i difetti dei sistemi precedenti, mantenendo una buona flessibilità operativa.

Nel caso di unità di grandi dimensioni e di unità a riser interno, il modello VDS presenta alcuni inconvenienti meccanici. Per queste configurazioni UOP ha sviluppato quindi il modello VSS. Quest'ultimo modello mantiene le funzioni di contenimento degli idrocarburi e di stripping preliminare che caratterizzano il sistema VDS; è compatto, per adattarsi alla più ampia gamma di stili e dimensioni dei reattori, e richiede minori spese di investimento del sistema VDS.

Stripping del catalizzatore esausto

I sistemi di uscita dal riser UOP includono una zona di stripping preliminare. Le caratteristiche della progettazione consentono di raggiungere altissimi livelli di efficienza di contatto e di stripping. I vapori in uscita dalla colonna di stripping passano nel dispositivo di uscita dal riser senza sostare nel recipiente del reattore. Questa combinazione di stripping preliminare e di stripping nella zona primaria, se si tiene debitamente conto del tempo di permanenza del catalizzatore, produce il migliore stripping del catalizzatore attualmente possibile. La tecnologia UOP di stripping AF (Advanced Fluidization) ha prodotto una maggiore efficacia di spiazzamento degli idrocarburi, anche a velocità di flusso del catalizzatore molte elevate (superiori alle 120.000 lb/h/ft^2).

Oggi molte delle più aggiornate unità FCC utilizzano le tecnologie avanzate sviluppate da UOP, come gli alimentatori Optimix e i dispositivi di uscita dal riser VSS. Una delle conseguenze dell'intensificazione del processo di cracking catalitico, causata dall'uso di queste tecnologie, è l'aumento della circolazione del catalizzatore. Ne risulta che la colonna di stripping del catalizzatore esausto si trova spesso a operare ben al di sopra dei valori di flusso del catalizzatore previsti dal progetto originale, con il rischio di compromettere l'efficacia di spiazzamento degli idrocarburi e le prestazioni dell'unità. La tecnologia di stripping del catalizzatore esausto AF è stata sviluppata per migliorare non solo la capacità di resa dell'unità FCC, ma anche la sua capacità di circolazione (idraulica) nel catalizzatore.

La colonna di stripping del catalizzatore esausto è un elemento importantissimo dell'unità FCC. Il suo compito è desorbire gli idrocarburi trascinati e adsorbiti dal catalizzatore esausto prima del passaggio nel recipiente di rigenerazione. Questi idrocarburi sono chiamati comunemente coke sul catalizzatore. In linea generale, esistono quattro tipi differenti di coke collegati al catalizzatore esausto: coke catalitico, coke contaminante, coke additivo e coke *cat-to-oil*. I coke catalitico, contaminante e additivo dipendono dalla qualità della carica, dal tipo di catalizzatore e dalla severità di reazione e non esistono molte opportunità di migliorare il processo di stripping del catalizzatore. Diverso è il caso del coke cat-to-oil, che è direttamente legato alla velocità di circolazione del catalizzatore, essendo costituito da idrocarburi desorbibili. Questo tipo di coke è fortemente influenzato dalla prestazione dello stripper.

La tecnologia di stripping AF è stata sviluppata nel corso di un programma triennale di ottimizzazione, che comprendeva un lavoro di modellizzazione computazionale del flusso dinamico e di modellizzazione estensiva del flusso freddo. Il lavoro di modellizzazione del flusso freddo includeva il collaudo di numerosi modelli di piatti commerciali e sperimentali, con un'ampia varietà di flussi (fino a 140.000 lb/h/ft^2) e di velocità dei mezzi di stripping. Grazie a queste ricerche si è potuto stabilire che la prestazione ottimale della colonna di stripping è il risultato di un adeguato controllo dei mezzi di stripping, finalizzato a un utilizzo ottimale della superficie della sezione trasversale della colonna. Il prodotto di questo programma di ottimizzazione è stata la tecnologia AF dei piatti, delle griglie e degli impaccamenti. Tutti questi componenti migliorano la prestazione, in quanto creano nell'intera apparecchiatura di stripping condizioni migliori di fluidizzazione e di contatto (**fig. 1**).

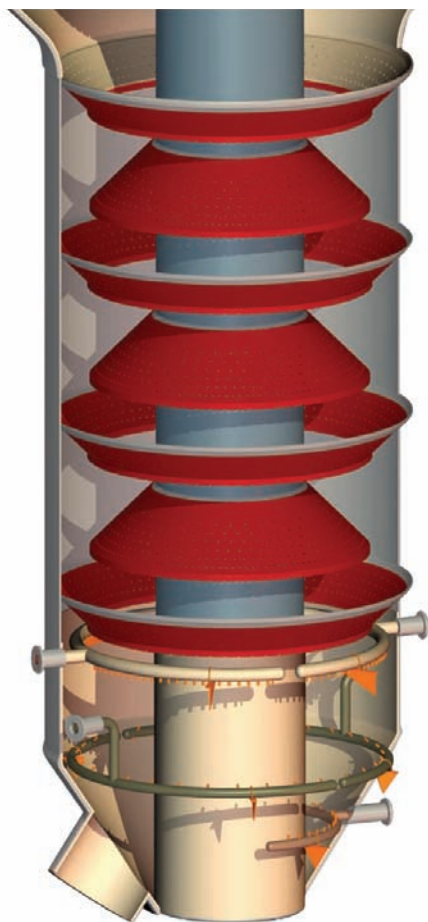



fig. 1. Colonna di stripping del catalizzatore esausto con piatti AF (per cortesia UOP).

Refrigerante del catalizzatore

È relativamente facile aggiungere un refrigerante del catalizzatore alle unità di rigenerazione di qualunque tipo. I primi refrigeranti a fascio tubiero, in fase densa e a bassa velocità, sono stati introdotti da UOP negli anni Ottanta per il trattamento delle cariche pesanti, nelle quali un elevato Δ_{coke} poteva causare un aumento eccessivo della temperatura del rigeneratore. Il refrigerante del catalizzatore UOP utilizza tubi a baionetta e genera vapore saturo a pressione media o alta. I vantaggi di questa tecnologia comprendono: riduzione della temperatura del catalizzatore rigenerato, rapporto catalizzatore/olio più alto, possibilità di trattare cariche pesanti, rese più elevate.

Un numero sempre maggiore di operatori sceglie di trattare nelle unità di cracking catalitico a letto fluido i componenti residui e meno costosi dell'alimentazione. La conversione di queste cariche pesanti in prodotti più leggeri e pregiati comporta un aumento della temperatura operativa nel rigeneratore. La rimozione del calore in eccesso non solo contribuisce a mantenere l'efficienza del catalizzatore, ma permette anche di incrementare il rapporto catalizzatore/olio, assicurando rese più elevate, maggiore selettività del prodotto e più elevata redditività dell'impianto.

Il refrigerante del catalizzatore FCC UOP (**fig. 2**) è uno scambiatore a fascio tubiero verticale esterno. Il catalizzatore fluisce lungo l'intera superficie della sezione trasversale del fascio tubiero in fase densa. Il sistema di distribuzione a lancia assicura una distribuzione uniforme dell'aria nel fascio tubiero e un coefficiente di trasferimento termico uniforme. La generazione di vapore (fino a 850 psi) dall'acqua circolante permette di rimuovere il calore dal catalizzatore rigenerato. Sono stati progettati e messi in commercio tre differenti modelli di refrigeranti del catalizzatore (a flusso, a retromiscelazione e ibrido), per soddisfare un'ampia gamma di carichi termici e adattarsi ai limiti posti dagli spazi disponibili.

Le caratteristiche principali di un refrigerante del catalizzatore UOP sono le seguenti:

- superficie verticale di trasferimento del calore: assicura l'uniformità del trasferimento termico e del contatto del catalizzatore con il fascio tubiero, riducendo i punti di stress prodotti da una distribuzione disomogenea della temperatura;
- variabilità della capacità di rimozione del calore: migliora il funzionamento dell'unità FCC nelle fasi

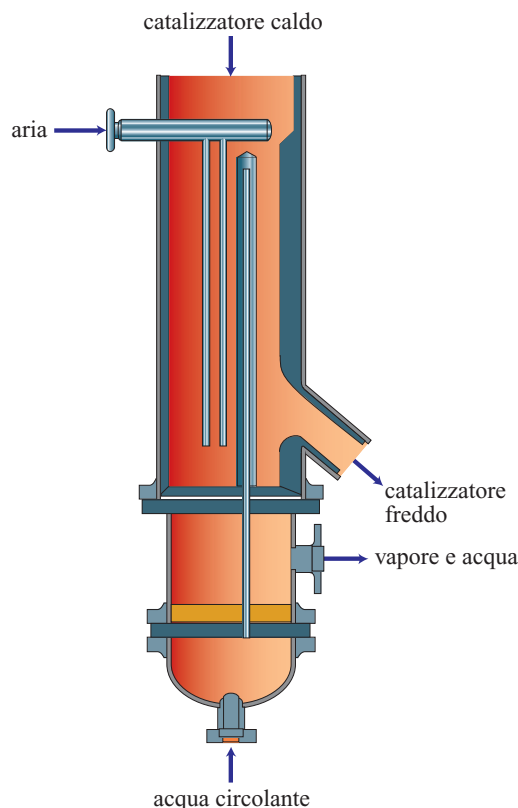



fig. 2. Refrigerante del catalizzatore FCC UOP.

di avviamento del reattore e del rigeneratore, quando si verifica un innalzamento della temperatura. Se necessario, è possibile arrestare il refrigerante e isolarlo completamente durante il funzionamento dell'unità FCC;
- affidabilità meccanica: risulta dalle operazioni in fase densa e a bassa velocità del catalizzatore, per ridurre l'erosione;
- mantello del refrigerante separato dal rigeneratore: assicura la massima flessibilità di adeguamento dell'impianto e rende più semplice e veloce la manutenzione del refrigerante o la sostituzione periodica del fascio tubiero.

Queste caratteristiche assicurano il funzionamento affidabile e flessibile del refrigerante, aumentando la redditività dell'investimento.

Riciclo del catalizzatore (tecnologia RxCat)

Uno dei fattori che contribuiscono maggiormente all'affidabilità di un'unità FCC è una buona circolazione del catalizzatore. Una tecnologia innovativa consente ora di riciclare il catalizzatore sul quale si è depositato il coke (*carbonized catalyst*) dal reattore alla zona di contatto della carica (**fig. 3**), sfruttando l'attività intrinseca dei moderni catalizzatori, che non sono realmente del tutto esausti quando escono dal reattore. Il risultato è un rapporto catalizzatore/olio molto più alto di quello consentito dall'uso di un rigeneratore in equilibrio termico. La tecnologia RxCat è stata sviluppata per le operazioni a basso Δ_{coke}, in cui una temperatura troppo bassa del rigeneratore può creare problemi, e per ottenere rese più elevate in olefine leggere. L'applicazione della tecnologia RxCat provoca un aumento della temperatura del rigeneratore e assicura, tra l'altro, una bassissima produzione di gas secco e un miglioramento della selettività della resa complessiva. Tale tecnologia è parte integrante del processo PetroFCC UOP.

Il carbonized catalyst riciclato viene mescolato con il catalizzatore rigenerato in un recipiente di miscelazione (camera M×R) collocato alla base del riser. Dato che il riciclo del carbonized catalyst al riser è un processo che non influenza il bilancio termico, la velocità di circolazione del catalizzatore al riser può subire ampie variazioni, senza che ciò comporti un aumento della resa in coke. In sostanza, la tecnologia RxCat spezza il legame tra circolazione del catalizzatore e resa in coke. Il risultato è un rapporto catalizzatore/olio molto più alto di quello consentito dalle normali operazioni a bilanciamento termico. L'uso della tecnologia RxCat presenta notevoli vantaggi:
- consente tempi di contatto molto più brevi, riducendo l'oligomerizzazione delle olefine e quindi la loro perdita;
- permette al reattore riser di operare a temperature di ingresso del catalizzatore relativamente basse, dato che il catalizzatore rigenerato è mescolato al carbonized catalyst, più freddo, mantenendo un'elevata temperatura di uscita dal riser;
- aumenta il numero di siti di reazione catalitica nella zona di reazione.

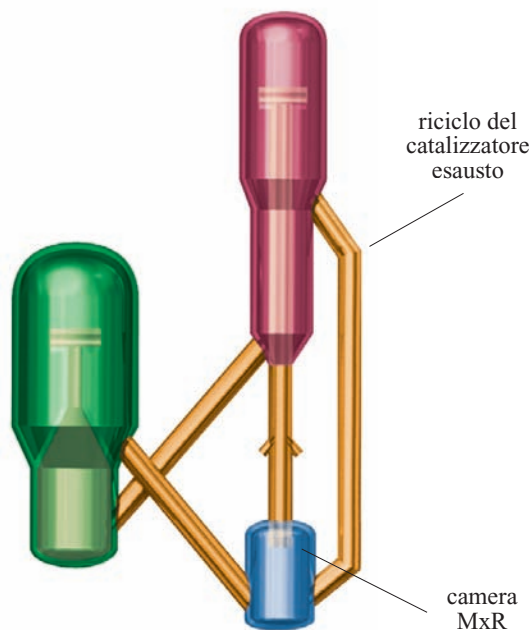



fig. 3. Riciclo del catalizzatore.

I benefici pratici comprendono: incremento della conversione, aumento della selettività del prodotto (maggiori percentuali di benzina e propilene), riduzione della resa in gas secco, aumento della flessibilità di alimentazione e di processo.

Riciclo selettivo

Il riciclo selettivo è l'applicazione di processi di riciclo a passaggio unico e diretto di CLO, HCO, LCO o naphtha, per ridurre la quantità di prodotti indesiderabili e incrementare le rese selettive nei prodotti. Il ricorso a una zona di reazione separata impedisce la commistione dei prodotti con l'effluente del riser. Il riciclo selettivo è particolarmente adatto alle operazioni di distillazione in condizioni di bassa severità. I vantaggi includono un aumento della selettività delle rese (per esempio, benzina+LCO) e una riduzione dei prodotti indesiderabili (per esempio, CLO nelle operazioni di distillazione).

Rigenerazione del catalizzatore e tipologie dei rigeneratori

Introdotta alla fine degli anni Settanta, l'unità UOP di rigenerazione per combustione è dotata di una zona di combustione intensamente fluidizzata che le consente di effettuare una combustione ottimale del coke, con una conversione completa del CO a CO_2. I principali

vantaggi di questa tecnologia sono una combustione completa senza bisogno di promotori, la riduzione al minimo della postcombustione, una minore presenza di carbonio sul catalizzatore rigenerato, l'eliminazione dei rischi di aggiramento della zona di rigenerazione da parte del catalizzatore esausto e scorte di catalizzatore minori.

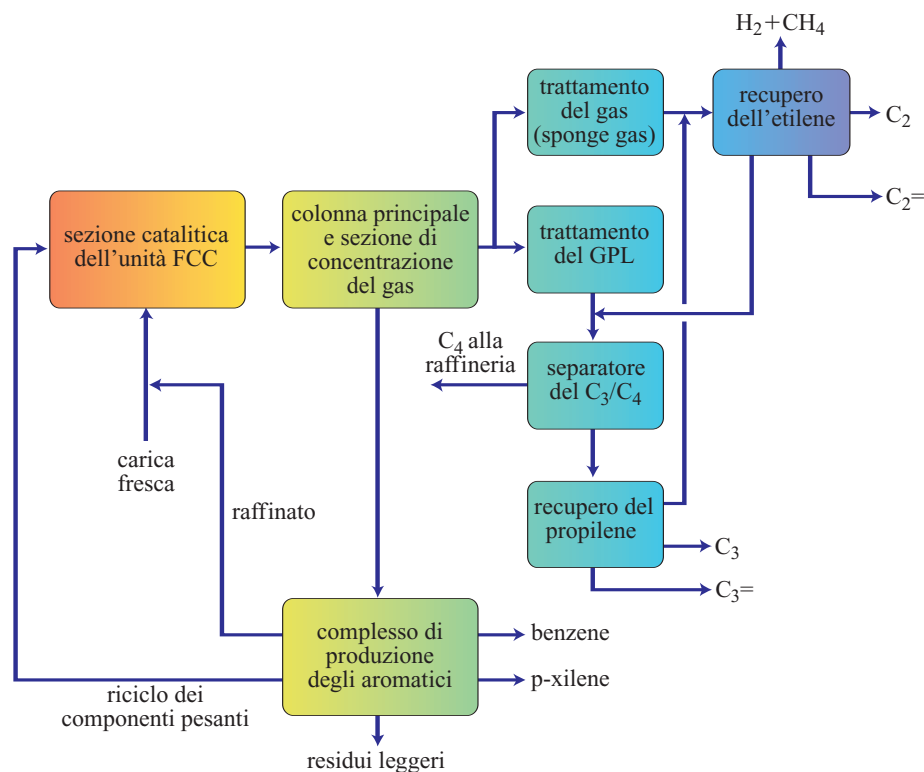
Il processo di rigenerazione a due stadi è impiegato nelle unità in cui una combustione completa causerebbe un aumento eccessivo della temperatura del rigeneratore (per esempio, RFCC). Il rigeneratore superiore (primo stadio) effettua una combustione parziale, mentre quello inferiore (secondo stadio) opera una combustione completa, inviando il gas di combustione e l'eccesso di O_2 al rigeneratore superiore. Il rigeneratore a due stadi è fornito di un'unica linea dei gas di combustione, che fuoriesce dalla camera superiore. La presenza di uno o più refrigeranti del catalizzatore consente di tenere sotto controllo il calore di combustione. I vantaggi di questa tecnologia sono la pulizia del catalizzatore dopo il secondo stadio di rigenerazione (meno dello 0,05% di carbonio sul catalizzatore rigenerato) e la possibilità di trattare residui pesanti e contaminati (fino al 10% in peso di residuo carbonioso Conradson).

Un sistema di recupero dell'energia consente di riutilizzare l'energia ancora disponibile (sotto forma di elettricità prodotta dal gas di combustione del rigeneratore), impiegata di solito per azionare il ventilatore principale. La sua giustificazione economica dipende dai costi locali dell'energia. La tecnologia Third Stage Separator (TSS) UOP consente di proteggere i macchinari rotanti e ridurre le emissioni.

Processo PetroFCC per la produzione di carica petrolchimica

Lo scopo del processo PetroFCC è di incrementare la produzione di cariche petrolchimiche rispetto a quella di prodotti combustibili. Questo innovativo processo, che utilizza un'unità FCC appositamente progettata, quando è integrato con un complesso per la produzione di aromatici consente di ottenere rese altissime in olefine leggere e aromatici (**fig. 4**).

Si prevede che nei prossimi anni la crescita della domanda di polietilene e polipropilene produrrà un aumento della richiesta di cariche petrolchimiche, soprattutto di olefine leggere e in particolare di propilene. Si calcola che la maggior quantità di propilene prodotta dall'aumento della produzione di etilene da steam-cracking sarà insufficiente a soddisfare l'aumento della domanda, rendendo necessaria l'individuazione di altre fonti di propilene. Benché la funzione principale delle unità FCC sia quella di produrre benzina, spesso questi impianti sono utilizzati in modo da aumentare al massimo la resa in altri prodotti, quali i distillati o i GPL. La produzione di GPL rappresenta una tappa importante nell'ambito delle configurazioni operative petrolchimiche, poiché consente di incrementare le rese in cariche petrolchimiche. Tuttavia, prima che si possa considerarla una componente fondamentale di un complesso petrolchimico,

fig. 4. Complesso PetroFCC UOP. C_2, etano; C_3, propano; C_2=, etilene; C_3=, propilene.

un'unità di tipo FCC deve giungere a produrre una quantità molto maggiore di olefine leggere, produrre altre cariche petrolchimiche richieste e ridurre al minimo o eliminare del tutto la resa in benzina e in combustibili liquidi più pesanti. Lo scopo del processo PetroFCC è il raggiungimento di questi obiettivi.

Questo processo ha alla base un'unità FCC appositamente progettata e consente di ottenere una composizione del prodotto, in volume liquido, pari al 35% di propilene, al 12% di etilene, al 20% di butileni e al 20% di benzene e paraxilene, con un aumento significativo della resa in petrolchimici rispetto a un'unità FCC convenzionale. La sezione catalitica del processo PetroFCC è formata da una zona di reazione a breve tempo di contatto e alto indice di conversione, operante a temperature elevate di uscita dal reattore riser e a basse pressioni parziali. Essa inoltre incorpora una quantità relativamente elevata di catalizzatore zeolitico stereospecifico, in misura equilibrata con il prescelto catalizzatore standard FCC. Il processo PetroFCC comprende il sistema di distribuzione della carica Optimix, la tecnologia di separazione Vortex VSS, la tecnologia di stripping del catalizzatore esausto AF e la tecnologia RxCat, per aumentare la produzione di olefine leggere e/o aromatici. Uno dei punti di forza del processo PetroFCC in rapporto ad altre tecnologie è rappresentato proprio dall'utilizzo della tecnologia RxCat.

I componenti della tecnologia PetroFCC possono essere applicati anche alle unità FCC già esistenti, che trattano cariche più convenzionali a base di VGO e sono destinate a migliorare la resa in propilene. La portata del miglioramento nella resa in olefine leggere dipende in genere dai limiti della sezione di recupero dei residui leggeri dell'unità FCC.

Unità di recupero del propilene

Il recupero di propilene dalle correnti di raffineria è sempre più usato per rifornire gli operatori a valle di propilene di classe polimerica (*polymer-grade*) per le applicazioni petrolchimiche. Per soddisfare le specifiche polymer-grade, la corrente deve avere una concentrazione di propilene di almeno il 99,5 % e deve essere sostanzialmente priva di diolefine e di specie acetileniche. Incorporando l'apparecchiatura di processo UOP industrialmente protetta, la PRU (Propylene Recovery Unit) rappresenta attualmente il metodo più economico di recuperare propilene polymer-grade dalle correnti di raffineria (**fig. 5**).

Circa il 30% della produzione mondiale di propilene per la petrolchimica è contenuto oggi nelle correnti di sottoprodotti dei processi FCC e RFCC. La PRU UOP offre ai raffinatori l'opportunità di convertire a costi contenuti il poco appetibile sottoprodotto C_3/C_4 in pregiato propilene polymer-grade. Inoltre, la PRU consente di aumentare il grado di purezza del propilene prodotto, trasformando il propilene di raffineria e di classe chimica in propilene polymer-grade.

La configurazione della PRU dipende dal tipo di carica che si intende trattare. Presumendo che si tratti del sottoprodotto C_3/C_4 di un'unità FCC, sarà necessario provvedere a depurare la carica prima dal propano e poi dall'etano. La frazione di testa dell'unità di estrazione dell'etano è inviata in genere al sistema di gas combustibile della raffineria, mentre la destinazione dei fondi dell'unità di estrazione del propano varia da una raffineria all'altra. Il separatore del C_3 fraziona poi propano e propilene; il propano è inviato dal fondo della colonna all'immagazzinamento, mentre il propilene è prelevato dalla testa della colonna e inviato a valle per ulteriori trattamenti. Si tratta di un'operazione difficile, che richiedeva finora l'impiego di due torri per accogliere il consistente riflusso e di un gran numero di piatti di distillazione. Tuttavia, la PRU presenta tre importanti vantaggi tecnologici che, come è stato dimostrato, permettono di effettuare il frazionamento in un'unica torre, con una significativa riduzione del capitale investito:

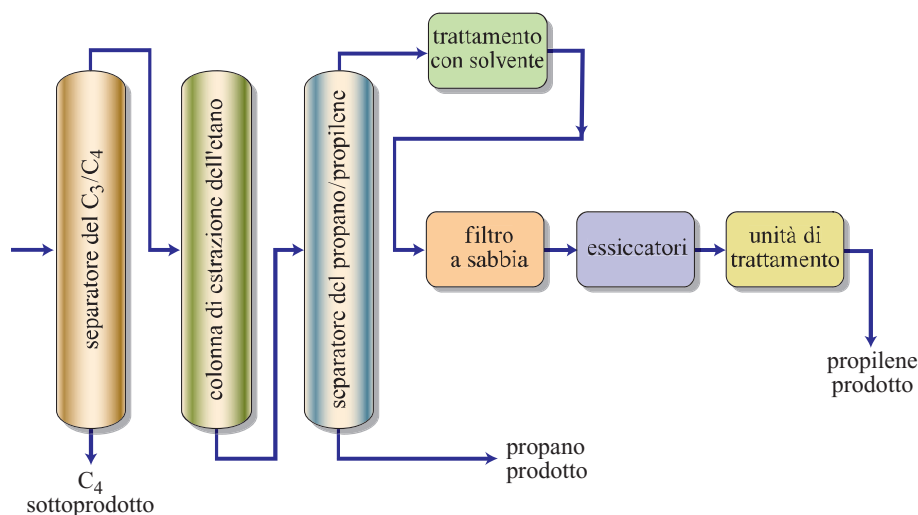
- i piatti di distillazione MD (Multiple Downcomer) UOP, che possono essere installati a una distanza minima l'uno dall'altro, consentono di ridurre sia l'altezza sia il diametro della torre, senza sacrificare la purezza del prodotto;
- le tubazioni High Flux UOP, installate nel ribollitore/condensatore, riducono le dimensioni di questo scambiatore aumentando l'efficienza di trasferimento del calore;
- un sistema di compressione a pompa di calore funziona sia da ribollitore sia da condensatore, consentendo una significativa riduzione dei costi complessivi dell'impianto e della pressione di frazionamento.

L'unione di queste tecnologie dà luogo al più economico metodo di separazione del propilene dal propano attualmente disponibile.

Se necessario, il propilene può essere ulteriormente trattato per rimuovere il solfuro di carbonile (COS) in un sistema a solvente. Dopo l'essiccamento in una camera adsorbente, la corrente di propilene è trattata per rimuovere le tracce di arsina, fosfina e antimonio (e di altri metalli, se presenti). Il prodotto risultante soddisfa le specifiche industriali per il propilene polymer-grade.

Processo MSCC

Il cracking catalitico è ancora la pietra angolare della maggior parte degli impianti di raffinazione del petrolio. Questo processo si è dimostrato uno dei più efficaci per la conversione dei gasoli e del residuo in idrocarburi più leggeri e pregiati. Le recenti ricerche nella progettazione delle unità FCC si sono concentrate sulla riduzione del tempo di contatto tra il catalizzatore e il vapore di idrocarburi. I miglioramenti apportati ai dispositivi di uscita dal riser hanno condotto a una significativa

fig. 5. Unità di recupero del propilene UOP.

diminuzione del tempo di residenza e della prosecuzione del cracking al di fuori del riser. I vantaggi di questa diminuzione della durata del contatto tra olio e catalizzatore consistono in minori rese di gas secco, minore deposizione di Δ_{coke} sul catalizzatore e maggiore selettività del cracking verso la benzina e le olefine leggere. Per cercare di diminuire il tempo di contatto è stato sviluppato un sistema di reazione innovativo, che prevede l'eliminazione dello stesso reattore riser. La tecnologia MSCC ha dimostrato di essere un sistema 'robusto' e di semplice funzionamento, dotato di innegabili vantaggi in termini di resa e di qualità del processo rispetto ai sistemi di reattori FCC convenzionali.

La configurazione del reattore MSCC segna una svolta nella progettazione dei sistemi riser. Nelle unità MSCC, la carica è iniettata in senso perpendicolare a una 'cortina' di catalizzatore che scorre verso il basso (**fig. 6**). I prodotti della reazione attraversano la zona di reazione e sono rapidamente separati dal catalizzatore in un dispositivo di separazione primaria. Dopo il passaggio in questo dispositivo, il catalizzatore rimanente è sottoposto a un'ulteriore separazione con un singolo passaggio attraverso un gruppo di cicloni esterni. I vapori del reattore sono quindi inviati alla sezione della colonna principale del complesso MSCC. La rapida separazione di catalizzatore e vapore e il volume ridotto della zona di reazione permettono di ottenere il massimo di reazioni catalitiche e il minimo di reazioni termiche, con una notevole riduzione delle reazioni secondarie indesiderate e una composizione del prodotto più selettiva. Il processo MSCC comprende anche un sistema del tutto originale di stripping del catalizzatore esausto. A causa della posizione del reattore rispetto al rigeneratore, è possibile prelevare una corrente di catalizzatore caldo dal rigeneratore e iniettarla direttamente nella sezione di stripping. Il catalizzatore caldo aumenta la temperatura nella sezione di stripping e, di conseguenza, l'efficacia del trattamento. A sua volta, la maggiore efficacia del trattamento di stripping aumenta il recupero del volume liquido e riduce il contenuto di idrogeno nel coke. Il risultato è una minore temperatura nell'unità di rigenerazione e un rapporto catalizzatore/olio più elevato.

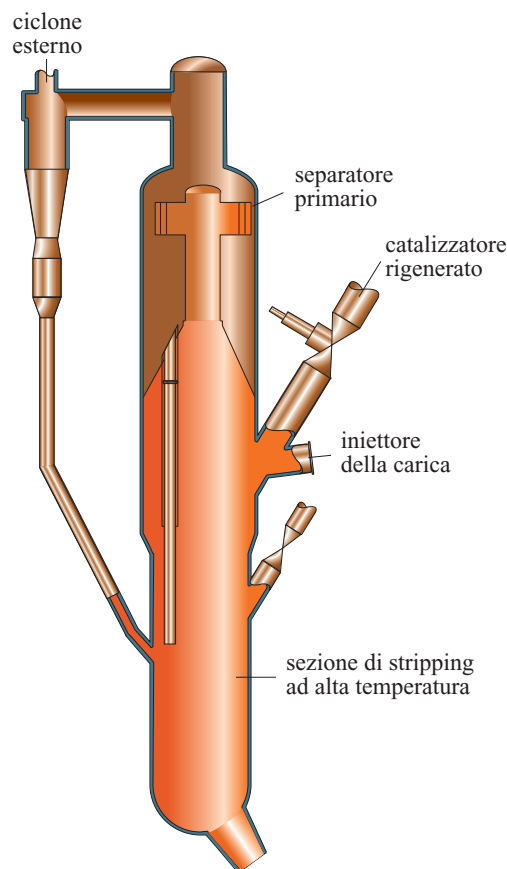



fig. 6. Reattore MSCC.

La convenienza sempre maggiore dell'uso dei residui come alimentazione del processo FCC ha indotto molte raffinerie ad aumentare la severità delle condizioni di reazione delle loro unità FCC per mantenere inalterate le percentuali di resa e di conversione. Tuttavia ciò può riflettersi negativamente sulla selettività del prodotto: infatti un aumento della severità di reazione nel reattore riser di un'unità FCC riguarderà tutta la carica, compreso il materiale facilmente convertibile, che tenderà all'overcracking aumentando la produzione di gas secco e coke. La conformazione dell'unità MSCC rende possibile l'utilizzazione di due zone di reazione: la zona di reazione primaria, caratterizzata intrinsecamente dalla brevità del tempo di contatto tra il catalizzatore e gli idrocarburi, è la base del miglioramento della selettività e della riduzione del Δ_{coke}; la zona di reazione secondaria, che si effettua alle temperature più elevate della sezione di stripping, consente la conversione delle componenti più refrattarie della carica. In questo modo è possibile raggiungere un'efficace conversione della carica MSCC, evitando i rischi di overcracking inerenti al funzionamento di un'unità FCC tradizionale in condizioni di elevata severità.

L'unità MSCC amplia la capacità di gestione di una grande varietà di complesse reazioni di cracking catalitico, tipica delle moderne unità FCC, attraverso un controllo ancora più efficace del trasferimento di idrogeno e della deidrogenazione. Un miglior controllo di queste reazioni è importante, in quanto il trasferimento di idrogeno riduce il contenuto di olefine dei componenti GPL (potenziali cariche per i processi di alchilazione e petrolchimici), mentre la deidrogenazione dei componenti più pesanti favorisce la formazione di coke sul catalizzatore.

Bibliografia generale

JOHNSON J.A. (1986) *Aromatics complexes*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 2.1.

MARK HOUDEK

6.2

Hydrocracking

6.2.1 Introduzione

L'hydrocracking (cracking in presenza di idrogeno o cracking idrogenante) è un processo catalitico mediante il quale si ottiene la conversione degli oli pesanti in frazioni più leggere, soprattutto per mezzo di reazioni di saturazione dei composti aromatici, di cracking e di isomerizzazione in presenza di idrogeno. È quindi uno dei due principali processi di conversione usati nella moderna industria di raffinazione. L'altro importante processo è l'FCC (Fluid Catalytic Cracking); quest'ultimo, tuttavia, è prevalentemente impiegato per produrre benzina, mentre l'hydrocracking svolge un ruolo più versatile, adattandosi anche alla produzione di distillati medi e quindi è largamente adottato per la sua capacità di fornire prodotti di qualità superiore come i distillati medi pregiati, le frazioni di benzina (naphtha) con un alto contenuto di nafteni per l'alimentazione all'unità di reforming catalitico, le materie prime per oli lubrificanti, le cariche per unità FCC e per processi di pirolisi per la produzione di etilene.

Negli ultimi due decenni del 20° secolo, la domanda di combustibile è stata trainata dai distillati medi, mentre l'aumento mondiale della domanda di benzina si è rivelato più modesto. Per esempio, se nel 1985 il rapporto tra distillati e benzina era 0,65, oggi si aggira intorno a 1,0. Inoltre, l'aumento della domanda di distillati medi ha coinciso con una forte spinta verso l'utilizzazione di combustibili più puliti, cioè meno nocivi per l'ambiente. Tutti questi fattori hanno contribuito a suscitare un grande interesse per l'hydrocracking come processo di conversione di alta qualità.

La **tab. 1** mostra come l'hydrocracking sia un processo che ammette un'ampia gamma di cariche e fornisce una grande varietà di prodotti. È un processo 'amico' dell'ambiente poiché elimina dai combustibili quei composti che altrimenti diffonderebbero nell'atmosfera sotto forma di ossidi di zolfo e di azoto. Le reazioni esotermiche dell'hydrocracking implicano un basso fabbisogno netto di combustibile e quindi una scarsa quantità di emissioni di gas. Nella **tab. 2** sono indicate le qualità dei tipici prodotti forniti dall'hydrocracking.

La **fig. 1** mostra come gli obiettivi del processo di hydrocracking possano essere efficacemente illustrati nel diagramma di Stangeland (Bridge and Mukherjee, 2003), nel quale è rappresentato il contenuto di idrogeno in rapporto al peso molecolare ed è tracciata la linea che rappresenta le *n*-paraffine. Tale diagramma, inoltre, mostra il massimo contenuto di idrogeno degli idrocarburi presenti nei prodotti petroliferi e le aree che rappresentano il contenuto di idrogeno del cherosene (jet fuel), del diesel e di materie prime per oli lubrificanti commerciali. Tutte queste aree confinano con la linea delle *n*-paraffine perché le prestazioni caratteristiche di questi prodotti risentono delle conseguenze della

tab. 1. Cariche e prodotti tipici dell'hydrocracking

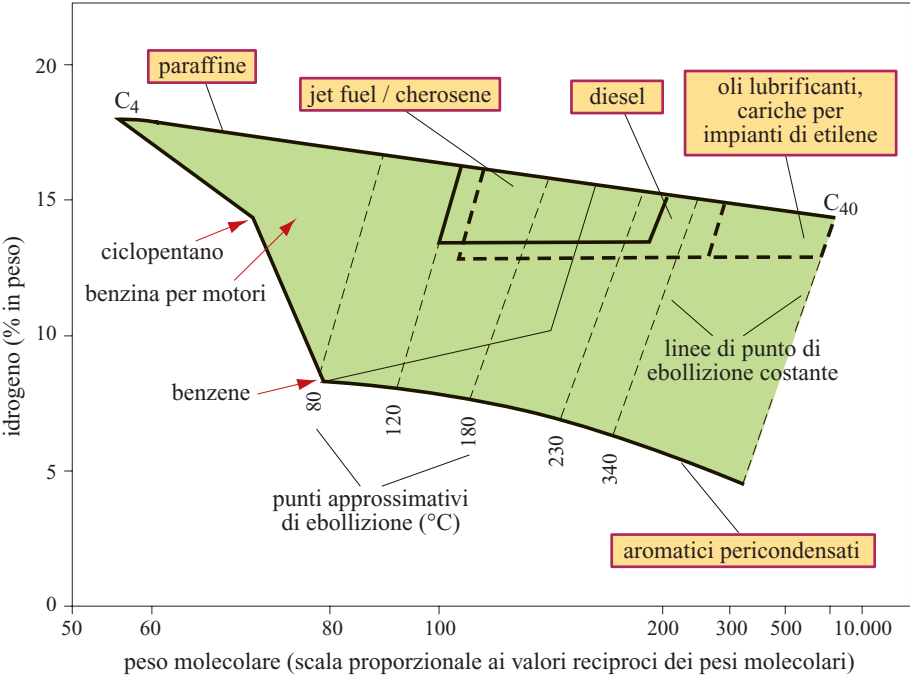
Carica	Prodotto primario
Naphtha	Gas di petrolio liquefatto
Gasoli atmosferici	Naphtha, jet fuel
Oli di ciclo leggeri	Naphtha
Gasoli leggeri di coking	Naphtha, jet fuel
Gasoli da vuoto	Naphtha, jet fuel, diesel
Gasoli da vuoto	Carica FCC e unità di etilene e di oli lubrificanti
Gasoli pesanti di coking	Jet fuel, diesel, carica unità FCC
Gasoli di visbreaking	Jet fuel, diesel, carica unità FCC
Olio deasfaltato	Carica unità FCC, carica unità di oli lubrificanti
Liquido da gas-a-liquido (GTL)	Diesel, carica unità oli lubrificanti
Estratti aromatici	Jet fuel, diesel

tab. 2. Qualità tipiche dei prodotti dell'hydrocracking

Prodotto	Caratteristiche
Naphtha leggera	Alto contenuto di isoparaffine e quindi alti numeri di ottano
Naphtha pesante	Alto contenuto di idrocarburi a un solo anello (nafteni)
Jet fuel	Alto punto di fumo, basso contenuto di aromatici, basso punto di congelamento
Diesel	Alto numero di cetano, basso contenuto di aromatici e di zolfo, ottime proprietà di flusso freddo (punto di fusione, punto di intorbidamento, punto di incrostazione del filtro freddo (CFPP, Cold Filter Plugging Point)
Prodotti pesanti	Contenuto di idrogeno molto alto, basso contenuto di zolfo, basso contenuto di azoto; ottime cariche per unità di FCC, di etilene o di impianti di hydrofinishing e di deparaffinizzazione di oli lubrificanti

presenza di composti aromatici a basso contenuto d'idrogeno. Nel diagramma, infine, è tracciata la curva che rappresenta il contenuto di idrogeno dei prodotti ottenuti per distillazione primaria (*straight-run product*) dell'Arabian light, cioè del greggio di elevata qualità prodotto in Arabia Saudita. Benché i distillati medi presentino un contenuto d'idrogeno accettabile dal punto di vista della combustione, i loro livelli di zolfo superano i limiti stabiliti nelle specifiche. Essi, quindi, devono essere sottoposti a hydrotreating (idrotrattamento). Lo stesso diagramma può essere impiegato anche per confrontare il contenuto d'idrogeno di differenti cariche potenziali. Per esempio, al peso molecolare di 260, il contenuto d'idrogeno di gasoli straight-run, di gasoli da coking e di oli di riciclo da FCC (tutti ottenuti da Arabian light) è pari rispettivamente a circa 13, 11,5 e 10% in peso. Dato che l'1% in peso di differenza del contenuto di idrogeno si traduce in circa 120 Nm^3/m^3 di idrogeno, corrispondenti a 710 SCF/bbl, usando cariche provenienti da cracking occorre una quantità molto maggiore d'idrogeno per ottenere prodotti equivalenti a quelli ricavati impiegando cariche ottenute per distillazione diretta.

Oltre all'hydrocracking dei combustibili (al quale è dedicato questo capitolo), esiste un'altra applicazione di questa tecnologia, ovvero l'hydrocracking dei residui, per la produzione di oli combustibili a basso contenuto di zolfo e di cariche per FCC. Negli ultimi tempi l'hydrocracking dei residui e dei distillati è stato integrato allo scopo di ottenere prodotti finiti anche dai residui della distillazione sottovuoto. La **tab. 3** mostra le diverse forme di hydrocracking con le loro applicazioni tipiche. La **fig. 2** illustra come l'hydrocracking possa essere impiegato in diversi scenari per massimizzare i margini di

fig. 1. Contenuto di idrogeno del prodotto (% in peso) in funzione del reciproco del peso molecolare (diagramma di Stangeland).

tab. 3. Diverse forme di hydrocracking con le loro applicazioni tipiche

Processo	Livello di conversione (%)	Prodotto primario	Destinazione del prodotto
Mild hydrocracking	10-35	Carica FCC	FCC
Hydrocracking di combustibili	40-100	Carica FCC LPG Naphtha Jet fuel Diesel Carica per impianti di etilene Carica per impianti di oli lubrificanti	FCC Prodotto finito Reforming catalitico Prodotto finito Prodotto finito Riscaldatori per pirolisi Unità di oli lubrificanti che abitualmente seguono tutto il percorso dell'hydroprocessing
Hydrocracking di residui	35-85	Olio combustibile a basso contenuto di zolfo Carburante di sintesi	Prodotto finito Condotte verso le raffinerie
Hydrocracking di residui integrato a hydrocracking di combustibili	30-90	Olio combustibile a basso contenuto di zolfo Carburante di sintesi Carica FCC Naphtha Diesel	Prodotto finito per impianti di energia elettrica o altri utilizzatori Condotte verso le raffinerie FCC Reforming catalitico Prodotto finito

profitto della raffinazione. Un'altra opzione è costituita dall'uso dei prodotti pesanti dell'hydrocracking per l'alimentazione di impianti di etilene.

6.2.2 Evoluzione

Il processo dell'hydrocracking ha origine in Germania nel periodo compreso tra le due guerre mondiali. La Germania, infatti, benché disponesse di una grande quantità di carbone, aveva scarsissime riserve di greggio. L'intensa attività di ricerca condotta in questo paese sulla liquefazione del carbone portò all'ideazione del primo impianto di hydrocracking, costruito a Leuna nel 1927. La conversione del carbone in combustibili liquidi consisteva in un processo catalitico le cui condizioni operative prevedevano altissime pressioni (200-700 bar) ed elevate temperature (375-525 °C). Uno dei primissimi processi di hydrocracking destinato a realizzare la conversione degli oli pesanti in combustibili più leggeri nacque dalla collaborazione tra la tedesca I.G. Farbenindustrie e l'americana Standard Oil of New Jersey (Scherzer and Gruia, 1996). Tra i primi sistemi catalitici, i più efficaci si rivelarono le pastiglie di solfuro di tungsteno (Steegstra and Mukherjee, 2004). Gli altri catalizzatori utilizzati durante questa fase erano costituiti da ferro o nichel su un supporto di montmorillonite fluorurata e da nichel su un supporto di silice-allumina.

Con la scoperta e la rapida estensione dei campi petroliferi del Medio Oriente, la dipendenza dal carbone venne meno provocando una forte diminuzione dell'interesse per l'hydrocracking. I nuovi processi di cracking catalitico sviluppati di recente, in particolare l'FCC, si rivelarono infatti economicamente più convenienti per la conversione delle frazioni petrolifere pesanti in benzina. L'hydrocracking delle frazioni petrolifere divenne una realtà commerciale solo nel 1959, quando la Chevron Research Company, allora conosciuta con il nome di California Research Company, annunciò la messa a punto di un nuovo processo di hydrocracking chiamato ISOCRACKING. All'inizio degli anni Sessanta, la Union Oil Company, in collaborazione con la Esso, introdusse un processo di hydrocracking chiamato Unicracking-JHC, inoltre l'Universal Oil Products (UOP) annunciò lo sviluppo del processo di hydrocracking Lomax. I catalizzatori impiegati in questi casi erano costituiti da nichel o da nichel e tungsteno su un supporto di silice-allumina.

Diversi fattori hanno contribuito al rapido sviluppo dell'hydrocracking. L'industria automobilistica iniziò a produrre vetture dalle elevate prestazioni che richiedevano benzina di migliore qualità. Quando gli impianti FCC divennero componenti fondamentali della struttura delle raffinerie, queste, insieme alla benzina, iniziarono a produrre anche grandi quantità di oli di riciclo refrattari al cracking (oli leggeri e pesanti). Occorreva, quindi, trovare al più presto il modo di convertire in benzina almeno l'olio leggero di riciclo dell'FCC, detto LCO (Light Cycle Oil): questo problema fu risolto, appunto, facendo ricorso all'hydrocracking. Inoltre, quando le ferrovie passarono dalla trazione a vapore a quella mediante motori diesel e il traffico aereo commerciale aereo ebbe un grande sviluppo, aumentarono molto rapidamente

anche la domanda di diesel e quella di combustibile a basso punto di congelamento per motori a turbina per l'aviazione (o jet fuel). A questo punto l'hydrocracking era l'unico processo che, grazie alla sua flessibilità, era in grado di soddisfarle.

L'hydrocracking continuò a svilupparsi in tutto il mondo a un ritmo costante fino all'inizio degli anni Settanta del 20° secolo, a partire dal quale la sua crescita assunse un ritmo molto più lento. Per la produzione di benzina, quindi, l'attenzione tornò a rivolgersi al più economico FCC, anche grazie all'adozione dei nuovi catalizzatori zeolitici (Scherzer and Gruia, 1996).

Negli Stati Uniti, le iniziative del movimento ambientalista portarono al declino della costruzione di nuovi impianti e, tra gli anni Ottanta e l'inizio degli anni Novanta, in questo paese l'hydrocracking si sviluppò molto lentamente. Al tempo stesso, in Europa e nelle economie emergenti dell'Asia e del Medio Oriente, si ebbe una rapida crescita della domanda di distillati medi. A partire dall'inizio degli anni Novanta, prima in Europa e poi nel resto del mondo, iniziarono a essere emanate norme più rigorose per la tutela dell'ambiente, che portarono di nuovo l'hydrocracking al centro dell'attenzione come tecnologia di elevata qualità, in grado di conseguire un più alto grado di conversione dei greggi più pesanti con alto contenuto di zolfo, rispettando, al tempo stesso, gli standard qualitativi richiesti dal diesel ecologico, dal jet fuel e dalla benzina a elevate prestazioni. Tra la fine degli anni Novanta e l'inizio del 21° secolo, per continuare a essere competitiva, la maggior parte delle raffinerie ha adottato una o più di una delle seguenti tecnologie: *a*) estensione dei processi di hydroprocessing dei distillati (ammodernamento o nuovi impianti); *b*) hydrotreating del gasolio da vuoto (VGO, Vacuum Gas Oil), seguito da FCC con hydroprocessing ad alta pressione dei distillati per trattare gli oli di riciclo da FCC; *c*) hydroprocessing

fig. 2. Configurazioni di hydrocracking: A, produzione bilanciata di distillati medi e di benzina da greggi pesanti ad alto contenuto di zolfo. Schema con hydrocracking, coking e FCC; B, produzione bilanciata di distillati medi e di benzina da greggi pesanti ad alto contenuto di zolfo. Schema con hydrocracking, hydrocracking dei residui e FCC dei residui; C, produzione di combustibili e di oli lubrificanti di qualità. LCO, Light Cycle Oil (olio leggero di riciclo); HCO, Heavy Cycle Oil (olio pesante di riciclo).

dei distillati, più desolforazione della benzina da FCC; *d*) hydroprocessing dei distillati in combinazione con *mild hydrocracking* (a monte dell'FCC) e FCC; *e*) hydrocracking più FCC o hydrocracking con lubrificanti; *f*) integrazione di hydrocracking e upgrading dei distillati, con o senza FCC; *g*) hydrocracking dei residui in combinazione con l'hydroprocessing dei distillati; *h*) hydrocracking dei residui in combinazione con hydrocracking del distillato per ottenere prodotti finiti; *i*) desolforazione dei residui in combinazione con cracking catalitico a letto fluido dei residui (RFCC, Residue Fluid Catalytic Cracking). Inoltre, molte raffinerie avevano già investito ingenti capitali nelle unità di reforming catalitico e la naphtha sottoposta a hydrocracking, a causa del suo alto contenuto di nafteni, rappresentava una carica ideale per questo processo.

Lo sviluppo dell'hydroprocessing, e soprattutto dell'hydroprocessing ad alta pressione, è stato accompagnato da una graduale perdita d'interesse per la realizzazione di nuovi impianti FCC. Questa tendenza è stata incoraggiata soprattutto da preoccupazioni di carattere ambientale, perché un impianto FCC non migliora il bilancio dello zolfo di una raffineria. La domanda europea di diesel ha continuato ad aumentare con la rapida introduzione di motori a iniezione diesel dalle altissime prestazioni, alla quale si è associata anche la rapida crescita della domanda di distillati in Cina e in India. Compatibili con la tutela dell'ambiente, questi prodotti sono divenuti l'elemento trainante dello sviluppo dell'hydrocracking e non si prevede un rallentamento nel prossimo futuro. Sempre più spesso le raffinerie integrano diversi processi in un singolo ciclo ad alta pressione, per risparmiare capitali e per ridurre la complessità operativa e le emissioni degli impianti. Questa tendenza ha dato luogo a schemi innovativi destinati a migliorare la qualità di prodotti provenienti da cracking e da distillazione primaria inviandoli a unità combinate di hydroprocessing dei distillati, dei combustibili e dei residui (Mukherjee *et al*., 2003; Steegstra and Mukherjee, 2004).

6.2.3 Chimica dell'hydrocracking

Le reazioni del processo di hydrocracking sono riconducibili a due grandi classi. La prima comprende le reazioni dell'hydrotreating, nel corso delle quali le impurità – come per esempio l'azoto, lo zolfo, l'ossigeno e i metalli – sono rimosse dalla carica. La seconda, invece, è costituita dalle reazioni dell'hydrocracking, durante le quali i legami carbonio-carbonio sono spezzati con l'ausilio dell'idrogeno, utilizzando catalizzatori bifunzionali.

Hydrotreating

La chimica dell'hydrotreating è parte integrante della chimica dell'hydrocracking. Di seguito sono illustrate le principali reazioni di questo processo; per un maggiore approfondimento, v. cap. 3.1.

In generale, l'idrodesolforazione (HDS, Hydrodesulphurization) della carica dell'impianto di hydrocracking avviene attraverso l'idrogenolisi diretta (**fig. 3**). I legami carbonio-zolfo possono essere facilmente rotti sulla superficie catalitica in presenza di idrogeno. Per rimuovere lo zolfo non è necessaria l'idrogenazione completa degli anelli aromatici di un composto come il dibenzotiofene. L'idrodeazotazione (HDN, Hydrodenitrogenation), d'altro lato, richiede la saturazione della struttura ciclica, in mancanza della quale non si può procedere all'effettiva rimozione dell'azoto. L'HDN è molto più difficile da effettuare dell'HDS, poiché implica un maggior consumo di idrogeno e la sua velocità aumenta con l'aumento della pressione parziale dell'idrogeno stesso.

I prodotti dei processi di conversione a monte, come per esempio i gasoli leggeri di coking e gli oli di riciclo del cracking catalitico a letto fluido, contengono una notevole quantità di olefine che vengono facilmente saturate per trattamento con idrogeno. Spesso si verifica una saturazione delle olefine praticamente completa, cosicché nei reattori di hydrocracking si osservano consistenti sviluppi di calore.

L'idrogenazione delle molecole poliaromatiche avviene durante l'hydrotreating e l'hydrocracking ed è necessario saturare un anello aromatico prima che la sua velocità di cracking diventi significativa.

Hydrocracking

Le reazioni che si verificano nel corso dell'hydrocracking sono molto più complicate di quelle dell'hydrotreating. I loro meccanismi sono stati studiati in modo approfondito con composti modello su catalizzatori bifunzionali (Qader and Hill, 1969; Langlois and Sulli-

1 idrodesolforazione

S + $2H_2$ → + H_2S

2 idrodeazotazione

N + $7H_2$ → C_3H_7 + NH_3

3 saturazione delle olefine

+ H_2 →

4 saturazione parziale degli aromatici policiclici

R + $2H_2$ → R

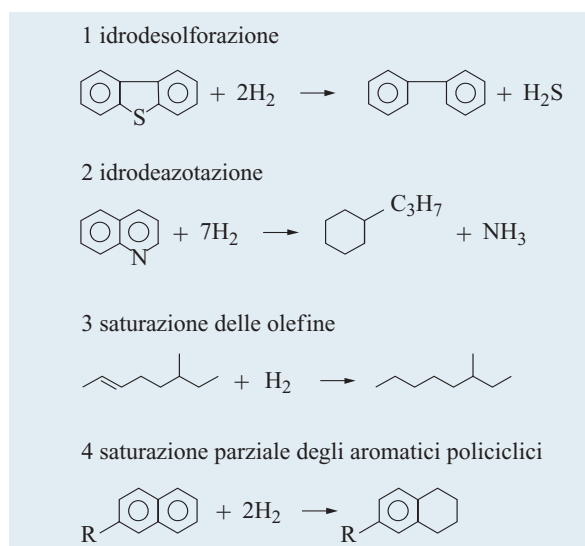



fig. 3. Reazioni di hydrotreating.

van, 1970; Weitkamp and Schultz, 1973; Weitkamp, 1975; Sullivan *et al.*, 1989). In linea generale, si può dire che i meccanismi delle reazioni di hydrocracking sono meccanismi ione carbenio, come quelli del cracking catalitico associato a reazioni di idrogenazione e di isomerizzazione. L'idrogeno in eccesso e la componente idrogenante in eccesso del catalizzatore generano prodotti idrogenati e inibiscono le reazioni secondarie indesiderate, come per esempio la formazione di coke e un eccesso di cracking (overcracking) degli intermedi.

L'hydrocracking delle *n*-paraffine avviene attraverso i seguenti meccanismi (Scherzer and Gruia, 1996; **fig. 4**): *a*) adsorbimento su siti del catalizzatore metallico; *b*) deidrogenazione con formazione di *n*-olefine; *c*) desorbimento dai siti del catalizzatore metallico e diffusione nei siti acidi; *d*) isomerizzazione e/o cracking delle olefine (scissione β) sui siti acidi attraverso gli intermedi ione carbenio; *e*) desorbimento delle olefine dai siti acidi e diffusione verso i siti del catalizzatore metallico; *f*) idrogenazione di queste olefine (*n*- e *iso*-) sui siti del catalizzatore metallico; *g*) desorbimento delle paraffine risultanti.

Occorre osservare che sono preferiti i percorsi di reazione che portano alla formazione e al cracking di uno ione carbenio terziario. Inoltre, le reazioni di idrogenazione/deidrogenazione e di isomerizzazione sono reversibili, mentre le reazioni di cracking sono irreversibili.

In **fig. 5** sono descritte le distribuzioni dei prodotti ottenuti sottoponendo a cracking il *n*-esadecano con catalizzatori contenenti diversi rapporti fra funzioni idrogenanti e funzioni acide (H/A, Hydrogenation/Acidity). Con l'aumento del rapporto H/A del catalizzatore, si ottiene una più ampia estensione di prodotti con una resa liquida più alta. Con catalizzatori che presentano un alto rapporto H/A, gli stadi che determinano la velocità di reazione (scissione β e isomerizzazione) avvengono nei siti acidi (Weitkamp and Ernst, 1990).

Il meccanismo di reazione dell'hydrocracking degli aromatici policiclici implica una parziale idrogenazione, l'apertura dell'anello, il trasferimento dell'alchile, la chiusura dell'anello, l'isomerizzazione e il cracking. Una volta idrogenati, gli aromatici sono trasformati in nafteni, che sono più facilmente soggetti a cracking. Qader *et al.* (1973)

$$\underset{\text{n-paraffina}}{R_1-CH_2-CH_2-CH_2-R_2} \underset{(M)}{\overset{-2H}{\rightleftarrows}} \underset{\text{n-olefina}}{R_1-CH=CH-CH_2-R_2}$$

$$R_1-CH=CH-CH_2-R_2 \underset{(A)}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{ione carbenio secondario}}{R_1-CH_2-CH^+-CH_2-R_2}$$

$$R_1-CH_2-CH^+-CH_2-R_2 \overset{\beta}{\longrightarrow} \underset{\text{n-olefina}}{R_1-CH_2-CH=CH_2+R_2^+}$$

$$R_1-CH_2-CH^+-CH_2-R_2 \underset{(A)}{\overset{\text{isom.}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{ione carbenio terziario}}{R_1-C^+(CH_3)-CH_2-R_2}$$

$$R_1-C^+(CH_3)-CH_2-R_2 \overset{\beta}{\longrightarrow} \underset{\text{isoolefina}}{R_1-C(CH_3)=CH_2+R_2^+}$$

$$R_1-C^+(CH_3)-CH_2-R_2 \underset{(A)}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{isoolefina}}{R_1-C(CH_3)=CH-R_2} \underset{(M)}{\overset{+2H}{\rightleftarrows}} \underset{\text{isoparaffina}}{R_1-CH(CH_3)-CH_2-R_2}$$

$$R_1-C(CH_3)=CH_2 \underset{(M)}{\overset{+2H}{\rightleftarrows}} R_1-CH(CH_3)-CH_3$$

$$\underset{\text{ione carbenio}}{R_2^+} \underset{(A)}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{paraffina}}{R_2}$$

β = scissione beta
A = sito acido
M = sito metallico

fig. 4. Meccanismo di hydrocracking di *n*-paraffine.

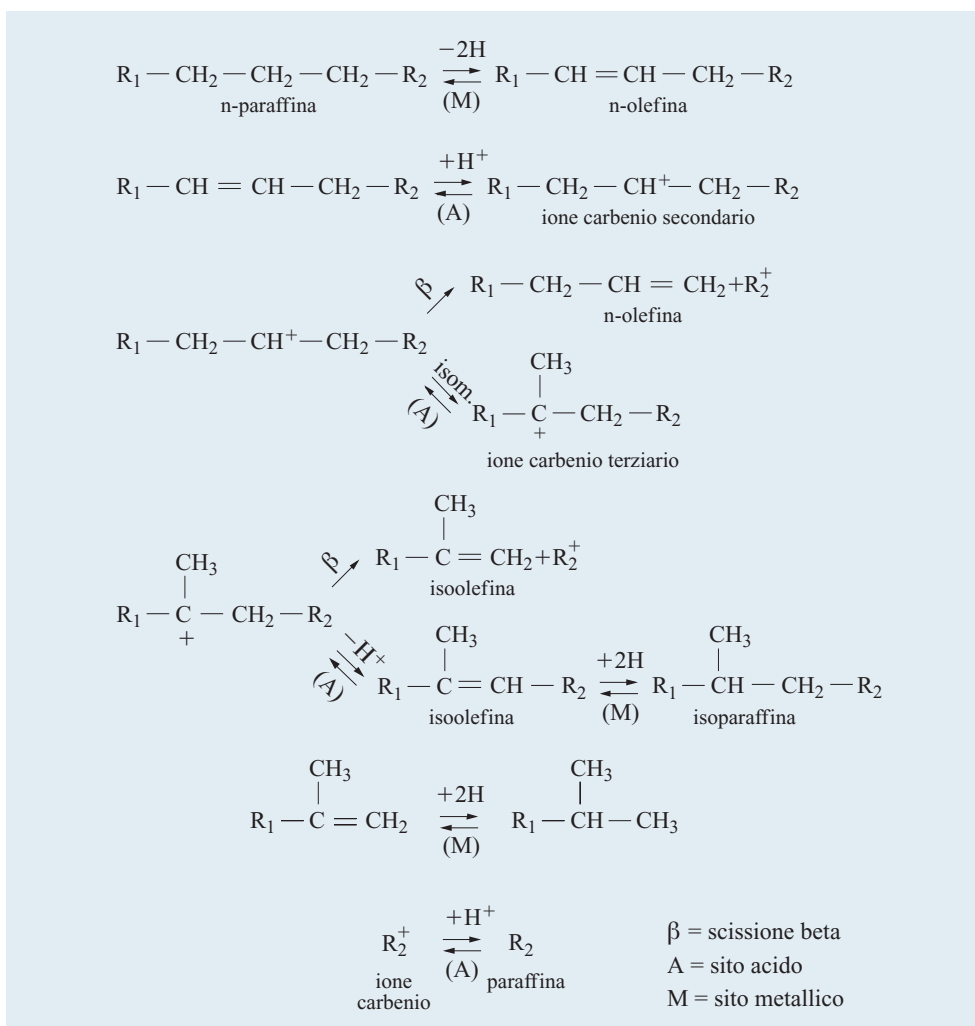
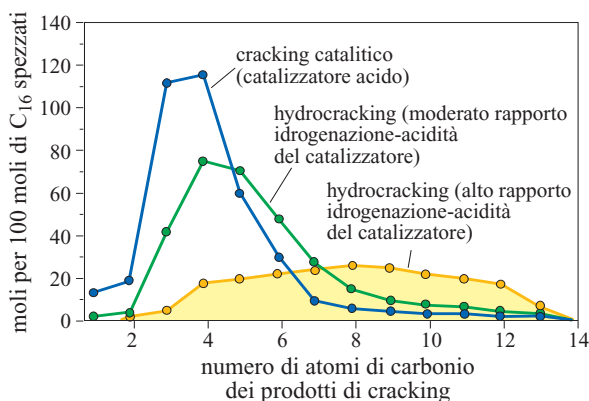



fig. 5. Cracking del n-esadecano su differenti catalizzatori.

hanno documentato la sequenza di reazioni di idrogenazione, di isomerizzazione e di cracking, osservando che le reazioni di hydrocracking seguono una cinetica del primo ordine in relazione alla concentrazione poliaromatica della carica. È particolarmente degno di nota il fatto che l'hydrocracking degli aromatici policiclici porta alla formazione di monoaromatici, che innalzano il numero di ottano della naphtha contenuta nel prodotto.

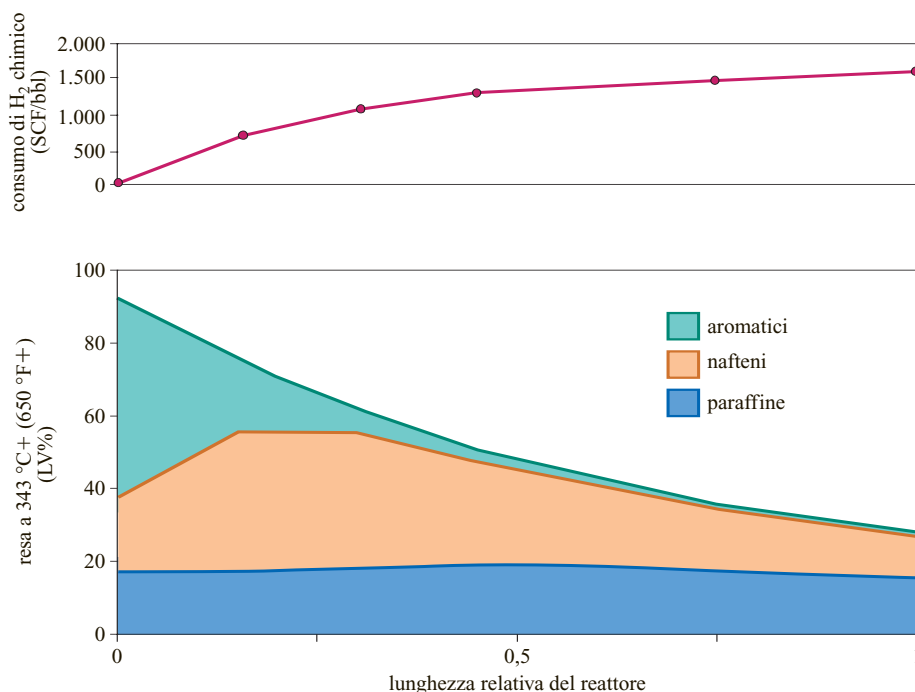
La sequenza di reazioni dell'hydrocracking dei VGO industriali è molto complessa. I poliaromatici e i composti eterociclici contenenti azoto sono fortemente adsorbiti nei siti catalitici, riducendone così l'attività. Questi materiali tendono inoltre a depositare coke sul catalizzatore e quindi a dar luogo a una ulteriore disattivazione; ma, soprattutto, le specie chimiche di maggiori dimensioni e di più alto punto di ebollizione sono incapaci di diffondere con facilità nei pori del catalizzatore per essere trattate. Per chiarire questa sequenza di reazioni, la Lummus Global della Chevron ha studiato i cambiamenti subiti dai vari componenti presenti nella carica durante la conversione di un Mexican VGO (**fig. 6**; Sullivan and Dahlberg, 2001).

Durante la conversione del VGO, vengono saturati gli aromatici e sono desolforate le specie tiofeniche contenenti zolfo. Quando la conversione ha superato il 30% circa, le molecole nafteniche vengono 'spezzate', mentre il processo continua. Per ultime reagiscono le paraffine e una piccola concentrazione di composti ciclici ad alto peso molecolare. Con questa carica il consumo di idrogeno è notevole, vale a dire approssimativamente 1.500 SCF/bbl a circa il 55% della conversione.

Nell'hydrocracking, la sequenza di reazioni di cariche industriali – benché sia molto complessa – consente di ottenere prodotti di altissima qualità: la naphtha così prodotta, essendo molto pura poiché non contiene zolfo, ecc., è un'ottima carica per il reforming catalitico; le caratteristiche della combustione dei distillati sono migliori e il residuo è un'eccellente carica per gli impianti di etilene o di oli lubrificanti (Krishna, 1999).

6.2.4 Cinetica

Nonostante la complessità delle cariche, degli schemi di trattamento e dei catalizzatori usati nell'hydrocracking, le velocità di reazione di questo processo possono essere

fig. 6. Conversione di un Mexican VGO sottoposto a hydrocracking.

descritte in termini matematici semplici. In base alla teoria cinetica, infatti, la velocità di reazione è uguale a:

$$dC/dt = k\, C^n$$

da cui:

$$\int_{C_F}^{C_P} dC/C^n = \int_0^t k\, dt$$

dove C è la concentrazione del reagente, C_F rappresenta la carica, C_P rappresenta il prodotto, k è la costante di velocità di reazione, n è l'ordine di reazione e t è il tempo. Se $n=1$ (reazione del primo ordine), allora

$$k = \text{LHSV} \ln (C_F/C_P)$$

dove LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) è la velocità spaziale oraria del liquido (h^{-1}). In base alle misurazioni empiriche della velocità effettuate nel corso di test di laboratorio, k è una funzione della temperatura:

$$k = A\, e^{-E_A/RT}$$

dove A è il coefficiente di attività di Arrhenius, E_A è l'energia di attivazione, R è la costante universale dei gas e T è la temperatura termodinamica.

Basandosi su un numero considerevole di studi, generalmente si ritiene che le reazioni di hydrocracking siano descrivibili in base alla cinetica del primo ordine in riferimento alla concentrazione della carica di idrocarburi. Le espressioni delle velocità del primo ordine impiegate per le reazioni tipiche dell'hydrocracking sono le seguenti:

$$k_{HDS} = \text{LHSV} \ln (S_F/S_P)$$

$$k_{HDN} = \text{LHSV} \ln (N_F/N_P)$$

dove S_F e S_P sono le concentrazioni di zolfo rispettivamente nella carica e nel prodotto, N_F e N_P sono le concentrazioni di azoto rispettivamente nella carica e nel prodotto. È importante osservare che i dati delle velocità di reazione relativi all'hydrocracking dipendono soprattutto dalla temperatura, dalla pressione, dalla carica, dalla pressione parziale e dal tasso dell'idrogeno e dal tipo di catalizzatore.

Di conseguenza le reazioni di idrodeazotazione dell'hydrocracking seguono una cinetica del primo ordine, che descrive i dati per una quantità di contenuti di azoto prodotto che coprono quattro ordini di grandezza (Scott and Bridge, 1971), così come la velocità dell'hydrocracking dei VGO di distillazione primaria. Il modello del primo ordine si adatta ai dati sperimentali di un'ampia gamma di conversioni cracking.

Per quanto riguarda la cinetica HDS, v. cap. 3.1, dove sono analizzati gli effetti delle velocità del primo e del secondo ordine.

L'energia di attivazione di un sistema di reazioni rappresenta una misura della risposta dello stesso sistema a un cambiamento della temperatura operativa. Le tipiche energie di attivazione osservate in differenti reazioni di hydrocracking sono riportate nella **tab. 4**.

tab. 4. Tipiche energie di attivazione osservate in differenti reazioni di hydrocracking

E_A (kcal/mol)	Funzione catalitica
15	HDS con catalizzatore metallo vile/allumina
30	HDN con metallo vile/ Si amorfo/Al
40	HCR con metallo vile/ Si amorfo/Al
50-70	HCR con metallo vile/zeolite

In termini pratici, un sistema catalitico con una bassa energia di attivazione richiede un maggior incremento della temperatura per corrispondere a un incremento della severità del processo, mentre sarà meno incline ad adeguarsi ai problemi che sono dovuti ad alterazioni della temperatura del reattore.

Un altro aspetto pratico della cinetica delle reazioni è la relazione tra l'attività del catalizzatore e le dimensioni del reattore. Per esempio, un catalizzatore di circa 15 °C più attivo rispetto a un altro di riferimento, a una data temperatura avrà una velocità di reazione approssimativamente doppia. Di conseguenza, con questo catalizzatore può essere usato un reattore di volume pari alla metà di quello impiegato nel catalizzatore di riferimento per convertire la stessa quantità di carica alla medesima temperatura. Lo stesso catalizzatore, se sufficientemente stabile a questa LHSV più alta, potrebbe consentire la progettazione di un reattore molto meno costoso di quello del catalizzatore di riferimento.

Nell'hydrocracking, la velocità di saturazione degli aromatici (e il tasso di deazotazione dei composti eterociclici ad alto peso molecolare) può essere limitata dal raggiungimento dello stato di equilibrio. In altre parole, dati la carica, il catalizzatore e la pressione parziale dell'idrogeno, esiste una temperatura operativa al di sopra della quale la saturazione degli aromatici non può proseguire. La concentrazione degli aromatici nel prodotto, invece, raggiungerà un valore molto basso e poi inizierà ad aumentare con l'aumento della temperatura di reazione. A questo punto, si dice che la reazione di saturazione è 'limitata dall'equilibrio'.

Come già visto nel paragrafo precedente, le differenti classi di composti contenute in un VGO reagiscono con diverse velocità. Se il processo include reazioni di hydrotreating, le reazioni che avranno luogo durante l'hydrocracking sono classificabili in ordine di velocità decrescente (cioè di crescente difficoltà) e saranno le seguenti: *a*) demetallizzazione; *b*) saturazione delle olefine; *c*) desolforazione; *d*) deazotazione; *e*) saturazione degli aromatici; *f*) cracking dei nafteni; *g*) cracking delle paraffine (Scherzer and Gruia, 1996). Per un'analisi più

dettagliata della cinetica e delle reazioni dell'hydrocracking, si rinvia ai lavori di Girgis e Gates (1991) e di Jaffe e Quann (1996).

Per quanto riguarda le applicazioni industriali dell'hydrocracking, è importante segnalare che quando la carica diviene più pesante (più alto peso molecolare e più alta distribuzione dei punti di ebollizione), a una data temperatura la velocità di reazione è più bassa. In via generale, per ottenere prodotti di quantità e qualità soddisfacenti le cariche più pesanti sono trattate a temperature più alte, a pressioni parziali di idrogeno maggiori e a velocità spaziali più basse.

Diverse specie contenute nelle cariche di hydrocracking sono in grado di inibire l'attività del catalizzatore. L'ammoniaca e i composti organici azotati vengono adsorbiti sui siti acidi del catalizzatore dell'hydrocracking bloccandone l'attività. Queste specie 'neutralizzano' i siti di cracking e costringono il catalizzatore a operare a temperature più alte per ottenere conversioni equivalenti. In alcuni casi, dando luogo a reazioni secondarie di coking sulla superficie del catalizzatore, tali veleni possono accelerare la disattivazione del catalizzatore stesso.

Anche gli aromatici policiclici ad alto peso molecolare possono occupare i siti attivi e causare l'insorgere di problemi operativi. Se il catalizzatore viene fatto funzionare a più alte temperature per trattare una carica refrattaria, tali composti possono polimerizzare e crescere fino a formare coke sui siti di idrogenazione e sui siti di cracking, agendo così da inibitori. Inoltre, la presenza di pur piccole quantità di molecole aromatiche policicliche ad alto peso molecolare (contenenti 7-15 anelli) può causare problemi di precipitazione sulle superfici fredde dell'apparecchiatura, provocati dalla limitatissima solubilità nei fluidi di processo. Queste molecole possono formarsi sia nel primo sia nel secondo stadio dell'hydrocracking. La velocità di formazione di queste specie deve essere tenuta sotto controllo (per esempio, utilizzando appropriate temperature operative, depurando il flusso dai prodotti pesanti o usando tecniche di separazione) per mantenere costante la resa in prodotti e la durata del ciclo operativo del catalizzatore.

Durante l'operazione, il catalizzatore dell'hydrocracking tende gradualmente a decadere (vale a dire che la velocità di reazione decresce con il tempo). Per mantenere la conversione, occorre aumentare la temperatura. Poiché gli aumenti di temperatura richiesti per unità di tempo sono relativamente piccoli, lo stesso catalizzatore può essere efficacemente utilizzato per anni prima di essere sostituito. La lunghezza del ciclo di un catalizzatore metallo vile/zeolite può superare i cinque anni, quando il tasso di aumento della temperatura è di circa 0,5 °C al mese (Dahlberg *et al.*, 1995).

6.2.5 Catalizzatori

I catalizzatori dell'hydrocracking sono bifunzionali, costituiti cioè da due componenti ben distinti tra loro: uno, responsabile della funzione di idrogenazione, promuove le reazioni di idrogenazione come la desolforazione, la deazotazione e la saturazione degli aromatici; l'altro, che genera il cracking, promuove le reazioni di cracking e quelle di isomerizzazione.

La funzione di idrogenazione è svolta da metalli uniformemente distribuiti sul catalizzatore. In generale, nei catalizzatori dell'hydrocracking si impiegano metalli nobili (platino e palladio) e altri metalli del VI gruppo (molibdeno, tungsteno) e dell'VIII gruppo (cobalto, nichel).

La funzione di cracking è abitualmente svolta da componenti con caratteristiche acide, che possono essere costituiti da ossidi amorfi (silice-allumina), da zeoliti cristalline (per esempio, la zeolite Y e le sue modificazioni) o da una miscela dei primi e delle seconde. Si selezionano i componenti idonei a svolgere ogni singola funzione e il rapporto H/*A* del catalizzatore è regolato in modo da soddisfare i requisiti richiesti di selettività (le reazioni desiderate) e di stabilità (la lunghezza del ciclo). Inoltre, il catalizzatore deve essere meccanicamente resistente e avere un rapporto ottimale tra costo e prestazioni.

Funzione di idrogenazione

Il componente metallico del catalizzatore dell'hydrocracking svolge le funzioni di idrogenazione e deidrogenazione. Come già accennato, nei catalizzatori commerciali questo ruolo è generalmente assolto dal platino e dal palladio oppure da metalli di transizione vili (molibdeno, tungsteno, nichel e cobalto). Anche altri metalli, come per esempio il cromo, il rame, il ferro, il rodio e il rutenio, sono stati considerati materiali attivi per questo scopo (Scherzer and Gruia, 1996).

L'attività di idrogenazione dei metalli catalitici decresce nel seguente modo: metalli nobili$>$metalli di transizione solforati$>$metalli nobili solforati (Maxwell, 1987). È per questo che i catalizzatori dell'hydrocracking a base di metalli nobili sono abitualmente usati in ambienti a bassissimo contenuto di zolfo o privi di zolfo (in un sistema 'pulito' di reazioni del secondo stadio, separando il gas di riciclo). In alcuni casi, lo zolfo, sotto forma di solfuro di idrogeno, è lasciato nel gas di riciclo per ridurre l'attività di idrogenazione del metallo nobile, elevando così il numero di ottano della naphtha prodotta e limitando il consumo di idrogeno.

Naturalmente, la quantità di metallo presente in un catalizzatore di hydrocracking ha un considerevole effetto sulla sua funzione idrogenante. Alcuni studi contenuti nella letteratura tecnica e in alcuni modelli di brevetto suggeriscono che il carico di metallo nobile dei catalizzatori di hydrocracking è in generale $\leq$1% in peso. Il

contenuto di metallo vile è sostanzialmente più alto, con 2-8% in peso di cobalto o di nichel e il 10-25% in peso di molibdeno o di tungsteno.

Sull'attività di idrogenazione incidono in modo significativo sia la quantità assoluta di metallo, sia il rapporto dei differenti componenti metallici. Studiando la saturazione del toluene in presenza di H_2S, il rapporto atomico ottimale (ϱ) per i metalli vili del VI e dell'VIII gruppo si è rivelato ≈0,25 (Franck e Le Page, 1981):

$$\varrho = \frac{M_{VIII}}{M_{VIII} + M_{VI}}$$

in cui M_{VI} è il peso atomico in percentuale del molibdeno o del tungsteno e M_{VIII} è il peso atomico in percentuale del cobalto o del nichel.

L'attività di idrogenazione delle combinazioni dei metalli del VI e dell'VIII gruppo aumenta nel seguente ordine: Co-W<Co-Mo<Ni-Mo<Ni-W.

Funzione di cracking

Componenti amorfi del catalizzatore

I componenti amorfi servono da supporto ai metalli e possiedono una certa acidità. In generale, sono costituiti da allumina, da silice-allumina, da allumina fluorurata e da argille. I materiali amorfi non hanno una struttura regolare su scala atomica (ossia non sono cristallini), ma presentano un'ampia distribuzione della dimensione dei pori che permette di ottenere una elevata velocità di diffusione molecolare e di fornire un'ampia area superficiale in grado di accogliere e disperdere efficacemente i metalli.

L'allumina, ricavata dalla bauxite, è la sostanza da cui si ottiene la materia prima usata nei catalizzatori dell'hydrocracking. Per idrolisi di questa, infatti, si forma la pseudoboehmite, che è un tipo microcristallino di boehmite. Le condizioni di invecchiamento (temperatura, tempo o pH) agiscono sulla cristallinità e sulle dimensioni dei pori del materiale. Una volta calcinata a ≈300 °C, essa produce γ-Al_2O_3. In molti casi, questa allumina è trattata con un acido al fine di ottenere buone proprietà catalitiche e fisiche.

La silice-allumina amorfa è contenuta in una grande varietà di catalizzatori di hydrocracking e può essere preparata in diversi modi in forma di idrogel (Scherzer and Gruia, 1996). Se le variabili di preparazione incidono sulle proprietà del prodotto finale, abitualmente la silice-allumina amorfa ha una bassa o moderata attività di cracking. Si ritiene che la sua acidità derivi dalla coordinazione tetraedrica dell'alluminio in sostituzione del silicio (v. cap. 6.1; Habib, 1994). La coordinazione tetraedrica porta una carica negativa che viene compensata da un protone. Questo acido di Brönsted è poi trasformato in un acido di Lewis durante il trattamento termico per disidratazione.

A causa della loro moderata acidità, i catalizzatori a base di silice-allumina amorfa sono abitualmente impiegati ad alte temperature di reattore e a basse velocità spaziali. Tuttavia, questa categoria di catalizzatori può fornire alte rese in distillati medi e in basi paraffiniche di lubrificanti di elevata qualità (cioè con alto indice di viscosità). Inoltre, grazie alla loro porosità relativamente alta, sono molto efficaci nella conversione di cariche pesanti ad alto punto di ebollizione.

Componenti zeolitici di cracking

Le zeoliti sono silicati di alluminio cristallini e microporosi, dotati delle caratteristiche tipiche dei setacci molecolari e dei setacci di assorbimento. La maggior parte delle zeoliti è preparata mediante processi slurry a partire da silice e allumina, da idrossido di sodio e da composti organici che fungono da 'stampo' (templanti). La zeolite sintetica è sottoposta anche a scambio ionico e a trattamenti termici/chimici per poter essere usata come componente dei catalizzatori. Diversi tipi di zeolite, come per esempio la YZSM-5 e la βZSM-5, sono comunemente contenuti nei catalizzatori di hydrocracking.

I componenti zeolitici dei catalizzatori possiedono elevatissime aree superficiali e, in generale, sono molto acidi (vale a dire contengono molti siti acidi di cracking). La loro capacità di agire come un setaccio per le molecole costituisce un limite diffusionale per le grandi molecole degli idrocarburi (v. cap. 6.1). Di conseguenza, nei processi di hydrocracking queste grandi molecole sono 'spezzate' nei siti amorfi di cracking. Dal momento che le zeoliti di tipo Y sono largamente utilizzate nei catalizzatori di hydrocracking, l'ultima parte di questo paragrafo sarà dedicata a questa famiglia di componenti zeolitici.

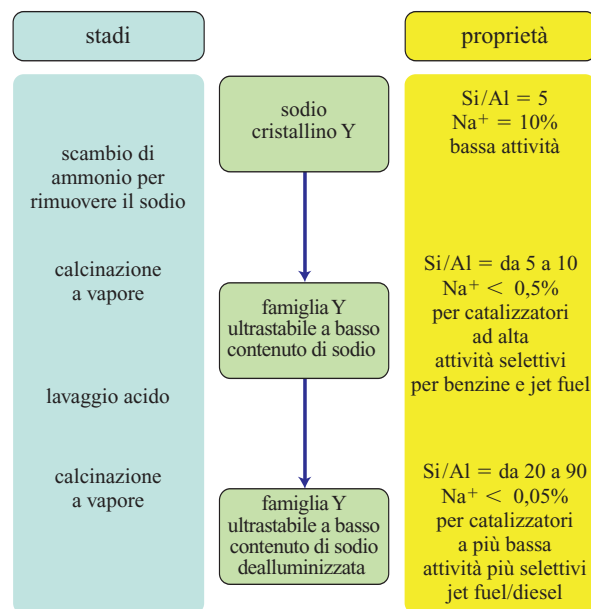



fig. 7. Modificazione della zeolite Y per hydrocracking.

Le zeoliti di tipo Y sono spesso modificate attraverso la rimozione dell'alluminio dalla struttura prima di essere impiegate nei catalizzatori di hydrocracking. Le modifiche possono essere apportate in diverse fasi e spesso includono lo scambio ionico, il trattamento termico e la dealluminizzazione chimica (**fig. 7**).

La tipica zeolite NaY ha un rapporto SiO_2/Al_2O_3 di ≈5, un'area superficiale di 800 m^2/g, una dimensione delle particelle di 0,5-3 μm e ≈10% in peso di sodio. I molteplici scambi ionici dell'ammonio riducono il contenuto di sodio a ≈2% in peso e un trattamento idrotermico porta a compimento la dealluminizzazione iniziale. Il trattamento idrotermico consiste in una calcinazione in presenza di vapore ad alte temperature (>540 °C). Le condizioni della calcinazione, che avviene in una sola fase o nel corso di un processo costituito da più fasi, determinano il grado di dealluminizzazione e la dimensione delle celle elementari del prodotto. I successivi scambi con ammonio rimuovono la maggior parte del sodio ancora contenuto nel materiale. A questo punto, la zeolite Y ultrastabile a basso contenuto di sodio può essere efficacemente usata in catalizzatori di hydrocracking ad alta attività, selettivi per naphtha e distillati per jet fuel (Scherzer and Gruia, 1996).

Se si desidera effettuare una ulteriore dealluminizzazione e una riduzione delle dimensioni delle celle elementari, si può procedere al lavaggio acido seguito da calcinazione con vapore. Gli acidi comunemente usati per la lisciviazione sono il fluorosilicato di ammonio e l'acido etilendiamminotetracetico (EDTA). In seguito a questi trattamenti il rapporto SiO_2/Al_2O_3 aumenta fino a 20-90 e il contenuto di sodio risulta estremamente basso. Questa categoria di zeoliti Y dealluminate è molto utile nei catalizzatori di hydrocracking a bassa attività, selettivi per la produzione di distillati medi.

Un incremento della dealluminazione della struttura porta alla riduzione delle dimensioni delle celle elementari e i cambiamenti strutturali che ne risultano influenzano le proprietà catalitiche della zeolite (Dwyer *et al.*, 1981). In alcuni studi condotti su impianti pilota, Bezman (1992) ha dimostrato che l'attività, la selettività e la stabilità dei catalizzatori di hydrocracking a base di metalli nobili dipendono in misura significativa dal rapporto SiO_2/Al_2O_3 della zeolite Y in essi adoperata.

Effetti della composizione del catalizzatore sulla prestazione

I catalizzatori zeolitici sono notevolmente più attivi dei catalizzatori amorfi. Questi ultimi richiedono infatti temperature più alte per ottenere il 50% di conversione di un gasolio da vuoto, mentre i catalizzatori zeolitici si disattivano a più bassa velocità (Hoek *et al.*, 1991).

Tuttavia, i catalizzatori metallo vile/componente amorfo presentano una più alta selettività per i prodotti distillati dei catalizzatori metallo vile/zeolite (Howell *et al.*, 1988). La **fig. 8** mostra che i catalizzatori amorfi producono il 2-4 LV% (Liquid Volume %) in più di distillati medi su una gamma di conversioni VGO rispetto a una formulazione zeolitica a bassa acidità. La differenza di resa aumenta fino a ≈10% in volume di liquidi per il catalizzatore amorfo rispetto a un materiale zeolitico ad alta acidità.

La relazione inversa tra attività e selettività di un catalizzatore di hydrocracking è stata analizzata da Kalnes *et al.* (2001). Altri studi tendono a dimostrare che una riduzione delle dimensioni della cella elementare (UCS, Unit Cell Size) della zeolite Y accresce la selettività per

fig. 8. Effetto dell'hydrocracking in base al tipo di catalizzatore sulle rese in prodotto (catalizzatori metallo vile, Arab VGO).

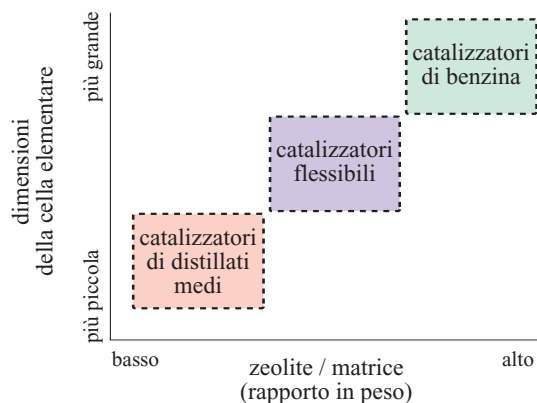



fig. 9. Correlazione tra il rapporto zeolite/matrice, dimensione della cella elementare e selettività del prodotto.

il cherosene dei catalizzatori metallo vile/zeolite. I catalizzatori a bassa UCS tendono inoltre a produrre una quantità minore di gas C_1-C_4. Scherzer e Gruia (1996) hanno istituito una correlazione generale tra i catalizzatori a contenuto di zeolite Y, l'UCS e la selettività (**fig. 9**).

Quando il contenuto di zeolite del catalizzatore di hydrocracking è relativamente basso (per esempio, $<15\%$ in peso), il componente non zeolitico può esercitare un significativo impatto sull'attività e sulla selettività (Ward, 1993).

6.2.6 Processi

In linea di principio, lo schema di flusso di un'unità di hydrocracking è costituito da quattro sezioni diverse: *a*) sezione di reazione ad alta pressione; *b*) sezione di separazione vapore-liquido a bassa pressione; *c*) sezione di frazionamento del prodotto; *d*) sezione di compressione dell'idrogeno di reintegro.

Il processo di hydrocracking consuma una grande quantità di idrogeno che nella maggior parte delle situazioni è un prodotto molto costoso. Dato che la quantità di gas di trattamento richiesta nel reattore è varie volte maggiore del consumo di idrogeno chimico a causa di considerazioni legate alla distribuzione e alla pressione parziale dell'idrogeno, poche raffinerie possono permettersi di far passare una sola volta l'idrogeno nel reattore senza tentare di recuperarne l'eccesso nell'effluente del reattore stesso. Di conseguenza, la maggior parte dei processi è dotata di un circuito ad alta pressione che rappresenta una percentuale compresa tra il 70 e l'85% dei costi di installazione del processo.

Descrizione del processo generale

Per ottenere il prodotto finale, la carica liquida viene preriscaldata, filtrata, secondo la sua natura, e portata alla pressione di reazione con una pompa (**fig. 10**). La carica di olio è mescolata con idrogeno e riscaldata per scambio termico con l'effluente del reattore. Il preriscaldamento finale è operato da un riscaldatore della carica del reattore. Vi sono due modi di effettuare il preriscaldamento finale: si può riscaldare la fase mista oppure i flussi di olio e di gas separatamente. Il riscaldamento della fase mista richiede la presenza di tubazioni simmetriche nel forno che, tuttavia, è meno soggetto a incrostazioni rispetto a un forno di solo olio. È possibile fornire il calore soltanto attraverso il calore dell'idrogeno, ma questa procedura richiede temperature molto più alte all'uscita dal forno per portare la miscela di gas e olio alle temperature di reazione. La carica di reazione in fase mista è inviata a un reattore a *trickle bed* (gocciolamento) a flusso verticale, dotato di letti multipli. A seconda del livello di conversione e del tipo di carica trattata, il numero dei letti può variare da due a otto.

Le reazioni esotermiche di saturazione e di cracking danno luogo a una notevole produzione di calore che fa salire le temperature dei reagenti e aumenta la velocità di reazione. Per controllare questo aumento di temperatura e di velocità di reazione, il catalizzatore è separato in diversi letti, tra i quali viene introdotto gas freddo di riciclo che permette di raffreddare i fluidi reagenti, controllando quindi la temperatura e migliorando la conversione.

Gli spazi che separano i letti del catalizzatore sono progettati per assicurare una completa miscelazione dei reagenti con il gas di quench e un'efficace distribuzione del vapore e del liquido che scendono verso il basso, in direzione del letto successivo. Un'uniforme distribuzione dei reagenti nel letto del catalizzatore previene la formazione di punti caldi e massimizza le prestazioni e il ciclo di vita del catalizzatore. La maggior parte delle società di processo ha investito considerevoli somme in attività di ricerca volte allo sviluppo di sistemi di miscelazione che occupino uno spazio molto ristretto e di piatti di ridistribuzione, discendenti ed effusori, in grado di assicurare un'effettiva e uniforme distribuzione del liquido e del gas in tutta la sezione trasversale del reattore. Spazi interni ben progettati e moderni possono ridurre i difetti di distribuzione radiale in misura pari a 2-5 °C per i reattori di diametro molto grande (>4 m).

Il calore è recuperato dall'effluente del reattore per scambio termico con la carica del reattore, con la carica della sezione di frazionamento e con il gas di riciclo. Molto spesso un generatore di vapore è incorporato nello schema, come affidabile recuperatore di calore e come sistema di generazione di vapore a media pressione per la turbina di compressione del gas di riciclo.

Spesso, l'effluente parzialmente raffreddato del reattore è inviato a un separatore ad alta pressione a caldo (HHPS, Hot High Pressure Separator), il quale permette l'estrazione dell'olio pesante non convertito ad alta temperatura, in modo da minimizzare l'immissione di calore nella sezione di recupero del prodotto.

Il vapore proveniente dall'HHPS è ulteriormente raffreddato per scambio termico. A questo punto, viene iniettata in continuo acqua nella linea d'entrata del refrigerante ad aria del vapore dell'HHPS, al fine di prevenire la deposizione di sali nei suoi tubi. Senza l'iniezione di acqua, l'ammoniaca (NH_3) e il solfuro di idrogeno (H_2S), formatisi nel reattore a partire dallo zolfo e dall'azoto contenuti nella carica, potrebbero formare, alle temperature del refrigerante ad aria, idrogenosolfuro d'ammonio (NH_4HS), che può depositarsi nei tubi del refrigerante ad aria, ridurre la trasmissione di calore e, alla fine, ostruire gli stessi tubi. L'idrogenosolfuro d'ammonio è solubile in acqua e quindi, con la presenza continua di H_2O, si dissolverà tutto quello che si forma, prevenendone così la deposizione nei tubi del refrigerante ad aria.

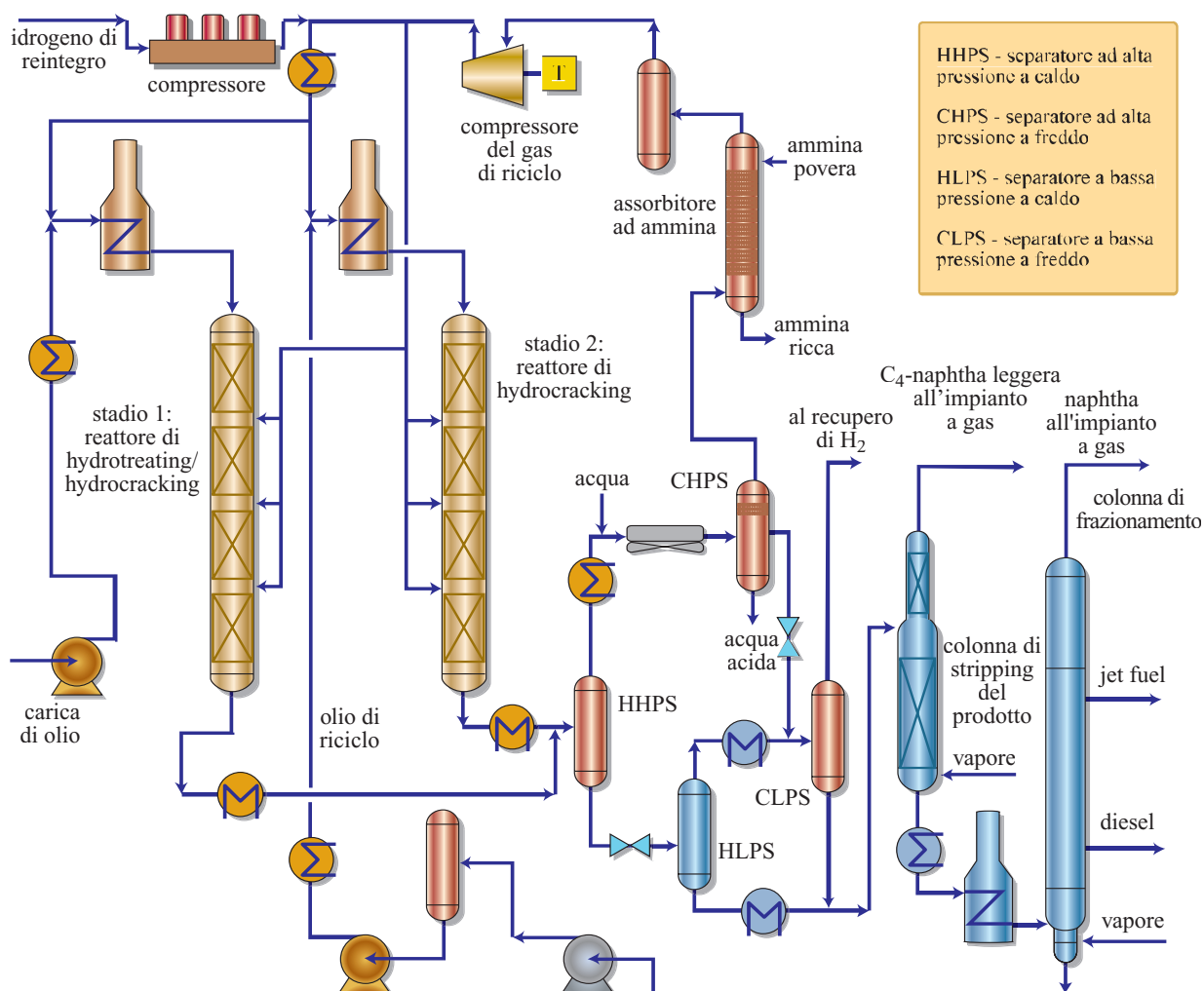



fig. 10. Schema generale del processo del flusso per un impianto di hydrocraking a due stadi.

Il refrigerante ad aria del vapore dell'effluente dell'HHPS raffredda l'effluente, in modo da permettere il massimo recupero possibile di idrocarburi liquidi dai vapori. L'effluente raffreddato è separato nelle diverse fasi di vapore ad alto contenuto d'idrogeno, idrocarburi liquidi e fase acquosa nel separatore ad alta pressione a freddo (CHPS, Cold High Pressure Separator). Il flusso d'acqua acida contenente bisolfuro d'ammonio è inviato allo stripping dell'acqua acida. Gli idrocarburi liquidi sono inviati al separatore a bassa pressione a freddo (CLPS, Cold Low Pressure Separator).

Una parte dell'acqua acida proveniente dalla sezione di frazionamento può essere riutilizzata come acqua da iniezione. In generale, l'acqua sottoposta a stripping usata per l'iniezione nel sistema ad alta pressione dovrebbe rispondere alle specifiche elencate in **tab. 5**.

tab. 5. Specifiche dell'acqua sottoposta a stripping usata per l'iniezione nei sistemi ad alta pressione

H_2S (max)	1.000 ppmw
NH_3 (max)	1.000 ppmw
O_2 (max)	15 ppbw
Cl (max)	50 ppmw
Fe	<1 ppmw
Ca	<3 ppmw
pH	8-10 (preferibilmente)

ppmw, parti per milione in peso
ppbw, parti per miliardo in peso

Nella maggior parte dei complessi, il 50-60% circa dell'acqua acida sottoposta a stripping può essere riciclata se l'unità di stripping non la tratta con un alto contenuto di sostanze inquinanti, che possono provenire da unità di cracking contenenti olefine e cianuri.

Il liquido proveniente dall'HHPS è depressurizzato e inviato al separatore a bassa pressione a caldo (HLPS,

Hot Low Pressure Separator). Il flusso liquido di idrocarburi proveniente dal CHPS viene combinato con il vapore dell'HLPS e raffreddato in un refrigerante ad aria addizionale prima di entrare nel CLPS. Tenuto conto dell'alto consumo di idrogeno di un impianto di hydrocracking, spesso è essenziale recuperare la maggiore quantità di idrogeno possibile, in modo economico, dai diversi flussi di uscita. Così, il vapore ricco d'idrogeno proveniente dal CLPS spesso è inviato a un'unità di PSA (Pressure Swing Absorption) o a un'unità a membrane, destinate al recupero dell'idrogeno. L'idrogeno recuperato è rinviato a sua volta alla sezione di compressione dell'idrogeno di reintegro.

Il gas ad alto contenuto d'idrogeno proveniente dal CHPS è inviato al compressore del gas di riciclo direttamente o attraverso un assorbitore di H_2S, il cui funzionamento in generale si basa sull'uso di un'ammina come per esempio la metildietanolammina (MDEA) e la dietanolammina (DEA). Sono molti i fattori che dettano l'inclusione o l'esclusione dell'assorbitore di H_2S. Questo composto, per esempio, può ricombinarsi con le olefine in prossimità del fondo del reattore (le reazioni di desolforazione sono processi di equilibrio) e incidere sulle specifiche relative al contenuto di zolfo del combustibile diesel. Più spesso, l'H_2S può essere assorbito nel sistema catalizzatore e alterarne la prestazione. Inoltre, la presenza di H_2S deprime la pressione parziale dell'idrogeno, richiedendo lo spurgo ad alta pressione dal circuito del gas del reattore o l'accrescimento della pressione del sistema. La maggior parte delle unità degli impianti che producono diesel a bassissimo contenuto di zolfo è dotata di un assorbitore di H_2S.

Il gas impoverito di zolfo passa poi in un serbatoio-polmone e quindi in un compressore del gas di riciclo. La linea di aspirazione del compressore è riscaldata in modo da assicurare che il vapore sia privo di liquido. Il compressore di riciclo invia il gas di riciclo al circuito del reattore. C'è una linea di bonifica a monte del compressore del gas di riciclo che può essere usata, ove indispensabile, per inviare il gas di riciclo addolcito dall'ammina alla torcia. La bonifica del gas ad alta pressione non è richiesta in condizioni normali. Inoltre, una linea di scarico d'emergenza è situata a monte del compressore del gas di riciclo per consentire, nei casi in cui si renda necessario, una rapida riduzione della pressione nel circuito di riciclo e per controllare le temperature del reattore nei casi di perdita del compressore di riciclo o di altre disfunzioni.

Una parte del gas di scarico del compressore di riciclo è avviata ai reattori, dove agisce come quench per controllare la temperatura. Il rimanente gas di riciclo è combinato con idrogeno di reintegro, per essere trasformato in gas di carica del reattore. Il funzionamento regolare e ininterrotto del compressore di riciclo è essenziale per le condizioni di sicurezza dell'impianto. Il compressore di riciclo più affidabile è del tipo centrifugo azionato da una turbina a vapore.

In entrambi gli stadi, il gas di carica del reattore è riscaldato per scambio con il vapore dell'HHPS prima di combinarsi con i flussi di carica d'olio a ogni stadio di reazione.

L'unità di hydrocracking necessita di una alimentazione continua di idrogeno di reintegro ad alta pressione. Oltre a essere consumato nelle reazioni chimiche, l'idrogeno lascia il sistema nel gas di scarto (off-gas) proveniente dal CLPS, come idrogeno disciolto nella carica di distillazione del prodotto e attraverso le falle del sistema stesso.

L'impianto di compressione dell'idrogeno di reintegro varia in base alla pressione di rifornimento dell'idrogeno. Nella maggior parte dei casi, un'unità di PSA associata a uno *steam-reformer* per la produzione di idrogeno da gas naturali, gas di petrolio liquefatti (GPL) oppure naphtha, fornisce idrogeno ad alto grado di purezza (99%+). Questo tipo d'idrogeno è disponibile a circa 22 bar, il che consente un recupero ottimale da parte di un'unità di PSA. Di conseguenza, sono necessari due o più spesso tre stadi di compressione per portare l'idrogeno a pressioni di reazione. Per questa funzione sono usati compressori alternativi, la cui configurazione tipica include tre macchine al 50% (due in funzione e una di riserva), dotate di una sola linea di spurgo in comune.

La sezione di frazionamento è costituita da una colonna di stripping e da una colonna atmosferica ed è destinata a separare i prodotti di reazione in frazioni leggere, naphtha pesante, cherosene, diesel leggero, diesel pesante e olio non convertito.

Molto spesso, le unità di hydrocracking sono dotate anche di impianti di recupero per il GPL, di naphtha leggera e naphtha pesante. La sezione per le frazioni leggere (a volte chiamata impianto a gas) in questo caso include un de-etanizzatore, uno stabilizzatore della naphtha (o de-butanizzatore) e una colonna di frazionamento di naphtha. Inoltre, a volte questa sezione include impianti di trattamento finale per gas combustibili, GPL e naphtha pesante. In assenza di problemi relativi a incrostazioni e perdite, i casi di arresto del sistema si limitano abitualmente alla rigenerazione o alla sostituzione del catalizzatore e all'interruzione di servizi ausiliari (come, per esempio, interruzioni di corrente). In generale, la rigenerazione o la sostituzione del catalizzatore richiedono l'arresto dell'impianto per tre o quattro settimane. Dato che i catalizzatori hanno un ciclo di tre o quattro anni, il fattore di saturazione produttiva sarebbe quindi pari al 97-98%.

Stadio singolo a un solo passaggio

La configurazione più semplice è quella dello stadio singolo a un solo passaggio (SSOT, Single-Stage Once-Through) illustrata in **fig. 11.** Questo schema è ampiamente usato per il mild hydrocracking e per l'hydrocracking a livelli di conversione del 70% circa. È lo schema meno

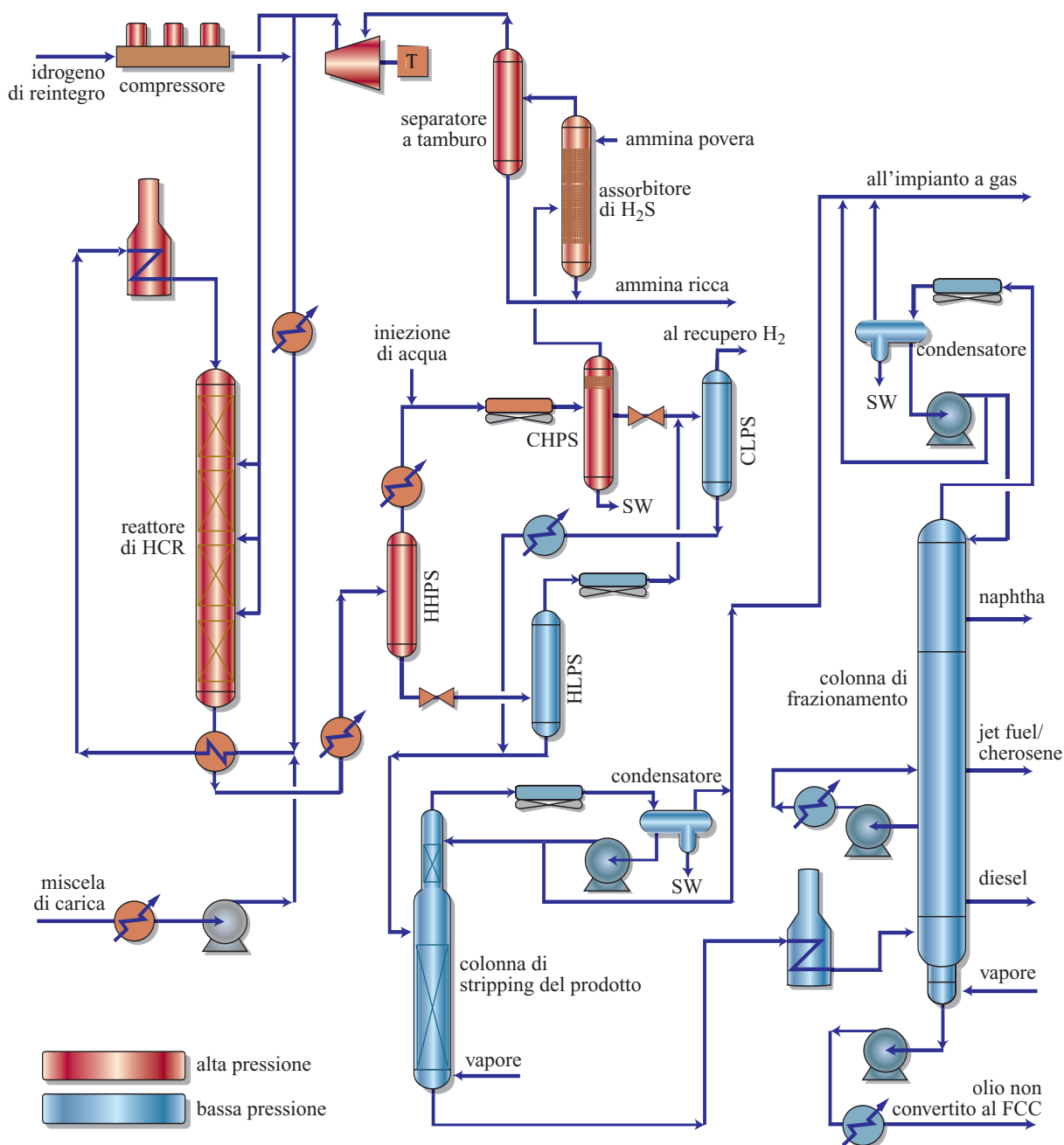



fig. 11. Schema di processo con stadio singolo a un solo passaggio.

costoso per barile di carica, mentre non è così conveniente per barile di prodotto leggero fornito. È quindi usato soprattutto quando l'azienda di raffinazione assegna un alto valore al materiale pesante non convertito ricco d'idrogeno o nei casi in cui la capacità produttiva di un'unità è troppo piccola per giustificare impianti di alta complessità.

A seconda degli obiettivi di trattamento della raffineria o del complesso petrolchimico, la frazione pesante non convertita può essere usata come carica FCC di alta qualità, per l'alimentazione di cracker di etilene o come materia prima per oli lubrificanti.

Nella **tab. 6** sono indicate le proprietà del prodotto di un tipico impianto SSOT ad alta conversione.

Stadio singolo con riciclo

Quando una raffineria desidera convertire tutta la carica in prodotti leggeri, può reimmettere nel reattore il fondo della colonna di frazionamento e trattarlo insieme a una nuova carica. Della configurazione di stadio

tab. 6. Proprietà del prodotto dell'hydrocracking nella configurazione SSOT a 2.000 psia di pressione parziale dell'idrogeno

	Naphtha leggera	Naphtha pesante	Jet fuel	Diesel	VGO sottoposto a hydrocracking
Punti di taglio TBP (°C)	C_5-82	82-121	121-288	288-377	377+
Densità (°API)	84	59	44	39	38
Zolfo (ppm)	<1	<1	<5	<5	<5
Azoto (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1
Paraffine (LV%)	83	36	35	38	46
Nafteni (LV%)	16	58	57	54	50
Aromatici (LV%)	1	6	8	8	4
Punto di fumo (mm)			25		
Indice di cetano				55	
Numero di ottano	78				
Potenziale resa etilene (% in peso)					32,2

singolo con riciclo (SSREC, Single-Stage Recycle) sono state costruite due varianti. Nella forma più semplice, la carica combinata è introdotta in un solo reattore. Nella seconda (e più comune) variante sono impiegati due reattori. Il primo contiene il catalizzatore di hydrotreating, mentre il secondo contiene il catalizzatore di hydrocracking; l'olio di riciclo proveniente dalla colonna di frazionamento viene introdotto solo nel reattore di hydrocracking. Tuttavia, questa introduzione intermedia richiede una seconda pompa ad alta pressione per l'olio di riciclo; la maggior parte delle unità moderne di SSREC ha adottato il sistema a due reattori, ma l'olio di riciclo è mescolato con la nuova carica prima del trattamento nel primo reattore.

Il catalizzatore di hydrocracking di uno schema SSREC è esposto all'ammoniaca e al solfuro d'idrogeno prodotti nella sezione di hydrotreating e quindi non (può offri)re una prestazione dello stesso livello di quelli funzionanti in situazioni dove questi inquinanti sono assenti. Le temperature operative del reattore nella zona di hydrocracking sono più alte delle corrispondenti temperature della seconda fase ('pulita') di un'unità a due stadi con riciclo (TSREC, Two-Stage with Recycle, v. oltre). La configurazione SSREC si adatta bene alla produzione di naphtha o alle regioni in cui i prezzi di naphtha, jet fuel e diesel fuel sono simili (**fig. 12**).

Due stadi con riciclo

Nella configurazione di un impianto TSREC come quello di **fig. 13**, il primo stadio è molto simile a quello del reattore SSOT. Il 35-65% circa della conversione avviene nella prima fase; il residuo della colonna di frazionamento viene quindi inviato a un altro reattore dove completa la conversione. Anche l'effluente dal reattore di questo secondo stadio è inviato alla colonna di frazionamento. Il secondo stadio si svolge in assenza di ammoniaca e di solfuro di idrogeno, vale a dire in un ambiente 'pulito'. Senza gli effetti inibitori di questi inquinanti, le costanti di velocità di reazione sono molto più alte di quelle del primo stadio. Nel secondo stadio le temperature operative possono quindi essere ridotte di 35-40 °C, favorendo la saturazione degli aromatici e l'hydrocracking può essere limitato alle frazioni leggere e alla naphtha, consentendo di ottenere una migliore selettività per il diesel e i prodotti di più alta qualità.

La **fig. 14**, che si basa sui dati raccolti dalla Chevron Lummus Global sull'ISOCRACKING di un Mexican VGO, con lo stesso catalizzatore per vari tempi di permanenza, mostra un confronto tra i processi a uno e due stadi. La parte superiore (già riportata in fig. 6 e qui utilizzata come confronto) si riferisce a un unico reattore avente una determinata lunghezza (posta uguale a 1). Il grafico inferiore, che si riferisce all'inserimento del secondo stadio a valle di un reattore che è circa 1/3 di quello precedente (stadio unico), evidenzia la differenza di composizione del prodotto risultante. In pratica, con lunghezza totale dei due reattori inferiore a quella del reattore unico, si ottiene una conversione maggiore delle paraffine e dei nafteni. All'ingresso del reattore (o del primo reattore) la carica (343 °C+) è costituita da paraffine (18%), nafteni (20%) e aromatici (56%), con il 6% del totale che bolle al di sotto di 343 °C.

Quando i reagenti passano attraverso il reattore, i primi a reagire sono gli aromatici, che formano prevalentemente nafteni nello stesso intervallo di ebollizione. Per un tempo di permanenza corrispondente alla

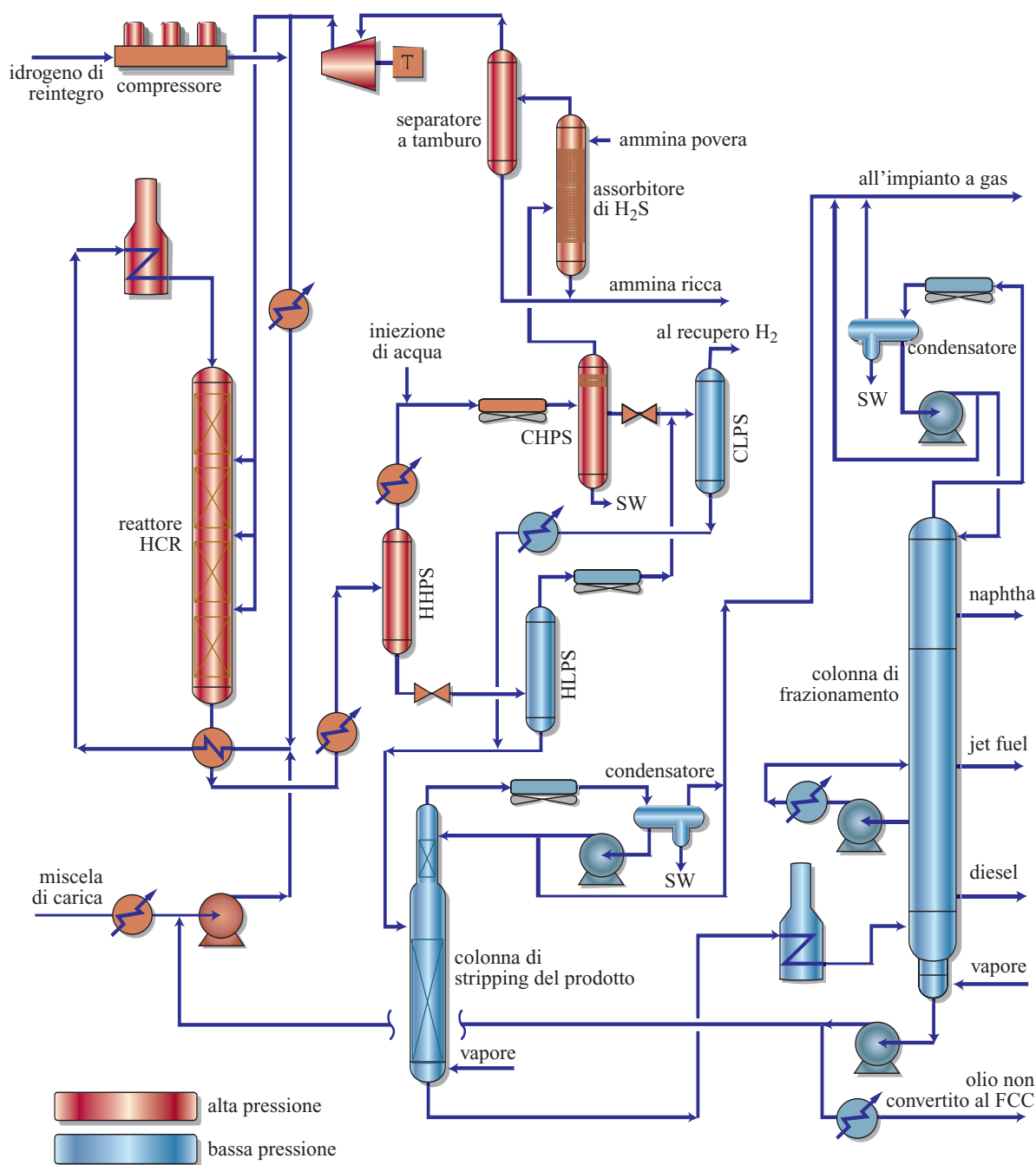



fig. 12. Schema di processo con stadio singolo con riciclo.

scomparsa della maggior parte degli aromatici pesanti, i nafteni iniziano a essere convertiti in prodotti che bollono al di sotto di 343 °C (650 °F). Pur con un tempo di permanenza corrispondente a una conversione totale del 65%, le paraffine non reagiscono in modo significativo nella configurazione SSOT. Il consumo di idrogeno al procedere della reazione è già stato mostrato nella fig. 6 (parte superiore): come è lecito aspettarsi, esso è più alto all'entrata del reattore (o del primo reattore), dove la reazione predominante è la saturazione degli aromatici. Il diagramma della parte inferiore di fig. 14 indica i benefici di un secondo stadio 'pulito', in cui i residui non convertiti (a un livello di conversione del 37% circa) sono trattati ancora con lo stesso catalizzatore e alla stessa pressione di idrogeno ma a una temperatura inferiore di circa 40 °C, con gas di riciclo 'pulito' (cioè senza l'ammoniaca o il solfuro di idrogeno presenti nel primo stadio). La velocità di reazione

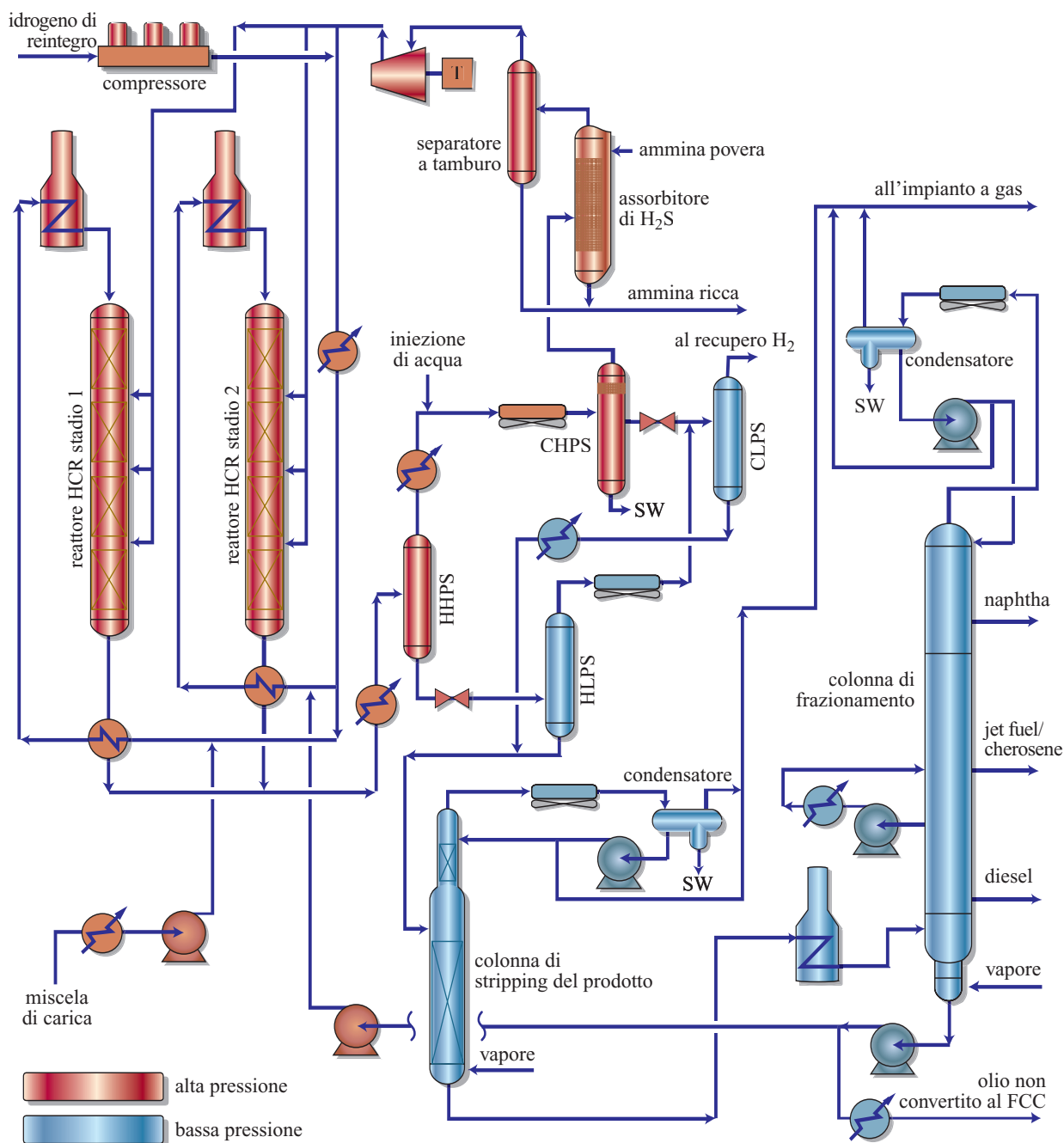



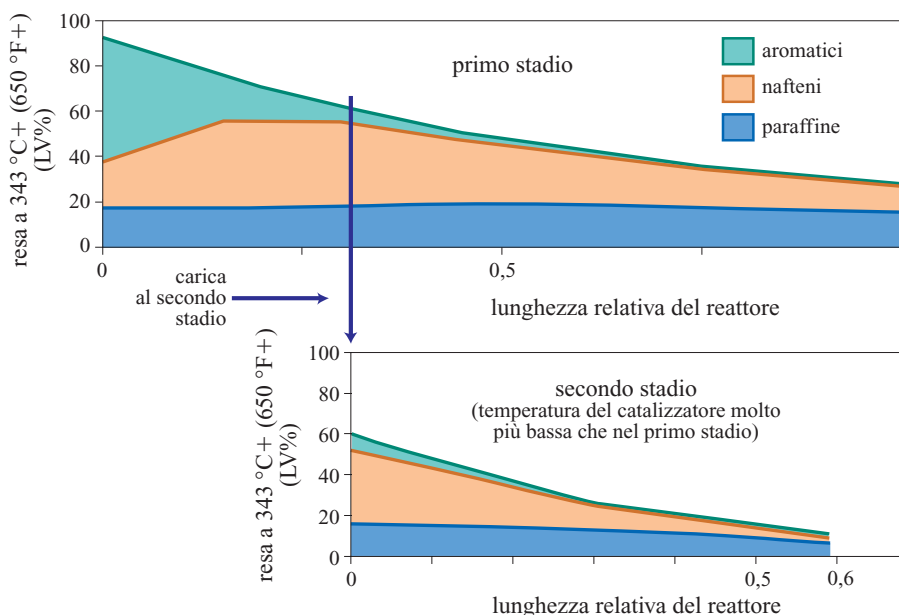
fig. 13. Schema di processo con due stadi con riciclo.

d'insieme è di diversi ordini di grandezza più alta di quella del primo stadio.

Schemi di conversione parziale ottimizzata

I vantaggi inerenti a un secondo stadio pulito sono sfruttati in molti schemi di conversioni parziali ottimizzate (OPC, Optimized Partial Conversion), progettati dalla Chevron Lummus Global per minimizzare gli investimenti nei casi in cui si ha a che fare con scenari di ammodernamento (accrescimento della conversione o della capacità produttiva in una situazione SSOT), con cariche più difficili (maggiore contenuto di azoto, punti finali più alti, livelli di materiale refrattario più alti, maggiore contenuto di aromatici, ecc.) o ci si propone di migliorare la qualità del prodotto.

Secondo uno di questi schemi, chiamato SSRS (Single-Stage Reaction Sequenced) e rappresentato in **fig. 15**, la carica fresca viene introdotta in un reattore collocato

fig. 14. Confronto fra processi a uno e a due stadi.

a valle di una fase pulita, in cui l'olio di riciclo proveniente dal fondo della colonna di frazionamento è sottoposto a hydrocracking. Il gas in eccesso proveniente dallo stadio pulito è usato come gas di trattamento della nuova carica. L'effluente del reattore dello stadio pulito agisce come recuperatore di calore nel reattore a valle, riducendo così il bisogno di gas di quench. Il sistema catalitico del reattore a valle è destinato all'hydrotreating e alla parziale conversione della carica fresca; il cracking dei distillati generati nel reattore a monte non è significativo. Questo schema riduce il capitale investito richiesto perché consente di ridurre le dimensioni del compressore del gas di riciclo e dell'impianto ad alta pressione del ciclo del reattore.

Per gli impianti di hydrocracking di capacità produttiva superiore a 30.000 bpsd (barrel per stream day) o nei casi in cui la carica o le condizioni locali richiedono l'uso di più reattori e i livelli di conversione sono superiori al 70%, gli schemi OPC appaiono particolarmente convenienti perché: *a*) richiedono un volume aggiuntivo di catalizzatore molto minore per una conversione maggiorata; *b*) presuppongono il consumo di una quantità molto minore d'idrogeno; *c*) offrono una flessibilità molto maggiore per quanto riguarda la carica e il prodotto; *d*) la qualità dei prodotti può essere regolata per ridurre gli sprechi; *e*) la conversione può essere regolata tra gli stadi di reazione per estendere il periodo di funzionamento fino all'arresto pianificato.

Nella **tab. 7** è effettuato un confronto delle qualità del prodotto che è lecito aspettarsi dalle diverse configurazioni del processo.

Iniezione a carica separata (split-feed injection)

Le innovazioni OPC hanno avuto origine dalla necessità di produrre due tipi diversi di prodotto (per esempio, carica pulita per FCC e combustibili) con cariche estremamente difficili e di farlo in modo economico. Il processo basato sul concetto d'iniezione a carica separata è nato invece dalla necessità di upgrading, cioè di migliorare la qualità di cariche differenti in modo economicamente efficace. In questo caso, l'esigenza è quella di migliorare sia le cariche FCC sia i prodotti FCC (oli di riciclo), obiettivo conseguito combinando il pre-trattamento della carica FCC con il post-trattamento dei prodotti FCC (LCO) in una sola unità. Diversamente dal solito, l'hydrotreating ha luogo in letti catalitici situati a valle del catalizzatore di hydrocracking, per evitare di sottoporre a cracking i gasoli che si trovano già nell'intervallo di ebollizione desiderato. L'effluente del reattore di hydrocracking fornisce l'idrogeno necessario e opera come recuperatore di calore per lo stadio dell'hydrotreating,

tab. 7. Qualità tipiche del prodotto dell'hydroprocessing di Middle East VGO

Proprietà del prodotto	VGO HDT	SSOT	SSREC	TSR
Punto di fumo del jet fuel (in mm)	10-15	15-21	23-30	25-32
Numero di cetano del diesel pesante	50	50-55	60-68	65-70

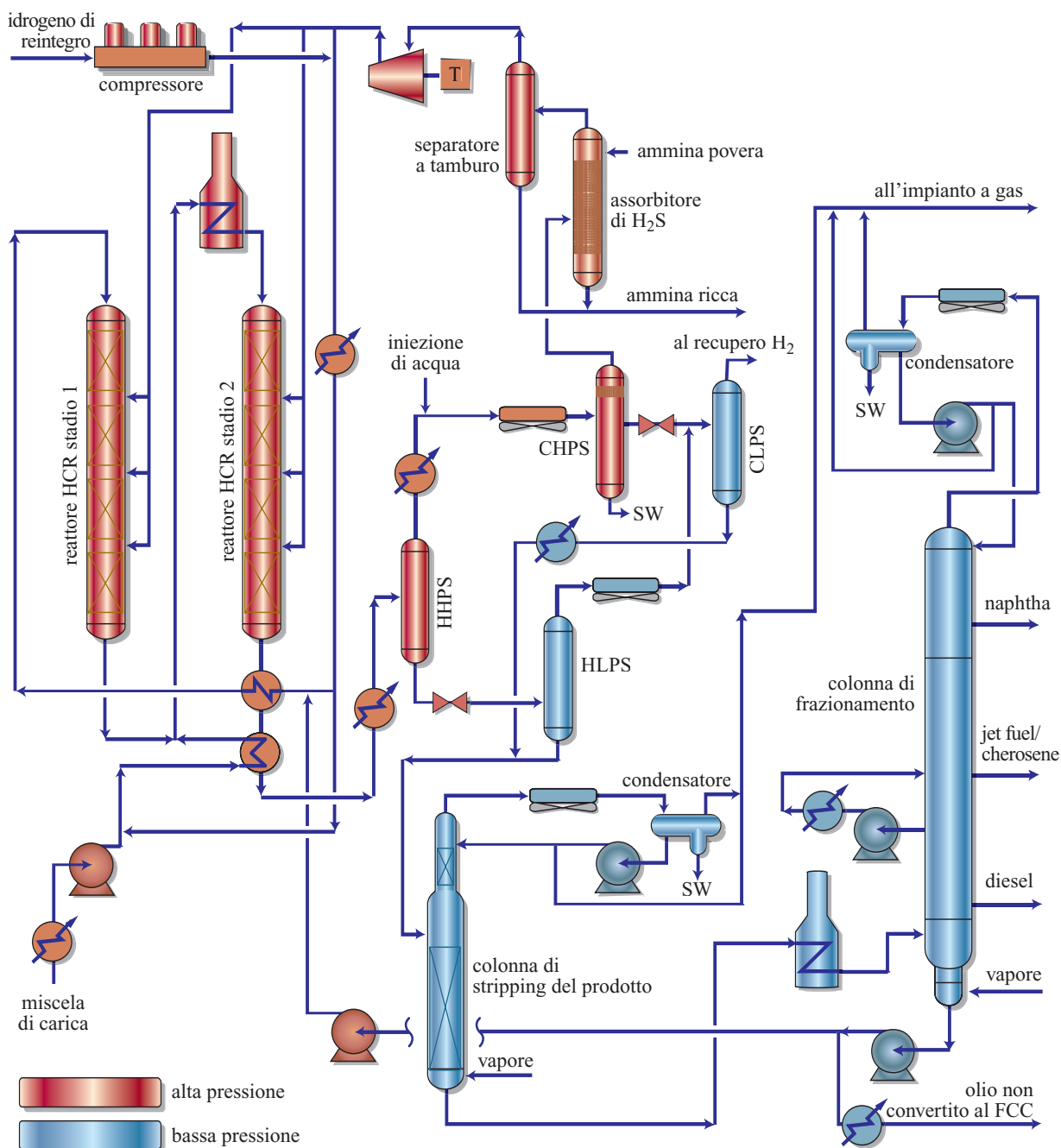



fig. 15. Schema di Single-Stage Reaction Sequenced.

minimizzando così l'esigenza di gas di quench associata all'idrodesolforazione e alla saturazione della carica contenente LCO. Si fa ricorso a questo metodo ovunque vi sia la necessità di convertire una quantità consistente di oli pesanti e, simultaneamente, di migliorare la qualità di prodotti più leggeri da distillazione diretta o da cracking. Un tipico esempio di applicazione potrebbe essere rappresentato dalla conversione del 70% di un VGO in diesel e in materiale più leggero e, simultaneamente, dall'upgrading di LCO e gasoli atmosferici (AGOs, Atmospheric Gas Oils) fino a convertirli in diesel a bassissimo contenuto di zolfo (ULSD, Ultra-Low Sulphur Diesel). Questo tipo di processo è illustrato in **fig. 16**.

Hydrocracking per la produzione integrata di combustibili e oli lubrificanti

I benefici dell'hydrocracking in relazione alla produzione di cariche per basi lubrificanti (così come per

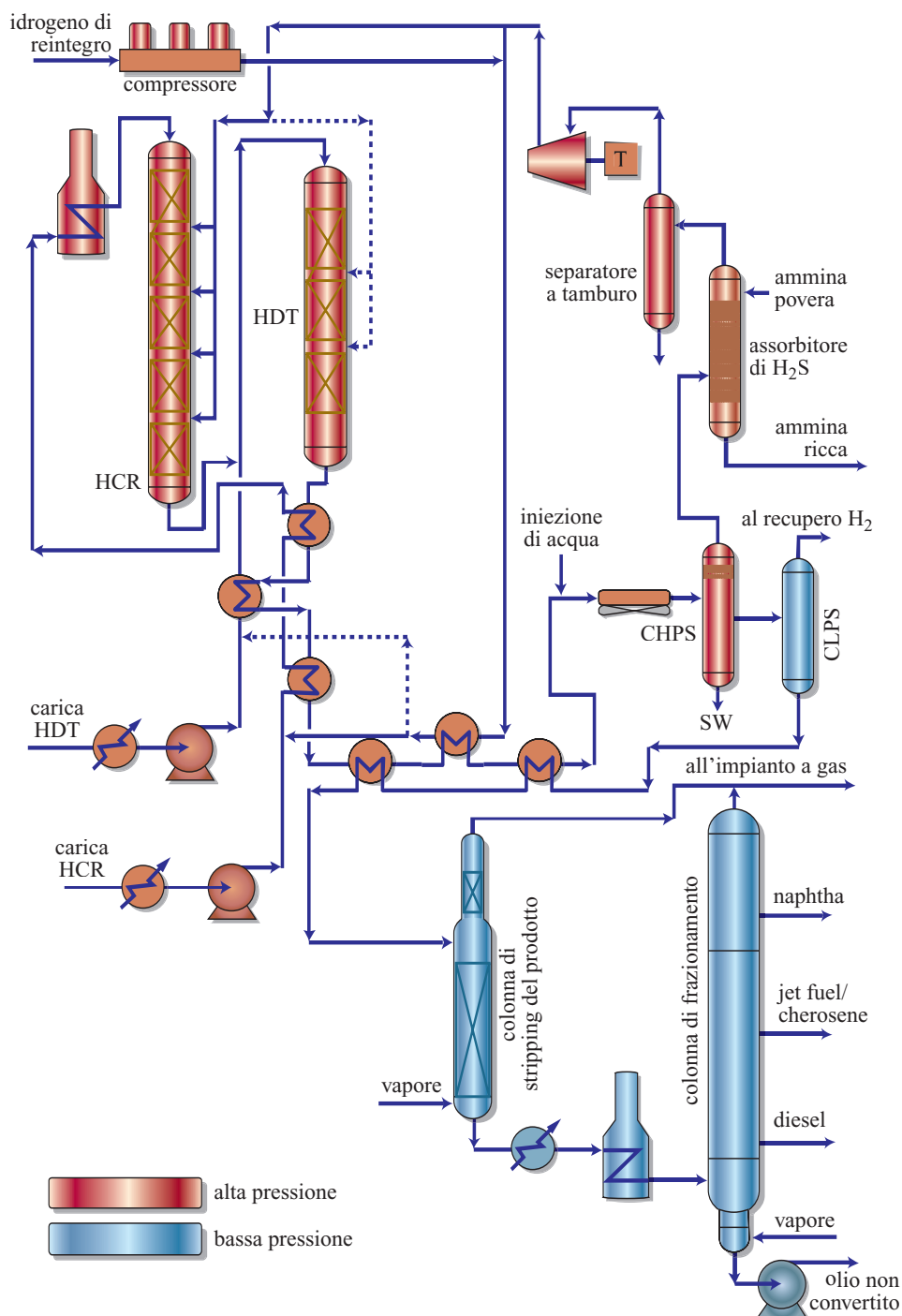
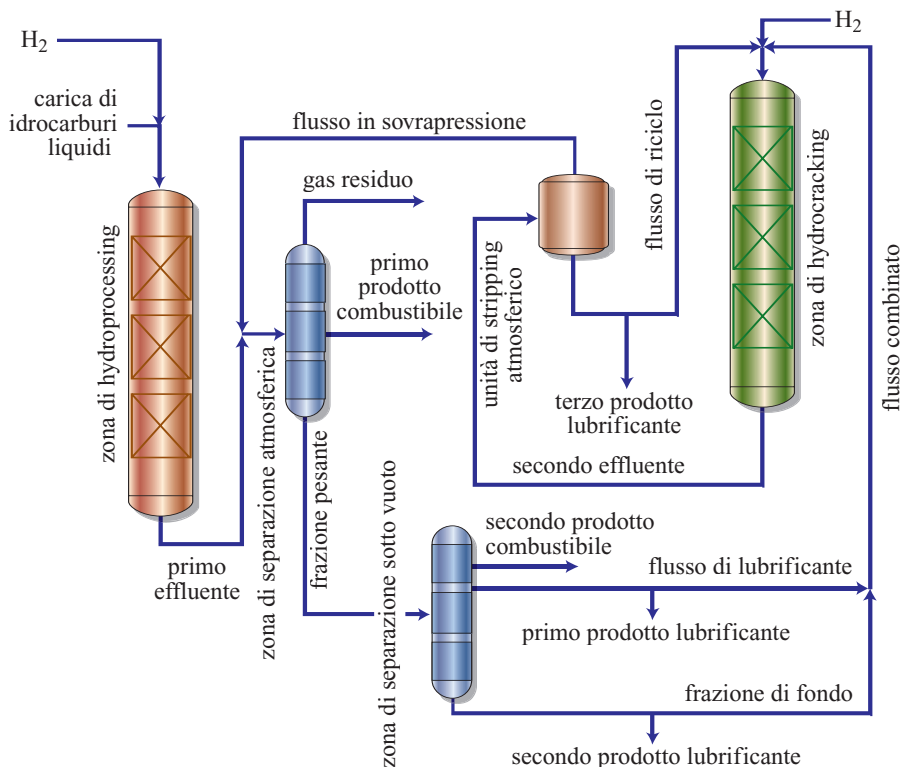
fig. 16. Schema di processo con iniezione a carica separata.

altri trattamenti a valle, per esempio le unità FCC e gli impianti di etilene) sono ben conosciuti e sfruttati in molti impianti situati in diverse regioni del mondo. Nella maggior parte di questi impianti c'è un'unità di hydrocracking per oli lubrificanti, seguita da unità di deparaffinazione e di hydrofinishing. È più inusuale, invece, l'uso di un impianto di hydrocracking destinato prevalentemente alla produzione di combustibili di alta qualità (e, in particolare, di diesel a bassissimo contenuto di zolfo e a basso contenuto di aromatici) anche per la produzione di eccellenti cariche per unità di deparaffinazione/finitura. I vantaggi di questo approccio sono evidenti: minimizzare il capitale investito richiesto dalla costruzione di due impianti di hydrocracking, uno per i combustibili e l'altro per gli oli lubrificanti, e ridurre i costi di produzione di materie prime per oli lubrificanti di alta qualità, migliorando al tempo stesso il margine di competitività. Anche la configurazione TSREC, con i

fig. 17. Processo ISOCRACKING per combustibili e oli lubrificanti.

vantaggi precedentemente descritti in relazione alla produzione di combustibili, può costituire una piattaforma di alta flessibilità per ottenere basi lubrificanti con un'ampia gamma di qualità e di indici di viscosità. Il principio brevettato è illustrato in **fig. 17**, dove è delineata una configurazione che può produrre tre differenti basi lubrificanti, mantenendo in larga misura il livello di conversione d'insieme, predeterminato per i combustibili. I tre flussi di olio lubrificante sono di diversa qualità e presentano un differente intervallo di ebollizione.

Mild hydrocracking

L'espressione mild hydrocracking designa un processo che per grado di severità occupa una posizione intermedia tra la desolforazione dei VGO (hydrotreating o HDS) e l'hydrocracking. Nella maggior parte dei casi, lo scopo è quello di produrre cariche appropriate per unità FCC. Gli obiettivi tipici di questo processo sono costituiti dal contenuto di zolfo dell'olio non convertito che viene portato a meno di 500 ppm se le specifiche relative al contenuto di zolfo della benzina FCC richiedono 50 ppm, o a meno di 300 ppm se le specifiche relative al contenuto di zolfo della benzina FCC richiedono 30 ppm. La deazotazione dei VGO dà luogo a un significativo miglioramento della conversione FCC in benzina e in materiale più leggero, e alla conseguente riduzione di LCO. Le pressioni operative dipendono in larga misura dalla carica e dalla lunghezza del periodo di funzionamento del catalizzatore ma, nella maggior parte dei casi, sono dell'ordine di 1.000-1.500 psi. Nella **tab. 8** è descritta una tipica operazione di mild hydrocracking.

6.2.7 Variabili operative

Di seguito sono analizzati i principali effetti delle variabili del processo di reazione sulle quantità e sulle proprietà del prodotto.

Pressione

La pressione parziale dell'idrogeno aumenta con l'aumentare della pressione del reattore, della purezza dell'idrogeno del gas di riciclo e del rapporto gas/olio. L'aumento della pressione parziale dell'idrogeno incrementa la saturazione dei composti aromatici, migliorando le caratteristiche di combustione del prodotto, come per esempio il punto di fumo del cherosene e il numero di cetano del diesel. Un'alta pressione parziale dell'idrogeno prolunga in misura considerevole la vita del catalizzatore, riducendone la disattivazione o velocità di incrostazione; ciò dà luogo a più alti fattori operativi e a minori spese.
L'effetto prodotto dalla pressione parziale dell'idrogeno p_H sulla velocità di incrostazione (FR, Fouling Rate) è descritto dalle seguenti dipendenze funzionali: primo stadio di cracking $FR \propto 1/(p_H)^{3-5}$; primo stadio di deazotazione $FR \propto 1/(p_H)^{4-6}$; secondo stadio di cracking $FR \propto 1/(p_H)^{3-4}$.

tab. 8. Tipiche qualità del prodotto del mild hydrocracking di VGO/CGO

Sistema catalizzatore	Selettività per naphtha		Selettività per distillati medi
Conversione (% in peso)	22	36	36
Proprietà dei distillati medi			
N (ppm)	37	6	5
S (ppm)	84	25	25
indice di cetano	38	38	38
Proprietà dei fondi			
gravità specifica	0,896	0,883	0,882
N (ppm)	200	27	25
S (ppm)	308	81	75

CGO = Cracking Gas Oil

In una certa misura, vi è una relazione inversa tra la pressione e il volume del catalizzatore in relazione agli stessi obiettivi di trattamento.

I tipici campi di variabilità della pressione parziale dell'idrogeno in alcune applicazioni sono i seguenti:

- mild hydrocracking di Arab o di Urals VGO: 800-1.200 psia (a seconda del periodo di funzionamento desiderato);
- hydrocracking di Arab VGO con il 70% di conversione nella modalità SSOT: 1.800-2.000 psia;
- hydrocracking di Arab VGO con il 100% di conversione nella modalità TSREC: 1.800-2.000 psia.

Temperatura

La temperatura media del catalizzatore (CAT, Catalyst Average Temperature), conosciuta anche con il nome di temperatura media ponderata del letto (WABT, Weighted Average Bed Temperature), è la media delle temperature del letto del catalizzatore ed è un indice diretto dell'intensità del lavoro del catalizzatore stesso. Il profilo di temperatura del reattore, d'altro lato, indica come il lavoro è distribuito nel reattore. Una CAT più alta consente sia velocità di alimentazione più alte a qualità del prodotto costante, sia migliori qualità a velocità di alimentazione costante (soggetta ai limiti della saturazione degli aromatici) e permette il trattamento di cariche più difficili (a più alto contenuto di zolfo e di azoto) a qualità di prodotto e a velocità di alimentazione costanti. Tuttavia, una CAT più alta porterà a un incremento della disattivazione del catalizzatore e una riduzione dell'intervallo tra temperatura d'inizio funzionamento e temperatura di fine funzionamento. Abitualmente, la temperatura di fine funzionamento è dettata da limiti metallurgici o dalla massima quantità tollerabile di aromatici nel prodotto.

Un profilo ascendente della temperatura del reattore ridurrà i fluidi ausiliari richiedendo una minore quantità di gas di quench e un minore impiego del forno e, dall'altro lato, aumenterà la produzione di frazioni leggere e di naphta. Un profilo più piatto, più vicino alle condizioni isotermiche, produrrà la massima resa dei prodotti che si vogliono ottenere da un impianto di hydrocracking.

Aumentando la temperatura di reazione si incrementa la conversione orientando la selettività verso la naphta e i gas leggeri. In generale, temperature più alte rendono molto difficile la saturazione e il successivo cracking dei composti aromatici policiclici dotati di elevato peso molecolare. Quest'effetto è particolarmente importante nella produzione di cariche per unità di oli lubrificanti e di etilene.

Per completare la saturazione aromatica, ridurre la quantità di fuoriuscita di liquidi dall'unità oppure massimizzare la resa in prodotti pregiati, spesso è essenziale optare per uno schema OPC, piuttosto che per una configurazione SSOT, in modo da ottenere una ragionevole temperatura di inizio funzionamento del catalizzatore. Una tale scelta assicurerà la disponibilità di un ampio campo di variabilità della temperatura fino al momento in cui il catalizzatore verrà a trovarsi nella condizione di fine funzionamento. I seguenti dati riguardano i tipici campi di variabilità della temperatura di inizio funzionamento del catalizzatore in diversi schemi di trattamento:

- SSOT, 390-430 °C;
- seconda fase di OPC o TSREC, catalizzatore metallo nobile/zeolite, 290-350 °C, e catalizzatore metallo vile/zeolite, 320-400 °C.

Velocità spaziale

Una velocità spaziale più bassa dà luogo a rese equivalenti a una temperatura di reazione più bassa. L'aumento della velocità spaziale degrada le proprietà del prodotto alla stessa temperatura del reattore. Per recuperare la qualità del prodotto, la temperatura del reattore deve essere aumentata e questo può accelerare la disattivazione del catalizzatore e ridurre il periodo di funzionamento.

La velocità spaziale finale scelta per un'applicazione dipende da un grande numero di fattori, come per

esempio il livello di contaminanti della carica, gli obiettivi del prodotto, la pressione parziale dell'idrogeno, l'obiettivo di conversione, il tipo di catalizzatore e il periodo di funzionamento previsto del catalizzatore.

Le tipiche velocità spaziali a 2.000 psia di pressione parziale dell'idrogeno per Arab VGO sono: da 0,6 a 0,8 per il SSOT al 70% di conversione e da 0,6 a 0,7 per il TSREC (complessivamente) al 100% di conversione. I vantaggi inerenti alla configurazione TSREC, che implica una conversione netta maggiore del 30%, sono evidenti.

Rapporto di riciclo dell'idrogeno

L'aumento del riciclo dell'idrogeno riduce l'incrostazione del catalizzatore incrementando la pressione parziale dell'idrogeno nei reattori, migliorando la distribuzione della miscela di reazione sui letti del catalizzatore e limitando l'aumento della temperatura negli stessi. L'overcracking dei prodotti di reazione è minimizzato, consentendo di migliorare leggermente la resa in liquidi e di ridurre il consumo di idrogeno. La maggior parte dei moderni impianti di hydrocracking è progettata per un rapporto olio/gas da 4 a 5 volte superiore al consumo chimico di idrogeno. Una volta che l'impianto è in funzione, il compressore del gas di riciclo deve essere attivato al massimo della capacità produttiva, in modo da sfruttare i benefici del sistema catalitico.

Punto iniziale del riciclo

Il punto iniziale del riciclo (RCP, Recycle Cut Point) rappresenta la temperatura di 'taglio' sulla curva TBP (True Boiling Point) tra l'olio di riciclo e il più pesante dei prodotti. Per una data velocità spaziale, l'abbassamento dell'RCP richiede l'aumento della conversione per passaggio nel reattore; si può ottenere questo solo aumentando la CAT. Tuttavia, un'alta CAT incrementa la velocità di disattivazione del catalizzatore. Abbassando l'RCP si ottiene una grande quantità di prodotti più leggeri e si aumenta il consumo chimico dell'idrogeno. Si migliorano, inoltre, le proprietà del flusso freddo del cherosene e del diesel (punto di scorrimento, punto di intorbidamento, punto di congelamento e punto di intasamento del filtro a freddo). In linea generale, l'RCP dovrebbe essere massimizzato in base ai limiti delle specifiche dei prodotti.

Conversione per passaggio

La conversione per passaggio (PPC, Per-Pass Conversion) è la percentuale di carica combinata convertita in prodotti che giungono a ebollizione al di sotto dell'RCP:

PPC=(nuova carica del reattore/carica totale del reattore)·100.

L'aumento della PPC richiede l'incremento della CAT e quindi provoca l'accelerazione della velocità di incrostazione del catalizzatore. La struttura della resa si orienta verso prodotti più leggeri e il consumo di idrogeno aumenta. I benefici sono costituiti dalla riduzione del carico idraulico sul reattore e quindi dalla possibilità di aumentare la carica di alimentazione dell'unità.

Viceversa, la riduzione della PPC offre significativi vantaggi per le rese in distillati medi, perché limita l'hydrocracking ai prodotti leggeri. Dal punto di vista pratico, di rado si giunge a ridurre la PPC al di sotto del 50% o ad aumentarla oltre l'80%.

Effetti della qualità della carica

Azoto. L'aumento di azoto riduce l'attività di cracking del catalizzatore. Per compensare questa riduzione di attività, deve essere aumentata la temperatura di reazione.

Zolfo. Un più alto contenuto di zolfo produce uno scarso effetto sulle rese e provoca solo un leggero aumento dello zolfo prodotto.

Asfalteni. Gli asfalteni non producono effetti rilevanti per quanto riguarda la quantità o la qualità del prodotto, ma agiscono come precursori del coke e causano l'incrostazione del catalizzatore, determinando così l'aumento della temperatura del reattore e la conseguente riduzione della vita attiva del catalizzatore.

Nichel, vanadio e altri metalli. Nei casi in cui non vengano rimossi, i metalli in tracce provocano l'avvelenamento irreversibile del catalizzatore e riducono il periodo di funzionamento. La temperatura del reattore deve essere aumentata per compensare la disattivazione del catalizzatore. Inoltre, alti livelli di inquinamento da metalli possono rendere impossibile la rigenerazione di una parte del carico del catalizzatore.

Bibliografia generale

Bekkum H. van *et al*. (editors) (2001) *Introduction to zeolite science and practice*, Amsterdam, Elsevier.

Breck D.W. (1974) *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use*, New York, John Wiley.

Bridge A.G. *et al.* (1993) *Cogels. A unique family of isocracking catalysts*, in: *Proceedings of the National Petrochemical and Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 21-23 March, AM-93-60.

Delannay F. (edited by) (1984) *Characterization of heterogeneous catalysts*, New York, Marcel Dekker.

Deving M.L., Gland J.L. (editors) (1985) *Catalyst characterization science. Surface and solid state chemistry*, Washington (D.C.), American Chemical Society.

Krishna A.S. *et al.* (1999) *Improved refinery conversion through low-cost upgrading of hydrotreaters*, in: *Proceedings of the Petroleum technology conference*, New Dheli, January.

Mukherjee U.K. (2001) *Applied isocracking technology*, in: *Proceedings of the Chevron Lummus Global Technology seminar*, Monte Carlo (Monaco), 7-9 October.

Shebek P.M. (1999) *Catalyst supply*, in: *Proceedings of the Chevron Lummus Global Technology seminar*, San Francisco (CA), 3-5 May.

Bibliografia citata

Bezman R. D. (1992) *Relationship between zeolite framework composition and hydrocracking catalyst performance*, «Catalysis Today», 13,143-156.

Bridge A.G., Mukherjee U.K. (2003) *Isocracking-hydrocracking for superior fuels and lubes production*, in: *Handbook of petroleum refining processes*, McGraw-Hill Engineering on line, Digital Engineering Library, Chapter 7.1.

Dahlberg A.J. *et al.* (1995) *Improved zeolite isocracking catalysts*, in: *Proceedings of the National Petrochemical and Refiners Association annual meeting*, San Francisco (CA), 19-21 March, AM-95-66.

Dwyer J. *et al.* (1981) *The surface composition of dealuminated zeolites*, «Journal of the Chemical Society. Chemical Communications», 9, 422-424.

Franck J.P., Le Page J.F. (1981) in: *New horizons in catalysis. Proceedings of the 7th International congress on catalysis, Tokyo, 30 June-4 July 1980*, Tokyo, Kodansha; Amsterdam, Elsevier, 2v.

Girgis M.J., Gates B.C. (1991) *Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 30, 2021-2058.

Habib M.M. (1994) *New catalysts for isocracking*, in: *Proceedings of the Chevron Technology seminar*, San Francisco (CA), 31 May-2 June.

Hoek A. *et al.* (1991) *New catalyst improves heavy feedstock hydrocracking*, «Oil & Gas Journal», April, 77-82.

Howell R.L. *et al.* (1988) *Chevron HCR catalysts provide refinery flexibility*, in: *Proceedings of the Japan Petroleum Institute/Petroleum Refining Conference*, Tokyo, 19-21 October.

Jaffe S.B., Quann R.J. (1996) *Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining*, «Chemical Engineering Science», 51, 1615-1635.

Kalnes T.N. *et al.* (2001) *Unicracking innovations deliver profit*, in: *Proceedings of the National Petrochemical and Refiners Association annual meeting*, New Orleans, 18-20 March, AM-01-30.

Krishna A.S. (1999) *Distillate hydroprocessing options to meet EU 2005 specifications and demand*, in: *Proceedings of the Chevron Lummus Global Technology seminar*, Paris, 22 November.

Langlois G.E., Sullivan R.F. (1970) *Chemistry of hydrocracking*, «Advances in Chemistry Series», 97, 38-67.

Maxwell I.E. (1987) *Zeolite catalysts in hydroprocessing technology*, «Catalysis Today», 1, 385-413.

Mukherjee U.K. *et al.* (2003) *Latest innovations in CLG's hydroprocessing technologies*, in: *Proceedings of the Asian Refining Technology Conference annual meeting*, Singapore, 15-17 September.

Qader S.A., Hill G.R. (1969) *Hydrocracking of gas oil*, «Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development», 8, 98-105.

Qader S. *et al.* (1973) *Hydrocracking of polynuclear aromatic hydrocarbons over silica-alumina based dual functional catalyst*, «Journal of the Institute of Petroleum», 59, 178-187.

Scherzer J., Gruia A.J. (1996) *Hydrocracking science and technology*, New York, Marcel Dekker, 9-11.

Scott J.W., Bridge A.G. (1971) *Continuing development of hydrocracking*, «Advances in Chemistry Series», 103, 113-129.

Steegstra J., Mukherjee U.K. (2004) *Integrated hydroprocessing schemes*, in: *Proceedings of the 4th Russian Refining Technology Conference*, Moscow, September.

Sullivan R.F., Dahlberg A.J. (2001) *Hydrocracking fundamentals I and II*, in: *Proceedings of the Chevron Lummus Global Technology seminar*, Monte Carlo (Monaco), 7-9 October.

Sullivan R.F. *et al.* (1989) *Molecular transformations in hydrotreating and hydrocracking*, «Energy & Fuels», 3, 603-612.

Ward J.W. (1993) *Hydrocracking processes and catalysts*, «Fuel Processing Technology», 35, 55-85.

Weitkamp J. (1975) *Hydrocracking and hydrotreating*, in: *Proceedings of the 169th American Chemical Society symposium*, Philadelphia (PA), 9 April.

Weitkamp J., Ernst S. (1990) *Factors influencing the selectivity of hydrocracking in zeolites*, in: Barthomeuf D. *et al.* (editors) *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*, New York, Plenum Press, 343-354.

Weitkamp J., Schultz H. (1973) *Olefinic intermediates in catalytic hydrocracking of paraffins*, «Journal of Catalysis», 29, 361-366.

Ujjal K. Mukherjee
Arthur J. Dahlberg

Chevron Lummus Global
Bloomfield, New Jersey, USA

7

PROCESSI PER LA RIDUZIONE DEI RESIDUI

7.1

Deasphalting

7.1.1 Introduzione

I componenti idrocarburici del petrolio grezzo hanno punti di ebollizione diversi, distribuiti lungo uno spettro molto ampio. Il greggio viene separato generalmente in varie frazioni, che vengono a loro volta ulteriormente processate allo scopo di ottenere prodotti commerciabili.

La separazione e il recupero delle frazioni con un basso punto di ebollizione sono effettuati in genere in una colonna di distillazione atmosferica, ma vi è un limite alla quantità di materiale che è possibile recuperare in queste unità, a causa della degradazione termica cui sono soggette le frazioni petrolifere più pesanti. Il recupero di altri distillati può essere effettuato in una colonna di distillazione sotto vuoto. Creando un vuoto sempre più spinto è possibile recuperare altre frazioni, evitando la degradazione termica. Anche nel residuo da vuoto, tuttavia, sono presenti frazioni idrocarburiche da cui è possibile ricavare prodotti dotati di valore commerciale.

Il processo di deasphalting con solventi consente di recuperare materiali non asfaltenici, sia direttamente dal residuo atmosferico, sia, come avviene sempre più frequentemente, dal residuo da vuoto; nel primo caso, si risparmia la realizzazione di un impianto di distillazione sotto vuoto. Il processo permette rese più elevate a temperature operative relativamente basse. Come solvente si utilizzano in genere paraffine leggere, dal propano (C_3) al pentano (C_5).

Il processo di deasphalting separa gli idrocarburi a seconda della loro solubilità nel solvente; di conseguenza, il materiale estratto, noto come olio deasfaltenato, o deasfaltato (DAO, DeAsphalted Oil), è composto in massima parte da componenti paraffiniche e a basso peso molecolare, mentre le frazioni più pesanti e aromatiche rimangono nel raffinato asfaltenico.

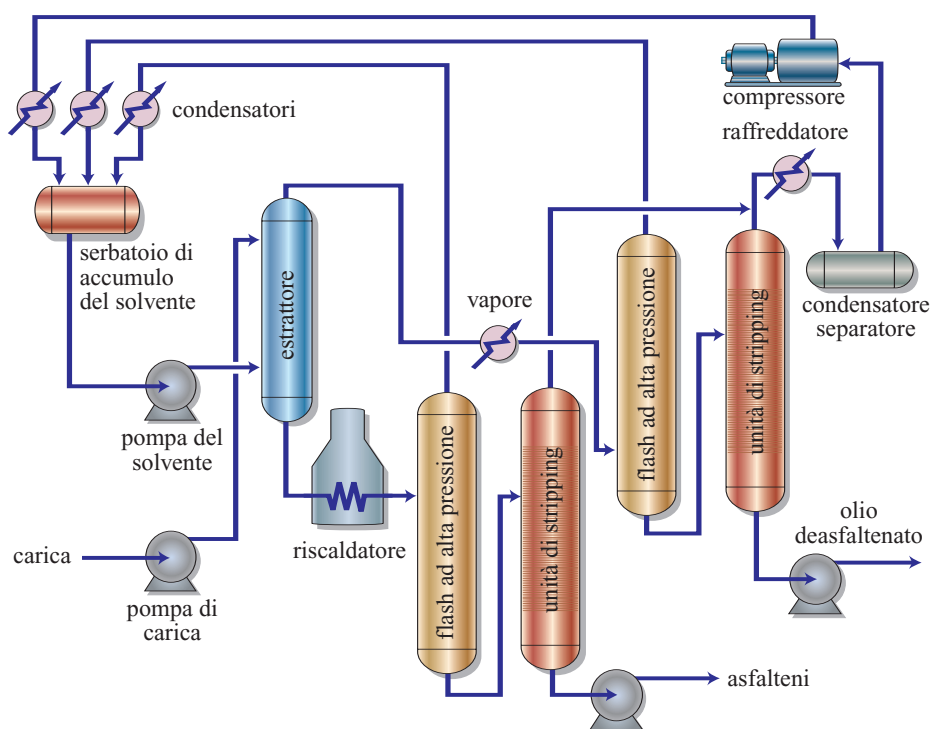
7.1.2 Evoluzione del processo di deasphalting

Il processo di deasphalting è stato sviluppato grazie agli sforzi congiunti di Standard Oil Company del New Jersey, Standard Oil Company dell'Indiana, Union Oil Company della California e M.W. Kellogg Company (Chang e Murphy, 1992). L'obiettivo di questo progetto comune di ricerca era il recupero di oli lubrificanti pesanti (noti come *bright stock* o *cylinder stock*) da greggi asfaltenici. Questi lubrificanti pesanti non potevano essere distillati facilmente senza fenomeni di degradazione termica; era quindi necessario ricavarli da greggi paraffinici, con un contenuto di asfalto scarso o nullo, gli unici da cui fosse economicamente conveniente estrarre le frazioni pesanti attraverso un processo di raffinazione con argilla o con vapore.

La separazione dei residui da greggi asfaltenici nelle frazioni oleosa e asfaltenica fu effettuata per la prima volta su scala industriale mescolando residuo da vuoto e propano e procedendo alla decantazione continua delle fasi risultanti. La temperatura era mantenuta entro circa 40 °C dalla temperatura critica del solvente, per regolare la resa e le proprietà dell'olio deasfaltenato e scartare le componenti indesiderate, come l'asfalto.

Da questo processo originario, fu sviluppato un impianto pilota basato su uno schema in controcorrente a più stadi. In seguito, i decantatori a più stadi vennero sostituiti da una colonna di estrazione in controcorrente. La **fig. 1** illustra un diagramma di flusso semplificato relativo a un'unità di deasphalting tradizionale.

Il recupero del solvente dall'olio deasfaltenato rappresenta l'operazione più costosa, sia per il capitale investito sia per i costi operativi. La maggior parte delle vecchie unità utilizzava un unico stadio di evaporazione e consumava grandi quantità di energia, in genere sotto forma di vapore. Quando l'energia divenne più costosa, si cercò di migliorare l'efficienza energetica delle unità di deasphalting,

fig. 1. Unità di deasphalting tradizionale a effetto singolo.

utilizzando evaporatori a doppio effetto. Un ulteriore risparmio energetico fu realizzato con l'introduzione del processo ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction, estrazione supercritica dell'olio residuo), sviluppato dalla Kerr-McGee Corporation. Questo sistema opera nella regione supercritica del solvente; poiché in questa regione è possibile recuperare oltre il 90% del solvente, il calore di vaporizzazione viene sostanzialmente eliminato. Le nuove unità di deasphalting con solvente utilizzano questo sistema, che le rende più efficienti dal punto di vista energetico rispetto sia alle vecchie unità di deasphalting, sia al processo di distillazione sotto vuoto, che richiedono entrambi evaporazione e condensazione. La **fig. 2** presenta un diagramma di flusso semplificato relativo a un'unità ROSE di recupero con solvente supercritico. Inoltre, la **fig. 3** mostra come sia possibile 'convertire' un'unità di deasphalting tradizionale in un'unità di recupero con solvente supercritico.

7.1.3 Principii fondamentali del processo di deasphalting con solventi

Il processo di deasphalting con solventi, analogamente alla distillazione atmosferica e a quella sotto vuoto, è un processo di separazione che non produce una conversione chimica della carica. A differenza della distillazione, tuttavia, il processo di deasphalting non si basa sui differenti punti di ebollizione per effettuare la separazione, ma sulle differenze di solubilità. Il solvente utilizzato è una paraffina a basso peso molecolare, che scioglie il materiale paraffinico e le sostanze a più basso peso molecolare. È possibile controllare il grado di solubilità nel solvente, e di conseguenza la quantità di materiale separato dal residuo, utilizzando solventi con un peso molecolare diverso. Un solvente con un peso molecolare più basso (come, per esempio, il propano) darà luogo alla separazione di un materiale dotato di un punto di ebollizione più basso rispetto a un solvente con un peso molecolare più alto (come, per esempio, i pentani).

Il solvente con minor peso molecolare utilizzato nel processo di deasphalting è generalmente il propano; questa caratteristica fa sì che esso disciolga una minor quantità di residuo da vuoto rispetto a tutti gli altri solventi. L'olio separato, d'altra parte, presenta minori quantità di contaminanti, quali metalli, residuo carbonioso, azoto, ecc., e fornisce in genere un buon olio base per lubrificanti.

Per spingere più a fondo il processo di deasphalting, si possono utilizzare paraffine con un punto di ebollizione più alto. Aumentando il punto di ebollizione, e dunque il peso molecolare del solvente, è possibile sciogliere quantità sempre maggiori di materiale. Mescolando le paraffine C_3, C_4, C_5 e C_6 si possono realizzare solventi specifici per applicazioni particolari. Grazie alla sua capacità di controllare la quantità e la qualità del materiale separato (cioè, dell'olio deasfaltenato), il processo di deasphalting con solventi è facilmente integrabile con le unità a valle. La scelta del solvente da utilizzare per una particolare applicazione è dettata dalla

fig. 2. Unità ROSE.

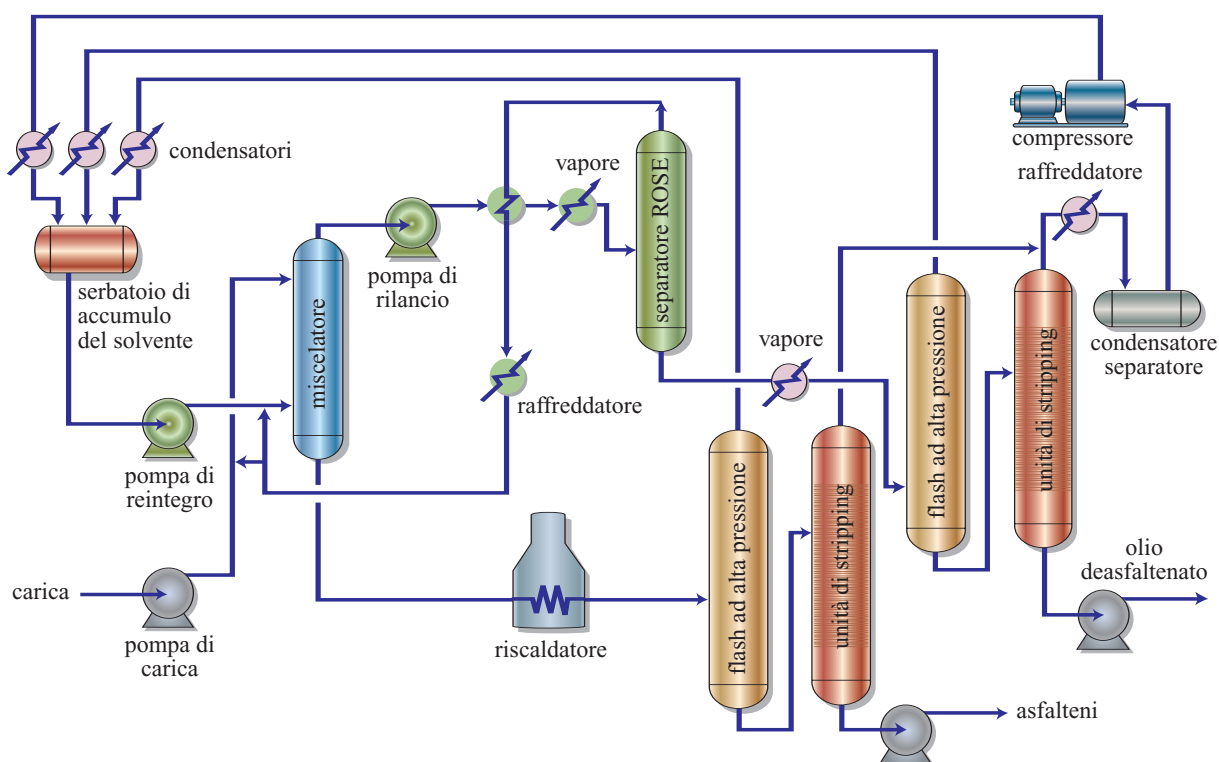
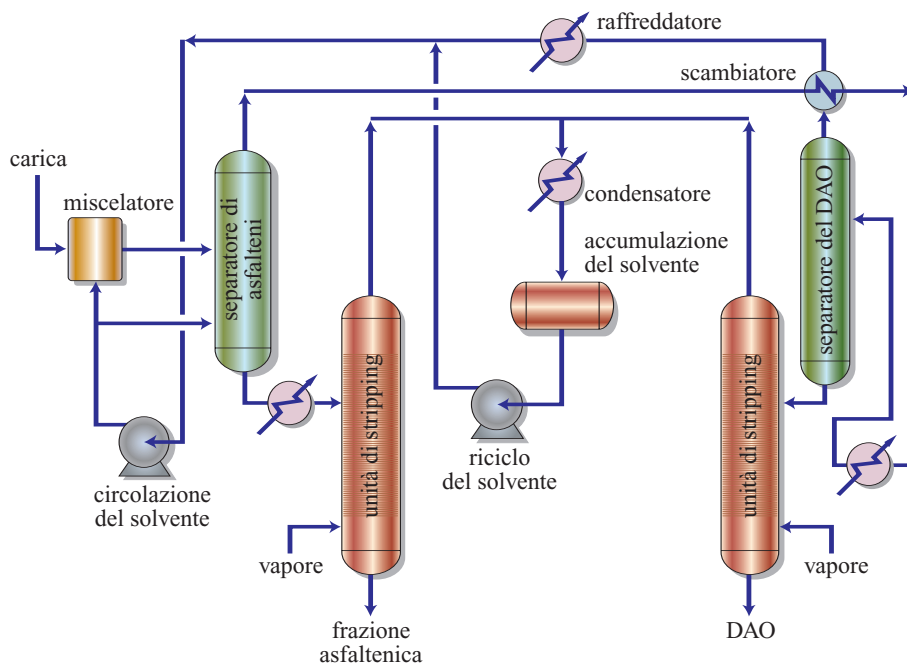



fig. 3. Conversione di un'unità di deasphalting in condizioni supercritiche.

qualità dell'olio deasfaltenato che si desidera ottenere. A un aumento della quantità di olio prodotto corrisponde in genere una diminuzione della sua qualità, con una maggiore presenza di componenti aromatiche e di impurezze, come zolfo, azoto e metalli.

7.1.4 Processi di deasphalting

Prima della Seconda Guerra Mondiale erano già attivi numerosi impianti che utilizzavano il processo di deasphalting per produrre oli lubrificanti. Le unità attuali

funzionano secondo gli stessi principi di base, ma sono dotate di attrezzature più efficienti e consumano meno energia. Uno dei più importanti miglioramenti dell'efficienza energetica di questo tipo di impianti è stato l'introduzione dello schema di evaporazione a doppio effetto, in cui una parte dell'olio deasfaltenato è fatta evaporare ad alta pressione e separata dal liquido. Il liquido è mantenuto a bassa pressione per abbassarne il punto di ebollizione al di sotto della temperatura di condensazione del vapore di solvente ad alta pressione. In seguito le due correnti sono inviate a uno scambiatore di calore, dove il calore di condensazione del vapore ad alta pressione è utilizzato per far evaporare la maggior parte del solvente rimasto nell'olio deasfaltenato. Lo sviluppo di un sistema di evaporazione a triplo effetto ha consentito di migliorare ulteriormente l'efficienza energetica, ma l'innovazione più importante nel campo dell'efficienza energetica rimane l'introduzione del trattamento con solvente supercritico (v. oltre).

Confronto tra recupero convenzionale e recupero con solvente supercritico

La tecnica di recupero con solvente supercritico consente di realizzare sostanziali risparmi energetici, dato che l'innalzamento della temperatura operativa alle condizioni supercritiche assorbe solo calore sensibile. Nella tecnologia convenzionale, l'evaporazione del solvente assorbe invece calore sensibile e calore latente. Grazie all'eliminazione del cambiamento di fase del solvente, l'energia consumata per separare il solvente dall'olio deasfaltenato nel processo di deasphalting con solvente supercritico è meno della metà di quella utilizzata da un'unità di deasphalting tradizionale. Il risparmio energetico complessivo dipende anche dal livello di integrazione termica adottato nel processo convenzionale. La **tab. 1** riporta i costi energetici di massima relativi alle differenti tecniche.

I vantaggi della tecnica di recupero con solvente supercritico rispetto alle esigenze complessive dell'impianto possono essere illustrati per mezzo dei classici diagrammi di entalpia-pressione del solvente. La **fig. 4** mostra il consumo energetico relativo al recupero del solvente nell'olio deasfaltenato in un sistema di recupero tradizionale. Tutto il solvente utilizzato per estrarre l'olio deasfaltenato lascia la colonna di estrazione in fase liquida, a una temperatura relativamente bassa e ad alta pressione (punto A). Questo solvente, insieme alla corrente di olio deasfaltenato, viene riscaldato e sottoposto a flash in un punto E, situato nella regione del vapore del diagramma entalpico del solvente. Il solvente di estrazione viene vaporizzato quasi completamente nel punto E, tranne una piccola quantità che viene recuperata successivamente mediante stripping con vapore a temperatura più elevata e pressione più bassa (punto F).

Nel processo di recupero con solvente supercritico (**fig. 5**), il solvente di estrazione e l'olio deasfaltenato si trovano all'inizio più o meno agli stessi valori di temperatura e di pressione utilizzati nella tecnica tradizionale (punto A). Tuttavia, in un'unità supercritica, l'olio deasfaltenato, insieme alla corrente di solvente, è dapprima riscaldato per scambio termico con il solvente supercritico ad alta temperatura (punto B), poi riscaldato ancora per scambio termico con olio ad alta temperatura (o, in alcuni casi, con vapore ad alta pressione o in un forno di riscaldamento) fino alla temperatura supercritica, punto C, prima di essere introdotto nel separatore supercritico. Nelle condizioni supercritiche, ha luogo una separazione di fase in cui la maggior parte del solvente (85-93%) viene recuperata come fluido supercritico. Il solvente supercritico, praticamente privo di ogni traccia di olio deasfaltenato trascinato o disciolto, viene fatto quindi circolare attraverso una serie di scambiatori termici dove rilascia molto del suo calore alla corrente di olio deasfaltenato e solvente (punto D). Il solvente è infine raffreddato fino a raggiungere la temperatura di estrazione desiderata e inviato di nuovo alla colonna di estrazione, chiudendo il circuito. Il solvente residuo,

tab. 1. Costi energetici relativi delle tecniche di recupero con solventi (assumendo quelli dell'Unità supercritica uguali a 100)

Tecnica di recupero	Costo energetico relativo
Evaporazione a effetto singolo	280
Evaporazione a doppio effetto	170
Evaporazione a triplo effetto	150
Unità supercritica	100

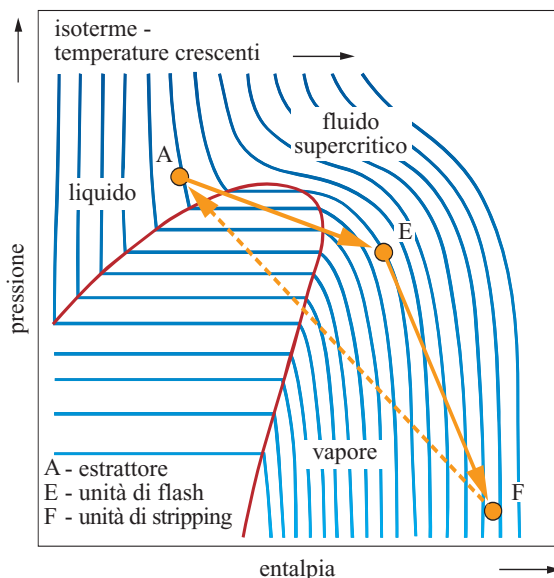



fig. 4. Recupero con solvente tradizionale: diagramma di Mollier del solvente.

A - estrattore
B - entrata del riscaldatore
C - separatore del DAO
D - raffreddamento del solvente
E - unità di flash
F - unità di stripping

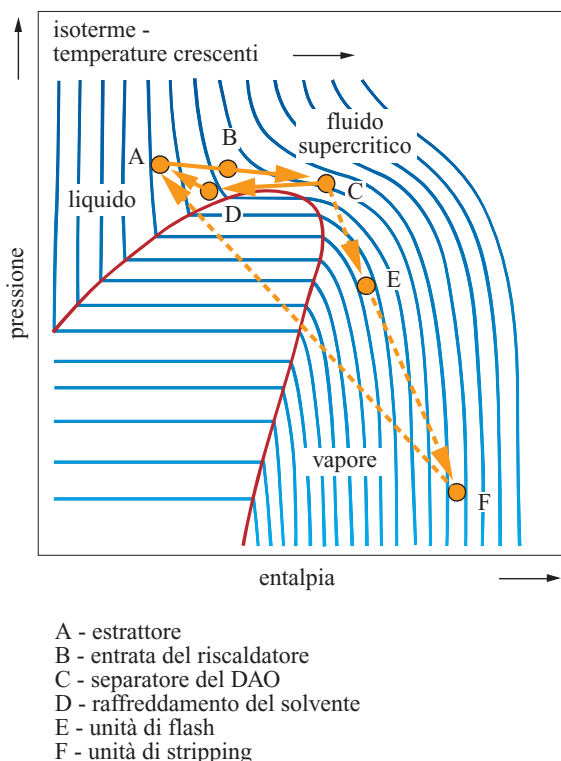



fig. 5. Recupero con solvente supercritico: diagramma di Mollier del solvente.

disciolto sia nell'olio deasfaltenato sia nel prodotto asfaltenico, è recuperato nelle unità di flashing e di stripping, così come avviene in un processo di deasphalting tradizionale (punti E e F). Tuttavia, solo il 7-15% del solvente di estrazione viene riscaldato al punto E per consentirne il recupero, rispetto al 100% nelle unità tradizionali. L'effettiva quantità di solvente disciolto nei prodotti, su base volumetrica standard, dipende dalla composizione del solvente e dalle condizioni operative nella colonna di estrazione e nel separatore supercritico e va dallo 0,9 per il propano allo 0,6 per il pentano.

I diagrammi entalpici dimostrano chiaramente il risparmio energetico derivante dal riscaldamento della corrente dal punto A al punto C in un sistema supercritico, rispetto al suo riscaldamento dal punto A al punto E con i metodi tradizionali. Le misure di integrazione termica riducono ulteriormente i consumi energetici, come dimostra l'effettivo apporto termico richiesto per riscaldare la corrente dal punto B al punto C.

7.1.5 Variabili operative

Le principali variabili operative del processo di deasphalting con solventi sono tre: il tipo di solvente, il rapporto solvente/olio, la temperatura operativa di estrazione.

Tipo di solvente

Come abbiamo già visto, quanto più pesante è il solvente, tanto maggiore sarà la resa massima di olio deasfaltenato. Un solvente più pesante, dotato di maggiore densità e più alto peso molecolare, estrae però dalla carica anche una parte degli oli e delle resine più pesanti. Di conseguenza, la qualità dell'olio deasfaltenato diminuisce con l'aumento della resa, che va di pari passo con la crescita di tutti i tipi di impurezze. La **fig. 6** mostra, per esempio, come la concentrazione di zolfo nell'olio deasfaltenato aumenti con il crescere delle percentuali di resa.

In linea generale, la scelta del solvente dovrebbe consentire di ottenere la massima resa di olio deasfaltenato, nel rispetto di tutte le specifiche di qualità del prodotto. L'olio deasfaltenato è usato quasi sempre per la produzione di carburanti (benzina o diesel) o di oli base per lubrificanti (*bright stock*). Di solito si utilizzano come solventi il propano per produrre oli base per lubrificanti, il butano per alimentare le unità di hydrotreating o di hydrocracking, e i pentani per gli impianti di cracking catalitico a letto fluido. Per ottenere una resa ottimale di olio deasfaltenato si usa a volte come solvente una miscela di paraffine C_3, C_4, e C_5. Nei rari casi in cui l'olio è prodotto come componente di oli combustibili, è possibile utilizzare solventi più pesanti, come le paraffine C_5 e C_6.

L'uso di un solvente miscelato offre almeno due vantaggi alla raffineria: il primo è la possibilità di ottimizzare il solvente in modo da ottenere una resa di olio deasfaltenato più elevata; il secondo è la possibilità di ottenere il solvente da altre unità della raffineria, senza bisogno di separare la corrente in componenti di solvente 'puro'. In questo caso, è necessario prelevare periodicamente campioni del solvente circolante per controllare che la sua composizione rientri nei parametri operativi. È possibile correggere la qualità del solvente circolante rimuovendo in modo preferenziale i componenti più pesanti del solvente fresco insieme ai prodotti.

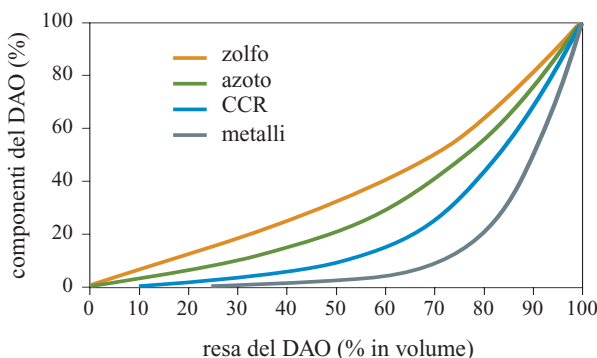



fig. 6. Distribuzione tipica dei contaminanti nell'olio deasfaltenato.

La scelta del tipo di solvente influisce anche sullo schema di flusso del processo. A causa della sua elevata volatilità, il propano (e, in alcuni casi, l'isobutano) può richiedere un compressore per la frazione di testa dell'unità di stripping a bassa pressione, nonché un recipiente di flash ad alta pressione. Questa attrezzatura di recupero del solvente (cioè il compressore e il recipiente di flash ad alta pressione) non è necessaria con i solventi più pesanti.

Rapporto solvente/olio

Il rapporto solvente/olio (S/O) è il rapporto tra il volume del solvente e il volume del residuo a 60 °F (16 °C) alimentato alla colonna di estrazione. La scelta del rapporto S/O deve tener conto di molteplici fattori: i vantaggi di un miglioramento del rapporto resa/qualità dell'olio deasfaltenato, la stabilità operativa, i costi delle attrezzature e le dimensioni degli impianti. Di norma, il rapporto solvente/olio per un'unità ROSE è compreso tra 5 e 8.

Con un rapporto S/O più alto, aumenta la differenza di densità tra la miscela di solvente e l'olio deasfaltenato, da un lato, e gli asfalteni, dall'altro. Di conseguenza, risulta più facile separare il solvente con l'olio dagli asfalteni ed è possibile farlo in modo più accurato, riducendo la possibilità di un trascinamento di asfalteni con la corrente solvente/olio deasfaltenato in seguito a disfunzioni secondarie. Questo permette di aumentare le velocità superficiali del solvente e di utilizzare torri di separazione di altezza e diametro inferiori. Inoltre, anche il gradiente di concentrazione e il coefficiente di trasporto di massa tra la carica di residuo e il solvente aumentano, migliorando la velocità di trasferimento di massa. In conclusione, un più alto rapporto S/O si traduce in maggiori rese di olio deasfaltenato a qualità costante, o in una migliore qualità del prodotto a parità di resa.

Temperatura operativa di estrazione e uso del riflusso interno

La temperatura operativa nel separatore degli asfalteni influisce sulla quantità e sulla qualità complessive dei prodotti estratti, a causa dell'effetto della temperatura sulla solubilità dei costituenti della carica. Poiché la solubilità dell'olio deasfaltenato nel solvente è direttamente proporzionale alla densità del solvente, è possibile ottimizzare la resa dell'olio regolando la temperatura del separatore (o dei separatori). È opportuno sottolineare che la temperatura influisce anche sulla qualità dell'olio estratto. La pressione ha un influsso molto più modesto sulla densità del solvente e non consente un controllo altrettanto efficace come la temperatura.

Un metodo aggiuntivo per migliorare la qualità dell'olio deasfaltenato è quello di servirsi di una serie di serpentine di riscaldamento collocate nella parte alta della colonna di separazione. In questo modo si genera un riflusso interno, che riduce sia la quantità di materiale asfaltenico nella corrente di solvente e olio, sia il residuo carbonioso Conradson (CCR, Conradson Carbon Residue) e il contenuto di metalli, e inoltre migliora il colore dell'olio deasfaltenato prodotto. L'uso del riflusso interno diminuisce però il limite della velocità di flusso consentita nel separatore e richiede l'impiego di torri di separazione di diametro maggiore. In genere, si ricorre a questa tecnologia quando si desidera ottenere un olio deasfaltenato molto chiaro, come nella produzione di lubrificanti *bright stock* e *cylinder oil*.

Resa e qualità del prodotto

I dati forniti nella **tab. 2** sono 'tipici' di un residuo da vuoto medio-orientale per quattro diverse composizioni di solventi con un rapporto S/O di 8:1. La più alta resa di olio deasfaltenato si ottiene utilizzando *n*-pentano, il più pesante tra i solventi provati. Utilizzando solventi più leggeri la capacità solvente si riduce e la resa massima di olio deasfaltenato diminuisce.

La resa massima di olio deasfaltenato per una data composizione del solvente è il punto oltre il quale la riduzione della temperatura del separatore non produce effetti apprezzabili sulla resa di olio deasfaltenato. Rimanendo invariata la composizione del solvente, la resa di olio deasfaltenato può essere ridotta aumentando la temperatura di estrazione; questa relazione tra qualità e resa dell'olio deasfaltenato va sotto il nome di curva operativa.

7.1.6 Impieghi del prodotto

L'olio deasfaltenato e gli asfalteni sono prodotti non finiti, che richiedono ulteriori trattamenti di raffinazione.

Olio deasfaltenato

Hydroprocessing

L'olio deasfaltenato è trattato con idrogeno o sottoposto a hydrocracking in una tradizionale unità a letto fisso, di solito insieme a gasolio. Dopo essere stato trattato, l'olio deasfaltenato può essere convertito in benzina

tab. 2. Rese massime di olio deasfaltenato

Composizione del solvente	Resa massima di olio deasfaltenato (% in peso)
n-pentano	84
n-butano	74
i-butano	66
propano	50

in una unità catalitica a letto fluido (FCCU, Fluid Catalytic Cracking Units).

Il processo di hydrocracking permette di ottenere prodotti distillati di buona qualità. In alternativa, è possibile procedere a una conversione parziale dell'olio deasfaltenato da distillare in un'unità di hydrocracking e trattare poi la porzione non convertita di olio deasfaltenato in un'unità di cracking catalitico a letto fluido, per ottenere una combinazione di prodotti distillati e benzina.

Cracking diretto nella FCCU

L'olio deasfaltenato, di solito mescolato a gasolio, è inviato direttamente alla FCCU per produrre benzina. Nel caso di produzione massima di benzina, tuttavia, sarà necessario sottoporre i prodotti della FCCU a trattamento con idrogeno, per rispettare le specifiche di prodotto. Inoltre, sarà necessario desolforare i gas di scarico dell'unità in base alle norme sulla protezione dell'ambiente.

Conversione a olio lubrificante

In alcune raffinerie l'olio deasfaltenato è usato per produrre olio lubrificante. Le unità di deasphalting di questo tipo impiegano come solvente il propano e non producono olio deasfaltenato in grandi quantità. L'olio prodotto è sottoposto a ulteriori trattamenti (in genere con furfurolo) per rimuovere gli aromatici e infine deparaffinato per ottenere oli base per lubrificanti. Un altro sistema per produrre oli base per lubrificanti è quello di ricorrere a un trattamento di *mild hydrocracking*.

Frazione asfaltenica

Conversione degli asfalteni a olio combustibile

A volte gli asfalteni prodotti possono essere utilizzati direttamente come olio combustibile. Nella maggior parte dei casi, vengono però mescolati con altre correnti di scarso valore commerciale in modo da ottenere un prodotto con una viscosità più bassa, che soddisfi le specifiche dell'olio combustibile. La produzione di olio combustibile può spesso essere ridotta di oltre la metà se vengono mescolati gli asfalteni, al posto del residuo da vuoto, nell'olio combustibile. La qualità degli asfalteni dipende dal tipo di greggio. La quantità di contaminanti contenuti negli asfalteni è tanto maggiore quanto più pesante e ricco di zolfo è il greggio di provenienza. Saranno poi le norme ambientali a stabilire in che misura si debbano depurare i fumi di scarico e, di conseguenza, la convenienza economica dell'utilizzo diretto degli asfalteni come combustibile.

In alcune raffinerie la frazione asfaltenica è mescolata con materiali distillati per produrre olio combustibile n. 6. Il distillato da FCCU è uno dei componenti più indicati a questo scopo, a causa del suo elevato contenuto di aromatici. Per ridurre la viscosità degli asfalteni e, di conseguenza, la quantità di distillato da aggiungere alla miscela, si può ricorrere a un processo di visbreaking. A volte, tuttavia, il loro alto contenuto di zolfo impedisce di usare gli asfalteni per la produzione di olio combustibile n. 6.

Asfalteni commerciali

Mescolando gli asfalteni ottenuti per separazione con solvente con appropriati oli aromatici si ottengono alcuni prodotti per usi specifici, come asfalti per la pavimentazione stradale o per l'impermeabilizzazione dei tetti.

Il processo di deasphalting può essere condotto in tre stadi, in modo da ottenere olio deasfaltenato, asfalteni e un prodotto intermedio, chiamato comunemente *resina*. Quest'ultimo prodotto aumenta di molto la flessibilità di miscelazione e la possibilità di fabbricare prodotti per usi specifici.

Coking degli asfalteni

Molte raffinerie hanno iniziato a trattare gli asfalteni nelle loro unità di coking, con ottimi risultati. Di solito l'asfaltene è mescolato con residuo da vuoto per aumentarne la fluidità. La miscela ottenuta è quindi sottoposta a cracking nell'unità di coking. Il cracking degli asfalteni può essere effettuato con entrambe le varianti del coking: il coking ritardato e il coking fluido. Con il cracking di asfaltene da ROSE è possibile ridurre la produzione totale di coke del 10-20% rispetto all'uso di residuo da vuoto, ottenendo anche un miglioramento della resa liquida.

Asfalteni all'unità di ossidazione parziale

Gli asfalteni possono essere alimentati a un'unità di ossidazione parziale per produrre gas di sintesi. L'idrogeno presente nel gas di sintesi può essere utilizzato dalle unità di hydrotreating; il restante gas viene bruciato per produrre vapore o energia.

Combustibile solido

Sono disponibili diverse tecnologie per trasformare gli asfalteni in combustibile solido. Tuttavia, si tratta in genere di processi che richiedono una manutenzione costosa, hanno una scarsa affidabilità e assorbono molta manodopera. Il nuovo processo AQUAFORM, proposto da Kellogg, Brown & Root, permette di produrre pellet solidi, stabili e facili da immagazzinare e trasportare. I pellet hanno un alto potere riscaldante e buone proprietà meccaniche. Il combustibile solido prodotto a partire da greggi pesanti e ricchi di zolfo ha un alto contenuto di zolfo e, pertanto, può essere utilizzato solo in caldaie dotate di depuratore dei gas di scarico o in bruciatori a letto fluidizzato, che usano calcare per catturare gli ossidi di zolfo dai prodotti della combustione. I potenziali

utilizzatori di questo tipo di combustibile sono i cementifici, le acciaierie, le unità di ossidazione parziale (gassificatori), le unità di coking e le compagnie elettriche.

Bibliografia generale

Abel-Halim T., Floyd R. (2004) *The ROSE process*, in: Meyers R.A. (edited by) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill.

Nelson S.R., Roodman R.G. (1985) *ROSE. The energy efficient bottom of the barrel alternative*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Houston (TX), 24-28 March.

ROSE™ process design manual, Kellogg, Brown & Root, Confidential desk manual.

Sprague S.B. (1986) *How solvent selection affects extraction performance*, in: *Proceedings of the National Petrochemical and Refiners Association annual meeting*, Los Angeles (CA), 23-25 March.

Bibliografia citata

Chang P.C., Murphy J.R. (1992) *Deasphalting*, in: McKetta J.J. (edited by) *Petroleum processing handbook*, New York, Marcel Dekker.

Ray Floyd

Kellogg, Brown & Root
Houston, Texas, USA

7.2

Idroconversione dei residui

7.2.1 Inquadramento e fondamenti

L'evoluzione della legislazione ambientale in vari paesi ha reso difficilmente commerciabili residui e oli pesanti aventi elevata viscosità ed elevati livelli di contaminanti (frazioni ad alto tenore di polinucleari aromatici, asfalteni, zolfo, azoto, metalli). Ciò ha creato le premesse per lo sviluppo di processi di idroconversione, atti a trasformare tali residui in prodotti più pregiati o comunque ambientalmente più compatibili.

I principali obiettivi dei processi di *upgrading* dei residui sono: il pretrattamento della carica per altre unità di conversione, l'incremento dei distillati e la produzione di carburanti a basso contenuto di zolfo (Le Page *et al.*, 1992; Dickenson *et al.*, 1997).

Tradizionalmente, questa tipologia di processo è classificata secondo due linee: tecnologie basate sulla riduzione del contenuto di carbonio (*carbon rejection*) e tecnologie di addizione di idrogeno (*hydrogen addition*). Alla prima classe appartengono processi tipicamente termici nati già nella prima metà del secolo scorso, come il coking, la deasfaltazione e il visbreaking. Tali processi, pur offrendo vantaggi di flessibilità e di bassi costi, producono distillati di modesta qualità e residui di basso valore (olio combustibile, coke, asfalto; v. cap. 7.1). Alla seconda classe appartengono i più recenti processi catalitici di idroconversione dei residui, che aumentano il rapporto H/C senza coprodurre frazioni a più alto contenuto di carbonio, con l'ulteriore vantaggio di ridurre anche il contenuto di contaminanti.

Nel cap. 1.1 viene mostrato l'inserimento dei citati processi nei principali schemi di raffineria. Va ricordato che anche i processi di cracking catalitico possono essere parzialmente alimentati con residui (O'Connor *et al.*, 1991). I processi di idroconversione oggi disponibili differiscono soprattutto per le tipologie dei reattori, per le condizioni operative e per i sistemi catalitici impiegati.

Reazioni e catalizzatori

I processi di idroconversione dei residui, sia termici sia catalitici, sono caratterizzati dal fatto di operare in condizioni generalmente severe, soprattutto riguardo a temperature e pressioni. Le velocità spaziali, generalmente basse, sono ovviamente legate all'ottimizzazione delle condizioni operative in funzione delle caratteristiche delle cariche e dei prodotti obiettivo.

Le reazioni di idrodesolforazione (HDS), idrodeazotazione (HDN) e idrodemetallizzazione (HDM) sono catalitiche e dello stesso tipo di quelle considerate in altre parti del volume (v. capp. 3.1 e 6.2), con la differenza che sono riferite a molecole a più alto peso molecolare e più complesse. Lo zolfo è nei residui prevalentemente sotto forma di solfuri (ponti zolfo negli asfalteni) o di composti tiofenici. I primi sono suscettibili di decomposizione termica, causa la bassa energia del legame C-S, mentre la decomposizione dei tiofeni, comunque catalitica, può avvenire con o senza uno stadio preliminare di deidrogenazione. Tale stadio è sempre presente per la conversione dei composti azotati (v. cap. 3.1).

L'idrodemetallizzazione è normalmente termocatalitica, preceduta dalla parziale idrogenazione e decomposizione degli asfalteni e delle porfirine, con produzione di solfuri dei metalli pesanti, tipicamente vanadio e nichel. La vita e le prestazioni dei catalizzatori usati nell'idrometallizzazione sono fortemente condizionate da fenomeni di inibizione e di occlusione fisica dei pori.

Le reazioni di idrogenazione, generalmente catalitiche, sono mirate alla conversione, ma coinvolgono anche le olefine e i radicali liberi che si formano per cracking termico, riducendo significativamente le reazioni di policondensazione (e quindi di formazione di coke) che tuttavia sono sempre presenti. Importanti sono anche le reazioni di trasferimento di idrogeno fra le varie strutture idrocarburiche in soluzione (aromatici, cicloalifatici, paraffine) e fra queste e i radicali liberi.

Le reazioni di cracking e condensazione sono invece soprattutto termiche e portano alla formazione sia di prodotti più leggeri sia di poliaromatici precursori del coke. Esempi di reazioni sono riportate, oltre che in altre parti del volume (v. capp. 3.1 e 6.2 e par. 7.2.2), anche in letteratura (Leprince, 2001).

Le reazioni catalitiche sopra citate sono esotermiche, mentre quelle termiche di cracking sono endotermiche. Il processo globale di idroconversione è comunque esotermico.

Le complesse caratteristiche chimiche e fisiche dei residui e la simultanea presenza di reazioni termiche e catalitiche rendono estremamente complessa un'analisi cinetica dei processi chimici coinvolti. Le reazioni di cracking termico e di policondensazione diventano importanti al di sopra di 400-420 °C, soprattutto con cariche ricche di asfalteni; in tali condizioni servono alte pressioni di idrogeno per stabilizzare i radicali liberi e idrogenare gli anelli aromatici.

La forma fisica del catalizzatore, in termini di dimensioni delle particelle e di struttura, gioca un ruolo importante sia all'interno di uno stesso processo sia nelle diverse tipologie di processi. La principale distinzione riguarda i catalizzatori supportati (analoghi a quelli usati, per esempio, nei processi di hydrotreating), con diametro compreso in genere tra 0,8 e 3 mm, e i catalizzatori usati invece in forma di microparticelle disperse. I catalizzatori supportati sono impiegati nei processi a letto fisso, a letto mobile e a letto espanso (*ebullated bed*).

Molto spesso, in uno stesso processo si usano successivamente almeno due tipi di differenti catalizzatori, con funzioni diverse: tipica è la sequenza di uno o più catalizzatori di HDM, posti a 'protezione' dell'efficienza dei processi catalitici successivi. Spesso vengono preceduti da un letto di materiale di protezione a larga porosità, con la funzione di trappola o filtro per le particelle solide presenti nella carica: composti del ferro, NaCl, particelle carboniose o inorganiche di vario tipo, sedimenti,

tab. 1. Esempio di catalizzatori supportati per la conversione dei residui

	Precatalizzatore (filtro)	Catalizzatore	
		HDM	HDS
Forma fisica	sfere*-anelli	estruso-sfere*	estruso
Diametro (mm)	3-10	0,8-3	0,8-1,6
Area superficiale (m^2/g)	<1	80-180	160-250
Diametro medio pori (Å)	10^5-10^6	200-1.000	80-200
Fase attiva catalitica	nessuna	NiMo	NiMo-CoMo

* più adatte per i letti mobili

tab. 2. Principali tipi di processi per la idroconversione dei residui (2005)

Tipo di reattore	Catalizzatori	Processo
Letto fisso	NiMo-CoMo	Axens (Hyvahl) Chevron (RDS/VRDS) Exxon Shell (RHU) UOP (RCD/Union Fining)
Letto mobile	NiMo-CoMo	Shell (Hycon) Chevron (OCR) Axens (Hyvahl-M)
Letto espanso (*ebullated bed*)	NiMo-CoMo	Axens (H-Oil) ABB Chevron Lummus (LC-Fining)
Slurry (*entrained bed*)	MoS_2	Veba (VCC) Petrocanada (Canmet) Exxon (Microcat) Eni (EST)

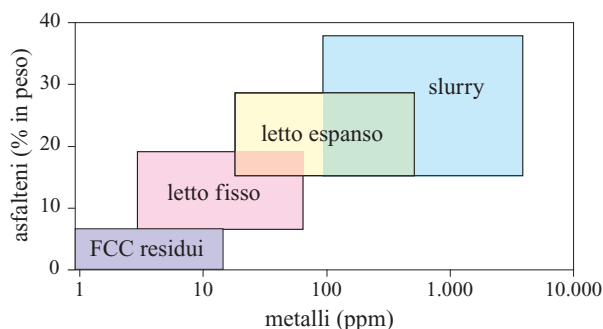



fig. 1. Tipiche finestre operative delle tecnologie per la conversione dei residui, incluso, per confronto, il cracking catalitico (FCC).

ecc. La **tab. 1** mostra alcune caratteristiche di un tipico materiale catalitico utilizzato industrialmente.

La porosità dei catalizzatori HDM deve essere sufficientemente elevata, in termini di dimensioni dei pori e di capacità di adsorbimento, onde permettere l'accesso alle grandi molecole e intrappolare poi i solfuri metallici che si formano. Inoltre il supporto (per esempio, allumina) deve avere la minima acidità possibile. Considerati i meccanismi cui si è fatto cenno, questi catalizzatori possono operare a temperature superiori rispetto ai catalizzatori HDS. Questi ultimi devono avere anche la capacità di promuovere reazioni di HDN, idrogenazione e hydrocracking; allo scopo, il sistema Ni-Mo può essere preferito a quello Co-Mo.

I catalizzatori in fase dispersa, impiegati nei processi *slurry* (v. oltre) sono costituiti da particelle molto piccole che vengono iniettate in una fase fluida o sono formate *in situ* a partire da un precursore; il catalizzatore resta inglobato (*entrained*) nell'effluente, che esce non convertito dal reattore e può venire con esso riciclato.

Un esempio è il naftenato di molibdeno che, per interazione termica nel reattore, si trasforma in particelle di solfuro associate a una matrice idrocarburica (circa 1 mμ di diametro). Nonostante l'elevata area superficiale, l'attività è generalmente inferiore a quella dei catalizzatori supportati. L'impiego di questi catalizzatori a temperature relativamente elevate causa minori problemi di agglomerazione e perdite di carico; essi hanno, inoltre, una buona capacità di bloccare i radicali liberi, riducendo così le reazioni di policondensazione.

Processi

Il tipo di reattori, nonché il numero e la sequenza, differenziano tra loro i vari processi, come mostrato nella

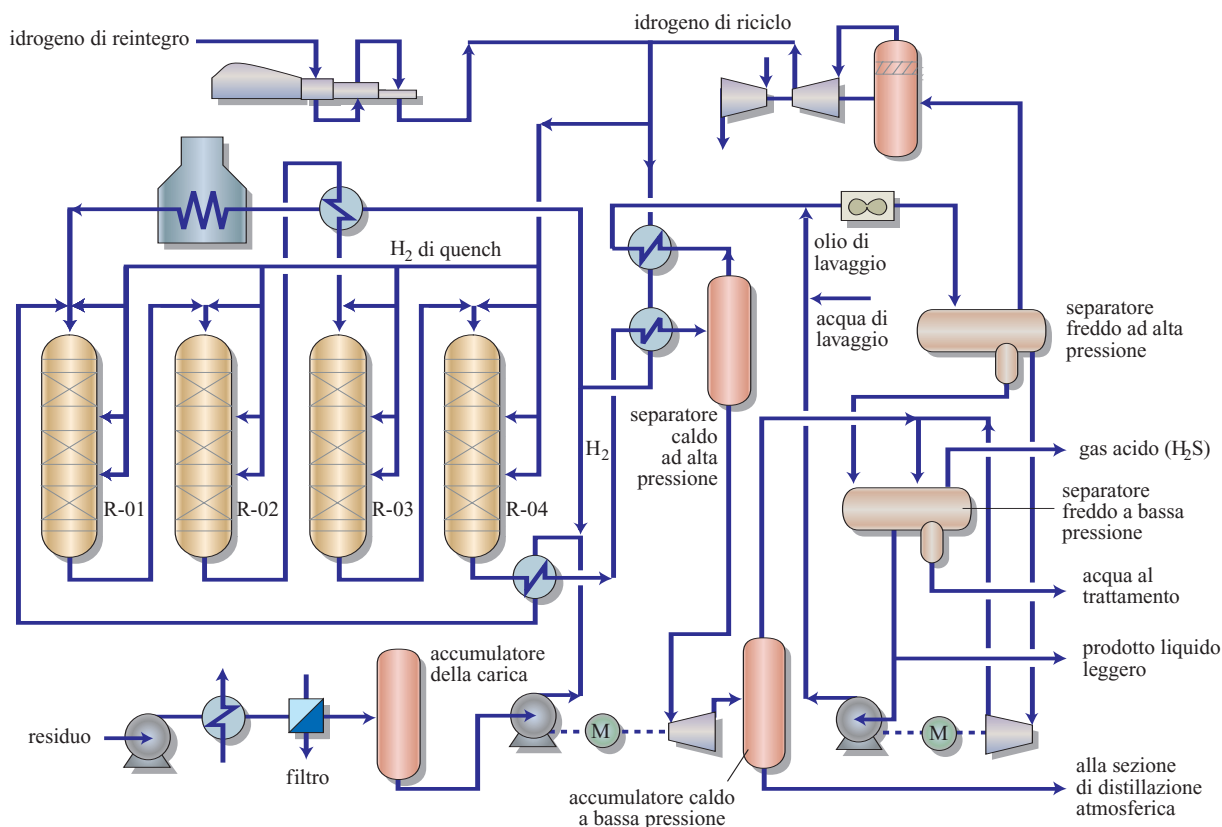



fig. 2. Schema del processo a letto fisso RHU (Shell). Le fasi HDM e HDS sono realizzate, rispettivamente, nei reattori R-01/R-02 e R-03/R-04.

tab. 2 (Leprince, 2001; Anonymous, 2002; Meyers, 2004). La **fig. 1** mostra indicativamente la collocazione ritenuta ottimale delle varie tecnologie in funzione dei principali contaminanti (asfalteni e metalli) contenuti nell'alimentazione.

I processi a letto fisso (i più diffusi alla fine del Novecento), pur validi, non sembrano in grado di trattare convenientemente alimentazioni ad alto contenuto di asfalteni, metalli e altri eteroatomi, soprattutto per problemi di disattivazione dei catalizzatori.

Le tecnologie del tipo *ebullated bed* forniscono buone prestazioni anche con cariche relativamente pesanti. I processi slurry, che operano con catalizzatori dispersi, promettono buone prestazioni di upgrading della carica, insieme a una notevole flessibilità.

Processi a letto fisso e a letto mobile

I processi a letto fisso sono tradizionalmente caratterizzati dalla presenza degli stadi di HDM e di cracking parziale più lo stadio di HDS, come nell'esempio mostrato in **fig. 2** (Giavarini, 1999).

I reattori, del tipo a gocciolamento (*trickle flow*), hanno normalmente grandi dimensioni a causa delle basse velocità spaziali e delle notevoli quantità di catalizzatori necessarie. La temperatura, che aumenta dall'alto verso il basso a causa dell'esotermicità delle reazioni, viene controllata mediante l'immissione di gas di quench. Le temperature normalmente non superano 400-420 °C e le pressioni raggiungono 160 bar. Le velocità spaziali, di solito basse, devono essere tali da assicurare un sufficiente bagnamento del catalizzatore.

Nei processi a letto mobile, relativamente meno diffusi, l'alimentazione e l'idrogeno possono circolare in equicorrente, come nello schema semplificato di **fig. 3**, e in controcorrente. Anche in questi processi i reattori del secondo stadio sono in genere a letto fisso. Il catalizzatore si muove verso il basso solo durante le operazioni di estrazione (dal fondo) di parte del catalizzatore esaurito. La leggera espansione del catalizzatore, sotto forma di sferette, causata dal flusso della carica, crea qualche problema di attrito e usura meccanica. A fronte di questo svantaggio e di una più complessa gestione, c'è il vantaggio di poter contare su cicli più lunghi di esercizio, rispetto al letto fisso.

Processi a letto espanso (ebullated bed)

I processi di questo tipo sono caratterizzati dal fatto che la circolazione di carica e idrogeno, dal basso all'alto, tiene in sospensione il catalizzatore (**fig. 4**); una pompa di ricircolazione dei prodotti liquidi regola l'espansione del letto; la pompa può essere posta all'esterno o all'interno del reattore (Parkash, 2003).

I reattori hanno grandi dimensioni, con altezze anche di 30 m e diametri fino a 5 m; il volume deve essere opportunamente aumentato per tenere conto dell'espansione del letto catalitico (circa 30-50%). Anche in questo caso non si può evitare un certo attrito tra le particelle del catalizzatore. Il flusso è agitato e non più a pistone come nei reattori a letto fisso; il profilo della temperatura è isotermo. Questo, insieme a una ridotta e controllabile caduta di pressione, è uno dei vantaggi di questo tipo di processi.

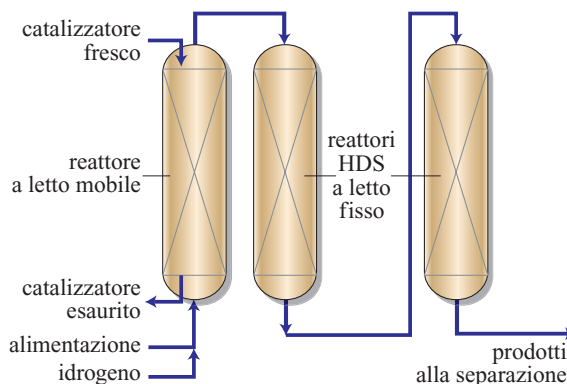



fig. 3. Sezione dei reattori di un processo a letto mobile.

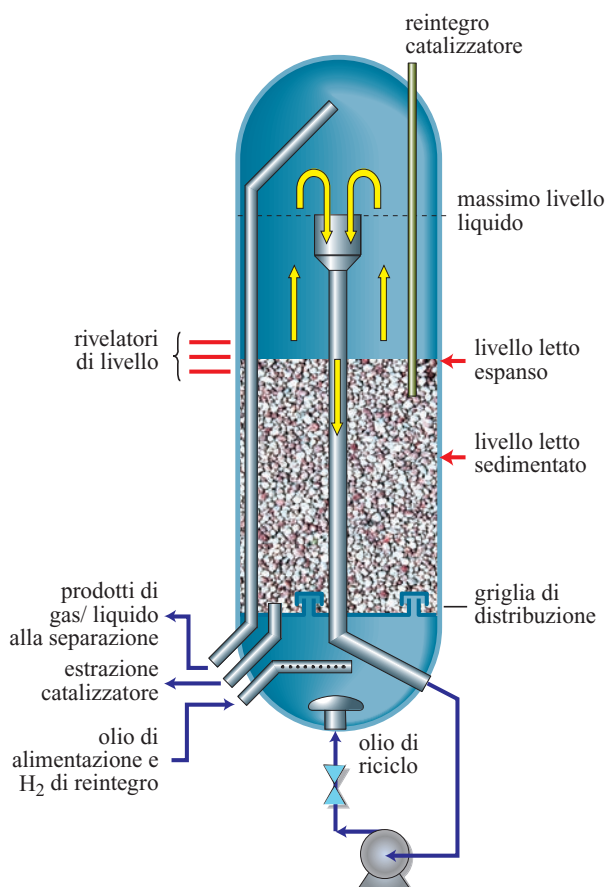
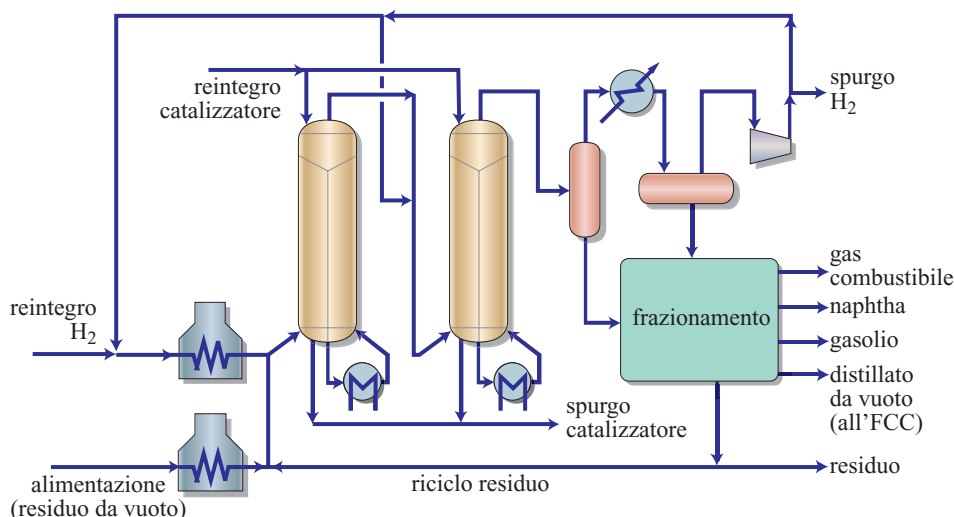



fig. 4. Schema di funzionamento del reattore tipo ebullated bed.

fig. 5. Schema semplificato del processo a letto espanso H-Oil (Axens).

Il catalizzatore può essere aggiunto e prelevato in modo sia continuo sia intermittente, evitando così variazioni nel tempo delle rese e della qualità dei prodotti, tipiche dei processi a letto fisso. Il consumo di catalizzatori è però maggiore rispetto al letto fisso, in quanto il catalizzatore prelevato si trova in vari stadi di saturazione e disattivazione. Anche l'operabilità del processo è più complessa. Ad alte conversioni, inoltre, la qualità del residuo è normalmente piuttosto scadente.

La **fig. 5** mostra lo schema del processo H-Oil (Axens) che fa uso di due reattori a letto espanso (Leprince, 2001). Essendo i tempi di permanenza minori di quelli del letto fisso, le temperature (390-450 °C) e, soprattutto, le pressioni (90-240 bar) sono più elevate; le velocità spaziali possono variare nell'intervallo 0,1-0,9 h^{-1}.

Processi slurry

Questi processi, ancor più di quelli a letto espanso, sono adatti a trattare residui con elevati contenuti di impurezza. L'impianto è costituito da uno o più reattori (anche a letto fisso) con circolazione di carica, idrogeno e catalizzatore (in fase dispersa) dal basso verso l'alto.

Il catalizzatore è generalmente costituito da solfuri di metalli (ferro e/o molibdeno) finemente dispersi, che vengono generati *in situ* per decomposizione di un precursore. Il catalizzatore non promuove il cracking, che è di tipo esclusivamente termico, mentre attiva le reazioni di desolforazione, quenching dei radicali e idrogenazione. La velocità di liquidi e gas deve essere sufficientemente alta da mantenere il catalizzatore disperso; per il resto le condizioni sono simili a quelle della precedente classe di processi.

I processi in esame spesso sono ancora alla scala pilota o preindustriale (v. ancora tab. 2). Un recente processo, sviluppato da Eni e denominato EST (Eni Slurry Technology), si distingue perché combina lo stadio di HDM/HDN/HDS su catalizzatore MoS_2 con una operazione di deasphalting e riciclo degli asfalteni e, opzionalmente, dell'olio deasfaltenato (deasfaltato). Tale processo è anche caratterizzato da elevate conversioni e buona qualità dei prodotti, senza coproduzione di olio combustibile.

Bibliografia citata

Dickenson R.L. *et al.* (1997) *Refiner options for converting and utilizing heavy fuel oil*, «Hydrocarbon Processing», February, 57.

Giavarini C. (1999) *Guida allo studio dei processi petroliferi e petrolchimici*, Roma, Siderea.

Le Page J.F. *et al.* (1992) *Resid and heavy oil processing*, Paris, Technip.

Leprince P. (edited by) (2001) *Conversion processes*, Paris, Technip.

Meyers R.A. (editor in chief) (2004) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill.

O'Connor P. *et al.* (1991) *Improve resid processing*, «Hydrocarbon Processing», November, 76-84.

Parkash S. (2003) *Refining processes handbook*, Amsterdam, Elsevier.

Refining processes handbook 2002 (2002) «Hydrocarbon Processing», November, 85-142.

Carlo Giavarini

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali, delle Materie Prime e Metallurgia
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

7.2.2 Processo LC-Fining

Il processo di idroconversione dei residui LC-Fining è stato sviluppato specificatamente con l'obiettivo di sottoporre a hydrocracking le correnti idrocarburiche più difficili da trattare, pesanti e di minor pregio (residui di petrolio greggio, oli pesanti da sabbie bituminose, oli di schisto, estratti di carbone raffinato mediante solvente, ecc.), a livelli di conversione dei residui fino a oltre l'80%.

Il processo LC-Fining, se combinato con un sistema integrato di hydrotreating/hydrocracking a letto fisso e operante su frazioni ad ampio taglio, produce prodotti finiti di alta qualità, senza significative quantità di sottoprodotti indesiderati.

I requisiti del processo di miglioramento della qualità del residuo dovrebbero includere la capacità di: *a*) gestire elevati calori di reazione per mezzo di un uso efficace del volume del reattore; *b*) operare su materiale estraneo senza che abbiano luogo ostruzioni; *c*) provvedere a una distribuzione uniforme e a un efficiente contatto dei reagenti; *d*) essere operativo per lunghi periodi di tempo senza interruzioni. La natura del processo LC-Fining lo rende perfettamente adatto alla conversione dei residui in prodotti più leggeri e di maggior pregio. È possibile adattare il processo secondo la natura del prodotto di partenza, il grado di conversione e le qualità richieste del prodotto, in particolar modo per la produzione di oli combustibili di alta qualità a basso contenuto di zolfo e con una buona stabilità durante il trasporto in condotta, ovvero di greggi sintetici di alta qualità.

Il processo si basa su una tecnologia che fu inizialmente sviluppata e dimostrata commercialmente dalla Cities Service e, in seguito, migliorata e affinata dalla ABB Lummus Global, dalla BP (in passato Amoco Oil Company) e dalla ChevronTexaco Corporation. Con questo processo, le alimentazioni costituite da olio pesante (inclusi i gasoli, il residuo della distillazione atmosferica e sotto vuoto, le frazioni liquide ottenute da carbone, asfalto, bitumi da sabbie bituminose e olio di schisto), vengono idrogenate e trasformate in un'ampia gamma di prodotti più leggeri e di maggior pregio, come per esempio la naphtha, i distillati leggeri e intermedi, i gasoli atmosferici e da vuoto. I prodotti possono essere usati come olio combustibile, greggio sintetico o alimentazione per coking, visbreaking, deasphalting con solvente o cracking catalitico del residuo. È possibile variare le condizioni di funzionamento, l'attività e il tipo di catalizzatore per ottenere la desiderata conversione in idrocarburi, la riduzione del residuo carbonioso conradson (CCR, Conradson Carbon Residuum), la desolforazione e la demetallizzazione dei residui petroliferi.

Chimica del processo

I residui e gli oli pesanti differiscono dai distillati in quanto contengono asfalteni e altre strutture aromatiche altamente polinucleari di elevato peso molecolare, insieme a componenti che formano coke e che comprendono il residuo carbonioso e i composti organo-metallici (con nichel e vanadio). Gli asfalteni hanno un effetto marcato sulla chimica dell'hydrocracking che, come risultato, porta alla deposizione del carbonio e dei precursori del coke sul catalizzatore. Tali deposizioni incidono pesantemente sull'attività del catalizzatore, principalmente a causa delle reazioni di condensazione e di polimerizzazione durante la conversione dei residui (soprattutto a livelli più elevati di conversione).

Si esegue l'hydrocracking dei residui a temperature e a pressioni relativamente alte in presenza di idrogeno e di un catalizzatore in grado di idrogenare i prodotti e impedire la polimerizzazione dei radicali liberi al procedere delle reazioni di cracking.

Il catalizzatore è composto da una combinazione di metalli che favoriscono l'idrogenazione (per esempio, cobalto e molibdeno, o nichel e molibdeno) depositati su un supporto di allumina.

Le due reazioni più importanti che avvengono nell'hydrocracking del residuo, cioè il cracking termico con formazione di prodotti più leggeri e l'eliminazione catalitica dei contaminanti dell'alimentazione, in genere richiedono temperature operative fra 385 e 450 °C, pressioni parziali di idrogeno fra 7,50 e 15,00 mPa e velocità spaziali con valori da 0,1 a 0,8 vol h^{-1}.

Le reazioni chimiche nel processo di idroconversione dei residui vengono suddivise in tre categorie principali: cracking di molecole di grandi dimensioni seguito da saturazione (eliminazione di radicali liberi); eliminazione degli eteroatomi (S, N, O); demetallizzazione (eliminazione del vanadio, del nichel e dei metalli in traccia). Le reazioni chimiche tipiche che avvengono durante l'idroconversione sono illustrate in **fig. 1.**

I composti presenti nel residuo sono classificati generalmente come oli, resine e asfalteni. Gli asfalteni sono composti ad alto peso molecolare che di solito presentano

idrodesolforazione

(dibenzotiofene) + $2H_2$ → (bifenile) + H_2S

idrodeazotazione

(chinolina) + $7H_2$ → (propilcicloesano, C_3H_7) + NH_3

hydrocracking

$C_n—C—C—C—C_m + H_2 \rightarrow C_n—C(C)—C + C_m$

(C_6H_{13}, C_2H_5 antracene) + $7H_2$ → $C_3H_7—CH(CH_3)_2$ + (etilbenzene, C_2H_5) + (etilcicloesano, C_2H_5)

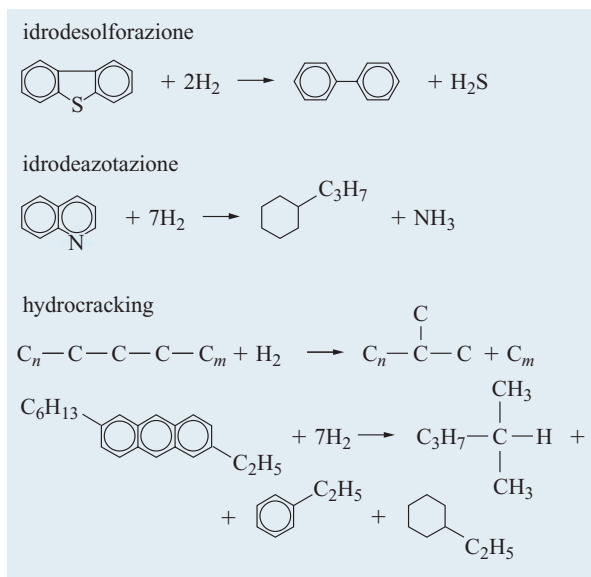



fig. 1. Tipiche reazioni chimiche nell'idroconversione dei residui.

una elevata concentrazione di zolfo, azoto, metalli e aromatici polinucleari altamente condensati.

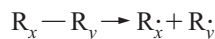
L'eliminazione dell'azoto, in generale, è molto più difficile rispetto a quella della zolfo. Alcuni composti azotati nelle reazioni di cracking vengono semplicemente convertiti in composti azotati a più basso intervallo di ebollizione piuttosto che trasformati in NH_3.

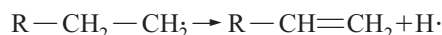
Le più alte concentrazioni di metalli (V e Ni) si riscontrano principalmente nella frazione di asfalteni: si rileva una presenza di metalli, più limitata, anche nella frazione di resine. La frazione degli oli tende a essere quasi priva di metalli. I metalli vengono eliminati come solfuri metallici. Al contrario di zolfo e azoto, che vengono convertiti e 'fuoriescono' come H_2S e NH_3, il vanadio e il nichel eliminati vengono adsorbiti sul catalizzatore. È noto che tali metalli ostruiscono i pori del catalizzatore, causandone la disattivazione.

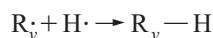
Sulla velocità di formazione del sedimento e, di conseguenza, sull'operatività del reattore e sui limiti di conversione dei residui incidono molti fattori, quali: *a*) il contenuto di asfaltene; *b*) la reattività CCR; *c*) la severità termica (conversione); *d*) il tipo e l'attività del catalizzatore; *e*) la pressione parziale dell'idrogeno; *f*) il tipo e la quantità dei diluenti; *g*) il contenuto di resine; *h*) la temperatura del reattore. Di questi fattori, i primi sei sono quelli che hanno la maggior influenza. Molti test eseguiti in impianti pilota hanno dimostrato che la formazione dei precursori del sedimento (cioè del coke) è direttamente proporzionale al contenuto di asfaltene dell'alimentazione e inversamente proporzionale alla reattività CCR.

Spesso la natura e l'origine dei precursori del coke non sono note con precisione. Tuttavia, è stato ipotizzato un meccanismo della loro formazione nei processi che prevedono il cracking termico oltre all'hydrocracking e all'idrogenazione, come per esempio il processo LC-Fining, descritto dalla seguente chimica di reazione:

- cracking termico con formazione di radicali liberi

$$R_x—R_y \rightarrow R_x\cdot + R_y\cdot$$

- reazione di radicali liberi per formare olefine o asfalteni

$$R—CH_2—CH_2\cdot \rightarrow R—CH{=}CH_2 + H\cdot$$
$$R—CH_2—CH_2\cdot + R_x\cdot \rightarrow R—CH_2—CH_2—R_x$$

- eliminazione (recapping) di radicali liberi tramite idrogenazione

$$R_y\cdot + H\cdot \rightarrow R_y—H$$

A temperature elevate, le reazioni di cracking termico generano varie specie di radicali liberi a causa della rottura dei legami carbonio-carbonio. Tali radicali liberi possono reagire con l'idrogeno in presenza del catalizzatore per formare prodotti stabili. Questa reazione predomina nel processo LC-Fining, dove vengono sempre mantenute elevate pressioni parziali di idrogeno. Se non si mantengono condizioni adatte, i radicali liberi potrebbero combinarsi anche con altri radicali liberi per formarne altri ancora di peso molecolare più elevato. Questa reazione a catena può continuare fino a che si producono specie insolubili di peso molecolare molto alto (precursori del coke/sedimenti). Quando si aumenta la temperatura per ottenere conversioni più elevate, la velocità di generazione dei radicali liberi, e di conseguenza dei precursori del coke, può aumentare, provocando separazione di fase e potenziale instabilità nel reattore se si oltrepassa il limite di solubilità.

È possibile controllare i precursori del coke (sedimenti organici) in tre modi: minimizzando o eliminando la loro formazione mediante pressioni parziali di idrogeno estremamente elevate o un catalizzatore molto attivo; mantenendo in soluzione i precursori del coke, per aggiunta di diluenti aromatici; eliminando dal sistema i precursori del coke.

Il catalizzatore e i diluenti aromatici utilizzati nel processo sono perfettamente in grado di controllare la formazione dei precursori del coke. È possibile ottenere la continua rimozione di questi ultimi (per mezzo di filtrazione, centrifugazione, ecc.) dal loop del reattore tramite il riciclo dei prodotti di fondo e l'eliminazione dei precursori del coke dalla corrente di riciclo, con un approccio pilota sperimentato e brevettato dalla Lummus per il processo LC-Fining ad alta conversione.

Catalizzatori e cinetiche di reazione

Esiste una serie di catalizzatori per l'impiego nelle unità LC-Fining. I catalizzatori di prima generazione in commercio avevano un'adeguata attività di idrodeme-

tallizzazione (HDM, Hydrodemetallization) – idrodesolforazione (HDS, Hydrodesulphurization) con livelli accettabili di depositi. Questi catalizzatori erano meno costosi rispetto a quelli sviluppati più di recente ed erano caratterizzati da una maggiore capacità di controllo dei depositi e di eliminazione delle sostanze contaminanti. I catalizzatori di nuova generazione sono necessari per produrre oli combustibili a basso contenuto di zolfo (dai residui da vuoto), caratterizzati da un contenuto di zolfo intorno all'1% del peso totale, con livelli di depositi minimi (≤0,15 del peso totale in %) per la stabilità nel trasporto in condotta. L'altro requisito di un buon catalizzatore LC-Fining è quello di mantenere una operabilità e una stabilità del reattore migliori per conversioni ad alta temperatura di residui pesanti.

I catalizzatori per l'hydroprocessing dei residui sono piccoli pellet cilindrici, estrusi (di dimensioni lineari da 8 a 16 mm), a base di allumina. I pellet vengono impregnati di metalli attivi (Co, Ni, Mo, W e altri materiali prodotti e commercializzati su licenza con esclusiva) che hanno una buona attività di idrogenazione, demetallizzazione, desolforazione e controllo dei sedimenti. I processi di fabbricazione dei catalizzatori sono progettati in modo da controllare proprietà fisiche e meccaniche quali: *a*) la dimensione (lunghezza e diametro); *b*) la resistenza all'usura; *c*) la resistenza allo schiacciamento; *d*) la distribuzione della dimensione dei pori; *e*) il volume dei pori; *f*) l'effettiva area superficiale. La complessa natura del 'sito attivo', la dispersione e la distribuzione degli attivatori e dei promotori influiscono sulla prestazione del catalizzatore.

Il controllo e la distribuzione delle dimensioni dei pori sono fattori chiave per influenzare il comportamento e la formulazione dei catalizzatori di conversione dei residui. Le dimensioni dei pori devono essere abbastanza grandi da permettere la diffusione delle grandi molecole di asfalteni che devono essere convertite. Purtroppo, all'aumentare del diametro dei pori, l'area superficiale e l'attività di idrogenazione diminuiscono. La diffusione di molecole di grandi dimensioni è ulteriormente ridotta dall'ostruzione dell'apertura dei pori dovuta al deposito di carbonio e all'accumulo dei solfuri metallici di vanadio e nichel che vengono rimossi dal residuo. I solfuri metallici si formano per effetto dello stato ossidativo del catalizzatore nell'ambiente del reattore (reazioni di presolforazione con lo zolfo in oli pesanti, ecc.).

I catalizzatori vengono inoltre ottimizzati per funzioni specifiche, come per esempio l'eliminazione di metalli e di zolfo, la riduzione del residuo carbonioso e l'alta conversione, mentre mantengono un prodotto pulito con un basso contenuto di sedimenti organici. Il sistema catalitico sviluppato dalla BP per la sua unità LC-Fining a Texas City utilizza un catalizzatore brevettato di demetallizzazione nel primo reattore e un catalizzatore di desolforazione Ni/Mo a elevata attività nel secondo e nel terzo reattore.

Uno dei fattori chiave del processo LC-Fining consiste nell'aggiunta di catalizzatore in controcorrente per ottimizzare l'impiego del catalizzatore stesso. Al terzo reattore viene aggiunto catalizzatore fresco, che poi viene riusato estraendolo e introducendolo nel secondo reattore. In seguito, il catalizzatore può essere usato una terza volta, estraendolo dal secondo reattore e aggiungendolo al primo. Questo utilizzo a cascata del catalizzatore consente di ottenere costanti di velocità di reazione più elevate e perciò un miglior uso complessivo del processo, basato sulla concentrazione di metalli nel catalizzatore esaurito scaricato dal primo stadio. Tale modalità di aggiunta/estrazione ha l'ulteriore beneficio di mettere in contatto il residuo maggiormente convertito con il catalizzatore più attivo. Ciò riduce la formazione di sedimenti nell'ultimo reattore e quindi permette di estendere i limiti di operabilità e di conversione del reattore.

La velocità alla quale il catalizzatore si disattiva durante l'hydrocracking degli oli residui è una funzione complessa di molti parametri che possono essere suddivisi in tre categorie distinte: la prima comprende le proprietà fisiche e chimiche del residuo che deve essere trattato; la seconda riguarda la natura del catalizzatore stesso; la terza è definita dalle condizioni operative (temperatura, velocità spaziale, pressione parziale dell'idrogeno, ecc.) impiegate per ottenere i livelli desiderati di conversione e desolforazione.

I metalli e il deposito di carbonio sono le cause più importanti della disattivazione del catalizzatore. Una reazione di demetallizzazione avviene simultaneamente alla desolforazione dei residui. I prodotti dall'hydrocracking dei residui hanno contenuti in nichel e vanadio marcatamente inferiori rispetto all'alimentazione all'unità. I metalli si accumulano sul catalizzatore causandone la disattivazione. È stata avanzata l'ipotesi che i composti organo-metallici semplicemente blocchino la superficie esterna del catalizzatore.

Le caratteristiche dell'alimentazione e la severità della conversione influenzano il deposito di carbonio sul catalizzatore. L'accumulo di carbonio è elevato in tutti gli schemi operativi e va da una percentuale in peso leggermente inferire al 10% per HDS di residuo atmosferico a basse temperature, a oltre il 40% per un'elevata conversione dei residui da vuoto. L'hydrocracking del residuo è, apparentemente, controllato dalla diffusione. È stato riscontrato che un catalizzatore di 8 mm ha una resa migliore rispetto a uno di 16 mm.

Le costanti di velocità di reazione forniscono la base fondamentale per il passaggio da un impianto pilota a un impianto industriale. Per quanto riguarda la conversione di idrocarburi, il progetto a partire dai dati dell'impianto pilota usa il modello dei reattori in serie a

mescolamento totale, dove la cinetica è descritta in termini di semplici espressioni di pseudoprimo ordine; la costante di velocità è data dalla seguente espressione:

$$k_{HC}=N\left[\left(\frac{100}{100-c}\right)^{1/N}-1\right]LHSV$$

dove k_{HC} è la costante di velocità del primo ordine per la conversione dell'idrocarburo, *LHSV* (Liquid Hourly Space Velocity) è la velocità spaziale oraria riferita al liquido, C è la conversione del residuo e N è il numero dei reattori a letto espanso in serie.

Per quanto riguarda la idrodesolforazione del residuo, la cinetica è di gran lunga più complessa rispetto a quella che si riferisce all'idrodesolforazione di composti solforati organici modello o, analogamente, di frazioni di petrolio a stretto intervallo di ebollizione (v. cap. 3.1). Negli studi pubblicati sulla cinetica dell'idrodesolforazione dei residui, è stato applicato uno di questi tre schemi:

- le reazioni possono essere descritte con semplici espressioni cinetiche del primo ordine;
- le reazioni possono essere descritte con due simultanee espressioni del primo ordine, una per lo zolfo facile da eliminare e l'altra per lo zolfo difficile da eliminare;
- le reazioni possono essere descritte usando un'espressione di pseudosecondo ordine.

In riferimento all'ultimo approccio e al modello di due reattori a mescolamento totale, è possibile ottenere un'espressione per la costante di velocità k_S del secondo ordine di idrodesolforazione. Una simile espressione è usata per valutare la costante di velocità del secondo ordine inerente alla riduzione del CCR.

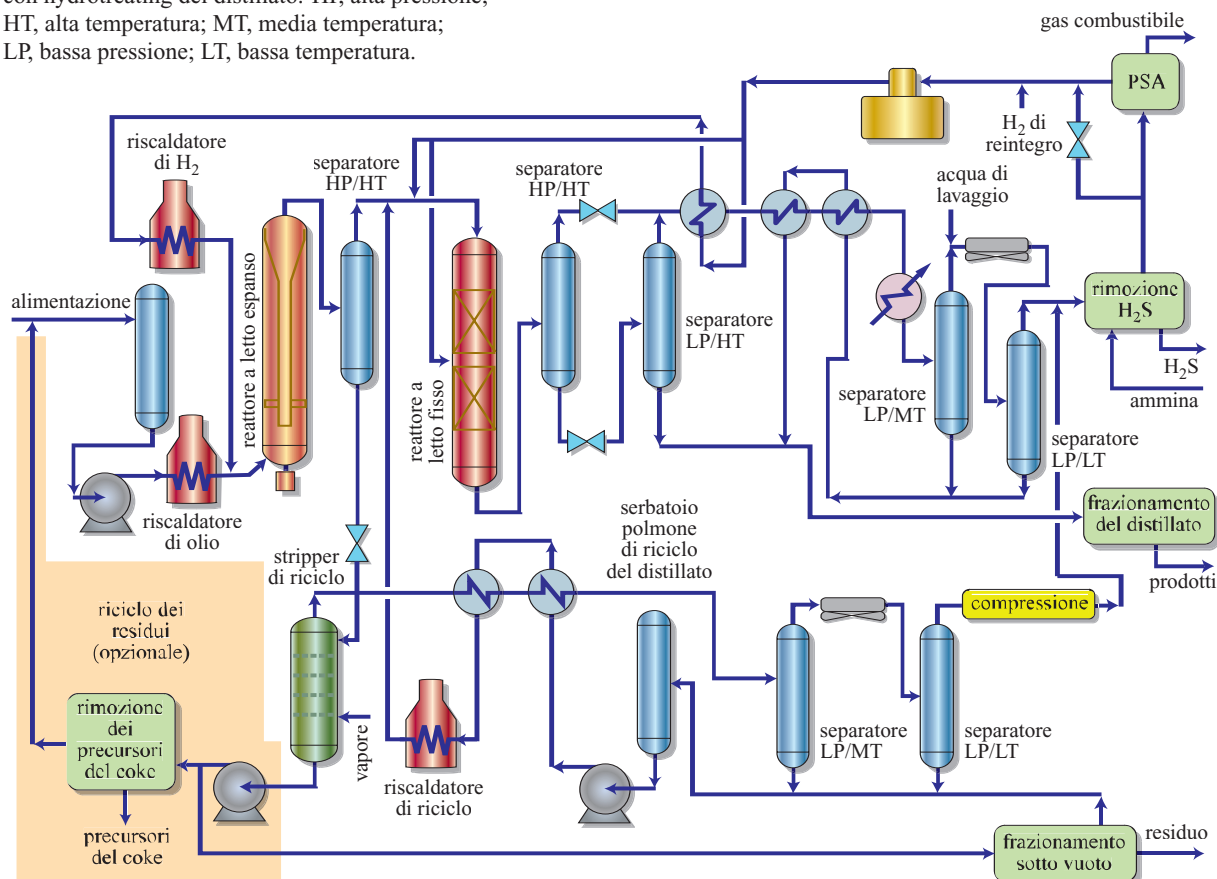
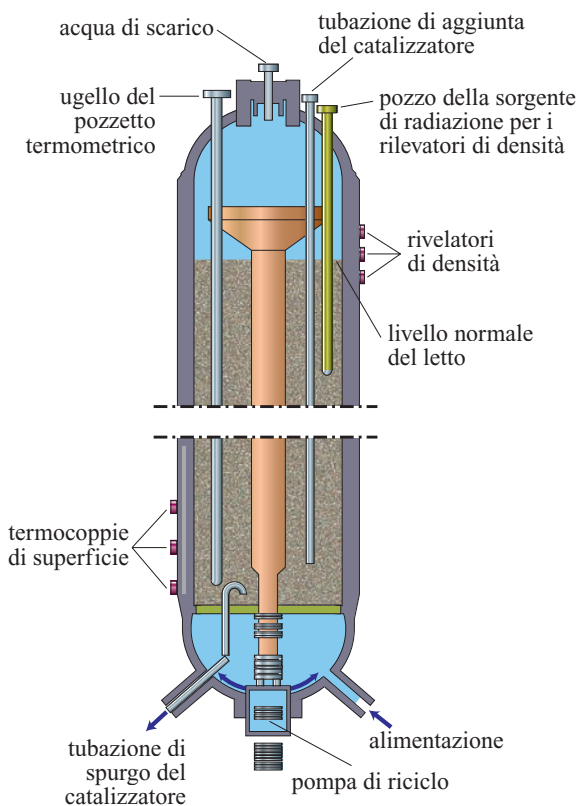
Per quanto riguarda la demetallizzazione, la costante di velocità è data da una semplice espressione di pseudoprimo ordine:

$$k_V \text{ o } k_{Ni}=2\text{WDSV}((\text{C}_f/\text{C}_p)^{0,5}-1)$$

dove k_V e k_{Ni} sono le costanti di velocità del primo ordine inerenti alla rimozione del vanadio e del nichel, WDSV (Weight Daily Space Velocity) è la velocità spaziale giornaliera riferita alla massa (m^3/g/giorno), C_f e C_p sono le concentrazioni delle specie di reagenti nell'alimentazione e nel prodotto.

Descrizione del processo

La **fig. 2** mostra lo schema semplificato di processo di un'unità LC-Fining combinata con un sistema di hydrotreating/hydrocracking a letto fisso.

fig. 2. Schema di processo: unità LC-Fining combinata con hydrotreating del distillato. HP, alta pressione; HT, alta temperatura; MT, media temperatura; LP, bassa pressione; LT, bassa temperatura.

L’olio di alimentazione e l’idrogeno vengono riscaldati separatamente, combinati e poi fatti passare nel reattore di hydrocracking LC-Fining (**fig. 3**). La nuova alimentazione di olio e l’idrogeno entrano dal fondo del reattore e attraversano in corrente ascendente un letto di catalizzatore dove, per effetto del tempo di permanenza, della temperatura e della pressione dell’idrogeno e con l’ausilio dei catalizzatori, l’olio alimentato subisce il cracking e viene idrogenato, per dare prodotti più leggeri e di maggiore qualità. Una parte del prodotto liquido proveniente da un grande recipiente di raccolta sulla sommità del reattore viene riciclato, attraverso il tubo discendente centrale, per mezzo di una pompa montata sul fondo del reattore. Questa corrente assicura la velocità necessaria a mantenere in movimento il catalizzatore in uno stato di letto espanso (*ebullated bed*) rispetto alla condizione di letto fisso. Inoltre, tale corrente aiuta a mantenere il reattore in condizioni quasi isoterme. Infatti, le reazioni di hydrocracking sono esotermiche e ciò comporta un aumento di temperatura dall’entrata all’uscita che dipende dal grado di conversione raggiunto dalla reazione. Tuttavia, a causa dell’effetto di miscelazione del riciclo interno, il letto opera essenzialmente in condizioni isotermiche. Il livello del catalizzatore viene monitorato e controllato per mezzo di rivelatori radioattivi di densità, dove la sorgente è contenuta all’interno del reattore e i rivelatori sono installati all’esterno. La temperatura è monitorata tramite termocoppie interne e in superficie. Il comportamento del letto espanso di catalizzatore è monitorato e controllato continuamente con rivelatori di densità e con misure di temperatura che verificano la giusta distribuzione di gas e di liquido in tutto il letto del catalizzatore. Deviazioni della temperatura al di fuori degli intervalli normali attesi, possibili indici di una cattiva distribuzione, agiranno sul sistema di controllo distribuito (DCS, Distributed Control System) in modo da attivare gli allarmi o dare inizio, secondo le necessità, all’arresto automatico del funzionamento degli scambiatori, dell’alimentazione di idrogeno e/o della sezione del reattore.

Il catalizzatore viene aggiunto ed estratto alternativamente per mantenere un’attività catalitica ben bilanciata senza dover fermare l’unità. I reattori possono essere disposti in serie, in modo che il prodotto dal primo reattore passi al secondo e, se necessario, a un terzo reattore. Dopo il reattore finale, il prodotto va in un separatore ad alta pressione e alta temperatura.

Prima dello scambio di calore, della rimozione dei condensati e della purificazione, si provvede ad abbassare la pressione del vapore che defluisce dal separatore. Il controllo del gas di riciclo a bassa pressione offre risparmi notevoli negli investimenti rispetto a un sistema convenzionale di purificazione del gas di riciclo ad alta pressione.

Dopo lo stripping, il liquido di riciclo viene pompato attraverso lo stadio di rimozione del precursore del coke (con un’operazione di separazione, come per esempio la centrifugazione, ecc.), dove vengono eliminate quantità molto piccole di idrocarburi pesanti insolubili o di solidi carboniosi. Il liquido di riciclo pulito passa poi nel recipiente di aspirazione della pompa di alimentazione. Il prodotto finale passa dalla parte superiore dell’unità di stripping di riciclo al frazionamento; l’olio pesante viene inviato dalla pompa di scarico dei residui dell’impianto di stripping al frazionamento sotto vuoto.

La corrente di vapore effluente dai reattori a letto espanso, il distillato recuperato dalla parte superiore dell’unità di stripping dell’olio pesante, il gasolio atmosferico recuperato nel prefrazionatore situato a monte dell’unità LC-Fining e il gasolio da vuoto recuperato nel frazionatore sotto vuoto vengono caricati in un sistema integrato hydrotreating/hydrocracking a letto fisso, operante su frazioni ad ampio taglio, posto immediatamente a valle rispetto all’ultimo reattore a letto espanso. La temperatura in entrata nel primo letto viene controllata regolando la quantità di calore estratto dalla corrente di vapore effluente dai reattori a letto espanso e la temperatura del liquido distillato è controllata da una miscela di idrogeno e liquido di quench (raffreddamento rapido). L’effluente dai reattori di hydrocracking viene separato in un vapore e in un distillato liquido pesante, che viene

fig. 3. Reattore LC-Fining.

convogliato al frazionatore del distillato idrotrattato. La corrente di vapore è trattata con ammina, purificata tramite un'unità di adsorbimento a oscillazione di pressione (PSA, Pressure Swing Adsorption) o tramite un'unità di separazione con membrane, ricompressa e fatta circolare di nuovo verso i reattori LC-Fining.

Il processo LC-Fining ad alta conversione (>80%) differisce dal processo di base in quanto si effettua il riciclo dei residui. Viene abbassata la pressione del liquido di riciclo, il quale passa all'unità di stripping di riciclo dove viene frazionato al giusto intervallo di ebollizione per tornare al reattore. In questo modo è possibile controllare la concentrazione dei residui nel reattore e, di conseguenza, la gamma dei prodotti di reazione.

Caratteristiche tecnologiche

Vari progressi nella tecnologia LC-Fining di idroconversione dei residui hanno notevolmente diminuito l'investimento di capitale e nello stesso tempo hanno aumentato le conversioni e ridotto le limitazioni del processo. Tali progressi includono: *a*) i sistemi di purificazione dell'H_2; *b*) il sistema integrato hydrotreating/hydrocracking a letto fisso; *c*) il dispositivo di separazione/stripping fra i reattori; *d*) la modifica del sistema di riciclo del liquido; *e*) il distributore di alimentazione sul fondo del reattore; *f*) il miglioramento del progetto del distributore del reattore.

Sistemi di purificazione dell'idrogeno

Nei primi progetti, per purificare il gas di riciclo veniva usato un sistema con olio raffinato e la percentuale massima di purezza ottenibile era dell'82%. Nel 1984 la Lummus sviluppò e brevettò un sistema di purificazione a bassa pressione di H_2, che da allora è stato utilizzato in tutte le unità operative commerciali. Con la purificazione a bassa pressione di H_2, il gas che esce dall'ultimo reattore viene immediatamente depressurizzato, raffreddato a bassa pressione e poi purificato in un'unità PSA. Il trattamento del gas consente di ottenere elevate purezze di idrogeno, che in generale superano il 97% in volume. In tal modo, si ottenne una riduzione sia delle portate di circolazione del gas di trattamento pari al 50-60%, sia della pressione di progetto del sistema di reazione pari al 10%, pur mantenendo ancora le pressioni parziali di idrogeno richieste. Questo cambiamento, unito alla sostituzione di un certo numero di apparecchiature ad alta pressione con altre a bassa pressione, ha ridotto in modo consistente il costo di investimento dell'unità. Tuttavia, con questo schema di purificazione a bassa pressione di H_2, il gas di riciclo doveva essere compresso di nuovo dalla bassa pressione alla pressione operativa del reattore, con un conseguente aumento del 25-30% nei consumi totali di energia elettrica.

Nel 1998 fu preso in considerazione l'uso di membrane per la purificazione del gas di riciclo; sono state così ottenute purezze del gas trattato con membrane confrontabili con quelle conseguibili con un sistema PSA. Le membrane permettono di avere la stessa riduzione di pressione del sistema di reazione e portate di circolazione del gas trattato più basse rispetto a un'unità PSA, ma con l'ulteriore beneficio che il gas di riciclo purificato è disponibile a pressioni più elevate. Pertanto, il gas di riciclo può essere ricompresso in un'unica fase di compressione invece delle due o tre fasi richieste dal sistema PSA, con una conseguente riduzione del 20% nel consumo complessivo di energia elettrica dell'unità. Inoltre, sulla base degli attuali prezzi delle attrezzature ad alta pressione, l'investimento con le membrane è leggermente inferiore rispetto a quello di un'unità PSA.

Usando gas di riciclo ad alta purezza, è possibile ottenere la pressione parziale di idrogeno desiderata con portate di gas di riciclo molto inferiori. Le basse portate di gas presentano infatti due benefici principali: riducono gli investimenti e la velocità e, di conseguenza, anche l'hold-up di gas nel reattore. In questo modo si ottiene un maggior tempo di permanenza del liquido per unità di volume di reattore, riducendo così il volume del reattore. L'uso di basse portate di gas trattato è previsto in tutte le unità operative commerciali LC-Fining, che funzionano con un rapporto idrogeno totale/idrogeno chimico che va da 2,5 a 3.

Sistema integrato hydrotreating/hydrocracking a letto fisso

Diversi progetti includevano un sistema integrato hydrotreating/hydrocracking a letto fisso immediatamente a valle dei reattori a letto espanso. In questi progetti, la corrente di vapore dai reattori a letto espanso nonché il distillato recuperato dalla testa dell'unità di stripping dell'olio pesante e i gasoli da distillazione atmosferica oppure da vuoto (VGO, Vacuum Gas Oils) vengono alimentati a un impianto hydrotreating/hydrocracking a letto fisso, che funziona essenzialmente allo stesso livello di pressione.

L'idrogeno in eccesso contenuto nel vapore uscente dal reattore a letto espanso è usato per l'hydrotreating delle frazioni distillate. Un'aggiunta di idrogeno, equivalente soltanto all'idrogeno chimico consumato nel reattore a letto fisso, viene introdotta come quench nei letti del secondo e del terzo catalizzatore.

Il vapore che esce dal reattore a letto espanso viene subito messo in contatto con i VGO in una torre di lavaggio, al fine di eliminare qualsiasi potenziale trascinamento di residui e di particelle fini di catalizzatore dal reattore a letto fisso. Includendo l'unità di hydrotreating a letto fisso all'interno del sistema di reazione LC-Fining, l'incidenza del sistema HP viene diminuita in maniera consistente. Inoltre, poiché l'idrogeno in eccesso nel vapore uscente dal reattore LC-Fining viene usato per l'hydrotreating dei distillati atmosferici e da LC-Fining,

si elimina la necessità di un'ulteriore compressione del gas di riciclo. Il risultato porta a una riduzione notevole di investimenti rispetto a un sistema hydrotreating/hydrocracking non combinato.

Separazione/stripping fra i reattori

Configurazioni di processo più recenti includono l'uso di un dispositivo separazione/stripping fra i reattori, che permette di ottenere maggiori capacità di liquido per una data sezione trasversale del reattore. Le velocità superficiali delle correnti gassose attraverso i reattori a valle vengono ridotte separando il vapore fra gli stadi di reazione e convogliandolo verso il separatore dell'effluente dal reattore finale. Tale progetto assicura un flusso parallelo di gas verso ciascuno stadio di reazione, mantenendo nello stesso tempo i vantaggi delle operazioni condotte in serie sul flusso liquido. In un'unità progettata in modo convenzionale, il vapore effluente dal reattore a monte si unisce a una corrente addizionale di gas proveniente dal trattamento/quench e tutto il vapore viene convogliato verso i reattori a valle.

Sistema di riciclo del liquido e distributore di alimentazione sul fondo del reattore

Un progetto modificato di sistema a due stadi per il riciclo del liquido ha aumentato la conversione (di circa il 4%) nel reattore e minimizzato gli imprevisti associati all'espansione del letto tramite pompa di riciclo. È stato sviluppato in seguito un nuovo progetto del sistema di riciclo, che ha permesso di operare a capacità e portate ancora maggiori del gas di trattamento.

Nel 1985-86 venne aggiunto ai reattori LC-Fining un distributore di alimentazione sul fondo. Esso permette di miscelare meglio l'olio di alimentazione, il gas e l'olio di riciclo assicurando, allo stesso tempo, una migliore distribuzione dell'olio e del gas all'interno del sistema di riciclo/riser.

Miglioramento nel progetto del distributore del reattore

Il distributore a griglia del reattore primario è del tipo a bolla con riser a fessura per distribuire omogeneamente il vapore e il liquido. Ciascun riser contiene una sede a sfera per impedire il flusso di ritorno del catalizzatore sotto la griglia sul fondo del reattore, nel caso in cui si dovesse fermare la pompa di riciclo. La sede contiene un piccolo incavo a V per permettere all'olio di defluire dal reattore.

L' Amoco Oil Company ha sostanzialmente rimodellato la griglia distributrice con flusso freddo, portando all'installazione di opportuni discendenti per il catalizzatore. È stato constatato che, mantenendo un ambiente del reattore più pulito e aumentando la lunghezza del ciclo di lavoro fra due fermate successive, si riduceva il rischio di un deposito di catalizzatore localizzato vicino alla parete.

Flessibilità di processo

L'unità LC-Fining è dotata di una grande flessibilità intrinseca per adeguarsi alle variazioni nella qualità e nella carica dell'alimentazione, nella qualità del prodotto e nella severità delle condizioni operative di reazione (temperatura, velocità spaziale, conversione, ecc.). Tale flessibilità è un risultato diretto del sistema reattoristico a letto catalitico espanso. In un'unità a letto espanso, se aumenta il contenuto di metalli o di zolfo dell'alimentazione, la qualità del prodotto viene mantenuta aumentando il consumo del catalizzatore.

Il trattamento di residui a letto espanso, messo in funzione dalla Cities Service Oil Company per prima nel mondo, ha utilizzato questa flessibilità per trattare i residui atmosferici, l'olio pesante di riciclo FCC (Fluid Catalytic Cracking), i residui del processo di deasphalting con propano e i residui da vuoto.

Nel progetto si prevede normalmente una flessibilità operativa sufficiente per permettere all'unità di funzionare in futuro con il riciclo dei residui da vuoto, ponendo così le premesse per opzioni che incrementino o la conversione o la potenzialità produttiva dell'unità.

Le unità LC-Fining hanno trattato un'ampia gamma di oli pesanti. Per esempio, l'unità BP tratta molti residui da vuoto della peggiore qualità esistente, inclusi quelli messicani, venezuelani e mediorientali. L'alimentazione di solito è sotto i 5° API e ha più del 4% in peso di zolfo e più di 400 ppm di metalli. Le rese di prodotto dell'unità LC-Fining per il trattamento del greggio cosiddetto Arabian Heavy da vuoto a livelli di conversione del 40%, 65% e 80%, sono elencate in **tab. 1**. È possibile ottenere tutte queste conversioni nello stesso impianto.

L'impianto e le caratteristiche del prodotto vengono valutati sia tramite correlazioni generalizzate, derivate da un impianto macropilota, sia grazie a dati in piena scala. Le caratteristiche tipiche del prodotto nel caso di una conversione del 65% in volume sono riportate in **tab. 2**.

Variabili operative

Le principali variabili operative nel processo di idroconversione dei residui con letto espanso sono: *a*) qualità dell'alimentazione; *b*) temperatura del reattore; *c*) pressione parziale di idrogeno; *d*) velocità spaziale; *e*) rapporto gas di trattamento/olio; *f*) grado di aggiunta del catalizzatore. In **tab. 3** sono riportati intervalli tipici dei parametri operativi.

Qualità dell'alimentazione

La qualità dell'alimentazione (densità, S, N, CCR, metalli, viscosità, C_5 e C_7, asfalteni, contenuto in ceneri, metalli in traccia, Na, Ca, Si, Fe, curva di distillazione, ecc.) ha un effetto decisivo sulla scelta delle variabili operative e sugli obiettivi finali del trattamento. Le variazioni nei livelli di contaminanti incidono sul consumo di idrogeno chimico e sul rilascio di calore.

tab. 1. Tipiche rese di prodotto dell'unità LC-Fining

Fonte del greggio	Residui da vuoto da greggio Arabian Heavy + cat cracker HCO			
Livello di conversione	40	40	65	80
Alimentazione Densità (°API) Zolfo (peso totale %) Azoto (peso totale %) Ni/V (peso-ppm) CCR (peso totale %)	←→ 5,4 4,7 0,35 189 20,8			
Rese di prodotto (vol. %)				
C_4	1,07	1,02	1,45	2,21
C_5-165 °C	5,50	5,20	7,60	12,00
165-370 °C	19,18	19,10	31,50	42,80
370-550 °C+	30,77	31,10	36,96	34,41
550 °C	48,00	48,00	28,00	16,00
Totale	104,52	104,42	105,51	107,42
550 °C+zolfo (peso totale %)	1,2	1,6	1,6	2,3
Consumo di idrogeno S m^3/m^3 Alimentazione fresca	168	155	221	283

tab. 2. Caratteristiche del prodotto dell'unità LC-Fining

	Conversione 65% in volume da Arabian Heavy			
Intervallo ebollizione (°C)	C_5 -165	165-370	370-550	550+
Percentuale in peso (riferita all'alimentazione)	5,27	26,50	33,71	28,25
Volume % sull'alimentazione	7,60	31,50	36,95	28,00
Densità (°API)	61,2	31,2	19,0	4,6
Zolfo (peso %)	0,01	0,11	0,53	1,6
Azoto (peso %)	0,02	0,08	0,19	0,45
Punto di anilina (°C)		50	73	
Indice del cetano		41		
Carbonio Conradson (peso %)				26,3
Metalli: vanadio (peso-ppm)				48
nichel (peso-ppm)				26
Viscosità cSt a 25 °C		4,6		
99 °C		1,2	7,8	
150 °C			3,1	70
177 °C				30
C_7 asfalteni (peso %)				9,3

Contenuti più elevati di asfalteni, metalli e CCR portano a una riduzione nell'attività catalitica. Alimentazioni caratterizzate da viscosità/densità più elevate influiscono in maniera considerevole sull'idrodinamica del letto, con conseguente hold-up di gas più elevato.

I residui da vuoto con contenuti variabili di idrocarburi paraffinici, aromatici, naftenici e insaturi hanno

tab. 3. Intervalli tipici delle variabili e dei parametri operativi

Temperatura del reattore	400-450 °C (750-840 °F)
Pressione del reattore	100-200 atm (1.500-3.000 psig)
Conversione vol. % 525 °C+ (975 °F+)	40-92%+
Pressione parziale dell'idrogeno	70-170 atm (1.100-2.500 psia)
Consumo di idrogeno	120-340 Nm^3/m^3 (700-2.000 SCF/bbl)
Desolforazione	60-95%
Demetallizzazione	70-98%
Riduzione CCR	40-75%

valori significativamente diversi delle costanti di velocità di reazione del cracking/HDS/HDN (Hydrodenitrogenation) /HDM/HCCR (Hydro Conradson Carbon Residuum). È difficile sottoporre a cracking e saturare gli asfalteni che potrebbero polimerizzare sulla superficie del catalizzatore come depositi carboniosi.

I metalli pesanti, in particolare nichel e vanadio, oltre ai metalli alcalini (come sodio) e alcalino-terrosi (come calcio e magnesio), formano legami forti con il catalizzatore, distruggendone in maniera irreversibile l'attività. I metalli pesanti si riscontrano prevalentemente negli asfalteni ma sono presenti anche nelle porfirine, molecole di grandi dimensioni ad anello condensato che bollono a temperatura inferiore rispetto agli asfalteni.

Ferro, silice e calcio trasportati all'interno del reattore insieme all'alimentazione possono creare problemi di contaminazione. Questi metalli, presenti in traccia, possono combinarsi chimicamente con le molecole di idrocarburi pesanti. Nell'uno e nell'altro caso, non solo causano la disattivazione del catalizzatore ostruendo le aperture dei pori, ma possono anche ostruire gli interstizi del catalizzatore provocando una eccessiva perdita di carico.

Temperatura del reattore

A una data velocità spaziale, la temperatura del reattore a letto espanso influenza l'idroconversione e le costanti di velocità delle reazioni di rimozione dei contaminanti. Tuttavia, un aumento di temperatura accelera anche le reazioni secondarie indesiderate di deposito di carbonio, di disattivazione del catalizzatore, di formazione di impurezze sui siti attivi, di formazione dei precursori del coke carenti di idrogeno, di ostruzione delle aperture dei pori, di sinterizzazione, ecc.

Pressione parziale di idrogeno

La pressione parziale di idrogeno è di fondamentale importanza per il corretto funzionamento dei reattori LC-Fining. Ha un effetto importante sull'attività del catalizzatore e sul grado di contaminazione. Un aumento della pressione parziale di idrogeno elimina il deposito di coke sul catalizzatore e migliora le velocità di reazione di primo e secondo ordine rispetto alla pressione parziale di H_2 per le reazioni catalitiche e non catalitiche. Per una data operazione, la pressione parziale di idrogeno può essere aumentata: incrementando la pressione totale del sistema, la purezza e la portata di circolazione dell'idrogeno di make-up e infine la purezza e la portata di circolazione del gas di riciclo.

Velocità spaziale

La severità delle condizioni di funzionamento del reattore viene stabilita non soltanto dalla temperatura della reazione, ma anche dalla velocità spaziale oraria riferita al liquido (LHSV, Liquid Hourly Space Velocity), che stabilisce gli obiettivi di conversione del residuo: una LHSV più elevata (cioè una maggiore portata di alimentazione) richiederebbe una temperatura più elevata per ottenere gli stessi valori di conversione dei residui e la medesima qualità dei prodotti.

Rapporto gas di trattamento/olio

Per portare a termine le reazioni di idroconversione sono necessarie pressioni parziali di idrogeno più elevate. Un rapporto gas di trattamento/olio più elevato migliora le pressioni parziali di idrogeno. Tuttavia, è necessario un bilanciamento ottimale per ridurre i costi di compressione e l'eccessivo hold-up di gas in corrispondenza di gas a portate più elevate. Di solito, le portate di circolazione dell'idrogeno attraverso i reattori sono molto più alte rispetto alla richiesta stechiometrica (chimica) di idrogeno. Al fine di ridurre la richiesta connessa con il make-up totale di idrogeno, la maggior parte del gas in eccesso viene purificata e riciclata insieme al make-up che risulta uguale alle perdite chimiche, meccaniche e di solubilità. Di solito, l'eccesso rispetto ai rapporti chimici gas di trattamento/olio varia da 2 a 4 a seconda della purezza del make-up e dell'idrogeno di riciclo.

Reintegro del catalizzatore

L'attività del catalizzatore in condizioni ben bilanciate incide su due requisiti di base: la conversione dei residui in prodotti più leggeri e la severità dell'idrogenazione. Le reazioni di idrogenazione (rimozione degli eteroatomi, demetallizzazione e riduzione del CCR) sono promosse dai componenti Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W. Al procedere delle reazioni di idrogenazione, l'attività del catalizzatore si riduce a causa del deposito di metalli e carbonio sul catalizzatore. In tale situazione, nei

reattori LC-Fining viene mantenuta ben bilanciata l'attività desiderata del catalizzatore, aggiungendo catalizzatore fresco e togliendo quello esaurito. La regolazione dell'aggiunta del catalizzatore è una variabile importante per ottenere gli obiettivi desiderati di qualità del prodotto.

Bibliografia generale

Gupta A. (2002) in: *Proceedings of the LC-Fining symposium*, Milazzo (Italy), Agip research center at CRS.

Gupta A. (2003) *Chevron Lummus Global ebullated bed bottom of the barrel hydroconversion (LC-Fining process)*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 8.7.

Gupta A., Baldassarri M. (2004) *Recent advances in ebullating bed residue hydrocracking (LC-Fining) process*, in: *Proceedings of the Advanced refining technologies workshop*, Napa (CA).

Gupta A. *et al.* (1991) *Update on LC-Fining technology*, in: *Proceedings of the Petroleum Society of CIM and AOSTRA*, Alberta.

Avinash Gupta
David Brossard
Chevron Lummus Global
Bloomfield, New Jersey, USA

7.3

Gassificazione

7.3.1 Introduzione

Il processo di gassificazione converte qualsiasi materiale carbonioso in un gas, detto *di sintesi* o *syngas*, composto prevalentemente da monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H_2), che può essere utilizzato come combustibile per generare energia elettrica, oppure come base per un gran numero di prodotti nell'industria petrolchimica e in raffineria, come per esempio metanolo, oxoalcoli, ammoniaca, benzine sintetiche, ecc. Oltre a utilizzare alimentazioni come carbone e residui pesanti, la gassificazione valorizza materiali a valore basso, convertendoli in prodotti gassosi con potere calorifico utilizzabile e/o prodotti commerciabili.

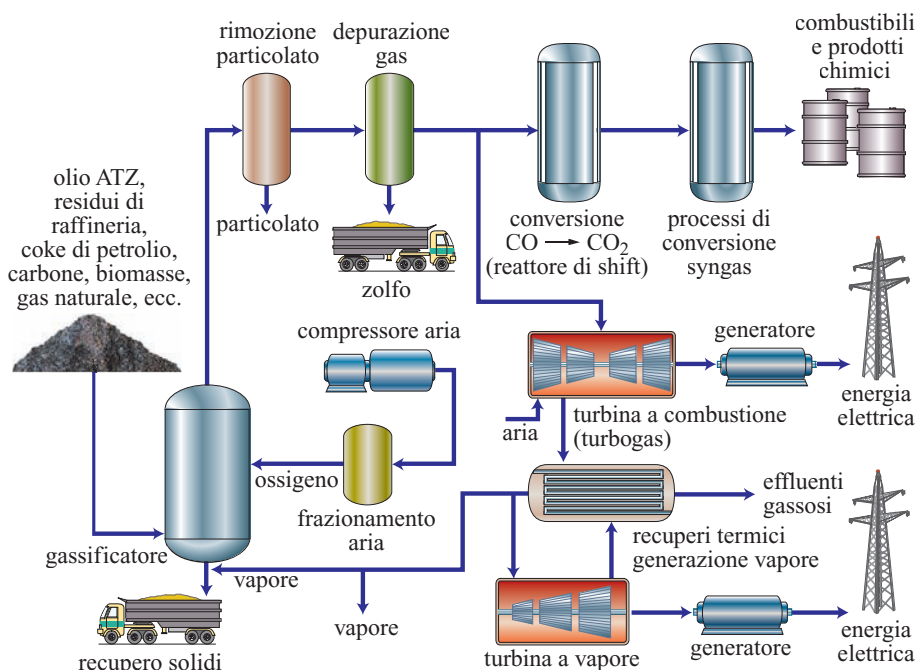
Le tecnologie di gassificazione, alcune delle quali sviluppate a partire dai primi decenni del 20° secolo, differiscono tra di loro in molti aspetti, ma condividono alcune caratteristiche generali. La tecnologia dominante è l'ossidazione parziale, che produce un gas di sintesi costituito da monossido di carbonio e idrogeno in vari rapporti, la cui somma è generalmente più dell'85% in volume sul totale, e quantità minori di biossido di carbonio (CO_2) e metano (CH_4). L'ossidazione parziale può essere applicata ad alimentazioni solide, liquide o gassose, come carbone, residui di raffineria, gas, coke di petrolio, biomasse e altri materiali altrimenti considerati scarti o rifiuti. L'alimentazione in carica al gassificatore reagisce con ossigeno di purezza tipicamente tra il 95 e il 99% in volume (o con aria) e/o vapore acqueo, ad alta temperatura e pressione variabile, in difetto di ossigeno. Il difetto di ossigeno giustifica l'espressione di 'ossidazione parziale' che nella moderna tecnologia identifica la gassificazione, e in tal senso i due termini possono essere usati indifferentemente. Si intendono comunque con queste accezioni solo processi non catalitici (quali invece sono, per esempio, lo *steam reforming* e l'ossidazione parziale catalitica).

Il gas prodotto dalla gassificazione viene successivamente 'pulito', in modo che elementi presenti in tracce o altre impurezze siano riciclati, recuperati o scaricati. Questa possibilità rende particolarmente interessante la gassificazione in quanto, per cariche con contenuti di eteroatomi o impurezze così elevati da non essere trattabili con procedimenti diversi, questa tecnologia consente rimozioni praticamente totali degli inquinanti dal gas di sintesi. Lo zolfo è prevalentemente recuperato in forma elementare, mentre il gas depurato può essere inviato a produzioni chimiche e/o destinato alla produzione di energia elettrica (**fig. 1**).

La gassificazione, soprattutto del carbone, è una tecnologia applicata industrialmente da lungo tempo. A partire dal 1990 si è assistito a una sua rinascita, con una crescita del 50% della capacità mondiale nello stesso decennio, grazie soprattutto all'utilizzo dei residui pesanti della raffinazione. Alla fine del secolo, la più grande concentrazione di capacità di gassificazione era presente nella Repubblica Sudafricana, grazie agli impianti Sasol (Childress e Childress, 2004). Agli inizi del Duemila l'Italia occupava il terzo posto (dopo Stati Uniti e Repubblica Sudafricana) grazie agli impianti per la produzione di energia elettrica da residui (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) installati in quattro raffinerie.

Storicamente la gassificazione è stata ampiamente usata per ottenere da carbone, via gas di sintesi, prodotti chimici e vettori energetici. Durante la Seconda Guerra Mondiale, la Germania otteneva carburanti alto-ottanici tramite sintesi isobutilica e gasoli diesel tramite sintesi di Fischer-Tropsch. Nel dopoguerra, durante l'embargo, la Repubblica Sudafricana ha interamente soddisfatto il proprio fabbisogno di carburanti e prodotti chimici tramite la gassificazione del carbone e la sintesi di Fischer-Tropsch. Questi impianti, continuamente ammodernati, sono tuttora in esercizio.

Alla fine del 20° secolo, tuttavia, la gassificazione ha assunto un nuovo importante ruolo anche nell'ambito

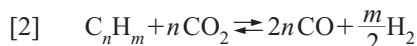
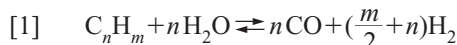
fig. 1. Gassificazione e suoi prodotti: schema semplificato. ATZ, Alto Tenore di Zolfo.

della produzione di energia elettrica da carbone in quanto è stata percepita come una tecnologia capace di migliorare sia l'accettabilità del carbone dal punto di vista dell'impatto ambientale, sia i rendimenti di conversione del carbone stesso.

7.3.2 Fondamenti del processo di gassificazione

A causa della eterogenea composizione dei residui idrocarburici, la chimica della gassificazione è piuttosto complessa (Higman e van der Burgt, 2003). Si considera che avvengano numerose reazioni di reforming, combustione, shift e formazione di residui carboniosi, di cui quelle sotto elencate sono le principali:

- reforming (fortemente endotermica)

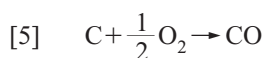
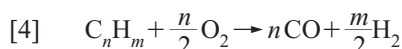
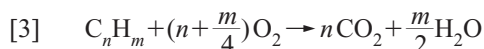
[1] $$C_nH_m + nH_2O \rightleftarrows nCO + \left(\frac{m}{2}+n\right)H_2$$

[2] $$C_nH_m + nCO_2 \rightleftarrows 2nCO + \frac{m}{2}H_2$$

- combustione (fortemente esotermica)

[3] $$C_nH_m + \left(n+\frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$$

[4] $$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \rightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2$$

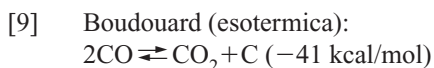
[5] $$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$$

[6] $$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

- shift (moderatamente esotermica)

[7] $$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \ (-10 \text{ kcal/mol})$$

- formazione di residui carboniosi (soot)

[8] cracking (endotermica): $C_nH_m \rightleftarrows nC + \frac{m}{2}H_2$

[9] Boudouard (esotermica):
$2CO \rightleftarrows CO_2 + C \ (-41 \text{ kcal/mol})$

dove per i gas (metano), $m=4$ e $n=1$ ($m/n=4$); per l'olio, m≈2 e n≈1 ($m/n \approx 2$) e per il carbone, $m \approx 1$ e $n \approx 1$ ($m/n \approx 1$).

La concentrazione delle singole specie e le condizioni operative determinano quali siano le reazioni prevalenti. Le reazioni con ossigeno [3], [4] e [5] sono essenzialmente complete, così come sostanzialmente completa è la conversione del carbonio [6] e [9].

La temperatura di gassificazione nella maggior parte dei casi (v. oltre) varia tra 850 e 1.500 °C, a seconda del tipo di gassificatore e della carica. Temperature più basse minimizzano il consumo di ossigeno, ma rallentano la cinetica. In pratica, dal punto di vista cinetico, al di sotto di 900 °C, la gassificazione di carbone e di residui petroliferi, per poter avvenire, avrebbe bisogno di un catalizzatore, ma questa soluzione non è praticabile a causa della presenza nella carica di ceneri, zolfo e impurezze varie. Alle temperature sopra considerate, in pratica nessun idrocarburo sarà presente in quantità apprezzabili, a parte il metano.

Al di sopra dei 900-1.000 °C tutte le reazioni sono molto veloci e per tutte viene praticamente raggiunto l'equilibrio termodinamico. Di conseguenza la composizione in uscita dalla camera di ossidazione parziale può essere ragionevolmente stimata sulla base delle quantità alimentate di C (con l'idrocarburo), di H (con

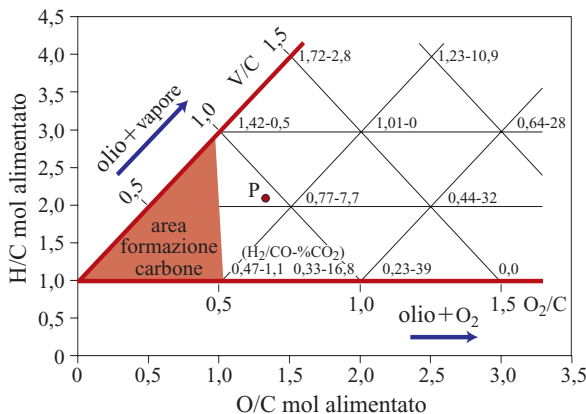



fig. 2. Stima della composizione di equilibrio del syngas (da bitume a 1.350 °C e 68 bar). Ogni coppia di valori numerici dentro la griglia si riferisce al nodo più vicino.

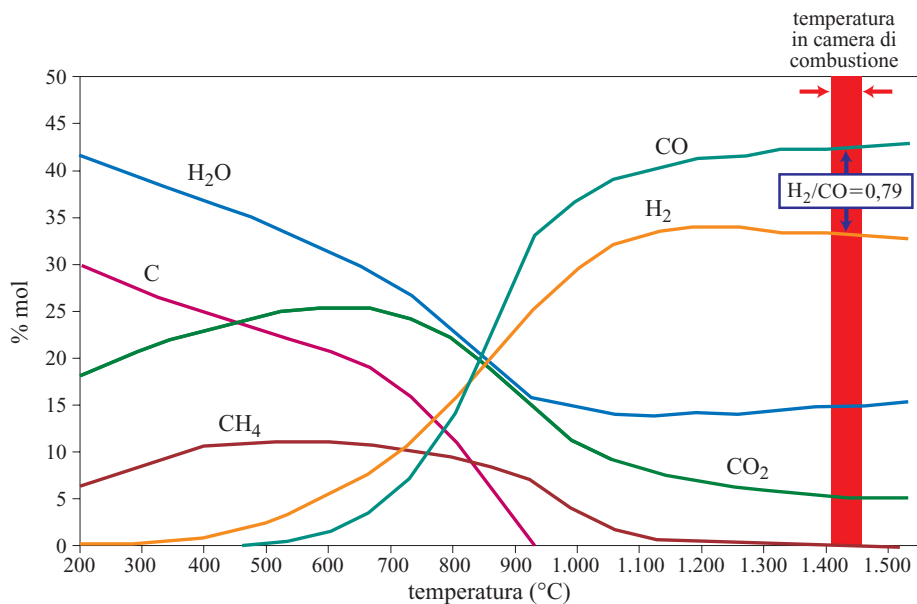
l'idrocarburo e con il vapore) e di O (con il vapore e come ossigeno molecolare). La composizione C, H, O globale dell'alimentazione può essere rappresentata come in **fig. 2**, dove sono riportate le possibili composizioni atomiche in ingresso quando, insieme a una carica idrocarburica, nell'esempio un bitume o comunque un residuo pesante (tipicamente a rapporto atomico H/C=1), si alimentano in quantità crescente l'ossigeno (linea parallela alle ascisse) o il vapore acqueo (linea obliqua). Ciascuna delle possibili alimentazioni di bitume (olio), vapore e ossigeno, assumendo una perfetta miscelazione, sarà caratterizzata da un punto nella porzione di piano definita da queste due semirette. La fig. 2 riporta, per ogni data composizione C, H, O dell'alimentazione, la corrispondente composizione di equilibrio in termini di percentuale di CO_2 e di rapporto H_2/CO.

L'analisi termodinamica prevede la presenza di numerosi composti. Dato come alimentazione il punto P indicato nella fig. 2, si riporta in **fig. 3** l'evoluzione in funzione della temperatura dei macrocomponenti H_2, CO, CO_2, CH_4 e C. Si evidenzia come nella zona di temperature tipiche della camera di combustione si ottenga un gas di sintesi a rapporto H_2/CO=0,75-0,85. Si osserva altresì che non è prevista formazione di carbonio.

Ripetendo l'analisi termodinamica per diverse composizioni di entrata, dalla fig. 2 si osserva che per bassi rapporti H/C e O/C si verificano condizioni di stabilità termodinamica del carbonio: nella figura è indicata la zona di formazione del carbonio, alla quale corrisponderebbero condizioni negative per l'esercizio del gassificatore.

Nella realtà operativa la condizione ideale di una miscelazione perfetta e molto veloce di tutte le alimentazioni non viene realizzata e quindi nella camera di combustione esistono zone in cui la formazione di carbonio è possibile: infatti il gas di sintesi prodotto contiene sempre una certa quantità di particolato carbonioso, detto *soot*.

Oltre ai macrocomponenti sopra citati, possono formarsi tracce di numerosi altri prodotti, tra cui merita di essere citato l'acido formico (HCOOH) che rende corrosive le condense di processo. La maggior parte delle cariche, oltre a carbonio, idrogeno e ossigeno, contiene altri componenti, principalmente zolfo e azoto. I residui petroliferi e il coke di petrolio (petcoke) contengono quantità significative di metalli (nichel e vanadio). Il carbone può contenere notevoli quantità di cenere (anche

fig. 3. Effetto della temperatura sul syngas.

tab. 1. Principali caratteristiche dei gassificatori

Categoria	Letto mobile		Letto fluido		Flusso trascinato
Ceneri	Dry ash	Slagging	Dry ash	Agglomerato	Slagging
Processi tipici	Lurgi	BGL	Winkler, HTW, CFB	KRW, U-Gas	Shell, Texaco, E-Gas, Noell, KT
Alimentazione					
Dimensioni	6-50 mm	6-50 mm	6-10 mm	6-10 mm	<100 μm
Accettabilità fini	limitata	maggiore del letto dry ash	buona	migliore	illimitata
Qualità carbone	qualunque	alta	bassa	qualunque	qualunque
Condizioni operative					
Temperatura gas uscente	bassa (425-650 °C)		moderata (900-1.050 °C)		alta (1.250-1.600 °C)
Richiesta ossigeno	bassa	bassa	moderata	moderata	alta
Richiesta vapore	alta	bassa	moderata	moderata	bassa
Altre caratteristiche	idrocarburi nel gas		minore conversione carbone		gas puro, alta conversione carbone

30-40% in peso) che è il residuo inorganico della combustione; la cenere è principalmente costituita da ossidi di silicio, alluminio, ferro, titanio, ecc.

Lo zolfo viene convertito in solfuro di idrogeno (H_2S) e solfuro di carbonile (COS) in rapporto molare $H_2S/COS=9$-10.

L'azoto, presente invece prevalentemente come azoto elementare (65%), si trasforma anche in ammoniaca NH_3 (25%) e in acido cianidrico HCN (10%). In generale le quantità di zolfo e azoto sono sufficientemente piccole da non influenzare il bilancio dei componenti maggiori (CO e H_2); tuttavia è necessario tener conto dell'impatto dei loro composti sia dal punto di vista ambientale (emissioni atmosferiche), sia nell'avvelenamento dei catalizzatori nelle unità a valle.

I metalli presenti nelle cariche idrocarburiche generano scorie solide: il nichel viene trasformato in solfuro (NiS), mentre il vanadio si ottiene in forma ossidata (V_2O_3). Entrambi questi composti formano, con il soot, il residuo solido che viene separato dal syngas.

Le ceneri vengono invece estratte allo stato fuso (e quindi raffreddate e vetrificate) oppure allo stato solido, a seconda del tipo di gassificatore impiegato.

Parametri operativi

La composizione del gas di sintesi dipende, oltre che dalle caratteristiche della carica (composizione elementare, potere calorifico, presenza di cenere e umidità, composizione approssimata), da determinati parametri operativi quali: la quantità di ossigeno per unità di carica alimentata e/o la quantità di vapore per unità di carica alimentata (o, in altri termini, la temperatura, che dipende da queste quantità); la pressione operativa.

Nel caso del carbone, la temperatura di gassificazione è generalmente scelta in base alle proprietà delle ceneri (punto di fusione/rammollimento); maggiore è la temperatura, maggiore è il consumo di ossigeno.

Per quanto riguarda la pressione, un criterio è quello di sceglierla in funzione della richiesta del processo o della apparecchiatura a valle, per esempio una sintesi di metanolo o un turbogas, dal momento che è generalmente più economico comprimere l'alimentazione e l'ossigeno anziché il gas di sintesi. Nel caso il processo a valle richieda pressioni molto alte, come nella sintesi dell'ammoniaca (130-180 bar), ciò non è più valido perché pressioni di gassificazione maggiori di 70-90 bar non sono praticabili. È bene sottolineare che la pressione non esercita una forte influenza sulla qualità del gas di sintesi, a parità di temperatura; il contenuto di H_2+CO diminuisce con la pressione, ma aumenta il metano residuo (Higman e van der Burgt, 2003).

Efficienza

Sono due i criteri più comuni per valutare l'efficienza di un gassificatore:

- Cold Gas Efficiency (CGE) (%)=(energia contenuta nei gas prodotti/energia contenuta nell'alimentazione)·100 (i valori tipici sono compresi tra 80 e 90%);

- conversione del carbonio (%) =[1−(carbonio nel residuo di gassificazione/carbonio nell'alimentazione)]·100 (i valori tipici sono compresi tra 96 e 99%).

Il criterio della CGE deve essere comunque applicato con particolare riguardo all'utilizzo finale del gas prodotto: un processo che genera gas con un elevato contenuto in metano residuo ha un'alta CGE ed è adatto all'utilizzo in IGCC. D'altro canto, se lo scopo è produrre idrogeno o H_2+CO, la CGE non è significativa, ma bisognerà scegliere le condizioni operative che massimizzano tali componenti.

7.3.3 Processi di gassificazione

Il 'cuore' dell'impianto di gassificazione è il reattore (o gassificatore); diversi tipi di gassificatori hanno trovato applicazione industriale nel corso degli anni e possono essere riuniti in tre principali categorie: gassificatori a letto mobile, gassificatori a letto fluido e gassificatori a flusso trascinato, a seconda del moto relativo tra la carica e la corrente ossidante.

Alcune delle caratteristiche tipiche di ogni categoria sono elencate nella **tab. 1** (Higman e van der Burgt, 2003) che fa riferimento, come carica, essenzialmente al carbone.

Per i processi IGCC di raffinazione, i gassificatori più diffusi sono quelli del tipo a flusso trascinato. Le raffinerie possono alimentare i gassificatori sia con residui tipo tar di visbreaking o bitumi, sia con coke di petrolio.

Gassificatori a letto mobile. Consistono di un letto in cui il carbone si muove lentamente verso il basso per gravità a mano a mano che la gassificazione procede. Il carbone viene in contatto controcorrente con ossigeno e vapore, che vengono distribuiti attraverso una griglia rotante. Con questa configurazione si ha un profilo di temperatura lungo il letto con quattro consecutive zone di reazione: essiccamento, volatilizzazione, gassificazione e combustione. La temperatura di uscita del gas di sintesi è generalmente bassa (circa 600 °C), anche se nel cuore del letto si può raggiungere la temperatura di fusione delle ceneri (2.000 °C). La pressione operativa è intorno a 25-30 bar.

L'alimentazione dei gassificatori a letto mobile è costituita da carbone a pezzi (fino a 50 mm) con poca polvere che, se il carbone ha tendenza ad agglomerarsi, potrebbe bloccare il passaggio verso l'alto del gas. Esistono due versioni di questo gassificatore, che differiscono per il modo in cui vengono estratte le ceneri; la versione più diffusa è quella cosiddetta *dry ash*. Le ceneri vengono scaricate in forma solida a circa 1.100 °C. Il più noto gassificatore di questo tipo è quello basato sulla tecnologia Lurgi (**fig. 4**), molto applicata nella Repubblica Sudafricana, negli Stati Uniti, in Europa e in Cina.

In una diversa configurazione le ceneri vengono scaricate in forma liquida (slagging) e quindi a una temperatura superiore a quella di fusione (1.200 °C).

Gassificatori a letto fluido. Nel gassificatore a letto fluido il carbone macinato (fino a 10 mm) viene tenuto in sospensione dalla corrente di ossigeno (o aria) e vapore, che ha dunque la duplice funzione di ossidante e di fluidificante. Il letto fluido assicura un'intima miscelazione tra l'alimentazione e l'ossidante, migliorando quindi il fenomeno di trasferimento di massa e di calore. A seconda della velocità del gas, il letto fluido passa da un regime stazionario (o fisso) a uno di letto fluido circolante (CFB, Circulating Fluid Bed) e infine a uno di vero e proprio trasporto pneumatico (Higman e van der Burgt, 2003).

La temperatura viene mantenuta al di sotto del punto di rammollimento delle ceneri (950-1.100 °C per il carbone, 800-950 °C per le biomasse) che altrimenti, aggregandosi, cadrebbero al fondo, con problemi di rimozione. La moderata temperatura tende a privilegiare, nel gassificatore a letto fluido, l'uso di carbone di basso

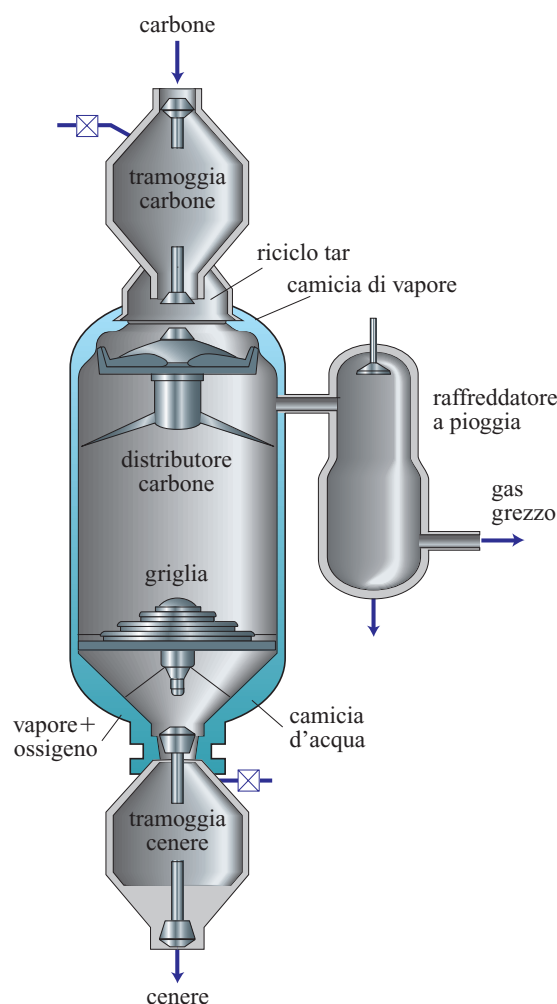



fig. 4. Gassificatore Lurgi dry ash.

rango (lignite, torba) e di biomasse; tali cariche sono caratterizzate da una maggiore reattività rispetto al carbone di alta qualità e ciò compensa lo svantaggio cinetico dovuto alla minore temperatura. Tuttavia esistono alcuni gassificatori a letto fluido che, localizzando un'alta temperatura in particolari aree, consentono una maggiore conversione del carbone.

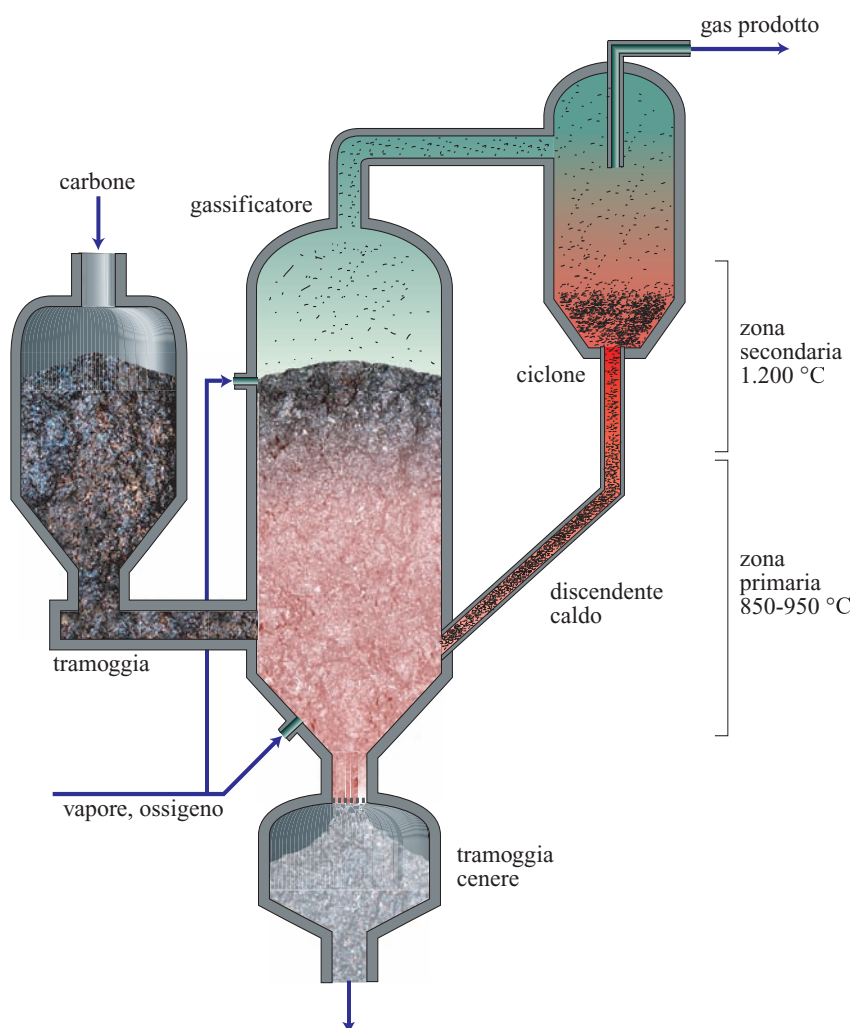
Il primo reattore a letto fluido fisso impiegato nella gassificazione del carbone è stato il gassificatore Winkler, sviluppato negli anni Venti del 20° secolo e operante a pressione atmosferica; negli anni Settanta questo gassificatore è stato modificato per poter operare ad alta pressione (fino a 30 bar).

Nel gassificatore HTW (High Temperature Winkler; **fig. 5**) il materiale viene alimentato in pressione con un sistema pressurizzato e coclea. La corrente ossidante viene inviata sia alla base del gassificatore per mantenere il letto fluido, sia al di sopra del letto per gassificare le particelle di carbone trascinate. La cenere è rimossa con un ciclone separatore, mentre il calore sensibile del gas è recuperato in uno scambiatore.

Gassificatori a flusso trascinato. In questa categoria di gassificatori, l'alimentazione e l'ossidante vengono alimentati in equi-corrente. Il tempo di permanenza in questo caso è molto ridotto (2-5 s) e, pertanto, per ottenere buone conversioni sono necessarie alte temperature (1.200-1.500 °C): ciò implica consumi di ossigeno maggiori rispetto alle due precedenti tipologie di gassificatori, un bassissimo metano residuo nel gas di sintesi, un'alta conversione del carbone (fino al 99%) e, nel caso di alimentazione a carbone o petcoke, la fusione delle ceneri (condizioni slagging).

Praticamente qualunque carica solida (purché macinata finemente, <100 μm), liquida (purché pompabile) o gassosa può alimentare questo tipo di gassificatore che, sviluppato per primo da Texaco alla fine degli anni Quaranta del 20° secolo, è diventato il più diffuso nel campo della gassificazione del carbone e nella maggior parte degli impianti IGCC. Le pressioni operative sono tipicamente nell'intervallo 20-80 bar.

Nell'ambito delle caratteristiche comuni sopradescritte, gli impianti che utilizzano i reattori a flusso

fig. 5. Gassificatore HTW.

tab. 2. Caratteristiche dei principali processi a flusso trascinato

Processo	Stadi	Alimentazione	Direzione del flusso	Raffreddamento gas	Ossidante
Kopper-Totzek	1	secca	verso l'alto	scambio termico	ossigeno
SCGP	1	secca	verso l'alto	gas quench e scambio termico	ossigeno
Prenflo	1	secca	verso l'alto	gas quench e scambio termico	ossigeno
Noell	1	secca	verso il basso	quench ad acqua e/o scambio termico	ossigeno
Texaco	1	slurry	verso il basso	quench ad acqua e/o scambio termico	ossigeno
E-Gas	2	slurry	verso l'alto	gassificazione a due stadi	ossigeno
CCP	2	secca	verso l'alto	gassificazione a due stadi	aria
Eagle	2	secca	verso l'alto	gassificazione a due stadi	ossigeno

trascinato presentano caratteristiche specifiche, quali il numero di stadi di alimentazione, il modo di fornire l'alimentazione solida, la direzione del flusso e il sistema di raffreddamento del gas di sintesi prodotto, come illustrato nella **tab. 2** (Higman e van der Burgt, 2003).

fig. 6. Gassificatore Texaco a quench.

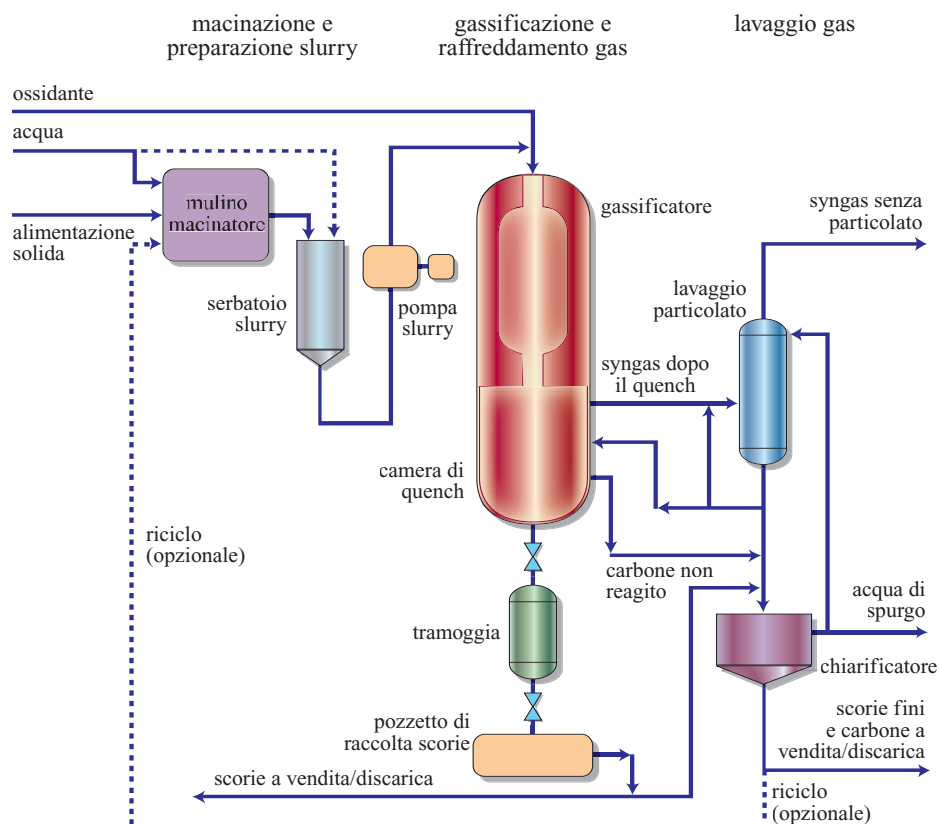



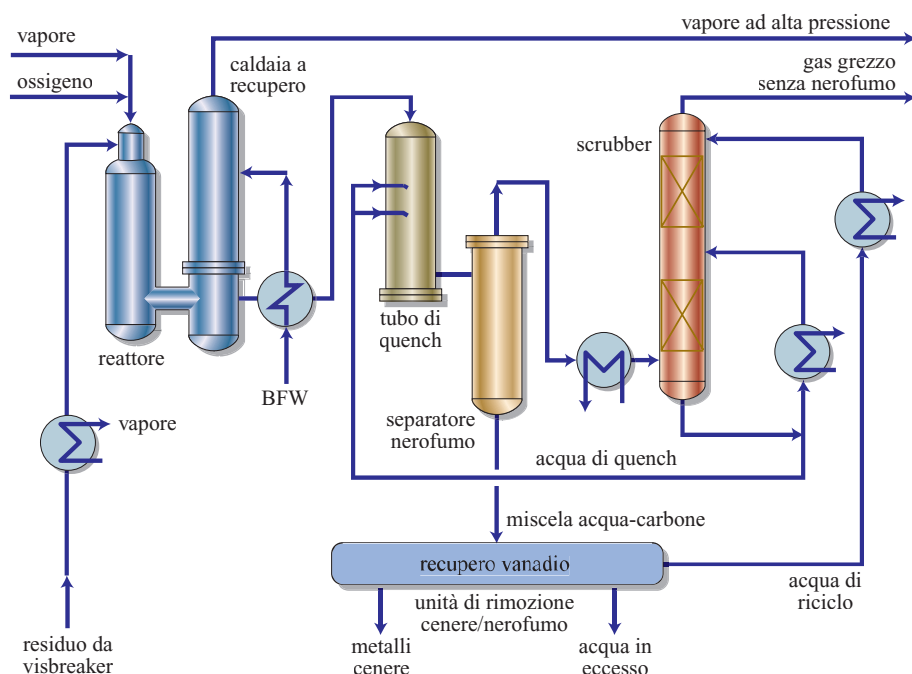
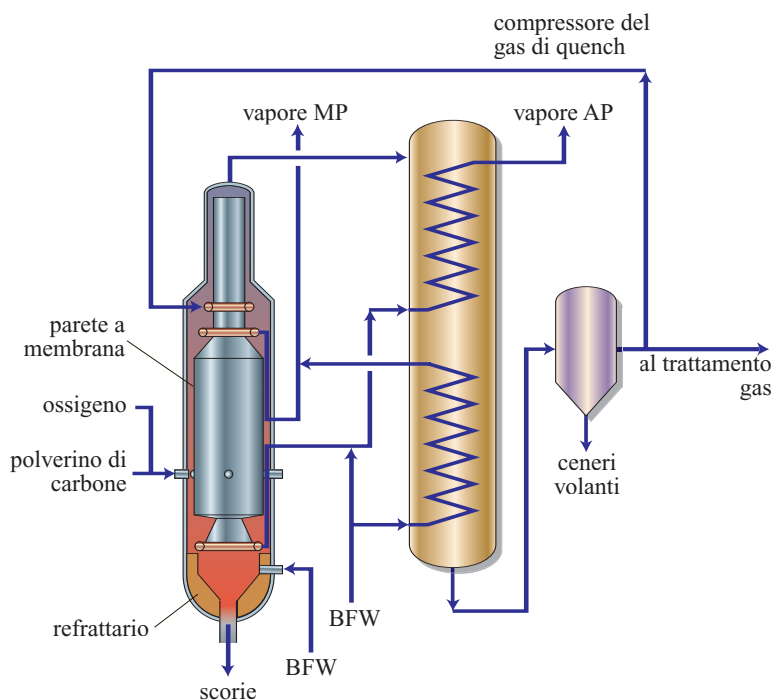
fig. 7. Processo Shell per cariche liquide (SGP). BFW, Boiler Feed Water (acqua alimentazione caldaia).

Per quanto riguarda il processo Texaco, dove il flusso avviene dall'alto verso il basso, con alimentazione slurry e gassificatore a flusso trascinato, esistono due configurazioni base, a seconda che il gas caldo dalla camera di gassificazione venga raffreddato direttamente con acqua (quench; **fig. 6**) oppure con scambiatore di calore a radiazione per produrre vapore ad alta pressione. Il tipo con quench è generalmente più economico ma ha un'efficienza minore; può essere applicato a una vasta gamma di cariche non presentando problemi di sporcamento delle superfici di scambio da parte di cenere o metalli. Nel caso di carbone, la cenere è rimossa dal fondo della camera di quench in forma di scoria vetrosa; nel caso di impiego dello scambiatore a radiazione, la cenere fusa solidifica in un bagno d'acqua a valle dello scambiatore, da dove il gas esce raffreddato a 700-800 °C. Nel caso di

fig. 8. Processo Shell per cariche solide (SCGP). MP, media pressione; AP, alta pressione.

alimentazione solida, la cenere viene macinata a circa 100 μm e fluidificata con acqua (slurry) prima di essere pompata nel gassificatore attraverso un iniettore (o bruciatore) posizionato in testa al reattore, insieme all'ossigeno. Nel caso di alimentazione liquida, la carica viene preriscaldata per diminuirne la viscosità e miscelata col vapore acqueo prima di essere pompata attraverso l'iniettore. Dato il basso contenuto di cenere non vi è l'estrazione sotto forma di scorie vetrificate, ma un semplice spurgo dell'acqua di quench dal circuito, per evitarne l'accumulo.

Il gas uscente dal quench è saturo di vapore acqueo a 250-300 °C, a seconda della pressione, e pertanto è nella situazione migliore per una successiva produzione di idrogeno o ammoniaca, in quanto alimentabile a un reattore di conversione (shift) del CO senza ulteriore aggiunta di vapore acqueo.

Ha trovato diffusa applicazione anche il processo Shell che ha due configurazioni di base: Shell Gasification Process (SGP), per alimentazioni idrocarburiche liquide (**fig. 7**), e Shell Coal Gasification Process (SCGP), per carbone (**fig. 8**).

Entrambe le configurazioni realizzano il recupero del calore sensibile del gas tramite scambio termico e produzione di vapore ad alta pressione; non è presente la configurazione a quench. Come indicato nelle figure i flussi nel processo SGP sono dall'alto verso il basso (tipo Texaco), mentre nel processo SCGP sono dal basso verso l'alto. Nel processo SCGP l'alimentazione non viene fluidificata con acqua, bensì alimentata direttamente, secca e polverizzata, nel gassificatore attraverso i bruciatori, in una corrente di gas inerte in pressione. I bruciatori nel processo SCGP sono di solito quattro, posti circonferenzialmente nella parte bassa del reattore. L'alimentazione secca consente un risparmio del 20-25% di ossigeno rispetto a quella in slurry (tipo Texaco), con rese energetiche complessive in molti casi migliori. Per contro, alimentare una corrente secca come sopra descritto è più complesso e costoso che pompare uno slurry acqua-carbone come nel gassificatore Texaco.

7.3.4 Applicazioni del gas di sintesi

Il gas di sintesi può dare origine a prodotti chimici, combustibili sintetici ed energia elettrica. Vengono qui presentati alcuni schemi semplificati di processo (preparazione gas) finalizzati a varie produzioni chimiche o energetiche (Higman e van der Burgt, 2003). Lo schema di base per la gassificazione (**fig. 9**) è concettualmente molto simile nelle varie configurazioni di utilizzo, alcune delle quali sono di seguito rappresentate, con una modesta variante nel caso della produzione di idrogeno.

Idrogeno

Quando il prodotto di interesse è l'idrogeno, l'effluente dal gassificatore (POX, Partial OXidation) va inviato direttamente alla conversione del CO (shift; **fig. 10 A**). A valle dello shift dal gas deve essere rimosso l'H_2S (per esempio mediante un processo di scrubbing), mentre non è necessaria una rimozione totale e separata del CO_2.

Per ottenere idrogeno con purezza superiore al 99,9% molare, il gas lavato sarà alimentato a un sistema di assorbimento su setacci molecolari tipo PSA (Pressure Swing Adsorption), il quale oltre all'idrogeno puro (ottenibile a pressione compresa tra 15 e 50 bar), produrrà anche una corrente a bassa pressione di gas utilizzabile anche come combustibile.

Metanolo

La sintesi del metanolo avviene facendo reagire idrogeno e ossidi di carbonio a pressioni tra 50 e 100 bar su catalizzatori a base di rame. La composizione ideale per un gas per la sintesi del metanolo è la seguente:

- $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)=2{,}03$ in moli (modulo metanolo);
- $CO_2=2{,}5\text{-}3{,}5\%$ in moli;
- $H_2S<1$ ppm in volume;
- inerti=contenuto minimo.

Il processo di gassificazione dei residui è quello che permette di ottenere il gas di sintesi più simile a quello sopra definito, pur con alcune successive lavorazioni. Il gas dal gassificatore viene dapprima desolforato, per esempio con il processo Rectisol (v. oltre).

Per l'aggiustamento del modulo metanolo e del contenuto di CO_2 si possono percorrere due vie (**fig. 10 B**): avviare allo shift una parte del gas desolforato e separare il CO_2 da questa corrente; separare anche il CO_2, oltre

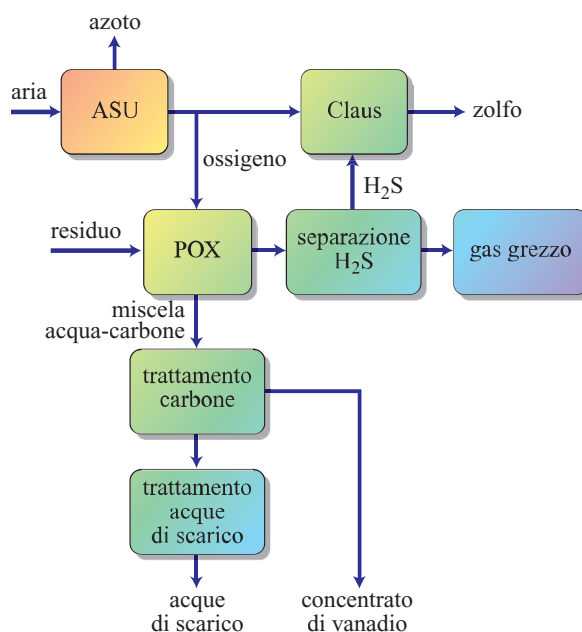
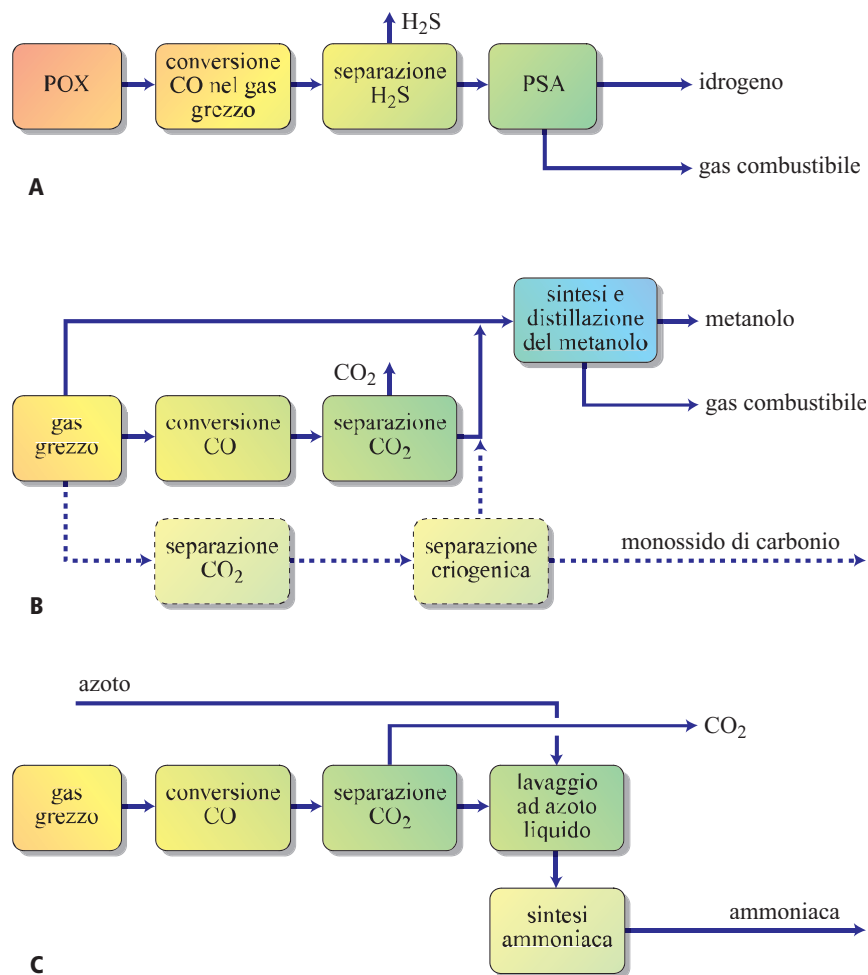



fig. 9. Schema di base per la gassificazione di residui finalizzato a produzioni chimiche o energetiche.

fig. 10. Gassificazione di residui finalizzata alla produzione di idrogeno (A), metanolo (B) e ammoniaca (C).

all'H_2S, ed estrarre l'eccesso di CO in una unità criogenica.

Ammoniaca

La sintesi dell'ammoniaca avviene a pressioni comprese tra 130 e 180 bar. Una tipica specifica di gas per la sintesi dell'ammoniaca è la seguente:

- N_2:H_2=1:3 in moli;
- CO+CO_2<30 ppm in volume;
- zolfo<1 ppm in volume;
- inerti (incluso metano)<2% in moli.

Se l'impianto per la sintesi dell'ammoniaca è accoppiato a un impianto per la sintesi dell'urea, sarà richiesta anche una corrente di CO_2 di purezza almeno del 98,5% in volume. Con queste premesse un tipico schema a blocchi è illustrato in **fig. 10 C**.

Dal momento che occorre massimizzare la produzione di idrogeno, nel caso di gassificazione seguita da quench, quindi con il gas saturo di vapore acqueo, la soluzione più logica consiste nell'eseguire subito la conversione catalitica di shift secondo la reazione $CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2$, seguita dalla rimozione dei gas acidi (H_2S e CO_2). In tal caso, il catalizzatore di shift dovrà essere del tipo resistente allo zolfo.

Uno dei sistemi di rimozione dei gas acidi utilizzati per impianti di sintesi dell'ammoniaca, il processo Rectisol, impiega come liquido assorbente metanolo puro a bassa temperatura (−30 °C, −60 °C). Se invece si adotta la gassificazione seguita da scambiatore di calore, si può effettuare prima la rimozione del solo H_2S, seguita dallo shift previa saturazione del gas con acqua e successivo surriscaldamento, e infine la rimozione del CO_2. In entrambi i casi la corrente rigenerata ricca di H_2S andrà a un sistema di recupero zolfo tipo Claus.

Il rapporto N_2:H_2=1:3 viene ottenuto grazie all'azoto proveniente dall'impianto di frazionamento dell'aria, attraverso un processo criogenico di lavaggio ad azoto liquido. Questo processo, oltre a fornire l'azoto stechiometrico, operando a temperature prossime a −200 °C eliminerà dal gas di sintesi praticamente tutti gli inerti, compresi argon e metano, alimentando alla sintesi dell'ammoniaca un gas di composizione pressoché ideale.

IGCC

L'IGCC è la risultante di più tecnologie miranti alla produzione di energia elettrica in un ciclo combinato (CCU, Combined Cycle Unit), alimentato da gas combustibile a basso potere calorifico (<2.000 kcal/Nm^3) ottenuto, in raffineria, dalla gassificazione di residui di raffinazione, petcoke, ecc. (Collodi, 1999). Questo processo si è diffuso nell'industria della raffinazione del petrolio a partire dagli ultimi due decenni del 20° secolo.

Oltre alla produzione di energia elettrica, l'IGCC consente la coproduzione di idrogeno e vapore, come pure di zolfo elementare e di una torta di filtrazione (*filter cake*) in cui sono concentrati i metalli pesanti presenti nel greggio di origine. Esso consente anche di produrre energia elettrica rispettando le sempre più severe normative sulle emissioni gassose e liquide sia europee sia statunitensi. SO_2, NO_x e CO sono inviati all'atmosfera nei fumi in concentrazioni tra 10 e 30 mg/Nm^3, con efficienze di rimozione dello zolfo superiori al 99% e con rendimenti netti intorno al 45%, ovvero in linea o più alti delle tecnologie concorrenti (PC–Pulverized Coal–boiler, impianto a polverino di carbone; CFBC, Circulating Fluid Bed Combustion, combustione a letto fluido circolante) a parità di combustibile, con conseguente minore quantità di CO_2 emesso per kWh di elettricità prodotta. Il rendimento può variare a seconda dell'alimentazione, della cogenerazione o meno di idrogeno, ecc.

All'IGCC sono richieste un'alta affidabilità e un'elevata disponibilità, poiché di norma l'energia prodotta è resa disponibile alla rete pubblica. L'IGCC da residui di raffineria è tipicamente costituito da una serie di unità di processo (**fig. 11**): frazionamento aria, gassificazione, rimozione nerofumo (soot) e metalli pesanti, recuperi termici, idrolisi del COS, rimozione zolfo, recupero zolfo, saturazione/diluizione gas, ciclo combinato, recupero idrogeno (opzionale).

L'ossigeno necessario per l'ossidazione parziale è fornito da una unità di frazionamento dell'aria (ASU, Air Separation Unit). L'olio residuo proveniente dalla raffineria viene dapprima preriscaldato alle condizioni richieste dalla gassificazione; successivamente l'olio, l'ossigeno dall'ASU e il vapore ad alta pressione proveniente da CCU vengono alimentati all'unità di gassificazione che converte il residuo in syngas in condizioni di alta temperatura (1.300-1.500 °C) e pressioni medio-alte (30-80 bar). Il syngas, contenente idrogeno, ossidi di carbonio e quantità minori di metano, H_2S, COS e tracce di ammoniaca e HCN, viene immediatamente raffreddato, direttamente (quench con acqua) o indirettamente (scambiatore radiante), e successivamente lavato per rimuovere eventuale particolato. L'acqua usata per questo lavaggio si arricchisce in nerofumo; viene quindi inviata all'unità di rimozione del nerofumo stesso, che è assorbito in naphtha e riciclato al gassificatore. In tal modo si massimizza la conversione del carbonio. Alternativamente l'acqua contenente il nerofumo può essere filtrata, nel qual caso non vi è né recupero del soot, né riciclo. Una porzione dell'acqua separata dalla nafta per decantazione (acqua 'grigia') è riciclata allo scrubber (o colonna di lavaggio) nella gassificazione, mentre la rimanente porzione è inviata a un trattamento acque dove i metalli (soprattutto vanadio e nichel), i cianuri, i solfati e

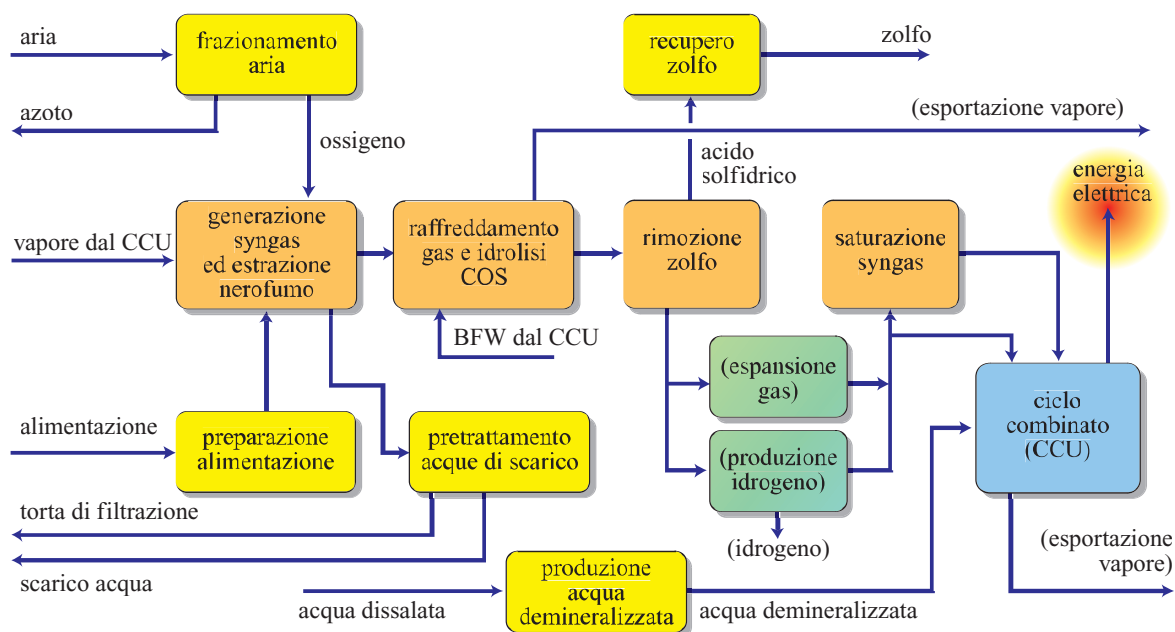



fig. 11. Impianto IGCC da residui di raffineria.

l'ammoniaca sono rimossi dall'acqua prima del successivo trattamento biologico. Come si è detto, i metalli sono concentrati nella *filter cake*.

Il calore sensibile contenuto nel syngas saturo uscente dallo scrubber viene recuperato per produzione di vapore e preriscaldamento dell'acqua. Il syngas è poi inviato all'idrolisi del COS, che è idrolizzato in H_2S e CO_2 in un reattore catalitico a letto fisso. L'idrolisi del COS può essere evitata se l'unità di rimozione dello zolfo a valle ha una sufficiente capacità di assorbire anche il COS stesso. Il gas idrolizzato è ulteriormente raffreddato e alimentato all'unità rimozione zolfo dove il solvente, di tipo chimico (alcanolammine, ecc.) o fisico (eteri dimetilici di polietilenglicole, ecc.), assorbe i composti dello zolfo (H_2S e COS), minimizzando il coassorbimento di biossido di carbonio.

Dalla testa della colonna rigeneratrice, una corrente contenente principalmente H_2S e CO_2 viene inviata all'unità recupero dello zolfo, dove l'H_2S è convertito in zolfo elementare, mentre la corrente pulita (contenente poche decine di ppm di zolfo) può essere alimentata a un'unità di recupero e produzione di idrogeno (se l'idrogeno è un coprodotto desiderato), oppure direttamente alla saturazione, dove l'aggiunta di vapore riduce il contenuto di NO_x nei fumi della CCU e migliora l'efficienza del turbogas aumentando la portata in massa del syngas.

In alternativa alla saturazione, la riduzione degli NO_x può avvenire diluendo il syngas con azoto (proveniente da ASU). Il syngas saturo risultante, con un potere calorifico inferiore tra 1.700 e 2.000 kcal/Nm^3, viene surriscaldato e inviato alla turbina a gas della CCU per la produzione di energia elettrica. La CCU consiste essenzialmente di una turbina a gas che invia i fumi caldi esausti più l'eventuale gas di postcombustione a una serie di recuperi termici (caldaie ed economizzatori) prima che siano mandati in atmosfera. Il vapore ad alta pressione prodotto viene alimentato in parte alla turbina a vapore e in parte alla gassificazione. Turbogas e turbina a vapore sono connessi ai generatori elettrici su *single shaft* (albero singolo) o anche su *multiple shaft*. In configurazioni integrate, dal compressore dell'aria comburente può essere estratta una corrente d'aria in pressione da inviare all'ASU per la separazione dell'ossigeno.

7.3.5 Integrazione della gassificazione nel ciclo di raffineria

Le nuove specifiche ambientali hanno portato a un profondo mutamento nel mercato dell'olio combustibile, con notevoli conseguenze per l'industria petrolifera, creando un esubero di residui pesanti di raffinazione che devono essere in qualche modo convertiti e riutilizzati. Nell'Unione Europea, inoltre, le specifiche commerciali dei prodotti petroliferi in termini di zolfo e metalli pesanti sono diventate sempre più restrittive. Queste considerazioni sono state la forza motrice che ha spinto molte raffinerie a esplorare nuove strade per ridurre la produzione di residui pesanti e a cercare nuove tecnologie che permettessero di mantenere la competitività nel mercato.

Oltre alle restrizioni ambientali e alla domanda di oli combustibili pesanti, agli inizi degli anni Novanta del 20° secolo sono entrati in gioco anche fattori energetici particolarmente importanti in alcuni paesi. La **fig. 12** rappresenta una tipica integrazione di un impianto di gassificazione in raffineria, alimentata da residui pesanti, da residuo vacuum fino a bitume (SRI Consulting, 2001).

A causa infatti dell'appesantimento del petrolio greggio alimentato alle raffinerie, la capacità mondiale di impianti coking sta aumentando (intorno al 170% nell'ultima decade del 20° secolo), tendendo a una rapida saturazione del mercato del petcoke ad alto contenuto di zolfo. Soprattutto le raffinerie ubicate nelle zone interne degli Stati Uniti hanno problemi di smaltimento del petcoke, con notevole aggravio di costi (Marano, 2003). Al contrario che nelle raffinerie europee, negli USA la capacità combinata dei visbreaking e dei *solvent deasphalting* è pari soltanto a circa un quinto della capacità di coking.

Come si è visto, l'inserimento della gassificazione può migliorare la flessibilità della raffineria in termini di alimentazione e di prodotti e nel contempo fornire idrogeno a pressione elevata e vapore. L'energia elettrica, generata in ciclo combinato con maggiore efficienza che nelle caldaie convenzionali, può essere impiegata internamente oppure esportata e venduta.

Le emissioni atmosferiche del complesso vengono ridotte con l'inserimento di un IGCC (riduzioni 8-15% per l'SO_2, 2-4% per l'NO_x, 10% per il particolato). Inoltre, rispetto alla combustione diretta sono da smaltire minori quantità di solidi.

I sistemi di rimozione dei gas acidi e le unità di recupero dello zolfo possono essere condivisi tra raffineria e impianto di gassificazione. La gassificazione può inoltre essere alimentata con altre correnti di raffineria altrimenti da smaltire. Un efficiente uso di parte del calore sensibile contenuto nei fumi esausti delle turbine a gas può ridurre il numero e la duty dei forni presenti nelle unità di distillazione atmosferica, coking, deasphalting, ecc.

7.3.6 Aspetti ambientali

La gassificazione, accoppiata ai moderni cicli combinati (IGCC), è uno dei metodi di produzione di energia elettrica da combustibili solidi o liquidi a più basso impatto ambientale.

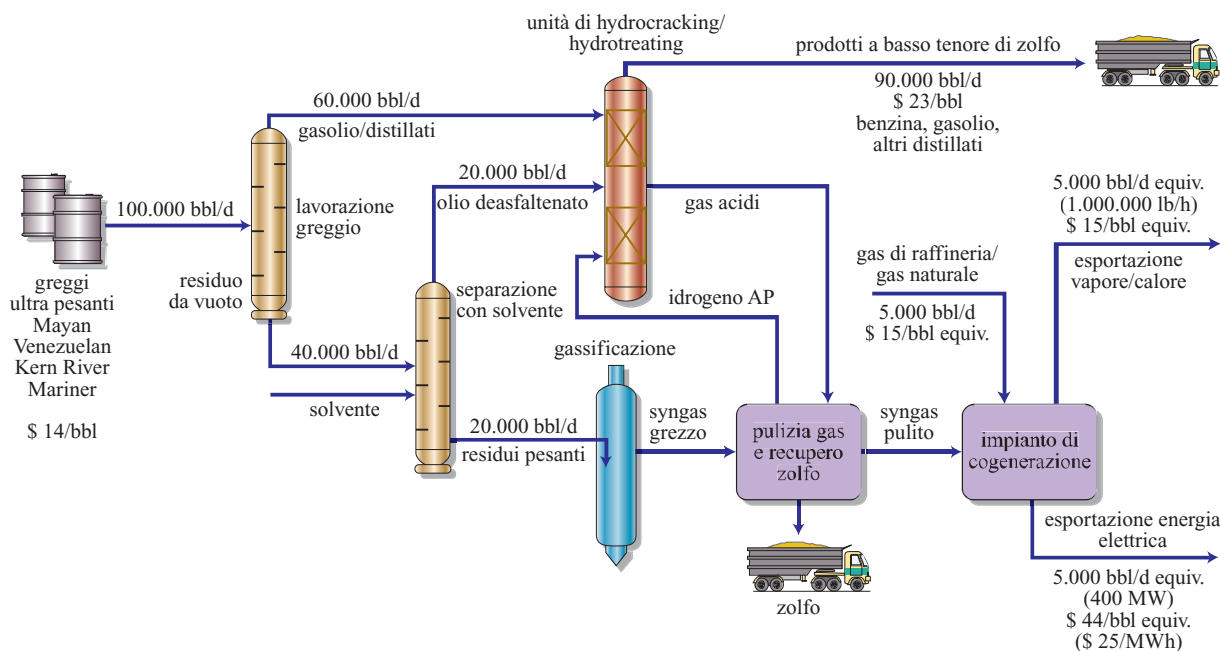



fig. 12. Integrazione gassificazione/raffineria (schema semplificato).

Effluenti gassosi

L'IGCC è il sistema in grado di fornire valori emissivi simili a quelli dei cicli combinati a gas naturale (CCGT, Combined-Cycle Gas Turbine) per quanto riguarda i tre effluenti principali, tutti riferiti ai fumi secchi al 15% di O_2:
- anidride solforosa, SO_2=5 mg/Nm^3;
- ossidi di azoto, NO_x =30 mg/Nm^3;
- particolato=1 mg/Nm^3.

L'IGCC consente un utilizzo pulito del carbone con emissioni inferiori a quelle degli impianti a polverino di carbone (PC boiler), dotati di sistemi di depurazione dei fumi, per quanto riguarda:
- SO_2=1/30 del PC boiler;
- NO_x=1/4 del PC boiler;
- particolato=1/20 del PC boiler;
- metalli pesanti=1/1.000 del PC boiler.

Lo zolfo viene rimosso nell'IGCC in percentuali superiori al 99% dando origine, nella maggior parte dei casi, a zolfo elementare commerciabile.

L'azoto presente nell'alimentazione viene in parte convertito, nella gassificazione, in ammoniaca e acido cianidrico, che vengono poi rimossi con lavaggio ad acqua; l'HCN viene convertito in ammoniaca nell'idrolizzatore catalitico del COS.

L'NO_x generato dal turbogas viene successivamente rimosso dai fumi, se necessario, con sistemi catalitici SCR (Selective Catalytic Reduction).

Il mercurio è presente nel carbone in diverse quantità e la sua emissione nell'atmosfera sarà soggetta nel prossimo futuro a restrizioni, a cominciare dagli Stati Uniti. È stato dimostrato che è possibile rimuovere con carboni attivi più del 90% del mercurio presente nel gas di sintesi.

Per quanto riguarda il biossido di carbonio, uno dei gas a effetto serra, la sua rimozione con lo schema IGCC presenta il vantaggio che la combustione avviene in pressione (mentre i fumi delle tecnologie convenzionali di combustione sono a pressione atmosferica).

Effluenti liquidi

A seconda dello schema impiantistico in cui è inserita, la gassificazione può essere in eccesso o in difetto di acqua. In genere i processi di gassificazione sono integrati da sistemi di trattamento delle acque di scarico di tipo chimico-fisico (regolazione del pH, flocculazione, sedimentazione) e biologico (aerobico o anaerobico) fino a ottenere un effluente liquido che rispetti le normative vigenti.

Effluenti solidi

La quantità e la natura degli effluenti solidi da un impianto di gassificazione dipendono essenzialmente dalle ceneri presenti nell'alimentazione, che possono essere meno dell'1% in peso (nei residui petroliferi) fino al 40% in peso in alcuni carboni. Paragonata ad altre tecnologie di produzione elettrica (PC boiler e CFBC), la gassificazione inserita nell'IGCC produce una quantità nettamente inferiore di effluenti solidi (per esempio, la desolforazione dei fumi non richiede grandi quantità di calcare).

L'IGCC produce zolfo elementare puro che, come detto, è commerciabile. Nel caso del carbone, i metalli pesanti finiscono per assumere quasi completamente la

forma di materiale inerte sabbioso (nel caso di gassificatori slagging). Nel caso dei residui petroliferi, i metalli (vanadio, nichel, ferro) finiscono per assumere prevalentemente la forma di torta, con concentrazioni intorno al 30% in peso. Queste torte possono a loro volta avere un mercato per il recupero di nichel e vanadio.

7.3.7 Aspetti commerciali

La gassificazione è, in generale, un processo che richiede elevati investimenti di capitale ma che può, per contro, trasformare una grande varietà di cariche di valore basso (o addirittura negativo), o di difficile lavorazione o anche di oneroso smaltimento, in prodotti con un valore di mercato. L'impatto economico della gassificazione dipende dal contesto in cui è inserita (alimentazione, prodotti finali, processi alternativi, normative, ecc.) e non è quindi possibile trarre conclusioni di carattere generale.

Gli impianti IGCC sono ancora in buona parte *one-of-a-kind*, ovvero primi nel loro genere, e non risentono ancora dei benefici della standardizzazione. La tecnologia richiede inoltre un elevato livello e un'alta qualità operativi e di manutenzione (O&M), che devono pertanto essere accuratamente programmati. L'investimento per un impianto IGCC può essere suddiviso tra frazionamento aria, gassificazione, purificazione gas e ciclo combinato; in genere il costo totale della preparazione del gas di sintesi è all'incirca uguale a quello del ciclo combinato. I fattori chiave per rendere il processo economicamente interessante sono la sua affidabilità e il suo *capacity factor*, ovvero il rapporto tra l'effettiva produzione annuale e quella teorica (o di progetto).

Alcune analisi hanno dimostrato che l'1% di maggiore disponibilità dell'impianto corrisponde a un minore investimento di circa 1,5% e che la stessa maggiore disponibilità equivale a un IGCC con tre punti circa di maggiore efficienza (Higman e van der Burgt, 2003). Un'altra possibilità per aumentare la disponibilità della gassificazione è quella di prevedere un gassificatore di riserva, anche se ciò può avere un costo rilevante e non sempre giustificato, oppure di suddividere la capacità totale su più linee, per esempio due linee al 50 o al 60% anziché una al 100%. Bisogna però riconoscere che, almeno nel caso di residui di raffineria, gli impianti di gassificazione (e gli IGCC) stanno registrando dei *capacity factor* intorno al 90%, incluse le manutenzioni programmate e i fuori servizio, come dimostrano i due IGCC italiani più grandi del mondo, senza gassificatore di riserva (Collodi e Brkic, 2003).

Il futuro della gassificazione e dei processi a essa associati, in particolare l'IGCC, dipende dunque da fattori interni ed esterni, che potranno costituire la forza motrice per il loro definitivo sviluppo. Tra i fattori esterni, i più accreditati sono: *a*) il prezzo (alto) del gas naturale e la sua volatilità rispetto a quello del carbone; *b*) la ricerca di una diversificazione delle fonti energetiche (gas+carbone, ecc.); *c*) i crescenti vincoli ambientali (emissioni di SO_2, NO_x, CO_2, mercurio, ecc.) cui l'IGCC è in grado di adeguarsi meglio; *d*) la cosiddetta *economia dell'idrogeno* e la possibilità della poligenerazione (più prodotti dallo stesso gas di sintesi).

I fattori interni sembrano al momento meno efficaci e in molte aree di impianto non vi sono ancora risultati confortanti e consolidati (depurazione a caldo del gas di sintesi, frazionamenti dell'aria più economici, ecc.), salvo i progressi nelle turbine a gas e nei cicli combinati che possono contribuire al raggiungimento di maggiori rendimenti complessivi degli IGCC.

La penetrazione della gassificazione sul mercato dipende però anche da altri fattori che non sono riflessi nelle analisi economiche consuete o sono di difficile valutazione, come per esempio gli impatti sul territorio e sul lavoro locale, la già citata affidabilità, la futura domanda di energia, ecc. Benché dunque molte valutazioni siano di carattere tecnico e finanziario, ve ne sono altre basate su mere percezioni e giudizi non sempre positivi.

Bibliografia citata

Childress J., Childress R. (2004) *2004 World gasification survey. A preliminary evaluation*, in: *Proceedings of the Gasification Technologies conference 2004*, Washington (D.C.), 3-6 October.

Collodi G. (1999) *Impianti di gassificazione per produzione di energia*, «ICP», 6, 40-43.

Collodi G., Brkic D. (2003) *The experience of Snamprogetti's four gasification projects for over 3000 MWth*, in: *Proceedings of the Gasification Technologies conference 2003*, Washington (D.C.), 12-15 October.

Higman C., Burgt M. van der (2003) *Gasification*, Amsterdam-Heidelberg, Gulf.

Marano J.J. (2003) *Refinery technology profiles. Gasification and supporting technologies*, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Energy Information Administration.

SRI Consulting (2001) *Refinery residue gasification*, Process Economics Program Report 229.

Guido Collodi, Domenico Sanfilippo

Snamprogetti
San Donato Milanese, Milano, Italia

8

PRODUZIONE DEI LUBRIFICANTI

8.1

Aspetti generali e di processo

I lubrificanti sono costituiti per circa il 70-99% dagli oli base (*base oil* o *base stock*) ottenuti dalla raffinazione dei greggi e per il resto dagli additivi con cui sono miscelati (Rhodes, 1997). Per impieghi particolari si utilizzano oli sintetici e anche di origine vegetale o riraffinati. Se la miscelazione è effettuata a opportune temperature, e con l'aggiunta di particolari additivi ispessenti, si producono i grassi, in quanto i lubrificanti assumono una consistenza semisolida.

Gli oli base sono impiegati anche in usi non dedicati alla lubrificazione, per esempio come oli per la trasmissione del calore (diatermici), oli isolanti per trasformatori di corrente elettrica, oli estensori nelle mescole delle gomme, fluidi per trasmissioni idrauliche. Per gli oli base viene comunemente usata la classificazione dell'API (American Petroleum Institute) illustrata in **tab. 1**, dove sono riportati anche i metodi di produzione più diffusi.

Solo una parte delle raffinerie nel mondo possiede impianti per la produzione di basi (141 su circa 730 raffinerie, in 43 nazioni su 122 in cui sono presenti; Stell, 2001). Le nazioni non produttrici di basi in genere non si limitano a importare i lubrificanti, ma li producono in impianti di additivazione che riforniscono i mercati locali e a loro volta possono esportare i prodotti finiti, dando origine in questo modo al commercio internazionale degli oli base. Si riportano in **tab. 2**, per le singole aree geografiche e in totale, la stima della capacità di produzione, il numero delle raffinerie e la loro capacità media.

La capacità complessiva di produzione si è mantenuta all'incirca costante, intorno al valore di 41,7 Mt/a, con piccole oscillazioni negli ultimi anni, mentre nello stesso tempo è diminuita la capacità di produzione delle basi di gruppo I ed è aumentata la capacità di produzione delle basi dei gruppi II e III, pari a circa 7,0 Mt/a per le basi del gruppo II, il 16,8% del totale, e a circa 1,8 Mt/a, il 4,3%, per gli oli base del gruppo III (Kamieski, 2004).

La capacità complessiva nominale di lavorazione del greggio nelle raffinerie esistenti è stata stimata all'inizio del 2000 in circa 4.060 Mt/a; la capacità di produzione di oli base, pari a circa 41,70 Mt/a corrisponde dunque all'1,2% in peso della capacità di lavorazione complessiva (Stell, 2001).

La quantità di greggi per lubrificanti necessaria può essere stimata considerando che la resa in oli base è

tab. 1. Classificazione API degli oli base e metodi di produzione

Gruppo	Zolfo (% in peso)	Saturi (% in peso)	Indice di viscosità	Metodo di produzione prevalente
I	>0,03	<90	80-120	Estrazione con solvente
II	≤0,03	≥90	80-120	Hydrocracking e idroisomerizzazione o hydrocracking ed estrazione con solvente
III	≤0,03	≥90	≥120	Hydrocracking e idroisomerizzazione
IV	Polialfaolefine			Sintetici
V	Tutte le basi non incluse nei gruppi I, II, III e IV			Estrazione con solvente o idrogenazione o sintetici

tab. 2. Stima della capacità di produzione di basi nel mondo per aree geografiche (Stell, 2001)

Aree geografiche	Capacità di produzione (bcd)	Capacità di produzione (Mt/a)	%	Numero raffinerie	Capacità media raffinerie (kt/a)
America Settentrionale (Stati Uniti)	213.000 (174.500)	10,86 (8,90)	26,1 (21,3)	26 (21)	420 (425)
Asia e Oceano Pacifico	201.600	10,28	24,6	39	265
Europa orientale e nazioni ex Unione sovietica	141.800	7,23	17,3	28	260
Europa occidentale	139.700	7,13	17,1	22	325
America Meridionale e Caraibi	65.000	3,32	8,0	11	300
Medio Oriente e Africa	56.500	2,88	6,9	15	190
Totale	817.600	41,70	100,0	141	300

intorno al 10-15% in peso sul greggio: per produrre 41,7 Mt/a di basi occorrono quindi circa 300-400 Mt/a di greggi, il 7-10% del totale.

8.1.1 Oli base per lubrificanti

Nella produzione di oli base sono utilizzati solo i greggi dei quali sia stato dimostrato che forniscono oli base con caratteristiche tali da conferire buone o ottime prestazioni ai lubrificanti dopo la miscelazione con appropriati additivi.

Gli oli base sono denominati paraffinici e naftenici a seconda che sia presente o meno paraffina nelle frazioni distillate e nei residui da vuoto. Questa definizione non deriva da quella dei greggi da cui sono prodotti: infatti gli oli base paraffinici possono essere ottenuti da greggi a base paraffinica e paraffinico-naftenica (mista) e gli oli base naftenici da greggi di natura naftenica e asfaltica. Questi ultimi, però, durante il raffreddamento delle frazioni per lubrificanti possono presentare una nebbia, dovuta alla formazione di una sospensione di cristalli di paraffina nel liquido. Per quanto riguarda le loro caratteristiche, a motivo della loro costituzione chimica, gli oli base paraffinici si differenziano dai naftenici per avere più bassi la densità, la volatilità e il potere solvente, mentre l'indice di viscosità, la resistenza all'ossidazione e il punto di solidificazione sono più elevati.

Malgrado la produzione delle basi nafteniche sia più economica per l'assenza dello stadio di deparaffinazione, l'aumento di livello delle prestazioni richiesto ai lubrificanti ha portato all'uso preponderante degli oli base paraffinici. Gli oli base naftenici sono tuttavia preferiti per impieghi particolari, come oli per trasformatori di corrente elettrica e per compressori frigoriferi, perché continuano a presentare le migliori caratteristiche riguardo alla fluidità alle basse temperature e al potere solvente per le impurezze che si formano durante l'impiego. Nel seguito quindi si considererà la raffinazione degli oli naftenici come caso particolare delle modalità di produzione degli oli base paraffinici.

Nelle raffinerie la produzione di oli base richiede impianti particolari e deve essere fatta in una linea apposita, integrata con la produzione dei combustibili e dei bitumi. Nel caso della raffinazione con solventi, l'integrazione è necessaria per l'utilizzo dei sottoprodotti (cere, estratti aromatici e asfalto), per i quali le utilizzazioni specifiche non sono sufficienti a esaurirne la disponibilità. Parte di questi sottoprodotti può mancare nel caso della raffinazione con idrogeno, in cui si producono distillati leggeri, che occorre destinare alla produzione di benzina, cherosene, jet fuel e gasolio.

Malgrado l'evoluzione della tecnologia, nella produzione delle basi possono essere individuati alcuni aspetti: la divisione in stadi del processo, il loro scopo e il loro ordine (rimasti invariati nel tempo). Nella moderna lavorazione (**fig. 1**) si distinguono gli stadi seguenti:

- distillazione sotto vuoto (vacuum) che separa le componenti resinose e asfaltiche come residuo dalle frazioni distillate, in genere tre, che sono inviate ai trattamenti successivi. Il vacuum per lubrificanti è di concezione diversa dal vacuum utilizzato nelle raffinerie che producono combustibili;
- deasphalting del residuo della distillazione sotto vuoto che concentra nell'asfalto le resine e gli asfalteni, facendoli precipitare con propano e recuperando un olio deasfaltenato (o deasfaltato; DAO, DeAsphalted Oil), da inviare ai trattamenti successivi;
- eliminazione degli aromatici, mediante l'estrazione

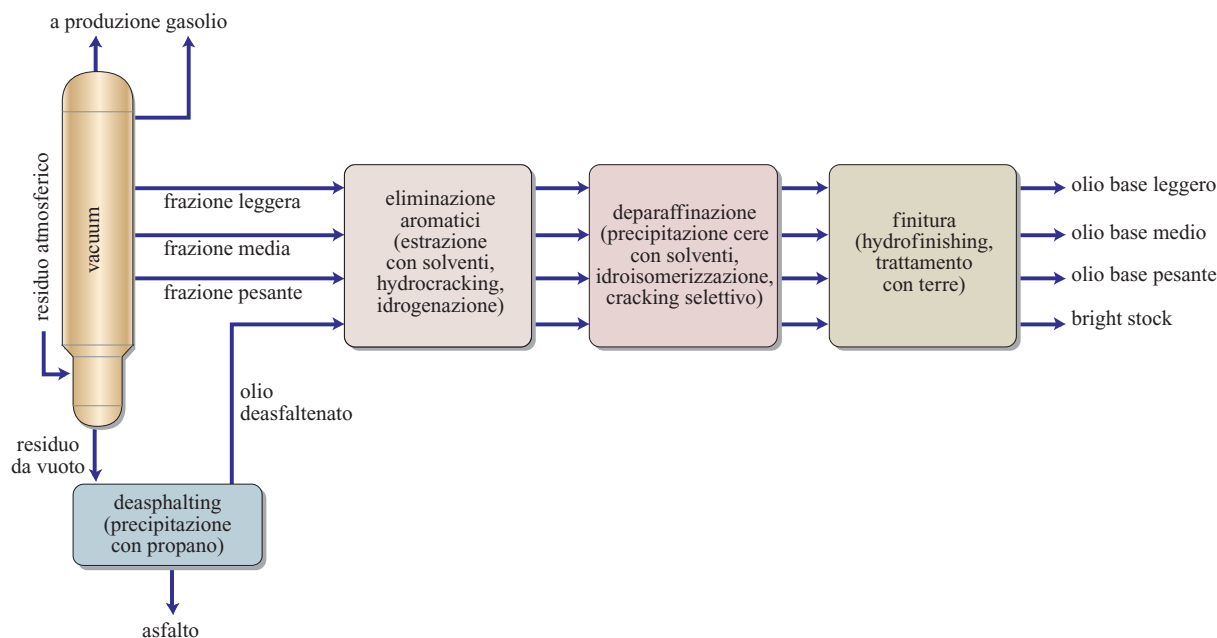



fig. 1. Stadi della produzione di oli base.

con solvente e/o l'hydrocracking e l'idrogenazione selettiva catalitica;
- deparaffinazione, ossia eliminazione delle normal-paraffine con solventi o con l'isomerizzazione catalitica in presenza d'idrogeno (idroisomerizzazione) o con la rottura (cracking) selettiva catalitica;
- finitura, in cui si eliminano dagli oli base le tracce di contaminanti mediante il trattamento catalitico con idrogeno (hydrofinishing) o su terre.

Si è visto che questa particolare sequenza è ottimale per i seguenti motivi: la separazione dell'asfalto prima del vacuum porterebbe a ingolfare inutilmente l'impianto di deasphalting con le frazioni più leggere del residuo da vuoto; la deparaffinazione prima dell'eliminazione degli aromatici renderebbe più onerosa e complessa la deparaffinazione e le paraffine prodotte sarebbero raffinabili molto più difficilmente per il loro contenuto in aromatici.

Gli oli base, infine, sono additivati in impianti di miscelazione, dove si producono i lubrificanti.

8.1.2 Evoluzione degli schemi di produzione degli oli base per lubrificanti

La tecnologia per la produzione degli oli base si integra con lo sviluppo nel tempo della domanda del mercato dei lubrificanti e contemporaneamente, con una dinamica interna propria, si evolve a causa del miglioramento continuo dei processi di produzione esistenti, della definizione di nuovi processi e dell'aumento della capacità degli impianti conseguente alle economie di scala e alle concentrazioni industriali.

La domanda del mercato è condizionata da due fattori: il primo, qualitativo, è relativo alle prestazioni richieste ai lubrificanti, sempre più severe con il passare del tempo. Di conseguenza deve essere garantita una qualità adeguata negli oli base, funzione a sua volta del tipo e del livello di severità dei processi impiegati nella produzione (Kosters, 1977; Werner *et al*., 2001). Il secondo fattore è legato alla necessità di assicurare quantità di prodotto adeguate alla domanda del mercato a costi accettabili. Questi fattori possono agire indipendentemente l'uno dall'altro oppure anche sommarsi tra loro e con la dinamica interna della tecnologia, qualora siano richiesti lubrificanti di prestazioni più elevate in quantità maggiori: l'evoluzione della tecnologia di produzione degli oli base accompagna quindi lo sviluppo dell'industria e della motorizzazione di massa.

L'evoluzione della tecnologia ha un punto di partenza intorno agli anni Venti del 20° secolo, quando la produzione degli oli per motore della migliore qualità era assicurata dai soli greggi paraffinici, di limitata disponibilità, come il Pennsylvania e il Rodessa negli Stati Uniti e altri, di origine rumena, russa, ecc., caratterizzati da un contenuto molto basso in resine e in asfalteni e da una presenza di paraffine non elevata (**tab. 3**). Secondo Sachanen (1950), sono definiti paraffinici quei greggi in cui il carbonio presente nelle catene paraffiniche è superiore al 75% del carbonio totale.

tab. 3. Composizione tipica di un greggio paraffinico (Sachanen, 1950)

Composizione	% in peso
Idrocarburi paraffinici, incluse le cere	40
Nafteni	48
Aromatici	10
Resine e asfalteni	2
Totale	100

Nella raffinazione dei greggi paraffinici, oltre al vacuum, erano presenti già tutti gli stadi di produzione nella loro forma elementare: *a*) l'eliminazione degli aromatici mediante il trattamento con l'acido solforico; *b*) la deparaffinazione con l'uso come solventi della *virgin naphtha* e del gasolio; *c*) la filtrazione con filtropresse o la centrifugazione; *d*) la finitura attraverso la filtrazione con terre attive; tutti processi oggi obsoleti.

Fino alla fine degli anni Trenta erano prevalentemente usati per gli autoveicoli lubrificanti formulati con i soli oli base, non additivati, più viscosi per l'estate e meno per l'inverno (al fine di facilitare la partenza a freddo dei motori), che richiedevano cambi dell'olio motore ravvicinati, circa ogni 1.000-2.000 km.

Tuttavia l'espansione nel mondo occidentale sia del trasporto privato, divenuto di massa, sia dell'industrializzazione tra la fine degli anni Venti e l'inizio degli anni Trenta ha portato all'introduzione nelle raffinerie dei primi impianti che si avvalgono di processi con solvente. In questo modo è stato possibile produrre basi paraffiniche con composizioni analoghe a quelle dei migliori oli ottenuti dal greggio Pennsylvania, che hanno indici di viscosità di circa 95-100, salvaguardando le esigenze qualitative delle prestazioni degli oli base e ampliando la gamma dei greggi utilizzabili. Nella **fig. 2** la differenza qualitativa fra i greggi paraffinici e i greggi a base mista è rappresentata da un esempio in cui è riportato, in funzione del fattore di caratterizzazione, o K_{UOP} (v. cap. 2.1), l'indice di viscosità delle frazioni da vuoto non dearomatizzate prima e dopo la deparaffinazione a −6,7 °C (20 °F).

Quando il fattore di caratterizzazione è oltre 12,15 si è nel campo delle frazioni paraffiniche, da 11,50 a 12,15 gli oli sono a base mista, paraffinico-naftenica, e da 11,20 a 11,50 a base naftenica, con presenza di cera, che si riduce diminuendo il fattore di caratterizzazione, fino ad annullarsi per 11,20 (Nelson, 1958). L'eliminazione degli aromatici permette di raggiungere i valori del fattore di caratterizzazione tipici delle basi paraffiniche. A parte le rese nelle frazioni per lubrificanti e le prove di valutazione degli oli base, un greggio può essere considerato di buona qualità per la produzione di basi se presenta elevati indici di viscosità delle frazioni vacuum.

Già dalla fine degli anni Trenta e ancor più durante la Seconda Guerra Mondiale si è diffusa la pratica dell'additivazione dei lubrificanti per rispondere alle maggiori prestazioni richieste nei motori. La tendenza a usare additivi si è accentuata nel periodo postbellico con l'incremento delle prestazioni dei motori dovuto all'aumento del numero d'ottano, per l'introduzione dei processi di reforming catalitico e di cracking a letto mobile e a letto fluido. A ciò si è accompagnata la ripresa economica, che ha favorito lo sviluppo della motorizzazione e dell'industria in generale, con il conseguente incremento della capacità di raffinazione nel mondo, raggiungendo circa 780 Mt/a di greggio nel 1955 (escludendo le nazioni dell'ex Unione Sovietica), più che raddoppiata dal 1940 (Nelson, 1958).

Gli impianti di produzione di oli base hanno dovuto quindi aumentare la loro capacità rispetto agli anni precedenti, pur mantenendo gli stessi livelli qualitativi, e ciò ha provocato una selezione fra i processi per la produzione di basi, dato che alcuni di essi potevano, e possono, essere utilizzati per capacità elevate in modo più facile ed economico. D'altra parte l'aumento delle prestazioni dei lubrificanti per l'autotrazione e per l'industria è stato soddisfatto dall'impiego degli additivi in quantità crescente e dai progressi nella loro tecnologia.

Con riferimento a una tipica raffineria dotata di reforming e cracking catalitici, in **fig. 3** è riportato lo schema semplificato della produzione di basi dove i vari stadi di lavorazione impiegano estrazioni con solventi. Gli oli base prodotti in questo modo sono di gruppo I: è necessario ricorrere ai processi catalitici di idrogenazione per poter ottenere basi di gruppo II e III. Il residuo atmosferico è distillato sotto vuoto, ottenendo in

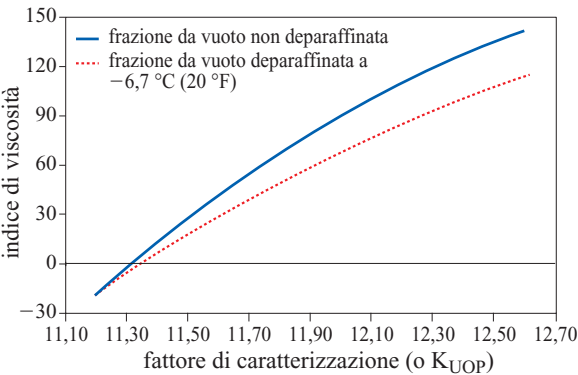



fig. 2. Indice di viscosità in funzione del fattore di caratterizzazione, o K_{UOP}, delle frazioni da vuoto non dearomatizzate prima e dopo la deparaffinazione (Nelson, 1958).

genere tre frazioni laterali da inviare in carica all'estrazione di aromatici, e il residuo da vuoto, che alimenta di solito il deasphalting con propano. Il residuo del deasphalting è un asfalto, inviato agli impianti di miscelazione per le produzioni dei bitumi e degli oli combustibili, mentre l'olio deasfaltenato alimenta l'estrazione degli aromatici. In questo schema, come negli altri successivamente illustrati nelle **figg. 4** e **5**, gli eventuali esuberi delle frazioni distillate dal vacuum e di olio deasfaltenato alimentano il cracking catalitico.

Tutti questi semilavorati alimentano uno per volta (*blocked operation*) l'estrazione degli aromatici, da cui si ottiene per ognuno di loro un estratto aromatico, composto essenzialmente da idrocarburi aromatici, e un raffinato paraffinoso (*waxy*) da inviare in carica alla deparaffinazione per l'eliminazione delle normalparaffine. Gli estratti aromatici hanno un mercato, per esempio come oli estensori nell'industria della gomma, per la fabbricazione di nero fumo, ecc., con una domanda che però è inferiore rispetto alle quantità prodotte. In raffineria la loro elevata aromaticità li rende non adatti a essere utilizzati come cariche per il cracking catalitico, ma sono ottimi componenti dei bitumi come flussanti. Il loro contenuto in zolfo, a volte elevato, li può rendere poco desiderabili nella formulazione degli oli combustibili. Nelle raffinerie presenti negli Stati Uniti, dove gli impianti di coking sono diffusi, gli estratti aromatici costituiscono un'ottima carica per produrre il coke di petrolio.

Nella deparaffinazione si produce l'olio base da sottoporre alla finitura su terre o con idrogeno (*hydrofinishing*) ed è possibile ottenere una serie di cere, che si differenziano per i loro contenuti in olio e in normalparaffine e per l'entità della loro finitura. Il prodotto iniziale della deparaffinazione è la cera oleosa (*slack wax*), una miscela di isoparaffine e normalparaffine con l'olio. La slack wax può essere deoliata: il prodotto, denominato ancora slack wax o anche *scale wax*, può essere a sua volta frazionato in una paraffina morbida (*soft wax*), costituita prevalentemente da isoparaffine, in cui si concentra l'olio contenuto nella scale wax, e in una paraffina dura (*hard wax*), a elevata concentrazione di normalparaffine e con un bassissimo contenuto d'olio, che è inviata al trattamento di finitura. Dalla deparaffinazione del raffinato dell'olio deasfaltenato si ottiene una cera oleosa, il petrolato (*petrolatum*), che può essere trattata in modo analogo alla slack wax.

Ogni tipo di cera prodotta ha utilizzazioni specifiche, per esempio nell'industria della carta, per la fabbricazione di candele e lumini, per la preparazione di cosmetici, ecc., in quantitativi però minori rispetto alla

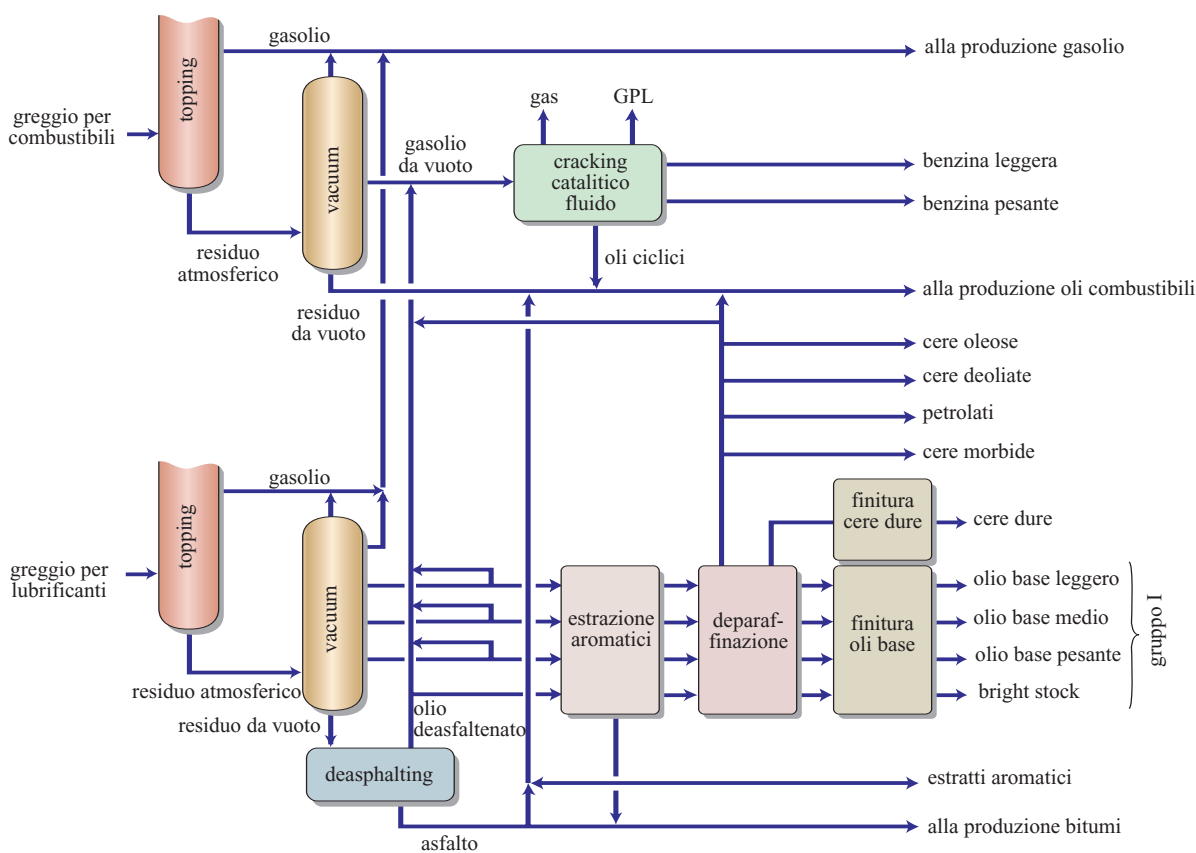



fig. 3. Produzione con solventi di oli base paraffinici in una raffineria con reforming e cracking catalitici.

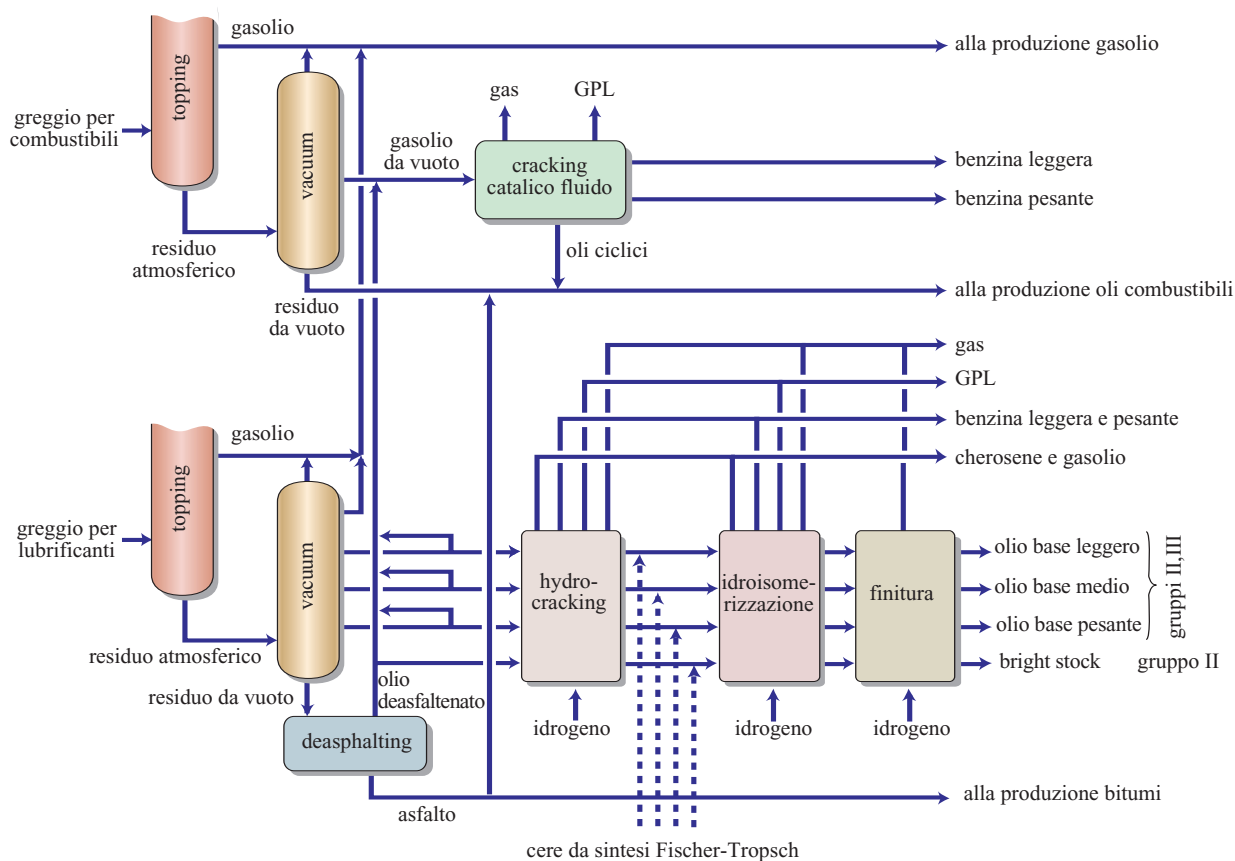



fig. 4. Produzione di oli base paraffinici con hydrocracking e idroisomerizzazione in una raffineria con reforming e cracking catalitici.

produzione. Il surplus è un componente della carica al cracking catalitico, dove tende ad aumentare la produzione di benzina leggera e a diminuire il suo numero d'ottano, ma per il suo bassissimo contenuto in zolfo e l'elevato potere calorifico è anche un componente desiderabile negli oli combustibili, dei quali però peggiora la fluidità. L'utilizzazione effettiva dei semilavorati è definita dal bilancio quantitativo ed economico della produzione della raffineria.

La prima crisi del petrolio ha fatto apparire evidenti, nel 1973, le incertezze riguardanti la disponibilità e i prezzi dei greggi nelle aree geografiche produttrici, che la stessa crescita industriale ed economica aveva generato, e che hanno portato, negli anni Ottanta e Novanta, all'uso dei processi di idrogenazione catalitica.

A differenza della raffinazione con solventi, basata su processi fisici, nei processi di idrogenazione i catalizzatori possono aumentare le rese e ammortizzare in misura maggiore le variazioni dei greggi, in particolare nell'hydrocracking, trasformando in oli base gli estratti aromatici nelle cariche, e nell'idroisomerizzazione, in cui le normalparaffine sono isomerizzate a isoparaffine. I processi catalitici modificano quindi la composizione delle molecole componenti le basi, in modo da ottenere il miglioramento sostanziale delle caratteristiche delle basi e di conseguenza delle prestazioni dei lubrificanti.

La costruzione dei primi impianti di hydrocracking, avvenuta in Giappone nel 1969 e nell'isola di Puerto Rico nel 1971, ha anticipato lo scoppio della crisi. Un'altra conseguenza della crisi del 1973 è stato l'avvio nel 1992 a Bintulu, nello stato di Sarawak in Malaysia, di un complesso che trasforma il gas naturale in gas di sintesi (CO e H_2), il quale alimenta un impianto di sintesi di Fischer-Tropsch; il prodotto, composto essenzialmente da normalparaffine, è inviato in carica a un hydrocracking. Si ottiene, tra l'altro, un taglio vacuum paraffinoso, che viene esportato e da cui si produce un olio base di gruppo III dopo la deparaffinazione. La sintesi di Fischer-Tropsch può essere utilizzata con qualsiasi materia prima gassificabile e disponibile in quantità adeguate in modo economico (Senden *et al.*, 1998), eliminando la dipendenza dall'uso dei greggi.

In un primo tempo è stato colto il solo aspetto quantitativo dell'introduzione dei processi d'idrogenazione catalitica. Il processo di hydrocracking, infatti, permette

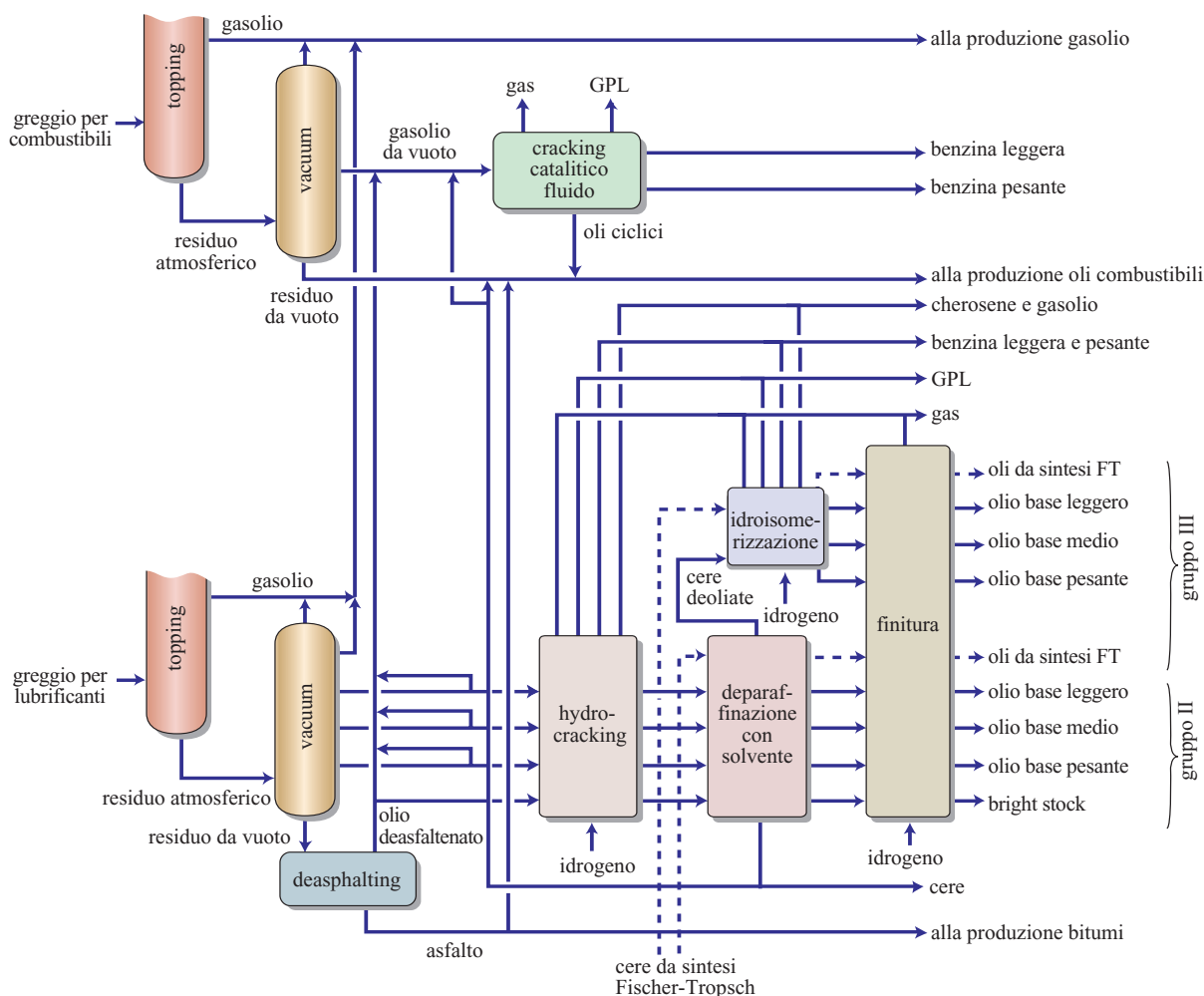



fig. 5. Produzione di oli base paraffinici con hydrocracking e idroisomerizzazione delle cere deoliate in una raffineria con reforming e cracking catalitici.

di aumentare la gamma dei greggi disponibili e di ridurre la quantità di greggio necessaria per l'aumento di resa in basi dovuto alla trasformazione degli aromatici. Occorrono 2.044 kt/a di greggio per produrre da un greggio per lubrificanti di buona qualità del Medio Oriente, mediante la tecnologia basata sull'estrazione con solvente (v. ancora fig. 3), 150 kt/a di basi 150 N (Neutral), 500 N e 150 BS (Bright Stock) con indice di viscosità 95-100. Utilizzando, invece, l'hydrocracking in questa lavorazione al posto dell'estrazione di aromatici sono necessarie solo 1.220 kt/a, con una differenza di 824 kt/a pari a un risparmio del 40% di greggio rispetto alla raffinazione con solvente (Billon *et al*., 1975).

Con greggi di qualità inferiore, per raggiungere gli stessi indici di viscosità la conversione in distillati leggeri e medi dell'hydrocracking deve aumentare e la resa in basi diminuire, perché è necessario rendere più severe le sue condizioni operative. A parità di quantità di basi prodotte le diminuzioni del fabbisogno di greggio sono tanto minori quanto più la qualità del greggio è peggiore. Inoltre le rese degli impianti peggiorano tanto più quanto più si vuole migliorare la qualità della produzione passando dalla produzione di oli base del gruppo I a quella di oli base di gruppo II e III (Sapre, 2004), che presentano migliori caratteristiche per: *a*) l'indice di viscosità; *b*) la stabilità all'ossidazione e termica; *c*) la bassa volatilità; *d*) la facilità di avviamento a freddo dei motori.

Il miglioramento della qualità è dovuto alla variazione delle concentrazioni dei tipi di molecole indotta dalle trasformazioni chimiche e raggiunge il massimo quando la base è composta esclusivamente da isoparaffine. Il livello qualitativo decresce se sono presenti gli alchilnafteni con un anello, tanto più se aumenta il numero degli anelli. Per i gruppi II e III, il contenuto in aromatici (le molecole che peggiorano più delle altre la qualità dell'olio) deve essere al di sotto del 10% ed è desiderabile che sia il più basso possibile.

Nei gruppi I, II e III esistono diversi livelli di raffinazione definiti dall'indice di viscosità dell'olio: tanto più è alto l'indice di viscosità quanto più è elevato il livello qualitativo, perché è maggiore il contenuto delle isoparaffine e dei monoalchilnafteni, e tanto più basse tendono a essere le rese in produzione. Sono usate le denominazioni gruppo I^+ per indicare le basi del gruppo I con indice di viscosità pari a 100-105 e più elevato, gruppo II^+ per le basi del gruppo II con indice di viscosità pari a 110-120, e gruppo III^+ con riferimento alle basi di gruppo III con indice di viscosità maggiore di 140. Queste ultime si ottengono utilizzando greggi con elevati contenuti in paraffina, cere deoliate da deparaffinazione con solventi e da sintesi di Fischer-Tropsch. Le basi dei gruppi II^+ e III, in particolare quelle del gruppo III^+, sono confrontabili con le polialfaolefine, classificate come gruppo IV.

In generale, e in particolare nelle figg. 3, 4 e 5, indicando l'appartenenza delle basi ai gruppi I, II e III si fa riferimento alle caratteristiche riportate nella tab. 1, ottenibili variando la severità della raffinazione e le qualità dei greggi e delle cere in carica all'idroisomerizzazione.

Le incertezze derivanti dalla prima crisi del petrolio e l'instabilità dell'area mediorientale, tradizionale esportatrice di greggi per lubrificanti, hanno subito indotto a un esteso impiego delle tecnologie di hydrocracking e di idroisomerizzazione le raffinerie situate nelle nazioni più distanti (Stati Uniti, Giappone e Corea del Sud), per le quali il costo del trasporto del greggio è più elevato e si somma al suo prezzo d'acquisto. La capacità di produzione di oli base negli Stati Uniti è oggi assicurata per circa il 40-50% dai processi di hydrocracking e di idroisomerizzazione. Tali processi sono la risposta tecnologica al sommarsi dell'incremento del livello qualitativo richiesto dal mercato e della necessità di garantire gli approvvigionamenti dei lubrificanti diversificando per quanto possibile la gamma dei greggi utilizzabili.

Per questo motivo le tecnologie di hydrocracking e idroisomerizzazione stanno trovando un campo d'applicazione sempre più esteso per la trasformazione di complessi esistenti e la costruzione di nuovi impianti. Nel medio e lungo periodo, inoltre, l'eventuale aggravamento delle tensioni nelle aree produttrici di greggi potrebbe far aumentare l'utilizzazione di oli base del gruppo III derivati dalla sintesi di Fischer-Tropsch, attualmente nella fase iniziale.

Esistono altre tecnologie d'idrogenazione catalitica che possono essere utilizzate nelle raffinerie oltre alle più diffuse, che sono l'hydrocracking, per la sua maggiore flessibilità rispetto alla gamma dei greggi, la qualità dei prodotti e la contemporanea produzione di distillati utilizzati nella realizzazione di combustibili, e l'idroisomerizzazione delle cere e degli effluenti dell'hydrocracking. Possono, infatti, essere lavorati per oli base il gasolio da vuoto (ottenuto cioè per distillazione sotto vuoto) o il residuo atmosferico della desolforazione del residuo da topping (Yanik *et al.*, 1977) e dell'hydrocracking del gasolio da vuoto per la produzione di combustibili, oppure gli aromatici possono essere idrogenati selettivamente (Arnold, 1997).

Sono quindi possibili diverse soluzioni (Arnold, 1997; Sapre, 2004) per l'integrazione della produzione di oli base con quella di combustibili, in particolare nei casi in cui si desidera convertire una linea esistente di produzione con solventi.

Il posizionamento dell'hydrocracking rispetto all'estrazione di aromatici può essere variato in relazione alla flessibilità desiderata per i greggi: per esempio, l'hydrocracking può sostituire l'estrazione di aromatici (v. ancora figg. 4 e 5), oppure può essere preceduto da una 'blanda' estrazione di aromatici, anche se non su tutte le cariche da vacuum (*Refining* [...], 2002; Sapre, 2004), o può essere seguito dall'estrazione di aromatici e dalla deparaffinazione con solventi (Wilkinson e Yates, 1991). La scelta fra le varie possibilità è effettuata caso per caso, tenendo conto delle previsioni sulla disponibilità dei greggi, della qualità delle basi che si vogliono ottenere nel lungo termine e del mercato a cui sono destinati sottoprodotti.

Nelle figg. 4 e 5 sono considerati due esempi semplificati di schemi d'integrazione della tecnologia d'idrogenazione in una raffineria con reforming e cracking catalitici, in cui si è fatto riferimento alla sola produzione di basi dei gruppi II e III pur essendo possibile, secondo la domanda del mercato, anche la produzione di basi di gruppo I. È indicata l'eventuale produzione di basi di gruppo III dalle cere prodotte con la sintesi di Fischer-Tropsch (linee tratteggiate), deparaffinate con solvente o alimentate all'idroisomerizzazione.

Per lo più i processi di hydrocracking per la produzione di oli base, operativi negli anni Ottanta e Novanta del 20° secolo, non richiedono l'impiego dell'estrazione degli aromatici e utilizzano come carica le frazioni del vacuum e l'olio deasfaltenato alimentati separatamente (non in miscela). Si producono oli base di gruppo II e anche di gruppo III con la successiva deparaffinazione con l'idroisomerizzazione catalitica; tuttavia dai residui del vuoto si possono ottenere dei residui basi (bright stock) di gruppo II e non di gruppo III (v. ancora fig. 4).

A parità di ogni altro fattore l'impiego dell'idroisomerizzazione al posto dell'estrazione con solvente permette di operare con l'hydrocracking a una minore conversione. In questo modo però non si producono più né estratti aromatici né cere. Si è indicata nella fig. 4 la possibile miscelazione di cere da sintesi di Fischer-Tropsch agli oli paraffinosi prodotti con l'hydrocracking, aumentando così la paraffinicità della carica all'idroisomerizzazione e l'indice di viscosità del prodotto. Gli oli base

prodotti sono instabili ed è necessario un trattamento di finitura con idrogeno (hydrofinishing). Se si producono cere, gli effluenti da hydrocracking sono deparaffinati con solvente invece che con l'idroisomerizzazione, ottenendo oli base di gruppo II dopo il trattamento di finitura (v. ancora fig. 5).

La cera deoliata (scale wax) può essere idroisomerizzata: la trasformazione delle normalparaffine in isoparaffine permette di produrre gli oli base di gruppo III con le migliori caratteristiche per indice di viscosità, stabilità all'ossidazione e termica, proprietà a freddo e bassa volatilità. In sostanza, con questo schema di lavorazione si producono meno basi di gruppo III rispetto al caso precedente, ma con migliori caratteristiche.

Bibliografia citata

Arnold V.E. (1997) *Lube oil manufacture and modernization for the twenty first century*, in: *Proceedings of the European refining technology conference*, London, 17-19 November.

Billon A. *et al*. (1975) *Consider hydrorefining for lubes*, «Hydrocarbon Processing», 54, 139-144.

Kamieski P. (2004) *Technology for high quality basestocks & finished waxes*, in: *Proceedings of the Central and Eastern European refining and petrochemicals 7th annual roundtable*, Prague, 19 October.

Kosters W.C.G. (1977) *Solvent extraction in the petrochemicals industry*, «Chemistry and Industry», 15, 65-69.

Nelson W.L. (1958) *Petroleum refinery engineering*, New York, McGraw-Hill, 4-7, 80-85, 220-225, 335-342, 347-394.

Refining processes 2002 (2002), «Hydrocarbon Processing», November, 94, 101, 104, 115-117, 123, 135-137, 148.

Rhodes A.K. (1997) *New lubes plants use state-of-the art hydrodewaxing technology*, «Oil & Gas Journal», September, 63-70.

Sachanen A.N. (1950) *Hydrocarbons in petroleum*, in: Brooks B.T., Dunsta A.E. (editors) *The science of petroleum*, London, Oxford University Press, 1938-1955, 6v.; v. V, Part I: *Crude oils*, 55-77.

Sapre A.Q. (2004) *Process options for producing higher quality basestocks*, «Hydrocarbon Asia», 14, 14-18.

Senden M.M.G. *et al*. (1998) *Gas-to-liquids processes. Current status & future prospects*, in: *Natural gas conversion V. Proceedings of the 5th International natural gas conversion symposium*, Giardini Naxos-Taormina (Italy), 20-25 September, 961-966.

Stell J. (2001) (editor) *2001 Wordwide refining survey*, «Oil & Gas Journal», December, 74-124.

Werner A.P. *et al.* (2001) *Advances in catalyst & process technology for lube isomerisation dewaxing & hydrofinishing*, in: *Proceedings of the 2nd European catalyst technology conference*, Antwerpen, 26-27 February.

Wilkinson N.P., Yates N.C. (1991) *Very high viscosity index base stocks*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 17-19 March.

Yanik S.J. *et al*. (1977) *Latest data on Gulf HDS process*, «Hydrocarbon Processing», May, 97-104.

Alessandro Belli

Consulente scientifico
Roma, Italia

8.2

Aspetti tecnologici

8.2.1 Tecnologie per la produzione delle basi

Come illustrato nella fig. 1 di cap. 8.1, le tecnologie per la produzione delle basi sono la distillazione sotto vuoto, il deasphalting, l'eliminazione degli aromatici, la deparaffinazione e la finitura. Queste tecnologie sono prese in considerazione di seguito, con riferimenti anche a processi non più attuali.

Distillazione sotto vuoto

In questo caso il vacuum ha lo scopo di preparare le cariche ai trattamenti successivi eliminando gli idrocarburi più pesanti, le resine e gli asfalteni, che sono incompatibili con la produzione di oli base e con le prestazioni dei lubrificanti. È concepito quindi in modo diverso dal vacuum usato per la preparazione del gasolio da vuoto da alimentare in carica al cracking catalitico per i motivi seguenti:

- si devono evitare accuratamente i trascinamenti di resine nelle frazioni distillate, perché abbasserebbero la resa nell'estrazione di aromatici e la velocità di filtrazione nella deparaffinazione, abbrevierebbero la vita dei catalizzatori per l'aumento dei depositi di coke e ne diminuirebbero la selettività (Soudek, 1974);
- si vuole ottenere una selettività più alta possibile nell'estrazione degli aromatici con solventi; il vacuum per lubrificanti produce in testa un gasolio e 4 o 5 frazioni laterali, delle quali in genere le tre più pesanti sono utilizzate per la produzione degli oli base, oltre al residuo. In sostanza il taglio gasolio vuoto è frazionato nel vacuum prima dell'estrazione degli aromatici e non dopo (Kosters, 1977).

Inoltre, a differenza del vacuum per il cracking catalitico, nel vacuum per lubrificanti ogni frazione laterale è distillata in corrente di vapor d'acqua in una torre sotto vuoto (stripper). Gli stripper delle varie frazioni sono collocati uno sopra l'altro in una colonna posta accanto al vacuum. In questo modo si migliora ancora la selettività dell'estrazione con solventi degli aromatici e si controlla l'infiammabilità degli oli base con l'eliminazione delle loro parti più volatili.

Deasphalting

L'uso di un impianto di deasphalting (precipitazione degli asfalteni) nella produzione degli oli base risale agli anni Trenta e si rese necessario per recuperare quella parte di olio presente nel residuo da vuoto, oltre all'asfalto, che non può essere distillato neppure sotto vuoto per l'insorgere dei fenomeni di cracking termico dovuti alle temperature che si dovrebbero utilizzare.

Tuttavia questo processo non è sempre presente: la lavorazione del residuo da vuoto all'impianto di deasphalting, infatti, non è effettuata se la quantità di asfalteni presenti nel greggio è molto piccola, oppure se la quantità di olio trattenuto nel residuo da vuoto è bassa rispetto alla quantità di asfalto per poter essere recuperata in modo economico, come avviene per i greggi naftenici venezuelani, usati per la produzione di oli naftenici dalle frazioni laterali del vacuum e di asfalti dal residuo da vuoto. Inoltre nel caso dei greggi a carattere paraffinico-naftenico ci si può limitare alla produzione dal vuoto di una frazione molto pesante, comunque più leggera del bright stock.

Per il deasphalting del residuo da vuoto il solvente usato in generale per la produzione di oli base è il propano liquido, per la selettività, dovuta al suo basso peso molecolare, nel far precipitare le resine e gli asfalteni.

Le paraffine più pesanti del propano, come i butani, il normalpentano, il normalesano, ecc., non sono impiegate perché sono meno selettive: le rese in olio sono più elevate perché non fanno precipitare parte delle resine,

che non possono essere presenti nei trattamenti successivi e negli oli base.

Il propano bolle a −42,1 °C e ha una temperatura e una pressione critiche rispettivamente di 96,8 °C e 4,26 MPa. Il propano liquido fra −40 °C e +20 °C non scioglie gli idrocarburi saturi; fra +40 e +60 °C gli idrocarburi saturi, in particolare le paraffine, sono molto solubili nel propano, che fa precipitare le resine e gli asfalteni, tanto più quanto più è elevata la temperatura. Al di sopra della temperatura critica il propano fa precipitare tutti gli idrocarburi (Soudek, 1974).

Queste proprietà sono alla base degli impieghi del propano per il deasphalting dei residui, l'estrazione di aromatici e la deparaffinazione. Nel deasphalting, inoltre, verso la fine degli anni Settanta è stato introdotto il recupero del propano dall'estratto in condizioni supercritiche: al posto degli evaporatori vi sono degli scambiatori di calore in cui l'estratto è portato al di sopra della temperatura critica del propano. L'olio deasfaltenato si separa ed è poi alimentato alla colonna di stripping. Ne risulta un risparmio considerevole, che ha portato alla modificazione di molti impianti (Northrup e Sloan, 1996). Nella **fig. 1** è riportato lo schema semplificato di un impianto di deasphalting con il recupero del solvente in condizioni supercritiche.

Il residuo da vuoto è miscelato con il propano liquido e immesso, per esempio, a una temperatura di circa 50-55 °C nella torre d'estrazione, a piatti forati o costituita da un miscelatore formato da diversi dischi rotanti calettati su un albero posto al centro della torre (RDC, Rotating Disk Contactor); tale torre di contatto con dischi rotanti è usata anche per l'estrazione di aromatici (v. oltre). Nei primi impianti, di piccola capacità, l'operazione veniva effettuata tramite stadi estrattivi multipli collegati in controcorrente, essendo ogni stadio costituito da un miscelatore (mixer) e un decantatore (settler).

Nella torre il deasphalting è effettuato in controcorrente: il propano liquido, più leggero, con una densità di 508 kg/m^3 a 15 °C, è immesso sotto il punto d'immissione della carica e in fondo poco prima dell'uscita dell'asfalto e sale dissolvendo gli idrocarburi e facendo precipitare verso il fondo della torre le resine e gli asfalteni, che da parte loro inglobano del propano. Il punto d'immissione della carica, che può essere miscelata con propano liquido per la regolazione della viscosità, è fra la metà e due terzi dell'altezza della torre, secondo il suo contenuto in resine e asfalteni.

Nella parte superiore della torre la temperatura è regolata con vapor d'acqua immesso in serpentine interne, in quella inferiore con l'immissione di propano liquido al di sotto del punto d'ingresso della carica e sul fondo. Si raggiungono in testa, per esempio, temperature di circa 70-75 °C, mentre il fondo è a circa

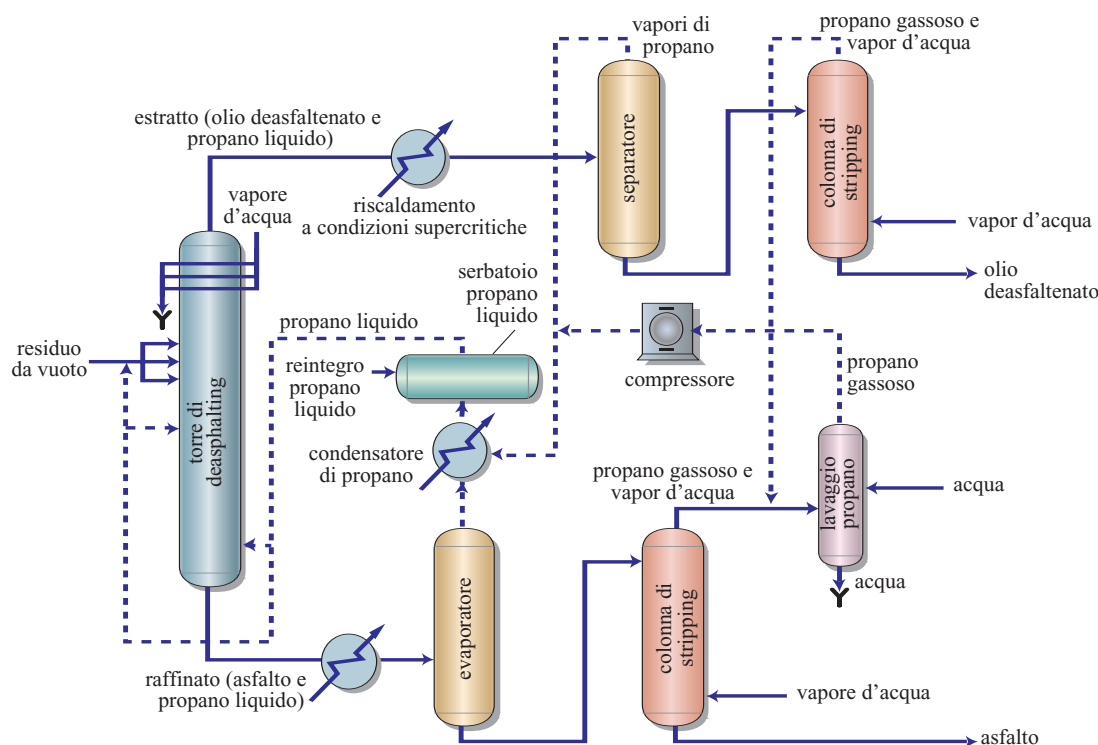



fig. 1. Processo di deasphalting con propano e con il recupero del solvente in condizioni supercritiche (Normand, 1973; Northrup e Sloan, 1996; *Refining* [...], 2002).

40-45 °C: oltre che per la differenza di densità il propano liquido sale anche per effetto del gradiente di temperatura tra il fondo e la testa della torre. Aumentando la temperatura di testa, però, la resa in olio tende a diminuire perché aumenta la tendenza del propano a far precipitare tutti gli idrocarburi. Il propano che discende insieme alle resine e agli asfalteni si può considerare un riflusso interno alla torre, analogo al riflusso presente nelle torri di distillazione. La pressione nella torre è tale da garantire la fase liquida.

Dalla testa della torre esce l'estratto, cioè il propano liquido con l'olio deasfaltenato disciolto; l'estratto contiene per esempio circa l'80-85% di propano e il 15-20% in peso di olio, mentre il prodotto di fondo, cioè il raffinato, contiene circa il 65-70% di asfalto e il 30-35% in peso di propano, il che significa che occorre operare con un rapporto propano/carica piuttosto elevato.

Il propano deve essere recuperato e riciclato: il raffinato alimenta prima un evaporatore e poi una colonna di stripping sotto vuoto con vapor d'acqua per eliminare le tracce di propano. Il propano gassoso è liquefatto per compressione e raffreddamento dopo la separazione dell'acqua per raffreddamento e il lavaggio dei vapori. Per l'estratto si usa lo stesso procedimento, ma negli impianti meno recenti, a causa della maggiore quantità di propano, l'evaporatore può avere due o tre stadi a pressione decrescente, non rappresentati nella fig. 1. Per la selettività del processo l'asfalto ottenuto è molto duro e costituisce una base per la produzione degli altri asfalti.

Le temperature di esercizio, il rapporto propano/carica e le rese variano con il tipo di greggio. Si possono ottenere per esempio rese in olio deasfaltenato (DeAsphalted Oil, DAO) di circa il 30-40% in peso sul residuo (Normand, 1973; Soudek, 1974).

Un processo a suo tempo diffuso per il deasphalting è il DuoSol, utilizzato anche per l'estrazione degli aromatici. In questo caso il propano liquido è usato per deasfaltare in combinazione con il selecto, una miscela di fenolo e di acido cresilico, una miscela; a sua volta, di *orto*-, *meta*- e *para*-cresolo che nello stesso tempo dearomatizza l'olio. L'estrazione è in controcorrente con il propano immesso in fondo alla torre, il selecto in testa e il residuo in un punto intermedio. Il recupero dei solventi è effettuato con modalità analoghe a quelle illustrate, ma non risulta in questo caso l'adozione di condizioni supercritiche per il propano, mentre per il selecto si deve utilizzare un sistema più complesso poiché è a sua volta una miscela di solventi.

Il processo DuoSol per l'impiego di un sistema di solventi è di gestione più complicata e si presta meno al passaggio a grandi dimensioni dell'impianto con propano, che è preferito anche perché il fenolo e i cresoli per la loro tossicità costituiscono un potenziale pericolo (Normand, 1973).

Eliminazione degli aromatici

Gli aromatici hanno un impatto negativo sulle caratteristiche delle basi e la loro eliminazione migliora la qualità delle basi stesse (Normand, 1973; Billon *et al.*, 1975; Kosters, 1977; Kramer *et al.*, 1999a; Kramer *et al.*, 1999b; Werner *et al.*, 2001). In particolare tale eliminazione:

- aumenta l'indice di viscosità (quanto più è elevato l'indice di viscosità tanto più bassa è la variazione della viscosità con la temperatura);
- aumenta la resistenza all'ossidazione causata dall'ossigeno dell'aria sciolto in soluzione nel lubrificante e a contatto con la sua superficie. L'ossidazione dà luogo alla formazione di composti acidi, tra l'altro corrosivi e anche più leggeri e volatili; il progredire dell'ossidazione porta alla formazione di particelle solide, visibili in sospensione, di depositi sul fondo e di residui carboniosi sulle superfici. L'ossidazione è accelerata dall'innalzamento della temperatura e catalizzata dai composti dei metalli, in genere presenti nell'olio sotto forma di complessi, sia pure in quantità minime;
- aumenta la stabilità termica. Nel tempo, sotto l'azione del calore, non devono formarsi rotture e condensazioni di molecole che portino alla formazione di prodotti volatili, sospensioni e depositi e di residui carboniosi sulle superfici. Gli effetti di una ridotta stabilità si possono sommare a quelli dell'ossidazione;
- aumenta il valore della tensione superficiale con conseguente riduzione della formazione di schiuma;
- diminuisce la volatilità (le molecole aromatiche sono più volatili degli idrocaburi saturi). Nei motori degli autoveicoli diminuisce così la quantità di vapori di olio che bruciano insieme al carburante nelle camere di combustione: di conseguenza si abbassa il consumo di lubrificante e la formazione di emissione nocive, specialmente di particolato, diminuendo l'inquinamento ambientale e aumentando la durata e l'efficienza delle marmitte catalitiche.

La prima tecnologia usata per eliminare gli aromatici, poi abbandonata per la scarsa selettività e la presenza delle melme acide da smaltire, fu il trattamento con acido solforico, che reagisce di preferenza con i composti più ossidabili, cioè con gli aromatici (Nelson, 1958). Oggi per l'eliminazione degli aromatici si utilizzano i processi di estrazione con solventi (v. fig. 3 di cap. 8.1), il più diffuso, di hydrocracking (v. figg. 4 e 5 di cap. 8.1), e di hydrotreating.

L'hydrotreating (v. cap. 3.1), posizionato prima e anche dopo l'estrazione degli aromatici con solvente, in questo caso ha come scopo la saturazione catalitica degli aromatici presenti nelle frazioni da vuoto e nell'olio deasfaltenato per produrre basi di gruppo I e basi medie e pesanti

di gruppo II. Le condizioni operative sono più blande di quelle dell'hydrocracking, ma più elevate rispetto a un trattamento di finitura con idrogeno (hydrofinishing). Con la saturazione degli idrocarburi aromatici le basi sono più paraffiniche rispetto al caso in cui si adotti l'estrazione degli aromatici ed è eliminata (sotto forma di solfuro di idrogeno e di ammoniaca) parte dello zolfo e dell'azoto presenti nelle molecole. La resa in oli base è aumentata, come pure la flessibilità rispetto ai greggi trattati (Arnold, 1997). Limitatamente agli oli naftenici, l'hydrotreating ha in gran parte sostituito l'estrazione degli aromatici. La saturazione degli aromatici con l'idrogenazione è, inoltre, il modo attuale con cui sono prodotti gli oli bianchi tecnici e medicinali dai greggi naftenici (v. oltre).

Rispetto all'hydrotreating, l'hydrocracking (v. cap. 6.2) ha una flessibilità maggiore nei confronti dei greggi e dal suo utilizzo si ottengono migliori qualità degli oli base (anche di gruppo II dopo deparaffinazione con solventi, e di gruppo III con la deparaffinazione catalitica). In confronto alle tecnologie dell'estrazione degli aromatici e della saturazione degli aromatici (hydrotreating), con l'hydrocracking si ottengono in sostanza oli base più paraffinici perché il contenuto in idrocarburi aromatici è abbassato in modo più consistente, dal che conseguono sia il loro maggior livello qualitativo, sia le prestazioni più elevate dei lubrificanti. Inoltre l'hydrocracking può essere meglio integrato con la produzione di combustibili perché consente un aumento delle rese della raffineria in benzina, cherosene, jet fuel e gasolio. Di seguito ci si limita quindi a illustrare le tecnologie dell'estrazione con solventi e dell'hydrocracking.

Estrazione con solventi

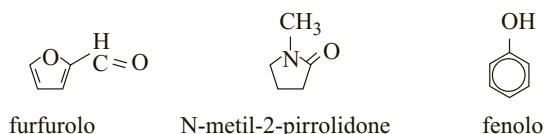
I solventi che presentano una forte polarità (derivante dall'asimmetria della loro struttura molecolare e anche dalla presenza di un eteroatomo, come l'ossigeno e l'azoto) sciolgono facilmente le sostanze polari (per esempio, gli idrocarburi aromatici) e solo molto parzialmente le sostanze poco polari (per esempio, gli idrocarburi saturi).

Dopo la miscelazione dell'olio da dearomatizzare con il solvente a temperatura costante e a pressione sufficiente a mantenere il sistema in fase liquida, all'equilibrio si osserva lo smescolamento in due fasi liquide: la fase più pesante (estratto) è composta prevalentemente da idrocarburi aromatici e dalla maggior parte del solvente, la fase più leggera (raffinato) è costituita in gran parte dagli idrocarburi saturi e da una parte minore del solvente. All'aumentare della temperatura la lacuna di miscibilità si restringe fino ad annullarsi (Treybal, 1955). L'estrazione è effettuata in controcorrente; la carica entra in un punto intermedio della torre e può essere già miscelata in parte con il solvente. Il solvente entra in testa e scende per gravità verso il basso, dissolvendo i componenti aromatici, mentre l'olio più leggero sale dal basso verso l'alto insieme a una piccola parte del solvente. Durante l'estrazione si mantiene, tra fondo e testa della colonna, un gradiente di temperatura. In testa alle colonne si impiegano temperature quanto più elevate possibile, perché la riduzione delle dimensioni della lacuna permette di diminuire il rapporto solvente/olio in carica, mentre una temperatura più bassa in fondo alla torre facilita la separazione delle fasi estratto e raffinato.

Le caratteristiche fisiche dei solventi hanno un significato tecnologico ben definito: una densità elevata facilita la separazione delle fasi raffinato ed estratto, un alto punto di ebollizione rende possibile l'uso di pressioni inferiori per impedire fenomeni di vaporizzazione nella torre di estrazione, un calore latente basso facilita il recupero del solvente per distillazione; tale recupero invece è reso più difficoltoso dalla presenza di azeotropi con l'acqua (come nel caso del furfurolo e del fenolo).

I più elevati rapporti solvente/carica e le temperature di testa più alte si raggiungono nel trattamento delle cariche più pesanti, o comunque più aromatiche, oppure quando si vogliono ottenere indici di viscosità più elevati; un basso rapporto solvente/carica riduce le dimensioni di tutte le apparecchiature e i costi d'esercizio.

Può essere usato un solo solvente (comprendendo in questa categoria anche le miscele che nell'estrazione si comportano come un solvente unico), oppure si impiegano sistemi binari, in cui i due solventi esercitano un'azione diversa. I solventi binari, e le miscele più complesse, sono considerati obsoleti in quanto comportano modalità più complicate, e quindi più onerose, di recupero dal raffinato e dall'estratto, soprattutto in corrispondenza di elevate capacità produttive. Attualmente i solventi più utilizzati sono il furfurolo, il N-metil-2-pirrolidone (NMP) e il fenolo:

furfurolo   N-metil-2-pirrolidone   fenolo

Per i nuovi impianti, però, risultano utilizzati solo il furfurolo e il N-metil-2-pirrolidone, con preferenza per questo ultimo. Il NMP è sempre più applicato per la maggiore selettività e per la minore tossicità rispetto al fenolo: negli Stati Uniti e in Canada tutti gli impianti con fenolo esistenti sono stati convertiti all'uso del N-metil-2-pirrolidone. È da tenere presente che la sostituzione di un solvente con un altro richiede la verifica delle prestazioni dei lubrificanti. Si riporta nella **fig. 2** lo schema semplificato del processo con furfurolo.

Il furfurolo è un'aldeide ciclica che a temperature superiori a 220 °C è instabile e tende a decomporsi. Al di sotto di questa temperatura, con l'aria, si ossida formando acidi corrosivi e tende a dare luogo a polimeri, che a loro volta formano depositi e sono concentrati nell'estratto. La carica viene successivamente disaerata sotto

fig. 2. Processo di estrazione degli aromatici con furfurolo (Normand, 1973).

vuoto e il furfurolo è tenuto sotto un'atmosfera di azoto nei serbatoi.

Le prime colonne di estrazione con furfurolo erano a riempimento, poi l'aumento delle capacità ha portato all'adozione di modalità di miscelazione molto più efficienti, più adatte quindi ad aumentare la capacità degli impianti. A questo scopo si utilizzano torri di contatto con dischi rotanti (RDC) analoghe a quelle usate per il deasphalting con il propano, costituite da una serie di compartimenti intercomunicanti tramite aperture circolari, in ognuno dei quali ruota un disco calettato su un albero posto al centro della torre (v. ancora fig. 2).

La temperatura in testa alla torre è regolata dalla portata e dalla temperatura del solvente, mentre la temperatura del fondo, dove avviene la separazione dell'estratto, è controllata dalla portata e dalla temperatura di un riflusso esterno immesso sul fondo della torre, dopo essere stato prelevato dal distributore posto sotto la zona di estrazione e sopra il decantatore della fase estratto.

Per il recupero del furfurolo il raffinato è distillato con vapore d'acqua in una torre sotto vuoto, dove nella parte inferiore (colonna di stripping) vengono eliminate le ultime tracce di furfurolo dall'olio paraffinoso; in testa distilla l'azeotropo ed è immesso un riflusso di furfurolo. L'estratto, dopo una distillazione del furfurolo con vapore in due torri (la prima a media pressione, la seconda a pressione più elevata), passa in una torre finale sotto vuoto, analoga a quella in cui è trattato il raffinato, dalla cui testa distilla l'azeotropo. Anche dalla torre a media pressione distilla l'azeotropo, mentre dalla torre a pressione più alta in testa si ottiene furfurolo, riciclato dopo condensazione.

Dalla decantazione di tutti gli azeotropi riuniti a temperatura ambiente si separano una fase ricca in furfurolo (96%) e una fase ad alto contenuto di acqua (92%), che è distillata in una torre dove in testa si ottiene l'azeotropo, riunito agli altri nel decantatore, e dal fondo acqua. La fase ricca in furfurolo alimenta la distillazione a media pressione, da cui si estrae il furfurolo essiccato, che è riciclato (Nelson, 1958; Normand, 1973; Soudek, 1974; Kosters, 1977).

Per quanto riguarda l'estrazione con fenolo, si ricorda che tale solvente non si ossida ed è stabile. La carica di olio assorbe a caldo il fenolo presente nel vapor d'acqua che proviene dalle colonne di stripping dove si recupera il solvente dal distillato e dal raffinato e dove distilla in testa l'azeotropo. Le acque di scarico dopo l'assorbimento sono sottoposte a trattamenti particolari per eliminare il fenolo rimasto.

Dopo raffreddamento la carica è messa in contatto in controcorrente con il fenolo. Per l'estrazione si utilizzano torri a piatti forati, RDC, e anche estrattori Podbielniak, centrifughe di ridotte dimensioni, con asse orizzontale, in cui il flusso controcorrente delle fasi leggera e pesante è assicurato dalla forza centrifuga.

Il fenolo solubilizza e porta nell'estratto anche idrocarburi usualmente presenti nel raffinato; per evitare ciò s'inietta acqua nell'estratto nel fondo della torre di estrazione prima della sua uscita. Si separa una fase di pseudoraffinato che è riciclata e riestratta. Un effetto simile si ottiene abbassando la temperatura nel fondo.

Il raffinato passa prima in un evaporatore, dove cede parte del fenolo che è condensato e riciclato, e poi in una colonna di stripping sotto vuoto con vapore, dalla cui testa

si distilla l'azeotropo, mentre dal fondo si ottiene l'olio base da deparaffinare. L'estratto è trattato prima in un evaporatore a due stadi, dove è eliminato il fenolo, poi in una colonna di stripping sotto vuoto con vapore, dalla cui testa distilla l'azeotropo e come fondo si ottiene l'estratto (Nelson, 1958; Soudek, 1974; Kosters, 1977).

Per quanto riguarda l'estrazione con N-metil-2-pirrolidone, si ricorda che tale solvente è molto stabile, non forma azeotropi con l'acqua ed è più selettivo per gli aromatici degli altri due solventi; di conseguenza richiede rapporti solvente/carica inferiori. Sostituendolo in un impianto al furfurolo o al fenolo a parità di quantità di carica trattata, occorre così rigenerare meno solvente, diminuendo i costi operativi.

L'estrazione è effettuata in controcorrente in colonne a piatti forati. Lo stadio di recupero del solvente dal raffinato è costituito da un evaporatore seguito dalla distillazione sotto vuoto del raffinato con vapore d'acqua. I vapori provenienti dall'evaporatore e dalla colonna di stripping sono condensati per raffreddamento e riuniti per separare l'acqua.

Per l'estratto si deve ricorrere a un'evaporazione a effetti multipli, ad alta e media pressione e infine sotto vuoto, per poi inviare l'estratto a un'altra colonna di stripping dove le ultime tracce di solvente sono eliminate con vapor d'acqua. I vapori sono condensati e l'acqua separata. Rimangono tracce d'acqua nel solvente, che deve essere quindi essiccato per distillazione sotto vuoto. Un'altra possibilità, invece, è iniettare NMP umido, o anche acqua, nell'alimentazione in modo da controllare la solubilità degli idrocarburi (*Refining* [...], 2002).

È quindi più semplice convertire all'uso del NMP un impianto con fenolo piuttosto che un impianto che usi furfurolo a causa della diversità del sistema per il recupero del solvente.

Per quanto riguarda gli altri solventi, considerati oggi obsoleti, ci si limita a menzionare solo i sistemi binari più diffusi in passato (Nelson, 1958; Normand, 1973; Kosters, 1977):

- il biossido di zolfo liquido a cui si aggiungeva benzene perché il biossido è troppo selettivo per gli aromatici e scioglie poco i nafteni, mentre il benzene solubilizza tutti i tipi di idrocarburi. Questo processo è molto adatto a trattare gli oli naftenici, per i quali però non si usa il benzene, ed è stato il primo utilizzato per l'estrazione degli aromatici;
- il selecto e il propano (processo DuoSol, già citato per il deasphalting); il selecto si comporta come un solvente unico discendendo nella colonna ed estraendo gli aromatici, mentre il propano liquido risale nella torre dissolvendo prevalentemente gli idrocarburi saturi.

Hydrocracking

Si possono distinguere tre modalità fondamentali di produzione degli oli base con l'hydrocracking:

- utilizzazione del residuo atmosferico proveniente da un processo di hydrocracking finalizzato alla produzione di combustibili, in genere ad alta conversione;
- hydrocracking a un passaggio (*once-through*) della miscela del gasolio da vuoto con l'olio deasfaltenato, a bassa conversione, per massimizzare le rese in basi (*bulk-feed operation*), e frazionamento del suo residuo atmosferico paraffinoso (waxy) in distillati leggero, medio, pesante e residuo da vuoto, da deparaffinare;
- hydrocracking a un passaggio delle singole frazioni provenienti dal vuoto e dell'olio deasfaltenato, nelle condizioni operative più adatte per ogni carica a massimizzare le rese e la qualità dell'olio base (blocked operation).

La scelta fra questi possibili utilizzi dell'hydrocracking dipende da molti fattori, tra cui i più importanti sono: *a*) la disponibilità di residui da hydrocracking (anche da altre raffinerie); *b*) il bilancio materiale ed economico delle lavorazioni; *c*) la qualità e le rese degli oli base ottenibili; *d*) le richieste del mercato per i combustibili e gli oli base.

La qualità degli oli base, le loro rese e la flessibilità degli impianti rispetto al tipo di greggi differiscono sulla base dei catalizzatori utilizzati, del meccanismo delle reazioni e del processo adottato (bulk-feed operation o blocked operation).

I catalizzatori sono costituiti da ossidi dei metalli, con attività idrogenante/deidrogenante, dei gruppi VIB (in genere il molibdeno e il tungsteno) e VIII, fra cui il cobalto, il nichel e i metalli nobili, platino e palladio, su supporto acido, amorfo o basato su zeoliti. I catalizzatori basati su zeoliti hanno struttura e dimensioni medie dei pori ben definite e un'alta densità di siti acidi; di conseguenza presentano una minore formazione di coke e una maggiore attività di cracking rispetto ai catalizzatori con supporto amorfo (Corma *et al*., 1997).

Se si desidera indirizzare l'hydrocracking verso la massima produzione di benzina, cherosene, jet fuel e gasolio occorre massimizzare la conversione riciclando il residuo atmosferico e ricorrendo a più severe condizioni operative. Si rende pertanto necessario ricorrere all'utilizzo di catalizzatori che favoriscano la produzione dei distillati leggeri e medi e nello stesso tempo presentino una bassa formazione di coke, quali appunto i catalizzatori zeolitici.

I metalli nobili sono usati per massimizzare la resa in benzine perché all'aumento dell'attività per il cracking, tipica della matrice, deve corrispondere l'aumento della funzione idrogenante/deidrogenante propria dei metalli.

Se invece si vuole massimizzare la produzione di gasolio, e in particolare dei distillati sotto vuoto da destinare alla produzione di basi, le condizioni operative devono essere più blande e la conversione bassa: per la produzione di oli base non occorre riciclare il residuo atmosferico.

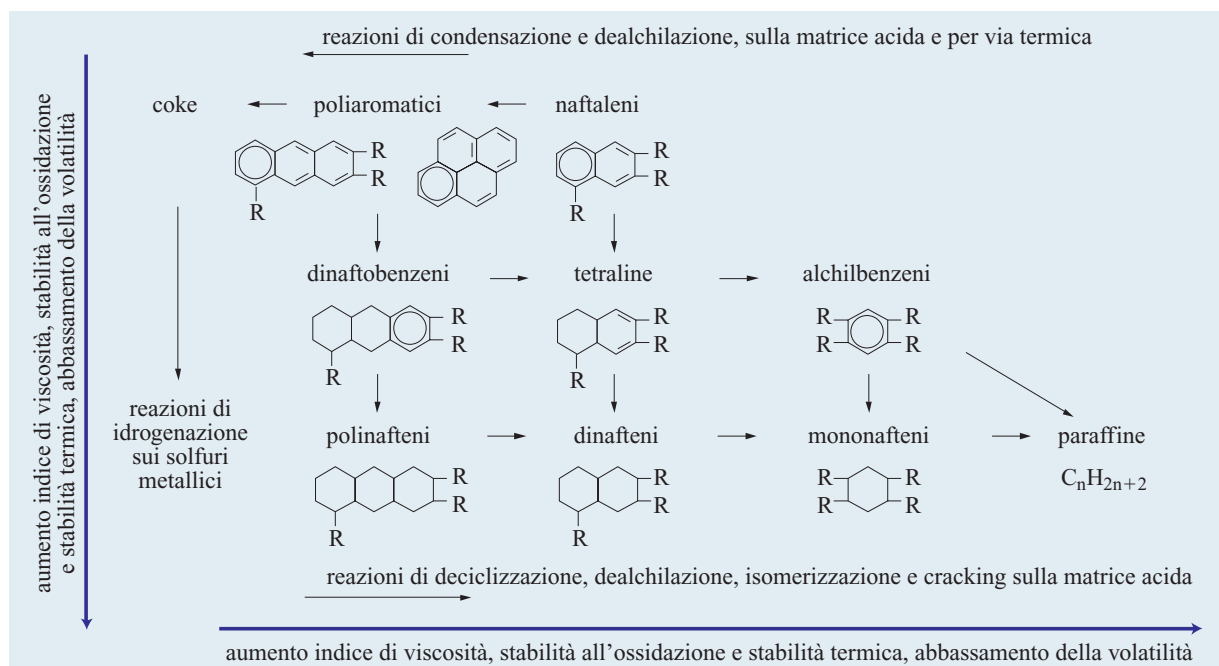



fig. 3. Relazione fra le principali reazioni dell'hydrocracking e le caratteristiche degli oli base (Billon *et al*., 1975; Tajbl, 1986; Shorey *et al*., 1992).

Le reazioni di cracking devono essere limitate perché la resa in residuo atmosferico deve essere elevata; si cerca inoltre di mantenere nell'intervallo di distillazione delle basi i componenti più pregiati, le paraffine. Sono quindi adatti per la produzione di oli base sia matrici amorfe, costituite da allumina o da silice/allumina, sia metalli con una minore attività idrogenante; si utilizzano pertanto catalizzatori contenenti cobalto e molibdeno su allumina, nichel e molibdeno su allumina, nichel e tungsteno su silice/allumina o su allumina.

Gli ossidi dei metalli sono attivati dopo essere caricati nel reattore con un trattamento con solfuro di idrogeno trasformandosi in solfuri; durante l'esercizio dell'impianto si stabilisce un equilibrio tra i solfuri metallici e il solfuro di idrogeno presente nel gas e prodotto in seguito alla desolforazione della carica. Nella **fig. 3** sono riportati lo schema semplificato delle reazioni, nell'ordine in cui avvengono, la corrispondente variazione della struttura in molecole modello tipiche e l'effetto delle trasformazioni chimiche sulla direzione del cambiamento delle proprietà desiderate negli oli base.

Le reazioni più veloci, catalizzate dai solfuri metallici, sono l'idrogenazione degli anelli aromatici e degli intermedi olefinici, formatisi per deidrogenazione; non sono presenti olefine nei prodotti se non in tracce. Di conseguenza sono idrogenate le molecole contenenti eteroatomi (zolfo, azoto e ossigeno) rimaste dopo l'hydrotreating della carica, con formazione di solfuro di idrogeno, ammoniaca e vapor d'acqua. D'altra parte le reazioni di deidrogenazione portano alla formazione di depositi di coke sul catalizzatore.

La matrice acida catalizza tutte le altre reazioni, delle quali ci si limita a elencare le più importanti per la produzione di oli base, nell'ordine in cui si ipotizza che avvengano. Gli anelli aromatici presenti negli idrocarburi aromatici policiclici sono idrogenati uno dopo l'altro ad anelli naftenici, gli anelli naftenici si aprono in successione (deciclizzazione) e i radicali alchilici si staccano dagli anelli nei punti in cui sono attaccati (dealchilazione) formando isoparaffine e normalparaffine, che subiscono le reazioni di isomerizzazione e di cracking in prodotti a più basso peso molecolare. La matrice acida catalizza anche le reazioni di condensazione degli anelli aromatici che portano alla formazione del coke, liberando idrogeno. Altro coke si forma per via termica perché le temperature impiegate promuovono le reazioni di deidrogenazione e di condensazione.

I livelli qualitativi delle caratteristiche desiderate negli oli base aumentano al crescere sia della idrogenazione e dell'apertura degli anelli (fino alla formazione dei monoalchilnafteni), sia della quantità di paraffine (in particolare delle normalparaffine). Le concentrazioni delle varie classi d'idrocarburi non sono però uniformi al variare del punto di ebollizione: in particolare gli aromatici sono più concentrati nelle frazioni leggera e media, che hanno quindi indici di viscosità e stabilità all'ossidazione e termica inferiori alla base pesante e al bright stock e una

tab. 1. Rese (dopo deparaffinazione) e caratteristiche di basi prodotte mediante hydrocracking di gasolio da vuoto (Billon *et al.*, 1975)

	Gasolio da vuoto		Oli base da frazionamento del gasolio da vuoto prodotto		
	Carica	Prodotto	150 N	500 N	BS 150
Rese dopo la deparaffinazione (% in peso)	–	66,0	33,0	28,0	5,0
Caratteristiche					
Indice di viscosità	62	111	102	111	111
Densità a 15 °C (kg/m^3)	931	870	869	870	870
Viscosità a 98,9 °C (cSt)	20,5	8,4	5,2	12,0	32
Punto di scorrimento (°C)	+21	−21	−21	−21	−18
Composizione (in %):					
– carbonio negli anelli aromatici	21,4	3,5	5,2	1,2	0,5
– carbonio nelle catene paraffiniche	51,9	69,7	64,6	72,7	74,0
– carbonio negli anelli naftenici	26,7	26,8	30,2	26,1	25,5

volatilità che può essere elevata. La **tab. 1** riporta le rese dopo la deparaffinazione e le caratteristiche di basi prodotte dal frazionamento di un gasolio da vuoto tipo carica al cracking catalitico da un buon greggio per lubrificanti del Medio Oriente, includendo quindi nel gasolio in carica anche l'olio deasfaltenato.

Dopo la deparaffinazione con solventi e il frazionamento del gasolio da vuoto prodotto con l'hydrocracking si ottengono una base media (150 N) con indice di viscosità inferiore (102) all'indice di viscosità (111) della base pesante (500 N) e del bright stock (111). In corrispondenza il contenuto in carbonio aromatico della base media è superiore (5,2%) ai contenuti della base pesante e del 150 BS (1,2 e 0,5%) con una conseguente minore stabilità. Con lavorazioni dell'hydrocracking a severità inferiore questa caratteristica si accentua: il 150 N, il 500 N e il 150 BS hanno indici di viscosità di 80, 95 e 100 e contenuti di carbonio aromatico del 6,5, 3,9 e 3,0%. A questo si può porre rimedio riciclando la base media, con una perdita di resa, o utilizzando il vacuum per lubrificanti e lavorando separatamente le frazioni vacuum ottenute e l'olio deasfaltenato. Si devono utilizzare prima e dopo l'impianto più serbatoi, ma la qualità degli oli base è migliore e le rese sono maggiori perché ogni carica è lavorata alle condizioni più adatte: si aumenta così la flessibilità rispetto ai greggi (Billon *et al.*, 1975).

Tuttavia il catalizzatore di hydrocracking è in grado di ammortizzare solo in parte le variazioni della qualità dei greggi: la gamma dei greggi lavorabili per la produzione di basi si allarga rispetto alla raffinazione con solventi, ma solo entro certi limiti. È inoltre da tenere presente che la produzione di basi di gruppo II con i più elevati indici di viscosità dai greggi più scadenti si traduce in un abbassamento delle rese in oli a parità di quantità di greggio lavorata.

La reazione è esotermica perché l'effetto dell'idrogenazione prevale sull'endotermicità del cracking: un aumento di temperatura favorisce le reazioni di deidrogenazione e di cracking, aumentando la conversione a prodotti leggeri, ma non le reazioni d'idrogenazione, favorendo la formazione di coke, che riduce la vita del catalizzatore perché si deposita su di esso. La diminuzione della velocità spaziale aumenta la conversione, favorendo in misura minore la formazione di coke. Per la maggiore complessità delle reazioni, le pressioni e le temperature di esercizio sono più elevate dei successivi trattamenti catalitici con idrogeno. Il processo di hydrocracking è effettuato secondo vari possibili schemi (v. cap. 6.2).

Deparaffinazione

Dopo l'eliminazione degli aromatici, gli oli base paraffinici sono allo stato solido o semisolido a condizioni ambiente a causa del loro contenuto in normalparaffine, che deve quindi essere ridotto per consentire all'olio di rimanere fluido fino a una temperatura stabilita (punto di scorrimento o *pour point*).

Le normalparaffine, come gli aromatici, non possono essere eliminate con la distillazione sotto vuoto perché sono distribuite in tutto l'intervallo di distillazione: quindi si deve ricorrere, per la deparaffinazione delle basi in genere, all'uso di processi con solventi e

di processi catalitici con idrogeno. Tuttavia, la necessaria diminuzione del contenuto in normalparaffine peggiora la qualità degli oli base perché queste paraffine sono gli idrocarburi a più alto indice di viscosità, con la maggiore stabilità all'ossidazione e termica e la minore volatilità. Sono quindi preferite le tecnologie che non eliminano le normalparaffine, ma le trasformano per isomerizzazione in isoparaffine (idroisomerizzazione), massimizzandone il contenuto nella base, perché aumentano la resa in oli e innalzano la qualità delle basi.

Le isoparaffine, infatti, rendono fluido l'olio per il loro basso punto di scorrimento, facilitando anche l'avviamento a freddo dei motori; hanno poi le migliori caratteristiche di stabilità e di volatilità, anche se a un livello inferiore alle normalparaffine: una base ideale dal punto di vista della qualità dovrebbe essere composta solo da isoparaffine. In sostanza il processo di idroisomerizzazione completa l'azione dell'hydrocracking (v. ancora fig. 4 di cap. 8.1), o viene eseguito sulla corrente delle cere deoliate (v. ancora fig. 5 di cap. 8.1).

Esiste, inoltre, una diversa tecnologia di deparaffinazione, che si avvale della proprietà dei cristalli di urea di adsorbire selettivamente le normalparaffine formando, con sviluppo di calore, complessi (addotti) in soluzioni a 25-40 °C raffreddati per evaporazione del cloruro di metilene, poi recuperato e riciclato.

Gli addotti, separati per filtrazione, si decompongono per riscaldamento e aggiunta di acqua, permettendo il recupero per distillazione delle normalparaffine dopo la separazione della soluzione acquosa di urea, che è concentrata e riciclata. L'eliminazione delle normalparaffine dall'olio è completa, al contrario dei trattamenti con solvente. Per le piccole dimensioni dei cristalli è possibile deparaffinare solo gli oli base leggeri, anche già deparaffinati con solvente, il che permette di produrre oli per applicazioni particolari, come quelli per trasformatori, per compressori usati nei frigoriferi, da greggi paraffinici invece che naftenici (Brenken e Richter, 1979).

Deparaffinazione con solventi

Uno stadio di deparaffinazione e separazione con solventi consiste nel diluire l'olio da deparaffinare con adatti solventi, nel raffreddare la miscela a una temperatura più bassa del punto di scorrimento per provocare la formazione dei cristalli di paraffina e nel separare i cristalli con un filtro. Il solvente è recuperato e riciclato. Dopo il recupero del solvente la paraffina, o cera (wax), è una miscela di normalparaffine, isoparaffine e olio, con colore dal giallo al marrone scuro.

Sono eliminate solo le normalparaffine necessarie a far rimanere allo stato liquido l'olio fino a un dato punto di scorrimento: se si vuole che l'olio rimanga liquido a temperature ancora più basse è necessario rendere più severo il trattamento, eliminando una maggiore quantità di normalparaffine. Per ogni tipo di olio da deparaffinare la velocità di filtrazione è data dalla relazione:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R}$$

in cui dQ/dt è il flusso di filtrato, cioè la portata del filtrato (miscela di olio e solvente) per unità di superficie del filtro (in m^3/hm^2), μ è la viscosità dinamica del filtrato alla temperatura di filtrazione, ΔP è la differenza di pressione fra l'olio da filtrare e il filtrato e R è la somma delle resistenze del filtro e dello strato di paraffina depositato sul filtro (torta, *cake*), che trattiene olio e solvente (Brown *et al*., 1966; Normand, 1973).

Da questa relazione si desume che quanto più alta è, a temperatura ambiente, la viscosità dell'olio da filtrare, tanto maggiore deve essere la quantità di solvente da aggiungere per ottenere, alla temperatura di filtrazione, una viscosità del filtrato tale da permettere velocità di filtrazione accettabili. Naturalmente la paraffina deve formare cristalli sufficientemente grandi, in modo tale da trattenere poco l'olio e il solvente, il quale deve presentare una viscosità non elevata anche alle basse temperature.

Si è notato inoltre che, per definire la struttura dei cristalli di cera, sono molto importanti la velocità con cui avviene l'abbassamento di temperatura durante il raffreddamento e l'agitazione della miscela del solvente con la carica da deparaffinare.

Risulta anche che la velocità di filtrazione nella deparaffinazione dei distillati da hydrocracking si abbassa sia per la maggiore quantità di isoparaffine e di alchilnafteni, dovuta all'incremento dell'indice di viscosità, sia per le cere microcristalline derivanti dal cracking di quelle a più alto peso molecolare presenti nelle frazioni pesanti e nell'olio deasfaltenato (Arnold, 1997). La capacità dell'impianto di deparaffinazione con solvente può quindi diminuire con una conseguente diminuzione della produzione di oli base e di cere.

Nella torta il moto dell'olio è laminare. A parità di differenza di pressione, con il progredire della filtrazione, lo spessore della torta aumenta e lo strato depositato si compatta, facendo diventare maggiore la resistenza al moto e diminuendo la velocità di filtrazione fino quasi ad annullarla.

L'importanza del tipo di solvente e della tecnologia della filtrazione è stata evidente fin dall'impiego dei primi solventi, il gasolio per i distillati da vuoto e la virgin naphtha per i distillati più pesanti, bright stock e *cylinder oil*. Devono, infatti, in questo caso essere separati in modo diverso i cristalli di cera formatisi dopo raffreddamento delle miscele con evaporazione d'ammoniaca liquida.

I distillati leggeri e medi sono filtrati in filtropresse, anche di un centinaio di piatti, in ognuno dei quali una tela trattiene la cera oleosa (slack wax, «cera inattiva», perché è un semilavorato e non il prodotto finito

da commercializzare) impregnata di gasolio, che viene scaricata su un nastro trasportatore. L'olio deparaffinato è inviato alla finitura dopo recupero del gasolio sotto vuoto con vapore d'acqua.

I distillati più pesanti e gli oli semilavorati da residui, invece, non possono essere trattati in questo modo per le piccole dimensioni dei cristalli di cera. Queste paraffine sono dette microcristalline (ceresina) e impediscono la filtrazione trattenendo l'olio nella torta che si forma sul filtro, al contrario delle altre, macrocristalline: si deve ricorrere alla centrifugazione per la separazione della cera oleosa (petrolato o petrolatum). La virgin naphtha è recuperata per distillazione sotto vuoto e l'olio deparaffinato e il petrolato sono inviati alla finitura.

Il petrolato, inoltre, non può essere deoliato per riscaldamento (sweating), al contrario della slack wax. Per la deoliazione la slack wax, solidificata in pani, viene riscaldata in una camera a temperatura costante fino a circa 40-60 °C: l'olio raccolto in basso (*foots oil*) fino a circa 40 °C è in genere riciclato in carica alla pressatura, mentre l'olio raccolto a temperature superiori è deparaffinato a sua volta. Si ottiene una cera deoliata in modo poco selettivo, inviata alla finitura, detta scale wax (cera che forma scaglie, incrostazioni; Nelson, 1958).

I processi sopra descritti, che usano come solventi il gasolio e la virgin naphtha, sono oggi obsoleti perché onerosi (la pressatura è anche discontinua) e poco selettivi, e poiché mal si prestano al passaggio a grandi capacità. Più recentemente sono stati adottati nuovi tipi di solvente. Inoltre la filtrazione è stata resa continua e lo spessore della torta è stato limitato ricorrendo a filtri sotto vuoto con superficie ruotante tipo Oliver (Nelson, 1958; Brown *et al.*, 1966; Normand, 1973). Vengono illustrati di seguito i solventi e i processi attualmente di maggiore importanza.

Il benzene non viene usato per la sua pericolosità; il toluene è un solvente molto buono per le paraffine ed eccellente per gli altri idrocarburi, tuttavia non è possibile utilizzarlo da solo perché si dovrebbe raffreddare la miscela con l'olio a temperature troppo basse rispetto a quella di scorrimento desiderata per l'olio e inoltre la cera cristallizzerebbe in modo tale da impedire la filtrazione.

Gli alchilchetoni, tra cui il metiletilchetone (MEK) e il metilisobutilchetone (MIBK), detti antisolventi, non dissolvono bene l'olio e precipitano molto bene la cera in un modo che permette la filtrazione e trattiene poco olio. Gli antisolventi attenuano le proprietà solventi del toluene, avvicinandosi al solvente ideale.

Benché il propano sia utilizzato da solo con successo, i risultati migliori si ottengono impiegando una miscela di due solventi. Attualmente i solventi generalmente usati sono miscele di MEK e toluene, i più diffusi, e di MIBK con MEK, questa ultima composta solo di chetoni, ma per la quale si adottano modalità di cristallizzazione particolari:

MEK MIBK toluene

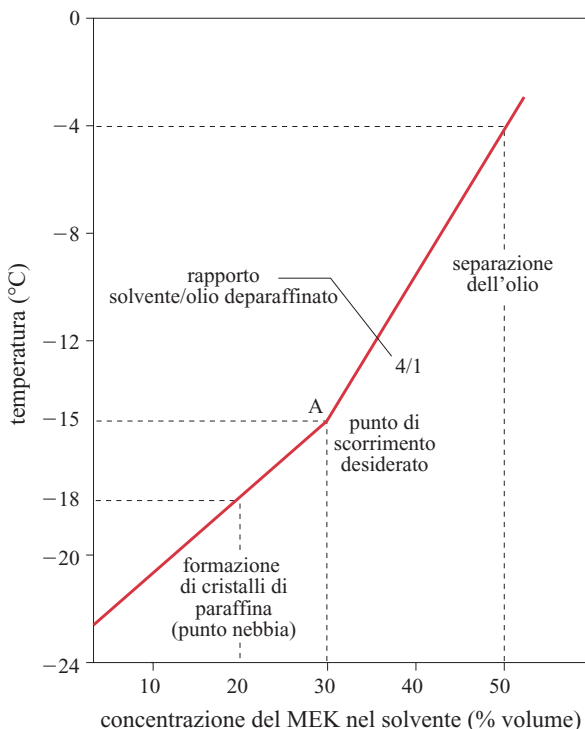
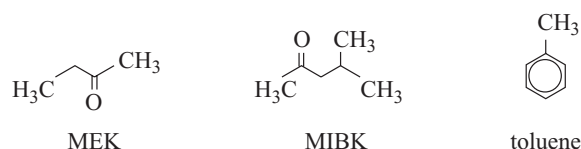



fig. 4. Equilibri di fase nella deparaffinazione con MEK/toluene (Normand, 1973).

La **fig. 4** riporta un esempio di equilibrio di fase nella deparaffinazione con MEK/toluene, adottando un rapporto solvente/olio deparaffinato a −15 °C uguale a 4/1 in volume. Per il 20% in volume di MEK nel solvente, il punto nebbia (ossia la temperatura a cui si formano i cristalli di paraffina nel liquido) vale −18 °C; il punto A corrisponde al 30% in volume di MEK nel solvente e alla temperatura di −15 °C: in A precipitano insieme le cere e l'olio ed è il punto di scorrimento desiderato per l'olio. Per concentrazioni di MEK superiori al 30% in volume precipita l'olio inglobando tutta la paraffina, per esempio a −4 °C con il 50% in volume, e quindi l'olio non può essere deparaffinato. Il punto nebbia corrisponde alla temperatura di filtrazione, che può essere abbassata aumentando il rapporto solvente/olio deparaffinato e diminuendo la concentrazione di MEK nel solvente. Questo tipo di diagrammi è valido anche per altri solventi binari, incluso il MIBK/MEK (Normand, 1973).

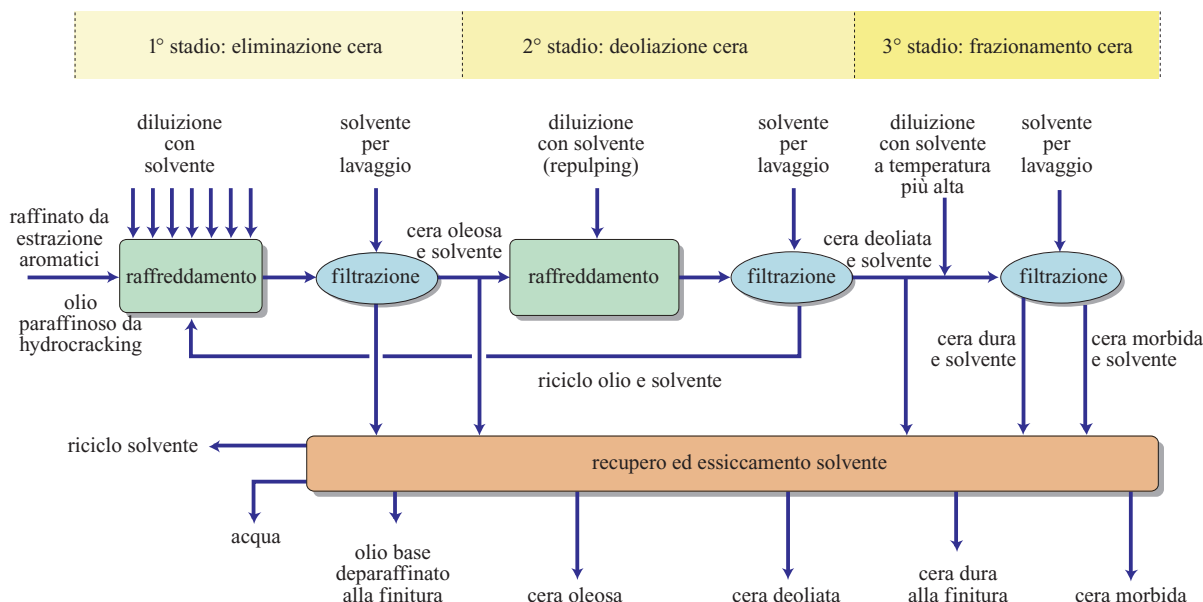



fig. 5. Stadi di deparaffinazione, deoliazione e frazionamento delle cere nel processo con MEK/toluene (Normand, 1973).

Lo schema di processo di un impianto di deparaffinazione, deoliazione e frazionamento che utilizza la miscela MEK/toluene è riportato in **fig. 5**. Nello stadio di deparaffinazione il solvente è aggiunto in genere all'inizio e alla fine del raffreddamento, quando è raggiunta la temperatura di filtrazione. Nel caso del bright stock la quantità immessa all'inizio è maggiore, anche perché in questo modo la filtrazione è facilitata dalla struttura dei cristalli. Immettendo in più punti il solvente durante il raffreddamento, si riduce il rapporto solvente/carica e si aumenta la velocità di filtrazione. Si impedisce il deposito di cristalli di cera negli scambiatori raschiando la loro superficie e riportandoli nella massa fluida.

La miscela di olio con solvente e cristalli di paraffina è filtrata su filtri tipo Oliver, immersi in parte nel liquido e mantenuti in un'atmosfera inerte a bassa pressione, costituita da prodotti di combustione (*flue gas*). La cera oleosa (slack wax) si deposita sul filtro, che ha la superficie suddivisa in pannelli dentro cui è fatto il vuoto per aspirare l'olio filtrato e il solvente. Durante la rotazione del filtro, prima la slack wax raccolta viene lavata con una pioggia di solvente freddo, che è aspirato con l'olio, poi viene distaccata per pressione di un gas inerte e, alla fine del giro, è raschiata con un coltello per essere scaricata in una coclea che la convoglia all'esterno.

Il solvente è recuperato dall'olio con un sistema di evaporazione a effetto multiplo, con due o tre salti di pressione, e con distillazione finale sotto vuoto con vapor d'acqua; dopo essiccamento, viene riciclato in modo da minimizzare la formazione di ghiaccio dovuta al vapor d'acqua utilizzato nelle distillazioni, mentre l'olio deparaffinato è inviato alla finitura.

Dopo lo stadio di deparaffinazione, la slack wax può essere inviata all'eliminazione del solvente per distillazione, con l'impiego finale di una colonna di stripping con vapore, oppure può essere inviata al secondo stadio, la deoliazione, in cui è diluita con solvente, raffreddata, filtrata e lavata su filtri tipo Oliver. Il filtrato insieme al solvente è riciclato al primo stadio nella sezione di refrigerazione. La paraffina deoliata (scale wax) è privata del solvente in modo analogo alla slack wax, oppure è inviata al terzo stadio, il frazionamento, se è presente. In questo caso la scale wax è diluita con solvente a temperatura più alta, filtrata e lavata per raccogliere quanto più possibile le normalparaffine sul filtro; si ottiene una torta costituita dal solvente e da una cera dura (hard wax) per l'alto contenuto in normalparaffine e il bassissimo contenuto in olio.

Il solvente di lavaggio è riunito al filtrato, che è una cera morbida (soft wax), a elevato contenuto in olio e contenente solvente, la quale viene raccolta e lavata in una successiva filtrazione a temperatura più bassa. Il filtrato, non indicato nella fig. 5, è riciclato al primo stadio. Il solvente è recuperato in modo analogo agli altri stadi dalla soft wax e dalla hard wax, che è inviata alla finitura. Nel terzo stadio possono essere frazionati anche i petrolati, dopo deoliazione (Normand, 1973).

Nella deparaffinazione con le miscele MIBK/MEK le modalità di cristallizzazione sono diverse: si evita la formazione di piccoli cristalli, che impedirebbero la filtrazione, aggiungendo gradatamente il solvente freddo all'olio in una torre di cristallizzazione, suddivisa in stadi in ognuno dei quali la miscela è raffreddata e agitata energicamente. La cristallizzazione della paraffina avviene

in gran parte nella torre, per poi proseguire in scambiatori con la superficie raschiata.

Non occorre aggiungere nuovo solvente per la deoliazione, mentre è necessario aggiungere solvente a temperatura più alta prima della separazione in soft e hard wax. Per le filtrazioni si usano anche in questo caso filtri del tipo Oliver; le modalità di recupero e di essiccamento dei due solventi sono analoghe al processo con MEK/toluene (Citarella *et al*., 2000; *Refining* [...], 2002).

Un moderno sviluppo tecnologico consiste nell'uso di membrane polimeriche per il recupero del solvente dall'olio e dalla soft wax.

La tecnologia di deparaffinazione con propano liquido risale al 1932 ed è ancora oggi utilizzata. Può trattare qualsiasi carica e presenta il vantaggio di usare lo stesso solvente impiegato per il deasphalting. Il processo ha la particolarità di avvalersi, per il raffreddamento dell'evaporazione, di parte del propano miscelato all'olio da deparaffinare, potendo raggiungere anche temperature intorno a −40 °C. La cera forma cristalli che sono filtrati su un filtro tipo Oliver, tenuto sotto pressione non elevata, e che vengono lavati con propano liquido. Il propano è poi recuperato dalla cera e dall'olio filtrato per evaporazione e distillazione sotto vuoto e portato di nuovo allo stato liquido per compressione e raffreddamento dei gas (Nelson, 1958; Normand, 1973).

Deparaffinazione catalitica

Per la deparaffinazione degli oli base esistono due tecnologie distinte di idrogenazione catalitica.

La prima è basata sulla rottura (cracking) delle normalparaffine e ha lo scopo di abbassare il punto di scorrimento dell'olio rinunciando alla produzione di cera e tollerando una diminuzione dell'indice di viscosità di circa 7-8 punti: produce basi di gruppo I, II e III secondo il livello qualitativo della carica.

La seconda, al contrario, minimizza il cracking e utilizza l'idroisomerizzazione delle normalparaffine a isoparaffine negli oli paraffinosi e nelle cere, per diminuire il punto di scorrimento dell'olio, migliorare il comportamento del lubrificante nell'avviamento a freddo dei motori, aumentare l'indice di viscosità e migliorare tutte le caratteristiche anche in modo considerevole. Dagli oli paraffinosi possono essere prodotte basi di gruppo I, II e III, ma in genere questo processo è utilizzato per produrre basi di gruppo II e III.

I processi di cracking delle normalparaffine e di idroisomerizzazione degli oli paraffinosi possono essere utilizzati per aumentare la capacità di un impianto di deparaffinazione con solventi, da esercire in condizioni di parziale deparaffinazione, completata poi negli impianti catalitici con un aumento del livello qualitativo delle basi.

L'idroisomerizzazione delle cere è un processo di conversione delle cere in oli base ad altissimo indice di viscosità (che si può aggirare anche intorno a 150 e oltre, gruppo III^{+}), ottenendo con la lavorazione del greggio le basi di qualità migliore, per la loro bassa volatilità, l'elevata stabilità termica e all'ossidazione e la facilità nell'avviamento dei motori. È possibile utilizzare come alimentazione anche cere trattate prodotte con il processo di Fischer-Tropsch.

Le cariche dei processi di idrogenazione catalitica devono essere il più possibile prive di molecole contenenti zolfo e azoto, che riducono la vita e la selettività del catalizzatore, di idrocarburi con anelli aromatici e di prodotti intermedi olefinici delle reazioni di hydrocracking, che sono adsorbiti sui siti attivi del catalizzatore, dove sono idrogenati e formano coke per deidrogenazione e ciclizzazione, oltre che per via termica, riducendo la vita del catalizzatore, il che rende necessaria la presenza di un hydrotreating a monte.

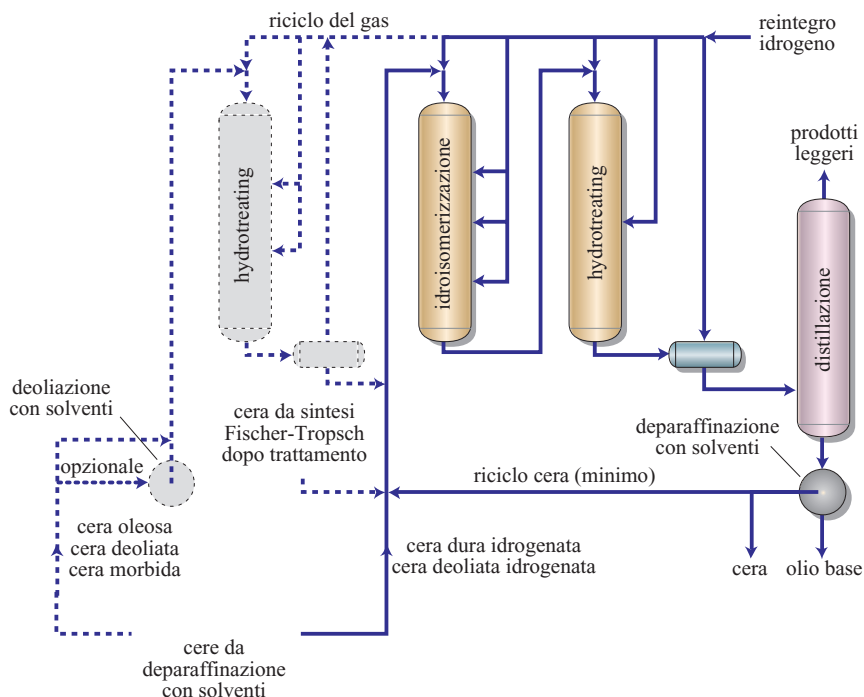
I processi catalitici di deparaffinazione si basano, come l'hydrocracking, sull'utilizzazione di catalizzatori bifunzionali, costituiti da due classi di componenti con funzioni ben distinte. La funzione idrogenante/deidrogenante viene assicurata generalmente dai metalli nobili dell'VIII gruppo (platino, palladio) e le reazioni di isomerizzazione e di cracking sono catalizzate da una matrice acida, costituita da silice e allumina, amorfa o basata su zeoliti e setacci molecolari.

La deidrogenazione iniziale e l'idroisomerizzazione di scheletro sono reazioni veloci, che prevalgono sul cracking se i tempi di contatto sul catalizzatore sono brevi o, all'inverso, se la velocità spaziale è elevata. In questo modo aumenta la concentrazione di isoparaffine nel prodotto; però se il tempo di permanenza sul catalizzatore diventa sufficientemente elevato prevale a sua volta l'effetto del cracking e la concentrazione di isoparaffine diminuisce, dopo essere passata per un massimo.

Inoltre, se la carica consiste non di una cera completamente deoliata (composta essenzialmente di normalparaffine e di isoparaffine), ma di una cera oleosa oppure di un effluente paraffinoso da hydrocracking, si otterrà una minore quantità di isoparaffine nell'olio (Bellussi *et al*., 1997-1998) perché a parità delle altre condizioni il contenuto in olio abbassa la quantità di paraffine nella carica e perché le molecole con anelli naftenici e aromatici presenti nell'olio sono adsorbite sui siti attivi, dove subiscono le reazioni tipiche dell'hydrocracking.

Il più elevato indice di viscosità si raggiunge se la carica è completamente deoliata. Le isoparaffine prodotte, inoltre, devono avere una sola catena laterale lunga, nel centro della molecola: a parità di numero di atomi di carbonio dell'isoparaffina non sono desiderate le isoparaffine con molte catene laterali corte, perché hanno un indice di viscosità più basso, che decresce aumentando il numero di questo tipo di catene.

L'idroisomerizzazione delle cere (v. ancora fig. 5 di cap. 8.1) permette di produrre basi di gruppo III^{+} con

fig. 6. Processo di idroisomerizzazione delle cere (Baker e McGuiness, 1995; Helton *et al.*, 1998).

rese adeguate, circa il 50-60% in peso sulla carica (Helton *et al.*, 1998). Per ottenere questa resa nei catalizzatori l'entità delle reazioni di cracking è ridotta il più possibile ricorrendo a matrici con bassa acidità, amorfe a base di allumina, o di silice/allumina, oppure con setacci molecolari, in cui è presente fosforo, o con zeoliti. Questa funzione è bilanciata dalla quantità dei metalli nobili usata; a volte si ricorre anche all'uso di fluoro come promotore.

La **fig. 6** riporta lo schema del processo semplificato di idroisomerizzazione delle cere. Se si vogliono ottenere i più alti indici di viscosità, nelle cariche si devono distinguere le cere oleose (slack wax), deoliate (scale wax) e morbide (soft wax) non idrogenate dalle cere dure (hard wax) e deoliate (scale wax) idrogenate. In queste denominazioni sono comprese anche le cere derivate dalla deparaffinazione con solventi del bright stock. Le prime (linea tratteggiata) devono alimentare l'hydrotreating, eventualmente dopo una deoliazione con solvente se il contenuto in olio è troppo elevato rispetto all'indice di viscosità che si vuole ottenere, le seconde (linea continua) invece, come anche le cere da sintesi di Fischer-Tropsch prive di olio e trattate, possono alimentare direttamente il reattore di idroisomerizzazione.

La reazione nel complesso è esotermica perché le reazioni di idrogenazione prevalgono sulle reazioni endotermiche di cracking ed è quindi sfavorita da un aumento di temperatura. Vengono impiegate temperature di reazione di circa 315-400 °C e pressioni superiori a 5,0 MPa (Everett e Suchanek, 1996). Segue al reattore di idroisomerizzazione il reattore per l'hydrotreating finale in cui, tra l'altro, gli aromatici possono essere completamente saturati.

La conversione delle normalparaffine è ottimale a un livello dell'80-85%; le normalparaffine non convertite darebbero problemi per lo scorrimento a freddo e, dopo la separazione per distillazione dei prodotti leggeri, sono separate con una filtrazione con solvente e riciclate in minima parte. Al posto della filtrazione si può impiegare un reattore d'isomerizzazione catalitica per l'eliminazione selettiva delle normalparaffine, non indicato nella

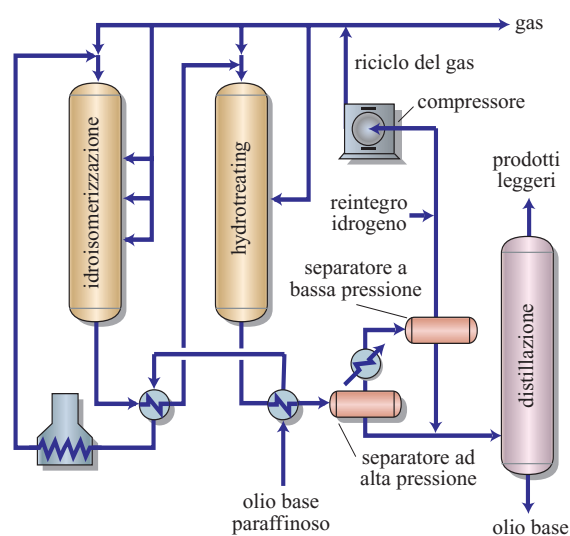



fig. 7. Processo di idroisomerizzazione degli oli paraffinosi (*Refining* [...], 2002).

fig. 6 (Baker e McGuiness, 1995; Everett e Suchanek, 1996; Helton *et al*., 1998; Genetti *et al*., 2003).

L'idroisomerizzazione degli oli paraffinosi (v. ancora fig. 4 di cap. 8.1) è effettuata su catalizzatori più acidi (non si utilizzano matrici amorfe) a base di zeoliti o di setacci molecolari con fosforo, per tener conto della maggiore quantità di olio presente rispetto alla cera e quindi della maggiore entità dell'adsorbimento delle molecole dell'olio sui siti attivi, dove anche in questo caso subiscono reazioni analoghe all'hydrocracking. Per minimizzare le reazioni di cracking l'acidità deve essere però non eccessiva e bilanciata dalla funzione idrogenante/deidrogenante dei metalli nobili.

Nella **fig. 7** è riportato lo schema semplificato del processo di idroisomerizzazione degli oli paraffinosi, che consiste in un primo reattore di idroisomerizzazione dell'olio e in un secondo per l'hydrotreating finale, seguito dalla separazione del gas di riciclo e dalla separazione per distillazione dei leggeri.

Le temperature di reazione sono analoghe a quelle dell'idroisomerizzazione, 315-370 °C, ma la pressione è più alta, maggiore di 7 MPa (Everett e Suchanek, 1996), il che riflette la maggiore complessità delle reazioni. È possibile usare per l'alimentazione anche gli oli paraffinosi ottenuti da un blando hydrocracking dell'olio deasfaltenato, ottenendo bright stock di gruppo II (v. ancora fig. 4 di cap. 8.1). Le rese in olio dipendono dall'indice di viscosità, dal punto di scorrimento desiderato nel prodotto e dalla qualità della carica e possono raggiungere circa l'80-90%, con valori superiori alle rese ottenute con la deparaffinazione con solvente nella produzione di basi del gruppo I (Baker e McGuiness, 1995).

Per la diluizione delle paraffine con l'olio non è possibile raggiungere nei prodotti i livelli qualitativi di gruppo III^+ che si possono ottenere con l'idroisomerizzazione delle cere; in particolare il bright stock oggi è prodotto con il livello qualitativo del gruppo II.

Rispetto all'idroisomerizzazione degli oli, l'eliminazione delle normalparaffine con il cracking richiede nelle matrici dei catalizzatori una maggiore acidità allo scopo di aumentare l'entità della funzione di cracking. Per evitare rese troppo basse, queste matrici devono tuttavia essere più selettive come filtri molecolari nei composti delle normalparaffine rispetto ai catalizzatori usati per l'idroisomerizzazione degli oli. Si usano metalli nobili su matrici a base di setacci molecolari o di zeoliti con diametri dei pori tali da consentire l'applicazione del processo a tutti i distillati paraffinosi, incluso il bright stock (Hargrove *et al*., 1979; Baker e McGuiness, 1995; Helton *et al*., 1998).

Il processo quindi è più flessibile di quello con urea, limitato ai soli distillati leggeri, e presenta interesse per la produzione di oli base da greggi paraffinici per impieghi particolari, dove si richiede una elevata fluidità a bassa temperatura (per esempio, oli per trasformatori, per compressori usati nei frigoriferi, ecc.), tradizionalmente ottenuti dalla lavorazione dei greggi naftenici.

Rispetto ai processi di idroisomerizzazione si impiegano condizioni più blande per non favorire troppo le reazioni di cracking: le più alte temperature e pressioni sono più basse delle più alte temperature e pressioni dei processi di idroisomerizzazione (Everett e Suchanek, 1996). La conversione delle normalparaffine per il cracking aumenta con l'aumentare del tempo di contatto e della temperatura e, di conseguenza, il punto di scorrimento si abbassa fino a tendere a un minimo.

Per l'effetto del cracking delle normalparaffine è quindi inevitabile ottenere un olio a più basso indice di viscosità, circa 7-8 punti in meno rispetto alla carica, e prodotti più leggeri, olefinici, in questo caso essenzialmente gas, GPL, virgin naphtha, poco cherosene e gasolio. A parità di punto di scorrimento, rispetto alla deparaffinazione con solvente per la maggiore selettiva rimozione delle normalparaffine, le caratteristiche a freddo dell'olio sono migliori, ma le rese in olio base sono in genere inferiori.

La presenza di olefine e di aromatici nell'olio base deparaffinato rende necessaria la sua stabilizzazione finale con un reattore di hydrofinishing, integrato nel processo. Dopo i reattori si recupera il gas da riciclo in due separatori in serie, dei quali il primo è a temperatura e pressione più elevate, e si effettua il frazionamento delle frazioni liquide provenienti dai separatori. Lo schema di processo del cracking selettivo delle normalparaffine è quindi analogo all'idroisomerizzazione degli oli paraffinosi (v. ancora fig. 7).

Altri trattamenti

Le tecnologie che sono state descritte precedentemente non esauriscono le modalità di produzione degli oli base. Si devono considerare, infatti, la finitura degli oli base, la produzione di oli bianchi (*white oil*) e la lavorazione delle cere.

La produzione di oli per applicazioni particolari che richiedono fluidità a temperature molto basse, utilizzati come oli per trasformatori, per i compressori dei frigoriferi, ecc., è già stata illustrata precedentemente quando si è accennato anche alla produzione di oli bianchi.

Gli estratti aromatici sono utilizzati senza nessun trattamento dopo l'estrazione, a meno che non si voglia ridurre il loro contenuto in zolfo con l'hydrotreating per facilitare l'impiego negli oli combustibili.

Finitura degli oli base

Dopo la lavorazione con solventi e i trattamenti con idrogeno, gli oli base in genere non sono ancora pronti per l'impiego nella produzione di lubrificanti: si deve ricorrere ai processi di finitura, che hanno la funzione di migliorare la stabilità nel tempo all'ossidazione, di

ridurre la tendenza a formare schiuma e di eliminare l'acidità residua rimuovendo parte degli aromatici e dello zolfo e i composti ossigenati rimasti. È importante eliminare i composti azotati perché favoriscono l'ossidazione dell'olio e ne alterano il colore, che è il primo indice della costanza della qualità dell'olio base nel tempo.

Il trattamento tradizionale per la finitura utilizza terre adsorbenti (*clay treating*), naturali o attivate, in genere a base di silicati di alluminio, mediante percolazione su letti costituiti da un filtro cilindrico o per contatto: la terra è mescolata in continuo all'olio e la miscela è poi filtrata, per esempio su di un filtro rotativo a tamburo (Nelson, 1958; Normand, 1973).

L'uso delle terre è stato sostituito dal più moderno trattamento con idrogeno su catalizzatori idrogenanti a moderate pressioni (hydrofinishing), che non presenta il problema dello smaltimento delle terre esauste e fornisce migliori risultati in termini di rese, selettività e stabilità del colore.

Questa tecnologia, inoltre, contribuisce a elevare il livello qualitativo dell'olio base, completando a valle i processi di hydrocracking e di idroisomerizzazione degli oli nel caso in cui trasforma l'olio base in un olio bianco altamente raffinato, estremamente stabile, con l'eliminazione dello zolfo, dell'azoto, degli aromatici e delle minime quantità di olefine, riducendo le emissioni dei motori e aumentando l'efficacia e la durata delle marmitte catalitiche. In questo caso come catalizzatori si utilizzano metalli nobili su matrici debolmente acide. Si ottengono così aumenti di resa perché non è necessario aumentare la severità dei processi di hydrocracking e di idroisomerizzazione per ottenere lo stesso livello di qualità della base (Werner *et al*., 2001; *Refining* [...], 2002).

Produzione di oli bianchi

Gli oli bianchi sono contraddistinti dall'aspetto trasparente come l'acqua (*water-white*) e da una grande stabilità, dovuta al bassissimo contenuto in aromatici e in azoto. Sono suddivisi in due categorie: gli oli bianchi tecnici, che trovano impiego nella lubrificazione di meccanismi di precisione, come orologi, macchine da cucire, e gli oli bianchi medicinali (*paraffinum liquidum*) in cui gli aromatici sono presenti in quantità del tutto minime o in tracce.

Gli oli bianchi medicinali, usati per esempio per la preparazione di cosmetici, devono superare le normative legali di purezza fissate dalle farmacopee delle varie nazioni per quel che riguarda il contenuto in aromatici e il livello di raffinazione, espresso come quantità d'insolfonabili, ossia la percentuale dell'olio non attaccata dall'acido solforico.

Gli oli bianchi si producono dagli oli base paraffinici per trattamento all'acido solforico seguito, dopo separazione delle melme acide, da neutralizzazione con calce idrata e filtrazione su terra, oggi per lo più seguito, o sostituito, dall'uso dell'idrogenazione catalitica in impianti simili all'hydrofinishing.

È possibile ricorrere anche a un solo stadio d'idrogenazione severa ad alta pressione, in cui si saturano gli aromatici; è questo il trattamento utilizzato per la produzione da distillati naftenici. L'idrogenazione è effettuata in due stadi, se la qualità della carica non è elevata: dopo eliminazione sotto vuoto in corrente di vapore d'acqua delle parti più volatili dal primo stadio si ottengono gli oli bianchi per uso tecnico, che possono essere inviati ad alimentare il secondo stadio di idrogenazione per ottenere gli oli bianchi medicinali. I processi con idrogeno utilizzano catalizzatori a base di nichel o di metalli nobili su matrice acida amorfa per il reattore finale e per i trattamenti più severi (Normand, 1973; Everett e Suchanek, 1996; *Refining* [...], 2002).

Lavorazione delle cere

Il frazionamento delle cere deoliate in cere morbide e dure e la finitura delle cere stesse non sono sempre effettuati in raffineria per le quantità relativamente piccole richieste nei vari segmenti di mercato. Spesso la cera oleosa, la cera deoliata e i petrolati sono acquistati da operatori indipendenti specializzati, che frazionano la cera deoliata in cera morbida e dura tramite estrazione con MEK/toluene o MIBK/MEK e decolorano e deodorizzano le cere con trattamenti su terra anche fino a ottenere il colore bianco; per ottenere questo risultato il trattamento a volte avviene pure con acido solforico (sbiancamento).

In questo modo si producono cere e vaselina (*petroleum jelly*) per gli impieghi industriali. Per giungere a vaseline e cere completamente raffinate, ossia rispondenti ai requisiti di purezza richiesti dalle leggi (per esempio, per l'impiego nell'industria dei cosmetici), si deve ricorrere a trattamenti più severi con acido solforico, seguiti dalla separazione dei composti acidi e dalla neutralizzazione e filtrazione su terra (Normand, 1973).

La moderna tecnologia prevede per la finitura delle cere l'uso dell'idrogenazione catalitica con catalizzatori analoghi a quelli utilizzati per la finitura degli oli base e la produzione di oli bianchi, ma con condizioni operative più severe rispetto all'hydrofinishing, e a volte anche in impianti con due reattori in serie (*Refining* [...], 2002).

8.2.2 Additivazione

La miscelazione delle basi con gli additivi deve essere effettuata con particolari precauzioni perché nel tempo non si devono presentare fenomeni di stratificazione e di precipitazione degli additivi. I lubrificanti, infatti, sono liquidi non omogenei, in cui le molecole più pesanti tendono nel tempo a stratificarsi sul fondo di un serbatoio, o di un contenitore.

Per facilitare la loro miscelazione, e il trasporto, gli additivi più viscosi sono sciolti in un olio base, formando una 'soluzione madre' o un 'concentrato' a viscosità più bassa e più facilmente miscelabile. Questo avviene anche per gli additivi che sono solidi a temperatura ambiente: la loro solubilizzazione in un olio base, o anche la formazione di una sospensione, come nel caso della grafite, li rende facilmente utilizzabili nella miscelazione.

La miscelazione si effettua in condizioni controllate di temperatura; l'ordine di immissione dei vari componenti nel miscelatore dipende dalle loro viscosità e dalle loro quantità ed è definito in base all'esperienza e a prove di laboratorio. In genere la preparazione industriale del lubrificante è verificata in laboratorio con una miscela dei componenti da utilizzare.

Per la produzione di piccole quantità di lubrificanti sono spesso usate (e spesso gestite in discontinuo) apparecchiature per la miscelazione in cui l'agitazione è effettuata con aria sotto pressione o con alberi ruotanti dotati di palette o con immissione di un getto d'olio o con ricircolo del prodotto. Per le produzioni di massa in continuo sono impiegati miscelatori di grandi dimensioni con palette oppure la miscelazione viene effettuata in linea, immettendo in successione i componenti in un miscelatore posto su di una tubazione e ricircolando la miscela fino al suo completamento.

La produzione dei grassi lubrificanti richiede particolari modalità di additivazione e l'uso di apparecchiature specifiche, in genere caldaie provviste di agitatori con palette, in cui è possibile prima aumentare fino a un massimo e poi diminuire, in condizioni controllate, la temperatura durante la miscelazione.

Bibliografia citata

Arnold V.E. (1997) *Lube oil manufacture and modernization for the twenty first century*, in: *Proceedings of the European refining technology conference*, London, 17-19 November.

Baker C.L., McGuiness M.P. (1995) *Mobil lube dewaxing technologies*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Francisco (CA), 19-21 March.

Bellussi G. *et al*. (1997-1998) *Relazioni interne EniTecnologie*, Eni.

Billon A. *et al*. (1975) *Consider hydrorefining for lubes*, «Hydrocarbon Processing», 54, 139-144.

Brenken H., Richter F. (1979) *Urea dewaxing expands feed choice*, «Hydrocarbon Processing», 58, 127-129.

Brown G.G. *et al*. (1966) *Le operazioni fondamentali dell'industria chimica (unit operations)*, Milano, Hoepli, 247-264.

Citarella V.A. *et al.* (2000) *Crystallisation technique to simplify dewaxing*, «Petroleum Technology Quarterly», Winter, 37-43.

Corma A. *et al*. (1997) *Hydrocracking-hydroisomerisation of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter*, «Applied Catalysis. A: General», 152, 205-223.

Everett G.L., Suchanek A. (1996) *Lubricant oil production. The proper marriage of process and catalyst technologies*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 17-19 March.

Genetti W.B. *et al*. (2003) *Process options for high quality base stocks*, in: *Proceedings of the 3rd Russian refining conference*, Moscow, 25-26 September.

Hargrove J.D. *et al*. (1979) *New dewaxing process proven in operations*, «Oil & Gas Journal», 15, 103-105.

Helton T.E. *et al.* (1998) *Lube oil processing. Conclusion. Catalytic hydroprocessing a good alternative to solvent processing*, «Oil & Gas Journal», 29, 58-67.

Kosters W.C.G. (1977) *Solvent extraction in the petrochemicals industry*, «Chemistry and Industry», 15, 65-69.

Kramer D.C. *et al*. (1999a) *Influence of group II & III base oils composition on VI and oxidation stability*, in: *Proceedings of the National Lubrificating Grease Institute annual meeting*, Tucson (AZ), 24-27 October.

Kramer D.C. *et al*. (1999b) *The synthetic nature of group III base oils*, in: *Proceedings of the lubricants & waxes meeting*, Houston (TX), 11-12 November.

Nelson W.L. (1958) *Petroleum refinery engineering*, New York, McGraw-Hill, 4-7, 80-85, 220-225, 335-342, 347-394.

Normand X. (1973) *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole*, Paris, Technip, 2 v.; v.II, 19-127.

Northrup A.H., Sloan H.D. (1996) *Advances in solvent deasphalting technology*, in: *Proceedings of the National Petroleum Refiners Association annual meeting*, San Antonio (TX), 17-19 March.

Refining processes handbook 2002 (2002), «Hydrocarbon Processing», November, 94, 101, 104, 115-117, 123, 135-137, 148.

Shorey S.W. *et al.* (1992) *Unicracking. A flexible process for the 1900s*, «Fuel Reformulation», May, 26-35.

Soudek M. (1974) *What lube oil processes to use*, «Hydrocarbon Processing», December, 59-66.

Tajbl D.G. (1986) *UOP HC Unibon process for hydrocracking*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, Chapter 2.33, 2.42.

Treybal R.E. (1955) *Mass-transfer operations*, New York, McGraw-Hill, 385-390, 439.

Werner A.P. *et al.* (2001) *Advances in catalyst & process technology for lube isomerisation dewaxing & hydrofinishing*, in: *Proceedings of the 2nd European catalyst technology conference*, Antwerpen, 26-27 February.

Alessandro Belli

Consulente scientifico
Roma, Italia

9

SICUREZZA
E PROTEZIONE AMBIENTALE
NELLE RAFFINERIE

9.1

Gestione della sicurezza nelle raffinerie

9.1.1 Introduzione

Evoluzione della gestione della sicurezza

Ciò che oggi è patrimonio comune dell'industria, ovvero la 'coscienza della sicurezza', espressa in tutti i documenti aziendali di politica su salute, sicurezza e ambiente (HSE, Health Safety Environment), è frutto di una lunga evoluzione che ha portato a considerare la sicurezza non più come oneroso obbligo sancito, e sanzionato, dalla legge, ma come impegno etico e come elemento dell'attività di impresa. La sicurezza assume, pertanto, pari dignità rispetto a fattori tradizionali quali produzione, finanza, qualità, e viene quindi inserita come elemento di un sistema integrato di gestione aziendale che coinvolge, in tutte le fasi, le risorse impegnate e favorisce la comunicazione con le parti sociali interessate (stakeholder).

Nella pratica industriale l'evoluzione della problematica della sicurezza è stata affrontata, nel corso degli ultimi decenni del 20° secolo, con diverse modalità che possono così riassumersi:

- negli anni Sessanta sono stati realizzati interventi orientati al miglioramento di apparecchiature e impianti;
- negli anni Settanta si è focalizzata l'attenzione sul fattore umano;
- negli anni Ottanta si è raggiunta la consapevolezza che la sicurezza debba essere gestita come tutte le altre attività e che debba essere di responsabilità della sezione operativa;
- negli anni Novanta si è assistito alla nascita e allo sviluppo del Sistema di Gestione della Sicurezza (SGS), inteso come la parte del sistema di gestione generale che comprende la struttura organizzativa, le attività di pianificazione, le responsabilità, le prassi, le procedure, i processi e le risorse per elaborare, mettere in atto, conseguire, riesaminare e mantenere attiva la politica aziendale di sicurezza.

In linea con i principii dei sistemi di gestione della qualità, il Sistema di Gestione della Sicurezza nasce dall'esigenza di un approccio complessivo al problema della sicurezza dove apparecchiature, fattore umano e gestione, opportunamente integrati con gli altri elementi del sistema, mantengono il loro ruolo essenziale di promozione della sicurezza.

Il rapporto di Lord Cullen (1990) relativo all'incidente della piattaforma Piper Alpha, le raccomandazioni e le norme statunitensi dell'OSHA (Occupational Safety and Health Administration) e dell'EPA (Environmental Protection Agency), e le direttive UE, emesse in seguito a incidenti rilevanti nell'industria di processo, hanno addirittura introdotto i sistemi di gestione della sicurezza in modo obbligatorio per certe attività industriali, inclusa la raffinazione.

Tra la fine degli anni Ottanta e l'inizio degli anni Novanta sono state individuate tre diverse strutture organizzative di sicurezza e salute:

- evoluta, in cui i risultati ottenuti sono frutto della grande esperienza degli operatori, caratterizzata da una forte consapevolezza e da una radicata cultura della sicurezza;
- evoluta/ingegnerizzata, che tende verso il tipo ingegnerizzato;
- ingegnerizzata, caratterizzata da responsabilità e procedure chiare e comprensibili, oltre che da un forte coinvolgimento del vertice aziendale.

La tendenza, supportata da specifiche norme e regolamenti, è quindi verso un graduale passaggio dalle strutture organizzative di tipo evoluto a quelle di tipo ingegnerizzato, ovvero ai sistemi di gestione. I risultati hanno corrisposto alla crescente capacità di risposta alla complessità del problema, come dimostra l'andamento infortunistico (parametro chiave nella valutazione della performance di sicurezza), riguardante il quinquennio 1997-2001, elaborato da Eurostat, l'ente europeo di statistica: nel 2001, rispetto al 1997, gli infortuni seri (assenza >3

tab. 1. Incremento del numero di incidenti nel periodo 1987-2001 (Marsh Risk Consulting, 2003)

USA		Resto del mondo	
PERIODO	INCIDENTI	PERIODO	INCIDENTI
1987-1991	98	1987-1991	141
1992-1996	132	1992-1996	202
1997-2001	148	1997-2001	234

giorni) sono diminuiti del 15% e quelli mortali del 30% (Eurostat, 2004).

Incidenti e infortuni nelle raffinerie

Gli incidenti rilevanti avvenuti nelle raffinerie sono oggetto di studi e analisi per identificarne le cause, allo scopo di adottare le opportune misure preventive. Oltre alle banche dati incidenti, che è possibile consultare, esistono studi effettuati dalle compagnie assicurative che, oltre a descrivere gli incidenti avvenuti, le relative cause e conseguenze, riportano i danni materiali registrati.

Uno studio effettuato da Marsh (Marsh Risk Consulting, 2003), relativo al periodo 1972-2001, ha preso in considerazione i cento incidenti che hanno comportato i maggiori danni (in termini monetari) e ha mostrato un incremento degli incidenti riferito sia agli Stati Uniti, sia al resto del mondo (**tab. 1**). Secondo lo studio tale incremento è dovuto all'invecchiamento degli impianti, con un numero significativo di incidenti causati da: rotture o perdite dalle tubazioni (piping) che hanno causato incendi e/o esplosioni; anomalie durante gli avviamenti o i blocchi di impianto; eventi naturali.

La tendenza registrata mostra tuttavia un segnale positivo costituito dal minore tasso di incremento degli incidenti nell'ultimo periodo considerato (1997-2001), dovuto, secondo alcune ricerche, all'adozione di sistemi di gestione della sicurezza negli impianti ad alto rischio – sia nell'Unione Europea sia negli Stati Uniti – che hanno compensato gli effetti negativi sulla sicurezza conseguenti all'adozione negli impianti di condizioni operative più severe, rese necessarie dalle più stringenti specifiche dei prodotti da destinare al mercato.

Le statistiche sugli infortuni elaborate per il periodo 1993-2001 da CONCAWE (CONservation of Clean Air and Water in Europe; CONCAWE, 2003), organizzazione che raggruppa sui temi HSE le maggiori società petrolifere europee rappresentanti circa il 90% della capacità di raffinazione dell'Europa occidentale, sono riportate nella **tab. 2**. In essa sono elencati i seguenti dati: *a*) FAR (Fatal Accident Rate, tasso di mortalità), numero di morti ogni cento milioni di ore lavorate; *b*) LWIF (Lost Workday Injury Frequency, indice di frequenza degli infortuni con assenza dal posto di lavoro), numero di infortuni per milione di ore lavorate; *c*) LWIS (Lost Workday Injury Severity, indice di gravità degli infortuni con assenza dal posto di lavoro), numero di giornate di assenza per infortunio per migliaia di ore lavorate; *d*) AIF (All Injury Frequency, indice totale di frequenza di infortuni), numero totale di infortuni (inclusi i casi mortali e quelli senza assenza

tab. 2. Statistiche relative agli infortuni nel periodo 1993-2001 (CONCAWE, 2003)

ANNO	SOCIETÀ PARTECIPANTI (n)	INFORTUNI MORTALI	FAR	LWIF	LWIS	AIF	RAR
1993	17	18	5,0	4,7	25,7	8,0	3,8
1994	17	20	5,4	4,0	24,4	8,3	3,1
1995	22	13	3,6	4,6	24,0	11,2	2,6
1996	18	14	3,3	4,7	19,5	10,8	2,0
1997	27	15	3,4	4,6	22,8	11,4	1,9
1998	27	12	2,6	4,5	21,2	9,9	1,5
1999	21	8	1,9	4,3	19,3	9,4	0,9
2000	20	13	2,7	4,3	25,5	8,8	0,9
2001	19	14	2,8	4,3	24,0	9,2	0,8
Media 1995-2000		12,4	2,7	4,5	21,6	10,0	1,4
Media 1993-2001		14,1	3,3	4,4	22,6	9,7	1,6

rottamazione e riciclo rifiuti 19,9
cave di pietra, sabbia 9,5
estrazione petrolio, gas naturale 8,5
smaltimento rifiuti ed acque di scarico 7,2
agricoltura 6,6
costruzioni 5,7
industria mineraria, estrazione lignite e carbone, estrazione torba 5,4
produzione metalli 4,6
trasporti terrestri, ferroviari e via tubazioni 4,1
produzione coke, combustibili nucleari, raffinazione del petrolio 3,7
produzione di prodotti non metallici 2,9
fornitura elettrica, gas, vapore ed acqua 2,5
produzione metalmeccanica 2,4
produzione in gomma e plastica 1,8
produzione in cuoio 1,7
tutte le industrie 0,6
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22
tasso di infortuni mortali ogni 100.000 addetti

fig. 1. Tasso di mortalità nell'industria.

dal posto di lavoro) per milione di ore lavorate; *e*) RAR (Road Accident Rate, indice di frequenza di infortunio stradale), numero di incidenti per milioni di chilometri percorsi.

La tab. 2 mostra una riduzione consistente nel periodo considerato del FAR, del RAR e del LWIS (almeno fino al 1999), mentre gli altri indici si attestano su valori comunque molto più bassi rispetto a quelli di altre tipologie industriali. Un confronto tra i tassi di mortalità nelle varie tipologie di industrie è riportato (**fig. 1**) in un grafico elaborato da HSE (Health and Safety Executive, ente britannico di controllo per la salute e la sicurezza). L'analisi degli infortuni negli impianti di raffinazione si è estesa nel tempo, oltre che agli operatori, anche alle ditte terze. I risultati sono illustrati nella **fig. 2** dove, accanto al positivo andamento degli infortuni di una società petrolifera tra gli anni Sessanta e gli anni Novanta, si constata un analogo miglioramento per i terzi operanti presso gli impianti.

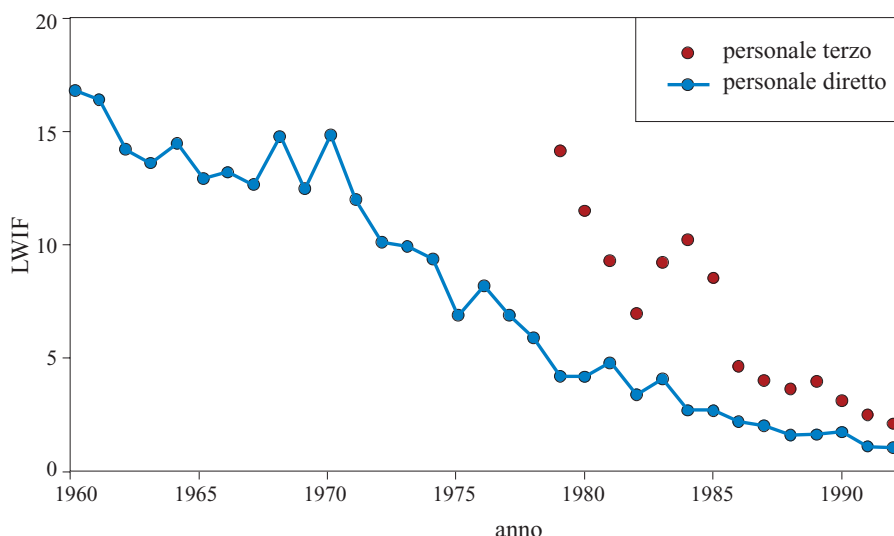
Quadro della normativa comunitaria europea

Fin dagli anni Sessanta del 20° secolo a livello comunitario si è provveduto a uniformare la legislazione relativa alla sicurezza sui luoghi di lavoro, sotto forma di direttive sia sulla salute e la sicurezza sul lavoro, sia sulla sicurezza dei prodotti che i singoli Stati membri sono chiamati a recepire.

Le direttive sulla salute e la sicurezza sul lavoro vengono emanate al fine di garantire un livello minimo omogeneo di protezione e garanzia per tutti i cittadini dell'Unione Europea. Esse non giustificano in alcun caso la riduzione dei livelli di protezione più elevati già raggiunti negli Stati membri, i quali, d'altro canto, sono liberi di recepirle anche rendendo più severe le misure di protezione indicate dalle direttive stesse.

Le direttive sulla sicurezza dei prodotti sono quelle indirizzate al fabbricante (o utilizzatore che apporti modifiche sostanziali con riferimento ai requisiti essenziali di sicurezza) di prodotti, apparecchiature, componenti o strumenti di lavoro. Esse sono ispirate al principio della libera circolazione delle merci all'interno del mercato comunitario e al principio della tutela del consumatore/utilizzatore. La legislazione è tuttavia destinata a evolvere sotto la spinta delle esperienze maturate e del progresso tecnico.

Relativamente al primo tipo di direttive, tre sono i principali ambiti di interesse: la sicurezza e la salute dei lavoratori nell'esercizio della loro attività, le sostanze pericolose e il rischio di incidenti rilevanti. In materia di sicurezza e salute dei lavoratori, la direttiva quadro

fig. 2. Miglioramento degli indici di infortunio di una società petrolifera nel periodo 1960-1992.

89/391/CEE definisce i principii generali relativi alla prevenzione dei rischi professionali, all'eliminazione dei fattori di rischio e di incidente, all'informazione, alla consultazione, alla partecipazione equilibrata conformemente alle legislazioni o alla prassi nazionale, alla formazione dei lavoratori e dei loro rappresentanti. Come previsto all'art. 16, paragrafo 1, essa è completata da direttive particolari volte ad assicurare il medesimo grado di prevenzione e protezione previsto dalla direttiva quadro a uno spettro sempre più ampio di attività.

Nella direttiva 67/548/CEE, che per prima disciplina l'uso delle sostanze pericolose, sono in particolare classificate (esplosive E, comburenti O, infiammabili F, tossiche T, nocive Xn, irritanti Xi, corrosive C, cancerogene T+/T/Xn, pericolose per l'ambiente N) ed elencate le sostanze pericolose, sono individuati i criteri di valutazione delle proprietà chimiche e dei rischi associati e sono inoltre prescritte le schede di sicurezza e le modalità di etichettatura e imballaggio.

Il futuro, prossimo, sviluppo in questo ambito è rappresentato dalla proposta di introduzione di un nuovo, unico sistema al fine di uniformare la legislazione vigente e definire una strategia armonizzata per una politica relativa alle sostanze chimiche sia esistenti sia nuove. Tale sistema è stato denominato REACH (Registration Evaluation Authorization of CHemicals).

Per completare il quadro vanno menzionate la direttiva 94/55/CE, che definisce le condizioni per trasportare su strada le merci pericolose imballate o meno, e la direttiva 96/49/CE, relativa al trasporto di merci pericolose su rotaia.

La normativa sui rischi di incidenti rilevanti trae origine dai gravi incidenti che hanno pesantemente coinvolto, oltre ai siti industriali, persone e ambiente esterni. Non a caso la prima direttiva che affronta questa problematica (82/501/CEE) è conosciuta come 'direttiva Seveso' (dal nome della località italiana sede di un rilevante incidente), mentre l'ultima (2003/105/CE) richiama esplicitamente alcuni incidenti rilevanti avvenuti negli ultimi anni (Tolosa, Francia; Baia Mare, Romania; Enschede, Paesi Bassi), oltre a tenere conto dei più recenti studi sulle sostanze cancerogene e pericolose per l'ambiente. L'obiettivo di questa normativa è quello di prevenire gli incidenti rilevanti dovuti alla presenza nei siti industriali di determinate sostanze pericolose al di sopra delle soglie minime definite e di limitarne le conseguenze per l'uomo e per l'ambiente, al fine di assicurare un elevato e omogeneo livello di protezione in tutti i paesi dell'Unione. Tra i requisiti imposti vanno ricordati i sistemi di gestione della sicurezza, i piani di emergenza interno ed esterno, la pianificazione urbanistica e territoriale, l'informazione alla popolazione e alle autorità.

Tra le direttive di prodotto che, come ricordato, nascono con l'obiettivo di assicurare anche la libera circolazione delle merci nel mercato UE, si segnalano in particolare:

- 89/392/CEE ('direttiva macchine'), in seguito sostituita dalla 98/37/CE, che disciplina la progettazione e la fabbricazione delle macchine e dei loro componenti di sicurezza per tutelare le persone che le utilizzano; vi vengono determinati i requisiti essenziali di sicurezza ai quali le macchine devono conformarsi in occasione della loro fabbricazione e prima della loro immissione sul mercato comunitario. Tale conformità è certificata dalla marcatura CE la cui apposizione è regolamentata dalla decisione 93/465/CEE;
- 94/9/CE (ATEX, ATmosphere EXplosive), relativa agli apparecchi e ai sistemi di protezione destinati a essere utilizzati in atmosfera potenzialmente esplosiva, dove con il termine apparecchi si intendono le macchine, i materiali, i dispositivi fissi e mobili, gli organi di comando, la strumentazione e i sistemi di

rilevazione e prevenzione che, per via delle potenziali sorgenti di innesco che sono loro proprie, rischiano di provocare un'esplosione;
- 97/23/CE (PED, Pressure Equipment Directive), che riprende, relativamente alle attrezzature e agli insiemi la cui pressione massima ammissibile supera 0,5 bar, quanto stabilito dalla 'direttiva macchine'.

Quadro della normativa statunitense

Il principale riferimento normativo per la sicurezza e la salute nel settore della raffinazione al di fuori dell'Unione Europea è quello degli Stati Uniti, nei quali la produzione legislativa – con riferimento alle attività di progettazione, montaggio ed esercizio degli impianti di raffinazione – si sviluppa, analogamente al processo europeo e con analogo criterio di priorità, a livello federale, di Stato e locale. Gli atti federali fanno capo a due titoli del Code of Federal Regulation (CFR), e precisamente: CFR Title 29, Labor (sicurezza e salute sul luogo di lavoro); CFR Title 40, Protection of Environment (protezione dell'ambiente).

Nell'ambito del primo titolo, ha visto la luce nel 1970 l'Occupational Safety and Health (OSH) Act che copre tutti gli aspetti di sicurezza e salute sul luogo di lavoro e con il quale è stato costituito l'OSHA (Occupational Safety and Health Administration), l'ente federale di riconosciuta autorità internazionale che provvede, tra l'altro, all'emissione di standard che interessano anche il settore petrolifero. Tra essi quelli relativi a: *a*) permessi di lavoro (*work permits*); *b*) schede di sicurezza (*material safety data sheets*); *c*) recipienti in pressione (*pressure vessels*); *d*) antincendio (*fire safety*); *e*) impianti elettrici (*electrical plants*).

Dove necessario essi richiamano quelli di altre organizzazioni o istituzioni riconosciute quali API (American Petroleum Institute), ASTM (American Society for Testing and Materials), ANSI (American National Standards Institute), NFPA (National Fire Protection Association), NEC (National Electric Code), AIHA (American Industrial Hygiene Association), IEEE (Institute of Electrical and Electronic Engineers), ASCE (American Society of Civil Engineers).

Relativamente al secondo titolo, la legge fondamentale di riferimento è il National Environmental Policy Act (NEPA) del 1969 al quale sono seguiti, nel corso degli anni, numerosi altri provvedimenti di rilievo internazionale (come il Clean Air Act). Viene citato in questa sede il NEPA in quanto con esso è stata costituita l'EPA (Environmental Protection Agency), ente federale coinvolto, assieme all'OHSE (Occupational Health Safety and Environment), nella gestione della problematica degli incidenti rilevanti.

Analogamente all'UE, in seguito ai gravi incidenti avvenuti negli USA in impianti petrolchimici e in raffinerie è stato introdotto l'obbligo, da parte dei responsabili degli impianti, di adottare sistemi di gestione della sicurezza allo scopo di prevenire, contenere e gestire i rischi di incidenti rilevanti all'interno e all'esterno dei siti produttivi. Al riguardo si ricordano: il Process Safety Management (PSM), elaborato da OSHA per l'identificazione, il controllo e la gestione dei rischi di processo nei luoghi di lavoro; il Risk Management Program (RMP), elaborato da EPA per la pianificazione della gestione dei rischi con particolare riferimento ai danni all'esterno dei siti.

Si citano infine due ulteriori enti federali: NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health), costituito nel 1970 con il compito di coordinamento a livello nazionale e mondiale per la prevenzione degli infortuni e delle malattie professionali; il CSB (Chemical Safety Board), agenzia federale indipendente per l'investigazione di incidenti chimici al fine di proteggere i lavoratori, il pubblico e l'ambiente. Questo secondo ente, entrato in attività nel 1998, ha il ruolo di investigare gli incidenti per determinare le condizioni e le circostanze che li hanno provocati e per identificarne le cause a scopo preventivo. Il CSB è indipendente dall'OSHA e dall'EPA in modo che le sue indagini consentano di verificare l'efficacia della normativa e della relativa attuazione e possano eventualmente contribuire alla loro revisione.

9.1.2 Principii di valutazione e mitigazione del rischio

Il rischio tecnologico e delle attività umane è quello collegato alla trasformazione e all'utilizzo di materie prime e all'impiego, da parte delle persone, di prodotti tossici o pericolosi (chimici, petroliferi, farmaceutici), di apparecchiature o utensili, di servizi (trasporti, energia), di infrastrutture (edifici di grande altezza, ponti, strade).

Negli ultimi decenni è aumentata, anche in seguito a tragici eventi di risonanza mondiale (per esempio, Bhopal, Černobyl´, Seveso), la consapevolezza, da parte dell'opinione pubblica e delle autorità, dei problemi connessi allo sviluppo tecnologico e alla crescita industriale; di pari passo si è manifestata l'esigenza di creare meccanismi attraverso i quali controllare e monitorare i rischi tecnologici con il coinvolgimento delle parti sociali, di esperti e di istituzioni professionali, delle agenzie governative. Tali meccanismi vengono attuati anche sotto forma di direttive (v. par. 9.1.1).

Fondamentale strumento per assicurare alti standard di sicurezza, divenuto patrimonio di tutti i gruppi industriali e specificatamente richiesto dalla normativa, l'analisi del rischio (valutazione ed eventuale conseguente mitigazione) è un processo che, a fronte di prefissati obiettivi di sicurezza e attraverso consolidate metodologie, consente di verificare la rispondenza di un prodotto,

di un progetto, di un'attività a tali obiettivi nelle varie fasi del loro ciclo di vita.

Per gli impianti di raffineria, pertanto, tale processo inizia dalla fase progettuale, si sviluppa durante tutti i momenti operativi (avviamento, fermata, produzione, manutenzione, migliorie, modifiche) per concludersi con il decommissioning (disattivazione permanente o smantellamento) e tiene conto di eventi incidentali che si possono raggruppare nelle seguenti categorie: emissioni e dispersioni di gas e vapori tossici e/o infiammabili, incendi, esplosioni, inquinamenti (rilascio di liquidi pericolosi per l'ambiente).

L'enunciazione dei principii di valutazione e mitigazione dei rischi richiede, come premessa, alcune definizioni:

- pericolo: è la caratteristica peculiare di una sostanza, di una condizione, di un'attività che ha la possibilità di causare danno alle persone, alla proprietà o all'ambiente;
- rischio: è la combinazione della probabilità e della conseguenza che uno specifico pericolo ha di realizzarsi. È una misura del danno o della perdita probabile collegata a un'attività: rischio = probabilità·conseguenza;
- probabilità: è una misura della possibilità che un evento ha di realizzarsi in un dato periodo di tempo. Può essere espressa con un numero compreso tra 0 (evento non possibile) e 1 (evento certo; per esempio, uno su cento, uno su mille, uno su un milione) e anche come frequenza con la quale può avvenire l'evento considerato (una volta l'anno, una volta ogni cento anni, una volta ogni mille anni);
- conseguenza: è l'effetto diretto di un evento che comporta danni. Può essere espressa come effetto sulla salute (malattia, infortunio, morte), sulla proprietà (danni agli impianti, alle strutture), sull'ambiente (inquinamenti dell'aria, dell'acqua, del suolo, del sottosuolo), sulla popolazione (evacuazione).

Percezione e comunicazione dei rischi

Le scienze sociali insegnano come la risposta di una persona ai pericoli sia collegata al suo sistema complessivo di valori e opinioni e come sia condizionata da ampi fattori sociali. La percezione del rischio da parte delle persone pertanto dipende da molteplici fattori, i più influenti dei quali sono la conoscenza dei pericoli (funzione della maggiore o minore familiarità con essi) e la paura o il timore di essi (motivati dalla impossibilità di controllo e dalla involontarietà all'esposizione). A riprova di ciò, la **tab. 3** riporta come i rischi provenienti da 30 attività e tecnologie siano percepiti da un gruppo di esperti e da un gruppo di persone appartenenti al pubblico informato. Essa mostra come i rischi siano spesso percepiti in modo molto differente: così le centrali nucleari sono al più alto livello di rischio percepito

tab. 3. Percezione dei rischi da parte del pubblico informato e degli esperti (la classificazione 1 corrisponde al più alto livello di rischio percepito; Hudspith, 1999)

Pubblico informato	Attività	Esperti
1	centrali nucleari	20
2	autoveicoli	1
3	armi da fuoco	4
4	fumo	2
5	motociclette	6
6	alcolici	3
7	aviazione privata	12
8	polizia	17
9	pesticidi	8
10	chirurgia	5
11	pompieri	18
12	costruzioni	13
13	caccia	23
14	bombolette spray	26
15	alpinismo	29
16	biciclette	15
17	aviazione commerciale	16
18	energia elettrica (non nucleare)	9
19	nuoto	10
20	anticoncezionali	11
21	sci	30
22	raggi X	7
23	calcio	27
24	ferrovia	19
25	conservanti alimentari	14
26	colori alimentari	21
27	tagliaerba	28
28	antibiotici	24
29	elettrodomestici	22
30	vaccinazioni	25

dal pubblico informato, mentre sono al 20° posto nella scala valutata dagli esperti.

Si rende quindi necessaria un'adeguata e trasparente informazione che tenga conto del fatto che l'attenzione a una comunicazione dipende in modo fondamentale dalla stima e dalla fiducia riposta nel comunicatore. Le autorità si sono recentemente mosse in questa direzione, imponendo l'informazione al pubblico, per esempio, per le attività ad alto rischio o in fase di pianificazione della risposta a emergenze esterne ai siti produttivi.

Valutazioni dei rischi

Valutazioni qualitative

Le valutazioni qualitative dei rischi consistono nello stimare l'entità della probabilità (o frequenza) e delle conseguenze in base a opportune scale di riferimento: *a*) quasi certo; *b*) probabile; *c*) poco probabile; *d*) improbabile; *e*) remoto (raro); e inoltre: *a*) pochi feriti; *b*) molti feriti; *c*) una vittima; *d*) alcune vittime; *e*) molte vittime. La combinazione delle frequenze e delle conseguenze stimate in modo qualitativo è spesso rappresentata in matrici di rischio (**tab. 4**) nelle quali, oltre alle vittime, sono considerati come altri parametri di riferimento anche i danni economici causati dall'incidente. Le valutazioni di tipo qualitativo si adottano per i rischi di minor rilevanza, per i quali è sufficiente definire se il rischio è tollerabile (o trascurabile), non accettabile (o estremo) o intermedio (alto o moderato), e per avviare i conseguenti processi decisionali.

Valutazioni quantitative

Le valutazioni dei rischi di tipo quantitativo – che stimano i rischi in valori misurabili in termini di frequenza (occasioni/anno) e in termini di conseguenze (vittime, feriti, danni materiali, ecc.) – vengono effettuate per i rischi di maggior rilevanza secondo una procedura codificata che, partendo dall'identificazione dei pericoli e passando attraverso la stima delle frequenze e delle conseguenze, si completa con l'individuazione delle misure di mitigazione (v. oltre).

Identificazione dei pericoli

Le metodologie generalmente impiegate per l'identificazione dei pericoli di un'attività sono l'analisi storica, le liste di controllo e, per gli impianti di processo, lo studio HAZOP (HAZard and OPerability analysis). Si possono inoltre menzionare altre metodologie quali: PHA (Preliminary Hazard Analysis), analisi preliminare dei pericoli; *what if analysis*, analisi 'che cosa avviene se'; FMECA (Failure Mode Effects Criticality Analysis), analisi dei modi di guasto, degli effetti e delle criticità.

Analisi storica

Consiste nella consultazione delle banche dati degli incidenti (tra le più note MHIDAS, Major Hazard Incident Data Service; FACTS, Failure and ACcidents Technical information System; BARPI, Bureau d'Analyses des Risques et des Pollutions Industrielles; MARS, Major Accident Reporting System), di raccolte bibliografiche specifiche (a livello aziendale, di organizzazioni di categoria, nazionale o internazionale) e di stampa specializzata, al fine di individuare gli eventi incidentali avvenuti nelle attività oggetto delle analisi di rischio. Si ricorda a questo proposito che le direttive europee prevedono l'obbligo di comunicare alla Commissione Europea il verificarsi di particolari tipologie di incidenti. La

tab. 4. Matrice qualitativa dei rischi. E: estremo (azioni immediate); A: alto (da sottoporre all'attenzione dell'alta direzione); B: basso (procedure di routine); M: moderato (Australian/New Zeland Standard AS/NZS 4360:1999 - Risk Management)

Probabilità	Conseguenze				
	insignificanti (nessun ferito, piccoli danni economici)	minori (possibili feriti, con intervento di primo soccorso, moderati danni economici)	moderate (possibili feriti, con trattamento medico, alti danni economici)	maggiori (grande numero di feriti, notevoli danni economici)	catastrofiche (possibili vittime, enormi danni economici)
quasi certo	A	A	E	E	E
probabile	M	A	A	E	E
moderatamente probabile	B	M	A	E	E
improbabile	B	B	M	A	E
raro	B	B	M	A	A

disponibilità di informazioni sugli incidenti accaduti consente di identificare, con riferimento alle attività oggetto dell'analisi di rischio, i tipi di eventi probabili, le cause, le modalità di evoluzione e le opportune azioni correttive. È importante sottolineare che questa disponibilità di informazioni da un lato permette di limitare lo studio ai soli eventi possibili (escludendo situazioni estreme mai verificatesi nella storia industriale) e dall'altro agevola le successive fasi dell'analisi di rischio, ancorandole a situazioni già verificatesi.

Liste di controllo

Tali liste (*check lists*) consistono in elenchi di domande, reperite nella letteratura tecnica o formulate da tecnici esperti, relative a disfunzioni tipiche nell'ambito dell'attività in esame. Vanno periodicamente aggiornate in funzione del progresso tecnico e si possono applicare a sistemi di gestione e strutture impiantistiche in tutte le fasi della loro vita. La finalità delle liste di controllo è quella di fornire un rapporto documentato e registrato in grado di assicurare che tutti gli elementi elencati siano verificati, nonché quella di assicurare omogeneità all'analisi che rimane di tipo qualitativo.

Metodologia HAZOP

Tale metodologia, sviluppata negli anni Settanta del secolo scorso presso l'ICI (Imperial Chemical Industries), si basa sull'applicazione di una valutazione critica, sistematica e formale delle finalità del processo, delle soluzioni ingegneristiche e delle procedure operative per arrivare all'individuazione di ogni possibile deviazione e dei conseguenti potenziali pericoli. Nata per prevenire le disfunzioni operative e i pericoli a esse connessi, questa analisi successivamente è risultata molto efficace in ogni

tab. 5. Metodologia HAZOP: individuazione delle possibili deviazioni

		Possibili deviazioni
Linee di processo	variazioni nella quantità	– più portata – meno portata – nessuna portata – portata invertita
	variazioni nelle condizioni fisiche	– più/meno pressione – più/meno temperatura – elettricità statica
	variazioni nelle condizioni chimiche	– più/meno concentrazione – contaminanti
	condizioni di avviamento/blocco	– testing – commissioning – manutenzione
	linee di collegamento	– registrazione linee critiche
Recipienti	variazioni nei recipienti/ apparecchiature	– più/meno reazione – più/meno miscelazione – più/meno livello
Sezioni di impianto	effluenti	– compatibilità
	emergenze	– mancanza utility (energia elettrica, vapore, aria, acqua, azoto, combustibili, vuoto, ecc.) – blocchi imprevisti

stadio di vita degli impianti, a cominciare dalla progettazione. Lo studio è condotto da un gruppo multidisciplinare di tecnici, guidato da un leader con ampia esperienza specifica, utilizzando un prefissato insieme di 'parole guida' (per es., niente/nessuno: completa negazione dell'intenzione; più/meno: aumento o decremento quantitativo; ecc.). Queste parole guida sono applicate ai diversi parametri di processo in tutti i punti, sezioni o nodi dell'impianto per identificare ogni possibile deviazione (per es., utilizzando la parola guida 'più' combinata con il parametro di processo 'temperatura' si ottiene la deviazione 'più temperatura'; **tab. 5**) e individuarne le possibili cause (per es., errore dell'operatore, guasto al controllore di pressione, guasto al sistema di raffreddamento, ecc.). Se le conseguenze, tenuto conto delle protezioni presenti, sono importanti, possono essere richiesti interventi migliorativi (procedurali, organizzativi, impiantistici), oggetto di specifiche raccomandazioni. La sequenza delle attività per l'esame sistematico di un processo continuo è rappresentata nella **fig. 3**.

Stima delle frequenze

La stima delle frequenze può essere effettuata su base storico-statistica (se sufficienti informazioni sono contenute nelle banche dati degli incidenti o nelle banche dati dei tassi di guasto disponibili) oppure con metodi di tipo deduttivo (albero dei guasti) o induttivo (albero degli eventi).

Tasso di guasto

Il tasso di guasto è la frequenza di accadimento di specifici eventi incidentali (guasti) riferiti a singole apparecchiature o definite attività. Uno dei primi esempi di analisi di rischio per un'area industriale con stabilimenti petrolchimici e raffinerie nel quale compaiano indicazioni sulle frequenze degli 'eventi iniziatori' è costituito dal Rapporto di Canvey Island (HSE, 1978, 1981; **tab. 6**). Oltre alle già citate banche dati degli incidenti, specificatamente per tassi di guasto su apparecchiature e linee di processo (piping), vanno segnalate le banche dati OREDA (Offshore REliability DAta), UKAEA (United Kingdom Atomic Energy Authority), Rasmussen Report, Rijnmond Report.

Albero di guasto

L'albero di guasto è una tecnica deduttiva che, in forma grafica, partendo da un evento indesiderato, o *top event*, indica le sue cause immediate (guasti, malfunzionamenti, errori operativi) e da ciascuna di esse procede a ritroso sino all'identificazione delle 'cause di base' di tale evento. L'albero di guasto si presenta quindi come un diagramma che mostra la sequenza logica tra le cause di base e il *top event*, ovvero una serie di combinazioni di guasti, malfunzionamenti ed errori umani tra i quali è possibile individuare quelli sufficienti a provocare il

inizio
1 selezionare un recipiente
2 spiegare la funzione generale del recipiente e delle linee collegate
3 selezionare una linea
4 spiegare la funzione della linea
5 applicare la prima parola guida
6 sviluppare una deviazione significativa
7 esaminare le possibili cause
8 esaminare le possibili conseguenze
9 identificare i pericoli
10 fare registrazione su modulo
11 ripetere le attività da 6 a 10 per tutte le deviazioni significative della parola guida
12 ripetere le attività da 5 a 11 per tutte le parole guida
13 marcare la linea esaminata
14 ripetere le attività da 3 a 13 per ogni linea
15 selezionare un sistema ausiliario (es. sistema riscaldamento)
16 spiegare la funzione del sistema
17 ripetere le attività da 5 a 12 per il sistema
18 marcare il sistema esaminato
19 ripetere le attività da 15 a 18 per tutti i sistemi ausiliari
20 spiegare la funzione del recipiente
21 ripetere le attività da 5 a 12
22 marcare il recipiente esaminato
23 ripetere le attività da 1 a 22 per tutti i recipienti dello schema
24 marcare lo schema esaminato
25 ripetere le attività da 1 a 24 per tutti gli schemi
fine

fig. 3. Metodologia HAZOP: esame sistematico di un processo continuo.

top event (*cut sets* o 'insiemi minimi di taglio'). L'utilizzo delle regole dell'algebra di Boole consente la semplificazione della struttura dell'albero, eliminando le cause ripetute e ottenendo solo i *cut sets*.

tab. 6. Frequenze degli eventi indicatori, dal Rapporto di Canvey Island (HSE, 1978)

Pericolo	Frequenza dell'evento iniziatore (10^{-6}/anno)	Frequenza per un numero di vittime esterne eccedenti (10^{-6}/anno)							
		0	10	1.500	3.000	4.500	6.000	12.000	18.000
Tracimazione di petrolio dal bacino in seguito a una esplosione	1.000	975	25	18	8	4	–	–	–
Collisione delle navi che trasportano GPL	6.640	6.490	196	124	64	31	–	–	–
Collisione lontano dal pontile delle navi che trasportano GNL	50	45	5	3	1	0,5	0,3	0,2	0,1
Incidente al pontile GNL	2.000	1.830	168	118	83	56	37	16	7
Rottura catastrofica della sfera di stoccaggi ammoniaca	100	30	68	40	28	21	15	7	3
Rilascio di acido fluoridrico	200	30	168	144	132	120	114	80	70
Esplosione del serbatoio di stoccaggio del nitrato ammonico	85	0	85	85	85	17	17	–	–

Per la determinazione della frequenza del *top event* si fa ricorso a elaborazioni statistiche, partendo dalla frequenza o probabilità, ricavabili da banche dati, delle singole cause di base. Un esempio di albero di guasto relativo al danneggiamento di un reattore a causa dell'alta temperatura è rappresentato nelle **figg. 4** e **5**; le 'porte logiche' impiegate sono: AND (l'evento in uscita dalle porte avviene solo quando avvengono tutti gli eventi in ingresso); OR (l'evento in uscita avviene se avviene almeno uno degli eventi in ingresso). I simboli di trasferimento IN e OUT indicano che l'albero di guasto è sviluppato ulteriormente in un'altra pagina indicata da un numero di riferimento.

Albero degli eventi

L'albero degli eventi, forma modificata degli alberi decisionali utilizzati nel campo delle analisi economiche, è una tecnica induttiva che valuta le possibili evoluzioni di un 'evento iniziatore', tenendo conto dei successi o dei fallimenti delle funzioni di sicurezza previste e attribuendo a ciascuno di essi una probabilità basata sull'esperienza registrata o su stime ingegneristiche. Partendo dalla frequenza dell'evento iniziatore e considerando le probabilità dei vari rami di successo o fallimento è possibile stimare la frequenza di tutte le possibili uscite

serbatoio acqua di raffreddamento
operatore
T2
T1
allarme temperatura
valvola ingresso reattore
reattore

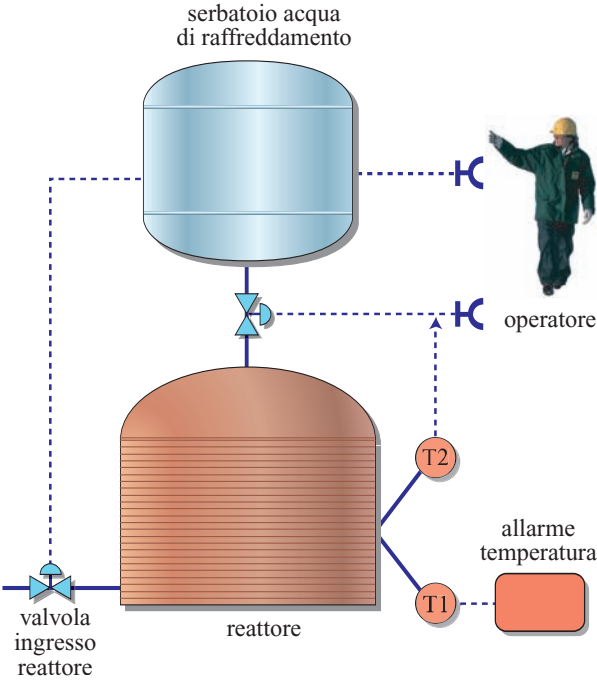
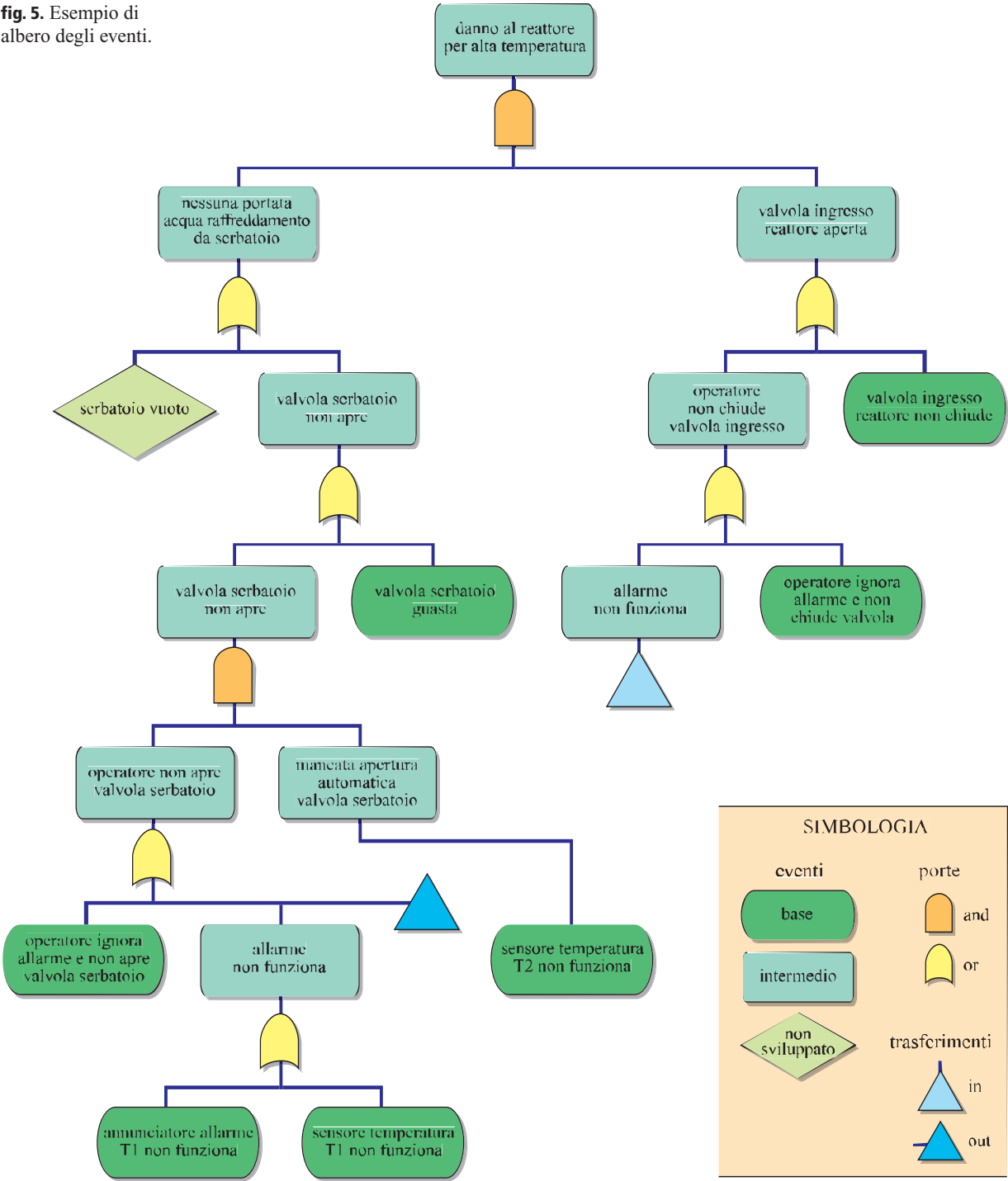



fig. 4. Albero di guasto: schema del reattore di processo.

fig. 5. Esempio di albero degli eventi.

dell'albero. L'albero degli eventi viene spesso usato nelle analisi di rischio allo scopo di stimare la frequenza delle possibili evoluzioni di un rilascio di sostanza pericolosa, per esempio infiammabile.

Metodi per la stima delle conseguenze

Per ciascuna delle categorie di eventi incidentali tipiche dell'industria della raffinazione le conseguenze sono stimate mediante modelli che combinano equazioni matematiche e coefficienti ricavati dall'esperienza.

Emissioni e dispersioni di gas e vapori tossici e/o infiammabili

Sono eventi causati da rotture parziali o totali di organi di tenuta di macchine rotanti, di valvole, di accoppiamenti flangiati, di linee (piping), di apparecchiature

(recipienti in pressione, scambiatori, pompe, compressori) oppure da apertura di dispositivi di sicurezza e di sistemi di depressurizzazione con scarico nell'atmosfera. Gli elementi base per il calcolo (portata di efflusso, durata e variazione nel tempo del rilascio) vengono determinati attraverso la caratterizzazione della sorgente di emissione (diametro equivalente della sezione di efflusso, pressione allo scarico, caratteristiche del gas e del vapore emesso).

I modelli di dispersione sono sostanzialmente di due tipi:

- modelli di dispersione passiva (gaussiani), per miscele di gas o vapori con densità prossima a quella dell'aria; nati per valutare le concentrazioni al suolo di SO_2 proveniente dai fumi delle centrali termoelettriche, essi tengono conto delle condizioni di stabilità atmosferica e utilizzano coefficienti di dispersione ricavati sperimentalmente;
- modelli di dispersione, per gas o vapori pesanti, che tengono conto dell'accelerazione e della diluizione iniziali del rilascio, della dispersione gravitazionale del gas pesante, della sua diluizione e miscelazione con l'aria circostante, fino a raggiungere una densità prossima a quella dell'aria.

I risultati ottenibili consistono in stime delle concentrazioni, delle distanze dal punto di emissione, della permanenza nel tempo del limite inferiore di infiammabilità (LFL, Lower Flammability Limit) o del 1/2 LFL della massa di gas e vapori infiammabili nella nube, di curve (isoplete) di isoconcentrazione tossica e della relativa dose.

Incendi

Si distinguono incendi originati da rilasci di gas e vapori infiammabili in pressione che, innescati, danno luogo a getti di gas incendiati (*jet fires*), a combustione rapida di nubi di vapore (*flash fires*) e a incendi di vapori emessi da pozze di liquidi infiammabili (*pool fires*).

I *jet fires* costituiscono una fonte di rischio a 'effetto domino', in quanto la notevole radiazione termica emessa, la potenza termica e la lunghezza del getto possono coinvolgere le apparecchiature circostanti. Esempi di incidenti rilevanti causati da getti di gas incendiati sono quelli di Feyzin, Città di Messico, Piper Alpha. Le conseguenze in termini di lunghezza e diametro massimo del getto, di radiazione emessa e di quella presente a una certa distanza vengono stimate mutuando formule e coefficienti sperimentali utilizzati nello studio delle torce.

I *flash fires* consistono in una rapida combustione della miscela infiammabile coinvolta; sono estremamente pericolosi per le persone coinvolte, mentre le loro conseguenze sulle apparecchiature sono generalmente trascurabili.

I *pool fires* sono caratterizzati da fiamme di altezza correlata al diametro delle pozze e da velocità di combustione e irraggiamento dipendenti dal liquido rilasciato. I modelli di calcolo utilizzano formule e coefficienti sperimentali validi per la maggior parte degli idrocarburi presenti nelle raffinerie e negli stabilimenti petrolchimici. Essi consentono la stima dei valori di irraggiamento alle diverse distanze dal centro o dal bordo della pozza considerata e tengono conto anche dell'inclinazione delle fiamme dovute all'eventuale presenza del vento.

Esplosioni

Negli impianti di processo le esplosioni dovute all'accensione di nuvole non confinate di gas e vapori infiammabili (UVCE, Unconfined Vapour Cloud Explosion) sono, in base all'esperienza storica, la causa dei maggiori danni in seguito all'effetto domino sulle apparecchiature coinvolte. L'accensione della nube di gas e vapori infiammabili (generalmente più pesanti dell'aria), a causa del parziale confinamento costituito dalle apparecchiature di impianto, determina un'accelerazione del fronte di fiamma con rilascio di energia in forma di onde d'urto (onde di sovrapressione). I modelli di calcolo più utilizzati si basano sull'energia disponibile nella nuvola in termini di 'tritolo equivalente' e su un rendimento in sovrapressione (rapportato a quella del tritolo) dipendente dal tipo di gas o vapore infiammabile considerato: vengono stimati la sovrapressione massima sviluppabile in funzione della distanza dal centro di esplosione, la sua durata e il suo andamento nel tempo.

I BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion) sono esplosioni di tipo fisico in seguito alla rapida e violenta espansione di liquidi surriscaldati, rilasciati da contenitori in pressione. Avvengono generalmente in seguito al collasso termico dei recipienti qualora questi siano coinvolti in incendi o siano soggetti a getti incendiati senza adeguate protezioni antincendio di tipo passivo, come i rivestimenti antifuoco, o di tipo attivo, come l'acqua di raffreddamento. Gli effetti dei BLEVE sono costituiti da onde di sovrapressione, da proiezione di frammenti prodotti dalla violenta rottura del contenitore e dalla formazione di una palla di fuoco (fireball) che si alza verso l'alto, con produzione di un notevole irraggiamento all'intorno: soprattutto i primi due fenomeni possono dar luogo a un effetto domino sulle apparecchiature circostanti, mentre l'irraggiamento non determina, data la sua breve durata, danni apprezzabili alle apparecchiature e agli impianti di processo ma è pericoloso per le persone non protette da adeguate pareti opache o schermature. I BLEVE con maggior rilascio di energia sono quelli dovuti all'acqua surriscaldata dei corpi cilindrici delle caldaie per la produzione di vapore. Negli impianti e nei serbatoi di stoccaggio delle raffinerie i BLEVE possono avvenire con i recipienti contenenti GPL (Gas di Petrolio Liquefatto) o liquidi surriscaldati quali la benzina o idrocarburi simili. I modelli di calcolo, sviluppati in base all'esperienza pratica con

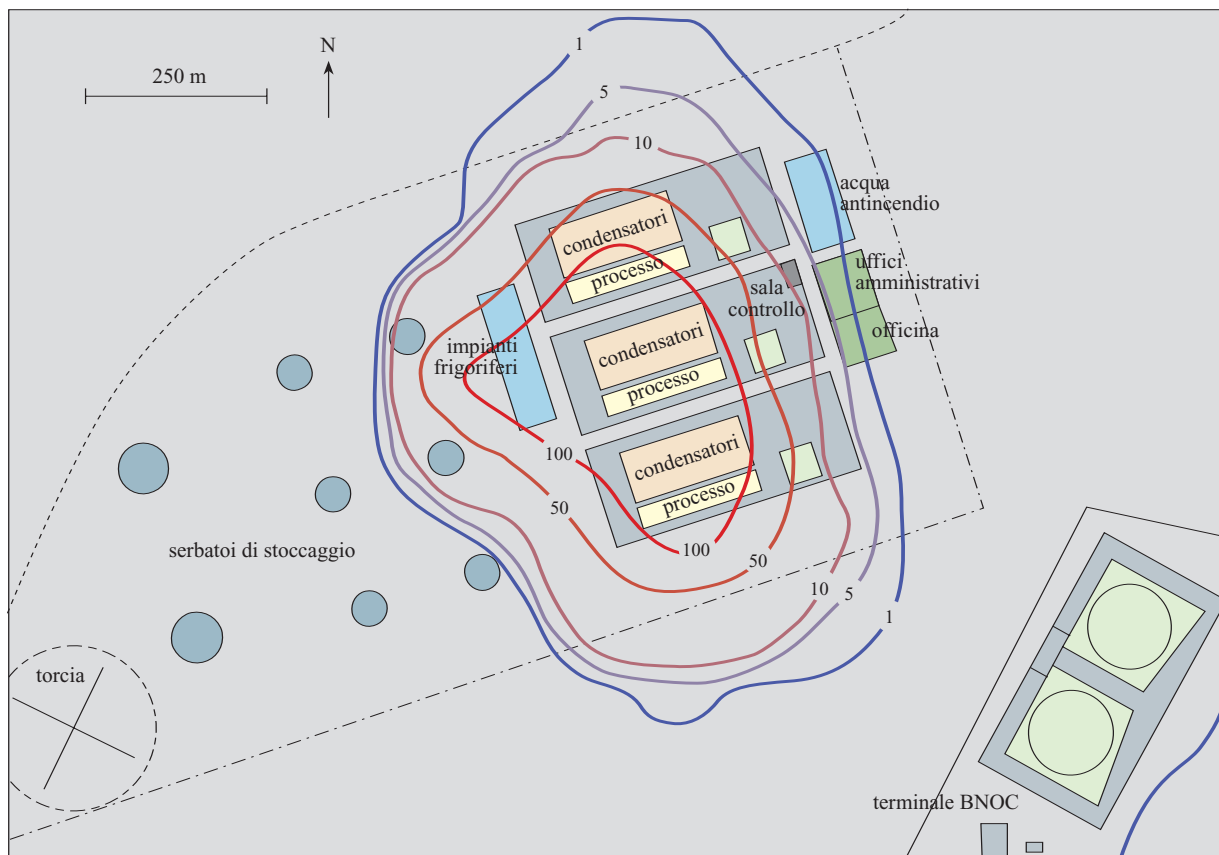



fig. 6. Curve di isorischio individuale.

contenitori di fluidi surriscaldati e GPL, permettono la stima dell'altezza, del diametro, della durata e dell'irraggiamento sviluppati dal fireball. Altri modelli consentono la stima della distanza a cui possono arrivare i frammenti del contenitore e della sovrapressione generata.

Inquinamenti

Gli inquinamenti dovuti al rilascio di liquidi pericolosi per l'ambiente – sia continuo (per esempio, perdite attraverso il fondo non integro di serbatoi di stoccaggio), sia accidentale (per esempio, rotture di tubazioni) – possono interessare il terreno, la falda acquifera sottostante ed eventuali corpi idrici ricettori quali canali, fiumi, mare. I modelli di calcolo consentono di stimare, in funzione delle caratteristiche del terreno e del prodotto rilasciato, il tempo necessario al raggiungimento della falda freatica sottostante e le modalità di spostamento dell'inquinamento in funzione delle caratteristiche della falda stessa. Altri modelli consentono la stima dell'evoluzione dell'inquinamento nei corpi ricettori in funzione delle condizioni meteomarine e delle caratteristiche del prodotto rilasciato. Queste elaborazioni modellistiche, oltre che nel processo preventivo di valutazione del rischio, vengono comunemente utilizzate per fronteggiare fenomeni di inquinamento in corso.

Criteri di tollerabilità dei rischi individuali e collettivi

Tenuto conto che nella valutazione dei rischi ci si focalizza sia sui rischi per l'individuo, addetto o persona terza, coinvolto in incidenti sul posto di lavoro (rischio individuale), sia su quelli che coinvolgono gruppi di persone presenti all'interno o all'esterno del luogo ove si svolge l'attività analizzata (rischio collettivo), dopo aver effettuato la stima delle frequenze e delle conseguenze è possibile rappresentare nelle aree interessate le curve di isorischio riferito al rischio individuale (**fig. 6**) e le curve di rischio collettivo (**fig. 7**); per gli incidenti gravi si trascurano generalmente nell'analisi i rischi minori, ovvero quelli che implicano infortuni non mortali.

Ricordando che il rischio è definito come la frequenza o la probabilità di subire un certo livello di danni o perdite in un dato periodo di tempo, il criterio di base per stabilire la tollerabilità dei rischi individuali e collettivi è quello di confrontarli con la situazione esistente per le varie attività, di fatto accettata o tollerata, con l'obiettivo di porsi adeguatamente al di sotto di essa.

Il criterio adottato per il rischio individuale dall'HSE (1998), che si assume come riferimento significativo in quanto è tra i pochi organismi di controllo che pubblica ufficialmente la propria posizione, è il seguente:

- il limite superiore di rischio per i lavoratori è basato sul più alto rischio tollerato riportato in Gran Bretagna sui posti di lavoro (probabilità pari a $1 \cdot 10^{-3}$);
- il limite superiore di rischio per il pubblico è basato sull'assunzione che il rischio per le terze parti debba essere inferiore per un fattore arbitrario di 10^{-1} (pertanto $1 \cdot 10^{-4}$ e per le nuove installazioni $1 \cdot 10^{-5}$).

In entrambi i casi viene fissato in $1 \cdot 10^{-6}$ il valore al di sotto del quale il rischio è da ritenersi trascurabile. Criteri per la tollerabilità dei rischi collettivi sono stati sviluppati da diverse compagnie soggette alla 'direttiva Seveso', sia per la definizione dei sistemi di sicurezza dei nuovi impianti, sia per il programma di riduzione dei rischi degli impianti esistenti.

Criteri per la riduzione dei rischi e analisi costi/benefici

Uno dei migliori approcci strutturati al controllo dei rischi è stato sviluppato ancora una volta in Gran Bretagna dall'HSE. Sulla base della definizione dei limiti di tollerabilità – sia per i rischi individuali dei lavoratori e/o del pubblico, sia per quelli collettivi – sono state definite tre zone: zona a rischio intollerabile; zona a rischio tollerabile (IF ALARP, IF As Low As Reasonably Practicable, se ridotto tanto quanto ragionevolmente possibile); zona a rischio accettabile (o trascurabile).

Il criterio IF ALARP va inteso nel senso che gli interventi per la sicurezza devono continuare a essere realizzati fino a che i costi per ulteriori miglioramenti non siano più proporzionali ai benefici attesi. È questo il principio secondo cui si muovono le autorità nella valutazione delle attività a rischio di incidente rilevante (direttive Seveso).

Infine, l'analisi costi/benefici per la riduzione dei rischi per gli operatori di impianti e per il pubblico rappresenta un valido supporto nelle decisioni per l'allocazione delle risorse. Tale analisi può estendersi alla valutazione dei costi per danni materiali emergenti dagli incidenti rilevanti e causati sia all'interno che all'esterno del sito produttivo. Nell'applicazione del criterio IF ALARP è necessario confrontare il costo (X) delle misure necessarie a ridurre il rischio per le persone coinvolte con il valore delle vite salvate (Y), come riportato nella **fig. 8**. Il costo totale X+Y ha un minimo che rappresenta l'impiego ottimale delle risorse e che corrisponde a un rapporto X/Y=1.

fig. 7. Curve di rischio collettivo.

X costi della misura protettiva per ridurre le vittime a N
Y costo delle N vite salvate (beneficio)
X+Y costi complessivi

fig. 8. Impiego ottimale delle risorse.

9.1.3 Sistemi di gestione della sicurezza

Evoluzione dei sistemi di gestione

Come anticipato nel par. 9.1.1, per sistema di gestione si intende l'insieme di struttura organizzativa, attività di pianificazione, responsabilità, prassi, procedure, processi e risorse per elaborare, mettere in atto, conseguire, riesaminare e mantenere attiva la politica aziendale. La soddisfazione del cliente, dell'impresa e della società esterna attraverso la garanzia della sicurezza e dell'affidabilità di un prodotto o di un servizio, dell'efficacia e dell'efficienza del processo produttivo o della prestazione in tutte le loro fasi e dell'assistenza del cliente costituisce

l'obiettivo dei sistemi di gestione della qualità. I punti chiave di tali sistemi, come si sono venuti evolvendo nelle successive fasi di sviluppo, sono riassumibili in: a) delineazione di una politica; b) definizione di obiettivi raggiungibili e misurabili; c) definizione di mezzi, risorse umane ed economiche; d) gestione della documentazione; e) riesami periodici; f) ricerca del miglioramento continuo.

L'introduzione dei sistemi di gestione ha reso possibile la produzione di beni e servizi di qualità, trasferendo la professionalità e l'esperienza acquisite nel tempo da operatori e tecnici a sistemi aziendali nei quali tutte le fasi del processo produttivo sono state adeguatamente documentate e standardizzate, garantendo la rintracciabilità e la riproducibilità delle stesse.

Sulla base di uno standard di riferimento, elaborato da un organismo esterno indipendente, il sistema di gestione della qualità può accedere alla certificazione (attestato di valenza europea di durata non illimitata), rilasciata da un ente, anch'esso *super partes*, il quale verifica la complessiva congruenza del sistema in esame allo standard. Credibilità aziendale, continua verifica, garanzia verso il mercato, miglioramento dell'efficienza aziendale costituiscono il valore aggiunto assicurato dalla certificazione.

Lo sviluppo di tecnologie innovative in molti comparti produttivi e nei servizi ha comportato la realizzazione d'impianti di notevole capacità e complessità, con effetti sensibili sull'ambiente sia interno sia circostante i siti produttivi. L'attenzione dell'opinione pubblica e della società nel suo complesso agli evidenti impatti ambientali di alcune attività produttive o di taluni servizi ha comportato l'emanazione di leggi, regolamenti e norme puntuali per l'eliminazione o quanto meno la minimizzazione di tali impatti. A integrazione dell'apparato normativo sono stati introdotti, sulla falsariga dei sistemi di qualità, i sistemi di gestione ambientale che tendono ad assicurare una complessiva tutela dell'ambiente, ovvero un ridotto inquinamento dell'aria, dell'acqua, del suolo e del sottosuolo, una tutela dell'ecosistema, una gestione del processo produttivo con un monitoraggio dei possibili impatti sull'ambiente. Anche in questo caso sono stati elaborati standard di riferimento internazionali, attraverso i quali acquisire una certificazione che costituisce un efficace messaggio a tutte le parti interessate (stakeholder) sull'impegno dell'impresa produttrice del bene e/o del servizio allo svolgimento della propria attività, con un rispetto responsabile dell'ambiente anche al di là di quanto previsto da leggi, regolamenti e norme, ove esistenti.

Analogo discorso può essere fatto infine per la sicurezza e la salute sul posto di lavoro, da sempre oggetto di monitoraggio e controllo da parte degli enti preposti, nonché di una vasta produzione legislativa, come descritto nel par. 9.1.1. L'obiettivo dell'adozione di sistemi di gestione della sicurezza e della salute, di cui si tratterà diffusamente in seguito, è quello di dimostrare un concreto impegno nel minimizzare i rischi per le persone all'interno e all'esterno del sito operativo e nella salvaguardia dei beni aziendali (asset) tramite uno strutturato processo di miglioramento basato sul controllo di specifici indicatori di prestazione e su revisioni periodiche (audit) del sistema.

Normativa di riferimento per i sistemi di gestione

Le principali norme europee di riferimento per i sistemi di gestione sono: *a*) ISO 9001:2000, sistemi di gestione per la qualità – requisiti; *b*) ISO 9004:2000, sistemi di gestione per la qualità – linee guida per il miglioramento delle prestazioni; *c*) ISO 14001:2004, sistemi di gestione ambientale – requisiti e guida per l'uso; *d*) ISO 14004:1997, sistemi di gestione ambientale – linee guida generali su principii, sistemi e tecniche di realizzazione; *e*) EMAS 761:2001, sistema comunitario di ecogestione e audit; *f*) OHSAS 18001:1999, sistemi di gestione della sicurezza e della salute nell'ambiente di lavoro – specifiche; *g*) OHSAS 18002:2000, sistemi di gestione della sicurezza e salute professionale – linee guida per l'attuazione della specifica OHSAS 18001. Esse fanno riferimento a uno schema generale comune (**fig. 9**) basato sul principio del miglioramento continuo (ciclo di Deming).

All'interno di un'organizzazione possono essere utilizzati singoli sistemi di gestione oppure un sistema unico di gestione integrata. I vantaggi di quest'ultimo sono: semplificazione organizzativa; eliminazione delle duplicazioni dei documenti di sistema, delle procedure e delle istruzioni operative; progettazione, attuazione e revisioni

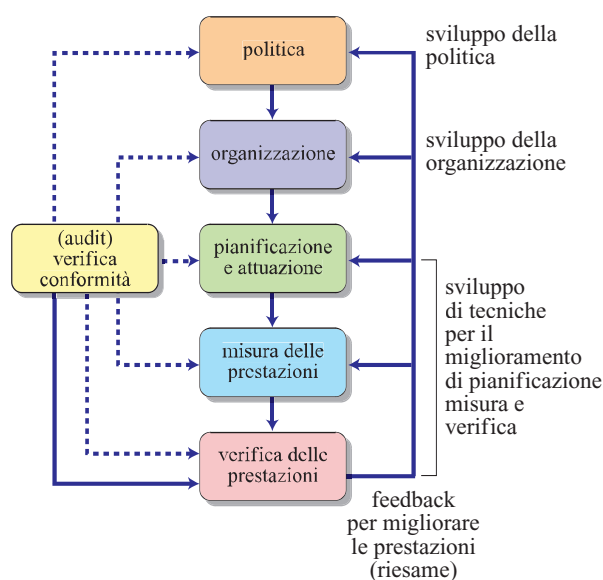



fig. 9. Diagramma degli elementi chiave di un sistema di gestione.

tab. 7. Corrispondenza tra alcuni requisiti principali delle norme ISO 9001, ISO 14001 e OHSAS 18001

ISO 9001:2000		ISO 14001:2004		OHSAS 18001:1999	
4.2	Requisiti relativi alla documentazione				
4.2.1	Generalità	4.4.4	Documentazione	4.4.4	Documentazione
4.2.2	Manuale della qualità	4.4.4	Documentazione		
4.2.3	Tenuta sotto controllo dei documenti	4.4.5	Controllo della documentazione	4.4.5	Controllo dei documenti e dei dati
4.2.4	Tenuta sotto controllo delle registrazioni	4.5.4	Controllo delle registrazioni	4.5.3	Registrazioni e loro gestione
5	Responsabilità della direzione	4.4.1	Risorse, ruoli, responsabilità e autorità	4.4.1	Struttura e responsabilità
5.1	Impegno della direzione	4.2	Politica ambientale	4.2	Politica per la sicurezza e la salute
		4.4.1	Struttura e responsabilità	4.4.1	Struttura e responsabilità
5.2	Attenzione focalizzata al cliente	4.3.1	Aspetti ambientali	4.3.1	Pianificazione per la identificazione dei pericoli, la valutazione e il controllo dei rischi
		4.3.2	Prescrizioni legali e altre prescrizioni	4.3.2	Prescrizioni legali e altre prescrizioni
5.3	Politica per la qualità	4.2	Politica ambientale	4.2	Politica per la sicurezza e la salute
5.4	Pianificazione	4.3	Pianificazione	4.3	Pianificazione
5.4.1	Obiettivi per la qualità	4.3.3	Obiettivi, traguardi e programmi	4.3.3	Obiettivi

periodiche coordinate; strutture e iter di certificazioni congiunti; utilizzazione di risorse latenti; sviluppo di sinergie.

La corrispondenza tra i principali requisiti delle norme ISO 9001, ISO 14001 e OHSAS 18001 è riportata nella **tab. 7**, che costituisce un utile riferimento per la realizzazione di un sistema di gestione QASS (Qualità, Ambiente, Salute, Sicurezza) integrato. La **fig. 10** illustra infine i documenti che costituiscono l'ossatura di un sistema di gestione, indipendentemente dalla sua tipologia.

Il sistema di gestione per la prevenzione degli incidenti rilevanti

La direttiva 96/82/CE ('direttiva Seveso II'), relativa al controllo dei pericoli di incidenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose, prevede l'adozione obbligatoria, da parte del gestore di un'attività soggetta (la raffinazione è tra queste), di un Sistema di Gestione della Sicurezza per la Prevenzione degli Incidenti Rilevanti (SGS PIR), che deve essere attuato secondo quanto previsto nell'Allegato III della direttiva stessa. Il sistema è soggetto a ispezione periodica (oltre che in occasione di un incidente rilevante) da parte delle autorità preposte.

Nel 1997, relativamente agli impianti di processo a rischio rilevante, sono state emesse in Italia due norme tecniche (UNI 10616 e UNI 10617) che individuano, rispettivamente, i criteri fondamentali di attuazione di un SGS PIR per assicurare una gestione della sicurezza appropriata alla severità dei rischi e i principii e i requisiti di base per la predisposizione e l'attuazione di un efficace SGS PIR. Le due norme soddisfano, nei loro contenuti, quanto richiesto dal sopra menzionato Allegato III della direttiva.

Di seguito vengono illustrati i contenuti tipici di un sistema di gestione della sicurezza finalizzato alla prevenzione degli incidenti rilevanti, il cui criterio di fondo è, ancora, il miglioramento continuo.

Politica di sicurezza per la prevenzione degli incidenti rilevanti

La politica, cioè l'esplicitazione formale da parte del gestore (persona fisica o giuridica che gestisce

fig. 10. Documentazione di un sistema di gestione.

per l'esterno
livello 1
manuale di gestione qualità, ambiente, salute e sicurezza

uso interno
livello 2
procedure e piani gestionali
livello 3
istruzioni di lavoro
livello 4
registrazioni
moduli di raccolta dati, flussi, verbali, schemi, specifiche, elaborazioni statistiche, prescrizioni di leggi e norme, dichiarazioni e rapporti ambientali, valutazioni rischi e documento sicurezza, attività formative svolte, ecc.

definisce approccio e responsabilità riguardo a politica, pianificazione, attuazione e attività operative. Verifica e azioni correttive. Riesame (descrizione sintetica e autoportante del sistema)
definizione, chi, che cosa, quando
definiscono come
mostrano che il sistema è in atto e raccolgono informazioni circa procedure e attività descritte nei tre livelli superiori di documenti

oppure detiene lo stabilimento o l'impianto) del suo impegno nel controllo dei rischi di incidenti rilevanti, deve essere definita per iscritto e contenere sia gli obiettivi generali per la prevenzione degli incidenti rilevanti, sia i criteri attuativi in termini di organizzazione e risorse tecnico-economiche, di progettazione (controllo e modifica) e conduzione degli impianti, di informazione, formazione e addestramento dei dipendenti e dei terzi, di pianificazione delle emergenze interne ed esterne, di controllo delle prestazioni, di controllo e revisione.

Pianificazione delle attività

Per poter procedere alla pianificazione delle attività per la prevenzione e il controllo degli incidenti rilevanti è necessario effettuare un'analisi dei rischi, costituita dal rapporto di sicurezza. In tale documento sono evidenziati le unità e i parametri operativi critici degli impianti, gli scenari incidentali con relative frequenze e stima delle conseguenze, le misure di sicurezza attive e passive presenti, i sistemi antincendio, i sistemi di contenimento, i piani di emergenza interni ed esterni, per limitare le conseguenze e gli effetti domino. Per poter gestire tutte le problematiche emerse dall'analisi di rischio, sia in fase di progettazione sia di montaggio, esercizio e manutenzione, messa fuori servizio e smantellamento, è necessario dotarsi di adeguati e riconosciuti standard di progettazione, di manuali operativi e di sicurezza, di procedure.

Organizzazione

L'attuazione di quanto pianificato richiede l'adozione di strutture operative dedicate alla prevenzione degli incidenti rilevanti, che generalmente corrispondono a quelle individuate nel più generale sistema di gestione della sicurezza o in quello integrato QASS, qualora esistenti. Esse devono assicurare l'osservanza delle procedure, l'applicazione degli standard, l'esecuzione di controlli periodici, l'esecuzione delle attività di informazione, formazione e addestramento e di simulazione delle emergenze come previste dal SGS PIR. Devono inoltre essere disponibili risorse economiche adeguate per assicurare il pieno ed efficace funzionamento del sistema.

Attuazione

Le procedure per la prevenzione degli incidenti rilevanti sono in stretta relazione, per numero e complessità, alla tipologia dei rischi identificati dall'analisi di rischio e contenuti nel rapporto di sicurezza. Esse generalmente riguardano l'informazione, la formazione e l'addestramento di personale interno e di terzi, i criteri e le modalità per l'analisi dei rischi, la progettazione di nuovi impianti, le modifiche di impianti esistenti, i permessi di lavoro, i controlli periodici dei sistemi di sicurezza e antincendio, la sorveglianza, l'analisi degli infortuni, gli incidenti e gli incidenti sfiorati (*near miss*), le revisioni periodiche di sicurezza (audit), i piani di emergenza interni ed esterni.

Gli standard di progettazione dei sistemi di sicurezza e antincendio riguardano generalmente le seguenti principali tematiche: i rivestimenti antifuoco (*fire proofing*), i sistemi antincendio (raffreddamento e spegnimento), i sistemi del blocco automatico ad alta affidabilità, i sistemi di collettamento e contenimento, i sistemi di convogliamento e di trattamento degli scarichi di emergenza.

Misura delle prestazioni

Il SGS PIR deve prevedere indicatori misurabili delle prestazioni per poterne effettuare un efficace e oggettivo controllo. Tali indicatori possono essere di tipo positivo (maggiore il valore, migliore la prestazione) oppure, al contrario, di tipo negativo. Esempi di indicatori di prestazione di tipo positivo sono il numero di ore di formazione e addestramento, il numero di prove di emergenza dell'impianto o dello stabilimento, l'entità degli investimenti per la riduzione dei rischi di incidenti rilevanti, il numero dei controlli periodici sui sistemi di sicurezza. Esempi di indicatori di prestazione di tipo negativo sono, invece, il numero di infortuni (personale interno e terzi), degli incidenti e degli incidenti sfiorati, di non conformità, di sanzioni amministrative.

Verifica delle prestazioni

L'elemento finale del ciclo è costituito dai controlli periodici (audit di sistema) effettuati allo scopo di verificare la corretta e completa attuazione del SGS PIR nel suo insieme e nelle sue diverse componenti. Organizzato in accordo con la direzione della struttura soggetta a verifica, l'audit è condotto da team di specialisti qualificati sulla base di un protocollo (*check list*) che copre in dettaglio i singoli elementi previsti dal sistema e richiede la partecipazione di tutti i responsabili della struttura che, a vario titolo, sono coinvolti nei problemi della sicurezza. Gli esiti di tali verifiche costituiscono, insieme all'analisi degli indicatori di prestazione, la base per il riesame del sistema.

9.1.4 Tecnologie di sicurezza

Evoluzione delle tecnologie di sicurezza nelle raffinerie

Nel volume *Safety in Petroleum Refining and Related Industries* (1959), George Armistead cita un'indagine svolta dall'American Petroleum Institute (API) relativamente alle perdite economiche subite dalle raffinerie americane a causa di incendi nel periodo 1934-56. Nella **tab. 8**, che sintetizza i risultati dell'indagine, sono evidenziate, accanto alle cause generiche e specifiche, le misure preventive, sia di carattere gestionale sia di tipo impiantistico, riconosciute già a quei tempi come fondamentali e che mantengono ancora oggi intatta la loro validità.

Con riferimento alle misure preventive del secondo tipo, l'esperienza acquisita in particolare in seguito a eventi incidentali non necessariamente disastrosi, nonché le esigenze maturate con l'introduzione di nuove tecnologie di processo ne hanno garantito un costante sviluppo tra i cui più recenti passi possono annoverarsi:

- tumulazione sotto materiale inerte o rivestimento antifuoco dei serbatoi di stoccaggio e/o delle apparecchiature contenenti GPL per ridurre la probabilità di BLEVE indotto da irraggiamento o getti incendiati;
- sistemazione a bunker delle sale controllo con idoneo sistema di tenuta ai gas infiammabili e/o tossici per protezione contro le esplosioni non confinate di vapori infiammabili (UVCE);
- sezionamento di linee e apparecchiature attraverso valvole telecomandate per ridurre i rilasci in casi di rotture di linee o apparecchiature;
- installazione di rilevatori di gas infiammabili e/o tossici per un pronto monitoraggio delle situazioni di emergenza e per accelerare le misure di prevenzione e protezione;
- adozione di sistemi automatici e/o telecomandati di raffreddamento ad acqua e di spegnimento a schiuma in aree non facilmente accessibili in caso di incendio.

La legislazione comunitaria e nazionale, quest'ultima anche attraverso il concorso degli organi tecnici centrali dello Stato, costituisce il quadro di riferimento normativo, mentre i principali riferimenti tecnici sono, in campo internazionale: le associazioni professionali, quali la statunitense NFPA (National Fire Protection Association) e la britannica FPA (Fire Protection Association); le associazioni di categoria, quali la statunitense API (American Petroleum Institute), le britanniche IP (Institute of Petroleum) e LPGITA (Liquefied Petroleum Gas Industry Technical Association), l'italiana Assogasliquidi (Associazione nazionale imprese gas di petrolio liquefatti) e il francese IFP (Institut Français du Pétrole); le compagnie assicurative, quali IRI (Industrial Risk Insurance) e FM (Factory Mutual), nonché le stesse principali società petrolifere.

tab. 8. Cause di incendio nelle raffinerie e misure preventive (Armistead, 1959)

CAUSE	ESEMPI	MISURE PREVENTIVE
Operazione o pratica non corretta	– Errore nell'azionamento di una valvola (apertura o chiusura impropria) – Esplosione nella camera di combustione dei forni – Incendi dovuti all'uso improprio di fiamme libere	– Adeguata formazione e addestramento sulle procedure operative e sulla sicurezza – Supervisione della sicurezza
Guasti alle apparecchiature	– Rotture di tubazioni – Rotture di recipienti – Rotture di pompe e macchinari con successivo innesco	– Efficace attività di manutenzione e ispezione
Riparazioni di apparecchiature in esercizio	– Fuoriuscita incontrollabile da tubazioni rimosse – Rottura e/o apertura di tubazioni e connessioni sotto pressione – Caduta di oggetti su apparecchiature con materiali fragili sotto pressione	– Procedure di sicurezza che vietano lavori pericolosi su apparecchiature in esercizio – Supervisione della manutenzione – Rimozione di tubazioni da apparecchiature erroneamente ritenute non sotto pressione
Fulmini, temporali e altri eventi naturali	– Incendi di serbatoi – Incendi di trincee e caditoie – Irradiazioni – Danni a strutture ed edifici – Collasso di serbatoi	– Efficace gestione dei serbatoi e relative apparecchiature e drenaggio corretto dei serbatoi – Progettazione e layout delle apparecchiature adeguati
Apparecchiature inadeguate e altro	– Impiego della ghisa in tubazioni e relative connessioni ad alta pressione e temperatura o soggette a urti o colpi d'ariete – Incendi di combustibili causati da apparecchiature elettriche – Azioni non previste sulle apparecchiature – By-pass inattivo di tubazioni soggette al riempimento di acqua che viene rilasciata nel sistema quando aperto – Strumentazione insufficiente	– Pianificazione delle emergenze – Adozione di adeguati standard per l'impiego dei materiali – Provvedimenti contro l'elettricità statica e adozione di adeguati standard per le apparecchiature elettriche

Criteri e sistemi di sicurezza

La progettazione della sicurezza, per risultare efficace, deve essere contestuale alla progettazione strutturale degli impianti (selezione e valutazione del processo, ingegneria di processo, ingegneria d'impianto), sia in fase di prima installazione, sia in occasione di migliorie o modifiche. Tale progettazione, integrata con gli aspetti più strettamente organizzativi e procedurali in un'ottica di sistema di gestione (v. parr. 9.1.1 e 9.1.3), tiene conto di sistemi e di criteri generali che organizzano in modo logico le tecnologie disponibili; di seguito se ne offre una panoramica.

Sicurezza intrinseca

La sicurezza intrinseca consiste in una qualità, un attributo, un elemento permanente e inseparabile di sicurezza di un processo, di un impianto, di uno stoccaggio o parte di essi. Viene perseguita, ove applicabile, attraverso:

- la *sostituzione*, ossia la scelta, tra le opzioni possibili, delle tecnologie a minor impatto (utilizzazione di fluidi di servizio o di scambio termico non pericolosi o non reagenti pericolosamente con i fluidi di processo; eliminazione dei solventi o impiego di quelli non combustibili; impiego di giunti di dilatazione al posto di soffietti di dilatazione; ecc.);
- la *intensificazione* o *semplificazione*, ossia la riduzione degli elementi strutturali o delle quantità di prodotto potenziali fonti di pericolo (sostituzione di processi discontinui con processi continui o semicontinui; installazione di ribollitori di colonne interni anziché esterni; ricorso alla miscelazione in linea piuttosto che uso di recipienti di miscelazione; ragionata minimizzazione di flange e altre connessioni; ecc.);
- l'*attenuazione*, ossia l'adozione di soluzioni che attenuino eventuali effetti indesiderati (impiego di materiali nelle apparecchiature a pressione con il criterio '*leaks before breaks*' o 'una perdita prima di una rottura'; utilizzo di sistemi di raccolta tipo serbatoi di scarico per contenere gli scarichi di emergenza; ecc.);
- la *segregazione*, ossia il previdente utilizzo degli spazi (localizzazione delle aree di carico e scarico lontano da stoccaggi di greggio o prodotti finiti; previsione di zone di rispetto per evitare o ridurre gli effetti di incidenti; ecc.).

Contenimento delle sostanze pericolose

Il contenimento delle sostanze pericolose infiammabili e/o tossiche presenti nelle raffinerie viene assicurato dall'integrità delle linee di collegamento (piping), dei serbatoi di stoccaggio e delle apparecchiature. Tale integrità viene ottenuta mediante l'impiego di: *a*) standard di progettazione adeguati per le pressioni e le temperature di processo o di stoccaggio previste; *b*) materiali idonei alle caratteristiche delle sostanze trattate e alle pressioni e alle temperature previste; *c*) accoppiamenti mediante flange o filettature con idonee guarnizioni; *d*) montaggio delle tubazioni di processo secondo un idoneo percorso (layout) che tenga conto delle escursioni di temperatura e delle altre sollecitazioni previste; *e*) organi di tenuta delle pompe, dei compressori, delle valvole di regolazione adeguati (tenute meccaniche doppie, soffietti di tenuta); *f*) corretto esercizio entro i limiti previsti di pressione e temperatura, in funzione delle caratteristiche dei materiali, evitando colpi d'ariete e vibrazioni; *g*) corretta manutenzione con l'impiego dei materiali di sostituzione previsti; *h*) controllo periodico per identificare eventuali perdite, corrosioni interne e/o esterne, erosioni, diminuzioni di spessore.

Controllo dei parametri operativi critici

I parametri operativi critici di un processo (pressione, temperatura, portata, concentrazioni) o di uno stoccaggio (livello, pressione, temperatura) sono controllati con adeguata strumentazione, costituita da trasmettitori delle variabili di processo, regolatori e valvole di regolazione. I parametri di processo sono indicati in sala controllo insieme ad allarmi ottici e acustici che entrano in funzione al superamento dei valori di soglia prefissati. Gli allarmi relativi ai parametri operativi critici sono generalmente evidenziati in annunciatori dedicati per forma, colore e suono e consentono agli operatori di poter effettuare le manovre previste per riportare il processo entro le condizioni di sicurezza. Qualora l'intervento in risposta a un allarme relativo a un parametro operativo critico non venga effettuato per errore umano o non abbia successo, interviene un blocco automatico. I blocchi automatici per i parametri operativi critici hanno naturalmente un grado di affidabilità tanto più elevato, quanto maggiore è il rischio collegato. Tale grado di affidabilità viene espresso come livello di integrità di sicurezza

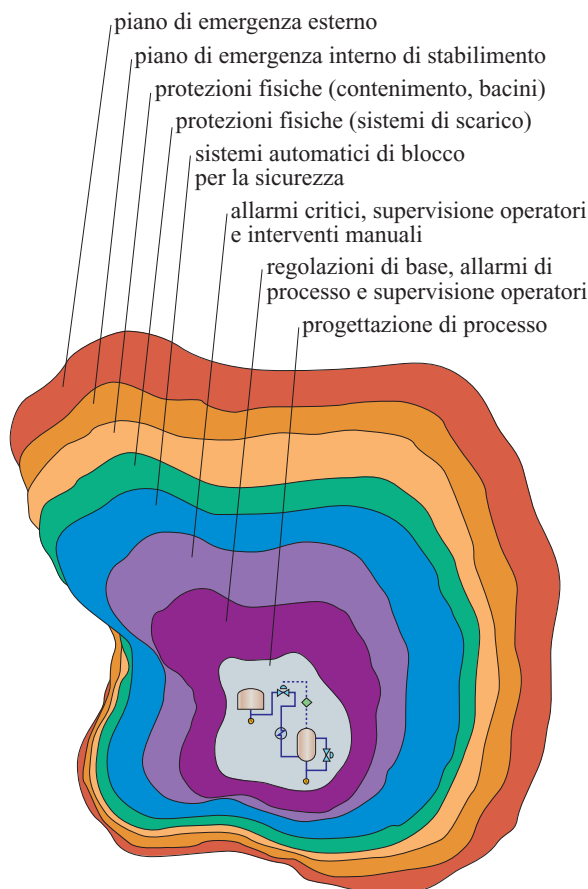



fig. 11. Gradi di protezione tipici di un impianto.

(SIL, Safety Integrity Level) e, secondo la norma IEC 61508, si articola su quattro livelli: *a*) SIL 1 corrisponde a una probabilità che il blocco non intervenga pari a 10^{-1}-10^{-2}; *b*) SIL 2 corrisponde a una probabilità pari a 10^{-2}-10^{-3}; *c*) SIL 3 corrisponde a una probabilità pari a 10^{-3}-10^{-4}; *d*) SIL 4 corrisponde a una probabilità pari a 10^{-4}-10^{-5}. La scelta del SIL dipende dai gradi di protezione (**fig. 11**) disponibili e adottati nell'impianto per il particolare rischio controllato dal blocco automatico.

I sistemi di allarme e blocco automatico per parametri operativi critici sono caratterizzati da:

- separazione dalla strumentazione di controllo, richiesta per evitare che guasti di tipo comune mettano fuori servizio sia la strumentazione di controllo, sia quella di allarme e blocco;
- ridondanza, attuata sui sensori in campo e sugli attuatori costituiti da elettrovalvole e valvole di blocco per raggiungere il grado di affidabilità richiesto;
- possibilità di prove periodiche: questi sistemi devono essere provati periodicamente allo scopo di evidenziare eventuali guasti pericolosi latenti che abbiano messo fuori servizio il blocco stesso; le prove periodiche possono essere effettuate spesso con l'impianto in marcia con idonei by-pass, sistemi alternativi di sicurezza e procedure che garantiscono la sicurezza equivalente durante la prova.

Riduzione delle conseguenze

L'immediato rilevamento di un'eventuale perdita e una rapida intercettazione delle linee e/o delle apparecchiature che alimentano il fenomeno costituiscono gli elementi decisivi per ridurre le conseguenze in caso di evento incidentale. Rilevatori di gas e vapori infiammabili e/o tossici collegati alla sala controllo segnalano, tramite un allarme, l'insorgenza di una perdita e, opportunamente posizionati nei punti critici degli impianti e delle aree di stoccaggio dei prodotti, consentono all'operatore di individuare l'area interessata per un pronto e mirato intervento. Valvole telecomandate di sezionamento consentono, senza l'intervento dell'uomo nella zona di pericolo, di limitare l'entità della perdita e di ridurre conseguentemente l'impatto del fenomeno. Per garantirne l'affidabilità tali valvole devono essere resistenti al fuoco, mentre l'attuatore e i cavi elettrici di comando devono essere adeguatamente protetti. Per quanto possibile, le valvole vanno posizionate in zone sicure.

Limitare gli effetti di una perdita nell'area circostante, salvaguardando l'ambiente, è un ulteriore criterio per minimizzare le conseguenze di un evento incidentale. Viene pertanto previsto il contenimento del prodotto, predisponendo la pavimentazione degli impianti con cordolature e idonee pendenze che convoglino il rilascio in zona sicura; nel caso di serbatoi di stoccaggio e/o di apparecchiature di notevole capacità viene realizzato il doppio contenimento, costituito dalle pareti del recipiente e da un bacino circostante, le cui capacità e altezza sono adeguatamente dimensionate in ragione delle caratteristiche del recipiente.

Sistemi di controllo delle sovrapressioni e delle alte e/o basse temperature

Per tutte le apparecchiature di processo, i recipienti di stoccaggio e le linee, sono definite una pressione e una temperatura di progetto che costituiscono un limite di guardia da non superare né in condizioni di esercizio normale, né in situazioni di emergenza. Per garantirne l'integrità strutturale è pertanto necessario dotare apparecchiature, recipienti e linee di dispositivi che limitino l'escursione dei due parametri considerati, affinché vengano evitati, al superamento degli ulteriori coefficienti di sicurezza che il dimensionamento progettuale prevede, la rottura per sovrapressione, il collasso termico per alta temperatura o la rottura per fragilità alle basse temperature.

La protezione dalle sovrapressioni, prevista dalla normativa sui recipienti in pressione, può essere ottenuta con sistemi di blocco automatico per alta pressione (v. sopra) e con valvole di sicurezza. Queste ultime vengono dimensionate in base all'ipotesi di lavoro più gravosa (maggiore portata) tra quelle prevedibili: guasto strumentale, errore umano, incendio esterno, mancanza di servizi (energia elettrica, acqua raffreddamento, aria strumenti). Tra i tipi di valvola esistenti quello a molla è il più utilizzato: esso schematicamente consiste in un otturatore contrastato da una molla caricata al valore di pressione definito dai criteri di sicurezza del processo, cui la valvola è asservita. Al superamento di tale valore l'otturatore si apre e scarica la portata necessaria a ripristinare le normali condizioni di funzionamento. Gli idrocarburi scaricati vengono convogliati, attraverso un collettore (blowdown), a una torcia dotata di fiamme pilota sempre accese che assicurano l'immediato innesco e la combustione controllata. Le torce possono essere del tipo aereo su struttura di adeguata altezza, per limitare l'irraggiamento e il rumore, o del tipo a terra, costituito da un notevole numero di bruciatori raccolti in un'area dedicata e protetta.

La protezione contro le alte e/o le basse temperature pericolose è affidata a sistemi di blocco automatico. Per le basse temperature l'impiego di materiali idonei – quali acciai inossidabili, alluminio, acciai legati – può costituire una sicurezza intrinseca.

Sistemi antincendio attivi e passivi

L'incendio è normalmente l'evoluzione, in presenza di particolari condizioni, di una fuoriuscita accidentale di prodotto infiammabile. Nella pratica esso viene affrontato attraverso: il raffreddamento con acqua delle apparecchiature o dei recipienti di stoccaggio coinvolti

negli incendi o soggetti a valori di irraggiamento pericolosi (>37,5 kW/m^2) per evitarne il collasso termico; l'intercettazione delle apparecchiature e delle linee coinvolte per bloccare la perdita e quindi l'alimentazione dell'incendio; lo spegnimento degli incendi residui con acqua e/o schiuma, o altri specifici agenti estinguenti.

Le portate specifiche necessarie al raffreddamento e allo spegnimento degli incendi dipendono dal grado di rischio di incendio (tipologia degli idrocarburi, grado di addensamento delle apparecchiature, capacità di drenaggio e contenimento). La lotta contro il fuoco richiede la disponibilità, oltre che di precise procedure e di risorse umane perfettamente addestrate, di attrezzature, strumentazioni, strutture e mezzi suddivisibili in due tipologie: sistemi antincendio attivi, che richiedono un intervento manuale o automatico per la loro attivazione, e sistemi antincendio passivi di carattere strutturale.

I sistemi antincendio attivi sono:

- sistemi mobili di pronto intervento di raffineria e/o del corpo dei Vigili del fuoco, costituiti da automezzi antincendio dotati di acqua e/o schiumogeni, pompe antincendio, monitori, manichette, barriere d'acqua;
- rete antincendio di raffineria, costituita generalmente da un volume di acqua di riserva, da una stazione di pompaggio e da una rete di distribuzione protetta (interrata), ad anello, sezionabile e dotata di idranti opportunamente distanziati; la rete antincendio viene dimensionata per portata e durata sulla base del massimo incidente possibile, costituito generalmente da un incendio a serbatoi di stoccaggio di grande capacità;
- sistemi fissi per l'erogazione e la distribuzione dell'acqua antincendio o della schiuma di spegnimento; essi consistono in monitori ubicati ai limiti di batteria degli impianti o dei serbatoi di stoccaggio e capaci di coprire ampie aree, in ugelli spruzzatori dei sistemi a diluvio, in sistemi di irrorazione (*sprinkler systems*) ad attivazione automatica;
- barriere di acqua o vapore per contenere e diluire le perdite di vapori infiammabili ed evitare che vengano innescate da fonti presenti negli impianti o nelle loro vicinanze;
- estintori mobili portatili, o su carrello (acqua, CO_2, polvere, schiuma), per un immediato e pronto utilizzo da parte del personale;
- rilevatori di incendio, o di fumi localizzati nelle zone a più alto rischio di incendio, allo scopo di avere una pronta rilevazione e un intervento automatico o manuale dei sistemi di raffreddamento o spegnimento previsti;
- sistemi particolari a intervento manuale e/o automatico per locali chiusi (quali sale controllo, magazzini, cabine elettriche, locali computer) con l'impiego di agenti estinguenti.

I sistemi antincendio passivi sono costituiti da:

- rivestimento antifuoco (*fire proofing*) delle strutture metalliche di supporto di apparecchiature, generalmente realizzato con cemento o calcestruzzo di spessore adeguato al tempo richiesto di resistenza al fuoco; tale tempo dipende dalla durata prevedibile dell'incendio, correlata all'immediatezza dell'intervento dei mezzi mobili e del conseguente raffreddamento, alla interruzione dell'alimentazione dell'incendio, allo spegnimento dell'incendio residuo;
- porte e portoni di compartimentazione di uffici, magazzini e depositi di adeguata resistenza all'incendio, alla trasmissione del calore e dei fumi; questa resistenza, espressa in minuti, viene rappresentata con un codice alfanumerico (REI 120, per esempio, significa che la resistenza strutturale R, la resistenza al passaggio dei fumi E e la resistenza al passaggio del calore I sono garantite per 120 minuti);
- cordolature d'impianto, sistemi di raccolta e convogliamento degli spandimenti di idrocarburi liquidi, bacini di contenimento dei serbatoi di stoccaggio.

Verifica dell'adeguatezza dei sistemi di sicurezza

Sono stati ricordati precedentemente i riferimenti normativi e tecnici per una corretta progettazione della sicurezza. Nell'ottica del miglioramento continuo vanno comunque adottati strumenti che consentano la verifica dell'adeguatezza, in un contesto operativo in continua evoluzione, dei criteri e dei sistemi di sicurezza messi in atto e, in caso di necessità, deve essere valutato il loro potenziamento. In questo contesto rientra l'analisi di rischio di tipo quantitativo (v. par. 9.1.2) sugli scenari incidentali considerati.

Mediante le stime delle concentrazioni infiammabili e/o tossiche e delle aree interessate secondo la direzione dei venti prevalenti è possibile valutare l'adeguatezza del sistema di rilevazione adottato. Con la stima delle sovrapressioni provocate dalle esplosioni di nubi di vapori non confinati è possibile verificare l'adeguatezza delle sale controllo o la possibilità di effetto domino dovuta alla rottura o al ribaltamento della struttura o delle apparecchiature coinvolte. Con la stima degli irraggiamenti e delle relative durate dovuti a incendi di pozze di idrocarburi liquidi è possibile verificare l'adeguatezza dei rivestimenti antifuoco adottati per la struttura di supporto delle apparecchiature e della quantità di acqua di raffreddamento e/o di schiuma di spegnimento a disposizione. Con la stima di lunghezza, ampiezza e durata dei getti incendiati è possibile verificare l'adeguatezza dei sistemi antincendio attivi e passivi che interessano le apparecchiature coinvolte.

Processo decisionale

Gli operatori delle piattaforme offshore (UKOOA, United Kingdom Offshore Operators Association) nel

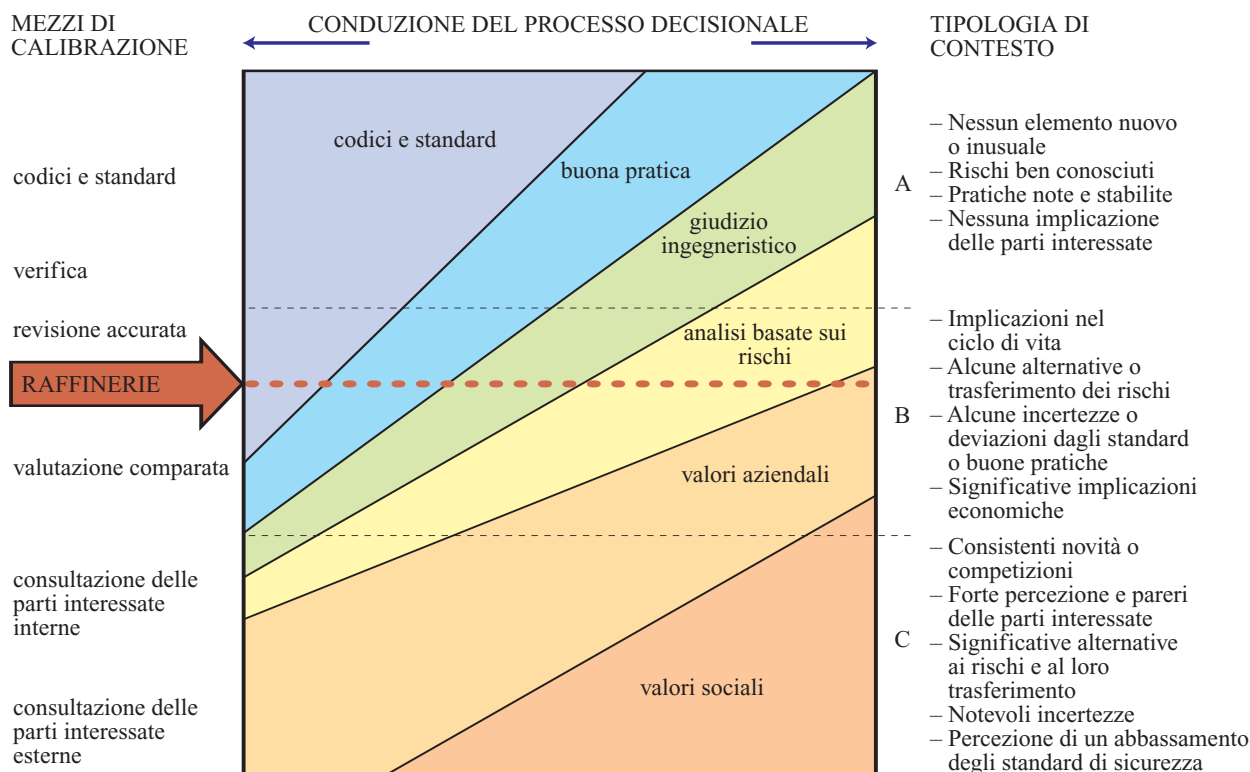



fig. 12. Processo decisionale per la sicurezza nelle attività a rischio di incidente rilevante (UKOOA, 1999).

1999 hanno elaborato delle linee guida di supporto alle scelte di sicurezza per la prevenzione e il controllo degli incidenti rilevanti. Queste linee guida, applicabili anche alle raffinerie, sono state sviluppate in risposta alla necessità di rendere il processo decisionale connesso ai rischi più aperto, trasparente, riconosciuto e appropriato al contesto. La struttura prevista, rappresentata nella **fig. 12**, fornisce un approccio integrato e strutturato facente sì che i fattori, tecnici e sociali, che caratterizzano le attività d'impresa siano considerati su una base riconosciuta per il processo decisionale per la sicurezza nelle attività a rischio di incidente rilevante. In molte situazioni impiantistiche (contesto di tipo A) ciò che è ragionevolmente praticabile può essere determinato facendo semplicemente riferimento a codici e standard e alle pratiche correnti. In altri casi (contesto di tipo B) l'uso delle valutazioni dei rischi e delle analisi costi/benefici può essere appropriato. Per le attività nuove e potenzialmente controverse (contesto di tipo C), o dove ci sono notevoli implicazioni di rischio o incertezze, può essere appropriato considerare accuratamente i punti di vista e le percezioni di tutti gli stakeholder interni ed esterni (valori aziendali e valori sociali). Nel caso delle raffinerie il processo decisionale per la definizione dei sistemi di sicurezza per il controllo degli incidenti rilevanti ricade spesso nel contesto di tipo B.

Bibliografia citata

AIChE (American Institute of Chemical Engineers) (1963) *Guidelines for safe automation of chemical processes*, New York, Center for Chemical Process Safety of AIChE, 13-16.

AIChE (American Institute of Chemical Engineers) (1985) *Guidelines for hazard evaluation procedures*, New York, Center for Chemical Process Safety of AIChE, 4-75/4-81.

Armistead G. (1959) *Safety in petroleum refining and related industries*, New York, John G. Simmonds & C.

CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Europe) (2003) *European downstream oil industry safety performance. Statistical summary of reported incidents 2001*, Report 2/03, Bruxelles, CONCAWE.

Cullen W.D., Lord (1990) *The public inquiry in to the Piper Alpha disaster*, London, Her Majesty's Stationery Office, 2v.

Eurostat (2004) *Accidents at work in the EU. Serious and fatal accidents at work decreasing in the EU*, «Eurostat news release», 28 April.

HSE (Great Britain Health and Safety Executive) (1978) *Canvey. An investigation of potential hazards from operations in the Canvey Island /Thurrock area*, London, Her Majesty's Stationery Office.

HSE (Great Britain Health and Safety Executive) (1981) *Canvey. A second report. A review of potential hazards from operation in the Canvey Island /Thurrock area three years after publication of the Canvey report*, London, Her Majesty's Stationery Office.

HSE (Great Britain Health and Safety Executive) (2003) *Statistics of fatal injuries 2002-2003*, London, Her Majesty's Stationery Office.

Hudspith B. (1999) *Risk perception and risk acceptance. Implications for nuclear energy*, Brunswick, McMaster University and The Canadian Nuclear Society – Science for Nuclear Energy and Radiation. A comprehensive course for grade school and high school science teachers.

Lees F.P. (2001) *Loss prevention in the process industries. Hazard identification, assessment and control*, Oxford, Butterworth Heinemann, 9/76-9/79.

Marsh Risk Consulting (2003) *The 100 largest losses 1972-2001*, New York, Marsh.

UKOOA (United Kingdom Offshore Operators Association) (1999) *Industry guidelines on a framework for risk related decision support*, London, UKOOA.

Visser J.P. (1995) *Managing safety in the oil industry. The way ahead*, in: *Loss prevention and safety promotion in the process industry. Proceedings of the 8th international symposium*, Antwerpen, 6-9 June.

Domenico Barone
Consulente scientifico

Alberto Gabrielli
Giuseppe Russo
Eni - Divisione Refining & Marketing
Roma, Italia

9.2

Gestione dell'ambiente nelle raffinerie

9.2.1 Introduzione

L'economia ambientale, che analizza i legami tra attività economica e sistemi ambientali, ha ipotizzato che tra le variabili di qualità ambientale/inquinamento e il reddito *pro capite* intercorra una relazione descrivibile con una curva 'a U rovesciata' (ipotesi di Kuznets; Kuznets, 1955). Secondo tale ipotesi, allorché il reddito partendo da un basso livello comincia a crescere, l'impatto ambientale dapprima cresce fino a un massimo corrispondente a un certo valore di reddito, per poi iniziare a decrescere. In sostanza, la dicotomia tra crescita economica e tutela ambientale esisterebbe soltanto a bassi livelli di reddito e diverrebbe invece, a livelli più alti, una sinergia. Sembrerebbe, quindi, che aumentando i livelli di reddito si possa intravedere un futuro di sostenibilità. L'ipotesi è, peraltro, plausibile, in quanto con la crescita economica le esternalità ambientali diventano sempre più evidenti e inducono le autorità competenti, che tutelano i beni pubblici ambientali, a intervenire con norme e provvedimenti sempre più restrittivi. Anche se gli investimenti aggiuntivi da effettuare e i costi operativi addizionali penalizzano, in una certa misura, il settore che li sostiene, si genera nello stesso tempo una nuova domanda di beni e servizi che contribuisce a sostenere la crescita economica. L'evoluzione storica delle raffinerie – e più in generale del settore energetico – si presta bene a supportare tale teoria. Infatti, le raffinerie nascono nella prima fase di sviluppo di un paese, ne alimentano la crescita economica e sociale e continuano a sostenerla nelle fasi di sviluppo postindustriale. Molte raffinerie attualmente in esercizio hanno un'età che supera i 50 anni ed è previsto che operino ancora per lungo tempo. Benché una contabilità ambientale accurata sia stata introdotta soltanto negli ultimi decenni, l'esperienza storica permette di affermare che l'impatto ambientale delle raffinerie, a parità di output, è diminuito sistematicamente, grazie a una gestione orientata al miglioramento continuo.

Gli impatti ambientali di una raffineria sono sia diretti sia indiretti, ma in questo capitolo vengono considerati solo i primi. Gli impatti indiretti sono infatti connessi all'uso finale dei prodotti petroliferi e sono attinenti, più che alla gestione ambientale della raffineria, alla sua configurazione complessiva e all'integrazione dei vari processi che determinano la qualità ecologica dei prodotti. Gli impatti diretti, invece, sono generati dalle unità di processo e dalle attività che si svolgono all'interno della stessa raffineria.

Le raffinerie sono realtà industriali molto complesse che presentano al proprio interno numerose unità di processo integrate, con una vasta gamma di possibili configurazioni. Esse si differenziano per dimensione, complessità dei processi utilizzati, flessibilità delle cariche trattabili, tipologia e qualità dei prodotti in uscita. Inoltre, si diversificano per strategia di produzione, legata al mercato di riferimento, per età ed evoluzione storica e infine per disponibilità di infrastrutture e di servizi rivolti all'ambiente locale.

Considerata la complessità delle lavorazioni a cui il petrolio è sottoposto per giungere alla formulazione e alla distribuzione dei prodotti derivati, è comprensibile che in una raffineria si ritrovi una larga parte dello spettro dei possibili impatti ambientali. La mappa di questi ultimi relativi a una raffineria è rappresentata nella **tab. 1** che è articolata secondo le fondamentali matrici ambientali: aria, acqua, suolo. Tali impatti si manifestano su scala: locale, con effetti sul luogo di lavoro, sul territorio e sulla comunità circostanti; regionale, per esempio con le piogge acide, lo smog fotochimico, lo smaltimento dei rifiuti; globale, con particolare riferimento alle emissioni di gas serra. Per mitigare questi impatti, sono state sviluppate normative sempre più severe e maggiormente mirate alla scala globale.

Nella **tab. 2** sono riportate le principali normative ambientali europee, con le quali la normativa statunitense è sostanzialmente in linea. Di particolare rilievo è

tab. 1. I principali impatti ambientali di una raffineria

Matrice ambientale	Inquinante
Aria	SO_2, NO_x, CO, CO_2, VOC, H_2S, BTEX, NH_3, CS_2, HF, metalli (Ni, V e altri), polveri provenienti da impianti di produzione di energia (60% emissioni), forni, cracking catalitico
Acqua	Idrocarburi, NH_3, fenoli, H_2S (CONCAWE, 2004)
Suolo	Idrocarburi, rifiuti pericolosi, catalizzatori esausti, polveri di carbone, fondami di serbatoi, fanghi da processi di trattamento (IPPC, 2003)

tab. 2. Principali normative ambientali che riguarduano le attività di raffinazione

Matrice ambientale	Direttive europee
Aria	IPPC 96/61/CE, 2001/80/CE, 2002/3/CE, 2003/87/CE
Acqua	IPPC 96/61/CE, 200/60/CE
Suolo e rifiuti	IPPC 96/61/CE

la direttiva europea Integrated Pollution Prevention and Control (EIPPCB, 2003), che introduce l'autorizzazione integrata ambientale per le principali installazioni industriali, tra cui le raffinerie.

La tutela ambientale costituisce per le raffinerie un tema centrale in quanto, essendo grandi insediamenti industriali, generalmente costituiscono la maggior fonte di inquinamento nelle aree ove sono ubicate. Peraltro, all'epoca dell'iniziale insediamento esse avevano occupato aree non densamente popolate, mentre la successiva urbanizzazione ne ha progressivamente modificato l'hinterland, con conseguente ulteriore aggravio delle problematiche ambientali e delle relazioni con il territorio e la comunità locale. In generale leggi e regolamenti disciplinano le risposte alle problematiche ambientali, ma sempre più spesso le pressioni da parte della comunità – gruppi di interesse, organizzazioni ambientaliste, opinione pubblica, azionisti e finanziatori – nonché l'introduzione di nuovi standard tecnologici e gestionali e di strumenti di mercato (tasse che permettono di internalizzare le esternalità ambientali) inducono ad anticipare l'evoluzione degli standard ambientali. In tal caso la variabile ambientale diventa una componente strategica, un vantaggio competitivo e un importante fattore di sviluppo e innovazione tecnologica. Sulla base di questo comportamento proattivo, i più importanti obiettivi per le raffinerie relativamente alla gestione ambientale sono: *a*) attuazione di sistemi di rendicontazione e gestione ambientale, orientati al miglioramento continuo; *b*) aumento dell'efficienza energetica e concomitante riduzione delle emissioni di gas serra; *c*) riduzione delle emissioni in atmosfera (ossidi di azoto e di zolfo, metalli pesanti e particolato, composti organici volatili); *d*) recupero di suoli contaminati e prevenzione della contaminazione di acque e suoli.

Gli obiettivi di miglioramento ambientale possono essere conseguiti adottando negli impianti esistenti le migliori tecniche disponibili (BAT, Best Available Technologies). Nella scelta delle BAT si deve tener presente che alcune di esse possono essere impiegate solo in nuovi impianti, poiché non tutte sono idonee all'ammodernamento di impianti esistenti. La sostituzione di una tecnologia in uso con una più rispettosa dell'ambiente può infatti comportare costi economici insostenibili (per esempio, la dismissione dell'impianto esistente e una lunga interruzione della produzione). È anche vero che, stanti le notevoli differenze tra raffinerie, l'insieme delle misure che minimizzano le emissioni a costi accettabili può variare, anche significativamente, da una raffineria all'altra. In generale i principali aspetti di gestione ambientale nelle raffinerie riguardano: *a*) il sistema di gestione ambientale integrato; *b*) la gestione delle emissioni in atmosfera; *c*) la gestione degli scarichi idrici e la tutela delle acque; *d*) la gestione dei rifiuti e la prevenzione della contaminazione dei suoli; *e*) il sistema di monitoraggio ambientale.

9.2.2 Sistema di gestione ambientale

Il Sistema di Gestione Ambientale (SGA) è lo strumento di base per gestire gli aspetti ambientali connessi ad una installazione e per puntare al miglioramento continuo degli indici di performance. Esso prevede la definizione e l'attuazione di una formale politica ambientale che riguarda le implicazioni ambientali di tutte le attività, al fine di assicurare: *a*) l'identificazione degli aspetti e degli impatti ambientali significativi e l'individuazione di obiettivi quantitativi di miglioramento; *b*) la definizione dei relativi programmi di azione e degli indicatori per appurarne l'efficacia; *c*) l'attuazione dei programmi e il controllo operativo; *d*) il monitoraggio dei risultati e le eventuali azioni correttive; *e*) l'addestramento e la sensibilizzazione del personale; *f*) gli audit e il riesame del programma complessivo, con la

definizione dei nuovi obiettivi e l'avvio del nuovo ciclo di miglioramento; *g*) la comunicazione verso l'esterno.

Il sistema di gestione ambientale si avvale di due strumenti principali: il manuale di SGA e le procedure ambientali a esso allegate che descrivono come, da chi, quando e con quali mezzi le azioni descritte vengono attuate. Il manuale del SGA generalmente include: *a*) la politica e il piano di miglioramento ambientale, con relativi programmi e obiettivi; *b*) la descrizione dell'organizzazione della raffineria, dei mezzi, delle attività e delle responsabilità che riguardano la prevenzione, la protezione e il miglioramento ambientale; *c*) l'identificazione delle implicazioni ambientali derivanti dalle attività industriali del sito in condizioni normali, anomale e di emergenza e la valutazione della loro significatività; *d*) l'identificazione delle norme legislative e delle migliori pratiche ambientali applicabili alle attività della raffineria; *e*) la pianificazione e la documentazione del controllo operativo e delle attività di monitoraggio e sorveglianza ambientale; *f*) la registrazione delle non conformità e la pianificazione delle eventuali azioni correttive e/o preventive.

Nella formulazione del sistema di gestione ambientale l'analisi iniziale dell'ambiente deve prendere in considerazione tutte le attività svolte nel sito, con particolare riferimento: alla ricezione (approvvigionamento e movimentazione interna), allo stoccaggio e alla distribuzione delle materie prime in ingresso e dei prodotti in uscita; all'esercizio degli impianti di lavorazione e dei principali impianti ausiliari di raffineria, quali per esempio l'impianto di cogenerazione e l'impianto di trattamento degli effluenti; alle altre attività di raffineria, quali laboratori e servizi tecnici (manutenzione, ispezione e/o collaudi e gestione di ditte terze). Per ciascuna delle attività riconosciute di interesse ambientale è necessario individuare e analizzare gli aspetti correlati, ovvero le interazioni specifiche di ciascuna attività con l'ambiente. Tale analisi riguarda quindi sia gli aspetti ambientali diretti, ovvero legati ad attività della raffineria sotto il proprio diretto controllo gestionale, sia quelli indiretti, sui quali la raffineria può non avere un controllo gestionale totale. In particolare, una raffineria, per garantire una corretta gestione e un controllo anche dei propri impatti indiretti, deve definire specifiche modalità di intervento sui contrattisti mediante:

- la definizione di prassi operative e modelli comportamentali che devono essere rispettati da tutto il personale delle ditte operanti in raffineria, in occasione di attività che possono dare origine a impatti sull'ambiente (per es., il carico e lo scarico delle navi, la gestione dei rifiuti prodotti, le perdite o gli spandimenti di sostanze chimiche o di prodotti petroliferi), mediante l'emissione di procedure ambientali e istruzioni specifiche, che vengono distribuite ai terzi prima che inizino a operare in raffineria;
- lo svolgimento di periodici incontri di formazione e di informazione con la partecipazione delle ditte (capo cantieri) su argomenti attinenti la sicurezza e la protezione ambientale;
- il controllo continuo e la verifica di conformità delle attività svolte dalle ditte presenti in raffineria (movimentazione dei prodotti via mare e via terra, area cantieri, interventi di manutenzione) a quanto previsto dal sistema di gestione ambientale e dalla documentazione di riferimento.

Una volta individuati gli aspetti ambientali diretti e indiretti, si procede alla valutazione della rilevanza dei possibili impatti tenendo ben presenti: *a*) i valori e la politica ambientali; *b*) i principali interlocutori, portatori di interessi ambientali, della raffineria; *c*) le caratteristiche degli ecosistemi su cui insistono le attività della raffineria; *d*) l'andamento nel tempo dei dati delle prestazioni ambientali associate agli aspetti ambientali.

I sistemi di gestione ambientale sono ormai diffusi nelle grandi installazioni industriali. Standard internazionali avanzati sono stati definiti dall'ISO (International Standard Organization) e, a livello europeo, dal regolamento EMAS (Environmental Management and Audit Scheme). La corretta implementazione di tali standard viene periodicamente certificata, per assicurare una costante attenzione alla gestione e una tendenza al miglioramento continuo.

9.2.3 Gestione delle emissioni in atmosfera

Uno dei più importanti impatti sull'ambiente prodotti dalle raffinerie è costituito dalle emissioni in atmosfera, rilasciate durante i processi di raffinazione. Le emissioni in atmosfera si distinguono in: emissioni da camino, emissioni fuggitive, perdite accidentali e per manutenzione degli impianti.

Gli impianti di produzione di energia, i forni e il cracking catalitico sono le sezioni di raffineria da cui si originano le maggiori emissioni da camino di monossido di carbonio (CO), biossido di carbonio (CO_2), ossidi di azoto (NO_x), particolato, ossidi di zolfo (SO_x). Tipicamente, il 60% delle emissioni in atmosfera è originato dai processi di produzione dell'energia. Fonti emissive minori, relativamente agli stessi inquinanti, sono le unità di recupero dello zolfo, le torce e la rigenerazione dei catalizzatori. Le maggiori fonti di perdite e/o fuggitive di composti organici volatili (VOC, Volatile Organic Compounds) sono lo stoccaggio, il caricamento e la manipolazione dei prodotti, le operazioni di separazione olio/acqua (impianto di trattamento delle acque di scarico) oltre che le perdite di flange, valvole, tenute e drenaggi. Altre sostanze emesse in atmosfera in minore entità sono il solfuro di idrogeno (H_2S), l'ammoniaca

(NH_3), gli inquinanti tossici e pericolosi come i BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xilene), il solfuro di carbonio (CS_2), il floruro di idrogeno (HF) e i metalli (per esempio, Ni, V) presenti nel particolato.

Per la gestione delle emissioni in atmosfera uno strumento di regolamentazione adottato in vari paesi dell'Unione Europea è il cosiddetto approccio di 'bolla', generalmente applicato alle emissioni in atmosfera di SO_x ed esteso, spesso, anche alle emissioni di NO_x, polveri (metalli in esse presenti) e CO. L'approccio di bolla considera la raffineria come un singolo insieme e, pertanto, il controllo di conformità ai limiti di emissione fissati dalla legislazione non è basato sulle emissioni del singolo impianto, ma su quelle della raffineria nella sua globalità, tenendo conto delle composizioni e delle portate associate ai flussi di tutte le sorgenti di emissione incluse nella 'bolla'. L'applicazione di questo approccio trova la sua motivazione in considerazioni tecniche, economiche e ambientali. La giustificazione tecnica deriva dalla complessità degli impianti e dall'integrazione dei processi: il numero elevato dei punti di emissione, le interrelazioni tecniche ed economiche tra tipo di carica, tipi di lavorazione e le variazioni in differenti condizioni operative in relazione alle tipologie, alle quantità e alle caratteristiche dei vari prodotti. Dal punto di vista economico l'approccio di bolla consente alle raffinerie di utilizzare in maniera flessibile, nei diversi impianti e in differenti momenti, i combustibili prodotti nel proprio ciclo interno di lavorazione. Ciò permette di: individuare la più efficiente ed economica soluzione per ridurre le emissioni; adattarsi al mercato, alla disponibilità dei greggi e alla variabilità della domanda/offerta dei prodotti petroliferi; operare efficacemente in un contesto competitivo.

Per una corretta ed efficace applicazione dell'approccio di bolla i livelli delle emissioni devono essere definiti in maniera trasparente e chiaramente quantificabile. In generale, le emissioni da camino derivano dalla combustione di olio e/o di gas combustibili nei forni degli impianti di processo della raffineria. L'utilizzo dei due diversi combustibili comporta una diversificazione su qualità e quantità degli inquinanti emessi nei fumi, in particolare in relazione al contenuto di zolfo.

Gestione globale delle emissioni di SO_x

Lo zolfo è un componente intrinsecamente presente nei greggi introdotti e lavorati in raffineria. Tutto lo zolfo che entra in raffineria con il greggio può uscirne, nel rispetto del bilancio materiale, sotto forma di: zolfo contenuto nei prodotti finiti; zolfo recuperato all'interno della raffineria nell'apposito impianto di recupero (impianto Claus) o in eventuali altri impianti di abbattimento; SO_x nelle emissioni atmosferiche generate dagli impianti di combustione (forni di processo, caldaie per la produzione di vapore, turbine a gas/liquidi, ecc.) da alcune unità di processo (FCCU, Fluidized Catalytic Cracker Unit; coking, ecc.), dall'incenerimento di gas residui contenenti H_2S non totalmente recuperato negli impianti di recupero zolfo (Claus, Tail Gas Clean Up) o da incenerimento di altri gas residui contenenti H_2S.

Il problema della riduzione dello zolfo viene quindi studiato e affrontato sempre in maniera integrata tenendo conto simultaneamente di tutti i possibili impatti, limitazioni e implicazioni sugli approvvigionamenti di greggio, sulle specifiche dei prodotti e sul loro mercato, sui benefici ambientali ottenibili, sulle capacità di recupero interno dello zolfo e sugli investimenti/costi connessi a tali operazioni. Il quantitativo totale di zolfo in ingresso in raffineria dipende dal contenuto e dal volume di zolfo nel greggio acquistato (tipo di greggio). L'approccio di bolla facilita la gestione ottimale dello zolfo poiché permette di effettuare le riduzioni e il controllo delle emissioni, utilizzando e selezionando tra le diverse opzioni quelle operativamente e tecnicamente più efficaci e a costi incrementali più sostenibili in ogni singola raffineria e in ogni configurazione operativa.

Emissioni di SO_x da combustione

La formazione di SO_x è determinata esclusivamente dal contenuto di zolfo nel combustibile, sia gas sia liquido, bruciato nei forni di processo e nelle caldaie per la produzione di vapore. Pertanto le alternative per la riduzione di SO_x sono la rimozione dello zolfo dai combustibili prima della loro combustione (utilizzo di combustibili a basso contenuto di zolfo) e il trattamento per la desolforazione dei fumi generati dalla combustione stessa. Al riguardo occorre considerare che l'opzione tecnica primaria è rappresentata dall'utilizzo di combustibili a basso contenuto di zolfo. Teoricamente bruciare al 100% gas desolforati (senza uso di combustibili liquidi) ridurrebbe a zero le emissioni di SO_x da combustione. In termini reali, tuttavia, le raffinerie già utilizzano tutto il gas disponibile, generato internamente nei vari processi di lavorazione, dopo averne ridotto al minimo il contenuto di H_2S tramite lavaggio (scrubbing) negli impianti di trattamento ad ammine. Queste unità di trattamento hanno gradi di efficienza variabili: mediamente raggiungono concentrazioni di zolfo (al tenore di ossigeno del 3%) nel gas lavato di circa 300-700 mg/Nm^3 e, in alcuni casi, 150 mg/Nm^3 o inferiori qualora il gas venga utilizzato in turbine a gas (i nuovi impianti di trattamento possono ottenere 150 mg/Nm^3 di H_2S come specifica di progetto, ma in pratica si conseguono valori più bassi; gli impianti esistenti, invece, possono essere modificati raggiungendo abbattimenti sino a 150-300 mg/Nm^3). Questo livello di zolfo nel gas combustibile è, in ogni caso, significativamente più basso di quello contenuto in un distillato come per esempio gasolio, e 20-30 volte migliore di un olio combustibile convenzionale a basso tenore di zolfo (1%).

Il miglioramento dell'efficienza dei trattamenti con ammine o altri solventi per ottenere contenuti di zolfo anche inferiori a 100 ppmv può essere un'altra strada praticabile per ridurre le emissioni di SO_x. Si deve tuttavia tener conto che il H_2S rimosso dal trattamento deve essere inviato, per il recupero, all'impianto Claus (v. cap. 3.2) che spesso ha già tutta la sua capacità impegnata.

Attualmente nessuna raffineria ha una disponibilità di gas combustibile tale da soddisfare il 100% del proprio fabbisogno per la produzione di energia elettrica e calore: quindi per la rimanente parte del fabbisogno vengono utilizzati combustibili liquidi, come l'olio combustibile, contenenti zolfo. Una possibile alternativa è il gas naturale, ma si devono tenere presenti la disponibilità locale, i costi, la necessità di trovare soluzioni convenienti e gli acquirenti per l'olio combustibile (è fattibile solo in quelle raffinerie che hanno una sufficiente capacità di impianti di conversione per utilizzarne le eccedenze).

Emissioni di SO_x da impianti di desolforazione dei fumi

La desolforazione dei fumi (FGD, Flue Gas Desulphurization) è una tecnica, cosiddetta secondaria, mediante la quale gli SO_x vengono rimossi dai fumi di combustione o da altri gas di scarico. Gli SO_x nei fumi di scarico della raffineria potrebbero presentare livelli di concentrazione di 1.500-7.500 mg/Nm^3, prima dei trattamenti. Spesso il processo FGD richiede la presenza di un assorbente alcalino che catturi gli SO_x e li trasformi in un rifiuto solido o un fango.

Sono disponibili varie tecnologie FGD, con un ampio spettro di efficienza di rimozione di SO_x. L'immissione di additivi e l'assorbimento a secco sono processi di scrubbing che rimuovono SO_2 in base allo stesso principio dell'assorbimento a umido (reazione con un assorbente a base di calcio): un mezzo assorbente deidratato, generalmente calcare o calce idrata, viene immesso nella camera di combustione; il sottoprodotto è una miscela di solfiti, solfati e ceneri volatili per i quali non esistono utili applicazioni. L'immissione di additivi fornisce una rimozione moderata di SO_2 da cariche con basso contenuto di zolfo. Il processo di scrubbing con acqua di mare utilizza sali naturali contenuti nell'acqua marina per rimuovere gli SO_x. Lo scarico contiene ioni di solfato e di cloro, costituenti naturali dell'acqua marina. In altri processi gli SO_x vengono assorbiti dall'immissione a getto di ammoniaca in soluzione acquosa, producendo solfito di ammonio; il solfito è successivamente ossidato a solfato. La soluzione di sale di ammonio proveniente dalla sezione di scrubbing viene concentrata in un'unità di evaporazione e quindi granulata. Il prodotto finale è un fertilizzante potenzialmente commerciabile. Gli attuali processi di scrubber con calcare umido sono molto migliorati e risultano meno complessi rispetto alla prima generazione. Generalmente, un impasto semiliquido a base di calcare/acqua è impiegato come assorbente; la reazione con SO_x porta alla produzione di gesso idrato. Ricordiamo, infine, il processo SNOX, basato su reazioni catalitiche e realizzato in una raffineria in cui viene bruciata una miscela di combustibile e di coke ad alto tenore di zolfo, che presenta le più alte efficienze di rimozione e che ha il pregio di combinare la rimozione di SO_2, NO_x e particolato.

Emissioni di SO_x da impianti di conversione

Nelle raffinerie ove sono presenti impianti di conversione, come per esempio l'impianto FCC o l'impianto di coking, può essere necessario ridurre le emissioni in atmosfera, soprattutto quando le condizioni ambientali o la qualità dell'aria circostante lo richiedono. In questi casi le diverse possibilità consistono nell'utilizzo di catalizzatori DeSO_x, nella desolforazione della carica via hydrotreating o nella desolforazione dei fumi.

Emissioni di SO_x da sistemi di recupero dello zolfo

Il processo di recupero dello zolfo viene applicato ai gas con un alto contenuto di H_2S che escono dalle unità di trattamento o lavaggio (impianti ad ammine) e, in molte raffinerie, dal *sour water stripper* (unità per lo stripping dell'acqua acida). L'H_2S viene convertito a zolfo elementare nell'impianto Claus, con rese che raggiungono il 99,9%; quello residuo, presente nei gas di scarico dopo la conversione, viene generalmente inviato alla postcombustione, con emissione di SO_x.

Gestione delle emissioni di NO_x

Gli NO_x si formano prevalentemente dalla reazione dell'azoto con l'ossigeno presenti nell'aria di combustione e, secondariamente, dall'ossidazione dei composti azotati presenti nei combustibili.

Le tecniche per ridurre le emissioni di NO_x si dividono in due categorie: tecniche primarie, consistenti nell'ottimizzazione della combustione per ridurre la formazione degli NO_x, e tecniche secondarie, consistenti nel trattamento dei fumi della combustione per abbattere gli NO_x prodotti. Generalmente nelle raffinerie la riduzione delle emissioni di NO_x viene perseguita con tecniche primarie, nelle quali il controllo e le modifiche della combustione riguardano principalmente la temperatura di fiamma e la concentrazione di ossigeno. La formazione di NO_x è infatti fortemente influenzata dalle caratteristiche costruttive dell'impianto di combustione stesso (caldaie o forni di processo), dal tipo di bruciatori installati e dal tipo di combustibile utilizzato (gas, liquido o solido). Con bruciatori *low NO_x* si possono ottenere riduzioni del 40-60% per i combustibili gassosi e del 30-50% per combustibili liquidi; con i bruciatori *ultra low NO_x* l'abbattimento può raggiungere il 60-70%.

Nella combustione, inoltre, vi è un legame diretto tra gli NO_x e le emissioni di particolato: la riduzione di NO_x, come detto, richiede un abbassamento della temperatura della fiamma e ciò determina un aumento del particolato. Per i bruciatori *low* NO_x a olio combustibile, così come per i bruciatori convenzionali, una riduzione ulteriore di temperatura produce, oltre al particolato, anche emissioni di CO.

Gestione delle emissioni di particolato e di CO

Le emissioni di particolato e di CO nei fumi da combustione (caldaie e forni) in raffineria risultano generalmente molto basse, a meno che non vengano bruciati combustibili liquidi molto pesanti e con alto contenuto di ceneri. In quest'ultimo caso, in considerazione della disponibilità di prodotti interni, la soluzione tecnica generalmente adottata è quella di un passaggio a combustibili più leggeri con un basso contenuto di ceneri; molto rara è l'installazione di filtri o di precipitatori elettrostatici. Il particolato e il CO vengono generalmente controllati ottimizzando il rapporto aria/combustibile, attraverso l'utilizzo di analizzatori di ossigeno installati sui camini: ciò consente di ottenere il massimo di efficienza energetica e il minimo di emissioni. Le prevedibili emissioni di CO, CO_2 e particolato sono variabili caso per caso, in funzione delle caratteristiche costruttive e operative degli impianti di combustione e dei relativi bruciatori. Le emissioni di metalli sono legate al tipo di greggio e ai processi di raffinazione utilizzati. Una riduzione dei metalli è possibile tramite il monitoraggio dei metalli contenuti nei combustibili liquidi e la scelta di combustibili liquidi a basso contenuto di metalli, nei casi in cui sia tecnicamente ed economicamente possibile.

Gestione delle emissioni fuggitive

Le emissioni fuggitive, costituite essenzialmente dal VOC, sono prodotte dall'evaporazione degli idrocarburi leggeri e derivano principalmente da: *a*) serbatoi di stoccaggio a tetto flottante; *b*) tenute di pompe per la movimentazione di prodotti leggeri; *c*) vasche a cielo aperto per il trattamento effluenti; *d*) operazioni di caricamento.

Alcuni esempi di strumenti utili per una corretta gestione della problematica delle emissioni fuggitive sono: metodi di stima delle emissioni, strumentazione specifica per il monitoraggio delle emissioni, modifica o sostituzione di componenti impiantistici da cui si originano le perdite, implementazione di un adeguato programma di rilevamento e riparazione delle perdite, applicazione di tecniche per il recupero dei vapori durante le operazioni di carico/scarico di prodotti leggeri, valutazione della fattibilità della distruzione dei vapori tramite ossidazione termica o catalitica, bilanciamento dei vapori durante le operazioni di carico dei prodotti volatili, caricamento di idrocarburi dal fondo dei serbatoi e autobotti.

Indicatori delle emissioni in atmosfera

Al fine di monitorare gli aspetti ambientali significativi delle emissioni in atmosfera, possono essere impiegati i seguenti indicatori di prestazione:

- energy intensity index: esprime il rapporto tra la 'risposta energetica' della raffineria e la 'risposta energetica' standard. Si basa su analisi di benchmarking, ovvero sul confronto a livello internazionale delle prestazioni del settore della raffinazione, ed è correlato alle prestazioni della raffineria in termini di qualità dei prodotti finiti, grado di conversione del greggio in prodotti finiti pregiati, efficienza di combustione nei forni degli impianti di raffinazione, utilizzo dei combustibili;
- indice di recupero COGE (COGEnerazione): si basa sull'utilizzo del sistema di cogenerazione, costituito da una turbina a gas alimentata con gas residuo di raffinazione e da un generatore di vapore a recupero; appositamente concepito per la produzione combinata di energia elettrica e vapore, consente di ridurre il consumo di combustibili rispetto a una generazione tradizionale di vapore;
- indice di conformità emissioni: esprime la qualità in percentuale delle emissioni complessive convogliate dai camini della raffineria rispetto ai limiti di legge vigenti;
- indice di emissione per combustibile: esprime la quantità di inquinanti emessi per tep di combustibile consumato (considerato il consumo complessivo aggregato di olio e gas combustibili di raffineria);
- indice di conformità emissioni COGE: esprime la qualità in percentuale delle emissioni da COGE rispetto ai limiti previsti dalla legge;
- indice di qualità dell'aria della zona industriale: esprime in percentuale la concentrazione massima degli inquinanti, nella zona industriale circostante la raffineria, rispetto ai limiti previsti dalla legislazione vigente.

9.2.4 Gestione degli scarichi idrici

In assenza di trattamenti, le raffinerie potrebbero essere fra le maggiori artefici della contaminazione dell'acqua superficiale e di falda, poiché le acque di scarico possono essere fortemente inquinate dato l'elevato numero di sorgenti di contaminazione con cui vengono a contatto durante i processi di raffinazione. In particolare, le acque di processo, il vapore e le acque di lavaggio vengono in contatto con i fluidi di processo e quindi contengono, oltre a idrocarburi, H_2S e NH_3. Analogamente le acque di raffreddamento, sebbene teoricamente non

siano in contatto con i fluidi di processo, possono contenere inquinanti in concentrazioni che, seppur basse, sono in ogni caso tali da causare un problema ambientale. Anche le acque meteoriche di dilavamento delle aree produttive contengono idrocarburi e devono quindi essere trattate prima dello scarico.

Gli inquinanti presenti nelle acque di scarico derivano principalmente da: unità di distillazione; visbreaking; trattamenti con idrogeno; cracking catalitico; hydrocracking; unità di servizio. Anche le acque di scarico provenienti dalle operazioni di svuotamento di una raffineria (blowdown) possono essere contaminate da gas disciolti, di cui alcuni tossici con conseguente possibile generazione di cattivi odori, da solidi sospesi e da idrocarburi. La raffineria è pertanto dotata di un idoneo impianto di depurazione delle acque di scarico (TE, Trattamento Effluenti). In generale, il TE di una raffineria riceve acque principalmente da:

- drenaggi di acqua industriale (dal sistema di demineralizzazione delle acque delle caldaie, dagli spurghi del circuito di raffreddamento delle macchine, dalle pulizie industriali), il cui flusso è convogliato nella rete fognaria di raffineria ed è caratterizzato dalla potenziale presenza di oli minerali;
- rete condense acide di vapore provenienti dagli impianti di processo di raffineria e pretrattate dagli impianti di *soil water stripper*, caratterizzate tipicamente dalla presenza di ammoniaca;
- rete condense di vapore non recuperate, non inquinate in quanto non entrate in contatto con il processo (vapore di spinta delle turbomacchine, vapore di riscaldamento dei ribollitori, linee di movimentazione, serbatoi di stoccaggio e strumentazione);
- rete antincendio (collaudi idraulici, attrezzature ed esercitazioni);
- acqua potabile e afflussi meteorici.

Quasi tutte le raffinerie conducono processi di distillazione in corrente di vapore, con conseguente produzione di acque acide caratterizzate da elevate concentrazioni di ammoniaca, idrogeno solforato e idrocarburi. Queste acque devono essere sottoposte a stripping prima di essere avviate all'impianto di depurazione, dove spesso è prevista anche un'idonea sezione per il trattamento delle acque di zavorra delle petroliere. L'impianto di depurazione si articola in una successione di trattamenti che si possono suddividere in: meccanici, biologici e chimico-fisici. I trattamenti meccanici (grigliatura, sedimentazione, flottazione, centrifugazione, filtrazione) rimuovono le sostanze in sospensione e i materiali galleggianti (oli, grassi, schiume); particolare importanza hanno i separatori per gravità acqua/olio. Per aumentare l'efficacia della deoleazione possono essere previsti trattamenti aggiuntivi quali la filtrazione e, soprattutto, la flottazione con aria disciolta in presenza di agenti chimici flocculanti. I trattamenti biologici rimuovono le sostanze organiche biodegradabili tramite processi generalmente aerobici. Per via biologica è possibile rimuovere anche l'azoto, tramite ossidazione biologica dell'azoto ammoniacale (nitrificazione) seguita da riduzione biochimica dei composti dell'azoto ossidato in azoto gassoso (denitrificazione). I microrganismi che operano nei reattori biologici di depurazione possono presentarsi sotto forma di biofiocchi sospesi dentro le acque da trattare (processi a fanghi attivati) o essere adesi, in forma di film biologico, su superfici inerti (filtri percolati, biodischi, biofiltri sommersi). Fra i principali trattamenti chimico-fisici si ricordano l'adsorbimento su carboni attivi, la neutralizzazione, l'ossidazione chimica, la riduzione chimica, lo scambio ionico, le operazioni con membrane. I fanghi provenienti dal TE di una raffineria devono essere sottoposti in genere a vari trattamenti (disidratazione, stabilizzazione per via biologica o chimica, essiccamento, incenerimento) prima del loro smaltimento finale.

Per quanto riguarda gli aspetti legati al consumo e al trattamento dell'acqua, le raffinerie adottano un sistema integrato di gestione delle acque, come parte del più generale sistema di gestione ambientale, con i seguenti obiettivi:

- riutilizzazione dell'acqua all'interno dei processi, minimizzazione del consumo di acqua fresca aumentando il ricircolo della stessa, applicazione di tecniche per il riutilizzo dell'acqua reflua trattata ove tecnicamente ed economicamente possibile;
- riduzione dell'inquinamento delle acque provenienti dalle singole unità;
- separazione del trattamento di particolari correnti critiche (per esempio, acque ricche di composti aromatici) prima del loro invio all'impianto di trattamento delle acque reflue, per evitare la miscelazione di flussi particolarmente inquinati e consentire il recupero di prodotto;
- analisi integrata delle possibilità di ottimizzazione della rete acqua e delle diverse utenze, finalizzata alla riduzione dei consumi;
- applicazione di tecniche per ridurre la quantità di acqua reflua generata in ogni singolo processo, attività o unità produttiva;
- raccolta delle acque di dilavamento delle aree inquinate e invio delle stesse all'impianto di trattamento;
- ottimizzazione dell'impianto di trattamento delle acque reflue.

In particolare, in relazione all'approvvigionamento della risorsa idrica, l'analisi ambientale dovrebbe prendere in considerazione: il prelievo di acqua da fiume o da mare per l'uso industriale e per il raffreddamento degli impianti; l'utilizzo di acqua potabile, prelevata da acquedotto; il riutilizzo e il recupero delle acque da trattamento per usi interni (antincendio, desalinazione).

Al fine di monitorare gli aspetti ambientali correlati all'utilizzo della risorsa idrica, possono risultare utili i seguenti indicatori di prestazione:

- indice di recupero acque: esprime la percentuale di riutilizzo per uso industriale di acque reflue trattate, con la conseguente riduzione del prelievo di risorsa idrica da acquedotto;
- indice di prelievo acqua di mare: esprime la quantità in m^3 di acqua di mare prelevata per raffreddamento, sul totale lavorato espresso in tonnellate annue.

Per quanto riguarda invece la gestione degli scarichi idrici, gli aspetti ambientali significativi riguardano: gli afflussi o carichi al TE (in condizioni anomale o di emergenza) da impianti e/o aree di raffineria, gli scarichi di reflui in corpi idrici superficiali dalle linee dell'impianto TE (biologico e chimico fisico), l'eventuale scarico in mare delle acque di raffreddamento. Per monitorare gli aspetti ambientali significativi della raffineria correlati alla gestione degli scarichi idrici, è utile come indicatore di prestazione l'*indice di conformità scarichi* che, riferito a un particolare parametro di qualità degli scarichi, è pari al rapporto, espresso in percentuale, tra il valore di tale parametro nello scarico considerato e il limite di legge (per esempio, se il limite di legge è una concentrazione di 100 ppm e il valore nello scarico è di 20 ppm, l'indice di conformità è pari al 20%). Più basso è l'indice di conformità, migliore è il trattamento degli scarichi.

9.2.5 Gestione dei rifiuti

La contaminazione dei suoli costituisce generalmente per una raffineria un problema inferiore rispetto a quello riguardante la contaminazione dell'aria e dell'acqua. Soprattutto in passato i processi di raffinazione possono aver portato a perdite sui terreni che ora necessitano di bonifica. L'inquinamento, per lo più dovuto a rifiuti pericolosi (la produzione di rifiuti di una raffineria è stimata in 0,01-2 kg/t di greggio trattato, l'80% dei quali è da considerare pericoloso; EIPPCB, 2003), catalizzatori esausti, polveri di carbone, fondami di serbatoi e fanghi provenienti dai processi di trattamento, può avvenire a causa di perdite, incidenti e fuoriuscite e durante il trasporto. Le attività di raffineria che possono generare rifiuti sono numerose, in particolare in seguito a: *a*) interventi di manutenzione su impianti e serbatoi; *b*) trattamento delle acque di scarico (con conseguente produzione di fanghi destinati allo smaltimento); *c*) demolizione di impianti e strutture edili obsoleti; *d*) fermo degli impianti e svuotamento dei reattori (per le sostituzioni dei catalizzatori esausti).

La politica di gestione dei rifiuti della raffineria deve essere volta a proteggere l'ambiente, minimizzando l'impatto delle proprie attività e dei prodotti e massimizzando il riciclo e l'idoneo smaltimento dei rifiuti. A tale scopo, si deve effettuare la raccolta differenziata dei rifiuti speciali prodotti nei vari reparti o aree della raffineria, per facilitarne recupero, riutilizzo o riciclaggio all'esterno. Le principali categorie merceologiche di rifiuti raccolte in maniera differenziata in raffineria sono: *a*) materiale inerte non imbrattato da idrocarburi (stracci, gomma, materiale isolante, ecc.); *b*) fanghi oleosi, fondami, scarti provenienti da pulizie e da bonifiche di impianti e/o serbatoi; *c*) terreno di risulta da scavi, dragaggi e demolizioni (inquinato o non inquinato); *d*) fanghi da trattamento effluenti (preventivamente centrifugati prima dell'invio in discarica); *e*) vetro; *f*) carta e cartone; *g*) coibentazioni contaminate da amianto, materiali amiantiferi, lana di roccia; *h*) catalizzatori e riempimenti di reattori esausti; *i*) batterie esauste; *l*) oli esausti; *m*) rifiuti mercuriali e ferrosi, scarti di cavi elettrici, rottami di ottone.

Le procedure che possono essere adottate per una corretta gestione dei rifiuti sono:

- l'adozione, come parte integrante del più ampio sistema di gestione ambientale, di un sistema di gestione impostato sull'obiettivo di ridurre la produzione di rifiuti e di prevenire la contaminazione dei suoli;
- l'ottimizzazione del prelievo, della cernita e del raggruppamento dei rifiuti;
- la riduzione, durante il normale esercizio, della generazione di fondami di serbatoi di greggio e di prodotti pesanti;
- la riduzione della produzione di rifiuti durante le operazioni di manutenzione o fuori esercizio dei serbatoi di greggio e di prodotti pesanti;
- la riduzione dei volumi dei fanghi prodotti realizzata attraverso il dewatering e il deoling tramite centrifugazione, l'impiego di filtri a pressa, filtri a pressione, filtri rotanti sottovuoto e centrifughe a dischi (spesso tali operazioni vengono effettuate con attrezzature fisse o mobili fornite da ditte specializzate);
- l'impiego di sistemi di campionamento a circuito chiuso per evitare dispersioni del prodotto da campionare;
- l'adozione di sistemi e procedure di drenaggio, tramite apparecchiature, contenitori e serbatoi dedicati, per massimizzare la separazione di olio e acqua, riducendo l'invio di olio nella rete fognaria;
- l'impiego di procedure e tecniche per identificare e controllare la causa di un'eventuale presenza anomala di olio nei sistemi di trattamento delle acque reflue;
- l'attuazione di procedure per individuare tempestivamente eventuali perdite dalle tubazioni, dai serbatoi e dalle fognature;
- la corretta gestione dei catalizzatori per assicurare il ciclo ottimale di esercizio, prevenendo disattivazioni anticipate con conseguente produzione di rifiuti, e la verifica della possibilità di riutilizzo del catalizzatore esausto;

- l'ottimizzazione dei processi di lavorazione negli impianti per ridurre la produzione di prodotti fuori norma e di rifiuti da riciclare;
- l'ottimizzazione e il controllo dell'uso degli oli lubrificanti nelle macchine per ridurre la necessità e la frequenza del ricambio con produzione di rifiuti;
- l'esecuzione delle operazioni di pulizia, lavaggio e assemblaggio delle attrezzature solo in aree costruite e dedicate allo scopo;
- l'ottimizzazione dell'utilizzo della soda impiegata nei vari processi di trattamento dei prodotti (aumentandone il riciclo), per assicurarsi che sia completamente esausta (e non più adeguata alle esigenze di processo) prima di essere considerata un rifiuto;
- il trattamento di filtri ad argilla e sabbia e di catalizzatori con vapore prima dello smaltimento;
- la definizione e l'utilizzazione di procedure per ridurre l'ingresso di particelle solide nella rete fognaria;
- la segregazione, ove possibile, delle acque effluenti di processo dalle acque piovane;
- l'esecuzione di un'analisi di rischio ambientale per identificare e prevenire i casi ove possono verificarsi eventi incidentali di sversamento dei prodotti; in funzione dei risultati dell'analisi di rischio, e in maniera selettiva, la preparazione di un calendario degli eventuali interventi e delle azioni correttive;
- la minimizzazione delle tubazioni interrate soprattutto per le nuove costruzioni (ciò potrebbe risultare raramente applicabile agli impianti esistenti);
- l'installazione di una doppia parete per i serbatoi interrati;
- l'esecuzione di procedure per l'ispezione meccanica, il monitoraggio delle corrosioni, la riparazione e la sostituzione di tubazioni deteriorate e di fondi di serbatoi, e l'installazione di protezioni catodiche.

Per monitorare gli aspetti ambientali significativi correlati alla gestione dei rifiuti è utile ricorrere all'indice di recupero rifiuti, pari alla percentuale di rifiuti inviati a recupero rispetto al totale prodotto.

9.2.6 Gestione delle materie prime, dei prodotti finiti e dell'energia

Molti prodotti petroliferi destinati a uso commerciale sono classificati come 'pericolosi' per il trasporto via terra su strada o ferrovia (per esempio GPL, benzine, cherosene, gasoli e olio combustibile). In relazione alla gestione delle materie prime e dei prodotti finiti, gli aspetti che possono avere importanti ripercussioni ambientali negative o positive sono: *a*) la movimentazione esterna via mare e via terra (con autobotti e carri cisterna) di materie prime, additivi, sostanze chimiche e prodotti finiti; *b*) la presenza (e l'eventuale rilascio in condizioni di emergenza) di sostanze pericolose o infiammabili allo stato liquido, stoccate in serbatoi dedicati; *c*) il recupero di materie prime quali condensa, slop e zolfo liquido nel corso del processo di raffinazione; *d*) la realizzazione di prodotti considerati ecologici, in quanto caratterizzati da un contenuto minimo di sostanze inquinanti, quali gasolio a basso tenore di zolfo e benzina a basso contenuto di benzene e aromatici.

Per monitorare gli aspetti ambientali significativi di una raffineria correlati alla gestione delle materie prime e dei prodotti finiti, sono spesso adottati i seguenti indicatori di prestazione: l'indice di recupero delle materie prime, pari alla percentuale di perdite (acqua da materie prime, emissioni diffuse, torcia a gas, fanghi da trattamento effluenti, fondami serbatoi) sul bilancio globale della raffineria, calcolato mensilmente in funzione delle entrate e delle uscite della raffineria; l'indice di conversione di H_2S a zolfo, pari alla percentuale di conversione dell'impianto Claus; l'indice di recupero dello zolfo, che esprime il rendimento delle attività di recupero zolfo, calcolato annualmente in funzione della quantità di zolfo nelle materie prime in ingresso, sui prodotti in uscita e l'efficienza di recupero dell'impianto Claus.

Il miglioramento dell'efficienza energetica nei vari processi riduce il consumo di combustibili con effetto diretto sulla riduzione di tutte le emissioni in atmosfera. Fra le BAT finalizzate al miglioramento dell'efficienza energetica sono comprese:

- la gestione ottimale delle operazioni di combustione, il ricorso a campagne analitiche e di controllo periodiche per il miglioramento della combustione, l'adozione di un sistema di gestione dell'energia come parte del sistema di gestione ambientale;
- l'ottimizzazione del recupero di calore, che si ottiene studiando e attuando la massimizzazione del recupero del calore dei flussi caldi all'interno di un singolo impianto o tramite integrazioni termiche tra i vari impianti. A questo scopo, negli ultimi anni, sono stati compiuti progressi notevoli progettando i sistemi in maniera tale da bilanciare, in via ottimale, gli investimenti richiesti per l'integrazione termica con i risparmi ottenuti dal recupero di calore. In particolare il metodo noto come *pinch analysis* (Linhoff e Flower, 1978; Smith, 2000) risulta essere un valido strumento per tali scopi. Qualora possibile risulta utile, dal punto di vista del risparmio energetico, il recupero di calore dai prodotti provenienti dall'unità di distillazione, inviandoli caldi direttamente in carica alle altre unità di processo a valle della distillazione stessa. Ciò risulta ovviamente più efficace che raffreddare prima i prodotti per lo stoccaggio e successivamente inviarli in carica alle altre unità di processo. È altresì evidente che ogni azione di risparmio energetico determinerà anche un impatto positivo sull'ambiente, perché riducendo il carico termico

al forno si riducono contemporaneamente anche le emissioni;

- la valutazione della fattibilità dell'applicazione di efficienti tecniche di produzione di energia come utilizzo di turbine a gas con caldaie a recupero di calore, preriscaldamento dell'aria di combustione, attuazione di impianti a ciclo combinato di generazione/cogenerazione di potenza, sostituzione delle caldaie e dei forni inefficienti con altri efficientemente progettati e funzionanti. Per questi interventi si dovrebbero esaminare: la fattibilità tecnica nell'ambito della configurazione operativa e produttiva della raffineria, le dimensioni delle nuove attrezzature e gli spazi necessari alla loro installazione, la durata restante dell'investimento, l'effettivo aumento di efficienza energetica e la corrispondente riduzione di emissioni ottenibile, in modo da valutare i costi e i reali benefici ambientali;
- l'ottimizzazione del trasferimento di calore e del recupero termico nel treno di scambiatori, per il preriscaldamento del greggio, anche mediante l'utilizzazione di specifici prodotti 'antisporcamento' negli scambiatori, nei forni e nelle caldaie. In molti casi, questi prodotti producono anche un allungamento del ciclo operativo degli scambiatori, prevenendo depositi e otturamento dei tubi degli scambiatori, riducendo le perdite di carico e pressione e migliorando allo stesso tempo il fattore di servizio dei vari scambiatori;
- la riutilizzazione dell'acqua di condensa;
- l'utilizzazione della torcia solo durante le operazioni di avviamento e fermata e in situazioni di emergenza;
- l'ottimizzazione delle operazioni del forno, e quindi dell'efficienza di combustione, attraverso un controllo tecnicamente avanzato delle diverse variabili operative (come il rapporto aria/combustibile). Il monitoraggio continuo della temperatura e dell'ossigeno nei fumi è da considerarsi la BAT per la combustione: i forni e le caldaie possono infatti raggiungere tipicamente efficienze termiche superiori all'85%; qualora fosse applicato il preriscaldamento dell'aria di combustione e/o la temperatura di uscita dei fumi fosse mantenuta a un livello prossimo a quella del punto di inizio condensazione, l'efficienza termica potrebbe raggiungere livelli del 90-93%.

9.2.7 Monitoraggio

Data la complessità delle raffinerie in termini sia di impianti sia di prodotti utilizzati, è elemento essenziale per una corretta gestione ambientale l'attuazione di un adeguato sistema di monitoraggio per il controllo delle emissioni. Le singole raffinerie pertanto utilizzano, in relazione alla specificità dei propri sistemi di gestione, particolari procedure di determinazione, gestione, controllo e documentazione dei dati sulle emissioni.

Il monitoraggio delle operazioni e delle emissioni prodotte è un'attività fondamentale per controllare le operazioni delle singole unità, le emissioni prodotte e i risultati ottenuti e compiere le eventuali azioni correttive, per assicurare il rispetto dei limiti di legge e la conformità con audit e verifiche ambientali, per selezionare o progettare tecniche che migliorino le prestazioni ambientali. Un sistema di monitoraggio deve quindi fornire risultati accurati e validi in quanto tali informazioni sono la base per prendere le corrette decisioni operative e tecniche, evitando soluzioni errate o non adeguate. Il monitoraggio dovrebbe essere effettuato in particolare durante le attività iniziali di avviamento degli impianti, durante le normali operazioni e durante le fermate o in condizioni anomale.

Dal punto di vista della metodologia adottata, il monitoraggio utilizzabile in una raffineria può essere: *a*) strumentale diretto e continuo del parametro d'interesse, tramite analizzatori installati sui camini attraverso campionamento e analisi in linea (l'utilizzo di questa tecnica è indicato nei casi in cui vi siano alti flussi volumetrici associati a elevate variazioni delle concentrazioni dei contaminanti presenti); *b*) indiretto tramite la correlazione tra alcuni parametri chimico-fisici di processo controllati continuamente e le emissioni a essi correlate (anche questa tecnica viene diffusamente adottata nei casi di flussi volumetrici, alti o bassi, associati a variabilità delle concentrazioni dei contaminanti); *c*) strumentale diretto di tipo discontinuo, che si effettua normalmente tramite misure periodiche su ridotta base temporale (per esempio, analisi di laboratorio su campioni prelevati ai camini), per verifiche saltuarie di emissioni poco variabili; *d*) indiretto basato sull'utilizzo di fattori di emissione (è una forma di controllo indiretto spesso usata *ex post* per tecniche di valutazione a consuntivo).

Ognuno di questi sistemi comporta vantaggi e svantaggi tecnici, gestionali e di costo e quindi viene adottato di volta in volta per soddisfare uno specifico caso o situazione impiantistica e tenendo conto del reale rischio ambientale nel territorio, conseguente all'emissione dello specifico contaminante. Il monitoraggio continuo non è sempre e necessariamente più attendibile e più accurato delle altre tecniche. Infatti vi sono molteplici fattori, condizioni e situazioni impiantistiche di installazione e di gestione che influenzano e rendono particolarmente delicato l'uso degli analizzatori in continuo, i quali richiedono costante manutenzione specialistica, calibrazione, pulizia e validazione. Negli stabilimenti con molteplici unità, come le raffinerie, viene frequentemente adottato un sistema di monitoraggio basato sulla combinazione delle tecniche sopraindicate, di cui si dà una breve descrizione.

Monitoraggio in continuo. È tipicamente adottato per quelle unità in cui la notevole entità degli effluenti gassosi (fumi) e le conseguenti emissioni fluttuano notevolmente in seguito a variazioni, poco prevedibili, qualitative e quantitative nei combustibili utilizzati o nella carica. Un esempio di applicazione è quello per la misura delle concentrazioni di SO_x, NO_x e polveri negli impianti di combustione con potenza termica nominale superiore a 300 MW. Il monitoraggio in continuo può anche essere preso in considerazione, in alternativa al monitoraggio indiretto tramite correlazione, per l'unità FCCU o per l'impianto Claus, che pure rispondono al suddetto criterio generale.

Monitoraggio indiretto. Si basa sulla misurazione strumentale in continuo di uno o più parametri chimico-fisici di processo al quale, o ai quali, è correlabile, con le necessarie ripetitività, accuratezza e precisione, il valore del parametro che si intende controllare. In una unità di processo, infatti, vengono generalmente monitorati una serie di parametri come temperatura, pressione, portate dei fumi, densità e composizione dei prodotti e dei flussi. Questi dati, insieme a quelli sulla composizione e sulla qualità dei combustibili utilizzati, si correlano bene con le concentrazioni e i quantitativi dei contaminanti emessi. Il monitoraggio indiretto, qualora venga utilizzato un software accurato, attendibile, appropriato alla specifica condizione di impianto e convalidato da periodici dati e verifiche di impianto, risulta avere un grado di accuratezza confrontabile con quello del monitoraggio continuo. Inoltre, presenta anche dei benefici come quello di non comportare i problemi del fuori servizio degli analizzatori, di non essere influenzato dallo sporcamento degli stessi, di non richiedere frequenti calibrazioni e manutenzioni. Ovviamente l'utilizzo del sistema indiretto risulta particolarmente utile e appropriato quando viene applicato a quelle unità di processo nelle quali i dati raccolti sono adeguati e accurati. Una valida applicazione del sistema indiretto è quella di monitorare le emissioni dei fumi dai camini degli impianti di combustione correlandole alla qualità e alla quantità del combustibile bruciato. Per esempio, il contenuto di zolfo nel combustibile (che è facilmente ottenibile con analisi di laboratorio con una buona accuratezza) e la quantità del combustibile bruciato sono indicatori delle emissioni totali di SO_x accurati almeno quanto ogni altro sistema di monitoraggio in continuo.

Monitoraggio strumentale di tipo discontinuo. È utilizzato per verifiche saltuarie di emissioni sostanzialmente poco variabili, di entità tale da contribuire solo marginalmente alla emissione dell'intero impianto e da non produrre significativi effetti ambientali locali o, infine, di entità talmente piccole che sono più attendibili le misure ottenute tramite campagne *ad hoc* basate su accurati campionamenti e analisi di laboratorio effettuate da personale specializzato.

Monitoraggio indiretto basato su fattori di emissione. È anche possibile l'utilizzo di fattori di emissione, qualora convalidati da campagne di misure non in continuo e concordati con l'autorità competente. In questo caso i quantitativi di contaminanti vengono determinati moltiplicando la concentrazione del contaminante per il volume dei fumi, il quale è a sua volta calcolato tramite la tipica formula CORINAIR (COoRdinated INformation AIR; EMEP/CORINAIR, 2002) o derivato da tabelle appropriate.

Bibliografia generale

Commissione Interministeriale Migliori Tecnologie Disponibili (2004) *Decreto legislativo 372/99 (art. 3, comma 2). Elementi per l'emanazione delle linee guida per l'identificazione delle migliori tecniche disponibili. Categoria IPPC 1.2. Raffinerie di petrolio e gas*.

CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Europe) (1999) *Best available techniques to reduce emissions from refineries*, CONCAWE, Document 99/01.

EPA (Unites States Environmental Protection Agency) (1995) *EPA Office of compliance sector notebook project. Profile of the petroleum refining industry*, Washington (D.C.), EPA/310-R95-013.

Raffineria di Venezia (2003) *Dichiarazione ambientale 2003. Regolamento CE 761/2001 (EMAS*), Mestre, Stamperia Cetid.

Unione Petrolifera (2004) *Relazione annuale 2004*, Roma, UP.

Bibliografia citata

CONCAWE (Conservation of Clean Air and Water in Europe) (2004) *Trends in oil discharged with aqueous effluents from oil refineries in Europe. 2000 survey*, CONCAWE, Report 4/04.

EIPPCB (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau) (2003) *Reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries*.

EMEP/CORINAIR (2002) *Atmospheric emission inventory guidebook.*

Kuznets S. (1955) *Economic growth and income inequality*, «American Economic Review», 45, 1-28.

Linhoff B., Flower J.R. (1978) *Synthesis of heat exchanger networks*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 24, 633-654.

Smith R. (2000) *State of the art in process integration*, «Applied Thermal Engineering», 20, 1337-1345.

Giuseppe Iorio

Eni-HSE

Roma, Italia

10

INDUSTRIA PETROLCHIMICA: PRODOTTI DI BASE E FILIERE PRODUTTIVE

10.1

La grande industria petrolchimica

10.1.1 Evoluzione dell'industria petrolchimica

L'industria petrolchimica è nata nel 1920 negli Stati Uniti, dove la Standard Oil of New Jersey e la Carbide and Carbon Chemical Corporation realizzarono rispettivamente a Bayway (New Jersey) e a Charleston (Virginia occidentale) i due primi impianti per la produzione di alcol isopropilico, ottenuto con il processo all'acido solforico a partire da propilene separato dal gas di raffineria. La **tab. 1** riporta le prime realizzazioni petrolchimiche industriali e l'indicazione degli studiosi che, in precedenza, avevano apportato contributi significativi.

Nel decennio 1920-30 videro anche la luce, sempre negli Stati Uniti, i primi impianti industriali per la produzione di etilene (da etano e propano separati dal gas naturale), del glicole etilenico e dell'ossido di etilene (ottenuti con il processo alla cloridrina), dell'acetone (ottenuto per deidrogenazione dell'alcol isopropilico), dell'alcol etilico sintetico (ottenuto dall'etilene con il processo all'acido solforico), dell'acetaldeide (ottenuta dall'alcol etilico) e dell'idrogeno (ottenuto mediante reforming del gas naturale con vapor d'acqua).

Negli anni 1930-43 furono avviate negli Stati Uniti (essenzialmente per via petrolchimica) e in Europa (essenzialmente per via carbochimica) nuove importanti produzioni industriali, in particolare di prodotti polimerici (resine sintetiche, polimetilmetacrilato, polivinilcloruro, polistirene, gomme sintetiche, nylon, polietilene), destinate a diventare quasi integralmente petrolchimiche (o metanochimiche) nell'ultimo dopoguerra (v. ancora tab. 1; **tab. 2**).

Tuttavia, fino agli anni 1930-40, l'industria petrolchimica interessava ancora pochissime società negli Stati Uniti e, prima della Seconda Guerra Mondiale, era praticamente inesistente altrove. Le ragioni di tale inerzia nella diffusione dell'industria petrolchimica si possono ricercare in primo luogo nel fatto che gli impianti petrolchimici diventano redditizi con produzioni relativamente elevate e che quindi il loro sfruttamento è diventato sempre più conveniente con l'aumentare della domanda e con l'ampliamento del mercato. In effetti, fino agli anni Trenta-Quaranta del 20° secolo, la domanda di mercato rimase limitata in tutti i settori: a quell'epoca, in diversi paesi industrializzati, l'incidenza dell'industria chimica nella formazione del prodotto lordo dell'industria manifatturiera ammontava a poche unità percentuali. Uno sviluppo decisamente più importante si ebbe negli anni Quaranta e, soprattutto, dopo la Seconda Guerra Mondiale, con produzioni su larga scala delle materie plastiche, delle fibre, degli elastomeri e dei detergenti sintetici.

Al periodo tra il 1940 e gli inizi degli anni Cinquanta risalgono i primi processi industriali per la produzione di gas di sintesi e idrogeno da *steam reforming* del metano, di acetilene da metano, di aromatici da frazioni petrolifere, di butadiene da idrocarburi C_4, di resine poliestere sature e insature, di poliuretani, di policaprolattame (Nylon 6), di etilene da *steam cracking* di idrocarburi liquidi leggeri, di aldeidi e alcoli via oxosintesi, di gomma butile, di composti ossigenati da idrocarburi leggeri, di anidride ftalica da benzene, di detersivi sintetici (da dodecilbenzensolfonato), di resine ABS ed epossidiche, di fibre acriliche, di acido tereftalico, di dimetiltereftalato, di polietilentereftalato e di fibre poliestere, di politetrafluoro etilene, di fenolo via cumene (v. ancora tabb. 1 e 2).

Durante l'ultima guerra iniziò e si potenziò negli Stati Uniti anche la produzione di aromatici (BTX, Benzene-Toluene-Xileni) dal petrolio e vennero preparate ingenti quantità di gomme sintetiche SBR (con butadiene ottenuto da alcol etilico; negli Stati Uniti questa materia prima fu interamente sostituita dal *n*-butano e dai *n*-buteni solo nel 1955). La produzione di gomme sintetiche (Buna S e Buna N) si era già sviluppata in Germania (dove il butadiene era ottenuto in buona parte dall'acetilene, via butandiolo) e

tab. 1. Prime produzioni degli attuali derivati petrolchimici e primi processi industriali (Pasquon, 1977; Ullmann, 2003)

Periodo	Prodotto o processo	Prime realizzazioni industriali (lavori precedenti)
1872	Nerofumo	USA (1872, Haworth e Lamb): produzione da metano con il processo Channel
1880	Etilene	USA (1880): produzione di etilene (come sottoprodotto) da cracking di oli in storte
	Etere etilico	USA (1900): produzione a partire da etilene (Cordus, 1540; Frobenius, 1730; Rose, 1800; Boulay, 1809-15; Williamson, 1852-54; Fritzche, 1897)
1913	Ammoniaca	Germania (1913) BASF: sintesi dell'ammoniaca (Haber, Bosch, Mittasch, 1904-08)
1913-20	Cracking per benzine (e olefine come stottoprodotti)	USA (1913-20, Standard Oil; Indian Refining): introduzione dei processi di cracking sotto pressione (Redwood, Dewar, 1889; Burton, Gross); e (Gulf Refining) di un processo di cracking con $AlCl_3$ (McAfee)
1920-29	Prodotti polimerici	Produzione di nuovi prodotti polimerici (v. tab. 2)
	Metanolo	Germania (1923) BASF: produzione da CO e H_2 (Solvay, Slosse, 1898)
	Detersivi sintetici	Germania (1925) BASF (Günther, 1917; Adam, 1913)
1920	Alcol isopropilico	USA (1920, Standard Oil of NJ; Carbide Carbon Chem.): produzione da propilene con processo alla cloridrina (Berthelot, 1855; Carleton Ellis, Cohen, 1920)
1922	Glicole etilenico	USA (1922, Carbide Carbon Chem.): produzione da etilene con processo alla cloridrina (Wurtz, 1856; Carius, 1863; Soc. Anon. d'Expl. et de Prod. Chimiques, 1912; Gomberg, 1919; Brooks, 1920; Curme, Young, 1923)
1923	Etilene	USA (1923, Carbide Carbon Chem.): produzione da etano e da propano (Norton, Andrews, Noyes, 1886; Curme, 1914-16; Linde Air Prod., 1920)
1925	Ossido di etilene	USA (1925, Carbide Carbon Chem.): produzione da etilene via cloridrina (Gomberg, 1919)
1926	Acetone	USA (1926, DuPont): produzione da alcol isopropilico; (Trillat, 1901; Sabatier, Senderens, 1903)
1928-30	Etanolammina	USA (1928-30, Carbide Carbon Chem.; Dow Chem.; Jefferson Chem.): produzione da ossido di etilene e ammoniaca (Reid, Lewis, 1930)
1930-39	Prodotti polimerici	Produzione di nuovi prodotti polimerici (v. tab. 2)
	Idrogeno	Germania (1930); USA (1931, Standard Oil of NJ; Shell, Esso), GB (ICI): produzione di idrogeno mediante steam reforming del metano (Dieffenbach, Moldenhauer, 1909; IG Farben, BASF, 1913-30; Fischer, Tropsch, 1928; Keller, Klemp, 1930; Gluud, 1930). In Germania sono stati utilizzati metano separato dal gas di cokeria e idrocarburi ottenuti dalla idrogenazione del carbone
	Alcol etilico	USA (1930, Carbide Carbon Chem.; Standard Oil; Air Reduction; Shell): produzione da etilene con il processo all'acido solforico (Farady, 1825; Hennel, 1829; Berthelot, 1855; Fritsche, 1897; Plant-Sidwich, 1921; Damiens, 1922-23; Brooks, 1935-39; Metzger, 1935-36; Bliss, 1937). Impianti pilota per la produzione di alcol etilico da etilene avevano funzionato in Europa e in USA negli anni 1917-25
	Glicole e ossido di propilene	USA (1931, Carbide Carbon Chem.): produzione di propilene con il processo alla cloridrina (Wurtz, 1859; Oser, 1860; Krasuskii, 1902; Henry, 1903; Burdic,1926; IG Farben, 1927)
	Acetato di vinile	Canada (1933, Canadian Electroprod., Shawinigan): produzione di C_2H_2 e CH_3COOH in fase liquida (Cons. Elektrochem., 1924-29; Skirrow e coll., 1927-32; Weibezahn, 1933-34) e in Germania (Hoechst) da C_2H_2 e CH_3COOH in fase vapore (Baum e coll., 1928-31)
	Anidride acetica	Germania (1933); USA (1934, processo Benson): produzione mediante ossidazione di CH_3CHO
	Acido cianidrico	Germania, BASF e IG Farben (1927): produzione con il processo Andrusow

segue tab. 1

Periodo	Prodotto o processo	Prime realizzazioni industriali (lavori precedenti)
	Gas di sintesi	Romania (1935): produzione di gas per la sintesi di ammoniaca mediante steam reforming del metano con il processo Fauser
	Formaldeide e metanolo	USA e Canada (1935-36; Cities Service Oil): produzione mediante ossidazione di gas naturale (Blair, Wheeler, 1922; Walzer, 1935; Cities Service Oil). USA: produzione di CH_2O per ossidazione di CH_3OH con catalizzatori a base di ossidi metallici (Adkins, Peterson, Mehari, Bakelite, 1927-33)
	Idrocarburi sintetici	Germania (1936): produzione da CO e H_2. Sintesi di Fischer-Tropsch. Sabatier-Senderens, 1902; Mittasch, 1913-14; Bahr, 1933
	Cloruro di vinile	USA (1936-38, Carbide Carbon Chem.): produzione per decomposizione del dicloroetano (Liebig, Regnault, 1835; Blitz, 1902-04; Smolenski, 1927; Carbide Carbon Chem., 1927; ICI, 1930; IG Farben, 1930)
	Polietilene BD	Gran Bretagna (1939) (v. tab. 2)
	Cloruro di etile	USA (1939, Ethyl Corporation): produzione da C_2H_4 e HCl (Rouelle, 1759; Woulfe, 1767; Bayer, 1921; Berl Bitter, 1924; Carbide Carbon Chem., 1924; Hoffmann, Wulff, 1929)
1940-45	Prodotti polimerici	Produzione di nuovi prodotti polimerici (v. tab. 2)
	Gas di sintesi	USA e Canada (1941, processo ICI): produzione di gas per la sintesi dell'ammoniaca mediante reforming con vapore di gas naturale
	Butadiene	USA (1941, Carbide Carbon Chem.): produzione da alcol etilico e acetaldeide (Ostromislensky, Maximov, 1915-25; Whitby, 1940). USA (1943, Standard Oil NL): produzione da *n*-buteni (Mattew e coll., 1910-12; IG Farben, 1926-38; Standard Oil NL 1936; Grosse, Morrel, Mavity, 1940; Grosskyusky, Roh, Hoffmann, 1941). USA (1944-45, Houdry): produzione da *n*-butano (Norcon, Andrexs, Noyes, 1886). Europa: nello stesso periodo il butadiene veniva prodotto da acetilene (Germania, dal 1932) e da alcol (URSS – dal 1929 – e, in piccole quantità, in Italia)
	Composti aromatici; reforming per benzine	USA (1940, Pan Amer. Refining): produzione di composti aromatici (BTX) dal petrolio con il processo Kellogg di reforming (Esso Res., Standard Oil Ind., Kellogg, Wheeler, 1934)
	Acetilene	Germania (1940): produzione da metano con il processo all'arco elettrico (Berthelot, 1882; Curme, 1914-16)
	Cracking per benzine (e olefine come sottoprodotti)	USA (1942): processo di cracking catalitico a letto fluido (FCC). USA (1943, Socony Mobil Oil): processo di cracking catalitico a letto mobile (TCC).
	Etilene	Gran Bretagna (1942): produzione mediante steam cracking di idrocarburi liquidi leggeri.
	Composti ossigenati	USA (1945, Celanese): produzione di CH_2O, CH_3OH, CH_3CHO, ecc. mediante ossidazione non catalitica di frazioni idrocarburiche leggere (Cities Service Oil; Wiezevich, Frolich, 1934; Pease, Munro, 1934)
1946-50	Prodotti polimerici	Produzione di nuovi prodotti polimerici (v. tab. 2)
	Ossido di etilene	USA (Union Carbide; Allied Chem.); Gran Bretagna (Distillers); Germania (IG Farben); Francia (Naphtachimie); Belgio (Soc. Chimique): produzione mediante ossidazione catalitica dell'etilene (Letort, Soc. Française de Catalyse Généralisée, 1931-32; Union Carbide, 1941; Shell, 1946-47)
	Anidride ftalica	USA (1946, Oronite): produzione da *o*-xilene (Craver, 1923; Buylla, Pertierra, 1933; Parks, Allard, 1939)
	Detersivi sintetici	USA (1946): produzione di dodecilbenzensolfonati da benzene e dodecene per usi domestici

segue tab. 1

Periodo	Prodotto o processo	Prime realizzazioni industriali (lavori precedenti)
	Alcol etilico	USA (1948, Shell): produzione mediante idratazione catalitica dell'etilene (Shell, 1945)
	Glicerina	USA (1948, Shell): produzione da propilene via cloruro di allile (Berthelot, DeLuca, 1856; Heinemann, 1913; Shell, 1937-43; Groll, Hearne, 1939; Williams, 1941; IG Farben, 1943; Fairbairn e coll., 1947)
	Platforming	USA (1949, Old Dutch Ref. ora Marathon Oil): processo platforming della UOP per la trasformazione di nafteni in aromatici e la isomerizzazione di idrocarburi aromatici
	Acido tereftalico e dimetiltereftalato	USA (1950, DuPont; Amoco); Gran Bretagna (ICI); Germania (BASF): produzione di acido tereftalico e di dimetiltereftalato da *p*-xilene (DuPont, 1949)
1951-55	Prodotti polimerici	Produzione di nuovi prodotti polimerici (v. tab. 2)
	Solfuro di carbonio	USA (Pure Oil; Food Machinery and Chem.): produzione da metano e zolfo (De Simo, 1940; Rakovskii, Kamneva, 1940; Thacker, Miller, Pure Oil, 1943-49; Bacon, 1945; Barium Production, 1946; Folkins e coll., 1950; Forney, Smith, 1951; Nabor, Smith, 1953)
	Fenolo	USA e Canada (1952-54), Shawinigan Chem.; British Amer. Oil, Barrett): produzione di fenolo via cumene (Aller e coll., 1949; Hawkins e coll., 1950; Joris e coll., 1952; Hercules Distillers)
	Acido acetico	USA (1952, Celanese): produzione mediante ossidazione catalitica in fase liquida di *n*-butano (Burwell, 1934; Dreyfus Celanese, 1939-40; Farmer, 1942-51; Bolland, 1945-50; George, 1946; Shaw, 1946; Grosse, Snyder, 1950; Bateman, Morris, 1953; Morgan, Robertson, 1954; Habeshaw e coll., 1954)
	Acroleina	USA (1952, Celanese): produzione da propilene (Ellis Furster Co., 1939; Celanese, 1945; Hearn, Adams, 1948; Gooding, Hadley, 1949; Detting, Skey, 1962; Bataafsche Petr. Maatschappij, 1952)
	Acetilene	USA (1951, Wulff Process): produzione mediante pirolisi di idrocarburi leggeri con il processo Wulff (Wulff, 1930-32; Hasche, 1926-52; Fischer e coll., 1934). Germania (1953, BASF): produzione da metano con il processo autotermico Sachsse (McLeod, 1866; Jungfleisch, 1880; Sachsse, 1949; Bartholomé, 1954)
1956-60	Gas di sintesi	USA (1953, Kellog): sviluppo dei processi di reforming di metano con vapore a pressione superiore a 5 atm e (1954, Texaco) produzione mediante ossidazione di idrocarburi con O_2 sotto pressione. In precedenza processi simili ma operanti a pressione atmosferica erano impiegati in Europa e negli USA (Padovani, Schiler, Bartholomé, Koch, Fauser, Linde-Karwat)
	Prodotti polimerici	Produzione di nuovi prodotti polimerici (v. tab. 2)
	Acetaldeide	Germania (1960, Wacker-Hoechst): produzione mediante ossidazione catalitica dell'etilene (Phillips, 1894; Smidt e coll., 1959-62)
	Acrilonitrile	USA (1960, Standard Oil of Ohio: SOHIO): produzione mediante ammonossidazione catalitica del propilene (Allied, 1947; Cosby-Allied, 1949; Idol jr., 1959; Veatch e coll., 1960)
	Acido acetico	Germania (1960, BASF): produzione da CO e CH_3OH ad alta pressione (BASF, 1913; Dreyfus, 1929; DuPont, 1932; Patterson, 1932; Reppe, 1940-49; BASF, 1952
	Detersivi biodegradabili (LAS)	Gran Bretagna (1958): produzione di alchilbenzensolfonati a catena lineare
	Glicerina	USA (1960, Shell): produzione da propilene via acroleina e H_2O_2 (Ballard e coll., 1949; Mugdan, Young, 1949; Payne, 1958-59; Schaer, 1958; Hearne e coll., 1959)
1961-65	Isoprene	USA (Shell): produzione da isopentani (Digiacomo e coll., Houdry, 1961)
	Prodotti polimerici	Produzione di nuovi prodotti polimerici (v. tab. 2)
	Etilene, propilene, butadiene	Europa. Giappone: sviluppo dei processi di steam cracking di virgin naphtha per la produzione di olefine e diolefine leggere

segue tab. 1

Periodo	Prodotto o processo	Prime realizzazioni industriali (lavori precedenti)
	Naftalina e benzene	USA (1961, Ashland Oil and Refining: processo Hvdeal; Sun Oil; Tide Water Oil; Collier Carbon and Chem.; Monsanto; Dow; Crown Central Petrol: processo Detol-Houdrv; Union Oil of California: processo Unidak)
	Caprolattame	Italia (1962, SNIA-Viscosa): produzione di caprolattame da toluene (IG Farben, 1940; SNIA-Viscosa, 1958-60, Muench, 1962)
	Alcoli lineari	USA (1962, Continental Oil): produzione di alcoli lineari da etilene con il processo Ziegler (Ziegler e coll., 1954)
	Cloruro di vinile	USA e Francia (1964-65; Goodrich; PPG; Fluor; Monsanto; Stauffer; Rhone-Poulenc): produzione mediante ossiclorurazione di C_2H_4 con HCl (Edwards, Weaver, 1965)
	Isoprene	USA (Goodvear-Scientific Design): produzione da propilene (Mayor e coll., 1958; Anhorn e coll., 1960-61; Osterhof, 1965)
	Acetato di vinile	USA, Europa (diverse società, a partire dal 1965): produzione da etilene, acido acetico e aria (Smidt e coll., 1959; Moisseev e coll., 1960; ICI, 1960-63; Nat. Distillers, 1960-63; Hoechst, 1961; Shell, 1962; Bayer, 1963; Grace; Wacker; BASF; Monsanto; Rhone-Poulenc, 1963; Asahi, Kasei, Kogzo, 1963)
	Urea	Italia (1967, ANIC): produzione con il processo Snamprogetti (Guadalupl, Zardl, 1965)
1966-73	Isoprene	URSS (1966): produzione da isobutilene e formaldeide (Avatl, Giraud, 1961)
	Metanolo	Gran Bretagna (1866, ICI): produzione da CO e H_2 con il processo ICI a bassa pressione
	Acido acetico	USA (1970, Monsanto): produzione da CH_3OH e CO a bassa pressione (von Kutepow e coll., 1965; Pauler, Roth, 1968)
	Ossido di propilene	USA (1969, Oxirane-Halcon; Atlantic Richfield): produzione mediante ossidazione del propilene con idroperossidi (Sheng, Zatacek, 1967; Landau, 1967)
	Acido acrilico ed esteri acrilici	USA (1969), Union Carbide e successivamente Giappone, Gran Bretagna (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo; Distillers, Mitsubishi, Petrochem.; Tovo Soda): produzione mediante ossidazione catalitica del propilene (Shell, 1964; Hirai, 1969; Nakatani, Tovo Soda, 1970)
	Polimeri per applicazioni speciali	(v. tab. 2)
	Isoprene	Italia (1972, ANIC): produzione da acetilene e acetone con il processo Snamprogetti (Bayer, 1910; Weizmann, 1953; Taylor, Shenk, 1961; De Maldè, Di Ciò, Massi Mauri, 1964)
	MTBE (metil-*ter*-butiletere)	Italia (1973, Snamprogetti – ANIC) (Henry, 1904)
	Polimeri per applicazioni speciali	(v. tab. 2)
1974-2000	Metilmetacrilato	Giappone (1984) – Sumitomo Mitsubishi – Metilmetacrilato da isobutene o isobutanolo
	Dimetilcarbonato	Italia (1984) – Enichem – Dimetilcarbonato da metanolo e CO (Romano, 1980)
	Benzine e BTX	Nuova Zelanda (1986) – Mobil – Processo MTG per benzine e BTX da metanolo (Meisel, Mc Cullough, Lechthaler, Weisz)
	Cicloesanossima	Italia (1994) – Enichem – cicloesanossima da cicloesanone, NH_3 e H_2O_2, con Ti-silicalite (Soffia, 1986)
	Polimeri per applicazioni speciali e polimeri a funzione d'uso	(v. tab. 2)

tab. 2. Prime produzioni industriali dei prodotti polimerici (Pasquon, 1977; Ullmann, 2003)

Periodo	Prodotto o processo	Prime realizzazioni industriali (lavori precedenti)
1869	Celluloide	USA: Manuf. Corpo (Braconnat, 1833; Schönbein, 1845; Pakes, 1855-65; Abel, 1866; Fill. Hyatt, 1864)
1889	Fibre artificiali (Rayon Chardonnet)	Francia: Chardonnet (Audemars, 1955; Swann, 1883-84; Chardonnet, 1884)
1898	Fibre artificiali (Rayon Cuproammoniacale)	Germania: Vereinigte Glanzstoff Fabr. (Schweitzer, 1857; Weston, 1882; Despaissis, 1890)
1904	Galalite	Germania: Galatith Gesel. (Krische, Spitteler, 1897)
1905	Fibre artificiali (Rayon Viscosa)	Gran Bretagna: Courtaulds (Cross, Bevan, Beadle, 1893; Topham, 1892-1902; Muller, 1903)
1909	Resine fenolo-formaldeide (Bakelite)	USA: Baekeland, Gen. Bakelite (Baeyer, 1872-92; Henschke, 1905; Story, 1906; Baekeland, 1907-09)
1910	Acetato di cellulosa	Germania: Bayer (Schutzenberg, 1865-69; Franchimont, 1879; Cross, Bevan, 1894)
1914	Fibre artificiali (triacetato di cellulosa)	USA: Lustrom (Miles, 1903; Bayer, 1906). La produzione di fibre al triacetato, iniziata nel 1914, è stata presto interrotta, per essere ripresa nel 1954
1915	Gomma sintetica [poli(2,3-dimetilbutadiene]	Germania: Bayer, BASF (Kondorow, 1900; Harries, 1900-10; Hoffmann, 1910; Earle, Kyriadikes, 1911)
1914-16	Poliesteri	Germania: produzione di polimeri gliceroftalici e di poliesteri insaturi utilizzati per rivestimenti (Berzellus, 1847; Lorenzo, l863; Krant, 1869; Vurlander, 1894; Blaise, Marcilly, 1904; General Electric, 1910-12)
1916	Fibre di vetro	Germania (Riva, 1713; Drummond, Librey, 1893; Pacsinsky, 1908)
1916-19	Resine cumarone-indene	Germania: Rutgerswerke. USA: 1919, Barrett (Kraemer, Spilker, 1890; Gluud, Breuer, 1918; Sperr, Darin, 1918-19)
1919-20	Fibre artificiali (diacetato di cellulosa)	Gran Bretagna: Dreyfus (Miles, 1903; Bayer, 1906)
1920	Cellofan	Francia: Cellophane France (Cross, Bevan, 1892; Stearn, 1898; Brandenberg, 1911)
1924	Resine ureiche	Austria: Kunstharz Fabrik (Ludy, 1889; Hemmelmayr, 1891; Goldschmidt, 1896; Einhorn, Hamburger, 1908; John, 1918; Poilak e coll., 1924)
1926	Resine alchidiche	USA: General Electric (Berzelius, 1847; Schaal, 1884-86; Smith, 1901; Freldberg, 1910; Callahan e coll., 1910-25; Kienley, Hovey, 1921-23)
1925-28	Acetato di polivinile	Canada: Shawinigan Chem. e USA: Union Carbide (Klatte, 1912-13). Piccoli quantitativi di adesivi a base di acetato di polivinile erano stati prodotti in Germania nel 1916-18
1928	Polimetilmetacrilato	Germania: Rohm und Haas (Röhm, 1900-28)
1929	Polisolfuri (Thiokol)	USA: Thiokol Chem. (Patrick e Mnookin, 1927)
1927-31	Polivinilcloruro (PVC)	Germania: IG Farben. USA: Union Carbide (Regnault, 1831; Baumann, 1872; Klatte, Rollett, 1913-17; Ostromislensky, 1913)
1931	Poli(2-cloro-butadiene) (Neoprene)	USA: DuPont (Neuland, 1920-30; Carothers, Williams, Collins, Kirby, 1931).
1932	Polistirene	Germania: IG Farben (Simon, 1839; Blyth, Hofmann, 1645; Berthelot, 1866). Un piccolo impianto della Naugatuck Chem. (USA) aveva funzionato nel 1925
1932-34	Gomme sintetiche: polibutadiene; copolimeri butadiene-stirene (Buna S)	URSS (1932): produzione di polibutadiene con iniziatore al sodio (Williams, Greville, 1860; Bouchardat, 1879; Wallach, 1877; Tilden, 1892; Harries, 1900-10; Lebedev, 1910; Matthews, Strange, 1910; Hoffmann, 1910; Bayer, 1910-12; Davld, Spence, 1910-12; Holt, 1913; Ostromislensky, Maximov, 1923). Germania (1934), IG Farben: produzione di Buna S mediante polimerizzazione in emulsione e con iniziatori radicalici (Tschunkur, Bock, 1933)

segue tab. 2

Periodo	Prodotto o processo	Prime realizzazioni industriali (lavori precedenti)
1935-39	Resine melamminiche	Svizzera: Ciba; USA: American Cyanamid; Germania: Henkel (Hentrlch, Kohler-Henkel, 1935; Widmer-Ciba, 1935; Zerwech IG Farben, 1936)
	Alcol polivinilico	Germania; USA: (1939) DuPont (Haehnel, 1924; Staudinger, Frey, Starck, 1927; Hermann, Haehnel, Berg, 1927-38)
1936	Poliisobutilene (Oppanol)	Germania: IG Farben (IG Farben 1934-36; Waterman, Over, Tulleners, 1934)
	Resine acriliche	USA: DuPont (Linnemann, 1872; Caspary, Tollens, 1873; Fittig, Paul, 1877)
	Copolimeri butadiene-acrilonitrile (Buna N)	Germania: IG Farben (Konrad, Tschunkur, 1934-38)
1939	Polietilene (bassa densità)	Gran Bretagna: ICI (Gibson, Fawcett, 1933-35; Perrin, Paton, Willlams, 1935)
1940	Resine e fibre poliammidiche (Nylon)	USA: DuPont (Gabriel, Maas, 1899; Carothers e coll., 1928-40)
1941-42	Resine poliestere sature e insature e poliestere rinforzate	USA: Pittsburg Plate Galss. US Rubber; American Cyanamid (Berzelius, 1847; Bemmeln, 1856; Lorenzo, 1863; Krant, 1869; Vorlander, 1894; Blaise Marcilly, 1904; Kienle, Carothers, 1923-30; Bradley e coll., 1938-40; Ellis, 1936-40)
1941	Policaprolattame (Nylon 6)	Germania: IG Farben (Gabriel, Mass, 1899; Braun, 1907; Schlack, 1943)
	Poliuretani a base di poliesteri	Germania: IG Farben; Bayer (Wurtz, Hoffmann, 1849; Liebig, Wöhler, 1851; IG Farben, Bayer, 1937)
1943	Copolimeri isobutilene-isoprene (gomma butile)	USA: Standard Oil of NJ (Butlerow, 1877; Thomas, Spark, 1937-40)
	Siliconi	USA: Dow Corning Glass (Kipping, 1900-40; Corning Glass, 1933; Rochow, 1940-45; Andrianov, Hyde e coll., 1945)
1946	Resine ABS	USA: US Rubber (Daly, 1945 e succ.)
1947	Resine epossidiche	Svizzera: Ciba; USA: Shell; DuPont (IG Farben, 1934-38: Castan De Trey, 1936-43; Grenlee, 1939; Batzer e coll., 1943; Devoe, Reynolds, 1945)
	Fibre acriliche (Orlon)	USA: DuPont (Brev. tedeschi, 1920; IG Farben, 1938)
1949-50	Fibre poliestere-polietilentereftalato-Terilene-Dacron	Gran Bretagna: ICI, Calico Printers; USA: DuPont (Carothers, Hill, 1932; Whinfield, Dickinson, 1941)
1950	Politetrafluoroetilene (Teflon)	USA: DuPont (Ruff, Bretschneider, 1933; Plunkett, 1938)
1952-54	Resine poliuretaniche espanse flessibili	Germania: Bayer; USA: DuPont (Hochtlen, 1952)
1954-55	Fibre al triacetato di cellulosa	USA, Canada, Gran Bretagna: Celanese, Courtaulds; Francia e Germania: Rodiaceta; fibre al triacetato di cellulosa erano già state prodotte nel 1914
1957	Polietilene ad alta densità (Marlex)	USA: Phillips (Clark e coll., 1956)
	Poliformaldeide (Delrin)	USA: DuPont (Staudinger, 1932-33; Austin, Frank, 1942; McDonald, 1956-58)
1956-58	Polietilene ad alta densità (Ziegler)	USA; Europa (Ziegler e coll., 1953-55)
1957	Polipropilene isotattico (Moplen, Meraklon)	Italia: Montecatini (Natta e coll., 1954 e succ.)

segue tab. 2

Periodo	Prodotto o processo	Prime realizzazioni industriali (lavori precedenti)
1958	Copolimeri etilene propilene (gomme EP e EPDM)	Italia: Montecatini (Natta e coll., 1955 e succ.)
1957-61	Poliuretani a base di polieteri	Germania, USA (DuPont): produzione di resine poliuretaniche a base di polieteri (Barringer, 1956; Davis, Frisch e coll., 1957; Hill e coll., 1959; Farkas e coll., 1959; Helss e coll., 1954-61; Windemuth e coll., 1960; Hostettler Cox, 1960; Saunders e coll., 1961)
1958	Poliossietileni ad alto p.m.	USA: Union Carbide (Wurtz, 1859-63; Staudinger, Lohman, 1933; St Pierre, Price, 1956; Hill e coll., 1958)
	Policarbonati (Makrolon)	Germania: Bayer (Birnbaum, Lurie, 1881; Einhorn, 1898; Bishoff, Von Hedenstroem, 1902; Schnel, 1956)
	Fibre elastiche (Spandex)	USA: DuPont, Uniroval (Windemuth, 1952-53)
1959-62	Poliisoprene 1,4-*cis*	USA: Shell (1959) Goodyear, Firestone (Horne, 1956; Staveley, 1956; Saltman, 1958; Stearns, Foreman, 1959; Tobolsky, Rogers, 1959)
1960-62	Polibutadiene 1,4-*cis*	USA: Phillips (1960), Goodyear Amer. Rubber, Gcodrich-Gulf; Texas, US Chem. (Zelinski, Smith, 1956; Marullo, Longiave e coll., 1959-61; Porter, Ballas, 1959; Tucker, 1959; Gippin, 1862)
1960	Polietilene ad alta densità	Giappone: Standard Oil Ind. (Petrers, Evering, 1953; Roebuck, Zletz, 1954)
1962	Polivinilfluoruro	USA: DuPont
	Poliallomeri (propilene-etilene)	USA: Eastman Kodak (Natta e coll., 1955 e succ.)
1964	Copolimeri etilene-acetato di vinile	USA: DuPont
	Poliionomeri (Surlyn)	USA: DuPont e Union Carbide (Bonotto, Purcel, 1965; Rees, Vaughan, 1963-65)
1965	Poli(4-metil-pentene-1)	Gran Bretagna: ICI (Natta e coll., 1955)
	Polibutene-1	Germania: Chemische-Werke Hols; USA: Petrotex-Mobil (Natta e coll., 1955 e succ.)
1966	Poliammide alifatico-aromatica	USA: Dynamit Nobel
1967	Poliammide 12	Germania: Chemische-Werke Hols
1970	Poliammide 6/12	USA: DuPont
1970-71	Politetrametilentereftalato	USA: Celanese, Eastman Kodak, General Electric
1966-72	Leghe di polimeri	USA (1966): Marbon, lega ABS-PVC e lega ABS-policarbonato; (1966) General Electric, lega PPO-polistirene; Giappone (1971-72) TEIJIN, lega polietilene-policarbonato
1967-73	Copolimeri vari	Germania (1967) – BASF: stirene-acrilonitrile modificato con un estere acrilico; USA (1968) – SOHIO: acrilonitrile-butadiene modificato con metilmetacrilato; USA (1969) – DuPont: copolimero dell’acido perfluorosolfonico; USA (1969) – American Cyanamid: metilmetacrilato-stirene-acrilonitrile; USA (1970) – DuPont: etilene-tetrafluoroetilene; USA (1970) – Monsanto: metacrilonitrile-stirene; USA (1970) – Copolymer Rubber Chem.: stirene-acrilonitrile-EPDM; Giappone – Mitsui Toatsu Chem.: stirene-etilene-propilene; USA – Showa Denko: acrilonitrile-stirene-polietilene clorurato; USA (1971) – Allied: etilene-clorotrifluoroetilene; USA (1973) – DuPont: tetrafluoroetilene-perfluorovinilpropiletere

segue tab. 2

Periodo	Prodotto o processo	Prime realizzazioni industriali (lavori precedenti)
1964-75	Polimeri per applicazioni speciali	USA (1964) – General Electric; poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenossido) (Hay e coll., 1959); USA (1964-65) – DuPont: poliimmide (Edwards, Robinson, 1955-59; Endry, 1963); USA (1964) – Whittaker: polibenzimidazolo (Brinker, Robinson, 1959; Vogel, Marvel, 1961); USA (1965) – Union Carbide: polisolfoni (Carothers, 1929; Bugel, Walton, 1965; Johnson e coll., 1967); USA (1965) – Union Carbide: poli(*p*-xilileni) (Gorham); USA: fibre al carbonio; USA – DuPont: fibre e materie plastiche poliammidiche aromatiche (Aramid); USA (1967) – 3M: poli(arilsolfone) (Vogel, 1967); USA (1968) – Phillips Petr.: poli(fenilensolfuro) (Macallum, 1948; Lenz e coll., 1962); USA (1969) – Midlond Silicanes: poli(*p*-fenilfenolo); USA (1970) – Carborundun: poli(*p*-ossibenzoato) (Fischer, Freudenberg, 1910; Economy e coll., 1970); USA (1971-72) – Amoco e Germania (1972) – Bayer: poliidantoina; USA (1972) – DuPont; poliesteri elastomerici; Gran Bretagna (1973) – ICI: polieterosolfoni; Giappone (1972) – Sumitomo Chem: poli(2,6-dimetil-3,4-fenilenossido)
1976-2000	Polimeri per applicazioni speciali e polimeri a funzione d'uso	Polimeri semiconduttori. Polimeri per alta temperatura. Cristalli liquidi polimerici. Polimeri aventi funzioni sensoriali (sensibili a sollecitazioni meccaniche, luminose, campi elettrici e magnetici, variazioni di temperatura, conposizione chimica) per applicazioni biomediche (gel polimerici per muscoli artificiali e bioreattori). Polimeri che sostituiscono rame e alluminio in applicazioni elettriche. Polimeri ferroelettrici. Compositi a base di fibre e ceramici per l'ingegneria civile. Fibre ad alta resistenza

nell'URSS (dove il butadiene era ottenuto da alcol etilico di fermentazione). In questo periodo i forti incrementi di consumo di fertilizzanti azotati furono accompagnati – e favoriti – dall'introduzione di impianti di sintesi di ammoniaca con potenzialità sempre maggiore e dal perfezionamento dei processi di steam reforming del gas naturale, nei quali la pressione di esercizio fu progressivamente aumentata fino a raggiungere i 3,5 MPa. Sul finire degli anni Cinquanta la ICI realizzò il processo di steam reforming della *virgin naphtha*.

A partire dagli anni 1955-60, in Europa, in Giappone e in altri paesi furono sviluppati i processi di cracking in corrente di vapore (steam cracking) da virgin naphtha (e più tardi anche da gasolio) per la produzione di etilene, propilene, buteni, butadiene e aromatici. Gli anni successivi videro la realizzazione di impianti di grande potenzialità (500.000 t/a e più di etilene). In Europa, la chimica dell'etilene e del propilene subentrò così a quella dell'acetilene e alla carbochimica, sopravvissuta solo nella Repubblica Sudafricana, dove vennero realizzati imponenti impianti per la gassificazione del carbone a CO e H_2, miscela di partenza per varie sintesi. Nello stesso periodo si assistette inoltre alla realizzazione di grandi impianti per la sintesi di ammoniaca e urea (fino a 1.500 t al giorno).

Dalla metà degli anni Cinquanta in poi furono introdotte innovazioni relative alla preparazione di diversi intermedi petrolchimici e di nuovi prodotti polimerici e alla chimica del C_1. Nel dopoguerra la tecnologia di preparazione dei prodotti polimerici già noti subì svariati perfezionamenti e modificazioni; furono altresì introdotti diversi tipi di prodotti ottenuti a partire dallo stesso monomero (per esempio diversi tipi di polivinilcloruro e di polistirene) aventi ciascuno caratteristiche e campi di applicazione peculiari. Contributi in questo senso furono apportati da numerose industrie. Questo settore è peraltro in continua evoluzione.

Al 1954 risale quella che era, con tutta probabilità, l'ultima importante scoperta ancora possibile nel settore della grande chimica organica industriale di tipo tradizionale: la polimerizzazione stereospecifica, effettuata da Giulio Natta. La prima produzione industriale di polietilene con il processo Ziegler a bassa pressione risale al 1956 e quella del polipropilene isotattico al 1957 (v. ancora tab. 2). Gli altri polimeri preparati su scala industriale con catalizzatori Ziegler-Natta sono, in ordine di importanza, l'1,4-*cis*-polibutadiene, le gomme etilene-propilene, l'1,4-*cis*-poliisoprene, oltre al polibutene-1 e al poli(4-metilpentene-1). I processi di preparazione di questi polimeri sono stati interessati da continui

miglioramenti, fino all'introduzione dei catalizzatori ad alta resa per polietilene e polipropilene, alla realizzazione del processo Spheripol per la polimerizzazione del propilene e allo sviluppo dei metalloceni di zirconio e titanio che consentono di ottenere rese elevate e polimeri con nuove caratteristiche. Tra gli altri nuovi polimeri prodotti su scala industriale a partire dalla fine degli anni Cinquanta, sono da menzionare la poliformaldeide (Delrin), i poliuretani a base di poliolipolieteri, i policarbonati, le fibre Spandex, i copolimeri etilene-acetato di vinile, le poliammidi aromatiche (Kevlar), polimeri a cristalli liquidi e numerosi altri polimeri: copolimeri, tecnopolimeri quali polifenilenossido, poliammidi, polisolfone, polifenilene, polieteroimmidi e polieterochetoni, membrane semipermeabili, leghe polimeriche, ecc., e materiali compositi per applicazioni speciali (v. ancora tab. 2).

Diverse tipologie di nuovi materiali vengono messe a punto a partire dagli anni Ottanta: i materiali avanzati, i materiali 'intelligenti' con funzioni sensoriali (sensibili a sollecitazioni meccaniche e luminose, a campi elettrici e magnetici, a variazioni di temperatura e composizione chimica), quelli per applicazioni in campo ottico, elettronico o per semiconduttori ad alta temperatura critica, i materiali nanostrutturati con caratteristiche simili a membrane biologiche e i polimeri elettroottici che interagiscono non linearmente con la luce (sistemi NLO) utilizzabili nel campo delle telecomunicazioni e dell'informatica.

All'inizio degli anni Sessanta furono introdotti il processo Wacker per l'ossidazione dell'etilene ad acetaldeide e quelli per la produzione di acrilonitrile da propilene, ammoniaca e aria, del cloruro di vinile via ossiclorurazione dell'etilene, dell'acetato di vinile da etilene e acido acetico, dell'ossido di propilene da propilene e idroperossido, dell'anidride maleica dal *n*-butano e altri ancora (v. ancora tab. 1). Da menzionare altresì la produzione di *n*-paraffine separate da frazioni petrolifere con l'ausilio di setacci molecolari e di *n*-olefine utilizzate per la preparazione di alcoli lineari (via oxosintesi), l'introduzione del metil-*ter*-butiletere (MTBE), che è stato largamente impiegato come additivo per le benzine prive di piombo-alchili, adatte a essere usate nelle vetture dotate di marmitta catalitica per l'abbattimento degli inquinanti emessi, di nuovi processi per la sintesi del metacrilato di metile, del toluendiisocianato, della cicloesanossima.

Dalla chimica basata sull'impiego del gas naturale e dei gas di sintesi si sono ottenute, in particolare, le seguenti sintesi: del metanolo a bassa pressione (processi ICI e Lurgi), dell'urea con i processi Stamicarbon e Snamprogetti, dell'acido acetico da metanolo e monossido di carbonio (processo Monsanto), dell'anidride acetica, di carburanti (via metanolo con il processo Mobil), del dimetilcarbonato da metanolo e monossido di carbonio. Si è giunti così alla sintesi di oltre 3.000 importanti prodotti petrolchimici o derivati dal gas naturale, il cui valore copre il 65-70% del fatturato dell'industria chimica.

È da rilevare che lo stato dell'industria petrolchimica ha oggi raggiunto un plateau per quanto concerne la natura dei più importanti processi utilizzati. Ne consegue che, nel settore dei prodotti di largo consumo, la ricerca per il miglioramento dei prodotti o dei processi già noti è oggi più incentivata di quella orientata alla messa a punto di prodotti o processi nuovi, a meno che non si tratti di prodotti con proprietà particolari, per applicazioni molto specifiche (come nel caso di vari prodotti polimerici), oppure di ricerche miranti a introdurre sviluppi veramente innovativi (per esempio nella microbiologia industriale o nella scienza dei materiali polimerici). Tale situazione potrebbe mutare se si presentasse la necessità – evento alquanto improbabile a breve o medio termine – di sostituire il petrolio con il carbone e di utilizzare i residui petroliferi come materie prime per l'industria chimica.

Alcuni dati di produzione, negli anni, dei prodotti di base e dei più importanti derivati polimerici sono riportati nelle **figg. 1-6**. Nelle **tabb. 3**, **4** e **5** sono riportate le produzioni mondiali (per l'anno 2001) dei principali prodotti polimerici, delle fibre e delle gomme sintetiche. Da questi dati si rileva che i più importanti prodotti chimici industriali sono di origine petrolchimica e che il polipropilene occupa il quarto posto. L'1,4-*cis*-polibutadiene e le gomme etilene propilene (EPR, Ethylene Propylene Rubber), anch'essi frutto delle ricerche di Natta, occupano il secondo e il terzo posto tra le gomme sintetiche.

10.1.2 Materie prime e prodotti di base

La materia prima ideale per la sintesi organica dovrebbe avere un rapporto H/C quanto più possibile vicino a quello dei prodotti desiderati. Se prendiamo come riferimento l'etilene e il propilene, che sono tra i capostipiti di maggior importanza industriale, il rapporto atomico ideale tra idrogeno e carbonio è pari a 2. Tra i combustibili fossili solo i tagli leggeri di distillazione del petrolio e alcuni gas naturali si avvicinano a questo valore. Il rapporto H/C è massimo nel metano, mentre scende sotto 2 nei tagli pesanti del petrolio. La deviazione dal rapporto ottimale si traduce in una maggiore complessità delle operazioni di conversione della materia prima e nel conseguente aggravio dei costi di trasformazione.

Petrolio e gas naturale

Il petrolio è costituito prevalentemente da paraffine lineari e ramificate, cicloparaffine (nafteni) e idrocarburi

fig. 1. Produzione mondiale di olefine di base (1978-2003) (per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano).

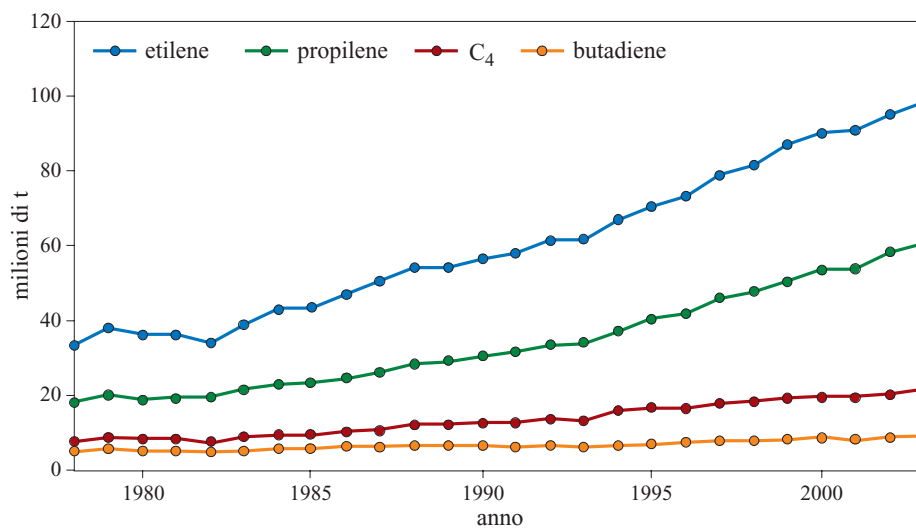



fig. 2. Produzione mondiale di aromatici di base (1978-2003) (per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano).

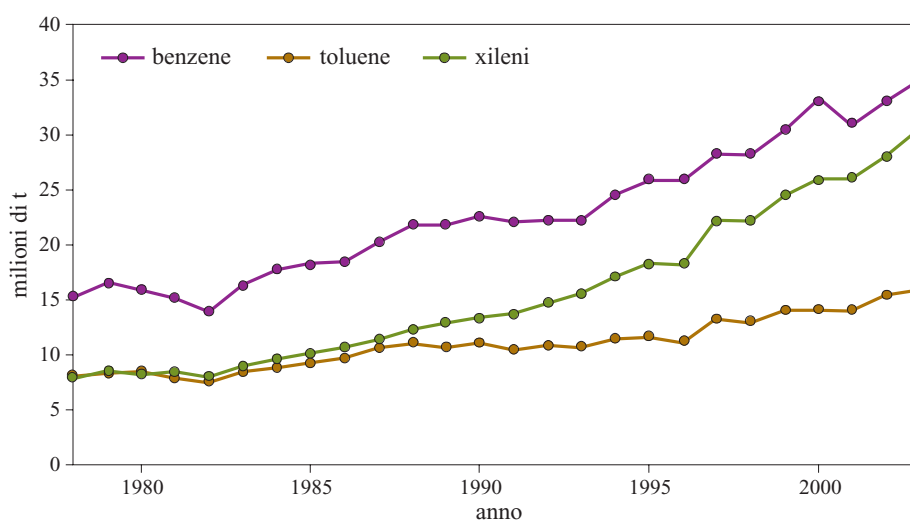



fig. 3. Produzione mondiale di metanolo (1980-2003) (per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano).

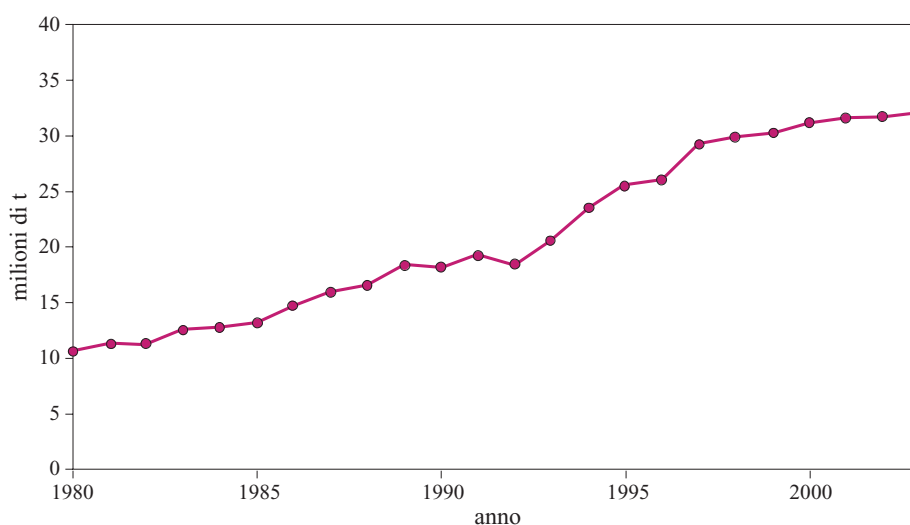
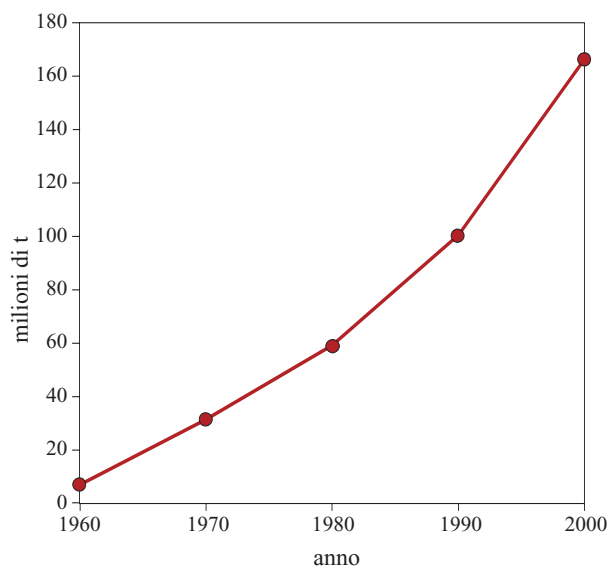



fig. 4. Produzione mondiale di materie plastiche (1960-2000) (per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano).

fig. 6. Produzione mondiale di elastomeri sintetici (1950-2000) (per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano).

fig. 5. Produzione mondiale di fibre sintetiche (1960-2000) (per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano).

aromatici con struttura più o meno complessa, presenti in proporzione diversa al variare dell'origine del greggio. Vi sono inoltre incluse quantità più o meno rilevanti di composti organici contenenti zolfo, ossigeno, azoto, e, in percentuali minori, composti contenenti nichel, vanadio, ferro, rame, mercurio, ecc. (**tab. 6**). Altri componenti, come acqua salmastra e materiali in sospensione, derivano dalle operazioni di estrazione e movimentazione del greggio.

I vantaggi tecnico-economici connessi con l'utilizzo del petrolio come materia prima dell'industria chimica sono numerosi. Il rapporto idrogeno/carbonio rende il petrolio una fonte ottima per la produzione sia di olefine sia degli intermedi con basso contenuto di idrogeno, come il butadiene e gli idrocarburi aromatici. Anche l'ammoniaca e l'acido solforico, capostipiti della tradizionale industria inorganica, possono essere considerati derivati petrolchimici, almeno quando l'idrogeno per la sintesi dell'ammoniaca e lo zolfo provengono dai cicli di raffineria o dal gas naturale. Infine, l'enorme commercio del petrolio e la regolamentazione del suo prezzo su base mondiale contribuiscono alla sua potenziale disponibilità in ogni area del globo. L'unico fattore che dagli anni Settanta ha pesato negativamente sull'utilizzo chimico del petrolio è rappresentato dall'instabilità del suo prezzo.

tab. 3. Produzione mondiale e valore economico dei principali prodotti polimerici (dati 2001)

Prodotto	Produzione (migliaia di t)	Valore approssimativo (milioni di dollari USA)
Polietilene	52.850	33.470
Polietilentereftalato (*)	29.560	29.560
Ammoniaca	136.000	25.840
Polipropilene (*)	31.600	17.380
Polimeri dello stirene e copolimeri	19.340	17.000
Nylon 6 e Nylon 66 (*)	5.550	16.845
Polimeri del cloruro di vinile	27.100	13.550
Urea	60.325	10.850

(*) Per materie plastiche e fibre (per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano)

tab. 4. Produzione mondiale e valore economico delle fibre sintetiche e artificiali (dati 2001)

Prodotto	Produzione (migliaia di t)	Valore approssimativo (milioni di dollari USA)
Poliestere	19.000	20.900
Poliammidiche	3.750	13.875
Poliolefiniche (*)	5.700	7.125
Poliacriliche	2.650	3.445
Cellulosiche	2.700	9.450

(*) essenzialmente polipropilene
(per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano)

tab. 5. Produzione mondiale e valore economico delle gomme sintetiche e della gomma naturale (dati 2001)

Prodotto	Produzione (migliaia di t)	Valore approssimativo (milioni di dollari USA)
Elastomeri stirene-butadiene	4.450	3.785
Polibutadiene 1,4-*cis*	2.200	1.960
Copolimeri etilene-propilene	950	1.235
Policloroprene	285	855
Nitriliche	450	900
Altre	1.150	2.300
Gomma naturale	7.170	3.585

(per cortesia di Parpinelli Tecnon, Milano)

tab. 6. Alcune caratteristiche del petrolio grezzo

Composizione elementare media (%)	Carbonio	83-87
	Idrogeno	11,4-11,8
	Zolfo	0,05-8
	Ossigeno	0,05-3
	Azoto	0,02-1,3
	Ni e V (ppm)	tracce-1.000
Densità (g/cm^3)	0,73-1,02	
Potere calorifico (kJ/tep)	$4,3 \cdot 10^7$	

Il gas naturale è una materia prima talora in concorrenza con le frazioni petrolifere. Il suo utilizzo è alternativo a quello del petrolio, soprattutto nella produzione di idrogeno e delle sue miscele con monossido di carbonio. Gli altri impieghi chimici sono legati alla composizione, che varia con la natura dei giacimenti. Il componente fondamentale è il metano (65-99%). Il gas prende nome di gas secco (*dry gas*) se il metano non è accompagnato da altre paraffine; quando invece contiene percentuali significative di etano, propano e butano assume la denominazione di gas umido (*wet gas*). Altri possibili componenti sono il solfuro di idrogeno H_2S (oltre 15% in alcuni gas naturali francesi), l'azoto (circa 15% nel gas olandese), l'elio e il biossido di carbonio (**tab. 7**).

A fronte di una domanda di mercato qualitativamente e quantitativamente limitata, per molti anni gli idrocarburi di origine petrolifera hanno rappresentato una materia prima non essenziale per le produzioni chimiche. I vantaggi sostanziali del petrolio emersero con lo scoppio della Seconda Guerra Mondiale, quando acquistarono valore strategico alcuni prodotti naturali tradizionali, come il caucciù e gli intermedi per carburanti ed esplosivi (in particolare il benzene e il toluene). L'industria della gomma sintetica nacque in quegli anni e fornì rapidamente un valido surrogato al prodotto naturale, il cui approvvigionamento era reso critico dal blocco del traffico navale con l'Estremo Oriente. Dalla produzione quasi insignificante di 8.000 t nel 1941, la capacità di produzione di gomma sintetica (prevalentemente il copolimero stirene-butadiene) degli Stati Uniti superò 1 milione di t/a alla fine del 1944.

Nei paesi europei, soprattutto in Germania, l'approvvigionamento dei prodotti chimici di interesse strategico veniva risolto faticosamente con lo sfruttamento intensivo della chimica del carbone. Tuttavia, venute meno le misure eccezionali dettate dallo stato di belligeranza, anche in Europa la domanda crescente di beni di consumo e le leggi economiche del mercato decretarono la non competitività del carbone nei confronti dei tagli petroliferi. Il loro impiego si estese così all'Europa, al Giappone e a quasi tutto il resto del mondo. Da allora solo nella Repubblica Sudafricana l'industria chimica ha continuato a basarsi su un ciclo di valorizzazione del carbone, risentendo dei fattori geopolitici che sono peculiari di quell'area: l'abbondanza di questa risorsa e il facile sfruttamento dei giacimenti.

Da alcuni decenni petrolio e gas naturale rappresentano oltre il 90% delle materie prime di natura organica impiegate dai produttori chimici; i consumi relativi rappresentano però solo il 5-7% dei consumi totali di petrolio e di gas naturale che, a livello mondiale, ammontano a oltre $5 \cdot 10^9$ tep (tonnellate equivalenti di petrolio). È tuttavia da tenere presente che nei normali cicli di lavorazione delle raffinerie non più del 25% circa della carica petrolifera è destinabile a produzioni petrolchimiche.

Nei cicli di raffineria il petrolio subisce operazioni fisiche e chimiche che lo trasformano in miscele

tab. 7. Composizione di alcuni gas naturali (mol %)

<table>
<tr><th rowspan="2"></th><th rowspan="2">Algeria</th><th rowspan="2">Rio Arriba Country N. Messico</th><th rowspan="2">Mare del Nord</th><th rowspan="2">Lacq Francia</th><th colspan="2">Italia</th></tr>
<tr><th>Ravenna</th><th>Corte Maggiore</th></tr>
<tr><td>Metano</td><td>83-87</td><td>96,91</td><td>85,9</td><td>69,6</td><td>99,5</td><td>90,3</td></tr>
<tr><td>Etano</td><td>7-9</td><td>1,33</td><td>8,1</td><td>3,2</td><td>–</td><td rowspan="4">9,2</td></tr>
<tr><td>Propano</td><td>2-2,5</td><td>0,19</td><td>2,7</td><td>1,4</td><td>0,1</td></tr>
<tr><td>Butani</td><td>1</td><td>0,05</td><td>0,9</td><td>0,4</td><td>–</td></tr>
<tr><td>Pentani e superiori</td><td>0,4</td><td>0,02</td><td>0,3</td><td>0,4</td><td>–</td></tr>
<tr><td>Biossido di carbonio</td><td>0,2</td><td>0,82</td><td>1,6</td><td>9,7</td><td>–</td><td>–</td></tr>
<tr><td>Solfuro di idrogeno</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td><td>15,3</td><td>–</td><td>–</td></tr>
<tr><td>Elio</td><td>0,2</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td><td>–</td></tr>
<tr><td>Azoto</td><td>6</td><td>–</td><td>0,5</td><td>–</td><td>0,4</td><td>0,5</td></tr>
</table>

idrocarburiche adatte a soddisfare soprattutto le esigenze del mercato dei combustibili. La prima operazione consiste nella separazione del greggio in tagli mediante una distillazione continua a pressione atmosferica (topping). Le frazioni principali (**tab. 8**) – benzina, cherosene, gasolio e residuo – sono ottenute in rapporti che variano con il tipo di greggio. Se questo è pesante prevalgono i composti altobollenti e di conseguenza i distillati ne rappresentano una parte relativamente modesta (meno del 40%); rientrano in questa classe i petroli venezuelani e messicani con alto tenore di asfalteni. I grezzi paraffinici, tipici quelli provenienti dalla Libia, appartengono invece alla categoria dei petroli leggeri, i quali contengono quantità apprezzabili di composti volatili (propano e butano) accanto a elevate percentuali di benzina (20-25%).

Il residuo al topping, 50-70% del greggio a seconda della sua natura, è venduto come olio combustibile oppure è trattato in una colonna da vuoto (vacuum). Da questa operazione si recuperano distillati più pesanti valorizzabili prevalentemente come oli lubrificanti (qualora le proprietà del greggio lo consentano) o come carica per il cracking catalitico, finalizzato alla produzione di benzine, con una coproduzione di idrocarburi a 2-4 atomi di carbonio (con alto contenuto di propilene) in ragione di circa il 10% in peso della carica.

Pur essendosi affermato sia negli Stati Uniti sia in Europa l'uso di cariche idrocarburiche, nelle due aree sono stati scelti diversi cicli petrolchimici di base. Il motivo va ricercato nella differente disponibilità di etano, propano e butano, che influenza in modo significativo i costi di produzione dell'etilene. Da un punto di vista tecnologico questo intermedio può essere ottenuto alternativamente da cariche leggere o dai tagli di distillazione del greggio. Tuttavia, all'aumentare del peso molecolare medio della carica l'etilene viene coprodotto con crescenti quantità di altri prodotti, tra cui propilene, butadiene e benzene.

L'industria chimica statunitense è sempre stata in grado di utilizzare grandi quantità di etano, propano e butano. La loro disponibilità è legata ai consistenti giacimenti americani di gas naturale umido, i cui componenti più pesanti

tab. 8. Caratteristiche principali delle frazioni petrolifere

<table>
<tr><th>T_{eb}(°C)</th><th>Frazione</th><th>Composizione e usi</th></tr>
<tr><td><20</td><td>Gas</td><td>C_1-C_4. Valorizzabile come combustibile o carica chimica</td></tr>
<tr><td>20-150</td><td>Benzina leggera</td><td rowspan="2">Prevalentemente C_4-C_{10} alifatici e cicloalifatici, con modesto contenuto di aromatici. Valorizzabile come carica chimica o per carburanti</td></tr>
<tr><td>150-200</td><td>Benzina pesante</td></tr>
<tr><td>175-225</td><td>Cherosene</td><td>C_9-C_{16}. Valorizzabile come *jet fuel*, carburante per trazione e combustibile</td></tr>
<tr><td>200-400</td><td>Gasolio</td><td>C_{15}-C_{25}. Valorizzabile come carica chimica, diesel e olio combustibile</td></tr>
<tr><td>>350</td><td>Olio lubrificante</td><td>Carica per lubrificanti. Può essere trasformato in carica più leggera mediante cracking catalitico</td></tr>
<tr><td rowspan="2">>350</td><td>Olio combustibile pesante</td><td>Combustibile per caldaie. Può essere trasformato in carica più leggera mediante cracking catalitico</td></tr>
<tr><td>Asfalto</td><td>Pavimentazione, rivestimenti e usi strutturali</td></tr>
</table>

sono recuperati in impianti di assorbimento e stripping localizzati a monte della rete di distribuzione. Circa il 40% dell'etilene prodotto negli Stati Uniti viene ottenuto da etano, mentre circa un quarto proviene da miscele più o meno ricche di propano e butano, commercializzate come GPL (LPG, Liquefied Petroleum Gas). Anche nel Medio Oriente la possibilità di valorizzare come carica chimica le grandi quantità di etano e propano presenti in molti giacimenti petroliferi ha costituito un notevole incentivo alla costruzione *in situ* di impianti di etilene e dei suoi derivati. La scarsità di gas naturale umido in Europa e in Giappone ha vincolato invece i produttori europei e giapponesi all'utilizzo di tagli petroliferi. Solo l'industria britannica può disporre delle cariche paraffiniche recuperate dal gas del Mare del Nord.

Le riserve mondiali di petrolio stimate da Eni sulla base di dati geologici e di ingegneria di giacimenti noti ammontano (2003) a 1.038.063 milioni di barili, 80% dei quali OPEC. Secondo stime effettuate dall'associazione internazionale Cedigaz nel 2002, le riserve mondiali di gas naturale ammontano a $177{,}6 \cdot 10^{12}$ m^3. Tra le riserve sfruttabili in prospettiva futura sono da menzionare le sabbie bituminose (175 miliardi di barili nella provincia di Alberta in Canada), gli idrati di gas scoperti in zone terrestri fredde e, soprattutto, negli oceani, i cui quantitativi sono stimabili nell'ordine di 10^{16} m^3 di metano associato, e i greggi ultrapesanti.

Prodotti di base derivati dal petrolio

I prodotti di base quali idrogeno, idrocarburi C_2-C_4 e aromatici che vengono direttamente ottenuti nei cicli di raffineria sono in buona parte utilizzati nei processi di raffineria (hydrotreating, benzine di alchilazione) e, in parte, destinati a produzioni petrolchimiche (in particolare etilene, propilene, idrocarburi C_4 e aromatici). Il processo più significativo per la produzione dei più importanti composti di base dell'industria petrolchimica (etilene, propilene, buteni, butadiene, benzene, toluene) è però lo steam cracking (processo di pirolisi) di taluni tagli petroliferi e, in particolare negli Stati Uniti, dell'etano e del propano.

Il taglio di maggior importanza per lo steam cracking è la benzina di prima distillazione (virgin naphtha o *crude gasoline*); essa è utilizzata come materia prima dalla maggior parte degli impianti di steam cracking soprattutto nelle regioni che non dispongono di giacimenti di gas naturale umido, come l'Europa occidentale e il Giappone. Un tipico taglio di benzina *full-range* ha un intervallo di ebollizione ASTM compreso tra 35 e 200 °C e una densità di 0,7 g/cm^3; i suoi componenti sono essenzialmente idrocarburi C_4-C_{10}. Di uso frequente è la distinzione tra la benzina leggera (*straight-run gasoline* o *light naphtha*; **tab. 9**), che ha di solito una temperatura finale di ebollizione di 150 °C, e la benzina pesante (*heavy naphtha*), il cui intervallo di ebollizione è compreso tra 150 e 200 °C (con punte di 220 °C).

La benzina destinata ad alimentare i forni di steam cracking è caratterizzata di solito in base al tenore (percentuale in volume) di paraffine, olefine, nafteni e aromatici (indici PONA). Il valore di questo parametro è abbastanza indicativo dell'idoneità della benzina a fornire etilene, tenendo conto che le paraffine sono migliori precursori dei nafteni e che questi ultimi sono a loro volta migliori degli aromatici. D'altra parte la sperimentazione indica che le isoparaffine e gli alchilciclopentani forniscono meno etilene delle n-paraffine e degli alchilcicloesani. Nello steam cracking le rese in peso di etilene sono comprese di solito tra il 25% e il 35% della benzina di partenza, a seconda della natura e della severità del processo. Da questo punto di vista è evidente l'importanza economica che assume la coproduzione degli altri derivati: propilene, buteni, butadiene, frazione BTX (Benzene-Toluene-Xileni), benzina e olio combustibile.

L'esigenza di assicurare la fornitura di materia prima ai forni di steam cracking in quantitativi e a costi adeguati ha spinto i produttori ad allargare quanto più possibile la gamma dei tagli petroliferi utilizzabili a questo scopo. La massima elasticità di funzionamento è raggiunta negli impianti che possono essere alimentati anche da frazioni liquide diverse dalla virgin naphtha,

tab. 9. Esempio di composizione di virgin naphtha leggera

	% mol
i-pentano	14,4
n-pentano	33,6
2,2-dimetilbutano	0,7
2-metilpentano	11,9
3-metilpentano	7,2
Ciclopentano	2,0
n-esano	13,3
2,2-dimetilpentano	0,9
Metilciclopentano	2,0
Cicloesano	3,4
2-metilesano	2,0
Benzene	0,9
n-eptano	3,8
Dimetilesano e trimetilpentano	2,2
Metileptano	0,4
n-ottano	0,5
Toluene	0,8
	100,0

in particolare da quelle più pesanti; ne sono un esempio il gasolio atmosferico, il gasolio da vuoto e le cariche comprese entro uno stretto intervallo di ebollizione, ottenute dal prefrazionamento delle cariche per cracking catalitico. La flessibilità di produzione è ideale quando l'impianto è in grado di trattare anche etano, propano e butano. Come è evidente dall'esame della **tab. 10**, le rese di pirolisi variano in modo sostanziale con la natura della carica e la severità del processo. In generale, la formazione di etilene scende con l'aumento del peso molecolare degli idrocarburi presenti nell'alimentazione, mentre aumenta la quantità dei coprodotti pesanti. Sotto questo profilo i gasoli da vuoto di solito hanno una resa in etilene inferiore al 20% e rappresentano un'alimentazione relativamente poco pregiata anche per i problemi legati alla formazione di grosse quantità di oli combustibili instabili e ad alto tenore di zolfo. Questo comportamento trova giustificazioni nelle caratteristiche chimiche della carica: basso rapporto H/C, alto contenuto di nafteni policiclici e aromatici e presenza di numerosi legami carbonio-zolfo. Un trattamento di idrodesolforazione è utilizzato a volte per addolcire le frazioni petrolifere e recuperare lo zolfo contenuto.

La tab. 10 suggerisce anche l'importanza economica di trovare un'adeguata valorizzazione commerciale delle enormi quantità dei prodotti che affiancano l'etilene nello steam cracking di frazioni liquide. Per avere un ordine di grandezza, un'unità di etilene da 500.000 t/a richiede da 1,5 a 2 milioni di t/a di cariche liquide, corrispondenti a quote sostanziali della potenzialità di una grossa raffineria. Ciò ha spinto diversi produttori europei ad adottare il modello della *raffineria petrolchimica*, intesa come un complesso progettato per massimizzare la trasformazione del greggio in prodotti chimici. L'esperienza industriale ha però dimostrato come economicamente più valida la configurazione della *raffineria integrata*, dove la produzione di etilene si affianca a quella dei tradizionali fluidi energetici. Un evidente vantaggio dell'integrazione è

tab. 10. Cariche e rese di produzione dei processi di steam cracking

	Idrocarburi leggeri		Virgin naphtha e pesanti			
	Etano	Propano	*n*-butano	Virgin naphtha media	Gasolio atmosferico	Gasolio leggero da vuoto
Carica						
Metano	0,6					
Etano	95,2					
Propano	4,2	100,0				
n-butano			100,0			
Paraffine				79,9		
Olefine						
Nafteni				17,4		
Aromatici				2,7		
Totale	100,0	100,0	100,0	100,0		
Intervallo di T_{eb} (°C)					204-343	343-454
Intervallo di ebollizione ASTM (°C)				47-148		
Densità relativa				0,692	0,844	0,901
Rese del cracking						
Idrogeno e metano	15,1	29,7	23,8	17,7	12,1	9,5
Etilene	77,7	42,0	40,0	34,0	25,9	20,5
Propilene	2,8	16,8	17,2	15,7	16,2	14,1
Buteni e butano	0,8	1,3	6,7	4,3	4,8	6,3
Butadiene	1,9	3,0	3,5	4,7	4,6	5,4
Benzine di pirolisi con BTX (*)	1,7	6,6	7,1	18,8	18,4	19,3
Oli residui	–	0,6	1,7	4,8	18,0	25,0
Totale	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

(*) BTX = Benzene, Toluene, Xileni

collegato alla fluttuazione del mercato dei combustibili, che risente dei cicli stagionali.

Lo steam cracking di etano, propano, virgin naphtha e gasolio viene condotto in reattori monotubolari riscaldati in forni (sezione calda dell'impianto), a 700-900 °C a seconda della carica, in presenza di vapor d'acqua. Il vapor d'acqua, impiegato come diluente, interviene nella degradazione della struttura idrocarburica e riduce la formazione di prodotti carboniosi. All'uscita della sezione calda i prodotti della pirolisi, dopo un brusco raffreddamento con acqua, subiscono una serie di frazionamenti, un lavaggio caustico e l'idrogenazione dell'acetilene formatosi nel processo. La separazione di metano, idrogeno e degli idrocarburi leggeri avviene nella sezione fredda dell'impianto che opera sotto pressione (fino a 40 bar) e a bassa temperatura (fino a –100 °C).

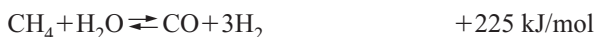
Un numero limitato delle operazioni di raffineria è finalizzato all'estrazione di specifici componenti del petrolio. L'esempio più noto riguarda la separazione di *n*-paraffine C_5-C_{25} mediante l'impiego di setacci molecolari. La frazione di maggior interesse è la C_{10}-C_{14}, che costituisce la materia prima per la produzione di diversi intermedi tensioattivi biodegradabili. Un processo alternativo è basato invece sulla cristallizzazione estrattiva con urea e consente la separazione solo del taglio superiore a C_{15}.

Quantità relativamente modeste di tagli petroliferi particolari trovano impiego in produzioni chimiche di tipo specifico, quali il nerofumo (*carbon black*). Il nerofumo è commercializzato in numerose varianti (circa 25 tipi per l'industria dei pneumatici e oltre 50 per gli altri settori) che differiscono per le proprietà fisiche delle particelle, per esempio l'area superficiale e lo stato di aggregazione. Il costituente principale è il carbonio (80-95%), accanto a ossigeno, idrogeno, azoto e zolfo. La materia prima principale è costituita da tagli petroliferi ricchi in aromatici contenenti 2 o 3 anelli condensati; meno frequente è l'impiego di metano e di oli derivati dalla raffinazione del carbone. Nelle tecnologie più diffuse (*furnace processes*) la temperatura all'interno del forno varia tra 1.200 e 1.500 °C con tempi di permanenza di 10-100 ms.

Prodotti di base derivati dal gas naturale

L'impiego del gas naturale è sempre preceduto dalla separazione del solfuro di idrogeno eventualmente presente e dell'elio, almeno nei casi in cui quest'ultimo gas è presente in quantità economicamente significativa. Anche gli idrocarburi superiori sono recuperati e valorizzati separatamente dal metano quando la loro quantità giustifica i costi di separazione che devono essere affrontati.

Sono da considerarsi prodotti di base del gas naturale essenzialmente le miscele CO-H_2 (gas di sintesi o syngas) e l'acetilene. Il gas di sintesi viene ottenuto con i processi di steam reforming con vapore o mediante ossidazione parziale con ossigeno. Lo steam reforming si basa sulla reazione principale:

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad +225 \text{ kJ/mol}$$

che viene condotta con rapporti molari H_2O/CH_4 pari a circa 3, a 3-4 MPa e 700-800 °C, in reattori del tipo a fascio tubiero, riscaldati dall'esterno. I gas così ottenuti, contenenti, oltre a CO e H_2, anche CO_2, H_2O e CH_4 non convertito, subiscono trattamenti successivi che dipendono dal loro utilizzo finale.

I processi di ossidazione parziale con ossigeno si basano sulla reazione principale:

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \qquad +23 \text{ kJ/mol}$$

che viene condotta con rapporti molari O_2/CH_4 pari a circa 0,6 e in assenza di catalizzatori, a circa 1.200 °C e fino a 8 MPa di pressione. Anche in questo caso la miscela gassosa ottenuta, contenente, oltre a CO e H_2, anche CO_2, H_2O, CH_4 non convertito e nerofumo, subisce trattamenti successivi dipendenti dalla natura del prodotto finale desiderato.

La sintesi dell'acetilene dal gas naturale, dal metano o da idrocarburi superiori ha trovato ampia applicazione, in particolare in Europa, tra gli anni Quaranta e Sessanta, come base per l'ottenimento di derivati quali il cloruro di vinile, l'acrilonitrile, l'acetaldeide e l'acido acrilico, oggi preparati per altra via. Tra i vari processi sviluppati per la sintesi dell'acetilene presenta ancora interesse il processo autotermico Sachsse-Bartholomé basato sulla reazione tra metano e ossigeno, condotta con rapporti molari O_2/CH_4 pari a 0,6-0,7, a circa 1.600 °C con tempi di contatto dell'ordine del millesimo di secondo in bruciatori adeguatamente progettati, a valle dei quali i prodotti di reazione subiscono un brusco raffreddamento (quenching) con acqua. Si ottiene una miscela gassosa contenente (sul secco) circa l'8% di acetilene, accanto a H_2 (circa il 55%), CO (circa il 30%) e a minori percentuali di CO_2 e CH_4, idrocarburi superiori, composti aromatici, composti acetilenici superiori e nerofumo. Questa miscela subisce poi una serie di trattamenti successivi (tra cui un lavaggio con un solvente selettivo per l'acetilene), con ottenimento di acetilene a oltre il 99,5% di purezza e recupero della miscela CO, H_2.

Sono ancora oggetto di studio vari processi di conversione diretta del metano. Tra questi vanno menzionati i seguenti:

- ossidazione parziale con ossigeno con formazione di ossigenati idrocarburici (metanolo, formaldeide e altri), condotta in fase omogenea gassosa a circa 600 °C in assenza o in presenza di catalizzatori (a base di vanadio, ferro o molibdeno supportati su silicio o zeoliti), con rese in ossigenati prossime al 20%. Rese più elevate (oltre il 70%) sono ottenibili operando in sistemi diluiti gas/liquido, a circa 700 °C, con

catalizzatori semplici (per esempio TiO_2) ma in presenza di acido solforico come solvente;
- dearomatizzazione catalitica del metano (DAM), condotta a 700-750 °C e pressione prossima a quella atmosferica, in presenza di catalizzatori bifunzionali costituiti da un supporto zeolitico (per esempio ZSM-5) contenente una fase attiva costituita da ossicarburo di molibdeno o tungsteno; per questa via sono state ottenute rese in aromatici di poco superiori al 10% per conversioni del metano di circa il 20%;
- produzione di etilene ed etano mediante coupling ossidativi del metano operanti in eccesso di metano rispetto all'ossigeno a pressioni prossime a quella atmosferica e a 700-900 °C, in presenza di un catalizzatore (prevalentemente miscele di due o più composti quali ossidi alcalini e alcalino-terrosi, lantanidi e attinidi, metalli di transizione e post-transizione). Il coupling ossidativo, con il quale sono state ottenute rese massime in idrocarburi superiori al metano del 28%, a lungo ritenuto promettente, è oggi passato in secondo piano rispetto agli altri processi allo studio.

10.1.3 Filiere di produzione

Questo paragrafo intende presentare in modo sintetico le filiere di produzione a partire dalle materie di base dell'industria petrolchimica, con riferimento ai principali intermedi e derivati, fino agli usi finali.

Filiera dell'etilene

L'etilene è il più importante prodotto di base della chimica industriale organica. A partire da questa olefina (**fig. 7**) si preparano le materie plastiche di più largo consumo (polietilene, polivinilcloruro e polistirene), le gomme etilene-propilene, l'acetato di polivinile e l'alcol polivinilico.

Il polietilene (PE) occupa oggi il primo posto in termini di valore economico tra tutti i prodotti chimici. Viene polimerizzato secondo la reazione:

$$n\,C_2H_4 \rightarrow \left(C_2H_4\right)_n \qquad +95\ \text{kJ/mol}$$

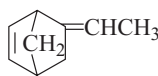
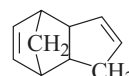
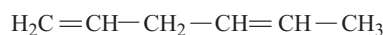
Da un punto di vista commerciale si distinguono almeno quattro classi di polietileni:
- PE a bassa densità (LDPE), ottenuti nei processi ad altissima pressione con attivatori radicalici o a bassa pressione mediante copolimerizzazione dell'etilene con limitate percentuali di monomeri polari come acetato di vinile (EVA), acrilati/acido acrilico (EA), in presenza di catalizzatori Ziegler-Natta;
- PE ad alta densità (HDPE), ottenuti con catalizzatori Ziegler-Natta ad alta resa operanti in sospensione a 65-90 °C e 1-3,5 MPa oppure in fase vapore a 80-100 °C e circa 2 MPa o con catalizzatori a base di ossidi di cromo;
- PE lineari a bassa densità (LLDPE) ottenuti mediante copolimerizzazione dell'etilene con piccole percentuali di α-olefine, con catalizzatori Ziegler-Natta ad alta resa, e polimeri mLLDPE ottenuti con catalizzatori a base di metalloceni;
- PE ad altissimo peso molecolare (HMWPE).

I polietileni trovano svariate applicazioni: imballaggio rigido e flessibile, oggetti per la casa, contenitori di vario tipo, rivestimento di tubi, tubazioni, fibre per usi industriali, teli, ecc.

I copolimeri etilene-propilene sono alla base dei processi di produzione delle gomme EP ed EPDM. Vengono preparati mediante copolimerizzazione dell'etilene con il propilene (gomme EP) e con piccole percentuali di un monomero diolefinico non coniugato (gomme EPDM) quale l'etilidennorbornene (I), il diciclopentadiene (II) e l'1,4-esadiene (III):

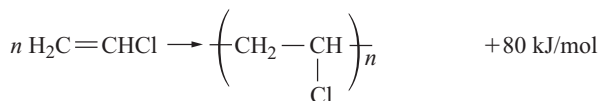
[Structures I: CH_2 bridged ring $=CHCH_3$; II: CH_2 bridged ring fused with cyclopentene, CH_2]

I II

$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

III

La copolimerizzazione dell'etilene con il propilene e le diolefine viene condotta in presenza di catalizzatori Ziegler-Natta, costituiti per esempio da acetilacetonato di vanadio e da alluminiodietilmonocloruro. La reazione avviene in propilene liquido, con piccole percentuali di toluene (processo in sospensione, che opera a 0,8-1,2 MPa e 10-25 °C) oppure in un solvente idrocarburico come, per esempio, l'esano (processo in soluzione).

Il polivinilcloruro (PVC) è ottenuto per polimerizzazione radicalica in sospensione o in emulsione del cloruro di vinile, secondo la reazione

$$n\,H_2C{=}CHCl \rightarrow \left(CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\right)_n \qquad +80\ \text{kJ/mol}$$

È commercializzato come PVC rigido e PVC flessibile (plastificato con esteri organici quali il 2-etilesilftalato). Sia i materiali rigidi sia quelli flessibili trovano applicazione in numerosi settori: edilizia, film per serre, tubi d'irrigazione, contenitori vari, rivestimenti anticorrosivi; il prodotto ottenuto in emulsione trova impiego nella preparazione di tappezzerie, carte da parati e finte pelli. Numerosi materiali clorovinilici sono prodotti per copolimerizzazione del cloruro di vinile con altri monomeri vinilici e olefinici.

Il cloruro di vinile (CVM) è preparato su scala industriale mediante deidroclorurazione termica dell'1,2-dicloroetano (DCE). La reazione

C_2H_4

polimerizzazione → polietilene a bassa e alta densità → materie plastiche, film

($+Cl_2$) → CH_2ClCH_2Cl → $CH_2{=}CHCl$ → PVC e copolimeri → materie plastiche

(+aria o O_2) → $H_2C - CH_2$ (O)
- ($+H_2O$) → glicoli e polietilenglicoli → fibre poliestere, plastificanti, anticongelanti, resine, disidratanti, solventi
- (H_2O, dioli, trioli polibutadiene) → polioli → v. fig. 8 → resine poliuretaniche
- (+alcoli, ecc.) → eteri glicolici e polietossilati → solventi, tensioattivi, lubrificanti, ecc.
- ($+NH_3$) → etanolammine → industria tessile, detersivi, lavaggio gas acidi

($+C_6H_6$) → etilbenzene → (H_2) → stirene → v. fig. 10

(+aria o O_2) → CH_3CHO
- (O_2) → acido acetico → v. fig. 14
- → acetato di etile → v. fig. 14
- ($+CH_2O$) → pentaeritrite → resine, vernici, lubrificanti, esplosivi

($+H_2O$) → C_2H_5OH
- ($+O_2$) → acetaldeide → solvente, additivo per benzine
- (+acidi) → esteri → v. fig. 14
- ($-H_2O$) → etere etilico → solvente, industria farmaceutica

→ copolimeri con propilene e altre α-olefine, acetato di vinile, acido acrilico, acrilati, ecc. → materie plastiche, elastomeri, adesivi, resine

(+acido acetico + aria) → acetato di vinile → v. fig. 14 → acetato di polivinile / alcol polivinilico → adesivi, industria tessile, pitture

(+HCl) → cloruro di etile → piombo tetraetile

(+alluminio alchili)
- → α-olefine lineari
- ($+O_2+H_2O$) → alcoli primari lineari

→ tensioattivi, plastificanti, lubrificanti

(+CO, H_2 oxosintesi) → aldeide propionica
- ($+H_2$) → alcol propilico → erbicidi, solvente
- (+ aria) → alcol polivinilico → materie plastiche, erbicidi

fig. 7. Principali impieghi dell'etilene.

$$CH_2ClCH_2Cl \longrightarrow CH_2{=}CHCl + HCl \qquad -73 \text{ kJ/mol}$$

avviene a 500-550 °C e 2,5-3 MPa, in assenza di catalizzatori.

L'1,2-dicloroetano è ottenuto mediante addizione diretta del cloro all'etilene e, nei processi più diffusi, mediante ossiclorurazione catalitica dell'etilene con HCl (proveniente dalla deidroclorurazione del DCE o da altri

processi) con aria o con ossigeno. L'addizione del cloro all'etilene:

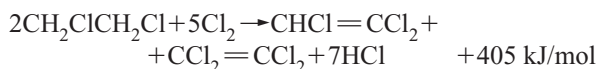
$$C_2H_4+Cl_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl \qquad +215\ kJ/mol$$

è realizzata generalmente in fase liquida con $FeCl_3$, utilizzando come solvente lo stesso DCE. Si opera a 0,3-0,5 MPa e a una temperatura che varia con lo stato fisico del mezzo di reazione: 50-60 °C in fase liquida e 85-130 °C in fase vapore. I processi più moderni sfruttano la reazione di ossiclorurazione

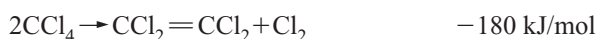
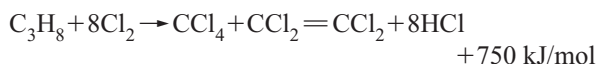
$$C_2H_4+2HCl+1/2O_2 \rightarrow CH_2ClCH_2Cl+H_2O \qquad +235\ kJ/mol$$

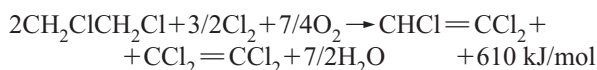
che avviene in fase vapore a 220-240 °C e 0,15-0,50 MPa in presenza di un catalizzatore costituito da $CuCl_2$ additivato con cloruri di terre rare o di metalli alcalini supportati su Al_2O_3 e SiO_2. L'agente ossidante può essere aria od ossigeno.

Oltre a essere utilizzato per la produzione del CVM, il DCE è alla base dei processi di preparazione del tetracloroetilene e del tricloroetilene (o trielina), solventi utilizzati per lo sgrassaggio dei metalli, per il lavaggio a secco di tessuti e in processi di estrazione di oli e grassi per la preparazione di adesivi, inchiostri e svernicianti. Questi composti si ottengono a partire dai dicloroetani. Un primo processo consiste nella clorurazione del dicloroetano secondo la reazione complessiva:

$$2CH_2ClCH_2Cl+5Cl_2 \rightarrow CHCl{=}CCl_2+ +CCl_2{=}CCl_2+7HCl \qquad +405\ kJ/mol$$

La clorurazione avviene a 350-450 °C in presenza di $CuCl_2$, $AlCl_3$ o $FeCl_3$ e comporta la coproduzione di quantitativi relativamente elevati di HCl. In alternativa al dicloroetano, la fonte di carbonio nella sintesi del tetracloroetilene può essere un idrocarburo leggero, per esempio il propene oppure una miscela propene-propano, che subisce la clorurazione in condizioni più drastiche (450-550 °C):

$$C_3H_8+8Cl_2 \rightarrow CCl_4+CCl_2{=}CCl_2+8HCl \qquad +750\ kJ/mol$$

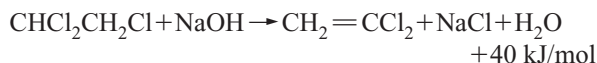
$$2CCl_4 \rightarrow CCl_2{=}CCl_2+Cl_2 \qquad -180\ kJ/mol$$

La trielina e il tetracloroetilene si possono anche ottenere mediante ossiclorurazione del dicloroetano, senza coproduzione di HCl, secondo la reazione globale:

$$2CH_2ClCH_2Cl+3/2Cl_2+7/4O_2 \rightarrow CHCl{=}CCl_2+ +CCl_2{=}CCl_2+7/2H_2O \qquad +610\ kJ/mol$$

L'ossiclorurazione è condotta a 400-450 °C in un reattore a letto fisso o a letto fluido, in presenza di $CuCl_2$ e KCl supportati.

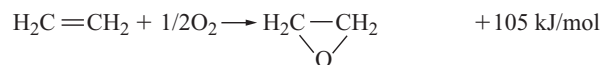
Un altro solvente clorurato ottenuto dal DCE è l'1,1,1-tricloroetano (o metilcloroformio), meno tossico del tetracloroetilene e della trielina, che trova impiego anche per la pulizia a freddo di macchine e di parti elettroniche per la sua inerzia verso i materiali di isolamento. Il processo più diffuso per la sua preparazione parte da etilene e cloro via 1,2-dicloroetano, sfruttando le seguenti reazioni:

$$CH_2ClCH_2Cl+Cl_2 \rightarrow CHCl_2CH_2Cl+HCl \qquad 105\ kJ/mol$$

$$CHCl_2CH_2Cl+NaOH \rightarrow CH_2{=}CCl_2+NaCl+H_2O \qquad +40\ kJ/mol$$

$$CH_2{=}CCl_2+HCl \rightarrow CH_3CCl_3 \qquad +80\ kJ/mol$$

La prima reazione è condotta in fase liquida a circa 0,8 MPa e 100-130 °C; la seconda, dopo separazione dell'HCl, in presenza di una soluzione diluita di NaOH e la terza a 30-70 °C in presenza di $FeCl_3$ come catalizzatore.

Tra gli altri intermedi, una posizione importante è occupata dall'ossido di etilene, ottenuto per ossidazione catalitica dell'etilene secondo la reazione:

$$H_2C{=}CH_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2C{-}CH_2\ (\text{ponte } O) \qquad +105\ kJ/mol$$

Il processo è condotto con l'impiego di aria o con eccesso di O_2 in condizioni che variano sensibilmente con il tipo di tecnologia: 200-300 °C e 0,8-3 MPa. Il catalizzatore è costituito da argento su un supporto dotato di bassa area superficiale, come l'α-allumina.

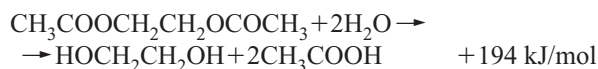
L'ossido di etilene viene utilizzato per la produzione di molti prodotti chimici:

- glicole etilenico ($HOCH_2CH_2OH$), anticongelante e intermedio per la preparazione di fibre e resine poliestere;
- glicole dietilenico ($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$), utilizzato nella produzione di resine poliuretaniche e poliestere insature, nella sintesi di alcuni intermedi, come per esempio l'1,4-diossano, nella disidratazione del gas naturale e come solvente speciale nell'industria del petrolio, per plastificanti e tensioattivi:
- glicole trietilenico ($HO(CH_2CH_2O)_3H$), utilizzato come umettante del tabacco, come solvente per inchiostri da stampa e in alcune applicazioni proprie del derivato dietilenico;
- polioli, impiegati nella fabbricazione di resine poliuretaniche;
- etossilati, agenti tensioattivi;
- polietilenglicoli (PEG), utilizzati come solventi, agenti disidratanti, umettanti, plastificanti, nella produzione di resine poliestere e poliuretaniche, ecc.;
- etanolammine, impiegate nel lavaggio dei gas per la separazione di CO_2 e H_2S.

Il derivato monoetilenico può essere prodotto direttamente anche mediante l'acetossilazione catalitica dell'etilene. Il primo stadio del processo

$$CH_2{=}CH_2+2CH_3COOH+1/2O_2 \rightarrow \rightarrow CH_3COOCH_2CH_2OCOCH_3+H_2O \qquad +125\ kJ/mol$$

è condotto in fase omogenea con un catalizzatore a base di tellurio e bromo (oppure costituito da acetato di manganese e ioduro di potassio) ed è seguito dall'idrolisi dell'estere glicolico:

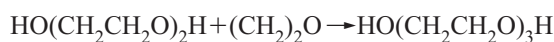
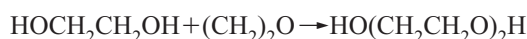
$$CH_3COOCH_2CH_2OCOCH_3+2H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2OH+2CH_3COOH \qquad +194 \text{ kJ/mol}$$

I glicoli superiori sono ottenibili anche per addizione diretta di ossido di etilene sull'omologo immediatamente inferiore, operando a 120-150 °C in presenza di un catalizzatore alcalino.

Il processo di produzione del glicol etilenico che utilizza ossido di etilene sfrutta la reazione

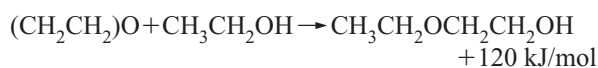
$$(CH_2)_2O+H_2O \rightarrow HOCH_2CH_2OH \qquad +110 \text{ kJ/mol}$$

che è sempre accompagnata da un'addizione ulteriore dell'ossido:

$$HOCH_2CH_2OH+(CH_2)_2O \rightarrow HO(CH_2CH_2O)_2H$$

$$HO(CH_2CH_2O)_2H+(CH_2)_2O \rightarrow HO(CH_2CH_2O)_3H$$

L'idrolisi avviene in presenza di 0,5-1% di H_2SO_4 a 50-70 °C e in assenza di catalizzatori a 150-200 °C e 1,5 MPa.

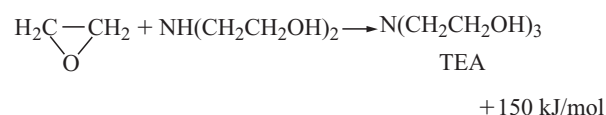
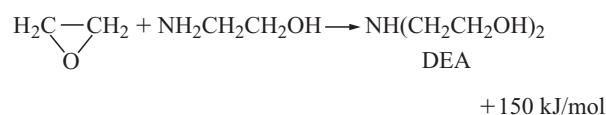
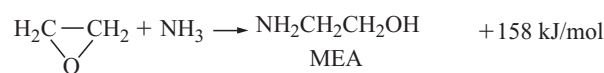
I monoalchileteri del glicole etilenico, di formula $RO(CH_2CH_2O)_{n-1}CH_2CH_2OH$, dove $n>1$ e $R=-CH_3$, $-C_2H_5$ o n-C_4H_9, trovano applicazione nella preparazione di solventi pregiati (Metilcellosolve, Cellosolve e Carbitolo) e di emulsionanti per oli minerali e vegetali. Il principale derivato della serie è l'etilenglicole monoetiletere (o 2-etossietanolo), $CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$. La reazione tra ossido di etilene ed etanolo:

$$(CH_2CH_2)O+CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_2OH \qquad +120 \text{ kJ/mol}$$

viene condotta in fase liquida a 170-190 °C e 1-1,5 MPa con un catalizzatore costituito da idrati e alcolati alcalini oppure Al_2O_3.

Le reazioni di formazione delle etanolammine sono consecutive e competitive e si differenziano solo per il numero di moli di $(CH_2)_2O$ che si addizionano a una mole di NH_3:

$$H_2C{-}CH_2(O) + NH_3 \rightarrow \underset{\text{MEA}}{NH_2CH_2CH_2OH} \qquad +158 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2C{-}CH_2(O) + NH_2CH_2CH_2OH \rightarrow \underset{\text{DEA}}{NH(CH_2CH_2OH)_2} \qquad +150 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2C{-}CH_2(O) + NH(CH_2CH_2OH)_2 \rightarrow \underset{\text{TEA}}{N(CH_2CH_2OH)_3} \qquad +150 \text{ kJ/mol}$$

Le condizioni operative variano in funzione della distribuzione desiderata dei prodotti; la temperatura di processo è compresa tra 50 °C e 275 °C e la pressione tra 0,1 e 15 MPa.

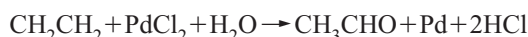
L'acetaldeide, oggi ottenuta mediante ossidazione catalitica dell'etilene, trova prevalente impiego nella produzione di acido acetico, acetato di vinile e pentaeritrite. Il processo largamente più diffuso sfrutta la reazione:

$$C_2H_4+1/2O_2 \rightarrow CH_3CHO \qquad +224 \text{ kJ/mol}$$

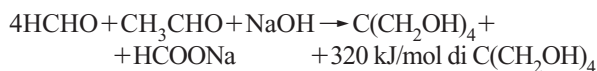
facendo ricorso a due tecnologie alternative: il processo a uno stadio con ossigeno e riciclo (schema Hoechst) e il processo con aria (schema Wacher-Chemie). In entrambi i casi, l'ossidazione avviene in fase liquida; il sistema catalitico binario, costituito da $PdCl_2$ e $CuCl_2$ in presenza di HCl, prende parte a una serie di reazioni redox:

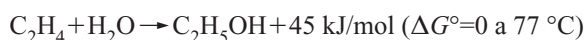
$$CH_2CH_2+PdCl_2+H_2O \rightarrow CH_3CHO+Pd+2HCl$$

$$Pd+2CuCl_2 \rightleftharpoons PdCl_2+2CuCl \qquad +11 \text{ kJ/mol (complessivamente)}$$

$$2CuCl+2HCl+1/2O_2 \rightarrow 2CuCl_2+H_2O \qquad +233 \text{ kJ/mol}$$

Il processo con ossigeno a unico stadio opera a 0,3-0,5 MPa e 120-130 °C. Il processo con aria a due stadi consente l'impiego di aria e di etilene di minor purezza. Nella prima fase, condotta a 110 °C e 0,8-0,9 MPa, avvengono le due prime reazioni. La terza è condotta a 1 MPa e a 100 °C.

La pentaeritrite è prodotta per addizione di acetaldeide a una soluzione acquosa di formaldeide al 20-30% e con un eccesso di NaOH al 50%, secondo l'equazione

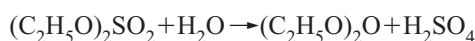
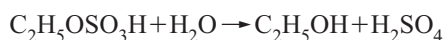
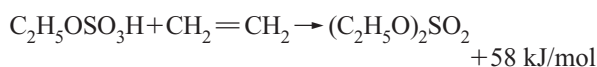
$$4HCHO+CH_3CHO+NaOH \rightarrow C(CH_2OH)_4+HCOONa \qquad +320 \text{ kJ/mol di } C(CH_2OH)_4$$

L'addizione catalitica dell'acqua all'etilene fornisce l'etanolo, utilizzato come solvente e nella preparazione di esteri, etere etilico ed etilammine. L'etilene può essere idratato a etanolo direttamente in fase vapore:

$$C_2H_4+H_2O \rightarrow C_2H_5OH+45 \text{ kJ/mol } (\Delta G°=0 \text{ a } 77\ °C)$$

o con formazione intermedia di solfato di etile (processo indiretto):

$$CH_2=CH_2+H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5OSO_3H$$

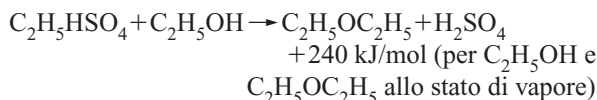
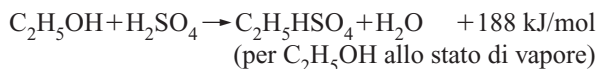
$$C_2H_5OSO_3H+CH_2=CH_2 \rightarrow (C_2H_5O)_2SO_2 \qquad +58 \text{ kJ/mol}$$

$$C_2H_5OSO_3H+H_2O \rightarrow C_2H_5OH+H_2SO_4$$

$$(C_2H_5O)_2SO_2+H_2O \rightarrow (C_2H_5O)_2O+H_2SO_4$$

Le prime due reazioni avvengono a 55-80 °C e 1-3,5 MPa, impiegando H_2SO_4 al 94-98%; la terza e la quarta sono condotte a temperature comprese tra 70 e 100 °C. Il processo indiretto ha perso interesse per motivi di ordine economico e ambientale.

L'etere etilico è ottenuto direttamente da alcol etilico via estere solforico, oppure come sottoprodotto della sintesi dell'etanolo da etilene. La produzione diretta da alcol segue lo schema classico di reazioni:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O \quad +188 \text{ kJ/mol}$$
(per C_2H_5OH allo stato di vapore)

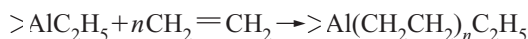
$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$$
$+240$ kJ/mol (per C_2H_5OH e $C_2H_5OC_2H_5$ allo stato di vapore)

L'esterificazione è innescata a caldo (125-140 °C).

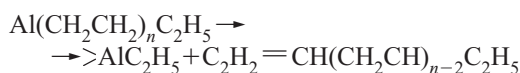
Altri usi dell'etilene interessano la produzione del cloruro di etile, di α-olefine e di alcoli lineari superiori, utilizzati nella preparazione di tensioattivi e di plastificanti, nonché dell'aldeide propionica (via oxosintesi) dalla quale si preparano l'alcol propionico, utilizzato come solvente e per la preparazione di erbicidi, e l'acido propionico, utilizzato nel settore delle materie plastiche e degli erbicidi.

Il cloruro di etile è ottenuto essenzialmente per idroclorurazione dell'etilene in fase vapore, a 0,5-0,6 MPa e 150-200 °C, in presenza di Al_2O_3 e $AlCl_3$ o $FeCl_3$, oppure in fase liquida, secondo la reazione:

$$C_2H_4 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl \quad +52 \text{ kJ/mol}$$

Le α-olefine lineari possono essere prodotte mediante oligomerizzazione dell'etilene, consistente nella reazione a 90-120 °C e circa 10 MPa con quantità stechiometriche di alluminio trietile (processo Ziegler):

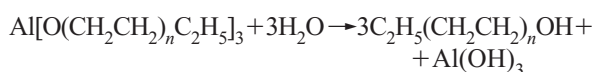
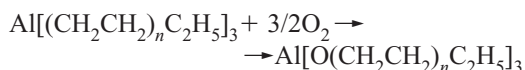
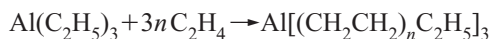
$$>AlC_2H_5 + nCH_2{=}CH_2 \rightarrow >Al(CH_2CH_2)_nC_2H_5$$

cui segue la decomposizione termica delle catene a 200-300 °C e 0,5 MPa:

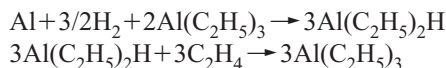
$$Al(CH_2CH_2)_nC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow >AlC_2H_5 + C_2H_2{=}CH(CH_2CH)_{n-2}C_2H_5$$

Le reazioni hanno andamento complessivamente endotermico con assorbimento di circa 95 kJ/mol di C_2H_4. Il processo di oligomerizzazione dell'etilene può avvenire anche in un solo stadio a 200 °C e 25 MPa con l'impiego di quantità catalitiche di $Al(C_2H_5)_3$: circa 0,5% in peso.

Il processo Alfol per la produzione di alcoli primari lineari da etilene sfrutta la seguente serie di reazioni:

$$Al(C_2H_5)_3 + 3nC_2H_4 \rightarrow Al[(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3$$

$$Al[(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3 + 3/2O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow Al[O(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3$$

$$Al[O(CH_2CH_2)_nC_2H_5]_3 + 3H_2O \rightarrow 3C_2H_5(CH_2CH_2)_nOH +$$
$$+ Al(OH)_3$$

L'alluminio trietile è preparato a sua volta da Al, H_2 e C_2H_4 con formazione intermedia dell'idruro di dietilalluminio:

$$Al + 3/2H_2 + 2Al(C_2H_5)_3 \rightarrow 3Al(C_2H_5)_2H$$
$$3Al(C_2H_5)_2H + 3C_2H_4 \rightarrow 3Al(C_2H_5)_3$$

L'idruro è ottenuto facendo reagire alluminio trietile e idrogeno con la sospensione di alluminio in polvere in idrocarburo a 110-140 °C e 5-20 MPa. Il gas in eccesso è poi recuperato e l'idruro si addiziona all'etilene nel reattore di etilazione a circa 100 °C e 2,5 MPa. L'oligomerizzazione dell'olefina in presenza di solvente richiede condizioni leggermente più severe (120-170 °C e 10-14 MPa).

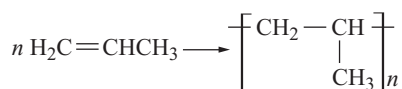
Filiera del propilene

Il derivato più importante del propilene (**fig. 8**) è il polipropilene isotattico, che viene prodotto mediante polimerizzazione stereospecifica con catalizzatori Ziegler-Natta ad alta resa e, in parte, con catalizzatori metallocenici.

Il polipropilene (PP) è una resina termoplastica cristallina che, dal punto di vista commerciale, comprende un' ampia gamma di prodotti: *a*) omopolimeri; *b*) copolimeri eterofasici, ottenuti dall'incorporazione di diversi comonomeri; *c*) copolimeri random, ottenuti introducendo un comonomero (generalmente etilene) nelle catene polimeriche; *d*) compound, ottenuti con additivi che vanno dalle gomme al talco e alle cariche minerali.

Nelle sue varie tipologie, il polipropilene trova sempre più applicazioni, anche in sostituzione di altre materie plastiche, in vari settori: automobilistico, imballaggi rigidi e flessibili, oggetti per la casa, pellicole trasparenti, fibre, ecc. Nel settore automobilistico vi è la tendenza a utilizzare solo materie plastiche polipropileniche, per facilitare le operazioni di riciclaggio.

La polimerizzazione del propilene, secondo la reazione:

$$n\,H_2C{=}CHCH_3 \rightarrow \left[CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \right]_n$$

e la sua copolimerizzazione con altri monomeri, in presenza di idrogeno quale regolatore del peso molecolare, per ottenere le diverse tipologie di prodotti, vengono effettuate con diverse tecnologie operanti in propilene liquido, in fase gas o in sospensione, con un solvente idrocarburico, come per esempio nei processi Spheripol, Catalloy e Spherizone. La temperatura di polimerizzazione è attorno a 70 °C e la pressione è compresa tra 2 e 3,5 MPa, a seconda dei processi.

La sintesi dell'acrilonitrile (utilizzato nella produzione di fibre, resine ed elastomeri) per reazione diretta tra propilene, ammoniaca e aria (ammonossidazione catalitica) ha da tempo soppiantato il processo di addizione dell'acido cianidrico all'acetilene. La reazione è la seguente:

C_3H_6

(polimerizzazione stereospecifica) → polipropilene isotattico, etero- e copolimeri → materie plastiche, fibre, film

$(+ NH_3 + aria)$ → acrilonitrile → polimeri e copolimeri, resine ABS → fibre, resine, elastomeri

(dimerizzazione) → esametilendiammina → v. fig. 10

$(+ CO, H_2$ oxosintesi) → aldeidi butirriche → aldeide n-butirrica $(+ H_2)$ → alcol 2-etilesilico → plastificanti, solvente

$(+ H_2)$ → alcol n-butilico e isobutilico → vernici, solventi, plastificanti, resine

$(+ C_6H_6)$ → cumene → (+ aria, via idroperossido) → fenolo → v. fig. 10; acetone → v. fig. 10

$(+ Cl_2 + H_2O)$ → cloridrina propilenica

(+ idroperossido o peracido) → ossido di propilene → polioli → (+ diisocianato) → resine, schiume, vernici, fibre ed elastomeri poliuretanici

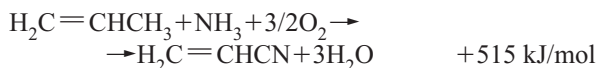
$(+ H_2O)$ → glicole propilenico → (+ diacido) → resine poliestere insature; industria farmaceutica e alimentare

$(+ H_2O)$ → alcol isopropilico → solvente; $(- H_2$, o + aria) → acetone → v. fig. 10

$(+ C_2H_4$ e diolefina non coniugata) → gomme EP e EPDM → elastomeri, latici, materie plastiche

$(+ O_2)$ → acido acrilico → (+ alcoli) → acrilati → latici, rivestimenti protettivi, industria tessile, della carta, del cuoio, degli adesivi

fig. 8. Principali impieghi del propilene.

$$H_2C{=}CHCH_3 + NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow H_2C{=}CHCN + 3H_2O \qquad +515 \text{ kJ/mol}$$

Il primo catalizzatore industriale era costituito da fosfomolibdato di bismuto supportato su silice. I catalizzatori che mostrano prestazioni particolarmente elevate sono quelli a base di fosfomolibdati di ferro e bismuto, con piccole percentuali di cobalto, nichel e potassio, oppure ossidi di cobalto, ferro e molibdeno e, infine, quelli a base di ferro e antimonio. La reazione è condotta a 400-500 °C e 0,15-0,30 MPa, in eccesso di aria.

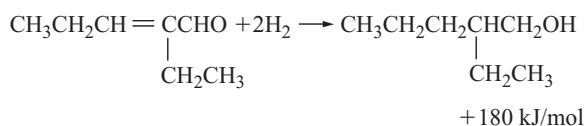
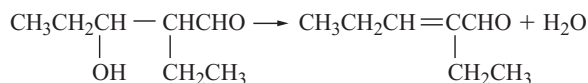
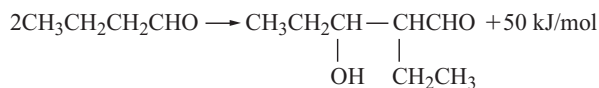
Le fibre acriliche e modacriliche sono ottenute mediante copolimerizzazione dell'acrilonitrile con altri monomeri vinilici (esteri acrilici o metacrilici, acetato di vinile, acrilammide, acido acrilico, acido itaconico, vinilpiridina) aventi diversa funzione (aumento della lavorabilità, effetto al tatto). L'omopolimero dell'acrilonitrile trova applicazione nella produzione delle fibre di carbonio, che si ottengono mediante un processo di pirolisi. I derivati dell'acrilonitrile con stirene e butadiene entrano nel mercato delle materie plastiche e degli elastomeri con la denominazione di resine SAN (stirene-acrilonitrile), resine ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene) e gomme nitrile (butadiene-acrilonitrile).

A partire dal propilene, via oxosintesi, viene ottenuta l'aldeide n-butirrica (insieme all'aldeide isobutirrica) dalla quale si prepara l'alcol 2-etilesilico, utilizzato nella

produzione di plastificanti. L'alcol 2-etilesilico è ottenuto dall'aldeide *n*-butirrica secondo la sequenza:

$$2CH_3CH_2CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-\underset{\substack{|\\ CH_2CH_3}}{C}HCHO \quad +50\ kJ/mol$$

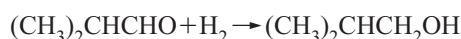
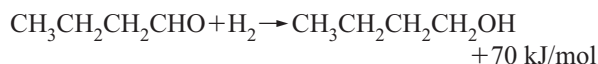
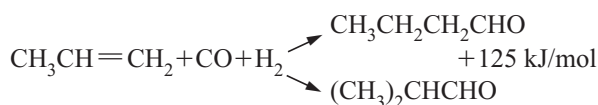
$$CH_3CH_2\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-\underset{\substack{|\\ CH_2CH_3}}{C}HCHO \longrightarrow CH_3CH_2CH=\underset{\substack{|\\ CH_2CH_3}}{C}CHO + H_2O$$

$$CH_3CH_2CH=\underset{\substack{|\\ CH_2CH_3}}{C}CHO + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{\substack{|\\ CH_2CH_3}}{C}HCH_2OH \quad +180\ kJ/mol$$

Il processo di condensazione dell'aldeide (prima reazione) avviene di solito in presenza di soda caustica diluita, ma è possibile la sua combinazione con la seconda reazione in un unico stadio (processo Aldox). L'aldolizzazione e la crotonizzazione avvengono a circa 100 °C e a pressione atmosferica. La successiva reazione di idrogenazione è condotta a 100-150 °C e 5-10 MPa, in presenza di nichel.

Dalle due aldeidi si ottengono l'alcol *n*-butilico e l'alcol isobutilico, che trovano impieghi in diversi settori. La produzione di entrambi gli alcoli isomeri dipende quasi esclusivamente dalla tecnologia di idroformilazione del propilene, nota anche come processo oxo, che porta alla formazione delle aldeidi C_4:

$$CH_3CH=CH_2+CO+H_2 \begin{array}{l} \nearrow CH_3CH_2CH_2CHO \\ \qquad\qquad +125\ kJ/mol \\ \searrow (CH_3)_2CHCHO \end{array}$$

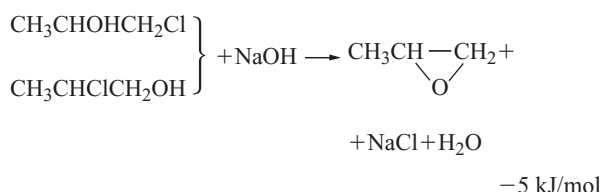
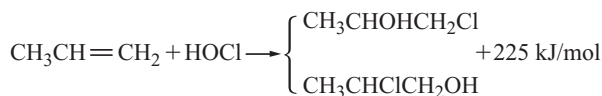
$$CH_3CH_2CH_2CHO+H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH \quad +70\ kJ/mol$$

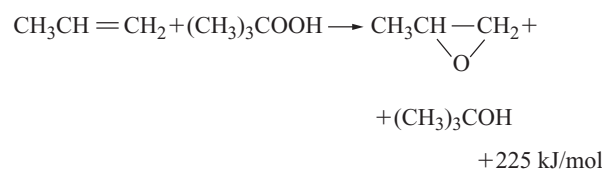
$$(CH_3)_2CHCHO+H_2 \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2OH$$

I sistemi catalitici di prima generazione sono a base di cobalto ottocarbonile, $Co_2(CO)_8$, che in fase di reazione si converte negli idrocarbonili $HCo(CO)_4$ e $HCo(CO)_3$. A sua volta il cobalto ottocarbonile si forma *in situ* da un sale solubile di cobalto, per esempio il naftenato, per reazione con una miscela di CO e H_2 sotto pressione. Il catalizzatore formato è attivo entro un esteso intervallo di valori di temperatura e pressione (110-180 °C e 20-35 MPa), cui corrisponde un rapporto *n*/*iso* variabile tra 2,5 e 4,5. L'addizione di tributilfosfina (processo Shell) modifica in modo sostanziale l'attività catalitica del cobalto, con formazione prevalente dell'isomero lineare (*n*/*iso*=7-9) e idrogenazione simultanea delle aldeidi ad alcoli.

I catalizzatori a base di rodio, sviluppati in tempi più recenti, presentano il vantaggio di operare in condizioni particolarmente blande (circa 100 °C e 1,5-3 MPa) e di fornire rapporti *n*/iso superiori a 10. Sono costituiti in generale da rodiocarbonili e fosfine quali, per esempio, la tributilfosfina (processi Union Carbide, BASF e Mitsubishi).

Un altro importante derivato del propilene è l'ossido di propilene, che può essere ottenuto mediante le seguenti reazioni:

$$CH_3CH=CH_2+HOCl \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} CH_3CHOHCH_2Cl \\ \qquad\qquad +225\ kJ/mol \\ CH_3CHClCH_2OH \end{array} \right.$$

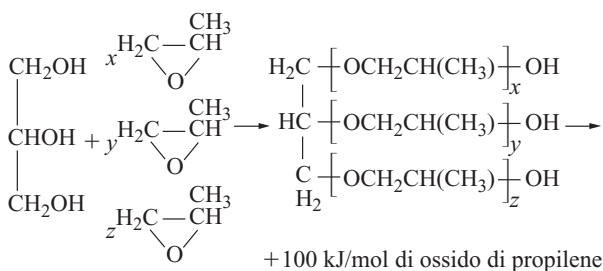
$$\left. \begin{array}{l} CH_3CHOHCH_2Cl \\ CH_3CHClCH_2OH \end{array} \right\} +NaOH \longrightarrow CH_3CH\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH_2 + NaCl+H_2O \quad -5\ kJ/mol$$

Nei processi più moderni, l'ossido di propilene è ottenuto mediante epossidazione dell'olefina con *ter*-butil-idroperossido, con coproduzione di alcol *ter*-butilico (processo Arco-Oxirane), secondo la reazione:

$$CH_3CH=CH_2+(CH_3)_3COOH \longrightarrow CH_3CH\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH_2 + (CH_3)_3COH \quad +225\ kJ/mol$$

oppure con l'idroperossido dell'etilbenzene, con coproduzione di 1-feniletanolo, disidratabile a stirene.

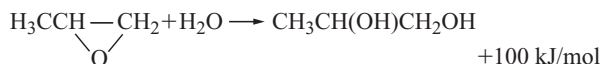
L'epossidazione procede in fase liquida con eccesso di olefina e in presenza di naftenato di molibdeno (0,005% in peso), operando in reattori a 80-110 °C e 3-4 MPa. La formazione del *ter*-butil-idroperossido richiede un eccesso di isobutano in fase liquida a 110-140 °C e 3-3,5 MPa e l'impiego di O_2 come agente ossidante.

L'ossido di propilene trova impiego nella produzione di polioli polimerici, ottenuti per poliaddizione dell'ossido di propilene e/o ossido di etilene su un composto polifunzionale, quale un diacido o una dianidride o un polialcol. I polioli polimerici sono alla base dei processi di produzione dei poliuretani. La poliaddizione dell'ossido di propilene su glicerina può essere rappresentata con l'equazione:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} x\,H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}\overset{CH_3}{CH} \\ y\,H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}\overset{CH_3}{CH} \\ z\,H_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}\overset{CH_3}{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C\left[OCH_2CH(CH_3)\right]_x OH \\ \;| \\ HC\left[OCH_2CH(CH_3)\right]_y OH \\ \;| \\ \underset{H_2}{C}\left[OCH_2CH(CH_3)\right]_z OH \end{array} \longrightarrow$$

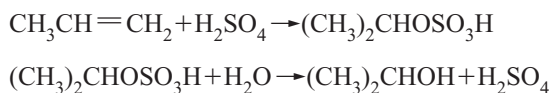
$$+100\ kJ/mol\ di\ ossido\ di\ propilene$$

La reazione è condotta in condizione anidre a 120-140 °C e circa 350 kPa assoluti in presenza di NaOH e in atmosfera di azoto.

L'addizione dell'acqua all'ossido di propilene fornisce il glicole propilenico, utilizzato nella produzione di resine poliestere insature. Il glicole è preparato su scala industriale da ossido di propilene con eccesso di acqua (rapporto molare acqua/ossido pari a circa 15) in modo da limitare la formazione dei propilenglicoli superiori. La reazione:

$$H_3CCH(-O-)CH_2+H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2OH \quad +100 \text{ kJ/mol}$$

può essere condotta con catalizzatori acidi o basici oppure per via termica in condizioni più drastiche, circa 190 °C e 2,1 MPa.

L'alcol isopropilico (isopropanolo) è ottenuto per addizione dell'acqua al propilene, via semiestere dell'acido solforico e successiva idrolisi dell'estere:

$$CH_3CH{=}CH_2+H_2SO_4 \rightarrow (CH_3)_2CHOSO_3H$$

$$(CH_3)_2CHOSO_3H+H_2O \rightarrow (CH_3)_2CHOH+H_2SO_4$$

La trasformazione può essere realizzata in uno o due stadi. Il processo monostadio è condotto a 60-65 °C e 2-3 MPa utilizzando H_2SO_4 al 70-75%. Nel processo in due fasi l'esterificazione avviene in condizioni blande (20-25 °C e 1-1,5 MPa) e con un acido concentrato (85-95%).

Nel processo che sfrutta l'idratazione catalitica, con l'impiego di propilene ad alto grado di purezza, la reazione:

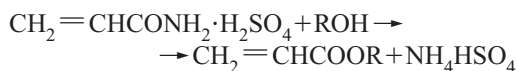
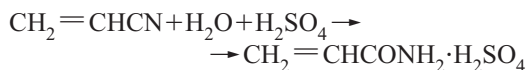
$$CH_3CH{=}CH_2+H_2O \rightarrow (CH_3)_2CHOH \qquad +51 \text{ kJ/mol}$$

può essere condotta in fase liquida, vapore o mista in presenza di catalizzatori acidi, in particolare WO_3 su SiO_2, H_3PO_4 su SiO_2 e resine acide a scambio ionico. Il processo in fase mista opera a 130-150 °C e 6-10 MPa.

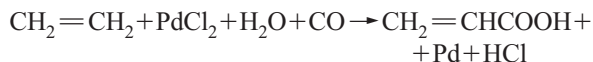
L'isopropanolo è un classico intermedio nella sintesi dell'acetone, ma anche un comune solvente utilizzato soprattutto nell'industria farmaceutica e cosmetica e per l'estrazione di concentrati proteici da farine di pesce.

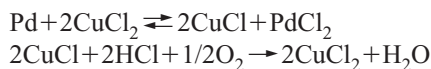
L'ossidazione catalitica del propilene conduce all'acido acrilico, precursore di vari esteri organici, tra cui *n*-butilico, isobutilico, etilico, 2-etilesilico, che trovano applicazione nella preparazione di latici per rivestimenti protettivi, pitture ad acqua, adesivi ed emulsioni per l'industria tessile, cartaria, ecc. La produzione di acido acrilico da acrilonitrile si basa sulle reazioni:

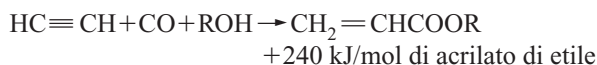
$$CH_2{=}CHCN+H_2O+H_2SO_4 \rightarrow CH_2{=}CHCONH_2 \cdot H_2SO_4$$

$$CH_2{=}CHCONH_2 \cdot H_2SO_4+ROH \rightarrow CH_2{=}CHCOOR+NH_4HSO_4$$

la prima delle quali è condotta a 145-155 °C in eccesso di acido solforico e la seconda a 160-180 °C.

Il processo da etilene comprende invece una carbonilazione ossidativa in fase liquida a 135-150 °C e 7,5 MPa assoluti:

$$CH_2{=}CH_2+PdCl_2+H_2O+CO \rightarrow CH_2{=}CHCOOH+Pd+HCl$$

seguita dalla riattivazione del catalizzatore:

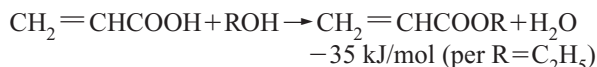
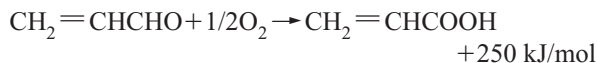
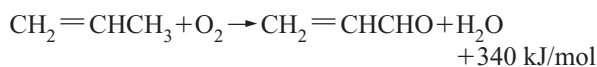
$$Pd+2CuCl_2 \rightleftharpoons 2CuCl+PdCl_2$$
$$2CuCl+2HCl+1/2O_2 \rightarrow 2CuCl_2+H_2O$$

Nel processo Reppe modificato la reazione:

$$HC{\equiv}CH+CO+ROH \rightarrow CH_2{=}CHCOOR \quad +240 \text{ kJ/mol di acrilato di etile}$$

è condotta in fase liquida e circa 200 °C e 10 MPa in presenza di nichel carbonile, $Ni(CO)_4$, come catalizzatore.

Il processo via ossidazione del propilene si basa sulle seguenti reazioni:

$$CH_2{=}CHCH_3+O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCHO+H_2O \quad +340 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_2{=}CHCHO+1/2O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCOOH \quad +250 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_2{=}CHCOOH+ROH \rightarrow CH_2{=}CHCOOR+H_2O \quad -35 \text{ kJ/mol (per } R{=}C_2H_5)$$

L'ossidazione del propilene avviene in due reattori multitubolari in serie: nel primo si forma prevalentemente l'acroleina, a 300-350 °C e 0,1-0,3 MPa, in presenza di un catalizzatore costituito da una miscela di ossidi di metalli tra cui bismuto, calcio, ferro, nichel, stagno, tellurio, molibdeno e potassio. Il secondo stadio di ossidazione avviene a 250-280 °C e 0,1-0,2 MPa assoluti, in presenza di catalizzatori a base di ossidi di molibdeno e vanadio attivati con composti di tungsteno, rame, cromo, ecc. L'esterificazione dell'acido acrilico con etanolo avviene normalmente in fase liquida a 50-80 °C e 20-100 kPa assoluti, in presenza di acido solforico o di una resina a scambio ionico.

Filiere degli idrocarburi C_4 e dell'isoprene

L'idrocarburo con quattro atomi di carbonio di maggiore interesse industriale è il butadiene, intermedio di base per la preparazione delle gomme stirene-butadiene, del polibutadiene 1,4-*cis*, delle resine ABS e delle gomme butadiene-acrilonitrile (**fig. 9**). Il butadiene viene recuperato dalla frazione C_4 dello steam cracking di cariche liquide.

Negli Stati Uniti enormi quantità di butadiene sono state ottenute a partire dagli anni della Seconda Guerra Mondiale mediante deidrogenazione catalitica dei *n*-buteni e del *n*-butano. Processi dello stesso tipo sono tuttora applicati in Europa dell'Est, America Latina, Asia e in misura più limitata negli stessi Stati Uniti. Una moderna versione della stessa tecnologia consiste nella

butadiene
(+stirene, copolimerizzazione) → gomme SBR
(polimerizzazione stereospecifica) → polibutadiene 1,4-*cis*
gomme SBR, polibutadiene 1,4-*cis* → pneumatici, latici, industria tessile, del cuoio, ecc.
(+acrilonitrile, −stirene, copolimerizzazione) → resine ABS → industria automobilistica, degli elettrodomestici, ecc.
(+acrilonitrile, copolimerizzazione) → gomme NBR → elastomeri, latici
($+Cl_2$ −HCl) → cloroprene → neoprene → elastomeri
($+CH_3COOH$ $+O_2$) → 1,4-butandiolo → tetraidrofurano, resine

isobutilene
(+isoprene, copolimerizzazione) → gomma butile → elastomeri, camere d'aria
($+H_2O$) → alcol *ter*-butilico → solvente, additivo per benzine
($+CH_3OH$ o C_2H_5OH) → MTBE e ETBE → additivo per benzine

n-butano
(+aria) → anidride maleica → + polialcoli → resine, poliestere insature e alchidiche
anidride maleica → acido fumarico → industria alimentare e farmaceutica
anidride maleica → pesticidi
(+aria) → acido acetico → v. fig. 14
($-H_2$) → *n*-buteni → v. sotto
(isomerizzazione) → isobutano → v. sotto

n-buteni
($+H_2O$) → alcol *sec*-butilico → ($-H_2$) → metiletilchetone (MEK) → solvente
alcol *sec*-butilico → solvente
($-H_2$) → butadiene → v. sopra
(polimerizzazione stereospecifica) → polibutene isotattico → materie plastiche
(copolimerizzazione con etilene) → polietileni → v. fig. 7

isobutano
($+O_2$) → *ter*-butil-idroperossido → (+propilene) → ossido di propilene → v. fig. 8
(+propilene) → alcol *ter*-butilico → solvente, additivo per benzine
alcol *ter*-butilico → ($-H_2O$) → isobutilene
($-H_2$) → isobutilene → v. sopra

isoprene
→ poliisoprene 1,4-*cis*
→ poliisoprene 1,4-*trans*
→ elastomeri

fig. 9. Principali impieghi degli idrocarburi C_4.

deidrogenazione ossidativi dei *n*-buteni a 400-600 °C su catalizzatori a base di fosfomolibdato di bismuto. I copolimeri statistici stirene-butadiene (gomme SB o SBR) costituiscono la famiglia di elastomeri di maggior impiego industriale.

Nel loro insieme danno origine ad altri 500 tipi di gomme, che trovano impiego nella produzione di pneumatici e altri manufatti (come tubi, cinghie e suole), per la copertura di case e, sotto forma di latici, nel rivestimento e nell'impregnazione della carta e nel trattamento di cuoio e fibre tessili.

Una classificazione di interesse applicativo suddivide queste gomme in funzione sia della temperatura e del tipo di polimerizzazione (prodotti a freddo e a caldo), sia del tipo di mescola utilizzata. Le gomme a caldo (*hot rubbers*) sono ottenute per via radicalica in emulsione a 50 °C. Rispetto alla gomma naturale questi materiali presentano una migliore resistenza all'invecchiamento, ma elasticità e robustezza minori. Anche le gomme a freddo (*cold rubbers*) sono ottenute mediante un processo radicalico in emulsione, ma a circa 5 °C; le loro caratteristiche meccaniche sono superiori, così come la resistenza all'abrasione.

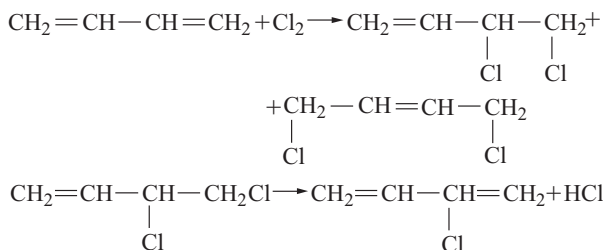
In ordine di importanza commerciale la seconda gomma sintetica dopo le SBR è l'1,4-*cis*-polibutadiene (PB o BR). Questo elastomero trova applicazione nella produzione di pneumatici con elevata resistenza all'abrasione e soggetti alle basse temperature. L'1,4-*cis*-

polibutadiene è ottenuto mediante polimerizzazione stereospecifica del butadiene con catalizzatori Ziegler-Natta di varia natura. In particolare si possono utilizzare sistemi eterogenei del tipo $TiCl_4$-I_2-$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$, TiI_4-$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ oppure $TiCl_2I_2$-$AlH_2N(CH_3)_2$ in solvente idrocarburico, formando un polimero con 93-94% di unità 1,4-*cis*. La purezza sterica raggiunge il 98-99% ricorrendo a catalizzatori omogenei formati in toluene a circa 0 °C da acetilacetonato di cobalto, $Co(acac)_2$, $Al(C_2H_5)_2Cl$ e H_2O (con rapporto molare H_2O/Al pari a circa 0,2).

Le gomme nitriliche (NBR) sono copolimeri butadiene-acrilonitrile. Sono prodotti molto resistenti ai solventi, all'olio e agli idrocarburi. Allo stato di latice trovano impieghi per il rivestimento della carta, per guarnizioni, adesivi, ecc. Si preparano con processi in emulsione simili a quelli applicati per le gomme SBR.

Altra gomma sintetica è il policloroprene o neoprene (CR), ottenuto per polimerizzazione del cloroprene, preparato quest'ultimo mediante clorurazione del butadiene attraverso le reazioni:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}$$

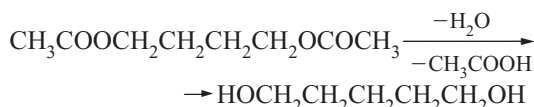
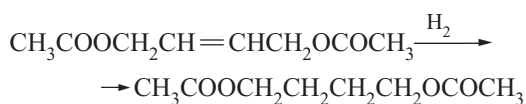
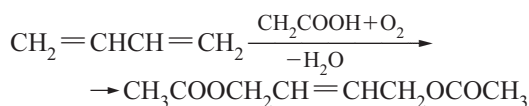
$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + HCl$$

La prima reazione è condotta in fase gassosa a circa 300 °C, in assenza di catalizzatore. La seconda si effettua a circa 85 °C in presenza di soda caustica diluita. L'addotto 1,4 che si forma nella prima reazione può essere isomerizzato a 1,2 per riscaldamento in presenza di CuCl come catalizzatore.

Il neoprene si ottiene per polimerizzazione radicalica del cloroprene in processi in emulsione simili a quelli applicati per la preparazione delle gomme SBR. Presenta elevata resistenza agli oli, ai grassi, agli idrocarburi alifatici e ad altri agenti chimici. Trova applicazioni nell'industria dei cavi e delle costruzioni navali. Il latice è utilizzato nel campo degli adesivi, delle schiume di gomma, dei rivestimenti della carta e delle gomme per immersione.

Un altro impiego del butadiene interessa la produzione del 1,4-butandiolo, ottenuto via acetossilazione o via clorurazione del butadiene. L'acetossilazione è condotta in fase liquida con ossigeno a 80 °C e 30 MPa ed è catalizzata da palladio e tellurio su carbone attivo. Il diacetato insaturo è poi idrogenato e infine idrolizzato a butandiolo:

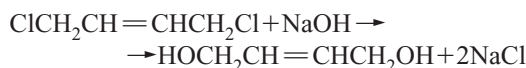
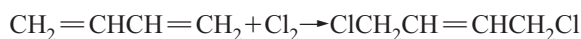
$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[-H_2O]{CH_2COOH+O_2} CH_3COOCH_2CH{=}CHCH_2OCOCH_3$$

$$CH_3COOCH_2CH{=}CHCH_2OCOCH_3 \xrightarrow{H_2} CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2OCOCH_3$$

$$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2OCOCH_3 \xrightarrow[-CH_3COOH]{-H_2O} HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

La sintesi via clorobuteni segue uno schema convenzionale della chimica organica:

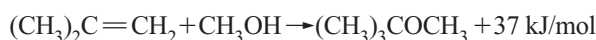
$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2CH{=}CHCH_2Cl$$

$$ClCH_2CH{=}CHCH_2Cl + NaOH \rightarrow HOCH_2CH{=}CHCH_2OH + 2NaCl$$

$$HOCH_2CH{=}CHCH_2OH + H_2 \rightarrow OHCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

Il butandiolo trova impiego nella preparazione di vari prodotti di interesse industriale, tra cui il tetraidrofurano, le resine poliuretaniche e poliestere e il γ-butirrolattone.

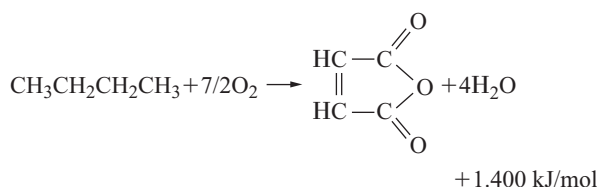
Un elastomero dotato di bassissima permeabilità ai gas, di elevato carico di rottura ed elevata resistenza agli agenti atmosferici è la gomma butile (IIR), ottenuta per copolimerizzazione cationica dell'isobutilene con 1,5-4,5% di isoprene, condotta a bassa temperatura (circa –100 °C), in cloruro di metilene in presenza di catalizzatori di tipo cationico, BF_3, o $AlCl_3$, con HBr o HCl come cocatalizzatore. La gomma butile è universalmente utilizzata per la produzione di camere d'aria.

L'isobutilene è anche alla base della produzione del metil-*ter*-butiletere (MTBE) ottenuto mediante eterificazione dell'olefina con metanolo, condotta a 50-85 °C e 0,5-1,5 MPa e catalizzata da resine cationiche (tipo Amberlite) :

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3OH \rightarrow (CH_3)_3COCH_3 \ +37 \text{ kJ/mol}$$

L'MTBE è stato per un certo periodo il principale additivo per carburanti ad alto numero di ottano, esenti da piombo tetraetile. Il suo impiego ha subito limitazioni a causa di problemi ambientali. L'etil-*ter*-butiletere (ETBE), che trova gli stessi impieghi, si ottiene a partire da alcol etilico anziché metilico.

L'idratazione (indiretta, via solfato acido) dell'isobutilene porta all'alcol *ter*-butilico che trova applicazione come additivo per carburanti ad alto numero di ottano.

Tra i derivati più interessanti del *n*-butano figura l'anidride maleica, ottenuta come sottoprodotto dell'anidride ftalica o mediante ossidazione del *n*-butano:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + 7/2O_2 \rightarrow \begin{matrix} HC{-}C{=}O \\ \| \quad\ \ \ \ \ \ O \\ HC{-}C{=}O \end{matrix} + 4H_2O \quad +1.400 \text{ kJ/mol}$$

condotta in fase vapore a 400-500 °C in reattori multitubolari o a letto fluido in presenza di catalizzatori a base di vanadio, fosforo e ferro su silice-allumina, in eccesso d'aria. Il processo da *n*-butano ha sostituito il processo di ossidazione del benzene.

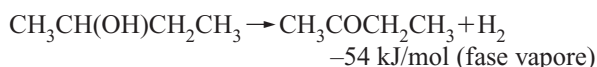
L'anidride maleica trova largo impiego nella produzione delle resine poliestere insature, delle resine alchiliche e di vari altri prodotti (acido fumarico, acido malico, additivi per lubrificanti e plastificanti, anidride succinica, anidride tetraidroftalica, γ-butirrolattone, acido DL-tartarico, ecc.).

Le resine poliestere insature sono i prodotti della condensazione di alcoli e acidi polifunzionali contenenti insaturazioni. Il corrispondente acido più comune è l'anidride maleica e i polialcoli più comuni sono il glicole etilenico, il glicole propilenico, i loro omologhi e il bisfenolo A.

I prodotti di sintesi sono utilizzati tal quali (resine semplici) o additivati con terpeni, oli e altri prodotti naturali contenenti doppi legami (resine modificate). Le resine semplici trovano impieghi limitati come plastificanti e modificatori di materie plastiche, colle e gelatine, mentre le resine modificate sono usate in molte vernici e adesivi.

La conversione delle resine poliestere insature in materiali insolubili avviene di solito per incorporazione dello stirene o altro monomero in grado di dare origine a reticolazioni. Queste resine vengono essenzialmente impiegate per produrre polveri da stampaggio o da fusione, oppure plastici rinforzati con fibre di vetro, che interessano gran parte dei settori manifatturieri, dall'industria chimica a quella automobilistica, dalla navale all'edile.

L'idratazione (indiretta) dei *n*-buteni porta al 2-butanolo, utilizzato in gran parte per la produzione del metiletilchetone (MEK) attraverso una reazione di deidrogenazione dell'alcol:

$$CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \rightarrow CH_3COCH_2CH_3 + H_2 \qquad -54 \text{ kJ/mol (fase vapore)}$$

Il processo è condotto sia in fase vapore con ZnO su pomice a 400-500 °C e 0,1-0,2 MPa, sia in fase liquida su nichel Raney a circa 150 °C. Il MEK è un solvente per vernici e adesivi; viene inoltre utilizzato per deparaffinare gli oli lubrificanti.

Una interessante applicazione dell'1-butene riguarda la produzione del polibutene-1 (PB-1), ottenuto mediante polimerizzazione stereospecifica dell'olefina in presenza di catalizzatori Ziegler-Natta. È una resina 'pelabile' (*seal-peel*) per imballaggi di facile apertura, per la modifica delle poliolefine di adesivi e film e per l'installazione di lunghi tratti di tubazioni domestiche senza l'uso di raccordi.

L'1,4-*cis*-poliisoprene e l'1,4-*trans*-poliisoprene che hanno, rispettivamente, struttura simile alla gomma naturale e alla guttaperca si preparano mediante polimerizzazione stereospecifica in presenza di catalizzatori di tipo Ziegler-Natta. La produzione industriale dell'1,4-*cis*-poliisoprene è stata praticamente abbandonata a causa della concorrenza con la gomma naturale; lo stesso dicasi per l'1,4-*trans*-poliisoprene i cui impieghi (di nicchia) sono stati sostituiti dall'1,4-*cis*-polibutadiene.

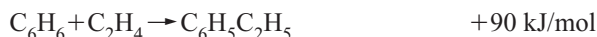
Filiera del benzene

Il benzene è il più importante composto aromatico, alla base di numerose produzioni dell'industria chimica (**fig. 10**). Oltre a essere ottenuto da alcuni tagli di raffineria e dai processi di steam cracking, quantitativi relativamente elevati di benzene continuano a essere separati anche dal gas di cokeria. Un'ulteriore fonte è rappresentata dalla idrodealchilazione catalitica del toluene:

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4 \qquad +42 \text{ kJ/mol}$$

che può essere realizzata termicamente o in presenza di catalizzatori (a base di Cr_2O_3 su Al_2O_3) a 4-5 MPa. In quest'ultimo caso la temperatura di esercizio è leggermente inferiore, 700-720 °C in confronto a 730-750 °C della tecnologia termica.

Uno dei principali impieghi del benzene interessa la produzione di stirene e polistirene. Lo stirene è ottenuto per deidrogenazione catalitica dell'etilbenzene, preparato a sua volta mediante alchilazione catalitica del benzene con etilene, secondo la reazione:

$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5C_2H_5 \qquad +90 \text{ kJ/mol}$$

La reazione di alchilazione è condotta spesso in fase liquida a 85-150 °C e pressione atmosferica in presenza di catalizzatori di Friedel-Crafts (di solito $AlCl_3$-HCl). Secondo uno schema alternativo (tecnologia UOP-Alkar) l'alchilazione avviene in fase gassosa con BF_3 supportato su γ-Al_2O_3, che è attivo intorno a 300 °C e 3-6 MPa. Un altro processo (Mobil-Badger) opera in fase vapore a 420-450 °C e 1,5-2,5 MPa in presenza di zeoliti ZSM 5.

La deidrogenazione dell'etilbenzene,

$$C_6H_5C_2H_5 \rightleftarrows C_6H_5CH{=}CH_2 + H_2 \qquad -125 \text{ kJ/mol}$$

fortemente endotermica, viene condotta in presenza di vapor d'acqua surriscaldato in processi adiabatici o isotermi (o pseudoisotermi). Le tecnologie adiabatiche differiscono tra loro per le condizioni operative e per le soluzioni impiantistiche adottate. Le principali differenze riguardano il rapporto vapore/etilbenzene, la pressione del reattore, che può scendere sotto il valore atmosferico, la natura del catalizzatore e la presenza di uno o più apparecchi di reazione.

Un catalizzatore largamente impiegato lavora tra 550 e 650 °C ed è costituito da una miscela di ossidi tra cui il componente attivo (Fe_2O_3), un promotore refrattario (Cr_2O_3, Al_2O_3 o MgO) e un inibitore di formazione di coke, come il carbonato di potassio, K_2CO_3. Negli impianti che utilizzano un solo reattore, il calore di reazione è fornito da quantità elevate di vapore (2,5-3 kg per kg di idrocarburo) surriscaldato a 800 °C. Se la zona di reazione è

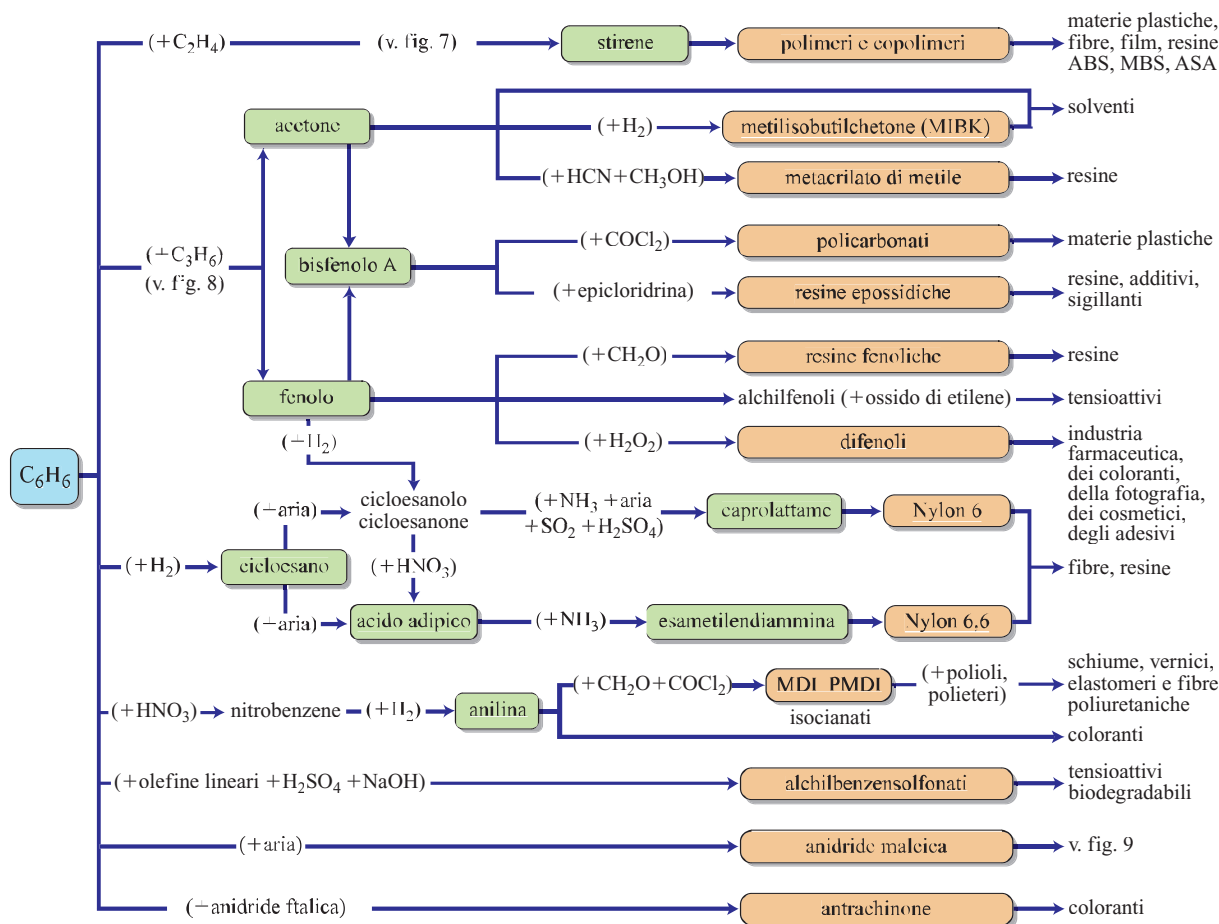



fig. 10. Principali impieghi del benzene.

ripartita in due reattori in serie con un apporto intermedio di calore, il rapporto ponderale vapore/idrocarburo scende a 1. I processi isotermi, sfruttati di solito in impianti con capacità produttive più limitate, utilizzano reattori multitubolari riscaldati esternamente e operano a circa 580 °C con rapporti vapore/etilbenzene 1-1,2 in peso.

Il polistirene (PS) convenzionale, denominato ‘cristallo’ per la sua trasparenza, è un materiale amorfo, duro e fragile, facilmente colorabile, ottenuto per omopolimerizzazione dello stirene (con processi in soluzione che operano a 90-180 °C o in massa-sospensione condotti a 90-120 °C), lavorabile per stampaggio a iniezione, estrusione o soffiatura. Possiede ottima stabilità dimensionale, buone proprietà elettriche, resistenza a diversi agenti chimici. È adatto alla preparazione di manufatti di basso costo quali contenitori per confezioni, giocattoli, prodotti per la casa e parti di apparecchiature elettriche.

Il polistirene antiurto viene preparato mediante l’addizione, durante la fase di polimerizzazione, di un elastomero (gomme SBR o polibutadiene), che porta alla formazione di omopolimero e copolimero in cui le unità stireniche sono innestate sulle catene dell’elastomero. Il suo utilizzo è rivolto prevalentemente al settore imballaggio e alla produzione di mobili, giocattoli, parti di elettrodomestici. L’addizione, durante la polimerizzazione dello stirene o in fase di estrusione del polistirene, di piccole percentuali di un agente espandente, come il pentano, dà origine al polistirene espanso (EPS), che trova impiego negli imballaggi, come isolante termico in edilizia, nella produzione di contenitori per cibi preconfezionati e di bicchieri a perdere.

Un materiale simile è il PS semiespanso, ottenuto dal prodotto antiurto per l’azione di azoto sotto pressione in uno stadio di prestampaggio (plastificazione). Lo stesso risultato è raggiunto con l’addizione di sostanze che si decompongono a caldo sviluppando gas, per esempio di derivati azoici o di bicarbonato sodico.

Diversi copolimeri dello stirene sono entrati da tempo nel mercato. Uno dei più interessanti è il copolimero stirene-acrilonitrile (SAN), utilizzato in manufatti destinati a entrare a contatto con alimenti. Anche il metacrilato di metile copolimerizza con lo stirene, dando origine a un materiale noto come SMMA, che supera il PS cristallo per stabilità alla luce, tenacità e trasparenza. Materiali con

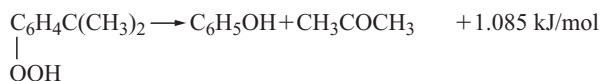
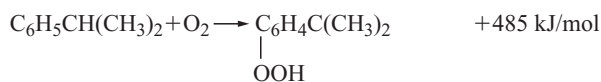
accresciuta stabilità termica contengono in catena anidride maleica; trovano impiego, tra l'altro, nella preparazione di lucidi per pavimenti, emulsionanti, appretti per tessili e colloidi protettori. Polistirene termoresistenti sono prodotti infine usando come comonomero l'α-metilstirene, oppure l'orto-, il meta- e il para-metilstirene. Latici del polistirene o di copolimeri stirenici, per esempio stirene-butadiene, entrano in quantità rilevanti nella preparazione di pitture ad acqua e di rivestimenti protettivi.

Una resina che presenta un buon insieme di proprietà meccaniche, termiche, chimiche ed elettroniche è la resina ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), che viene preparata per semplice miscelazione del copolimero stirene-acrilonitrile con un elastomero polibutadienico, oppure attraverso la polimerizzazione dello stirene e dell'acrilonitrile in presenza di polibutadiene, che porta a una miscela di omopolimero e di copolimeri innestati. Le resine ABS trovano applicazione nel settore automobilistico e nella produzione di elettrodomestici, valigie, ecc. Presenta analogie con questi materiali l'MBS, una lega ottenuta mediante copolimerizzazione dello stirene e del metacrilato di metile in presenza di un elastomero butadienico. L'addizione di gomma acrilica al copolimero stirene-acrilonitrile dà origine alla lega nota con il nome ASA (Acrilonitrile-Stirene-Acrilato), che è in grado di sostituire l'ABS nelle sue applicazioni in ambiente aperto.

Consumi rilevanti di benzene interessano la produzione di fenolo e acetone e di loro derivati. Il fenolo e l'acetone sono prodotti congiuntamente nel processo da cumene che sfrutta una sequenza di tre reazioni: alchilazione del benzene con propilene, con formazione di cumene; ossidazione del cumene con ossigeno o aria, con formazione dell'idroperossido; scissione di quest'ultimo a fenolo e acetone:

$$C_6H_6+C_3H_6 \longrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 \qquad +110\ \text{kJ/mol}$$

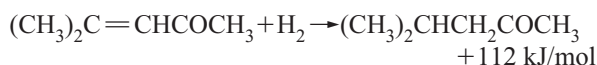
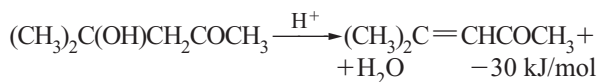
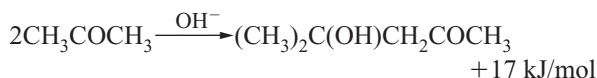
$$C_6H_5CH(CH_3)_2+O_2 \longrightarrow C_6H_4C(CH_3)_2(OOH) \qquad +485\ \text{kJ/mol}$$

$$C_6H_4C(CH_3)_2(OOH) \longrightarrow C_6H_5OH+CH_3COCH_3 \qquad +1.085\ \text{kJ/mol}$$

La prima reazione avviene a 190-200 °C in presenza di catalizzatori di Friedel-Crafts tipo $AlCl_3$, H_3PO_4 supportati su bentonite o silice-allumina, attivata con BF_3. La reazione di ossidazione avviene a 110-130 °C in fase liquida, utilizzando aria a 0,5-0,7 MPa oppure ossigeno a pressione atmosferica; essa è attivata dallo stesso idroperossido e procede con un meccanismo radicalico a catena autoaccelerante. La scissione dell'idroperossido a fenolo e acetone, infine, richiede condizioni operative relativamente blande (60-80 °C e 0,1-0,2 MPa) e la presenza di 0,2-1% di H_2SO_4 (oppure SO_2 e H_2O). Il fenolo è l'intermedio utilizzato da più antica data per la preparazione della Bakelite, una delle prime resine sintetiche.

Un derivato dell'acetone è il metilisobutilchetone (MIBK) ottenuto via diacetonalcol e ossido di mesitile secondo il seguente schema:

$$2CH_3COCH_3 \xrightarrow{OH^-} (CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 \qquad +17\ \text{kJ/mol}$$

$$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C{=}CHCOCH_3+H_2O \qquad -30\ \text{kJ/mol}$$

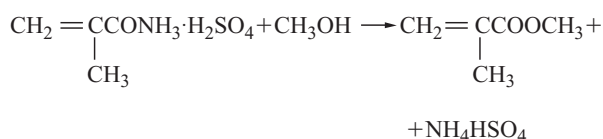
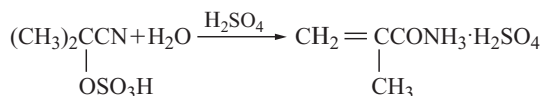
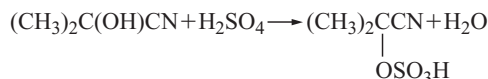
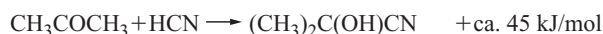
$$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3+H_2 \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2COCH_3 \qquad +112\ \text{kJ/mol}$$

La condensazione a diacetonalcol avviene normalmente in fase liquida a 0-20 °C in presenza di un catalizzatore alcalino. L'alcol è poi disidratato a circa 100 °C in presenza di H_2SO_4 o H_3PO_4, formando ossido di mesitile che viene infine idrogenato a 120-200 °C e 0,3-1 MPa su catalizzatori a base di rame o nichel. Il MIBK trova applicazione come solvente di nitrocellulosa, resine per rivestimenti protettivi, inchiostri e nastri magnetici e nelle industrie farmaceutica e metallurgica.

L'acetone entra altresì nella produzione del metacrilato di metile insieme all'acido cianidrico e al metanolo, attraverso la seguente serie di reazioni:

$$CH_3COCH_3+HCN \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)CN \qquad +\text{ca. } 45\ \text{kJ/mol}$$

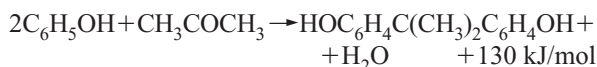
$$(CH_3)_2C(OH)CN+H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2C(OSO_3H)CN+H_2O$$

$$(CH_3)_2C(OSO_3H)CN+H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}C(CH_3)CONH_3{\cdot}H_2SO_4$$

$$CH_2{=}C(CH_3)CONH_3{\cdot}H_2SO_4+CH_3OH \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3+NH_4HSO_4$$

La prima reazione è catalizzata da NaOH a 25-40 °C. L'idrolisi della cianidrina richiede un forte eccesso di H_2SO_4 al 98% per evitare la formazione di α-idrossilammide. L'attacco dell'acido avviene a 80-110 °C e 0,7-0,8 MPa con formazione dell'estere solforico, che reagisce poi a dare il solfato della metacrilammide a temperature leggermente superiori (125-150 °C). Dopo un'espansione per allontanare i componenti leggeri (essenzialmente CO, HCN e CH_3COCH_3), il prodotto ottenuto è esterificato a metacrilato (quarta reazione dello schema) a 80-110 °C in presenza di un eccesso di CH_3OH in fase acquosa. In un processo più recente il metacrilato di metile viene ottenuto mediante ossidazione catalitica dell'isobutene o dell'alcol *ter*-butilico (Sumitomo-Mitsubishi). Il metacrilato di metile è il monomero di base per la preparazione

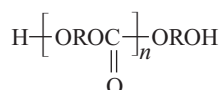
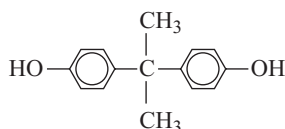
del polimetilmetacrilato di metile (PMMA o Plexiglas), un materiale polimerico dotato di elevata trasparenza, brillantezza e limpidezza e di ottime proprietà elettriche e meccaniche, che trova applicazioni nell'industria aeronautica, per pannelli decorativi e insegne, tettoie e apparecchiature ottiche.

La condensazione dell'acetone con il fenolo, secondo la reazione

$$2C_6H_5OH + CH_3COCH_3 \rightarrow HOC_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4OH + H_2O \qquad +130 \text{ kJ/mol}$$

condotta in presenza di HCl anidro come catalizzatore e di metilmercaptano come promotore, porta alla formazione del bisfenolo A, intermedio utilizzato nella preparazione dei policarbonati e delle resine epossidiche. I policarbonati (PC) sono polimeri termoplastici dotati di elevate caratteristiche meccaniche. Da un punto di vista formale si possono considerare come i poliesteri dell'acido carbonico:

$$H\!-\!\left[OROC(=O) \right]_n\!-\!OROH$$

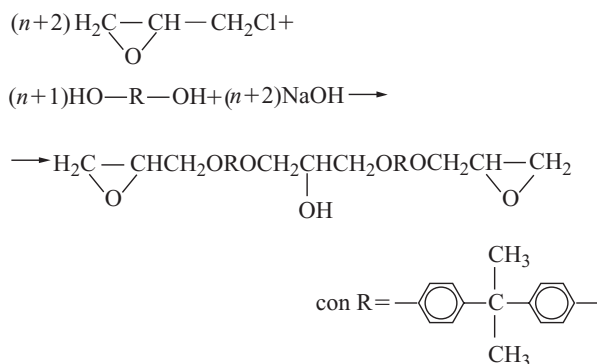
Si ottengono per policondensazione del bisfenolo A

$$HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$$

con il fosgene ($COCl_2$). La reazione avviene in soluzione in presenza di ammine terziarie oppure in sospensione con un sistema acqua-solvente. I policarbonati trovano applicazione nell'industria meccanica ed elettrica, in campo architettonico, nel settore degli elettrodomestici e dell'illuminazione.

Le resine epossidiche (EP) sono costituite da macromolecole con almeno due gruppi epossidici in posizione interna o terminale della catena, che reagiscono nella fase di indurimento del materiale (curing), dando origine a una massa insolubile e infusibile. Esiste un'ampia tipologia di resine epossidiche; le più comuni sono ottenute per condensazione del bisfenolo A con l'epicloridrina propilenica, secondo la reazione complessiva:

$$(n+2)\,H_2C\overset{O}{—}CH-CH_2Cl + (n+1)HO-R-OH + (n+2)NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2C\overset{O}{—}CHCH_2OROCH_2CH(OH)CH_2OROCH_2CH\overset{O}{—}CH_2$$

$$\text{con } R = -C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$$

dove n è compreso tra 0 e 19.

Le resine epossidiche assumono una struttura tridimensionale nella reazione con agenti indurenti (hardener) quali le ammine primarie e secondarie. Queste resine presentano ottime caratteristiche adesive, elettriche, meccaniche, termiche e chimiche e trovano applicazione nei settori degli adesivi e delle vernici, nella produzione di plastici rinforzati, come impermeabilizzanti di strutture e di pavimenti industriali.

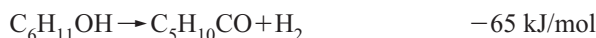
Il benzene è anche il capostipite della linea che porta alla produzione del Nylon 6 e del Nylon 6,6, che passa attraverso composti intermedi quali il cicloesano, il cicloesanone, il cicloesanolo, l'acido adipico, l'adiponitrile. La produzione del cicloesano è legata in massima parte all'idrogenazione del benzene:

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12} \qquad +206 \text{ kJ/mol}$$

condotta generalmente a 170-230 °C in fase liquida su catalizzatori di nichel o platino. Sono stati sviluppati anche processi in fase vapore che lavorano a circa 300 °C su catalizzatori di nichel e platino disposti in reattori multitubolari raffreddati esternamente.

Il cicloesanone è utilizzato come materia prima della sintesi del caprolattame e dell'acido adipico, nel secondo caso in miscela con cicloesanolo. Il ciclo di produzione industriale parte da cicloesano oppure da fenolo. Nel primo processo, il cicloesano è convertito a cicloesanone in due stadi, il primo di ossidazione a cicloesanolo e cicloesanone (miscela olo-one) in fase liquida, con naftenato di cobalto, e il secondo di deidrogenazione dell'alcol ottenuto:

$$C_6H_{12} \xrightarrow{O_2} C_6H_{11}OH, C_5H_{10}CO \qquad +295 \text{ kJ/mol}$$

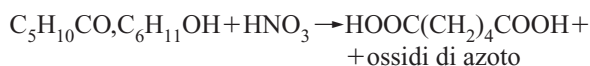
$$C_6H_{11}OH \rightarrow C_5H_{10}CO + H_2 \qquad -65 \text{ kJ/mol}$$

La reazione è catalizzata da ZnO e viene condotta a circa 400 °C e a pressione atmosferica. Nel processo da fenolo, quest'ultimo viene idrogenato a cicloesanone in uno o due stadi secondo la reazione:

$$C_6H_5OH + 2H_2 \rightarrow C_5H_{10}CO \qquad +130 \text{ kJ/mol}$$

condotta in fase liquida a circa 175 °C e 1,3 MPa, in presenza di un catalizzatore costituito da palladio (circa 5%) su carbone attivo.

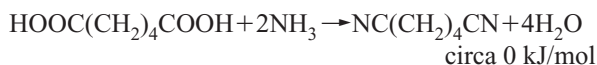
Il principale processo di produzione dell'acido adipico consiste nell'ossidazione del cicloesano con ossigeno o aria e formazione intermedia di cicloesanolo e cicloesanone (miscela olo-one):

$$C_6H_{12} + O_2 \rightarrow C_5H_{10}CO, C_6H_{11}OH \qquad +295 \text{ kJ/mol}$$

$$C_5H_{10}CO, C_6H_{11}OH + HNO_3 \rightarrow HOOC(CH_2)_4COOH + \text{ossidi di azoto}$$

La prima reazione avviene in fase liquida in presenza di naftenato di cobalto o di acido borico. Una tecnologia

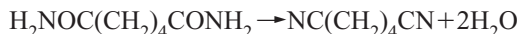
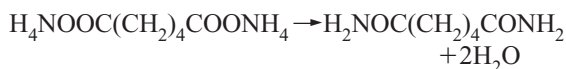
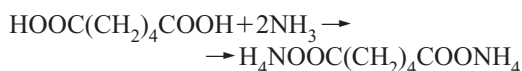
alternativa, adottata soprattutto in Europa, prevede la formazione di cicloesanolo per idrogenazione di fenolo allo stato fuso a circa 150 °C e 0,3 MPa.

L'adiponitrile è ottenibile a partire da precursori diversi: acido adipico, acrilonitrile, butadiene. I processi da acido adipico sono diffusamente applicati in Europa, mentre sono stati abbandonati negli Stati Uniti e in Giappone, dove prevalgono rispettivamente quelli da butadiene e da acrilonitrile. Il processo da acido adipico si basa sulla reazione complessiva:

$$HOOC(CH_2)_4COOH + 2NH_3 \rightarrow NC(CH_2)_4CN + 4H_2O \quad \text{circa 0 kJ/mol}$$

che procede attraverso la formazione di adipato di ammonio e di adipammide secondo lo schema

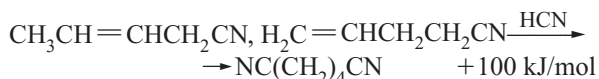
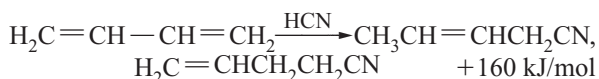
$$HOOC(CH_2)_4COOH + 2NH_3 \rightarrow H_4NOOC(CH_2)_4COONH_4$$

$$H_4NOOC(CH_2)_4COONH_4 \rightarrow H_2NOC(CH_2)_4CONH_2 + 2H_2O$$

$$H_2NOC(CH_2)_4CONH_2 \rightarrow NC(CH_2)_4CN + 2H_2O$$

Nelle tecnologie moderne la trasformazione avviene a circa 300 °C con NH_3 gassosa, che reagisce con un eccesso di acido adipico fuso in presenza di H_3PO_4.

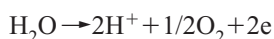
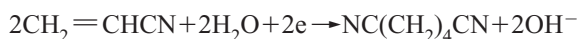
Nella prima versione del processo da butadiene (processo indiretto), la clorurazione del butadiene (in fase vapore a 200-300 °C in assenza di catalizzatore) era seguita dalla cianurazione dei diclorobuteni (in fase liquida a 80 °C e in presenza di cianuro di rame) e dalla idrogenazione dei dicianobuteni così ottenuti (in fase vapore a 300 °C su Pd). Il processo diretto (DuPont) consta invece di due soli stadi:

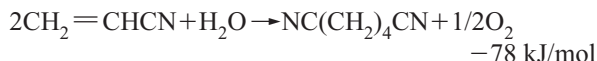
$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HCN} CH_3CH{=}CHCH_2CN,\ H_2C{=}CHCH_2CH_2CN \quad +160\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_3CH{=}CHCH_2CN,\ H_2C{=}CHCH_2CH_2CN \xrightarrow{HCN} NC(CH_2)_4CN \quad +100\ \text{kJ/mol}$$

La prima trasformazione è condotta a 210-220 °C in presenza di un catalizzatore a base di cromito di rame e magnesio. Nel secondo stadio del processo, l'idrocianurazione viene completata in presenza di un catalizzatore ottenuto per reazione di nichel tetratolilfosfito, *m*- e *p*-tritolilfosfito e $SnCl_2$ in toluene.

Il processo da acrilonitrile (Monsanto) si basa sulla dimerizzazione elettrochimica riduttiva dell'acrilonitrile. Le reazioni al catodo e all'anodo sono rispettivamente:

$$2CH_2{=}CHCN + 2H_2O + 2e \rightarrow NC(CH_2)_4CN + 2OH^-$$

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 + 2e$$

Nel suo complesso la reazione di formazione dell'adiponitrile è descritta dall'equazione:

$$2CH_2{=}CHCN + H_2O \rightarrow NC(CH_2)_4CN + 1/2O_2 \quad -78\ \text{kJ/mol}$$

e decorre con conversione per passaggio del 50% e selettività del 92% circa.

L'elettrolizzatore del tipo filtro-pressa consiste in una serie di comparti in polipropilene dotati di anodi in lega Pb-Ag e catodi di Pb. In processi più recenti, la sezione di elettrolisi è realizzata con tipi diversi di elettrodi e di elettroliti e viene evitato l'impiego di membrane agli elettrodi. Altri processi prevedono la dimerizzazione di acrilonitrile per via chimica. Per esempio, nella tecnologia ICI la dimerizzazione a 1,4-dicianobuteni è catalizzata da una fosfinite [$R_2P(OR)$] o da una fosforite [$RP(OR)_2$] in alcol anidro tra 30 e 100 °C. I dinitrili insaturi sono poi idrogenati ad adiponitrile (o direttamente a esametilendiammina) su nichel Raney.

L'esametilendiammina, che trova l'impiego maggiore come intermedio del Nylon 6,6 e in misura inferiore del Nylon 6,10 e 6,12, è utilizzata anche nella produzione di diisocianato per la sintesi di alcuni poliuretani. Il processo di produzione industriale si basa sull'idrogenazione dell'adiponitrile in presenza di ammoniaca:

$$NC(CH_2)_4CN + 4H_2 \rightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2 \quad +314\ \text{kJ/mol}$$

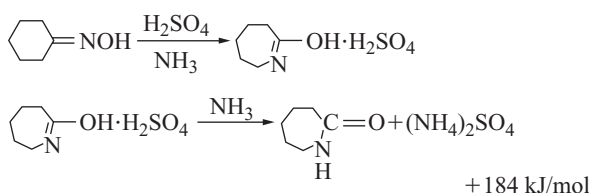
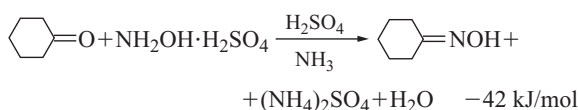
Nel processo convenzionale (DuPont) la reazione avviene a 100-135 °C e 60-65 MPa in presenza di cobalto o nichel su farina fossile. Il catalizzatore può essere anche a base di ferro, operando in tal caso a 30 MPa e 100-180 °C. Un processo alternativo realizzato in tempi più recenti (Rhône-Poulenc) ha luogo in una soluzione di NaOH in cui è sospeso il catalizzatore di nichel; la pressione di esercizio è di 3 MPa e la temperatura di circa 75 °C.

L'ε-caprolattame, intermedio del Nylon 6, viene preparato industrialmente seguendo uno dei seguenti schemi di processo: da fenolo o cicloesano via cicloesanone, da cicloesano mediante fotonitrosazione, da toluene. Diverse modifiche degli stessi cicli produttivi sono state messe a punto con l'obiettivo di ridurre l'inevitabile coproduzione di solfato ammonico, $(NH_4)_2SO_4$, il cui basso prezzo sul mercato internazionale non compensa nemmeno il costo dell'acido solforico e dell'ammoniaca consumati. Negli impianti più diffusi la quantità di $(NH_4)_2SO_4$ è compresa tra 1,5 e 4,5 t per tonnellata di lattame. Un processo più recente (Enichem) si basa sull'ammonossidazione del cicloesanone a cicloesanonossima con acqua ossigenata e ammoniaca in presenza di una zeolite modificata (Ti-silicalite) come catalizzatore. La reazione è seguita dalla trasposizione dell'ossima a caprolattame, anch'essa condotta su una zeolite modificata, con una coproduzione estremamente ridotta di solfato ammonico.

Gran parte del caprolattame continua a essere preparato via cicloesanone, secondo le seguenti reazioni:

$$\text{C}_6\text{H}_{10}{=}\text{O} + \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_{10}{=}\text{NOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad -42 \text{ kJ/mol}$$

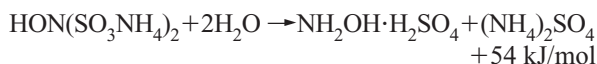
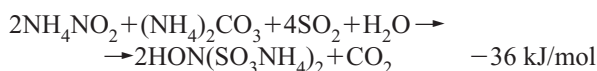
$$\text{C}_6\text{H}_{10}{=}\text{NOH} \xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{(ciclo-N=C)}{-}\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{(ciclo-N=C)}{-}\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{(ciclo-NH-C)}{=}\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad +184 \text{ kJ/mol}$$

La prima reazione è condotta a 80-100 °C con l'impiego di idrossilammina in soluzione acquosa. La trasposizione di Beckmann (seconda e terza reazione) è condotta a 90-120 °C in presenza di oleum diluito.

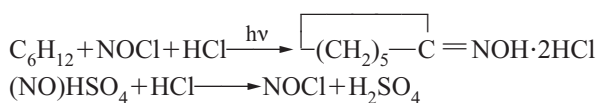
Anche la produzione di idrossilammina (NH_2OH, coinvolta nella prima reazione) richiede più passaggi, il più significativo dei quali riguarda la sintesi del suo sale disolfonico da NH_4NO_2, SO_2 e $(NH_4)_2CO_3$; l'intermedio è poi idrolizzato a 95 °C in solfato di idrossilammina:

$$2\text{NH}_4\text{NO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HON(SO}_3\text{NH}_4)_2 + \text{CO}_2 \quad -36 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{HON(SO}_3\text{NH}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \quad +54 \text{ kJ/mol}$$

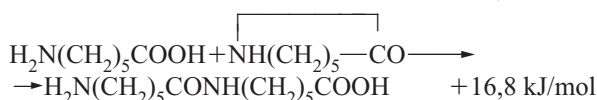
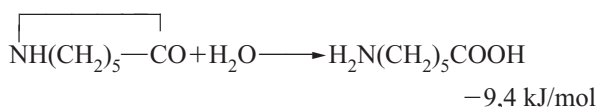
$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{CO}_2 \quad +75 \text{ kJ/mol}$$

In un impianto in Giappone (processo Toray), il cloridrato di cicloesanonossima è ottenuto mediante fotonitrosazione del cicloesano con NOCl (formato da cloruro di idrogeno e acido nitrosilsolforico) in presenza dello stesso acido:

$$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{NOCl} + \text{HCl} \xrightarrow{h\nu} \overline{(\text{CH}_2)_5{-}\text{C}}{=}\text{NOH}\cdot 2\text{HCl}$$

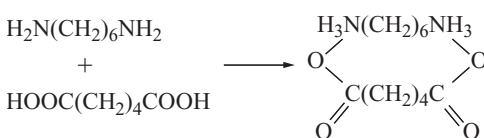
$$(\text{NO})\text{HSO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NOCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$$

La reazione è condotta a circa 20 °C in un reattore fotochimico, con un consumo di 4,1 kWh per kg di lattame. Il solfato ammonico coprodotto ammonta a 1,5 t/t di lattame. È stato altresì sfruttato un processo da toluene (processo SNIA Viscosa).

Il Nylon 6 e il Nylon 6,6 sono le fibre poliammidiche più diffuse. Il Nylon 6 è il prodotto della polimerizzazione idrolitica del caprolattame secondo le reazioni:

$$\overline{\text{NH(CH}_2)_5{-}\text{CO}} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{N(CH}_2)_5\text{COOH} \quad -9{,}4 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2\text{N(CH}_2)_5\text{COOH} + \overline{\text{NH(CH}_2)_5{-}\text{CO}} \longrightarrow \text{H}_2\text{N(CH}_2)_5\text{CONH(CH}_2)_5\text{COOH} \quad +16{,}8 \text{ kJ/mol}$$

e così via. Il processo è condotto a partire da una soluzione concentrata di lattame in acqua, in reattori tubolari riscaldati gradualmente a 250-260 °C, in modo da allontanare l'acqua. La filatura da fusione consente la produzione di diversi tipi di filato: multifilamento, monofilamento, fiocco e nastro continuo di filatura, costituito da numerosi filamenti paralleli. Le fibre di Nylon 6 sono elastiche e presentano una tenacità superiore a quella delle fibre sintetiche più comuni. La tingibilità è migliore di quella del Nylon 6,6, mentre la più bassa temperatura di fusione (215 °C contro 250-260 °C) crea un vincolo alle condizioni di stiratura, che infatti non può essere effettuata oltre 150 °C.

Il precursore del Nylon 6,6 è l'adipato di esametilendiammina o Sale 66, un composto cristallizzabile ottenuto per semplice addizione dei due componenti:

$$\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH} \longrightarrow \text{H}_3\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_3 \; / \; \text{O(O=)C(CH}_2)_4\text{C(=O)O}$$

La polimerizzazione procede a 270-280 °C e circa 2 MPa, attraverso la disidratazione del Sale 66 e la formazione della catena polimerica lineare:

$$\text{HN(CH}_2)_6\text{NH} \; | \; \text{OC(CH}_2)_4\text{CO} \longrightarrow {-}\text{HNCO(CH}_2)_4\text{CONH(CH}_2)_6{-}$$

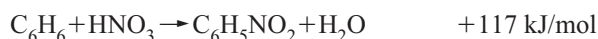
La filatura avviene allo stato fuso seguendo uno schema analogo a quello applicato per il Nylon 6.

Le poliammidi (PA) possiedono eccellenti proprietà fisiche e meccaniche, elevata flessibilità e resistenza all'usura e non sono infiammabili. Sono adatte alla filatura, allo stampaggio rotazionale o per iniezione, all'estrusione e al soffiaggio. Le applicazioni di maggior rilievo delle PA riguardano il settore tessile, ma è significativo anche il loro utilizzo come materiale termoplastico; gli impieghi più interessanti sono quello automobilistico (ventole, boccole, contenitori per l'olio, filtri e camme), gli elettrodomestici e altri comparti dell'industria meccanica, dove il materiale entra sotto forma di pompe, ingranaggi, guarnizioni, cuscinetti, cinghie per trasmissione, interruttori e così via. Fogli trasparenti di poliammidi presentano bassa permeabilità all'ossigeno e al vapor d'acqua e sono quindi impiegati per l'imballaggio di prodotti alimentari e farmaceutici. Altri usi interessano la produzione di isolanti elettrici per avvolgimenti primari o il rivestimento di cavi. Poliammidi in polvere vengono infine utilizzate per coperture protettive dotate di elevata durezza e resistenza all'abrasione e agli agenti chimici.

Una classe di poliammidi di eccezionale interesse tecnologico è costituita dalle poliarammidi (dette anche semplicemente arammidi), la cui struttura è completamente

aromatica; il principale esempio è il Kevlar, prodotto per condensazione tra la *p*-fenilendiammina e il cloruro dell'acido tereftalico. Le poliarammidi vengono usate soprattutto sotto forma di fibre ottenute con il procedimento a umido da soluzioni in acido solforico. Entrano così nei plastici rinforzati per costruzioni aeronautiche e navali e, più in generale, nei manufatti destinati a condizioni d'uso molto severe, come cordami ad alta resistenza, cavi, ormeggi, vele, tessuti per tute antincendio e filtri per alte temperature. Sotto forma di fogli le arammidi possono anche svolgere la funzione di isolante elettrico per motori di elettrodomestici e aerei, trasformatori dei televisori e parti di apparecchi a microonde.

Il nitrobenzene è l'intermedio chiave per la produzione dell'anilina ed è ottenuto per reazione del benzene con una soluzione di acido solforico e acido nitrico (miscela solfonitrica):

$$C_6H_6+HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2+H_2O \qquad +117 \text{ kJ/mol}$$

che viene condotta a 35-60 °C a seconda dei processi.

L'anilina è largamente utilizzata nella preparazione di 4,4´-metilendifenilisocianato (MDI), intermedio chiave delle schiume poliuretaniche espanse rigide o semiflessibili. Trova inoltre applicazione nell'industria della gomma (acceleranti di vulcanizzazione, antiossidanti, antiozonizzanti e stabilizzanti) e in altri settori, tra cui quello tradizionale dei coloranti. Il processo di sintesi più diffuso consiste nella idrogenazione catalitica del nitrobenzene in fase vapore:

$$C_6H_5NO_2+3H_2 \rightarrow C_6H_5NH_2+2H_2O \qquad +550 \text{ kJ/mol}$$

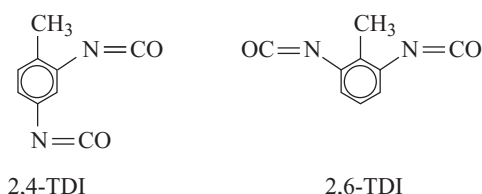
condotta a circa 280 °C e 0,2 MPa.

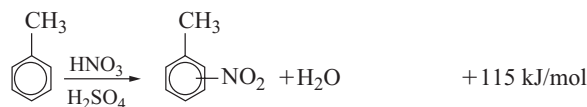
L'antrachinone, ottenibile mediante reazione di Friedel-Crafts tra anidride ftalica e benzene, è uno degli intermedi più importanti per la preparazione di coloranti a mordente (fenolici), al tino, dispersi e reattivi. Dall'antrachinone, via antraidrochinone, è ottenibile acqua ossigenata, ma per tale produzione viene normalmente utilizzato un derivato 2-alchilantrachinonico.

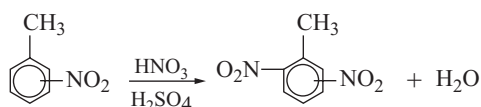
Filiere del toluene, degli xileni e del naftalene

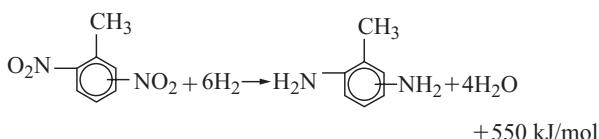
Oltre a essere utilizzato per la produzione del benzene mediante idrodealchilazione, il toluene trova un impiego di rilievo per la preparazione del toluendiisocianato (TDI) che, assieme ad altri poliisocianati, è un intermedio di base per la produzione di vari tipi di poliuretani (**fig. 11**). Il TDI è costituito da una miscela 80/20 o 65/35 degli isomeri 2,4 e 2,6-toluendiisocianato:

CH_3, $N{=}CO$, $N{=}CO$ — 2,4-TDI

CH_3, $OC{=}N$, $N{=}CO$ — 2,6-TDI

Il processo di produzione comprende tre operazioni principali: la nitrazione del toluene a dinitrotoluene, la riduzione del dinitrotoluene a toluendiammina e la reazione della diammina con fosgene ($COCl_2$). La nitrazione del toluene procede in due stadi. Nel primo, che opera a circa 50 °C, si forma la miscela di *o*- e *p*-nitrotoluene con percentuali minori di isomero *m*- (*o*- 59%, *m*- 4% e *p*- 37%):

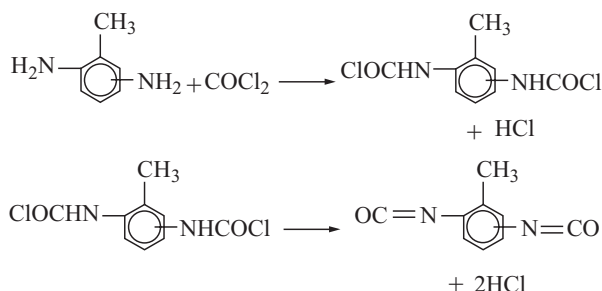
$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} CH_3C_6H_4NO_2 + H_2O \qquad +115 \text{ kJ/mol}$$

Il secondo stadio è condotto a circa 65 °C:

$$CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O$$

La riduzione a toluendiammine

$$CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + 6H_2 \rightarrow CH_3C_6H_3(NH_2)_2 + 4H_2O \qquad +550 \text{ kJ/mol}$$

avviene a 170 °C e 8,5 MPa in presenza di nichel Raney in sospensione metanolica.

La fosgenazione della toluendiammina, con produzione del TDI, avviene attraverso la formazione dei dicarbamildicloruri e la loro successiva deidroclorurazione:

$$CH_3C_6H_3(NH_2)_2 + COCl_2 \rightarrow CH_3C_6H_3(NHCOCl)_2 + HCl$$

$$CH_3C_6H_3(NHCOCl)_2 \rightarrow CH_3C_6H_3(N{=}CO)_2 + 2HCl$$

La formazione del toluendicarbamildicloruro procede a 0-30 °C ed è seguita da un riscaldamento a 170-185 °C. Il fosgene necessario per la reazione è ottenuto *in situ* per addizione del cloro al monossido di carbonio:

$$Cl_2+CO \rightarrow COCl_2 \qquad +110 \text{ kJ/mol}$$

In un processo più recente (Enichem) il TDI è preparato senza uso di fosgene, attraverso la formazione di un uretano ottenuto per reazione tra toluendiammina e dimetilcarbonato.

Altro diisocianato di interesse è il difenilmetano 4,4´-diisocianato o 4,4´-metilen-bis-fenilisocianato (MDI):

$$OC{=}N{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}N{=}CO$$

In quantità modeste vengono prodotti inoltre il difenilmetano 4,4´-diisocianato polimerico (PMDI), il

toluene
$(+H_2)$ → benzene → v. fig. 10
$(+HNO_3+H_2+COCl_2)$ → toluendiisocianato (TDI) → (+polioli − polietere) → schiume, resine, vernici, elastomeri e fibre poliuretanici
(+ aria) → fenolo → v. fig. 10
(+ aria) → acido benzoico
$(+H_2)$ → acido esaidrobenzoico → $(+NH_3+\text{aria}+H_2SO_4)$ → caprolattame → v. fig. 10
$(+HNO_3)$ → nitrotolueni (TNT) → industria dei coloranti, farmaceutica, profumiera, degli esplosivi
$(+Cl_2)$ → cloruro di benzile → plastificanti, industria farmaceutica, profumiera

p-xilene
$(+\text{aria}+CH_3OH)$ → dimetiltereftalato (DMT)
(+aria) → acido tereftalico (TPA)
(+glicol etilenico) → polietilentereftalato (PET) → fibre e resine poliestere

o-xilene
(+aria) → anidride ftalica
(+alcol etilesilico, butilico, ecc.) → dialchilftalati, plastificanti per resine, vernici, elastomeri
(+glicerina o glicoli) → resine gliceroftaliche e alchidiche per smalti, vernici, stucchi
(diisocianato +glicoli) → poliuretani

naftalene
(+aria) → anidride ftalica
$(+H_2SO_4+Na_2CO_3+NaOH)$ → *β*-naftolo → industria dei coloranti, elastomeri, ecc.
derivati vari → industria dei coloranti

m-xilene
(+ aria) → acido isoftalico → (+ alcoli) → plastificanti, resine poliestere
(isomerizzazione) → miscela di xileni → *o*- e *p*-xilene (v. sopra)

fig. 11. Principali impieghi di toluene, xileni e naftaleni.

dicicloesilmetano 4,4′-diisocianato (HMDI), l'esametilendiisocianato (HDI), lo xililendiisocianato (XDI) e il naftalendiisocianato (NDI).

I poliuretani (PU) sono costituiti da macromolecole in cui gruppi uretanici (o carbammici) ═NCOO— sono separati da sequenze idrocarburiche aromatiche e/o alifatiche e da funzioni eteree, esteree, ureiche o ammidiche. Il processo di sintesi consiste nella reazione di un diisocianato polifunzionale con un poliolo polimerico in presenza di un catalizzatore basico, per esempio un'ammina terziaria o un derivato organico dello stagno. I polioli di maggior interesse industriale sono gli oligomeri derivati da epossidi di propilene ed etilene (polioli-polietere) o da miscele di acidi e glicoli (polioli-poliestere). La copresenza nelle macromolecole dei segmenti poliuretanici, che sono rigidi, e dei segmenti flessibili dei polioli conferisce al materiale buone proprietà elastomeriche.

I poliuretani si distinguono per il tipo di catena (lineare, ramificata o reticolata) e per l'ordine sterico; possono essere, infatti, amorfi o parzialmente cristallini. Questa varietà di caratteristiche giustifica l'esistenza di famiglie di prodotti assai diversi per il tipo di utilizzo e per le tecniche di lavorazione (principalmente schiume, gomme e fibre). Le schiume flessibili vengono ottenute, per la maggior parte, mediante reazione del TDI con un triolo-poliestere che può essere derivato da glicerina e ossido di propilene oppure ossido di etilene.

L'addizione di acqua in fase di polimerizzazione determina lo sviluppo di biossido di carbonio che funge da agente rigonfiante. Si originano inoltre delle reticolazioni, con formazione di legami ureici che tendono a stabilizzare la schiuma. L'introduzione di un agente rigonfiante aggiuntivo favorisce la formazione di espansi dotati di maggiore morbidezza e minore densità. I materiali con ponti eterei sono particolarmente indicati per ottenere manufatti morbidi (imbottiture di cuscini, materassi, poltrone, schienali). Le schiume con funzioni poliestere trovano impiego per la produzione di feltri per tappeti, lastre o fogli per l'isolamento termico. La presenza di additivi contenenti fosforo o alogeni conferisce resistenza alla fiamma.

L'impiego di intermedi modificati consente di ottenere schiume rigide. Il risultato è raggiunto facendo reagire un MDI polimerico (funzionalità compresa tra 2,5 e 3) con polioli ricchi di ponti eterei e di ramificazioni, per esempio gli oligomeri di ossido di propilene ed etilene su pentaeritrite o amminoalcoli che contengono 4-8 idrogeni attivi o con polioli-poliestere contenenti nuclei aromatici. Le schiume rigide sono eccellenti isolanti termici e sono usate nell'edilizia, in campo automobilistico, navale e aeronautico, nella produzione di mobili e di contenitori funzionanti a caldo o a freddo, quali cisterne ferroviarie, frigoriferi e congelatori. In alcuni casi la temperatura d'impiego può raggiungere 200 °C.

La reazione tra un diolo poliestere oppure tra un poliestere e un eccesso di diisocianato consente di ottenere un prepolimero dotato di caratteristiche elastomeriche. Le catene di prepolimero possono poi essere estese per reazione con un glicole o con una diammina, formando un polimero nelle cui catene segmenti flessibili (del diolo poliestere o del poliestere) si alternano a segmenti rigidi del diisocianato aromatico. Gli elastomeri poliuretanici sono dotati di eccellente resistenza all'abrasione che si combina con elevata durezza, buona elasticità e stabilità a grassi, oli e solventi. Il loro impiego interessa applicazioni speciali (per esempio vengono utilizzati come rivestimenti per cavi elettrici e come elementi di protezione dei paraurti per automobili). Altri impieghi interessanti riguardano la produzione di filati elastici noti come Spandex**,** utilizzati per la preparazione di tessuti elastici (Lycra, Lastex) impiegati in campo sportivo e sanitario, per biancheria intima e costumi da bagno.

I poliuretani trovano applicazione anche in rivestimenti protettivi caratterizzati da elevata durezza, flessibilità e resistenza all'abrasione, alla luce, ai solventi e agli agenti atmosferici. Sono quindi adatti per ricoprire pavimenti destinati a forte usura e più in generale per costruire manufatti esposti alle intemperie. La componente rigida dei PU destinati a questi impieghi può essere fornita da un isocianurato (trimero di un diisocianato) o dal biureto.

Un'estesa varietà di adesivi speciali deriva dall'impiego di poliisocianati più o meno modificati. L'elevata velocità della reazione tra isocianato e poliolo ha favorito lo sviluppo di una tecnica di stampaggio a iniezione con reazione (RIM, Reaction Injection Molding) nella quale i due componenti allo stato liquido sono pompati ad alta pressione (10-18 MPa) in una speciale camera di miscelazione e subito dopo iniettati in uno stampo a bassa pressione.

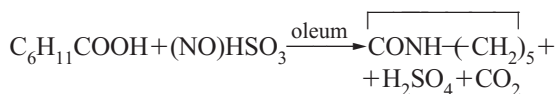
Impieghi più limitati del toluene interessano la produzione dell'acido benzoico, del fenolo e del cloruro di benzile. L'acido benzoico è ottenuto mediante ossidazione del toluene in fase liquida con aria:

$$C_6H_5CH_3 + 3/2O_2 \rightarrow C_6H_5COOH + H_2O \quad +350 \text{ kJ/mol}$$

condotta a circa 170 °C e 0,8-1 MPa in presenza di benzoato di cobalto.

L'acido benzoico è un intermedio del processo SNIA Viscosa per la produzione di ε-caprolattame, basato sulle seguenti reazioni:

$$C_6H_5COOH + H_2 \rightarrow C_6H_{11}COOH + 205 \text{ kJ/mol a } 25 \text{ °C}$$

$$C_6H_{11}COOH + (NO)HSO_3 \xrightarrow{\text{oleum}} \overline{CONH{-}(CH_2)_5} + H_2SO_4 + CO_2$$

L'idrogenazione dell'acido si conduce a 170 °C e 1-1,5 MPa in presenza di palladio in sospensione; la seconda reazione a circa 80 °C, a pressione atmosferica. Oltre a essere utilizzato in alcuni processi per fenolo e caprolattame, l'acido benzoico è impiegato per la produzione di benzoato di sodio (un conservante di largo impiego), di plastificanti per resine viniliche e di vari *fine chemicals*.

La produzione di fenolo da toluene procede attraverso l'ossidazione con aria dell'acido benzoico:

$$C_6H_5COOH + 1/2O_2 \rightarrow C_6H_5OH + CO_2 \quad +175 \text{ kJ/mol}$$

condotta in fase liquida a 230-250 °C e 0,2-1 MPa in presenza di rame e magnesio come catalizzatori. I nitrotolueni (mononitrotolueni e dinitrotolueni), oltre che nella preparazione dei poliisocianati, trovano applicazione come intermedi per coloranti, prodotti farmaceutici e profumi. Il trinitrotoluene (TNT), noto esplosivo (tritolo), è ottenuto per nitrazione spinta del toluene con la miscela nitrante (acido nitrico e oleum).

Il cloruro di benzile, $C_6H_5CH_2Cl$, viene utilizzato nella preparazione di coloranti del gruppo del trifenilmetano, di prodotti farmaceutici, di profumi e nei carburanti per prevenire la formazione di gomme. La clorurazione del toluene procede con la sostituzione progressiva dei tre idrogeni del gruppo metilico. Per idrolisi, in presenza di soluzioni alcaline, il cloruro di benzile forma l'alcol benzilico, che è utilizzato nella preparazione di esteri impiegati in profumeria e come plastificanti.

Impieghi più importanti trova il *p*-xilene, utilizzato per la produzione di acido tereftalico (TPA) e di dimetiltereftalato (DMT), che vengono utilizzati nella preparazione di fibre e resine poliestere. L'elevata purezza richiesta ai prodotti destinati al settore tessile ha favorito inizialmente l'utilizzo del DMT rispetto al TPA, un solido cristallino quasi completamente insolubile nei convenzionali solventi. I sostanziali miglioramenti introdotti nella tecnologia di produzione dell'acido hanno però allineato la qualità dei polimeri prodotti nei due casi.

Tutti i processi applicati su scala industriale, tra i quali va menzionato il processo Amoco per la produzione del TPA, si basano sull'ossidazione del *p*-xilene in fase liquida con aria. Nel processo Amoco la reazione complessiva:

$$CH_3C_6H_4CH_3+3O_2 \rightarrow HOOCC_6H_4COOH+2H_2O \quad +1.360 \text{ kJ/mol}$$

viene condotta a 175-230 °C in acido acetico, utilizzando sali di cobalto o di manganese come catalizzatori.

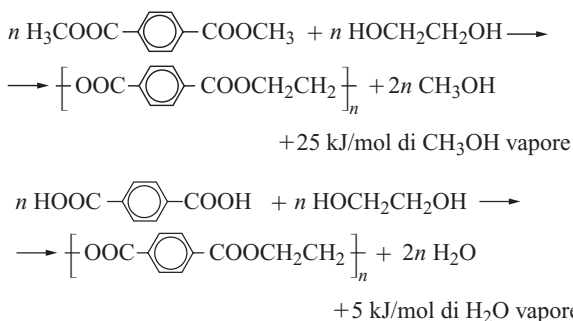
I processi industriali per produrre DMT si differenziano per la diversa sequenza delle reazioni di ossidazione del *p*-xilene e di esterificazione: le reazioni di ossidazione e di esterificazione con metanolo possono avvenire contemporaneamente (processo monostadio), oppure l'esterificazione dell'acido *p*-toluico e del monometiltereftalato può essere effettuata successivamente all'ossidazione del *p*-xilene e del monometiltereftalato di riciclo (processo bistadio).

Il polietilentereftalato (PET) è il prodotto di policondensazione del glicole etilenico con il DMT o il TPA. I due possibili schemi di sintesi sono descritti dalle seguenti reazioni:

$$n\, H_3COOC-C_6H_4-COOCH_3 + n\, HOCH_2CH_2OH \rightarrow [OOC-C_6H_4-COOCH_2CH_2]_n + 2n\, CH_3OH$$

$$+25 \text{ kJ/mol di } CH_3OH \text{ vapore}$$

$$n\, HOOC-C_6H_4-COOH + n\, HOCH_2CH_2OH \rightarrow [OOC-C_6H_4-COOCH_2CH_2]_n + 2n\, H_2O$$

$$+5 \text{ kJ/mol di } H_2O \text{ vapore}$$

dove *n* varia tra 20 e 200 a seconda del tipo di polimero. Il processo di transesterificazione ha avuto una più ampia applicazione fino agli anni Settanta, grazie alla maggiore facilità di purificazione del dimetiltereftalato. Nell'ambito del processo di polimerizzazione in continuo dell'acido tereftalico, il primo stadio è condotto a 230-250 °C e circa 0,3 MPa, con rapporto glicole/acido intorno a 1,5; la polimerizzazione procede poi a 220-225 °C in presenza di ossidi e sali di acidi organici, per esempio con derivati di calcio, magnesio, cobalto o zinco. La fase finale del processo consiste in un trattamento sotto vuoto della massa polimerica in presenza di acido fosforico e di derivati dell'antimonio. Il polimero fuso passa infine nell'estrusore che alimenta l'apparecchiatura di trasformazione.

Il PET è largamente utilizzato nella produzione di fibre, note commercialmente con i marchi Terilene, Dacron o Terital, di bottiglie per bevande gassate e di pellicole usate in campo fotografico, cinematografico ed elettrico. Una gamma di applicazioni così estesa è resa possibile dall'eccellente insieme di proprietà chimiche e fisiche. Il polimero presenta infatti buona resistenza agli agenti chimici, ai grassi e ai comuni solventi; la tenacità è paragonabile a quella delle poliammidi ed è superiore a quella delle fibre artificiali.

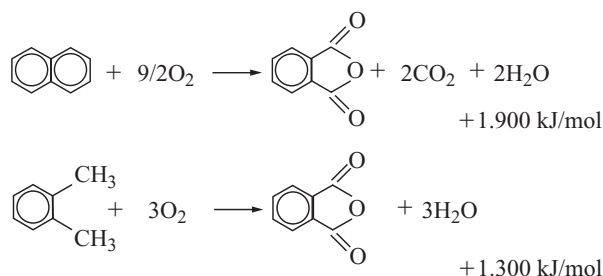
Altri poliesteri lineari hanno interesse commerciale, anche se in misura inferiore rispetto al PET. I principali esempi sono:

- il polibutilentereftalato (PBT), utilizzato sia come fibra sia come polvere da stampaggio in miscela con fibre di vetro;
- il poli(1,4-cicloesilendimetilentereftalato) (PCDT), che si differenzia dal PET per la presenza di un nucleo cicloesanico tra i due gruppi metilenici dell'unità costitutiva;
- il poli-*p*-ossibenzoato, un materiale eccezionalmente stabile anche a caldo, che entra in applicazioni sofisticate di natura sia elettrica sia meccanica;
- i polioli-poliesteri per resine poliuretaniche.

L'anidride ftalica trova il suo maggior impiego nella produzione di ftalati. Quantità significative entrano anche nella produzione di resine (alchidiche, glicerftaliche). Nella produzione di resine poliestere rigide trova applicazione anche l'acido isoftalico, ottenuto per ossidazione catalitica del *m*-xilene, in condizioni simili a quelle del processo Amoco.

L'anidride ftalica è prodotta per ossidazione catalitica del naftalene o dell'*o*-xilene:

$$C_{10}H_8 + 9/2\,O_2 \rightarrow C_6H_4(CO)_2O + 2CO_2 + 2H_2O \quad +1.900 \text{ kJ/mol}$$

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 3O_2 \rightarrow C_6H_4(CO)_2O + 3H_2O \quad +1.300 \text{ kJ/mol}$$

Le reazioni vengono condotte in presenza di catalizzatori a base di V_2O_5, a temperature che vanno da 350 a 550 °C, a seconda dei processi. Di gran lunga più diffusi sono i processi basati sull'impiego dell'*o*-xilene.

Gli esteri ftalici di maggiore importanza commerciale sono:

- il 2-etilesilftalato, noto anche come DOP (diottilftalato), che è il plastificante standard del PVC ed è usato come fluido dielettrico per condensatori in sostituzione dei difenili policlorurati (PCB), da tempo fuori commercio per la loro ecotossicità;
- gli ftalati di alcoli lineari (da C_7 a C_{11}), plastificanti per basse temperature d'esercizio grazie alla elevata flessibilità delle catene alchiliche;
- il diisodecilftalato, che è usato prevalentemente nella fabbricazione di fogli e cavi per la scarsa tendenza a migrare sulla superficie dei manufatti ottenuti con le mescole polimeriche.

Una più modesta domanda di mercato interessa il dibutilftalato (utilizzato in particolare con le emulsioni di polivinilacetato e dei derivati cellulosici), il dimetil- e il trimetilftalato (per resine cellulosiche) e il dicicloesilftalato (per adesivi e vernici alla nitrocellulosa). Il ciclo di produzione dei vari ftalati consiste nell'esterificazione dell'anidride ftalica catalizzata da H_2SO_4 o da un catalizzatore anfotero. La reazione è condotta a 150-200 °C.

Le resine alchidiche sono poliesteri a struttura tridimensionale ottenuti per condensazione di un acido polivalente, quali l'anidride ftalica, l'acido isoftalico o l'acido adipico, e di un polialcol, quali per esempio la glicerina, la pentaeritrite, il trimetilolpropano. Le resine alchidiche si suddividono in resine alchidiche semplici, ottenute dalla policondensazione di un polialcol e un poliacido, e resine alchidiche modificate, che si ottengono per aggiunta di oli oppure sostituendo parzialmente l'anidride ftalica e la glicerina con altri acidi o alcoli.

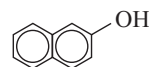
Un gruppo particolare di resine alchidiche è costituito dalle resine glicerofenoliche, ottenute da glicerina e anidride ftalica. La reazione della glicerina con la sola anidride ftalica forma inizialmente un materiale solubile in alcol che si trasforma poi nella resina semplice, un gel infusibile che trova scarso impiego pratico. Le caratteristiche migliorano e le prestazioni diventano commercialmente interessanti con le resine modificate. I modificanti sono spesso prodotti naturali saturi o instauri come un acido grasso, colofonia, tallolio e olio di soia, oppure polimeri di sintesi, come le resine fenoliche, che aumentano la resistenza del materiale all'acqua e agli alcali, o le resine ureiche, che hanno invece l'effetto di ridurre i tempi di indurimento e di migliorare la ritenzione del colore. Le resine modificate con oli entrano essenzialmente nella preparazione di vernici, adesivi e altri materiali usati nei rivestimenti. Le resine modificate con oli siccativi sono inoltre copolimerizzabili con lo stirene, dando origine alle resine alchidiche stirenate che sono dotate di elevata tenacità, durezza e flessibilità. La modesta resistenza agli oli, ai grassi e agli idrocarburi è migliorabile se lo stirene è sostituito con l'acrilonitrile.

Le resine ftaliche possono essere utilizzate per ottenere polveri da stampaggio sostituendo parte dei componenti con altri acidi o glicoli (per esempio acido maleico e fumarico oppure glicole etilenico e dietilenico). A questo scopo varie cariche, come asbesto, carbonato di calcio, ossido di antimonio, argille, allumine e mica, sono addizionate in funzione di specifiche esigenze.

La naftalina o naftalene

è stata una delle principali materie di base dell'industria chimica organica (quando era ottenuta dalla distillazione del carbone) soprattutto quale precursore per coloranti. Trova tuttora applicazione nella produzione di anidride ftalica e β-naftolo, di alcuni insetticidi, di prodotti per concia e di tensioattivi. La produzione di naftalene di origine petrolifera viene realizzata in modo simile a quella del benzene da toluene, valorizzando come materia prima tagli di distillazione particolarmente ricchi in alchilnaftaleni. La deidrometilazione degli alchilnaftaleni è condotta a elevata temperatura (circa 750 °C).

Il β-naftolo

OH

è ottenuto per solfonazione della naftalina e fusione alcalina finale del naftalen-β-solfonato di sodio. Trova applicazione nell'industria farmaceutica, dei coloranti, dei profumi, degli elastomeri, ecc.

Filiere del gas di sintesi (CO-H_2), dell'ammoniaca e del metanolo

Il monossido di carbonio e l'idrogeno sono importanti precursori di vari prodotti dell'industria chimica (**fig. 12**). L'impiego del gas di sintesi più significativo sotto il profilo quantitativo riguarda la produzione dell'ammoniaca e del metanolo. La figura 12 evidenzia due schemi alternativi di sintesi dell'ammoniaca. Nel primo il gas grezzo passa attraverso un reattore di reforming secondario (ossidazione parziale con aria) e successivamente attraverso un convertitore catalitico in cui il CO reagisce con vapor d'acqua formando CO_2 e H_2. Il biossido di carbonio e il monossido di carbonio non trasformato sono separati e infine l'azoto e l'idrogeno entrano nel reattore di sintesi dell'ammoniaca. Il secondo schema differisce essenzialmente per l'aggiunta di azoto liquido ad alta purezza nella fase finale del ciclo di depurazione, cioè a valle della separazione di CO_2 e dei composti solforati.

L'ammoniaca è il capostipite di tutti i composti azotati dell'industria chimica organica e inorganica (**fig. 13**). L'industria dei fertilizzanti assorbe quattro quinti dei consumi complessivi di ammoniaca, quella delle fibre e dei plastici il 10%; circa il 5% è destinato alla produzione di esplosivi (nitrati e dinamite). L'urea (a cui corrisponde circa un quinto del consumo dell'ammoniaca), il solfato e il nitrato ammonico sono i fertilizzanti azotati di più largo impiego. L'urea entra in quote significative anche in altri settori produttivi, principalmente nella produzione di resine ureiche e melamminiche e nell'industria dei mangimi. Fino alla fine della Seconda Guerra Mondiale il nitrato ammonico era impiegato essenzialmente come esplosivo e tuttora copre circa i tre quarti dei consumi degli esplosivi usati nei lavori di cantiere e miniera. Il maggior utilizzo del nitrato ammonico è registrato attualmente in agricoltura, dove è importante il suo elevato tenore di azoto (33,5%). Vale ancora la pena di ricordare che circa due terzi della produzione complessiva di acido nitrico sono assorbiti da questo composto. Nel settore organico i principali derivati dell'ammoniaca sono intermedi chiave dell'industria tessile (v. ancora fig. 13).

La sintesi del metanolo (o alcol metilico) ha aperto la strada allo sviluppo di numerosi cicli tradizionali dell'industria chimica, a cui altri se ne sono aggiunti in tempi

CO, H_2
(+aria) → CO, H_2, N_2 → (+H_2O) → CO_2, H_2, N_2 → (−CO_2) → $3H_2$+$1N_2$
(+H_2O) → CO_2, H_2 → (−CO_2, −H_2S e altri solfuri) → H_2 → (+N_2) → $3H_2$+$1N_2$
NH_3 → v. fig. 13
H_2 → idrogenazioni varie, hydrotreating, idrodesolforazione, industria spaziale, celle a combustibile
CH_3OH → v. fig. 14
(separazione) → CO → (+CH_3OH) → acido acetico → v. fig. 14
acido formico e formiati → v. fig. 14
(+Cl_2) → fosgene → isocianati, policarbonati, (v. figg. 10, 11)
(+$NH(CH_3)_2$) → dimetilformammide → solvente per polimeri non idrocarburici
H_2 → v. sopra
(+olefine oxosintesi) → aldeidi → (+H_2) → alcoli → derivati vari
(sintesi di Fischer-Tropsch) → carburanti, oli combustibili, frazioni idrocarburiche → impieghi energetici, lubrificanti, ecc.

fig. 12. Principali impieghi del gas di sintesi.

NH_3
→ concimi
(−CO_2) → urea → (+CH_2O) → resine urea-formaldeide
melammina → (+CH_2O) → resine melamminiche
→ mangimi
(−H_2SO_4) → solfato ammonico → concimi
(+HNO_3) → nitrato ammonico → esplosivi
(−aria) → acido nitrico → concimi, esplosivi, nitroderivati, acido adipico, ecc.
(+propilene +aria) → acrilonitrile → v. fig. 8
(+fenolo)
(+acido benzoico) → v. fig. 10 → caprolattame → Nylon 6 → fibre, resine
(+cicloesano −HNO_3) → v. fig. 10 → Nylon 6,6
(+CH_2O) → esametilentetrammina → resine, esplosivi
(+H_2C—CH_2 / O) → etanolammine → industria tessile e dei detersivi, assorbimento gas acidi
(+alcoli) → ammine → inibitori di corrosione, insetticidi, industria gomma
(+CH_4 +aria) → acido cianidrico → v. fig. 15
→ sintesi varie, neutralizzazione soluzioni acide

fig. 13. Principali impieghi dell'ammoniaca.

relativamente recenti (**fig. 14**). Il metanolo viene ottenuto dai gas di sintesi secondo la reazione:

$$CO+2H_2 \rightarrow CH_3OH \qquad +380 \text{ kJ/mol}$$

La trasformazione è generalmente accompagnata dalla reazione

$$CO_2+3H_2 \rightarrow CH_3OH+H_2O \qquad +45,9 \text{ kJ/mol}$$

per la presenza di CO_2 nei gas di alimentazione.

I processi industriali più diffusi, detti a bassa pressione, operano a 5-10 MPa e 240-270 °C in presenza di ossidi di rame e zinco su Al_2O_3 e Cr_2O_3. Sono state quasi completamente abbandonate le tecnologie tradizionali ad alta pressione che operavano a 30-40 MPa e 400-450 °C su ZnO-Cr_2O_3. Per la sintesi del metanolo, la miscela CO/H_2 in rapporto 1:2 è preferibilmente ottenuta mediante conversione ossidante del metano con ossigeno.

Per molti decenni il metanolo ha trovato impiego prevalentemente nella produzione di formaldeide. Altri impieghi tradizionali riguardano l'uso come solvente industriale e come intermedio della sintesi di alcuni derivati (v. ancora fig. 14). A partire dagli anni Ottanta quote crescenti di metanolo prodotto nelle aree geografiche favorite dalla disponibilità *in loco* di combustibili fossili vengono dirottate verso il mercato dei fluidi energetici. Un'applicazione rappresentativa è stata la produzione di metil-*ter*-butiletere (MTBE), un antidetonante per benzine, mediante la reazione del metanolo con isobutene. In piccole quantità il metanolo è aggiunto anche direttamente alla benzina, spesso in miscela con alcol come quello *ter*-butilico, per aumentare il numero di ottano e abbassare il

CH_3OH
(−aria) → CH_2O
(+fenolo, urea, melammina) → fenoplasti, resine amminiche, vernici, adesivi
(+HC≡CH+H_2) → 1,4-butandiolo → tetraidrofurano, resine
(CH_3CHO) → pentaeritrite → resine, vernici, lubrificanti, esplosivi
(+NH_3) → esametilentetrammina → esplosivi, industria farmaceutica, gomma
(+CO) → CH_3COOH acido acetico
(+etilene +aria) → acetato di vinile → acetato di polivinile → adesivi, pitture, alcol polivinilico, emulsioni per industrie varie, copolimeri EVA
(+Cl_2) → acido monocloroacetico → erbicidi, eteri di cellulosa industria tessile
(+alcoli) → esteri → solventi, resine
→ industrie varie
anidride acetica → acetato di cellulosa → fibre, resine, filtri sigarette
anidride acetica → acido acetilsalicilico → aspirina
→ solvente, additivo per benzine, industrie varie
(+isobutilene) → metil-*ter*-butiletere (MBTE) → additivo per benzine senza piombo
(+aria +*p*-xilene) → dimetiltereftalato → v. fig. 11
(+acidi organici) → esteri → solventi, resine, fibre, materie plastiche, ecc.
(+acetoncianidrina) → metacrilato di metile → resine
(+CO) → acido formico → industria tessile, conciaria, farmaceutica, della gomma, conservazione grano
(+CO) → formiato di metile → acido formico, formammide e dimetilformammide (solventi)
(+CO +O_2) → dimetilcarbonato → industria farmaceutica, dei coloranti, agraria, solvente, agente metilante
(condensazione-sintesi Mobil) → benzina, aromatici, olefine

fig. 14. Principali impieghi del metanolo.

costo. In Nuova Zelanda è stato realizzato negli anni Ottanta del secolo scorso un grande impianto di benzine ricche in componenti aromatici ottenute per condensazione catalitica di metanolo in presenza di zeoliti (processo Mobil). Processi simili portano alla formazione di olefine leggere; altri ancora, con diversi sistemi catalitici tuttora allo studio, a composti ossigenati.

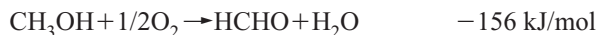
Questi processi interessano la cosiddetta chimica del C_1. Il suo concetto ispiratore è che CO e H_2 purificati e miscelati in opportuni rapporti possono fornire direttamente, o via metanolo, composti che in buona parte sono considerati tradizionali derivati dall'etilene, come l'acido e l'anidride acetica, l'etanolo e i suoi omologhi superiori, il glicole etilenico e così via. In realtà, buona parte delle applicazioni che si sono dimostrate possibili dal punto di vista chimico hanno trovato un ostacolo alla realizzazione nel costo del gas di sintesi che in genere non è sufficientemente basso da rendere la chimica del C_1 competitiva con quella dell'etilene (C_2). Oltre che per l'impianto in Nuova Zelanda, un contesto economico favorevole per la valorizzazione del gas di sintesi da carbone si è riscontrato in Sudafrica (sintesi di Fischer-Tropsch) e negli Stati Uniti (produzione di anidride acetica).

Il gas di sintesi è il prodotto di base più significativo per ottenere l'idrogeno, che viene separato dalla miscela con processi criogenici (*cold box*), con letti adsorbenti (processo PSA, Pressure Swing Adsorbtion) o con l'impiego di membrane (per esempio separatori PRISM della Monsanto). Ben noto è l'interesse dell'idrogeno come vettore energetico nelle celle a combustibile e per autotrazione.

Lo sviluppo di nuovi processi per l'ottenimento dell'acqua ossigenata mediante ossidazione diretta dell'idrogeno con ossigeno potrebbe portare alla realizzazione di interessanti processi per la sintesi di vari intermedi (epossidi, fenoli, caprolattame, chetoni, aldeidi), grazie all'impiego di catalizzatori costituiti di Ti-silicalite. Coprodotto del processo di frazionamento della miscela CO-H_2 è naturalmente il monossido di carbonio, CO, utilizzato nella carbonilazione del metanolo ad acido acetico, nella preparazione del fosgene e della N,N´-dimetilformammide, ottenibile per sintesi diretta tra CO e metil- o dimetilammina.

La formaldeide è commercializzata soprattutto in soluzione acquosa con concentrazione compresa tra 37 e 56%; piccole quantità di metanolo (2-7%) stabilizzano la soluzione, evitando la precipitazione di paraformaldeide. Circa la metà della domanda complessiva di formaldeide è concentrata nella produzione di resine termoindurenti (ureiche, fenoliche e melamminiche), mentre il resto è suddiviso tra numerosi cicli dell'industria chimica (nonostante gli allarmi suscitati sulla tossicità del composto): poliacetali, pentaeritrite, 1,4-butandiolo, esametilentetrammina, tetraidrofurano, 4,4´-fenilisocianato e bis-*p*-amminocicloesilmetano.

Il ciclo di produzione della formaldeide da metanolo può seguire due schemi di processo alternativi: l'ossidazione catalitica

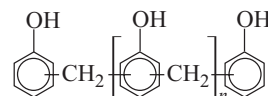
$$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \qquad -156\ \text{kJ/mol}$$

e l'ossideidrogenazione o deidrogenazione ossidativa

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2 \qquad +85\ \text{kJ/mol}$$

$$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \qquad -243\ \text{kJ/mol}$$

I processi del primo tipo sono fortemente esotermici e sono catalizzati da una miscela di ossidi di Fe_2O_3-MoO_3, a cui possono essere addizionati come promotori ossidi di vanadio, nichel e manganese. Il sistema catalitico lavora a 300-400 °C con eccesso di aria, secondo un meccanismo di tipo ossidoriduttivo. I processi di deidrogenazione ossidativa utilizzano catalizzatori a base di argento o rame. La seconda reazione (formazione dell'acqua) serve come *driving force* per la reazione di deidrogenazione del metanolo, rendendo il processo complessivamente esotermico. Nelle tecnologie moderne (per es., BASF) l'argento è usato sotto forma di cristalli disposti in strati spessi alcuni centimetri. Il sistema catalitico lavora a 680-720 °C in presenza di vapor d'acqua.

Le resine fenoliche (PF) più comuni sono polimeri di condensazione formati per reazione tra il fenolo e la formaldeide. La struttura finale del polimero varia in funzione della natura acida o basica del catalizzatore. Gli acidi catalizzano la reazione con formazione di polimeri, noti come novolacche, in cui prevale la struttura dei polidiossifenilmetani:

OH OH OH
CH$_2$ [CH$_2$]$_n$

dove n = 8-12 e i ponti metilenici sono in posizione orto o para all'anello benzenico. Le novolacche sono termoplastici lineari solubili in alcali e in solventi ossigenati; non induriscono per semplice riscaldamento ma sono convertibili in materiali termoindurenti se addizionate con formaldeide in ambiente alcalino.

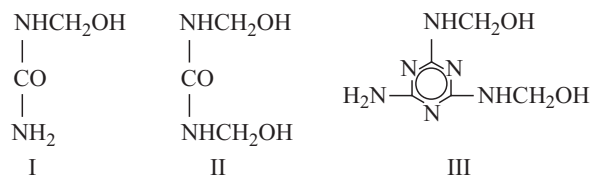
La reazione tra il fenolo e l'aldeide in presenza di basi segue un decorso più complesso. Una classificazione suggerita dal chimico belga Leo Hendrick Baekeland individua tre stadi di avanzamento che si succedono praticamente senza discontinuità. Il primo corrisponde alla formazione di una massa resinosa (resolo o stadio A), le cui molecole differiscono da quelle della novolacca essenzialmente per la presenza di gruppi metilolici liberi. In quantità minore si formano anche catene in cui i nuclei aromatici sono legati da ponti metilenici o eterei del tipo —CH_2OCH_2. Gli alcoli fenolici reagiscono rapidamente formando il cosiddetto resitolo (o stadio B), il cui peso molecolare è

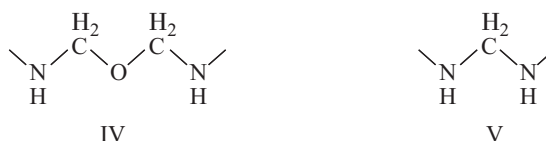
sufficientemente alto per conferire insolubilità nei solventi organici. Il numero di reticolazione è però modesto, cosicché la resina rammollisce a caldo mentre è dura e fragile a bassa temperatura. L'ultimo stadio della condensazione corrisponde alla formazione delle resite (o stadio C), che è propria dei manufatti finiti. In questa fase, la resina si presenta insolubile e infusibile a causa della completa reticolazione delle catene, attraverso la formazione di ponti metilenici tra gli anelli aromatici.

Da un punto di vista applicativo, le resine fenoliche possono essere suddivise in polveri da stampaggio (o fenoplasti riempiti) e fenoplasti non riempiti. Nelle polveri da stampaggio la resina fenolica sotto forma di novolacca, o meno frequentemente di resolo, è miscelata con prodotti ausiliari in grado di impartire specifiche proprietà meccaniche, fisiche e chimiche. Nella definizione delle proprietà fisiche del formulato, un ruolo primario è giocato dai riempitivi di natura organica o inorganica, assorbenti o non assorbenti, fibrosi o in polvere. Il loro effetto è particolarmente evidente sulla conduttività elettrica, sulla resistenza al calore e sulla fluidità della polvere. Ausiliari con funzioni ancora diverse sono i lubrificanti come l'acido stearico o i suoi sali di calcio, alluminio e zinco, i coloranti (nerofumo, ossidi di Fe, Cr e simili), gli acceleranti (MgO e CaO) e i plastificanti, come la naftalina e il tricresilfosfato, che sono addizionati con lo scopo di omogeneizzare a caldo la polvere negli stampi. Quando la resina fenolica è una novolacca, la polvere da stampaggio deve includere un componente capace di indurirla a resite. Il principale agente indurente (induritore) è l'esametilentetrammina che, a caldo, si decompone formando ammoniaca che facilita la reticolazione. Le resine fenoliche trovano applicazioni in elettronica e nel settore aerospaziale.

Oltre che nelle polveri di stampaggio i fenoplasti sono utilizzati in assenza di riempitivi per formare materiali di impregnazione, agglomerati, mastici, vernici e collanti. Trovano altresì impiego in soluzione acquosa per ottenere le anime e i gusci per fonderia (*metal casting*). Le soddisfacenti caratteristiche adesive dei fenoplasti sono sfruttate per ottenere leganti per materiali abrasivi, asbesto e gomme. Vernici resistenti agli agenti chimici e atmosferici sono prodotte dai resoli mediante addizione di oli siccativi o resine epossidiche.

Le resine amminiche sono prodotte per policondensazione della formaldeide con l'urea o la melammina (2,4,6-triammino-s-triazina) e si distinguono quindi in resine ureiche e melamminiche. Come nel caso dei fenoplasti, la chimica delle reazioni di sintesi è complessa. In ambiente inerte o leggermente alcalino, i prodotti primari derivati dall'urea sono la mono- (I) e la dimetilolurea (II), entrambi solubili in acqua. La melammina può reagire con tutti i suoi atomi di idrogeno, ma nel processo industriale l'aldeide è addizionata in quantità sufficiente a formare solo 2 o 3 gruppi metilolici per unità ciclica (III):

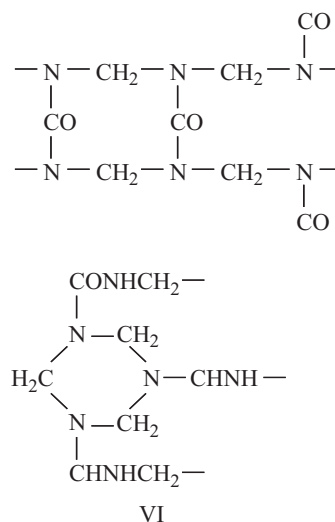
$NHCH_2OH-CO-NH_2$ (I) $NHCH_2OH-CO-NHCH_2OH$ (II) $H_2N-C_3N_3(NHCH_2OH)_2$ (III)

La condensazione trasforma gli intermedi in masse non più solubili e fusibili. In ambiente leggermente basico o acido, la reticolazione avviene con formazione di ponti ossimetilenici (IV), che sono però instabili in presenza di acidi forti, dando origine a legami metilenici (V) con sviluppo di formaldeide:

$>N(H)-CH_2-O-CH_2-N(H)<$ (IV) $>N(H)-CH_2-N(H)<$ (V)

A differenza dei fenoplasti, le resine amminiche sono di solito incolori oppure colorabili con tinte delicate. Sono inoltre resistenti alla combustione e presentano buone caratteristiche elettriche e meccaniche, trovando largo impiego nella preparazione di masse da stampaggio, collanti, vernici e rivestimenti nel settore tessile e cartario.

Le resine ureiche insolubili e infusibili sono caratterizzate da una struttura tridimensionale (VI) attraverso la formazione intermedia di dimetilolurea:

```
                              CO
                              |
— N — CH2 — N — CH2 — N —
  |         |
  CO        CO
  |         |
— N — CH2 — N — CH2 — N —
                              |
                              CO

     CONHCH2—
     |
     N — CH2
    /       \
H2C          N — CHNH —
    \       /
     N — CH2
     |
     CHNHCH2—
```

VI

La preparazione avviene per miscelazione di soluzioni acquose di urea e formaldeide, in presenza di un catalizzatore che può essere soda caustica diluita, ammoniaca oppure un'alcanolammina. La formazione delle metiloluree è esotermica (rispettivamente 21 kJ/mol per

l'intermedio I e 25 kJ/mol per l'intermedio II) e ha inizio già a temperatura ambiente. Il processo prosegue poi sotto vuoto con allontanamento della fase acquosa e aumento della viscosità fino al valore desiderato. La reticolazione avviene in fase di stampaggio a 130-165 °C e 20-40 MPa con formazione di manufatti resistenti ai grassi e ai solventi organici, attaccabili però da acidi e alcali concentrati.

La preparazione delle masse da stampaggio può seguire due schemi diversi. Il primo comprende una lunga sequenza di operazioni: la filtrazione della resina liquida, la miscelazione con il catalizzatore e il materiale cellulosico (α-cellulosa o polvere di legno), l'essiccamento dell'impasto in stufa, la macinazione, l'addizione di sostanze in grado di impartire specifiche proprietà (coloranti, acceleranti, fluidificanti e lubrificanti) e infine la granulazione della polvere. In alternativa, la resina liquida può essere spruzzata in una corrente di gas caldo che passa attraverso separatori a ciclone e la polvere recuperata è infine miscelata a secco con gli altri ausiliari necessari alla formazione della massa da stampaggio.

Le tecnologie di produzione e applicazione delle resine melamminiche presentano analogie con quelle delle resine ureiche. La condensazione della melammina e della formaldeide procede a temperature relativamente modeste (circa 90 °C sotto vuoto); il processo è esotermico (circa 63 kJ/mol di formaldeide). I polimeri destinati allo stampaggio sono ottenuti con un rapporto molare melammina-formaldeide 1:2-1:3. I derivati melamminici induriti hanno caratteristiche superiori a quelli ureici; in particolare, le polveri caricate con α-cellulosa formano manufatti più duri e resistenti al calore e agli agenti chimici. Inoltre, a differenza di quanto accade per le resine ureiche, buone proprietà meccaniche sono verificate anche senza l'impiego di cariche cellulosiche. L'impiego delle resine melamminiche è diffuso per la produzione di laminati, per elettrodomestici e altri manufatti per uso domestico, collanti, vernici e per trattamenti superficiali nel settore cartario e tessile.

La carbonilazione diretta del metanolo rappresenta la tecnologia di gran lunga più applicata per la produzione dell'acido acetico. La reazione di carbonilazione del metanolo

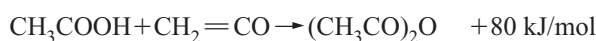
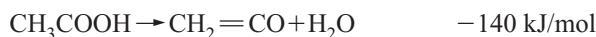
$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH \qquad +140 \text{ kJ/mol}$$

è alla base di due processi industriali: il primo in ordine di tempo (processo BASF) utilizza sistemi catalitici a base di cobalto e iodio a circa 65 MPa e 250 °C, mentre il secondo (processo Monsanto) sfrutta un catalizzatore di rodio e iodio che è attivo in condizioni meno drastiche (3-4 MPa e circa 200 °C).

Quantità minori di acido acetico vengono prodotte per ossidazione dell'acetaldeide, del *n*-butano o di benzine leggere; acido acetico è inoltre recuperato negli impianti di acetilazione con anidride acetica (per esempio nella produzione dell'acetato di cellulosa) e di idrolisi di esteri (per esempio per produrre alcol polivinilico da acetato di polivinile). L'acido acetico trova impiego nella produzione di numerosi composti e come solvente nell'industria chimica e tessile.

L'anidride acetica, largamente utilizzata nella preparazione dell'acetato di cellulosa, può essere ottenuta con uno dei seguenti metodi: da acido acetico via chetene, per ossidazione dell'acetaldeide, per carbonilazione dell'acetato di metile. Il processo via chetene si basa sulle seguenti reazioni:

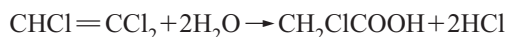
$$CH_3COOH \rightarrow CH_2{=}CO + H_2O \qquad -140 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_3COOH + CH_2{=}CO \rightarrow (CH_3CO)_2O \qquad +80 \text{ kJ/mol}$$

La prima reazione è condotta a 700-800 °C e pressioni di 10-20 kPa; anche la seconda è condotta a pressione ridotta (10-20 kPa), a 0-20 °C.

L'acido monocloroacetico trova applicazione come intermedio nella preparazione di erbicidi, eteri della cellulosa e numerosi *fine chemicals*. Il processo di sintesi più diffuso si basa sulla clorurazione dell'acido acetico, condotta a 90-140 °C in presenza di cloruro di acetile:

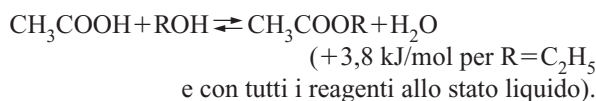
$$CH_3COOH + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCOOH + HCl \qquad +125 \text{ kJ/mol a } 25\ °C$$

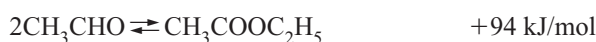
L'acido monocloroacetico è prodotto anche per idrolisi dell'1,1,2-tricloroetilene (trielina) a 130-140 °C in presenza di acido solforico:

$$CHCl{=}CCl_2 + 2H_2O \rightarrow CH_2ClCOOH + 2HCl$$

L'acetato di etile è l'estere acetico di maggior interesse commerciale; in particolare, è utilizzato come solvente di vernici, lacche e resine cellulosiche (acetil- e nitroacetilcellulosa). Altre applicazioni interessano il mercato dei profumi, delle essenze e dei farmaci. Impieghi analoghi sono soddisfatti dai vari acetati di butile: *n*-butilacetato, isobutilacetato, *sec*-butilacetato e *ter*-butilacetato. Presentano invece modesto interesse commerciale il metilacetato e l'isopropilacetato.

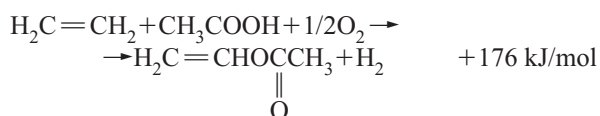
Tutti gli esteri acetici sono prodotti per reazione tra l'acido e gli alcoli in presenza di acidi forti:

$$CH_3COOH + ROH \rightleftarrows CH_3COOR + H_2O$$

(+3,8 kJ/mol per $R{=}C_2H_5$ e con tutti i reagenti allo stato liquido).

L'acetato di etile è ottenuto industrialmente anche a partire dall'acetaldeide con la reazione di Tichtcscenko in presenza di $Al(OC_2H_5)_3$ e ioni Zn^{2+} e Cl^- come promotori:

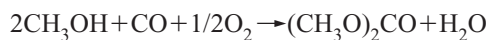
$$2CH_3CHO \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 \qquad +94 \text{ kJ/mol}$$

Questo processo è condotto in una miscela di etanolo e di aceto di etile a 0-5 °C.

L'acetato di vinile trova impiego in diversi cicli di produzione che, in ordine di importanza, comprendono: i latici e le resine di polivinilacetato (PVAC), il polivinilalcol (PVAL, ottenuto per idrolisi del PVAC), i copolimeri etilene-acetato di vinile (EVA), la polivinilbutirrale e le fibre acriliche. La produzione industriale utilizza due reazioni alternative: l'acetossilazione dell'etilene e la vinilazione dell'acido acetico con acetilene. Gli impianti moderni utilizzano come materia prima l'etilene. La reazione:

$$H_2C{=}CH_2+CH_3COOH+1/2O_2 \rightarrow H_2C{=}CHOC(=O)CH_3+H_2 \qquad +176\ \text{kJ/mol}$$

è condotta in fase vapore a 160-180 °C e 0,5-0,8 MPa in presenza di un catalizzatore a base di palladio supportato.

Altri impieghi delle miscele di CO-H_2 interessano i processi di oxosintesi con i quali, mediante idroformilazione di olefine contenenti fino a 14 atomi di carbonio, sono ottenuti gli oxoalcoli (con un atomo di carbonio in più rispetto all'olefina di partenza) attraverso le corrispondenti aldeidi. L'idroformilazione è condotta in presenza di sistemi catalitici a base di cobalto a 150-185 °C e 20-30 MPa. Nelle olefine superiori, il doppio legame olefinico tende a scivolare lungo la catena dando origine alle diverse aldeidi isomere, ma la velocità di idroformilazione è rallentata dalla presenza di alchili sul legame $C{=}C$. Il prodotto grezzo di reazione è di solito una miscela di alcoli e aldeidi e richiede quindi un trattamento finale di idrogenazione su Ni a 110-120 °C e 8 MPa. Altri catalizzatori costituiti in generale da rodiocarbonili e fosfine, quali la tributilfosfina (processi Union Carbide, BASF e Mitsubishi), presentano il vantaggio di operare in condizioni più blande: circa 100 °C e 1,5-3 MPa.

Il dimetilcarbonato, un agente metilante che può sostituire il fosgene in reazioni di carbonilazione o di carbamilazione, può essere ottenuto (processo Enichem) secondo la reazione:

$$2CH_3OH+CO+1/2O_2 \rightarrow (CH_3O)_2CO+H_2O$$

condotta in fase metanolica a 120-130 °C e 2-3 MPa, in presenza di CuCl. Da menzionare ancora la sintesi di Fischer-Tropsch per ottenere carburanti, oli combustibili e altre frazioni idrocarburiche a partire da CO e H_2, tuttora applicata su larga scala in Sud Africa. Il metanolo è anche alla base di processi per preparare acido formico, attraverso una reazione di addizione con CO, e di formiato di metile.

Filiera del metano

Il principale impiego chimico del metano riguarda la preparazione del gas di sintesi. Altri impieghi interessano l'ottenimento di alogenoderivati, dell'acido cianidrico, del solfuro di carbonio e dell'acetilene (**fig. 15**).

I clorometani vengono preparati mediante clorurazione termica del metano, attraverso una serie di reazioni successive:

$$CH_4+Cl_2 \rightarrow CH_3Cl+HCl \qquad +103\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_3Cl+Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2+HCl \qquad +101\ \text{kJ/mol}$$

$$CH_2Cl_2+Cl_2 \rightarrow CHCl_3+HCl \qquad +98\ \text{kJ/mol}$$

$$CHCl_3+Cl_2 \rightarrow CCl_4+HCl \qquad +91\ \text{kJ/mol}$$

La reazione inizia termicamente attraverso l'omolisi delle molecole di cloro, ma può essere condotta anche per via fotochimica. Se il prodotto desiderato è il cloruro di metile, il metano deve essere introdotto in notevole eccesso (per esempio in rapporto 10:1 rispetto a Cl_2), tenendo conto della maggiore velocità di clorurazione di $CHCl_3$. Viceversa, il raggiungimento di un livello elevato di clorurazione richiede il riciclo dei clorometani inferiori. La temperatura del processo raggiunge circa 450 °C.

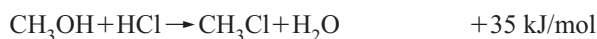
Il tetracloruro di carbonio può essere anche ottenuto a partire dal solfuro di carbonio senza la formazione contemporanea di acido cloridrico e di altri clorometani, mediante le seguenti reazioni:

$$CS_2+3Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2+CCl_4 \qquad +100\ \text{kJ/mol}$$

$$CS_2+2S_2Cl_2 \rightarrow 6S+CCl_4 \qquad -80\ \text{kJ/mol di S rombico}$$

La prima reazione è condotta a circa 30 °C, la seconda a circa 60 °C.

Un altro processo per la preparazione del cloruro di metile sfrutta la reazione:

$$CH_3OH+HCl \rightarrow CH_3Cl+H_2O \qquad +35\ \text{kJ/mol}$$

che può essere condotta in fase vapore a 280-350 °C e 0,3-0,5 MPa, in presenza di Al_2O_3, oppure in fase liquida a 100-150 °C, con l'impiego di miscele acquose di CH_3OH e HCl in presenza di $ZnCl_2$. Il prodotto industrialmente più significativo è il tetracloruro di carbonio, utilizzato prevalentemente nella sintesi dei clorofluorocarburi (CFC). Segue il cloruro di metilene che entra come solvente in numerosi cicli dell'industria chimica, tra cui quelli per la produzione di siliconi, gomma butile, metilcellulosa e numerosi farmaci. I clorometani incontrano da tempo ostacoli agli impieghi su larga scala per l'insorgere di problemi di natura ambientale.

I CFC sono sostanze caratterizzate da un elevato calore di vaporizzazione, eccezionale stabilità chimica e termica, modesta tossicità e bassa temperatura di ebollizione. Per questo complesso di caratteristiche hanno trovato applicazione come propellenti per aerosol, fluidi refrigeranti, agenti rigonfianti per resine poliuretaniche espanse e solventi con alto potere sgrassante. Ampiamente diffusi in passato sono stati il diclorodifluorometano

(CFC o freon 12) e il triclorofluorometano (CFC 11). Notevole importanza presenta tuttora il clorodifluorometano (CFC 22), intermedio nella preparazione del tetrafluoroetilene. Eccellenti proprietà estinguenti sono peculiari del fluobrene o Halon 2402 (dibromotetrafluoroetano), ma il suo sviluppo ha trovato un ostacolo nell'elevata tossicità dei prodotti di decomposizione termica.

A partire dagli anni Ottanta vari studi hanno messo in luce danni ecologici provocati dai CFC rilasciati nell'atmosfera. Da allora una loro riduzione di produzione e di impiego è stata decisa in buona parte dei paesi sviluppati, che hanno introdotto gli HCFC, meno stabili dei CFC, in quanto contenenti legami carbonio-idrogeno. I metodi di sintesi impiegati nella produzione dei CFC e degli HCFC si basano prevalentemente su reazioni tra HF anidro e clorometani, catalizzate da $SbCl_5$.

La preparazione del tetrafluoroetilene avviene per termolisi del difluoroclorometano, condotta alla temperatura di 600-800 °C:

$$2CHClF_2 \rightarrow CF_2{=}CF_2 + 2HCl \qquad -160 \text{ kJ/mol}$$

Il politetrafluoroetilene (Teflon) è ottenuto mediante polimerizzazione in massa o in sospensione acquosa a temperatura variabile da 20 a 240 °C e pressioni da 0,1-0,3 fino a 28 MPa, a seconda dei processi, con l'utilizzo del monomero a elevato grado di purezza. Il politetrafluoroetilene è la materia plastica dotata della maggior inerzia chimica; viene attaccato soltanto dai metalli alcalini fusi e, a temperature e pressioni elevate, dal cloro. Ha ottime proprietà dielettriche, buone proprietà meccaniche e non è infiammabile. Trova numerose applicazioni nell'industria elettrica e nell'industria chimica e viene impiegato anche come fibra tessile.

Il solfuro di carbonio è il solvente chiave nella produzione del rayon viscosa. Trova applicazione anche nella produzione del tetracloruro di carbonio. In quantitativi più limitati viene consumato come solvente, accelerante per gomma, agente di flottazione e per la fabbricazione del cellofan. Le principali materie prime utilizzate nella sua produzione sono il metano e lo zolfo elementare. La reazione

$$CH_4 + 4/x\, S_x \rightarrow CS_2 + H_2S$$

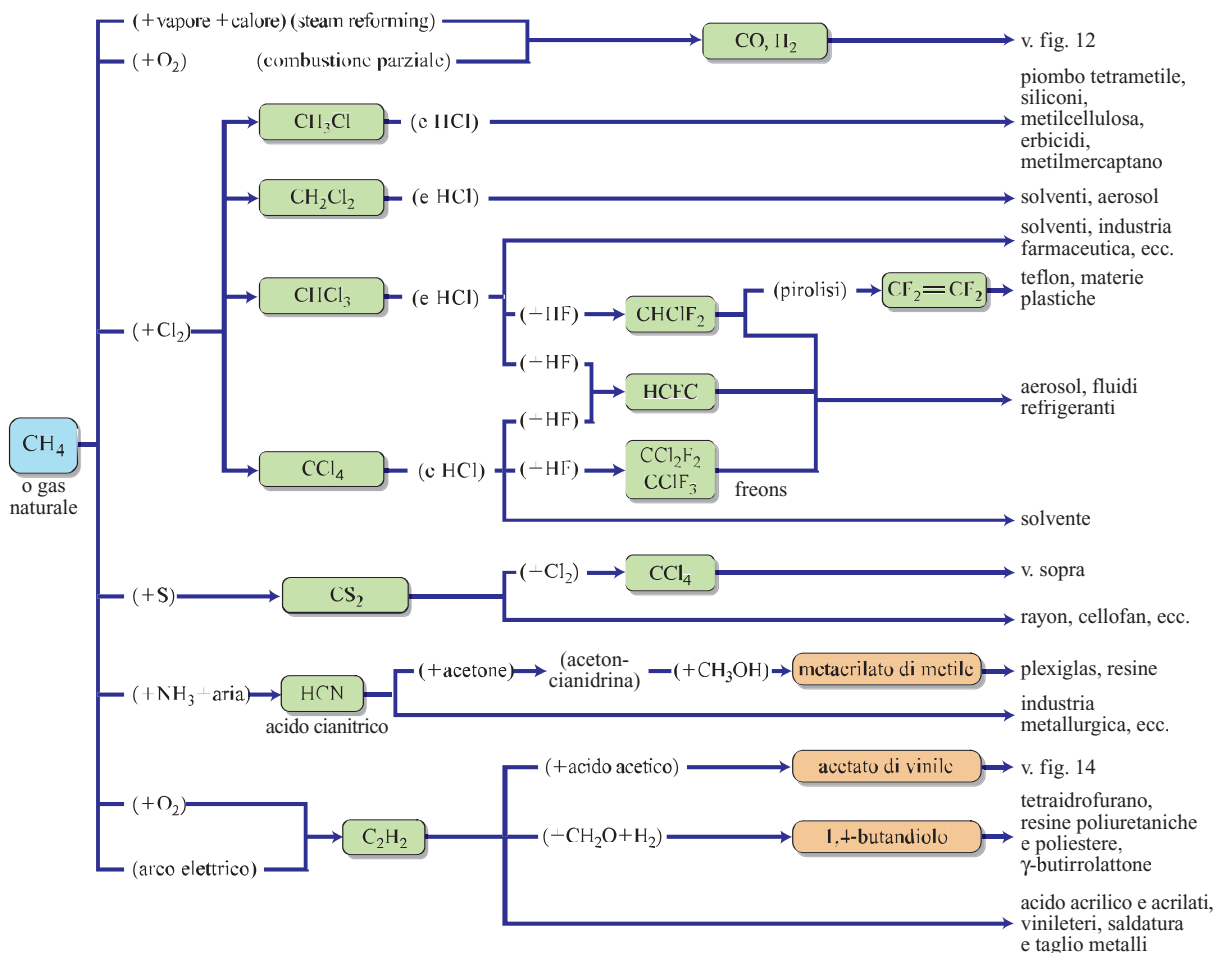
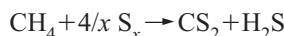



fig. 15. Principali impieghi del metano o del gas naturale.

si conduce a circa 650 °C e a pressione atmosferica, in presenza di MgO su gel di silice.

L'acido cianidrico è in gran parte utilizzato nella produzione del metacrilato di metile ed entra nel ciclo di sintesi di numerosi altri composti: *a*) metacrilonitrile; *b*) adiponitrile via butadiene; *c*) acido nitrilotriacetico (NTA, agente sequestrante usato nei detersivi); *d*) cianuro sodico (utilizzato per il rivestimento di metalli); *e*) metionina (un amminoacido essenziale impiegato nell'industria dei mangimi); *f*) cloruro di cianogeno (CNCl, intermedio del cloruro di cianurile e quindi della 1,3,5-triazina).

L'acido cianidrico utilizzato industrialmente deriva quasi completamente dal processo Andrussow, di ammonossidazione catalitica del metano, oppure dagli impianti di ammonossidazione del propilene ad acrilonitrile, ove è ottenuto come sottoprodotto. Nel processo Andrussow la reazione

$$CH_4+NH_3+3/2O_2 \rightarrow HCN+3H_2O \qquad +600 \text{ kJ/mol}$$

è condotta a 1.000-1.200 °C, in presenza di catalizzatori costituiti da reti di Pt-Rh. Altri processi sfuttano l'ammonodeidrogenazione catalitica del metano con ammoniaca (processo Degussa), o l'ammonodeidrogenazione di alcali (processo Shawinigan).

Filiera delle *n*-paraffine superiori

Gli impieghi delle *n*-paraffine superiori (**fig. 16**) variano con il loro peso molecolare, pur confluendo in buona parte nel settore della detergenza, anche se quantità limitate sono utilizzate come solventi o sono convertite in policloroparaffine, commercializzate principalmente come plastificanti.

Le α-olefine superiori sono ottenute mediante cracking termico delle *n*-paraffine, condotto a 500-600 °C e a circa 0,1 MPa, in presenza di vapore surriscaldato. Le *n*-olefine interne C_6-C_{19} sono invece ottenute per deidrogenazione catalitica delle *n*-paraffine, condotta a 450-600 °C in presenza di catalizzatori Pt-As-Li, Pt-Na o Pt-Li su supporto di Al_2O_3. Un altro processo si basa sulla clorurazione delle *n*-paraffine, condotta in fase liquida a temperature comprese tra 50 e 120 °C a seconda dei processi, seguita dalla deidroclorurazione, condotta a 250-300 °C in presenza di silicato di alluminio e di promotori a base di sali metallici. Questo processo fornisce prodotti di qualità inferiore per la presenza di diolefine. L'ossidazione catalitica delle *n*-paraffine fornisce essenzialmente alcoli secondari, il cui interesse è inferiore a quello degli isomeri primari. Gli alcoli primari superiori vengono preparati invece mediante l'idroformilazione delle α-olefine con CO e H_2.

I monoalchilbenzeni con catena laterale di 10-14 atomi di carbonio vengono utilizzati nella preparazione degli alchilbenzensolfonati lineari (LAS), componenti di base della più importante classe di tensioattivi anionici, ampiamente utilizzati nella preparazione dei detergenti sintetici biodegradabili. Gli alchilbenzeni lineari vengono preparati secondo due schemi alternativi: l'alchilazione catalitica del benzene con olefine lineari o l'addizione di monocloroparaffine al benzene con eliminazione di HCl. Successivamente, tali composti vengono trasformati nei rispettivi sali sodici di acidi

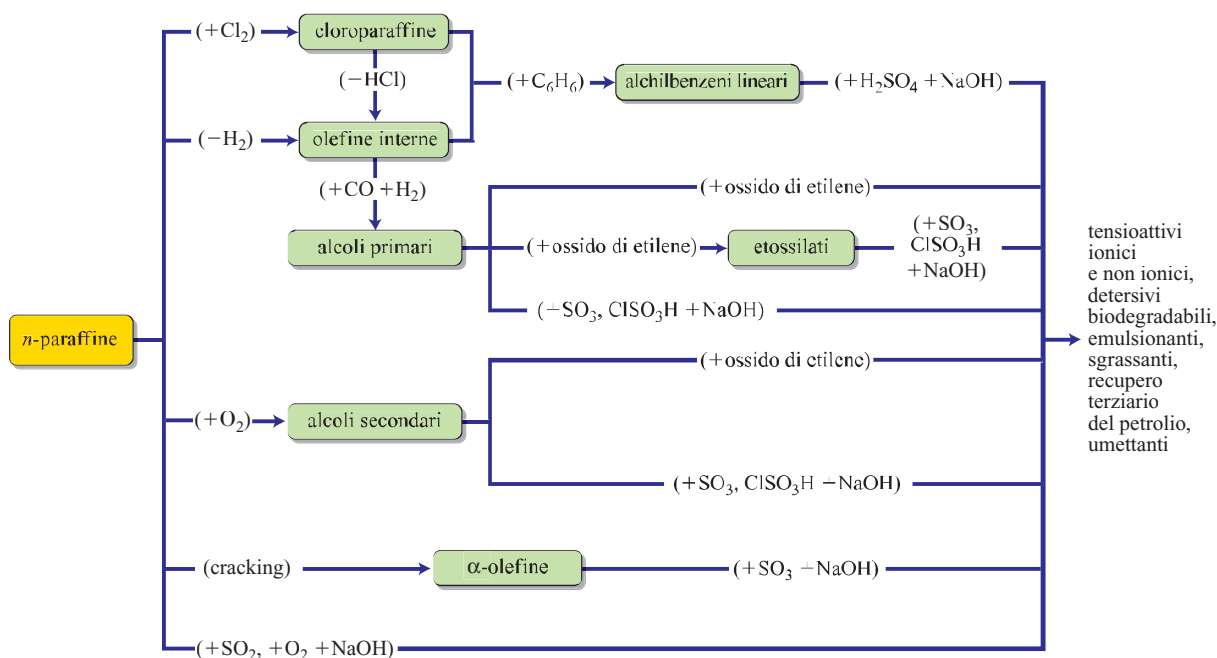
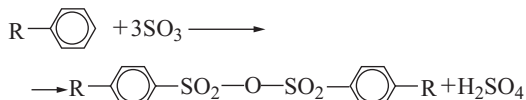
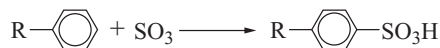
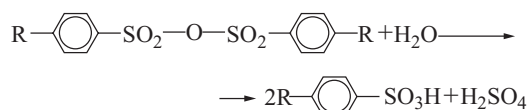



fig. 16. Principali impieghi delle *n*-paraffine.

arilsolfonici o alchilsolfonici. Nelle grandi unità moderne, la solfonazione di queste sostanze è effettuata con anidride solforica, attraverso reazioni del tipo:

$$R-C_6H_4 + SO_3 \longrightarrow R-C_6H_4-SO_3H$$

$$R-C_6H_4 + 3SO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R-C_6H_4-SO_2-O-SO_2-C_6H_4-R + H_2SO_4$$

L'anidride è poi recuperata sotto forma di acido addizionando acqua al prodotto grezzo:

$$R-C_6H_4-SO_2-O-SO_2-C_6H_4-R + H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2R-C_6H_4-SO_3H + H_2SO_4$$

Si procede poi alla salificazione con NaOH.

Oltre ai LAS, ampiamente diffusi per la produzione dei tensioattivi anionici sono i solfati degli alcoli lineari superiori (AS) e i solfati di alcoli lineari etossilati (AES). Se il substrato organico è costituito da alcoli ed etossilati, il ciclo di produzione differisce da quello dei LAS solo per alcune modalità operative. In particolare, la temperatura di solfonazione è contenuta a livelli leggermente inferiori (circa 35 °C) e il prodotto di reazione è direttamente neutralizzato senza diluizione.

Bibliografia generale

Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology (1991-1998), New York, John Wiley, 27v.

Mark H.F. *et al.* (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) (1985-1990) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 24v.

Bibliografia citata

Pasquon I. (1977) *Contributo italiano all'evoluzione dell'industria petrolchimica*, «La Chimica e l'Industria», 59, 340-354.

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (2003), Weinheim, VCH, 40v.

Italo Pasquon
Pio Forzatti
Dipartimento di Chimica, Materiali e
Ingegneria Chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

10.2

Upgrading del gas naturale

10.2.1 Intermedi petrolchimici del gas naturale

Introduzione

Il gas naturale (Natural Gas, NG) è una miscela gassosa composta prevalentemente da metano, idrocarburi leggeri (etano, propano e butano), complessivamente indicati come Natural Gas Liquids (NGL), e da minori quantità di altri idrocarburi con peso molecolare maggiore o uguale al pentano, detti condensati. Propano e butano vengono anche convenzionalmente indicati come Gas di Petrolio Liquefatti (GPL). In quantità minima sono anche presenti azoto, idrogeno, biossido di carbonio, composti dello zolfo (solfuro di idrogeno, solfuro di carbonile, mercaptani), composti aromatici, acqua e mercurio.

Le riserve provate di gas naturale – classificato come Associated Gas (AG) o Non-Associated Gas (NAG) in relazione alla presenza o meno del petrolio nello stesso giacimento – ammontano attualmente a più di $170 \cdot 10^{12}$ Nm^3, gran parte delle quali si trova in aree remote del pianeta e costituisce il cosiddetto gas remoto (*stranded gas*). Tali riserve, in larga parte del tipo AG e prevalentemente localizzate in Medio Oriente, Russia e Africa, risultano approssimativamente equivalenti alle riserve provate di petrolio, probabilmente in largo difetto rispetto alla reale disponibilità, in ragione della netta tendenza attuale verso la ricerca di nuovi giacimenti di petrolio piuttosto che di giacimenti di gas naturale del tipo NAG.

La maggior parte del metano contenuto nel gas naturale portato in superficie è attualmente impiegata nella generazione di elettricità e in misura minore come combustibile per usi civili, mentre la quota restante è utilizzata come materia prima nella produzione di idrocarburi liquidi e gassosi, intermedi dell'industria petrolchimica di base.

Dal metano è possibile infatti ottenere il cosiddetto *gas di sintesi* (*syngas*), una miscela di monossido di carbonio e idrogeno utilizzata nella produzione diretta di idrocarburi liquidi mediante la reazione di Fischer-Tropsch, oppure impiegata nella sintesi di metanolo, intermedio fondamentale nella produzione successiva di numerosi composti chimici tra cui formaldeide, metil-*ter*-butiletere (MTBE), acido acetico, metilmetacrilato, solventi diversi e anidride acetica.

L'impiego del gas naturale nella produzione di etilene e propilene, due dei principali *building block* dell'industria petrolchimica, è invece tuttora limitato alla conversione della componente NGL mediante tecnologie e processi di cracking termico, concettualmente analoghi ai processi di cracking di derivati liquidi del petrolio, come naphtha e gasolio, da cui si ottiene oggi la maggior parte delle olefine leggere. La produzione di olefine leggere a partire dal metano è tuttavia una delle prospettive più promettenti per una maggiore valorizzazione del gas naturale, in particolare nell'ottica dell'estrazione e dello sfruttamento dei giacimenti localizzati in aree remote, nonché come alternativa all'impiego dei derivati del petrolio in ambito petrolchimico. Le olefine leggere possono essere ottenute dal metano tramite la sua conversione in metanolo e la trasformazione di quest'ultimo in olefine mediante l'utilizzo di tecnologie e processi Methanol To Olefins (MTO), sviluppati nel corso degli ultimi anni fino alla scala di impianto dimostrativo ma non ancora applicati a impianti industriali di grandi dimensioni.

Trasformazione del gas naturale

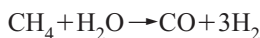
Il gas naturale estratto dai giacimenti subisce normalmente trattamenti volti all'eliminazione o alla riduzione delle impurezze in esso contenute, dopodiché viene sottoposto ai trattamenti di separazione – con gradi di severità dipendenti dalla tipologia dei successivi impieghi

– finalizzati a ricavare metano, etano, GPL e condensati.

In mancanza di gasdotti per il trasporto diretto, il gas naturale viene usualmente trasformato in gas naturale liquefatto (Liquefied Natural Gas, LNG), trasportato via nave e successivamente rigassificato in appositi terminal.

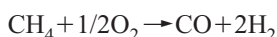
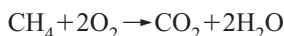
Il gas naturale costituisce già oggi un'importante materia prima per la produzione di intermedi petrolchimici. La frazione NGL, costituita principalmente da etano e GPL, è utilizzata nella produzione di olefine leggere, principalmente etilene e propilene attraverso processi di cracking termico (*steam cracking*), nonché, nel caso della sola frazione GPL, per ottenere sia propilene mediante deidrogenazione del propano, sia composti aromatici, attraverso tecnologie più complesse di deidrogenazione e ciclizzazione.

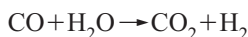
L'utilizzo a scopi petrolchimici del metano contenuto nel gas naturale richiede invece la preventiva trasformazione in gas di sintesi, utilizzato a sua volta nella produzione di metanolo e dei suoi derivati. La generazione di gas di sintesi può essere ottenuta mediante tecnologie che sfruttano diverse reazioni, *in primis* la reazione del metano con vapore (Steam Methane Reforming, SMR):

$$CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2$$

La reazione, endotermica, viene condotta a temperature comprese tra 800 e 900 °C in presenza di catalizzatori a base di Ni e con un eccesso di vapore al fine di limitare le reazioni indesiderate di coking.

Un'altra tecnologia, detta di reforming autotermico (Auto Thermal Reforming, ATR), combina la reazione di *steam reforming* con le reazioni di ossidazione e parziale ossidazione del metano:

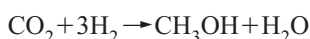
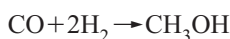
$$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$$

$$CH_4+1/2O_2 \rightarrow CO+2H_2$$

Queste reazioni sono esotermiche e permettono di compensare l'elevata endotermicità della reazione di *steam reforming*. Il rapporto tra H_2 e CO può essere ridotto grazie alla reazione tra CO e acqua, detta di *shift* del CO:

$$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$$

La scelta tra le diverse tecnologie dipende da numerosi fattori tra cui, in primo luogo, la capacità richiesta e la tipologia di utilizzo successivo del gas di sintesi.

Il metanolo è a sua volta ottenuto dal gas di sintesi secondo le reazioni seguenti:

$$CO+2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$CO_2+3H_2 \rightarrow CH_3OH+H_2O$$

La reazione, fortemente esotermica, favorita dalle pressioni elevate e dalle basse temperature, è condotta generalmente a temperature comprese tra 180 e 270 °C e pressioni tra 50 e 100 bar, in reattori a letto fisso contenenti un catalizzatore a base di ossidi di rame e zinco supportati su allumina. L'utilizzo di catalizzatori a base di ossido di rame, più facilmente avvelenabili rispetto ai catalizzatori della generazione precedente a base di ossidi di zinco e cromo, impone uno stadio di pretrattamento del metano piuttosto severo, allo scopo di ridurre il livello delle impurezze di zolfo e cloro, prima del suo impiego nella produzione di gas di sintesi. D'altro canto l'adozione dell'attuale tipologia di catalizzatori ha consentito una notevole riduzione delle temperature di reazione, e conseguentemente delle pressioni, con un incremento netto del limite termodinamico alla resa massima ottenibile.

I notevoli progressi della tecnologia per la sintesi di metanolo consentono oggi la realizzazione di impianti di notevoli dimensioni, con capacità superiori alle 5.000 t/d. La loro realizzazione, specialmente se localizzati nelle aree remote e direttamente associati agli impianti di estrazione del metano e di produzione di gas di sintesi, consente di produrre metanolo a costi estremamente competitivi, tali da aumentare la convenienza economica dell'estrazione del gas remoto e del suo eventuale trasporto sotto forma di metanolo e da rendere la successiva produzione di olefine vantaggiosa rispetto alle attuali tecnologie.

Produzione di olefine

La produzione mondiale di olefine leggere (etilene e propilene) ammonta attualmente a circa 10^8 t/a di etilene e a circa $0{,}6 \cdot 10^8$ t/a di propilene. Esse, nell'ambito dell'industria petrolchimica, vengono oggi prodotte principalmente mediante processi di *steam cracking*, utilizzando materie prime in larga parte costituite da derivati liquidi del petrolio come la naphtha (una miscela di idrocarburi contenente in prevalenza paraffine da 5 a 9 atomi di carbonio) o il gasolio, nonché materie prime gassose ricavate dal gas naturale, come etano o GPL. Una quota minoritaria di propilene è ottenuta inoltre mediante processi di deidrogenazione del propano nonché da processi di recupero delle olefine superiori, specialmente buteni. Il processo di deidrogenazione del propano e quello di produzione del propilene da C_4 sono trattati più avanti. Nell'ambito dell'industria petrolifera una quota rilevante di propilene è ottenuta in raffineria mediante processi di cracking catalitico (Fluid Catalytic Cracking, FCC; Residual Catalytic Cracking, RCC), finalizzati alla produzione principale di combustibili liquidi a partire dalle frazioni pesanti ricavate dalla distillazione del petrolio. L'attuale produzione di etilene e propilene, suddivisa per fonti, è mostrata in **tab. 1**.

L'etano costituisce la materia prima e l'etilene il prodotto largamente prevalente nei cracking alimentati con idrocarburi gassosi, mentre la naphtha risulta dominante

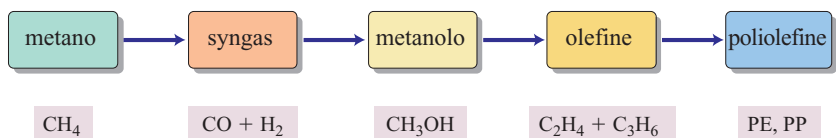
tab. 1. Attuali fonti di produzione per etilene e propilene (CMAI, 2002)

FONTI DI PRODUZIONE	ETILENE	PROPILENE
Etano	28%	–
Propano, butano (LPG)	10%	69%
Naphtha, gasolio	60%	
Cracking catalitico	–	29%
Altro	2%	2%

nei cracking alimentati da idrocarburi liquidi, nei quali la quantità relativa di propilene può essere aumentata modificando le condizioni di reazione fino a un massimo del 60% circa rispetto all'etilene, pena la progressiva riduzione della resa complessiva a olefine leggere.

La crescita prevista della domanda, pari a circa 4% per l'etilene e 6% per il propilene su base annuale, potrebbe in futuro creare uno sbilanciamento rispetto all'offerta, soprattutto considerando che le necessarie capacità aggiuntive sembrano maggiormente indirizzarsi verso impianti di cracking alimentati con etano, particolarmente favoriti dai crescenti costi delle materie prime liquide ottenute dal petrolio (caratterizzate da una sempre maggiore pressione della domanda per usi di raffineria) e particolarmente convenienti in zone con vaste disponibilità di gas naturale.

In questo scenario, il ricorso al metano come materia prima alternativa per soddisfare la crescente domanda di olefine leggere, evitando nel contempo il potenziale sbilanciamento conseguente all'attuale distribuzione delle fonti di produzione, costituisce una notevole opportunità nel prossimo futuro e rappresenta oggi una delle massime prospettive di sviluppo e di valorizzazione del gas naturale, specialmente per giacimenti localizzati in zone remote dove il costo unitario del metano rende tali tecnologie già largamente competitive rispetto a quelle attuali, basate sull'utilizzo di derivati liquidi del petrolio.

La valorizzazione per questa via del metano contenuto nel gas naturale, nella sua massima prospettiva, prevede la realizzazione di impianti integrati costituiti da tutti gli stadi di trasformazione necessari per la produzione di poliolefine (Gas To Polyolefins, GTP), secondo lo schema generale riportato in **fig. 1**, con il conseguente vantaggio economico derivante dalla ulteriore riduzione dei costi di trasporto.

Olefine da metanolo

Lo sviluppo di processi per la sintesi di olefine leggere a partire da metanolo è rivolto sia a migliorare le tecnologie già disponibili per gli stadi a monte e a valle, sia a realizzare unità industriali caratterizzate da elevate capacità produttive con i conseguenti vantaggi derivanti dalle economie di scala.

La possibilità di ottenere idrocarburi di diverso tipo a partire da metanolo è nota già da diversi anni durante i quali tuttavia, accanto alla notevole mole di studi prodotti sull'argomento, è mancata la reale convenienza economica allo sviluppo di processi industriali basati sull'utilizzo di materie prime alternative al petrolio, evidentemente disponibile a costi ancora competitivi.

La reazione di formazione di idrocarburi a partire dal metanolo è stata scoperta nel 1977 (Chang e Silvestri, 1987):

$$CH_3OH \rightarrow [CH_2]_n + H_2O$$

Più in dettaglio, gli idrocarburi si formano attraverso un primo stadio di reazione nel quale il metanolo condensa in dimetiletere formando una miscela di reagente e prodotti all'equilibrio, un secondo stadio nel quale la miscela di prodotti ossigenati si converte in olefine leggere e uno stadio finale nel quale le olefine leggere si trasformano, attraverso reazioni di oligomerizzazione, cracking e aromatizzazione, in una miscela di olefine più pesanti, normal- e iso-paraffine, aromatici e nafteni.

Sono oggi disponibili tecnologie per ottenere idrocarburi liquidi (Methanol To Gasoline, MTG) e idrocarburi olefinici gassosi (Methanol To Olefins, MTO) da metanolo. La tecnologia MTG è stata applicata su scala industriale nel 1986 in Nuova Zelanda, mentre le tecnologie MTO, sviluppate più tardi, sono attualmente alla scala di impianto dimostrativo.

Catalizzatori

La tecnologia MTO è catalizzata da acidi solidi, principalmente materiali zeolitici e zeolito-simili. La tipologia del catalizzatore e le condizioni di reazione adottate consentono di privilegiare la formazione di olefine leggere, nonché la loro distribuzione, rispetto alla formazione di idrocarburi più pesanti secondo la tecnologia MTG.

Il numero di materiali catalitici studiato è stato davvero notevole e ha riguardato sia zeoliti sia materiali zeolito-simili come i silicoalluminofosfati (SAPO) e altri metalloalluminofosfati di tutte le classi di porosità

fig. 1. La trasformazione del metano in poliolefine (GTP).

metano → syngas → metanolo → olefine → poliolefine

CH_4 | $CO + H_2$ | CH_3OH | $C_2H_4 + C_3H_6$ | PE, PP

(Stocker, 1999). Questi materiali sono stati utilizzati tal quali in forma acida o variamente modificati mediante trattamenti di dealluminazione con vapore, impregnazione, scambio ionico e sostituzione isomorfa con metalli.

I catalizzatori a base di zeolite ZSM-5, nella classe dei materiali a pori medi, e i catalizzatori a base di SAPO-34, nella classe dei materiali a pori piccoli, sono risultati fino a oggi i materiali di elezione. Nel caso della ZSM-5 si ottengono rese complessive in olefine pari a circa il 70% su base molare rispetto al metanolo, con una netta preponderanza di propilene rispetto all'etilene; con SAPO-34 si ottengono rese più elevate, circa il 90%, con prevalenza di etilene. La maggiore selettività di SAPO-34 è probabilmente attribuibile alle minori dimensioni dei pori e a un'acidità meno pronunciata, che sfavoriscono la formazione delle olefine più pesanti, e successivamente di nafteni e aromatici. All'impiego del SAPO-34 è però associata una disattivazione del catalizzatore assai più rapida di quella osservata con ZSM-5.

I relativi processi industriali sono perciò caratterizzati da peculiarità tecnologiche, in particolare per quanto attiene alla scelta delle modalità di conduzione della reazione e di rigenerazione del catalizzatore, determinate dalle caratteristiche specifiche dei materiali utilizzati.

Meccanismi

Il meccanismo di reazione alla base della formazione di idrocarburi a partire da metanolo è tuttora oggetto di un notevole dibattito scientifico, principalmente riguardo allo stadio di formazione del primo legame tra due atomi di carbonio.

Uno dei meccanismi proposti (*hydrocarbon pool*) ipotizza la presenza di un composto adsorbito stabilmente sulla superficie del catalizzatore, caratterizzato da una composizione chimica simile a quella del coke e descritto genericamente dalla formula $(CH_2)_n$, responsabile della continua addizione di reagenti ed eliminazione di prodotti, secondo lo schema mostrato in **fig. 2** (Stocker, 1999).

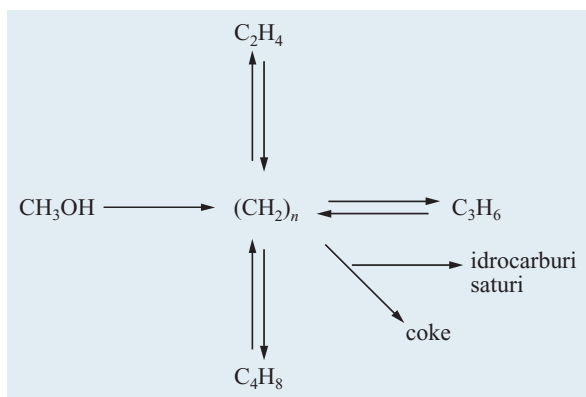
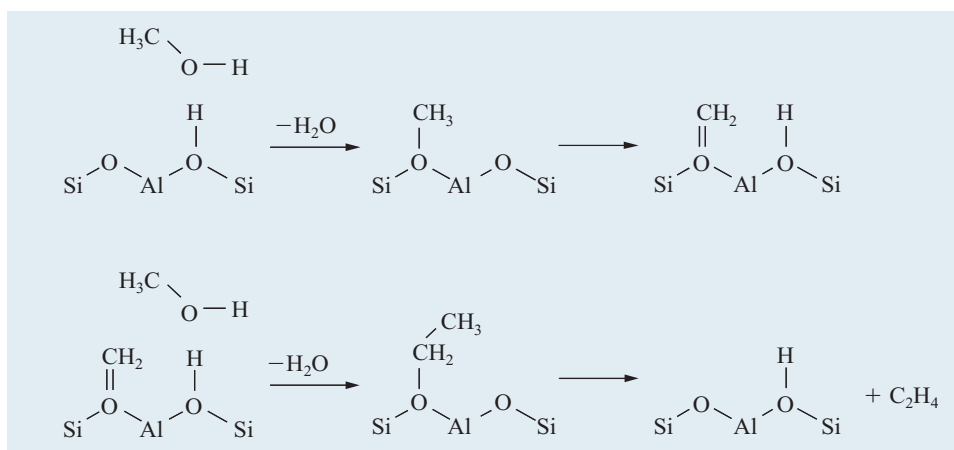



fig. 2. Schema del meccanismo di reazione *hydrocarbon pool* (Stocker, 1999).

Un secondo meccanismo (*ossonio-ilide*) prevede una serie di stadi successivi, a partire dall'iniziale adsorbimento fisico di una molecola di metanolo sulla superficie del catalizzatore, in cui la molecola di metanolo adsorbita darebbe luogo, mediante deidratazione, alla successiva formazione di una specie metossile legata alla superficie del catalizzatore, seguita dal rapido trasferimento di un protone metilico al vicino ossigeno, situato a ponte tra l'atomo di silicio e l'atomo di alluminio nella struttura zeolitica, formando una specie ilide di superficie (Hutchings *et al.*, 1999). Il carbonio della specie ilide sarebbe caratterizzato dalla nucleofilicità necessaria per reagire con un altro atomo di carbonio presente in una molecola di metanolo libero: la successiva formazione del primo legame C—C avverrebbe quindi facilmente per reazione della specie ilide con un'altra molecola di metanolo mediante un classico meccanismo SN2, con formazione di una specie etossile di superficie, secondo lo schema mostrato in **fig. 3**. La specie etossile libererebbe una molecola di etilene attraverso il trasferimento di un idrogeno metilico in posizione β all'atomo di ossigeno a ponte nella struttura zeolitica, oppure

fig. 3. Schema del meccanismo di reazione ossonio-ilide (Hutchings *et al.*, 1999).

reagirebbe ulteriormente con altro metanolo a formare specie propossile e butossile, dalle quali si originerebbero poi in modo analogo le corrispondenti molecole di propilene e buteni.

La formazione di olefine e idrocarburi superiori a partire dalle olefine leggere seguirebbe invece l'insieme dei meccanismi di reazione tipici degli ioni carbenio in presenza di catalizzatori acidi, tra cui protonazione/deprotonazione, shift di metili e di idruri, ramificazione di ciclopropano protonato (*PCP branching*), metilazione/demetilazione, oligomerizzazione e scissione di radicali in posizione β rispetto alla carica dello ione carbenio (Alwahabi e Froment, 2004).

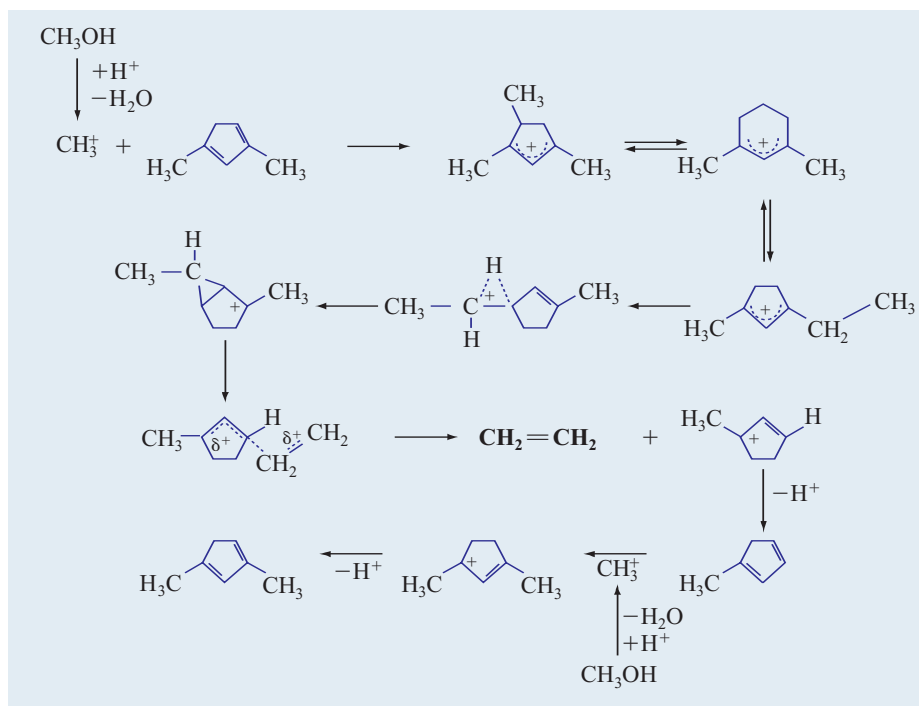
Il meccanismo ossonio-ilide è stato sottoposto a numerose verifiche sia di tipo teorico, dimostrando che l'intermedio ilide è effettivamente congruente sul piano energetico nonché costituito da un carbonio a simmetria tetraedrica inserito sul legame tra gli atomi ossigeno e alluminio della zeolite, sia di tipo sperimentale, dalle quali non è però emersa una conferma definitiva dell'esistenza della specie ilide. Uno degli aspetti più problematici di questo meccanismo riguarda la natura del sito basico, evidentemente presente sul catalizzatore di tipo acido impiegato nella reazione, capace di promuovere la necessaria estrazione di un protone dalla specie metossile o più in generale da uno ione trimetilossonio, formato per successiva condensazione acido-catalizzata di molecole di metanolo.

In alternativa a questo meccanismo è stato proposto un cammino di reazione sostanzialmente diverso che ipotizza l'esistenza di un periodo di induzione al termine del quale sarebbe presente lo ione carbenio 1,3-dimetilciclopentene, la cui esistenza risulta sperimentalmente provata, in equilibrio con il corrispondente diene, facilmente metilabile dal metanolo (Haw *et al.*, 2000). Mediante isomerizzazione dello scheletro dei cationi ciclici metilati si otterrebbero cationi ciclici con sostituenti a 2 o 3 atomi di carbonio, dai quali si formerebbe etilene per eliminazione. Lo ione carbenio 1,3-dimetilciclopentene agirebbe quindi continuamente come riserva di dieni ciclici da cui verrebbero originate le prime olefine, come mostrato nello schema di **fig. 4**. Una conferma della plausibilità di questo meccanismo deriva dalla constatazione sperimentale dell'assenza del periodo di induzione quando, assieme ai reagenti di partenza, è presente anche etilene, il cui carbonio isotopico viene in effetti incorporato nel catione 1,3-dimetilciclopentene.

Il meccanismo di reazione più completo ipotizzabile per la formazione di olefine leggere e pesanti comprenderebbe inoltre la formazione di ioni dimetilossonio (DMO^+) e trimetilossonio (TMO^+) per protonazione e condensazione del metanolo, nonché la formazione di specie $-CH_2^-$, in accordo con il meccanismo hydrocarbon pool descritto in precedenza.

Processi

Attualmente sono disponibili due tecnologie per la produzione di olefine da metanolo: una tecnologia MTO sviluppata da UOP e Norsk Hydro e una tecnologia MTP (Methanol To Propylene) sviluppata da Lurgi e Statoil. Altre società, in particolare ExxonMobil, che già detiene

fig. 4. Schema delle reazioni di interconversione dello ione 1,3-dimetilciclopentene nella sintesi di olefine leggere da metanolo (Haw *et al.*, 2000).

una tecnologia MTG applicata su scala industriale, risultano impegnate nello sviluppo della tecnologia MTO.

Tecnologia UOP/Hydro MTO

La tecnologia è basata sull'utilizzo di un catalizzatore la cui fase attiva è costituita da SAPO-34. A causa della rapidissima disattivazione, caratteristica di questo tipo di catalizzatore, la reazione è condotta in un reattore a letto fluido dal quale il catalizzatore viene continuamente asportato, per inviarlo a un reattore di rigenerazione che provvede alla combustione con aria dei depositi carboniosi. L'impiego in reattori a letto fluido richiede per il catalizzatore specifiche caratteristiche, ottenute attraverso la formulazione della fase attiva SAPO-34 con leganti e la successiva atomizzazione mediante essiccatore a spruzzo (*spray-drying*), in modo da produrre particelle catalitiche di idonee dimensioni e dotate di elevata resistenza meccanica per limitare il più possibile il consumo di catalizzatore.

La reazione viene condotta a pressioni da 1 a 3 bar e a temperature variabili da 350 a 500 °C, in relazione alla distribuzione desiderata tra etilene e propilene, il cui rapporto può essere modulato in un intervallo piuttosto ampio (da 0,75 a 1,5), agendo sulla temperatura di reazione che favorisce la formazione di etilene. Al fine di limitare le reazioni indesiderate come oligomerizzazione e coking, il metanolo alimenta il reattore previa diluizione con acqua. Il processo consente una resa per passaggio a etilene e propilene pari a circa l'80% molare, il 90% se si considera anche la frazione di olefine C_4 che può essere ricircolata al reattore. La restante quota di metanolo è convertita a sottoprodotti diversi tra cui idrocarburi saturi da 1 a 5 atomi di carbonio, ossidi di carbonio e coke.

La tecnologia UOP/Hydro è stata sviluppata fino alla scala di impianto dimostrativo con una capacità di 1 t/d di metanolo, producendo olefine con un grado di purezza conforme alle necessità del successivo stadio di polimerizzazione a valle.

Tecnologia Lurgi MTP

La tecnologia MTP sviluppata da Lurgi utilizza un catalizzatore a base di zeolite ZSM-5. La morfologia del catalizzatore e la natura dei siti acidi determinano un'elevata selettività verso la formazione di propilene, nonché una velocità di disattivazione relativamente bassa, tale da consentire l'impiego di reattori a letto fisso, con rigenerazioni periodiche *in situ* del catalizzatore mediante combustione controllata del coke.

La reazione è condotta in sei reattori in serie, a temperature comprese tra 400 e 500 °C e a pressioni da 0,1 a 1 bar, alimentati con una miscela acqua-dimetiletere-metanolo unita a una corrente di riciclo contenente idrocarburi da C_4 a C_6. L'effluente contiene una miscela di olefine, paraffine, aromatici, nafteni, prodotti leggeri come ossidi di carbonio, idrogeno e acqua di reazione, con una resa molare complessiva in idrocarburi pari a circa l'85% del carbonio alimentato.

La resa complessiva in propilene è pari a circa il 70%, ottenuta attraverso il riciclo dell'etilene e delle olefine superiori prodotte, con una significativa coproduzione di benzina e GPL. Lo schema di una unità industriale di sintesi di olefine leggere da metanolo con tecnologia Lurgi MTP è illustrato in **fig. 5**. La **tab. 2** riporta il relativo bilancio di massa (Liebner, 2005).

Anche la tecnologia MTP è stata sperimentata in un impianto dimostrativo, gestito da Statoil in Norvegia, che ha confermato la resa attesa in propilene e raggiunto 8.000 ore di durata del catalizzatore. La durata media del singolo ciclo di reazione tra due rigenerazioni termoossidative è risultata pari a circa 700 ore. Sia il propilene ottenuto sia la benzina sono stati effettivamente impiegati per la produzione di polipropilene e in prove motoristiche, risultando di qualità adeguata.

Tecnologia ExxonMobil MTO

Mobil ha sviluppato negli anni Settanta del 20° secolo il processo MTG per ottenere benzina sintetica da metanolo, realizzando un impianto industriale della capacità di 600.000 t/a con tecnologia a letto fisso di catalizzatore a base di ZSM-5.

Un impianto dimostrativo con tecnologia a letto fluido per la reazione MTG fu utilizzato in seguito anche in condizioni di reazione e per un tempo sufficiente a dimostrare l'affidabilità della tecnologia MTO (Keil, 1999). Dal punto di vista del meccanismo di reazione, la formazione di olefine rappresenta uno stadio intermedio della reazione MTG. Successivamente ExxonMobil ha continuato l'attività di ricerca in questo ambito depositando numerosi brevetti riguardanti miglioramenti del catalizzatore e del processo, non solo ricorrendo alla zeolite ZSM-5 ma anche a materiali zeolito-simili come il SAPO-34 e ha poi reso noto di possedere una tecnologia sviluppata fino alla scala di un'unità dimostrativa comprendente tutti gli stadi di trasformazione dal metanolo alla polimerizzazione di etilene e propilene. Questa tecnologia non sarà tuttavia disponibile in tempi brevi.

Recupero delle olefine superiori

I processi di trasformazione del metanolo in etilene e propilene producono primariamente anche quantità non trascurabili di olefine superiori (buteni, penteni). Olefine superiori sono altresì originate come sottoprodotto nei processi di cracking termico e in misura minore in quelli di cracking catalitico. Per esempio, una miscela di idrocarburi C_4, prevalentemente composta da olefine e diolefine in quantità paragonabili, costituisce generalmente il sottoprodotto quantitativamente più rilevante

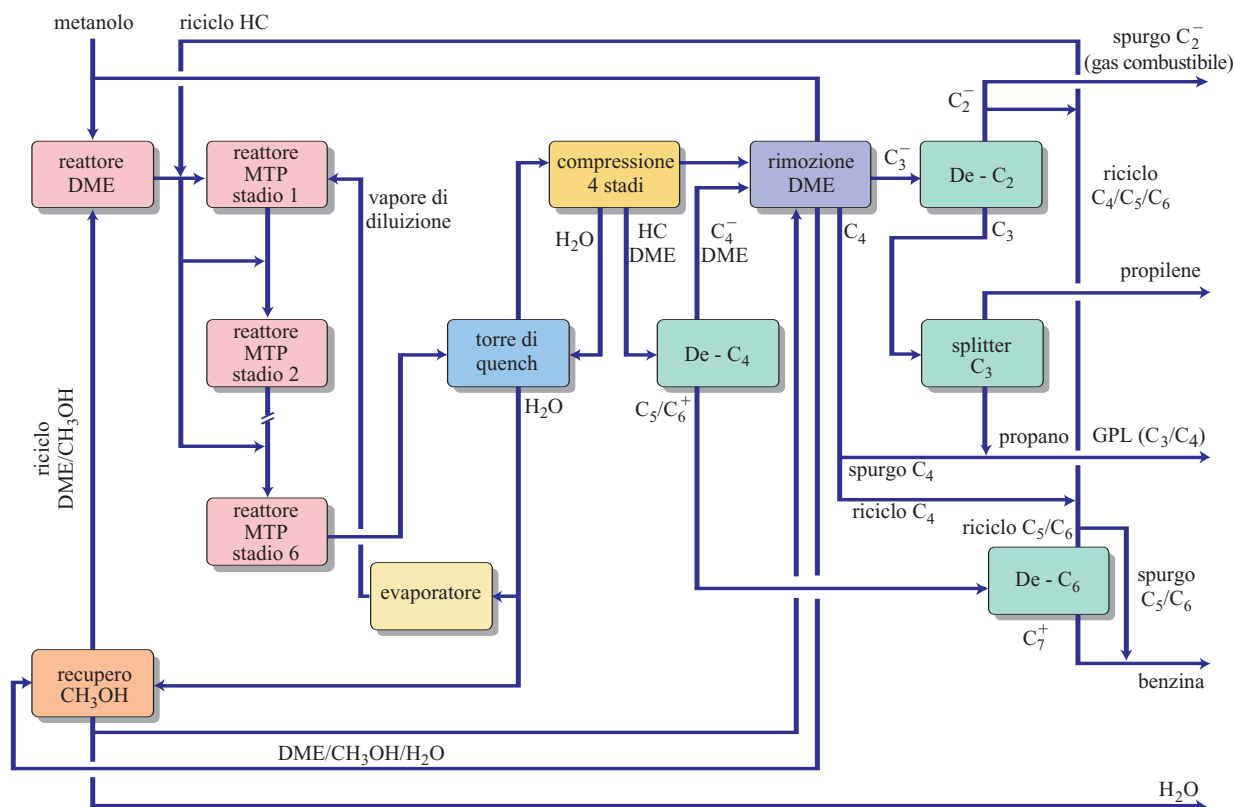



fig. 5. Schema di flusso della tecnologia Lurgi MTP (Liebner, 2005); DME, dimetilene; HC, idrocarburi.

nei processi di cracking termico, con rese variabili che dipendono dalla tipologia delle alimentazioni utilizzate. La domanda di olefine C_4 e in generale di olefine superiori è relativamente debole e il loro valore commerciale piuttosto scarso. Questo scenario determina una spinta inevitabile alla loro trasformazione in olefine più leggere (Tagliabue *et al.*, 2004). I relativi processi sono sostanzialmente basati su due tipologie di trasformazione chimica: la reazione di metatesi (Mol, 2004), specialmente per olefine C_4:

$$C_2H_4 + 2\text{-}C_4H_8 \rightarrow 2C_3H_6$$

e la reazione di cracking catalitico, che coinvolge oligomerizzazione, disproporzionamento, cracking e trasferimento di idruri.

La reazione di metatesi viene condotta in fase gassosa (tra 300 e 400 °C) o in fase liquida (a 30-50 °C) in reattori a letto fisso di catalizzatore, dove reagenti e prodotti raggiungono una composizione corrispondente all'equilibrio termodinamico. I catalizzatori sono a base di ossido di tungsteno o renio supportati su silice o allumina. Con una conversione per passaggio pari a circa il 60% si ottiene una resa complessiva in propilene dal 90 al 95%. Il catalizzatore è sottoposto a periodiche rigenerazioni per rimuovere i depositi carboniosi e il coke formati durante la reazione. Accanto alle reazioni principali avvengono una serie di reazioni secondarie con formazione di olefine superiori, come penteni ed eseni.

Il cracking catalitico ha il vantaggio di non consumare etilene e consente l'utilizzo come materia prima di un più variegato spettro di olefine superiori. Si opera a temperature comprese tra 400 e 600 °C, utilizzando catalizzatori a base di zeoliti, come la ZSM-5, in reattori a letto fluido oppure a letto fisso di catalizzatore con rigenerazione periodica *in situ*. La durata del ciclo di reazione varia significativamente a seconda del processo

tab. 2. Tecnologia Lurgi: bilancio di massa (t/d). Unità MTP con capacità 519 kt/a di propilene (Liebner, 2005)

	Alimentazione	Prodotti
Metanolo	5.000	
Propilene		1.557
Benzina		429
GPL/gas combustibile		162
Acqua, CO_x, coke, ecc.		2.852
Totale	5.000	5.000

impiegato: da 150-200 ore fino a circa 1.000 ore quando si opera in presenza di vapor d'acqua. Le rese complessive variano in funzione dell'alimentazione aggirandosi attorno al 60%, con prevalenza del propilene sull'etilene e coproduzione di idrocarburi saturi e aromatici.

Un discorso a parte va fatto per la produzione di isobutene, materia prima chiave per la produzione del metil-*ter*-butiletere (MTBE), componente alto-ottanico per benzine. Mentre in passato l'unica fonte di isobutene erano le frazioni C_4 di raffineria, dalle quali veniva primariamente estratto il butadiene, gli impianti successivi hanno utilizzato la deidrogenazione dell'isobutano ottenuto dalla frazione C_4 dei gas di campo.

Bibliografia citata

Alwahabi S.M., Froment G.F. (2004) *Single event kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on SAPO-34*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 43, 5098-5111.

Chang C.D., Silvestri A. J. (1987) *MTG. Origin, evolution, operation*, «CHEMTECH», 17, 624-631.

CMAI (Chemical Market Associates Inc.) (2002) *World light olefins analysis*.

Haw J.F. *et al.* (2000) *Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5*, «Journal of the American Chemical Society», 122, 4763-4775.

Hutchings G.J. *et al.* (1999) *Methanol conversion to hydrocarbons over zeolite catalysts. Comments on the reaction mechanism for the formation of the first carbon-carbon bond*, «Microporous Mesoporous Materials», 29, 67-77.

Keil F.J. (1999) *Methanol-to-hydrocarbons. Process technology*, «Microporous Mesoporous Materials», 29, 49-66.

Liebner W. (2005) *Lurgi MTP technology*, in: Meyers R. A. (editor in chief) *Handbook of petrochemical production processes*, New York, McGraw-Hill, 10.3-10.13.

Mol J.C. (2004) *Industrial applications of olefin metathesis*, «Journal of Molecular Catalysis A. Chemical», 213, 39-45.

Stocker M. (1999) *Methanol-to-hydrocarbons. Catalytic materials and their behavior*, «Microporous Mesoporous Materials», 29, 3-48.

Tagliabue M. *et al.* (2004) *Increasing value from steam cracker olefin streams*, «Petroleum Technology Quarterly», Winter, 145-149.

Gianni Girotti
Franco Rivetti

Polimeri Europa
Novara, Italia

10.2.2 Tecnologie avanzate per l'upgrading del gas naturale

Processo MTO

Il processo di trasformazione del gas naturale in olefine MTO (Methanol To Olefins) avviene in due fasi: la prima, che consiste nella conversione del gas naturale in metanolo grezzo, è da tempo disponibile in ambito industriale; la seconda, che implica la trasformazione del metanolo prodotto in olefine, è stata introdotta di recente da UOP (Universal Oil Products) e dalla norvegese Hydro.

Il processo MTO di UOP/Hydro fornisce uno strumento economicamente conveniente per la conversione del gas naturale in olefine. Esso converte in primo luogo il metanolo in etilene e propilene (**fig. 1**). La richiesta di questi due intermedi è in crescita a livello mondiale e il loro valore sul mercato è notevole.

Esistono altre tecnologie per la conversione indiretta del metano in prodotti di maggior valore, che però hanno una resa minore rispetto al processo MTO di UOP/Hydro e risultano quindi meno convenienti. Il processo MTO offre: *a*) valore molto elevato per la conversione diretta del metano in etilene e propilene di qualità idonea alla polimerizzazione (*polymer-grade*); *b*) uso diretto di etilene e propilene di impiego chimico (*chemical-grade*), dotati di purezza superiore al 98%, mediante uno schema di flusso che non richiede costosi separatori etilene/etano o propilene/propano; *c*) generazione limitata di sottoprodotti, in confronto ai dispositivi per lo *steam cracking* (cracking termico in presenza di vapor d'acqua), che dà luogo a una semplificazione della sezione di recupero del prodotto; *d*) integrazione semplificata all'interno degli impianti esistenti per il cracking della naphtha, a causa del basso contenuto di paraffina; *e*) flessibilità nel variare il rapporto in peso propilene/etilene da 0,77 a 1,33.

Applicazioni. Il processo MTO si può utilizzare in siti caratterizzati da riserve di gas naturale abbondanti e a basso costo. Integrando tale processo in un complesso GTO (Gas To Olefins) è possibile mantenere bassi i prezzi della carica e convertire il gas naturale in una forma più semplice da trasportare e di maggior valore. Gli impianti esistenti di cracking, a naphtha o a etano-propano, possono incrementare la produzione di olefine e la flessibilità della carica con l'aggiunta di un reattore MTO e alimentando così una sezione potenziata di frazionamento dell'impianto di cracking, in modo da ridurre al minimo il capitale investito.

Poiché il processo MTO di UOP/Hydro produce effluenti ricchi di olefine con piccole quantità di paraffina, nelle apparecchiature di frazionamento già esistenti si possono spesso eliminare con facilità le strozzature per lavorare le quantità aggiuntive di olefine prodotte.

Un'altra applicazione del processo MTO consiste nel collocarlo a valle di un impianto di metanolo dotato di capacità in esubero, in modo da soddisfare richieste locali di olefine e poliolefine.

Descrizione. Nel processo MTO, il metanolo viene convertito principalmente in olefine leggere (etilene e propilene). Il processo è in grado di produrre un ampio ventaglio di rapporti tra l'etilene e il propilene prodotti. Per le modalità operative ad alto valore di etilene o di propilene, il rapporto approssimato tra la quantità di etilene e la quantità complessiva di olefine leggere (C_2+C_3)

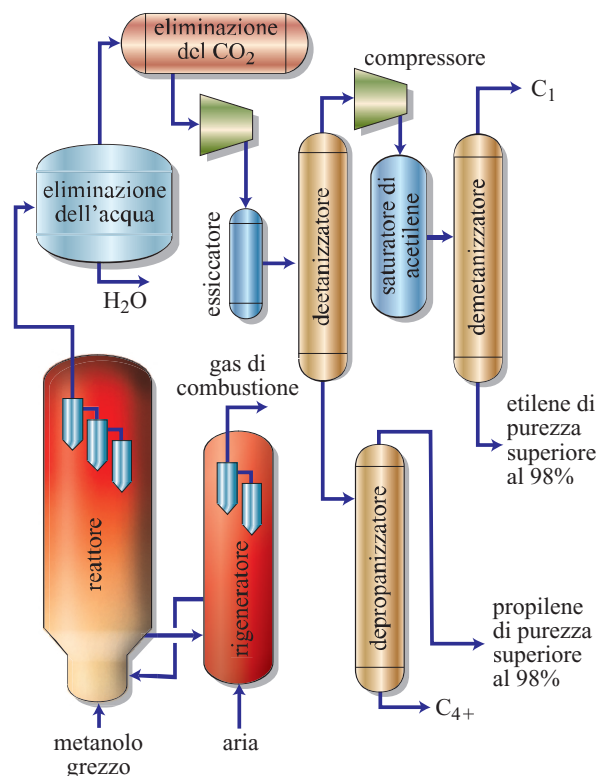



fig. 1. Processo MTO di UOP/Hydro.

vale rispettivamente 0,57 e 0,43. Perché l'utilizzatore del processo MTO possa modificare le modalità operative secondo le richieste del mercato, è sufficiente cambiare la severità operativa del reattore.

Nel grande impianto dimostrativo di Hydro in Norvegia è stata riscontrata, nel lungo termine, una conversione in metanolo superiore al 99%, accompagnata da una composizione stabile del prodotto. Questo impianto mette in circolo e rigenera continuamente il catalizzatore, utilizzando il metanolo grezzo come gas di carica, in quantità superiori a 0,75 Mt/d. Il processo MTO commerciale utilizza un reattore a letto fluido con un rigeneratore continuo a letto fluido. Tale tecnologia è una estensione della ben consolidata tecnologia commerciale FCC (Fluid Catalytic Cracking) di UOP.

Alimentazione. La materia prima in carica al processo MTO è il metanolo (grezzo o ad alta purezza), prodotto di solito da gas di sintesi ($CO+H_2$), che è ottenuto dal reforming di grandi quantità di gas naturale. Il gas di sintesi può essere prodotto anche dallo *steam reforming* di prodotti petroliferi come la naphtha, dalla ossidazione parziale del gas naturale e dei prodotti petroliferi e dalla gassificazione del carbone.

Catalisi. La reazione viene catalizzata dal catalizzatore zeolitico sintetico MTO-100 silicoalluminofosfato (SAPO). Esso ha dimostrato il grado di stabilità e di resistenza alla disattivazione richiesto per la gestione nel lungo termine di molte rigenerazioni in condizioni di letto fluido. Questo catalizzatore risulta molto selettivo per la produzione di etilene e propilene.

Processo di cracking delle olefine per la produzione di etilene e propilene

Il processo di cracking di Atofina/UOP trasforma le olefine da C_4 a C_8 in propilene ed etilene, con un rapporto elevato tra il primo e il secondo. Dopo il lavoro iniziale svolto da Atofina alla metà degli anni Novanta, nel 2000 UOP e Atofina si sono associate per uno sviluppo congiunto. Il processo di cracking delle olefine (OCP, Olefin Cracking Process) è stato sviluppato per utilizzare i flussi di sottoprodotti di basso valore contenenti olefine da C_4 a C_8 e provenienti dagli impianti per il cracking termico, dalle raffinerie e dagli impianti per la trasformazione di metanolo in olefine.

Le attività di sviluppo comprendono la verifica del soddisfacente funzionamento della tecnologia per produzioni su larga scala, l'affinamento del calcolo di processo e lo sviluppo della produzione del catalizzatore. L'impianto dimostrativo è stato avviato nel 1998 presso un complesso industriale ad Anversa, in Belgio, e utilizza una carica proveniente da una struttura commerciale in funzione. Questo impianto dimostrativo comprende il pretrattamento della carica, una sezione costituita dal reattore e le apparecchiature per la rigenerazione del catalizzatore ed è dotato di capacità di riciclo interne.

Descrizione. Il processo di cracking delle olefine (**fig. 2**) è progettato per il trattamento delle cariche olefiniche provenienti dagli impianti di *steam cracking*, dalla raffinazione FCC, dalle unità di trasformazione in coke e dalle unità MTO, con composizioni tipiche di olefine da C_4 a C_8 e di paraffine.

Tale processo si basa su reattori a letto fisso funzionanti a temperature comprese tra 500 e 600 °C, con pressioni tra 1 e 5 bar. Esso utilizza un catalizzatore zeolitico proprietario e dà luogo a una produzione elevata di propilene. Il catalizzatore ha una selettività bassa rispetto alle normali impurezze, come le diolefine, gli ossigenati, i composti dello zolfo e i composti azotati; inoltre minimizza la dimensione del reattore e i costi operativi, in quanto opera a grandi valori di velocità spaziale e alti livelli di conversione e selettività, senza richiedere un flusso di diluente inerte. Per la rigenerazione del catalizzatore si usa uno *swing reactor*, mentre le apparecchiature per la separazione dipendono dal modo in cui l'unità è integrata nel sistema di trattamento.

Integrazione con gli impianti di steam cracking. Se si integra una unità di cracking per olefine con un impianto di *steam cracking* di naphtha (**fig. 3**), la produzione di propilene aumenta notevolmente con la portata totale di naphtha. Le basse quantità di sottoprodotti C_4-C_6 generate nei forni dell'impianto di cracking si possono usare come carica per unità di cracking di olefine, nelle quali vengono prodotte altre olefine leggere con un rapporto propilene/etilene elevato. Per ottimizzare la conversione delle olefine si utilizza il riciclo interno. I flussi OCP di olefine leggere vengono inviati a una sezione di recupero di un impianto di cracking a naphtha, mentre i flussi C_4-C_6, a questo punto impoveriti di olefine e ricchi di paraffina, vengono riciclati per i forni di cracking a naphtha. Studi campione sull'integrazione del cracking delle olefine con il cracking a naphtha hanno dimostrato una produzione di propilene superiore del 30% rispetto

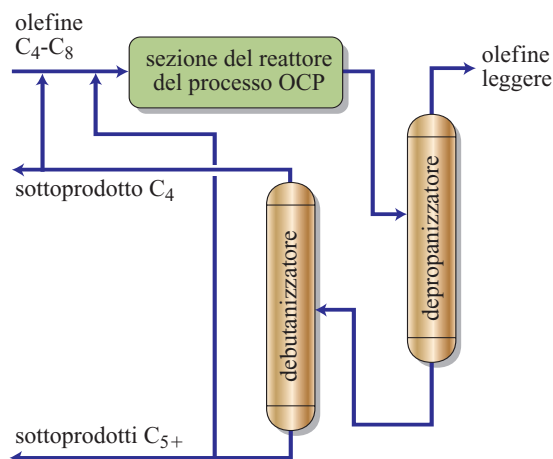



fig. 2. Processo di cracking delle olefine.

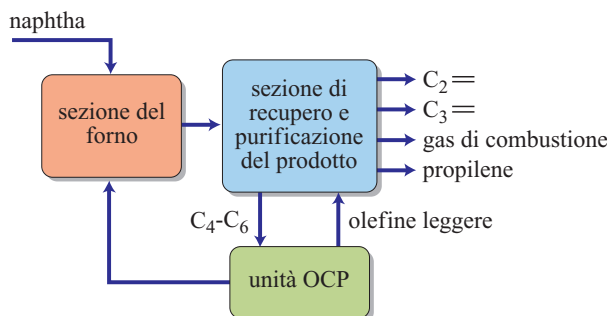



fig. 3. Integrazione di una unità di cracking delle olefine con un impianto di steam cracking a naphtha.

fig. 4. Integrazione di una unità di cracking delle olefine con una unità FCC.

ai processi di cracking convenzionali. L'integrazione con il cracking delle olefine consente un rapporto complessivo propilene/etilene pari a 0,8 ottenibile senza sacrificare la produzione di etilene.

Integrazione con gli impianti di raffineria. Se integrato con un FCC (**fig. 4**), l'OCP converte i flussi ricchi di olefine C_4-C_8, provenienti dal FCC e dalle unità di coking, in olefine leggere di valore elevato, costituite principalmente da propilene. Il flusso di benzina ha un contenuto minore di olefine, ma mantiene praticamente lo stesso numero di ottano, a causa della bassa quantità di composti aromatici generata.

Integrazione con il processo MTO. Il processo MTO offre una nuova sorgente di olefine leggere basata sul gas naturale, attraverso il metanolo. Anche se le reazioni MTO sono piuttosto selettive, vengono generati flussi di sottoprodotti C_{4+}. A volte, può essere difficile ottenere una buona valorizzazione di questi sottoprodotti, poiché i progetti MTO possono essere localizzati in siti lontani. Integrando un processo di cracking di olefine in un complesso MTO la produzione complessiva può essere incrementata di molto rispetto alla carica inviata al complesso (**fig. 5**). La quantità di carica di metanolo che si trasforma in olefine leggere per un complesso MTO potenziato con cracking di olefine può avvicinarsi al 90%.

fig. 5. Integrazione di una unità di cracking delle olefine con una unità MTO.

Processo Oleflex per la produzione di propilene

Il processo Oleflex di UOP è una tecnologia di deidrogenazione catalitica per la produzione di olefine leggere a partire dalle paraffine corrispondenti. Una particolare applicazione di questa tecnologia consente la produzione di propilene a partire da propano. A livello mondiale, il propilene come materia prima petrolchimica è al secondo posto per importanza e viene utilizzato per la produzione di polipropilene, acrilonitrile, acido acrilico, acroleina, ossido di propilene e glicoli, oxoalcoli per plastificanti, cumene, alcol isopropilico e acetone. L'aumento nella produzione di propilene è determinato in primo luogo dall'incremento di richiesta industriale di polipropilene, che viene utilizzato per prodotti di uso quotidiano come materiali per imballaggio o fibre. Nel prossimo futuro ci si aspetta per il polipropilene un tasso di crescita del 5% all'anno. Il processo Oleflex offre: *a*) una fonte specifica di propilene per il downstream; *b*) un miglior controllo sui costi di propilene a lungo termine; *c*) una produzione di propilene di alta qualità, e quindi una produzione di polimeri di alta qualità; *d*) la possibilità di integrare il processo con le tecnologie relative al downstream; *e*) una produzione continua di propilene.

Inoltre, il processo Oleflex utilizza strumentazioni e sistemi esclusivi di UOP per ottimizzare i processi, ivi compresi unità PSA (Pressure Swing Absorption) Polybed, CCR (Cyclic Catalytic Reforming) modulare, controllo *lock-hopper*, piatti di distillazione MD (Multiple Downcomer), tubi ad alto flusso e strumentazioni per il controllo di processo (PIC, Process Instrumentation Control). L'integrazione di questi prodotti con il processo Oleflex determina un risparmio significativo nei costi operativi e negli investimenti e fornisce una garanzia complessiva del processo e dei prodotti Oleflex. La possibilità di rigenerare il catalizzatore CCR fa sì che non sia necessario fermare l'unità di lavorazione per il cambio del catalizzatore.

Applicazioni. La maggior parte del propilene è un sottoprodotto delle raffinerie (FCC/RCC, Residual Catalytic Cracking) e degli impianti per lo *steam cracking* delle olefine; risulta quindi un sottoprodotto

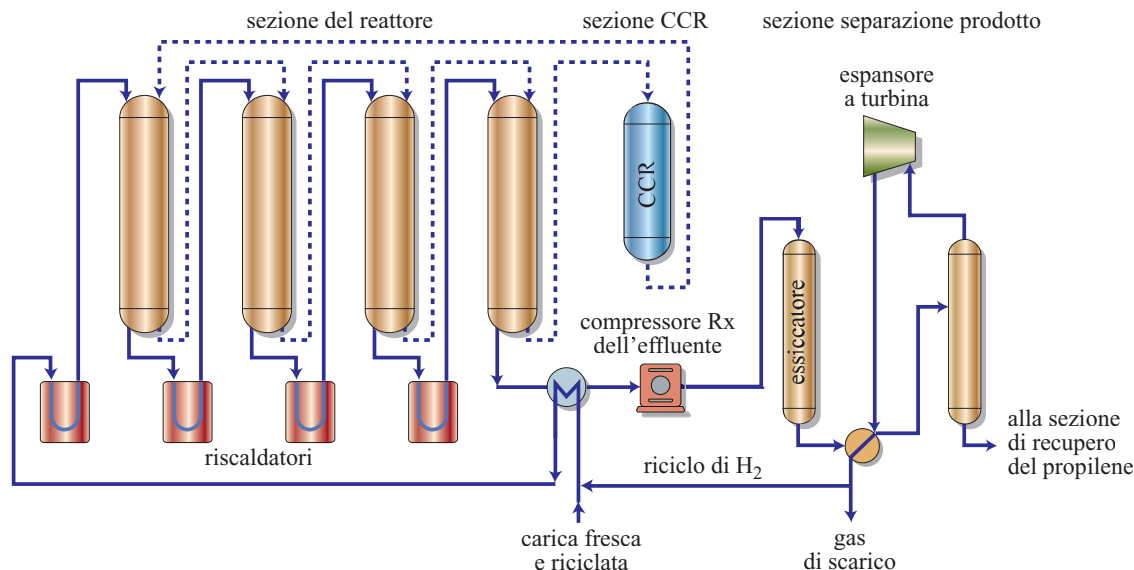



fig. 6. Processo Oleflex C_3.

nella produzione di altri derivati, in particolare benzina ed etilene. Se però la capacità produttiva non si accompagna a una richiesta adeguata di questi sottoprodotti, si può determinare uno squilibrio tra domanda e offerta. Il processo Oleflex fornisce ai produttori petrolchimici uno strumento catalitico specifico per la produzione di propilene, indipendente dalla domanda di benzina e di etilene. Esso consente quindi la produzione di propilene di alta qualità, necessaria per la produzione di polimeri di qualità elevata; consuma inoltre minori quantità di catalizzatore di polimerizzazione, grazie al minor livello di impurità nel propilene prodotto, e si può potenzialmente integrare con tecnologie downstream.

Descrizione. La carica per un processo Oleflex C_3 è il propano, che viene recuperato da flussi di GPL (Gas di Petrolio Liquefatto) ricchi di propano provenienti dagli impianti di trattamento del gas. Il propano è anche disponibile in piccole quantità come sottoprodotto di processi di raffinazione come hydrocracking, FCC e RCC.

Il processo Oleflex di UOP (**figg. 6** e **7**) risulta suddiviso in tre sezioni: quella del reattore, di recupero del prodotto e di rigenerazione del catalizzatore.

La sezione del reattore consiste in quattro reattori a flusso radiale, riscaldatori di carica e intermedi, e uno scambiatore di calore a effluente liquido per il reattore. Nella sezione di recupero del prodotto l'effluente del reattore viene raffreddato, compresso, essiccato e inviato a un dispositivo criogenico per la separazione dell'idrogeno dall'idrocarburo. Il gas recuperato contiene idrogeno a una purezza che va dall'85 al 93% in moli. Il liquido separatore viene inviato a una unità di idrogenazione per l'eliminazione di diolefine e composti della serie acetilenica. Il liquido passa quindi a un deetanizzatore e a un separatore Propano-Propilene (P-P) per la produzione di propilene polymer-grade o chemical-grade. Il propano non convertito viene riciclato nel reattore. Lo stadio di idrogenazione selettiva di diolefine e composti della serie acetilenica utilizza il processo Hüls SHP (Selective Hydrogenation Process) su licenza di UOP. Il processo Oleflex usa un catalizzatore al platino per favorire la reazione di deidrogenazione. Il catalizzatore DeH-14, introdotto nel 2001, che rappresenta la quinta generazione di questo catalizzatore, non solo assicura il grado elevato di efficienza e selettività e il basso tasso di disattivazione, necessari per il processo di deidrogenazione, ma comporta anche un minore investimento per il platino rispetto ad altri

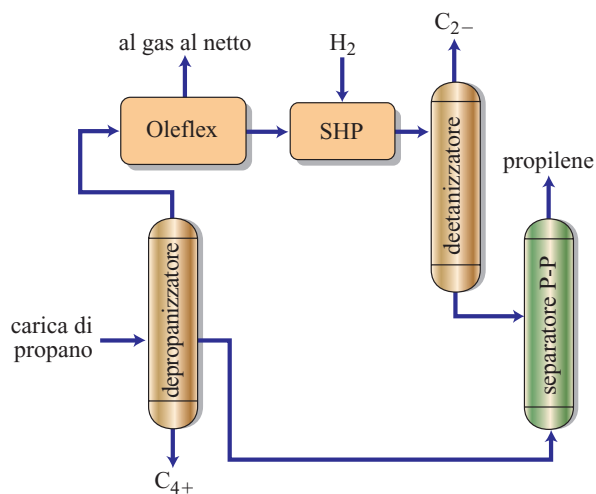



fig. 7. Complesso Oleflex C_3.

catalizzatori usati in precedenza. Una sezione di rigenerazione elimina, bruciandolo, il coke dal catalizzatore e lo riporta all'efficienza originaria.

Processo Cyclar

Il processo Cyclar converte il GPL direttamente in un prodotto aromatico liquido in un solo passaggio. Sviluppato congiuntamente da BP (British Petroleum) e UOP, questo processo estende l'uso del GPL alla produzione di petrolchimici aromatici di elevato valore. Il GPL consiste principalmente in propano e butano recuperati da giacimenti di olio e gas, o da processi di raffinazione del petrolio. Il valore relativamente basso del GPL e la sua abbondanza ne fanno la carica ideale per applicazioni petrolchimiche.

Il Benzene, il Toluene e gli Xileni (BTX) vengono prodotti principalmente dal reforming catalitico della naphtha. D'altra parte c'è grande richiesta di naphtha per la produzione di benzina e di altri intermedi petrolchimici e ci si aspetta che il suo valore aumenti, a mano a mano che ne diminuisce la disponibilità. Il processo Cyclar offre la capacità unica di produrre BTX di qualità petrolchimica (*petrolchemical-grade*) a partire da una carica di minor valore e può essere utilizzato nei giacimenti produttivi per convertire il GPL in eccesso in un prodotto liquido adatto al trasporto nelle tubazioni (pipeline). Per una dettagliata descrizione della tecnologia del processo Cyclar, v. par. 10.6.1.

Bibliografia generale

Pujado P.R., Andersen J.M. (1986) *Natural gas technologies*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York, McGraw-Hill, 15.4.

Jim M. Andersen

10.3

Idrogeno e gas di sintesi

Questo capitolo è dedicato alle tecnologie per la produzione di idrogeno. La prima parte, in cui vengono analizzati i singoli stadi del processo di conversione della carica di idrocarburi a idrogeno e ossidi di carbonio, riguarda sia la produzione di idrogeno, sia quella di gas di sintesi. Nella seconda parte vengono descritti invece i principi del processo industriale attinenti in modo specifico alla produzione di idrogeno, con una particolare attenzione alle tecnologie che si basano sullo *steam reforming* degli idrocarburi leggeri.

10.3.1 Tecnologie di conversione del gas

Le tecnologie per la preparazione di gas di sintesi e di idrogeno vengono distinte in due grandi categorie: gassificazione e reforming. Questa terminologia non è del tutto priva di ambiguità. Il termine *gassificazione* è utilizzato in genere per descrivere i processi di conversione delle cariche formate da solidi o liquidi pesanti, mentre con il termine *reforming* si indica la conversione degli idrocarburi gassosi o liquidi leggeri. Alcune tecnologie, e in particolare l'ossidazione parziale ad alta temperatura, possono essere tuttavia applicate a una gamma molto ampia di cariche; in questo caso, il termine gassificazione può essere utilizzato nella letteratura per indicare anche il reforming del metano. Un recente lavoro dedicato alla gassificazione (Higman e Burgt van der, 2003) include in questa categoria anche un processo classificato come reforming ossidativo adiabatico.

Nel seguito vengono descritte le più importanti tecnologie utilizzate per convertire una carica di gas naturale, o di altri idrocarburi leggeri, in gas ricco di idrogeno e monossido di carbonio. La descrizione è di carattere generale e vale non solo per la produzione di idrogeno, ma anche per quella dei prodotti della sintesi Fischer-Tropsch (FT) e, per esempio, di ammoniaca, metanolo e dimetiletere (DME; v. cap. 10.4).

Le tecnologie analizzate comprendono quelle di: *a*) purificazione della carica; *b*) prereforming adiabatico; *c*) steam reforming tubolare a fiamma diretta o con scambio termico; *d*) reforming ossidativo adiabatico; *e*) reforming autotermico; *f*) altre tecnologie, quali l'ossidazione catalitica parziale (Catalytic Partial Oxidation, CPO), il reforming con membrana ceramica (Ceramic Membrane Reforming, CMR) e le membrane permeabili all'idrogeno (Hydrogen Permeable Membranes, HPM).

Purificazione della carica

Caratteristiche della carica e requisiti di purificazione

La funzione dell'unità di purificazione della carica è principalmente quella di eliminare H_2S e gli altri composti solforati, che causerebbero l'avvelenamento dei catalizzatori a valle. In molti casi, è impossibile conoscere nei dettagli il tipo e la concentrazione dei singoli composti dello zolfo o, quando questi dati vengono forniti, si rivelano spesso poco attendibili e soggetti a variazioni nel tempo. Tuttavia, ci si attende che alcuni composti organici dello zolfo come COS, mercaptani e altri composti ancora più pesanti, come solfuri, disolfuri e tiofeni, siano presenti in basse concentrazioni, forse troppo basse per permetterne l'individuazione, ma comunque sufficienti a danneggiare i catalizzatori.

Non esiste un valore assoluto per stabilire quale sia la concentrazione ammissibile di composti dello zolfo nel gas purificato. Per alcuni tipi di catalizzatori in uso a valle, tuttavia, una durata operativa di lunghezza accettabile è possibile solo in presenza di concentrazioni di S molto basse, possibilmente inferiori a 10 ppb. Si può notare che quello di rilevare concentrazioni di S a questi livelli è un compito tutt'altro che facile. È difficile effettuare correttamente la campionatura, dato che la

maggior parte delle superfici può adsorbire e poi rilasciare i composti dello zolfo a seconda delle concentrazioni della fase gassosa. Per ottenere un campione rappresentativo del gas è necessario utilizzare materiali e procedure speciali.

Principi della desolforazione del gas

La desolforazione del gas naturale e di altre cariche analoghe viene effettuata in genere con un processo in due stadi consistenti nell'idrogenazione dei composti organici dello zolfo (e, se presenti, dei composti del Cl) e nel successivo adsorbimento di H_2S (e di HCl). La **fig. 1** presenta un tipico schema di desolforazione di gas con concentrazione di S relativamente alta.

Dopo essere stata mescolata a una piccola quantità di idrogeno o di gas ricco in idrogeno, la carica è preriscaldata a 350-400 °C e inviata a un primo reattore contenente un catalizzatore di idrogenazione, usualmente a base di cobalto e molibdeno (CoMo) o di nichel e molibdeno (NiMo). Dopo il reattore di idrogenazione, il gas attraversa due colonne di adsorbimento dello zolfo disposte in serie, di solito contenenti entrambe ossido di zinco (ZnO), che adsorbe l'H_2S formato nel reattore di idrogenazione. In casi particolari (per esempio, quando la carica contiene un'alta concentrazione di CO_2 e una percentuale molto bassa di composti dello zolfo) può essere necessario utilizzare, a valle di ZnO, un materiale di adsorbimento specifico. Se nella carica sono presenti composti organici del cloro, nel reattore di idrogenazione si formerà HCl, il quale può reagire con ZnO e formare $ZnCl_2$. Nelle normali condizioni operative della colonna di adsorbimento, $ZnCl_2$ sublima e si deposita sul catalizzatore a valle o sulle superfici dello scambiatore termico. Occorre dunque rimuovere HCl per mezzo di uno speciale adsorbente, di solito un'allumina attivata, collocata in un apposito contenitore situato tra il reattore di idrogenazione e la prima colonna di adsorbimento dello zolfo.

Si possono adottare diverse varianti dello schema di processo illustrato in fig. 1. Nel caso più semplice, si utilizza un unico recipiente, con uno strato superiore di catalizzatore di idrogenazione e uno strato sottostante di ZnO. In altri casi, dopo il reattore di idrogenazione, il gas attraversa una sola colonna di adsorbimento dello zolfo. In situazioni particolari, può essere installato sul fondo dell'ultima colonna di adsorbimento, o in un recipiente separato a valle di questa, uno strato finale di materiale adsorbente con un'alta capacità di chemisorbimento. Nello schema illustrato in fig. 1 si può notare la presenza delle valvole e delle tubature necessarie per isolare la prima colonna di adsorbimento, per permettere il ricambio di ZnO esausto senza fermare l'impianto. In una variante di tale schema con due colonne di adsorbimento, detta comunemente a flusso alternato (*swing operation*), le valvole e le tubature sono disposte in modo tale che la colonna riempita di ZnO fresco costituisca sempre l'ultimo dei due adsorbitori. Nei casi in cui sia richiesto un elevato grado di purezza del gas, tuttavia, questa disposizione non è particolarmente adatta, poiché una piccola quantità di zolfo resta comunque adsorbita sulle tubature e sugli altri dispositivi a monte della colonna di adsorbimento e può raggiungere, in parte, i catalizzatori posti a valle dopo l'inversione di direzione del flusso.

fig. 1. Tipico schema per la desolforazione di un gas con una concentrazione di S relativamente alta.

Steam reforming

Il processo più utilizzato, specialmente nelle raffinerie, per la produzione di idrogeno, è lo *steam reforming*. Le cariche trattate variano dal gas naturale e dai Gas di Petrolio Liquefatti (GPL) ai combustibili liquidi, fino alla naphtha e, in alcuni casi, al cherosene. Lo steam reforming è utilizzato anche, spesso in combinazione con diversi processi di ossidazione parziale con ossigeno o aria, per la produzione dei gas di sintesi per ammoniaca, metanolo e altri prodotti petrolchimici. Negli ultimi anni, lo steam reforming è stato proposto come processo per convertire una carica primaria in un gas idoneo per le celle a combustibile (*fuel cell*). In questo caso, la scelta della tecnologia dello steam reforming dipende dal tipo di celle a combustibile che si intende utilizzare.

Nelle applicazioni su vasta scala, quali la produzione di gas di sintesi per ammoniaca, metanolo, ecc., o per la sintesi FT, la tecnologia più efficiente non è quella basata esclusivamente sullo steam reforming. Le economie di scala realizzabili nelle unità di steam reforming di grandi dimensioni, infatti, sono molto inferiori rispetto ai processi basati sull'ossidazione parziale e la separazione dell'aria.

Il processo di steam reforming può essere effettuato in vari tipi di reattori, che rispondono alle esigenze delle diverse applicazioni. I principali tipi di reattore sono: i reattori di prereforming adiabatico, i reattori di steam reforming tubolare o primario e i diversi tipi di reattori di reforming con scambio termico indiretto.

Reazioni di steam reforming

Lo steam reforming converte gli idrocarburi in idrogeno e ossidi di carbonio. Nella **tab. 1** sono indicate le principali reazioni coinvolte, insieme all'entalpia di reazione e a un'espressione per il calcolo delle costanti di equilibrio.

La reazione [1] in tab. 1 è lo steam reforming del metano. Tale reazione produce l'espansione del gas e necessita di condizioni di alta temperatura e bassa pressione, per raggiungere alti livelli di conversione all'equilibrio. Per ottenere alte conversioni, specialmente in condizioni di pressione elevata, è necessario utilizzare un alto rapporto vapore/metano nella carica. Sostituendo parzialmente il vapore con biossido di carbonio, si effettua un reforming con CO_2 (reazione [2] in tab. 1). In questo modo si riduce il rapporto H_2/CO nel gas prodotto, il che può essere a volte conveniente, soprattutto quando sia disponibile una fonte di biossido di carbonio a basso costo. Lo steam reforming (come il reforming con CO_2) è sempre accompagnato dalla ulteriore conversione del CO a biossido di carbonio (reazione [3] in tab. 1, detta anche reazione di *water gas shift*, reazione di conversione del gas d'acqua, o, più semplicemente, *reazione di shift*), che è generalmente veloce e può essere considerata all'equilibrio nella maggior parte delle condizioni.

La reazione di steam reforming del metano è altamente endotermica, come dimostra il valore fortemente negativo dell'entalpia di reazione standard. Il calore richiesto per convertire una miscela 1:2 di metano e vapore, da 600 °C fino all'equilibrio a 900 °C, è 214 kJ/mol di CH_4 a 30 bar. La reazione [4] in tab. 1 è lo steam reforming degli idrocarburi superiori (idrocarburi con due o più atomi di carbonio). Anche questa è una reazione altamente endotermica, che può essere considerata irreversibile in tutte le condizioni di interesse pratico.

Reattore di prereforming adiabatico

Il prereforming adiabatico è divenuto, negli ultimi venti anni, uno stadio integrante della moderna tecnologia di reforming. La gassificazione adiabatica della naphtha era già utilizzata nella prima parte degli anni Sessanta del 20° secolo per produrre gas di città e un surrogato del gas naturale, ma queste applicazioni rivestono ormai prevalentemente un interesse di carattere storico. Oggi il prereforming adiabatico è ampiamente utilizzato nell'industria chimica e, in particolare, negli impianti per ammoniaca e metanolo, per la produzione di idrogeno nelle raffinerie e per la produzione di gas di sintesi destinato a una grande varietà di altri prodotti chimici (Christensen, 1996).

L'unità di prereforming adiabatico converte gli idrocarburi superiori contenuti nella carica in una miscela di metano, vapore, ossidi di carbonio e idrogeno, conformemente alle reazioni in tab. 1. Gli idrocarburi superiori sono tutti convertiti quantitativamente secondo la reazione [4], presumendo un'adeguata attività del catalizzatore (Christensen, 1996). Questa reazione è accompagnata dal bilanciamento con le reazioni esotermiche di shift (reazione [3]) e di metanazione, ovvero la reazione inversa dello steam reforming del metano (reazione [1]).

Le condizioni operative in un reattore di prereforming adiabatico dipendono dal tipo di carica e dal processo in cui è inserito. La temperatura di entrata è compresa generalmente tra 350 e 550 °C. La scelta delle condizioni operative è limitata in molti casi dalla comparsa di formazioni carboniose sul catalizzatore. Per una determinata carica e una data pressione, il reattore di prereforming adiabatico deve operare entro una ben determinata finestra di temperatura. Oltre il limite superiore di temperatura si avrà la formazione di nanofibre di carbonio (*whisker*), mentre se si scende al di sotto della temperatura minima si potrà verificare sia il deposito di carbonio in forma polimerica (la cosiddetta 'gomma'), sia un'insufficiente attività del catalizzatore (per la formazione di carbonio sul catalizzatore v. oltre).

Nel suo complesso, il processo di prereforming è spesso esotermico per le cariche pesanti come la naphtha, mentre nel caso di cariche leggere, come GPL e gas naturale, la reazione può essere nel complesso endotermica, termicamente neutra o esotermica.

tab. 1. Reazioni fondamentali nello steam reforming

Reazione	Entalpia di reazione standard $-\Delta H^{\circ}_{298}$, kJ/mol	Costante di equilibrio $\ln K_p = A + B/T$*	
		A	B
[1] $CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$	−206	30,420	−27.106
[2] $CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$	−247	34,218	−31.266
[3] $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	41	−3,798	4.160
[4] $C_nH_m + n\,H_2O \rightleftarrows n\,CO + (n + \frac{m}{2})\,H_2$	−1.109**		

* Stato standard: 298 K e 1 bar; ** per n-C_7H_{16}.

Il reattore è costituito da un contenitore adiabatico comprendente catalizzatori appositamente studiati, in genere a base di nichel. La bassa temperatura operativa richiede l'uso di un catalizzatore dotato di un'elevata area superficiale, per ottenere un sufficiente livello di attività e di resistenza all'avvelenamento, soprattutto da zolfo. La forma ottimale delle particelle di catalizzatore dipende dall'applicazione e dalla capacità dell'impianto. In molti casi si utilizzano particelle di forma cilindrica, lunghe da 3 a 5 mm (Christensen, 1996), che offrono un'ampia area superficiale per l'accesso del gas nel sistema poroso. Negli impianti di piccole e medie dimensioni, la perdita di carico nel reattore di prereforming è usualmente bassa (inferiore a 0,4 bar), anche con particelle che hanno un basso contenuto di vuoto. Negli impianti di grandi dimensioni, un catalizzatore con una forma ottimale presenta maggiori vantaggi e particelle a forma di anelli o di grandi cilindri, dotati di fori assiali, costituiscono la scelta preferenziale per ridurre al minimo la perdita di carico e mantenere una elevata attività (Christensen, 1996).

Durante il funzionamento, si può verificare una disattivazione del catalizzatore di prereforming, causata il più delle volte dall'avvelenamento da zolfo, ma anche dai processi di sinterizzazione e da altri veleni (v. oltre). La disattivazione del catalizzatore può essere rilevata come un movimento progressivo del profilo della temperatura. La resistenza alla disattivazione è un aspetto importante nella progettazione dei reattori di prereforming adiabatico.

Reattori di reforming tubolare a fiamma diretta

Nella pratica industriale, lo steam reforming è condotto principalmente in appositi reattori (*steam reformer*), che si compongono essenzialmente di una serie di bruciatori nella cui zona di irraggiamento sono posizionati diversi tubi riempiti di catalizzatore. Il processo può essere effettuato anche in altri tipi di reattori, detti a scambio termico, costituiti essenzialmente da scambiatori di calore i cui tubi sono riempiti di catalizzatore. Le caratteristiche del reattore di reforming a scambio termico saranno descritte in seguito. Sullo steam reforming e sulla progettazione dei relativi reattori esiste un'abbondante letteratura (Slack e James, 1973; Kawai *et al*., 1984; Rostrup-Nielsen, 1984a; Rostrup-Nielsen *et al*., 1993; Dybkjær, 1995a, b; *Refining* […], 1995; Rostrup-Nielsen *et al*., 1997, 2002; Rostrup-Nielsen e Rostrup-Nielsen, 2002).

Lo steam reforming è un processo maturo (Rostrup-Nielsen, 1984a). Il primo impianto industriale di steam reforming fu installato a Baton Rouge in Luisiana (Stati Uniti) dalla Standard Oil del New Jersey ed entrò in funzione nel 1930. Sei anni dopo entrò in funzione un impianto di steam reforming presso il sito della Imperial Chemical Industries (ICI), a Billingham (Regno Unito). I progressi della metallurgia resero possibile negli anni Cinquanta la realizzazione di reattori di reforming in grado di operare in condizioni di pressione elevata, con un notevole miglioramento dell'efficienza energetica dell'intero processo, in quanto la maggiore pressione facilita il recupero termico e permette di risparmiare sui costi di compressione negli impianti per la produzione di ammoniaca e metanolo. Nel 1962, furono allestiti da ICI due reattori di reforming tubolare con una pressione operativa di circa 15 bar e alimentati con una carica di idrocarburi a elevato peso molecolare. Meno di cinque anni dopo, un reattore di reforming Topsøe era in grado di funzionare con una pressione di 40 bar. A quest'epoca, tutti i modelli base di reattori di reforming (v. oltre) erano già stati sviluppati e posti in commercio (Slack e James, 1973) e, nonostante i grandi progressi realizzati sul piano delle prestazioni e dei costi, le ricerche successive non hanno introdotto nessuna novità fondamentale nel loro disegno.

Il reattore di reforming tubolare è essenzialmente un convertitore di energia (Rostrup-Nielsen, 1984a), dal momento che la maggior parte dell'energia richiesta per numerosi processi è immessa tramite l'unità di reforming, insieme con la carica idrocarburica e il combustibile. L'energia è trasferita nel gas di sintesi caldo, ricco di vapore, e nel gas di combustione ad alta temperatura. Il gas di sintesi può essere ulteriormente processato e convertito in diversi prodotti, quasi sempre per mezzo di reazioni esotermiche, che rilasciano altro calore. Per raggiungere un'elevata efficienza energetica è indispensabile realizzare una stretta integrazione tra il reattore di reforming e le altre parti del processo, che consenta di recuperare il calore latente delle correnti di processo e del gas di combustione.

Configurazione meccanica

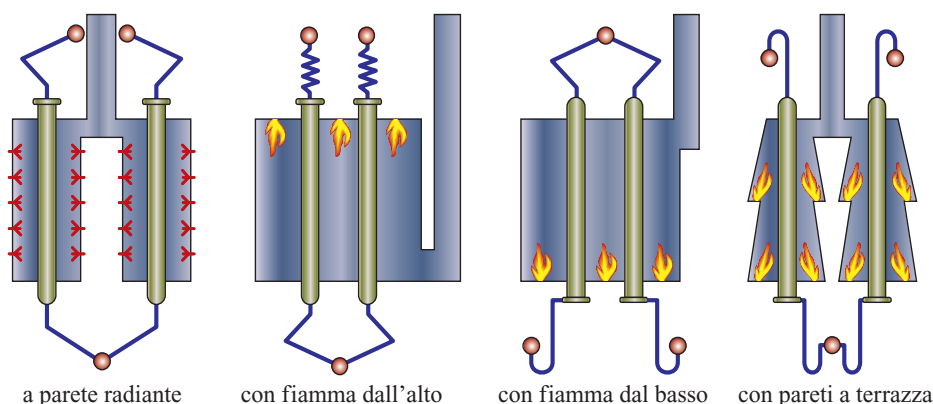
Gli elementi principali nella configurazione di una fornace per steam reforming sono: *a*) la disposizione dei tubi e dei bruciatori; *b*) i sistemi di entrata e di uscita; *c*) la disposizione dei tubi; *d*) le caratteristiche dei bruciatori.

Disposizione dei tubi e dei bruciatori

In teoria, i tubi e i bruciatori dovrebbero essere disposti in modo da permettere la regolazione e il controllo della temperatura e del flusso di calore per tutta la lunghezza del tubo. La disposizione dei tubi e dei bruciatori nei reattori può variare a seconda del progetto. Esistono quattro tipi fondamentali di reattori di reforming, come mostra la **fig. 2** (Kawai *et al*., 1984; Rostrup-Nielsen, 1984a; Rostrup-Nielsen *et al*., 1993; Dybkjær, 1995b).

Il *reattore a parete radiante o con riscaldamento laterale* contiene i tubi montati in un'unica fila lungo la linea centrale della fornace. Negli impianti di maggiori dimensioni, due di questi forni vengono eretti l'uno di fianco all'altro, avendo in comune i sistemi di entrata e di uscita,

fig. 2. Disposizione dei tubi e dei bruciatori.

a parete radiante
con fiamma dall'alto
con fiamma dal basso
con pareti a terrazza

la linea di alimentazione del combustibile, la conduttura del gas di combustione e la sezione di recupero del calore. I bruciatori sono montati a diverse altezze nelle pareti della fornace e le fiamme sono direzionate all'indietro verso le pareti. I tubi sono riscaldati per irraggiamento dalle pareti della fornace e dal gas di combustione e, in misura minore, per convezione. Il gas di combustione fuoriesce dalla sommità della fornace, quindi controcorrente rispetto al flusso del gas di processo.

Il *reattore con fiamma dall'alto* presenta una camera di combustione dotata di molteplici file di tubi. I bruciatori sono installati nella volta della fornace, sia tra le file di tubi, sia tra i tubi e le pareti del forno. Dai bruciatori scaturiscono lunghe fiamme dirette verso il basso e i tubi sono riscaldati dall'irraggiamento termico delle fiamme e del gas di combustione e per convezione. Il gas di combustione fuoriesce dal fondo della fornace, in modo che il flusso sia equicorrente con il gas di processo.

Il *reattore con fiamma dal basso* consente un facile accesso ai bruciatori e fornisce un profilo di flusso termico quasi costante per tutta la lunghezza del tubo. Dato che i tubi sono molto caldi sul fondo, è necessario prevedere un margine significativo nell'impostazione della temperatura dei tubi, limitando la temperatura di uscita. Oggi questa configurazione con fiamma dal basso è considerata sorpassata.

Il *reattore con bruciatori a parete a terrazza* è il risultato di una modifica del tipo precedente, con temperature della parete del tubo leggermente inferiori. Possono insorgere dei problemi nel punto di convergenza (*pinch point*) al centro della fornace, dove i tubi sono soggetti sia alla radiazione proveniente dai bruciatori, sia a una maggiore convezione del gas di combustione.

Sistemi di entrata e di uscita

I sistemi di entrata e di uscita dovrebbero essere strutturati in modo da permettere l'espansione termica delle parti calde senza subire eccessivi stress.

Per quanto riguarda l'ingresso del gas, in genere, il gas di alimentazione è distribuito ai singoli tubi del reattore di reforming dalla testata di ingresso mediante *connettori a spirale* (detti *pigtail*); la configurazione dipende dal tipo di supporto del tubo e dalla temperatura del gas di alimentazione. Nel caso dei reattori realizzati per operare con le usuali temperature di ingresso, la sommità del tubo di reforming è connessa a un *raccordo di ingresso a U* (o *a forcella*, *hairpin*) disegnato in modo da assorbire l'espansione termica del tubo catalitico e quella della testata. Grazie alla sua flessibilità, questo raccordo può essere facilmente spostato lateralmente per consentire il libero accesso ai tubi catalitici durante le operazioni di carico e scarico del catalizzatore. Nei casi in cui il gas in ingresso venga preriscaldato ad alta temperatura, il raccordo di ingresso può essere connesso al tubo di reforming lateralmente. Questa configurazione consente di abbassare la temperatura della flangia di assemblaggio a un livello in cui sia possibile assicurare la tenuta isolando l'interno della sommità del tubo di reforming. Questo tipo di reattore produrrà normalmente condizioni operative dei tubi di reforming tali da richiedere l'impiego di supporti a molla per impedirne la flessione.

Per quanto riguarda invece l'uscita del gas, il sistema preposto dovrebbe garantire in ogni caso una flessibilità sufficiente a sopportare l'espansione e la contrazione termiche, sia durante le fasi di avvio e di fermata, sia nel corso della normale fase operativa. Il sistema di uscita, che connette i tubi catalitici ai collettori, costituisce quasi sempre una delle principali difficoltà di progettazione di un reattore di reforming. Le segnalazioni di numerosi casi di cedimento dei collettori o dei raccordi a spirale confermano l'importanza di un'analisi approfondita dello stress in queste aree.

Nel sistema con collettore freddo, il gas trattato è immesso direttamente dai singoli tubi alla linea di trasferimento collocata all'esterno della fornace. In questo sistema, la connessione delle parti calde al collettore freddo avviene mediante speciali dispositivi.

Nel sistema con collettori secondari, i diversi gruppi di tubi sono connessi mediante raccordi a forcella o a spirale ai collettori secondari caldi, che a loro volta sono

collegati al collettore principale. Nelle unità di reforming relativamente piccole, i raccordi a spirale possono essere connessi direttamente alla linea di trasferimento. I raccordi a spirale sono progettati per assorbire lo stress termico. Questo sistema è il più diffuso nei reattori di reforming progettati per operare con temperature di uscita 'basse' (inferiori a 900 °C circa).

Progettazione dei tubi

Un reattore di reforming può contenere fino a mille tubi di acciaio ad alta lega riempiti di catalizzatore. In genere, il diametro esterno è di 100-180 mm, lo spessore della parete del tubo è di 8-20 mm, e la lunghezza del tratto riscaldato può essere di 10-14 m. Per fabbricare i tubi per il reforming si utilizzavano tradizionalmente gli acciai HK 40 (25 Cr-20 Ni) o IN-519 (24 Cr-24 Ni-1Nb; Kawai *et al.*, 1984; Mohri *et al.*, 1993; Hosoya *et al.*, 2001). Tuttavia, la richiesta di una maggiore resistenza alla rottura per scorrimento (*creep*) ha portato allo sviluppo di nuove leghe dotate di migliori prestazioni. Attualmente, i materiali preferiti per la fabbricazione dei tubi sono le cosiddette *microleghe*, di solito 25 Cr-35 Ni-Nb-Ti (Mohri *et al.*, 1993), mentre si ricorre a materiali di altro tipo solo nei casi in cui non sia possibile sfruttare in pieno la resistenza delle microleghe, come nel caso vi sia un limite minimo per lo spessore delle pareti dei tubi.

I tubi per il reforming sono progettati di solito per una vita operativa media, prima della rottura per creep, di 100.000 ore, secondo il criterio della 'valutazione della vita residua', API-530 (API, 1996). I parametri più rilevanti nella progettazione sono la pressione di progetto, la temperatura di progetto e la resistenza al creep del materiale utilizzato. Tuttavia la determinazione di questi parametri può essere ambigua e i produttori delle tecnologie di reforming applicano ciascuno proprie procedure interne, per determinarli e per introdurre i necessari margini di progetto.

Il calcolo della temperatura di progetto è particolarmente impegnativo; innanzitutto richiede una comprensione approfondita della trasmissione del calore nella fornace, comprendendo anzitutto la trasmissione al singolo tubo per radiazione dalle parti interne della fornace, incluse le pareti e i tubi circostanti, nonchè la trasmissione termica per convezione dal gas alla parete del tubo, per conduzione attraverso la parete stessa e per convezione dalla parete interna del tubo al catalizzatore e al gas reagente. In secondo luogo, è necessaria la comprensione della cinetica di reazione, dell'invecchiamento del catalizzatore e del trasferimento (radiale e assiale) di calore e di massa all'interno del letto catalitico, nonché la conoscenza delle interazioni tra catalizzatore, gas reagente e tubo di reforming, indispensabile alla previsione dei limiti di formazione del carbonio.

Caratteristiche dei bruciatori

I bruciatori per il reforming sono apparecchi speciali, fabbricati da un numero ristretto di produttori. Fino a poco tempo fa, lo sviluppo dei bruciatori era principalmente rivolto alla regolazione della trasmissione del calore di irraggiamento, attraverso il controllo della forma della fiamma e dell'intensità della combustione. Ultimamente, però, la crescente attenzione ai problemi ambientali (controllo del livello di NO_x) ha comportato un certo cambiamento nelle caratteristiche della combustione. La modellazione del lato fornace mediante la tecnica della fluidodinamica computazionale (Computational Fluid Dynamics, CFD), comprendente una corretta simulazione della combustione, è un importante strumento nell'analisi degli effetti di questi cambiamenti sulla configurazione e le prestazioni del reattore di reforming.

Reattore di reforming a scambio termico

Un reattore di reforming a scambio termico è in sostanza un reattore di steam reforming in cui il calore richiesto per la reazione è fornito in massima parte mediante scambio di calore per convezione. Il calore può essere ceduto da un gas di combustione o da un gas di processo o anche, in linea teorica, da qualunque altro gas sufficientemente caldo disponibile. Nel seguito sono descritti i diversi tipi di reattori di reforming a scambio termico, suddivisi in base alla loro fonte di calore e alle caratteristiche meccaniche.

Se si considera solo il bilancio termico e di massa dal lato processo (lato catalizzatore), non risultano grandi differenze tra il reforming con scambio termico e il reforming tubolare a fiamma diretta, dove la trasmissione di calore avviene principalmente per irraggiamento. Questo significa che per tutti gli schemi di processo comprendenti un reforming a scambio termico, è possibile un'alternativa in cui la funzione del reattore con scambio di calore è svolta da un reattore di reforming a fiamma. I due schemi di processo si differenziano 'solo' per la quantità di calore latente nel gas di combustione e/o in quello di processo e per il modo in cui questo calore viene utilizzato.

I modelli utilizzati per la progettazione e la simulazione dei reattori di reforming a scambio termico sono il risultato di una combinazione tra i modelli per i tubi catalitici dello steam reforming e i modelli per il trasferimento convettivo del calore (come quelli utilizzati per la progettazione e la simulazione dei normali scambiatori di calore gas/gas).

Tipologie di reattori di reforming a scambio termico

Sono disponibili tre tipi principali di reattori di reforming a scambio termico, acquistabili da vari produttori e illustrati in **fig. 3**. I tipi A e B possono essere utilizzati con tutti i tipi di gas di riscaldamento, mentre il tipo C può essere usato solo nel caso in cui si desideri produrre

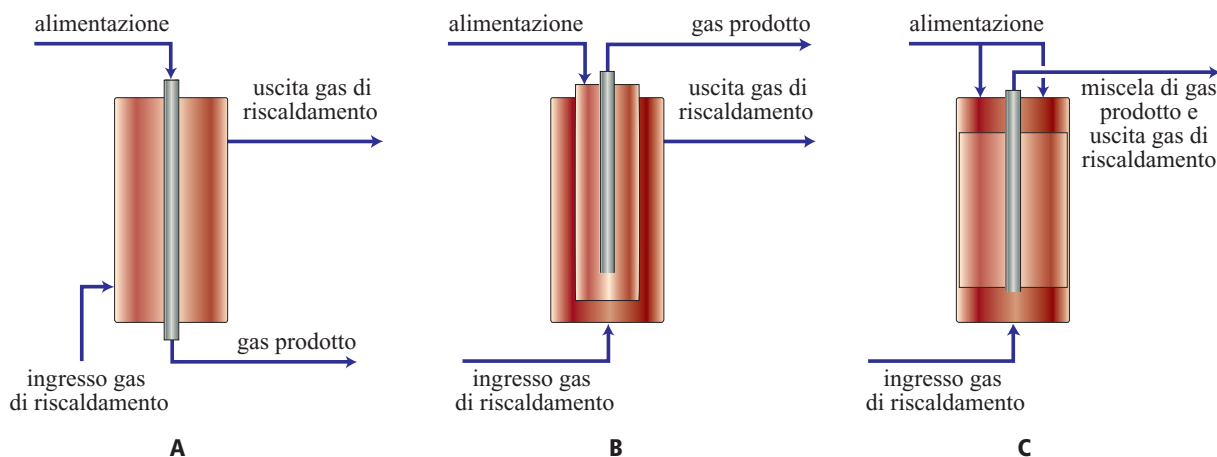



fig. 3. Principali tipi di reattore di reforming a scambio termico: schema con tubi ad attraversamento (A); schema con tubi a baionetta (B); schema con miscelazione del gas di riscaldamento e del gas prodotto prima dello scambio di calore (C).

un gas composto da una miscela del gas di riscaldamento e del gas prodotto per reforming sul catalizzatore. Per una rassegna completa dei diversi tipi di reattori di reforming a scambio termico disponibili sul mercato, si rimanda alla bibliografia (Aasberg-Petersen *et al.*, 2004).

Configurazioni di processo

I reattori di reforming a scambio termico riscaldati con gas di processo sono sempre installati, come è ovvio, in combinazione con un'altra unità di reforming, che può essere un reattore tubolare a fiamma o un reattore di reforming autotermico o secondario con immissione d'aria o di ossigeno. Esistono evidentemente molte combinazioni possibili. Se il reattore è alimentato con diversi tipi di carica il numero delle possibili varianti di processo si accresce ulteriormente, come per esempio nel caso degli impianti GTL (Gas To Liquid), in cui il gas di coda riciclato dalla sintesi viene a volte utilizzato come carica supplementare per modificare la composizione del gas, oppure negli impianti per produrre gas di sintesi o monossido di carbonio comprendenti l'importazione e il riciclo di biossido di carbonio. Occorre inoltre considerare la possibilità dell'installazione di un'unità di prereforming, con il conseguente ulteriore aumento del numero delle varianti disponibili. Qui di seguito si è tentato di fornire una descrizione sistematica delle possibili combinazioni dei reattori di reforming con scambio termico, sia con reattore tubolare a fiamma diretta, sia con un reattore di reforming autotermico o secondario, considerando solo i casi con singola alimentazione, costituita per lo più da gas naturale. Le varianti possono essere suddivise in due grandi categorie: disposizioni in serie e disposizioni in parallelo.

Disposizioni in serie. Nelle disposizioni in serie, tutta la carica gassosa attraversa dapprima un reattore di reforming a scambio termico e poi un secondo reattore, e il gas prodotto da quest'ultimo fornisce il calore allo scambiatore del primo reattore. In tali disposizioni, il secondo reattore può essere del tipo tubolare a fiamma; questa variante di processo è nota con il nome di *prereforming riscaldato con gas* (*gas heated prereforming*; **fig. 4**). In alternativa, il secondo reattore può essere un'unità di reforming secondario con immissione di aria o di ossigeno; questa variante, chiamata spesso per brevità GHR (Gas Heated Reforming, reforming riscaldato con gas), è equivalente a un reforming in due stadi e potrebbe essere chiamata *reforming a due stadi con GHR* (**fig. 5**). Nel reforming a due stadi, un reattore tubolare a fiamma diretta è utilizzato in maniera simile, in serie con un reattore di reforming secondario con immissione d'aria, per la produzione di gas di sintesi per ammoniaca, o con un reattore secondario con ossigeno, per la produzione di gas di sintesi per il metanolo e per la sintesi FT. È disponibile anche una variante alternativa in cui solo una parte

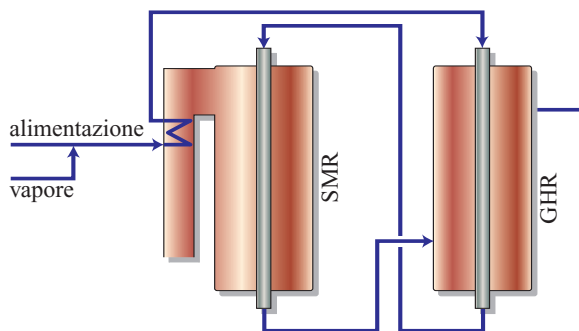



fig. 4. Prereforming riscaldato con gas: reforming tubolare a fiamma diretta (SMR – Steam Methane Reformer – reforming del metano con vapore) e reforming riscaldato a gas (GHR) disposti in serie.

vapore
gas naturale
ossidante
ATR
GHR
gas prodotto

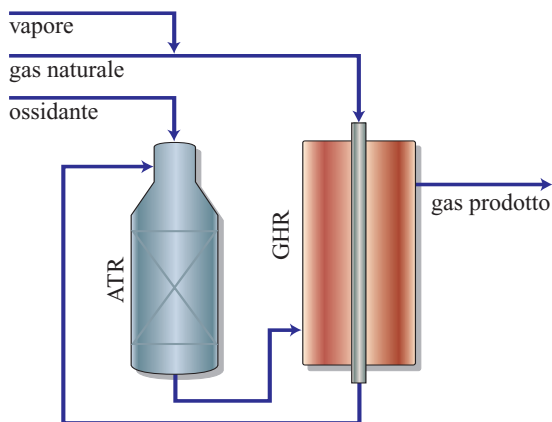



fig. 5. Reforming con GHR a doppio stadio: reforming autotermico (ATR, AutoThermal Reformer) e reforming riscaldato a gas (GHR) disposti in serie.

della carica attraversa il GHR, mentre il resto è dirottato direttamente all'unità di reforming secondario; questa variante potrebbe essere definita *reforming combinato con GHR* (**fig. 6**). In tutte queste varianti, le condizioni operative, per esempio il rapporto vapore/carbonio (H_2O/C), possono essere limitate dallo steam reforming nel GHR, mentre la composizione finale del gas sarà determinata dalle condizioni di uscita dal reforming secondario.

Disposizioni in parallelo. Per ovvi motivi, la variante 'due ingressi, una uscita' può essere applicata solo con una disposizione in parallelo, ossia in quelle configurazioni in cui il gas di alimentazione è separato in due correnti, una delle quali è inviata direttamente a un reattore di reforming convenzionale, mentre l'altra passa a un reattore di reforming riscaldato con il gas in uscita dal reattore convenzionale oppure da una miscela dei

gas naturale
ossidante
ATR
GHR
gas prodotto

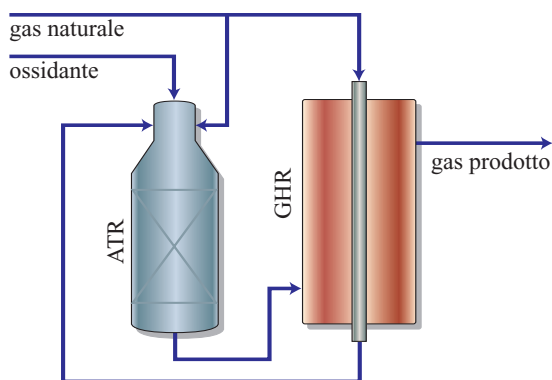



fig. 6. Reforming combinato con GHR: reforming autotermico (ATR) e reforming riscaldato con gas (GHR) disposti in serie con parziale by-pass della carica al GHR.

gas in uscita da entrambi i reattori. Nelle disposizioni in parallelo si può utilizzare sia la variante con GHR, o 'due ingressi, due uscite', sia la variante con *reattore a scambio termico riscaldato a gas* (GHHER, Gas Heated Heat Exchange Reformer), o 'due ingressi, un'uscita'. In teoria, con la prima variante è possibile ottenere due diversi gas prodotti, mentre la variante con GHHER, per ovvi motivi, consente solo la produzione di un unico tipo di gas, formato dalla miscela dei gas prodotti da entrambi i reattori. Il reattore di reforming a scambio termico può essere abbinato a un reattore di reforming di tipo tubolare o a uno di tipo autotermico con immissione di aria o di ossigeno. Nei due reattori, le condizioni operative (rapporto vapore/carbonio) possono essere differenti; la composizione del gas finale è determinata dalle condizioni di uscita dai due letti catalitici di reforming. In definitiva, sono possibili quattro schemi, illustrati nelle **figg. 7-10**.

Disgregazione del metallo

In tutte le configurazioni di processo che utilizzano uno scambiatore di calore con gas di processo, uno dei problemi più difficili è quello di evitare la corrosione delle superfici di trasmissione del calore, causata dalla disgregazione del metallo (*metal dusting*). La disgregazione del metallo è dovuta alla carburazione che può verificarsi sulle superfici metalliche in particolari condizioni, soprattutto a temperature comprese tra 400 e 800 °C e a contatto con un gas a elevata attività del carbonio. Tale fenomeno è ben noto agli addetti ai lavori, ma sfortunatamente non se ne conoscono ancora del tutto le cause. Le sue conseguenze sono una perdita di materiale, per lo più sotto forma di *polvere metallica*, una miscela di metallo, carburi e/o carbonio. In casi estremi, la perdita di materiale può avvenire molto rapidamente, causando danni irreparabili alle attrezzature. Sono stati compiuti notevoli sforzi, soprattutto negli ultimi anni, per chiarire il meccanismo e le cause della disgregazione metallica e per individuare i mezzi per combatterla. Per una rassegna dello stato della ricerca e per un panorama completo della letteratura sull'argomento, si rimanda alla bibliografia (Grabke, 2000; Jones e Baumert, 2001).

Nel caso delle leghe protette da strati di ossidi, come gli acciai inossidabili e le leghe a base di Ni, la disgregazione del metallo comporta la rottura dello strato di ossido protettivo, il trasferimento di carbonio nella lega base, la formazione di carburi interni e la disintegrazione della matrice. Le particelle metalliche prodotte dalla disintegrazione della matrice di Fe o di Fe-Ni agiscono da catalizzatore della formazione di carbonio, favorendo la crescita di coke dal punto di corrosione (Chun *et al.*, 1999). È verosimile che nelle leghe a base di Fe e in quelle a base di Fe-Ni intervengano meccanismi differenti, a giudicare dal diverso aspetto del metallo corroso e dalla formazione di prodotti di corrosione di tipo

fig. 7. Reforming tubolare a fiamma diretta (SMR) e reforming riscaldato a gas (due ingressi, due uscite, GHR) disposti in parallelo.

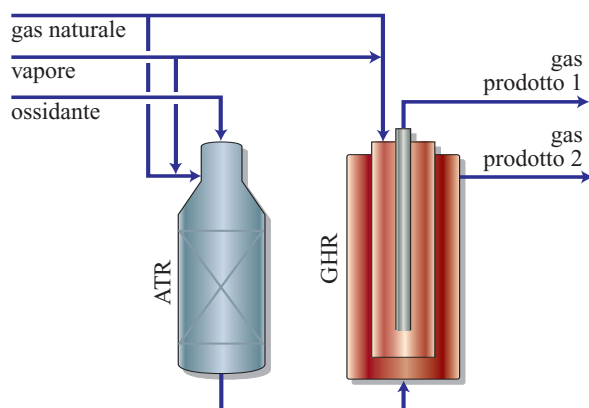
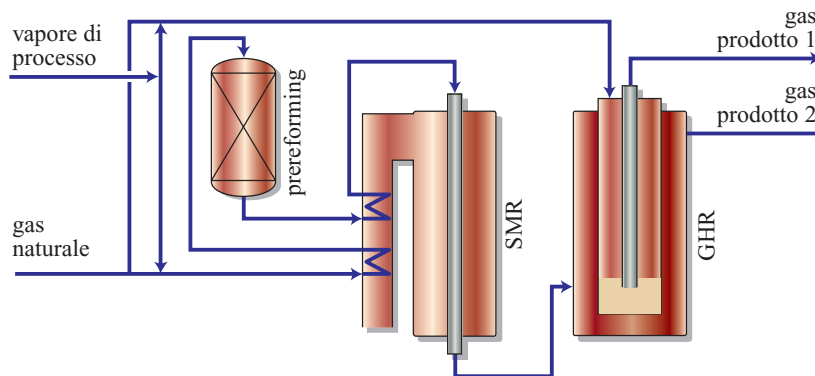



fig. 8. Reforming autotermico (ATR) e reforming riscaldato a gas (due ingressi, due uscite, GHR) disposti in parallelo.

diverso, benché non sia stata ancora raggiunta una comprensione completa del meccanismo e della cinetica dell'attacco (Chun *et al.*, 1999; Grabke, 2000). I ruoli della composizione del gas, della temperatura e della pressione sono abbastanza noti, ma questa conoscenza non è ancora sufficiente a consentire un'esatta valutazione dei rischi di disgregazione del metallo nelle diverse leghe e nelle diverse condizioni nonché a prevedere il rischio di un eventuale attacco. Le ricerche sulla disgregazione del metallo rimangono quindi a livello empirico. La sperimentazione è resa difficoltosa dalla severità delle condizioni richieste e dal fatto che l'attacco corrosivo si verifica a volte dopo un notevole lasso di tempo. Le condizioni superficiali del metallo e la sua storia sembrano avere una certa influenza sulla sua vulnerabilità all'attacco corrosivo.

La disgregazione del metallo può essere prevenuta mediante l'aggiunta di zolfo al gas di processo (Grabke, 2000), mediante una corretta scelta dei materiali (Baker *et al.*, 2002) o con l'applicazione di un rivestimento protettivo (Rosado e Schütze, 2003), costituito in genere da Al_2O_3, mediante la cosiddetta tecnica di *alonizzazione* (Bayer, 2001) o di *alluminizzazione* (Smith *et al.*, 2001). Le apparecchiature possono essere progettate in modo da evitare temperature 'pericolose'. Anche l'applicazione di speciali trattamenti della superficie, incluso un trattamento preliminare con aria o vapore ad alta temperatura, può rivelarsi vantaggiosa, mentre altri trattamenti come il tradizionale decapaggio dovrebbero essere, se possibile, evitati. Malgrado questa varietà di contromisure, tuttavia, la disgregazione del metallo continuerà a rappresentare una minaccia per la sopravvivenza degli impianti fino a quando non saranno sviluppati materiali o metodi di protezione completamente immuni e non sarà raggiunta una piena comprensione di questo fenomeno.

Catalisi dello steam reforming

Il catalizzatore di steam reforming ottimale dipende in una certa misura dal contesto applicativo. In un reattore di prereforming adiabatico, è preferibile utilizzare un catalizzatore ad alta attività e con una vasta area superficiale, per aumentare la resistenza alla disattivazione e all'avvelenamento. L'attività non è un fattore altrettanto importante nel reforming primario e nei reattori a scambio termico, poiché la progettazione e il dimensionamento del reattore sono determinati normalmente da criteri relativi alla trasmissione del calore e di natura meccanica. In questi casi, l'attività catalitica è di solito molto superiore al necessario; piuttosto, sono preferibili catalizzatori sviluppati per ottenere il massimo trasferimento di calore e ridurre al minimo la perdita di carico. Una caratteristica auspicabile in tutti i catalizzatori dovrebbe essere quella di assicurare la conversione di equilibrio per tutta la durata della loro vita produttiva e un livello sufficiente di resistenza alla formazione di carbonio e all'avvelenamento.

Nel seguito verrà fornita una descrizione dei diversi tipi di catalizzatori di steam reforming e delle loro proprietà, seguita dalle trattazioni sull'avvelenamento da zolfo e sulla formazione di carbonio.

Catalizzatori di steam reforming

La maggior parte dei catalizzatori di steam reforming impiega come componente attivo il nichel. Anche

fig. 9. Reforming tubolare a fiamma diretta (SMR) e reforming riscaldato a gas (due ingressi, una uscita, GHHER) disposti in parallelo.

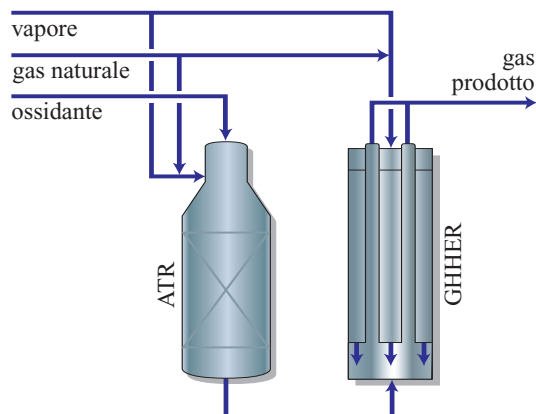
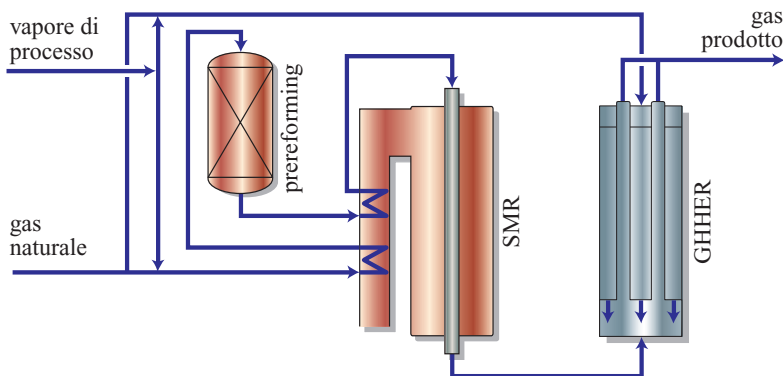



fig. 10. Reforming autotermico (ATR) e reforming riscaldato a gas (due ingressi, una uscita, GHHER) disposti in parallelo.

il cobalto e i metalli nobili agiscono da catalizzatori della reazione di steam reforming, ma di solito sono troppo costosi per l'uso su vasta scala, anche se sia il rutenio sia il rodio possiedono un'attività per unità di superficie metallica superiore al nichel (Rostrup-Nielsen, 1984a; Rostrup-Nielsen e Hansen, 1993). Si possono adoperare supporti di vario tipo, tra cui l'allumina, lo spinello di magnesio-allumina e l'ossido di zirconio.

L'attività intrinseca di un catalizzatore dipende dall'area superficiale del nichel. Il catalizzatore consiste di un supporto ceramico impregnato di un numero enorme di piccole particelle di nichel. L'area della superficie attiva A_{Ni}(m^2g^{-1}) può essere calcolata mediante la sottostante equazione, quando siano noti il diametro medio delle particelle d_{Ni}(Å) e il carico relativo X_{Ni} (g/g) del nichel:

$$[1] \qquad A_{Ni}\,(m^2g^{-1}) = \frac{6.800\; X_{Ni}\,(g/g)}{d_{Ni}(\text{Å})}$$

Tale equazione è valida nel caso di particelle sferiche di nichel.

Come è stato già accennato, il catalizzatore dovrebbe essere ottimizzato in funzione dell'applicazione per la quale sarà utilizzato il reforming. Un criterio fondamentale della progettazione di un catalizzatore di un reattore di steam reforming è quello di favorire al massimo la trasmissione del calore con una bassa perdita di carico. Un elevato coefficiente di trasmissione del calore permette di diminuire la temperatura della parete del tubo e di ridurre in tal modo lo spessore della parete stessa. Nel caso di un'unità di prereforming, invece, non è necessario impiegare un catalizzatore con un alto coefficiente di trasmissione del calore, data la natura adiabatica di questi reattori. In tutti i casi il catalizzatore dovrebbe assicurare una bassa perdita di carico e un'elevata resistenza.

Disattivazione causata da sinterizzazione e avvelenamento

La perdita di attività dei catalizzatori nei reattori di reforming può avere diverse origini. In ogni caso, la progettazione del reattore deve tener conto dell'effetto di progressiva disattivazione che si verifica nel corso della vita produttiva del catalizzatore.

La sinterizzazione produce la perdita di area superficiale delle specie attive del catalizzatore. Il meccanismo che porta alla sinterizzazione consiste nella migrazione e nella coalescenza delle particelle di nichel sulla superficie del supporto (Sehested, 2003). La sinterizzazione è un processo complesso, influenzato da molti parametri, che comprendono l'ambiente chimico, la struttura e la composizione del catalizzatore e la morfologia del supporto. L'alta temperatura e l'alta pressione parziale del vapore sono tra i fattori che favoriscono la sinterizzazione (Sehested, 2003).

I catalizzatori di steam reforming sono soggetti all'avvelenamento da zolfo. Nelle condizioni di steam reforming, tutti i composti solforati sono convertiti in H_2S, che viene chemisorbito sulla superficie del nichel:

$$[2] \qquad H_2S + Ni_{superficie} \rightleftharpoons S - Ni_{superficie} + H_2$$

Lo zolfo forma una struttura ben definita, con una stechiometria S:Ni di circa 0,5, corrispondente a un assorbimento di 440 mg di S per m^2 di superficie di Ni. Il

massimo assorbimento di zolfo su un catalizzatore di reforming è direttamente proporzionale all'area superficiale del nichel e inversamente proporzionale all'estensione della sinterizzazione. La formazione di solfuro di nichel si verifica solo in presenza di livelli di zolfo molto più alti di quelli normalmente riscontrabili in un reattore di reforming.

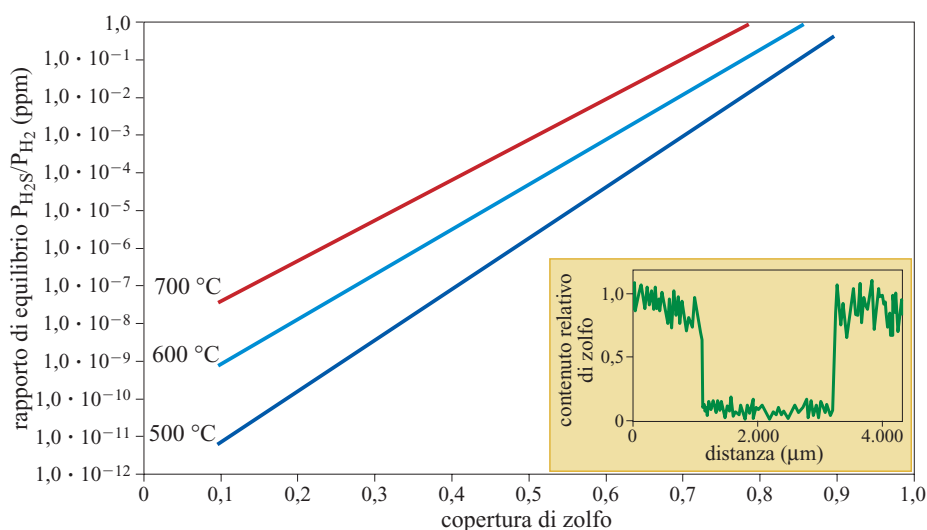
La frazione all'equilibrio dell'area superficiale del nichel coperta di zolfo (la copertura di zolfo, ϑ_s) dipende dalla temperatura e dal rapporto P_{H_2S}/P_{H_2} (Rostrup-Nielsen, 1975; Rostrup-Nielsen, 1984a; Rostrup-Nielsen *et al.*, 1993; Christensen, 1996):

$$[3] \qquad \vartheta_s = 1{,}45 - 9{,}53 \cdot 10^{-5} \cdot T + 4{,}17 \cdot 10^{-5} T \cdot \ln P_{H_2S}/P_{H_2}$$

Questa espressione non è valida per ϑ_s prossimo a 0 e prossimo a 1. La **fig. 11** presenta un diagramma del rapporto P_{H_2S}/P_{H_2} all'equilibrio, in funzione della copertura di zolfo per tre differenti temperature. La pressione parziale di equilibrio di H_2S è estremamente bassa alla temperatura inferiore. Questo significa che tutto lo zolfo eventualmente presente nella carica sarà trattenuto quantitativamente nell'unità di prereforming adiabatico, proteggendo i catalizzatori a valle dall'avvelenamento.

L'avvelenamento da zolfo si manifesta come un avvelenamento dell'involucro esterno dovuto ai limiti della diffusione nei pori, come indicato nel riquadro inserito nella fig. 11. La copertura media della particella sarà molto più bassa di quella dell'involucro e possono passare anni prima che il fronte di chemisorbimento raggiunga il centro della particella (Christensen, 1996).

Lo zolfo è un potente veleno per qualunque catalizzatore di reforming (Rostrup-Nielsen, 1984b). L'attività intrinseca di un catalizzatore diminuisce rapidamente con la copertura di zolfo, secondo la seguente espressione:

$$[4] \qquad R_{sp}(\vartheta_s) = R^{\circ}_{sp}(1-\vartheta_s)^3$$

dove R_{sp} (ϑ_s) e R°_{sp} indicano le velocità di reazione specifiche rispettivamente per un catalizzatore avvelenato e per un catalizzatore privo di zolfo.

Tra gli altri veleni, si possono citare la silice e i metalli alcalini. La silice può ridurre in misura significativa l'attività del catalizzatore, agendo come tappo a bocca di poro (Christensen e Rostrup-Nielsen, 1996). I metalli alcalini causano una riduzione della velocità di reazione, che può essere anche di diversi ordini di grandezza.

Formazione di carbonio

Lo steam reforming comporta il rischio della formazione di carbonio. Nella **tab. 2** sono riportati i tre tipi di carbonio che si formano più frequentemente nei reattori di steam reforming.

Il carbonio filamentoso (whisker) è la forma più distruttiva di carbonio che possa depositarsi, nello steam reforming sui catalizzatori al nichel. Può formarsi da idrocarburi superiori o dal metano nel gas bilanciato, se il rapporto totale vapore/carbonio è troppo basso. La crescita di whisker di carbonio è il risultato della reazione degli idrocarburi su un lato della particella di nichel e della nucleazione di carbonio in forma di whisker sull'altro lato della particella, come schematicamente illustrato in **fig. 12**.

I whisker di carbonio hanno un'energia più elevata della grafite (Alstrup *et al.*, 1981). Questo significa che verosimilmente, se si opera in condizioni in cui la termodinamica prevede la formazione di grafite, non si avrà affatto formazione di carbonio sul catalizzatore. Il limite del carbonio dipende anche dalle dimensioni cristalline della particella di nichel. I cristalli di nichel più piccoli sono meno esposti alla formazione di carbonio. La temperatura a cui ha inizio la formazione di whisker di carbonio su un catalizzatore con cristalli di nichel di piccole dimensioni (intorno a 7 nm) è maggiore di 100 °C

fig. 11. Rapporto P_{H_2S}/P_{H_2} di equilibrio in funzione della copertura di zolfo. Il riquadro mostra il profilo dello zolfo in un catalizzatore fortemente avvelenato.

tab. 2. Descrizione dei processi di formazione del carbonio in un reattore di reforming

	Parametri critici	Caratteristiche	Effetti
Whisker (nanofibre) di carbonio	Basso H_2O/C Basso H_2O/C_nH_m Alta T	Dissociazione degli idrocarburi sulla superficie del nichel e formazione di whisker di carbonio sul retro del cristallo di nichel	Disattivazione non immediata, ma disintegrazione meccanica del catalizzatore e aumento di ΔP
Carbonio pirolitico	Alta T Bassa attività (avvelenamento da zolfo) Alta pressione parziale di C_nH_m	Cracking non catalitico di idrocarburi superiori con formazione di carbonio sul catalizzatore e sul tubo	Formazione di carbonio sul tubo e sul catalizzatore. Formazione di strisce calde e aumento di ΔP
Carbonio incapsulante	Bassa T Alimentazione pesante Basso H_2O/C Basso H_2O/C_nH_m	Incapsulamento delle particelle di nichel con una pellicola polimerica di formula CH_x	Disattivazione del catalizzatore

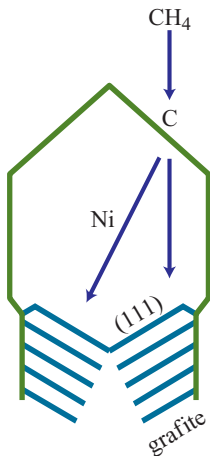



fig. 12. Schema del processo di formazione di whisker di carbonio su una particella di nichel durante lo steam reforming.

circa di quella di un catalizzatore con cristalli di grandi dimensioni (intorno a 100 nm).

Il carbonio pirolitico deriva dall'esposizione di idrocarburi superiori alle alte temperature. Le zone rossastre – note come 'strisce calde' – sulle pareti dei reattori tubolari sono, in molti casi, il risultato della formazione di carbonio pirolitico da cracking di idrocarburi superiori. Spesso questo fenomeno si verifica quando la parte superiore del catalizzatore è disattivata a causa dell'avvelenamento da zolfo. La temperatura dei tubi nel punto di formazione del carbonio aumenta in seguito all'isolamento termico dei tubi e all'incapsulamento dei granuli di catalizzatore provocato dal carbonio pirolitico, che inibisce l'attività catalitica impedendo il consumo del calore fornito.

La formazione di carbonio polimerico incapsulante (gomma) può verificarsi durante il reforming di cariche pesanti con un elevato contenuto di composti aromatici. La velocità di formazione della gomma è maggiore alle basse temperature e con una miscela di idrocarburi dotata di un alto punto finale di ebollizione. Il carbonio incapsulante è costituito da una sottile pellicola di polimeri CH_x, che ricopre le particelle di nichel causando la disattivazione del letto catalitico.

Reforming ossidativo adiabatico

A differenza di quanto avviene nel reforming tubolare a fiamma diretta e in quello a scambio termico, dove il calore necessario alle reazioni di reforming è ottenuto per scambio di calore da una fonte esterna, nel reforming ossidativo adiabatico il calore è fornito dalla combustione interna. Per cominciare, vale la pena di considerare quali possano essere i vantaggi del reforming ossidativo adiabatico rispetto ai processi di steam reforming, come il reforming tubolare a fiamma.

Nello steam reforming, dove la carica di idrocarburi è fatta reagire solo con il vapore, la composizione del gas di sintesi è determinata solo dalla reazione di steam reforming e da quella di shift. Quando, per ottenere il calore richiesto dalle reazioni di reforming, si fa uso di un ossidante, si introducono alcune reazioni aggiuntive. La reazione totale è adiabatica, nel senso che non si verifica nessuno scambio di calore con l'esterno, eccetto una perdita di calore molto limitata, ed è possibile prevedere la composizione del gas di sintesi effettuando un bilancio di calore e di massa sul reattore. È bene ricordare che tutte le reazioni di combustione sono irreversibili. Nelle condizioni usuali (alta temperatura e aggiunta di una quantità di ossidante inferiore a quella stechiometrica),

si avrà un consumo completo dell'ossigeno, che rappresenta il reagente limitante.

Lo steam reforming produce di per sé un gas ricco di idrogeno. Se la carica è costituita da CH_4 e si applica un riciclo completo di CO_2 dal gas di sintesi al reattore di steam reforming, si otterrà un rapporto tra idrogeno e monossido di carbonio pari a 3,0. Questa condizione viene spesso utilizzata negli impianti HYCO (HYdrogen-CO), dove si producono sia H_2 che CO (Vannby *et al.*, 1993). In alternativa, è possibile convertire il CO a CO_2 utilizzando la reazione di shift, che produce una miscela di H_2 e CO_2 con un rapporto di 4:1. Rimuovendo il CO_2 e gli altri componenti indesiderati, per esempio in un'unità di adsorbimento a pressione alternata (PSA, Pressure Swing Adsorption), è possibile ottenere H_2 puro. È questo il processo di produzione di idrogeno attualmente più diffuso (Dybkjær e Madsen, 1997-1998).

Il gas di sintesi prodotto mediante il reforming ossidativo adiabatico è spesso classificato in base al rapporto tra H_2 e gli ossidi di carbonio, oppure in base al numero stechiometrico (SN) o 'modulo' $M=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$. I valori del modulo M e i rapporti H_2/CO ottenibili da un reforming autotermico di CH_4, che impieghi O_2 come ossidante, sono indicati nella **fig. 13** (Christensen *et al.*, 1998a).

L'uso di un ossidante come reagente aggiuntivo nelle reazioni di reforming presenta, naturalmente, anche altri vantaggi (e svantaggi). I principali vantaggi sono quelli relativi alla realizzazione di economie di scala e alle dimensioni degli impianti: il reforming ossidativo adiabatico consente di costruire unità a linea singola molto più grandi di quelle di steam reforming, e allo stesso tempo molto più compatte in confronto al reforming a fiamma diretta. Inoltre, i materiali del tubo limitano la temperatura di uscita dai reattori a fiamma a un massimo di 950 °C circa, mentre nei processi di reforming ossidativo adiabatico questo valore supera comunemente 1.000 °C, rendendo possibile una migliore conversione della carica, anche con un basso rapporto vapore/carbonio.

Il principale svantaggio del reforming ossidativo adiabatico, soprattutto quando si usa O_2 come ossidante, è che esso richiede la disponibilità di una fonte di ossigeno. Gli impianti di ossigeno sono costosi e gli investimenti necessari per la loro realizzazione costituiscono una parte importante del totale delle spese di costruzione di un'unità di produzione di gas di sintesi. In genere, tuttavia, i vantaggi compensano questo inconveniente, soprattutto nelle applicazioni dotate di capacità molto elevate, come le unità di sintesi di FT e i moderni 'megaimpianti' di metanolo.

Si possono distinguere tre categorie di processi di reforming ossidativo adiabatico, sulla base del tipo di reazioni chimiche che si verificano nel reattore: reazioni omogenee, reazioni eterogenee e una combinazione di reazioni omogenee ed eterogenee.

I processi di reforming ossidativo adiabatico possono essere classificati anche sulla base del tipo di carica utilizzato. Se la carica proviene direttamente da un'unità di desolforazione o da una di prereforming, e le reazioni vengono condotte in modo omogeneo senza l'apporto di un catalizzatore di reforming, allora il reattore di reforming ossidativo adiabatico viene definito come reattore di gassificazione o di ossidazione parziale. Se le reazioni si svolgono in modo eterogeneo su uno o più letti catalitici, si parlerà di ossidazione parziale catalitica (Catalytic Partial Oxidation, CPO). Se il processo ha inizio con reazioni omogenee, per esempio in un bruciatore, ed è completato da reazioni catalitiche eterogenee, si parlerà di reattore di reforming autotermico (AutoThermal Reformer, ATR). Se la carica è stata già parzialmente convertita in un reattore di reforming tubolare a fiamma, allora l'ATR viene di solito chiamato reattore di reforming secondario, basato quasi sempre su una combinazione di reazioni omogenee (combustione), seguite da una conversione catalitica.

Infine, i processi basati sul reforming ossidativo adiabatico possono essere classificati sulla base del tipo di ossidante. In questo caso, la distinzione riguarda i processi che fanno uso di aria o di aria arricchita, da una parte, e quelli che utilizzano ossigeno, dall'altra. Lo schema di processo può essere integrato con l'aggiunta di un reattore di reforming a scambio termico, che permette di utilizzare il gas in uscita dal reattore ossidativo adiabatico o per riformare la carica destinata al reforming

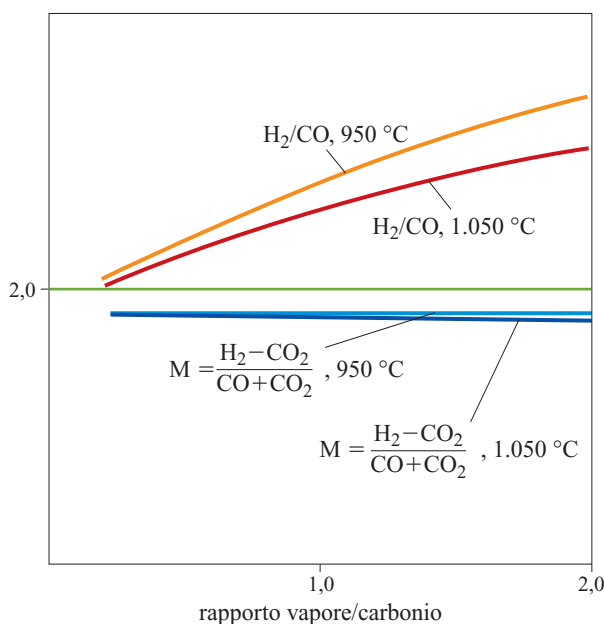



fig. 13. Valori di M e H_2/CO nel gas grezzo da ATR in funzione del rapporto vapore/carbonio.

ossidativo, oppure come corrente di alimentazione separata. Per un'illustrazione di questi schemi di processo, v. ancora le figg. 5-10. Nel seguito è fornita una descrizione dei diversi schemi di processo e delle loro principali caratteristiche. Un prospetto riassuntivo è riportato in **tab. 3**.

Processi basati su reazioni omogenee

La produzione di gas di sintesi basata unicamente su reazioni omogenee è detta gassificazione od ossidazione parziale (Partial OXidation, POX). L'agente ossidante e la carica di idrocarburi sono mescolati in un reattore, dove vengono lasciati reagire in fase omogenea ad altissima temperatura, in genere 1.300-1.400 °C. Il gas risultante è sottoposto a raffreddamento rapido (*quench*) o refrigerato con produzione di vapore, mentre i sottoprodotti carboniosi, come la fuliggine, sono rimossi mediante lavaggio. La formazione di questi sottoprodotti influisce sull'efficienza rispetto al carbonio.

La gassificazione è un processo versatile che consente di convertire un'ampia gamma di cariche a gas di sintesi. Le tecnologie di gassificazione a flusso trascinato, in particolare, sono in grado di operare con cariche liquide o gassose. Sia Shell che Texaco producono da decenni tecnologia per la conversione del gas naturale per gassificazione e, recentemente, Lurgi ha proposto un processo di gassificazione multiuso (Multi-Purpose Gasification, MPG), disponibile anche in una versione progettata per operare con cariche di gas naturale. Le notizie riguardanti queste tecnologie, reperibili nella letteratura scientifica, sono però piuttosto scarse (Philcox e Fenner, 1997; Liebner e Ulber, 2000; Menon *et al*., 2001; Beaudette *et al*., 2002; Hoek, 2003; Schichtling, 2003).

tab. 3. Rassegna delle tipologie di processo e delle loro caratteristiche

	Reforming secondario (aria)	Reforming secondario (O_2)	Reforming autotermico (O_2)	Reforming autotermico (aria)	PDU (O_2)	PDU (aria)
Tipo con bruciatore/miscelatore	Bruciatore	Bruciatore	Bruciatore	Bruciatore	Miscelatore	Miscelatore
Carica di idrocarburi	Gas di processo[1]	Gas di processo[1]	GN[2]	GN	GN/diesel	GN/diesel
Contenuto di CH_4 (% in moli sul secco)	10-15	10-40	85-100[3]	85-100[3]	85-100[4]	85-100[4]
Contenuto di C_nH_m (% in moli sul secco)	Nessuno	Nessuno	1-10[3]	1-10[3]	1-10[4]	1-10[4]
Carica ossidante	Aria	Ossigeno/ vapore	Ossigeno/ vapore	Aria	Ossigeno/ aria arricchita	Aria
Temperatura del gas di processo (°C)	770-830	750-810	350-650	350-650	$<$200	$<$AIT[5]
Rapporto H_2O/C, mole/mole	2,5-3,6	1,5-2,5	0,4-3,5	2-4	0-2	<2,0[6]
Rapporto gas/ossidante nella carica, mole/mole	3-4	7-12	1-3	0,5-1,0	1-4	1-5
Temperatura di fiamma (°C) di picco adiabatica[7]	2.000 1.200	2.500 1.200-1.500	2.500-3.500 1.300-2.100	2.200-2.500 1.200-1.500	– –	– –
Temperatura del catalizzatore in uscita (°C)	970-1.020	950-1.020	850-1.100	1.000-1.100	750-1.300	750-1.200
Prodotti tipici	Gas di sintesi per ammoniaca	Gas di sintesi per metanolo Idrogeno	Idrogeno/ monossido di carbonio Gas di sintesi per FT		Gas di sintesi per FT	Celle a combustibile Gas di sintesi per FT

[1] Gas di processo parzialmente convertito dall'unità di reforming primario.
[2] Le cariche di naphtha e GPL possono anche essere convertite direttamente in un'unità di reforming autotermico.
[3] Per il gas naturale. In caso di cariche di naphtha e GPL, circa 100% C_nH_m e nessun contenuto di metano.
[4] Per il gas naturale. In caso di cariche di frazioni diesel, 100% C_nH_m e nessun contenuto di metano.
[5] Il preriscaldamento dipende dalla temperatura di autoaccensione del metano.
[6] Alti rapporti H_2O/C raffreddano le reazioni.
[7] Per la reazione: $CH_4+3/2O_2 \rightarrow CO+2H_2O+Q$. Gli idrocarburi superiori reagiscono secondo uno schema simile.

Quando operano con cariche gassose, i gassificatori sono utilizzati per lo più in modalità con caldaia, in cui il gas prodotto dal gassificatore è raffreddato mediante generazione di vapore in una caldaia progettata per resistere a condizioni di processo aggressive e alla presenza di fuliggine. La temperatura di uscita dal gassificatore è alta, di solito intorno a 1.300-1.400 °C, per ridurre al minimo la formazione di fuliggine e garantire la conversione quasi completa della carica.

Le usuali condizioni operative per un'unità di gassificazione sono riportate in **tab. 4**. Viene ipotizzata una carica di gas naturale leggero; il gas prodotto è in equilibrio rispetto alla reazione di steam reforming, ma bilanciato rispetto alla reazione di shift a una temperatura più bassa, intorno a 1.125 °C; la reazione procede in modo omogeneo all'inverso nelle zone a maggior temperatura nell'unità di raffreddamento. Il rapporto H_2/CO nel gas prodotto è leggermente inferiore a 2,0; è possibile raggiungere valori più bassi riciclando il CO_2, mentre l'aggiunta di vapore (al di là delle piccole quantità introdotte per raffreddare il bruciatore) è da escludere poiché favorirebbe la formazione di fuliggine. Nelle applicazioni per GTL, è possibile riciclare il gas di coda (ricco in CO_2) al gassificatore, per migliorare la resa rispetto al carbonio. In tal caso, la produzione di gas nell'unità POX deve però essere integrata con quella effettuata in un reattore di steam reforming, come avviene nel processo Shell di sintesi di distillati medi (Middle Distillate Synthesis; De Graaf e Schrauwen, 2002). Nell'impianto GTL Shell di Bintulu, ogni gassificatore ha una capacità corrispondente a circa 3.000 bbl/d di prodotti di sintesi di FT. Secondo Shell, tuttavia, la capacità delle unità di gassificazione può essere aumentata, per i nuovi progetti, fino a 8.000 bbl/d circa (Hoek, 2003). Capacità simili sono attribuite anche al progetto MPG di Lurgi.

tab. 4. Condizioni operative tipiche per una unità POX alimentata con gas naturale

Rapporto ossigeno/GN (mol/mol)	0,55-0,65
Rapporto H_2O/C (mol/mol)	0-0,15
Pressione di uscita (kg/cm^{2}g)	25-40*
Temperatura di uscita (°C)	1.300-1.400
Caratteristiche del gas uscente	
Rapporto H_2/CO	1,6-1,9
Rapporto CO_2/CO	0,05-0,1
Contenuto di CH_4 (% mol)	0,1

*Un'alta pressione è applicabile, ma probabilmente ininfluente per il GTL.

Processi basati su reazioni eterogenee

La produzione di gas di sintesi basata unicamente su reazioni catalitiche eterogenee è nota comunemente come ossidazione parziale catalitica (CPO). L'agente ossidante e la carica di idrocarburi vengono mescolati in un miscelatore prima dell'immissione della carica nel letto catalitico. Quest'ultimo era formato un tempo da un catalizzatore di ignizione, seguito da un catalizzatore di reforming. Alcune versioni più recenti utilizzano un solo catalizzatore, con tempi di permanenza brevissimi. Il rischio di autoaccensione limita la temperatura di preriscaldamento, con un conseguente maggior consumo di ossidante. Il processo è in grado di funzionare con un'ampia gamma di cariche, tra cui anche miscele di idrocarburi pesanti contenenti aromatici, come il gasolio, mentre, nel caso delle applicazioni GTL, la carica sarà costituita, naturalmente, da gas naturale (per ulteriori informazioni sul CPO, v. oltre).

Processi basati su una combinazione di reazioni omogenee ed eterogenee

Reforming autotermico e reforming secondario

I processi nei quali le reazioni vengono iniziate in fase omogenea, per esempio in un bruciatore, e portate a termine in fase eterogenea su un letto catalitico, sono detti di 'reforming autotermico' (AutoThermal Reforming, ATR) e di 'reforming secondario'.

Nell'ATR, la carica passa direttamente dalla desolforazione o dal prereforming al reattore di reforming ossidativo adiabatico. L'ATR è di solito condotto con O_2 come ossidante, anche se in passato è stata utilizzata aria o aria arricchita per la produzione del gas di sintesi per NH_3. Per ottenere un gas di sintesi per NH_3 stechiometrico ($H_2/N_2=3,0$), servendosi del processo ATR con aria arricchita, è necessario un contenuto di O_2 nell'ossidante pari al 30-40% vol (Dybkjær, 1995a).

Come mostra la fig. 13, è impossibile produrre gas di sintesi per la produzione di metanolo, DME o per la sintesi di FT sottoponendo direttamente la carica pura a un processo di reforming autotermico, ma è necessario regolare la composizione del gas, vuoi rimuovendo gli ossidi di carbonio, vuoi aggiungendo H_2 (per il gas di sintesi del metanolo e prodotti analoghi) o gas ricchi in carbonio (per la sintesi di FT a bassa temperatura). Il gas ricco in carbonio può essere costituito da CO_2 recuperato o importato, oppure da gas di coda proveniente dalla sezione di sintesi. Tuttavia, i vantaggi offerti dall'ATR sono tali che, soprattutto dopo lo sviluppo di processi in grado di operare con un rapporto vapore/carbonio inferiore a 1, questo processo è diventato il metodo preferito per la produzione dei gas di sintesi per le suddette applicazioni, soprattutto nel caso di impianti dotati di grandissima capacità (Olsvik e Hansen, 1998; Haugaard e Holm-Larsen, 1999; Aasberg-

Petersen *et al.*, 2003; Dybkjær, 2003; Sørensen e Holm-Larsen, 2003).

Reforming secondario con aria o con ossigeno come ossidante

Il reforming secondario con immissione d'aria è il più importante processo di preparazione di gas di sintesi per la produzione di NH_3 da gas naturale o da naphtha (Dybkjær, 1995b) ed è stato adottato da tutti i principali produttori operanti in questo settore. Il gas naturale viene desolforato, mescolato a vapore di processo e inviato a un reattore di reforming tubolare a fiamma diretta, il reattore di 'reforming primario'. Il gas da esso prodotto viene fatto reagire con aria nel reattore di reforming secondario, per formare il gas di sintesi, che viene ulteriormente processato mediante conversione di shift, rimozione di CO_2 e metanazione per dare origine al gas di sintesi finale, una miscela composta da tre parti di H_2 e una di N_2, con piccole quantità di inerti, principalmente CH_4 e Ar. La quantità di aria aggiunta al reattore di reforming secondario è regolata in modo da ottenere un corretto rapporto di H_2 e di N_2 nel gas di sintesi. Esistono diverse varianti di questo schema di processo (Dybkjær, 1995a).

Il reattore di reforming secondario è formato da un recipiente rivestito di refrattario con un miscelatore/bruciatore (in genere un modello a più ugelli), una camera di combustione, dove si svolgono le reazioni omogenee, e un letto di catalizzatore a base di Ni, dove le reazioni di shift e di reforming sono portate all'equilibrio mediante una reazione eterogenea sul catalizzatore. Quando N_2 è un costituente indesiderato nel gas di sintesi, è possibile utilizzare O_2 come agente ossidante nel reattore di reforming secondario, come avviene nel caso della produzione di gas di sintesi per metanolo, DME e sintesi di FT ad alta temperatura. Nello schema di processo utilizzato da Haldor Topsøe per la produzione di gas di sintesi per il metanolo attraverso il cosiddetto 'reforming a due stadi', la carica è sottoposta successivamente a pre-reforming, a reforming tubolare a fiamma e infine a reforming secondario con O_2. La configurazione di questo tipo di reattore di reforming secondario è molto simile a quella dei processi con aria, con la differenza che, a causa delle condizioni operative molto più severe, nei reattori di reforming secondario con O_2 non è possibile utilizzare un bruciatore a più ugelli e si ricorre in genere a un modello simile a quello del reforming autotermico.

Il vantaggio dell'uso di O_2 come ossidante al posto dell'aria è ovvio: si evita la presenza di N_2 come inerte nel gas di sintesi finale. L'uso di aria come ossidante è stato proposto per la produzione del gas di sintesi del metanolo (*Reducing* […], 1999) e per la sintesi di FT (Christensen *et al*., 1998b; Jess *et al*., 1999), ma si è rivelato impraticabile sul piano economico (Dybkjær e Christensen, 2001), dato che la presenza di grandi quantità di N_2 – intorno al 50% vol nel gas di sintesi secco – vanifica la possibilità di ricorrere al riciclo, che porterebbe in tal caso a bassi livelli di efficienza complessiva. Inoltre, la compressione delle rilevanti quantità di aria richieste consuma più energia di quanta ne occorre per produrre e comprimere l'O_2 nei modelli con introduzione di ossigeno.

Reforming autotermico (ATR)

Il processo ATR è stato utilizzato per decenni per produrre gas di sintesi ricco in monossido di carbonio e idrogeno. Dagli anni Cinquanta fino alla fine degli anni Settanta, i reattori di reforming autotermico erano utilizzati per produrre gas di sintesi per ammoniaca e metanolo (*Hydrogen* […], 1962; *Topsøe-SBA* […], 1962). Negli impianti di ammoniaca, per ottenere una maggiore produzione di idrogeno le operazioni erano condotte con rapporti di vapore/carbonio elevati, compresi tra 2,5 e 3,5 su base molare, mentre nelle unità per il metanolo la composizione del gas di sintesi era ottimizzata regolando la rimozione del biossido di carbonio. Nei primi anni Novanta, l'introduzione di alcuni miglioramenti tecnologici permise di operare con rapporti vapore/carbonio molto più bassi (Christensen e Primdahl, 1994).

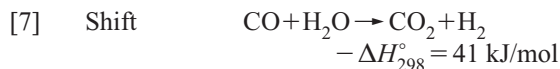
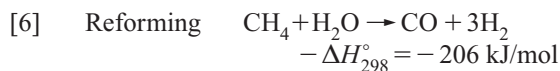
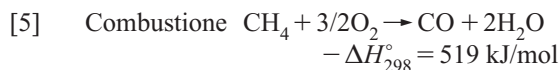
Nella produzione di gas di sintesi ricco in CO, da cui ottenere sia CO e H_2 allo stato puro, sia miscele di CO da utilizzare come cariche per metanolo o sintesi Fischer-Tropsch, è vantaggioso operare con un basso rapporto vapore/carbonio nella carica. Sono state condotte operazioni con un rapporto vapore/carbonio di 0,6, sia in un impianto pilota (Christensen e Primdahl, 1994; Christensen *et al*., 1998b; Christensen *et al*., 2001) sia su scala industriale (Ernst *et al*., 2000).

Reazioni chimiche

Il reforming autotermico è un processo combinato di combustione e di reazione catalitica, effettuato in un reattore adiabatico. Una miscela di gas naturale e di vapore viene parzialmente convertita per combustione pressurizzata in condizioni di eccesso di combustibile, dopo di che la conversione degli idrocarburi in gas di sintesi bilanciato è portata a termine in un reattore catalitico a letto fisso. Il complesso delle reazioni chimiche che hanno luogo nel reattore ATR è descritto nelle seguenti equazioni:

[5] Combustione $$CH_4 + 3/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \qquad -\Delta H^\circ_{298} = 519 \text{ kJ/mol}$$

[6] Reforming $$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad -\Delta H^\circ_{298} = -206 \text{ kJ/mol}$$

[7] Shift $$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad -\Delta H^\circ_{298} = 41 \text{ kJ/mol}$$

Un reattore ATR può essere suddiviso in tre zone: zona di combustione, zona termica e zona catalitica.

La zona di combustione è costituita da una fiamma a diffusione turbolenta, dove le molecole di idrocarburi e l'ossigeno si mescolano e reagiscono gradualmente. Le reazioni di combustione sono esotermiche e molto rapide e, da un punto di vista generale, si può affermare che siano in corso quando 'la miscela è infiammata'. Nel reattore ATR la combustione è substechiometrica con un rapporto complessivo ossigeno/idrocarburi compreso tra 0,55 e 0,6, ma, semplificandola come modello a stadio singolo, la zona di fiamma può essere descritta come un'unica reazione da CH_4 a CO e H_2O, corrispondente alla [5] summenzionata, con un rapporto O_2/CH_4 di 1,5. Benché possa essere descritta in modo semplificato con detta unica reazione, la combustione di idrocarburi consiste di un gran numero di reazioni radicali omogenee. La stechiometria nella zona di fiamma varia da punto a punto, da molto povera di carburante a molto ricca. Poiché il nucleo della fiamma comprende zone molto vicine alla composizione stechiometrica, il centro della fiamma sarà estremamente caldo, dato che la temperatura di fiamma adiabatica per una miscela stechiometrica supera i 3.000 °C.

Nella zona termica soprastante il letto catalitico si produce un'ulteriore conversione attraverso reazioni in fase gassosa omogenea. Queste sono reazione più lente, come l'ossidazione del CO e le reazioni di pirolisi che coinvolgono gli idrocarburi superiori. Le principali reazioni complessive nella zona termica sono lo steam reforming del metano [6] e la conversione di shift [7] in fase gassosa omogenea. In questa zona si verificano anche delle reazioni tra N_2 e radicali idrocarburici, che possono portare alla formazione di sottoprodotti quali HCN e NH_3.

Nella zona catalitica si effettua la conversione finale degli idrocarburi, attraverso una serie di reazioni catalitiche eterogenee, tra cui la reazione di steam reforming del metano [6] e ancora quella di shift [7].

Nei processi di ossidazione parziale, la combustione in eccesso di combustibile comporta il rischio di una combustione incompleta. La combustione del metano nelle miscele ricche di combustibile procede principalmente attraverso stadi di reazione comprendenti radicali C_2 come intermedi, che possono convertirsi in particelle di fuliggine (Warnatz *et al.*, 1996), o in suoi precursori come gli idrocarburi poliaromatici (PAH, Poly-Aromatic Hydrocarbons). In condizioni normali, tuttavia, il funzionamento delle unità ATR non dà luogo alla formazione di fuliggine, grazie all'adozione di bruciatori progettati in modo idoneo, all'aggiunta di piccole quantità di vapore e alla conversione catalitica degli eventuali precursori; di conseguenza, il gas uscente non contiene idrocarburi diversi dal metano. La formazione di fuliggine è indesiderata, poiché riduce l'efficienza del processo rispetto al carbonio e crea la necessità di rimuovere le particelle di fuliggine dal gas di sintesi.

Processo ATR e configurazione del reattore

Il reattore ATR consiste in un bruciatore, una camera di combustione, una sezione catalitica a letto fisso, un rivestimento refrattario e un contenitore a pressione, come si può vedere nella **fig. 14**. Gli elementi principali della tecnologia ATR sono il bruciatore e il catalizzatore:

- il bruciatore garantisce un'adeguata miscelazione delle correnti di alimentazione e la combustione in eccesso di combustibile si svolge sotto forma di una fiamma a diffusione turbolenta. Un'energica miscelazione è essenziale per evitare la formazione di fuliggine;
- il catalizzatore porta all'equilibrio il gas di sintesi e distrugge i precursori della fuliggine. Le dimensioni e la forma dei granuli di catalizzatore sono scelte in modo da assicurare un lungo periodo di attività e ridurre al minimo la perdita di carico, allo scopo di ottenere reattori più compatti.

Un'accurata progettazione del bruciatore e della camera di combustione permette di evitare eccessi di temperatura e la formazione di particelle di fuliggine. Per garantire un corretto e sicuro funzionamento della sezione del gas di sintesi, inoltre, è estremamente importante curare

ossigeno
gas naturale + vapore
bruciatore
camera di combustione
piastrelle
rivestimento refrattario
catalizzatore
mantello a pressione
gas di sintesi

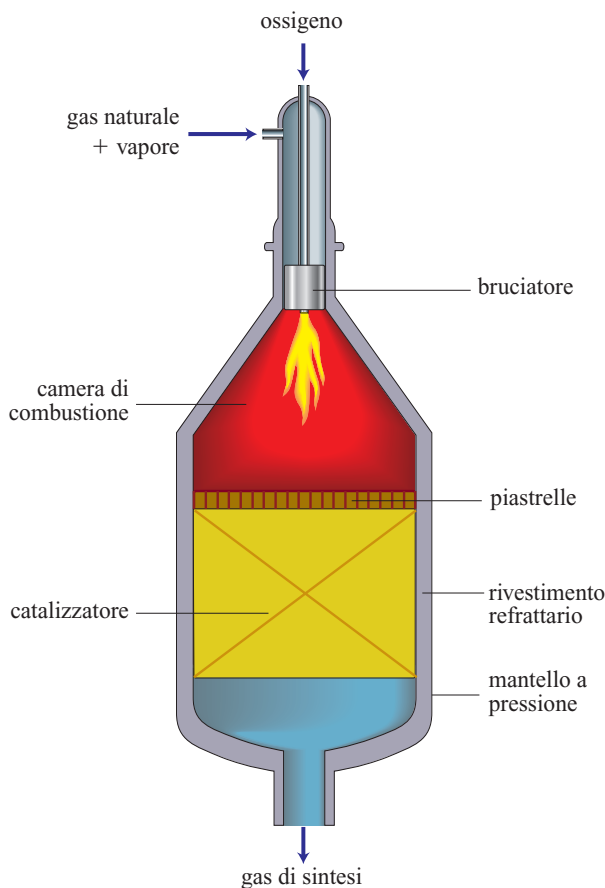



fig. 14. Illustrazione di un reattore ATR.

ogni dettaglio della progettazione e della costruzione dell'intero reattore ATR, ivi compresa la scelta del refrattario e del letto catalitico. L'uso di modelli di reattore basati sulla fluidodinamica computazionale (CFD, Computational Fluid Dynamics) e sulla cinetica chimica permette infine di effettuare previsioni che facilitano la progettazione dell'impianto.

Bruciatore e camera di combustione del processo ATR

Il bruciatore del processo ATR è di fondamentale importanza in questa tecnologia e ha lo scopo di miscelare la carica di idrocarburi e l'ossidante in una fiamma a diffusione turbolenta. Dato che la temperatura del nucleo della fiamma può superare i 3.000 °C, è essenziale ridurre al minimo la trasmissione di calore per irraggiamento termico o ricircolo del gas caldo ai componenti del bruciatore.

Nel disegnare il bruciatore e la camera di combustione occorre considerare i seguenti aspetti di ingegneria di reazione, allo scopo di assicurare prestazioni ottimali del reattore, sicurezza operativa e soddisfacente durata delle apparecchiature: *a*) un'efficace miscelazione agli ugelli del bruciatore; *b*) una bassa temperatura delle parti metalliche del bruciatore; *c*) una combustione non fuligginosa; *d*) una distribuzione omogenea del gas e della temperatura all'ingresso del letto catalitico; *e*) un'efficace protezione del rivestimento refrattario dal nucleo della fiamma.

Per proteggere il refrattario e il bruciatore dal calore del nucleo della fiamma e dei gas della zona di combustione, è consigliabile ricircolare il gas convertito dalla zona termica al bruciatore. Con un efficace ricircolo esterno si stabilizza infatti la posizione del nucleo della fiamma lungo la linea mediana della camera di combustione, proteggendo il refrattario dal calore della parte più calda della fiamma (Christensen *et al.*, 1994). La temperatura del gas circolante lungo le pareti e nel letto catalitico è ridotta in una fascia compresa tra 1.100 e 1.400 °C dalle reazioni endotermiche che si svolgono nella zona termica.

Un adeguato ricircolo garantisce inoltre una distribuzione omogenea della temperatura e del gas all'ingresso del letto catalitico. In mancanza di tale omogeneità, si avrebbero una maggiore distanza dalle condizioni di equilibrio e un aumento della concentrazione di metano nel gas uscente. Quanto più uniforme è la distribuzione del gas sul letto catalitico, tanto migliore è lo sfruttamento dell'attività del catalizzatore. Per ottenere una distribuzione uniforme del flusso e della temperatura è necessaria una scrupolosa progettazione della geometria della camera di combustione.

Le velocità di flusso negli ugelli del bruciatore possono essere scelte entro un'ampia gamma di valori. Per ottenere un'elevata intensità di miscelazione turbolenta della fiamma a diffusione sono necessarie alte velocità nelle aperture degli ugelli. Nei processi che utilizzano aria arricchita od ossigeno come ossidante, la velocità di fiamma sarà superiore a quella usuale in analoghi tipi di fiamma (Baukal, 1998). La posizione di una fiamma a ossigeno sarà vicinissima agli ugelli del bruciatore, soprattutto quando l'intensità di miscelazione turbolenta è più elevata. Se la si considera in un certo arco di tempo, una fiamma a diffusione turbolenta appare in uno stato stazionario, ma una delle caratteristiche tipiche della fiamma turbolenta è quella di essere dinamica e di cambiare posizione in un ambito temporale molto breve.

Il bruciatore a intensità termica controllata (CTS, Controlled Thermal Severity; Christensen *et al.*, 1994) è un modello di bruciatore sviluppato nel 1991 da Haldor Topsøe. I bruciatori CTS vengono impiegati con ottimi risultati dal 1992 sia nei reattori ATR sia in quelli di reforming secondario con ossigeno, per la produzione di un'ampia varietà di sostanze, da metanolo, idrogeno e ammoniaca, a CO puro e ai prodotti della sintesi FT. Recentemente è stata messa a punto una versione perfezionata del bruciatore CTS, destinata in particolare alle operazioni con bassi rapporti vapore/carbonio e alta temperatura di fiamma. La direzione dei flussi e il disegno meccanico degli ugelli del bruciatore sono stati perfezionati con l'uso di strumenti come la fluidodinamica computazionale, l'analisi delle sollecitazioni con il metodo degli elementi finiti (FEA, Finite Element Analysis) e il collaudo in condizioni reali, all'interno di impianti pilota e attraverso dimostrazioni pratiche su scala industriale.

I bruciatori impiegati nei reattori di reforming secondario e di reforming autotermico sono esposti ad alte temperature operative. Nel corso delle attività industriali si sono presentati di volta in volta problemi diversi, che potevano andare dalla normale usura senza rilevanti conseguenze per il processo, a guasti più gravi. Attraverso una progettazione più accurata, si è riusciti tuttavia ad assicurare il funzionamento duraturo e sicuro dei bruciatori, evitando danni alle apparecchiature e perdite di produzione (Christensen *et al.*, 1994; Ernst e Berthelsen, 2004). Un esempio di cattivo funzionamento di un bruciatore, che ha prodotto il cedimento del refrattario e della parete del reattore di un impianto di reforming secondario con ossigeno, è stato riferito da Mossgas (Shaw *et al.*, 1994). I bruciatori utilizzati nei reattori di reforming ad alta temperatura dovrebbero essere progettati, parallelamente al disegno della camera di combustione, in modo da garantire la massima integrità meccanica e termica dell'insieme (Christensen *et al.*, 1994). Per prevedere l'andamento dei flussi ed evitare comportamenti indesiderati, si può ricorrere all'aiuto della tecnica CFD.

Contenitore a pressione e refrattario

Il contenitore del reattore è rivestito all'interno di refrattario, che ha lo scopo di isolare la parete di acciaio

del corpo a pressione dalle alte temperature raggiunte nella zona di reazione ed è costituito in genere da più strati di materiali diversi, dotati di differenti proprietà isolanti. Una corretta progettazione del refrattario permette l'applicazione di temperature meccaniche di progetto ragionevolmente basse per le pareti a pressione. Di solito, la temperatura della parete non supera i 100-200 °C durante il normale funzionamento del reattore.

Nei moderni reattori di reforming secondario con immissione d'aria, si è soliti utilizzare due strati di refrattario. Un tempo se ne applicava uno solo, che però aveva la tendenza a incrinarsi, consentendo al flusso gassoso di entrare in contatto e trasferire calore alla parete del contenitore, dove si formavano di conseguenza dei cosiddetti punti caldi (Sterling e Moon, 1974). Nei reattori di reforming secondario con ossigeno e in quelli per ATR, le condizioni operative sono ancora più severe e la temperatura operativa raggiunta nella zona di combustione ancora più alta. Oggi si è soliti utilizzare, nei reattori ATR, tre strati di refrattario. Lo strato interno è dotato di alta stabilità e resistenza termica ed è costituito di solito da mattoni di allumina ad alta densità. L'installazione del rivestimento refrattario è un'operazione estremamente importante, che deve essere effettuata da personale specializzato.

La progettazione e l'installazione degli strati refrattari, se eseguite con cura, impediscono il passaggio dei gas ad alta temperatura provenienti dalla camera di combustione e dal letto catalitico alla parete del reattore. Tuttavia, una simile eventualità rimane un rischio potenziale, che può portare a un aumento della temperatura delle pareti del reattore e alla formazione dei punti caldi, dove la temperatura di progetto dell'involucro viene raggiunta o superata. Il rischio di un passaggio dei gas attraverso il refrattario è particolarmente alto nella camera di combustione, dove le temperature sono più elevate, e nella zona catalitica, dove si può creare una perdita di carico che può forzare il passaggio del gas attraverso i punti deboli del refrattario.

Le superfici esterne delle pareti del reattore possono essere sia prive di isolamento ed esposte agli agenti atmosferici, sia protette da una incamiciatura ad acqua. Nei modelli privi di isolamento si è soliti applicare sulla superficie del reattore uno strato di vernice sensibile al calore, che permette di individuare a vista e di ispezionare gli eventuali punti caldi, segnalati dal cambiamento di colore della vernice. Nei modelli con camicia ad acqua l'individuazione dei punti caldi è più difficoltosa e si effettua, fino a un certo punto, mediante il controllo dell'aumento delle velocità di evaporazione nella camicia.

Letto catalitico

La conversione degli idrocarburi nella camera di combustione è solo parziale e il gas uscente dalla camera di combustione contiene ancora quantità significative di metano e tracce di altri idrocarburi. La conversione definitiva del metano e degli altri idrocarburi ha luogo nella zona catalitica, dove avvengono le reazioni di steam reforming eterogenee innescate dal catalizzatore a letto fisso. Dato che la reazione di steam reforming del metano è endotermica, la temperatura scende in genere da 1.200-1.300 °C all'ingresso della zona catalitica, a circa 1.000 °C dall'uscita di questa. Il funzionamento del letto catalitico è adiabatico, con una minima perdita di calore nell'ambiente circostante. La composizione del gas è teoricamente in totale equilibrio, quando il catalizzatore possiede un'attività sufficiente. Tuttavia, la distribuzione del gas sul letto catalitico, e soprattutto la temperatura e l'omogeneità della composizione del gas entrante, influiscono sulla composizione media del gas prodotto.

In molti casi il letto catalitico viene ricoperto di uno strato di piastrelle protettive, per difenderlo dall'estrema intensità del flusso turbolento dalla camera di combustione. L'irraggiamento dalla fiamma e le velocità di circolazione nella camera di combustione richiedono l'impiego di piastrelle dotate di alta stabilità termica e in grado di sopportare gli shock termici nelle fasi di avvio e di fermata.

Il catalizzatore dovrebbe includere i seguenti requisiti: alta stabilità termica, attività sufficiente a raggiungere l'equilibrio e bassa perdita di carico, per evitare il passaggio del gas attraverso il refrattario.

I catalizzatori preferiti per il reforming autotermico sono quelli a base di nichel. Tuttavia, il catalizzatore è esposto a temperature operative molto elevate e il nichel metallico è soggetto a un alto grado di sinterizzazione, che ha come conseguenza una bassa attività intrinseca del catalizzatore.

Anche il supporto del catalizzatore al nichel deve possedere un'alta stabilità termica per resistere alle altissime temperature operative. Nei reattori ATR e in quelli di reforming secondario si possono utilizzare supporti sia di allumina (α-Al_2O_3), sia di spinelli di magnesio e alluminio ($MgAl_2O_4$). Lo spinello ha un punto di fusione più alto e, in generale, una maggiore resistenza e stabilità termica dei catalizzatori a base di allumina.

La forma dei granuli del catalizzatore è un importante parametro per la progettazione del letto catalitico. È necessario contenere la perdita di pressione, per evitare il formarsi di by-pass del letto catalitico attraverso il refrattario. Il passaggio del flusso gassoso attraverso gli strati di refrattario trasmetterebbe a questi ultimi il proprio calore, causando l'aumento della temperatura della parete a pressione e del rischio di formazione di punti caldi. Per questo è necessario scegliere un catalizzatore di forma appropriata, come, per esempio, quella a sette fori assiali, caratterizzata da una bassa perdita di pressione (Christensen *et al*., 1994). Nella scelta della forma del catalizzatore, un risultato ottimale è ottenuto

con granuli a cilindretto (pellet) dotati di un'alta attività. Il carico ottimale del letto fisso può essere formato da diversi strati di catalizzatori di diversa tipologia.

Operazioni industriali con basso rapporto vapore/carbonio

La tecnologia più avanzata per la produzione di gas di sintesi per le applicazioni FT è attualmente rappresentata dal processo ATR con un basso rapporto vapore/carbonio (intorno a 0,6). Uno stabilimento industriale basato su tale tecnologia opera in Europa dal 2002 per la produzione di gas di sintesi ricco in CO. Nel 2004 sono stati inaugurati a Sasolburg, in Sudafrica, due stabilimenti, con una capacità complessiva di 430.000 Nm^3/h di gas di sintesi (H_2+CO), destinato alla produzione di cere e altri prodotti chimici mediante sintesi FT. Un grande impianto GTL è stato appositamente costruito nel Qatar e ha iniziato l'attività nel 2005, mentre un altro sarà avviato in Nigeria nel 2007 (Jay, 2003). Entrambi sono dotati di due unità per il gas di sintesi basate sul reattore ATR con un rapporto vapore/carbonio di 0,6, con una produzione complessiva di circa 1,5 milioni di Nm^3/h di gas di sintesi.

La prima operazione su scala industriale fu un test dimostrativo effettuato in un'unità ATR alimentata con circa 20.000 Nm^3/h di carica idrocarburica (Ernst *et al.*, 2000). L'unità in questione è una delle sedici unità di reforming autotermico possedute e utilizzate da Sasol nel suo stabilimento di Secunda, in Sudafrica, già precedentemente ristrutturate nel 1997 per adattarle all'uso di bruciatori Haldor Topsøe (Ernst e Berthelsen, 2004). L'unità fu modificata appositamente per una marcia dimostrativa con un rapporto vapore/carbonio di 0,6, invece del normale rapporto di 1,5-2,0. Il test, durato cinque settimane, ha dimostrato la possibilità di operare in modo stabile e soddisfacente con un basso rapporto vapore/carbonio, senza formazione di fuliggine, e ha ampliato i confini del campo di applicazione della tecnologia ATR.

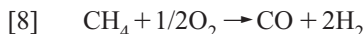
Altre tecnologie

Per la maggior parte (se non tutte), le tecnologie per la produzione di gas di sintesi descritte in precedenza sono già utilizzate a livello industriale. Tuttavia, sono in atto considerevoli sforzi per sviluppare nuove tecnologie, in considerazione del fatto che la parte di un impianto GTL che richiede maggiori investimenti è proprio l'unità di generazione del gas di sintesi (SGU, Syngas Generation Unit). Molte di queste ricerche sono orientate alla riduzione o all'eliminazione dell'impiego di ossigeno e/o al ridimensionamento del reattore primario nella SGU. Nel seguito sarà fornita una rapida descrizione della produzione di gas di sintesi mediante le tecnologie di reforming CPO e con membrana a ossigeno (OMR, Oxygen Membrane Reforming).

Ossidazione parziale catalitica

Il principio di funzionamento della tecnologia CPO è illustrato nella **fig. 15**. La carica idrocarburica e l'ossidante sono mescolati in una zona di immissione a monte del letto catalitico. Nella sezione catalitica, hanno luogo nella miscela delle reazioni catalitiche eterogenee (reazioni di combustione parziale e totale, accompagnate da quelle di steam reforming del metano e di shift). In genere, il catalizzatore è a base di metalli nobili e la velocità spaziale è quasi sempre molto alta. Per effettuare la reazione sono stati sperimentati catalizzatori in forma di cilindretti, monoliti e schiume.

Nel gas uscente, le reazioni di steam reforming del metano e di shift sono normalmente all'equilibrio, o prossime all'equilibrio. È stato affermato (Choudhary *et al.*, 1992) che il metano reagisce per ossidazione parziale secondo la seguente reazione [8] e che è possibile ottenere conversioni del metano superiori a quelle indicate, corrispondenti all'equilibrio termodinamico della reazione di steam reforming del metano.

[8] $$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

In pratica, tuttavia, i prodotti della reazione [8] subiscono un'ulteriore ossidazione e ricerche di base hanno dimostrato senza ombra di dubbio che l'ossidazione parziale è cineticamente favorita solo a temperature superiori a 900 °C (Schmidt, 2001). Le composizioni del gas indicanti conversioni superiori all'equilibrio termodinamico riflettono probabilmente le condizioni di temperatura del catalizzatore (Rostrup-Nielsen, 1993).

La tecnologia CPO si distingue da quella ATR principalmente per l'assenza di bruciatori. Tutte le reazioni chimiche si verificano infatti nella zona catalitica. Una reazione di combustione totale ha luogo in qualche

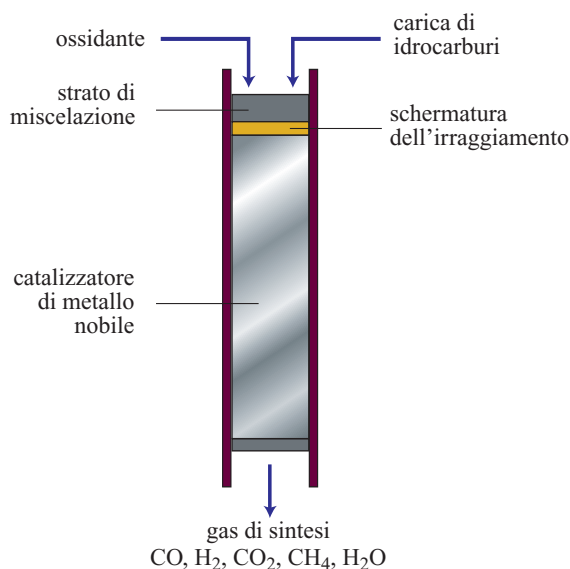



fig. 15. Ossidazione parziale catalitica.

misura nella parte iniziale degli strati catalitici, causando un fortissimo riscaldamento del catalizzatore in questa zona. Le misurazioni effettuate hanno indicato temperature del catalizzatore superiori a 1.100 °C (Basini *et al.*, 2001). Per evitare il surriscaldamento del gas a monte del catalizzatore, si ricorre spesso a una schermatura termica, come indicato nella fig. 15. Si noti che la temperatura del gas rimane relativamente bassa, se confrontata con quella della superficie del catalizzatore nella zona di immissione (Basini *et al.*, 2001).

La tecnologia di CPO è da molti anni oggetto di vasti studi. Prima del 1992 la maggior parte delle ricerche era condotta con velocità spaziali moderate o basse e con tempi di permanenza di un secondo o più (Basini *et al.*, 2001). Tuttavia, in anni più recenti si sono cominciati a utilizzare per questo processo, almeno in laboratorio, tempi di contatto brevissimi, compresi tra 0,1 e 10 ms, in qualche caso, senza preriscaldamento della carica e senza aggiunta di vapore. Ulteriori informazioni riguardanti la ricerca in questo settore, per lo più fondamentali, possono essere reperite, per esempio, in una serie di articoli pubblicati da L.D. Schmidt e dai suoi collaboratori (Hickman e Schmidt, 1992; Hickman e Schmidt, 1993; Hickman *et al.*, 1993; Torniainen *et al.*, 1994; Dietz e Schmidt, 1995; Schmidt, 2001).

In teoria è possibile utilizzare sia aria sia ossigeno come ossidanti in un reattore per CPO. Esperimenti sull'uso dell'aria come agente ossidante nella CPO sono stati condotti nell'impianto pilota di Topsøe a Houston, nel Texas. In tutti i casi, la conversione del metano corrisponde quasi perfettamente all'equilibrio della reazione di steam reforming del metano.

La presenza di una miscela infiammabile nella zona di immissione a monte del catalizzatore può, in alcuni casi, rendere problematico l'uso della tecnologia CPO con alte temperature di immissione, soprattutto in condizioni di pressione elevata. Nella **tab. 5** sono riportate le variazioni della temperatura di autoignizione del gas naturale nell'aria in funzione della pressione. Le temperature di autoignizione sono più basse quando si usa come ossidante l'ossigeno. Per motivi di sicurezza, occorre contenere le temperature di ingresso della carica di idrocarburi e dell'ossidante, aumentando di conseguenza il consumo di ossigeno, come mostra la **tab. 6**. Un maggiore consumo di ossigeno aumenta a sua volta i costi di costruzione dell'unità di separazione dell'aria (ASU, Air Separation Unit) e il livello di inerti nel gas di sintesi.

tab. 5. Temperature di autoignizione del gas naturale nell'aria (Geerssen, 1988)

Pressione (bar)	Temperatura di autoignizione (°C)
1	465
4	313
20	267
40	259

Reforming a membrana con ossigeno

Lo sviluppo della tecnologia di reforming con membrana permeabile all'ossigeno (OMR), di cui la **fig. 16** illustra il principio di funzionamento, è attualmente oggetto di numerose ricerche; per una panoramica recente si rimanda alla bibliografia (Shen *et al.*, 2003). Introducendo aria su un lato di una membrana ceramica, si produce un trasporto selettivo di ossigeno sotto forma di ioni fino al lato opposto, dove l'ossigeno reagisce con la carica di idrocarburi per produrre gas di sintesi. In questo modo si ottengono simultaneamente due risultati: si risparmiano i costi dell'unità di separazione dell'aria e si evita di produrre gas di sintesi con un alto contenuto di azoto inerte. Il catalizzatore è collocato sul lato di sintesi della membrana e può presentarsi sotto forma di granuli o direttamente aderente alla membrana stessa.

La membrana è fabbricata con materiale ceramico, per lo più una perovskite o una brownmillerite. La forza motrice attraverso la membrana è proporzionale al logaritmo del rapporto delle pressioni parziali di ossigeno sui due lati opposti. Quindi, in linea teorica, è possibile introdurre aria a pressione ambiente per fornire ossigeno alla sezione a pressione elevata, in quanto la pressione parziale di ossigeno su questa parte del processo resta estremamente bassa. Per ottenere un flusso di ossigeno sufficiente, è probabile che si debba operare a una temperatura superiore a 750-800 °C.

Il materiale della membrana deve consentire un flusso elevato di ossigeno, possibilmente dell'ordine di oltre 10 $Nm^3\ O_2/m^2 \cdot h$. La membrana deve essere inoltre compatibile con il gas riducente, da un lato, e con l'aria, dall'altro. Sono stati proposti diversi tipi di membrane composite e si sta studiando la possibilità di utilizzare membrane sottili collocate su supporti porosi più resistenti.

Uno dei problemi più difficili per lo sviluppo della tecnologia OMR è la differenza di pressione complessiva tra i due lati della membrana. La necessità di comprimere l'aria per ottenere pressioni simili sui due lati potrebbe rendere il processo eccessivamente costoso, mentre l'impiego di aria a pressione atmosferica metterebbe a dura prova l'integrità meccanica della membrana stessa. In tutti i casi, il processo sembra adattarsi meglio alle applicazioni su scala da piccola a media, dato che il fattore di scala della membrana sarebbe prossimo a uno.

Membrane permeabili all'idrogeno

Il processo di steam reforming, così come viene effettuato oggi, è sottoposto a numerose limitazioni (Rostrup-

tab. 6. Consumo relativo di ossigeno e di gas naturale per processi a fronte d'impianto GTL basato su ATR o CPO, per la produzione di idrogeno e monossido di carbonio (Aasberg-Petersen *et al.*, 2003)

Reattore	Rapporto vapore/carbonio	Temperatura della carica di idrocarburi, entrata del reattore (°C)	Consumo di ossigeno (relativo)	Consumo di gas naturale (relativo)
ATR	0,6	650	100	100
CPO	0,6	200	121	109
ATR	0,3	650	97	102
CPO	0,3	200	114	109

$$CH_4 + 1/2O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

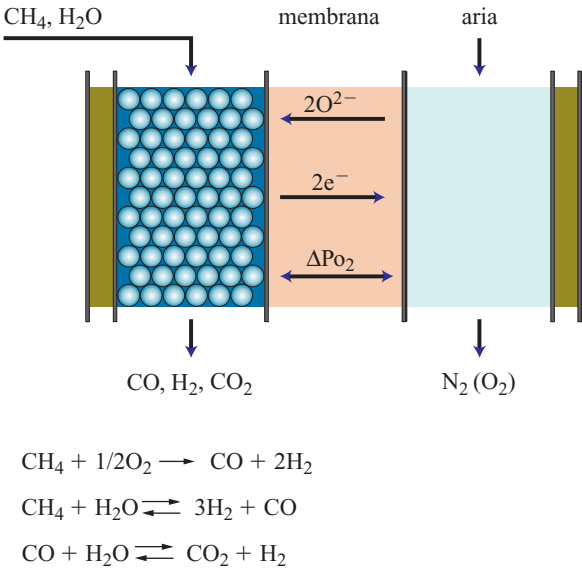



fig. 16. Reforming con membrana permeabile all'ossigeno.

Nielsen e Christiansen, 1997). Anzitutto per il fatto che, per ragioni di carattere termodinamico, per ottenere alti livelli di conversione del metano sono necessarie alte temperature di uscita, in contrasto con le potenzialità del catalizzatore, che rimane attivo anche sotto 400 °C (Rostrup-Nielsen e Christiansen, 1997). Per superare tali limitazioni, sono state avviate ricerche sulla possibilità di installare nel letto catalitico una membrana selettiva verso l'idrogeno (Lægsgaard-Joergensen *et al.*, 1995; Aasberg-Petersen *et al.*, 1998). La membrana ha il compito di sottrarre in modo continuo idrogeno dalla reazione, per spingere l'equilibrio verso livelli di conversione più elevati a bassa temperatura. Le simulazioni di reattore e gli esperimenti condotti finora (Aasberg-Petersen *et al.*, 1998) hanno dimostrato come sia effettivamente possibile ridurre la temperatura del gas uscente sotto i 700 °C, mantenendo inalterati i livelli di conversione. La convenienza economica di questa tecnologia dipende dalla possibilità di compensare i costi della membrana con i risparmi derivanti dall'eliminazione della reazione di shift del CO e dell'unità PSA (Lægsgaard-Joergensen *et al.*, 1995). Questo tipo di processo, tuttavia, produce idrogeno a bassa pressione, che occorre portare alla consueta pressione di 20 bar. Di conseguenza, il processo diviene antieconomico, a eccezione, forse, di situazioni molto particolari, come quelle in cui vi sia disponibilità di energia elettrica a prezzi molto bassi (Aasberg-Petersen *et al.*, 1998), o nei casi in cui l'idrogeno debba essere utilizzato come alimentazione di una cella a combustibile o come carburante a bassa pressione.

Questo schema di produzione dell'idrogeno per uso combustibile mediante sequestrazione di CO_2 è molto più semplice dei tradizionali processi basati sul reforming, seguito dalla reazione di shift, poi dalla separazione di CO_2 e dalla compressione di quest'ultimo. Se la sequestrazione di CO_2 verrà accolta favorevolmente, lo schema di reforming con membrana illustrato dalla **fig. 17** potrebbe diventare il processo privilegiato di produzione di idrogeno per uso combustibile.

Le membrane attualmente in commercio (del tipo a Pd) sono ancora troppo costose per rendere attraente questo schema di reattore di reforming a membrana, nonostante la realizzazione di membrane con pellicole di palladio con uno spessore di poco superiore a un micron. Inoltre, con le membrane attuali si ottiene un flusso ancora di gran lunga troppo basso. Ma soprattutto, se si giungesse a produrre quantità significative di idrogeno con questo tipo di processo, le riserve mondiali di palladio si esaurirebbero rapidamente. L'unica soluzione possibile è quindi lo sviluppo di nuovi tipi di membrane.

10.3.2 Tecnologia dell'idrogeno

La domanda di idrogeno è in continuo aumento e una futura economia dell'idrogeno rappresenta una delle priorità dell'agenda politica. Ma da dove prendere l'idrogeno di cui avremo bisogno? Le opzioni disponibili sono ancora troppo costose. La strada più facilmente percorribile è oggi lo steam reforming degli idrocarburi. Se la

gas di combustione
vapore
alimentazione
HDS
combustione di H_2
aria
H_2 da usare come combustibile
flusso di calore dal gas di combustione al reattore di steam reforming
steam reforming
H_2
H_2
membrana selettiva per l'idrogeno
CO_2 alla sequestrazione
compressione
idrogeno prodotto

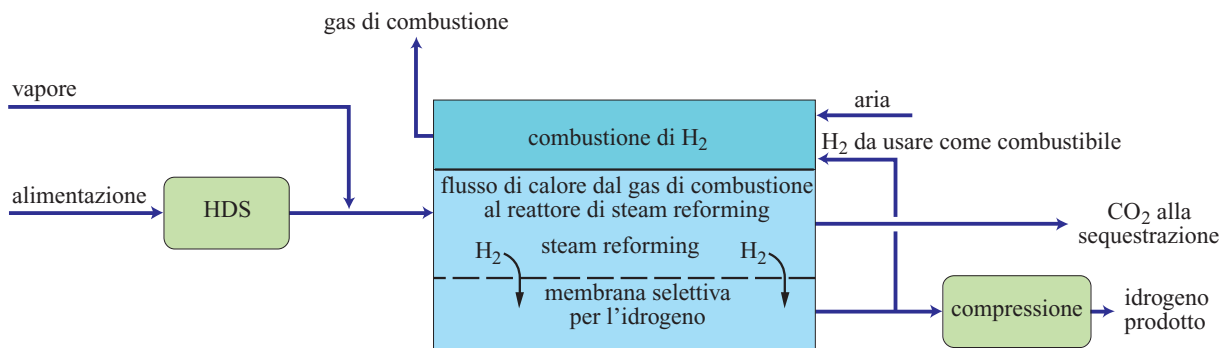



fig. 17. Reforming con membrana. Impianto di idrogeno con sequestrazione del CO_2.

sequestrazione di CO_2 sarà accolta favorevolmente, i combustibili fossili potrebbero giocare in futuro un ruolo importante nello sviluppo di un'economia basata sull'idrogeno, attraverso l'uso delle tecnologie di reforming (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002).

Fabbricazione dell'idrogeno

L'idrogeno è un'importante materia prima utilizzata nell'industria chimica e in quella della raffinazione, e potrebbe giocare in futuro un ruolo nel settore energetico. Nel 1998, l'offerta totale di idrogeno era di $390 \cdot 10^9$ Nm^3/a, a cui si devono aggiungere altri $110 \cdot 10^9$ Nm^3/a ricavati dai processi di coproduzione. Attualmente l'idrogeno è utilizzato prevalentemente per la produzione di ammoniaca e metanolo (circa il 51% del totale, prodotto in miscela con azoto o ossidi di carbonio), seguita da hydrotreating nelle raffinerie (il 44%, inclusa la coproduzione, come idrogeno puro). L'idrogeno puro è utilizzato anche in molte reazioni di idrogenazione (il 4% del consumo totale), come l'idrogenazione degli idrocarburi insaturi (compresa la solidificazione dell'olio commestibile) e degli aromatici, l'idrogenazione di aldeidi e chetoni (per esempio, per la produzione di oxo-derivati), l'idrogenazione dei composti azotati (per esempio, per la fabbricazione dell'anilina). I rimanenti impieghi (1%) dell'idrogeno si trovano nell'industria alimentare, in quella dei semiconduttori e nell'industria metallurgica (per esempio, per la riduzione diretta del minerale di ferro).

La sintesi dell'ammoniaca è effettuata a partire da una miscela di idrogeno e di azoto, mentre per sintetizzare metanolo, idrocarburi liquidi (per esempio per mezzo della sintesi FT), alcoli superiori (idroformilazione), ecc., si utilizzano miscele di idrogeno e ossidi di carbonio (gas di sintesi). In questa sezione è trattata esclusivamente la tecnologia per la produzione dell'idrogeno puro.

Problema del bilancio di idrogeno nella raffineria

Le politiche ambientali per lo sviluppo di carburanti più puliti potrebbero apportare notevoli cambiamenti all'attuale organizzazione dell'industria della raffinazione (Rostrup-Nielsen, 1995). Le specifiche per la benzina riformulata hanno stabilito contenuti più bassi di aromatici e di olefine e limiti precisi alla presenza di idrocarburi leggeri e di zolfo. La recente legislazione sui carburanti diesel fissa il contenuto limite di zolfo a 10-50 ppm. La desolforazione viene effettuata facendo reagire i composti dello zolfo con idrogeno per produrre solfuro di idrogeno, che viene rimosso dalla corrente di idrocarburi. La necessità di rimuovere lo zolfo può essere accompagnata dalla scelta di rimuovere gli aromatici.

In generale, queste tendenze si traducono in un aumento del rapporto atomico H/C dei carburanti vicino a 2 (De Jong, 1996), mentre il petrolio estratto diventa sempre più pesante e con un contenuto sempre più elevato di zolfo e di metalli. Questa situazione ha reso ancora più necessari i processi di hydrotreating – idrodesolforazione (hydrodesulphurization, HDS), idrodeazotazione (hydrodenitrogenation, HDN), idrodemetallazione (hydrodemetallization, HDM) – e l'hydrocracking.

Un tempo, la maggior parte del consumo di idrogeno di una raffineria era coperta dall'idrogeno ottenuto come sottoprodotto da altri processi di raffineria ($110 \cdot 10^9$ Nm^3/a), e in particolare da quelli di reforming catalitico (*platforming*). Una delle principali reazioni del reforming catalitico (da non confondersi con lo steam reforming catalitico) è la conversione delle paraffine in aromatici e idrogeno. Dato che nei carburanti riformulati la presenza di aromatici è indesiderata, la quantità di idrogeno reso disponibile dai processi di reforming catalitico è destinata ad abbassarsi. Allo stesso modo, le frazioni diesel e benzina dalle unità di cracking catalitico sono altamente insature.

In conclusione, si fa sempre più forte il bisogno di accrescere la capacità di produzione di idrogeno nelle raffinerie, necessità a cui si fa fronte principalmente con l'installazione di impianti per la produzione di idrogeno basati sulla tecnologia dello steam reforming.

Idrogeno come vettore energetico

A causa del suo basso impatto ambientale, l'idrogeno è stato preso in considerazione come il vettore energetico del futuro. Le sue principali applicazioni sono quelle come carburante non carbonioso e per le celle a combustibile alimentate a idrogeno in campo automobilistico.

Sono allo studio numerose tecnologie per produrre idrogeno senza ottenere contemporaneamente CO_2. Una di queste è la produzione mediante elettrolisi dell'acqua, utilizzando energia non ricavata da combustibili fossili. Questi progetti sono rimasti finora sulla carta, principalmente a causa della resistenza verso l'uso dell'energia nucleare, da una parte, e della scarsa efficienza del processo di elettrolisi, dall'altra. Poiché la produzione di idrogeno da biocombustibili, energia eolica o solare, è ancora troppo costosa, i combustibili fossili rimangono nel breve termine il modo più efficace per alimentare le unità di produzione di idrogeno.

Sono in atto importanti ricerche che puntano a sviluppare tecnologie per la produzione di idrogeno da combustibili fossili, che consentano di immagazzinare CO_2 (sequestrazione di CO_2) e di utilizzare l'idrogeno come combustibile pulito, per esempio nelle turbine a gas per la produzione di energia elettrica. I progetti di sequestrazione di CO_2 finora elaborati comprendono la decarbonizzazione prima della combustione del gas e la cattura di CO_2 dopo la combustione. Un gruppo di compagnie petrolifere ha unito le proprie forze per fondare il CO_2 Capture Project (CCP) (Middleton *et al.*, 2002). Lo scopo del CCP è lo sviluppo di metodi efficaci per catturare quantità significative del CO_2 emesso dalle centrali elettriche e dagli impianti industriali e immagazzinarle nelle formazioni geologiche del sottosuolo.

L'idrogeno è utilizzato per alimentare celle a combustibile, in genere in unità dotate di capacità comprese tra 50 kW e 1 MW. La crescita dell'uso delle celle a combustibile è stata meno rapida del previsto a causa degli alti costi di investimento e della concorrenza rappresentata dalle turbine a gas di ultima generazione. Le celle a combustibile alimentate a idrogeno (30-50 kW) hanno suscitato recentemente un grande interesse per le loro possibili applicazioni in campo automobilistico. Resta da stabilire il luogo in cui è più conveniente produrre l'idrogeno: se in grandi impianti centralizzati, nelle stazioni di rifornimento o nella stessa vettura. Considerate le difficoltà inerenti all'accumulo di scorte sufficienti di idrogeno, lo scenario più probabile è che i veicoli commerciali sviluppino la capacità di produrre l'idrogeno a bordo, a partire da idrocarburi o metanolo (Rostrup-Nielsen, 2001).

Tecnologie per la produzione di idrogeno

Esistono molti modi di produrre idrogeno (**tab. 7**). La scelta è dettata dalle dimensioni produttive e dal costo delle cariche disponibili. Il metodo più importante è la conversione catalitica (steam reforming) degli idrocarburi, seguita dalla gassificazione del carbone, delle sabbie bituminose, ecc. Per quanto riguarda gli impianti di capacità modeste, l'elemento determinante è rappresentato dai costi di investimento, e apparecchiature meno complesse possono risultare preferite rispetto a quelle con più alta efficienza energetica. L'elettrolisi dell'acqua copre meno del 5% della produzione. Per la produzione su vasta scala, lo steam reforming del gas naturale (o dei gas di scarto di raffineria) è diventato la soluzione più diffusa. La gassificazione delle frazioni di olio pesante potrebbe acquistare maggior peso in futuro, con una maggiore disponibilità di queste frazioni causata dalla caduta della domanda. In alcune raffinerie sono state installate unità di gassificazione per la produzione di energia elettrica e la cogenerazione di idrogeno (Pitt, 2001).

tab. 7. Processi per la produzione di idrogeno

Carica	Processo
Gas naturale Gas di scarto di raffineria GPL Naphtha Cherosene, gasolio	Steam reforming
Metanolo, DME, NH_3	Cracking
Carbone Biomassa	Gassificazione
Acqua	Elettrolisi

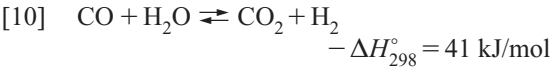
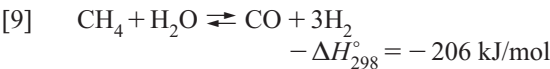
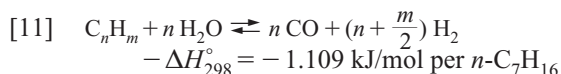
Nelle aree dove il costo degli idrocarburi è più alto, il metanolo può rappresentare un'alternativa. Una possibile soluzione prevede la produzione del metanolo in una zona dotata di fonti di gas naturale a basso costo, e il successivo trasporto nel luogo dove sorge l'impianto di produzione dell'idrogeno. Un impianto per la produzione di idrogeno a partire dal metanolo è un'unità semplice (Rostrup-Nielsen, 2001) e meno costosa di un impianto basato sullo steam reforming del gas naturale e della naphtha.

Idrogeno da steam reforming

Il principale processo di conversione degli idrocarburi a idrogeno è lo steam reforming (Rostrup-Nielsen, 1984a; Aasberg-Petersen *et al.*, 2001), che comporta le seguenti reazioni:

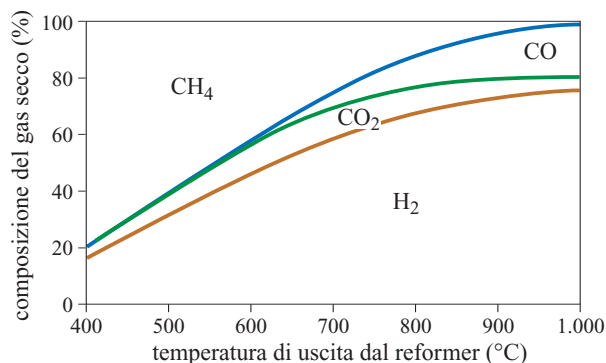
$$[9] \quad CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad -\Delta H^\circ_{298} = -206 \text{ kJ/mol}$$

$$[10] \quad CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad -\Delta H^\circ_{298} = 41 \text{ kJ/mol}$$

[11] $$C_nH_m + n\,H_2O \rightleftarrows n\,CO + \left(n + \frac{m}{2}\right) H_2$$
$$-\Delta H^\circ_{298} = -\,1.109 \text{ kJ/mol per } n\text{-}C_7H_{16}$$

La reazione [9] è quella di steam reforming del metano. Trattandosi di una reazione reversibile e fortemente endotermica, in base al principio di Le Châtelier, per ottenere la massima conversione deve essere effettuata in condizioni di alta temperatura, bassa pressione e con un elevato rapporto vapore/metano. La configurazione del processo di steam reforming è, almeno in parte, dettata dall'esistenza di questi limiti. La **fig. 18** riporta la composizione all'equilibrio del gas uscente dal reattore di steam reforming in funzione della temperatura in uscita al reattore, nelle normali condizioni operative (26 bar, con un rapporto vapore/metano della carica di 2,5).

Schemi di processo

I moderni impianti per la produzione di idrogeno sono quasi invariabilmente progettati in previsione di un basso rapporto vapore/carbonio. Se, infatti, un valore elevato di tale rapporto (4-5 mol H_2O/atomo C) ha come conseguenza un aumento della conversione degli idrocarburi, un basso rapporto (di solito 2,5 o meno) permette di ridurre il flusso di massa nell'impianto e le dimensioni delle apparecchiature. Di conseguenza, gli impianti progettati per un basso rapporto vapore/carbonio sono in genere quelli che richiedono minori investimenti e forniscono una maggiore efficienza energetica, risultando quindi con minori costi operativi. In teoria, un basso rapporto vapore/carbonio fa aumentare le perdite di metano dal reattore di reforming, ma questo può essere evitato aumentando la temperatura in uscita, di solito a 920 °C.

Il funzionamento con un basso rapporto vapore/carbonio impone l'uso di un catalizzatore non ferroso di conversione del monossido di carbonio, ossia di un catalizzatore di shift a media temperatura (MTS, Medium Temperature Shift) a base di rame. Questo tipo di catalizzatore è molto simile a quello per lo shift convenzionale a bassa temperatura, che può essere utilizzato anche in combinazione con un catalizzatore di shift ad alta temperatura (HTS, High Temperature Shift) a base di ferro. Il catalizzatore a base di ferro può essere utilizzato solo al di sopra di un determinato rapporto vapore/gas secco dato che, in condizioni di maggiore severità, svilupperebbe la capacità di attivare la sintesi di FT, a causa della sua tendenza a formare carburo di ferro (Højlund-Nielsen e Hansen, 1989). Per una descrizione più dettagliata dei catalizzatori di shift, v. cap. 10.4.

Per la purificazione finale dell'idrogeno oggi si usa la tecnologia PSA, che consente di ottenere idrogeno con un elevato grado di purezza (99,9% o più) e un funzionamento più efficiente dei tradizionali schemi con adsorbimento del CO_2 (Dybkjær e Madsen, 1997-1998).

La **fig. 19** illustra lo schema di processo di un tipico impianto per la produzione di idrogeno, con pressione operativa di 25 bar e alimentazione variabile scelta tra gas di raffineria, gas naturale e naphtha. Il gas di raffineria, contenente alte percentuali di idrogeno, è inviato a un'unità PSA per l'estrazione di idrogeno puro. Il gas di scarto dell'unità PSA, contenente metano non convertito, viene compresso e utilizzato come alimentazione nell'impianto di produzione di idrogeno. In questo modo, è possibile utilizzare il gas di raffineria di basso grado per alimentare un impianto di idrogeno, al posto di cariche più costose, come il gas naturale e la naphtha. Il gas di scarto dell'unità PSA è mescolato con gas naturale o naphtha vaporizzata; la miscela viene poi preriscaldata, desolforata (su catalizzatore a base di CoMo e ZnO), mescolata con vapore di processo e ulteriormente riscaldata prima dell'ingresso nel reattore di prereforming adiabatico. Le temperature di ingresso sono comprese in genere nell'intervallo tra 450 e 550 °C, a seconda del tipo di carica e del rapporto vapore/carbonio. Dopo il processo di prereforming, il gas è riscaldato a 650 °C e immesso nel reattore tubolare, dove ha luogo la conversione finale all'equilibrio del metano in idrogeno, monossido di carbonio e biossido di carbonio a 850-950 °C, a seconda dello schema di processo. Il gas processato è raffreddato con produzione di vapore prima dell'immissione nel convertitore di shift, consistente in genere in uno shift a media temperatura (210-330 °C). L'azione del catalizzatore di shift al rame consente di produrre altro idrogeno dalla conversione di monossido di carbonio e vapore a biossido di carbonio e idrogeno [10]. Dopo la conversione, il gas è raffreddato a temperatura ambiente e inviato alla seconda unità PSA, il cui gas di scarto sarà poi utilizzato come combustibile per il reattore di reforming tubolare, integrato da gas combustibile.

fig. 18. Composizione all'equilibrio del gas all'uscita da un reattore di steam reforming a 26 bar con rapporto vapore/metano di 2,5 nella carica.

Efficienza energetica del processo

Con l'aumento dei prezzi dell'energia, si è accresciuto il peso dei costi operativi sul costo totale di produzione dell'idrogeno. Dato che oggi i costi operativi

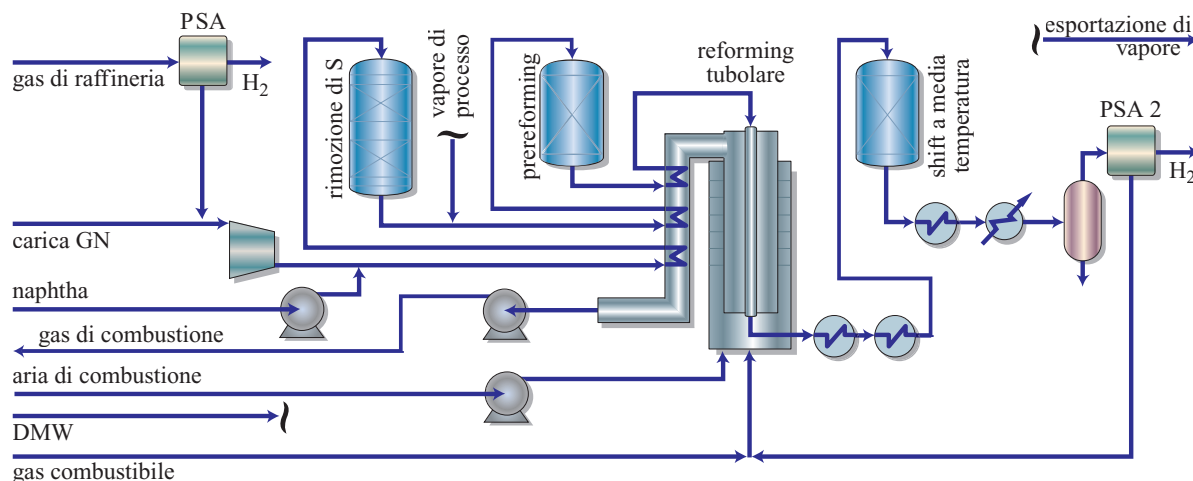



fig. 19. Schema di processo di un tipico impianto a carica multipla per la produzione di H_2 (Haldor Topsøe). DMW (DeMineralized Water): acqua demineralizzata.

(differenza tra costo degli idrocarburi e vapore esportato) ammontano a circa 2/3 del costo di produzione dell'idrogeno, è importante assicurare la massima efficienza energetica del processo. Negli ultimi anni, il processo di produzione dell'idrogeno è stato notevolmente migliorato. È importante comprendere quale sia il limite termodinamico di efficienza energetica con cui occorre confrontarsi (Rostrup-Nielsen, 2005).

Consideriamo un processo ideale in cui una miscela stechiometrica di CH_4 e H_2O sia completamente convertita a H_2 e CO_2 secondo le [9] e [10], e in cui il calore necessario alla reazione sia fornito dalla combustione di CH_4. È possibile determinare, per questo processo ideale, la quantità teorica di energia da CH_4 (valore minimo di riscaldamento, LHV, Lower Heating Value) richiesta per produrre idrogeno. L'efficienza teorica della produzione di idrogeno da metano mediante steam reforming è pari a 2,59 Gcal/1.000 Nm^3 H_2 se si parte dal vapor d'acqua, e a 2,81 Gcal/1.000 Nm^3 H_2 se si parte invece dall'acqua liquida, come nel processo reale.

Gli impianti di idrogeno di vecchia concezione utilizzano temperature di reforming ben al di sotto di 900 °C e un elevato rapporto vapore/carbonio (superiore a 2,5). Questi impianti sono caratterizzati da una scarsa efficienza energetica, poiché si rende necessario condensare notevoli quantità di vapore di processo per mezzo di grossi impianti di refrigerazione ad aria o ad acqua. Anche i costi di investimento sono considerevoli, perché è necessario gestire flussi di processo dagli elevati volumi.

I moderni impianti per la produzione di idrogeno, che utilizzano i più recenti sviluppi nelle tecnologie di steam reforming e di shift, possono essere progettati per funzionare con temperature di reforming superiori a 900 °C e rapporti vapore/carbonio inferiori a 2,5 o perfino a 2,0. Queste condizioni sono facilmente sostenibili in una unità di reforming con riscaldamento laterale e dotata di un catalizzatore MTS. Gli impianti per la produzione di CO e di gas per processi oxo hanno operato per molti anni utilizzando reattori con riscaldamento laterale e temperature di uscita di circa 950 °C, mentre molti impianti per la produzione di idrogeno hanno operato con temperature di uscita dal reattore di reforming di circa 920 °C. L'uso di tali condizioni avanzate di steam reforming è giustificato da una maggiore efficienza energetica e da un minore costo di produzione dell'idrogeno (Dybkjær e Madsen, 1997-98).

L'adozione di condizioni avanzate di steam reforming (elevata temperatura di reazione unita a un basso rapporto vapore/carbonio) ha reso possibile operare con un'efficienza energetica inferiore a 3 Gcal/1.000 Nm^3 H_2, tenendo conto del vapore esportato (energia di carica+carburante ammontano a $\approx$3,5 Gcal/1.000 Nm^3 H_2), che supera solo del 6% il valore teorico minimo di 2,81 Gcal/1.000 Nm^3 H_2. Le uniche perdite di calore sono quelle dalle apparecchiature, oltre al calore perduto con il gas di combustione, come mostra la **fig. 20**.

I reattori di steam reforming a irraggiamento utilizzano il 50-60% del calore fornito dai bruciatori per la reazione di steam reforming, e il resto dell'energia viene usato per i riscaldamenti di processo e per produrre vapore destinato all'esportazione.

Poiché l'esportazione di vapore non è sempre opportuna, si è reso necessario pensare alla progettazione di un reattore di reforming e di un processo dotato di efficienza energetica che non prevedessero tale eventualità. Il reattore di reforming convettivo (HTCR, Haldor Topsøe Convective Reformer), sviluppato da Topsøe, utilizza circa l'80% del calore di combustione per il processo di

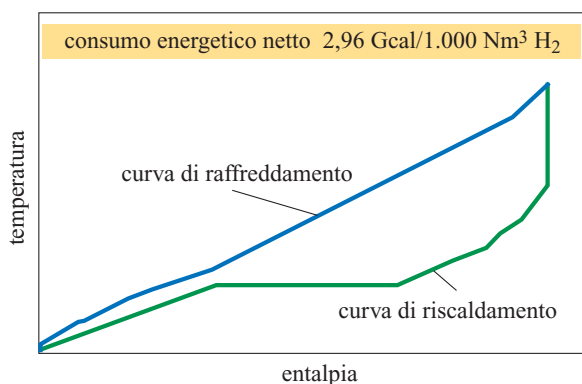



fig. 20. Diagramma di convergenza di un impianto per idrogeno funzionante in condizioni di steam reforming avanzato. La curva di riscaldamento e quella di raffreddamento idealmente si incontrano, volendo significare che tutto il calore contenuto nelle correnti di processo raffreddate è utilizzato per riscaldare altre correnti di processo senza bisogno di sistemi di raffreddamento ad aria o ad acqua.

steam reforming, mentre la temperatura del gas prodotto è ridotta grazie al disegno a baionetta del tubo di reforming. Il reattore di reforming convettivo permette di raggiungere livelli di efficienza energetica compresi tra 3,15 e 3,25 Gcal/1.000 Nm^3 H_2, senza esportare vapore (Dybkjær e Madsen, 2004), nettamente inferiori alle ≈3,5 Gcal/1.000 Nm^3 H_2 ottenute con un tradizionale reattore di steam reforming, se non si tiene conto del vapore esportato. Il minor consumo complessivo di gas naturale, reso possibile dal reforming convettivo, si traduce in una notevole riduzione delle emissioni di CO_2 legate alla produzione di idrogeno.

Opzioni di processo

Grazie all'impegno, tuttora in atto, dedicato dalle industrie allo sviluppo della tecnologia, dei processi e dei catalizzatori per lo steam reforming, si è resa disponibile una vasta gamma di opzioni che consentono di individuare lo schema di processo ottimale per ogni progetto e di adattarlo alle esigenze di ogni sito (Goland e Dybkjær, 1995). Questo è l'obiettivo che Topsøe ha inteso raggiungere con il proprio processo di steam reforming avanzato, una delle ultime novità nel campo della tecnologia dello steam reforming tubolare (Dybkjær e Madsen, 1997-98).

Processo di steam reforming avanzato

Questo concetto rende disponibile un impianto con bassi costi sia di investimento, sia operativi. Tuttavia, la scelta finale dello schema richiede un'analisi accurata degli specifici costi unitari. Il processo di produzione di idrogeno mediante steam reforming avanzato di Topsøe è caratterizzato da: *a*) un basso rapporto vapore/carbonio (di solito inferiore a 2,5); *b*) un'elevata temperatura di uscita dal reattore di reforming (di solito 920-930 °C); *c*) un reattore con elevato flusso termico medio (di solito superiore a 80.000 kcal/m^2·h); *d*) un catalizzatore di shift non ferroso (per esempio, MTS a base di rame); *e*) un reattore di prereforming adiabatico (opzionale); *f*) un forte preriscaldamento dell'aria di combustione (opzionale; nelle operazioni industriali sono state collaudate temperature fino a 550 °C).

Questi parametri di processo sono possibili con i reattori di reforming a riscaldamento laterale progettati da Topsøe e con i catalizzatori sviluppati da Topsøe.

Il basso rapporto vapore/carbonio riduce il flusso di massa nell'impianto e, di conseguenza, le dimensioni delle apparecchiature. Una delle cause principali dell'aumento dei costi operativi e dell'inefficienza energetica è rappresentata dalla condensazione del vapore di processo non convertito dopo il reattore di shift. L'uso di un basso rapporto vapore/carbonio permette di ridurre al minimo questo inconveniente. L'aumento del metano non convertito nel reattore di reforming, che si accompagna al funzionamento con un basso rapporto vapore/carbonio, è compensato dalla possibilità di operare in condizioni di elevata temperatura di uscita dal reattore. Inoltre, la formazione di una quantità eccessiva di sottoprodotti, che si verificherebbe con un basso rapporto vapore/carbonio utilizzando un catalizzatore di shift a base di ferro, come gli usuali HTS, può essere evitata con l'adozione di un catalizzatore di shift a base di rame, come quelli MTS.

Ottimizzazione finale dello schema di impianto

La progettazione di un impianto per la produzione di idrogeno consente oggi ampi margini di flessibilità, che permettono di ottenere i massimi vantaggi economici. La scelta finale dello schema di impianto deve essere effettuata in base alle esigenze del cliente e al costo della carica e del combustibile, da una parte, e del valore del vapore esportato, dall'altra. I parametri di progettazione fondamentali sono: *a*) il rapporto vapore/carbonio; *b*) l'uso di un reattore di prereforming; *c*) la temperatura di ingresso nel reattore di reforming; *d*) la temperatura di uscita dallo stesso; *e*) lo schema della sezione di shift; *f*) il preriscaldamento dell'aria di combustione; *g*) la pressione del reattore di reforming; *h*) l'efficienza dell'unità PSA.

Di seguito vengono forniti alcuni esempi di come sia possibile usare questi parametri per adattare la configurazione di un impianto per idrogeno. Per ulteriori dettagli, si rimanda alla bibliografia (Goland e Dybkjær, 1995).

Caso con costo della carica superiore a quello del combustibile. Se un impianto deve funzionare con una carica costosa e un combustibile più economico, conviene ridurre al minimo il consumo della carica a spese del consumo di combustibile. Per ottenere questo risultato,

occorre scegliere le opzioni che utilizzano la carica nel modo più efficiente, cioè un alto rapporto vapore/carbonio, un'elevata temperatura di uscita dal reattore di reforming, un sistema a doppio stadio per la conversione di shift e un'unità PSA molto efficiente.

Casi con esportazione di vapore minima o massima. Un impianto per la produzione di idrogeno può essere configurato in funzione della quantità minima o massima di vapore esportato, in modo da garantire un'adeguata efficienza energetica attraverso una scelta scrupolosa dei parametri di progettazione. Naturalmente è possibile ottenere, tra questi due estremi, una quantità qualunque di vapore esportato. Nella **tab. 8** sono illustrate le differenze fondamentali tra gli impianti progettati in funzione rispettivamente di un'esportazione minima e massima di vapore.

Caso con vapore esportato nullo. È possibile ridurre la produzione di vapore di un impianto per idrogeno basato sullo steam reforming tubolare (Goland e Dybkjær, 1995). L'introduzione di una sezione di prereforming con doppio riscaldamento (**fig. 21**) aumenta l'efficienza termica del reforming dal 50% al 60% circa; un'altra parte del calore contenuto nel gas di combustione può essere utilizzata per preriscaldare l'aria di combustione, ma non è possibile ridurre a zero l'esportazione di vapore. Questo risultato può essere invece raggiunto quando si utilizzi un reattore di reforming con scambio termico convettivo, in cui sia il gas di combustione, sia il gas caldo prodotto sono sottoposti a scambio termico con il gas di processo, lasciando il reattore di reforming a una temperatura di circa 600 °C (Dybkjær e Madsen, 1997-1998). La quantità di calore latente passa dal 50% dell'energia fornita nei bruciatori negli schemi tradizionali al 20% circa nel caso del reattore con scambio termico. Questo significa che la quantità di vapore generata dal restante calore latente è esattamente quella richiesta dal processo, eliminando del tutto l'esportazione di vapore. Le unità di reforming convettivo sono già utilizzate su scala industriale e sono particolarmente indicate per gli impianti di piccole dimensioni, a causa della loro compattezza.

tab. 8. Principali differenze di configurazione con esportazione di vapore minima e massima

Schema di impianto	Esportazione di vapore	
	Minima	Massima
Preriscaldamento aria di combustione	Sì	No
Prereforming	Sì	Opzionale
Temperatura di ingresso del reattore	Alta	Bassa

Flessibilità di alimentazione

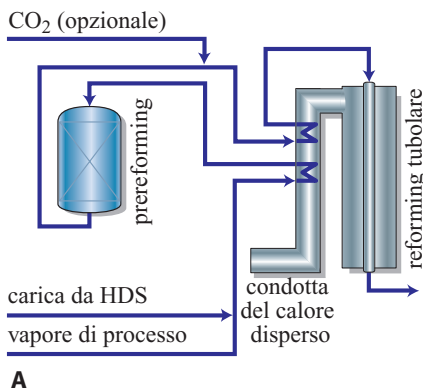
I tradizionali impianti per la produzione di idrogeno erano alimentati con naphtha, gas naturale o GPL. Oggi, invece, molti impianti per idrogeno sono progettati per utilizzare come corrente di alimentazione diversi tipi di gas di scarico di raffineria, comprese correnti ricche in idrogeno e correnti con alte concentrazioni di olefine. La richiesta di una maggiore flessibilità di alimentazione ha stimolato la ricerca di tipologie di processo e di catalizzatori in grado di assicurare comunque un affidabile funzionamento dell'impianto.

Cariche multiple

La progettazione di impianti per la produzione di idrogeno capaci di funzionare con diversi tipi di alimentazione permette di risparmiare sui costi, scegliendo di volta in volta la carica più economica.

L'unità di prereforming è uno degli elementi fondamentali di questo tipo di impianto. Topsøe ha progettato numerosi impianti in grado di funzionare con diversi tipi di carica, come indicato nella **tab. 9**.

L'impianto di ammoniaca del Gruppo Tata, in India, funziona con un sistema automatico di strategia di controllo della carica mista (MFCS, Mixed Feed Control Strategy), che permette il passaggio automatico da un tipo di alimentazione all'altro.

fig. 21. A, installazione di un reattore di prereforming con doppio riscaldamento in un impianto per la produzione di idrogeno; B, reattore di prereforming posto davanti a quello di reforming tubolare nell'impianto per la produzione di idrogeno da 70.000 Nm^3/h di SK Corporation (Corea del Sud).

tab. 9. Esempi di impianti a carica multipla progettati da Topsøe

Ubicazione dell'impianto	Corea del Sud	Stati Uniti	India
Tipo di impianto	Idrogeno	Idrogeno	Ammoniaca
Cariche	Idrocarburi leggeri e naphtha	Naphtha	Naphtha
	Gas di scarto	Gas di scarto	Gas di scarto come combustibile
	Gas di scarto da PSA	Gas naturale	Gas naturale
	GPL	GPL	

Cariche che contengono olefine

Nel progettare un impianto per idrogeno destinato a funzionare con una carica che contiene olefine, è necessario prestare particolare attenzione al processo di idrogenazione. L'idrogenazione delle olefine avviene a contatto con idrogeno sull'apposito catalizzatore nella sezione di desolforazione.

L'idrogenazione delle olefine è una reazione esotermica e il conseguente aumento della temperatura nel reattore di idrogenazione dipende dalla loro concentrazione nella carica. Se l'aumento di temperatura supera 100 °C, occorre progettare la sezione di idrogenazione in modo da limitarlo. Uno dei modi più efficaci è l'installazione di un circuito di riciclo con sistema di refrigerazione intorno al reattore di idrogenazione.

Il catalizzatore di idrogenazione Topsøe, per esempio, è utilizzato con successo in tre impianti italiani per la produzione di idrogeno, alimentati con gas di scarto di raffineria con un contenuto di olefine compreso tra 0 e 25%. La sezione di idrogenazione è in grado di gestire rapidi mutamenti nella concentrazione delle olefine, controllando il flusso di riciclo per mezzo di frequenti analisi della composizione del gas di alimentazione.

Sfide per il futuro

La nascente economia basata sull'idrogeno deve affrontare numerosi problemi (National Research Council, 2004), per esempio, se sia preferibile una produzione centralizzata o localizzata, se si debba prendere in considerazione l'ipotesi della sequestrazione di CO_2, quali siano i migliori vettori energetici da cui produrre l'idrogeno e altre questioni. È evidente, in ogni caso, che lo steam reforming degli idrocarburi per la produzione di idrogeno giocherà ancora per molti anni un ruolo importante nel processo di transizione verso fonti di energia rinnovabili, nonostante siano recentemente emersi nuovi problemi legati alla mancata scelta di un sistema di distribuzione. Per esempio, occorre riconoscere negli Stati Uniti il sostegno fornito dal DOE (Department Of Energy) alle ricerche tese a sviluppare un dispositivo di bordo per la produzione di carburante basato sullo steam reforming, applicabile alle autovetture, allo scopo di colmare il vuoto tra le vetture esistenti e le future automobili con cella a combustibile e serbatoio di idrogeno a bordo. Il DOE ha interrotto il programma nell'estate del 2004, motivando la sua decisione con il mancato raggiungimento degli obiettivi tecnici, con il fatto che la tecnologia concorrente delle vetture ibride avesse colmato il vuoto esistente e che l'interesse dei produttori di automobili verso lo steam reforming fosse diminuito (Ho e Lightner, 2004).

Produzione centralizzata (elevate capacità)

Servendosi delle moderne tecnologie precedentemente descritte, sarebbe possibile produrre l'idrogeno in grandi impianti centralizzati a un costo ragionevole. Tuttavia, la distribuzione dell'idrogeno presenta un costo elevato; per esempio, la distribuzione alle stazioni di rifornimento aumenterebbe di circa 3 volte il costo dell'idrogeno, mentre il costo della benzina supera di solo 1,4 volte quello di produzione (European Commission, 2003). Questo sarebbe vero soprattutto nella fase iniziale di un'economia basata sull'idrogeno, quando il consumo della nuova fonte energetica sarebbe ancora scarso e disperso sul territorio. La creazione di un sistema di distribuzione dell'idrogeno pone tuttavia numerosi altri problemi, concernenti la sicurezza. Di conseguenza, è ragionevole presumere che nelle fasi iniziali di transizione a un'economia dell'idrogeno, quest'ultimo verrà prodotto localmente nelle stazioni di rifornimento utilizzando il sistema di distribuzione del gas naturale già esistente in molte zone.

Produzione localizzata (piccola capacità)

La produzione decentralizzata di idrogeno per la produzione locale di energia elettrica e per le stazioni di rifornimento di idrogeno richiede l'uso di impianti di piccole dimensioni con molti requisiti di nuova concezione, riguardanti le dimensioni, i sottoprodotti, i tempi di avvio, i costi di produzione, ecc. Nelle aree che non dispongono di gas naturale, l'idrogeno potrebbe essere prodotto da vettori di idrogeno come il metanolo, oppure utilizzando l'elettricità (per esempio, quella ricavata

da fonti rinnovabili come il vento e il sole), o ancora, da combustibili biologici, ecc.

Questi requisiti presentano aspetti problematici e richiedono lo sviluppo di nuove tecnologie di steam reforming. Sono disponibili diverse opzioni, da quelle ispirate ai modelli tradizionali a quelle basate su scambiatori di calore a piastra utilizzando superfici catalizzate, ecc. Numerosi gruppi di ricerca si stanno dedicando allo sviluppo di unità di steam reforming su piccola scala, seguendo diverse strade (Ogden, 1999).

Sequestrazione del CO_2

Il dibattito globale sulla difesa dell'ambiente potrebbe portare alla produzione di idrogeno da combustibili fossili, seguita necessariamente da una forma di sequestrazione del CO_2.

Come già detto, il CCP ha lo scopo di sviluppare la tecnologia necessaria per produrre idrogeno combustibile e separare il CO_2 per confinarlo in formazioni geologiche. Una ricerca condotta da Topsøe per conto del CCP (Middleton *et al*., 2002) ha analizzato la possibilità di impiegare un reattore di steam reforming a membrana, alimentato con gas naturale, e un reattore di shift a membrana, alimentato con gas di sintesi derivato dalla gassificazione del carbone, come efficaci strumenti di produzione di idrogeno con sequestrazione del CO_2. Sebbene i reattori a membrana posseggano potenzialmente i requisiti adatti per questo tipo di operazioni, saranno necessari ulteriori sviluppi di questa tecnologia per abbassarne i costi. Questo tipo di tecnologia consentirebbe di usare anche il carbone per la produzione di idrogeno con sequestrazione del CO_2.

Un'altra ricerca, condotta da Topsøe in collaborazione con Norsk Hydro ASA, si proponeva di identificare la tecnologia più idonea, tra quelle attualmente disponibili, per la produzione di 1.200 MW di energia dal gas naturale, con sequestrazione del CO_2 (Solgaard-Andersen *et al*., 2002). Le ricerche si sono concentrate su tre opzioni: decarbonizzazione prima della combustione, combustione con ossigeno puro e decarbonizzazione dopo la combustione. La ricerca ha dimostrato che lo schema più realistico era la decarbonizzazione prima della combustione. In questo schema, ispirato in parte all'impianto di ammoniaca Topsøe, una miscela combustibile idrogeno/azoto viene prodotta mediante reforming autotermico, seguito dalla rimozione del CO_2. La conclusione di Norsk Hydro ASA è stata che la tecnologia fosse applicabile senza bisogno di particolari modifiche.

Trovare un metodo che permetta di produrre idrogeno in modo economico, così da sostenere un'economia basata sull'idrogeno, è un problema di difficile soluzione, soprattutto se si deve prendere in considerazione l'ipotesi della sequestrazione del CO_2. Il dilemma è tra una produzione centralizzata e una decentralizzata. Una produzione centralizzata di idrogeno su vasta scala, in combinazione con un sistema di distribuzione del medesimo, è adatta a un'economia fondata sull'idrogeno. Inoltre, semplificherebbe il problema della sequestrazione del CO_2, per esempio con l'uso della tecnologia del reforming con membrana. Purtroppo richiederebbe anche la realizzazione di un costoso sistema di distribuzione dell'idrogeno. Una produzione decentralizzata, d'altra parte, è più adeguata ai sistemi di distribuzione del carburante, ma renderebbe molto meno praticabile l'ipotesi della sequestrazione del CO_2.

Bibliografia citata

Aasberg-Petersen K. *et al.* (1998) *Membrane reforming for hydrogen*, «CatalysisToday», 46, 193-201.

Aasberg-Petersen K. *et al.* (2001) *Technologies for large-scale gas conversion*, «Applied Catalysis A. General», 221, 379-387.

Aasberg-Petersen K. *et al.* (2003) *Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications*, «Fuel Processing Technology», 83, 253-261.

Aasberg-Petersen K. *et al.* (2004) *Synthesis gas production for FT synthesis*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 152, Amsterdam, Elsevier, 258-405.

Alstrup I. *et al.* (1981) *High temperature hydrogen sulphide chemisorption on nickel catalyst*, «Applied Catalysis», 1, 303-314.

API (American Petroleum Institute) (1996) *Recommended practice 530*, Washington (D.C.), API.

Baker B.A. *et al.* (2002) *Selection of nickel-base alloys for metal dusting resistance*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 42, New York, American Institute of Chemical Engineers, 257.

Basini G. *et al.* (2001) *Catalytic partial oxidation of natural gas at elevated pressure and low residence time*, «Catalysis Today», 64, 9-20.

Baukal C.E. Jr. (edited by) (1998) *Oxygen-enhanced combustion*, Boca Raton (FL), CRC.

Bayer G.T. (2001) *Surface engineered coatings for metal dusting*, in: *Corrosion 2001. Proceedings of the National Association of Corrosion Engineers international annual conference*, Paper 01387, NACE.

Beaudette T.M. *et al.* (2002) *Project success*, «Hydrocarbon Engineering», 7, 41.

Choudhary V.R. *et al.* (1992) *Low temperature oxidative conversion of methane to syngas over NiO-CaO catalyst*, «Catalysis Letters», 15, 363-370.

Christensen T.S. (1996) *Adiabatic prereforming of hydrocarbons. An important step in syngas production*, «Applied Catalysis A. General», 138, 285-309.

Christensen T.S., Primdahl I.I. (1994) *Improving syngas production using autothermal reforming*, «Hydrocarbon Processing», 73, 39.

Christensen T.S., Rostrup-Nielsen J.R. (1996) *Catalyst deactivation in adiabatic prereforming. Experimental methods and models for prediction of performance*, in: *Deactivation and testing of hydrocarbon processing*

catalysts. Proceedings of the American Chemical Society 210th national meeting, Chicago (IL), August 1995.

Christensen T.S. *et al.* (1994) *Burners for secondary and autothermal reforming design and industrial performance*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 35, New York, American Institute of Chemical Engineers, 205.

Christensen T.S. *et al.* (1998a) *Development in autothermal reforming*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 119, Amsterdam, Elsevier, 883.

Christensen T.S. *et al.* (1998b) *Synthesis gas preparation by autothermal reforming for conversion of natural Gas to Liquid Products (GTL),* in: *Proceedings of the Monetizing stranded gas reserves annual conference*, San Francisco (CA), 14-16 December.

Christensen T.S. *et al.* (2001) *Process demonstration of autothermal reforming at low steam-to-carbon ratios for production of synthesis gas*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers annual meeting*, Reno (NE), 4-9 November.

Chun C.H. *et al.* (1999) *Relationship between coking and metal dusting*, «Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion», 50, 634-639.

De Graaf W., Schrauwen F. (2002) *World scale GTL*, «Hydrocarbon Engineering», 7, 55-58.

De Jong K.P. (1996) *Efficient catalytic processes for the manufacturing of high-quality transportation fuels*, «CatalysisToday», 29, 171-178.

Dietz A.G., Schmidt L.D. (1995) *Effect of pressure on three catalytic partial oxidation reactions at millisecond contact times*, «Catalysis Letters», 33, 15-29.

Dybkjær I. (1995a) *Ammonia production processes*, in: Nielsen A., Aika K. (editors) *Ammonia. Catalysis and manufacture*, Berlin, Springer, 199.

Dybkjær I. (1995b) *Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas. An overview of available processes*, «Fuel Processing Technology», 42, 85-107.

Dybkjær I. (2003) *Synthesis gas technology*, in: *Fundamentals of gas to liquids*, London, Petroleum Economist, 16.

Dybkjær I., Christensen T.S. (2001) *Syngas for large scale conversion of natural gas to liquid fuels*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 136, Amsterdam, Elsevier, 435.

Dybkjær I., Madsen S.W. (1997-1998) *Advanced reforming technologies for hydrogen production*, «International Journal of Hydrocarbon Engineering», 3, 56-65.

Dybkjær I., Madsen S.W. (2004) *Compact hydrogen plants,* «International Journal of Hydrocarbon Engineering», November.

Ernst W.S., Berthelsen A.C. (2004) *Operational reformer improvement. Experience at Sasol Synfuels 1997-2003*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 43, New York, American Institute of Chemical Engineers, 172.

Ernst W.S. *et al.* (2000) *Push syngas production limits*, «Hydrocarbon Processing», 79, 100/C-100/J.

European Commission (2003) *Market development of alternative fuels. Report of the alternative fuels contact group*, December.

Geerssen T.M. (1988) *Physical properties of natural gas*, Groningen, N.V. Nederlandse Gasunie.

Goland J.N., Dybkjær I. (1995) *Options for hydrogen production*, «Hydrogen Technology International Quarterly», Summer, 27.

Grabke H.J. (2000) *Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention*, «Materials at High Temperatures», 17, 483-487.

Haugaard J., Holm-Larsen H. (1999) *Recent advances in autothermal technology. Reducing production cost to prosper in a depressed market*, in: *Proceedings of the World Methanol Conference*, San Diego (CA), 29 November-1 December.

Hickman D.A., Schmidt L.D. (1992) *Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths*, «Journal of Catalysis», 138, 267-282.

Hickman D.A., Schmidt L.D. (1993) *Syngas formation by direct catalytic oxidation of methane*, «Science», 259, 343-349.

Hickman D.A. *et al.* (1993) *Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths*, «Catalysis Letters», 17, 223-237.

Higman C., Burgt M. van der (2003) *Gasification*, Amsterdam, Elsevier; Burlington (MA), Gulf.

Ho D., Lightner V. (2004) *Future directions for DOE fuel processing R&D. Results of the on-board fuel processing go/no-go decision for DOE's office on hydrogen, fuel cells & infrastructure technologies*, in: *Fuel cell: technology, markets and commercialization. Proceedings of the fuel cells seminar*, San Antonio (TX), 1-5 November, 37.

Hoek A. (2003) *The Shell middle distillate synthesis process*, in: *Gas to liquids. When the rubber meets the road. Proceedings of the CatCon*, Houston (TX), 5-6 May.

Højlund-Nielsen P.E., Hansen B.J. (1989) *Conversion limitations in hydrocarbon synthesis*, «Journal of Molecular Catalysis», 17, 183-193.

Hosoya K. *et al.* (2001) *Better furnace performance with new alloy radiant coil*, «Petroleum Technology Quarterly», Autumn, 115.

Hydrogen process broadens feedstock range (1962), «Chemical Engineering», 69, 88.

Jay M. (2003) *Progress at Escravos GTL*, in: *Fundamentals of gas to liquids*, London, Petroleum Economist, 45.

Jess A. *et al.* (1999) *Fischer-Tropsch. Synthesis with nitrogen-rich syngas. Fundamentals and reactor design aspects*, «Applied Catalysis A. General», 186, 321-342.

Jones R.T., Baumert K.L. (2001) *Metal dusting. An overview of current literature*, in: *Corrosion 2001. Proceedings of the National Association of Corrosion Engineers international annual conference*, Paper 01372, NACE.

Kawai T. *et al.* (1984) *Design features, material selection and performance of steam reforming furnace*, in: *Proceedings of the International Plant Engineering Conference,* Bombay, 14-16 November.

Lægsgaard-Joergensen S. *et al.* (1995) *Steam reforming of methane in a hydrogen permeable membrane reactor*, «Catalysis Today», 25, 303-307.

Liebner W., Ulber D. (2000) *MPG-Lurgi multi purpose gasification. Application in «gas-gasification»*, in: *Proceedings of the Gasification Technologies Conference*, San Francisco (CA), 8-11 October.

Menon R. *et al.* (2001) *Industrial gas partnership enables upgrade at BP refinery*, «Oil & Gas Journal», 99, 70.

Middleton P. *et al.* (2002) *Hydrogen production with CO_2 capture using membrane reactors*, in: *The hydrogen planet. Proceedings of the 14th World hydrogen energy conference*, Montreal (Canada), 9-13 June, 45.

Mohri T. *et al.* (1993) *Application of advanced materials for catalyst tubes for steam reformers*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 33, New York, American Institute of Chemical Engineers, 86.

National Research Council (2004) *The hydrogen economy. Opportunities, costs, barriers, and R&D needs*, Washington (D.C.), The National Academies Press.

Ogden J.M. (1999) *Hydrogen energy systems studies*, in: *Proceedings of the 1999 US DOE Hydrogen Program Review*, Lakewood (CO), 4-6 May.

Olsvik O., Hansen R. (1998) *High pressure autothermal reforming (HP ATR)*, in: *Proceedings of the 5th Natural gas conversion symposium*, Taormina (Italy), 20-25 September, 875.

Philcox J.E., Fenner G.W. (1997) *A Texas project illustrates the benefits of integrated gasification*, «Oil & Gas Journal», 95, 41-46.

Pitt R. (2001) *Gasification provides power and hydrogen*, «World Refining», January, 6.

Reducing methanol production costs. The Starchem process (1999), «Hydrocarbon Asia», 9, 56.

Refining reforming technology (1995), «Nitrogen», 214, 38.

Rosado C., Shütze M. (2003) *Protective behaviour of newly developed coatings against metal dusting*, «Materials and Corrosion», 54, 831-853.

Rostrup-Nielsen J.R. (1975) *Steam reforming catalysts. An investigation of catalysts for tubular steam reforming of hydrocarbons. A contribution from the Research Laboratory of Haldor Topsøe A/S*, Copenhagen, Teknisk Forlag.

Rostrup-Nielsen J.R. (1984a) *Catalytic steam reforming*, in: Anderson J.R., Boudart M. (edited by), *Catalysis, science and technology*, Berlin, Springer, 1981-1996, 11v.; v. VI.

Rostrup-Nielsen J.R. (1984b) *Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane*, «Journal of Catalysis», 85, 31-43.

Rostrup-Nielsen J.R. (1993) *Production of synthesis gas*, «Catalysis Today», 18, 305-324.

Rostrup-Nielsen J.R. (1995) *Innovation and the catalytic process industry. The science and the challenge*, «Chemical Engineering Science», 50, 4061-4071.

Rostrup-Nielsen J.R. (2001) *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells*, «Physical Chemistry Chemical Physics», 3, 283-288.

Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L.J. (1997) *Tubular steam reforming*, in: Tominaga H., Tamaki M. (edited by), *Chemical reaction and reactor design*, Chichester, John Wiley, Chapter 5.2.

Rostrup-Nielsen J.R., Hansen J.H.B. (1993) *CO_2-Reforming of methane over transition metals*, «Journal of Catalysis», 144, 38-49.

Rostrup-Nielsen J.R., Rostrup-Nielsen T. (2002) *Large scale hydrogen production*, «Cattech», 6, 150-159.

Rostrup-Nielsen J.R. *et al.* (1993) *Steam reforming opportunities and limits of the technology*, in: de Lasa H.J. *et al.* (editors), *Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products*, Dordrecht, Kluwer, 249.

Rostrup-Nielsen J.R. *et al.* (1997) *Reforming of hydrocarbons into synthesis gas on supported metal catalysts*, «Journal of the Japan Petroleum Institute», 40, 366.

Rostrup-Nielsen J.R. *et al.* (2002) *Hydrogen and synthesis gas by steam reforming*, «Advances in Catalysis», 47, 65-139.

Rostrup-Nielsen T. (2005) *Manufacture of hydrogen*, «Catalysis Today», 106, 293-296.

Schichtling H. (2003) *Update on Lurgi syngas technologies*, in: *Proceedings of the Gasification technologies conference*, San Francisco (CA), 12-15 October.

Schmidt L.D. (2001) *Modeling millisecond reactors*, in: *Natural Gas Conversion VI. Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion symposium*, Girwood (AK), 17-22 June.

Sehested J. (2003) *Sintering of nickel steam-reforming catalysts*, «Journal of Catalysis», 217, 417-426.

Shaw G. *et al.* (1994) *Commissioning of the world's largest oxygen blown reformers*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, New York, American Institute of Chemical Engineers, 35, 315.

Shen J. *et al.* (2003) *Applications of ceramic-membrane technology*, in: *Fundamentals of gas to liquids*, London, Petroleum Economist, 24.

Slack A.V., James G.R. (edited by) (1973) *Ammonia*, New York, Marcel Decker, 1973-1979, 4v.; v.I, 145.

Smith A.B. *et al.* (2001) *The use of aluminide diffusion coatings to improve carburization resistance*, in: *Corrosion 2001. National Association of Corrosion Engineers international annual conference*, Paper 01391, NACE.

Solgaard-Andersen H. *et al.* (2002) *O_2-Production and abatement in power generation: Integrated reforming combined cycle – IRCC*, in: *Future energy systems and technology for CO_2 abatement. Proceedings of the international symposium*, Antwerpen (Belgium), 17-20 November.

Sørensen E.L., Holm-Larsen H. (2003) *Flexibility in design of large-scale methanol plants*, in: *Proceedings of the annual World Methanol Conference*, Phoenix (AR), 10-12 November.

Sterling M.B., Moon A.J. (1974) *Failure in secondary reformer vessel*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 17, New York, American Institute of Chemical Engineers, 135.

Topsøe-SBA autothermal process (1962), «The Journal of World Nitrogen», May.

Torniainen P.M. *et al.* (1994) *Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane to syngas*, «Journal of Catalysis», 146, 1-10.

Vannby R. *et al.* (1993) *Steam reforming for carbon monoxide production*, «Hydrocarbon Technology International».

Warnatz J. *et al.* (1996) *Combustion. Physical and chemical fundamentals, modelling and simulation experiments, pollutant formation*, Berlin, Springer.

Ib Dybkjær
Thomas Rostrup-Nielsen
Kim Aasberg-Petersen

Haldor Topsøe
Lyngby, Danimarca

10.4

Metanolo, dimetiletere, ammoniaca, urea

10.4.1 Tecnologie per la produzione di metanolo

La capacità di produzione installata del metanolo è di oltre 35 milioni di tonnellate l'anno (2004). Nei precedenti cinque anni, il mercato del metanolo ha fatto registrare una crescita dal 3 al 5% l'anno, mentre la capacità produttiva dell'industria del metanolo è cresciuta nello stesso periodo a un ritmo annuale del 5-7%. La differenza tra crescita della capacità produttiva e aumento della domanda ha costretto alla chiusura numerosi impianti e in particolare le strutture basate su una tecnologia arretrata e ubicate nelle zone dove il costo della materia prima è più alto. La capacità installata è rimasta costantemente di circa il 10% al di sopra della capacità di assorbimento del mercato.

Il metanolo viene prodotto quasi esclusivamente per essere utilizzato o commercializzato come intermedio nell'industria chimica. Tra i prodotti derivati dal metanolo, i più importanti sono la formaldeide e il MTBE (metil-*ter*-butil-etere), che assorbono oltre il 60% della produzione mondiale. Per un'analisi più dettagliata degli impieghi del metanolo, si rimanda alla bibliografia (Appl, 1997).

Come si è visto, si prevede che il mercato tradizionale del metanolo continui a crescere con un incremento annuale compreso tra il 3 e il 5%. Tuttavia, se i tentativi di applicazione su scala industriale del processo MTO (Methanol To Olefins) avranno successo, potrebbe aprirsi per il metanolo di minore qualità un mercato del tutto nuovo. In questo caso, la domanda di metanolo di minore qualità potrebbe superare l'attuale capacità produttiva, che è concentrata prevalentemente sul metanolo a elevato grado di purezza. Il processo MTO potrebbe quindi modificare in prospettiva sia il mercato, sia l'orientamento tecnologico dell'industria del metanolo. La crescita dei consumi potrebbe essere causata anche dalla diffusione di nuove e diverse applicazioni del metanolo, per esempio come combustibile.

La carica usata per la produzione di metanolo è costituita nella maggior parte dei casi da gas naturale, anche se ultimamente ha avuto un certo peso sul mercato del metanolo la tendenza a utilizzare gas di sintesi ottenuto dalla gassificazione del carbone.

Tutte le tecnologie impiegate per la produzione del metanolo su scala industriale richiedono la presenza di tre unità di processo (preparazione del gas di sintesi, sintesi del metanolo, purificazione del metanolo) e di una sezione di servizio.

Nella *sezione di preparazione del gas di sintesi*, la carica idrocarburica è prima depurata, per esempio dallo zolfo, quindi convertita ad alta temperatura in gas di sintesi e infine compressa alla pressione di sintesi. Per la conversione del gas sono disponibili diverse tecnologie (usualmente denominate con il termine reforming), come il processo a stadio singolo in reattore tubolare, il reforming a doppio stadio e il reforming autotermico (ATR, AutoThermal Reforming).

Nella *sezione di sintesi del metanolo*, il gas di sintesi è convertito in metanolo grezzo, contenente acqua e piccole quantità di sottoprodotti. La tipologia di reattore più efficiente e più utilizzata è costituita dal reattore a tubi diritti ad acqua bollente (Boiling Water Reactor, BWR). Dove si richieda una capacità molto elevata, tuttavia, è necessario installare più di un reattore, rinunciando alla possibilità di realizzare economie di scala. In tal caso, la soluzione più vantaggiosa può essere quella con tre reattori adiabatici con raffreddamento indiretto tra un reattore e l'altro.

La *sezione di distillazione del metanolo* provvede alla rimozione dell'acqua e dei sottoprodotti. La configurazione tradizionale consta di un sistema a due colonne (una colonna di stabilizzazione per la rimozione dei gas disciolti e dei sottoprodotti leggeri e una di concentrazione per separare il metanolo dall'acqua). Il sistema

Topsøe prevede una colonna di concentrazione a doppia sezione e una colonna facoltativa di etanolo. La prima colonna opera a una pressione più elevata, permettendo di riutilizzare il calore prodotto nel condensatore di testa per il fabbisogno termico del ribollitore della seconda colonna, con un significativo risparmio del consumo totale di energia.

La *sezione di servizio* comprende l'unità di trattamento dell'acqua, il sistema dell'acqua di raffreddamento, il generatore di vapore ausiliario, il generatore di energia elettrica e altri dispositivi necessari al corretto funzionamento dell'impianto.

Per un esame esaustivo delle tecnologie di produzione del metanolo e per un'analisi delle alternative di processo, si rimanda alla bibliografia (Appl, 1997; Hansen, 1997; Holm-Larsen, 1994; Dybkjær, 1995).

Nella progettazione di un impianto per il metanolo, si possono considerare indipendentemente le diverse sezioni di processo ed è possibile scegliere per ciascuna sezione la tecnologia più idonea. I criteri normalmente adottati nella scelta di una tecnologia sono i costi di investimento e l'efficienza del processo. Negli impianti ubicati in località remote l'accento viene posto di solito sui costi di investimento, mentre nei siti dotati di infrastrutture sviluppate viene assegnata in genere una maggiore importanza all'efficienza del processo. Per quanto riguarda il consumo energetico totale, circa l'80% (misurato in termini di ritenzione di carbonio) è assorbito dalla sezione di reforming. La stessa sezione è inoltre responsabile da sola di oltre il 60% dei costi di investimento. È evidente, quindi, che la scelta della tecnologia di reforming è di importanza cruciale, qualunque sia la collocazione del sito.

La capacità produttiva di un impianto di metanolo su larga scala si è mantenuta tra le 1.500 e le 2.500 t/d (tonnellate metriche al giorno, MTPD). Negli ultimi tempi è emersa tuttavia la tendenza a costruire impianti ancora più grandi, per sfruttare meglio le economie di scala e ridurre i costi di produzione.

Preparazione del gas di sintesi

Il gas di sintesi per il metanolo è caratterizzato dal rapporto stechiometrico $(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$, più comunemente noto come modulo M. In relazione alla formazione di metanolo, un modulo 2 definisce un gas di sintesi stechiometrico. L'uso di gas di sintesi sotto il rapporto stechiometrico è sconsigliabile, poiché accresce il rischio della formazione di sottoprodotti. Il gas di sintesi che dà i migliori risultati è quello leggermente al di sopra del rapporto stechiometrico, poiché una più alta pressione parziale dell'idrogeno aumenta la velocità di reazione e migliora l'efficienza rispetto al carbonio nel ciclo di sintesi.

Altre importanti proprietà del gas di sintesi sono il rapporto CO/CO_2 e la concentrazione di inerti. Un alto rapporto CO/CO_2 aumenta la velocità di reazione e la conversione per passaggio. Inoltre diminuisce la formazione di acqua, riducendo la velocità di disattivazione del catalizzatore. La presenza di inerti diminuisce la pressione parziale dei reagenti attivi. Gli inerti, nella sintesi del metanolo, sono metano, argon e azoto.

Nel seguito vengono passate in rassegna le diverse tecnologie di preparazione del gas di sintesi (Aasberg-Petersen *et al.*, 2004), con una particolare attenzione agli aspetti più direttamente collegati alla sintesi del metanolo.

Reforming a stadio singolo

Nel processo a stadio singolo, il gas di sintesi è prodotto per reforming con solo vapore (senza impiego di ossigeno) in reattore tubolare. Questa tipologia è tuttora la più diffusa, ma oggi si tende ad applicarla prevalentemente agli impianti con capacità fino a 2.500 t/d e nei casi in cui il CO_2 sia direttamente contenuto nel gas naturale o disponibile sul luogo da altre fonti.

La carica di gas naturale è convertita in un reattore di reforming tubolare in condizioni che consentono di limitare le perdite di metano non convertito nella reazione (ad alta temperatura e a pressione relativamente bassa). La composizione del gas di sintesi ottenibile con questa tecnologia è determinata dal rapporto tra carbonio e idrogeno nella carica ed è modificabile solo entro limiti ristretti. Un gas naturale tipico produce un eccesso di idrogeno di circa il 40%, che viene trasportato, più o meno, come un inerte attraverso la sezione di sintesi, per essere infine separato e utilizzato come combustibile nell'unità di reforming.

È possibile ottimizzare la composizione del gas di sintesi per la produzione di metanolo mediante l'aggiunta di CO_2. Il suo uso permette di risparmiare sui costi della carica e di diminuire le emissioni nell'ambiente. Inoltre il CO_2 è più facilmente convertibile del gas naturale e consente, in circostanze appropriate, di risparmiare sul consumo di energia e sui costi operativi.

Il processo di reforming con CO_2 permette di realizzare impianti molto efficienti dal punto di vista energetico, con consumi inferiori del 5-10% rispetto a un impianto tradizionale (Holm-Larsen, 2000).

Nel processo a stadio singolo, tutte le reazioni di reforming che assorbono energia avvengono nel reattore di *steam reforming* tubolare. Ciò implica la presenza nel reattore di una sezione radiante di grandi dimensioni, con un consistente flusso di gas combusto caldo dalla sezione stessa. Di conseguenza, nella sezione di convezione della camera di combustione si ha un significativo surplus termico, che si traduce in un surplus di vapore. Quest'ultimo può essere ridotto applicando un preriscaldamento dell'aria di combustione, un reforming

preliminare adiabatico o (più plausibilmente) una combinazione dei due.

La **fig. 1** mostra un diagramma di flusso semplificato di un impianto per la produzione di metanolo basato sul reforming a stadio singolo.

Nel 2004 è stato inaugurato a Bandar Imam, in Iran, un impianto di metanolo da 3.030 t/d, basato sul reforming con CO_2.

Sono attualmente disponibili processi di steam reforming convettivo per la produzione di idrogeno e di monossido di carbonio (Dybkjær *et al.*, 2004). Un reattore di reforming convettivo produce un gas di sintesi simile a quello prodotto in uno steam reforming tubolare. La compattezza della tecnologia basata sul reattore di steam reforming convettivo e l'eliminazione della necessità di un bruciatore multiplo la rendono particolarmente interessante per la produzione di metanolo offshore.

Reforming a doppio stadio

Il processo di reforming a doppio stadio combina un reforming in reattore tubolare (primario) con un reforming secondario alimentato parzialmente con ossigeno. Questa combinazione è molto simile come concetto al tipico processo di reforming degli impianti per l'ammoniaca, con l'unica differenza che l'aria è sostituita da una miscela di ossigeno e vapore.

Il reforming con alimentazione di ossigeno produce, come tale, un gas di sintesi con una carenza intrinseca di idrogeno del 15-20% ma, combinando le due tecnologie di reforming, tubolare e con ossigeno, è possibile regolare la composizione del gas di sintesi per renderla perfettamente idonea alla sintesi del metanolo (modulo M leggermente superiore a 2).

La presenza di un reattore di reforming secondario presuppone condizioni operative del reattore primario che lascino una consistente quantità di metano non convertito (*methane slip*). In genere, il 35-45% delle reazioni di reforming si svolge nel reattore tubolare e il resto nel reattore con alimentazione di ossigeno. Di conseguenza, è possibile applicare al reattore tubolare condizioni operative molto meno severe, ossia un più basso rapporto vapore/carbonio, temperature più basse e pressioni più alte. Queste condizioni, unite a una riduzione dei consumi al 35-40%, consentono una diminuzione del 75-80% del peso del tubo nel reattore di reforming.

Per il trattamento di gas naturali ricchi, o di cariche ancora più pesanti, vi è la possibilità di installare un reattore di pre-reforming a monte di quello di steam reforming tubolare. Per quanto riguarda il gas naturale povero, le risorse assorbite dal bruciatore nel reattore di reforming tubolare sono insufficienti a fornire il preriscaldamento supplementare che può essere richiesto dall'installazione di un reattore di pre-reforming. Di conseguenza, non è possibile effettuare il pre-reforming in un impianto alimentato con gas naturale povero. Nel processo a doppio stadio, è possibile regolare il carico del reattore di steam reforming, che produce idrogeno, rispetto al carico del reattore secondario, che produce ossido di carbonio, in modo da ottenere un gas di sintesi stechiometrico.

La **fig. 2** illustra un diagramma di flusso per un impianto basato sul reforming a doppio stadio.

Il processo di reforming a doppio stadio è alla base di un impianto di metanolo in Norvegia, con una capacità di 2.400 t/d (Gedde-Dahl *et al.*, 1998, Gedde-Dahl e Holm-Larsen, 1998). L'impianto, avviato nel 1997, oltre al disegno tipico del processo di reforming a doppio stadio, presenta anche alcuni accorgimenti tecnici e operativi mai applicati precedentemente in un impianto a larga scala di nuova costruzione, quali: saturatore a film cadente, pre-reforming, distillazione su tre colonne (v. oltre).

fig. 1. Produzione di metanolo mediante reforming a stadio singolo. Diagramma di flusso semplificato.

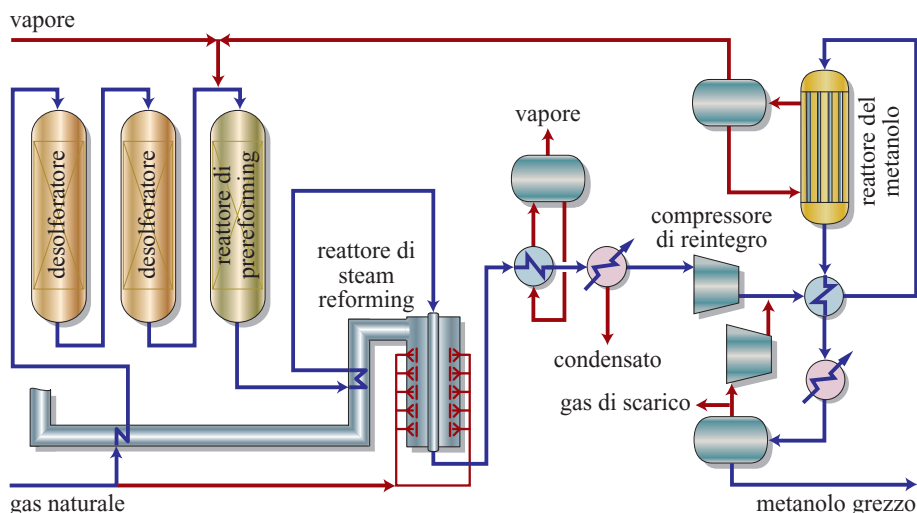
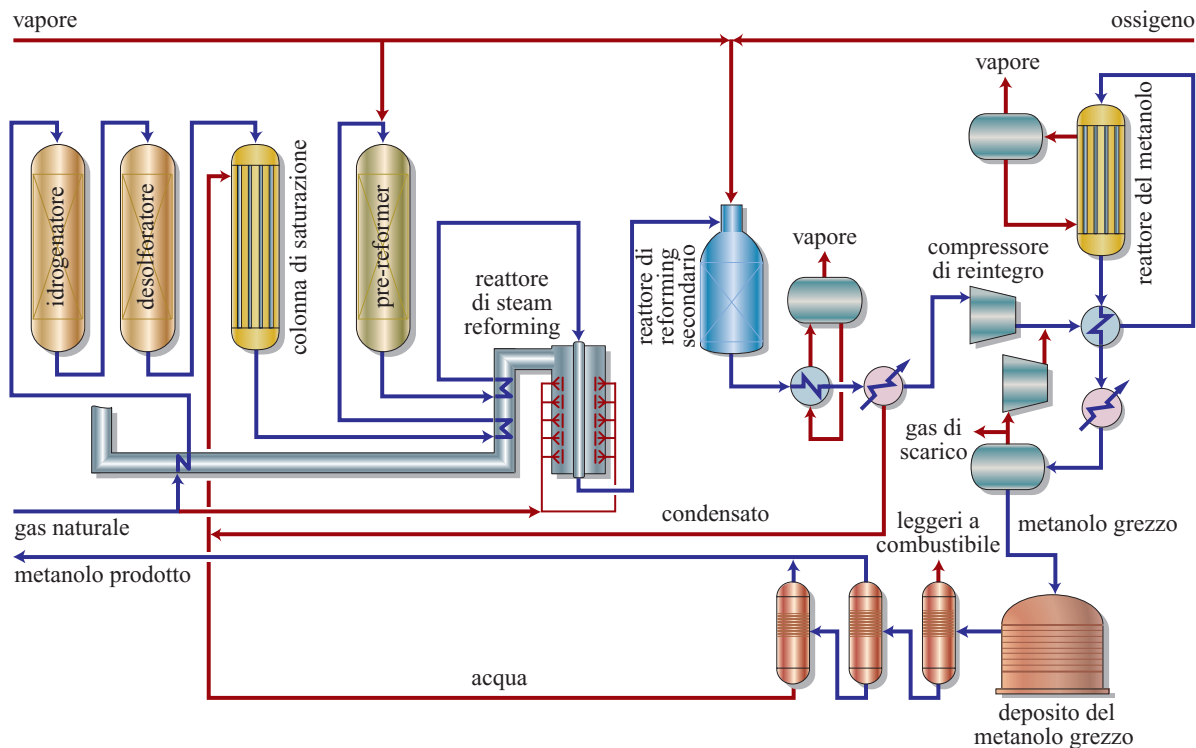



fig. 2. Produzione di metanolo mediante reforming a doppio stadio. Diagramma di flusso semplificato.

Reforming autotermico

Il reforming autotermico consiste in un reattore autonomo di reforming con alimentazione di ossigeno. Il reattore tubolare di reforming primario è completamente assente, lo schema di processo ne risulta notevolmente semplificato e questa compattezza del design permette di risparmiare sui costi di costruzione e sull'acquisto delle superfici edificabili.

Il reattore di reforming autotermico produce un gas di sintesi ricco in monossido di carbonio, che assicura un'elevata reattività del gas, ma carente di idrogeno. In altri termini, il gas in uscita dal reattore ha un modulo M compreso tra 1,7 e 1,8. Per ottenere un gas di sintesi adatto alla produzione di metanolo è necessario portare questo valore a 2. Il gas di sintesi può essere ottimizzato sia rimuovendo il diossido di carbonio, sia recuperando idrogeno dal gas di spurgo del ciclo di sintesi del metanolo e riciclandolo al gas di sintesi (Haugaard e Holm-Larsen, 1999).

Se il rapporto vapore/carbonio (V/C) a cui opera l'ATR è basso, questo schema di processo può produrre un gas stechiometrico con un bassissimo contenuto di CO_2, molto adatto alla produzione di metanolo combustibile o DME (dimethyl ether). Se si produce metanolo puro occorre prestare però una particolare attenzione alla formazione di sottoprodotti.

Il recupero di idrogeno da riciclare al gas di sintesi può essere effettuato sia con membrane, sia in un'unità di adsorbimento a pressione alternata (PSA, Pressure Swing Adsorption). Le membrane sono relativamente poco costose, facili da utilizzare e richiedono poca manutenzione, ma l'idrogeno recuperato in questo modo ha una pressione troppo bassa e deve essere ricompresso. L'unità PSA ha un funzionamento più complesso, ma permette di recuperare idrogeno ad alta pressione. Entrambe le soluzioni trovano applicazione su scala industriale.

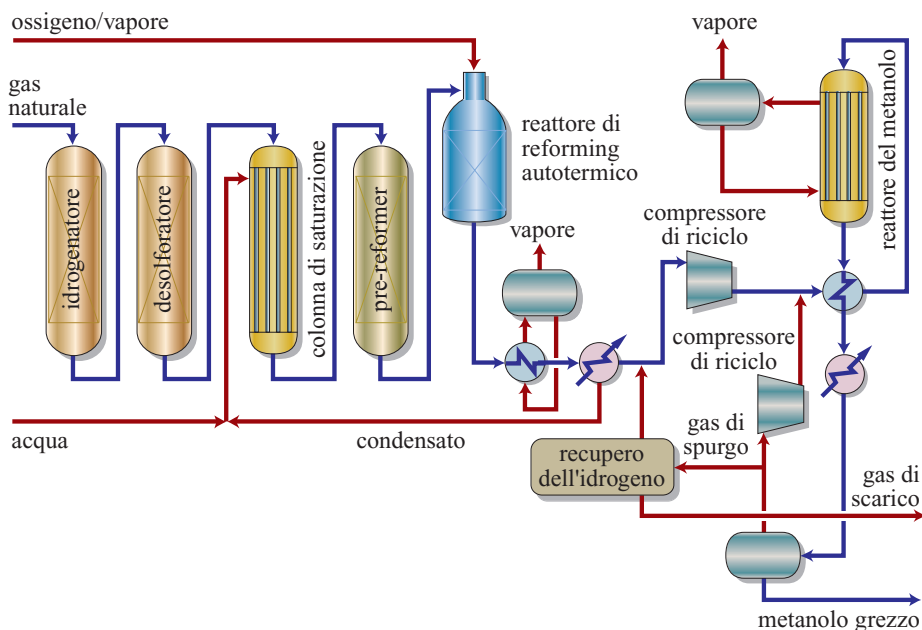
La **fig. 3** illustra un diagramma di flusso per un impianto basato sul reforming autotermico con ottimizzazione del gas di sintesi mediante recupero dell'idrogeno con membrane. Questa tipologia di processo si adatta molto bene alla produzione di metanolo di tutte le qualità.

Come mostra la figura, a monte del reforming autotermico viene installato in genere un reattore di pre-reforming, allo scopo di ridurre il consumo di ossigeno e di aumentare il modulo M, riducendo la quantità di idrogeno da recuperare e riciclare.

Reforming con riscaldamento a gas

Per superare il problema della carenza di idrogeno nel gas di sintesi prodotto dal reforming autotermico, si può installare in parallelo o in serie a quest'ultimo un reattore di reforming con riscaldamento a gas. I principi del suo funzionamento sono illustrati nella **fig. 4** (Bakkerud *et al.*, 2004).

Il reattore di reforming con riscaldamento a gas introduce nel processo un certo grado di steam

fig. 3. Produzione di metanolo via ATR con basso rapporto vapore/carbonio. Regolazione della composizione del gas di sintesi mediante recupero e riciclo dell'idrogeno. Diagramma di flusso semplificato.

reforming, che permette di aumentare la quantità di idrogeno generato. In sostanza, il processo è modificato in base a un principio molto simile a quello del reforming a doppio stadio, ma il calore necessario per lo steam reforming è fornito per scambio termico con il gas caldo in uscita dal reattore di reforming autotermico.

Il reforming con riscaldamento a gas permette di aumentare l'efficienza del processo autotermico senza comprometterne la capacità di produrre un gas di sintesi altamente reattivo, con un basso rapporto vapore/carbonio e un'alta capacità per singola linea di produzione.

Il reforming con riscaldamento a gas è utilizzato industrialmente come soluzione in parallelo operante ad alto rapporto vapore/carbonio (Loock *et al.*, 2005). Questa soluzione può costituire una interessante alternativa in caso di interventi di ristrutturazione (revamping), mentre nella costruzione di nuovi impianti resta sicuramente più conveniente la soluzione operante in serie, a basso rapporto vapore/carbonio.

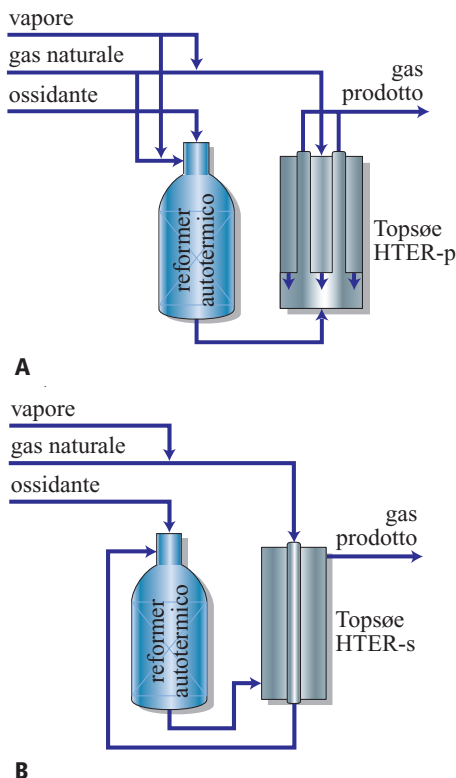



fig. 4. Reforming con riscaldamento a gas in combinazione con ATR (A, in parallelo; B, in serie).

Scelta tra le diverse tecnologie di reforming

La tecnologia di steam reforming tubolare è usata principalmente negli impianti per metanolo relativamente piccoli, con capacità produttiva fino a 2.500 t/d. Negli impianti a larga scala, la tecnologia di steam reforming tubolare richiede l'installazione di diverse linee di produzione, con la conseguente perdita dell'economia di scala conseguibile utilizzando la tecnologia con alimentazione di ossigeno. La disponibilità di CO_2 allarga la gamma di capacità in cui il reforming a stadio singolo rimane competitivo.

Il reforming a doppio stadio è particolarmente indicato per capacità produttive a partire da 2.000 fino a circa 7.000 t/d, a seconda della carica. Al di sopra di 7.000 t/d, questa tecnologia perde di interesse a causa dei limiti

alle economie di scala inerenti al reattore di reforming tubolare. Nel reforming a doppio stadio, la disponibilità di CO_2 è irrilevante.

Il processo ATR è conveniente per gli impianti di grandissime dimensioni. La capacità di operare con un rapporto vapore/carbonio di 0,6 o inferiore permette a questa tecnologia di raggiungere una capacità produttiva per singola linea di almeno 10.000 t/d di metanolo. Il processo ATR è poco efficace nel trattamento di gas naturali pesanti e non è favorito dalla disponibilità di CO_2. Le sue applicazioni più interessanti sono la produzione di metanolo adatto come combustibile o come carica per la produzione di olefine (MTO).

Gassificazione

Il gas di sintesi può essere preparato anche mediante ossidazione parziale o gassificazione delle frazioni petrolifere residue, del carbone o di altre fonti di carbonio.

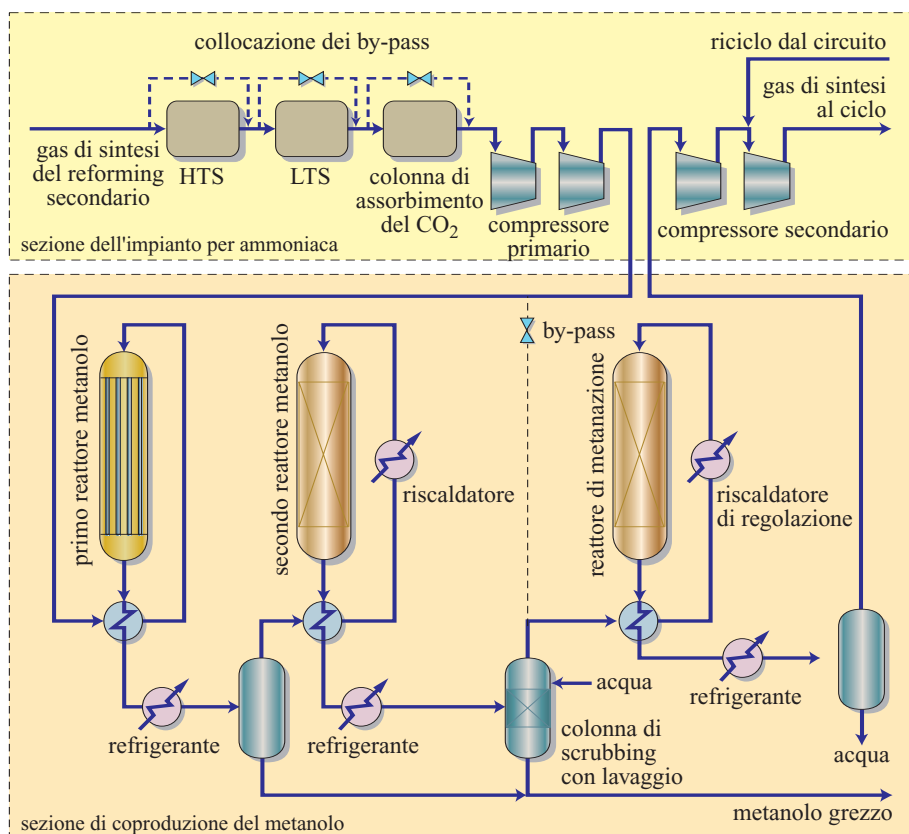
Il processo di gassificazione, potendo essere effettuato fino a una pressione di 8 MPa, consente di risparmiare sui costi di compressione del gas di sintesi. Poiché il modulo del gas di sintesi è molto basso ($M<1,5$), è necessaria l'installazione di un'unità di rimozione del biossido di carbonio per modificare la composizione del gas prima della sua immissione nel ciclo di sintesi. Il risultato è un gas di sintesi molto aggressivo, particolarmente indicato per la produzione di metanolo combustibile.

Coproduzione di metanolo negli impianti per la produzione di ammoniaca

In alcuni casi, i produttori di ammoniaca possono avere interesse a convertire parte della capacità dei loro impianti alla produzione di metanolo. Oltre ad aumentare la flessibilità dell'impianto, l'unità di coproduzione è compatta, facile da installare e poco costosa. L'integrazione della produzione di metanolo negli impianti di ammoniaca già esistenti o di nuova costruzione può avvenire nei seguenti modi:

- installazione basata sul gas di spurgo: utilizza idrogeno proveniente dal gas di spurgo del ciclo di sintesi dell'ammoniaca e biossido di carbonio dalla sezione iniziale dell'impianto;
- installazione in corrente laterale: in cui il reattore del metanolo opera in parallelo con i reattori di conversione del CO dell'impianto di ammoniaca;
- installazione in linea: utilizza il compressore del gas di reintegro per l'ammoniaca per ottenere la pressione desiderata nel reattore del metanolo.

Un'unità di produzione in linea è stata attivata in un impianto di coproduzione di ammoniaca e metanolo in Malaysia. Un diagramma di flusso semplificato è riportato in **fig. 5**.

fig. 5. Coproduzione di metanolo in un impianto di ammoniaca. Installazione in linea. Diagramma di flusso semplificato.

Sintesi del metanolo

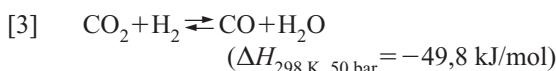
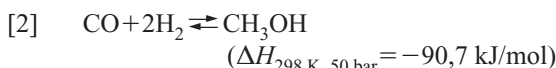
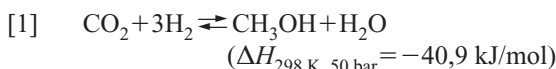
Nella sintesi del metanolo il gas di sintesi è convertito in metanolo grezzo, ossia in una miscela di metanolo, acqua e sottoprodotti, prevalentemente alcol pesanti, eteri, acetone e metiletilchetone.

Termodinamica

La conversione nella sintesi del metanolo può essere descritta dalle seguenti reazioni:

$$[1] \quad CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \quad (\Delta H_{298\,K,\,50\,bar} = -40{,}9 \text{ kJ/mol})$$

$$[2] \quad CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \quad (\Delta H_{298\,K,\,50\,bar} = -90{,}7 \text{ kJ/mol})$$

$$[3] \quad CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad (\Delta H_{298\,K,\,50\,bar} = -49{,}8 \text{ kJ/mol})$$

Una combinazione delle reazioni [1] e [3], oppure delle reazioni [2] e [3] è sufficiente a fornire una descrizione completa del sistema dal punto di vista termodinamico, mentre per una descrizione cinetica della sintesi è necessario in genere considerare tutte e tre le equazioni.

L'ultima valutazione sperimentale di queste equazioni è stata effettuata negli anni Ottanta del 20° secolo (Graff *et al.*, 1986) e il suo risultato principale resta ancora valido. La descrizione termodinamica della sintesi del metanolo richiede l'uso di modelli in grado di predire e/o correlare l'elevata deviazione del sistema dall'idealità nelle condizioni di sintesi. Si è proposto come modello soddisfacente l'equazione di stato di Soave-Redlich-Kwong (Graff *et al.*, 1986) e si è osservato che i coefficienti di fugacità possono allontanarsi di oltre il 50% dal comportamento ideale. Il comportamento non ideale si traduce in conversioni all'equilibrio del gas di sintesi superiori ai valori prevedibili utilizzando una descrizione ideale.

Dalle equazioni [1]-[3] risulta evidente che la sintesi del metanolo è un processo esotermico che comporta una diminuzione del numero di moli. Secondo il principio di Le Chatelier, quindi, la massima conversione si ottiene in condizioni di bassa temperatura e alta pressione. Una delle principali difficoltà nella progettazione di un processo di sintesi del metanolo deriva dalla necessità di conciliare una rimozione del calore efficiente ed economica – vale a dire, ad alta temperatura – con il raggiungimento dell'equilibrio della reazione di sintesi a bassa temperatura, necessario a garantire un'alta conversione per passaggio.

La presenza di inerti, come CH_4, N_2 o Ar, abbassa la conversione ottenibile. Si è osservato che anche in un gas di sintesi stechiometrico privo di inerti, la conversione massima diminuisce con l'aumento del contenuto di CO_2. Alle normali condizioni di sintesi (7,5 MPa, 225 °C), la conversione del carbonio (conversione di ossidi di carbonio a metanolo) non può superare, nei tradizionali reattori in fase gassosa, il limite termodinamico, intorno al 60%.

Catalizzatori

Il primo impianto industriale per la produzione di metanolo operava ad alta pressione, con catalizzatori costituiti da ossido di zinco e ossido di cromo, molto resistenti all'avvelenamento da composti di zolfo e di cloro, che all'epoca erano spesso presenti come componenti del gas di sintesi.

I progressi effettuati nel campo della depurazione del gas resero in seguito possibile l'uso di un catalizzatore molto più attivo e selettivo, a base di ossidi di zinco e di rame, messo a punto da BASF negli anni Venti. Questo catalizzatore permise il passaggio alla sintesi del metanolo a bassa pressione, adottata per la prima volta da ICI negli anni Sessanta.

Oggi la sintesi del metanolo è effettuata quasi esclusivamente su catalizzatori basati sul sistema rame/zinco, a cui sono state apportate alcune modifiche, come l'uso di un cosiddetto distanziatore (*spacer*), in genere ossido di alluminio. Anche se le modalità di preparazione dei catalizzatori in commercio non sono descritte, come è ovvio, nella letteratura liberamente accessibile o in quella relativa ai brevetti, è chiaro che il metodo utilizzato è la coprecipitazione. La preparazione dei catalizzatori con questo sistema prevede che i sali di rame e di zinco siano mescolati con un agente di precipitazione basico (carbonati, idrossicarbonati o idrossidi di metalli alcalini) in un determinato rapporto, in modo da ottenere un catalizzatore altamente attivo, selettivo e stabile. Tuttavia, le prestazioni del catalizzatore prodotto dipendono in misura decisiva anche da altri fattori, come la temperatura, il pH, la forza ionica, le procedure di miscelazione e di invecchiamento e la calcinazione.

I laboratori di ricerca hanno studiato e proposto numerosi sistemi catalitici alternativi. Particolarmente interessanti appaiono i risultati ottenuti con il rame Raney, che fornisce prestazioni paragonabili a quelle dei catalizzatori industriali. Il metodo di preparazione è basato sulla lisciviazione con NaOH di una lega di Cu, Al e, in alcuni casi, Zn. Per gas di sintesi privi di CO_2, si sono ottenuti risultati promettenti con catalizzatori intermetallici, dove il rame fa parte del sistema, come nei catalizzatori tradizionali, ma in genere sotto forma di composti intermetallici con i metalli del gruppo delle terre rare. Questi sistemi sono molto attivi, ma hanno il difetto di essere estremamente sensibili all'esposizione a CO_2 e quindi hanno avuto scarse applicazioni pratiche fino a oggi. Sono state condotte ricerche approfondite anche sui catalizzatori al palladio, per i quali sono stati proposti

diversi supporti. Il sistema più promettente sembra essere Pd su supporto di silice. I catalizzatori al Pd sono meno efficaci dei sistemi Cu/Zn/Al in rapporto al peso totale del catalizzatore, ma hanno dimostrato di essere oltre 10 volte più attivi in rapporto alla quantità di metallo.

Attivazione del catalizzatore

Per produrre un catalizzatore di qualità ottimale è estremamente importante scegliere un metodo appropriato di riduzione del precursore. Nella pratica industriale, l'attivazione è condotta *in situ* nel reattore di sintesi. Il gas impiegato per la riduzione è sempre l'agente riducente diluito con un inerte (N_2 o gas naturale). L'agente riducente può essere H_2 puro o, come accade più spesso, gas di reintegro dalla sezione di preparazione del gas di sintesi. In questo caso, durante l'attivazione sono presenti H_2, CO, e CO_2. La quantità del gas riducente è determinata in base al limite di innalzamento della temperatura adiabatica, causato dalla riduzione dell'ossido di rame. In genere, il catalizzatore è preriscaldato a circa 150 ºC e la riduzione si svolge in condizioni di bassa pressione e alta velocità spaziale.

Disattivazione del catalizzatore

Perfino in assenza di veleni, i catalizzatori per la sintesi del metanolo basati sul sistema rame/zinco si disattivano in tempi relativamente brevi, anche quando siano stati utilizzati nella loro preparazione promotori strutturali come l'ossido di alluminio. Oltre un terzo dell'attività catalitica va perso nelle prime mille ore di funzionamento, come mostra la **fig. 6** dove si può osservare chiaramente la differenza tra un catalizzatore di ultima generazione e un vecchio catalizzatore industriale. È interessante notare che con la nuova generazione la vita produttiva del catalizzatore si è allungata del 50%, con un notevole miglioramento delle prestazioni complessive dell'impianto.

Dopo che le analisi effettuate sul catalizzatore del metanolo esausto hanno mostrato una crescita delle dimensioni dei cristalliti di rame, la perdita di attività del catalizzatore, non attribuibile all'avvelenamento, viene generalmente spiegata con la diminuzione dell'area superficiale del rame attivo.

Negli impianti per la produzione del metanolo, lo zolfo non costituisce di solito un agente di avvelenamento del catalizzatore di sintesi, dato che tutto lo zolfo contenuto nella carica – gas naturale, GPL (Gas di Petrolio Liquefatto), naphtha – viene accuratamente rimosso prima del processo di reforming. È possibile tuttavia che l'olio lubrificante del compressore del gas di reintegro e/o del ventilatore di ricircolo contengano una certa quantità di zolfo, che può contribuire all'avvelenamento del catalizzatore di sintesi. I rischi di avvelenamento da zolfo rappresentano inoltre uno dei fattori che si oppongono al crescente interesse per il processo di gassificazione del carbone come metodo di produzione del gas di sintesi negli impianti per metanolo.

Un altro veleno molto potente è il cloro, che però, per fortuna, è presente assai raramente nella carica alimentata ai reattori di sintesi del metanolo.

L'ammoniaca è un veleno reversibile, i cui effetti sul catalizzatore scompaiono quando questa sostanza non sia più presente nella carica alimentata al reattore di sintesi.

I carbonili, $Fe(CO)_5$ o $Ni(CO)_4$, generati nel ciclo di sintesi o presenti nel gas di reintegro, in seguito alla loro formazione negli scambiatori termici e/o nei compressori del gas di reintegro, sono un'altra fonte di avvelenamento dei catalizzatori di sintesi. Il ferro è un veleno potente, anche al di sotto di 1.000 ppm in peso sul catalizzatore. L'avvelenamento da Fe è attribuito principalmente alla sua attività come catalizzatore Fisher-Tropsch. In altre parole, non è tanto il Fe in sé a causare problemi, ma le cere altobollenti che si formano sul ferro, le quali incapsulano il catalizzatore di sintesi.

Al contrario del Fe, il Ni, anche in quantità significative (0,4 % in peso), produce una disattivazione modesta del catalizzatore di sintesi (Smith e Anderson, 1984).

Meccanismo di reazione

Il meccanismo di reazione del catalizzatore di sintesi del metanolo a bassa temperatura è ancora oggetto di dibattiti e discussioni. Il punto principale che rimane da chiarire riguarda la formazione del metanolo, che deriverebbe esclusivamente dal CO_2, secondo alcuni, o potrebbe anche formarsi direttamente dal CO, secondo altri.

Questo meccanismo è stato oggetto di vaste ricerche, che hanno prodotto un'imponente mole di informazioni, disponibili sulla letteratura specialistica (Hansen, 1997). Una delle chiavi per la sua comprensione è rappresentata dalle proprietà di adsorbimento delle diverse specie, un'altra dai componenti superficiali che si è riusciti a identificare. Sono state utilizzate diverse tecniche di analisi: *a*) spettroscopia nell'infrarosso (Infrared Spectroscopy, IR); *b*) spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier a riflettanza diffusa (Diffuse Reflectance Infrared

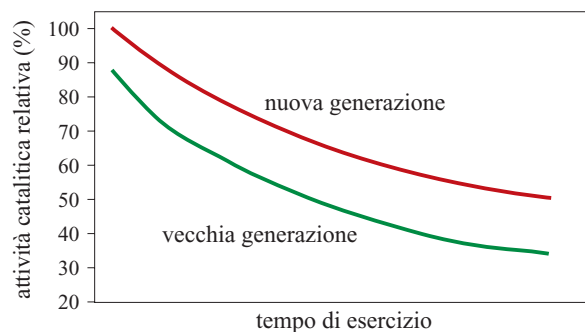



fig. 6. Curve di attività nel tempo di due catalizzatori per la sintesi del metanolo.

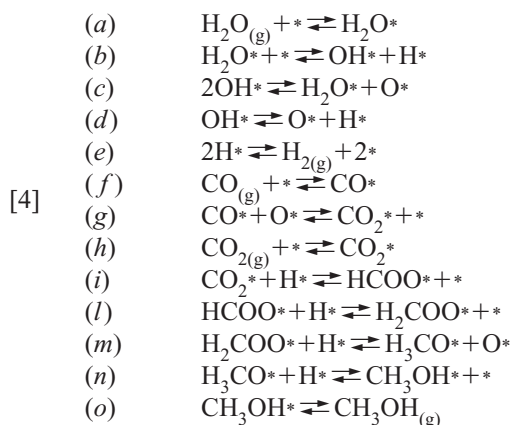
Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS); *c*) spettroscopia in desorbimento termico (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS); *d*) desorbimento in programmata di temperatura (Temperature Programmed Desorption, TPD). Le più importanti specie rintracciate sulla superficie sono formile, metossido e formiato.

Il formile, che si può ottenere da CO e H_2, è rapidamente idrogenato a metossido. Il formiato è di gran lunga la specie superficiale predominante tra quelle identificate. Può formarsi da CO_2 e H_2. Si pensa che la sintesi del metanolo derivi dai formiati superficiali e dalle specie metossido e che il passaggio determinante la velocità sia probabilmente l'idrogenazione del formiato (H_2COO) adsorbito a una specie metossido. In merito al dibattito sulla formazione del metanolo da CO e/o CO_2, si può osservare che entrambe le molecole sembrano poter dare origine, attraverso percorsi di reazione differenti, alla specie di superficie finale, il gruppo metossido. Sembra quindi probabile che entrambi i percorsi esistano realmente e siano più o meno attivi, a seconda delle condizioni operative e dello stato della superficie del catalizzatore.

Cinetica

Quando si esamina la cinetica della sintesi del metanolo è necessario prendere in considerazione anche la reazione di conversione del CO a CO_2 (reazione di shift). Un modello che non tenga conto sia della reazione di sintesi, sia di quella di shift ha una validità molto limitata. Inoltre, come si è visto in precedenza, è necessario decidere se inserire nel modello entrambe le modalità di sintesi, da CO e da CO_2.

Ultimamente, si è diffuso l'uso di modelli microcinetici, che sono stati applicati anche alla sintesi del metanolo e alla reazione di shift (Askgaard *et al.*, 1995). I modelli microcinetici sono basati su misurazioni UHV effettuate su singoli cristalli ben definiti. Questo tipo di approccio comprende i seguenti passaggi elementari:

$$
[4]\quad
\begin{array}{ll}
(a) & H_2O_{(g)} + * \rightleftharpoons H_2O* \\
(b) & H_2O* + * \rightleftharpoons OH* + H* \\
(c) & 2OH* \rightleftharpoons H_2O* + O* \\
(d) & OH* \rightleftharpoons O* + H* \\
(e) & 2H* \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2* \\
(f) & CO_{(g)} + * \rightleftharpoons CO* \\
(g) & CO* + O* \rightleftharpoons CO_2* + * \\
(h) & CO_{2(g)} + * \rightleftharpoons CO_2* \\
(i) & CO_2* + H* \rightleftharpoons HCOO* + * \\
(l) & HCOO* + H* \rightleftharpoons H_2COO* + * \\
(m) & H_2COO* + H* \rightleftharpoons H_3CO* + O* \\
(n) & H_3CO* + H* \rightleftharpoons CH_3OH* + * \\
(o) & CH_3OH* \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)}
\end{array}
$$

dove * indica un sito attivo.

Si ritiene che il passaggio [4*g*] costituisca lo stadio lento per la reazione di shift, mentre lo stadio lento per la sintesi del metanolo è, come si è visto, il [4*m*]. Si è trovato che incrociando i dati degli esperimenti effettuati anche su un singolo cristallo con dati termodinamici tipici in fase gassosa, si osserva solo una minima deviazione tra il modello microcinetico e i dati rilevati in condizioni industriali. Il modello prevede una copertura intorno al 50% (principalmente copertura di H_2). È interessante notare che il modello prevede che, a bassa temperatura, la superficie del catalizzatore venga ricoperta quasi interamente dalle specie formiato. Di conseguenza, a bassa temperatura e in presenza di un'elevata concentrazione di CO_2, la sintesi del metanolo è autoinibente.

L'energia di attivazione è nell'ordine di 75-100 kJ/mol, in accordo con ciò che si osserva nella pratica industriale, e gli ordini di reazione sono $CO_2 = 1$, $CO \approx 0$ e $H_2 = 1$-2.

L'inibizione da acqua, dimostrata dalla pratica industriale, è stata attribuita al bloccaggio dei siti nella classica espressione delle velocità di reazione del tipo Langmuir-Hinshelwood. L'effetto dell'acqua è una delle principali spiegazioni del fatto che il gas di sintesi con un basso contenuto di CO_2 e, di conseguenza, scarsa formazione di acqua è molto più reattivo del gas di sintesi con un elevato contenuto di CO_2. Tuttavia, si ritiene anche che una parte della spiegazione vada ricercata nel contributo fornito dalla sintesi diretta da CO.

Sottoprodotti

In genere, il processo e il catalizzatore di sintesi del metanolo sono altamente selettivi, al punto che non è raro incontrare valori di selettività intorno al 99,9%. Si tratta di prestazioni veramente apprezzabili, soprattutto se si tiene conto del fatto che la formazione dei sottoprodotti più comuni è favorita termodinamicamente rispetto a quella del metanolo.

I sottoprodotti comprendono: *a*) alcoli superiori (etanolo, propanoli e butanoli); *b*) esteri (metilformiato e metilacetato); *c*) eteri (dimetiletere); *d*) chetoni (acetone e metiletilchetone); *e*) idrocarburi, come normal-alcani; *f*) quantità minori di acidi e di aldeidi.

I livelli tipici di formazione dei sottoprodotti sono riportati in **tab. 1** (Hansen, 1990).

Tipologie dei reattori di sintesi del metanolo

I reattori per la sintesi del metanolo possono avere diverse configurazioni. Nel seguito è fornita una breve illustrazione delle caratteristiche principali delle tipologie più importanti. Per una esposizione più dettagliata, si rimanda alla bibliografia (*Converter* […], 1994; Tijm *et al.*, 2001).

Reattore a raffreddamento rapido

Un reattore a raffreddamento rapido (*quench reactor*) è formato da un certo numero di letti catalitici adiabatici installati in serie in un normale contenitore a pressione. La carica è suddivisa in diverse frazioni e distribuita al

tab. 1. Parametri operativi e concentrazioni tipiche dei sottoprodotti nella sintesi del metanolo

Parametro	tipo di gas	
	Ricco in CO	Ricco in CO_2
$T_{ingresso}$ (ºC)	197	197
T_{uscita} (ºC)	295	296
$CO:H_2$	0,33	0,16
$CO:CO_2$	3,52	0,80
Etanolo (ppm in peso)	2.840	287
Propanoli (ppm in peso)	921	166
Butanoli (ppm in peso)	651	110
Acetone (ppm in peso)	48	<5
MEK (ppm in peso)	83	<5

reattore di sintesi tra un letto catalitico e l'altro; così, invece di rimuovere il calore dal sistema, la temperatura di reazione è controllata mediante l'aggiunta progressiva della carica di alimentazione.

Il reattore risultante è caratterizzato da un disegno molto semplice e richiede, di conseguenza, bassi investimenti. Tuttavia, l'utilizzazione del catalizzatore è bassa, perché non tutti i reagenti attraversano completamente l'intero volume di catalizzatore installato. La natura adiabatica di tale configurazione implica un'alta temperatura di equilibrio e, di conseguenza, un basso livello di conversione per passaggio. La mancanza di un sistema di refrigerazione interna o intermedia tra gli stadi non consente un efficiente recupero del calore: la maggior parte del calore generato deve essere rimossa per mezzo di un raffreddamento ad aria o ad acqua.

Reattore adiabatico

Un sistema di reattori adiabatici è formato in genere da un certo numero di reattori di sintesi a letto fisso disposti in serie. La rimozione del calore è effettuata a valle di ciascun reattore con generazione di vapore a media pressione.

Un sistema di reattori adiabatici permette di effettuare consistenti economie di scala, mentre la semplicità della sua meccanica si traduce in costi di investimento molto contenuti. La struttura del reattore a letto fisso può essere ampliata fino a una capacità per singola linea di 10.000 t/d. La natura adiabatica del sistema, tuttavia, implica un'elevata temperatura di equilibrio, accompagnata da una bassa conversione per passaggio e un alto rapporto di riciclo. Poiché quest'ultimo comporta una diluizione dei reagenti, è necessario usare grandi volumi di catalizzatore. Il sistema di reattori adiabatici è caratterizzato quindi da un'efficienza più bassa di quella dei sistemi a raffreddamento interno (Holm-Larsen, 1994).

Reattore ad acqua bollente

Il reattore ad acqua bollente è formato, in linea di principio, da uno scambiatore di calore a fascio tubiero con il catalizzatore posto all'interno dei tubi. Il raffreddamento del reattore è assicurato dalla circolazione di acqua bollente sul lato del mantello. Controllando la pressione dell'acqua bollente circolante, è possibile controllare e regolare facilmente la temperatura di reazione.

La natura più o meno isotermica di questa tipologia di reattore consente di ottenere alti livelli di conversione rispetto alla quantità di catalizzatore installata. Per ottenere un'adeguata velocità di reazione, tuttavia, il reattore deve operare a temperature intermedie – per esempio tra 240 e 260 °C – e, di conseguenza, con un tasso di riciclo ancora piuttosto alto.

La complessità meccanica dell'apparecchiatura comporta costi di investimento relativamente alti, mentre la piastra tubiera ne limita le dimensioni massime. Pertanto, nel caso di impianti di grandi dimensioni è necessario installare numerosi reattori ad acqua bollente in parallelo, rinunciando alle possibili economie di scala.

Reattore con raffreddamento a gas

Il reattore con raffreddamento a gas è spesso progettato in forma di scambiatore di calore alimentazione/effluente adiacente a un reattore ad acqua bollente. Questo significa che su un lato dello scambiatore viene preriscaldata l'alimentazione del reattore ad acqua bollente, mentre sull'altro lato viene caricato il catalizzatore e l'effluente del reattore ad acqua bollente è portato all'equilibrio a una temperatura più bassa. Impiegando un reattore con raffreddamento a gas in serie con un reattore ad acqua bollente si possono raggiungere percentuali di conversione per passaggio molto elevate. A causa della bassa temperatura operativa del reattore con raffreddamento a gas, tuttavia, la velocità di reazione è lenta e la quantità di catalizzatore occorrente per la reazione aumenta in proporzione.

Reattore integrato con raffreddamento a gas

È stata proposta anche una variante che prevede l'integrazione di un reattore ad acqua bollente e di un reattore raffreddato con gas. Il disegno è simile a quello del reattore ad acqua bollente, con la differenza che il gas di alimentazione viene riscaldato in tubi concentrici collocati all'interno dei tubi contenenti il catalizzatore nel reattore ad acqua bollente. L'efficienza di questa variante si colloca a metà strada tra il reattore ad acqua bollente e la configurazione con un reattore esterno raffreddato a gas. A causa della loro complessità meccanica, tuttavia, il reattore integrato con raffreddamento a gas richiede alti costi di investimento.

Reattore a flusso radiale

Anche il reattore a flusso radiale è raffreddato da un flusso circolante di acqua bollente. A differenza del reattore ad acqua bollente, tuttavia, il catalizzatore è caricato sul lato mantello e l'acqua bollente circola sul lato tubi. L'alimentazione del gas di sintesi è distribuita lungo il mantello del reattore e fluisce verso il centro dove è raccolta in un tubo centrale.

Il principale vantaggio di un reattore a flusso radiale è rappresentato dalla possibilità di raggiungere più alte capacità per singola linea, dal momento che è possibile accrescere la capacità del reattore aumentandone l'altezza, eliminando così la limitazione costituita dal diametro della piastra tubiera. Dal punto di vista dell'efficienza, il reattore a flusso radiale si colloca a metà strada tra il reattore ad acqua bollente e quello adiabatico.

Reattore in fase slurry

L'unica alternativa al reattore a letto fisso che sia stata collaudata su vasta scala è costituita dai sistemi in sospensione in fase liquida (slurry), in cui il catalizzatore di sintesi del metanolo è finemente disperso in sospensione in un olio inerte (Allam *et al.*, 1998). Per rimuovere il calore di reazione, si può ricorrere a uno scambiatore termico esterno o inserire una serpentina nel reattore.

Il reattore in fase slurry consente un efficace controllo della temperatura. I suoi principali inconvenienti sono: la perdita di olio inerte, che aumenta i costi dei prodotti chimici; l'aumento delle dimensioni del reattore, dato che il carico massimo di catalizzatore è il 50% in peso della concentrazione della fase slurry; un alto grado di retromiscelazione, che diminuisce la conversione ottenibile per passaggio.

Condensazione del metanolo

Il maggiore inconveniente dei metodi tradizionali di sintesi del metanolo è la necessità di ricorrere al riciclo per ottenere percentuali elevate di conversione del gas fresco, dettata dalla sfavorevole termodinamica in fase gassosa alle temperature richieste dai catalizzatori per metanolo attualmente disponibili. Tuttavia, è possibile superare le limitazioni imposte dall'equilibrio della fase gassosa condensando il metanolo prodotto sul catalizzatore all'interno del reattore (Hansen, 1990). In una variante di questa concezione, il metanolo è prodotto in un reattore slurry dove il catalizzatore di sintesi è sospeso nel metanolo liquido prodotto (Nielsen *et al.*, 2005).

Una applicazione dimostrativa del processo con condensazione del metanolo è già stata effettuata su scala pilota e sono stati annunciati progetti dimostrativi di una tecnologia integrata basata su ATR e condensazione del metanolo (Sørensen e Perregaard, 2004).

Purificazione del metanolo

La purificazione del metanolo è condotta in colonne di distillazione, che possono variare di numero a seconda della qualità del metanolo che si desidera ottenere e delle esigenze di integrazione energetica di un determinato sito di produzione.

Metanolo a bassa purezza

Il metanolo a bassa purezza è utilizzato principalmente in due modi: come carburante o come carica per un impianto di olefine a valle. Poiché non esistono specifiche ufficiali e riconosciute a livello internazionale per il metanolo a bassa purezza, il grado di qualità di questo prodotto può trovarsi in un punto qualsiasi tra il metanolo grezzo stabilizzato e un metanolo da cui sia stata parzialmente rimossa l'acqua.

Se il prodotto desiderato è metanolo grezzo stabilizzato, il processo di purificazione consiste semplicemente in una colonna di stabilizzazione dove si effettua lo stripping dei gas disciolti e dei sottoprodotti più leggeri.

Se il metanolo grezzo presenta un contenuto d'acqua eccessivo, occorre dotare il sistema di purificazione di una colonna di concentrazione in cui il metanolo è fatto evaporare per estrarre la quantità d'acqua che si desidera eliminare. Tutti i sottoprodotti pesanti rimangono in genere nel metanolo così ottenuto.

Metanolo puro

Il metanolo di grado chimico AA è metanolo puro oltre il 99,85% in peso. La maggior parte del metanolo oggi prodotto è di grado AA o di qualità analoga. Questo grado di purezza può essere raggiunto in un sistema di distillazione in uno o due stadi.

Distillazione a stadio singolo

Il processo di distillazione a stadio singolo, in due colonne, è formato da una colonna di stabilizzazione e da una colonna di concentrazione. Nella prima si effettua uno stripping dei gas disciolti e dei sottoprodotti più leggeri, mentre nella colonna di concentrazione il metanolo stabilizzato è suddiviso in quattro correnti: *a*) dal fondo della colonna si estrae l'acqua; *b*) da un piatto centrale vengono estratti i sottoprodotti pesanti; *c*) dall'alto della colonna, subito sotto la sezione di rettifica, viene estratto il metanolo prodotto; *d*) dalla sommità vengono spurgati i sottoprodotti leggeri.

Distillazione a doppio stadio

Il processo di distillazione a doppio stadio può essere effettuato in tre o quattro colonne: una di stabilizzazione, due di concentrazione e, in alcuni casi, una colonna per l'etanolo. Una delle due colonne di concentrazione opera a una pressione leggermente più alta (Sørensen e Holm-Larsen, 2003) in modo da permettere l'uso del calore di

condensazione della colonna ad alta pressione per il fabbisogno termico del ribollitore nella colonna di concentrazione a bassa pressione. In questo modo, la richiesta energetica complessiva per la separazione nella sezione di distillazione può essere ridotta fino al 30% rispetto a un impianto a due colonne. Questo concetto è illustrato in **fig. 7**.

10.4.2 Tecnologie per la produzione di dimetiletere

L'etere metilico o dimetiletere (DME) è il più semplice degli eteri alifatici. Si presenta in condizioni normali come un gas incolore, dotato di proprietà fisiche simili a quelle del GPL (Dybkjær e Hansen, 1997).

La produzione totale di DME si aggira sulle 150.000 tonnellate l'anno (MTPY, metric tonnes per year). Oggi questo gas è usato principalmente come propellente; in **tab. 2** sono elencate le sue principali applicazioni.

Il diffondersi dell'interesse per un possibile uso del DME come combustibile pulito ha suscitato molte aspettative su una possibile crescita esponenziale del suo mercato. Sono attualmente allo studio diverse applicazioni, quali: *a*) sostituto del GPL; *b*) combustibile per motori diesel; *c*) combustibile per l'alimentazione delle centrali elettriche; *d*) vettore di idrogeno, *e*) intermedio chimico (carica per impianti MTO, benzina sintetica, ecc.).

Se anche una soltanto di queste applicazioni dovesse concretizzarsi, è prevedibile una crescita molto rapida dei consumi di DME.

Produzione di DME

Tre metodi di produzione del DME dominano sia la pratica industriale, sia la letteratura sull'argomento: coproduzione metanolo/DME, disidratazione del metanolo, sintesi diretta.

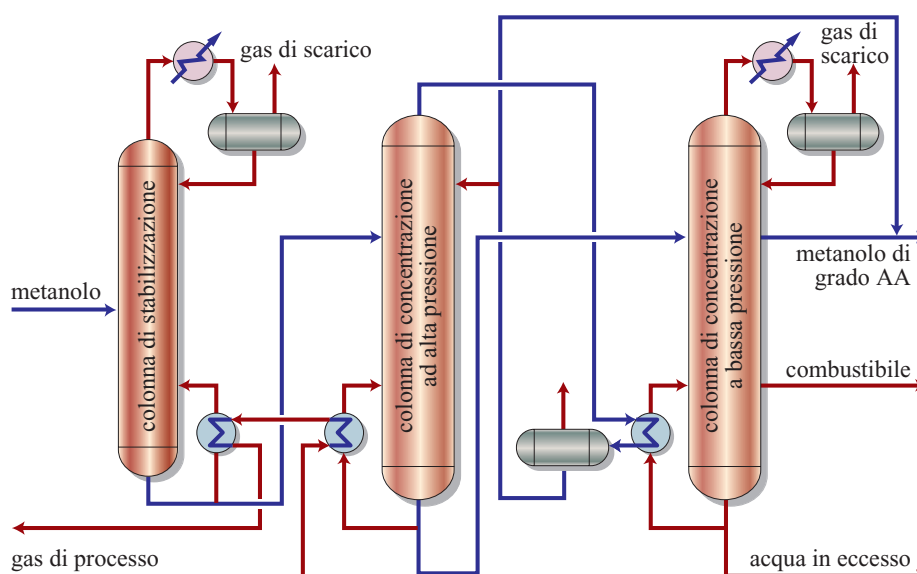
tab. 2. Principali applicazioni del DME

Uso del DME	Quota di mercato
Spray per capelli	48%
Vernici a spruzzo	6%
Insetticidi	6%
Adesivi	5%
Carica industriale	31%
Varie	4%

Se fino alla fine degli anni Settanta del 20° secolo il DME era ottenuto come sottoprodotto della tecnologia del metanolo ad alta temperatura (coproduzione di metanolo e DME), oggi il panorama produttivo è nettamente dominato dalla tecnologia di disidratazione del metanolo, mentre sta guadagnando progressivamente terreno nella letteratura di settore l'idea che potrebbero ottenersi rilevanti risparmi producendo il DME per sintesi diretta dal gas di sintesi, in impianti su larga scala.

Il DME è ottenuto per disidratazione di due molecole di metanolo, e quindi anche nella sintesi diretta il metanolo costituisce il precursore per la formazione del DME. Di conseguenza, la tecnologia per la produzione del gas di sintesi finalizzata a produrre DME è identica a quella utilizzata per produrre il metanolo.

Per la sintesi del DME, sono disponibili due schemi alternativi. In un caso il DME è prodotto in un'apposita unità di sintesi mediante disidratazione del metanolo, a sua

fig. 7. Distillazione del metanolo con due colonne di concentrazione. Diagramma di flusso semplificato.

volta prodotto in un'apposita unità di sintesi installata a monte. In alternativa, il DME può essere prodotto in un'unità di sintesi combinata, in cui la formazione di metanolo e DME è il risultato di reazioni parallele all'interno dello stesso ciclo di sintesi.

Disidratazione del metanolo

La carica per un'unità di disidratazione del metanolo è formata da metanolo grezzo prodotto in un tradizionale ciclo di sintesi del metanolo.

La carica di metanolo è fatta evaporare e inviata al reattore di sintesi, dove il metanolo è convertito in DME. La percentuale di conversione per passaggio può superare l'80%. La **fig. 8** mostra un diagramma semplificato di flusso per la produzione di DME tramite disidratazione del metanolo.

Il reattore di sintesi del DME può essere di tipo adiabatico a letto fisso, oppure un reattore a fascio tubiero, che può essere dotato di un sistema di circolazione dell'olio per la rimozione del calore di reazione. La sintesi del DME è effettuata in genere a pressioni operative comprese tra 15 e 20 bar.

Il DME è separato in una colonna di distillazione. Il prodotto di fondo è costituito dall'acqua formatasi nella reazione di disidratazione e dal metanolo non convertito. L'acqua può essere separata dal metanolo in una colonna dell'acqua di scarico e il metanolo non convertito riciclato al reattore di sintesi.

Sintesi combinata

In questo processo, le sintesi del metanolo e del DME sono effettuate in un unico ciclo di sintesi (Sørensen e Holm-Larsen, 2003). La carica del ciclo di sintesi combinata è formata da un gas di sintesi, identico a quello per la sintesi del metanolo, come si è già accennato.

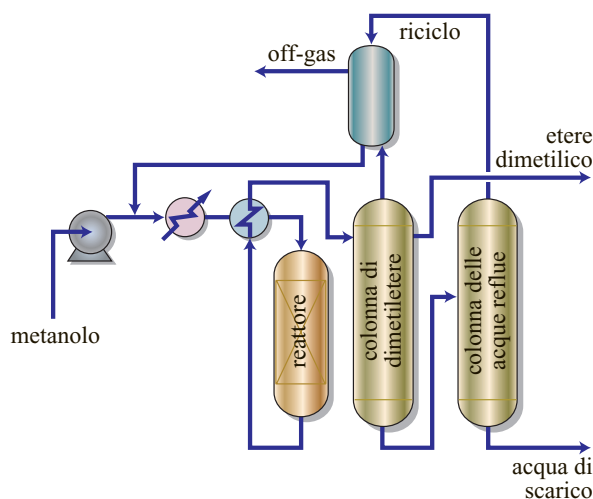



fig. 8. Produzione di DME per disidratazione di metanolo. Diagramma di flusso semplificato.

Il ciclo di sintesi combinata utilizza un catalizzatore a doppia funzione attivo sia per la sintesi del metanolo, sia per quella del DME. Il prodotto del ciclo è formato quindi da una miscela di DME, metanolo e acqua, che corrisponde all'equilibrio alle condizioni del processo selezionate per la sintesi. Per aumentare la conversione per passaggio, il ciclo di sintesi è progettato per operare ad alta pressione (intorno a 100 bar).

Per accrescere ulteriormente la conversione per passaggio, si può dotare il processo di un ciclo di refrigerazione, per raffreddare l'effluente del reattore fino a consentire il recupero di DME in fase liquida, come prodotto in uscita dal reattore. La **fig. 9** illustra uno schema semplificato del processo di sintesi combinata.

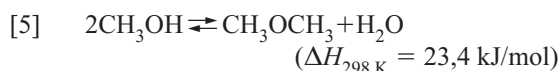
Un'altra configurazione in cui la sintesi del metanolo è combinata con quella del DME prevede di alimentare gas di sintesi a un reattore in fase slurry, dove avviene la sintesi sia di metanolo sia di DME (Ogawa *et al.*, 2004).

Catalizzatori

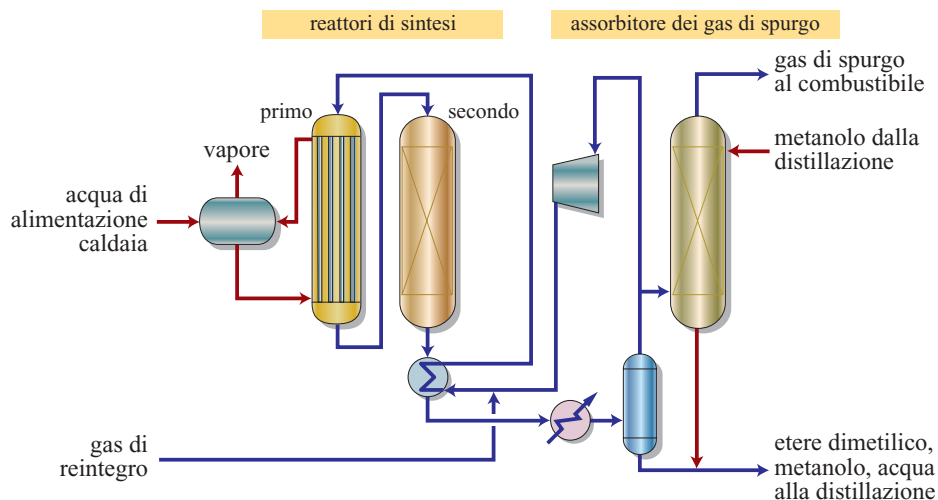
Per produrre DME, è necessaria la presenza di una funzione acida nel catalizzatore. Questa affermazione è valida sia per le tecnologie basate sulla disidratazione del metanolo, sia per le tecnologie di sintesi integrata che usano come alimentazione un gas di sintesi. Tuttavia, la forza e le caratteristiche del sito catalitico acido variano a seconda dei fornitori e delle tecnologie. I siti acidi di Brøndsted e di Lewis sono entrambi attivi, e la forza di un sito acido è regolata in modo da garantire che la tendenza alla produzione di coke non sia tale da portare a una disattivazione rapida del catalizzatore. Per le tecnologie combinate è richiesta la presenza di una seconda funzione del catalizzatore. Spesso, l'espressione 'catalizzatore bifunzionale' si riferisce a un catalizzatore dotato sia di un'attività di sintesi del metanolo da gas di sintesi, sia di una funzione di disidratazione sotto forma di una funzione acida.

Catalizzatori di disidratazione

La reazione governata dai catalizzatori di disidratazione è la seguente:

$$[5] \qquad 2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O \qquad (\Delta H_{298\,K} = 23{,}4 \text{ kJ/mol})$$

Tra i molti catalizzatori proposti, si possono citare, a titolo di esempio, cloruro di ferro, solfato di rame, cloruro di alluminio e fosfati di alluminio. I catalizzatori più diffusi nella pratica industriale sono quelli a base di ossido di alluminio o di silicati di alluminio, con o senza promotori.

Di solito la reazione è molto selettiva, con formazione di piccole quantità di sottoprodotti, quali, per esempio, idrocarburi. La caratteristica fondamentale di un buon catalizzatore è quella di avere un'acidità sufficiente ad assicurare un'elevata attività, ma non tale da favorire

fig. 9. Sintesi parallela di metanolo e DME. Diagramma di flusso semplificato.

una formazione eccessivamente rapida di coke sulla superficie catalitica.

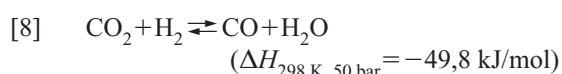
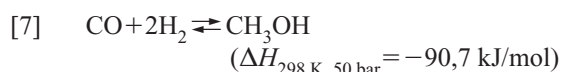
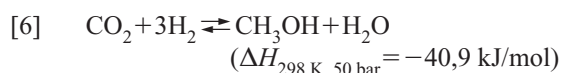
I modelli cinetici utilizzati più di frequente sono basati sul meccanismo di Langmuir-Hinshelwood; si ritiene che la reazione tra le due molecole di metanolo adsorbite costituisca lo stadio lento.

Catalizzatori utilizzati nelle tecnologie integrate

Oltre alla reazione di disidratazione [5], i catalizzatori impiegati nelle tecnologie integrate favoriscono anche le seguenti reazioni:

[6] $CO_2+3H_2 \rightleftarrows CH_3OH+H_2O$ $(\Delta H_{298\,K,\,50\,bar}=-40{,}9\text{ kJ/mol})$

[7] $CO+2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$ $(\Delta H_{298\,K,\,50\,bar}=-90{,}7\text{ kJ/mol})$

[8] $CO_2+H_2 \rightleftarrows CO+H_2O$ $(\Delta H_{298\,K,\,50\,bar}=-49{,}8\text{ kJ/mol})$

Nella variante in fase gas della tecnologia integrata, un catalizzatore basato sul tradizionale sistema di sintesi del metanolo ($Cu/Zn/Al_2O_3$) è combinato con una funzione acida, che può presentarsi sotto forma di un materiale a base di allumina con promotori o zeolite. Nella letteratura sull'argomento si fa menzione anche di materiali tipo SAPO (SilicoAluminoPhosphate).

Nella versione a letto slurry, spesso si utilizzano più catalizzatori. Essendo costituita da una sospensione di polvere di catalizzatore in un fluido appropriato, questa tecnologia facilita la miscela fisica di materiali diversi. È stata riportata la combinazione di allumina o fosfati di alluminio con un tradizionale catalizzatore per metanolo ridotto in polvere. Una vasta campagna di ricerche condotta da Air Products allo scopo di appurare la possibilità di utilizzare come catalizzatori setacci molecolari è giunta alla conclusione che non è possibile trovare un materiale dotato di prestazioni superiori a quelle della combinazione summenzionata.

10.4.3 Tecnologie per la produzione di ammoniaca

La produzione mondiale di ammoniaca ha fatto registrare nell'ultimo decennio un andamento fluttuante, con un modesto incremento del 12% dal 1990 al 2003, anno in cui ha raggiunto la punta massima di 132 milioni di tonnellate. Nello stesso periodo si sono verificati peraltro importanti cambiamenti in questo settore, a cominciare dallo spostamento della produzione dai paesi con un alto costo dell'energia (Stati Uniti ed Europa) alle aree dotate di riserve abbondanti e facilmente accessibili di gas naturale a basso costo (per esempio, il Medio Oriente e l'area caraibica). Inoltre, la capacità installata su ciascun sito di produzione, così come quella delle singole unità produttive, sono andate costantemente aumentando.

Oltre l'80% della produzione di ammoniaca è destinato alla fabbricazione di fertilizzanti, prevalentemente – in oltre il 50% dei casi – sotto forma di urea. Tra gli altri usi dell'ammoniaca si può citare la fabbricazione di esplosivi e di intermedi chimici contenenti azoto.

Un quadro completo della storia della tecnologia di produzione dell'ammoniaca dalla nascita di questa industria (1913) fino all'inizio degli anni Novanta è fornito dalla letteratura del settore (Dybkjær, 1995; Appl, 1999) dove è possibile trovare anche un esame esaustivo sulla tecnica di produzione dell'ammoniaca, il suo sviluppo nel periodo indicato e la situazione negli anni Novanta.

La materia prima effettivamente utilizzata per la produzione di ammoniaca è il gas di sintesi, una miscela 3:1 di idrogeno e azoto, dove possono essere eventualmente presenti piccole quantità di impurezze quali

metano, argon, ecc. Tuttavia, il concetto di ‘tecnologia dell’ammoniaca’ è riferito in genere al ciclo completo di trasformazione, dai materiali grezzi di partenza all’ammoniaca.

La quota di azoto contenuta nel gas di sintesi è ricavata sempre, in un modo o nell’altro, dall’aria, sia in un apposito stadio del processo, dove nella maggior parte dei casi la separazione dell’aria è effettuata per via criogenica, sia in un processo integrato in cui l’aria è utilizzata come reagente, in modo tale da consumare tutto l’ossigeno nel processo di preparazione del gas e lasciare l’azoto come costituente del gas di sintesi. Se la produzione di azoto si effettua attraverso un apposito processo di separazione dell’aria, la quota di ossigeno di quest’ultima è usata quasi sempre nel processo di produzione della quota di idrogeno del gas di sintesi. Le materie prime più comunemente utilizzate per la produzione dell’idrogeno destinato al gas di sintesi sono il gas naturale e altri idrocarburi leggeri, ma si può fare ricorso anche agli idrocarburi pesanti o a materiali solidi come lignite e carbone, o recuperare idrogeno dai gas di scarico di altri processi.

La **fig. 10** e la **fig. 11** mostrano i diagrammi a blocchi di due tipici processi completi di produzione dell’ammoniaca, da gas naturale e da cariche pesanti.

Produzione del gas di sintesi

Linee generali

Il processo di produzione del gas di sintesi può essere suddiviso negli stadi di preparazione e purificazione del gas.

Sono disponibili diverse modalità di preparazione del gas:

- dal gas naturale e da altri idrocarburi leggeri, mediante *steam reforming*, reforming autotermico catalitico (ATR) o ossidazione parziale;
- da idrocarburi pesanti o carbone, mediante ossidazione parziale o gassificazione;
- da gas di scarico ricchi di idrogeno, mediante separazione dell’idrogeno.

La produzione del gas di sintesi dell’ammoniaca dagli idrocarburi leggeri ha inizio in genere con un processo in due stadi, detti di reforming primario e secondario. Prima del processo di reforming, occorre depurare la carica di idrocarburi dai componenti che causerebbero l’avvelenamento del catalizzatore di reforming e degli altri catalizzatori a valle, come lo zolfo. La desolforazione si effettua per adsorbimento dei composti contenenti zolfo su carbonio attivo o su setacci molecolari e/o per idrogenazione catalitica dei composti organici dello zolfo e successivo adsorbimento del solfuro di idrogeno su ossido di zinco.

La carica depurata, che può andare dal gas naturale alla naphtha pesante, è mescolata con una quantità di vapore

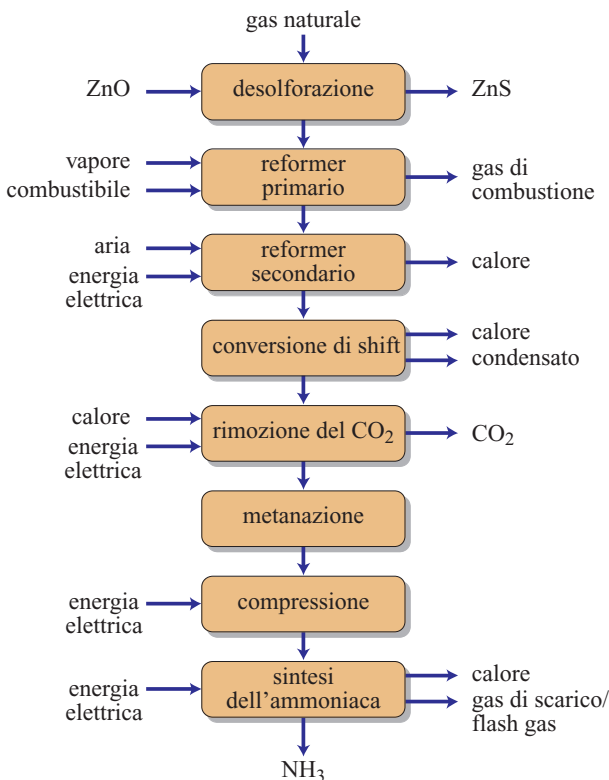



fig. 10. Produzione di ammoniaca da gas naturale. Diagramma a blocchi.

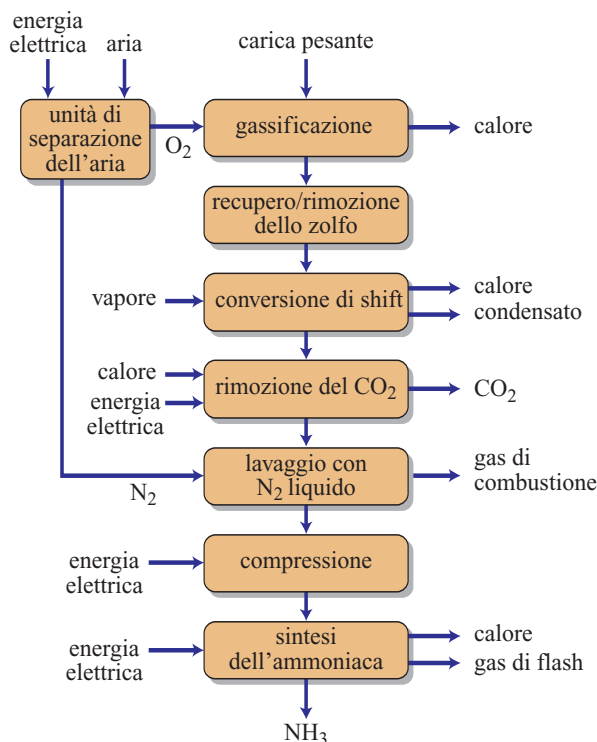



fig. 11. Produzione di ammoniaca da cariche pesanti. Diagramma a blocchi.

(espressa in genere attraverso il rapporto vapore/carbonio) determinata dalle proprietà della carica e dalle condizioni operative. Tipicamente, tale rapporto è compreso tra 2,5 e 4 moli di vapore per mole di carbonio nella carica. La miscela di vapore e idrocarburi è quindi inviata al reattore (tubolare) di reforming primario, riscaldato mediante un bruciatore, e convertita in una miscela di ossidi di carbonio, idrogeno e metano non convertito. Questa miscela è fatta reagire successivamente con aria nel reattore di reforming secondario, costituito da un recipiente adiabatico rivestito di materiale refrattario, con un miscelatore bruciatore su un letto di catalizzatore di reforming al nichel. Il reattore di reforming secondario riduce il contenuto di metano del gas e, allo stesso tempo, lo arricchisce dell'azoto necessario per raggiungere il rapporto H_2:N_2 (di solito 3:1) richiesto per il gas di sintesi finale. Le temperature di uscita dai due stadi di reforming si aggirano in genere su 750-820 °C per il reattore primario e su 950-1.025 °C per quello secondario. I moderni impianti operano a una pressione di circa 30-40 bar.

La **fig. 12** illustra lo schema delle sezioni di purificazione della carica e di reforming di un tipico impianto per la produzione di ammoniaca da gas naturale.

L'ATR rappresenta una valida alternativa ai processi combinati di reforming primario e secondario: la conversione è portata a termine in un'apparecchiatura simile a un reattore di reforming secondario, non utilizzando però aria come agente ossidante, bensì ossigeno o aria arricchita di ossigeno.

Oltre ai processi sopra descritti, la produzione del gas di sintesi può essere realizzata mediante l'ossidazione parziale non catalitica o la gassificazione di cariche idrocarburiche o solide. A differenza dei processi di reforming, che possono accettare solo cariche costituite da idrocarburi leggeri (fino alla naphtha compresa), i processi di ossidazione parziale e di gassificazione sono dotati di un'elevata flessibilità nei riguardi della carica, tanto è vero che sono stati utilizzati per la conversione di materie prime di tutti i tipi, dal gas naturale, agli idrocarburi liquidi (naphtha e olio pesante compresi), al carbone e alla lignite. Si è soliti definire 'processi di ossidazione parziale' quelli relativi al trattamento di cariche di idrocarburi liquidi o gassosi e 'processi di gassificazione' quelli che riguardano la conversione di materiali solidi.

Il gas prodotto dai processi di *steam reforming*, ossidazione parziale catalitica, ossidazione parziale o gassificazione, contiene sempre, in ogni caso, quantità significative di monossido e di biossido di carbonio. Prima di immettere il gas di sintesi nel ciclo di produzione dell'ammoniaca, occorre quindi liberarlo da tutte le specie chimiche contenenti ossigeno, che provocherebbero l'avvelenamento del catalizzatore di sintesi dell'ammoniaca. A tal fine si procede in genere alla conversione del CO (reazione di shift del gas d'acqua), seguita dalla rimozione del CO_2 e dalla purificazione finale. La **fig. 13** presenta uno schema di queste sezioni in un tipico impianto per la conversione del gas naturale.

È interessante notare che, mentre è relativamente facile separare quasi completamente il biossido di carbonio e il vapore, il primo mediante lavaggio e il secondo mediante condensazione, la rimozione di grandi quantità di monossido di carbonio è più difficoltosa. Inoltre, il monossido di carbonio rappresenta una fonte supplementare di idrogeno e la reazione di shift, oltre a ridurre il contenuto di CO a livelli molto bassi, consente al tempo stesso di aumentare la resa in idrogeno:

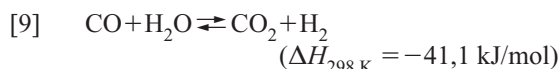
$$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2 \qquad (\Delta H_{298\,K}=-41{,}1\ \text{kJ/mol}) \tag{9}$$

La reazione di shift ha già raggiunto l'equilibrio all'uscita della sezione di reforming, sebbene ad alta temperatura.

fig. 12. Produzione di ammoniaca da gas naturale: schema generale delle sezioni di desolforazione e di reforming.

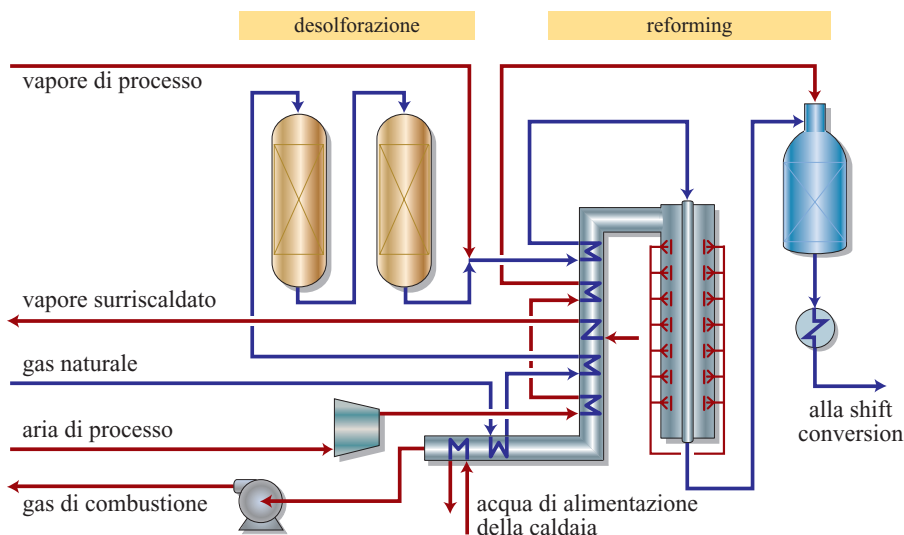
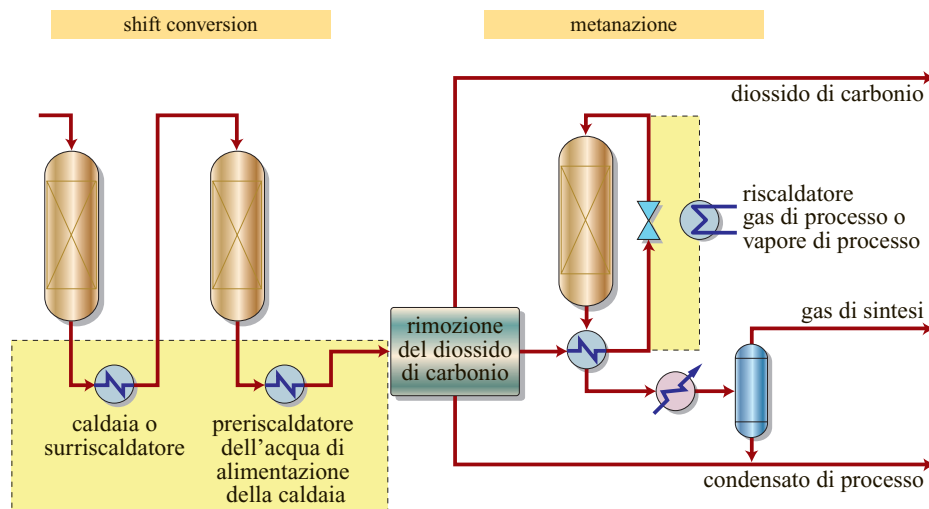



fig. 13. Produzione di ammoniaca da gas naturale: schema generale delle sezioni di conversione di shift e di depurazione.

shift conversion
metanazione
diossido di carbonio
riscaldatore gas di processo o vapore di processo
gas di sintesi
rimozione del diossido di carbonio
caldaia o surriscaldatore
preriscaldatore dell'acqua di alimentazione della caldaia
condensato di processo

Essendo una reazione esotermica, la conversione del CO può essere incrementata significativamente se l'equilibrio viene raggiunto a bassa temperatura (**fig. 14**). La reazione è favorita anche da un eccesso di vapore, mentre la pressione non ha quasi nessun effetto sull'equilibrio.

È possibile raggiungere l'equilibrio con velocità di reazione efficienti a partire da una temperatura minima di circa 200 °C. L'aumento della temperatura adiabatica ammonta a circa 7 °C per unità percentuale di CO (secco) convertito, variando a seconda della capacità termica del gas alimentato. Di conseguenza, per raggiungere alti livelli di conversione è indispensabile procedere a un'efficace rimozione del calore. La reazione viene condotta più efficacemente in più stadi utilizzando reattori adiabatici con raffreddamento intermedio, con catalizzatori studiati per operare rispettivamente ad alta o a bassa temperatura.

Reazione di shift del gas d'acqua ad alta temperatura

Le normali condizioni di entrata sono una pressione di 30-35 bar e una temperatura di 330-360 °C, una concentrazione di CO del 12-16% in volume (secco) e un rapporto tra vapore e gas secco di circa 0,5. Quando la reazione si avvicina all'equilibrio, si ottiene una concentrazione di CO nel gas in uscita del 3-3,5% in volume (secco). La conversione è accompagnata da un aumento della temperatura di ≈80 °C.

Catalizzatori

Tutti i catalizzatori utilizzati nella pratica industriale sono a base di ferro con aggiunta di cromo – in quantità non trascurabili, fino a circa il 10% in peso – con funzioni di stabilizzazione strutturale, e di piccole quantità di rame, che agisce da promotore. La presenza in alcuni catalizzatori di quantità variabili di Cr(VI) è indesiderabile, sia perché si tratta di una sostanza cancerogena, sia perché può essere fonte di problemi durante l'attivazione del catalizzatore. La fase principale del catalizzatore non ridotto è costituita da Fe_2O_3 nelle forme α (ematite) e/o γ (maghemite), contenente quantità variabili di fasi amorfe in cui il ferro è parzialmente sostituito da Cr(III). L'area superficiale del catalizzatore fresco può avvicinarsi a 100 m^2/g. I catalizzatori sono prodotti sotto forma di granuli cilindrici di varie dimensioni (di solito 6×6 o 9×6 mm).

Il cromo svolge la funzione di promotore strutturale. La magnetite, Fe_3O_4, è la fase stabile del catalizzatore in funzione; ha la struttura di uno spinello invertito, $Fe^{III}\{Fe^{II}Fe^{III}\}O_4$, in cui i siti tetraedrici del reticolo cristallino dell'ossido sono occupati solo da ferro trivalente, mentre i siti ottaedrici sono popolati da ioni bivalenti e trivalenti in uguale misura. L'elevata conduttività magnetica ed elettrica della magnetite si spiega con il rapido transfer elettronico – oltre i 120 K (Clausen *et al.*, 1976) – tra Fe(II) e Fe(III) in coordinazione ottaedrica. Dal momento che, nelle condizioni della reazione di shift ad alta temperatura, la magnetite pura andrebbe incontro a un rapido processo di sinterizzazione, l'aggiunta di cromo(III) serve a stabilizzare la struttura della magnetite, formando una soluzione solida in cui una parte del ferro è sostituita dal cromo(III). Una delle probabili spiegazioni dell'effetto inibente del cromo(III) nei riguardi della sinterizzazione risiede nella sua forte propensione per la coordinazione ottaedrica. Inoltre, il cromo rende la struttura della magnetite più stabile rispetto alla riduzione a ferro metallico (Geus, 1986).

La presenza di piccole quantità di rame, 1-2%, aumenta notevolmente l'attività catalitica. A concentrazioni più elevate, questo effetto diminuisce bruscamente (Idakiev *et al.*, 1987).

Attivazione

Nelle condizioni di reazione, la fase attiva è costituita da magnetite, Fe_3O_4, che si forma per riduzione da

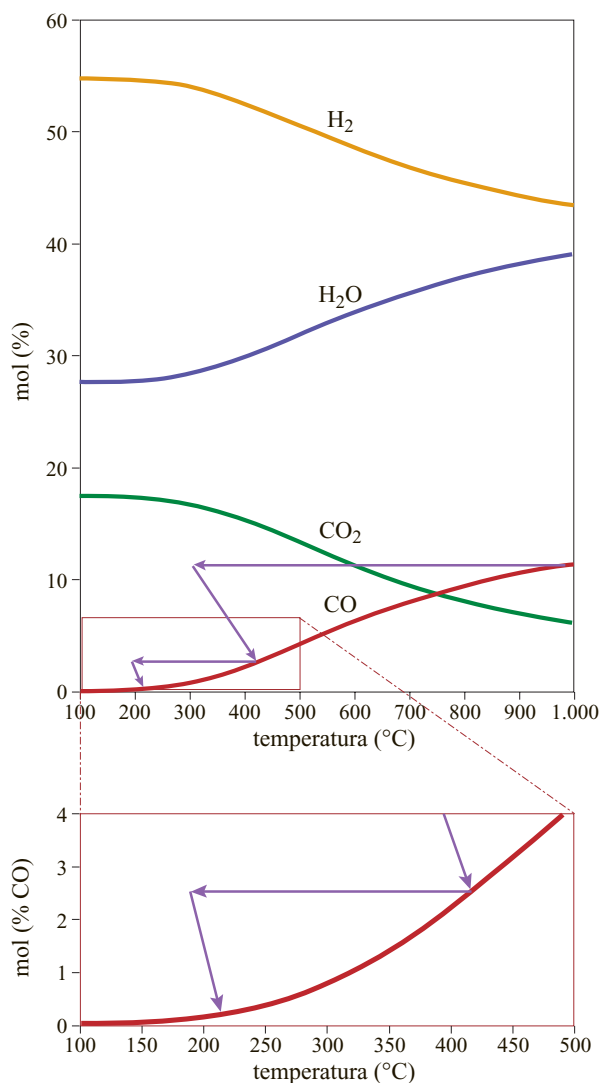
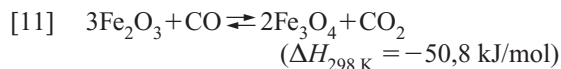
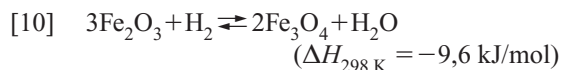



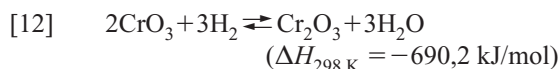
fig. 14. Andamento rispetto alla temperatura della composizione dei gas all'equilibrio nella reazione di shift. Le frecce indicano il raffreddamento dei gas di processo e gli stadi di conversione dello shift ad alta e a bassa temperatura.

Fe_2O_3. La riduzione può essere opportunamente effettuata con il gas di processo e, preferibilmente, mantenendo un alto rapporto vapore/carbonio nel reattore di reforming, allo scopo di produrre un gas di riduzione ricco in idrogeno, diminuendo così l'esotermicità della riduzione:

[10] $3Fe_2O_3 + H_2 \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + H_2O \quad (\Delta H_{298\,K} = -9,6 \text{ kJ/mol})$

[11] $3Fe_2O_3 + CO \rightleftarrows 2Fe_3O_4 + CO_2 \quad (\Delta H_{298\,K} = -50,8 \text{ kJ/mol})$

In tali condizioni, il processo di riduzione si completa piuttosto facilmente, purché il gas di processo sia adeguatamente bilanciato dal vapore per evitare l'ulteriore riduzione a ferro metallico o la formazione di carburo di ferro.

La riduzione di CuO a Cu è molto più esotermica (i rispettivi valori sono di 87 e 128 kJ/mol) ma, a causa del basso contenuto di rame, 1-2 % in peso, il suo contributo al calore totale di riduzione è modesto. Diversamente, la presenza nel catalizzatore non ridotto di cromo(VI) può risultare critica, se si tiene conto del calore di reazione:

[12] $2CrO_3 + 3H_2 \rightleftarrows Cr_2O_3 + 3H_2O \quad (\Delta H_{298\,K} = -690,2 \text{ kJ/mol})$

Quantità anche limitate di Cr(VI) aumentano notevolmente la difficoltà della riduzione, per il rischio di un innalzamento incontrollato della temperatura. Se il catalizzatore contiene invece quantità non trascurabili di solfato, è necessario effettuare un periodo di desolforazione, per assicurarsi che il solfato residuo sia completamente ridotto, prima di trasferire il gas prodotto al convertitore di shift a bassa temperatura.

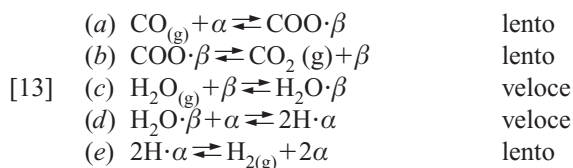
La trasformazione di fase da Fe_2O_3 a Fe_3O_4 provoca una modesta contrazione dei granuli di catalizzatore e può essere accompagnata da una significativa perdita di resistenza meccanica.

Cinetica e meccanismi

La cinetica della reazione di shift su differenti letti catalitici a base di Fe-Cr è stata oggetto di molti studi e di diverse espressioni della velocità, mentre nella letteratura sull'argomento sono stati discussi numerosi meccanismi possibili. Dopo estese ricerche, Bohlbro (1969) è giunto alla formulazione di un'espressione esponenziale della velocità, in grado di coprire un ampio spettro di temperature con un discreto grado di accuratezza, con l'aggiunta di alcune equazioni della velocità supplementari per tener conto degli effetti della pressione, della presenza di quantità diverse di H_2S nel gas di alimentazione e del contenuto alcalino del catalizzatore. Si è trovato che la reazione è quasi di primo ordine rispetto al CO, di ordine circa un mezzo rispetto a H_2O e di ordine negativo rispetto a CO_2, con un'energia di attivazione di 114 kJ/mol.

Sono stati proposti due tipi di meccanismo: uno associativo, in cui i reagenti formano un intermedio formiato sulla superficie del catalizzatore, e uno rigenerativo, che prevede stadi separati di dissociazione dell'acqua e di ossidazione del monossido di carbonio, rispettivamente. È stata raccolta una notevole quantità di prove (Rhodes *et al.*, 1995) a favore di un meccanismo rigenerativo di tipo redox, comprendente l'ossidazione di un sito catalitico da parte dell'acqua e la successiva riduzione a opera del monossido di carbonio. Il meccanismo redox è coerente con gli studi in spettroscopia Mössbauer (Dumesic e Topsøe, 1977), che dimostrano l'esistenza di un rapido trasferimento elettronico tra i siti ottaedrici Fe^{II} e Fe^{III} della struttura della magnetite. In base a

una serie di misurazioni dello scambio isotopico e di ricerche sull'adsorbimento, è stato proposto (Tinkle e Dumesic, 1987) un modello microcinetico che comprende i seguenti stadi:

$$[13] \quad \begin{array}{lll} (a) & CO_{(g)}+\alpha \rightleftarrows COO\cdot\beta & \text{lento} \\ (b) & COO\cdot\beta \rightleftarrows CO_2\,(g)+\beta & \text{lento} \\ (c) & H_2O_{(g)}+\beta \rightleftarrows H_2O\cdot\beta & \text{veloce} \\ (d) & H_2O\cdot\beta+\alpha \rightleftarrows 2H\cdot\alpha & \text{veloce} \\ (e) & 2H\cdot\alpha \rightleftarrows H_{2(g)}+2\alpha & \text{lento} \end{array}$$

Nello schema, α rappresenta i siti con ossigeno in coppia al metallo (O—M—O) e β indica un sito con una lacuna di ossigeno (—M—O). Per adsorbimento su un sito con ossigeno in coppia, $\alpha\cdot$, CO forma una specie carbonato bidentata, $COO\cdot\beta$ [13*a*], e viene desorbito come CO_2 lasciando una lacuna di ossigeno [13*b*]. Entrambe le reazioni sono lente. L'acqua viene adsorbita sui siti con lacuna di ossigeno [13*c*] e reagisce con un sito con ossigeno in coppia, formando due atomi di H adsorbiti [13*d*], che in seguito si combinano con una reazione lenta e sono desorbiti come idrogeno molecolare [13*e*]. La reazione netta diventa così $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$.

Keiski e collaboratori hanno proposto un meccanismo simile, basandosi su una serie di studi cinetici in condizioni stazionarie e transitorie (Keiski *et al.*, 1996) e hanno formulato un'espressione della velocità coerente con il meccanismo appena descritto:

$$[14] \quad r=k_0 e^{-\frac{E}{RT}} c_{CO}^{1,1}\, c_{H_2O}^{0,53}\, (1-\beta) \text{ mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$$

dove $k_0=26{,}1$, $E=95{,}0$ kJ/mol e β indica K_{reale}/K_{eq}.

Studi cinetici condotti su singoli granuli di catalizzatore (Chinchen *et al*., 1984a), hanno permesso di concludere che la velocità viene limitata dalla diffusione sopra 350 °C per i granuli da 5,4×3,6 mm e sopra 370 °C per quelli da 8,5×11 mm, con una diminuzione dell'energia di attivazione osservata da 121 a 60-65 kJ/mol nell'intervallo da 310 a 450 °C. La diminuzione della velocità di reazione in presenza di un aumento della pressione, osservata nei catalizzatori in granuli, è spiegata in modo soddisfacente dagli effetti diffusivi dei pori (Ruthven, 1969).

Sono stati pubblicati pochi studi approfonditi sulla cinetica dei catalizzatori con promotori di rame. Rhodes e collaboratori (Rhodes *et al.,* 2002), dopo aver studiato gli effetti di diversi promotori sui catalizzatori Fe-Cr, riferiscono che l'incorporazione del 2% in peso di Cu permette di ridurre l'energia di attivazione da 112 a 81 kJ/mol.

Avvelenamento e disattivazione

L'attività di un catalizzatore tende a ridursi nelle condizioni operative, a causa in primo luogo della perdita di superficie attiva dovuta alla sinterizzazione. Dalle indagini condotte sulla disattivazione di un catalizzatore industriale (Chinchen *et al.*, 1984b; Keiski e Salmi, 1992) risulta che il processo di sinterizzazione si svolge in due fasi distinte: un rapido decadimento iniziale della durata di qualche centinaio di ore, nel corso del quale il catalizzatore perde gran parte della sua microporosità, seguito da un lento processo di sinterizzazione, che porta infine alla creazione di macropori dell'ordine di grandezza di 100-200 nm. La perdita di porosità complessiva è trascurabile.

I catalizzatori per la reazione di shift ad alta temperatura non sono particolarmente sensibili all'avvelenamento da zolfo e possono essere persino utilizzati in forma completamente solforata, a costo di una riduzione dell'attività (Bohlbro, 1969; Rhodes *et al.*, 1995). Inoltre, poiché la solforazione è reversibile, la disattivazione non è permanente. Bohlbro ha formulato diverse equazioni cinetiche modificate della velocità per altrettanti livelli di H_2S (Bohlbro, 1969). Il cloro riduce l'attività, ma anche questa forma di avvelenamento è, almeno in una certa misura, reversibile (Christov e Ljubenov, 1999). Il deposito di piccole quantità di silice può danneggiare le proprietà di diffusione nei granuli di catalizzatore, ricoprendone la superficie.

I catalizzatori di shift ad alta temperatura, pur mostrando una discreta resistenza ai veleni tradizionali, si disattivano rapidamente quando vengono utilizzati con un basso rapporto vapore/carbonio, che promuove la formazione di carburi di ferro (Nielsen e Hansen, 1982). Questi fungono da catalizzatore per la formazione di sottoprodotti idrocarburici, oltre ad alcoli e acidi. La formazione di carburi indebolisce inoltre il catalizzatore, con il rischio di un incremento della caduta di pressione. I cambiamenti di fase sono reversibili, ma la reazione inversa è lenta. L'introduzione di catalizzatori con promotori di rame rallenta la tendenza alla formazione di sottoprodotti (Kitchen *et al.*, 1989; Carstensen *et al.*, 1990).

Reazione di shift del gas d'acqua a bassa temperatura

Lo scopo del processo di shift a bassa temperatura è quello di ridurre al minimo il livello di monossido di carbonio, per aumentare al massimo la resa in idrogeno e, soprattutto, evitare un'eccessiva perdita di idrogeno nello stadio di metanazione, nel quale vengono consumate tre moli di idrogeno per ogni mole di CO convertito in metano. Inoltre, essendo un inerte nella sintesi dell'ammoniaca, il metano riduce le pressioni parziali di H_2 e N_2 e deve perciò essere spurgato dal ciclo reattivo per evitarne l'accumulo.

La conversione del CO è favorita in condizioni di bassa temperatura e di alta pressione parziale del vapore. In pratica, l'attività del catalizzatore e il punto di rugiada del gas di alimentazione definiscono la temperatura di ingresso minima e il rapporto vapore/gas

secco accettabile. In genere la reazione è condotta a 190-220 °C con un gas contenente una percentuale di CO compresa tra 2,5 e 3,5% in volume (secco) e un rapporto vapore/gas secco di circa 0,3-0,4, raggiungendo concentrazioni di CO in uscita comprese tra 0,2 e 0,3% in volume (secco).

Catalizzatori

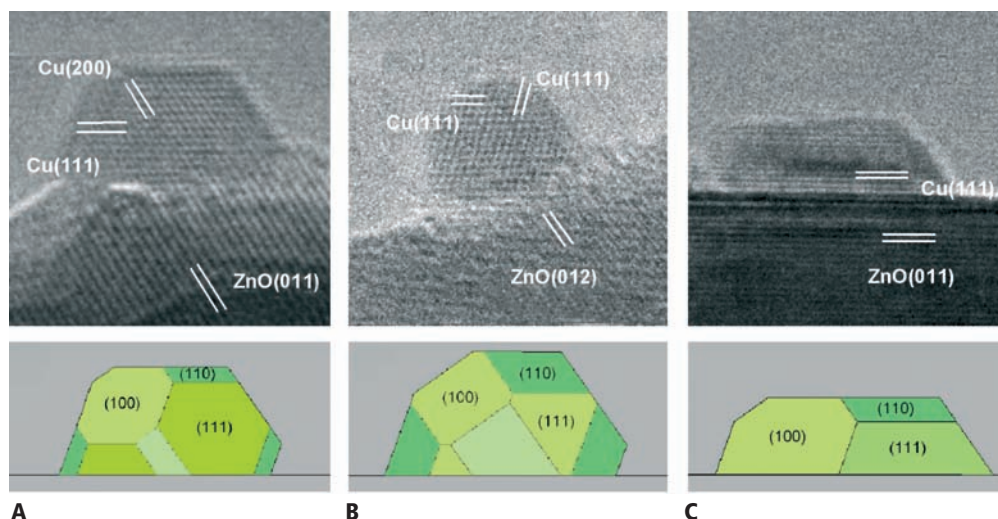
I catalizzatori industriali per la reazione di shift a bassa temperatura sono costituiti principalmente da ossido di rame(II), CuO (40-60%), ossido di zinco, ZnO (20-30%) e allumina, Al_2O_3 (per il resto), ottenuti per precipitazione sotto forma di idrossidi o carbonati. Nel catalizzatore attivato, la fase attiva è costituita dal rame metallico che promuove sia la sintesi del metanolo, sia la reazione di shift. Resta da stabilire quale sia esattamente il ruolo dell'ossido di zinco, anche se quasi tutti riconoscono l'importanza della presenza di zinco nel precursore del catalizzatore per promuovere la formazione di piccoli cristalliti di rame. Al_2O_3 non contribuisce all'attività catalitica e può essere più propriamente definito come uno stabilizzante strutturale. Sono emerse opinioni divergenti riguardo alla natura delle specie di rame attivo. Come hanno dimostrato in modo inequivocabile le ricerche effettuate, nelle condizioni di sintesi del metanolo il Cu è presente esclusivamente sotto forma di particelle di Cu metallico (Clausen *et al.*, 1986; Clausen e Topsøe, 1991; Grundwaldt *et al.*, 2000), e i dati accumulati finora sembrano indicare un ruolo analogo per il rame metallico anche nelle condizioni della reazione di shift. Inoltre, i modelli microcinetici per la sintesi del metanolo e la reazione di shift, formulati sulla base dei dati relativi a un singolo cristallo di Cu, si sono dimostrati in grado di fornire un'adeguata descrizione delle velocità di reazione misurate (Ovesen *et al.*, 1996; Yoshihara e Campbell, 1996; Ovesen *et al.*, 1997). È stata riportata l'esistenza di correlazioni lineari tra l'area superficiale specifica del Cu e l'attività catalitica (Hadden *et al.*, 1995). I catalizzatori sono piuttosto complessi dal punto di vista strutturale, perché il sistema Cu/ZnO è estremamente sensibile alle variazioni della composizione della fase gassosa ed è stato dimostrato che la forma dei nanoaggregati (nanocluster) di rame su un supporto di ZnO si modifica dinamicamente in risposta ai cambiamenti dell'ambiente gassoso (Clausen *et al.*, 1994; Grundwaldt *et al.*, 2000; Hansen *et al.*, 2002), come dimostrano le osservazione effettuate *in situ* mediante EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) e microscopio elettronico a trasmissione (**fig. 15**). A causa di questa complessità strutturale, l'attività e la stabilità di un catalizzatore sono strettamente legate alla sua formulazione e alle caratteristiche del processo di fabbricazione.

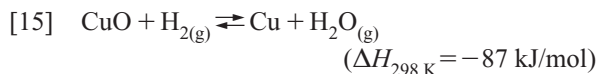
La presenza di piccole quantità di alcali, potassio o cesio inibisce la formazione di metanolo (Carstensen e Hammershøi, 1998) ed è stato menzionato che abbia un certo effetto promotore (Campbell e Koel, 1987).

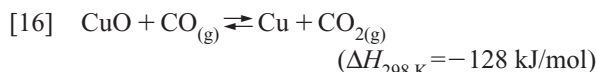
I catalizzatori sono prodotti sotto forma di granuli di 4-6×3-4 mm. Queste piccole dimensioni rappresentano un compromesso tra la necessità di minimizzare il limite dovuto alla diffusione porosa e quella di evitare un'eccessiva perdita di carico. La porosità supera in genere il 60% e il diametro medio dei pori è inferiore a 100 nm.

Attivazione

A causa dell'alto contenuto di ossido di rame, l'attivazione dei catalizzatori di shift a bassa temperatura rappresenta un passaggio critico e una corretta procedura di avvio è perciò essenziale per raggiungere ottimali prestazioni e durata del catalizzatore. La procedura standard di attivazione dei catalizzatori al Cu prevede la loro riduzione in idrogeno puro o in gas di processo diluito con azoto all'incirca a condizioni di pressione ambiente. Il catalizzatore è riscaldato lentamente da 150 a 220 °C

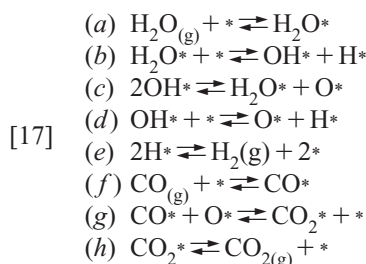
fig. 15. Immagini TEM *in situ* di un catalizzatore Cu/ZnO in diversi ambienti gassosi a 220 °C e corrispondente costruzione di Wulff per i nanocristalli di Cu (A, 1,5 mbar, H_2; B, 1,5 mbar, H_2:H_2O = 3:1; C, 5 mbar, 95% H_2, 5% CO) (Hansen *et al.*, 2002).

con circolazione del gas di riduzione. Occorre assicurarsi che la concentrazione di riducente non superi il livello (1-2%) oltre il quale si produrrebbe un aumento eccessivo della temperatura causato dalla esotermicità della riduzione dell'ossido di rame:

$$[15] \quad CuO + H_{2(g)} \rightleftharpoons Cu + H_2O_{(g)} \qquad (\Delta H_{298\,K} = -87 \text{ kJ/mol})$$

Il vapore è condensato dal ciclo per raffreddamento del gas in uscita. Il consumo di idrogeno ammonta a 150-200 Nm^3 per m^3 di catalizzatore. La riduzione con CO è più esotermica, ma non produce vapore:

$$[16] \quad CuO + CO_{(g)} \rightleftharpoons Cu + CO_{2(g)} \qquad (\Delta H_{298\,K} = -128 \text{ kJ/mol})$$

Tuttavia, se si utilizzano gas contenenti CO, sarà necessario eliminare una parte del gas di riciclo per impedire l'accumulo di CO_2 nel ciclo. Inoltre, poiché il CO_2 può causare, a bassa temperatura, la formazione di carbonato di zinco, è preferibile utilizzare come riducente idrogeno puro. Come hanno dimostrato alcuni recenti studi, la scelta del riducente influisce sulla morfologia dei cristalliti di Cu risultanti (Sakakini *et al.*, 2000; Wilmer e Hinrichsen, 2002). Dato l'elevato contenuto di ossido di rame, la riduzione causa una significativa diminuzione del volume del granulo, con conseguente assestamento del letto catalitico e notevole perdita di resistenza meccanica.

Cinetica e meccanismo

Come nel caso della reazione di shift ad alta temperatura, nella letteratura specialistica sono stati discussi diversi meccanismi di tipo associativo o rigenerativo. È stato inoltre formulato un modello microcinetico della reazione di shift a bassa temperatura, sulla base dei parametri cinetici e termodinamici stabiliti in seguito a ricerche sulle reazioni elementari sul singolo cristallo di rame (Ovesen *et al.*, 1992). Come nella reazione ad alta temperatura, è stato proposto un meccanismo di tipo redox rigenerativo, in cui il monossido di carbonio adsorbito reagisce con gli atomi di ossigeno adsorbiti provenienti dalla dissociazione dell'acqua, con la formazione di biossido di carbonio e idrogeno molecolare:

$$[17] \quad \begin{aligned}
&(a)\ H_2O_{(g)} + * \rightleftharpoons H_2O*\\
&(b)\ H_2O* + * \rightleftharpoons OH* + H*\\
&(c)\ 2OH* \rightleftharpoons H_2O* + O*\\
&(d)\ OH* + * \rightleftharpoons O* + H*\\
&(e)\ 2H* \rightleftharpoons H_2(g) + 2*\\
&(f)\ CO_{(g)} + * \rightleftharpoons CO*\\
&(g)\ CO* + O* \rightleftharpoons CO_2* + *\\
&(h)\ CO_2* \rightleftharpoons CO_{2(g)} + *
\end{aligned}$$

Da questi studi si conclude che, nelle condizioni industriali di conduzione della reazione di shift, lo stadio lento è l'ossidazione del monossido di carbonio [17*g*], mentre a basse concentrazioni di vapore lo stadio lento diviene la dissociazione dell'acqua [17*b*] e le altre reazioni elementari sono in equilibrio. La specie superficiale più abbondante è il formiato, *HCOO, che però non agisce da intermedio attivo nella reazione complessiva di shift (mentre ha un ruolo fondamentale nella sintesi del metanolo). Il modello microcinetico riproduce le variazioni cinetiche osservate con un margine di errore di due, da cui si deduce che i parametri determinati dalla cinetica e dalla termodinamica degli stadi elementari forniscono un'interpretazione attendibile della cinetica complessiva. Estendendo il modello microcinetico ai metalli di transizione in generale, e applicando le energie di chemisorbimento delle singole specie, si è riusciti a descrivere la velocità di reazione utilizzando come unici parametri la variazione delle energie di legame dell'ossigeno atomico e del monossido di carbonio (Schumacher *et al.*, 2005).

Nelle condizioni applicate normalmente nelle operazioni industriali, è possibile calcolare con un buon grado di approssimazione le velocità di reazione usando un'espressione esponenziale con ordini di reazione di 1, 1,5, −0,7 e −0,7 rispettivamente per CO, H_2O, CO_2 e H_2, e con un'energia di attivazione di 78,2 kJ/mol (Ovesen *et al.*, 1996).

Avvelenamento e disattivazione

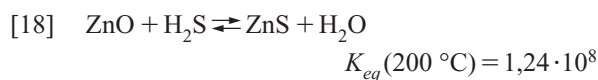
La disattivazione osservata nella pratica industriale può avere origine chimica, meccanica e termica (Bartholomew, 2001). Questi differenti meccanismi di disattivazione sono tuttavia reciprocamente dipendenti: la resistenza meccanica è influenzata dall'avvelenamento e dalla sinterizzazione termica, la sinterizzazione è influenzata dalla presenza di veleni e dai cambiamenti di fase nel catalizzatore, ecc. Sul piano descrittivo, la questione è meno complessa, dato che è noto che l'avvelenamento da zolfo e la perdita di area superficiale del Cu accessibile sono i fattori determinanti della disattivazione del catalizzatore. Tuttavia, il crescente grado di purezza dei gas di processo e l'introduzione di letti di guardia hanno accresciuto la consapevolezza dei rischi di disattivazione termica, riducendo il timore dei veleni.

L'origine della disattivazione termica è stata individuata principalmente nella perdita di area superficiale del rame causata dalla sinterizzazione dei cristalliti di Cu (Twigg e Spencer, 2003). L'effetto benefico dell'allumina Al_2O_3 nei catalizzatori a base di rame è stato attribuito a un effetto meccanico di distanziamento, grazie al quale Al_2O_3 (e ZnO) impediscono i processi di sinterizzazione, mantenendo fisicamente separate tra loro le particelle di rame (Andrew, 1981; Słoczyński, 1994; Kurtz *et al.*, 2003). La composizione chimica e il metodo di preparazione, così come la procedura di attivazione, hanno un influsso determinante sulla resistenza alla sinterizzazione termica. Inoltre la velocità di sinterizzazione

è fortemente dipendente dalla composizione della fase gassosa; in particolare, un'alta pressione parziale di vapore accelera la sinterizzazione di Cu e provoca un'accelerazione della crescita dei cristalliti di ZnO. I processi di sinterizzazione sono accompagnati da una perdita di resistenza meccanica quale prevedibile effetto della crescita dei cristalli.

I catalizzatori $Cu/ZnO/Al_2O_3$ sono molto più sensibili all'avvelenamento dei catalizzatori di shift ad alta temperatura. I veleni più comuni sono i composti dello zolfo e del cloro e la silice. Tutti i componenti sono presenti in diverse quantità nel gas naturale, nell'acqua e nell'aria, e spesso la loro abbondanza relativa varia da una località all'altra. Inoltre, dato che molti catalizzatori di shift ad alta temperatura contengono piccole quantità di solfato e di cloruro, e che questi composti costituiscono veleni parzialmente reversibili per tali catalizzatori, spesso si verificano perdite limitate di questi veleni verso il letto del catalizzatore di shift a bassa temperatura.

La causa più frequente di avvelenamento è lo zolfo, che provoca la disattivazione del catalizzatore per solforazione della superficie del rame. La perdita di attività è definitiva e si manifesta con lo sviluppo di una 'zona morta' che si estende gradualmente lungo il letto catalitico (Rostrup-Nielsen *et al.*, 1993). Con il progredire dell'avvelenamento, per mantenere il livello di conversione è necessario aumentare la temperatura. Questo, a sua volta, accelera il processo di invecchiamento termico, fino al punto in cui la riduzione della fase attiva non consente più di effettuare un'adeguata conversione del CO, rendendo necessaria la sostituzione del catalizzatore. Se i livelli di zolfo nel gas di alimentazione superano le 5-10 ppb, la presenza di ossido di zinco libero nel catalizzatore costituisce un'eccellente barriera contro lo zolfo, a causa dell'equilibrio favorevole alla formazione di ZnS (in molti impianti, compresi quelli per la produzione di ammoniaca, si utilizza ZnO puro per la purificazione del gas naturale in ingresso all'impianto):

$$[18] \quad ZnO + H_2S \rightleftharpoons ZnS + H_2O \qquad K_{eq}(200\ °C) = 1{,}24 \cdot 10^8$$

A un'area superficiale più ampia, ossia formata da cristalliti di ZnO più piccoli, corrispondono una maggiore efficienza di assorbimento e un abbattimento più rapido della concentrazione di zolfo. Così, nelle usuali condizioni di processo, la concentrazione di equilibrio di H_2S rispetto a ZnO è di appena 5-10 ppb. Sebbene tale livello sia ben al di sotto di quello richiesto dalla termodinamica per la solforazione massiva del rame, è tuttavia sufficiente ad avvelenare la parte più reattiva della superficie (**fig. 16**). Oltre a bloccare i siti attivi, lo zolfo favorisce la sinterizzazione del rame (Twigg e Spencer, 2001) e i calcoli *ab initio* indicano l'esistenza di aggregati di Cu_3S_3 dotati di elevata stabilità e mobilità su una superficie di Cu (111) (Feibelmann, 2000).

Il cloruro aumenta notevolmente la mobilità sia del rame sia dello zinco, accelerando la crescita dei cristalli. Si pensa che intervenga un meccanismo di trasporto basato sulla formazione di cloruri con un basso punto di fusione. I catalizzatori a base di Cu-Zn-Cr hanno una resistenza al cloro molto più alta di quelli a base di Cu-Zn-Al e possono essere usati efficacemente come strati protettivi, contribuendo anche in qualche misura alla conversione.

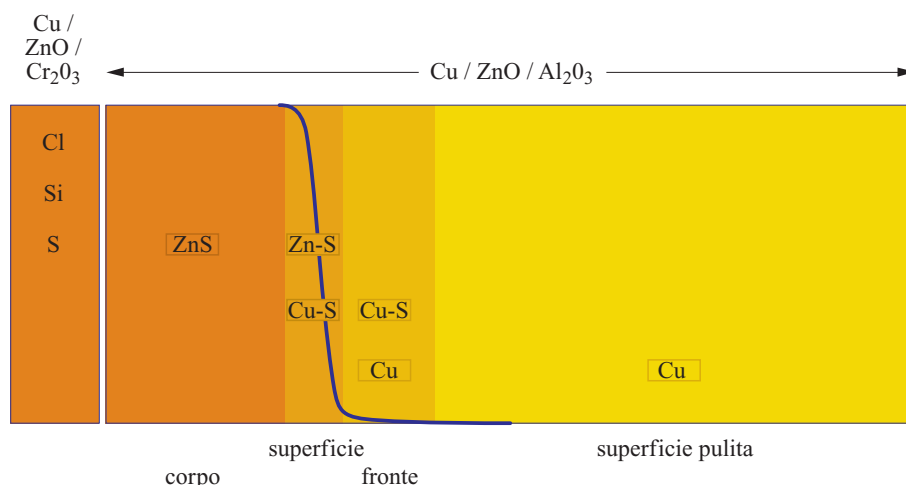
Un altro ben noto veleno è la silice, che può avere origine dagli strati refrattari e inerti. La silice è un cosiddetto 'veleno turapori' perché, reagendo con lo ZnO in eccesso in superficie, forma silicati di zinco che bloccano fisicamente i pori. Infine, ferro e nichel dalle parti interne del reattore possono venir trasportati sotto forma di carbonili metallici e depositarsi sul catalizzatore.

La durata dei catalizzatori dipende principalmente dalla purezza del gas di alimentazione e dall'efficacia dei letti di guardia. Se una durata operativa di 3-6 anni rientra nella norma, con l'installazione di mezzi di protezione separati e la frequente sostituzione dei letti di guardia è possibile estendere notevolmente la vita operativa del catalizzatore.

Rimozione del gas acido

Negli impianti dove si effettua lo *steam reforming* di idrocarburi leggeri, il gas prodotto dalla conversione di shift contiene circa il 18% in volume (su base secca) di biossido di carbonio. Il gas prodotto dall'ossidazione parziale di idrocarburi pesanti o dalla gassificazione di cariche solide presenta concentrazioni di biossido di carbonio ancora più elevate e può contenere quantità anche significative di solfuro di idrogeno, a seconda del contenuto di zolfo della carica e del tipo di tecnologia di conversione utilizzata. In ogni caso, è necessario rimuovere tutti i composti dello zolfo e tutti gli ossidi di carbonio dal gas prima di utilizzarlo per la sintesi dell'ammoniaca. In pratica, tutti i composti dello zolfo (se presenti) e il grosso del biossido di carbonio sono separati nelle cosiddette unità di rimozione del gas acido, o anche di rimozione del biossido di carbonio, che effettuano l'assorbimento dei gas acidi in un appropriato solvente. L'assorbimento, che può essere di natura fisica o chimica, ha luogo alla pressione del gas di sintesi, in un recipiente di assorbimento a piatti o a riempimento, mentre la rigenerazione della soluzione arricchita è effettuata in un secondo recipiente a pressione ridotta mediante stripping e/o riscaldamento (reboiling). A seconda delle proprietà del solvente e delle condizioni operative, si può ottenere il rilascio di una parte del biossido di carbonio dal solvente mediante riduzione della pressione (flashing).

La concentrazione di biossido di carbonio nel gas trattato è stabilita in base al tipo di processi utilizzati a valle per rimuoverne la quota rimanente. Se si usa la

fig. 16. Modello di avvelenamento nello shift a bassa temperatura, letto di guardia in Cu-ZnO-Cr_2O_3 e profilo dello zolfo nel letto catalitico.

purificazione criogenica del gas, sono necessarie concentrazioni residue molto basse (molto spesso, le ultime tracce vengono rimosse per adsorbimento su setacci molecolari). Se il gas è purificato con un processo di metanazione, livelli di 500-1.000 ppm in volume di biossido di carbonio rientrano nella norma.

Nei nuovi impianti di produzione di ammoniaca da gas naturale, si utilizza generalmente o un processo a base di carbonato di potassio caldo attivato con dietanolammina (Benfield) o glicina (Giammarco-Vetrocoke), oppure una soluzione di metildietanolammina attivata (BASF). Per una descrizione più dettagliata delle attuali tecnologie di rimozione del biossido di carbonio, si rimanda alla bibliografia (*By no means* […], 2001; Nair, 2003).

Purificazione finale

Dopo la rimozione del grosso del monossido di carbonio nella sezione di shift e del biossido di carbonio in quella di rimozione del gas acido, il gas di sintesi contiene ancora in genere lo 0,2-0,5% in volume di monossido di carbonio e lo 0,01-0,2% in volume di biossido di carbonio, che devono essere entrambi rimossi quantitativamente, insieme all'acqua eventualmente presente, ossia fino a livelli di poche ppm, prima dell'introduzione del gas nel reattore di sintesi, dato che tutti i composti contenenti ossigeno avvelenano i catalizzatori di sintesi dell'ammoniaca.

Purificazione criogenica

La purificazione criogenica del gas di sintesi per la produzione di ammoniaca è utilizzata principalmente negli impianti basati sull'ossidazione parziale degli idrocarburi pesanti o sulla gassificazione del carbone. In alcuni casi, negli impianti basati sul gas naturale, viene installata per la purificazione finale una speciale unità, chiamata 'depuratore' (Grotz, 1995). Nel depuratore, che si trova a valle delle unità di rimozione del gas acido e di metanazione, il gas di sintesi viene parzialmente condensato per rimuovere l'azoto in eccesso, introdotto nell'unità di reforming secondario, e parte degli inerti (metano, argon).

Negli impianti dove il gas di sintesi è prodotto per ossidazione parziale o gassificazione con ossigeno, il processo di purificazione finale è effettuato molto spesso in una colonna di lavaggio con azoto liquido (*nitrogen wash*) installata a valle dell'unità di rimozione del gas acido. È necessario rimuovere ogni traccia di biossido di carbonio, acqua e altre impurezze che congelando potrebbero incrostare le superfici dello scambiatore termico.

Il necessario pretrattamento del gas è effettuato di solito per adsorbimento delle impurezze su setacci molecolari e carbone attivo. Dopo questo trattamento, il gas è dapprima raffreddato per scambio termico con il gas freddo purificato, e poi ulteriormente refrigerato per espansione del gas e dell'azoto o per aggiunta di azoto liquido, fino a una temperatura vicina a −190 °C, alla quale si verifica una condensazione parziale del monossido di carbonio e del metano. Il gas è posto quindi a contatto in controcorrente con azoto liquido nella colonna di lavaggio. Il gas in uscita dalla testa della colonna è idrogeno con circa il 10% in volume di azoto e scarse tracce (circa 100 ppm) di argon e di metano.

Aggiungendo l'azoto necessario per riportare a 3 il rapporto idrogeno/azoto, si ottiene un eccellente gas di alimentazione per un ciclo di sintesi del tipo detto *inert free* (privo di inerti).

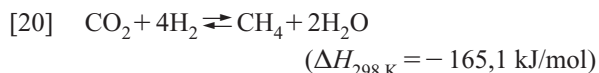
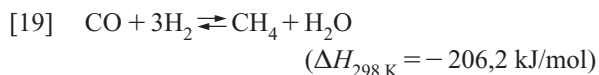
L'azoto impiegato nella colonna di lavaggio proviene di solito dall'impianto di separazione dell'aria, dove si produce ossigeno per i processi di gassificazione o di ossidazione parziale. L'azoto deve possedere un alto grado di purezza e un contenuto di ossigeno inferiore a 10 ppm.

Metanazione

Il processo di gran lunga più utilizzato per la rimozione delle ultime tracce di monossido e di biossido di

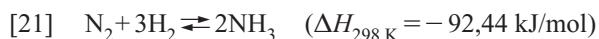
carbonio dal gas di sintesi dell'ammoniaca è quello di metanazione, che consente di portare a eliminazione (ossia a meno di 10 ppm) gli ossidi di carbonio, facendoli reagire a 250-350 °C su un catalizzatore al nichel.

[19] $CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$ $(\Delta H_{298\ K} = -206,2\ kJ/mol)$

[20] $CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O$ $(\Delta H_{298\ K} = -165,1\ kJ/mol)$

Il processo è semplice, affidabile ed economico, in termini di investimento iniziale e di costi operativi, anche tenendo conto della perdita di idrogeno causata dalle reazioni di metanazione. Il gas prodotto da un'unità di metanazione contiene sempre una certa quantità di acqua (quella che può provenire dalla sezione di rimozione del biossido di carbonio e quella formata in ogni caso dalle reazioni di metanazione), che occorre rimuovere prima che esso raggiunga il catalizzatore di sintesi dell'ammoniaca. È possibile disidratare il gas per adsorbimento su setacci molecolari, dopo di che il gas può essere alimentato al ciclo di sintesi immediatamente a monte del convertitore, oppure per co-condensazione e lavaggio con ammoniaca. Quest'ultimo metodo è utilizzato in molti impianti per la produzione di ammoniaca, dove il gas è aggiunto al ciclo di sintesi prima della separazione dell'ammoniaca prodotta.

Sintesi dell'ammoniaca

La formazione di ammoniaca da idrogeno e azoto è una reazione esotermica:

[21] $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ $(\Delta H_{298\ K} = -92,44\ kJ/mol)$

La reazione è reversibile e, in tutte le condizioni praticabili, è sempre limitata all'equilibrio. Di conseguenza, per raggiungere alti livelli di conversione è necessario effettuare il riciclo dei reagenti. A causa dell'esotermicità e del ΔV negativo, la reazione è favorita da condizioni di bassa temperatura e di alta pressione (**fig. 17**) e viene condotta, nella pratica industriale, a una pressione di 140-220 bar e a una temperatura di 400-450 °C per ottenere una conversione per passaggio dei reagenti del 25-35%, a seconda delle caratteristiche e della configurazione del reattore.

Catalizzatori

I tradizionali catalizzatori industriali per la sintesi dell'ammoniaca sono ancora sostanzialmente uguali a quelli sviluppati in origine da Mittasch e dai suoi collaboratori (Mittasch, 1950). Vengono preparati per fusione di minerale di ferro modificato con vari promotori, in prevalenza potassio, calcio e alluminio, che possono essere aggiunti al fuso sotto forma di ossidi, idrossidi, carbonati o nitrati.

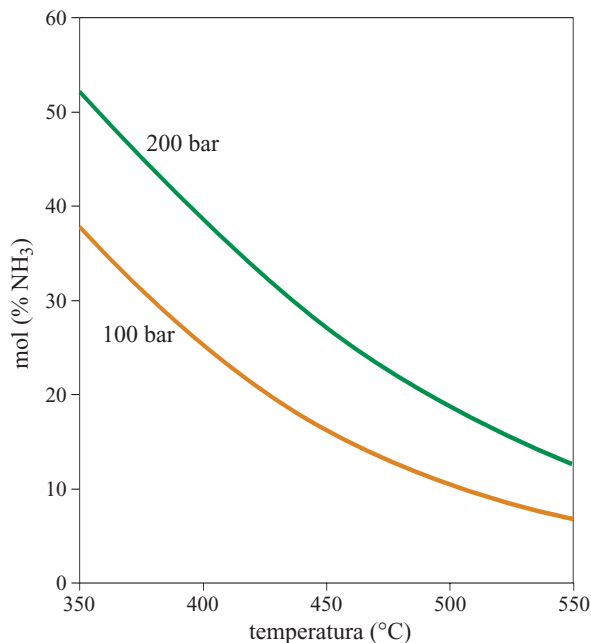



fig. 17. Concentrazione all'equilibrio di ammoniaca in H_2:N_2 = 3:1.

Il prodotto fuso è frantumato e setacciato per ottenere particelle delle dimensioni desiderate, di solito granuli irregolari di 1,5-3 mm. Le dimensioni ridotte sono necessarie per ridurre al minimo i limiti diffusivi. Il catalizzatore è commercializzato sia come ottenuto all'origine, in forma non ridotta, sia allo stato metallico, già ridotto. In quest'ultima forma, il catalizzatore deve essere passivato mediante ossidazione controllata della superficie ferrosa, allo scopo di garantire la sicurezza delle operazioni con esposizione all'aria.

Il catalizzatore non composto consiste in cristalli di magnetite, Fe_3O_4 (struttura a spinello inverso, confrontabile con la forma attivata del catalizzatore di shift ad alta temperatura), non esattamente stechiometrica, contenente piccole quantità di wüstite, FeO, o, a volte, di ematite, Fe_2O_3, a seconda dello specifico metodo di preparazione. Parte del ferro è sostituita da alluminio. Gli spazi che separano i domini ferrosi sono occupati da fasi cristalline e amorfe contenenti per lo più ossidi di potassio e di calcio, entrambi troppo grandi per penetrare nella struttura della magnetite. In molti casi, la morfologia e la tessitura variano da un catalizzatore all'altro, anche in questo caso a seconda del procedimento di fabbricazione. Secondo alcune ricerche (Liu *et al.*, 1996; Pernicone *et al.*, 2003), la wüstite si comporterebbe da precursore alternativo, consentendo la preparazione di catalizzatori più attivi di quelli basati sulla magnetite.

Il catalizzatore fuso è virtualmente privo di pori, con aree superficiali inferiori a 1 m^2/g. La porosità del catalizzatore ridotto è pertanto il prodotto dello stesso

processo di riduzione, in cui si formano sottili cristalliti di ferro (α-Fe, cubico), lunghi 20-30 nm, separati da promotori ossidici. Il volume poroso è intorno a 0,1 ml/g, corrispondente a una porosità di circa il 40%, costituita per due terzi da pori con un raggio compreso tra 10 e 15 nm e per il resto da macropori con raggi di 25-50 nm. L'area della superficie è in genere nell'ordine di 10-12 m^2/g. Nel catalizzatore ridotto, i promotori rimangono nella forma ossidica e sono presenti come interfasi, agendo da distanziatori tra i cristalliti di ferro e sulla stessa superficie ferrosa.

L'attività può essere aumentata con l'aggiunta di modeste quantità di cobalto, 3-6% in peso. Il cobalto viene incorporato nel reticolo cristallino e, durante la riduzione, forma una lega con il ferro, dalla quale ha luogo una segregazione parziale del Co (Kaleńczuk, 2000). Diversi catalizzatori comprendenti cobalto sono giunti alla fase commerciale (Pinto *et al.*, 1989).

Pur essendo stati scoperti molto presto (Mittasch, 1950), i catalizzatori al rutenio sono stati trascurati dagli studiosi, fino a quando i lavori di alcuni ricercatori giapponesi (Ozaki *et al.*,1971; Aiki *et al.*, 1972) sui catalizzatori al rutenio con promotori alcalini e supporto di carbonio non hanno riacceso l'interesse sull'argomento e stimolato la nascita di giganteschi progetti di ricerca per l'identificazione e lo studio di catalizzatori alternativi. L'uso di catalizzatori al rutenio con promotori al Cs o al Ba consente di ottenere livelli di attività di un ordine di grandezza superiore a quello dei catalizzatori al ferro, mentre l'inibizione da ammoniaca è molto meno severa rispetto ai catalizzatori tradizionali. Sono stati sperimentati molti altri supporti, come MgO, $MgAl_2O_4$, nitruro di boro e zeoliti. Sebbene i catalizzatori al rutenio con promotori siano stati introdotti già da qualche anno a livello industriale (Strait, 1999), vi è ancora chi ritiene che il loro uso non sia giustificato, a causa dei maggiori costi e della minore durata di questi materiali.

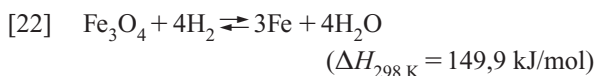
Sono state esaminate altre possibili alternative, come l'uso di catalizzatori del tutto privi di ferro o di rutenio. Si è giunti così alla scoperta di una nuova classe di nitruri bimetallici ad alta attività, come, per esempio, Co_3Mo_3N con promotore al Cs (Jacobsen, 2000; Kojima e Aiki, 2000). Tutte le alternative ai tradizionali catalizzatori a base di ferro devono però competere con una classe di materiali a basso costo, molto attivi e dotati di una durata superiore a quella di qualunque altro catalizzatore industriale.

Sebbene la fase attiva e più importante nei catalizzatori per la sintesi di ammoniaca sia il ferro metallico, il ferro puro è dotato in sé di scarsa attività di sintesi e ha bisogno di essere integrato con una serie di promotori, che includono una quantità variabile di ossidi, e in particolare quelli di potassio, alluminio, calcio e magnesio, a volte in combinazione con altri elementi, come Si, Cr, Ti e Zr. I promotori svolgono quindi una funzione fondamentale per l'ottenimento di catalizzatori con prestazioni soddisfacenti.

I promotori possono essere classificati in due categorie: quelli che migliorano l'attività del catalizzatore, inducendo e preservando una larga area catalitica superficiale, sono detti promotori strutturali, mentre quelli che aumentano l'attività catalitica per unità di superficie vengono chiamati promotori elettronici. Fanno parte dei primi gli ossidi di alluminio, di calcio e di magnesio, che durante la riduzione subiscono una segregazione trasformandosi in distanziatori che inibiscono la crescita dei cristalliti di ferro, contribuendo così a sviluppare e conservare un'ampia area di superficie. La seconda categoria, quella dei promotori elettronici, è formata da composti alcalini come il potassio, che aumentano notevolmente l'attività specifica della superficie del ferro. A differenza dei promotori strutturali, il potassio è finemente disperso nel catalizzatore ridotto, distribuendosi in modo uniforme sulla superficie di ferro. L'effetto di promozione esercitato dagli alcali è attribuibile alle interazioni elettrostatiche e si osserva anche sui catalizzatori non ferrosi.

Attivazione

La riduzione della magnetite, il principale componente del precursore del catalizzatore, è una reazione endotermica.

$$[22]\quad Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O \qquad (\Delta H_{298\,K} = 149{,}9\ \text{kJ/mol})$$

A livello microscopico, la reazione è di gran lunga più complessa di quanto possa apparire dalla precedente equazione. Essa comporta infatti non solo la rimozione dell'ossigeno dal reticolo, ma anche una ridistribuzione degli atomi di ferro, con la trasformazione della massa di magnetite non porosa in una struttura porosa metallica, senza alcun cambiamento delle dimensioni complessive delle particelle. Si verificano inoltre la ridistribuzione e la segregazione dei promotori. Come hanno mostrato le analisi per diffrazione a raggi X condotte *in situ*, nelle condizioni di riduzione la wüstite dispersa nella fase magnetite del precursore del catalizzatore scompare rapidamente, forse a causa del disproporzionamento in magnetite e ferro metallico, con la formazione di nuclei che agiscono da centri reattivi e accelerano l'ulteriore riduzione della fase magnetite (Baranski *et al.*, 1994; Herzog *et al.*, 1996). La complessità del processo di riduzione è dimostrata anche dal fatto che le cinetiche differiscono a seconda della composizione del catalizzatore, del contenuto di promotore e del procedimento di fabbricazione (Baranski *et al.*, 1988; Baranski *et al.*, 1994). Sono state pubblicate numerose ricerche e proposti diversi modelli del processo di riduzione. Per un'analisi più dettagliata del processo di riduzione, si rimanda alla bibliografia (Schlögl, 1991).

Che si trovi nello stato ossidato o in quello ridotto, il catalizzatore deve essere attivato al momento della sua installazione nell'impianto. In pratica, la riduzione viene effettuata con gas di sintesi a pressione moderata. Poiché, come abbiamo visto, se il catalizzatore si trova nello stato non ridotto, la struttura porosa viene generata durante lo stesso processo di riduzione, è indispensabile controllare accuratamente ogni fase di questo processo per favorire il massimo sviluppo dell'area superficiale. In genere, una bassa velocità di riduzione favorisce la formazione di una struttura porosa più sottile. È possibile controllare la velocità di riduzione regolando la temperatura. Entrando in contatto con la parte ridotta del catalizzatore, l'acqua può essere causa di sinterizzazione e di perdita di attività, oltre a rallentare la velocità di riduzione della magnetite (Baranski *et al.*, 1988). Di conseguenza, è necessario rimuovere l'acqua per condensazione prima di rimettere in circolo il gas in uscita. Per impedire all'acqua di entrare in contatto con la parte ridotta del catalizzatore si dovrebbe invece ridurne al minimo la retrodiffusione, operando alla massima velocità possibile del gas. Dato che l'effetto dell'acqua ad alta temperatura sul catalizzatore ridotto dipende dal contenuto di promotore e dalla composizione del catalizzatore, le istruzioni per una corretta riduzione del catalizzatore possono variare a seconda del produttore.

La riduzione a ferro metallico innesca la formazione di ammoniaca – in modeste quantità, a causa della pressione ridotta – e permette di condensare ammoniaca acquosa per raffreddamento del gas in uscita, così riducendo ulteriormente il contenuto di acqua nel gas di riciclo. Il calore liberato dall'avvio della formazione di ammoniaca permette di incrementare il riciclo. Con il procedere della riduzione, è possibile aumentare gradualmente la pressione interna e la velocità di riciclo per consentire una transizione graduale dallo stadio di riduzione a quello operativo.

Se il catalizzatore ha subito un processo di riduzione preventiva, o quando si utilizza una miscela di catalizzatore ridotto e non ridotto, si applicano procedure di riduzione diverse. Mentre la riduzione completa del catalizzatore in magnetite dura diversi giorni, la riduzione dello strato ossidico superficiale del catalizzatore preridotto si effettua facilmente e ha inizio al di sotto di una soglia di circa 250 °C. Se è stato caricato esclusivamente catalizzatore preridotto, il processo viene portato a termine in un giorno. In molti casi, si preferisce caricare il primo letto con catalizzatore preridotto, per abbreviare i tempi del processo di riduzione e anticipare l'avvio della reazione di sintesi dell'ammoniaca, in modo da liberare calore per sostenere la reazione endotermica di riduzione della parte rimanente del letto catalitico, oltre a consentire un più rapido incremento del rapporto di riciclo. I processi di riduzione completa del catalizzatore preridotto e non ridotto rilasciano rispettivamente 20 kg e fino a 300 kg di acqua per tonnellata di catalizzatore.

Durante il processo di riduzione, la densità cristallina aumenta da 5,1 a 7,9 g/cm^3. Tuttavia, poiché la riduzione non è accompagnata da alcun cambiamento delle dimensioni delle particelle, non si produce un assestamento del letto catalitico; di conseguenza, i convertitori a flusso radiale rappresentano la soluzione più indicata per evitare i problemi di perdita di carico.

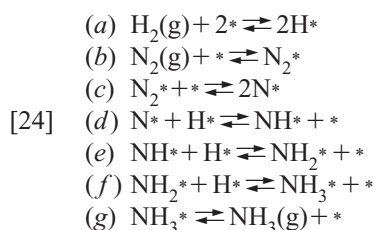
Cinetica e meccanismo

L'energia del legame N—N è la più elevata tra le molecole biatomiche (941 kJ/mol) ed è noto da tempo che lo stadio lento è proprio l'adsorbimento dissociativo dell'azoto (Emmett e Brunauer, 1933) e che l'idrogenazione procede molto più rapidamente (Kozhenova e Kagan, 1940). Sulla base di questi presupposti, Temkin e Phyzhev (1940) proposero la seguente espressione della velocità:

$$[23] \quad r = k_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha} - k_{-1} \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \quad (0{,}5 < \alpha < 0{,}8)$$

che fornisce una buona correlazione con i dati sperimentali in un'ampia gamma di condizioni di reazione. L'espressione può essere derivata, supponendo che l'adsorbimento dissociativo dell'azoto costituisca lo stadio determinante la velocità e che la copertura superficiale dell'azoto dissociato sia alta. L'equazione della velocità di Temkin-Phyzhev e le successive rielaborazioni di Brunauer (Brunauer *et al.*, 1942), Temkin (1950), Ozaki (Ozaki *et al.*, 1960), Temkin e Morozov (Temkin *et al.*, 1963) e Nielsen (1964, 1968) hanno dimostrato di essere in accordo con i dati sperimentali. Come mostra l'equazione [23], la reazione è inibita da NH_3.

A livello microscopico, la reazione può essere scomposta nei seguenti stadi elementari:

$$[24] \quad \begin{aligned} &(a)\ H_2(g) + 2* \rightleftharpoons 2H* \\ &(b)\ N_2(g) + * \rightleftharpoons N_2* \\ &(c)\ N_2* + * \rightleftharpoons 2N* \\ &(d)\ N* + H* \rightleftharpoons NH* + * \\ &(e)\ NH* + H* \rightleftharpoons NH_2* + * \\ &(f)\ NH_2* + H* \rightleftharpoons NH_3* + * \\ &(g)\ NH_3* \rightleftharpoons NH_3(g) + * \end{aligned}$$

come proposto per primo da Emmett (1975) e in seguito sostanziato e approfondito da altre ricerche dai gruppi di Ertl (Weiss *et al.*,1979; Grunze *et al.*, 1987), Bowker (Bowker *et al.*, 1985) e Stolze (Stolze e Nørskov, 1985; Stolze, 1987), applicando i metodi della meccanica statistica e della scienza delle superfici. Nello schema precedente, lo stadio lento è la dissociazione di N_2 adsorbito chimicamente [24*c*]. La reazione inversa, l'adsorbimento dell'ammoniaca [24*g*] e la sua successiva dissociazione graduale attraverso i passaggi da [24*f*] a [24*d*], procede a velocità elevata rispetto a [24*c*] e riflette l'effetto

inibitore dell'ammoniaca sulla velocità di reazione nel suo complesso. Così, in tutte le condizioni di pressione e temperatura, le velocità di reazione si riducono drasticamente con la formazione di quantità anche molto modeste di NH_3. Grazie alle tecniche di modellazione microcinetica, basate sugli studi condotti su singoli cristalli in condizioni di altissimo vuoto, è stato possibile riprodurre le velocità sperimentali di reazione in un ampio intervallo. In seguito, i parametri cinetici sono stati adattati per tener conto anche dell'inibizione da idrogeno a bassa temperatura (320 °C) e bassa concentrazione di ammoniaca (Sehested *et al.*, 1999). Il modello presume che gli atomi di azoto e idrogeno adsorbiti siano le uniche specie presenti in quantità significative.

Gli studi condotti su singoli cristalli di ferro puro hanno dimostrato che la sintesi dell'ammoniaca è una reazione altamente sensibile alla struttura (Boudart, 1969). La velocità di reazione varia notevolmente nei diversi piani cristallografici e, come risulta dalle ricerche sulle superfici a maggiore densità di impaccamento (**fig. 18**), la differenza di reattività diminuisce di oltre due ordini di grandezza nella sequenza (111) > (100) > (110) (Spencer *et al.*, 1982). Tuttavia, la presenza di potassio non solo aumenta la reattività di più ordini di grandezza, ma introduce anche un'omogeneità cinetica, eliminando quasi completamente le differenze di reattività dei diversi piani superficiali.

Il ruolo dei promotori alcalini è stato oggetto di molte ricerche, in base alle quali si ritiene oggi concordemente che essi abbiano l'effetto di abbassare la soglia di attivazione per la dissociazione dell'azoto molecolare adsorbito chimicamente. Più recentemente, i calcoli effettuati in base alla teoria funzionale della densità hanno permesso di rendere conto del ruolo del potassio. Queste ricerche indicano che, sui catalizzatori al ferro, la causa principale dell'osservato aumento della velocità di reazione potrebbe essere la destabilizzazione delle specie NH_x, con la creazione di un maggior numero di siti liberi per l'adsorbimento di N_2, mentre nei catalizzatori a base di Ru e Co l'effetto del promotore è quello di indebolire il legame N≡N delle specie adsorbite (Dahl *et al.*, 2001). Da una ricerca condotta su un catalizzatore al rutenio su supporto di carbonio grafitizzato (Guraya *et al.*, 2004) è risultato che, a differenza di K e Cs, il Ba non modifica la struttura elettronica del catalizzatore, ma agisce probabilmente come promotore strutturale in grado di favorire la formazione di siti di tipo B_5, dotati di elevata attività.

L'unico fattore limitante del trasporto dotato di una certa rilevanza è quello del trasferimento di massa all'interno del sistema poroso del catalizzatore, particolarmente all'ingresso nel reattore, dove la velocità di reazione è più alta e la concentrazione di ammoniaca più bassa. È possibile tuttavia aggirare quasi completamente tale ostacolo ricorrendo a un convertitore a flusso radiale, che permette l'uso di granuli catalitici di piccole dimensioni (1,5-3 mm) senza compromettere la perdita di carico. In questo modo è possibile raggiungere un'efficacia superiore al 70% in entrata e vicina al 100% in uscita.

I catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca a base di Ru sono stati oggetto di studi cinetici condotti da diversi gruppi di ricercatori (Dahl *et al.*, 2000; McClaine *et al.*, 2000; Szmigiel *et al.*, 2002). Se la rottura del legame N≡N rappresenta anche in questo caso lo stadio lento, i catalizzatori al Ru sono caratterizzati da un ordine di reazione negativo rispetto all'idrogeno e da un'inibizione da NH_3 assai meno rilevante. Per sfruttare appieno il loro potenziale cinetico occorre adottare un basso rapporto H_2/N_2. I catalizzatori al Ru sono dotati di una sensibilità alla struttura ancora più pronunciata di quella dei catalizzatori a base di ferro (Jacobsen *et al.*, 2000).

Avvelenamento e disattivazione

In assenza di promotori strutturali, nelle normali condizioni operative si verifica una rapida sinterizzazione

(110) (100) (111)

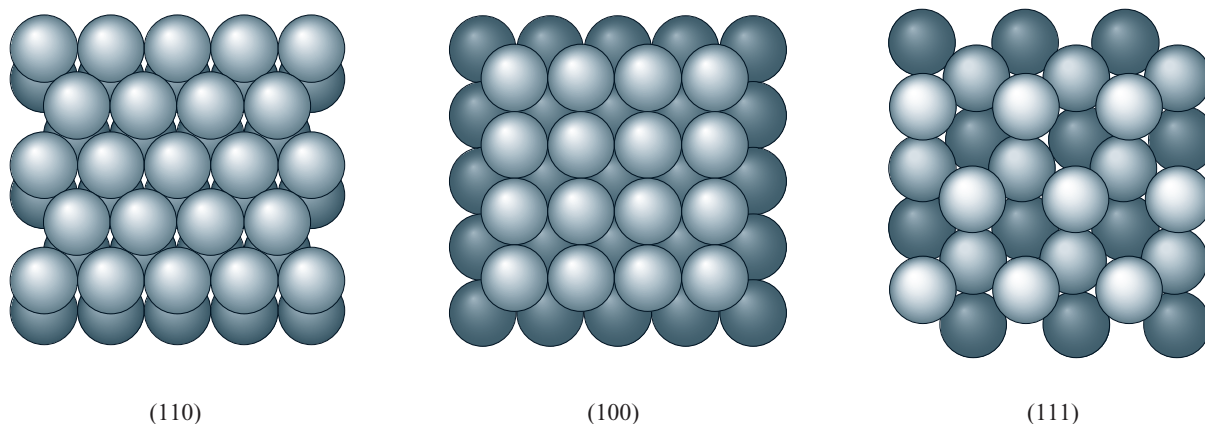



fig. 18. Struttura delle superfici del ferro a maggiore densità d'impacchettamento.

della fase ferrosa pura, mentre è sufficiente ve ne sia una piccola quantità per svolgere un'efficace azione inibente sulla crescita dei cristalli, formando una barriera fisica interposta tra i cristalliti di ferro. Nelle normali condizioni operative, quindi, la sinterizzazione rappresenta un fenomeno trascurabile e la vita operativa dei catalizzatori supera spesso il decennio. È ben noto che una temperatura eccessiva accelera il processo di sinterizzazione, ma è in particolare l'effetto combinato di alta temperatura e acqua – e in genere dei composti ossigenati – che favorisce la crescita dei cristalli. Questo fenomeno si riflette anche nella sensibilità a un'alta pressione parziale dell'acqua durante il processo di riduzione.

L'ossigeno e i componenti gassosi ossigenati, come l'acqua e gli ossidi di carbonio, sono classificati tra i veleni temporanei poiché, in condizioni operative poco severe, la perdita di attività causata dagli ossigenati è recuperata dal momento in cui le specie con ossigeno non sono più presenti nella carica. Per esempio, dopo un'esposizione a 100-500 ppm di monossido di carbonio a 450 °C per alcuni giorni, il livello di attività è stato gradualmente ristabilito dopo il passaggio a gas di sintesi puro (Nielsen, 1968). Dato che il catalizzatore per la sintesi di ammoniaca è un efficiente catalizzatore di idrogenazione, l'impatto immediato di specie quali CO_2 (CH_4+$2H_2O$) e O_2 ($2H_2O$) sull'attività è, in sostanza, due volte maggiore di quello di acqua e monossido di carbonio. Sono state formulate espressioni cinetiche per la velocità che consentono di valutare l'effetto di avvelenamento parziale prodotto dall'acqua (Stolze, 1987; Stolze e Nørskov, 1987).

Sebbene l'avvelenamento causato dalle sostanze contenenti ossigeno sia reversibile, un'esposizione prolungata, un'elevata concentrazione e le alte temperature conducono col tempo a una perdita permanente di attività. Per la loro stessa natura, i veleni temporanei non sono individuabili con metodi analitici a posteriori.

I veleni permanenti comprendono lo zolfo, gli alogenuri, il fosforo e l'arsenico (Nielsen, 1995). Tra questi, il più comune è lo zolfo che viene adsorbito irreversibilmente sulla superficie ferrosa. Tuttavia, il catalizzatore di shift a bassa temperatura, così come il catalizzatore di metanazione a base di Ni, proteggono efficacemente dall'adsorbimento irreversibile di tracce di veleni permanenti. L'avvelenamento da zolfo non rappresenta quindi di solito un grave problema, e lo stesso vale per il cloro, che avvelena anch'esso in modo serio il catalizzatore, probabilmente a causa della sua capacità di facilitare la mobilità dei promotori.

Ciclo di sintesi dell'ammoniaca

La sintesi dell'ammoniaca è condotta in un processo con riciclo che contiene sempre i seguenti elementi:

- un sistema di reazione comprendente uno o più reattori di sintesi catalitica muniti di apparecchiature per il controllo della temperatura e il recupero del calore;
- una o più unità di raffreddamento del gas prodotto, per il recupero del calore e la condensazione dell'ammoniaca formata;
- una o più unità di separazione dell'ammoniaca dal gas non convertito e per la regolazione delle proprietà del prodotto (degassamento, regolazione di temperatura e pressione);
- una o più unità di preriscaldamento della carica del reattore. In genere queste unità sono integrate nelle unità di raffreddamento/condensazione già menzionate;
- apparecchiature per la compressione e l'aggiunta di gas di reintegro e, nel caso in cui in quest'ultimo siano presenti inerti, per la rimozione del gas di spurgo dal gas di riciclo, per evitare l'accumulo di inerti nel ciclo;
- apparecchiature per il riciclo del gas non convertito e del gas di reintegro al reattore di sintesi.

In **fig. 19** è illustrata la configurazione tipica di un moderno ciclo di sintesi dell'ammoniaca.

Tipologie dei cicli di sintesi dell'ammoniaca

In **fig. 20** sono illustrate le più importanti tipologie di cicli di sintesi dell'ammoniaca.

La **fig. 20 A** si riferisce a un ciclo in cui sia il dispositivo per il ricircolo, sia il punto di immissione del gas di reintegro sono situati dopo il separatore dell'ammoniaca. Questo schema è, da molti punti di vista, il più vantaggioso. La condensazione e la separazione dell'ammoniaca sono effettuate prima che il gas in uscita dal convertitore sia diluito con il gas di reintegro fresco e, di conseguenza, alla più alta pressione parziale possibile di ammoniaca. Il gas di spurgo può essere prelevato dal ciclo di sintesi nel punto in cui la concentrazione di ammoniaca è più bassa e la concentrazione di inerti maggiore. Il gas di riciclo dal separatore è diluito con gas di reintegro fresco, in modo che all'ingresso del convertitore la concentrazione di ammoniaca sia la più bassa possibile. Infine, il volume del gas da comprimere nella pompa di ricircolo è il più basso possibile, essendo già stata separata l'ammoniaca prodotta.

Il principale difetto di questo schema è che tutte le impurezze presenti nel gas di sintesi o introdotte dai compressori del gas di reintegro e di riciclo passano direttamente nel convertitore di sintesi. Di conseguenza, questa configurazione è utilizzata solo nei casi in cui sia prevista una rimozione molto efficace dei veleni dal gas di sintesi e i compressori del gas di reintegro e di ricircolo siano del tipo che non richiede lubrificazione, come i compressori centrifughi.

Se invece il gas di sintesi non è stato sufficientemente purificato e si sospetta quindi che possa contenere tracce

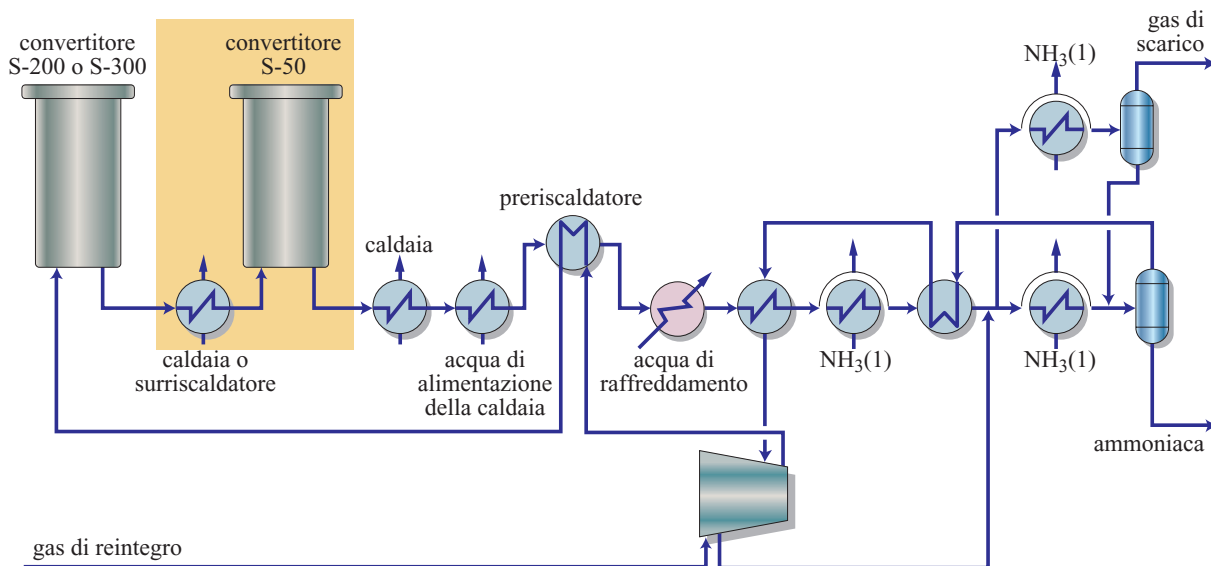



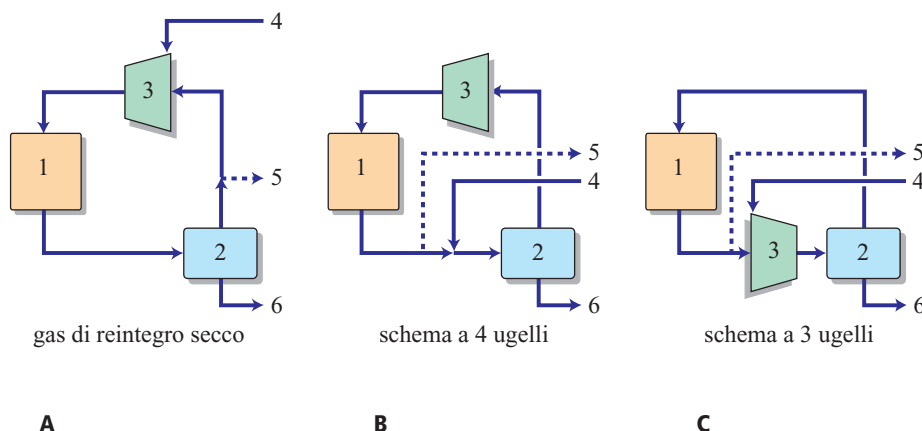
fig. 19. Schema generale di un moderno ciclo di sintesi dell'ammoniaca.

di vapore acqueo e di biossido di carbonio, è preferibile immettere il gas di reintegro prima del separatore. In questo modo, il gas di reintegro viene posto a contatto con ammoniaca liquida, che assorbe le tracce di vapor d'acqua e di biossido di carbonio, impedendo a questi veleni di raggiungere l'unità di sintesi.

I cicli di sintesi con immissione del gas di reintegro a monte del separatore sono identificati comunemente come schema a 3 ugelli e schema a 4 ugelli, a seconda della collocazione del compressore di ricircolo. Tali designazioni hanno origine dalla configurazione della sezione di compressione. Nello schema a 4 ugelli, illustrato nella **fig. 20 B**, il compressore è collocato dopo il separatore. Questo fa sì che il gas di reintegro e quello di riciclo non possano mescolarsi nel compressore, il quale necessita perciò di 4 ugelli: due per l'entrata e l'uscita del gas di reintegro e altri due per l'entrata e l'uscita del gas di riciclo. Nello schema a 3 ugelli, illustrato nella **fig. 20 C**, il compressore del gas di riciclo è collocato prima del separatore. In questo modo, il gas di reintegro è mescolato al gas di riciclo nel compressore e, di conseguenza, sono necessari solo 3 ugelli: due per l'entrata del gas di reintegro e del gas di riciclo e uno per l'uscita della corrente mista.

Rispetto allo schema a 4 ugelli, quello a 3 ugelli presenta però lo svantaggio che il volume di gas che attraversa il compressore di ricircolo è maggiore, dato che anche l'ammoniaca prodotta deve essere compressa in questo punto.

Le condizioni del ciclo di sintesi dell'ammoniaca possono essere descritte in base a un certo numero di parametri, ciascuno dei quali può essere in certi casi una variabile indipendente, e in altri casi una funzione di altri parametri. I parametri più importanti sono: *a*) la pressione operativa; *b*) la temperatura del separatore; *c*) il rapporto di riciclo (cioè quello tra flusso del gas di

fig. 20. Principali tipologie dei cicli di sintesi dell'ammoniaca (1, convertitore di sintesi; 2, separatore; 3, compressore di riciclo; 4, gas di reintegro; 5, gas di spurgo; 6, prodotto).

riciclo e flusso del gas di reintegro); *d*) il rapporto di spurgo (cioè quello tra flusso del gas di riciclo e flusso del gas di spurgo); *e*) la conversione per passaggio (frazione del gas di sintesi convertito in ammoniaca per passaggio nel sistema di reazione).

La relazione tra questi parametri (e altri ancora, tra cui la velocità spaziale, il contenuto di inerti, la concentrazione e la temperatura in diversi punti del ciclo di sintesi) può essere descritta per mezzo di modelli matematici utilizzabili per la progettazione, la simulazione e l'ottimizzazione.

La *pressione di sintesi* ha una grossa influenza sulle prestazioni del ciclo di sintesi dell'ammoniaca a causa della sua importanza nei riguardi dell'equilibrio e della cinetica della reazione e dell'equilibrio gas/liquido nella separazione del prodotto. Nella pratica industriale si è fatto ricorso a un'ampia gamma di pressioni operative, da meno di 100 a 1.000 bar. Oggi prevale la tendenza a utilizzare una pressione operativa compresa nella fascia medio-bassa.

La *temperatura del separatore*, con la pressione operativa e la collocazione del punto di immissione del gas di reintegro, determina la concentrazione di ammoniaca all'entrata del convertitore. A una temperatura più bassa corrisponde una minore concentrazione di ammoniaca che, a sua volta, corrisponde a un minor volume di catalizzatore o a una conversione più elevata. Tuttavia, poiché una bassa temperatura di separazione è ottenibile solo a prezzo di un maggiore consumo energetico e di unità di refrigerazione più costose, la scelta di questo parametro è in genere il frutto di un compromesso tra i consumi di energia e i costi di investimento nelle diverse sezioni dell'unità di sintesi.

Il *contenuto di inerti* nel ciclo di sintesi (spesso misurato all'ingresso del convertitore) dipende dal contenuto di inerti del gas di reintegro, dalla produzione di ammoniaca in rapporto al gas di reintegro (l'efficienza del ciclo) e dalla velocità di spurgo. È evidente che, quando siano noti due di questi quattro parametri, è possibile calcolare gli altri due, a condizione che nel ciclo sia mantenuto un regime stazionario (compresa una pressione costante). Il contenuto di inerti nel gas di reintegro dipende, ovviamente, dalle condizioni nell'unità di preparazione del gas di sintesi. La produzione di ammoniaca è determinata invece dalle condizioni relative al convertitore, dal flusso di gas (che può essere espresso per mezzo del rapporto di riciclo), dalla temperatura e dalla pressione in ingresso, dal volume e dall'attività del catalizzatore e dalla configurazione del convertitore stesso.

Questo significa che, in una data situazione, né la velocità di spurgo né il contenuto di inerti possono essere modificati senza intervenire sulla pressione operativa. Significa anche che, se si modificano la pressione operativa o l'attività del catalizzatore (sostituendolo con un altro), anche gli altri parametri cambieranno fino al raggiungimento di un nuovo regime stazionario.

Configurazione dei reattori di sintesi dell'ammoniaca

Nella sintesi dell'ammoniaca, le condizioni ottimali intorno al sistema di reazione, descritte in precedenza, sono tali che normalmente non è possibile passare dalle condizioni in ingresso a quelle in uscita in un unico passaggio adiabatico, ma è necessario ricorrere a qualche sistema di refrigerazione. In linea di principio, è possibile utilizzare tre diversi metodi di raffreddamento:

- raffreddamento interno, con tubi di refrigerazione collocati nel letto catalitico o con il catalizzatore in tubi circondati da un mezzo refrigerante: la refrigerazione interna può essere realizzata o con il flusso del gas nel letto catalitico nella stessa direzione di quello nei canali di raffreddamento (flusso in equicorrente), oppure con i detti flussi in direzioni opposte (flusso in controcorrente), o ancora con un flusso di gas nel letto catalitico perpendicolare al flusso nei canali di raffreddamento (flusso incrociato). Il mezzo refrigerante può essere costituito da gas di sintesi o da altre sostanze, come acqua bollente;
- raffreddamento rapido mediante iniezione di gas freddo: il gas refrigerante può essere iniettato tra un letto adiabatico e l'altro, oppure in punti diversi all'interno di uno stesso letto catalitico. Il flusso nei letti catalitici può essere assiale o radiale nei convertitori verticali o diretto verso il basso in quelli orizzontali;
- raffreddamento esterno con scambiatore di calore posto tra i letti catalitici: il mezzo refrigerante può essere costituito da gas di sintesi o da qualche altra sostanza, per esempio acqua bollente. Il flusso nei letti catalitici può essere assiale o radiale nei convertitori verticali o diretto verso il basso in quelli orizzontali.

Per una descrizione completa delle diverse tipologie di convertitori per la sintesi dell'ammoniaca, si rimanda alla bibliografia (Dybkjær, 1995; Appl, 1999).

Attualmente, quasi tutti i nuovi impianti per la produzione di ammoniaca adottano convertitori a flusso radiale, con raffreddamento indiretto per scambio di calore in zone tra i letti catalitici e/o tra le unità di conversione.

Nella **fig. 21** è rappresentato un reattore Topsøe S-200, nelle due versioni, con e senza scambiatore di calore inferiore. In entrambi i casi, il convertitore consiste in un reattore del tipo a cesto (*basket reactor*) costituito da un recipiente a pressione e da un cesto. Nel reattore senza scambiatore di calore inferiore, il gas di alimentazione entra dal fondo e fluisce come gas di raffreddamento del mantello fino alla sommità del convertitore e quindi attraverso lo scambiatore di calore intermedio tra i due letti, collocato centralmente all'interno del primo letto catalitico. Dopo il passaggio attraverso lo scambiatore intermedio, il gas è mescolato a gas freddo (*cold shot*) per controllarne la temperatura, poi attraversa il primo letto

A

B

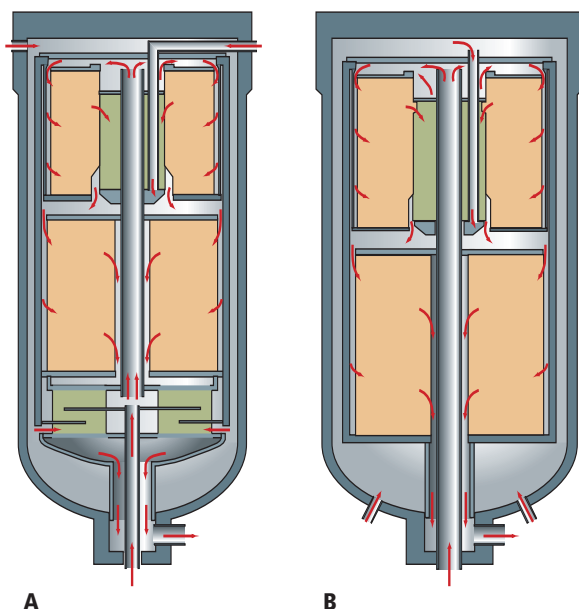



fig. 21. Convertitore a flusso radiale a due letti, con raffreddamento indiretto tra i letti catalitici. Convertitore Topsøe S-200 con (A) e senza (B) scambiatore di calore inferiore.

catalitico in senso radiale dall'esterno verso l'interno, quindi passa dal lato tubo dello scambiatore di calore intermedio fino al secondo letto catalitico, che attraversa sempre dall'esterno verso l'interno, e infine fuoriesce dal fondo del convertitore. Nel convertitore dotato di scambiatore di calore inferiore, invece, il flusso del gas è modificato per consentire sia al gas di alimentazione, sia a quello in uscita di attraversare questo scambiatore.

Recupero del calore disponibile nei cicli di sintesi dell'ammoniaca

Il calore di reazione nella sintesi dell'ammoniaca è pari a 46,22 kJ/mol di ammoniaca in condizioni di temperatura e pressione standard, ovvero, tradotto nelle unità di misura più comunemente usate nel settore, 1.168 Btu/lb o 649 kcal/kg di ammoniaca. Un uso efficace di questo calore, preferibilmente per la produzione di vapore ad alta pressione, è una questione di grande importanza per la moderna industria dell'ammoniaca. Quasi sempre, è necessario rimuovere una parte del calore dal reattore per mantenere livelli di conversione adeguati, e questo calore può essere usato sia per preriscaldare la carica sia per produrre vapore.

Negli impianti di grandi dimensioni, il vapore è prodotto spesso a 100-120 bar; il calore disponibile a valle del convertitore di sintesi è ricavabile in genere a una temperatura compresa tra 450 e 260 °C circa, a seconda della configurazione del convertitore e della conversione ivi raggiunta (Dybkjær e Jarvan, 1997). Questo significa che il calore può essere recuperato in parte in caldaia (fino a un minimo di 350 °C) e in parte in un preriscaldatore dell'acqua di alimentazione della caldaia. Negli impianti a basso tenore energetico prevale la tendenza ad aumentare la conversione attraverso l'aumento della concentrazione di ammoniaca in uscita dall'ultimo letto catalitico, che può essere ottenuto solo riducendo la temperatura in uscita (a pressione costante). Allo stesso tempo, per soddisfare il bilancio energetico complessivo dell'impianto, è indispensabile incrementare al massimo la produzione di vapore ad alta pressione nel ciclo di sintesi. In tal caso, può essere necessario recuperare una parte del calore prima che le reazioni nel convertitore siano giunte a termine, operazione che può essere effettuata in un sistema di reazione composto da due o più convertitori con raffreddamento mediante produzione di vapore, non solo dopo l'ultima unità di conversione, ma anche tra un'unità e l'altra.

Materiali da costruzione nei cicli di sintesi dell'ammoniaca

I convertitori e gli scambiatori di calore nel ciclo di sintesi, e in particolare le caldaie per il recupero del calore, sono i punti più deboli di un impianto per la produzione di ammoniaca. Il contenuto di ammoniaca e l'elevata pressione parziale di idrogeno nell'effluente del reattore rendono indispensabile una corretta progettazione della caldaia e un'accurata selezione dei materiali da costruzione.

I fenomeni di corrosione responsabili dei maggiori danni alle apparecchiature dei cicli di sintesi dell'ammoniaca sono l'attacco da idrogeno, la nitrurazione e la corrosione sotto stress.

L'idrogeno attacca l'acciaio attraverso la diffusione di atomi di idrogeno nel metallo. Gli atomi di idrogeno reagiscono con il carbonio dell'acciaio, causando la formazione di metano. Quest'ultimo non può diffondere nell'acciaio, e a pressioni molto alte può provocare la formazione di cavità (pocket) all'interno del materiale, provocando dopo un certo tempo la distruzione dell'acciaio. Per contrastare questa reazione si può legare l'acciaio con elementi quali Cr e Mo, propensi alla formazione di carburi. L'idrogeno è, in una certa misura, solubile in tutti i materiali da costruzione. Un raffreddamento troppo rapido può intrappolare l'idrogeno disciolto, rendendo fragile il materiale. Un raffreddamento più lento dà all'idrogeno il tempo di sfuggire e mantiene duttile il materiale.

La nitrurazione è causata dalla reazione dell'ammoniaca con la superficie dell'acciaio, con formazione di uno strato superficiale, duro e friabile di nitruro. L'esperienza sul campo e gli esperimenti effettuati hanno dimostrato che l'utilizzo di acciai a basso tenore di lega per il trattamento di gas contenenti ammoniaca è sicuro

fino a 400 °C, mentre acciaio inossidabile, Inconel e Incoloy possono essere usati a tutte le temperature raggiunte nella produzione di ammoniaca.

Il cedimento per corrosione sotto stress può essere la conseguenza di vari fattori, come la presenza di tracce di composti, soprattutto cloro, un trattamento termico inadeguato dopo la saldatura, ecc.

Da quanto si è detto, si deduce che l'acciaio a basso tenore di lega, per esempio 2½Cr ½Mo, può essere usato per la maggior parte delle apparecchiature nel ciclo, incluso il contenitore a pressione del convertitore. I punti critici sono le parti interne del reattore (il 'cesto'), che vengono realizzate quasi sempre in acciaio inossidabile (SS 340), e le parti in ingresso alla caldaia per il recupero del calore disponibile, che devono essere fabbricate o rivestite di materiale anticorrosivo, in molti casi Incoloy.

Recupero del prodotto dai cicli di sintesi dell'ammoniaca

L'ammoniaca è, senza eccezioni, recuperata come prodotto finale dalle unità di sintesi per raffreddamento, alla pressione di sintesi, fino alla condensazione, a cui fa seguito la separazione del prodotto liquido dal gas, che viene riciclato al convertitore. Nei cicli di sintesi ad alta pressione, il raffreddamento può essere effettuato con acqua e/o con aria. Nella maggior parte degli impianti moderni, il raffreddamento è integrato da un sistema di refrigerazione, costituito di solito da un ciclo frigorifero ad ammoniaca comprendente uno, due o più livelli di refrigerazione. Sono state impiegate temperature fino a −25 °C, che corrispondono al raffreddamento per evaporazione dell'ammoniaca a una pressione vicina a quella atmosferica.

L'ammoniaca liquida in uscita dal separatore contiene piccole quantità di gas disciolti, che vengono parzialmente rilasciate per riduzione di pressione in un degasatore (*let-down vessel*), di solito a circa 20 bar. Dopo il rilascio dei gas disciolti, l'ammoniaca è raffreddata alla temperatura di stoccaggio per mezzo di un'ulteriore riduzione di pressione (flash). I vapori di ammoniaca sono rimossi dal gas di rilascio mediante lavaggio con acqua, e il gas è utilizzato come combustibile, mentre la soluzione acquosa di ammoniaca è distillata insieme all'altra soluzione acquosa, ottenuta dal lavaggio del gas di spurgo. Il vapore di ammoniaca prodotto dall'ultimo flash è inviato in genere al compressore di refrigerazione.

Recupero del gas di spurgo

Il gas di sintesi contiene in genere una certa concentrazione di inerti, ossia di composti che non vengono consumati dalla reazione di sintesi dell'ammoniaca e non interferiscono con le prestazioni del catalizzatore. Gli inerti più comuni sono metano, argon e tracce di altri gas nobili. A volte, possono essere presenti quantità significative di elio, contenuto in alcuni tipi di gas naturale.

Negli impianti in cui la purificazione finale del gas di sintesi è effettuata mediante lavaggio con azoto liquido, la concentrazione di inerti può essere talmente bassa – circa 100 ppm vol o meno – che essi rimangono disciolti nell'ammoniaca liquida in uscita dal separatore. In tutti gli altri casi, occorre procedere allo spurgo di una corrente di gas dal ciclo di sintesi, per prevenire un'accumulazione eccessiva di inerti.

L'idrogeno e l'azoto contenuti nel gas di spurgo rappresentano pur sempre una potenziale fonte di materie prime per la produzione di ammoniaca, e inoltre occorre consumare energia, in particolare per la produzione di idrogeno e per portare i gas alla pressione di sintesi. Perciò, la prospettiva di separare almeno l'idrogeno dal gas di spurgo, per immetterlo nuovamente nel ciclo di sintesi, è molto attraente, mentre il recupero dell'azoto appare più problematico, soprattutto negli impianti basati sullo *steam reforming*, dato che il recupero preferenziale di idrogeno sposterà il rapporto idrogeno/azoto nel gas di sintesi verso valori più bassi, da 3,0 fino a un minimo, in certi casi, di 2,8, consentendo così il trasferimento di una parte del lavoro richiesto dal reforming dall'unità primaria a quella secondaria.

Separazione criogenica

Per separare gli inerti dal gas di spurgo si può ricorrere a un'unità criogenica, simile a quelle utilizzate in alcuni casi per la purificazione del gas di sintesi. Il gas di spurgo viene lavato con acqua e poi asciugato su setacci molecolari per impedire all'acqua e all'ammoniaca di congelare sulle superfici dello scambiatore di calore, dove il gas di spurgo viene successivamente raffreddato fino alla condensazione parziale. Il gas e il liquido vengono separati e il gas ricco di idrogeno è riscaldato mediante scambio termico con il gas in ingresso. Il liquido, che contiene la maggior parte degli inerti, è depressurizzato e il gas risultante, dopo riscaldamento mediante scambio termico con il gas in ingresso, può essere ancora impiegato per la rigenerazione dei setacci molecolari nell'essiccatoio, prima di essere utilizzato come combustibile. Il raffreddamento è prodotto dall'espansione del gas esausto e, se necessario, può essere intensificato utilizzando il sistema di refrigerazione dell'ammoniaca.

Le percentuali di recupero (la frazione di un certo componente del gas in ingresso che si ritrova nel gas arricchito in idrogeno) si aggirano di solito intorno al 90-95% per l'idrogeno, al 25% per l'azoto, al 25% per l'argon e al 4% per il metano.

Separazione per mezzo di membrane

I più diffusi processi di recupero del gas di spurgo sono quelli che utilizzano membrane a base di fibre cave.

Dopo aver raffreddato il gas di alimentazione e averlo lavato con i metodi consueti per ridurre al minimo i

livelli di ammoniaca, lo si fa passare dal 'lato mantello' di un insieme composto da numerose fibre cave. A un'estremità le fibre passano attraverso una sorta di 'piastra tubiera', mentre all'altra sono sigillate. L'idrogeno, insieme a piccoli quantitativi di altri componenti, attraversa la membrana della fibra passando dal 'lato tubo'. La percentuale e la purezza dell'idrogeno così recuperato dipendono dal materiale della membrana, dal differenziale di pressione e dalla velocità spaziale, ed è difficile indicarne i valori tipici.

Separazione per adsorbimento a variazione di pressione

L'adsorbimento a variazione di pressione (PSA, Pressure Swing Adsorption) rappresenta, da molti punti di vista, uno dei più interessanti processi per il recupero dell'idrogeno negli impianti di ammoniaca. Oltre a permettere il raggiungimento di percentuali di recupero molto alte (intorno al 90%), con esclusione al 100% degli inerti, in questo processo la perdita di pressione nell'unità di PSA interessa il gas di scarico, mentre l'idrogeno resta disponibile a una pressione molto vicina a quella del gas di alimentazione. Tuttavia, la pressione operativa delle unità PSA è limitata, con le attuali tecnologie, a circa 60 bar.

Processi completi di produzione dell'ammoniaca

Linee generali

In precedenza sono stati descritti i singoli stadi dei processi coinvolti nella produzione di ammoniaca da diversi tipi di carica. Non meno importante è il modo in cui questi 'mattoni' sono combinati tra loro e con i sistemi per la produzione di vapore ed energia, per formare un impianto di produzione dell'ammoniaca completo.

Il fattore più importante per la scelta dello schema di processo è, senza dubbio, il tipo di carica. Un altro importante fattore è rappresentato dalla capacità dell'impianto. Nel 1960, la capacità delle singole installazioni raggiungeva un massimo di circa 400 t/d. All'inizio degli anni Sessanta, i progressi tecnologici hanno reso possibile la realizzazione di impianti con elevata capacità per singola linea di produzione e, da allora, questa è stata la tendenza prevalente. Oggi, non esistono ostacoli tecnici che impediscano la realizzazione di impianti di ammoniaca a singola linea di produzione con capacità fino a 5.000 t/d (Nielsen, 2002, Abughazaleh *et al*., 2002, *Mega-ammonia* […], 2002, Davey *et al*., 2003), sebbene le esigenze logistiche e la riduzione progressiva delle economie di scala abbiano limitato la capacità dei nuovi impianti a 3.000 t/d.

Nella progettazione di un processo di produzione di ammoniaca caratterizzato da un alto grado di efficienza energetica occorre tener presenti le seguenti considerazioni:

- bisogna garantire la massima efficienza nello sfruttamento della carica. Nei moderni impianti di produzione da gas naturale con recupero di idrogeno dal gas di spurgo del ciclo, è possibile teoricamente raggiungere rese di ammoniaca superiori al 95%, corrispondenti alla conversione stechiometrica della carica con aria e vapore ad ammoniaca, in accordo con:

$$[25]\quad 0{,}4422CH_4 + 0{,}6155H_2O_{(l)} + 0{,}6407(0{,}2099O_2 + 0{,}7804N_2 + 0{,}0003CO_2 + 0{,}0094Ar) = NH_{3(l,-33\,°C)} + 0{,}4424CO_2 + 0{,}0060Ar$$

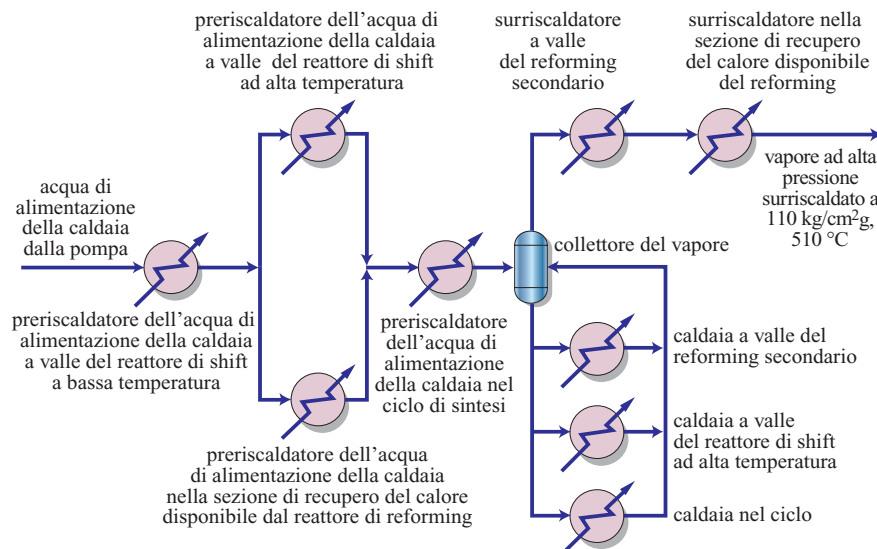
- la carica non convertita deve essere recuperata per quanto possibile e utilizzata come combustibile;
- bisogna evitare una combustione eccessiva nelle unità di reforming primario e/o di preriscaldamento, attraverso un'opportuna progettazione delle apparecchiature e l'uso costante del recupero termico per il preriscaldamento delle correnti di alimentazione e, in alcuni casi, dell'aria di combustione;
- occorre ridurre al minimo il consumo energetico di compressori, pompe, ecc., attraverso la scelta di condizioni operative ottimali e di macchinari efficienti, compresi gli elementi motori. In tutti gli impianti moderni di grandi dimensioni, questa esigenza comporta l'uso di compressori centrifughi azionati da turbine a vapore o a gas;
- è necessario recuperare e riutilizzare per quanto possibile il calore disponibile nelle diverse correnti del processo. In tutti gli impianti moderni di grandi dimensioni, il calore di recupero è usato per la produzione di vapore ad alta pressione;
- il rilascio del calore di recupero deve essere regolato a diversi livelli di temperatura, corrispondenti alle esigenze della generazione del vapore, in modo da rendere disponibili le giuste quantità di calore per il preriscaldamento dell'acqua di alimentazione della caldaia, per la generazione di vapore e di vapore surriscaldato.

Bilancio del vapore

Come detto sopra, il bilancio energetico e quello del vapore sono alla base dell'efficienza complessiva di un impianto per la produzione di ammoniaca.

La **fig. 22** presenta un esempio di sistema di generazione del vapore in un grande e moderno impianto di produzione di ammoniaca dal gas naturale. La figura mostra come il calore venga recuperato per il preriscaldamento dell'acqua di alimentazione della caldaia e per la generazione e il surriscaldamento di vapore ad alta pressione (110 bar, 510 °C).

La **fig. 23** illustra il modo in cui il calore a bassa temperatura viene recuperato e utilizzato nello stesso impianto; per quanto possibile – in questo caso, leggermente

fig. 22. Generazione di vapore in un grande impianto moderno di produzione di ammoniaca dal gas naturale (Dybkjær, 1995).

sopra le 0,4 Gcal/MT di ammoniaca – è utilizzato per preriscaldare acqua demineralizzata prima della disaerazione. Tra gli altri usi del calore a bassa temperatura citiamo la rigenerazione del solvente nell'unità di rimozione del biossido di carbonio e la produzione di vapore a bassa temperatura, utilizzato nelle unità di disaerazione e in quelle di rimozione del biossido di carbonio.

La **fig. 24** illustra in modo schematico il modo in cui il vapore ad alta pressione è utilizzato nello stesso impianto. Il vapore ad alta pressione surriscaldato proveniente dalle unità di processo (v. ancora fig. 22) è fatto passare nella sezione in contropressione della turbina che aziona il compressore del gas di sintesi; una parte del vapore è condensata per fornire l'energia necessaria, mentre la

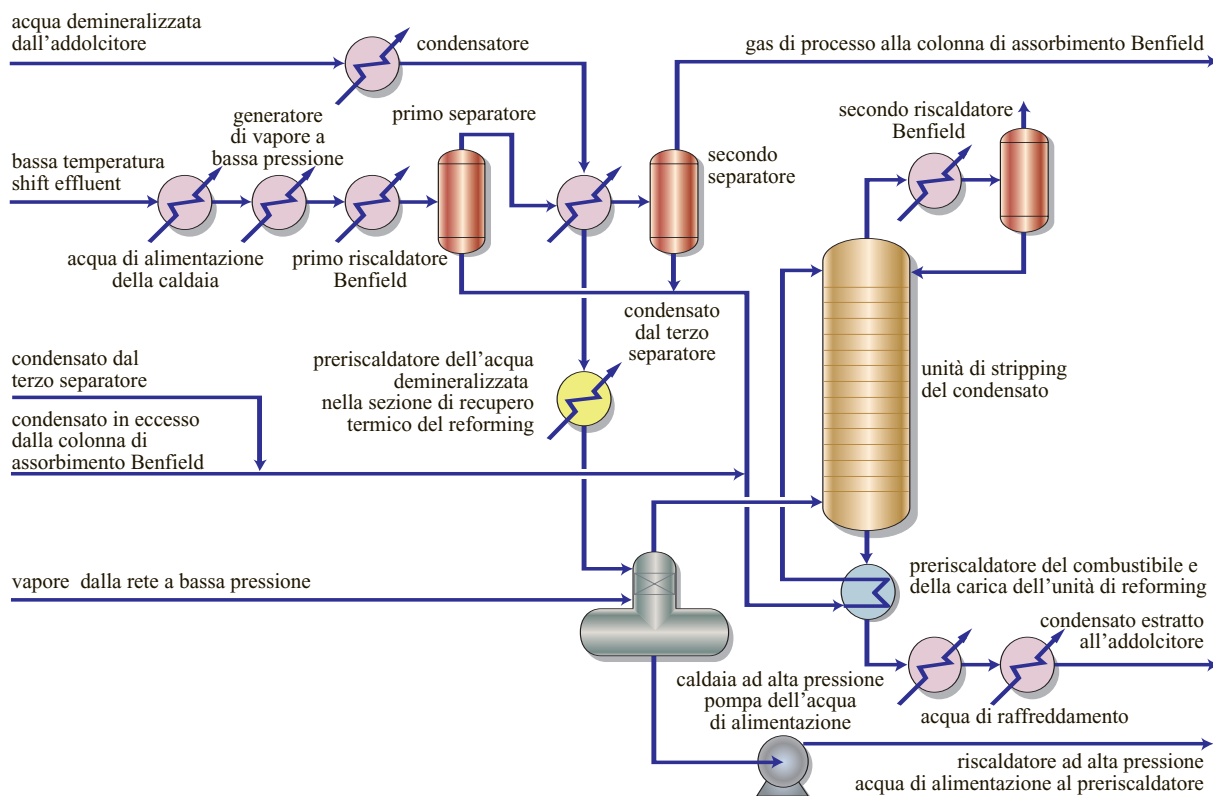
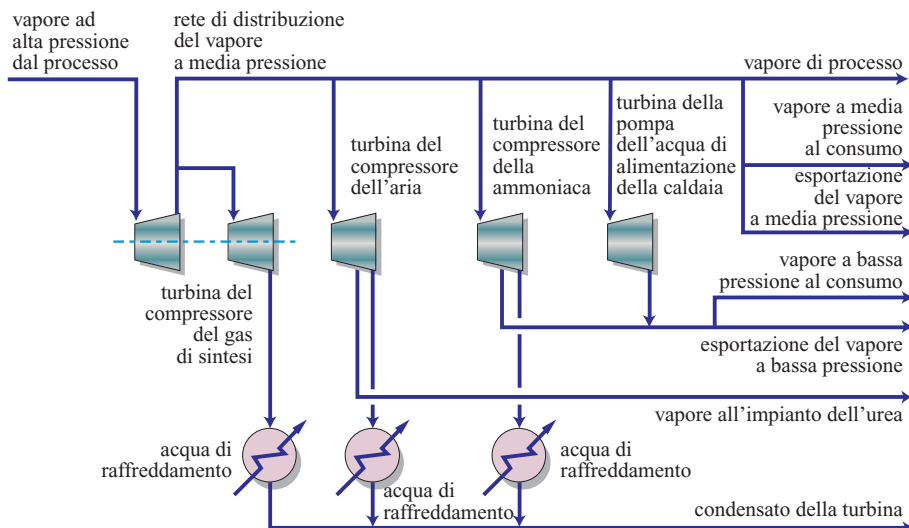
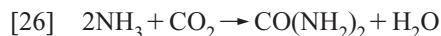



fig. 23. Recupero e uso del calore a bassa temperatura in un moderno impianto a larga scala per la produzione di ammoniaca dal gas naturale.

fig. 24. Impieghi del vapore ad alta pressione in un moderno impianto a larga scala per la produzione di ammoniaca da gas naturale.

maggior parte è estratta come vapore a media pressione, che viene utilizzato in seguito come vapore di processo e per azionare le turbine collegate al compressore dell'aria, a quello di refrigerazione e al ventilatore del gas esausto di combustione. Vapore a bassa pressione, utilizzabile nell'unità di rimozione del biossido di carbonio e nell'unità di disaerazione dell'acqua per la caldaia e per altri impieghi, viene generato nella turbina a contropressione che aziona il ventilatore del gas di combustione, ed estratto dalla turbina che aziona il compressore dell'aria.

Bilancio del CO_2

La maggior parte dell'ammoniaca prodotta nel mondo è convertita in urea (v. par. 10.4.4):

$$[26] \quad 2NH_3 + CO_2 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Il CO_2 necessario per questo processo deve essere prodotto e recuperato nello stesso impianto di produzione dell'ammoniaca. Come indicano le equazioni [25] e [26], vi è una discrepanza tra la produzione 'naturale' di CO_2 (quando la carica sia costituita da gas naturale povero) e la quantità di CO_2 richiesta per la conversione completa dell'ammoniaca prodotta a urea. In teoria, ma anche in pratica, il CO_2 prodotto nei processi mirati esclusivamente alla produzione di ammoniaca è troppo scarso. Questa carenza può arrivare fino al 13% (carenza teorica nel caso la carica sia costituita da puro CH_4) e può essere compensata ricorrendo a un certo numero di modifiche del processo:

- aggiungere alla carica idrocarburi più pesanti come la naphtha, che producono più CO_2 rispetto a un'equivalente quantità di CH_4;
- utilizzare un eccesso di aria nello stadio di reforming. Questa modifica produce un gas di sintesi con un eccesso di N_2, che deve essere rimosso successivamente, per esempio in un depuratore (Grotz, 1995);
- aggiungere O_2 allo stadio di reforming secondario;
- produrre un eccesso di gas di sintesi e utilizzarlo come combustibile dopo aver rimosso e recuperato il CO_2.

Tutte le soluzioni sopra descritte sono state usate nell'industria, ma il metodo citato per ultimo è risultato il più conveniente dal punto di vista economico ed è quello attualmente più diffuso. Per un'analisi più dettagliata dei problemi legati al bilancio del CO_2, si rimanda alla bibliografia (Dybkjær, 1995).

Nei processi basati sul reforming autotermico o sull'ossidazione parziale, in cui si produce un eccesso di CO_2, il bilancio del CO_2 non rappresenta un problema.

Processi commerciali

Un tempo esistevano molte aziende che offrivano sul mercato le proprie tecnologie di produzione dell'ammoniaca (Dybkjær, 1995; Appl, 1999). Negli ultimi anni la concorrenza è stata però così accesa che attualmente il mercato dell'ammoniaca è dominato dalle tecnologie licenziate da tre sole aziende: Haldor Topsøe (Danimarca); Kellogg Brown & Root (KBR, Stati Uniti); Uhde GmbH (Germania).

Nel seguito sarà fornita una breve descrizione di queste tecnologie. Per descrizioni più dettagliate e aggiornate, si rinviano i lettori interessati ai rispettivi siti Internet.

Haldor Topsøe

Il processo Topsøe a basso consumo energetico per la produzione di ammoniaca è basato su un concetto ben collaudato – desolforazione, reforming primario e secondario, conversione di shift in due stadi, rimozione del biossido di carbonio, metanazione, compressione, sintesi

dell'ammoniaca e recupero del prodotto. Lo schema del processo è illustrato nella **fig. 25**.

I catalizzatori utilizzati nei reattori catalitici dell'impianto sono protetti da brevetto Topsøe, che ha brevettato anche le configurazioni del reattore di *steam reforming*, dei bruciatori del reattore di reforming secondario, dei convertitori di sintesi dell'ammoniaca e delle caldaie per il recupero del calore nella sezione di reforming e nel ciclo di sintesi.

Il processo Topsøe è altamente flessibile e può essere adattato alle specifiche esigenze di un progetto. È possibile utilizzarlo sia nel caso in cui si debbano ridurre al minimo i consumi di gas naturale (quando altre forme di energia, per esempio elettricità, siano disponibili dall'esterno), sia quando bassi consumi e bassi costi di investimento costituiscano una priorità. L'esportazione di vapore può essere regolata ai livelli desiderati, da zero fino alle grandi quantità richieste, per esempio da un impianto integrato di produzione di urea.

Unità di processo

Nelle sezioni di desolforazione e di reforming, la carica idrocarburica è mescolata a idrogeno di riciclo, mentre lo zolfo è rimosso per idrogenazione e adsorbimento su ossido di zinco. La carica depurata, con una concentrazione di zolfo di poche ppb, è inviata alla sezione di reforming dove è fatta reagire con vapore e aria per essere convertita in gas di sintesi.

Il calore disponibile dalla sezione di recupero termico del reattore di reforming primario è usato per preriscaldare le correnti di processo, per surriscaldare il vapore e per preriscaldare l'acqua per la caldaia (BFW, Boiler Feed Water). Dopo il reforming secondario, il gas di processo è raffreddato alla temperatura di ingresso del reattore di shift ad alta temperatura in una caldaia con produzione di vapore ad alta pressione.

È possibile regolare la produzione di vapore dell'impianto modificando la configurazione della sezione di reforming con l'installazione di un reattore di prereforming e/o di preriscaldamento dell'aria di combustione. Questa disposizione è stata progettata per ridurre al minimo il consumo di gas naturale e la produzione di vapore. La sezione di recupero del calore dal reforming fornisce solo il fabbisogno necessario al preriscaldamento della carica e dell'aria, mentre il calore per la produzione di vapore è interamente recuperato dalle correnti di processo delle sezioni a fronte d'impianto e dal ciclo di sintesi. In questo sistema, il calore

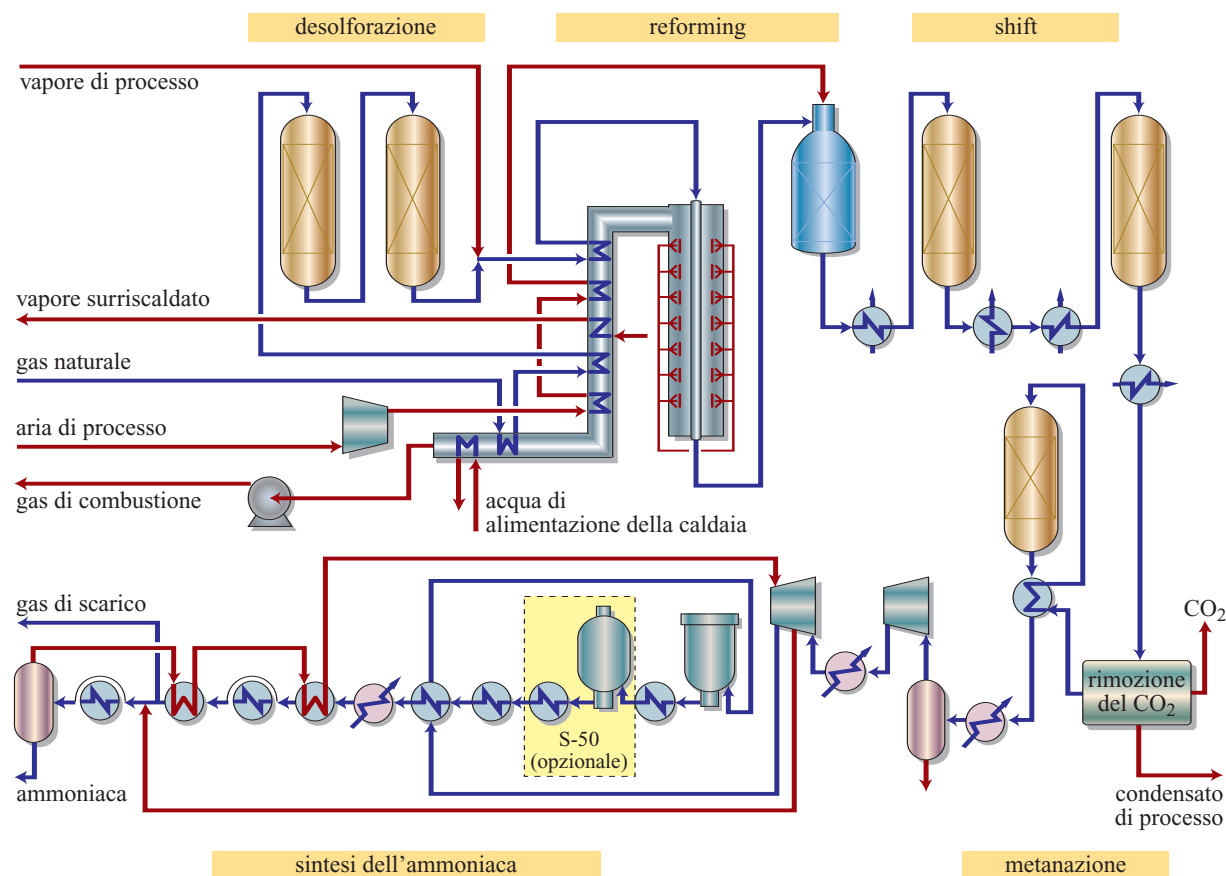



fig. 25. Schema generale del processo Topsøe a basso consumo energetico per la produzione di ammoniaca.

richiesto per il surriscaldamento finale del vapore deve essere fornito a valle del reattore di reforming secondario. Nei reattori di shift, la conversione del monossido di carbonio è effettuata in due stadi: il calore recuperato dopo il primo stadio, cioè il processo ad alta temperatura, serve alla generazione o al surriscaldamento del vapore, mentre il calore a bassa temperatura recuperato dopo il secondo stadio è impiegato per il preriscaldamento della BFW. Dopo la reazione di shift e la successiva rimozione massiccia di CO_2, gli ultimi residui di ossidi di carbonio sono convertiti a metano nel processo di metanazione.

La maggior parte degli impianti di ammoniaca progettati da Topsøe sono basati sul cosiddetto ciclo di sintesi S-200, caratterizzato dal noto convertitore di sintesi dell'ammoniaca Topsøe S-200 – un convertitore a flusso radiale a due letti, con raffreddamento indiretto tra i due letti catalitici (v. ancora fig. 21). Sono comunque disponibili anche altre configurazioni del convertitore (Dybkjær e Jarvan, 1997).

Per ottenere una conversione per passaggio più elevata, si può installare un terzo letto catalitico, ovvero ricorrere a un'unità a tre letti, come il convertitore S-300. In qualche caso può essere vantaggioso scegliere una terza configurazione, il ciclo S-250, formato da due convertitori, uno a due letti (S-200) e un altro, a valle del primo, a un solo letto (S-50). Il ciclo di sintesi S-250 è un po' più efficiente dal punto di vista del consumo energetico rispetto al normale ciclo S-200. I livelli più alti di conversione per passaggio (o i minori volumi di catalizzatore per un determinato livello di conversione) si ottengono però con la configurazione S-350, caratterizzata dall'aggiunta di un convertitore S-50 a valle di uno S-300. Le configurazioni S-250 e S-350 sono utilizzate principalmente negli impianti di grandissime dimensioni o nelle località dove il costo dell'energia è più alto. L'aggiunta di un convertitore S-50 può rappresentare anche una valida soluzione per la riconversione degli esistenti cicli di sintesi a convertitore singolo.

Oltre al sistema di convertitori, il ciclo comprende:

- riscaldatore di avvio;
- sezione di recupero del calore disponibile con generazione e/o surriscaldamento (soprattutto nella configurazione S-250) di vapore ad alta pressione e preriscaldamento dell'acqua di alimentazione della caldaia;
- scambiatore termico effluente-carica (scambiatore caldo), per il preriscaldamento del gas di alimentazione del convertitore;
- refrigeratore ad acqua, dove avviene la condensazione di parte dell'ammoniaca prodotta;
- scambiatori refrigeranti a due livelli di temperatura, per l'ulteriore condensazione dell'ammoniaca prodotta;
- scambiatori termici gas-gas (scambiatori freddi) all'entrata di ogni scambiatore refrigerante, per il recupero dell'energia di refrigerazione;
- separatore dell'ammoniaca prodotta.

Il recupero del calore e il controllo della temperatura nel convertitore sono integrati tra loro in modo da assicurare la massima efficienza dell'impianto in tutte le condizioni operative.

Il gas di reintegro è aggiunto al ciclo in posizione a monte dell'ultimo scambiatore refrigerante, dove la maggior parte dell'ammoniaca è già stata condensata. I residui di biossido di carbonio e di vapor d'acqua sono rimossi per condensazione simultanea nell'ultimo refrigerante, in modo da eliminare i rischi di avvelenamento del catalizzatore di sintesi da parte di questi composti, senza l'uso di setacci molecolari per l'essiccazione del gas di reintegro. Questa disposizione è particolarmente efficiente dal punto di vista energetico, e gli ulteriori risparmi che si potrebbero realizzare installando un setaccio molecolare o aggiungendo il gas di reintegro a valle del separatore non sono tali da giustificare l'investimento aggiuntivo e il rischio di un trasporto di polveri dai setacci molecolari al reattore di sintesi.

Il gas di spurgo è estratto dal ciclo dopo il secondo scambiatore refrigerante, ma subito prima dell'immissione del gas di reintegro. In questo punto, si registra la massima concentrazione di inerti nel gas. In genere, il gas di spurgo è inviato a un'apposita unità per il recupero dell'idrogeno, che viene a sua volta riciclato al processo e introdotto a uno stadio appropriato del compressore del gas di sintesi.

L'ammoniaca prodotta viene depressurizzata e inviata al degasatore, dove la maggior parte dei gas disciolti sono rilasciati per flash. L'ammoniaca contenuta nel gas di flash è recuperata per adsorbimento e distillazione o per refrigerazione.

Dal recipiente di degassificazione, l'ammoniaca prodotta è inviata ai trattamenti successivi o immagazzinata.

Sistema vapore-energia

La quantità di vapore prodotta in un impianto di ammoniaca può variare entro certi limiti – i valori normali sono quelli compresi tra 3 e 5 tonnellate di vapore surriscaldato ad alta pressione per tonnellata di ammoniaca. Il vapore è utilizzato nelle turbine che azionano le meccaniche rotanti, o come vapore di processo o esportato all'esterno.

L'efficienza del sistema di generazione del vapore e la pressione del vapore rivestono notevole importanza, tenendo conto del fatto che la produzione di vapore ad alta pressione (110 bar), invece che a media pressione (50 bar), è in genere sufficiente a migliorare il consumo energetico complessivo di 0,6-0,7 Gcal/MT di ammoniaca.

Le meccaniche rotanti di grandi dimensioni possono essere azionate da turbine, ma per quelle più piccole è più conveniente, in termini di consumi energetici,

utilizzare motori elettrici. Il vantaggio di azionare tutte le macchine di piccole dimensioni con un motore elettrico consiste nella possibilità di generare l'energia in un'unica grande centrale, dotata di un'efficienza maggiore di quella raggiungibile nelle turbine a vapore di piccole dimensioni. Questa soluzione è anche molto vantaggiosa in termini di investimenti, in quanto i piccoli motori elettrici sono molto meno costosi delle turbine a vapore di piccole dimensioni.

L'efficienza delle turbine a vapore varia notevolmente con le dimensioni della turbina e con le caratteristiche del vapore. I livelli più alti di efficienza vengono raggiunti dalle turbine a più stadi ma, spesso, per ragioni economiche, si scelgono invece macchine a stadio singolo, a costo di una minore efficienza.

I recenti sviluppi nel campo della tecnologia di compressione – per esempio i cosiddetti rotori tridimensionali e i nuovi materiali che consentono velocità periferiche più elevate – hanno permesso di migliorare le prestazioni, diminuire i consumi e ridurre gli investimenti.

Combinando una turbina a gas con un generatore di vapore ad alta pressione si ottiene un minore consumo energetico, a patto di poter utilizzare l'eccesso di vapore generato, per esempio in un impianto per la produzione di urea. Per illustrare meglio questo concetto, la **fig. 26** mostra uno schema in cui una turbina a gas che aziona direttamente un compressore dell'aria di processo è sormontata da una caldaia ad alta pressione con alimentazione ausiliaria per regolare la produzione di vapore. È possibile integrare la preparazione e il preriscaldamento dell'acqua di alimentazione (BFW) di questa caldaia con il corrispondente sistema utilizzato per le caldaie di processo nella sezione di produzione dell'ammoniaca, in modo da ottimizzare il recupero di calore a bassa temperatura. Il vapore prodotto è utilizzato in parte per azionare una turbina per la produzione di elettricità e in parte ceduto all'esterno per soddisfare le esigenze delle altre unità del complesso.

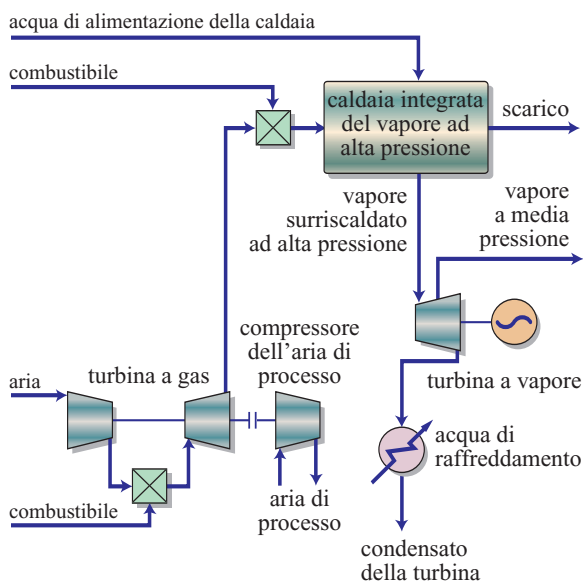



fig. 26. Uso di una turbina a gas per azionare il compressore dell'aria con soprastante caldaia del vapore ad alta pressione.

La disposizione illustrata in fig. 26 è flessibile e può essere adattata a differenti situazioni operative, garantendo in ogni caso un avvio senza problemi dell'intero complesso. Essa rappresenta probabilmente il modo migliore di integrare una turbina a gas in un complesso ammoniaca-urea o in un'altra installazione con caratteristiche simili.

Una configurazione alternativa del processo prevede invece l'uso di un reattore ATR alimentato a ossigeno. In un impianto per la conversione del gas naturale, la carica è desolforata per idrogenazione e assorbimento del solfuro di idrogeno su ossido di zinco. La carica desolforata è mescolata a vapore e inviata alla sezione di reforming, comprendente un reattore di pre-reforming e un ATR con alimentazione a ossigeno. Il rapporto vapore/carbonio è regolato in modo da consentire l'uso del catalizzatore ad alta temperatura nella sezione di shift. Il gas di processo dall'ATR è raffreddato con produzione di vapore e convertito su catalizzatori di shift ad alta e a bassa temperatura. Dopo un ulteriore raffreddamento, si procede alla rimozione quasi totale di CO_2 in un'unità MDEA e quindi alla purificazione finale e all'immissione dell'azoto mediante lavaggio con azoto liquido. Il gas di sintesi risultante, una miscela di idrogeno e azoto nel rapporto stechiometrico 3:1 e priva di inerti, è compresso e convertito ad ammoniaca in un ciclo di sintesi in assenza di inerti.

L'ossigeno e l'azoto necessari per il processo sono prodotti in un'unità criogenica di separazione dell'aria. Il preriscaldamento della carica e il calore aggiuntivo necessario alla produzione di vapore surriscaldato sono forniti da un bruciatore.

La **tab. 3** mette a confronto le principali caratteristiche di questi due processi. Entrambe le soluzioni sono in grado di garantire un'elevata capacità produttiva.

La soluzione basata sullo *steam reforming* è la più economica in termini di consumi energetici. I costi di investimento non variano molto in rapporto a una determinata capacità produttiva. Tuttavia, la soluzione basata sul reforming autotermico può diventare molto interessante dal punto di vista economico nel caso di capacità produttive molto grandi, grazie alle economie di scala realizzabili sia nell'unità ATR sia in quella di separazione dell'aria. Di conseguenza, la scelta della tecnologia basata sul reforming autotermico sembrerebbe la più conveniente per chi deve progettare impianti di grandissime dimensioni.

La tecnologia dell'ammoniaca Topsøe è stata oggetto di alcuni recenti studi (Nielsen e Kato, 1998,

tab. 3. Confronto tra le tecnologie per la produzione di ammoniaca

Funzione di processo	Processo basato sullo steam reforming	Processo basato su ATR
Capacità, MTPD	4.000	5.000
Desolforazione	HDS + ZnO	HDS + ZnO
Prereforming	Sì	Sì
Steam reforming	Sì	No
Reforming secondario	Sì	No
Reforming autotermico (ATR)	No	Sì
Conversione di shift	HTS + LTS	HTS + LTS
Rimozione di CO_2	MDEA	MDEA
Purificazione finale	Metanazione	Lavaggio con N_2
Configurazione del ciclo di sintesi	S-350	S-350

Okuzumi *et al*., 2001; Nielsen, 2002; Okuzumi e Kjaer, 2002).

KBR

KBR offre numerosi schemi di processo per la produzione di ammoniaca. Nella soluzione consigliata, che però non ha ancora trovato piena applicazione a livello industriale, il reforming primario è condotto in parallelo con un reforming autotermico in un'unità di reforming con scambio di calore (KRES), riscaldata dalla miscela dei gas prodotti dalle due unità di reforming. Questa soluzione produce un gas con un eccesso di N_2, che viene rimosso, dopo la conversione di shift, la rimozione del CO_2 e la metanazione, in un purificatore criogenico. Il gas di sintesi risultante è convertito ad ammoniaca in un ciclo di sintesi a bassa pressione (sintesi KAAP), formato da un convertitore a quattro letti caricato con un catalizzatore convenzionale al ferro nel primo letto e con catalizzatore al Ru nei letti successivi. Nella maggior parte degli impianti progettati da KBR, la sintesi KAAP è combinata con una preparazione convenzionale del gas di sintesi, che prevede gli stessi passaggi descritti per il processo Topsøe, ma utilizzando disegni e condizioni di proprietà esclusiva KBR.

La tecnologia dell'ammoniaca KBR è stata oggetto di alcuni recenti studi (Abughazaleh *et al*., 2002; Czuppon *et al*., 1997; Malhotra e Hackemesser, 2002).

Uhde GmbH

Il processo tradizionale Uhde per la produzione dell'ammoniaca presenta gli stessi passaggi e la stessa flessibilità del processo Topsøe. I diversi stadi del processo, compresi quelli di reforming primario e secondario e di sintesi dell'ammoniaca, sono tuttavia effettuati utilizzando progetti e condizioni di cui Uhde è proprietaria esclusiva.

Uhde ha messo recentemente in commercio un processo di sintesi dell'ammoniaca di nuova concezione, il processo a duplice pressione, studiato appositamente per gli impianti di grandissime dimensioni. In questo processo, la compressione del gas di reintegro è condotta in due passaggi successivi, il primo dei quali avviene in un compressore in due stadi con refrigeratore intermedio che costituisce la sezione a bassa pressione (LP) del compressore del gas di sintesi. Un convertitore a tre letti, con raffreddamento intermedio e senza riciclo, collocato a questo punto, è in grado di produrre un terzo dell'ammoniaca totale. L'effluente da questo convertitore è raffreddato e la maggior parte dell'ammoniaca prodotta è separata dal gas.

Nel secondo passaggio, il gas di sintesi rimanente viene compresso alla pressione operativa del ciclo di sintesi nella sezione ad alta pressione del compressore del gas di sintesi. L'elevata pressione del ciclo di sintesi si ottiene per combinazione della seconda sezione, con raffreddamento spinto, del compressore del gas di sintesi con un leggero aumento della pressione del gas dal fronte d'impianto.

La tecnologia dell'ammoniaca Uhde è stata oggetto di alcuni recenti studi (Larsen *et al*., 2001; Larsen e Lippmann, 2002).

Altre tecnologie

Come è stato già accennato, tre grandi aziende si spartiscono la maggior parte del mercato della tecnologia dell'ammoniaca: Haldor Topsøe, KBR e Uhde GmbH. In questo campo operano anche però altre realtà: Linde (*A combination* […], 1994) ha proposto un processo basato sulla produzione separata di H_2 mediante reforming primario, seguita solo dalla reazione di shift e dalla purificazione mediante adsorbimento a pressione alternata (PSA). L'azoto è fornito da un'unità di separazione

criogenica dell'aria. Lurgi propone invece uno schema formato da un reforming autotermico ad alta pressione con alimentazione di ossigeno, con un rapporto vapore/carbonio relativamente alto, seguito da conversione di shift, rimozione del CO_2, purificazione finale e aggiunta di N_2 mediante lavaggio criogenico con azoto.

Sia Linde sia Lurgi utilizzano la tecnologia Casale di sintesi dell'ammoniaca. La caratteristica principale della tecnologia Casale consiste nel cosiddetto convertitore di sintesi a flusso assiale-radiale (Davey *et al.*, 2003; *A combination* […], 1994).

Bibliografia citata

Aasberg-Petersen K. *et al.* (2004) *Synthesis gas production for FT synthesis*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 152, Amsterdam, Elsevier, 258-405.

Abughazaleh J. *et al.* (2002) *Single train 4000-5000 MTPD KBR ammonia plant*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 43, New York, American Institute of Chemical Engineers, 258-264.

Aiki K. *et al.* (1972) *Activation of nitrogen by alkali metal promoted transition metal. I: Ammonia synthesis over ruthenium promoted by alkali metal*, «Journal of Catalysis», 27, 424.

Allam R.J. *et al.* (1998) *Operation of the first liquid phase methanol (LPMEOH™) facility and the potential benefits for IGCC technology*, in: *Gasification.The gateway to a cleaner future. Proceedings of the Institution of Chemical Engineers conference*, Dresden, 23-24 September.

Andrew S.P.S. (1981) *Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts*, «Chemical Engineering Science», 36, 1431.

Appl M. (1997) *Ammonia, methanol, hydrogen, carbonmonoxide. Modern production technologies*, London, British Sulphur, 69-101.

Appl M. (1999) *Ammonia. Principles and industrial practice*, Weinheim, Wiley-VCH.

Askgaard T.S. *et al.* (1995) *A kinetic model of methanol synthesis*, «Journal of Catalysis», 156, 229-242.

Bakkerud P.K. *et al.* (2004) *Preferred synthesis gas production routes for GTL*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 147, Amsterdam, Elsevier, 13-18.

Baranski A. *et al.* (1988) *Simultaneous effect of phase composition and water vapour on the reduction of iron catalysts for ammonia synthesis*, «Applied Catalysis A. General», 40, 67.

Baranski A. *et al.* (1994) *Kinetics of activation of the industrial and model fused iron catalysts for ammonia synthesis*, «Applied Catalysis A. General», 112, 13.

Bartholomew C.H. (2001) *Mechanisms of catalyst deactivation*, «Applied Catalysis A. General», 212, 17.

Bohlbro H. (1969) *An investigation on the kinetics of the conversion of carbon monoxide with water vapour over iron oxide based catalysts*, København, Gjellerup.

Boudart M. (1969) *Catalysis by supported metals*, «Advances in Catalysis», 20, 153.

Bowker M. *et al.* (1985) *Extrapolation of the kinetics of model ammonia synthesis catalysts to industrially relevant temperatures and pressures*, «Applied Catalysis», 14, 101-118.

Brunauer S. *et al.* (1942) *Adsorption of nitrogen and the mechanism of ammonia decomposition over iron catalysts*, «Journal of the American Chemical Society», 64, 751.

By no means a foregone conclusion (ammonia production and carbon dioxide removal processes) (statistical data included) (2001), «Nitrogen & Methanol», July-August, 33-51.

Campbell C., Koel B.E. (1987) *A model study of alkali promotion of water-gas shift catalysts: Cs/Cu(111)*, «Surface Science», 186, 393.

Carstensen J.H., Hammershøi B.S. (1998) *Reducing methanol by-product formation over the LTS catalyst*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 39, New York, American Institute of Chemical Engineers, 171.

Carstensen J.H. *et al.* (1990) *New high-temperature shift catalysts solve the Fischer-Tropsch problem*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 30, New York, American Institute of Chemical Engineers, 139.

Chinchen G.C. *et al.* (1984a) *Water-gas shift reaction over an iron oxide/ chromium oxide catalyst. I: Mass transport effects*, «Applied Catalysis», 12, 69-88.

Chinchen G.C. *et al.* (1984b) *Water-gas shift reaction over an iron oxide/chromium oxide catalyst. II: Stability of activity*, «Applied Catalysis», 12, 89-96.

Christov G., Ljubenov L. (1999) *Sulphurless promoted catalysts for HTS conversion*, «Nitrogen & Methanol», 237, 47.

Clausen B.S., Topsøe H. (1991) In situ *high pressure, high temperature XAFS studies of Cu-based catalysts during methanol synthesis*, «Catalysis Today», 9, 189.

Clausen B.S. *et al.* (1976) *Moessbauer studies of the activation of ammonia synthesis catalysts*, «Journal de Physique», 6, 245-248.

Clausen B.S. *et al.* (1986) *X-ray absorption spectroscopy study of copper-based methanol catalysts. II: Reduced state*, «Journal de Physique», C8, 237-242.

Clausen B.S. *et al.* (1994) *Wetting/non-wetting phenomena during catalysis. Evidence from* in situ *on-line EXAFS studies of Cu-based catalysts*, «Topics in Catalysis», 1, 367.

A combination of proven technologies (1994), «Nitrogen», 208, 44-49.

Converter options for methanol synthesis (1994), «Nitrogen», 210, 36-44.

Czuppon T.A. *et al.* (1997) *Commercial experience with KAAP and KRES*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 37, New York, American Institute of Chemical Engineers, 34-49.

Dahl S. *et al.* (2000) *Surface science based microkinetic analysis of ammonia synthesis over ruthenium catalysts*, «Journal of Catalysis», 192, 391.

Dahl S. *et al.* (2001) *Electronic factors in catalysis. The volcano curve and the effect of promotion in catalytic ammonia synthesis*, «Applied Catalysis A. General», 222, 19.

Davey W.L.E. *et al.* (2003) *MEGAMMONIA. A mammoth-scale process for a new century*, «Nitrogen & Methanol», 262, 41-47.

Dumesic J.A., Topsøe H. (1977) *Mössbauer spectroscopy applications to heterogeneous catalysis*, «Advances in Catalysis», 26, 121.

Dybkjær I. (1995) *Ammonia production processes*, in: Nielsen

A. (editor) *Ammonia. Catalysis and manufacture*, Berlin-New York, Springer, 231-327.

Dybkjær I., Hansen J.B. (1997) *Large-scale production of alternative synthetic fuels from natural gas*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 107, Amsterdam, Elsevier, 99-116.

Dybkjær I., Jarvan J.E. (1997) *Advances on ammonia converter design and catalyst loading*, in: *Nitrogen 97. Proceedings of the conference*, Geneva, 9-11 February.

Dybkjær I. *et al.* (2004) *Compact hydrogen plants*, «Hydrocarbon Engineering», 11, 23-25.

Emmet P.H. (1975) *Fifty years of progress in the study of the catalytic synthesis of ammonia*, in: *The physical basis for heterogeneous catalysis. Proceedings of the Battelle Institute materials science colloquia*, Gastaad, 2-6 September 1974.

Emmet P.H., Brunauer S. (1933) *Adsorption of nitrogen by iron synthetic-ammonia catalysts*, «Journal of the American Chemical Society», 55, 1738-1739.

Feibelmann P.J. (2000) *Formation and diffusion of S-decorated Cu clusters on Cu(111)*, «Physical Review. Letters», 85, 606-609.

Gedde-Dahl A., Holm-Larsen H. (1998) *Start-up and initial operation of a 2,400 MTPD methanol plant*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 39, New York, American Institute of Chemical Engineers, 14-23.

Gedde-Dahl A. *et al.* (1998) *The 2,400 MTPD methanol plant at Tjeldbergodden*, in: *Proceedings of the World methanol conference*, Frankfurt, December.

Geus J.W. (1986) *Preparation and properties of iron oxide and metallic iron catalysts*, «Applied Catalysis», 25, 313-333.

Graff G.H. *et al.* (1986) *Chemical equilibria in methanol synthesis*, «Chemical Engineering Science», 41, 2883-2890.

Grotz B. (1995) *The purifier. A key to smooth operation*, «Nitrogen», September-October, 41-48.

Grundwaldt J.D. *et al.* (2000) In situ *investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts*, «Journal of Catalysis», 194, 452-460.

Grunze M.J. *et al.* (1978) *Interaction of ammonia with Fe(111) and Fe(100) surfaces*, «Applications of Surface Science», 1, 241-265.

Guraya M. *et al.* (2004) *The effect of promoters on the electronic structure of ruthenium catalysts supported on carbon*, «Applications of Surface Science», 238, 77-81.

Hadden R.A. *et al.* (1995) *Relationship between the copper surface area and the activity of $CuO/ZnO/Al_2O_3$ water-gas shift catalysts*, «Applied Catalysis A. General», 122, L1-L4.

Hansen J.B. (1990) *Operating experience with a commercial low temperature methanol synthesis catalyst in different industrial and pilot converter types*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Orlando (FL), 18-22 March, Paper 109 c.

Hansen J.B. (1997) *Methanol synthesis*, in: Ertl. G. *et al.* (edited by) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH, 5v.; v.IV, 1856.

Hansen P.L. *et al.* (2002) *Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals*, «Science», 295, 2053-2055.

Haugaard J., Holm-Larsen H. (1999) *Recent advances in autothermal reforming technology. Reducing production cost to prosper in a depressed market*, in: *Proceedings of the World methanol conference*, San Diego (CA), 29 November-1 December.

Herzog B. *et al.* (1996) In situ *X-ray powder diffraction analysis of the microstructure of activated iron catalysts for ammonia synthesis*, «Applied Catalysis A. General», 141, 71-104.

Holm-Larsen H. (1994) *Selection of technology for large methanol plants*, in: *Proceedings of the World methanol conference*, Geneva, 29 November-1 December.

Holm-Larsen H. (2000) *Alternative process routes to low cost methanol*, in: *Proceedings of the World methanol conference*, København, 8-10 November.

Idakiev V. *et al.* (1987) *Effect of copper oxide on the catalytic activity of iron-chromia catalyst for water-gas shift reaction*, «Reaction Kinetics and Catalysis Letters», 33, 119-124.

Jacobsen C.J.H. (2000) *Novel class of ammonia synthesis catalysts*, «Chemical Communications», 12, 1057.

Jacobsen C.J.H. *et al.* (2000) *Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis*, «Journal of Molecular Catalysis A. Chemical», 163, 19-26.

Kaleńczuk R.J. (2000) *Cobalt promoted fused iron catalyst for ammonia synthesis*, «International Journal of Inorganics Materials», 2, 233-239.

Keiski R.L., Salmi T. (1992) *Deactivation of the high-temperature water-gas shift catalyst in conisothermal conditions*, «Applied Catalysis A. General», 87, 185-203.

Keiski R.L. *et al.* (1996) *Stationary and transient kinetics of the high temperature water-gas shift reaction*, «Applied Catalysis A. General», 137, 349-370.

Kitchen D. *et al.* (1989) *ICI's operating experience with shift catalysts at low steam ratios*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, New York, American Institute of Chemical Engineers, 29, 212.

Kojima R., Aiki K. (2000) *Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis*, «Chemistry Letters», 29, 514-515.

Kozhenova K.T., Kagan M.Y. (1940) *Effects of poisons on the rate of hydrogenation of adsorbed nitrogen*, «Zhurnal Fizicheskoi Khimii», 14, 1250-1259.

Kurtz M. *et al.* (2003) *Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis*, «Catalysis Letters», 86, 77-80.

Larsen J.S., Lippmann D. (2002) *The Uhde dual pressure process. Reliability issues and scale up considerations*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 42, New York, American Institute of Chemical Engineers, 80-89.

Larsen J.S. *et al.* (2001) *A new process for large-capacity ammonia plants*, «Nitrogen & Methanol», 253, 41-46.

Liu H.-Z. *et al.* (1996) *Development of novel low temperature and low pressure ammonia synthesis catalyst*, «Applied Catalysis A. General», 142, 209-222.

Loock S. *et al.* (2005) *Improving carbon efficiency in an auto-thermal methane reforming plant with gas heated heat exchange reforming technology*, in: *Proceedings of the 7th World congress of chemical engineering*, Glasgow, 10-14 July.

McClaine B.C. *et al.* (2000) *Kinetic analysis of ammonia synthesis catalysed by barium-promoted ruthenium supported on zeolite X*, «Journal of Molecular Catalysis A. Chemical», 163, 105-116.

Malhotra A., Hackemesser L. (2002) *KRES system for large ammonia and syngas plants*, in: *Ammonia plant safety &*

related facilities, 42, New York, American Institute of Chemical Engineers, 223-229.

Mega-ammonia round-up (production technology) (ammonia plant construction) (2002), «Nitrogen & Methanol», July-August, 39-48.

Mittasch A. (1950) *Early studies of multicomponent catalysts*, «Advances in Catalysis and Related Subjects», 2, 81-104.

Nair S.M.P. (2003) *CO_2 removal systems for ammonia plants. A survey*, «Nitrogen & Methanol», 264, 19-28.

Nielsen A. (1964) *Rate equation and mechanism of ammonia synthesis at industrial conditions*, «Journal of Catalysis», 3, 68.

Nielsen A. (1968) *An investigation of promoted iron catalysts for the synthesis of ammonia*, København, Gjellerup.

Nielsen P.E.H. (1995) *Poisoning of ammonia synthesis catalysts*, in: Nielsen A. (editor) *Ammonia, catalysis and manufacture,* Berlin-Heidelberg, Springer, 191.

Nielsen P.E.H., Hansen J.B. (1982) *Conversion limitations in hydrocarbon synthesis*, «Journal of Molecular Catalysis», 17, 183.

Nielsen P.E.H. *et al.* (2005) US Patent 6881759 (B2) to Haldor Topsøe A/S.

Nielsen S.E. (2002) *Ammonia plant capacity considerations*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 42, New York, American Institute of Chemical Engineers, 304-311.

Nielsen S.E., Kato H. (1998) *The largest ammonia plant in Asia. The 2000 MTPD Topsøe-designed ammonia plant for P.T. Kaltim Pasifik amoniak*, in: *Proceedings of the Asia Nitrogen conference*, Kuala Lumpur, 22-24 February.

Ogawa T. *et al.* (2004) *Direct dimethyl ether (DME) synthesis from natural gas*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 147, Amsterdam, Elsevier, 379-384.

Okuzumi N., Kjær J.H. (2002) *18 days & 18 hours for the first ammonia production*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 43, New York, American Institute of Chemical Engineers, 271-279.

Okuzumi N. *et al.* (2001) *Start up of the world's largest ammonia plant*, in: *Nitrogen 2001. Proceedings of the International conference*, Tampa Bay (FL), 18-21 February.

Ovesen C.V. *et al.* (1992) *A kinetic model of the water-gas shift reaction*, «Journal of Catalysis», 134, 445-468.

Ovesen C.V. *et al.* (1996) *A microkinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions*, «Journal of Catalysis», 158, 170-180.

Ovesen C.V. *et al.* (1997) *Kinetic implications of dynamical changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts*, «Journal of Catalysis», 168, 133-142.

Ozaki A. *et al.* (1960) *Kinetics and mechanism of the ammonia synthesis*, in: «Proceedings. Royal Society of London. Series A: Mathematical and physical sciences», 258, 47-62.

Ozaki A. *et al.* (1971) *A new catalyst system for ammonia synthesis*, «Bulletin of the Chemical Society of Japan», 44, 3216.

Pernicone N. *et al.* (2003) *Wustite as a new precursor of industrial ammonia synthesis catalysts*, «Applied Catalysis A. General», 251, 121-130.

Pinto A. *et al.* (1989) *Operational flexibility on the LCA process*, in: *Proceedings of the 34th American Institute of Chemical Engineers symposium*, San Francisco (CA), November.

Rhodes C. *et al.* (1995) *Water-gas shift reaction. Finding the mechanistic boundary*, «Catalysis Today», 23, 43-58.

Rhodes C. *et al.* (2002) *Promotion of Fe_3O_4/Cr_2O_3 high temperature water-gas shift catalyst*, «Catalysis Communications», 3, 381-384.

Rostrup-Nielsen J.R. *et al.* (1993) *Catalyst poisoning. General rules and practical exemples for ammonia plants*, in: *Ammonia plant safety & related facilities*, 33, New York, American Institute of Chemical Engineers, 184.

Ruthven D.M. (1969) *Activity of commercial water gas shift catalysts*, «Canadian Journal of Chemical Engineering», 47, 327-331.

Sakakini B.H. *et al.* (2000) *Structural changes of the Cu surface of a Cu/ZnO/Al_2O_3 catalyst, resulting from oxidation and reduction, probed by CO infrared spectroscopy*, «Journal of Molecular Catalysis A. Chemical», 162, 297-306.

Schlögl R. (1991) *Preparation and activation of the technical ammonia synthesis catalyst*, in: Jennings J.R. (edited by) *Catalytic ammonia synthesis. Fundamentals and practice*, New York, Plenum Press.

Schumacher N. *et al.* (2005) *Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals*, «Journal of Catalysis», 229, 265-275.

Sehested J. *et al.* (1999) *Ammonia synthesis over a multipromoted iron catalyst. Extended set of activity measurements, microkinetic model, and hydrogen inhibition*, «Journal of Catalysis», 188, 83-89.

Słoczyński J. (1994) *Antisintering criteria in the metal-spacer catalytic system*, «Chemical Engineering Science», 49, 115-121.

Smith K.J., Anderson R.B. (1984) *A chain growth scheme for the higher alcohols synthesis*, «Journal of Catalysis», 85, 428-436.

Sørensen E.L., Holm-Larsen H. (2003) *Flexibility in design of large-scale methanol plants*, in: *Proceedings of the World methanol conference*, Phoenix (AR), 10-12 November, 141-156.

Sørensen E.L., Perregaard J. (2004) *Condensing methanol synthesis & ATR. The technology choice for large-scale methanol production*, in: *Natural gas conversion. Proceedings of the 7th Natural gas conversion symposium*, Dalian (China), 6-10 June.

Spencer N.D. *et al.* (1982) *Iron single crystals as ammonia synthesis catalysts. Effect of surface structure on catalyst activity*, «Journal of Catalysis», 74, 129-135.

Stolze P. (1987) *Surface science as the basis for the understanding of the catalytic synthesis of ammonia*, «Physica Scripta», 36, 824.

Stolze P., Nørskov J.K. (1985) *Bridging the "pressure gap" between ultrahigh-vacuum surface physics and high-pressure catalysis*, «Physical Review Letters», 55, 2502-2505.

Stolze P., Nørskov J.K. (1987) *A description of the high-pressure ammonia synthesis reaction based on surface science*, «Journal of Vacuum Science & Technology A», 5, 581-585.

Strait R. (1999) *Grassroot success with KAAP*, «Nitrogen & Methanol», March-April, 37.

Szmigiel D. *et al.* (2002) *The kinetics of ammonia synthesis over ruthenium-based catalysts. The role of barium and cesium*, «Journal of Catalysis», 205, 205-212.

Temkin M.I. (1950) *Kinetics of ammonia synthesis under high pressure*, «Zhurnal Fizicheskoi Khimii», 24, 1312-1325.

Temkin M.I., Phyzev V. (1940) *Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts*, «Acta Physicochimica USSR», 12, 327.

Temkin M.I. *et al.* (1963) *Kinetics of ammonia synthesis far from equilibrium. I*, «Kinetics and Catalysis», 4, 224.

Tijm P.J.A. *et al.* (2001) *Methanol technology developments for the new millennium*, «Applied Catalysis A. General», 221, 275-282.

Tinkle M., Dumesic J.A. (1987) *Isotopic exchange measurements of the rates of adsorption/desorption and interconversion of CO and CO_2 over chromia-promoted magnetite. Implications for water-gas shift*, «Journal of Catalysis», 103, 65-78.

Twigg M.V., Spencer M.S. (2001) *Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions*, «Applied Catalysis A. General», 212, 161-174.

Twigg M.V., Spencer M.S. (2003) *Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis*, «Topics in Catalysis», 22, 191-203.

Weiss M. *et al.* (1979) *Adsorption and decomposition of ammonia on iron(110)*, «Applications of Surface Science», 2, 614-635.

Wilmer H., Hinrichsen O. (2002) *Dynamical changes in Cu/ZnO/Al_2O_3 catalysts*, «Catalysis Letters», 82, 117-122.

Yoshihara J., Campbell C.T. (1996) *Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over Cu (110) model catalysts. Structural sensitivity*, «Journal of Catalysis», 161, 776-782.

Ib Dybkjær, Torben Nørgaard,
Jens Perregaard, Finn Joensen

Haldor Topsøe
Lyngby, Danimarca

10.4.4 Tecnologie per la produzione di urea

L'urea ($NH_2—CO—NH_2$) è un solido di colore bianco-cristallino, con punto di fusione di circa 133 °C, igroscopico e solubilissimo in acqua con soluzione neutra. L'urea è una sostanza assai importante del ciclo dell'azoto e grazie alla sua sintesi industriale è divenuto uno dei prodotti più diffusi dell'industria chimica mondiale.

La produzione mondiale di urea è stimata intorno a 123 milioni di tonnellate nel 2005. Nel periodo 1994-2003, la produzione di urea ha avuto un tasso di crescita annuo medio del 3,5%. Il 90% di tutta l'urea prodotta è utilizzato come concime sintetico, mentre il rimanente 10% è impiegato in applicazioni tecniche (per esempio, è un componente delle resine urea-formaldeide, usate come colle nella lavorazione del legno e nei laminati).

Come fertilizzante l'urea fornisce un contributo fondamentale alla catena alimentare; infatti, la concimazione azotata costituisce per l'agricoltura uno degli strumenti determinanti nello sviluppo vegetativo delle colture. Essa costituisce il mezzo più versatile di distribuzione di azoto al suolo ed è quindi il fertilizzante più conveniente, particolarmente nei paesi in via di sviluppo. Nel terreno l'urea va facilmente incontro a idrolisi per la presenza di batteri ed enzimi particolari (ureasi), trasformandosi in carbonato ammonico, e si comporta quindi come un azotato ammoniacale. L'azoto ureico può essere assorbito come tale dalle radici e, per questa ragione, l'urea si adatta bene anche alla concimazione di copertura. Per la versatilità d'uso, per il basso costo dell'unità fertilizzante, per la compatibilità con quasi tutti i concimi sintetici, l'urea è fra gli azotati più usati su scala mondiale. È commercializzata in forma sia 'granulata' sia 'prillata'. Viene utilizzata anche nella formulazione di concimi complessi (NPK, Nitrogen Phosphorous Potassium, singoli prodotti con tenori variabili di azoto, fosforo e potassio) che consentono una concimazione completa ed equilibrata presentando, inoltre, effetti sinergici di azione. La forma granulata, che presenta dimensioni e durezza superiori, è preferita per questa applicazione.

L'urea partecipa al ciclo alimentare anche come additivo nell'alimentazione di ruminanti: viene, infatti, convertita in proteine e promuove la resa lattea e la crescita di ovini e bovini. Infine, l'urea sta giocando un ruolo sempre più importante, in sostituzione dell'ammoniaca, come agente riducente degli ossidi di azoto nei sistemi SCR (Selective Catalytic Reduction, riduzione catalitica selettiva) sia in applicazioni stazionarie sia sui veicoli. L'urea viene commercializzata per questo uso come AdBlue, una soluzione acquosa al 32,5% in peso (Kjær, 2003).

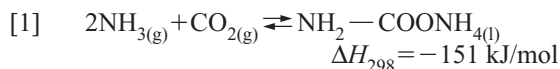
La produzione di urea è diffusa in molti paesi (esistono oltre 330 impianti al mondo) e la sua commercializzazione avviene su scala globale; tuttavia, fattori economici favoriscono le localizzazioni dove il gas naturale è disponibile a basso costo.

La produzione di urea e ammoniaca da risorse remote di gas naturale, comprese quelle di gas associato al greggio, viene considerata come una via di 'monetizzazione' del gas poiché ne rende logisticamente più semplice il trasporto ai mercati di impiego (GTP, Gas To Products).

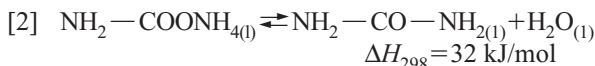
Chimica del processo

L'urea fu il primo prodotto organico sintetizzato da materie prime inorganiche (ammoniaca e acido cianico) da Friedrich Wohler nel 1828. Attualmente l'urea viene prodotta commercialmente da ammoniaca e biossido di carbonio, via carbammato d'ammonio. La disponibilità di CO_2 come sottoprodotto degli impianti per la produzione di ammoniaca rende spesso conveniente la realizzazione di complessi ammoniaca-urea che consentono una certa sinergia energetica e logistica.

L'urea è prodotta industrialmente secondo due reazioni consecutive. Nella prima reazione, ammoniaca e biossido di carbonio si combinano in rapporto stechiometrico 2:1 a formare carbammato d'ammonio; la reazione è notevolmente esotermica:

$$[1] \quad 2NH_{3(g)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons NH_2—COONH_{4(l)} \qquad \Delta H_{298} = -151 \text{ kJ/mol}$$

La formazione del carbammato avviene in fase liquida a temperature superiori al suo punto di fusione, pari a 155 °C. La reazione è molto veloce ed è tipicamente spostata a destra nelle condizioni operative industriali di alta pressione. Il carbammato d'ammonio retrograda facilmente ad ammoniaca e CO_2, se la pressione non viene mantenuta abbastanza alta da prevenire la decomposizione.

Nella seconda reazione il carbammato si disidrata a urea; la reazione è debolmente endotermica:

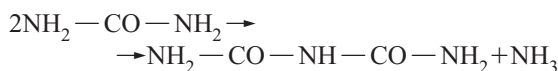
[2] $NH_2{-}COONH_{4(l)} \rightleftarrows NH_2{-}CO{-}NH_{2(l)} + H_2O_{(l)}$
$\Delta H_{298} = 32$ kJ/mol

La disidratazione del carbammato è lenta ed è limitata dall'equilibrio termodinamico. Il bilancio termico delle due reazioni mostra che la sintesi di urea, da ammoniaca e CO_2, è globalmente esotermica. Bisogna tenere presente che la trattazione termodinamica della sintesi dell'urea, pur fondamentale per le simulazioni di processo, è estremamente complessa a causa delle deviazioni dalle condizioni ideali. In pratica, alle condizioni operative industriali di sintesi, non è possibile ottenere la conversione totale a urea dei reagenti (NH_3 e CO_2) e la scomparsa completa del prodotto intermedio, cioè del carbammato d'ammonio.

È pratica comune esprimere la resa ottenuta sulla base della conversione del CO_2. Secondo il principio di Le Châtelier, la conversione aumenta all'aumentare del rapporto NH_3/CO_2 e della temperatura e al diminuire del rapporto H_2O/CO_2; diventa quindi più conveniente valutare la resa in urea. A parità di composizione dell'alimentazione la resa, in funzione della temperatura, ha un massimo all'equilibrio, coerentemente con il fatto che le due reazioni [1] e [2] sono una esotermica e una endotermica.

A una data temperatura la resa in urea all'equilibrio è a sua volta influenzata dal rapporto NH_3/CO_2, come illustrato in **fig. 1** (Meessen e Petersen, 1996), dove la concentrazione di urea nella fase liquida presenta un massimo per effetto della legge di azione di massa e il massimo viene raggiunto a rapporti leggermente superiori allo stechiometrico; nella pratica commerciale si opera quindi in eccesso di ammoniaca.

Nella valutazione cinetica della sintesi si considera molto veloce la formazione del carbammato, mentre significativamente più lenta è la disidratazione del carbammato in urea, come evidenziato nella **fig. 2**, in cui è riportata la conversione del carbammato a varie temperature, in eccesso (100%) di ammoniaca (Bolotov *et al.*, 1937). L'effetto cinetico sulla velocità di formazione dell'urea da parte dell'eccesso di ammoniaca è controverso in letteratura, ma prevale l'opinione che sia benefico in quanto riduce la tendenza alla vaporizzazione dell'ammoniaca stessa.

La conversione del carbammato a urea è tipicamente nell'intervallo 60-80%; migliori rese si ottengono ottimizzando temperatura, pressione e rapporto tra i reagenti. Il principale sottoprodotto di questa reazione è il biureto, $C_2O_2N_3H_5$, derivante dalla condensazione di due molecole di urea:

$$2NH_2{-}CO{-}NH_2 \rightarrow NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_2 + NH_3$$

La formazione di biureto è favorita da basse pressioni, alte temperature e prolungato tempo di residenza, condizioni riscontrabili nelle fasi di purificazione successive alla sintesi vera e propria. Il biureto è il sottoprodotto meno desiderato dell'urea commerciale (tipicamente rappresenta lo 0,9%) dal momento che, ad alta concentrazione, è considerato nocivo per la vegetazione.

Schemi di processo

La produzione dell'urea presenta numerose difficoltà tecnologiche. Innanzitutto la reazione viene condotta ad alte pressioni e temperature, in un ambiente di reazione estremamente corrosivo e ciò comporta l'impiego di materiali particolari. La conversione nel reattore di sintesi, inoltre, è parziale ed è necessario separare l'urea dalla miscela di reazione e riciclare i reagenti; per far ciò

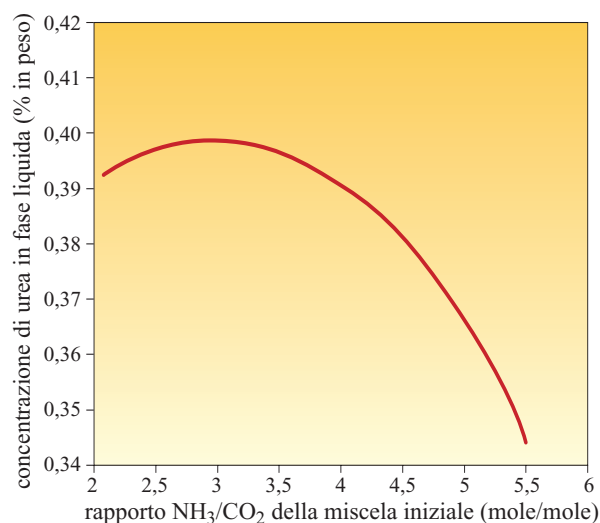



fig. 1. Concentrazione di equilibrio dell'urea in funzione del rapporto NH_3/CO_2 (temperatura, 190 °C; rapporto molare H_2O/CO_2 iniziale, 0,025) (Meessen e Petersen, 1996).

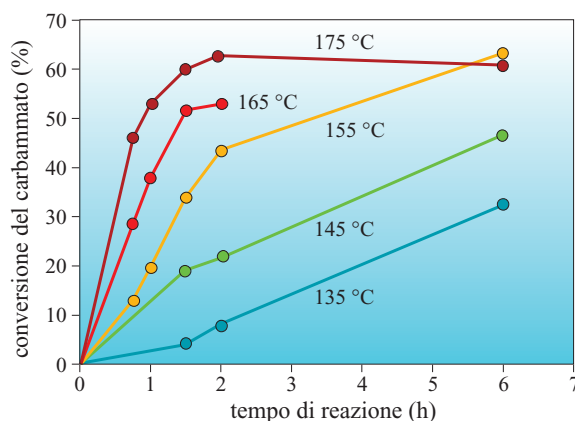



fig. 2. Cinetica di conversione del carbammato a urea in eccesso (100%) di ammoniaca a varie temperature (Bolotov *et al.*, 1937).

è necessario decomporre il carbammato in apposite e complesse sezioni d'impianto. Infine, il tenore di biureto deve essere contenuto, nonostante le condizioni operative della purificazione dell'urea tendano a favorirne la formazione.

Esistono numerose tecnologie commerciali per la produzione di urea, ma tutti i moderni processi seguono il medesimo schema concettuale:

- sintesi: l'ammoniaca e il CO_2 formano ad alte temperatura e pressione il carbammato (nel reattore e nel condensatore di carbammato); nel reattore di sintesi avviene la parziale disidratazione del carbammato a urea;
- decomposizione: il carbammato non convertito in urea viene separato decomponendolo in ammoniaca e CO_2; la reazione, inversa alla sintesi, avviene tramite riduzione della pressione (in uno o due stadi) a un'opportuna temperatura;
- recupero: l'ammoniaca e il CO_2 riformatisi dalla decomposizione sono condensati e lavati con H_2O, raffreddati e riciclati alla sezione di sintesi, totalmente o parzialmente (se vi sono altri impieghi a valle, per esempio produzione di acrilonitrile, nitrato di ammonio);
- concentrazione: viene rimosso l'eccesso di H_2O per produrre urea fusa;
- finitura: l'urea pura allo stato fuso viene raffreddata per determinarne la solidificazione nella torre di prilling (dando luogo all'urea prillata) o in appositi granulatori (dando luogo all'urea granulata).

Si possono distinguere due schemi di processo: schemi convenzionali e schemi caratterizzati dalla decomposizione del carbammato mediante stripping con gas.

Schemi convenzionali

Tali schemi sono stati applicati storicamente per primi. Sono caratterizzati dal fatto che a valle della sintesi, condotta a pressione e temperature molto elevate (200-240 bar e 180-200 °C), la decomposizione del carbammato che non ha reagito si ottiene riducendo la pressione e quindi spostando l'equilibrio della reazione [1] a sinistra verso i reagenti iniziali. La decomposizione in due stadi di pressione (17-20 e 1-2 bar rispettivamente, e temperature a da 160 a 200 °C) minimizza i costi di ricompressione dei reagenti.

I gas di flash sono inviati (processi *once-through*) a unità diverse a valle (acido nitrico, solfato di ammonio, nitrato di ammonio, ecc.); essi sono parzialmente o totalmente riciclati alla sintesi di urea in fase gassosa o liquida. Tra le versioni più recenti di questa seconda configurazione di processo vi sono le tecnologie Snamprogetti (processi IDR, Isobaric Double Recycle), Mitsui Toatsu (ACES, Advanced for Cost and Energy Saving), Urea Technologies (HRUP, Heat Recycle Urea Process).

Schemi con decomposizione del carbammato tramite stripper (unità di stripping)

Il *gas stripping* fu introdotto già negli anni Sessanta del 20° secolo ed è rapidamente divenuto la via preferita della produzione di urea per la semplicità costruttiva, l'agevole riciclo della soluzione di carbammato, la pressione inferiore richiesta in sintesi e, di conseguenza, la possibilità di usare un compressore centrifugo (più efficiente ed economico) per alimentare il CO_2.

I principali processi moderni con stripper per decomporre il carbammato sono stati messi a punto da Snamprogetti, Stamicarbon e Toyo. Questi processi operano alle stesse temperature di quelli convenzionali, ma realizzano il riciclo totale effettuando la decomposizione del carbammato non convertito alla stessa pressione della sintesi (150-200 bar). Ciò è ottenuto riducendo le pressioni parziali con un gas di stripping in uno stripper, ovvero uno scambiatore verticale a fascio tubiero cui un flusso di vapore fornisce il calore di retrogradazione del carbammato. I vapori dei reagenti liberatisi vengono ricondensati e riciclati al reattore in forma liquida.

Sulla base della legge di azione di massa si può dimostrare che la pressione di decomposizione P del carbammato liquido nei componenti gassosi è governata dall'equazione:

$$\frac{P}{P_S} = \frac{0{,}53}{\sqrt[3]{x^2_{NH_3} x_{CO_2}}}$$

in cui P_S è la pressione di decomposizione della miscela stechiometrica $NH_3/CO_2 = 2$. P_S è funzione della temperatura e delle frazioni molari in fase gas di ammoniaca e CO_2. Chiaramente, se x_{NH_3} o x_{CO_2} tendono a 1, la pressione di dissociazione tende a infinito (**fig. 3**). Diventa quindi possibile decomporre il carbammato tramite lo stripping con CO_2 o ammoniaca. Questo espediente offre il vantaggio di effettuare la decomposizione del carbammato alla stessa pressione della sintesi e, di conseguenza, di ridurre i costi di ricompressione della miscela NH_3/CO_2.

I processi industriali che operano secondo questo principio si distinguono a seconda del gas di stripping scelto: ammoniaca per Snamprogetti e biossido di carbonio per Stamicarbon e Toyo.

Tecnologie commerciali

Le diverse tecnologie commerciali differiscono sostanzialmente per i modi con cui avvengono la separazione dell'urea e il riciclo di NH_3 e CO_2. Gli affinamenti tecnologici sono rivolti verso l'aumento della conversione del biossido di carbonio (minori ricicli), l'ottimizzazione dei recuperi termici (miglioramento dei flussi exergetici), la riduzione del consumo di utilities e l'impiego di materiali più efficaci (minori corrosioni-erosioni a condizioni sempre più severe). L'impianto richiede materiali

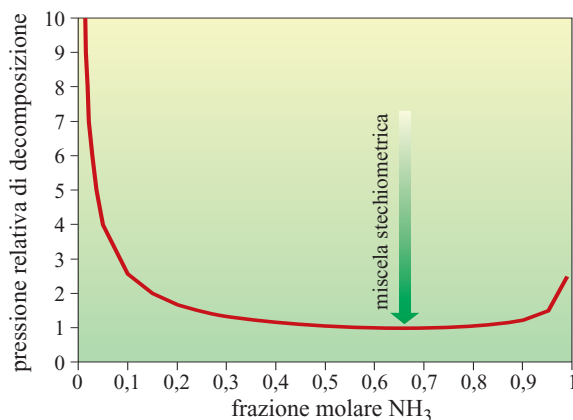



fig. 3. Pressione di decomposizione relativa del carbammato in funzione della frazione molare dei componenti gassosi.

costosi e la riduzione dell'investimento è un fattore critico nel costo di produzione. L'economia di scala gioca un ruolo significativo: negli ultimi venti anni si è passati da capacità massime per singola linea di 1.500-1.800 t/d alle circa 3.500 t/d attuali (impianti Snamprogetti e Stamicarbon già realizzati).

Un ulteriore fattore di notevole importanza è la necessità di assicurare una grande affidabilità a questi grandi impianti in tutte le fasi di vita del progetto, dalla progettazione e il commissioning fino al raggiungimento di un elevato *stream factor* durante l'esercizio.

I principali detentori di licenze per tecnologia dell'urea, cioè Snamprogetti, Stamicarbon e Toyo (rispettivamente con il 53%, il 33% e il 14% degli impianti costruiti negli ultimi 10 anni), offrono diverse versioni tecnologiche in funzione delle specifiche richieste della tipologia di impianto (nuovi impianti *grass-root*, rimodernamento di impianti esistenti, ecc.).

A titolo di esempio si riporta una singola configurazione per ognuna delle società citate.

Processo Snamprogetti Ammonia Stripping

Uno schema di flusso semplificato di una moderna versione del processo è riportato in **fig. 4**. Il processo consta di varie sezioni (*The widening* [...], 1994): la sezione di sintesi e recupero ad alta pressione, le sezioni di recupero e purificazione a due livelli di pressione (media e bassa), e un'ultima sezione di concentrazione sotto vuoto, da cui si ottiene urea alla purezza adatta (95-99,7%) per essere poi avviata ai trattamenti finali, per ottenere il prodotto commerciale (urea prillata o granulata).

Nella sezione ad alta pressione i gas (NH_3/CO_2) riciclati dallo stripper, le soluzioni acquose di carbammato/NH_3/CO_2 provenienti dalle sezioni di purificazione a più basse pressioni e i reagenti freschi formano il carbammato nel lato tubi di un'unità specifica (condensatore del carbammato, costituito da un recipiente tipo ribollitore orizzontale con fascio tubiero immerso a U). Il calore di condensazione genera vapore a bassa pressione nel lato mantello.

Il carbammato così formato alimenta la parte inferiore del reattore di sintesi dell'urea tramite un eiettore (con ammoniaca liquida a elevata pressione come fluido motore). Nel reattore, sempre nella parte inferiore, viene immesso anche il CO_2 fresco per mantenere un rapporto globale NH_3/CO_2 di 3,3-3,5. Il reattore opera a una pressione di circa 150-160 bar e a una temperatura

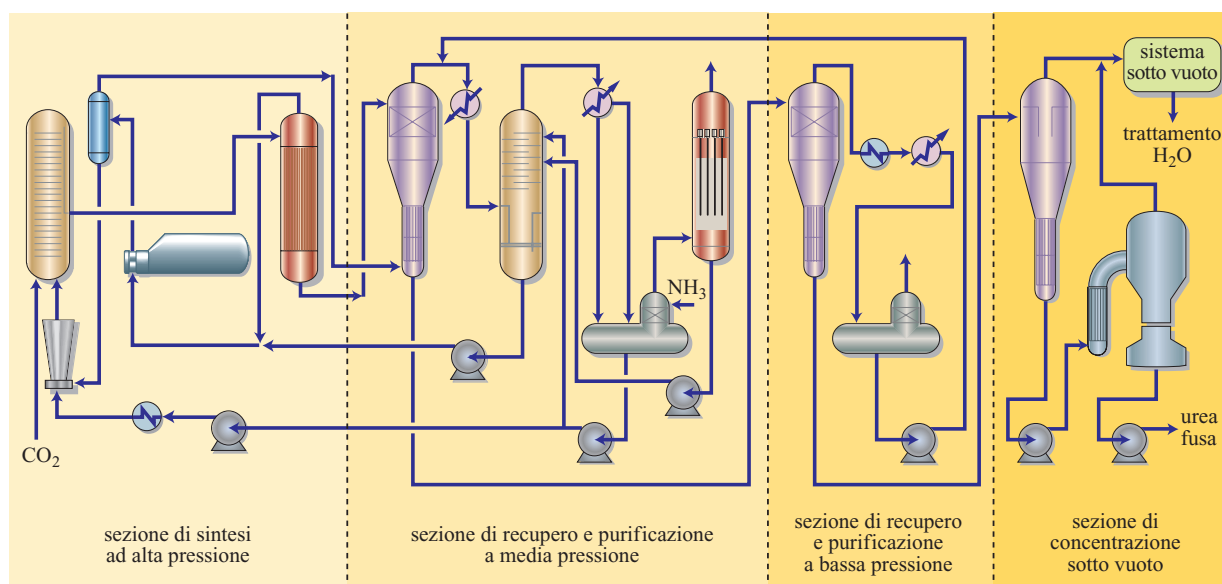



fig. 4. Schema di flusso del processo Snamprogetti Ammonia Stripping.

di 180-190 °C. Nella parte inferiore si completa la formazione esotermica del carbammato tra il CO_2 inserito e l'eccesso di ammoniaca presente (che previene la formazione di biureto) e ha inizio la disidratazione a urea, molto più lenta.

La conversione per passaggio ottenuta è maggiore del 60%, mentre la conversione globale del loop di sintesi è compresa tra l'80% e il 90%. Il reattore è di tipo verticale con interni proprietari che consentono di rendere le condizioni fluidodinamiche simili a quelle di un PFR (Plug Flow Reactor, reattore con flusso a pistone), con conseguente avvicinamento alle conversioni massime di equilibrio.

L'effluente del reattore alimenta lo stripper, uno scambiatore di calore (tubolare verticale a film cadente), scaldato dal lato mantello da vapore ad alta pressione. Il carbammato presente dal lato tubi viene parzialmente decomposto a 200-210 °C tramite l'effetto strippante esercitato dall'ammoniaca in eccesso, generata *in situ* per vaporizzazione dalla fase liquida.

I vapori di testa dello stripper (NH_3/CO_2) vengono riciclati nel condensatore del carbammato descritto precedentemente. Nel fondo dello stripper prosegue la rimozione del carbammato nelle due sezioni a media (16-18 bar) e bassa pressione (2-5 bar). Questa decomposizione avviene sia per stripping con gas, sia per effetto della ridotta pressione. I gas che si liberano dalla decomposizione del carbammato nelle sezioni a media e bassa pressione vengono condensati e parzialmente assorbiti con H_2O per evitare perdite dei reagenti, e pompati in riciclo nel condensatore del carbammato. La fase liquida viene così sempre più concentrata in urea in una serie di evaporatori, fino a essere completamente disidratata sotto vuoto in modo da tenere la temperatura quanto più bassa possibile ed evitare un'ulteriore formazione di biureto. Il resto dell'impianto comprende la preparazione dell'urea finita nella forma commerciale desiderata, mediante prilling o granulazione.

Sono di importanza fondamentale, e particolarmente delicate, sia l'integrazione e l'ottimizzazione energetica dell'intero impianto, o meglio dell'intero complesso, sia la messa a punto dei sistemi molto efficaci di abbattimento delle emissioni dalle correnti gassose e liquide.

Finora sono stati realizzati con tecnologia Snamprogetti oltre 100 impianti, con una capacità complessiva maggiore di 132.000 t/d (circa 45 Mt/a) di urea.

Processo Stamicarbon Urea 2000 Plus

Il condensatore in cui si ha la formazione del carbammato è integrato con il reattore di sintesi dell'urea in un unico *pool-reactor* (**fig. 5**). Oltre al pool-reactor, la sezione ad alta pressione comprende lo stripper e lo scrubber degli off-gas.

L'NH_3 liquida viene iniettata nel reattore alla pressione di sintesi. Il rapporto molare NH_3/CO_2 è mantenuto a circa 3:1. Nel pool-reactor orizzontale vi è una sezione con fascio tubiero immerso a U, in cui i gas (NH_3/CO_2) provenienti dallo stripper condensano a carbammato nel lato mantello e generano vapore a bassa pressione nel lato tubi. Appena formato, il carbammato genera urea e acqua nella rimanente sezione dedicata alla reazione del pool-reactor. Il calore della conversione del carbammato in urea è fornito dalla condensazione dei gas provenienti dallo stripper.

fig. 5. Pool-reactor del processo Stamicarbon Urea 2000 Plus.

L'effluente del reattore passa nel lato tubi dello stripper ad alta pressione (maggiore di 138 bar) dove incontra in controcorrente la maggior parte del CO_2 fresco alla pressione di sintesi e a 185 °C, decomponendo gran parte del carbammato. Il calore è fornito dal vapore che condensa nel lato mantello.

I gas di testa dello stripper condensano nel reattore, miscelandosi con il carbammato riciclato dalle sezioni a pressione più bassa. In questa zona il rapporto NH_3/CO_2 è pari a 2,3 e inizia la formazione di urea. La soluzione si sposta verso la zona di reazione del pool-reactor, tramite un eiettore che è azionato dall'alimentazione della rimanente NH_3 liquida fresca che alza il rapporto NH_3/CO_2 al valore complessivo di 3-3,1. La soluzione di urea del fondo dello stripper viene inviata per l'ulteriore decomposizione del carbammato residuo e per la concentrazione finale nelle sezioni a media e bassa pressione (Jonckers e Marx, 2000).

Processo Toyo ACES

Uno schema di flusso semplificato del processo ACES (Advanced for Cost and Energy Saving) di Toyo Engineering Corporation (TEC) di un impianto moderno è riportato in **fig. 6**.

In questo processo il reattore di sintesi opera a 175 bar e 185-190 °C con un rapporto molare NH_3/CO_2 pari a 4. Toyo indica conversioni di CO_2 del 68% e conversioni di NH_3 del 34%.

L'effluente del reattore è alimentato in testa allo stripper (che opera a 190 °C e circa alla stessa pressione del reattore), mentre il gas di stripping è il CO_2. La parte superiore dello stripper porta dei piatti per migliorarne l'efficienza. I gas liberatisi dalla decomposizione del carbammato nello stripper vengono alimentati a due condensatori del carbammato verticali in parallelo: nel primo si genera vapore a bassa pressione, nel secondo calore impiegato per riscaldare la soluzione di fondo dello stripper, dopo la depressurizzazione. Gas e liquidi dai condensatori sono riciclati per gravità nel reattore. La soluzione di urea del fondo dello stripper viene ulteriormente purificata nelle sezioni a media e bassa pressione, a 17,5 e 2,5 bar rispettivamente.

Finitura

L'urea è facilmente solubile in H_2O e può essere cristallizzata dalle soluzioni; tuttavia l'urea cristallizzata non è più commercialmente apprezzata e attualmente, il prodotto finale è in forma prillata o granulata. La produzione di entrambe le forme richiede l'uso di volumi molto grandi di aria di raffreddamento, che viene successivamente scaricata nell'atmosfera. È evidente l'importanza di idonei sistemi di contenimento dell'impatto ambientale.

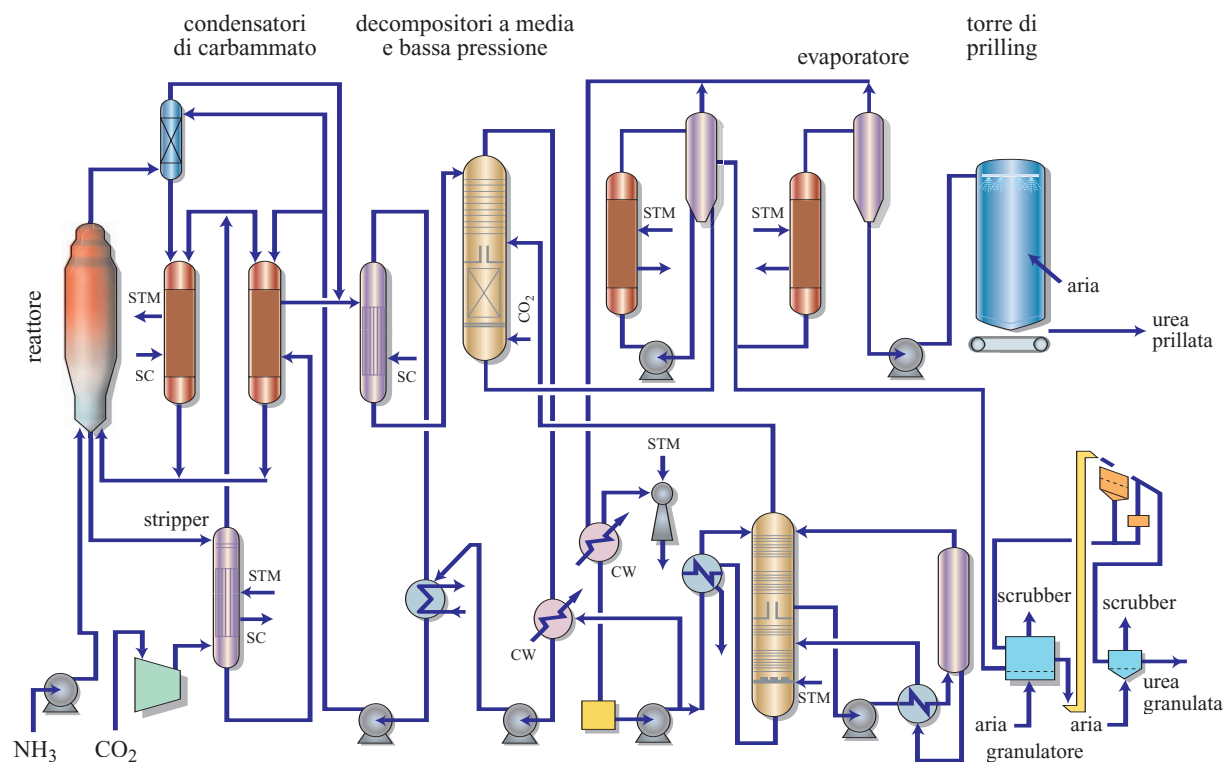
Prilling

L'urea fusa concentrata al 99,7% alimenta l'apparecchiatura di prilling (per esempio, costituita da un cestello forato, o da uno spruzzatore a doccia), collocata in testa alla torre di prilling, alta molte decine di metri. Le goccioline liquide formate si raffreddano e solidificano in particelle sferoidali amorfe (prills) durante la caduta libera nella torre, in controcorrente all'aria ambiente in salita forzata o naturale. Il prodotto alla base della torre viene portato a un trasportatore a nastro, usando un rastrello rotante o un letto fluido o un contenitore conico. Il raffreddamento a temperatura ambiente e la setacciatura vengono talvolta impiegati prima dell'invio allo stoccaggio. Il prilling è essenzialmente un processo *once-through*. Il riciclo di particelle troppo piccole o troppo grandi è basso (2-4% al massimo).

La progettazione e la conduzione operativa del prilling esercitano un ruolo fondamentale sulle dimensioni del prodotto. Le collisioni con le pareti della torre e tra le goccioline, che causano agglomerazione, devono essere evitate. La natura del processo limita normalmente il diametro medio delle particelle a 1,6-2,0 mm.

Granulazione

La formulazione di miscele di fertilizzanti complessi NPK richiede dimensioni delle particelle di urea e caratteristiche meccaniche compatibili con quelle degli altri componenti per evitare segregazioni e 'spolvera-

fig. 6. Schema di flusso del processo Toyo ACES. CW, acqua di raffreddamento; SC, condensato; STM, vapore.

menti'. Questa è una delle ragioni che ha portato allo sviluppo della tecnologia di granulazione.

Al processo di granulazione viene alimentata urea al 95-99,7%, a seconda della tecnologia impiegata, con un contenuto di acqua maggiore rispetto all'alimentazione al prilling. Il principio base consiste nello spruzzare urea fusa in un'apparecchiatura denominata 'granulatore su prills' o su particelle solide di urea chiamate 'semi', riciclate nel granulatore stesso. Si hanno simultaneamente un ingrossamento dei granuli e un'essiccazione del prodotto. L'aria, passando attraverso il granulatore, solidifica la parte fusa depositata sui semi. Il processo di granulazione implica quindi un forte riciclo del prodotto (dal 50 al 250%). Il prodotto che lascia il granulatore viene setacciato prima di andare allo stoccaggio o all'insaccaggio finale. Il condizionamento dell'urea fusa viene realizzato tramite iniezione di particolari additivi a monte degli spruzzatori, con lo scopo di migliorare le caratteristiche meccaniche finali del prodotto.

Nonostante i maggiori costi di investimento e consumi operativi della tecnologia di granulazione rispetto a quella del prilling, a partire dagli anni Novanta del 20° secolo il prodotto granulato ha cominciato a sostituire nel mercato mondiale quello prillato, per i notevoli vantaggi legati soprattutto all'ottenimento della distribuzione ottimale del diametro delle particelle e per le migliori caratteristiche meccaniche che rendono il prodotto idoneo al trasporto via mare e all'utilizzo in agricoltura meccanizzata.

Materiali utilizzati per la costruzione degli impianti

La corrosione è stata sempre uno dei principali problemi nello sviluppo delle tecnologie per la produzione dell'urea, basate sulla sintesi diretta da ammoniaca e biossido di carbonio. Già le soluzioni acquose pure d'urea sono da ritenersi aggressive, ma ancor più lo sono le soluzioni di carbammato d'ammonio.

Fenomeni di corrosione sia generalizzati sia localizzati (assottigliamenti, tensocorrosione, pitting, ecc.) sono osservati sugli acciai inossidabili. La maggior parte dell'impianto di sintesi dell'urea deve essere costruito in acciaio 316L a basso tenore di carbonio; in particolare, sono stati sviluppati materiali specifici indicati con la denominazione 'grado urea', con un contenuto maggiore in molibdeno.

Le apparecchiature più delicate (il reattore di sintesi, lo stripper e il condensatore del carbammato) si trovano nella sezione ad alta pressione, dove le condizioni ambientali (pressione e temperatura d'esercizio, natura fisica e chimica del fluido di processo) sono più gravose (questo ovviamente vale in uguale misura per tutte le tecnologie). Lo stripper è un'apparecchiatura particolarmente delicata poiché opera nelle condizioni più severe di temperatura, pressione e velocità superficiali in presenza di una miscela gas-liquido.

Di fatto la corrosione limita la massima temperatura operativa e influenza così la scelta delle condizioni operative di processo. Acciai speciali (25-22-2) possono operare con aria di passivazione, il titanio resiste a temperature superiori e ancor più lo zirconio. Questi materiali vengono impiegati come rivestimento delle apparecchiature delicate (reattori, condensatori, stripper).

Bibliografia citata

BOLOTOV A.B. *et al*. (1937) *The synthesis of urea from ammonia and carbon dioxide in the presence of excess ammonia. 1: Obtaining ammonia-urea liquor*, «Zhurnal Khimicheskoi Promyshlennosti», 14, 631-636.

JONCKERS K., MARX R. (2000) *New developments in stamicarbon's urea 2000 plusTM process*, in: *Proceedings of the International Fertilizer Industry Association technical conference*, New Orleans (LA), 1-4 October.

KJÆR J.H. (2003) *Urea-SCR. European way of solving heavy duty diesel emission*, in: *Fuels, lubes & engines. IC engines to fuel cells-petroleum to hydrogen. Proceedings of the Energy Frontiers International conference*, Charleston (SC), 24-26 February.

MEESSEN J.H., PETERSEN H. (1996) *Urea*, in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (1985-1996), Weinheim, VCH, 37v.; v. A27, 333-365.

The widening appeal of revamps. Modernizing urea plants (1994), «Fertilizer International», 339, 28-33.

DOMENICO SANFILIPPO
GIAMPIERO TESTA
Snamprogetti
San Donato Milanese, Milano, Italia

10.5

Etilene e propilene

10.5.1 Etilene

Proprietà

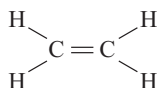
L'etilene ($H_2C{=}CH_2$) è il principale precursore nella sintesi di molti prodotti petrolchimici e di prodotti finiti come plastiche, resine, fibre, ecc. Il suo nome IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) è etene.

Proprietà fisiche

L'etilene è un gas infiammabile, incolore, con un leggero odore. La **tab. 1** riassume le sue proprietà fisiche, termodinamiche e di trasporto; ulteriori proprietà possono essere trovate in bibliografia (Harrison e Douslin, 1971; Starling, 1973; Bonscher *et al.*, 1974; Vargaftik, 1975; Douslin e Harrison, 1976; TRC, Thermodynamics Research Center, 1986; Jacobsen, 1988).

Proprietà chimiche

L'etilene è un intermedio molto reattivo ed è per questo utilizzato in molte reazioni chimiche. La chimica dell'etilene è principalmente basata sul suo doppio legame, il quale reagisce prontamente per formare idrocarburi saturi e loro derivati, e polimeri. L'etilene è una molecola planare con una distanza di legame tra i due atomi di carbonio pari a 1,34 Å, che è più corta rispetto alla lunghezza di 1,53 Å del legame C—C (legame σ) dell'etano, una molecola satura.

$$\mathrm{H_2C{=}CH_2}$$

Nell'etilene gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2. Ciascun atomo di carbonio utilizza due orbitali sp^2 per formare legami *s* con due atomi di idrogeno. I due rimanenti orbitali sp^2, uno su ciascun atomo di carbonio, si sovrappongono per formare un legame σ tra i due atomi di carbonio. I due orbitali 2*p* non ibridizzati, uno su ciascun atomo di carbonio, formano un legame molecolare π. Il doppio legame dell'etilene è quindi composto da una componente σ e una componente π.

Secondo la teoria degli orbitali molecolari, gli orbitali 2*p* si ricombinano per formare un orbitale π e un orbitale π^*; nell'etilene, tuttavia, in condizioni normali, solo l'orbitale π è occupato. Gli elettroni in un legame π sono legati più debolmente e sono più facilmente polarizzabili che in un legame σ. L'energia del doppio legame carbonio-carbonio ($\sigma+\pi$) è pari a 611 kJ/mol, inferiore a due volte l'energia di dissociazione del legame C—C (σ) dell'etano, pari a 736 kJ/mol. L'energia di dissociazione del legame C—H è 451 kJ/mol e la sua acidità, in termini di costante di dissociazione K_a, è pari a circa 10^{-45}. L'etilene reagisce con specie elettrofile come acidi forti (H^+), alogeni, agenti ossidanti, ma non con specie nucleofile come i reagenti di Grignard e le basi. Per i meccanismi fondamentali di queste reazioni si rimanda alla bibliografia (Sykes, 1975; Carey, 1987). Alcune importanti reazioni sono discusse qui di seguito; altre reazioni non incluse nell'elenco sono principalmente di interesse accademico e vengono trattate in modo esteso in altri testi (Miller, 1969; Kniel *et al.*, 1980).

Polimerizzazione

La polimerizzazione è una delle principali reazioni dell'etilene e il polietilene è il suo principale polimero: $n\mathrm{CH_2{=}CH_2} \rightarrow \mathrm{-(CH_2CH_2)_{\mathit{n}}-}$. Etilene di elevata purezza (>99,9%) viene polimerizzato, a specifiche condizioni di temperatura e pressione, in presenza di un iniziatore o catalizzatore. La reazione è esotermica e in essa vengono impiegati sia iniziatori omogenei (radicalici o cationici) sia iniziatori eterogenei (catalizzatore solido; Miller, 1969; Reichert e Geiseler, 1983; Ulrich, 1988). Il peso molecolare dei prodotti varia da poche centinaia a pochi milioni di unità di massa atomica.

tab. 1. Proprietà fisiche dell'etilene

Proprietà	Valore
Peso molecolare, u	28,0536
Punto triplo	
Temperatura, °C	–169,164
Pressione, kPa	0,12252
Calore latente di fusione, kJ/mol	3,353
Punto normale di congelamento	
Temperatura, °C	–169,15
Calore latente di fusione, kJ/mol	3,353
Punto normale di ebollizione	
Temperatura, °C	–103,71
Calore latente di vaporizzazione, kJ/mol	13,548
Densità del liquido	
mol/l	20,27
d_4^{-104}	0,566
Calore specifico del liquido, J/mol·K	67,4
Viscosità del liquido, mPa·s (=cP)	0,161
Tensione superficiale del liquido, mN/m (=dyn/cm)	16,4
Calore specifico del gas ideale a 25 °C, J/mol·K	42,84
Punto critico	
Temperatura, °C	9,194
Pressione, kPa	5.040,8
Densità, mol/l	7,635
Fattore di compressibilità	0,2812
Calore di combustione superiore a 25 °C, MJ/mol	1,411
Limiti di infiammabilità a pressione atmosferica e a 25 °C	
Limite inferiore in aria, % molare	2,7
Limite superiore in aria, % molare	36,0
Temperatura di autoignizione in aria a pressione atmosferica, °C	490
Fattore acentrico di Pitzer	0,278
Momento di dipolo, D	0,0
Entalpia standard di formazione a 25 °C, kJ/mol	52,3
Energia libera di Gibbs standard di formazione a 25 °C per il gas ideale a pressione atmosferica, kJ/mol	68,26
Solubilità in acqua a 0 °C e 101 kPa, ml/ml H_2O	0,226
Velocità del suono a 0 °C e 409,681 kPa, m/s	224,979
Entropia standard di formazione, J/mol·K	219,28
Capacità termica standard, J/mol·K	42,86

Quattro tipi di reazione sono di importanza commerciale nella produzione di polietilene:

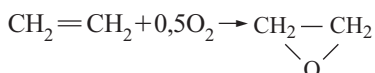
- polimerizzazione via radicale libero ad alta pressione (60-350 MPa) utilizzando ossigeno, perossido o altri ossidanti forti come iniziatori, a temperature fino a 350 °C. Queste producono polietilene a bassa densità (Low-Density PolyEthylene, LDPE), un polimero ramificato con densità comprese tra 0,91 e 0,94 g/cm^3;
- polimerizzazione a bassa pressione (0,1-20 MPa) e temperature comprese tra 50 e 300 °C, mediante catalizzatori eterogenei come ossido di molibdeno o ossido di cromo su supporti inorganici. Queste sono utilizzate per produrre polietilene ad alta densità (High-Density PolyEthylene, HDPE), che è più lineare, con densità comprese tra 0,94 e 0,97 g/cm^3;
- polimerizzazione a bassa pressione con catalizzatori

ionici, mediante catalizzatori di Ziegler (alluminioalchili e alogenuri di titanio);
- polimerizzazione a bassa pressione con catalizzatori di Ziegler su supporti inorganici.

Un importante progresso nella polimerizzazione dell'etilene è il processo LDPE semplificato a bassa pressione. La pressione varia tra 0,7 e 2,1 MPa con temperature inferiori a 100 °C. La reazione avviene in fase gassosa anziché in fase liquida come nella sintesi LDPE convenzionale. Queste nuove tecnologie necessitano di etilene ultrapuro e molte possono utilizzare catalizzatori metallocenici (Bennett, 1999). Le proprietà fisiche dei polimeri possono essere modificate copolimerizzando etilene con altri composti, come olefine superiori, anidride maleica, ecc. In generale, la linearità di un polimero ne aumenta la resistenza, mentre la ramificazione ne aumenta la durezza.

Ossidazione

L'ossidazione dell'etilene produce ossido di etilene:

$$CH_2{=}CH_2+0{,}5O_2 \rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2}$$

La reazione è condotta su un catalizzatore d'argento metallico supportato, a 250-300 °C e 1-2 MPa.

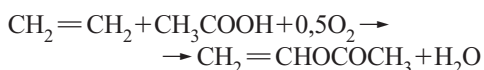
Per produrre glicole etilenico, l'ossido di etilene viene a sua volta fatto reagire con etilene in presenza di un eccesso di acqua e di un catalizzatore acido a basse temperature (50-70 °C), con successiva idrolisi a temperature relativamente alte (140-230 °C) e pressioni moderate (2-4 MPa). A basse concentrazioni d'acqua, si ottiene glicole polietilenico.

L'acetaldeide può essere ottenuta mediante il processo Wacker, in cui viene utilizzato un sistema omogeneo $CuCl_2/PdCl_2$ per l'ossidazione:

$$CH_2{=}CH_2+0{,}5O_2 \rightarrow CH_3CHO$$

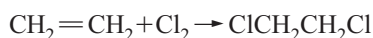
La reazione è condotta in una colonna a bolle a 120-130 °C e 0,3 MPa. Il cloruro di palladio viene ridotto a palladio durante la reazione e quindi ossidato nuovamente dal cloruro rameico. L'ossigeno converte il cloruro rameoso così formato in cloruro rameico.

L'acetato di vinile si ottiene dalla ossidazione in fase vapore dell'etilene con acido acetico, il quale è prodotto per ossidazione dell'acetaldeide:

$$CH_2{=}CH_2+CH_3COOH+0{,}5O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CHOCOCH_3+H_2O$$

Questo processo utilizza un catalizzatore di palladio su carbonio, un catalizzatore a base di allumina o silice-allumina a 175-200 °C e tra 0,4 e 1,0 MPa.

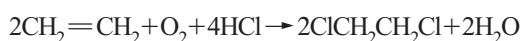
Addizione

Molte reazioni di addizione dell'etilene sono importanti nell'industria chimica. L'alogenazione e l'idroalogenazione sono utilizzate per produrre diversi alogenuri dell'etilene, come il dicloruro di etilene, il quale viene a sua volta sottoposto a pirolisi per produrre cloruro di vinile, il monomero necessario per la produzione del polivinilcloruro (PVC):

$$CH_2{=}CH_2+Cl_2 \rightarrow ClCH_2CH_2Cl$$

Il cloruro di vinile è ottenuto per deidroclorurazione dell'1,2-dicloroetano in fase gassosa (500-600 °C e 2,5-3,5 MPa):

$$ClCH_2CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl+HCl$$

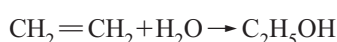
L'ossiclorurazione dell'etilene è condotta in un reattore a letto fisso o a letto fluido a 220 °C, con un adatto cloruro solido come catalizzatore:

$$2CH_2{=}CH_2+O_2+4HCl \rightarrow 2ClCH_2CH_2Cl+2H_2O$$

Il tricloroetilene e il tetracloroetilene sono due importanti solventi organici prodotti per ulteriore clorurazione del 1,2-dicloroetilene in fase gassosa, con la simultanea deidroclorurazione in presenza di un opportuno cloruro come catalizzatore.

L'oligomerizzazione è impiegata nella produzione delle α-olefine e di alcoli primari lineari. L'idratazione dell'etilene produce etanolo.

L'etilbenzene, precursore dello stirene, è prodotto da benzene ed etilene. L'etilazione del benzene può essere condotta in molti modi differenti. Le prime sintesi si basavano su una reazione in fase liquida in presenza di un catalizzatore di Friedel-Crafts ($AlCl_3$, BF_3, $FeCl_3$); tutti i nuovi processi utilizzano invece catalizzatori zeolitici. ABB Lummus Global e UOP (Universal Oil Products) hanno commercializzato un processo per l'alchilazione in fase liquida basato su un catalizzatore zeolitico (Horigome *et al.*, 1991). Badger e Mobil hanno proposto un processo simile, oltre a un processo di alchilazione in fase vapore anch'esso mediante catalizzatori zeolitici (Lewis e Dwyer, 1977). Inoltre è stato commercializzato un processo basato sulla distillazione catalitica in un reattore chimico, mediante impiego di zeoliti (Ercan *et al.*, 1998). Quasi tutto l'etilbenzene prodotto è utilizzato per la sintesi di stirene, ottenuto per deidrogenazione in presenza di un adatto catalizzatore a 550-640 °C e a pressioni relativamente basse (Lummus Crest, 1988).

L'etanolo è sintetizzato a partire dall'etilene, mediante idratazione catalitica diretta, utilizzando un catalizzatore H_3PO_4/SiO_2 a 300 °C e 7,0 MPa (come prodotto secondario di reazione si forma dietiletere):

$$CH_2{=}CH_2+H_2O \rightarrow C_2H_5OH$$

L'etilene può essere fatto reagire per formare propilene attraverso la metatesi di butene ed etilene (v. oltre). I buteni sono estratti dall'effluente dello *steam cracker* o da un'unità di raffineria di Fluid Catalytic Cracking (FCC). Può essere anche utilizzata la dimerizzazione

dell'etilene a butene, realizzando così un percorso per la conversione diretta dell'etilene in propilene. Quest'ultimo processo sembra destinato a divenire prevalente con il crescere della domanda di propilene e la diffusione della produzione di etilene dalla pirolisi dell'etano.

Proprietà biologiche

L'etilene è un anestetico leggermente più efficace dell'ossido nitroso ma, poiché l'odore provoca soffocamento, non viene più utilizzato. La diffusione attraverso la membrana alveolare è sufficientemente rapida da causare il raggiungimento dell'equilibrio tra il sangue capillare alveolare e polmonare, in seguito a una sola esposizione. L'etilene è trattenuto sia nelle cellule, sia nel plasma, in soluzione fisiologica semplice; viene assorbito dalla membrana lipidica dei globuli rossi, ma non si combina con l'emoglobina. Viene completamente eliminato dal corpo senza modificazioni – principalmente attraverso i polmoni – entro tre minuti dall'assunzione.

L'etilene è stato impiegato nella maturazione controllata di vari tipi di frutta e verdura, fin dagli anni Trenta del 20° secolo. Esso causa l'imbianchimento del tessuto verde, provoca abscissione fogliare, sopprime alcuni tipi di dormienze e promuove la crescita cellulare. Per ulteriori informazioni su questo argomento, si rimanda alla bibliografia (Miller, 1969).

Produzione mediante cracking termico

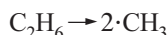
Il cracking termico degli idrocarburi è il principale processo per la produzione industriale dell'etilene. La chimica e l'ingegneria del cracking termico sono state trattate da Kniel *et al.* (1980), Froment (1981), Albright *et al.* (1983), Raseev (2003) e in una rassegna di Sundaram *et al.* (1994). Nel cracking termico si formano importanti prodotti secondari, tra i quali il propilene, il butadiene e il benzene. Il metano e l'olio combustibile, di minor valore, sono anch'essi prodotti in quantità significative. Un parametro importante nella progettazione di forni commerciali per il cracking termico è la selettività verso il prodotto desiderato.

Meccanismo, cinetica, conversione

Il cracking termico degli idrocarburi segue un meccanismo a radicale libero, come proposto da Rice (1931). A partire da questa scoperta, molti schemi di reazione sono stati proposti per le differenti alimentazioni (Allara ed Edelson, 1975; Sundaram e Froment, 1978b; Allara e Shaw, 1980; Dente e Ranzi, 1983; Willems e Froment, 1988a, 1988b; Depeyre *et al.*, 1989). Poiché i radicali sono specie neutre con un tempo di vita medio-breve, la loro concentrazione, in condizioni di reazione, è estremamente bassa. Per integrare l'equazione di continuità per i radicali e le specie molecolari, è quindi necessario utilizzare algoritmi di integrazione speciali (Gear, 1971). Molti metodi approssimati sono stati introdotti in passato per ovviare a queste difficoltà, tra i quali l'approssimazione di stato pseudostazionario per i radicali (Semenov, 1959; Boudart, 1968); gli errori associati a queste tecniche sono stati discussi da Sundaram e Froment (1978a). Con l'aumentata potenza dei computer moderni questi metodi approssimati non sono più necessari.

Il cracking termico è una reazione complessa che coinvolge migliaia di reazioni a catena, anche per il solo cracking dell'etano (Sundaram e Froment, 1978b; Dente e Ranzi, 1983); le reazioni possono essere classificate in alcuni gruppi noti (**tab. 2**).

Durante l'*iniziazione*, per ogni molecola paraffinica vengono prodotti due radicali. Per esempio:

$$C_2H_6 \rightarrow 2\cdot CH_3$$

Solo una piccola percentuale di reagente è coinvolta in questo stadio. Quando vengono coinvolti i nafteni, si formano dei biradicali. Per composti aromatici con catene laterali si ha la formazione di radicale idrogeno $\cdot H$. In genere, in condizioni operative normali, questo è lo stadio lento del processo.

Nella *propagazione* sono coinvolti molti tipi di reazioni, tra le quali l'H-estrazione, la metil-estrazione, l'addizione radicalica, la decomposizione radicalica e l'isomerizzazione radicalica.

Nella H-estrazione, un radicale idrogeno reagisce con una molecola (generalmente una paraffina) per produrre una molecola di idrogeno e un radicale. Nella metil-estrazione la reazione con un radicale metile porta alla formazione di metano e di un radicale. Possono avvenire reazioni simili anche con altri radicali (etile e propile).

Nell'addizione radicalica, alcuni radicali, come $\cdot H$, $\cdot CH_3$, ecc., si addizionano alle olefine (o alle diolefine) per formare radicali di dimensioni maggiori. La decomposizione radicalica è una delle reazioni più importanti. In questo caso un radicale si decompone in un'olefina e in un radicale di dimensioni minori. La decomposizione avviene di solito in posizione beta rispetto al centro radicalico, dove il legame C—C è più debole. Questo può non essere vero per i nafteni e i composti aromatici, in cui il legame più debole può essere il legame C—H. Infine, l'isomerizzazione radicalica è tipica di radicali di grandi dimensioni e spiega in larga misura la grande varietà di isomeri prodotti.

La *terminazione radicalica* è la reazione inversa dell'iniziazione.

Oltre alle reazioni radicaliche avvengono anche *reazioni molecolari* e *di superficie*.

Secondo Laidler (1965), i radicali possono essere classificati come radicali β e radicali μ. I radicali β (per esempio, $\cdot H$, $\cdot CH_3$) partecipano esclusivamente a reazioni di addizione e non si decompongono. I radicali μ (per esempio, $\cdot C_4H_9$) partecipano principalmente a reazioni

tab. 2. Esempi di reazioni coinvolte nel cracking termico

	FATTORE DI FREQUENZA* (migliaia di t)	ENERGIA DI ATTIVAZIONE (kJ/mol)
A) Iniziazione $C_2H_6 \rightarrow 2{\cdot}CH_3$	$4{,}0 \cdot 10^{16}$	366,1
B) Propagazione		
H-estrazione $C_2H_6 + {\cdot}H \rightarrow {\cdot}C_2H_5 + H_2$	$1{,}0 \cdot 10^{11}$	40,6
Metil-estrazione $C_2H_6 + {\cdot}CH_3 \rightarrow {\cdot}C_2H_5 + CH_4$		
Addizione radicalica $C_2H_4 + {\cdot}H \rightarrow {\cdot}C_2H_5$	$1{,}0 \cdot 10^{10}$	6,3
Decomposizione radicalica ${\cdot}C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + {\cdot}H$	$3{,}2 \cdot 10^{13}$	167,4
Isomerizzazione radicalica $1\text{-}{\cdot}C_4H_9 \rightarrow 2\text{-}{\cdot}C_4H_9$	$5{,}2 \cdot 10^{14}$	171,5
C) Terminazione $2{\cdot}C_2H_5 \rightarrow n\text{-}C_4H_{10}$	$4{,}0 \cdot 10^{8}$	0
D) Reazioni molecolari $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow \text{ciclo-}C_6H_{10}$	$3{,}0 \cdot 10^{7}$	125,5
E) Reazioni di superficie ${\cdot}C_2H_3 + T \rightarrow C_2H_2 + {\cdot}H + T$	$2{,}0 \cdot 10^{9}$	131,8

T = molecola per l'urto a tre corpi
* Per reazioni del primo ordine l'unità di misura è il s^{-1} e per le reazioni di secondo ordine è $l{\cdot}mol^{-1}s^{-1}$; quelli riportati sono valori tipici

di decomposizione. Alcuni radicali, come ${\cdot}C_2H_5$, si comportano sia come radicali β sia come radicali μ.

La cinetica del cracking termico è complessa e coinvolge una serie di reazioni elementari. L'ordine delle reazioni elementari segue approssimativamente la molecolarità. Piccoli radicali energeticamente attivi, come ${\cdot}H$ e ${\cdot}C_2H_3$, possono coinvolgere collisioni a tre corpi. Sulla base delle sole reazioni di iniziazione, propagazione e terminazione, è possibile dedurre l'ordine di reazione complessivo per la decomposizione di molecole semplici come l'etano (Laidler, 1965).

La maggior parte delle decomposizioni delle paraffine segue una cinetica del primo ordine, mentre le olefine decompongono con ordini di reazione superiori. Con l'avvento dei moderni computer, è possibile simulare un cracking termico degli idrocarburi che coinvolga centinaia o migliaia di reazioni e risolvere in pochi minuti le equazioni di bilancio di massa e di energia. Per una discussione più dettagliata, si rimanda alla bibliografia (Allara ed Edelson, 1975; Sundaram e Froment, 1978b; Dente *et al.*, 1979; Allara e Shaw, 1980; Dente e Ranzi, 1983; Willems e Froment, 1988a, 1988b; Depeyre *et al.*, 1989; Froment, 1992). I valori dei parametri cinetici delle reazioni tipiche coinvolte nel cracking termico sono riportati nella tab. 2.

Il termine *conversione* (talvolta anche indicato con il termine inglese *severity*) è impiegato per indicare il grado di cracking. La conversione (X) può essere facilmente misurata per un singolo componente in alimentazione:

$$X = \frac{\text{componente in ingresso} - \text{componente in uscita}}{\text{componente in ingresso}}$$

dove le quantità in ingresso e in uscita sono misurate in peso.

Quando una miscela viene sottoposta a cracking, uno o più componenti dell'alimentazione possono essere formati come prodotti. Per esempio, nel cracking simultaneo di etano e propano, l'etano è formato come prodotto del cracking del propano e viceversa. Nell'espressione della conversione, sopra riportata, il componente in uscita contiene quindi il contributo dovuto alla sua formazione, in reazioni parallele, a partire da altri componenti dell'alimentazione e quindi la formula sopra riportata non rappresenta correttamente la conversione reale del processo. Per miscele semplici, tale effetto può

essere tenuto in considerazione ed è quindi possibile calcolare conversioni approssimate ma reali (Sundaram e Fernandez-Baujin, 1988). Per alimentazioni liquide come la naphtha, calcolare la vera conversione è difficile, se non impossibile. Sulla base dei valori misurati per i componenti dell'alimentazione, è possibile calcolare una media pesata della conversione ($\bar{X}$) come proposto da van Camp *et al.* (1985):

$$\bar{X}=\sum W_i X_i$$

dove X_i è la conversione per l'*i*-esimo componente e W_i è il fattore di peso (di solito la frazione in peso o la frazione molare).

Diversi metodi pratici sono stati utilizzati per rappresentare tale conversione, come la conversione di un componente chiave (per esempio, *n*-pentano), il fattore di conversione cinetica (Zdonik e Green, 1970), o il parametro di collisione molecolare (Lohr e Schwab, 1979). In alternativa, per definire la conversione per alimentazioni liquide, è stato utilizzato il peso molecolare della distribuzione completa dei prodotti:

$$X=\frac{\dfrac{M_f}{M_e}-1}{\dfrac{M_f}{24{,}5}-1}$$

In questa equazione, M_f e M_e sono rispettivamente il peso molecolare dell'alimentazione e dell'effluente anidro (privo di vapori). Al posto del peso molecolare viene anche utilizzato il contenuto di idrogeno del prodotto C_{5+}:

$$X=\frac{Y-1}{CY-1}$$

Nell'equazione, $Y=(H-6)/(HF-6)$, dove HF è il contenuto in idrogeno dell'alimentazione espresso in peso percentuale, H è il contenuto di idrogeno del prodotto C_{5+} espresso in peso percentuale e C è una costante che dipende dall'alimentazione.

Al posto della conversione sopra indicata, alcuni produttori preferiscono utilizzare altri indici di conversione, quali la temperatura in uscita dal serpentino, il rapporto propilene/metano, il rapporto propilene/etilene, o l'indice di conversione del cracking (Ross e Shu, 1979). Ovviamente, tutte queste definizioni dipendono dalle proprietà dell'alimentazione e molte dipendono anche dalle condizioni operative.

Quando vengono sottoposti a cracking liquidi semplici come la naphtha, la composizione dell'alimentazione può essere determinata mediante la gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS; van Camp *et al.*, 1985); quando invece viene sottoposto a cracking il gasolio, non è possibile effettuare l'analisi completa dell'alimentazione. Per questo motivo, per caratterizzare le alimentazioni vengono utilizzate alcune semplici definizioni. Quando è disponibile, il contenuto in paraffine, olefine, nafteni e composti aromatici (PONA) viene usato come proprietà di riferimento. Quando il PONA non è disponibile si utilizza l'indice di correlazione BMCI (Bureau of Mines Correlation Index):

$$\text{BMCI}=\frac{48.640}{\text{MABP}}+473{,}7\gamma-456{,}8$$

dove MABP (Molal Average Boiling Point) è il punto di ebollizione molale medio (espresso in K) e γ è la densità dell'alimentazione.

Altre proprietà utilizzate sono la densità, la distillazione ASTM, la viscosità, l'indice di rifrazione, il carbonio Conradson e il numero di bromo. Per miscele pesanti è stata anche usata la risonanza magnetica nucleare.

Forni commerciali

Il cracking termico degli idrocarburi è condotto in reattori tubolari anche noti come *cracking furnaces*, *crackers*, *cracking heaters*, ecc. Diverse società di ingegneria, come ABB Lummus Global, KBR, Linde, Stone and Webster (una compagnia del gruppo Shaw) e Technip producono reattori per il cracking. Due reattori possono condividere lo stesso camino e l'altezza del forno può variare da 30 a 50 m. Prima degli anni Sessanta, i reattori tubolari erano disposti in file orizzontali all'interno di una camera riscaldante e questo portava a una scarsa capacità produttiva di etilene ($<$20.000 t/a, tonnellate all'anno). Gli impianti moderni prevedono tubi disposti in file verticali, con prestazioni meccaniche migliori e maggiore capacità. Al giorno d'oggi, un singolo forno ha una capacità produttiva superiore a 150.000 t/a. La **fig. 1** mostra lo schema di un tipico forno.

Reazione

La reazione avviene nei serpentini di pirolisi posti nella sezione radiante del forno. Poiché durante la pirolisi si forma coke, in alimentazione viene aggiunto del vapore come diluente, il quale minimizza la reazione collaterale che genera coke e migliora la selettività verso le olefine, abbassando la pressione parziale degli idrocarburi. La temperatura della miscela composta dagli idrocarburi e dal vapore al momento dell'ingresso nella camera radiante (nota come *temperatura di crossover*) è compresa tra 500 e 700 °C. Temperature più basse vengono impiegate per miscele pesanti come il gasolio atmosferico (AGO, Atmospheric Gas Oil) e i gasoli da vuoto (VGO, Vacuum Gas Oils), per minimizzare il coking nella sezione convettiva, mentre per gas leggeri più refrattari, come l'etano e il propano, si impiegano temperature maggiori. Si può avere cracking incipiente anche a 400 °C. Tuttavia, per i gas leggeri la conversione incipiente è piuttosto bassa. A seconda del tempo di residenza nella zona radiante e della conversione richiesta, la temperatura in uscita dal serpentino è tipicamente mantenuta tra 775 e 950 °C.

1- camino
2- ventilatore a tiraggio indotto
3- serpentino superiore di preriscaldamento
4- preriscaldamento di BFW
5- serpentino di surriscaldamento del vapore SHP
6- iniezione di BFW per desurriscaldare il vapore SHP
7- serpentino inferiore di preriscaldamento
8- serpentino della sezione radiante
9- bruciatore sulla suola del forno
10- bruciatore a parete
11- collettore di incrocio
12- TLE primario
13- linea del vapore saturo SHP
14- camera di raccolta del vapore
15- valvola transfer line
16- TLE secondario
17- valvola di decoking
18- bypass della valvola di decoking
19- camera di decoking

BFW (Boiler Feed Water): acqua di alimentazione della caldaia

SHP (Super High Pressure): altissima pressione

fig. 1. Tipica configurazione di un forno per cracking termico.

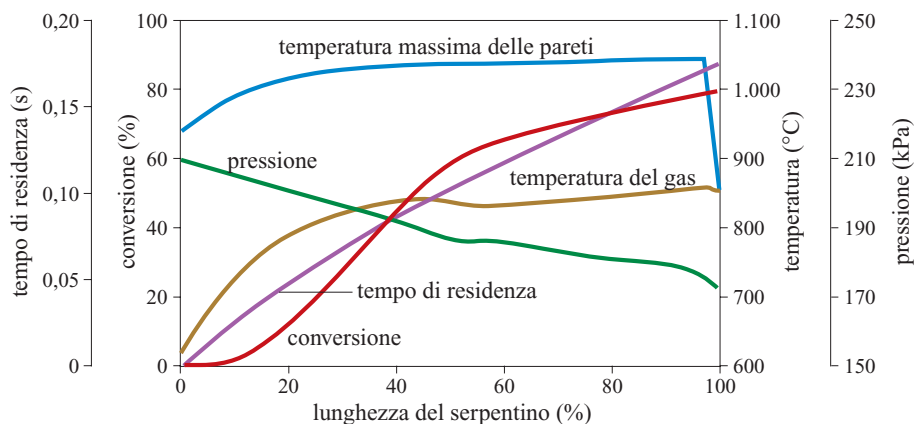
La combinazione di brevi tempi di residenza e basse pressioni parziali degli idrocarburi, a conversione costante, conferisce al processo un'elevata selettività verso le olefine. Negli anni Sessanta il tempo di residenza era compreso tra 0,5 e 0,8 s; negli anni Novanta tra 0,1 e 0,2 s. Nella **tab. 3** sono riportate le caratteristiche tipiche di un forno di pirolisi a riscaldamento radiante. Nella **fig. 2** sono illustrati i profili tipici della temperatura, della pressione, della conversione e del tempo di residenza lungo un reattore per il cracking della naphtha.

Le reazioni di cracking sono reazioni endotermiche (da 1.800 a 2.800 kJ/kg di etilene prodotto) in cui il calore necessario viene fornito da combustibili gassosi e/o oli combustibili bruciati all'interno delle pareti laterali o in bruciatori posti a terra. I bruciatori laterali hanno il vantaggio di riscaldare in modo uniforme, ma la loro potenza è limitata (0,1-1 MW) e in un singolo forno sono richiesti da 40 a 200 bruciatori. Con i moderni bruciatori posti alla base dei forni, detti anche *hearth burner*, è possibile ottenere una distribuzione uniforme del flusso di calore per serpentini alti fino a 13,1 m, che sono i più diffusi negli impianti moderni. La potenza di questi bruciatori è notevole (1-4 MW) e per questo motivo se ne richiede un numero limitato. La scelta dei bruciatori dipende dal tipo di combustibile (gas e/o liquido), dalla sorgente dell'aria comburente (ambiente, preriscaldata o scarico di una turbina a gas) e dai livelli di NO_x necessari.

La miscela di reazione che esce dal forno è raffreddata rapidamente mediante quenching (raffreddamento rapido) termico in raffreddatori chiamati Transfer Line Exchangers (TLE). Nei vecchi impianti, per alimentazioni liquide, si ricorreva spesso al quenching diretto

tab. 3. Caratteristiche di un forno di pirolisi a riscaldamento radiante (forno a singola schiera di bruciatori)

Numero di serpentini	2-176
Lunghezza del serpentino, m	9-80
Diametro interno di un serpentino, mm	30-200
Temperatura del gas in uscita, °C	750-950
Temperatura del metallo in un serpentino pulito, °C	900-1.080
Temperatura massima del metallo, °C	1.040-1.150
Assorbimento medio di calore, kW/m^2 area esterna	50-120
Tempo di residenza, s	0,1-0,6
Pressione in uscita, kPa	150-275
Calo di pressione di un serpentino pulito, kPa	10-200
Capacità produttiva di etilene, t/a	20.000-250.000

fig. 2. Conversione, pressione, temperatura e tempo di residenza lungo un reattore per il cracking della naphtha.

(mediante spruzzatori ad acqua o a olio). Oggi si tende a preferire il quenching indiretto che ha il vantaggio di generare vapore ad alta pressione. Il quenching diretto è talvolta tuttora impiegato per miscele pesanti.

Nei TLE, per ottenere il grado di raffreddamento desiderato, si utilizzano processi a singolo o a doppio stadio. Nel primo stadio il gas di processo viene raffreddato in uno scambiatore a doppio tubo o in uno scambiatore a tubo e mantello. Nel secondo stadio uno scambiatore a tubo e mantello è utilizzato per generare altro vapore e talvolta per preriscaldare la carica e il vapore di diluizione. La temperatura del gas in uscita dal TLE varia da 350 a 650 °C, a seconda del materiale di partenza e del progetto. Se la miscela di reazione non viene raffreddata rapidamente, a causa delle molteplici reazioni collaterali che possono avvenire in questa zona, la selettività verso le olefine viene ridotta. Dopo il TLE, un ulteriore abbassamento della temperatura è ottenuto mediante quenching diretto dell'effluente con olio. L'effluente così raffreddato prosegue quindi verso la sezione di recupero per un'ulteriore separazione.

Efficienza termica

Poiché solo una percentuale compresa tra il 35 e il 50% del carico termico viene assorbita nella sezione radiante, il gas di combustione proveniente dalla camera radiante contiene un'elevata quantità di energia che può essere efficacemente estratta nella camera di convezione del forno dove la carica viene preriscaldata con il vapore di diluizione alla temperatura di crossover desiderata. Il calore residuo viene recuperato formando vapore. L'efficienza termica complessiva dei forni moderni supera il 93% e non è raro trovare valori pari al 95%. I riscaldatori moderni generano vapore ad altissima pressione ($>$11 MPa), se confrontati con quelli della vecchia generazione per i quali la pressione del vapore era compresa tra 4 e 6 MPa. Poiché il vapore prodotto nei riscaldatori è usato per azionare le turbine nella sezione di recupero, una pressione ultraelevata è preferibile in quanto aumenta l'efficienza.

La sezione convettiva è costituita da una serie di scambiatori a flusso incrociato con gas di combustione da un lato e fluidi di processo dal lato del tubo. Poiché lo scambio di calore avviene principalmente da gas a gas, quando è possibile vengono usati tubi ad aletta per aumentare il tasso di conversione del calore. Il materiale dei tubi varia dall'acciaio, al carbonio, alle leghe per alte temperature, a seconda dell'utilizzo. Se si desidera un'elevata efficienza complessiva, nella selezione dei materiali bisogna tenere in considerazione la condensazione di gas di combustione acidi. L'accumulo di sporco sulle superfici coinvolte nel trasferimento di calore, sia interne sia esterne, è inevitabile. Le superfici esterne vengono pulite mediante un getto di vapore, mentre sulle superfici interne lo sporco viene bruciato con aria (e vapore) o rimosso meccanicamente.

Nella progettazione dei nuovi impianti un'attrattiva economica è rappresentata dalla cogenerazione di elettricità e vapore. A seconda della potenza dell'impianto, per generare elettricità vengono utilizzate turbine a gas (da 15 a 70 MW). Queste turbine generalmente bruciano gas combustibile in presenza di un eccesso d'aria superiore al 200%. Per questo motivo il gas di scarico non solo è caldo, ma anche ricco di ossigeno. Anziché produrre vapore direttamente dai gas di scarico mediante caldaie di recupero del calore, il gas viene introdotto nei riscaldatori per il cracking, come sorgente di ossigeno per la combustione. Tipicamente la temperatura di questi gas è compresa tra 400 e 590 °C con un contenuto in ossigeno del 14% molare o maggiore. I risparmi energetici riportati variano dal 10 al 30% (Albano *et al.*, 1991; Cooke e Parizot, 1991). L'utilizzo di aria calda come comburente richiede condutture particolari, che aumentano leggermente i costi di investimento per i riscaldatori.

Per ridurre il consumo di carburante, in alcuni impianti è stato utilizzato il preriscaldamento dell'aria. Il gas di combustione che fuoriesce dal camino passa in un preriscaldatore d'aria e l'aria preriscaldata viene diretta nei bruciatori. Utilizzando gli *hearth burner*, la complessità del sistema di tubazioni e i costi di investimento possono

essere minimizzati con il preriscaldamento dell'aria e gli scarichi delle turbine a gas. È anche possibile operare con forni riscaldati lateralmente al 100%, come mostrato in operazioni commerciali (Albano *et al.*, 1991). Per aumentare l'efficienza termica sono stati impiegati anche degli economizzatori.

Ambiente

Le leggi ambientali impongono limiti severi all'emissione di ossidi di azoto (NO_x) e ossidi di zolfo provenienti dai forni. In molti paesi le leggi prevedono che i livelli di NO_x non superino le 70 ppm in volume su base umida. I bruciatori convenzionali producono da 100 a 150 ppm in volume di NO_x. Molti produttori forniscono bruciatori a bassa emissione di azoto ($<$40 ppm; *low* NO_x e *ultra-low* NO_x *burners*).

Poiché la produzione di NO_x dipende dalla temperatura della fiamma e dall'eccesso d'aria, non è possibile rientrare nei limiti imposti mediante la sola progettazione del bruciatore. Molti nuovi progetti includono unità $DeNO_x$ che riducono il livello di NO_x per via catalitica, mediante catalizzatori monolitici contenenti platino (Boer *et al.*, 1990). Ciascun catalizzatore ha una propria temperatura di esercizio ottimale e la maggior parte di essi lavora al meglio attorno a 400 °C. Sia l'American Institute of Chemical Engineers (AIChE), sia la European Ethylene Producers Association organizzano regolarmente congressi i cui atti riportano lo stato attuale della produzione di etilene e della legislazione vigente. La compagnia John Zink ha recentemente pubblicato un manuale (Baukal Jr., 2001) in cui vengono trattate le basi per la progettazione di bruciatori e il controllo delle emissioni in un bruciatore a fiamma.

Distribuzione dei prodotti

Insieme all'etilene vengono formati molti prodotti secondari. Nella **tab. 4** sono mostrati i prodotti tipici ottenuti in un reattore a breve tempo di residenza, a partire da differenti alimentazioni. La distribuzione finale dei prodotti è fortemente influenzata dal tempo di residenza, dalla pressione parziale degli idrocarburi, dal rapporto vapore/olio e dalla pressione in uscita dal reattore. In generale, maggiore è il contenuto di idrogeno dell'alimentazione, maggiore sarà la resa in etilene. Le paraffine normali producono più etilene e propilene delle isoparaffine. I composti aromatici producono poco etilene e propilene. Il gasolio da hydrocracking sottovuoto (HVGO, Hydrocracked Vacuum Gas Oil) si comporta come la naphtha per quanto riguarda la produzione di olefine e come il gasolio sottovuoto per quanto riguarda le caratteristiche di sporcamento (*fouling*). Esso proviene dal combustibile non convertito nel processo di hydrocracking, ricco di idrogeno ma contenente composti aromatici polinucleari. Le frazioni liquide del gas naturale (NGL, Natural Gas Liquids), note anche come condensati di giacimento (*field condensate*), sono sottoposte a cracking in molti impianti e si comportano all'incirca come una miscela di naphtha e gasolio. I prodotti ottenuti sono simili a quelli della naphtha *full range*, fatta eccezione per il coking. Poiché il punto finale dei NGL non è ben definito, bisogna tenere in considerazione il processo di coking nella sezione convettiva e nei TLE.

La tab. 4 (colonne 8 e 9) mostra l'effetto della variazione del rapporto vapore/olio sulla distribuzione dei prodotti ottenuti a partire dalla naphtha. Nonostante la tabella mostri una conversione massima, è teoricamente possibile aumentare ulteriormente la conversione e quindi la resa in etilene. L'aumento della conversione oltre questi valori produce quantità significativamente maggiori di oli combustibili e metano, con una forte riduzione nella resa in propilene. Inoltre viene ridotta la durata effettiva di lavoro del riscaldatore. Se si spinge la conversione del processo oltre un certo limite, la resa in etilene diminuisce (passando per un massimo); operando vicino oppure oltre questo punto si verifica un coking molto severo.

Modelli cinetici utilizzati nella progettazione

A causa del numero elevato di reazioni molecolari e di reazioni via radicali liberi, in passato è stato impiegato un approccio cinetico semplificato. Con i moderni computer questo non è più necessario. Laidler (1965) ha proposto una generalizzazione valida per la decomposizione di qualsiasi tipo di alimentazione, basata su reazioni semplici degli alcani. Molti studiosi hanno trattato la decomposizione complessiva di una miscela come una reazione di ordine *n*, in cui la maggior parte delle paraffine segue una cinetica del primo ordine e la maggior parte delle olefine segue cinetiche di ordine superiore. La **fig. 3** mostra l'andamento della costante cinetica del primo ordine per le paraffine in funzione del

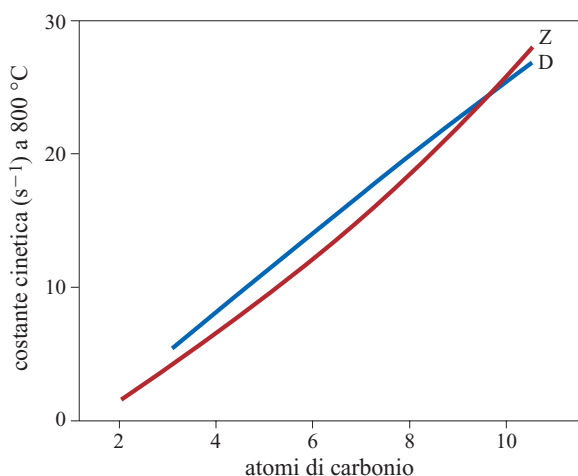



fig. 3. Costanti cinetiche del primo ordine per il cracking delle paraffine. Z, Zdonik; D, Davis (adattata da Froment, 1981).

tab. 4. Prodotti ottenuti in un reattore a breve tempo di residenza a 172 kPa

ALIMENTAZIONE	C_2H_6	C_3H_8	n-C_4H_{10}	i-C_4H_{10}	Naphtha leggera	Naphtha full range	Naphtha full range	Naphtha full range	Gasolio leggero da distillazione atmosferica	Gasolio hydrocracking sottovuoto
Densità					0,662	0,726	0,726	0,726	0,8191	0,852
ASTM, °C										
Punto di ebollizione iniziale (IBP)					35,1	37,8	37,8	37,8	185,0	360,0
10% in vol					43,5	76,7	76,7	76,7	215,0	382,2
30% in vol					47,3	105,0	105,0	105,0	241,7	417,2
50% in vol					53,2	133,0	133,0	133,0	266,1	443,9
70% in vol					65,8	157,0	157,0	157,0	290,0	472,2
90% in vol					99,2	180,0	180,0	180,0	316,0	508,9
Punto di ebollizione finale (EBP)					148,9	199,0	199,0	199,0	335,0	536,1
BMCI					3,5	12,0	12,0	12,0	23,3	15,6
Paraffine, % in peso	100,00	100,00	100,00	100,00	89,60	73,80	73,80	73,80	–	–
Nafteni, % in peso					7,70	18,00	18,00	18,00	–	–
Composti aromatici, % in peso					2,70	8,20	8,20	8,20	–	–
Rapporto iso/normale					0,80	1,00	1,00	1,00	–	–
Peso molecolare, u	30,0	44,0	58,0	58,0	81,0	108,0	108,0	108,0	205,0	425,0
H_2 nell'alimentazione	20,10	18,29	17,34	17,34	16,00	15,25	15,25	15,25	13,93	14,20
Vapore/HC, peso/peso	0,30	0,30	0,40	0,40	0,50	0,50	0,50	0,75	0,75	0,75
Conversione	65%	95%	96%	95%	Max etilene	Max etilene	Max propilene	Max etilene	Max etilene	Max etilene
Resa, % in peso										
H_2	3,93	1,56	1,17	1,31	1,00	0,91	0,75	0,91	0,63	0,65
CH_4	3,82	25,30	21,70	23,80	18,00	15,70	12,60	15,30	11,20	12,60
C_2H_2	0,43	0,64	0,78	0,90	0,95	0,78	0,43	0,95	0,47	0,33
C_2H_4	53,00	39,04	39,20	15,50	34,30	30,80	25,50	32,20	26,50	29,00
C_2H_6	35,00	3,94	3,02	0,55	3,80	3,30	4,30	2,80	3,40	3,70
C_3H_4	0,06	0,53	1,15	3,55	1,02	1,00	0,56	1,15	0,80	0,95
C_3H_6	0,89	11,34	15,34	19,30	14,10	14,00	17,00	14,40	13,40	13,10
C_3H_8	0,17	5,00	0,16	0,33	0,35	0,28	0,45	0,22	0,25	0,24
C_4H_6	1,19	4,50	4,08	2,70	4,45	4,70	4,50	4,90	5,00	5,00
C_4H_8	0,18	0,80	1,69	16,15	3,70	3,80	6,50	3,81	3,70	3,40
C_4H_{10}	0,22	0,09	4,00	5,00	0,20	0,20	0,80	0,20	0,10	0,07
C_5	0,27	1,61	1,38	1,40	2,10	2,93	4,95	3,10	2,75	1,90
C_6-C_8 non aromatici	0,39	0,31	1,45	0,35	0,80	1,80	6,40	2,20	1,20	1,40
Benzene	0,37	2,74	2,48	4,03	6,40	6,70	4,00	5,95	6,90	7,30
Toluene	0,08	0,67	0,52	1,63	2,30	4,00	3,80	3,90	3,20	3,65
Xilene + etilbenzene	0,00	0,09	0,20	0,41	0,21	1,30	2,20	1,24	1,30	1,10
Stirene	0,00	0,51	0,23	0,42	0,75	0,82	0,65	0,75	0,79	0,65
C_9-205 °C	0,00	0,93	0,87	0,86	1,40	1,82	2,16	1,72	2,96	2,90
Oli combustibili	0,00	0,40	0,58	1,81	4,17	5,16	2,45	4,30	15,45	12,06
Totale	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

numero di atomi di carbonio. In generale, le costanti cinetiche per le isoparaffine sono inferiori a quelle per le paraffine normali. È da notare che le costanti cinetiche, a causa di effetti inibitori, dipendono in qualche modo dalla conversione. In particolare, tali costanti spesso decrescono all'aumentare della conversione, mentre l'ordine di reazione non varia in modo significativo. Questo effetto è stato spiegato considerando la formazione di radicali allilici (Buekens e Froment, 1968). Per prevedere la distribuzione dei prodotti, le rese delle reazioni sono spesso correlate alla conversione o ad altri parametri ad essa collegati (Fernandez-Baujin e Solomon, 1975); sono stati anche impiegati modelli cinetici dettagliati (Ranzi *et al.*, 1994; Tomlin *et al.*, 1995).

Per il cracking di alcani semplici e di alimentazioni liquide come la naphtha e il gasolio, al posto delle reazioni radicaliche sono stati proposti modelli basati su reazioni molecolari (Hirato e Yosida, 1973; Sundaram e Froment, 1977a, 1977b; Kumar e Kunzru, 1985; Zou *et al.*, 1993). La validità di questi modelli è comunque limitata e non può essere estrapolata al di fuori dei limiti di confidenza.

Con l'introduzione dell'algoritmo di Gear per l'integrazione di equazioni differenziali rigide, è divenuto possibile risolvere con un personal computer l'insieme completo delle equazioni di continuità che descrivono la formazione di specie radicaliche e molecolari. Esistono molti articoli che trattano di modelli cinetici basati su reazioni a radicale libero (Rice, 1931, 1933; Trotman-Dickenson, 1965; Benson, 1968; Allara ed Edelson, 1975; Sundaram e Froment, 1978b; Dente e Ranzi, 1983; Dean, 1985; Weast, 1987; Hillewaert *et al.*, 1988; Ranzi *et al.*, 1994; Pant e Kunzru, 1996). Alcuni di questi modelli utilizzano un'approssimazione di stato pseudostazionario per le concentrazioni radicaliche che non è richiesta. Di fatto, alcuni radicali non raggiungono mai uno stato stazionario (Sundaram e Froment, 1978b).

Durata operativa

Il coke si forma come prodotto indesiderato, depositato sulle pareti del serpentino radiante. Questo limita il trasferimento di calore verso il serpentino e aumenta la caduta di pressione lungo il serpentino stesso. Oltre a diminuire il trasferimento di calore, la deposizione del coke riduce la selettività verso le olefine. Il riscaldatore deve essere pulito periodicamente. Una durata operativa tipica varia da 15 a 100 giorni tra due operazioni di decoking. La previsione della durata operativa di un forno commerciale è tuttora un'arte e molte procedure sono state proposte in letteratura (*Proceedings* [...], 1991-2004). Spesso la manutenzione e il funzionamento del riscaldatore hanno sulla durata operativa di un'unità un'influenza maggiore di qualunque altra variabile. Il coke si deposita anche nei TLE. Il meccanismo di coking nei serpentini radianti e nei TLE sembra dipendere dal tipo di alimentazione.

Fin dall'inizio degli anni Sessanta, Lichtenstein (1964) correlò in modo empirico il coking di un serpentino radiante alle condizione operative. Fernandez-Baujin e Solomon (1975) hanno ipotizzato che la velocità di deposizione sia controllata dal trasferimento di massa dei precursori del coke dalla fase gassosa alle pareti. Goossens *et al.* (1980), Dente e Ranzi (1983), Plehiers *et al.* (1990), Kopinke *et al.* (1993a, 1993b) e Wauters e Marin (2002) hanno sviluppato modelli cinetici che prevedono come stadio lento la reazione chimica sulla parete del serpentino. Dati di laboratorio di Sundaram *et al.* (1981) e altri (Newsome e Leftin, 1980; Trimm e Turner, 1981; Lee *et al.*, 2004) sembrano indicare che la cinetica è controllata da una reazione chimica. In ogni caso, i regimi di flusso in reattori di laboratorio sono così differenti da quelli dei forni commerciali che un'estrapolazione dei dati di laboratorio per i forni commerciali risulta poco affidabile. Per esempio, il coke depositato su un campione controllato di forma cilindrica, in un reattore CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor), mostra una velocità di deposizione che diminuisce con il tempo fino a raggiungere uno stato pseudostazionario (Sundaram *et al.*, 1981). Sebbene in laboratorio questo venga raggiunto in alcuni minuti, in un forno commerciale tale processo può richiedere alcuni giorni.

La deposizione iniziale del coke è influenzata dalle condizioni della superficie ed è nota come coking catalitico. Lo stato stazionario del processo di coking, che segue lo stadio catalitico iniziale, è noto come coking termico. In ogni caso, l'influenza delle condizioni superficiali sul processo termico non è ancora chiara.

Molti inibitori e additivi tendono a ridurre la velocità di formazione del coke in esperimenti di laboratorio, ma nessuna influenza significativa è stata riscontrata nelle unità commerciali. Comunque, per beneficiare anche di un minimo vantaggio, molti produttori usano alcuni tipi di inibitori – principalmente composti dello zolfo – per sopprimere il coking. In particolare, vengono usati il dimetildisolfuro (DMDS) o altri gas di raffineria, contenenti tra 50 e 300 ppm di H_2S. Questi composti sono impiegati per il cracking di miscele gassose e di liquidi con basse concentrazioni di zolfo. In genere, la naphtha e il gasolio contengono più di 100 ppm di zolfo, e quindi questo viene raramente aggiunto alla miscela. L'aggiunta di zolfo, almeno nel cracking dell'etano, riduce la formazione di CO e quindi il carico di lavoro dei metanatori nella sezione di recupero. Lo zolfo è spesso iniettato continuamente insieme alla miscela di idrocarburi, anche se alcuni produttori, prima di iniettare la miscela, preferiscono sottoporre il reattore a un pretrattamento con zolfo (di solito in concentrazioni maggiori a 300 ppm) per alcune ore e non usano zolfo durante il funzionamento. L'effettiva utilità di tale pretrattamento è ancora discutibile. Anche il vapore, sebbene usato di solito come

diluente, favorisce la soppressione del coking (Lee *et al.*, 2004).

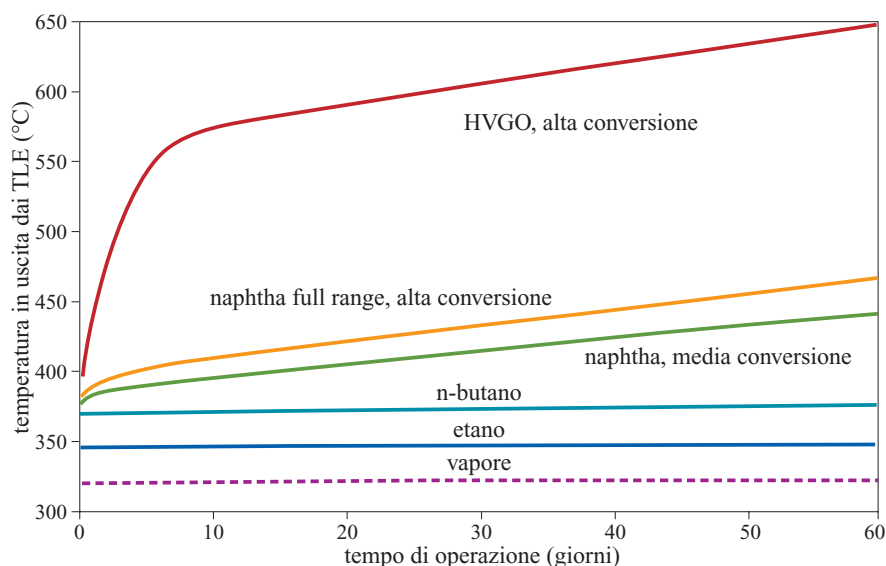
In molti casi la durata operativa è controllata dalla temperatura dei tubi metallici, sebbene non sia raro che essa sia limitata dalla caduta di pressione lungo il serpentino, la quale è parimenti importante per il cracking di miscele gassose. I serpentini a uno e due passaggi sono fortemente influenzati dalla regolazione della fiamma (mediante l'eccesso di aria) e la durata operativa può essere limitata dalla caduta di pressione lungo i serpentini (o dal rapporto tra le pressioni in un tubo di Venturi a flusso critico, utilizzato per distribuire il flusso), anziché dal limite imposto dalla temperatura dei tubi metallici.

Il processo di coking nei TLE è diverso da quello che si verifica nei serpentini radianti. Fernandez-Baujin e Solomon (1975) sostengono che la formazione di incrostazioni all'interno dei TLE sia dovuta alla condensazione di precursori del coke contenuti negli oli combustibili. La diffusione di tali precursori verso la superficie sarebbe lo stadio lento del processo. Al contrario, Chen e Vogel (1973) e Dente *et al.* (1983, 1990) ipotizzano che lo stadio lento sia la reazione chimica e hanno proposto un meccanismo di polimerizzazione simile al meccanismo di Ziegler-Natta. Entrambi questi modelli simulano bene i risultati sperimentali. Sulla base dell'esperienza commerciale per l'hydrocracking sottovuoto dei gasoli (Sundaram e Fernandez-Baujin, 1990), sembra che nei TLE il processo di condensazione prevalga sulla polimerizzazione. A titolo d'esempio, nella **fig. 4** sono riportati i valori tipici per la temperatura del gas in uscita da un TLE in funzione del tempo di operazione per diverse alimentazioni.

Il meccanismo di incrostazione di un TLE differisce a seconda che l'alimentazione sia gassosa o liquida. Nel caso di composti gassosi (specialmente etano) il coke si deposita principalmente sulle griglie d'ingresso e solo in misura minore all'interno dei tubi. Con il passare del tempo la quantità di coke formatasi è sufficiente per bloccare parzialmente o totalmente l'accesso ai tubi, riducendo la superficie per il trasferimento di calore e aumentando sia la temperatura di uscita sia la caduta di pressione. Questo effetto può essere minimizzato aumentando il diametro dei tubi, il che costituisce un vantaggio in presenza di scambiatori a doppio tubo, scambiatori lineari e scambiatori per il raffreddamento veloce. In genere l'aumento di temperatura osservato tra l'inizio e la fine del processo è piccolo.

Durante la rimozione del coke dai serpentini vengono parzialmente puliti anche i TLE (almeno nel caso dell'etano, per il quale la maggior parte del coke si forma sulle griglie d'ingresso dei TLE). Per l'eliminazione completa il forno viene raffreddato e i TLE vengono aperti e puliti con acqua a pressione. In alcuni casi il coke nei TLE può anche essere bruciato e non è necessario alcun trattamento meccanico (BASF, 1980; Sliwka, 1981). I serpentini radianti vengono sempre puliti bruciando il coke con una miscela di aria e vapore. In genere, tutti i serpentini all'interno di un riscaldatore vengono puliti simultaneamente e l'effluente viene immagazzinato o bruciato.

La formazione di coke all'interno dei tubi nella zona di convezione è scarsa, ma le molecole insature provenienti da miscele liquide possono polimerizzare e attaccarsi alle pareti, riducendo il trasferimento di calore. Questo coke morbido viene rimosso con metodi meccanici, ma può essere anche bruciato con una miscela di aria e vapore. In genere, la superficie esterna della sezione convettiva si sporca a causa della polvere presente nel gas di combustione. Essa viene pulita periodicamente (ogni 6-36 mesi). Con combustibili liquidi la superficie potrebbe richiedere pulizie più frequenti.

fig. 4. Valori tipici per la temperatura in uscita da un TLE (Transfer Line Exchanger) in funzione del tempo di operazione, per diverse alimentazioni.

Metodi per la soppressione del coking

Molte compagnie sono impegnate nel tentativo di ridurre la formazione del coke, mediante additivi chimici o modificando la superficie dei serpentini (Tong *et al*., 1994; Brown *et al*., 1997; Redmond e Bergeron, 1999; Magnan *et al*., 2002). Al posto dello zolfo, o talora in aggiunta a esso, additivi specifici per la soppressione del coke sono introdotti nella miscela di idrocarburi/vapore di diluizione, prima dell'iniezione nei serpentini. Si pensa che questi additivi riducano la formazione di CO e prolunghino la durata operativa di un fattore da due a quattro. Alcuni additivi sono già stati utilizzati con successo in forni commerciali per il cracking di miscele gassose, mentre resta da dimostrare la loro efficacia nel caso di miscele liquide. Il costo di questi composti deve essere ancora valutato in relazione ai benefici in termini di durata operativa. Alcuni produttori, invece di utilizzare composti chimici, hanno ricoperto la superficie dei serpentini con uno speciale rivestimento. Questo riduce sia il coking catalitico, che è predominante all'inizio del processo, sia l'adesione del coke da fase gassosa, un fattore che diviene dominante dopo alcuni giorni di utilizzo dell'impianto. Mentre i risultati di laboratorio mostrano una diminuzione nella velocità di formazione del coke pari a dieci volte, i test commerciali, effettuati in riscaldatori per miscele gassose a breve tempo di residenza, evidenziano un incremento nella durata operativa di sole due volte. Attualmente il rivestimento è costoso e la sua durata non è ancora stata valutata definitivamente. Spesso questi rivestimenti o trattamenti superficiali possono aumentare il tempo di vita dei tubi. Questo argomento è stato discusso in molte conferenze di produttori di etilene (*Proceedings* [...], 1991-2004; *Health* [...], 2001-2004).

Aspetti di metallurgia e ingegneria meccanica

Il cracking termico è una tecnologia molto sviluppata e i progressi recenti sono principalmente orientati a migliorare la metallurgia dei serpentini. Questo argomento non può essere trattato in modo estensivo in questa sede, ma esso è spesso oggetto di discussione nelle conferenze sull'etilene (*Proceedings* [...], 1991-2004; *Health* [...], 2001-2004). I produttori necessitano di tubi dalla lunga durata; i serpentini radianti sono composti in genere da materiali molto resistenti, in grado di essere sottoposti a temperature fino a 1.150 °C per vari anni. La principale causa di guasti è la carburizzazione dei serpentini, ma in alcuni casi contribuisce anche la formazione di crepe o di rigonfiamenti. I forni moderni utilizzano le cosiddette microleghe di nichel (>30% in peso), cromo (>25% in peso) e ferro contenenti vari additivi (Si, C, W, Mn); queste sono leghe brevettate. Nei processi commerciali sono state usate sia leghe lavorate sia leghe da getto con superfici levigate. Per una discussione dettagliata dell'argomento, si rimanda alla bibliografia (*Proceedings* [...], 1991-2004; *Health* [...], 2001-2004). Per aumentare il trasferimento di calore sono stati utilizzati tubi ad aletta (Albano *et al.*, 1988; Barker e Jones, 2000) e tubi ellittici (Heynderickx e Froment, 1996), alcuni dei quali sono operativi da più di 15 anni.

Impurezze nell'alimentazione

Sebbene i forni industriali siano in grado di accettare una vasta gamma di alimentazioni, tali miscele non sono quasi mai prive di contaminanti. Alcune impurezze possono danneggiare il forno, bloccando l'impianto, anche se presenti in tracce (da ppb a ppm). I contaminanti danneggiano il riscaldatore di pirolisi o la sezione di recupero, o entrambi. La maggior parte delle impurezze riduce la durata operativa, che talvolta può passare da giorni a ore. Anche questi effetti sono discussi nei vari atti delle conferenze sopracitate (*Proceedings* [...], 1991-2004; *Health* [...], 2001-2004). Il mercurio danneggia significativamente gli scambiatori in alluminio applicati per brasatura presenti nella sezione di recupero e l'arsenico e il mercurio danneggiano i reattori di idrogenazione (McPhaul e Reid, 1995). Il sodio spesso riduce la durata operativa dei serpentini radianti e aumenta la formazione di CO e CO_2. I cloruri sono responsabili della corrosione dei tubi. Alcune molecole pesanti, presenti nelle alimentazioni in concentrazioni dell'ordine delle ppm, possono causare una notevole formazione di coke nella sezione convettiva e nei TLE. Alcuni contaminanti (ossigenati) influiscono solo sul grado di purezza ottenibile per le olefine (etilene e propilene). Gli ossidi di azoto nelle alimentazioni o negli effluenti gassosi possono produrre miscele esplosive nella catena di refrigerazione (*chilling train*; Halle, 1994).

Decoking

Il riscaldatore necessita di periodiche operazioni di pulizia per la rimozione del coke depositato nei serpentini radianti, nei TLE e/o nella sezione convettiva. Di solito per fare ciò si brucia il coke per 12-48 ore, con una miscela di vapore e aria in proporzioni che variano durante l'operazione. Poiché la reazione con una miscela vapore/aria è esotermica, la concentrazione iniziale di ossigeno è mantenuta bassa in modo da controllare la combustione ed evitare sbalzi di temperatura. In altri casi viene impiegato il solo vapore con conseguente gassificazione del coke. Questa reazione è endotermica e più lenta rispetto alla precedente. Alcuni produttori impiegano soltanto aria per rimuovere il coke dai TLE; se il coke non può essere bruciato, deve essere rimosso meccanicamente.

Per evitare ogni contatto tra l'aria utilizzata nel decoking e gli idrocarburi, tutti i progettisti e i produttori adottano standard di sicurezza rigorosi che includono l'uso di interruttori di sicurezza. Per esempio, quando l'impianto è nella fase di decoking, l'interruttore blocca

le valvole per l'immissione degli idrocarburi ed elimina il rischio di contatto tra idrocarburi e aria.

Recupero e purificazione

Per miscele gassose e per la naphtha leggera, il gas di pirolisi esce dai TLE a 300-400 °C e per miscele liquide pesanti (gasolio) a 550-650 °C. La temperatura più bassa si ha all'inizio di un ciclo operativo, quando gli scambiatori sono puliti. Per minimizzare ogni ulteriore pirolisi nelle miscele liquide, la temperatura deve essere abbassata rapidamente. Ciò viene realizzato mediante raffreddamento a olio. Negli impianti per la naphtha, il raffreddamento viene tipicamente effettuato prima della torre per il raffreddamento a olio. Negli impianti per il gasolio, il raffreddamento avviene immediatamente dopo i TLE, con conseguente flusso bifasico nella linea di trasferimento. Per miscele gassose, il gas di pirolisi proveniente dai TLE è raffreddato in una torre ad acqua prima di essere mandato nel compressore. I gas di pirolisi provenienti da miscele liquide vengono prima raffreddati in una torre a olio e poi in una torre ad acqua.

Per tutte le alimentazioni l'effluente viene separato nei prodotti desiderati mediante compressione seguita da condensazione e frazionamento a temperature più basse.

La **fig. 5** mostra un diagramma di flusso tipico di un impianto per la produzione di etilene dalla naphtha. L'effluente raffreddato entra nel frazionatore, dove il gas di pirolisi viene separato dagli oli combustibili pesanti. La funzione del frazionatore è quella di separare la benzina di pirolisi e gli oli pesanti e di raffreddare il gas da cracking. La temperatura dell'olio per il raffreddamento viene portata a 185 °C mediante diluizione o generazione di vapore a bassa pressione. La temperatura alla base del frazionatore deve essere controllata accuratamente, in quanto l'olio di raffreddamento è instabile ad alte temperature. Lunghi tempi di residenza in combinazione con temperature elevate danno luogo a reazioni di polimerizzazione che causano depositi nel sistema e un aumento della viscosità. Quando miscele leggere vengono sottoposte a cracking, il contenuto in oli combustibili è basso e sono quindi presenti elevate concentrazioni di materiale instabile. Al contrario, per il cracking

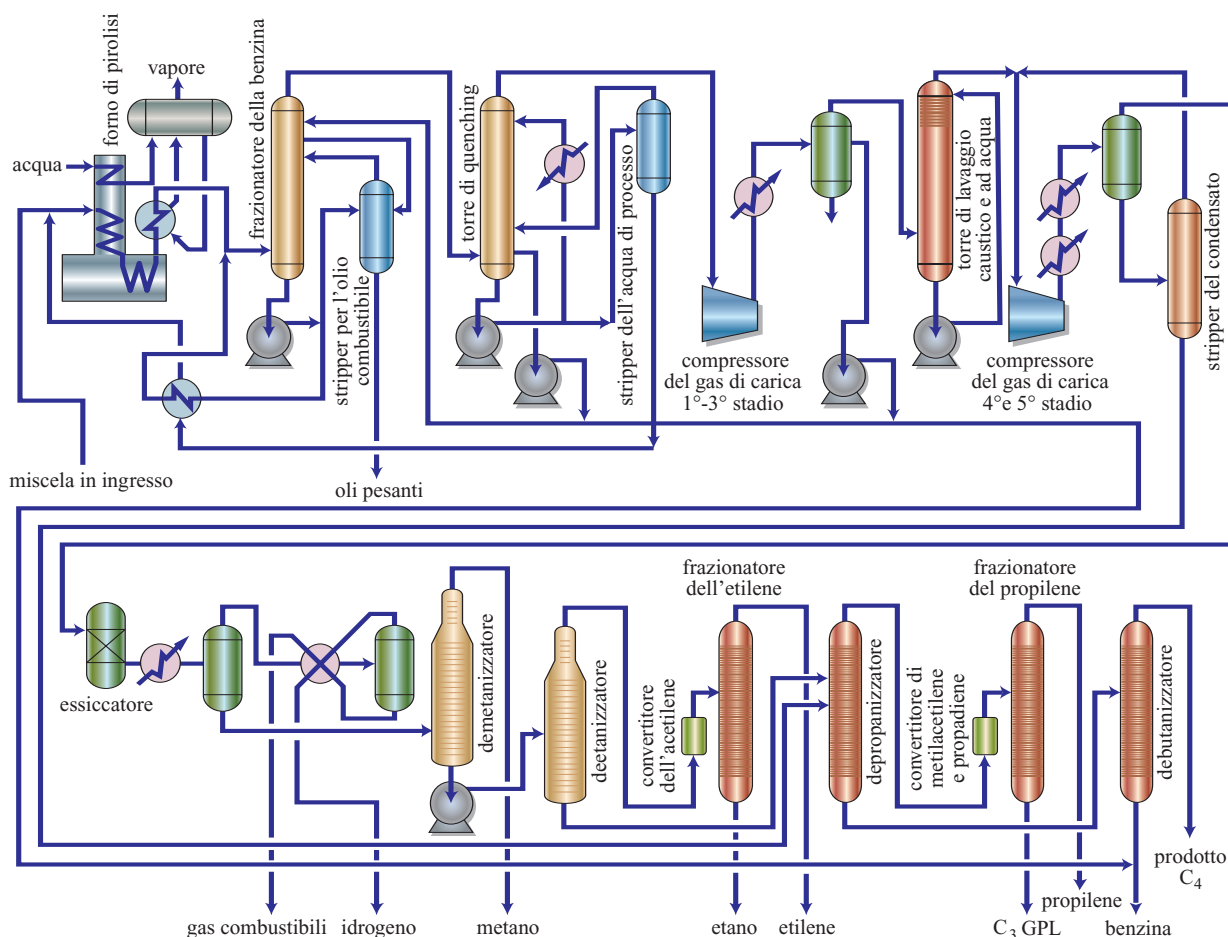



fig. 5. Diagramma di flusso di un impianto per la produzione di etilene dalla naphtha.

del gasolio, sebbene il contenuto di oli combustibili sia alto, esso è principalmente dovuto a composti che non hanno reagito. Ne segue che la concentrazione di materiale instabile è bassa ed è possibile operare con temperature alla base maggiori.

A causa della piccola differenza di temperatura tra l'olio di raffreddamento e i generatori di vapore, e della grande quantità di calore che deve essere rimossa dal gas di pirolisi, il flusso di olio per il raffreddamento dev'essere elevato ed è tipicamente tra 15 e 25 volte maggiore rispetto al flusso della carica in entrata al reattore. Poiché nell'olio sono presenti particelle di coke, devono essere utilizzate delle pompe speciali. Il generatore per il vapore di diluizione è uno dei più grandi scambiatori a mantello multiplo dell'impianto. Inoltre servono pompe e scambiatori di ricambio a causa del rapido processo di sporcamento (Picciotti, 1977a, 1977b, 1977c).

La torre di raffreddamento funziona come un condensatore parziale, condensando praticamente tutto il vapore e le componenti più pesanti della benzina di pirolisi. La separazione della fase acquosa dalla benzina avviene in una cisterna per il raffreddamento ad acqua. L'acqua per il raffreddamento così riscaldata viene impiegata come sorgente di calore nella sezione di recupero. Una parte della benzina è rimessa in circolo per il frazionatore di benzina, mentre il rimanente viene mandato all'estrattore di benzina per essere stabilizzato. Questo tipo di benzina ha un numero di ottano RON (Research Octane Number) compreso tra 95 e 99 ed è in genere miscelato con altri derivati della benzina.

Il gas di pirolisi proveniente dalla torre di raffreddamento viene compresso a 3,5 MPa in un compressore centrifugo a quattro o cinque stadi. Il numero di stadi è determinato dalla massima temperatura concessa dal processo di sporcamento dovuto al gas di pirolisi. Il compressore in genere consiste in tre camere di compressione azionate da una singola turbina a estrazione e condensazione. Per impianti di grandi dimensioni possono essere impiegate due turbine. L'acqua e gli idrocarburi sono separati dal gas di pirolisi tra uno stadio e l'altro e riciclati.

I gas acidi (CO_2 e H_2S) vengono rimossi dopo il terzo o il quarto stadio di compressione. Questo è un momento ideale, in quanto il volume del gas è stato ridotto significativamente e i gas acidi non hanno ancora contaminato alcun prodotto finale. Quando il contenuto di zolfo dell'alimentazione è piccolo, come in alcuni tipi di naphtha, il lavaggio con una soluzione diluita di soda caustica (tipicamente tra il 4 e il 12% di soda libera) è costoso. In questo caso vengono utilizzate soluzioni relativamente poco aggressive, per evitare la precipitazione di sali di sodio e minimizzare la formazione di complessi di sodio e dell''olio giallo'. Il gas di pirolisi che esce dall'impianto di lavaggio contiene meno di 1 ppm di gas acidi e viene ulteriormente trattato con acqua per eliminarne ogni traccia residua; un'analisi dettagliata di tale processo è fornita da Raab (1976). Negli impianti per il cracking di miscele ad alto contenuto di zolfo (maggiore di 500 ppm), può essere inserito un sistema rigenerativo di rimozione dei gas acidi a monte dell'impianto di lavaggio. Questi sistemi impiegano monoetanolammina, dietanolammina o Alkazid come solventi con un sistema standard di assorbimento-desorbimento. A seconda della collocazione dell'impianto, i gas acidi sono mandati in un bruciatore a fiamma o in un impianto Claus per la conversione di solfuro d'idrogeno a zolfo elementare. Gli additivi per la soppressione del coke, discussi precedentemente, diminuiscono la formazione di CO_2 e possono essere economicamente interessanti.

Dopo la rimozione dei gas acidi, il gas di pirolisi proveniente dall'ultimo stadio di compressione è raffreddato da un refrigerante a propilene e inviato verso gli essiccatori. Gli essiccatori a setaccio molecolare rimuovono completamente l'acqua dal gas di pirolisi. In genere sono presenti due essiccatori, in modo che mentre uno è attivo, l'altro viene rigenerato. Gli essiccatori devono essere rigenerati ogni 24-48 ore. Di solito la rigenerazione si effettua con metano ad alta pressione riscaldato con vapore a 225 °C. Nel sistema di refrigerazione a cascata, il gas di pirolisi è parzialmente condensato, a pressione pressoché costante, fino a una temperatura di circa −165 °C, alla quale solo l'idrogeno rimane in fase vapore. Le diverse frazioni di condensato (nella fig. 5 ne è mostrata solo una) vengono introdotte negli appositi scomparti del demetanizzatore. L'idrogeno (95% molare) viene prelevato dallo stadio a più bassa temperatura. Il demetanizzatore è progettato per separare completamente il metano dall'etilene e dai componenti più pesanti e, nello schema del demetanizzatore a bassa pressione di ABB Lummus Global, opera a circa 0,7 MPa. La condensazione del propilene usato come refrigerante fornisce calore ai ribollitori e la vaporizzazione del refrigerante condensa il riflusso. Il prodotto di testa del demetanizzatore è costituito da metano (95% molare) e da alcune impurezze minori di idrogeno, monossido di carbonio e tracce di etilene. Per il trasferimento di calore nel sistema criogenico vengono utilizzati scambiatori ad alette longitudinali di alluminio applicati per brasatura, i quali sono installati in contenitori cilindrici o rettangolari in acciaio al carbonio, noti come *cold box*. Questi sono riempiti con perlite o lana di roccia come isolanti.

I prodotti di coda del demetanizzatore, principalmente etilene e componenti più pesanti, vengono mandati al deetanizzatore, una colonna a piatti convenzionale che lavora a pressioni comprese tra 2,4 e 2,8 MPa. Nel deetanizzatore si ha la formazione di un prodotto di testa, contenente idrocarburi C_2 e un prodotto di coda di idrocarburi C_3 e più pesanti. Poiché l'acetilene di solito non viene recuperato, il prodotto di testa del deetanizzatore è

riscaldato a 20-100 °C e miscelato con idrogeno. La miscela viene fatta passare sopra un catalizzatore di palladio a letto fisso per l'idrogenazione dell'acetilene. A causa dell'esotermicità di questa reazione si usano letti multipli con un raffreddamento intermedio. L'effluente dal reattore per l'idrogenazione dell'acetilene contiene meno di 1 ppm di acetilene, ma contiene tracce di metano e di idrogeno. Questo processo è noto come idrogenazione *back-end* dell'acetilene e la si preferisce all'idrogenazione *front-end* – specialmente nel caso di vecchi catalizzatori dotati di un'elevata sensibilità verso il monossido di carbonio (CO) – a causa della selettività più elevata e del maggiore controllo, poiché l'idrogeno viene variato a seconda della concentrazione dell'etilene; la temperatura è regolata secondo l'attività del catalizzatore.

Anche l'idrogenazione *front-end* dell'acetilene viene impiegata nello schema di flusso dell'etilene. Questo approccio richiede un catalizzatore meno sensibile al CO, e il reattore è collocato a monte del demetanizzatore. In un progetto di questo tipo un deetanizzatore o un depropanizzatore sono collocati a monte del demetanizzatore per rimuovere le frazioni pesanti prima dell'idrogenazione dell'acetilene. I catalizzatori di idrogenazione sono generalmente più sensibili a variazioni significative della concentrazione di CO, come accade quando un impianto per il cracking viene rimesso in funzione, in seguito alle operazioni di decoking.

Durante l'idrogenazione dell'acetilene si ha un guadagno netto in etilene in quanto, in condizioni normali, si ha una idrogenazione di acetilene a etilene maggiore rispetto a quella di etilene a etano. Il catalizzatore viene deattivato con il passare del tempo a causa della produzione di coke e di olio verde (un polimero prodotto da reazioni parallele) e viene quindi rigenerato periodicamente (da sei a dodici mesi). La cinetica di questa reazione è stata discussa da Lam (1988) e da Cider e Schoon (1991). Per alcuni catalizzatori viene usato CO in tracce per controllare la selettività dell'idrogenazione; con i catalizzatori di ultima generazione, comunque, l'addizione di CO non è più necessaria.

L'acetilene può essere recuperato mediante un processo di assorbimento a torri multiple. Nella prima torre l'acetilene viene assorbito in acetone, dimetilformammide o metilpirrolidone (Lorber *et al.*, 1971; Stork *et al.*, 1974); nella seconda torre vengono separati l'etilene e l'etano assorbiti; nella terza torre viene desorbito l'acetilene. Poiché in determinate condizioni di temperatura, pressione e composizione l'acetilene può decomporre, la progettazione di queste unità deve seguire precise norme di sicurezza.

Dopo l'idrogenazione/rimozione dell'acetilene il gas anidro entra in un separatore etilene-etano (frazionatore per l'etilene). Questa colonna contiene da 80 a 150 piatti e, a seconda dell'alimentazione, il rapporto di riflusso varia tipicamente tra 2,5 e 4,0. In cima al frazionatore è di solito posta una sezione di pastorizzazione per la rimozione dei residui di idrogeno, monossido di carbonio e metano, in modo da ottenere un'elevata purezza di etilene (>99,95%). Il propilene refrigerante è usato come mezzo per la condensazione e la ribollizione. La condensazione dei vapori del refrigerante fornisce calore al ribollitore, mentre il refrigerante in ebollizione a basse pressioni è usato per il raffreddamento del condensatore sovrastante. Nel sistema di raffreddamento dell'etilene si può usare una pompa di calore aperta integrata con il frazionatore etilene-etano. L'etano recuperato dal fondo della torre viene riciclato nel riscaldatore e sottoposto a cracking fino a completa estinzione.

I prodotti di fondo provenienti dall'estrattore del condensato e dal deetanizzatore vengono processati nel depropanizzatore e sottoposti a una accurata separazione degli idrocarburi C_3 dagli idrocarburi C_4 o più pesanti. Il ribollitore può essere sporcato da polimeri gommosi e necessita di una periodica pulizia meccanica. Per minimizzare questo problema, si usano due tipi di sistemi. Nel primo sistema la temperatura dei prodotti di fondo è mantenuta bassa, e questo causa una pressione operativa tale da rendere necessario l'utilizzo di propilene al posto dell'acqua, come refrigerante per la condensazione dei prodotti di testa. Nel sistema a due torri l'acqua viene usata per il raffreddamento della torre ad alta pressione mentre il propilene per quella a bassa pressione. Quest'ultimo sistema fornisce una maggiore efficienza energetica, ma richiede maggiori investimenti di capitale.

I prodotti di fondo del depropanizzatore vengono ulteriormente separati nel debutanizzatore in idrocarburi C_4 e in benzina leggera. Il debutanizzatore lavora a pressioni moderate comprese tra 0,4 e 0,5 MPa ed è un frazionatore convenzionale con ribollitori riscaldati a vapore e condensatori raffreddati ad acqua.

I prodotti di testa del depropanizzatore sono inviati al frazionatore di propilene. Il metilacetilene (MA) e il propadiene (PD) vengono in genere idrogenati prima di entrare nella torre. Un convertitore MAPD è simile a un convertitore di acetilene, ma lavora a temperature più basse e in fase liquida. Grazie ai recenti progressi nella catalisi, l'idrogenazione è ora condotta a bassa temperatura (50-90 °C) in reattori a letto fluido (Stanley e Venner, 1991). Il metilacetilene e il propadiene non vengono quasi mai recuperati. Negli impianti moderni si è utilizzata la distillazione catalitica per saturare il MAPD (Gildert *et al.*, 1995).

Il frazionamento del propilene e del propano, a causa della loro bassa volatilità relativa, è persino più complicato di quello dell'etilene e dell'etano. Il frazionatore di propilene lavora a pressioni comprese tra 1,8 e 2,0 MPa e necessita di circa 160 piatti per produrre propilene a elevata purezza. Quando è richiesto propilene di grado di purezza polimerico (purezza >99,9%) spesso si ricorre

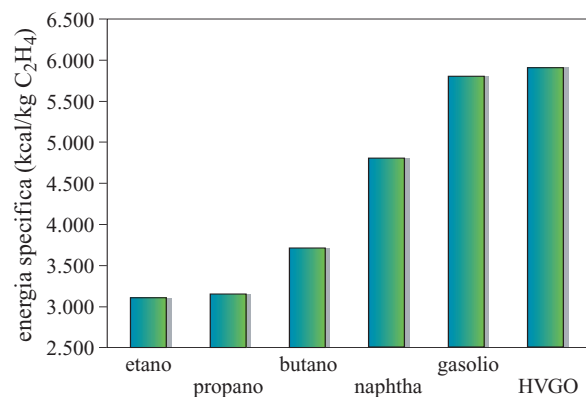
a un sistema a due torri. Per ottenere un'elevata purezza si può anche impiegare una sezione di pastorizzazione. Il prodotto di fondo contiene principalmente propano, che può essere riciclato nell'impianto di cracking o usato come combustibile.

Nella **fig. 6** sono riportati i consumi di energia specifica in funzione delle varie alimentazioni, processate a elevata conversione. Il consumo di energia in un impianto per la conversione della naphtha è stato ridotto da 8.100 kcal/kg C_2H_4 negli anni Sessanta a 5.000 kcal/kg nel 2003. Questo risparmio è stato possibile grazie ai progressi nella tecnologia dei serpentini per il cracking e nella progettazione della sezione di recupero. I valori di consumo energetico non includono l'unità di conversione delle olefine (OCT, Olefins Conversion Technology). Quando un'unità OCT viene integrata in un impianto per l'etilene, l'energia specifica diminuisce fino al 10% a parità di costi di investimento.

Progressi recenti

Alcuni recenti miglioramenti, oltre a diminuire il consumo energetico, vanno nella direzione di aumentare la capacità degli impianti già esistenti. Questi approcci sono discussi di seguito.

Impianti di cracking a elevata capacità. Negli impianti per l'etilene di grandi capacità è possibile utilizzare forni a elevata capacità e tuttavia non sovradimensionare le capacità di riserva degli stessi. Tutti i fornitori raccomandano di utilizzare forni a elevata capacità, con una produzione di etilene tra 150.000 e 250.000 t/a. I nuovi computer, che utilizzano la dinamica dei fluidi computazionale (CFD, Computational Fluid Dynamics), hanno permesso una maggiore comprensione dell'aerodinamica nella zona dei forni a elevata capacità in cui è presente la fiamma (Platvoet *et al.*, 2003).

Controllo della viscosità dell'olio di quenching. L'aumento della temperatura dei prodotti di fondo nel frazionatore di benzina aumenta la viscosità del liquido; per questo motivo viene spesso aggiunto del lubrificante per ridurre la viscosità. Gli effluenti dal cracking dell'etano possono essere usati come mezzi di controllo della viscosità e permettono di lavorare a temperature comprese tra 195 e 230 °C (a seconda dell'alimentazione). Questo riduce la potenza di pompaggio dell'olio di quenching, elimina lo stadio di addizione del lubrificante (Stanley e Venner, 1991) e aumenta l'efficienza energetica.

Saturazione dell'alimentazione. Quando si effettua il cracking di un composto gassoso, come l'etano o il propano, il vapore di diluizione può essere aggiunto per umidificazione diretta all'interno di torri dette saturatori. In questo modo si riduce il carico sul sistema di diluizione e/o il livello del vapore di media pressione.

Predemetanizzazione. Gli impianti convenzionali utilizzano un processo a uno stadio in una torre alimentata da più composti. L'impiego di una seconda torre a monte di questa riduce il carico sulla torre primaria, con conseguente riduzione della potenza spesa per la refrigerazione con il propilene e della quantità di propilene necessaria. Questo metodo non è conveniente nel caso di demetanizzatori a bassa pressione.

Espansore a monte del demetanizzatore. Incorporando un espansore all'interno di un sistema convenzionale per la demetanizzazione ad alta pressione si eliminano strozzature nel sistema di refrigerazione, nel condensatore del demetanizzatore e nel compressore del gas in entrata. Questo riduce i costi in quanto diminuisce la potenza richiesta per la refrigerazione.

Deetanizzazione e frazionamento dell'etilene per miscele composte. Questo metodo rimuove le strozzature nel deetanizzatore, nel frazionatore di etilene e nei sistemi di refrigerazione, riducendo quindi i consumi.

Modifiche alle torri. L'aumento della capacità delle torri può essere ottenuto mediante riempimento alla rinfusa o strutturato oppure tramite piatti di maggiore capacità, come il piatto a scarico multiplo di UOP. L'impacchettamento, che riduce la caduta di pressione e aumenta la capacità, è stato impiegato nel frazionatore di benzina, nella torre per il raffreddamento ad acqua, nelle torri caustiche e ad ammine, nel demetanizzatore, nella zona superiore del deetanizzatore, nel debutanizzatore e nell'estrattore del condensato. I nuovi rotori dei compressori moderni riducono notevolmente i consumi. I fasci di tubi convenzionali, presenti nel frazionatore di etilene e nei condensatori di propilene, possono essere sostituiti con fasci di tubi a superficie estesa.

Deflemmatori. Questi apparati separano i gas introdotti (frazionamento) all'interno di un recipiente freddo, in combinazione con il trasferimento di calore. I deflammatori criogenici sono scambiatori di calore in alluminio applicati per brasatura (*plate-fin* o *core*) disegnati per funzionare come sistemi per il trasporto di massa. A seconda della composizione dell'alimentazione,

fig. 6. Consumo di energia specifica per un impianto costruito nel 2003.

con un deflammatore si possono avere da 5 a 15 piatti teorici. L'utilizzo di deflammatori negli impianti per la produzione dell'etilene è discusso da Bowen (1991) e Nachenberg (1991). I deflammatori richiedono un maggior investimento di capitale se paragonati agli scambiatori plate-fin convenzionali.

Pinch technology. Questa tecnologia è stata impiegata nella ottimizzazione di molti impianti (Greene *et al.*, 1994). La produzione di etilene mediante cracking termico è un processo altamente energetico. Per questo motivo sono state proposte diverse soluzioni per l'ottimizzazione delle torri e dei refrigeranti (Manley, 1996).

Membrane. Le membrane sono state impiegate per separare parzialmente l'idrogeno dagli altri prodotti in modo da aumentare l'efficienza degli impianti. Sebbene i vantaggi economici di questo metodo siano discutibili, esso può essere utile nel cracking dell'etano per il quale si riscontra la più alta concentrazione di idrogeno nella miscela effluente.

Distillazione catalitica. La combinazione dell'idrogenazione e del frazionamento nella purificazione delle olefine è un'innovazione costosa. In un impianto per la produzione dell'etilene la distillazione catalitica può essere applicata nell'idrogenazione del MAPD, nell'idrogenazione selettiva di acetileni e dieni C_4 e C_5 e nella idrogenazione totale di olefine e dieni $C_3/C_4/C_5$ (Stanley e Weidert, 2002). Essa può essere anche applicata all'idrogenazione selettiva degli acetileni e delle diolefine C_2-C_5 in una torre depentanizzatrice front-end. In questo modo è possibile rimuovere tra il 35 e il 40% dell'idrogeno contenuto nell'effluente proveniente dal riscaldatore per mezzo di una reazione chimica, invece che per separazione criogenica, diminuendo la potenza impiegata nei compressori e il consumo energetico. La distillazione catalitica combina l'idrogenazione e la separazione in un unico reattore, portando ad un risparmio di capitale. Un letto catalizzatore sostituisce parte dei piatti nella torre di distillazione. Poiché il riflusso di distillazione passa attraverso il letto catalizzatore, gli oligomeri formatisi sul letto stesso sono continuamente rimossi, con conseguente aumento della vita del catalizzatore e della sua selettività verso le olefine. L'idrocarburo e l'idrogeno entrano nella camera di reazione come una miscela bifasica. Poiché la reazione avviene in fase liquida, si ha una riduzione del rischio, associato alla elevata esotermicità della reazione di idrogenazione, che il processo sfugga al controllo. La scelta del catalizzatore è essenziale in quanto un catalizzatore con un'attività troppo elevata può saturare anche il propilene.

Refrigerazione multicomponente. Il demetanizzatore a bassa pressione usa un sistema di refrigerazione a metano per ottenere un raffreddamento più spinto del gas sottoposto a cracking e il riflusso verso il demetanizzatore. Questo sistema ha dei vantaggi, in termini di costi operativi e di investimento, rispetto a un demetanizzatore ad alta pressione che impiega etilene come liquido refrigerante. I recenti sviluppi in questo campo semplificano ulteriormente il problema, combinando la refrigerazione a etilene e a metano in un sistema di raffreddamento binario. Questo consiste in un sistema di raffreddamento misto, a ciclo chiuso e a composizione costante, che permette il raffreddamento a quattro differenti temperature, nel campo che va da −40 a −140 °C. Il concetto di raffreddamento misto è stato provato su scala commerciale ed è stato esteso a un sistema a tre componenti che permette un ulteriore risparmio. Un sistema di raffreddamento ternario combina insieme tutti i sistemi di raffreddamento (metano, etilene e propilene), raffreddando da +40 a −140 °C. In questo modo si riducono significativamente i costi di investimento, si migliora l'affidabilità e si diminuiscono i costi di manutenzione.

Sistemi di controllo e di simulazione computerizzati. Un impianto per la produzione dell'etilene è costituito da più di 300 componenti. Con l'avvento dei computer moderni, l'attività dell'impianto può essere simulata in tempo reale e il risultato può essere mostrato sui monitor. Modelli matematici sofisticati, insieme a pannelli di controllo, vengono impiegati per simulare situazioni di emergenza e per addestrare gli operatori a rispondere adeguatamente. In modo simile i computer vengono impiegati nei moderni impianti per controllare l'intera operazione. Per i riscaldatori sta acquistando sempre più importanza un particolare sistema di controllo basato su un modello (Advanced Process Control Handbook, 1991). Anziché controllare solo la temperatura in uscita dal serpentino (COT, Coil Outlet Temperature) viene controllata anche la conversione. Tuttavia la misura della conversione (basata sui rapporti C_3H_6/C_2H_4 o C_3H_6/CH_4), necessita di un sistema di analisi dell'effluente, come la cromatografia, che ha un tempo di risposta piuttosto lungo. Per ovviare a questo inconveniente vengono utilizzati sofisticati modelli cinetici per prevedere la conversione per una determinata COT e comparare il risultato con il valore proveniente dall'analisi, quando esso diventa disponibile. Sebbene la COT sia usata per la regolazione, la variabile di controllo è la conversione (Stancato *et al.*, 1991). Questo permette anche di regolare al meglio la conversione in risposta alla formazione di incrostazioni nel serpentino radiante o nel TLE.

Fattori ambientali e di sicurezza

Nella progettazione e nella messa in opera di un impianto per la produzione di etilene bisogna seguire delle precauzioni fondamentali. Sebbene l'etilene sia un gas incolore con un leggero odore, non irritante per gli occhi o per il sistema respiratorio, è pur sempre un idrocarburo e, come tale, infiammabile. Tutti i contenitori devono essere progettati per contenere i liquidi o i gas alle temperature e pressioni di esercizio, e devono contenere

valvole di sicurezza e di depressurizzazione. Si deve evitare il rilascio di grandi quantità di idrocarburi nell'atmosfera a causa del pericolo di incendi e di inquinamento. Per proteggere l'impianto e il personale in caso di incendio deve essere presente un sistema antincendio completo. Le cisterne vengono raggruppate per minimizzare il pericolo di incendi e fornite di estintori a schiuma e sistemi antincendio a pioggia.

Le revisioni, effettuate in varie fasi del progetto, garantiscono la sicurezza, alla quale viene riservata una speciale attenzione durante tutta la progettazione. La revisione dei vari componenti e la cosiddetta Hazard and Operability (HAZOP) review sono procedure standard a livello industriale. Sono stati adottati anche altri metodi di previsione dei rischi, come il Failure Modes and Effects Analysis (FMEA), il What-If e la Qualitative Fault Tree Analysis.

In quasi tutti i paesi del mondo esiste una regolamentazione ambientale molto severa. Un impianto per la produzione dell'etilene produce residui solidi, liquidi e gassosi che devono essere trattati secondo le disposizioni locali vigenti.

I residui liquidi che si generano all'interno di un impianto sono principalmente dovuti ad acqua di scarico, con una percentuale relativamente bassa di composti organici, e ai liquidi di scarico del processo che contengono invece un'elevata percentuale di residui organici. Le acque di scarico provenienti dalle varie unità sono separate a seconda delle loro caratteristiche, come il tipo di contaminanti, la concentrazione e i trattamenti o pretrattamenti speciali necessari. Un sistema di drenaggio separato permette il miglior trattamento di tali residui.

Le emissioni atmosferiche dell'impianto possono essere di due tipi: controllate o dovute a fughe accidentali. Le emissioni controllate, provenienti da emissioni di processo, dall'incenerimento dei residui, dalle operazioni di decoking e dall'accensione dei bruciatori, sono rilasciate dai camini. Le fughe sono dovute a falle presenti nei sistemi di carico e di accumulo dei prodotti. La maggior parte dei moderni impianti impiega bruciatori a basso contenuto di NO_x e/o la tecnologia SCR (Selective Catalytic Reduction, riduzione catalitica selettiva) e invia gli effluenti provenienti dal decoking verso la caldaia. In generale, tutti gli sfiati continui vengono incendiati o bruciati nel forno; se necessario essi possono essere depurati per minimizzare l'emissione di gas acidi. Nei canali principali vengono posti dei sensori di flusso in cima agli inceneritori per monitorare lo scarico. Una fiamma senza fumo ha un'efficienza di combustione maggiore del 98%.

Durante l'attività di un impianto vengono anche prodotti rifiuti solidi. Questi rifiuti sono trattati in un'area specializzata, per ridurne il volume e/o la tossicità prima di essere sotterrati in una discarica sicura. I rifiuti combustibili vengono inceneriti in un forno rotativo per le scorie, in modo da ridurne il volume e la tossicità.

Altri metodi per la produzione dell'etilene

Oltre al cracking termico in forni tubolari, sono stati sviluppati altri metodi termici e catalitici per produrre etilene. Nessuno di questi al momento è di uso commerciale.

Reattore di cracking avanzato

Un reattore di cracking avanzato (ACR, Advanced Cracking Reactor) è stato sviluppato mediante la collaborazione tra Union Carbide, Kureha Chemical Industry e Chiyoda Chemical Construction (Wett, 1972). Gli aspetti essenziali di questo processo, che garantiscono un'elevata selettività verso l'etilene, sono l'alta temperatura, il breve tempo di residenza e la bassa pressione parziale degli idrocarburi. Il calore di reazione viene fornito da vapore surriscaldato. Bruciato con ossigeno puro, il combustibile (H_2 e CH_4) genera temperature di 2.000 °C e la reazione di cracking è condotta tra 950 e 1.050 °C (Hosoi e Keister, 1975; Kearns *et al.*, 1979; Baldwin e Kamm, 1982) con un tempo di residenza inferiore a 10 ms. A causa della brevità del tempo di residenza, è necessario un particolare tipo di refrigerante (*Ozaki quench cooler*) per ottenere un raffreddamento rapido. Un prototipo è stato attivo per più di 18 mesi negli anni Ottanta. Sfortunatamente tutti i processi ad altissima temperatura producono quantità elevate di acetilene (>2% in peso); in assenza di una adeguata domanda di acetilene, la sua idrogenazione rende il processo molto costoso.

Reattore di cracking adiabatico

Il principio di funzionamento si basa sull'iniezione della carica idrocarburica all'interno del gas di combustione a temperature elevate. A causa della temperatura così elevata (1.200 °C), la carica viene vaporizzata all'istante e si ottiene una velocità di decomposizione molto alta. La temperatura del gas di combustione viene controllata mediante la regolazione del rapporto ossigeno/combustibile nella camera di combustione e mediante l'iniezione di vapore al suo interno. Dopo l'iniezione della carica la temperatura decresce rapidamente a causa della natura endotermica delle reazioni di cracking. Con questo metodo è ragionevole aspettarsi un aumento sostanziale nella resa di olefine (maggiore del 10% in peso); tuttavia la regolazione della temperatura è un problema finora non risolto e il processo rimane economicamente non favorevole. Questo metodo per la produzione dell'etilene è stato analizzato mediante modelli matematici da Dente *et al.* (1981, 1985). Al posto degli idrocarburi si è anche usato idrogeno come materiale combustibile,

con il vantaggio di avere la formazione *in situ* del vapore diluente.

Cracking a letto fluido

Lurgi ha sviluppato il sistema di cracking su sabbia (Schmalfeld, 1963) che utilizza la sabbia come trasportatore di calore, mentre BASF ha usato come mezzo fluido particelle di coke (Steinhofer *et al.*, 1963). Ube (Matsunami *et al.*, 1970) ha utilizzato ossidi inorganici come trasportatori di calore, mentre nel processo Kunugi e Kunii (Kunugi, 1980) si utilizza un letto fluido in cui il coke funge da trasportatore di calore. Il cracking termico rigenerativo, sviluppato congiuntamente da Gulf Chemical (attualmente Chevron Phillips) e Stone & Webster (Ellis *et al.*, 1981) usa trasportatori di calore solidi nel letto fluido. Altri processi termici sono discussi da Hu (1982).

Pirolisi catalitica

Negli ultimi tempi sono stati scritti molti lavori sulla pirolisi catalitica, che non deve essere confusa con il cracking catalitico a letto fluido, il quale viene impiegato nella raffinazione del petrolio per la produzione di benzina. Il principale prodotto della pirolisi catalitica è l'etilene. Negli ultimi vent'anni si sono susseguiti molti articoli e brevetti in questo campo (Kikuchi *et al.,* 1985; Kolts e Delzer, 1986; Lemonidou *et al.*, 1987; Lemonidou *et al.*, 1989; Lemonidou e Vasalos, 1989; Chernykh, 1991; Basu e Kunzru, 1992; DeHertog *et al.*, 1998; Picciotti, 2000; Jeong *et al.*, 2001).

Quasi tutti i catalizzatori producono quantità di CO e CO_2 più elevate rispetto a una pirolisi convenzionale. Questo fatto indica che la reazione di shift del gas d'acqua in presenza di questi catalizzatori è molto attiva e ciò causa una riduzione nella resa in olefine. Con il passare del tempo si ha un'ulteriore riduzione di tale resa a causa del coking. La maggior parte di questi catalizzatori è basata su allumina a bassa area superficiale (Lemonidou *et al.*, 1989). Una notevole eccezione è costituita dal catalizzatore sviluppato nell'ex Unione Sovietica (Chernykh, 1991). Il materiale attivo di questo catalizzatore è principalmente costituito da vanadio su pomice e produce piccole quantità di ossidi di carbonio. LG Petrochemicals (Corea) ha recentemente sviluppato un processo catalitico simile (Jeong *et al.*, 2001). DeHertog *et al.* (1998) e il MITI (un consorzio di ricerca giapponese; Picciotti, 2000) hanno annunciato la scoperta di catalizzatori per il cracking della naphtha a temperature relativamente basse.

In Cina, il cracking catalitico fluido (noto anche come *deep catalytic cracking*) è stato impiegato in unità semicommerciali per processare gasolio e miscele pesanti per la produzione di olefine (Chapin e Letzsch, 1997). I catalizzatori impiegati sono principalmente zeoliti o tipo-zeoliti. Le temperature di cracking sono comunque elevate e la distribuzione dei prodotti ottenuti è quasi identica a quella che si ottiene in un'unità di pirolisi. Tuttavia, questi catalizzatori permettono rese maggiori in propilene e rese leggermente minori in etilene rispetto al cracking termico, portando a un rapporto propilene/etilene maggiore di quanto non si possa ottenere con il solo processo termico. Da quanto noto, questo processo è stato impiegato in una sola unità commerciale al di fuori della Cina. Gli aspetti economici o l'idoneità per il cracking di miscele leggere non sono stati riportati.

Le temperature impiegate nella pirolisi catalitica sono in genere inferiori a quelle osservate nella pirolisi termica. La pirolisi catalitica è ancora dominata da reazioni a radicale libero. Come affermato da Lemonidou e Vasalos (1989), la maggior parte di questi catalizzatori influisce sull'attivazione delle reazioni di pirolisi e aumenta la velocità complessiva di decomposizione delle alimentazioni. L'applicabilità di questo processo al cracking dell'etano è dubbia, in quanto l'equilibrio tra etano ed etilene+idrogeno non viene influenzato dal catalizzatore; la selettività verso le olefine a temperature più basse potrebbe quindi essere inferiore a quella del cracking termico convenzionale. L'applicabilità di questo processo alle miscele pesanti, come i condensati e i gasoli, deve essere ancora dimostrata. Spesso questi processi catalitici non aumentano la selettività verso le olefine in modo significativo, ma semplicemente riducono il consumo energetico nella sezione calda. Nonostante molti anni di ricerche, l'interesse delle industrie petrolchimiche verso queste tecnologie rimane limitato.

Reattore a membrana

Attualmente, un'altra area di ricerca utilizza membrane nella deidrogenazione dell'etano per spostare l'equilibrio etano/etilene. I nuovi progressi tecnologici hanno portato alla produzione di membrane ceramiche o inorganiche in genere (Champagnie *et al.*, 1990) che possono essere impiegate ad alte temperature (600 °C o più) e possono inoltre essere ricoperte con un adatto catalizzatore senza fenomeni di occlusione dei pori e venire impiegate sia nella reazione sia nella separazione.

Per esempio, Champagnie *et al.* (1990) hanno discusso l'uso di membrane ceramiche per la deidrogenazione dell'etano. Tuttavia la costruzione di un reattore commerciale è difficoltosa ed è necessario impiegare un gas di trasporto per spostare la composizione dei prodotti dall'equilibrio. La conversione ottenibile dipende anche dalla permeabilità della membrana.

Un altro modo di utilizzare le membrane è quello di impiegarle nella sola separazione e non nella reazione. In questo metodo, per la deidrogenazione viene impiegato un reattore catalitico a letto fisso multiplo di tipo convenzionale. Dopo ciascun letto l'idrogeno viene parzialmente separato mediante una membrana che sposta l'equilibrio. Poiché la separazione è indipendente dalla

reazione, la temperatura di reazione può essere ottimizzata per ottenere prestazioni migliori.

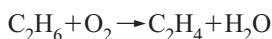
Entrambi questi sistemi sono stati testati in unità di laboratorio, ma la loro efficacia deve essere ancora dimostrata su scala commerciale. Per aumentare l'efficienza energetica è stato proposto (Choudhary *et al.*, 2000) l'accoppiamento di una reazione endotermica (pirolisi) da un lato della membrana, con una reazione esotermica (combustione) dall'altro lato. Al momento non esistono reattori commerciali.

Deidrogenazione dell'etano

La deidrogenazione delle paraffine è limitata dall'equilibrio e perciò necessita di temperature elevate. ABB Lummus Global e UOP hanno messo in commercio processi per la deidrogenazione del propano a propilene che utilizzano questo approccio, combinato con metodi di separazione convenzionali (Vora *et al.*, 1986). Questa tecnologia è stata applicata commercialmente e ha attirato l'attenzione degli operatori mediorientali, i quali dispongono di propano a basso costo. Un concetto simile è applicabile alla deidrogenazione dell'etano, ma non è ancora stato costruito un reattore commerciale competitivo.

Ossideidrogenazione dell'etano

A causa delle limitazioni imposte dall'equilibrio di deidrogenazione dell'etano, la ricerca ha concentrato gli sforzi verso metodi di rimozione di uno dei prodotti – in questo caso l'idrogeno – mediante metodi chimici. L'idrogeno può essere completamente ossidato ad acqua permettendo di superare le limitazioni termodinamiche:

$$C_2H_6+O_2 \rightarrow C_2H_4+H_2O$$

Tuttavia, l'ossigeno ossida anche l'etano e l'etilene a CO_2 e altri prodotti ossigenati. Per questo motivo si cercano sistemi selettivi verso le olefine. In alcuni lavori recenti è riportato lo sviluppo di catalizzatori per la ossideidrogenazione altamente selettivi, operanti a basse temperature (Conway e Lunsford, 1991; Laegreid, 1991). Questo processo, nonostante non sia stato ancora commercializzato, sembra promettente.

Recentemente, Schmidt *et al.* (2000) hanno introdotto un approccio nuovo per la ossideidrogenazione dell'etano. L'idrogeno viene bruciato con ossigeno su di una griglia di platino che agisce da catalizzatore, generando temperature molto elevate. La reazione è selettiva per l'idrogeno e produce acqua. L'acqua (in fase vapore) agisce sia come diluente sia come mezzo riscaldante. L'esotermicità della reazione è impiegata per riscaldare la carica (l'etano), la quale viene sottoposta a cracking adiabatico con il vapore prodotto *in situ*. Questo è un processo termico. La carica viene convertita nei prodotti in meno di 10 ms, dando luogo a un'elevata selettività verso l'etilene. Poiché il cracking dell'etano produce più idrogeno di quanto non sia richiesto nell'ossidazione per mantenere il bilancio energetico, non è necessario importare idrogeno dall'esterno. Questo metodo è tuttavia meno attraente nel caso di altri tipi di alimentazione. L'aspetto interessante di questo processo è che riduce significativamente la produzione di gas serra e inquinanti, che sono forti deterrenti nell'utilizzo di forni per il cracking termico convenzionale.

Accoppiamento ossidativo del metano

Il metano è la paraffina più stabile, e i suoi legami C—H sono difficili da rompere. Nel corso degli anni Ottanta sono stati sviluppati nuovi catalizzatori per l'attivazione del metano con produzione di radicali metile. Questi radicali metile si combinano per formare etano, il quale a sua volta viene sottoposto a pirolisi. Tale processo, anche nei suoi aspetti economici, è stato discusso in dettaglio (Preuss e Baerns, 1987; Baerns, 1991); secondo tali autori, esso non è economicamente competitivo fintanto che le materie prime convenzionali (naphtha, GPL, ecc.) sono poco costose, ma potrebbe risultare vantaggioso nel caso di un'ampia disponibilità di metano a bassissimo costo, come in Arabia Saudita e in altre regioni geografiche. Poiché l'accoppiamento ossidativo non dipende dal petrolio greggio, la ricerca è andata avanti in molti paesi ed è possibile che questo processo venga presto commercializzato. Al posto dell'accoppiamento diretto è stato proposto di ossidare il metano a metanolo e quindi processare il metanolo per ottenere olefine (Nexant, 2002), ma tale metodo non è economicamente interessante.

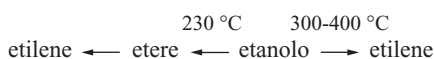
Conversione del metanolo in etilene

L'economia della conversione del metanolo in etilene segue di pari passo quella della conversione del metano in etilene. La conversione del metanolo in benzina è stata pienamente sviluppata e, nel corso degli studi su tale processo, sono stati scoperti nuovi catalizzatori per la produzione di etilene. Inui e Takegami (1982) e Inui *et al.* (1991) hanno discusso l'aspetto economico di questo processo e hanno recentemente annunciato di aver trovato un catalizzatore (Ni/SAPO 34) con una selettività verso l'etilene prossima al 95%. Secondo tali autori il metanolo viene convertito in dimetiletere, il quale a sua volta si decompone in etilene e acqua. Il maggior progresso nella resa di questi catalizzatori non è dovuto tanto alla scelta dei materiali, quanto piuttosto all'ottimizzazione del metodo di preparazione. Ottimizzando le proprietà dei catalizzatori e le condizioni operative, gli autori citati sono stati infatti in grado di massimizzare la resa di etilene, di propilene o di entrambi. Questo metodo è attualmente a livello di esperimento pilota di laboratorio e deve essere ancora trasferito su scala commerciale.

Disidratazione dell'etanolo

Il vantaggio economico di questo processo dipende dalla disponibilità e dal prezzo dell'etanolo. La produzione di grandi quantità di etilene dall'etanolo, il quale viene ricavato dalla fermentazione di materie prime, non può in genere competere con la quantità di etilene prodotto nelle grandi unità per la produzione di olefine a partire da idrocarburi. Tuttavia questo processo può offrire numerosi vantaggi a un paese ricco di materiale capace di fermentare, ma povero di idrocarburi (Winfield, 1960).

Nel processo industriale la scelta del catalizzatore cade sull'allumina attivata o su acido fosforico adeguatamente supportato. Anche il sistema ossido di zinco+allumina è ritenuto un buon catalizzatore. Il meccanismo esatto di disidratazione non è noto, ma qui di seguito viene fornito un meccanismo plausibile:

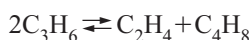
$$\text{etilene} \longleftarrow \text{etere} \xleftarrow{230\ °C} \text{etanolo} \xrightarrow{300\text{-}400\ °C} \text{etilene}$$

Nella produzione industriale la resa di etilene è compresa tra il 94 e il 99% del valore teorico, a seconda dello schema di processo. Le tracce di aldeidi, acidi, idrocarburi superiori e ossidi di carbonio devono essere rimosse, così come l'acqua. I processi a letto fisso sviluppati all'inizio del 20° secolo sono stati commercializzati in alcuni paesi, e in Brasile e in India sono tuttora operativi piccoli impianti. Nuovi processi a letto fluido sono stati sviluppati per ridurre i costi di investimento e i costi operativi (Winter, 1976; Taso e Reilly, 1978).

Produzione di etilene dal carbone

Esistono molti modi, sia convenzionali sia di recente scoperta, per convertire il carbone in etilene. Il gas di sintesi ottenuto per gassificazione del carbone può essere convertito in idrocarburi mediante il processo Fischer-Tropsch (FT). Il processo FT convenzionale produce idrocarburi pesanti saturi e olefinici e composti ossigenati. L'etilene può essere estratto direttamente o dopo aver sottoposto a pirolisi l'etano e la naphtha prodotti. In genere questo processo non è economicamente vantaggioso, sebbene esista un impianto di questo tipo in Sudafrica (Dry, 1981). Nell'ultimo decennio sono stati sviluppati catalizzatori per il processo FT che massimizzano le rese di etilene e propilene. Comunque nei processi Mobil MTG (Methanol To Gasoline) o MTO (Methanol To Olefins), vengono impiegati catalizzatori zeolitici con alte rese di olefine (Inui, 1990).

Disproporzione del propilene

Un impianto commerciale per la disproporzione del propilene a etilene e butene è stato costruito nel 1966 da Gulf Oil of Canada, con tecnologia sviluppata da Phillips:

$$2C_3H_6 \rightleftharpoons C_2H_4+C_4H_8$$

Poiché questa reazione è reversibile può essere impiegata per produrre sia propilene sia etilene e buteni, a seconda dei prezzi relativi. Impianti commerciali basati sulla reazione inversa sono stati costruiti sulla costa statunitense del Golfo del Messico e in altre regioni. Per una discussione più dettagliata, v. par. 10.5.2.

Etilene come prodotto secondario

Negli impianti FCC viene prodotta una piccola quantità di etilene che non è quasi mai recuperata. Molti nuovi catalizzatori FCC (in genere ZSM 5), insieme a vari additivi, hanno permesso di aumentare la resa in olefine. Per questo motivo molti produttori hanno integrato le operazioni di raffineria con un impianto per l'etilene. Sebbene la maggior parte del propilene prodotto in quantità significativa venga recuperata, le quantità di etilene, etano e buteni prodotte sono sufficientemente elevate per rendere economicamente vantaggiosa l'integrazione con un impianto per etilene.

Immagazzinamento e trasporto

Negli ultimi 15 anni la geografia della domanda e dell'offerta dell'etilene e dei suoi derivati è cambiata in modo significativo. Nuovi impianti sono in fase di costruzione in regioni che abbondano di alimentazione a basso costo per soddisfare il bisogno crescente delle economie in forte sviluppo. La produzione di etilene e dei suoi derivati è passata da 4,5 milioni di t/a di etilene equivalente nel 1990 a circa 9 milioni di t/a nel 2003, dei quali circa un milione solo di etilene. I maggiori paesi esportatori sono situati in Medio Oriente, mentre i maggiori paesi importatori si trovano in Europa occidentale e nella macroarea Asia-Pacifico. L'etilene viene trasportato in navi cisterna raffreddate con capacità comprese tra 2.000 e 10.000 t. I serbatoi semirefrigerati trasportano etilene liquido a pressione atmosferica e a −104 °C. Le navi cisterna includono al loro interno impianti di ricondensazione per evitare i costi associati alle perdite di etilene.

Sebbene la quantità di etilene trasportato dalle petroliere internazionali sia molto elevata, essa costituisce solo l'1% della produzione globale. La maggior parte dell'etilene prodotto negli Stati Uniti e nell'Europa occidentale viene trasportato in gasdotti locali integrati funzionalmente.

Negli Stati Uniti, la maggior parte dell'etilene viene prodotta e consumata nell'area costiera del Golfo del Messico. Gli impianti sono situati lungo la costa sudorientale del Texas e si estendono fino in Louisiana (CMAI, 1989); sono alimentati da un sistema di gasdotti che collega gli impianti di produzione a quelli di lavorazione. L'etilene viene trasportato come gas a pressione molto elevata (5-5,7 MPa; Burdick e Leffer, 1983). Poiché la temperatura critica dell'etilene è di 9,2 °C, pur se compresso l'etilene rimane in forma gassosa. Le condutture sono poste sotto terra a una profondità compresa

tra 3 e 5 m, per evitare che la temperatura del suolo si avvicini a quella critica.

Anche in Europa occidentale è presente un sistema di gasdotti integrati, che collega i principali produttori e consumatori situati in Germania, nei Paesi Bassi, in Francia e in Belgio. Tale sistema è in espansione sia per quanto riguarda la portata di etilene sia per la possibilità di trasportare propilene, in modo da soppiantare del tutto il trasporto su rotaia. I produttori ritengono che il trasporto via gasdotto offra delle garanzie superiori in quanto nel trasporto su rotaia o via navi cisterna manca un controllo diretto da parte del destinatario finale (*Olefins* [...], 1990).

Parte dell'etilene prodotto viene conservata all'interno degli impianti di produzione come misura di precauzione. La quantità immagazzinata può variare soggettivamente dall'equivalente di poche ore di produzione a qualche giorno, a seconda delle scelte del produttore. Piccole quantità di etilene vengono conservate in fase liquida dentro serbatoi pressurizzati, mantenuti a bassa temperatura dal sistema di refrigerazione dell'impianto. Questo metodo è vantaggioso solo per poche ore di produzione, poiché necessità di serbatoi costosi, pesanti e voluminosi. L'immagazzinamento criogenico può essere utilizzato per quantità di etilene più elevate, in quanto comporta l'utilizzo di serbatoi meno voluminosi e più economici. L'etilene è conservato al di sotto della temperatura critica ed è quindi possibile avere basse pressioni. Per mantenere l'etilene al di sotto del suo punto di ebollizione (−103,7 °C), esso viene in parte vaporizzato e quindi recuperato in un impianto di refrigerazione (Burdick e Leffer, 1983). Per l'immagazzinamento criogenico si impiegano due serbatoi, uno dentro l'altro, separati da un'intercapedine riempita di materiale isolante (Perry e Chilton, 1973).

Per l'immagazzinamento di grandissime quantità si usano caverne sotterranee o diapiri salini. La cavità viene ottenuta sciogliendo i sali e rimuovendo l'acqua salmastra (Perry e Chilton, 1973). Quando l'etilene viene pompato nella caverna, sposta l'acqua salmastra, la quale forma un bacino che mantiene l'etilene stesso sotto pressione. L'etilene viene recuperato pompando nuovamente l'acqua nella cavità. Poiché le caverne sono poste a qualche centinaio di metri sotto terra, al loro interno la temperatura resta pressoché costante ed è superiore a quella critica dell'etilene (Burdick e Leffer, 1983).

Usi

Quasi tutto l'etilene prodotto viene impiegato come materia prima per la fabbricazione di altri prodotti petrolchimici. Una piccola percentuale è usata in agricoltura

tab. 5. Consumo mondiale dei derivati dell'etilene*

	1991	1996	2000**
Polietilene***			
LDPE/LLDPE	19.250	24.516	29.024
HDPE	12.618	17.604	23.582
Dicloroetilene	8.766	10.560	12.698
Etilbenzene/stirene	4.213	5.163	6.349
Ossido di etilene	6.952	8.424	10.884
Etanolo	729	685	
Gomma EPDM****	347	475	
Oligomeri	1.406	1.959	
Acetato di vinile	925	1.113	
Acetaldeide	997	1.005	
Altri	1.872	1.143	8.163
TOTALE	58.075	72.647	90.700

* Consumo mondiale in etilene equivalente espresso in 10^3 t/a (SRI Consulting, 1997)
** Stima sulla base di dati provenienti da CMAI (Chemical Market Association)
*** LDPE, Low-Density PolyEthylene; LLDPE, Linear Low-Density PolyEthylene; HDPE, High-Density PolyEthylene
**** EPDM, Ethylene Propylene Diene Monomer

tab. 6. Specifiche di purezza dell'etilene di grado polimerico

Etilene, % molare Metano + etano, % molare	99,95 min Rimanente
Altre impurezze, ppm molare	
Idrogeno	5,0 max
Acetilene	1,0 max
Ossigeno	1,0 max
Monossido di carbonio	1,0 max
Biossido di carbonio	1,0 max
Propilene	10,0 max
C_{4+}	10,0 max
Acqua	2,0 max
Zolfo totale	2,0 max
Metanolo	5,0 max
Cloro totale	2,0 max
Dimetilformammide (DMF)	1,0 max
Altri composti	5,0 max

per la maturazione della frutta. La **tab. 5** riporta una lista dei principali derivati dell'etilene e il relativo consumo mondiale.

Sebbene vengano trasportate via nave anche grandi quantità di etilene, di solito si preferisce imbarcare i prodotti di prima lavorazione, come il polietilene, l'etilbenzene, ecc.

Specifiche di purezza e analisi

Il polietilene è il derivato più importante dell'etilene e necessita di monomeri di elevata purezza (>99,9%). Specifiche tipiche dell'etilene di grado polimerico sono riportate nella **tab. 6**. In quasi tutti gli impianti per la produzione dell'etilene si eseguono analisi gascromatografiche, spesso accoppiate a spettrometria di massa. Per alcune impurezze particolari, come zolfo, acqua e altri idrocarburi ed elementi, è raccomandato l'uso di analisi ASTM (D2504-67, D2505-67 2785-70, E203-75). La nuova generazione di catalizzatori per il polietilene necessita di purezze superiori al 99,95%.

Aspetti economici

Nel 2003 la capacità produttiva mondiale di etilene è stata di circa 110,8 milioni di t; di queste quasi il 25% (27,7 milioni) proviene dagli Stati Uniti, seguiti dall'Europa occidentale con quasi il 22% (24 milioni; Nakamura, 2004).

Sebbene gli Stati Uniti e l'Europa occidentale coprano circa la metà della capacità produttiva mondiale di etilene, la crescita più rapida della capacità produttiva si è verificata nelle aree in via di sviluppo. La **tab. 7** mostra l'aumento di tale capacità dal 1996 al 2003 nelle principali regioni del mondo. Come si vede la crescita della capacità produttiva dei paesi in via di sviluppo sarà quasi doppia rispetto a quella dell'America Settentrionale e dell'Europa occidentale.

L'etilene è il prodotto petrolchimico con il più alto valore di mercato. Sulla base della capacità produttiva di 110,8 milioni di t del 2003, assumendo un prezzo di 750 dollari/t, si stima un valore della produzione potenziale globale pari a circa 83 miliardi di dollari.

Dal punto di vista economico la produzione dell'etilene dipende in larga misura dai prezzi delle alimentazioni

tab. 7. Capacità produttiva di etilene e tasso di crescita*

Regione	1996	2003	Tasso di crescita, %/anno 1996-2003
America Settentrionale	28,7	34,41	2,8
Europa occidentale	20,13	24,07	2,8
Asia + Oceania	19,80	29,35	6,9
Medio Oriente e Africa	5,94	11,01	12,2
America Meridionale e Centrale	3,29	4,36	4,6
Europa orientale	6,20	7,58	3,2
Totale	84,06	110,78	4,5

* Capacità produttiva espressa in 10^6 t/a. Il tasso di crescita medio previsto per i prossimi cinque anni è del 3,2% all'anno. Il tasso di utilizzo della capacità produttiva su base mondiale è stato nel 2003 pari al 90%.

tab. 8. Percentuale di etilene prodotto da differenti alimentazioni negli Stati Uniti (Nakamura, 2004; *Olefins* [...], 1990; SRI Consulting, 1997)

Anno	Etano/propano/butano (%)	Naphtha (%)	Gasolio (%)
1987	74	15	11
1988	70	25	5
1989	69	26	5
1990	68	27	5
1991	71	24	5
1992	71	24	5
1996	76	20	4
2000	70	25	5
2003	70	27	3

del processo produttivo e dei prodotti secondari dello stesso. Negli Stati Uniti gli impianti sono alimentati principalmente con composti leggeri come l'etano, il propano e i butani, in contrasto con l'Europa occidentale e l'Estremo Oriente, dove si preferisce impiegare la naphtha (DeWitt and Company, 1989-90). La **tab. 8** mostra le produzioni percentuali di etilene prodotto a partire da diverse alimentazioni negli Stati Uniti dal 1987.

Nella **fig. 7** sono riportati i tipi di cariche idrocarburiche impiegate nella produzione di etilene. Il cracking della naphtha rappresenta circa il 45% della capacità produttiva complessiva, mentre l'etano contribuisce per il 35%. La crescita della capacità produttiva prevista per i prossimi anni in Medio Oriente sarà in gran parte dovuta al cracking dell'etano, e quindi le proporzioni dei diversi tipi di carica cambieranno negli anni a venire. Questo cambiamento si ripercuoterà inoltre sulla produzione di prodotti secondari come il propilene, il butadiene e il benzene. Dalla tab. 8 si evince che circa il 70% della produzione statunitense dell'etilene deriva da etano, propano e butano. Questa percentuale è rimasta pressoché costante durante gli anni Ottanta e Novanta e si presume non debba cambiare in futuro. Nello stesso arco di tempo l'uso della naphtha come alimentazione è quasi raddoppiato, a scapito del gasolio.

fig. 7. Distribuzione dei vari tipi di carica impiegati per la produzione di etilene nel mondo.

A titolo di esempio nella **tab. 9** sono riportati i costi di produzione dell'etilene a partire dall'etano, sulla base dei prezzi delle alimentazioni e dei coprodotti relativi al 2003. Il costo di produzione riportato è basato sui costi energetici (riferiti alla 'sezione calda' dell'impianto) praticati sulla costa statunitense del Golfo del Messico. I costi di investimento e di manodopera non sono inclusi. La capacità produttiva dell'impianto è di 800.000 t/a di etilene, un valore stimato sulla media dei nuovi impianti nel 2003. I costi energetici sono spesso espressi in termini di consumo energetico specifico definito come la richiesta netta di combustibile equivalente nell'ambito dell'unità di produzione dell'etilene. Il consumo energetico specifico include il combustibile bruciato nei forni, il consumo di energia elettrica e la produzione di vapore. L'etano e il propano non convertiti (ottenuti tra i prodotti) vengono riciclati fino a consumo completo. L'acetilene e il MAPD vengono idrogenati rispettivamente a etilene/etano e propilene/propano. Tabelle simili posso essere stilate per altri tipi di alimentazione; lo stesso si può fare per quanto riguarda la sezione di recupero. In genere più dell'80% dei costi di produzione deriva dall'alimentazione. L'analisi appena mostrata è quindi un buon esempio illustrativo.

tab. 9. Analisi economica riferita alla 'sezione calda' dell'impianto. Capacità produttiva di 800.000 t/a di etilene dal cracking dell'etano

	Costo unitario (dollari/t)	Consumo (t/a)	Ricavo (dollari)	Costo (dollari)
Alimentazione				
Alimentazione idrocarburica	169	985.416		166.535.304
Vapore		2.526		
Totale		987.942		
Prodotti				
Idrogeno	578	87.181	50.390.618	
Metano off-gas	155	40.282	6.243.710	
Etilene (grado polimerico)	500	800.000	400.000.000	
Propilene	430	12.477	5.365.110	
C_4s	205	25.738	5.276.290	
Benzina-C_5	124	20.613	2.556.012	
Olio pesante	155	529	81.995	
Gas acidi		1.122		
Totale		987.942		
Utilities*				
Vapore ad altissima pressione	9	1.700.000	15.300.000	
Combustibile	110	36.000		3.960.000
Vapore di diluizione	6	380.500		2.283.000
Acqua per caldaia	2	1.780.000		3.560.000
Elettricità (dollari/MW)**	3	5.120		15.360
Altro (dollari/h)	10			87.600
Ricavo/costo totale			485.213.735	176.441.264
Utile netto esentasse (dollari)			308.772.471	

* È incluso il decoking. I calcoli si basano su 8.000 ore di funzionamento all'anno per tener conto delle fermate non previste e della manutenzione

** Tasso espresso in MW

L'impiego di etano come materiale di partenza minimizza i costi di produzione e massimizza gli utili. Con alimentazioni più pesanti, i costi di produzione aumentano limitatamente, ma gli utili diminuiscono in quanto sono necessari investimenti maggiori di capitale. La **tab. 10** mostra gli effetti degli investimenti relativi di capitale per vari tipi di alimentazione e per diverse capacità produttive dell'impianto. La scelta di un impianto viene in ogni caso determinata dalla disponibilità sul luogo delle materie prime.

Un altro fattore che influenza i costi di investimento è la capacità produttiva di un impianto. Prima del 1970 tale capacità superava raramente 300.000 t/a. A partire dalla fine degli anni Novanta sono diventati comuni impianti con una capacità produttiva di 1.000.000 t/a. Gli impianti di grandi dimensioni hanno un vantaggio di scala, in quanto diminuiscono il costo di investimento per t di etilene prodotto.

Nel 2000 è stato costruito un impianto a treno singolo (senza raddoppiare i compressori o altre parti, eccetto

tab. 10. Investimenti e costi relativi per un impianto di produzione dell'etilene in funzione del tipo di alimentazione e della capacità produttiva dell'impianto

Capacità produttiva (t/a)	Etano	Propano	Butano	Naphtha	Gasolio
Investimento relativo					
300.000	1,17	1,35	1,40	1,70	1,93
500.000	1,00	1,15	1,20	1,45	1,55
600.000	0,96	1,10	1,15	1,39	1,58
800.000	0,84	0,97	1,01	1,22	1,39
1.000.000	0,76	0,89	0,92	1,12	1,30
Costo relativo di produzione					
300.000	1,05	1,15	1,16	1,15	1,48
500.000	1,00	1,09	1,11	1,08	1,40
600.000	0,99	1,08	1,09	1,06	1,38
800.000	0,96	1,06	1,07	1,04	1,35
1.000.000	0,93	1,03	1,04	1,01	1,33

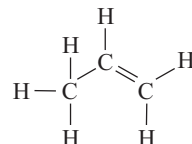
che per i forni) con una capacità produttiva di 1.300.000 t/a di etilene; tale limite è stato imposto dal volume di aspirazione dei compressori e/o dei refrigeranti. Attualmente sono in costruzione impianti per l'etilene capaci di produrre 2.000.000 t/a mediante cracking dell'etano e 1.500.000 t/a a partire da alimentazioni liquide. Altri fattori che limitano le dimensioni degli impianti per l'etilene sono: i maggiori costi della fabbricazione *in loco* di componenti – non disponibili sul mercato – che limitano i potenziali risparmi sugli investimenti; il rischio elevato connesso ai grandi capitali da investire e alle fluttuazioni di mercato.

10.5.2 Propilene

Proprietà

Il propilene ($CH_3CH{=}CH_2$) è un gas infiammabile, incolore e praticamente inodore, impiegato come precursore nella sintesi di molti composti petrolchimici e prodotti finiti, la cui produzione è trainata soprattutto dalla crescita della domanda di materie plastiche; il suo nome IUPAC è propene. La **tab. 11** riassume le sue proprietà fisiche, termodinamiche e di trasporto.

Il propilene è un intermedio molto reattivo ed è per questo utilizzato in molte reazioni chimiche. La chimica del propilene è principalmente basata sul suo doppio legame, il quale reagisce velocemente per formare idrocarburi saturi e loro derivati, e polimeri. La sua formula di struttura è:

H
H | H
| C =
H — C   C
| |
H   H

La lunghezza del doppio legame carbonio-carbonio è pari a 1,341 Å.

Produzione

La maggior parte del propilene è ottenuta come prodotto secondario dagli impianti per la produzione di etilene basati sul cracking termico degli idrocarburi e dalle unità di raffinerie FCC (Fluid Catalytic Cracking) alimentate con gasoli da vuoto e residui. Altri processi specificamente concepiti per la produzione del propilene sono: reazioni di metatesi, deidrogenazione del propano, conversione del gas naturale o del metanolo in olefine e interconversione delle olefine mediante reattori a letto fisso o a letto fluido.

Metatesi

La metatesi sta diventando uno dei principali processi per la produzione specifica di propilene. La parola metatesi (dal greco *μετάθεσις*) è composta dai termini *μετα-* (dopo, tra) e *τίθημι* (porre) e in chimica indica la reazione di scambio di gruppi di atomi tra due molecole. La rea-

tab. 11. Proprietà fisiche del propilene

Proprietà	Valore
Peso molecolare	42,078
Punto triplo Temperatura, °C Pressione, kPa Calore latente di fusione, kJ/mol	 –185,3 $9{,}5 \cdot 10^{7}$ 3,004
Punto normale di congelamento Temperatura, °C Calore latente di fusione, kJ/mol	 –185,3 3,004
Punto normale di ebollizione Temperatura, °C Calore latente di vaporizzazione, kJ/mol	 –47,7 18,42
Densità del liquido g/ml d_{4}^{-47}	 0,5139 0,609
Calore specifico del liquido, J/mol·K	92,1
Viscosità del liquido, mPa·s (= cP)	0,187
Tensione superficiale del liquido, mN/m (= dyn/cm)	16,51
Calore specifico del gas ideale a 25 °C, J/mol·K	71,21
Punto critico Temperatura, °C Pressione, kPa Volume, cm^3/mol Fattore di compressibilità	 91,85 4620,4 181 0,278
Calore di combustione superiore a 25 °C, MJ/mol	2,058
Limiti di infiammabilità a pressione atmosferica e a 25 °C Limite inferiore in aria, % molare Limite superiore in aria, mol% Temperatura di autoignizione in aria a pressione atmosferica, °C	 2,0 11,1 460
Fattore acentrico di Pitzer	0,148
Momento di dipolo, D	0,366
Entalpia standard di formazione a 25°C, kJ/mol Gas Liquido	 20,0 1,7
Energia libera di Gibbs standard di formazione a 25 °C per il gas ideale a pressione atmosferica, kJ/mol	62,72
Solubilità in acqua a 0 °C e 101 kPa, ml/ml H_2O	0,446
Energia di ionizzazione, eV	9,73±0,02
Calore di ionizzazione, kJ/mol	959
Entropia standard di formazione, J/mol·K	266,61
Capacità termica standard, J/mol·K	64,31

zione di metatesi consiste nello scambio diretto di gruppi atomici tra due olefine acicliche, in presenza di un composto contenente metalli di transizione: tale processo è anche detto di doppio scambio. Questa reazione, basata su catalizzatori eterogenei, è stata usata per la prima volta a livello industriale in un impianto (Shawinigan Chemicals) avviato nel 1966, basato sul processo noto come Phillips Triolefin Process (adesso di proprietà di ABB Lummus

Global con il nome di Olefins Conversion Technology, OCT). L'impianto produce etilene e 2-butene dalla metatesi del propilene. Poiché la reazione è reversibile, se si usano etilene e 2-butene come reagenti (cariche), si ottiene propilene. La metatesi delle olefine è stata scoperta negli anni Cinquanta da ricercatori operanti nel campo della catalisi eterogenea. Herbert S. Eleuterio (DuPont) osservò per primo, nel 1956, la produzione di una miscela di propilene, etilene e 1-butene, in seguito al passaggio di propilene su di un catalizzatore di molibdeno su alluminio. Peters ed Evering (1960), di Standard Oil, riportarono la formazione di etilene e buteni in seguito al passaggio di propilene su ossido di molibdeno supportato su alluminio, trattato con triisobutilalluminio. Alla fine degli anni Cinquanta i ricercatori di Phillips osservarono la formazione di propilene e 2-pentene in seguito al passaggio di *n*-buteni su molibdeno esacarbonile supportato su γ-allumina a elevata area superficiale (Banks e Bailey, 1964; Banks, 1986). Sulla base di numerose osservazioni sperimentali, Banks e Bailey (1964) scoprirono una reazione in cui i doppi legami delle olefine subiscono una rottura catalitica, seguita da una ricombinazione per formare nuove olefine; trovarono inoltre che gli ossidi di molibdeno e tungsteno supportati erano catalizzatori più attivi dei loro corrispondenti carbonili.

Successivamente, nelle reazioni di rottura e ricombinazione dei doppi legami delle olefine fu osservata la formazione di altri prodotti inattesi. Calderon *et al.* (1967, 1968), di Goodyear Tire & Rubber, chiamarono questa reazione metatesi delle olefine. Anche Mol *et al.* (1968), dell'Università di Amsterdam, osservarono reazioni simili in presenza di un catalizzatore eterogeneo.

Meccanismo, cinetica e conversione

Per spiegare la metatesi delle olefine sono stati proposti diversi meccanismi (Mol *et al.*, 1968; Pettit, 1971; Grubbs e Brunck, 1972; Biefeld *et al.*, 1973). Nel 1971, Yves Chauvin e Jean-Louis Herisson, dell'Institut Français du Pétrole, hanno avanzato l'ipotesi che la metatesi delle olefine sia iniziata da un metallo-carbene (Chauvin e Herisson, 1971; Chauvin, 1973). Questo lavoro valse a Yves Chauvin il Premio Nobel per la chimica nel 2005, che egli condivise con Robert H. Grubbs e Richard R. Schrock. Secondo questo meccanismo, il metallo-carbene reagisce con un'olefina per formare un intermedio metallaciclobutano, il quale si decompone in una nuova olefina e in un altro metallo-carbene in grado di propagare la reazione (**fig. 8**). I metallo-carbeni svolgono un ruolo fondamentale nello scambio dei gruppi atomici attorno al doppio legame carbonio-carbonio.

Katz e McGinnis (1975) hanno analizzato la cinetica della metatesi delle olefine; dal loro lavoro si ricava che, se i gruppi attorno al doppio legame sono sufficientemente differenti, si formerà preferenzialmente uno dei due metallo-carbeni possibili. In questo caso si formerà un solo prodotto, come previsto dal meccanismo convenzionale. Se invece i gruppi sono simili, si possono formare tre diversi prodotti: due prodotti incrociati e il prodotto previsto dal meccanismo convenzionale.

Heckelsberg *et al*. (1969) e Banks (1979) hanno studiato un gran numero di catalizzatori per la metatesi delle olefine e hanno scoperto che gli ossidi di molibdeno e tungsteno, supportati su silice a elevata area superficiale, rimangono attivi a temperature superiori di centinaia di gradi rispetto ai migliori catalizzatori supportati su allumina. Sebbene la maggior parte dei catalizzatori con metalli di transizione sia attiva per la metatesi, l'ossido di magnesio, trattato con monossido di carbonio, catalizza la reazione del propilene in assenza di promotori (Katz e McGinnis, 1975). Questi nuovi catalizzatori hanno ampliato l'intervallo di temperature di esercizio, favorendo la reazione di metatesi desiderata, rispetto alle reazioni parallele. Ciò ha portato a conseguire maggiori conversioni (con conseguente riduzione delle dimensioni dei reattori) e un minor avvelenamento dei catalizzatori.

Esperimenti di laboratorio hanno mostrato che i prodotti primari della metatesi del propilene sono etilene e *cis-/trans*-2-butene (Heckelsberg *et al.*, 1969). È stato inoltre osservato che l'1-butene favorisce la produzione di etilene ed esene, mentre il 2-butene favorisce

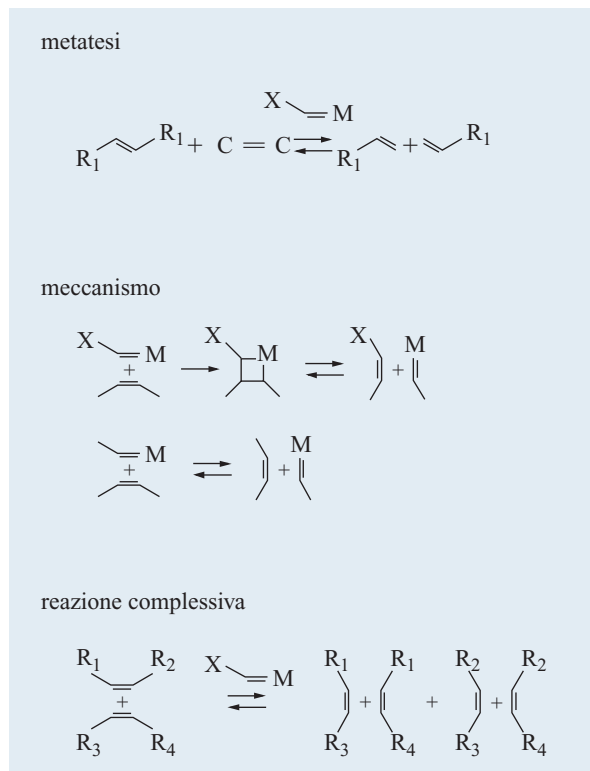



fig. 8. Meccanismo proposto per la reazione di metatesi delle olefine.

propilene e penteni. La conversione di una miscela di *n*-buteni è maggiore che nel caso della metatesi di 1-butene o di 2-butene da soli, indice di un'elevata reattività tra i buteni. Il primo meccanismo proposto, basato su una reazione a quattro centri, ha favorito la comprensione dell'isomerizzazione del doppio legame. In alcune applicazioni, sopprimendo l'isomerizzazione si evitano reazioni di metatesi secondarie, ottenendo un'elevata selettività verso il prodotto desiderato. In altri casi, il modello cinetico suggerisce di aumentare il grado di isomerizzazione.

Il termine *conversione* è impiegato per misurare il grado di conversione dei reagenti. La conversione (X) può essere facilmente misurata per un singolo componente:

$$X = \frac{\text{componente in ingresso} - \text{componente in uscita}}{\text{componente in ingresso}}$$

Le quantità in ingresso e in uscita sono espresse in peso.

La resa delle reazioni di metatesi può essere misurata secondo tre criteri:

- selettività verso l'etilene (% molare):

$$\frac{1}{2}\ \frac{\text{propilene}}{\text{etilene reagito}}$$

- selettività verso il butene (% molare):

$$\frac{1}{2}\ \frac{\text{propilene}}{\text{butene reagito}}$$

- selettività verso il propilene (% in peso):

$$\frac{\text{propilene}}{\text{propilene} + C_5 \text{ e più pesanti}}$$

Reattore commerciale

Nel processo OCT di ABB Lummus Global, la metatesi delle olefine viene condotta in un reattore adiabatico a letto fisso. La reazione è lievemente esotermica. Il catalizzatore consiste in una miscela di ossidi di magnesio e tungsteno. La reazione in fase vapore avviene in un'atmosfera ricca di etilene e procede fino al raggiungimento dell'equilibrio. Carica C_4 fresca e composti C_4 non convertiti sono miscelati con altro etilene e con l'etilene non convertito. Prima di entrare nel reattore in cui avvengono l'isomerizzazione e le reazioni di equilibrio, la miscela viene riscaldata. Il catalizzatore promuove la reazione di etilene e 2-butene per formare propilene e contemporaneamente isomerizza l'1-butene a 2-butene. La conversione per singolo passaggio del 2-butene è maggiore del 60%, con una selettività complessiva per il propilene superiore al 90%. Le reazioni sono sostanzialmente isotermiche. L'effluente dal reattore OCT, contenente principalmente propilene e alimentazione non convertita, è raffreddato e quindi inviato alla sezione di recupero.

Reazione. L'OCT converte il 2-butene e l'etilene in propilene, tramite una reazione di metatesi. Nel processo si distinguono due reazioni di equilibrio: la metatesi e l'isomerizzazione. Il propilene è formato per metatesi di etilene e 2-butene, a mano a mano che il 2-butene viene consumato nella reazione, e l'1-butene è isomerizzato a 2-butene. Parallelamente alla reazione principale, avvengono anche altre reazioni tra le olefine (**fig. 9**). Su base stechiometrica, 3 t di propilene vengono prodotte da 2 t di butene e 1 di etilene.

Durata operativa. Il coke si forma come prodotto secondario, depositandosi sul catalizzatore e limitandone l'attività e abbassando di conseguenza la conversione. Anche le impurezze presenti nell'alimentazione si depositano sul catalizzatore limitandone l'attività. Il catalizzatore necessita quindi di essere periodicamente rigenerato. Durante la rigenerazione il coke è bruciato in un'atmosfera controllata di aria e azoto.

Impurezze nell'alimentazione. Il catalizzatore della metatesi è soggetto ad avvelenamento per mezzo di arsina, mercurio, composti ossigenati, mercaptani, nitrili, ecc. Per questo motivo, l'alimentazione deve essere trattata, prima di essere introdotta nel reattore.

Il processo di metatesi può essere progettato per usare come alimentazione butene proveniente da fonti diverse. L'etilene può essere di grado polimerico o in forma di un flusso di etilene diluito. Gli idrocarburi saturi, come l'etano o il metano, non reagiscono. Le fonti possibili di alimentazione C_4 sono: *a*) miscele provenienti

reazioni principali

$$\underset{\text{etilene}}{C_2H_4} + \underset{\text{2-butene}}{2\text{-}C_4H_8} \rightleftharpoons \underset{\text{propilene}}{2C_3H_6} \quad \text{metatesi}$$

$$\underset{\text{1-butene}}{1\text{-}C_4H_8} \rightleftharpoons \underset{\text{2-butene}}{2\text{-}C_4H_8} \quad \text{isomerizzazione}$$

tipiche reazioni collaterali

$$\underset{\text{propilene}}{C_3H_6} + \underset{\text{1-butene}}{1\text{-}C_4H_8} \rightleftharpoons \underset{\text{etilene}}{C_2H_4} + \underset{\text{2-pentene}}{2\text{-}C_5H_{10}}$$

$$\underset{\text{2-butene}}{2\text{-}C_4H_8} + \underset{\text{1-butene}}{1\text{-}C_4H_8} \rightleftharpoons \underset{\text{propilene}}{C_3H_6} + \underset{\text{2-pentene}}{2\text{-}C_5H_{10}}$$

$$\underset{\text{1-butene}}{1\text{-}C_4H_8} \rightleftharpoons \underset{\text{etilene}}{C_2H_4} + \underset{\text{3-esene}}{3\text{-}C_6H_{12}}$$

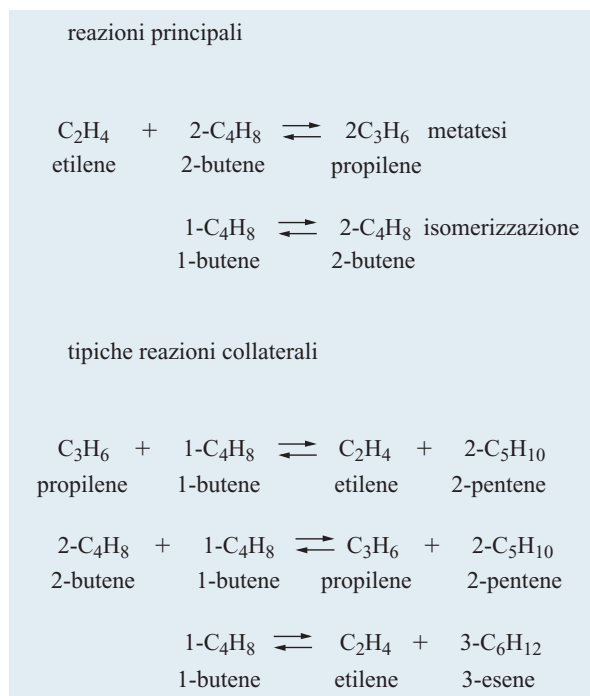



fig. 9. Schema delle reazioni coinvolte nella sintesi del propilene mediante metatesi.

da FCC; *b*) miscele da *steam cracking*; *c*) raffinato dall'estrazione del butadiene; *d*) raffinato dalla produzione di MTBE (o di altri processi di rimozione dell'isobutene); *e*) butene proveniente dal processo di dimerizzazione dell'etilene.

Gli acetileni e i dieni, quando presenti nell'alimentazione, promuovono la formazione di coke. Il butadiene può essere idrogenato selettivamente per aumentare il contenuto di buteni nell'alimentazione. Le unità di idrogenazione selettiva (Selective Hydrogenation Unit, SHU) contengono catalizzatori altamente selettivi verso l'idrogenazione di butadiene a buteni, con perdite minime di saturazione.

L'isobutene, a elevate concentrazioni, promuove le reazioni di coking e ha una bassa conversione per singolo passaggio. Per diminuire i costi dell'impianto, a seconda delle quantità di isobutano e isobutene presenti tra i composti C_4 dell'alimentazione, l'unità può includere un deisobutenizzatore in modo da aumentare la durata operativa tra due operazioni di rigenerazione e ridurre il carico di lavoro dell'unità OCT.

Il deisobutenizzatore è una colonna di distillazione catalitica che isomerizza l'1-butene a 2-butene (CD*Isom* technology) in modo da massimizzare il recupero di alimentazione per l'OCT.

Recupero e purificazione

La **fig. 10** riporta uno schema del processo OCT. L'effluente consiste in una miscela di propilene, etilene e buteni non convertiti e alcuni composti C_5 e superiori formatisi in reazioni secondarie. Dopo essere stato raffreddato, l'effluente viene mandato nella sezione di recupero. Questa è composta essenzialmente da due torri: la prima torre separa i composti C_3 e più pesanti dall'etilene, che viene riciclato nel reattore di metatesi; la seconda torre riceve i prodotti di fondo della torre di recupero dell'etilene e li separa in un prodotto di testa, contenente propilene di grado polimerico, e in una miscela di composti C_4 che vengono riciclati. I flussi di scarico, contenenti composti leggeri non reattivi e composti C_4 o più pesanti, vengono rimossi e mandati in una raffineria OSBL (OutSide Battery Limit).

Fattori ambientali e di sicurezza

Le considerazioni in merito alla sicurezza e all'impatto ambientale sono simili a quelle esposte per l'etilene nel par. 10.5.1.

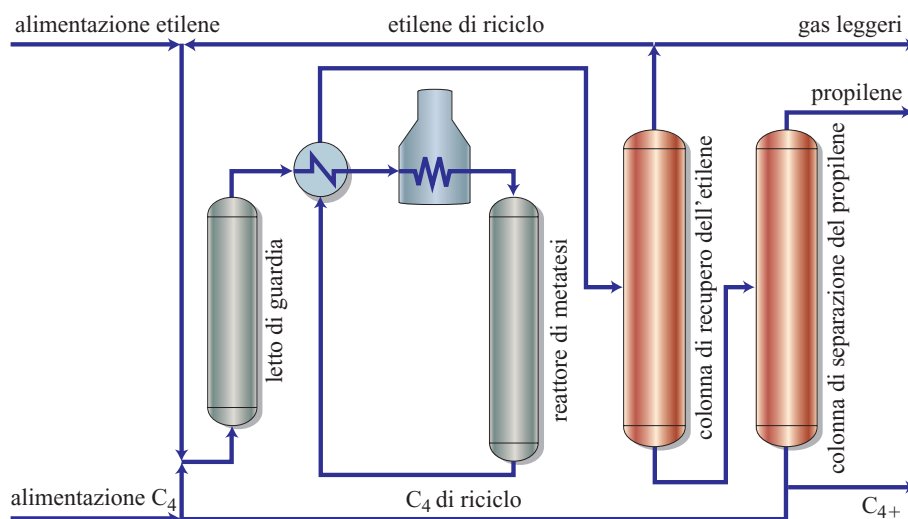
Altri metodi di produzione del propilene

Esistono altri processi per la produzione del propilene. Alcuni sono stati impiegati su scala commerciale, mentre altri sono tuttora in attesa di commercializzazione.

Processi di cracking catalitico

I processi FCC sono la seconda fonte di propilene come prodotto secondario e provvedono al 30% della produzione mondiale. Le unità FCC sono progettate principalmente per produrre benzina e distillati, con rese che variano dal 60 all'80% in peso rispetto all'alimentazione. Il propilene è un prodotto secondario del processo e la sua resa (insieme a quella delle olefine leggere) può essere modulata con la scelta di catalizzatori opportuni e regolando la conversione operativa. La temperatura di reazione può raggiungere 700 °C, a seconda della conversione richiesta. La resa in propilene, espressa come percentuale in peso dell'alimentazione, può variare dal 4 al 22%. Tra le compagnie che offrono processi FCC si ricordano ABB Lummus Global, ExxonMobil, Kellogg Brown & Root, Shaw Stone & Webster, Shell International, UOP, ecc. Questi processi richiedono elevati investimenti di capitale e sono più indicati in un ambiente di raffineria, essendo

fig. 10. Diagramma di flusso di un'unità di conversione delle olefine (processo OCT di ABB Lummus Global).

alimentazione etilene
etilene di riciclo
gas leggeri
propilene
letto di guardia
reattore di metatesi
colonna di recupero dell'etilene
colonna di separazione del propilene
alimentazione C_4
C_4 di riciclo
C_{4+}

principalmente diretti a soddisfare la domanda di benzina. Le maggiori potenzialità di sviluppo per le unità già in funzione risiedono in un miglior recupero dei sottoprodotti e in una resa più elevata.

Deidrogenazione del propano

La deidrogenazione del propano è impiegata in impianti che hanno accesso a propano a basso costo. La reazione di deidrogenazione avviene in fase gassosa, a pressione subatmosferica o atmosferica e tra 550 e 650 °C, in presenza di un catalizzatore (cromia-allumina, Pt su allumina o Pt su alluminato di zinco). La principale causa di disattivazione del catalizzatore è la rapida formazione di coke, per cui è necessario effettuare rigenerazioni frequenti. La conversione per singolo passaggio è limitata e ciò porta a grandi flussi di riciclo. La selettività complessiva verso il propilene è tipicamente dell'85% o maggiore. ABB Lummus Global, UOP e Phillips Petroleum offrono queste tecnologie. Gli impianti sono costosi e i vantaggi economici dipendono dal prezzo del propano.

Conversione del gas naturale o del metanolo in olefine

Questi processi sono stati sviluppati per convertire il gas remoto (*stranded gas*) – una fonte di metano a basso costo – in olefine; essi saranno in competizione economica con progetti GTL (Gas To Liquid). Il gas naturale è prima convertito in metanolo, il quale a sua volta è convertito in olefine. Questi processi possono produrre diversi rapporti etilene/propilene. UOP/Hydro e ExxonMobil hanno sviluppato processi per la conversione di metanolo in olefine (etilene e propilene), mentre il processo Lurgi converte il metanolo in propilene e benzina. Il processo UOP/Hydro impiega silicoalluminofosfati (SAPO) come catalizzatori. Uno dei maggiori problemi di questo metodo è la grande quantità di acqua (circa il 56% in metanolo) che bisogna manovrare e trasportare. Questi processi sono molto costosi e richiedono un elevato consumo energetico.

Processi di interconversione delle olefine

I processi di interconversione delle olefine comprendono un gran numero di nuove tecnologie, che convertono olefine C_4 (e più pesanti) provenienti da correnti di naphtha in propilene e altri prodotti secondari olefinici. Queste tecnologie impiegano catalizzatori zeolitici e reattori simili a quelli usati nei processi FCC, in alternativa a letti fissi multipli operanti a elevate temperature. I processi inclusi in questa categoria sono l'Atofina/UOP's Olefin Cracking Process, l'ExxonMobil's Olefins Interconversion, il Kellogg Brown & Root's Superflex, il Lurgi's Propylur e altri. I costi di questi processi sono superiori rispetto alla metatesi e la loro applicabilità dipende dal prezzo delle alimentazioni.

Propilene come prodotto secondario

Una piccola percentuale di propilene è ricavata come prodotto secondario di diversi processi: cracking termico nelle raffinerie (visbreaking, coking ritardato, ecc.), gassificazione del carbone, processo Fischer-Tropsch, ecc. La concentrazione di propilene nei prodotti di questi processi è relativamente piccola e il suo recupero non è di solito conveniente.

Immagazzinamento e trasporto

Attualmente la produzione mondiale di propilene e dei suoi derivati è di circa 3.000.000 t/a. La maggior parte delle esportazioni proviene dall'America Settentrionale ed è diretta verso l'Asia, ove c'è carenza di propilene. Il propilene viene imbarcato come gas ad alta pressione o liquefatto a basse temperature in carichi di 5.000-10.000 t. I costi di spedizione dall'America Settentrionale verso l'Asia nel 2003 si sono aggirati attorno a 150 dollari/t. A causa dei costi così elevati l'importazione del propilene in forma monomerica non può essere considerata come una soluzione a lungo termine. La maggior parte del commercio di propilene passa per i suoi derivati, principalmente polipropilene e acrilonitrile. L'Asia continuerà a essere il maggior importatore, almeno nel prossimo futuro, mentre le esportazioni proverranno principalmente dall'America Settentrionale e, in parte, dal Medio Oriente.

In America Settentrionale e in Europa occidentale, i principali mezzi di distribuzione del propilene sono i gasdotti, sebbene una parte venga trasportata mediante navi cisterna, chiatte e autocisterne. In America Settentrionale, la maggior parte del propilene è immagazzinata in diapiri salini e la capacità stimata per lo stoccaggio sotterraneo di propilene è attorno a 3,5 milioni di t. L'immagazzinamento in superficie si avvale di contenitori sferici ad alta pressione, di cisterne (bullet) e di serbatoi raffreddati adatti allo stoccaggio a basse pressioni.

Usi

Circa due terzi del propilene prodotto nel mondo sono impiegati nella fabbricazione di resina di polipropilene. Altri derivati importanti includono acrilonitrile, oxoalcoli, ossido di propilene e cumene. Di seguito sono discusse alcune importanti applicazioni chimiche.

Polipropilene

Il polipropilene è il maggior prodotto finale del propilene e, grazie alla sua versatilità, è il derivato del propilene con il più alto tasso di crescita. È impiegato in:

stampaggio a iniezione (componenti di automobili, elettrodomestici, tappi di bottiglia, contenitori, ecc.), stampaggio a soffio (bottiglie, contenitori, ecc.), fibre (tappeti, abiti sportivi, ecc.), pellicole/fogli (imballaggio, laminati, fodere, ecc.). La densità del polipropilene è molto bassa (0,90-0,91 g/cm^3) nonostante esso possieda durezza, resistenza alla trazione e temperatura di inflessione termica abbastanza elevate, nonché buona purezza e resistenza alla rottura. Queste proprietà, insieme ai bassi costi, rendono il polipropilene una valida alternativa, dove possibile, rispetto ai metalli o ad altri polimeri.

Le resine di polipropilene sono prodotte per polimerizzazione sia in fase gassosa sia in fase semiliquida, principalmente mediante catalizzatori tipo di Ziegler-Natta, sebbene stia crescendo l'impiego di metalloceni che produce resine con proprietà fisiche e meccaniche migliori. La maggior parte dei processi richiede propilene a elevata purezza (99,5%).

Ossido di propilene

L'ossido di propilene è impiegato nella sintesi di propilenglicoli e di polieteri polioli per la produzione di polimeri uretanici. Può essere prodotto per idroperossidazione o mediante il processo via cloridrina. Nell'idroperossidazione un idrocarburo viene prima convertito in idroperossido con aria o con ossigeno, l'idroperossido reagisce quindi con propilene per produrre ossido di propilene e un grande numero di coprodotti. Nel processo via cloridrina, il propilene reagisce con acido ipocloroso per dare propilencloridrina, la quale è deidroclorurata (con soda caustica o calce spenta) a ossido di propilene.

Acrilonitrile

L'acrilonitrile è un precursore usato nella sintesi di fibre di poliacrilonitrile, materie plastiche (resine ABS, acrilonitrile-butadiene-stirene), adiponitrile, ecc. È prodotto per ammossidazione del propilene, una reazione in fase vapore condotta a bassa pressione (50-200 kPa) e a temperature moderate (400-500 °C) in presenza di un catalizzatore (Bi_2O_3/MoO_3 con ferro e additivi). Per alimentare questo processo si impiega propilene di grado chimico. Per ottenere 1 kg di acrilonitrile servono 1,10-1,20 kg di propilene.

Composti ossigenati

L'addizione del gas di sintesi al doppio legame del propilene produce butirraldeidi o butanoli. Queste reazioni vengono condotte a temperature e pressioni elevate, in presenza di un catalizzatore (cobalto o rodio). L'*n*-butanolo è impiegato come solvente per lacche e vernici ed è un intermedio nella sintesi di molti composti. La *n*-butirraldeide è convertita in 2-etilesanolo, usato come alcool plastificante. L'isobutirraldeide è convertita in isobutanolo, un solvente per vernici.

Cumene

Il cumene è prodotto per alchilazione del benzene con propilene. La reazione avviene a temperature e pressioni elevate in presenza di un catalizzatore (zeoliti o acido fosforico). Il processo Hock consisteva in una reazione di alchilazione in fase vapore, mentre i nuovi processi sono condotti principalmente in fase liquida (o in presenza di miscele bifasiche). Tutto il cumene viene consumato nella produzione di fenolo, impiegato per la fabbricazione di resine fenoliche, caprolattame e bisfenolo.

Specifiche di purezza e analisi

Il polipropilene, il derivato più importante del propilene, necessita di propilene di elevata purezza (>99,5%). La **tab. 12** mostra le specifiche tipiche del propilene di grado polimerico. Quasi tutti gli impianti usano per l'analisi del prodotto la gascromatografia o la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa. Per alcune impurezze specifiche, come zolfo, acqua e altri idrocarburi ed elementi, è raccomandato l'impiego di test standard ASTM (D2504-67, D2505–67, D-2712, D-3246, D5623).

Aspetti economici

Nel 2003, la capacità produttiva mondiale di propilene è stata di circa 57 milioni di t, di cui i due terzi

tab.12. Specifiche di purezza del propilene di grado polimerico

Propilene % molare Propano + etano, % molare	99,95 min Equilibrio
Altre impurezze, ppm molare	
Idrogeno	10 max
Acetilene	1 max
Metilacetilene (MA)	1 max
Propadiene (PD)	1 max
Ossigeno	2 max
Monossido di carbonio	0,1 max
Biossido di carbonio	2 max
Buteni	10 max
C_{4+} (saturi)	50 max
Acqua	2 max
Zolfo complessivo	2 max
Metanolo	5 max
Butadiene	1 max
Ammoniaca	5 max

provenienti da *steam cracking*, il 30% da unità di raffineria FCC e il resto da processi specifici per la produzione di propilene (deidrogenazione del propano e metatesi). La capacità produttiva statunitense contribuisce per il 25% circa – ovvero circa 15 milioni di t – mentre la macroarea Asia-Pacifico, che presenta un tasso di crescita maggiore, produce più del 30%, ovvero circa 18 milioni di t. Più della metà del propilene statunitense viene recuperato dalle raffinerie.

Sebbene gli Stati Uniti e l'Europa occidentale contribuiscano per più della metà della capacità produttiva mondiale di propilene, la crescita maggiore di capacità produttiva si è avuta nelle aree in via di sviluppo. La **tab. 13** riassume i dati sul consumo mondiale dei derivati del propilene. La **tab. 14** mostra l'aumento della capacità produttiva dal 1996 al 2003 per le principali regioni del pianeta. Secondo le previsioni la crescita della capacità produttiva nelle aree in via di sviluppo continuerà a essere più del doppio rispetto alla crescita dell'America Settentrionale e dell'Europa occidentale.

tab. 13. Consumo mondiale dei derivati del propilene (milioni di t/a)

	2003
Polipropilene	35,5
Acrilonitrile	5,1
Ossido di propilene	5,0
Cumene	5,9
Composti ossigenati	7,1
Altri	6,7
Totale	65,3

Tra i prodotti petrolchimici il propilene ha un elevato valore di mercato. Sulla base della capacità produttiva del 2003, se si assume un prezzo del propilene di 500 dollari/t, il valore della produzione potenziale globale di propilene si aggira attorno ai 29 miliardi di dollari.

Dal punto di vista economico, la produzione di propilene mediante processi dedicati dipende in larga misura dai prezzi delle alimentazioni e da quello del propilene stesso. Il processo di metatesi può essere integrato in uno *steam cracker* o in una unità FCC.

Bibliografia generale

Amigues P. *et al.* (1990) *Propylene from ethylene and butane-2*, «Hydrocarbon Processing», 83, 79.

Banks R.L. (1979) *Olefins from olefins*, «CHEMTECH», 9, 494-500.

Bradshaw C.P.C. *et al*. (1967) *Olefin dismutation. Reactions of olefins on cobalt oxide molybdenum oxide-alumina*, «Journal of Catalysis», 7, 269-276.

Casey C.P., Burkhardt T.J. (1974) *Reactions of (diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(o) with alkenes. Role of metacarbene complexes in cyclopropanation and olefin metathesis reactions*, «Journal of the American Chemical Society», 96, 7808-7809.

CMAI (Chemical Market Associated Inc.) (1988) *CMAI Petrochemical handbook*.

CMAI (Chemical Market Associated Inc.) (1989-August 1991) *CMAI Monomers market report*.

Farrauto R.J., Bartholomew C.H. (1997) *Fundamentals of industrial catalytic processes*, London, Blackie Academic & Professional.

Ivin K.J., Mol J.C. (1997) *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, San Diego (CA), Academic Press.

Kapur S. (2004) *Metathesis. Low cost propylene route, CMR*, in: *Proceedings of the Global business forum*, Houston/Galveston (TX), 12-14 May.

Kapur S. *et al.* (2001) *Olefins metathesis technology*, in: *Proceedings of the Annual DeWitt petrochemical review*, Houston (TX), 28-29 March, G 1-12.

tab. 14. Capacità produttiva di propilene (10^6 t/a) e tasso di crescita

Regione	1996	2003	Tasso di crescita, %/anno 1996-2003
America Settentrionale	15,2	17	1,6
Europa occidentale	13,1	14,1	1
Asia/Pacifico	11,5	18,1	6,6
Medio Oriente e Africa	1,6	2,5	6,5
America Meridionale e Centrale	2,3	2,75	2,5
Europa orientale	3,2	3,4	1
Totale	46,9	57,85	3

LIDE D.R. (editor in chief) (1994) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, Boca Raton (FL)-London, CRC.

MANLEY D.B. (1997) *Multilevel mixed refrigeration for ethylene recovery*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers - Ethylene Producers' Conference*, Houston (TX), 9-13 March.

MOULIJN J.A. *et al.* (2001) *Chemical process technology*, Chichester, John Wiley.

RASE H.F. (2000) *Handbook of commercial catalysts. Heterogeneous catalysts*, Boca Raton (FL)-London, CRC.

SRI CONSULTING (1996) *Chemical economics handbook*, SRI Consulting.

STANLEY S.J., KAPUR S. (2002) *Recent advances in olefins production*, in: *Proceedings of the Annual DeWitt petrochemical review*, Houston (TX), 19-21 March, B 1-10.

YAWS C.L. (1977) *Physical properties. A guide to the physical, thermodynamic and transport property data of industrially important chemical compounds*, New York, McGraw-Hill.

ZINGER S. (2004) *Where can I find propylene?*, in: *Proceedings of the Chemical Market Associated Inc. World petrochemical conference*, Houston (TX), 24-25 March, 185-200.

Bibliografia citata

Advanced process control handbook (1991), «Hydrocarbon Processing», September.

ALBANO J.V. (1988) *Applications of extended surfaces in pyrolysis coils*, «Energy Progress», 8, 160-168.

ALBANO J.V. *et al.* (1991) *Gas turbine integration in ethylene plants*, in: *ACHEMA 91. Proceedings of the International meeting on chemical engineering and biotechnology*, Frankfurt am Main, 9-15 June.

ALBRIGHT A.L. *et al.* (1983) *Pyrolysis. Theory and industrial practice*, New York-London, Academic Press.

ALLARA D.L., EDELSON D.A. (1975) *A computational modeling study of the low-temperature pyrolysis of n-alkanes. Mechanisms of propane, n-butane, and n-pentane pyrolyses*, «International Journal of Chemical Kinetics», 7, 479-507.

ALLARA D.L., SHAW R.A. (1980) *A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules*, «Journal of Physical and Chemical References Data», 9, 523-559.

BAERNS M. (1991) *Progress in methane conversion science-technology-economics*, in: *Proceedings of the SPUNG seminar*, Trondheim (Norway), 24-25 September.

BALDWIN R.L., KAMM G.R. (1982) *Make ethylene by ACR process*, «Hydrocarbon Processing. International Edition», 61, 127-130.

BANKS R.L. (1979) *Olefin from olefins*, «CHEMTECH», 9, 494-500.

BANKS R.L. (1986) *Discovery and development of olefin disproportionation*, «CHEMTECH», 16, 112-117.

BANKS R.L., BAILEY G.C. (1964) *Olefin metathesis announced*, «Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development», 3, 170.

BARKER T., JONES J. (2000) *Internally finned ethylene coils*, «Hydrocarbon Engineering», 5, 77-78; 80-81.

BASU B., KUNZRU D. (1992) *Catalytic pyrolysis of naphtha*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 31, 146-155.

BAUKAL C.E. (editor) (2001) *The John Zink combustion handbook*, Boca Raton (FL), CRC.

BENNETT A.M.A. (1999) *Novel, highly active iron and cobalt catalysts for olefin polymerization*, «CHEMTECH», 24.

BENSON S.W. (1968) *Thermochemical kinetics. Methods for the extimation of thermochemical data and rate parameters*, New York, John Wiley.

BIEFELD C.G. *et al.* (1973) *Crystal structure of bis (triphenylphosphine)tetramethyleneplatinum (II)*, «Inorganic Chemistry», 12, 2166-2170.

BOER F.P. *et al.* (1990) *Controlling power plant nox emissions*, «CHEMTECH», 20, 312-319.

BONSCHER F.S. *et al.* (1974) *Viscosity and conductivity data. 1*, «Hydrocarbon Processing», 53, 145.

BOUDART M. (1968) *Kinetics of chemical processes*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.

BOWEN C.P. (1991) *Olefin expansion strategies*, in: *Proceedings of the Advanced petrochemical technologies and high tech products symposium*, Nijing, Interpec China.

BROWN R.E. *et al.* (1997) *Ethane pyrolysis with Phillips antifoulant in full scale plant operations*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers annual meeting*, Houston (TX), 9 March.

BUEKENS A.G., FROMENT G.F. (1968) *Thermal cracking of propane. Kinetics and product distribution*, «Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development», 7, 435-447.

BURDICK D.L., LEFFER L. (1983) *Petrochemicals for the non-technical person*, Tulsa (OK), Pennwell, 53-56.

CALDERON N. *et al.* (1967) *Olefin metathesis. A novel reaction for skeletal transformation of unsaturated hydrocarbons*, «Tetrahedron Letters», 34, 3327-3329.

CALDERON N. *et al.* (1968) *Olefin metathesis. I: Acyclic vinylenic hydrocarbons*, «Journal of the American Chemical Society», 90, 4133-4140.

CAMP C.E. VAN *et al.* (1985) *Severity in the pyrolysis of petroleum fractions. Fundamentals and industrial application*, «Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development», 24, 561-570.

CAREY F.A. (1987) *Organic chemistry*, New York, McGraw-Hill.

CHAMPAGNIE A.M. *et al.* (1990) *A high temperature catalytic membrane reactor for ethane dehydrogenation*, «Chemical Engineering Science», 45, 2423-2429.

CHAPIN L.E., LETZSCH W.S. (1997) *Deep catalytic cracking*, «Petroleum Technology Quarterly», 1, 57.

CHAUVIN Y. (1973) *Catalyse de transformation des oléfins par les complexes du tungstène. Forme possible des intermediaires*, «Comtes Rendus. Académie des Sciences», 276, 169-171.

CHAUVIN Y., HERISSON J.-L. (1971) *Mechanism of ruthenium carbene mediated olefin metathesis*, «Makromolekulare Chemie», 141, 161.

CHEN J., VOGEL W. (1973) *Fouling of transferline exchangers in ethylene services*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers national meeting*, New Orleans (LA), March.

CHERNYKH S.P. (edited by) (1991) *New organic synthesis processes*, Moskow, Mir.

CHOUDHARY V.R. *et al.* (2000) *High-temperature catalytic oxidative conversion of propane to propylene and ethylene involving coupling of exothermic and endothermic reactions*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 39, 904-908.

CIDER L., SCHOON N.H. (1991) *Hydrogenation of acetylene at transient conditions in the presence of olefins and carbon monoxide over palladium/alumina*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 30,1437.

CMAI (Chemical Market Associates Inc.) (1989) *World light olefins analysis*, August, 1.

CONWAY S.J., LUNSFORD J.H. (1991) *The oxidative dehydrogenation of ethane over chlorine-promoted lithium-magnesium oxide catalysts*, «Journal of Catalysis», 131, 513-522.

COOKE D.H., PARIZOT W.D. (1991) *Cogenerative, direct exhaust integration of gas turbines in ethylene production*, «Transactions of American Society of Mechanical Engineers», 113, 212-220.

DEAN J.A. (editor) (1985) *Lange's handbook of chemistry*, New York, McGraw-Hill.

DE HERTOG W. *et al.* (1998) *A catalytic process for olefins production*, in: *American Institute of Chemical Engineers Conference*, Houston (TX), 15-18 March.

DENTE M., RANZI E. (1983) *Mathematical modeling of hydrocarbon pyrolysis reactions,* in: Albright L.F. *et al.* (editors) *Pyrolysis theory and industrial practice*, New York, Academic Press, 133-175.

DENTE M. *et al.* (1979) *Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO)*, «Computers and Chemical Engineering», 3, 61-75.

DENTE M. *et al.* (1981) *Adiabatic cracking yields theoretically predicted*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, New Orleans (LA), July.

DENTE M. *et al.* (1983) *Ethylene cracker transferline exchanger fouling*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers annual meeting*, Houston (TX), March.

DENTE M. *et al.* (1985) *Steam cracking of heavy liquid feedstocks. Cracking yields rigorously predicted*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, New Orleans (LA), 4-10 April.

DENTE M. *et al.* (1990), in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring meeting*, Orlando (FL), 18-22 March.

DEPEYRE D. *et al.* (1989) *Modeling of thermal steam cracking of an atmospheric gas oil*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 28, 967-976.

DEWITT AND COMPANY (1989-1990) *Ethylene annual*, Houston (TX), DeWitt and Company.

DOUSLIN D.R., HARRISON R.H. (1976) *Pressure, volume, temperature relations of ethylene*, «Journal of Chemical Thermodynamics», 8, 301-330.

DRY M.E. (1981) *The Fischer Tropsch synthesis*, in: Anderson J.R., Boudart M. (editors) *Catalysis science and technology*, Berlin-New York, Springer, 1981-1996, 11v.; v.I, 159-255.

ELLIS A.F. *et al.* (1981) *TRC. A new olefins technology*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers national meeting*, Houston (TX), 5-9 April.

ERCAN C. *et al.* (1998) *Mass-transfer effects in liquid-phase alkylation of benzene with zeolite catalysts*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 37,1724-1728.

FERNANDEZ-BAUJIN J.M., SOLOMON S.M. (1975) *An industrial application of pyrolysis technology. Lummus SRT-III module*, in: *Proceedings of the 1st Chemical congress of the North American continent*, Mexico City, 30 November-5 December.

FROMENT G.F. (1981) *Thermal cracking for olefins production. Fundamentals and their application to industrial problems*, «Chemical Engineering Science», 36, 1271-1282.

FROMENT G.F. (1992) *Kinetics and reactor designed in the thermal cracking for olefins production*, «Chemical Engineering Science», 47, 2163-2177.

GEAR C.W. (1971) *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

GILDERT G. *et al.* (1995) *Combining hydrogenation with distillation in ethylene plants*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, Houston (TX), 19-23 March.

GOOSSENS A.G. *et al.* (1980) *Improve steam cracker operation*, in: Kane Les A. (compiled by) *Process control and optimization handbook for hydrocarbon processing industries*, Houston (TX)-London, Gulf, 30.

GREENE D.G. *et al.* (1994) *Thermomechanically integrated distillation of ethylene from ethane*, in: *Proceedings of the the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, Atlanta (GA), 17-21 April, 703-714.

GRUBBS R.H., BRUNCK T.K. (1972) *Possible intermediate in the tungsten-catalyzed olefin metathesis reaction*, «Journal of the American Chemical Society», 94, 2538-2540.

HALLE R.T. (1994) *Potential hazards of nitrogen oxide compound accumulations in cryogenic ethylene recovery facilities*, in: Oballa M.C., Shih S.S. (edited by) *Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates. Based on the proceedings of the AIChE Spring national meeting, Houston (TX), March 1993*, New York, Marcel Dekker.

HARRISON R.H., DOUSLIN D.R. (1971) *Derived thermodynamic properties of ethylene*, «Journal of Chemical and Engineering Data», 22, 24-30.

Health, safety and environment conference. Proceedings of the European ethylene producer's committee (2001-2004).

HECKELSBERG L.F. *et al.* (1968) *Tungsten oxide on silica catalyst for Phillips' triolefin process*, «Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development», 7, 29-31.

HECKELSBERG L.F. *et al.* (1969) *Olefin disproportionation catalysts*, «Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development», 8, 259-261.

HEYNDERICKX G.J., FROMENT G. (1996) *A pyrolysis furnace with reactor tubes of elliptical cross section*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 35, 2183-2189.

HILLEWAERT L.P. *et al.* (1988) *Computer generation of reaction schemes and rate equations for thermal cracking*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 34, 17.

HIRATO M., YOSIDA S. (1973) *Simulation of the pyrolysis of naphtha, kerosene and gasoil with a tubular reactor*, «International Chemical Engineering», 13, 347.

HORIGOME T. *et al.* (1991) *The first world scale plant using the Lummus/Unocal/UOP process for ethylbenzene is a huge success*, in: *Proceedings of the Catalyst conference*, München, 4 July.

Hosoi T., Keister R.G. (1975) *Ethylene from crude oil*, «Chemical Engineering Progress», 71, 63-67.

Hu Y.C. (1982) *Unconventional olefin processes. Part I: Crude/residual oil cracking*, «Hydrocarbon Processing. International Edition», 61, 109-116.

Inui T. (1990) *Structure-reactivity relationship in methanol to olefin conversion on various microporous crystalline catalysts*, in: *Proceedings of the American Chemical Society national meeting*, Boston (MA), 22-27 April.

Inui T., Takegami T. (1982) *Olefins from methanol by modified zeolites*, «Hydrocarbon Processing. International Edition», 61, 117-120.

Inui T. *et al.* (1991) *Highly selective synthesis of light olefins from methanol on the novel nickel-silicoaluminophosphate*, in: *Catalytic science and technology. Proceedings of the 1st Tokyo Conference on advanced catalytic science and technology*, Tokyo, 1-5 July 1990, 85.

Jacobsen R.T. (written and compiled by) (1988) *Ethylene (Ethene)*, Oxford, Blackwell.

Jeong S.M. *et al.* (2001) *Study on catalytic pyrolysis of naphtha over a KvO_3/α-Al_2O_3 catalyst for production of light olefins*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 40, 6081-6086.

Katz T.J., McGinnis J. (1975) *Mechanism of the olefin metathesis reaction*, «Journal of the American Chemical Society», 97, 1592-1594.

Kearns J.D. *et al.* (1979) *Development of scaling methods for a crude oil cracking reactor by using short duration test techniques*, «Advances in Chemistry Series», 183, 107-128.

Kikuchi K. *et al.* (1985) *New catalytic cracking process*, «Chemical Engineering Progress», June, 54-58.

Kniel L. *et al.* (1980) *Ethylene-Keystone to the petrochemical industry*, New York, Marcel Dekker.

Kolts J.H., Delzer G.A. (1986) *Enhanced ethylene and ethane production with free-radical cracking catalysts*, «Science», 232, 744-746.

Kopinke F.D. *et al.* (1993a) *Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha. 2: Paraffins, naphthenes, mono-, di-, and cycloolefins, and acetylenes*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 32, 56-61.

Kopinke F.D. *et al.* (1993b) *Relative rates of coke formation from hydrocarbons in steam cracking of naphtha. 3: Aromatic hydrocarbons*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 32, 2620-2625.

Kumar P., Kunzru D. (1985) *Modeling of naphtha pyrolysis*, «Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development», 24, 774-782.

Kunugi D. (1980) *Chemical reaction engineering and research and development of gas solid systems*, «Chemical Engineering Science», 35, 1887-1911.

Laegreid T. (1991) *ADH. The dehydrogenation process, status, and possibilities*, in: *Proceedings of the SPUNG seminar*, Trondheim (Norway), 24-25 September.

Laidler K.J. (1965) *Chemical kinetics*, New York, McGraw-Hill.

Lam W.K. (1988), in: *Proceedings of the 4th Pacific Area Chemical Engineering Congress*, Acapulco, 19-22 October.

Lee J.H. *et al.* (2004) *Effect of steam on coking in the non-catalytic pyrolysis of naphtha components*, «Korean Journal of Chemical Engineering», 21, 252-256.

Lemonidou A.A., Vasalos I.A. (1989) *Preparation and evaluation of catalysts for the production of ethylene via steam cracking. Effect of operating conditions on the performance of 12 CaO-7 Al_2O_3 catalyst*, «Applied Catalysis», 54, 119-138.

Lemonidou A.A. *et al.* (1987) *Catalyst evaluation and kinetic study for ethylene production*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Houston (TX), 29 March-2 April.

Lemonidou A.A. *et al.* (1989) *Catalyst evaluation and kinetic study for ethylene production*, «Industrial & Engineering Chemistry Resources», 28, 524-530.

Lewis P.J., Dwyer F.G. (1977) *Ethylbenzene unit operates well on dilute ethylene*, «Oil & Gas Journal», 75, 55-58.

Lichtenstein I. (1964) *Design cracking furnaces by computer*, «Chemical Engeneering Progress», 60, 64.

Lohr B., Schwab W. (1979) *Advances in cracking technology and cracking furnace design*, «Linde Reports on Science and Technology», 30, 18-27.

Lorber U. *et al.* (1971) *Acetylene recovered from ethylene feedstock*, «Chemical Engineering», 78, 83-85.

Lummus Crest (1988) *New styrene plant optimizer*, in: *Resource recovery of municipal solid wastes. Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, New Orleans (LA), 8-12 March, Paper 65B.

McPhaul D.R., Reid J.A. (1995) *Ethylene plant feedstock contaminants and treatment*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, Houston (TX), 19-23 March.

Magnan J. *et al.* (2002) *Improved steam cracker furnace efficiency*, «Petroleum Technology Quarterly», Summer, 125.

Manley D.B. (1996) *Process design for ethylene recovery*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, New Orleans (LA), 601-606.

Matsunami T. *et al.* (1970), «Hydrocarbon Processing», November, 121.

Miller S.A. (editor) (1969) *Ethylene and its industrial derivatives*, London, Benn.

Mol J.C. *et al.* (1968) *Carbon-14 studies on the mechanism of the disproportionation of propene*, «Chemical Communications», 11, 633.

Nachenberg J.A. (1991) *ARS update/revamp concepts*, in: *Proceedings of the 8th Ethylene forum*, The Woodlands (TX), 15-17 May.

Nakamura D.N. (2004) *Global ethylene capacity growth slows to lowest level since mid-1980s*, «Oil & Gas Journal», 102, 48-57.

Newsome D.S., Leftin H.P. (1980) *Coking rates in a laboratory pyrolysis furnace*, «Chemical Engineering Progress», May, 76.

Nexant (2002) *Methanol to olefins*, Nexant Chemical System Report, 1 January.

Olefins pipelines set to reshape new logistics (1990), «European Chemistry News», 55, 13.

Pant K.K., Kunzru D. (1996) *Pyrolysis of n-heptane. Kinetics and modeling*, «Journal of Analytical and Applied Pyrolysis», 36, 103-120.

Perry R.H. (editorial direction), Chilton C.H. (senior adviser) (1973) *Chemical engineers handbook*, London-Tokyo, McGraw-Hill, 6-89.

Peters E.F., Evering B.L. (1960) US Patent 2963447 to Standard oil.

Pettit R. (1971) *Mechanism of the metal-catalyzed disproportionation of olefins*, «Journal of the American Chemical Society», 93, 7087-7088.

Picciotti M. (1977a) *Optimize quench oil systems*, «Hydrocarbon Processing», 56, 183.

Picciotti M. (1977b) *Design quench water tower*, «Hydrocarbon Processing», 56, 163.

Picciotti M. (1977c) *Optimize quench water systems*, «Hydrocarbon Processing», 56, 179.

Picciotti M. (2000) *Advances in ethylene technology. An update*, in: *Proceedings of the 2nd Iran Petrochemical Forum*, Teheran, 6-8 May.

Platvoet E. *et al.* (2003) *Ethylene furnace modelling. An integrated approach*, in: *Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers-Ethylene Producers' Conference*, New Orleans (LA), 30 March-3 April.

Plehiers P.M. *et al.* (1990) *Simulation of the run length of an ethane cracking furnace*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 29, 637-641.

Preuss U., Baerns M. (1987) *Chemical technology of natural gas. Its present state and prospects*, «Chemical Engineering and Technology», 10, 297-305.

Proceedings of the annual American Institute of Chemical Engineers/Ethylene Producer's Conference (1991-2004).

Raab M. (1976) *Sodium hydroxide washes in petrochemical production, ethylene production for example. Effect of methods and plant conditions on the dimension (of production)*, «Linde Reports on Science and Technology», 23, 23.

Ranzi E. *et al.* (1994) *Prediction of kinetic parameters for hydrogen astraction reactions*, «Combustion Science and Technology», 95, 1-50.

Raseev S. (2003) *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*, New York, Marcel Dekker.

Redmond T., Bergeron M.P. (1999) *Tests demonstrate anticoking capability of new coating*, «Oil & Gas Journal», May.

Reichert K.H., Geiseler W. (editors) (1983) *Polymer reaction engineering. Influence of reaction engineering on polymer properties*, München, Hanser.

Rice F.O. (1931) *The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I: Saturated hydrocarbons*, «Journal of the American Chemical Society», 53, 1959-1972.

Rice F.O. (1933) *The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III: The calculation of the products formed from paraffin hydrocarbons*, «Journal of the American Chemical Society», 55, 3035-3040.

Ross L.L., Shu W.R. (1979) *Computer modeling of hydrocarbon pyrolysis for olefins production*, «Advances in Chemistry Series», 183, 129-152.

Schmalfeld P. (1963) *How Lurgi improved sand crackers*, «Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner», 42, 145-148.

Schmidt L.D. *et al*. (2000) *New ways to make old chemicals*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 46, 1492-1495.

Semenov N.N. (1959) *Some problems in chemical kinetics and reactivity*, Princeton (NJ), University Press, 1958-1959, 2v.; v.II.

Sliwka A.D. (1981) European Patent 0036151 to BASF AG.

SRI Consulting (1997) *World petrochemicals*, SRI Consulting, v.I, May.

Stancato B. *et al.* (1991) *Advanced control/optimization for Mitsubishi Kashima ethylene plant*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Houston (TX), 7-11 April.

Stanley S.J., Venner R.M. (1991) *Revamp of world scale ethylene unit*, in: *Proceedings of the 4th World congress of chemical engineers*, Karlsruhe (Germany), 16-20 June.

Stanley S.J., Weidert D. (2002) *Advances in CDHydro applications in olefin production*, in: *Proceedings of the 6th International conference on microreaction technology*, New Orleans (LA), 10-14 March.

Starling K.E. (1973) *Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems*, Houston (TX), Gulf.

Steinhofer A. *et al.* (1963) *Production of ethylene from crude oil*, «Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner», 42, 119-124.

Stork K. *et al*. (1974) US Patent 3816976 to Lummus.

Sundaram K.M., Fernandez-Baujin J.M. (1988) *Effect of methane and hydrogen during thermal cracking of light hydrocarbons*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 34, 321-325.

Sundaram K.M., Fernandez-Baujin J.M. (1990) *An experience on HVGO*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers Spring national meeting*, Orlando (FL), March 18-22.

Sundaram K.M., Froment G.F. (1977a) *Modeling of thermal cracking kinetics. I: Thermal cracking of ethane, propane and their mixture*, «Chemical Engineering Science», 32, 601-608.

Sundaram K.M., Froment G.F. (1977b) *Modeling of thermal cracking kinetics. II: Cracking of iso-butane, of n-butane and of mixture ethane-propane-n-butane*, «Chemical Engineering Science», 32, 609-617.

Sundaram K.M., Froment G.F. (1978a) *The accuracy of the pseudo-steady-state approximation for radicals in thermal cracking*, «International Journal of Chemical Kinetics», 10, 1189-1193.

Sundaram K.M., G.F. Froment (1978b) *Modeling of thermal cracking kinetics. III: Radical mechanisms for the pyrolysis of simple paraffins, olefins and their mixture*, «Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals», 17, 174-182.

Sundaram K.M. *et al.* (1981) *Coke deposition in the thermal cracking of ethane*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 27, 946-951.

Sundaram K.M. *et al.* (1994) *Ethylene*, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*, New York, John Wiley, 1991-1998, 27v.; v. IX.

Sykes P. (1975) *A guidebook to mechanism in organic chemistry*, London, Longman.

Taso U., Reilly J.W. (1978), «Hydrocarbon Processing», February.

Tomlin A.S. *et al.* (1995) *Reduced mechanism for propane pyrolysis*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 34, 3749-3760.

Tong Y. *et al.* (1994) *Development of a new coke inhibitor for ethylene unit cracking furnaces*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers annual meeting*, Atlanta (GA), 17-21 April.

TRC (Thermodynamics Research Center) (1986) *TRC*

thermodynamic tables. Hydrocarbons, The Texas University System, College Station (TX).

Trimm D.L., Turner C.J. (1981) *The pyrolysis of propane. I: Production of gases, liquids and carbon*, «Journal of Chemical Technology and Biotechnology», 31, 195-204.

Trotman-Dickenson A.F. (1965) *The abstraction of hydrogen atoms by free radicals*, «Advances in Free-Radical Chemistry», 1, 1-38.

Ulrich H. (1988) *Raw materials for industrial polymers*, München, Hanser.

Vargaftik N.B. (1975) *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases in normal and dissociated states*, Washington (D.C.), Hemisphere.

Vora B.V. *et al.* (1986) *Oleflex – C_2-C_5 dehydrogenation updated*, in: *Proceedings of the American Institute of Chemical Engineers meeting on new developments in olefin technology*, New Orleans (LA), 6-10 April.

Wauters S., Marin G.B. (2002) *Kinetic modeling of the coke formation during steam cracking*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 41, 2379-2391.

Weast R.C. (editor in chief) (1987) *CRC Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton (FL), CRC.

Wett T. (1972) *Kureha cracks crude oils for olefins*, «Oil & Gas Journal», 70, 76.

Willems P.A., Froment G.F. (1988a) *Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons. I: Calculation of frequency factors*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 27, 1959-1966.

Willems P.A., Froment G.F. (1988b) *Kinetic modeling of the thermal cracking of hydrocarbons. II: Calculation of activation energies*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 27, 1966-1971.

Winfield M.E. (1960) *Catalytic dehydration and hydration*, in: Emmett P.H. (edited by) *Catalysis*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1954-1960, 7v.; v.VII, 93-182.

Winter O. (1976) *Ethylene from ethanol*, in: *Proceedings of the 1st Brazilian petrochemical congress*, Rio de Janeiro, 7-12 November.

Zdonik S.B. *et al*. (1970) *Manufacturing ethylene*, Tulsa (OK), Petroleum Publishing.

Zou R. *et al.* (1993) *Study on a kinetic model of atmospheric gas oil pyrolysis and coke deposition*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 32, 843-847.

Sanjeev Kapur

ABB Lummus Global
Houston, Texas, USA

10.6

Aromatici

10.6.1 Produzione e uso degli aromatici

Introduzione

Un complesso per la produzione di aromatici è un insieme di unità di processo in grado di convertire la naphtha di petrolio e la benzina di pirolisi (*pygas*) negli intermedi petrolchimici fondamentali: Benzene Toluene e Xileni (BTX). Il benzene è un 'mattone' petrolchimico molto versatile utilizzato nella fabbricazione di oltre 250 differenti prodotti. I più importanti derivati del benzene sono l'etilbenzene, il cumene e il cicloesano. Il gruppo degli xileni, noti anche come xileni misti, è presente nella frazione C_8, formata da quattro diversi isomeri aromatici: il *p*-xilene, l'*o*-xilene, il *m*-xilene e l'etilbenzene. Gli xileni misti sono impiegati in piccole quantità per la produzione di solventi, ma la maggior parte di essi è sottoposta a ulteriori processi all'interno del complesso, allo scopo di ottenere uno o più singoli isomeri. Il più importante isomero aromatico C_8 è il *p*-xilene, utilizzato quasi esclusivamente per la produzione di fibre, resine e pellicole a base di poliesteri. Negli ultimi anni, il mercato delle fibre poliesteri ha registrato tassi di crescita del 5-6% l'anno e quello delle resine tassi tra il 10 e il 15% l'anno, in seguito alla diffusione dei contenitori in PET (polietilentereftalato). Una piccola percentuale del toluene prodotto viene recuperato per la fabbricazione di solventi e derivati, ma la maggior parte di questa sostanza è utilizzata per produrre benzene e xileni. Il toluene sta assumendo un ruolo sempre più importante nella produzione di xileni, attraverso i processi di disproporzionamento del toluene e di transalchilazione con gli aromatici C_9.

I complessi per la produzione di aromatici possono avere diverse configurazioni. Il complesso più semplice produce solo benzene, toluene e xileni misti ed è composto dalle seguenti unità di processo principali: trattamento con idrogeno della naphtha per rimuovere zolfo e azoto; *reforming* catalitico per la produzione di aromatici dalla naphtha; estrazione degli aromatici per la produzione di BTX.

Tuttavia, i complessi per la produzione di aromatici più moderni sono progettati in modo da massimizzare la resa di benzene, *p*-xilene e, a volte, *o*-xilene. Circa la metà dei complessi della UOP (Universal Oil Products) esistenti è configurata per produrre sia *p*-xilene sia *o*-xilene. I più recenti sono dotati, in aggiunta alle unità già menzionate, dei seguenti impianti principali: estrazione del *p*-xilene per separarlo dai suoi isomeri; isomerizzazione degli xileni per la produzione di una miscela equilibrata di isomeri; transalchilazione degli aromatici C_9 e del toluene per la produzione di xileni e benzene.

Un complesso per la produzione di aromatici può essere configurato in molti modi diversi, a seconda dei tipi di alimentazione disponibili, dei prodotti che si desidera ottenere e dell'ammontare del capitale disponibile. Questa ampia flessibilità consente di variare la gamma di prodotti per venire incontro alle esigenze di lavorazione a valle.

Considerazioni sulla carica

Un complesso per la produzione di aromatici può essere alimentato con una qualsiasi di queste correnti: naphtha di prima distillazione; naphtha da *hydrocracking*; xileni misti; benzina di pirolisi; olio leggero di coking; condensato; Gas di Petrolio Liquefatti (GPL).

La naphtha di petrolio è di gran lunga l'alimentazione più utilizzata per la produzione di aromatici. La naphtha da reforming, o riformato, incide per il 70% sul totale della produzione mondiale dei BTX. Il pygas sottoprodotto nella fabbricazione dell'etilene costituisce la seconda fonte per importanza, con il 23%. I liquidi da carbone prodotti nei forni da coke coprono il restante 7%. Il pygas e i liquidi da carbone sono fonti importanti di benzene, che è possibile utilizzare direttamente per

produrre benzene oppure mescolare al riformato per alimentare un complesso integrato per la produzione di aromatici. Anche gli xileni misti sono molto richiesti dall'industria, dove vengono utilizzati per alimentare un circuito Parex-Isomar autonomo o come carica supplementare per un complesso integrato.

Processo Platforming CCR

Il processo Platforming CCR (Continuous Catalytic Reformer, unità di reforming catalitico continuo) è utilizzato attualmente dalle industrie petrolifere e petrolchimiche di tutto il mondo per produrre aromatici dai nafteni e dalle paraffine, da utilizzare come carburante per motori o come fonte di componenti aromatici specifici. Nella produzione di aromatici, la carica di naphtha è ristretta in genere alla frazione C_6-C_9, per favorire al massimo la produzione di benzene, toluene e xileni.

La distribuzione delle classi di idrocarburi (paraffine, nafteni e aromatici) determina la possibilità di riformare più o meno facilmente i diversi tipi di benzina. I componenti aromatici attraversano l'unità di reforming relativamente inalterati. I nafteni si trasformano rapidamente ed efficacemente in aromatici, mentre le paraffine reagiscono in un tempo più lungo e con minore selettività.

Chimica del processo

Le principali reazioni che consentono di ottenere i prodotti desiderati sono quattro: deidrociclizzazione delle paraffine e loro trasformazione in anelli a 5 atomi; isomerizzazione degli anelli a 5 atomi, con la formazione di anelli a 6 atomi; deidrogenazione degli anelli a 6 atomi e loro trasformazione in aromatici; hydrocracking degli idrocarburi più pesanti e formazione di idrocarburi più leggeri. La funzione dell'unità di reforming è quella di convertire efficacemente le paraffine e i nafteni in aromatici, riducendo al minimo gli episodi di rottura dell'anello o di cracking.

Descrizione del processo

La carica di naphtha trattata con idrogeno è mescolata al gas di riciclo ricco in H_2 e riscaldata mediante scambio termico con l'effluente del reattore (**fig. 1**). La miscela di alimentazione viene quindi portata alla temperatura di reazione nel forno di riscaldamento e inviata alla sezione di reazione, composta generalmente da quattro reattori adiabatici a flusso radiale disposti in serie in senso verticale. Mentre il catalizzatore fluisce verticalmente verso il basso lungo la pila dei reattori per forza di gravità, la carica fluisce radialmente lungo i letti catalitici anulari. Data la predominanza di reazioni endotermiche, prima del passaggio al reattore successivo è necessario riportare la carica a temperatura di reazione in appositi forni intermedi. Il gas dei forni è utilizzato di solito per produrre vapore ad alta pressione, ma sono possibili anche altre forme di integrazione termica.

L'effluente dall'ultimo reattore è sottoposto a scambio termico con la miscela di alimentazione, raffreddato e scomposto in prodotti liquidi e vapore in un separatore. La fase vapore è ricca di idrogeno, una parte del quale viene compressa e inviata di nuovo ai reattori per essere riciclata. Il rimanente gas ricco in H_2 viene compresso e mescolato alla fase liquida da separatore, per essere trasferito alla sezione di recupero del prodotto. Una progettazione ottimale di questa sezione consente di ottenere le prestazioni desiderate. Il prodotto liquido dalla sezione di recupero è inviato poi a uno stabilizzatore, dove i componenti saturi leggeri vengono separati dal riformato ricco in aromatici. Dopo un certo tempo di attività alle condizioni di reazione, sul catalizzatore Platforming si formano dei depositi di coke. Il catalizzatore parzialmente disattivato è estratto in continuazione dal fondo dell'ultimo reattore e inviato

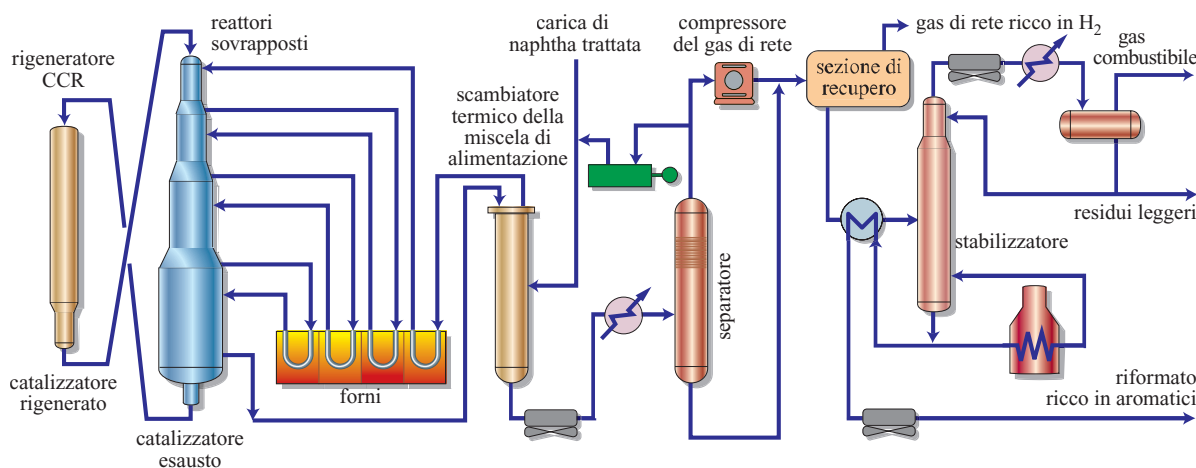



fig. 1. Processo Platforming CCR.

al rigeneratore CCR. Il catalizzatore scende attraverso il rigeneratore, dove i depositi carboniosi sono bruciati e i livelli di umidità e di cloruri ricondotti nella norma. Il catalizzatore rigenerato è sollevato con idrogeno alla sommità del reattore. Dato che le sezioni di reazione e di rigenerazione sono separate tra loro, ognuna di esse è in grado di operare alle proprie condizioni ottimali. Inoltre è possibile arrestare temporaneamente la sezione di rigenerazione per interventi di manutenzione, senza compromettere l'operatività delle sezioni di reazione e di recupero.

Prestazioni del processo

La conoscenza della chimica del processo consente di comprendere le cause della perdita di resa liquida volumetrica che si verifica nella zona di reazione. La perdita di resa dipende da due fattori: una contrazione naturale, causata dalla maggiore densità del prodotto aromatico, e la formazione di prodotti leggeri e meno pregiati, dovuta al verificarsi di reazioni di cracking.

La conversione in aromatici di nafteni e paraffine causa un incremento della densità del materiale di reazione. La **fig. 2** mostra la conversione volumetrica di una naphtha povera e di una ricca nel corso del processo Platforming. La naphtha povera è quella con un elevato contenuto di paraffina della carica, di solito superiore al 65%. La naphtha ricca presenta un contenuto di paraffina più basso e una minore differenza di densità tra la carica e il riformato. Il sistema catalitico non è in grado di controllare la diminuzione volumetrica delle rese causata dalla maggiore densità degli aromatici. Tuttavia, diminuendo le reazioni di hydrocracking, i sistemi catalici selettivi riescono a limitare drasticamente la perdita di resa. Abbinando a un sistema catalitico selettivo condizioni di reazione ottimali è possibile migliorare la selettività della reazione catalitica e impedire le reazioni di hydrocracking, due premesse fondamentali per raggiungere il livello massimo delle rese di idrogeno e di aromatici.

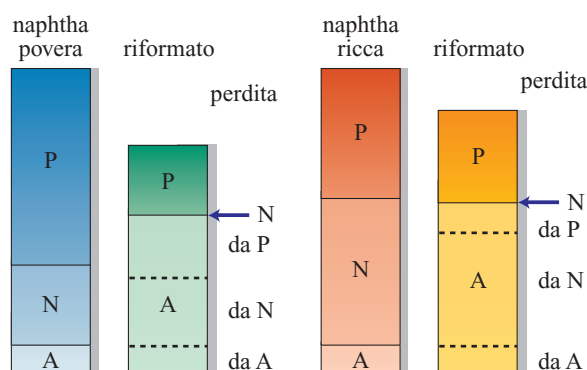



fig. 2. Reazioni del processo Platforming. P, paraffina; N, nafteni; A, aromatici.

È ben noto che le rese di un sistema di reforming catalitico sono favorite dalle basse pressioni operative. A partire dalla metà degli anni Ottanta la composizione dei catalizzatori e l'abbassamento delle pressioni operative hanno registrato notevoli passi in avanti. A pressioni operative effettive del reattore di $3{,}5 \cdot 10^5$ Pa (50 psi), tipiche degli ultimi progetti e delle più recenti iniziative industriali della UOP, il livello di selettività delle reazioni più difficili è migliorato in modo evidente. In tali condizioni, le selettività di reazione per le classi di paraffine più pesanti e per quelle di nafteni con anelli a 5 e 6 atomi vanno dall'80 al 100%. Grazie all'abbassamento delle pressioni operative e all'impiego delle più avanzate tecnologie nel campo dei catalizzatori, si è riusciti a ridurre drasticamente il divario tra rese reali e rese teoriche.

Le basse pressioni operative aumentano tuttavia la velocità di formazione di depositi di coke sul catalizzatore e alla fine possono causare un calo delle prestazioni. Questo problema è stato risolto nel 1971 con l'avvio della prima unità di rigenerazione CCR del mondo, progettata e realizzata dalla UOP. Negli anni trascorsi dall'avvio di questa prima unità, la UOP ha continuato a migliorare e a espandere le capacità di rigenerazione dei suoi impianti per mantenere il sistema di rigenerazione CCR al passo con le esigenze della sezione di reazione.

Processo Cyclar

Il processo Cyclar converte direttamente i GPL in un prodotto liquido aromatico, con un'unica operazione. La UOP ha sviluppato, in collaborazione con un'altra società, il processo Cyclar, espandendo l'uso dei GPL alla produzione di aromatici petrolchimici pregiati. I GPL sono costituiti principalmente dalla frazione propano e butano ricavata dai giacimenti di olio e di gas e dai processi di raffinazione del petrolio. Il prezzo relativamente basso dei GPL e la loro abbondanza ne fanno un'alimentazione ideale per le applicazioni petrolchimiche. La produzione di benzene, toluene e xileni avviene oggi principalmente attraverso il reforming catalitico della naphtha di petrolio. Tuttavia, la forte domanda di naphtha da parte dei produttori di benzina e delle industrie petrolchimiche, abbinata alle crescenti difficoltà di approvvigionamento, fa prevedere un aumento di prezzo di questa fonte. Il processo Cyclar offre un'opportunità unica di produrre BTX con un grado di purezza petrolchimico da una carica meno pregiata e può essere utilizzato sui luoghi di produzione per convertire i GPL in eccesso in un prodotto liquido trasportabile in oleodotto.

Chimica del processo

Il processo Cyclar converte direttamente i GPL in prodotto liquido aromatico con una singola operazione. Questa reazione, termodinamicamente favorita da temperature superiori a 425 °C, è chiamata generalmente

deidrociclodimerizzazione. Lo stadio che limita la velocità del processo è la deidrogenazione delle paraffine leggere (propano e butani) a olefine. Una volta create, le olefine, estremamente reattive, oligomerizzano formando intermedi a maggior numero di atomi di C, che a loro volta si convertono rapidamente in componenti ciclici, i nafteni. Tutte queste reazioni – deidrogenazione, oligomerizzazione e ciclizzazione – richiedono un catalizzatore con proprietà acide.

Le fasi conclusive della reazione sono la deidrogenazione dei nafteni e la loro conversione nei corrispondenti aromatici. Le condizioni operative del processo Cyclar sono estremamente favorevoli a questa reazione, che si conclude con una conversione virtualmente completa dei nafteni. Gli intermedi possono anche subire una reazione collaterale di hydrocracking con formazione di metano ed etano e conseguente perdita di resa. La carica può comprendere anche paraffine più pesanti, come i pentani. Le unità Cyclar operano una conversione quasi completa di olefine e pentani, purché siano state progettate a questo scopo, tenendo conto che questo tipo di carica comporta un'accelerazione nell'accumulo di coke sul catalizzatore rispetto a una carica formata esclusivamente di butano e propano. Anche se la sequenza di reazione include alcuni passaggi esotermici, la preponderanza delle reazioni di deidrogenazione rende complessivamente questo processo altamente endotermico, come si può facilmente intuire dal fatto che, per ogni mole di aromatici formata dalla conversione di propano o butano, vengono prodotte cinque moli di idrogeno.

Descrizione del processo

Il processo Cyclar è diviso in tre sezioni principali (**fig. 3**). La sezione di reazione è formata da una pila di reattori a flusso radiale, uno scambiatore per il riscaldamento della miscela di alimentazione, un forno di riscaldamento della carica e alcuni forni intermedi.

La sezione di rigenerazione CCR comprende una colonna di rigenerazione e un sistema di trasferimento del catalizzatore. La sezione di recupero del prodotto è composta dalle colonne di separazione, compressione e stripping e dagli impianti di recupero del gas. Lo schema di flusso è simile a quello del processo Platforming CCR, ampiamente utilizzato in tutto il mondo per il reforming della naphtha di petrolio. La carica fresca e la corrente di riciclo sono miscelate tra loro e sottoposte a scambio termico con l'effluente del reattore. La carica viene portata poi alla temperatura di reazione nel forno di riscaldamento e inviata alla sezione di reazione, composta da quattro reattori adiabatici a flusso radiale, disposti l'uno sull'altro in una o più pile. Il flusso di catalizzatore scende per gravità lungo la pila, mentre la carica scorre in senso radiale attraverso i letti catalitici anulari. Durante il passaggio da un reattore a quello successivo, la carica è riportata alla temperatura di reazione in un forno intermedio. L'effluente dall'ultimo reattore è inviato a un separatore, dove è suddiviso in prodotti liquidi e in vapore. Il liquido è trasferito in una colonna di stripping in cui i componenti saturi leggeri vengono rimossi dal prodotto aromatico C_{6+}. Il vapore in uscita dal separatore è compresso e inviato alla sezione di recupero del gas, in genere un'unità criogenica, dove è suddiviso in un flusso di idrogeno puro al 95%, un flusso di gas combustibile formato da saturi leggeri e un flusso di GPL di riciclo non convertiti.

Dopo un certo periodo operativo, le prestazioni del catalizzatore Cyclar sono ridotte dalla formazione di depositi di coke. Il catalizzatore parzialmente disattivato è estratto in continuo dal fondo della pila di reazione e inviato all'unità di rigenerazione CCR. Il catalizzatore scende lungo la colonna di rigenerazione, dove i depositi di carbonio sono eliminati per combustione. Il catalizzatore rigenerato è sollevato con idrogeno sulla cima della pila di reazione. Poiché le sezioni di reazione e di rigenerazione sono separate, ciascuna di esse può operare alle proprie condizioni ottimali. Inoltre, è possibile arrestare temporaneamente la sezione di rigenerazione per interventi di manutenzione, senza compromettere l'operatività delle sezioni di reazione e di recupero del prodotto.

Le principali variabili operative del processo Cyclar sono la temperatura, la velocità spaziale, la pressione e la composizione della carica. La temperatura deve essere abbastanza alta da assicurare una conversione quasi completa degli intermedi di reazione, in modo da ottenere un prodotto liquido praticamente privo di impurità non aromatiche, ma abbastanza bassa da minimizzare le reazioni termiche non selettive. La velocità spaziale è regolata in modo da ottimizzare la conversione entro questa gamma di temperature, per ottenere alte rese di prodotto riducendo al minimo i costi operativi. La pressione di reazione ha un impatto determinante sulle prestazioni del processo. Attualmente la UOP offre due versioni alternative del processo Cyclar. La versione a bassa pressione è consigliabile nei casi in cui sia necessaria la massima resa di aromatici. La versione ad alta pressione richiede la metà del catalizzatore rispetto all'altra ed è la più indicata quando prevalga l'esigenza di limitare al minimo gli investimenti e i costi operativi.

Rese e qualità del prodotto

I principali prodotti liquidi ottenibili dal processo Cyclar sono benzene, toluene, xileni e aromatici più pesanti. In linea generale, la resa di aromatici aumenta con il numero di atomi di carbonio della carica. Nelle operazioni a bassa pressione la resa totale di aromatici va dal 61% in peso della carica fresca con una carica di propano puro, al 66% con una di butano puro, con una corrispondente diminuzione della produzione di gas combustibile. Per le alimentazioni miste propano-butano ci

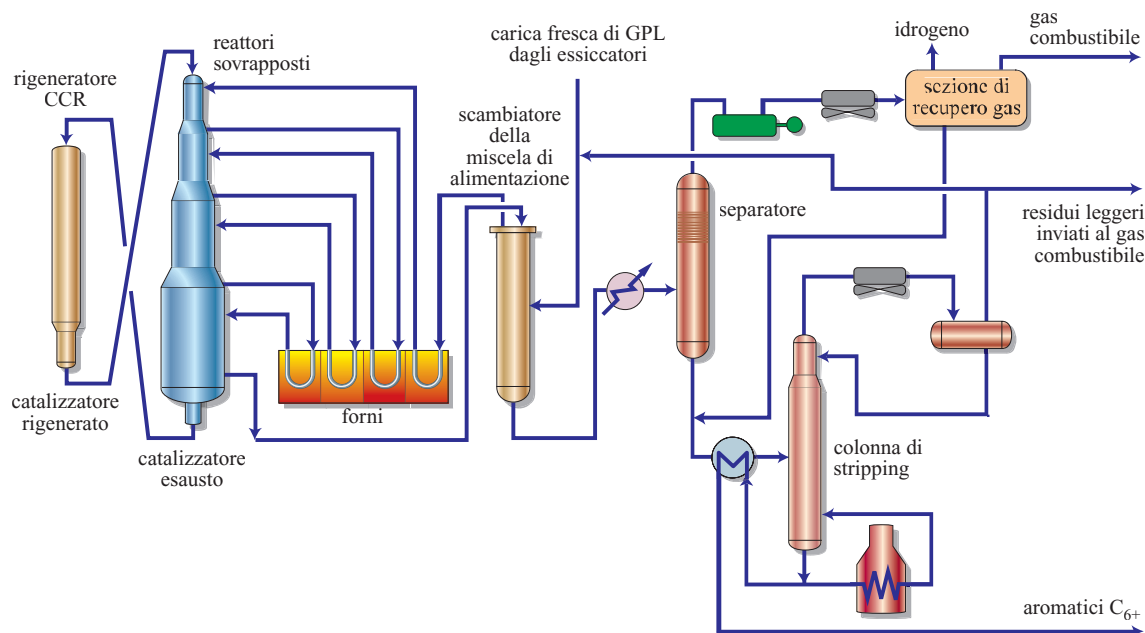



fig. 3. Processo Cyclar.

si può basare su un'interpolazione lineare di queste percentuali di resa. La distribuzione delle specie di butano nella carica non produce effetti sulla resa. La composizione della carica non influisce neppure sulla distribuzione delle specie aromatiche nel prodotto liquido. Dalle cariche di butano si ottiene un prodotto più povero di benzene e più ricco di xileni di quello che si ricava dal propano. Con entrambe le cariche (propano o butano), il prodotto liquido contiene circa il 91% di BTX e il 9% di aromatici più pesanti.

Il processo Cyclar fornisce prodotti aromatici di alta qualità. È possibile ottenere toluene e xileni con un grado di purezza petrolchimico mediante il semplice frazionamento, senza che sia necessario ricorrere a una successiva estrazione. Il sottoprodotto costituito dalle componenti leggere contiene quantità non trascurabili di idrogeno, che è possibile recuperare in diversi modi, secondo il grado di purezza richiesto. Un sistema di assorbimento/stripping fornisce un flusso con una percentuale di idrogeno del 65% in moli; una *cold box* produce il 95% in moli di idrogeno; un sistema di assorbimento/stripping abbinato a un'unità di adsorbimento a fluttuazione di pressione (PSA, Pressure Swing Adsorption) produce il 99% in moli di idrogeno; infine una cold box combinata con un'unità PSA può produrre una corrente di idrogeno con una purezza superiore al 99% in moli, se necessario.

Processo Platforming RZ

Il processo Platforming RZ è un sistema a letto fisso particolarmente indicato per la produzione di aromatici, soprattutto per i produttori interessati a ottenere grandi quantità di benzene. Nel processo Platforming RZ viene utilizzato il catalizzatore RZ-100. Con la sua capacità di convertire in aromatici anche le componenti più refrattarie dell'alimentazione (le paraffine C_6 e C_7), il catalizzatore RZ-100 ha segnato un netto progresso rispetto alle tecniche di reforming catalitico convenzionali.

Il processo Platforming RZ è utilizzato in primo luogo nei casi in cui si vogliano ottenere rese più elevate di aromatici BT (benzene e toluene) e di idrogeno. Le caratteristiche di selettività del catalizzatore RZ-100 favoriscono in particolare la produzione di benzene. La superiore capacità del processo RZ Platforming nel convertire le cariche leggere paraffiniche e la sua flessibilità nel processare le frazioni di naphtha di prima distillazione offrono molte opportunità per migliorare la produzione di aromatici e il recupero dell'idrogeno necessario, sia nelle unità già operanti sia in quelle in via di realizzazione.

Chimica del processo

Il processo Platforming è progettato per convertire efficacemente paraffine e nafteni in aromatici, riducendo al minimo gli episodi di rottura dell'anello o di cracking.

Pur presentando molte affinità con i tradizionali catalizzatori di reforming, l'RZ-100 se ne distacca nettamente per ciò che riguarda la produzione di aromatici leggeri (benzene e toluene). La selettività per il benzene e il toluene dei tradizionali catalizzatori di reforming

è significativamente più bassa di quella per gli aromatici C_8. In confronto ai catalizzatori tradizionali, l'RZ-100 presenta una selettività per gli aromatici leggeri molto più accentuata.

Descrizione del processo

La configurazione di un'unità Platforming RZ è simile a quelle delle altre unità Platforming a letto fisso (**fig. 4**). La carica di naphtha trattata con H_2 è mescolata all'idrogeno di riciclo e sottoposta a scambio termico con l'effluente del reattore. La miscela di alimentazione è quindi portata alla temperatura di reazione nel forno di riscaldamento e inviata alla sezione di reazione, composta da una serie di reattori a flusso radiale affiancati tra loro, secondo la disposizione tradizionale. Poiché la maggior parte delle reazioni è di tipo endotermico, occorre riportare la carica di alimentazione alla temperatura di reazione trasferendola in un forno intermedio prima del passaggio al reattore successivo.

Il gas dei forni è utilizzato di solito per produrre vapore ad alta pressione, ma sono possibili anche altre forme di integrazione termica. L'effluente dall'ultimo reattore è sottoposto a scambio termico con la miscela di alimentazione, raffreddato e scomposto in prodotti liquidi e vapore in un separatore. La fase vapore è ricca in gas di idrogeno, una parte del quale viene compressa e inviata di nuovo ai reattori per essere riciclata. Il rimanente gas ricco in H_2 viene compresso e mescolato alla fase liquida dal separatore, per essere trasferito alla sezione di recupero del prodotto. Una corretta progettazione di questa sezione consente di ottenere prestazioni ottimali in funzione delle diverse richieste locali. Il prodotto liquido dalla sezione di recupero è inviato poi a uno stabilizzatore, dove i componenti saturi leggeri vengono rimossi dal riformato ricco in aromatici C_{6+}. Dopo un certo tempo di funzionamento, il catalizzatore si disattiva. La durata media del ciclo operativo va dagli otto ai dodici mesi. Esistono efficaci impianti esterni per la rigenerazione del catalizzatore RZ-100.

Prestazioni del processo

Anche se il processo Platforming CCR rappresenta attualmente il sistema più efficace per produrre xileni a partire dalle frazioni di benzina più pesanti, il suo tasso di conversione in aromatici delle paraffine C_6 e C_7 è in genere inferiore al 50%, anche a basse pressioni operative. Il processo Platforming RZ offre invece una selettività per gli aromatici costante, con un tasso nell'ordine dell'80% o superiore, anche nel trattamento delle componenti di alimentazione più refrattarie, come le paraffine C_6 e C_7.

L'alimentazione di un'unità Platforming RZ può essere costituita da un'ampia gamma di prodotti, dal raffinato proveniente dalle unità di estrazione alla naphtha BTX. Una delle applicazioni più efficaci del catalizzatore RZ-100 è la produzione di aromatici e idrogeno da cariche di paraffine leggere, come il raffinato BT. È anche possibile utilizzare il catalizzatore RZ-100 in parallelo con un'unità di reforming tradizionale, per ottimizzare la produzione degli aromatici ricercati, processando le diverse frazioni della carica trattata con H_2. In questi casi, l'unità di reforming tradizionale può essere incaricata di processare la frazione più pesante dell'alimentazione, per trarre vantaggio dalla sua superiore capacità di produrre xileni. La naphtha leggera, ricca in componenti C_6 e C_7, può essere invece inviata all'unità Platforming RZ, dotata di una migliore selettività per la conversione delle paraffine leggere in benzene e toluene.

Processo Parex

Il processo Parex è un metodo innovativo di separazione per adsorbimento, finalizzato al recupero del *p*-xilene dagli xileni misti, che garantisce un elevato grado di purezza, un alto tasso di recupero del prodotto,

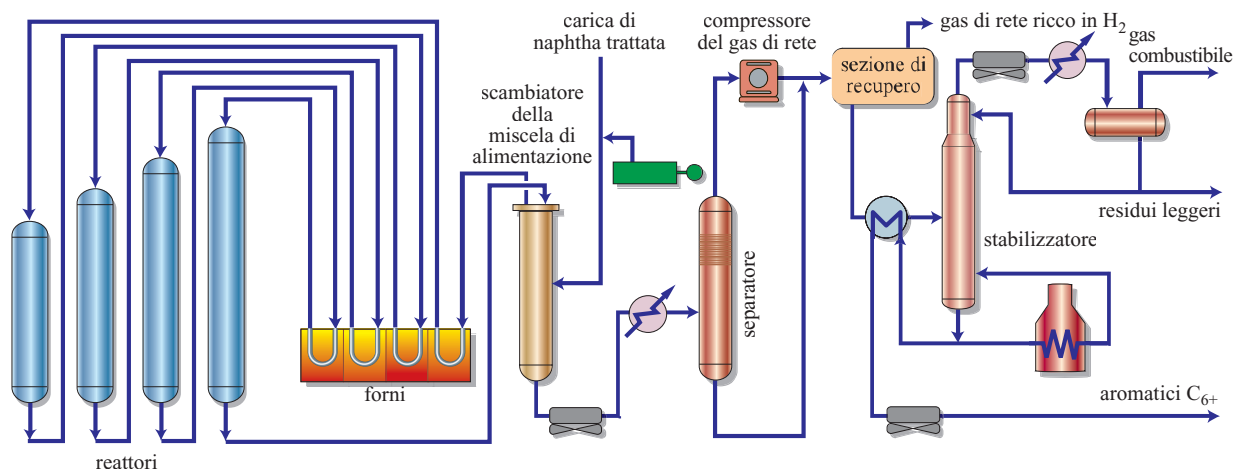



fig. 4. Processo Platforming RZ.

un'elevata efficienza di esercizio e una lunga vita produttiva dell'adsorbente. Con l'espressione 'xileni misti' si intende una miscela di isomeri aromatici C_8 che comprende l'etilbenzene, il *p*-xilene, il *m*-xilene e l'*o*-xilene. I punti di ebollizione di questi isomeri sono così ravvicinati da rendere poco praticabile la separazione con i metodi di distillazione convenzionali. Il processo Parex permette di recuperare efficacemente il *p*-xilene per mezzo di un adsorbente zeolitico solido molto selettivo per questo isomero. A differenza della consueta cromatografia discontinua, il processo Parex simula la presenza di un letto mobile di adsorbente mediante un flusso continuo in controcorrente di carica liquida sopra l'adsorbente. La carica e i prodotti entrano ed escono in continuo dal letto di adsorbente, con composizioni quasi costanti. Questa tecnica è chiamata separazione a letto mobile simulato.

Nei complessi per la produzione di aromatici, l'unità Parex è collocata a valle della colonna degli xileni ed è integrata con un'unità Isomar. L'alimentazione della colonna degli xileni consiste negli aromatici C_{8+} prodotti da un'unità Platforming CCR e negli xileni prodotti da un'unità Tatoray. La frazione di testa C_8 della colonna degli xileni è alimentata all'unità Parex dove, nell'estratto, viene recuperato *p*-xilene con un elevato grado di purezza. Il raffinato dell'unità Parex è inviato all'unità Isomar, dove gli altri isomeri aromatici C_8 sono convertiti in nuovo *p*-xilene e riciclati alla colonna degli xileni. Il processo Parex è progettato per recuperare oltre il 97% in peso del *p*-xilene dalla carica in un singolo passaggio, fornendo un prodotto puro al 99,9% in peso e più.

Il *p*-xilene con un elevato grado di purezza recuperato nel processo Parex è utilizzato per produrre fibre, resine e film poliesteri. Il *p*-xilene è convertito inizialmente in acido tereftalico (TPA, terephthalic acid) o in dimetiltereftalato (DMT), che vengono poi fatti reagire con glicole etilenico per formare polietilentereftalato (PET), che costituisce la materia prima della maggior parte dei poliesteri.

Descrizione del processo

La separazione si effettua nelle camere di adsorbimento. Ciascuna camera di adsorbimento è suddivisa in un certo numero di letti di adsorbente. Ogni letto di adsorbente è sostenuto dal basso da apposite griglie, progettate in modo da garantire una distribuzione del flusso estremamente efficiente. Ogni assemblaggio delle griglie è collegato alla valvola rotatoria da un tubo di letto. Le griglie tra i letti di adsorbente servono a iniettare o estrarre liquido dalla camera di adsorbimento, raccogliendo al tempo stesso il liquido dal letto soprastante e ridistribuendolo su quello sottostante. Una tipica unità Parex è dotata di 24 letti di adsorbente, di 26 griglie di camera e di 24 tubi che collegano i letti alla valvola rotatoria. Per motivi di praticità di costruzione, la maggior parte delle unità Parex è formata da due camere di adsorbimento in serie con 12 letti ciascuna. Nel processo Parex, sono presenti quattro flussi principali distribuiti nella camera di adsorbimento attraverso la valvola rotatoria. I flussi in questione sono: *a*) l'alimentazione in entrata (carica di xileni misti); *b*) l'estratto diluito in uscita (*p*-xilene diluito nell'eluente); *c*) il raffinato diluito in uscita (etilbenzene, *m*-xilene e *o*-xilene diluiti nell'eluente); *d*) l'eluente in entrata (eluente riciclato dalla sezione di frazionamento).

A ogni istante, sono attive solo quattro condotte di letto, che trasportano i flussi dentro e fuori la camera di adsorbimento. La valvola rotatoria serve a spostare periodicamente le posizioni di ingresso della carica liquida e i punti di estrazione, a mano a mano che il profilo di composizione si muove verso il basso all'interno della camera. Una pompa consente la circolazione del liquido dal fondo della prima camera di adsorbimento alla sommità della seconda, mentre un'altra pompa fa circolare il liquido dal fondo della seconda camera alla sommità della prima. In questo modo, le due camere di adsorbimento funzionano come un singolo circuito continuo di letti adsorbenti. L'estratto diluito è inviato alla colonna dell'estratto per la separazione dell'estratto dall'eluente. Il prodotto di testa della colonna dell'estratto è inviato a una colonna di rifinitura dove il *p*-xilene con un elevato grado di purezza è separato da ogni traccia di toluene eventualmente presente nella carica.

Il raffinato diluito proveniente dalla valvola rotatoria è inviato alla colonna del raffinato, dove viene separato dall'eluente. Il prodotto di testa della colonna del raffinato contiene i componenti aromatici C_8 non estratti: etilbenzene, *m*-xilene, *o*-xilene e qualunque componente non aromatico eventualmente presente nella carica. Il raffinato prodotto viene poi inviato all'unità Isomar per la formazione di nuovo *p*-xilene e quindi riciclato all'unità Parex.

Il desorbente proveniente dal fondo delle colonne dell'estratto e del raffinato è riciclato alle camere di adsorbimento attraverso la valvola rotatoria. Allo scopo di evitarne l'accumulo, si provvede a inviare un flusso di desorbente di riciclo in una piccola colonna di ridistillazione, per liberarlo da ogni traccia di componenti pesanti. In condizioni operative normali, gli xileni misti sono sottoposti a stripping, trattati con argilla e ridistillati prima di essere inviati all'unità Parex. Di conseguenza, la quantità di componenti pesanti che occorre rimuovere dal fondo della colonna di ridistillazione del desorbente è molto limitata.

Processo Isomar

Il processo Isomar permette di ottimizzare il recupero di un particolare isomero dello xilene da una miscela di isomeri aromatici C_8. Tale processo è utilizzato in genere per il recupero del *p*-xilene, ma può essere usato

anche per aumentare il recupero di *o*-xilene e *m*-xilene. Nel caso del *p*-xilene, si processa una carica di xileni misti in un'unità Parex, dove avviene l'estrazione dell'isomero *p*-xilene. Il raffinato proveniente dall'unità Parex, quasi interamente privo di *p*-xilene, è trasferito quindi all'unità Isomar. Quest'ultima ristabilisce la distribuzione di equilibrio degli isomeri, principalmente creando nuovo *p*-xilene dall'*o*-xilene e dal *m*-xilene non recuperati. L'effluente dall'unità Isomar è quindi trasferito di nuovo all'unità Parex per il recupero del nuovo *p*-xilene. In questo modo è possibile riciclare l'*o*-xilene, il *m*-xilene e l'etilbenzene fino al totale esaurimento. L'etilbenzene è convertito in xileni o in benzene, a seconda del tipo di catalizzatore utilizzato.

Chimica del processo

I catalizzatori di isomerizzazione degli xileni si dividono in due grandi categorie: i catalizzatori di isomerizzazione dell'etilbenzene (EB), che convertono l'etilbenzene in xileni misti, e i catalizzatori di dealchilazione dell'etilbenzene, che convertono l'etilbenzene in benzene, coprodotto di un certo valore.

L'offerta attuale della UOP comprende il catalizzatore di isomerizzazione I-400 EB e il catalizzatore di dealchilazione I-300 EB. La scelta del catalizzatore di isomerizzazione dipende dalla configurazione del complesso per la produzione di aromatici, dalla composizione delle cariche e dalla gamma di prodotti che si desidera ottenere. In genere la scelta cade sul catalizzatore I-400 quando lo scopo primario del complesso è quello di produrre la massima quantità possibile di *p*-xilene. In alternativa, si può utilizzare il catalizzatore I-300 per decongestionare un'unità Parex o un cristallizzatore già esistenti, aumentando la quantità di EB convertito a ogni passaggio attraverso l'unità di isomerizzazione ed eliminando l'esigenza della circolazione dei nafteni intermedi attraverso il circuito di riciclo Parex-Isomar. La reazione di isomerizzazione dell'EB presenta un limite termodinamico in quanto la conversione di EB all'equilibrio è pari a circa il 30% in peso a passaggio. La reazione di dealchilazione dell'EB, invece, non avendo limitazioni termodinamiche, consente di ottenere percentuali di conversione dell'EB di almeno il 70% in peso a passaggio. La riduzione delle dimensioni del circuito Parex-Isomar per mezzo di una ricarica di I-300 avviene a spese della resa di *p*-xilene, dato che tutto l'EB presente nella carica viene convertito in benzene e non in nuovo *p*-xilene. Tutti i catalizzatori di isomerizzazione degli xileni causano una certa perdita di componenti aromatici durante la reazione, con la formazione di sottoprodotti. Un'ampia percentuale della carica complessiva proveniente dall'unità Isomar va alla colonna dello xilene. Un tipico circuito Parex-Isomar presenta un rapporto di alimentazione combinata di circa 3,5. Di conseguenza, anche una piccola riduzione della quantità di sottoprodotti che si formano a ogni passaggio attraverso l'unità Isomar si traduce in un forte aumento della resa. Nel processo Isomar la formazione di sottoprodotti è ridotta al minimo, ma il livello esatto può variare in funzione della composizione della carica, del tipo di catalizzatore e della severità operativa. Nel caso dei catalizzatori di isomerizzazione EB, la formazione di sottoprodotti dipende dalle perdite a passaggio di componenti ciclici C_8 (EB, xileni e nafteni C_8). Per quanto riguarda il catalizzatore I-400, la perdita di anelli è compresa tra l'1,5 e il 2% in moli a passaggio. Con il catalizzatore I-9, la perdita di anelli C_8 va dal 3 al 5% in moli a passaggio. Nel caso dei catalizzatori di dealchilazione dell'EB, la formazione di sottoprodotti dipende dalle perdite a passaggio di xileni. Con il catalizzatore I-300, queste ultime sono comprese tra l'1 e il 2% in peso. L'EB è convertito in benzene con un livello di selettività generalmente superiore al 90% in moli. Il livello di conservazione degli anelli aromatici è nel complesso molto alto, oltre il 99% in moli per i catalizzatori di dealchilazione dell'EB. La maggior parte dei sottoprodotti dei catalizzatori Isomar (eccetto il benzene prodotto con lo I-300) può essere riconvertita in xileni quando nello schema di flusso sia compresa un'unità di transalchilazione Tatoray.

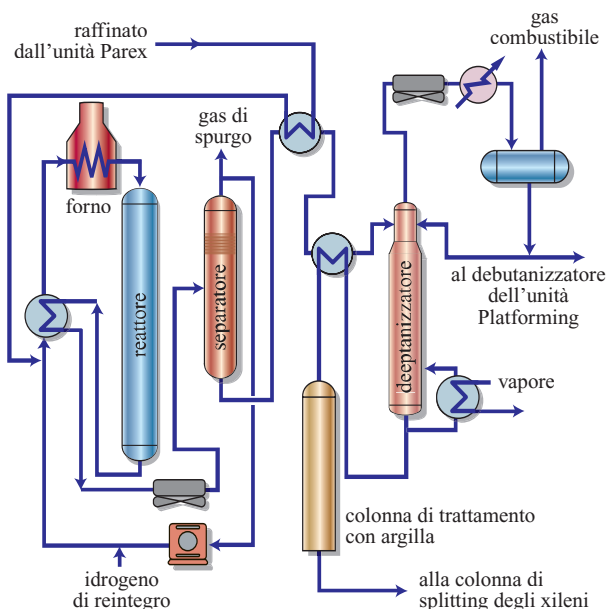
Il catalizzatore I-300 offre il vantaggio della semplicità di un sistema a catalizzatore singolo. Lo I-300 consente di dimezzare la quantità di catalizzatore richiesta dal processo Isomar rispetto ai catalizzatori della generazione precedente e di eliminare l'uso di letti multipli di diversi catalizzatori, con le relative e complicate operazioni di carico e di distribuzione. A differenza di altri catalizzatori di dealchilazione dell'etilbenzene, il catalizzatore I-300 non necessita di aggiunte continue di ammoniaca per mantenere un adeguato livello di attività e di selettività.

Descrizione del processo

Un'unità Isomar è sempre collegata con un'unità di recupero di uno o più isomeri dello xilene. In genere, si tratta di un'unità Parex per il recupero del *p*-xilene. Nello schema di flusso Parex-Isomar (**fig. 5**), la carica fresca di xileni misti è inviata alla colonna dello xilene, che può essere progettata sia per il recupero dell'*o*-xilene nei residui di distillazione, sia semplicemente per eliminare i composti aromatici C_{9+}, al fine di adeguare la carica alle specifiche richieste dall'unità Parex. Il prodotto di testa della colonna dello xilene è inviato quindi all'unità Parex, dove viene estratto il 99,9% in peso del *p*-xilene. Il raffinato dell'unità Parex, contenente meno dell'1% in peso di *p*-xilene, è inviato all'unità Isomar.

Prestazioni del processo

Il modo migliore per mettere a confronto tra loro i catalizzatori di isomerizzazione dello xilene è quello di misurare la resa totale di *p*-xilene dal circuito Parex-

fig. 5. Processo Isomar.

Isomar. La resa di *p*-xilene, ottenuta da una carica fresca di xileni misti inviata al circuito Parex-Isomar, è caratterizzata dalle seguenti considerazioni.

La base per il confronto è lo schema di flusso della resa di un circuito Parex-Isomar, ottenuta processando una carica di xileni misti composta per il 17% in peso da etilbenzene, per il 18% in peso da *p*-xilene, per il 40% in peso da *m*-xilene e per il 25% in peso da *o*-xilene. La severità operativa per i catalizzatori I-9 e I-400 è del 22,1% in peso di *p*-xilene sul totale degli xileni dall'unità Isomar. La severità operativa per il catalizzatore I-300 è una conversione dell'etilbenzene pari al 65% in peso a passaggio. Con il catalizzatore I-9, la resa totale di *p*-xilene è pari all'84% in peso della carica fresca di xileni misti. Grazie all'elevato livello complessivo della conservazione degli anelli aromatici, e della conversione dell'etilbenzene in benzene, il catalizzatore I-300 permette una resa di benzene più *p*-xilene complessivamente più elevata, benché la resa del *p*-xilene sia solo del 76,5% in peso. Questo significa che per produrre una data quantità di *p*-xilene con il catalizzatore I-300 è necessaria una quantità maggiore di xileni misti. Il catalizzatore I-400 si basa sullo stesso tipo di reazioni chimiche dei catalizzatori I-9, ma è più selettivo e produce minori perdite di componenti ciclici. Con il catalizzatore I-400, la resa totale di *p*-xilene è del 7% in peso più alta di quella dei catalizzatori I-9 e si attesta sul 91% in peso della carica fresca di xileni misti.

Processo Tatoray

Il processo Tatoray permette di convertire in modo selettivo il toluene e gli aromatici C_9 (A_9) in benzene e xileni. In un moderno complesso per la produzione di aromatici, questo processo è inserito tra la sezione di estrazione degli aromatici e quella di recupero dello xilene. Il toluene estratto è alimentato all'unità di processo Tatoray, invece di essere aggiunto alla miscela di benzine o venduto per la produzione di solventi.

Se si desidera aumentare al massimo la produzione di *p*-xilene, è possibile inviare all'unità di processo Tatoray anche il sottoprodotto A_9. In questo modo si sposta l'equilibrio chimico dalla produzione di benzene a quella di xileni. Negli ultimi tempi, la domanda di *p*-xilene ha superato l'offerta di xileni misti. Il processo Tatoray offre una soluzione ideale per produrre nuovi xileni misti dal toluene e dagli aromatici pesanti. L'inclusione di un'unità di processo Tatoray in un complesso di produzione di aromatici può più che raddoppiare la resa di *p*-xilene da una data carica di naphtha.

Chimica del processo

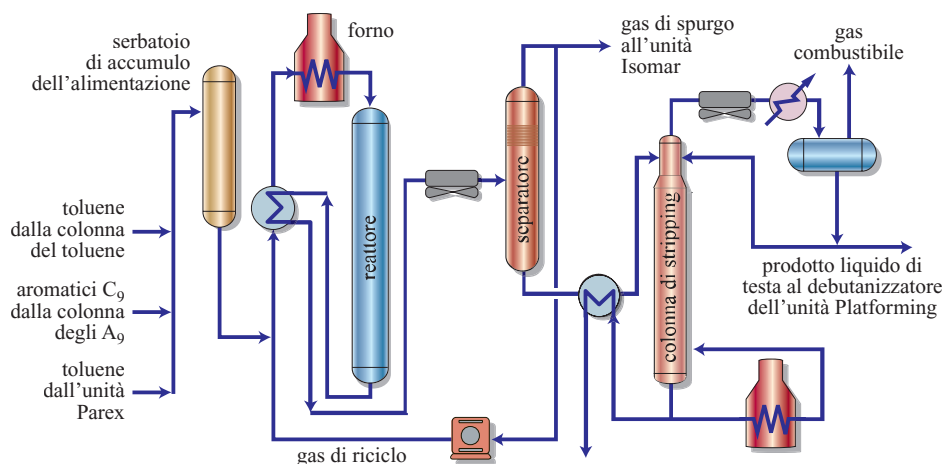
Le due principali reazioni che si verificano nel processo Tatoray sono quelle di disproporzionamento e di transalchilazione. La conversione di toluene in benzene e xileni è detta disproporzionamento del toluene. La transalchilazione è invece la conversione di una miscela di toluene e di A_9 in xileni.

Il processo è progettato per funzionare a un tasso di conversione a passaggio molto più elevato degli altri processi di disproporzionamento del toluene. Con un tipico rapporto di alimentazione 50:50 tra toluene e aromatici C_9, la conversione totale è di circa il 50% a passaggio. Questo elevato livello di conversione riduce al minimo la quantità di materiale non convertito che deve essere riciclata attraverso la sezione di frazionamento dei BT. Un piccolo flusso di riciclo permette di ridurre al minimo le dimensioni delle colonne di benzene e di toluene, quelle dell'unità di processo Tatoray e i consumi di tutte queste unità.

Le reazioni del processo Tatoray sono condotte in un'atmosfera di idrogeno per ridurre al minimo la formazione di coke sul catalizzatore. A causa della trascurabile distruzione di anelli aromatici in questo processo, il consumo di idrogeno è molto contenuto. I gruppi metile sono estremamente stabili nelle condizioni di reazione e pertanto rimangono sostanzialmente inalterati nel corso del processo. La maggior parte del consumo di idrogeno deve essere attribuita al cracking delle impurezze non aromatiche presenti nell'alimentazione dell'unità Tatoray.

Descrizione del processo

Il processo Tatoray utilizza uno schema di flusso molto semplice, costituito da un reattore a letto fisso e da una sezione di separazione del prodotto (**fig. 6**). La carica fresca inviata all'unità Tatoray è mescolata con gas di riciclo ricco in idrogeno, preriscaldata mediante scambio termico con l'effluente del reattore e vaporizzata in

fig. 6.
Processo Tatoray.

un forno di riscaldamento, dove è portata alla temperatura di reazione. Il vapore caldo di alimentazione entra nel reattore, dove fluisce verso il basso su un letto fisso di catalizzatore.

L'effluente del reattore è raffreddato mediante scambio termico con la miscela di alimentazione, mescolato con gas di reintegro per reintegrare la piccola quantità di idrogeno consumata nel reattore e infine inviato a un separatore di prodotto. Il gas ricco di idrogeno è recuperato dalla sommità del separatore e inviato di nuovo al reattore per essere riciclato. Una piccola percentuale del gas di riciclo viene spurgata per rimuovere dal circuito del gas di riciclo i residui leggeri accumulati. Il prodotto liquido è recuperato dal fondo del separatore e inviato a una colonna di stripping.

Il prodotto di testa C_5 dell'unità di stripping è raffreddato e separato in prodotti liquidi e gas. Il gas di testa dello stripping è inviato al sistema del gas combustibile. Il liquido di testa è inviato di nuovo alla colonna di debutanizzazione dell'unità Platforming per consentire il recupero di tutto il benzene contenuto in questa corrente nell'unità di estrazione solfolano. Il benzene e il toluene prodotti, insieme al toluene e agli A_9 non coinvolti nella reazione, sono recuperati dalla sommità della colonna di stripping e inviati di nuovo alla sezione di frazionamento dei BT del complesso.

Prestazioni del processo

Un'unità di processo Tatoray è in grado di processare tutte le cariche comprese tra quelle composte per il 100% in peso da toluene e quelle composte per il 100% in peso da A_{9+}. La concentrazione ottimale degli A_{9+} nella carica è di solito del 40-60% in peso. La capacità di processare gli A_{9+} amplia la gamma delle cariche da destinare alla produzione degli xileni e diminuisce drasticamente la selettività dell'unità per il benzene. Le cariche possono contenere fino al 10% di aromatici C_{10}.

Un complesso per la produzione di aromatici privo di un'unità Tatoray può produrre approssimativamente 200.000 tonnellate metriche per anno, (MTA, Metric Tons per Annum) di *p*-xilene da 25.000 barili per giorno di funzionamento (BPSD, Barrels Per Stream Day) di naphtha Light Arabian (frazione 160-300 °F). Se si aggiunge al complesso un'unità Tatoray A_7 (alimentazione di solo toluene), la stessa quantità di naphtha può produrre 280.000 MTA di *p*-xilene, con un incremento del 40%. Quando al complesso viene aggiunta un'unità Tatoray A_7/A_{9+}, il punto finale della naphtha passa da 300 a 340 °F, in modo da includere nella carica il maggior numero possibile di precursori A_{9+}. La naphtha più pesante produrrà circa 420.000 MTA di *p*-xilene, con un incremento del 110% rispetto al complesso di base.

Il processo Tatoray produce benzene di purezza petrolchimica e xileni. Il grado di purezza del benzene ottenuto con una carica composta al 100% di toluene risponde facilmente alle specifiche ASTM per il benzene raffinato di grado commerciale 545. Con una carica composta al 50% da toluene e al 50% da aromatici C_9, la purezza del benzene prodotto risponde alle specifiche per il benzene raffinato di grado commerciale 535. Lo xilene prodotto da un'unità Tatoray presenta una distribuzione equilibrata degli isomeri e contiene una percentuale molto bassa di etilbenzene. La bassa concentrazione di etilbenzene rende gli xileni prodotti con il processo Tatoray una carica ideale per un'unità Parex o per un'unità di cristallizzazione del *p*-xilene.

Processo PX-Plus

Il processo PX-Plus consente di operare il disproporzionamento selettivo del toluene a benzene e xileni. Il processo è paraselettivo e permette di ottenere un prodotto con una concentrazione del *p*-xilene nella frazione degli xileni di circa il 90%, molto al di sopra del valore di equilibrio del 25% raggiungibile con le tecnologie di transalchilazione degli aromatici C_9 e del toluene,

come il processo Tatoray. Il processo PX-Plus offre una soluzione economica per espandere gli impianti per la produzione di *p*-xilene già esistenti.

Incrementare la concentrazione di *p*-xilene nei flussi di un complesso per la produzione di aromatici mediante l'aggiunta di un'unità PX-Plus può produrre importanti benefici. La percentuale di recupero da un cristallizzatore a stadio singolo può passare dal 65% a oltre l'80%, in seguito all'aumento della concentrazione di *p*-xilene nell'alimentazione. Poiché le condizioni di temperatura e di pressione utilizzate in questo processo sono simili a quelle dei sistemi di reazione di molte raffinerie e di molti impianti petrolchimici, spesso può risultare conveniente riutilizzare le apparecchiature dismesse per realizzare una nuova unità PX-Plus. Il processo PX-Plus può essere anche utilizzato negli impianti nuovi di grandi dimensioni laddove sia disponibile un approvvigionamento sufficiente di toluene e si sia interessati a ottenere, oltre al *p*-xilene, anche significative quantità di benzene.

Chimica del processo

Il disproporzionamento del toluene a benzene e xileni avviene attraverso un intermedio bimolecolare. Dopo che quest'ultimo si è scisso in benzene e xilene, può verificarsi un certo riarrangiamento dei gruppi metile nella molecola di xilene. La struttura porosa del catalizzatore permette la fuoriuscita di benzene e *p*-xilene, ma inibisce la diffusione dell'*o*-xilene e del *m*-xilene.

Descrizione del processo

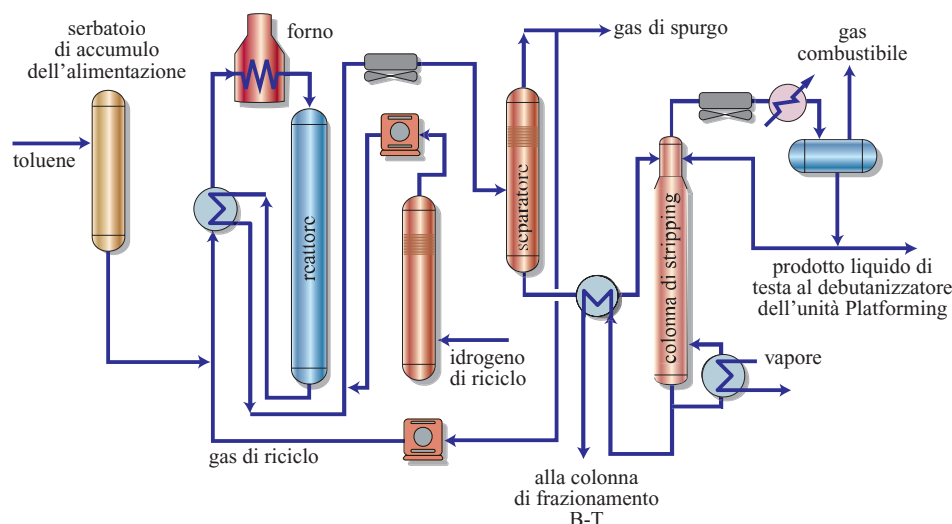
Nell'unità PX-Plus (**fig. 7**), la carica di toluene fresco è mescolata con gas di riciclo ricco di idrogeno e preriscaldata per scambio termico con l'effluente del reattore, poi vaporizzata e portata alla temperatura di reazione in un forno di riscaldamento. Il reattore può essere a flusso verticale o radiale, a seconda delle dimensioni dell'unità. La corrente uscente dal reattore attraversa lo scambiatore termico carica-effluente, viene condensata e inviata al separatore del prodotto (gas-liquido), dove viene rimosso l'idrogeno di riciclo. Il liquido dal separatore è inviato alla colonna di stripping, dove i sottoprodotti leggeri sono rimossi dalla frazione di testa. Il flusso di residui di stripping è inviato all'unità di frazionamento benzene-toluene, dove nella frazione di testa viene recuperato benzene di elevata purezza, mentre il toluene è inviato di nuovo al reattore per essere riciclato. Il concentrato di *p*-xilene può essere quindi alimentato direttamente a un cristallizzatore a stadio singolo o inviato all'unità Parex attraverso la colonna di ridistillazione dello xilene insieme alla carica fresca di xileni misti e agli isomeri di riciclo.

Prestazioni del processo

In un'unità di processo PX-Plus tipica, la concentrazione di *p*-xilene nel prodotto xileni misti è il 90%, la percentuale di conversione di toluene è il 30% per passaggio, il rapporto molare benzene/xileni è 1,32 e la qualità del benzene è elevata. Con una conversione di toluene del 30%, la produzione di sottoprodotti leggeri per passaggio è inferiore al 2% in peso. La resa di *p*-xilene rispetto al toluene convertito è circa il 41% in peso e quella di benzene il 46% in peso.

Processo TAC9

Il processo TAC9 permette di convertire in modo selettivo gli aromatici C_9-C_{10} in xileni misti. Nei moderni complessi per la produzione di aromatici, le tecnologie di transalchilazione, come i processi Tatoray e TAC9, sono inserite tra la sezione di estrazione o di frazionamento degli aromatici e quella di recupero dello xilene. Gli aromatici pesanti frazionati possono essere alimentati all'unità TAC9, invece di essere aggiunti alla miscela di benzine o venduti per la produzione di solventi.

fig. 7. Processo PX-Plus.

L'inclusione in un complesso di produzione di aromatici delle tecnologie di transalchilazione, per processare il toluene e gli aromatici C_9-C_{10}, consente una resa di *p*-xilene più che doppia da una data carica di naphtha. Il processo TAC9 fornisce un modo più efficiente per ottenere nuovi xileni misti dalla frazione più pesante degli aromatici. La valorizzazione dei flussi di sottoprodotti permette agli operatori di ottenere prodotti più pregiati dagli aromatici pesanti.

Chimica del processo

Il processo TAC9 include diversi tipi di reazioni degli aromatici C_9-C_{10}, tra cui il disproporzionamento (ridistribuzione dei gruppi alchilici tra due molecole identiche, come nel caso del toluene), la transalchilazione (trasferimento di gruppi tra molecole diverse) e la dealchilazione (rimozione completa o parziale di un gruppo alchilico). Nel processo TAC9 la dealchilazione dei gruppi alchilici avviene in modo tale da trattenere i gruppi metile.

I componenti interessati sono in primo luogo i composti aromatici contenenti alchilici o alchilbenzeni. Per esempio, i gruppi etile coinvolti nelle reazioni sarebbero quelli degli aromatici contenenti almeno un gruppo sostituente etile, come il dietilbenzene, il metiletilbenzene (etiltoluene) o il dimetiletilbenzene (etilxilene). Inoltre, i gruppi metile coinvolti sarebbero quelli dei componenti aromatici dotati solo di sostituenti metile, come il toluene, lo xilene o il trimetilbenzene. Il catalizzatore TAC9, molto attivo, converte quasi tutti i gruppi etile, propile e butile presenti sugli anelli aromatici in frazioni leggere attraverso la dealchilazione. I gruppi metile sono oggetto delle reazioni di disproporzionamento e di transalchilazione. È possibile realizzare un riequilibrio dei gruppi metile per la produzione di xileni attraverso il controllo della composizione della carica.

La resa in xilene ottenuta è una funzione sia del rapporto tra metile e fenile (aromatici), sia di quello tra gruppi etile e gruppi metile nella carica fresca. Un rapporto tra gruppi metile e gruppi etile più alto si traduce in rese di xilene più elevate. In alcuni casi, per ottimizzare la resa può essere necessario un leggero spurgo di benzene verso un'unità di estrazione. È possibile ottenere xileni misti con concentrazioni molto basse di etilbenzene. Questa bassa concentrazione favorisce le operazioni delle unità Isomar e Parex di un complesso integrato.

L'alimentazione tipo è una combinazione di aromatici C_9 e C_{10+} derivati da riformati o da benzina di pirolisi (un sottoprodotto ricco di aromatici dei processi di cracking dell'etilene), sottoposta a trattamento con idrogeno. La distribuzione dei gruppi alchilici e il rapporto C_9 a C_{10} delle cariche varierà con la fonte di provenienza e con le modalità del frazionamento preliminare a monte.

Le tradizionali tecniche di transalchilazione possiedono una capacità limitata di processare il materiale C_{10+}, principalmente a causa del suo impatto sfavorevole sulla vita operativa del catalizzatore. Alti livelli di C_{10+} si riflettono in intervalli più brevi tra gli interventi di rigenerazione del catalizzatore, con una conseguente riduzione dell'efficienza di esercizio. La spiccata attività del catalizzatore TAC9 consente invece di convertire efficacemente gli aromatici pesanti in prodotti di maggior pregio, assicurando al tempo stesso una resa del catalizzatore vantaggiosa dal punto di vista economico.

Le reazioni del processo TAC9 sono condotte in un'atmosfera di idrogeno per ridurre quanto più possibile la formazione di coke sul catalizzatore. La perdita di aromatici è contenuta al minimo. I gruppi metile sono estremamente stabili nelle condizioni di reazione e pertanto rimangono sostanzialmente inalterati nel corso del processo. La maggior parte del consumo di idrogeno deve essere attribuita alle reazioni di dealchilazione e al cracking delle impurezze non aromatiche presenti nell'alimentazione.

La Toray Industries ha introdotto sul mercato l'attuale generazione di catalizzatori TAC9 nel 1996. L'esperienza sul campo ne ha dimostrato la capacità di operare per diversi anni senza bisogno di rigenerazione. Sono state documentate durate del ciclo operativo superiori ai cinque anni. La rigenerazione avviene per mezzo di una semplice procedura di combustione del carbonio.

Descrizione del processo

Il processo TAC9 usa uno schema di flusso molto semplice, identico a quello del processo Tatoray e consistente in un reattore a letto fisso integrato con una sezione di separazione del prodotto. La carica fresca è mescolata al materiale di riciclo e inviata all'unità TAC9. Il materiale di alimentazione è combinato con il gas di riciclo ricco di idrogeno, sottoposto a preriscaldamento mediante scambio termico con l'effluente del reattore e poi vaporizzato in un forno di riscaldamento, dove è portato alla temperatura di reazione. Il vapore caldo di alimentazione passa quindi nel reattore, dove fluisce verso il basso su un letto fisso di catalizzatore.

L'effluente del reattore è raffreddato dapprima mediante scambio termico con la miscela di alimentazione e poi ulteriormente in un condensatore, quindi viene raccolto nel separatore. Il gas ricco di idrogeno è estratto dalla sommità del separatore e riciclato al reattore con l'aggiunta di idrogeno di reintegro. Una piccola parte del gas di riciclo è spurgata dal circuito del gas di riciclo. Il liquido dal fondo del separatore è inviato a una colonna di stabilizzazione. La frazione di testa C_{5-} dalla colonna di stabilizzazione è raffreddata e separata in gas e prodotti liquidi. Il gas di testa è trasferito al sistema del gas combustibile, mentre il prodotto

stabilizzato TAC9 è inviato all'unità di frazionamento del prodotto.

Le condizioni operative (temperatura e pressione) del processo sono simili a quelle del processo Tatoray. La conversione totale è molto vicina al 50%. Ciò consente di adattare il processo alle esigenze di riutilizzo delle apparecchiature esistenti in occasione del rammodernamento degli impianti.

Processo al solfolano

Il processo al solfolano abbina l'estrazione liquido-liquido alla distillazione estrattiva, per recuperare aromatici con elevato grado di purezza da diverse miscele di idrocarburi, quali la naphtha di petrolio riformata (riformato), la benzina di pirolisi (pygas) o l'olio leggero di coking (COLO, Coke Oven Light Oil). I contaminanti più difficili da rimuovere nella sezione di estrazione sono quelli più facili da eliminare nella sezione di distillazione estrattiva e viceversa. Questa combinazione di tecniche ibride permette alle unità solfolano di processare materiali di alimentazione con una gamma di punti di ebollizione molto più ampia di quella che sarebbe possibile adottando una sola delle due tecniche. Una stessa unità solfolano può essere impiegata per il recupero simultaneo di aromatici C_6-C_9 di elevata purezza, consentendo il recupero a valle dei singoli componenti aromatici mediante un semplice processo di frazionamento. In genere, quando la produzione riguarda solo benzene o toluene, è possibile realizzare l'unità solfolano solo come unità di distillazione estrattiva (ED, Extractive Distillation), eliminando l'unità di estrazione e semplificando il progetto.

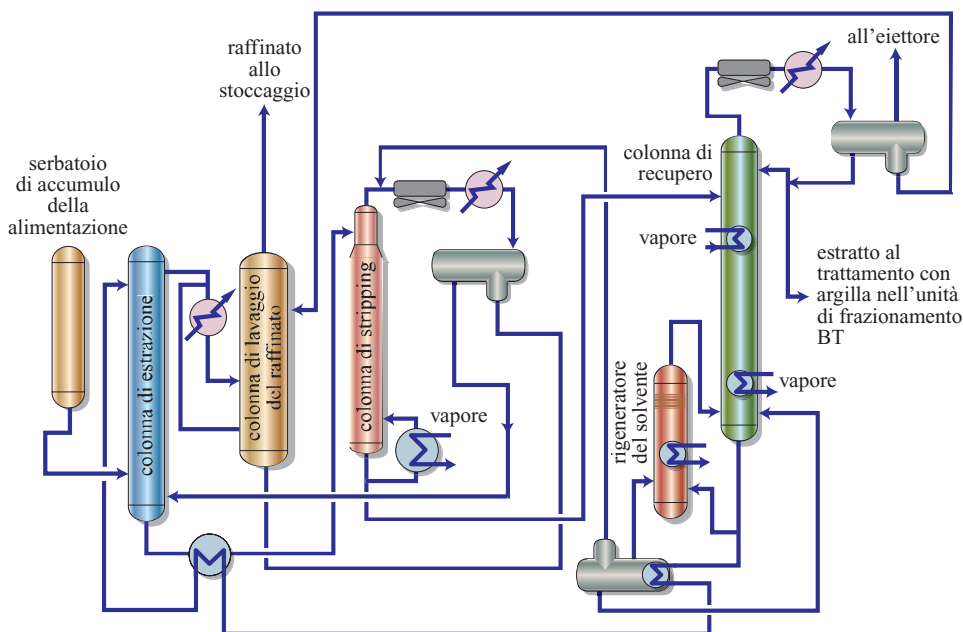
Il processo al solfolano prende nome dal solvente utilizzato: il tetraidrotiofene 1, 1-diossido, o solfolano, che è il più efficace tra i solventi per il recupero degli aromatici attualmente in uso. Nella maggior parte delle unità di estrazione si possono migliorare purezza del prodotto e percentuali di recupero aumentando la quantità di solvente in circolazione. Dato che il solfolano presenta una selettività e una capacità per gli aromatici superiori a quelle di qualsiasi altro solvente di estrazione disponibile, le unità solfolano sono in grado di operare con il più basso rapporto solvente/carica per qualunque carica di riformato. Di conseguenza, per quanto riguarda la lavorazione del riformato, le unità solfolano presentano minori costi di costruzione e di operazione rispetto alle unità di estrazione di altro tipo.

Un'unità solfolano è inserita di solito all'interno di un complesso per la produzione di aromatici, per consentire il recupero dal riformato di benzene e toluene con elevato grado di purezza. Nei complessi più moderni, totalmente integrati, l'unità solfolano è collocata a valle della colonna di splitting del riformato. La frazione C_6-C_7 dalla testa della colonna di splitting del riformato è alimentata all'unità solfolano. L'estratto aromatico dall'unità solfolano è trattato con argilla per rimuovere eventuali tracce di olefine, poi benzene e toluene sono recuperati singolarmente mediante un semplice frazionamento. Il raffinato dall'unità solfolano è aggiunto in genere alla miscela di benzine o utilizzato per la produzione di solventi alifatici. Il benzene deve sempre essere recuperato mediante estrazione o distillazione estrattiva, per rispondere alle specifiche di purezza richieste nelle applicazioni petrolchimiche. Il toluene deve essere estratto per l'uso diretto nelle applicazioni petrolchimiche e ciò avviene quasi sempre prima che sia inviato a un'unità di dealchilazione o di disproporzionamento per la produzione di altro benzene o xileni. Le moderne unità Platforming CCR operano a una tale severità che la frazione C_{8+} del riformato contiene solo tracce irrilevanti di impurezze non aromatiche e può essere inviata direttamente alla sezione di recupero degli xileni, senza estrazione. Quantità non trascurabili di impurezze non aromatiche sono invece presenti nella frazione C_{8+} dei flussi di pygas e di COLO, ed è quindi necessario procedere alla loro estrazione prima del recupero sotto forma di xileni misti commerciabili, oppure dell'invio alla sezione recupero dello xilene.

Descrizione del processo

Come mostra la **fig. 8**, la carica fresca è immessa nell'estrattore e fluisce verso l'alto, in controcorrente rispetto a un flusso di solvente povero. A mano a mano che la carica fluisce nell'estrattore, gli aromatici vengono dissolti selettivamente dal solvente. Un flusso di raffinato, con un bassissimo contenuto di aromatici, esce dalla sommità dell'estrattore. Il solvente arricchito, carico di aromatici, esce invece dal fondo dell'estrattore e passa nella colonna di stripping. I componenti non aromatici dotati di volatilità superiore a quella del benzene vengono separati completamente dal solvente per distillazione estrattiva e rimossi dalla sommità della colonna insieme a una piccola quantità di aromatici. Questo flusso di testa è riciclato di nuovo all'estrattore, dove i componenti non aromatici leggeri spiazzano i non aromatici pesanti dalla fase solvente in uscita dal fondo dell'estrattore. Il prodotto di fondo della colonna di stripping, sostanzialmente privo di impurezze non aromatiche, è inviato alla colonna di recupero, per la separazione degli aromatici dal solvente.

A causa della notevole differenza tra il punto di ebollizione del solfolano e quello dei componenti aromatici più pesanti, la separazione può essere effettuata facilmente, con un minimo impiego di energia. Per abbassare al minimo la temperatura del solvente, la colonna di recupero opera sotto vuoto. Il solvente purificato esce dal fondo della colonna di recupero ed è

fig. 8. Processo al solfolano.

inviato di nuovo all'estrattore. L'estratto è recuperato dalla sommità della colonna e inviato alle colonne di distillazione a valle per il recupero individuale di benzene e toluene. Il raffinato esce dalla sommità dell'estrattore ed è inviato alla colonna di lavaggio, dove viene lavato con acqua allo scopo di rimuovere il solvente che vi è disciolto. L'acqua ricca di solvente è fatta evaporare nella colonna di stripping dell'acqua mediante scambio termico con il solvente caldo in circolazione e quindi utilizzata come vapore di stripping nella colonna di recupero. Il solvente accumulato sul fondo della colonna di stripping dell'acqua è pompato di nuovo alla colonna di recupero. Il raffinato esce dalla sommità della colonna di lavaggio. La quantità di solfolano ancora rimasta nel raffinato è trascurabile. Il raffinato è aggiunto in genere alla miscela di benzine o viene utilizzato per la produzione di solventi alifatici. In condizioni operative normali, il solfolano subisce solo un degrado ossidativo molto contenuto. Il progetto dell'unità include un piccolo rigeneratore del solvente per premunirsi contro il rischio di infiltrazioni d'aria nell'unità. Nel corso delle normali operazioni, una piccola parte del solvente circolante è diretta al rigeneratore per la rimozione del solvente ossidato.

L'estratto prodotto da un'unità solfolano può contenere tracce di olefine e di altre impurezze che potrebbero influenzare negativamente le prove colorimetriche di lavaggio acido dei prodotti finali di benzene e toluene. Per eliminare ogni traccia di impurità, prima del frazionamento l'estratto è sottoposto a trattamento con argilla, effettuato in condizioni molto blande e con un consumo minimo.

Dopo il trattamento, l'estratto è inviato alla sezione di frazionamento degli aromatici, per il recupero di benzene, toluene e, a volte, xileni misti con elevato grado di purezza. La configurazione della sezione di frazionamento degli aromatici può variare a seconda delle particolari esigenze operative del cliente.

Prestazioni del processo

Le elevate prestazioni del processo al solfolano sono state dimostrate in oltre 130 unità operative. Il recupero del benzene supera il 99,9% in peso, mentre il toluene è recuperato in genere per oltre il 99,8% in peso. Il processo al solfolano consente anche un efficiente recupero degli aromatici pesanti, se necessario. Il recupero medio degli xileni supera il 98% in peso e nell'industria sono stati documentati casi di recupero del 99% con alimentazioni molto ricche.

Le unità solfolano producono usualmente benzene con un punto di solidificazione di 5,5 °C come minimo e molte unità commerciali danno benzene con un contenuto di impurezze non aromatiche inferiore a 100 ppm. Anche il toluene e gli aromatici C_8 prodotti da un'unità solfolano presentano un grado di purezza elevatissimo e superano in molti casi le specifiche sul grado di nitrazione. In effetti, la purezza finale dei prodotti aromatici nel loro complesso dipende in genere più dalla configurazione e dall'uso corretto della sezione di frazionamento a valle che dall'efficacia estrattiva dell'unità di solfolano vera e propria. Le prestazioni di un'unità di estrazione degli aromatici in termini di purezza e di tasso di recupero del prodotto sono in gran parte dipendenti dal consumo di energia.

In generale, tassi di circolazione del solvente più alti corrispondono a prestazioni più elevate, ma al costo

di un maggiore consumo di energia. Il processo al solfolano può vantare il più basso consumo di energia tra tutte le tecnologie di estrazione industriale degli aromatici. Un'unità solfolano media consuma 275-300 kcal di energia per kg di estratto prodotto, anche con un tasso di purezza del benzene del 99,99% in peso e un tasso di recupero del 99,95% in peso. La progettazione delle unità solfolano prevede anche un efficace recupero del solvente e il suo riciclo nella stessa unità. Le perdite prevedibili di solfolano in soluzione non superano 5 ppm della velocità di alimentazione fresca all'unità.

Bibliografia generale

Gary J.H., Handwerk G.E. (1984) *Petroleum refining. Technology and economics*, New York-Basel, Marcel Dekker.

Johnson J.A. (1986) *Aromatics complexes*, in: Meyers R.A. (editor in chief) *Handbook of petroleum refining processes*, New York-London, McGraw-Hill, Chapter 2.1.

Vladas Zukauskas

10.6.2 Intermedi aromatici di uso petrolchimico

Introduzione

La reazione di alchilazione dei composti aromatici è largamente impiegata nell'industria chimica per la produzione di importanti intermedi tra cui l'etilbenzene e il cumene. La **fig. 1** riporta le principali alchilazioni applicate industrialmente per trasformare benzene, toluene e xilene, per reazione con olefine, in isopropilbenzene (cumene), diisopropilbenzene, etilbenzene, dietilbenzene, C_{10}-C_{14} alchilbenzeni lineari (LAB), cimene, isobutilbenzene, *orto*-tolilpentene. Nella fig. 1 sono indicati anche i derivati principali di questi intermedi. Le alchilazioni riportate sono di due tipi: l'alchilazione sull'anello aromatico catalizzata da acidi e quella su catena laterale catalizzata da basi.

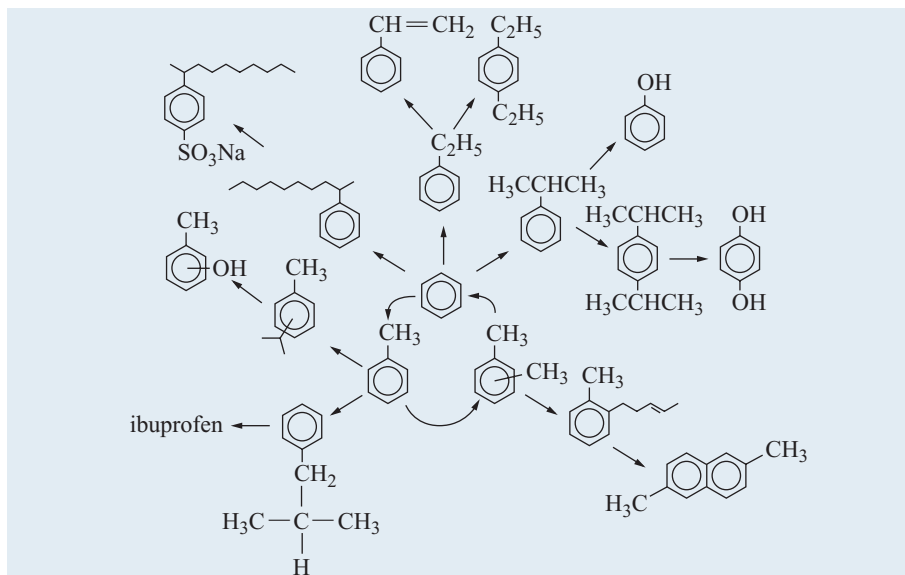
Dal punto di vista dei volumi di produzione, le alchilazioni acido-catalizzate del benzene sono le più importanti: nel 2004 circa il 75% del benzene prodotto nel mondo (36,5 milioni di t) è stato alchilato con olefine, il 71% del quale per produrre etilbenzene e cumene (**tab. 1**).

Alchilazione di idrocarburi aromatici con olefine

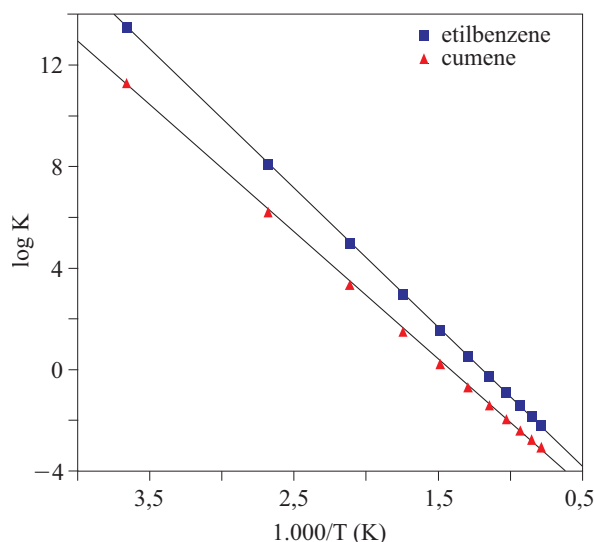
La reazione di alchilazione degli idrocarburi aromatici può essere condotta utilizzando diversi agenti alchilanti: alogenuri alchilici, alcoli, alchilsolfati, olefine. Le olefine sono quelli utilizzati più estensivamente nella petrolchimica. La reazione di alchilazione dell'anello aromatico con olefine è una reazione esotermica e pertanto è favorita, dal punto di vista termodinamico, dalla bassa temperatura. Infatti la costante di equilibrio diminuisce all'aumentare della temperatura, come illustrato nella **fig. 2** per l'alchilazione del benzene con etilene e propilene. L'entalpia di reazione a 25 °C in fase gassosa è di –105,51 e –99,65 kJ/mol, per la formazione rispettivamente di etilbenzene e cumene. Quindi la formazione di questi alchilaromatici è accompagnata da una liberazione di energia, sotto forma di calore, di cui si deve tener conto nella progettazione degli impianti di produzione.

Catalisi acida

Gli acidi utilizzati come catalizzatori per l'alchilazione di idrocarburi aromatici sono di diversa natura: *a*) alogenuri metallici, come il cloruro di alluminio e di gallio e il fluoruro di boro; *b*) ossidi misti e zeoliti; *c*) acidi protici, come gli acidi solforico, fluoridrico e fosforico; *d*) resine solfoniche. Quelli più attivi sono gli acidi di Brönsted che contengono un protone acido. Gli alogenuri metallici, che sono acidi di Lewis, sono poco attivi in alchilazione se usati allo stato puro e devono essere attivati tramite addizione di piccole quantità di un cocatalizzatore, come un acido alogenidrico. Il cocatalizzatore reagisce con l'acido di Lewis generando un

fig. 1. Principali reazioni di alchilazione dei composti aromatici con olefine di interesse industriale.

tab. 1. Suddivisione degli usi del benzene nell'industria chimica

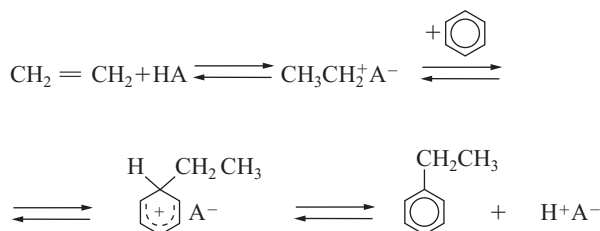
DERIVATO	MILIONI DI t DI BENZENE	%
Etilbenzene	19,5	53,4
Cumene	6,3	17,3
LAB	1,3	3,5
Cicloesano	5,0	13,8
Nitrobenzene	2,3	6,3
Altro	2,1	5,7
TOTALE	36,5	100

acido di Brönsted. Questi catalizzatori sono noti anche come catalizzatori di Friedel-Crafts e vengono ancora usati estensivamente nell'alchilazione, anche se i nuovi processi utilizzano catalizzatori acidi solidi. I catalizzatori di Friedel-Crafts e gli acidi minerali in genere sono tossici e altamente corrosivi e quindi difficili da manipolare e conservare, in quanto corrodono i contenitori, le tubazioni e le apparecchiature in cui vengono utilizzati. Al termine della reazione sono mescolati con i prodotti e devono essere separati con operazioni dispendiose anche da un punto di vista energetico. Spesso si ricorre alla loro neutralizzazione con basi e i sali ottenuti vengono poi separati per lavaggio con acqua. In questo modo il catalizzatore acido non viene recuperato e le acque saline prodotte devono essere smaltite, con i relativi problemi di impatto ambientale. Per tutte queste ragioni i catalizzatori acidi solidi, e in particolare le zeoliti, sono preferiti nelle tecnologie di nuova generazione (Perego e Ingallina, 2004).

Le zeoliti sono allumino-silicati cristallini a elevata porosità, con pori regolari aventi un diametro compreso tra 0,3 e 1 nm. In funzione dell'architettura atomica di una data zeolite, fino al 50% del suo volume può essere costituito dalle cavità porose. L'unità fondamentale del reticolo zeolitico è il tetraedro, costituito da Si^{+4} e Al^{+3} legati a quattro atomi di ossigeno. I tetraedri sono legati insieme attraverso la condivisione di un atomo di ossigeno a formare catene polimeriche. La formazione della struttura tridimensionale è dovuta al fatto che tutti e quattro gli atomi di ossigeno di ogni tetraedro sono condivisi con altri tetraedri. In base al numero di tetraedri che formano l'apertura del canale zeolitico, le zeoliti vengono così classificate: a pori piccoli (8 tetraedri), a pori medi (10 tetraedri), a pori larghi (12 tetraedri) e a pori extralarghi (>12 tetraedri). Un'altra caratteristica della porosità zeolitica è rappresentata dalla presenza di interconnessioni fra i suoi sistemi di canali, che possono essere monodimensionali, bidimensionali o tridimensionali. La presenza di alluminio in coordinazione tetraedrica genera cariche negative che sono localmente neutralizzate da cationi presenti nei canali zeolitici; scambiando questi cationi con il protone si ottiene una zeolite acida.

La catalisi delle zeoliti è caratterizzata dalla *shape selectivity* (selettività di forma; Csicsery, 1995). Questo principio è abbastanza semplice: il sistema poroso di una zeolite può regolare l'accesso delle molecole reagenti e determinare le dimensioni degli intermedi e dei prodotti. Le zeoliti di interesse per l'achilazione degli aromatici sono prevalentemente a pori medi o larghi, come riportato in **tab. 2** insieme alle più importanti caratteristiche strutturali.

Meccanismo di reazione. Il meccanismo di alchilazione prevede dapprima la formazione di un elettrofilo E^+ per interazione dell'olefina con l'acido; segue poi l'attacco elettrofilo all'anello aromatico (Ar—H) con la formazione di un intermedio $[E—Ar—H]^+$, noto anche come intermedio di Wheland o ione arenio. Da questo, per eliminazione di un H^+, cioè di un protone, si forma un alchilaromatico. Nel caso dell'alchilazione del benzene con etilene, catalizzata da un acido HA, la sequenza di reazione è:

$$CH_2=CH_2+HA \rightleftharpoons CH_3CH_2^+A^- \xrightleftharpoons{+C_6H_6} [H,\ CH_2CH_3\text{-}C_6H_6^+]A^- \rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH_3 + H^+A^-$$

fig. 2. Dipendenza delle costanti di equilibrio delle reazioni di alchilazione del benzene con etilene e propilene per produrre etilbenzene e cumene.

tab. 2. Zeoliti rilevanti nell'alchilazione catalitica

Zeolite	Codice IZA (International Zeolite Association)	Struttura dimensionale dei canali	Pori	Dimensione pori (nm)
Beta	BEA	3D	larghi	0,66×0,67 0,56×0,56
Mordenite	MOR	1D	larghi	0,65×0,70
Y	FAU	3D	larghi	0,74×0,74
MCM-22	MWW	3D	medi	0,55×0,40 0,51×0,41
ZSM-5	MFI	3D	medi	0,53×0,56 0,51×0,55

La specie attivata $CH_3—CH_2^+A^-$ è spesso rappresentata come un carbocatione libero $CH_3—CH_2^+$. Questa però è una rappresentazione qualitativa, infatti il carbocatione completamente libero non viene mai ottenuto: la protonazione dell'etilene produce un solo carbocatione primario. Nel caso di olefine superiori la protonazione può formare due carbocationi; per es. dal propilene si possono formare un carbocatione secondario (*i*-propilico, $CH_3CH^+CH_3$) e uno primario (*n*-propilico, $CH_3CH_2\,CH_2^+$). La stabilità relativa dei carbocationi cresce nell'ordine primario$<$secondario$<$terziario e influenza la velocità e la selettività della reazione di alchilazione.

Cinetica. L'effetto della natura del gruppo alchilico sulla velocità di reazione è riportato in **tab. 3**. L'isopropilazione è circa 1.460 volte più veloce dell'etilazione del toluene, usando $GaBr_3$ come catalizzatore e bromuro di alchile come alchilante. Dati analoghi sono stati riportati per l'alchilazione del benzene con olefine, con catalizzatore zeolitico (REY, zeolite Y scambiata con terre rare): a 100 °C il propilene è circa 300 volte più veloce dell'etilene (Beck e Haag, 1997). Questi dati sono in accordo con l'affinità protonica (Vogel, 1985), cioè la tendenza di una olefina a protonarsi formando il corrispondente carbocatione:

etilene a etile 672 kJ/mol
propilene a *i*-propile 755 kJ/mol
i-butene a *t*-butile 810 kJ/mol

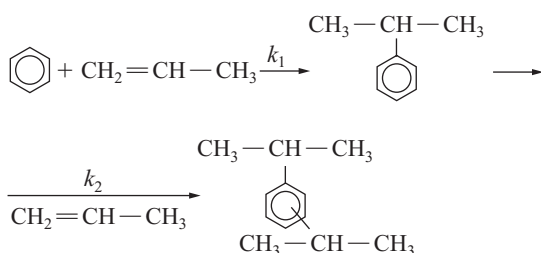
tab. 3. Velocità relative nella alchilazione del toluene (Allen e Yats, 1961)

Gruppo achilico	Velocità relativa
Metile	1,0
Etile	13,7
i-propile	20.000

Selettività. I prodotti delle alchilazioni catalizzate dagli acidi sono quelli derivati dai carbocationi più stabili. Per esempio, nel caso dell'alchilazione con propilene l'*i*-propilbenzene (cumene) è praticamente l'unico prodotto di monoalchilazione, perché la formazione del carbocatione *i*-propilico è favorita rispetto a quella dell'*n*-propilico: la differenza tra le entalpie di formazione in fase gas dei due carbocationi è di 67 kJ/mol. Oltre ad alchilare l'anello aromatico, l'olefina può seguire altri cammini di reazione: può reagire con se stessa formando oligomeri superiori, come nel caso della produzione di cumene accompagnata dalla formazione di oligomeri del propilene (per esempio nonene), oppure può isomerizzare formando olefine diverse che a loro volta potranno produrre altri prodotti di alchilazione, come nel caso di alchilazione del benzene con 1-dodecene dove, accanto al 2-fenildodecano, si formano anche gli altri isomeri (3-,4-,5-,6-fenildodecano).

Oligomerizzazione e isomerizzazione sono reazioni parallele dell'alchilazione e ne riducono la selettività. Entrambe sono reazioni catalizzate dagli acidi e possono essere limitate attraverso l'utilizzo di catalizzatori di alchilazione molto selettivi o con opportune condizioni operative. La selettività è anche influenzata dalle reazioni consecutive. Dopo la prima alchilazione il substrato aromatico può subire alchilazioni successive, formando dei sottoprodotti polialchilati. La presenza di sostituenti alchilici sull'anello aromatico ne aumenta la reattività, grazie alla loro capacità di favorire la delocalizzazione della carica positiva sull'intermedio di Wheland. Infatti, la presenza di sostituenti alchilici come etile o *i*-propile sull'anello aromatico aumenta la velocità di alchilazione di Friedel-Crafts da 1,4 a 3,2 volte rispetto al benzene non sostituito (Olah, 1973). Al fine di massimizzare la resa di monoalchilato sono utilizzati diversi approcci. Il più ovvio è quello di operare con un largo eccesso molare, ovvero con un alto rapporto aromatico/olefina. Ciò permette di contenere anche la sottoproduzione di

oligomeri (Norris Shreve e Albright, 1958). Lo svantaggio è costituito dalla necessità di separare l'eccesso di aromatico e di riciclarlo, con elevati costi energetici. Un altro accorgimento consiste nell'applicazione di catalizzatori molto selettivi come quelli zeolitici, in grado di ridurre la formazione dei più ingombranti polialchilati e di favorire la formazione di monoalchilato. Per esempio, nell'alchilazione del benzene con propilene catalizzata da zeolite Beta:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{k_1} C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 \xrightarrow[CH_2{=}CH{-}CH_3]{k_2} C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2$$

il rapporto tra le costanti di velocità per la formazione dei prodotti di- e mono- alchilati è pari a 0,54 (Perego *et al.*, 1999).

Alchilazione del benzene

Etilbenzene

Nel 2004 la produzione mondiale di etilbenzene (EB) è stata di circa 26 milioni di t, con una domanda che cresce mediamente del 4-5% all'anno. La quasi totalità dell'EB è usata per la produzione di stirene, materia prima per polimeri termoplastici ed elastomeri.

Alchilazione del benzene a EB. Le principali reazioni che avvengono durante l'alchilazione del benzene con etilene, catalizzata da acidi, sono riassunte in **fig. 3**.

Il primo stadio è rappresentato dalla formazione del carbocatione etilico, che segue poi due principali vie di reazione: reagisce col benzene per dare EB, che in seguito, per alchilazioni successive, forma dietil- e trietilbenzene (DEB e TEB); oppure reagisce con un'altra molecola di etilene per formare un carbocatione C_4, che può successivamente alchilare, oligomerizzare, isomerizzare e crackizzare, dando altri alchilbenzeni e olefine. In misura molto limitata l'EB può alchilare il benzene a 1,1-difeniletano. È importante sottolineare che DEB e TEB possono reagire con il benzene per dare EB. Questa reazione, nota con il nome di transalchilazione, è una reazione di equilibrio:

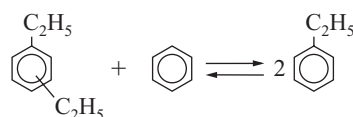
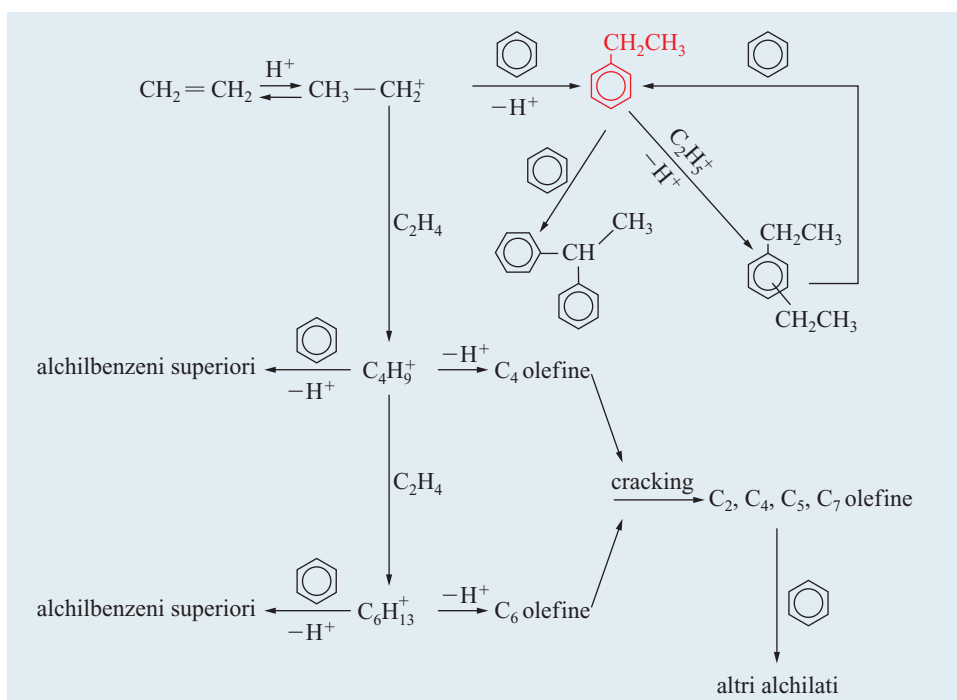
$$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_6 \rightleftharpoons 2\, C_6H_5C_2H_5$$

e in opportune condizioni può avvenire già durante l'alchilazione. Il processo tradizionale per la produzione di EB venne sviluppato intorno al 1930. Il catalizzatore impiegato era $AlCl_3$-HCl e tutte le operazioni erano eseguite in un reattore agitato, in condizioni piuttosto blande: 170 °C e 0,7 MPa. All'uscita del reattore, dopo la separazione, i polietilbenzeni (prevalentemente DEB e TEB) venivano riciclati nel reattore di alchilazione, dove si convertivano in presenza di un eccesso di benzene per transalchilazione, fino a una conversione prossima

fig. 3. Principali reazioni durante l'alchilazione del benzene con etilene.

all'equilibrio termodinamico. La composizione di equilibrio è funzione del rapporto etilene/benzene; tale rapporto è tipicamente compreso tra 0,35 e 0,55 (Franck e Stadelhofer, 1988).

Per superare i problemi connessi con l'utilizzo dell'$AlCl_3$, a partire dalla metà degli anni Sessanta del 20° secolo, diversi catalizzatori zeolitici sono stati sperimentati in questa reazione. Nel 1976 la Mobil-Badger avviò il primo impianto industriale per la produzione di EB in fase gassosa, con reattore a letto fisso, caricato con un catalizzatore a base di ZSM-5. Il reattore operava in condizioni di alta temperatura (390-450 °C) e di pressione elevata (1,5-2 MPa). Come nel processo ad $AlCl_3$, dopo separazione, i polialchilati venivano riciclati nel reattore per essere transalchilati. A causa della disattivazione dovuta al deposito di residui carboniosi (coke) nei pori zeolitici, il catalizzatore doveva essere rigenerato ogni 40-60 giorni. La rigenerazione era condotta *in situ*, insufflando aria per permettere la combustione del coke. La frequenza elevata di questa operazione rendeva necessario disporre di due reattori, uno per la rigenerazione e uno per la reazione, per garantire una produzione continua. Questo processo, commercializzato a partire dal 1980, venne in seguito migliorato con l'aggiunta di un reattore dedicato alla transalchilazione dei polietilbenzeni, ottenendo in questo modo un miglioramento sia delle rese sia della vita del catalizzatore (Wang, 1993).

Un sensibile miglioramento venne in seguito ottenuto da UOP/Lummus/Unocal con lo sviluppo di un processo in fase liquida. Il vantaggio della fase liquida è rappresentato da un miglior controllo termico che si riflette in un allungamento della vita del catalizzatore. In questo modo le rigenerazioni sono meno frequenti e possono essere condotte sul catalizzatore scaricato dal reattore in forni dedicati. Per problemi di controllo diffusivo le zeoliti a pori medi, come la ZSM-5, non erano adatte a operare in fase liquida. Per questo motivo nel nuovo processo si utilizzò la zeolite Y, una zeolite a pori larghi. Il processo venne commercializzato per la prima volta in Giappone nel 1990 (Narsolis *et al.,* 1997).

Altre zeoliti a pori larghi si sono dimostrate adatte per l'alchilazione in fase liquida del benzene con l'etilene (per esempio L, Omega, ZSM-12, Beta). In particolare la zeolite Beta è risultata più selettiva di una zeolite Y ultrastabilizzata (USY), con una selettività globale (EB+DEB+TEB) del 99,3%, contro il 91,1% della Y. Entrambe le zeoliti hanno un sistema di canali tridimensionale, ma la presenza di larghe cavità (diametro di 1,2 nm) all'intersezione dei canali di quella Y è probabilmente la causa della formazione di sottoprodotti voluminosi che, oltre a ridurre la selettività, determinano una più veloce disattivazione del catalizzatore (Bellussi *et al*., 1995).

Prestazioni molto interessanti sono state ottenute anche con la MCM-22, una zeolite a pori medi, caratterizzata da due sistemi di canali indipendenti, di cui uno dotato di larghe cavità aperte sulla superficie esterna, con aperture di 12 tetraedri e dimensioni di 0,71×0,71 nm. Grazie a questa peculiarità, la MCM-22 mostra un'attività catalitica comparabile alla USY, ma inferiore rispetto alla Beta. Comunque, la selettività è più elevata rispetto sia a USY sia a Beta, in quanto la formazione di DEB e TEB è particolarmente contenuta (Cheng *et al*., 1999). L'MCM-22 è stata applicata in un processo in fase liquida chiamato EBMax e commercializzato da Exxon/Mobil a partire dal 1995.

La zeolite Beta è il catalizzatore del processo sviluppato da Polimeri Europa per la produzione di EB. Dopo alcuni anni di valutazione in un impianto pilota, il catalizzatore è stato valutato in un reattore industriale di un'unità EB esistente a partire dal 2001. Il catalizzatore a base di zeolite Beta ha mostrato prestazioni eccezionali sia dal punto di vista dei consumi specifici di materie prime sia da quello della qualità dell'EB prodotto. Lo schema di flusso del processo di Polimeri Europa è riportato in **fig. 4** (Girotti *et al*., 2004). Il catalizzatore viene distribuito nel reattore su più letti e l'alimentazione dell'etilene viene ripartita su di essi in modo da realizzare localmente un rapporto benzene/etilene più elevato di quello globale, per le ragioni precedentemente descritte. Questo è un accorgimento utilizzato in tutti i processi di alchilazione con reattori a letti catalitici.

Dal 1990 UOP/Lummus ha migliorato il proprio processo in fase liquida (Narsolis *et al*., 1997), che viene ora commercializzato con il nome EB*One*. Il catalizzatore, originariamente una zeolite Y, ora è costituito da una zeolite Beta modificata. I miglioramenti apportati al catalizzatore sono stati estesi anche al processo sviluppato da CDTECH (un consorzio tra ABB Lummus e Chemical Research and Licensing), basato sulla distillazione catalitica che combina reazione e distillazione in una sola operazione. Il catalizzatore, confezionato in 'balle', viene posizionato sui piatti della colonna di distillazione (**fig. 5**). Su ogni singolo piatto il rapporto benzene/etilene risulta molto elevato (>1.000), per effetto della resistenza al trasferimento di massa e dell'equilibrio liquido-vapore, con i conseguenti vantaggi sulla selettività. Inoltre il calore di reazione viene sfruttato per distillare il benzene, realizzando un risparmio energetico. Tale processo, denominato CDTECH EB, è particolarmente adatto per correnti diluite di etilene (Cho e Zhu, 2003). Delle oltre 70 unità industriali di EB nel mondo, nel 2002 solo il 24% impiegava ancora come catalizzatore $AlCl_3$-HCl; le altre utilizzavano catalizzatori zeolitici: il 40% in fase gassosa e il 36% in fase liquida (Perego e Ingallina, 2002).

Isopropilbenzene (cumene)

La produzione mondiale di cumene nel 2004 è stata di 9,5 milioni di t; esso è utilizzato quasi esclusivamente

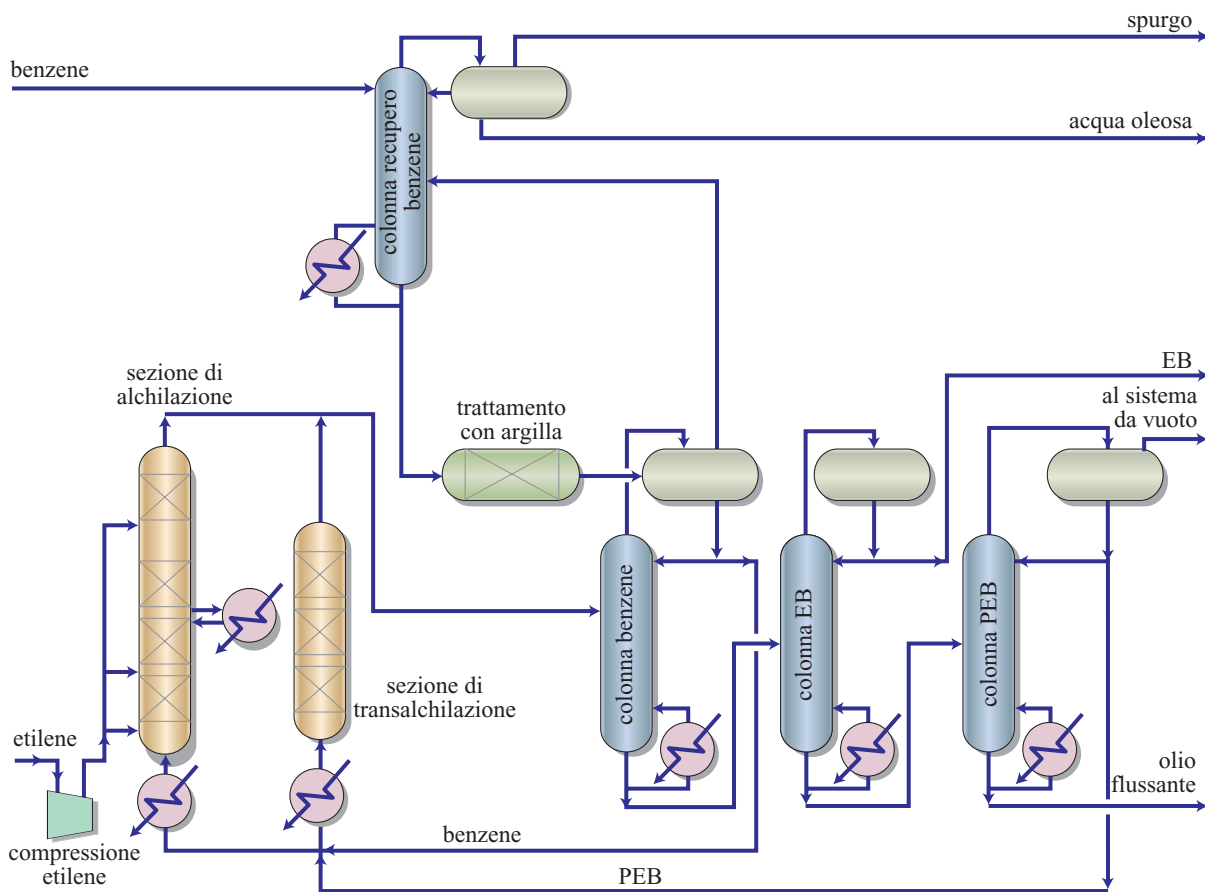



fig. 4. Schema di flusso del processo in fase liquida per la produzione di EB.

per la produzione di acetone e fenolo e per il consumo di fenolo è prevista una crescita del 5 % all'anno.

Alchilazione del benzene con propilene. La reazione di alchilazione del benzene con il propilene è molto simile a quella con l'etilene (**fig. 6**).

Il carbocatione *i*-propilico reagisce con il benzene per dare cumene e per alchilazioni successive di- e tri-isopropilbenzene. Di- e tri-isopropilbenzene possono transalchilare a cumene in presenza di un eccesso di benzene. Il carbocatione può inoltre reagire con propilene producendo carbocationi C_6 che evolvono attraverso oligomerizzazione, cracking e alchilazione, dando oligomeri superiori e altri alchilbenzeni. Piccole quantità di *n*-propilbenzene sono anche ottenute per isomerizzazione del cumene. Questo rappresenta un aspetto molto critico, in quanto l'*n*-propilbenzene non può essere separato per semplice distillazione e quindi la sua formazione incide direttamente sulla qualità finale del cumene.

La domanda di cumene come additivo alto-ottanico per gli aerei militari nella Seconda Guerra Mondiale portò allo sviluppo del primo processo basato sull'impiego di acido solforico. I problemi legati all'uso di un acido libero furono superati già negli anni Quaranta, con l'introduzione da parte di UOP di un catalizzatore a base di acido fosforico supportato (SPA, Supported Phosphoric Acid). Questa tecnologia è ancora oggi ampiamente diffusa: il catalizzatore è caricato in un reattore a letto fisso che opera in fase liquida (180-240 °C; 3-4 MPa). La formazione di polialchilati, che non vengono transalchilati dal SPA, e degli oligomeri del propilene è minimizzata operando con un alto rapporto benzene/propilene (da 5 a 10). Anche in questo caso il rapporto viene ulteriormente aumentato suddividendo l'alimentazione del propilene sui singoli letti catalitici. Il catalizzatore SPA, pur essendo supportato, genera comunque problemi di corrosione, dovuti a un rilascio di acido libero; inoltre, alla fine del ciclo di vita non può essere rigenerato.

Negli anni Settanta, Monsanto-Lummus introdusse una nuova tecnologia basata sull'impiego di $AlCl_3$-HCl, molto simile a quella dell'EB. Il vantaggio dell'$AlCl_3$ consiste nella capacità di catalizzare la transalchilazione dei polialchilati, che possono quindi essere riciclati nel reattore di alchilazione, diversamente dal catalizzatore SPA. Comunque solo pochi impianti sono stati realizzati con questa tecnologia.

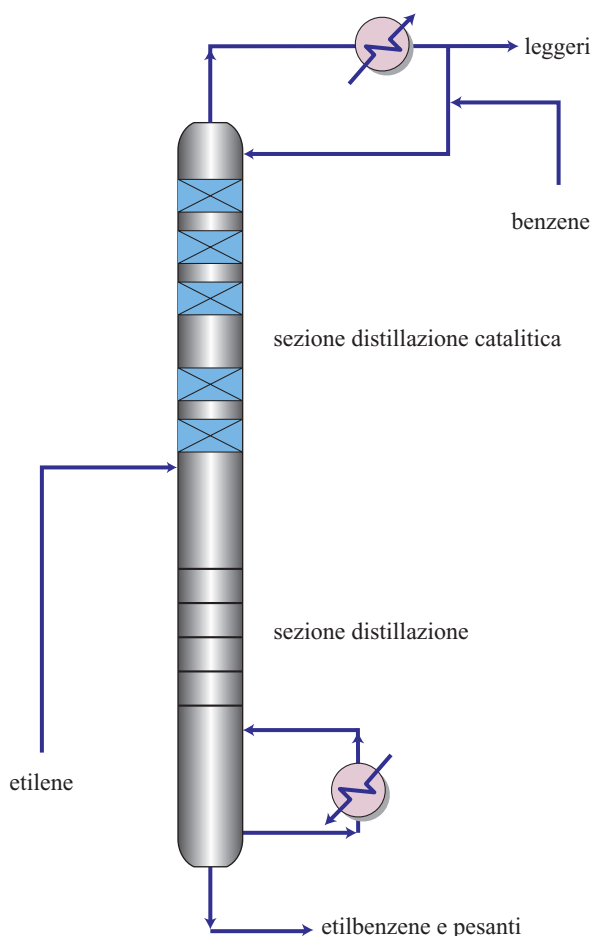



fig. 5. Schema di funzionamento di una colonna di distillazione con catalizzatore per la produzione di EB.

La ricerca di catalizzatori zeolitici per la produzione di cumene è stata per molti versi simile a quella dell'EB, anche se, rispetto a quest'ultimo, sono stati necessari molti più anni per giungere a un risultato di rilievo. Ciò si deve prevalentemente al fatto che la zeolite ZSM-5, il catalizzatore del processo EB della Mobil, evidenziò un grosso limite nella reazione a cumene, rappresentato dalla elevata coproduzione di *n*-propilbenzene. D'altra parte la ZSM-5, essendo a pori medi, non è sufficientemente attiva in fase liquida (Bellussi *et al.*, 1995). Anche per il cumene un sensibile miglioramento si ottenne quindi operando in fase liquida con zeoliti a pori larghi. Con catalizzatori basati su queste zeoliti, intorno alla metà degli anni Novanta furono pubblicizzati nuovi processi ed effettuate le prime marce industriali da parte di Dow-Kellogg, Mobil-Raytheon, CDTech, EniChem e UOP. In tutti i casi, si trattò di interventi migliorativi in impianti esistenti, mediante la sostituzione del SPA con un catalizzatore zeolitico. In **fig. 7** vengono riportati il tipo di reattore e le zeoliti utilizzate in questi processi.

A partire dal marzo 1996 Enichem (ora Polimeri Europa) sperimentò su un reattore dell'impianto per la produzione di cumene di Porto Torres un nuovo catalizzatore a base di zeolite Beta. I risultati furono molto positivi per quanto riguarda sia i consumi specifici di materie prime, sia la qualità del cumene. La **fig. 8** confronta la qualità del cumene ottenuto con il catalizzatore zeolitico e con il catalizzatore SPA, in termini di concentrazione delle impurità. Sulla base di questi risultati tutto l'impianto fu convertito a zeolite Beta. Dopo anni di esercizio il nuovo catalizzatore ha evidenziato anche

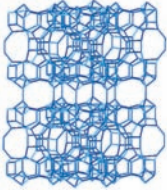
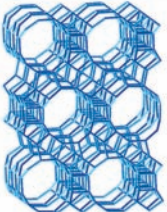
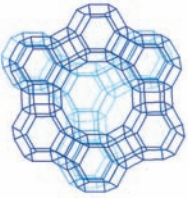
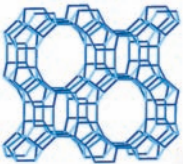
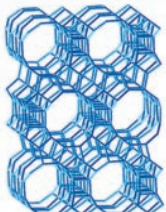
fig. 6. Reazione di alchilazione del benzene con il propilene.

società	ExxonMobil	UOP	CD-Tech	Dow-Kellog	Polimeri Europa
processo		Q-max	CDCumene	3-DDM	
zeolite	MCM-22	Beta	Y	Mordenite	Beta
reattore	letto fisso con riciclo	letto fisso	distillazione catalitica	letto fisso	letto fisso

fig. 7. Processi per la produzione di cumene con catalizzatori zeolitici.

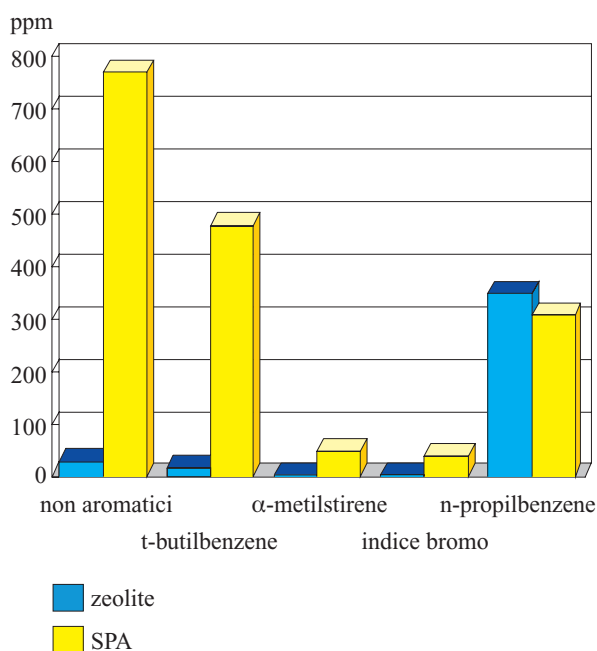



fig. 8. Confronto delle prestazioni del catalizzatore a base di zeolite Beta e del catalizzatore SPA.

un'elevata stabilità, arrivando a produrre più di 30.000 t di cumene per tonnellata di catalizzatore, da confrontare con le 1.500 t ottenute per tonnellata di SPA. Lo schema a flusso del processo di produzione del cumene di Polimeri Europa è riportato in **fig. 9** (Girotti *et al*., 2004).

Nel 2001, su circa quaranta impianti di cumene esistenti nel mondo, già quattordici operavano con catalizzatore zeolitico (Degnan *et al.,* 2001).

Bibliografia citata

ALLEN R.H., YATS L.D. (1961) *Kinetics of three compound equilibrations. V: Concurrent alkylation and isomerization*, «Journal of the American Chemical Society», 83, 2799-2805.

BECK J.S., HAAG W.O. (1997) *Alkylation of aromatics*, in: G. Ertl *et al*. (edited by) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH, 2123-2139.

BELLUSSI G. *et al.* (1995) *Liquid-phase alkylation of benzene with light olefins catalyzed by b zeolites*, «Journal of Catalysis», 157, 227-234.

CHENG J. C. *et al.* (1999) *A comparison of zeolites MCM-22, Beta and USY for liquid phase alkylation of benzene with ethylene*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 121, Amsterdam, Elsevier, 53-60.

CHO S., ZHU W. (2003) *Ethylbenzene/styrene monomer technological advancements enable dramatic improvements in unit capacities and project economics*, in: *Proceedings of the ERTC petrochemical conference*, Paris (France), 3-5 March.

CSICSERY S.M. (1995)*The future of shape selective catalysis*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 94, Amsterdam, Elsevier, 1-12.

DEGNAN T.F. *et al.* (2001) *Alkylation of aromatics with ethylene and propylene. Recent developments in commercial processes*, «Applied Catalysis A. General», 221, 283-294.

FRANCK H.G., STADELHOFER J.W. (1988) *Industrial aromatic chemistry*, Berlin, Springer, 134.

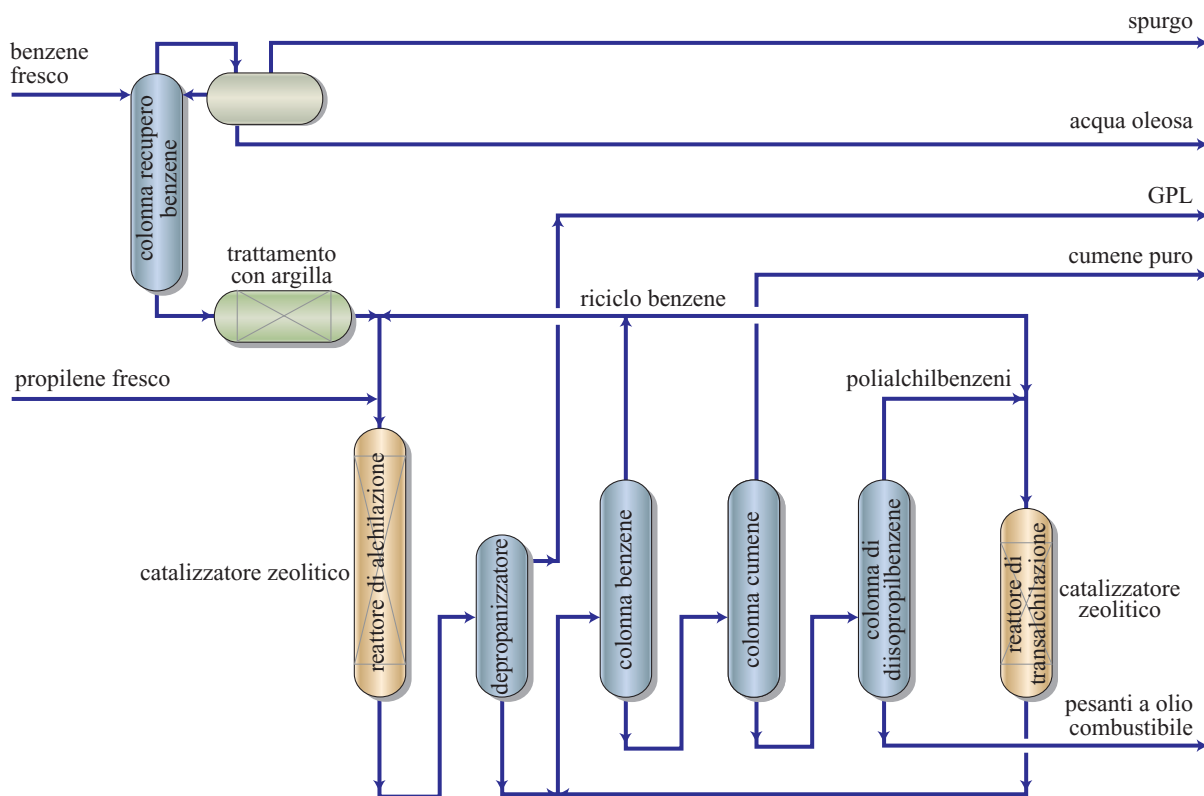



fig. 9. Schema di flusso del processo in fase liquida per la produzione di cumene.

Girotti G. *et al.* (2004) *Zeolite catalysts the way forward*, «Hydrocarbon Engineering», November.

Narsolis F. *et al*. (1997) *High performance catalyst for liquid phase EB technology*, «Petroleum Technology Quarterly», Summer, 77-81.

Norris Shreve R., Albright L.F. (1958) *Alkylation*, in: Groggins P.H. (editor in chief) *Unit processes in organic synthesis*, New York, McGraw-Hill, 804-855.

Olah G.A. (1973) *Friedel-crafts chemistry*, New York, John Wiley, 35-36.

Perego C., Ingallina P. (2002) *Recent advances in the industrial alkylation of aromatics. New catalysts and new processes*, «Catalysis Today» , 73, 3-22.

Perego C., Ingallina P. (2004) *The combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production*, «Green Chemistry», 6, 274-279.

Perego C. *et al*. (1999) *Development and industrial application of a new b zeolite catalyst for the production of benzene*, in: *Proceedings of 12th International zeolite conference*, Warrendale (PA), Material Reasearch Society, 4v.; v. I, 575.

Vogel P. (1985) *Carbocation chemistry*, Amsterdam, Elsevier, 74.

Wang S.-H. (1993) *Styrene*, Process Economics Program Report 33C, Supplement C, SRI Consulting.

Carlo Perego

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

11.1

Processi di ossidazione

11.1.1 Processi di ossidazione in fase vapore

Introduzione

I processi di ossidazione selettiva, in particolare quelli che utilizzano catalizzatori solidi (processi di ossidazione eterogenea) hanno un ruolo fondamentale nella petrolchimica. Circa il 50% dei principali prodotti chimici e oltre l'80% dei monomeri vengono sintetizzati mediante almeno uno stadio di ossidazione catalitica selettiva eterogenea. La **tab. 1** riporta un elenco dei principali processi di ossidazione selettiva di idrocarburi utilizzanti catalizzatori solidi, con l'indicazione dei valori di conversione e di selettività ottenuti. In molti processi commerciali di ossidazione selettiva esiste ancora un margine significativo di miglioramento delle prestazioni. Per esempio, il possibile incremento di selettività in due dei principali processi di ossidazione selettiva (etilene a ossido di etilene e propilene ad acrilonitrile) permetterebbe un risparmio annuale sul costo dei reagenti di circa 800 milioni di euro.

Già agli inizi dell'Ottocento era nota l'attività di catalizzatori solidi nell'ossidazione, ma è solo verso la metà del 20° secolo che è iniziato lo studio sistematico dei processi di ossidazione selettiva con catalizzatori solidi e della loro applicazione industriale. I primi processi che hanno avuto sviluppo industriale sono stati: l'ossidazione e l'ammonossidazione (ossidazione in presenza di ammoniaca) del propilene a formare rispettivamente acroleina e acrilonitrile, l'ossidazione dell'etilene a ossido di etilene e l'ossidazione di aromatici a formare anidridi (anidride maleica e ftalica). Lo sviluppo di questi processi, derivante anche dalla crescente domanda verso questo tipo di prodotti, ha portato al potenziamento della ricerca di base, con effetto sinergico all'attuazione di nuove applicazioni e il miglioramento di quelle già commercializzate.

Come esempio si può riportare il processo di ammonossidazione del propilene con aria e ammoniaca, che ha sostituito rapidamente il processo precedente basato sulla reazione tra acetilene e HCN, sia per il costo minore delle materie prime sia per i minori problemi di sicurezza. Ciò ha permesso di produrre l'acrilonitrile con una notevole riduzione dei costi e con conseguente rapida espansione del suo mercato negli anni 1960-80. Il successo di questo prodotto ha determinato d'altra parte uno sviluppo della ricerca sui catalizzatori utilizzati (ossidi misti a base di Bi e Mo), portando a un loro progressivo miglioramento. La prima generazione di catalizzatori, basati su $Bi_9PMo_{12}O_{52}$ supportato, dava una resa del 55%, passata al 65% con lo sviluppo della seconda generazione di sistemi contenenti ferro come elemento redox e a circa il 75% con lo sviluppo della terza generazione di catalizzatori multicomponente. L'attuale quarta generazione di catalizzatori, contenenti fino a 25 elementi, permette di ottenere rese oltre l'80%. Lo sviluppo di nuovi catalizzatori ha comportato un'analoga evoluzione nel tipo di reattori catalitici utilizzati, inizialmente a letto fisso, poi a letto fluido 'bollente' e infine a letto fluido 'frenato'.

Nel periodo 1990-2005 lo sviluppo e l'innovazione nel settore sono invece derivati dalla crescente attenzione verso i problemi ambientali e di sicurezza, sebbene nell'ultimo decennio l'introduzione di nuovi processi sia stata fortemente condizionata dalla riduzione degli investimenti nella petrolchimica, derivante dalla ristrutturazione di tutte le industrie del settore.

Nel seguito sono riassunte le principali direttrici di sviluppo in quest'ultimo periodo (Centi e Perathoner, 2003b).

Utilizzo di nuove materie prime e di agenti ossidanti alternativi. È stato progressivamente esteso l'utilizzo di alcani come materia prima, al posto di aromatici e alcheni; per esempio, la sintesi di acrilonitrile da propano invece che da propilene e la sintesi di anidride maleica da *n*-butano invece che da benzene, al fine di ridurre i costi e/o migliorare l'ecosostenibilità del processo. Sono allo

tab. 1. Principali processi di ossidazione selettiva di idrocarburi utilizzanti catalizzatori solidi e tipici risultati ottenuti (Arpentinier *et al*., 2001; Centi *et al*., 2002)

Reagente	Prodotto principale	Tipo di catalizzatori	Conversione* (%)	Selettività* (%)
Metano/O_2/NH_3	HCN	Rete di Pt-Rh	100	60-70
CH_4 o $(CH_2)_x$ /O_2	Gas di sintesi (CO/H_2)	Rh o Ni supportati	>99	90-95
Metanolo/aria	Formaldeide	Ag su α-Al_2O_3, oppure ossidi di Fe-Mo	97-99	91-98
Etilene/O_2/acido acetico	Vinilacetato	Pd-Cu-K su α-Al_2O_3	8-12**	92
Etilene/O_2	Ossido di etilene	Ag-K-Cl su α-Al_2O_3	13-18**	72-76
Etilene/aria o O_2/HCl	1,2-dicloroetano	Ossicloruri di Cu-Mg(K) su γ-Al_2O_3	>95	93-96
Etanolo/O_2	Acetaldeide	Ag, Cu	45-50**	94-96
Propilene/aria	Acroleina	Ossidi supportati di Bi-Mo-Fe-Co-K	92-97	80-88
Propilene/aria/NH_3	Acrilonitrile	Ossidi supportati di Bi-Mo-Fe-Co-K	98-100	75-83
Acroleina/aria	Acido acrilico	Ossidi di V-Mo-W	>95	90-95
n-butano/aria	Anidride maleica	Ossidi di V-P	75-80	67-72
n-butano/aria	Buteni/butadiene	Ossidi di Bi-Mo-P	55-65	93-95
Alcol *t*-butilico	Metacroleina	Ossidi di Bi-Mo-Fe-Co-K	99	85-90
Isobutene/aria	Metacroleina	Ossidi di Bi-Mo-Fe-Co-K	>97	85-90
Metacroleina/aria	Acido metacrilico	Ossidi di V-Mo-W	97-99	95-98
Benzene/aria	Anidride maleica	Ossidi di V-Mo	98	75
o-xilene/aria	Anidride ftalica	Ossidi di V-P-Cs-Sb su TiO_2	98-100	81-87
Naftalene/aria	Anidride ftalica	Ossidi di V-K su SiO_2	100	84

* Conversione dei reagenti e selettività dei prodotti rispetto all'idrocarburo
** Nei processi che operano con riciclo del reagente non convertito la conversione è per singolo passaggio

studio nuovi processi che utilizzano ossidanti alternativi, ad esempio per la sintesi diretta di fenolo da benzene (invece del processo multistadio da benzene con cumene intermedio), con N_2O come agente ossidante invece di O_2, per ridurre la complessità e i rischi del processo, evitare la coproduzione di acetone e utilizzare un sottoprodotto quale N_2O (riducendo anche i costi per il suo smaltimento).

Sviluppo di nuove classi di catalizzatori e processi. I processi che utilizzano catalizzatori solidi (eterogenei) stanno progressivamente sostituendo quelli di tipo omogeneo, per ridurre i costi di separazione e l'impatto ambientale e/o utilizzare nuove materie prime, per esempio nella sintesi diretta di acido acetico da etano. I processi di deidrogenazione ossidativa di alcani sono sempre più competitivi rispetto a quelli di deidrogenazione di alcheni. Sono allo studio anche processi che permettono di ridurre o eliminare la formazione di coprodotti e/o la formazione di intermedi tossici o pericolosi; un esempio è la sintesi di acido metacrilico mediante ossidazione diretta di isobutano, come alternativa al processo commerciale aceton-cianidrina, che utilizza HCN come reagente e coproduce ammonio solfato.

Conversione dei processi basati sull'utilizzo di aria in processi basati sull'alimentazione di ossigeno puro. Tali processi consentono di ridurre le emissioni inquinanti; ne sono esempi la sintesi della formaldeide da metanolo, l'epossidazione dell'etilene e l'ossiclorurazione dell'etilene a 1,2-dicloroetano.

Miglioramento della produttività dei processi. È dovuto allo sviluppo di nuove generazioni di catalizzatori con proprietà migliorate e/o al miglioramento dell'ingegneria dei reattori (per esempio, l'introduzione di un reattore monolitico nella sintesi della formaldeide, o di reattori a letto strutturato nella sintesi dell'anidride ftalica). Inoltre, nel periodo 2000-05 è cresciuto notevolmente l'interesse per lo sviluppo di nuove tecnologie reattoristiche (quale per esempio quella dei reattori a membrana), che permettono una buona economia di processo anche per produzioni medio-piccole (*scale-down* dei processi; Centi e Perathoner, 2003a), al fine di delocalizzare la produzione e ridurne l'impatto ambientale, in opposizione alla tendenza tipica del 20° secolo di migliorare l'economia dei processi attraverso l'aumento di scala e l'integrazione spinta in grandi siti petrolchimici. Ciò a causa dell'elevato impatto ambientale e della forte opposizione sociale verso quest'ultima soluzione, oltre che per problemi legati allo scarso adattamento a un mercato con forti fluttuazioni nella domanda.

I processi di ossidazione catalitica selettiva possono essere divisi in tre classi. La prima riguarda l'ossidazione di molecole inorganiche (per esempio, l'ossidazione dell'ammoniaca a NO e di H_2S a zolfo). La seconda classe riguarda la sintesi di prodotti chimici di base (per esempio, l'ammonossidazione del metano a HCN o l'ossidazione parziale del metano a gas di sintesi; miscele CO/H_2). La terza classe infine riguarda la conversione di idrocarburi attraverso processi in fase liquida (principalmente in fase omogenea, anche se è crescente l'interesse verso quelli utilizzanti catalizzatori eterogenei) e processi in fase vapore, i più applicati industrialmente (v. ancora tab. 1). Occorre rilevare che questa ultima classe di processi utilizza aria od O_2 come ossidanti (a parte il citato processo di idrossilazione diretta del benzene a fenolo con N_2O), mentre nei processi in fase liquida, oltre a O_2, si utilizzano estensivamente anche altri agenti ossidanti quali alchilperossidi e H_2O_2 (Centi e Perathoner, 2003b).

Le differenti classi di processi di ossidazione selettiva in fase vapore (su catalizzatori solidi) e le relative principali reazioni industriali sono riassunte nella **tab. 2** (Arpentinier *et al.*, 2001; Centi *et al.*, 2002). Alcune importanti classi di reazioni, non incluse nella tabella in quanto non ancora commerciali, sono: la deidrogenazione ossidativa di alcani C_2-C_5 alle corrispondenti olefine; l'ossidazione selettiva di alcani quali la sintesi di anidride ftalica e maleica da *n*-pentano, di acido acrilico da propano e di metacroleina o acido metacrilico da isobutano; l'ammonossidazione del propano ad acrilonitrile.

I catalizzatori utilizzati per queste reazioni possono essere classificati in base al meccanismo di reazione che li caratterizza.

Ossidazione allilica. Per questa reazione sono utilizzati catalizzatori a base di ossidi misti di metalli di transizione, capaci di estrarre selettivamente un atomo di idrogeno rompendo un legame C—H in posizione allilica ed eventualmente inserendo un atomo di ossigeno nella stessa posizione. I catalizzatori industriali sono generalmente multicomponente (per esempio, gli ossidi di Bi-Mo, utilizzati nella sintesi dell'acrilonitrile da propilene, contengono vari promotori quali Fe, Cu, W, Te, Sb, K), ma tipicamente si può identificare una fase principale (Bi-molibdato) capace di catalizzare differenti reazioni, quali: la sintesi di acroleina da propilene, l'ammonossidazione di propilene ad acrilonitrile, la dimerizzazione di propilene a cicloesene e la deidrogenazione ossidativa di buteni a butadiene. Queste reazioni sono caratterizzate da un primo stadio comune di ossidazione allilica (**fig. 1**), ove l'estrazione di un atomo di idrogeno in posizione allilica dà luogo a un complesso π-allilico chemiadsorbito sul metallo di transizione. La natura degli stadi successivi determina il tipo di reazione e di prodotto che si ottiene. L'ossidazione e l'ammonossidazione in catena laterale di alchilaromatici (per esempio, l'ossidazione del toluene a benzaldeide o benzonitrile, rispettivamente) segue in linea di principio un meccanismo di reazione analogo, ma l'interazione dell'anello aromatico con la superficie è differente e quindi si utilizzano differenti tipi di catalizzatori, come ossidi di vanadio supportati su TiO_2 o catalizzatori a base di molibdati di Fe-(V, P, K).

Ossidazione nucleofila al gruppo C—O (deidrogenazione ossidativa di alcoli e ossidazione di aldeidi ad acidi). Sebbene questo tipo di reazione abbia analogie con il meccanismo descritto in precedenza, esistono vari tipi di substrati quali alcoli (metanolo) o aldeidi (acroleina o metacroleina) che interagiscono troppo fortemente con la superficie del catalizzatore quando vengono utilizzati catalizzatori che appartengono alla prima classe. Nella conversione del metanolo in formaldeide, il catalizzatore più utilizzato a livello industriale è il molibdato di ferro (contenente anche altri componenti in piccola quantità), mentre catalizzatori multicomponente, a base di ossidi di Mo-V o di eteropoliacidi di P-Mo-V, sono utilizzati per la conversione delle aldeidi nei corrispondenti acidi.

Inserzione elettrofila di un atomo di ossigeno. I catalizzatori per questa classe di reazione sono altamente specifici. Esempi sono i sistemi a base di Ag/α-Al_2O_3 per la sintesi di ossido di etilene da etilene (questo catalizzatore, per esempio, quando applicato alla sintesi dell'ossido di propilene da propilene non è selettivo) e Fe/ZSM-5 per l'idrossilazione del fenolo con N_2O come ossidante.

Ossidazione (o ammonossidazione) di alcani. In questo caso, lo stadio lento è l'attivazione iniziale selettiva dell'alcano, per esempio per estrazione concertata di un atomo di idrogeno da parte di un sito superficiale di Lewis (un metallo di transizione) e di un secondo atomo di

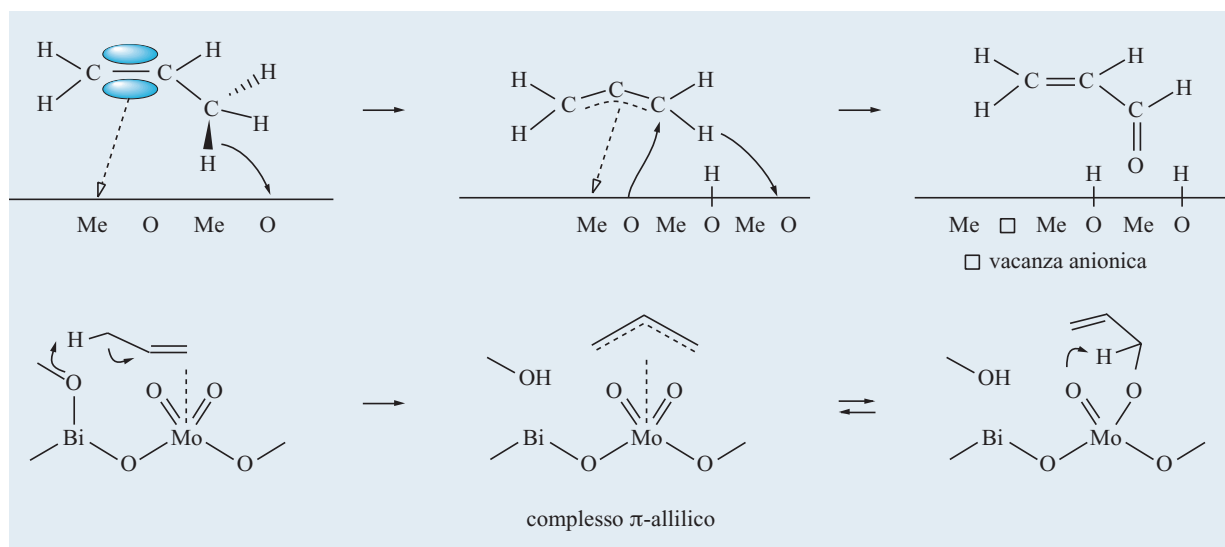



fig. 1. Schema generale di meccanismo di ossidazione allilica ed esempio nel caso dell'ossidazione del propilene su molibdato di bismuto per ottenere acroleina.

idrogeno da parte di un sito basico (atomi di ossigeno) per dare un alchene, che immediatamente viene convertito a prodotti ossigenati mediante meccanismi di ossidazione o ammonossidazione allilica. A causa della debole interazione del substrato con la superficie e del meccanismo di attivazione, sono necessari catalizzatori con proprietà differenti da quelle dei catalizzatori appartenenti alla prima classe di reazioni. Sono utilizzati, per esempio, catalizzatori a base di pirofosfato di vanadile per l'ossidazione del *n*-butano ad anidride maleica, o a base di vanadio antimoniati per l'ammonossidazione di propano. In quest'ultimo caso, l'ossido di antimonio è attivo nell'ammonossidazione di propilene, ma non è in grado di attivare la molecola di propano;

tab. 2. Differenti classi di processi di ossidazione selettiva in fase vapore (su catalizzatori solidi) e relative principali reazioni industriali (Arpentinier *et al.*, 2001; Centi *et al.*, 2002)

Tipo di reazione	Esempi
Ossidazione allilica	– propilene ad acroleina o acido acrilico – isobutene a metacroleina o acido metacrilico La sintesi degli acidi può essere effettuata in un unico stadio dall'alchene, ma commercialmente si preferisce utilizzare due stadi per le migliori selettività possibili
Deidrogenazione ossidativa	– buteni a butadiene e isopentene a isoprene – metanolo a formaldeide – acido isobutirrico ad acido metacrilico
Inserzione di tipo elettrofilo di un atomo di ossigeno	– epossidazione dell'etilene a ossido di etilene con O_2 – sintesi diretta di fenolo da benzene con N_2O
Acetossilazione	– sintesi dell'acetato di vinile da etilene e acido acetico
Ossiclorurazione	– sintesi dell'1,2-dicloroetano da etilene e HCl in presenza di O_2
Ammonossidazione	– propilene ad acrilonitrile – isobutene a metacrilonitrile – α-metilstirene ad atroponitrile
Sintesi di anidridi	– *n*-butano ad anidride maleica – *o*-xilene ad anidride ftalica

l'addizione di V conferisce al sistema la capacità di ossidare l'alcano.

Meccanismo di ossidazione tipo Wacker. L'acetato di vinile è prodotto per acetossilazione dell'etilene con acido acetico in presenza di ossigeno, con catalizzatori a base di Pd/Au supportati. Il Pd supportato su V_2O_5/Al_2O_3 o V_2O_5/TiO_2 è selettivo nella sintesi in fase vapore di acetaldeide da etilene o di metiletilchetone da 1-butene, con un meccanismo di reazione analogo.

Ossiclorurazione. 1,2-dicloroetano è prodotto commercialmente da etilene, HCl e O_2 su catalizzatori a base di cloruro di rame supportato. Il meccanismo consiste in un'addizione diretta di atomi di cloro da parte del catalizzatore sull'olefina, piuttosto che in un'ossidazione di HCl a cloro molecolare, seguita da clorurazione del doppio legame.

Addizione di ossigeno al nucleo aromatico, con apertura dell'anello. L'attacco elettrofilo di ossigeno a substrati idrocarburici porta tipicamente alla formazione di ossidi di carbonio, ma nel caso dell'ossidazione del benzene si ottiene invece ossidazione selettiva ad anidride maleica. Questo processo, che utilizza catalizzatori a base di ossidi misti di vanadio e molibdeno, è stato in parte soppiantato dalla sintesi mediante ossidazione di *n*-butano. Catalizzatori analoghi sono utilizzati nell'ossidazione selettiva di composti poliaromatici.

Meccanismi di ossidazione non classici. L'etilbenzene può essere deidrogenato ossidativamente con alta selettività a stirene su vari catalizzatori quali ossidi e fosfati, ma la fase attiva è costituita dalla formazione di un sottile superficiale di carbone contenente siti attivi nella reazione. Recentemente anche alcuni tipi di carbone e nanotubi di carbonio hanno mostrato elevate selettività nella deidrogenazione ossidativa dell'etilbenzene a stirene. Un altro esempio è l'ammossimazione del cicloesanone (a cicloesanonossima) su silice amorfa.

Caratteristiche dei processi di ossidazione in fase vapore

Aspetti generali

Sebbene nell'industria petrolchimica siano utilizzati processi di ossidazione selettiva sia in fase vapore sia in fase liquida, quelli in fase vapore sono i più diffusi. Si impiega tipicamente ossigeno (o aria) come agente ossidante, sebbene le specie coinvolte nella reazione di ossidazione selettiva non siano solitamente costituite da ossigeno adsorbito sul catalizzatore, quanto piuttosto dall'ossigeno strutturale del catalizzatore (tipicamente ossidi misti, v. ancora tab. 1). Lo ione ossigeno O^{2-} rimuove gli atomi di idrogeno dall'idrocarburo con conseguente formazione di acqua oppure, inserito sulla molecola di reagente, dà luogo alla formazione di composti ossigenati (v. ancora fig. 1). L'ossigeno gassoso interviene invece nel meccanismo di riossidazione del catalizzatore ridotto, noto come meccanismo di Mars-van Krevelen (**fig. 2**).

L'ossidazione del catalizzatore da parte di O_2 avviene attraverso la formazione di specie di ossigeno intermedie quali O_2^- e O^-, che hanno caratteristiche di elettrofilicità e tendono a dare addizione a molecole insature, con rottura dei doppi legami e formazione finale di ossidi di carbonio; al contrario, l'ossigeno strutturale del catalizzatore (O^{2-}) ha caratteristiche nucleofile (**fig. 3**).

Pertanto, per essere selettivo un catalizzatore deve non solo possedere i siti di attivazione dell'idrocarburo e di inserzione selettiva dell'ossigeno sul substrato, ma deve anche essere velocemente riossidabile, in modo da evitare che le specie non selettive di ossigeno chemiadsorbito

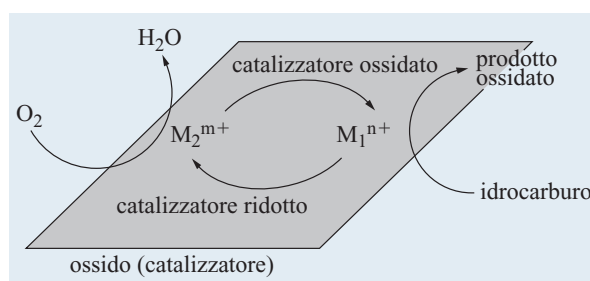



fig. 2. Meccanismo di Mars-van Krevelen di ossidazione selettiva di idrocarburi su catalizzatori a base di ossidi.

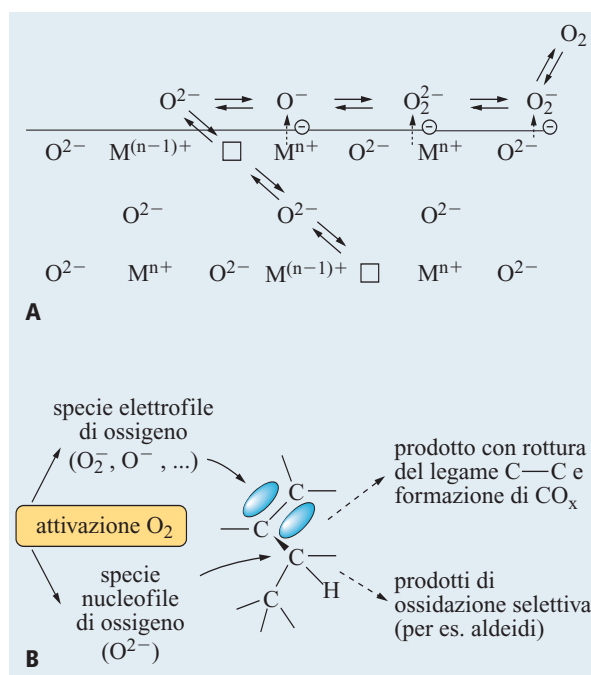



fig. 3. A, meccanismo schematico di incorporazione di ossigeno in catalizzatori a base di ossidi; B, schema del differente tipo di attacco sull'idrocarburo da parte di specie nucleofile ed elettrofile di ossigeno (Centi *et al.*, 2002).

abbiano tempi di vita sufficientemente lunghi da dare luogo a reazioni di combustione. Questo meccanismo è generalmente accettato per l'ossidazione di alcheni su ossidi misti, ma esistono dubbi sulla sua validità nel caso dell'ossidazione di substrati diversi, quali alcani.

Una caratteristica generale dei processi di ossidazione selettiva di idrocarburi è rappresentata dalla complessità delle reazioni coinvolte. Per esempio, l'ossidazione del *n*-butano ad anidride maleica è una reazione che coinvolge 14 elettroni, la rimozione di 8 atomi di idrogeno e l'inserzione di 3 atomi di ossigeno nel substrato, con il coinvolgimento di altri 4 atomi di ossigeno del catalizzatore per formare 4 molecole d'acqua. Nonostante la complessità della trasformazione, la reazione avviene senza formazione di prodotti con grado di ossidazione intermedio; si ottengono selettività comprese tra il 70 e l'85%, in funzione delle condizioni di reazione. Il catalizzatore, costituito da un ossido misto di V e P con composizione $(VO)_2P_2O_7$, possiede quindi caratteristiche tali da evitare sia il desorbimento degli intermedi di reazione, sia la trasformazione non selettiva di questi in ossidi di carbonio.

Infine, un'ulteriore caratteristica dei catalizzatori di ossidazione selettiva è la multifunzionalità, necessaria per la trasformazione dell'idrocarburo nel prodotto finale; infatti, per realizzare il complesso meccanismo sopra indicato, è necessario che il catalizzatore sia in grado di attuare diversi tipi di trasformazioni sul substrato (Arpentinier *et al.*, 2001). Inoltre, è necessario che i diversi stadi coinvolti nella trasformazione abbiano velocità tra loro confrontabili. Velocità relative diverse potrebbero portare al desorbimento dei prodotti intermedi o all'aumento della velocità di reazioni parallele, con diminuzione della selettività al prodotto desiderato. Questo viene ben esemplificato dall'ossidazione selettiva di *n*-butano (**fig. 4**).

fig. 4. Schema del meccanismo di reazione nell'ossidazione selettiva di *n*-butano ad anidride maleica su catalizzatori a base di $(VO)_2P_2O_7$, con indicazione del carattere multifunzionale del catalizzatore.

Progettazione accoppiata del catalizzatore e del reattore

L'ottimizzazione di resa, produttività e selettività nelle reazioni di ossidazione selettiva richiede non solo una conoscenza dettagliata della natura del catalizzatore e del meccanismo di interazione di reagenti e prodotti con il catalizzatore stesso, ma anche l'ottimizzazione del reattore utilizzato. Recentemente nuove soluzione reattoristiche (che prevedono, per esempio, la separazione dei due stadi di interazione del catalizzatore con idrocarburo e con ossigeno) hanno portato allo sviluppo di nuove classi di catalizzatori; i due aspetti (sviluppo del catalizzatore e ingegneria del reattore) sono quindi strettamente correlati.

I reattori industriali utilizzati nell'industria petrolchimica per reazioni fortemente esotermiche, quali quelle di ossidazione selettiva, sono tipicamente a letto fisso multitubolare o a letto fluido. Tuttavia, vi è un interesse crescente verso lo sviluppo di nuove soluzioni reattoristiche, quale per esempio il reattore a letto fluido circolante, recentemente applicato dalla DuPont per la sintesi di anidride maleica da *n*-butano. Il 'disaccoppiamento' delle due reazioni redox, di ossidazione dell'idrocarburo da parte del catalizzatore e di riossidazione di quest'ultimo da parte dell'ossigeno (v. ancora fig. 2), permette un aumento della selettività ad anidride maleica rispetto alla reazione condotta in presenza contemporanea di idrocarburo e di ossigeno. Ulteriori vantaggi di questo tipo di reattore sono l'isotermicità e la diminuzione dei rischi di esplosione. Tuttavia, il limite è costituito dalla bassa produttività; è necessario infatti far circolare tra i due reattori, ciascuno adibito a uno dei due stadi della reazione, elevate quantità del catalizzatore, pari a circa 1 kg per g di anidride maleica prodotta.

Un altro esempio di nuova configurazione reattoristica, adottata per processi petrolchimici, è costituito dai reattori di tipo monolitico; essi uniscono i vantaggi della possibilità di conduzione autotermica della reazione e di una ridotta perdita di carico. Le nuove generazioni di processi per ossidazione di metanolo a formaldeide utilizzano uno stadio finale adiabatico (post-reattore), con il catalizzatore strutturato in forma di monolito.

Risultati molto interessanti sono stati ottenuti con reattori a bassissimo tempo di contatto (dell'ordine dei millisecondi, rispetto a tempi di secondi nei reattori convenzionali), ove anche la configurazione del catalizzatore è di tipo non convenzionale (per esempio, in forma di reti). Date le alte velocità spaziali utilizzate (cioè gli elevati rapporti tra la portata dei reagenti e la quantità dei catalizzatori) e il tipo di meccanismo coinvolto, è

possibile evitare le ossidazioni successive e ottenere quindi elevate selettività nei prodotti intermedi (per esempio, nella deidrogenazione ossidativa di alcani ad alcheni).

Infine, occorre ricordare gli sviluppi nel settore dei reattori a membrana catalitica, ove è possibile la rimozione continua di uno dei prodotti o l'addizione differenziata lungo il letto catalitico di uno dei reagenti (per esempio, ossigeno). Ciò permette di mantenere un rapporto ottimale idrocarburo/O_2 lungo tutto il profilo, di limitare la formazione di punti caldi e di controllare lo stato di ossidazione del catalizzatore. Tuttavia, uno dei limiti attuali è la bassa produttività, oltre al costo elevato delle membrane stesse.

Anche i reattori convenzionali a letto fisso possono essere migliorati con una maggiore integrazione tra la progettazione del catalizzatore e quella del reattore. Nel processo di sintesi dell'anidride ftalica da *o*-xilene vengono usati letti catalitici differenziati, contenenti cioè diversi strati di catalizzatore con composizione differente tra loro, in modo da ottimizzare il profilo assiale di attività e selettività del catalizzatore stesso.

Una nuova tecnica reattoristica in fase di sviluppo è costituita dai sistemi con inversione periodica del flusso; ciò permette di rendere più uniforme il profilo di attività e temperatura nel reattore, pur se persistono alcuni importanti problemi, costituiti dalla difficoltà di gestione delle operazioni non stazionarie e dalla loro potenziale pericolosità. Anche in questo caso, la progettazione del catalizzatore è differente da quella per operazioni in condizioni stazionarie.

Utilizzo di aria o di ossigeno puro come agenti ossidanti

L'aria è attualmente il reagente più utilizzato nei processi di ossidazione in fase vapore, ma è crescente l'interesse per l'utilizzo di O_2 puro, al fine di aumentare la produttività e ridurre le emissioni inquinanti e i consumi energetici. Nella **tab. 3** è illustrato un esempio delle emissioni nel processo di ossiclorurazione dell'etilene, nei casi di utilizzo di aria o di ossigeno come reagente ossidante. Si può notare la significativa diminuzione dell'impatto ambientale nel secondo tipo di processo.

I seguenti processi in fase vapore utilizzano O_2 puro, oppure aria arricchita con ossigeno, in alternativa all'aria: *a*) ossidazione parziale (a gas di sintesi) di frazioni pesanti ottenute dalla distillazione del petrolio; *b*) ossidazione del metanolo a formaldeide (aria o aria arricchita); *c*) ossidazione dell'etilene a ossido di etilene (aria od ossigeno, quest'ultimo in particolare per i nuovi impianti); *d*) ossiclorurazione dell'etilene a 1,2-dicloroetano (aria oppure ossigeno, quest'ultimo in particolare per i nuovi impianti); *e*) acetossilazione dell'etilene a vinilacetato (ossigeno); *f*) ossidazione del *n*-butano ad acido acetico (aria od ossigeno); *g*) ossidazione dell'etilene ad acetaldeide (aria od ossigeno); *h*) ossidazione dell'acetaldeide ad anidride acetica (aria od ossigeno); *i*) ammonossidazione del propilene ad acrilonitrile (aria arricchita con ossigeno).

Catalizzatori di ossidazione selettiva di idrocarburi

Caratteristiche dei catalizzatori di ossidazione

I catalizzatori di ossidazione appartengono alla classe più ampia dei materiali aventi caratteristiche di tipo redox, od ossidoriduttive; a tale classe appartengono anche i sistemi che catalizzano reazioni di idrogenazione, deidrogenazione, alogenazione e dealogenazione. Nella tab. 1 sono elencati i più importanti catalizzatori di ossidazione di idrocarburi nel campo della petrolchimica per processi realizzati in fase gas. In aggiunta a questi, è utile menzionare i catalizzatori per ossidazione di composti inorganici, quali quelli per

tab. 3. Composizione delle emissioni nel processo di ossiclorurazione dell'etilene nei casi di utilizzo di aria od ossigeno (Arpentinier *et al.*, 2001). DCE: 1,2-dicloroetano; VCM: cloruro di vinile monomero

Componente	Processo utilizzante aria	Processo utilizzante O_2
	Contenuto (vol%); flusso (m^3/h)	
O_2+Ar	4-8; 400-2.400	0,1-2,5; $<$25
Etilene	0,1-0,8; 10-24	2-5; $<$50
CO_x (CO_2/CO=3-4/1)	1-3; $>$100-900	15-30; $<$300
DCE e composti clorurati	0,02-0,2; 2-60	0,5-1; $<$10
N_2	resto	resto
Spurgo (m^3/h)*	10.000-30.000	$<$1.000

*Approssimativamente 300-900 m^3 per t di VCM prodotto

ossidazione di SO_2 a SO_3 (a base di ossido di vanadio supportato), di ammoniaca a NO (a base di Pt/Rh) e di cloruro di idrogeno a cloro molecolare (a base di cloruro di rame supportato).

Nel seguito sono elencate le caratteristiche principali dei catalizzatori di ossidazione per reazioni in fase gassosa.

Presenza di un metallo di transizione come componente attivo principale (V, Mo, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh, Ag). In questi casi, è spesso presente anche un secondo elemento, che può essere di transizione oppure di post-transizione (per esempio, P, Sb o Bi), il quale contribuisce a determinare le caratteristiche di reattività del catalizzatore. Questo effetto si può esplicare attraverso la formazione di un 'ossido misto' (ovvero un composto specifico, quale per esempio $Bi_2Mo_2O_9$, eventualmente solo sulla superficie di un altro ossido, di una soluzione solida oppure di un ossido drogato dall'altro elemento), con caratteristiche di reattività differenti da quelle dei singoli elementi, se presenti in fasi distinte. In taluni casi, l'elemento è inizialmente presente nella forma metallica, ma in ambiente di reazione può generare il corrispondente ossido (oppure cloruro od ossicloruro).

Presenza di piccole quantità di elementi 'promotori' (o 'droganti'). Questi elementi hanno lo scopo di ottimizzare le prestazioni degli elementi attivi principali. I promotori possono essere di varia natura e giocare quindi ruoli diversi nella trasformazione dei reagenti. Gli elementi attivi e gli elementi promotori, costituiscono la fase attiva, cioè la fase direttamente coinvolta nella trasformazione dei reagenti a prodotti.

Presenza di un supporto (solitamente silice, allumina o titania). Tale supporto nella formulazione del catalizzatore può avere diversi compiti. Un primo compito è quello di disperdere gli elementi attivi, conferendo alla fase attiva un'area superficiale più elevata rispetto a quella che avrebbe in assenza del supporto. È pertanto chiaro che il supporto deve avere caratteristiche dell'area superficiale idonee per la reazione di interesse. Nelle ossidazioni selettive, ove la selettività nella formazione del prodotto di ossidazione parziale dipende significativamente dalle reazioni consecutive a prodotti non desiderati (per esempio ossidi di carbonio, che sono termodinamicamente favoriti), è necessario un supporto con area superficiale non eccessivamente elevata. In questo modo si limita la velocità delle reazioni indesiderate secondarie, che dipendono anche dal tempo necessario al prodotto per retrodiffondere dal centro attivo alla fase gassosa. Un ulteriore compito del supporto è quello di conferire resistenza alla fase attiva nei confronti di fenomeni abrasivi o di sgretolamento, soprattutto per quelle applicazioni che implicano particolari sollecitazioni meccaniche sul catalizzatore (per esempio, in reattori a letto fluidizzato), oltre a evitare fenomeni di spolveramento durante il carico del catalizzatore in reattori a letti fissi impaccati. Infine, in taluni casi il supporto serve per alterare le caratteristiche di reattività chimica intrinseca della fase attiva, tramite effetti di interazione tra questa e il supporto stesso. Questo avviene quando il supporto presenta dei gruppi funzionali alla sua superficie, in grado di dare luogo a legami chimici con gli elementi della fase attiva, oppure si verifica in conseguenza di particolari similitudini cristallografiche tra la superficie e il supporto. Questi effetti di interazione possono risultare positivi per la reattività del catalizzatore stesso, alterandone le caratteristiche di ossidoriducibilità o diminuendone la volatilità; vengono così rallentati i fenomeni indesiderati di perdita dei componenti della fase attiva per sublimazione.

La combinazione opportuna tra tipo e quantità di fase attiva (inclusi i promotori) e tipo di supporto è funzione delle caratteristiche della reazione e del tipo di reattori utilizzati. In particolare, sono di seguito citati i fattori che maggiormente condizionano la formulazione e la morfologia del catalizzatore nelle reazioni di ossidazione.

Tipo di trasformazione chimica coinvolta e meccanismo attraverso cui si esplica. Più complessa è la trasformazione, più articolata diventa la composizione del catalizzatore, in termini di numero di elementi che costituiscono la fase attiva, o di complessità strutturale (formazione di fasi cristalline aventi caratteristiche di multifunzionalità). Per esempio, catalizzatori per ossidazione o ammonossidazione allilica contengono sempre Mo come elemento principale per la fase attiva, mentre catalizzatori per la sintesi di anidridi o di acidi contengono quasi sempre V.

Ottimizzazione delle caratteristiche redox o delle proprietà acide o basiche del catalizzatore. I promotori (o droganti) possono giocare un ruolo fondamentale nel controllo di queste proprietà. Promotori con caratteristiche basiche (ossidi di metalli alcalini o alcalino-terrosi) possono diminuire l'acidità superficiale della fase attiva, con conseguente miglioramento della selettività tramite la soppressione delle reazioni acido-catalizzate (cracking, formazione di oligomeri di composti insaturi). Promotori con caratteristiche di tipo acido possono diminuire l'interazione tra la fase attiva e intermedi di reazione con caratteristiche di tipo acido, favorendone il desorbimento in fase gassosa e limitando il contributo delle reazioni consecutive indesiderate. Altri promotori possono ottimizzare le proprietà ossidoriduttive della fase attiva, tramite una modificazione delle proprietà elettroniche collettive del solido.

Schema della reazione. La presenza di reazioni consecutive (tipicamente, reazioni di combustione del prodotto desiderato, oppure reazioni che portano dal reagente al prodotto desiderato attraverso la formazione di prodotti intermedi con stato di ossidazione via via crescente) implica l'utilizzazione di un catalizzatore con caratteristiche tali da limitare (o, al contrario, favorire)

il contributo di tali reazioni. Questo può essere realizzato non solo mediante un controllo dell'attività intrinseca del catalizzatore, ma anche attraverso una modulazione della porosità della fase attiva (e quindi del supporto, se presente). Un valore elevato di area superficiale e di porosità implica tempi di residenza intraparticellari effettivi ben superiori a quelli calcolabili dalla portata di alimentazione al reattore, e quindi un contributo importante delle reazioni consecutive a parità di conversione del reagente. Ciò può influenzare considerevolmente la selettività al prodotto desiderato.

Tenore termico della reazione. Reazioni fortemente esotermiche implicano la necessità di reattori catalitici a letto fluidizzato, più efficienti nella rimozione del calore rispetto ai reattori multitubolari, e quindi di catalizzatori atti a operare in condizioni di forti sollecitazioni meccaniche. In questi casi vengono utilizzati supporti fluidizzabili, caratterizzati cioè da particelle aventi diametro medio compreso tra 50 e 150 μm, resistenza all'abrasione e densità opportuna. Per tenori termici medio-bassi, possono essere utilizzati reattori tubolari o a fascio tubiero (multitubolari). In questo caso i catalizzatori hanno morfologia caratteristica per queste applicazioni e vengono realizzati in forma di estrusi (o pellet). Quando possibile, vengono utilizzati supporti a elevata conducibilità termica, quale SiC, per favorire la dissipazione del calore di reazione.

Velocità spaziale nel reattore. Elevate velocità spaziali in letti catalitici impaccati possono portare a elevate perdite di carico, e quindi alla necessità di onerose compressioni della corrente a monte del reattore. È possibile minimizzare la perdita di carico aumentando il grado di vuoto del letto catalitico, mediante l'utilizzazione di particolari conformazioni delle particelle del catalizzatore. Questo aspetto può risultare determinante nel condizionare le prestazioni del processo, come nella deidrogenazione ossidativa di metanolo a formaldeide. In questo caso, l'utilizzazione di pellet cilindrici con foro assiale permette di diminuire le perdite di carico e quindi di aumentare, a parità di portata di alimentazione, la velocità lineare nel reattore. Questo implica tempi di contatto minori, miglior controllo della temperatura di reazione e minori effetti di disattivazione del catalizzatore.

Meccanismi della catalisi di ossidazione in fase gassosa

I principali meccanismi dell'ossidazione catalitica sono elencati nella tab. 2. Il meccanismo di tipo redox è quello coinvolto nella maggior parte delle reazioni di ossidazione. Esso si esplica attraverso una serie di stadi successivi, che includono: l'adsorbimento del reagente (il substrato da ossidare) sul centro attivo; il trasferimento di elettroni dal reagente al centro attivo e il contemporaneo trasferimento di ioni ossigeno da questo al reagente (l'ossigeno viene incorporato nel substrato, o in alternativa rientra nella formazione del coprodotto acqua); infine il desorbimento del prodotto. La medesima successione di stadi coinvolge la molecola di ossigeno per lo stadio di riossidazione del catalizzatore: coordinazione al centro metallico; trasferimento di elettroni (fino a 4 per ogni molecola di ossigeno); dissociazione della molecola in due specie atomiche in forma ionica; infine incorporazione dell'ossigeno nella sua forma ionica all'interno della fase attiva.

Potranno essere coinvolti uno o più centri attivi per ogni molecola di reagente, in funzione dei seguenti fattori: *a*) numero complessivo di elettroni trasferiti e quindi di ioni ossigeno coinvolti nel processo ossidoriduttivo; *b*) proprietà di conducibilità ionica ed elettronica del solido, e quindi della fase attiva superficiale, nelle condizioni di reazione; *c*) grado di copertura della fase attiva da parte di molecole adsorbite (reagenti e prodotti); *d*) mobilità superficiale degli intermedi di reazione; *e*) numero di centri attivi prossimi a quello in corrispondenza del quale è avvenuta l'attivazione dell'idrocarburo.

Sulla base del modello redox, la selettività del processo, cioè il rapporto tra la quantità di prodotto formato e la quantità totale di reagente trasformato, può essere ricondotta a due differenti situazioni. Innanzitutto la selettività dipende dalla natura degli ioni ossigeno presenti come specie adsorbite sulla fase attiva e dall'interazione tra queste e il reagente o gli intermedi di reazione. Come detto precedentemente, la specie O^{2-}, incorporata nel reticolo dell'ossido, è considerata la specie selettiva, mentre le specie O_2^- e O^- hanno caratteristiche elettrofile e sono considerate specie non selettive. Poiché la formazione della prima specie avviene attraverso la formazione intermedia di quelle elettrofile, è chiaro che la velocità di trasformazione di ciascuna di esse e la loro reattività nei confronti degli intermedi di reazione ottenuti per attivazione del substrato determinano la selettività del processo (Bielanski e Haber, 1991).

La selettività del processo di ossidazione è inoltre riconducibile alla concentrazione di specie O^{2-} incorporate nel reticolo dell'ossido metallico, e quindi in definitiva allo stato di ossidazione medio del catalizzatore (Grasselli, 2002). Un catalizzatore fortemente ossidato possiede un'elevata densità di centri attivi in grado di ricevere elettroni dal substrato e di cedere ioni O^{2-}, e quindi è in grado di trasformare quel substrato in molecole con elevato stato di ossidazione (per esempio, in prodotti di combustione). Al contrario, un catalizzatore costituito da un ossido parzialmente ridotto possiede una capacità ossidante discreta, e quindi è potenzialmente più selettivo nei confronti dei prodotti di ossidazione parziale. Secondo il modello redox, lo stato di ossidazione di un ossido metallico in condizioni stazionarie è funzione delle condizioni di reazione; ciò implica che la selettività è a sua volta funzione di parametri operativi, quali la composizione dell'alimentazione (cioè il

rapporto tra il substrato da ossidare e l'agente ossidante) o la temperatura di reazione.

Entrambi i modelli hanno avuto riscontri sperimentali per diverse reazioni di ossidazione, e rimangono ancora oggi validi per spiegare le selettività dei processi di ossidazione in cui sono coinvolte reazioni con meccanismo di tipo redox.

Principali processi industriali e casi rilevanti

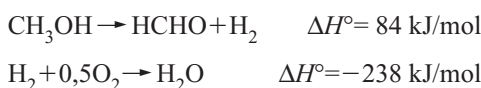
Deidrogenazione ossidativa del metanolo a formaldeide

Tra i primi venti composti chimici prodotti su scala mondiale, la formaldeide (HCHO) è utilizzata nella sintesi di varie resine (urea-formaldeide, fenolo-formaldeide, poliacetali) che trovano applicazione nei settori delle costruzioni, automobilistico, dell'industria tessile e della carta. Il metanolo può essere convertito in formaldeide sia per deidrogenazione ossidativa diretta:

$$CH_3OH + 0{,}5O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \qquad \Delta H° = -155 \text{ kJ/mol}$$

sia per deidrogenazione accoppiata a ossidazione dell'H_2 prodotto:

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2 \qquad \Delta H° = 84 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H° = -238 \text{ kJ/mol}$$

I due processi differiscono per condizioni operative e tipo di catalizzatori. Nel primo processo si utilizzano basse concentrazioni di metanolo in alimentazione, per evitare la formazione di miscele esplosive e per controllare la temperatura di reazione. I catalizzatori commerciali sono a base di molibdato di ferro, ma contengono anche un eccesso di molibdeno ($Fe_2(MoO_4)_3 + MoO_3$), in quanto la presenza di ossido di molibdeno è condizione necessaria per un'elevata selettività. Si utilizza tipicamente un rapporto Mo/Fe compreso nell'intervallo 1,5-3,0; talvolta, vengono addizionati ossidi di Co e Cr come promotori. L'eccesso di molibdeno è necessario anche perché la sublimazione dell'ossido (soprattutto nei punti di maggiore surriscaldamento) causa il progressivo impoverimento di Mo nel catalizzatore e la condensazione di MoO_3 nella parte più fredda del reattore. Ciò provoca non solo la disattivazione del catalizzatore, ma anche un progressivo aumento della perdita di carico.

Le temperature di reazione sono tipicamente comprese nell'intervallo 310-340 °C, con conversioni superiori al 98% e selettività pari a 92-95%. Si utilizzano generalmente reattori multitubolari a letto fisso. Un recente sviluppo è rappresentato dall'introduzione di uno stadio finale (postreattore) adiabatico.

Nella deidrogenazione accoppiata a combustione parziale dell'H_2 (il processo globale risulta parzialmente esotermico) si alimenta una corrente sottostechiometrica in ossigeno, per operare nella regione superiore ai limiti di infiammabilità. A causa dei limiti termodinamici della deidrogenazione, occorre operare a temperature di reazione superiori rispetto a quelle della deidrogenazione ossidativa. Si utilizzano catalizzatori a base di Ag supportato su allumina con bassa area superficiale, tipicamente nella forma di sfere con diametro di 1-5 mm. Se si opera a temperature superiori a 600 °C (in particolare 680-720 °C), si può ottenere una conversione quasi completa del metanolo, mentre a temperature inferiori (500-550 °C) le conversioni sono minori (65-75%) e occorre effettuare il riciclo del metanolo che non ha reagito. Inoltre, è necessario utilizzare tempi di contatto brevi per evitare la decomposizione della formaldeide.

Si ottengono selettività a formaldeide pari al 98-99%, con formazione dei seguenti sottoprodotti: dimetiletere ($(CH_3)_2O$), la cui formazione è dovuta alla presenza di siti acidi nel catalizzatore; metilformiato ($HCOOCH_3$), ottenuto per disproporzionamento della formaldeide su siti basici; ossidi di carbonio, derivanti da reazioni sia parallele sia consecutive. Per limitare queste ultime è necessario un rapido raffreddamento dei prodotti di reazione all'uscita dal letto catalitico. Selettività elevate si conseguono tramite l'ottimizzazione delle proprietà acido-base del catalizzatore, la limitazione dell'ossidazione della formaldeide ad acido formico (prodotto che decompone facilmente) e il controllo delle proprietà redox del catalizzatore.

La **fig. 5** illustra il meccanismo di reazione nel caso dell'ossidazione diretta del metanolo su catalizzatori a base di ossidi. La specie metossi è la prima specie chemiadsorbita che si forma per contatto del metanolo con il catalizzatore; la sua successiva trasformazione dipende sia dalle condizioni di reazione sia dalle proprietà del catalizzatore. Se la concentrazione del metanolo è alta e la velocità di ossidazione consecutiva della specie metossi è bassa, avviene la reazione di condensazione che porta a dimetiletere (tipica degli ossidi acidi contenenti cationi non riducibili, quale allumina). L'ossidazione della specie metossi (estrazione di un atomo di H e trasferimento di un elettrone) porta a formaldeide coordinata, che è in equilibrio con la specie diossimetilene. La reazione richiede un attacco nucleofilo da parte dell'ossigeno strutturale del catalizzatore. Se il legame Me—O ha un carattere covalente, l'equilibrio tra il diossimetilene e la formaldeide coordinata è spostato verso quest'ultima specie, a sua volta in equilibrio con la formaldeide in fase gas. Su ossidi ionici invece la formazione della specie diossimetilene è favorita. Quest'ultima dà luogo alle specie metossi e formiato per disproporzionamento di Cannizzaro; il formiato si può formare anche per deidrogenazione ossidativa diretta del diossimetilene. Per reazione con metanolo, il diossimetilene forma il dimetossimetano, che può desorbire in fase gas. La specie formiato può anche reagire con il metanolo per

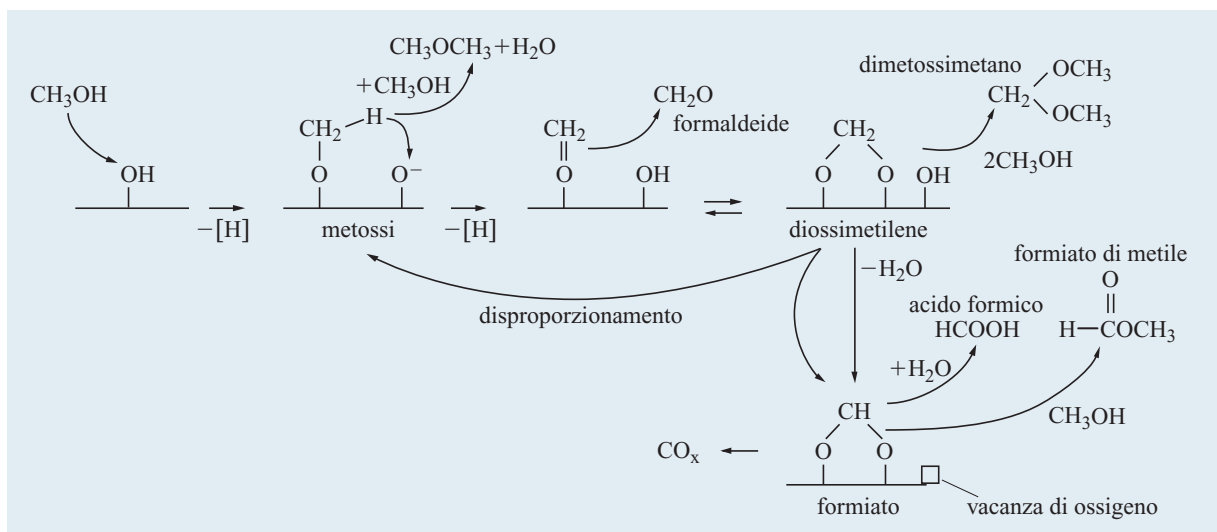



fig. 5. Meccanismo di reazione nell'ossidazione del metanolo su catalizzatori a base di ossidi (Centi *et al.*, 2002).

dare metilformiato; la formazione di questo prodotto richiede che la velocità di desorbimento della formaldeide sia bassa e che la velocità di ossidazione/disproporzionamento sia relativamente elevata. Entrambi questi percorsi di reazione contribuiscono alla formazione della specie formiato. Le velocità relative dipendono dal grado di ricoprimento superficiale della specie diossimetilene e dalle condizioni di reazione. Tuttavia, la specie formiato può anche essere convertita e quindi la formazione selettiva del metilformiato richiede che la velocità di conversione della specie formiato sia bassa e la concentrazione di metanolo sia relativamente elevata.

Lo schema semplificato dei processi commerciali di conversione del metanolo a formaldeide che utilizzano come catalizzatori ferro molibdato e Ag supportato è riportato nella **fig. 6**.

La deidrogenazione ossidativa del metanolo su catalizzatori a base di ferro molibdato è effettuata in un reattore multitubolare raffreddato (v. ancora fig. 6 A). A causa della progressiva disattivazione del catalizzatore (il tempo di vita è pari a 1-2 anni), occorre aumentare a mano a mano la temperatura del reattore per mantenere costante la produttività. La resa in formaldeide è pari al 95-96%. I processi più vecchi operano alimentando il 6% di metanolo in aria (concentrazione minore del limite inferiore di infiammabilità), ma in questo caso le produttività sono basse, la purezza della formaldeide è scarsa a causa della formazione di acido formico, il tempo di vita del catalizzatore è limitato e occorre operare con grandi volumi di gas inerte. Per questa ragione, circa la metà degli impianti è stata convertita ad alimentazione con difetto di ossigeno ($<$10%), e concentrazioni di metanolo più elevate (8,2%). A causa dell'elevata quantità di calore generato, occorre diluire il catalizzatore e rendere più efficiente il sistema di raffreddamento del reattore. In alcuni impianti si utilizza anche vapor d'acqua come diluente.

I gas in uscita dal reattore, dopo il recupero del calore, sono inviati a una colonna di absorbimento, ove si utilizza acqua come solvente. La soluzione di formaldeide, dal fondo della colonna di absorbimento, ha una concentrazione del 50-60%; viene poi inviata a una colonna di scambio ionico per rimuovere l'acido formico. I gas dalla testa della colonna vengono invece riciclati; la corrente di spurgo mantiene costante la composizione nel reattore.

Il processo che utilizza Ag supportato come catalizzatore (v. ancora fig. 6 B) ha il vantaggio, rispetto a quello di ossidazione diretta, di produrre una corrente di spurgo che può essere direttamente inviata all'incenerimento, in quanto contiene H_2, metanolo e formaldeide, più piccole quantità di N_2 e CO_2. La combustione di questa corrente produce la maggior parte del vapore utilizzato nel processo. Lo schema del processo è analogo a quello discusso in precedenza, ma è richiesta un'alimentazione più pura di metanolo (devono essere assenti carbonili di ferro e composti di zolfo che avvelenerebbero il catalizzatore), è necessario uno scambiatore di calore per scaldare il metanolo, il reattore deve operare con tempi di contatto molto bassi e avere un sistema di raffreddamento rapido (tempi di raffreddamento del flusso in uscita al letto catalitico inferiori a 0,02 s), al fine di evitare reazioni consecutive sulla formaldeide, e infine occorre utilizzare due colonne di assorbimento in serie.

Epossidazione dell'etilene a ossido di etilene

L'ossido di etilene è un prodotto intermedio sintetizzato su larga scala, essendo utilizzato nella produzione

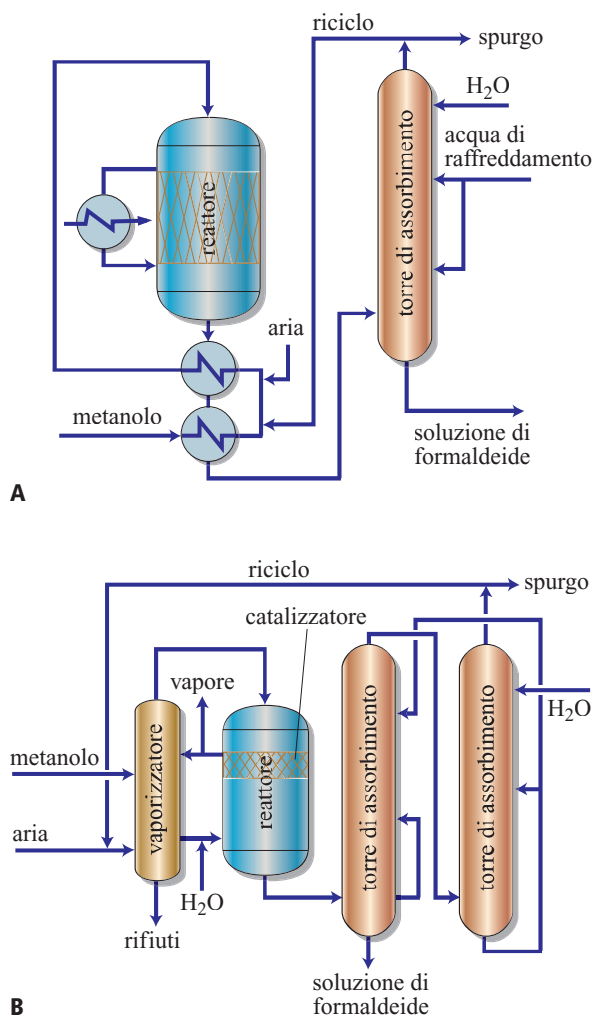
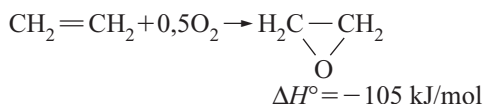



fig. 6. Schema semplificato del processo di sintesi della formaldeide da metanolo: A, deidrogenazione ossidativa diretta con catalizzatori a base di ferro molibdato; B, processo utilizzante catalizzatori a base di Ag supportato (Arpentinier *et al.*, 2001).

del glicole etilenico e di poliglicoli, di etanolammine e detergenti non ionici, e di esteri del glicole etilenico. Esistono due tecnologie: il processo via cloridrina, oggi non più utilizzato, e l'ossidazione diretta dell'etilene con ossigeno su catalizzatori a base di Ag supportato

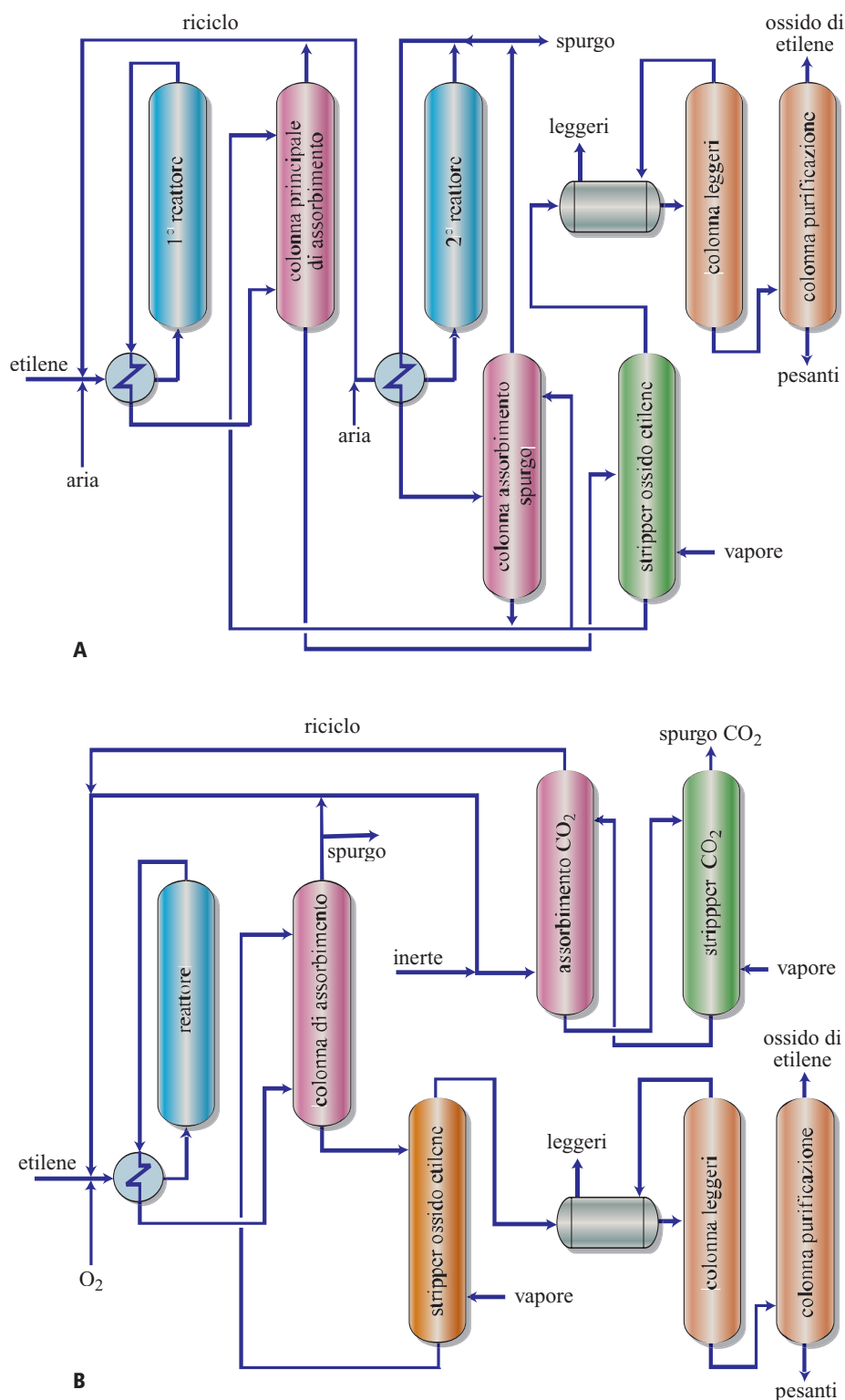
$$CH_2{=}CH_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow H_2C{-}CH_2 \text{ (O a ponte)}$$

$$\Delta H° = -105 \text{ kJ/mol}$$

Come promotori si utilizzano CsCl e $BaCl_2$ (la concentrazione di questi droganti è di 0-10 ppm), in quanto sia i metalli alcalini sia gli ioni cloruro promuovono la selettività.

Oltre a CO_2, i sottoprodotti sono acetaldeide e formaldeide, ma in concentrazioni non superiori allo 0,1%. Sebbene ancora vi siano opinioni contrastanti, numerosi dati indicano che la specie attiva del catalizzatore è costituita da Ag=O, con caratteristiche elettrofile, mentre atomi di ossigeno a ponte tra due atomi di argento (AgOAg) hanno un carattere nucleofilo e non sono selettivi, al contrario di quanto avviene nel caso dell'ossidazione selettiva su ossidi (v. ancora fig. 3 B). Nel passato si riteneva che le specie selettive nell'epossidazione fossero costituite da AgO_2, che dopo inserzione dell'ossigeno sull'etilene lasciava sulla superficie O atomico adsorbito e AgO, a sua volta responsabile dell'ossidazione non selettiva di etilene a CO_2 e H_2O. Sulla base di questo modello, era stata ipotizzata una selettività massima pari a 85,7%, mentre i processi commerciali attuali operano con selettività (a bassa conversione) superiori, comprese nell'intervallo 88-94%.

Lo schema di reazione è di tipo 'triangolare', con due reazioni parallele di trasformazione dell'etilene in ossido di etilene e in CO_2, e una reazione consecutiva dell'ossido di etilene in CO_2. Vengono qui riassunti i principali fattori che influenzano la cinetica di reazione e quindi la scelta delle condizioni ottimali di reazione. La velocità di formazione dell'ossido di etilene aumenta con l'aumento della pressione parziale dell'ossigeno, mentre si osserva un massimo rispetto alla concentrazione di etilene, a causa della competizione tra etilene e ossido di etilene sugli stessi siti catalitici. La velocità di formazione dell'ossido di etilene diminuisce aumentando la concentrazione di ioni cloruro utilizzati come drogante (oltre un certo valore, tuttavia, si formano come sottoprodotti tracce di composti clorurati, quali vinilcloruro e dicloroetilene) e la concentrazione di CO_2. Dal punto di vista pratico, la concentrazione di etilene è determinata essenzialmente dai limiti di infiammabilità. Il rapporto tra le velocità delle due reazioni parallele di formazione di ossido di etilene e di combustione, ovvero la selettività iniziale, aumenta con la concentrazione di ioni cloruro, con il contenuto dei promotori metalli alcalini e con la pressione parziale di etilene.

I processi di ossidazione dell'etilene operano con aria oppure con ossigeno puro. I primi sono ancora ampiamente diffusi, ma i nuovi impianti utilizzano principalmente ossigeno puro, che presenta vantaggi in termini di rese e produttività più elevate, di maggiore selettività (dovuta alla maggiore pressione parziale di etilene nel reattore), di minore quantità di gas di spurgo, di possibilità di scegliere il tipo di gas diluente e di minori costi del reattore e delle apparecchiature. D'altra parte, il processo con ossigeno puro presenta maggiori costi dovuti al suo utilizzo e alla necessità di separare il CO_2 prodotto. Lo schema semplificato dei due processi è illustrato in **fig. 7**. Nel processo con aria l'etilene è ossidato in una serie di reattori tubolari (due o tre, negli impianti più grandi), in modo da aumentare la conversione e gestire più efficacemente il calore di reazione (nel primo reattore la conversione è intorno al 40%). L'uscita dal

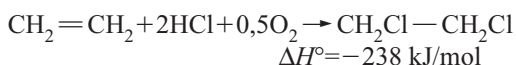
fig. 7. Schema semplificato del processo di sintesi dell'ossido di etilene da etilene: A, processo con aria; B, processo con ossigeno puro (Arpentinier *et al.*, 2001).

reattore viene raffreddata e quindi inviata a una colonna di absorbimento con acqua, per il recupero dell'ossido di etilene. Una parte dell'uscita gassosa dalla colonna di absorbimento viene riciclata, mentre un'altra parte viene inviata a un secondo reattore ove la conversione arriva all'80% (95% nel caso di tre reattori in serie). La selettività è pari a circa il 70% nel primo reattore, ma si abbassa in quelli successivi.

Il processo con ossigeno puro (purezza >97%) è a stadio singolo e utilizza reattori multitubolari. Il rapporto

etilene/O_2 è tipicamente 3,0-3,5, mentre la concentrazione di O_2 viene mantenuta inferiore al 9% per evitare la formazione di miscele infiammabili. La conversione per passaggio dell'etilene è compresa nell'intervallo 10-15%, mentre quella globale è superiore al 97%. La selettività è tipicamente maggiore dell'80%. Dopo il raffreddamento, i gas in uscita dal reattore sono inviati alla colonna di absorbimento dell'ossido di etilene, mentre i gas in uscita dalla colonna sono compressi e riciclati. Una parte dei gas è inviata a una colonna per eliminare CO_2 tramite absorbimento a caldo in soluzione acquosa di carbonato di potassio. Una piccola frazione dei gas (meno dell'1%) è inviata allo spurgo, per evitare l'accumulo di gas inerti. In alcuni processi si utilizza anche un diluente, quale metano o etano. Sebbene il CO_2 stesso possa essere un diluente efficace, esso ha un effetto di avvelenamento sul catalizzatore e quindi è necessario mantenere bassa la sua concentrazione.

Ossiclorurazione dell'etilene

La reazione di ossiclorurazione (ossidazione in presenza di HCl) dell'etilene a 1,2-dicloroetano (DCE)

$$CH_2{=}CH_2+2HCl+0{,}5O_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl \qquad \Delta H°=-238 \text{ kJ/mol}$$

è la base per la produzione del cloruro di vinile monomero ($CH_2{=}CHCl$), utilizzato nella produzione di omo- e copolimeri in PVC.

Sono possibili tre differenti opzioni di processo, a seconda della tecnologia utilizzata e delle condizioni operative: i reattori possono essere a letto fisso o fluidizzato; si può utilizzare aria oppure O_2; si può impiegare un valore stechiometrico oppure un eccesso di etilene. In generale, si utilizza ossigeno puro quando si opera in un reattore a letto fisso, con largo eccesso di etilene (rispetto al valore stechiometrico) e l'etilene non convertito viene riciclato, oppure quando si utilizzano rapporti stechiometrici, con conseguimento di elevate conversioni di etilene, ma si ricicla comunque la corrente gassosa al fine di ridurre l'impatto ambientale del processo (v. ancora tab. 3).

L'utilizzazione di un eccesso di etilene, che possiede migliori caratteristiche di conducibilità termica rispetto all'azoto, permette di conseguire vantaggi quali un profilo di temperatura più uniforme nel reattore (con conseguenti migliori selettività dovute alla minore combustione e alla minore formazione di prodotti secondari quali tricloroetano), una migliore conversione di HCl e una vita più lunga del catalizzatore (grazie a una minore sublimazione della fase attiva e a una ridotta formazione di carbone sulla superficie del catalizzatore). Poiché nei reattori a letto fisso la produttività è limitata dalla capacità di trasferimento del calore al fluido di raffreddamento, una fase gassosa con migliore conducibilità permette di aumentare la produttività.

Il principale problema connesso all'uso di O_2 è rappresentato dal suo maggior costo rispetto all'aria e alla necessità di sistemi più complessi per operare in condizioni di sicurezza. Tuttavia, molti impianti ad aria sono stati opportunamente modificati per operare con ossigeno. Il tipo di reattore più utilizzato è quello multitubolare a letto fisso, in virtù delle maggiori produttività conseguibili; tuttavia, gli elevati investimenti necessari (occorre utilizzare acciaio resistente alla corrosione) portano a preferire la tecnologia a letto fluidizzato per la costruzione di nuovi impianti.

Nella **fig. 8** è riportato uno schema semplificato del processo a letto fisso, alimentato ad aria. Si utilizzano tre reattori multitubolari in serie; il catalizzatore viene diluito con grafite, per ridurre i gradienti termici nel reattore; un quarto reattore è utilizzato per clorurare direttamente l'etilene residuo con Cl_2. I gas vengono raffreddati per condensare il DCE (1,2-dicloroetano), che poi è inviato alle colonne di purificazione: la prima rimuove l'acqua, la seconda i prodotti leggeri (cloruro di etilene, vinilcloruro, 1,1-dicloroetano e dicloroetilene) e la terza i prodotti pesanti (tricloroetano, percloroetano, percloroetilene).

Per ottimizzare il rapporto locale etilene/O_2 e ottenere un miglior controllo della temperatura nei reattori e quindi della selettività, si alimentano etilene e HCl nel primo reattore, mentre l'alimentazione di aria o di ossigeno viene distribuita nei tre reattori in serie. Ciò permette anche di operare fuori dai limiti di infiammabilità, di ridurre la formazione di CO_2, di avere un profilo di temperatura più omogeneo e infine di aumentare il tempo di vita del catalizzatore. L'ossigeno e l'etilene sono alimentati in leggero eccesso rispetto alla quantità stechiometrica, per ottenere una conversione di HCl maggiore del 99,5%. Nei processi che operano con ossigeno e con largo eccesso di etilene, invece, l'idrocarburo non convertito viene separato e riciclato.

I catalizzatori sono a base di cloruro di rame supportato su allumina; ruolo fondamentale hanno i componenti promotori, costituiti da metalli alcalini o alcalino-terrosi. Le temperature di reazione sono comprese tra 220 e 250 °C, con pressioni fino a 5 bar. La selettività a DCE è compresa tra 93 e 97%.

Acetossilazione dell'etilene

L'acetossilazione (ossidazione in presenza di acido acetico) in fase vapore dell'etilene con acido acetico e O_2 è il principale processo per produrre il vinilacetato ($CH_3C(O)OCH{=}CH_2$). Si utilizza Pd supportato su silice, promosso con oro e con metalli alcalini (acetato di potassio); l'oro permette di ridurre la reazione secondaria di formazione di etilacetato. Si opera con O_2 puro alla temperatura di circa 150 °C, con pressioni comprese nell'intervallo 8-10 bar; in queste condizioni la reazione

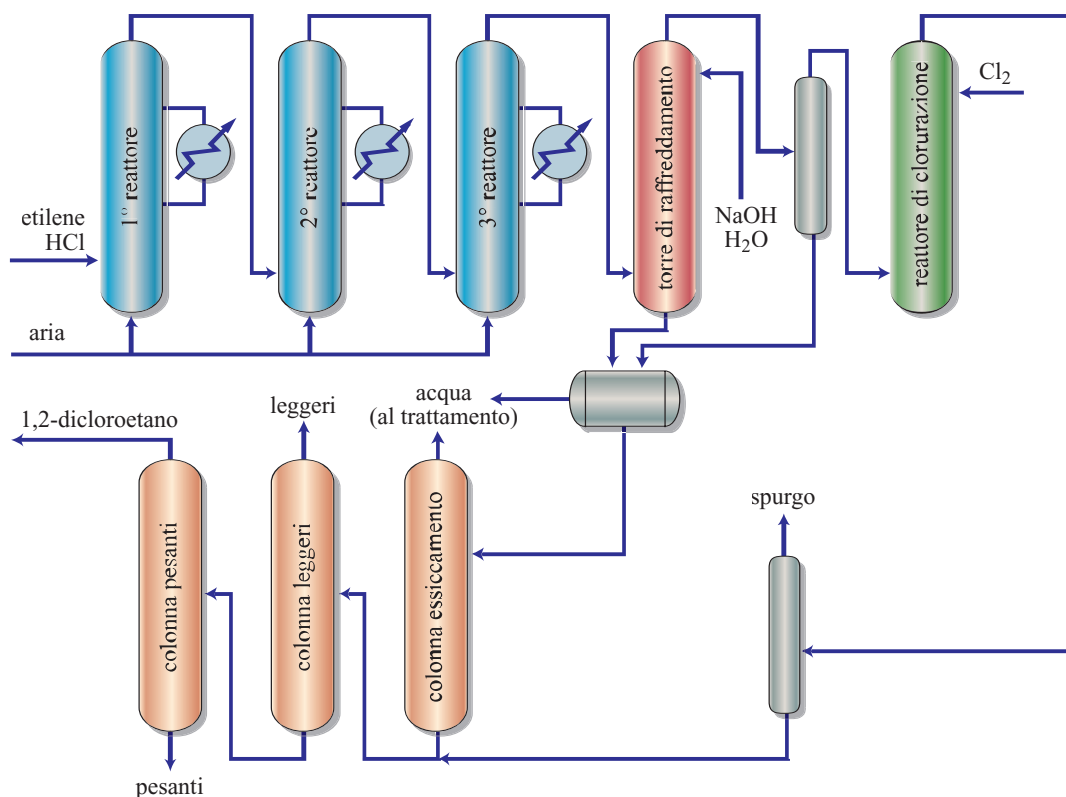



fig. 8. Schema semplificato del processo di ossiclorurazione dell'etilene in reattore a letto fisso (processo basato sull'aria) (Arpentinier *et al.*, 2001).

avviene in un film liquido, formatosi per condensazione capillare nei pori del catalizzatore.

Il meccanismo di reazione coinvolge la riduzione del Pd acetato a Pd metallico per reazione con l'etilene e la riossidazione del Pd^0 da parte dell'ossigeno. Le selettività possono raggiungere il 98%, sebbene nei processi industriali siano tipicamente comprese tra 92 e 95%. La conversione per passaggio è intorno al 10%.

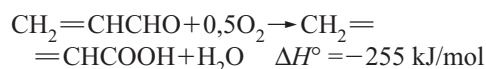
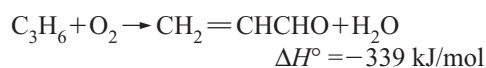
Dopo un preriscaldamento, l'etilene fresco, mescolato con quello di riciclo e con l'acido acetico, è inviato al reattore contenente il catalizzatore, previo mescolamento con O_2. La composizione tipica è la seguente: 40-55% etilene, 10-20% acido acetico e 7-8% O_2, oltre a inerti (CO_2, etano, Ar, N_2 e H_2O). Dopo la reazione, i gas vengono raffreddati, con condensazione dell'acido acetico, dell'acqua e della maggior parte dell'acetato di vinile. La corrente liquida viene frazionata mediante distillazione azeotropica per recuperare l'acido acetico e il vinilacetato. Sono tuttavia necessarie ulteriori colonne di purificazione per raggiungere la purezza richiesta per il vinilacetato, in particolare per abbassare la concentrazione di etilacetato sotto 150 ppm.

La fase vapore dalla prima colonna di condensazione è inviata a una colonna di absorbimento ove viene alimentato acido acetico, per rimuovere l'acetato di vinile, e poi a una seconda colonna alimentata con una soluzione di NaOH, per rimuovere il CO_2. I gas vengono poi riciclati al reattore principale.

Ossidazione del propilene ad acroleina e ossidazione dell'acroleina ad acido acrilico

L'ossidazione del propilene ad acido acrilico (utilizzato nella produzione di esteri acrilici) avviene tramite la formazione intermedia di acroleina:

$$C_3H_6+O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCHO+H_2O \qquad \Delta H^\circ = -339 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_2{=}CHCHO+0{,}5O_2 \rightarrow CH_2{=}CHCOOH+H_2O \qquad \Delta H^\circ = -255 \text{ kJ/mol}$$

Sottoprodotti della reazione sono ossidi di carbonio, acido acetico, acido propionico, formaldeide, acido maleico, acetaldeide e acetone. Per la prima reazione si utilizzano catalizzatori multicomponenti a base di molibdati di bismuto (per esempio $Mo_{12}BiFe_3Co_{4,5}Ni_{2,5}Sn_{0,5}K_{0,1}O_x$), mentre per la seconda reazione i catalizzatori sono a base di ossidi di molibdeno e vanadio (per esempio $Mo_{12}V_3Cu_{2,5}Fe_{1,25}Mn_{0,1}Mg_{0,1}P_{0,1}O_x$). È possibile la sintesi in un unico stadio ma, a causa della

forte esotermicità della reazione, il tempo di vita dei catalizzatori è ridotto. Inoltre, la selettività globale è maggiore nel processo a due stadi, essendo possibile ottimizzarli indipendentemente. Nel primo stadio la selettività ad acroleina è tipicamente maggiore dell'85% e la conversione del propilene è superiore al 90%, mentre nel secondo stadio la selettività ad acido acrilico è maggiore del 95%, con rese comprese tra 90 e 96%.

Sono utilizzati reattori a letto fisso multitubolari, in serie. Il primo reattore opera con temperature nell'intervallo 330-400 °C, e velocità spaziali pari a 1.300-2.600 h^{-1} (la pressione è 2-2,5 bar), mentre il secondo opera a temperature inferiori (250-300 °C), velocità spaziali più elevate (1.800-3.600 h^{-1}) e pressioni inferiori (dovute principalmente alle perdite di carico del primo reattore).

La concentrazione di propilene in entrata al primo reattore è pari al 5-8% in aria. Come diluenti si utilizzano gas di ricircolo e/o vapor d'acqua, in modo da operare al di fuori dei limiti di esplosività. L'utilizzo del vapor d'acqua permette anche di diminuire le reazioni in fase omogenea, migliorare il trasferimento termico e aumentare la selettività, favorendo il desorbimento dell'acroleina e dell'acido acrilico. Tuttavia, concentrazioni eccessive di vapor d'acqua abbassano la concentrazione della soluzione di acido acrilico.

I gas in uscita dal reattore, dopo il raffreddamento e il recupero del calore, sono inviati a una colonna di assorbimento con acqua. Si addiziona un inibitore per evitare la polimerizzazione dell'acido acrilico. I gas in uscita sono poi inviati all'incenerimento e in parte riciclati, dopo l'eliminazione dei composti condensabili. La soluzione di acido acrilico è inviata alla sezione di purificazione, costituita da una serie di colonne di distillazione azeotropica (con metiletilchetone come terzo componente). Nel caso di soluzioni diluite si può, in alternativa, utilizzare una separazione per estrazione, usando come solvente acetato di etile o composti aromatici. I vari processi industriali differiscono nella composizione del catalizzatore e nella sezione di separazione.

Sintesi del metilmetacrilato

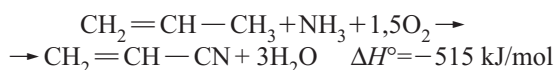
L'estere metilico dell'acido metacrilico, avente formula $CH_2{=}C(CH_3)\,COOCH_3$, è utilizzato nella produzione di polimeri vinilici. Il processo acetoncianidrina (che consiste nella reazione tra acetone e HCN, seguita dalla reazione di acetoncianidrina con acido solforico e dalla idrolisi finale dell'addotto in presenza di metanolo) è quello maggiormente utilizzato per la sintesi di metilmetacrilato e presenta molti inconvenienti, legati alla tossicità dell'HCN e alla coformazione di elevate quantità di solfato di ammonio, che si genera in rapporto 2:1 rispetto al metilmetacrilato. Il processo alternativo è l'ossidazione diretta in fase vapore dell'isobutene (con stadio successivo o integrato di esterificazione); questo processo tuttavia presenta rese e selettività troppo basse per risultare competitivo.

Metodi di sintesi alternativi sono: *a*) l'ossidazione diretta di isobutano (processo ancora in fase di studio), che ha il vantaggio del minor costo della materia prima e del minor impatto ambientale; *b*) l'ossidazione dell'aldeide isobutirrica ad acido isobutirrico, poi convertito in acido metacrilico per deidrogenazione ossidativa (processo Mitsubishi Kasei/Asahi); *c*) l'ossidazione dell'alcol terbutilico a metacroleina, seguita dall'ossidazione ad acido metacrilico e dalla esterificazione; *d*) l'idroformilazione dell'etilene ad aldeide propionica, che viene fatta poi condensare con formaldeide per dare metacroleina, la quale viene infine ossidata ad acido metacrilico ed esterificata (processo BASF). Tra queste alternative, la sintesi diretta da isobutano è la più interessante; tuttavia, la selettività ottenuta e la stabilità dei catalizzatori non sono ancora sufficienti per consentirne lo sviluppo industriale.

La composizione media dei catalizzatori per quest'ultima applicazione è la seguente: $(H_mY_{0,2\text{-}1,5})(P_{1\text{-}1,2}Mo_{12\text{-}n}X_{0,4\text{-}1,5}O_x)$, dove Y è lo ione di un metallo alcalino e X un elemento quale V, As e Cu; sono inoltre presenti vari altri additivi. Occorre utilizzare elevate concentrazioni di isobutano e di vapor d'acqua (fino al 65%) per ottenere buona selettività e stabilità dei catalizzatori.

Sintesi dell'acrilonitrile per ammonossidazione del propilene

L'acrilonitrile è prodotto su larga scala (oltre 5 milioni di t/a) mediante il processo di ammonossidazione (ossidazione in presenza di ammoniaca) catalitica del propilene in fase vapore:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+NH_3+1{,}5O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CN+3H_2O \quad \Delta H°=-515\ \text{kJ/mol}$$

L'acrilonitrile trova applicazione nella sintesi di vari omo- e copolimeri utilizzati come fibre, resine ed elastomeri; è inoltre intermedio nella produzione di adiponitrile e acrilamide.

Sottoprodotti della reazione sono HCN, acetonitrile, N_2 (dalla combustione dell'ammoniaca) e ossidi di carbonio. La reazione è fortemente esotermica e per controllare la temperatura la maggior parte degli impianti utilizza reattori a letto fluido. I catalizzatori commerciali sono multicomponente, a base di molibdato di bismuto e supportati su silice (per esempio, $(K, Cs)_{0,1}(Ni, Mg, Mn)_{7,5}(Fe, Cr)_{2,3}Bi_{0,5}Mo_{12}O_x/SiO_2$).

Non è necessario riciclare il propilene, in quanto si raggiungono conversioni superiori al 95%, pur mantenendo elevata selettività ad acrilonitrile (superiore all'80%). Il reattore a letto fluido contiene quantità elevate di catalizzatore, fino a 70-80 t, in forma di particelle sferiche con diametro medio pari a 40-50 μm, al

fine di consentirne un'efficiente fluidizzazione. La purezza dell'alimentazione deve essere molto elevata (>90% per il propilene e >99,5% per NH_3). Il rapporto di alimentazione ammoniaca/propilene è pari a 1,05-1,2 e il rapporto O_2/propilene è compreso nell'intervallo 10-15. La temperatura di reazione è compresa tra 420 e 450 °C e la pressione tra 1,5 e 3 bar. Pressioni superiori a 1 bar sono negative per la selettività ad acrilonitrile, ma necessarie per ottenere una buona fluidizzazione e aumentare la produttività.

I reagenti sono alimentati al reattore indipendentemente, per minimizzare le reazioni in fase omogenea e prevenire la formazione di miscele esplosive prima del letto catalitico; la composizione della miscela nel reattore è entro i limiti di infiammabilità, ma la presenza del letto fluido inibisce la propagazione delle reazioni radicaliche bloccando l'eventuale fronte di fiamma. Il reattore a letto fluido contiene vari serpentini e sistemi per minimizzare la formazione di slug e ridurre i fenomeni di retromiscelazione del fluido. La testa del reattore ha sezione maggiore, per ridurre la velocità del gas e diminuire i fenomeni di trasporto pneumatico ed eluizione del catalizzatore. Appositi cicloni permettono il recupero delle particelle di catalizzatore e la loro reintroduzione nel reattore.

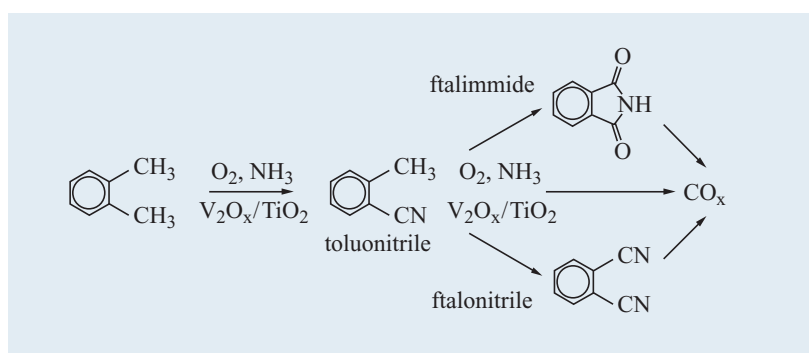
Gli effluenti dal reattore sono inviati a una colonna di absorbimento con acqua, mentre l'ammoniaca non convertita è neutralizzata con acido solforico. I gas in uscita da questa colonna, contenti N_2, ossidi di carbonio e piccole quantità di propilene, vengono inviati all'incenerimento. La miscela acetonitrile/acrilonitrile forma un azeotropo con l'acqua che per smiscelazione dà luogo a una fase acquosa (riciclata all'assorbitore) e a una fase organica, ricca in acrilonitrile e HCN, che è inviata alla purificazione. La soluzione acquosa di acetonitrile è concentrata per distillazione azeotropica. L'acrilonitrile viene purificato in due colonne in serie, per recuperare l'acido cianidrico e le impurezze (acetone, acetaldeide, propionaldeide, acroleina). Uno stadio finale di distillazione sotto vuoto viene utilizzato per ottenere acrilonitrile con purezza superiore al 99,4%.

Recentemente numerosi studi sono stati dedicati all'utilizzo di propano come reagente alternativo al propilene, per il suo minore costo. Nuove classi di catalizzatori (per esempio quelli sviluppati dalla Mitsubishi, costituiti da ossidi quaternari di molibdeno, vanadio, tellurio e niobio, $MoV_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}O_x$) danno rese in acrilonitrile superiori al 50%. Questo valore potrebbe essere sufficiente per giustificare lo sviluppo di un nuovo processo a partire dal propano, sebbene sia auspicabile un ulteriore aumento delle rese e della stabilità del catalizzatore.

Ammonossidazione di alchilaromatici

Numerosi nitrili aromatici quali benzonitrile, ftalonitrile, isoftalonitrile, tereftalonitrile e nicotinonitrile trovano applicazione nella sintesi di prodotti per la chimica fine. Per esempio, il nicotinonitrile può essere idrolizzato alla corrispondente ammina o ad acido nicotinico, utilizzati nella sintesi della vitamina B. L'isoftalonitrile è utilizzato nella sintesi di erbicidi e funghicidi. Lo ftalonitrile è un intermedio per pigmenti a base di ftalocianine. Numerosi catalizzatori sono attivi nella reazione: ossido di vanadio supportato su TiO_2 (preferibilmente nella struttura cristallina anatasio), drogato con Cs, P e W; catalizzatori multicomponente a base di molibdati; vanadio-antimoniati drogati con Bi e Fe ed eteropoliacidi supportati ($PV_3Mo_{12}O_x$ su silice). Oltre a massimizzare la selettività al nitrile, è importante anche minimizzare la reazione di ossidazione dell'ammoniaca a N_2. Sono generalmente possibili selettività superiori al 90% per conversioni comprese tra 50 e 80%, sebbene i risultati varino considerevolmente in funzione del tipo di substrato.

Uno dei principali problemi nell'applicazione industriale del processo è la necessità di operare effettuando campagne successive con diversi tipi di alchilaromatici, in quanto la richiesta di mercato per questi prodotti non è tale da giustificare un utilizzo dell'impianto dedicato a una sola reazione. Anche le immidi aromatiche possono essere ottenute per ammonossidazione catalitica (**fig. 9**), per esempio alimentando *o*-xilene e utilizzando un catalizzatore a base di ossido di vanadio supportato su titania.

fig. 9. Schema della sintesi della ftalimmide per ammonossidazione catalitica in fase vapore dell'*o*-xilene.

Anidride maleica da n-*butano*

L'anidride maleica è utilizzata come additivo nella sintesi di vari polimeri, nella sintesi di prodotti chimici per l'agricoltura e degli acidi malico e fumarico, oltre a essere intermedio per la sintesi di γ-butirrolattone e di tetraidrofurano. Oggi la maggior parte degli impianti per la produzione di anidride maleica utilizza *n*-butano come alimentazione; questo processo ha soppiantato quello da benzene, in virtù del minor numero di sottoprodotti, della migliore efficienza atomica e del minor costo, e della non tossicità del reagente. Sottoprodotti ottenuti nell'ossidazione di *n*-butano sono ossidi di carbonio e acido acetico, mentre numerosi sottoprodotti si formano da benzene, o utilizzando buteni o butadiene come materia prima.

I vari processi commerciali differiscono nella tecnologia reattoristica (reattore a letto fisso, oppure a letto fluido o circolante), nella percentuale di *n*-butano nell'alimentazione (meno del 2% nei processi con reattore a letto fisso, compresa tra 2,6 e 5% per i processi con reattore a letto fluido e più del 10% nel processo DuPont, con reattore a letto circolante, analogo a quello utilizzato nel cracking catalitico) e nella metodologia di recupero e purificazione dell'anidride maleica (utilizzo di solventi organici o acquosi nel recupero, modalità di purificazione). In tutti i processi il catalizzatore è costituito da pirofosfato di vanadile $(VO)_2P_2O_7$, eventualmente promosso con elementi droganti, sebbene possano variare le modalità di preparazione, di attivazione e di formazione e le dimensioni delle particelle.

La composizione in alimentazione è connessa direttamente alla scelta del reattore, come evidenziato sopra. Un aumento della concentrazione di *n*-butano aumenta la produttività, ma richiede speciali precauzioni per lo smaltimento del calore di reazione e per la riduzione dei rischi di esplosività; *n*-butano non convertito generalmente non viene riciclato, ma utilizzato nella produzione di vapore ad alta temperatura, essendo il valore di questo idrocarburo prossimo a quello dei combustibili.

La conversione di *n*-butano è compresa tra 80 e 90% e la resa in anidride maleica tra 55 e 65%. Si opera a temperature pari a 400-450 °C. I principali processi sono commercializzati da Denka/Scientific Design, Amoco, BP-UCB, Lonza/Lummus, Mitsubishi Kasei, Mitsui Toatsu, Monsanto e DuPont.

Il processo ALMA della Lonza utilizza un reattore a letto fluido, mentre il processo DuPont un reattore a letto circolante. La **fig. 10** riporta lo schema semplificato dei due processi.

Nel processo ALMA, dopo la separazione del catalizzatore mediante due cicloni in serie, gli effluenti dal reattore vengono raffreddati a 200 °C, filtrati per rimuovere le particelle più fini e inviati alla sezione di recupero dell'anidride maleica; quest'ultima è basata sull'absorbimento in solventi cicloalifatici. I gas sono inviati all'incenerimento per la produzione di vapore ad alta temperatura, mentre la soluzione è inviata a un'unità di stripping. L'anidride maleica è poi ulteriormente purificata per rimuovere i prodotti leggeri (inviati all'incenerimento), mentre il solvente viene riciclato.

Il processo permette elevate produttività, produzione di vapore ad alta temperatura, ridotta quantità di rifiuti, basse formazioni di acido fumarico e di prodotti pesanti. La produzione di vapore contribuisce all'economicità del processo.

Il processo DuPont è caratterizzato dall'utilizzo di un reattore innovativo per il settore dell'ossidazione selettiva, di derivazione dal cracking catalitico, che permette il contatto separato di idrocarburo e ossigeno con il catalizzatore. Ciò porta a un aumento significativo della selettività, ma implica la necessità di un'elevata ricircolazione del catalizzatore tra i due reattori (il reattore riser per il contatto con l'idrocarburo e il reattore a letto fluido per la riossidazione del catalizzatore). Inoltre è necessaria un'elevata resistenza meccanica del catalizzatore. Il processo DuPont di sintesi dell'anidride maleica è integrato con la sezione di idrogenazione a valle, per la produzione di tetraidrofurano. L'absorbimento dell'anidride maleica viene in questo caso effettuato con acqua.

Anidride ftalica da o-xilene

L'anidride ftalica è utilizzata nella preparazione di diesteri (plasticizzanti per PVC), resine alchiliche, poliesteri e coloranti. Il processo originale utilizzava naftalene come materia prima, ma oggi la maggior parte degli impianti utilizza *o*-xilene, in virtù dei minori problemi ambientali e di sicurezza, oltre che per la maggiore purezza del prodotto.

I principali sottoprodotti da *o*-xilene sono *o*-tolualdeide e ftalide, piccole quantità di anidride maleica, acido benzoico, acido toluico, oltre a ossidi di carbonio. La formazione di ftalide è un aspetto critico del processo, in quanto la concentrazione di questo composto nell'anidride ftalica, per applicazioni nel settore dei polimeri, deve essere molto bassa. In un reattore multitubolare, circa un terzo del letto catalitico permette di raggiungere oltre il 90% di conversione dell'*o*-xilene, mentre i rimanenti due terzi del letto servono a ridurre la concentrazione di ftalide.

I catalizzatori sono a base di ossido di vanadio supportato su TiO_2 (nella forma cristallina ottaedrica), con area superficiale relativamente bassa (intorno a 10-20 m^2/g). Come promotori si utilizzano K, Cs, Sb, Nb e P. Le ultime generazioni di reattori caricano due o tre strati di catalizzatore con composizione tra loro diversa (soprattutto per il tipo e la quantità di elementi promotori); in questo modo è possibile ottenere la massima resa e selettività, ottimizzando il profilo di attività e minimizzando i 'punti caldi' lungo il reattore. Effetto positivo sulle prestazioni hanno anche i promotori

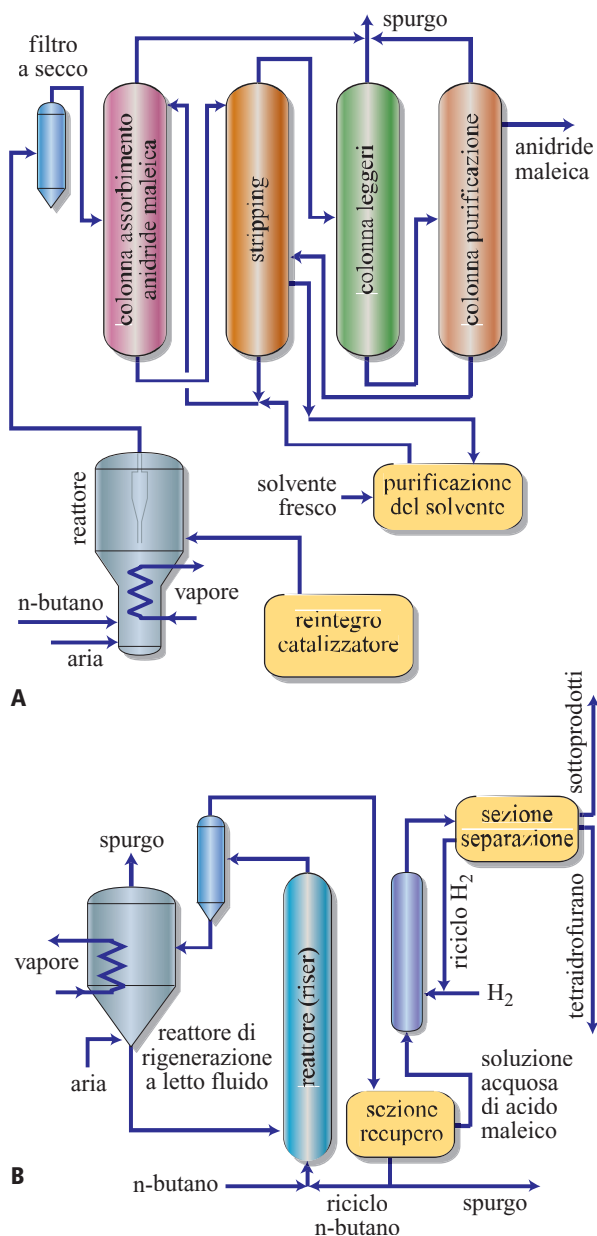



fig. 10. Schema semplificato del processo di sintesi di anidride maleica da *n*-butano: A, processo ALMA; B, processo DuPont.

in fase gassosa, come SO_2, che oggi però non vengono più utilizzati.

Esistono vari processi, tra cui i principali sono quelli sviluppati da Wacker, BASF, Lonza-Alusuisse, Atochem e Nippon Shokubai. I processi differiscono nel tipo di reattore (a letto fisso o fluido, sebbene il primo tipo sia utilizzato nella maggior parte dei casi), nella composizione del catalizzatore e nella sezione di recupero/purificazione. Si utilizza aria come ossidante, sebbene l'utilizzazione di aria arricchita con ossigeno permetta di aumentare la produttività. La concentrazione di *o*-xilene non è superiore a 1,2% in aria, per evitare la formazione di miscele infiammabili e per conseguire un buon controllo del calore di reazione. Il recupero dell'anidride ftalica viene fatto per desublimazione e poi per absorbimento in olio.

Il reattore a letto fisso opera a temperature comprese nell'intervallo 350-390 °C e con basse velocità spaziali, mentre il processo con reattore a letto fluido opera a temperature più elevate (450-550 °C) e con tempi di contatto più bassi. L'*o*-xilene e l'aria, dopo preriscaldamento, sono inviati a un reattore multitubolare operante a circa 380 °C e raffreddato con sali fusi; questi ultimi sono raffreddati esternamente in uno scambiatore di calore, con produzione di vapore ad alta temperatura.

Si ottengono una resa in anidride ftalica superiore all'80% e una conversione di *o*-xilene maggiore del 99%. Gli effluenti dal reattore sono raffreddati, con produzione di vapore a bassa pressione, e quindi inviati a una colonna di absorbimento con acqua. La soluzione è prima inviata a un sistema sotto vuoto per decomporre le impurità (si addizionano inibitori della polimerizzazione) e poi a una colonna di distillazione (anch'essa sotto vuoto) per separare l'anidride maleica e gli acidi benzoico e toluico dalla testa. La soluzione raccolta al fondo della colonna di distillazione è inviata a una seconda colonna, per separare anidride ftalica a elevata purezza (>99,5% in peso).

Bibliografia citata

Arpentinier P. *et al.* (2001) *The technology of catalytic oxidations*, Paris, Technip.

Bielanski A., Haber J. (1991) *Oxygen in catalysis*, New York, Marcel Dekker.

Centi G., Perathoner S. (2003a) *Catalysis and sustainable green chemistry*, «Catalysis Today», 77, 287-297.

Centi G., Perathoner S. (2003b) *Selective oxidation. Section E (Industrial processes and relevant engineering issues)*, in: Horvath I.T. (editor in chief) *Encyclopedia of catalysis*, New York, John Wiley, 6v.

Centi G. *et al.* (2002) *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*, New York, Kluwer Academic-Plenum.

Grasselli R.K. (2002) *Fundamentals principles of selective heterogeneous oxidation catalysis*, «Topics in Catalysis», 21, 79-88.

Fabrizio Cavani

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

Gabriele Centi

Dipartimento di Chimica Industriale e
di Ingegneria dei Materiali
Università degli Studi di Messina
Messina, Italia

11.1.2 Processi di ossidazione in fase liquida con ossigeno

Introduzione

L'ossidazione in fase liquida è ampiamente utilizzata nell'industria chimica per la sintesi di intermedi destinati all'industria petrolchimica e alla produzione di specialità chimiche e farmaceutiche, oltre che per la depurazione delle acque di scarico.

L'ossidazione in fase liquida viene preferita alla catalisi eterogenea in fase gassosa nei seguenti casi: quando i prodotti sono termicamente instabili (come nella produzione di idroperossidi e di acidi carbossilici, a eccezione dei composti β-insaturi); quando i prodotti sono così reattivi da potersi ulteriormente ossidare ad alta temperatura (cioè epossidi, aldeidi e chetoni, a eccezione di composti β-insaturi, ossido di etilene e formaldeide); nella chimica fine, dove l'ossidazione in fase liquida è particolarmente indicata, a causa dell'instabilità termica e/o della reattività degli stessi reagenti (come nell'ossidazione di poliidrossialcoli).

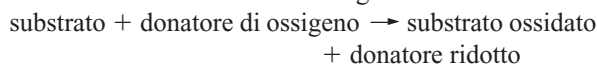
Oltre a rappresentare l'esempio più diffuso di catalisi omogenea, l'ossidazione in fase liquida ha un'importanza superiore ai processi eterogenei di ossidazione in fase gassosa sul piano della quantità e della varietà dei prodotti (Prengle e Barona, 1970a; Lyons, 1980; Sheldon e Kochi, 1981). Tra i problemi tecnici posti dalla catalisi omogenea, i principali sono la selettività, la rimozione del calore di reazione e le condizioni di sicurezza.

Le ossidazioni in fase liquida possono essere distinte in cinque classi di processi catalitici, sulla base del meccanismo utilizzato e del relativo catalizzatore: *a*) ossidazione a catena via radicali liberi (con o senza catalizzatore), con ossigeno molecolare come agente ossidante; *b*) meccanismo di ossidoriduzione con complessi di palladio o rame, e ossigeno molecolare; *c*) trasferimento catalitico di ossigeno, con alchilidroperossido o H_2O_2 come agenti ossidanti e catalizzatori di tipo omogeneo o eterogeneo; *d*) deidrogenazione ossidativa con ossigeno molecolare e catalizzatori supportati, a base di metalli di transizione; *e*) processi fotocatalitici.

La prima classe è la più importante dal punto di vista industriale e pertanto i suoi aspetti tecnologici più rilevanti saranno dettagliatamente esaminati.

Ossidazioni in fase liquida con catalizzatore metallico omogeneo e ossigeno molecolare

L'ossidazione dei substrati organici:

$$\text{substrato} + \text{donatore di ossigeno} \rightarrow \text{substrato ossidato} + \text{donatore ridotto}$$

ha una notevole importanza in campo industriale e svolge un ruolo fondamentale in diversi processi biologici. Le ossigenazioni di substrati organici (principalmente alcani e alcheni) per trasferimento di gruppi osso, utilizzate in alcuni processi, sono state oggetto di molte ricerche. L'elenco dei possibili donatori di ossigeno comprende: ossigeno molecolare, peracidi, alchilidroperossidi, perossido di idrogeno, iodosilareni, N-ossidi, ipoclorito e persolfato di ammonio. Vengono impiegati anche diversi catalizzatori, quali metalloporfirine, metalloftalocianine, complessi di sali solubili di metalli di transizione con leganti chelanti e basi di Schiff. Tra i sistemi che hanno suscitato maggiore interesse negli ultimi anni i più efficaci sembrano essere i poliossometallati.

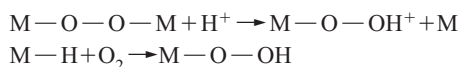
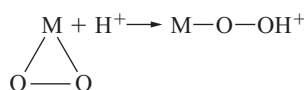
L'ossidazione di un substrato con ossigeno molecolare può coinvolgere due elettroni (con il coinvolgimento di un solo atomo di ossigeno), o quattro elettroni (con il coinvolgimento di entrambi gli atomi di ossigeno). La coordinazione con un metallo modifica le caratteristiche dell'ossigeno (cioè la sua basicità e il suo carattere radicale), rendendolo più suscettibile a reagire con un substrato organico. La **tab. 1** presenta uno schema sintetico dei possibili complessi tra ossigeno molecolare e ioni metallici (Sheldon e Kochi, 1981).

Oltre alle specie superosso e perosso saranno discusse anche le specie metallo-osso, prodotte dal trasferimento di due elettroni dall'atomo di metallo a quello di ossigeno.

La formazione di specie idroperosso si può verificare per idrolisi dei complessi perosso o per inserzione di ossigeno molecolare nei metallo idruri:

$$\mathrm{M(O_2)} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{M{-}O{-}OH^+}$$

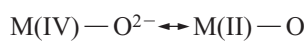
$$\mathrm{M{-}O{-}O{-}M} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{M{-}O{-}OH^+} + \mathrm{M}$$

$$\mathrm{M{-}H} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{M{-}O{-}OH}$$

La formazione di specie metallo-osso si verifica se il metallo è in grado di fornire due elettroni; i metalli di questo tipo comprendono le coppie redox $M^{n+}/M^{(n+2)+}$:

tab. 1. Possibili specie formate dalla complessazione di ossigeno a ioni metallici

$M^{n+} + O_2 \rightarrow M^{(n+1)+} - O_2^{\cdot -}$ (superosso)
$M^{(n+1)+} - O_2^{\cdot -} + M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} - (O - O)^{2-} - M^{(n+1)+}$ (μ-perosso)
$M^{(n+1)+} - (O - O)^{2-} - M^{(n+1)+} \rightarrow 2\,M^{(n+2)+} = O^{2-}$ (osso)
$M^{(n+2)+} = O^{2-} + M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} - O^{2-} - M^{(n+1)+}$ (μ-osso)
$M = O + H_2O_2 \rightarrow M(OH) - O - OH$ (metallo-peracido)
$M(OH) - O - OH \rightarrow H_2O + M$ (perosso)
$M^{(n+1)+} - O_2^{\cdot -} \rightarrow$ perosso

Co(I)/Co(III), Ir(I)/Ir(III), Pd(0)/Pd(II), Pt(0)/Pt(II). I metalli negli stati di ossidazione più alti (III e IV) non possono trasferire elettroni all'ossigeno molecolare e non formano addotti stabili. In questo meccanismo, la formazione di specie metallo-osso ad alta valenza avviene attraverso la scissione del legame O—O di un complesso intermedio dinucleare μ-perosso, con trasferimento di elettroni dal metallo e appaiamento di spin nell'ossigeno molecolare. Una descrizione più accurata dovrebbe tener conto delle due strutture di risonanza:

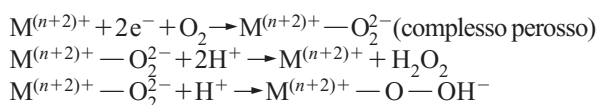
$$M(IV) - O^{2-} \leftrightarrow M(II) - O$$

Il modo più comune di rappresentare questo gruppo è M=O.

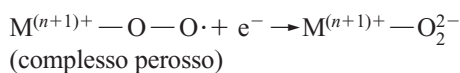
Si possono distinguere diverse classi di ossidazioni con O_2 e catalizzatore metallico, in base al complesso formato con l'ossigeno e agli stati di ossidazione del metallo (cioè al ruolo svolto dall'atomo metallico nell'attivazione dell'ossigeno; Sheldon e Kochi, 1981; Drago e Beer, 1992). Una particolare attenzione sarà rivolta alle ossigenazioni con specie metallo-osso, che ricoprono una particolare importanza nella funzionalità dei substrati organici.

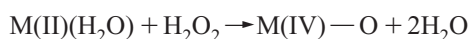
Specie metallo-osso formate per interazione con perossidi e ossigeno molecolare

Il meccanismo che presiede la formazione delle specie M=O può essere diviso in due stadi: la reazione di formazione del perossido e la reazione del perossido con il complesso metallico per formare le specie metallo-osso. L'ossidazione con catalizzatore metallico non avviene in conseguenza dell'attivazione dell'ossigeno molecolare da parte del metallo, dato che le caratteristiche del metallo non permettono il trasferimento elettronico all'ossigeno. La presenza di un agente riducente permette di convertire l'ossigeno molecolare in H_2O_2 o in un alchilidroperossido (che hanno maggior potere ossidante dell'ossigeno), il quale reagirà a sua volta con il complesso metallico per produrre le specie metallo-osso ad alta valenza. In effetti, nelle ossidazioni omogenee in fase liquida in condizioni blande, quando si fa uso di ossigeno molecolare la generazione di specie metallo-osso richiede la presenza di un agente riducente, necessaria per fornire elettroni al sistema. Inoltre, l'azione catalitica delle specie metallo-osso nell'ossigenazione del legame C—H deve sempre competere con processi di autossidazione rapidissimi, che causano reazioni radicaliche a catena non selettive e indiscriminate. L'obiettivo è pertanto quello di sviluppare sistemi in grado di operare in assenza di altri agenti riducenti e che possano competere cineticamente con le autossidazioni iniziate da radicali liberi.

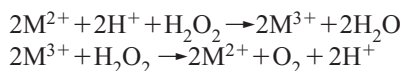
Tra gli agenti riducenti in grado di ridurre l'ossigeno molecolare a H_2O_2 si possono citare i derivati dell'antrachinolo, NADH e BH_4^-. I complessi metallo-perosso $M^{(n+2)+} - O_2^{2-}$ possono reagire con l'acqua o con un acido, portando alla formazione di H_2O_2 o di specie M—OOH:

$$M^{(n+2)+} + 2e^- + O_2 \rightarrow M^{(n+2)+} - O_2^{2-} \text{(complesso perosso)}$$
$$M^{(n+2)+} - O_2^{2-} + 2H^+ \rightarrow M^{(n+2)+} + H_2O_2$$
$$M^{(n+2)+} - O_2^{2-} + H^+ \rightarrow M^{(n+2)+} - O - OH^-$$

Allo stesso modo, gli addotti superossidici metallo-O_2 (cioè quelli in cui si è verificato il trasferimento della carica di un singolo elettrone dal metallo all'ossigeno molecolare) possono essere ridotti a specie metallo-perosso in presenza di un agente riducente monoelettronico (agente riducente sacrificale):

$$M^{(n+1)+} - O - O\cdot + e^- \rightarrow M^{(n+1)+} - O_2^{2-}$$
(complesso perosso)

Il secondo stadio è l'ossidazione dei complessi metallici in specie metallo-osso con H_2O_2, che può procedere nel modo seguente:

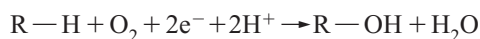
$$M(II)(H_2O) + H_2O_2 \rightarrow M(IV) - O + 2H_2O$$

oppure mediante sostituzione del legante e formazione del complesso dinucleare μ-perosso, che si decompone in seguito nelle specie metallo-osso.

Quanto sopra equivale alla ben nota reazione tra perossido di idrogeno (o alchilidroperossidi) e ioni metallici, con ossidazione dello ione metallico e riduzione di H_2O_2, catalizzata da ioni quali Fe^{2+} o Cu^+:

$$2M^{2+} + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow 2M^{3+} + 2H_2O$$
$$2M^{3+} + H_2O_2 \rightarrow 2M^{2+} + O_2 + 2H^+$$

In questo caso, tuttavia, si genera anche ossigeno molecolare, dato che lo ione metallico nello stato di ossidazione più elevato formato dalla reazione catalizza l'ossidazione di H_2O_2 a O_2. Ciò avviene perché lo ione metallico ha due stati di ossidazione stabili – cioè M(II)/M(III) –, e il disproporzionamento del perossido di idrogeno è preferito alla formazione di uno stato di ossidazione ancora più alto, M(IV).

In teoria, la for0mazione delle specie metallo-osso può implicare una rottura omolitica o eterolitica del legame O—O nell'idroperossido. Il processo eterolitico comporta il trasferimento di due elettroni dal metallo (aumentandone lo stato di ossidazione da M^{n+} a $M^{(n+2)+}$), mentre ovviamente il processo omolitico causa l'ossidazione a $M^{(n+1)+}$. In questo caso, si genera anche un radicale HO· (o RO· nel caso degli alchilidroperossidi), la cui elevata reattività intrinseca può originare reazioni secondarie indesiderate, come accade nel caso delle autossidazioni innescate dal metallo.

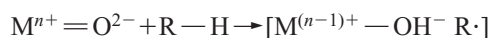
È stata ipotizzata la formazione di specie metallo-osso ad alta valenza negli enzimi monossigenasi, il più studiato e conosciuto dei quali è il citocromo P-450. Tali enzimi catalizzano le reazioni in cui un atomo di ossigeno è incorporato in un substrato organico, mentre il secondo atomo di ossigeno è ridotto e forma acqua (Hayaishi, 1974):

$$R—H + O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow R—OH + H_2O$$

I complessi Fe-porfirine, analoghi del citocromo P-450 (sistemi biomimetici), danno luogo alla formazione di specie Fe-osso previa riduzione dell'ossigeno molecolare per mezzo di un agente coriducente sacrificale, come $NaBH_4$, $LiBH_4$, acido ascorbico, o Pt/H_2 (Groves, 1985; Ortiz de Montellano, 1985; Dawson, 1988; Mansuy e Battioni, 1989; Shilov, 1989). Il meccanismo comporta la riduzione dell'ossigeno molecolare e la formazione di un complesso Fe(III)-perosso, che si decompone a $(P^{\dot{+}})$Fe(IV)O (dove P è la porfirina), che, a sua volta, svolge la funzione di agente ossidante attivo. Dopo l'ossidazione, il Fe(III) formato è ridotto di nuovo a Fe(II). L'impiego di H_2O_2, in luogo di O_2, rende inutile l'agente riducente sacrificale, dato che il perossido di idrogeno forma direttamente le specie metallo-osso (nel campo degli enzimi, questo fenomeno è noto come *shunt del perossido di idrogeno*).

I centri metallo-osso sono stati proposti come siti attivi ossidanti nei catalizzatori Fe(TFPP)N_3, {Fe(TFPP)}$_2$O e Mn(TFPP)N_3 (TFPP, meso-tetrafenilporfirinato) per l'ossidazione di isobutano ad alcol *t*-butilico con ossigeno molecolare (Ellis e Lyons, 1989a e 1989b). Si è anche affermato che le caratteristiche dei complessi utilizzati rendono inutile la presenza dell'agente coriducente.

Nella reazione di ossidrilazione del legame C—H negli alcani o in altri substrati contenenti legami C—H, possono intervenire diversi meccanismi (Hill, 1989), in rapporto alla natura della specie intermedia che si è formata. Il tipo del percorso di reazione è in genere una funzione delle proprietà dell'accettore di elettroni del legame metallo-osso. Sono possibili i seguenti meccanismi:

- estrazione di H·:

$$M^{n+}{=}O^{2-} + R—H \rightarrow [M^{(n-1)+}—OH^-\ R\cdot]$$

con la formazione di una coppia di radicali, che evolve poi a:

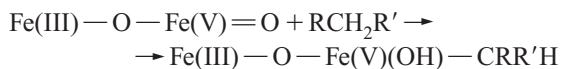
$$[M^{(n-1)+}—OH^-\ R\cdot] \rightarrow M^{(n-1)+} + ROH$$

In condizioni di reazione non severe, questo è generalmente ritenuto il meccanismo operante nell'ossidrilazione in fase liquida degli alcani per mezzo di specie metallo-osso;
- estrazione di H^-, con formazione di una coppia di ioni, $[M^{(n-2)+}—OH^-\ R^+]$, che in seguito evolve al prodotto ROH e a $M^{(n-2)+}$;
- trasferimento elettronico con formazione di una coppia di radicali ioni $[M^{(n-1)+}]^{\dot{-}}\ [R—H]^{\dot{+}}$;
- estrazione di H^+ con formazione di una coppia ionica $[(M{=}OH)^+\ R^-]$;
- inserimento concertato di un atomo di ossigeno, con formazione di un legame C—O, somigliante a uno stato di transizione S_N2, mentre il legame M=O interagisce perpendicolarmente al legame C—H.

È possibile una diversa evoluzione della coppia di radicali $[L_xM^{(n-1)+}—OH\ R\cdot]$ (dove L è il legante) del primo meccanismo (Hill, 1989). Oltre alla possibilità di una simultanea rottura del legame M—O e della formazione di un legame C—O (con formazione di un alcol), uno dei possibili destini della coppia di radicali è la conversione a intermedio idrossi-metallorganico: $(HO)(L_x)M^{n+}—R$ (Kochi, 1973), che può evolvere a ROH e $L_xM^{(n-2)+}$ per eliminazione riduttiva. Un'altra possibile evoluzione della coppia di radicali intermedia è la conversione a coppia ionica per trasferimento elettronico: $[L_xM^{(n-2)+}—OH\ R^+]$. Infine, come precisato da Hill (1989), la formazione dell'alcol può avvenire per idrolisi di un estere intermedio, che può formarsi a sua volta in seguito all'attacco di un radicale in diffusione libera sull'atomo di ossigeno pendente. La diffusione dei radicali al di fuori della coppia è possibile soprattutto nei casi in cui il radicale sia particolarmente resistente all'ossidazione (cioè nei radicali primari). Di conseguenza, il destino della coppia intermedia di radicali dipende dalla natura del complesso e dal tipo di legame C—H che deve essere ossi-funzionalizzato.

Teoricamente, è possibile ottenere un intermedio metallo-organico per mezzo di un processo elettrofilo che comporti la formazione simultanea del legame $C—M^{n+}$ e del legame O—H attraverso la rottura del legame C—H nel substrato. Tuttavia, non esistono prove dell'esistenza di un simile meccanismo nei processi di ossidazione del legame C—H da parte delle specie metallo-osso. L'azione di questo meccanismo è stata invece suggerita nel caso dell'ossidazione dei gruppi $—CH_2—$ ai corrispondenti chetoni, catalizzati dal cosiddetto sistema Gif(III) e dai successivi sistemi Gif(IV), GO, GoAgg(I) e GoAgg(III) (Barton *et al.*, 1989; Sheu *et al.*, 1990; Barton e Doller, 1991). La produzione del chetone può essere estremamente selettiva.

Questi sistemi sono costituiti essenzialmente di Fe(II), o Fe(III), piridina e acido acetico, a parte il substrato che deve essere ossidato, mentre l'agente ossidante può essere un perossido oppure ossigeno molecolare (con un agente riducente). Si genera così la specie polivalente Fe(V)═O, che si inserisce nel legame C—H (Barton e Doller, 1991):

$$Fe(III)—O—Fe(V)═O + RCH_2R' \rightarrow$$
$$\rightarrow Fe(III)—O—Fe(V)(OH)—CRR'H$$

cui fa seguito, attraverso diversi stadi, la formazione del chetone e di quantità minori di alcol secondario.

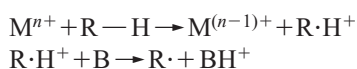
Specie metallo-perosso

Come è stato già accennato, i meccanismi di reazione via radicali liberi hanno grande importanza nell'ossidazione dei substrati organici con catalizzatori metallici, e spesso costituiscono il processo cineticamente più importante in competizione con le reazioni di trasferimento metallo-osso. In genere, questi processi sono indiscriminati e comportano inevitabilmente una bassa selettività quando il substrato presenta diversi siti attaccabili. Anche in questo caso, tuttavia, questi processi trovano varie applicazioni industriali.

Le reazioni dei perossidi (come il perossido di idrogeno o gli alchilidroperossidi) con i substrati organici, catalizzate da ioni metallici, possono essere suddivise in due classi: omolitiche, ossia processi che coinvolgono un solo elettrone e comportano la formazione di radicali liberi intermedi, ed eterolitiche, che coinvolgono due elettroni e in cui il metallo forma complessi metallo-idroperosso o metallo-alchilperosso, in grado di attaccare il substrato organico.

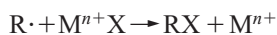
Processi omolitici

La reazione tra le specie metalliche e il substrato organico genera il radicale libero R·:

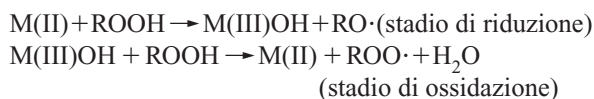
$$M^{n+} + R—H \rightarrow M^{(n-1)+} + R{\cdot}H^+$$
$$R{\cdot}H^+ + B \rightarrow R{\cdot} + BH^+$$

dove B è la base. La formazione di R· per estrazione di H· da parte del metallo, con la formazione di un idruro, è trascurabile, dato che in genere i legami R—H sono più forti di quelli M—H. Il radicale libero R· può quindi evolvere sia verso la formazione di un carbocatione (processo di trasferimento elettronico):

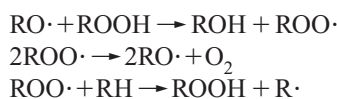
$$R{\cdot} + M^{n+} \rightarrow R^+ + M^{(n-1)+}$$

sia attraverso un meccanismo di trasferimento del legante:

$$R{\cdot} + M^{n+}X \rightarrow RX + M^{n+}$$

Il meccanismo prevalente dipende dalla natura del legante nel complesso metallico ed entrambi i meccanismi possono operare simultaneamente.

Le reattività di alchilperossidi e idroperossidi con gli ioni metallici sono del tipo già menzionato. Gli ioni metallici, come Co(III), decompongono ROOH, generando radicali alchilperossidici, ROO·, che iniziano le reazioni di autossidazione dei substrati organici. La reazione radicalica a catena con catalizzatore metallico può essere riassunta nel seguente schema, che comprende il ben noto meccanismo di decomposizione di ROOH di Haber–Weiss:

$$M(II) + ROOH \rightarrow M(III)OH + RO{\cdot} \text{(stadio di riduzione)}$$
$$M(III)OH + ROOH \rightarrow M(II) + ROO{\cdot} + H_2O \text{ (stadio di ossidazione)}$$

e la reazione a catena si propaga:

$$RO{\cdot} + ROOH \rightarrow ROH + ROO{\cdot}$$
$$2ROO{\cdot} \rightarrow 2RO{\cdot} + O_2$$
$$ROO{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R{\cdot}$$

Nel processo di autossidazione dei radicali liberi, la catalisi metallica comporta la formazione di radicali in grado di iniziare la reazione a catena reagendo con ROOH; in questo caso, dunque, lo ione metallico agisce più da iniziatore che da catalizzatore.

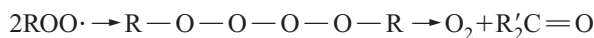
Quando il composto metallico ha due stati di ossidazione ugualmente stabili, le reazioni di riduzione e di ossidazione avvengono simultaneamente. I complessi di cobalto, ferro, rame e manganese sono in genere composti efficaci per l'omolisi dei composti perossidici, così come Mn(II)/Mn(III) e Fe(II)/Fe(III) sono efficaci catalizzatori della decomposizione di H_2O_2, nella quale il metallo agisce allo stesso tempo come agente riducente e ossidante.

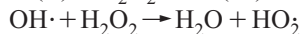
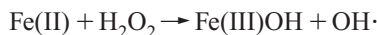
Grazie al loro forte potere ossidante, i radicali alchilperossidici ossidano il metallo nella sua forma ridotta:

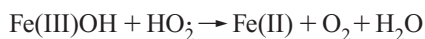
$$M(II) + ROO{\cdot} \rightarrow M(III)—O—O—R$$

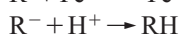
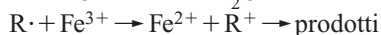
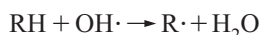
Di conseguenza, la formazione di questo composto metallo-alchilperossido può causare un'inibizione della reazione a catena, che corrisponde a un periodo di induzione osservabile nelle autossidazioni con catalizzatori metallici, e in particolare nei mezzi a bassa polarità. È possibile eliminare il periodo di induzione, aggiungendo piccole quantità di alchilidroperossido al mezzo di reazione.

La terminazione della reazione a catena avviene attraverso la seguente reazione:

$$2ROO{\cdot} \rightarrow R—O—O—O—O—R \rightarrow O_2 + R'_2C═O$$

e di nuovo, attraverso la suddetta reazione, ad alte concentrazioni di metallo il meccanismo di terminazione prevalente è $M(II) + ROO{\cdot} \rightarrow M(III)—O—O—R$.

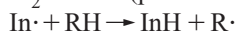
L'effetto di attivazione prodotto da alcuni ioni metallici sull'attività ossidante di H_2O_2 è ben noto, come nel reattivo di Fenton:

$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III)OH + OH\cdot$
$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot}$
(reazione indesiderata di decomposizione di H_2O_2, che abbassa la resa di prodotti ossidati)

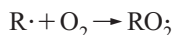
$Fe(III)OH + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe(II) + O_2 + H_2O$

Lo $OH\cdot$ prodotto genera $R\cdot$ per reazione con i substrati organici, convertiti finalmente in composti ossidati:

$RH + OH\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O$
$R\cdot + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^{+} \rightarrow$ prodotti
$R\cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + R^{-}$
$R^{-} + H^{+} \rightarrow RH$

Il lavoro di Sheldon e Kochi (1981) contiene diversi esempi di reazioni di ossidazione prodotte da perossidi in presenza di ioni metallici.

Alcuni dei più importanti processi industriali di ossidazione in fase liquida utilizzano un meccanismo di autossidazione in presenza di ossigeno molecolare, come l'ossidazione del cicloesano ad acido adipico, l'ossidazione di *p*-xilene ad acido tereftalico, l'ossidazione di toluene ad acido benzoico, l'ossidazione di cumene a fenolo attraverso l'intermedio cumilidroperossido e l'ossidazione di aldeidi lineari ad acidi carbossilici lineari. I processi di autossidazione sono indiscriminati e in genere comportano bassi livelli di selettività. Ciononostante, con molecole contenenti un solo legame C–H reattivo, è possibile ottenere un'elevata selettività, soprattutto se si mantengono bassi livelli di conversione.

Nella pratica industriale si è soliti aggiungere un iniziatore (In), necessario per innescare la reazione a catena e formare ROOH:

$In_2 \rightarrow 2In\cdot$ (per decomposizione termica)
$In\cdot + RH \rightarrow InH + R\cdot$

In presenza di ossigeno molecolare, le specie radicali si trasformano in un perossiradicale, che in seguito evolve propagando la reazione a catena:

$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$
$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow RO_2H + R\cdot$

(è questo lo stadio che determina la velocità del processo in condizioni di reazione normali, con una pressione parziale dell'ossigeno molecolare superiore a 0,13 bar). La reazione è terminata dall'accoppiamento del radicale $RO_2^{\cdot}$. Di conseguenza, i prodotti primari della serie di reazioni sono gli idroperossidi.

La **tab. 2** riporta l'ossidabilità dei vari substrati organici (Howard, 1972), mentre la **tab. 3** elenca le energie del legame C—H in alcuni composti (Kerr, 1966; Benson e Shaw, 1970). La facilità con cui alcuni substrati organici subiscono reazioni di autossidazione è espressa, nella [10] (v. oltre), dal rapporto tra la costante di velocità della reazione di propagazione (k_{pr}, in tab. 2) e la radice quadrata del doppio della costante di velocità della reazione di terminazione mediante ricombinazione di due radicali alchilperossidici (k_{ter}, in tab. 2). Ad alti livelli di conversione del substrato, la formazione di prodotti secondari (aldeidi e chetoni) diminuisce considerevolmente la selettività; in genere si preferisce quindi mantenere la conversione al di sotto del 20%. L'ossidazione è rapida se il legame che si forma nello stadio determinante la velocità, ROO—H (energia di legame 90 kcal/mol; Benson, 1965), è più forte del legame spezzato R—H.

tab. 2. Ossidabilità di alcune sostanze organiche (Howard, 1972)

Substrato	$10^3 k_{pr}/\sqrt{2k_{ter}}$
Benzaldeide	290
2,3-dimetil-2-butene	3,2
Cicloesene	2,3
Cumene	1,5
Etilbenzene	0,2
p-xilene	0,005
Toluene	0,01

tab. 3. Energie del legame C—H

Composto	Energia di legame (kcal/mol)
CH_3—H	103
C_3H_7—H(C_1)	99
C_3H_7—H(C_2)	94
i-C_4H_9—H(C_3)	90
CH_2=CH—H	105
CH_2=CH—CH_2—H	85
C_6H_5—H	103
C_6H_5—CH_2—H	85

Il meccanismo complessivo relativo all'ossidazione di alchilbenzeni sotto pressione di ossigeno, in acido acetico, e con un catalizzatore $Co(III)(CH_3COO)_3$ (e anche tracce di un attivatore, per riconvertire Co(II) a Co(III), evitando periodi di induzione troppo lunghi) è illustrato in **tab. 4**. L'ultima reazione è inibita dall'elevata concentrazione di Co^{2+}, che intrappola il benzilperossiradicale.

Attacco nucleofilo su complessi perossidici

I metalli di transizione, come il vanadio, il molibdeno, il tungsteno, il selenio e il titanio, in stato di ossidazione alto, favoriscono l'eterolisi del legame O—O in

tab. 4. Ossidazione aerobica di alchilbenzeni catalizzata da un complesso Co(III)

$ArCH_3 + Co^{3+} \rightarrow ArCH_3^{+\bullet} + Co^{2+}\ O_2^{\bullet}$
$ArCH_3^{+\bullet} \rightarrow ArCH_2^{\bullet} + H^+$
$ArCH_2^{\bullet} + Co^{3+} \rightarrow ArCH_2^{+} + Co^{2+}$ (in assenza di O_2)
$ArCH_2^{+} + AcOH \rightarrow ArCH_2OAc + H^+$
$ArCH_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow ArCH_2O_2^{\bullet}$ (in presenza di O_2)
$ArCH_2O_2^{\bullet} + Co^{2+} \rightarrow ArCH_2O_2Co^{2+}$
$ArCH_2O_2Co^{2+} \rightarrow ArCHO + HOCo^{3+}$
$HOCo^{3+} + HOAc \rightarrow AcOCo^{3+} + H_2O$
$ArCH_2O_2^{\bullet} + ArCH_3 \rightarrow ArCH_2OOH + ArCH_2^{\bullet}$

H_2O_2 e negli alchilidroperossidi; questi metalli hanno il compito di aumentare il carattere elettrofilo del complesso perossidico. Si verifica l'attacco su un legante perosso o alchilperosso coordinato da parte del substrato, in genere con elevata specificità. L'esempio più importante è la produzione industriale di ossido di propilene a partire da propilene e alchilidroperossido, con catalisi in fase omogenea o eterogenea.

I suddetti ossidi metallici catalizzano le reazioni di H_2O_2 attraverso la formazione di peracidi inorganici, che subiscono la rottura eterolitica del legame O—O in presenza di nucleofili:

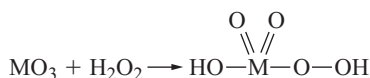
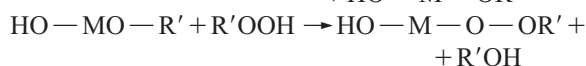
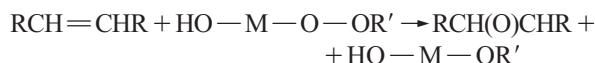
$$MO_3 + H_2O_2 \rightarrow HO{-}M({=}O)_2{-}O{-}OH$$

o più in generale:

$$M{=}O + ROOH \rightarrow HO{-}M{-}O{-}OR$$

Nell'epossidazione delle olefine:

$$RCH{=}CHR + HO{-}M{-}O{-}OR' \rightarrow RCH(O)CHR + HO{-}M{-}OR'$$

$$HO{-}MO{-}R' + R'OOH \rightarrow HO{-}M{-}O{-}OR' + R'OH$$

gli alchilidroperossidi sono preferiti a H_2O_2 a causa della loro maggiore attività. L'effetto ritardante di H_2O_2 è stato attribuito alla presenza di acqua. Una caratteristica peculiare di questa reazione è la sua stereoselettività nella formazione degli epossidi *cis* e *trans* dai corrispondenti alcheni. L'epossidazione asimmetrica degli alcoli allilici prochirali può essere effettuata con catalizzatori al dietiltartrato otticamente attivi e *t*-BuOOH, con eccesso enantiomerico superiore al 90% (Finn e Sharpless, 1985). La specificità dei metalli di transizione d^0 per questa reazione è stata attribuita al fatto che l'interazione tra l'atomo di ossigeno e gli orbitali t_{2g} vacanti fornisce un percorso a bassa energia per la formazione del legame C—O dall'addotto ciclico metallo-perosso (Purcell, 1985).

Per il trasferimento di ossigeno nell'epossidazione delle olefine sono stati proposti diversi meccanismi. Uno di questi comporta l'attacco nucleofilo del doppio legame sull'alchilidroperossido, da parte di uno dei diversi complessi attivati, come mostra la **fig. 1** (Sheldon, 1973; Chong e Sharpless, 1977).

La **fig. 2** riporta il meccanismo proposto da Clerici e Ingallina (1993b) per l'epossidazione di alcheni con H_2O_2 su catalizzatori di Ti-silicalite. Una specie con anello a cinque membri è il composto intermedio formato

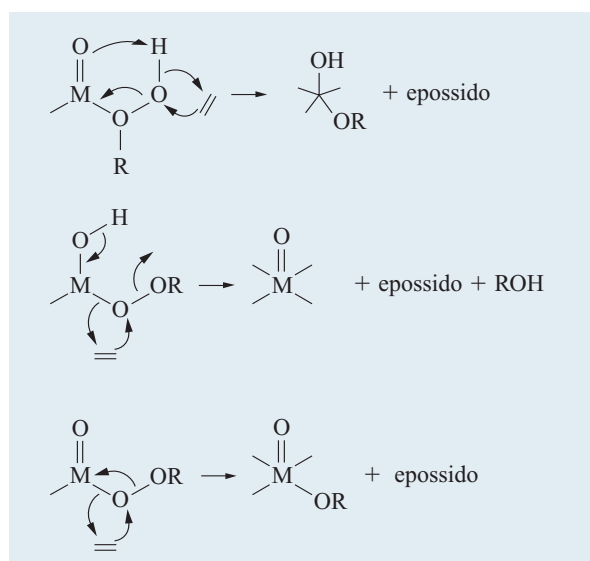



fig. 1. Meccanismi proposti per l'epossidazione delle olefine, con trasferimento diretto di ossigeno da parte dell'alchilidroperossido, in solvente ROH (adattato da Sheldon e Kochi, 1981).

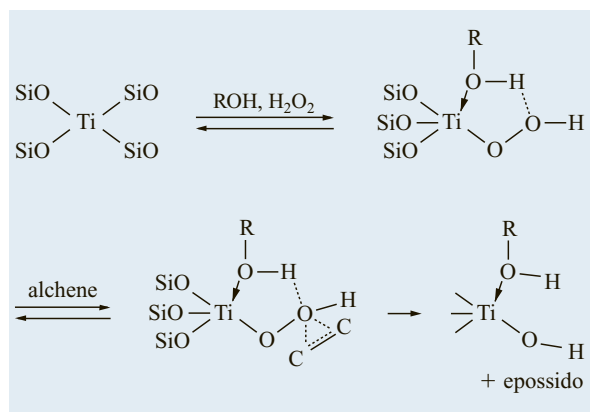



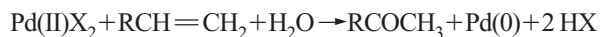
fig. 2. Meccanismo proposto per l'epossidazione delle olefine con H_2O_2 catalizzata da Ti-silicalite, in solvente ROH (Clerici e Ingallina, 1993).

dall'interazione tra i siti Ti nella silicalite e H_2O_2, inclusa la reazione con il solvente ROH. La velocità di epossidazione è risultata più alta usando come solvente il metanolo e più bassa con il *t*-butanolo, a causa della diminuzione del carattere elettrofilo e dell'aumento dei vincoli sterici del ciclo (Clerici, 1991; Clerici *et al.*, 1991; Bellussi *et al.*,` 1992). Un meccanismo alternativo (Mimoun, 1982) comporta l'aggiunta del doppio legame alchenico per formare un metallociclo-perosso, che rilascia successivamente l'epossido (**fig. 3**). Un altro meccanismo coinvolge il gruppo metallo-osso, che viene convertito in un complesso metallo-perosso sito attivo (Mimoun *et al.*, 1970).

fig. 3. Meccanismo di epossidazione delle olefine con formazione di un intermedio perossometallociclico (Mimoun, 1982).

Ossidazione di substrati coordinati da uno ione metallico centrale

Questa classe di reazioni comporta l'ossidazione di un substrato coordinato da uno ione metallico. Tra i numerosi esempi si possono citare l'ossidazione di olefine con catalizzatore al Pd(II) (processo di Wacker) e la sintesi di chetoni per ossideidrogenazione di alcoli. L'ossigeno molecolare ha il compito di riportare il metallo a uno stato di ossidazione elevato. Il substrato è attivato nei confronti dell'attacco nucleofilo da parte del metallo, attraverso la formazione di un complesso π con il metallo. La reazione completa è una sostituzione nucleofila ossidativa di idrogeno con riduzione bielettronica del metallo; di conseguenza, il processo è eterolitico. I sali metallici del gruppoVIII, come Pt(II), Ir(III), Ru(III) e Rh(III), ossidano nello stesso modo le olefine:

$$Pd(II)X_2+RCH{=}CH_2+H_2O \rightarrow RCOCH_3+Pd(0)+2\,HX$$

L'attacco nucleofilo di acqua su un complesso π etilene-Pd(II) forma etanolo, che resta coordinato da un legame σ Pd—C (**fig. 4**; Drago e Beer, 1992). La dissociazione di un legante Cl^- dal complesso e l'eliminazione di idruro dal metanolo forma un complesso π alcol vinilico con Pd(II). La formazione dell'aldeide è ottenuta per tautomerizzazione dell'alcol vinilico dissociato dal complesso e riduzione di Pd(II) a Pd(0). La riossidazione del palladio è ottenuta mediante un co-catalizzatore Cu(II), che è ridotto a Cu(I) e infine ossidato di nuovo a Cu(II) da ossigeno molecolare.

$$\rightarrow CH_3CHO + Pd^0 + HCl + H_2O$$

fig. 4. Meccanismo di ossidazione dell'etilene ad acetaldeide (processo Wacker).

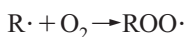
Cinetica dell'ossidazione in fase liquida degli idrocarburi

L'analisi della cinetica dell'ossidazione in fase liquida può essere effettuata in base alla natura del meccanismo di reazione: da un lato, le reazioni che comportano la scissione omolitica del legame C—H nel substrato organico, con la conseguente formazione di radicali liberi (autossidazione), in cui il catalizzatore metallico agisce piuttosto come un iniziatore, e, dall'altro, le reazioni che comportano la scissione eterolitica del legame C—H, dove il substrato si coordina a uno ione metallico del catalizzatore.

I processi di autossidazione sono di fondamentale importanza nell'industria chimica e un gran numero di reazioni utilizza tale meccanismo, come mostra la **tab. 5** (Sheldon e Kochi, 1976; Carrà e Santacesaria, 1980; Santacesaria e Pimpinelli, 1986).

Il processo è autocatalitico e comporta un periodo di induzione, un'accelerazione (controllata dalle reazioni di propagazione e di ramificazione) e una decelerazione (controllata dalle reazioni di terminazione). Il periodo di induzione è dovuto alla difficoltà di rompere il legame C—H e può essere superato con l'aggiunta di piccole quantità di iniziatori, che si decompongono rapidamente nel mezzo di reazione.

In un classico sistema a insufflazione d'aria, nella zona vicina al diffusore il liquido contiene una più alta concentrazione di ossigeno molecolare, che può catturare rapidamente via i radicali attraverso la reazione:

$$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$$

Di conseguenza, la velocità complessiva è determinata dalla reazione chimica. In queste condizioni, la reazione è di ordine zero in rapporto all'ossigeno molecolare, mentre l'energia apparente di attivazione è quella tipica delle reazioni controllate dalla reazione chimica. La concentrazione di ossigeno molecolare nelle bolle decresce gradualmente, dal fondo alla sommità del reattore, e il trasporto di massa dell'ossigeno molecolare

tab. 5. Principali processi industriali che fanno uso di ossidazione in fase liquida degli idrocarburi per mezzo di meccanismi omolitici

Reagente	Prodotto	Catalizzatore
n-butano	Acido acetico	Acetato di Co/acido acetico
Isobutano	*t*-butilidroperossido	–
Naphtha	Acido acetico	Acetato di Co/acido acetico
Cere (C_{18}-C_{30})	Acidi grassi	Sali di Mn/acido acetico
Cicloesano	Cicloesanolo/one	Naftenato di Co
Cicloesanolo/one	Acido adipico	Acetato di Mn-Cu
Toluene	Acido benzoico	Bromuro/acido acetico di Mn o Co
Acido benzoico	Fenolo	Benzoato di Cu-Mg
p-xilene	Acido tereftalico	Bromuro/acido acetico di Mn o Co
Cumene	Cumilidroperossido	–
Acetaldeide	Acido acetico	Acetato/acido acetico di Mn
Acetaldeide	Anidride acetica	Acetato/etilacetato di Cu-Co

dalla fase gassosa a quella liquida può diventare lo stadio limitante la velocità, dato che la reazione tra un alchilradicale e l'ossigeno è estremamente rapida. In queste condizioni, il rifornimento di ossigeno può divenire di primo ordine rispetto alla pressione parziale di O_2. In questa zona, l'energia apparente di attivazione scende a livelli molto bassi, <5 kcal/mol.

Le principali reazioni comprese nel processo di ossidazione omolitica sono riassunte nella **tab. 6**. In presenza di valori di concentrazione dell'ossigeno molecolare relativamente alti (per pressioni di ossigeno superiori in genere a 0,13 atm nella fase gassosa), lo stadio determinante la velocità è la reazione di propagazione, $k_{ox}=10^4-10^5\,k_{pr}$ (v. ancora tab. 6). La specie $RO_2^{\cdot}$ è quindi quella predominante e contribuisce in modo determinante alle reazioni di terminazione. Se il contributo delle reazioni di ramificazione è irrilevante, perché non vi è decomposizione di ROOH nelle condizioni di reazione (e di conseguenza anche il suo contributo alla generazione di radicali è irrilevante ed esso resta il principale prodotto della reazione), in queste condizioni la velocità di trasformazione dell'ossigeno può essere espressa come il bilanciamento tra l'ossigeno consumato nelle reazioni di ossidazione e quello formato nelle reazioni di terminazione:

$$[1]\qquad -\frac{d[O_2]}{dt}=r_{ox}-r_{ter}=k_{ox}[R\cdot][O_2]-k_{ter}[RO_2^{\cdot}]^2$$

D'altra parte, in condizioni stazionarie, la velocità di formazione di R· (iniziazione più propagazione) è eguale alla velocità di scomparsa di R· (ossidazione), purché sia possibile trascurare le reazioni di terminazione che coinvolgono le specie R·. Pertanto:

$$[2]\qquad k_{ox}[R\cdot][O_2]=k_{pr}[RO_2][RH]+r_{in}$$

In condizioni stazionarie, la velocità di iniziazione equivale alla velocità di terminazione, e pertanto:

$$[3]\qquad r_{in}=2k_{ter}[RO_2^{\cdot}]^2$$

da cui si ottiene:

$$[4]\qquad [RO_2^{\cdot}]=\left(\frac{r_{in}}{2k_{ter}}\right)^{0,5}$$

Sostituendo nella [1] i termini corrispondenti, si ottiene:

$$[5]\qquad -\frac{d[O_2]}{dt}=k_{pr}\left(\frac{r_{in}}{2k_{ter}}\right)^{0,5}[RH]+\frac{r_{in}}{2}$$

Il termine relativo alla velocità di iniziazione può essere trascurato, ottenendo il rapporto generale finale per la velocità di esaurimento dell'ossigeno (o degli idrocarburi):

$$[6]\qquad -\frac{d[O_2]}{dt}=k_{pr}\left(\frac{r_{in}}{2k_{ter}}\right)^{0,5}[RH]$$

Questa espressione è indipendente dalla concentrazione di ossigeno ed è quindi generalmente valida in presenza di alte concentrazioni di tale reagente. È stata proposta anche un'espressione più generale (Twigg, 1962; Franz e Sheldon, 1991), che tiene conto di tutti gli stadi più importanti dello schema di reazione (in tab. 6: reazioni [3] e [4] per la propagazione, reazioni [7] e [9] per la terminazione, con le corrispondenti costanti cinetiche k_{pr3}, k_{pr4}, k_{ter7} e k_{ter9}):

$$[7]\qquad -\frac{d[O_2]}{dt}=\frac{r_{in}^{0,5}\,k_{pr4}k_{pr3}[RH][O_2]}{\{k_{pr4}k_{ter7}^{0,5}[RH]+k_{pr4}k_{ter9}^{0,5}[O_2]+k_{ter9}^{0,5}k_{ter7}^{0,5}r_{in}^{0,5}\}}$$

tab. 6. Schema di reazione per l'autossidazione di substrati organici

1	$In_2 \rightarrow 2In\cdot$ (iniziazione)
2	$In\cdot + RH \rightarrow R\cdot + InH$ (iniziazione)
3	$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$ (propagazione per ossidazione)
4	$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$ (propagazione)
5	$2ROOH \rightarrow RO\cdot + RO_2^{\cdot} + H_2O$ (ramificazione per decomposizione bimolecolare)
6	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ (ramificazione per decomposizione monomolecolare di idroperossido)
7	$2R\cdot \rightarrow$ prodotti non radicalici (terminazione)
8	$R\cdot + RO_2^{\cdot} \rightarrow$ prodotti non radicalici (terminazione)
9	$2\ RO_2^{\cdot} \rightarrow O_2 +$ prodotti non radicalici (terminazione)

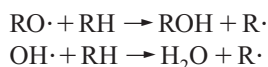
Consideriamo due situazioni limite. La prima presuppone concentrazioni di ossigeno prossime allo zero. In queste condizioni, la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione di ossigeno nella fase liquida, dato che il termine al denominatore contenente $[O_2]$ diventa irrilevante. Se, al contrario, la concentrazione di ossigeno è molto elevata, la velocità di reazione diviene indipendente dalla concentrazione di ossigeno e il rapporto espresso nella [6] è valido, dove $k_{pr}=k_{pr4}$ e $2k_{ter}=k_{ter9}$. D'altro canto, dato che il valore di k_{pr4} dipende in larga misura dalla natura del substrato organico, quando è molto alto (per esempio, nel caso delle aldeidi), il primo termine nel denominatore dell'equazione generale è dominante e, di conseguenza, l'equazione diventa:

$$[8] \qquad -\frac{d[O_2]}{dt} = r_{in}^{0,5} k_{pr3} [O_2]\, k_{ter7}^{-0,5}$$

La velocità di reazione è allora proporzionale alla concentrazione di ossigeno. Il valore della concentrazione di ossigeno a cui si verifica il passaggio dalla dipendenza di primo ordine alla dipendenza di ordine zero è quindi una funzione della natura del substrato organico. Nel caso dell'ossidazione delle aldeidi, la reazione dipende dall'ossigeno anche a pressioni parziali relativamente alte, mentre per l'ossidazione del cicloesano la reazione dipende dalla pressione parziale dell'ossigeno fino a 0,2-0,3 atm, e per quella del cumene fino a 1,5-1,7 atm (Ladhaboy e Sharma, 1969; Manor e Schmitz, 1984; Andrigo *et al.*, 1992).

Il rapporto $[k_{pr}/(2k_{ter})^{0,5}]$ rappresenta la suscettività del substrato all'ossidazione (Sheldon e Kochi, 1976; v. ancora tab. 2). La velocità di propagazione è influenzata dall'energia del legame C—H (la scissione omolitica di tale legame implica la necessità che il legame ROO—H, che dovrà formarsi, sia almeno equivalente in termini energetici al legame C—H che occorre rompere) e anche dalla reattività degli alchilperossiradicali (Howard, 1973; Sheldon e Kochi, 1976; Gates *et al.*, 1979). Quest'ultima aumenta in presenza di un sostituente elettron-attrattore.

In condizioni di instabilità dell'idroperossido, la decomposizione di quest'ultimo genera radicali $RO\cdot$ e $OH\cdot$ che possono portare a reazioni estremamente rapide:

$$RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$$
$$OH\cdot + RH \rightarrow H_2O + R\cdot$$

La reazione di terminazione prevalente coinvolge le specie $RO_2^{\cdot}$, dato che i radicali $RO\cdot$ e $OH\cdot$ (generati dalla decomposizione di ROOH) subiscono una rapida conversione. In queste condizioni, l'espressione della velocità di trasformazione di RH diventa:

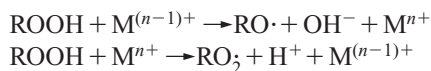
$$[9] \qquad -\frac{d[RH]}{dt} = \frac{3k_{pr}^2 [RH]^2}{k_{ter}}$$

che tiene conto del consumo di RH nelle reazioni con $RO_2^{\cdot}$ $RO\cdot$ e $OH\cdot$, e del fatto che per ogni molecola di ROOH decomposto si consumano tre molecole di RH. Questa espressione rappresenta una situazione limite, e fornisce quindi la velocità massima raggiungibile. Più in generale:

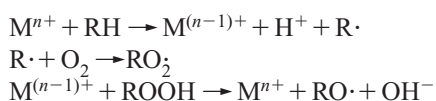
$$[10] \qquad -\frac{d[RH]}{dt} = \frac{n}{f}\left\{\frac{k_{pr}}{(2k_{ter})^{0,5}}[RH]\right\}$$

dove n è il numero di radicali prodotto per ogni molecola di ROOH decomposta e f è la frazione di RH consumata per attacco da parte di $RO_2^{\cdot}$. Anche in questo caso, il termine $[k_{pr}/(2k_{ter})^{0,5}]$, che rappresenta l'importanza relativa delle reazioni di propagazione e di terminazione, svolge un ruolo importante nel determinare la velocità di trasformazione del substrato.

La presenza di uno ione metallico che agisca da catalizzatore può aumentare l'attività del processo di autossidazione. L'azione catalitica dipende dalle proprietà redox dello ione metallico, ovvero, dal potenziale redox della coppia $M^{n+}/M^{(n-1)+}$. Uno degli effetti più importanti è quello di favorire la decomposizione degli idroperossidi:

$$ROOH + M^{(n-1)+} \rightarrow RO\cdot + OH^- + M^{n+}$$
$$ROOH + M^{n+} \rightarrow RO_2^{\cdot} + H^+ + M^{(n-1)+}$$

Naturalmente, solo i metalli dotati di due stati di ossidazione di stabilità comparabile (cioè gli ioni cobalto e manganese) possono effettuare questo ciclo catalitico (Sheldon e Kochi, 1976). Dal punto di vista cinetico, la [10] può essere utilizzata per calcolare la velocità massima di reazione, supponendo $n=1$ e $f=2/3$. In questo caso, dove il catalizzatore è coinvolto solo nella decomposizione di ROOH, $n/f=1,5$.

Il metallo può anche agire direttamente sul substrato:

$$M^{n+} + RH \rightarrow M^{(n-1)+} + H^+ + R\cdot$$
$$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$$
$$M^{(n-1)+} + ROOH \rightarrow M^{n+} + RO\cdot + OH^-$$

Anche in questo caso, viene rispettata la stessa legge cinetica del caso precedente, con $n=2$ e $f=1/3$. In tutti questi casi, il metallo svolge dunque la funzione di iniziatore, diminuendo il periodo di induzione e favorendo il processo di ossidazione a temperature più basse.

Quando lo stato di ossidazione bivalente del catalizzatore è coinvolto solo nella decomposizione di ROOH e quello trivalente nella reazione con RH, allora $n/f=6$. I valori intermedi del rapporto n/f, compresi tra 1,5 e 6, indicano che il catalizzatore non solo prende parte alla reazione di ossidoriduzione con i composti perossidici, ma anche che reagisce con RH nel suo stato di ossidazione trivalente.

Nella pratica industriale, si è soliti aggiungere al mezzo di reazione piccole quantità di sostanze con elevata propensione all'autossidazione, che danno rapidamente origine a un effetto di co-ossidazione e forniscono gli idroperossidi necessari alla prosecuzione della reazione a catena, causando un aumento della velocità di reazione. In tal modo è possibile evitare reazioni di co-ossidazione indesiderate sui prodotti di ossidazione parziale ricercati (cioè aldeidi e chetoni), che sono più inclini all'autossidazione del reagente.

Le espressioni cinetiche descritte in precedenza sono spesso in accordo con la velocità limite sperimentale. Questo non è però il caso dell'ossidazione degli alchilaromatici catalizzata da acetato di cobalto, dove la reazione è di primo ordine rispetto all'idrocarburo e dipende anche dalla concentrazione del catalizzatore (Chester *et al.*, 1977). Ciò è dovuto alla diversità del meccanismo di reazione.

Per quanto riguarda le reazioni di ossidazione per dissociazione eterolitica del legame C—H nel substrato, esse sono catalizzate da ioni V, W, Mo e Ti attraverso il trasferimento di due elettroni del substrato coordinato al complesso metallico. In altri casi, come nel processo di Wacker, per effettuare il ciclo catalitico è necessaria l'azione di due coppie redox: Pd(II)/Pd(0) e Cu(II)/Cu(I). Lo stadio limitante la velocità in questo meccanismo è la conversione del complesso π tra l'olefina e $PdCl_4^{2-}$ in un complesso σ, essendo gli altri stadi all'equilibrio. L'espressione della velocità di scomparsa dell'etilene, che meglio corrisponde ai risultati sperimentali, è la seguente (Moiseev *et al.*, 1974):

$$[11] \qquad -\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k\,\frac{[PdCl_4^{2-}][C_2H_4]}{[Cl^-][H_3O^+]}$$

Aria e ossigeno nelle ossidazioni in fase liquida

L'impiego di ossigeno molecolare nelle ossidazioni in fase liquida può migliorare significativamente la cinetica della reazione, quando il processo complessivo è controllato dalla reazione e la velocità dipende dalla pressione parziale di ossigeno per un ampio intervallo di concentrazione di tale reagente (anche se è un caso poco frequente, come è stato già detto). In effetti, la concentrazione di ossigeno nelle bolle (in aggiunta alla fase gassosa continua alla sommità del reattore) è del 100% (trascurando la pressione di vapore del liquido), contro una media del 5% in moli nel caso in cui si usi aria come agente ossidante, con un netto miglioramento sia del trasferimento dell'ossigeno molecolare, sia della velocità di reazione. Di conseguenza, è possibile ottenere una produttività analoga a quella del processo con aria, a valori di temperatura e pressione molto più bassi. Questo consente di migliorare notevolmente la selettività, quando l'insieme delle reazioni consiste in una serie di reazioni consecutive di degradazione ossidativa (caratterizzate in genere da un'energia di attivazione più alta delle reazioni selettive) fino al prodotto ricercato.

L'abbassamento della temperatura comporta anche una minore perdita di solvente. Può anche accadere che un aumento della pressione parziale di ossigeno, conseguente alla scelta di usare ossigeno anziché aria, porti a un notevole miglioramento della velocità di trasferimento dell'ossigeno, mentre la velocità di reazione non è molto influenzata dalla variazione della concentrazione di ossigeno. In queste condizioni può accadere che il processo, anziché essere limitato dal trasporto di massa (come avviene in genere nell'ossidazione degli idrocarburi liquidi), divenga cineticamente controllato, con conseguente trasferimento della reazione dal film che circonda la bolla (all'interfaccia tra la fase gassosa e la fase liquida) alla fase liquida continua. Ciò può causare anche un cambiamento della distribuzione della temperatura, con il passaggio da un alto gradiente di temperatura nel film, nel primo caso (dove il calore di reazione si sviluppa nella sottile pellicola), a una temperatura più bassa e più uniformemente distribuita, nel secondo caso. Tutto questo può tradursi in un considerevole incremento di selettività.

La presenza di un'alta concentrazione di ossigeno nella zona di reazione favorisce inoltre le reazioni di ossidazione rispetto a quelle tra intermedi, responsabili della formazione di composti indesiderati ad alto peso molecolare. Un'alta concentrazione di ossigeno nella zona di reazione si può verificare in un processo cineticamente controllato o quando, in condizioni limite determinate dal trasporto di massa, la velocità di reazione non è molto più alta di quella di diffusione (e, di conseguenza, i gradienti di concentrazione nel film non sono troppo pronunciati). Concentrazioni di ossigeno più alte possono condurre così a una maggiore concentrazione di ossigeno nella zona di reazione. Un altro vantaggio dell'uso dell'ossigeno al posto dell'aria è la riduzione della quantità di gas lavorato, con conseguente riduzione sia dell'energia consumata per comprimere il gas, sia della

quantità di gas di scarico (che presenta anche una concentrazione molto più alta di contaminanti organici, dovuta all'assenza di azoto diluente) da depurare negli appositi impianti di trattamento del gas. L'azoto favorisce quindi il processo di stripping del solvente e dei composti organici volatili dalla soluzione, che devono essere rimossi in adempimento delle norme di protezione ambientale.

Ossidazioni a catena via radicali liberi

Processi industriali

L'ossidazione a catena via radicali liberi consiste nell'ossidazione di substrati organici attraverso le interazioni dell'ossigeno molecolare con i radicali formati dalla scissione omolitica dei legami C—H (meglio note come 'reazioni di ossidazione omolitica'; Prengle e Barona, 1970a; Sheldon e Van Doom, 1973, 1981; Lyons, 1980; Emanuel e Gal, 1986).

Si possono distinguere tre tipi di applicazioni industriali dell'ossidazione a catena via radicali liberi: l'autossidazione, ovvero un'ossidazione spontanea (senza catalizzatori) di alcani e alchilaromatici per produrre idroperossidi, o di aldeidi per produrre peracidi; l'autossidazione catalizzata, nella quale il catalizzatore si sovrappone e/o si sostituisce in parte al meccanismo di autossidazione, utilizzata per la produzione di acidi, alcoli e aldeidi; la decomposizione acida di idroperossidi, che permette di ottenere alcoli e chetoni.

Il primo stadio, comune a tutti i meccanismi di reazione, consiste nell'introdurre un gruppo —OOH in un substrato organico (formazione di idroperossidi o di peracidi), che in seguito evolve, in presenza di catalizzatori, in prodotti più stabili, secondo il tipo e la quantità del catalizzatore, la struttura della molecola organica contenente il gruppo —OOH, le condizioni di reazione e il tipo di reattore. Un'ulteriore classificazione dei processi è basata sullo stadio di decomposizione del gruppo —OOH, che può svolgersi sia *in situ*, sia in un secondo stadio catalitico. L'ossidazione radicalica a catena è utilizzata nella produzione industriale dei seguenti composti: idroperossidi, acidi carbossilici e aromatici, alcoli e chetoni (solo per alcune specifiche applicazioni) e perossido di idrogeno.

I principali processi industriali possono essere classificati nel seguente modo:

- produzione di idroperossidi: isobutano a *t*-butilidroperossido (agente ossidante per l'epossidazione delle olefine), etilbenzene a idroperossido di etilbenzene (agenti ossidanti per l'epossidazione delle olefine), cumene a cumilidroperossido (e poi a fenolo e acetone) e *p*-diisopropilbenzene al diidroperossido (e poi a idrochinone);
- produzione di acidi: *p*-xilene ad acido tereftalico, *n*-butano ad acido acetico, toluene ad acido benzoico (e poi a fenolo), paraffine superiori ad acidi e alcoli ad alto peso molecolare, cicloesano a cicloesanone e cicloesanolo (e poi ad acido adipico), ciclododecano a ciclododecanolo e ciclododecanone (e poi ad acido dicarbossilico ciclodecanico), acetaldeide ad acido acetico, pseudocumene ad acido trimellitico, *m*-xilene ad acido isoftalico, 2,6-dimetilnaftalene ad acido 2,6-naftendicarbossilico, *n*-butiraldeide ad acido *n*-butirrico e paraffine ad acidi grassi;
- produzione di chetoni, alcoli, anidridi e chinoni: fluorene a fluorenone, acetaldeide ad anidride acetica, naftalene a naftochinone, antracene ad antrachinone, cimene (*p*-metilisopropilbenzene) a cresolo e *n*-alcani a catena lunga ad alcoli secondari.

Le condizioni operative e le prestazioni dei più importanti processi industriali di autossidazione dei substrati organici sono riassunte nella **tab. 7**.

Meccanismo di autossidazione: considerazioni cinetiche

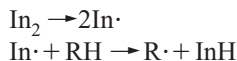
L'autossidazione dei substrati organici si effettua attraverso tre stadi o periodi: un periodo di induzione, un periodo di regolare propagazione della reazione a catena e un periodo di terminazione.

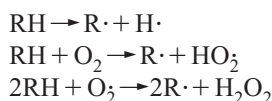
tab. 7. Condizioni di reazione dei processi industriali di ossidazione a catena via radicali liberi in fase liquida

Substrato	Ossidante	T (°C)	P (atm)	Conversione per passaggio (%)	Selettività (%)	Catalizzatore
n-butano	O_2/aria	160-180	50-60	>90	50-65	Sali di Co, Mn
Isobutano	O_2	110-140	25-35	25-40	50-60	–
Cicloesano	aria	150-170	8-10	4-10	75-85	Sali di Co
Toluene	O_2/aria	140-180	2-10	20-40	91-93	Sali di Co
Etilbenzene	aria	120-140	3-5	10-20	84-87	–
p-xilene	aria	195-205	15-30	>95	90-95	Co/Mn/Br
Cumene	O_2/aria	90-130	1-8	25-35	90-97	Sali di Mn, Co
Acetaldeide	O_2/aria	60-80	2-10	91-98	90-95	Sali di Mn, Co

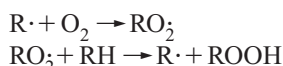
Il meccanismo di reazione (v. sopra: Cinetica dell'ossidazione in fase liquida degli idrocarburi) comprende le reazioni di iniziazione, di propagazione, di ramificazione e di terminazione.

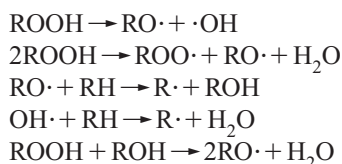
Reazioni di iniziazione. In esse l'iniziatore reagisce con il substrato RH, generando i radicali R·:

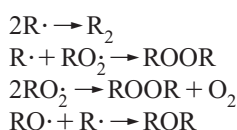
$In_2 \rightarrow 2In\cdot$
$In\cdot + RH \rightarrow R\cdot + InH$

oppure lo stesso substrato organico agisce da iniziatore:

$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
$RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2^{\cdot}$
$2RH + O_2^{\cdot} \rightarrow 2R\cdot + H_2O_2$

L'iniziazione può essere avviata dall'introduzione di composti termicamente instabili, quali perossidi o azocomposti, da cui si generano radicali o ioni metallici che si autossidano più rapidamente di RH. Lo stadio di iniziazione richiede un tempo finito per sviluppare una concentrazione di radicali sufficiente a sostenere lo stadio di propagazione. In genere, i radicali provengono dalla decomposizione dell'idroperossido formato dalla reazione (v. oltre). In questo caso, la temperatura di reazione è in rapporto alla temperatura di decomposizione dell'idroperossido. Per questa ragione, nei processi industriali si è soliti riciclare parzialmente il prodotto al primo reattore, allo scopo di raggiungere la concentrazione di iniziatore necessaria.

Reazioni di propagazione. In tali reazioni i radicali generati reagiscono con l'ossigeno molecolare formando $RO_2^{\cdot}$, che a loro volta reagiscono con RH, generando altri R·:

$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$
$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow R\cdot + ROOH$

Reazioni di ramificazione. Tali reazioni sono dovute alla decomposizione delle specie alchilidroperossidiche con generazione di radicali RO·, ROO· e OH·. La natura dei prodotti che si formano nel corso di queste reazioni dipende dal tipo di substrato.

$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$
$2ROOH \rightarrow ROO\cdot + RO\cdot + H_2O$
$RO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + ROH$
$OH\cdot + RH \rightarrow R\cdot + H_2O$
$ROOH + ROH \rightarrow 2RO\cdot + H_2O$

Reazioni di terminazione. In tali reazioni, i radicali generano prodotti non radicalici:

$2R\cdot \rightarrow R_2$
$R\cdot + RO_2^{\cdot} \rightarrow ROOR$
$2RO_2^{\cdot} \rightarrow ROOR + O_2$
$RO\cdot + R\cdot \rightarrow ROR$

La ricombinazione dei radicali con conseguente terminazione della reazione a catena si verifica più facilmente nel caso di radicali di grandi dimensioni, che hanno una vita più lunga dei radicali più piccoli. In effetti, i grandi radicali sono meno reattivi perché dissipano energia sotto forma di vibrazioni atomiche. La velocità di terminazione dipende dalla struttura del radicale, ma anche dalla pressione parziale di ossigeno. In tutti i processi industriali, nella parte finale del reattore, la pressione parziale di ossigeno è mantenuta praticamente a zero, principalmente per ragioni di sicurezza. Ciò causa l'accumularsi dei radicali e la loro ricombinazione, che pone termine alla reazione a catena. Un altro fattore che può favorire le reazioni di terminazione è la presenza di molecole estranee (impurità) che interagiscono con i radicali.

La formulazione delle espressioni cinetiche per l'autossidazione dei substrati organici deve tener conto non solo delle reazioni che si verificano nella fase liquida, ma anche del trasferimento di ossigeno molecolare dalla fase gassosa a quella liquida (Prengle e Barona, 1970b; Hobbs *et al*., 1972a; Astarita *et al*., 1983; Doraiswamy e Sharma, 1984). Quando l'intero processo è limitato o dal trasporto di massa o dalla reazione, si possono usare espressioni più semplici per la velocità, che sono rappresentative dello stadio lento. Di solito, questo è il caso dei processi di autossidazione in fase liquida, in cui la diffusione dell'ossigeno è molto veloce per pressioni parziali di ossigeno superiori a 0,1-1,0 atm (il valore limite dipende principalmente dalle condizioni di reazione), mentre essa diviene il fattore di controllo della velocità quando la pressione parziale di ossigeno è inferiore a questi valori (come avviene generalmente nei reattori continui agitati; Uri, 1961; Bamford e Tipper, 1980).

Tuttavia, quando lo stadio che determina la velocità cambia nello stesso reattore, diventa necessario ricorrere a espressioni generali della velocità. Per esempio, nei reattori a bolle, in cui la pressione parziale di ossigeno diminuisce progressivamente lungo il reattore, si passa da una zona in cui la velocità del processo è limitata dalla reazione (e la pressione parziale di ossigeno è alta) a una zona dove è limitata dal trasferimento di ossigeno (Hobbs *et al*., 1972a; Jacobi e Baerns, 1983). Di conseguenza, si può passare parallelamente da una zona in cui l'energia apparente di attivazione è superiore a 20 kcal/mol a una zona dove è molto più bassa, come è tipico dei fenomeni di diffusione (inferiore a 5 kcal/mol).

La situazione si complica ulteriormente quando si prende in considerazione l'intricato meccanismo di reazione, caratterizzato dalla formazione di molti sottoprodotti e dalla partecipazione di molte specie chimiche intermedie (cioè di composti radicali). Tuttavia, di solito è possibile adottare modelli cinetici semplificati, che non tengono conto delle concentrazioni di radicali intermedi (modelli compressi). Questo approccio è stato utilizzato in molti casi diversi di reazioni di ossidazione

catalitica in fase liquida (Cavalieri d'Oro *et al.*, 1980; Chen *et al.*, 1985; Krzysztoforski *et al.*, 1986; Morbidelli *et al.*, 1986; Cao *et al.*, 1994).

La reazione diretta tra RH e O_2 per produrre ROOH è termicamente neutra ed è caratterizzata da un'alta energia di attivazione (≈35 kcal/mol). È molto lenta, quindi, a temperature inferiori a 150 °C. Poiché la scissione di RH per reazione con RO_2 è da 10^4 a 10^6 volte più lenta della reazione tra R· e O_2, la prima reazione costituisce in genere lo stadio che determina la velocità. L'espressione della velocità diventa allora, in un regime chimicamente controllato:

$$[12] \quad -\frac{d[\mathrm{RH}]}{dt} = r_{pr} = k_{pr}[\mathrm{RO\cdot}][\mathrm{RH}]$$

In queste condizioni, l'espressione della velocità non dipende dalla pressione parziale di ossigeno. Poiché la reazione tra le specie R· e l'ossigeno è molto rapida, in molti casi il consumo totale dell'ossigeno molecolare si verifica già nel film liquido.

La reazione tra O_2 e R· diventa lo stadio lento solo quando la pressione parziale di ossigeno è molto bassa (approssimativamente sotto 0,15 atm); la velocità di reazione diventa allora dipendente dall'ossigeno molecolare e viene fortemente limitata dal trasporto di ossigeno nella fase liquida:

$$[13] \quad -\frac{d[\mathrm{O_2}]}{dt} = r_{ox} = k_{ox}[\mathrm{R\cdot}][\mathrm{O_2}]$$

Nello sviluppare l'espressione della velocità occorre quindi prendere in considerazione sia le reazioni di propagazione, sia quelle di ossidazione. La terminazione si verifica principalmente attraverso la ricombinazione di ROO· e R·; l'espressione della velocità corrispondente è:

$$[14] \quad r_{ter} = k_{ter}[\mathrm{R\cdot}][\mathrm{ROO\cdot}]$$

Applicando l'approssimazione dello stato stazionario ai composti radicali ROO· e R·, si può ottenere la seguente espressione (in condizioni di bassa pressione parziale di ossigeno):

$$[15] \quad -\frac{d[\mathrm{O_2}]}{dt} = \frac{k_{ox}k_{pr}}{k_{ter}}[\mathrm{O_2}][\mathrm{RH}]$$

In queste condizioni di stato stazionario, la velocità del trasporto di massa dell'ossigeno molecolare (OTR, Oxygen Transfer Rate):

$$[16] \quad \mathrm{OTR} = ak_L([\mathrm{O_2}]^* - [\mathrm{O_2}])$$

è uguale alla velocità del consumo di ossigeno in fase liquida, dove a è l'area interfacciale specifica, k_L è il coefficiente di trasporto di massa dell'ossigeno molecolare attraverso il film liquido e $[O_2]^*$ è la concentrazione di ossigeno all'interfase gas/liquido. Combinando le due espressioni, si ottiene un'espressione di velocità generale che tiene conto sia dello stadio chimico, sia di quello di diffusione:

$$[17] \quad \frac{k_{ox}k_{pr}}{k_{ter}}[\mathrm{O_2}][\mathrm{RH}] = ak_L([\mathrm{O_2}]^* - [\mathrm{O_2}])$$

$$[18] \quad -\frac{d[\mathrm{O_2}]}{dt} = \frac{k_{ox}k_{pr}}{k_{ter}}[\mathrm{O_2}][\mathrm{RH}]$$

e, se si suppone che il gradiente nel film gassoso sia trascurabile e di conseguenza $[O_2]^* = P_{O_2*}/H = P_{O_2}/H$ (dove H è la costante di Henry per l'ossigeno molecolare e P_{O_2} è la pressione parziale dell'ossigeno molecolare nella fase gassosa), si ottiene finalmente la seguente espressione (Jacobi e Baerns, 1983):

$$[19] \quad -\frac{d[\mathrm{O_2}]}{dt} = \frac{P_{\mathrm{O_2}}}{H}\left\{\frac{1}{ak_L} + \frac{k_{ter}}{k_{ox}k_{pr}[\mathrm{RH}]}\right\}^{-1}$$

I substrati che presentano legami C—H più labili, o che danno luogo alla formazione di radicali più stabili, presentano le velocità di formazione di idroperossidi più elevate. Nella serie degli alcani, la velocità più alta corrisponde ai legami terziari C—H, seguiti dai legami con gli atomi di carbonio secondari e primari. Negli arilalcani, l'ordine è il seguente: terziario > secondario > primario > benzilico. Questo ordine è dovuto più all'instabilità dei radicali formati che alla labilità dei legami C—H (questa è anche la ragione della minore ossidabilità del toluene).

Ruolo del catalizzatore

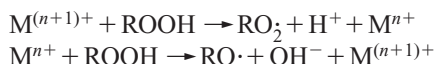
Nei processi industriali di autossidazione si utilizzano due tipi di catalizzatori. Il primo tipo è costituito dai catalizzatori che sovrappongono la loro azione a quella dell'autossidazione classica, favorendo la decomposizione dei gruppi —OOH e orientando il profilo di decomposizione verso la formazione selettiva di prodotti diversi e più stabili. Questi catalizzatori possono essere ioni di elementi di transizione o sistemi acido/base. Il secondo tipo è costituito dai catalizzatori che riescono non solo a decomporre il gruppo —OOH, ma anche ad attivare direttamente il substrato. Questi catalizzatori, che prendono quindi parte anche allo stadio di iniziazione, sono: Co(III) in acido acetico (unico tra gli elementi di transizione), il catalizzatore MIC (Amoco Mid Century) basato su ioni Co/Mn/Br in acido acetico, e Co(III) unito a un co-ossidante.

Catalizzatori redox attivi nella decomposizione dell'idroperossido

I sali degli elementi della prima riga della serie di transizione, che presentano coppie redox a un solo elettrone, come Co(II)/Co(III), Mn(II)/Mn(III), Fe(II)/Fe(III), Cu(I)/Cu(II) (i più usati sono i sali di cobalto), o chelati metallici, solubili nel mezzo di reazione, sono utilizzati per accelerare la velocità di decomposizione degli idroperossidi attraverso il meccanismo di Haber-Weiss:

$M^{(n+1)+} + ROOH \rightarrow RO_2^{\cdot} + H^+ + M^{n+}$
$M^{n+} + ROOH \rightarrow RO\cdot + OH^- + M^{(n+1)+}$

La reazione completa è:

$2ROOH \rightarrow ROO\cdot + H_2O + RO\cdot$

Nella prima reazione, si verifica un trasferimento elettronico tra l'idroperossido e la specie Co(III), attraverso la complessazione dell'idroperossido, che indebolisce il legame O — O, favorendo la rottura del complesso e la formazione del radicale $RO_2^{\cdot}$. La seconda reazione è una riduzione a opera di Co(II) con formazione di un radicale RO·. Il secondo stadio è molto rapido, a causa dell'alto potere ossidante degli idroperossidi, mentre il primo ha una velocità di reazione molto lenta, data la debole azione riducente degli idroperossidi. I catalizzatori ottimali sono quindi quelli che contengono ioni con elevato potere ossidante per aumentare la velocità di reazione del primo stadio. Gli ioni cobalto e manganese, presenti nei migliori sistemi catalitici, possiedono in effetti un potenziale redox molto alto: 1,82 eV per $Co(III)+e^- \rightarrow Co(II)$; 1,51 eV per $Mn(III)+e^- \rightarrow Mn(II)$.

Per evitare reazioni secondarie è necessario utilizzare coppie redox a un solo elettrone. L'elemento di transizione deve essere disciolto in un solvente organico; per aumentare la solubilità del catalizzatore, i solventi più indicati sono gli acidi carbossilici o l'acido naftenico.

Nelle ossidazioni degli idrocarburi, la concentrazione di metalli varia da 1 a 500 ppm, mentre nel caso delle ossidazioni di aldeidi varia da 0,001 a 0,1 ppm. Le concentrazioni molto alte di ioni metallici producono un effetto negativo, dal momento che il catalizzatore decompone tutto l'idroperossido e la velocità di ossidazione diminuisce perché non ci sono radicali sufficienti per lo stadio di iniziazione. L'elemento di transizione ha quindi il compito di diminuire l'energia di attivazione relativa alla decomposizione dell'idroperossido, permettendo alla reazione di svolgersi a una temperatura più bassa e a una velocità più elevata, compatibile con le applicazioni industriali. Inoltre, l'operazione a bassa temperatura consente un migliore controllo della selettività.

Il tipo di prodotti ottenuti mediante la decomposizione catalitica degli idroperossidi dipende principalmente dalla loro struttura, ma anche dal tipo di catalizzatore utilizzato e dalle condizioni di reazione. Per esempio, il *t*-butilidroperossido è decomposto a 45 °C in presenza di ottanoato di Co(II), con una resa di alcol *t*-butilico dell'88% e dell'1% di acetone (oltre a ossigeno molecolare e al dimero del *t*-butossiradicale; Hiatt *et al*., 1968). La decomposizione del cumilidroperossido dà luogo a una distribuzione dei prodotti simile, con formazione di alcol terziario (95%) e di un prodotto della scissione chetonica (5%). Nelle stesse condizioni, il *sec*–butilidroperossido si decompone in *sec*–butilalcol per il 61% e in metiletilchetone per il 36%, mentre il *n*-butilidroperossido produce il 67% di *n*-butanolo e il 32% di butiraldeide. L'alcol è il principale prodotto di decomposizione di tutti gli idroperossidi, ma la formazione di altri sottoprodotti dipende dalla natura dell'idroperossido. La rottura di un legame C — H in un alcossiradicale primario o secondario per ottenere il corrispondente composto di carbonile è più agevole della rottura di un legame C — CH_3 in un radicale terziario (Lyons, 1980). La reazione di rottura C — C si verifica quando i gruppi metilenici si trovano vicino all'atomo di carbonio, come nel 3-metilpentano (Lyons, 1980). Anche il metallo di transizione svolge un ruolo importante nell'indirizzare la decomposizione dell'idroperossido verso i diversi prodotti.

Il prodotto di decomposizione degli idroperossidi o dei peracidi può essere trasformato ulteriormente in altri composti, a seconda del tipo di metallo di transizione utilizzato.

Catalizzatori acidi e basici attivi nella decomposizione dell'idroperossido

La decomposizione catalitica dell'idroperossido può essere effettuata anche da un acido, come avviene nella produzione di fenolo e acetone per decomposizione acida del cumilidroperossido. Per questa ragione, nella produzione dell'idroperossido si usa di solito un'emulsione con una base come mezzo reagente, allo scopo di evitarne l'eventuale decomposizione in presenza di acidità.

Catalizzatori per l'attivazione diretta del substrato organico

Il Co(III) in acido acetico agisce come specie di iniziazione, reagendo con l'idrocarburo e formando, attraverso il trasferimento di un elettrone, un carbocatione radicale, che successivamente si trasforma in una specie radicale con il rilascio di un protone. Co(III) è l'unico elemento in grado di attivare un idrocarburo, e in particolare l'idrogeno benzilico e i legami C — H nelle aldeidi. Attraverso questo meccanismo è possibile effettuare una reazione di autossidazione a temperatura più bassa rispetto ai processi tradizionali.

Un secondo meccanismo di attivazione con Co(III) è indiretto e opera per mezzo di un co-ossidante, ovvero in presenza di ioni manganese e bromo. In questo sistema catalitico (catalizzatore MIC), il Co(III) ha il compito di ossidare il manganese, che a sua volta ossida Br^- a Br·, permettendo così di estrarre H dai legami C — H meno reattivi, come i gruppi metilici negli aromatici polimetilati. Il catalizzatore MIC presenta, rispetto ai classici catalizzatori al Co, una velocità di reazione superiore, che consente di usare una minore quantità di catalizzatore o di ossidare anche i gruppi dotati di minore reattività, come molti acidi aromatici, e precipita in acido acetico, facilitando la separazione dei prodotti. I principali inconvenienti riguardano la decarbossilazione dell'acido acetico ad alta temperatura e i problemi legati

alla corrosione dei materiali, che rende necessario l'uso di apparecchiature internamente rivestite.

Una sintesi alternativa prevede l'uso di un co-ossidante organico, come nel caso della ossidazione di *n*-butano ad acido acetico, in cui si impiega metiletilchetone (ottenuto come sottoprodotto della reazione e riciclato al reattore di ossidazione) come co-ossidante. Quest'ultimo viene prima attivato dal cobalto, formando un radicale che attiva poi il *n*-butano a bassa temperatura e con alta selettività.

I catalizzatori a base di Co possono competere con i catalizzatori MIC, a patto di utilizzare quantità maggiori di catalizzatore e un co-ossidante (acetaldeide o metiletilchetone).

Condizioni di reazione e tipi di reattori

Tutte le reazioni avvengono nella fase liquida, a una temperatura compresa tra 75 e 200 °C e a una pressione fra 3 e 70 atm (per mantenere l'ossigeno disciolto nella fase liquida). La pressione deve essere sufficientemente alta da mantenere la temperatura di ebollizione della fase liquida maggiore della temperatura di reazione, dato che un'elevata concentrazione di vapore nella fase di bolla diminuisce la solubilità dell'ossigeno.

Quando il substrato è un gas o un liquido a basso punto di ebollizione, si utilizzano solventi altobollenti, che in alcuni casi possono essere il prodotto stesso. L'acido acetico è utilizzato spesso come solvente perché non è facilmente ossidabile e possiede una temperatura di ebollizione (116-118 °C) e una temperatura di congelamento ottimali, che lo rendono facilmente maneggiabile; inoltre è facile da trovare, poco costoso e scioglie la maggior parte degli aromatici a bassa temperatura. In alcuni casi, si usano miscele di due solventi: nell'ossidazione di *m*-xilene a acido isoftalico, per esempio, il solvente utilizzato nella reazione è una miscela di acido acetico e diclorobenzene. Il ricorso a questa miscela di solventi consente un aumento della selettività, compresa tra l'89 e il 91%.

I reattori possono essere di due tipi: a torre o agitati. La scelta dipende essenzialmente dallo stadio lento della reazione. Spesso si preferisce disporre diversi reattori in serie, per limitare lo sviluppo di calore di reazione o ridurre al minimo il volume totale necessario per completare una determinata conversione. A volte, se si utilizza un reattore agitato, è consigliabile operare a lotti piuttosto che in modo continuo, per evitare fenomeni di retromiscelazione, che potrebbero produrre effetti negativi sulla selettività, favorendo le reazioni indesiderate di sovraossidazione. D'altra parte, una certa dose di retromiscelazione può essere necessaria per mantenere la giusta concentrazione di radicali nel mezzo di reazione. Per raggiungere un compromesso tra le due esigenze, si può fare uso di diversi reattori agitati disposti in serie (Prengle e Barona, 1970b).

Uno dei vantaggi derivanti dall'assenza di limiti diffusionali è costituito dal superamento della necessità di rimescolare il contenuto del reattore per aumentare l'area di contatto gas/liquido e, di conseguenza, la velocità del trasporto di massa, consentendo in alcuni casi l'impiego di reattori meno costosi.

Nella progettazione di questi reattori occorre prestare una particolare attenzione affinché vi siano un buon contatto gas/liquido, ottenuto mediante rimescolamento meccanico o per mezzo di distributori a spruzzo del gas, oppure aumentando la velocità di circolazione del contenuto del reattore per mezzo di una pompa, e un sistema efficiente di rimozione del calore prodotto dalle reazioni più esotermiche, realizzato sia per mezzo di scambiatori termici collocati all'interno del reattore, sia mediante refrigerazione esterna della miscela di reazione, con evaporazione del substrato, del prodotto o del solvente, prima di immetterla di nuovo in circolazione.

In tutti i processi che operano in un'apparecchiatura continua agitata o in reattori semicontinui, la diffusione dell'ossigeno è lo stadio lento, a causa della scarsa concentrazione di ossigeno nella fase gassosa, che viene mantenuta bassa per ragioni di sicurezza (a scapito della selettività). La velocità di diffusione dell'ossigeno è funzione della sua pressione parziale nella bolla e della superficie di contatto (cioè delle dimensioni della bolla). Operare in condizioni di resistenza al trasporto di massa può risultare più favorevole, dal momento che la velocità di reazione rimane praticamente inalterata in seguito alle variazioni di temperatura (la costante di diffusione è caratterizzata da un'energia di attivazione bassissima; Hobbs *et al*., 1972a). In condizioni di controllo chimico, invece, le fluttuazioni della temperatura possono causare l'estinzione della reazione. Una reazione completamente controllata dal trasporto di massa può causare d'altra parte un difetto di ossigeno nella fase liquida, favorendo le reazioni bimolecolari tra i radicali e l'interruzione della reazione a catena, con una diminuzione dell'efficienza del processo. Nelle colonne continue, una situazione stabile è quella in cui vi è una zona dove la velocità è controllata dalla chimica e un'altra in cui il processo è controllato dal trasporto di massa. In questo modo viene assicurata la stabilità operativa, dato che il sistema mostra complessivamente una dipendenza dalla temperatura molto ridotta (Hobbs *et al*., 1972a).

È necessario evitare la coalescenza delle bolle, che potrebbe derivare da velocità di flusso elevate e turbolente e da un'eccessiva agitazione. L'introduzione del gas deve essere effettuata per mezzo di distributori che assicurino un'elevata superficie specifica. Il rapporto superficie/volume del reattore deve essere ridotto al minimo, per diminuire il più possibile le reazioni di combinazione dei radicali sulle pareti.

Per la sicurezza occorre tenere in considerazione il controllo della rimozione del calore, al fine di prevenire

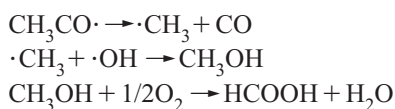
la decomposizione termica dell'idroperossido e il mantenimento di bassi livelli di conversione e di limitare la concentrazione di idroperossido e la conseguente ampiezza della reazione di decomposizione; questi obiettivi possono essere raggiunti utilizzando reattori a stadi, con alimentazione intermedia di ossigeno. Inoltre, si deve avere la certezza che, nella fase gassosa, la composizione rimanga sempre al di sopra della soglia superiore di infiammabilità del vapore organico, aggiungendo azoto e vapore acqueo per renderla inerte. Occorre prestare una particolare attenzione durante le fasi di avvio, quando nel reattore non si verifica nessun consumo di ossigeno, e di arresto del reattore.

Controllo della selettività

Quando il prodotto finale è l'idroperossido, l'abbassamento della selettività è dovuto alla sua decomposizione (con formazione di alcoli e chetoni). Bassi livelli di conversione e basse temperature consentono pertanto di ottenere una maggiore selettività. Di solito, nella scelta delle condizioni sperimentali, bisogna raggiungere un compromesso tra la purezza dell'idroperossido e la produttività (conversione). L'aggiunta di base aumenta la selettività, diminuendo l'ampiezza della decomposizione dell'idroperossido, che è catalizzata dagli acidi presenti nel mezzo di reazione.

Quando l'idroperossido non è invece il prodotto finale, ma solo un intermedio, la selettività è determinata dalla presenza del catalizzatore. Anche in questo caso, la conversione può rappresentare un fattore determinante di controllo della selettività per quei prodotti che sono più facilmente ossidabili del substrato. Questo è il caso dell'ossidazione del cicloesano a cicloesanolo e cicloesanone. È possibile ottenere livelli più alti di conversione e di selettività aggiungendo acido borico, che interagisce con il cicloesanolo formando un estere e impedendone l'ulteriore ossidazione. Si provvede infine a idrolizzare l'estere onde recuperare il cicloesanolo.

Il passaggio da una velocità di reazione limitata chimicamente a una velocità limitata dal trasporto di massa, quale può occasionalmente prodursi in seguito a un aumento della temperatura di reazione, può causare significativi cambiamenti nella distribuzione dei prodotti. Nell'ossidazione di metiletilchetone ad acido acetico, per esempio, questa situazione può portare a un cambiamento dello stato di ossidazione medio del catalizzatore al cobalto, che in assenza di ossigeno disciolto subisce una riduzione, e a un aumento della formazione di CO, metanolo e acido formico, causata dalle seguenti reazioni iniziate dal radicale acetico in condizioni di difetto di ossigeno molecolare (Hobbs *et al.*, 1972a):

$$CH_3CO\cdot \rightarrow \cdot CH_3 + CO$$
$$\cdot CH_3 + \cdot OH \rightarrow CH_3OH$$
$$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O$$

Scelta dell'agente ossidante

Si possono usare come ossidanti ossigeno molecolare, aria e aria arricchita in ossigeno: la scelta è dettata da considerazioni di sicurezza e di carattere economico (Trifirò e Cavani, 1994).

Non è possibile impiegare ossigeno molecolare puro, ma deve essere sempre presente una piccola frazione di azoto, con una concentrazione superiore al 3%, per mantenere comunque la fase gassosa sovrastante quella liquida al di là del punto superiore di esplosione del vapore organico. L'uso di ossigeno molecolare, o di aria arricchita di ossigeno, risulta vantaggioso quando la reazione è controllata dal trasporto di massa, e la sua velocità dipende quindi dalla pressione parziale di ossigeno e dall'efficacia del trasporto di massa. Gli altri vantaggi nell'uso dell'ossigeno comprendono il superamento della necessità di procedere alla separazione di grandi quantità di gas inerte (cioè idrogeno) prima del riciclo, l'uso di impianti più piccoli e meno costosi e il minore trasporto di vapori organici nei gas di scarico.

L'aria ha il vantaggio di essere poco costosa e di poter essere maneggiata senza pericoli. Può essere conveniente utilizzarla quando la reazione è controllata chimicamente e la pressione parziale di ossigeno non ha alcuna influenza sulle rese. Altri vantaggi sono rappresentati dall'azione agitatrice dell'azoto e dalla maggiore rapidità di dissipazione del calore di reazione. Quando si utilizza aria compressa, è possibile recuperare energia dall'azoto pressurizzato mediante una turbina collocata prima dello sfiatatoio.

Un buon esempio dell'importanza della scelta dell'ossidante è offerto dai processi per la sintesi di idroperossidi a partire da isobutano e da etilbenzene. I corrispondenti idroperossidi sono utilizzati come agenti ossidanti nell'epossidazione del propilene. La principale differenza tra i due processi di ossidazione è che nel caso dell'isobutene si adopera ossigeno molecolare e il processo si effettua ad alta pressione, mentre nell'ossidazione dell'etilbenzene l'ossidante più indicato è l'aria e il processo si effettua a bassa pressione. In quest'ultimo caso, la velocità di reazione è chimicamente controllata e non è pertanto influenzata dalla pressione parziale dell'ossigeno. Nell'ossidazione dell'isobutano, al contrario, lo stadio lento è la diffusione dell'ossigeno.

Principali processi industriali di ossidazione in fase liquida

In questa sezione sono esaminati alcuni dei più importanti processi industriali di ossidazione in fase liquida di substrati organici, sufficientemente rappresentativi della chimica e della tecnologia coinvolte in questa classe di reazioni. La tecnologia industriale della sintesi per ossidazione dell'ossido di propilene viene inoltre messa a confronto con il processo di epossidazione in via di

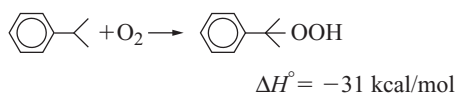
sviluppo, per fornire un esempio delle attuali tendenze e dei futuri sviluppi nel campo dell'ossidazione selettiva in fase liquida.

Processi di autossidazione

I processi di autossidazione rivestono una notevole importanza nell'industria chimica. Benché i processi di questo tipo siano caratterizzati in genere da bassa selettività, essi hanno trovato vasta applicazione nell'industria per quelle reazioni riguardanti substrati organici dotati di un sito preferenziale di attacco.

Ossidazione di cumene a cumilidroperossido

L'ossidazione di cumene a cumilidroperossido:

$$\text{cumene} + O_2 \longrightarrow \text{cumil-OOH} \qquad \Delta H^\circ = -31 \text{ kcal/mol}$$

viene effettuata a 80-120 °C, sia a una pressione di 6 atm (processo Hercules; Fleming *et al.*, 1976), in una soluzione omogenea contenente un tampone di carbonato di sodio (rimosso mediante lavaggio con acqua prima della distillazione), sia a pressione atmosferica (processo Allied; Sifniades *et al.*, 1982), senza aggiunta di una base (il pH è compreso fra 3 e 5). In questo caso, tuttavia, occorre sottoporre la corrente a lavaggio con soluzione caustica prima del riciclo. La conversione del cumene per passaggio va dal 25 al 35%.

Il meccanismo di reazione è del tipo radicalico a catena, con i tre stadi di iniziazione (di solito accelerata dalla decomposizione dello stesso idroperossido), propagazione e terminazione. I principali sottoprodotti comprendono acetofenone, dimetilfenilcarbinolo (α, α-dimetilbenzilalcol) e α-metilstirene. La selettività verso il cumilidroperossido va dal 90 al 96%. Gli stadi di reazione responsabili della formazione di sottoprodotti sono illustrati nella **tab. 8** (reazioni di ramificazione della catena).

Nella soluzione tamponata (pH=7-8) vengono distrutti gli acidi organici formatisi (cioè acido formico), responsabili della decomposizione *in situ* dell'idroperossido e della formazione di fenolo (inibitore dell'ossidazione del cumene).

La reazione è condotta in numerosi (in genere quattro) reattori in serie. L'agente ossidante più indicato è l'aria, per ragioni economiche e di sicurezza. In ogni reattore viene pompata aria fresca. Le soglie di infiammabilità della miscela cumene/aria sono 0,8% (limite inferiore) e 8,8% (limite superiore). La concentrazione di ossigeno molecolare all'uscita di ciascun reattore è mantenuta al di sotto del 4%, per evitare la formazione di miscele infiammabili con il cumene (Fleming *et al.*, 1976). Anche il gas di scarico contiene composti organici che vengono condensati per raffreddamento e adsorbiti su carbone di legna attivo.

L'equazione della velocità per l'ossidazione del cumene nelle condizioni generalmente applicate nell'industria può essere espressa nel seguente modo:

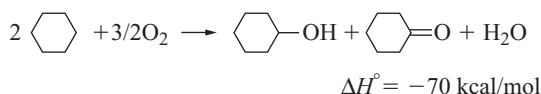
$$[20] \qquad -\frac{d[O_2]}{dt} = k_{pr}[\mathrm{RH}]\sqrt{\frac{2k_{in}[\mathrm{ROOH}]}{k_{ter}}}$$

dove k_{in}, k_{pr} e k_{ter} sono le costanti di velocità per l'iniziazione, la propagazione e la terminazione della catena; RH è il cumene e ROOH l'idroperossido. La velocità di reazione è quindi indipendente dalla concentrazione di ossigeno (Melville e Richards, 1954). Tuttavia, questa espressione è solo approssimativa; analisi cinetiche dettagliate hanno dimostrato che la reazione dipende in effetti dall'ossigeno fino a una pressione parziale di circa 0,3 atm a 130 °C; a 100 °C, la velocità non dipende dalla pressione parziale di ossigeno per P_{O_2} superiori a 0,1 atm circa (Hendry e Amer, 1967; Hattori *et al.*, 1970; Andrigo *et al.*, 1992).

Dall'espressione si deduce inoltre che una certa concentrazione di idroperossido è necessaria per ottenere velocità accettabili di ossidazione del cumene; l'idroperossido contribuisce all'iniziazione, decomponendosi nelle specie RO· e OH·. In mancanza di idroperossido, la reazione richiede tempi di induzione molto più lunghi. L'idroperossido viene perciò parzialmente riciclato (insieme al cumene non reagito) al primo reattore, che opera a una concentrazione di idroperossido pari all'8-10% in peso. La concentrazione massima di idroperossido nell'ultimo reattore è del 30% in peso; concentrazioni superiori, infatti, non produrrebbero un aumento della velocità di reazione, ma causerebbero piuttosto un aumento delle reazioni secondarie di decomposizione del cumilidroperossido.

Ossidazione di cicloesano a cicloesanolo e cicloesanone

Cicloesanolo e cicloesanone (la cosiddetta miscela olo+one) sono ottenuti per ossidazione del cicloesano:

$$2\,\text{C}_6\text{H}_{12} + 3/2\,O_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{–OH} + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{=O} + H_2O \qquad \Delta H^\circ = -70 \text{ kcal/mol}$$

e i prodotti sono usati per la sintesi di acido adipico.

Il modello di reazione più diffuso per la trasformazione di cicloesano in una miscela di cicloesanolo e cicloesanone consiste nell'ossidazione del cicloalcano a cicloesilidroperossido, seguita dalla decomposizione di quest'ultimo ad alcol e a chetone. Si ha formazione di cicloesanone anche attraverso la successiva reazione di ossidazione del cicloesanolo. Il chetone è ossidato poi ad acido adipico e ad altri sottoprodotti.

L'alcol e il chetone sono più reattivi del cicloesano e sono quindi più facilmente convertibili in diversi sottoprodotti. È possibile raggiungere un'elevata selettività per l'alcol e il chetone solo a bassi tassi di conversione.

La selettività è intorno al 90% con un tasso di conversione del cicloesano bassissimo (1-2%), mentre già a un tasso del 4-5% la selettività scende al 77-85%. Tutti i processi devono operare quindi con percentuali di conversione per passaggio molto basse e riciclo del reagente non convertito.

Una dettagliata analisi cinetica ha dimostrato che la velocità di reazione è inizialmente di ordine zero nella pressione parziale di ossigeno, per diventare poi di primo ordine con la diminuzione della pressione parziale di ossigeno in un reattore discontinuo (Suresh *et al.*, 1988).

Il principale sottoprodotto è l'acido adipico, per il quale la selettività raggiunge valori elevati solo a basse temperature (T<100 °C). Gli altri sottoprodotti, quali acido glutarico o gli esteri formati per condensazione tra gli acidi e il cicloesanolo sono derivati dalla decarbossilazione dell'acido adipico. Pur essendo l'acido adipico il prodotto finale ricercato, in questo stadio occorre evitarne la formazione, che sarebbe accompagnata da quella di molteplici sottoprodotti.

Sono stati proposti diversi processi di ossidazione del cicloesano, alcuni dei quali forniscono una miscela di cicloesanolo e cicloesanone, altri direttamente acido adipico. I primi sono i soli a essere stati finora commercializzati. I vari processi hanno alcuni aspetti in comune, come un tempo di residenza molto basso (intorno ai 40 minuti), necessario per limitare le reazioni consecutive che portano alla formazione di sottoprodotti, una temperatura di reazione abbastanza alta (150 °C circa) da favorire cineticamente la decomposizione del perossido intermedio e una pressione sufficiente a mantenere il cicloesano nella fase liquida. Di seguito viene data una breve descrizione dei diversi processi.

Sintesi diretta del cicloesanone e del cicloesanolo. Questo processo, sviluppato da Stamicarbon, opera a 155 °C. Il tasso di conversione del cicloesano è del 4%, con una selettività totale per la miscela olo+one del 77-80%, e un rapporto molare olo/one uguale a 1. In queste condizioni, le reazioni consecutive a carico dei prodotti desiderati sono ridotte al minimo. Il catalizzatore è naftenato di cobalto o otteato, entrambi solubili nel cicloesano (utilizzato come solvente per la reazione). La concentrazione del catalizzatore è molto bassa e può variare da 3 a 300 ppm. La miscela di alcol e chetone è poi ossidata con aria in presenza di catalizzatori a base di Cu e Mn con una selettività per l'acido adipico del 70%.

Processo in presenza di acido borico. Per minimizzare la formazione di sottoprodotti, si aggiunge acido borico al mezzo di reazione. Dopo essersi formato, il cicloesanolo reagisce con l'acido borico, formando un estere ed evitando così le reazioni consecutive che lo convertirebbero in cicloesanone e in sottoprodotti. Dato che l'acqua, che si forma nella reazione di formazione del cicloesanolo, è anche un prodotto della reazione reversibile di esterificazione del cicloesanolo, si è osservato

tab. 8. Reazioni che danno luogo alla formazione di sottoprodotti nell'ossidazione di cumene a cumilidroperossido ($R=C_6H_5C(CH_3)_2-$)

$RO_2^{\cdot}+RO_2^{\cdot} \rightarrow RO\cdot+RO\cdot+O_2$
$RO\cdot \rightarrow C_6H_5C(O)-CH_3+CH_3^{\cdot}$ (acetofenone)
$CH_3^{\cdot}+RH \rightarrow CH_4+R\cdot$
$CH_3^{\cdot}+ROOH \rightarrow CH_4+ROO\cdot$
$CH_3^{\cdot}+O_2 \rightarrow CH_3OO\cdot$
$CH_3OO\cdot+RH \rightarrow CH_3OOH+R\cdot$
$CH_3OO\cdot+ROO\cdot \rightarrow CH_2O+ROH+O_2$ (ROH=dimetilfenilcarbinolo)
$CH_2O+1/2O_2 \rightarrow HCOOH$
$ROH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)=CH_2+H_2O$ (α-metilstirene)
$RO\cdot+RH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)=CH_2+R\cdot+H_2O$

che effettuando uno stripping dell'acqua dal mezzo di reazione si può migliorare la selettività del processo per il prodotto ricercato, poiché in questo modo si favorisce la formazione del borato. L'aggiunta di acido borico (H_3BO_3) consente di condurre le operazioni con un tasso di conversione relativamente alto (12%), una selettività totale dell'85-87% e un rapporto olo/one che può giungere a 10/1. La reazione di ossidazione si effettua senza catalizzatore. L'estere è idrolizzato ad alcol in uno stadio successivo e l'acido borico è riciclato. Questo processo richiede un maggior investimento iniziale e ha costi operativi più alti, legati al recupero e al riciclo dell'acido borico.

Processo in due stadi. Nel primo stadio l'idroperossido è sintetizzato senza catalizzatori, nel secondo stadio l'idroperossido è decomposto ad alcol e chetone in presenza di un catalizzatore al Co. Questo processo opera con un tasso di conversione del 4-5%, una selettività compresa tra l'82 e l'86% e un rapporto olo/one uguale a 0,4. In presenza di Cr, il rapporto olo/one è uguale a 0,8.

Sintesi diretta di acido adipico. In questo processo si utilizza una quantità largamente eccedente di catalizzatore al cobalto (a cui si aggiunge un promotore) per diminuire il tempo di induzione (Tanaka, 1974). Il compito del promotore è quello di avviare l'ossidazione di Co(II) a Co(III). Il solvente è acido acetico, nel quale il chetone è solubile. Sono necessarie grandi quantità di catalizzatore (rapporto di alimentazione cicloesano/catalizzatore ≈100) per ottenere una selettività ad acido adipico del 65% circa. La diminuzione della selettività, determinata da concentrazioni più basse di catalizzatore, indica come, in assenza di catalizzatore, il meccanismo sia quello classico di autossidazione.

Ossidazione di n-butano ad acido acetico

La sintesi di acido acetico per ossidazione in fase liquida di *n*-butano o benzina grezza, commercializzata da Celanese nel 1962, è stato per oltre un decennio il processo più diffuso a livello mondiale:

$$n\text{-}C_4H_{10}+5/2O_2 \rightarrow 2CH_3COOH+H_2O \qquad \Delta H°=-233 \text{ kcal/mol}$$

Nel 1973, circa il 40% della produzione di acido acetico proveniva da questo processo. Attualmente, solo una piccola percentuale di acido acetico è ancora prodotta per ossidazione in fase liquida, dopo l'introduzione del processo di carbonilazione del metanolo di Monsanto, più vantaggioso sotto il profilo economico.

La formazione di acido acetico da un alcano si spiega con il fatto che l'acido acetico è il prodotto più stabile (CO_2 a parte) e tende perciò ad accumularsi nel mezzo di reazione; per la stessa ragione, è utilizzato come solvente per la reazione. Il principale percorso di reazione per l'ossidazione del *n*-butano, responsabile del 70% della paraffina convertita, si attua mediante l'estrazione dell'idrogeno metilenico e la formazione del *sec*-butilperossiradicale; il rimanente 30% è ossidato con la formazione del perossiradicale primario. Il consumo di questi due radicali non è altrettanto rapido dell'estrazione di H dal *n*-butano ed essi si accumulano nel mezzo di reazione, in assenza di un catalizzatore.

I perossiradicali reagiscono con il catalizzatore al Co(II) formando un alcossiradicale primario o secondario maggiormente reattivo. La principale reazione nel caso del *sec*-butossiradicale è la scissione β, che porta alla formazione di acetaldeide (il precursore dell'acido acetico) e di etilradicali e, in misura minore, la scissione che produce acido propionico e acido formico. In alternativa, *sec*-BuO· è trasformato in metiletilchetone. Il *n*-butossiradicale non è soggetto alla scissione β ed è trasformato in acido *n*-butirrico. Nella **tab. 9** sono riportate le principali reazioni interessate (sono omessi i passaggi più ovvi). L'etilradicale è il precursore dell'etanolo. Una volta formato, è rapidamente ossidato ad acetaldeide e acido acetico (Hobbs *et al*., 1972b). L'acido acetico può essere ottenuto inoltre dal metiletilchetone, tramite ossidazione alla posizione β (rispetto al gruppo C=O) e formazione di un chetoperossiradicale che produce acido acetico per rottura del legame C—C.

Sono stati proposti due processi: il primo, che utilizza solo il catalizzatore al cobalto, opera a 160-220 °C e 50-60 atm, mentre il secondo, in cui al cobalto è affiancato un co-ossidante (metiletilchetone), opera in condizioni meno severe (120-130 °C, 30 atm). Il metiletilchetone è riciclato al primo reattore per introdurre un iniziatore di radicali liberi in grado di estrarre un idrogeno dal legame *sec*-CH.

Le prestazioni variano in misura significativa a seconda delle condizioni di reazione e del tipo di catalizzatore,

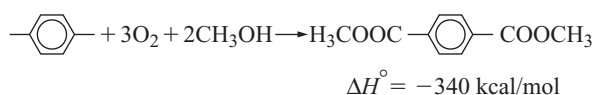
tab. 9. Reazione di ossidazione del *n*-butano

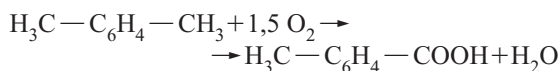
$n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow sec\text{-}BuOO\cdot \rightarrow sec\text{-}BuO\cdot$
$sec\text{-}BuO\cdot \rightarrow C_2H_5^{\cdot}+CH_3CHO$
$C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_2H_5OO\cdot \rightarrow C_2H_5O\cdot \rightarrow C_2H_5OH$
$CH_3CHO+1/2O_2 \rightarrow CH_3COOH$
$sec\text{-}BuO\cdot \rightarrow CH_3^{\cdot}+C_2H_5CHO$
$C_2H_5CHO+1/2O_2 \rightarrow C_2H_5COOH$
$sec\text{-}BuO\cdot \rightarrow CH_3-C(O)-C_2H_5$
$n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow n\text{-}BuOO\cdot \rightarrow n\text{-}C_3H_7COOH$

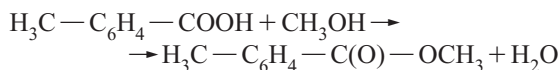
Mn(III) oppure Co(III); la reazione può essere effettuata anche in assenza di catalizzatore. La selettività verso l'acido acetico è compresa tra il 50 e il 65%; la conversione per passaggio è mantenuta al di sotto del 30%, per evitare la sovraossidazione. L'aria è diluita con gas inerti residui fino a una concentrazione di ossigeno dell'8-11%, per mantenerne la concentrazione all'uscita al di sotto della soglia di esplosione (Prengle e Barona, 1970a).

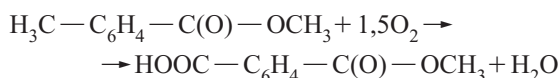
Ossidazione di p-xilene ad acido tereftalico o dimetiltereftalato

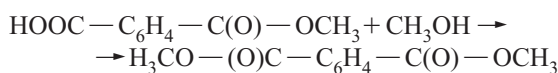
L'ossidazione/esterificazione di *p*-xilene a dimetiltereftalato:

$$H_3C-C_6H_4-CH_3 + 3O_2 + 2CH_3OH \rightarrow H_3COOC-C_6H_4-COOCH_3 \qquad \Delta H° = -340 \text{ kcal/mol}$$

su scala industriale è condotta in diversi stadi (processo Hercules-Witten-Dynamit; Katzschmann, 1966). Il primo stadio è l'ossidazione ad acido *p*-toluico, effettuata con il classico meccanismo di autossidazione per radicali liberi catalizzato da Co/Mn naftenati a 150 °C con pressione a 6 atm, senza solvente:

$$H_3C-C_6H_4-CH_3+1{,}5\ O_2 \rightarrow H_3C-C_6H_4-COOH+H_2O$$

L'effetto di attrazione elettronica del gruppo —COOH impedisce la formazione del radicale sul secondo gruppo metilico, prevenendo così l'ossidazione a diacido. Il gruppo carbossilico è quindi esterificato facendolo reagire con metanolo (secondo stadio):

$$H_3C-C_6H_4-COOH+CH_3OH \rightarrow H_3C-C_6H_4-C(O)-OCH_3+H_2O$$

A questo punto si può ossidare il secondo gruppo metilico (terzo stadio):

$$H_3C-C_6H_4-C(O)-OCH_3+1{,}5O_2 \rightarrow HOOC-C_6H_4-C(O)-OCH_3+H_2O$$

Lo stadio finale è l'esterificazione:

$$HOOC-C_6H_4-C(O)-OCH_3+CH_3OH \rightarrow$$
$$\rightarrow H_3CO-(O)C-C_6H_4-C(O)-OCH_3$$

La sintesi di acido *p*-toluico è accompagnata dalla formazione di sottoprodotti, quali alcol e aldeide *p*-toluici (questi due composti sono intermedi nel percorso di reazione che conduce alla formazione di acido *p*-toluico), toluene, dialdeide tereftaltica, 4-carbossibenzialdeide e prodotti polinucleari (cioè *p*-toluilestere di acido *p*-toluico e anidride di acido *p*-toluico). La formazione di 4-carbossibenzaldeide è altamente indesiderata, dato che il gruppo —CHO non subisce condensazione con il glicole etilenico durante la polimerizzazione a PET.

La selettività verso i sottoprodotti (in particolare il *p*-toluilestere di acido *p*-toluico e l'anidride di acido *p*-toluico) è inversamente proporzionale alla pressione parziale di ossigeno (Jacobi e Baerns, 1983). Il completo esaurimento dell'ossigeno nel liquido ha quindi un effetto negativo sulla selettività.

La cinetica dell'ossidazione in fase liquida di *p*-xilene ad acido *p*-toluico è stata studiata da diversi autori (Cavalieri d'Oro *et al.*, 1980; Hronec e Ilavsky, 1982; Jacobi e Baerns, 1983; Hronec *et al.*, 1985; Raghavendrachar e Ramachandran, 1992; Cao *et al.*, 1994). Se la reazione viene condotta all'interno di colonne a bolle, possono crearsi zone in cui il processo è controllato da stadi diversi. Di solito, finché la pressione parziale di ossigeno è alta, il processo è sotto controllo chimico (e la velocità di reazione non dipende dalla pressione parziale di ossigeno), mentre quando la pressione parziale di ossigeno diminuisce (in seguito al consumo di quasi tutto l'ossigeno), il processo diventa controllato dal trasporto di massa. Anche la temperatura influisce sulla natura dello stadio lento; a una temperatura inferiore a 100 °C, la reazione è sotto controllo chimico ed è di ordine zero sia che si adoperi aria sia ossigeno. Superati i 130 °C, il processo è controllato dal trasporto di massa se si utilizza aria (l'energia apparente di attivazione scende da 15 a 4 kcal/mol), mentre rimane sotto controllo chimico se si utilizza ossigeno puro (Cao *et al.*, 1994; Cincotti *et al.*, 1997).

Sotto controllo chimico, l'equazione della velocità per il primo stadio del processo catalizzato da Co (ossia l'ossidazione di *p*-xilene ad acido *p*-toluico) può essere espressa in questo modo (Jacobi e Baerns, 1983):

$$[21] \quad -\frac{d[p\text{-}C_8H_{10}]}{dt}=k[p\text{-}C_8H_{10}]^2$$

Una reazione di secondo ordine rispetto all'idrocarburo si ottiene combinando l'espressione della velocità di propagazione (Prengle e Barona, 1970b):

$$[22] \quad -\frac{d[p\text{-}C_8H_{10}]}{dt}=k_{pr}[RO_2^{\cdot}][RH]$$

dove R è $(CH_3)C_6H_4(CH_2)$ (presumendo che lo stadio corrispondente sia la reazione che limita la velocità), con l'espressione della reazione di terminazione:

$$[23] \quad -\frac{d[p\text{-}C_8H_{10}]}{dt}=k_{ter}[RO_2^{\cdot}]$$

(presumendo che la reazione di terminazione avvenga soprattutto per reazione molecolare tra frammenti $RO_2^{\cdot}$), e derivando un'espressione per $[RO_2^{\cdot}]$. Si presume anche che la concentrazione di idroperossido rimanga quasi stazionaria (Walling, 1969). La costante cinetica k è collegata a k_{pr} e k_{ter} attraverso la seguente espressione:

$$[24] \quad k=n\frac{k_{pr}^2}{2fk_{ter}}$$

dove n è il numero di radicali prodotti per ogni ROOH decomposto e f è la frazione di RH consumata per attacco da $RO_2^{\cdot}$. È stato ottenuto un valore sperimentale di n/f equidistante dai due casi limite (1,5 e 6), che dimostra come il catalizzatore al cobalto partecipi non solo alla decomposizione di ROOH, ma reagisca anche con il *p*-xilene mediante le specie Co(III) (Jacobi e Baerns, 1983).

Sono stati sviluppati altri modelli che tengono conto anche dei limiti di diffusione e che presuppongono una dipendenza di primo ordine della velocità rispetto alla concentrazione di *p*-xilene (Hronec e Ilavsky, 1982; Cao *et al.*, 1994). In tutti i casi, la reazione è indipendente dalla pressione parziale di ossigeno (in condizioni di processo controllato dalla reazione).

Amoco (insieme a molte altre compagnie) ha sviluppato un processo alternativo, che prevede l'uso di un catalizzatore (MIC) e di acido acetico come solvente di reazione. Esistono numerose varianti di questo processo. Il catalizzatore MIC è in grado di ossidare il secondo gruppo metilico dell'acido *p*-toluico e consente quindi di ottenere direttamente acido tereftalico come prodotto finale. L'acido acetico mantiene gli intermedi e i sottoprodotti in soluzione, ma non dissolve i prodotti. La temperatura è intorno a 205 °C e la pressione a 12-15 atm; la conversione è quasi totale. La concentrazione di ossigeno nel gas di scarico è intorno al 4%. Il principale vantaggio di questo processo è rappresentato dalla disponibilità immediata di acido tereftalico, che può essere ulteriormente trasformato in molti prodotti diversi. Questo processo copre attualmente quasi tutta la produzione mondiale di acido tereftalico destinato alla produzione di fibre.

Il processo Teijin è un perfezionamento del processo Mid Century originale; rispetto a quest'ultimo, opera in condizioni meno severe (100-130 °C, 9 atm) e consente di ottenere una resa superiore di acido tereftalico (oltre il 97%) grazie all'uso di un catalizzatore al cobalto e a una quantità ampiamente eccedente di *p*-xilene.

Ossidazioni con agenti di trasferimento dell'ossigeno

Le reazioni di ossidazione con agenti di trasferimento dell'ossigeno in presenza di catalizzatori possono essere rappresentate schematicamente in questo modo:

$$S + ROY \rightarrow SO + RY$$

dove S è il substrato e ROY l'agente di trasferimento dell'ossigeno (idroperossidi, H_2O_2 e acido peracetico). Gli idroperossidi di isobutano, etilbenzene e cumene sono i migliori agenti di trasferimento dell'ossigeno per le applicazioni industriali per le seguenti ragioni: sono più sicuri da maneggiare e più stabili, solubili in solventi non polari, non acidi, presentano un'alta selettività nella reazione di trasferimento dell'ossigeno sul substrato e formano sottoprodotti facilmente separabili.

Le principali applicazioni industriali sono due: l'epossidazione di olefine e l'ossidrilazione di composti aromatici. Il primo processo, che è di gran lunga il più importante, è condotto su scala industriale in catalisi sia omogenea sia eterogenea. L'ossidrilazione dei composti aromatici è condotta invece solo in catalisi eterogenea.

Epossidazione di propilene a ossido propilenico

È possibile epossidare tutte le olefine con un idroperossido e un catalizzatore (v. par. 11.1.3), ma il processo più importante, sviluppato su scala industriale, è la sintesi dell'ossido propilenico. Sono disponibili attualmente due diversi processi: uno, in fase omogenea, sviluppato da Halcon e Atlantic Richfield (processo Oxirane), che impiega come catalizzatore un complesso di molibdeno (Landau, 1967; Landau *et al.*, 1979), e l'altro, in fase eterogenea, che impiega ossido di titanio su supporto di silicio, sviluppato da Shell (Wulff, 1975). Gli alchilidroperossidi usati come agenti di trasferimento dell'ossigeno possono essere sia il *t*-butilidroperossido sia l'idroperossido di etilbenzene, che danno luogo alla formazione di sottoprodotti pregiati, contribuendo all'economia del processo. Il *t*-butilidroperossido è convertito ad alcol *t*-butilico e poi a isobutene. L'idroperossido di etilbenzene è decomposto a fenilcarbinolo e quest'ultimo è convertito a stirene. Il cumilidroperossido, che presenterebbe il vantaggio di un'alta velocità di epossidazione e di una selettività superiore, non è usato come agente di trasferimento dell'ossigeno a causa della mancanza di usi pratici del sottoprodotto.

Tutti i processi, sia omogenei sia eterogenei, operano entro una gamma di temperature comprese tra 90 e 120 °C e a una pressione di 35 atm, per mantenere il propilene nella fase liquida. Il limite termico superiore è la temperatura di decomposizione dell'idroperossido, mentre quello inferiore è determinato dall'attività del catalizzatore. I catalizzatori per le reazioni di epossidazione sono complessi metallici d^0: Mo(VI), W(VI), V(V) e Ti(IV) per l'epossidazione omogenea (Mimoun, 1980; Jørgensen, 1989), e TiO_2 con supporto SiO_2 per l'epossidazione eterogenea (Sheldon, 1980).

Le cause dell'elevata attività e selettività di questi ioni metallici possono essere così riassunte: essendo dotati di un potere di ossidazione molto basso, non decompongono omoliticamente l'idroperossido; inoltre, si trovano nel loro stato di ossidazione più alto e hanno un'elevata acidità di Lewis, necessaria per attivare l'idroperossido verso l'attacco nucleofilo, tramite sottrazione di elettroni dal legame O—O. In realtà, i complessi V(V) sono inferiori a quelli Mo(VI), essendo più attivi nella decomposizione dell'idroperossido (con una perdita di selettività), mentre i complessi Cr(VI), dotati di un'elevata acidità di Lewis, non possono essere usati a causa del loro elevato potere ossidante. Per un approfondimento sul meccanismo proposto per l'epossidazione omogenea, v. sopra: Ossidazioni in fase liquida con catalizzatore metallico omogeneo e ossigeno molecolare.

Il processo industriale consiste di tre parti principali: sintesi di idroperossido di etilbenzene; epossidazione del propilene; deidratazione del fenilcarbinolo a stirene. La sintesi dell'idroperossido è condotta in un reattore a bolle usando aria come agente ossidante. Dopo la rimozione dei composti volatili, la soluzione in uscita è inviata a un evaporatore a film cadente per essere concentrata. La soluzione contenente idroperossido è poi alimentata, insieme a propilene fresco, al primo reattore di una serie di tre. La soluzione in uscita dall'ultimo reattore, dopo separazione del propilene non convertito (riciclato al primo reattore), è inviata alla sezione di purificazione.

Nuove tecnologie di epossidazione attualmente allo studio o in fase di sviluppo

L'epossidazione del propilene può essere effettuata anche utilizzando Ti-silicalite (TS-1) come catalizzatore e H_2O_2 come agente ossidante (Neri *et al.*, 1984). Il processo non è stato ancora commercializzato, ma un impianto pilota è già operativo. Il catalizzatore è stato sviluppato dai ricercatori Eni ed è costituito di una zeolite isostrutturale con silicalite-1, dove il titanio sostituisce il silicio nel reticolo della zeolite (Taramasso *et al.*, 1983).

Il solvente usato per la reazione è un alcol (metanolo o *t*-butanolo). A 50 °C e a pressione atmosferica, la resa di epossido basata su H_2O_2 è circa il 90% e la selettività basata sul propilene il 98% (Sheldon, 1973; Chong e Sharpless, 1977). I principali sottoprodotti osservati per le varie olefine sono solo quelli derivati dalla trasformazione consecutiva dell'anello ossiranico per reazione con il metanolo (che produce eteri glicolici), acqua (che produce glicoli), o H_2O_2 (che produce idroperossidi).

Olin ha brevettato diversi processi per sintetizzare ossido di propilene dal propilene servendosi di ossigeno

molecolare come agente ossidante, in presenza di sali fusi (Meyer e Pennington, 1991; Fullington e Pennington, 1992). Si è detto che il sale agirebbe da catalizzatore, ma è più probabile che l'ossidazione non sia di tipo catalitico e che il sale serva a rimuovere il calore di reazione, consentendo un miglior controllo della temperatura e, di conseguenza, uno svolgimento più fluido e selettivo di questa reazione fortemente esotermica. Il meccanismo di reazione è dunque una classica reazione radicalica a catena e la presenza dei sali disciolti potrebbe servire ad accelerare lo stadio di iniziazione.

La carica contiene una concentrazione di propilene del 50% circa, con un difetto di ossigeno del 10% circa, e il rimanente costituito da gas inerte (N_2 e ossidi di carbonio). La reazione si svolge a 200-300 °C, con una pressione di 5-20 atm e un tempo di residenza relativamente lungo (superiore a 10 s). I reagenti gassosi possono sia essere fatti gorgogliare attraverso un reattore a rimescolamento riempito di sale fuso, sia fatti fluire in controcorrente in una torre attraverso un flusso in discesa di sale fuso, sia iniettati in un circuito in cui viene fatto circolare il sale. Il sale fuso è una miscela di $LiNO_3$, $NaNO_3$ e KNO_3; la composizione della miscela determina la temperatura della reazione.

La conversione del propilene è intorno al 10%, con una selettività per l'epossido compresa tra il 55 e il 65%. I sottoprodotti comprendono ossidi di carbonio (selettività 22-25%) e acetaldeide (10-13%), oltre alla formazione di piccole quantità di formaldeide, metanolo, acroleina, acetone, alcol allilico e glicole propilenico. Il propilene non convertito è riciclato con una parte dei sottoprodotti gassosi. Il riciclo dell'acetaldeide aumenta la resa di ossido di propilene, poiché l'acetaldeide è ossidata ad acido peracetico, che a sua volta epossida il propilene. In alternativa, si può optare per un processo a due stadi ossidando l'acetaldeide ad acido acetico in un secondo reattore.

Un'altra tecnologia ancora in fase di sviluppo è la generazione *in situ* di H_2O_2, che in seguito funge da agente di trasferimento dell'ossigeno sul propilene (Clerici e Ingallina, 1998). Questo processo (v. oltre) è stato proposto da EniTecnologie (Clerici e Ingallina, 1993a) ed epossida le olefine con ossigeno molecolare in presenza di Ti-silicalite e una coppia redox che genera H_2O_2 *in situ* (v. par. 11.1.3).

Processi di ossidoriduzione

Ossidazione di etilene ad acetaldeide

Attualmente, l'acetaldeide è ottenuta principalmente attraverso il processo sviluppato da Wacker Chemie e Hoechst:

$$C_2H_4 + 1/2O_2 \rightarrow CH_3CHO \qquad \Delta H° = -58 \text{ kcal/mol}$$

Il catalizzatore è composto da una soluzione acquosa di $PdCl_2$ e $CuCl_2$. L'acetaldeide si forma dalla reazione tra l'etilene e il cloruro di palladio (lo stadio che determina la velocità) che, allo stesso tempo, è ridotto a Pd metallico. Il palladio è riossidato in seguito a $PdCl_2$ da $CuCl_2$, con la formazione di CuCl, il quale è infine ossidato di nuovo con ossigeno molecolare, producendo ancora $CuCl_2$. (Per la descrizione del meccanismo di reazione, v. sopra: Ossidazioni in fase liquida con catalizzatore metallico omogeneo e ossigeno molecolare). I sottoprodotti della reazione sono acido acetico, acido ossalico, crotonaldeide, idrocarburi clorurati e acetaldeide clorurata.

Il processo può svolgersi in un unico stadio, usando ossigeno puro come agente ossidante, a 130 °C e 4 atm, oppure in due stadi successivi, quando si sceglie l'aria come agente ossidante. In quest'ultimo caso, il primo stadio consiste nella reazione tra catalizzatore ed etilene (a 110 °C e 9-10 atm), con formazione di acetaldeide, mentre nel secondo stadio il catalizzatore ridotto è nuovamente ossidato a contatto con l'aria.

Nel processo a uno stadio, l'etilene e l'ossigeno molecolare sono alimentati in una torre *air lift*, dove la soluzione acquosa contenente il catalizzatore è fatta circolare attraverso un recipiente di separazione. Dopo il raffreddamento e il lavaggio con acqua della corrente gassosa, la frazione liquida, contenente acqua e acetaldeide grezza, è inviata a un'unità di separazione a due colonne, mentre la corrente gassosa, contenente propilene sfuggito alla reazione e inerti, è immessa di nuovo in circolazione al reattore. La conversione di etilene per passaggio è compresa tra il 20 e il 50%; l'etilene non convertito viene riciclato.

Nel processo a due stadi, dopo la reazione, una miscela di acetaldeide e acqua è separata dalla soluzione contenente il catalizzatore ridotto in una torre di flash. Il catalizzatore è inviato al reattore di riossidazione, dove entra in contatto con l'aria. Quasi tutto l'etilene e l'ossigeno molecolare reagiscono nel primo e nel secondo stadio, rispettivamente. La miscela di acetaldeide grezza e acqua è dapprima concentrata e poi inviata a una sezione di distillazione a due stadi. In un processo così configurato, la conversione di etilene può raggiungere il 90%, eliminando il bisogno di riciclare le olefine non convertite. In entrambe le configurazioni del processo, la resa di acetaldeide si aggira intorno al 95%.

Bibliografia generale

Bailey C.L., Drago R.S. (1987) *Utilization of dioxygen for the specific oxidation of organic substrates with cobalt (II) catalysts*, «Coordination Chemistry Reviews», 79, 321-332.

Balci M. (1981) *Bicyclic endoperoxides and synthetic applications*, «Chemical Reviews», 81, 91-108.

Benson S.W., Nangia P.S. (1979) *Liquid-phase oxidation of isobutane. A reanalysis of the data*, «International Journal of Chemical Kinetics», 12, 169-181.

Betts A.T., Uri N. (1968) *Catalyst-inhibitor conversion in autoxidation reactions*, «Advances in Chemistry Series», 76, 160-181.

Burstyn J.N. *et al.* (1988) *Mechanisms of dioxygen activation in metal-containing monooxygenase. Enzimes and model systems*, in: Martell A.E., Sawyer D.T. (editors) *Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals*, New York, Plenum Press, 175-187.

Choy V.J., O'Cannor C.J. (1972) *Chelating dioxygen compounds of the platinum metals*, «Coordination Chemistry Reviews», 9, 145-170.

Collman P. *et al.* (1980) *Oxigen binding to heme proteins and their synthetic analogs*, in: Spiro T.G. (editor) *Metal ions in biology*, 2: *Metal ion activation of dioxygen*, New York, John Wiley, 1-72.

Dadyburjor D.B. *et al.* (1979) *Selective oxidation of hydrocarbons on composite oxides*, «Catalysis Reviews. Science and Engineering», 19, 293-350.

Fox M.A., Chanon M. (editors) (1988) *Photoinduced electron transfer. Part A: Conceptual basis*; *Part B: Experimental techniques and medium effects*, Amsterdam, Elsevier.

Gubelmann M.H., Williams A.F. (1983) *The structures and reactivity of dioxygen complexes of the transition metals*, in: *Structure and bonding*, 55: *Transition metal complexes-Structure spectra*, Berlin, Springer, 1-65.

Kaufman S., Fisher D.B. (1974) *Pterin-requiring aromatic amino acid hydroxilases*, in: Hayaishi O. (editor) *Molecular mechanisms of oxygen activation*, New York, Academic Press, 285-369.

Meyer T.J. (1988) *Metal oxo complexes and oxygen activation*, in: Martell A.E., Sawyer D.T. (edited by) *Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals*, New York, Plenum Press, 33-47.

Murray R.W., Wasserman H.E. (edited by) (1979) *Organic chemistry*, 40: *Singlet oxygen*, New York, Academic Press.

Patai S. (edited by) (1983) *The chemistry of peroxide*, Chichester, John Wiley.

Sheldon R.A. (1991) *Fine chemicals by catalytic-oxidation*, «CHEMTECH», 21, 566-576.

Sheldon R.A. (1991) *Heterogeneous catalytic oxidation and fine chemicals*, in: Guisnet M. *et al*. (editors) *Studies in surface science and catalysis*, 59: *Heterogeneous catalysis and fine chemicals II. Proceedings of the 2nd international symposium, Poitiers, 2-5 October*, Amsterdam, Elsevier, 33-54.

Simandi L.I. (editor) (1991) *Dioxygen activation and homogeneous catalytic oxidation. Proceedings of the 4th international symposium on dioxygen activation and homogeneous catalytic oxidation*, Amsterdam, Elsevier.

Stevens B. (1973) *Kinetics of photoperoxidation in solution*, «Accounts of Chemical Research», 6, 90-96.

Tsutsui M., Ugo R. (editors) (1977) *Fundamental research in homogeneous catalysis*, New York, Plenum Press.

Vaska L. (1976) *Dioxygen-metal complexes. Toward a unified view*, «Accounts of Chemical Research», 9, 175-183.

Bibliografia citata

Andrigo P. *et al.* (1992) *Phenol-acetone process. Cumene oxidation kinetics and industrial plant simulation*, «Chemical Engineering Science», 47, 2511-2516.

Astarita G. *et al*. (1983) *Gas treating with chemical solvents*, New York, John Wiley.

Bamford C.H., Tipper C.F.H. (edited by) (1980) *Comprehensive chemical kinetics*, Amsterdam, Elsevier.

Barton D.H.R., Doller D. (1991) *Selective functionalization of saturated hydrocarbons. Gif and all that*, in: Simandi L.I. (edited by) *Dioxygen activation and homogeneous catalytic oxidation. Proceedings of the 4th international symposium on dioxygen activation and homogeneous catalytic oxidation*, Amsterdam, Elsevier, 1-10.

Barton D.H.R. *et al.* (1989) *On the mechanism of the Gif and Gif-Orsay systems for the selective substitution of saturated hydrocarbons*, «New Journal of Chemistry», 13, 177-182.

Bellussi G. *et al.* (1992) *Reactions of titanium silicalite with protic molecules and hydrogen peroxide*, «Journal of Catalysis», 133, 220-230.

Benson S.W. (1965) *Effects of resonance and structure on the thermochemistry of organic peroxy radicals and the kinetics of combustion reactions*, «Journal of the American Chemical Society», 87, 972-979.

Benson S.W., Shaw R. (1970) *Thermochemistry of organic peroxides, hydroperoxides, polyoxides, and their radicals*, in: Swern D. (edited by) *Organic peroxides*, New York, John Wiley, 105-139.

Cao G. *et al.* (1994) *Kinetics of p-xylene liquid-phase catalytic oxidation*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 40, 1156-1166.

Carrà S., Santacesaria E. (1980) *Engineering aspects of gas-liquid catalytic reactions*, «Catalysis Reviews-Science and Engineering», 22, 75-140.

Cavalieri d'Oro P. *et al.* (1980) *On the low temperature oxidation of p-xylene*, «Oxidation Communications», 1, 153-162.

Chen Z. *et al.* (1985) *Gas-liquid interphase mass transfer coefficients in trickle beds*, «Huagong Xuebao», 3, 339-346.

Chester A.W. *et al.* (1977) *Zirconium cocatalysis of the cobalt-catalyzed autoxidation of alkylaromatic hydrocarbons*, «Journal of Catalysis», 46, 308-319.

Chong A.O., Sharpless K.B. (1977) *Mechanism of the molybdenum and vanadium catalyzed epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides*, «Journal of Organic Chemistry», 42, 1587-1590.

Cincotti A. *et al*. (1997) *Effect of catalyst concentration and simulation of precipitation processes on liquid-phase catalytic oxidation of p-xylene to terephthalic acid*, «Chemical Engineering Science», 52, 4205-4213.

Clerici M.G. (1991) *Oxidation of saturated hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalyzed by titanium silicalite*, «Applied Catalysis», 68, 249-261.

Clerici M.G. *et al.* (1991) *Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite*, «Journal of Catalysis», 129, 159-167.

Clerici M.G., Ingallina P. (1993a) European Patent 0549013 to Eniricerche.

Clerici M.G., Ingallina P. (1993b) *Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite*, «Journal of Catalysis», 140, 71-83.

Clerici M.G., Ingallina P. (1998) *Oxidation reactions with in situ generated oxidants. New concepts in selective oxidation over heterogeneous catalysts*, «Catalysis Today», 41, 351-364.

Dawson J.H. (1988) *Probing structure-function relations in heme-containing oxygenases and peroxidases*, «Science», 240, 433-439.

Doraiswamy L.K., Sharma M.M. (1984) *Heterogeneous reactions. Analysis, examples and reactor design*, New York, John Wiley, 2v.

Drago R.S., Beer R.H. (1992) *A classification scheme for homogeneous metal-catalyzed oxidations by molecular oxygen*, «Inorganica Chimica Acta», 198, 359-367.

Ellis P.E., Lyons J.E. (1989a) *Effect of axial azide on the selective, low temperature metalloporphyrin-catalyzed reactions of isobutane with molecular oxygen*, «Journal of the Chemical Society, Chemical Communications», 16, 1187-1189.

Ellis P.E., Lyons J.E. (1989b) *Effect of fluorination of the meso-phenyl groups on selective tetraphenylporphyrinato metal(III)-catalyzed reactions of isobutane with molecular oxygen*, «Journal of the Chemical Society, Chemical Communications», 16, 1189-1190.

Emanuel N.M., Gal D. (1986) *Modelling of oxidation processes,* Budapest, Akademiai Kiado.

Finn M.G., Sharpless K.B. (1985) *On the mechanism of asymmetric epoxidation with titanium-tartrate catalysts*, «Asymmetric Synthesis», 5, 247-308.

Fleming J.B. *et al*. (1976) *Safety in phenol-from-cumene process*, «Hydrocarbon Processing», 55, 185-190.

Franz G., Sheldon R.A. (1991) *Oxidation*, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1996, 37 v.; v. A18, 261-270.

Fullington M.C., Pennington B.T. (1992) WO Patent WO 9209588 to Olin Co.

Gates B.C. *et al.* (1979) *Chemistry of catalytic processes*, New York, McGraw-Hill.

Groves J.T. (1985) *Key elements of the chemistry of cytochrome-p-450. The oxygen rebound mechanism*, «Journal of Chemical Education», 62, 928-931.

Hattori K. *et al.* (1970) *Kinetics of liquid phase oxidation of cumene in bubble column*, «Journal of Chemical Engineering of Japan», 3, 72-78.

Hayaishi O. (1974) *General properties and biological functions of oxygenases*, in: Hayaishi O. (edited by) *Molecular mechanisms of oxygen activation*, New York, Academic Press, 7.

Hendry D.G., Amer J. (1967) *Rate constants for oxidation of cumene*, «Journal of the American Chemical Society», 89, 5433-5438.

Hiatt R. *et al.* (1968) *Homolytic decompositions of hydroperoxides. IV: Metal-catalyzed decompositions*, «Journal of Organic Chemistry», 33, 1430-1435.

Hill C.L. (editor) (1989) *Activation and functionalization of alkanes*, New York, John Wiley, 243.

Hobbs C.C. *et al.* (1972a) *Mass-transfer rate-limitation effects in liquid-phase oxidation*, «Industrial & Engineering Chemistry. Product Research and Development», 11, 220-225.

Hobbs C.C. *et al.* (1972b) *Product sequences in liquid-phase oxidation of paraffins*, «Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development», 11, 59-68.

Howard J.A. (1972) *Absolute rate constants for reactions of oxyl radicals*, «Advances in Free-Radical Chemistry», 4, 49-173.

Howard J.A. (1973) *Homogeneous liquid-phase autoxidations*, in: Kochi J.K. (editor) *Free radicals*, New York, John Wiley, 2 v.; v. II, 3-62.

Hronec M., Ilavsky J. (1982) *Oxidation of polyalkylaromatic hydrocarbons. XII: Technological aspects of p-xylene oxidation to terephthalic acid in water*, «Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development», 21, 455-460.

Hronec M. *et al*. (1985) *Kinetics and mechanism of cobalt-catalyzed oxidation of p-xylene in the presence of water*, «Industrial & Engineering Chemistry. Process Design and Development», 24, 787-794.

Jacobi R., Baerns M. (1983) *The effect of oxygen transfer limitation at the gas-liquid interphase. Kinetics and product distribution of the p-xylene oxidation*, «Erdoel Kohle Erdgas Petrochemie», 36, 322-326.

Jørgensen K.A. (1989) *Transition-metal-catalyzed epoxidations*, «Chemical Reviews», 89, 431-458.

Katzschmann E. (1966) *Oxidation of alkyl aromatic compounds*, «Chemie Ingenieur Technik», 38, 1-10.

Kerr J.A. (1966) *Bond dissociation energies by kinetic methods*, «Chemical Review», 66, 465-500.

Kochi J.K. (1973) *Oxidation-reduction reactions of free radicals and metal complexes*, in: Kochi J.K. (editor) *Free radicals*, New York, John Wiley, 2 v.; v. I.

Krzysztoforski A. *et al.* (1986) *Industrial contribution to the reaction engineering of cyclohexane oxidation*, «Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development», 25, 894-898.

Ladhaboy M.E., Sharma M.M. (1969) *Absorption of oxygen by n-butyraldehyde*, «Journal of Applied Chemistry», 19, 267-272.

Landau R. *et al*. (1967) *Epoxidation of olefins*, in: *Proceedings of the 7th World petroleum congress*, Mexico City, April, 67-72.

Landau R. *et al*. (1979) *Propylene oxide by the co-product processes3*, «CHEMTECH», 9, 602-607.

Lyons J.E. (1980) *Up petrochemical value by liquid phase catalytic oxidation*, «Hydrocarbon Processing», 59, 107-119.

Manor Y., Schmitz R.A. (1984) *Gradientless reactor for gas-liquid reactions*, «Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals», 23, 243-252.

Mansuy D., Battioni P. (1989) *Catalytically active metalloporphyrin models for cytochrome P-450*, in: Ruckpaul K., Rein H. (edited by) *Basis and mechanisms of regulation of cytochrome P–450*, London, Taylor & Francis.

Melville H.W., Richards S. (1954) *Photochemical autoxidation of isopropylbenzene*, «Journal of the Chemical Society», 944-952.

Meyer J.L., Pennington B.T. (1991) US Patent 4992567 to Olin Co.

Mimoun H. (1980) *The role of peroxymetalation in selective oxidative processes*, «Journal of Molecular Catalysis», 1, 1-29.

Mimoun H. (1982) *Oxygen-transfer from inorganic and organic peroxides to organic substrates. A common mechanism*, «Angewandte Chemie-International Edition in English», 21, 734-750.

Mimoun H. *et al.* (1970) *Epoxidation of olefins with covalent peroxomolybdenum(VI) complexes*, «Tetrahedron», 26, 37-50.

Moiseev I.I. *et al.* (1974) *Kinetics of olefin oxidation by tetrachloropalladate in aqueous solution*, «Journal of the American Chemical Society», 96, 1003-1007.

Morbidelli M. *et al.* (1986) *Gas-liquid autoxidation reactors*, «Chemical Engineering Science», 41, 2299-2307.

Neri C. *et al.* (1984) European Patent 0100119 to ANIC.

Ortiz de Montellano P.R. (edited by) (1985) *Cytochrome P–450. Structure, mechanism and biochemistry*, New York, Plenum Press.

Prengle H.W., Barona N. (1970a) *Petrochemicals by liquid phase oxidation*, «Hydrocarbon Processing», 49, 106-118.

Prengle H.W., Barona N. (1970b) *Petrochemicals by liquid phase oxidation. 2: Kinetics, mass transfer, and reactor design*, «Hydrocarbon Processing», 49, 159-175.

Purcell K. (1985) *Cycloreversion in metal-assisted olefin oxidation by peroxide. Molybdenum(VI) vs. rhodium(III)*, «Organometallic», 4, 509-514.

Raghavendrachar P., Ramachandran S. (1992) *Liquid-phase catalytic oxidation of p-xylene*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 31, 453-462.

Santacesaria E., Pimpinelli N. (1986) *Oxidation in the gas-liquid phase in industry. I: Kinetics and mechanical aspects*, «La Chimica e L'Industria», 68, 69-79.

Sheldon R.A. (1973) *Molybdenum-catalyzed epoxidation of olefins with alkyl hydroperoxides. I: Kinetic and product studies*, «Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas», 92, 253-266.

Sheldon R.A. (1980) *Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalyzed epoxidations with hydroperoxides*, «Journal of Molecular Catalysis», 7, 107-126.

Sheldon R.A., Doom J.A. van (1973) *Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides. I: Comparison of various metal catalysts*, «Journal of Catalysis», 31, 427.

Sheldon R.A., Kochi J.K. (1976) *Metal-catalyzed oxidations of organic compounds in the liquid phase. A mechanistic approach*, «Advances in Catalysis», 25, 272-413.

Sheldon R.A., Kochi J.K. (1981) *Metal-catalyzed oxidations of organic compounds*, New York, Academic Press.

Sheu C. *et al.* (1990) *Activation of dioxygen by bis(2,6-dicarboxylatopyridine)iron(II) for the ketonization of methylenic carbons and the dioxygenation of acetylenes, aryl olefins, and catechols. Reaction mimics for dioxygenase proteins*, «Journal of the American Chemical Society», 112, 879-881.

Shilov A.E. (1989) *Historical evolution of homogeneous alkane activation systems*, in: Hill C.L. (edited by) *Activation and functionalization of alkanes*, New York, John Wiley.

Sifniades S. *et al.* (1982) US Patent 4358618 to Allied Corp.

Suresh A.K. *et al.* (1988) *Mass transfer and solubility in autocatalytic oxidation of cyclohexane*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 34, 55-68.

Tanaka K. (1974) *Adipic acid in one-step*, «CHEMTECH», 4, 555-559.

Taramasso M. *et al*. (1983) US Patent 4410501 to Snamprogetti.

Trifirò F., Cavani F. (1994) *Selective partial oxidation of hydrocarbons and related oxidations*, Catalytica Studies Division, 4193 SO.

Twigg G.H. (1962) *Liquid-phase oxidation [of organic compounds] by molecular oxygen*, «Chemistry and Industry», 1, 4-11.

Uri N. (1961) *Physico-chemical aspects of autoxidation*, in: Lundberg W.O. (editor) *Autoxidation and antioxidants*, New York, John Wiley, 55-106.

Walling C. (1969) *Limiting rates of hydrocarbon autoxidations*, «Journal of the American Chemical Society», 91, 7590-7594.

Wulff H.P. (1975) US Patent 3923843 to Shell Oil.

Philippe Arpentinier

Air Liquide - Centre de Recherche Claude-Delorme
Jouy-en-Josas, Francia

11.1.3 Processi di ossidazione con acqua ossigenata e idroperossidi

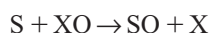
Introduzione

Uso degli ossidanti nei processi chimici industriali

Le reazioni di ossidazione rivestono un'importanza particolare in petrolchimica perché, mentre le materie prime tradizionali sono idrocarburi costituiti solo da carbonio e idrogeno, la maggior parte dei derivati che da esse vengono prodotti sono costituiti da carbonio, idrogeno e ossigeno.

In linea di principio, la via di gran lunga preferibile (sia dal punto di vista economico, sia da quello ambientale) per ossidare un qualunque substrato dovrebbe essere la sua reazione con l'ossigeno molecolare. Nella pratica, tuttavia, questa reazione presenta alcuni aspetti negativi. Infatti, nonostante l'ossigeno sia un formidabile ossidante dal punto di vista termodinamico, esso è poco reattivo. Questa sua scarsa reattività (che consente a tutti gli organismi viventi di restare tali per un tempo ragionevole, anziché bruciare, più o meno lentamente, formando acqua e CO_2) è dovuta al fatto che lo stato fondamentale della molecola di O_2 è uno stato di tripletto (con due elettroni spaiati). Al contrario, gli stati fondamentali dei prodotti di riduzione dell'O_2 (acqua o acqua ossigenata), così come della maggior parte dei composti organici stabili ottenuti per ossidazione, sono tutti stati di singoletto (con gli elettroni appaiati). Poiché in una reazione chimica il momento angolare deve conservarsi, le reazioni di molecole in stato di tripletto con prodotti in stati di singoletto sono spin-proibite e possono avere luogo solo con cinetiche estremamente lente. L'ostacolo può essere superato fornendo energia al sistema, conducendo, cioè, la reazione a temperature e pressioni elevate oppure operando in condizioni che favoriscono l'insorgere di meccanismi di tipo radicalico (compatibili con lo stato di tripletto dell'ossigeno molecolare). L'una e l'altra soluzione, tuttavia, sono generalmente sfavorevoli alla realizzazione di ossidazioni selettive e quindi a una certa parte delle ossidazioni d'interesse industriale.

In alternativa all'ossigeno molecolare, l'ossidazione di un substrato organico S può essere realizzata facendolo reagire con un opportuno ossidante XO il cui stato fondamentale sia di singoletto:

$$S + XO \rightarrow SO + X$$

La reazione mostra però che, insieme al prodotto desiderato SO, si forma anche un secondo prodotto (coprodotto) X, derivante dalla riduzione dell'ossidante. Alla fine della reazione, il coprodotto deve essere recuperato, riciclato o valorizzato o, nella peggiore delle ipotesi, smaltito. Ossidanti differenti formano differenti coprodotti (**tab. 1**) ma, in tutti i casi, la formazione di un coprodotto appesantisce i costi del processo. In particolare, il suo semplice smaltimento può avere un impatto ambientale che, alla luce della crescente sensibilità per i problemi di inquinamento, è spesso inaccettabile. Per esempio, la produzione dell'ossido di propilene tramite il processo alla cloridrina (tuttora in uso) comporta che, per ogni tonnellata di epossido, siano coprodotte circa 2,1 t di cloruro di calcio che va smaltito e che, oltre tutto, può essere inquinato da sottoprodotti organici clorurati.

Così, dal punto di vista ambientale, solo pochi ossidanti (l'acqua ossigenata, l'ozono, il protossido d'azoto) sono accettabili, poiché danno origine a coprodotti innocui e facilmente smaltibili (acqua, ossigeno, azoto).

Acqua ossigenata

Tra gli ossidanti della tab. 1, quello di gran lunga più versatile e più facilmente utilizzabile è l'acqua ossigenata, la cui molecola ha una struttura non planare, con simmetria C_2 (**fig. 1**). Va sottolineato come il legame che

tab. 1. I differenti coprodotti che si formano per riduzione di alcuni ossidanti

Ossidante	Coprodotto
H_2O_2	H_2O
N_2O	N_2
O_3	O_2
Idroperossidi (ROOH)	Alcoli (ROH)
RCO_3H	RCO_2H
NaClO	NaCl

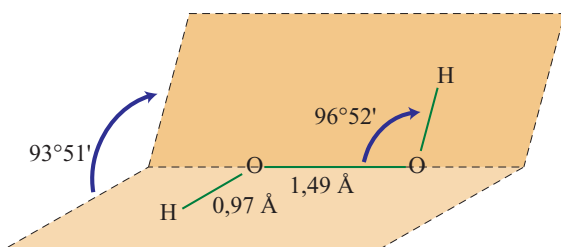
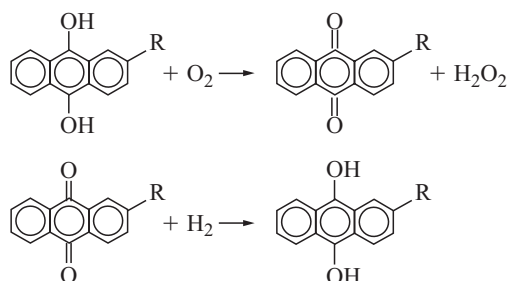



fig. 1. La molecola dell'acqua ossigenata.

unisce i due atomi di ossigeno sia relativamente debole (51 kcal/mol, da confrontarsi, per esempio, con l'energia dei due legami O—H, pari a 89,5 kcal/mol).

L'acqua ossigenata è comunemente prodotta mediante il processo all'antrachinone, sviluppato originariamente in Germania dalla IG Farbenindustrie fra il 1935 e il 1945 e applicato su scala industriale a iniziare dagli anni Cinquanta. Esso si basa sulla capacità degli alchilderivati dell'antraidrochinone di produrre acqua ossigenata nelle condizioni tipiche dell'autossidazione:

La proprietà è posseduta anche da altri composti organici, quali gli alcoli secondari, i derivati dell'idrochinone e l'azobenzene, ed è stata sfruttata per lo sviluppo di processi di produzione alternativi. Si ricordano, al riguardo, le autossidazioni dell'alcol isopropilico, o processo Shell, e dell'1-feniletanolo, quest'ultima sviluppata recentemente dalla ARCO fino allo stadio di impianto pilota. Il processo all'antrachinone è, oggi, l'unico realmente applicato per produzioni di grandi volumi. Esiste anche un processo elettrochimico, utilizzato per piccole produzioni destinate a un uso locale.

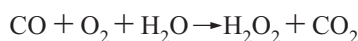
Tipicamente, il processo all'antrachinone si basa sull'idrogenazione e l'ossidazione ciclica di una soluzione di lavoro, costituita da un alchilantrachinone e da svariati suoi derivati, disciolti in una miscela di solventi. Il recupero dell'acqua ossigenata comprende un'estrazione con acqua, una serie di trattamenti di purificazione della soluzione acquosa dalle impurezze organiche e la distillazione sotto vuoto dell'eccesso d'acqua. La soluzione commerciale così ottenuta ha generalmente una concentrazione del 60-70% in peso.

Il processo è caratterizzato da diverse criticità, che sono legate alla reattività e alla diversa solubilità delle forme ossidata e ridotta dell'alchilantrachinone. Questo, infatti, può subire diversi processi degradativi durante il ciclo d'idrogenazione e ossidazione, con la formazione di svariati sottoprodotti i quali comportano complesse procedure di rigenerazione e purificazione della soluzione di lavoro, oltre che la perdita parziale di un reagente relativamente costoso. Riguardo al solvente, esso deve essere in grado di sciogliere sia l'antrachinone (apolare), sia l'antraidrochinone (polare) e deve inoltre garantire l'immiscibilità con l'acqua per permettere l'estrazione e il recupero dell'acqua ossigenata.

A questi problemi si fa fronte, in parte, selezionando opportunamente il sostituente alchilico dell'antrachinone (generalmente etile, amile o *ter*-butile) e ricorrendo a una miscela di solventi, scelti in due gruppi caratterizzati dalla diversa polarità. Del primo, adatto a sciogliere l'alchilantrachinone, fanno parte alcuni composti aromatici (toluene, metilnaftalene), del secondo, adatto per l'alchilantraidrochinone, gli esteri organici dell'acido fosforico, il diisobutilcarbinolo e le uree alchilsostituite. Tipicamente, la composizione della soluzione di lavoro cambia da produttore a produttore ed è ottimizzata per massimizzare la solubilità dell'alchilantrachinone e quindi la concentrazione dell'acqua ossigenata prodotta, per garantire alte velocità di idrogenazione e ossidazione e per minimizzare la formazione dei sottoprodotti di degradazione. Anche le altre caratteristiche dell'impianto sono generalmente il frutto di scelte e sviluppi specifici.

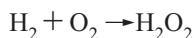
La molteplicità dei problemi da affrontare si riflette nella complessità del processo e negli elevati costi di investimento. Nei fatti, il processo all'antrachinone risulta essere commercializzato nel mondo da un numero relativamente ridotto di compagnie. La capacità media degli impianti è di 40.000-50.000 t/a, con numerosi esempi di produzioni inferiori alle 20.000 t/a. Meno diffusi sono gli impianti con capacità produttiva tra 70.000 e 110.000 t/a. Va sottolineato al riguardo che, per alcune applicazioni di cui si parlerà più avanti, sono richieste forniture di acqua ossigenata sensibilmente superiori.

Per tutti questi motivi, negli ultimi anni sono stati compiuti sforzi non indifferenti nel tentativo di individuare sintesi alternative dell'acqua ossigenata. Due sono state le principali direttrici individuate. La prima consiste nella reazione dell'ossido di carbonio con ossigeno e acqua a formare acqua ossigenata e biossido di carbonio:

$$CO + O_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + CO_2$$

La reazione fu riportata per la prima volta da Yuri Yermakov (dell'Istituto di catalisi di Novosibirsk, in Russia) nel 1979. Il sistema catalitico impiegato da Yermakov (a base di sali solubili di palladio e trifenilfosfina) era piuttosto inefficiente ma, recentemente, la sostituzione

della fosfina con leganti azotati (fenantroline) ha permesso di migliorare molto le prestazioni della reazione e di condurla in continuo (Bianchi *et al.*, 1999).

Ancora più interessante è la sintesi diretta a partire dagli elementi:

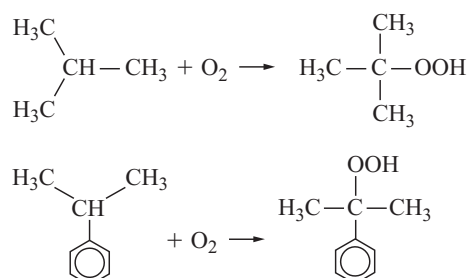
$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$$

Questa reazione è nota da molto tempo (i primi brevetti risalgono agli anni Sessanta; Hooper, 1967) ma non ha ancora trovato applicazioni industriali per le problematiche legate, in particolare, alla sicurezza della gestione delle miscele idrogeno-ossigeno. I due gas vengono fatti reagire in un solvente, tipicamente acqua o metanolo (Paparatto *et al.*, 2003a), in presenza di un catalizzatore a base di palladio, eventualmente modificato con l'aggiunta di platino o di altri metalli nobili. Al momento, questa sintesi diretta sembra il candidato più autorevole per sostituire, in un prossimo futuro, il tradizionale processo all'antrachinone.

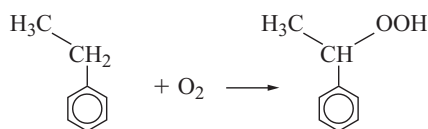
Idroperossidi

Gli alchilidroperossidi, o più brevemente idroperossidi, derivano formalmente dalla sostituzione di un atomo di idrogeno della molecola dell'acqua ossigenata con un gruppo alchilico R, così che la loro formula generale è R—OOH. Dell'acqua ossigenata, gli idroperossidi conservano la debolezza del legame che unisce i due atomi di ossigeno: l'energia di questo legame è, infatti, tipicamente di 40-44 kcal/mol, inferiore anche a quella dell'acqua ossigenata (51 kcal/mol). L'energia del legame O—H è invece di 89-90 kcal/mol, praticamente coincidente con quella riscontrata nell'acqua ossigenata (89,5 kcal/mol). Sono noti molti idroperossidi, primari, secondari o terziari, ma pochi hanno assunto importanza industriale; quelli prodotti e utilizzati su larga scala sono sostanzialmente tre: due idroperossidi terziari, il *ter*-butilidroperossido e il cumilidroperossido, e uno secondario, l'(1-fenil)etilidroperossido.

Essi si preparano per autossidazione dei corrispondenti idrocarburi, una tipica reazione radicalica, e il gruppo idroperossido si forma, per lo più, a spese dei legami C—H a più bassa energia, per esempio terziari o benzilici. Questi due casi sono sfruttati, rispettivamente, nella preparazione del *ter*-butilidroperossido dall'isobutano e del cumilidroperossido dal cumene:

$$(H_3C)_2CH{-}CH_3 + O_2 \rightarrow H_3C{-}C(CH_3)_2{-}OOH$$

$$(H_3C)_2CH{-}C_6H_5 + O_2 \rightarrow H_3C{-}C(OOH)(C_6H_5){-}CH_3$$

e dell'(1-fenil)etilidroperossido dall'etilbenzene:

$$H_3C{-}CH_2{-}C_6H_5 + O_2 \rightarrow H_3C{-}CH(OOH){-}C_6H_5$$

Per esempio, le ossidazioni dell'isobutano e dell'etilbenzene sono comunemente condotte in fase liquida a 120-140 °C e sotto moderata pressione (30-40 e 2 bar circa, rispettivamente). Condizioni analoghe (90-130 °C e 5-10 bar) sono adottate anche nell'ossidazione del cumene ma, in questo caso, la reazione deve essere condotta in presenza di una fase acquosa emulsionata debolmente basica per idrossido o carbonato di sodio. Inevitabilmente, infatti, si ha formazione di piccole quantità di sottoprodotti acidi, principalmente acido formico. Questi acidi favoriscono la decomposizione del cumilidroperossido ad acetone e fenolo; quest'ultimo è un ottimo inibitore di molte reazioni radicaliche e, in particolare, la sua presenza non è compatibile con l'autossidazione.

In generale, le selettività di tutte queste reazioni, comprese fra il 60 e il 95%, sono soddisfacenti e sono per lo più funzione della conversione dell'idrocarburo che, invece, è piuttosto limitata, indicativamente compresa fra il 10 e il 40%.

In seguito verranno descritti alcuni impieghi degli idroperossidi che sfruttano due aspetti assai diversi della loro reattività. Da un lato, se ne impiegano le proprietà ossidanti e, in particolare, la capacità di cedere un atomo di ossigeno alle olefine, dando luogo alla formazione di un epossido e di un alcol (che è il prodotto di riduzione dell'idroperossido). Da questo punto di vista, gli idroperossidi (come l'acqua ossigenata) sono poco reattivi e vanno pertanto impiegati in presenza di opportuni catalizzatori, generalmente a base di metalli di transizione (in particolare, titanio e molibdeno).

Completamente differente è l'uso che si fa del cumilidroperossido nel tradizionale processo al cumene per la produzione di fenolo e acetone, dove si sfrutta la già citata proprietà del cumilidroperossido di decomporsi in ambiente acido, dando origine ai due prodotti finali.

Tutti gli idroperossidi, e in particolare quelli a più bassi pesi molecolari, tendono a dare reazioni di decomposizione che possono assumere carattere esplosivo.

Ossidazioni con acqua ossigenata

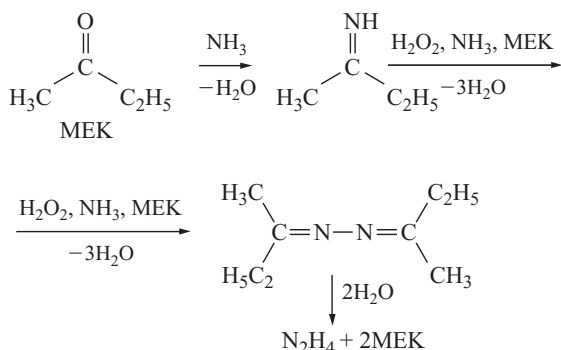
In assenza di catalizzatori, l'acqua ossigenata non è un ossidante particolarmente reattivo.

Essa è comunque utilizzata in una serie di impieghi non catalitici, per esempio nella sbianca della carta e delle paste di legno, oppure nel settore dei detergenti (in particolare nella preparazione del perborato e del percarbonato di sodio) e in campo ambientale, per esempio

per eliminare le sostanze tossiche presenti in alcune acque di scarico.

Un uso completamente diverso dell'acqua ossigenata si ha nel processo Ugine Kuhlmann per la produzione dell'idrazina, processo in cui l'H_2O_2 è utilizzata in presenza di metiletilchetone (MEK) e di un nitrile o un'ammide (Goor, 1992):

$$\underset{\text{MEK}}{H_3C-C(=O)-C_2H_5} \xrightarrow[-H_2O]{NH_3} H_3C-C(=NH)-C_2H_5 \xrightarrow[-3H_2O]{H_2O_2,\ NH_3,\ MEK}$$

$$\xrightarrow[-3H_2O]{H_2O_2,\ NH_3,\ MEK} (H_3C)(H_5C_2)C{=}N{-}N{=}C(C_2H_5)(CH_3) \xrightarrow{2H_2O} N_2H_4 + 2MEK$$

Rispetto ai processi tradizionali (Raschig, Bayer), che prevedono l'ossidazione dell'ammoniaca con cloro o ipoclorito, il processo via acqua ossigenata evita la coproduzione di ingenti quantità di cloruro di sodio.

Per quanto riguarda, invece, le ben più numerose reazioni catalizzate, la prima osservazione di un effetto catalitico nelle reazioni di ossidazione condotte con ossidanti perossidici risale al classico lavoro di Henry John Horstman Fenton che, nel 1876, descrisse la capacità dei sali ferrosi di catalizzare l'ossidazione dell'acido tartarico da parte dell'acqua ossigenata (Fenton, 1876, 1894). Nella sua forma più classica, il reattivo di Fenton consiste in una miscela di acqua ossigenata e solfato ferroso ma, più in generale, l'acqua ossigenata può essere attivata da qualunque altro termine riducente di una coppia redox monoelettronica come, per esempio, il rame(I). La questione della natura della specie attiva che interviene nelle ossidazioni con il reattivo di Fenton (o con sistemi a esso correlati) è tuttora dibattuta. L'idea tradizionale che essa altro non sia che il radicale ossidrile (·OH) è stata, negli ultimi anni, contestata e, in sua vece, si è sostenuto (almeno per le reazioni condotte in solventi non acquosi) l'intervento di specie con il ferro in stato di ossidazione (IV) o (V). In ogni caso, le ossidazioni con il reattivo di Fenton sono poco selettive e, salvo alcune eccezioni che verranno discusse in seguito, sono poco utili nella sintesi organica. Sono invece applicate in campo ambientale, per esempio per depurare le acque inquinate da composti fenolici.

Molto tempo dopo gli studi pionieristici di Fenton, negli anni Trenta del 20° secolo, Nicholas Athanasius Milas descrisse l'effetto catalitico di alcuni metalli in configurazione elettronica d^0 nelle reazioni di ossidazione con acqua ossigenata di substrati organici e inorganici (Milas e Sussman, 1936; Milas, 1937). I reagenti di Milas si formano per reazione degli ossidi metallici con acqua ossigenata in soluzione di *ter*-butanolo e furono spesso utilizzati per ossidare le olefine ai corrispondenti dioli vicinali, una reazione che comporta, nella maggior parte dei casi, la formazione di un epossido intermedio che viene successivamente idrolizzato a diolo dall'ambiente acido in cui si lavora. Benché Milas avesse usato vanadio(V), cromo(VI) e osmio(VIII), fu ben presto chiaro che reazioni analoghe erano possibili, spesso con risultati migliori, impiegando molibdeno(VI) o tungsteno(VI). Resta però il dubbio che alcune delle reazioni osservate fossero ottenute a opera non tanto dell'acqua ossigenata quanto del *ter*-butilidroperossido che, nelle condizioni adottate, può formarsi per reazione del *ter*-butanolo con l'acqua ossigenata.

Nel frattempo, negli anni Sessanta e Settanta, si erano andate chiarendo le ragioni per cui è difficile usare l'ossigeno nelle ossidazioni selettive. Così, molti chimici industriali cominciarono a valutare con interesse le proprietà ossidanti di acqua ossigenata e perossidi che sono forme parzialmente ridotte dell'ossigeno molecolare. I già citati derivati del tungsteno(VI) e, soprattutto, del molibdeno(VI) costituivano ovvi candidati al ruolo di catalizzatori e, infatti, essi furono alla base del primo successo industriale in questo settore: l'epossidazione del propilene con idroperossidi (v. oltre).

L'uso dell'acqua ossigenata, però, restava un obiettivo di grande interesse perché avrebbe permesso di svincolare la produzione dell'ossido di propilene (o di altri epossidi) dalla coproduzione di *ter*-butanolo o di stirene. Tuttavia, i derivati di vanadio(V) o molibdeno(VI) e tungsteno(VI), che catalizzavano egregiamente le reazioni degli idroperossidi, davano risultati assai scadenti se impiegati con acqua ossigenata. Per comprendere la ragione di questo fallimento, occorre considerare che la specie cataliticamente attiva si forma per reazione del derivato metallico con l'ossidante, sia esso un idroperossido o l'acqua ossigenata. In presenza di acqua, tuttavia, quest'ultima compete efficacemente con l'ossidante, dando luogo a specie inattive la cui formazione finisce con l'inibire la reazione di interesse. Tuttavia l'acqua è sempre presente nelle ossidazioni con acqua ossigenata, sia perché quest'ultima è normalmente utilizzata in forma di soluzioni acquose, sia perché nuova acqua si forma con il procedere dell'ossidazione e il consumarsi dell'acqua ossigenata. Si cercarono, pertanto, strategie che consentissero di eliminare il problema dell'acqua o, almeno, di ridurne le conseguenze. Gli approcci seguiti furono fondamentalmente tre: la ricerca di condizioni di reazione anidre, l'applicazione della tecnica del trasferimento di fase e lo sviluppo di catalizzatori microporosi in cui l'ossidazione avviene in un ambiente relativamente idrofobo, quale l'interno dei canali di una zeolite.

Il mantenimento di un ambiente di reazione anidro fu perseguito sia utilizzando quantità stechiometriche di

agenti disidratanti, sia, in maniera più pratica, allontanando l'acqua mediante una distillazione azeotropica in continuo. Quest'ultima tecnologia costituisce il cuore del processo Ugine Kuhlmann per l'epossidazione del propilene, peraltro mai realizzato su scala industriale.

Sviluppi più inattesi e promettenti si ebbero, però, dall'applicazione della tecnologia del trasferimento di fase e dalla scoperta dei titanio-silicati microporosi.

Catalizzatori omogenei: processi in trasferimento di fase

Nella tecnologia del trasferimento di fase, il mezzo in cui si conduce un'ossidazione con acqua ossigenata è formato da due fasi liquide immiscibili fra loro: una acquosa e una organica, formata dal substrato S eventualmente disciolto in un opportuno solvente. Nel caso delle ossidazioni con acqua ossigenata, un derivato metallico anionico reagisce, nella fase acquosa, con l'acqua ossigenata, formando un complesso perossidico che sarà la specie cataliticamente attiva nel processo. Questa specie, anch'essa di natura anionica, è estratta nella fase organica da un catione lipofilo come un tetraalchilammonio o fosfonio (il catalizzatore di trasferimento di fase, Q^+). Nella fase organica, la specie perossidica reagisce con il substrato formando il prodotto desiderato (SO) e rigenerando la forma ridotta del catalizzatore. La ripartizione di quest'ultima fra le fasi organica e acquosa consente di chiudere il ciclo catalitico (**fig. 2**).

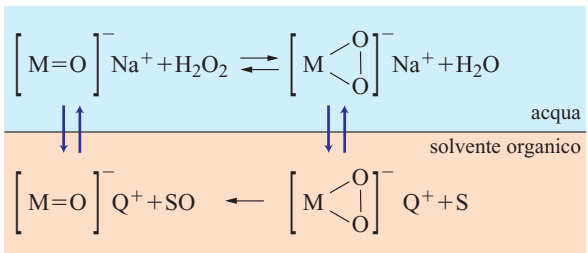



fig. 2. Ossidazione in trasferimento di fase.

Tuttavia, i primi tentativi di Charles Starks (allora alla Continental Oil) di epossidare olefine semplici in trasferimento di fase utilizzando acido tungstico e acqua ossigenata ebbero scarso successo per la difficoltà di limitare, nelle condizioni di reazione, la decomposizione improduttiva dell'acqua ossigenata in ossigeno e acqua. Solo più tardi risultò, inaspettatamente, che una miscela di anioni tungstato e fosfato (o arseniato) in ambiente acido è in grado di catalizzare la reazione di epossidazione, purché sia presente nel sistema un sale di tetraalchilammonio o fosfonio come catalizzatore di trasferimento di fase (Venturello *et al.*, 1983; **tab. 2**).

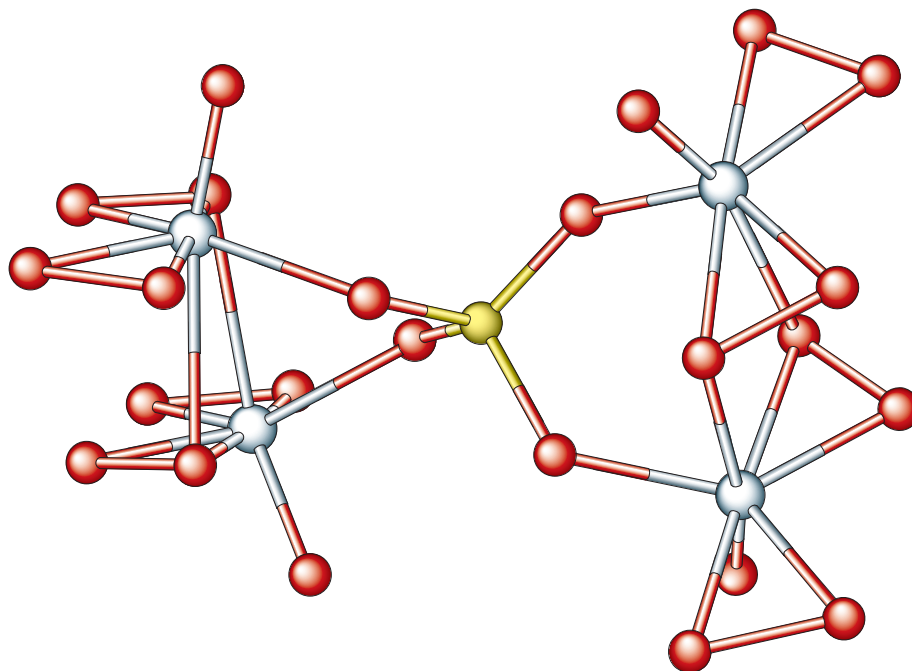
La reazione è applicabile a un gran numero di olefine: lineari, ramificate o cicliche, incluse quelle poco reattive come le olefine terminali o il cloruro di allile. In tutti i casi essa viene condotta in condizioni blande (60-90 °C e pressione ambiente), anche quando si utilizzano soluzioni acquose di acqua ossigenata molto diluite (8-15%).

La reazione è stereospecifica: il *trans*-2-esene dà solo l'epossido *trans* e il *cis*-2-esene dà solo l'isomero *cis*. Le specie cataliticamente attive che si formano a partire dal tungsteno(VI) in condizioni di trasferimento di fase e in presenza di anioni fosfato o arseniato appartengono a una nuova classe di complessi perossidici che sono sali di ammonio (o fosfonio) quaternario degli anioni $PW_4O_{24}^{3-}$ (**fig. 3**) o $AsW_4O_{24}^{3-}$ (Venturello *et al.*, 1985). Questi complessi costituiscono i primi derivati perossidici di un eteropoliacido dei quali sia stata risolta la struttura.

Le epossidazioni sono condotte in batch e, nelle condizioni di reazione, la maggior parte del catalizzatore è disciolta nella fase organica costituita dall'olefina ed eventualmente da un solvente (in genere, toluene o un idrocarburo clorurato). A fine reazione (indicata dalla scomparsa pressoché completa dell'acqua ossigenata) le due fasi si separano facilmente e il prodotto viene recuperato con tecniche convenzionali, generalmente per distillazione. Le rese tipiche, basate sull'acqua ossigenata, variano fra l'80 e il 95% e l'eventuale eccesso di olefina viene recuperato inalterato: generalmente, infatti, le selettività sull'olefina si aggirano intorno al 95%. Possono essere epossidati con

tab. 2. Epossidazione di olefine con H_2O_2 diluita catalizzata da miscele WO_4^{2-}/PO_4^{3-}

Olefina	pH	Temperatura (°C)	Durata (min)	Conv. H_2O_2 (%)	Resa in epossido (%)
1-ottene	1,6	70	45	98	82
1-dodecene	1,6	70	60	97	87
Cloruro di allile	2	60	150	96	80
Stirene	3	40	180	93	77
α-metilstirene	4,5	40	240	93	79
Cicloesene	3	70	25	98	88

fig. 3. L'anione $PW_4O_{24}^{3-}$.

ottime rese anche substrati sofisticati, di interesse farmaceutico. Lo schema a blocchi del processo di epossidazione di una tipica olefina è mostrato in **fig. 4**.

Al termine della reazione, il catalizzatore viene recuperato, con piccole quantità di sottoprodotti, come residuo di fondo della distillazione (o anche per ultrafiltrazione della fase organica) e può essere rigenerato e, in parte, riciclato.

La reazione di epossidazione è stata sviluppata su scala commerciale per la produzione dell'1,2-epossidecano e del 3,4-epossibutirrato di isobutile. Quest'ultimo, in particolare, è stato prodotto su scala di 100 t/a per epossidazione del vinilacetato di isobutile ed è un intermedio chiave nella sintesi del farmaco nootropo oxiracetam:

$$\text{CH}_2{=}\text{CH–CH}_2\text{–C(=O)–O–CH}_2\text{CH(CH}_3)_2 + H_2O_2 \xrightarrow[-H_2O]{\text{cat.}} \text{(epossido)–CH}_2\text{–C(=O)–O–CH}_2\text{CH(CH}_3)_2 \longrightarrow \text{4-HO-pirrolidin-2-one–N–CH}_2\text{CONH}_2$$

Sebbene l'epossidazione sia la più interessante fra le reazioni promosse da questi nuovi catalizzatori, essi sono in grado di utilizzare efficientemente l'acqua ossigenata per numerose altre trasformazioni che pure rivestono un significativo interesse, comprese le ossidazioni degli alcoli primari e delle aldeidi ad acidi carbossilici, degli alcoli secondari a chetoni o dei solfuri a solfossidi (Ricci, 1996). Inoltre una scelta accurata delle condizioni di reazione consente di ottenere, oltre agli epossidi, tutta una serie di altri derivati delle olefine, spesso difficilmente preparabili con altri metodi. Così, è possibile trasformare le olefine in dioli vicinali o in 1,2-idrossichetoni. Entrambe queste classi di composti possono essere ossidate, a loro volta, a 1,2-dichetoni. Infine, i dioli o le stesse olefine di partenza possono essere scissi ossidativamente con formazione di acidi carbossilici (**fig. 5**).

Recentemente sono apparsi lavori che sembrano suggerire come, in opportune condizioni (per esempio in completa assenza di ogni specie clorurata), le prestazioni dei catalizzatori perossidici a base di tungsteno e fosforo possano essere uguagliate dal solo acido tungstico o, forse, da specie polimeriche cui esso dà

fig. 4. Epossidazione delle olefine con acqua ossigenata in trasferimento di fase.

olefine → epossidi, 1,2-dioli, acidi carbossilici, 1,2-idrossichetoni; 1,2-dioli → 1,2-idrossichetoni, acidi carbossilici, 1,2-dichetoni; 1,2-idrossichetoni → 1,2-dichetoni

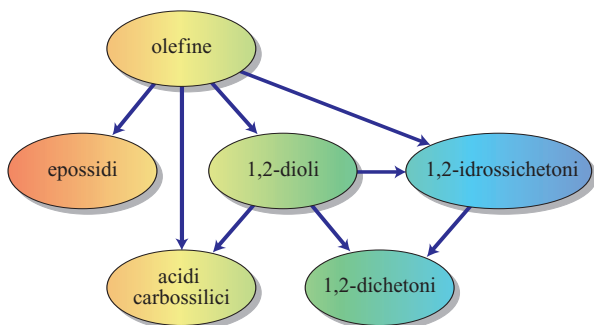



fig. 5. Prodotti ottenibili dall'ossidazione delle olefine in trasferimento di fase.

origine nell'ambiente di reazione. Ai fosfotungstati perossidici resta comunque il merito di aver consentito le prime applicazioni commerciali delle ossidazioni con acqua ossigenata catalizzate da metalli d^0 nonché, più in generale, quello di aver risvegliato l'interesse per il loro studio, poi ulteriormente rivitalizzato dalla scoperta dei nuovi catalizzatori a base di renio(VII), primo fra tutti il CH_3ReO_3 (Herrmann *et al.*, 1991).

Catalizzatori eterogenei: titanio-silicati micro- e mesoporosi

Come già accennato, un altro approccio di grande successo nelle ossidazioni con acqua ossigenata è quello che ha fatto seguito alla scoperta di titanio-silicati micro- e mesoporosi. In particolare, alcune titanio-zeoliti sono da annoverare tra i catalizzatori di ossidazione più promettenti. L'attività e la selettività, spesso elevate, e l'intrinseca stabilità alla degradazione ossidativa ne fanno dei catalizzatori ideali per le applicazioni industriali. Le titanio-zeoliti fanno parte della famiglia più vasta degli ossidi misti contenenti un metallo di transizione a elevata dispersione, la cui struttura può variare da cristallina microporosa (zeoliti redox) a totalmente amorfa, passando per una situazione intermedia rappresentata dai metallo-silicati amorfi con un sistema ordinato dei pori (MCM-41, MCM-48, HMS).

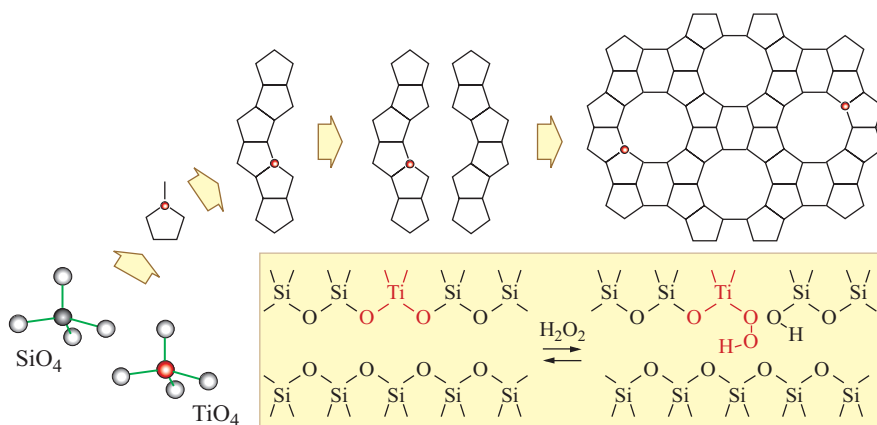
Fra questi titanio-silicati, il primo, in ordine di tempo e d'importanza, è la titanio-silicalite-1 (TS-1), scoperta alla fine degli anni Settanta (Taramasso *et al.,* 1983). È un titanio-silicato cristallino microporoso, avente struttura MFI (Baerlocher *et al.,* 2001) che deriva, formalmente, dalla silicalite-1 (S-1), totalmente silicea, per sostituzione di una parte del silicio con il titanio, fino a un massimo di circa il 2,5%. Si ottiene per sintesi idrotermale, dalla condensazione progressiva di tetraedri SiO_4 e TiO_4 attorno allo ione template (stampo) $(i\text{-}C_3H_7)_4N^+$ (**fig. 6**). La sua porosità è dovuta a un sistema tridimensionale di canali intersecati, aventi un diametro medio di circa 0,55 nm. Questo parametro è importante, poiché pone un limite insuperabile alla diffusione dei reagenti sui siti attivi di titanio e quindi alla stessa realizzazione del processo di ossidazione.

Materiali con composizione analoga, ma di struttura diversa, sono stati preparati incorporando il titanio nelle strutture S-2 (titanio-silicalite-2, TS-2), BEA (titanio-β, Ti-β), MOR (titanio-mordenite, Ti-MOR), MWW (Ti-MCM-22) e altre meno interessanti per la catalisi. Sono noti anche titanio-silicati mesoporosi (Ti-MCM-41, Ti-MCM-48). Oltre al titanio, nelle strutture di molte zeoliti sono stati incorporati altri metalli con proprietà redox. La **tab. 3** offre una selezione dei materiali più interessanti descritti nella letteratura scientifica e brevettuale. Essi formano un gruppo relativamente ridotto in raffronto al numero dei materiali proposti, la maggior parte dei quali, tuttavia, nelle condizioni di reazione non è sufficientemente stabile o addirittura manca di attività catalitica.

Caratterizzazione chimico-fisica degli ossidi misti

Un fattore cruciale per le prestazioni catalitiche è la collocazione del metallo nella struttura zeolitica. È, pertanto, essenziale stabilire se esso sia inserito nel reticolo

SiO4
TiO4
Si O Ti O Si
H_2O_2
H-O
H

fig. 6. Formazione e crescita del reticolo cristallino della TS-1.

tab. 3. Alcune zeoliti sostituite in struttura con metalli di transizione. Sono evidenziate in neretto quelle più studiate per applicazioni catalitiche

Nome	Struttura	Metalli	Dimensioni pori (Å)	Dimensionalità
TS-1	MFI	**Ti**, Fe, **V**, Zr, Cr	5,6·5,3	3
TS-2, TS-3	**MFI/MEL**	**Ti**, Fe, **V**	5,3·5,4	3
TS-12	MTW	Ti, Fe	5,9·5,5	1
Ti-FER	FER	Ti, V	5,4·4,2	2
Ti-MWW	**MWW**	**Ti**	5,4·4,0	2
Ti-β	**BEA**	**Ti**, Fe, **Sn**, Cr	6,4·7,6	3
Ti-MOR	**MOR**	**Ti**	6,5·7,0	2
Ti-SSZ-33	CIT-1	Ti	6,4·7,0	3
Ti-UTD-1	DON	Ti, V	circa 10	1
Ti-MCM-41	–	**Ti**, V, Sn, Mn	20-100	1
Ti-MCM-48	–	Ti, V, Cr	20-100	3

cristallino in dispersione atomica o sia depositato sulla superficie sotto forma di particelle discrete di ossido. Altrettanto importante è poter escludere la presenza di fasi amorfe occluse e determinare la morfologia dei cristalli (dimensione e forma). Preliminare a ogni studio catalitico, quindi, è l'accurata caratterizzazione chimico-fisica del potenziale catalizzatore.

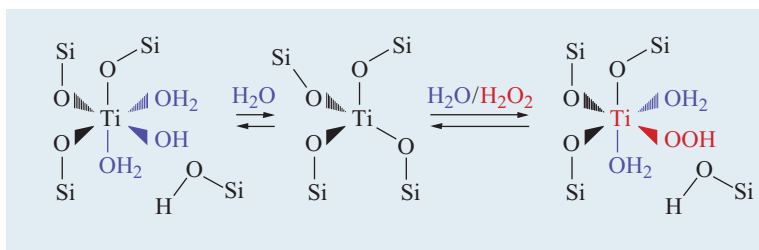
Sfortunatamente non esiste una tecnica unica che sia semplice e fornisca, allo stesso tempo, risposte univoche (Boccuti *et al.,* 1988; Millini e Perego, 1996). Generalmente, è necessario ricorrere all'uso combinato di tecniche diverse per ottenere una sufficiente certezza della qualità del catalizzatore. Per la titanio-silicalite e le altre titanio-zeoliti, le tecniche più utilizzate sono la diffrazione dei raggi X (XRD, x-Ray Diffraction), l'assorbimento nell'ultravioletto (UV), la spettroscopia FTIR e Raman, la spettroscopia d'assorbimento dei raggi X (EXAFS e XANES) e la microscopia elettronica (SEM, TEM).

Anche test di reattività possono contribuire alla caratterizzazione. L'idrossilazione del fenolo, per esempio, è molto sensibile alla presenza di specie extrareticolari ed è stata proposta come test supplementare al riguardo (v. oltre).

Proprietà chimico-fisiche e proprietà catalitiche delle titanio-zeoliti

Le proprietà catalitiche dipendono da molteplici fattori, alcuni dei quali (posizione del titanio, morfologia dei cristalli) sono già stati citati. A essi vanno aggiunte la geometria e le proprietà superficiali dei pori che impartiscono alle titanio-zeoliti le proprietà di setaccio molecolare, la capacità cioè di discriminare i composti, in fase di adsorbimento, sulla base delle loro dimensioni e proprietà chimico-fisiche. I rapporti tra proprietà superficiali e prestazioni catalitiche possono essere così riassunti:

- solo il titanio inserito nella struttura è cataliticamente utile. Il titanio in posizione esterna è addirittura dannoso per la sua capacità di catalizzare reazioni parassite, come la decomposizione dell'acqua ossigenata e percorsi di ossidazione radicalica. Un criterio analogo vale per le zeoliti contenenti siti metallici diversi dal titanio;
- il titanio inserito nella struttura conferisce alla silicalite-1 proprietà catalitiche molto diverse da quelle conferite dal vanadio, dal ferro e da qualsiasi altro metallo di transizione (v. oltre);
- dimensioni e geometria dei pori danno luogo alla cosiddetta *shape selectivity*, cioè alla capacità del materiale di discriminare i reagenti e i prodotti sulla base della loro forma e dimensioni (v. oltre);
- fenomeni di adsorbimento selettivo, governati dalla natura della superficie, concentrano specifici componenti della miscela di reazione nei canali, in prossimità dei siti catalitici, influenzando in maniera determinante il corso della reazione (attività, selettività, disattivazione). La capacità della TS-1 di adsorbire selettivamente i composti non polari, pur in presenza di acqua e di altre sostanze polari e protiche, spiega l'apparente differenza delle proprietà catalitiche del titanio nella TS-1 e negli alcossidi solubili. Questi ultimi sono pressoché inattivi in soluzione acquosa di acqua ossigenata, nelle condizioni cioè di massima attività della TS-1.

fig. 7. Proprietà chimiche e steriche dei siti attivi della TS-1.

I fenomeni che hanno luogo sul sito catalitico sono strettamente collegati da un lato con la tendenza del titanio reticolare a espandere la sua sfera di coordinazione da tetraedrica a ottaedrica, chemiadsorbendo molecole polari, e dall'altro con la scarsa resistenza all'idrolisi di una unità Ti—OSi (**fig. 7**; Bellussi *et al.*, 1992; Clerici e Ingallina, 1993).

In accordo con ciò, l'acqua e gli alcoli si coordinano sul titanio e idrolizzano reversibilmente un legame Ti—OSi, producendo specie Ti—OH e Si—OH. L'acqua ossigenata si comporta in modo analogo, producendo la specie Ti—OOH che è all'origine delle proprietà ossidanti del sistema TS-1/H_2O_2. Per la specie Ti—OOH sono state proposte le strutture illustrate in **fig. 8** (per motivi di chiarezza, sono stati omessi gli altri leganti, per i quali v. ancora fig. 7). La struttura rappresentata in A è quella che ha le maggiori probabilità di esistenza nelle condizioni adatte alla catalisi, cioè in presenza di acqua e/o di un alcol.

fig. 8. Struttura della specie cataliticamente attiva della TS-1.

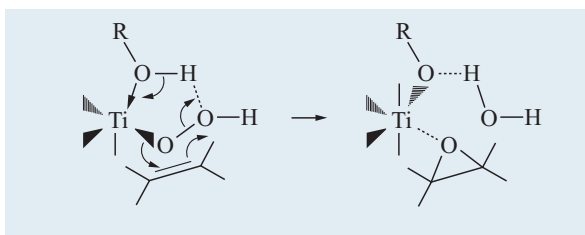



fig. 9. Meccanismo dell'epossidazione catalizzata dalla TS-1.

La TS-1 catalizza l'ossidazione di molte funzioni organiche con acqua ossigenata, in particolare l'epossidazione delle olefine e l'idrossilazione delle paraffine e dei composti aromatici, oltre che l'ossidazione degli alcoli, degli eteri e di diversi composti solforati e azotati. Non è invece attiva nelle ossidazioni con idroperossidi organici. Le altre metallo-zeoliti sono attive per uno spettro di reazioni più limitato. Quelle a pori larghi e i materiali mesoporosi, tuttavia, permettono di utilizzare come ossidanti anche gli idroperossidi organici.

La TS-1, ma anche la TS-2, la Ti-β, la Ti,Al-β e la Ti-MWW catalizzano l'epossidazione delle olefine, in soluzione diluita di acqua ossigenata (<10%) e a temperature inferiori a 80 °C. La TS-1 mostra già una buona attività perfino al di sotto di 0 °C. In effetti, l'epossidazione è la reazione preferita quando nella molecola sono presenti altri gruppi reattivi. Al riguardo, la chemioselettività può essere altissima.

A differenza di quanto osservato nel caso di catalizzatori a base di titanio ma solubili, i solventi che favoriscono un'elevata velocità di reazione sono protici e polari: il metanolo (TS-1, TS-2, Ti-β, Ti,Al-β), l'acetone (TS-1) e l'acetonitrile. In quantità moderata, l'acqua ha effetti minori sulle rese e la selettività. D'altra parte, la sua presenza nell'ambiente di reazione non può essere evitata, essendo aggiunta con l'ossidante e prodotta dalla stessa reazione. La decomposizione dell'acqua ossigenata è generalmente bassa con i catalizzatori indicati o, addirittura, trascurabile con la TS-1.

Le rese e la selettività sono in genere alte, potendo raggiungere valori prossimi al 100% con la TS-1, in accordo con il meccanismo eterolitico (**fig. 9**; Clerici e Ingallina, 1993; Neurock e Manzer, 1996).

Sottoprodotti della reazione sono generalmente i prodotti d'idrolisi dell'epossido. La loro formazione può essere ridotta, neutralizzando l'acidità residua del catalizzatore, con l'aggiunta di modeste quantità di sostanze basiche nell'ambiente di reazione.

Tutti i catalizzatori zeolitici, non solo quelli di ossidazione, possiedono shape selectivity: solo le olefine, capaci di diffondere all'interno dei pori, possono essere ossidate con elevate velocità di reazione. Ciò spiega la diversa reattività del cicloesene sulla TS-1 (molto scarsa) e sulla Ti,Al-β (buona), poiché le sue dimensioni molecolari sono molto vicine al diametro dei pori della prima e significativamente inferiori a quello della seconda. Più in generale, la shape selectivity sovverte

TS-1: 1,0 < 4,7 < 6,0 < 16,2
Ti,Al-β: 1 < 1,1 < 1,6 = 1,6
CH_3CO_3H: 0,04 < 1 < 20-24 < 27 < 240

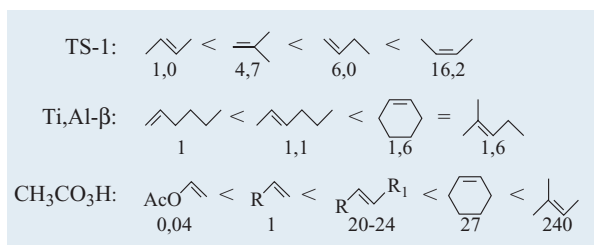



fig. 10. Velocità relative di epossidazione di alcune olefine sostituite con diversi ossidanti.

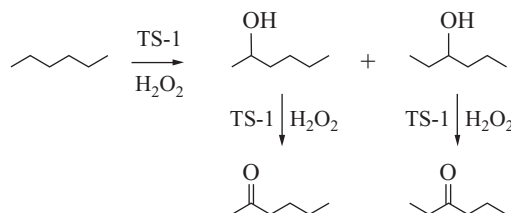
completamente l'ordine di reattività predetto dalle proprietà elettroniche del doppio legame. La **fig. 10** mette a confronto olefine con diverso ingombro sterico nell'epossidazione con TS-1/H_2O_2, Ti,Al-β/H_2O_2 e con l'acido peracetico, che non risente significativamente di restrizioni steriche (i numeri associati alle olefine ne indicano la reattività relativa). Gli effetti sterici dei sostituenti sul doppio legame prevalgono nettamente su quelli elettronici con i catalizzatori eterogenei, mentre accade l'opposto per l'acido peracetico.

Se l'attività, la selettività e le blande condizioni di reazione fanno del sistema TS-1/H_2O_2 un'alternativa preferibile agli ossidanti convenzionali, le restrizioni steriche imposte dalla sua natura microporosa pongono limiti evidenti alla gamma delle potenziali applicazioni. La Ti-β e le altre titanio-zeoliti a pori larghi forniscono una soluzione molto parziale al problema. La sintesi dei catalizzatori mesoporosi (Ti-MCM-41, Ti-MCM-48 e simili) venne perseguita proprio in vista di un miglioramento in questa direzione. Tuttavia, i risultati ottenuti con l'acqua ossigenata sono poco incoraggianti. Le conclusioni di questi studi possono essere così riassunte:

- la velocità di reazione diminuisce rapidamente nell'ordine: TS-1>Ti-β>Ti-MCM-41, diventando pressoché trascurabile sul catalizzatore mesoporoso;
- alla carenza precedente si aggiunge l'instabilità strutturale che Ti-β, Ti,Al-β e Ti-MCM-41 mostrano in misura crescente in soluzione acquosa d'acqua ossigenata. Il difetto è comune ad altre metallo-zeoliti, in particolare a quelle contenenti vanadio, e si manifesta con un collasso progressivo del reticolo cristallino e con il rilascio del metallo in soluzione;
- i materiali mesoporosi disponibili hanno una superficie sostanzialmente idrofila. La circostanza favorisce l'adsorbimento dell'acqua, a scapito dell'olefina o di altro reagente non polare, deprimendo con ciò la velocità di reazione. Sfortunatamente, l'acqua non può essere evitata nell'uso dell'ossidante acqua ossigenata;
- una possibile alternativa è offerta dall'uso del *ter*-butilidroperossido (TBHP), per il quale l'attività aumenta nell'ordine inverso: Ti-β<Ti-MCM-41 mentre la TS-1 è praticamente inattiva per ragioni steriche.

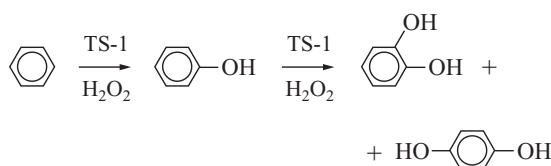
Le conclusioni di cui sopra, pertanto, non implicano una decrescente attività dei siti di titanio al crescere delle dimensioni dei pori, quanto, piuttosto, una diminuzione della capacità di adsorbimento dell'olefina. È la densità dei gruppi Si—OH superficiali e, quindi, l'idrofilicità dei pori che aumenta nella serie TS-1<Ti-β<Ti-MCM-41, favorendo parallelamente l'adsorbimento dell'acqua a spese dell'olefina (o d'altro reagente non polare). Anche l'instabilità è, in qualche misura, conseguenza dell'aumento dei gruppi Si—OH, i quali possono essere considerati come siti difettivi della matrice silicea e punto d'inizio dei fenomeni idrolitici che causano il decadimento della matrice stessa.

La TS-1 catalizza l'idrossilazione delle paraffine, a temperature inferiori a 100 °C, in soluzione acquosa o metanolica di acqua ossigenata (Huybrechts *et al.*, 1990; Clerici, 1991):

TS-1, H_2O_2 → OH + OH
TS-1 ↓ H_2O_2 TS-1 ↓ H_2O_2
O   O

Può sembrare sorprendente che composti comunemente inerti come le paraffine, per di più in soluzione diluita, possano essere ossidati di preferenza rispetto al solvente metanolo. La ragione va ricercata probabilmente nell'idrofobicità del catalizzatore, in grado di adsorbire selettivamente la paraffina in prossimità dei siti attivi secondo i criteri già esposti per l'epossidazione delle olefine. Lo stesso motivo, probabilmente, spiega la poca o nulla attività delle titanio-zeoliti a pori larghi e dei catalizzatori mesoporosi, per i quali l'ordine di reattività, già visto per le olefine, si dimostra ora molto più accentuato.

In competizione con l'idrossilazione avviene anche la decomposizione dell'acqua ossigenata, in misura generalmente non trascurabile. L'ossidazione avviene soltanto al carbonio secondario, essendo inerti i gruppi metilici, e produce una miscela di alcoli secondari e chetoni (formati per ossidazione consecutiva). Le vanadio-silicaliti, invece, sono attive anche per l'idrossilazione dei carboni primari, formando una miscela di alcoli primari e secondari e prodotti di ossidazione successiva.

Per quanto riguarda i composti aromatici, la TS-1 e la Ti-MOR ne catalizzano l'idrossilazione ai corrispondenti fenoli (Romano *et al.*, 1990):

TS-1, H_2O_2 → OH; TS-1, H_2O_2 → OH, OH +
+ HO—⬡—OH

La reazione segue le regole dell'attacco elettrofilo: sono elevate le reattività del fenolo e del toluene, mentre sono trascurabili quelle del nitrobenzene, del clorobenzene e dell'acido benzoico. L'ossidazione dei gruppi alchilici negli alchilbenzeni compete con quella del nucleo, eccetto che per i gruppi metili, quasi completamente inerti. Anche in questo caso è diverso il comportamento delle vanadio-silicaliti, le quali catalizzano di preferenza l'idrossilazione delle catene alchiliche laterali, gruppi metilici inclusi.

L'idrossilazione dei composti paraffinici e aromatici è fortemente regolata dalle restrizioni steriche imposte dalle dimensioni dei pori. Già l'idrossilazione del toluene ha una cinetica comparabile a quella del benzene, nonostante la sua maggiore nucleofilicità. Una seconda conseguenza degli effetti sterici è che la decomposizione dell'acqua ossigenata può diventare la reazione predominante quando i substrati sono molecole voluminose.

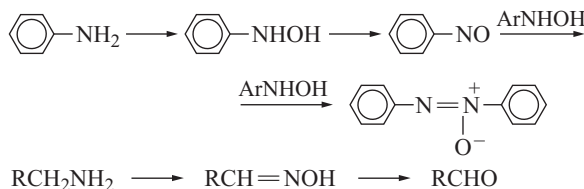
I meccanismi delle reazioni di idrossilazione sono stati poco studiati. Esistono, però, forti evidenze della loro natura omolitica, che le differenzia dall'epossidazione, eterolitica. Un meccanismo in grado di spiegare sia l'idrossilazione sia la competizione della decomposizione dell'acqua ossigenata è stato proposto di recente (Clerici, 2001).

Le titanio-zeoliti somigliano ad altri sistemi catalitici nell'ossidazione degli alcoli primari e secondari, eccetto che per gli effetti delle restrizioni steriche (Maspero e Romano, 1994). I prodotti sono le aldeidi e i chetoni corrispondenti, a cui si aggiungono, nel caso degli alcoli primari, anche gli acidi carbossilici formati per ossidazione consecutiva (**fig. 11**). Gli alcoli primari sono ossidati con minore facilità dei secondari. È degna di nota la scarsa reattività dell'alcol metilico che lo rende adatto come solvente per le altre ossidazioni.

I chetoni sono generalmente stabili nelle condizioni di ossidazione degli alcoli secondari. Possono, però, essere ossidati a lattoni ed esteri corrispondenti, scegliendo opportunamente i catalizzatori. La Sn-β si dimostra il catalizzatore più selettivo al riguardo, con valori che possono arrivare al 98% (Corma *et al.*, 2001). Al contrario delle titanio-zeoliti, un doppio legame eventualmente presente non subisce l'epossidazione, come esemplificato dall'ossidazione del diidrocarvone (**fig. 12**). La ragione va ricercata nel diverso meccanismo, che per la Sn-β si basa sulle proprietà di acido di Lewis del sito attivo, anziché redox come per la Ti-β.

Nell'ossidazione delle ammine possono essere ottenuti diversi prodotti, secondo la natura dell'ammina e delle condizioni di reazione:

$$C_6H_5\text{-}NH_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}NHOH \longrightarrow C_6H_5\text{-}NO \xrightarrow{ArNHOH} C_6H_5\text{-}N{=}N^{+}(O^{-})\text{-}C_6H_5$$

$$RCH_2NH_2 \longrightarrow RCH{=}NOH \longrightarrow RCHO$$

Dall'anilina, operando in difetto d'acqua ossigenata, è ottenuto come prodotto finale l'azossibenzene. Con un eccesso d'ossidante, il prodotto principale è il nitrobenzene (non rappresentato). Nell'ossidazione delle ammine alifatiche primarie e secondarie si formano le ossime, le alchil idrossilammine e altri prodotti. Anche nel caso dell'ossidazione delle ammine si riscontra una differente selettività da parte di diversi siti metallici. Le vanadio-silicaliti, per esempio nell'ossidazione dell'anilina, formano prevalentemente il nitrobenzene anche in difetto d'acqua ossigenata.

I tioeteri sono facilmente ossidati ai corrispondenti solfoni e solfossidi:

$$R-S-R \rightarrow R-SO-R \rightarrow R-SO_2-R$$

La reazione, inizialmente poco considerata a causa della facilità con cui si ossidano i tioeteri, potrebbe acquisire importanza come mezzo per la rimozione dello zolfo dai combustibili per autotrazione. È evidente che in questa applicazione i catalizzatori più adatti sono quelli con struttura mesoporosa e di conseguenza l'ossidante preferito diventa il *ter*-butilidroperossido.

Epossidazione delle olefine

Produzione industriale degli epossidi

Fra i prodotti che si possono ottenere per ossidazione delle olefine, gli epossidi hanno sempre ricevuto un'attenzione particolare per la loro elevata reattività che ne fa degli intermedi estremamente utili (e utilizzati) nella sintesi organica.

Come spesso accade, anche fra gli epossidi il termine più semplice, l'ossido di etilene, viene prodotto con un metodo (ossidazione diretta dell'etilene con ossigeno in fase gassosa) diverso da quelli usati per tutti gli altri termini. Gli epossidi superiori, invece, sono preparati

fig. 11. Meccanismo di ossidazione di un alcol catalizzata dalla TS-1.

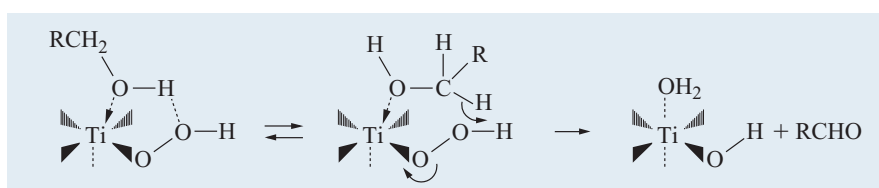
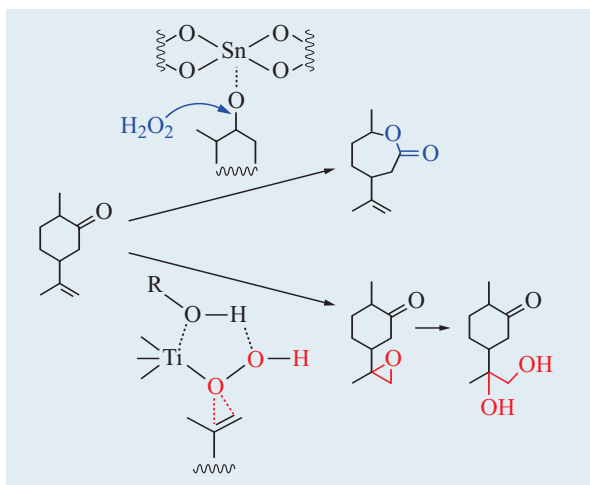



fig. 12. Diverso meccanismo di ossidazione dei catalizzatori Sn-β e Ti-β.

in condizioni più blande e con modalità più complesse. Questo perché, alle temperature relativamente alte richieste dall'uso dell'ossigeno molecolare, all'ossidazione del doppio legame si aggiunge quella del C—H allilico con la conseguenza di ottenere un largo spettro di prodotti. Per questo motivo, gli epossidi superiori, quando non sono ottenuti per ossidazione delle corrispondenti olefine con acidi percarbossilici (reazione non priva di problemi, anche dal punto di vista della sicurezza), sono generalmente preparati per ossidazione delle olefine con cloro (attraverso le cloridrine corrispondenti) o con idroperossidi. A questi processi potrebbe aggiungersi, in futuro, l'epossidazione con acqua ossigenata, attualmente in fase di sviluppo.

Di seguito, si prendono in esame i processi per la produzione dell'ossido di propilene che, fra gli epossidi superiori, è di gran lunga quello commercialmente più importante.

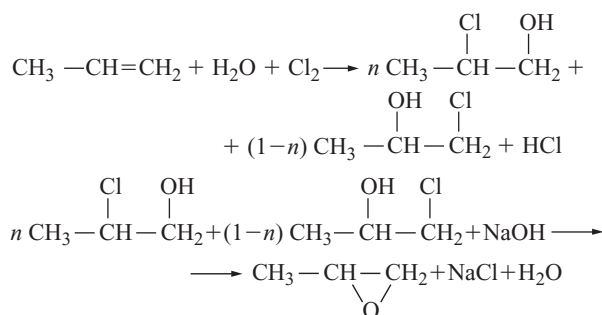
La capacità produttiva dell'ossido di propilene (PO) nel 2000 ammontava globalmente a $5,7 \cdot 10^6$ t, con una domanda attestata a $4,7 \cdot 10^6$ t. Si stima che circa il 7% del propilene prodotto sia destinato alla produzione di questo derivato.

L'ossido di propilene è un intermedio base dell'industria chimica, utilizzato per produrre una lunga serie di prodotti commerciali. A tale scopo, deve essere preventivamente trasformato in alcuni suoi derivati: polieteri polioli (65%), glicoli propilenici (20%) e altri intermedi come, per esempio, i glicoleteri, le alcanolammine, l'1,4-butandiolo, l'alcol allilico e il propilencarbonato. I polieteri polioli, prodotti dalla reazione dell'ossido di propilene con alcoli poliidrici, sono destinati alla produzione di schiume poliuretaniche flessibili (applicate nell'industria automobilistica, per esempio per i sedili, o della casa e dell'arredamento, per esempio per materassi e tappeti) o rigide (impiegate, per esempio, negli isolanti termici). Il glicole propilenico (1,2-diidrossipropano), d'altra parte, è utilizzato nella produzione di resine poliestere e, per la sua biocompatibilità, nella formulazione di prodotti cosmetici, farmaceutici e alimentari. Per lo stesso motivo, il glicole dipropilenico e altri oligomeri inferiori sono utilizzati per produrre liquidi antigelo, fluidi idraulici, oli da taglio e lubrificanti. A differenza degli analoghi derivati dell'ossido d'etilene, infatti, essi sono biodegradabili e innocui per gli organismi viventi. Da citare sono anche alcune utilizzazioni delle alcanolammine (detergenti, prodotti anticorrosione), dei polieteri (agenti antischiuma, tensioattivi) e degli esteri (solventi per inchiostri e vernici).

Processo alla cloridrina

Introdotto circa un secolo fa, il processo alla cloridrina è largamente applicato ancora oggi. Il propilene viene fatto reagire con il cloro in soluzione acquosa, producendo una miscela di due cloridrine da cui si libera l'ossido di propilene per trattamento con calce o soda (resa globale, circa 89%):

$$\mathrm{CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O + Cl_2 \longrightarrow } n\,\mathrm{CH_3{-}CH(Cl){-}CH_2(OH)} + (1-n)\,\mathrm{CH_3{-}CH(OH){-}CH_2(Cl) + HCl}$$

$$n\,\mathrm{CH_3{-}CH(Cl){-}CH_2(OH)} + (1-n)\,\mathrm{CH_3{-}CH(OH){-}CH_2(Cl) + NaOH \longrightarrow CH_3{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH_2} + NaCl + H_2O}$$

Il processo alla cloridrina è gravato da una serie di problemi, con implicazioni di carattere ambientale, quali la formazione di coprodotti e sottoprodotti clorurati inorganici e organici. Gran parte del cloro impiegato, infatti, finisce per formare cloruro di idrogeno in quantità stechiometrica, per la cui neutralizzazione, che avviene contemporaneamente alla formazione dell'epossido, si usa calce o soda. Si formano anche quantità non trascurabili di sottoprodotti clorurati organici, i quali consumano inutilmente propilene e complicano le operazioni a valle della loro formazione. L'effluente, costituito da una soluzione diluita di cloruro di sodio o di calcio e da impurezze organiche clorurate, deve essere sottoposto ai necessari trattamenti e infine smaltito. Un ulteriore problema nasce dai rischi di corrosione e, quindi, dalla necessità di utilizzare materiali resistenti. Ciò nonostante quello alla cloridrina è un processo economicamente valido, in grado di soddisfare circa la metà del mercato mondiale dell'ossido di propilene.

Epossidazione con idroperossidi

I processi in cui l'ossidante è un idroperossido organico furono sviluppati originariamente da Halcon, ARCO

e Shell e applicati nell'industria a partire dagli anni Settanta. Con essi si produce, all'incirca, l'altra metà dell'ossido di propilene commercializzato nel mondo. Sono processi di ossidazione in fase liquida, in cui i catalizzatori possono essere solubili (Halcon/ARCO) o supportati (Shell). Gli ossidanti sono il TBHP (*ter*-butilidroperossido) o l'EBHP (etilbenzene idroperossido o (1-fenil)etilidroperossido), ottenuti dall'ossidazione con aria dell'isobutano o dell'etilbenzene, rispettivamente. Gli alcoli coprodotti, *ter*-butilico (TBA) o 1-feniletilico, sono destinati rispettivamente alle produzioni del metil-*ter*-butiletere (MTBE) e dello stirene. Dal loro valore commerciale dipende in gran parte la convenienza dell'ossido di propilene prodotto per questa via.

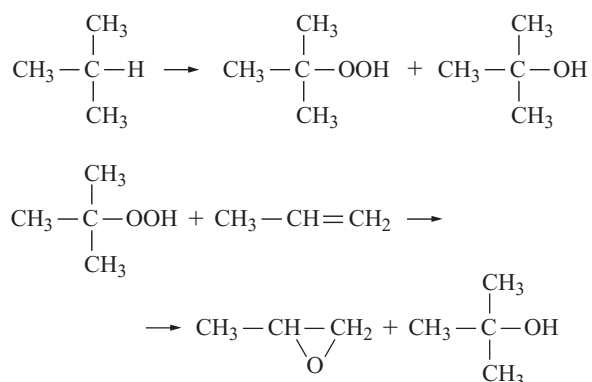
Esiste poi un terzo processo, introdotto di recente dalla Sumitomo, in cui l'ossidante è il cumilidroperossido e in cui l'alcol coprodotto è riciclato anziché essere collocato sul mercato.

Processi di epossidazione con TBHP

Esistono due versioni del processo, utilizzate dalla Lyondell (ex ARCO) e dalla Huntsman (ex Texaco). Le reazioni principali sono le stesse:

$$CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}H \longrightarrow CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}OOH + CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}OH$$

$$CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}OOH + CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3{-}\underbrace{CH{-}CH_2}_{O} + CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}{-}OH$$

Nel processo ARCO si distinguono sei stadi: ossidazione dell'isobutano, epossidazione del propilene, separazione dei prodotti, purificazione del PO, purificazione del TBA, preparazione e recupero del catalizzatore. Nel primo stadio, l'isobutano è ossidato in fase liquida con ossigeno, a circa 140 °C sotto pressione, producendo una miscela di *ter*-butilidroperossido, *ter*-butanolo e diversi sottoprodotti, come acetone e acidi carbossilici. La reazione è condotta in *ter*-butanolo di riciclo ed è una tipica autossidazione che non richiede catalizzatore, sebbene la presenza di iniziatori possa accelerarne le fasi iniziali. Per valori di conversione vicini al 35%, le selettività a *ter*-butilidroperossido e *ter*-butanolo sono il 53% e il 40%, rispettivamente.

La corrente proveniente dal reattore d'autossidazione è sottoposta a frazionamento per rimuovere l'isobutano, diluita con *ter*-butanolo di riciclo per portare la concentrazione del TBHP al 40% e, dopo aggiunta della soluzione del catalizzatore di molibdeno, alimentata nel reattore di epossidazione. Il propilene è alimentato in forte eccesso per massimizzare le rese e diminuire i tempi di reazione. La reazione è condotta a circa 120 °C e sotto pressione, con selettività fino al 98% rispetto al propilene. Tra i sottoprodotti sono da annoverare il metilformiato (particolarmente indesiderato per il punto di ebollizione prossimo a quello dell'epossido), composti carbonilici, acidi carbossilici e glicole propilenico. Le fasi successive prevedono la separazione dei prodotti dall'eccesso di propilene da inviare al riciclo, il recupero del molibdeno e la purificazione dell'ossido di propilene e del *ter*-butanolo. Il processo è caratterizzato dalla produzione di PO e *ter*-butanolo in rapporto 1:2,4.

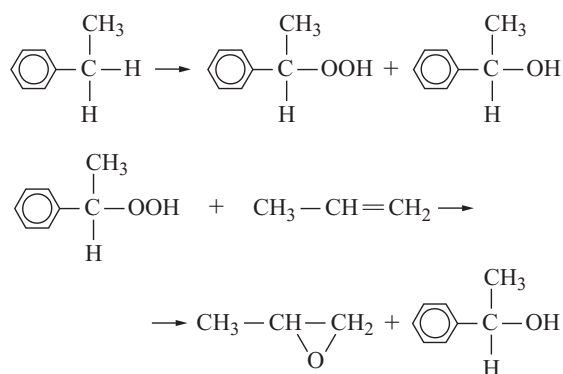
In una seconda versione del processo, sviluppata originariamente da Texaco, l'epossidazione è condotta in due stadi successivi a 110 °C e 135 °C. Questa seconda versione differisce dalla precedente anche per i metodi di preparazione del catalizzatore e di separazione e purificazione dei prodotti e per il più basso rapporto PO/*ter*-butanolo.

Processi di epossidazione con EBHP

Esistono due processi in cui l'ossidante è l'(1-fenil)etilidroperossido, che si differenziano per il tipo di catalizzatore:

$$C_6H_5{-}\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}{-}H \longrightarrow C_6H_5{-}\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}{-}OOH + C_6H_5{-}\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}{-}OH$$

$$C_6H_5{-}\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}{-}OOH + CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3{-}\underbrace{CH{-}CH_2}_{O} + C_6H_5{-}\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}{-}OH$$

Nel processo ARCO (oggi Lyondell) si utilizza un composto solubile del molibdeno, mentre nel processo sviluppato dalla Shell si impiega titanio(IV) supportato su silice, Ti/SiO_2. Il rapporto dei prodotti PO/stirene, invece, è simile e pari a circa 1:2,2.

In ambedue i processi il primo stadio ha il compito di preparare la soluzione di idroperossido, per ossidazione dell'etilbenzene con aria a circa 150 °C e 3,5 bar di pressione. Per ragioni di sicurezza, si limita la conversione a valori inferiori al 10%. La selettività è 80-85% rispetto all'idroperossido, con il resto costituito principalmente da 1-feniletanolo e acetofenone. La concentrazione di EBHP richiesta per la reazione di epossidazione (17-19%) è raggiunta rimuovendo per distillazione l'eccesso di etilbenzene.

L'epossidazione viene condotta a 100-115 °C. Nel processo Shell, il catalizzatore eterogeneo Ti/SiO_2 permette di adottare la soluzione del reattore a letto fisso impaccato. La particolarità di questo catalizzatore è la sua stabilità al rilascio in soluzione di specie solubili. Nelle condizioni di reazione, analoghi catalizzatori di molibdeno, tungsteno o vanadio supportati liberano, invece, specie solubili. La rigenerazione del catalizzatore Ti/SiO_2 disattivato avviene ossidando con aria i depositi organici.

Ciò che caratterizza i processi con EBHP è lo stadio dedicato alla produzione dello stirene monomero. La miscela di 1-feniletanolo e acetofenone, recuperata dall'effluente del reattore di epossidazione, è disciolta in trifenilmetano e sottoposta a disidratazione ad alta temperatura in presenza di un catalizzatore acido. Dopo la separazione dello stirene, il residuo contenente acetofenone è inviato ad un reattore di idrogenazione, dopo di che l'1-feniletanolo addizionale è riunito alla corrente inviata alla disidratazione. Le selettività superano il 98%.

Dal punto di vista delle prestazioni globali, sia nel processo ARCO sia in quello Shell le rese in epossido si avvicinano al 92% e quelle in stirene al 94%.

Processo di ossidazione con cumilidroperossido

Il processo sviluppato dalla Sumitomo, basato sul cumilidroperossido come ossidante, è caratterizzato dal fatto che il coprodotto, l'alcol cumilico, è disidratato e idrogenato a cumene e quindi riciclato. La via idroperossido, in questo caso particolare, si svincola dalla necessità di dover collocare sul mercato un secondo prodotto. Si caratterizza, inoltre, per le condizioni di temperatura e pressione significativamente più blande rispetto agli altri processi idroperossido. Finora è stato applicato in un solo impianto in Giappone, operativo dal 2003 (200.000 t/a).

Epossidazione con acqua ossigenata catalizzata dalla TS-1

Il processo si differenzia dai precedenti per l'uso dell'acqua ossigenata come ossidante, reso possibile dall'adozione della titanio-silicalite come catalizzatore (Clerici *et al.*, 1991). Nel processo il coprodotto è semplicemente l'acqua, il che permette di svincolarsi dalla necessità di collocarlo sul mercato o di riciclarlo, oltre a offrire indubbi vantaggi di tipo ambientale per l'assenza di sottoprodotti clorurati.

La reazione di epossidazione è condotta in metanolo acquoso, a temperature inferiori a 60 °C e pressioni di poco superiori a 1 atm. La velocità di reazione è elevata, con TOF (Turn Over Frequency) di 1-2 s^{-1} (misurata in laboratorio a 40 °C). La selettività rispetto all'acqua ossigenata è pressoché quantitativa. Il suo consumo, nella reazione di decomposizione ad acqua e ossigeno e nell'ossidazione del metanolo, è del tutto trascurabile. I sottoprodotti sono costituiti da glicole propilenico e dai suoi due eteri monometilici, prodotti dall'attacco del metanolo sull'anello epossidico. La selettività, generalmente elevata, può essere resa pressoché quantitativa ($\geqslant$98%), tenendo sotto controllo l'acidità dell'ambiente con l'aggiunta di piccole quantità (nell'ordine delle ppm) di basi.

La reazione avviene ponendo in contatto, in un reattore slurry, una corrente di propilene con una sospensione di TS-1 in metanolo/acqua nella quale si alimenta una soluzione acquosa di acqua ossigenata (Romano, 2001). L'elevata attività del catalizzatore in soluzione diluita permette di operare con concentrazioni dell'ossidante anche inferiori al 10%. L'effluente è sottoposto a distillazione per recuperare il propilene che non ha reagito, l'ossido di propilene e il metanolo. La soluzione acquosa residua, dopo l'eventuale recupero del glicole propilenico e degli eteri monometilici, è inviata per il trattamento finale in un normale impianto biologico.

L'accurato controllo delle condizioni operative permette di minimizzare i fenomeni di disattivazione del catalizzatore, causati dalla deposizione di sottoprodotti organici pesanti. Questi possono essere rimossi per lavaggio con solvente a temperature superiori a 100 °C o, semplicemente, per combustione con aria. Non sono stati evidenziati fenomeni di disattivazione dovuti alla fuoriuscita del titanio dal reticolo cristallino.

Rispetto ai processi alla cloridrina e all'idroperossido, la nuova tecnologia si caratterizza per il basso impatto ambientale, uno schema di processo più semplice e i costi di investimento ridotti. Per esempio, i reflui acquosi si riducono di cinque volte e si adattano perfettamente a un normale trattamento biologico. Un impianto prototipo di circa 6 t/d è stato messo in funzione dall'EniChem nel 2001.

Epossidazioni enantioselettive

Si fa ora cenno ad alcune reazioni piuttosto peculiari, le epossidazioni enantioselettive, che hanno trovato varie applicazioni industriali anche se, per lo più, nella produzione di piccole quantità di composti ad altissimo valore aggiunto, tipicamente utilizzati dall'industria farmaceutica.

La prima procedura per l'epossidazione enantioselettiva con eccessi enantiomerici elevati fu pubblicata nel 1980 da Barry Sharpless (allora alla Stanford University) e consiste nella reazione degli alcoli allilici primari con un idroperossido (per esempio, il *ter*-butilidroperossido o il cumilidroperossido) promossa da quantità stechiometriche di un alcossido di titanio(IV) e di dietiltartrato enantiomericamente puro (Katsuki e Sharpless, 1980). La specie attiva è formata *in situ* dal titanio che lega, simultaneamente, il tartrato enantiomericamente puro, l'idroperossido e il substrato, quest'ultimo tramite il suo gruppo OH. La versatilità sintetica

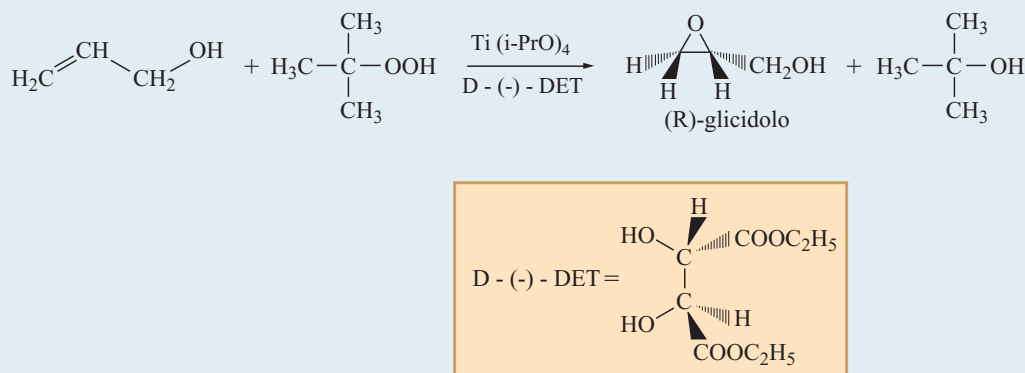



fig. 13. Epossidazione enantioselettiva dell'alcol allilico.

degli alcoli allilici ha fatto sì che la reazione divenisse rapidamente uno strumento sintetico di primaria importanza. La strada verso applicazioni industriali fu ulteriormente spianata quando, nel 1986, Sharpless scoprì che, in presenza di setacci molecolari, era possibile condurre l'ossidazione utilizzando quantità catalitiche (5-10% in moli) del complesso titanio-tartrato.

L'epossidazione dell'alcol allilico è stata uno dei primi processi di epossidazione enantioselettiva sviluppati su scala industriale (da ARCO; **fig. 13**). Utilizzando gli esteri tartarici dell'una o dell'altra forma, si possono ottenere entrambi gli enantiomeri del glicidolo con eccesso enantiomerico (*ee*) compreso fra il 91 e il 95%.

L'isolamento del prodotto è molto facilitato trasformando *in situ* il glicidolo (che è un prodotto labile e solubile in acqua) nel corrispondente *m*-nitrobenzensolfonato che, dopo una cristallizzazione, viene recuperato con *ee*>99%.

Più o meno contemporaneamente all'epossidazione enantioselettiva di Sharpless, fu pubblicata un'altra efficiente procedura che utilizza come ossidante l'acqua ossigenata: si tratta dell'epossidazione di Juliá-Colonna che impiega poliamminoacidi come catalizzatori chirali, tipicamente polialanina (Juliá *et al.*, 1982). Gli eccessi enantiomerici sono elevatissimi (fino al 96%) ma limitati all'epossidazione di alcuni chetoni α,β-insaturi.

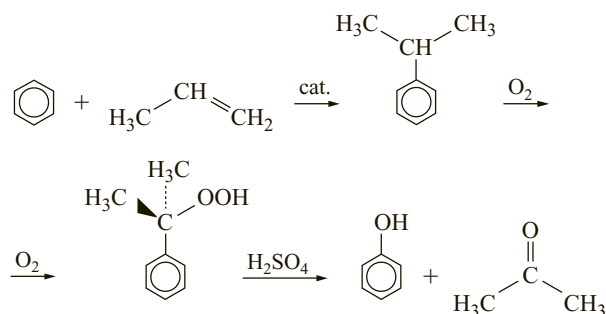
Successivamente vi sono stati nuovi, importanti, contributi. Nel 1988, ancora Sharpless ha introdotto la diidrossilazione asimmetrica (che, in verità, produce dioli e non epossidi) catalizzata da tetrossido di osmio e ammine chirali e, nel 1991, è stato definito un protocollo per l'epossidazione asimmetrica (catalizzata da complessi del manganese con basi di Schiff chirali) che si applica a un gran numero di olefine e non più solo agli alcoli allilici. In entrambi i casi, tuttavia, gli ossidanti usati non hanno più carattere perossidico ma sono ossidi di ammine, $K_3[Fe(CN)_6]$ o ipoclorito di sodio.

Gli epossidi enantiomericamente puri, preparati con l'una o l'altra procedura, trovano impiego nella sintesi di vari prodotti farmaceutici (per esempio, farmaci β-bloccanti o antivirali) e di prodotti per l'agricoltura (feromoni).

Ossidazione degli aromatici

Produzione industriale del fenolo

Il fenolo è uno dei principali intermedi chimici con una produzione mondiale in crescita e pari nel 2004 a circa $8 \cdot 10^6$ t. Viene utilizzato soprattutto nella produzione di intermedi per policarbonati e resine epossidiche, di resine fenoliche (impiegate, per esempio, negli adesivi) e del caprolattame, materia prima per il Nylon 6.

Attualmente, quasi tutto il fenolo a livello mondiale è prodotto con il processo al cumene che costituisce anche la principale via di produzione industriale dell'acetone: ogni 10 t di fenolo, infatti, ne vengono coprodotte circa 6 di acetone. Il processo al cumene prevede tre stadi: la reazione del benzene con propilene (alchilazione) che dà l'isopropilbenzene (cumene); l'ossidazione del cumene al corrispondente idroperossido; la decomposizione dell'idroperossido in ambiente acido che produce fenolo e acetone:

La prima reazione, l'alchilazione del benzene, è catalizzata da acidi: tradizionalmente il tricloruro di alluminio o l'acido fosforico supportato. Recentemente, però, sono stati sviluppati processi innovativi che prevedono la sostituzione di questi acidi con opportune zeoliti, che hanno un impatto ambientale molto ridotto (Bellussi e Perego, 2000).

Anche grazie a questi miglioramenti, il processo al cumene è pienamente soddisfacente sotto molti punti di vista. Tuttavia, ogni ampliamento della capacità produttiva di fenolo implica la necessità di individuare sbocchi commerciali per una corrispondente quantità di acetone.

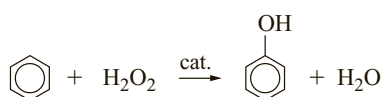
Una prima via per svincolarsi da questa necessità consiste nel riciclare l'acetone ritrasformandolo in propilene o, più brevemente, in alcol isopropilico, anch'esso in grado di alchilare il benzene (Girotti *et al.*, 2003).

Una soluzione più efficace è quella costituita dai processi di ossidazione diretta del benzene a fenolo, che eliminerebbero completamente la coproduzione di acetone. Il primo di questi processi è conosciuto come processo Solutia, dal nome della compagnia americana che lo ha recentemente messo a punto in collaborazione con il Boreskov Institute of Catalysis di Novosibirsk (Russia), utilizzando protossido di azoto, N_2O, come ossidante e zeoliti tipo ZSM 5 contenenti ferro come catalizzatori:

$$C_6H_6 + N_2O \xrightarrow{\text{Fe-zeolite}} C_6H_5OH + N_2$$

L'ossidazione, condotta a 350 °C, permette elevate conversioni del benzene (27%) con selettività rispetto al fenolo del 98% (Panov, 2000). Malgrado ciò, l'impiego dell'N_2O difficilmente potrà trovare larga applicazione; infatti non ne esiste una disponibilità adeguata al fabbisogno per il fenolo e, d'altra parte, una sua produzione a questo scopo (per esempio, per pirolisi del nitrato d'ammonio o per ossidazione selettiva dell'ammoniaca) comporterebbe costi troppo elevati. Così, l'unico scenario plausibile per l'applicazione del processo Solutia è quello che ne prevede la realizzazione a fianco degli impianti di acido adipico (un importante intermedio nel ciclo del nylon; Bellussi e Perego, 2000) nei quali si coproduce N_2O che, invece di essere smaltito, potrebbe essere utilizzato per la produzione del fenolo, praticamente a costo zero.

Una valida alternativa all'N_2O è costituita dall'acqua ossigenata:

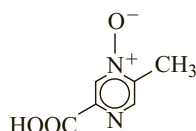
$$C_6H_6 + H_2O_2 \xrightarrow{\text{cat.}} C_6H_5OH + H_2O$$

Il problema principale che si incontra nell'ossidazione diretta del benzene a fenolo (non solo con acqua ossigenata) è lo scarso controllo cinetico della reazione: il fenolo, infatti, si ossida più facilmente del benzene e, pertanto, anziché accumularsi, si trasforma in tutta una serie di prodotti ulteriormente ossidati (catecolo, idrochinone, benzochinone, ecc.) fino alla completa degradazione della sua struttura ciclica o alla formazione di peci polimeriche. Del resto, la facilità con cui il fenolo è ossidato con acqua ossigenata è sfruttata nella produzione di miscele di catecolo e idrochinone (v. oltre). Se, invece, si vuole ottenere selettivamente il fenolo per ossidazione del benzene, occorre individuare strategie che permettano di rallentare le reazioni di ossidazione successiva, consentendo l'accumulo del prodotto desiderato. Il primo passo in questa direzione fu mosso da George Olah che, lavorando con acqua ossigenata estremamente concentrata (98%) in ambiente superacido (FSO_3H-SbF_5 1:1) a −78 °C, ottenne fenolo con resa pari al 54% tanto sull'acqua ossigenata quanto sul benzene (Olah e Ohnishi, 1978). Sebbene le proibitive condizioni di reazione abbiano fatto sì che questo lavoro sia solo di valore storico, l'idea che in mezzo superacido il fenolo venisse protonato (e quindi disattivato verso le successive ossidazioni) era assolutamente degna di nota.

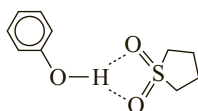
Un secondo approccio verso la riduzione della velocità con cui si ossida il fenolo muove dalla considerazione che molti problemi di ossidazioni consecutive sono efficacemente gestiti e risolti dai sistemi biologici, che riescono a segregare in ambienti differenti il catalizzatore e il prodotto della reazione. In questo modo il prodotto non ha sostanzialmente più accesso al sito catalitico e, di conseguenza, non può essere ulteriormente trasformato e si accumula senza difficoltà. Un tipico esempio è costituito da parecchi enzimi della classe delle ossigenasi, i cui siti attivi sono situati in profonde tasche idrofobiche facilmente accessibili ai substrati lipofili, mentre i prodotti di ossidazione, più idrofili, una volta rilasciati non vi rientrano più.

Questa importante caratteristica dei sistemi biologici può essere riprodotta, in qualche misura, adottando un mezzo di reazione costituito da due fasi liquide immiscibili fra loro, una acquosa e l'altra organica, la prima contenente il catalizzatore e la seconda molto efficiente nell'estrarre il fenolo prodotto, allontanandolo dal catalizzatore e minimizzandone, così, le ulteriori ossidazioni.

I migliori risultati si sono avuti impiegando l'acetonitrile. Infatti, in presenza di benzene, acqua e acetonitrile formano un sistema eterogeneo con due fasi, l'una prevalentemente acquosa e l'altra prevalentemente organica. La concentrazione del benzene nella fase prevalentemente acquosa viene più che quadruplicata. Contemporaneamente, gran parte (85%) del fenolo formato è estratta nella fase organica e viene così sottratta alle reazioni di sovraossidazione.

Il sistema catalitico è composto da un acido (per esempio, l'acido trifluoroacetico o l'acido solforico),

da solfato ferroso e da un legante in grado di modularne l'attività e la selettività, l'*N*-ossido dell'acido 2-metil-pirazin-4-carbossilico:

Con questo sistema è stato possibile convertire l'8,4% del benzene, ottenendo fenolo con selettività del 97% rispetto al benzene e dell'88% rispetto all'acqua ossigenata (Bianchi *et al.*, 2000).

Gli sviluppi più recenti nell'ossidazione del benzene a fenolo con acqua ossigenata riguardano l'impiego di un solvente particolare (il solfolano) in combinazione con la TS-1. Ossidando il benzene con acqua ossigenata nei solventi più comunemente utilizzati, la selettività a fenolo decresce molto rapidamente all'aumentare della conversione e, tipicamente, scende sotto il 50% già a conversioni del benzene intorno al 3%. Questo calo è nettamente ridotto quando si usa, come solvente, il solfolano: in tal caso, la selettività a fenolo resta superiore all'80% anche con conversioni del benzene pari all'8%. I sottoprodotti sono catecolo (7%), idrochinone (4%), 1,4-benzochinone (1%) e peci (5%; Balducci *et al.*, 2003). Probabilmente, il solfolano forma, tramite un legame idrogeno, un complesso con il fenolo una volta che questo è stato desorbito dal catalizzatore:

Il complesso ha dimensioni nettamente maggiori di quelle del fenolo cosicché, pur essendo relativamente labile, è comunque in grado di ritardare, in qualche misura, un nuovo ingresso del fenolo nei canali della zeolite. In questo modo il solfolano modifica, riducendolo, il coefficiente di ripartizione del fenolo fra il volume dei canali intrazeolitici e il solvente esterno e, in tal modo, ne ritarda la successiva ossidazione.

Un ulteriore miglioramento nelle prestazioni del sistema catalitico è stato ottenuto sottoponendo la titanio-silicalite a un trattamento post-sintesi con soluzioni acquose di NH_4HF_2 e acqua ossigenata, a 80 °C. Il trattamento rimuove parte del titanio e modifica sostanzialmente anche l'intorno di una parte del titanio non rimosso. Il nuovo catalizzatore così ottenuto (TS-1B) consente di ottenere selettività per il fenolo pari al 94% con conversioni del benzene intorno al 9% (Balducci *et al.*, 2003).

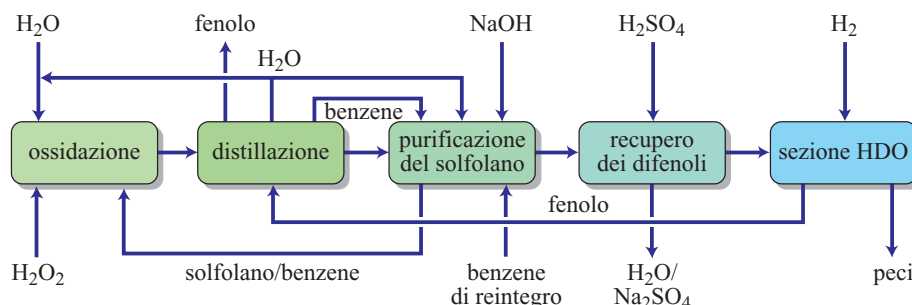
La selettività dell'intero processo può essere ancora migliorata convertendo i sottoprodotti in fenolo mediante un trattamento con idrogeno, in acqua, su catalizzatori commerciali a base di ossidi di nichel e molibdeno (Bianchi *et al.*, 2004).

Uno schema a blocchi semplificato del processo è mostrato nella **fig. 14**. L'ossidazione del benzene è realizzata in continuo, fra 95 e 110 °C e a 6 bar, su un letto fisso contenente la TS-1B. Al termine, si allontanano per distillazione il benzene non convertito, l'acqua e il fenolo, mentre il solfolano usato come solvente viene purificato dai sottoprodotti (idrochinone, catecolo e peci) mediante estrazione con soda acquosa e poi riciclato. Il processo consente la conversione completa dell'acqua ossigenata e una conversione del benzene pari a oltre il 15%, con selettività per il fenolo superiore al 97% sul benzene e del 71% sull'acqua ossigenata.

La conversione del benzene ottenuta nell'ossidazione diretta con acqua ossigenata, per quanto bassa, è pienamente confrontabile con quella del processo tradizionale, nel quale la conversione complessiva dopo i due stadi non supera mai l'8,5% e, più spesso, si attesta attorno al 6%. Anche se è ancora troppo presto per sapere se i risultati descritti daranno luogo a un nuovo processo per la produzione industriale di fenolo senza coproduzione di acetone, senza dubbio ne gettano le basi.

Ossidazione del fenolo a idrochinone e catecolo

La capacità produttiva dell'idrochinone e del catecolo nei paesi sviluppati ammontava nel 2002 a circa 50.000 e 32.000 t/a, rispettivamente. La produzione del primo trova il maggiore impulso nella richiesta da parte dell'industria fotografica. Quella del catecolo ha

fig. 14. Ossidazione diretta del benzene a fenolo con acqua ossigenata catalizzata da TS-1B. HDO, idrodeossigenazione.

conosciuto un sensibile sviluppo a partire dagli anni Settanta, con l'introduzione sul mercato della vanillina sintetica e di altri aromi artificiali per i quali viene utilizzata. Ambedue trovano sbocco, inoltre, nella produzione di svariati antiossidanti e inibitori di polimerizzazione.

In passato, i processi di sintesi dei difenoli prevedevano la trasformazione di gruppi funzionali preesistenti, attraverso una successione di reazioni stechiometriche. La richiesta di idrochinone per la nascente industria fotografica dell'inizio del 20° secolo, per esempio, fu dapprima soddisfatta riducendo con biossido di zolfo il benzochinone, prodotto per ossidazione dell'anilina con acido cromico. Sebbene la compatibilità ambientale del processo fosse migliorata in seguito, sostituendo l'acido cromico con biossido di manganese, la quantità dei sottoprodotti continuava a essere di gran lunga maggiore di quella dell'idrochinone. È probabile che il metodo dell'ossidazione dell'anilina continui a essere utilizzato in alcuni paesi in via di sviluppo. Anche il metodo alternativo, che prevede la perossidazione del *p*-diisopropilbenzene, si basa su una serie di reazioni stechiometriche. Solo negli anni Settanta-Ottanta furono sviluppati e introdotti nella pratica industriale alcuni processi catalitici che impiegano acqua ossigenata come ossidante. Continua a fare eccezione la produzione della resorcina, ottenuta ancora oggi per fusione alcalina dell'acido *m*-benzendisolfonico o per ossidazione dell'*m*-diisopropilbenzene.

Idrossilazione diretta del fenolo con acqua ossigenata

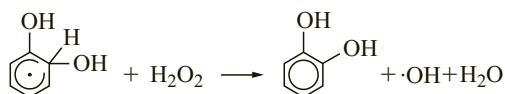
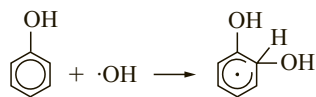
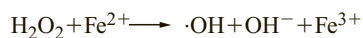
L'idrossilazione diretta del fenolo con acqua ossigenata fu introdotta nella pratica industriale nel corso degli anni Settanta-Ottanta e costituì uno sviluppo importante nella prospettiva della salvaguardia ambientale.

I primi processi commerciali furono sviluppati da Brichima e Rhone-Poulenc. Con essi si ottengono due prodotti, il catecolo e l'idrochinone, in un rapporto che dipende dal processo e dalle condizioni operative. I sottoprodotti principali sono costituiti dall'acqua e dalle peci, queste ultime riutilizzabili eventualmente per le necessità energetiche dell'impianto.

Nel processo Brichima, non più operativo da circa due decenni, l'idrossilazione del fenolo avveniva con un meccanismo di tipo radicalico:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow \cdot OH + OH^- + Fe^{3+}$$

OH + ·OH ⟶ OH H OH

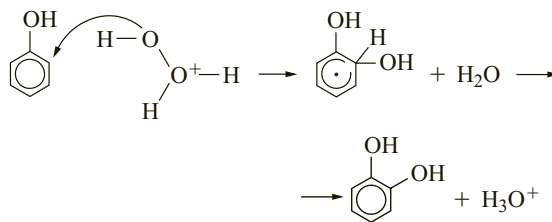
OH H OH + H_2O_2 ⟶ OH OH + ·OH + H_2O

Si trattava di una tipica reazione a catena, in cui, il ferro(II) e il cobalto(II) svolgevano il ruolo degli iniziatori radicalici, generando un radicale ossidrile. La reazione di propagazione, in cui si rigenerava anche la specie radicalica responsabile dell'attacco del nucleo aromatico, consisteva principalmente nell'ossidazione dell'intermedio cicloesadienilico da parte dell'acqua ossigenata. L'intervento in questa fase degli ioni metallici, presenti a livello di ppm, era ritenuto nel complesso trascurabile (Maggioni e Minisci, 1977).

Nel processo Brichima, il prodotto principale era il catecolo, ottenuto in rapporto di circa 2,0-2,3 sull'idrochinone. Per minimizzare le reazioni di ossidazione consecutiva, produttrici di peci, era necessario operare in forte eccesso di fenolo rispetto all'ossidante, limitando la sua conversione a meno del 25%. Ciò comportava la necessità di separare per distillazione dalle peci e riciclare considerevoli quantità di fenolo. La selettività rispetto all'acqua ossigenata, il più costoso dei due reagenti, superava di poco il 60%, non più sufficiente con il passare del tempo a garantire l'economicità del processo rispetto a quelli concorrenti.

Nel processo Rhone-Poulenc (Varagnat, 1976), il meccanismo è eterolitico e il catalizzatore è costituito dalla miscela di un acido minerale forte (H_2SO_4, $HClO_4$) con l'acido fosforico. Quest'ultimo svolge il ruolo di sequestrante delle impurezze metalliche eventualmente presenti, prevenendo così l'instaurarsi di catene radicaliche indesiderate:

$$H_3O^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + H_3O_2^+$$

OH H—O O⁺—H H ⟶ OH H OH + H_2O ⟶

⟶ OH OH + H_3O^+

Per favorire la selettività rispetto al fenolo e diminuire la formazione delle peci, il processo opera in forte eccesso di fenolo, maggiore che nel processo Brichima, così che la conversione è limitata al 5% circa. La selettività rispetto all'acqua ossigenata è invece più elevata, con valori superiori all'85%. Il rapporto idrochinone/catecolo può variare tra 1,2 e 1,5 ed è regolato dalla scelta dell'acido e dall'eventuale aggiunta di additivi, consentendo al processo una certa flessibilità in rapporto alle richieste del mercato.

Idrossilazione diretta del fenolo con acqua ossigenata catalizzata dalla TS-1

L'idrossilazione del fenolo rappresentò la prima applicazione commerciale della TS-1, realizzata nel 1986 (Romano *et al.*, 1990). Si tratta di un processo continuo, di tipo

tab. 4. Rese dei diversi processi di idrossilazione del fenolo con acqua ossigenata

Catalizzatore	*Orto/Para*	Conversione del fenolo (%)	Resa rispetto all'H_2O_2(%)	Resa rispetto al fenolo (%)
TS-1	0,5-1,3	30	82	92
Co^{2+}, Fe^{2+} (radicalica)	2,0-2,3	9	66	79
Acido (H^+)	1,2-1,5	5	85-90	90

slurry, sulla cui base EniChem ha realizzato un'unità produttiva della capacità di 10.000 t/a. Punto di forza del processo sono le rese sensibilmente superiori a quelle degli altri processi di idrossilazione diretta (**tab. 4**). La TS-1, infatti, permette di operare a più bassi rapporti fenolo/ossidante e quindi con una maggiore conversione del fenolo, senza che la selettività sia penalizzata. Il processo è dunque caratterizzato dall'uso più efficiente di un reagente relativamente costoso come l'acqua ossigenata e da minori costi per la separazione e il riciclo del fenolo.

Oltre alla valenza industriale, lo sviluppo del processo ebbe il merito di attirare l'interesse della ricerca sulle peculiarità strutturali e catalitiche possedute dalla TS-1, con due risultati: furono scoperti altri catalizzatori d'ossidazione di tipo zeolitico (v. ancora tab. 3) e furono acquisite molte informazioni sull'idrossilazione del fenolo, anche se non sempre attendibili per le incertezze talvolta esistenti sulla purezza del catalizzatore usato. Le più affidabili sono:

- solvente: acqua, acetone-acqua, metanolo;
- temperatura: 80-100 °C;
- H_2O_2/fenolo (molare): 0,25-0,35;
- conversione del fenolo (H_2O_2): 20-30% (100%);
- selettività sul fenolo (H_2O_2): 90-95% (80-90%);
- rapporto catecolo/idrochinone: 0,5-1,3.

La scelta del solvente ha una forte influenza sulle prestazioni del processo, in primo luogo sulle rese. Generalmente si preferisce la miscela acetone-acqua, ma rese e selettività elevate sono state riportate anche in metanolo. Il rapporto catecolo/idrochinone è l'altro parametro influenzato dalla scelta del solvente. Esso può variare tra 0,5 e 1,3, raggiungendo i valori più alti in acetone e quelli più bassi in metanolo.

Un'elevata selettività dipende, oltre che dalla scelta di condizioni operative ottimali, anche e soprattutto dalla purezza della TS-1 e cioè dall'assenza di titanio in posizione extrareticolare. La presenza di titanio-silicati amorfi o di biossido di titanio, sotto forma sia di nanoparticelle amorfe sia di anatasio cristallino, aumenta l'incidenza delle reazioni di decomposizione dell'acqua ossigenata e di formazione delle peci.

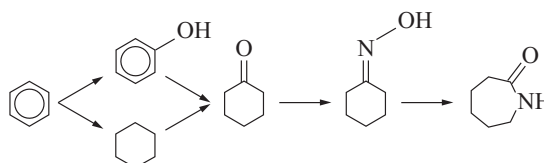
Altri catalizzatori zeolitici sono stati studiati come possibili sostituti della titanio-silicalite, ma con risultati deludenti. La Ti-β possiede una minore attività e una selettività sull'acqua ossigenata comparabile a quella, insufficiente, dei catalizzatori radicalici. La Ti-MOR sembra possedere buone caratteristiche di attività e di selettività, ma non è stata ancora impiegata in produzioni industriali.

Ammossimazione

Produzione industriale del nylon

Le fibre poliammidiche, comunemente note con il nome di nylon, rappresentano una delle tipologie più antiche e importanti di fibre sintetiche (Petrini *et al.*, 1996; Bellussi e Perego, 2000). Il Nylon 6,6, sintetizzato da William H. Carothers per la società DuPont negli anni Trenta, fu il primo a essere immesso sul mercato. Viene prodotto da acido adipico e esametilendiammina. Un differente tipo di nylon, denominato Nylon 6, sviluppato in Germania dalla I.G. Farben e commercializzato con il nome di Perlon, si ottiene mediante apertura dell'anello dell'ε-caprolattame (**fig. 15**).

L'ε-caprolattame, la cui capacità produttiva mondiale ammonta a circa $4 \cdot 10^6$ t/a, viene ottenuto industrialmente soprattutto a partire da benzene, attraverso una complessa serie di trasformazioni. Il benzene può venire idrogenato a cicloesano e quest'ultimo ossidato a cicloesanone; in alternativa, il cicloesanone può essere ottenuto per idrogenazione del fenolo, prodotto anch'esso a partire da benzene. A sua volta il cicloesanone viene poi trasformato in ossima e quest'ultima in ε-caprolattame:

OH O N OH O NH

La tecnologia convenzionale impiegata in questi ultimi due stadi di produzione pone il problema di una elevata coproduzione di un sale, il solfato di ammonio, che ha oggi un bassissimo valore commerciale. Inoltre è penalizzata dalla complessità del ciclo collegato alle materie prime inorganiche impiegate e alla sintesi dell'idrossilammina, e dai problemi legati all'emissione di ossidi di azoto (NO_x) e di zolfo (SO_x).

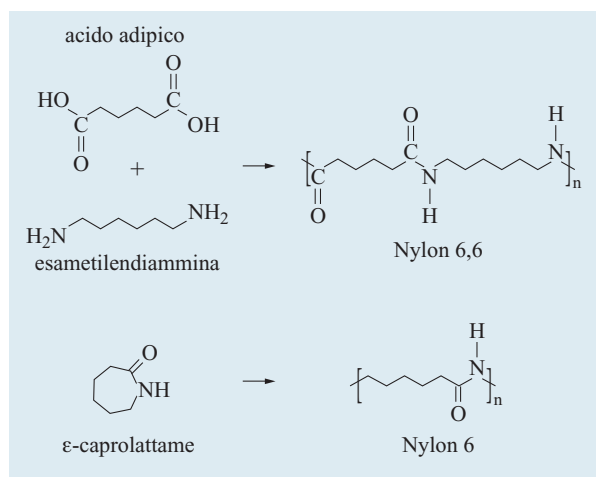
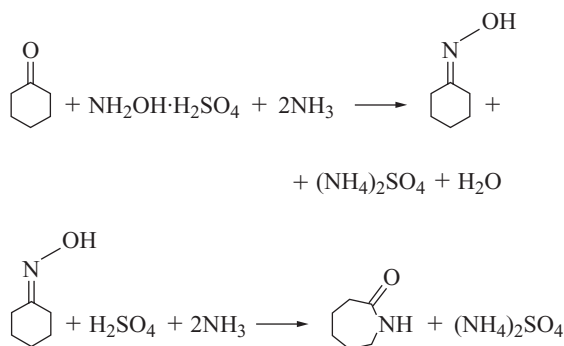



fig. 15. Diversi tipi di nylon e loro sintesi.

$$ + NH_2OH{\cdot}H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow \; + $$

$$ + (NH_4)_2SO_4 + H_2O $$

$$ + H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow \; NH + (NH_4)_2SO_4 $$

Nel processo Raschig di sintesi dell'ε-caprolattame (**fig. 16**), il solfato di idrossilammina viene prodotto a partire da NH_3, CO_2 e SO_2 attraverso una complessa serie di operazioni che coinvolgono la sintesi di NO_x (ottenuti per combustione dell'ammoniaca in aria) e di carbonato di ammonio (ottenuto per reazione di ammoniaca e CO_2), la loro combinazione per formare nitrito di ammonio e la successiva riduzione di quest'ultimo con SO_2.

Nella sintesi dell'ossima si coproducono circa 2,8 kg di solfato di ammonio per ogni kg di prodotto e nel successivo stadio di conversione dell'ossima a caprolattame, mediante trasposizione di Beckmann condotta in presenza di oleum, se ne coproducono ulteriori 1,6 kg, per un totale di 4,4 kg di solfato di ammonio per kg di caprolattame.

Questo processo è stato oggetto di costanti miglioramenti volti a ridurre la coproduzione di solfato di ammonio, ma con risultati solo parziali o a scapito di una notevole complessità del ciclo operativo. Esempi significativi di tale tendenza sono i processi BASF e DSM, che sfruttano per la produzione dell'idrossilammina l'azione riducente dell'idrogeno su catalizzatori al palladio.

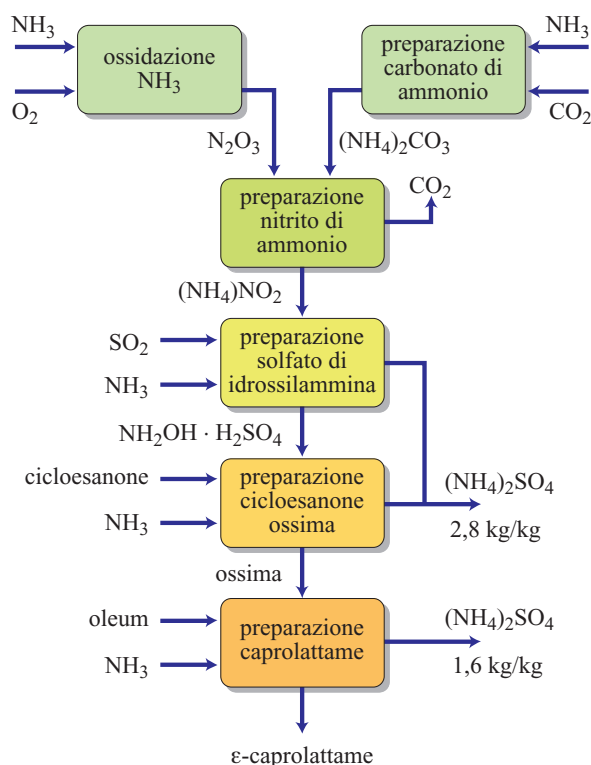



fig. 16. Processo Raschig per la produzione dell'ε-caprolattame.

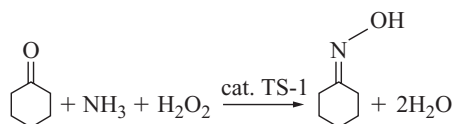
Anche lo stadio di trasformazione dell'ossima in caprolattame è stato oggetto di intensi studi volti ad affrancarlo dall'utilizzo dell'oleum e dalla coproduzione di solfato. Recentemente la Sumitomo ha industrializzato un processo catalitico di trasposizione in fase vapore che usa, al posto dell'oleum, un catalizzatore solido di natura zeolitica e permette di evitare completamente la coproduzione del sale.

Altre vie di sintesi hanno affrontato il problema della produzione dell'ossima, o direttamente del caprolattame, in modo completamente diverso. Per esempio nel processo Toray si effettua la fotonitrosazione del cicloesano a ossima; il processo SNIA prevede l'ossidazione del toluene ad acido benzoico, seguita dalla idrogenazione ad acido esaidrobenzoico e la conversione di quest'ultimo a caprolattame con acido nitrosilsolforico. Questi processi hanno incontrato un limitato successo commerciale. Altre vie alternative che partono da butadiene via carbonilazione ossidativa (DSM) o idrocianazione (BASF/DuPont) sono attualmente allo stadio finale di sviluppo.

Ammossimazione del cicloesanone

In questo panorama di problemi irrisolti, s'inserisce il processo di ammossimazione, che rappresenta una innovazione radicale nel settore (Roffia *et al.*, 1989; Petrini

et al., 1996). Il termine *ammossimazione* indica la produzione dell'ossima direttamente a partire da ammoniaca; infatti, il processo è basato su una reazione catalitica tra cicloesanone, ammoniaca e acqua ossigenata ed elimina completamente da un lato i problemi legati alla produzione e all'impiego dell'idrossilammina e dall'altro la coproduzione di solfati:

$$\text{cicloesanone} + NH_3 + H_2O_2 \xrightarrow{\text{cat. TS-1}} \text{cicloesanonossima} + 2H_2O$$

Il catalizzatore del processo è la TS-1. La reazione di ammossimazione del cicloesanone con ammoniaca e acqua ossigenata (od ossigeno) era già stata definita in precedenza, ma presentava rese scarse. Solo l'impiego come catalizzatore della TS-1, brevettato per la prima volta negli anni Ottanta da Paolo Roffia e collaboratori, ha permesso un salto di qualità nelle prestazioni, tanto da consentire all'EniChem lo sviluppo industriale del processo.

Secondo questo processo, schematizzato in **fig. 17**, si opera in continuo in fase liquida in un reattore agitato, in presenza del catalizzatore disperso in slurry nel mezzo di reazione a una concentrazione del 2-3% in peso. La reazione è tipicamente condotta tra 80 °C e 90 °C, in leggera sovrapressione, alimentando cicloesanone, NH_3 e H_2O_2 in soluzione acquosa in rapporto molare pari rispettivamente a circa 1,0:2,0:1,1 nel solvente di

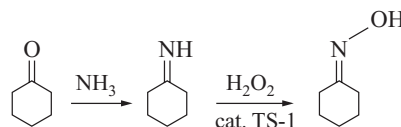
catalizzatore fresco
NH_3
H_2O_2
cicloesanone
sfiato a trattamento
H_2O
solvente fresco
catalizzatore esausto
soluzione acquosa di ossima a purificazione

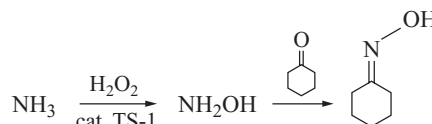
fig. 17. Processo EniChem per la produzione della cicloesanonossima.

reazione costituito da acqua e *ter*-butanolo, con un tempo di residenza pari a circa 1,5 h. Il prodotto di reazione è separato dal catalizzatore attraverso filtri immersi nel reattore e inviato a una colonna di rettifica per il recupero dell'eccesso non convertito di ammoniaca e del solvente (azeotropo acqua/*ter*-butanolo) che vengono riciclati nella reazione. La soluzione acquosa di ossima grezza prelevata dal fondo colonna è avviata all'unità di purificazione per il recupero della cicloesanonossima secondo specifica, da utilizzare nel successivo procedimento di trasposizione a caprolattame. Durante l'esercizio del processo il catalizzatore deve essere sottoposto a operazioni periodiche di spurgo e ripristino, in quanto nel mezzo ammoniacale della reazione si verifica una lenta dissoluzione della struttura silicea della TS-1, con perdita di peso del catalizzatore accompagnata da migrazione del titanio sulla superficie esterna del solido e perdita di attività catalitica.

Operando in queste condizioni la conversione del cicloesanone è praticamente totale (99,9%) e la selettività dell'ossima rispetto al cicloesanone è superiore al 98%; la resa in ossima sull'H_2O_2 alimentata è del 94% circa. I principali sottoprodotti inorganici, derivanti dall'ossidazione dell'ammoniaca o dalla decomposizione dell'H_2O_2, sono N_2, N_2O, O_2, nitriti e nitrati d'ammonio. I principali sottoprodotti organici a carico del cicloesanone sono l'azina, il cicloesenilcicloesanone (prodotto di condensazione aldolica del cicloesanone), il nitrocicloesano e la cicloesenonossima, questi due ultimi derivanti da reazioni consecutive sull'ossima. Questi sottoprodotti derivano da reazioni competitive in cui non sono implicati i siti attivi di titanio presenti nella TS-1.

Sono stati proposti sostanzialmente due meccanismi di reazione. Il primo prevede la formazione come intermedio dell'immina, per reazione del cicloesanone con l'ammoniaca:

$$\text{cicloesanone} \xrightarrow{NH_3} \text{cicloesanimmina (C=NH)} \xrightarrow[\text{cat. TS-1}]{H_2O_2} \text{cicloesanonossima (C=N-OH)}$$

Il secondo prevede la formazione di idrossilammina per azione dell'acqua ossigenata sull'ammoniaca:

$$NH_3 \xrightarrow[\text{cat. TS-1}]{H_2O_2} NH_2OH \xrightarrow{\text{cicloesanone}} \text{cicloesanonossima}$$

Quest'ultimo appare più probabile (Zecchina *et al.*, 1992) poiché la TS-1, in assenza di cicloesanone, è in grado di catalizzare con buone rese la produzione di idrossilammina da NH_3 e H_2O_2 e poiché chetoni stericamente ingombrati che non possono diffondere nei pori del catalizzatore, come il 4-*ter*-butilcicloesanone,

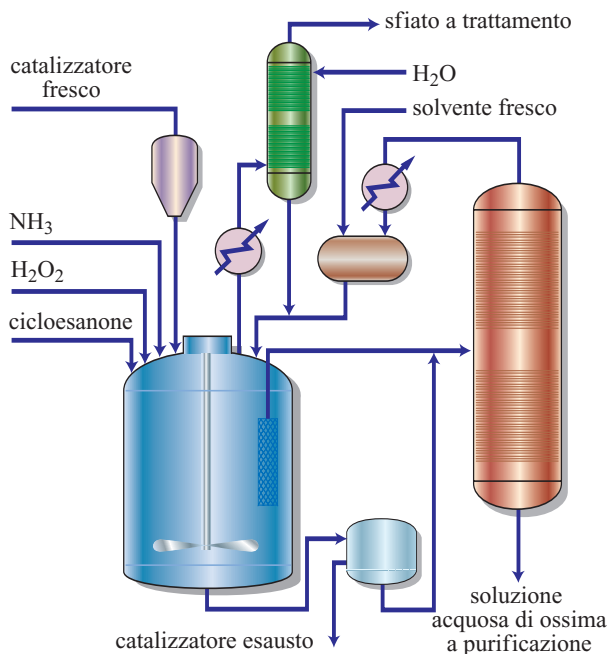
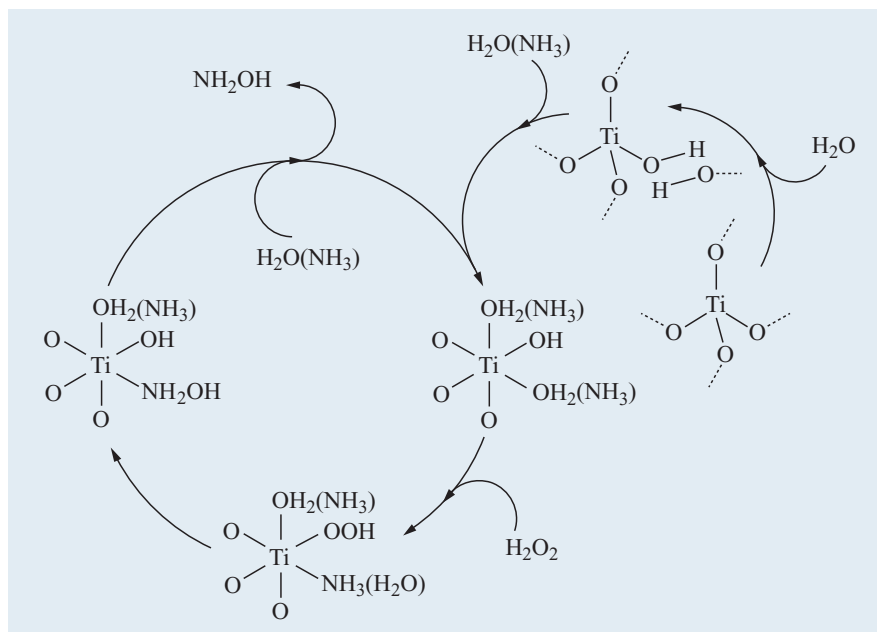



fig. 18. Meccanismo della reazione di ammossimazione catalizzata dalla TS-1.

vengono trasformati con buone rese nelle corrispondenti ossime.

Più in dettaglio, il meccanismo proposto per la formazione dell'idrossilammina sulla base di studi spettroscopici prevede che, in ambiente acquoso ammoniacale, gli atomi di titanio a coordinazione tetraedrica presenti nella struttura della TS-1 siano in grado di coordinare fino a due altri leganti (H_2O o NH_3), assumendo una coordinazione ottaedrica. Per effetto dell'acqua ossigenata si formerebbe poi una specie caratterizzata dalla contemporanea presenza di ammoniaca e idroperossido come leganti, che poi darebbe luogo alla formazione di idrossilammina con rigenerazione del centro catalitico (**fig. 18**).

Produzione salt-free del caprolattame

Lo sviluppo del processo di ammossimazione ha semplificato la parte molto complessa della tecnologia di produzione del caprolattame legata alla preparazione di derivati della idrossilammina e alla sintesi della cicloesanonossima, evitando completamente, in questo stadio, la coproduzione di solfato di ammonio e l'emissione di SO_x e NO_x.

A sua volta, il processo di trasposizione catalitica in fase vapore, sviluppato in Giappone dalla Sumitomo, consente di evitare la coproduzione di solfato di ammonio nello stadio di trasposizione dell'ossima a caprolattame (Ichihashi e Sato, 2001). La trasposizione è condotta sull'ossima disciolta in metanolo, in fase vapore a 300-400 °C e a circa 1 atm, in un reattore a letto fluido che consente una frequente rigenerazione del catalizzatore, necessaria a causa della sua rapida disattivazione provocata dal deposito di peci organiche. Il catalizzatore è una zeolite a struttura MFI a ridottissimo contenuto di alluminio e altri etero-elementi, in pratica una silicalite-1. Il suo impiego, associato all'utilizzo dell'alcol come componente del mezzo di reazione, ha consentito di raggiungere conversioni complete dell'ossima e selettività rispetto al caprolattame superiori al 95%. Tali prestazioni, pur leggermente inferiori a quelle della trasposizione convenzionale condotta con oleum, in cui la resa supera il 99%, sono state considerate idonee a uno sviluppo industriale per l'assenza della coproduzione di sali.

Il processo combinato che integra le tecnologie di ammossimazione e di trasposizione catalitica consente una produzione totalmente *salt-free* del caprolattame. Questo processo è stato industrializzato per la prima volta in Giappone dalla Sumitomo che, sulla base di un accordo con EniChem, ha realizzato un impianto da 60.000 t/a. Il processo combinato, oltre a consentire una produzione salt-free, azzera tutte le emissioni gassose di NO_x e SO_x e consente una significativa riduzione dei costi di investimento e operativi. Questa nuova tecnologia è destinata ad acquisire un ruolo primario tra i processi di produzione del caprolattame a partire da cicloesanone.

Conclusioni e prospettive

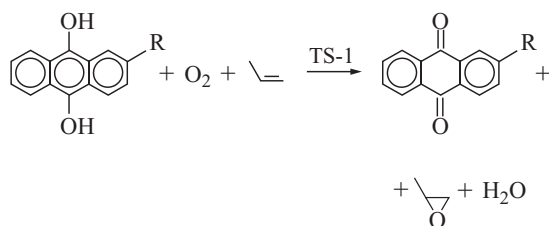
Le prospettive d'impiego dell'acqua ossigenata, anche per grandi produzioni, appaiono incoraggianti. Un impianto di ammossimazione è entrato in produzione in Giappone, uno o più impianti pilota per l'epossidazione del propilene sono operativi in società chimiche diverse, sforzi rilevanti di ricerca sono profusi in

numerosi laboratori industriali. È, tuttavia, innegabile che esistano ostacoli da non sottovalutare, che sono insiti nell'attuale metodo di produzione dell'acqua ossigenata e che ne frenano la diffusione in petrolchimica. Il processo all'antrachinone, infatti, si basa su una tecnologia complessa che richiede investimenti consistenti. È prevedibile, inoltre, che un impianto per l'ossido di propilene, basato sulla tecnologia TS-1/H_2O_2, necessiti di una unità per l'acqua ossigenata di dimensioni non ancora sperimentate.

Nonostante queste considerazioni, però, alcune industrie chimiche hanno recentemente annunciato la realizzazione di impianti per la produzione di ossido di propilene basati su questa tecnologia.

L'esigenza di superare i limiti del processo all'antrachinone ha portato nuovo impulso agli studi sulla sintesi diretta dell'acqua ossigenata, menzionati in precedenza. Nello stesso tempo ha spinto anche a esplorare soluzioni diverse, quali l'integrazione dei due processi e la generazione *in situ* dell'acqua ossigenata, ambedue rese possibili dalle proprietà di setaccio molecolare della TS-1.

Su questa base è stato studiato l'uso diretto della soluzione di lavoro del processo all'antrachinone, nell'epossidazione del propilene (Clerici e Ingallina, 1996):

OH, R, OH + O_2 + propilene $\xrightarrow{\text{TS-1}}$ O, R, O + ossido di propilene + H_2O

Nel processo, l'ossidante è, formalmente, l'ossigeno molecolare, con tutti i vantaggi che ne discendono rispetto all'uso dell'acqua ossigenata. Nei fatti, però, quest'ultima è prodotta nell'ambiente di reazione dall'ossidazione *in situ* dell'alchilantraidrochinone. Successivamente diffonde sui siti attivi all'interno dei pori, dove è immediatamente utilizzata nella reazione di epossidazione, con il meccanismo già illustrato in fig. 9.

La fattibilità del processo si basa sull'impossibilità per l'alchilantrachinone e gli altri componenti della soluzione di lavoro di diffondere all'interno dei pori, dove potrebbero subire processi di degradazione ossidativa o interferire con i meccanismi redox. Le loro dimensioni molecolari sono infatti maggiori dell'apertura dei pori del catalizzatore. D'altra parte, va sottolineato che lo schema ipotizzato non permette di svincolarsi dalla complessità del processo all'antrachinone, ma solo di eliminare lo stadio relativo a separazione, purificazione e concentrazione dell'acqua ossigenata.

Una variante prevede che i due processi, produzione dell'acqua ossigenata ed epossidazione, restino sostanzialmente distinti, ma che il solvente di epossidazione (metanolo acquoso) sia impiegato anche per l'estrazione dell'acqua ossigenata dalla soluzione di lavoro (Clerici e Ingallina, 1996).

Non molto dissimile è il principio che prevede l'uso di metanolo acquoso come solvente per la sintesi diretta dell'acqua ossigenata, finalizzata all'ottenimento di una soluzione alimentabile nel reattore di epossidazione senza ulteriori trattamenti, salvo la rimozione di eventuali additivi (Paparatto *et al.*, 2003b). In linea di massima il metodo (come anche i precedenti) si adatta a essere applicato anche in altre ossidazioni catalizzate dalla TS-1 e non solo nell'epossidazione del propilene.

Esiste poi un secondo approccio che prevede l'uso di una miscela di idrogeno e ossigeno, direttamente nel reattore di ossidazione. È necessaria, a tal fine, la realizzazione di un catalizzatore bifunzionale che possieda sia i centri catalitici necessari alla sintesi dell'acqua ossigenata, sia i centri attivi per la reazione di ossidazione. Un catalizzatore che risponde ai requisiti richiesti è la TS-1 sulla quale sia stato supportato palladio metallico (Clerici e Bellussi, 1993; Meiers *et al.,* 1998).

Un'applicazione interessante degli ossidi misti riguarda la desolforazione spinta dei carburanti per autotrazione. La grande dimensione delle molecole solforate, in questo caso, implica l'uso di ossidi misti mesoporosi, anziché delle zeoliti, microporose. Di conseguenza, per le ragioni già discusse, l'ossidante non può essere l'acqua ossigenata ma un idroperossido organico, una soluzione che d'altra parte meglio si adatta alla realtà della raffineria. Ossidanti come il *ter*-butilidroperossido, il *ter*-amilidroperossido, l'(1-fenil)etilidroperossido o altri idroperossidi simili sono in linea di principio ottenibili per ossidazione con aria di stream presenti in raffineria. Brevetti depositati da diverse società petrolifere rivelano l'interesse per questo metodo, in alternativa al più tradizionale processo di idrotrattamento spinto.

Bibliografia citata

BAERLOCHER C. *et al.* (2001) *Atlas of zeolite framework types*, Amsterdam, Elsevier.

BALDUCCI L. *et al.* (2003) *Direct oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over a modified titanium silicalite*, «Angewandte Chemie. International Edition», 42, 4937-4940.

BELLUSSI G., PEREGO C. (2000) *Industrial catalytic aspects of the synthesis of monomers for nylon production,* «Cattech», 4, 4-16.

BELLUSSI G. *et al.* (1992) *Reactions of titanium silicate with protic molecules and hydrogen peroxide*, «Journal of Catalysis», 133, 220-230.

BIANCHI D. *et al.* (1999) *Biphasic synthesis of hydrogen peroxide from carbon monoxide, water, and oxygen catalyzed by palladium complexes with bidentate nitrogen ligands*, «Angewandte Chemie. International Edition», 38, 706-708.

Bianchi D. *et al.* (2000) *A novel iron-based catalyst for the biphasic oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide*, «Angewandte Chemie. International Edition», 39, 4321-4323.

Bianchi D. *et al.* (2004) European Patent 1424320 to Polimeri Europa.

Boccuti M.R. *et al.* (1988) *Spectroscopic characterization of silicalite and titanium silicalite*, in: *Structures and reactivity of surfaces. Proceedings of a European conference, Trieste, September 13-16*, Amsterdam, Elsevier, 133-144.

Clerici M.G. (1991) *Oxidation of saturated hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalysed by titanium silicalite*, «Applied Catalysis», 68, 249-261.

Clerici M.G. (2001) *The role of the solvent inTS-1 chemistry: active or passive? An earlier study revisited*, «Topics in Catalysis», 15, 257-263.

Clerici M.G., Bellussi G. (1993) US Patent 5235111 to Eniricerche-Snamprogetti.

Clerici M.G., Ingallina P. (1993) *Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite*, «Journal of Catalysis», 140, 71-83.

Clerici M.G., Ingallina P. (1996) *Clean oxidation technologies. New prospects in the epoxidation of the olefins*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (editors) *Green chemistry. Designing chemistry for the environment*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 59-68.

Clerici M.G. *et al.* (1991) *Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite*, «Journal of Catalysis», 129, 159-167.

Corma A. *et al.* (2001) *Sn-zeolite beta as a heterogeneous chemoselective catalyst for Baeyer-Villiger oxidations*, «Nature», 412, 423-425.

Fenton H.J.H. (1876) *On a new reaction of tartaric acid*, «Chemical News», 33, 190.

Fenton H.J.H. (1894) *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*, «Journal of Chemical Society», 65, 899-910.

Girotti G. *et al*. (2003) *Alkylation of benzene with isopropanol on β-zeolite. Influence of physical state and water concentration on catalyst performances*, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», 204-205, 571-579.

Goor G. (1992) *Hydrogen peroxide: manufacture and industrial use for production of organic chemicals*, in: Strukul G. (edited by) *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant*, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 13-43.

Herrmann W.A. *et al.* (1991) *Methyltrioxorhenium as catalyst for olefin oxidation*, «Angewandte Chemie. International Edition in English», 30, 1638-1641.

Hooper G.W. (1967) US Patent 3336112 to ICI.

Huybrechts D.R.C. *et al.* (1990) *Oxyfunctionalization of alkanes with hydrogen peroxide on titanium silicalite*, «Nature», 345, 240-242.

Ichihashi H., Sato H. (2001) *The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ε-caprolactam*, «Applied Catalysis. A: General», 221, 359-366.

Juliá S. *et al.* (1982) *Synthetic enzymes. 2: Catalytic asymmetric epoxidation by means of polyamino-acids in a triphase system*, «Journal of Chemical Society. Perkin Transactions I», 11, 1317-1324.

Katsuki T., Sharpless K.B. (1980) *The first practical method for asymmetric epoxidation*, «Journal of the American Chemical Society», 102, 5974-5976.

Maggioni P., Minisci F. (1977) *Catechol and hydroquinone from catalytic hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide*, «La Chimica e l'Industria», 59, 239-242.

Maspero F., Romano U. (1994) *Oxidation of alcohols with H_2O_2 catalyzed by titanium silicalite-1*, «Journal of Catalysis», 146, 476-482.

Meiers R. *et al.* (1998) *Synthesis of propylene oxide from propylene, oxygen, and hydrogen catalyzed by palladium-platinum-containing titanium silicalite*, «Journal of Catalysis», 176, 376-386.

Milas N.A. (1937) *The hydroxylation of unsaturated substances. III: The use of vanadium pentoxide and chromium trioxide as catalysts of hydroxylation*, «Journal of the American Chemical Society», 59, 2342-2344.

Milas N.A., Sussman S. (1936) *The hydroxylation of the double bond*, «Journal of the American Chemical Society», 58, 1302-1305.

Millini R., Perego G. (1996) *Structural evidence for isomorphous substitution in microporous materials and methods of characterization. The case of titanium silicalite*, «Gazzetta Chimica Italiana», 126, 133-140.

Neurock M., Manzer L.E. (1996) *Theoretical insights on the mechanism of alkene epoxidation by H_2O_2 with titanium silicalite*, «Chemical Communications», 1133-1134.

Olah G.A., Ohnishi R. (1978) *Oxyfunctionalization of hydrocarbons. 8: Electrophilic hydroxylation of benzene, alkylbenzenes, and halobenzenes with hydrogen peroxide*, «Journal of Organic Chemistry», 43, 865-867.

Panov G.I. (2000) *Advances in oxidation catalysis. Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide*, «Cattech», 4, 18-32.

Paparatto G. *et al.* (2003a) European Patent 1307399 to Eni-Enichem.

Paparatto G. *et al*. (2003b) US Patent 6541648 to Polimeri Europa.

Petrini G. *et al.* (1996) *Caprolactam via ammoximation*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (editors) *Green chemistry. Designing chemistry for the environment*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 33-48.

Ricci M. (1996) *Electrophilic activation of hydrogen peroxide. Some recent applications in organic synthesis*, in: *Proceedings of the Seminars in organic synthesis. XXI Summer School A. Corbella 17-21 June*, Milano, Società Chimica Italiana, 247-266.

Roffia P. *et al.* (1989) *Cyclohexanone ammoximation. A break through in the 6-caprolactam production process*, in: *New developments in selective oxidation. Proceedings of an international symposium*, Rimini (Italy), 18-22 September, 43-52.

Romano U. (2001) *Ossido di propilene. Nuova tecnologia produttiva*, «La Chimica e l'Industria», 83, 30-31.

Romano U. *et al.* (1990) *Selective oxidation with ti-silicalite*, «La Chimica e l'Industria», 72, 610-616.

Taramasso M. *et al*. (1983) US Patent 4410501 to Snamprogetti.

Varagnat J. (1976) *Hydroquinone and pyrocatechol production by direct oxidation of phenol*, «Industrial & Engineering

Chemistry. Product Research and Development», 15, 212-215.

Venturello C. *et al.* (1983) *A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions*, «Journal of Organic Chemistry», 48, 3831-3833.

Venturello C. *et al*. (1985) *A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties. Synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3)*, «Journal of Molecular Catalysis», 32, 107-110.

Zecchina G. *et al.* (1992) *Ammoximation of cyclohexanone on titanium silicalite. Investigation of the reaction mechanism*, in: *Proceedings of the 10th International congress on catalysis*, Budapest, 19-24 July, 719-728.

Mario G. Clerici
EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

Marco Ricci
Franco Rivetti
Polimeri Europa
Novara, Italia

11.2

Processi di deidrogenazione

Le reazioni di deidrogenazione di idrocarburi coinvolgono la rottura di due legami carbonio-idrogeno con contemporanea formazione di una molecola di idrogeno e di una molecola contenente un doppio legame carbonio-carbonio, che solitamente rappresenta il prodotto desiderato. Il doppio legame è un punto di elevata reattività, che consente di usare le molecole che lo contengono come intermedi per la produzione di tipici prodotti petrolchimici quali, per esempio, i polimeri.

Le reazioni di deidrogenazione sono apparentemente molto semplici; le loro caratteristiche termodinamiche e cinetiche hanno tuttavia contribuito a rendere piuttosto complesso lo sviluppo di tecnologie che ne consentano un'applicazione industriale affidabile ed efficiente.

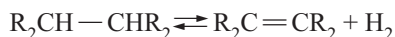
Le reazioni di deidrogenazione di maggior interesse industriale riguardano le paraffine contenenti 2-5 atomi di carbonio per la produzione delle corrispondenti olefine, le paraffine lineari con 10-15 atomi di carbonio destinate all'ottenimento di alchilbenzeni lineari (LAB, linear alkyl-benzenes), e infine l'etilbenzene, che viene deidrogenato a stirene, monomero di partenza per la produzione di plastiche polistireniche. Le deidrogenazioni di alcoli in chetoni e aldeidi rappresentano altre reazioni di deidrogenazione di interesse industriale.

11.2.1 Deidrogenazione di paraffine leggere (2-5 atomi di carbonio)

Le olefine leggere continuano a rappresentare una base fondamentale per l'industria petrolchimica e della raffinazione. Tradizionalmente lo *steam cracking* e il Fluid Catalytic Cracking (FCC) sono le maggiori fonti industriali di olefine leggere, quali etilene e propilene. Entrambi i processi, alimentabili con vari tagli idrocarburici, producono simultaneamente svariati composti di interesse. La variazione delle condizioni operative consente di modificare in una certa misura la composizione della miscela di prodotti, ma ciò può non essere sufficiente quando l'aumento della richiesta di mercato di un particolare prodotto sia molto superiore a quella degli altri coprodotti. Per esempio, la richiesta di propilene cresce maggiormente rispetto a quella dell'etilene in parecchie aree geografiche. In questo caso, la possibilità di sintetizzare un prodotto puro (come il propilene per deidrogenazione del propano) può rivelarsi vincente rispetto al classico approccio 'misto'. Nel recente passato, un ruolo estremamente importante ha avuto la deidrogenazione dell'isobutano in isobutene, intermedio nella produzione di additivi alto-ottanici ossigenati, come il metil-*ter*-butiletere (MTBE). La scelta di una differente riformulazione delle benzine negli Stati Uniti ha portato a una caduta di interesse verso questa particolare deidrogenazione (Sanfilippo *et al*., 2003); tuttavia la produzione su larga scala delle unità esistenti continua e le tecnologie per la deidrogenazione dell'isobutano hanno costituito la base per lo sviluppo di tecniche simili per la deidrogenazione del propano.

Aspetti termodinamici e cinetici

La deidrogenazione estrae una molecola di idrogeno da una paraffina introducendo un doppio legame olefinico che sarà il punto di attacco preferenziale per reazioni successive:

$$R_2CH-CHR_2 \rightleftarrows R_2C=CR_2 + H_2$$

Nonostante l'apparente semplicità, la deidrogenazione delle paraffine è uno dei processi chimici più complessi nella realizzazione industriale, poiché l'equilibrio termodinamico limita la conversione ottenibile per passaggio e la reazione è altamente endotermica, cioè è necessario fornire un'elevata quantità di energia termica al sistema reagente. In **fig. 1** è riportata la conversione di equilibrio in funzione della temperatura per paraffine

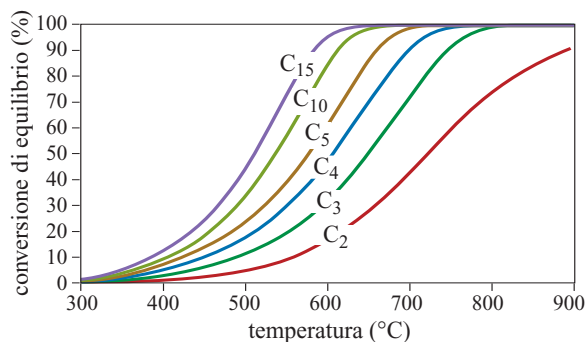



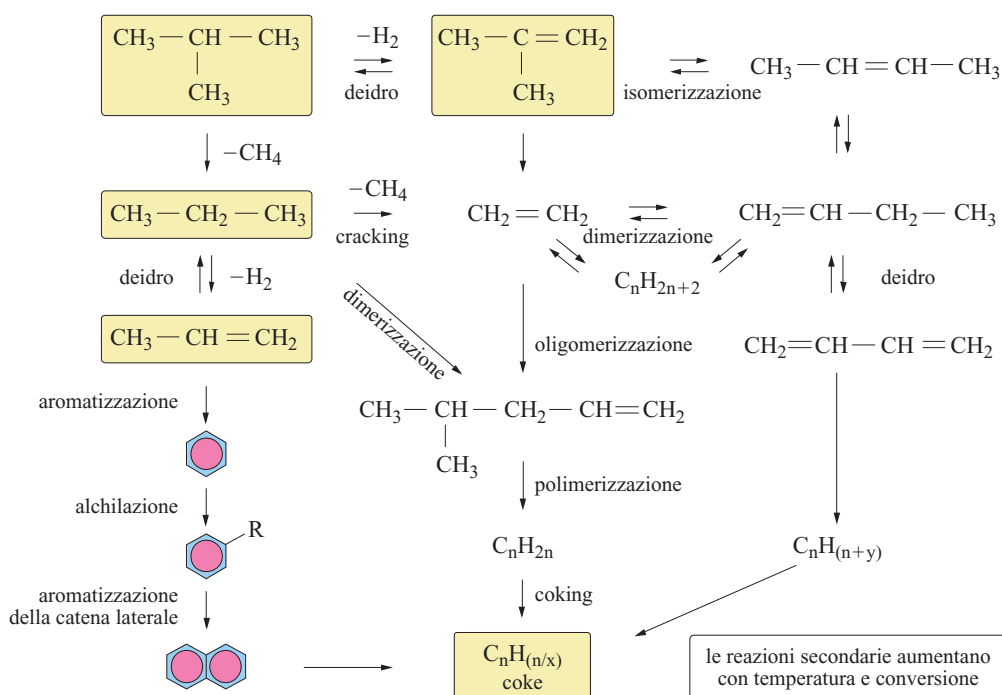
fig. 1. Conversione di equilibrio nella deidrogenazione di alcune paraffine a pressione atmosferica.

da 2 a 15 atomi di carbonio. È evidente che, allo scopo di aumentare l'economicità del processo industriale, conviene spingere il più possibile la conversione per passaggio, in quanto si riducono i costi per il riciclo del reagente non convertito e per la separazione tra reagente e prodotto. Dalla fig. 1. si può vedere come siano necessarie temperature tra 500 e oltre 700 °C per raggiungere conversioni del 50%. Inoltre elevate temperature favoriscono anche reazioni parallele indesiderate di cracking termico, che abbassano la selettività verso il prodotto desiderato e rendono necessarie operazioni di purificazione a valle della zona di reazione. Un tipico schema che include i più importanti tipi di reazioni secondarie, quali cracking, oligomerizzazioni, isomerizzazioni, aromatizzazioni e alchilazioni, è riportato in **fig. 2**. Allo scopo di aggirare l'ostacolo termodinamico, è stata ampiamente studiata la deidrogenazione ossidativa. Si tratta di coalimentare ossigeno alla miscela reagente, affinché esso si combini con l'idrogeno generato dalla deidrogenazione, formando acqua. La sottrazione dell'idrogeno permette alla reazione di deidrogenazione di procedere con conversione più elevata di quanto atteso da considerazioni di equilibrio; l'applicazione pratica di questo approccio si è però scontrata con la difficoltà di far reagire l'ossigeno solamente con l'idrogeno, senza provocare la combustione diretta degli idrocarburi con perdita di selettività. Un ulteriore vantaggio di questo approccio è causato dalla esotermicità della reazione di formazione di acqua, che contribuisce a fornire calore alla reazione di deidrogenazione, diminuendo la necessità di un apporto esterno.

Nella deidrogenazione non ossidativa, allo scopo di raggiungere elevate velocità di reazione e minimizzare l'effetto del complesso schema di reazioni secondarie, è necessario operare in presenza di un adeguato catalizzatore eterogeneo.

L'energia richiesta per rimuovere due atomi di idrogeno dalla molecola di alcano è quasi indipendente dal peso molecolare della paraffina ed è nel campo di 113-134 kJ/mol.

L'elevata endotermicità della reazione principale (e anche della maggior parte delle reazioni secondarie), porta a un forte abbassamento di temperatura se la reazione viene condotta in modo adiabatico. Per esempio, in caso di deidrogenazione del propano con conversione del 25%, si ha una diminuzione adiabatica di temperatura

fig. 2. Schema di reazione di deidrogenazione dell'isobutano.

pari a 200 °C. Dal momento che nessun catalizzatore è in grado di funzionare in un intervallo così ampio di temperatura, è chiaro che un singolo reattore adiabatico non può essere usato ed è necessario fornire calore nel corso della reazione. Si vedrà come diversi modi per fornire calore alla reazione caratterizzino le differenti tecnologie disponibili.

Esaminando ancora la fig. 2, si può anche notare come tutti i cammini di reazione portino alla deposizione di sostanze carboniose (coke) sulla superficie del catalizzatore. Anche in presenza di catalizzatori altamente selettivi, la deposizione di coke ne diminuisce gradualmente l'attività, rendendo necessaria una rigenerazione periodica del catalizzatore, effettuata normalmente bruciando il coke in corrente di aria. I catalizzatori di deidrogenazione devono perciò essere in grado di sopportare cicli ripetuti che alternano atmosfere ossidanti e riducenti. Il massimo accumulo accettabile di coke e la conseguente durata richiesta per ogni fase nel ciclo di reazione e rigenerazione sono peculiari della natura dei diversi catalizzatori.

Dal punto di vista termodinamico bisogna anche considerare il ruolo negativo giocato dalla pressione, a causa dell'aumento di volume gassoso generato dalla reazione. Inoltre, l'uso di un diluente o l'operazione sotto vuoto hanno il vantaggio di aumentare la forza motrice che agisce nel processo.

Catalizzatori

I principali sistemi catalitici con attività di deidrogenazione riportati nella letteratura scientifica e brevettuale sono:

- metalli del gruppo VIII (principalmente platino con stagno) supportati su allumina e con promotori;
- ossidi di cromo su allumina o zirconia, con promotori;
- ossidi di ferro supportati, con promotori;
- gallio, come ossido supportato o incluso in strutture zeolitiche: gallio in/su mordenite (Pogue *et al*., 1993), su SAPO-11 (Machado *et al*., 2002), su MCM-41 (Fajula *et al*., 2003), su TiO_2 (Nakagawa *et al*., 2001), su Al_2O_3 (Iezzi *et al*., 1994);
- rame, per la deidrogenazione di alcoli ad aldeidi.

Comprendendo la più recente letteratura, lo scenario dei catalizzatori di deidrogenazione e delle loro applicazioni si configura come indicato in **tab. 1**.

Le applicazioni commerciali hanno ristretto i potenziali catalizzatori a quelli indicati di seguito:

- per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene: ossidi di Fe come unica scelta;
- per le paraffine a lunga catena destinate ai LAB: Pt/Sn promosso su Al_2O_3;
- per le paraffine leggere a olefine: Pt/Sn promosso su Al_2O_3 e Cr_2O_3 su Al_2O_3.

Le due grandi famiglie di catalizzatori per la deidrogenazione di paraffine (a base di Pt e Cr) sono state sviluppate in parallelo. Queste due famiglie non differiscono sostanzialmente in termini di attività e selettività, quanto piuttosto di qualità di alcuni sottoprodotti e dei trattamenti necessari a completare la rigenerazione dopo la combustione del coke. Inoltre, i fenomeni che portano a disattivazione irreversibile (sinterizzazione, volatilizzazione dei componenti attivi e trasformazioni morfologiche oppure di fase del supporto) sono tipicamente connessi alle specie chimiche che caratterizzano i vari catalizzatori.

Catalizzatori al platino

I catalizzatori al platino sono meno attivi nella formazione di sottoprodotti pesanti rispetto ai catalizzatori al cromo, ma provocano isomerizzazione di scheletro nel caso degli idrocarburi con 4-5 atomi di carbonio, con possibile complicazione degli schemi di processo.

La letteratura brevettuale riporta un numero molto grande di formulati basati su metalli nobili del gruppo VIII ed elementi del gruppo IV. Solo due formulati hanno però raggiunto il livello di applicazione industriale:

- Pt/Sn con metalli alcalini (e possibilità di ulteriori promotori) su supporto di allumina, usato nella tecnologia Oleflex (UOP) (Pujado e Vora, 1990);
- Pt/Sn, preferibilmente con promotori alcalini su alluminati di zinco o magnesio, usato nella tecnologia STAR.

Entrambi usano lo stagno, ritenuto un promotore in grado di migliorare l'attività, la selettività e la stabilità del catalizzatore. Diverse ipotesi sono state formulate

tab. 1. Prestazioni dei catalizzatori di deidrogenazione

Componente attivo del catalizzatore	Deidrogenazione di paraffine leggere	Deidrogenazione di paraffine C_{10}-C_{14}	Deidrogenazione etilbenzene-stirene
Pt/Sn	eccellenti	eccellenti	scarse
Ossidi di Cr	eccellenti	modeste	buone
Ossidi di Fe	nulle/scarse	non disponibile	eccellenti
Sistemi al Ga	eccellenti	non disponibile	eccellenti

per spiegare l'aumentata resistenza all'invecchiamento in catalizzatori promossi con stagno (Barbier *et al*., 1980). Tali ipotesi possono essere riassunte in tre famiglie di modelli (**fig. 3**): uniforme dispersione di platino su una superficie costituita da allumina e alluminato di stagno; formazione di una soluzione solida di atomi o cluster di stagno all'interno del reticolo di platino; formazione di leghe platino-stagno.

Il tipo di modello che rappresenta al meglio le caratteristiche del catalizzatore dipende da parecchi fattori. Per esempio, è possibile muoversi da situazioni ben descritte dal primo modello a situazioni che ricadono nel secondo e nel terzo caso nei seguenti modi:

- aumentando il rapporto Sn/Pt;
- aumentando la temperatura di calcinazione del catalizzatore;
- passando da supporti acidi a supporti neutri;
- modificando la procedura preparativa, da una impregnazione del composto di platino su ossidi di Sn/Al coprecipitati a una preparazione dove complessi di Sn/Pt sono impregnati su allumina;
- aumentando la concentrazione dei due metalli sul supporto;
- diminuendo l'area superficiale dell'allumina.

Il meccanismo con cui lo stagno modifica il comportamento catalitico del platino può essere spiegato sulla base di teorie che non sono strettamente correlate alle specie di stagno presenti sulla superficie.

La teoria basata su un effetto elettronico ipotizza che lo stagno in forma metallica (sia in soluzione solida sia in piccoli cluster bimetallici o in lega con platino o, infine, come ione Sn^{2+} in intimo contatto con gli atomi di platino) ceda i propri elettroni alle vacanze della banda 5d degli atomi di platino. In questo caso piccole quantità di stagno (inferiori al limite di determinazione analitica) dovrebbero influenzare le proprietà del platino. Una quantità di stagno corrispondente al 15% atomico rispetto al platino è sufficiente a riempire le vacanze della banda 5d di quest'ultimo. Inoltre, soluzioni solide o leghe possono portare alla formazione di piccoli cristalliti di platino, caratterizzati da diversa reattività (Burch, 1981; Burch e Garla, 1981). Sulla base dell'effetto elettronico è possibile spiegare l'effetto promotore dello stagno assumendo che i precursori del coke non possano adsorbirsi sulla superficie dei cristalli di platino 'promossi', ma migrino piuttosto verso il supporto evitando la disattivazione dei siti attivi (Lieske *et al*., 1987). La minore formazione di coke può anche essere correlata a un'inibizione delle reazioni di condensazione che portano alla sintesi di polimeri. Per la stessa ragione viene inibita anche l'idrogenolisi del legame —C—C—, anche perché l'idrocarburo non può adsorbirsi fortemente sulla superficie catalitica.

La formazione di coke e l'idrogenolisi richiedono grandi agglomerati di atomi di platino (ensemble), mentre la deidrogenazione richiede piccoli agglomerati di platino, o centri attivi ben dispersi (Barbier *et al*., 1980). La formazione di una lega porta a una diluizione degli atomi di platino, con formazione di agglomerati più piccoli. Comunque, anche nel caso in cui non si osservi la formazione di leghe, piccole quantità di stagno nei cristalliti di platino possono dare luogo a un effetto di diluizione.

Il mantenimento di un'elevata attività del platino nell'interazione con ioni superficiali Sn^{2+} (ma non con stagno metallico) può essere spiegato anche da uno scambio di elettroni tra ioni stagno e platino metallico (effetto elettronico) o dalla stabilizzazione dei piccoli cristalliti di platino causata da una forte interazione con alluminato di stagno superficiale.

È stato suggerito (Beltramini e Trimm, 1987) che stagno aggiunto in piccola quantità tenda a segregare sulla superficie dei cristalliti di platino nei siti a bassa coordinazione (angoli o estremità), inibendone la reattività.

Lo stagno provoca anche una riduzione dell'acidità superficiale del supporto, responsabile sia delle reazioni di cracking e di isomerizzazione di scheletro, sia della formazione di precursori del coke.

Le proprietà principali del supporto che determinano le caratteristiche dei catalizzatori al platino sono le seguenti: *a*) acidità superficiale; *b*) stabilità intrinseca e della dispersione di platino durante la reazione e la rigenerazione; *c*) interazione chimica con i promotori; *d*) distribuzione della dimensione dei pori.

aumento Pt+Sn, Sn/Pt, T di riduzione
aumento dell'area superficiale del supporto
supporto
alluminato di stagno
platino
cluster di stagno
lega platino-stagno

fig. 3. Modelli per catalizzatori Pt/Sn.

Gli alluminati di zinco o magnesio sono neutri o leggermente basici e pertanto non abbisognano di promotori alcalini; supporti di allumina necessitano invece di promotori alcalini per minimizzare le proprietà acide del sistema, che sono responsabili della diminuzione di selettività e di vita del catalizzatore. Il ruolo principale del supporto consiste nella stabilizzazione della dispersione del platino, specialmente durante la rigenerazione del catalizzatore mediante combustione del coke. Mentre il platino depositato su silice sinterizza a seguito di trattamenti ossidativi, la sinterizzazione è molto limitata per platino su allumina e praticamente assente per platino supportato su alluminato di magnesio, anche dopo parecchi cicli rigenerativi.

Il supporto alluminico ottimale per il platino è basato su allumine di transizione (δ e ϑ), caratterizzate da elevata stabilità termica accoppiata a bassa acidità. I pori dovrebbero essere di diametro elevato per evitare che siano velocemente occlusi dal coke, al fine di prolungare così la vita del catalizzatore (Bricker *et al.*, 1990).

L'aggiunta di metalli alcalini o terre rare è necessaria per mitigare l'acidità dell'allumina; cesio, litio e potassio sono considerati promotori alcalini ottimali, sia singolarmente sia in combinazione. Questa mitigazione dell'acidità è fondamentale per raggiungere elevate selettività a olefine, in quanto i centri acidi sono responsabili di reazioni di cracking, a carico sia dei reagenti sia dei prodotti, e di reazioni di oligomerizzazione-polimerizzazione delle olefine, che conducono alla formazione di coke.

I catalizzatori al platino sono soggetti, mediante operazioni in continuo o in discontinuo, a trattamenti di riattivazione *in situ*, con l'uso di sostanze quali ossigeno, cloro, vapor d'acqua, idrogeno o piccole quantità di zolfo.

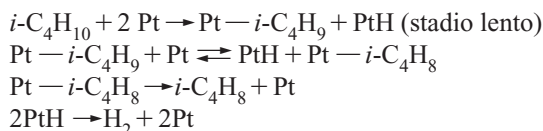
L'ossigeno è introdotto sul catalizzatore durante il primo stadio di rigenerazione per bruciare il coke. L'eliminazione del coke può essere condotta a temperatura relativamente bassa (circa 720 K) e con bassa concentrazione d'ossigeno per minimizzare il surriscaldamento del catalizzatore e la sinterizzazione dei cristalliti di platino. Essa sembra procedere in due stadi: dapprima viene bruciato il coke in contatto con i cristalliti di platino; successivamente, aumentando la temperatura a circa 820 K, ha luogo la combustione del coke adsorbito sul supporto per spillover dai cristalliti di platino delle specie attivate di ossigeno (Handy *et al.*, 1990). Il trattamento con ossigeno causa altri benefici effetti, quali la passivazione del platino grazie alla formazione di uno strato monomolecolare di ossido e la ridispersione del platino stesso attraverso la formazione di biossido di platino (PtO_2), più mobile del platino metallico, se la temperatura viene mantenuta al di sotto di 870 K. A temperatura maggiore, il biossido di platino diventa instabile e tende a dissociarsi, formando platino metallico che sinterizza facilmente. L'ossidazione dello stagno metallico a Sn^{2+} e successivamente a Sn^{4+} ha luogo per spillover di ossigeno dal platino. Nel caso di leghe Pt/Sn, lo stagno viene ossidato preferenzialmente, mentre il platino rimane allo stato metallico. Non tutto lo stagno ossidato ritorna alla lega dopo la riduzione, a causa delle interazioni con il supporto.

Il trattamento con cloro ha l'obiettivo di trasformare lo strato superficiale di ossidi di stagno e platino in cloruri e ossicloruri, che possono sublimare o muoversi sulla superficie del sistema catalitico aiutando la dispersione. Questo trattamento però crea anche siti acidi che devono essere eliminati o minimizzati per evitare l'isomerizzazione delle paraffine.

Il successivo trattamento con idrogeno riduce gli ossicloruri di platino e stagno allo stato metallico. La riduzione dello stagno è favorita da spillover dell'idrogeno dal platino. Lo stesso fenomeno aiuta a prevenire la disattivazione del catalizzatore, riducendo i precursori del coke presenti sulla superficie del supporto. Il cloro viene poi eliminato mediante un trattamento con vapore, che contribuisce anche all'eliminazione dei precursori del coke per reazione di conversione del gas d'acqua (*water/gas shift*). Inoltre, composti solforati possono essere aggiunti in continuo con l'alimentazione per inibire le reazioni di coking e idrogenolisi. Quest'ultimo trattamento può però essere usato solo con supporti basati su spinelli, mentre nel caso delle allumine durante la rigenerazione si formano solfati che contribuiscono alla disattivazione del catalizzatore e ne peggiorano le qualità meccaniche.

I catalizzatori Pt/Sn sono quindi soggetti a due tipi di disattivazione: la lenta sinterizzazione irreversibile, che obbliga alla sostituzione del catalizzatore dopo un periodo di tempo relativamente lungo (anni), e lo sporcamento reversibile con coke. Il catalizzatore Pt/Sn mantiene una buona attività catalitica anche in presenza di qualche unità percentuale di carbone depositato e accetta quindi un periodo relativamente lungo (ore-giorni) tra due rigenerazioni.

Daniel E. Resasco (Resasco e Haller, 1994) propone che l'adsorbimento dissociativo della paraffina, che coinvolge due atomi di metallo, costituisca lo stadio lento della reazione con questi catalizzatori. L'adsorbimento dissociativo è praticamente irreversibile, mentre l'eliminazione del secondo atomo di idrogeno è molto veloce e quasi all'equilibrio. Nel caso della deidrogenazione di isobutano, il meccanismo globale può essere rappresentato con le seguenti reazioni:

$$i\text{-}C_4H_{10} + 2\,Pt \rightarrow Pt - i\text{-}C_4H_9 + PtH \text{ (stadio lento)}$$
$$Pt - i\text{-}C_4H_9 + Pt \rightleftarrows PtH + Pt - i\text{-}C_4H_8$$
$$Pt - i\text{-}C_4H_8 \rightarrow i\text{-}C_4H_8 + Pt$$
$$2PtH \rightarrow H_2 + 2Pt$$

Catalizzatori al cromo

Nella letteratura scientifica e brevettuale sono menzionati due tipi di catalizzatori al cromo per la deidrogenazione di paraffine leggere:

- ossidi di cromo supportati su δ/ϑ-allumina promossi con metalli alcalini, usati nelle tecnologie Catofin (ABB Lummus) e FBD (Snamprogetti-Yarsintez);
- ossidi di cromo supportati su zirconia; questo supporto è stato studiato per la sua minore acidità e la sua maggiore stabilità termica rispetto all'allumina.

La natura dei siti attivi nei catalizzatori al cromo supportati è stata ampiamente discussa. Cr_2O_3 è il più stabile tra gli ossidi di cromo e si forma riscaldando CrO_3 fino a 770 K, anche in atmosfere ossidanti. La differenza tra le energie libere di formazione standard di CrO_3 e Cr_2O_3 (**fig. 4**) mostra che, anche a temperatura ambiente, Cr_2O_3 è la forma più stabile. Quando però gli ossidi di cromo sono supportati su allumina, anche dopo calcinazione a 970 K, resta una certa percentuale di cromo nello stato di ossidazione 6+, a causa della forte interazione con il supporto (Cavani *et al.*, 1996). Solo dopo riduzione con idrogeno o con un idrocarburo tutto il Cr^{6+} viene trasformato in Cr^{3+}. La riduzione avviene in due stadi: un primo stadio molto rapido porta alla completa trasformazione in Cr^{3+} ed è seguito da uno stadio di lenta transizione verso stati di ossidazione inferiori. La maggioranza degli studiosi ritiene che il Cr^{3+} costituisca i siti attivi per la deidrogenazione, ma non mancano in letteratura riferimenti a un'attività catalitica espletata anche, o principalmente, dal Cr^{2+} (Grünert *et al.*, 1986; Ashmawy, 1980). Trova invece accordo la considerazione che la formazione di soluzioni solide di ossidi di cromo e alluminio sia responsabile della disattivazione irreversibile dei catalizzatori. In **fig. 5** vengono schematizzate le differenti specie di Cr^{3+} presenti sul sistema ridotto cromo-allumina (per semplicità sono omessi gli atomi di ossigeno tra gli ioni Cr^{3+}; Puurunen e Wekhuysen, 2002) e la loro evoluzione verso specie di α-cromo-allumina (α-$4Al_2O_3$-Cr_2O_3) con riduzione sia dell'area superficiale sia dell'attività catalitica.

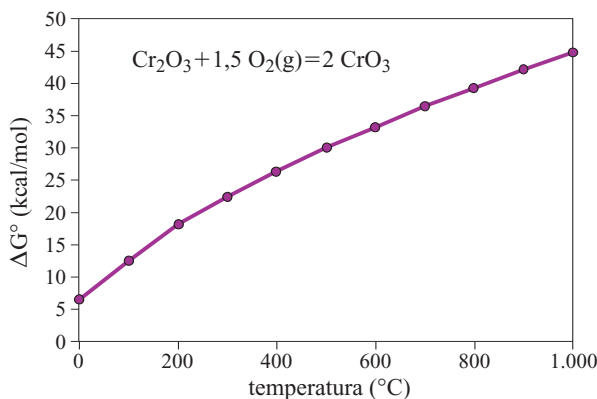



fig. 4. Energia libera della reazione di formazione di CrO_3 da Cr_2O_3.

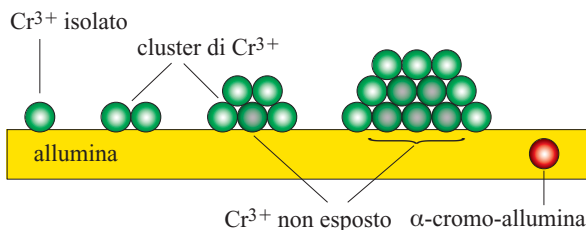



fig. 5. Schema di un catalizzatore Cr/Al.

L'ingresso del Cr^{3+} nella struttura dell'allumina è favorito da surriscaldamenti locali causati dalla combustione del coke durante la rigenerazione del catalizzatore. La velocità di interazione tra specie Cr e Al può essere rallentata da una modificazione opportuna della superficie (Sanfilippo *et al.*, 2001; Iezzi *et al.*, 2002). La **fig. 6** mostra come in presenza di diversi eteroatomi, per esempio silicio e stagno, si osservi una riduzione della velocità di formazione di α-$4Al_2O_3$-Cr_2O_3 sia in termini di minore concentrazione di cromo-allumina operando in condizioni di reazione, sia in termini di rallentamento della perdita di area superficiale per invecchiamento simulato con trattamento termico a temperature crescenti. Viene ipotizzato che l'eteroatomo renda la superficie di allumina meno reattiva verso il Cr^{3+}.

I metalli alcalini sono stati indicati come promotori di attività e selettività. La loro presenza aumenta il numero di siti di cromo attivi e diminuisce l'acidità superficiale. Non tutti i metalli alcalini sono stati però identificati come promotori dei catalizzatori al cromo. Solamente cesio, potassio e rubidio, a causa di un effetto stabilizzante che deriva dall'elevata dimensione dei rispettivi cationi, hanno confermato di possedere questa caratteristica. Tutte le indagini hanno in ogni modo mostrato come l'attività di deidrogenazione sia direttamente proporzionale al carico superficiale di cromo, indipendentemente dalla presenza di altre specie chimiche.

I catalizzatori al cromo si riattivano mediante trattamento con aria, che ha i seguenti effetti: ossidazione parziale di Cr^{3+} a Cr^{6+}, che contribuisce alla dispersione dei cristalliti di Cr_2O_3, e combustione del coke, molto probabilmente catalizzata da Cr^{6+}, che aumenta la temperatura del catalizzatore, e può essere anche sfruttata allo scopo di fornire calore alla reazione endotermica di deidrogenazione.

A.G. Zwahlen (Zwahlen e Agnew, 1992), che riporta uno studio cinetico sulla deidrogenazione dell'isobutano effettuato in un reattore a miscelazione completa su un catalizzatore Cr_2O_3/Al_2O_3, ha potuto interpretare i dati sperimentali mediante un'equazione cinetica di tipo Langmuir-Hinshelwood, assumendo che l'adsorbimento

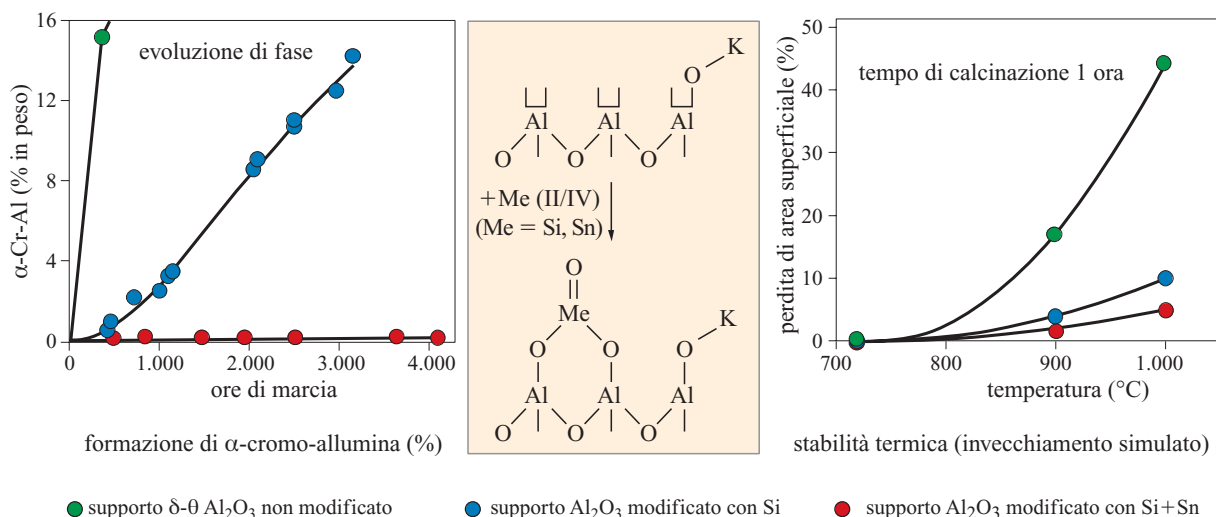



fig. 6. Interazione di Cr con il supporto.

di isobutano costituisca lo stadio lento di reazione e che non esista competizione con l'adsorbimento di idrogeno.

Reattoristica e applicazioni commerciali

Propano, *n*-butano, isobutano e isopentano sono attualmente deidrogenati alle corrispondenti monolefine in varie installazioni industriali sparse in tutto il mondo. Tra le tecnologie sopra menzionate, Catofin, Oleflex, STAR e FBD (Fluidized Bed Dehydrogenation) vantano applicazioni industriali, mentre la tecnologia PDH (Propane DeHydrogenation) è stata applicata in un impianto dimostrativo.

Un sistema di reazione ideale per processi industriali di deidrogenazione di paraffine leggere deve fornire la grande quantità di calore di reazione a temperatura superiore a 770 K, mantenendo nel contempo uno stretto controllo di temperatura per minimizzare la formazione di sottoprodotti; deve inoltre permettere una rigenerazione periodica del catalizzatore per rimuovere i composti carboniosi che si accumulano sulla sua superficie. Questi vincoli, uniti alle limitazioni termodinamiche e cinetiche sopra descritte, hanno stimolato l'inventiva dei ricercatori verso lo sviluppo di soluzioni reattoristiche ottimali per lo sfruttamento industriale delle reazioni di deidrogenazione. Le tecnologie commerciali sono caratterizzate da diverse scelte che riguardano il sistema di reazione, tendenti a ottimizzare contemporaneamente le condizioni di reazione e di rigenerazione e la fornitura di energia alla reazione.

Tecnologia Catofin

La tecnologia Catofin (Arora, 2004), commercializzata da ABB Lummus, deriva direttamente dal processo Catadiene, originariamente sviluppato da Eugène Houdry per la deidrogenazione di *n*-butano a butadiene. La tecnologia usa reattori adiabatici a letto fisso in cui sono alternati cicli di reazione e rigenerazione. Parecchi reattori in parallelo sono usati negli impianti industriali allo scopo di ottenere una produzione continua. Il calore di reazione è immagazzinato nel catalizzatore durante la rigenerazione e rilasciato durante la reazione. Il passaggio veloce tra ambiente ossidante e ambiente riducente e il breve periodo di reazione sono compatibili con la scelta di catalizzatori al cromo. Lo schema di processo Catofin relativo alla zona di reazione è riportato in **fig. 7 A**.

La reazione avviene su catalizzatori a base di ossidi di cromo e allumina, a pressione subatmosferica, e viene condotta utilizzando un certo numero di reattori adiabatici a letto fisso (almeno tre), in cui sono ciclicamente alternate la reazione e la rigenerazione del catalizzatore con aria, come sopra descritto. Il catalizzatore, in forma di pellet cilindrici, consiste per il 18-20% in peso di ossido di cromo (Cr_2O_3) e per l'1-2% in peso di metalli alcalini, il tutto supportato su allumina con area superficiale di circa 120 m^2/g. Durante l'invecchiamento del catalizzatore, che viene completamente sostituito ogni 1-2 anni, la temperatura media di reazione viene progressivamente innalzata per mantenere la capacità produttiva costante nel tempo, causando una perdita di selettività non trascurabile tra inizio e fine di una marcia operativa. Tipiche condizioni operative prevedono una temperatura compresa tra 860 e 920 K, una pressione compresa tra 33 e 50 kPa e una velocità spaziale (basata su alimentazione in fase liquida), compresa tra 0,4 e 2 normal-litro/h/litro di catalizzatore.

Altre interessanti caratteristiche di questa tecnologia sono:

- basso consumo di reagente, a causa della elevata selettività assicurata dal catalizzatore;

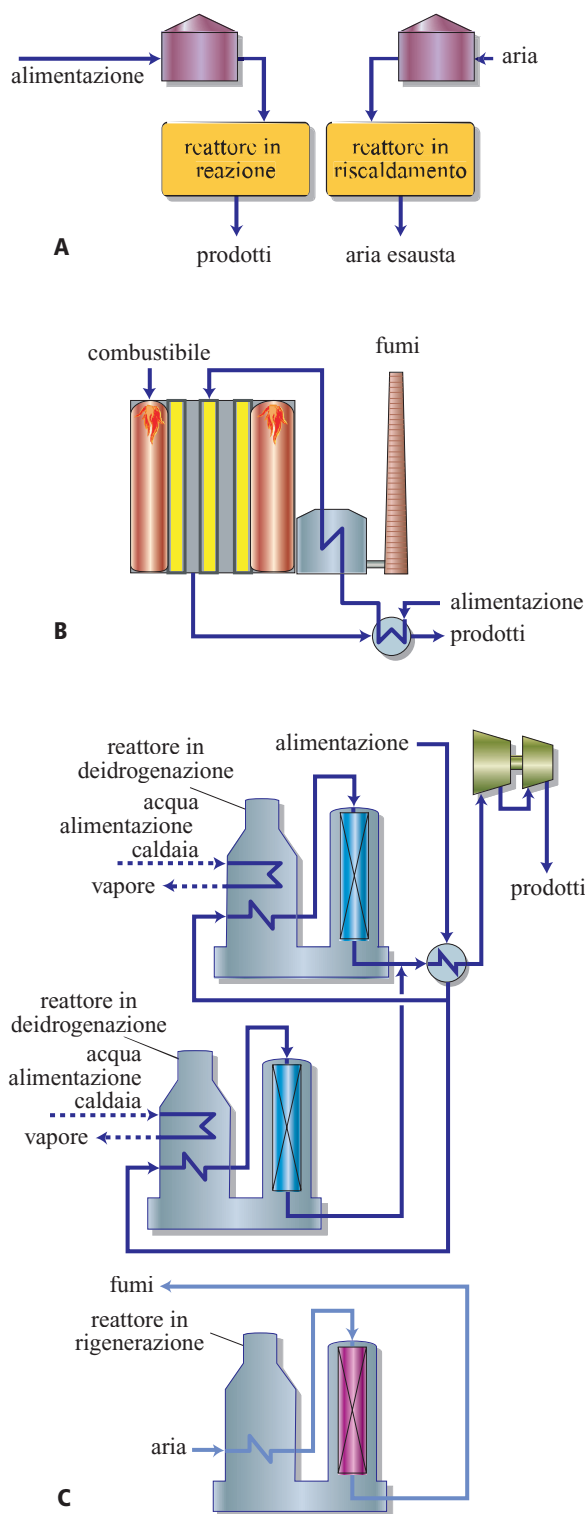



fig. 7. Configurazione di reattori commerciali per deidrogenazione di paraffine (A, tecnologia Catofin; B, tecnologia STAR; C, tecnologia PDH).

- calore di reazione fornito sia dalla combustione del coke, sia dalla riduzione superficiale del catalizzatore con gas naturale ed eventualmente dalla coalimentazione di un combustibile durante la fase di rigenerazione;
- elevata resa per passaggio, consentita dall'effettuazione della reazione a pressione inferiore a quella atmosferica;
- catalizzatore dotato di elevata stabilità termica, resistenza all'attrito e tolleranza a potenziali veleni quali vapor d'acqua e metalli pesanti.

Tecnologia Oleflex

La tecnologia Oleflex, commercializzata da UOP, utilizza reattori adiabatici a letto mobile in serie. Il catalizzatore fluisce lentamente per gravità lungo il sistema di reazione, mentre i reagenti fluiscono radialmente nei vari reattori. Il calore di reazione è fornito direttamente ai reagenti per riscaldamento intermedio in forni opportunamente posizionati tra un reattore e l'altro. Il catalizzatore è raccolto sul fondo dell'ultimo reattore, convogliato pneumaticamente al rigeneratore, e successivamente rimandato alla zona di reazione. Per un maggiore approfondimento della tecnologia Oleflex, v. par. 10.2.1.

Tecnologia STAR

La tecnologia STAR (STeam Active Reforming), originariamente sviluppata da Phillips, è adesso commercializzata da Krupp-Uhde. Utilizza un'idea simile a quella normalmente impiegata nella tecnologia di *steam reforming* degli idrocarburi per produrre gas di sintesi. Il catalizzatore è contenuto in tubi posti all'interno di un forno, in cui viene bruciato un combustibile per fornire il calore di reazione. Anche in questo caso la necessità di una periodica rigenerazione del catalizzatore impone l'uso di più reattori in parallelo. Una caratteristica innovativa di questa tecnologia è rappresentata dall'inserimento, a valle del reattore principale, di un reattore secondario (a letto fisso adiabatico) di ossideidrogenazione, in cui viene alimentato ossigeno che reagisce con parte dell'idrogeno formato, permettendo un'ulteriore avanzamento della reazione principale. Questa tecnologia è adatta all'utilizzo di catalizzatori al platino, che consentono lunghi tempi di reazione, nell'ordine di grandezza delle ore, prima della rigenerazione. Lo schema di processo STAR relativo alla zona di reazione è rappresentato in **fig. 7 B**.

La tecnologia STAR è utilizzata per la deidrogenazione di paraffine leggere e la deidrociclizzazione di paraffine C_6–C_7 in reattori tubolari a letto fisso posizionati all'interno di un forno, come descritto sopra. Il processo usa un sistema catalitico molto stabile in presenza di vapor d'acqua quale diluente. La fase attiva del catalizzatore è costruita da platino (0,01-5% in peso), promosso con stagno (0,1-5% in peso), supportato su alluminato di zinco o di magnesio e legato con alluminato di calcio. L'uso di metalli alcalini con la funzione

di promuovere la selettività è opzionale. Il vapore aggiunto alla miscela reagente ha un ruolo importante, poiché aumenta la forza motrice della reazione, consentendo al tempo stesso di mantenere una pressione totale relativamente elevata (circa 5 bar), che permette di ottimizzare i costi di investimento e operativi della sezione di reazione e compressione dell'effluente, evitando nel contempo possibili infiltrazioni di aria dall'esterno. Il vapore agisce anche da moderatore termico, evitando un'eccessiva diminuzione di temperatura che potrebbe bloccare l'avanzamento della reazione. Inoltre, il vapore inibisce le reazioni parassite che portano alla deposizione di coke sul catalizzatore. Tutto ciò permette di mantenere un ciclo di circa sette ore di reazione seguito da un'ora di rigenerazione. Nel successivo reattore adiabatico di ossideidrogenazione viene alimentato ossigeno (al 90% di purezza) che, reagendo con parte dell'idrogeno formato nella reazione di deidrogenazione, consente un ulteriore avanzamento della deidrogenazione stessa, sia per eliminazione dell'idrogeno sia per aumento della temperatura. Nel reattore di ossideidrogenazione viene alimentato ossigeno in rapporto molare compreso tra 0,08 e 0,16 rispetto all'alimentazione idrocarburica. Il vapor d'acqua viene invece alimentato nel reattore principale in rapporto molare compreso tra 3,5 e 4,2 rispetto all'alimentazione idrocarburica. La temperatura di ingresso al reattore principale è di circa 880 K, con temperatura di uscita compresa tra 920 e 940 K, e la temperatura di uscita dal reattore di ossideidrogenazione è di circa 950 K. La velocità spaziale basata sull'alimentazione in fase liquida è tipicamente pari a 4 normal-litro/h/litro di catalizzatore nella versione tradizionale e viene elevata a 6 normal-litro/h/litro di catalizzatore nella versione con ossideidrogenazione, la quale consente pertanto di ridurre le dimensioni del costoso reattore principale, aggiungendo un reattore secondario di semplice costruzione.

Tecnologia PDH

Una tecnologia simile, ma senza lo stadio di deidrogenazione ossidativa e con catalizzatore al cromo, è sviluppata da Linde, Borealis e Statoil (Zimmermann e Versluis, 1995).

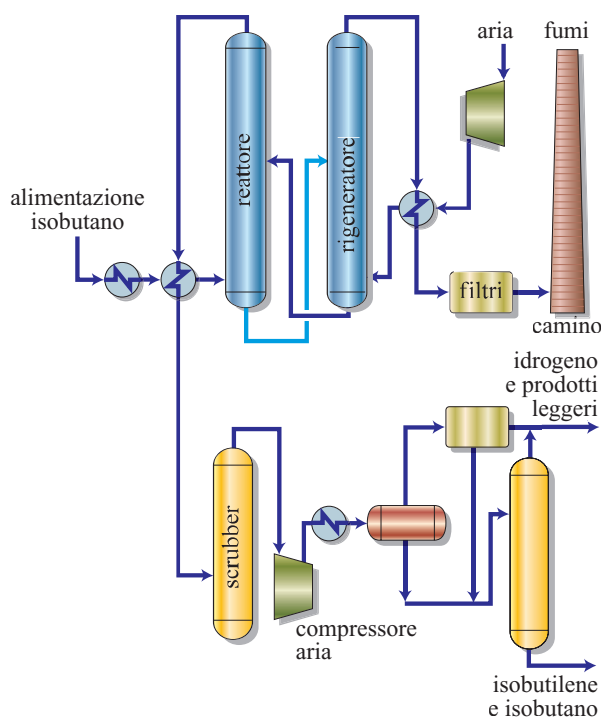
Questa tecnologia ha elementi in comune con la tecnologia STAR, in quanto anch'essa adotta reattori a letto fisso in cui il calore di reazione è fornito bruciando esternamente un combustibile (**fig. 7 C**). Lo schema di processo tipico prevede tre reattori in parallelo, due dei quali sono normalmente in reazione, mentre il terzo si trova in rigenerazione. La caratteristica distintiva della tecnologia PDH è l'assenza di diluizione dei reagenti che consente di ridurre le dimensioni dei reattori e di semplificare la purificazione del prodotto. Essa è resa possibile grazie a uno stretto controllo della temperatura di reazione, che rende i reattori praticamente isotermi. Il catalizzatore è basato su ossido di cromo supportato su allumina. Recentemente sono stati indicati catalizzatori al Pt su vari ossidi (Schindler *et al.*, 2004).

Tecnologia FBD

La tecnologia FBD (Sanfilippo, 2000; Miracca e Piovesan, 1999), commercializzata da Snamprogetti, utilizza reattori a letto fluido con il catalizzatore che circola in continuo dal fondo del reattore alla testa del rigeneratore e viceversa. Il calore di reazione è fornito da un combustibile direttamente nel rigeneratore e trasportato con il catalizzatore rigenerato al reattore. Nel reattore sono inseriti appositi elementi interni (per esempio, griglie orizzontali o tubi) con lo scopo di limitare i fenomeni di retromiscelazione (back-mixing) tipici di sistemi a letto fluido bubbling. Lo schema di processo FBD relativo alla zona di reazione è illustrato in **fig. 8**.

La tecnologia FBD deriva concettualmente dalla tecnologia FCC, ampiamente applicata in raffineria per aumentare la resa in benzina del greggio convertendo tagli pesanti di minor valore mediante rottura controllata di legami tra atomi di carbonio.

Le reazioni di cracking, anche se non limitate da equilibrio, hanno caratteristiche molto simili alle reazioni di deidrogenazione. Infatti sono anch'esse endotermiche e portano alla formazione di sottoprodotti carboniosi che inibiscono l'attività catalitica. Nei reattori a letto fluido viene usato un catalizzatore in forma microsferoidale (diametro medio delle particelle inferiore a 0,1 mm), con caratteri-

fig. 8. Schema di processo di deidrogenazione a letto fluido (FBD).

stiche fluidodinamiche e di resistenza all'attrito particolarmente adatte a questo tipo di utilizzazione. Il catalizzatore contiene ossido di cromo (Cr_2O_3) in quantità compresa tra 12 e 20% in peso, ossido di potassio (1-2% in peso) e silice (1-2% in peso) supportati su allumina. Tipiche condizioni operative includono una temperatura di reazione compresa tra 820 e 870 K, una pressione operativa lievemente superiore all'atmosferica (1,1-1,5 bar) e una velocità spaziale (calcolata su alimentazione in fase liquida) compresa tra 0,4 e 2 normal-litro/h/litro di catalizzatore. In questa tecnologia la portata di catalizzatore circolante è dettata dalla necessità di apportare calore alla reazione piuttosto che da quella di rigenerare il catalizzatore stesso. È necessario infatti far circolare da 5 fino a 15 kg/h per kg di carica di catalizzatore caldo rigenerato per soddisfare la richiesta termica della reazione. L'uso di una tecnologia a letto fluido permette un funzionamento continuo in condizioni operative stabili. Il catalizzatore può essere sostituito o rabboccato con l'impianto in marcia, senza necessità di fermate. Anche in questo caso la separazione fisica tra zona di reazione e zona di rigenerazione, unita alla pressione operativa superiore all'atmosferica, consente una completa sicurezza di operazione. Il profilo termico della fase gassosa è caratterizzato dal raggiungimento della temperatura più elevata all'uscita del reattore; quindi, a parità di approccio all'equilibrio, la conversione per passaggio ottenibile è più elevata.

Nella **fig. 9** sono mostrati i profili termici qualitativi all'interno del letto catalitico, per le tipologie di reattore summenzionate, nell'ipotesi di ottenimento della stessa conversione per ogni reattore. La curva E rappresenta la conversione di equilibrio in funzione della temperatura. Nel caso di reattori tubolari inseriti in una fornace, la reazione può avvenire in condizioni quasi isoterme (curva A). In reattori adiabatici, in cui il calore di reazione è fornito ai reagenti in fase gassosa prima che essi entrino nel reattore, la diminuzione di temperatura del gas causata dalla reazione stessa è così elevata da non permettere di effettuare la reazione in un singolo letto catalitico. La reazione è perciò condotta in un certo numero di reattori in serie con riscaldamenti intermedi della fase gassosa in forni esterni (curva B). Quando invece la cessione di calore da parte del catalizzatore (che di conseguenza si raffredda) sopperisce alla endotermicità della reazione, il coefficiente angolare della retta che rappresenta il profilo termico (curva C) può essere modificato, variando la quantità di catalizzatore nel reattore, al punto da rendere possibile l'effettuazione della reazione in un singolo reattore. In questo caso diventa necessario riscaldare il solido periodicamente quando ha esaurito il calore immagazzinato; il reattore opera così in modo ciclico e sono richiesti più reattori in parallelo per ottenere una produzione continua. In un reattore a letto fluido (per definizione ben miscelato e isotermo), il profilo termico può essere modificato verso un andamento raffigurato approssimativamente dalla curva D se si inseriscono appositi elementi interni in grado di limitare la miscelazione interna. Da un punto di vista cinetico, una temperatura media più elevata consente di ridurre la quantità di catalizzatore richiesta e di diminuire il volume di reazione, mentre una temperatura media minore consente di ottenere selettività più elevata verso il prodotto desiderato, riducendo l'influenza delle reazioni secondarie. Inoltre, per stabilire il tipo di reattore ottimale, sono necessarie considerazioni aggiuntive, legate all'efficienza energetica con cui viene fornito il calore di reazione nei vari casi, al costo di investimento associato e alla possibilità di distribuire il calore in modo omogeneo, evitando la formazione di zone più calde (*hot spot*) che portano inevitabilmente a una riduzione di selettività.

fig. 9. Profili qualitativi di temperatura del reattore-conversione nella deidrogenazione dell'isobutano.

11.2.2 Deidrogenazione di paraffine pesanti

La deidrogenazione catalitica di paraffine pesanti (C_{10}-C_{14}) porta a una famiglia di monolefine lineari con lo stesso numero di atomi di carbonio e il doppio legame

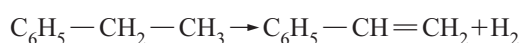
in posizione casuale lungo la catena. Questa famiglia di olefine viene utilizzata per sintetizzare alchilbenzeni, usati come intermedi nella produzione di detergenti biodegradabili, mediante reazione con benzene in condizioni di catalisi acida. Intorno al 1960, la domanda crescente di monolefine lineari adatte alla produzione di detergenti aprì ottime prospettive per lo sviluppo di tecnologie di deidrogenazione. Dal 1969 UOP ha commercializzato il processo combinato Pacol-Olex per la deidrogenazione di paraffine lineari e l'estrazione selettiva delle olefine prodotte, un processo che a tutt'oggi rimane la tecnologia di maggior successo nel campo.

Da un punto di vista termodinamico, la deidrogenazione delle paraffine pesanti deve superare il vincolo dovuto al fatto che l'energia necessaria a rompere un legame tra due atomi di carbonio (245 kJ/mol) è inferiore all'energia necessaria a rompere un legame tra un atomo di carbonio e un atomo di idrogeno (365 kJ/mol; Griesbaum *et al.*, 1989). Pertanto la reazione termica è sconsigliabile poiché porterebbe a un predominio delle reazioni di cracking sulle reazioni di deidrogenazione. Al contrario, un processo catalitico permette alla reazione di procedere a temperatura relativamente bassa, minimizzando la formazione di sottoprodotti e ottenendo conversioni e selettività in grado di rendere interessante lo sfruttamento economico della reazione stessa.

Nella tecnologia Pacol, la reazione ha luogo in un reattore a letto fisso, che lavora in un ampio spettro di condizioni operative a seconda del tipo di alimentazione e della conversione per passaggio desiderata. La temperatura può essere compresa tra 570 e 820 K e la pressione tra 100 e 300 MPa. La conversione per passaggio è del 10-15% in peso, con selettività verso olefine utili del 90-94% in peso. Il catalizzatore è a base di platino supportato su allumina, con l'aggiunta di promotori (stagno, indio, litio). La bassa conversione per passaggio implica che la separazione e la purificazione dei prodotti e il riciclo dei reagenti non convertiti abbiano un ruolo fondamentale nell'economicità del processo. UOP ha sviluppato a questo scopo un processo di estrazione basato su setacci molecolari con forte capacità di assorbimento delle olefine (Broughton e Berg, 1970). Anche se il catalizzatore è molto selettivo, la formazione di sottoprodotti ne riduce l'attività nel tempo e la vita utile è limitata a circa un anno.

11.2.3 Deidrogenazione di etilbenzene

L'etilbenzene viene deidrogenato a stirene e idrogeno su catalizzatori a base di ferro in presenza di vapore (James e Castor, 1994):

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 \rightarrow C_6H_5-CH=CH_2+H_2$$

Il cracking dà luogo a sottoprodotti indesiderati, come benzene ed etilene (che in effetti sono i reagenti da cui si ottiene industrialmente l'etilbenzene), toluene e metano; sottoprodotti provenienti da reazioni consecutive sono fenil-acetilene e α-metil-stirene. Poiché le tecnologie industriali non prevedono cicli di rigenerazione del catalizzatore è assolutamente fondamentale eliminare la formazione di coke. Effettuare la diluizione con vapore e operare sotto vuoto sono operazioni essenziali; in particolare, la diluizione con vapore riduce il potenziale di formazione di coke, agisce come diluente, mantiene il corretto stato di ossidazione del catalizzatore e fornisce un sufficiente volano termico per ridurre la diminuzione adiabatica di temperatura associata alla conversione dell'etilbenzene.

Le temperature di reazione sono tra 550 e 630 °C. A temperature inferiori le cinetiche sono troppo lente e sia l'etilbenzene sia lo stirene subiscono rapidamente il cracking sopra 610-620 °C. È necessario quindi un rapidissimo quench per raffreddamento dei prodotti effluenti dal letto catalitico per minimizzare la formazione termica di sottoprodotti. La conversione per passaggio è generalmente del 60-70% con selettività verso lo stirene superiori al 93-95%.

Il catalizzatore è essenzialmente a base di ossido di ferro, con potassio come promotore. Altri metalli sono usati come promotori supplementari, quali gli ossidi di cromo, cerio, stagno, calcio, molibdeno, magnesio, titanio e altri (Muhler *et al.*, 1992). Le più recenti formulazioni non usano cromo e sono in grado di operare a bassi rapporti vapore/carbonio, limitando la formazione di fenilacetilene a 20-40 ppm. Le principali tecnologie sono commercializzate da Lummus/UOP e Atofina/Badger.

Tipicamente si utilizzano reattori adiabatici a letto fisso e a flusso radiale per ridurre le perdite di carico suddividendo la reazione in più reattori in serie con riscaldamento intermedio. Recentemente è stato proposto (Sanfilippo *et al.*, 2004) l'impiego di concetti reattoristici innovativi, in particolare letti fluidi e catalizzatori non a base di ferro, ma di gallio con promotori (Pelati e Gulotty, 2004).

11.2.4 Sviluppi futuri

Un elevato numero di iniziative di R&D cerca di mettere a punto nuovi processi di produzione di olefine, ma solo poche hanno reali prospettive di successo per essere sviluppate a livello industriale, a causa delle difficoltà sia intrinseche alla tecnologia sia di raggiungimento di parametri economici vantaggiosi.

Nell'ultimo decennio la ricerca nel campo della deidrogenazione delle paraffine si è concentrata sulla ossideidrogenazione, cioè l'accoppiamento della reazione di deidrogenazione con una combustione controllata

dell'idrogeno coprodotto, mediante coalimentazione di ossigeno al reattore di deidrogenazione. Ciò permetterebbe di aggirare i vincoli posti dalla termodinamica e condurre la reazione a bassa temperatura, in condizioni tali da inibire completamente le reazioni parassite di cracking termico e addirittura di eliminare la necessità di rigenerazione periodica dei catalizzatori di deidrogenazione.

Pur in presenza di risultati incoraggianti, sembra ancora lontana la realizzazione industriale della ossideidrogenazione applicata alla reazione principale. Effettivamente questa applicazione richiede lo sviluppo di un catalizzatore con caratteristiche molto particolari, che deve essere estremamente selettivo nell'ossidazione dell'idrogeno evitando la combustione degli idrocarburi, deve mantenere la propria attività in presenza di vapor d'acqua e deve essere sufficientemente attivo da bruciare completamente l'ossigeno alimentato.

È stato proposto di utilizzare diversi catalizzatori per la reazione di ossidazione e per quella di deidrogenazione, da installare in zone separate del reattore. La possibilità di bruciare l'idrogeno tra due stadi di deidrogenazione per spostare a destra l'equilibrio termodinamico è nota in letteratura (Grasselli *et al*., 1996) e viene anche proposta in varie tecnologie, per esempio nella tecnologia STAR, limitatamente al reattore di finitura, operando con una quantità di ossigeno molto ridotta rispetto agli idrocarburi presenti. Anche nella deidrogenazione dell'etilbenzene questa tecnica viene applicata: nella tecnologia Lummus/UOP/SMART un letto intermedio di catalizzatore al palladio brucia con ossigeno aggiunto l'idrogeno che si è formato nel precedente letto di deidrogenazione, fornendo calore per la reazione endotermica di deidrogenazione. In questo modo, riducendo il contenuto di idrogeno, si sposta il vincolo termodinamico e si raggiungono conversioni superiori.

Più difficoltosa appare, dal punto di vista dello sviluppo del catalizzatore, la soluzione di un unico materiale in grado di catalizzare contemporaneamente le due reazioni. I tentativi finora condotti si sono focalizzati sull'aggiunta di ulteriori promotori ai catalizzatori al platino, che consentano di orientare la combustione preferenzialmente verso l'idrogeno. Studi recenti hanno concentrato l'attività su molibdati di cobalto, manganese o nichel. Si valuta anche la possibilità di usare sia ossigeno molecolare sia ossigeno strutturale di un catalizzatore con capacità di accumulare e cedere ossigeno con meccanismo redox (Iglesia *et al.*, 2002). Pur in presenza di risultati incoraggianti, non vi sono prospettive di impiego industriale a breve termine.

Un certo interesse suscita attualmente la produzione di etilene da etano per deidrogenazione ossidativa con reattori a bassissimo tempo di contatto (millisecondi) su catalizzatori al platino (Bodke *et al*., 1999; Beretta *et al*., 2001; Font Freide *et al.*, 1990; Bharadwaj *et al.*, 2000; Donsì *et al.*, 2005).

Un metodo alternativo per separare l'idrogeno non appena si è formato consiste nell'utilizzazione di membrane permeabili all'idrogeno poste direttamente all'interno del reattore di deidrogenazione. In questo caso la sfida consiste nello sviluppo di membrane in grado di resistere affidabilmente in un ambiente ad alta temperatura e in presenza di potenziale abrasione da parte del catalizzatore. Viene anche studiato l'uso di reattori a membrane permselettive all'H_2 che possono portare supportata la fase attiva per la deidrogenazione oppure limitarsi alla separazione dell'idrogeno. È allo studio anche la combustione catalitica dell'idrogeno (Iglesia *et al.*, 2003).

L'estensione all'etano della deidrogenazione catalitica tradizionale non appare conveniente come tale: infatti per raggiungere conversioni interessanti bisognerebbe operare a temperature molto alte (maggiori di 700 °C) e in questo caso le reazioni termiche sono già prevalenti, come in effetti avviene nello *steam cracking* classico. Tuttavia la deidrogenazione catalitica a temperature inferiori (e ovviamente con conversioni inferiori) appare attraente se si accoppia con un uso diretto dell'etilene 'diluito' contenuto nella corrente effluente dal reattore, come per esempio per alchilare il benzene e produrre l'etilbenzene che viene poi deidrogenato a stirene (Pogue *et al*., 1993; Buonomo *et al*.,1998) o di un propilene diluito da deidrogenazione del propano per alchilare il benzene e ottenere cumene (Paggini *et al.*, 2002).

Ovviamente i futuri sviluppi sono condizionati dalla possibilità di ottenere selettività elevate (utilizzo più efficiente delle materie prime), dall'efficienza energetica del nuovo processo, dalla sua affidabilità tecnologica ed economicità rispetto alle tecnologie consolidate esistenti.

Bibliografia citata

Arora V.K. (2004) *Propylene via CATOFIN propane dehydrogenation technology*, in: Meyers R.A. (edited by) *Handbook of petrochemicals production processes*, New York, McGraw-Hill.

Ashmawy F.M. (1980) *Surface composition and catalytic activity of chromia-alumina catalysts*, «Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 1», 76, 2096-2101.

Barbier J.B. *et al.* (1980) *Selective poisoning by coke formation on Pt/Al_2O_3* in: Delmon B., Froment G.F. (edited by) *Catalyst deactivation*, Amsterdam, Elsevier.

Beltramini J., Trimm D.L. (1987) *Catalytic reforming of n-heptane on platinum, tin and platinum-tin supported on alumina*, «Applied Catalysis», 31, 113-118.

Beretta A. *et al.* (2001) *Production of olefins via oxidative dehydrogenation of light paraffins at short contacts times*, «Catalysis Today», 64, 103-111.

Bharadwaj S. *et al.* (2000) World Patent WO200014035 to Dow.

Bodke A.S. *et al*. (1999) *High selectivities to ethylene by partial oxidation of ethane*, «Science», 285, 712-715.

Bricker J.C. *et al.* (1990) US Patent 4914075 to UOP.

Broughton D.B., Berg R.C. (1970) *Two processes team up to make linear mono-olefins*, «Chemical Engineering», 77, 86-88.

Buonomo F. *et al.* (1998) US Patent 6031143 to Snamprogetti.

Burch R. (1981) *Platinum-tin reforming catalysts. I: The oxydation state of tin and interaction between platinum and tin*, «Journal of Catalysis», 71, 348-359.

Burch R., Garla L.C. (1981) *Platinum-tin reforming catalysts. II: Activity and selectivity in hydrocarbon reactions*, «Journal of Catalysis», 71, 360-372.

Cavani F. *et al.* (1996) *Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutane*, «Journal of Catalysis», 158, 236-250.

Donsì F. *et al.* (2005) *Autothermal oxidative dehydrogenation of ethene on $LaMnO_3$- and Pt-based monoliths: H_2 and CO addition*, «Industrial Engineering Chemistry Research», 44, 285-295.

Fajula F. *et al.* (2003) *Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas*, «Applied Catalysis A. General», 261.

Font Freide J.J. *et al.* (1990) US Patent 4940826 to BP.

Grasselli R. *et al.* (1996) US Patent 5563314.

Griesbaum K. *et al.* (1989) *Hydrocarbons*, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1996, 37v.; v. A13, 227-281.

Grünert W. *et al.* (1986) *Reduction and aromatization activity of chromia-alumina catalysts. I: Reduction and break-in behavior of a potassium-promoted chromia-alumina catalyst*, «Journal of Catalysis», 99, 149-158.

Handy B.E. *et al.* (1990) *Morphologies of tin and platinum-tin phases on thin films of alumina and graphite*, «Journal of Catalysis», 124, 160-182.

Iezzi R. *et al.* (1994) US Patent 5414182 to Snamprogetti.

Iezzi R. *et al.* (2002) US Patent 6362385 to Snamprogetti.

Iglesia E. *et al.* (2002) *Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on alumina-supported vanadia*, «Journal of Catalysis», 208, 139.

Iglesia E. *et al.* (2003) *Effects of O_2 concentration on the rate and selectivity in oxidative dehydrogenation of ethane catalyzed by vanadium oxide. Implications for O_2 staging and membrane reactors*, «Industrial Engineering Chemistry Research», 42, 5462.

James D.H., Castor W.M. (1994) *Styrene*, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1996, 37v.; v. A25, 329-344.

Lieske H. *et al.* (1987) *Hydrocarbon adsorption and coke formation on platinum/alumina and platinum-tin/alumina catalysts*, «Applied Catalysis», 30, 69-80.

Machado F.J. *et al.* (2002) *The transformation of n-butane over Ga/SAPO-11. The role of extra-framework gallium species*, «Applied Catalysis A. General», 226, 241-252.

Miracca I., Piovesan L. (1999) *Light paraffins dehydrogenation in a fluidized bed reactor*, «Catalysis Today», 52, 259-269.

Muhler M. *et al.* (1992) *The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. 2: Surface chemistry of the active phase*, «Journal of Catalysis», 138, 413-444.

Nakagawa K. *et al.* (2001) *Role of carbon dioxide in the dehydrogenation of ethane over gallium-loaded catalysts*, «Journal of Catalysis», 203, 87.

Paggini A. *et al*. (2002) US Patent Application 20020016520 to Snamprogetti.

Pelati J.E., Gulotty R.J. Jr. (2004) US Patent Application 20040242945 to Dow.

Pogue R.F. *et al.* (1993) US Patent 5430211 to Dow.

Pujado P., Vora B. (1990) *Make C_3-C_4 olefins selectivity*, «Hydrocarbon Processing. International Edition», 69, 65-70.

Puurunen R.L., Wekhuysen B.M. (2002) *Spectroscopic study of the irreversible deactivation of chromia/alumina dehydrogenation catalysts*, «Journal of Catalysis», 210, 418-430.

Resasco D.E., Haller G.L. (1994) *Catalytic dehydrogenation of lower alkanes*, «Catalysis», 11, 379-411.

Sanfilippo D. (2000) *Dehydrogenation of paraffins, key technology for petrochemicals and fuels*, «Cattech», 7, 56.

Sanfilippo D. *et al*. (2001) US Patent 6242660 to Snamprogetti.

Sanfilippo D. *et al.* (2003) *Engineering alkanes to olefins and higher value chemicals*, in: *Sustainable strategies for the upgrading of natural gas. Fundamentals, challenges and opportunities. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*, Vilamoura (Portugal), 6-18 July.

Sanfilippo D. *et al.* (2004) US Patent Application 20040259727 to Snamprogetti.

Schindler G.P. *et al.* (2004) US Patent Application 20040029715.

Zimmermann H., Versluis F. (1995) US Patent 5378350 to Linde.

Zwahlen A.G., Agnew J.B. (1992) *Isobutane dehydrogenation kinetics determination in a modified Berty gradientless reactor*, «Industrial Engineering Chemistry Research», 31, 2088-2093.

Domenico Sanfilippo
Ivano Miracca
Snamprogetti
San Donato Milanese, Milano, Italia

Ferruccio Trifirò
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

11.3

Processi catalizzati da acidi o da basi

Alla fine degli anni Novanta del 20° secolo, i processi dell'industria petrolifera, petrolchimica e chimica si avvalevano di oltre 100 catalizzatori solidi di natura acida, di una decina di catalizzatori solidi di natura basica e di una quindicina di catalizzatori solidi bifunzionali acido-basici (Tanabe e Hölderich, 1999). In questo capitolo sono riassunti i processi catalizzati da acidi e da basi impiegati per la produzione di intermedi petrolchimici di massa.

11.3.1 Catalisi eterogenea

Le tecnologie più vecchie, basate su catalizzatori ad acido libero o base libera, presentano svariati svantaggi. Spesso questi catalizzatori sono acidi minerali forti o acidi di Lewis (per esempio, HF, H_2SO_4, $AlCl_3$) o basi forti (per esempio, NaOH, KOH). Questi acidi e queste basi sono molto tossici e corrosivi, ed è pericoloso maneggiarli e trasportarli poiché corrodono i contenitori per l'immagazzinamento e lo smaltimento. Inoltre, dal momento che i prodotti di reazione si trovano mescolati con gli acidi o le basi liberi, la separazione alla fine della reazione è spesso un processo difficile e ad alto dispendio di energia. Molto spesso, alla fine della reazione, le sostanze acide o basiche vengono neutralizzate e perciò si rende necessario eliminare i sali corrispondenti.

Al fine di evitare questi problemi, grande impegno è stato dedicato alla messa a punto di catalizzatori eterogenei (cioè acidi o basi allo stato solido) che sono più selettivi, più sicuri e meno nocivi per l'ambiente.

Catalisi acida

La catalisi acida prevede intermedi carbocationici (ioni carbonio o ioni carbenio). La rimozione di uno ione idruro (H^-) o di un gruppo alchile carico negativamente crea uno ione carbenio dotato di carica positiva. L'aggiunta di un protone a un alcano crea uno ione carbonio pentacoordinato. Ioni carbenio terziari (nei quali l'atomo di carbonio su cui si trova la carica positiva è legato mediante tutti e tre i suoi legami ad altri atomi di carbonio) sono intrinsecamente più stabili rispetto agli ioni carbenio secondari (nei quali uno dei legami è con un atomo di idrogeno). Per questo motivo lo stato di transizione che porta a un intermedio costituito da uno ione carbenio terziario (più stabile) si trova a un livello di energia inferiore rispetto a quello che porta a ioni carbenio meno stabili, e quindi l'energia di attivazione di una reazione che passa attraverso uno ione carbenio terziario è inferiore. Di conseguenza, questa reazione avverrà più velocemente rispetto a quella che coinvolge uno ione carbenio secondario. Gli ioni carbenio primari (nei quali il carbonio positivo è legato a due atomi di idrogeno) hanno una stabilità molto bassa e perciò le reazioni che prevedono la formazione di ioni carbenio primari sono estremamente improbabili. Le differenze di entalpia fra gli ioni carbenio primari e quelli terziari sono di circa 130-140 kJ/mol a 298 K in fase gassosa (Olah e Schleyer, 1968; Corma *et al.*, 1982).

Gli ioni carbenio si possono formare per aggiunta di un protone a una molecola di alchene o a un composto aromatico, o, come già detto, mediante estrazione di uno ione idruro da un alcano.

Le più importanti reazioni degli idrocarburi catalizzate da acido sono l'isomerizzazione *cis-trans*, lo spostamento del doppio legame, l'isomerizzazione dello scheletro, l'alchilazione delle olefine, l'alchilazione aromatica, l'isomerizzazione degli xileni e di altri polialchilaromatici, certi tipi di ciclizzazioni e il cracking. Acidi molto deboli possono catalizzare l'isomerizzazione *cis-trans* e lo spostamento del doppio legame. Le altre reazioni richiedono acidi più forti.

I più importanti acidi in fase liquida usati dall'industria sono H_2SO_4, HF, HCl, e i catalizzatori di Friedel-Craft, come per esempio $AlCl_3$ o HF-BF_3.

Questo articolo prende in considerazione i catalizzatori solidi. Gli acidi solidi includono ossidi come la

silice-allumina e l'allumina; ZSM-5, mordenite, zeoliti Y, USY e beta, SAPO-11, SAPO-34 e alcune altri zeoliti e setacci molecolari; fosfati; zirconati; caolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, montmorillonite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ e altre argille; argille pilastrate; resine a scambio ionico come l'Amberlyst e il Nafion.

Il Nafion è un acido resinsolfonico perfluorurato. Si forma per copolimerizzazione dell'etere vinilico perfluorurato e del tetrafluoroetilene, seguita da solfonazione. Benché il numero dei siti acidi in questo materiale sia relativamente piccolo, essi sono molto forti (la funzione di acidità di Hammett H_0 va da 11 a 13). L'area superficiale è pari 0,02 m^2/g. Si tratta di un solido non poroso e stabile da un punto di vista termico fino a circa 280 °C. Benché il Nafion abbia dei siti acidi molto forti che possono catalizzare molte reazioni, la sua limitata area superficiale lo rende inadatto per l'uso pratico. DuPont ha prodotto un materiale nanocomposito Nafion-silice con un'elevata area superficiale. L'area superficiale esterna delle particelle di Nafion disperse va da 5 a 150 m^2/g, e al tempo stesso il materiale conserva la forte acidità caratteristica del Nafion. Il nanocomposito Nafion-silice è attivo per la disidratazione degli alcoli, per le alchilazioni aromatiche di Friedel-Crafts, per la dimerizzazione dell'α-metilstirene e per l'acilazione del *m*-xilene con cloruro di benzoile (Harmer *et al.*, 1996; Corma e Garcia, 1997).

In tempi abbastanza recenti Toda e i suoi collaboratori presso il Tokyo Institute of Technology hanno sviluppato un nuovo catalizzatore acido solido che è molto meno costoso e otto volte più attivo rispetto al Nafion. La carbonizzazione dello zucchero, dell'amido o della cellulosa genera delle strutture aromatiche policicliche a fogli. La loro solfonazione con H_2SO_4 produce fogli di carbonio amorfo con gruppi ossidrile, carbossile e $-SO_3H$. Con la polvere nera così ottenuta è possibile produrre delle pasticche dure o dei film sottili. Il catalizzatore è stabile fino a 180 °C e può essere riciclato (*Sugary* [...] 2005; Toda *et al.*, 2005).

Zeoliti

Al giorno d'oggi la maggior parte dei catalizzatori acidi solidi impiegata dall'industria petrolchimica è costituita da zeoliti. Nel 1948 la Linde Division di Union Carbide mise in commercio le zeoliti sintetiche A e X come adsorbenti. Rabo e collaboratori si accorsero che, introducendo dei siti acidi, le zeoliti avevano delle potenzialità come catalizzatori. Essi compresero anche che le interazioni fra i siti acidi e i reagenti portavano all'adsorbimento di questi ultimi all'interno dei cristalli di zeolite. All'incirca nello stesso periodo, Mobil introdusse un catalizzatore per cracking catalitico a letto fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking) basato sulla zeolite Y. Tali eventi hanno dato inizio a quella che è stata forse la più grande rivoluzione nelle tecnologie petrolifere e petrolchimiche.

Nel 2001 circa l'81% della produzione mondiale di zeoliti sintetiche era destinato all'uso come additivo nei detergenti e soltanto il 13% ai catalizzatori (il rimanente 6% era rappresentato da adsorbenti ed essiccanti). I catalizzatori rappresentavano il 55% del valore complessivo di tutte le zeoliti prodotte. La maggior parte dei catalizzatori zeolitici è usata nel processo FCC.

Le zeoliti sono degli alluminosilicati cristallini porosi costituiti da tetraedri SiO_4 e AlO_4. Questi tetraedri sono legati l'uno con l'altro per mezzo degli ioni ossigeno. In quasi tutte le zeoliti naturali, l'alluminio o il silicio occupano tutti i tetraedri. In alcuni setacci molecolari sintetici il boro, il gallio, il germanio, il ferro, il titanio, il fosforo o altri eteroatomi possono sostituire l'alluminio o il silicio.

Quattro proprietà rendono le zeoliti valide come catalizzatori eterogenei:

- i diametri dei pori sono uniformi. Nella maggior parte delle zeoliti i pori hanno una o più dimensioni discrete;
- i diametri dei pori sono simili alle dimensioni di molecole organiche semplici;
- i cationi scambiabili permettono di introdurre cationi diversi con varie proprietà catalitiche;
- i siti cationici sostituiti con ioni H^+ presentano un numero elevato di siti acidi forti.

Le prime due proprietà spiegano l'azione di setacciatura molecolare, le altre due proprietà l'attività catalitica.

I siti acidi di Brønsted sono associati agli ioni alluminio del reticolo, o ad altri ioni trivalenti. Il numero dei siti acidi di Brønsted è direttamente proporzionale alla concentrazione di questi ioni trivalenti nel reticolo. La forza acida dei siti dipende invece dall'ambiente che circonda gli ioni Al di reticolo. Un tetraedro contenente Al completamente isolato creerà il tipo più forte di sito acido di Brønsted. La forza del sito acido perciò è di solito inversamente proporzionale alla concentrazione dell'alluminio di reticolo fino a un rapporto silice/allumina di circa 10. Al di sopra di questo rapporto il livello di alluminio non influenza la forza acida. Cambiando il rapporto Si/Al del reticolo tramite sintesi o sintesi post-chimica la forza acida viene dunque modificata. Per le reazioni che richiedono delle acidità basse sono perciò preferibili le zeoliti con rapporti Si/Al più bassi. Per contro, quando sono richieste acidità forti, è opportuno scegliere zeoliti con ioni Al di reticolo isolati (rapporti Si/Al 9-10 o maggiori).

Anche la sostituzione isomorfa esercita un effetto sulla forza dei siti acidi di Brønsted. La forza acida dipende dal tipo di eteroatomo; le zeoliti contenenti gallio o ferro sono molto meno acide rispetto a quelle di alluminio. Le zeoliti sostituite con boro hanno un'acidità molto debole. I solidi del tipo $AlPO_4$ (setacci molecolari contenenti soltanto Al e P) non hanno cationi scambiabili e di conseguenza sono intrinsecamente privi di acidità.

I siti di Lewis delle zeoliti sono associati di solito a ioni Al extrareticolo. La presenza simultanea dei siti di Brønsted e di Lewis può accrescere l'attività acida delle zeoliti. Tuttavia, gli ioni Al extrareticolo influenzano reazioni diverse in maniera diversa e perciò possono influenzare le selettività. Alcuni processi (per esempio l'etilazione e la disproporzione del toluene) traggono vantaggio dall'eliminazione degli ioni Al extrareticolo. La natura dei siti di Lewis e il modo in cui essi influenzano la resa catalitica non sono ancora del tutto compresi. In questo campo è auspicabile che venga svolta una più intensa attività di ricerca.

Il diametro dei pori dipende dal numero dei tetraedri di cui si compongono gli anelli che ne definiscono la sezione. Le zeoliti con 8 tetraedri sono dette setacci a pori piccoli, quelle con 10 tetraedri setacci a pori medi e quelle con 12 tetraedri setacci a pori larghi. Quelle aventi più di 12 tetraedri sono setacci molecolari a pori ultralarghi o extralarghi. I massimi diametri liberi delle zeoliti a pori piccoli, medi e larghi sono rispettivamente 0,43, 0,63 e 0,80 nm. Altri elementi che influenzano il diametro dei pori sono l'orientamento del piano dell'anello e il fatto che gli elementi che formano l'anello giacciano o meno sullo stesso piano. L'insieme di questi fattori crea un'ampia gamma di diametri e forme dei pori. Inoltre, i pori possono essere diritti o a zig zag, e il sistema può essere uni-, bi- o tridimensionale. In questo modo è possibile selezionare da una grande varietà di zeoliti la forza acida, la dimensionalità, la dimensione e la forma dei pori più adatte per ottimizzare praticamente qualsiasi reazione.

La selettività di forma (o per forma) è una proprietà molto importante di molti catalizzatori zeolitici in commercio. La catalisi per selettività di forma discrimina fra reagenti, prodotti o intermedi di reazione a seconda della loro forma e dimensione. Se quasi tutti i siti catalitici sono confinati all'interno dei pori della zeolite e se i pori sono piccoli, il destino delle molecole reagenti e la probabilità di formare molecole di prodotto sono determinati dalle dimensioni e dalle configurazioni molecolari oltre che dalla presenza dei vari siti cataliticamente attivi. Solo le molecole le cui dimensioni sono inferiori a una dimensione critica possono entrare nei pori, accedere ai siti catalitici interni e ivi reagire. Inoltre, soltanto le molecole che possono uscire appaiono nel prodotto finale.

Weisz e Frilette furono i primi a riconoscere e descrivere la catalisi per selettività di forma (Weisz *et al.*, 1962). Weisz e i suoi collaboratori, insieme a molti altri ricercatori di Mobil Research and Development, furono i pionieri nel campo della catalisi per selettività di forma. L'attività di ricerca che seguì esplorò e descrisse in maggior dettaglio questo tipo di catalisi (Weisz e Frilette, 1960; Venuto e Landis, 1968; Weisz, 1973; Breck, 1974; Csicsery, 1976; Heinemann, 1981; Barrer, 1982; Chen e Garwood, 1986; Dyer, 1988; Chen *et al.*, 1989; Szostak, 1989).

Vi sono tre tipi di selettività di forma. La dimensione e la forma del poro possono limitare l'entrata di alcune molecole reagenti, la fuoriuscita di alcune molecole di prodotto oppure la formazione di un certo stato di transizione:

- nella selettività verso i reagenti, alcune molecole contenute nella miscela reagente sono troppo grandi per poter diffondere attraverso i pori del catalizzatore;
- nella selettività verso i prodotti, alcuni dei prodotti che si formano all'interno dei pori sono troppo grandi per poter diffondere all'esterno e quindi manifestarsi come prodotti osservati. Essi vengono convertiti in molecole meno grandi (per esempio tramite equilibrazione o cracking) o in coke (che finisce per disattivare il catalizzatore);
- nella selettività verso lo stato di transizione (o selettività per restrizione sullo stato di transizione), certe reazioni non possono avvenire perché il corrispondente stato di transizione richiederebbe più spazio rispetto a quello disponibile nella cavità o nei pori. Né alle molecole reagenti né alle molecole di prodotto viene impedito di diffondere attraverso i pori. Le reazioni che richiedono stati di transizione più piccoli procedono senza ostacoli (Csicsery, 1967, 1969, 1970b, 1971, 1986, 1987).

Nella selettività verso i reagenti e in quella verso i prodotti una molecola reagirà di preferenza e in modo selettivo se la sua diffusività nel catalizzatore selettivo di forma è di almeno uno o due ordini di grandezza maggiore rispetto a quella dei composti che competono con essa.

Le selettività verso i reagenti e verso i prodotti differiscono in modo importante dalla selettività verso lo stato di transizione. I primi due sono fenomeni che hanno a che fare con un trasferimento di massa e perciò dipendono dalla dimensione delle particelle. La selettività verso lo stato di transizione è regolata dalle proprietà intrinseche della struttura cristallina e di conseguenza non dipende dalla diffusione e dalla dimensione del cristallo. Osservando l'effetto della dimensione delle particelle è quindi possibile distinguere tra la selettività verso i reagenti o ai prodotti e la selettività verso lo stato di transizione.

La selettività verso lo stato di transizione e la selettività verso i prodotti possono agire contemporaneamente.

Nelle reazioni catalizzate da acidi, la selettività di forma inverte l'ordine delle velocità di reazione usualmente osservato nei carbocationi. In generale, nelle reazioni catalizzate da acidi le reattività degli atomi di carbonio primari, secondari e terziari differiscono tra loro. In presenza di catalizzatori non a selettività di forma, idrocarburi che contengono atomi di carbonio terziari, e che di conseguenza possono formare ioni carbonio

terziari, reagiscono molto più velocemente rispetto a quelli che possono formare solo ioni carbonio secondari. Mentre dalle *n*-paraffine possono formarsi soltanto carbocationi secondari, dalle isoparaffine a singola ramificazione possono essere generati carbocationi terziari. Nella maggior parte dei casi, perciò, le isoparaffine subiscono cracking e isomerizzazione molto più velocemente delle *n*-paraffine. L'ordine di queste velocità è invertito nella gran parte delle catalisi acide per selettività di forma; ciò significa che le *n*-paraffine reagiscono più velocemente rispetto a quelle ramificate, che talvolta non reagiscono affatto. Questa è l'essenza della catalisi per selettività di forma verso i reagenti o i prodotti, e ciò è alla base di molte applicazioni industriali dei catalizzatori a selettività di forma.

I vantaggi dei catalizzatori a selettività di forma consistono nel fatto che essi favoriscono la formazione degli isomeri desiderati rispetto a quelli meno auspicabili, favoriscono la rottura delle molecole indesiderate in frammenti più piccoli che vengono rimossi con facilità mediante distillazione, ed evitano reazioni collaterali indesiderate, come il coking o la polimerizzazione.

Molte reazioni possono procedere con meccanismi sia mono- sia bimolecolari. Di solito la reazione bimolecolare ha un'energia di attivazione minore rispetto a quella monomolecolare. Tuttavia, quando lo spazio intorno a un sito attivo non è sufficiente per consentire la formazione dello stato di transizione bimolecolare, la reazione procede per via monomolecolare. Un esempio è rappresentato dal cracking delle paraffine leggere (cioè inferiori a C_7). In presenza di catalizzatori acidi amorfi e di zeoliti a pori larghi sono permesse sia le reazioni bimolecolari sia quelle monomolecolari. Lo stadio che determina la velocità di reazione nel meccanismo bimolecolare (che passa attraverso uno ione carbenio 'classico') coinvolge il trasferimento di idruro tra un carbocatione e una molecola neutra. Lo stato di transizione è costituito da queste due entità. Temperature più elevate (maggiori di 720-770 K), bassa densità di siti acidi e spazio insufficiente per formare uno stato di transizione bimolecolare di grandi dimensioni (per esempio, in molte reazioni che procedono all'interno della ZSM-5) favoriscono il meccanismo monomolecolare. Secondo Kranilla, Haag e Gates (Kranilla *et al.*, 1992), lo stato di transizione di questa reazione monomolecolare coinvolge uno ione carbonio pentacoordinato. Le due reazioni danno prodotti diversi. I prodotti finali della reazione bimolecolare sono propano, propilene, isobutano e isobutene. I prodotti predominanti nella reazione monomolecolare sono composti a basso peso molecolare, quali l'idrogeno, il metano e l'etano.

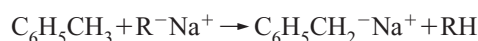
Anche gli alchilaromatici possono isomerizzare con meccanismi monomolecolari o bimolecolari. La reazione monomolecolare procede attraverso spostamenti consecutivi di tipo 1,2, mentre nel secondo meccanismo sono coinvolti intermedi difenilmetano. Nell'isomerizzazione dello xilene il rapporto tra i cammini di reazione monomolecolare/bimolecolare dipende dalla densità dei siti acidi (cioè dal grado di dealluminazione) e dalle caratteristiche di adsorbimento. Corma e i suoi collaboratori hanno mostrato che con una zeolite HY ultrastabile, fino al 20% dell'isomerizzazione può avvenire attraverso il percorso bimolecolare (Corma *et al.*, 1992).

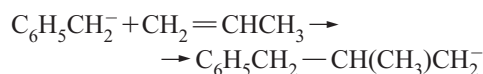
Al momento la maggior parte dei processi industriali catalitici per selettività di forma fa uso di zeoliti con pori di media grandezza, di solito appartenenti alla cosiddetta famiglia 'pentasile'. ZSM-5 è di gran lunga la più importante zeolite con pori di media grandezza. Essa ha una spiccata attività catalitica acida, inoltre è molto stabile. Vari autori hanno descritto la struttura della ZSM-5 (Kokotailo *et al.*, 1978; Olson *et al.*, 1980), che ha due tipi di sistemi di pori formati da anelli di atomi a dieci termini. Uno è sinusoidale e quasi circolare (0,54·0,56 nm); l'altro ha pori ellittici (0,52·0,58 nm), diritti e perpendicolari al primo sistema. Il rapporto silice/allumina nella ZSM-5 varia dalle decine alle migliaia. Alti rapporti silice/allumina conferiscono idrofobicità, alta forza acida e stabilità termica, idrotermica e acida.

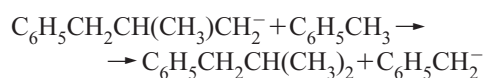
Un vantaggio molto importante della ZSM-5 e dei setacci molecolari a essa simili è che, come conseguenza della selettività verso lo stato di transizione, nei loro pori non possono formarsi i precursori del coke. Queste zeoliti si disattivano perciò molto più lentamente rispetto ad altri catalizzatori cristallini e amorfi. La differenza non è da poco; mentre le zeoliti a pori larghi come l'HY e l'H-mordenite nella maggior parte delle reazioni acido-catalizzate si disattivano in minuti o ore, il tempo di vita della ZSM-5 può variare da alcune settimane a più di un anno. La resistenza della ZSM-5 al coking rende un buon numero di processi industriali non solo possibili, ma anche economici.

Catalisi basica

La catalisi basica procede attraverso carbanioni, cioè specie cariche negativamente. La rimozione di un protone da un alcano o da un altro idrocarburo crea un carbanione. Il meccanismo parte con uno stadio di iniziazione che crea un carbanione:

$$C_6H_5CH_3 + R^-Na^+ \rightarrow C_6H_5CH_2{}^-Na^+ + RH$$

L'aggiunta di una olefina crea poi un altro carbanione:

$$C_6H_5CH_2^- + CH_2{=}CHCH_3 \rightarrow \\ \rightarrow C_6H_5CH_2{-}CH(CH_3)CH_2^-$$

Il trasferimento di un protone propaga la catena:

$$C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH_2^- + C_6H_5CH_3 \rightarrow \\ \rightarrow C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2 + C_6H_5CH_2^-$$

I carbanioni primari sono più stabili di quelli secondari. I carbanioni terziari sono i meno stabili.

Le basi solide sono costituite da ossidi e ossidi modificati, Al_2O_3-NaOH-Na, Al_2O_3-KOH-K, ZrO_2-KOH, ZrO_2-K_2O, MgO, MgO-Al_2O_3, idrotalciti, silici mesoporose modificate con gruppi amminici, CsNaX, CsNaY e altre zeoliti trattate con alcali (sottoponendo le zeoliti a scambio ionico con un catione di bilanciamento di carica meno elettronegativo, come per esempio Cs^+, e/o introducendo cluster di ossidi di metalli alcalini o cluster di metalli alcalini tal quali nelle cavità zeolitiche le zeoliti vengono rese basiche).

Le zeoliti basiche contengono o siti basici di Lewis, associati agli ioni ossigeno di reticolo, o siti basici di Brønsted, associati ai gruppi ossidrilici, o entrambi. I primi vengono influenzati dalla carica negativa sull'ossigeno, mentre i secondi dipendono dalla natura dei cationi extrareticolo presenti nella zeolite. La forza basica della zeolite cresce con l'aumentare del contenuto di alluminio di reticolo (cioè MFI<MOR<L<Y<X) e diminuisce con il decrescere del raggio ionico del catione di scambio (per esempio, Li<Na<K<Rb<Cs). Essa è anche influenzata dallo scambio di ioni Al e/o Si di reticolo rispettivamente con ioni Ga e/o Ge (Barthomeuf, 1996; Camblor *et al.*, 1992).

Al contrario di quanto avviene nella metilazione del toluene catalizzata da acido, dove viene attaccato l'anello aromatico e i prodotti sono xileni, le zeoliti basiche alchilano la catena laterale e formano etilbenzene e stirene. Le rese di prodotto crescono fortemente con l'aumentare della basicità della zeolite. Un trattamento con vapore di sodio aumenta l'attività dei catalizzatori zeolitici NaX, NaY, NaL, CsX e CsY, aumentando la carica negativa sugli ioni ossigeno adiacenti nel reticolo.

L'alchilazione base-catalizzata della catena laterale degli alchilaromatici procede in condizioni blande. Composti eteroaromatici, come per esempio l'anilina, sono alchilati con metanolo con elevata conversione e selettività a dare N-alchilati, quali N-metil- e N,N-dimetilanilina e N,N-dimetilparatoluidina. Anche l'alchilazione con dimetilcarbonato è altamente selettiva.

I primi stadi dei processi di produzione del dimetilnaftalene di BP-Amoco e di Optatech sono reazioni catalizzate da basi (Sikkenga *et al.*, 1990a, 1990b; Amelse, 1993; Lillwitz e Karachewski, 1993; Vahteristo *et al*., 1999; Lillwitz, 2001). Tali reazioni vengono prese in considerazione più avanti.

La selettività di forma può contribuire all'altissima selettività a benzene della deidrociclizzazione del *n*-esano in presenza delle zeoliti basiche L, X, Y contenenti un metallo nobile. Il catalizzatore Pt/BaL di Chevron è probabilmente il migliore fra questi sistemi.

Le zeoliti basiche catalizzano anche le condensazioni di Knoevenagel (formazione di un legame C—C fra un carbonile e un gruppo metilene) e le condensazioni aldoliche (che coinvolgono due legami C—O).

Le forme sodiche degli zeotipi beta di Al, Ga, Si e Ge catalizzano la condensazione della benzaldeide con cianoacetato di etile (pK_a=9,0), acetoacetato di etile (pK_a=10,7) e malonato di etile (pK_a=13,3). La zeolite Na-beta è più basica rispetto alle NaY e NaX. La sostituzione dell'alluminio con gallio e del silicio con germanio aumenta ulteriormente la basicità.

La sostituzione dell'alluminio con titanio crea un nuovo tipo di zeolite basica. Philippou e Anderson hanno dimostrato che i materiali di tipo ETS-10 scambiati con ioni cesio sono molto attivi e selettivi nella condensazione aldolica catalizzata da base (Philippou e Anderson, 2000).

11.3.2 Esempi di processi catalizzati da acidi o da basi

Di seguito vengono descritte le tecnologie di produzione di vari prodotti petrolchimici di massa (*commodities*) ottenuti mediante catalizzatori acidi (e basici). Lo spazio a disposizione permette di descriverne in dettaglio solo alcune.

Prodotti chimici da gas naturale

Metanolo a benzina e metanolo a olefine

I processi di Mobil 'da metanolo a benzina' (MTG, Methanol To Gasoline) e 'da metanolo a olefine' (MTO, Methanol to Olefins) convertono il metanolo in benzina o in olefine leggere. Poiché è possibile ottenere il metanolo praticamente da qualsiasi materiale organico, il processo può consentire di produrre benzina sintetica o olefine leggere da carbone, gas naturale, residui petroliferi, rifiuti agricoli, rifiuti urbani, legna, ecc. In origine Mobil sviluppò il processo MTG per convertire il metanolo in benzina in Nuova Zelanda perché quel paese aveva grandi riserve di gas naturale ma poca benzina. L'MTG convertiva il metanolo in una miscela di paraffine (26-29%), olefine (2,6-3,5%), aromatici (12-14%) e acqua (56%) in presenza del catalizzatore a selettività di forma HZSM-5. Il processo MTO produce per lo più olefine leggere. I tempi di contatto in questo processo sono più brevi di quelli del processo MTG. Anche altre condizioni di reazione sono leggermente diverse. Chang, Stocker e Keil hanno pubblicato delle rassegne sul processo MTG (Chang, 1983; Keil, 1999; Stocker, 1999).

Al posto della ZSM-5, i processi MTO più recenti e probabilmente migliori usano catalizzatori diversi. Per esempio, UOP/Norsk Hydro usa SAPO 34 operando a letto fluido. Anche ExxonMobil ha molti nuovi brevetti relativi al processo MTO.

Dimetiletere

Il dimetiletere è la materia prima per la produzione del metilacetato e del dimetilsolfato, ed è un intermedio

nei processi MTO e MTG. Questo composto è anche un candidato come componente per carburanti puliti. In passato il catalizzatore preferito era la γ-allumina. Tuttavia, l'adsorbimento competitivo dell'acqua prodotta nella reazione rallentava la reazione di eterificazione. L'HZSM-5 idrofoba (cioè la ZSM-5 con alti rapporti Si/Al) viene influenzata in misura decisamente minore dall'acqua e di conseguenza ha una efficienza migliore rispetto alla γ-allumina. Tuttavia, reazioni secondarie che producono olefine e altri idrocarburi diminuiscono la selettività verso la formazione dell'etere. Queste reazioni secondarie sono assenti con la ZSM-5 parzialmente neutralizzata con Na^+ o con altri ioni alcalini. Il migliore catalizzatore è risultata la ZSM-5 con un rapporto Si/Al pari a 20. La selettività verso l'etere toccava il 100% (Roh *et al.*, 2004).

Metilammina

Le metilammine sono intermedi nella produzione di molte sostanze chimiche contenenti azoto. Esse vengono prodotte da ammoniaca e metanolo con catalizzatori amorfi silice-allumina. I prodotti sono la monometilammina, la dimetilammina e la trimetilammina. L'equilibrio favorisce la formazione di trimetilammina. Per esempio, con silice-allumina a 623 K e al 99,8% di conversione del metanolo, la miscela prodotta contiene il 15% di monometilammina, il 23% di dimetilammina e il 62% di trimetilammina. La richiesta del mercato è però molto superiore per la mono- e la dimetilammina.

I catalizzatori a selettività di forma possono spostare la composizione del prodotto verso una quantità molto inferiore di trimetilammina. Segawa e collaboratori hanno scoperto che la Na-mordenite trattata con $SiCl_4$ e poi scambiata per dare la forma H- produce meno dell'1% di trimetilammina al 90% di conversione del metanolo (Ilao *et al.*, 1996). Un altro catalizzatore selettivo è l'H-chabazite. Al 96% di conversione, essa produce una miscela al 48% di monometilammina, 49% di dimetilammina, soltanto il 3% di trimetilammina e priva di dimetiletere. La selettività verso lo stato di transizione non permette la formazione di trimetilammina in queste zeoliti a pori di media grandezza perché la metilazione della dimetilammina richiede uno stato di transizione piuttosto voluminoso. Nel 1985 è stato avviato un impianto di produzione da 40.000 t/a (processo Nitto).

Isomerizzazione del butene a isobutene

L'isobutene, intermedio dell'MTBE (metil-*ter*-butiletere), dei polibuteni e degli alchilati per benzine, è più pregiato rispetto ai *n*-buteni. In passato l'isobutene veniva preparato dal *n*-butano in una reazione a due stadi. Nel primo stadio il *n*-butano veniva isomerizzato a isobutano in presenza di Pt-$AlCl_3$-allumina (processo Butamer di UOP e di BP). Successivamente l'isobutano veniva deidrogenato fornendo isobutene (processi Catofin di Air Products, Star di Phillips, Oleflex di UOP e deidrogenazione dell'isobutano di Snamprogetti).

Molti catalizzatori acidi possono convertire le *n*-olefine leggere in olefine ramificate. L'equilibrio isobutene $\rightleftarrows$ *n*-buteni limita le conversioni e le rese. Sono possibili meccanismi sia monomolecolari sia bimolecolari (Xu *et al.*, 1994; Guisnet *et al.*, 1996). Nelle zeoliti a pori medi, la selettività di forma verso lo stato di transizione favorisce la via monomolecolare e riduce altre reazioni secondarie, come per esempio la formazione dei precursori del coke e il coking, e il trasferimento di idrogeno che porta alla formazione di alcani e aromatici. Catalizzatori non a selettività di forma favoriscono l'isomerizzazione bimolecolare, nella quale in un primo tempo i buteni dimerizzano producendo otteni. Gli otteni primari in seguito isomerizzano ad altri isomeri ramificati C_8H_{16}. Gli otteni con scheletri di tipo trimetilpentene o dimetilesene si scindono mediante scissione β formando buteni e isobutene o propilene e pentani o propano e pentani. La Ferrierite (processo Shell), la ZSM-22 e la ZSM-23 (processi Mobil) sono i catalizzatori zeolitici più selettivi consigliati per la reazione. Poiché la ZSM-23 non ha cavità, in questa reazione è più resistente al coking rispetto alla ferrierite/ZSM-35. A 693 K la selettività verso l'isobutene con ZSM-23 è dell'85-95% con rese del 20-30%.

La produzione dei copolimeri dell'isobutene richiede isobutene purissimo. Il processo di Snamprogetti decompone l'MTBE in isobutene e metanolo con un catalizzatore zeolitico. L'acidità del catalizzatore deve essere molto bassa per evitare reazioni secondarie dell'isobutene. La zeolite boro-ZSM-5 contenente cerio ha la bassa acidità richiesta.

MTBE e altri eteri

L'MTBE viene prodotto dal metanolo e dall'isobutene. A partire dal 1979, negli Stati Uniti l'MTBE è stato usato a basse concentrazioni nella benzina per sostituire il piombo come additivo per aumentare il numero di ottano. Dal 1992 l'MTBE è usato a concentrazioni maggiori in alcune benzine per soddisfare i requisiti sulla presenza di composti ossigenati stabiliti dal Congresso americano nel 1990 negli emendamenti al Clean Air Act. Nel 1999 venivano prodotti negli Stati Uniti più di 200.000 barili al giorno di MTBE. Quasi tutto veniva usato come additivo per la benzina. L'MTBE e altri additivi ossigenati per benzine ottimizzano anche l'ossidazione durante la combustione e in questo modo riducono le emissioni dannose.

L'MTBE, però, è solubile in acqua. Perciò l'infiltrazione accidentale da depositi sotterranei di benzina può contaminare le riserve di acqua potabile e anche basse concentrazioni di MTBE possono rendere non potabile l'acqua, poiché le conferiscono sapore e odore sgradevoli. Nel 1996 due serbatoi di acqua potabile a Santa

Monica, in California (Stati Uniti), vennero contaminati da MTBE a concentrazioni di, rispettivamente, 610 e 86 ppb. I due serbatoi fornivano il 50% di tutta l'acqua potabile di Santa Monica. Il risultato fu che entrambi furono chiusi. Questa grave contaminazione dell'acqua attirò l'attenzione dell'opinione pubblica sui problemi causati dall'MTBE. Subito dopo molte altre comunità hanno individuato MTBE nella loro acqua potabile. Inoltre, l'MTBE in dosi leggermente più elevate è un potenziale cancerogeno per l'uomo. Come conseguenza di tutto ciò, la domanda di MTBE è oggi inferiore rispetto al passato.

L'etil-*ter*-butiletere (ETBE), il metil-*ter*-amiletere (TAME) e alcuni altri eteri condividono i benefici dell'MTBE mentre soffrono in misura minore dei suoi inconvenienti.

MTBE, ETBE e TAME vengono preparati facendo reagire il metanolo o l'etanolo con isobutene o 2-metilbutene su un catalizzatore macroporoso a base di resina di acido solfonico, come per esempio l'Amberlyst-15 o il Dowex M32.

Benzene, toluene e xileni da deidrociclodimerizzazione

Alcuni dei prodotti più importanti ottenuti a partire da benzene, toluene e xileni (BTX) sono lo stirene e i tecnopolimeri, l'acido tereftalico, il cumene, i derivati del fenolo, l'acetone, il nylon, i metacrilati, i difenoli, i poliuretani, i derivati del benzilcloruro e i cresoli.

La deidrociclodimerizzazione consiste nella conversione di paraffine o olefine leggere (C_3-C_5) in aromatici. La reazione coinvolge fasi successive di deidrogenazione, dimerizzazione, ciclizzazione e aromatizzazione (Csicsery, 1970a, 1979), e può procedere con molti catalizzatori diversi a doppia funzionalità. La ZSM-5 è molto più stabile rispetto alla maggior parte degli altri catalizzatori perché non forma composti aromatici policiclici e produce molto meno coke. British Petroleum e UOP hanno sviluppato in collaborazione il processo Cyclar. Il catalizzatore è la ZSM-5 modificata con gallio (Davies e Kolombos, 1979a, 1979b). Nel processo Cyclar, il propano, i butani, i pentani e anche l'etano vengono convertiti in aromatici in una serie di reattori disposti a castello (*stacked reactors*). Il butano, per esempio, fornisce un prodotto aromatico che contiene circa il 28% di benzene, il 43% di toluene, il 20% di xileni ed etilbenzene e circa il 9% di aromatici superiori. I prodotti collaterali sono l'idrogeno, il metano, l'etano e gli alifatici C_3-C_5. Le alimentazioni contenenti olefine producono maggiori quantità di aromatici. Il catalizzatore disattivato è rigenerato con aria. Il primo stabilimento Cyclar avviò l'attività nel 1990 presso la raffineria Grangemouth di British Petroleum, in Scozia. Un catalizzatore perfezionato, introdotto nel 1991, ha migliorato di gran lunga l'efficienza del processo. Il processo M2-Forming di Mobil (Chen e Yan, 1986) è simile al processo Cyclar. Anche un catalizzatore contenente sia Pt sia Ga può catalizzare l'aromatizzazione dell'etano.

I processi Cyclar e M2-Forming sono interessanti laddove sia disponibile GPL e quando ci sia bisogno di idrogeno. Inoltre, essi rappresentano un'ottima alternativa al processo di hydrotreating + estrazione per l'upgrading della benzina di pirolisi. La grande quantità di idrogeno coprodotto potrebbe avere un significativo impatto positivo sull'economia del processo.

Per comprendere il ruolo giocato da Ga e Zn nella reazione di deidrociclodimerizzazione è stato compiuto un notevole sforzo di ricerca. L'opinione diffusa è che Ga^{3+} sia presente in forma ridotta (forse come Ga^{+}) nel catalizzatore in funzione, e che esso catalizzi la deidrogenazione del propano e dei butani a propilene e buteni, e la ricombinazione di H· a H_2. L'equilibrio fra la funzione di deidrogenazione della specie Ga e la funzione acida della zeolite è il fattore chiave che influenza l'attività catalitica (Meriaudeau e Naccache, 1992).

Intermedi aromatici

Isomerizzazione dello xilene

L'acido tereftalico, il monomero di molti polimeri di tipo poliestere, è prodotto da *p*-xilene tramite ossidazione. Il *p*-xilene è perciò più pregiato rispetto agli altri due isomeri dello xilene. Il processo di isomerizzazione dello xilene converte i meno pregiati *m*- e *o*-xileni in *p*-xilene.

In passato, per isomerizzare gli xileni venivano usati catalizzatori a doppia funzione (per esempio, Octafining) e vari catalizzatori acidi monofunzionali (per esempio, silice-allumina). Con i catalizzatori a selettività di forma, quali la ZSM-5, la ZSM-5 modificata e altri catalizzatori pentasil, le selettività sono decisamente migliori e il coking è molto ridotto rispetto ai vecchi sistemi. Una ragione è che all'interno delle zeoliti a pori medi non c'è abbastanza spazio per consentire la formazione degli stati di transizione che portano ai trialchilbenzeni e ai precursori del coke (è questo un esempio dei benefici della selettività verso lo stato di transizione). La minore entità del coking permette un'operatività più lunga fra due rigenerazioni rispetto a quanto era possibile con i precedenti catalizzatori amorfi.

L'isomerizzazione può procedere attraverso un meccanismo monomolecolare o bimolecolare. Nella reazione bimolecolare sono coinvolti intermedi difenilmetano. La reazione monomolecolare procede tramite spostamenti 1,2 consecutivi (Corma, 2003). Le zeoliti con siti acidi forti isomerizzano gli xileni per via monomolecolare, mentre i setacci molecolari mesoporosi con siti acidi più deboli catalizzano per lo più la reazione bimolecolare.

Nella ZSM-5, a 200 °C la cinetica di reazione controlla la velocità dell'isomerizzazione. Alla temperatura

di 300 °C e al di sopra di essa la velocità è invece controllata dalla diffusione. La velocità di diffusione del *p*-xilene è maggiore rispetto a quella dell'*o*-xilene. Il *m*-xilene ha la velocità di diffusione più bassa.

Le alimentazioni per l'isomerizzazione dello xilene di solito contengono più del 10% di etilbenzene. Se non viene eliminato, l'etilbenzene si accumula nelle correnti di riciclo. I catalizzatori zeolitici a selettività di forma offrono l'ulteriore vantaggio di poter convertire l'etilbenzene in prodotti facilmente eliminabili. Per esempio, l'etilbenzene può essere trasformato simultaneamente mediante isomerizzazione in benzene e dialchilbenzeni, entrambi eliminabili per distillazione. Alternativamente, l'etilbenzene può essere dealchilato e l'etilene così prodotto può venire idrogenato su un componente attivo per l'idrogenazione (per esempio, il platino) in condizioni di moderata pressione di idrogeno. Ciò rende irreversibile la deetilazione.

Un'altra opzione consiste nell'isomerizzare l'etilbenzene a xileni. Esempi di catalizzatori usati per questo processo sono il SAPO-11 di Union Carbide/UOP o un catalizzatore pentasil contenente ferro (Encilite) sviluppato dal National Chemical Laboratory of India e dall'Indian Petrochemicals Corporation. Con questi catalizzatori le rese in xilene possono essere superiori al 100% se l'alimentazione C_8 contiene etilbenzene e se una parte più o meno grande dell'etilbenzene viene trasformata in xileni. La reazione più probabile coinvolge stadi di contrazione-espansione dell'anello. Uno stabilmento in India, a Vadodara (Baroda), utilizzava questo processo.

La velocità relativa della disproporzione rispetto all'isomerizzazione decresce con il diminuire del diametro dei pori della zeolite. La dimensione e l'apertura dei pori del catalizzatore sono progettati *ad hoc* nel processo MPTX di Mobil (e forse in quello MTPD) per minimizzare la disproporzione e per ottimizzare le selettività a *p*-xilene. Oggi nel mondo occidentale più della metà degli impianti di isomerizzazione dello xilene usa uno dei processi Mobil.

Produzione del p-xilene dal toluene

L'incentivo economico a trasformare il toluene in *p*-xilene nasce dal fatto che il toluene è meno costoso rispetto al benzene o agli xileni. Il toluene può essere trasformato in *p*-xilene mediante disproporzione o alchilazione con metanolo.

Disproporzione del toluene. Il processo di disproporzione del toluene di Mobil converte 2 moli di toluene in 1 mole ciascuno di xilene e benzene. Anche qui la selettività verso lo stato di transizione minimizza il coking e la formazione di idrocarburi a più alto peso molecolare. Ulteriori vantaggi sono rappresentati dal fatto che i costi risultano inferiori rispetto a quelli dell'isomerizzazione dello xilene e che il benzene prodotto è purissimo (99,99%, abbastanza puro per la produzione di etilbenzene). Il primo stabilmento entrò in produzione nel 1975 a Napoli, in Italia (Smith *et al.*, 1980). Il catalizzatore era una ZSM-5.

L'ultimo, e più sofisticato, processo di Mobil (Selective Toluene Disproportionation) massimizza la resa in *p*-xilene.

Nella disproporzione del toluene la regolazione della dimensione dei pori può aumentare le selettività verso il diachilbenzene *p*-sostituito (Halgeri e Das, 2002).

Alchilazione del toluene con metanolo. I catalizzatori acidi amorfi e le zeoliti a pori larghi producono gli isomeri dello xilene a concentrazioni di equilibrio o simili a esse. La ZSM-5 trattata con Mg, P, ecc., produce di preferenza *p*-xilene. È possibile, e anzi probabile, che all'interno dei pori tutti e tre gli isomeri dello xilene vengano prodotti a concentrazioni di equilibrio. La diffusività del *p*-xilene in questo sistema è però di circa quattro ordini di grandezza maggiore rispetto a quelle degli altri due isomeri. La conseguenza è che le concentrazioni di *p*-xilene prodotto possono essere superiori al 90%. Questo è un esempio di selettività di forma verso il prodotto (Chen *et al.*, 1979; Smith *et al.*, 1980).

4,4′-dialchilbifenili

Il 4,4′-dicarbossilbifenile è il monomero dei cristalli liquidi termotropici, di pellicole molto forti e resistenti al calore e dei cosiddetti 'polimeri ingegnerizzati'. Gli acidi dicarbossilici vengono prodotti dai 4,4′-dialchilbifenili mediante ossidazione della catena laterale.

Poiché le dimensioni dei dodici isomeri del dimetilbifenile sono simili, la metilazione selettiva diretta del naftalene per produrre in prevalenza il 4,4′-dimetilbifenile è molto difficile. Ingegnose modificazioni strutturali dei pori zeolitici, per sfruttare differenze anche minime nella dimensione molecolare, possono rendere selettiva la metilazione. Shen, Sun e Song hanno depositato fosfato o ossido di calcio sulle superfici interne ed esterne della ZSM-5 per migliorare la loro selettività (Shen *et al.*, 2001). Anche la sostituzione isomorfa post-sintesi di Al di reticolo con Fe è risultata in una migliore selettività a 4,4′-dimetilbifenile (Song *et al.*, 1999; Shen *et al.*, 2001).

La transalchilazione con polimetilbenzeni rappresenta un altro metodo per aumentare la selettività. La selettività verso lo stato di transizione favorisce lo stato di transizione lineare fra le molecole di bifenile e quelle di polialchilbenzene. Gli stati di transizione che possono produrre gli altri isomeri sono molto più voluminosi. La transalchilazione in faujasite ultrastabile produce di preferenza 4-metilbifenile e 4,4′-dimetilbifenile. Eliminando alcuni siti acidi con tributilfosfito o acido fosforico si riduce l'entità dell'isomerizzazione che ha luogo sulla superficie esterna, migliorando ulteriormente la selettività (Song, 2000).

I gruppi isopropile sono molto più voluminosi dei gruppi metile e perciò la differenza fra i diametri cinetici del 4,4′-dialchilbifenile e quelli degli altri isomeri è molto più grande. Il 4,4′-diisopropilbifenile può quindi essere sintetizzato selettivamente con catalizzatori a selettività di forma perché il suo diametro cinetico è di gran lunga minore rispetto a quelli degli altri isomeri. Mentre con un catalizzatore omogeneo a base di acido fosforico la resa in 4,4′-diisopropilbifenile è soltanto dell'1,9% (con una conversione del 48%), nel processo catalizzato da mordenite dealluminata a pori tridimensionali la selettività a 4,4′-diisopropilbifenile è pari al 73,5% (con una conversione del 98%; Lee *et al.,* 1989). La mordenite possiede pori di dimensioni leggermente ridotte rispetto ad altre zeoliti a pori larghi. Con la maggior parte delle zeoliti a pori larghi, quali la HY, la L o la offretite, le selettività a 4,4′-diisopropilbifenile raramente superano il 15%.

Lee ha lisciviato con un acido minerale quasi tutto l'Al di reticolo del suo catalizzatore a base di mordenite. Questo trattamento ha introdotto nella struttura dei mesopori e ha trasformato l'originario sistema di pori della mordenite, unidimensionale, in tridimensionale. In questo catalizzatore, l'alta selettività è determinata dalle restrizioni sullo stato di transizione. Inoltre, la diffusione qui trova meno ostacoli rispetto alla mordenite originaria a porosità unidimensionale (Lee *et al.*, 1989).

C'è tuttavia da notare la presenza di un possibile inconveniente in qualsiasi processo che coinvolge l'intermedio diisopropile. L'ossidazione di tale intermedio ad acido dicarbossilico genera una quantità di calore circa tre volte superiore a quella dell'intermedio dimetile.

L'alchilazione del bifenile con alcol *ter*-butilico in presenza di zeoliti HY e H-beta favorisce il 4-*ter*-butilbifenile e il 4,4′-di-*ter*-butilbifenile rispetto agli altri isomeri. In questa reazione la zeolite HY è più stabile rispetto alla H-beta (Sivasanker *et al.*, 1992).

2,6-dialchilnaftaleni

L'ossidazione dei 2,6-dialchilnaftaleni produce acido naftalen-2,6-dicarbossilico. La policondensazione dell'acido naftalen-2,6-dicarbossilico con glicol etilenico porta alla formazione di polietilenenaftenato. Questo polimero costituisce una barriera verso l'ossigeno quattro volte più grande rispetto al polietilentereftalato, cinque volte più grande verso il CO_2, 3,5 volte più grande verso l'umidità; inoltre possiede una resistenza alla trazione superiore del 35% e un modulo di elasticità a flessione superiore del 50%. Il polietilenenaftenato rappresenta inoltre una barriera UV intrinsecamente superiore e offre prestazioni termiche migliori. Malgrado le sue eccellenti proprietà, gli alti costi di produzione ne limitano le applicazioni. I costi sono elevati perché la sintesi selettiva dei 2,6-dialchilnaftaleni presenta difficoltà simili a quelle discusse per i 4,4′-dialchilbifenili. Nei primi anni Settanta, Teijin Petrochemical Industries produsse una pellicola estrusa a base di polietilenenaftenato, il cosiddetto 'polimero Q'. Oggi la produzione mondiale di 2,6-dimetilnaftenato supera di poco le 40.000 t/a.

La metilazione diretta con metanolo oppure con altri agenti metilanti convenzionali non è selettiva e produce molti dei dieci possibili isomeri del dimetilnaftalene (DMN). La separazione dei 2,6-dialchilnaftaleni dalla miscela di isomeri mediante distillazione è estremamente difficile e anche molto costosa perché i punti di ebollizione degli isomeri sono molto vicini l'uno all'altro. Oggi il 2,6-DMN viene separato dagli altri isomeri mediante cristallizzazione.

L'isomerizzazione fra gli isomeri del DMN è piuttosto facile quando essa implica lo spostamento di gruppi metile dalla posizione α a quella β o viceversa. Gli spostamenti fra i due anelli, o gli spostamenti di metile β-β, sono molto più difficili. Soltanto l'1,5-DMN e l'1,6-DMN possono essere isomerizzati facilmente in 2,6-DMN. Gli altri isomeri (2,7-DMN; 1,7-DMN; 1,8-DMN; 1,4-DMN; 1,3-DMN; 2,3-DMN e 1,2-DMN) devono essere convertiti tramite disproporzione oppure transalchilazione.

L'isomero che presenta più problemi è il 2,7-DMN. All'equilibrio termodinamico, il rapporto tra 2,6-DMN e 2,7-DMN è vicino a 1. Il 2,7-DMN forma un eutettico con il 2,6-DMN. La separazione risulta perciò difficile se il 2,7-DMN è presente in grandi quantità.

Le varie tecnologie seguono strategie diverse per evitare la metilazione del naftalene e la separazione degli isomeri del DMN. Sun Oil e Teijin sono state molto attive negli anni Settanta e Ottanta nello sviluppo della tecnologia di produzione del 2,6-DMN.

Nel 1995 BP-Amoco ha avviato il primo stabilimento per la produzione su larga scala dell'acido naftalen-2,6-dicarbossilico a Decatur, in Alabama. Il processo inizia facendo reagire l'*o*-xilene e l'1,3-butadiene in presenza di un catalizzatore a base di metallo alcalino per produrre *o*-tolil-2-pentene. Questo viene trasformato in 1,5-dimetiltetralina su un catalizzatore zeolitico Pt-Y. Gli stadi finali sono la deidrogenazione a 1,5-DMN a 420 °C su Pt-Re supportato su una γ-allumina e l'isomerizzazione a 2,6-DMN acido-catalizzata su una zeolite beta. L'isomero 2,6-DMN così prodotto viene purificato per cristallizzazione. Gli altri isomeri vengono riciclati all'unità di isomerizzazione (Sikkenga *et al.*, 1990a, 1990b; Amelse, 1993; Lillwitz e Karachewski, 1993; Lillwitz, 2001).

La società finlandese Optatech acquistò una tecnologia simile da Neste OY. Optatech produce il 2,6-DMN direttamente, eliminando gli stadi di isomerizzazione e di riciclo. Invece che dall'*o*-xilene, il processo parte dal *p*-xilene, che viene fatto reagire con butadiene in presenza di potassio su grafite. Il prodotto contiene circa il 67% di 1-*p*-tolil-2-metilbutene. Questo intermedio viene

poi deidrociclizzato su un catalizzatore non acido supportato su ossido di cromo a 510 °C e con un tempo di contatto di 4 s (Vahteristo *et al.*, 1999).

Kobe-Steel ed Exxon-Mobil hanno introdotto un processo a più stadi per la produzione del 2,6-DMN. Una miscela di 2-metilnaftalene e 1-metilnaftalene viene alchilata con metanolo su un catalizzatore MCM-22 a 400 °C. La conversione è di circa il 58%, ma la selettività verso l'isomero desiderato è soltanto del 14%. Dopo la separazione in un'unità di cristallizzazione ad alta pressione, sviluppata da Kobe-Steel, gli isomeri non desiderati sono transalchilati con naftalene su MCM-22. Questo approccio è piuttosto interessante perché usa materiali di partenza grezzi purificati e perciò non costosi.

La tecnologia di Polimeri Europa (già Enichem) si basa su una miscela di naftaleni e alchilnaftaleni derivati da olio leggero di riciclo o da olio combustibile di cracking. Questa miscela viene aggiunta a un solvente a base di pseudocumene e altri benzeni altamente metilati derivati dalla stessa alimentazione. Segue poi l'alchilazione con metanolo su un catalizzatore zeolitico. Le principali reazioni sono la metilazione dei benzeni e dei naftaleni e la transalchilazione fra i polimetilbenzeni e i derivati del naftalene. Il metanolo mantiene il grado di metilazione del solvente alchilbenzenico al livello desiderato. Il distillato, ricco di 1,5-DMN, 1,6-DMN e 2,6-DMN, viene inviato a un reattore di isomerizzazione. La cristallizzazione produce infine il 2,6-DMN puro. Tutte le altre correnti laterali vanno prima all'unità di dealchilazione/transalchilazione e poi vengono riciclate al reattore di alchilazione. La zeolite ZSM-12 è la più stabile e anche la più selettiva fra le zeoliti prese in esame per questa reazione.

L'attività catalitica in un impianto pilota di alchilazione è stata mantenuta costante per 800 ore. La faujasite e le zeoliti beta si sono disattivate in tempi rapidi, la MCM-22, l'EUO, la mazzite e la mordenite ancor più velocemente.

La transmetilazione con 1,2,4-trimetilbenzene metila selettivamente il naftalene o il 2-metilnaftalene in presenza della zeolite acida MTW. Il prodotto contiene fino al 35% di 2,6-DMN, molto di più rispetto al valore di equilibrio, pari al 12%. Il rapporto 2,6-DMN/2,7-DMN varia da 2 a 2,5 (il valore di equilibrio è 1). Questa alta resa di 2,6-DMN è dovuta alla selettività verso lo stato di transizione che si esplica all'interno dei pori della MTW. Con altre zeoliti, la selettività, l'attività e la vita del catalizzatore sono inferiori. Per ristabilire il contenuto di 1,2,4-trimetilbenzene, è possibile aggiungere metanolo al solvente già adoperato prima che esso venga riciclato (Pazzuconi *et al.*, 2001).

Mediante teniche di grafica computerizzata è stato possibile simulare la traslazione e la rotazione delle molecole che diffondono all'interno dei pori di zeoliti di struttura nota, e contare il numero e l'entità delle sovrapposizioni fra la molecola organica e il reticolo della zeolite. Esperimenti di risonanza magnetica nucleare con rotazione all'angolo magico rotante e a polarizzazione incrociata (CP-MAS-NMR, Cross Polarization-Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance) e altri lavori sperimentali hanno confermato i risultati dello studio di grafica computerizzata; una mordenite debolmente dealluminata (trattata con vapore e lavata con acido) può essere il catalizzatore di elezione (Aguilar *et al.*, 2000). Song ha pubblicato vari lavori sull'alchilazione del bifenile e del naftalene (Song *et al.*, 1999; Song, 2000).

Building blocks aromatici

Etilbenzene

Nel 2001 circa il 70% della produzione mondiale di benzene è stato alchilato con etilene o propilene per produrre etilbenzene o cumene. L'etilbenzene è l'intermedio per la produzione dello stirene, il monomero del polistirene e dei copolimeri stirenici. Nel 2001 la produzione mondiale di stirene è stata superiore a 20 milioni di t. Nel 2004 gli Stati Uniti e l'Europa hanno prodotto rispettivamente 5.779.000 e 858.000 t di etilbenzene e 5.394.000 e 1.666.000 t di stirene (*Production* [...] 2005). La produzione statunitense di etilbenzene è aumentata dell'1,7% circa negli ultimi dieci anni. Il 61% di questa produzione è stato usato per produrre polistirene e il 39% per produrre i cosiddetti tecnopolimeri. La **tab. 1** mostra i dati dettagliati relativi alla produzione di etilbenzene e di altri idrocarburi aromatici.

Sin dagli anni Trenta l'etilbenzene è stato prodotto tramite alchilazione del benzene con etilene o etanolo con catalizzatori a base di acidi minerali forti molto tossici e corrosivi o con catalizzatori Friedel-Crafts (per esempio, HF, H_2SO_4, H_3PO_4-silice, $AlCl_3$). La separazione dei prodotti dall'acido è un processo difficile ed energeticamente dispendioso. Inoltre, alla fine della reazione gli acidi devono essere neutralizzati e i sali prodotti devono essere eliminati seguendo procedure attente ai problemi ambientali. I processi di polialchilazione che producono dietilbenzene e polietilbenzeni rappresentano un altro problema. Un ulteriore svantaggio dei processi che utilizzano $AlCl_3$ è la contaminazione del prodotto con composti clorurati. Ciononostante, fino all'introduzione delle tecnologie basate sulle zeoliti, i processi a base di H_3PO_4-silice e di $AlCl_3$ erano gli unici metodi commerciali per produrre etilbenzene (e cumene).

Nel processo di produzione dell'etilbenzene in fase vapore della Badger-Mobil veniva usato il catalizzatore ZSM-5 (Dwyer *et al.*, 1976). Le condizioni della reazione del processo di Badger-Mobil erano 673 K, circa 20 bar, un rapporto molare benzene/etilene fra 6 e 7 e una velocità spaziale oraria ponderale del benzene (WHSV, Weight Hourly Space Velocity) fra 300 e 400 h^{-1}. Poiché nella ZSM-5 il coking è molto lento, i cicli

tab. 1. Produzione annuale di alcuni prodotti petrolchimici aromatici (migliaia di t) (*Production* [...] 2005: dati parzialmente rielaborati)

		1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Variazione % 2003-04
Benzene	Europa		3.257	3.617	3.561	3.345	3.705	4.565	6.670	6.817	6.535	4.265	–34,7
	Giappone	3.620	4.013	4.177	4.502	4.203	4.459	4.425	4.261	4.313	4.551	4.758	4,5
	Taiwan	422	489	511	506	415	605	690	1.070	931	998	1.088	9,0
	Cina				1.358	1.341	1.535	1.850	1.988	2.131	2.408	2.556	5,1
Toluene	Europa		1.329	1.161	209	1.130	1.172	1.155	886	919	848	853	0,6
	Giappone*	1.219	1.374	1.370	1.419	1.349	1.488	1.489	1.423	1.548	1.584	1.634	3,2
	Taiwan	39	20	13	43	23	18	26	54	42	64	140	118,8
p-xilene	Giappone	2.199	2.476	2.329	2.921	2.754	2.969	2.920	2.814	2.920	3.097	3.164	3,7
Xileni	Europa		240	129	1.368	2.514	2.497	2.602	579	1.122	626	594	–5,1
	Giappone*	3.627	4.154	3.931	4.634	4.340	4.641	4.681	4.798	4.900	5.213	5.395	3,5
Etilbenzene	USA	4.880	6.194	4.699	5.432	5.743	5.945	5.967	4.642	5.412	5.578	5.779	3,6
	Europa				679	684	937	149	1.180	769	911	858	–5,8
Stirene	USA	5.123	5.165	5.386	5.156	5.166	5.397	5.405	4.214	4.899	5.167	5.394	4,4
	Europa				3.025	3.152	2.989	3.215	958	3.078	3.215	1.666	–48,2
	Giappone	2.598	2.939	3.085	3.035	2.770	3.055	2.968	3.004	3.016	3.201	3.345	2,6
	Taiwan	386	425	411	464	386	806	956	1.146	1.249	1.274	1.247	–2,1
Cumene	USA	2.366	2.551	2.667	2.776	3.045	3.162	3.741	3.186	3.503	3.397	3.736	10,0

* Fonti petrolifere e non petrolifere.

di funzionamento fra rigenerazioni erano di 40-60 giorni. Il passaggio da un processo in fase gassosa a singolo stadio a un processo in fase liquida a due stadi, nel quale l'alchilazione e la translachilazione vengono separate, ha permesso di migliorare l'economia del processo. I polietilbenzeni vengono riciclati al reattore per essere sottoposti a transalchilazione. Nel processo in fase liquida il controllo della temperatura è migliore e la vita del catalizzatore è più lunga rispetto a quello in fase gassosa. Ulteriori miglioramenti sono stati ottenuti usando le zeoliti a pori larghi a pressione più alta e a temperatura più bassa (per mantenere allo stato liquido il sistema reagente).

Nel processo Albene, sviluppato in collaborazione dal National Chemical Laboratory of India e da Hindustan Polymers, viene alchilato il benzene con etanolo in un processo a unico stadio su 'Encilite', un setaccio molecolare simile alla ZSM-5, contenente ferro nel reticolo al posto dell'alluminio (Ratnasamy e Kumar, 1991). Il processo Albene opera a 623-673 K, con un rapporto benzene/etanolo pari a 4 e una WHSV di 6 h^{-1}. Tutto il dietilbenzene formatosi viene fatto reagire con benzene in un reattore separato per ottenere altro etilbenzene. Il processo Albene utilizzava etanolo diluito al posto dell'etilene perché l'India disponeva di poco etilene ma di etanolo in abbondanza, ottenuto dalle molasse.

Processi in fase liquida di più recente sviluppo utilizzano catalizzatori come la USY (Unocal e Lummus), la beta (Enichem) e l'MCM-22 (processo EBMax di ExxonMobil). Questi processi consentono un controllo termico migliore e una vita più lunga del catalizzatore rispetto a quelli in fase gassosa. Le tecnologie che utilizzano catalizzatori USY producono quantità notevoli di dietilbenzene che possono essere controllate aumentando il rapporto benzene/etilene (Bellussi, 2004) nell'alimentazione. I vantaggi della zeolite beta rispetto alla USY consistono nella migliore attività per la transalchilazione del dietilbenzene e nella maggiore selettività.

La tecnologia EBMax di Mobil-Raytheon per la produzione di etilbenzene usa MCM-22 per l'alchilazione in fase liquida e un catalizzatore a base di ZSM-5 per la transalchilazione dei polietilbenzeni in fase gassosa. L'attività della MCM-22 per l'alchilazione è paragonabile a quella della USY. Essa si disattiva a una velocità che è all'incirca 2,4 volte inferiore rispetto alla zeolite beta e produce una minor quantità di dietilbenzeni rispetto sia all'una che all'altra. La MCM-22 possiede due sistemi di pori bidimensionali con pori di media dimensione.

Uno è costituito da pori sinusoidali di 0,55·0,4 nm. L'altro sistema ha delle super-cavità di grandi dimensioni (1,81·0,71 nm) che sono accessibili soltanto attraverso pori di piccole dimensioni. I limiti diffusivi nella MCM-22 sono perciò più severi che nella ZSM-5 o in altre zeoliti con pori di media grandezza, ma nelle sue ampie super-cavità la selettività verso lo stato di transizione è meno importante. Il risultato è una selettività verso la monoalchilazione migliore di quella ottenibile con zeoliti HY o H-beta a pori larghi. Il primo impianto commerciale, Chiba Styrene Monomer, ha iniziato l'attività a Chiba, in Giappone, nel 1995. La selettività per l'etilbenzene era del 95,5%, con soltanto il 4,1% di dietilbenzene e lo 0,2% di trietilbenzeni e di altri prodotti.

Anche la tecnologia TRANS-4, più recente, realizza la transalchilazione in fase liquida. La natura della zeolite impiegata non è stata rivelata.

Il processo Lummus/UOP utilizza rispettivamente catalizzatori zeolitici EBZ-500 ed EBZ-100 nelle unità di alchilazione e di transalchilazione in fase liquida. Benché non siano stati rivelati i dettagli, molto probabilmente entrambi i catalizzatori sono le zeoliti beta modificate.

Il processo di distillazione catalitica di CDTECH (una partnership fra ABB Lummus Global e Chemical Research and Licensing) ha ulteriormente migliorato la tecnologia di produzione dell'etilbenzene. Nella distillazione catalitica, la reazione di alchilazione e la distillazione avvengono simultaneamente in un'unica colonna, dove è contenuto il catalizzatore. La distillazione allontana continuamente i prodotti di reazione dalla zona catalitica, con conseguente minimizzazione della produzione di polietilbenzene. Ciononostante, anche in questo caso è necessaria la presenza di un reattore di transalchilazione. Benché un primo brevetto proponesse un catalizzatore zeolitico di tipo Y, recentemente sono emerse evidenze che tendono a favorire la zeolite beta.

I processi basati su zeoliti godono di numerosi vantaggi rispetto ai vecchi processi basati su $AlCl_3$:

- fanno uso di catalizzatori non corrosivi;
- fanno uso di catalizzatori rigenerabili;
- sono più ecocompatibili perché causano molto meno inquinamento;
- al contrario dei processi basati su $AlCl_3$, non hanno i problemi collegati all'eliminazione del catalizzatore utilizzato;
- possono far uso di etilene o etanolo diluiti o concentrati;
- recuperano la maggior parte del calore prodotto dalla reazione esotermica;
- hanno costi operativi e di capitale decisamente minori.

Laddove il processo H_3PO_4-silice genera 0,12 t di rifiuti solidi e 0,2 t di rifiuti liquidi (benzene in acqua) ogni 100 t di etilbenzene prodotto, il processo in fase gassosa che utilizza il catalizzatore ZSM-5 produce meno di 0,009 t di rifiuti solidi e meno di 0,072 t di rifiuti liquidi (Davis, 2005).

Nel 2001 per produrre etilbenzene sono state utilizzate circa 17 milioni di t di benzene in tutto il mondo. Il 76% dell'etilbenzene è stato prodotto in processi che utilizzano catalizzatori acidi solidi (40% in fase gassosa, 36% in fase liquida); il rimanente 24% è stato prodotto usando come catalizzatore l'$AlCl_3$. Perego ha passato in rassegna la tecnologia della produzione di etilbenzene (Perego e Ingallina, 2002, 2004). La **tab. 2** riassume alcuni dei più importanti processi commerciali per la produzione di etilbenzene.

p-etiltoluene e p-dietilbenzene

Un altro monomero importante, il *p*-metilstirene, può essere prodotto dall'1-metil-4-etilbenzene (*p*-etiltoluene) mediante deidrogenazione. Il processo di produzione dell'1-metil-4-etilbenzene è simile a quello dell'etilbenzene discusso in precedenza, tranne per il fatto che l'alimentazione è costituita da toluene anziché benzene (Kaeding *et al.*, 1982). Il catalizzatore a selettività di forma ZSM-5 drogato con fosforo fornisce preferenzialmente il *p*-etiltoluene (il prodotto desiderato) perché l'isomero *para* può diffondere più velocemente rispetto agli isomeri *orto* e *meta*.

Indian Petrochemicals produce *p*-dietilbenzene su di un catalizzatore HZSM-5 trattato con tetraetilortosilicato. Il tetraetilortosilicato non può penetrare nei piccoli pori della ZSM-5 e perciò ha effetto soltanto sulla superficie. Esso restringe le aperture dei pori, riveste la superficie esterna ed elimina i siti acidi esterni senza influire su quelli interni. Questo trattamento è chiamato deposizione chimica da vapore (CVD, Chemical Vapour Deposition). In questo modo il prodotto primario *para* non può isomerizzare sulla superficie esterna, che non possiede selettività di forma, per produrre gli altri isomeri. Il trattamento CVD ha aumentato la selettività al *p*-dietilbenzene dal 55% al 99,5% (Halgeri, 2001).

Cumene

Il cumene è l'intermedio per la produzione di fenolo e acetone. Nel 2004 gli Stati Uniti hanno prodotto 3.736.000 t di cumene (v. ancora tab. 1). Nel corso degli ultimi dieci anni la produzione di cumene negli Stati Uniti è aumentata di circa il 4,7% all'anno. Negli anni 2000-2001 la capacità produttiva mondiale si aggirava su 8 milioni di t/a in circa 40 impianti. Oggi più di una dozzina di questi impianti utilizza i catalizzatori zeolitici. Il cumene viene prodotto alchilando il benzene con propilene. I prodotti collaterali sono i diisopropilbenzeni e il *n*-propilbenzene. I diisopropilbenzeni (e anche i triisopropilbenzeni) possono essere transalchilati con benzene per produrre altro cumene.

tab. 2. Caratteristiche dei processi di produzione dell'etilbenzene

	Monsanto-Lummus 1975	Mobil-Badger (2ª gen.) 1980	Lummus-Unocal-UOP 1989	Mobil-Badger (3ª gen.) 1990	CDTECH EB 1994	Mobil-Raytheon EBMax 1995	Lummus-UOP EBOne 1996
ALCHILAZIONE							
Temperatura, °C	160	390-440	240-270	390-440	non disponibile	non disponibile	non disponibile
Catalizzatore	$AlCl_3$	ZSM-5	Y	ZSM-5	Y	MCM-22	EBZ-500
Fase	Liquida	Vapore	Liquida	Vapore	non disponibile	Liquida	Liquida
Rapporto di alimentazione	2,5	7,6	7,2	7,6	non disponibile	4	4-6
Vita, anni	non disponibile	0,25	1	1	5	3	2
Resa,%	99,7	98,1	98,2	99,2	99,7	99,5	99,6
TRANSALCHILAZIONE							
Catalizzatore	Nessuna unità di transalchilazione	Nessuna unità di transalchilazione	Y	ZSM-5	Y	ZSM-5	EBZ-100
Fase			Liquida	Vapore	Liquida	Vapore	Liquida

Il *n*-propilbenzene è il prodotto della isomerizzazione secondaria del cumene. Esperimenti con cumene contenente ^{13}C hanno dimostrato che nelle zeoliti il cumene isomerizza a *n*-propilbenzene con una reazione bimolecolare (Ivanova *et al.*, 1993, 1995).

Reazioni secondarie del propilene possono anche produrre olefine e altri alchilbenzeni.

Per molti anni gli unici catalizzatori utilizzati per l'alchilazione del benzene con propilene sono stati il tricloruro di alluminio (tecnologia Monsanto-Lummus) e l'acido fosforico supportato su silice (tecnologia UOP degli anni Quaranta). Le condizioni operative del processo UOP sono 180-240 °C e una pressione fra 30 e 40 bar. Poiché l'acido fosforico non è in grado di riconvertire i diisopropilbenzeni mediante transalchilazione con il benzene, il rapporto benzene/propilene doveva essere mantenuto alto, fra 5 e 10, per minimizzare la formazione degli oligomeri del propilene e dei composti polipropilati. Nella tecnologia Monsanto-Lummus basata su $AlCl_3$ (risalente agli anni Settanta), le condizioni operative sono 110 °C, rapporto benzene/propilene fra 2 e 5 e pressione di 100 bar. Il processo basato su $AlCl_3$ soffre della consistente formazione di diisopropilbenzene e di oligomeri del propilene.

Negli anni Novanta le zeoliti hanno sostituito i catalizzatori ad acido minerale. I vantaggi dei processi che utilizzano le zeoliti sono simili a quelli illustrati in precedenza per il processo di produzione dell'etilbenzene. Le varie società hanno sviluppato catalizzatori zeolitici diversi. I catalizzatori utilizzati sono la mordenite dealluminata (Dow-Kellog), la MCM-22 (Mobil), la beta (Enichem) e la Y (UOP e CDTECH). La mordenite dealluminata di Dow-Kellog ha una struttura pseudotridimensionale che migliora la resa e la stabilità. Le zeoliti Y e MCM-22 producono molto diisopropilbenzene. La ZSM-5 e la ZSM-12 producono meno diisopropilbenzene rispetto agli altri catalizzatori acidi solidi ma più *n*-propilbenzene. La beta e la MCM-22 sono probabilmente le più selettive fra queste zeoliti.

Se le condizioni del processo vengono stabilite attentamente, l'isomerizzazione del cumene prodotto a dare *n*-propilbenzene può essere minimizzata. La dimensione ridotta dei pori del catalizzatore MCM-22 suggerisce che con questo catalizzatore zeolitico il cumene può formarsi solo sulla superficie esterna. In questo modo non c'è limite diffusivo.

La tecnologia CDTECH si basa sulla distillazione catalitica in un reattore a colonna e funziona come descritto in precedenza per l'etilbenzene.

Nel 1996 Mobil-Raytheon, EniChem e UOP hanno avviato in modo indipendente impianti industriali per la produzione del cumene con catalizzatori zeolitici. La purezza del propilene influenza la durata del catalizzatore, che nel caso dell'impianto Enichem è superiore ai quattro anni.

Le rese in cumene superano il 99,5% in tutti i processi basati su zeoliti. La purezza del prodotto arriva fino al 99,95%. La selettività a cumene nel processo Mobil/Badger può toccare il 99,92-99,97%. La concentrazione del *n*-propilbenzene prodotto è compresa tra 200 e 250 ppm. Dopo il 1996 la capacità dell'impianto di Pasadena, nel Texas, è stata di circa 0,7 milioni di t/a.

Cimeni (metilisopropilbenzeni)

Il *m*-cimene e il *p*-cimene sono intermedi per la produzione di *m*- e *p*-cresoli. L'ossidazione dei cimeni seguita da scissione acida produce i cresoli. L'ossidazione dell'*o*-cimene è un processo difficile. Inoltre, l'*o*-cimene inibisce anche l'ossidazione degli altri due isomeri. La formazione di questo isomero deve perciò essere mantenuta al più basso livello possibile.

Il *n*-propiltoluene è un prodotto indesiderato. Cejka e Wichterlova hanno spiegato il meccanismo della sua formazione: i prodotti primari, cimene e toluene, si trasformano in *n*-propiltoluene con una reazione bimolecolare (Cejka e Wichterlova, 2002).

La domanda di cimene è molto inferiore rispetto a quella di cumene. Ciononostante, sono oggi in attività alcune unità commerciali con capacità che si aggirano sulle 40.000 t/a. Il cimene è prodotto mediante alchilazione del toluene con propilene. L'alchilazione produce una miscela di *o-, m-* e *p*-cimeni.

L'isopropilazione del toluene è una sostituzione elettrofila nella quale il gruppo metilico guida la sostituzione nelle posizioni *orto* e *para*. L'impedimento sterico del gruppo metilico favorisce la posizione *para* rispetto a quella *orto*. L'isomerizzazione secondaria sul catalizzatore acido di alchilazione trasforma i prodotti primari in *m*-cimene, termodinamicamente più stabile. Le velocità relative di alchilazione e isomerizzazione determinano la distribuzione finale degli isomeri.

Le tecnologie di produzione si basano su $AlCl_3$-HCl o su acido fosforico. Nel processo in fase liquida con $AlCl_3$-HCl, la percentuale dei tre isomeri è vicina a quella dell'equilibrio termodinamico: 3% di *o*-, 64% di *m*- e 33% di *p*-cimene. L'ossidazione del cimene trasforma la maggior parte dei *m*- e *p*-isomeri nei corrispondenti idroperossidi, ma lascia non convertita la gran parte dell'isomero *orto*. Dopo l'ossidazione, tutti i cimeni non trasformati, ora ricchi di *o*-cimene, vengono riciclati nel reattore di alchilazione. Qui l'*o*-cimene viene isomerizzato negli altri due isomeri.

Il processo con acido fosforico produce molto più *o*-cimene (40%) rispetto al processo basato su $AlCl_3$. Un'unità separata (Cymex), che fa uso di un setaccio molecolare 13X, separa i *m*- e i *p*-cimeni. Questi vengono poi ossidati nei corrispondenti cresoli puri. L'*o*-isomero viene isomerizzato.

A 250 °C, la ZSM-5 è più *p*-selettiva rispetto alla mordenite, alla Y e ad altre zeoliti a pori larghi. Il prodotto formato con la ZSM-5 contiene il 97,2% di *p*-cimene, da confrontare con il 46,0% e il 37,6 % prodotti rispettivamente con mordenite e Y. Purtroppo la ZSM-5 produce anche quasi il 10% di *n*-propiltoluene, mentre la mordenite e la Y non ne producono, formando solo cimeni. Risultati più recenti suggeriscono che, a seconda della composizione isomerica desiderata, la zeolite beta o l'allumina mesoporosa potrebbero essere i migliori catalizzatori acidi solidi per la produzione di cimene.

Alchilbenzeni lineari

Nella produzione di tensioattivi la tecnologia basata su alchilbenzeni lineari ha quasi del tutto sostituito le tecnologie più antiquate basate su alchilbenzeni ramificati, perché i solfonati degli alchilbenzeni lineari sono biodegradabili. Oggi la tecnologia preferita per produrre alchilbenzeni lineari è la deidrogenazione delle *n*-paraffine a *n*-olefine, seguita da alchilazione del benzene. I sistemi con catalizzatori acidi solidi stanno lentamente sostituendo le unità con acido fluoridrico, non soltanto per garantire la sicurezza ambientale, ma anche per migliorare i costi. I materiali considerati come potenziali catalizzatori acidi solidi includono le zeoliti, le argille, vari ossidi metallici e il cloruro di alluminio supportato. Al momento solo il processo Detal di UOP utilizza un catalizzatore acido solido. Grazie ai continui studi di carattere fondamentale sul meccanismo di reazione e sulle proprietà dei catalizzatori, si stanno compiendo importanti progressi per migliorare la selettività, la stabilità catalitica e la stabilità a lungo termine degli acidi solidi sopra menzionati nelle condizioni operative dei processi commerciali.

Prodotti chimici da idrocarburi aromatici

Bisfenoli

I bisfenoli sono intermedi per la produzione di resine resolo e novolac, componenti di colle, vernici e materiali da stampaggio. I bisfenoli vengono prodotti mediante condensazione acida o, meno frequentemente, basica di 1 mole di chetone (o di aldeide) con 2 moli di fenolo. Le aldeidi, e in particolare la formaldeide, reagiscono con i fenoli e con i fenoli monosostituiti mediante catalisi acida per produrre una miscela di isomeri e bisfenoli polinucleari (Fiege *et al.*, 1991; Hesse, 1991; De Angelis *et al.*, 2005).

Tradizionalmente, l'industria petrolchimica ha impiegato acidi minerali forti (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) per catalizzare questi processi di idrossialchilazione. Tali acidi sono molto corrosivi e pericolosi da maneggiare, e quindi i reattori e i contenitori devono essere costruiti con costosi acciai speciali. Questi acidi devono inoltre essere neutralizzati prima dello smaltimento. Gli aromatici, presenti di solito nei sottoprodotti salini, creano ulteriori problemi. Anche in questo caso, l'uso di catalizzatori acidi solidi rispettosi dell'ambiente attenuerebbe gran parte dei problemi. Inoltre, come avviene in molti altri processi già descritti, questi catalizzatori possono essere rigenerati e riutilizzati. Di solito essi sono anche più selettivi rispetto ai loro omologhi basati su acidi minerali.

Il bisfenolo più importante è il bisfenolo A (o BPA) (*p,p′*-isopropilidendifenolo). Nel 2001 la capacità

produttiva mondiale di bisfenolo A era di 2,67 milioni di t. General Electric (25% della capacità produttiva mondiale), Bayer (16%), Shell (12%) e Dow Chemical Corporation (10%) sono i quattro maggiori produttori di BPA. Il tasso di crescita annuale medio si aggira fra il 6,5 e il 7%. Il bisfenolo A è usato soprattutto per la produzione di policarbonati (65% del BPA prodotto) e delle resine epossidiche (25% circa). Il rimanente 10% è utilizzato per ottenere alcuni prodotti della chimica fine.

Il BPA viene prodotto condensando 2 moli di fenolo con 1 mole di acetone. I due più importanti processi per la produzione di bisfenolo A usano HCl o resine a scambio ionico (principalmente resine solfoniche; SRI Consulting, 1972, 1988).

Nel processo industriale il bisfenolo A prodotto contiene una piccola percentuale di trisfenoli, di cromani (di solito fino all'1% del BPA prodotto) e quantità rilevanti di *o,p′*-bisfenolo A. Nel processo che si basa sulle resine l'*o,p′*-bisfenolo A può costituire un terzo del prodotto.

Le temperature dei reattori basati su HCl e sulle resine sono rispettivamente di 40-50 e 90 °C. I processi utilizzano sei unità: *a*) un reattore per la condensazione di fenolo e acetone; *b*) un'unità per la cristallizzazione dell'addotto bisfenolo-bisfenolo-fenolo; *c*) una torre di stripping, dove l'addotto viene scisso e il fenolo viene riciclato; *d*) una unità di ricristallizzazione; *e*) un'unità di cracking per l'*o,p′*-bisfenolo A; *f*) un impianto di trattamento delle acque reflue (ChemSystems, 1998).

Il costo totale dell'impianto catalizzato con HCl è molto superiore rispetto a quello che fa uso delle resine, perché il primo richiede degli scambiatori di calore in lega Monel e reattori rivestiti di vetro, mentre il reattore per il processo eterogeneo con resine può essere costruito in acciaio comune. Un impianto per il bisfenolo A di 100.000 t/a che utilizza un catalizzatore con resina a scambio di ioni richiede un investimento totale di progetto di circa 101.000.000 $. Un impianto simile, che usa HCl, costa circa 244.000.000 $ (ChemSystems, 2003). Inoltre, il processo con resine genera molte meno acque di scarto rispetto al processo che si basa su HCl. Tuttavia, nel processo basato su HCl la concentrazione di sottoprodotto *o,p′*-BPA è così piccola da non richiedere un cracker. Il processo basato su HCl trasforma tutto l'acetone. I processi con resine a scambio di ioni (con l'eccezione del processo Sinopec-Lummus) trasformano solo il 90-97% dell'acetone.

Un brevetto di Mobil Oil Corporation, che risale a più di 30 anni fa, utilizza le zeoliti X e Y per sintetizzare BPA (Hamilton e Venuto, 1970). Le conversioni previste erano comprese solamente tra l'1 e il 6%. Il processo non è mai stato attuato. Anche i setacci molecolari non zeolitici, come SAPO, ELAPSO, AlPO, MeAPO, FeAPO e TAPO hanno dato risultati scarsi.

L'argilla montmorillonite trattata con acido fluorosolfonico o fluoridrico sviluppata da Texaco ha permesso di ottenere conversioni dell'acetone (80%) e selettività a BPA (56%) molto più alte (Knifton, 1993). La perdita di acido liquido in questo processo potrebbe costituire un problema.

Gli eteropoliacidi, quali i sali $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ o $(NH_4)_2HPW_{12}O_{40}$, incapsulati all'interno di setacci molecolari mesoporosi come l'MCM-41, sono anch'essi catalizzatori attivi per la sintesi del BPA. La rigenerazione di tali catalizzatori è problematica (Rocchiccioli-Deltcheff *et al.*, 1996).

La zeolite beta ha permesso di realizzare la conversione completa dell'acetone e una selettività a BPA del 49%. Questa zeolite ha anche realizzato il 27% di sottoprodotto *o,p′*-BPA, ma nessun cromano.

Tutti questi catalizzatori zeolitici possono essere rigenerati con fenolo o composti simili a circa 280 °C.

Altri bisfenoli prodotti e utilizzati nell'industria sono il bisfenolo F, il bisfenolo Z e l'acido 4,4′-bis(4-idrossifenil) pentanoico.

Il bisfenolo F, o bis(4-idrossifenil)metano, è un precursore di resine liquide. Negli anni 2000-2001 La produzione mondiale di bisfenolo F è stata di circa 3.000 t/a, gran parte delle quali in Giappone. Il catalizzatore usato è HCl, ma la ZSM-5 e le zeoliti correlate possono produrre il composto con più selettività e con conversione completa della formaldeide. In un processo proposto più recentemente, il catalizzatore è la zeolite beta.

Il bisfenolo Z è il monomero dei film di policarbonato. La produzione mondiale è di circa 1.360 t/a. Il bisfenolo Z viene prodotto condensando 1 mole di cicloesanone con 2 moli di fenolo.

L'acido 4,4′-bis(4-idrossifenil)pentanoico viene prodotto condensando 1 mole di acido levulinico (acido 4-ossopentanoico) con 2 moli di fenolo. Viene usato per legare le resine poliestere con le resine fenoliche.

Metilendianilina (diamminodifenilmetano)

I poliuretani derivati dalla metilendianilina (MDA) vengono usati come schiume elastiche (materassi, cuscini e sedili per automobili), schiume rigide (materiali isolanti), strutture flessibili e rigide con rivestimenti compatti (intelaiature delle finestre, incastellature, sci, ecc.) e prodotti da stampaggio con elevata durezza ed elasticità, elastomeri, rivestimenti, adesivi, agglomeranti, ecc. I monomeri isocianato più comuni per la produzione di poliuretani sono il toluendiisocianato (TDI) e il metilendifenilisocianato (MDI). La condensazione di questi monomeri con polioli, formati tramite condensazione di ossidi di alchenile (per esempio, ossido di propilene) e con glicoli e altri polialcoli forma i poliuretani. Nel 2001 la capacità produttiva mondiale era di 1,5 milioni di t di TDI e vicina a 3 milioni di MDI. I maggiori produttori sono gli Stati Uniti e l'Europa occidentale.

La MDA, prodotta dalla condensazione di 2 moli di anilina con 1 mole di formaldeide, è un precursore,

tramite fosgenazione, del diisocianato di metilene. Il catalizzatore è HCl. La formaldeide e le quantità steichiometriche di HCl e anilina vengono mescolate a 60-80 °C e poi riscaldate a 100-160 °C per circa 1 ora per completare la condensazione. Alla fine della reazione la miscela di reazione viene neutralizzata con NaOH in eccesso, con produzione della quantità quasi steichiometrica di NaCl. La miscela di reazione si separa in due fasi: una organica e una acquosa. La fase acquosa contiene l'NaCl prodotto nello stadio di neutralizzazione e tracce di ammine aromatiche. Questi contaminanti devono essere eliminati prima di inviare allo scarico l'acqua salata. I sottoprodotti sono l'*o,p′*- e l'*o,o′*-MDA (3-5%) e alcuni isocianati oligomerici (20-25%). La quantità di *o,p′*-MDA + *o,o′*-MDA cresce con l'aumentare della temperatura di reazione. Il principale prodotto indesiderato (e molto nocivo) nella sintesi della MDA è la MDA N-metilata (De Angelis *et al.,* 2004).

Al pari di tutti i precedenti sistemi, la sostituzione dell'HCl con un catalizzatore acido solido potrebbe avere dei vantaggi importanti: rigenerabilità, assenza di soluzioni saline sempre contaminate con ammine aromatiche, ecc. Tra i catalizzatori acido solido testati vi sono composti intermetallici, resine a scambio ionico, silice-allumina, argille e zeoliti.

Texaco ha svolto ricerche su composti intermetallici quale l'alluminuro di molibdeno (Mo_3Al), sui boruri di tungsteno (WB, W_2B, WB_5, W_2B_5), sul solfuro di tungsteno (WS_2) e sul siliciuro di tungsteno (W_5Si_3; Marquis *et al*., 1981a, 1981b). Benché molto stabili, tutti questi composti sono acidi assai deboli e perciò la loro attività è troppo bassa per prenderli in seria considerazione.

Tra le resine a scambio ionico, sono state sperimentate per questo processo la resina stirene-divinilbenzene contenente gruppi solfonici e quella tetrafluoroetilene-perfluoroviniletere contenente gruppi solfonici (Nafion; Merger e Nestler, 1982; Saischek *et al*., 1983; Nafziger *et al*., 1985). Una volta eliminata l'acqua dal sistema tramite distillazione, la conversione della formaldeide risulta completa a 100-110 °C. Benché la selettività verso la MDA sia alta, le rese sono risultate troppo basse per lo sfruttamento industriale (Saischek *et al*., 1983; Nafziger *et al*., 1985).

Le argille e le silice-allumine hanno dato risultati scadenti anche perché sono dotate di bassa acidità. Livelli accettabili di conversione richiederebbero temperature operative più alte. In tali condizioni la selettività verso il prodotto sarebbe bassa (Perego *et al*., 2002).

Risultati migliori sono stati ottenuti con le zeoliti, dotate di maggiore acidità. Inoltre, la selettività di forma può aumentare la resa dell'isomero 4,4′-MDA (*para*) rispetto agli isomeri *o*-2,2′-MDA e *orto-para* (2,4′-MDA). La zeolite Y pretrattata con un agente fluorurato o scambiata con vari ioni metallici, la zeolite beta (zeolite a pori larghi con 12 aperture di anello) e la ERB-1 (zeolite con pori medi con 10 sistemi di canale ad anello e 12 cavità ad anello sulla faccia cristallina [001]) sono dei candidati promettenti. In questo caso la formazione di amminale (il prodotto della condensazione neutra dell'anilina con la formaldeide) risulta quasi completa e la selettività verso la 4,4′-MDA è dell'89%. Tuttavia, la concentrazione di intermedio parzialmente riarrangiato nella miscela di reazione è troppo alta (2-3%). Inoltre, si è dovuto mantenere basso il contenuto di acqua. La ZMS-5 e le silicaliti sostituite isomorficamente con Ti, B e Fe sono anch'esse attive per la sintesi della MDA. In questo caso le zeoliti catalizzano il riarrangiamento dell'amminale preformato. I reattori batch e a letto fisso hanno fornito rese simili. Un trattamento della superficie della zeolite con ottametilciclotetrasilossano (OMTS) riduce di molto il sottoprodotto *o,p′*-MDA senza abbassare la conversione dell'amminale o la durata di vita del catalizzatore. Questo trattamento di solito elimina i siti acidi non selettivi sulla superficie esterna e restringe l'apertura dei pori, alterando la diffusione. I trattamenti con composti del fosforo e del boro possono anche modificare la selettività di forma della zeolite. I vantaggi delle zeoliti trattate con acido borico oppure con acido fosforico consistono nel basso prezzo dei reagenti e nel fatto che i catalizzatori così prodotti possono funzionare in presenza di acqua. Essi mostrano anche una migliore selettività di forma rispetto alle altre zeoliti. Tuttavia, in tutte queste zeoliti la reazione è controllata dalla diffusione e perciò soltanto una frazione dei siti acidi è accessibile all'amminale.

Ricercatori Eni hanno confrontato la zeolite Nu-88 (la cui struttura è ancora sconosciuta) con la zeolite beta. La Nu-88 ha fornito una migliore selettività verso la 4,4′-MDA rispetto alla zeolite beta (73% contro 58,5%). Le rese in 4,4′-MDA sono risultate pari a 176 g e 260 g di 4,4′-MDA per g di catalizzatore rispettivamente con Nu-88 e beta. La Nu-88 può essere riattivata con anilina a 200 °C. Questa zeolite catalizza anche la produzione di bisfenolo A (De Angelis *et al*., 2005). La beta con dimensione minore dei cristalliti è risultata più attiva rispetto alla beta con dimensione dei cristalliti maggiore. Ciò ha suggerito che anche con la zeolite beta a pori larghi (diametro del poro 0,67 nm), il processo è controllato dalla diffusione. La reazione è controllata dalla diffusione anche nella zeolite beta a cristalli piccoli.

La delaminazione delle zeoliti può aumentare notevolmente l'accessibilità dei siti acidi senza eliminare o diminuire la loro acidità. Inoltre, può migliorare la resistenza all'acqua. Per esempio, i precursori laminari delle zeoliti a struttura MWW ERB-1, MCM-22, SSZ-25, ferrierite o Nu-614 possono essere espansi e delaminati. Ciò produce strati singoli strutturati con grandi aree superficiali esterne (4.600 m^2/g) e una limitatissima, quasi inesistente, area superficiale dei micropori. I siti acidi nei materiali risultanti (rispettivamente ITQ-2, ITQ-6 e

ITQ-18) sono accessibili attraverso la superficie esterna (Corma *et al.*, 2000, 2001). La conseguenza è che questi catalizzatori delaminati sono più attivi rispetto alle corrispondenti zeoliti. Inoltre, si formano pochissimi prodotti N-metilati e chinazolinici, e la resa in trimeri e tetrameri è inferiore al 30%. È da notare che il rapporto isomerico 4,4′-MDA(*para*)/[2,2′-MDA(*orto*)+2,4′-MDA(*orto-para*)] dipende dalla struttura della superficie esterna della zeolite delaminata. Nella ITQ-18 questo rapporto è vicino a 4. Le zeoliti delaminate si disattivano anche più lentamente rispetto alle zeoliti a pori larghi, probabilmente perché la diffusione e il desorbimento sono più veloci. Questi materiali possono tollerare almeno il 5% di acqua, quasi il doppio della beta. La ITQ-2 ha una lunga vita catalitica. Ciò è attribuito a un miglioramento nella diffusione e a un più veloce desorbimento del prodotto. Il catalizzatore ITQ-2 produce meno sottoprodotti N-metilati (Corma *et al.*, 2004).

I catalizzatori a zeolite delaminata possono sostituire l'HCl nella produzione della MDA e nella maggior parte delle condensazioni di altri chetoni e aldeidi perché sono molto attivi e hanno una lunga vita catalitica. Ciononostante, in questo campo i catalizzatori acidi solidi non sono mai andati oltre la fase di studio. Soltanto il processo di produzione del bisfenolo A utilizza un catalizzatore solido (resine solfoniche). Le zeoliti, specialmente quelle delaminate, rappresentano promettenti alternative all'HCl.

ε-caprolattame

Nel 2002 il 52% dei 33 milioni di t di benzene prodotte nel mondo era usato per produrre etilbenzene. La produzione di cumene consumava il 19% della produzione di benzene e il 13% di quella di cicloesano. Questi due composti rappresentano le principali materie prime per la produzione del nylon (Bellussi, 2004).

Uno dei vari metodi per produrre il nylon parte da benzene e propilene. Il primo stadio è l'alchilazione per produrre cumene. Il cumene viene successivamente ossidato a cumilidroperossido, che è poi decomposto in fenolo e acetone in presenza di acido solforico. Il fenolo viene in seguito ridotto a cicloesanolo e cicloesanone. Quest'ultimo è trasformato con ammoniaca in presenza di acido solforico nella corrispondente ossima. Infine, l'ossima del cicloesanone è convertita, via trasposizione di Beckmann, in - *ε*-caprolattame. L'*ε*-caprolattame è il monomero del Nylon 6. Questo processo genera 1,3 kg di solfato di ammonio di scarto per ogni kg di *ε*-caprolattame prodotto.

La **tab. 3** mostra la produzione annuale di caprolattame in Asia orientale.

Un'altra importante tecnologia inizia con la riduzione del benzene a cicloesano. Quest'ultimo viene ossidato a cicloesanone e cicloesanolo. Il cicloesanolo viene poi ossidato con acido nitrico a dare acido adipico. Metà dell'acido adipico viene poi trasformato in 1,6-esametilenediamina. Quest'ultima è usata insieme all'acido adipico per produrre Nylon 6,6.

Innovazioni recentemente introdotte evitano del tutto la formazione del sottoprodotto solfato di ammonio nella sintesi dell'*ε*-caprolattame, modificando gli stadi di ammossimazione e di trasposizione di Beckmann in fase vapore. La titanio-silicalite (TS-1) è un setaccio molecolare con una struttura pentasile. In presenza di ammoniaca e di perossido di idrogeno la TS-1 può catalizzare efficacemente la reazione di ammossimazione. Questa reazione è effettuata in *ter*-butanolo in condizioni molto blande. La temperatura di reazione è di 80-95 °C e il rapporto molare H_2O_2/cicloesanone si aggira fra 0,8 e 1,0. La selettività basata sull'ossima è 96-100% e quella basata sul perossido di idrogeno è 89-95%. Non ci sono emissioni di SO_x e NO_x. L'unico sottoprodotto è l'acqua. Enichem ha costruito in Italia un impianto da 12.000 t/a (Taramasso *et al.*, 1983; Petrini, 1993). Nel 2003 Sumitomo ha costruito un altro impianto in Giappone usando la stessa tecnologia.

Benché sia più conosciuta per la sua notevole selettività nell'ossidazione, la TS-1 e altre preparazioni simili a base di titanio-silicalite catalizzano anche l'epossidazione delle olefine. Se qui sia coinvolta o meno una catalisi acida è oggetto di dibattito.

Di recente Thomas e Raja hanno progettato un nuovo catalizzatore per la sintesi dell'*ε*-caprolattame. Al posto del perossido di idrogeno, il processo usa aria. Il nuovo catalizzatore è un alluminofosfato nanoporoso contenente promotori a base di cobalto, silicio, magnesio e zinco. L'aria ossida l'ammoniaca a idrossilamina *in situ* sui siti di cobalto. Nel momento in cui questi risultati di laboratorio verranno riprodotti su scala industriale, qualsiasi processo basato su questo catalizzatore costituirà

tab. 3. Produzione annuale di caprolattame in Asia orientale (migliaia di t) (*Production* [...] 2005)

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Variazione % 2003-04
Giappone	519	545	555	556	519	581	599	531	508	530	503	–5,1
Taiwan	104	108	104	114	123	119	171	184	186	216	216	0
Cina				100	120	109	164	152	170	201	228	13,4

un grande miglioramento rispetto alle tecnologie esistenti (Halford, 2005).

Il catalizzatore tradizionale della trasposizione di Beckmann è l'acido solforico concentrato. Dopo la trasposizione l'acido solforico viene neutralizzato con ammoniaca. Ciò produce circa 1,3 kg di solfato di ammonio per kg di ε-caprolattame. La ZSM-5, la SAPO-11 e alcune altre zeoliti blandamente acide possono catalizzare la trasposizione. L'alimentazione contiene solo l'ossima del cicloesanone, metanolo e acqua (il metanolo aumenta la selettività dall'80 al 95%). I siti catalitici sono gruppi silanolo dotati di acidità estremamente debole, come per esempio gruppi vicinali o i siti difettivi noti come *silanol nests* (Ichihashi, 2001). Nel 2003 Sumitomo ha avviato il primo impianto industriale per produrre ε-caprolattame che utilizza un catalizzatore a base di silicalite.

11.3.3 Conclusioni e sfide future

Negli ultimi trenta anni i ricercatori hanno sviluppato un gran numero di acidi solidi, nei quali l'acidità può andare da livelli blandi ai livelli dei superacidi. Inoltre, è diventato possibile anche controllare la dimensione dei pori del catalizzatore. In questo modo è possibile regolare l'acidità e selezionare la dimensione ottimale dei pori per massimizzare le selettività e minimizzare la formazione di sottoprodotti e il coking, e quindi ottimizzare un processo. È possibile scegliere tra più di dieci dozzine di zeoliti sintetiche quella con la dimensione dei pori e con altri parametri strutturali ottimali per una data reazione. Tuttavia, la produzione su larga scala di molte delle zeoliti ad alto contenuto di silice di recente sviluppo presenta degli ostacoli. L'industria al momento utilizza soltanto undici delle 125 nuove strutture zeolitiche (coperte da più di 23.000 brevetti) scoperte fra il 1950 e il 2000. Il problema sono gli alti costi di produzione. Ciò è vero soprattutto per le zeoliti ad alto contenuto di silice, che per altri versi sono molto interessanti, i metallofosfati, le strutture metallorganiche e silicogermanati. Gran parte della spesa risiede nel costo per sintetizzare gli agenti che indirizzano la struttura, cioè gli organo-cationi e le ammine che funzionano come ospiti. Per trarre beneficio da queste nuove zeoliti ad alto contenuto di silice è necessario che i costi di produzione diminuiscano. Di seguito vengono elencati possibili modi per diminuire i costi di sintesi (Zones *et al.*, 2005):

- le strutture di tipo borosilicato sono spesso più facili da preparare rispetto alle loro omologhe a base di Al. Preparando le strutture di borosilicato appropriate, eliminando in seguito l'agente che indirizza la struttura e scambiando B con Al, potrebbe essere possibile ridurre in maniera consistente i costi di sintesi;
- l'utilizzo dei fluoruri potrebbe essere meno costoso rispetto ai soliti metodi per preparare alcune zeoliti a base di sola silice, altamente microporose e con una bassa densità di struttura;
- la sostituzione di agenti organici orientanti le superfici, molto complessi e quindi molto costosi, con ammine, meno costose e non selettive, ridurrebbe significativamente i costi;
- l'utilizzo di agenti riciclabili orientanti le superfici ridurrebbe notevolmente i costi (Zones *et al.*, 2005).

Altre sfide che l'industria dovrà affrontare nei prossimi decenni consistono nella diminuzione delle materie prime, nel loro mutamento e nelle disposizioni governative sempre più stringenti. Inoltre, l'industria dovrà riconvertire in misura crescente gli impianti per realizzare processi più compatibili con la tutela dell'ambiente, ridurre i prodotti di scarto e allo stesso tempo migliorare l'economicità dei processi.

Benché le zeoliti possano avere forte acidità, selettività rispetto alla forma e buona stabilità, in molte reazioni le limitazioni al trasferimento di massa restringono la catalisi agli strati più esterni dei cristalli zeolitici. Ciò avviene soprattutto con i reagenti più voluminosi. I setacci molecolari mesoporosi possiedono, oltre ai micropori, anche pori larghi (diametro 2-30 nm) e hanno anche elevate aree superficiali, fino a 1.000 m^2/g. Queste zeoliti mesoporose o a strati o pilastrate possiedono buona stabilità, mantengono i vantaggi della forte acidità e della selettività rispetto alla forma e, allo stesso tempo, consentono ai reagenti di accedere alle parti interne dei cristalli, diminuendo o eliminando le limitazionii di trasferimento di massa. La diffusione ridotta nei mesopori rende i siti attivi acidi o basici molto più accessibili di quanto lo siano nei catalizzatori zeolitici industriali attualmente in uso.

In questi anni molte ricerche vengono indirizzate verso lo sviluppo e l'ottimizzazione dei catalizzatori mesoporosi, perché è ovvio che materiali mesoporosi stabili aiuterebbero ad affrontare molte delle sfide future. Oltre alla produzione dei derivati petrolchimici, questi materiali potrebbero anche trovare uso come catalizzatori nella raffinazione del petrolio e nei processi della chimica fine e farmaceutica.

La creazione dei mesopori può avvenire durante o dopo la sintesi della zeolite. Alcuni materiali nuovi, sviluppati negli ultimi venti-trenta anni, nei quali i mesopori vengono creati dopo la sintesi della zeolite, sono i seguenti:

- strutture delaminate e pilastrate. Le loro strutture più aperte (per esempio, ITQ-2, MCM-22) potrebbero essere molto importanti perché al loro interno la diffusione avviene in misura minore che non nelle zeoliti cristalline, eppure esse mantengono l'acidità e la selettività di forma tipica delle zeoliti;
- variazioni di zeoliti già note (per esempio, ITQ-17 e il polimorfo C della zeolite beta), sintetizzate con agenti controllanti la struttura di tipo inorganico (per esempio, GeO_2);

- materiali mesoporosi non-silicei, come per esempio l'allumina mesoporosa. Questi setacci potrebbero essere sintetizzati con agenti controllanti la struttura di natura anionica (acidi carbossilici, nel qual caso i diametri dei pori sono correlati con la lunghezza della catena dell'acido carbossilico) o neutra, come per esempio il polietilenossido;
- strutture micro/meso composite.

Alcuni approcci recenti per creare mesopori durante la sintesi delle zeoliti sono invece i seguenti:

- nanotubi di carbonio sono stati combinati prima della sintesi con l'agente di controllo strutturale, NaOH e i reagenti contenenti Al e Si. I componenti a base di carbonio sono stati eliminati tramite combustione controllata a 550 °C. I catalizzatori prodotti con nanotubi di carbonio avevano una porosità dell'80%. I mesopori andavano da 30 a 130 nm. Il catalizzatore era molto attivo per l'etilazione del benzene, l'isomerizzazione degli alcani e l'isomerizzazione dello xilene (Schmidt *et al.*, 2005);
- la distruzione parziale della mordenite con NaOH acquosa, seguita da ricristallizzazione, ha fornito mordenite cristallina con mesopori uniformi (diametro 3 nm). Un trattamento con una soluzione di 0,4 M di NaOH aumentava l'acidità; un trattamento con soluzione di NaOH più concentrata la diminuiva. Il materiale modificato aveva un'attività di transalchilazione bifenile-diisopropilbifenile decisamente superiore rispetto alla mordenite originaria (Ivanova *et al.*, 2005);
- i materiali biologici mesoporosi (legna, piante, spugne naturali, diatomee, ecc.) possono servire da stampi (*templates* o templanti) temporanei sacrificali per preparare catalizzatori di tipo MFI contenenti sia micro- sia mesopori. I biotemplanti consigliati sono economici, abbondanti, ecologicamente compatibili e rinnovabili. Prima della sintesi la superficie dei templanti sacrificali è coperta con uno strato uniforme di nanosemi della zeolite Silicalite-1 con dimensione di 200-400 nm. I nanocristalli sono fatti crescere in film continui di Silicalite-1 o ZSM-5 mediante trattamento idrotermico. La decomposizione termica del supporto biologico temporaneo produce strutture zeolitiche pure, che si autosostengono. Queste strutture riproducono fedelmente la struttura micro e macro dei biotemplanti (Zampieri *et al.*, 2005).

Altri materiali interessanti sono le zeoliti con anelli molto larghi (cioè aventi più di 12 membri).

In ogni caso, è ancora troppo presto per pronunciarsi sulle applicazioni pratiche di questi materiali innovativi nell'ambito della catalisi industriale.

Bibliografia citata

Aguilar J. *et al.* (2000) *Alkylation of biphenyl with propylene using acid catalysts*, «Catalysis Today», 55, 225-232.

Amelse J.A. (1993) US Patent 5189234 to Amoco Corporation.

Barrer R.M. (1982) *Hydrothermal chemistry of zeolites*, London, Academic Press.

Barthomeuf D. (1996) *Basic zeolites. Characterization and uses in adsorption and catalysis*, «Catalysis Reviews. Science and Engineering», 38, 512-612.

Bellussi G. (2004) *Zeolite catalysts for the production of chemical commodities. BTX derivatives*, in: *Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials. Proceedings of the 14th International zeolite conference*, Cape Town, 25-30 April.

Breck D.W. (1974) *Zeolite molecular sieve. Structure, chemistry and use*, New York, John Wiley.

Camblor M.A. *et al.* (1992) *Basic catalysis on beta zeotypes*, in: *Proceedings of the 9th International zeolite conference*, Boston, Butterworth-Heinemann, 2v.; v.II, 647.

Cejka J.,Wichterlova B. (2002) *Acid-catalyzed synthesis of mono- and dialkyl benzenes over zeolites. Active sites, zeolite topology, and reaction mechanisms*, «Catalysis Reviews. Science and Engineering», 44, 375-421.

Chang C.D. (1983) *Hydrocarbons from methanol*, «Catalysis Reviews. Science and Engineering», 25, 1-118.

ChemSystems (1998) *Bisphenol A*, Process Evaluation/Research Planning Program Report 97/98-4.

ChemSystems (2003) *Bisphenol A*, Process Evaluation/Research Planning Program Report 01/02-6.

Chen N.Y., Garwood W.E. (1986) *Industrial applications of shape-selective catalysis*, «Catalysis Reviews. Science and Engineering», 28, 185-264.

Chen N.Y., Yan T.Y. (1986) *M2 forming. A process for aromatization of light hydrocarbons*, «Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development», 25, 151-155.

Chen N.Y. *et al.* (1979) *Para-directed aromatic reactions over shape-selective molecular sieve zeolite catalysts*, «Journal of the American Chemical Society», 101, 6783-6784.

Chen N.Y. *et al.* (1989) *Shape selective catalysis in industrial applications*, New York, Marcel Dekker.

Corma A. (2003) *State of the art and future challenges of zeolites as catalysts*, «Journal of Catalysis», 216, 298-312.

Corma A., Garcia H. (1997) *Organic reactions catalyzed over solid acids*, «Catalysis Today», 38, 257-308.

Corma A. *et al.* (1982) *A kinetic study of the cracking isomerization and disproportionation of* n-*heptane on a chromium-exchanged Y zeolite*, «Journal of Catalysis», 77, 159-168.

Corma A. *et al.* (1992) *On the mechanism of xylene isomerization and its limitations as reaction test for solid acid catalysis*, in: *New frontiers in catalysis. Proceedings of the 10th International congress of catalysis*, Budapest, 19-24 July, 1145-1157.

Corma A. *et al.* (2000) *New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H_2O_2*, «Journal of the American Chemical Society», 122, 2804-2809.

Corma A. *et al.* (2001) *ITQ-18 a new delaminated stable zeolite*, «Chemical Communications», 2642-2643.

Corma A. *et al.* (2004) *Replacing HCl by solid acids in industrial processes. Synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) for producing polyurethanes*, «Chemical Communications», 2008-2010.

Csicsery S.M. (1967) *Equilibrium distributions of the dimethylethylbenzene and methyldiethylbenzene isomers*, «Journal of Chemical and Engineering Data», 12, 118-122.

Csicsery S.M. (1969) *Acid catalyzed isomerization of dialkylbenzenes*, «Journal of Organic Chemistry», 34, 3338-3342.

Csicsery S.M. (1970a) *Dehydrocyclodimerization. V: Mechanism of the reaction*, «Journal of Catalysis», 18, 30-32.

Csicsery S.M. (1970b) *Selective disproportionation of alkylbenzenes over mordenite molecular sieve catalyst*, «Journal of Catalysis», 19, 394-397.

Csicsery S.M. (1971) *The cause of shape selectivity of transalkylation in mordenite*, «Journal of Catalysis», 23, 124-130.

Csicsery S.M. (1976) *Shape selective catalysis*, in: Rabo J.A. (editor) *Zeolite chemistry and catalysis*, 171, Washington (D.C.), American Chemical Society, 680-713.

Csicsery S.M. (1979) *Dehydrocyclodimerization*, «Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development», 18, 191-197.

Csicsery S.M. (1986) *Catalysis by shape selective zeolites. Science and technology*, «Pure & Applied Chemistry», 58, 841-856.

Csicsery S.M. (1987) *The reactions of 1-methyl-2-ethylbenzene. I: Exploring the structure of intracristallyne void space and the catalytic properties of molecular sieves and other catalysts*, «Journal of Catalysis», 108, 433-443.

Davies E.E., Kolombos A.J. (1979a) US Patent 4175057 to British Petroleum.

Davies E.E., Kolombos A.J. (1979b) US Patent 4180689 to British Petroleum.

Davis M.E. (2005) *Zeolite-based catalysts for improving the environment impact of chemical synthesis*, in: *Proceedings of the 229th National meeting of the American Chemical Society*, San Diego (CA), 13-17 March.

De Angelis A. *et al*. (2004) *Solid acid catalysts for industrial condensations of ketones and aldehydes with aromatics*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 43, 1169-1178.

De Angelis A. *et al*. (2005) *Nu-88: a new and efficient catalyst in industrially relevant hydroxylation reaction*, in: *Proceedings of the 3rd Federation of European Zeolite Association (FEZA) conference*, Prague, 23-26 August.

Dwyer F.G. *et al.* (1976) *Efficient, non polluting ethylbenzene process*, «Chemical Engineering», 83, 90-91.

Dyer A. (1988) *An introduction to zeolite molecular sieves*, Chichester, John Wiley.

Fiege H. *et al*. (1991) *Phenol derivatives*, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1996, 37 v.; v.A19, 313-369.

Guisnet M. *et al.* (1996) *Skeletal isomerization of* n-*butene. I: Mechanism of* n-*butene transformation on a non deactivated H-ferrierite catalyst*, «Journal of Catalysis», 158, 551-560.

Halford B. (2005) *Greener nylon. Route to nylon-6 caprolactam precursor eliminates unwanted by-product*, «Chemical & Engineering News», 19 September, 10.

Halgeri A.B. (2001) *Recent advances on selectivation of zeolites for para-substituted aromatics*, in: *Acid-base catalysis. Papers presented at the International symposium on acid-base catalysis IV*, Matsuyama, 7-12 May.

Halgeri A. B., Das J. (2002) *Recent advances in selectivation of zeolites for para-disubstituted aromatics*, «Catalysis Today», 73, 65-73.

Hamilton L.A., Venuto P. B. (1970) US Patent 3496239 to Mobil Oil Corporation.

Harmer M.A. *et al.* (1996) *High surface area nafion resin/silica nanocomposites. A new class of solid acid catalyst*, «Journal of the American Chemical Society», 118, 7708-7715.

Heinemann H. (1981) *Technological applications of zeolites in catalysis*, «Catalysis Reviews. Science and Engineering», 23, 315-328.

Hesse W. (1991) *Phenolic resins*, in: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1996, 37v.; v.A19, 371-385.

Ichihashi H. (2001) *A green catalytic process for the production of ε-caprolactam based on the ammoximation and the vapor phase Beckmann rearrangement*, in: *Abstracts of the 3rd International Conference on Environmental Catalysis (ICEC)*, Tokyo, 10-13 December.

Ilao M.C. *et al.* (1996) *Shape selective methylamine synthesis over small-pore zeolite catalysts*, «Journal of Catalysis», 161, 20-30.

Ivanova I.I. *et al.* (1993) *An* in situ *carbon-13 NMR study of the mechanism of cumene-to-n-propylbenzene isomerization over H-ZSM-11*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 78: *Heterogeneous catalysis and fine chemicals III*, Amsterdam, Elsevier, 587-594.

Ivanova I.I. *et al.* (1995) *An* in situ *^{13}C MAS NMR study of benzene isopropylation over H-ZSM-11. Cumene formation and side-reactors*, «Journal of Molecular Catalysis. A. Chemical», 95, 243-258.

Ivanova I.I. *et al.* (2005) *Micro/mesoporous catalysts obtained by recristallization of mordenite*, in: *Proceedings of the 3rd Federation of European Zeolite Association (FEZA) conference*, Prague, 23-26 August.

Kaeding W.W. *et al.* (1982) *Para-methylstyrene*, «CHEMTECH», 12, 556-562.

Keil F.J. (1999) *Methanol-to-hydrocarbons. Process technology*, «Microporous and Mesoporous Materials», 29, 49-66.

Knifton J.F. (1993) European Patent 0566798 to Texaco Chemical.

Kokotailo G.T. *et al.* (1978) *Structure of synthetic zeolite ZSM-5*, «Nature», 272, 437.

Kranilla H. *et al.* (1992) *Monomolecular and bimolecular mechanisms of paraffin cracking:* n-*butane cracking catalyzed by HZSM-5*, «Journal of Catalysis», 135, 115-124.

Lee G.S. *et al*. (1989) *Shape selective alkylation of polynuclear aromatics with mordenite-type catalysts. A high yeld synthesis of 4,4'-diisopropylbiphenil*, «Catalysis Letters», 2, 243-247.

Lillwitz L.D. (2001) *Production of dimethyl-2,6-naphthalenedicarboxylate. Precursor to polyethylene naphthalate*, «Applied Catalysis A. General», 221, 337-358.

Lillwitz L.D., Karachewski A.M. (1993) US Patent 5198594 to Amoco Corporation.

Marquis E.T. *et al.* (1981a) US Patent 4284815 to Texaco.

Marquis E.T. *et al.* (1981b) US Patent 4287364 to Texaco.

Merger F., Nestler G. (1982) European Patent 0043933 to BASF AG.

Meriaudeau P., Naccache C. (1992) *Trasformation of propane over Ga/HZSM-5 catalyst. On the nature of active sites for the dehydrogenation reaction*, in: *New frontiers in catalysis. Proceedings of the 10th International congress on catalysis*, Budapest, 19-24 July, 2431-2434.

Nafziger J.L. *et al*. (1985) US Patent 4554378 to Dow Chemical Company.

Olah G.A., Schleyer P.V.R. (1968) *Carbonium ions*, New York, John Wiley, 162.

Olson D.H. *et al.* (1980) *Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series*, «Journal of Catalysis», 61, 390-396.

Pazzuconi G. *et al*. (2001) *Selective alkylation of naphthalene to 2,6-dimethylnaphthalene catalyzed by MTW zeolite*, in: *Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century. Proceedings of the 13th International zeolite conference*, 152.

Perego C., Ingallina P. (2002) *Recent advances in the industrial alkylation of aromatics. New catalysts and new processes*, «Catalysis Today», 73, 3-22.

Perego C., Ingallina P. (2004) *Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production*, «Green Chemistry», 6, 274-279.

Perego C. *et al*. (2002) BE Patent 1013456 to Enichem, Eni, EniTecnologie.

Petrini G. *et al.* (1993) *Caprolactam via ammoxidation*, in: *Proceedings of the Worldwide solid acid process conference,* Houston (TX), 14-16 November.

Philippou A., Anderson M.W. (2000) *Aldol-type reactions over basic microporous titanosilicate ETS-10 type catalysts*, «Journal of Catalysis», 189, 395-400.

Production: growth in most regions. Although output increased, rise was probably less than most nations had hoped (2005), «Chemical & Engineering News», 11 July, 69-70.

Ratnasamy P., Kumar R. (1991) *Ferrisilicate analogs of zeolites*, «Catalysis Today», 9, 329-416.

Rocchiccioli-Deltcheff C. *et al.* (1996) *Catalysis by12-molybdophosphates. I: Catalytic reactivity of 12-molibdophosphoric acid related to its thermal behaviour investigated through IR, Raman, polarographic, and x-ray diffraction studies. A comparison with 12-molybdosilicic acid*, «Journal of Catalysis», 164, 16-27.

Roh H.-S. *et al.* (2004) *Superior dehydration of CH_3OH over double layer bed of solid acid catalysts. A novel approach for dimethyl ether (DME) synthesis*, «Chemistry Letters», 33, 598-599.

Saischek G. *et al*. (1983) European Patent 0078414 to Lentia GMBH, Chemie Linz AG.

Schmidt I. *et al*. (2005) *Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion*, in: *Proceedings of the 3rd Federation of European Zeolite Association (FEZA) conference*, Prague, 23-26 August.

Shen J.-P. *et al.* (2001) *Shape-selective methylation of 4-methylbiphenil into 4,4′-dimethylbiphenyl over modified ZSM-5 catalysts*, in: *Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century. Proceedings of the 13th International zeolite conference*, Montpellier, 9-13 July, 151.

Sikkenga D.L. *et al.* (1990a) US Patent 4950825 to Amoco Corporation.

Sikkenga D.L. *et al.* (1990b) US Patent 4962260 to Amoco Corporation.

Sivasanker S. *et al*. (1992) *Shape selective alkylation of benzene with long chain alkenes over zeolites*, in: *New frontiers in catalysis. Proceedings of the 10th International congress on catalysis*, Budapest, 19-24 July, 397-408.

Smith K.W. *et al.* (1980) *New process dewaxes lube base stocks*, «Oil & Gas Journal», 78, 75-78.

Song C. (2000) *Shape selective isopropylation of naphtalene over H-Mordenite catalysts for environmentally friendly synthesis of 2,6-diakylnaphthalene*, «Comptes Rendus de l’Académie des Science, s.IIC Chemistry», 3, 477-496.

Song C. *et al.* (editors) (1999) *Shape selective catalysis. Chemicals synthesis and hydrocarbon processing*, Washington (D.C.), American Chemical Society.

SRI Consulting (1972) *Bisphenol A and phosgene*, Process Economics Program Report 81.

SRI Consulting (1988) *Bisphenol A and alkylated phenols*, Process Economics Program Report 192.

Stocker M. (1999) *Methanol-to-hydrocarbons. Catalytic materials and their behavior*, «Microporous and Mesoporous Materials», 29, 3-48.

Sugary catalyst for biodiesel (2005), «Chemical & Engineering News», 14 November, 50.

Szostak R. (1989) *Molecular sieves. Principles of synthesis and identification*, New York, Van Nostrand Reinhold.

Tanabe K., Hölderich W.F. (1999) *Industrial application of solid acid-base catalysts*, «Applied Catalysis A. General», 181, 399-434.

Taramasso M. *et al.* (1983) US Patent 4410501 to Snamprogetti.

Toda M. *et al.* (2005) *Green chemistry. Biodiesel made with sugar catalyst*, «Nature», 438, 178.

Vahteristo K. *et al*. (1999) US Patent 5952534 to Optatech Oy.

Venuto P.B., Landis P.S. (1968) *Organic catalysis over crystalline aluminosilicates*, «Advances in Catalysis», 18, 259-371.

Weisz P.B. (1973) *Zeolites. New horizons in catalysis*, «Chemical Technology», 3, 498-505.

Weisz P.B., Frilette V.J. (1960) *Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts*, «Journal of Physical Chemistry», 64, 382-383.

Weisz P.B. *et al.* (1962) *Catalysis by crystalline aluminosilicates II. Molecular-shape selective reactions*, «Journal of Catalysis», 1, 307-312.

Xu W.-Q. *et al.* (1994) *Selective conversion of* n-*butene to isobutylene at extremely high space velocities on ZSM-23 zeolites*, «Journal of Catalysis», 150, 34-45.

Zampieri A. *et al.* (2005) *Structured SiSiC-zeolite ceramic composites for catalytic applications via a support self-transformation technique*, in: *Proceedings of the 3rd Federation of European Zeolite Association (FEZA) conference*, Prague, 23-26 August.

Zones S.I. *et al.* (2005) *Strategies in developing routes to commercialization of novel high silica zeolites*, in: *Proceedings of the 3rd Federation of European Zeolite Association (FEZA) conference*, Prague, 23-26 August.

Sigmund M. Csicsery

Consulente scientifico

L’autore ringrazia Giuseppe Bellussi
e Carlo Perego di EniTecnologie

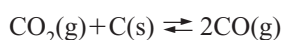
11.4

Catalisi in fase omogenea con monossido di carbonio nella formazione di legami carbonio-carbonio

11.4.1 Proprietà e reattività del monossido di carbonio

Il monossido di carbonio (CO) è un importante reagente per la costruzione di strutture molecolari in chimica organica industriale. Composti organici che contengono insaturazioni carbonio-carbonio possono subire reazioni di addizione di CO producendo, normalmente, una nuova sequenza di atomi di carbonio, dei quali uno proviene dal CO, mentre gli altri derivano dal substrato insaturo, che può essere per esempio un'olefina o un composto acetilenico. Le reazioni di carbonilazione mostrano forse meglio di altre come la natura di un catalizzatore metallico possa influenzare la formazione dei prodotti. Si ritiene infatti che in tali reazioni la coordinazione dei reagenti al catalizzatore metallico costituisca un passo essenziale nella formazione dei prodotti. La selettività può derivare sia dalla stabilità termodinamica intrinseca del prodotto, sia da una coordinazione preferenziale del substrato al sito metallico attivato. Per esempio, si ritiene che la formazione di legami consecutivi carbonio-carbonio da CO a dare un polichetone $\dashv C(O)-C(O) \vdash$ sia termodinamicamente meno favorita rispetto alla sequenza $\dashv CH_2-CH_2-C(O)\vdash$, il cui ottenimento risulta pertanto più probabile. D'altra parte, la selettività indotta dal centro metallico è messa in evidenza dall'assenza di polimerizzazione olefinica quando viene usata una miscela CO/olefina, come per esempio nella idroformilazione, che consiste nella conversione di una olefina nell'aldeide superiore in presenza di idrogeno. Come sarà discusso nel seguito, solamente lo studio dettagliato delle proprietà di coordinazione degli elementi di transizione può aiutare a spiegare la specificità dei processi catalitici.

Il monossido di carbonio, necessario per la preparazione dei carbonili metallici binari, è il prodotto della combustione parziale del carbonio ($\Delta_f H°=-110,4$ kJ/mol) e può essere preparato mediante la reazione di sinproporzione ($\Delta G°=+120,1$ kJ/mol) fra il biossido di carbonio e il carbonio, ove lo spostamento dell'equilibrio verso la formazione di CO è favorito alle alte temperature:

$$CO_2(g)+C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

In termini di teoria del legame di valenza, il CO può essere rappresentato con un legame triplo fra i due elementi costituenti. Coerentemente con questa descrizione, l'entalpia di dissociazione del legame, pari a 1.073 kJ/mol, è la più elevata tra le molecole biatomiche, e la vibrazione di stiramento viene osservata nell'infrarosso a $\tilde{\nu}_{CO}=2.140$ cm^{-1} (dove $\tilde{\nu}_{CO}$ è il numero d'onda) in solvente organico. La concentrazione del CO in soluzione è circa $7 \cdot 10^{-3}$ M a pressione atmosferica, con piccole variazioni dovute alla natura del solvente. La descrizione del legame nel CO confina un doppietto elettronico su ciascuno degli atomi costituenti la molecola, suggerendo che, in linea di principio, il CO può comportarsi come una base di Lewis sia mediante l'atomo di ossigeno sia mediante quello di carbonio. Normalmente il CO si lega ai metalli tramite l'atomo di carbonio. Se è coinvolto un solo atomo metallico, i gruppi carbonilici sono *terminali*. Con un numero di atomi metallici superiore, possono aversi gruppi a doppio o triplo ponte. Sono noti pochi casi in cui il CO agisce come gruppo a ponte tra due atomi metallici, impegnando sia il carbonio sia l'ossigeno in questo legame.

Il monossido di carbonio può subire reazioni catalizzate da basi con alcoli e con ammine secondarie, dando origine rispettivamente a formiati HCO_2R e formammidi $HCONR_2$. Sono note anche reazioni del CO catalizzate da acidi, come la conversione del propilene in acido isobutirrico catalizzata da sostanze dotate di attività protonica (Orchin e Wender, 1957), discussa più avanti nel testo (v. par. 11.4.4). Generalmente, dalla reazione tra alcheni e CO in presenza di acido solforico concentrato (Weissermel e Arpe, 1978) si ottengono acidi

carbossilici ramificati (Koch, 1955). In presenza di HF/SbF_5 con CO sotto pressione viene generato il catione formilico HCO^+, caratterizzato da una vibrazione di stiramento carbonilico a 2.110 cm^{-1} (De Rege *et al.*, 1997); questa specie può essere coinvolta in processi catalitici che avvengono in mezzi fortemente acidi. L'acido solforico concentrato, oppure il sistema HCl/CuCl, attivano il CO nei confronti dell'attacco elettrofilo su idrocarburi aromatici a dare aldeidi aromatiche (reazione di Gatterman-Koch).

11.4.2 Metallocarbonili e loro derivati: sintesi e struttura

Poiché i processi catalitici che coinvolgono il CO frequentemente richiedono la presenza di derivati metallocarbonilici, è riportato di seguito un breve riepilogo delle proprietà di questi composti. Tipiche combinazioni con il monossido di carbonio sono note per i metalli delle tre serie *d* (3*d*, 4*d*, 5*d*), nelle quali il metallo centrale è spesso caratterizzato da un guscio *d* incompleto, cioè da una configurazione elettronica d^n (con $0<n<10$). I composti carbonilici dei metalli di transizione sono caratterizzati da vibrazioni di stiramento carbonilico attive nell'infrarosso intorno a 2.000 cm^{-1}. Sono anche noti alcuni composti di questa classe caratterizzati da una configurazione elettronica del metallo a guscio *d* chiuso (d^{10}) (Calderazzo e Belli Dell'Amico, 1986), per esempio Au(I) in AuCl(CO), o vuoto (d^0), per esempio Ca(II) in $Ca(C_5Me_5)_2$, dove $Me=CH_3$, che forma un addotto con il monossido di carbonio caratterizzato da $\tilde{\nu}_{CO}$ a 2.158 cm^{-1} (Selg *et al.*, 2002), oppure Ti(IV) (Calderazzo *et al.*, 1997) in $[Ti(C_5H_5)_2(CO)_2]^{2+}$, $\tilde{\nu}_{CO}$ =2.119 e 2.099 cm^{-1}. Alcuni addotti carbonilici sono anche noti per derivati ciclopentadienilici degli elementi 4*f* e 5*f*, quali $Yb(C_5Me_5)_2$ (Schultz *et al.*, 2001) e $U(C_5Me_4H)_3(CO)$, quest'ultimo caratterizzato dal punto di vista cristallografico (Del Mar Conejo *et al.*, 1999) e avente $\tilde{\nu}_{CO}$ pari a 1.880 cm^{-1}. Derivati carbonilici sono stati riportati anche per elementi delle serie *s*-*p*, come il boro(III), tra i quali il composto $B(CF_3)_3(CO)$, $\tilde{\nu}_{CO}$ =2.251 cm^{-1}, che è stato caratterizzato cristallograficamente (Finze *et al.*, 2002). Esso si è aggiuto recentemente al già noto derivato $BH_3(CO)$, ottenuto facendo reagire il CO con diborano, B_2H_6 (Burg, 1952).

Gli spettri vibrazionali forniscono importanti informazioni su alcune caratteristiche dei metallocarbonili: la distribuzione elettronica nel legame M—CO nel caso di gruppi carbonilici terminali; la struttura molecolare, associata al numero delle vibrazioni di stiramento carbonilico osservate; il tipo di legame, terminale o a ponte, in composti polinucleari. Il legame M—CO viene interpretato come il risultato di un'interazione σ fra il doppietto elettronico solitario sull'atomo di carbonio del CO e un orbitale vuoto del metallo, rinforzata dalla retrodonazione π da un orbitale metallico di simmetria appropriata a un orbitale antilegante del CO. I contributi σ e π svolgono un'azione sinergica, con il risultato di un mutuo rafforzamento del legame. All'aumentare del contributo retrodativo π, le vibrazioni di stiramento carbonilico si spostano verso frequenze più basse. Tali vibrazioni sono influenzate anche dalla carica totale sul complesso metallico. Questo fatto è mostrato dai dati relativi alla serie isoelettronica degli esacarbonili, dove il metallo possiede la stessa configurazione elettronica $3d^6$, da ferro(II) a titanio(−II) (il valore in cm^{-1} dell'unica frequenza di stiramento carbonilico attiva nell'infrarosso è riportato in parentesi): $[Fe(CO)_6]^{2+}$ (2.204), $[Mn(CO)_6]^+$ (2.090), $Cr(CO)_6$ (2.000), $[V(CO)_6]^-$ (1.859) e $[Ti(CO)_6]^{2-}$ (1.748). È noto un ampio spettro di stati di ossidazione per i carbonili metallici, da +III in $[Ir(CO)_6]^{3+}$ (Willner e Aubke, 2003) a −IV in $[M(CO)_4]^{4-}$, con M=Cr, Mo, W (Ellis, 2003).

Esempi ben noti di questa classe di composti sono i carbonili metallici neutri della serie 3*d*: $V(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$, $Ni(CO)_4$. In questi composti l'atomo centrale si trova nello stato di ossidazione 0 e la configurazione elettronica spazia dalla $3d^5$ del vanadio(0) alla $3d^{10}$ del nichel(0). Tenendo conto della presenza di un legame metallo-metallo per gli elementi con numero atomico dispari, si verifica facilmente che questi sistemi raggiungono il numero atomico effettivo del gas raro che li segue, con la sola eccezione del vanadio.

Quando il CO è legato a un elemento di transizione in composti cationici, o anche privi di carica, il carattere elettrofilo del carbonio aumenta rispetto alla molecola CO isolata: per esempio, la reazione del metillitio con $W(CO)_6$ (Fischer e Massböl, 1964) produce il complesso anionico acilico di formula $[W(CO)_5(COMe)]^-$, che può essere ulteriormente alchilato da parte di $[Me_3O]^+$ a dare il derivato carbenico $W(CO)_5=C(OMe)Me$.

Per quanto riguarda la sintesi dei metallocarbonili, il nichel è il solo metallo che, finemente suddiviso e attivato, reagisce prontamente con CO per dare il corrispondente carbonile $Ni(CO)_4$ in condizioni blande di temperatura e pressione (Mond *et al.*, 1890). Il tetracarbonilenichel(0) è un liquido che bolle a 40-41 °C a pressione atmosferica. Esperimenti di diffrazione elettronica in fase gassosa e di diffrazione ai raggi X a bassa temperatura sul composto allo stato solido hanno mostrato che esso è dotato di struttura tetraedrica; inoltre, un raffinamento accurato dei dati strutturali ha messo in evidenza che i gruppi carbonilici sono legati al nichel tramite l'atomo di carbonio.

Nella maggior parte degli altri casi, per preparare un composto metallocarbonilico è necessario operare la riduzione di un precursore inorganico facilmente disponibile. Il CO stesso può svolgere questa azione

riducente nei confronti di alcuni ossidi o cloruri metallici, trasformandosi, rispettivamente, in CO_2 ($\Delta_f G° = -394$ kJ/mol) oppure in $COCl_2$ ($\Delta_f G° = -206$ kJ/mol). I reattivi di Grignard, i derivati alchilici o arilici del litio e i derivati alluminioalchilici sono stati spesso usati per la preparazione dei derivati metallocarbonilici; in questi casi si suppone che abbia luogo la formazione di intermedi metalloalchilici, che subiscono una riduzione per scissione omolitica, seguita dalla coordinazione del monossido di carbonio. Anche metalli elettropositivi, caratterizzati da un basso potenziale elettrochimico di riduzione (metalli alcalini, Mg, Zn) sono stati spesso usati per la riduzione di alogenuri di metalli di transizione in presenza di CO. Il metallo riducente, finemente suddiviso, viene attivato con uno dei metodi convenzionali. Come mezzo disperdente e/o solubilizzante viene spesso usato un solvente organico, normalmente un idrocarburo o un etere preventivamente disidratati. Le procedure di sintesi riportate in letteratura richiedono di solito alte temperature (50-200 °C) e pressioni (50-300 bar). In anni recenti sono stati sviluppati anche metodi di preparazione che impiegano condizioni più blande. I vari aspetti riguardanti la sintesi e la struttura dei derivati metallocarbonilici sono stati oggetto di alcuni lavori di rassegna (Brauer, 1975-1981; Calderazzo *et al.*, 1968; Cotton, 1976).

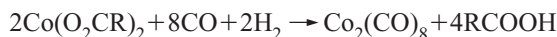
Mentre i sali di vanadio(III) sono carbonilati a $[V(CO)_6]^-$ ad alta temperatura e sotto pressione elevata in presenza del sistema riducente Mg/Zn/piridina, i derivati del niobio subiscono carbonilazione a $[Nb(CO)_6]^-$ con lo stesso sistema riducente a pressione atmosferica e a temperatura ordinaria (Calderazzo *et al.*, 1983). I carbonili mononucleari neutri dei metalli del gruppo 6, di formula $M(CO)_6$, con M=Cr, Mo, W, vengono normalmente preparati partendo da un composto facilmente disponibile nel quale il metallo si trova in uno stato di ossidazione positivo; conseguentemente, si rende necessario l'uso di un agente riducente in combinazione con il monossido di carbonio. L'esacarbonilecromo(0), $Cr(CO)_6$, può essere preparato trattando $CrCl_3$ anidro con il reattivo di Grignard fenilico PhMgBr in tetraidrofurano (THF) con CO sotto pressione fra -4 e $+10$ °C. Un altro metodo di preparazione prevede la carbonilazione, in presenza di Mg/Zn, di alcuni sali di cromo(III) con CO sotto pressione (100-300 bar) a 130-180 °C in piridina. Gli esacarbonili di cromo, molibdeno e tungsteno sono mononucleari, con l'atomo centrale coordinato a sei gruppi CO in geometria ottaedrica, con simmetria molecolare molto prossima a O_h.

Il miglior metodo attualmente disponibile per preparare $Mn_2(CO)_{10}$ consiste nell'alchilazione dell'acetato di manganese(II) con AlR_3 e CO sotto pressione in isopropiletere $(i\text{-Pr})_2O$ a 60-140 °C. Il derivato metilciclopentadienilico del manganese(I), $Mn(MeC_5H_4)(CO)_3$, viene ridotto a $Mn_2(CO)_{10}$ sotto pressione atmosferica di CO, utilizzando come riducente sodio in diglima (rese del 16-20%).

Il decacarboniledirenio(0), $Re_2(CO)_{10}$, viene preparato a partire da $KReO_4$ mediante carbonilazione riduttiva sotto pressione (300 bar) a 300 °C, in presenza di rame metallico. Con NH_4ReO_4 e CO sotto pressione (100 bar) a circa 190 °C, è stata ottenuta una resa di $Re_2(CO)_{10}$ del 69%. Applicando questo metodo a NH_4TcO_4, si è ottenuta una resa in $Tc_2(CO)_{10}$ del 90% in condizioni meno drastiche rispetto a quelle usate per NH_4ReO_4 (Calderazzo *et al.*, 1989). L'uso di $Al(i\text{-Bu})_2H$ come agente riducente permette di carbonilare NH_4ReO_4 a pressione atmosferica di CO a 70-80 °C, con una resa in $Re_2(CO)_{10}$ di circa il 60% (Top *et al.*, 1996). I decacarbonili di manganese, tecnezio e renio, di formula $M_2(CO)_{10}$, hanno i gruppi carbonilici in posizione terminale e un legame metallo-metallo. La simmetria molecolare è D_{4d}, con i due frammenti $M(CO)_5$ in conformazione sfalsata.

Rese sostanzialmente quantitative di $Fe(CO)_5$ vengono ottenute mediante carbonilazione di FeI_2 anidro in condizioni drastiche (200 °C, 200 bar di CO) in presenza di rame come accettore di alogeno (Calderazzo *et al.*, 1968). Partendo da soluzioni di $Fe(CO)_5$ preformato in acido acetico glaciale a 10-15 °C si forma, tramite irradiazione con luce visibile, l'enneacarbonilediferro(0), $Fe_2(CO)_9$, poco solubile, che viene recuperato mediante filtrazione. La struttura molecolare di $Fe(CO)_5$, determinata mediante diffrazione ai raggi X sul composto a temperatura inferiore a quella di fusione ($-20,5$ °C), è trigonale bipiramidale, di simmetria D_{3h}. L'enneacarbonile $Fe_2(CO)_9$ contiene tre gruppi carbonilici a ponte che collegano le due unità $Fe(CO)_3$, dando la struttura $(OC)_3Fe(\mu_2\text{-}CO)_3Fe(CO)_3$.

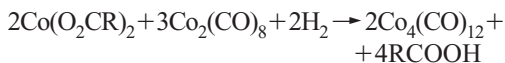
Come agente riducente di un carbossilato di cobalto(II) può essere usato H_2 in presenza di CO; in tal caso il gruppo carbossilato viene rilasciato sotto forma del corrispondente acido carbossilico. Buone rese di $Co_2(CO)_8$ si ottengono a partire da bis(2-etilesanoato)cobalto(II) a 30 °C, con pressioni di H_2 e di CO di 180 e 80 bar, rispettivamente:

$$2Co(O_2CR)_2 + 8CO + 2H_2 \rightarrow Co_2(CO)_8 + 4RCOOH$$

I migliori solventi per la sintesi sono il diisopropilchetone, $(i\text{-Pr})_2CO$, il metilisobutilchetone, $MeCO(i\text{-Bu})$, il dietilenglicoledietiletere, $EtOCH_2CH_2OCH_2CH_2OEt$, seguiti dal THF. Questo punto verrà ulteriormente discusso in relazione ai dati sperimentali relativi alla reazione di idroformilazione catalizzata da cobalto (Chini, 1960a). È stato inoltre dimostrato (Chini, 1960b) che $Co_2(CO)_8$ può essere sintetizzato mediante una reazione autocatalitica e che la velocità di assorbimento di CO diminuisce all'aumentare della pressione parziale di CO (p_{CO}) al di sopra di un certo valore.

Il dodecacarboniletetracobalto(0), $Co_4(CO)_{12}$, viene prodotto mediante la reazione (endotermica) di decarbonilazione parziale del $Co_2(CO)_8$:

$$2Co_2(CO)_8 \rightleftharpoons Co_4(CO)_{12}+4CO$$

Alternativamente, può essere anche preparato per via indiretta riducendo sali di cobalto(II) (2-etilesanoato o acetilacetonato) con H_2 in presenza di quantità stechiometriche di $Co_2(CO)_8$, in toluene. La reazione seguente descrive la trasformazione di un carbossilato di cobalto(II):

$$2Co(O_2CR)_2+3Co_2(CO)_8+2H_2 \rightarrow 2Co_4(CO)_{12}+ +4RCOOH$$

che fornisce rese $\geqslant$90% (Ercoli *et al.*, 1959). Questa reazione è completamente inibita dal CO.

Il composto dinucleare $Co_2(CO)_8$ possiede allo stato solido una struttura con due gruppi carbonilici a ponte; ciascun atomo di cobalto è pertanto esacoordinato, risultando legato a tre gruppi carbonilici terminali, all'altro atomo di cobalto e ai due atomi di carbonio dei carbonili a ponte, secondo la struttura $(OC)_3Co(\mu_2\text{-}CO)_2Co(CO)_3$; la distanza cobalto-cobalto è di 0,2530 nm. Nel dodecacarboniletetracobalto(0), $Co_4(CO)_{12}$, che ha una disposizione tetraedrica dei quattro atomi di cobalto, un gruppo $Co(CO)_3$ in posizione apicale è collegato, tramite legami Co—Co, a un frammento di base $Co_3(CO)_9$ contenente tre gruppi carbonilici a ponte e sei gruppi carbonilici terminali e legami Co—Co, cioè $[(CO)_2Co(\mu_2\text{-}CO)]_3{\equiv}Co(CO)_3$.

Il dodecacarboniletetrarodio(0), $Rh_4(CO)_{12}$, viene preparato da $RhCl_3$ e CO a 200 bar in presenza di un accettore di alogeno, quale rame, argento, cadmio o zinco. A 50-80 °C si forma prevalentemente il composto tetranucleare, mentre a 80-230 °C il prodotto principale è $Rh_6(CO)_{16}$, in accordo con la natura endotermica del processo di nucleazione, che è prevalentemente indotto dall'aumento di entropia.

L'ottacarboniledirodio(0), $Rh_2(CO)_8$ ($\tilde{\nu}_{CO}$=2.084; 2.060; 1.862; 1.847 cm^{-1}), può essere osservato soltanto a temperature relativamente basse (fra 19,5 e −15,2 °C) e a pressioni elevate di CO (circa 200 bar; Oldani e Bor, 1983, 1985). Il dodecacarboniletetrarodio(0) ha essenzialmente la stessa struttura molecolare dell'analogo di cobalto, cioè $[(CO)_2Rh(\mu_2\text{-}CO)]_3{\equiv}Rh(CO)_3$.

L'esadecacarbonileesacobalto(0), $Co_6(CO)_{16}$, è isomorfo con il corrispondente composto di rodio $Rh_6(CO)_{16}$ (Leung e Coppens, 1983), con i sei atomi metallici disposti ai vertici di un ottaedro; ciascun atomo metallico lega due gruppi CO terminali, mentre i rimanenti quattro gruppi carbonilici sono legati a ponte triplo su due coppie opposte di facce triangolari, a dare la struttura $M_6(CO)_{12}(\mu_3\text{-}CO)_4$, con M=Co, Rh.

A differenza di $Ni(CO)_4$ che, come si è visto, è facilmente preparabile, i corrispondenti tetracarbonili di palladio(0) e platino(0), $Pd(CO)_4$ e $Pt(CO)_4$, sono stati identificati soltanto mediante spettroscopia nell'infrarosso a bassa temperatura. La procedura di preparazione consiste nella vaporizzazione dei metalli, seguita da reazione con CO in una matrice solida a circa 20 K (Kündig *et al.*, 1973). Questi composti si decompongono poco sopra 60 K.

Composti polinucleari contenenti legami metallo-metallo (*cluster* metallocarbonilici) si possono formare, specialmente con gli elementi delle serie 4*d* e 5*d*, sotto pressione ridotta di CO e/o ad alta temperatura (Chini *et al.*, 1976; Roth *et al.*, 1992; Ceriotti *et al.*, 1994; Hughes e Wade, 2000).

11.4.3 Reattività dei metallocarbonili

I metallocarbonili possono subire vari tipi di reazioni: sostituzione dei gruppi carbonilici; ossidazione; riduzione. Nel primo caso non ha luogo alcuna variazione dello stato di ossidazione del metallo, mentre nel secondo e nel terzo caso si verificano, rispettivamente, un aumento e una diminuzione dello stato di ossidazione.

Reazioni di sostituzione sui carbonili metallici possono essere indotte per via termica, fotochimica, e chimica. In una sostituzione per via termica, il calore fornito al sistema viene usato sia per aumentare la velocità del processo, sia per spostare l'equilibrio; nel caso in cui venga prodotto CO, il $\Delta S°$ della reazione è normalmente positivo, come avviene per esempio nella formazione dei complessi tricarbonilarenemetallo(0) del gruppo 6, M=Cr, Mo, W:

$$M(CO)_6+\text{arene} \rightleftharpoons M(CO)_3(\text{arene})+3CO$$

I complessi tricarbonil-η^6-arenici di cromo, molibdeno e tungsteno possiedono una geometria pseudottaedrica, ove il legante arene occupa le posizioni di una faccia triangolare, mentre la faccia triangolare opposta è definita dai tre gruppi carbonilici.

Il composto tetracarbonilnichel $Ni(CO)_4$ presenta elevata reattività e molti prodotti di sostituzione sono stati preparati a partire da questo precursore. Per esempio, con fosfine terziarie e con composti analoghi contenenti pnicogeni sono stati preparati molti complessi di formula $Ni(CO)_{4-n}(ER_3)_n$, dove E è un elemento del gruppo 15. I complessi di nichel(0) con fosfine terziarie sono importanti precursori catalitici, per esempio per la trimerizzazione di acetileni sostituiti oppure per la dimerizzazione di butadiene a ciclo-otta-1,5-diene.

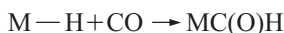
I composti che contengono metalli appartenenti allo stesso gruppo della tavola periodica, e quindi aventi lo stesso numero di elettroni di valenza sul metallo centrale, normalmente sono isostrutturali: per esempio, gli esacarbonili del gruppo 6. Per composti di questo tipo e per bassi stati di ossidazione, l'ordine di reattività in reazioni di sostituzione è frequentemente $3d<4d>5d$

(Basolo, 1990; Freeman e Basolo, 1991), con l'eccezione dei derivati ciclopentadienilici del gruppo 5, $MCp(CO)_4$ (M=V, Nb, Ta; Cp=ciclopentadienile), per i quali l'ordine di reattività è V>Nb>Ta. In relazione a questi dati, è stato calcolato (Li *et al.*, 1995) che l'energia della prima dissociazione di CO per gli esacarbonili del gruppo 6 e per i tetracarbonili del gruppo 10 presenta un minimo per il termine 4*d*, molibdeno e nichel, rispettivamente. Perciò, almeno per quanto riguarda i meccanismi dissociativi, l'ordine di reattività osservato ha un supporto teorico. Queste informazioni sono importanti in relazione ai fenomeni catalitici.

Un caso speciale di reazione di sostituzione è rappresentato dalla reazione di *inserzione migratoria* in composti carbonilici con leganti alchilici o arilici, nella quale questi leganti sono convertiti in gruppi acili o aroili per azione di una base di Lewis. Questa reazione, riportata per la prima volta nel 1957 (Coffield *et al.*, 1957), converte un derivato carbilpentacarbonilico di manganese(I), $MnR(CO)_5$, in $Mn(COR)(CO)_5$ sotto l'azione del CO. Il meccanismo della reazione è stato studiato in maniera approfondita e, nel caso di $Mn(Me)(CO)_5$, si è trovato che la reazione procede attraverso una specie tetracarbonilica coordinativamente insatura, risultante dalla migrazione del metile su uno dei gruppi carbonilici terminali in posizione *cis* (Calderazzo e Cotton, 1962; Calderazzo, 1977). Nella reazione di inserzione migratoria il metallo non modifica il suo stato di ossidazione, mentre si forma un nuovo legame carbonio-carbonio. Come tale, questa reazione costituisce uno degli stadi fondamentali nei processi catalitici responsabili della formazione di legami carbonio-carbonio (idroformilazione, omologazione, copolimerizzazione CO-olefina, polimerizzazione di olefine).

Nei processi di ossidazione, l'ordine di reattività è frequentemente 5*d*>4*d*>3*d*, in accordo con l'aumento della stabilità degli stati di ossidazione superiori all'interno delle serie di transizione *d*. Questo punto è importante in relazione ai processi catalitici discussi in seguito.

Ugualmente rilevante per la discussione sui meccanismi dei processi catalizzati da metalli è l'osservazione che l'inserzione migratoria di CO in legami metallo-idruro

$$M{-}H + CO \rightarrow MC(O)H$$

è stata osservata soltanto in pochi casi specifici. Non esistono casi di sistemi idrurici 3*d* che siano stati convertiti nei corrispondenti derivati formilici. Al contrario, derivati formilici di metalli 3*d*, se preparati per via indiretta, normalmente decarbonilano formando il corrispondente idruro.

Un'importante reazione ossidoriduttiva, che conduce all'anione tetracarbonilcobaltato(−I) $[Co(CO)_4]^-$ e a cobalto(II) solvatato, viene osservata con $Co_2(CO)_8$ in presenza di basi di Lewis (L) contenenti azoto od ossigeno:

$$3Co_2(CO)_8 + 12L \rightleftarrows 2[CoL_6][Co(CO)_4]_2 + 8CO$$

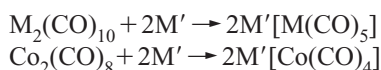
È stato dimostrato che questa reazione di disproporzione retrocede in presenza di CO sotto pressione (Chini, 1960a). Una reazione simile avviene con l'esacarbonilevanadio(0) (Calderazzo *et al.*, 1968):

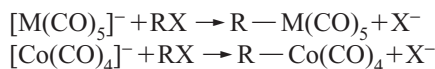
$$3V(CO)_6 + 6L \rightarrow [VL_6][V(CO)_6]_2 + 6CO$$

La struttura allo stato solido del prodotto ionico $[V(THF)_4][V(CO)_6]_2$, che si forma da questa reazione in presenza di THF, è stata riportata in letteratura (Schneider e Weiss, 1976).

È di interesse l'osservazione (Tucci e Gwynn, 1964) che $Co_2(CO)_8$ e alcoli danno luogo a un processo ossidoriduttivo formando $[Co(CO)_4(ROH)]^+[Co(CO)_4]^-$, stabile a temperature inferiori a 0 °C. Anche $Rh_4(CO)_{12}$ e $Rh_6(CO)_{16}$ subiscono disproporzione con piridina (py); il derivato risultante $[(py)_2H][Rh_5(CO)_{13}(py)_2]$ è stato caratterizzato dal punto di vista cristallografico (Fachinetti *et al.*, 1993).

I metallocarbonili binucleari del gruppo 7 vengono ridotti dai metalli alcalini M′ in THF; il derivato binucleare del gruppo 9, $Co_2(CO)_8$, si comporta in maniera analoga:

$$M_2(CO)_{10} + 2M' \rightarrow 2M'[M(CO)_5]$$
$$Co_2(CO)_8 + 2M' \rightarrow 2M'[Co(CO)_4]$$

Gli anioni pentacarbonilmetallato(−I) del gruppo 7 e $[Co(CO)_4]^-$ sono prodotti di partenza utili per la formazione dei derivati carbilcarbonilici, $R{-}M(CO)_5$ e $R{-}Co(CO)_4$, rispettivamente, per reazione con un alogenuro alchilico:

$$[M(CO)_5]^- + RX \rightarrow R{-}M(CO)_5 + X^-$$
$$[Co(CO)_4]^- + RX \rightarrow R{-}Co(CO)_4 + X^-$$

I prodotti risultanti hanno struttura pseudottaedrica o trigonale bipiramidale, di simmetria C_{4v} e C_{3v}, rispettivamente, con il legante idrurico o carbilico in posizione apicale (Calderazzo *et al.*, 1981; Brammer *et al.*, 1992; Brammer, 2003).

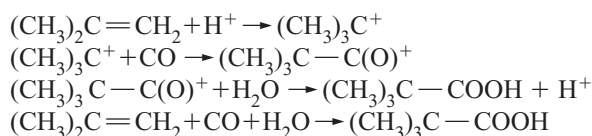
11.4.4 Reazioni catalitiche del monossido di carbonio

Di seguito sono descritte alcune reazioni catalitiche attraverso le quali il CO dà luogo alla formazione di nuovi legami carbonio-carbonio: *a*) la sintesi di acidi carbossilici catalizzata da acidi forti; *b*) la sintesi, catalizzata da metalli di transizione, di vari tipi di composti organici (alcoli, glicoli, aldeidi, ecc.) a partire da CO in condizioni riducenti (omologazione degli alcoli e accoppiamento idrogenativo di CO) oppure da sistemi CO/olefina

(idroformilazione e reazioni analoghe); *c*) la copolimerizzazione CO/olefina; *d*) la carbonilazione del metanolo ad acido acetico, consistente, formalmente, nell'inserzione di CO nel legame C — O del metanolo. La conoscenza approfondita delle proprietà fondamentali dei derivati organometallici è essenziale per comprendere gli stadi elementari coinvolti nei processi catalitici e, conseguentemente, per quantificare l'effetto dei parametri di reazione sulle rese e sulla natura dei prodotti (Collman, 1968; Halpern, 1970; Stille e Lau, 1977).

Sintesi di acidi carbossilici ramificati

Gli acidi carbossilici possono essere prodotti per carbonilazione di olefine in presenza di acqua (carbonilazione secondo Reppe, v. oltre). Una via alternativa per la sintesi dell'acido carbossilico C_8 (acido 2-etilesanoico) è costituita dall'idroformilazione del propilene, seguita da dimerizzazione dell'aldeide C_4 così ottenuta e da successiva ossidazione. Gli acidi carbossilici vengono oggi per lo più preparati attraverso la reazione originariamente proposta da Koch (1955). Acidi carbossilici ramificati di formula $R_1R_2R_3C—COOH$, ove R_1, R_2 e R_3 sono residui alchilici di formula generica C_nH_{2n+1}, con $n \geqslant 1$, vengono formati in presenza di acidi quali H_2SO_4, H_3PO_4, BF_3 oppure SbF_5. Il primo termine della serie è l'acido 2,2-dimetilpropanoico (acido pivalico), $(CH_3)_3C—COOH$, punto di fusione −37 °C, punto di ebollizione 176,5 °C (Keenan e Krevalis, 1993). Lo schema riportato di seguito rappresenta la formazione di questo acido da isobutene: l'intermedio carbocationico viene carbonilato, producendo il catione acilio, che viene idrolizzato per dare il prodotto finale. La reazione totale è rappresentabile come somma dei seguenti stadi singoli:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H^+ \rightarrow (CH_3)_3C^+$$
$$(CH_3)_3C^+ + CO \rightarrow (CH_3)_3C—C(O)^+$$
$$(CH_3)_3C—C(O)^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C—COOH + H^+$$
$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C—COOH$$

In seguito all'isomerizzazione che ha luogo nelle condizioni di reazione, tutti gli isomeri del butene sono convertiti in acido pivalico. Nella produzione degli acidi trialchilacetici C_{10} si usa una olefina ramificata C_9, giungendo a una miscela di acidi carbossilici liquidi a temperatura ordinaria, con punti di ebollizione nell'intervallo 250-257 °C. Il prodotto commerciale, noto come acido Versatico 911, è una miscela di acidi carbossilici C_9-C_{11} ottenibili da un taglio di olefine C_8-C_{10}. Tale prodotto commerciale viene preparato in due stadi: dapprima viene fatta reagire l'olefina con CO sotto pressione (50-100 bar) in presenza del catalizzatore acido, quindi il prodotto risultante viene trattato con acqua. L'acido carbossilico terziario così ottenuto viene purificato per distillazione.

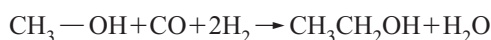
I prodotti introdotti sul mercato da Shell (*Versatic acid*, acido Versatico) e da Exxon (*Neo acid*, Neoacido) sono acidi carbossilici di struttura altamente ramificata, con un atomo di carbonio terziario adiacente al gruppo carbossilico: queste due caratteristiche permettono a tali composti di essere usati in svariati campi applicativi, per esempio in agricoltura, nell'industria farmaceutica e nel settore dei perossidi e dei catalizzatori, con uno spettro di impieghi certamente superiore a quello degli acidi carbossilici primari e secondari. L'acido Versatico 10, altamente ramificato, permette la dissoluzione di cationi metallici in solventi organici: tali sali trovano impiego come essiccanti per vernici, adesivi per gomme, additivi per polimeri e catalizzatori. Gli esteri dell'acido Versatico 10 sono stabili all'idrolisi grazie alla protezione sterica sul gruppo estereo. Gli esteri perossidici vengono usati come iniziatori di polimerizzazione.

Prodotti C_2 da CO: omologazione del metanolo e accoppiamento idrogenativo del CO

Queste reazioni hanno in comune la caratteristica di formare nuovi legami carbonio-carbonio utilizzando il CO o altri prodotti C_1 in condizioni riducenti con formazione di prodotti C_2. Le reazioni sono normalmente catalizzate da metalli di transizione *d*, nella maggior parte dei casi cobalto, rutenio o rodio.

Legami carbonio-carbonio da CO in condizioni riducenti vengono formati nella produzione DuPont di etilenglicole ($HOCH_2CH_2OH$) da CO, H_2 e formaldeide. D'altra parte, la fonte principale di questo prodotto è ancora costituita dalla ossidazione dell'etilene a ossido di etilene, seguita da idrolisi.

Il primo caso di reazione di omologazione venne riportato nel 1949 (Wender *et al.*, 1949); si trattava della produzione di alcol etilico da metanolo con una miscela CO/H_2 in rapporto 1:1, a circa 200 bar e 160 °C (Wender *et al.*, 1951):

$$CH_3—OH + CO + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

La reazione è apparentemente di applicabilità generale. A quel tempo la resa migliore (63%) venne ottenuta per la conversione di alcol *ter*-butilico in alcol isoamilico. Tali risultati vennero confermati alcuni anni dopo (Berty *et al.*, 1956), mentre selettività intorno all'80% nella omologazione del metanolo ad alcol etilico furono annunciate successivamente in un articolo di rassegna (Pruett, 1981). Anche derivati ferrocarbonilici in presenza di un'ammina terziaria catalizzano questa reazione: in condizioni simili a quelle sopra riportate non viene ottenuto, da metanolo, altro prodotto oltre l'etanolo. Inoltre, il prodotto è sostanzialmente anidro (Roth *et al.*, 1984).

La paraformaldeide è stata usata come materiale di partenza C_1 per produrre glicolaldeide $HOCH_2—CHO$ (Marchionna *et al.*, 1989). Selettività del 90% sono state ottenute in acetone a 110 °C sotto la pressione totale di 125 bar di miscela CO/H_2 in rapporto 1:1, usando come precursore catalitico $Rh_4(CO)_{12}/[N(PPh_3)_2]Cl$ oppure

$[Rh(CO)_2Cl_2]^-/[Rh_5(CO)_{15-x}(PPh_3)_x]^-$. In precedenza era stato proposto (Fahey, 1981) che la formaldeide si formasse come intermedio in alcune reazioni catalizzate da metalli operanti con la miscela CO/H_2 1:1; d'altra parte, il gas di sintesi, alla pressione di circa 1.970 bar in presenza di $Rh(C_5H_7O_2)(CO)_2$ in tetraglima, fornisce come prodotti principali glicole etilenico, metanolo ed etanolo. In considerazione dei risultati ottenuti con i *cluster* rodiocarbonilici, l'importanza del precursore metallico in processi catalitici risulta ancora una volta dimostrata, e la presenza della formaldeide come prodotto intermedio nella produzione di sostanze C_2 riceve ulteriore conferma. Si è anche trovato che $CoH(CO)_4$ preformato reagisce con formaldeide a 0 °C e a pressione atmosferica di CO dando glicolaldeide in alta resa.

Un'interessante reazione di accoppiamento C—C che coinvolge il monossido di carbonio è la sintesi di etilenglicole da CO in presenza di H_2, formalmente rappresentata dalla reazione:

$$2CO + 3H_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OH$$

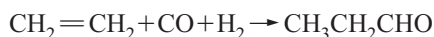
Diversi carbonili metallici sono stati impiegati come promotori di questa reazione. In particolare sono stati studiati i sistemi contenenti cluster carbonilici di rodio fino a Rh_{13} o anche a nuclearità maggiore (Pruett, 1981). Come spesso accade, la specie catalitica responsabile del processo non è stata individuata in modo conclusivo e si è avanzata l'ipotesi che il ciclo catalitico passi attraverso una specie contenente rodio del tipo $(L)_nRh—CH_2OH$, di complessità molecolare ignota, in cui è presente un legame con un gruppo idrossimetilico, su cui dovrebbe avvenire l'accoppiamento del legante al carbonio.

Idroformilazione di olefine e reazioni correlate

La idroformilazione di olefine, cioè l'addizione di un gruppo formile (—CHO) attraverso il doppio legame carbonio-carbonio in presenza di H_2, venne scoperta collateralmente agli studi sulla reazione di Fischer-Tropsch, annunciata, quest'ultima, nel 1926. Nel 1938 la Ruhrchemie (Weissermel e Arpe, 1978) riportò di avere convertito olefine $RCH=CH_2$ nelle corrispondenti aldeidi contenenti un atomo di carbonio in più, mediante l'azione combinata di CO e H_2 (Roelen, 1943, 1944, 1948, 1952). Alcuni anni prima, ricercatori del Bureau of Mines di Pittsburgh, Experiment Station (Smith *et al.*, 1930) avevano fatto reagire l'etilene con la miscela CO/H_2, ottenendo prodotti ossigenati che, apparentemente, non vennero ulteriormente indagati. Soltanto più tardi Roelen stabilì che i prodotti erano essenzialmente aldeide propionica e dietilchetone. Negli Stati Uniti il primo impianto operante con catalizzatori a base di cobalto divenne operativo nel 1948 a Baton Rouge, Louisiana. In Italia un impianto di idroformilazione dell'etilene a propionaldeide era stato progettato, ma mai reso funzionante a causa degli eventi bellici, fin dal 1941 dalla società Bomprini Parodi Delfino (Natta e Pino, 1949).

Nel 1990 la capacità mondiale installata per la idroformilazione delle olefine (processo oxo) era di $7{,}0 \cdot 0^6$ t di aldeidi e alcoli, tale da rendere questo processo quello di maggiore dimensione nel mondo tra i processi basati su catalizzatori omogenei (Billig e Bryant, 1996). Molti aspetti della idroformilazione delle olefine sono stati descritti in articoli di rassegna (Beller *et al.*, 1996; Bahrmann *et al.*, 1996).

La reazione seguente descrive la conversione di etilene ad aldeide propionica:

$$CH_2=CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO$$

L'idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio a dare i corrispondenti alcani è generalmente favorita rispetto alla idroformilazione. Lo stesso vale per la idrogenazione del CO a metano. Poiché CO e olefina coesistono durante il processo di idroformilazione, la formazione pressoché esclusiva di aldeidi costituisce un buon esempio di chemioselettività governata dalla natura del catalizzatore.

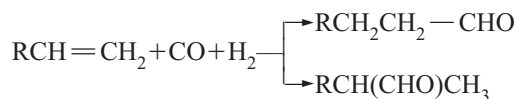
La reazione di idroformilazione è catalizzata da alcuni metalli di transizione: precursori di cobalto, rodio e platino (Clark e Jain, 1984) vengono convertiti nelle specie catalitiche attive nelle condizioni di reazione. In tempi più recenti, sono stati utilizzati come precursori catalitici anche alcuni complessi di rutenio (Kalck *et al.*, 1991), sotto forma di derivati carbonilici sostituiti con fosfine, per esempio $Ru(CO)_3(PR_3)_2$, come proposto originariamente da G. Wilkinson e collaboratori (Evans *et al.*, 1965). L'attività di questi sistemi, però, è sensibilmente inferiore a quella dei sistemi a base di cobalto, con conversioni conseguentemente più basse. Alcuni aspetti meccanicistici della reazione di idroformilazione delle olefine sono stati discussi in un articolo di rassegna (Stille, 1991).

I carbossilati di cobalto sono stati usati come precursori catalitici per processi industriali su larga scala; questi precursori sono relativamente poco costosi, facilmente preparabili e prontamente convertiti dalla miscela CO/H_2 nei derivati carbonilici $Co_2(CO)_8$, $CoH(CO)_4$ o $Co_4(CO)_{12}$. L'ammontare relativo di queste specie nelle condizioni di reazione dipende sia dalla pressione sia dalla temperatura. Per la reazione catalizzata da cobalto, la natura del solvente non ha un grande effetto sulla velocità di idroformilazione del cicloesene a 110 °C, mentre la struttura dell'olefina influisce fortemente sulla velocità: le olefine ramificate sono le più lente (Wender *et al.*, 1956, 1957).

Un importante sviluppo nel campo della idroformilazione delle olefine ebbe luogo nel 1965, quando venne annunciato che derivati di rodio complessati con fosfine promuovono la idroformilazione di olefine in condizioni blande di temperatura e pressione (Osborn *et al.*, 1965; Baird *et al.*, 1967; Evans *et al.*, 1968). Più tardi

venne anche annunciato un cambiamento consistente di regioselettività indotto dal legante a base di fosfina (Slaugh e Mullineaux, 1968). I derivati carbonilici di rodio mostrano attività molto più alta rispetto agli analoghi sistemi a base di cobalto: si è trovato infatti che il rodio, introdotto nell'ambiente di reazione come $Rh_4(CO)_{12}$ mostra un'attività che è circa 10^4 volte superiore a quella del cobalto(Heil e Markó, 1968). D'altra parte, il rodio ha un costo nettamente più elevato rispetto al cobalto. La velocità della reazione catalizzata da rodio dipende dalla natura dell'olefina: lo stirene mostra la velocità più elevata (Heil e Markó, 1969).

Le fosfine terziarie riducono la velocità della idroformilazione catalizzata da cobalto; in compenso, si riscontra una maggiore selettività nel rapporto *n/iso* delle aldeidi prodotte quando si usano olefine con sostituenti alchilici (Whyman *et al.*, 2002). Assumendo, come viene fatto abitualmente, che $CoH(CO)_4$ o qualche altro idruro di cobalto $CoH(CO)_x$ o ancora una specie formilica $CoC(O)H(CO)_x$ ($x \leqslant 4$), svolgano il ruolo catalitico nella reazione, nel caso di olefine terminali alchilsostituite del tipo $RCH{=}CH_2$, l'addizione al doppio legame può produrre aldeidi lineari o ramificate (Bianchi *et al.*, 1977a, 1977b):

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow \begin{cases} RCH_2CH_2{-}CHO \\ RCH(CHO)CH_3 \end{cases}$$

Normalmente, predomina l'aldeide lineare (quella in alto nello schema riportato sopra), derivante dalla addizione anti-Markownikoff, con il gruppo funzionale diretto all'atomo di carbonio meno sostituito (Beller *et al.*, 2004). Ovviamente, se nelle condizioni di reazione avviene la migrazione del doppio legame, il numero dei possibili prodotti isomeri aumenta considerevolmente.

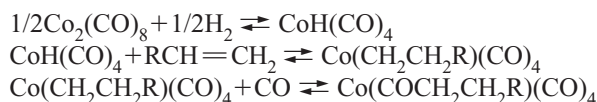
Stirene e $CoH(CO)_4$ preformato reagiscono in presenza di CO formando il derivato acilico ramificato, che lentamente si converte nell'isomero lineare (Ungváry e Markó, 1982). Dal punto di vista meccanicistico, è interessante che alte pressioni parziali di CO, mentre diminuiscono la velocità della reazione di idroformilazione, aumentano il rapporto *n/iso* delle aldeidi prodotte da olefine sostituite (Piacenti *et al.*, 1966). Per esempio, nel caso del propilene, la percentuale di aldeide lineare varia dal 62% per p_{CO}=2,5 bar all'81% per p_{CO}=30 bar; pressioni parziali ancora più alte, fino a 90 bar, lasciano praticamente inalterato il rapporto *n/iso*.

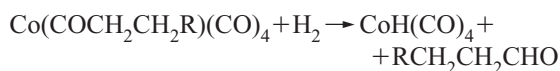
Un complesso carbenico di rodio(I) catalizza, in benzene, l'addizione di CO/H_2 a stireni *p*-sostituiti e l'isomero ramificato della corrispondente aldeide viene ottenuto in percentuale di circa il 95% (Chen *et al.*, 2000). D'altra parte, un precursore di rodio solubile in acqua, contenente una fosfina bidentata solfonata, catalizza la idroformilazione del propilene con un rapporto *n/iso* di 99 per le corrispondenti aldeidi (Bahrmann *et al.*, 1996). Questo dimostra come fattori elettronici e sterici del sistema catalitico, indotti anche dal mezzo di reazione, siano importanti per la selettività ai prodotti.

L'idroformilazione asimmetrica (Agbossou *et al.*, 1995; Breit, 2003; Nozaki *et al.*, 2003) è stata riportata per la prima volta nel 1972, con catalizzatore a base di cobalto (Botteghi *et al.*, 1972) o di rodio (Ogata e Ikeda, 1972; Tanaka *et al.*, 1972) con una base di Schiff o una fosfina chirale monodentata come legante di supporto.

L'effetto della pressione di CO sulla velocità della idroformilazione delle olefine catalizzata da cobalto è di primaria importanza sia dal punto di vista del meccanismo, sia per quanto riguarda l'esercizio dell'impianto industriale. Nel corso di studi cinetici con cicloesene era stato notato (Natta ed Ercoli, 1952) che le rese di aldeide non sono influenzate dalla pressione nell'intervallo fra 120 e 380 bar, usando la miscela 1:1 CO/H_2. Successivamente (Natta *et al.*, 1954) venne scoperto il cosiddetto *effetto negativo* della pressione del monossido di carbonio, un risultato che venne quasi contemporaneamente e indipendentemente confermato da altri due gruppi di ricerca (Martin, 1954; Greenfield *et al.*, 1954): le rese di aldeidi a un tempo prefissato aumentano fino a un certo valore della pressione parziale di CO, per poi diminuire per valori di pressione superiori, a parità delle altre condizioni. Anche la velocità della idroformilazione catalizzata da rodio è influenzata in maniera analoga dalla pressione parziale di CO (Heil e Markó, 1968), con il massimo dell'attività osservato a p_{CO} = 40 bar, per una fissata pressione di H_2 (40 bar). È stato studiato l'effetto della struttura dell'olefina sulla velocità della reazione, ed è stato osservato che la velocità di reazione più elevata è caratteristica delle α-olefine (Heil e Markó, 1969).

L'equilibrio fra $Co_2(CO)_8$ e $CoH(CO)_4$ mediato da H_2 è ormai ben noto. Inoltre, è stato dimostrato che l'addizione di olefina a $CoH(CO)_4$ produce il corrispondente derivato alchilico, il quale subisce prontamente l'inserzione di CO. Una rappresentazione generalmente accettata degli stadi elementari del processo di idroformilazione è riportata nelle equazioni che seguono:

$$1/2Co_2(CO)_8 + 1/2H_2 \rightleftarrows CoH(CO)_4$$
$$CoH(CO)_4 + RCH{=}CH_2 \rightleftarrows Co(CH_2CH_2R)(CO)_4$$
$$Co(CH_2CH_2R)(CO)_4 + CO \rightleftarrows Co(COCH_2CH_2R)(CO)_4$$

L'equilibrio fra $Co_2(CO)_8$ e $CoH(CO)_4$ è endotermico e quindi è favorito all'aumentare della temperatura. Lo stadio finale è l'idrogenolisi del derivato acilico a $CoH(CO)_4$ e aldeide (di seguito viene mostrato soltanto il prodotto lineare, che è generalmente predominante):

$$Co(COCH_2CH_2R)(CO)_4 + H_2 \rightarrow CoH(CO)_4 + \\ + RCH_2CH_2CHO$$

Studi spettroscopici *in situ* sotto pressione hanno mostrato che l'idroformilazione dell'1-ottene in eptano

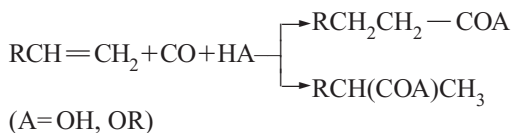
(Whyman, 1974; Whyman *et al.*, 2002; Dwyer *et al.*, 2004) è caratterizzata da più elevate concentrazioni di aldeide all'aumentare del rapporto CO/H_2. A tempi intermedi di reazione, è stato identificato il derivato acilico $Co(COR)(CO)_4$.

Sulla base dell'effetto di p_{CO} sulle rese, si è ipotizzato che un complesso carbonilico di cobalto con un contenuto di CO inferiore a quello di $CoH(CO)_4$, per es. $CoH(CO)_3$, sia operante nelle condizioni di reazione.

La velocità della reazione di idroformilazione delle olefine catalizzata da cobalto a 110 °C aumenta leggermente all'aumentare della costante dielettrica del mezzo. Di recente l'idroformilazione è stata realizzata anche in CO_2 supercritica (Koch e Leitner, 1998). Inoltre, è stata ben stabilita la formazione di coppie ioniche nella chimica dei composti carbonilici del cobalto (Fachinetti *et al.*, 1987, 1988) e del rodio (Fachinetti *et al.*, 1993), a seguito di reazioni di disproporzione, come evidenziato sia per via chimica, sia mediante studi cristallografici. Questi fenomeni sono importanti anche dal punto di vista meccanicistico (v. par. 11.4.5).

Altre reazioni simili alla idroformilazione sono state realizzate usando come sostanze ad attività protonica l'acqua o gli alcoli anziché l'idrogeno, con formazione, rispettivamente, di acidi carbossilici e di esteri (Reppe *et al.*, 1953a, 1953b; Fenton, 1973; Kiss, 2001):

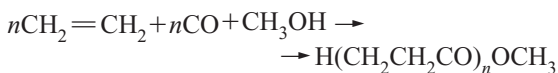
$$RCH{=}CH_2 + CO + HA \rightarrow \begin{cases} RCH_2CH_2{-}COA \\ RCH(COA)CH_3 \end{cases}$$

(A=OH, OR)

Effetti di p_{CO} sulla velocità di reazione simili a quelli già menzionati nel caso della idroformilazione delle olefine sono stati individuati anche per queste reazioni (Ercoli *et al.*, 1955, 1960).

Poiché, al di là di un valore massimo dipendente dalla temperatura e dal tipo di reazione, molte reazioni di carbonilazione sono influenzate negativamente dalla pressione del CO, è stato generalmente riconosciuto il ruolo giocato in queste reazioni da specie carboniliche prive di carica, contenenti un numero di gruppi carbonilici inferiore a quello necessario alla completa saturazione della sfera di coordinazione del metallo. D'altra parte, in considerazione della facilità con cui alcuni derivati metallocarbonilici subiscono reazioni di disproporzione in presenza di basi di Lewis, è da tenere in conto anche la possibilità che specie metalliche cationiche possano prendere parte agli stadi elementari di coordinazione che portano dai reagenti ai prodotti.. A questo proposito è interessante notare che la sintesi di $Co_2(CO)_8$ viene realizzata preferibilmente usando come solventi chetoni o eteri.

Copolimerizzazione CO/olefina

La copolimerizzazione di CO ed etilene venne riportata per la prima volta nel 1941 da Farbenfabriken Bayer in Germania in condizioni piuttosto drastiche di temperatura e pressione: il processo basato su composti di nichel, messo a punto da Reppe, ha luogo a temperature fino a 230 °C e pressioni fino a 2.000 bar (Sen, 1993; Drent e Budzelaar, 1996; Sommazzi e Garbassi, 1997). La copolimerizzazione CO/olefina può anche essere promossa mediante un meccanismo radicalico oppure tramite irradiazione γ, ottenendo in questo modo, generalmente, copolimeri a struttura non alternata. Più tardi, un notevole progresso nella copolimerizzazione alternata CO/olefina a $[C(O)CH(R)CH_2]_n$ venne realizzato con l'uso di precursori catalitici a base di palladio in presenza di fosfine terziarie. Il copolimero CO/etilene perfettamente alternato, generalmente ottenuto in metanolo,

$$nCH_2{=}CH_2 + nCO + CH_3OH \rightarrow H(CH_2CH_2CO)_nOCH_3$$

è caratterizzato da alcune proprietà interessanti: l'impiego del CO, reagente a basso costo, permette di raddoppiare la massa del polimero etilenico e il materiale ottenuto possiede buone proprietà meccaniche, alto punto di fusione ed elevata cristallinità.

Una notevole acquisizione in questo campo fu realizzata con la scoperta, da parte dei laboratori Shell, ad Amsterdam, che le fosfine bidentate, in particolare gli 1,3-bis(fosfino)propani, aumentano la velocità di copolimerizzazione, la vita del catalizzatore e, conseguentemente, la sua attività in termini di massa di copolimero ottenuta per unità di massa del precursore catalitico e per unità di tempo. Un articolo di rassegna esamina l'effetto del 'morso' del legante sulla reazione di copolimerizzazione (van Leeuwen *et al.*, 2000).

Una composizione catalitica tipica può essere realizzata *in situ* partendo da un derivato di palladio, normalmente bis(acetato)palladio(II) o bis(trifluoroacetato)palladio(II), una fosfina terziaria bidentata o un gruppo chelante a base di azoto, un acido quale CF_3COOH oppure p-$MeC_6H_4SO_3H$, e una sostanza organica ossidante quale l'1,4-benzochinone, la cui funzione è probabilmente connessa con la necessità di riportare il palladio ridotto allo stato di ossidazione II, nelle condizioni di reazione. È interessante notare che la presenza di acidi forti, quali quelli sopra indicati, cioè aventi una base coniugata debole, è essenziale per l'ottenimento di valori elevati del numero di turn-over. In alternativa, il palladio può essere introdotto sotto forma di complessi cationici del tipo $[Pd(L{-}L)R(L)]^+$, dove $L{-}L$ è un legante bidentato contenente azoto o fosforo, R è un gruppo carbile e L è un legante monodentato che completa la sfera di coordinazione del palladio(II), quadrato-planare nella sua forma stabile (Bianchini *et al.*, 2002). L'anione ha normalmente debole potere coordinante.

Il copolimero CO/C_2H_4 così prodotto, in accordo con la sua natura di polichetone, è caratterizzato da un assorbimento IR, altamente diagnostico, a circa 1.700 cm^{-1}.

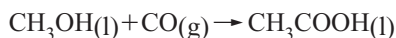
Due osservazioni sperimentali hanno qualche rilevanza per questo processo. La prima riguarda l'idroformilazione dell'etilene: fin dall'inizio degli studi sulla reazione di idroformilazione venne notato che si forma in prevalenza il dietilchetone $C_2H_5C(O)C_2H_5$, il che suggerisce che l'addizione di una seconda molecola di etilene all'intermedio acilico $M-C(O)C_2H_5$ compete con successo con la idrogenolisi a C_2H_5CHO. Inoltre, prendendo l'etilene come olefina di riferimento, l'inserzione alternata di CO ed etilene a dare il polichetone nel processo catalizzato da palladio è in accordo con considerazioni termodinamiche basate sulle entalpie di dissociazione dei legami $M-C$ e $C-C$. Una volta formata la prima sequenza $M-C(O)C_2H_4OMe$, l'evento successivo deve essere realizzato in presenza di CO ed etilene. Sebbene la coordinazione di CO sia preferita (Calderazzo *et al.*, 2004) in base alla maggiore forza di legame del sistema $M-CO$ rispetto a $M(C_2H_4)$, di fatto viene favorita l'inserzione di etilene. La sequenza $M-C(O)C(O)C_2H_4OMe$ che verrebbe generata da una seconda inserzione di CO deve perciò essere considerata meno stabile rispetto a $M-CH_2CH_2C(O)C_2H_4OMe$. Questo è in effetti suggerito dalle entalpie di dissociazione di $CH_3C(O)-C(O)CH_3$ e $PhC(O)-C(O)Ph$, 282,0 e 277,8 kJ/mol rispettivamente, che sono inferiori di circa 75 kJ/mol rispetto a quella di $Me-C(O)Ph$, stimata a 355,6 kJ/mol. Inoltre, per via cristallografica è stato riscontrato nel composto $CH_3C(O)-C(O)CH_3$ un valore elevato, pari a 0,1540(6) nm, della distanza carbonio-carbonio del legame centrale (Eriks *et al.*, 1983).

Questo ragionamento sulla stabilità relativa, che si è applicato a molecole nello stato fondamentale, può essere ragionevolmente esteso a specie metalliche nei corrispondenti stati di transizione.

I copolimeri e i terpolimeri a base di CO/olefina sono stati messi in commercio e la proprietà intellettuale sui polichetoni Carilon e Carilite è stata recentemente ceduta da Shell allo Stanford Research Institute.

Carbonilazione del metanolo ad acido acetico

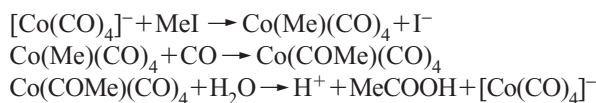
Formalmente, la sintesi dell'acido acetico da metanolo consiste nella inserzione di CO nel legame carbonio-ossigeno dell'alcol:

$$CH_3OH(l)+CO(g) \rightarrow CH_3COOH(l)$$

Questo processo, favorito dal punto di vista termodinamico ($\Delta G°=-87,8$ kJ/mol) è caratterizzato da una variazione negativa di entropia.

D'altra parte, studi meccanicistici suggeriscono che lo stadio fondamentale della reazione è la carbonilazione del gruppo metilico legato a un atomo metallico, che fornisce il corrispondente acetile, seguita da idrolisi.

La prima carbonilazione di metanolo ad acido acetico con alta resa in un processo omogeneo venne riportata da Reppe alla Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) in Germania (Reppe *et al.*, 1953b), con un processo brevettato nel 1941. Molti metalli o complessi metallici (ferro, cobalto, nichel, tungsteno) furono usati in presenza di ioduri come attivatori; operando in condizioni drastiche di temperatura e pressione (250 °C, circa 200 bar) vennero ottenute rese fino al 90%. Più tardi, la stessa BASF (von Kutepow *et al.*, 1965) sviluppò un processo per produrre acido acetico basato sulla carbonilazione del metanolo in presenza di catalizzatori a base di cobalto e con ioduri come attivatori, operante a pressioni fino a 600 bar e temperatura fino a 230 °C, con una selettività di circa il 90%. Nel 1960 la BASF una unità di produzione a Ludwigshafen con una capacità di 3.000 t/a, aumentata a 12.000 t/a nel 1964. Il processo industriale opera in presenza di acqua a circa 200 °C con CO a 200-700 bar e con CoI_2 come precursore catalitico.

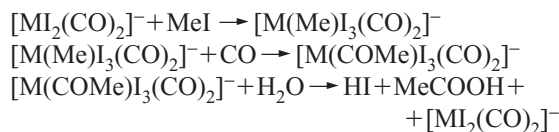
Nel caso della reazione catalizzata da cobalto, che è realizzata in presenza di acqua, e in considerazione delle attuali conoscenze sulla chimica dei composti cobaltocarbonilici, si può ritenere che avvengano i seguenti stadi di reazione, i quali hanno luogo dopo che CoI_2 è stato convertito in sostanze cobaltocarboniliche, esemplificate nello schema seguente dall'anione tetracarbonilcobaltato$(-I)$:

$$[Co(CO)_4]^- + MeI \rightarrow Co(Me)(CO)_4 + I^-$$
$$Co(Me)(CO)_4 + CO \rightarrow Co(COMe)(CO)_4$$
$$Co(COMe)(CO)_4 + H_2O \rightarrow H^+ + MeCOOH + [Co(CO)_4]^-$$

Alcuni anni più tardi la Monsanto (Paulik e Roth, 1968) riportò che il processo di carbonilazione poteva essere catalizzato da precursori a base di rodio o iridio in presenza di promotori a base di iodio, in condizioni meno drastiche di temperature e pressione (150-200 °C, 30-60 bar), con alte selettività (Forster, 1979). La velocità della carbonilazione del metanolo catalizzata da rodio risultò indipendente dalla pressione parziale di CO (Roth *et al.*, 1971).

La produzione commerciale con rodio iniziò nel 1970 (Robinson *et al.*, 1972). Nel 1986 la tecnologia Monsanto venne trasferita a BP Chemicals, la quale ha introdotto più recentemente (1996) un ulteriore miglioramento (processo Cativa; Sunley e Watson, 2000; Jones, 2000), con l'uso di catalizzatori a base di iridio in presenza di $RuI_2(CO)_4$ come promotore; tale composto si è dimostrato il migliore in un elenco di nove composti contenenti iodio (Haynes *et al.*, 2004).

L'acido acetico ottenuto mediante la carbonilazione del metanolo catalizzata da metalli di transizione rappresentava fino al 1984 circa il 60% dell'acido acetico prodotto negli Stati Uniti, mentre in Europa tale percentuale era del 30% (Chauvel e Lefebvre, 1989).

Studi sul meccanismo della carbonilazione del metanolo ad acido acetico (Maitlis *et al.*, 1996) hanno messo in evidenza gli stadi importanti dal punto di vista cinetico nel sistema a base di rodio, in confronto con quello a base di iridio. Uno schema semplificato della carbonilazione del metanolo in presenza di promotori iodurati è mostrato di seguito:

$$[MI_2(CO)_2]^- + MeI \rightarrow [M(Me)I_3(CO)_2]^-$$
$$[M(Me)I_3(CO)_2]^- + CO \rightarrow [M(COMe)I_3(CO)_2]^-$$
$$[M(COMe)I_3(CO)_2]^- + H_2O \rightarrow HI + MeCOOH + \\ + [MI_2(CO)_2]^-$$

(M=Rh, Ir)

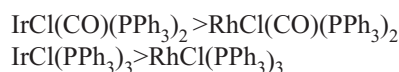
dove lo ioduro di metile MeI deriva probabilmente dallo scambio di ioduro fra MeOH e HI.

Nel complesso $[M(Me)I_3(CO)_2]^-$ il gruppo metilico e quello carbonilico nella sfera di coordinazione del metallo si posizionano in *cis*. Nel sistema a base di rodio lo stadio lento, che determina la velocità del processo, è l'addizione ossidativa di MeI alla specie di rodio(I), che viene convertita in tal modo nel derivato metilico esacoordinato del rodio(III); tale composto, identificato per via spettroscopica, subirebbe ulteriore inserzione di CO per dare il prodotto acetilico. Nel sistema a base di iridio, con il contenuto di acqua caratteristico delle condizioni di esercizio dell'impianto, la carbonilazione di $[Ir(Me)I_3(CO)_2]^-$ a $[Ir(COMe)I_3(CO)_2]^-$, che è relativamente lenta, determina la velocità globale del processo. D'altra parte, a concentrazioni di acqua relativamente basse, l'addizione ossidativa di MeI all'iridio(I) diventa più lenta e quindi inizia a governare la velocità globale (Sunley e Watson, 2000). Inoltre, il confronto diretto fra un sistema Ir/Ru (nel rapporto molare 1:2) e quello a base di rodio mostra che il primo è superiore al secondo, mentre una situazione inversa è stata riscontrata per concentrazioni elevate di acqua, simili a quelle usate nel processo Monsanto. I vantaggi del processo Cativa risiedono nei più bassi livelli di acqua ($\leqslant$8% in peso), nelle minori quantità di prodotti secondari e nella migliorata efficienza nell'utilizzo del CO. Bisogna anche mettere in rilievo che il sistema basato sull'iridio possiede attività catalitica inferiore a quella del rodio, un problema che però può essere superato aggiungendo opportuni additivi. Come sopra anticipato, l'effetto più significativo è stato riscontrato con un carbonilioduro di rutenio(II), inizialmente introdotto sotto forma di $RuI_2(CO)_4$, probabilmente destinato a subire decarbonilazione e nucleazione nelle drastiche condizioni del processo È interessante notare che il sistema bimetallico Ru/Rh è stato individuato come catalizzatore della idrogenazione del monossido di carbonio a glicole etilenico in drastiche condizioni di temperatura e pressione (Dombek, 1985).

Recentemente è stato riportato che la produzione di acido acetico per carbonilazione del metanolo può essere realizzata con precursori catalitici a base di rodio immobilizzati su una resina ottenuta dalla copolimerizzazione della vinilpiridina con l'acetato di vinile. La reazione viene condotta a 160-200 °C sotto una pressione di 30-60 bar. Il catalizzatore non subisce disattivazione per un periodo di circa un anno di esercizio continuo (Thomas e Süss-Fink, 2003).

11.4.5 Conclusioni

Alcuni aspetti della chimica dei metalli di transizione sono rilevanti in relazione alle informazioni di carattere sperimentale sulle reazioni catalitiche di carbonilazione. Per quanto riguarda la carbonilazione del metanolo, è interessante notare che l'addizione ossidativa di alogenuri alchilici a metalli di transizione – riportata la prima volta per i complessi del platino(II) a struttura quadrato-planare, quale per esempio $Pt(Me)I(PEt_3)_2$, che viene convertito con MeI nel derivato esacoordinato di platino(IV) $5d^6$, $PtMe_2(PEt_3)_2I_2$ – avviene generalmente con velocità che seguono la sequenza $3d<4d<5d$ (Collman, 1968; Halpern, 1970; Stille e Lau, 1977). Infatti, all'interno del gruppo 9, l'iridio(I) mostra una maggiore reattività verso l'addizione ossidativa, come verificato per i seguenti sistemi:

$$IrCl(CO)(PPh_3)_2 > RhCl(CO)(PPh_3)_2$$
$$IrCl(PPh_3)_3 > RhCl(PPh_3)_3$$

In relazione alla idroformilazione di olefine catalizzata da cobalto in presenza di fosfine terziarie, è di rilievo il fatto che $Co_2(CO)_8$ reagisca con PR_3 formando prodotti di sostituzione sia ionici sia neutri, rispettivamente $[Co(CO)_3(PR_3)_2]^+[Co(CO)_4]^-$ e $[Co(CO)_3PR_3]_2$. Negli studi di catalisi condotti con un precursore bimetallico (Broussard *et al.*, 1993), la maggiore attività è stata riscontrata con un complesso bicationico di rodio. È stato anche notato che le migliori rese in $Co_2(CO)_8$ da bis(2-etilesanoato)cobalto(II) e CO/H_2 sono ottenute in solventi quali $(i\text{-}Pr)_2CO$, $MeCO(i\text{-}Bu)$, $EtOCH_2CH_2OCH_2CH_2OEt$, THF, cioè in condizioni favorevoli alla possibile formazione di coppie ioniche contenenti cobalto (Fachinetti *et al.*, 1988).

L'effetto negativo della pressione di CO, al di sopra di un certo valore di soglia, sulle rese di alcuni processi di carbonilazione, potrebbe trovare una spiegazione nella presenza di processi in cui avviene uno sviluppo di CO, come l'equilibrio precedentemente riportato:

$$3Co_2(CO)_8 + 12L \rightleftharpoons 2[CoL_6][Co(CO)_4]_2 + 8CO$$

Infatti, stadi elementari quale la sostituzione da parte dei leganti entranti (CO, olefina, H_2) potrebbero avvenire in specie contenenti cobalto cationiche piuttosto che neutre, la cui concentrazione è influenzata negativamente da p_{CO}. Ulteriori acquisizioni conoscitive su

questi aspetti dovrebbero aiutare a migliorare l'efficienza di processi nuovi e già noti coinvolgenti il monossido di carbonio.

Bibliografia citata

AGBOSSOU F. *et al.* (1995) *Asymmetric hydroformylation*, «Chemical Reviews», 95, 2485-2506.

BAHRMANN H. *et al.* (1996) *BINAS-synthesis and use of a new ligand for propylene hydroformylation*, «Journal of Organometallic Chemistry», 520, 97-100.

BAIRD M.C. *et al.* (1967) *Addition reactions of tris(triphenylphosphine)chlororhodium(I). Hydrido-, alkyl-, and acyl complexes. Carbon monoxide insertion and decarbonylation reactions*, «Journal of the Chemical Society A. Inorganic Physical Theoretical», 1347-1360.

BASOLO F. (1990) *Kinetics and mechanism of CO substitution of metal carbonyls*, «Polyhedron», 9, 1503-1535.

BELLER M. *et al.* (1996) *Progress in hydroformylation and carbonylation*, «Journal of Molecular Catalysis A: Chemical», 104, 17-85.

BELLER M. *et al.* (2004) *Catalytic Markovnikov and anti-Markovnikov functionalization of alkenes and alkynes. Recent developments and trends*, «Angewandte Chemie. International Edition», 43, 3368-3398.

BERTY I. *et al.* (1956) *Darstellung von Äthylalkohol aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*, «Chemische Technik», 8, 260-266.

BIANCHI M. *et al.* (1977a) *The behaviour of alkylcobalt carbonyls under «oxo» conditions*, «Journal of Organometallic Chemistry», 120, 97-102.

BIANCHI M. *et al.* (1977b) *Hydroformylation of deuterated olefins in the presence of cobalt catalysts. II: Experiments at low pressure of carbon monoxide*, «Journal of Organometallic Chemistry», 137, 361-365.

BIANCHINI C. *et al.* (2002) *Ligand and solvent effects in the alternating copolymerization of carbon monoxide and olefins by palladium-diphosphine catalysis*, «Organometallics», 21, 16-33.

BILLIG E., BRYANT D.R. (1996) *The oxo process*, in: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, New York, John Wiley, 1991-1998, 27v.; v. 17, 902-919.

BOTTEGHI C. *et al.* (1972) *Asymmetric olefines hydroformylation*, «Chimia», 26, 141-143.

BRAMMER L. (2003) *Metals and hydrogen bonds*, «Journal of Chemical Society. Dalton Transactions», 3145-3157.

BRAMMER L. *et al.* (1992) *$Et_3NH^+Co(CO)_4^-$: Hydrogen bonded adduct or simple ion pair? Single-crystal neutron diffraction study at 15 K*, «Organometallics», 11, 2339-2341.

BRAUER G. (edited by) (1975-1981) *Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie*, Stuttgart, Enke, 3v.

BREIT B. (2003) *Synthetic aspects of stereoselective hydroformylation*, «Accounts of Chemical Research», 36, 264-275.

BROUSSARD M.E. *et al.* (1993) *A bimetallic hydroformylation catalyst. Homobimetallic cooperativity produces high regioselectivities and reaction rates*, «Science», 260, 1784-1788.

BURG A. (1952) *The mechanism of decomposition of borine carbonyl*, «Journal of the American Chemical Society», 74, 3482-3485.

CALDERAZZO F. (1977) *Synthetic and mechanistic aspects of inorganic insertion reactions. Insertion of carbon monoxide*, «Angewandte Chemie. International Edition», 16, 299-317.

CALDERAZZO F., COTTON F.A. (1962) *Carbon monoxide insertion reactions. I: The carbonylation of methyl manganese pentacarbonyl and decarbonylation of acetyl manganese pentacarbonyl*, «Inorganic Chemistry», 1, 30-36.

CALDERAZZO F. *et al.* (1968) *Metal carbonils. Preparation, structure and properties*, in: Wender I., Pino P. (edited by) *Organic syntheses via metal carbonyls*, New York, John Wiley, 2v.; v. I, 1-272.

CALDERAZZO F. *et al.* (1981) *Preparation and crystal and molecular structure of two trialkylamine adducts of $HCo(CO)_4$ showing a preferential $NR_3H^+ \cdots [(OC)_3Co(CO)]^-$ interaction*, «Journal of the Chemical Society. Chemical Communications», 181-183.

CALDERAZZO F. *et al.* (1983) *Studies on carbonyl derivatives of early transition elements. A convenient method for the preparation of the $[Nb(CO)_6]^-$ anion at atmospheric pressure and room temperature. Crystal and molecular structure of $[M(CO)_6]^-$ (M=Nb, Ta) as their bis(triphenylphosphine)nitrogen(1+) derivatives*, «Inorganic Chemistry», 22, 1865-1870.

CALDERAZZO F., BELLI DELL'AMICO D. *et al.* (1986) *Carbonyl complexes of late transition elements. Atypical M-CO bonds*, «Pure and Applied Chemistry», 58, 561-566.

CALDERAZZO F. *et al.* (1989) *Reduction of ammonium aertechnetate and ammonium perrhenate with CO. Synthesis of $M_2(CO)_{10}$ (M=Tc, Re) and crystal and molecular structure of the trinuclear cyano-bridged derivative $Re_3(CN)_3(CO)_{12}$*, «Gazzetta Chimica Italiana», 119, 241-247.

CALDERAZZO F. *et al.* (1997) *The titanocene dicarbonyl dication $[TiCp_2(CO)_2]^{2+}$*, «Organometallics», 16, 4943-4944.

CALDERAZZO F. *et al.* (2004) *Olefin and CO competition equilibria for bis(cyclopentadienyl)vanadium(II)*, «Organometallics», 23, 1519-1524.

CERIOTTI A. *et al.* (1994) *High-nuclearity carbonyl metal clusters*, in: De Jong L.J. (edited by) *Physics and chemistry of metal cluster compounds. Model systems for small metal particles*, Dordrecht, Kluwer Academic, 41-106.

CHAUVEL A., LEFEBVRE G. (1989) *Petrochemical processes. Technical and economic characteristics*, Houston (TX), Gulf, 2v.

CHEN A.C. *et al.* (2000) *Rhodium carbene complexes. Highly selective catalysts for the hydroformylation of styrene derivatives*, «Organometallics», 19, 3459-3461.

CHINI P. (1960a) *Ricerche sulla sintesi del dicobalto ottacarbonile. Nota I. Studio della sintesi del dicobalto ottacarbonile in fase omogenea in solventi idrocarburici*, «La Chimica e l'Industria», 42, 133-137.

CHINI P. (1960b) *Ricerche sulla sintesi del dicobalto ottacarbonile. Nota II. Studio della sintesi del dicobalto ottacarbonile in fase omogenea in solventi basici nel senso di Lewis. Sintesi in fase eterogenea*, «La Chimica e l'Industria», 42, 137-142.

CHINI P. *et al.* (1976) *High nuclearity metal carbonyl clusters*, «Advances in Organometallic Chemistry», 14, 285-344.

CLARK H.C., JAIN V.K. (1984) *Platinum carbonyls and their use in homogeneous catalysis*, «Coordination Chemistry Reviews», 55, 151-204.

COFFIELD T.H. *et al.* (1957) *Acyl manganese pentacarbonyl compounds*, «Journal of Organic Chemistry», 22, 598.

COLLMAN J.P. (1968) *Patterns of organometallic reactions related to homogeneous catalysis*, «Accounts of Chemical Research», 1, 136-143.

COTTON F.A. (1976) *Metal carbonyls. Some new observations in an old field*, «Progress in Inorganic Chemistry», 21, 1-28.

DEL MAR CONEJO M. *et al.* (1999) *Carbon monoxide and isocyanide complexes of trivalent uranium metallocenes*, «Chemistry. A European Journal», 5, 3000-3009.

DE REGE P.J.F. *et al.* (1997) *Spectroscopic observation of the formyl cation in a condensed phase*, «Science», 276, 776-779.

DOMBEK B.D. (1985) *Synergistic behavior of homogeneous ruthenium-rhodium catalysts for hydrogenation of carbon monoxide*, «Organometallics», 4, 1707-1712.

DRENT E., BUDZELAAR P.H.M. (1996) *Palladium-catalyzed alternating copolymerization of alkenes and carbon monoxide*, «Chemical Reviews», 96, 663-681.

DWYER C. *et al.* (2004) *Hydroformylation studies using high pressure NMR spectroscopy*, «Coordination Chemistry Reviews», 248, 653-669.

ELLIS J.E. (2003) *Metal carbonyl anions. From $[Fe(CO)_4]^{2-}$ to $[Hf(CO)_6]^{2-}$ and beyond*, «Organometallics», 22, 3322-3338.

ERCOLI R. *et al.* (1955) *Cinetica della sintesi di esteri metilici da olefine, ossido di carbonio e metanolo*, «La Chimica e l'Industria», 37, 865-871.

ERCOLI R. *et al.* (1959) *Sintesi del tetracobalto dodecacarbonile, per riduzione del cobalto cationico con idrogeno e dicobalto ottacarbonile*, «La Chimica e l'Industria», 41, 132-135.

ERCOLI R. *et al.* (1960) *Cinetica della idrocarbossilazione delle olefine*, «La Chimica e l'Industria», 42, 587-598.

ERIKS K. *et al.* (1983) *Crystal and molecular structure of biacetyl (2,3-butanedione), $(H_3CCO)_2$, at –12 and –100 °C*, «Journal of the American Chemical Society», 105, 3940-3942.

EVANS S.D. *et al.* (1965) *Homogeneous hydrogenation and hydroformylation using ruthenium complexes*, «Nature», 208, 1203-1204.

EVANS S.D. *et al.* (1968) *Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts*, «Journal of the Chemical Society A. Inorganic Physical Theoretical», 3133-3142.

FACHINETTI G. *et al.* (1987) *Highly polarizing Co^{2+} ions from $[Co_2(CO)_8]$ and pyridine in hydrocarbons. Synthesis and structure of $[\{Co_3(CO)_{10}\}_2\{Co(py)_4\}]$ and $[(CO)_4CoCo(py)_3][CoCO)_4]$*, «Angewandte Chemie. International Edition in English», 26, 680-681.

FACHINETTI G. *et al.* (1988) *$Co_2(CO)_8$-promoted dihydrogen activation under unusually mild conditions by highly polarizing Co^{2+} cations*, «Journal of Organometallic Chemistry», 353, 393-404.

FACHINETTI G. *et al.* (1993) *Disproportionation of homoleptic rhodium carbonyls*, «Journal of Organometallic Chemistry», 400, C34-C36.

FAHEY D.R. (1981) *Rational mechanism for homogeneous hydrogenation of carbon monoxide to alcohols, polyols, and esters*, «Journal of the American Chemical Society», 103, 136-141.

FENTON D.M. (1973) *Noble metal catalysis. II: Hydratocarbonylation reaction of olefins with carbon monoxide to give saturated acids*, «Journal of Organic Chemistry», 38, 3192-3198.

FINZE M. *et al.* (2002) *Tris(trifluoromethyl)borane carbonyl, $(CF_3)_3BCO$. Synthesis, physical, chemical and spectroscopic properties, pas phase, and solid state structure*, «Journal of the American Chemical Society», 134, 15385-15398.

FISCHER E.O., MAASBÖL A. (1964) *Zur Frage eines Wolfram-Carbonyl-Carben-Komplexes*, «Angewandte Chemie», 76, 645.

FORSTER D. (1979) *Mechanistic pathways in the catalytic carbonylation of methanol by rhodium and iridium complexes*, «Advances in Organometallic Chemistry», 17, 255-267.

FREEMAN J.W., BASOLO F. (1991) *Kinetics and mechanisms of ligand substitution of the vanadium triad metals. Syntheses and reactivities of $(\eta^5–C_5H_5)M(CO)_3(C_4H_3E)$ (M=Nb, E=S, Se, Te; M=Ta, E=S)*, «Organometallics», 10, 256-263.

GREENFIELD H. *et al.* (1954), in: *Abstracts of papers, 126th meeting of the American Chemical Society*, New York, 12-17 September.

HALPERN J. (1970) *Oxidative-addition reactions of transition metal complexes*, «Accounts of Chemical Research», 3, 386-392.

HAYNES A. *et al.* (2004) *Promotion of iridium catalyzed methanol carbonylation. Mechanistic studies of the Cativa process*, «Journal of the American Chemical Society», 126, 2847-2861.

HEIL B., MARCÓ L. (1968) *Kinetik der Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodium-carbonyl-Katalysatoren*, «Chemische Berichte», 101, 2209-2214.

HEIL B., MARCÓ L. (1969) *Einfluss der Olefinstruktur auf die Reaktionsgeschwindigkeit*, «Chemische Berichte», 102, 2238-2240.

HUGHES A.K., WADE E. K. (2000) *Metal-metal and metal-ligand bond strengths in metal carbonyl clusters*, «Coordination Chemistry Reviews», 197, 191-229.

JONES J.H. (2000) *The Cativa process for the manufacture of acetic acid*, «Platinum Metals Review», 44, 94-105.

KALCK P.H. *et al.* (1991) *Hydroformylation catalyzed by ruthenium complexes*, «Advances in Organometallic Chemistry», 32, 121-146.

KEENAN M.J., KREVALIS M.A. (1993) *Trialkylacetic acids*, in: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, New York, John Wiley, 1991-1998, 27v.; v. V, 192-206.

KISS G. (2001) *Palladium-catalyzed reppe carbonylation*, «Chemical Reviews», 101, 3435-3456.

KOCH H. (1955) *Carbonsäure Synthese aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser*, «Brennstoff-Chemie», 36, 321-328.

KOCH D., LEITNER W. (1998) *Rhodium-catalyzed hydroformylation in supercritical carbon dioxide*, «Journal of the American Chemical Society», 120, 13398-13404.

KÜNDIG E.P. *et al.* (1973) *Binary carbonyls of platinum $Pt(CO)_n$ (where n=1–4). A comparative study of the chemical and physical properties of $M(CO)_n$ (where M=Ni, Pd or Pt; n=1–4)*, «Journal of the American Chemical Society», 95, 7234-7241.

KUTEPOW N. VON *et al.* (1965) *Die Synthese von Essigsäure aus Methanol und Kohlenoxyd*, «Chemie Ingenieur Technik», 37, 383-388.

LEEUWEN P.W.N.M. VAN *et al.* (2000) *Ligand bite angle effects in metal-catalyzed C-C bond formation*, «Chemical Reviews», 100, 2741-2769.

LEUNG P.C., COPPENS P. (1983) *Experimental charge density study of dicobalt octacarbonyl and comparison with theory*,

«Acta Crystallographica. B : Stuctural Science», B39, 535-542.

Li J. *et al.* (1995) *A reassessment of the first metal-carbonyl dissociation energy in $M(CO)_4$ (M=Ni, Pd, Pt), $M(CO)_5$ (M=Fe, Ru, Os), and $M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) by a quasirelativistic density functional method*, «Journal of the American Chemical Society», 117, 486-494.

Maitlis P.M. *et al.* (1996) *Methanol carbonylation revisited: thirty years on*, «Journal of Chemical Society. Dalton Transactions», 2187-2196.

Marchionna M. *et al.* (1989) *Hydroformylation of formaldehyde to glycolaldehyde with homo- and hetero-metallic catalytic systems involving metal carbonyl species in different oxidation states*, «Journal of Molecular Catalysis», 57, 221-235.

Martin A.R. (1954) *The kinetics and mechanism of hydroformylation*, «Chemistry & Industry», 34, 1536-1537.

Mond L. *et al.* (1890) *Action of carbon monoxide on nickel*, «Journal of the Chemical Society. Transactions», 57, 749-753.

Natta G., Ercoli R. (1952) *Cinetica della reazione di ossosintesi*, «La Chimica e l'Industria», 34, 503-510.

Natta G., Pino P. (1949) *Alcune nuove applicazioni dell'ossosintesi*, «La Chimica e l'Industria», 31, 109-113.

Natta G. *et al.* (1954) *The influence of hydrogen and carbon monoxide partial pressures on the rate of the hydroformylation reaction*, «Journal of the American Chemical Society», 76, 4049-4050.

Nozaki K. *et al.* (2003) *High-pressure IR studies on the asymmetric hydroformylation of styrene catalyzed by Rh(I)-(R,S)–BINAPHOS*, «Organometallics», 22, 594-600.

Ogata I., Ikeda Y. (1972) *Asymmetric hydroformylation of styrene by optically active phosphine-rhodium complex catalysts*, «Chemistry Letters», 487-488.

Oldani F., Bor G. (1983) *Fundamental metal carbonyl equilibria. II: A quantitative study of the equilibrium between dirhodium octacarbonyl and tetrarhodium dodecacarbonyl under carbon monoxide pressure*, «Journal of Organometallic Chemistry», 246, 309-324.

Oldani F., Bor G. (1985) *Fundamental metal carbonyl equilibria. III: A quantitative study of the equilibrium between dirhodium octacarbonyl and tetrarhodium dodecacarbonyl under carbon monoxide pressure. A correction*, «Journal of Organometallic Chemistry», 279, 459-460.

Orchin M., Wender I. (1957) *Reactions of carbon monoxide*, in: Emmett P.H. (edited by) *Catalysis*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1954-1960, 7v.; v. V, 1-72.

Osborn J.A. *et al*. (1965) *Mild hydroformylation of olefins using rhodium catalysts*, «Journal of Chemical Society. Chemical Communications», 17.

Paulik F.E., Roth J.F. (1968) *Novel catalyst for the low-pressure carbonylation of methanol to acetic acid*, «Journal of Chemical Society. Chemical Communications», 1578.

Piacenti F. *et al.* (1966) *Influence of carbon monoxide partial pressure on the isomeric distribution of the hydroformylation products of olefins*, «Journal of the Chemical Society C. Organic», 488-492.

Pruett R.L. (1981) *Synthesis gas. A raw material for industrial chemicals*, «Science», 211, 11-16.

Reppe W. *et al.* (1953a) *Carbonylierung II: Carbonsäure und ihre Derivate aus olefinischen Verbindungen und Kohlenoxyd*, «Justus Liebigs Annalen der Chemie», 582, 38-71.

Reppe W. *et al.* (1953b) *Carbonylierung III: Umsetzung von Alkoholen und offenen Äthern mit Kohlenoxyd zu Carbonsäuren*, «Justus Liebigs Annalen der Chemie», 582, 72-87.

Robinson K.K. *et al.* (1972) *Kinetics of the catalytic vapor phase carbonylation of methanol to acetic acid*, «Journal of Catalysis», 27, 389-396.

Roelen O. (1943) US Patent 2327066.

Roelen O. (1944) «Chemical Abstract», 38, 550.

Roelen O. (1948) *Über Aldehyd-Synthesen*, «Angewandte der Chemie», A60, 213.

Roelen O. (1952) German Patent 849548 to Chemische Verwertungsgesellschaft.

Roth J.D. *et al.* (1992) *Exploration of the ionizable metal cluster-electrode surface analogy. Infrared spectroelectrochemistry of the $[Pt_{24}(CO)_{30}]^n$, $[Pt_{26}(CO)_{32}]^n$, and $[Pt_{38}(CO)_{44}]^n$ (n=0 to –10) and comparisons with potential-dependent spectra of CO adlayers on platinum surfaces*, «Journal of the American Chemical Society», 114, 6159-6169.

Roth J.F. *et al.* (1971) *Low pressure process for acetic acid via carbonylation of methanol*, «Chemical Technology», 197, 600-605.

Roth S.A. *et al.* (1984) *Methyl transfer to nucleophilic metal carbonylate anions in catalytic methanol homologation*, «Organometallics», 3, 708-714.

Schneider M., Weiss E. (1976) *Kristall und Molekülstruktur von Tetrakis(tetrahydrofuran)vanadium(II)Bis[hexacarbonylvanada t (–I)], ein Beispiel für eine Lineare Carbonylbrücke*, «Journal of Organometallic Chemistry», 121, 365-371.

Schultz M. *et al.* (2001) *Coordination of carbon monoxide and isocyanides to bis(pentamethylcyclopentadienyl)ytterbium and related bivalent ytterbocenes*, «Organometallics», 20, 5690-5699.

Selg P. *et al*. (2002) *Solution infrared spectroscopic studies on equilibrium reactions of CO with the decamethylmetallocenes $Cp^*_2M^{11}$, Where M^{11}=Mg, Ca, Sr, Ba, Sm, Eu and Yb*, «Organometallics», 21, 3100-3107.

Sen A. (1993) *Mechanistic aspects of metal-catalyzed alternating copolymerization of olefins with carbon monoxide*, «Accounts of Chemical Research», 26, 303-310.

Slaugh L.H., Mullineaux R.D. (1968) *Novel hydroformylation catalysts*, «Journal of Organometallic Chemistry», 13, 469-477.

Smith D.F. *et al.* (1930) *The mechanism of the formation of higher hydrocarbons from water gas*, «Journal of the American Chemical Society», 52, 3221-3232.

Sommazzi A., Garbassi F. (1997) *Olefin-carbon monoxide copolymers*, «Progress in Polymer Science», 22, 1547-1605.

Stille J.K. (1991) *Hydroformylation and related additions of carbon monoxide to alkenes and alkynes*, in: Trost B.M. (editor in chief) *Comprehensive organic synthesis. Selectivity, strategy and efficiency in modern organic chemistry*, Oxford, Pergamon Press, 9v.; v. IV, 913-950.

Stille J.K., Lau K.S.Y. (1977) *Mechanisms of oxidative addition of organic halides to group 8 transition-metal complexes*, «Accounts of Chemical Research», 10, 434-442.

Sunley G.J., Watson D.J. (2000) *High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium. The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid*, «Catalysis Today», 58, 293-307.

Tanaka M. *et al.* (1972) *Catalytic asymmetric hydroformylation with a chiral phosphine-rhodium complex*, «Chemistry Letters», 483-485.

THOMAS C.M., SÜSS-FINK G. (2003) *Ligands effects in the rhodium-catalyzed carbonylation of methanol*, «Coordination Chemistry Reviews», 243, 125-142.

TOP S. *et al*. (1996) *Rapid and mild synthesis of [$Re_2(CO)_{10}$] by reduction of [NH_4][ReO_4] at atmospheric CO pressure*, «Journal of Chemical Society. Dalton Transasctions», 3611-3612.

TUCCI E.R., GWYNN B.H. (1964) *Evidence for the existence of [$Co(CO)_4ROH$]$^+$[$Co(CO)_4$]$^-$ complexes. Ligand-exchange reactions*, «Journal of the American Chemical Society», 86, 4838-4841.

UNGVÁRY F., MARKÓ L. (1982) *Reaction of $HCo(CO)_4$ and CO with styrene. Mechanism of (α-phenylproprionyl)- and (β-phenylproprionyl)cobalt tetracarbonyl formation*, «Organometallics», 1, 1120-1125.

WEISSERMEL K., ARPE H.J. (1978) *Industrial organic chemistry*, Weinheim, Chemie.

WENDER I. *et al.* (1949) *Homologation of alcohols*, «Journal of the American Chemical Society», 71, 4160-4161.

WENDER I. *et al.* (1951) *Ethanol from methanol*, «Science», 113, 206-207.

WENDER I. *et al.* (1956) *Kinetics and mechanism of the hydroformylation reaction. The effect of olefin structure on rate*, «Journal of the American Chemical Society», 78, 5401-5405.

WENDER I. *et al.* (1957) *The oxo reaction*, in: Emmett P.H. (edited by) *Catalysis*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1954-1960, 7v.; v.V, 73-130.

WHYMAN R. (1974) *The hydroformylation of olefins catalysed by cobalt carbonyls. A high pressure infrared spectral study*, «Journal of Organometallic Chemistry», 81, 97-106.

WHYMAN R. *et al.* (2002) *Carbon monoxide activation in homogeneously catalysed reactions: the nature and roles of catalytic promoters*, «Journal of Chemical Society. Dalton Transactions», 771-777.

WILLNER H., AUBKE F. (2003) *σ-Bonded metal carbonyl cations and their derivatives. Syntheses and structural, spectroscopic, and bonding principles*, «Organometallics», 22, 3612-3633.

FAUSTO CALDERAZZO

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Università degli Studi di Pisa
Pisa, Italia

12

MATERIALI POLIMERICI

12.1

Introduzione ai materiali polimerici

12.1.1 Cenni storici

I primi studi sui sistemi polimerici sono stati condotti a partire dagli anni Quaranta del 19° secolo. Essi erano dedicati soprattutto alla trasformazione di macromolecole di origine naturale – in particolare caucciù (o gomma naturale) e cellulosa – al fine di ottenere materiali con caratteristiche tali da consentirne nuove utilizzazioni, oppure ricavare artificialmente, partendo da materie prime poco usate e facilmente reperibili, materiali poco costosi con alcune caratteristiche di altri materiali, presenti in natura in quantità minore e a maggior costo.

Nel 1839 Charles Goodyear osservò che campioni di caucciù spolverati di zolfo, riscaldati in una stufa, non rammollivano ma tendevano a indurire tanto da assumere una consistenza simile al cuoio. Egli, inoltre, osservò che arrestando il processo al momento opportuno, si poteva ottenere un materiale elastico permanente. Nel 1844 Goodyear brevettò questo procedimento, chiamato vulcanizzazione.

Nel 1842, l'inglese Thomas Hancock notò che, immergendo campioni di caucciù in un bagno di zolfo fuso, non solo si otteneva il processo già descritto da Goodyear, ma nei punti più caldi del bagno la gomma si trasformava in una massa dall'aspetto corneo. Tale materiale – poi noto col nome di ebanite – venne largamente usato fino a quando non fu soppiantato da materiali polimerici di sintesi. Essendo un ottimo isolante, esso permise lo sviluppo di molte applicazioni dell'elettricità.

Il costo elevato dei tessuti in seta naturale ha fatto sì che essi non siano mai stati alla portata di tutti. Per tale ragione si tentò di ottenere fibre a basso costo, con proprietà simili alla seta naturale, a partire da materiali facilmente reperibili, quali il cotone o addirittura la cellulosa. L'impresa venne portata a buon fine da Georges Audemars nel 1855 con l'ottenimento della cosiddetta seta artificiale a partire da fili di cotone nitrato. Nel 1889 Hilaire Bernigaud De Chardonnet presentò all'Esposizione Internazionale di Parigi i primi campioni di seta artificiale ottenuti dalla nitrocellulosa e nel 1891 costruì a Besançon la prima fabbrica di questa fibra producendone ben 100 kg al giorno. Nello stesso periodo vennero sviluppate e concluse le ricerche per la produzione del raion viscosa, del raion cuproammonio e del raion acetato e, nei primissimi anni del 20° secolo, sorsero le prime importanti società per la produzione di fibre tessili artificiali, quali la Samuel Courtland & Co. in Gran Bretagna, la Österreichische Glanzstoff Fabrik in Austria, la Société de la Soie Artificielle d'Isieux in Francia, infine le fabbriche di seta Chardonnet e di raion viscosa a opera della SNIA Viscosa a Venaria Reale, a Chatillon e a Pavia, in Italia.

In quegli stessi anni videro la luce altri materiali polimerici: la parkesina, ottenuta nel 1861 dall'inglese Alexander Parkes mescolando nitrocellulosa, olio di ricino e catrame; la celluloide, ottenuta nel 1868 dallo statunitense John Wesley Hyatt mescolando nitrocellulosa con canfora in soluzione di alcol etilico; il linoleum, oggi non più molto in uso (brevettato negli Stati Uniti nel 1874); la galalite, ottenuta nel 1897 da W. Kirsche e Adolph Spitteler indurendo la caseina con aldeide formica.

La ricerca applicata consentì quindi di ottenere nuovi materiali e nuove fibre, ma poco fu fatto nel campo della ricerca pura per stabilire la struttura molecolare delle sostanze polimeriche naturali e di quelle da esse derivate. In quel periodo, in effetti, i chimici erano impegnati prevalentemente nella preparazione e nell'isolamento di sostanze pure, cioè costituite da un solo componente molecolare, secondo la concezione per la quale ogni sostanza poteva essere classificata come una ben definita molecola rappresentata da una formula ben precisa, con un peso molecolare molto basso. La molecola, in effetti, era considerata l'entità dalla quale era possibile dedurre tutte le proprietà chimiche e fisiche delle singole sostanze. Quindi non vi era spazio per la grande e

importante classe delle sostanze macromolecolari naturali e di quelle da esse derivate.

Prima dei lavori di crioscopia di François-Marie Raoult (degli anni 1880-85) non esistevano metodi per la determinazione dei pesi molecolari in soluzione. Dato che il metodo tradizionale della densità di vapore non poteva essere applicato alle macromolecole, in quanto queste non sono vaporizzabili, non poteva essere dimostrato sperimentalmente l'elevato peso molecolare dei polimeri. Anche in seguito, sebbene nessuno mettesse in dubbio l'esattezza dei risultati sperimentali, la diversità dei valori trovati da Raoult per gli abbassamenti crioscopici molecolari e la mancanza dei dati relativi ai polimeri giustificavano il dubbio che si trattasse di una delle tante regolarità numeriche intorno alle quali lavoravano i chimici fisici. Valga, per esempio, il rapporto letto all'Académie des Sciences di Parigi nella seduta del 15 ottobre 1883 da Henry-Jules Debray, a nome di una commissione della quale facevano parte anche Pierre-Eugène-Marcellin Berthelot e Auguste Cahours. In esso veniva detto che «le eccezioni presentate dalle materie saline sciolte in acqua tolgono alle leggi di Raoult il carattere di generalità che egli vi attribuisce», e si ostinava a chiamare «abbassamenti atomici» quelli che Raoult definiva correttamente «abbassamenti molecolari».

I primi ad applicare il metodo crioscopico di Raoult allo studio di sostanze macromolecolari furono, nel 1886, Emanuele Paternò e Raffaello Nasini. Sulla base di esperienze condotte su soluzioni acquose di albumina e gelatina, i due chimici italiani trovarono che queste sostanze dovevano possedere una complessità molecolare grandissima. Nel 1888 H.T. Brown e G.H. Morris, con lo studio dell'abbassamento crioscopico di soluzioni acquose di amilodestrina e di destrina ottenute per degradazione idrolitica dell'amido, e John Hall Gladstone e W. Hibbert, con quello della gomma, arrivarono alle stesse conclusioni; tuttavia il loro scopo era solo quello di chiarire se il metodo crioscopico di Raoult potesse essere applicato ai colloidi e di stabilire quindi il loro peso molecolare. Ulteriore confusione e scetticismo veniva ancora dalle osservazioni di Paternò e Nasini su altri tipi di colloidi, quali i tannini, e di Wilhelm Friedrich Emil Krafft sui saponi che mostravano una diversa associazione molecolare a seconda del solvente in cui erano disciolti o dispersi.

Delle due alternative alle quali portavano questi risultati – che la legge di Raoult (e più in generale le leggi delle soluzioni) non era applicabile alle sostanze colloidali, oppure che i piccolissimi abbassamenti crioscopici osservati fossero una chiara evidenza di un elevato peso molecolare – venne preferita la prima. Di qui si arrivò alla conclusione che il comportamento dei colloidi in soluzione era anomalo e che le leggi valide per le soluzioni di piccole molecole non fossero applicabili ai colloidi.

Quando alla fine del 19° secolo vennero sviluppati i concetti relativi alle associazioni secondarie di molecole (complessi di coordinazione, valenze parziali, forze di van der Waals), si giunse a concepire la polimerizzazione come un'unione tra molecole piccole tenute insieme da forze di legame secondarie. Fu per questi motivi che il concetto di *molecola gigante*, o di *macromolecola*, tardò a emergere e ad affermarsi.

Negli anni 1907-09, Leo Hendrik Baeckeland mise a punto il processo di preparazione industriale di resine termoindurenti a partire da fenolo e formaldeide; tali resine sono dette comunemente bacheliti in onore del loro inventore. In questo modo ottenne l'industrializzazione, da altri tentata senza fortuna, di quanto aveva osservato trenta anni prima A.V. Mayer circa la possibilità di ottenere resine da formaldeide e fenoli. Le bacheliti rappresentano il primo materiale macromolecolare di sintesi entrato in produzione e commercializzato.

Fino alla Prima Guerra Mondiale si ha ancora un considerevole sviluppo di ricerche applicate, per tentare di trasportare sul piano industriale la preparazione di materiali polimerici dai monomeri oggi più noti, quali lo stirene, il cloruro di vinile, gli esteri dell'acido acrilico e metacrilico, ecc. Va osservato, però, che la produzione su larga scala dei polimeri ebbe luogo con almeno venti anni di ritardo, quando cioè la grande industria chimica, utilizzando frazioni del petrolio, fu in grado di produrre i monomeri su larga scala e a prezzi contenuti. Può essere interessante ricordare, a titolo di esempio, quale fu la vicenda del polistirene.

Le prime notizie sulla polimerizzazione dello stirene risalgono al 1839, quando il tedesco E. Simon separò dallo storace, balsamo che si ottiene dalla corteccia di alcune Amamelidacee, un composto oleoso cui diede il nome di *stirolo*. Inoltre Simon osservò che lo stirolo, con il passare del tempo o per riscaldamento, si trasformava in una massa vetrosa, che egli ritenne un prodotto di ossidazione e che denominò conseguentemente *ossido di stirolo*. Che non si trattasse di ossidazione fu chiarito nel 1845 da August Wilhelm Hoffmann e John Blyth che ottennero la stessa sostanza – chiamandola *metastirolo* – per riscaldamento dello stirolo in assenza di ossigeno. Solo nel 1901 A. Kronstein utilizzò tale prodotto – il futuro polistirene – nella produzione di vernici. Nel 1911 F.E. Matthews descrisse sia la polimerizzazione termica dello stirene, sia quella iniziata da perossidi. Inoltre preconizzò l'uso del polistirene quale sostituto della celluloide, del vetro e dell'ebanite. Il successo commerciale di questo polimero era però legato alla soluzione di due problemi: la produzione del monomero e la polimerizzazione spontanea, che ne rendeva molto difficili la purificazione per distillazione, la conservazione e il trasporto. Soltanto nel 1930, risolti questi problemi con l'uso di iniziatori di polimeri in versione radicalica, il polistirene venne messo in commercio in Germania, sotto

il nome di Trolitul, da parte della IG Farbenindustrie, e nel 1937 negli USA, con il nome di Styron, da parte della Dow Chemical & Co.

Nel 1910, di grande importanza fu la scoperta da parte dei chimici della Bayer della polimerizzazione del butadiene e dell'isoprene per azione del sodio metallico, che diede avvio alla soluzione del problema dell'ottenimento di gomma sintetica e in generale degli elastomeri. La difficoltà di ottenere industrialmente l'isoprene spostò però l'attenzione verso la preparazione di monomeri analoghi. In Germania, già durante la Prima Guerra Mondiale, vennero prodotte notevoli quantità del cosiddetto metilcaucciù per polimerizzazione del 2,3-dimetilbutadiene. La crescente richiesta di gomma per i nuovi bisogni dell'industria automobilistica e dell'aviazione portò nuovamente allo sviluppo di procedimenti per l'ottenimento di gomme sintetiche. Nel 1936, al Salone dell'automobile di Berlino vennero esposti copertoni e parti di carrozzeria di automobili preparati con copolimeri butadiene-stirene (Buna 5) e butadiene-acrilonitrile (Buna N). Va pure considerata l'importanza strategica della gomma naturale: la Germania ne fu privata durante il primo conflitto mondiale; gli Stati Uniti si trovarono nelle stesse condizioni durante il secondo quando i giapponesi occuparono l'Asia sud-orientale. I primi grossi investimenti nella ricerca rivolta all'ottenimento di elastomeri sintetici furono però fatti nel decennio successivo alla fine del primo conflitto, molto probabilmente sotto la spinta di due fattori: il primo, di tipo economico, era senz'altro legato alle forti oscillazioni del prezzo del caucciù, mentre il secondo era dovuto al fatto che i due terzi della produzione mondiale di gomma naturale erano controllati dagli inglesi che, dal 1922 al 1928, con lo Stevenson Restriction Scheme, fecero in modo che il prezzo della gomma fosse mantenuto a livelli molto alti. Facile intuire che gli Stati Uniti e la Germania tentassero di porre un tetto massimo al prezzo di questa materia prima, minacciando l'alternativa della produzione di gomma sintetica, in quanto in questo campo, almeno in Germania, gran parte della ricerca fondamentale e applicata era già stata completata.

Nel periodo che va dagli inizi del 20° secolo fino agli anni Trenta, la ricerca fu essenzialmente rivolta a fini applicativi e allo sviluppo di tecnologie industriali per l'ottenimento di nuovi materiali, questa volta di sintesi. Per quanto riguarda le conoscenze teoriche circa l'architettura molecolare dei materiali polimerici, esse non progredirono in modo sostanziale, nonostante l'introduzione di nuovi metodi di indagine (come i raggi X) e gli studi sulle relazioni tra struttura, proprietà e funzione.

Per quanto riguarda la chimica delle sostanze macromolecolari, il periodo compreso tra le due guerre mondiali ebbe come protagonisti due grandi studiosi: il tedesco Hermann Staudinger (1881-1965) e lo statunitense Wallace Hume Carothers (1896-1937). Entrambi chimici organici di altissimo livello, il primo fu il consulente più ascoltato dell'IG Farbenindustrie, il secondo fu capo del gruppo che alla DuPont de Nemours eseguì le ricerche che portarono alla produzione del nylon e del neoprene. Staudinger era uno scienziato già affermato, Carothers, invece, aveva lasciato l'accademia per passare all'industria. Mentre Carothers studiava le reazioni di policondensazione con un approccio tipico della chimica organica, Staudinger si muoveva secondo una prospettiva molto più ampia. Infatti Carothers ricorreva a tecniche del tutto tradizionali, se si eccettua l'uso dei raggi X per l'accertamento della cristallinità dei prodotti ottenuti, e senza alcun tentativo di tipo strutturistico. Staudinger, al contrario, partecipava in maniera decisiva alla messa a punto della tecnica viscosimetrica per la determinazione dei pesi molecolari e collaborava alla realizzazione di altre importanti tecniche, come la roentgenografia per la determinazione delle strutture polimeriche e la birifrangenza di flusso per l'individuazione della forma delle molecole polimeriche in soluzione.

Diverse, inoltre, erano le finalità delle ricerche di questi due chimici. Carothers, infatti, cercava di individuare un meccanismo di reazione, una classe di prodotti e una relazione tra struttura e proprietà fisiche, mentre Staudinger affrontava l'intera problematica macromolecolare. L'attività di ricerca di Staudinger e di Carothers è accomunata però, anche se con metodi e obiettivi diversi, dal superamento di quello che si potrebbe definire il pensiero chimico classico, fondato sui concetti di sostanza, struttura, composizione definita e peso molecolare ben preciso, per giungere a quello della chimica macromolecolare, fondato sui concetti di polimero, modello di struttura, peso molecolare medio e distribuzione dei pesi molecolari.

Invero, già nel 1920 Staudinger – deplorando la tendenza a considerare le sostanze polimeriche derivanti dall'associazione di piccole molecole tenute insieme da valenze residue – aveva proposto formule a catena per il polistirene e per il poliossimetilene, sostenendo che le proprietà colloidali delle loro soluzioni dipendevano esclusivamente dalle dimensioni molecolari. A riprova delle proprie argomentazioni, Staudinger dimostrò che queste grosse molecole o «macromolecole» (per usare il nuovo termine da lui coniato) non perdevano le loro proprietà colloidali in seguito a reazioni che si potevano condurre su di esse (così come l'idrogenazione della gomma non ne distruggeva le caratteristiche colloidali); inoltre, le loro proprietà colloidali non dipendevano dal solvente in cui erano disciolte. Per avvalorare la sua ipotesi Staudinger costruì un intero edificio teorico-sperimentale, di cui la relazione fra viscosità intrinseca e peso molecolare e il superamento del limite della cella elementare a favore delle dimensioni della macromolecola allo stato solido sono senz'altro i due maggiori

contributi del suo fruttuoso sforzo di verifica, teso a confutare l'ipotesi micellare di Kurt Heinrich Meyer e Hermann Francis Mark.

Dal canto suo Carothers scartò l'ipotesi associazionistica, secondo la quale le particelle dei composti organici naturali sarebbero costituite da associazioni di molecole di dimensioni normali, e tentò di ridurre la distanza fra l'ipotesi micellare delle 50-60 unità ripetitive tenute insieme da valenze secondarie (ipotesi di Meyer e Mark) e quella di Staudinger. Questa scelta, ovviamente, derivava dal fatto che le macromolecole sintetizzate da Carothers erano costituite da un numero di unità strutturali dello stesso ordine di grandezza di quello ipotizzato da Meyer e Mark. La confutazione di Carothers dell'ipotesi associazionistica (1930) è semplice ed elegante: se l'ipotesi associazionistica fosse vera, mescolando in soluzione o allo stato fuso due diversi omopolimeri $(A)_x$ e $(B)_y$, dati gli equilibri $(A)_x \rightleftarrows xA$ e $(B)_y \rightleftarrows yB$, si dovrebbe ottenere il copolimero $(AB)_z$. Al contrario, fusi insieme, i due diversi omopolimeri non dettero affatto origine all'atteso copolimero il quale, sintetizzato a parte, non risultava in alcun modo confondibile con i due omopolimeri di partenza.

Se il periodo tra le due guerre mondiali fu dominato da Staudinger e Carothers, il secondo dopoguerra – in cui si assiste al maggiore sviluppo delle conoscenze teoriche e pratiche sulle macromolecole – ha come protagonista Giulio Natta (1903-1979), che, sia pur ispirato da Karl Ziegler per la scelta dei catalizzatori di polimerizzazione, sviluppò a fondo le conoscenze sulla struttura molecolare, sulla stereochimica e sulla disposizione spaziale delle macromolecole. Il contributo complementare e importante dei due scienziati fu riconosciuto dal mondo scientifico con il premio Nobel conferito a entrambi nel 1963.

Nel 1957 Arthur Victor Tobolsky definì come una vera rivoluzione la scoperta di Natta e della sua scuola dei metodi di polimerizzazione stereospecifica con l'ottenimento di macromolecole a elevatissima regolarità sterica. Dopo tale scoperta, i progressi della chimica delle macromolecole sono stati tali che attualmente le permutazioni e le combinazioni che le sostanze organiche possono dare, per formare strutture macromolecolari, sono virtualmente infinite. Il chimico macromolecolare si è oggi trasformato in un architetto di gigantesche strutture molecolari che rendono possibile l'ottenimento di materiali al tempo stesso leggeri come una piuma, trasparenti come il vetro e resistenti come l'acciaio. Dalle ricerche empiriche e applicative degli anni a cavallo tra il 19° e il 20° secolo, si passò quindi a comprendere le relazioni tra struttura, proprietà e funzioni e a sviluppare le teorie di base sulla scienza dei polimeri grazie soprattutto agli studi di Paul John Flory e Pierre-Gilles De Gennes (anch'essi insigniti del premio Nobel, rispettivamente nel 1974 e nel 1991).

Negli anni Settanta del 20° secolo Leo Mandelkern si chiedeva se, così come la storia dell'umanità è stata suddivisa in un certo numero di 'età' o 'epoche', quella attuale sarebbe stata indicata come l'«età delle macromolecole». Stabilire quando ha avuto inizio quest'ultima non appare cosa facile. Infatti è ben vero che l'uso di materiali macromolecolari di origine naturale (cotone, lana, seta, legno, ecc.) risale a tempi antichissimi, ma soltanto in tempi recenti ne è stata compresa la struttura molecolare e ne sono state individuate le relazioni tra struttura, proprietà e funzione, con il conseguente risultato non solo di un migliore e più razionale uso di questi stessi materiali, ma essenzialmente di poter giungere alla progettazione di nuovi materiali polimerici di sintesi in grado di sostituirli; tale sviluppo è tuttora in corso.

12.1.2 La struttura molecolare

Polimero è il termine tecnico oggi usato per indicare un materiale, essenzialmente sintetico (*man-made*), costituito da molecole lunghe, cioè macromolecole, con un rapporto lunghezza/sezione molto elevato e che va dalle migliaia ai milioni. In molti materiali polimerici sono stati realizzati legami trasversali tra le macromolecole, ottenendo così una struttura molecolare tridimensionale (megamolecola) che in termini tecnici viene chiamata resina (questo nome viene spesso usato anche per indicare i precursori a più basso peso molecolare). Tali strutture molecolari esistono anche in natura e i materiali che ne derivano sono oggi classificati con il nome di biopolimeri (proteine, acidi nucleici, polisaccaridi e altri meno diffusi).

La struttura particolare delle macromolecole, in particolare di quelle organiche, è connessa con il fatto che il grande sviluppo monodimensionale (cioè in lunghezza) è ottenuto collegando con legami covalenti unità bifunzionali identiche, o almeno simili dal punto di vista della reattività, per dar luogo a quella che viene chiamata *struttura primaria*. Queste unità strutturali, dette anche unità monomeriche, hanno una molecola precursore, il monomero, che costituisce il reagente della reazione di polimerizzazione che porta a macromolecole e quindi a polimeri.

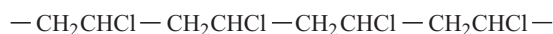
Una molecola, per poter essere considerata monomero, deve possedere due o più siti capaci di formare legami con altri monomeri. Il numero di tali siti, e quindi di legami formati dalla corrispondente unità strutturale, viene definito funzionalità del monomero stesso: amminoacidi e idrossiacidi, per esempio, sono bifunzionali, così come i composti vinilici ($CH_2{=}CHX$) dato che l'apertura del doppio legame origina un'unità strutturale ($-CH_2-CHX-$) capace di formare due legami (lo stesso avviene per molti composti ciclici). Monomeri bifunzionali danno quindi origine a unità strutturali

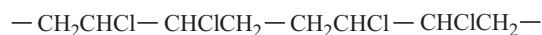
bifunzionali e le macromolecole corrispondenti sono lineari. Macromolecole ramificate e reticolate si formano invece a partire da monomeri con funzionalità superiore a 2, le cui unità strutturali sono in grado di formare più di due legami ciascuna. Nelle macromolecole, anche se in piccola quantità, vi sono gruppi monofunzionali, o che agiscono come tali, che costituiscono i gruppi terminali delle catene.

Tra monomero e unità strutturale devono comunque esistere alcune differenze o per quanto riguarda i legami tra gli atomi, in conseguenza del 'riarrangiamento' degli elettroni che ha luogo nella conversione del monomero in unità strutturale, oppure per quanto riguarda il numero degli atomi stessi, quando la formazione del legame tra unità strutturali comporta la formazione di un composto a basso peso molecolare. Il primo caso si verifica per i polimeri di addizione e il secondo per i polimeri di condensazione. Tale classificazione è puramente strutturale e non ha una relazione univoca con la cinetica del processo di polimerizzazione.

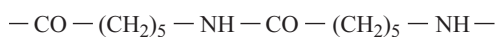
Alcuni esempi semplici dei due tipi menzionati sono riportati nella **tab. 1**, che si riferisce a processi di poliaddizione a catena, limitatamente a monomeri bifunzionali sia insaturi sia ciclici, e nella **tab. 2**, che riporta alcuni esempi di polimeri ottenuti con processi a stadi.

Se le due funzionalità dell'unità strutturale non sono equivalenti, è necessario conoscere il modo con cui tali unità si legano tra loro nella sequenza della catena monomolecolare. Per esempio, nel caso del cloruro di vinile, indicando con *testa* il gruppo $-CH_2-$ e con *coda* il gruppo $-CHCl-$, si può avere un concatenamento testa-coda o uno testa-testa/coda-coda. Nel primo caso la macromolecola ha la struttura:

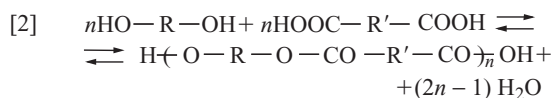
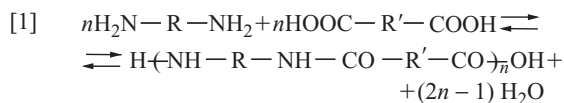
$$-CH_2CHCl-CH_2CHCl-CH_2CHCl-CH_2CHCl-$$

dove gli atomi di cloro si trovano tutti in posizione 1,3. Nel secondo caso si ha la struttura:

$$-CH_2CHCl-CHClCH_2-CH_2CHCl-CHClCH_2-$$

dove gli atomi di cloro vengono a trovarsi in posizione 1,2 e 1,4.

Per ragioni steriche ed elettroniche, nei polimeri vinilici il concatenamento che prevale nettamente è quello testa-coda con solo qualche occasionale unità legata testa-testa/coda-coda. Nella struttura riportata nella tab. 1 si presuppone appunto un concatenamento testa-coda. Il problema non si pone per gli amminoacidi e gli idrossiacidi, in quanto la diversa natura delle due funzionalità comporta che esse reagiscano tra loro in modo da dare un concatenamento rigidamente testa-coda:

$$-CO-(CH_2)_5-NH-CO-(CH_2)_5-NH-$$

Nel caso dei più complessi polimeri di condensazione derivati da una diammina (o da un glicole) e un acido bicarbossilico a dare rispettivamente poliammidi [1] e poliesteri [2]:

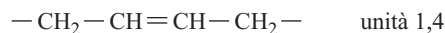
$$[1]\quad nH_2N-R-NH_2+nHOOC-R'-COOH \rightleftarrows H\!\left(NH-R-NH-CO-R'-CO\right)_{n}OH+(2n-1)\,H_2O$$

$$[2]\quad nHO-R-OH+nHOOC-R'-COOH \rightleftarrows H\!\left(O-R-O-CO-R'-CO\right)_{n}OH+(2n-1)\,H_2O$$

il problema del concatenamento nasce solo quando R o R´ non sono simmetrici (v. ancora tab. 2).

Qualora le unità strutturali che costituiscono le macromolecole siano tutte uguali, il polimero viene chiamato omopolimero. Nella maggioranza dei casi la polimerizzazione di un singolo monomero dà origine a un omopolimero. Esistono, comunque, alcune eccezioni, come quella dei dieni coniugati che per riarrangiamento elettronico possono dare sia unità 1,2 sia unità 1,4. Così dall'1,3 butadiene si può avere:

$$-CH_2-CH(CH{=}CH_2)- \qquad \text{unità 1,2}$$

oppure

$$-CH_2-CH{=}CH-CH_2- \qquad \text{unità 1,4}$$

La polimerizzazione del solo 1,3 butadiene può quindi fornire macromolecole costituite da due diverse unità strutturali. Un tale prodotto polimerico può essere meglio definito come copolimero, anche se in generale i copolimeri vengono ottenuti per polimerizzazione contemporanea di due monomeri diversi (processo di copolimerizzazione). Tra i polimeri sintetici sono noti anche sistemi più complessi quali i terpolimeri, ottenuti da tre monomeri diversi.

Il numero di unità strutturali contenuto in una catena macromolecolare viene chiamato grado di polimerizzazione. Questa grandezza, facilmente definibile per un omopolimero lineare, diventa complessa e talvolta non identificabile con esattezza nel caso di copolimeri e di polimeri ramificati o reticolati. Si deve tenere presente che nei copolimeri anche derivanti da monomeri bifunzionali si possono verificare situazioni diverse: *a*) copolimeri casuali o random, quando le due unità si susseguono senza alcuna regola lungo la catena; *b*) copolimeri alternati, se le due unità si alternano con regolarità; *c*) copolimeri a blocchi, costituiti da blocchi relativamente lunghi di unità strutturali di ciascun tipo; *d*) copolimeri a innesto (detti anche aggraffati), quando la catena principale è formata da unità di un tipo e porta lunghe catene laterali di unità dell'altro tipo (**fig. 1**). In tutti questi casi si può definire un grado di polimerizzazione complessivo o relativo ai blocchi nei casi in cui tale grandezza è applicabile. Alcuni esempi di copolimeri di interesse applicativo sono riportati nella **tab. 3**.

tab. 1. Monomeri, unità monomeriche e processi di polimerizzazione a catena

Monomero		Processo di polimerizzazione	Polimero	
nome	struttura		nome	struttura
Etilene	$CH_2=CH_2$	Catalitico	Polietilene	$\left(CH_2-CH_2\right)_n$
Propilene	$CH_2=CH(CH_3)$	Catalitico	Polipropilene	$\left(CH_2-CH(CH_3)\right)_n$
Cloruro di vinile	$CH_2=CH(Cl)$	Radicalico	Polivinilcloruro	$\left(CH_2-CH(Cl)\right)_n$
Stirene	$CH_2=CH(Ph)$	Radicalico, anionico, catalitico	Polistirene	$\left(CH_2-CH(Ph)\right)_n$
Acrilonitrile	$CH_2=CH(CN)$	Radicalico	Poliacrilonitrile	$\left(CH_2-CH(CN)\right)_n$
Metilmetacrilato	$CH_2=C(COOCH_3)-CH_3$	Radicalico, anionico	Polimetilmetacrilato	$\left(CH_2-C(CH_3)(H_3COOC)\right)_n$
Vinilacetato	$CH_2=CH(OCOCH_3)$	Radicalico	Polivinilacetato	$\left(CH_2-CH(H_3COCO)\right)_n$
Tetrafluoroetilene	$CF_2=CF_2$	Radicalico	Teflon	$\left(CF_2-CF_2\right)_n$
Etilenossido	CH_2-CH_2 (ciclo con O)	Cationico, anionico	Polietilenossido (polietilenglicole)	$\left(CH_2-CH_2-O\right)_n$
Propilenossido	$CH_2-CH-CH_3$ (ciclo con O)	Cationico, anionico	Polipropilenossido	$\left(CH_2-CH(CH_3)-O\right)_n$
Caprolattone	$(CH_2)_5$, CO, O (ciclo)	Anionico	Policaprolattone	$\left[(CH_2)_5-C(=O)-O\right]_n$
Caprolattame	$(CH_2)_5-NH$, $C=O$ (ciclo)	Anionico	Policaprolattame (Nylon 6)	$\left[(CH_2)_5-C(=O)-N(H)\right]_n$

Qualora l'unità strutturale contenga uno o più siti di isomeria spaziale, doppi legami *cis*/*trans*, atomi di carbonio asimmetrici, ecc., essa può assumere configurazioni diverse. La natura di tali configurazioni e la loro distribuzione lungo la catena macromolecolare determinano la stereoregolarità (o tassia) del polimero che è determinante per le proprietà di quest'ultimo. Se la distribuzione di unità steriche segue una regola semplice (ritenzione di configurazione o alternanza di due configurazioni) all'interno delle macromolecole, il polimero che ne deriva è detto stereoregolare, altrimenti viene detto stereoirregolare. La comprensione e la classificazione

tab. 2. Monomeri e unità strutturali di processi a stadi di policondensazione (1-3) e di poliaddizione (4)

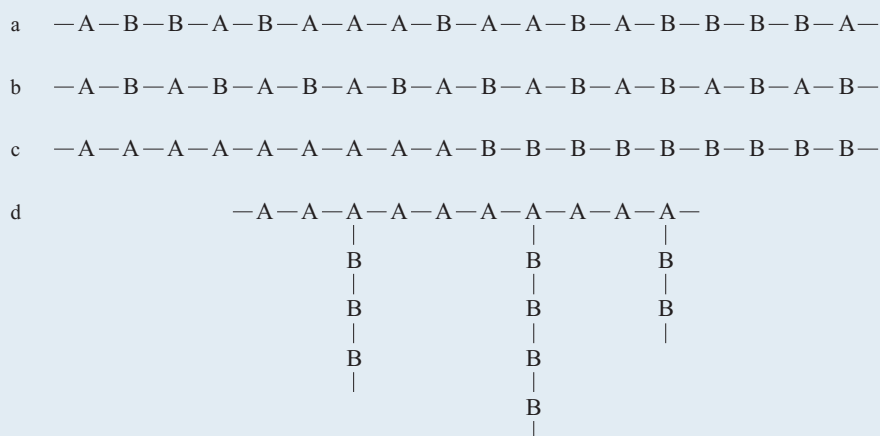
N.	Monomero	Polimero
1	Etilenglicole + acido tereftalico $HO-CH_2-CH_2-OH + HOOC-C_6H_4-COOH$	Polietilentereftalato (PET) $-O-CH_2-CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-$
2	Esametilendiammina + acido adipico $H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + HOOC-(CH_2)_4-COOH$	Nylon 6,6 $-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-$
3	*p*-diamminobenzene + acido tereftalico $H_2N-C_6H_4-NH_2 + HOOC-C_6H_4-COOH$	Kevlar $-NH-C_6H_4-NH-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-$
4	Esametildiisocianato + esametilenglicole $OCN-(CH_2)_6-NCO + HO-(CH_2)_6-OH$	Poliuretano $-C(=O)-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-O-(CH_2)_6-O-$

a —A—B—B—A—B—A—A—A—B—A—A—B—A—B—B—B—B—A—

b —A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—

c —A—A—A—A—A—A—A—A—A—B—B—B—B—B—B—B—B—B—

d —A—A—A—A—A—A—A—A—A—A— (con catene laterali —B—B—B—, —B—B—B—B—, —B—B—)

fig. 1. Struttura schematica delle macromolecole di copolimeri: a, copolimero casuale; b, copolimero alternato; c, copolimero a blocchi; d, copolimero a innesto. A e B sono unità monomeriche bifunzionali diverse.

di questi aspetti è dovuta a Natta e alla sua scuola. Per esempio, nel caso del polipropilene sono stati previsti e preparati quattro tipi di macromolecole, diversi solo per la stereoregolarità (**fig. 2**). Un polipropilene in cui le macromolecole sono formalmente costituite da unità monomeriche con la stessa configurazione viene chiamato isotattico, mentre si definisce sindiotattico se vi è alternanza tra le due configurazioni possibili e atattico se le macromolecole sono formate da sequenze del tutto casuali delle sue unità, con configurazioni opposte. Un caso del tutto particolare è quello del polimero emitattico, nelle cui macromolecole si ha alternativamente ritenzione di configurazione e mancanza di qualunque ordine. Analoghe definizioni sono state estese ad altri polimeri: un poli-α-amminoacido derivato da un singolo enantiomero è chiaramente isotattico. Fenomeni di stereoisomeria delle unità monomeriche e quindi di stereoregolarità, sono osservati anche nei polimeri di 1,3-dieni, quali butadiene e 2-metilbutadiene (isoprene). Infatti, le unità monomeriche 1,4-derivate contengono un doppio legame che può dare origine a due isomeri configurazionali *cis* (Z) e *trans* (E). Nel caso dell'isoprene le macromolecole formate da unità 1,4-*cis* originano la gomma naturale, mentre quelle formate da unità 1,4-*trans* la guttaperca (**fig. 3**).

12.1.3 La dimensione spaziale

Nelle macromolecole esiste la possibilità di rotazione attorno ai legami singoli lungo la catena. Ciascuna macromolecola può quindi assumere, in soluzione e allo stato fuso, un numero enorme di conformazioni, che aumenta con l'aumentare del numero di unità strutturali nella

tab. 3. Esempi di copolimeri

Nome	Tipo	Struttura rappresentativa
Poli(etilene-*co*-propilene)	Casuale	$-(CH_2-CH_2)-(CH_2-CH(CH_3))-$
Poli(etilene-*co*-vinilacetato)	Casuale	$-(CH_2-CH_2)-(CH_2-CH(O-COCH_3))-$
Poli(butadiene-*co*-stirene)	Casuale	$-(CH_2-CH(CH{=}CH_2))-(CH_2-CH(Ph))-(CH_2-CH{=}CH-CH_2)-$
Poli(butadiene-*b*-stirene)	A blocchi	$-[(CH_2-CH(CH{=}CH_2))-(CH_2-CH{=}CH-CH_2)]_n-(CH_2-CH(Ph))_m-$
Poli(anidride maleica-*al*-stirene)	Alternata	$-(CH-CH-CH_2-CH(Ph))_n-$ (con i due CH legati dall'anello anidridico $C({=}O)-O-C({=}O)$)

catena e conseguentemente con l'aumentare del grado di polimerizzazione. Mentre la struttura può essere variata soltanto rompendo e riformando legami, le conformazioni possono interconvertirsi l'una nell'altra per semplice rotazione di legami. Pertanto le macromolecole in soluzione o allo stato fuso sono in continuo movimento a causa dell'energia termica e cambiano così continuamente la loro dimensione complessiva.

La dimensione assunta dalle singole macromolecole nello spazio, ovvero la loro conformazione a *struttura secondaria*, dipende in primo luogo dalla struttura primaria. La distinzione di maggior rilievo riguarda le macromolecole aventi una struttura primaria ordinata oppure disordinata. Appartengono al primo tipo le macromolecole di omopolimero formate da unità achirali oppure – nel caso di unità chirali con un centro di differenziazione stereochimica – quelle di omopolimeri stereoregolari. Appartengono al secondo tipo gli omopolimeri di unità monomeriche chirali non stereoregolari e i copolimeri casuali. Caratteristiche intermedie possono essere presenti nei copolimeri a blocchi e in quelli a innesto.

Nel caso in cui le macromolecole abbiano una struttura primaria ordinata, esse possono assumere una conformazione ordinata che è normalmente quella a cui corrisponde la minima energia interna. Nel caso di polimeri idrocarburici, quali le poliolefine, la conformazione di minima energia interna è quella che permette di minimizzare le interazioni steriche. Così, per il polietilene lineare la conformazione di minima energia è quella zig-zag planare, mentre le macromolecole isotattiche di α-olefine, come il polipropilene, assumono conformazioni a elica il cui periodo di identità e numero di unità per spira dipendono dall'ingombro sterico della catena laterale (**tab. 4**).

Tali strutture secondarie ordinate sono presenti nel reticolo cristallino dei corrispondenti polimeri, ma nella realtà le macromolecole sono troppo lunghe perché l'ordine conformazionale le interessi totalmente. Pertanto, nei materiali reali le singole catene sono costituite da tratti spazialmente ordinati legati ad altri disordinati. La combinazione di queste situazioni dà luogo a quella che viene chiamata *struttura terziaria*. La libera rotazione attorno ai legami semplici di una macromolecola che non fa parte di una fase cristallina impedisce di stabilire una definita conformazione, che viene pertanto chiamata conformazione disordinata, caratteristica di macromolecole ordinate allo stato amorfo (fuso) oppure in soluzione; essa è anche intrinseca per le macromolecole strutturalmente disordinate.

In soluzione la conformazione disordinata a gomitolo (conformazione *random coil*) è più o meno espansa al variare del solvente e della temperatura e determina il volume idrodinamico della macromolecola stessa, ossia le sue

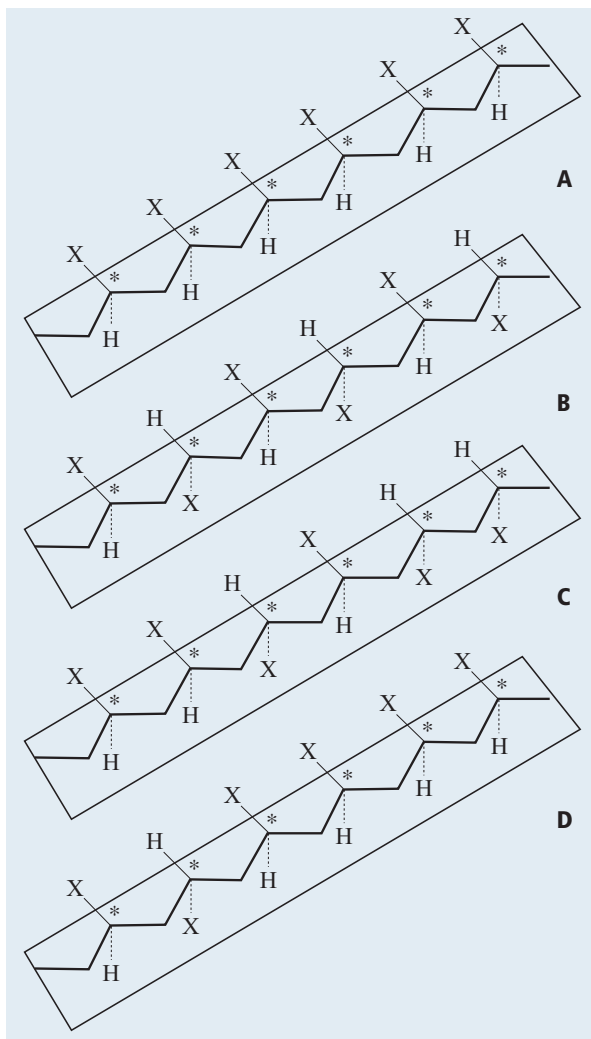



fig. 2. Macromolecole a stereoregolarità diversa di un polimero vinilico $-(CH_2-CHX)-$: A, isotattico; B, sindiotattico; C, atattico; D, emitattico.

dimensioni medie in soluzione. All'aumentare del volume idrodinamico delle macromolecole disciolte si osserva un aumento della viscosità della soluzione.

Invero le conformazioni di minima energia delle macromolecole ordinate non possono sopravvivere come tali allo stato fuso o in soluzione e quindi vengono in gran parte sostituite da un elevato numero di conformazioni disordinate; l'aumento di entropia che ne consegue è fondamentale per minimizzare l'energia libera del sistema. Quindi, viene superata la barriera energetica, relativamente bassa, attorno ai legami semplici lungo la catena e la struttura lineare (a bacchetta) della conformazione ordinata si trasforma, attraverso un numero elevato di piegature, in una a gomitolo. Un bilancio tra entropia ed entalpia di mescolamento del sistema, per mantenere negativa l'energia libera di miscelazione (condizione per avere una soluzione di macromolecole), comporta il mantenimento di tratti

1,4-cis (Z): $-CH_2(CH_3)C=CH-CH_2-$

1,4-trans (E): $-CH_2(CH_3)C=CH-CH_2-$

1,2: $-CH_2-C(CH_3)(CH=CH_2)-$

3,4: $-CH(C(CH_3)=CH_2)-CH_2-$

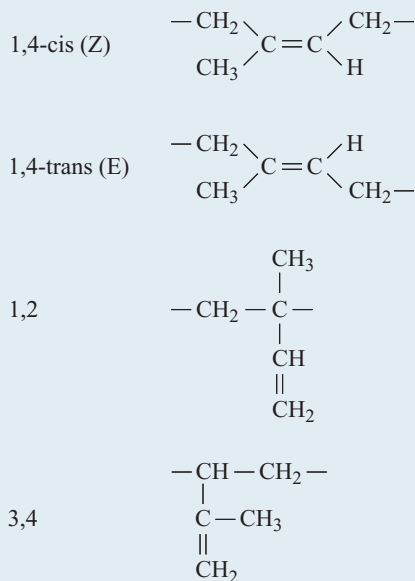



fig. 3. Unità monomeriche derivate dal 2-metil-1,3-butadiene (isoprene).

ordinati brevi, alternati a frequenti tratti disordinati. Pertanto, allo stato amorfo o in soluzione, le macromolecole a struttura I ordinata o disordinata assumono conformazioni (strutture II) a gomitolo, che sono macroscopicamente uguali ma differiscono per la permanenza di tratti brevi della conformazione di minima energia interna nelle macromolecole ordinate. Così si può prevedere che nel polietilene lineare i tratti zig-zag planari di minima energia interna siano alternati a tratti non planari e nei polimeri isotattici di α-olefine si abbia un alternarsi dei due sensi di elicità, come via energeticamente più vantaggiosa per passare da una struttura a bacchetta a una a gomitolo. Le dimensioni delle macromolecole in soluzione o allo stato fuso possono quindi essere caratterizzate solo mediante grandezze medie quali la distanza quadratica media tra la testa e la

tab. 4. Struttura secondaria di alcuni polimeri costituiti da macromolecole ordinate

Polimero	Struttura secondaria ordinata
Polietilene	Zig-zag planare
Nylon 6	Zig-zag planare
Polipropilene isotattico	Elica 3_1 (3 unità per spira)
Polistirene isotattico	Elica 3_1 (3 unità per spira)
Poli-4-metil-1-pentene (isotattico)	Elica 7_2 (7 unità ogni 2 spire)
Poli-α-metilstirene (isotattico)	Elica 4_1 (4 unità per spira)

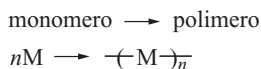
coda delle macromolecole e il raggio di girazione quadratico medio, che misura la distanza media degli elementi della catena dal centro di gravità del gomitolo. In soluzione, queste grandezze variano con il solvente e con la concentrazione, con conseguente variazione del volume idrodinamico, che è proporzionale alla viscosità e ad altre proprietà della soluzione. Per avere un valore assoluto di quelle grandezze occorre quindi 'depurarle' dagli effetti delle variazioni. Per soluzioni diluite la proprietà P di una soluzione polimerica può essere associata alla misura di una proprietà molecolare (M) secondo l'equazione: $P=M(1+Ac)$, dove c è la concentrazione in g/l e A un coefficiente che misura le interazioni polimero-solvente. Chiaramente:

$$\lim_{c \to 0} P = M$$

12.1.4 Processi di sintesi e modifica chimica di macromolecole

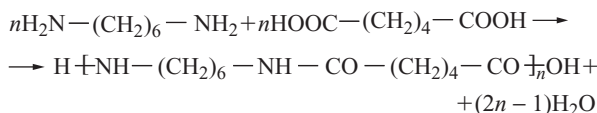
Processi di polimerizzazione

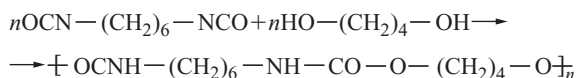
La sintesi macromolecolare ha luogo attraverso processi di polimerizzazione, in cui una sostanza a basso peso molecolare (monomero) viene convertita in un prodotto ad alto peso molecolare (polimero costituito da macromolecole). A partire da uno stesso monomero possono essere ottenute macromolecole di diverso peso molecolare o di diverso grado di polimerizzazione. Il processo di polimerizzazione può essere quindi schematizzato come segue:

$$\text{monomero} \longrightarrow \text{polimero}$$
$$n\text{M} \longrightarrow -(\text{M})_n-$$

dove M indica il monomero, $-\text{M}-$ l'unità monomerica e n (rapporto tra il peso molecolare della macromolecola e quello del monomero o unità strutturale) il grado di polimerizzazione.

Pertanto, nel caso del processo di sintesi di macromolecole, è necessario monitorare non solo la conversione reagente-prodotto, ma anche il peso molecolare di quest'ultimo.

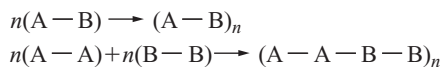
Dato che l'andamento della conversione e il peso molecolare variano in funzione del tempo, sulla base della loro cinetica i processi di polimerizzazione sono suddivisi in processi di polimerizzazione a stadi e processi di polimerizzazione a catena. I primi avvengono attraverso la reazione tra due gruppi funzionali, con formazione di un nuovo gruppo funzionale nella catena principale che non è presente nel monomero (o nei monomeri). Si parla di policondensazione se la reazione è accompagnata dalla formazione di un sottoprodotto a basso peso molecolare, come nella formazione del Nylon 6,6 da esametilendiammina e acido adipico, nella quale si libera una molecola di acqua per ogni legame ammidico formato nella catena:

$$n\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2+n\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n-\text{OH}+(2n-1)\text{H}_2\text{O}$$

Si parla invece di poliaddizione quando, pur in presenza di una cinetica a stadi, non si osserva la formazione di un sottoprodotto a basso peso molecolare, come nel caso della formazione di poliuretano da esametilendiisocianato e butilenglicole:

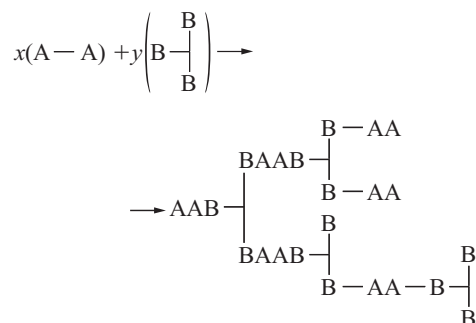
$$n\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}+n\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow -[\text{OCNH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}]_n-$$

Nel primo caso, più comune, l'estensione della struttura macromolecolare avviene attraverso stadi di condensazione intermolecolare con eliminazione di piccole molecole (H_2O, HCl, NaCl, H_2, N_2,…). Nel secondo caso, invece, la reazione di estensione consiste nell'addizione a stadi di gruppi funzionali a gruppi insaturi, senza eliminazione di piccole molecole o di altri sottoprodotti. In ambedue i casi i monomeri, reagendo tra loro o con gli oligomeri già formati, completano la reazione a ogni stadio.

Alcune classi di polimeri ottenibili con processi di polimerizzazione a stadi sono riportati nella tab. 2.

L'uso di monomeri bifunzionali porta alla formazione di catene lineari; le due funzioni A e B, che danno luogo alla reazione di estensione di catena combinandosi tra loro, possono essere sulla stessa molecola o su due molecole diverse:

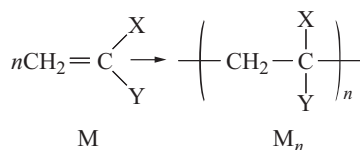
$$n(\text{A}-\text{B}) \longrightarrow (\text{A}-\text{B})_n$$
$$n(\text{A}-\text{A})+n(\text{B}-\text{B}) \longrightarrow (\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B})_n$$

Nel caso che si utilizzino molecole con funzionalità superiori a 2, si ottengono sistemi con struttura tridimensionale che danno origine a gel:

$$x(\text{A}-\text{A}) + y\left(\text{B}-\!\!\begin{array}{l}\text{B}\\ \text{B}\end{array}\right) \longrightarrow$$

```
                          B — AA
                 BAAB —|
                          B — AA
  ——> AAB —|              B
                 BAAB —|                    B
                          B — AA — B —|
                                            B
```

I processi di polimerizzazione a catena riguardano i monomeri insaturi o ciclici e necessitano di un iniziatore di tipo radicalico oppure di tipo ionico (cationico o anionico), ovvero di un catalizzatore complesso a base di metalli di transizione.

La polimerizzazione a catena di monomeri insaturi può essere schematizzata nel seguente modo:

$$n\mathrm{CH_2{=}C(X)(Y)} \longrightarrow \left[\mathrm{CH_2{-}C(X)(Y)}\right]_n$$

$$\mathrm{M} \qquad\qquad \mathrm{M}_n$$

La struttura dei sostituenti X e Y determina il tipo di iniziatore più efficace per condurre la polimerizzazione come indicato nella **tab. 5**.

La struttura schematica M_n indica una catena macromolecolare di *n* residui collegati tra loro in modalità testa-coda, cioè con la testa (CH_2) di un residuo legata alla coda (CXY) del residuo successivo. In tale struttura non sono indicati i gruppi terminali della macromolecola.

Nel caso della polimerizzazione radicalica vengono usate come iniziatori sostanze in grado di fornire radicali liberi per azione del calore o della luce, quali perossidi e azocomposti alifatici. Come trasferitori si usano composti a idrogeno mobile come i mercaptani, che generano radicali liberi in grado di iniziare una nuova catena macromolecolare.

La polimerizzazione cationica e quella anionica vengono iniziate rispettivamente da composti elettrofili (acidi protici e di Lewis) e nucleofili (ammidi di metalli alcalini, composti organometallici e iniziatori a trasferimento di elettrone). Limitatamente alla polimerizzazione di olefine e di olefine idrocarburiche, hanno assunto particolare interesse catalizzatori complessi a base di metalli di transizione (catalizzatori Ziegler-Natta, metallocenici).

A causa del diverso andamento cinetico, i processi a stadi e a catena mostrano una diversa dipendenza del grado di polimerizzazione dal tempo di reazione e quindi del grado di conversione raggiunto nelle rispettive reazioni di polimerizzazione sopra schematizzate. Infatti, in un processo a stadi il grado di polimerizzazione aumenta linearmente con il tempo fino a una conversione dei gruppi funzionali del monomero coinvolto, o dei monomeri, pari al 99% circa, ma mostra un brusco aumento oltre il 99,5% di conversione. Nei processi a catena, al contrario, viene raggiunto fin dall'inizio, cioè a basse conversioni di monomero in polimero, un grado di polimerizzazione elevato analogo a quello ottenibile alla fine del processo. La diversità dell'andamento cinetico realizzabile nei due tipi di polimerizzazione dipende dal fatto che in quello a stadi la reazione di estensione di catena ha luogo per interazione o tra due molecole di monomero oppure tra una molecola di monomero e una di oligomero, poiché tutte le specie esistenti (monomero e oligomeri) portano due gruppi funzionali e sono quindi in grado di reagire ulteriormente. Al contrario, nel tipo a catena la propagazione ha luogo per interazione tra monomero e catena iniziata che cresce in maniera molto rapida per poi essere eventualmente interrotta da un evento di terminazione o trasferimento. Questi due diversi profili cinetici sono esemplificati nella **tab. 6**.

Reazioni di macromolecole

Sotto l'azione di agenti chimici e fisici, le macromolecole possono dar luogo a modificazioni della loro struttura primaria. Queste modificazioni possono essere di tre tipi: degradazione della catena principale con diminuzione del peso molecolare; reticolazione per formazione di legami tra macromolecole; modificazione delle catene laterali con l'introduzione di nuovi gruppi funzionali e conservazione del peso molecolare.

Questi tre tipi di modificazione intervengono sulle macromolecole nel caso dell'uso dei polimeri come manufatti e perciò devono essere controllati per evitare processi dovuti alle conseguenti alterazioni delle proprietà.

tab. 5. Processi di polimerizzazione di monomeri insaturi

Monomero	Meccanismo di polimerizzazione			
	Radicalico	Anionico	Cationico	Catalitico
Etilene	⊕	–	–	⊕
Propilene	–	–	+	⊕
Isobutene	–	–	⊕	–
Butadiene	⊕	+	–	⊕
Stirene	⊕	+	+	⊕
Cloruro di vinile	⊕	–	–	+
Tetrafluoroetilene	⊕	–	–	–
Alchilviniletere	–	–	⊕	–
Metilmetacrilato	⊕	+	–	–

⊕ = realizzato industrialmente

tab. 6. Rappresentazione schematica del diverso meccanismo operante nella polimerizzazione a stadi e in quella a catena

FORMAZIONE DI	A STADI	A CATENA
Dimero	M+M → M−M	I+M → I−M I−M+M → I−M−M
Trimero	M−M+M → M−M−M (M_2) (M_3)	I−M−M+M → I−M−M−M (IM_2) (IM_3)
Tetramero	$M_2+M_2 \rightarrow M_4$ $M_3+M \rightarrow M_4$	$I-M_3+M \rightarrow I-M_4$
Pentamero	$M_4+M \rightarrow M_5$ $M_3+M_2 \rightarrow M_5$	$I-M_4+M \rightarrow I-M_5$
Esamero	$M_3+M_3 \rightarrow M_6$ $M_2+M_4 \rightarrow M_6$ $M_5+M \rightarrow M_6$	$I-M_5+M \rightarrow I-M_6$

M = monomero; I = iniziatore

Da un altro punto di vista, tali reazioni possono anche essere usate volutamente per modificare le proprietà secondo le esigenze, ovvero ottenere nuovi materiali da polimeri preformati.

12.1.5 Masse molecolari

Benché anche per le macromolecole sia valida la definizione classica di molecola (particella minima in cui gli atomi sono collegati da legami di valenza), non è possibile assegnare a ciascun polimero una massa molecolare esatta e caratteristica. Infatti, mentre nel caso delle molecole semplici a basso peso molecolare, quest'ultimo è una caratteristica specifica di un composto tale da permetterne l'identificazione, ciò non si verifica nel caso delle macromolecole, con la sola eccezione di alcuni biopolimeri. Invero, sia nelle polimerizzazioni a stadi sia in quelle a catena si formano catene a diversa lunghezza a causa di eventi in parte casuali e in parte voluti; quindi, il prodotto polimerico risulta formato da macromolecole contenenti un diverso numero di unità strutturali e con grado di polimerizzazione e peso molecolare differenti. La massa molecolare dei polimeri viene pertanto indicata mediante valori medi per tenere conto di queste diversità. Il peso (o massa) molecolare medio numerale è dato dal rapporto tra peso di polimero e numero di macromolecole presenti:

$$\bar{M}_n = \text{peso polimero/numero di macromolecole} = \sum_i n_i M_i / \sum_i n_i = \sum_i N_i M_i$$

dove n_i indica il numero di ruoli di macromolecole di peso molecolare M_i e N_i indica la frazione molare di tali molecole e la sommatoria è estesa a tutte le specie molecolari presenti. Quindi il grado di polimerizzazione medio numerale è dato da:

$$\bar{X}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

dove M_0 è il peso molecolare dell'unità strutturale. Un secondo valore medio molto usato è quello indicato come peso (o massa) molecolare medio ponderale che è dato dalla sommatoria, estesa a tutte le specie molecolari presenti, dei prodotti delle frazioni ponderali $W_i = w_i / \sum_i w_i$ per i rispettivi pesi molecolari:

$$\bar{M}_w = \sum_i W_i M_i = \sum_i w_i M_i / \sum_i w_i = \sum_i n_i M_i^2 / \sum_i n_i M_i$$

dove w_i indica la massa totale delle macromolecole di peso molecolare M_i. Se, come nella maggior parte dei casi, il polimero contiene macromolecole di lunghezza diversa, i due valori medi numerale e ponderale sono numericamente diversi e il secondo è maggiore. Tale diversità aumenta con l'aumentare della polidispersità delle masse molecolari, cioè con l'aumentare della distribuzione statistica delle diverse lunghezze dei polimeri, per cui il rapporto

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n \geqslant 1$$

del peso molecolare ponderale e di quello numerale, detto indice di polidispersità, viene usato come indicatore dell'eterogeneità rispetto allo stesso peso molecolare. In un polimero formato da macromolecole contenenti tutte lo stesso numero di unità strutturali tale rapporto vale 1. Per molti processi di polimerizzazione, sia a stadi sia a catena, tale rapporto tende al valore 2, teoricamente prevedibile su basi statistiche; sono comunque noti numerosi casi in cui sono stati osservati anche valori maggiori.

Una più accurata caratterizzazione del polimero dal punto di vista della massa molecolare può essere ottenuta determinando la distribuzione delle masse molecolari, cioè la frazione in peso di ciascuna specie molecolare presente nel polimero totale. In alcuni casi, tale distribuzione può essere valutata sulla base di metodi statistici e viene in genere determinata sperimentalmente con metodi di frazionamento cromatografici. I risultati vengono comunemente riportati graficamente, con la frazione in peso sulle ordinate e il peso molecolare, oppure il grado di polimerizzazione, sulle ascisse, come esemplificato nella **fig. 4** per alcuni casi aventi diverso indice di polidispersità.

12.1.6 Struttura e proprietà

La struttura primaria e la conseguente struttura secondaria e terziaria delle macromolecole determinano lo stato di aggregazione e la morfologia dei polimeri in massa e quindi le loro applicazioni come materiali

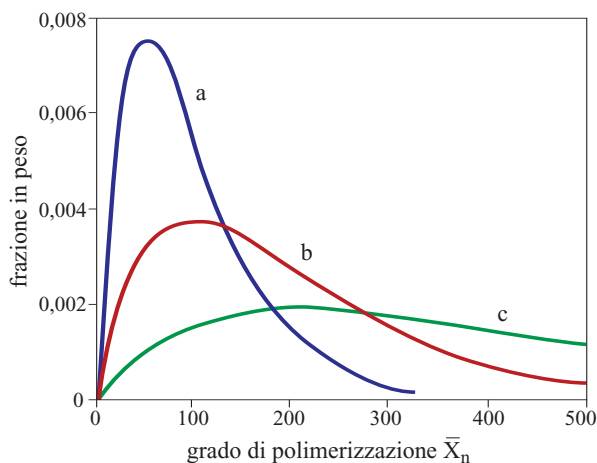



fig. 4. Curve di dispersione ponderale dei pesi molecolari; i casi a, b e c si riferiscono a polimeri con indice di polidispersità crescente.

strutturali. La classificazione dei polimeri in tal senso è in primo luogo caratterizzata dalle proprietà termiche e meccaniche.

Proprietà termiche

Una caratteristica tipica delle sostanze macromolecolari è la possibilità di ottenere proprietà fisiche simili da strutture molecolari molto diverse. Basti ricordare, per esempio, le proprietà elastiche comparabili a quelle del caucciù possedute da polimeri con catena tipo poliestere, da quelli con catena idrocarburica satura e insatura, da quelli con catena siliconica o dallo zolfo polimerico. Altrettanto tipica è la possibilità di predeterminare le proprietà del prodotto finale mediante un'opportuna selezione sia del suo peso molecolare medio e della sua polidispersità sia delle unità strutturali e della loro distribuzione.

Come già detto, le macromolecole in soluzione o allo stato fuso sono soggette a movimenti continui, determinati dalla loro energia termica. Abbassando la temperatura dello stato fuso tali movimenti divengono sempre più limitati, finché al di sotto di una certa temperatura si può avere la cristallizzazione, almeno nel caso di macromolecole a struttura ordinata. In generale i polimeri le cui unità ripetenti contengono un centro di isomeria spaziale devono essere stereoregolari per poter cristallizzare. La cristallizzazione delle macromolecole è un fenomeno complesso e il polimero non diviene mai completamente cristallino a causa della lunghezza delle macromolecole rispetto alle dimensioni delle celle elementari dei cristalli. Anche nella parte cristallina coesistono strutture cristalline (cristalliti) più o meno perfette. Quindi, il passaggio dallo stato cristallino allo stato fuso non avviene a una temperatura netta, ma piuttosto in un intervallo di temperatura; il valore finale a cui tutte le cristalliti sono scomparse dipende dal grado di cristallinità. Comunque, la fusione è accompagnata da un brusco incremento del volume specifico, la cui entità dipende anche dal grado di cristallinità. Al di sotto della temperatura di fusione (T_m) un polimero anche solo parzialmente cristallino può risultare duro, rigido e fragile. La natura semicristallina dei polimeri ordinati porta pertanto a materiali bifasici, in cui coesistono una fase cristallina e una amorfa inseparabili, perché connesse molecolarmente.

I polimeri strutturalmente irregolari non sono in grado di sviluppare alcuna cristallinità e rimangono amorfi anche a basse temperature. Tuttavia, le loro proprietà fisiche variano con la temperatura, che influenza i movimenti molecolari delle macromolecole. Infatti, con il variare della temperatura, in tali polimeri si osserva una transizione (detta transizione vetrosa) assimilabile a una transizione del secondo ordine, che non è accompagnata da una variazione del volume specifico, ma solo da una variazione della derivata del volume specifico rispetto alla temperatura, ossia della pendenza della curva volume specifico/temperatura. Tale temperatura di transizione viene indicata come temperatura di transizione vetrosa (T_g), al di sopra della quale il polimero è morbido e flessibile e mostra il fenomeno della risposta elastica ritardata o viscoelasticità, caratteristico dei materiali polimerici. Al di sotto della T_g, invece, il polimero è duro e rigido, spesso trasparente, ma fragile. Le temperature di transizione in materiali polimerici cristallini e amorfi possono essere determinate misurando la dipendenza del volume specifico o il calore specifico con la temperatura.

Nella **fig. 5** la curva volume specifico/temperatura per un polimero policristallino presenta, come spesso accade nella realtà, due percorsi diversi in raffreddamento

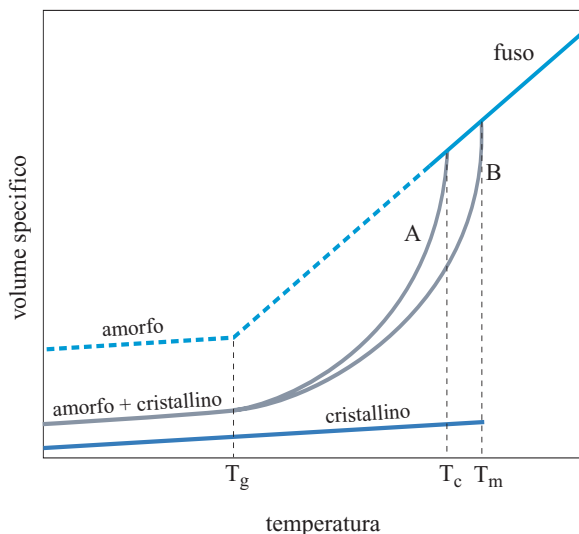



fig. 5. Andamento del volume specifico con la temperatura per un sistema polimerico amorfo, per un sistema semicristallino e per un materiale completamente cristallino (curva ipotetica).

(cristallizzazione: tratto A) o in riscaldamento (fusione: tratto B). La temperatura di transizione nel primo caso è detta temperatura di cristallizzazione (T_c) e nel secondo caso temperatura di fusione (T_m).

Macromolecole con un elevato grado di simmetria – che permettono un impacchettamento a distanza ravvicinata e gruppi laterali capaci di interazioni energetiche favorevoli dal punto di vista termodinamico – sono in grado di dare luogo a un certo grado di ordine cristallino allo stato aggregato. La formazione di un primo nucleo stabile viene promossa dall'ordinamento delle catene in maniera parallela, stimolato da forze intermacromolecolari. Successivamente si ha una stabilizzazione a lungo raggio con la formazione di una struttura tridimensionale ordinata.

Molecole lineari come il polietilene, il politetrafluoroetilene e altre più complesse, in cui la catena principale rispetto al polietilene può contenere gruppi —O—(polieteri), —COO— (poliesteri alifatici) e —CONH— (poliammidi lineari), possiedono le caratteristiche di simmetria richieste e assumono nello stato cristallino una conformazione del tipo zig-zag planare. Cambiamenti della struttura primaria, che allontanano la catena dalla linearità, rendono più difficile l'allineamento delle macromolecole, abbassando l'entalpia di cristallizzazione. Contributi alla stabilità del reticolo e all'innalzamento della temperatura di fusione si hanno quando i mutamenti nella natura chimica permettono forti interazioni dipolo-dipolo e ancor più quando si generano legami a idrogeno intermacromolecolari.

I materiali polimerici semicristallini sono quindi caratterizzati dal grado di cristallinità e dalla temperatura termodinamica di fusione (T_m) della fase cristallina. Mentre il grado di cristallinità può essere influenzato sensibilmente da parametri esterni, la T_m è maggiormente correlata con la struttura primaria. Infatti, il valore della T_m è determinato dal rapporto tra entalpia (ΔH_m) ed entropia (ΔS_m) di fusione: $T_m=\Delta H_m/\Delta S_m$, dove ΔH_m rappresenta la dispersione dell'energia necessaria a separare tra loro le catene o loro segmenti nel reticolo cristallino. I maggiori contributi a tale energia derivano dalla capacità di impacchettamento delle macromolecole nel reticolo e dalla forza delle interazioni intercatena. L'impacchettamento è comparabile in macromolecole lineari come polietilene e poliammidi alifatiche, ma le seconde hanno una più elevata energia di fusione a causa dell'instaurarsi di legami a idrogeno intercatena tra i gruppi ammidici di macromolecole diverse. ΔS_m, invece, dipende dalla rigidità delle catene ed è in prima istanza proporzionale al numero e alla popolazione di conformazioni disordinate che si formano al collasso della conformazione ordinata presente nel cristallo. Un esempio del ruolo di questi due fattori è fornito dal confronto tra polietilene lineare e polipropilene isotattico che hanno punti di fusione rispettivamente di 410 K e 460 K. In realtà il polipropilene, a causa delle catene laterali che impongono la struttura a elica, si impacchetta peggio del polietilene (zig-zag planare) e, poiché mancano forti interazioni intercatena, l'entalpia di fusione del polipropilene è minore di quella del polietilene. Però la macromolecola di polipropilene, a causa dei gruppi metilici in posizione 1,3 lungo tutte le catene, ha maggiore difficoltà del polietilene a formare le conformazioni disordinate a partire dall'elica 3_1 presente nel cristallo. Quindi, il disordine conformazionale prodotto dalla fusione è minore per il polipropilene che per il polietilene, come pure la variazione di entropia durante la fusione (ΔS_m), a parità di peso di polimero. Questo compensa ampiamente la diminuzione di entalpia e alla fine T_m per il polipropilene isotattico risulta maggiore rispetto a quello per il polietilene. Considerazioni analoghe permettono di spiegare i valori delle temperature di fusione dei polimeri semicristallini noti (**tab. 7**).

I polimeri amorfi e la fase amorfa dei polimeri semicristallini sono caratterizzati dalla temperatura di transizione vetrosa T_g che, in primo luogo, è inversamente proporzionale alla flessibilità della catena. Nella massa la T_g è anche influenzata dalle interazioni intermolecolari che possono costituire un impedimento alla libera rotazione dei segmenti delle macromolecole. Pertanto le catene lineari senza forti interazioni, come il polietilene, hanno T_g molto bassa. Tale valore aumenta notevolmente nelle poliammidi lineari a causa dell'esistenza dei legami a idrogeno intercatena.

La dipendenza di T_m e T_g da fattori analoghi rende i loro valori non indipendenti e infatti il rapporto T_g/T_m varia in un intervallo ristretto da 0,4 a 0,6.

Proprietà meccaniche

Le prime informazioni sul comportamento dei materiali polimerici soggetti a sollecitazioni meccaniche e sul ruolo esercitato dalla struttura possono essere ottenute dall'esame delle curve sforzo/allungamento, sotto l'effetto di una forza statica o applicata alla superficie unitaria. Anche per i materiali polimerici, le proprietà meccaniche vengono caratterizzate utilizzando gli stessi parametri da tempo in uso per i metalli, quali il modulo elastico ($E=\sigma/\varepsilon$), il punto di snervamento, il carico di rottura, l'allungamento a rottura. I valori numerici di queste grandezze nei polimeri sono molto sensibili, oltre che alla struttura molecolare, anche a parametri esterni, quali la velocità della deformazione, la temperatura e la natura chimica dell'ambiente circostante.

La risposta di un materiale polimerico allo stiro è rappresentata nella **fig. 6**; tale rappresentazione serve a identificarne in maniera univoca le proprietà caratteristiche, che sono di seguito descritte.

Modulo di elasticità (modulo di Young). Fornisce una misura dell'elasticità (più alto è il modulo, minore è

tab. 7. Temperature di transizione e parametri di fusione per alcuni polimeri ordinati

Polimero	Unità monomerica (u)	T_g (K)	T_m (K)	ΔH_m (kJ/mol)	ΔS_m (J/mol·K)
Polietilene	$-CH_2-CH_2-$	195	414	8,22	19,8
Polipropilene (ISO)	$-CH_2-CH(CH_3)-$	260	461	8,70	18,9
Poli-1-butene (ISO)	$-CH_2-CH(C_2H_5)-$	249	411	7,00	17,0
Poli-(4-metil-1-pentene) (ISO)	$-CH_2-CH(i\text{-}C_4H_9)-$	303	523	9,96	17,0
Poliisobutene	$-CH_2-CH(CH_3)_2-$	200	317	12,0	19,0
Polistirene (ISO)	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	373	516	10,0	19,3
Politetrafluoroetilene (Teflon)	$-CF_2-CF_2-$	200	605	8,20	13,5
Poli-1,3-butadiene-1,4-*cis*	$-CH_2-CH{=}CH-CH_2-$	171	285	9,20	32,3
Poli-1,3-butadiene-1,4-*trans*		190	415	7,50	18,1
Polietilenossido	$-CH_2-CH_2-O-$	206	342	8,67	25,3
Poli-ε-caprolattone	$-(CH_2)_5-O-CO-$	-	342	16,9	49,4
Nylon 6	$-(CH_2)_5-NH-CO-$	313	533	26,0	48,8
Polietilene-tereftalato	$-O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-$	342	553	27,8	50,3
Kevlar	$-\underset{\mid \atop H}{N}-C_6H_4-\underset{\mid \atop H}{N}-\overset{O \atop \|}{C}-C_6H_4-\overset{O \atop \|}{C}-$	580-620	770-870	non disponibile	non disponibile

Poiché le unità monomeriche dei vari polimeri contengono un numero variabile di atomi, un confronto tra i rispettivi valori di ΔH e ΔS richiede che questi siano divisi per il numero di atomi della unità monomerica stessa.

l'elasticità del materiale). Esso corrisponde al rapporto tra lo sforzo e la corrispondente deformazione sotto il limite di proporzionalità ed è costante nel tratto lineare della curva della fig. 6. Quando i materiali non mostrano una relazione lineare tra lo sforzo e la deformazione, anche per sollecitazioni molto minori al limite di snervamento, si considera come modulo di elasticità E (espresso come forza/superficie) la pendenza della tangente alla curva in corrispondenza di una piccola deformazione (spesso del 2%).

Limite di elasticità (limite di proporzionalità). La massima sollecitazione che il materiale è capace di sostenere prima di deviare dalla proporzionalità diretta tra sforzo e deformazione.

Limite di snervamento. La sollecitazione che corrisponde alla prima significativa inflessione della curva, in corrispondenza della quale la curva ha un massimo.

Modulo di snervamento. La pendenza del segmento lineare che unisce l'origine del diagramma al limite di snervamento.

Allungamento alla rottura (deformazione). L'ammontare percentuale dello stiramento di una plastica prima della rottura in condizioni di prova controllate. Quanto maggiore è il valore indicato, tanto più il materiale si allunga. A volte viene registrato anche l'allungamento allo snervamento o al massimo sforzo.

Resistenza alla trazione (sollecitazione massima). La sollecitazione massima registrata, che non corrisponde necessariamente a quella di rottura.

Limite di rottura (sollecitazione di rottura). Lo sforzo registrato al momento della rottura del provino.

Modulo di rottura. La pendenza del segmento lineare che unisce l'origine del diagramma al limite di rottura.

Tali grandezze sono univocamente identificate nella fig. 6 che rappresenta il caso di risposta più complessa.

fig. 6. Curva sforzo/deformazione per un polimero generico: a, resistenza alla trazione; b, limite di rottura; c, limite di snervamento; d, limite di elasticità; e, modulo di snervamento; f, modulo di elasticità; g, modulo di rottura; h, allungamento allo snervamento; i, allungamento alla rottura. La resilienza (energia necessaria a rompere il provino) è data dall'area sottesa alla curva.

Molti materiali mostrano un andamento della risposta (allungamento) allo sforzo molto più semplice e vengono così a mancare alcuni dei punti caratteristici indicati.

La forma di queste curve dipende molto dalla temperatura e alle temperature di transizione (T_g e T_m) si hanno variazioni nette nei valori dei parametri sopra indicati.

Uno dei metodi più sensibili per determinare tali temperature caratteristiche è basato sulla variazione del modulo elastico E con la temperatura. Nei polimeri amorfi E subisce un collasso per temperature superiori a T_g, alle quali il materiale si comporta come un liquido viscoso e ha un modulo trascurabile. Nei polimeri semicristallini E subisce una prima diminuzione alla T_g, ma il materiale continua a mantenerlo significativamente diverso da zero fino alla T_m. Infine, al raggiungimento di quest'ultima, E tende rapidamente a zero per il fuso che si comporta come liquido viscoso. Nel caso di resine reticolate la T_g è molto alta e talvolta superiore alla temperatura di decomposizione; pertanto il materiale mantiene un E significativo fino a temperature elevate. I materiali polimerici costituiti da macromolecole lineari trovano applicazioni come elastomeri, plastomeri e fibre sulla base del loro comportamento termico e meccanico nell'intervallo di temperatura in cui l'applicazione viene effettuata.

La misurazione delle proprietà meccaniche e la loro tipologia sono complesse e i valori ottenuti sono notevolmente influenzati dalle condizioni di misurazione che spesso rendono difficile un confronto sulla base di semplici relazioni struttura/proprietà. In tal senso quanto sostenuto finora deve essere considerato come puramente indicativo. La stessa considerazione può essere fatta per i valori del modulo elastico e dell'allungamento percentuale riportati nel prossimo paragrafo.

12.1.7 Applicazioni

I materiali polimerici costituiti da macromolecole lineari sono alla base di numerose applicazioni sia strutturali sia funzionali. Le prime riguardano essenzialmente tre classi di materiali denominati tradizionalmente elastomeri, plastomeri e fibre.

Il comportamento elastomerico è caratteristico di materiali che si deformano come i liquidi viscosi. Con piccole forze applicate, quindi, si ottengono grandi deformazioni, fino al 1.000%. Tuttavia, affinché il materiale sia utilizzabile dal punto di vista applicativo, queste deformazioni devono essere reversibili come nei solidi. In primo luogo, quindi, al momento dell'impiego il materiale deve trovarsi sopra la T_g ed essere o intrinsecamente amorfo, in quanto formato da catene disordinate, o cristallino, ma con T_m inferiore alla temperatura di uso. Un polimero possiede una bassa T_g e un'elevatissima deformabilità se le macromolecole costitutive sono molto flessibili in connessione con basse barriere di rotazione intorno ai legami della catena lineare. Il recupero elastico, cioè la capacità del materiale di recuperare la forma iniziale al cessare della sollecitazione, in generale è ottenuto mediante una reticolazione molto moderata, intorno all'1% (vulcanizzazione). In tal modo le maglie del reticolo rimangono larghe e la libera rotazione intorno ai legami della catena, e quindi la T_g, permangono pressoché inalterate. Esempi di macromolecole, che danno polimeri in grado di comportarsi come elastomeri dopo reticolazione moderata, sono i sistemi lineari con catene laterali inesistenti o brevi e distanziate. Tipici sono i copolimeri random dell'1,3-butadiene con stirene (SBR), i copolimeri ancora random etilene-propilene (EPM) e gli analoghi terpolimeri etilene-propilene-diene (EPDM). Il modulo elastico E di tali materiali è dell'ordine di 10^5 N/m^2.

I polimeri elastomerici a struttura macromolecolare disordinata più diffusi, con la sola eccezione della gomma naturale (che però può cristallizzare al di sotto della temperatura ambiente), rimangono amorfi durante le loro applicazioni e sono morfologicamente costituiti da una sola fase.

Al contrario degli elastomeri, il comportamento tipico dei plastomeri richiede la coesistenza di due fasi: una amorfa, caratterizzata dalla T_g, e una cristallina, caratterizzata dalla T_m. La prima conferisce al materiale lo scorrimento viscoso dei liquidi sopra la T_g, mentre, sotto la T_m, la seconda conferisce al materiale la risposta elastica ad alto modulo di elasticità, tipica dei solidi cristallini. Il conseguente comportamento viscoelastico è quello caratteristico dei materiali plastici e si manifesta quindi nell'intervallo di temperatura tra la T_g e la T_m. Sotto la T_g il polimero è rigido e indeformabile come il vetro, mentre sopra la T_m scorre come un liquido viscoso senza recupero elastico. Per queste ragioni i plastomeri devono preferibilmente possedere una struttura almeno in parte ordinata e quindi in grado di cristallizzare. Tipici plastomeri sono i polimeri lineari di monomeri achirali (come il polietilene) e polimeri stereoregolari di monomeri prochirali (come il polipropilene isotattico). Il valore del modulo elastico dei plastomeri convenzionali di largo uso (*commodity*) è compreso nell'intervallo 0,2-2,0 10^9 N/m^2. Per completezza si deve ricordare che un comportamento di tipo plastomerico è stato realizzato nella pratica anche con polimeri amorfi ad alta T_g mediante aggiunta di additivi (plastificanti).

Tra gli elastomeri e i plastomeri, si colloca una classe di materiali polimerici con caratteristiche intermedie, detti elastomeri termoplastici. Questi sono costituiti da macromolecole di copolimero con pochi blocchi lunghi (in genere 3), con i due blocchi esterni costituiti da monomeri a cui corrispondono omopolimeri con alta temperatura di transizione vetrosa (T'_g) superiore alla temperatura d'uso e il blocco interno costituito da monomeri tipici di macromolecole

elastomeriche, con una temperatura di transizione vetrosa (T_g'') decisamente inferiore alla temperatura d'uso. Nell'intervallo di temperatura compreso tra le due T_g, il materiale è caratterizzato da una fase continua prevalente in peso con $T_g''<T_{uso}$, che si comporta da elastomero e una fase rigida dispersa con $T_g'>T_{uso}$, che crea punti di ancoraggio per le sezioni di macromolecola deformabili. Quest'ultima fase sostituisce i legami intercatena presenti negli elastomeri vulcanizzati e forma punti di richiamo elastico della seconda fase, facilmente deformabile sotto sollecitazione.

I polimeri utilizzabili per produrre le fibre hanno caratteristiche morfologiche generali analoghe a quelle dei plastomeri e contengono una fase amorfa e una cristallina. Tuttavia, poiché devono essere meno deformabili e più resistenti (E più elevato), si richiedono maggiore cristallinità e rigidità con temperature di transizione elevate. Queste caratteristiche si realizzano con catene lineari capaci di cristallizzare e dar luogo a forti interazioni intermolecolari come le poliammidi alifatiche lineari (nylon) o sistemi molto rigidi grazie al contenuto di anelli aromatici nella catena principale come nel polietilentereftalato (PET). I polimeri usati come fibre tipicamente hanno E dell'ordine di $3\text{-}4\cdot 10^9$ N/m^2.

Anche se il grande successo dei polimeri è dovuto alle loro eccezionali proprietà per le applicazioni strutturali, se ne osserva un uso sempre crescente anche come materiali funzionali (polimeri per usi speciali). Infatti, la manipolazione della struttura molecolare e le possibilità di assemblare macromolecole diverse in organizzazioni sovramacromolecolari complesse e integrate permettono di progettare materiali in grado di combinare le proprietà strutturali con specifiche funzionali. In primo luogo sono da menzionare i cosiddetti tecnopolimeri (*engineering polymer*), caratterizzati da proprietà meccaniche eccezionali, che hanno vissuto un momento di grande sviluppo negli anni Settanta-Ottanta del 20° secolo. Tipici esempi di tecnopolimeri sono le poliammideimmidi, i polisolfoni, le polieterimmidi, il polifenilensolfuro, i polieterchetoni, il polifenilenossido. Altra importante classe di materiali speciali è quella costituita dai polimeri liquido-cristallini, basati su varie strutture macromolecolari contenenti unità rigide a forma di bacchetta e inserite nella catena principale o nelle catene laterali. I polimeri sono coinvolti, inoltre, in moltissime applicazioni ottiche ed elettroniche, grazie alle loro proprietà di elettro- e fotorisposta quando sono presenti varie unità con delocalizzazione elettronica.

Bibliografia generale

Corradini P. (1981) *Recent advances in the study of the crystalline structure and chain conformation of stereoregular polymers*, in: Ciardelli F., Giusti P. (editors) *Structural order in polymers. Lectures presented at the International symposium on macromulecules. Florence (Italy), 7-12 September 1980*, Oxford, Pergamon Press, 25-36.

Cowie J.M.G. (1991) *Polymers. Chemistry & physics of modern materials*, Glasgow, Blackie.

Farina M. (1987) *The stereochemistry of linear macromolecules*, in: Eliel E.L., Wilen S.H. (editors) *Topics in stereochemistry*, New York-Chichester, John Wiley, 1967-1990, 20v.; v.17, 1-112.

Flory P.J. (1953) *Principles of polymer chemistry*, Ithaca-London, Cornell University Press.

Jenkins A.J., Loening K.L. (1989) *Nomenclature*, in: Allen G., Bevington J.C. (editors), *Comprehensive polymer science*, Oxford, Pergamon Press, 7v.; v.I: *Polymer characterization*, 13-54.

Kaminsky W. (editor) (1999) *Metallorganic catalyts for synthesis and polymerisation. Recent results by Ziegler-Natta and metallocene investigation*, Berlin, Springer.

Lenz R., Ciardelli F. (edited by) (1980) *Preparation and properties of stereoregular polymers. Based upon the proceedings of the NATO advanced study institute held at Tirrenia (Pisa-Italy), 3-14 October 1978*, Dordrecht-London, Reidel.

Morawetz H. (1985) *Polymers. The origin and growth of a science*, New York-Chichester, John Wiley.

Pino P. *et al.* (1987) *Insertion polymerisation*, in: Mark H.F. *et al.* (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York-Chichester, John Wiley, 1985-1990, 19v.; v.IX, 147-220.

Rudin A. (1999) *The elements of polymer science and engineering. An introductory text and reference for engineers and chemists*, San Diego (CA), Academic Press.

Szwarc M. (1968) *Carbanions, living polymers and electron transfer processes*, New York, Interscience.

Francesco Ciardelli

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Università degli Studi di Pisa
Pisa, Italia

12.2

Poliolefine

12.2.1 Introduzione

I primi studi sui polimeri risalgono alla seconda metà dell'Ottocento, essenzialmente a opera di ricercatori che si occupavano di alcune sostanze naturali, in particolare della struttura chimica e del comportamento chimico-fisico della gomma naturale, della cellulosa e delle proteine, come anche di chimici organici che nel loro lavoro di sintesi e caratterizzazione si imbattevano spesso in sostanze polimeriche. Thomas Graham nel 1861 coniò, per indicare i polimeri naturali, il termine 'colloide' (cioè simile alla colla, dal greco *kolla*) a causa dell'alta viscosità delle loro soluzioni (Graham, 1861). I chimici non presero subito in considerazione la possibilità che i polimeri fossero costituiti da grandi molecole. Carl Harries nel 1904, studiando la gomma naturale, concluse che fosse costituita da un insieme di dimeri ciclici dell'isoprene combinati tra loro a formare più grandi aggregati mediante valenze secondarie (Harries, 1904). Fu Hermann Staudinger nel 1920 a ipotizzare, relativamente alla struttura dei polimeri dello stirene, della formaldeide e della gomma naturale, le formule a catena aperta oggi comunemente accettate. Egli attribuì le proprietà colloidali degli alti polimeri esclusivamente al loro elevato peso molecolare e propose appunto per primo di chiamarli 'macromolecole' (Staudinger, 1920). I problemi connessi con la conformazione delle macromolecole cominciarono a essere affrontati fin dal 1934 principalmente da Herman Mark, insieme a quelli riguardanti i vari possibili stati fisici delle sostanze polimeriche e le correlazioni tra proprietà e struttura (Mark e Whitby, 1940). Come risultato di questo intenso lavoro, agli inizi degli anni Cinquanta la chimica delle macromolecole poggiava su solide basi scientifiche ma aveva raggiunto fondamentali traguardi anche applicativi; infatti l'industria dei polimeri era in pieno sviluppo e produceva fibre quali il nylon e il poliestere, gomme come la gomma butile e la gomma stirene-butadiene, varie resine termoplastiche come il polietilene (PE) e il polivinilcloruro (PVC) e termoindurenti quali gli amminoplasti e le resine epossidiche.

I metodi di preparazione di cui allora disponeva la chimica macromolecolare non erano tuttavia in grado di fornire, partendo dai più comuni monomeri come quelli vinilici e diolefinici, macromolecole a struttura ordinata: si ottenevano infatti polimeri amorfi o a bassissima cristallinità. Si era ben lontani dall'ordine strutturale dei polimeri naturali, molti dei quali altamente cristallini. Un decisivo progresso in questo campo si ebbe nel 1953-54, con il raggiungimento di un altro traguardo fondamentale nella storia della chimica macromolecolare. Karl Ziegler, presso il Max-Planck-Institut für Kohlenforschung dove da tempo lavorava sulla chimica degli alluminioalchili, nel 1953 scoprì che il prodotto della reazione tra $Al(C_2H_5)_3$ e $TiCl_4$ era in grado di catalizzare la polimerizzazione dell'etilene a dare un polimero lineare ad alto peso molecolare (Ziegler, 1964). Nel 1954 Giulio Natta, presso il Politecnico di Milano, ottenne dalle principali α-olefine superiori, con catalizzatori analoghi, una classe di polimeri altamente cristallini, che furono chiamati 'isotattici' in quanto erano caratterizzati da lunghe sequenze di unità monomeriche aventi la stessa configurazione spaziale (Natta, 1964). Nella **fig. 1** è riportata la pagina dell'agenda di Natta del 1954 dove è annotata la prima sintesi del polipropilene (PP). Ziegler e Natta furono insigniti per queste scoperte del premio Nobel per la chimica nel 1963.

Il primo impianto di produzione del PP fu avviato a Ferrara dalla società Montecatini nel 1957: ebbe così inizio il vero sviluppo industriale delle poliolefine (PO). Polimeri altamente regolari furono ottenuti anche da butadiene e da altre diolefine.

L'avvento della catalisi Ziegler-Natta (Z/N) ha aperto un periodo nuovo nella chimica macromolecolare dal punto di vista sia scientifico sia soprattutto applicativo, influenzando l'industria delle materie plastiche, degli elastomeri e delle fibre in modo altamente significativo.

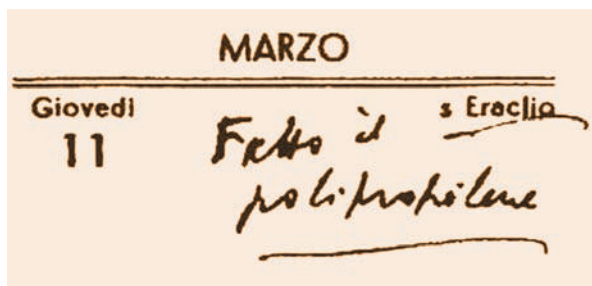



fig. 1. Pagina dell'agenda di Giulio Natta nella quale è annotata la prima sintesi del PP (Pasquon, 2004).

È unanimemente ritenuto che 'l'era della plastica' abbia toccato il suo culmine nel 1979, quando il volume della produzione delle materie plastiche superò quella dell'acciaio (Martuscelli, 1995). Le PO, che costituiscono oggi la famiglia di materie plastiche più diffusa a livello mondiale, contribuiscono in larga misura a questo primato. Inoltre, occorre considerare che, se la produzione mondiale di materiali polimerici è in continua espansione, questa crescita è ancora più accentuata per le PO. Analizzando infatti i dati degli ultimi decenni, si nota un incremento medio annuale per le PO dell'ordine del 7%, contro un 4-5% per le altre materie plastiche (a titolo comparativo l'equivalente incremento di alcune materie prime quali il legno, l'alluminio e il rame, è stato minore del 2% e quello dell'acciaio dello 0,7%).

Questa crescita non uniforme e a favore delle PO è prevista in ulteriore espansione anche per il futuro. In **tab. 1** vengono riportati i dati, in quantità e percentuale, relativi alla produzione delle principali materie plastiche di largo consumo. Da tali dati si rileva che, pur essendo la produzione in continuo aumento per tutti i polimeri termoplastici, la famiglia delle PO (e in particolare il PP) ha il tasso di crescita più elevato, passando dal 60,9% del 1992 al 66,1% previsto nel 2005. Questo andamento così favorevole è riconducibile a: *a*) basso costo e ampia disponibilità dei monomeri; *b*) atossicità dei polimeri; *c*) ampia gamma di omo/copolimeri ottenibili; *d*) riciclabilità dei polimeri; *e*) individuazione di sistemi catalitici sempre più efficienti e sofisticati; *f*) processi produttivi economici ed ecocompatibili.

Per quanto riguarda i settori di impiego, la larga diffusione delle PO è dovuta al fatto che questi materiali polimerici sono caratterizzati da una notevole versatilità in termini di caratteristiche strutturali e di proprietà fisico-meccaniche. Infatti, sia gli omopolimeri dell'etilene (C_2), del propilene (C_3), dell'1-butene (C_4) e del 4-metil-1-pentene, sia i copolimeri C_2/C_3, C_2/C_3/diene, C_2/C_4, $C_2/C_3/C_4$, C_2/1-esene, C_2/1-ottene e C_2/cicloolefine, ottenibili in ampi intervalli di composizione, danno luogo a materiali dotati di proprietà che spaziano, per esempio, da una elevata rigidità tipica dei tecnopolimeri a materiali con le caratteristiche tipiche degli elastomeri. In **fig. 2** sono riportati i principali produttori di PE e di PP con la relativa quota di mercato aggiornata al 2002.

12.2.2 Sistemi catalitici per la polimerizzazione delle olefine

I catalizzatori per la polimerizzazione delle olefine si possono raggruppare in quattro grandi famiglie: *a*) sistemi catalitici supportati su ossidi, impiegati essenzialmente per la polimerizzazione dell'etilene; *b*) sistemi catalitici Ziegler-Natta, impiegati nella omo/copolimerizzazione delle α-olefine e delle cicloolefine; *c*) sistemi catalitici omogenei a base di metalloceni, impiegati

tab. 1. Evoluzione del mercato mondiale dei polimeri termoplastici (CMAI, 2002)

Anno	1992		1997		2005 (previsioni)	
Polimero	t (10^6)	%	t (10^6)	%	t (10^6)	%
Polipropilene (PP)	15,1	19,0	23,1	21,6	39,0	24,7
Polietilene ad alta densità (HDPE)	13,3	16,7	18,8	17,6	29,0	18,4
Polietilene lineare a bassa densità (LLDPE)	6,1	7,6	9,7	9,0	17,4	11,0
Polietilene a bassa densità (LDPE)	14,0	17,6	15,7	14,7	19,0	12,0
Resine ABS	3,0	3,8	3,9	3,6	5,6	3,5
Polistirene (PS)	9,3	11,7	12,0	11,3	17,0	10,8
Polivinilcloruro (PVC)	18,8	23,6	23,8	22,2	31,0	19,6
Totale	79,6	100	107,0	100	158,0	100

polipropilene
produzione mondiale 2002: 38,7 milioni di t

altri
Formosa Plastics
Sunoco Chemicals
Dow Chemical
Sumitomo Mitsui Polyolefins
Reliance Industries
Borealis
Sabic
Atofina Petrochemicals
ExxonMobil Chemical
BP Solvay
Basell Polyolefins
0 5 10 15 40 45
(%)

polietilene
produzione mondiale 2002: 67,1 milioni di t

altri
Sumitomo Mitsui Polyolefins
Atofina Petrochemicals
Nova Chemicals
Polimeri Europa
Formosa Plastics
Borealis
Basell Polyolefins
Equistar Chemicals
Chevron Phillips Chemicals
BP Solvay
Sabic
ExxonMobil Chemical
Dow Chemical
0 5 10 15 40 45
(%)

fig. 2. Principali produttori di poliolefine con relative quote di mercato (CMAI, 2002).

nella omo/copolimerizzazione delle α-olefine e cicloolefine; *d*) catalizzatori monometallici.

Il PE si ottiene anche in processi ad alta pressione e alta temperatura in presenza di iniziatori radicalici. Proprio per questa via il PE fu sintetizzato per la prima volta nel 1933 da ricercatori dell'Imperial Chemical Industry (ICI), che notarono la presenza di tracce di un polimero ceroso quando etilene e benzaldeide erano poste a reagire in un'autoclave a 170 °C e a 190 MPa di pressione. Il relativo brevetto fu depositato nel 1936 e nel 1939 fu avviato un primo piccolo impianto di produzione.

Catalizzatori supportati su ossidi

Questi tipi di catalizzatori sono ottenuti supportando ossidi metallici o composti organometallici dei metalli di transizione su Al_2O_3 e SiO_2.

Catalizzatori della Standard Oil Co.

Nel 1951 la Standard Oil Co. depositò il brevetto del primo sistema catalitico capace di produrre HDPE (High Density PolyEthylene) con un processo a bassa pressione. Si trattava di Mo_2O_3 supportato su Al_2O_3 e attivato a 500 °C in presenza di H_2 (Roebuck e Zletz, 1954). La resa in polimerizzazione a una temperatura compresa tra 200 e 280 °C e una pressione parziale di etilene compresa tra 4 e 7 MPa risulta essere estremamente bassa (da 0,5 a 2,5 g di PE per g di catalizzatore per ora). Questo sistema catalitico è stato successivamente modificato con l'obiettivo di ottenere polimeri con un più alto peso molecolare (Tadokoro *et al.*, 1967).

I processi di polimerizzazione che utilizzavano questi sistemi catalitici operavano in soluzione e comunque non ebbero uno sviluppo industriale significativo.

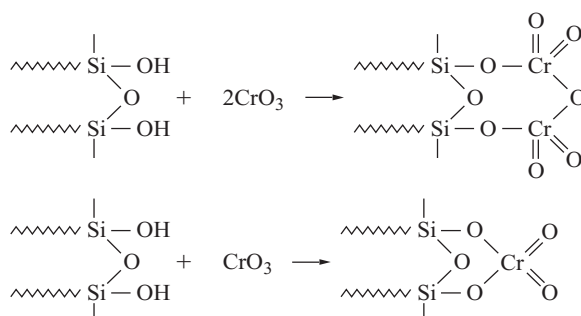
Catalizzatori della Phillips Petroleum Company

Questi catalizzatori furono descritti per la prima volta in un brevetto depositato dalla Phillips Petroleum Co. (Hogan e Banks, 1958) e hanno avuto un notevole successo commerciale, tanto che a tutt'oggi più del 50% dell'HDPE prodotto nel mondo viene sintetizzato secondo questa tecnologia. La metodologia di sintesi prevede l'impregnazione di silica-allumina con CrO_3 da soluzione acquosa e successive essiccazione e attivazione con aria in letto fluido ad alta temperatura (500-800 °C) per diverse ore.

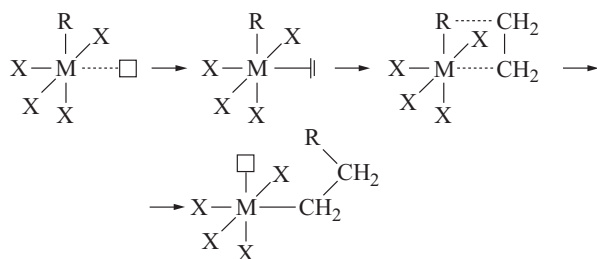
Un considerevole volume di pubblicazioni scientifiche riguardante il meccanismo di azione di questo sistema catalitico prende in esame soprattutto lo stato di ossidazione del cromo, il numero di centri attivi e la cinetica di polimerizzazione (Guyot, 1965).

Studi spettroscopici (Karakchiev *et al.*, 1967) e indagini analitiche (Hogan, 1970) hanno dimostrato la formazione sulla superficie del supporto di cromati e di dicromati risultanti dalla reazione tra CrO_3 e i silanoli presenti sul supporto secondo il seguente schema:

$$(\text{Si–OH})_2\text{O} + 2CrO_3 \longrightarrow \text{Si–O–Cr}(=O)_2\text{–O–Cr}(=O)_2\text{–O–Si}$$

$$(\text{Si–OH})_2\text{O} + CrO_3 \longrightarrow (\text{Si–O})_2\text{Cr}(=O)_2$$

La formazione di sililcromati sulla superficie del supporto permette la stabilizzazione del Cr(VI) altrimenti instabile in aria a una temperatura superiore a 500 °C.

Questo catalizzatore, molto sensibile all'umidità, polimerizza l'etilene con un significativo tempo di induzione. Si presume che il Cr^{2+}, prodotto nella fase iniziale di contatto tra il monomero e il catalizzatore, durante il quale il catalizzatore cambia colore, sia la specie effettivamente attiva. La riduzione e la conseguente attivazione del catalizzatore possono essere condotte attraverso un trattamento con CO; in questo caso la reazione di polimerizzazione parte senza tempo di induzione. Il controllo del peso molecolare (PM) delle catene polimeriche risulta particolarmente problematico, in quanto non è possibile usare i terminatori di catena tradizionali quale, per esempio, l'idrogeno, che in questo caso, per reazione con i cromati, si ossiderebbe ad acqua avvelenando il sistema catalitico. La regolazione del PM quindi si effettua scegliendo opportunamente il supporto da impiegare sia direttamente sia dopo averlo sottoposto a particolari trattamenti. La silice più utilizzata deve comunque avere area superficiale e porosità elevate e un diametro dei pori compreso tra 20 e 50 nm. In letteratura sono descritti anche pretrattamenti con composti di titanio oppure con fluoro che converte i gruppi ossidrilici della silice in fluoruri, riducendo la reattività del supporto; lo stesso effetto può essere ottenuto aumentando significativamente la temperatura di calcinazione. Vengono anche utilizzate condizioni di polimerizzazione particolari che favoriscono la terminazione della catena polimerica crescente, che avviene per la reazione di eliminazione dell'idrogeno in posizione β:

$$\mathrm{X_4M(R)\cdots\square \longrightarrow X_4M(R)(\|) \longrightarrow X_4M(R\cdots CH_2\cdots CH_2) \longrightarrow X_4M(\square)-CH_2-CH_2-R}$$

L'alta temperatura favorisce questa reazione che porta alla formazione di una macromolecola con un gruppo vinile terminale e un gruppo etile legato al metallo. I più recenti sviluppi relativi ai sistemi catalitici appartenenti a questa famiglia sono essenzialmente due: il primo a opera di ricercatori della Union Carbide Corporation (UCC; Carrick *et al.*, 1972), che descrivono l'impiego del bis(trifenilsililcromato), estremamente simile al sito di polimerizzazione come precedentemente descritto; il secondo basato su catalizzatori costituiti da un composto contenente un atomo di cromo coordinato con un sistema π. Particolarmente utilizzato è il diciclopentadienilcromo. Uno degli aspetti più interessanti di questo sistema catalitico è la sua sensibilità all'idrogeno, che consente di ottenere polimeri con un'ampia gamma di pesi molecolari. La distribuzione dei pesi molecolari (DPM) risulta più ampia rispetto a quella ottenuta con catalizzatori tipo UCC.

Composti organometallici dei metalli di transizione supportati

I supporti più usati sono SiO_2 e Al_2O_3 attivati con differenti trattamenti termici. L'attività di polimerizzazione è generalmente molto modesta, tanto che nessuno di questi sistemi catalitici è stato utilizzato in impianti di produzione industriale.

Le prestazioni di questi catalizzatori, espresse come PE (kg)/M (mmol) · atm · h (dove M indica il metallo), polimerizzando a 80 °C sono le seguenti: $Cr(allile)_3$ su $Al_2O_3=58$; $Zr(allile)_4$ su $Al_2O_3=280$; $Hf(allile)_4$ su $Al_2O_3=1$; $Hf(allile)_4$ su $SiO_2=25$; $Zr(benzile)_4$ su $Al_2O_3=390$; $Ti(benzile)_4$ su $Al_2O_3=170$.

Sistemi catalitici Ziegler-Natta

Sistemi catalitici per polietilene

Nel 1953 Ziegler scoprì che il PE poteva essere ottenuto a bassa pressione in un ampio intervallo di temperature impiegando un sistema catalitico bicomponente basato su composti di un metallo di transizione e composti organometallici. Furono impiegati generalmente alogenuri di Ti, Zr, V, Nb fatti reagire con composti organometallici di Al, Li, Na, K, Zn, Cd, Ga e B. Le combinazioni che trovarono applicazioni industriali furono $TiCl_3$ e $TiCl_4$ fatti reagire con $Al(C_2H_5)_3$ e $Al(C_2H_5)_2Cl$, chiamati oggi sistemi catalitici a 'Bassa Resa' (BR), che furono ben presto soppiantati da sistemi catalitici basati su componenti catalitici solidi supportati definiti ad 'Alta Resa' (AR). Appartengono a questa classe componenti catalitici ottenuti per reazione di un composto di titanio con composti di magnesio, in modo da generare $MgCl_2$ in forma attivata. Il primo catalizzatore AR fu sintetizzato a Ferrara da ricercatori della Montedison nel 1968. In **fig. 3** sono riportati gli spettri di diffrazione di polvere ai raggi X di $MgCl_2$ prima e dopo l'attivazione. Da essi si evince che $MgCl_2$ mostra, dopo l'attivazione, un aumento del grado di disordine – rilevabile dalla scomparsa della riflessione a 15°, al posto della quale compare un alone –; si osservano inoltre un aumento di area superficiale e una riduzione della dimensione dei cristalliti. Un elevato numero di brevetti della Montedison descrive il processo per ottenere questi catalizzatori tramite semplice comacinazione di $TiCl_3$ o $TiCl_4$ con $MgCl_2$ (Mayr *et al.*, 1984; Mayr *et al.*, 1985). La struttura originale di $MgCl_2$ corrisponde a un impacchettamento cubico compatto di atomi di cloro; i piani delle cavità ottaedriche di questo impacchettamento sono riempiti alternativamente da ioni Mg^{2+}. La struttura che ne deriva è un alternarsi di tripli strati Cl—Mg—Cl,

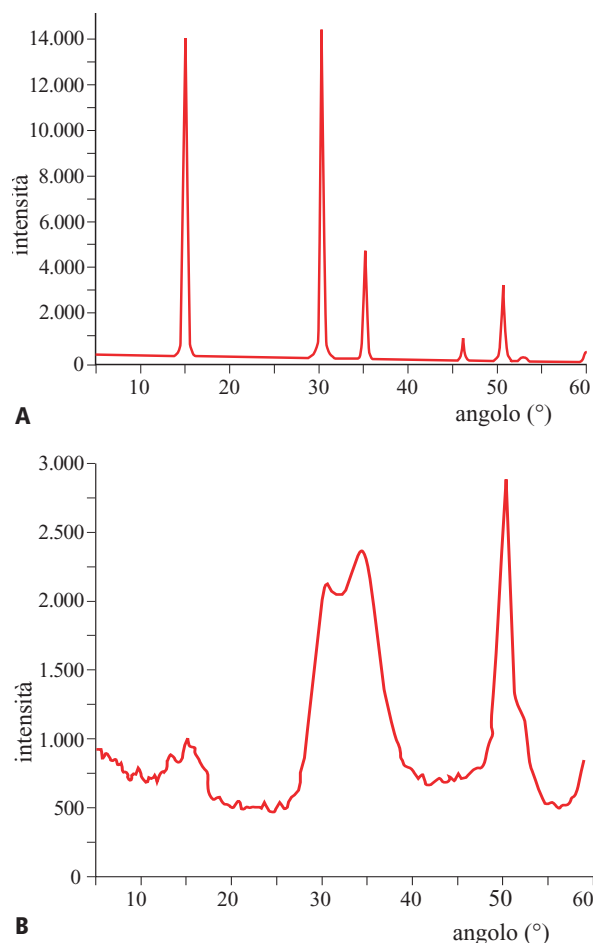



fig. 3. Spettri di diffrazione ai raggi X di $MgCl_2$ prima (A) e dopo (B) l'attivazione.

dove il Mg risulta essere esacoordinato. Durante la macinazione, a causa della presenza dei sali di titanio, i piani di cloro sono sottoposti a traslazioni e rotazioni che distruggono l'ordine cristallino nella direzione dell'impacchettamento degli strati (Giannini, 1981). Molte altre vie sono state messe a punto per ottenere composti catalitici di questo tipo, per esempio per reazione di alogenuri di titanio e alcolati di magnesio (brevettati da Hoechst) oppure per reazione di $TiCl_4$ con reattivo di Grignard o derivati di dialchilmagnesio. In questo caso il titanio presente su supporto è in buona parte ridotto fino a titanio(II). Di particolare interesse è una famiglia di clorotitanati di magnesio ottenuti per reazione tra $TiCl_4$ e $MgCl_2$ in un largo eccesso di una base di Lewis (LB), quali alcoli, acidi, esteri e ammine (Giannini *et al.*, 1977). I composti così ottenuti hanno la stechiometria $MgTiCl_6 \cdot x$LB e risultano estremamente attivi nella polimerizzazione dell'etilene in combinazione con AlR_3. Di questi composti è stata risolta la struttura (Bart *et al.*, 1981) che rappresenta un'ipotesi relativa alla conformazione del sito attivo. Nella **tab. 2** sono riportate le prestazioni in polimerizzazione a 80 °C di alcuni catalizzatori supportati su $MgCl_2$ (contenuto di titanio nel catalizzatore 3,6% in peso).

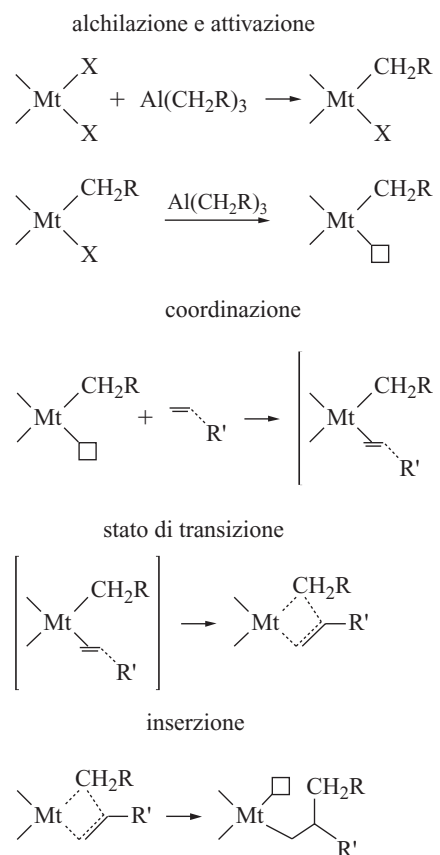
Con questi sistemi catalitici la regolazione del peso molecolare della catena crescente di PE avviene utilizzando idrogeno. I più moderni sistemi catalitici vengono sintetizzati in modo da avere il componente catalitico solido con morfologia controllata (granulare o sferica). Il processo messo a punto da Montedison prevede per esempio la sferulizzazione di addotti del cloruro di magnesio con alcol etilico allo stato fuso e successiva reazione delle microsfere così ottenute con un largo eccesso di $TiCl_4$ bollente, in modo da allontanare l'eccesso d'alcol e ottenere così del $TiCl_4$ supportato su $MgCl_2$ attivato e in forma sferica (Giannini *et al.*, 1979). Questi componenti catalitici risultano particolarmente adatti nei processi in fase gas, in quanto il polimero nascente è in grado di riprodurre la morfologia del catalizzatore con un fattore di replica dettato dall'attività del catalizzatore.

Il meccanismo di azione dei catalizzatori Z/N è stato descritto per la prima volta da Peter Cossee e Evert Arlman (Arlman e Cossee, 1964) ed è riportato nello schema seguente:

alchilazione e attivazione

coordinazione

stato di transizione

inserzione

Analizzando la reazione tra $TiCl_4$ e $Al(CH_2R)_3$, dove R è un radicale alchilico, il metallo di transizione reca quattro atomi di cloro, un gruppo $-CH_2R$, derivante

tab. 2. Prestazioni in polimerizzazione a 80 °C, espresse come PE (g)/Ti (mmol)·bar·h, di alcuni catalizzatori supportati su $MgCl_2$

Catalizzatore	Cocatalizzatore	Prestazione
$MgCl_2$-$TiCl_4$	$Al(C_2H_5)_3$	1.650
$MgCl_2$-$TiCl_4$	$Al(C_2H_5)_2Cl$	330
$MgCl_2$-$TiCl_3$	$Al(C_2H_5)_3$	430
$MgCl_2$-$TiCl_3$	$Al(C_2H_5)_2Cl$	20

dalla reazione tra il metallo stesso e il cocatalizzatore, legato con un legame σ (alchilazione e attivazione) e un sito vacante dove può coordinarsi l'olefina. Il meccanismo comporta un primo step di coordinazione dell'olefina e, dopo un successivo stato di transizione, un secondo step di inserzione nel legame σ metallo/carbonio. Il sito dove era coordinata l'olefina nel secondo step della reazione reca la catena polimerica crescente, mentre il sito che portava il gruppo alchilico è ora disponibile per la coordinazione di una nuova unità monomerica. Il ripetersi degli step di coordinazione e successiva inserzione dà luogo alla reazione di polimerizzazione.

Catalizzatori per polipropilene: considerazioni generali

Prima di trattare diffusamente i catalizzatori per polipropilene è opportuno fare alcune considerazioni relative alla stereochimica delle macromolecole.

Il propilene e i monomeri di formula generale $CH_2{=}CHR$ sono molecole prochirali in quanto contengono un atomo di carbonio stereogenico. Quindi, a differenza dell'etilene, i due atomi di C del doppio legame non sono equivalenti e di conseguenza i segmenti di polimero contenenti diversi tipi di concatenamento testa-coda, coda-coda, coda-testa o testa-testa (addizione 1,2 o 2,1) presentano fenomeni di isomeria di posizione o regioisomeria.

Sono tre i livelli di conoscenza riguardanti la tipologia di una catena polimerica: la costituzione, la configurazione e la conformazione.

La *costituzione* definisce la successione degli atomi o dei legami in una macromolecola (regioisomeria). La *configurazione* definisce la disposizione relativa dei sostituenti attorno a un elemento di stereoisomeria. La *conformazione* rende conto della posizione nello spazio degli atomi ottenuta mediante la rotazione attorno ai legami semplici.

Lo studio configurazionale di un polimero consiste nella determinazione della tassia, ossia del tipo di ordinamento presente. I polimeri vinilici testa-coda sono costituiti da una successione alternata di gruppi metilenici e di atomi di carbonio pseudoasimmetrici, recanti un gruppo alchilico, che sono centri reali di stereoisomeria achirotopici. Si definisce isotattico quel polimero in cui tutti gli atomi di carbonio terziari hanno la stessa configurazione spaziale; sindiotattico quello in cui ogni atomo di carbonio terziario ha la configurazione opposta rispetto a quello adiacente (Farina e Puppi, 1993). Qualora non sia riconoscibile alcuna regolarità nella successione degli atomi di carbonio terziari il polimero viene definito atattico. Se invece il polimero possiede tratti regolari (di tipo iso o sindio) intervallati da tratti irregolari, si parla di polimero a stereoblocchi. Il termine pseudoasimmetrico si usa in quanto, considerando un atomo di carbonio terziario non terminale in una catena di PP, esso reca un metile, un atomo di idrogeno e due frammenti di catena polimerica formalmente equivalenti.

Le macromolecole dei polimeri isotattici hanno una struttura elicoidale, come riportato in **fig. 4**, dove vengono rappresentate una catena di PP isotattico e una catena di PP sindiotattico nello stato cristallino, con vista ortogonale all'asse dell'elica e vista proiettata lungo l'asse dell'elica.

Le prestazioni di un sistema catalitico per PP vengono espresse tenendo conto di alcuni parametri essenziali: la resa in polimerizzazione espressa generalmente in kg di polimero/g di catalizzatore oppure kg di

A B

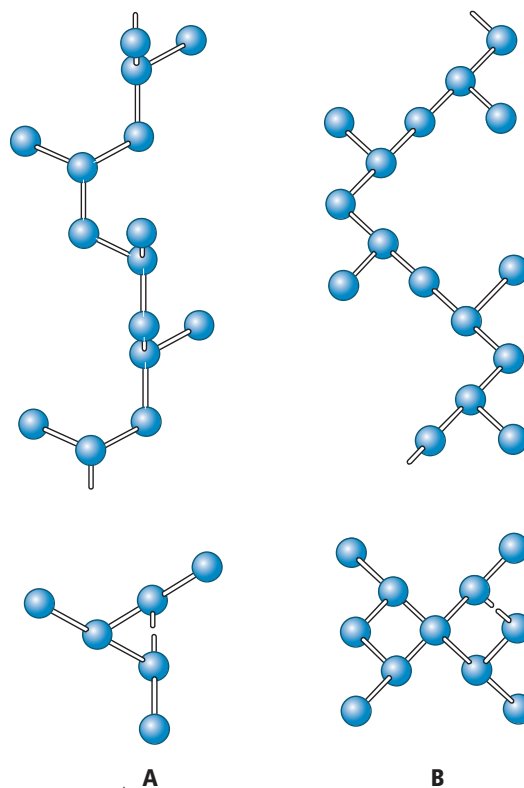



fig. 4. Catene di PP isotattico (A) e sindiotattico (B) con vista ortogonale all'asse dell'elica (in alto) e vista proiettata lungo l'asse dell'elica (in basso) (Natta, 1965).

polimero/g di titanio; la stereospecificità espressa come percentuale di polimero isotattico rispetto al polimero totale prodotto (II, indice di isotatticità, empiricamente ottenibile come percentuale di polimero insolubile in *n*-eptano bollente); il PM e la distribuzione dei pesi molecolari (DPM) dei polimeri ottenuti.

Catalizzatori eterogenei per polipropilene di prima generazione

Il primo sistema catalitico utilizzato da Natta nel 1954 per la polimerizzazione del propilene è stato quello consistente nella combinazione di $TiCl_4$ e AlR_3 (dove R rappresenta etile o isobutile), precedentemente impiegata da Ziegler per la polimerizzazione dell'etilene. Questo catalizzatore mostrava una resa modesta e una stereospecificità intorno al 30-40%. Di maggior interesse si mostrò il $TiCl_3$ violetto (II>85%), suffragando l'ipotesi, in seguito rivelatasi errata, che la stereospecificità fosse correlata esclusivamente a un componente catalitico solido e cristallino. Per molti anni il $TiCl_3$ è stato impiegato nella produzione industriale del PP isotattico in combinazione con AlR_3 o AlR_2Cl.

Il $TiCl_3$ mostra quattro differenti tipi di modificazioni cristalline – α, β, γ e δ – e può eventualmente contenere $AlCl_3$ in soluzione solida in funzione del metodo di preparazione (Natta *et al*., 1958; Natta *et al*., 1959; Natta, 1960; Natta *et al*., 1961). Le forme α, γ e δ sono di colore violetto e hanno una struttura a strati formata da un impilamento Cl—Ti—Cl, in particolare costituito da ioni titanio tra due strati di ioni cloro. L'$\alpha TiCl_3$ mostra un impacchettamento esagonale compatto degli atomi di cloro, la forma γ una struttura cubica compatta. La struttura del $TiCl_3$ è molto simile a quella del $MgCl_2$ dalla quale può essere ottenuto occupando per 2/3 con atomi di titanio le cavità ottaedriche del reticolo compatto degli ioni cloro, che nel $MgCl_2$ sono occupate da atomi di magnesio. A causa di questo fattore di occupazione uguale a 2/3 gli atomi di titanio si trovano in un intorno chirale responsabile del controllo della stereochimica della reazione di polimerizzazione. Lo stesso tipo di chiralità si riproduce in un componente catalitico solido del tipo $MgCl_2/TiCl_4$, però su di una sola faccia di $MgCl_2$ (Busico *et al*., 1986). Nella forma $\delta TiCl_3$ l'impacchettamento risulta irregolare, tipico di una struttura disordinata. Il $\beta TiCl_3$ è di colore bruno e mostra una struttura lineare. I metodi di sintesi dei vari $TiCl_3$ più usati nella pratica industriale sono: riduzione del $TiCl_4$ con H_2 a 800 °C con formazione di $\alpha TiCl_3$; riduzione del $TiCl_4$ con alluminio metallico a 150 °C in presenza di tracce di $AlCl_3$, con formazione di $\gamma TiCl_3 \cdot 0{,}33 AlCl_3$ che per successiva macinazione si trasforma nella forma δ particolarmente attiva in polimerizzazione; riduzione del $TiCl_4$ con AlR_2Cl, che porta alla formazione di $\beta TiCl_3 \cdot xAlCl_3$ il quale, per attivazione termica, viene trasformato nella forma γ.

Le prestazioni in polimerizzazione dei sistemi catalitici a base di $TiCl_3$ sono funzione della sua forma cristallina e del tipo di cocatalizzatore utilizzato. In particolare, la resa in polimerizzazione per $\gamma TiCl_3$ e $\delta TiCl_3$ mostra il seguente andamento per quanto riguarda il cocatalizzatore: $AlEt_3 > AlEt_2Cl > AlEt_2Br > AlEt_2I$, mentre la stereospecificità mostra un andamento esattamente opposto.

Il PP sindiotattico fu isolato per la prima volta da Natta (Natta *et al*., 1960) dalla frazione solubile in *n*-eptano di un PP essenzialmente isotattico prodotto dal sistema catalitico costituito da $TiCl_3/AlR_2Cl$. Fu invece sintetizzato per la prima volta da Adolfo Zambelli polimerizzando il propilene a –78 °C e utilizzando un sistema catalitico omogeneo formato da $VCl_4/AlEt_2Cl$ (Natta *et al*., 1962).

Catalizzatori eterogenei per polipropilene di seconda generazione

All'inizio degli anni Settanta la Solvay brevettò un sistema catalitico a base di $TiCl_3$ dotato di particolari prestazioni in termini di resa, stereospecificità e capacità di controllo della morfologia del polimero (Hermans e Henrioulle, 1973). Lo schema di sintesi prevedeva la riduzione del $TiCl_4$ in solvente idrocarburico a bassa temperatura con $AlEtCl_2$; per successivo riscaldamento a 65 °C si otteneva $\beta TiCl_3 \cdot xAlCl_3 \cdot yAlEtCl_2$. Questo solido mostrava area superficiale e attività catalitica basse. Per successivo trattamento con isoamiletere a 35 °C buona parte dei composti di alluminio veniva rimossa e un successivo trattamento con un eccesso di $TiCl_4$ a 70 °C e susseguenti lavaggi con idrocarburi portavano alla formazione di un $\delta TiCl_3$ dotato di area superficiale ($\approx$200 m^2/g), porosità (>0,2 cm^3/g) e attività catalitica elevate. Le prestazioni di questo sistema catalitico sono riportate in **tab. 3**.

Catalizzatori eterogenei per polipropilene supportati su $MgCl_2$ (terza, quarta e quinta generazione)

Come precedentemente riportato per i catalizzatori di PE, si possono seguire numerose vie per ottenere un sistema catalitico a base di $MgCl_2$ attivato, definibile come un supporto con struttura cristallina disordinata; in particolare, come conseguenza di questo disordine, dovuto alla rotazione e alla traslazione dei piani Cl—Mg—Cl, molti atomi di magnesio si trovano coordinativamente insaturi e posizionati sulle due superfici di rottura più probabili del $MgCl_2$. Dati sperimentali mostrano che le due facce di frattura laterali più probabili sono quelle corrispondenti ai piani (110) e (100) (**fig. 5**). Questi due tipi di superfici di frattura portano a due situazioni locali differenti: atomi di magnesio pentacoordinati sulla faccia (100) e atomi di magnesio tetracoordinati sulla faccia (110) (**fig. 6**).

tab. 3. Confronto tra le prestazioni di catalizzatori contenenti differenti dieteri come elettrondonatori interni (iED)*

iED	Distanza O-O (nm)	Produttività (kg di PP/g di catalizzatore)	II (%)
1,3-dimetossipropano (1,3 DMP)	0,45	4,0	64,9
2-dimetil-1,3-DMP	0,39	30,0	74,9
2,2-dimetil-1,3-DMP	0,48	35,0	89,8
2-isopropil-2-metil-1,3-DMP	0,29	40,0	94,5
2,2-diisopropil-1,3-DMP	0,30	42,0	96,4
2-isobutil-2-isopropil-1,3-DMP	0,28	60,0	96,9

* Condizioni di polimerizzazione: monomero liquido, 70 °C, 2 h, cocatalizzatore $Al(C_2H_5)_3$

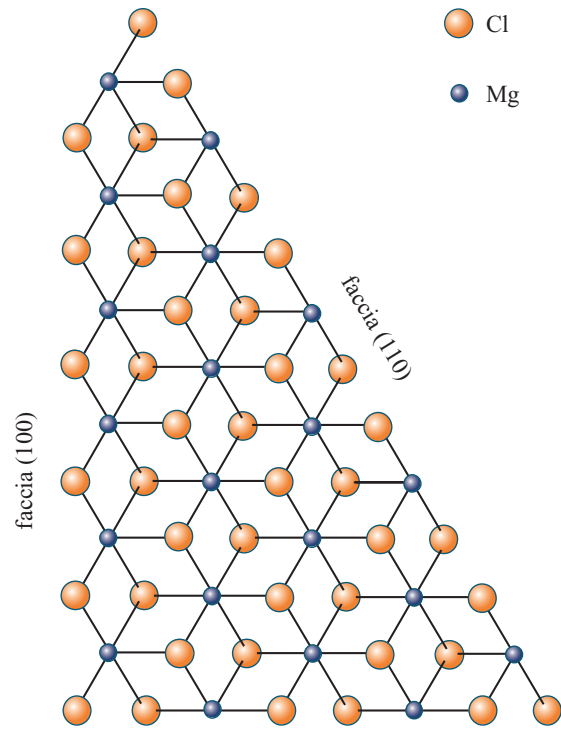



fig. 5. Piani preferenziali di rottura dei cristalli per $MgCl_2$.

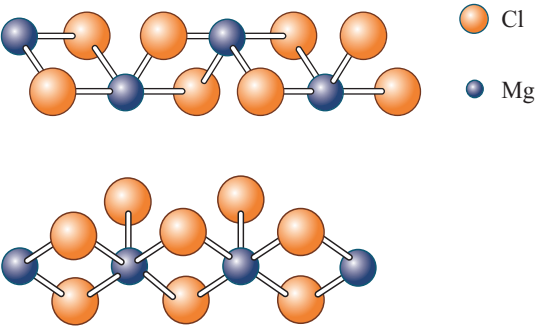



fig. 6. Vacanze di coordinazione per atomi di magnesio sulla faccia (100) (sopra) e sulla faccia (110) (sotto).

Durante la sintesi del catalizzatore per reazione con $TiCl_4$ singole molecole dello stesso o dimeri Ti_2Cl_8 possono posizionarsi, in crescita epitattica, sulle superfici del $MgCl_2$ (Albizzati, 1993). Paolo Corradini, sulla base di valutazioni di interazioni di non legame per il sito attivo proposto, ha dimostrato che la crescita epitattica di dimeri Ti_2Cl_6 (derivanti dalla riduzione di Ti_2Cl_8 con AlR_3) sulla faccia (100) di $MgCl_2$ porta alla formazione di un sito catalitico stereospecifico. Un sito non stereospecifico risulta invece dalla coordinazione di $TiCl_3$ o Ti_2Cl_6 sulla faccia (110) di $MgCl_2$ (Corradini *et al.*, 1983). In **fig. 7** è riportato il confronto tra il modello di sito stereospecifico su $MgCl_2$ e quello su $TiCl_3$: come si può notare essi risultano estremamente simili.

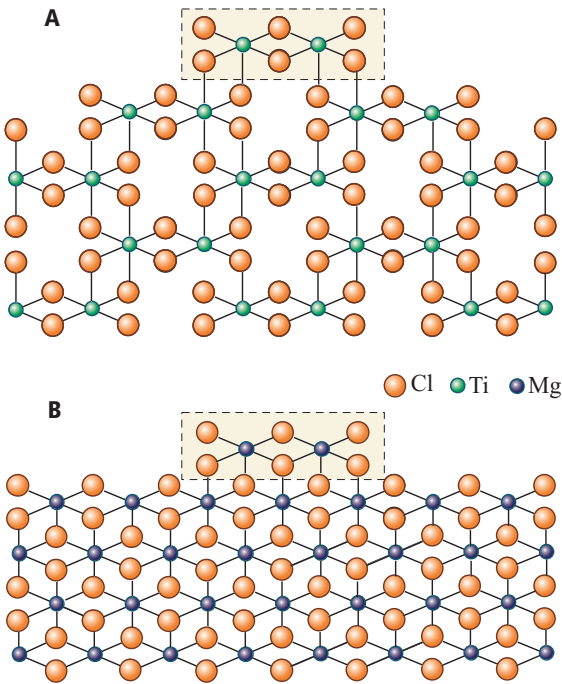



fig. 7. Modelli di siti stereospecifici: A, Ti_2Cl_6 posizionato sulla faccia (110) del $TiCl_3$; B, Ti_2Cl_6 cresciuto epitatticamente sulla faccia (100) del $MgCl_2$.

Il sistema catalitico $MgCl_2{\cdot}TiCl_4/AlR_3$ mostra una elevata attività catalitica nella polimerizzazione dell'etilene mentre per il propilene, accanto a una elevata resa, mostra una bassa stereospecificità (II=40-50%), valore in pieno accordo con il modello dei siti attivi appena descritto e basato sulla presenza contemporanea di siti isospecifici e aspecifici su $MgCl_2$. Ricercatori della Montedison all'inizio degli anni Settanta scoprirono che era possibile aumentare la stereospecificità dei catalizzatori a base di $MgCl_2$ impiegando basi di Lewis come elettrondonatori (ED) (Giannini *et al.*, 1978). In particolare, i migliori risultati si ottenevano combinando due ED: il primo posizionato sul componente catalitico solido (iED, internal Electron Donor) e l'altro combinato con AlR_3 (oED, outside Electron Donor). Le prove sperimentali dimostrano che durante la polimerizzazione ha luogo uno scambio tra iED e oED; il meccanismo del loro funzionamento si può spiegare come segue (Giannini *et al.*, 1987): selettiva saturazione o modifica attraverso la complessazione con ED sulla faccia di $MgCl_2$ che genererebbe centri aspecifici e una competizione di ED con $TiCl_4$ per una coordinazione selettiva con le facce del $MgCl_2$ recanti atomi di Mg coordinativamente insaturi. Tenendo conto che la faccia (100) di $MgCl_2$ presenta una basicità maggiore della faccia (110) per quanto riguarda la possibilità di coordinare il $TiCl_4$, si può affermare che siti stereospecifici di Ti sono posizionati sulla faccia (100), mentre l'ED satura le vacanze di coordinazione degli atomi di Mg presenti sulla faccia (110) impedendovi il posizionamento di specie di Ti aspecifiche, come riportato in **fig. 8**. Gli iED più efficaci sono la tetrametiletilendiammina (TMEDA), l'etilbenzoato (EB), il diisobutilftalato (DIBP), mentre per quanto riguarda gli oED i migliori sono EB, metil-p-toluato (MPT), 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP) e vari alchilalcossisilani (Albizzati, 1993).

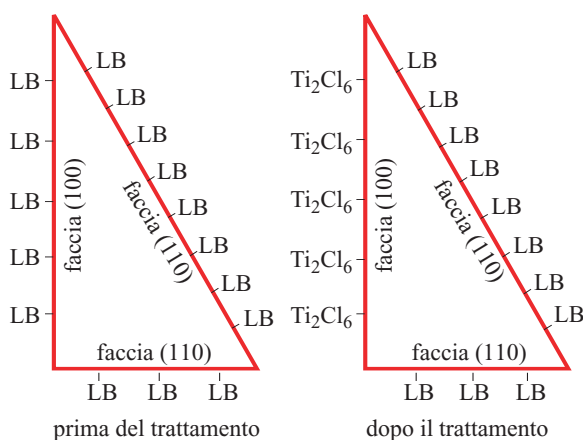



fig. 8. Rappresentazione schematica del posizionamento della base di Lewis (LB) e di Ti_2Cl_6 sulla faccia (100) e (110) di $MgCl_2$ prima e dopo la reazione con un eccesso di $TiCl_4$.

L'elevata attività in polimerizzazione manifestata dai sistemi catalitici a base di $MgCl_2$ è imputabile a un più elevato numero di centri attivi e a una più elevata costante di propagazione della reazione di polimerizzazione (entrambi di un ordine di grandezza maggiore rispetto al $TiCl_3$). Questi catalizzatori sono stati oggetto di una continua attività di ricerca da parte di numerosi gruppi industriali allo scopo di migliorare continuamente le loro prestazioni in termini di resa, stereospecificità e capacità di controllare la morfologia del polimero prodotto. I più recenti sviluppi (quinta generazione) riguardano una famiglia di componenti catalitici solidi a base di $MgCl_2$ e 1,3-dieteri (Albizzati *et al.*, 1990), più precisamente dei 2,2-dialchil-dimetossipropani di formula generale $(R_1,R_2)C(CH_2OR)_2$, capaci di fornire PP in rese e stereospecificità elevate in assenza di oED.

In accordo con la teoria sopra esposta, relativa al ruolo delle basi di Lewis nella stereoregolazione della polimerizzazione, si formula l'ipotesi che uno dei più importanti aspetti di un ED bifunzionale sia la capacità di chelare atomi di magnesio tetracoordinati situati sulla faccia (110) del $MgCl_2$. Questa ipotesi è suffragata dal comportamento di numerosi ED bifunzionali, quali per esempio gli ftalati e gli alchilalcossisilani. Anche nella famiglia dei dieteri risultano particolarmente efficaci solo quelli aventi una conformazione più probabile che garantisca una particolare distanza tra gli atomi di ossigeno (Albizzati, 1997).

In particolare, attraverso studi condotti con il metodo di distribuzione statistica delle conformazioni (CSDM, Conformation Statistical Distribution Methodology), solo quando la distanza tra i due atomi elettrondonatori è prossima a 0,3 nm è possibile ottenere prestazioni in polimerizzazione eccellenti (v. ancora tab. 3).

Questa distanza risulta ottimale per la sua coordinazione su un atomo di magnesio bivacante situato sulla faccia (110) di $MgCl_2$. Recentemente Basell Polyolefins ha presentato un'ultima famiglia di catalizzatori contenenti come iED dei succinati di formula generale $(R_2C(CO_2R))_2$ (Morini *et al.*, 2000). In **tab. 4** sono riassunte le prestazioni di catalizzatori appartenenti alle diverse generazioni.

Come precedentemente accennato, è possibile, utilizzando particolari vie di sintesi, ottenere il componente catalitico solido in forma microsferoidale e quindi ricavare in polimerizzazione, secondo un rapporto di replica dettato dall'attività catalitica, un polimero in forma sferica, con conseguente messa a punto di processi di produzione sempre più semplici. Infatti, l'elevata resa consente di evitare la rimozione dei residui catalitici, l'elevata stereospecificità la separazione del polimero amorfo e la sfericità lo stadio di pellettizzazione del polimero finale (Giannini *et al.*, 1979).

tab. 4. Confronto tra le prestazioni di catalizzatori appartenenti a differenti generazioni*

Generazione	Sistema catalitico	Produttività (kg di PP/g di catalizzatore)	II (%)	Morfologia
1ª	$TiCl_3 0,33AlCl_3+AlR_2Cl$	2-4	90-94	polvere
2ª	$TiCl_3+AlR_2Cl$ (Solvay)	10-15	94-97	granulare
3ª	$TiCl_4$/iED/$MgCl_2+AlR_3$/oED	15-30	90-95	sferica
4ª	$TiCl_4$/diestere/$MgCl_2+AlR_3$ silano	30-60	95-99	sferica
5ª	$TiCl_4$/dietere/$MgCl_2+AlR_3$	100-130	96-99	sferica

* Condizioni di polimerizzazione: monomero liquido, 70 °C, 2 h, R= $—C_2H_5$.

Sistemi catalitici a base di metalloceni

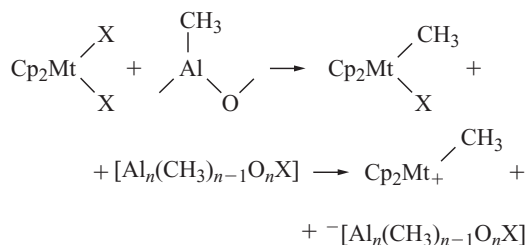
La più importante novità che si è manifestata negli ultimi anni nel campo della catalisi anionica coordinata Z/N è sicuramente la scoperta dei sistemi catalitici a base di metalloceni (MBC, Metallocene Based Catalyst). Questi componenti catalitici sono composti organometallici d^0, pseudotetraedrici, nei quali due leganti ciclopentadienilici sono coordinati η^{-5} a un metallo di transizione, tipicamente del IV gruppo (Ti, Zr, Hf). Questi complessi furono già utilizzati da Natta (Natta *et al.*, 1957) e da Breslow (Breslow e Newburg, 1957) in combinazione con alluminio alchili, per la polimerizzazione dell'etilene, ottenendo attività catalitiche estremamente basse. Alla fine degli anni Settanta, Hansjörg Sinn e Walter Kaminsky (Sinn e Kaminsky, 1980), combinando i metalloceni con un nuovo cocatalizzatore, il polimetilallumossano (MAO), ottennero con resa molto alta PE e PP atattico a basso peso molecolare.

Il MAO è il prodotto di una reazione, condotta in condizioni molto controllate, tra alluminio trimetile ($AlMe_3$) e acqua. Per raggiungere tali condizioni, l'acqua viene resa disponibile da alcuni sali idrati, quali per esempio $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Giannetti *et al.*, 1985), o viene usata sotto forma di ghiaccio (Sinn, 1988). Da misure crioscopiche, GPC (Gel Permeation Chromatography) e NMR (Nuclear Magnetic Resonance; Resconi *et al.*, 1990a), si ipotizza che il MAO sia costituito da una miscela di oligomeri lineari e/o ciclici, contenenti significative quantità di $AlMe_3$ coordinato (Sinn, 1995).

Il meccanismo di formazione della specie cataliticamente attiva, che risulta essere un diciclopentadienilalchil catione, è

$$Cp_2Mt\langle^{X}_{X} + \left(\overset{CH_3}{\overset{|}{Al}}-O\right) \longrightarrow Cp_2Mt\langle^{CH_3}_{X} +$$

$$+ [Al_n(CH_3)_{n-1}O_nX] \longrightarrow Cp_2Mt^{+}{-}CH_3 +$$

$$+ {}^{-}[Al_n(CH_3)_{n-1}O_nX]$$

È importante sottolineare come i leganti π del metallocene rimangano coordinati al metallo di transizione anche dopo la reazione con il cocatalizzatore e nel corso della polimerizzazione, influenzando così l'attività catalitica, la velocità di propagazione/trasferimento di catena, la stereospecificità della reazione e la reattività dei comonomeri, nel caso della copolimerizzazione. Nel 1984 John Ewen ottenne una miscela di PP atattico e isotattico usando l'insieme degli isomeri meso/racemo di un metallocene stereorigido: etilene-bis-indenil-titaniodicloruro (r/m-$EBITiCl_2$) (Ewen, 1984). È stata questa la prima prova diretta che l'uso di un catalizzatore chirale è condizione necessaria per l'ottenimento di una poli-α-olefina stereoregolare. Contemporaneamente Kaminsky, utilizzando l'omologo zirconocene idrogenato nella forma racemica pura (r-$EBTHIZrCl_2$), preparato da Hans-Herbert Brintzinger (Schnutenhaus e Brintzinger, 1979; Brintzinger, 1988), ottenne con alta resa PP e polibutene isotattici (Kaminsky, 1986). Questi sistemi catalitici vengono anche chiamati catalizzatori a singolo sito (SSC, Single Site Catalysts) o più correttamente catalizzatori a singolo centro (SCC, Single Center Catalysts): infatti sul metallo di transizione sono presenti due siti catalitici che comunque statisticamente producono lo stesso tipo di macromolecola. I cocatalizzatori più efficienti impiegati in combinazione con i MBC sono, oltre al MAO, altri composti di alluminio quali alcuni diisoalchil-allumossani (isobutil-, isoottil- e 2-fenilpropil-; Resconi *et al.*, 1990b). Inoltre possono essere utilizzati anche composti di boro quali il tris-pentafluorofenil-borano e il tetra-pentafluorofenil-borato.

Le notevoli prestazioni in polimerizzazione dei MBC lasciarono intravedere applicazioni industriali di sicuro interesse, generando così un impressionante sforzo di ricerca da parte di numerosi laboratori sia industriali sia universitari. Infatti nei dieci anni successivi alla scoperta di Sinn e Kaminsky sono state depositate oltre 800 domande di brevetto sulla sintesi di metalloceni e di cocatalizzatori e sul loro impiego nella omo/copolimerizzazione delle olefine e cicloolefine. Tutte le principali aziende produttrici di PO attive in quegli anni, quali Exxon,

Hoechst, Fina, BASF, Dow, Idemitsu, Mitsui Toatsu, Mitsui Petrochemical e Montell, sono state attive protagoniste in questo sforzo di ricerca.

Le peculiari caratteristiche dei MBC, che hanno favorito in alcuni casi il loro sviluppo industriale, si possono così riassumere: è possibile utilizzarli per sintetizzare tutte le PO tradizionali (intese come i polimeri ottenibili con le diverse generazioni di catalizzatori AR), spesso dotate di particolari migliori proprietà; sono in grado di sintetizzare nuovi polimeri, non ottenibili con i sistemi catalitici tradizionali, quali per esempio poli-α-olefine sindiotattiche altamente stereoregolari, come il PP (Ewen *et al*., 1988), il poli-1-butene, il poli-1-pentene e il poli-4-metll-1-pentene (Asanuma *et al*., 1991) e il polialliltrimetilsilano (Ziegler *et al*., 1994). Inoltre possono dare PP atattico ad alto peso molecolare (Resconi *et al*., 1994). Anche nel campo degli elastomeri EPR (v. oltre) forniscono copolimeri e terpolimeri cristallini e amorfi con struttura molecolare e proprietà fisico-meccaniche innovative. Per esempio, copolimeri etilene/propilene dotati di caratteristiche elastomeriche allo stato non vulcanizzato (Galimberti *et al*., 1994a; Guerra *et al*., 2002) oppure caratterizzati da una successione quasi completamente alternata dei due comonomeri (Galimberti *et al*., 1995, 1994b) o dalla presenza contemporanea di sequenze di entrambi i comonomeri (Galimberti *et al*., 1998).

Queste caratteristiche possono anche dar luogo, in alcuni casi, a un migliore sfruttamento e a una semplificazione di alcuni processi produttivi esistenti.

Nel 2003 sono stati sintetizzati con MBC circa il 15% dei polietileni (HDPE e LLDPE), circa il 10% del PP e circa il 20% dell'EPR prodotti nel mondo.

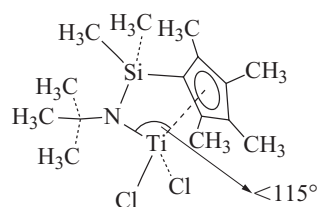
Facendo un confronto tra i sistemi catalitici tradizionali supportati su $MgCl_2$ e i MBC per la sintesi delle PO, si possono notare alcune fondamentali similitudini ma anche sostanziali differenze. Tra le similitudini è importante ricordare che entrambe le catalisi danno origine a polimerizzazione per inserzione del monomero sul legame tra metallo e catena crescente, definibile come reazione ionica coordinata, nella quale il metallo di transizione reca una carica parziale positiva e il doppio legame dell'olefina si coordina sul centro catalitico. Le differenze più rilevanti si possono così riassumere:

- i metalloceni sono composti chimicamente e strutturalmente ben caratterizzabili e solubili nei solventi di polimerizzazione aromatici e alifatici. Diversamente un catalizzatore eterogeneo viene solitamente definito dalla sua analisi chimica compositiva (per il componente solido) e dalla formula (per il cocatalizzatore), che descrivono entrambe solo il precursore del sistema catalitico vero e proprio;
- la quasi totalità degli atomi di metallo è attiva in polimerizzazione (Chien e Wang, 1990), a differenza di quanto accade nei catalizzatori eterogenei, nei quali solo una piccola parte del titanio è attiva in polimerizzazione (Albizzati, 1993);
- il meccanismo di crescita della catena polimerica è differente, con due siti di coordinazione per i MBC, mentre uno solo è disponibile per il titanio superficiale dei catalizzatori AR, e anche per questa ragione è più corretto definire i MBC come *single center* invece di *single site* (Resconi *et al*., 1995);
- nei MBC l'intorno sterico ed elettronico del centro attivo può essere modificato molto più agevolmente;
- nei MBC l'atomo del metallo ha una configurazione pseudoottaedrica mentre il titanio superficiale nei catalizzatori AR ha conformazione ottaedrica;
- l'omogeneità dei centri attivi dei MBC fa sì che producano polimeri con stretta DPM e stretta distribuzione di composizione chimica (CCD, Chemical Composition Distribution).

Per questa ultima proprietà, in relazione alla omo/copolimerizzazione α-olefine si possono fare le seguenti considerazioni: nel caso della omopolimerizzazione a polimero prevalentemente stereoregolare, il medesimo centro catalitico promuove sia l'inserzione regolare sia quella irregolare del monomero, pertanto l'eventuale errore dovuto a regio- o stereoirregolarità è statisticamente distribuito lungo la macromolecola. Analogo fenomeno avviene per la distribuzione di un comonomero nella copolimerizzazione, tanto che l'unità irregolare può essere interpretata come se fosse un comonomero. Questa è una sostanziale differenza con i sistemi catalitici eterogenei a base di titanio, nei quali alcuni centri danno luogo a propagazione essenzialmente stereospecifica e altri alla propagazione aspecifica.

Un altro degli aspetti interessanti relativi a questi sistemi catalitici è la correlazione esistente, nel caso della polimerizzazione del propilene, tra la simmetria del composto del metallo di transizione e la stereochimica del polimero ottenuto. Questa correlazione, che può portare a polipropilene atattico, isotattico, sindiotattico ed emiisotattico, viene descritta e illustrata in **tab. 5** e in **fig. 9**.

Nella letteratura industriale (Stevens *et al*., 1991) e scientifica sono apparsi nel 1991 i CGC (Constrained Geometry Catalysts), il cui capostipite è il complesso $\{\eta^1{:}\eta^5-[(ter\text{-butilamido})\text{dimetilsilil}](2,3,4,5\text{-tetrametil-}1\text{-ciclopentadienil})\}TiCl_2$:

H3C H3C H3C Si CH3 H3C H3C N Ti CH3 CH3 H3C Cl Cl <115°

Spesso tali composti vengono associati erroneamente ai MBC e sono caratterizzati nel caso sopra riportato

tab. 5. Correlazione tra la simmetria del metallocene e il tipo di polimero ottenibile

Simmetria del metallocene	Esempio di metallocene	Polimero ottenuto
C_{2v}	Cp_2MtCl_2, $Cp_2{}^*MtCl_2$	atattico
C_2	Rac-EBI $MtCl_2$	isotattico
C_s	$Me_2C(Cp)\ (Flu)MtCl_2$	sindiotattico
C_i	$Me_2C(MeCp)\ (Flu)MtCl_2$	emiisotattico

Cp=ciclopentadienile; Cp*=pentametilciclopentadienile; rac-EBI=racemo-etilenebisindenile; Flu=fluorenile; MeCp=3-metil-ciclopentadienile; Mt=Ti, Zr, Hf

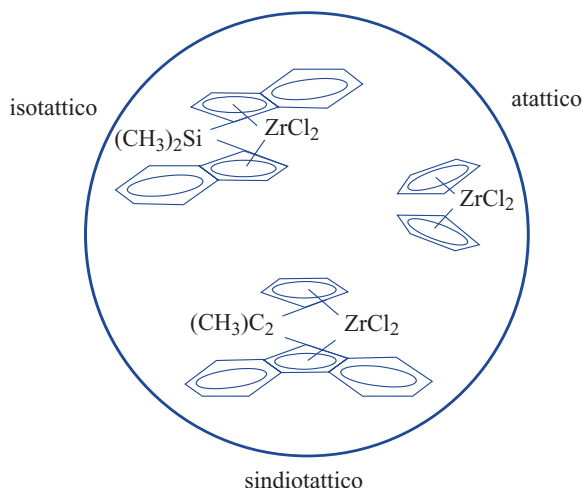



fig. 9. Correlazione tra la struttura del metallocene e il tipo di polimero ottenibile.

da una geometria vincolata per quanto riguarda l'angolo N—Ti—Cp. I cocatalizzatori tipici dei MBC omo/copolimerizzano l'etilene con resa elevata e il propilene in modo aspecifico (producono un PP amorfo ad alto PM). Industrialmente hanno trovato applicazione per la produzione di copolimeri C_2/C_8, C_2/stirene e di EPDM contenente ENB (5-etiliden-2-norbornene) come terzo monomero (termonomero).

Catalizzatori monometallici

Composti organometallici relativamente stabili di Ti, Zr, V e Cr sono stati impiegati nella polimerizzazione dell'etilene con rese molto basse. Di sicuro interesse scientifico si sono rivelati i derivati benzilici di Ti e Zr attivi nella polimerizzazione dell'etilene e soprattutto di monomeri prochirali come il propilene e il 4-metil-1-pentene (Giannini *et al*., 1970). Per quanto riguarda la polimerizzazione dell'etilene, composti di formula generale $(alogeno)_xMeBz_y$ (dove Me=Ti, Zr e $Bz=CH_2-C_6H_5$) mostrano un'attività crescente di polimerizzazione con il seguente andamento: $TiBz_3Cl>TiBz_3Br>TiBz_3I>TiBz_4$. Nel caso della polimerizzazione del propilene e del 4-metil-1-pentene si ottengono polimeri parzialmente isotattici, risultato di importante rilievo scientifico in quanto rappresenta il primo esempio di polimerizzazione stereospecifica in fase omogenea.

12.2.3 Proprietà, struttura e applicazioni delle poliolefine

Come precedentemente riportato, le PO costituiscono, nel campo dei materiali polimerici, un insieme molto versatile per quanto riguarda le loro proprietà e di conseguenza anche le loro applicazioni (Ciardelli *et al.*, 1983; Ciardelli *et al.*, 1986). Infatti, a partire da un numero limitato di monomeri (propilene, etilene, 1-butene o α-olefine superiori come 1-esene, 1-ottene), è possibile costruire un enorme numero di strutture molecolari, che danno origine a materiali con proprietà molto differenti. Attraverso il controllo del processo di polimerizzazione la catena poliolefinica può essere costruita in modo tale da contenere un'opportuna quantità di comonomeri che danno luogo a ramificazioni più o meno lunghe e conseguentemente a numero e tipologia di difetti opportuni. Dipenderà dalla natura, dalla quantità e dalla distribuzione di tali difetti lungo la catena macromolecolare la possibilità di avere segmenti cristallizzabili o meno. La struttura delle macromolecole delle PO può essere descritta attraverso: PM; DPM; presenza di difetti dettati dalla regioregolarità o dalla stereoregolarità; CCD dovuta alla presenza, in qualità e quantità, di differenti comonomeri lungo la catena.

È inoltre noto che i polimeri semicristallini, come le PO, si organizzano alla stato solido secondo una ben definita struttura gerarchica. I segmenti macromolecolari, se la loro struttura lo consente (per esempio nel caso di sequenze polietileniche o segmenti isotattici o sindiotattici), si dispongono in un reticolo cristallino. Si ottiene così una 'superstruttura'. La regolarità della catena è una condizione necessaria, ma non sufficiente, per avere cristallinità. Il tipo e il grado di cristallinità non dipendono soltanto dalla struttura macromolecolare, ma anche dalle condizioni del processo di trasformazione

e, in particolare, dalla storia termodinamica del materiale, da granulo a pellet a manufatto finale. Tali processi comportano fasi di fusione e solidificazione, che generalmente avvengono in condizioni non quiescenti e non all'equilibrio termodinamico. Le proprietà delle PO sono pertanto determinate dalla loro struttura, dalla loro superstruttura (morfologia) e infine dalle condizioni di trasformazione. Molto importante, soprattutto per la processabilità, è la DPM. Nella catalisi anionica coordinata tipo Z/N la terminazione delle catene crescenti delle varie macromolecole può avvenire attraverso differenti meccanismi, quali una reazione di transfer con il regolatore di PM (per esempio l'H_2), oppure una reazione di transfer con il monomero o una disattivazione del sito catalitico. Di conseguenza, ogni polimero è generalmente composto da macromolecole con differente grado di polimerizzazione e quindi di lunghezza variabile in funzione del meccanismo, del processo di polimerizzazione e della eterogeneità dei siti catalitici. La DPM risultante può essere determinata attraverso la GPC e numericamente come rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e quello medio numerale (Mw/Mn); per un polimero ideale monodisperso Mw/Mn è uguale a 1. L'obiettivo tecnologico consiste nel pilotare tutti i parametri sopra descritti in modo da ottenere le proprietà desiderate. Questo obiettivo si può raggiungere agendo sul tipo di processo di polimerizzazione e sulle sue condizioni di esercizio e inoltre sul sistema catalitico in termini per esempio di rapporti molari tra i vari componenti (Al/Ti/elettrondonatore).

Polietilene

Il PE è il polimero termoplastico prodotto in maggior quantità a livello mondiale. Esistono vari tipi di PE, con diversa struttura, determinata dal processo di produzione utilizzato o dall'impiego di comonomeri in polimerizzazione in modo da ottenere dei co/terpolimeri. La struttura chimica e la distribuzione delle lunghezze delle catene influenzano sia le proprietà del polimero fuso (reologia), sia quelle del polimero allo stato solido sia quelle del manufatto finale. Le zone cristalline del PE, grazie a un impacchettamento e a un ordine maggiore delle macromolecole, hanno una densità superiore a quella delle zone amorfe. Nel PE all'aumentare della cristallinità, e a quindi della densità, aumenta la rigidità. È pratica comune usare la densità come parametro per la definizione dei vari PE: *a*) HDPE (High Density Polyethylene), caratterizzato da macromolecole lineari con pochissime ramificazioni corte; *b*) LDPE (Low Density PolyEthylene), costituito da macromolecole con molte ramificazioni di varia lunghezza e irregolarmente distribuite, che ostacolano una completa cristallizzazione; *c*) LLDPE (Linear Low Density PolyEthylene), costituito da macromolecole lineari omogeneamente modificate con catene laterali corte (ottenute per copolimerizzazione con α-olefine C_4-C_{12}) che abbassano, anche se in maniera controllabile, l'impacchettamento cristallino; *d*) VLDPE (Very Low Density PolyEthylene), costituito da macromolecole contenenti un elevato numero di catene laterali. Ha avuto un notevole sviluppo commerciale anche l'UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene), polimero con un peso molecolare compreso tra 3 e 10 milioni.

Insieme alla densità, nella pratica comune per caratterizzare i vari PE si usa il Melt Flow Index (MFI). Originariamente la misura di questa grandezza era utilizzata per stabilire la processabilità del polimero valutando il suo comportamento allo stato fuso. La determinazione del MFI si ottiene applicando un carico standard su un pistone e misurando la quantità di polimero estruso in funzione del tempo (g/10 min) attraverso un determinato ugello.

Oltre alla tradizionale prova basata sul peso (MFR, Mass Flow Rate) si può effettuare quella basata sul volume (MVR, Melt Volume Rate). Le più moderne apparecchiature forniscono ulteriori informazioni quali la densità del polimero allo stato fuso, la stabilità termica, e la *shear sensitivity*, cioè la dipendenza della viscosità dalla velocità di deformazione (Guaita *et al.*, 1998). La densità del fuso si determina dal rapporto tra MFR e MVR ed è un'importante informazione poiché, a differenza della densità del solido, non dipende dalla cristallinità. Il suo reciproco, il volume specifico, è la grandezza fisica usata per predire il ritiro del polimero durante il processing, per esempio durante lo stampaggio a iniezione. La stabilità termica, definita come la variazione di MFI (in peso o in volume) nell'unità di tempo, è un parametro che rivela le variazioni che hanno luogo nel polimero allo stato fuso. La *shear sensitivity* è il rapporto tra i valori di MFI ottenuti con due carichi diversi, che di solito differiscono per un fattore 10. Questo valore può essere facilmente correlato alla DPM.

Campi di impiego del polietilene

In funzione delle loro proprietà riportate in **tab. 6** i vari tipi di PE trovano le differenti applicazioni riportate in **tab. 7**. In **fig. 10** sono schematizzate le applicazioni di differenti polietileni in funzione della loro densità.

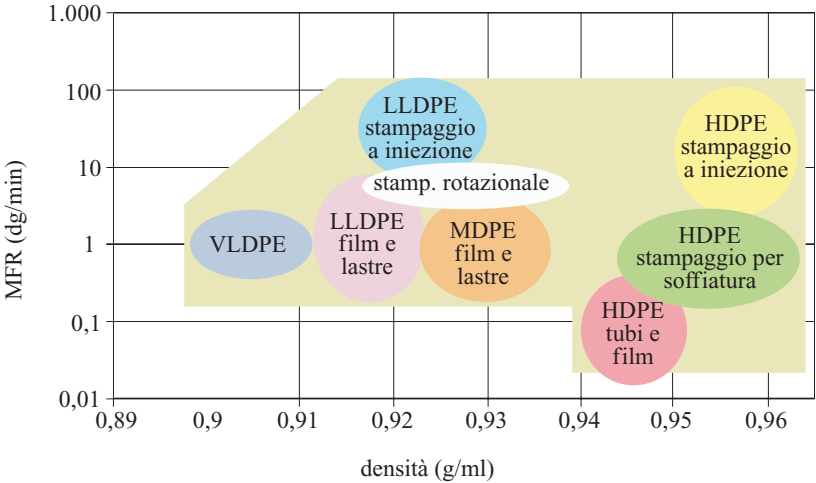
Film. Il film di PE è il materiale più diffuso per l'imballaggio grazie alla trasparenza e alla flessibilità accoppiate alla resistenza e alla facilità con la quale assume la forma dell'oggetto da proteggere. I film vengono prodotti per soffiaggio (*film blowing process*) e per estrusione e raccolta su cilindri raffreddati (*cast film*). Per i *blown film* in genere si usa un LDPE con densità di 0,92 g/cm^3 e MFI di 2 g/10 min e la dimensione della bolla soffiata può raggiungere 2 m di diametro, mentre per i *cast film* si utilizza un polimero con una densità di 0,93 g/cm^3. Questi film trovano applicazione, oltre che nell'imballaggio, anche nelle impermeabilizzazioni e nella produzione di sacchetti resistenti. Per ottimizzare le proprietà dei film spesso si

tab. 6. Proprietà di alcuni prolietileni rappresentativi

Proprietà	LDPE	HDPE	LLDPE	Metodo
MFI (g/10 min)	1,1	1,1	0,85	190 °C/2,16 kg
MFI (g/1 min)	57,9	50,3	24,8	190 °C/21,6 kg
Densità (g/cm^3)	0,924	0,961	0,922	ASTM D1505
Cristallinità (%)	40	67	40	DSC
Temperatura di fusione (°C)	110	131	122	DSC
Punto di rammollimento di Vicat (°C)	93	127	101	ASTM D1525
Numero di CH_3/1.000 atomi di C	23	1,2	26	IR
Comonomero		1-butene	1-butene	
Mw	200.000	136.300	158.100	GPC
Mn	44.200	18.400	35.800	GPC
Modulo tensile (MPa)	12,4	26,5	10,3	ASTM D638
Allungamento rottura (%)	653	906	811	

tab. 7. Percentuali di impiego del polietilene in funzione delle sue applicazioni a livello mondiale

Mercato	HDPE (%)	LDPE e LLDPE (%)
Film	28	73
Contenitori da stampaggio per soffiatura	35	1
Contenitori e altri oggetti da stampaggio a iniezione	22	5
Contenitori da ricoprimento per estrusione		10
Tubi	10	1
Isolamento cavi	1	5
Altri	4	5

fig. 10. Applicazioni dei vari polietileni in funzione della loro densità.

ricorre una miscela LDPE/LLDPE. Con HDPE si ottengono film con proprietà ottiche inferiori e quindi vengono privilegiati gli impieghi dove la resistenza meccanica è il requisito richiesto.

Contenitori da stampaggio per soffiatura. L'HDPE è il materiale preferito per ottenere contenitori per liquidi attraverso il processo di stampaggio per soffiatura, poiché presenta buone caratteristiche di resistenza all'invecchiamento

e rigidità. Le applicazioni industriali sono rivolte a ottenere contenitori per candeggina, detersivi, latte e carburanti. In genere si utilizza un HDPE con MFI di 0,2 g/10 min, una densità di 0,95 g/cm^3, possibilmente con una larga DPM ottenibile con processi di polimerizzazione a doppio stadio.

Contenitori e altri oggetti da stampaggio a iniezione. È una tecnologia impiegata per ottenere tappi e chiusure nel campo dell'imballaggio oppure giocattoli e contenitori industriali. Si possono usare, a seconda della flessibilità richiesta, tutti i tipi di polietileni. Particolarmente adatti sono gli LLDPE con una stretta DPM, che è in grado di fornire un corretto bilancio delle proprietà richieste.

Contenitori da ricoprimento per estrusione. Il LDPE trova ampia applicazione nell'accoppiamento con cartone, carta o alluminio per ottenere contenitori per alimenti liquidi; in questo caso è richiesto un polimero con un contenuto di impurezze molto basso (*food grade polymers*). Il processo di estrusione avviene a circa 300 °C e sono particolarmente adatti polimeri con elevata tendenza al rigonfiamento (*high die swell*); un tipico polimero per queste applicazioni è un LDPE con MFI di 4 g/10 min e densità 0,92 g/cm^3.

Tubi. È il principale impiego del PE come materiale ingegneristico. Viene usato per ottenere tubazioni per acqua e gas naturale e deve garantire una resistenza all'invecchiamento di almeno 50 anni. Generalmente si impiega un PE di media densità o un HDPE con un'ampia DPM.

Isolamento per cavi. Grazie alle proprietà dielettriche del PE, da molti anni il suo impiego trova un'importante applicazione nella confezione dei cavi per il trasporto di energia elettrica e dei cavi per telecomunicazioni. Si utilizza un LDPE le cui prestazioni vengono migliorate attraverso un processo di reticolatazione usando due differenti tecnologie: trattamento con perossidi (il più impiegato è il dicumilperossido) nella fase di estrusione oppure aggraffagio, in presenza di perossidi, di alchenilalcossisilani e successiva reazione di condensazione in presenza di catalizzatori quali il dibutilstagno laurato, in modo da formare legami di tipo silossanico tra le catene polimeriche.

Oggetti a base di UHMWPE. La processabilità di questo materiale risulta particolarmente complessa a causa dell'altissima viscosità del fuso; le tecnologie tradizionali infatti porterebbero a una degradazione del materiale. Il metodo più usato è lo stampaggio a compressione. Questo materiale trova impiego dove sono richieste le sue eccezionali proprietà di resistenza all'abrasione, il suo basso coefficiente di attrito e la sua inerzia chimica. Ha punto di fusione della fase cristallina di 130 °C e una temperatura di uso continuo non superiore a 90 °C.

Polipropilene

Le peculiari caratteristiche del PP sono la bassa densità, l'elevata resistenza chimica, la tenacità e la possibilità di essere orientato (Moore, 1996). Le applicazioni in cui il PP si rivela particolarmente adatto sono nel campo dei film e delle fibre e a questo scopo sono state messe a punto diverse tecnologie che consentono di 'stirare' il polimero, esaltando in modo significativo le sue proprietà.

Film

L'orientazione del PP si ottiene riscaldando un manufatto fino a una temperatura alla quale i cristalli sono parzialmente fusi, 120-160 °C, stirandolo nella forma desiderata e raffreddandolo durante lo stiro per riformare i cristalli in modo tale da mantenerne l'orientazione. Le catene macromolecolari sono forzate ad allinearsi durante questo trattamento e possono formare agevolmente dei cristalli: infatti l'effetto più macroscopico è un notevole aumento della cristallinità. Accanto a questo fenomeno dovuto all'orientazione, si manifesta anche un aumento della tenacità e del modulo a flessione, che crescono in proporzione al rapporto di stiro. L'aumento di tenacità e rigidità è determinato dal grande numero di catene allineate nella direzione di stiro, cosicché una sezione più piccola può sopportare un carico maggiore. L'orientazione ha un effetto migliorativo anche per quanto riguarda la resistenza all'impatto a bassa temperatura, mentre causa una diminuzione dell'allungamento a rottura. Se riportato di nuovo a una temperatura vicina a quella di fusione, il manufatto si ritira e tende ad assumere una forma simile a quella del pezzo non orientato. Molto importanti dal punto di vista applicativo sono i film biorientati di PP (BOPP). Le proprietà di un BOPP sono mostrate in **tab. 8**, confrontate con quelle di altri film ottenuti con differenti polimeri.

Oltre ad avere eccellenti doti di tenacità e rigidità, il BOPP ha altre peculiari caratteristiche quali, per esempio, l'effetto barriera per l'umidità, l'ottima trasparenza (clarity) e l'elevata rigidità dielettrica. L'effetto barriera nei confronti dell'umidità deriva dall'incremento della cristallinità: le molecole di acqua per migrare devono affrontare un percorso più tortuoso, fenomeno che avviene solo attraverso la fase amorfa. Il film BOPP resta tuttavia permeabile all'ossigeno; per ovviare a questo inconveniente e renderlo adatto ad applicazioni nel campo dell'imballaggio alimentare viene accoppiato con un film di PVC o con un film metallizzato. La morfologia del PP durante l'orientazione biassiale varia da sferulitica, con numerose interfacce cristallino/amorfo disposte in tutte le direzioni, a planare, caratterizzata da un ridotto numero di interfacce nel piano del film con dimensioni inferiori al micron, il che diminuisce significativamente la possibilità che la luce venga rifratta nel passaggio attraverso il film. La trasparenza trae quindi vantaggio dall'orientazione. La normale rugosità superficiale di un film non orientato associata alla morfologia sferulitica determina una bassa lucentezza (gloss) dovuta alla

tab. 8. Confronto tra le proprietà di film ottenuti con PP e BOPP e altri materiali polimerici

Proprietà	LDPE	HDPE	BOPP	PP
Resistenza alla trazione (MPa)	17-24	34-69	40-60	140-240
Modulo a flessione (MPa)	140-210	550-1.250	690-960	1.720-3.100
Allungamento a rottura (%)	300-600		400-800	50-130
Resistenza allo strappo (N/mm)	80-160		16-160	1,5-2
Opacità (%)	5-8	alta	1-4	1-4
Velocità di trasporto O_2ASTM D1434	450	150	240	160

diffusione della luce riflessa; nel caso del BOPP invece viene ridotta dall'orientazione a una dimensione verticale virtualmente nulla e il film esibisce così un'alta lucentezza. Proprietà di barriera, trasparenza e lucentezza rendono il BOPP particolarmente adatto per l'imballaggio alimentare. In modo simile all'effetto barriera per l'umidità, l'orientazione biassiale aumenta la resistenza al passaggio di corrente elettrica. La rigidità dielettrica del film BOPP è circa tre volte più elevata di quella di un film non orientato. Questa proprietà permette l'uso di strati isolanti più sottili e ha determinato l'impiego del BOPP nei condensatori e nelle applicazioni di cablaggio. Questa ultima tecnologia, che prende il nome di PPL (Paper Polypropylene Laminated), consente di ottenere l'isolamento del conduttore per alta tensione accoppiando film di PP e particolari tipi di carta. La produzione industriale del film BOPP fu avviata all'inizio degli anni Sessanta e fu protagonista di una crescita significativa dovuta alla possibilità di sostituire in molte applicazioni il cellofan. A testimonianza della sua diffusione, nel 2002 in Europa sono state prodotte circa 800.000 t di BOPP.

Fibre

Un'altra importante applicazione del PP omopolimero è costituita dal suo impiego per ottenere fibre orientate che vengono utilizzate, per esempio, nella produzione della comune rafia. La metodologia di lavorazione consiste nell'ottenere, attraverso un processo di estrusione, un foglio di omopolimero che viene fatto passare attraverso una serie di lame allo scopo di ricavarne dei nastri che vengono di seguito stirati. Un altro metodo per ottenere fibre orientate è quello di estrudere filamenti fusi e simultaneamente raffreddarli con aria ad alta velocità. Il fascio di fibre così ottenuto viene raccolto su un supporto mobile e saldato a caldo in un tessuto-non tessuto (spunbonded). Si utilizzano per queste applicazioni omopolimeri con fluidità medio-alta e stretta DPM. Infatti nelle condizioni di elevata deformazione che si raggiungono durante il processo di trasformazione, una stretta DPM consente di mantenere agevolmente l'orientazione indotta. In un altro tipo di processo le fibre vengono 'soffiate dal fuso' (melt-blown) ottenendo un orientamento a opera dell'aria che esce dall'ugello insieme al polimero. Il processo melt-blown consente di ottenere fibre molto sottili che non vengono termosaldate. Alcune proprietà delle fibre orientate di PP sono riportate in **tab. 9** e confrontate con fibre di nylon e fibre di poliestere.

Le fibre così ottenute vengono impiegate nella produzione della rafia, a sua volta utilizzata per produrre cordami. Lo sviluppo di questa tecnologia, che si può far risalire all'inizio degli anni Sessanta, è stato facilitato dal fatto che era possibile adoperare le attrezzature tipiche della manifattura dei cordami senza apportare particolari modifiche. I prodotti ottenuti possono essere impiegati per produrre tessuti per sacchi, teloni cerati, geomembrane per la costruzione di argini e per applicazioni di ingegneria civile. Numerose sono anche le applicazioni del PP nel settore dei tappeti, sia per la parte cosiddetta primaria, o base, sia per la parte secondaria. Il suo basso punto di fusione e l'impossibilità di sottoporlo a tintura sono i principali fattori che escludono il PP dalle applicazioni tradizionali nel campo dei tessuti di fascia più elevata, adatti all'impiego per l'abbigliamento. Il successo commerciale delle fibre in PP, iniziato verso la metà degli anni Sessanta, ha reso necessario lo sviluppo di varie e sempre più sofisticate tecnologie per la loro produzione. Attualmente il mercato

tab. 9. Confronto tra le proprietà di fibre di PP orientate e fibre ottenute con altri materiali polimerici

Proprietà	PP	Nylon	Poliestere
Temperatura di fusione (°C)	165	260	240
Densità (g/cm^3)	0,9	1,14	1,4
Tenacità (MPa)	567	648	526
Allungamento a rottura (%)	21-28	18-28	9-11
Modulo (MPa)	2.187	3.078	6.804
Ritiro a 100 °C (%)	5,5	9,7	8,4
Assorbimento di umidità (%)	0,03	4,5	0,4

dei film e delle fibre orientate assorbe circa la metà del volume di produzione mondiale di PP in quanto, grazie al loro ampio spettro di proprietà e alla loro economicità, trovano un impiego quasi esclusivo per molte applicazioni.

Applicazioni speciali

Tessuti-non tessuti. Come già accennato, un'altra importante applicazione del PP è nel campo dei tessuti-non tessuti (nonwoven), resa possibile dalla disponibilità di un polimero con fluidità elevata e stretta DPM. Ci sono tre tipi di tessuto nonwoven, caratterizzati da differenti proprietà e da un differente aspetto, ottenuti con i seguenti metodi di produzione: spunbonded, tessuti termosaldati da fiocco e melt-blown. I primi hanno alta tenacità mentre quelli termosaldati da fiocco presentano voluminosità e sofficità. La tecnologia melt-blown utilizza PP ad altissima fluidità e produce fibre finissime (2-4 micron di diametro), adatte per tessuti con alto potere assorbente e capacità filtrante selettiva. Di conseguenza, il settore di più largo consumo per il tessuto nonwoven è oggi quello degli assorbenti igienici, nei quali esso costituisce il rivestimento esterno. La natura non igroscopica del PP lo rende particolarmente adatto per tale applicazione, impedendo un prolungato contatto del liquido con l'epidermide. Gli alti costi associati al lavaggio e alla sterilizzazione degli indumenti ospedalieri hanno aperto un importante settore di impiego ai nonwoven in PP nel campo degli indumenti monouso: il tessuto è leggero, anallergico e resistente agli agenti chimici e alle muffe; inoltre può essere eliminato con procedure semplici come l'incenerimento. I tessuti ottenuti per melt-blown hanno la capacità di assorbire selettivamente olio e miscele olio/acqua, proprietà utilizzata su larga scala per la purificazione di bacini e di corsi d'acqua.

Componenti per automobili. Un'altra applicazione in cui il PP trova un importante spazio applicativo fin dagli Ottanta è quella del settore automobilistico. Il profilo delle sue proprietà fisico-meccaniche, come per esempio il bilancio rigidità/resistenza all'impatto, combinato con le proprietà estetiche, come la verniciabilità, ha permesso al PP di competere con altri materiali polimerici, quali i tecnopolimeri o altri materiali ingegneristici. Oggi, a livello mondiale, i materiali a base di PP coprono circa il 90% del mercato dei paraurti. Il design dei paraurti ha subito una rapida evoluzione in anni recenti tanto che, oltre alla funzione meccanica, essi hanno oggi anche un valore estetico, essendo spesso integrati con la scocca e verniciati e potendo includere la fanaleria. Un aspetto interessante è legato al fatto che il continuo miglioramento delle proprietà meccaniche dei materiali per paraurti ha portato a una progressiva diminuzione dello spessore dei manufatti e quindi a un risparmio di materiale, con significativa riduzione di peso e una conseguente riduzione dei consumi di carburante. Anche l'ottimizzazione delle caratteristiche reologiche ha consentito semplificazioni del processo produttivo di stampaggio attraverso una riduzione dei tempi di ciclo. Vari componenti esterni e interni dell'auto hanno avuto un eguale sviluppo, come i cablaggi e gli adesivi termofusibili per il retro dei tappetini e delle finte pelli. Da sottolineare anche che questo massiccio utilizzo del PP nell'auto consente di proporre una soluzione 'mono-materiale' per rendere più agevole la riciclabilità.

Per avere una dimensione quantitativa dell'andamento dell'utilizzo di materiali a base di PP nell'auto basta ricordare che si è passati da una media di 22 kg per auto nel 1990 a oltre 40 kg nel 1995, con un valore di circa 50 kg nel 2004.

Componenti per imballaggio rigido. Imballaggio rigido è un termine usato per descrivere articoli come contenitori per margarina e yogurt, vassoi, bottiglie e scatole di vario tipo. I contenitori hanno svariate forme e dimensioni e sono prodotti mediante tre principali processi: lo stampaggio a iniezione, il soffiaggio e la termoformatura. Per quanto riguarda quest'ultimo processo, l'orientazione del PP rende i manufatti più trasparenti, rigidi e resistenti all'impatto. I campi di applicazione sono i contenitori sigillati per pasti pronti adatti per il forno a microonde e per congelatori; inoltre il vantaggioso bilancio costo/prestazione ha portato ad adottare il PP anche per le bottiglie soffiate. Il PP è anche la resina preferita per chiusure come tappi e cappucci. L'alta rigidità e l'elevata fluidità dei materiali ottenibili con i nuovi processi di produzione consentono di stampare contenitori con pareti molto sottili, in conformità all'indicazione generale, da parte degli organi per la salvaguardia ambientale, di ridurre il volume degli imballaggi.

Copolimeri eterofasici a base di propilene

Il principale punto debole del PP omopolimero è la sua fragilità, specialmente alle basse temperature. Per ovviare a questo inconveniente, già a partire dagli anni Sessanta, venne presa in considerazione la possibilità di migliorare la sua resistenza all'impatto attraverso l'aggiunta di una fase elastomerica (Moore, 1996). Questi materiali, che prendono il nome di copolimeri eterofasici, in un primo tempo venivano prodotti per miscelazione meccanica di PP ed EPR; più recentemente invece si possono ottenere per sintesi diretta nel reattore di polimerizzazione, facendo seguire alla fase di produzione dell'omopolimero una fase di copolimerizzazione, generalmente in presenza di etilene. L'effetto principale che si ottiene attraverso l'introduzione della componente elastomerica, caratterizzata da un modulo a flessione molto basso, consiste in un incremento della resistenza all'impatto e in una riduzione della rigidità e della durezza dell'omopolimero. I copolimeri eterofasici mostrano una certa complessità strutturale dovuta alla

presenza della fase elastomerica che gioca un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà finali del prodotto. La fase gommosa può variare per PM e DPM, volume, dimensione e composizione e inoltre può presentare una certa percentuale di stereoregolarità (Jang *et al*., 1984, 1985). A seconda della temperatura e della velocità di carico, le particelle gommose disperse nella matrice semicristallina favoriscono il fenomeno di cavitazione (crazing) o quello dello scorrimento (*shear yielding*) che determinano il livello di deformazione prima della frattura. Basse temperature e alte velocità di carico favoriscono la formazione di craze, mentre alte temperature e basse velocità favoriscono lo *shear yielding*. Il concorso di entrambi i meccanismi rende possibile l'assorbimento dell'energia applicata, senza raggiungere un livello locale di sforzo tale da causare la rottura. Questi meccanismi operano al di sopra della temperatura di transizione vetrosa (T_g) della fase dispersa e, come prima accennato, la loro efficienza è legata alla natura della fase gommosa, alla sua frazione di volume nel sistema, alla dimensione e alla distribuzione delle particelle nella matrice. La natura della gomma determina il comportamento alla deformazione delle particelle disperse e la loro capacità di assorbire e ridistribuire l'energia, mentre la concentrazione e la dimensione delle particelle (quindi il loro numero) definiscono la probabilità di intercettare la linea di frattura e di attivare il meccanismo di opposizione alla sua propagazione (Riccò, 1988). Il PM della fase gommosa è cruciale per controllare la dimensione delle particelle nella matrice. Un opportuno rapporto tra le viscosità delle fasi è essenziale per trasferire lo sforzo di taglio attraverso la fase continua e disperdere quella gommosa durante i processi di mescolamento. In sintesi, allo scopo di ottenere una buona resistenza all'urto, le caratteristiche peculiari della fase gommosa sono la sua T_g, la sua capacità di aderire alla matrice di PP e la sua attitudine a cristallizzare che governa il suo ritiro durante il raffreddamento. Per quanto riguarda la composizione della fase elastomerica, un alto contenuto di propilene fa aumentare la sua T_g limitando il miglioramento della resistenza all'urto, mentre all'aumentare del contenuto di etilene la T_g diminuisce, favorendo l'aumento della resistenza all'urto, con il rischio però che le sequenze polietileniche possano cristallizzare. In questo caso la particella di gomma mostra un maggior ritiro durante il raffredamento rispetto a quello che avrebbe se fosse completamente amorfa. Quando un copolimero eterofasico viene raffreddato, la cristallizzazione della matrice polipropilenica genera una riduzione di volume sensibilmente superiore a quella della fase gommosa amorfa, creando uno sforzo di compressione sulle particelle di fase dispersa, unitamente a tensioni nella matrice. Pertanto, anche deformazioni relativamente piccole possono determinare facilmente nel sistema uno sforzo sufficiente alla formazione di screpolature nella matrice. Se si utilizza gomma ricca di etilene tanto da avere cristallinità da PE, la contrazione di volume delle particelle gommose durante il raffreddamento aumenta e tende a uguagliare quella della matrice. Ciò riduce il livello delle tensioni presenti ritardando la formazione di screpolature. Il PE ha una T_g sufficientemente bassa, tale da non compromettere la resistenza all'impatto. La presenza di una frazione cristallizzabile di PE ha comunque il positivo effetto di eliminare lo sbiancamento nei copolimeri eterofasici e può essere ottenuta via blending con HDPE o, anche in questo caso, direttamente nel reattore di sintesi mediante una postpolimerizzazione con etilene. L'adesione e la resistenza all'impatto raggiungono un massimo con percentuali di etilene nella fase gommosa tra il 50 e il 60%. Particolarmente adatti all'ottenimento di copolimeri eterofasici di grande qualità sono i processi ibridi (processo Spheripo, v. oltre). I sistemi multifasici con matrice di PP e fase gommosa dispersa sono generalmente meno trasparenti dell'omopolimero e ciò è dovuto alla diffusione della luce all'interfaccia PP/EPR, che si aggiunge alla diffusione da parte della struttura sferulitica. Un aumento dell'opacità (haziness) è legato all'incremento del contenuto di gomma, alle dimensioni della stessa e alla differenza di indice di rifrazione tra le fasi componenti il sistema. Per ridurre l'opacità nelle miscele PP/EPR si deve quindi ridurre la dimensione delle particelle di gomma mediante un'opportuna scelta delle viscosità intrinseche delle fasi e tramite la minimizzazione della differenza degli indici di rifrazione delle fasi; nel caso delle PO, ciò significa ridurre la differenza delle densità delle fasi stesse. Infatti esiste una correlazione lineare tra densità e indice di rifrazione. La dimensione delle particelle di gomma non potrà tuttavia diminuire oltre un valore minimo per non compromettere la resistenza all'impatto, tipica di questi materiali. Quindi, in sintesi, un buon bilancio tra la trasparenza e la resistenza all'urto è il risultato di un compromesso che tenga conto anche delle proprietà reologiche e quindi della lavorabilità del materiale, delle sue proprietà fisico-meccaniche e dell'aspetto estetico del manufatto finale. Anche per quanto riguarda la trasparenza lo sviluppo di processi di polimerizzazione innovativi, capaci di produrre sistemi multifasici da reattore sempre più complessi e caratterizzati da uno spettro di proprietà sempre più ampio, ha consentito l'ottenimento di materiali superrigidi, supersoffici oppure rigidi e resistenti all'impatto ma comunque dotati di ottime proprietà ottiche. Il processo Catalloy (v. oltre) è particolarmente adatto a ottenere questi materiali.

Copolimeri etilene/propilene

Le proprietà del PE e del PP nella pratica industriale vengono abitualmente modificate per copolimerizzazione con piccole quantità di comonomeri, dando luogo, per

esempio, nel caso del PE a LLDPE o nel caso del PP ai copolimeri random. Entrambi i casi si possono definire PE o PP modificati. Invece copolimeri essenzialmente amorfi C_2/C_3 rappresentano una importante classe di elastomeri sintetici ottenibili in un ampio intervallo compositivo, eventualmente in presenza di un terzo monomero, generalmente un diene non coniugato, capace di introdurre un doppio legame libero in una ramificazione del polimero, utilizzabile per la vulcanizzazione con zolfo, senza introdurre insaturazioni nella catena principale della macromolecola. Questi elastomeri prendono il nome di EPM (Ethylene Propylene Methylene) ed EPDM (Ethylene Propylene Diene Methylene) e più genericamente entrambi appartengono alla famiglia degli EPR (Ethylene Propylene Rubber). I termonomeri più utilizzati nello sviluppo di questi polimeri sono 1,4-esadiene (HD), 5-etiliden-2-norbornene (ENB) e diciclopentadiene (DCPD); attualmente nella pratica industriale si usa quasi esclusivamente ENB. Gli EPR furono sintetizzati per la prima volta da Natta (Natta *et al*., 1955) impiegando i sistemi catalitici attivi nella polimerizzazione del propilene. Attualmente i sistemi catalitici comunemente usati nella pratica industriale sono di tre tipi: a base di composti di vanadio, di composti di titanio supportati su $MgCl_2$ e di catalizzatori di tipo metallocenico. Per quanto riguarda i sistemi catalitici a base di vanadio i composti più usati sono il $VOCl_3$ e il vanadio triacetilacetonato che vengono impiegati in combinazione con un alluminio alchile alogenato e in presenza di un attivatore, generalmente un estere organico clorurato, quali per esempio l'etiltricloroacetato e il *n*-butilperclorocrotanato oppure il benzotricloruro. La specie attiva in polimerizzazione è V(III) che rapidamente si decompone a V(II), inattiva in polimerizzazione. Il ruolo dell'estere clorurato è quello di riattivare il catalizzatore riossidando il V(II) a V(III). Il rapporto molare Al/V è compreso tra 10 e 30, mentre quello attivatore/V tra 5 e 10. I sistemi catalitici utilizzati nella sintesi delle EPDM a base di titanio sono quelli descritti per il PE. Danno luogo a un polimero con un elevato grado di cristallinità da PE e non hanno avuto una grande diffusione. La regolazione del PM viene effettuata utilizzando $Zn(C_2H_5)_2$. Esempi di catalizzatori attivi nella polimerizzazione degli EPDM appartenenti alla famiglia dei MBC sono il bis-indenil-zirconio dicloruro e il rac-etilenebis-tetraidroindenil-zirconio dicloruro utilizzati in combinazione con MAO. I processi di polimerizzazione attualmente impiegati nella pratica industriale sono di tre tipi: in soluzione, in slurry (in sospensione di propilene liquido) e in fase gassosa. In particolare: *a*) processo in soluzione per EPDM contenenti HD come termonomero utilizzando catalizzatori Z/N a base di vanadio commercializzate da DDE (DuPont-Dow Elastomers); *b*) processo in soluzione per EPDM contenenti ENB come termonomero utilizzando MBC (DDE); *c*) processo in soluzione per EPDM contenenti ENB come termonomero utilizzando catalizzatori Z/N a base di vanadio (Bayer); *d*) processo in fase gassosa per EPDM contenenti ENB come termonomero utilizzando catalizzatori Z/N eterogenei prepolimerizzati in modo da poter essere impiegati in un reattore a letto fluido in fase gassosa (UCC); *e*) processo in sospensione di monomero liquido per EPDM contenenti ENB come termonomero utilizzando catalizzatori Z/N a base di vanadio (Bayer). La capacità installata di EPDM nel mondo è di circa 1,3 milioni di t/a con un rapporto EPM/EPDM pari a circa 15/85.

Gli EPDM trovano applicazione nelle impermeabilizzazioni, nell'industria automobilistica e nell'industria dei cavi per il trasporto di energia elettrica. Per questo ultimo impiego vengono preferibilmente utilizzati copolimeri prodotti in impianti operanti in soluzione che prevedono un più agevole stadio di rimozione dei residui catalitici, molto dannosi per le proprietà dielettriche finali. Una delle caratteristiche più importanti è la resistenza all'ozono e all'ossigeno, dovuta alla mancanza di insaturazioni nella catena principale. Nella pratica industriale gli EPDM vengono miscelati con numerosi filler quali caolino, silice, nero fumo e talco. Possono essere vulcanizzati con zolfo o con perossidi; in generale la vulcanizzazione con perossidi porta a composti con un *compression set* superiore. La resistenza ai solventi alifatici, aromatici e clorurati è scarsa mentre risulta eccellente verso i solventi polari come i chetoni e gli alcoli.

Poli(1-butene)

Il poli(1-butene) (PB) è un polimero semicristallino con caratteristiche simili al PE e al PP. In particolare mostra interessanti proprietà di flessibilità, rigidezza, resistenza all'invecchiamento (ESC, Environmental Stress Cracking) e all'abrasione. Viene prodotto utilizzando catalizzatori stereospecifici per PP che permettono di ottenere un polimero essenzialmente isotattico con una cristallinità intorno al 50%. La frazione isotattica viene determinata come percentuale di polimero insolubile in xilene a 25 °C. Una delle particolarità del PB è il suo polimorfismo; infatti, come molti polimeri isotattici, cristallizza in varie forme, più specificatamente ortorombica, esagonale (twinned e untwinned) e tetragonale. L'interconnessione tra le varie forme avviene secondo lo schema riportato in **fig. 11**.

Le forme I´ e III si ottengono per cristallizzazione da soluzione e non hanno alcuna rilevanza industriale, mentre le forme II e I, che si ottengono per cristallizzazione da fuso, hanno trovato applicazione pratica. Il PB omopolimero ha densità di circa 0,91 g/cm^3, punto di rammollimento Vicat di 110 °C e punto di fusione compreso tra 125 e 140 °C.

Il più importante produttore mondiale di PB, sia come omopolimero sia come copolimero con etilene (quantità massima di comonomero 8% in peso), è la Basell

ortorombico (forma III) → 93 °C, 4 h → esagonale untwinned (forma I') → 104 °C, 5 h → tetragonale (forma II) → 25 °C, 72 h → esagonale twinned (forma I)

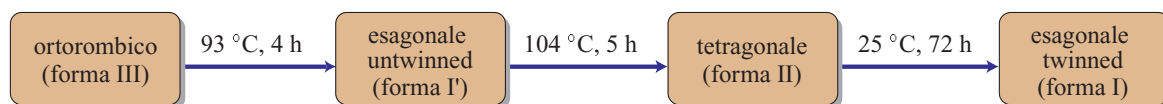



fig. 11. Schema di interconnessione tra le varie forme del poli(1-butene).

Polyolefins, che ha inaugurato un impianto da 45.000 t/a nel maggio 2004. Si tratta di un processo in soluzione ad alta temperatura che utilizza catalizzatori Ziegler-Natta stereospecifici in modo da ottenere un polimero con isotatticità elevata (fino al 99% di frazione di polimero insolubile in xilene). Le applicazioni del PB riguardano principalmente tubazioni per acqua calda e fluidi caldi in generale, film per applicazioni speciali quale l'imballaggio per alimenti, quando è richiesta una elevata temperatura di cottura, e leghe polimeriche, specialmente insieme al PP con il quale risulta particolarmente compatibile. Altre caratteristiche, quali la resistenza chimica, la permeabilità e le proprietà meccaniche in generale, sono molto simili a quelle del PE e del PP.

Poli-4-metil-1-pentene

Il poli-4-metil-1-pentene (PMP) viene prodotto con catalizzatori Z/N preferibilmente AR e altamente stereospecifici per evitare la fase di rimozione dei residui catalitici e del polimero atattico dal polimero finale. Il primo produttore, nel 1965, fu l'ICI, che commercializzò il polimero con il nome di TPX. Attualmente viene prodotto con un processo in sospensione; la velocità di polimerizzazione del 4-metil-1-pentene è molto inferiore a quella del propilene, a causa di effetti di ingombro sterico dovuti dalla presenza di un gruppo voluminoso in posizione 3 rispetto al doppio legame. Il più importante produttore è Mitsui Petrochemical Industries, che comunque ha una capacità inferiore a 10.000 t/a. I principali vantaggi che mostra il PMP rispetto alle altre PO consistono nelle sue proprietà ottiche e nella resistenza alle alte temperature per tempi brevi. Pur essendo moderatamente cristallino, la trasparenza del materiale è buona, in quanto la fase amorfa e la fase cristallina hanno lo stesso indice di rifrazione. Altre proprietà significative del materiale sono la resistenza ai solventi polari e a soluzioni acquose di acidi minerali. Poiché il suo comportamento è simile a quello delle altre PO mentre il suo costo è sicuramente superiore, il PMP viene utilizzato solo quando le proprietà di cui è dotato devono essere mantenute al variare della temperatura. Trova applicazioni in contenitori stampati per alimenti che devono essere sottoposti in successione a processi di congelamento e riscaldamento e inoltre in tappi per bottiglie, siringhe, apparecchiature di laboratorio e lampade per illuminotecnica. Mostra anche eccellenti proprietà di isolamento elettrico, addirittura simili a quelle dei polimeri fluorurati.

12.2.4 Processi di produzione

Prima di prendere in esame i principali processi di produzione vale la pena di ritornare alla fig. 2, dove sono riportati i principali produttori mondiali di PE e di PP con le relative quote di mercato. Per quanto riguarda il PP, come si può notare, l'indiscusso leader è Basell Polyolefins, che ha un importante ruolo anche per quanto riguarda la produzione del PE. Verranno quindi presi in esame in particolare i processi sviluppati da questa società o dalle società che l'hanno generata: Montedison e Hercules che hanno dato luogo a Himont nel 1982; Shell e Himont che hanno creato Montell nel 1993; Montell, BASF e Hoechst che hanno infine generato Basell nel 1999.

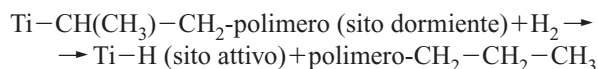
Materie prime

Per quanto riguarda le materie prime, i moderni impianti di produzione di etilene e di propilene forniscono monomeri a elevata purezza. Nella catalisi Z/N il principale veleno del sistema catalitico è il monossido di carbonio (CO), tanto che alcuni autori lo utilizzano per determinare il numero dei centri attivi del sistema catalitico (Corradini *et al.*, 1992). Infatti il CO dà luogo a una inserzione preferenziale rispetto al monomero sul legame metallo carbonio della catena crescente del polimero, bloccando la polimerizzazione. Per idrolisi acida dell'intermedio Ti—CO—CH_2-polimero si ha la formazione, per rottura del legame Ti—CO, di una catena polimerica con un gruppo aldeidico terminale che può essere investigato con le comuni tecniche spettroscopiche per risalire al numero di centri attivi presenti nel catalizzatore.

Il cocatalizzatore utilizzato, l'alluminio alchile, oltre ad alchilare il metallo di transizione e dar luogo all'inizio della polimerizzazione, essendo impiegato in largo eccesso rispetto al metallo (rapporto molare Al/Ti$>$20), funge anche da scavenger del mezzo di polimerizzazione, poiché presenta una elevata reattività nel confronti delle impurezze eventualmente presenti (essenzialmente composti polari).

L'H_2 viene utilizzato come regolatore del PM nella catalisi Z/N; risulta però essere un veleno dei catalizzatori

tipo Phillips. Un fenomeno interessante che si osserva nella polimerizzazione del propilene e non dell'etilene è un notevole effetto attivante, relativamente alla velocità di polimerizzazione, esercitato dall'H_2 (Guastalla e Giannini, 1983). La spiegazione di questo fenomeno risiede nella capacità dell'H_2 di riattivare alcuni siti catalitici 'dormienti' generati da una inserzione 2,1 del propilene attraverso la reazione:

$$\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{-polimero (sito dormiente)}+\text{H}_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{Ti}-\text{H (sito attivo)}+\text{polimero-CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$

Il sito catalitico Ti$-$H infatti è molto attivo per quanto riguarda la reazione di polimerizzazione.

Processi di produzione del polietilene

I moderni processi di produzione sono in grado di fornire un'ampia gamma di prodotti. Grazie a questa versatilità, per esempio, i processi ad alta pressione possono essere opportunamente modificati per produrre oltre a LDPE anche LLDPE, così come i processi a bassa pressione per HDPE possono produrre anche LLDPE e VLDPE.

Processi ad alta pressione

I reattori utilizzati possono essere di due tipi: autoclave e tubolare. La pressione di esercizio è compresa tra 150 e 200 MPa per i processi in autoclave e tra 200 e 350 MPa per un reattore tubolare. Un esempio di questi due reattori è riportato in **fig. 12**.

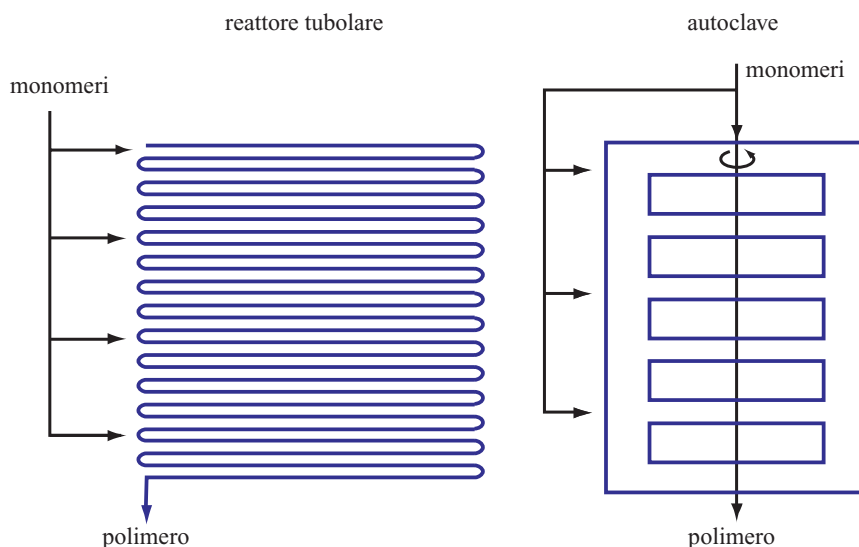
Reattore di tipo autoclave. L'autoclave funziona come un reattore adiabatico del tipo CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor), in cui la rimozione del calore di reazione avviene a opera del monomero fresco in alimentazione. La conversione del monomero è governata dalla differenza tra la temperatura del monomero in alimentazione e quella finale di reazione. I reattori più moderni hanno due zone mantenute a temperatura diversa, la prima a 180 °C e la finale a 290 °C, e il controllo della temperatura di reazione avviene regolando la quantità dell'iniziatore radicalico nell'alimentazione.

Reattore tubolare. Un reattore tubolare è costituito da alcune centinaia di metri di tubi incamiciati con un diametro interno compreso tra 25 e 75 mm e uno spessore in grado di garantire l'esercizio ad alta pressione, calcolato mantenendo un rapporto tra il diametro esterno e quello interno di circa 2,5. La temperatura alla quale ha inizio la polimerizzazione dipende dal tipo di iniziatore radicalico utilizzato e varia da 190 °C, quando si usa ossigeno, a 140 °C, quando si usa perossidicarbonato. La temperatura di polimerizzazione è mantenuta costante sia regolando l'alimentazione degli iniziatori, sia asportando l'eccesso di calore tramite il liquido di raffreddamento che scorre nella camicia. Con questo processo di produzione si ottengono conversioni più elevate rispetto al processo in autoclave, a scapito però di un maggior costo energetico dovuto allo stadio di compressione del monomero.

Si può stimare una conversione del 35% nel caso del reattore tubolare e del 20% per il processo in autoclave. Entrambi i processi in alta pressione descritti possono essere utilizzati per copolimerizzare l'etilene con monomeri polari quali il vinilacetato e gli esteri dell'acido acrilico. Sono anche adatti, dopo opportune modifiche, a utilizzare catalizzatori tipo Z/N per produrre HDPE e LLDPE.

Processi a bassa pressione

Processi in sospensione. La polimerizzazione avviene in un diluente idrocarburico a una temperatura alla quale il PE è insolubile. Fino al 1960 la resa di polimerizzazione non era sufficiente a evitare lo step di rimozione

fig. 12. Reattori utilizzati per la polimerizzazione dell'etilene ad alta pressione.

dei residui catalitici dal polimero, il che rendeva il processo estremamente complesso ed economicamente svantaggioso; con i catalizzatori AR questo inconveniente è stato superato. Di norma si utilizza un mezzo di polimerizzazione con un punto di ebollizione non molto elevato per renderne la fase di allontamento quanto meno onerosa possibile; il mezzo più utilizzato è il *n*-esano. Con questo processo si possono ottenere facilmente HDPE e LLDPE, con la limitazione di dover introdurre quantità di comonomero ridotte perché un PE molto modificato con α-olefine lunghe diventa parzialmente solubile nel mezzo di polimerizzazione, causando non poche complicazioni al processo di produzione. Il limite di densità raggiungibile non è inferiore a 0,93 g/cm^3. Per esempio, il processo in sospensione (slurry) descritto da Hoechst opera a una pressione compresa tra 0,5 e 1 MPa e a una temperatura di 80-90 °C in un reattore di circa 100 m^3. La concentrazione ottimale della sospensione è un compromesso tra la produttività per unità di volume del reattore e la rimozione del calore di reazione. In pratica la concentrazione che si utilizza è compresa tra il 30 e il 45%. La sospensione viene passata attraverso una centrifuga per allontanare la maggior parte del diluente di polimerizzazione, che viene direttamente riciclato nel reattore. Per ottenere polimeri con una DPM ampia e bimodale si utilizzano in cascata due o più reattori, in ognuno dei quali viene sintetizzato un polimero di differente PM, variando le condizioni di polimerizzazione e soprattutto la concentrazione di H_2 utilizzato come regolatore del PM.

Processo in fase gassosa. Il primo processo in fase gassosa è stato messo a punto alla fine degli anni Sessanta dalla UCC. Questa tecnologia, rispetto ai processi precedentemente descritti, presenta il vantaggio di un costo di investimento inferiore e offre la possibilità di produrre in un reattore a letto fluido un'ampia gamma di polimeri con densità che varia da 0,89 a 0,97 g/cm^3. I comonomeri utilizzabili sono 1-butene, 1-esene e 4-metil-1-pentene. Nella **fig. 13** è riportato lo schema di un impianto di produzione in fase gas di Basell Polyolefins denominato Spherilene; nel mondo sono attivi 12 di questi impianti, per una capacità di 1,5 milioni di t/a di PE.

Di fondamentale importanza per l'operatività di un reattore a letto fluido è la disponibilità di un catalizzatore a morfologia controllata granulare o possibilmente sferica. Particolarmente adatti risultano i catalizzatori ad alta resa microsferoidali a base di $MgCl_2$. Il reattore a letto fluido non è altro che un CSTR che opera a una temperatura compresa tra 80 e 100 °C e a una pressione compresa tra 0,7 e 2 Mpa, eventualmente in presenza di un comonomero. Originariamente la bassa pressione di esercizio era utilizzata per evitare la condensazione del butene o dell'esene nel ciclo di raffreddamento, mentre oggi in alcuni brevetti si rivendica che il calore di vaporizzazione dell'olefina liquida assorbita sulla particella di polimero crescente è usato per controllare la temperatura del sistema aumentandone la produttività. Poiché il reattore opera a una temperatura non molto distante da quella di fusione del LLDPE, è indispensabile che essa sia controllata molto accuratamente; nel caso di picchi termici non controllati si utilizza CO_2 per avvelenare il catalizzatore e ridurre in modo reversibile la velocità di polimerizzazione.

Processi in soluzione. Questa tecnologia è stata sviluppata da molte società, quali DuPont, Dow, DSM e Mitsui Petrochemical, per la produzione di HDPE e LLDPE. Molti degli svantaggi di questa scelta sono comuni a quelli riportati per i processi in sospensione, e precisamente la difficoltà di ottenere PE molto modificati e la necessità di rimuovere i residui catalitici dal polimero. Per esempio, nel processo DuPont l'etilene è disciolto in cicloesano e alimentato nel reattore di polimerizzazione a circa 10 MPa. La fase di polimerizzazione è adiabatica e la temperatura è compresa tra 200 e 300 °C. L'alimentazione contiene circa il 25% di etilene, il 95% del quale è convertito a polimero, e il tempo di residenza è di circa 2 minuti. Il sistema catalitico impiegato è generalmente a base di alogenuri di metalli di transizione e alluminoalchili. La soluzione contenente il PE all'uscita del reattore viene passata su un letto di allumina per disattivare il sistema catalitico; è necessario, dopo l'allontanamento del solvente e la rimozione del monomero che non ha reagito, un successivo stadio di essicamento finale.

Processi di produzione del polipropilene

L'evoluzione nel tempo dei processi di produzione del PP è strettamente connessa con l'individuazione e la messa a punto di nuovi sistemi catalitici sempre più efficienti (Moore, 1998). Quando si rendeva disponibile un nuovo sistema catalitico capace di migliorate prestazioni in termini di resa, indice di isotatticità e spettro di prodotti ottenibili, i produttori di PP avevano davanti a loro due possibilità: la modifica degli impianti esistenti (retrofit) per renderli adatti ai nuovi catalizzatori oppure lo studio di nuovi impianti di produzione che potessero sfruttare appieno i nuovi ritrovati. Spesso le società più importanti hanno intrapreso la seconda via.

I processi di produzione del PP che hanno trovato il maggior sviluppo industriale riguardano impianti operanti in soluzione, in sospensione di un diluente idrocarburico, in sospensione del monomero liquido e in fase gassosa. Il primo impianto di produzione fu avviato a Ferrara dalla società Montecatini nel 1957 ed era un reattore da 1 m^3 che, utilizzando $TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$ in sospensione eptanica e polimerizzando a 60 °C, produceva PP con bassa resa. La descrizione dei processi di seguito riportati si riferisce a impianti di produzione che utilizzano catalizzatori ad alta resa di seconda generazione e

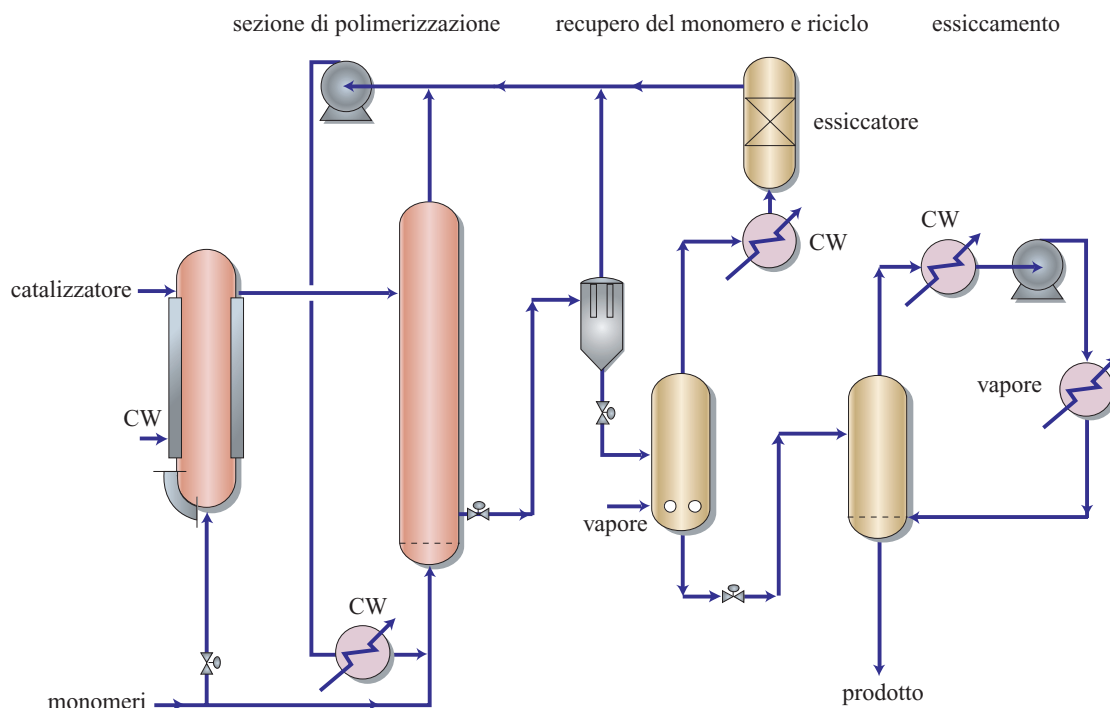



fig. 13. Processo Spherilene per la produzione di HDPE, LLDPE e VLDPE. CW, cooling water (acqua di raffreddamento).

che richiedono un minor numero di operazioni unitarie rispetto ai processi che utilizzano catalizzatori a bassa resa (**fig. 14**).

Processo in soluzione

Soltanto la Eastman ha utilizzato questo processo, connotato da notevoli difficoltà tecnologiche tanto da aver avuto una diffusione assai limitata. Infatti le principali caratteristiche sono la limitatissima flessibilità e la necessità di catalizzatori attivi a elevate temperature.

Processo in sospensione (diluente idrocarburico)

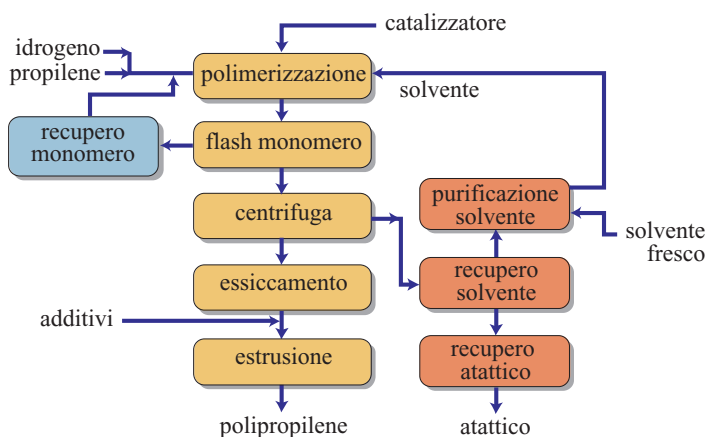
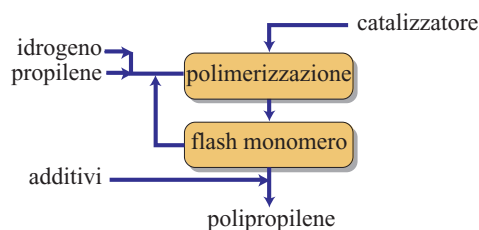
Questo processo di produzione è stato utilizzato dai principali produttori di PP fino al 1976 impiegando catalizzatori di prima generazione ed è caratterizzato da una bassa resa in polimerizzazione e da una insufficiente isotatticità, tanto da rendere necessaria la rimozione sia dei residui catalitici sia del polimero amorfo prodotto. I diluenti idrocarburici più usati erano *n*-esano o *n*-eptano; il monomero che non aveva reagito dopo la polimerizzazione era ricompresso e riciclato. I residui catalitici

SCHEMA 1

SCHEMA 2

fig. 14. Schemi di impianti per la produzione di PP.

erano allontanati tramite trattamento con acqua e alcol. Il polimero era isolato per centrifugazione e il polimero atattico veniva raccolto per evaporazione del diluente idrocarburico. Come riportato per il LLDPE, anche in questo caso risulta problematico introdurre per copolimerizzazione altri monomeri olefinici, in quanto hanno l'effetto di aumentare la frazione di polimero solubile nel mezzo di polimerizzazione.

Processo in sospensione (monomero liquido)

Il principale vantaggio di questa tecnologia consiste nell'elevata produttività per unità di volume di reattore, dovuta alla concentrazione del monomero e all'assenza di diluenti. Pur in presenza del problema tecnologico di governare pressioni più elevate, risulta evidente la semplificazione del processo, dovuta alla mancanza dei postrattamenti del polimero. Infatti i residui catalitici, con particolari accorgimenti, risultano solubili in piccole quantità di solvente e facilmente rimovibili insieme al polimero atattico. Il limite più importante è legato alla difficoltà di introdurre nel reattore significative quantità di etilene e di H_2; ciò riduce di molto lo spettro dei prodotti sintetizzabili. Le principali industrie che hanno sviluppato questa tecnologia dagli anni Ottanta in poi sono state Rexene, Phillips, Exxon e Sumitomo. Schemi di impianti di produzione in sospensione sono riportati in **fig. 15** (processo Hercules) e in **fig. 16** (processo Montedison).

Processo in fase gassosa

Il primo processo è stato messo a punto da BASF agli inizi degli anni Sessanta; la prima produzione industriale è avvenuta nel 1969 a Wesseling in Germania e ha dato luogo, dopo la definizione di una joint venture con Shell, al processo di produzione chiamato Novolen. Il processo aveva luogo in un reattore verticale agitato dove il polimero atattico era lasciato nel polimero; questo fatto inficiava alcune proprietà del prodotto finale quali per esempio la rigidità flessionale, il colore e la resistenza all'ossidazione. Pur presentandosi come un processo semplice, il disegno del reattore risultava molto sofisticato dovendo garantire, attraverso un'agitazione del letto di polimerizzazione, una efficace miscelazione del polimero con i liquidi e i gas alimentati. Il calore di reazione era rimosso attraverso l'evaporazione del monomero, con successiva condensazione al di fuori del reattore stesso e riciclo. Anche in questo caso era molto complessa la possibilità di ottenere un'ampia gamma di

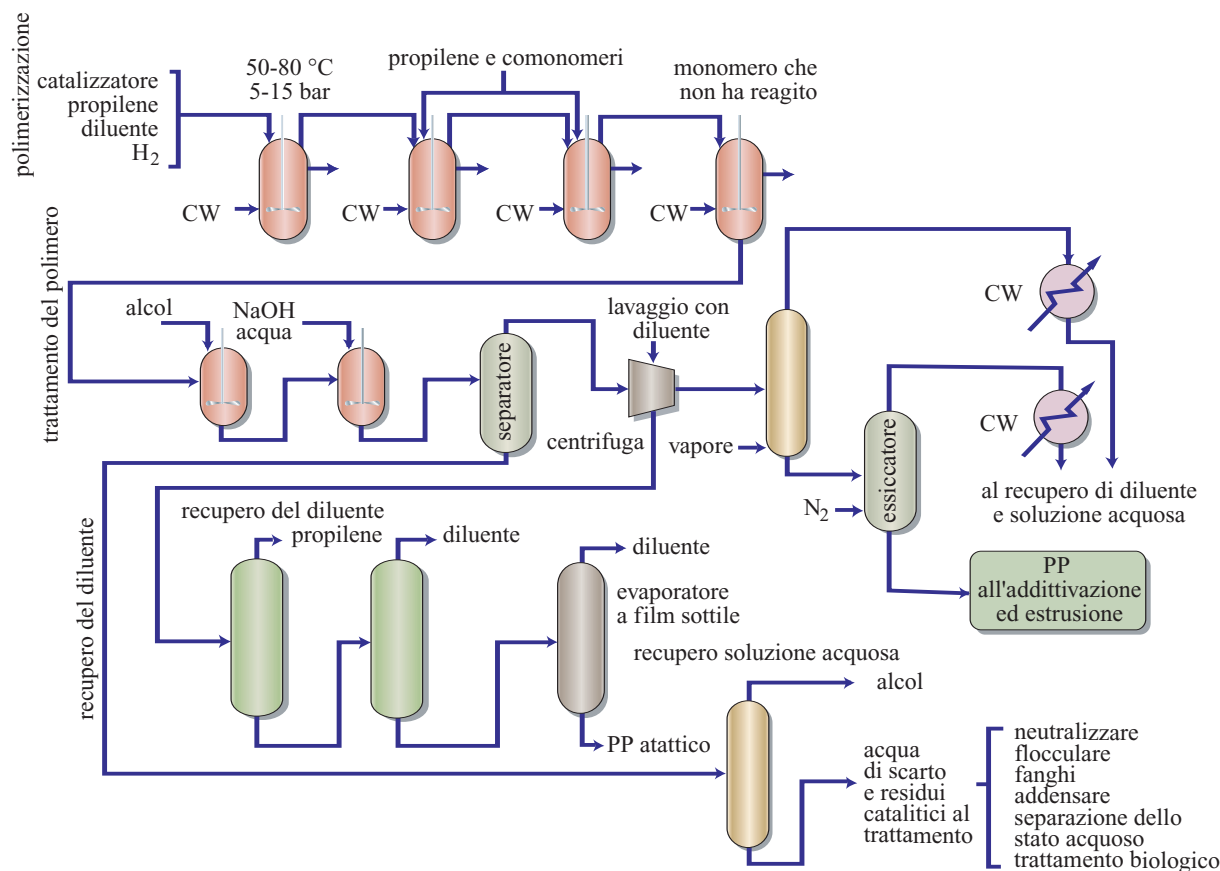



fig. 15. Processo in sospensione messo a punto da Hercules.

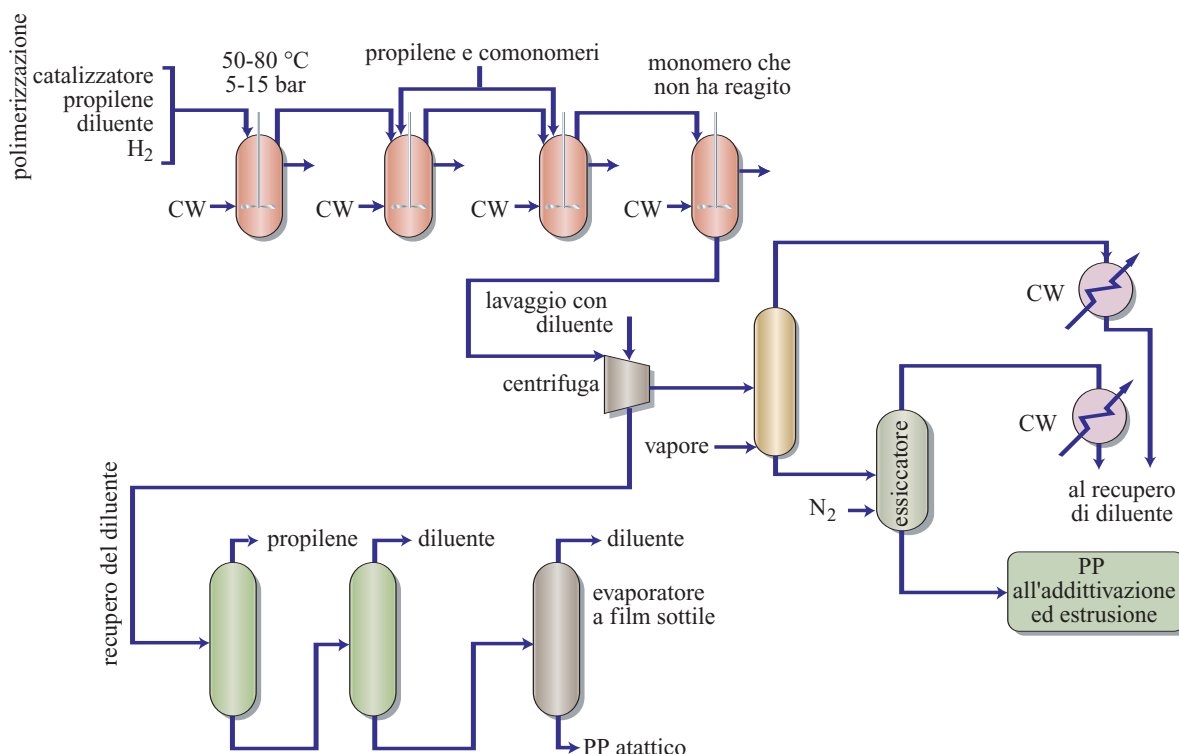



fig. 16. Processo in sospensione semplificato messo a punto da Montedison.

copolimeri, in quanto la particella di un polimero con un elevato contenuto di comonomero risultava particolarmente 'appiccicosa' e quindi di difficile processabilità. I due principali processi operanti in fase gassosa sono quello messo a punto da UCC/Shell (processo Unipol in letto fluido) e quello BASF/Amoco (letto agitato meccanicamente). In particolare UCC, grazie all'esperienza maturata con la messa a punto del processo Unipol per PE e utilizzando un sistema catalitico realizzato da Shell, ha avviato a Seadrift (Stati Uniti) nel 1985 un impianto di produzione che ha avuto un significativo successo in quanto in grado di fornire un'ampia gamma di prodotti. Il processo BASF ha uno schema molto semplice, che impiega sistemi catalitici di quarta generazione che consentono di ottenere una larga gamma di prodotti anche grazie all'utilizzo di un secondo reattore che amplifica la versatilità del processo.

L'avvento dei catalizzatori AR a morfologia controllata ha consentito di risolvere molti degli inconvenienti riportati precedentemente nella descrizione dei processi di produzione. Infatti, dopo l'accordo del 1975 tra Montedison e Mitsui Petrochemical, si è resa disponibile una nuova famiglia di sistemi catalitici. In particolare l'oggetto dell'accordo era lo sviluppo di una serie di catalizzatori supportati su $MgCl_2$ attivato, utilizzati in combinazione con differenti elettrondonatori capaci di fornire PP con resa e indice di isotatticità molto elevati, tanto da consentire di omettere gli stadi di rimozione di residui catalitici e del polimero atattico.

Processo Spheripol

Uno dei passi più importanti nella storia della produzione del PP, strettamente connesso all'evoluzione continua dei sistemi catalitici, è stato la definizione di un processo ibrido (polimerizzazione in monomero liquido e successiva copolimerizzazione in fase gassosa) che ha consentito di ottenere una vera e propria nuova gamma di materiali polimerici. L'aspetto più innovativo relativo al componente catalitico solido è stato la messa a punto di una tecnologia di sintesi capace di controllarne la morfologia e la porosità e contemporaneamente di generare una distribuzione uniforme dei centri attivi nella particella del catalizzatore, in modo da avere un controllo della temperatura di polimerizzazione anche nella parte più interna della particella di polimero, evitando così surriscaldamenti dannosi per la qualità del polimero stesso (Albizzati, 1997). In altre parole, ogni singola particella di polimero in crescita si comporta come un microreattore (*reactor granule technology*), dove è possibile controllare non solo la morfologia ma anche la struttura tridimensionale e che contemporaneamente è capace di omo/copolimerizzare uno o più monomeri in modo da alloggiare quantità significative di eterofasi (**fig. 17**). Questo processo ha preso il nome di Spheripol; il primo impianto fu costruito a

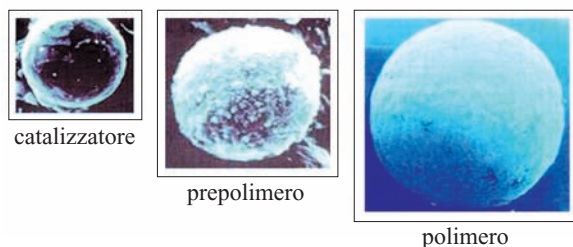



fig. 17. Reactor granule technology: fotografie al microscopio che mostrano la crescita della particella di polimero durante le varie fasi del processo di polimerizzazione.

Brindisi nel 1982 da Montedison e fu la base della creazione di una nuova società chiamata Himont, una joint venture tra Montedison e Hercules. Oggi sono operanti nel mondo circa 100 impianti Spheripol capaci di produrre quasi 15 milioni di t/a di polimero, che corrispondono a circa il 40% della produzione mondiale. Nella **fig. 18** è riportato lo schema dell'impianto Spheripol e in **fig. 19** la fotografia dell'impianto di Brindisi.

Le peculiarità che caratterizzano il processo Spheripol sono: *a*) polimerizzazione in monomero liquido con bassi tempi di residenza e bassi volumi di reazione; *b*) sezione di separazione e recupero del monomero che non ha reagito; *c*) polimerizzazione in fase gassosa per la produzione di copolimeri eterofasici; *d*) sezione di finitura polimero (stripping monomero e drying).

Questa configurazione combina l'efficienza della polimerizzazione in monomero liquido con la versatilità della reazione in fase gassosa; il tutto è reso possibile da sistemi catalitici estremamente validi. Le potenzialità del processo Spheripol sono dovute al fatto che esso è capace di produrre omopolimeri, copolimeri random e copolimeri eterofasici ad alto impatto con un ottimo bilancio impatto/rigidità; ciò grazie alla possibilità di generare una matrice poliproprilenica ad alta cristallinità (II=99%) nel primo step di reazione e distribuire la fase elastomerica nei reattori in fase gassosa. Questa caratteristica ha offerto al mercato nuovi prodotti a basso costo di produzione consentendo al PP e ai suoi copolimeri di occupare spazi applicativi tipici di altri materiali polimerici.

Processo Catalloy

Una ulteriore evoluzione dello Spheripol è il processo Catalloy sviluppato da Montell all'inizio degli anni Novanta (Moore, 1998). Si tratta di una tecnologia modulare, costituita da tre reattori indipendenti operanti in fase gassosa, che permette la polimerizzazione di differenti monomeri separatamente o in serie sulla stessa particella sferica in crescita, trasferendola da un reattore all'altro. La composizione della fase gassosa dei tre reattori è indipendente ed è conseguibile una notevole flessibilità relativamente al tipo di monomero e alla quantità di polimero ottenuto in ogni reattore, permettendo di progettare e di ottenere un'ampia gamma di prodotti dotati di

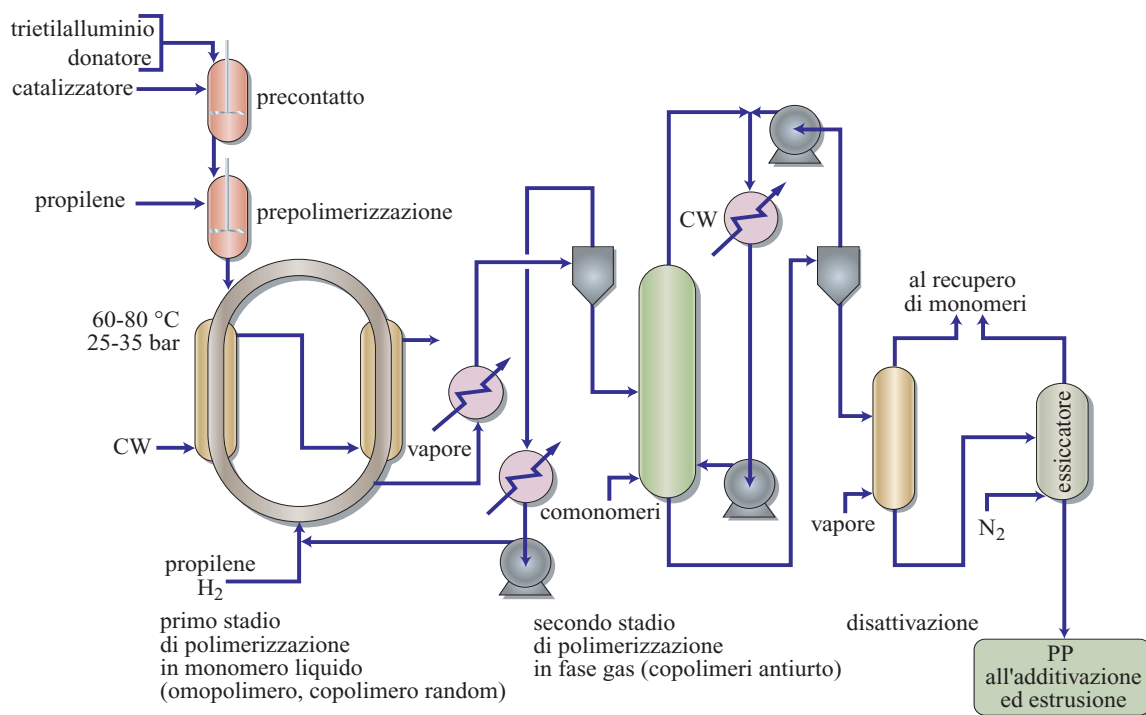



fig. 18. Processo Spheripol messo a punto da Himont.

fig. 19. Immagine dell'impianto Spheripol di Brindisi.

proprietà innovative. Le principali caratteristiche del processo sono un basso consumo di energia, un'alta costanza qualitativa e un basso costo di produzione rispetto a prodotti simili ottenibili con tecnologie di compounding. Nella **fig. 20** è rappresentato il processo Catalloy e in **tab. 10** lo spettro di proprietà dei polimeri che tale processo è capace di produrre. In particolare, dal processo si ottengono: *a*) omopolimeri super-rigidi ad ampia DPM; *b*) copolimeri trasparenti ad alto impatto; *c*) copolimeri bassosaldanti; *d*) copolimeri a basso modulo; *e*) copolimeri con eccezionali proprietà antiurto.

tab. 10. Spettro di proprietà dei polimeri ottenibili con il processo Catalloy

Proprietà	Minimo	Massimo
Melt flow rate (dg/min)	0,2	1.000
Modulo a flessione (MPa)	70	2.300
Durezza shore D	30	90
Allungamento a rottura (%)	200	900
IZOD-50 °C (J/m)	30	1.000
Contenuto di gomma (%)	0	65
Temperatura di fusione (°C)	125	165

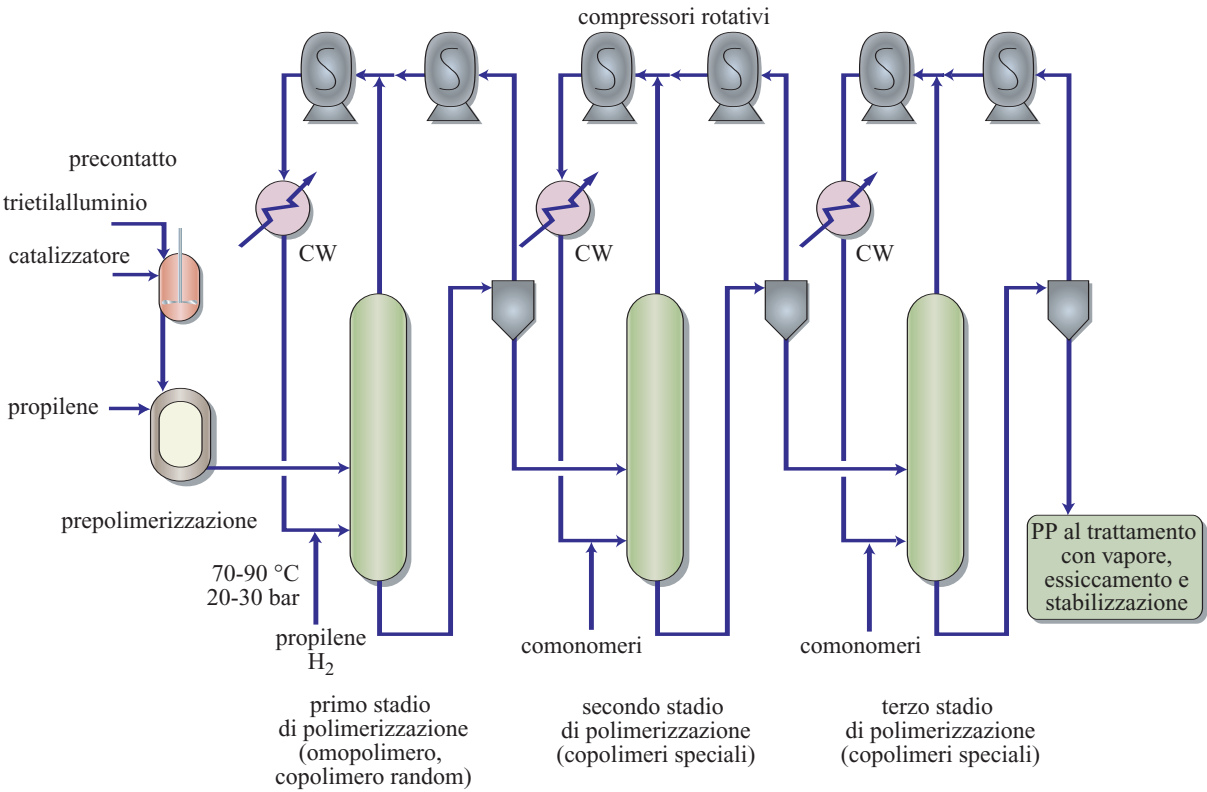



fig. 20. Processo Catalloy messo a punto da Montell.

Processo Hypol

È un processo messo a punto da Mitsui Petrochemical in monomero liquido che impiega catalizzatori AR in forma granulare ed è costituito da due reattori agitati usati in serie, raffreddati attraverso l'evaporazione di una parte del propilene liquido. Un reattore in fase gassosa di ridotte dimensioni è utilizzato a valle dei due reattori principali per completare la conversione del monomero e per produrre copolimeri con modeste quantità di comonomero.

Processo Spherizone

Il più moderno processo per la produzione di copolimeri eterofasici è stato messo a punto nella seconda metà degli anni Novanta da Basell Polyolefins e prende il nome di Spherizone (Covezzi, 2004). Utilizzando catalizzatori di quinta generazione contenenti dieteri o succinati come iED è stato messo a punto un modello di reattore a letto circolante in fase gassosa. Questo schema supera l'idea del materiale prodotto in due reattori differenti e si basa sul fatto che la particella di polimero crescente segue un processo oscillante tra ambienti a differente composizione di monomeri e di H_2. Le due zone connesse tra loro sono il riser e il downcomer (scarico); ogni zona ha un diverso regime di fluidodinamica e attraverso un fluido barriera si possono avere diverse composizioni di gas che generano materiali differenti. La frequenza crescente di oscillazione delle particelle attraverso i due ambienti facilita la produzione di sferette polimeriche più uniformi in termini di composizione e quindi con proprietà migliorate.

Finitura del polimero

Gli impianti di produzione sopra descritti possono produrre polimero in polvere o a morfologia controllata. Quasi tutti i processi di produzione prevedono uno stadio finale di estrusione e pellettizzazione che si compie in un estrusore con un opportuno taglio in testa, in modo di avere pellet di una lunghezza compresa tra 2 e 5 mm. Gli impianti più moderni utilizzano un estrusore bivite corotante. Soltanto il processo Speriphol fornisce un polimero sferico in grado di essere commercializzato direttamente. Lo stadio di estrusione e pellettizzazione può essere utilizzato per aggiungere alcuni additivi e stabilizzanti al polimero. Ovviamente, nel caso del polimero sferico questa operazione richiede una tecnologia più sofisticata. La necessità di aggiungere stabilizzanti è dovuta a una debolezza strutturale del PP; infatti la presenza di un atomo di carbonio terziario può portare a una possibile rottura della catena per un attacco radicalico. Questa reazione genera gruppi ossidrilici e carbonilici che danno luogo a infragilimento del materiale e alla comparsa di una colorazione gialla. Gli stabilizzanti più utilizzati sono fosfiti capaci di decomporre alcune forme perossidiche presenti, in modo da migliorare la stabilità del polimero allo stato fuso e dei fenoli impediti che preservano il polimero da fenomeni di invecchiamento. Le quantità aggiunte di questi additivi sono generalmente minori dello 0,2% in peso e solo in alcuni casi particolari si può arrivare allo 0,5%, per esempio utilizzando esteri dell'acido tiodipropionico particolarmente attivo nella reazione di decomposizione dei perossidi. Nel caso di applicazioni che prevedono una prolungata esposizione agli agenti atmosferici è necessario aggiungere additivi capaci di minimizzare l'effetto delle radiazioni UV. I più utilizzati per questo scopo sono alcossibenzofenoni e idrossibenzotriazoli oppure ammine impedite (HALS, Hindered Amine Light Stabilizers) nel caso dei film di PP. Sono impiegati anche agenti antistatici in quantità compresa tra 0,2 e 1%, costituiti generalmente da ammidi, ammine o glicerilmonostearati. Come additivi antiacido, che vengono aggiunti per neutralizzare eventuali tracce di residui catalitici presenti, si impiegano calcio stearato e idrotalcite. Come nucleanti possono essere infine utilizzati derivati del sorbitolo e sali di terbutilbenzoato, sodio di arilfosfato e talco finemente suddiviso (Moore, 1996).

Bibliografia citata

Albizzati E. (1993) *$MgCl_2$ high yield supported catalysts*, «La Chimica e l'Industria», 75, 107-111.

Albizzati E. (1997) *Catalysts for olefins polymerization*, «La Chimica e l'Industria», 79, 1053-1060.

Albizzati E. *et al.* (1990) US Patent 4971937 to Himont.

Arlman E.J., Cossee P. (1964) *Ziegler-Natta catalysis. III: Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system TiCl3-$AlEt_3$*, «Journal of Catalysis», 3, 99-104.

Asanuma T. *et al.* (1991) *Preparation of syndiotactic polyolefins by using metallocene catalysts*, «Polymer Bulletin», 25, 567-570.

Bart J.C.J. *et al.* (1981) *Synthesis and X-ray crystal structure of the $TiMgCl_6$ $(CH_3COOC_2H_5)_4$ adduct*, «Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie», 482, 121-132.

Breslow D.S., Newburg R.N. (1957) *Bis-(cyclopendadienyl)-titalium dichloride-alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene*, «Journal of the American Chemical Society», 79, 5073.

Brintzinger H.H. (1988) *Synthesis and characterization of chiral metallocene cocatalysts for stereospecific α-olefin polymerizations*, in: Sinn H., Kaminsky W. (editors) *Transition metals and organometallics as catalysts for olefin polymerization*, Berlin, Springer, 249-256.

Busico V. *et al.* (1986) *Polymerization of propene in the presence of MgCl2-supported Ziegler-Natta catalysts. II: Effects of the co-catalyst composition*, «Makromolekulare Chemie», 187, 1115-1124.

Carrick W.L. *et al.* (1972) *Ethylene polymerization with supported bis (triphenylsilyl) chromate catalysts*, «Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry», 10, 2609-2620.

Chien J.C.W., Wang B.P. (1990) *Metallocene–methylaluminoxane catalysts for olefin polymerization. V: Comparison of Cp_2ZrCl_2*

and $CpZrCl_3$, «Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry», 28, 15-38.

Ciardelli F. *et al.* (a cura di) (1983) *Macromolecole. Scienza e tecnologia*, Pisa, Pacini, v.I.

Ciardelli F. *et al.* (a cura di) (1986) *Macromolecole. Scienza e tecnologia*, Pisa, Pacini, v.II.

CMAI (Chemical Market Associates Inc.) (2002).

Corradini P. *et al.* (1983) *A possible model of catalytic sites for the stereospecific polymerization of α-olefins on first-generation and supported Ziegler-Natta*, «Gazzetta Chimica Italiana», 113, 601-607.

Corradini P. *et al.* (1992) *Hydrooligomerization of propene. A «fingerprint» of a Ziegler-Natta catalyst. II: A reinterpretation of results for isospecific homogeneous systems*, «Die Makromolekulare Chemie. Rapid Communications», 13, 21-24.

Covezzi M. (2004) *Sviluppi di ricerca e nuove tecnologie nel settore dei materiali polimerici*, «La Chimica e l'Industria», 86, 58.

Ewen J.A. (1984) *Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts*, «Journal of the American Chemical Society», 106, 6355-6364.

Ewen J.A. *et al.* (1988) *Syndiospecific propylene polymerizations with group 4B metallocenes*, «Journal of the American Chemical Society», 110, 6255-6256.

Farina M., Puppi C. (1993) *Electrophilicity of titanium atoms supported on magnesium chloride*, «Journal of Molecular Catalysis», 82, 3-9.

Galimberti M. *et al.* (1994a) European Patent 0586658 to Spherilene.

Galimberti M. *et al.* (1994b) European Patent 0624604 to Spherilene.

Galimberti M. *et al.* (1995) European Patent 0632066 to Spherilene.

Galimberti M. *et al.* (1998) *Ethene/propene copolymerization with high product of reactivity ratios from a single center, metallocene-based catalytic system*, «Macromolecules», 31, 3409-3416.

Giannetti E. *et al.* (1985) *Homogeneous Ziegler-Natta catalysis. II: Ethylene polymerization by IVB transition metal complexes/methyl aluminoxane catalyst systems*, «Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry», 23, 2117-2134.

Giannini U. (1981) *Polymerization of olefins with high activity catalysts*, «Macromolecular Chemistry and Physics. Supplement», 5, 216-229.

Giannini U. *et al.* (1970) *Polymerization of olefins with benzyl derivatives of titanium and of zirconium*, «Journal of Polymer Science», 8, 405-410.

Giannini U. *et al.* (1977) European Patent DE 2632591 to Montedison.

Giannini U. *et al.* (1978) US Patent 4107414 to Montedison.

Giannini U. *et al.* (1979) US Patent 4149990 to Montedison-Mitsui Petrochemical Industries.

Giannini U. *et al.* (1987) *Some aspects of the polymerization of olefins with high-activity heterogeneous catalysts*, in: Fontanille M., Guyot A. (editors) *Recent advances in mechanistic and synthetic aspects of polymerization*, Dordrecht, Reidel, NATO ASI Series, 215.

Graham T. (1861) *Anwendung der Diffusion der Flüssigkeiten zur Analyse*, «Philosophical Transactions», 151, 183-224.

Guaita M. *et al.* (1998) *Fondamenti di scienza dei polimeri*, Pisa, Pacini.

Guastalla G., Giannini U. (1983) *The influence of hydrogen on the polymerization of propylene and ethylene with a magnesium chloride supported catalyst*, «Makromolekulare Chemie. Rapid Communications», 4, 519-527.

Guerra G. *et al.* (2002) *Influence of regio- and stereoregularity of propene insertion on crystallization behavior and elasticity of ethene-propene copolymers*, «Journal of the American Chemical Society», 124, 1566-1567.

Guyot A. (1965) *Catalysts for ethylene polimerization*, «Revue Generale des Caoutchoucs & Plastiques», 2, 37.

Harries C. (1904) *Über den Abbau des Parakautschuks vermittelst Ozon*, «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», 37, 2708-2711.

Hermans, J.P., Henrioulle P. (1973) US Patent 3769233 to Solvay Cie.

Hogan J. (1970) *Ethylene polymerization catalysis over chromium oxide*, «Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry», 8, 2637-2652.

Hogan J.P., Banks R.L. (1958) US Patent 2825721 to Phillips Petroleum Company.

Jang B.Z. *et al.* (1984) *Ductile-brittle transition in polymers*, «Journal of Applied Polymer Science», 29, 3409-3420.

Jang B.Z. *et al.* (1985) *Rubber-toughening in polypropylene*, «Journal of Applied Polymer Science», 30, 2485-2504.

Kaminsky W. (1986) *Preparation of special polyolefins from soluble zirconium compounds with aluminoxane as cocatalyst*, in: *Studies in surface science and catalysis*, 25, Amsterdam, Elsevier, 293-304.

Karakchiev L.G. *et al.* (1967) *Supported chromium oxide catalysts for ethylene polymerization. The reason for stabilization of chromium (VI) ions*, «Kinetika i Kataliz», 8, 188-192.

Lebedew S.W., Filonenko E.P. (1925) *Polymerization. X: Action of some silicates on unsaturated compounds*, «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», 58, 163-168.

Mark H., Whitby G.S. (edited by) (1940) *Collected papers of Wallace Hume Carothers on high polymeric substances*, New York, Interscience.

Martuscelli E. (1995) *Polymer perspective*, «La Chimica e l'Industria», 77, 86-98.

Mayr A. *et al.* (1984) US Patent 4495338 to Montedison.

Mayr A. *et al.* (1985) US Patent 4476289 to Montedison.

Moore E.P. (1996) *Polypropylene handbook. Polymerization, characterization, properties, applications*, München-Wien-New York, Hanser.

Moore E.P. (1998) *The rebirth of polypropylene. Supported catalysts, how the people of the Montedison laboratories revolutionized the PP industries*, München-Wien-New York, Hanser.

Morini G. *et al.* (2000) Patent WO0063261 to Montell.

Natta G. (1960) *Aspetti catalitici delle polimerizzazioni stereospecifiche*, «La Chimica e l'Industria», 42, 1207-1225.

Natta G. (1964) *Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen*, «Angewandte Chemie», 76, 553-566.

Natta G. (1965) *Macromolecular chemistry*, «Science», 147, 261-272.

Natta G. *et al.* (1955) Italian Patent 554803 to Montecatini.

Natta G. *et al.* (1957) *Polymerization of ethylene catalyzed by titanium compounds*, «La Chimica e l'Industria», 39, 1032-1033.

Natta G. *et al.* (1958) *Polymorphism of crystalline titanium trichloride*, in: *Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti. Classe scienze fisiche, matematiche e naturali*, 24, 121-129.

Natta G. *et al.* (1959) *Crystal structure of the γ form of titanium trichloride*, in: *Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti. Classe scienze fisiche, matematiche e naturali*, 26, 155-163.

Natta G. *et al.* (1960) *Propylene linear high polymers with syndiotactic structure*, in: *Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Rendiconti. Classe scienze fisiche, matematiche e naturali*, 28, 539-544.

Natta G. *et al.* (1961) *The different crystalline modifications of $TiCl_3$, a catalyst component for the polymerization of α-olefins. I. α-, β-, γ-$TiCl_3$. II. δ-$TiCl_3$*, «Journal of Polymer Science», 51, 399-410.

Natta G. *et al.* (1962) *Stereospecific catalysts for the head-to-tail polymerization of propylene to a crystalline syndiotactic polymer*, «Journal of the American Chemical Society», 84, 1488-1490.

Pasquon I. (2004) *Giulio Natta. Education, science, industry, and society*, «La Chimica e l'Industria», 86, 30-32.

Resconi L. *et al.* (1990a) European Patent 0384171 to Ausimont-Himont-Montedison.

Resconi L. *et al.* (1990b) *Study on the role of methylalumoxane in homogeneous olefin polymerization*, «Macromolecules», 23, 4489-4491.

Resconi L. *et al.* (1994) *High molecular weight amorphus polypropylene from metallocene/MAO catalysts*, «Polymer Preprints», 35, 664.

Resconi L. *et al.* (1995) *Effect of monomer concentration on propene polymerization with the rac-[ethylenebis (1-indenyl)] zirconium dichloride/methylaluminoxane catalyst*, «Macromolecules», 28, 6667-6676.

Riccò T. (1988) *Sviluppo della tenacità in materiali compositi polimero-polimero. Poliammide-6 modificata con gomma*, in: *Atti del 10° Convegno Scuola AIM*, Gargnano, 5-10 Giugno, 73-86.

Roebuck A.K., Zletz A. (1954) US Patent 2692258 to Standard Oil.

Schnutenhaus H., Brintzinger H.H. (1979) *1,1'-trimethylenebis η^5 – 3-*tert-*butylcyclopentadienyl- titanium (IV) Dicloride, a Chiral* ansa – *Titanocene Derivative*, «Angewandte Chemie. International Edition in English», 18, 777-778.

Sinn H. (1988) *Some new results on methyl-aluminoxane*, in: Sinn H., Kaminsky W. (editors) *Transition metals and organometallics as catalysts for olefin polymerization*, Berlin, Springer, 257-268.

Sinn H. (1995) *Proposal for structure and effect of methylalumoxane based on mass balances and phase separation experiments*, «Macromoecular Symposia», 97, 27-52.

Sinn H., Kaminsky W. (1980) *Ziegler-Natta catalysis*, «Advances in Organometallic Chemistry», 18, 99-143.

Staudinger H. (1920) *Über Polymerisation*, «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft», 53, 1073-1085.

Stevens J.C. *et al.* (1991) European Patent 0416815 to Dow Chemical.

Tadokoro Y.T. *et al.* (1967) *Polymerization studies using nickel-carbon catalysts. I: Polymerization of ethylene with a modified nickel-carbon catalyst*, «Kogyo Kagaku Zasshi», 70, 144-147.

Zeigler R. *et al.* (1994) *Allyltrimethylsilane polymers from metallocene catalysts: tacticity and structural characterization*, «Polymer», 35, 4648-4655.

Ziegler K. (1964) *Folgen und Werdegang einer Erfindung*, «Angewandte Chemie», 76, 545-553.

Enrico Albizzati

Pirelli Labs - Materials Innovation
Milano, Italia

12.3

Elastomeri

12.3.1 Introduzione

Le prime testimonianze scritte che si riferiscono alla gomma, prodotto di una pianta nativa dell'America Meridionale, *Hevea brasiliensis*, risalgono alla metà del 16° secolo (Pietro Martire d'Anghiera, 1516, e Gonzalo Fernández de Oviedo y Valdés, 1535-37); probabilmente il primo europeo che ebbe modo di conoscere la gomma naturale fu Cristoforo Colombo durante il suo viaggio del 1493-96. Non sembra che il polimero naturale sia giunto in Europa prima dei viaggi in America Meridionale di Charles de la Condamine nel 1736-43; poco tempo dopo, nel 1770, Joseph Priestley evidenziava l'utilità della gomma naturale per cancellare gli scritti mediante sfregamento (*rubbing*), da cui il termine inglese *rubber* e l'estensione nei paesi anglofoni del termine per indicare un generico materiale con le proprietà tipiche della gomma. In altre parti del mondo si conserva, con qualche variazione, il nome originale *cau'uchu* (*caoutchouc* in Francia, *caucho* in Spagna, *kauchuk* in Russia, *Kautschuk* in Germania), letteralmente albero che piange; la derivazione del nome italiano gomma è invece latina (*cummi* e *gummi*), a sua volta derivante dal greco (*κόμμι)*, termini con cui si indicavano i liquidi viscosi e, se coagulati, gommosi, tipici di alcune piante mediterranee.

La gomma naturale rimase tuttavia una curiosità fino al 1823, quando Charles Macintosh brevettò l'uso delle soluzioni di gomma naturale in oli leggeri per impermeabilizzare i tessuti. Nel 1830 Thomas Hancock sottopose la gomma naturale a un'intensa sollecitazione meccanica (masticazione), scoprendo che in questo modo si perdevano progressivamente le marcate caratteristiche elastiche fino a ottenere un materiale adattabile a stampi. Questa fu la prima delle scoperte che aprirono le porte all'uso della gomma: opportunamente 'masticata' e additivata con cariche varie, oli e pigmenti, poteva essere stampata mediante compressione o estrusa. Le scarse proprietà elastiche e di stabilità dimensionale ne limitarono tuttavia l'impiego fino a quando, nel 1839 negli Stati Uniti, Charles Goodyear scoprì che si potevano conferire qualità superiori alla gomma scaldandola con zolfo e ossido di piombo. Hancock sfruttò questo processo, introducendo il termine 'vulcanizzazione' (dal nome del dio latino *Vulcanus*), per preparare materiali con minore tendenza a diventare appiccicosi a caldo e insolubili nei solventi comuni: con la masticazione, che rendeva possibile dare forma al materiale, e la vulcanizzazione, che permetteva di fissarne la forma, si ponevano le basi della tecnologia della gomma.

L'incremento della domanda (le esportazioni dal Brasile passarono da poche centinaia di tonnellate nel 1846 a oltre 10.000 t nel 1880) indusse gli Inglesi a considerare la possibilità di coltivare *Hevea brasiliensis* in Asia. Nel 1876, a Kew Gardens a Londra, utilizzando semi importati dal Brasile, furono ottenute 2.000 piantine di *Hevea brasiliensis*, alcune delle quali furono inviate a Ceylon (oggi Sri Lanka); le piante sopravvissute hanno dato origine alle piantagioni di Malaysia, Indonesia e Thailandia che, con lo Sri Lanka, producono attualmente l'80% della gomma naturale. Per diminuire il costo dei prodotti finiti si diffuse l'abitudine di aggiungere sostanze estranee (oli insaturi, cariche inerti e pigmenti minerali), accorgendosi ben presto che tali aggiunte potevano modificare le proprietà delle miscele. Risale al 1870 il primo brevetto relativo all'impiego dell'affumicatura quale metodo per migliorare la resistenza del materiale all'invecchiamento, ma bisogna aspettare il 1908 per scoprire che un certo numero di ammine aromatiche proteggge efficacemente la gomma dalla ossidazione (Wilhelm Ostwald e Wolfgang Ostwald, Germania). Allo stesso periodo risale la scoperta dell'effetto rinforzante del nero di carbonio e, dal 1912, i primi pneumatici per auto costruiti negli Stati Uniti sono realizzati con rilevanti quantità di nero di carbonio.

Contemporaneamente allo sviluppo delle tecnologie necessarie a utilizzare sempre più efficacemente la gomma naturale, si approfondivano gli studi per la sua caratterizzazione e per tentare di riprodurla in laboratorio (William August Tilden, 1884). Alla fine del 19° secolo si cominciò a capire che altri dieni coniugati potevano essere convertiti in sostanze elastiche: dopo la polimerizzazione dell'1,3-pentadiene (August Wilhelm von Hofmann, 1881) e del 2,3-dimetil-1,3-butadiene (U. Couturier, 1892), nel 1909 E. Hofmann e C. Coutelle (Farbenfabriken Bayer) brevettarono la polimerizzazione del butadiene. La concorrenza della gomma naturale rendeva comunque poco attraente la ricerca sull'argomento, ma la situazione si modificò all'inizio della Prima Guerra Mondiale determinando, soprattutto in Germania e in Russia, una grave carenza di gomma; gli studi, che nel periodo bellico permisero alla Germania di preparare circa 2.350 t di gomma metile, subirono un immediato rallentamento alla fine della guerra, ma furono ben presto ripresi con maggiore intensità in quei paesi che giudicavano strategica la disponibilità di gomma sintetica. Fu proprio in Germania che negli anni Trenta iniziò la produzione industriale di polibutadiene e, successivamente, dei copolimeri stirene-butadiene e stirene-acrilonitrile. Le tecnologie di preparazione acquisite dagli Stati Uniti nel periodo precedente la Seconda Guerra Mondiale e ulteriormente sviluppate permisero, nel dopoguerra, con l'avvento di nuove tecnologie di polimerizzazione, di preparare materiali con proprietà sempre più adeguate agli usi finali e di sviluppare nuovi materiali che andavano a esaudire le richieste della nascente industria aerospaziale.

12.3.2 Elasticità della gomma

L'elasticità è la proprietà di quei materiali che, deformati, assumono nuovamente la forma originaria una volta rimossa la causa che ha provocato la deformazione. Questa proprietà caratterizza gli elastomeri vulcanizzati in un modo del tutto specifico: differentemente dai metalli e dai vetri, essi possono sopportare deformazioni molto grandi senza subire rotture e ritornare poi alla loro forma originaria.

Da un punto di vista storico le caratteristiche peculiari della gomma hanno sempre destato grande interesse e numerose teorie sono state proposte al riguardo; tuttavia fu solamente con J. Gough (1805) che furono effettuate, sulla gomma naturale non vulcanizzata, importanti osservazioni che costituirono il punto di partenza per la descrizione, in termini termodinamici, del comportamento della gomma.

A valle della scoperta del processo di vulcanizzazione, lord Kelvin (1857) e successivamente James Prescott Joule (1859) analizzarono la relazione tra il calore assorbito durante una deformazione elastica reversibile, la temperatura e il lavoro richiesto per produrre la deformazione: secondo il primo principio della termodinamica, il calore assorbito dal sistema è legato alla variazione dell'energia interna e al lavoro fatto per deformare il campione. Poiché durante l'allungamento viene liberato calore, dal secondo principio della termodinamica deriva che una parte della risposta elastica è associata a una diminuzione di entropia. Recenti studi dimostrano che l'energia interna è sostanzialmente indipendente dall'entità dell'allungamento del materiale; la diminuzione di entropia può essere pertanto spiegata con la riduzione del numero di disposizioni spaziali delle macromolecole in funzione della deformazione. Cessata la sollecitazione esterna, al recupero della forma originaria corrisponde uno stato più disordinato.

Il passaggio dalla generalizzazione termodinamica all'interpretazione fisica del fenomeno dell'elasticità ebbe inizio con le teorie di Hermann Staudinger (1920) sulla struttura dei materiali polimerici; venivano in questo modo poste le premesse per la descrizione della struttura macromolecolare e idrocarburica della gomma che hanno permesso, in seguito, di formalizzare (J. Guth e Hermann Francis Mark, 1934, e Werner Kuhn, 1938 e 1946) la prima correlazione tra l'allungamento macroscopico di un campione di gomma, la deformazione microscopica delle catene polimeriche e la diminuzione dell'entropia. I successivi lavori di Guth e H.M. James (1941-49), L.R.G. Treloar (1943), F.T. Wall (1943) e Paul John Flory (1962) determinarono la correlazione quantitativa tra l'allungamento della catena e la riduzione di entropia, rendendo possibile il calcolo del numero di conformazioni che una catena polimerica assume nello spazio. Sulla base di questi e altri lavori è possibile individuare le tre condizioni necessarie affinché un materiale polimerico possa mostrare importanti proprietà elastiche, cioè la presenza di catene lunghe e altamente flessibili, la modesta entità dell'interazione fra le catene e la particolare struttura a reticolo (*network*).

Per quanto riguarda la prima condizione (catene lunghe e altamente flessibili), si ricorda che gli elastomeri sono costituiti da catene polimeriche che devono essere in grado di modificare il loro riarrangiamento e la loro estensione nello spazio in risposta a uno sforzo (*stress*, forza su unità di superficie) imposto, attraverso la modifica degli angoli di legame tra gli atomi di carbonio che costituiscono la molecola. Nei polimeri l'unità più piccola interessata alla rotazione intorno a un legame semplice si chiama conformero e, a differenza delle molecole semplici, interessa segmenti molecolari. La condizione per cui una catena polimerica risulti flessibile è rappresentata pertanto da una ragionevole facilità alla rotazione intorno a un numero significativo di legami in catena; solamente lunghe molecole polimeriche prive di gruppi laterali stericamente impediti hanno la possibilità

di accedere facilmente a un elevato numero di conformazioni isoenergetiche.

Per quanto riguarda le interazioni fra catene, si rileva che ogni conformero è circondato da altri conformeri, i quali costituiscono una barriera alla libera rotazione; con questi vincoli un conformero può modificare il suo stato conformazionale solamente se i suoi immediati vicini cooperano come se fossero un gruppo di ingranaggi. Le attrazioni intermolecolari (forze di van der Waals) devono pertanto essere di modesta entità, non deve essere presente una cristallizzazione estensiva e il polimero non deve trovarsi allo stato vetroso.

Infine, per quanto riguarda la struttura a reticolo, se l'allungamento è modesto e il tempo di applicazione della deformazione è breve, il reticolo fisico di un elastomero non vulcanizzato può ritornare allo stato iniziale. Se, al contrario, la deformazione è significativa, la mancanza di vincoli stabili tra le varie macromolecole non permette, quando la forza di deformazione è rimossa, il ripristino delle dimensioni originarie a causa dello scivolamento reciproco delle macromolecole. Per costituire una struttura tridimensionale stabile e capace di sopportare reversibilmente grandi deformazioni, le catene devono essere unite da vincoli permanenti denominati *cross-links*; questi vincoli sono rappresentati da legami chimici introdotti con la vulcanizzazione (**fig. 1 E**), oppure, nel caso di copolimeri a blocchi, da domini vetrosi o cristallini segregati.

Alla costruzione del network concorrono diversi tipi di unità strutturali che derivano principalmente dal processo di vulcanizzazione. L'elemento chiave del reticolo è costituito dalle giunzioni, che possono essere elasticamente attive solamente se sono unite al network almeno in tre punti; la situazione esemplificata in **fig. 1 A** individua due giunzioni elasticamente attive, mentre quella di **fig. 1 B** è rappresentativa di una giunzione inattiva. Il segmento di catena polimerica compreso tra due giunzioni elasticamente attive (v. ancora fig. 1A) è una catena elasticamente attiva, diversamente dal segmento di catena indicato in **fig. 1 D** che rappresenta un terminale di catena non vincolato il quale, per i suoi maggiori gradi di libertà, non contribuisce all'elasticità del network, ma, semmai, partecipa a meccanismi dissipativi.

Il caso indicato in **fig. 1 C** rappresenta un particolare elemento attivo che si viene a formare quando una sovrapposizione (*entanglement*) tra due macromolecole rimane intrappolata al momento della formazione del network. Il numero dei cross-links, la distribuzione delle dimensioni delle catene elasticamente attive e il tipo dei vari elementi strutturali del reticolo elastico dipendono dal modo con cui l'elastomero è stato vulcanizzato e hanno grande importanza nel determinarne le proprietà applicative.

La caratteristica comune a tutte le sostanze elastomeriche è rappresentata, quindi, dalla presenza di lunghe catene polimeriche interconnesse da punti di cross-link. Le catene, normalmente ripiegate nello stato non deformato, sotto l'effetto di una forza esterna modificano la loro distribuzione spaziale, allineandosi parallelamente alla direzione dell'allungamento; il manifestarsi, nella gomma deformata, di una forza di richiamo avente la stessa direzione e verso opposto della forza deformante, è direttamente collegato alla naturale tendenza delle macromolecole a ritornare alla loro conformazione originaria. Al procedere della deformazione del materiale e della conseguente estensione delle macromolecole, il numero delle conformazioni isoenergetiche accessibili diminuisce, fino a che esiste solamente una conformazione possibile per ogni catena completamente estesa. Dopo la rimozione della forza esterna che ha provocato la deformazione, ciascuna catena polimerica recupera la forma originale, corrispondente a uno stato caratterizzato da un maggior numero di conformazioni isoenergetiche; la forza di richiamo (*elastic recovery*) emergente risulta pertanto dalla tendenza naturale del sistema a incrementare la propria entropia, fino al valore massimo che possiede nello stato non deformato. In un tipico grafico sforzo-deformazione di un elastomero vulcanizzato (**fig. 2**) si nota che, all'aumentare dell'allungamento, la curva piega verso l'alto: al progressivo diminuire del numero di conformazioni accessibili, un numero sempre maggiore di catene elasticamente attive raggiunge, in funzione delle dimensioni, il massimo della propria capacità di estendersi, richiedendo, per allungamenti ulteriori, l'applicazione di uno sforzo progressivamente più intenso necessario per modificare la lunghezza dei legami carbonio-carbonio della catena molecolare. In alcuni casi, raggiunte elevate deformazioni, un elastomero con struttura particolarmente ordinata può cristallizzare: questo fenomeno, reversibile, si risolve nella necessità di applicare uno sforzo maggiore per deformare ulteriormente il materiale.

fig. 1. Elementi strutturali del reticolo (network): A, catena elasticamente attiva compresa tra due giunzioni elasticamente attive; B, elemento elasticamente inattivo (loop); C, entanglement intrappolato; D, terminale di catena, elasticamente inattivo; E, modello di reticolo (Mark *et al*. e Kroschwitz, 1985-1990).

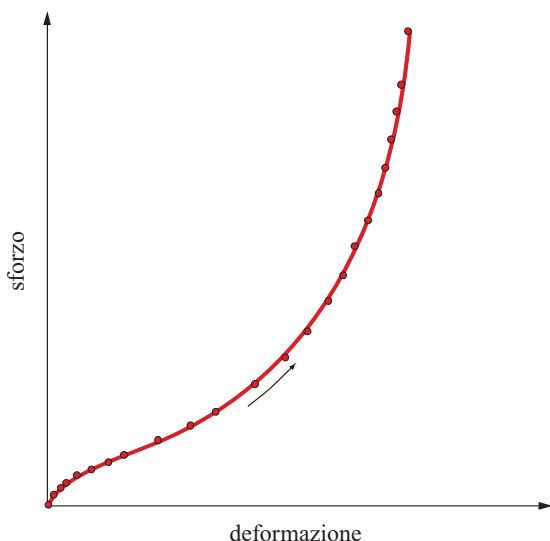
sforzo

deformazione

fig. 2. Andamento sforzo-deformazione in un elastomero vulcanizzato (Flory, 1953).

12.3.3 Reologia degli elastomeri non vulcanizzati

Il termine gomma (o elastomero) all'interno della letteratura scientifica di settore si riferisce quasi esclusivamente al materiale reticolato (o vulcanizzato) inteso come solido viscoelastico incapace di dar luogo a fenomeni di scorrimento (*shearing phenomena*). Per le matrici polimeriche di riferimento non vulcanizzate, non esiste un patrimonio di informazioni, modelli e correlazioni equivalente a quello esistente per gli elastomeri vulcanizzati o a quello relativo alle materie plastiche. Inoltre, gli ingredienti che vengono aggiunti all'elastomero durante la preparazione della mescola conferiscono a quest'ultima un'eterogeneità responsabile di comportamenti reologici molto particolari, non facilmente investigabili e obbligano a una continua ricerca delle migliori condizioni operative. In generale la correlazione tra le proprietà della matrice polimerica e quelle finali dell'elastomero vulcanizzato è molto difficoltosa.

La teoria della viscoelasticità lineare, largamente impiegata per caratterizzare le macromolecole nel loro stato di equilibrio mediante l'applicazione di piccole deformazioni, consente un approccio non diverso da quello riservato alle materie plastiche a fronte, però, di un più limitato campo di applicazione e di maggiori difficoltà sperimentali. Gli elastomeri e i relativi composti con cariche e oli di varia natura, sono materiali reologicamente complessi i cui comportamenti sono meglio indagati attraverso un approccio reologico non lineare in quanto, per deformazioni grandi o rapide, la teoria della viscoelasticità lineare non è più valida e la risposta a una deformazione imposta dipende dall'ampiezza, dalla velocità e dalla cinematica della deformazione.

Sebbene sia possibile che due polimeri, con differente struttura molecolare, abbiano comportamenti viscoelastici lineari confrontabili, è anche possibile che essi differiscano alquanto in termini di risposta non lineare e, quindi, in termini di lavorabilità. Le caratteristiche elastiche, viscose e viscoelastiche lineari non rappresentano, infatti, altro che i fenomeni particolari di un settore più vasto che include il comportamento reologico non lineare di un polimero. Per comprendere meglio il problema, ci si può riferire al numero di Deborah, un parametro adimensionale definito come $D_e=\lambda/t$, dove λ è il tempo di rilassamento del materiale considerato, che è correlato alla sua fluidità, e t il tempo caratteristico dell'esperimento a cui ci si riferisce (**fig. 3**).

L'analisi reologica rivela valori elevati di viscosità e lunghi tempi di rilassamento per gli elastomeri non vulcanizzati rispetto alle materie plastiche (**fig. 4**), con riferimento alle rispettive condizioni di lavorazione. La **fig. 5** riporta la curva di flusso, misurata mediante reometria capillare, di un polibutadiene industriale: lo sforzo di

ampiezza della deformazione
fluido newtoniano
viscoelasticità non lineare
viscoelasticità lineare
numero di Deborah

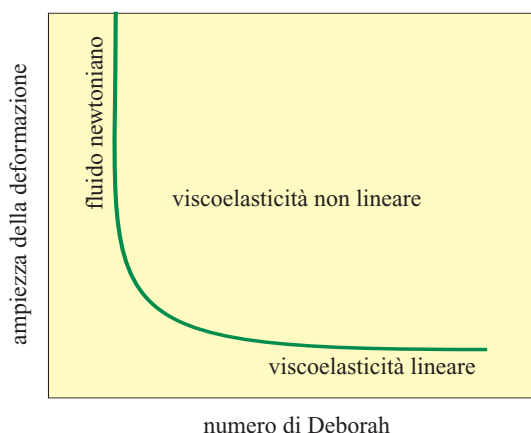



fig. 3. Diagramma del numero di Deborah (Macosko, 1994).

viscosità in shear (Pa·s)
10^9 10^8 10^7 10^6 10^5 10^4 10^3
SBR 1500 (100 °C)
polibutadiene (100 °C)
polistirene (170 °C)
10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^0 10^1 10^2
shear rate (s^{-1})

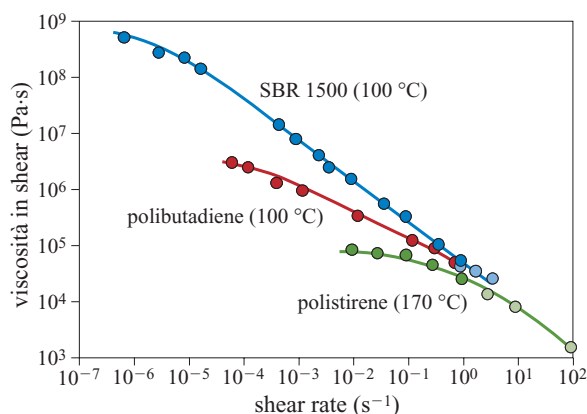
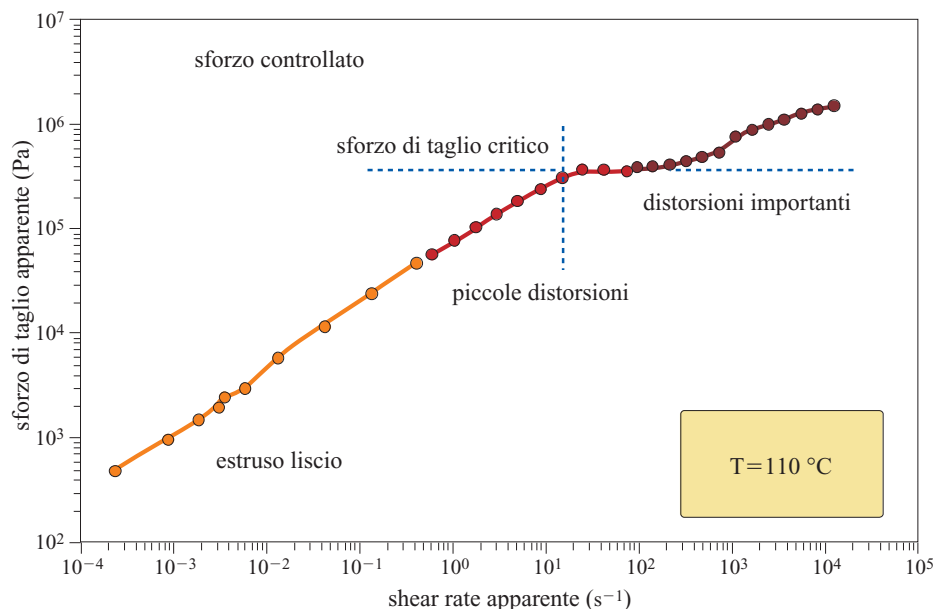



fig. 4. Confronto tra le curve di viscosità in scorrimento del polistirene e di alcuni elastomeri non vulcanizzati (Toki e White, 1982).

fig. 5. Andamento dello sforzo di taglio in funzione del gradiente di scorrimento per un polibutadiene industriale.

taglio (*shear stress*) critico, che corrisponde alla fine di uno scorrimento corretto del materiale e precede l'insorgere di importanti distorsioni dell'estruso, si manifesta a un tasso di deformazione molto più basso di quello riscontrabile nel caso delle principali materie plastiche. Ciò riduce drasticamente il campo di applicazione dello strumento e obbliga a spostare la sperimentazione nella direzione, assai più complessa, delle basse velocità di deformazione (*shear rate*).

Sebbene l'industria manifatturiera degli articoli in gomma risalga alla terza decade del 19° secolo, fino al 1920 circa non si registra uno sviluppo di metodi quantitativi per la caratterizzazione di elastomeri non vulcanizzati; gli studi precedenti a questa data utilizzano principalmente misure di viscosità in soluzione diluita. I primi strumenti impiegati sul materiale solido sono il reometro a estrusione di B. Marzetti e il plastomero a compressione di I. Williams; a partire dagli anni Trenta vennero introdotti, da Melvin Mooney e altri, alcuni strumenti rotazionali per misurare il momento torcente necessario a mantenere il materiale in uno stato di scorrimento stazionario (*steady shearing*). Quest'ultima categoria di strumenti rimane ancora oggi alla base dell'analisi reologica degli elastomeri non vulcanizzati. Spinto dalla necessità di separare diversi effetti reologici, Mooney nel 1936 sviluppò la classe dei reometri rotazionali pubblicando, per elastomeri ad alto peso molecolare, una prima serie di dati ottenuti con il viscosimetro Mooney (*Mooney's shearing disc viscometer*), costituito da un disco zigrinato rotante all'interno di una cavità cilindrica riempita di polimero a una temperatura prefissata. Il risultato della misura ha le dimensioni di un momento torcente (*Mooney torque*), anche se viene comunemente indicato come viscosità Mooney.

A fronte di una operatività relativamente semplice, le condizioni di flusso dello strumento risultano particolarmente complesse in quanto il viscosimetro genera un campo di deformazione non uniforme; la reologia in scorrimento del fluido è descritta dalla legge che lega sforzo di taglio (γ) e velocità di scorrimento ($d\gamma/dt$) tramite una costante K e un esponente di flusso n (legge di potenza):

$$\tau = K(d\gamma/dt)^{n-1}$$

Il valore di viscosità Mooney è correlabile al peso molecolare del polimero nel caso in cui si considerino polimeri simili dal punto di vista della struttura molecolare. La complessità dell'interpretazione dei comportamenti reologici aumenta se si considerano polimeri addizionati di cariche rinforzanti, tipicamente nero di carbonio e silice. La carica ha un importante effetto sulle proprietà reologiche del materiale, in quanto genera un aumento della viscosità in condizioni di scorrimento del sistema e, a partire da un certa quantità (15% circa in volume), induce il manifestarsi di una soglia di scorrimento (**fig. 6**); cariche rinforzanti più strutturate hanno un effetto simile a quello presentato da una maggior quantità di carica meno strutturata qualitativamente. Una viscosità Mooney bassa (per esempio 30) è indice di un'elevata velocità di inglobamento delle cariche, ma di una cattiva dispersione delle medesime; il contrario si verifica per un'elevata viscosità Mooney (per esempio 80).

Proprietà dinamiche

Un metodo di misura largamente utilizzato per determinare le proprietà di un materiale polimerico in campo viscoelastico lineare è quello in cui un campione di

polimero è sottoposto a una deformazione sinusoidale di scorrimento semplice. Dopo pochi cicli di avviamento, lo sforzo comincia a oscillare sinusoidalmente con la stessa frequenza della deformazione, ma non in fase con la deformazione. È possibile scomporre lo sforzo in componenti in fase e in quadratura con la deformazione, introducendo i due moduli dinamici G' e G'', misura rispettivamente dell'energia immagazzinata e dell'energia dissipata dal materiale per ciclo di deformazione e per unità di volume; il rapporto G''/G' è denominato fattore di smorzamento ed è comunemente noto come $\tan\delta$ o *loss tangent*, mentre i moduli G' e G'' sono denominati rispettivamente modulo elastico *(storage modulus)* e modulo viscoso *(loss modulus)*.

La capacità di un elastomero vulcanizzato di modificare il proprio comportamento in funzione della frequenza imposta permette di prevederne le applicazioni, una volta note le condizioni a cui sarà sollecitato; inoltre, conoscendo l'influenza dei vari parametri molecolari sulle caratteristiche dinamiche, è possibile sintetizzare i materiali in funzione dell'applicazione finale. Un esempio rilevante è dato dal battistrada di uno pneumatico a cui vengono richieste doti di aderenza elevata (per esempio, *wet traction*, ovvero in condizioni di asfalto bagnato) in fase di frenata o di tenuta in curva accanto a una limitata resistenza al rotolamento (*rolling resistance*) nella marcia normale; in altre parole, si richiede al materiale con cui è stato costruito il battistrada di presentare un comportamento il più possibile simile a un solido elastico nella marcia normale (sollecitazioni a bassa frequenza: 10^2 Hz) e uno assimilabile a quello di un fluido viscoso in condizioni di trasferimento di energia dal veicolo alla strada (sollecitazioni ad alta frequenza: 10^5-10^6 Hz).

12.3.4 Stadi di lavorazione della gomma

Nell'industria della gomma, per la progettazione e la produzione di un materiale commerciale che ubbidisca a precisi requisiti tecnici, è necessario: *a*) individuare le materie prime necessarie; *b*) mescolarle nei rapporti opportuni in macchine apposite; *c*) dare alla miscela risultante la forma desiderata; *d*) rendere il prodotto finito dimensionalmente stabile.

Il primo stadio, noto con il termine di *compounding*, si riferisce alla formulazione di miscele di gomma e vari additivi; questi vengono prima miscelati intimamente (stadio *b*) e successivamente 'formati' (stadio *c*). L'insieme delle operazioni inerenti alla miscelazione dei vari ingredienti e alla loro formatura rappresenta il *processing*. Poiché le proprietà fisiche degli elastomeri non vulcanizzati non permettono di mantenere le caratteristiche dimensionali e meccaniche di un manufatto costanti nel

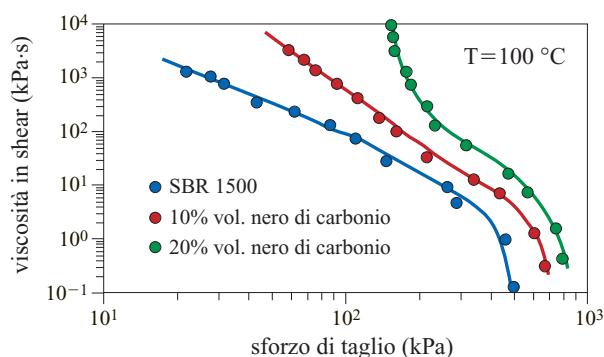



fig. 6. Effetto della carica sulle proprietà reologiche di un polimero in condizioni di scorrimento (Leblanc, 1996).

tempo, è necessario generare un reticolo molecolare stabile (stadio *d*), facendo ricorso a reazioni chimiche capaci di unire le catene polimeriche le une con le altre; questo processo è noto con il termine di vulcanizzazione (*curing*). Si ricorda infine che la definizione delle proprietà fisiche e chimiche degli elastomeri è stata oggetto di una normalizzazione effettuata dalla American Society for Testing and Materials (ASTM); i metodi di misura standard sono continuamente aggiornati, adattati a nuove strumentazioni o esigenze e sottoposti a verifica in termini di riproducibilità mediante programmi concordati (*cross tests*) tra differenti laboratori.

Compounding

Una volta fissate le caratteristiche del prodotto finito, si individuano l'elastomero di base e l'insieme degli ingredienti necessari per ottenere le proprietà richieste. La lista dei vari ingredienti, insieme alle indicazioni relative al modo di preparazione della mescola, costituisce la ricetta della miscela; l'unità di misura comunemente utilizzata per la quantificazione ponderale dei vari costituenti della ricetta è il phr (*per hundred rubber*), con cui si indicano le quantità di additivo aggiunte a 100 parti di gomma. I materiali necessari per la preparazione di una mescola appartengono alle categorie sottoindicate.

Polimero di base (raw elastomer, gum rubber). Rappresenta il principale ingrediente e può essere costituito da gomma naturale, sintetica, o da elastomeri termoplastici.

Vulcanizzanti. Sono le sostanze necessarie per generare il reticolo tridimensionale che fornisce alla gomma le caratteristiche tipiche (fanno eccezione gli elastomeri termoplastici che non necessitano di vulcanizzanti); tipico vulcanizzante è lo zolfo, utilizzato in quantità dell'ordine di 0,5-3 phr.

Acceleranti. Sono le sostanze che interagiscono con il vulcanizzante diminuendo il tempo di vulcanizzazione; vengono usati in quantità dell'ordine di 0,5-1,5 phr.

Attivatori. Sono costituiti da ossidi di metalli come zinco, piombo e magnesio, da carbonati e da idrossidi alcalini; vengono aggiunti in quantità di 2-3 phr, formano complessi chimici con gli acceleranti e modificano le velocità di vulcanizzazione e il numero di legami tra differenti macromolecole (densità di reticolazione).

Ritardanti di vulcanizzazione. Sono sostanze che interagiscono con il sistema vulcanizzante-accelerante-attivatore determinando la comparsa di un periodo di tempo durante il quale la vulcanizzazione non ha luogo; permettono quindi il completamento delle varie operazioni di trasformazione evitando prevulcanizzazioni. Si usano in quantità dell'ordine di 0,1-0,3 phr.

Acidi organici. La loro reazione con gli attivatori fornisce i cationi necessari a formare i complessi chimici con gli acceleranti; si usano acidi monobasici ad alto peso molecolare come gli acidi stearico, oleico, laurico, palmitico, miristico e oli idrogenati di palma, di ricino e di lino, in quantità di 1-3 phr.

Antiossidanti. Aggiunti in quantità di 1-2 phr proteggono la gomma da fenomeni ossidativi, accelerati dalla luce e dall'ozono, che determinano generalmente una modifica strutturale più o meno estesa della catena polimerica con conseguente variazione delle proprietà meccaniche. Appartengono a questa categoria le ammine secondarie (presentano elevata tendenza a colorare), i fenoli impediti con gruppi *t*-butilici in *orto* (antiossidanti primari, riducono i perossiradicali) e i fosfiti organici (antiossidanti secondari, riducono gli idroperossidi); gli antiossidanti primari e secondari vengono usati in combinazione sinergica.

Cariche. Sono state inizialmente aggiunte alla gomma in forma di particelle sottili, per motivi economici; nel 1904 S.C. Mote e Mathews della Silvertown di Londra si accorsero che l'aggiunta di nero fumo alla gomma naturale aveva un effetto rinforzante, migliorando alcune caratteristiche quali la resistenza all'abrasione e alla lacerazione e incrementando i valori dei moduli elastici e dei carichi a rottura. Le cariche si suddividono in due gruppi: al primo appartengono le cariche rinforzanti e al secondo le cariche inerti. Le cariche inerti (caolino, barite, carbonati di calcio e di magnesio, di ferro e di piombo), macinate fino a dimensioni di 0,1 μm, vengono usate per modificare alcune caratteristiche tecnologiche dell'elastomero vulcanizzato come la durezza, la densità o le proprietà elettriche. Le cariche rinforzanti (nero di carbonio e silici) hanno invece un grande effetto sulle caratteristiche meccaniche e dinamiche del vulcanizzato in quanto, interagendo con le macromolecole, partecipano alla costruzione del reticolo elastico. Il nero di carbonio è una forma allotropica del carbonio che, a differenza del diamante e della grafite, non è reperibile in natura; è il termine generico usato per indicare una famiglia di materiali costituiti da carbonio elementare in forma di particelle sferoidali aggregate, ottenute dalla decomposizione termica degli idrocarburi in scarsità di aria. I neri di carbonio vengono prodotti con differenti tecnologie, da cui i vari tipi prendono il nome; i neri di carbonio *furnace blacks* e *thermal blacks* rappresentano il 95% e il 4% rispettivamente del mercato mondiale (6,7 milioni di tonnellate, circa la metà del mercato mondiale della gomma). Queste particelle, con diametri medi che variano per lo più da 10 a 100 nm (la dimensione dipende dalla tecnologia di preparazione), risultano aggregate in strutture di maggiori dimensioni (60-200 nm); sono caratterizzate da un'area specifica elevata, fino a 150 m^2/g e sulla loro superficie sono presenti gruppi fenolici e chinonici, acidi carbossilici e lattoni, in numero e quantità differenti in funzione del tipo di nero di carbonio. Il tipo e la quantità di gruppi funzionali determinano l'attività superficiale e, quindi, l'interazione con l'elastomero; in genere neri di carbonio preparati ad alta temperatura (1.300 °C) mostrano una bassa interazione con la gomma (bassi moduli elastici e alte abrasioni), mentre l'opposto avviene con neri preparati a bassa temperatura. Le silici presentano una struttura costituita da atomi di silicio e di ossigeno legati tetraedricamente in un reticolo silossanico imperfetto in cui non esiste un ordine cristallino a lungo raggio, analogamente a quanto osservato nella silice vetrosa; le imperfezioni lasciano gruppi silanolici liberi che rappresentano gli unici gruppi funzionali presenti sulla particella. Le silici esistenti sul mercato sono preparate per precipitazione da soluzioni di silicato di sodio trattate con acido solforico, oppure idrolizzando il tetracloruro di silicio oltre i 1.000 °C (silici pirogeniche o *fumed*): le prime, in cui prevalgono i gruppi silanolici isolati (dimensione della particella 20-80 nm), trovano un crescente impiego nel settore degli pneumatici, mentre le seconde, in cui prevalgono i gruppi silanolici vicinali e geminali (dimensione della particella 7-15 nm), per il prezzo elevato, trovano il loro principale impiego nel rinforzo della gomma siliconica. Le silici precipitate erano usate come cariche bianche rinforzanti per pneumatici da autocarro e macchine operatrici, per migliorare la resistenza all'abrasione e al taglio. Attualmente sono molto usate per la costruzione del battistrada degli pneumatici per autovetture a base di copolimeri statistici stirene-butadiene preparati in soluzione (S-SBR, Solution-Styrene Butadiene Rubber), in cui vanno a sostituire totalmente o parzialmente il nero di carbonio (copolimeri statistici, quelli con monomeri distribuiti in maniera casuale); con il loro impiego si ottengono pneumatici con una minore resistenza al rotolamento e una migliore tenuta sul bagnato. Le silici hanno un effetto rinforzante maggiore sugli elastomeri polari, per esempio i copolimeri butadiene-acrilonitrile (NBR, Nitrile Butadiene Rubber) e il policloroprene (CR, Chloroprene Rubber), piuttosto che su quelli privi di gruppi polari come la gomma naturale (NR, Natural Rubber), il polibutadiene (BR, Butadiene Rubber) e copolimeri stirene-butadiene preparati

sia in soluzione sia in emulsione (S-SBR e E-SBR, Emulsion-Styrene Butadiene Rubber). L'impiego dei mercaptosilani (per esempio, il bis(3-trietossisililpropil)tetrasulfano, 2-10% rispetto alla silice), capaci di reagire con i silanoli presenti sulla superficie, incrementa la compatibilità della silice con la gomma rendendo disponibile un gruppo polisulfureo per la formazione di legami con l'elastomero durante la vulcanizzazione.

Plastificanti. Sono materiali capaci di migliorare la lavorabilità, di diminuire la durezza dei vulcanizzati e di incrementarne l'elasticità e la flessibilità a freddo senza effetti indesiderati sulle più importanti proprietà fisiche. Appartengono a due classi principali: gli oli estensori, derivanti dall'industria di trasformazione del petrolio, adatti per gomme a base dienica (SBR, NR e BR), e gli esteri, indicati per gomme polari come per esempio le gomme NBR. Gli oli estensori sono a loro volta classificati (tra parentesi è indicato il contenuto di paraffine) in oli altamente aromatici (5-15%), oli aromatici (15-32%), oli naftenici (48-56%) e oli paraffinici (60-75%); la scelta del plastificante più adatto è effettuata sulla base di un criterio di compatibilità.

Coadiuvanti di processo. Sono additivi di differente natura introdotti per facilitare l'incorporamento dei diversi ingredienti (peptizzanti, promotori di adesione, disperdenti), per regolare la reologia della mescola (lubrificanti), oppure per facilitare le operazioni di distacco del vulcanizzato dalla forma (agenti di rilascio); appartengono ai peptizzanti della gomma naturale il tio-β-naftolo che viene usato in quantità di 0,6 phr durante la fase di masticazione, la di-*o*-tolilguanidina e la difenilguanidina per il policloroprene e il laurato di zinco per la gomma SBR.

Additivi vari. Sono sostanze di varia natura che vengono aggiunte in quantità e proporzioni variabili; tra queste, i ritardanti di fiamma (idrossido di alluminio, ossido di antimonio, borato di zinco), gli antistatici (polveri o fibre metalliche, nero di carbonio), i coloranti (ossidi di metalli) e le sostanze che incrementano l'adesione con i metalli durante la fase di formatura o di estrusione (resine resorcinolo-formaldeide e derivati degli isocianati).

Miscelazione

Le proprietà finali di un elastomero vulcanizzato dipendono non solo dalle sue proprietà intrinseche (composizione, struttura primaria), ma anche dal grado di omogeneità con cui le varie cariche sono state disperse al suo interno. La miscelazione di particelle solide con un materiale altamente viscoso è un processo molto complesso suddivisibile in tre stadi successivi: incorporamento, dispersione e distribuzione.

Durante lo stadio di incorporamento si ottiene, a partire dagli ingredienti di mescola separati, una massa omogenea capace di fluire. In questo stadio possono essere ulteriormente distinti tre momenti: l'incapsulazione, durante la quale la superficie libera dell'elastomero avvolge le cariche; la suddivisione, durante la quale l'azione sulle cariche incapsulate, deformate nello scorrimento o nell'elongazione, ne riduce le distanze reciproche e le dimensioni; infine, l'immobilizzazione di una frazione considerevole di gomma all'interno dei vuoti contenuti negli aggregati di cariche, con l'importante conseguenza che il polimero schermato (*occluded rubber*, **fig. 7**) non partecipa al flusso. Se il composto è sottoposto a moderate deformazioni, l'intero agglomerato di carica e la relativa gomma intrappolata si comportano come se fossero un'unica unità di riempitivo (*filler*). Ne consegue che la frazione volumetrica effettiva di filler, $\varphi_e(t)$, nelle fasi iniziali della dispersione è sempre maggiore di quella di un composito ben mescolato e risulta uguale alla somma della frazione volumetrica di gomma intrappolata, $\varphi_{or}(t)$, e della vera frazione volumetrica di carica rinforzante φ:

$$\varphi_e(t) = \varphi_{or}(t) + \varphi$$

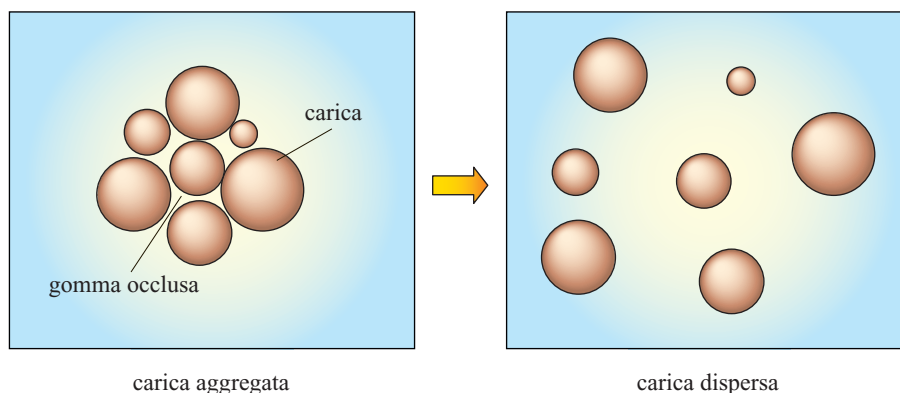
Poiché, quando si mescola un polimero con un additivo rigido, la viscosità del composito aumenta con la frazione volumetrica dell'additivo e la sua memoria elastica diminuisce, una mescola caratterizzata da una dispersione non ottimale possiede una viscosità sempre maggiore e un rigonfiamento di post-estrusione sempre minore rispetto a un materiale in cui la carica è efficacemente dispersa. L'utilizzo di plastificanti e oli, che producono

fig. 7. Dispersione della carica e liberazione della gomma occlusa.

carica

gomma occlusa

carica aggregata

carica dispersa

una maggiore mobilità molecolare, permette a queste molecole di uscire rapidamente dai vuoti degli aggregati delle cariche rinforzanti, diminuendo la frazione di gomma intrappolata, riducendo la viscosità della massa e favorendo la successiva fase di dispersione.

Allo stadio di dispersione segue quello di distribuzione che si suddivide in distribuzione di macroscala, durante la quale l'omogeneizzazione viene effettuata su grandi dimensioni, e in distribuzione di microscala, che opera su piccole dimensioni e interessa soprattutto la separazione dei frammenti degli aggregati delle cariche dopo la loro frammentazione.

Un parametro adatto a descrivere l'efficacia di miscelazione è la densità di potenza applicata, in genere correlata linearmente con la velocità di dispersione.

Durante la miscelazione, la temperatura si alza notevolmente, la viscosità diminuisce e con essa la densità della potenza applicata; si dovrebbero pertanto aumentare i tempi di mescola, ma non oltre certi limiti per evitare la vulcanizzazione precoce. L'intervallo di tempo, misurato tra il momento in cui la mescola contenente il sistema vulcanizzante viene scaldata e il momento in cui inizia la reazione di reticolazione, è chiamato tempo di scottatura (*scorch time*); tale tempo può essere modificato con l'impiego dei ritardanti oltre che con la scelta del vulcanizzante e dell'accelerante.

Dal punto di vista tecnologico, mentre per i materiali termoplastici trovano largo impiego i processi di miscelazione in continuo, per la trasformazione della gomma sono principalmente utilizzate macchine in discontinuo, rappresentate tipicamente dal mescolatore a rulli o mescolatore aperto (*two roll mill*) e dal mescolatore interno (*internal mixer*): le ragioni di ciò derivano dalla mancanza di gomma in granuli liberi (*free-flowing*) a un costo paragonabile a quello della gomma in balle, dalla difficoltà nel dosaggio preciso di un gran numero di ingredienti e dall'impossibilità di adattamento dei mescolatori in continuo a lavorare differenti tipi di gomma e formulazioni senza modificarne gli assetti.

In un mescolatore aperto o a rulli (**fig. 8 A**) si distinguono tre zone: una regione tra i rulli (raffreddati internamente) caratterizzata da alte densità di potenza (*a*), il banco (*b*) che funziona da riserva e alimenta la regione tra i rulli dove è attivo il processo di incapsulamento e la banda (*c*) che riporta la gomma dalla regione *a* alla *b*. I rulli girano in verso opposto a differente velocità con un rapporto che varia tra 1 e 1,1; il basso volume della zona *a* e la grande superficie della zona *c* garantiscono un controllo dell'aumento della temperatura più efficace rispetto a quello di altri processi di miscelazione. Questa tecnologia è adatta per piccole produzioni, oppure come secondo stadio di un processo di miscelazione che usa come primo stadio il mescolatore interno.

Per la versatilità (capacità di mescolare una grande varietà di elastomeri a parità di assetto) e per la capacità di accettare gomma in balle, il mescolatore interno rappresenta la macchina più utilizzata dall'industria della gomma: in **fig. 8 B** sono schematizzati i due rotori controrotanti, un pistone, che, se alzato, permette di introdurre i vari ingredienti della mescola nella camera di miscelazione, mentre, se abbassato, mantiene la gomma nella regione in cui viene mescolata, e una porta di scarico. L'acqua di raffreddamento passa attraverso i rotori, le pareti della camera e la porta di scarico.

fig. 8. Schema di un mescolatore aperto (A) e di un mescolatore interno (B).

La necessità di incorporare e disperdere grandi quantità di cariche nella gomma rende necessario tener conto della loro lavorabilità (ottimizzazione di operazioni come l'incorporamento della carica e l'estrusione della mescola). Tra i diversi metodi per valutare la lavorabilità di un elastomero forniti in letteratura o direttamente utilizzati dall'industria della gomma, quello elaborato da N. Tokita e I. Pliskin nel 1973 ha il merito di rappresentare uno dei primi tentativi per la generalizzazione del concetto di lavorabilità mediante la correlazione di alcune

proprietà del polimero e il suo comportamento durante la fase di miscelazione con le cariche. L'osservazione del mescolamento di una gomma su un mescolatore a rulli permette di distinguere due situazioni limite: un comportamento asciutto (*dry*), che evidenzia un fattore critico correlato allo scorrimento dell'elastomero (il pannello di gomma tende a rompersi), e un comportamento di cattiva qualità (*cheesy*), tipico di un elastomero poco elastico e con scarse proprietà tensili, per lo più a causa dell'assenza di frazioni con alti pesi molecolari. Accanto a questi due casi limite il comportamento definito buono è quello caratterizzato dalla formazione di una banda continua tra i rulli; gli autori associano la scala di valutazione visiva a un comportamento correlabile alla reologia estensionale del polimero senza cariche, particolarmente sensibile alla sua struttura molecolare. Il principio è ispirato alla teoria dell'elasticità della gomma ad alta deformazione, elaborata da L.R.G. Treloar nel 1975, ed è basato sul calcolo dei contributi elastico (recuperabile) e viscoso (non recuperabile) del polimero utilizzato in mescola; ne deriva un diagramma (**fig. 9**) in cui il materiale è classificato in base a un indice di deformazione (capacità di un materiale di deformarsi, variabile da 0, comportamento idealmente plastico, a 1, comportamento idealmente elastico), espresso in funzione dell'allungamento a rottura. Nel caso di polimeri con viscosità Mooney paragonabile, un aumento dell'indice di polidispersità o l'inserimento di ramificazioni causa uno spostamento nel diagramma; per esempio, l'allargamento della distribuzione dei pesi molecolari (MWD, Molecular Weight Distribution) da N-MWD a B-MWD (dove N e B stanno per *narrow*, stretto, e *broad*, largo) in una gomma S-SBR o in un polibutadiene, determina il suo spostamento dalla zona cheesy alla zona di buona lavorabilità, mentre la polimerizzazione a caldo di una gomma E-SBR la porta dalla zona a buona lavorabilità verso la zona dry, agendo sul contenuto della frazione reticolata, comunemente nota come gel.

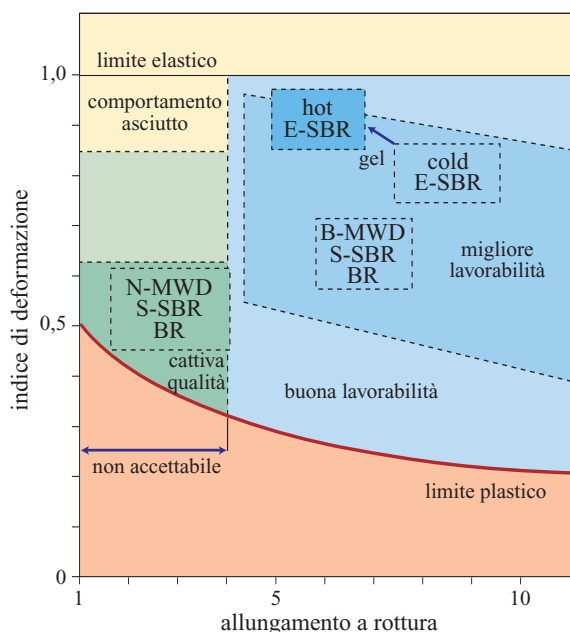
fig. 9. Lavorabilità di un polimero in termini di indice di deformazione e di allungamento a rottura (Tokita e Pliskin, 1973).

Formatura

Alla preparazione della mescola segue di solito una fase di formatura e, successivamente, di vulcanizzazione; le due fasi possono coincidere (durante la permanenza del materiale nella forma ad alta temperatura si attiva il processo di vulcanizzazione), come nel caso dello stampaggio a compressione, che consiste nel mettere una parte di mescola opportunamente sagomata in uno stampo; la chiusura dello stampo e l'applicazione di una pressione determinano l'adattamento della gomma alla forma, mentre l'eliminazione della parte in eccesso viene effettuata attraverso fori opportuni. I pneumatici sono formati e vulcanizzati mediante una tecnica simile. Una tecnologia adatta alla formatura di elastomeri termoplastici e di elastomeri vulcanizzabili, è quella dello stampaggio a iniezione, tipica dell'industria della plastica ma adattata per essere utilizzata anche per gli elastomeri; come in altri casi, le fasi di stampaggio e vulcanizzazione generalmente coincidono.

Nella formatura per estrusione, utilizzata per la preparazione di tubi o nastri, la fase di vulcanizzazione è invece separata e viene effettuata in continuo in bagni ad alta temperatura (200-300 °C), in tunnel ad aria calda o mediante sistemi di pressatura a caldo in continuo (cilindri riscaldati).

Vulcanizzazione

Il processo di vulcanizzazione determina la formazione, tra le macromolecole, di legami che risultano statisticamente (casualmente) spaziati lungo l'asse molecolare con una frequenza di un nodo ogni 50-100 unità monomeriche. L'introduzione di legami tra le macromolecole porta a rilevanti variazioni fisiche dell'elastomero che si trasforma da un fluido solubile in solventi in un solido elastico insolubile e caratterizzato da proprietà meccaniche tecnologicamente utili. Le proprietà dell'elastomero vulcanizzato dipendono dal numero e dal tipo di nodi che collegano le catene molecolari; il numero e il tipo di nodi sono a loro volta una funzione del grado di avanzamento della vulcanizzazione e del tipo di accelerante. All'aumentare della densità di reticolazione aumentano i moduli elastici statico e dinamico (ad alta frequenza) e la durezza, mentre diminuiscono i valori di deformazione permanente dopo compressione (*compression set*); il carico di rottura, la resistenza alla lacerazione e la resistenza a fatica presentano un

massimo. La natura e le caratteristiche dei legami intermolecolari, nonché il loro numero, hanno una grande influenza sulle proprietà finali dell'elastomero vulcanizzato: legami corti, quali per esempio un legame tioetereo tra due atomi di carbonio appartenenti a due differenti macromolecole, migliorano il compression set, la stabilità termica e le proprietà dinamiche; legami più lunghi, come il legame polisulfureo del tipo $C-S_x-C$ ($x>2$), migliorano i carichi di rottura, il comportamento a fatica e la resistenza alla lacerazione. I legami polisulfurei presentano la caratteristica di potersi riformare dopo una rottura avvenuta in seguito all'applicazione di uno sforzo; per lo stesso motivo la presenza di questo tipo di legami peggiora, nel vulcanizzato, i valori di compression set. Durante la vulcanizzazione con lo zolfo si osserva un'evoluzione della tipologia e del numero dei legami intermolecolari, con conseguenti variazioni delle proprietà del vulcanizzato nel tempo: i legami polisulfurei decrescono monotonamente all'aumentare del tempo di vulcanizzazione, i monosulfurei aumentano e i disulfurei restano costanti (20% circa).

Sempre nel caso di una vulcanizzazione con zolfo, l'abbondanza relativa dei vari tipi di legame varia modificando anche il tipo di accelerante e il rapporto accelerante/zolfo; all'aumentare del rapporto aumentano i legami monosulfurei e i gruppi pendenti (del tipo gomma-S_x-accelerante), mentre al diminuire del rapporto aumentano i legami polisulfurei e le unità eterocicliche in catena contenenti zolfo o disolfuro. Il periodo di tempo durante il quale la vulcanizzazione non ha luogo, la velocità di vulcanizzazione e il livello di reticolazione sono misurati con i vulcanometri, apparecchi la cui camera di misura è costituita da un rotore o da una cavità oscillante a contatto con la mescola mantenuta a una temperatura programmata: al procedere della vulcanizzazione la viscosità del materiale aumenta e tale aumento è misurato dall'incremento del momento torcente necessario a mantenere costante l'ampiezza dell'oscillazione. Poiché la misura è effettuata ad alta temperatura, si suppone che l'effetto viscoso del materiale sia trascurabile e che l'incremento del momento sia proporzionale al numero di nodi per unità di volume della gomma. Si riporta in **fig. 10** una tipica curva di vulcanizzazione con l'andamento del momento torcente in funzione del tempo; a un primo periodo (induzione), in cui la viscosità non varia (sono attivi i sistemi ritardanti che inibiscono la formazione del complesso attivatore-accelerante), segue un periodo di accelerazione e, successivamente, una stabilizzazione del valore del momento torcente. Una diminuzione di questo valore è sintomo di rottura dei legami intermolecolari causata dalla temperatura (*reversion*), mentre un aumento è legato a un'ulteriore reticolazione del materiale.

I sistemi di vulcanizzazione generalmente utilizzati nell'industria di trasformazione della gomma sono di tre tipi: sistemi a zolfo accelerati, sistemi a donatori di zolfo, sistemi a perossido. La vulcanizzazione a zolfo è la tecnica più comunemente utilizzata in quanto, per numerose applicazioni, essa rappresenta l'unico modo per ottenere un'azione ritardata di reticolazione compatibile con l'insieme delle varie fasi di preparazione del manufatto finale.

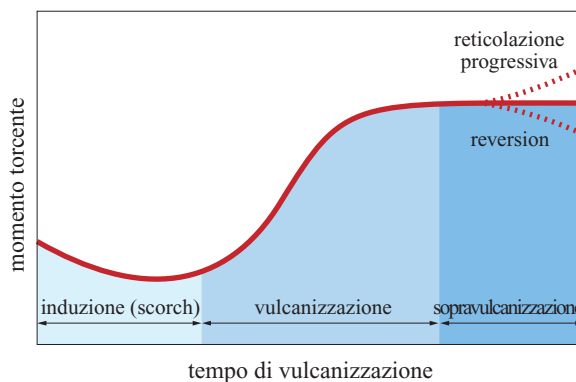



fig. 10. Curva di vulcanizzazione.

Sistemi a zolfo accelerati

L'utilizzo del solo zolfo, scoperto nel 1839 da C. Goodyear e T. Hancock, nella vulcanizzazione della gomma non è conveniente, in quanto il processo è lento e poco efficiente; in passato la vulcanizzazione della gomma naturale veniva effettuata con 8 phr di zolfo per 5 ore a 140 °C. Nel 1881 Rowley notava che la presenza di ammoniaca determinava un'accelerazione della reazione di reticolazione e nel 1906 G. Oenslager evidenziava i vantaggi derivanti dall'uso dell'anilina; negli anni coincidenti con l'inizio della Prima Guerra Mondiale era stato introdotto l'utilizzo di ossido di zinco insieme ad acidi grassi e si era ridotto a 3 ore il tempo necessario per una vulcanizzazione soddisfacente.

Nel 1907 l'anilina, a causa della sua tossicità, fu sostituita con il suo derivato ottenuto per reazione col solfuro di carbonio (tiocarbanilide); un ulteriore sviluppo portò alle guanidine, ai ditiocarbammati e ai tiurami. Tutti questi acceleranti non garantivano però l'assenza di reazioni di reticolazione durante la fase di miscelazione degli ingredienti, rendendo difficoltosa l'operazione di compounding; fu solo nel 1925 che vennero introdotti i primi acceleranti ritardati, che rendevano possibile la costruzione industriale di pneumatici *cord-ply* (pneumatici rinforzati internamente da uno o più strati di gomma contenenti corde metalliche o di nylon).

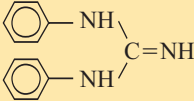
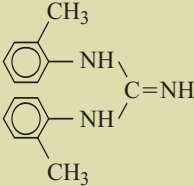
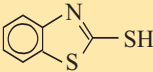
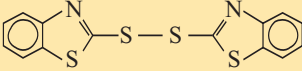
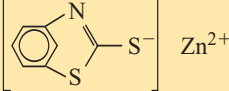
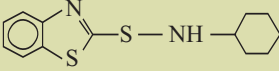
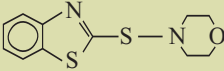
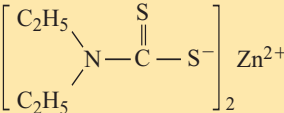
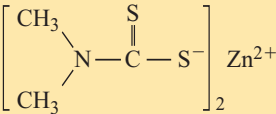
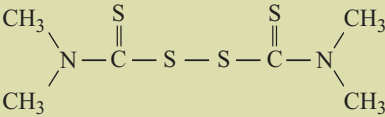
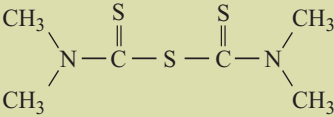
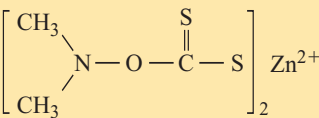
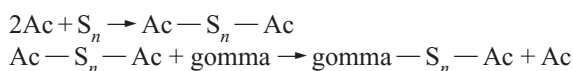
Una lista dei principali acceleranti commerciali suddivisi per classe è riportata in **fig. 11** con le relative formule di struttura. La regolazione del tempo di scottatura per molti anni fu effettuata mediante acido salicilico o benzoico oppure N-nitrosodifenilammina finché, nel

classe	sigla	nomenclatura	formula
guanidine	DPG	difenilguanidina	$(C_6H_5\text{—NH})_2C{=}NH$
	DOTG	di-o-tolilguanidina	$(CH_3C_6H_4\text{—NH})_2C{=}NH$
tiazoli	MBT	2-mercaptobenzotiazolo	benzotiazolo (N, S)—SH
	MBTS	2-mercaptobenzotiazolo disolfuro	benzotiazolo (N, S)—S—S—benzotiazolo (N, S)
	ZMBT	Zn-mercaptobenzotiazolo	[benzotiazolo (N, S)—S^-] Zn^{2+}
solfenammidi	CBS	N-cicloesil-2-benzotiazolo solfenammide	benzotiazolo (N, S)—S—NH—cicloesile
	MBS	2-(4-morfolinotio)benzotiazolo	benzotiazolo (N, S)—S—N(morfolina)O
ditiocarbammati	ZEDC	Zn-dietilditiocarbammato	$[(C_2H_5)_2N\text{—}C({=}S)\text{—}S^-]_2\ Zn^{2+}$
	ZDMC	Zn-dimetilditiocarbammato	$[(CH_3)_2N\text{—}C({=}S)\text{—}S^-]_2\ Zn^{2+}$
tiurami	TMTD	tetrametiltiurame disolfuro	$(CH_3)_2N\text{—}C({=}S)\text{—}S\text{—}S\text{—}C({=}S)\text{—}N(CH_3)_2$
	TMTM	tetrametiltiurame monosolfuro	$(CH_3)_2N\text{—}C({=}S)\text{—}S\text{—}C({=}S)\text{—}N(CH_3)_2$
xantati	ZIX	Zn-isopropilxantato	$[(CH_3)_2N\text{—}O\text{—}C({=}S)\text{—}S]_2\ Zn^{2+}$

fig. 11. Principali acceleranti commerciali.

1968, furono introdotti i primi inibitori di vulcanizzazione: questi costituiscono un'importante classe di sostanze che permettono di ridurre il rischio di prevulcanizzazione senza modificare sostanzialmente la velocità del processo. Il principale e più rappresentativo è l'N-(cicloesiltio)ftalimmide (CTP), che viene usato in quantità dell'ordine di 0,1-0,3 phr.

Nel meccanismo, la vulcanizzazione è una reazione estremamente complessa, tuttora oggetto di indagine; anche nel caso più semplice (vulcanizzazione del poliisoprene con zolfo) esiste discordanza tra i vari autori sulla natura ionica o radicalica della reazione.

L'introduzione di un accelerante (Ac) in un sistema costituito da poliisoprene e zolfo determina la formazione di un polisolfuro lineare (reazione lenta) che, reagendo a sua volta con l'insaturazione olefinica, porta alla formazione di una specie in cui l'accelerante è unito alla macromolecola mediante un legame polisulfureo:

$$2\mathrm{Ac}+\mathrm{S}_n \rightarrow \mathrm{Ac}-\mathrm{S}_n-\mathrm{Ac}$$
$$\mathrm{Ac}-\mathrm{S}_n-\mathrm{Ac} + \mathrm{gomma} \rightarrow \mathrm{gomma}-\mathrm{S}_n-\mathrm{Ac} + \mathrm{Ac}$$

Nello schema di **fig. 12** (parte sinistra), la successiva rottura del legame S_y—S è lenta e risulta in due differenti radicali, uno ($S_y\cdot$) che si somma rapidamente su un legame olefinico, l'altro, di tipo tiolico (S·), che si somma più lentamente per generare una specie inattiva. Differente è la situazione se è presente il catione Zn^{2+}, generato dalla reazione di ossido di zinco (attivatore) e acido stearico; il catione forma un complesso con l'accelerante Ac che reagisce più rapidamente con lo zolfo (reazione ionica) per dare un polisolfuro lineare il quale, a sua volta, somma più rapidamente sulla insaturazione olefinica della gomma, con formazione della specie gomma—S_n—Ac. La successiva fase (riportata nella parte destra dello schema di fig. 12) prevede ancora un meccanismo radicalico con la differenza che la presenza di Zn^{2+} determina la omolisi di un gruppo S_x—S_y che rende disponibili specie —$S_x\cdot$ e —$S_y\cdot$ le quali, a loro volta, sommano sulle insaturazioni della gomma; ne deriva pertanto una maggiore densità di reticolazione in quanto il legame intermolecolare contiene un minore numero di legami S—S.

Sistemi a donatori di zolfo

L'incremento del rapporto accelerante/zolfo porta a un progressivo incremento del numero dei legami intermolecolari monosulfurei; se la quantità di zolfo è inferiore a 0,5 phr non si ottengono però valori accettabili dei moduli elastici. Alcuni composti contenenti zolfo possono essere utilizzati come donatori di zolfo durante la fase di vulcanizzazione in formulazioni in cui questo elemento può non essere presente; alcune di queste molecole (per esempio il TMDT, trimetilentetratiafulvaleneditiolato) agiscono sia come donatori in formulazioni senza zolfo, sia come acceleranti in formulazioni con zolfo, mentre altre sostanze, come la 4,4′-ditiodimorfolina (DTDM), non sono acceleranti.

Sistemi a perossido

L'utilizzo del benzoilperossido come agente di reticolazione della gomma naturale risale al 1915 (Ivan I. Ostrosmislenskij), ma la tecnica non ebbe seguito fino al 1954 (F. Braden), anno in cui, per questa funzione, fu utilizzato il dicumil-perossido, che presenta alcuni vantaggi (compression set e resistenza termica) accanto a diversi svantaggi (caratteristiche meccaniche scadenti e impossibilità di variare il tempo di scottatura). Per questi motivi l'utilizzo di perossidi come agenti di reticolazione di elastomeri a base di butadiene e isoprene è limitato. Nel caso di gomme sature, l'uso di perossidi per la reticolazione è necessario, anche se l'efficienza è ridotta in quanto sono attive reazioni di scissione della catena molecolare. Si aggiungono, in questo caso, sostanze capaci di reagire con i macroradicali e generare un legame intermolecolare.

12.3.5 Poliisoprene

Solamente a partire dal 1950, con la scoperta dei catalizzatori stereospecifici, è stato possibile sintetizzare un poliisoprene (IR, Isoprene Rubber) con proprietà simili a quelle della gomma naturale; si ricorda, al riguardo, che il poliisoprene è il polimero che costituisce la gomma naturale. Fino a quel momento la polimerizzazione con sodio dell'isoprene era stata oggetto di studi che non avevano portato a nessun sviluppo industriale; la disponibilità di gomma naturale, caratterizzata da ineguagliabili proprietà, non stimolava gli interessi dei paesi che potevano disporne, mentre la sua mancanza cronica in altri paesi, come la Germania, determinava una ricerca intensiva sulla polimerizzazione del butadiene. Per alcune caratteristiche (purezza e costanza qualitativa), i prodotti sintetizzati con i catalizzatori Ziegler-Natta sono superiori a quelli naturali, ma inferiori per purezza isomerica e per economicità di produzione; tutto questo ha limitato lo sviluppo industriale del poliisoprene sintetico, tranne dove si è data molta importanza alla sua disponibilità per motivi strategici.

Struttura e proprietà

La molecola di isoprene può sommarsi in diversi modi formando l'unità strutturale 1,4-*cis*, l'unità 1,4-*trans* e due unità, la 1,2 e la 3,4; poiché la somma del monomero in posizione 1,2 e 3,4 determina la formazione di un atomo di carbonio chirale, è possibile ottenere teoricamente, per ciascuna delle unità sopraricordate, tre strutture polimeriche pure: la isotattica, la sindiotattica e l'atattica. Fra le otto possibili strutture pure, si riesce a sintetizzare solamente l'1,4-*cis*, l'1,4-*trans* e il 3,4 atattico: i primi due esistono sia come prodotti naturali (la gomma

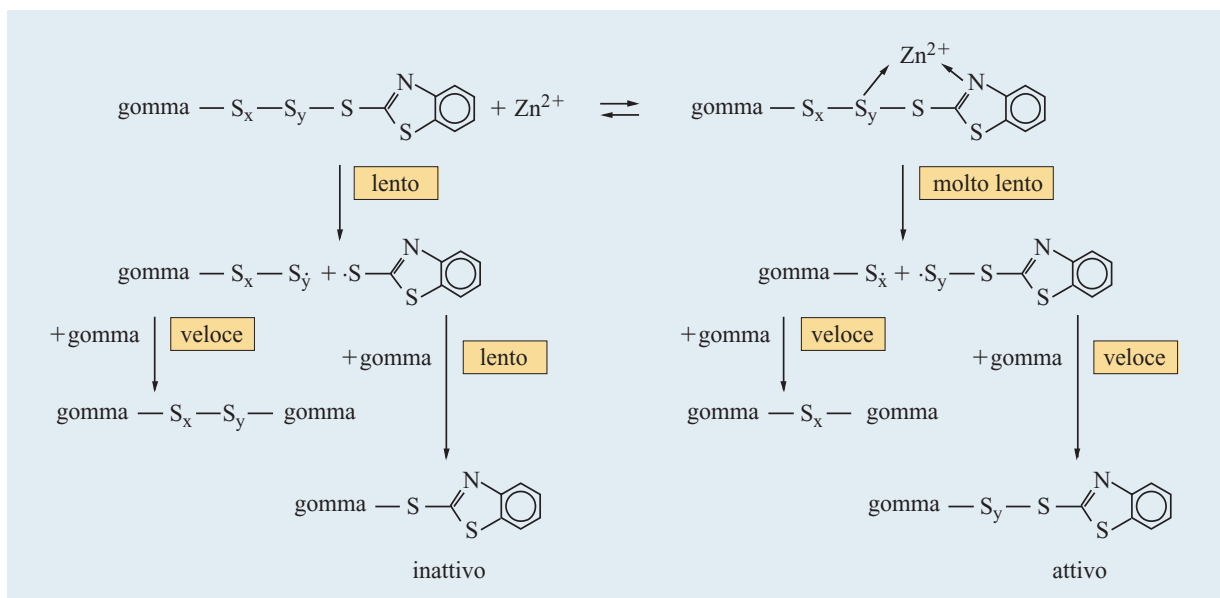



fig. 12. Meccanismo della vulcanizzazione con zolfo del poliisoprene con MBT (2-mercaptobenzotiazolo), in assenza e in presenza di un attivatore (Zn^{2+}) (Mark *et al*. e Kroschwitz, 1985-1990).

naturale e la resina naturale guttaperca) che di sintesi, mentre il terzo esiste solamente come prodotto di sintesi. Esistono invece vari tipi di poliisoprene di sintesi contenenti quantità variabili delle quattro unità legate tra loro in maniera casuale, oltre alle possibili somme invertite dell'unità 1,4 (testa-testa, coda-coda). Tra i vari tipi, il poliisoprene 1,4-*cis* è di gran lunga il più importante per le proprietà elastiche e meccaniche che impartisce ai vulcanizzati, proprietà che derivano dall'elevato grado di purezza isomerica del materiale il quale, nel caso della gomma naturale, è costituito per valori superiori al 99% dall'unità 1,4-*cis*. L'elevatissima purezza isomerica del polimero naturale ne determina la notevole tendenza a cristallizzare già a temperatura ambiente; il massimo grado di cristallinità che il materiale riesce ad avere è limitato al 25-30%, valore più che sufficiente a incrementarne la durezza e la viscosità Mooney nel tempo. La velocità di cristallizzazione è influenzata da sollecitazioni, per esempio longitudinali, a cui la gomma viene eventualmente sottoposta; a grandi allungamenti cristallizza in pochi secondi. Anche il poliisoprene 1,4-*cis* preparato con catalizzatori Ziegler-Natta manifesta proprietà del tutto simili a quelle della gomma naturale, anche se la purezza isomerica e la presenza di irregolarità macrostrutturali, come ramificazioni o gel, rallentano la velocità di cristallizzazione dell'elastomero non sottoposto ad allungamenti. Nel caso di grandi allungamenti si attiva un meccanismo di rinforzo dovuto alla nucleazione di cristalli, meccanismo attivo anche per materiali contenenti solamente il 70% di unità 1,4-*cis*, sintetizzati mediante polimerizzazione anionica.

L'isomero 1,4-*trans*, che ha una struttura cristallina differente, cristallizza più facilmente; per questo motivo a temperatura ambiente è cristallino al 60% e si presenta come un solido rigido che ricorda nell'aspetto il polietilene ad alta densità: si riportano in **tab. 1** i valori della temperatura di transizione vetrosa (T_g) e della temperatura di fusione (T_m) per alcuni differenti tipi di poliisoprene a elevata purezza isomerica.

Nella catena polimerica della gomma naturale sono presenti gruppi funzionali aldeidici (1-2 gruppi/macromolecola) i quali, reagendo con i gruppi amminici degli amminoacidi e delle proteine, formano legami intermolecolari che provocano un fenomeno di irrigidimento durante l'immagazzinamento (*storage hardening*) a temperatura elevata e in condizioni di bassa umidità. Questo fenomeno, che non è da confondere con la cristallizzazione, è correlato anche all'incremento di frazione insolubile (gel) che passa, durante l'immagazzinamento, dal 5-10% della gomma fresca fino a un valore prossimo al 50%; la frazione insolubile viene tuttavia

tab. 1. Temperatura di transizione vetrosa (T_g) e temperatura di fusione (T_m) di differenti tipi di poliisoprene a elevata purezza isomerica

Polimero	T_g (°C)	T_m (°C)
1,4-*cis* (>99%)	−71	20-30
1,4-*trans*	−60	forma I: 58-67 forma II: 50-57

eliminata nella fase di masticazione, durante la quale la presenza dei gruppi funzionali e il maggior valore dell'indice di dispersione (M_w/M_n, rapporto tra pesi molecolari medi ponderale e numerale) previene il rischio di sopramasticazione, a cui è più esposto il polimero sintetico. Tutti i materiali sintetici presentano un contenuto di unità 1,4-*cis* inferiore a quello della gomma naturale; la minore cristallinità rappresenta un vantaggio in termini di minore tendenza a irrigidirsi durante l'immagazzinamento a bassa temperatura (per cristallizzazione), ma uno svantaggio per quel che riguarda le caratteristiche meccaniche del vulcanizzato (carico di rottura, resistenza all'abrasione e alla lacerazione, modulo elastico). La deformazione permanente dopo compressione del polimero naturale è significativamente inferiore, mentre per alcune caratteristiche in cui la cristallinità gioca un ruolo negativo, come la flessibilità a bassa temperatura, risultano migliori i materiali sintetici.

In generale il peso molecolare della gomma naturale è superiore (secondo i tipi M_w varia nell'intervallo 0,8-2,7$\cdot 10^6$) rispetto a quello dei prodotti sintetici (M_w varia nell'intervallo 7-8$\cdot 10^5$), come superiore è il valore dell'indice di dispersione (M_w/M_n=6-7, contro 2,5-4 dei prodotti sintetici).

Produzione della gomma naturale

La produzione è dominata, come già detto, da una pianta nativa dell'America Meridionale, *Hevea brasiliensis*, un albero che ha una vita economica di 25-30 anni durante i quali produce continuamente lattice che viene estratto per intaglio della corteccia. Il lattice è un colloide con una densità di 0,96-0,98 g/cm^3 e un pH di 6,5-7, in cui la fase dispersa è costituita prevalentemente da gomma (30-40% in massa) sotto forma di un'emulsione acquosa di particelle con dimensioni 0,02-3 μm protette da un film di proteine e di fosfolipidi, per un totale compreso tra 1 e 1,5%; accanto a questi componenti sono presenti grassi, acidi grassi ed esteri (1,5-3%), carboidrati (0,8-1%) e sali minerali (0,7-0,9%). Entro le prime 3-4 ore dall'intaglio si raccoglie circa l'80% di lattice a cui si aggiunge, come antibatterico, ammoniaca; il resto dell'essudato della pianta (20%) viene raccolto successivamente come coagulo (*cuplump*). Il lattice viene filtrato, miscelato e successivamente concentrato per centrifugazione, scrematura o evaporazione, fino a un contenuto in solidi del 60% in massa. Circa il 10% della produzione mondiale di gomma naturale viene immesso sul mercato sotto forma di lattice concentrato, mentre il resto della produzione viene coagulato con acido formico e quindi lavorato in diversi modi per produrre otto tipi principali di NR, ulteriormente suddivisi in differenti gradi classificati visivamente secondo le indicazioni della International Standards of Quality and Packing for Natural Rubber Grades.

I limiti di questi criteri di preparazione e di classificazione emergono dal paragone con gli elastomeri sintetici che sono commercializzati in balle regolari di medie dimensioni e corredati delle informazioni tecniche richieste dal settore applicativo di destinazione. Si è reso necessario individuare nuovi metodi di lavorazione per commercializzare la NR sotto forma di balle di medie dimensioni avvolte in film di polietilene, utilizzando criteri di lavorazione del prodotto grezzo tali da garantire la costanza qualitativa di tipi ben definiti da specifiche tecniche. Le Technically Specified Rubbers (TSR) furono introdotte nel mercato nel 1965 dalla Malesia come Standard Malaysian Rubber (SMR) e successivamente adottate anche da altri produttori: da allora le specifiche dei vari tipi, con viscosità Mooney compresa tra 50 e 90, sono state continuamente riviste e aggiornate. La produzione di TSR ha registrato un aumento costante e rappresenta oggi più della metà della NR commercializzata.

Polimerizzazione

La polimerizzazione in emulsione dell'isoprene fornisce materiali a basso contenuto di 1,4-*cis* (1,7% a 5 °C e 17,6% a 50 °C), con proprietà tecnologiche non rilevanti. Escludendo i copolimeri in cui l'isoprene entra a far parte come comonomero, per il poliisoprene sintetico l'interesse è praticamente limitato ai polimeri 1,4-*cis* nei quali il contenuto di questa unità è maggiore del 90%. Per ottenere questi livelli di purezza isomerica hanno importanza industriale solamente due tipi di processi, la polimerizzazione anionica e la polimerizzazione metallo-coordinata.

Polimerizzazione anionica

Il processo, messo a punto dalla Shell Oil mediante iniziatori litio-alchilici in solventi idrocarburici (comunemente isopentano, ciclopentano, cicloesano o miscele di esani) fornisce un materiale classificato come 'basso-*cis*' in cui l'unità 1,4-*cis* è presente al 92-93% accanto al 7% di unità 3,4; la polimerizzazione è del tipo 'vivente' e, per l'assenza di reazioni di terminazione e di trasferimento, il peso molecolare è determinato dal rapporto tra le moli di monomero e quelle dell'iniziatore. La presenza di sostanze polari (eteri, ammine) determina l'aumento della quantità delle unità non-*cis*.

L'impianto per tale processo consiste nelle sezioni di polimerizzazione, di recupero del polimero dalla soluzione polimerica, di essiccamento e confezionamento della gomma e di recupero del solvente e del monomero residuo. L'isoprene è trattato con sodio idrossido per eliminare il *ter*-butil catecolo (necessario per inibire polimerizzazioni radicaliche) e, successivamente, dopo essere stato anidrificato mediante passaggio su letti di zeoliti, perviene al reattore di polimerizzazione (**fig. 13**). Parte del solvente anidrificato è utilizzata per la diluizione dell'iniziatore (litio-alchile), mentre la parte rimanente viene

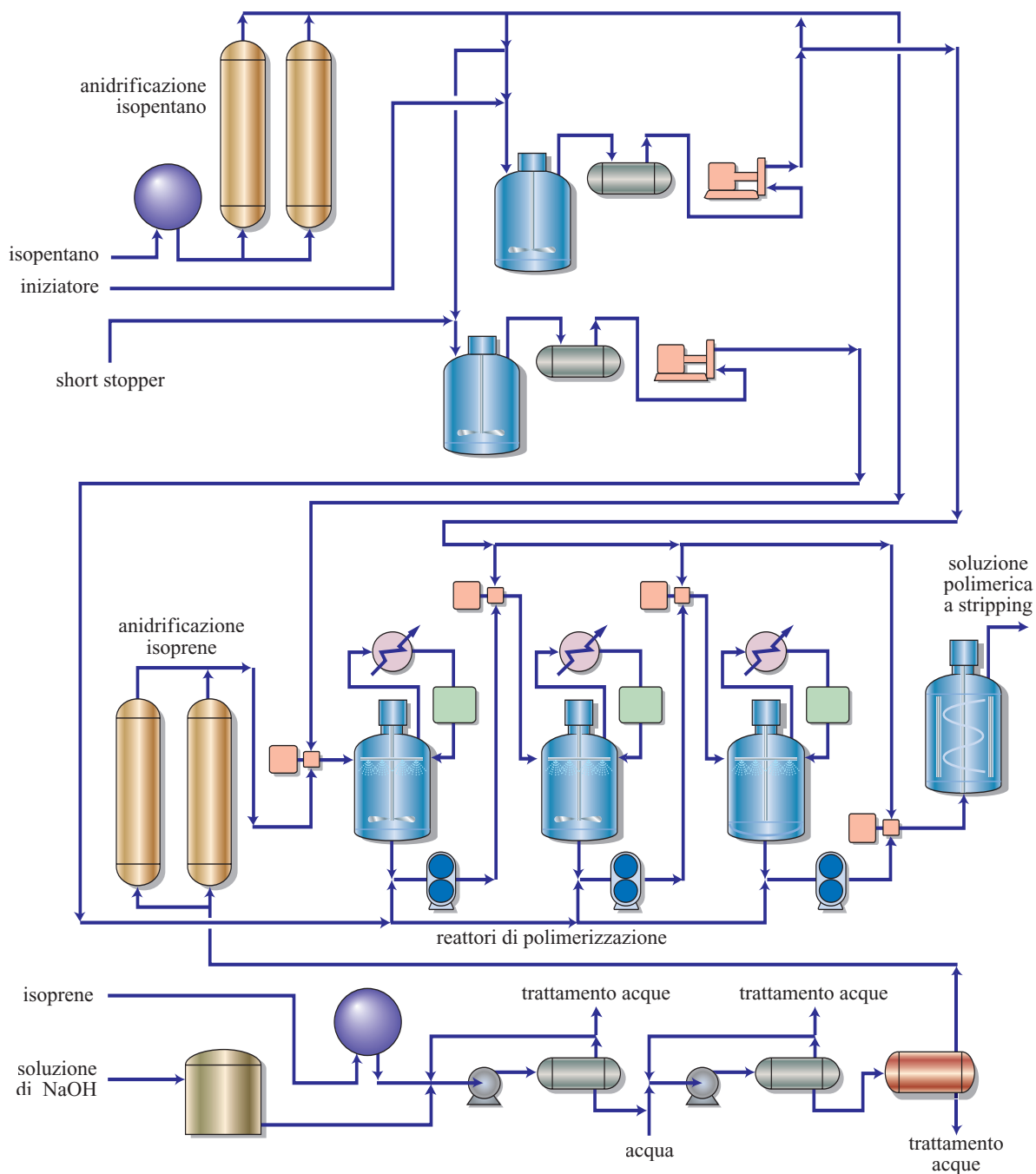



fig. 13. Impianto di polimerizzazione di poliisoprene ad alto-*cis* (IR) (SRI Consulting, 1972).

inviata ai reattori di polimerizzazione dove il calore di reazione è eliminato mediante condensazione del solvente e del monomero. Alla fine della reazione la soluzione è trattata con una sostanza protogenica per disattivare i terminali di catena costituiti da litio-poliisoprenile e addizionata di antiossidante, oltre a una piccola quantità di olio quale coadiuvante di processo. Successivamente la soluzione polimerica è avviata a una serie di recipienti contenenti acqua bollente e riscaldati mediante immissione di vapore (*strippers*), dove l'azione combinata del vapore e dell'agitazione permette il recupero dell'isoprene che non ha reagito, del solvente e di una sospensione in acqua di granuli di gomma con dimensione di circa 1 cm. Il solvente e l'isoprene vengono avviati a una sezione di separazione ed essiccamento e quindi riavviati al processo. I granuli di gomma contenenti acqua sono trattati meccanicamente in un estrusore fornito di strette aperture laterali longitudinali

(*expeller*), che permettono di eliminare per strizzatura buona parte dell'acqua di imbibizione; l'acqua residua, circa il 10%, viene eliminata alimentando i granuli in un estrusore (*expander*) in cui il lavoro meccanico esercitato sulla gomma umida viene convertito in calore: l'incremento di temperatura e di pressione è tale da eliminare l'acqua residua come vapore.

Polimerizzazione metallo-coordinata

L'utilizzo di catalizzatori a base di $TiCl_4$ e trialchili di alluminio (AlR_3, dove R è un radicale etilico, propilico, butilico, isobutilico e isoesilico) in esano e in presenza di eteri aromatici permise alla Goodyear Tire & Rubber di produrre il primo poliisoprene sintetico, denominato alto-*cis*.

L'assetto impiantistico per la produzione del poliisoprene mediante polimerizzazione metallo-coordinata è costituito dalla sezione di polimerizzazione, da quella di estrazione dei residui catalitici dalla soluzione polimerica e di recupero del polimero, dalla sezione di recupero del solvente e del monomero residuo e dalla sezione di essiccamento e confezionamento. L'isoprene è polimerizzato in una serie di reattori agitati evitando che la temperatura superi 50 °C. Alla soluzione, contenente il 15% in massa di solidi, è aggiunto metanolo per disattivare il catalizzatore, l'antiossidante e, eventualmente, piccole quantità di olio. Dopo una fase di mescolamento (*blending*), necessaria per evitare oscillazioni della viscosità Mooney del prodotto finito, la soluzione contenente il polimero viene trattata con acqua e metanolo per estrarre i residui catalitici. Segue la fase di eliminazione del solvente e del monomero residuo mediante acqua bollente e vapore negli stripper; sia il solvente sia il monomero, dopo essere stati separati e anidrificati, vengono riavviati al processo, mentre la sospensione in acqua di granuli di gomma è avviata alla sezione di essiccamento effettuato mediante un expeller e un expander. Il catalizzatore può essere preformato o preparato *in situ*; consiste di un sistema eterogeneo in cui è presente una fase microcristallina bruna costituita da β-$TiCl_3$ contenente piccole quantità di alluminio. L'utilizzo di eteri quali agenti leganti del sito catalitico migliora le caratteristiche fisiche del poliisoprene (eteri alifatici) o determina il decremento del contenuto di gel (eteri aromatici), mantenendo il contenuto dell'unità 1,4-*cis* pari al 96-97%.

Compounding, processing e vulcanizzazione

La gomma, dopo una fase di masticazione effettuata solo nel caso del polimero naturale, è miscelata con i vari ingredienti, zolfo, acceleranti, antiossidanti e cariche (neri di carbonio o silici), attivatori e plastificanti usando mescolatori aperti o interni. La necessità di una fase di masticazione può essere evitata per i tipi di NR in cui la stabilizzazione della viscosità Mooney è effettuata inibendo la reazione che determina il fenomeno dello storage hardening; in tutti i casi questa fase si esaurisce in qualche minuto ed è condotta a $T<80$ °C nel mescolatore aperto e a $T>120$ °C nel mescolatore interno. Le quantità di zolfo e il rapporto accelerante/zolfo influenzano le proprietà del vulcanizzato in quanto viene modificata la tipologia dei legami intermolecolari (abbondanza relativa di poli-, di- e monosolfuri e solfuri ciclici) che, a loro volta, influenzano le caratteristiche tecnologiche dei vulcanizzati (**tab. 2**). Anche il poliisoprene 1,4-*trans*, che si presenta come un materiale duro con viscosità Mooney 30, può essere lavorato con le tecniche tradizionali, sopra la temperatura di fusione e, successivamente, estruso oppure stampato per iniezione o compressione, o miscelato con polimeri amorfi, di cui migliora le caratteristiche elastiche e meccaniche.

Applicazioni

Pur aumentando la produzione dal dopoguerra a oggi, la gomma naturale ha visto diminuire vistosamente la propria quota di mercato relativa al consumo totale degli elastomeri (dal 100% del 1940 al 47% del 2003) a causa del progressivo incremento della penetrazione di SBR e BR nel settore degli pneumatici. In questo mercato la NR gioca, comunque, un ruolo importantissimo (il 73% della NR è usata in questo settore) per le proprietà peculiari che la rendono insostituibile nella costruzione della carcassa e dei fianchi del pneumatico. Il mantenimento dell'adesione tra carcassa, cintura e le rimanenti parti del pneumatico, zone che sopportano i maggiori incrementi di temperatura, è garantito da mescole in cui la quantità di NR è almeno il 30% per le vetture, ma che aumenta dal 50 al 100% per gli autocarri, per le macchine operatrici e per le ruote degli aerei; nel fianco pneumatico, che deve sopportare cicli di sollecitazione intensi, la quantità di NR, in mescola con il polibutadiene ad

tab. 2. Struttura e proprietà del poliisoprene vulcanizzato a differenti rapporti accelerante/zolfo

Accelerante/zolfo	0,1-0,6	0,7-2,5	2,5-1,2
Zolfo (phr)	2-3,5	1,0-1,7	0,4-0,8
Poli- e disolfuri (%)	95	50	20
Monosolfuro (%)	5	50	80
Abbondanza di solfuri ciclici	alta	media	bassa
Proprietà meccaniche	alte	medie	basse
Cristallizzazione a bassa temperatura	alta	media	bassa
Resistenza all'invecchiamento a caldo	bassa	media	alta
Compression set (%)	30	20	10

alto-*cis*, varia in funzione del tipo di utilizzo. Diversa la situazione per il battistrada dove, per le autovetture, la richiesta di proprietà di aderenza sull'asfalto sono soddisfatte da mescole BR/SBR, più isteretiche; quando si richiedono proprietà di resistenza meccanica elevate, tipicamente per i veicoli pesanti, il battistrada è costruito con mescole ricche di NR.

Oltre che come materiale di base per la costruzione di pneumatici, il poliisoprene 1,4-*cis* è usato per la fabbricazione di articoli in gomma per l'industria (8-10% del consumo di NR), come nastri trasportatori, tubi e cilindri, giunti elastici per ponti e sistemi antivibranti (3-4%). Un importante settore è quello della fabbricazione di oggetti sottili (guanti, palloni) con la tecnologia dell'applicazione per immersione (*dipping*) di una forma, opportunamente sagomata, in un lattice concentrato contenente il sistema vulcanizzante. Il film depositato viene asciugato e vulcanizzato in forni ad aria calda; l'operazione può essere ripetuta fino al raggiungimento dello spessore stabilito.

12.3.6 Polibutadiene

Il polibutadiene è il prodotto di polimerizzazione del butadiene, materia prima di diverse gomme sintetiche. Il butadiene fu polimerizzato per via termica nel 1909 e successivamente, nel 1911, con il sodio; questi risultati non ebbero seguito fino al 1926, quando un improvviso aumento di prezzo della gomma naturale ridestò gli interessi della IG Farbenindustrie AG che iniziò la produzione industriale di polibutadiene polimerizzato con sodio, il Buna (da butadiene e natrium). Nello stesso periodo i chimici tedeschi prepararono il polibutadiene mediante polimerizzazione in emulsione usando perossidi decomposti termicamente. Nel 1950 la scoperta dei catalizzatori organometallici di Ziegler stimolò una decisa attività di ricerca nel campo della catalisi stereospecifica dei dieni, che portò alla preparazione di diversi tipi di polibutadiene 1,4-*cis* sintetizzati con differenti catalizzatori organometallici, i quali si distinguevano per la macrostruttura oppure per un differente grado di purezza isomerica. Sempre negli anni Cinquanta fu studiato e sviluppato, prima dalla Firestone Tire & Rubber poi dalla Phillips Petroleum e dalla Shell Oil, l'impiego dei litio-alchili quali iniziatori di polimerizzazione; con la polimerizzazione anionica si rese possibile, per la prima volta, la preparazione di polibutadiene in cui il contenuto di unità 1,2, e, quindi, la temperatura di transizione vetrosa T_g, era facilmente variabile in un ampio intervallo, in funzione delle condizioni di polimerizzazione. Il polibutadiene viene designato con la sigla BR e, in funzione della quantità di unità 1,4-*cis*, si individuano i due gradi *low-cis* e *high-cis* preparati, rispettivamente, mediante polimerizzazione anionica e metallo-coordinata. Il consumo mondiale di polibutadiene è stimato in 2,1 milioni di tonnellate, di cui il 70% viene impiegato nella costruzione di pneumatici e il rimanente 30% nella modifica del polistirene e resine ABS (Acrilonitrile Butadiene Stirene).

Struttura e proprietà

Il butadiene polimerizza con un meccanismo di addizione a catena; avendo due doppi legami può dare polimeri che derivano dall'addizione 1,2 (strutture viniliche) e 1,4 (*cis* o *trans*). Dal momento che la polimerizzazione 1,2 determina la formazione di un carbonio chirale, è possibile avere tre tipi di strutture viniliche: isotattica, sindiotattica e atattica.

In funzione della tecnologia di preparazione del polibutadiene (tipo di catalizzatore o di iniziatore, temperatura e concentrazione del monomero), si possono preparare materiali con differenti microstrutture, in cui sono presenti un solo isomero oppure una miscela di isomeri. Si riportano in **tab. 3** i valori delle temperature T_g (transizione vetrosa) e T_m (fusione) di differenti tipi di polibutadiene ottenuti mediante polimerizzazione metallo-coordinata, anionica e radicalica.

Il polibutadiene ad alto-*cis* è un materiale morbido e facilmente solubile con eccellenti caratteristiche dinamiche, bassa isteresi e buona resistenza all'abrasione. L'alta T_m del polibutadiene *trans* ne impedisce l'impiego come elastomero per cui, nel campo dei polibutadieni 1,4, l'interesse è focalizzato su quelli ad alto-*cis* o su quelli con una composizione *cis*/*trans* tale da non presentare cristallizzazione dell'unità *trans*. Anche i polibutadieni 1,2 sindiotattico e isotattico puri si presentano come materiali rigidi e cristallini; pur essendo di per sé inutile come elastomero, l'1,2 sindiotattico presenta una ottima compatibilità con la gomma naturale e fornisce miscele con caratteristiche termoplastiche. Il polibutadiene atattico è un elastomero soffice, con scarse

tab. 3. Temperatura di transizione vetrosa (T_g) e temperatura di fusione (T_m) di differenti tipi di polibutadiene ottenuti mediante polimerizzazione metallo-coordinata (a), anionica (b) e radicalica (c)

Polimero	T_g (°C)	T_m (°C)
1,4-*cis*[(a)] (98-99%)	−106	2
1,4-*trans*[(a)] (99-100%)	−107	forma I: 97 forma II: 145
1,2-sindiotattico[(a)] (98%)	−28	156
1,2-isotattico[(a)] (99%)	−15	126
1,2-atattico[(a)] (99%)	−4	–
1,2[(b)] (11%)	−94	–
1,2[(c)] (20%)	−78	–

caratteristiche di ritorno elastico. In genere la possibilità di modificare il contenuto relativo delle unità costitutive permette di modificare i valori di T_g e T_m ottenendo materiali con caratteristiche tecnologiche interessanti per campi di impiego differenziati; variazioni significative delle proprietà fisiche sono evidenti solamente quando le strutture approssimano sempre di più le forme pure *cis* o *trans*. I polimeri ad alto-*cis* (>96%) cristallizzano sotto allungamento (con un comportamento simile a quello della gomma naturale), hanno una bassa isteresi e un'elevata resilienza, mentre i polimeri ad alto-*trans* sono cristallini e hanno elevata isteresi e bassa resilienza. Il polimero amorfo ad alto contenuto di unità 1,2 (95%) è caratterizzato da proprietà tensili abbastanza buone e bassa isteresi, mentre il polimero cristallino 1,2 sindiotattico (70%, 1,2) ha comportamento simile all'amorfo, ma migliori proprietà tensili. Nel caso di polibutadieni ottenuti mediante polimerizzazione anionica con iniziatori litio-alchilici, la presenza di quantità crescenti di eteri o ammine permette di variare la quantità dell'unità 1,2 dall'8 al 99% con T_g linearmente crescente.

Il peso molecolare varia insieme all'indice di dispersione (M_w/M_n) in funzione del catalizzatore o dell'iniziatore utilizzato nonché della tecnologia di polimerizzazione impiegata. La presenza di ramificazioni e la loro maggiore o minore abbondanza dipendono principalmente dal tipo di iniziatore o catalizzatore utilizzato; in genere la polimerizzazione in emulsione fornisce materiali più ramificati e una frazione più o meno estesa di polimero insolubile, mentre le polimerizzazioni in soluzione forniscono materiali per i quali la struttura primaria è essenzialmente lineare (fa eccezione la polimerizzazione che utilizza catalizzatori a base di Co in cui il grado di ramificazione è elevato, ma la frazione insolubile è inesistente).

tab. 4. Variazione della microstruttura del polibutadiene (polimerizzazione radicalica) in funzione della temperatura

°C	1,4-*cis*%	1,4-*trans*%	1,2%
5	13	69,9	16,5
50	19	62,7	18,8
70	20,8	59,4	19,8

Polimerizzazione

Polimerizzazione radicalica

La polimerizzazione avviene con processi 'a freddo' mediante l'impiego di un idroperossido, un agente riducente (sale ferroso) e un agente complessante (un sale sodico dell'acido etilendiamminotetraacetico); la microstruttura è influenzata quasi esclusivamente dalla temperatura di polimerizzazione (**tab. 4**). L'uso del polibutadiene ottenuto mediante polimerizzazione in emulsione è limitato alla preparazione di resine ABS (Acrilonitrile Butadiene Stirene), nelle quali costituisce la fase elastomerica.

Polimerizzazione anionica

In un assetto impiantistico simile a quello relativo alla polimerizzazione anionica dell'isoprene, il butadiene anidrificato viene polimerizzato in esano, eptano o comunque in un solvente idrocarburico non aromatico con litio-alchili (tipicamente *n*-butil-litio o *s*-butil-litio) fornendo un polimero contenente l'unità 1,2 in quantità comprese tra il 6 e il 10%; il rimanente è costituito dalle unità *cis* e *trans* in quantità quasi equivalenti. La presenza di sostanze polari, tipicamente eteri, incrementa notevolmente la quantità dell'unità 1,2 (fino al 70%), quantità che, a parità di etere, dipende anche dal rapporto molare Li/etere e dalla temperatura (diminuisce all'aumentare della temperatura).

I valori del fattore di smorzamento, misurato in condizioni simulanti il rotolamento del pneumatico (60 °C, 40 Hz), di polibutadieni che contengono quantità crescenti di unità 1,2, evidenziano che esiste un intervallo di composizione (10-50%) in cui il valore di *tan*δ rimane praticamente costante mentre, nello stesso intervallo, la T_g cresce linearmente (**tab. 5**). In questo intervallo la resistenza al rotolamento rimane pertanto invariata all'aumentare dell'unità vinilica, mentre la T_g, da cui dipendono le proprietà di aderenza, aumenta; esiste pertanto un intervallo di composizione in unità vinilica in cui aumentano le proprietà di aderenza (e quindi la possibilità di trazione) senza pregiudicare in alcun modo la resistenza al rotolamento.

tab. 5. Variazione della temperatura di transizioone vetrosa (T_g) e del fattore di smorzamento (*tan*δ) con il contenuto di unità 1,2 (%) in un polibutadiene polimerizzato mediante litio-alchili

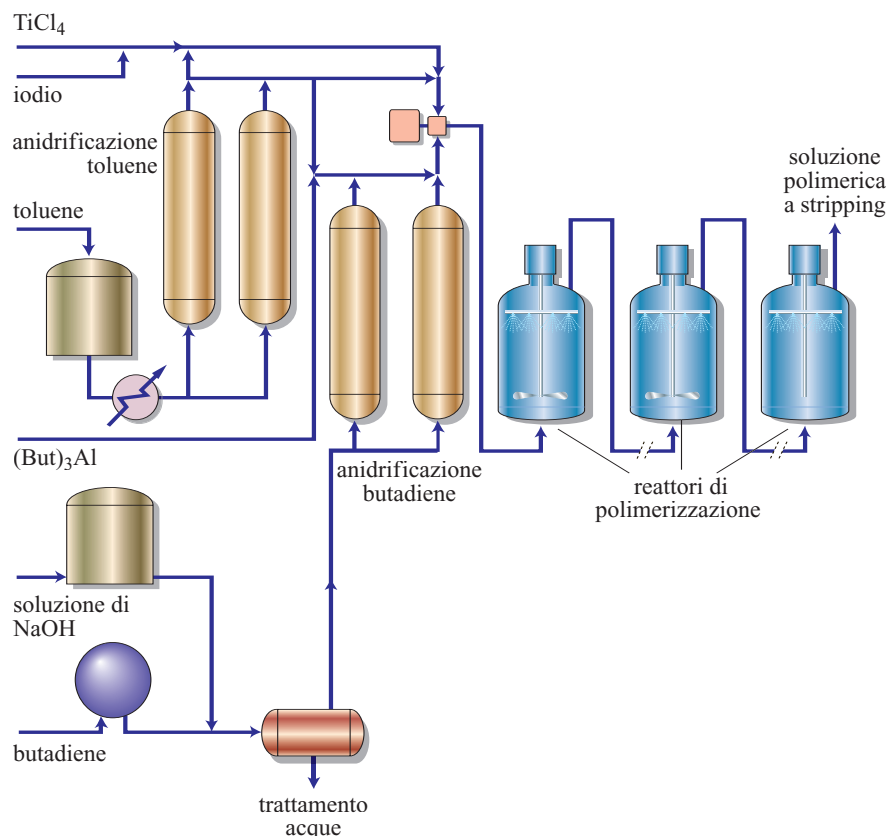
1,2(%)	T_g (°C)	*tan*δ*
10	−100	0,090
20	−88,7	0,101
30	−77,8	0,102
40	−66,9	0,104
50	−56,2	0,109
60	−45,3	0,118
70	−34,4	0,137
80	−23,4	0,160

* 60 °C, 40 Hz.

Il polibutadiene a medio-alto vinile, ottenuto mediante iniziatori litio-alchilici, si presenta pertanto come un materiale interessante per modulare le proprietà dinamiche di una mescola per la costruzione del battistrada del pneumatico mediante la variazione del contenuto di unità 1,2 e in tal senso ha avuto un limitato uso negli anni Ottanta. La bassa resistenza all'abrasione, causata da modifiche strutturali della catena polimerica indotte termomeccanicamente, ne riduce però l'utilizzo. Il polibutadiene ottenuto mediante litio-alchili in assenza di eteri (1,2$<$10%), in processi sia in continuo sia in discontinuo, è utilizzato per impartire al polistirene proprietà di resistenza all'urto.

Polimerizzazione metallo-coordinata

I catalizzatori normalmente utilizzati vengono preparati facendo reagire sali o complessi di titanio, cobalto e nichel con alchili di alluminio; altri catalizzatori sono a base di sali di acidi organici di lantanidi, soprattutto di neodimio che, con meccanismi più vicini alla polimerizzazione anionica che a quella di tipo Ziegler, forniscono materiali a elevata purezza isomerica. Gli assetti impiantistici utilizzati per la produzione di polibutadiene 1,4-*cis* con i diversi tipi di catalizzatori sono tutti abbastanza simili; si riporta, a titolo esemplificativo, in **fig. 14** lo schema della sezione di polimerizzazione del butadiene prodotto mediante catalizzatori a base di titanio. Il classico catalizzatore a base di Al-trialchile e $TiCl_4$ fornisce polibutadiene con un contenuto di unità *trans* da elevato a pressoché totale in funzione del rapporto Ti/Al e della temperatura: la presenza di iodio (introdotto come TiI_4 o AlR_2I o I_2 o ulteriori variazioni) in solventi aromatici (toluene) modifica la microstruttura e fornisce un elastomero con un contenuto in unità *cis* pari al 90-94%, peso molecolare M_w=3,5·10^5 e indice di dispersione M_w/M_n=2,5. Il polimero presenta una moderata ramificazione che, unitamente alla bassa dispersione dei pesi molecolari, impartisce al materiale ottime doti di lavorabilità. La reattività del catalizzatore è influenzata dal rapporto Al/Ti che, per un sistema costituito da AlR_3 (R=etile), AlR_2I e $TiCl_4$, risulta ottimizzato per valori di 4:4:1; il peso molecolare e il contenuto di unità 1,4-*cis* diminuiscono all'aumentare del rapporto catalizzatore/monomero. Facendo ancora riferimento allo schema della sezione di polimerizzazione di fig. 14, il butadiene è trattato con idrossido di sodio per rimuovere il *ter*-butil-catecolo e, dopo raffreddamento, viene inviato, insieme al butadiene di riciclo, alla sezione di anidrificazione costituita da letti di zeoliti. Il toluene, anidrificato, dopo essere stato addizionato di $TiCl_4$ e iodio (o una sostanza iodurata), è alimentato nel reattore di polimerizzazione; l'alluminio alchile, dopo diluizione con toluene anidro, viene immesso nella corrente di butadiene anidro e quindi, insieme a quest'ultimo,

fig. 14. Impianto di polimerizzazione del butadiene con catalizzatore a base di titanio (SRI Consulting, 1971).

alimentato al reattore di polimerizzazione. Si eliminano così i derivati acetilenici e allenici contenuti nel monomero, che costituiscono un veleno per la reazione di polimerizzazione. Il solvente contenente il $TiCl_4$ insieme alla sostanza iodurata e il butadiene contenente l'alluminio alchile sono accuratamente miscelati prima dell'immissione nel reattore; la polimerizzazione è effettuata in reattori disposti in serie, mantenendo la temperatura sotto 20 °C. La soluzione polimerica è successivamente addizionata di acido resinico, per disattivare il catalizzatore, e di antiossidante: dopo una fase di miscelazione (blending), il solvente e il monomero che non ha reagito sono separati mediante una serie di flash a differenti pressioni e temperature che concentrano la soluzione polimerica fino a un contenuto di solidi pari al 14-15%. Seguono la separazione della gomma mediante stripping in corrente di vapore e il recupero del solvente che, dopo la separazione dall'acqua per decantazione, viene distillato e inviato alla sezione di polimerizzazione. La sospensione dei grumi di gomma è avviata alla sezione di essiccamento meccanico costituita da un expeller e un expander in serie.

La polimerizzazione metallo-coordinata può avvenire anche tramite catalizzatori a base di cobalto. Un metodo per la preparazione di polibutadiene ad alto-*cis* usando un catalizzatore eterogeneo a base di cloruro di cobalto (II) e $(i\text{-}C_4H_9)_3Al$ fu brevettato nel 1956 dalla Goodrich Gulf Chem. I catalizzatori omogenei, i soli attualmente importanti, sono preparati a partire da un complesso o un sale organico di cobalto (II o III), purché solubile in solvente aromatico (benzene). Il composto di cobalto viene fatto reagire con un derivato organico dell'alluminio in rapporto molare $Al/Co<1$ e con un terzo componente, che può essere acqua, alluminio tricloruro, alcol, un alogenuro organico, un alogeno o un acido alogenidrico. Il sistema cloruro di cobalto (II)/alluminio sesquicloruro non richiede l'uso di un terzo componente, ma è necessario l'impiego di eteri o ammine per inibire la formazione di gel. La polimerizzazione, condotta alla temperatura di 20-25 °C, richiede l'uso di trasferitori per la regolazione del peso molecolare, per esempio H_2, etilene, propilene e butene. La polimerizzazione in benzene fornisce, con elevate rese, un polimero caratterizzato da un elevato grado di ramificazione e valore dell'indice di dispersione di circa 3. La polimerizzazione, effettuata in impianti con assetto simile a quello di fig. 14, deve essere seguita da una fase di estrazione dei residui catalitici che è effettuata mediante lavaggi della soluzione polimerica con soluzioni calde di acqua e metanolo; seguono le fasi di separazione ed essiccamento della gomma. Il polibutadiene sintetizzato con catalizzatori a base di cobalto presenta in soluzione idrocarburica una bassa viscosità, giustificata dall'elevato grado di ramificazione del polimero. Il basso valore della viscosità della soluzione di polibutadiene in stirene è una caratteristica importante di questa classe di materiali, che sono utilizzati nella produzione di polistirene antiurto.

Sempre per polimerizzazione metallo-coordinata possono essere utilizzati catalizzatori a base di nichel: tra i vari tipi di catalizzatori solamente i sistemi basati su nichel-naftenato (anche ottanoato), alluminio-trietile e trifluoruro di boro eterato ($Ni:Al:B=1:6\text{-}7:6\text{-}7$) hanno una rilevanza industriale. L'efficienza del catalizzatore è elevata (10^3-10^4 g di polibutadiene per g di nichel); le polimerizzazioni si completano tipicamente in 3-4 ore, in solventi aromatici (benzene e toluene), a temperature intorno ai 40-50 °C con un progressivo aumento dell'unità *cis* fino a valori dell'ordine del 96-98%. Il polimero è caratterizzato da una distribuzione dei pesi molecolari piuttosto larga e da una sostanziale assenza di gel; come nei sistemi che usano catalizzatori a base di cobalto il trasferimento di catena è il principale meccanismo di regolazione del peso molecolare. Il meccanismo della polimerizzazione coinvolge specie π-allil-NiX generate *in situ*: il tipo di polimero prodotto dipende dalla natura del gruppo sostituente X e dalla presenza di elettrodonatori o accettori.

Per la polimerizzazione possono infine essere utilizzati catalizzatori a base di terre rare; questi catalizzatori, preparati principalmente a partire da sali organici di cerio, uranio e soprattutto neodimio, devono le loro proprietà alla presenza di orbitali *f* disponibili alla coordinazione del centro attivo in propagazione (π-allile) e alla coordinazione del butadiene. La polimerizzazione avviene in continuo in uno o più reattori in serie, in cui viene aggiunto il sistema catalitico costituito da sali organici di neodimio (carbossilati), alluminio alchili (diisobutilalluminioidruro, DIBAH) e alchilalogenuri di alluminio o un alogenuro reattivo, in rapporto molare $Nd:Al:Cl=1:5\text{-}7:3$. L'utilizzo di solventi non aromatici e di un metallo non tossico rappresenta un punto di forza di questa tecnologia nei confronti dei processi via nichel e cobalto. Questo tipo di polimerizzazione ha caratteristiche di vivenza (il peso molecolare aumenta con la conversione e il suo valore dipende dal rapporto tra le moli di monomero e le moli di neodimio e alluminio), ma tracce di acqua, acidi e carbonili provocano la terminazione dei centri attivi; considerate le caratteristiche della polimerizzazione, il sistema Nd/Al è più propriamente un iniziatore piuttosto che un catalizzatore. Il DIBAH, oltre che come attivatore del sale di neodimio, agisce da trasferitore e regola il peso molecolare; i trasferitori classici, principalmente l'idrogeno, attivi con i catalizzatori di tipo Ziegler, in questo caso infatti sono inattivi. La polimerizzazione avviene in processi in continuo in cui i vari componenti del catalizzatore vengono aggiunti direttamente nel reattore di polimerizzazione (catalizzatore *in situ*). Il polimero presenta una distribuzione dei pesi molecolari con indice di dispersione compreso

tra 2,5 e 3,5, in funzione delle modalità di preparazione del catalizzatore, che può essere preparato, oltre che nel modo sopradescritto, anche miscelando a parte il sale di neodimio, il DIBAH e un alogenuro reattivo (tipicamente il *t*-butilcloruro); in tal caso è necessario attendere un tempo di 12-24 ore prima che il catalizzatore sia pronto per essere usato. Questa seconda tecnica fornisce materiali a più elevata polidispersità, per la presenza di elevati pesi molecolari ($>5\cdot10^6$), che determinano una lavorabilità scadente, ma ottime caratteristiche meccaniche del vulcanizzato. Il contenuto in *cis* varia tra il 95 e il 97% in funzione dei rapporti Al/Nd e Cl/Nd. Anche in questo caso, come per il polibutadiene sintetizzato per via anionica, il polimero ottenuto è quasi lineare; se la distribuzione dei pesi molecolari è stretta ($M_w/M_n<2{,}5$) comincia a essere evidente lo scorrimento viscoso a temperatura ambiente (*cold flow*), che viene eliminato mediante post-trattamenti (per esempio, con S_2Cl_2) che determinano la formazione di ramificazioni.

Compounding, processing e vulcanizzazione

Il polibutadiene viene lavorato in maniera simile alle altre gomme a base dienica; a differenza della gomma naturale non subisce un processo di degradazione della catena molecolare indotto meccanicamente, per cui è necessario, in fase di polimerizzazione, ottimizzare il peso molecolare, la distribuzione e il contenuto di specie ramificate, in maniera tale da produrre un materiale facilmente lavorabile. Generalmente il polibutadiene, o le sue miscele con vari tipi di gomma, viene vulcanizzato a zolfo (1-1,5 phr) insieme ad acceleranti a base di tiazoli e sulfenammidi (0,5-1 phr).

Applicazioni

Settore dei pneumatici

I vulcanizzati a base di BR presentano caratteristiche superiori a quelli di NR e SBR per quanto riguarda la resistenza all'abrasione, la flessibilità a basse temperature, la resistenza ad alte temperature, la resilienza a basse deformazioni e la resistenza all'ozono. Sempre nei confronti dei vulcanizzati di NR e SBR, i vulcanizzati a base di BR possono incorporare elevate quantità di olio e di cariche senza scadimento significativo delle proprietà, ma l'adesività agli altri componenti del pneumatico, la resistenza alla lacerazione e le caratteristiche meccaniche sono inferiori; si riportano in **tab. 6** le caratteristiche di una gomma vulcanizzata BR ad alto-*cis*, caricata con nero di carbonio HAF (High Abrasion Fornace), in confronto a un vulcanizzato a base di NR e a uno a base di E-SBR. Nella costruzione del pneumatico il polibutadiene non viene mai usato da solo, ma in mescola con SBR per autovetture (battistrada) e con gomma naturale (fianchi pneumatici e trasporto pesante). Una piccola ma importante nicchia è rappresentata dall'impiego per la fabbricazione delle palle da golf, anche le cosiddette 'super rimbalzo', che devono le loro caratteristiche all'elevata resilienza della gomma ad alto-*cis*.

tab. 6. Proprietà meccaniche di un vulcanizzato di polibutadiene ad alto-*cis* nei confronti di vulcanizzati di E-SBR e NR

	BR	E-SBR	NR
Modulo elastico al 300% di allungamento (MPa)	8,3	18,1	18,6
Carico di rottura (MPa)	15,7	27,4	28,6
Allungamento a rottura (%)	480	450	510
Resistenza alla lacerazione (kNm^{-1})	39	49	108
Durezza (Shore A)	58	58	58

Preparazione di polistirene antiurto (HIPS, High Impact PolyStyrene)

In questo settore è necessario che nella fase continua, costituita dal polistirene, sia presente una seconda fase finemente dispersa costituita da gomma resa compatibile con la matrice plastica mediante graffaggio (*grafting*) di polistirene sulle molecole di elastomero; il graffaggio si realizza durante la fase di polimerizzazione in massa dello stirene in cui la gomma viene preventivamente disciolta (4-12% in peso). La forma e le dimensioni delle particelle di gomma, i parametri più importanti che regolano le proprietà principali dell'HIPS, dipendono, a parità di peso molecolare, dalla viscosità della soluzione di gomma in stirene. Particolarmente adatte a questo impiego sono le classi dei polibutadieni a medio-*cis* lineari o radiali e dei copolimeri a blocchi stirene-butadiene prodotti per via anionica; in alcuni settori applicativi (elettronica per telecomunicazioni) sono utilizzati anche i polibutadieni ad alto-*cis*, prodotti fino a pochi anni fa con catalizzatori al cobalto e, più recentemente, con iniziatori a base di neodimio.

Produzione di resine ABS

Nella produzione di resine in emulsione si utilizza un lattice di polibutadiene ottenuto per via radicalica che viene graffato con stirene e acrilonitrile; il prodotto graffato (contenente il 40% in peso di polibutadiene) viene successivamente miscelato con il copolimero stirene-acrilonitrile, ottenendo materiali con differenti composizioni in polibutadiene (4-20%). Nella tecnologia di produzione di resine ABS in massa si usano differenti tipi di polibutadiene, generalmente ottenuto per via anionica in quantità comprese tra il 4 e il 12% in peso.

12.3.7 Copolimeri stirene-butadiene

La copolimerizzazione di stirene-butadiene dà luogo a una gomma sintetica che copre circa il 35% del mercato mondiale. Il primo degli elastomeri sintetici (Buna-S) fu preparato nel 1929 da E. Tschunkur e W. Boch mediante polimerizzazione radicalica in emulsione, utilizzando perossidi decomposti termicamente. La polimerizzazione ad alta temperatura aveva però ricadute negative sulla struttura molecolare, molto ramificata e ricca di frazioni insolubili, che rendevano la gomma difficilmente lavorabile; fu solamente la necessità di trovare alternative alla gomma naturale che determinò lo sviluppo industriale di questo materiale in Germania. Nel 1949 l'utilizzo dei mercaptani come agenti di trasferimento, insieme a un nuovo metodo di copolimerizzazione di butadiene e stirene con un processo a freddo, resero possibile la riduzione delle irregolarità strutturali, migliorando la lavorabilità degli elastomeri sintetici.

Il consumo di SBR nel 2003 è stato di 3,1 milioni di tonnellate; la produzione è dominata dalla gomma SBR sintetizzata con processo in emulsione (a freddo) e denominata con la sigla E-SBR, ma dal 1960 la gomma SBR sintetizzata in soluzione con polimerizzazione anionica, denominata con la sigla S-SBR, ha eroso quote importanti di mercato (15-20%) soprattutto per la costruzione degli pneumatici di primo equipaggiamento, che devono rispondere a specifiche più severe sul fronte della resistenza al rotolamento.

Struttura e proprietà

E-SBR

La temperatura a cui è condotta la polimerizzazione individua la microstruttura della parte dienica della gomma, ma il contenuto di unità vinilica è praticamente costante (16%) nell'intervallo 5-50 °C. Poiché il contenuto dell'unità 1,2 è praticamente insensibile alla temperatura di polimerizzazione, l'unico modo per regolare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) di una gomma E-SBR è quello di variare il contenuto in stirene che risulta ben distribuito nella catena polimerica; la T_g è una funzione lineare della frazione ponderale dello stirene ed è calcolabile con equazioni empiriche.

Poiché anche il fattore di smorzamento ($tan\delta$) cresce linearmente con il contenuto di stirene, il battistrada di un pneumatico costruito con E-SBR a bassa T_g presenta resistenza al rotolamento non elevata, ma scarsa aderenza (*grip*), mentre se costruito con E-SBR ad alta T_g è caratterizzato da una buona aderenza, ma da elevata resistenza al rotolamento. Un contenuto di stirene del 23,5%, che rappresenta uno standard per questo tipo di gomma, è considerato un ottimo compromesso di proprietà, ma nel caso siano richieste elevate doti di aderenza è indispensabile utilizzare la gomma SBR 1721 contenente il 40% di stirene. Tipi a più alto contenuto di stirene (50-75% e una T_g compresa tra −5 e 40 °C) sono usati soprattutto nella produzione di suole di scarpe.

Il controllo del peso molecolare viene effettuato mediante la regolazione della quantità di trasferitore; la distribuzione dei pesi molecolari è invece regolata dal complesso meccanismo di polimerizzazione che genera, accanto agli alti pesi molecolari, anche una consistente frazione di bassi pesi molecolari. Questa frazione influenza negativamente le caratteristiche dinamiche della gomma vulcanizzata in quanto ne aumenta l'isteresi e conseguentemente la resistenza al rotolamento. Un'altra caratteristica propria delle gomme E-SBR è la presenza di strutture molto ramificate, che possono portare alla formazione di frazione insolubile (gel): queste strutture sono originate dalle reazioni di trasferimento sul polimero e da reazioni di propagazione che possono coinvolgere l'unità 1,2 della macromolecola. Questo tipo di irregolarità strutturale aumenta con la temperatura e la conversione, determinando una progressiva diminuzione della lavorabilità del materiale.

Esistono almeno 90 tipi di E-SBR, le cui caratteristiche vengono individuate mediante sigle convenzionali stabilite dall'International Institute of Synthetic Rubber Producers (IISRP).

S-SBR

La polimerizzazione anionica in un solvente idrocarburico di una miscela di stirene e butadiene non fornisce un copolimero con comonomeri distribuiti in maniera casuale, bensì un copolimero a blocchi. I valori dei rapporti di reattività in assenza di sostanze polari (**tab. 7**) evidenziano il prevalere della omopropagazione del butadiene; l'introduzione di sostanze polari determina la variazione dei valori dei rapporti di reattività; tali sostanze prendono il nome di *modificatori* in quanto, modificando la struttura del centro di propagazione anionico, incrementano la velocità di polimerizzazione e la frazione di unità 1,2 in catena ed evitano la formazione di segmenti di polistirene. Agendo sulla concentrazione e sulla tipologia dei modificatori è quindi possibile ottenere S-SBR contenenti fino al 35-40% in massa di

tab. 7. Rapporti di reattività nella copolimerizzazione anionica di butadiene (r_1) e stirene (r_2) a differenti concentrazioni di tetraidrofurano (THF) e a differenti temperature

THF (ppm)	T (°C)	r_1	r_2
0	50	6,1	0,05
2.200	50	1,87	0,11
7.000	50	1,12	0,13
7.000	65	1,24	0,10

stirene ben distribuito lungo la catena polimerica, ma non è possibile mantenere a bassi livelli la quantità di unità 1,2; per esempio, gomme con il 25% in massa di stirene contengono il 60-65% di unità 1,2 (percentuale riferita alla parte dienica). L'utilizzo di alcolati di sodio aggiunti con l'iniziatore (Na:Li=0,1:1) insieme a sostanze polari (THF, tetrahydrofurane) permette di preparare S-SBR con maggiori quantità di stirene e quantità inferiori di unità 1,2. Il peso molecolare M_w si colloca tipicamente nell'intervallo $3\text{-}4 \cdot 10^5$, con polidispersità compresa tra 1,1 e 1,3 per polimerizzazioni in reattori discontinui (*batch*) e tra 1,8 e 2,2 per polimerizzazioni in continuo; la polimerizzazione in continuo è in genere più conveniente, in quanto la regolazione della temperatura (70-90 °C) risulta più agevole e viene garantita una maggiore omogeneità composizionale.

La principale caratteristica della polimerizzazione anionica iniziata da litio-alchili di mantenere invariata la reattività dei terminali di catena (*viventi*) anche a totale conversione dei monomeri è sfruttata per modificare la struttura molecolare facendo reagire il polimero, lineare, con sostanze elettrofile polifunzionali (agenti di accoppiamento), come per esempio lo stagno tetracloruro; il polimero radiale risultante contiene legami Sn-allilici che reagiscono, in fase di preparazione della mescola, con i gruppi chinonici del nero di carbonio aumentando l'interazione gomma-carica. I terminali viventi sono anche utilizzati per generare *in situ*, mediante meccanismi radicalici, macromolecole ramificate. Con questo tipo di polimerizzazione è pertanto possibile modificare in maniera controllata anche la struttura molecolare insieme alla microstruttura (abbondanza dell'unità 1,2) e alla composizione (quantità di stirene), al peso molecolare e alla distribuzione dei pesi molecolari. In condizioni ideali, cioè di distribuzione statistica dei comonomeri, il controllo della T_g è possibile agendo sulla quantità sia di vinile sia di stirene.

La possibilità di modificare la T_g del materiale mediante la variazione della quantità dell'unità vinilica, oltre che del contenuto in stirene, è una importante caratteristica che differenzia le S-SBR dalle E-SBR, per le quali il contenuto dell'unità 1,2 è praticamente costante. In maniera analoga a quanto osservato per il polibutadiene, l'incremento della unità vinilica, a stirene costante, determina un aumento del valore della T_g senza penalizzare eccessivamente il valore del fattore di smorzamento ($\tan\delta$ misurato alle frequenze tipiche del rotolamento dello pneumatico); questo significa che è possibile migliorare le caratteristiche di aderenza senza pregiudicare la bassa resistenza al rotolamento.

fig. 15. Impianto di polimerizzazione in emulsione del copolimero stirene-butadiene (E-SBR), mediante processo a freddo (SRI Consulting, 1970).

Polimerizzazione

Polimerizzazione in emulsione

Si riporta in **fig. 15** uno schema di un impianto di polimerizzazione a freddo di E-SBR. Il butadiene, una miscela di monomero fresco e riciclato, viene trattato con una soluzione di sodio idrossido; seguono una decantazione, un successivo lavaggio con acqua e un raffreddamento a 15-20 °C prima dell'invio ai reattori di polimerizzazione. Esistono numerose ricette di polimerizzazione a freddo che si differenziano per il tipo di iniziatori, generalmente costituiti da un ossidante (per esempio *p*-mentano idroperossido) alimentato nei reattori dopo diluizione in stirene, da un riducente,

l'addotto di formaldeide e sodio bisolfito (sodio formaldeide solfossilato), da sodio ditionito e formaldeide e da un sale di ferro (II) insieme a un agente chelante, l'acido etilendiamminotetracetico (EDTA). Il sistema emulsionante è costituito da acidi resinici neutralizzati e/o acido stearico e alchil-naftalina sulfonata; il trasferitore, costituito da dodecilmercaptano, è alimentato in reazione dopo diluizione in stirene; l'aggiunta di un elettrolita (KCl) diminuisce la viscosità e previene la formazione di gel.

La polimerizzazione viene effettuata in continuo in una serie di reattori (10-12) alimentando nel primo i due monomeri e l'acqua, insieme agli altri reagenti e tensioattivi. La temperatura è mantenuta nel processo a freddo nell'intervallo 5-10 °C e nel processo a caldo a 50 °C; la conversione non deve essere maggiore del 60%, per limitare la formazione di strutture molto ramificate e di gel e viene raggiunta dopo 6-7 ore. Dopo l'aggiunta di una sostanza capace di eliminare l'iniziatore di polimerizzazione residuo (*short stopper*, generalmente sodio dimetil-ditiocarbammato per il processo a freddo e idrochinone per il processo a caldo), il lattice viene alimentato in un recipiente di svuotamento (*blowdown*) dove, per immissione di vapore, la temperatura viene portata a 50-60 °C e parte del butadiene recuperato. Dopo due operazioni di flash effettuate a pressione ridotta, in cui viene completato il recupero del butadiene, il lattice viene avviato a una colonna di distillazione dove, a pressione ridotta e con l'ausilio di vapore, viene separato lo stirene che, previa decantazione, è recuperato e riutilizzato. Il lattice raffreddato è raccolto e avviato alla sezione di coagulazione dove, previa aggiunta di antiossidante e sodio cloruro è trattato con acido solforico per completare la coagulazione. Il contenuto di acqua del coagulo (50%) è ridotto mediante strizzatura meccanica fino al 10% (expeller); segue l'essiccamento meccanico in estrusore (expander). Nel caso di preparazione di gomme contenenenti nero di carbonio (*carbon black masterbatch*), questo viene aggiunto come sospensione acquosa, eventualmente anche con olio aromatico, prima della coagulazione.

Nei confronti del tipo sintetizzato a caldo, la gomma E-SBR a freddo è preferita, nel settore pneumaticistico, per le migliori caratteristiche di resistenza all'abrasione e le proprietà dinamiche; inoltre il maggiore peso molecolare ne permette l'estensione con maggiori quantità di olio.

Polimerizzazione in soluzione

In un tipico impianto per la produzione di S-SBR (**fig. 16**), il butadiene è trattato con una soluzione di idrossido di sodio per eliminare l'inibitore in maniera simile a quanto descritto per la polimerizzazione in emulsione; in questo caso è necessario effettuare un'anidrificazione mediante distillazione. L'inibitore contenuto nello stirene è eliminato mediante passaggio su letti di allumina. Il solvente e il tetraidrofurano sono alimentati separatamente insieme all'iniziatore, diluito con solvente anidro, nei reattori di polimerizzazione in serie, mantenendo la temperatura di polimerizzazione tra 60 e 80 °C. Il numero dei reattori e la temperatura di processo possono variare in funzione del tipo di modificatore utilizzato. L'aggiunta di piccole quantità di 1,2-butadiene (5 ppm) evita di sporcare reattori e linee. La conversione è praticamente completa (98-99%) dopo 2-3 ore di reazione; la soluzione polimerica (12-15% in massa), dopo flash, viene addizionata di antiossidanti (0,5-1%) e avviata alla sezione di stripping mediante vapore; i grumi di gomma contenenti acqua sono essiccati mediante estrusori.

Compounding, processing e vulcanizzazione

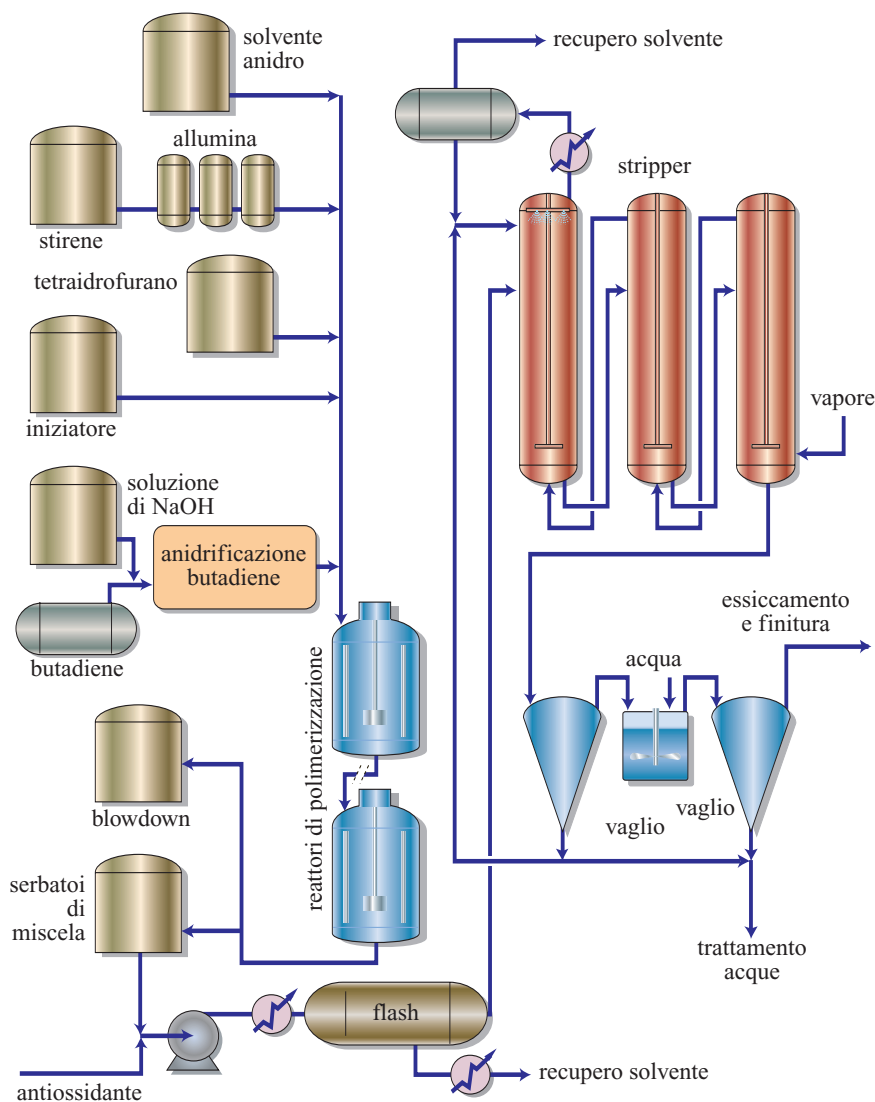
Il compounding delle gomme SBR è simile a quello della gomma naturale e a quello delle altre gomme insature; è necessaria l'aggiunta di cariche rinforzanti che sono costituite da nero di carbonio oppure da silici silanizzate. La vulcanizzazione è con zolfo, acido stearico e ossido di zinco: l'accelerante determina la formazione di legami intermolecolari monosolfurei o polisulfurei, la cui abbondanza relativa dipende dal tipo di accelerante impiegato. L'utilizzo di acceleranti come solfenammidi insieme a zolfo determina principalmente la formazione di legami polisulfurei, mentre sistemi ad alta efficienza (per esempio, CBS, N-cicloesil-2-benzotiazolo solfenammide, insieme a DTDM, 4,4′-ditiodimorfolina, e TMTD, tetrametiltiurame disolfuro) portano a reticoli in cui il legame monosulfureo è prevalente. L'utilizzo di mescole a base di silice permette di migliorare i valori della resistenza al rotolamento del pneumatico mantenendo l'aderenza sufficientemente buona.

Applicazioni

Le SBR sono usate principalmente per la costruzione del battistrada di pneumatici in mescola con polibutadiene ad alto-*cis* e/o gomma naturale; sono quindi impiegati per il 45% nel settore autovetture, per il 9% nel settore merci e passeggeri e per il 16% per la rigenerazione. In aggiunta al settore dei pneumatici, il 6% è destinato alla componentistica per auto e il 16% alla componentistica meccanica diversa. In totale il mercato del pneumatico consuma il 70-75% della produzione mondiale di SBR.

12.3.8 Copolimeri etilene-propilene

I copolimeri etilene-propilene danno luogo a una gomma sintetica che occupa l'8% del mercato mondiale degli elastomeri sintetici; questi copolimeri trovano la propria origine nel lavoro di Karl Waldemar Ziegler e Giulio

fig. 16. Impianto di polimerizzazione in soluzione del copolimero stirene-butadiene (S-SBR) (SRI Consulting, 1970).

Natta relativo allo sviluppo di catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione degli alcheni (il polietilene nel 1954, il polipropilene nel 1957). La copolimerizzazione dei due monomeri portò nel 1959 alla produzione da parte della Montecatini di un materiale con caratteristiche elastomeriche (Gomma C23), successivamente designato con la sigla EPM (Ethylene Propylene Monomer) per lo più amorfo, ma con una cristallinità (polietilenica) residua a causa di una copolimerizzazione non perfettamente random. Il carattere saturo del materiale non ne permetteva la vulcanizzazione con zolfo, mentre la vulcanizzazione a perossido non era considerata opportuna sia per la facilità con cui la mescola prevulcanizzava, sia per i problemi di tipo organolettico che i perossidi allora disponibili generavano. Nel 1961, con l'intento di fornire posizioni utili per la vulcanizzazione con zolfo, un terzo comonomero dienico fu introdotto nella catena polimerica: i doppi legami non erano posizionati sulla catena della macromolecola ma su una catena laterale oppure su un ciclo facente parte della catena molecolare, garantendo in tal modo la stabilità all'ossidazione (l'ossidazione di un doppio legame laterale non porta a scissione molecolare). Questo nuovo terpolimero, designato con la sigla EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer), non ha trovato impiego nella produzione di pneumatici, in quanto l'EPDM non covulcanizza con le altre gomme, ma è diventato un materiale di riferimento per la produzione di manufatti a cui sono richieste proprietà di inerzia chimica, buone caratteristiche meccaniche e una ragionevolmente bassa temperatura di transizione vetrosa. Il consumo di EPM ed EPDM è valutato in 0,80 milioni di tonnellate (2003).

Il termonomero dienico, copolimerizzato con i comonomeri costitutivi, l'etilene e il propilene, è un esempio di comonomero funzionale necessario per generare siti vulcanizzabili sulla catena polimerica. I termonomeri che hanno interesse industriale e sono utilizzati in funzione

delle caratteristiche che si vogliono impartire al prodotto finito sono:

- 5-etilidene-2-norbornene (I) (ENB); è il termonomero di più largo impiego (90%) e garantisce elevate velocità di vulcanizzazione insieme a elevate caratteristiche meccaniche e limitato compression set; il grado di ramificazione della catena del terpolimero è basso;
- diciclopentadiene (II) (DCPD); la velocità di vulcanizzazione è bassa, il compression set è ragionevolmente buono, ma la soglia di sensibilità all'odore è bassissima ($<$0,1 ppm); il polimero risulta abbastanza ramificato;
- 1,4-esadiene (III) (HD); il terpolimero è caratterizzato da un buon scorch time e da eccellenti proprietà di deformazione sotto pressione; la ramificazione è assente.

Tutti e tre i termonomeri sono liquidi volatili, infiammabili e facilmente ossidabili.

Struttura e proprietà

Le EPDM sono gomme quasi completamente sature in cui il rapporto tra i comonomeri determina la variazione della T_g e del grado di cristallinità. Il peso molecolare, la distribuzione dei pesi molecolari e la presenza di ramificazioni influenzano i comportamenti reologici e, di conseguenza, la processabilità.

La composizione può variare da molecola a molecola (eterogeneità intermolecolare) oppure lungo l'asse della stessa macromolecola (eterogeneità intramolecolare); sulla disomogeneità della composizione hanno grande influenza il tipo di catalizzatore, il tipo di reattore, la temperatura e il solvente. La composizione delle gomme EPDM determina il valore della T_g che, per la maggior parte dei tipi commerciali, si colloca tra -60 e -55 °C. Si riportano in **tab. 8** le T_g per una serie di gomme EPM e EPDM a contenuto di etilene crescente con e senza il termonomero.

Sebbene la maggior parte dei prodotti commerciali sia costituita da materiale amorfo a 20 °C, diversi tipi presentano cristallinità di tipo polietilenico, fino al 30% in massa, a temperature inferiori a 20 °C; tutti i tipi con un contenuto di etilene superiore al 40%, a temperature inferiori a 20 °C, segregano una frazione cristallina in tempi brevi (alcune ore). Per composizioni in etilene inferiori al 40% il materiale non riesce a segregare la fase cristallina e il polimero rimane amorfo a tutte le temperature; il numero minimo di unità metileniche in sequenza perché un segmento di catena possa cristallizzare è di almeno 10. A livello macroscopico la cristallinità sopprime il fenomeno del cold-flow e influenza alcune fasi della lavorazione, ma soprattutto ha un importante effetto sulle proprietà meccaniche, che risultano incrementate sia nei materiali non vulcanizzati sia in quelli vulcanizzati.

Nei reattori ben agitati (WSR), utilizzando un catalizzatore con un solo sito di propagazione (catalizzatore vanadio/Al-alchile sesquicloruro), la polidispersità è molto prossima al valore teorico di 2; per i polimeri commerciali il valore di questo indice è superiore e si colloca nell'intervallo 2-5 con peso molecolare M_w compreso tra 10^5 e $2 \cdot 10^5$. La presenza di una ramificazione più o meno estesa è un'ulteriore variabile che differenzia i polimeri commerciali; dipende dal tipo di termonomero ed è originata dalla reazione tra gli acidi di Lewis, che costituiscono il sistema catalitico, e il doppio legame olefinico posizionato sulla catena laterale del terpolimero. La propensione a dare ramificazione, mediante un meccanismo cationico, dipende principalmente dal tipo di termonomero e va nell'ordine DCPD$>$ENB$>$HD, ma dipende anche dalla acidità di Lewis delle specie utilizzate per la preparazione del catalizzatore, secondo la scala $AlCl_2 > Al_2R_3Cl_3 > AlR_2Cl$ e $VCl_4 > VOCl_3 > VO(OR)_3$. Una ramificazione eccessiva determina una scarsa propensione del polimero a inglobare le cariche, mentre una ramificazione limitata (al 20-30% delle macromolecole), insieme a una distribuzione dei pesi molecolari stretta, fornisce materiali con buone caratteristiche di processabilità.

I tipi commerciali di EPDM variano molto tra grado e grado per le caratteristiche seguenti:

- rapporto etilene-propilene; per le migliori caratteristiche elastiche e per le proprietà a freddo la quantità in massa di etilene si colloca tipicamente nell'intervallo 50-60%; alcuni tipi commerciali con un rapporto 70% presentano migliori caratteristiche meccaniche;
- quantità di termonomero; la quantità tipica di ENB è compresa nell'intervallo 4-9%; alcuni gradi con maggiore velocità di vulcanizzazione si posizionano sul limite superiore;
- viscosità Mooney; è generalmente usata come indice del peso molecolare: i gradi a bassa viscosità Mooney (misurata a 100 °C) sono compresi nell'intervallo 30-70, mentre i gradi ad alta viscosità

tab. 8. Variazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) con la composizione in copolimeri EPM e terpolimeri EPDM

Etilene (moli%)	T_g (°C)
16	-31
56	-57
54	-62
56 (4,2% ENB)	-51
68 (4,2% ENB)	-38
61 (8,4% ENB)	-40

Mooney (misurata a 125 °C) si collocano nell'intervallo 30-80 (secchi ed estesi con olio);
- cristallinità; alcuni gradi presentano cristallinità polietilenica quando il contenuto di propilene è inferiore al 30%, la sua distribuzione non è omogenea; tale contenuto risulta infatti più elevato nelle frazioni a basso peso molecolare e inf1eriore rispetto alla media nelle frazioni ad alto peso molecolare.

Polimerizzazione

Il meccanismo della fase di addizione è concertato e multicentrico e la somma dei monomeri avviene nella sfera di coordinazione del metallo di transizione (catalisi Ziegler-Natta). Le somme stereoregolari del propilene sono evitate con l'utilizzo di catalizzatori a base di vanadio. Alcuni catalizzatori sono solubili in idrocarburi, come quelli a base di VCl_4 e di $VOCl_3$ e sono pertanto usati nei processi in soluzione, mentre altri, come il vanadio acetilacetonato, sono insolubili e sono alimentati come sospensione in olio. La natura dei componenti del catalizzatore (tipo di composto di vanadio, tipo di alchil-alluminio alogenuro), il loro rapporto e le modalità di preparazione del catalizzatore (*in situ*, oppure preformato, ma in entrambi i casi è importante la sequenza di aggiunta dei componenti) influenzano profondamente la velocità di polimerizzazione, la resa di polimero per mole di metallo, la distribuzione dei monomeri e quella dei pesi molecolari. La tecnologia di polimerizzazione utilizzata (soluzione e sospensione) ha un notevole effetto sulla resa calcolata in kg di polimero per grammo di vanadio; la polimerizzazione in sospensione ha rese decisamente maggiori rispetto a quelle della soluzione (fino a 5 volte superiori). Gli alluminio-alchili devono possedere almeno un atomo di cloro per essere attivi: il rapporto alluminio/vanadio è variabile e, nel caso di polimerizzazioni in sospensione, molto elevato (20-50).

Durante la reazione di polimerizzazione sono attive le reazioni di trasferimento con il monomero, con l'alchil-alluminio cloruro, con l'H_2 o dietilzinco, entrambi efficaci trasferitori. Il grado di ossidazione del vanadio cataliticamente attivo è III (viene introdotto nel sistema con un grado di ossidazione di V o IV), ma la presenza di riducenti ne determina una progressiva ulteriore riduzione a V^{2+} cataliticamente inattivo; l'aggiunta di tricloroacetato di etile o di perclorocrotonato di butile (attivatori o riossidanti), in rapporto molare da 1 a 7 rispetto al vanadio, determina una riossidazione della specie ridotta incrementando nettamente l'efficienza complessiva del sistema catalitico.

Per sistemi basati su VCl_4 (10^{-4} moli/litro) e alluminio sesquicloruro con concentrazioni di monomeri pari a $5\cdot10^{-2}$ moli/litro, la reazione di inizio è rapida (alcuni secondi), mentre per i catalizzatori formati *in situ* la reazione di inizio è più lenta di quella di propagazione. La velocità di polimerizzazione dell'etilene è relativamente alta in confronto a quella di omopolimerizzazione del propilene ed è influenzata dal tipo di alluminio alchile; risulta massima per i sistemi a base di sesquicloruri.

I valori delle costanti di somma incrociata (propagazione) risultano indicativamente $k_{21}\approx10^6$ e $k_{12}\approx10^4$ $l\cdot mole^{-1}\cdot s^{-1}$, evidenziando una maggiore facilità di somma del propilene a un terminale etilenico piuttosto che a un terminale propenilico, in accordo con le osservazioni di Natta sul sistema VCl_4/Al(esile)$_3$. I valori dei rapporti di reattività si modificano in funzione del sistema catalitico utilizzato, ma il loro prodotto rimane comunque per lo più inferiore a uno, indicando la sostanziale tendenza alla copolimerizzazione statistica dei monomeri; si riporta in **tab. 9** una selezione dei valori dei rapporti di reattività r_1, r_2, misurati tra 30 e 40 °C, in solvente idrocarburico, e del loro prodotto $r_1\cdot r_2$.

La presenza del diene determina una generale inibizione della polimerizzazione; per motivi cinetici la distribuzione delle insaturazioni lungo la catena molecolare è considerata statistica. Sono attive reazioni di trasferimento con il propilene, con l'alluminio-alchile e con l'idrogeno.

La produzione è effettuata in impianti con potenzialità tipica di 40-50 migliaia di tonnellate con due tecnologie: in soluzione, per lo più esano, o in sospensione di propilene o miscele propilene/propano; entrambe le tecnologie usano reattori continui. La polimerizzazione in soluzione offre alcuni vantaggi, fra i quali la maggiore omogeneità di composizione e la maggiore facilità di rimuovere i residui catalitici, mentre la polimerizzazione in sospensione offre significativi vantaggi nella separazione del polimero dal mezzo sospendente e permette una maggiore produttività e minore incidenza dei costi energetici.

tab. 9. Rapporti di reattività etilene e propilene, misurati per differenti sistemi catalitici

Sale di vanadio	Al-alchile	r_1	r_2	$r_1\cdot r_2$
VCl_4	AlR_2Cl	–	–	0,28
VCl_4	$Al_2R_3Cl_3$	9,1	0,031	0,28
$VOCl_3$	AlR_2Cl	12,1	0,018	0,22
$VOCl_3$	$Al_2R_3Cl_3$	10,1	0,025	0,25
V(acac)$_2$	AlR_2Cl	15	0,04	0,6
$VOCl_2$(OR)	AlR'_2Cl	16,8	0,055	0,93
VOCl (OR)$_2$	AlR'_2Cl	18,9	0,056	1,06
VO(OR)$_3$	AlR'_2Cl	15,0	0,07	1,04

R=C_2H_5– R′=*i*-C_4H_9–

Per entrambi i processi i tempi di polimerizzazione variano da 20 a 35 minuti e dipendono principalmente dal tipo di catalizzatore e dalla temperatura del processo.

Polimerizzazione in soluzione

Nel processo di polimerizzazione in soluzione (**fig. 17**) in esano, parte del solvente viene utilizzata per la diluizione dei vari costituenti del catalizzatore, formato per esempio da $VOCl_3$ ed etil-alluminio sesquicloruro, e dell'agente di trasferimento. L'etilene e il propilene dopo anidrificazione vengono inviati al reattore di polimerizzazione insieme al solvente e al diene (ENB) trattato con sodio idrossido e anidrificato. Dopo la polimerizzazione, effettuata utilizzando più reattori in cascata, il propilene, il solvente e il diene vengono riciclati, mentre l'etilene viene quasi completamente consumato a causa della sua maggiore reattività; la rimozione del calore di reazione, necessaria per mantenere la temperatura di polimerizzazione tra 50 e 70 °C, è realizzata in vari modi, per esempio mediante alimentazione di esano freddo (tra −20 e −40 °C), evaporazione dei reagenti o raffreddamento per scambio a parete; la pressione del processo cade nell'intervallo 0,4-1 MPa. Immediatamente a valle del reattore di polimerizzazione può esserci una sezione di flash, dopodiché il catalizzatore viene disattivato con acqua o alcol: l'estrazione per l'eliminazione dei residui catalitici viene effettuata per contatto con acqua acida. Segue l'aggiunta di olio, opzionale e, successivamente il trattamento con vapore per l'eliminazione del solvente. L'essiccamento del polimero viene effettuato meccanicamente con estrusori.

Polimerizzazione in sospensione

Facendo riferimento allo schema di **fig. 18** relativo alla sezione di polimerizzazione in sospensione, l'etilene, dopo anidrificazione su letti di setacci molecolari, viene avviato al reattore di polimerizzazione insieme al propilene e al diene (ENB), quest'ultimo dopo lavaggio con idrossido di potassio e anidrificazione. Gli ingredienti che costituiscono il catalizzatore (vanadio acetilacetonato, dietil-alluminio cloruro), l'attivatore e il regolatore del peso molecolare (per es., dietilzinco) dopo diluizione con un solvente vengono avviati separatamente al reattore di polimerizzazione. L'etilene e il propilene vaporizzano per mantenere la temperatura di polimerizzazione tra 17 e 40 °C e, quindi, vengono di nuovo compressi e raffreddati; la sospensione, dopo un passaggio in una pompa a mulino per ridurre le dimensioni dei grumi, viene lavata con acqua e sodio idrossido per eliminare l'acidità residua derivante dagli alogenuri di alluminio. Dopo decantazione segue l'aggiunta di vari ingredienti tra cui un agente antiincollaggio (talco), un emulsionante e toluene che, rigonfiando i grumi, agevola la rimozione dei residui catalitici nella fase di stripping. Dopo un'eventuale aggiunta di olio la gomma viene avviata alla sezione di essiccamento che viene effettuata mediante estrusori.

Compounding, processing e vulcanizzazione

La fase di miscelazione delle gomme EPM ed EPDM è normalmente effettuata in mescolatori interni, anche se i tipi a bassa viscosità possono essere miscelati in mescolatore aperto. Per gomme con contenuto in etilene basso o medio la carica del mescolatore interno è effettuata normalmente in una singola fase, spesso aggiungendo la gomma come ultimo ingrediente; il tempo necessario a preparare la mescola è di 3-7 minuti con temperature fino a 115-130 °C. Per gomme ad alto contenuto in etilene la fase di miscelazione è più critica e la dispersione del nero di carbonio non è soddisfacente se il plastificante (olio) è aggiunto troppo presto. La struttura satura delle gomme EPM richiede sistemi di reticolazione a perossido (7 phr) insieme a coagenti (2 phr) quali per esempio il triallil-cianurato e l'etilen-glicole di metacrilato. I sistemi di vulcanizzazione con zolfo per le EPDM richiedono acceleranti efficienti per compensare la bassa concentrazione di siti attivi: poiché la scelta di una particolare combinazione dipende da molti fattori, non è possibile generalizzare; normalmente il sistema di vulcanizzazione contiene un accelerante a base tiazolica in combinazione con tiurame e/o ditiocarbammato (3-4 phr) insieme a zolfo (0,5-1 phr).

fig. 17. Impianto di polimerizzazione in soluzione del terpolimero etilene-propilene-diene (EPDM) (Mark *et al.* e Kroschwitz, 1985-1990).

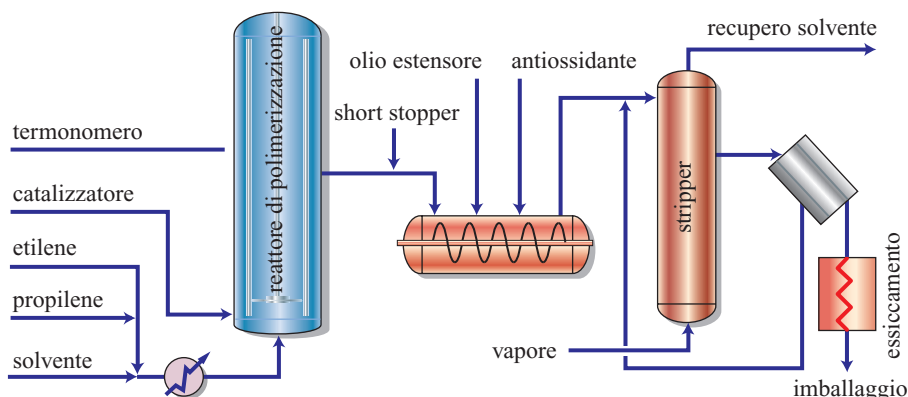
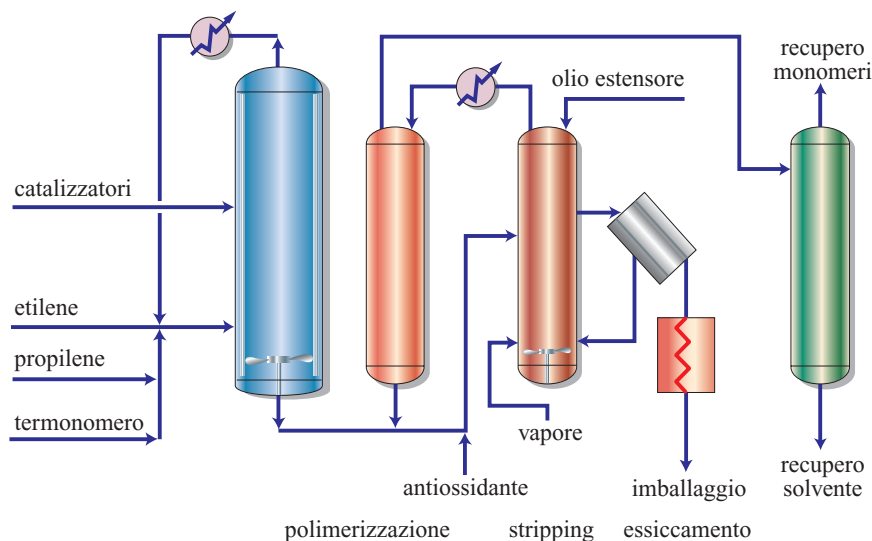



fig. 18. Impianto di polimerizzazione in sospensione del terpolimero etilene-propilene-diene (EPDM) (Mark *et al*. e Kroschwitz, 1985-1990).

In genere i donatori di zolfo rimpiazzano totalmente lo zolfo quando le specifiche sono severe in termini di resistenza a caldo e di compression set. Per evitare effetti di affioramento nei vulcanizzati non formulati con nero di carbonio, in quanto la struttura satura del materiale determina una bassa solubilità per le specie polari, è necessario limitare le quantità dei vari ingredienti. Per impartire buone caratteristiche meccaniche al vulcanizzato è necessario inoltre impiegare cariche rinforzanti; la più efficiente è il nero di carbonio, sostituito da silice, caolino, talco e altre cariche minerali per vulcanizzati non neri. Tra i plastificanti si preferiscono gli oli naftenici (più economici) e paraffinici (per le migliori proprietà meccaniche ad alta temperatura e per i prodotti colorati), oltre ad acido stearico e zinco stearato.

Applicazioni

Le EPM e le EPDM, inizialmente considerate gomme speciali, hanno trovato un utilizzo in molti settori, tranne quello dei pneumatici. La struttura chimica satura rende questi materiali resistenti all'elevata temperatura e all'invecchiamento, ai fluidi polari, agli acidi, alle basi, ma non agli idrocarburi alifatici e aromatici. Le caratteristiche dielettriche sono eccellenti, anche se peggiorate dalla presenza di residui catalitici che, per applicazioni specifiche, devono essere rimossi. Tra gli elastomeri sintetici, le EPM e EPDM mostrano i più elevati tassi di crescita soprattutto per la resistenza all'ozono e al calore; il maggior costo è in parte compensato dall'elevata capacità di assorbire grandi quantità di cariche e plastificanti. I principali usi di EPM ed EPDM riguardano il settore automobilistico (41%, per profili, tubi e sigillanti), l'edilizia (21%, per profili, membrane per coperture e sigillanti) e l'isolamento di cavi elettrici (6%). Una rilevante quantità (28%) di EPDM viene utilizzata per la preparazione delle olefine termoplastiche (TPO) e dei termoplastici vulcanizzati (TPV); un altro importante settore, inusuale per le gomme (a parte le SEBS e SEPS), è quello degli additivi per oli lubrificanti (12%).

12.3.9 Copolimeri isobutene-isoprene

I copolimeri isobutene-isoprene rappresentano la base di produzione di elastomeri quasi saturi caratterizzati da elevata stabilità termica e impermeabilità ai gas; sono quindi particolarmente adatti alla costruzione di camere d'aria.

Nel 1930 la Standard Oil Company, in seguito a un accordo con la IG Farbenindustrie AG per lo sviluppo di nuovi prodotti e di processi basati sui derivati del petrolio, fu messa al corrente della scoperta, effettuata dai ricercatori tedeschi M. Otto e M. Müller-Cunradi, della preparazione di poliisobutene ad alto peso molecolare mediante polimerizzazione (cationica) dell'isobutene a -75 °C in presenza di acidi forti di Lewis. La Standard Oil era interessata all'uso del materiale come additivo per lubrificanti, ma nel 1939 due chimici della compagnia americana, W.J. Sparks e R.M. Thomas, intuirono le potenzialità del poliisobutene come elastomero e ne resero possibile lo sviluppo industriale mediante l'introduzione nella macromolecola di modeste quantità di isoprene che forniva i siti necessari alla vulcanizzazione; le gomme butiliche, copolimerizzate con isoprene e designate gomme isobutene isoprene (IIR), furono commercializzate a partire dal 1942. Il nome gomma butile designa specificamente la classe di materiali contenenti isoprene e vulcanizzabili, mentre con il termine poliisobutene si indica una classe di materiali non vulcanizzabile e quindi non utilizzabile come elastomero.

A causa delle loro caratteristiche di gomme essenzialmente sature, le IIR richiedono sistemi di vulcanizzazione particolarmente efficaci; per ovviare a questa difficoltà, nel 1961 furono introdotte le gomme clorobutiliche, denominate gomme cloro isobutene isoprene (CIIR), seguite nel 1971 dalle gomme bromobutiliche (denominate BIIR); in questi materiali, mediante una postmodifica della gomma IIR, vengono introdotti atomi di alogeno mobili che costituiscono i siti di vulcanizzazione.

Struttura e proprietà

Il poliisobutene omopolimero è un materiale amorfo con temperatura di transizione vetrosa di −70 °C; la sua elevata regolarità strutturale comporta cristallizzazionne per deformazione, ma in minima misura per raffreddamento (oltre sei mesi a −33 °C). La difficoltà a cristallizzare a basse temperature è imputabile alla scarsa flessibilità della catena molecolare causata dalla presenza dei due gruppi metilici su atomi di carbonio dell'asse molecolare principale alternati che determinano una distorsione della catena molecolare (angolo tra gli atomi di carbonio,123° circa). L'introduzione di un comonomero funzionale, anche in quantità molto contenute (0,5% in moli), inibisce completamente la cristallizzazione a basse temperature, ma non quella sotto deformazione; l'isoprene è distribuito in modo casuale quasi esclusivamente nella forma 1,4-*trans*.

In generale, l'aumento del grado di insaturazione fornisce da un lato un numero superiore di siti di vulcanizzazione, ma dall'altro determina una maggiore reattività all'ossigeno e una minore resistenza all'invecchiamento. I materiali a elevata insaturazione mostrano un'inaspettata buona resistenza all'elevata temperatura, a causa del prevalere di reazioni di reticolazione rispetto alle reazioni di degradazione. Per quel che riguarda le gomme alobutiliche, la reazione di somma dell'alogeno sull'unità isoprenica è piuttosto complessa e porta alla formazione di differenti strutture sulla catena macromolecolare; la quantità di alogeno nelle gomme commerciali ammonta all'1,1-1,3% di cloro e all'1,9-2,1% di bromo, senza significative modifiche della macrostruttura, del peso molecolare e della distribuzione dei pesi molecolari.

La gomma butile vulcanizzata presenta valori di permeabilità ai gas molto bassi in confronto a elastomeri con T_g paragonabile, come per esempio la gomma naturale; i bassi valori sono giustificati dalla minore mobilità della catena molecolare dovuta all'ostacolo opposto alla rotazione dalla presenza dei gruppi metilici laterali. Questo comportamento ne fa il materiale di elezione per la costruzione di camere d'aria e di molle pneumatiche e per la fabbricazione della parte interna dei pneumatici senza camera d'aria (*tube-less*). La caratteristica della rotazione molecolare ostacolata conferisce al materiale anche una bassa resilienza in un intervallo di temperatura maggiore rispetto a tutte le gomme; per lo stesso motivo la catena molecolare è caratterizzata da un elevato ritardo elastico alla deformazione, con conseguente elevato fattore di smorzamento ($tan\delta$), che rende la gomma butile adatta alla costruzione di componenti destinati ad assorbire vibrazioni.

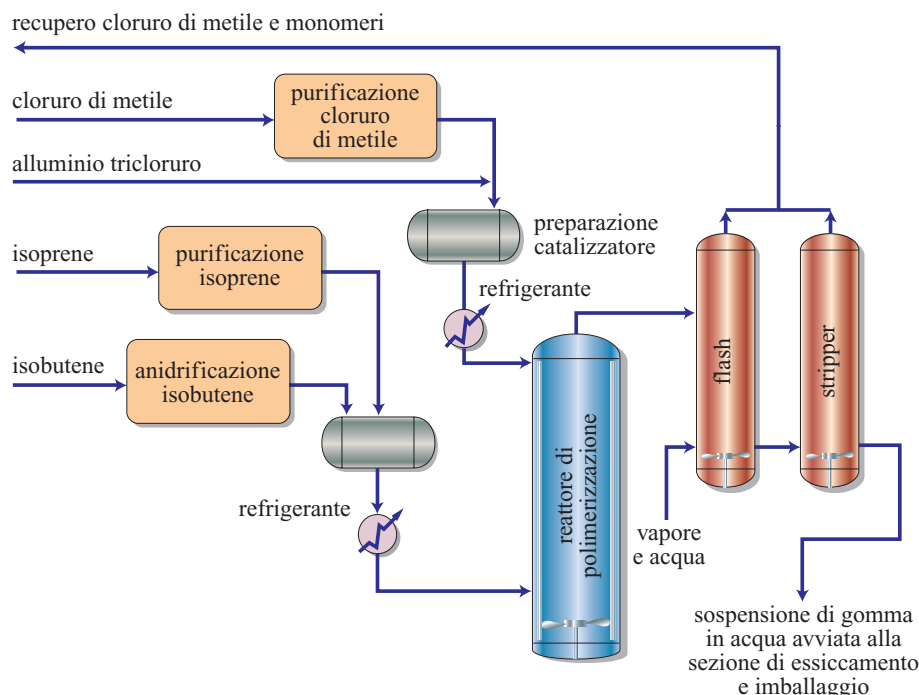
Tra le altre caratteristiche, la struttura molecolare satura determina l'ottima resistenza all'ossigeno e all'ozono e la buona resistenza all'elevata temperatura, mentre la possibilità di cristallizzare sotto deformazione giustifica le buone caratteristiche meccaniche. L'introduzione di alogeni sulla catena molecolare modifica il comportamento di questi materiali in fase di vulcanizzazione, migliorando alcune importanti caratteristiche tecnologiche (minore *stress-relaxation* dello sforzo ad alta temperatura), senza significative variazioni delle principali proprietà chimico-fisiche.

Polimerizzazione

La copolimerizzazione dell'isobutene con l'isoprene (comonomero funzionale) avviene mediante un meccanismo in cui la specie propagante è un carbocatione: questo è l'unico caso di copolimerizzazione cationica. Tra i vari catalizzatori cationici capaci di polimerizzare l'isobutene, mostrano particolare efficacia gli acidi di Lewis; il primo a essere utilizzato è stato il trifluoruro di boro, ma attualmente viene usato il tricloruro di alluminio. Insieme al catalizzatore è necessario un cocatalizzatore, cioè una sostanza capace di formare rapidamente un carbocatione che inizia la polimerizzazione. La natura della catalizzazione dipende dal catalizzatore usato; per es. con il tricloruro di alluminio è necessaria la presenza di tracce di acqua in un intervallo di concentrazione compreso tra le micromoli e le millimoli.

La copolimerizzazione viene condotta a una temperatura compresa tra −98 e −90 °C purificando preventivamente l'isobutene e l'isoprene; la coppia ionica che si forma, costituita da un carbocatione e un controione, è capace di iniziare la copolimerizzazione che propaga con elevato sviluppo di calore. Durante la polimerizzazione sono attivi diversi meccanismi di trasferimento che dipendono dalla natura del terminale in propagazione (viene generato un protone che riinizia una nuova macromolecola) e dalle caratteristiche del monomero, del solvente e dell'agente di trasferimento (alogenuri alchilici); poiché le energie di attivazione relative alle reazioni di trasferimento sono molto maggiori dell'energia di attivazione della propagazione, risulta che il peso molecolare è fortemente dipendente dalla temperatura di polimerizzazione e che non è possibile ottenere un polimero con peso molecolare $>10^5$ per temperature superiori a −90 °C.

Il processo è continuo (**fig. 19**) e utilizza un reattore in cui lo scambio termico, molto efficace, è ottenuto

fig. 19. Impianto di polimerizzazione dell'isobutene (IIR) (Mark *et al*. e Kroschwitz, 1985-1990).

mediante tubi di raffreddamento coassiali, raffreddati per ebollizione di etilene liquido, mentre l'agitazione è garantita da una elica posizionata sul fondo del reattore. Il polimero che si forma è insolubile e si separa sotto forma di particelle con un diametro di 5-30 μm. La velocità di reazione è molto elevata, ma la polimerizzazione in continuo ne permette il controllo. La sospensione contenente il polimero (25-35% in massa) viene avviata a una sezione di flash, che opera a 60-70 °C e 150-160 kPa dove, previa aggiunta di acqua calda e vapore, i monomeri che non hanno reagito e il cloruro di metile vengono allontanati. La sospensione acquosa, contenente il 10-12% di polimero (la dimensione dei granuli è regolata con stearato di zinco), ma ancora ricca di sospendente e monomeri, viene avviata a una sezione di stripping (sotto vuoto); il cloruro di metile e i monomeri recuperati, una volta essiccati, vengono di nuovo avviati al reattore di polimerizzazione. La gomma, bagnata, viene essiccata meccanicamente per mezzo di estrusori.

Alogenazione

L'alogenazione della gomma butile viene effettuata in soluzione; è necessario sciogliere la gomma in esano prima di addizionare bromo o cloro in quantità equimolare rispetto alle insaturazioni presenti nel materiale.

La soluzione di poliisobutene in esano (concentrazione ottimale pari al 20-25%) viene trattata con alogeno alla temperatura di 40-60 °C: in questa fase, durante la quale il cloro reagisce più rapidamente del bromo (tempi inferiori al minuto), si sviluppa acido alogenidrico. Il trattamento della soluzione polimerica con sodio idrossido elimina l'acidità residua; seguono una separazione della fase organica per decantazione e l'aggiunta di stabilizzanti (calcio stearato e oli epossidati) e di antiossidanti. La soluzione viene successivamente sottoposta a flash con acqua e vapore e quindi la sospensione di gomma in acqua viene avviata a una sezione di stripping; l'essiccamento del polimero avviene meccanicamente mediante estrusori.

Compounding, processing e vulcanizzazione

La gomma butile è caratterizzata da una minore compatibilità con il nero di carbonio in confronto alle gomme dieniche: questo determina la necessità di curare la fase di miscelazione aggiungendo la carica rinforzante all'inizio del ciclo di lavorazione. L'utilizzo di neri di carbonio ad alta area specifica (30-100 phr) incrementa le caratteristiche meccaniche e la resistenza all'abrasione del vulcanizzato insieme alla viscosità della mescola. Per prodotti colorati si utilizzano cariche minerali tra cui il talco, che presenta caratteristiche semirinforzanti, mentre il carbonato di calcio e il biossido di titanio vengono aggiunti principalmente per ridurre i costi della mescola. L'aggiunta di oli naftenici paraffinici è resa necessaria dalla scarsa compatibilità che le gomme IIR presentano con altri tipi di olio; il loro uso porta a una riduzione della viscosità della mescola e migliora le proprietà a freddo, anche se la permeabilità dei gas aumenta. L'aggiunta di diottil-adipato o sebacato riduce la T_g migliorando le carattersitiche a basse temperature; per la struttura satura le IIR non richiederebbero l'impiego di antiossidanti, ma la

presenza di insaturazioni residue nel vulcanizzato consiglia l'uso di fenoli impediti.

Durante la fase di miscelazione è conveniente mantenere la mescola ad alta temperatura (105 °C) per favorire l'eliminazione di gas che possono rimanere intrappolati all'interno del vulcanizzato e che, considerando le proprietà della gomma, non vengono facilmente eliminati; il tipico tempo di ciclo mescola ha una durata di 4 minuti, dopodiché vengono incorporati i vulcanizzanti in mescolatore aperto. La vulcanizzazione può essere effettuata usando la maggior parte degli acceleranti utilizzati per le gomme a base dienica; la minore insaturazione richiede una minore quantità di zolfo e acceleranti energici, generalmente combinazioni di tiazoli e tiurame o tiocarbammato. Sistemi a base di donatori di zolfo, basati su ditiomorfoline e tiurami, garantiscono migliore resistenza all'invecchiamento e migliori valori di compression set.

Un sistema di vulcanizzazione differente, che fornisce materiali caratterizzati dall'avere una eccezionale resistenza termica, sfrutta la reattività nei confronti dell'insaturazione olefinica, in presenza di acidi di Lewis ($SnCl_2$), dei due gruppi terminali fenolmetilolici presenti nelle resine fenolo-formaldeide.

Una caratteristica molto importante, che ha determinato lo sviluppo delle gomme alobutiliche, è rappresentata dal fatto che la gomma butile non può essere covulcanizzata con gomme a base dienica: la sua bassa velocità di vulcanizzazione e la disponibilità delle gomme insature a reagire con i sistemi vulcanizzanti determinano la sopravulcanizzazione di queste ultime, una sottovulcanizzazione della gomma IIR e una scarsa adesione delle due gomme. Questo aspetto è molto importante nella costruzione di manufatti compositi in cui i differenti materiali devono presentare la massima adesione (pneumatici tube-less).

Applicazioni

Sin dalla sua scoperta, la gomma butile è stata utilizzata per la costruzione di camere d'aria: l'avvento dei pneumatici tube-less (anni Cinquanta-Sessanta del 20° secolo) ha determinato, in questo settore, una contrazione delle quote di mercato a favore delle gomme alobutiliche, covulcanizzabili con le gomme a base dienica e adatte pertanto a essere usate nella parte interna degli pneumatici. Generalmente è necessario avere il 60-70% di gomma alobutilica insieme al 20-30% di gomma naturale per garantire l'adeguata adesione alla parte interna della carcassa. Un'importante proprietà delle gomme alobutiliche vulcanizzate, in confronto alle butiliche, è rappresentata dalla minore tendenza al rilassamento all'aumentare della temperatura; questa proprietà ne giustifica l'impiego anche nella costruzione di camere d'aria di pneumatici per veicoli da trasporto merci la cui temperatura d'esercizio può superare 130 °C e arrivare a 150 °C. Oltre all'impiego nel settore dei pneumatici, le gomme IIR sono usate per la costruzione di componenti antivibrazione, come basi per adesivi e sigillanti, per sottotappi e in mescole con poliolefine; esse inoltre rimangono insostituibili nella costruzione di elementi in gomma a cui siano richieste caratteristiche di estrema stabilità termica (vulcanizzati a resina), di camere d'aria leggere e basi per chewing gum.

12.3.10 Copolimeri acrilonitrile-butadiene

I copolimeri acrilonitrile-butadiene danno luogo a gomme sintetiche resistenti ai solventi organici e flessibili alle basse temperature. Questi copolimeri furono studiati in Germania da E. Conrad e E. Tschunkur nel 1930 e vennero poi sviluppati a livello industriale sia in Germania, nel 1935, con il nome di Buna-N, sia negli Stati Uniti, agli inizi degli anni Quaranta, con il nome di GR-A (Government Rubber-Acrylonitrile). Il processo originario di copolimerizzazione in emulsione *a caldo* forniva un materiale non facilmente lavorabile, ma caratterizzato da eccellenti doti di resistenza a oli e solventi. Come per la gomma E-SBR, l'introduzione dei mercaptani e l'utilizzo di iniziatori red-ox (processi *a freddo*) permise di eliminare questi difetti strutturali. Il copolimero butadiene-acrilonitrile viene designato con la sigla NBR, mentre il terpolimero con l'acido acrilico, o metacrilico, carbossilato viene designato con la sigla XNBR (Carboxilated Nitrile Butadiene Rubber). Il consumo mondiale di NBR è di circa 340.000 tonnellate.

Un serio difetto delle gomme nitriliche, paragonate alle gomme acriliche e fluorurate, è rappresentato dalla limitata resistenza all'elevata temperatura, a causa della presenza nella struttura macromolecolare di doppi legami eliminabili mediante idrogenazione. Delle tre società che dal 1970 effettuavano ricerche sull'argomento (Bayer, Zeon e Polysar), la Zeon fu la prima a immettere sul mercato, nel 1984, una gomma nitrilica idrogenata con il 34% di ACN, indicata con la sigla HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber), che risulta essere materiale in forte sviluppo anche se la produzione è ancora modesta.

Struttura e proprietà

Il contenuto di acrilonitrile regola la resistenza del materiale agli oli e ai solventi in maniera proporzionale al suo contenuto, ma determina anche un incremento della T_g del copolimero, con conseguenti limitazioni della temperatura minima di esercizio; inoltre, l'incremento dell'acrilonitrile porta a una progressiva diminuzione della resilienza, a una maggiore durezza e a un maggiore valore del compression set. Poiché l'incremento di acrilonitrile determina un incremento della resistenza all'azione degli oli, i tipi più commercializzati

rappresentano un compromesso tra queste due tendenze opposte e hanno un contenuto di acrilonitrile nell'intervallo 32-35%.

I valori delle viscosità Mooney, compresi per buona parte dei polimeri commerciali nell'intervallo 30-80, rappresentano un metodo largamente utilizzato per stimare il peso molecolare del materiale, anche se tale valore è influenzato dai cambiamenti nel grado di ramificazione e dall'indice di dispersione. I prodotti con viscosità Mooney tra 30 e 50 sono usati per stampaggio a iniezione, mentre quelli con viscosità Mooney superiore a 50 sono usati per estrusione e stampaggio a compressione. La distribuzione dei pesi molecolari è generalmente larga a causa della ramificazione, che ha luogo soprattutto ad alta conversione. I polimeri presentano una quantità di frazione insolubile generalmente elevata e variabile (0-80%) che può essere definita gel permanente e gel non permanente; il gel permanente, costituito da materiale reticolato, ha un effetto negativo sulle caratteristiche meccaniche della gomma, mentre il gel non permanente, dovuto a strutture ad alto peso molecolare e strettamente interconnesse è facilmente eliminato dall'applicazione di forze di elongazione: il gel non permanente ha effetti positivi sulle caratteristiche meccaniche della mescola non vulcanizzata. Gli unici terpolimeri commercialmente interessanti sono le gomme nitriliche carbossilate (XNBR), ottenute per copolimerizzazione con un termonomero polare, acido acrilico o metacrilico (2-6% in massa) e caratterizzate da maggiore resistenza all'abrasione, alti valori di compressione set alle alte temperature, bassa resistenza allo scorch, minore resistenza all'acqua e inferiori proprietà elastiche a freddo. L'utilizzo di lattici di XNBR, per applicazioni quali la fabbricazione di tessuti-non tessuti e rivestimenti resistenti all'olio, elimina il problema del limitato scorch time e permette di utilizzare altri sistemi vulcanizzanti (maleimmide-formaldeide).

Polimerizzazione

I gradi normali di NBR vengono preparati per copolimerizzazione in emulsione, in processi continui, semicontinui e discontinui, di acrilonitrile e butadiene. I valori dei rapporti di reattività per una copolimerizzazione radicalica (**tab. 10**), entrambi inferiori a 1, indicano la preferenza di ciascun terminale in propagazione a preferire la propagazione incrociata alla omopropagazione, con un preferenziale consumo di ACN nella prima parte della reazione. Polimerizzazioni discontinue effettuate con composizioni monomeriche differenti dalla composizione azeotropica, pari a 37,5% di ACN a 5 °C e 42,5% a 50 °C, determinano la formazione di una miscela di catene polimeriche a composizione variabile, variazione che aumenta con il procedere della conversione. L'effetto di questa disomogeneità si manifesta con valori della T_g non correlati al valore della composizione o, addirittura, in materiali con più T_g. Per evitare questa disomogeneità compositiva l'alimentazione dell'acrilonitrile viene parzializzata, per esempio introducendone aliquote successive in un reattore batch oppure alimentandolo in punti diversi del treno di reattori in un processo in continuo.

tab. 10. Rapporti di reattività a 5 e 50 °C dell'acrilonitrile e del butadiene (copolimerizzazione radicalica)

T (°C)	r_1	r_2
5	0,25-0,28	0,02
50	0,35-0,42	0,04-0,05

La produzione di NBR viene effettuata per lo più in processi in continuo con condizioni di polimerizzazione e assetti impiantistici del tutto simili a quelli della E-SBR; quando sono richiesti materiali ramificati si utilizzano processi a caldo (50 °C), mentre usualmente si preferisce la polimerizzazione a freddo. La struttura molecolare delle gomme NBR polimerizzate a caldo garantisce buone doti di resistenza all'usura anche se la lavorabilità generalmente è peggiore; inoltre la naturale resistenza a fluire le rende adatte a essere stampate a compressione oppure per la costruzione di prodotti con geometrie complicate. L'introduzione di un divinilbenzene, in polimerizzazioni sia a caldo sia a freddo, determina un ulteriore aumento del grado di reticolazione del polimero (prereticolati), che viene utilizzato in miscele con il polivinilcloruro (PVC).

L'idrogenazione delle gomme nitriliche viene condotta in soluzione, dopo avere effettuato la dissoluzione di una gomma polimarizzata in emulsione, in un solvente clorurato con catalizzatori a base di rodio, Rh-cloro tris-trifenilfosfina (catalizzatore di Wilkinson), capace di idrogenare l'insaturazione olefinica senza ridurre il gruppo nitrilico.

Compounding, processing e vulcanizzazione

Tra le varie gomme NBR polimerizzate a freddo (la maggioranza), quelle a bassa viscosità inglobano le cariche e i plastificanti più facilmente; un tipico ciclo mescola si completa in 4-5 minuti mantenendo la temperatura nell'intervallo 60-100 °C. Tra i plastificanti più usati vi sono gli ftalati il diottilsebacato e il trietilenglicole dicaprilato. Per la vulcanizzazione, accanto ai sistemi tradizionali tipici dell'SBR, sono stati sviluppati sistemi per ottenere velocità di vulcanizzazione alte con buona resistenza allo scorch, attraverso combinazioni di acceleranti come tiurami e solfenammidi insieme a un ritardante. È necessario utilizzare cariche rinforzanti, tra cui i neri di carbonio e le silici, per ottenere vulcanizzati con buone caratteristiche elastiche a freddo e di resistenza all'azione degli oli.

Tutte le gomme nitriliche idrogenate possono essere lavorate sia in mescolatore chiuso sia aperto, anche se quest'ultimo è preferito per la migliore qualità della mescola e il minor tempo impiegato. Il tipo e il livello di vulcanizzante dipendono dal grado di saturazione della gomma; i gradi a più bassa saturazione (90-95%) possono essere vulcanizzati a zolfo utilizzando accanto a sistemi a base di tiazoli (MBTS, 2-mercaptobenzothiazole disulphide [2-mercaptobenzotiazolo disolfuro]) e solfenammidi (CBS, N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulphenamide [N-cicloesil-2-benzotiazolo solfenammide]), che da soli darebbero basse velocità di vulcanizzazione, più attivi sistemi a base di guanidina (DPG, difenilguanidina) e tiurame (TMTM, tetrametiltiurame monosolfuro). I tipi più saturi (95-100%) vengono vulcanizzati con perossido, in funzione del livello di saturazione, accanto a triallilcianurato o triallilisocianurato.

Applicazioni

Le gomme NBR sono caratterizzate da buone proprietà di resistenza agli oli, ai grassi e ai solventi, insieme a buone caratteristiche elastiche, anche a bassa temperatura; per questi motivi le applicazioni più comuni consistono nella costruzione di guarnizioni, in particolare O-ring, e di diaframmi, ma anche di guanti, cinghie, tubi flessibili. Un uso importante di alcuni tipi di gomme NBR prereticolate è rappresentato dalla miscela con il PVC: per contenuti di PVC compresi nell'intervallo 30-40%, il materiale mostra un'eccellente resistenza all'ozono, agli oli e ai grassi. La miscela è preparata per lo più mediante miscelazione a caldo di PVC, NBR, stabilizzanti e ausiliari di processo, in mescolatore interno con temperatura progressivamente crescente fino a 150 °C.

La particolare resistenza agli additivi e il mantenimento delle proprietà a caldo fanno invece delle gomme HNBR un polimero capace di competere con le gomme fluorurate in molti settori industriali, come per esempio nell'industria degli oli, in quella petrolifera e automobilistica, dove le gomme nitriliche idrogenate hanno trovato crescenti applicazioni nella fabbricazione di guarnizioni, in particolare O-ring e cinghie di trasmissione. Per le stesse caratteristiche, a cui si aggiungono le ottime proprietà di resistenza all'abrasione, le gomme HNBR trovano largo impiego nella costruzione di tenute di pompe e di sistemi di perforazione

12.3.11 Policloroprene

Alla fine degli anni Venti del 20° secolo, negli Stati Uniti la disponibilità di vinilacetilene rendeva possibile la preparazione del 2-cloro-1,3-butadiene, noto come cloroprene, la cui polimerizzazione in emulsione forniva un elastomero con ottime caratteristiche di resistenza agli oli; la produzione fu iniziata da DuPont nel 1932 e il materiale fu commercializzato col nome di Duprene. Il policloroprene (CR) originariamente era di difficile lavorazione a causa della sua macrostruttura, molto ramificata e ricca di frazioni insolubili; nel 1949 l'uso nella fase di polimerizzazione dei mercaptani, come nel caso della gomma E-SBR, rese possibile la riduzione di queste irregolarità strutturali. Dopo 70 anni di produzione il consumo mondiale di policloroprene è di circa 280.000 tonnellate (2003).

Struttura e proprietà

La polimerizzazione radicalica fornisce un polimero in cui è predominante la struttura 1,4-*trans* accanto alle altre strutture 1,4-*cis* la cui abbondanza relativa dipende dalla temperatura di polimerizzazione. L'isomerizzazione della struttura 1,2 porta alla formazione di una nuova unità dove l'atomo di cloro, ancora in posizione allilica, è migrato sul gruppo laterale clorometilico; questa unità, che deriva anche dalla copolimerizzazione dell'1-clorobutadiene, presente come impurezza nel monomero, svolge un ruolo importante nella vulcanizzazione. Il policloroprene, sebbene presenti una struttura meno regolare di quella della gomma naturale, è capace di cristallizzare; in generale un incremento della temperatura di polimerizzazione riduce progressivamente la regolarità del polimero, incrementando le strutture non-*trans* e quindi la capacità di cristallizzare.

L'irrigidimento della gomma a basse temperature (che non deve essere confuso con la cristallizzazione) può essere pilotato dal corretto posizionamento della temperatura di transizione vetrosa T_g che dipende dalla microstruttura. La T_g del policloroprene 1,4-*trans* è pari a −49 °C, quella del policloroprene 1,4-*cis* è pari a −20 °C. Per ottenere una gomma con buone caratteristiche di flessibilità si deve quindi incrementare la frazione non-*trans*, mentre per la produzione di gomma adatta a essere usata come base di adesivi (a solvente) si deve condurre la polimerizzazione a bassa temperatura. La quantità di non-*trans* ha un effetto negativo sulla velocità di cristallizzazione, in quanto determina il tempo necessario affinché le caratteristiche coesive dell'adesivo si esprimano completamente; in funzione delle necessità applicative si richiedono velocità di cristallizzazione che variano da ore a mesi.

Esistono numerosi tipi di policloroprene che possono essere classificati nelle classi seguenti:

- gomme dry general purpose; le gomme di questo tipo, che rappresentano il 60% circa del mercato delle gomme CR, sono classificate nei tipi G, W e T: i tipi G sono copolimerizzati con lo zolfo e sono peptizzabili meccanicamente o chimicamente, i tipi W sono gli omopolimeri del cloroprene con peso molecolare regolato mediante mercaptani, i tipi T sono omopolimeri parzialmente ramificati;

- gomme special-purpose; questa categoria, che rappresenta il 15% del mercato delle gomme CR, include i tipi usati come adesivi, sigillanti e per rivestimenti, per i quali è importante l'accurata regolazione della velocità di cristallizzazione, che può variare su uno spettro piuttosto ampio in dipendenza delle necessità applicative;
- gomme resistenti alla cristallizzazione; rappresentano circa il 15% del mercato e sono preparate mediante la copolimerizzazione con il 2,3-dicloro-1,3-butadiene;
- lattici; rappresentano il 10% del mercato e sono dispersioni colloidali per lo più anioniche (K o Na-resinati) di policloroprene o del suo copolimero con 2,3-dicloro-1,3-butadiene o con acido metacrilico.

Polimerizzazione

Il monomero viene polimerizzato per via radicalica in emulsione alimentando tipicamente in un reattore discontinuo acqua (45 parti), monomero (55 parti), colofonia neutralizzata a pH 12-13 (3-4%) e un disperdente (una naftalina solfonata che agisce da stabilizzante per l'emulsione acidificata); l'iniziatore è costituito dalla coppia persolfato/ditionito mentre il trasferitore è un mercaptano, oppure un alchilxantogenato disolfuro $(ROCSS)_2$. La polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra 10 e 40 °C e fatta terminare con nitrosodifenilammina, fenotiazina o *ter*-butil-catecolo; la velocità di polimerizzazione del cloroprene è maggiore di quella degli altri dieni, per esempio 10 volte superiore a quella del butadiene.

Nei gradi con zolfo, questo viene alimentato insieme al monomero in quantità dell'ordine dell'1% in massa rispetto al monomero stesso e partecipa alla reazione come comonomero riducendo anche il contenuto di frazione insolubile; lo zolfo viene incorporato nella catena polimerica sotto forma di segmenti polisulfurei che, nella fase di peptizzazione, vengono demoliti mediante l'aggiunta di tiurame.

Per ridurre la cristallinità del polimero e migliorare le proprietà a bassa temperatura, può essere utilizzato un comonomero, generalmente il 2,3-dicloro-1,3-butadiene. L'inserimento casuale nella macromolecola di comonomeri diversi è estremamente difficoltoso, se non impossibile, a causa dei valori sfavorevoli dei rapporti di reattività, con l'unica eccezione dell'acido metacrilico che viene usato per introdurre gruppi carbossilici. Si riportano in **tab. 11** i rapporti di reattività del cloroprene con vari comonomeri.

La tecnologia di processo (**fig. 20**) si differenzia da quella della maggioranza delle gomme sintetiche, per la sezione di essiccamento del polimero. Dopo l'eliminazione in corrente di vapore del monomero che non ha reagito, il lattice alcalino viene acidificato a pH 5,5-5,8 con acido acetico e coagulato a freddo, in continuo, mediante un cilindro raffreddato (−15 °C). Il pannello di gomma/acqua congelata che si separa mediante l'azione di una lama tangenziale dalla superficie del cilindro viene lavato, strizzato e successivamente essiccato in un forno ad aria a 120 °C. Seguono la fase di sminuzzamento e l'imballaggio.

tab. 11. Rapporti di reattività del cloroprene con vari comonomeri

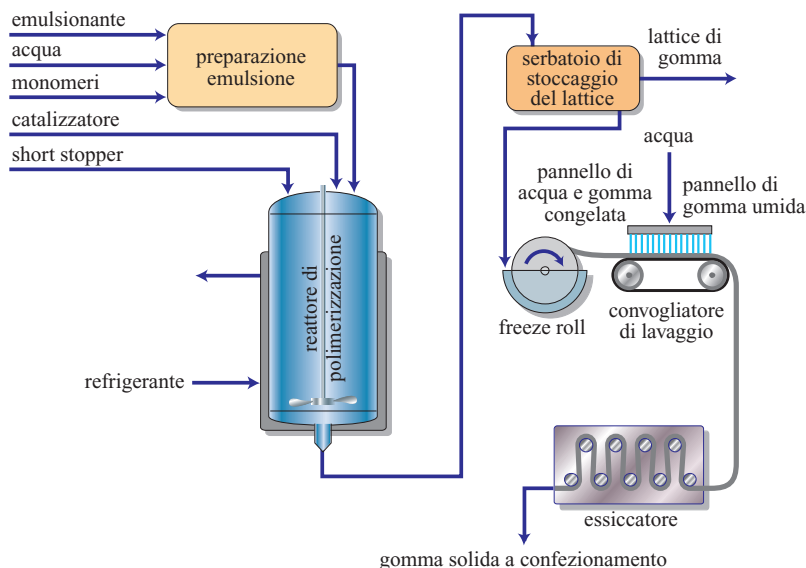
Comonomero (M2)	r_1	r_2
2,3-dicloro-1,3-butadiene	0,355	2,15
Acrilonitrile	5,44	0,046
Metilacrilato	10,41	0,063
Metilmetacrilato	6,33	0,078
Butadiene	3,41	0,059
Acido metacrilico	2,7	0,15

Compounding e vulcanizzazione

Le tecniche e i modi per incorporare nel policloroprene i vari additivi sono simili a quelli in uso per gli altri elastomeri, anche se è necessario effettuare la miscelazione con le cariche alla più bassa temperatura possibile, aggiungendo l'ossido di zinco e gli acceleranti come ultimi ingredienti e ottimizzando i tempi dei cicli mescola per minimizzare lo scorch time. I tipi G sono i più sensibili alle condizioni adottate, in quanto degradano facilmente e danno mescole appiccicose. L'aggiunta di neri di carbonio ha un effetto simile a quello riscontrato negli altri elastomeri, anche se la tendenza naturale a cristallizzare presentata dal policloroprene determina una minore necessità di usare cariche rinforzanti. Analogamente agli altri elastomeri insaturi, le gomme di policloroprene (PR) sono protette con un antiossidante primario a base di un fenolo impedito e di un secondario, tipicamente un fosfito.

La vulcanizzazione, con zolfo, coinvolge l'atomo di cloro nella posizione allilica dell'unità 1,2 e del suo isomero. Le formulazioni sono differenti a seconda del tipo di gomma; i tipi W sono vulcanizzati con combinazioni ossido di zinco/ossido di magnesio/tiourea, mentre i tipi G non richiedono acceleranti in quanto già contengono il peptizzante che agisce da accelerante. Le quantità di ossido di zinco e ossido di magnesio sono critiche: l'incremento della quantità di ossido di zinco determina un incremento del modulo elastico e della resistenza termica, ma riduce lo scorch time.

Nel caso siano richieste caratteristiche di resistenza all'acqua, gli ossidi di zinco e di magnesio vengono rimpiazzati da ossido di piombo (II). Per i gradi con zolfo la vulcanizzazione ha luogo solamente con ossido di zinco e ossido di magnesio, anche se l'uso di un

fig. 20. Impianto di polimerizzazione del cloroprene (CR) (Mark *et al*. e Kroschwitz, 1985-1990).

accelerante è facoltativo; per gli altri gradi di policloroprene l'uso di un accelerante è invece fondamentale per diminuire i tempi di vulcanizzazione.

La vulcanizzazione dei lattici viene effettuata dopo avere accuratamente disperso nel lattice l'ossido di zinco, gli antiossidanti e un accelerante, tipicamente la tiocarbanilide, per produrre materiali ad alto modulo elastico. Sono aggiunti in fase di miscelazione plastificanti, cariche sia rinforzanti (neri di carbonio) sia non rinforzanti (caolini, biossido di titanio, silice, allumina idratata) e tensioattivi (per prevenire coagulazioni). A differenza dei lattici di gomma naturale non è necessario effettuare una fase di prevulcanizzazione; i film applicati alle forme per immersione devono essere vulcanizzati tra 120 e 140 °C.

Applicazioni

Le gomme CR rappresentano un prodotto che occupa stabilmente segmenti di mercato dove sono apprezzate le buone caratteristiche meccaniche e la resistenza a oli e solventi, all'abrasione e all'invecchiamento provocato dagli agenti atmosferici. Un importante settore applicativo è quello degli adesivi; la polarità della molecola garantisce infatti una buona adesione su molti substrati e la cristallinità fornisce le proprietà coesive. Gli adesivi a base di gomma CR sono presenti sul mercato come fluidi o in forma di film. I tipi fluidi sono classificati in adesivi a solvente, in cui la gomma con gli eventuali additivi è disciolta in solvente o combinazioni di solventi (toluene, etilacetato, metiletilchetone) e adesivi solidi, che utilizzano gradi di CR a bassa viscosità e non contengono solvente. Gli adesivi in film vengono forniti sotto forma di nastro e formulati in maniera da rammollirsi a caldo prima dell'applicazione. Il principale ingrediente in queste formulazioni adesive, oltre al polimero, è la resina (alchil-fenoliche, terpeniche, resiniche idrogenate, resiniche cumarone indene), usata per incrementare le proprietà adesive o coesive a caldo.

I lattici servono per preparare una varietà di articoli generalmente di spessore sottile o comunque di forma complicata (per esempio guanti) mediante la tecnica dell'immersione. Altri settori di applicazione sono quello degli adesivi a contatto e quello della produzione di schiume.

12.3.12 Elastomeri termoplastici

Negli anni successivi alla Seconda Guerra Mondiale si assistette a una progressiva sostituzione della gomma a base di idrocarburi con materiali termoplastici in applicazioni dove erano richieste caratteristiche di flessibilità piuttosto che di elasticità (cavi, suole, pavimentazione). Ben presto furono intuiti i vantaggi di un elastomero capace di presentare le caratteristiche di una gomma vulcanizzata a temperatura ambiente, ma capace di fluire come un materiale termoplastico ad alta temperatura. Con l'uso di questi materiali si può evitare la fase di vulcanizzazione in quanto il semplice raffreddamento della mescola può garantire il mantenimento della forma desiderata. Questo particolare comportamento permette anche, per diversi gradi di questa classe di polimeri, il recupero totale degli sfridi di lavorazione. Il primo elastomero termoplastico introdotto sul mercato dalla BF Goodrich e dalla Mobay Chemical (1950) appartiene alla famiglia dei poliuretani; dieci anni dopo fu seguito dal Surlyn di DuPont (copolimero etilene-acido carbossilico insaturo dalle modeste proprietà elastiche appartenente alla famiglia degli ionomeri), seguito, a sua volta, dalla gomma

nitrilica carbossilata. In questo tipo di materiali il legame intermolecolare, labile con la temperatura e responsabile del comportamento termoplastico, è ionico e a carico di sali metallici. La vera innovazione tecnologica in questo settore fu rappresentata però dallo sviluppo dei copolimeri a blocchi, le cui macromolecole sono costituite dall'alternanza di blocchi ad alte T_g o T_m e blocchi a bassa T_g.

La segregazione dei segmenti rigidi, termodinamicamente incompatibili con la parte elastomerica, determina la formazione di un reticolo fisico i cui nodi sono costituiti da domini ad alta T_g o, alternativamente, T_m. Quando il materiale viene scaldato sopra la temperatura di transizione del segmento rigido, il reticolo fisico si indebolisce, per rinforzarsi di nuovo quando la temperatura si abbassa; è quindi necessario che sulla stessa macromolecola siano presenti almeno due segmenti rigidi posti agli estremi di un segmento intermedio elastomerico per costituire una catena elasticamente attiva.

Rispetto alla tecnologia tradizionale di trasformazione della gomma, i TPE permettono un significativo upgrade nella produzione di un composto e nello stampaggio. Non essendoci vulcanizzazione, il tempo richiesto per la formatura viene generalmente ridotto a pochi secondi utilizzando le tecniche tradizionali dell'industria di trasformazione delle materie plastiche (stampaggio a iniezione).

I più importanti tipi di questa categoria di materiali sono i copolimeri a blocchi stirene-butadiene-stirene (SBS) e i corrispettivi a base isoprenica (SIS), sviluppati nel 1963 dalla Shell e in seguito dalla Phillips e dall'Anic. Tra gli anni Settanta e Ottanta, la richiesta di materiali termoplastici saturi determinò l'introduzione sul mercato di una nuova famiglia di prodotti (le poliolefine termoplastiche, TPO) ottenuti principalmente per miscelazione di polipropilene (PP) ed EPDM, a cui seguirono, nel 1981, le leghe elastomeriche termoplastiche vulcanizzate (TPV); a metà degli anni Ottanta, con l'idrogenazione della parte elastomerica dei copolimeri SBS e SIS, furono introdotti sul mercato i corrispondenti SEBS e SEPS.

Le proprietà dei materiali, insieme alla facilità della loro lavorazione, spiegano l'interesse con cui gli elastomeri termoplastici sono stati accolti dal mercato. Nell'ambito delle gomme termoplastiche si individuano quindi tre famiglie principali di polimeri costituite dai copolimeri a blocchi, dalle miscele gomme poliolefine e dalle leghe elastomeriche, a loro volta suddivisibili ulteriormente a seconda della natura chimica o del meccanismo di segregazione del dominio rigido. Così nei copolimeri a blocchi, il legame tra i diversi segmenti è generato mediante polimerizzazione di addizione anionica (copolimeri a blocchi a base stirenica) o di condensazione (poliuretani, copoliesteri, poliammidi). Per questi materiali, come precedentemente descritto, il meccanismo di rinforzo è fondato sulla separazione di fase temodinamica tra la fase elastomerica e i blocchi rigidi.

Copolimeri a blocchi a base stirenica

Struttura e proprietà

Il rapporto tra il peso molecolare del blocco di polistirene e quello del polidiene influisce sulla morfologia del materiale e determina le caratteristiche finali delle gomme SIS e SBS. Con un basso contenuto di polistirene, l'elastomero rappresenta la fase continua in cui i domini di polistirene sono dispersi. All'aumentare del contenuto di polistirene la morfologia della fase rigida dispersa (polistirene) si modifica da una struttura a sfere a una struttura a cilindri; l'ulteriore aumento della quantità di polistirene determina, in primo luogo, la formazione di una struttura lamellare e successivamente un'inversione di fase in cui i cilindri e poi le sfere di polidiene sono disperse in una matrice di polistirene. Nel caso di una matrice elastomerica continua, il materiale possiede le proprietà di un solido elastico, mentre, a elevati contenuti di polistirene, il materiale mostra un comportamento plastico e i domini elastomerici ne garantiscono la resistenza all'urto.

Le proprietà meccaniche dei copolimeri a blocchi a base stirenica sono molto simili (a temperatura ambiente) a quelle delle gomme vulcanizzate, con carichi a rottura tipici di 30 MPa e allungamenti fino all'800%. L'assenza di vincoli intermolecolari irreversibili determina la solubilizzazione dei copolimeri a blocchi a base stirenica in liquidi (oli e solventi) con parametri di solubilità simili. Gli oli naftenici e paraffinici hanno una buona compatibilità con la fase elastomerica, ma non con i domini polistirenici; il conseguente mantenimento delle proprietà elastomeriche del materiale rende possibile utilizzare questo tipo di oli per la formulazione di mescole tecniche. Le proprietà chimico-fisiche del reticolo giustificano gli alti valori del compression set e l'elevata tendenza all'orientamento dei domini di polistirene che influisce sui valori dei moduli in funzione della direzione di misura (anisotropia). A fronte di una grande libertà di sintesi che deriva dalle capacità della polimerizzazione anionica nel gestire la microstruttura, il peso molecolare, il contenuto di copolimero stirene-diene-stirene (triblocco), la composizione e la struttura molecolare, esistono nella applicazioni dei vincoli che individuano il campo di queste variabili:

- microstruttura; le tecnologie di trasformazione delle gomme SIS e SBS richiedono una buona stabilità termica che risulta diminuire all'aumentare del contenuto delle unità 1,2 della fase dienica, la cui abbondanza viene mantenuta al livello più basso possibile;
- peso molecolare; le mescole tecniche a base di gomma e additivi dovrebbero avere una bassa viscosità; il

peso molecolare varia da 10^5 a $2 \cdot 10^5$, l'indice di dispersione si colloca nell'intervallo 1,1-1,3;
- contenuto di triblocco; nel caso di materiali in cui si richiede elevata coesione, deve essere il più alto possibile (95%) mentre, nel caso di materiali destinati a impieghi in cui sia importante l'adesione, può diminuire fino al 50%; salvo impieghi particolari, un valore tipico è il 70-80%;
- composizione; nel caso di gomma SBS la quantità di polistirene cade nell'intervallo 25-40%, mentre i tipi estesi con olio ne contengono fino al 55%; per i copolimeri SIS, in funzione dell'applicazione, il contenuto in stirene si colloca nell'intervallo tra il 14 e il 30%;
- macrostruttura; è per lo più lineare (per accoppiamento con una specie di funzionale, SiR_2Cl_2) o radiale a quattro rami (accoppiamento con $SiCl_4$).

Polimerizzazione

La produzione dei copolimeri a blocchi viene effettuata mediante polimerizzazione anionica di stirene e butadiene iniziata da litio-alchili (litio *n*-butile) in solvente idrocarburico (cicloesano) a cui si aggiungono piccole quantità di eteri (tipicamente 100 ppm), utilizzando un reattore batch generalmente adiabatico esercito a pressioni comprese nell'intervallo 0,4-0,6 MPa. L'assetto impiantistico, di cui viene riportato uno schema semplificato in **fig. 21**, include le sezioni di anidrificazione del diene, preventivamente trattato con idrossido di sodio e poi distillato, di anidrificazione dello stirene (mediante passaggio su letti di allumina e setacci molecolari) e di distillazione del solvente recuperato nella zona di stripping dalla soluzione polimerica con vapore.

La polimerizzazione è discontinua e prevede l'aggiunta dell'iniziatore a una soluzione di stirene in cicloesano; lo stirene polimerizza completamente in 10-15 minuti fornendo un polimero monodisperso (M_w/M_n=1,01-1,05), con terminali attivi a polistiril-litio, il cui grado di polimerizzazione dipende dal rapporto tra il numero di moli di stirene e quelle di iniziatore. L'aggiunta del secondo monomero (butadiene o isoprene) determina la formazione di un copolimero a blocchi di tipo SB o SI (polistirene-polibutadiene e polistirene-poliisoprene, rispettivamente), la cui estremità è ancora attiva e pronta a reagire con un elettrofilo (tipicamente un alogenuro di silicio) con funzionalità $\geqslant 2$; l'accoppiamento delle catene polimeriche permette di ottenere materiali in cui i blocchi di polistirene sono perfettamente identici. Il peso molecolare del polimero prima della reazione di accoppiamento e la dimensione del blocco di polistirene e, quindi, la composizione del polimero, sono facilmente modificabili, cambiando le quantità relative di iniziatore e di monomeri. La struttura è regolabile mediante l'utilizzo di agenti di accoppiamento con differente grado di funzionalità; anche la quantità di polimero non accoppiato (diblocco) è modificabile cambiando i rapporti stechiometrici tra l'iniziatore e l'agente di accoppiamento. La quantità di diblocco è un importante parametro (generalmente varia tra il 5 e il 30%) in quanto la specie S-B o S-I modifica la reologia del materiale e le proprietà adesive e coesive. Al termine della polimerizzazione la conversione è praticamente completa e la temperatura è tipicamente compresa tra 90 e 120 °C, in funzione della concentrazione del polimero (10-14% in peso); la soluzione viene sottoposta a flash per l'eliminazione di un'aliquota di solvente e successivamente avviata a una sezione di stripping, dove il solvente viene recuperato. Seguono un essiccamento meccanico mediante estrusori e un confezionamento sotto forma di granulo o polvere.

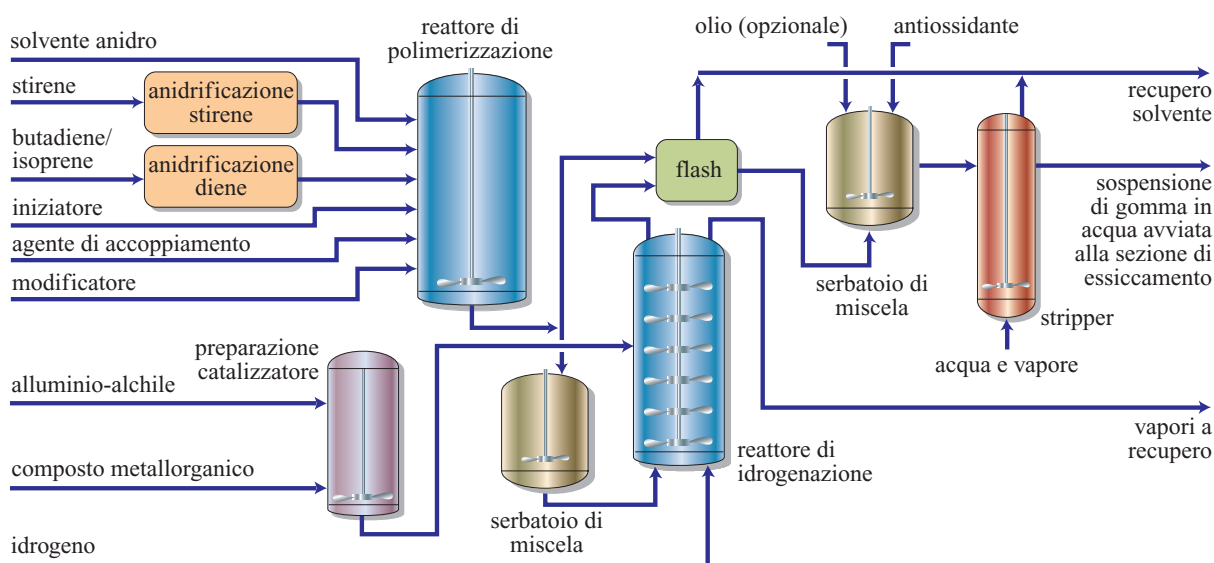



fig. 21. Impianto per la produzione di copolimeri a blocchi a base stirenica (SIS, SBS) e sezione di idrogenazione.

Idrogenazione

A metà degli anni Ottanta, la Shell mise in commercio una varietà di copolimeri a blocchi a base stirenica, in cui la fase elastomerica era modificata mediante idrogenazione. L'idrogenazione della fase poliisoprenica, a basso contenuto di unità 1,2 e 3,4, porta alla formazione di un segmento elastomerico che, formalmente, è un copolimero alternato etilene-propilene (da cui la denominazione SEPS), mentre la idrogenazione di una gomma SBS, il cui blocco elastomerico contiene almeno il 40% di unità 1,2, porta alla formazione di un segmento elastomerico in cui a unità etileniche si alternano statisticamente unità butileniche (da cui la denominazione SEBS). Questi materiali, che presentano un'ottima resistenza all'ossidazione e possono addizionare grandi quantità di plastificanti e cariche, sono per larga misura impiegati per la costruzione di articoli tecnici, di articoli sportivi e di componenti dell'abitacolo dell'auto.

Lo schema dell'impianto per l'idrogenazione di copolimeri SBS è riportato in fig. 21, integrato nel processo di produzione del polimero di base; l'idrogenazione prevede infatti l'utilizzo di una tecnologia per cui la gomma viene trattata con idrogeno in presenza di un catalizzatore nello stesso solvente dove è avvenuta la polimerizzazione. Nel caso dell'idrogenazione di un copolimero a blocchi stirene-butadiene, il contenuto di unità 1,2 deve essere maggiore del 40% per evitare lunghe sequenze etileniche nel polimero idrogenato; la struttura molecolare può essere lineare o radiale. La soluzione polimerica contenente il 10-14% in massa di SBS viene alimentata in un reattore di idrogenazione (continuo o discontinuo) insieme a un catalizzatore preformato costituito da un sale organico di nichel (naftenato, 2-etil-esanoato) ridotto con alluminio-alchile. L'idrogenazione si completa in 30-90 minuti (la quantità di doppi legami residui è inferiore al 2%) e il salto termico dovuto alla saturazione dei doppi legami viene controllato mediante scambiatori di calore. L'eliminazione dei residui catalitici è effettuata tramite contatto della soluzione polimerica con acqua acida in una colonna di estrazione liquido-liquido. A questa fase seguono l'eliminazione del solvente mediante acqua calda e vapore e l'essiccamento mediante estrusori; il materiale viene confezionato in granuli o polvere. Recentemente è stato introdotto l'uso di una nuova classe di catalizzatori a base di titanoceni ridotti con magnesio-alchili che risultano più attivi ad alta temperatura; oltre alla maggiore attività catalitica, la non tossicità del titanio non richiede l'eliminazione dei residui catalitici.

Applicazioni

La struttura dei copolimeri a blocchi a base stirenica giustifica il loro utilizzo non come 'elastomeri puri', ma come basi per modificare le proprietà di altri materiali. Tra i principali impieghi troviamo la modifica dei bitumi, la preparazione di miscele adesive, il compounding tecnico, la modifica del polistirene e degli oli lubrificanti.

Bitumi. L'aggiunta di 10-12 parti in peso di gomma SBS (per lo più radiale contenente il 30% di stirene) al bitume viene effettuata a 180 °C in sistemi ben agitati; l'assorbimento, da parte della fase elastomerica del copolimero, della fase maltenica del bitume determina la formazione di un materiale dalla struttura molto complessa con soddisfacenti caratteristiche meccaniche a bassa e ad alta temperatura (−30 e +130 °C); i bitumi modificati con differenti livelli e tipi di gomma SBS trovano impiego per coperture e pavimentazioni stradali autodrenanti.

Adesivi. È un tipo di applicazione molto importante in cui gli elastomeri vengono addizionati di resine tackifier e olio. Le resine sono materiali ad alta T_g, elevata temperatura di rammollimento e basso peso molecolare che, in funzione della loro struttura possono essere preferenzialmente assorbite dai differenti segmenti con basse o alte T_g del copolimero. I prodotti, ottenuti mescolando a caldo i vari componenti, sono applicati a un substrato (per esempio poliestere) da soluzione (toluene), oppure a caldo per applicazioni *pressure sensitive* (nastri, etichette), oppure ancora formulati per applicazioni *hot melt* (colle a caldo) con eliminazione dei solventi.

Compound. Al copolimero termoplastico vengono aggiunte cariche inerti, olio (non aromatico) e polimeri; le miscele vengono preparate a temperature di almeno 40 °C superiori alla T_g del polistirene. L'aggiunta di olio permette di preparare materiali morbidi, mentre l'aggiunta di polistirene aumenta la durezza del prodotto finito; entrambi aumentano la sua processabilità. Tra le cariche vengono preferite quelle non rinforzanti (talco, caolino), soprattutto per una riduzione dei costi. La principale applicazione delle gomme SBS è quella nel settore delle suole per scarpe. Per applicazioni più pregiate (interno auto, contatto con cibi, medicinali, fluidi fisiologici, mescole tecniche per articoli sportivi) vengono utilizzate le gomme SEBS addizionate di poliolefine (polipropilene, ma anche polietilene) e olio paraffinico.

Modifica polistirene. Rappresenta un importante settore applicativo per materiali appartenenti alla classe delle gomme SBS, ma contenenti il 60-70% di stirene. I tipi più pregiati hanno macrostruttura ramificata, generalmente con blocchi di polistirene di differente dimensione, e sono aggiunti al polistirene trasparente a cui impartiscono resistenza all'urto. Per lo stesso settore applicativo sono utilizzati anche i diblocchi di tipo SB con contenuto in polistirene fino al 40%.

Additivi per oli lubrificanti. Particolari strutture radiali (con un numero di rami >4) di SEPS, a basso tenore di polistirene, sono utilizzate per regolare la viscosità negli oli lubrificanti a cui impartiscono maggiore viscosità a caldo senza penalizzazioni a freddo.

Elastomeri poliuretani termoplastici

Gli elastomeri poliuretani termoplastici (TPU) sono preparati facendo reagire polioli a lunga catena, estensori di catena e diisocianati; in funzione del rapporto tra segmenti rigidi e segmenti flessibili i prodotti commerciali coprono un ampio intervallo di durezze e caratteristiche meccaniche tra cui, principalmente, la resistenza all'abrasione e alla propagazione del taglio. La natura chimica del segmento elastomerico influenza le proprietà dei materiali; i TPU a base di poliesteri hanno migliore stabilità termica e maggiore resistenza agli oli, mentre quelli a base di polieteri hanno migliori proprietà alle basse temperature e stabilità all'idrolisi.

Copoliesteri termoplastici elastomerici

Come gli elastomeri poliuretanici, anche questa classe di elastomeri presenta un largo spettro di proprietà in funzione del rapporto tra segmento rigido e segmento flessibile. I segmenti cristallini del poliestere hanno una T_m di 200 °C e si alternano ai segmenti elastomerici con T_g di −50 °C; il peso molecolare di questi materiali è basso. La loro caratteristica principale, che li rende diversi dagli altri elastomeri, è l'elevata elasticità, limitata però a bassi allungamenti, oltre i quali la deformazione è permanente. Nella regione elastica sono adatti a sopportare sforzi (sollecitazioni) per lungo tempo senza manifestare fenomeni di deformazione sotto carico, oppure possono sopportare cicli di tensione e compressione senza perdita delle proprietà meccaniche. Tra i principali settori di impiego, in concorrenza con i poliuretani, di cui sono più stabili all'idrolisi e con le poliammidi, troviamo la costruzione di tubi, la copertura di fili e cavi elettrici, la costruzione di componenti per l'industria automobilistica e gli oggetti di consumo in cui vengono sfruttate le loro inusuali doti elastiche.

Poliammidi termoplastiche elastomeriche

La struttura multiblocchi è costituita da segmenti rigidi poliammidici alternati a segmenti flessibili di poliestere oppure di polietere-estere. La principale caratteristica di questi materiali, le cui proprietà sono una conseguenza del peso relativo che hanno il blocco rigido e quello flessibile, è quella di mantenere le proprietà meccaniche anche in condizioni di elevata temperatura. Per le loro proprietà di resistenza alla temperatura e ai solventi, si collocano tra gli elastomeri termoplastici e i siliconici. Aree applicative sono i nastri trasportatori, gli articoli sportivi, l'isolamento per cavi, i tubi.

Miscele gomme poliolefine

Sono miscele ottenute meccanicamente mescolando varie poliolefine semicristalline ed elastomeri amorfi; vengono indicate generalmente con la sigla TPO (Thermoplastic PolyOlefin). Il tipo più comune di miscela TPO è composto da polipropilene (PP) e gomma etilene-propilene o etilene propilene-diene. Con la grande disponibilità di materiali di partenza, il numero di formulazioni differenti per la produzione delle TPO è illimitato. Analogamente agli altri materiali termoplastici le TPO sono costituite da regioni o domini rigidi e flessibili, legati l'un l'altro, ma, diversamente dagli elastomeri termoplastici, i diversi domini sono ottenuti mescolando materiali differenti. Nella maggior parte delle formulazioni la fase elastomerica e la fase plastomerica sono continue se la quantità di elastomero è compresa tra il 45 e l'85% del volume totale; a entrambi gli estremi di questo intervallo la viscosità della gomma, in paragone a quella del polipropilene, determina qual è la fase continua. Nella maggior parte delle miscele TPO il dominio rigido è costituito da polipropilene isotattico, eventualmente copolimerizzato con etilene distribuito statisticamente oppure a blocchi, mentre la fase elastomerica è costituita da un copolimero etilene-propilene. Nel caso di utilizzo di una gomma EPDM la presenza di siti di vulcanizzazione non è importante per determinare le proprietà dei TPO, a parte alcune proprietà in fase di lavorazione che risultano modificate a causa della possibile ramificazione. Accanto ai due costituenti principali si aggiungono olio paraffinico, che rigonfia la fase elastomerica e aumenta la morbidezza del materiale, cariche, tra cui il nero di carbonio, ritardanti di fiamma, antiossidanti e anti-UV; la miscelazione dei vari costituenti viene effettuata in un mescolatore chiuso, ma anche in mescolatori continui. Le proprietà di questi materiali sono quelle attese sulla base della struttura satura dei costituenti: la resistenza a temperature elevate è sufficientemente buona, potendo essere esposti per breve tempo fino a 140 °C; alcuni tipi opportunamente protetti presentano una temperatura di esercizio fino a 125 °C, mentre i tipi normali possono essere usati fino a 105 °C. Il comportamento a freddo risulta molto buono con punti di infragilimento fino a −80 °C e con eccellente resistenza all'impatto tra −20 e −40 °C. Accanto all'inerzia chimica giustificata dalla struttura satura, le TPO rigonfiano a contatto di solventi idrocarburici caldi, ma sono compatibili con fluidi polari come acqua, acetone e alcoli. Trovano largo impiego nel settore automobilistico dove sono utilizzate per la costruzione di parti esterne e interne della vettura sfruttando le ottime caratteristiche di flessibilità a freddo, l'ampio intervallo di durezze, la verniciabilità e la resistenza agli agenti atmosferici. Tra le altre applicazioni, il rivestimento di cavi (per le proprietà a freddo, le caratteristiche elettriche e la resistenza all'umidità), la componentistica meccanica e l'impiego come modificanti di poliolefine (principalmente polipropilene sia vergine sia di riciclo), di cui migliorano la resistenza all'urto a bassa temperatura.

Leghe elastomeriche

La classe più importante è costituita dalle poliolefine termoplastiche vulcanizzate (TPV), costituite dalla miscela di una poliolefina semicristallina e da un elastomero amorfo che, a differenza delle TPO, è stato vulcanizzato durante la fase di miscelazione (vulcanizzazione dinamica). La prima lega TPV fu commercializzata nel 1981 e seguita dall'introduzione della prima lega TPV a base di gomma nitrilica, sviluppata per applicazioni che richiedevano resistenza agli oli. La fase elastomerica vulcanizzata è dispersa in una matrice di poliolefina che costituisce la fase continua; la densità di reticolazione della fase elastomerica è direttamente correlata al carico a rottura che, per dimensioni delle particelle di 1-1,5 μm, arriva fino a 25 Mpa con allungamenti del 550%. L'effetto della vulcanizzazione della fase elastomerica determina, in confronto con una TPO, un migliore compression set, migliori proprietà meccaniche e un minore rigonfiamento in oli e solventi. Risulta migliore anche il mantenimento delle proprietà meccaniche ad alta temperatura.

La fase poliolefinica è generalmente costituita da polipropilene e la fase elastomerica da gomma EPDM, ma anche da gomma nitrilica (Geolast); anche in questo caso le possibilità di combinazione sono illimitate. A fronte di settori applicativi analoghi, le principali differenze tra le proprietà delle leghe TPV e delle miscele TPO giustificano l'utilizzo delle prime per soddisfare specifiche più impegnative, e delle seconde per economicità.

12.3.13 Gomme speciali

Questa famiglia include alcuni elastomeri che presentano proprietà di resistenza alla temperatura e all'azione di oli e solventi notevolmente superiori a quelle degli elastomeri a base idrocarburica. Appartengono a questa famiglia: le gomme acriliche, le gomme etilene-acriliche, i fluoroelastomeri e le gomme siliconiche. Il mercato di riferimento è quello tecnico, in particolare industriale, aerospaziale e automobilistico, anche se le gomme siliconiche, per le loro particolari caratteristiche, sono adatte anche per la costruzione di oggetti di largo consumo. Le applicazioni tipiche richiedono in generale ottime proprietà elastiche a piccole deformazioni anche ad alta temperatura, insieme a elevata resistenza agli oli e ai solventi oltre a elevata inerzia chimica.

Gomme acriliche

Si indicano con la sigla ACM i copolimeri dell'etilacrilato con altri esteri acrilici, e con la sigla ANM i copolimeri dell'etile o altri acrilati con l'acrilonitrile.

Struttura e proprietà

I principali comonomeri usati nella preparazione delle gomme acriliche sono l'etil-acrilato, il *n*-butil-acrilato, il 2-metossietil-acrilato e il 2-etossietil-acrilato che rappresentano dal 97 al 99% dei monomeri costitutivi; il rimanente è rappresentato dai monomeri funzionali necessari per generare i siti vulcanizzabili. Nonostante la presenza di gruppi laterali potenzialmente attivi per la vulcanizzazione, il polietilacrilato non è vulcanizzabile con perossidi a causa della non reattività dell'atomo di idrogeno in posizione α, ingombrato stericamente dal gruppo estereo. La maggior parte degli elastomeri acrilici attualmente presenti sul mercato possiede siti di vulcanizzazione a base di cloro, introdotti mediante la copolimerizzazione di un comonomero funzionale, generalmente contenente un atomo di cloro sufficientemente reattivo. Nonostante il successo del sistema di vulcanizzazione con cloro, per ottenere un vulcanizzato con bassi valori di compression set è necessario effettuare sul pezzo finito una postvulcanizzazione: per evitare questo passaggio si utilizzano gomme contenenti due differenti siti di vulcanizzazione, di cui uno a cloro (copolimerizzazione del clorometil-stirene) e l'altro ad acido carbossilico (copolimerizzazione dell'acido metacrilico); in questo modo è possibile l'eliminazione di questa fase e utilizzare sali di fosfonio.

Le gomme ACM presentano ottime caratteristiche di resistenza all'elevata temperatura, all'invecchiamento, agli oli e ai solventi; rispetto alle più economiche NBR a medio e alto contenuto di acrilonitrile, hanno resistenza agli oli paragonabile, ma resistono meglio a temperature elevate, soprattutto in presenza di oli contenenti additivi a base di sostanze solforate che provocano la sopravulcanizzazione delle gomme nitriliche e ne determinano le perdita delle proprietà elastiche. Essendo gomme sature, resistono all'ossidazione, all'ozono, alla luce del Sole e agli idrocarburi alifatici, ma la presenza di gruppi esterei le rende sensibili all'idrolisi; è da evitarne l'uso continuo con acqua calda o vapore e con miscele acqua-alcol e acqua-glicole. Non sono adatte a essere utilizzate in presenza di sostanze organiche polari come chetoni, esteri, fenoli, alcuni idrocarburi aromatici e alogenati.

Polimerizzazione

Tutti gli elastomeri acrilici sono prodotti mediante polimerizzazione radicalica in sospensione o in emulsione. Nel processo in sospensione a 98-99 phm di monomero o miscela di monomeri insieme a un comonomero funzionale, in acqua deionizzata, vengono aggiunti dei sospendenti, alcol polivinilico e un iniziatore radicalico, tipicamente azo-bis-isobutirronitrile (AIBN). La polimerizzazione è effettuata in reattori di tipo discontinuo alla temperatura di 70-80 °C per 60 minuti e con una conversione pari al 98-99%. Si ottiene una sospensione di polimero disperso in forma di sferette del diametro di

qualche mm che viene filtrato, lavato ed essiccato meccanicamente. Per la polimerizzazione in emulsione vengono utilizzati tensioattivi anionici e il lattice risultante è coagulato mediante aggiunta, a caldo, di cloruro di sodio. La struttura satura del polimero non richiede l'aggiunta di antiossidanti.

Compounding, processing e vulcanizzazione

Le gomme acriliche sono materiali relativamente morbidi e pertanto, per incorporare propriamente le cariche, è necessario effettuarne la miscelazione a bassa temperatura. Poiché presentano una tendenza ad attaccarsi ai rulli, è necessario introdurre la carica rinforzante sin dall'inizio del processo di miscelazione per ottenere buone dispersioni. Oltre ai sistemi di vulcanizzazione precedentemente visti, si aggiungono cariche rinforzanti a base di nero di carbonio: l'utilizzo di neri particolarmente fini assicura i migliori risultati in termini di caratteristiche meccaniche, mentre l'utilizzo di neri di carbonio molto strutturati fornisce migliori caratteristiche di lavorabilità. Tra i plastificanti, i prodotti appartenenti alle classi degli eteri e degli esteri danno i migliori risultati a bassa temperatura, ma risultano più volatili ed estraibili, mentre i poliesteri sono meno volatili ed estraibili, ma meno efficaci.

Applicazioni

La resistenza alle alte temperature, agli oli e ai grassi rende le ACM particolarmente adatte all'utilizzo nella costruzione di componenti meccaniche del vano motore, che consuma l'85% della produzione di ACM, tra cui tenute di trasmissioni automatiche, di valvole, di alberi a gomito, di pignoni e di carter.

Gomme etilene-acriliche

Le gomme etilene-acriliche, indicate con la sigla EAM, sono state introdotte in commercio dalla DuPont nel 1975.

Polimerizzazione e proprietà

La copolimerizzazione radicalica dell'etilene, del metilacrilato di metile e di un acido insaturo, necessario per introdurre i siti di vulcanizzazione, fornisce un copolimero il cui grado di cristallinità varia con il contenuto di etilene saturo e la cui temperatura di transizione vetrosa T_g è pari a −60 °C. L'incremento del rapporto molare tra etilene e monomero acrilico determina un miglioramento della resistenza a oli e solventi, ma anche una perdita progressiva della flessibilità a freddo che, con formulazioni di durezza intermedia, si colloca intorno a −40 °C. Le gomme etilene-acriliche presentano una resistenza all'invecchiamento termico migliore di quella delle gomme acriliche e inferiore solamente a quella delle gomme siliconiche e fluorurate; la resistenza a oli e solventi è molto buona nel caso degli idrocarburi alifatici, mentre gli oli altamente aromatici causano rigonfiamenti analoghi a quelli misurati per il CR ma maggiori rispetto alle gomme ACM, NBR, FKM e Q. Buona la resistenza all'acqua e al glicole, mentre con solventi polari può determinarsi idrolisi.

Compounding, processing e vulcanizzazione

Il sistema vulcanizzante consiste in una combinazione di esametilendiammina carbammato e guanidina come accelerante; si effettua normalmente una postvulcanizzazione a 175 °C per 4 ore. La vulcanizzazione a perossido, usata per fili e cavi elettrici, non è raccomandata per applicazioni dov'è richiesta una buona tenuta meccanica a caldo. Tra le cariche rinforzanti si usano i neri di carbonio SRF, mentre le cariche minerali (a parte la silice) devono essere scelte con cura in quanto la presenza di cationi determina la formazione di legami ionici intermolecolari. I plastificanti sono per lo più sistemi misti a base di polieteri/poliesteri, forniti dal produttore e studiati per non penalizzare le proprietà a caldo, evitando l'evaporazione. I materiali vulcanizzati risultano adatti per impieghi a temperature comprese nell'intervallo −45 e 165 °C con brevi esposizioni fino a 200 °C. In genere, mentre le gomme acriliche sono utilizzate per produrre materiali con specifiche non raggiungibili con le gomme nitriliche, le gomme etilene-acriliche sono usate per sostituire il policloroprene, soprattutto nel settore automobilistico, per la maggiore resistenza all'elevata temperatura e ai fluidi utilizzati nel motore. L'assenza di alogeni rende adatte le gomme etilene-acriliche alla ricopertura di cavi in applicazioni dove siano richieste proprietà di non tossicità dei fumi.

Gomme siliconiche

Una importante famiglia di elastomeri sintetici, con atomi di silicio e ossigeno al posto degli atomi di carbonio, è quella dei siliconi che, a fronte di studi di base di Stanley Kipping effettuati tra il 1899 e il 1949, furono prodotti e commercializzati già nel 1943 dalla Dow Corning Corporation. Allo sviluppo di questi elastomeri, il cui successo è legato soprattutto all'ampio intervallo della temperatura di esercizio, contribuirono J.C.E. Wright e C.S. Oliver, che nel 1943 scoprirono i vantaggi della vulcanizzazione con benzoil-perossido, e J. Marsden, che nel 1944 evidenziò il benefico effetto dei monomeri metilvinilici nella vulcanizzazione.

Da un punto di vista chimico le gomme siliconiche sono dei polisilossani caratterizzati dall'unità costituzionale ripetitiva ($-X_2SiO-$); generalmente X rappresenta un gruppo metilico, la cui sostituzione parziale o totale con altri radicali organici modifica le proprietà dell'elastomero. Sulla base della natura chimica del gruppo sostituente si individuano cinque classi di gomme siliconiche designate con le sigle indicate di seguito.

MQ. Gomma siliconica con gruppi sostituenti di tipo metilico (Me); è un prodotto valido per tutti gli impieghi dove non sono richieste proprietà particolari ed è formulabile come $[(Me)_2SiO]_n$;

MPQ. Gomme siliconiche con gruppi sostituenti fenilici (P) e/o metilici, adatte per l'impiego a temperature basse e formulabili come $[(Me)_2SiO]_n[(P)_2SiO]_m$ o $[(Me)_2SiO]_n[(Me)PSiO]_m$;

MVQ. Gomma siliconica con gruppi sostituenti metilici e vinilici (V), introdotti come siti di reticolazione e formulabile come $[(Me)_2SiO]_n[(Me)VSiO]_x$;

MPVQ. Gomma siliconica con gruppi sostituenti fenilici, metilici e vinilici per ottenere proprietà meccaniche elevate a bassa temperatura e formulabile come $[(Me)_2SiO]_n[(P)_2SiO]_m[(Me)VSiO]_x$;

FVQ. Gomma siliconica con gruppi fluorurati (F) e vinilici con elevata resistenza a oli e solventi formulabile come $[(Me)FSiO]_n[(Me)VSiO]_x$.

Sulla base del sistema di vulcanizzazione adottato, le gomme siliconiche si distinguono anche nei tipi HTV, RTV e LSR (v. oltre).

Struttura e proprietà

La resistenza alla temperatura delle gomme siliconiche è una diretta conseguenza della struttura molecolare caratterizzata dalla presenza di legami molto stabili; tuttavia la parziale natura ionica del legame Si—O determina la sua elevata sensibilità all'idrolisi acida e basica. La caratteristica più importante della molecola è rappresentata dall'angolo di legame Si—O—Si, che risulta dell'ordine di 140-160°: questo valore giustifica il basso valore dell'energia di attivazione alla rotazione dei gruppi metilici (5,4 kJ/mole) che, insieme alle deboli forze attive a livello intermolecolare, determina i bassi valori di T_g, (e T_m per i polimeri cristallizzabili), insieme a bassi valori di carico a rottura. I polimeri cristallizzabili, per l'alta mobilità della catena molecolare, cristallizzano in tempi molto brevi, secondi o minuti in luogo delle ore o giorni necessari agli elastomeri idrocarburici. La sostituzione di gruppi metilici con gruppi fenilici (7,5%, gomma MPQ) inibisce completamente la cristallizzazione e, pur determinando un proporzionale incremento della T_g (−113 °C), rende il copolimero idoneo per l'utilizzo a temperature molto basse. L'introduzione nella macromolecola di gruppi vinilici (gomme MVQ e MPVQ) rende più efficiente la vulcanizzazione a perossido, ne riduce drasticamente la quantità necessaria e rende possibile l'uso di alchil-idroperossidi e dialchil-perossidi che non generano acidità residua. La resistenza a oli e solventi risulta aumentata se, al gruppo metilico, viene sostituito un gruppo trifluorometil-propilico, insieme ai gruppi vinilici per la vulcanizzazione (gomma FVQ); l'introduzione nelle macromolecole di grandi gruppi determina l'incremento della T_g (−65 °C) limitando la temperatura di impiego della gomma FVQ.

Polimerizzazione

Nel 1946 fu scoperto che la polimerizzazione del dimetilciclosilossano tetramero ciclico (indicato col simbolo D_4) con piccole quantità di basi forniva polimeri con pesi molecolari maggiori rispetto alla polimerizzazione dei silanoli ottenuti per idrolisi del dimetildiclorosilano. La completa conversione del monomero non è raggiunta, in quanto esiste un complesso equilibrio tra polimero lineare e monomero ciclico la cui concentrazione è favorita dall'aumento di temperatura; in condizioni ottimali la miscela di reazione contiene il polimero in equilibrio con il 10% in peso di tetrameri. La base deve essere completamente rimossa dal polimero; se presente anche in tracce, induce reazioni di degradazione della catena polimerica, lente a temperatura ambiente ma rapide ad alta temperatura.

La polimerizzazione del D_4 può essere condotta in presenza dei comonomeri costitutivi $[(C_6H_5)_2SiO]_4$, $[(C_6H_5)(CH_3)SiO]_4$ e $[(CF_3CH_2CH_2)(CH_3)SiO]_3$, che introducono nella catena polimerica gruppi fenilici e fluorurati rispettivamente, oppure in presenza dei comonomeri funzionali $(CH_3)(CH_2{=}CH)SiO]_4$ e $[(CH_3)HSiO]_4$, necessari per introdurre siti di vulcanizzazione. Le unità che costituiscono i comonomeri risultano distribuite in maniera statistica nella catena polisilossanica in ragione di complessi riarrangiamenti della catena molecolare attivi durante la fase di propagazione.

Compounding, processing e vulcanizzazione

Le gomme siliconiche possono essere vulcanizzate con differenti tecnologie sulla cui base si individuano materiali di diverso tipo (grado).

HTV (*High Temperature Vulcanizing*). Il benzoilperossido, il 2,4-diclorobenzoilperossido e il *t*-butilperbenzoato sono abbastanza reattivi da reagire sia con il gruppo vinilico sia con il metilico, mentre il di-*t*-butilperossido, il dicumilperossido e il 2,5-bis(*t*-butilperossido)-2,5-dimetilesano sono più selettivi e reagiscono preferenzialmente con il gruppo vinilico: la seconda classe di perossidi non forma acidi organici ma chetoni che sono meno dannosi e più facilmente eliminabili; è necessario rinforzare i polimeri silossanici che una volta vulcanizzati in assenza di cariche presentano bassissimi carichi a rottura (0,35 MPa). L'uso di cariche rinforzanti a base di silice pirogenica permette di ottenere valori fino a 11 MPa grazie a forti interazioni tra il polimero e la carica rinforzante; il nero di carbonio non rinforza le gomme siliconiche altrettanto bene, anzi determina un peggioramento della stabilità termica; la miscelazione di un polimero ad alto peso molecolare viene eseguita in mescolatori sia interni sia aperti, addizionando la silice in lotti successivi. La fasi iniziali di miscelazione e dispersione della carica sono difficoltose a causa della bassa viscosità della gomma siliconica, che stenta ad agevolare la disgregazione e la dispersione

della carica. Dopo che la carica rinforzante è stata dispersa vengono aggiunti gli altri additivi; per una mescola non trasparente adatta per materiali non tecnici si usano silice, cariche non rinforzanti e additivi vari, tra cui i pigmenti e additivi necessari per ridurre le eccessive interazioni gomma-silice che determinano un irrigidimento del formulato (*crepe hardening* o *structuring*). Questo fenomeno è eliminabile mediante l'aggiunta di alcune parti di un oligomero del dimetilsilossano idrossiterminato.

RTV (*Room Temperature Vulcanizing*). Le gomme siliconiche vulcanizzabili a temperatura ambiente sono fornite sotto forma di liquidi viscosi o paste. Sono costituite da polimeri di medio-basso peso molecolare, con un ampio intervallo di viscosità in cui sono presenti gruppi funzionali reattivi insieme con un agente reticolante; la reazione di vulcanizzazione, innescata da un catalizzatore, determina l'incremento del peso molecolare e della reticolazione. La famiglia delle gomme RTV è formata da due classi di prodotti: nella prima il catalizzatore di vulcanizzazione è rappresentato dall'umidità atmosferica che reagisce con i gruppi funzionali idrolizzabili (sistemi monocomponenti) presenti nelle macromolecole, nella seconda la vulcanizzazione avviene mescolando due componenti contenenti il catalizzatore di vulcanizzazione (sistemi bicomponenti).

LSR (*Liquid Silicone Rubber*). Le gomme liquide vulcanizzabili sono materiali che possono essere vulcanizzati molto velocemente ad alta temperatura (tempo dell'ordine dei secondi). In questo caso due differenti gomme liquide portanti rispettivamente gruppi idrosilanici ($Si—H$) e gruppi vinilici sono mescolate e reagiscono in presenza di un catalizzatore a base di platino, fornendo elastomeri con proprietà analoghe a quelle di una normale gomma HTV. Con sistemi automatici i due componenti sono alimentati e mescolati con cariche e pigmenti e pompati per essere stampati a iniezione o estrusi.

Applicazioni

Le gomme RTV monocomponenti sono molto utilizzate come adesivi e sigillanti e, soprattutto per questo secondo impiego, vengono fornite in confezioni pronte per l'uso; sono impiegate anche nella costruzione di componenti di articoli di consumo, di incapsulanti, di isolanti elettrici e nelle applicazioni medicali. Le gomme HTV sono utilizzate per la costruzione di tubi e di cinghie, per la costruzione di cavi e cappucci per candele, per estrusi in genere, per la costruzione di parti in gomma resistenti ai carburanti e per la costruzione di cilindri per la stampa, di lastre e di gomme elettroconduttive.

Fluoroelastomeri

Il primo elastomero fluorurato prodotto industrialmente (KEL-F, 3M) fu il copolimero del vinilidene fluoruro (VDF, $CH_2=CF_2$) con il clorotrifluoroetilene (CFTE, $CH_2=CFCl$), a cui seguì, dopo brevissimo tempo (1957), il copolimero dell'esafluoropropene (HFP, C_3F_6) con il vinilidene fluoruro (Viton-A, DuPont); nel 1959, la DuPont modificò il Viton-A con l'aggiunta di un termonomero, il tetrafluoroetilene (TFE, $CF_2=CF_2$), per soddisfare la richiesta di maggiore stabilità termica e più elevata resistenza ai solventi (Viton-B). A seguito del successo registrato in campo militare questi nuovi prodotti furono progressivamente introdotti sul mercato; ciò ne mise immediatamente in evidenza alcuni difetti collegati, per lo più, alla tecnologia di vulcanizzazione a base di ammine. Nel 1970 l'introduzione di un sistema vulcanizzante a base di bisfenolo e di un sale di fosfonio quaternario permise di risolvere i problemi derivanti dalla vulcanizzazione con ammine e di migliorare nettamente le prestazioni degli elastomeri; negli anni successivi l'introduzione di atomi di bromo nella catena polimerica, mediante l'impiego di comonomeri bromurati, rese possibile la vulcanizzazione degli elastomeri fluorurati con perossidi, ottenendo materiali con migliore resistenza al vapore. Tra il 1970 e il 1980 la copolimerizzazione di HFP, VDF e TFE con nuovi comonomeri (vinileteri fluorurati, tipicamente $CF_3—OCF=CF_2$) ha permesso di ottenere miglioramenti di resistenza ai solventi e migliori proprietà a freddo. I copolimeri VDF/HFP sono designati con la sigla FKM e i copolimeri VDF/HFP/TFE con la sigla FFKM.

Struttura e proprietà

Le maggiori dimensioni dell'atomo di fluoro rispetto a quelle dell'atomo di idrogeno, la maggiore energia di dissociazione del legame $C—F$ rispetto a quello del legame $C—H$, insieme all'incremento delle energie dei legami $C—C$ e $C—H$ per effetto induttivo e alla scarsa tendenza dello ione F^- a comportarsi da gruppo uscente nelle reazioni nucleofile, sono le cause della stabilità chimica a elevata temperatura e in contatto con agenti chimici delle gomme FKM e FFKM. L'omopolimero del VDF è un materiale altamente cristallino con temperatura di transizione vetrosa di -40 °C e punto di fusione a 165 °C; la copolimerizzazione con HFP e, nel caso delle gomme FFKM, con TFE determina l'interruzione delle sequenze regolari e cristallizzabili, fornendo nessuna cristallinità e una temperatura di transizione vetrosa sufficientemente bassa. L'intervallo di composizione per garantire l'assenza di segmenti cristallizzabili corrisponde alla frequenza di un'unità esafluoropropenilica ogni 2-4 unità vinilideniche; il più comune elastomero a base fluorocarburica è costituito da VDF e HFP (66% in massa di fluoro), che ha una temperatura di esercizio nell'intervallo tra -18 e 210 °C. L'introduzione di TFE quale termonomero, determina, insieme all'aumento del contenuto di fluoro (68-70% in massa), l'incremento della resistenza ai solventi e dei valori minimi della temperatura

di esercizio (tra −14 e −7 °C). In **fig. 22** si riporta la zona di composizione utile per la produzione degli elastomeri fluorurati VDF/HFP e VDF/HFP/TFE; al di fuori di questa regione i materiali assumono progressivamente caratteristiche plastiche sempre più marcate.

Polimerizzazione

La miscela dei comonomeri è polimerizzata per via radicalica in emulsione acquosa utilizzando sistemi di processo in continuo, semicontinuo e discontinuo.

In accordo con i valori noti dei rapporti di reattività è praticamente impossibile trovare segmenti costituiti da unità esafluoropropeniliche dal momento che questo monomero è sempre isolato tra due unità vinilideniche oppure tra un'unità vinilidenica e una tetrafluoroetilenica; queste sequenze di comonomeri sono molto importanti in quanto rappresentano i siti di vulcanizzazione. La copolimerizzazione in emulsione di fluoruro di vinilidene e esafluoropropene è condotta generalmente a temperature nell'intervallo 80-90 °C utilizzando coppie redox $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$, un tensioattivo anionico perfluorurato (perfluoroottanoato), insieme a un sistema tamponante l'acidità che si sviluppa durante la reazione. In una polimerizzazione in continuo i vari reagenti, insieme ai monomeri e all'acqua, sono alimentati in un reattore con un tempo di stazionamento di 1-2 ore e un contenuto in solidi compreso tra il 20 e il 25%. La presenza di un trasferitore è importante per ridurre la quantità di frazione insolubile e ottenere distribuzioni di pesi molecolari più strette; a causa dell'elevata reattività dei radicali fluorurati, ogni composto che presenti un atomo di idrogeno mobile, come isopentano, dietil malonato, alcol isopropilico, oltre al carbonio tetracloruro, può essere utilizzato come trasferitore. Al termine della reazione, la conversione non è mai totale, il lattice viene coagulato con l'aggiunta di un sale come il cloruro di magnesio, l'acqua in eccesso è eliminata meccanicamente e la fase di asciugatura viene effettuata in estrusori di lega speciale al nichel per la tendenza dei materiali a perdere acido fluoridrico.

fig. 22. Intervalli di composizione utili per la produzione di elastomeri fluorurati.

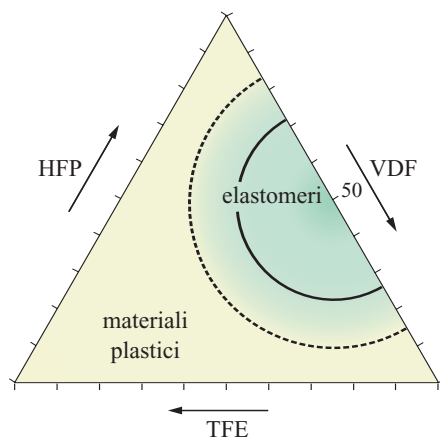
Compounding, processing e vulcanizzazione

L'incorporamento dei vari ingredienti che costituiscono la mescola viene effettuato con le tecniche normalmente utilizzate per la lavorazione delle gomme idrocarburiche, evitando contaminazioni con materiali di differente natura che inibiscono la vulcanizzazione. I primi sistemi di vulcanizzazione usavano esametilendiammina carbammato e, con maggiore successo, la bis-cinnamilidene esametilendiammina. Il sistema di vulcanizzazione ad ammina è stato abbandonato a favore del sistema bisfenolo-sale di fosfonio quaternario: come bisfenolo è normalmente utilizzato il bisfenolo AF [2,2-bis(4-idrossifenil)esafluoropropano], mentre il sale di fosfonio normalmente usato è il benzil-trifenil-fosfonio cloruro.

Questo tipo di vulcanizzazione genera sulla catena insaturazioni che rappresentano i punti deboli della struttura; per evitare la formazione delle insaturazioni è necessario effettuare una vulcanizzazione con perossidi, utilizzando gomme che contengono siti reattivi costituiti da atomi di bromo: si utilizzano perossidi alifatici come il 2,5-dimetil-2,5-di-*t*-butilperossiesano insieme ad agenti di reticolazione, tra cui principalmente il triallilisocianurato.

Una delle principali applicazioni delle gomme FKM e FFKM è rappresentata dalla costruzione di O-ring; per questa applicazione la proprietà più importante è il compression set, che deve essere il più basso possibile. Si preferiscono polimeri ad alto peso molecolare e vulcanizzazioni spinte per incrementare il modulo elastico; i sistemi vulcanizzanti a base di bisfenolo garantiscono migliori prestazioni di quelli a perossido; si utilizzano questi ultimi se sono richieste particolari caratteristiche di resistenza agli acidi e al vapore. Lo stampaggio a compressione è più economico e flessibile dello stampaggio a iniezione, che è particolarmente adatto a produzioni di larga scala.

Applicazioni

Le gomme fluorurate sono utilizzate per applicazioni in cui sono richieste caratteristiche di notevole resistenza termica e/o chimica; la principale applicazione, come accennato, è la costruzione di O-ring di tutte le dimensioni e di guarnizioni in genere. Le gomme fluorurate vengono usate anche nella costruzione di membrane, diaframmi, lastre, giunti di espansione, tubi di varie forme e dimensioni, guanti e componentistica tecnica, come connettori isolanti e cavi elettrici. Il mercato di riferimento è quello tecnico, in particolare industriale, aerospaziale e automobilistico. Le applicazioni tipiche richiedono ottime proprietà elastiche a piccole deformazioni anche ad alta temperatura, insieme a resistenza all'elevata temperatura e inerzia chimica.

Bibliografia generale

ALPHEN J. VAN (1973) *Rubber chemicals* (revised edition by C.M. van Turnhout), Boston-Dordrecht, Reidel.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (1970) *Annual book of ASTM standards. Section 9: Rubber*, Philadelphia (PA), ASTM.

BLACKLEY D.C. (1983) *Synthetic rubbers. Their chemistry and technology*, London, Applied Science.

BLOW C.M., HEPBURN C. (1982) *Rubber technology and manufacture*, London, Butterworth Scientific.

BRYDSON J.A. (1978) *Rubber chemistry*, London, Applied Science.

BRYDSON J.A. (1988) *Rubbery materials and their compound*, London, Elsevier.

DONNET J.B., VOET A. (1976) *Carbon black. Physics, chemistry and elastomers reinforcement*, New York, Marcel Dekker.

EIRICH F.R. (1978) *Science and technology of rubber*, New York, Academic Press.

EVANS C.W. (1981) *Practical rubber compounding and processing*, London, Applied Science.

FREAKLEY P.K., PAYNE A.R. (1978) *Theory and practice of engineering with rubber*, London, Applied Science.

FUNT J.M. (1977) *Mixing of rubber*, Shrewsbury, RAPRA.

KENNEDY J.P., TORNQVIST E.G.M. (1968) *Polymer chemistry of synthetic elastomers*, New York, Interscience Publishers, 2v.

KRAUSE A. *et al.* (1982) *Chemical analysis of plastics and elastomers. A guide to fundamental qualitative and quantitative chemical analysis*, Riverside (NJ), Macmillan.

KREVELEN D.W. VAN (1990) *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, London-Amsterdam, Elsevier.

LIVINGSTON D.I., FLEMING R.A. (editors) (1979) *Tire reinforcement and tire performance*, Philadelphia (PA), ASTM.

LONG L. (editor) (1985) *Basic compounding and processing of rubber*, Washington (D.C.), American Chemical Society.

MARK J.E., LAL J. (editors) (1982) *Elastomers and rubber elasticity*, Washington (D.C.), American Chemical Society.

MOORE D.F. (1975) *Friction of pneumatic tires*, Amsterdam-New York, Elsevier.

MORTON M. (edited by) (1987) *Rubber technology*, New York, Van Nostrand Reinhold.

NAKAJIMA N. (2000) *Science and practice of rubber mixing*, Shrewsbury, RAPRA.

NIELSEN L.E. (1974) *Mechanical properties of polymers and composites*, New York, Marcel Dekker, 2v.

SCHURING D.J. (editor) (1983) *Tire rolling resistance. Papers given at the symposium on tire rolling resistance at the 122nd meeting of Rubber Division, American Chemical Society at Chicago, Chicago (IL), 5-7 October 1982*, Akron (OH), University of Akron.

WAKE W.C. *et al.* (1983) *The analysis of rubber and rubber-like polymers*, London, Applied Science.

WALKER B.M., RADER C.P. (1988) *Handbook of thermoplastic elastomers*, New York, Van Nostrand Reinhold.

WHITE J.R., DE S.K. (edited by) (2001) *Rubber technologist's handbook*, Shrewsbury, RAPRA.

Bibliografia citata

FLORY P.J. (1953) *Principles of polymer chemistry*, Ithaca (NY), Cornell University Press.

LEBLANC J. (1996) *Rhéologie des élastomères. Ingénierie de leur mise en œuvre*, Namur, Artel.

MACOSKO C.W. (1994) *Rheology. Principles, measurements and applications*, New York, John Wiley-VCH.

MARK H.F. *et al.* (editorial board), KROSCHWITZ J.I. (editor in chief) (1985-1990) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 24v.

SRI Consulting (1970) *Stirene-butadiene elastomers*, Process Economics Program Report 64.

SRI Consulting (1971) *Polybutadiene*, Process Economics Program Report 73.

SRI Consulting (1972) *Polyisoprene*, Process Economics Program Report 82.

TOKI S., WHITE J.L. (1982) *Rheological and solid wall boundary condition characterization of unvulcanized elastomers and their compounds*, «Journal of Applied Polymer Science», 27, 3171-3184.

TOKITA N., PLISKIN I. (1973) *The dependence of processability on molecular weight distribution of elastomers*, «Rubber Chemistry and Technology», 46, 1173.

GIAN TOMMASO VIOLA

FABIO BACCHELLI

AUGUSTO FABBRI

Polimeri Europa
Ravenna, Italia

12.4

Polimeri stirenici termoplastici

12.4.1 Introduzione

Già nell'antichità erano note le singolari proprietà di un balsamo aromatico, noto come *Styrax liquidus*, estratto da *Liquidambar orientalis*, un albero diffuso nell'Asia Minore. Tale sostanza solidificava in presenza di aria, consentendo così di irrigidire o impermeabilizzare tessuti e altri materiali. Il nome stirolo si deve al chimico tedesco Eduard Simon, che nel 1839 perfezionò il metodo di distillazione dello *Styrax*, ottenendo appunto lo stirene monomero (Scheirs Priddy, 2003). Nel corso della sua attività, Simon osservò anche che, in presenza di ossigeno, lo stirolo si trasformava in una sostanza solida, che denominò metastirolo.

Il carattere macromolecolare del metastirolo fu poi ipotizzato e dimostrato da Hermann Staudinger negli anni Venti del 20° secolo (Staudinger, 1932). A lui si deve anche lo studio strutturale che portò all'individuazione della relazione tra assenza di stereoregolarità e carattere amorfo del polistirene (PS, polystyrene). Gli studi di Staudinger, e in generale della scuola tedesca, portano a un rapido sviluppo industriale nell'area germanica. Già nel 1931, IG Farben inizia la commercializzazione del polistirene cristallino (GPPS, General Purpose PolyStyrene). L'impulso decisivo allo sviluppo dei materiali stirenici coincide però con gli anni della Seconda Guerra Mondiale, quando la difficoltà di importazione della gomma naturale, a causa dei contrapposti blocchi navali, spinse le principali potenze a incrementare la produzione di stirene da destinare alla preparazione di gomme sintetiche.

Nell'immediato dopoguerra, il ripristino dei commerci con i paesi produttori di lattici naturali causò una notevole sovracapacità di stirene, che diede una spinta irreversibile alla crescita dei materiali polimerici a base stirenica. Grazie anche al volano economico della ricostruzione edilizia, inizia la rapida diffusione commerciale del polistirene espandibile (EPS, Expandable PolyStyrene), un altro materiale chiave. Nel 1954 Dow inizia la produzione industriale del polistirene antiurto (HIPS, High Impact PolyStyrene; Amos *et al.*, 1954; Amos, 1974), che risolve i tradizionali limiti di resistenza meccanica del GPPS. Il 1959 vede la prima commercializzazione del *ter*-polimero acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS). Negli stessi anni inizia la produzione del copolimero stirene-acrilonitrile (SAN). La **tab. 1** riporta la composizione dei principali polimeri stirenici termoplastici.

tab. 1. Definizione e composizione dei principali polimeri stirenici termoplastici

Polimero	Stirene	PB	AN	Espandente
GPPS (General Purpose Polystyrene)	sì	–	–	–
SAN (Styrene-Acrylonitrile)	sì	–	sì	–
EPS (Expandable Polystyrene)	sì	–	–	sì
HIPS (High Impact Polystyrene)	sì	sì	–	–
ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)	sì	sì	sì	–

PB, gomma polibutadienica; AN, comonomero acrilonitrile

12.4.2 Chimica della polimerizzazione

Di seguito sono descritti i meccanismi di sintesi dei materiali stirenici termoplastici più diffusi.

Polistirene omopolimero

Il GPPS è prodotto largamente nel mondo per via radicalica con reazione in fase liquida. Con questo meccanismo il monomero stirene polimerizza, in assenza di ossigeno o di altri inibitori, anche per semplice riscaldamento, poiché la formazione di radicali che iniziano le catene polimeriche avviene attraverso un intermedio di reazione di Diels-Alder (addotto Diels-Alder, ossia 1-fenil-1,2,3,8-tetraidronaftalene), instabile, ottenuto per combinazione di due molecole di stirene (Mayo, 1968). In **fig. 1** è mostrato il meccanismo complesso della reazione di formazione dei radicali di inizio della polimerizzazione e degli oligomeri ciclici che si formano parallelamente al polimero solubile in stirene (ed eventuali solventi aromatici presenti, in qualunque percentuale).

I prodotti dello schema di reazione di fig. 1, nelle condizioni adottate industrialmente, sono principalmente i trimeri ciclici (quattro isomeri, tPhcyH), in quantità circa 5-10 volte inferiore rispetto ai difenilciclobutani (due isomeri, dPhcyB). I radicali, che si formano in bassissima percentuale, iniziano però la reazione di polimerizzazione che produce catene composte da migliaia di unità stireniche, per cui il risulato globale che si ottiene per riscaldamento dello stirene a 90-180 °C è la formazione di polimero per oltre il 99%.

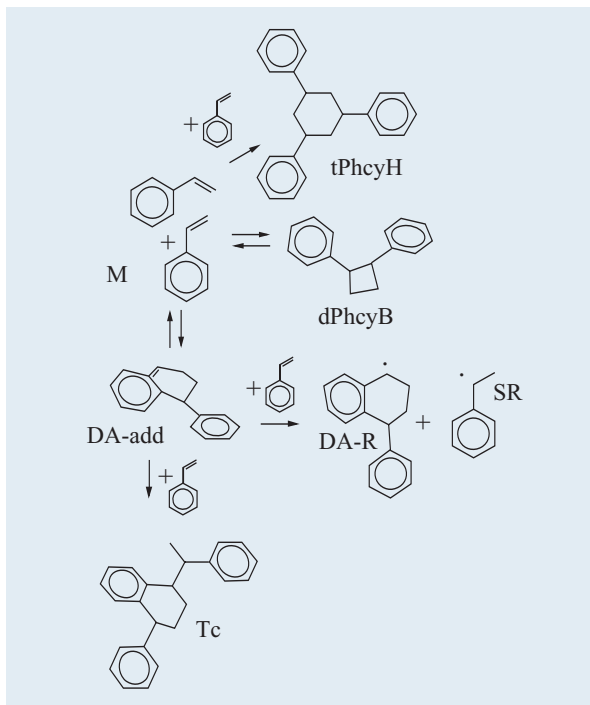
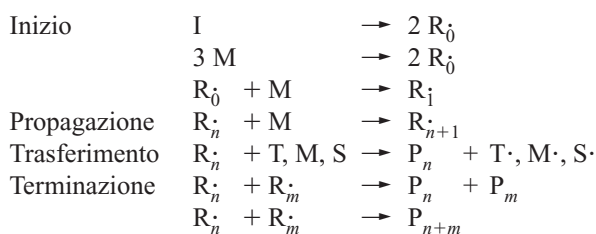



fig. 1. Schema di reazione per la formazione di radicali di inizio di polimerizzazione e degli oligomeri ciclici. M, stirene; tPhcyH, quattro isomeri; dPhcyB, due isomeri; DA-add, addotto Diels-Alder; DA-R, radicale dell'addotto Diels-Alder; SR, 1-fenil-etil-radicale; Tc, trimeri ciclici.

Nella produzione industriale la velocità di polimerizzazione può essere controllata regolando la temperatura e aggiungendo un iniziatore di radicali, comunemente un perossido. In questo modo si determina la velocità con cui iniziano le catene, la cui propagazione ha luogo a velocità crescente con la temperatura. La terminazione delle catene radicaliche avviene principalmente per accoppiamento e per reazione di trasferimento a piccole molecole, che sono il sopra citato dimero intermedio (Olaj, 1971) della reazione di Diels-Alder ed eventualmente solventi aromatici o sostanze appositamente aggiunte per il controllo del peso molecolare quali, per esempio, mercaptani. Lo stadio lento della reazione è quello di formazione dei radicali primi, mentre la propagazione è rapida. Per formare una catena sono sufficienti da alcuni centesimi fino a pochi decimi di secondo dipendentemente dalla temperatura.

Nello schema cinetico semplificato della reazione di polimerizzazione dello stirene di seguito riportato, che comprende gli stadi di inizio termico e perossidico, di propagazione, di trasferimento a monomero, a solvente e a eventuale regolatore di catena, di terminazione per accoppiamento e di sproporzione, la reazione complessa di inizio termico di fig. 1 è riassunta in un'unica reazione e il trasferimento all'addotto Diels Alder è ricondotto al trasferimento a monomero ipotizzando che la sua concentrazione sia proporzionale a quella dello stirene:

Inizio	I	$\rightarrow$	$2\,R_0^{\cdot}$
	$3\,M$	$\rightarrow$	$2\,R_0^{\cdot}$
	$R_0^{\cdot} + M$	$\rightarrow$	$R_1^{\cdot}$
Propagazione	$R_n^{\cdot} + M$	$\rightarrow$	$R_{n+1}^{\cdot}$
Trasferimento	$R_n^{\cdot} + T, M, S$	$\rightarrow$	$P_n + T\cdot, M\cdot, S\cdot$
Terminazione	$R_n^{\cdot} + R_m^{\cdot}$	$\rightarrow$	$P_n + P_m$
	$R_n^{\cdot} + R_m^{\cdot}$	$\rightarrow$	P_{n+m}

dove I è il perossido, M lo stirene, R· il radicale, T il trasferitore di catena, S il solvente e P il polimero.

Le catene di polimero che si ottengono sono a struttura lineare, atattica. Per la sintesi di catene a struttura ramificata devono essere impiegati particolari accorgimenti nella formulazione, come l'aggiunta di comonomeri divinilici o di iniziatori polifunzionali.

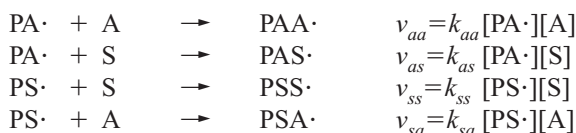
A temperature superiori a 100 °C, quelle di maggiore impiego industriale, il trasferimento di catena all'intermedio DA-add evita il presentarsi del fenomeno dell'autoaccelerazione denominato 'effetto gel' o 'Trommsdorf', che nella polimerizzazione dello stirene a bassa temperatura o per certi copolimeri dello stirene si manifesta con un aumento incontrollato di velocità di reazione e di peso molecolare. Per questo motivo la

polimerizzazione dello stirene non risulta critica e fenomeni di 'reazioni fuggitive' (*run-away reactions*) o di instabilità della reazione non avvengono in condizioni di esercizio normali.

A temperature superiori a 200 °C diventano importanti anche le reazioni di depolimerizzazione o degradazione delle catene di PS formate o delle catene radicaliche in crescita (Campbell *et al.*, 2003). Per degradazione del PS si formano stirene, difenilbutene, trifenilesene, α-metilstirene e toluene. Lo stirene si produce con meccanismo inverso alla propagazione, mentre gli altri composti sono originati da una migrazione del radicale terminale di catena con successivo riarrangiamento.

Copolimeri dello stirene

La copolimerizzazione radicalica dello stirene con monomeri vinilici, quali acrilonitrile (AN) e altri derivati dell'acido acrilico e metacrilico, è ampiamente utilizzata per la produzione di massa di polimeri stirenici termoplastici. I comonomeri in miscela con lo stirene polimerizzano secondo le note leggi della copolimerizzazione radicalica, che produce polimeri atattici con sequenze casuali di monomeri in catena (Ito e Yamashita, 1965). La composizione di un copolimero dipende dalla composizione della miscela di monomeri e dalla reattività relativa delle catene radicaliche crescenti con i monomeri presenti. Nello schema che segue sono riportate le equazioni cinetiche delle reazioni di propagazione per due monomeri in cui la reattività dipende soltanto dall'ultimo monomero legato in catena che supporta il radicale (modello terminale) e non dalla composizione del resto della catena (in questo caso due parametri denominati rapporti di reattività sono sufficienti a determinare la composizione media delle catene polimeriche che si formano da una miscela monomerica a composizione data):

$$\mathrm{PA\cdot} + \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{PAA\cdot} \qquad v_{aa}=k_{aa}\,[\mathrm{PA\cdot}][\mathrm{A}]$$
$$\mathrm{PA\cdot} + \mathrm{S} \rightarrow \mathrm{PAS\cdot} \qquad v_{as}=k_{as}\,[\mathrm{PA\cdot}][\mathrm{S}]$$
$$\mathrm{PS\cdot} + \mathrm{S} \rightarrow \mathrm{PSS\cdot} \qquad v_{ss}=k_{ss}\,[\mathrm{PS\cdot}][\mathrm{S}]$$
$$\mathrm{PS\cdot} + \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{PSA\cdot} \qquad v_{sa}=k_{sa}\,[\mathrm{PS\cdot}][\mathrm{A}]$$

dove v è la velocità di reazione e k la costante di velocità. I rapporti di reattività sono definiti come $r_a=v_{aa}/v_{as}$ e $r_s=v_{ss}/v_{sa}$.

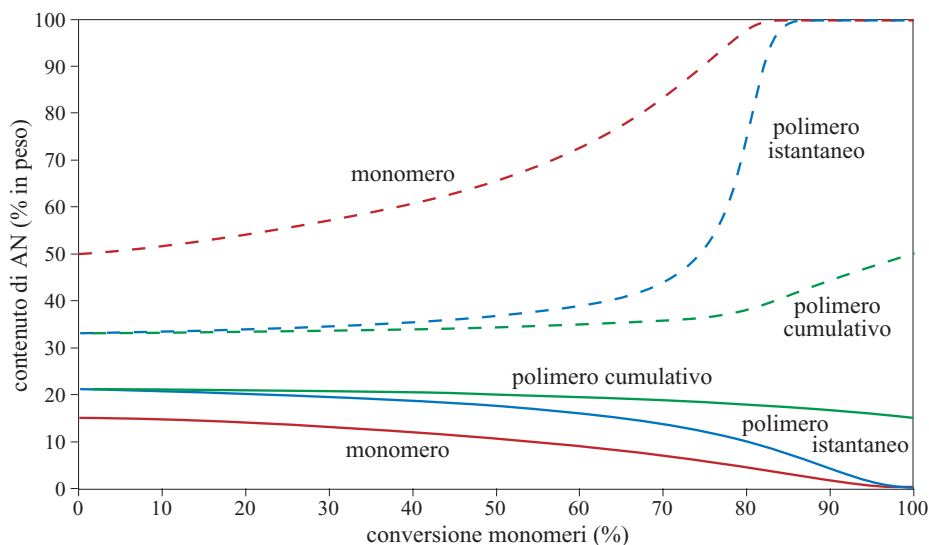
Nel caso in cui la reattività delle catene radicaliche dipenda anche dal penultimo monomero legato in catena, le reazioni di propagazione da considerare diventano otto e i rapporti di reattività che determinano la composizione del copolimero sono quattro. In **fig. 2** viene mostrato un grafico che riporta in ordinata la composizione del copolimero stirene-acrilonitrile (SAN), calcolata con il modello penultimale (Ferrando e Longo, 1997), che si ottiene in funzione della composizione monomerica riportata in ascissa.

Vi è un punto soltanto in cui la composizione del copolimero e quella della miscela monomerica sono uguali; in analogia a quanto avviene per gli equilibri binari liquido-vapore, tale punto viene denominato azeotropo (23,8% in peso di AN). Da considerazioni probabilistiche è possibile ricavare formule che, con i rapporti di reattività sopra citati, determinano la sequenza di monomeri in catena. Conoscendo le leggi che governano la composizione di un copolimero in funzione della composizione della miscela monomerica da cui si forma il copolimero stesso, nei processi di sintesi è possibile tenere sotto controllo l'omogeneità di un copolimero.

fig. 2. Composizione del copolimero SAN al variare del contenuto di AN nella miscela monomerica calcolata con il modello penultimale.

La **fig. 3** riporta l'andamento della composizione al variare della conversione per copolimeri SAN ottenuti con processo di polimerizzazione discontinuo in autoclave, nei casi in cui la frazione di AN nella miscela di reazione iniziale sia inferiore o superiore alla composizione azeotropica. Si può osservare che iniziando la reazione di polimerizzazione da una miscela con 15% in peso di AN si ottiene un copolimero più ricco in AN e che, con il procedere della reazione, la miscela monomerica si impoverisce del monomero più reattivo fino a che questo si consuma e si ottiene PS omopolimero. Invece, iniziando la reazione di polimerizzazione da una miscela con 50% in peso di AN (maggiore della composizione azeotropica) si ottiene un copolimero più ricco in stirene e con il procedere della reazione, a conversioni elevate, si ottiene poliacrilonitrile omopolimero.

Copolimeri a composizione diversa sono tra loro incompatibili e formano fasi separate. Per il copolimero SAN l'omogeneità ottica (trasparenza) è garantita per composizioni che non differiscano di più del 5% in peso per il contenuto di AN e quindi nel processo di sintesi dovrà essere controllata la variazione di composizione

fig. 3. Composizione del copolimero SAN istantaneo e cumulativo al variare della conversione con processo discontinuo (batch) per miscele con 15% (linee continue) e 50% (linee tratteggiate) in peso di AN nella miscela monomerica iniziale.

monomerica, in modo da garantire l'omogeneità del copolimero.

Polimeri stirenici polifasici

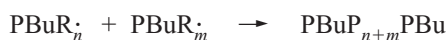
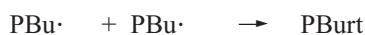
Il PS omopolimero e i copolimeri acrilici dello stirene sono largamente usati e apprezzati per le loro proprietà meccaniche, termiche e di processabilità. Per ridurre la fragilità dei polimeri stirenici, che si comportano come resine amorfe, omogenee, con temperatura di transizione vetrosa (T_g) superiore alla temperatura di utilizzo, si introduce un elastomero con T_g inferiore alla temperatura ambiente (da −50 a −110 °C), che ha il compito di assorbire l'energia dell'urto interrompendo la propagazione della frattura. La fase elastomerica è incompatibile con la resina stirenica ed è costituita generalmente da polibutadiene (PBu) che deve essere emulsionato in particelle di 0,2-6 μm con una buona adesione all'interfaccia. Le proprietà meccaniche, reologiche e termiche dei materiali stirenici dipendono largamente non solo dalla composizione chimica macroscopica, ma anche da dimensioni e struttura della fase dispersa e dalla distribuzione di pesi molecolari della fase continua. Se la struttura è molto fine e ordinata si possono ottenere polimeri polifasici trasparenti, in quanto la luce non viene rifratta. Materiali antiurto trasparenti si ottengono anche agendo sulla composizione delle fasi in modo che abbiano lo stesso indice di rifrazione.

Produzione di HIPS e ABS in massa

Il processo di produzione in massa di HIPS o ABS prevede la polimerizzazione dello stirene (o di stirene e acrilonitrile) in presenza di polibutadiene, polistirene e copolimero a blocchi innestato PS-PBu in soluzione omogenea in reattori agitati.

Quando polimerizza tra il 4 e il 6% di stirene avviene una separazione di fase, in cui la fase continua è costituita dalla soluzione di PBu in stirene e la fase dispersa da una soluzione di PS in stirene. Microscopicamente si ha un'emulsione di soluzione stirenica di PS nella soluzione stirenica di PBu, dove l'emulsionante è il copolimero a blocchi innestato PS-PBu. Al procedere della reazione si produce PS fino a che il volume della soluzione di PS in stirene supera il volume della soluzione di PBu in stirene e si ha il fenomeno dell'inversione di fase, accompagnato da un evidente cambio di viscosità della soluzione.

Da questo punto in poi la fase dispersa è costituita da PBu con PS omopolimero libero occluso e PS innestato su PBu. Con l'avanzare della reazione di polimerizzazione si ha anche una parziale reticolazione del PBu che tende a congelare la struttura e la dimensione delle particelle di fase elastomerica dispersa. La reazione di reticolazione del PBu avviene principalmente nella fase di finitura, in cui a temperature superiori a 200 °C viene separato il polimero da monomero e solvente residui. Lo schema seguente riporta le reazioni che coinvolgono il PBu nella reazione di polimerizzazione dello stirene e che si aggiungono allo schema sopra riportato per l'omopolimerizzazione:

$$\begin{array}{llcll}
R^{\cdot}_{0} & + \text{PBu} & \rightarrow & \text{PBu}^{\cdot} & + \text{RH} \\
R^{\cdot}_{n} & + \text{PBu} & \rightarrow & \text{PBu}^{\cdot} & + P_{n} \\
\text{PBu}^{\cdot} & + \text{M} & \rightarrow & \text{PBuR}^{\cdot}_{1} & \\
\text{PBuR}^{\cdot}_{n} & + \text{M} & \rightarrow & \text{PBuR}^{\cdot}_{n+1} & \\
\text{PBu}^{\cdot} & + \text{PBu}^{\cdot} & \rightarrow & \text{PBurt} & \\
\text{PBuR}^{\cdot}_{n} & + R^{\cdot}_{m} & \rightarrow & \text{PBuP}_{n+m} & \\
\text{PBuR}^{\cdot}_{n} & + R^{\cdot}_{m} & \rightarrow & \text{PBuP}_{n} & + P_{m} \\
\text{PBuR}^{\cdot}_{n} & + \text{PBuR}^{\cdot}_{m} & \rightarrow & \text{PBuP}_{n+m}\text{PBu} & \\
\text{PBuR}^{\cdot}_{n} & + \text{PBuR}^{\cdot}_{m} & \rightarrow & \text{PBuP}_{n} & + \text{PBuP}_{m}
\end{array}$$

La reazione di innesto prevede principalmente uno stadio di estrazione di idrogeno da un carbonio vicinale a un doppio legame del PBu (*trans*-PBu, *cis*-PBu) con formazione di un radicale sulla catena polibutadienica e terminazione di un radicale propagante o di inizio perossidico. Il radicale formatosi sul PBu può poi dar luogo a propagazione, formando una catena di PS legata chimicamente su una catena di PBu. Meno frequente è la reazione di innesto per propagazione del radicale PS sul doppio legame pendente di PBu 1,2-vinile, che è poco presente nel PBu a contenuto medio di butadiene nella forma *cis*, comunemente utilizzato nella sintesi HIPS. Quest'ultima reazione è invece più importante all'aumentare del contenuto di monomero acrilico nel caso di copolimeri come l'ABS (Huang e Sundberg, 1995). In **fig. 4** è mostrato un grafico rappresentativo di una sintesi di HIPS in autoclave da 2 litri, munita di agitatore ad ancora, con velocità di 80 giri/min, a 125 °C, con inizio termico. In ordinata è riportata la coppia applicata all'agitatore in N·m e in ascissa il tempo di reazione. La coppia all'agitatore aumenta con l'aumentare della viscosità della soluzione (a seguito della conversione dello stirene a polistirene). Fino a 1 ora e 40 min dopo l'inizio della reazione, la coppia aumenta rapidamente perché risente della viscosità crescente della fase continua stirene-PBu-PS innestato su PBu, che ha peso molecolare elevato e aumenta di concentrazione nel tempo. Dopo 1 ora e 40 min vi è un intervallo in cui la fase PS in stirene e la fase elastomerica sono continue e la viscosità complessiva della dispersione è intermedia alle due viscosità. Dopo 2 ore e 15 min la fase continua diventa la soluzione di PS in stirene, che ha viscosità inferiore alla fase elastomerica in quanto il PS libero ha un peso molecolare inferiore a quello del polimero a blocchi innestato su Pbu-PS. Al procedere della reazione la viscosità continua ad aumentare in modo monotòno al crescere della concentrazione di PS.

Il peso molecolare della resina stirenica dipende dalla formulazione e dalle condizioni di processo adottate (temperatura, concentrazione e tipo di iniziatore, concentrazione di solvente). Il componente di maggior effetto sulla lunghezza delle catene di PS che si formano in presenza di PBu è un trasferitore di catena, in genere mercaptanico, che viene dosato in alimentazione ed eventualmente anche in uno stadio successivo.

Nel processo di sintesi dell'HIPS in reattore agitato, la dimensione delle particelle di elastomero disperse nella matrice viene definita durante l'inversione di fase e, dopo che questa è completata, la morfologia raggiunta rimane stabile. Il diametro medio delle particelle è direttamente proporzionale alla viscosità della fase elastomerica e inversamente proporzionale alla concentrazione di polimero a blocchi PS-PBu (emulsionante), alla viscosità della fase continua (matrice) e allo sforzo di taglio applicato con l'agitazione. Si può quindi ottenere un diametro medio elevato inserendo un PBu ad alta viscosità e agendo in modo che all'inversione di fase vi siano una bassa concentrazione di PS-PBu (basso grado di innesto) e un basso peso molecolare della matrice PS. Un diametro medio-piccolo sarà invece ottenuto con PBu a bassa viscosità, con elevato grado di innesto e alto peso molecolare della matrice.

La morfologia delle particelle dipende dai rapporti in volume di PBu e PS che costituiscono la fase dispersa, come definito in **tab. 2**. In tutte le figure ottenute al microscopio elettronico a trasmissione (TEM, Transmission Electron Microscope), contrastando la fase elastomerica con OsO_4, il PBu appare scuro e il PS chiaro (**fig. 5**). L'inserimento di PS-PBu a elevato tenore di PS, oltre a modificare la morfologia delle particelle, favorisce la produzione di un loro diametro medio-piccolo.

Le sostanze più comuni aggiunte all'HIPS sono olio minerale e antiossidanti. Il primo aumenta la processabilità (diminuisce la viscosità) del materiale e i secondi (generalmente fenoli stericamente ingombrati) migliorano la stabilità alla degradazione fotossidativa del PBu contenuto nell'HIPS. Altre sostanze che vengono impiegate

fig. 4. Andamento della coppia dell'agitatore per una reazione di sintesi di HIPS, a 125 °C, con 8% in peso di PBu iniziale, in autoclave munita di agitatore. Nell'intervallo di tempo 1,5-2,5 ore si osserva il fenomeno dell'inversione di fase (foto al microscopio ottico).

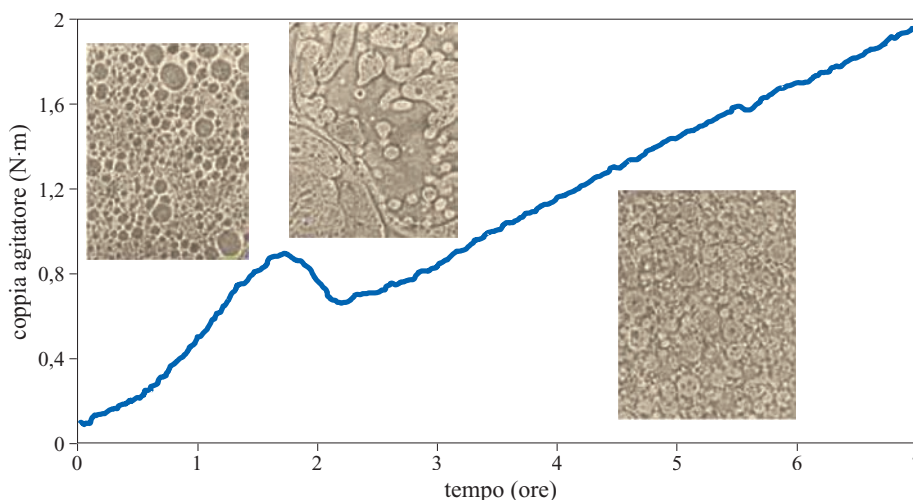
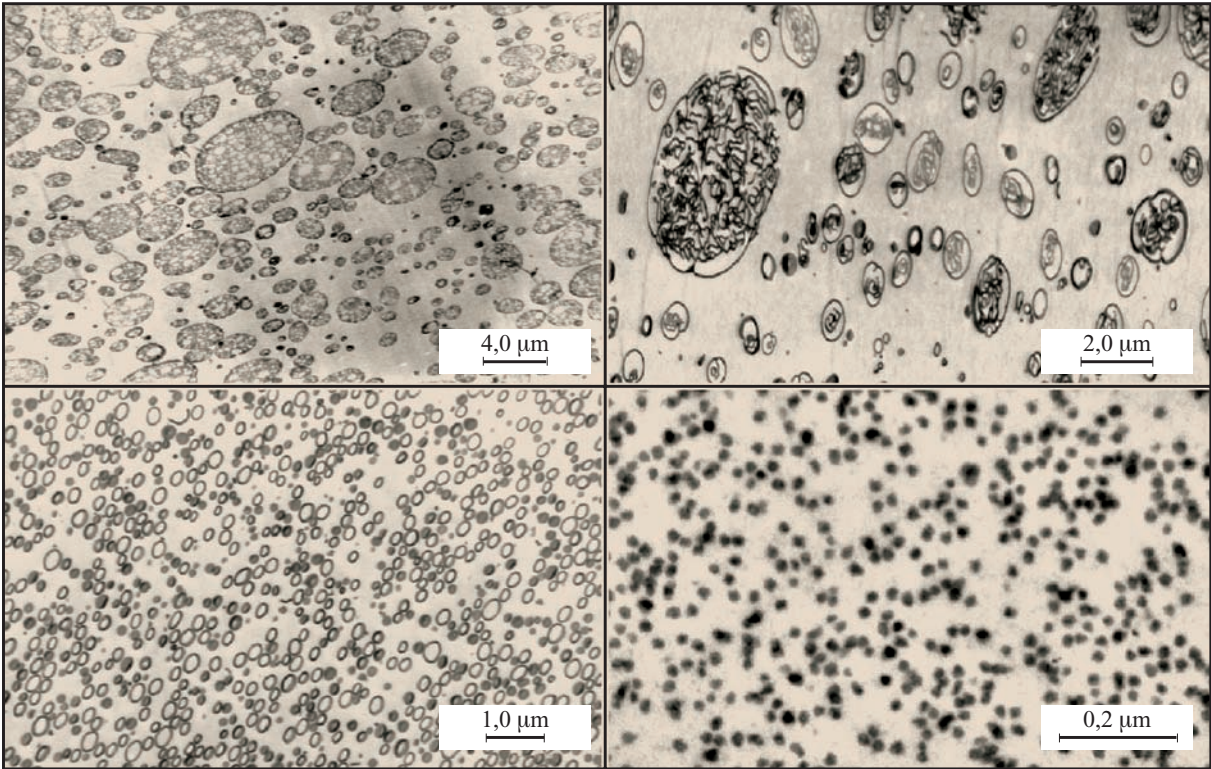



fig. 5. Immagine TEM di HIPS con struttura delle particelle a salami, gomitoli, capsule e sferette (in senso orario).

sono additivi antistatici, stabilizzanti UV, lubrificanti esterni per facilitare la movimentazione del materiale in forma granulare e agenti distaccanti per favorire il distacco dei manufatti dallo stampo nello stampaggio a iniezione.

Moderne tecniche di sintesi per nuovi materiali stirenici

Le proprietà di comportamento dei polimeri dipendono dalla loro composizione e struttura, e quanto più si progredisce nello sviluppare tecniche di sintesi che consentono di controllarle, tanto più si aprono strade nuove per sintetizzare materiali con migliori prestazioni. Di seguito verranno descritte brevemente due recenti tecniche di sintesi che permettono di superare alcuni limiti posti dalla polimerizzazione radicalica considerata finora.

tab. 2. Morfologia della fase elastomerica al variare di Φ PS (frazione in volume di PS)

Φ PS	Morfologia
<0,15	salami
0,15-0,35	gomitoli
0,35-0,65	capsule
0,65-0,85	bastoncelli
>0,85	sferette

Polimerizzazione radicalica a catena controllata

Nella sintesi di PS per via radicalica, ogni catena si forma in tempi dell'ordine del decimo di secondo o meno. Con questa tecnica non è quindi possibile cambiare la composizione delle catene mentre queste si stanno formando. Sono stati individuati nell'ultimo decennio alcuni metodi che consentono di rallentare la propagazione delle catene che crescono con meccanismo radicalico. Vi sono dei composti quali radicali nitrossilici stabili (Georges *et al.*, 1993), complessi di metalli di transizione (Matyjaszewsky e Wang, 1995), ditioesteri di formula generale Z(C=S) SR (Rizzardo *et al.*, 1999), in cui per esempio Z è un fenile e R un cumile, che reagiscono con le catene radicaliche in via di propagazione, formando molecole in equilibrio tra forma 'vivente' e forma 'dormiente'. Per queste macromolecole risulta sfavorita la reazione di terminazione e quindi la propagazione 'controllata', invece che decimi di secondo, può durare alcune ore. In **fig. 6** è mostrato come evolve la distribuzione di pesi molecolari nella sintesi di PS iniziato con di-benzoilperossido in presenza di un radicale nitrossilico stabile (TEMPO, TEtraMetilPiperidin N-Ossil radicale). L'area delle curve è proporzionale alla conversione

fig. 6. Distribuzione di pesi molecolari di PS a diverse conversioni di monomero per una reazione in autoclave di stirene in presenza di di-benzoilperossido e TEMPO. In ogni curva l'ordinata è proporzionale alla concentrazione di polimero con il peso molecolare riportato in ascissa. Le aree di ogni picco sono proporzionali alla conversione di stirene nella reazione di polimerizzazione: 13%, 22%, 37% e 55%.

e aumenta con l'aumentare del peso molecolare. Si osserva che le curve ad area maggiore non contengono interamente quelle di area inferiore, e ciò evidenzia la scomparsa di catene a basso peso molecolare con formazione di catene a più alto peso molecolare.

Con la polimerizzazione radicalica a catena controllata si possono sintetizzare agevolmente polimeri a blocchi lineari, stellari, 'a pettine' e copolimeri funzionalizzati, che per altra via sarebbe impossibile o molto difficile ottenere.

Polistirene sindiotattico

Nella polimerizzazione radicalica, anche a catena controllata, non si ottengono strutture polimeriche tattiche. PS isotattico (IPS) e sindiotattico (SPS) si ottengono invece con catalisi coordinata (Scheirs e Priddy, 2003). Cambiando la struttura spaziale del PS si hanno variazioni di proprietà macroscopiche legate alla forma semicristallina che ne deriva; basti pensare che la forma isotattica ha punto di fusione a 240 °C e la sindiotattica a 270 °C contro una T_g del PS amorfo di 100 °C. Il PS sindiotattico è stato sintetizzato per la prima volta nel 1985 e la produzione industriale è iniziata nel 1996 in Giappone (Idemitsu Petrochemical Co.). Numerosi sistemi catalitici sono stati studiati e sono costituiti da più componenti tra cui un metallo di transizione (Ti, Zr, ecc.) coordinato con leganti (ciclopentadiene, cloro, ecc.) e un cocatalizzatore, MAO (MetilAlluminOssano), ottenuto da trimetilalluminio e acqua per formare un oligomero, oppure derivati del boro, più altri composti come il TriIsoButilAlluminio (TIBA), che risultano degli attivatori della reazione di polimerizzazione. Diversi risultati si ottengono anche a seconda che la catalisi sia omogenea o eterogenea su diversi supporti. Con catalizzatori titanocenici e MAO si ottiene SPS con polidispersità intorno a 2, con un meccanismo legato a un singolo sito attivo e trasferitore di catena. Con catalisi coordinata metallocenica sono stati sintetizzati anche copolimeri sindiotattici di stirene con stireni sostituiti nell'anello benzenico (metil-, cloro-, fluoro-) aventi elevato grado di cristallinità.

12.4.3 Evoluzione dei processi industriali

La quasi totalità dei processi di produzione dei materiali stirenici si basa sulla polimerizzazione radicalica a catena dello stirene. Tutti gli altri sistemi normalmente in uso nelle tecnologie di sintesi dei polimeri (catalisi Ziegler, anionica, metallocenica, ecc.) si sono sinora rivelati non competitivi, in termini sia economici sia di gestione. La polimerizzazione radicalica a catena è una reazione piuttosto veloce, oltre che sensibilmente esotermica. In linea di principio, quindi, tutti i processi di sintesi radicalica dei materiali stirenici devono prevedere una fase iniziale di riscaldamento e alcuni stadi successivi durante i quali la reazione deve essere controllata attraverso la rimozione del calore rilasciato. Il processo produttivo non può quindi prescindere da un sistema di controllo termico particolarmente efficiente, specie in considerazione del fatto che l'incremento di viscosità della miscela di reazione, dovuto al procedere della conversione dei monomeri, comporta tra l'altro la diminuzione della sua capacità di scambio termico.

Processi discontinui

Il processo discontinuo (*batch*) rappresenta la prima modalità utilizzata nella produzione di polimeri stirenici. Tale tipologia prevede che le materie prime siano inserite in uno o più reattori con caratteristiche adeguate in termini geometrici, fluidodinamici e termodinamici. In linea teorica, un reattore agitato gestito in modalità discontinua presenta una composizione variabile nel tempo, ma uniforme in tutto il volume di reazione. Dopo una fase di riscaldamento, la reazione di polimerizzazione è portata a conversione il più possibile elevata. A questo punto, la miscela di reazione, scaricata dal reattore, è inviata alle sezioni successive. I processi discontinui sono per loro natura particolarmente flessibili e adattabili a diverse esigenze produttive, anche se fortemente penalizzati in termini di produttività e costi operativi.

Polimerizzazione in massa discontinua

La fase pionieristica dei processi di polimerizzazione si basò essenzialmente su un sistema semplice ma dall'efficienza decisamente modesta. La tecnologia, nota come *can process*, consisteva infatti nel riscaldamento

dello stirene in fusti metallici (*can*); dopo alcuni giorni, il polimero formatosi con una conversione pressoché totale era estratto dai fusti e macinato. Fu però presto compresa la necessità di introdurre una fase di prepolimerizzazione (**fig. 7**) in un reattore discontinuo, condotta a bassa temperatura (80 °C) ma per un tempo molto lungo (48 ore). In questo modo era possibile gestire la fase più critica della reazione, cioè quella nella quale il monomero ha concentrazioni più elevate, in condizioni blande. Alla conversione di circa il 35%, la miscela era poi trasferita in un reattore adiabatico composto di vari settori (‘piatti’). Una volta completamente convertito, il prodotto era estratto e macinato.

Un ulteriore intervento migliorativo fu costituito dall’introduzione di una tecnologia semicontinua, che consentiva un controllo della reazione più razionale, oltre a una considerevole riduzione dei tempi di produzione. La miscela proveniente dai prepolimerizzatori era trasferita in un reattore tubolare (‘a torre’), nel quale la temperatura era portata da 100 °C in ingresso fino a 180 °C in uscita, consentendo alla reazione di procedere fino a una conversione intorno al 99%. Il reattore tubolare era scaricato dal fondo in modalità continua, granulando direttamente il polimero senza operazioni di purificazione (devolatilizzazione).

I processi in massa descritti in precedenza, oltre alle problematiche tipiche delle tecnologie discontinue relativamente a tempi e costi, comportavano problemi di omogeneità e agitazione della massa reagente molto rilevanti. Un deciso miglioramento in questo senso venne dall’introduzione del processo in sospensione (**fig. 8**), nel quale il controllo del calore sviluppato dalla reazione è assicurato da un fluido, di caratteristiche tali da non interferire con la polimerizzazione (generalmente acqua), presente all’interno di un reattore agitato.

La polimerizzazione avviene quindi all’interno di particelle di monomero sospese in acqua, anche grazie all’utilizzo di opportuni agenti sospendenti (tensioattivi), che possono essere aggiunti a diversi stadi di conversione in modo da modificare la distribuzione dimensionale delle perle. È possibile in questa fase utilizzare iniziatori o trasferitori di catena. A conversione pressoché completa, il prodotto, in forma di perle, è poi separato dalla soluzione acquosa per centrifugazione e sottoposto a essiccamento in aria.

La tecnologia in sospensione ha trovato una certa diffusione negli anni Cinquanta, sfruttando le sue già citate peculiarità (buon controllo della viscosità e dello sviluppo termico del sistema). A partire dal decennio successivo, necessità imprescindibili in termini ambientali, economici e qualitativi porteranno alla sostituzione pressoché integrale del processo in sospensione con quello in massa continua nella sintesi dei polimeri stirenici compatti (v. oltre). Tale tecnologia rimane ancora largamente maggioritaria laddove il passaggio alla tecnologia continua non è ancora avvenuto, vale a dire nel campo del polistirene espandibile (EPS). In questo caso, durante la polimerizzazione viene incorporato un agente espandente organico (tipicamente pentano) che porta nelle fasi successive della lavorazione all’espansione della perla e quindi alla struttura cellulare, con conseguente diminuzione della densità del manufatto.

Polimerizzazione in emulsione

Parallelamente allo sviluppo del processo in sospensione, si va affermando una tecnologia che trova il campo d’applicazione ideale solo nella sintesi di materiali bifasici, nella quale, alle già citate problematiche della polimerizzazione dello stirene, si sommano quelle legate alla reazione di graffaggio tra catena macromolecolare e fase gommosa.

La sintesi via emulsione (**fig. 9**) è un processo discontinuo caratterizzato da diversi stadi.

Il primo stadio prevede la preparazione del lattice di gomma: il butadiene è polimerizzato in acqua, in presenza di agenti emulsionanti e reticolanti, oltre che di un iniziatore e di un regolatore di peso molecolare. La velocità di polimerizzazione del butadiene è relativamente bassa, per cui l’esigenza di ridurre la durata di questa fase porta a fermarla a uno stadio di conversione non completa, con conseguente penalizzazione della crescita delle dimensioni delle particelle. La regolazione di

fig. 7. Processo in massa discontinua con reattore a piatti.

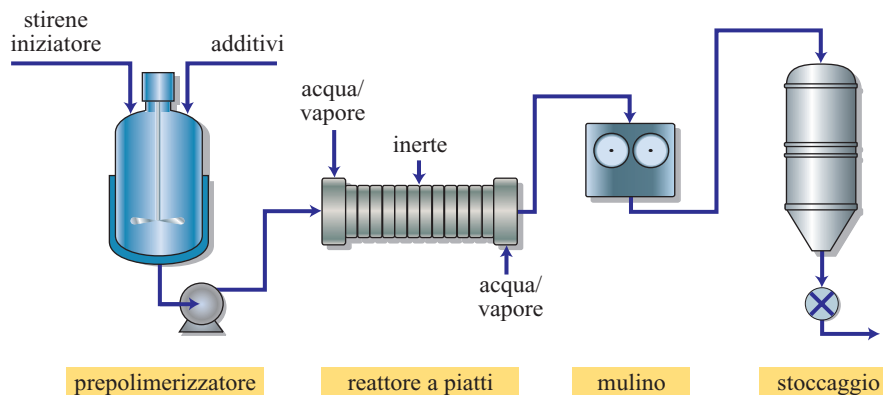
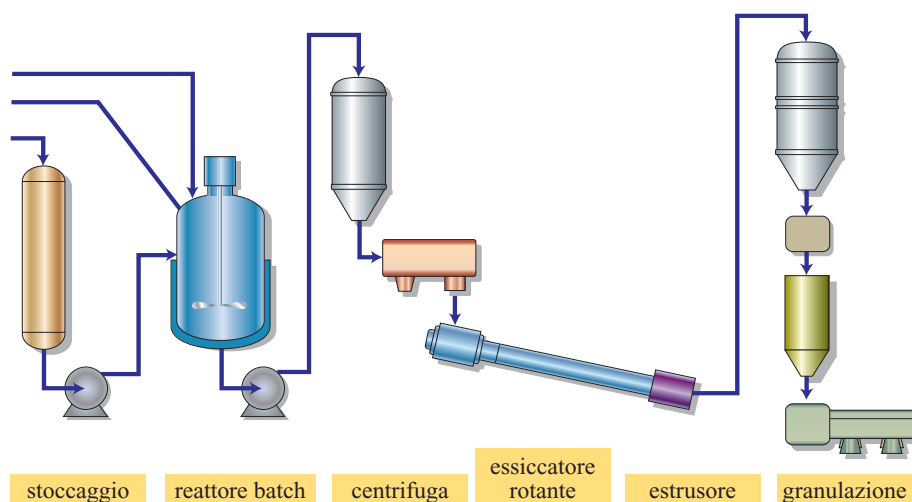
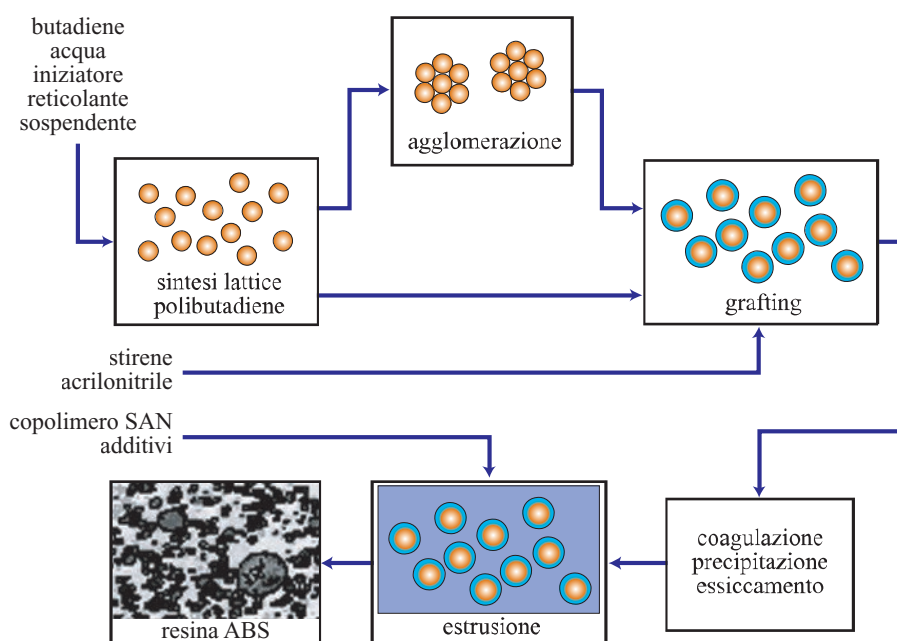



fig. 8. Polimerizzazione in sospensione.

tale parametro strutturale in funzione delle proprietà desiderate può essere pertanto portata a termine in un ulteriore stadio, detto di agglomerazione, nel quale le particelle del lattice vengono agglomerate per via fisica o chimica, in modo da dare origine a un incremento delle loro dimensioni.

Lo stadio successivo è la polimerizzazione di stirene (ed eventualmente acrilonitrile) in presenza delle particelle polibutadieniche provenienti dallo stadio precedente. Prodotto finale di tale stadio è una sospensione di particelle rivestite da matrice polimerica, nota come *graft*. Questa emulsione viene poi miscelata, in opportune quantità, con copolimero SAN. La miscela è quindi fatta precipitare con l'aggiunta di elettroliti; il polimero viene infine lavato, asciugato e processato. Il processo in emulsione è, come si nota, articolato in diverse fasi, ciascuna delle quali presenta notevoli elementi di flessibilità. Pur nella sua indubbia complessità gestionale, l'impiego di tale tecnologia risulta inoltre imprescindibile per la sintesi di ABS a morfologia piccola, consentendo l'ottenimento di particelle di fase gommosa a diametro medio inferiore a 0,2 micron.

Per questo motivo il processo in emulsione non ha trovato impieghi rilevanti in campo HIPS, dove il bilancio struttura/proprietà richiede un sensibile aumento delle dimensioni delle particelle. Un altro punto a sfavore dell'utilizzo del sistema emulsione nella produzione di HIPS è la difficoltà di controllo della reticolazione della fase gommosa, parametro particolarmente critico per proprietà meccaniche del polistirene antiurto.

fig. 9. Processo in emulsione per la sintesi di ABS.

Processi continui

Al contrario di quelli sinora trattati, un processo continuo stazionario si basa sull'alimentazione continua delle materie prime e sull'uscita continua di prodotti ed eventuali sottoprodotti o residui di lavorazione. In generale, tale modalità operativa consente di ottimizzare parametri chiave quali costi di investimento, costanza qualitativa dei prodotti e capacità produttiva. Contrariamente a quanto verificatosi per altri polimeri, *in primis* il polietilene, per i quali nel tempo sono stati sviluppati i processi continui più disparati (alta pressione, soluzione, slurry, fase gassosa, ecc.), lo stato fisico delle materie prime utilizzate per la sintesi dei polimeri stirenici ha indirizzato sin dagli albori verso la tecnologia in massa.

Processo in massa continua

Come evidenziato nei paragrafi precedenti, le tecnologie in discontinuo, ancorché flessibili e utili per la sintesi di materiali particolari (per esempio ABS lucidi), presentano indubbi inconvenienti dal punto di vista operativo ed economico. Negli ultimi decenni sono poi andate evidenziandosi, in modo sempre più imprescindibile, tematiche ambientali legate sia alla qualità del prodotto finito (monomeri e sostanze residue) sia agli aspetti produttivi (quantità e qualità degli effluenti, emissioni nell'ambiente di lavoro, ecc.).

Il processo in massa continua non utilizza materie prime o additive estranee alla reazione (quali l'acqua nei processi precedenti), permettendo quindi di ridurre la quantità di emissioni in maniera drastica. Questa tecnologia è poi di norma concepita come ciclo chiuso; tutto ciò che non ha reagito al termine della sezione di polimerizzazione è separato nella sezione di devolatilizzazione, condensato e alimentato nuovamente all'ingresso dell'impianto. Solo una minima quota di spurgo, che nei processi più efficienti può essere dell'ordine dell'1,0-1,5%, è resa necessaria per rimuovere dall'impianto i composti non polimerizzabili che altrimenti tenderebbero ad accumularsi.

Lo schema classico del processo in massa continua (**fig. 10**) prevede una sezione di dissoluzione gomma (per i polimeri bifasici), dove il polibutadiene viene solubilizzato in stirene, una sezione di reazione, che prevede in genere diversi stadi di reazione in serie, e una sezione di devolatilizzazione (a uno o più stadi), dalla quale il polimero purificato viene inviato alla granulazione. La polimerizzazione avviene in presenza di un solvente (in genere etilbenzene), che consente di limitare la viscosità del sistema in caso di reazioni incontrollate, nonché di contenere la velocità di reazione.

I reattori impiegati nel processo in massa continua appartengono generalmente a due tipologie: il reattore CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor, reattore continuo agitato) e il reattore PFR (Plug Flow Reactor, reattore a flusso a pistone).

Nel reattore CSTR la miscelazione è completa e pertanto la velocità di reazione, la concentrazione e la temperatura hanno lo stesso valore in ogni punto del reattore. Ne consegue che le condizioni in uscita sono del tutto coincidenti con quelle presenti nel reattore stesso. Nella sintesi dei polimeri stirenici la rimozione del calore avviene attraverso l'evaporazione di una parte della miscela di reazione. Tra i principali vantaggi del CSTR si possono annoverare la relativa facilità di pulizia, il buon controllo termico e i bassi costi di realizzazione, mentre il principale svantaggio sta nella bassa produttività specifica.

Il reattore PFR è assimilabile a un tubo percorso dalla miscela di reazione senza alcuna miscelazione in senso assiale (assenza di retromiscelazione). Lungo la direzione del flusso, ogni sezione presenta caratteristiche uniformi in termini di velocità, composizione e temperatura. Tale sistema è particolarmente premiante nei processi dove è presente gomma e quindi dove è necessario un efficace controllo dell'inversione di fase.

Rispetto al CSTR, il PFR risulta più efficiente in termini di produttività specifica, anche se la necessità di garantire il controllo della reazione attraverso l'inserimento di elementi di scambio termico interni rende i costi d'investimento in genere più onerosi.

Entrambe le tipologie di reattori utilizzate nel processo in massa continua prevedono l'uscita dalla sezione di polimerizzazione di una miscela (prepolimero) composta da polimero (65-75%), monomero non reagito e composti non polimerizzabili (solvente), a una temperatura compresa tra 140 e 170 °C.

Il prepolimero è poi ulteriormente riscaldato in uno scambiatore (*pre-heater*), dove un sistema a olio diatermico fornisce il calore necessario sia a raggiungere una temperatura di norma superiore a 200 °C (calore sensibile) sia a mantenere costante la temperatura del polimero durante l'evaporazione dei componenti non polimerici (calore latente di vaporizzazione). Vista la volatilità relativamente bassa dei composti in gioco, per limitare lo stress termico sul prodotto il processo di devolatilizzazione avviene in condizioni di pressione ridotta.

Particolare importanza riveste inoltre il design dello scambiatore di calore, che deve consentire la distribuzione del polimero su una superficie di scambio quanto più possibile elevata, pur ricorrendo ad apparecchiature dalle dimensioni contenute e senza generare perdite di carico eccessive. Il processo di devolatilizzazione può consistere in uno o due stadi a pressioni diverse. In questo secondo caso, la quota maggioritaria di frazioni volatili viene separata dal polimero nello stadio a pressione più elevata (1,6-2,0 kPa), facilitando così il processo di condensazione che precede il riciclo in testa al treno di reazione. In questa fase la concentrazione di stirene residuo si porta a 2.000-3.000 ppm. Nel secondo stadio, che opera in condizioni di vuoto più spinte (0,3-0,4 kPa), si

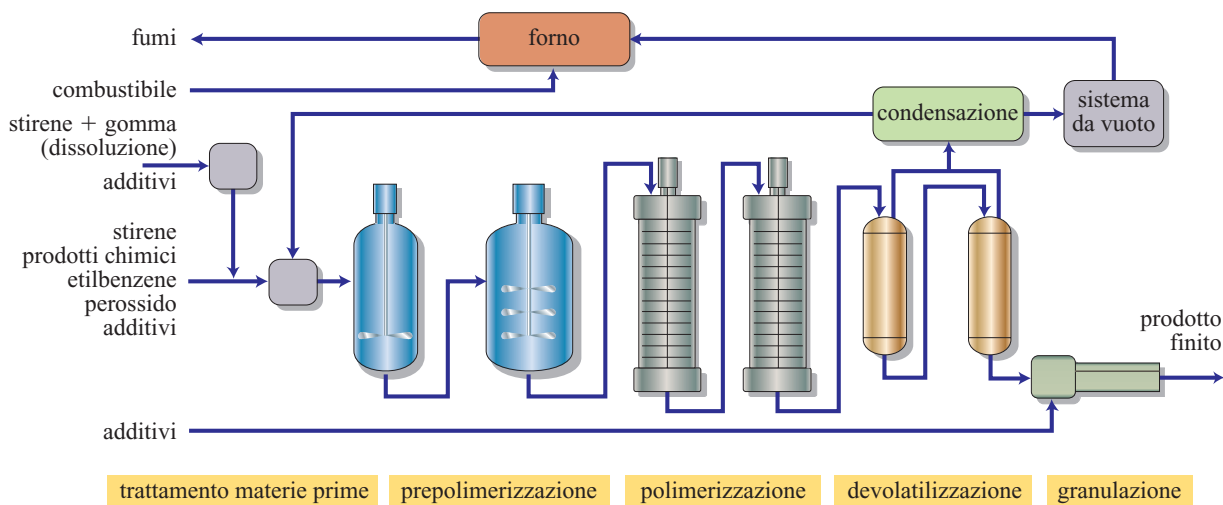



fig. 10. Processo in massa continua per la sintesi di HIPS.

completa il processo di purificazione, lasciando un residuo di monomeri di norma inferiore a 500 ppm.

12.4.4 Struttura e proprietà

Struttura del polistirene omopolimero

La macromolecola del polistirene, nella forma comunemente ottenuta per polimerizzazione radicalica, ha configurazione atattica. Allo stato solido (cioè al di sotto della temperatura di transizione vetrosa), il PS è perciò un polimero vetroso amorfo e trasparente.

La temperatura di transizione vetrosa (T_g), misurata mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC, Differential Scanning Calorimetry) è di circa 100 °C (Brandrup e Immergut, 1989). Come per tutti i polimeri termoplastici, il valore di T_g, indipendente dal grado di polimerizzazione quando quest'ultimo è elevato, diminuisce se la lunghezza di catena scende sotto un valore critico. Per il PS ciò avviene per valori di peso molecolare inferiori a circa 100.000 (grado di polimerizzazione circa uguale a 1.000; Claudy *et al.*, 1983).

La densità del PS allo stato vetroso e a temperatura ambiente è di circa 1,05 g/cm^3. La dipendenza della densità dalla temperatura (coefficiente di espansione termica di volume) è pari a $2{,}7\cdot10^{-4}$ cm^3/g/K al di sotto di T_g e a $6{,}0\cdot10^{-4}$ cm^3/g/K a temperature superiori a T_g (Brandrup e Immergut, 1989; van Krevelen, 1990).

La catena polimerica, a causa dell'ingombrante anello benzenico, è relativamente poco flessibile. Ciò ha come diretta conseguenza che il peso molecolare tra gli entanglements, M_e (il termine *entanglements* identifica i punti di intersezione, o di intreccio, tra le catene macromolecolari), assume un valore relativamente elevato (circa 19.000) se confrontato con quelli degli altri più comuni termoplastici (Ferry, 1980; Donald e Kramer, 1982b). Questa caratteristica strutturale è importante, come descritto in seguito, nel determinare le proprietà del materiale.

Nei gradi commerciali di PS è frequente l'aggiunta di plastificanti, solitamente oli paraffinici, in quantità non superiori al 5 o 6% in peso, il cui scopo è quello di diminuire la viscosità del polimero alle temperature di trasformazione. L'effetto strutturale di un plastificante in un polimero è quello di aumentare il volume libero (Ferry, 1980), il che comporta un abbassamento della T_g. Gli oli paraffinici utilizzati nel PS determinano una diminuzione di T_g di circa 4 °C per ogni unità percentuale in peso additivata.

Proprietà reologiche

Viscosità

La prima conseguenza della struttura molecolare riguarda la dipendenza della viscosità newtoniana η_0 (il valore limite della viscosità al tendere a zero del gradiente di velocità) del polimero fuso con peso molecolare M. Come accade in generale per tutti i materiali macromolecolari (Ferry, 1980), al di sotto di un valore critico M_c di peso molecolare la viscosità cresce linearmente con M ($\eta_0 \propto M^1$), mentre per $M>M_c$ la dipendenza è molto più forte: $\eta_0 \propto M^{3,4}$. Il valore di M_c è direttamente correlato a M_e ($M_c \cong 2M_e$), e per il PS è di circa 35.000 (Ferry, 1980).

I valori di η_0 a 220 °C, temperatura tipica di trasformazione del PS, sono di poco superiori a 100 Pa·s quando il valore del peso molecolare medio ponderale (M_w) è pari a circa 100.000 e sono invece dell'ordine di 10.000 Pa·s per M_w pari a 350.000.

Questi valori, insieme con la dipendenza della T_g dal peso molecolare (v. sopra), determinano il campo

praticamente utilizzabile di valori di peso molecolare nei gradi commerciali di PS: si va da valori minimi di circa 120.000 a valori massimi poco superiori a 300.000. Il PS in questo non fa altro che rispettare una regola di validità generale nell'ambito dei polimeri termoplastici: i valori praticamente utilizzabili di peso molecolare vanno da $M/M_c \cong 5$ a $M/M_c \cong 20$, perché catene troppo corte rispetto a M_c danno polimeri di scarse proprietà termiche e meccaniche, e catene troppo lunghe rispetto a M_c danno polimeri troppo viscosi alle temperature di trasformazione.

La struttura molecolare entra in gioco anche quando si considera un altro aspetto importante della reologia del polimero termoplastico, cioè la diminuzione della viscosità del fuso con l'aumentare del gradiente di velocità (comportamento non newtoniano di tipo pseudoplastico). Questa proprietà è, come noto, di importanza fondamentale nella trasformazione dei termoplastici, in particolare nello stampaggio a iniezione.

Come si può osservare in **fig. 11**, l'andamento della viscosità in funzione del gradiente di velocità è schematizzabile in due regimi: a bassi gradienti di velocità la viscosità è costante (e uguale a η_0); ad alti gradienti di velocità la viscosità decresce con il gradiente della velocità secondo una legge di potenza (lineare nel grafico bilogaritmico). Il passaggio dal primo al secondo regime avviene attorno a un valore critico di velocità, γ_c, che, come dimostrano gli studi di dinamica macromolecolare (Doi ed Edwards, 1988; Tsenoglou, 2000), dipende dai parametri molecolari M e M_e secondo la seguente legge di proporzionalità:

$$\gamma_c \propto \left(\frac{M_e}{M}\right)^{1,4} \frac{1}{M^2}$$

In tale equazione è stato isolato il temine $1/M^2$ per mettere in evidenza come, a parità di rapporto M/M_e, il valore critico del gradiente di velocità γ_c decresca fortemente all'aumentare del peso molecolare M. Il fatto già ricordato che il PS, avendo M_e grande rispetto agli altri termoplastici, debba essere prodotto con valori relativamente elevati di peso molecolare fa sì che il suo valore di γ_c sia particolarmente basso: è per questo che nei processi ad alto gradiente di velocità (per esempio, stampaggio a iniezione) il PS è favorito rispetto ad altri polimeri (come per esempio il policarbonato).

L'equazione spiega anche perché, come appare ben visibile in fig. 11, differenze elevate tra i valori di viscosità newtoniana (η_0) di campioni di PS con diverso peso molecolare possono divenire trascurabili ai valori più elevati di gradiente di velocità, a tutto vantaggio della processabilità, soprattutto nello stampaggio a inezione. La dipendenza della viscosità dalla temperatura è, per quanto riguarda la viscosità newtoniana η_0, quella tipica dei polimeri termoplastici, adeguatamente descritta dall'equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF; Ferry, 1980), la cui validità per il PS è stata verificata fino a 290 °C (Lomellini, 1992a). Quantitativamente l'effetto è apprezzabile in fig. 11 per un intervallo di temperature, tipico dei processi di estrusione e stampaggio a iniezione, compreso tra 200 e 240 °C. In tale intervallo, η_0 diminuisce di circa un fattore 10. L'eventuale presenza di plastificante, come detto in precedenza, ha sostanzialmente l'effetto di abbassare la T_g del polimero. Gli effetti sulle proprietà reologiche sono quantificabili appunto in base al mutato valore di T_g e alla dipendenza delle proprietà dalla temperatura calcolata mediante l'equazione WLF. In pratica, la presenza del plastificante ha sul comportamento reologico lo stesso effetto di un aumento di temperatura.

fig. 11. Viscosità del fuso in funzione del gradiente di velocità (misure effettuate con reometri piatto-cono e capillare) per due PS a diverso M_w. Per ogni materiale, le tre curve si riferiscono alle temperature di 200 °C (curva più alta), 220 °C e 240 °C (curva più bassa).

Elasticità del fuso

Rimanendo ancora nell'ambito delle proprietà reologiche, un altro aspetto da tenere in considerazione è l'elasticità del fuso. Questa è la proprietà più importante in relazione ai processi di trasformazione che operano deformazioni estensionali del polimero fuso, come l'estrusione di lastre, in particolare quelle biorientate, la termoformatura e la formazione di schiume (espansione). Anche in questo caso il parametro strutturale determinante è M_e.

Come si può osservare in **fig. 12**, il modulo elastico del polimero, relativamente elevato e quasi indipendente dalla temperatura nello stato vetroso, subisce una brusca diminuzione al superamento della T_g. Oltre questa temperatura il materiale diviene liquido e il modulo elastico è destinato ad annullarsi.

Per bassi valori di peso molecolare (minori di 100.000; v. ancora fig. 12), questo di fatto avviene nell'arco di poche decine di gradi. Se però il peso molecolare è più

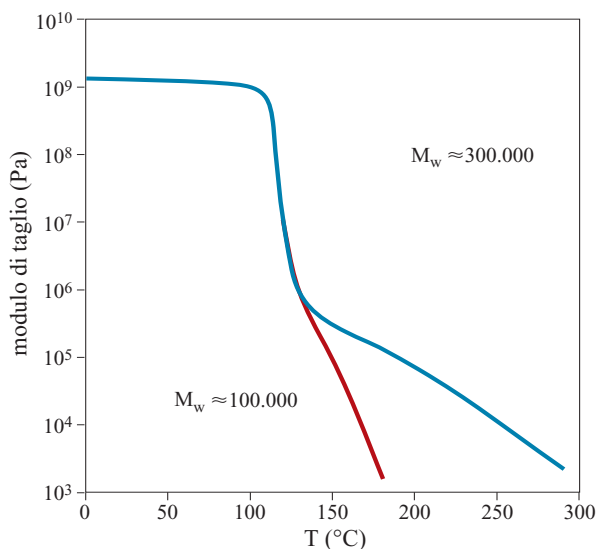



fig. 12. Modulo elastico di taglio, misurato in torsione, in funzione della temperatura, per due campioni di PS a diverso peso molecolare.

alto, compare il cosiddetto *rubbery plateau*: un intervallo di temperature nel cui ambito il materiale, pur nello stato di liquido viscoelastico, manifesta una reazione elastica, con un modulo di taglio che per il PS è di circa 0,2 MPa (Lomellini, 1992b).

La reazione elastica qui osservata è di tipo entropico (come nel caso dell'elasticità della gomma) ed è dovuta alla rete degli entanglement che si comportano, per temperature sufficientemente basse, quasi come punti di reticolazione tra le macromolecole. Quando la temperatura cresce ancora, la mobilità molecolare aumenta e si attivano processi di disentanglement che determinano la transizione dallo stato elastico gommoso allo stato liquido. Ciò avviene a temperature tanto più alte quanto maggiore è il peso molecolare, perché il disentanglement di catene più lunghe richiede energie maggiori. Di fatto, l'estensione in temperatura del *rubbery plateau* è proporzionale al rapporto M/M_e (Ferry, 1980). In fig. 12 si può osservare come nel PS il modulo di taglio sia maggiore di 0,1 MPa fino a circa 200 °C. L'intervallo tra circa 140 e 200 °C è infatti quello operativo per i processi estensionali sopra citati, i quali sfruttano al massimo la reazione elastica del polimero fuso. Da quanto detto risulta chiaro che i materiali destinati a tali processi devono avere pesi molecolari elevati (v. ancora fig. 12).

Proprietà meccaniche

Elasticità

Per quanto riguarda il comportamento meccanico in campo elastico, il PS a temperature inferiori a T_g è un tipico polimero amorfo nello stato vetroso e come tale ha, a temperatura ambiente, un modulo elastico in trazione di circa 3.300 MPa e un coefficiente di Poisson pari a circa 0,35 (Brandrup e Immergut, 1989; van Krevelen, 1990). Le proprietà elastiche per $T<T_g$ sono sostanzialmente indipendenti dal peso molecolare.

Naturalmente il PS manifesta, come tutti i materiali polimerici, evidenti caratteristiche viscoelastiche anche nello stato vetroso. Ne consegue una forte dipendenza delle proprietà meccaniche, soprattutto in campo elastico, dalla temperatura e dal tempo.

Le **figg. 13** e **14** illustrano rispettivamente la dipendenza dalla temperatura della curva sforzo-deformazione in trazione e l'andamento nel tempo del modulo di creep (deformazione, progressiva nel tempo, di un

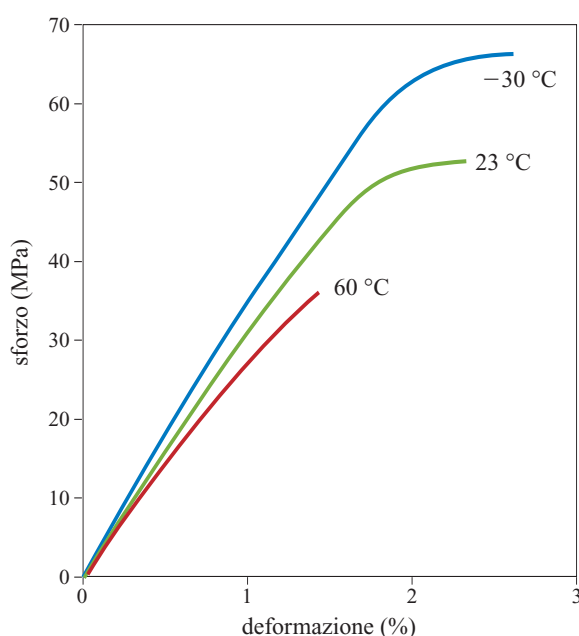



fig. 13. Curve sforzo-deformazione in trazione (secondo ISO 527) di PS (M_w≈280.000) a tre diverse temperature.

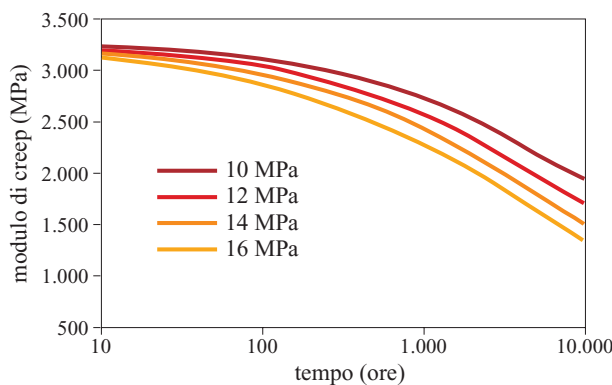



fig. 14. Modulo di creep in trazione (secondo ISO 899-1) di PS (M_w≈280.000) a temperatura ambiente e a quattro valori di sforzo applicato.

materiale sottoposto a carico costante). In fig. 14 è anche possibile osservare la non linearità del comportamento elastico del materiale: per un valore fissato del tempo, il modulo di creep diminuisce al crescere dello sforzo applicato.

Deformazione plastica e frattura

A differenza delle proprietà elastiche, i valori di resistenza alla deformazione plastica e alla frattura sono fortemente influenzati dal peso molecolare. Ciò è noto da lungo tempo a livello di osservazione sperimentale: è del 1959 un lavoro (McCormick *et al.*, 1959) nel quale vengono riportati valori di sforzo e deformazione a rottura in trazione e valori di energia assorbita in urto-trazione per campioni di PS in un ampio campo di pesi molecolari. I risultati di tale lavoro mostrano come la resistenza meccanica cresca fortemente con il peso molecolare per valori di M_w da 40.000 a 120.000 circa, per poi crescere più lentamente, tendendo a raggiungere un valore costante per M_w maggiore di circa 200.000. I dati sono stati sostanzialmente confermati da un lavoro successivo (Hauss, 1969).

Per interpretare queste evidenze sperimentali è necessario analizzare le modalità di deformazione plastica del materiale. È noto che nei polimeri termoplastici amorfi allo stato vetroso la deformazione plastica può avvenire attraverso due meccanismi fondamentali (Haward e Young, 1997):

- lo scorrimento di taglio (*shear yielding*), dove la deformazione avviene a volume costante, con la comparsa di bande di scorrimento e di strizione macroscopica (*necking*). Si ha solitamente comportamento duttile, con deformazioni relativamente grandi prima della frattura;
- il crazing, in cui si osserva la formazione di difetti caratteristici, detti craze, estesi su piani perpendicolari allo sforzo applicato. I craze sono simili a fratture, ma a differenza di queste possiedono una fitta rete di microscopiche fibrille che fanno da ponte tra le due superfici (Kramer, 1983). Il crazing è comunemente associato a comportamento fragile.

Per quanto riguarda la deformazione plastica, il PS ha un comportamento ben definito: in risposta alla componente tensile dello sforzo applicato il meccanismo che entra in azione è sempre il crazing, la cui ‘soglia’ d’innesco per questo polimero è sempre più bassa (in trazione) di quella relativa allo scorrimento di taglio.

Vi è una precisa correlazione tra la struttura molecolare del PS e la sua netta propensione a deformare per crazing. È stato dimostrato (Donald e Kramer, 1982b; Kramer, 1983) che la caratteristica più importante in questo caso è la massima estensibilità (λ_{max}) della struttura macromolecolare amorfa. Quest’ultima può essere raffigurata come una ‘rete’ tridimensionale, i cui nodi sono i punti di entanglement e le cui maglie sono i segmenti di catena tra due entanglement successivi. Indicando con M_0 il peso molecolare dell’unità monomerica, l’estensibilità λ_{max} è data dal rapporto tra la lunghezza della maglia, che è proporzionale a M_e/M_0, e la distanza tra le maglie ‘a riposo’, che è proporzionale a $(M_e/M_0)^{1/2}$. Ne risulta che, nel confronto tra diversi polimeri, λ_{max} varia proporzionalmente a $(M_e/M_0)^{1/2}$. Gli autori citati dimostrano la correlazione sperimentale tra λ_{max} (e quindi M_e/M_0) e la prevalenza del meccanismo di crazing su quello di scorrimento di taglio: nei polimeri ad alto λ_{max} prevale il crazing, e viceversa. Come sottolineato precedentemente, il PS tra i polimeri termoplastici di uso comune, ha uno dei più alti valori di M_e, e quindi anche di M_e/M_0 e di λ_{max}. Ciò spiega la decisa predominanza del meccanismo di crazing in questo materiale.

I lavori di Kramer e collaboratori hanno spiegato in termini di correlazioni struttura-proprietà anche altri importanti dettagli del meccanismo di crazing nel PS.

Il crazing, come si è detto, è associato a comportamento fragile. Sotto sforzo, il craze si estende e le sue pareti si separano attraverso il progressivo trasferimento di nuovo materiale nelle fibrille, ma ciò permette solo piccole deformazioni macroscopiche prima che un inizio di rottura delle fibrille causi la trasformazione catastrofica del craze in frattura.

Grazie ad analisi TEM di film sottili di PS deformati in trazione, sono stati individuati (Kramer e Berger, 1990), su campioni a diverso M_w, valori critici di deformazione per la nucleazione (ε_c) e la frattura (ε_f) dei craze. Mentre ε_c risulta indipendente dal peso molecolare, ε_f è fortemente influenzato dalla lunghezza di catena e cresce da valori confrontabili con ε_c per M_w di circa 40.000 (il craze appena nucleato si rompe) a valori dell’ordine di $10\varepsilon_c$ per M_w di 200.000, rimanendo poi invariato per M_w superiori. I risultati si spiegano in base alla necessità del pieno sviluppo della rete di entanglement per la stabilità della struttura fibrillare. Pesi molecolari fino a circa $2M_e$ danno luogo ai valori minimi di resistenza alla frattura; la tenacità cresce poi rapidamente con la lunghezza di catena, per raggiungere il massimo quando il peso molecolare è dell’ordine di $10M_e$. Questi risultati confermano e spiegano le relazioni empiriche tra M_w e la resistenza meccanica del PS sopra citate (McCormick *et al.*, 1959; Hauss, 1969).

12.4.5 Struttura e proprietà dei copolimeri statistici dello stirene

Una caratteristica generale dei copolimeri statistici consiste nel fatto che essi hanno proprietà intermedie rispetto a quelle degli omopolimeri basati sui monomeri contenuti nel copolimero stesso. Mediante copolimerizzazione statistica è perciò a volte possibile ottenere

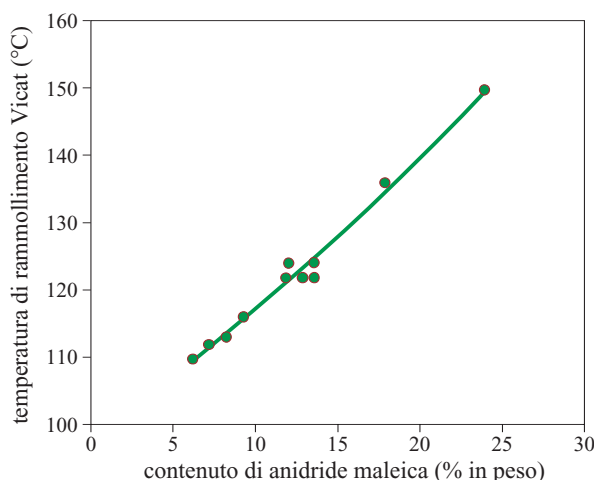
‘compromessi’ interessanti, in cui si riesce a sopperire a specifiche carenze di un omopolimero senza perdere troppo delle sue caratteristiche positive. Nel caso dello stirene, i copolimeri importanti, in quanto industrialmente realizzati e presenti in campo applicativo, sono il copolimero stirene-anidride maleica (SMA), il copolimero stirene-metilmetacrilato (SMMA) e il copolimero stirene-acrilonitrile (SAN).

Stirene-anidride maleica

La possibilità di copolimerizzare stirene e anidride maleica (MA) è nota da lungo tempo (Scheirs e Priddy, 2003). La proprietà più interessante del copolimero è la temperatura di transizione vetrosa, che cresce sensibilmente con l’aumentare del contenuto di MA.

La **fig. 15** riporta l’andamento della temperatura di rammollimento Vicat (misurata secondo ISO 306) in funzione del contenuto in peso di MA. A fronte del sensibile guadagno in termoresistenza, si ha però un forte aumento della viscosità del fuso: in termini di Melt Flow Rate, un indice standardizzato di fluidità del fuso misurato secondo ISO 1133 a 220 °C e con un carico di 10 kg-peso, si passa per esempio da un valore di circa 48,5 g/10 min con il contenuto di MA pari a 6,7% in peso, a circa 9,4 g/10 min quando la MA è il 18,9% in peso. Inoltre, a causa della presenza dell’anidride maleica, il copolimero ha valori di resistenza meccanica inferiori a quelli del PS omopolimero e manifesta, rispetto a quest’ultimo, una maggiore colorazione giallastra.

Stirene-metilmetacrilato

Il polimetilmetacrilato (PMMA) è apprezzato per le sue eccellenti proprietà ottiche, per la sua durezza superficiale (che lo rende, per esempio, resistente ai graffi) e per la sua resistenza alla degradazione da radiazione ultravioletta. Per contro, il PMMA è notoriamente suscettibile alla degradazione chimica da parte degli alcoli, il che ne limita l’utilizzo in campo alimentare.

I copolimeri SMMA hanno proprietà ottiche e superficiali superiori rispetto a quelle del PS e resistono agli alcoli meglio del PMMA. In **tab. 3** sono riportati i valori di alcune delle proprietà citate per un tipico SMMA (contenente circa il 70% di metilmetacrilato) e per i due omopolimeri a confronto. Grazie alla possibilità di regolare l’indice di rifrazione del materiale in base al contenuto di comonomero, i copolimeri SMMA sono utilizzati nella sintesi di materiali trasparenti rinforzati con gomma.

Stirene-acrilonitrile

Il SAN è, tra i copolimeri statistici dello stirene, di gran lunga quello più prodotto e utilizzato, sia in quanto tale, sia come matrice di uno dei più noti polimeri termoplastici rinforzati con gomma: l’ABS (v. oltre).

La presenza dell’acrilonitrile aumenta le interazioni polari tra le macromolecole. Grazie a ciò il SAN ha, rispetto al PS, migliori proprietà meccaniche e termiche (**tab. 4**) e una migliore resistenza chimica, in particolare nei confronti di sostanze che danno luogo a frattura in presenza simultanea di sollecitazione meccanica e di un aggressivo chimico (*environmental stress cracking*). Per contro, la presenza del comonomero AN peggiora leggermente le eccellenti doti di processabilità del PS. Nei valori di composizione (contenuto di AN da 24 a 33% in peso) e di peso molecolare (M_w da 90.000 a 120.000) più comunemente utilizzati, il SAN è più viscoso e più sensibile alla degradazione termossidativa, che causa l’ingiallimento del materiale. Inoltre, essendo più igroscopico, il SAN, a differenza del PS, deve sempre essere essiccato prima di ogni processo di trasformazione.

Un altro interessante effetto della copolimerizzazione con AN è la diminuzione del peso molecolare tra gli entanglement. La **fig. 16** riporta i risultati di alcune misurazioni sperimentali, da cui si può notare come, ai contenuti di AN comunemente utilizzati (v. sopra), il SAN abbia M_e circa due volte inferiore al PS. Importante conseguenza

fig. 15. Temperatura di rammollimento Vicat (VST, Vicat Softening Temperature) determinata secondo ISO 306 per copolimeri stirene-anidride maleica in funzione del contenuto di comonomero MA (Rossi, 1984).

tab. 3. Confronto di proprietà tra polimetilmetacrilato (PMMA), polistirene (PS) e copolimero SMMA contenente il 70% circa di MMA

Proprietà	PMMA	PS	SMMA
Indice di rifrazione	1,491	1,590	1,564
Numero di Abbe	57,2	30,8	35,0
Trasmittanza	92	87-92	90
Durezza superficiale	M 97	M 70	M 75
Resistenza al graffio	0,3	2,2	1,7

tab. 4. Proprietà meccaniche e termiche di polistirene (PS) e copolimero stirene-acrilonitrile (SAN) a confronto

Proprietà	PS (M_w≈280.000)	SAN (≈24% AN; M_w≈115.000)
Sforzo a rottura in trazione (ISO 527), MPa	49	67
Modulo elastico in trazione (ISO 527), MPa	3.300	3.600
Durezza superficiale	M80	M83
Temperatura Vicat (ISO 75, 50 N, 50 °C/h), °C	101	105

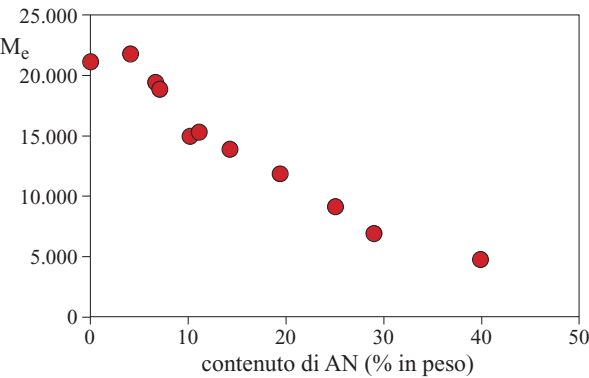



fig. 16. Valori di M_e in copolimeri SAN in funzione della composizione (Lomellini e Rossi, 1990).

di ciò è che nella deformazione plastica del SAN il meccanismo di crazing non è così dominante da escludere lo scorrimento di taglio, come accade nel PS (v. sopra); lo *shear yielding* può entrare in azione, incrementando potenzialmente la duttilità e la tenacità del materiale. In realtà nel SAN puro gli sforzi di innesco dei meccanismi di snervamento sono elevati e la deformazione plastica è sempre fortemente localizzata: il materiale è perciò comunque fragile. Le potenzialità di tenacità del copolimero vengono invece sfruttate appieno nell'ABS, il cui comportamento meccanico verrà illustrato più avanti.

12.4.6 Struttura e proprietà dei materiali stirenici rinforzati con gomma

Una delle caratteristiche più limitanti nell'utilizzo pratico del PS e dei suoi copolimeri statistici è la fragilità. Il cedimento meccanico di oggetti realizzati con questi materiali avviene quasi sempre in modo catastrofico, con la propagazione 'esplosiva' della frattura e, non di rado, con la formazione di frammenti rigidi e taglienti.

Una tecnica efficace per modificare questo comportamento è quella di introdurre nel materiale domini di fase dispersa, di dimensioni e quantità opportune (v. ancora fig. 5), che abbiano un valore di modulo elastico molto inferiore a quello della fase continua.

Alla base del comportamento meccanico (Bucknall, 1977) dei materiali di questo tipo è il fenomeno della concentrazione di sforzo: quando una forza esterna viene applicata al materiale, all'interfaccia tra la fase continua e ogni particella dispersa lo sforzo locale risulta più grande di quello applicato esternamente, secondo un fattore che dipende dalla forma della particella e dal rapporto tra i moduli elastici della fase dispersa e di quella continua (Goodier, 1933). Anche la geometria del campo di sforzi risulta alterata, con il risultato, per esempio, che sforzi uniassiali applicati al materiale possono dare origine a sforzi triassiali (dilatazionali) nelle immediate vicinanze dei domini di fase dispersa.

I materiali stirenici modificati con fasi disperse rientrano sostanzialmente in due categorie: quelli in cui la fase continua è polistirene omopolimero, denominati HIPS, e quelli basati invece sul copolimero stirene-acrilonitrile, denominati ABS, ASA (acrylonitrile-styrene-acrylic rubber), ecc. Le particelle di fase dispersa sono normalmente realizzate con gomma polibutadiene. In casi particolari, soprattutto nel caso dei materiali a base SAN, si possono usare gomme diverse (per esempio gomme acriliche nell'ASA per migliorare la resistenza alla degradazione fotossidativa). In tutti i casi le particelle di fase gommosa in questi materiali hanno valori di modulo elastico circa 1.000 volte inferiori a quelli delle rispettive fasi continue: in queste condizioni, e con geometria sferica delle particelle, il valore del fattore di concentrazione di sforzo teorico (Goodier, 1933) è circa 2.

HIPS

L'effetto della concentrazione di sforzo locale attorno alle particelle di fase gommosa risulta evidente se si considerano le curve sforzo-deformazione in trazione di un PS e di un HIPS, di cui sono riportati tipici esempi in **fig. 17**. Si osserva che il PS ha comportamento elastico (andamento lineare della relazione sforzo-deformazione) fino a un valore limite di sforzo, raggiunto il quale si ha brusca frattura del provino con quasi totale assenza di deformazione plastica. La deformazione massima al momento della rottura non supera di molto il 2%.

Ben diverso è il caso dell'HIPS: il comportamento è elastico fino a uno sforzo massimo nettamente inferiore a quello di rottura del PS, raggiunto il quale si ha un tipico fenomeno di snervamento con successiva

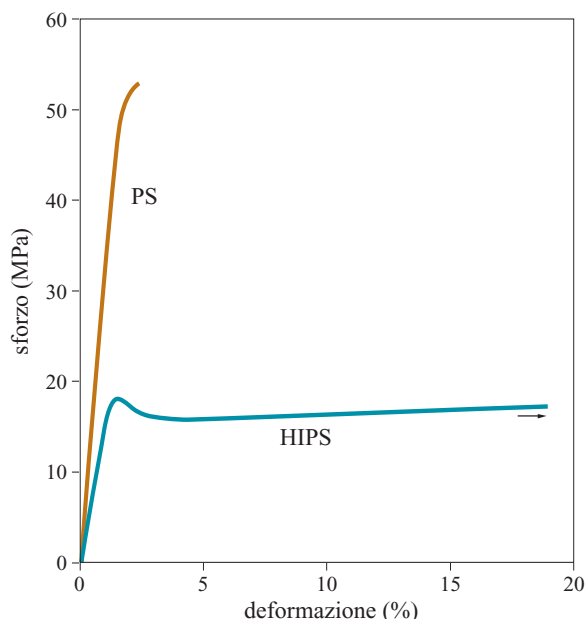



fig. 17. Curve sforzo-deformazione in trazione (ISO 527) per tipici campioni di PS e HIPS.

deformazione plastica (a sforzo pressoché costante) fino a valori che possono superare il 50%.

Quanto queste differenze di comportamento siano legate al fenomeno della concentrazione di sforzo appare chiaro se si esamina l'immagine TEM di un campione di HIPS deformato oltre il limite di snervamento (**fig. 18**). All'interfaccia tra le particelle di fase gommosa e la matrice si osserva la presenza di un elevato numero di craze. La nucleazione dei craze avviene nelle porzioni di PS che, a causa della concentrazione dovuta alle particelle, sono soggette a uno sforzo molto maggiore di quello applicato al provino ed equivalente a quello che genera i craze nell'omopolimero.

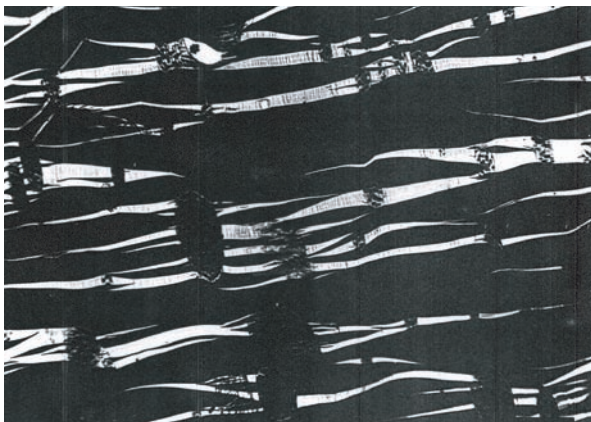



fig. 18. Immagine TEM di un film sottile di HIPS deformato oltre il limite di snervamento.

I craze nell'HIPS sono evidentemente di dimensioni paragonabili a quelle delle particelle, quindi molto più piccoli di quelli che causano la frattura del PS omopolimero e che sono visibili a occhio nudo. Sono inoltre presenti in numero estremamente elevato, paragonabile a quello delle particelle stesse. Infine sono di estensione limitata, sia perché l'effetto di concentrazione di sforzo si esaurisce rapidamente allontanandosi dall'interfaccia particella-matrice, sia perché un craze in fase di estensione si arresta dove incontra una particella di fase dispersa. Risultato macroscopico di questi fenomeni è che l'HIPS non si rompe in modo fragile a piccoli valori di deformazione, come il PS, ma è invece in grado di dissipare grandi quantità di energia meccanica deformandosi plasticamente. La 'tenacizzazione' del PS, così efficacemente realizzata grazie alle particelle di fase gommosa disperse, non è però priva di aspetti negativi.

In fig. 17 si può osservare come la pendenza della curva sforzo-deformazione nel tratto elastico lineare sia sensibilmente minore per l'HIPS rispetto al PS: la presenza delle particelle di fase gommosa determina una diminuzione del modulo elastico del PS, la cui entità dipende dalla frazione volumetrica totale della fase dispersa (non dalle dimensioni delle particelle) e dal rapporto dei moduli di elasticità delle due fasi (Cigna, 1970). Una minore rigidità e un minore carico massimo di utilizzo in campo elastico sono quindi il prezzo che si paga, in termini meccanici, per eliminare il problema della fragilità.

In aggiunta a questo, le particelle gommose disperse, che hanno dimensioni dell'ordine del μm e indice di rifrazione diverso da quello del PS, alterano le proprietà ottiche: perdita della trasparenza, perché l'HIPS non è trasparente e appare di colore bianco; aumento della rugosità superficiale, perché mentre il PS omopolimero è in grado di 'copiare' superfici di stampo levigate permettendo la realizzazione di oggetti con superfici 'speculari', nel caso dell'HIPS la rugosità dovuta alle particelle di fase dispersa determina una inevitabile 'opacità' delle superfici.

La perdita di proprietà ottiche potrebbe essere evitata riducendo le dimensioni delle particelle di fase dispersa fino a valori molto inferiori alla lunghezza d'onda della luce visibile: materiali in cui le eterogeneità sono regolari e hanno dimensioni piccole rispetto alla lunghezza d'onda della luce sono infatti trasparenti. Strutture trasparenti di questo tipo si trovano per esempio nei copolimeri a blocchi stirene-butadiene. Questi copolimeri si producono soprattutto nel settore degli elastomeri (con composizioni in cui prevale il butadiene), ma vengono anche prodotti come termoplastici, con composizioni a prevalenza di stirene, e forniscono materiali trasparenti e non fragili, pur se limitati nel bilancio rigidità-tenacità. Purtroppo il meccanismo di tenacizzazione sopra illustrato, basato sulla 'nucleazione eterogenea'

di craze da parte delle particelle disperse, perde rapidamente efficienza se le dimensioni delle particelle scendono al di sotto di 1 μm (Donald e Kramer, 1982a; Maestrini *et al.*, 1992).

Un caso particolare, in cui si ottiene un compromesso interessante tra proprietà meccaniche e ottiche, è costituito dagli HIPS con struttura ‘a capsule’ (v. ancora fig. 5): regolando le particelle su dimensioni medie di circa 0,3 μm, si ottengono materiali che, pur non essendo trasparenti, permettono di realizzare sia in stampaggio a iniezione sia in estrusione e termoformatura superfici considerevolmente ‘speculari’. Naturalmente il compromesso ha luogo a spese della tenacità, che risulta sensibilmente inferiore a quella degli HIPS tradizionali.

La presenza dei domini di fase dispersa modifica anche il comportamento reologico del materiale alle temperature di trasformazione. La **fig. 19** illustra, a titolo di esempio, le differenze nell’andamento viscosità-velocità di scorrimento a 200 °C tra un PS omopolimero (il valore di M_w è circa 180.000) e un HIPS la cui fase continua ha peso molecolare equivalente e il cui contenuto di fase dispersa è il 20% in volume.

Oltre al modulo elastico e alle dimensioni delle particelle disperse, sono essenziali per la realizzazione dell’HIPS anche altri fattori.

Presenza di copolimero a blocchi innestato stirene-butadiene. Formatosi durante la polimerizzazione, il copolimero ha due ruoli: permettere la dispersione delle eterofasi nella matrice PS, grazie alla riduzione della tensione interfacciale, e assicurare l’adesione meccanica tra le due fasi, senza la quale sotto sforzo si avrebbe distacco all’interfaccia e frattura prematura del materiale.

Presenza di polistirene occluso nelle particelle. La presenza delle occlusioni è conseguenza del processo di inversione di fase e contribuisce all’efficienza della struttura. Infatti la quantità di PS all’interno delle particelle di fase gommosa (la cui fase continua è il polibutadiene) non è tale da aumentare significativamente il modulo elastico delle particelle stesse, che rimane dell’ordine di 1.000 volte inferiore a quello del PS; la presenza del PS occluso aumenta invece il volume totale della fase dispersa presente, permettendo, tipicamente, di ottenere frazioni in volume di fase dispersa circa del 25%, con contenuti in peso di polibutadiene circa dell’8%. Come detto precedentemente, ciò che interviene nel meccanismo di tenacizzazione non è il contenuto di elastomero ma la frazione in volume della fase dispersa.

Grado di reticolazione della gomma. Un’apprezzabile reticolazione del polibutadiene è necessaria per la stabilità del sistema: particelle del tutto non reticolate verrebbero distrutte nei processi di trasformazione che il materiale è destinato a subire. Dal punto di vista della tenacizzazione, inoltre, la reticolazione ha un ruolo significativo e complesso, perché influisce sulle proprietà elastiche della gomma e sul suo comportamento durante le grandi deformazioni che subisce nel corso del processo di microcrazing della matrice sopra descritto. Le proprietà finali del materiale dipendono fortemente dai parametri strutturali citati, che vanno ottimizzati in funzione delle prestazioni richieste nelle varie applicazioni.

fig. 19. Viscosità del fuso in funzione del gradiente di velocità a 200 °C per un PS (M_w≈180.000) e un HIPS con fase PS di equivalente peso molecolare e 20% in volume di fase dispersa.

ABS

Sia nel caso in cui venga realizzato in emulsione, processo con cui il materiale è stato inizialmente messo a punto, sia quando è prodotto in massa continua, processo oggi sempre più diffuso, la struttura dell’ABS è qualitativamente analoga a quella dell’HIPS. Si tratta di una matrice vetrosa e fragile, in questo caso copolimero SAN, in cui sono disperse particelle pressoché sferiche costituite da gomma polibutadiene. All’interfaccia tra le fasi, analogamente a quanto accade nell’HIPS, è presente un copolimero a blocchi innestato, in questo caso SAN-polibutadiene.

Il meccanismo di tenacizzazione è quindi anche questa volta basato sulla concentrazione di sforzo attorno alle particelle. Mentre, però, nell’HIPS la ‘nucleazione eterogenea’ di deformazione plastica sopra descritta avviene attraverso l’unico meccanismo attivo del crazing, nell’ABS entra in gioco anche il meccanismo di scorrimento di taglio, possibile nel SAN per i motivi descritti in precedenza. La disponibilità dei due meccanismi di deformazione plastica, attivabili contemporaneamente, ha due importanti conseguenze: le caratteristiche strutturali e morfologiche delle fasi gommose che ottimizzano la tenacizzazione nell’ABS sono quantitativamente diverse rispetto al caso dell’HIPS; le potenzialità dell’ABS, in termini di prestazioni meccaniche, sono superiori a quelle dell’HIPS.

Per quanto riguarda il primo punto, è opportuno riassumere alcune caratteristiche dei meccanismi di deformazione plastica in questi materiali modificati con fasi

disperse, la cui comprensione è tuttora argomento di attiva ricerca ed è documentata nella letteratura recente.

Anzitutto, la nucleazione del meccanismo di scorrimento di taglio da parte delle particelle di fase gommosa non sembra condizionata da un valore critico delle dimensioni delle particelle, come nel caso del crazing. L'innesco della deformazione plastica per *shear yielding* è invece legato alla formazione di cavità nelle particelle di gomma (Bucknall *et al*., 1989; Ramsteiner e Heckmann, 1985): in conseguenza della componente dilatazionale dello sforzo 'concentrato' (v. sopra) attorno alle particelle di fase dispersa, nella gomma presente in esse possono nascere e crescere cavità che, alterando la distribuzione degli sforzi nella fase continua circostante, favoriscono l'innesco dello scorrimento di taglio (Lazzeri e Bucknall, 1995). Questo fenomeno è possibile anche per particelle più piccole di quelle in grado di generare craze e dipende non tanto dalle dimensioni delle particelle stesse quanto piuttosto da valori opportuni di altre caratteristiche quali la reticolazione della gomma e l'adesione gomma-matrice. Per l'efficiente attivazione del meccanismo di scorrimento nell'ABS sono adatte particelle di dimensioni pari a uno o pochi decimi di μm.

Anche il meccanismo di crazing, poi, presenta nella matrice SAN alcune differenze rispetto al caso del PS. La dimensione critica delle particelle per la nucleazione dei craze è tendenzialmente inferiore nel SAN (Walker e Collyer, 1994); inoltre la funzione di arresto dei craze in propagazione, che nell'HIPS è affidata alle particelle di fase gommosa che anche per questo devono essere sufficientemente grandi (Maestrini *et al*., 1992), nell'ABS è svolta in buona parte dallo sviluppo di zone di scorrimento di taglio all'apice dei craze (Donald, 1994). Il risultato complessivo di queste diversità nei micromeccanismi è che nell'ABS la tenacizzazione si ottiene con particelle di fase dispersa sensibilmente più piccole di quelle tipiche dell'HIPS, in particolare con distribuzioni di dimensioni che comprendono sia valori dell'ordine di 0,1 μm, adatti all'innesco dello scorrimento di taglio, sia valori di circa 1 μm, utili alla produzione di craze.

In **fig. 20 A** e **B** sono illustrati due esempi di morfologie della fase dispersa in ABS prodotti rispettivamente in emulsione e in massa. Questi esempi sono solo indicativi: nei prodotti in commercio si possono osservare differenze notevoli nelle caratteristiche delle fasi disperse, che sono continuo oggetto di ricerca presso i vari produttori.

Le differenze di prestazioni meccaniche tra ABS e HIPS si possono adeguatamente descrivere sulla base dei risultati delle prove standard di trazione (per esempio secondo ISO 527) e di resistenza all'urto (per esempio secondo ISO 180): tipicamente l'ABS, rispetto all'HIPS, ha maggiore modulo elastico e più alti valori di sforzo e deformazione allo snervamento; consente quindi la realizzazione di oggetti che, a parità di dimensioni, sono più rigidi e in grado di sopportare carichi maggiori. La deformazione plastica successiva allo snervamento, che nell'HIPS è omogeneamente diffusa su tutto il materiale, nell'ABS tende a localizzarsi (si osserva strizione nella prova di trazione), dando luogo a valori di deformazione nominale a rottura in trazione più piccoli. Tale dato è solo apparentemente negativo: in realtà è una diretta manifestazione dell'attiva presenza del meccanismo di scorrimento di taglio che, associandosi al crazing, determina nell'ABS una maggiore capacità di dissipare energia prima della frattura: la resistenza all'urto, misurata secondo Izod ISO 180, va da 15 a più di 30 kJ/m^2 per gli ABS mentre non supera 10 kJ/m^2 per i comuni gradi di HIPS.

La minore dimensione delle particelle disperse nell'ABS determina anche una minore rugosità superficiale rispetto all'HIPS e quindi la possibilità di realizzare oggetti dalle superfici 'speculari'. Per contro, le particelle più piccole sono, a parità di frazione in volume di fase gommosa totale, più vicine tra loro e questo causa un effetto maggiore (rispetto all'HIPS) della fase dispersa sulle proprietà reologiche del materiale.

In **fig. 21** si osservano le differenze nella curva di flusso (viscosità in funzione del gradiente di velocità) a 220 °C per un SAN (M_w circa 90.000, acrilonitrile circa il 24% in peso) e un ABS preparato con il medesimo SAN cui è stato aggiunto il 20% in volume di particelle di polibutadiene con diametro medio pari a 0,13 μm (v., per confronto, fig. 19). Da notare l'incremento di viscosità ai bassi gradienti di velocità, manifestazione di un effetto tissotropico legato alle piccole dimensioni dei

fig. 20. Immagine TEM di un ABS prodotto con processo in emulsione (A) e di un ABS prodotto con processo in massa (B).

1 μm

A

2 μm

B

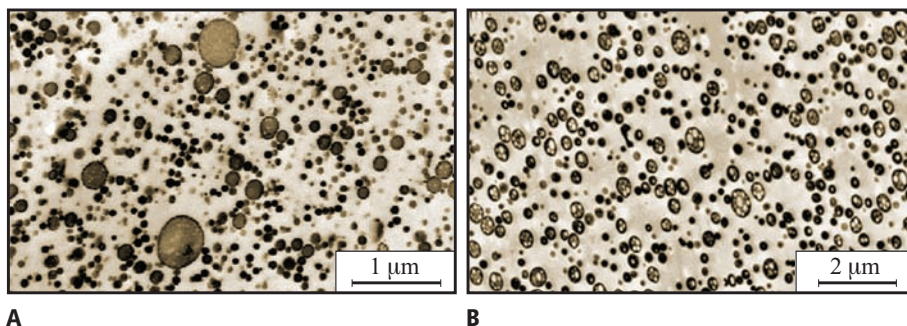
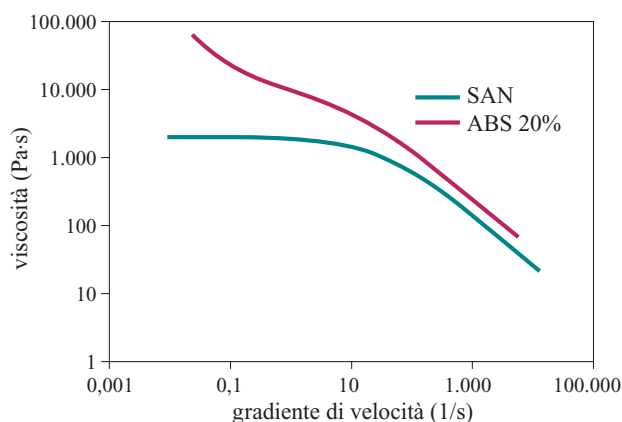



fig. 21. Viscosità del fuso in funzione del gradiente di velocità per un SAN e un ABS con matrice equivalente al SAN e 20% in volume di fase gommosa.

domini di fase dispersa (Lomellini e Ferri, 2001; Castellani e Lomellini, 1994).

12.4.7 Principali tecnologie di trasformazione

Materiali compatti

Estrusione

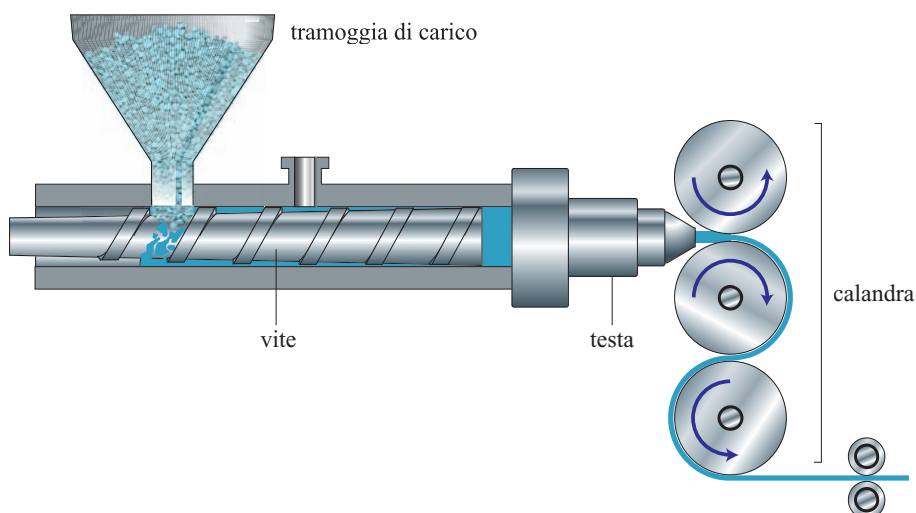
Il processo di estrusione comprende, in generale, il compattamento e la fusione del materiale plastico, seguiti dalla forzatura del materiale stesso in modo continuo attraverso un orifizio, per mezzo di una o più viti elicoidali (**fig. 22**).

Gli stadi fondamentali dell'estrusione sono l'alimentazione del pellet attraverso una tramoggia, la plastificazione e il trasporto del fuso. Lo stadio di plastificazione avviene fornendo al granulo il calore necessario per portarlo allo stato fuso, attraverso trasferimento di calore per conduzione da un cilindro riscaldato e/o per dissipazione viscosa tramite attrito meccanico tra i pellet oppure tra questi e le componenti interne dell'estrusore. Il polimero fuso viene poi trasportato, con modalità che dipendono dal comportamento reologico del materiale, dalla geometria della vite e dalle condizioni di esercizio, ed estruso nella parte finale, detta 'testa', attraverso un orifizio opportunamente calibrato; la sua geometria determina infatti lo spessore e in generale la geometria dell'estruso.

Un'altra operazione fondamentale per conferire l'aspetto desiderato al prodotto finito è la calandratura, che permette al polimero di raffreddarsi e di assumere lo spessore più consono alla destinazione finale. Come riportato in **tab. 5**, le varie tipologie di manufatti piani ottenibili dai polimeri stirenici sono in genere suddivise in base al loro spessore. A parte qualche caso nel quale film o lastre costituiscono il prodotto finito, il materiale proveniente dall'estrusione viene inviato a uno stadio di lavorazione successiva, che con eccezioni trascurabili è quello noto come termoformatura.

Estrusione in direct gassing

Negli ultimi due decenni è stata particolarmente sviluppata una tecnologia di trasformazione, denominata XPS (eXtruded PolyStyrene), che permette di ottenere lastre e foglie espanse a partire da granuli di polistirene cristallino. Dopo uno stadio di plastificazione analogo a quello dell'estrusione classica, nel polimero fuso viene iniettato in pressione un agente espandente. All'uscita dalla testa, il materiale risulta quindi espanso e in forma di lastra o foglia. Rispetto al materiale stirenico espanso più tradizionale, l'EPS, quello da *direct gassing* presenta vantaggi quali la maggiore resistenza alla compressione e la minore tendenza all'assorbimento di acqua,

fig. 22. Processo di estrusione con calandratura.

tab. 5. Principali tipologie di manufatti da estrusione

Manufatto	Spessore (mm)	Velocità di traino (m/min)	Utilizzo principale	Utilizzo secondario come prodotto finito
Film	0,01-0,5	fino a 50	a termoformatura	finestre trasparenti buste
Foglia	0,5-1,8	10-15	a termoformatura	–
Lastra	1,8-8,0	3-4	a termoformatura	arredamento (box doccia, ecc.)

mentre risulta penalizzato in termini di omogeneità e uniformità della struttura cellulare. Ciò nondimeno, tale tecnologia è adottata diffusamente nella produzione di lastre isolanti per edilizia e imballaggio alimentare, tipicamente vassoi per carni e pesci.

Termoformatura

La lastra o la foglia, ottenuta per estrusione, è in genere destinata a un successivo passaggio, nel quale la tecnologia nota come termoformatura conferisce al materiale le geometrie più disparate.

Il processo si basa su due stadi fondamentali: il riscaldamento e la formatura (**fig. 23**).

Nel primo, il manufatto è inserito in un sistema di afferraggio e sottoposto a riscaldamento (utilizzando pannelli radianti o per contatto) fino a temperature appena superiori a quella di transizione vetrosa (T_g). Quando le proprietà meccaniche del manufatto sono particolarmente importanti, si tende a utilizzare una temperatura relativamente bassa, promuovendo così un maggiore grado di orientamento del materiale. Laddove invece si debbano riprodurre stampi particolarmente complicati, prevale l'utilizzazione di temperature più elevate.

La fase di formatura può essere condotta con modalità diverse (**fig. 24**).

Quando il manufatto, dopo il riscaldamento, viene deformato con un getto d'aria in pressione, si parla di *formatura libera* per applicazione di pressione. L'assenza di contatto con parti meccaniche dà luogo da un lato a superfici esteticamente migliori, dall'altro a maggiori difficoltà di controllo della geometria.

Un'altra possibilità è quella di servirsi di un pistone (*formatura assistita*), che spinge il manufatto nella parte concava dello stampo, dove l'applicazione di vuoto o pressione consente l'adesione ottimale del polimero alle pareti.

Nella *formatura in stampo*, invece, il materiale plastico aderisce alle pareti dello stampo attraverso l'applicazione di pressione sulla faccia esterna della lastra oppure di vuoto su quella interna.

La termoformatura riveste un ruolo cruciale nella produzione di diversi manufatti, dai bicchieri alle celle frigorifere.

riscaldamento

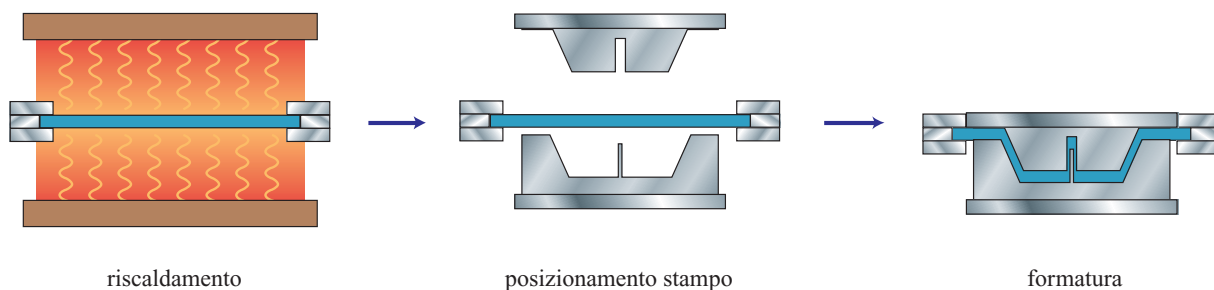
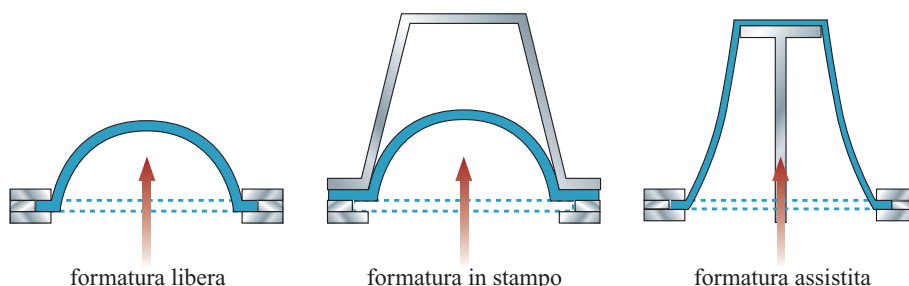
posizionamento stampo

formatura

fig. 23. Processo di termoformatura.

fig. 24. Principali tipologie di termoformatura.

formatura libera

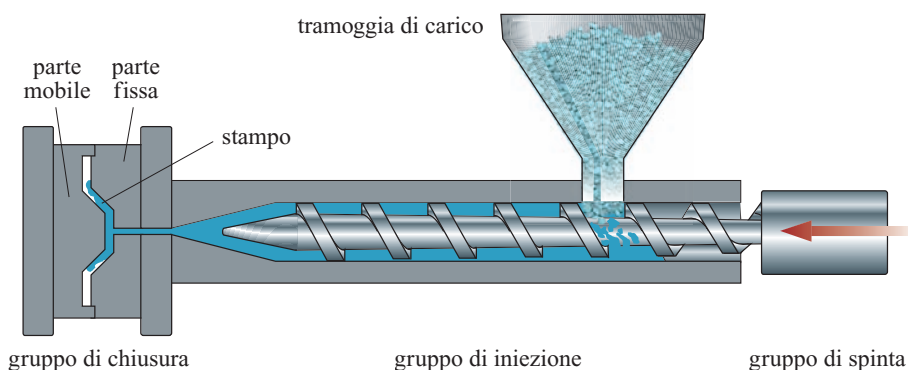
formatura in stampo

formatura assistita

Stampaggio a iniezione

La tecnologia dello stampaggio a iniezione (*injection moulding*) si basa sulla peculiare capacità dei polimeri termoplastici, una volta riscaldati oltre la propria T_g, di riempire rapidamente uno stampo, anche di geometria complessa; dopo raffreddamento e quindi solidificazione del materiale plastico, il manufatto avente la forma dello stampo può essere estratto e utilizzato (**fig. 25**).

La parte iniziale del processo, nella quale avviene la plastificazione dei granuli, non è molto dissimile da quella già descritta per l'estrusione. A differenza di quanto avviene in quest'ultima, però, la vite di plastificazione non è fissa, ma indietreggia sotto la spinta del flusso del polimero durante la plastificazione. Al termine di questa fase la vite, dopo avere sospeso il moto rotatorio, si muove rapidamente in senso opposto, spingendo con un'azione simile a quella di un pistone il polimero fuso all'interno dello stampo.

Peculiare dello stampaggio a iniezione è anche la sezione comunemente definita gruppo di chiusura*,* che comprende una parte fissa, dove il polimero è convogliato in canali verso lo stampo, e una parte mobile, che consente l'apertura dello stampo. Dopo l'iniezione e le successive fasi di pressurizzazione e raffreddamento, il manufatto può essere estratto dallo stampo.

Rispetto alla termoformatura, lo stampaggio a iniezione consente tempi di ciclo notevolmente più brevi e l'ottenimento di manufatti con geometrie più complicate e a maggiore spessore. Gli svantaggi principali sono i costi di investimento legati alla progettazione e costruzione degli stampi e la difficoltà a gestire stampi di grandi dimensioni. Lo stampaggio a iniezione, in genere, non si presta all'utilizzazione di polimeri dalla fluidità particolarmente bassa; l'alta viscosità del materiale genera infatti un incremento dei costi energetici a causa della maggiore forza necessaria per la chiusura dello stampo. Per ottenere un tempo di ciclo convenientemente breve, si dovrebbe inoltre operare a temperature più alte, con conseguente impatto negativo sia sugli aspetti energetici sia sulla degradazione del polimero.

Materiali espandibili

Il processo in sospensione permette, come già visto, l'ottenimento di perle, dal diametro variabile, contenenti dal 3 al 7% di espandente. La trasformazione delle perle in prodotto finito si articola tipicamente in tre fasi principali: espansione (o preespansione), maturazione, stampaggio.

Espansione

Durante la prima fase, detta di espansione (o preespansione), il materiale diminuisce la propria densità fino a raggiungere quella dell'applicazione finale. All'interno di specifiche apparecchiature, le perle sono riscaldate a una temperatura di circa 100 °C, superiore quindi sia alla T_g del polimero sia alla temperatura di ebollizione dell'espandente. L'ebollizione dell'espandente genera così una pressione all'interno della perla di PS, causandone l'aumento di volume. Dal punto di vista tecnologico, il processo di preespansione può essere condotto sia in continuo sia in discontinuo (**fig. 26**). I preespansori continui consentono una notevole produttività specifica, ma d'altro canto si rivelano, in genere, meno efficienti nel controllo della densità. I preespansori discontinui moderni, pur penalizzati in termini di produttività, consentono invece un controllo di densità ottimale.

Maturazione

Al termine dell'espansione il prodotto viene raffreddato fino a temperatura ambiente. L'espandente e il vapore presenti all'interno delle celle sono pertanto sottoposti a una sensibile diminuzione di pressione legata alla loro condensazione. In questa fase le perle sono estremamente instabili: è sufficiente una lieve pressione esterna per deformarle in modo permanente. Per riequilibrare la pressione interna attraverso la diffusione di aria all'interno della perla, è quindi necessario conservare le perle espanse per alcune ore in un silo con pareti permeabili.

Il passaggio successivo, lo stampaggio, richiede la presenza di una quantità di pentano residuo che dipende dalla densità, dal tipo di materiale e dalle condizioni

fig. 25. Processo di stampaggio a iniezione.

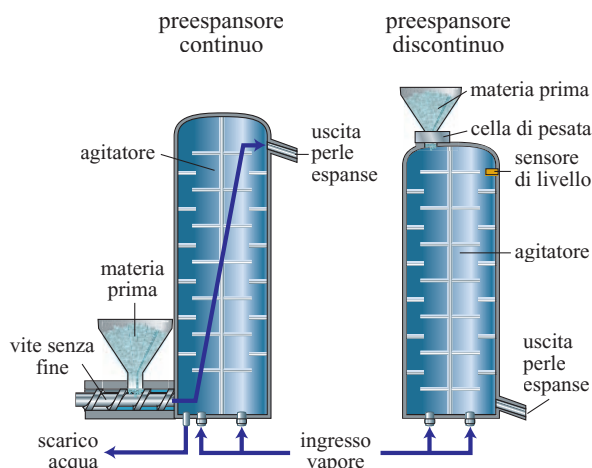



fig. 26. Processo di preespansione continuo e discontinuo (materiali espandibili).

ambientali. Dal momento che, oltre alla permeazione dell'aria, durante la maturazione si verifica anche un'ulteriore perdita di espandente, la durata del processo non può essere prolungata indefinitamente.

Stampaggio

Lo stampaggio dell'EPS consiste in un'ulteriore espansione in un volume definito: lo stampo è riempito di perle preespanse e sottoposte a maturazione e successivamente è scaldato con vapore (**fig. 27**). L'espandente, che come già visto è ancora presente nelle perle, causa una nuova espansione del materiale all'interno dello stampo. La pressione generata dall'espandente, inoltre, comprime le perle l'una contro l'altra, causandone l'adesione e quindi la sinterizzazione; il grado di adesione tra le perle è detto livello di sinterizzazione. Al termine dello stampaggio, il manufatto viene sottoposto a raffreddamento e successivamente a un ulteriore stadio di maturazione. In generale, le perle a diametro medio-elevato sono stampate in apparecchiature di grandi dimensioni, dette blocchiere, dalle quali si ottengono appunto blocchi che possono essere poi tagliati in lastre. Le frazioni a dimensioni inferiori sono di norma trasformate in stampi con la forma del manufatto finale.

12.4.8 Mercato

Ripartizione dei polimeri stirenici nel mondo e in Europa

I polimeri stirenici termoplastici occupano un ruolo rilevante nel mercato mondiale dei materiali macromolecolari. Infatti circa il 12% della produzione di materie plastiche nel mondo è ascrivibile a tale categoria. La **tab. 6** riporta la ripartizione della produzione fra le varie tipologie (SAN, ABS, GPPS/HIPS, EPS) con riferimento sia al mercato mondiale sia al mercato europeo.

Principali settori applicativi dei polimeri stirenici

I polimeri stirenici termoplastici presentano caratteristiche generali, quali facilità di trasformazione (processabilità), buona stabilità dimensionale e di aspetto e bilancio di proprietà meccaniche, che li rendono particolarmente adatti a una vasta gamma di settori applicativi.

tab. 6. Il mercato dei polimeri stirenici termoplastici

Polimero	Mercato europeo	Mercato mondiale
SAN	2%	3%
ABS	24%	15%
GPPS/HIPS	57%	58%
EPS	17%	24%

fig. 27. Processo di stampaggio (materiali espandibili).

Di seguito, sono segnalati i settori più rilevanti, suddivisi per tipologia di polimero utilizzato.

GPPS/HIPS. Le principali applicazioni di HIPS e GPPS sono: *a*) imballaggio: usa e getta (coppette, bicchierini, ecc.), vassoi, vaschette per gelati e yogurt, vaschette espanse per carni, scatole per dolciumi e cosmetici; *b*) elettrico/elettronico: scocche di computer e televisori, alloggiamenti e custodie per audiocassette e videocassette, dischetti per computer, compact disc, CD ROM e DVD; *c*) elettrodomestici: cella e componenti interni di frigoriferi e congelatori, parti plastiche per TV, computer, lavatrici; *d*) edilizia: pannelli espansi isolanti; *e*) altro: profili e componenti per mobili, contenitori e articoli vari per cucine, box doccia, articoli da laboratorio, cancelleria, articoli medicali, giocattoli. La **tab. 7** indica la ripartizione per settori applicativi di GPPS e HIPS nel mercato europeo.

EPS. Le principali applicazioni di EPS sono: edilizia, con pannelli isolanti, casseforme per cemento armato, alleggerimento per strutture portanti; imballaggio, con contenitori per cibi caldi o freddi, inserti protettivi; altro, con caschi per sport, interno caschi per moto, anime a perdere per fusione di metalli. La **tab. 8** mostra come il mercato europeo si ripartisce tra tali applicazioni.

ABS/SAN. Il campo applicativo dei copolimeri a base acrilonitrile, riportato in **tab. 9**, è in genere simile a quello già citato per GPPS/HIPS. Il vantaggio in termini di prestazioni, indotto dalla presenza di acrilonitrile, consente però utilizzazioni anche in altre applicazioni più specifiche: interni di auto, parti per motoscooter, fanalerie e altri componenti esterni, corpi per batterie, pannelli di strumentazione; illuminotecnica, finestre per caravan, accendini, contenitori per batterie statiche, arredo da bagno.

tab. 7. Ripartizione per settori applicativi di GPPS/HIPS

Settore	Quota
Imballaggio	37%
Elettrico/elettronico	13%
Elettrodomestici	12%
Edilizia	11%
Altro (mobili, casalinghi, cancelleria, ecc.)	27%

tab. 8. Ripartizione per settori applicativi di EPS

Settore	Quota
Isolamento ed edilizia	70%
Imballaggio	25%
Altro	5%

tab. 9. Ripartizione per settori applicativi di ABS/SAN

Settore	Quota
Casalinghi/piccoli elettrodomestici	22%
Trasporti	19%
Estrusione	16%
Compound	15%
Elettrico/elettronico	11%
Altro	17%

Bibliografia citata

Amos J.L. (1974) *SPE international award address, 1973. Development of impact polystyrene. Review*, «Polymer Engineering and Science», 14, 1-11.

Amos J.L. *et al.* (1954) US Patent 2694692 to Dow.

Brandrup J., Immergut E.H. (edited by) (1989) *Polymer handbook*, New York, John Wiley.

Bucknall C.B. (1977) *Toughened plastics*, London, Applied Science.

Bucknall C.B. *et al.* (1989) *Rubber toughening of plastics. Part 12: Deformation mechanisms in toughened Nylon 6.6*, «Journal of Materials Science», 24, 2255-2261.

Campbell J.D. *et al.* (2003) *High temperature free radical polymerization. Investigation of continuous styrene polymerisation*, «Macromolecules», 36, 5491-5501.

Castellani L., Lomellini P. (1994) *Phase volume and size effects on the terminal relaxation of ABS melts*, «Rheologica Acta», 33, 446-453.

Cigna G. (1970) *Dynamic mechanical properties, structure, and composition of impact polystyrene*, «Journal of Applied Polymer Science», 14, 1781-1793.

Claudy P. *et al.* (1983) *Glass transition of polystyrene versus molecular weight*, «Polymer Bulletin», 9, 208-215.

Doi M., Edwards S.F. (1988) *The theory of polymer dynamics*, Oxford, Oxford University Press.

Donald A.M. (1994) *Failure mechanisms in polymeric materials*, in: Collyer A.A. (editor) *Rubber toughened engineering plastics*, London, Chapman & Hall, 1-28.

Donald A.M., Kramer E.J. (1982a) *Craze initiation and growth in high-impact polystyrene*, «Journal of Applied Polymer Science», 27, 3279.

Donald A.M., Kramer E.J. (1982b) *Effect of molecular entanglements on craze microstructure*, «Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition», 20, 899-909.

Ferrando A., Longo A. (1997) *Determination of reactivity ratios from ^{13}C NMR analysis of triads fractions for styrene-acrylonitrile copolymerisation as a function of temperature*, «Polymer Preprints», 38, 798-799.

Ferry J.D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers*, New York, John Wiley.

Georges M.K. *et al.* (1993) *Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process*, «Macromolecules», 26, 2987-2988.

GOODIER J.N. (1933) *Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws*, «Journal of Applied Mechanics», 55, 39.

HAUSS A. (1969) *Property characteristics of thermally produced polystyrenes of different molecular weight distribution*, «Die Angewandte Makromolekulare Chemie», 8, 73-86.

HAWARD R.N., YOUNG R.J. (edited by) (1997) *The physics of glassy polymers*, London, Chapman & Hall.

HUANG N.J., SUNDBERG D.C. (1995) *Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. IV: Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto vinyl-polybutadiene using benzoyl peroxide and AIBN initiators in solution polymerisation*, «Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry», 33, 2587-2603.

ITO K., YAMASHITA Y. (1965) *Copolymer composition and microstructure*, «Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry», 3, 2165-2187.

KRAMER E.J. (1983) *Microscopic and molecular fundamentals of crazing*, «Advances in Polymer Science», 52/53, 1-56.

KRAMER E.J., BERGER L.L. (1990) *Fundamental processes of craze growth and failure*, «Advances in Polymer Science», 91/92, 1-68.

KREVELEN D.W. VAN (1990) *Properties of polymers*, Amsterdam, Elsevier.

LAZZERI A., BUCKNALL C.B. (1995) *Applications of a dilational yielding model to rubber-toughened polymers*, «Polymer», 36, 2895-2902.

LOMELLINI P. (1992a) *Williams-Landel-Ferry versus Arrhenius behaviour. Polystyrene melt viscoelasticity revised*, «Polymer», 33, 4983-4989.

LOMELLINI P. (1992b) *Effect of chain length on the network modulus and entanglement*, «Polymer», 33, 1255-1260.

LOMELLINI P., FERRI D. (2001) *Effetto del contenuto di gomma sulla reologia estensionale di polimeri tenacizzati con elastomeri*, in: *Atti del 7° Convegno nazionale di reologia applicata*, Faenza, 20-22 giugno.

LOMELLINI P., ROSSI A.G. (1990) *Effect of composition on the entanglement density in random copolymers*, «Makromolare Chemie», 191, 1729-1737.

MCCORMICK H.W. *et al.* (1959) *The effect of molecular-weight distribution on the physical properties of polystyrene*, «Journal of Polymer Science», 34, 87-100.

MAESTRINI C. *et al.* (1992) *Particle entrapping by crazes in HIPS (high-impact polystyrene)*, «Polymer», 33, 1556-1558.

MATYJASZEWSKY K., WANG J.S. (1995) *Controlled/'living' radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes*, «Journal of the American Chemical Society», 117, 5614-5615.

MAYO F.R. (1968) *The dimerization of styrene*, «Journal of the American Chemical Society», 90, 1289-1295.

OLAJ O.F. (1971) *Zur Kinetik der spontanen und der durch extrem kleine Starterkonzentrationen initiierten radicalischen Polymerisation des Styrols*, «Monatshefte für Chemie», 102, 648-671.

RAMSTEINER F., HECKMANN W. (1985) *Mode of deformation in rubber-modified polyamide*, «Polymer Communication», 26, 199-200.

RIZZARDO E. *et al.* (1999) *Tailored polymers by free radical processes*, «Macromolecular Symposia», 143, 291-307.

ROSSI A.G. (1984) *Relazione tecnica 40/84*, Polimeri Europa, Mantova.

SCHEIRS J., PRIDDY D.B. (edited by) (2003) *Modern styrenic polymers. Polystyrenes and styrenic copolymers*, Chichester, John Wiley.

STAUDINGER H. (1932) *Die hochmolekularen organischen Verbidungen. Kautschuk und Cellulose*, Berlin, Springer.

TSENOGLOU C. (2000) *Molecular rheology of the non-newtonian behaviour in polymer melts and concentrated solutions*, in: *Proceedings of the 13th International congress on rheology*, Cambridge, 20-25 August, 50-52.

WALKER I., COLLYER A.A. (1994) *Rubber toughened mechanisms in polymeric materials*, in: Collier A.A. (editor) *Rubber toughened engineering plastics*, London, Chapman & Hall.

LEONARDO CASTELLANI
ALDO LONGO
FRANCESCO PASQUALI

Polimeri Europa
Mantova, Italia

12.5

Polivinilcloruro

12.5.1 Introduzione

Il polivinilcloruro (PVC) è una delle materie plastiche più utilizzate nel mondo; in Europa nel 2004 ne sono stati trasformati in manufatti circa 6 milioni di tonnellate e nel mondo circa 30 milioni.

Il PVC è un polimero termoplastico che risulta dalla polimerizzazione del monomero cloruro di vinile (CVM, cloruro di vinile monomero) ed è costituito per il 57% di cloro e per il resto di carbonio e idrogeno.

Cenni storici

La nascita del CVM e la sua ‘metamorfosi-polimerizzazione’ a polvere bianca PVC sono avvenute in Germania negli anni 1835 e 1860 per opera di H.V. Regnault e A.W. Hoffman, rispettivamente (Regnault, 1835; Hoffman, 1860). Nel 1912 F. Klatte brevetta, per conto della Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (Klatte, 1912), la sintesi del CVM a partire da acetilene (disponibile in notevoli quantità, in quanto non più utilizzato per l’illuminazione) e cloruro di idrogeno; nel 1914 la stessa Chemische Fabrik (Klatte, 1914), più tardi conglomerata nella Hoechst, brevetta l’utilizzo di perossidi per accelerare la reazione da CVM a PVC. Un’auspicata applicazione del prodotto PVC era quella di sostituire la celluloide (nitrato di cellulosa più canfora), facilmente infiammabile, negli usi fotografici. Questo primo tentativo di sviluppo industriale del CVM e del suo prodotto PVC non ebbe successo e i brevetti su cui la loro produzione si basava furono lasciati decadere. Nel 1930, sempre in Germania, lo sviluppo industriale del PVC ripartì a opera di H. Fikentscher (Mark *et al.*, 1937) della IG Farbenindustrie che adottò la tecnologia della polimerizzazione in emulsione, derivata dalla produzione già in uso della gomma da butadiene. Tuttavia, il primo impianto di produzione del PVC operante secondo questa tecnologia fu costruito nel 1936 dalla Carbide-Carbon Chemical negli Stati Uniti e utilizzava il CVM ottenuto come sottoprodotto nella produzione di 1,2-dicloroetano (DCE). Per dare sviluppo industriale al PVC restavano da risolvere i problemi della sua decomposizione termica e della sua lavorabilità nelle macchine trasformatrici a temperature elevate (150 °C circa). Nel 1934 la Carbide-Carbon Chemical (Doolittle, 1934) brevettò come stabilizzanti termici del PVC sali di piombo e nello stesso periodo W. Semon (1933) della BF Goodrich brevettò l’utilizzo di plastificanti per produrre mescole a base di PVC capaci di sostituire la gomma. I plastificanti, come il 2-etilesilftalato utilizzato da Semon, sono liquidi altobollenti capaci di sciogliere a caldo il PVC; a temperatura ambiente, queste soluzioni sono solidi resilienti di tipo gommoso. Questi primi passi significativi ed essenziali di produzione industriale di PVC, di suoi stabilizzanti termici e di plastificanti capaci di facilitare la lavorazione del PVC ed estendere le caratteristiche fisiche e prestazionali dei prodotti ottenuti furono seguiti, nel periodo dal 1935 al 1940, da numerosi ulteriori sviluppi industriali sia negli Stati Uniti sia in Europa. Questi sviluppi del PVC e dei suoi additivi hanno trovato, nelle urgenti necessità, dovute alla Seconda Guerra Mondiale, di materiali sostitutivi della gomma e dei metalli, la realizzazione industriale in Germania, in Gran Bretagna e negli Stati Uniti con la produzione e il collaudo in opera di isolanti elettrici e di tubi rigidi e flessibili a base di PVC. Ha avuto inizio così l’introduzione, prima graduale e poi accelerata, dei manufatti in PVC in tutti i settori della vita civile e industriale in Europa e negli Stati Uniti.

Diffusione del PVC

All’inizio degli anni Duemila, in Europa circa il 50% di tutte le tubazioni in materia plastica per acque di scarico dei fabbricati e il 20% delle tubazioni per acqua potabile erano in PVC e inoltre il rivestimento di circa il 75% di tutti i cavi elettrici e telefonici negli edifici era costituito da mescole a base di PVC. Le sacche e i tubicini trasfusionali, le tende a ossigeno e i guanti monouso

degli ospedali erano ovunque prevalentemente in PVC così come gli imballaggi degli alimenti (carni, formaggi, ecc.) erano in parte a base di PVC; molto diffuso era l'impiego di finestre e serramenti in PVC per l'eccellente isolamento termico, per la loro lunga durata in esercizio, senza necessità di manutenzione, e per le proprietà anticombustione.

La crescita dei consumi di PVC in Europa a partire dal 1970 è riportata in **fig. 1**. Tale crescita si è sviluppata in parallelo con la costruzione di nuove strutture civili e industriali e con l'aumento dei servizi disponibili nelle società civili.

Nella gran parte dei settori applicativi di destinazione, i manufatti in PVC hanno, come schematicamente mostrato in **tab. 1**, una lunga vita in esercizio, con sostanziale permanenza, per tutto questo tempo, delle caratteristiche chimico-fisico-prestazionali richieste.

L'ampio spettro di applicazioni del PVC all'interno dei numerosi settori industriali di destinazione deriva dalla sua costituzione chimico-fisica, che consente facile miscibilità e forti legami fisici con numerosi additivi. Questa miscibilità con formazione di legami forti e stabili, che costituisce una caratteristica specifica del PVC rispetto alla maggior parte degli altri materiali polimerici, permette di ottenere manufatti in PVC sia rigidi sia flessibili, con proprietà diverse a seconda delle esigenze applicative, accomunati da una elevata inerzia agli attacchi chimici e da una intrinseca resistenza all'innesco e alla propagazione della fiamma.

Le proprietà dei molteplici e diversi manufatti in PVC comprendono per esempio: *a*) durezza e resilienza, come avviene nei tubi rigidi di trasporto dell'acqua che hanno vita in opera di più di 50 anni; *b*) elevata trasparenza, permeabilità bilanciata e sterilità, come negli imballaggi rigidi e flessibili di alimenti e medicinali; *c*) superfici brillanti e opache, come negli impermeabili, nelle carte di credito e di riconoscimento e nella valigeria; *d*) compatibilità con tessuti e liquidi umani, come nelle sacche trasfusionali e nei tubicini di circolazione extracorporea.

Tutte le applicazioni, a partire da quelle nei settori più critici, quali i dispositivi medicali e l'imballaggio di alimenti, sono dettagliatamente regolamentate e controllate da normative nazionali e internazionali e da leggi alle quali i manufatti in PVC sono conformi anche con ampi margini di garanzia. A parte l'obbligatorio rispetto delle leggi, decenni di impiego dei manufatti in PVC in molteplici applicazioni, nelle più disparate e differenti condizioni ambientali in tutto il mondo, hanno validato nei fatti la loro adeguatezza e idoneità prestazionale.

La trattazione che segue fa riferimento essenzialmente alla situazione industriale e commerciale media

fig. 1. Crescita dei consumi di PVC in Europa occidentale a partire dal 1970 (Centro di Informazione sul PVC, Milano; Plastic Consult, Milano).

tab. 1. Distribuzione dei tempi di vita in esercizio dei manufatti in PVC (Centro di Informazione sul PVC, Milano)

Categoria in base al tempo di vita dei manufatti in PVC	Manufatti	Percentuale sul totale dei manufatti
Breve (< 1 anno)	Imballaggi Giocattoli Applicazioni medicali	10
Media (1-10 anni)	Tubi flessibili Calzature Carte da parati	15
Lunga (10-20 anni)	Pavimenti Teloni Profili	25
Molto lunga (> 20 anni)	Tubi rigidi Finestre Cavi	50

europea. Le principali indicazioni che emergono da questa analisi sono comunque trasferibili alle altre aree produttive.

12.5.2 Produzione industriale del PVC

La reazione di polimerizzazione del CVM a PVC si realizza esclusivamente con meccanismo radicalico (via radicali liberi) e passa attraverso la formazione di un radicale sulla molecola di CVM, l'addizione successiva e rapida di numerose unità di CVM al radicale che permane sempre all'estremità della catena polimerica in crescita e la reazione del radicale in crescita con un altro radicale o il suo trasferimento a un'altra unità monomerica, con formazione, in ogni caso, di una molecola del polimero PVC. Il simultaneo e successivo verificarsi di numerosi atti molecolari di inizio – propagazione, trasferimento e terminazione dei radicali in crescita – origina le molecole del polimero PVC che, a causa del meccanismo radicalico di reazione, risultano caratterizzate da una distribuzione probabilistica delle lunghezze molecolari. La reazione di polimerizzazione del CVM è esotermica e il polimero PVC prodotto è insolubile nel monomero da cui si origina.

Le tecnologie industriali di polimerizzazione del CVM hanno pertanto dovuto risolvere i seguenti problemi:

- smaltimento regolare del calore di polimerizzazione, allo scopo di realizzare processi produttivi controllati e non esplosivi;
- controllo della morfologia del polimero PVC, che si separa dal mezzo di reazione CVM nel quale si forma e in cui non è praticamente solubile, così da evitare la formazione di agglomerati disomogenei e variamente compatti di PVC;
- conferimento al polimero PVC, quale si ottiene dai processi produttivi, delle caratteristiche chimico-fisico-morfologiche che lo rendono adatto e compatibile con le operazioni industriali di additivazione, lavorazione e trasformazione nei molteplici e diversi manufatti destinati ai settori applicativi.

Le tecnologie di polimerizzazione del CVM, che il lavoro di sviluppo e crescita del PVC ha reso industrialmente prevalenti, sono la polimerizzazione del CVM in sospensione acquosa e la polimerizzazione del CVM in emulsione acquosa. Circa il 95% del PVC attualmente in commercio è ottenuto da polimerizzazione in sospensione e in massa e il restante 5% da polimerizzazione in emulsione. La polimerizzazione del CVM in massa (cioè in assenza di mezzi che non siano il CVM) ha avuto notevole sviluppo industriale in Francia negli anni Settanta-Ottanta e attualmente il PVC prodotto con questa tecnologia corrisponde a qualche unità percentuale del PVC totale prodotto; i corrispondenti prodotti hanno sostanzialmente le stesse destinazioni applicative del PVC ottenuto in sospensione. La polimerizzazione del CVM in soluzione (in mezzi solventi del CVM e del PVC) appartiene alla storia dello sviluppo delle tecnologie di polimerizzazione e non ha peso industriale. Ciascuna tecnologia di polimerizzazione del CVM, pur avvenendo tramite il meccanismo radicalico, utilizza processi specifici e diversi per realizzare il controllo e la rimozione del calore di reazione, per influenzare la morfologia e la distribuzione dimensionale delle particelle-granuli di polimero e per impartire ai granuli di PVC proprietà che li rendano adatti alle successive specifiche lavorazioni e applicazioni. Nel seguito sono riportati ed esaminati la tecnologia di produzione e i prodotti PVC ottenuti in sospensione acquosa (PVC sospensione), che sono alla base della maggior parte del PVC utilizzato in tutti i settori applicativi.

Processo industriale di polimerizzazione del CVM in sospensione acquosa

Processo e prodotto

Essendo il CVM scarsamente solubile in acqua, la sua polimerizzazione in sospensione acquosa viene effettuata con piccole gocce di CVM disperse nel mezzo continuo costituito dall'acqua che permette la rimozione del calore di reazione e la realizzazione di polimerizzazioni regolari in condizioni isoterme e controllate. Come già accennato, la maggior parte del PVC prodotto e consumato nei paesi europei e negli Stati Uniti è ottenuta da polimerizzazione in sospensione del CVM, in processi industriali in cui il CVM viene disperso in acqua in reattori che forniscono al sistema costituito da acqua, CVM e additivi l'energia necessaria per mantenere il sistema in moto turbolento. La polimerizzazione radicalica, in ciascuna goccia di CVM nella sospensione acquosa, viene regolata e controllata da:

- produzione di radicali e rimozione del calore di reazione, per quanto riguarda la velocità di reazione;
- combinazione di energia meccanica (fornita attraverso l'agitazione della sospensione di CVM in acqua) e di additivi, come i sospendenti primari (con azione stabilizzante e tensioattiva che influenzano la distribuzione dimensionale) e i sospendenti secondari (che influenzano la morfologia interna), per quanto riguarda le caratteristiche fisiche delle particelle finali di polimero, usualmente indicate anche come granuli;
- temperatura di reazione, per quanto riguarda il peso molecolare del PVC prodotto.

Il polimero PVC sospensione è piuttosto singolare rispetto ad altri polimeri, in quanto le sue proprietà fisiche e soprattutto le dimensioni dei granuli e la loro morfologia interna, che si forma durante la polimerizzazione del CVM, condizionano la successiva fase di lavorazione e trasformazione delle particelle-granuli in manufatti. La distribuzione dimensionale tipica di un PVC sospensione

commerciale è mostrata in **fig. 2**, mentre le **figg. 3** e **4** illustrano alcuni esempi di morfologie esterne e interne tipiche di particelle-granuli di PVC sospensione.

Nella pratica industriale corrente, i processi di produzione del PVC in sospensione acquosa permettono di ottenere direttamente, mediante un rigoroso controllo del processo: diametri delle particelle-granuli di polimero compresi per il 95% tra 100 e 200 μm (distribuzione dimensionale come quella di fig. 2); particelle-granuli di morfologia interna uniforme e porosità variabili tra il 20 e il 40%; pesi molecolari e distribuzioni dei pesi molecolari diversi in funzione del profilo temporale di temperatura adottato nel processo di polimerizzazione.

Le temperature adottate per le polimerizzazioni industriali del CVM in sospensione acquosa sono normalmente comprese tra 50 e 70 °C; in funzione degli iniziatori usati e della capacità di scambio termico del reattore, la temperatura iniziale di polimerizzazione può innalzarsi in maniera non uniforme all'interno delle gocce ove avviene la reazione. Le proprietà fisiche costituzionali del CVM e del PVC che condizionano e determinano lo svolgersi del processo di polimerizzazione sono:

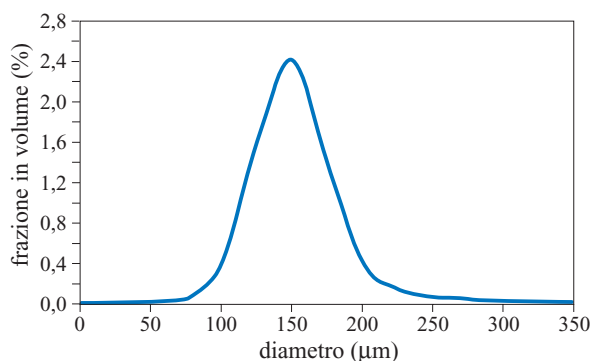



fig. 2. Distribuzione dimensionale delle particelle-granuli di PVC sospensione (Ineos Vinyls, Italia).

a) tensione di vapore del CVM liquido, che nell'intervallo usuale di temperatura delle polimerizzazioni industriali è compresa tra circa 7 e 10 bar (le polimerizzazioni sono pertanto condotte in reattori in pressione); *b*) insolubilità del polimero PVC nel monomero CVM; *c*) solubilità del CVM nel PVC, che alle temperature usuali delle polimerizzazioni industriali è circa il 30%;

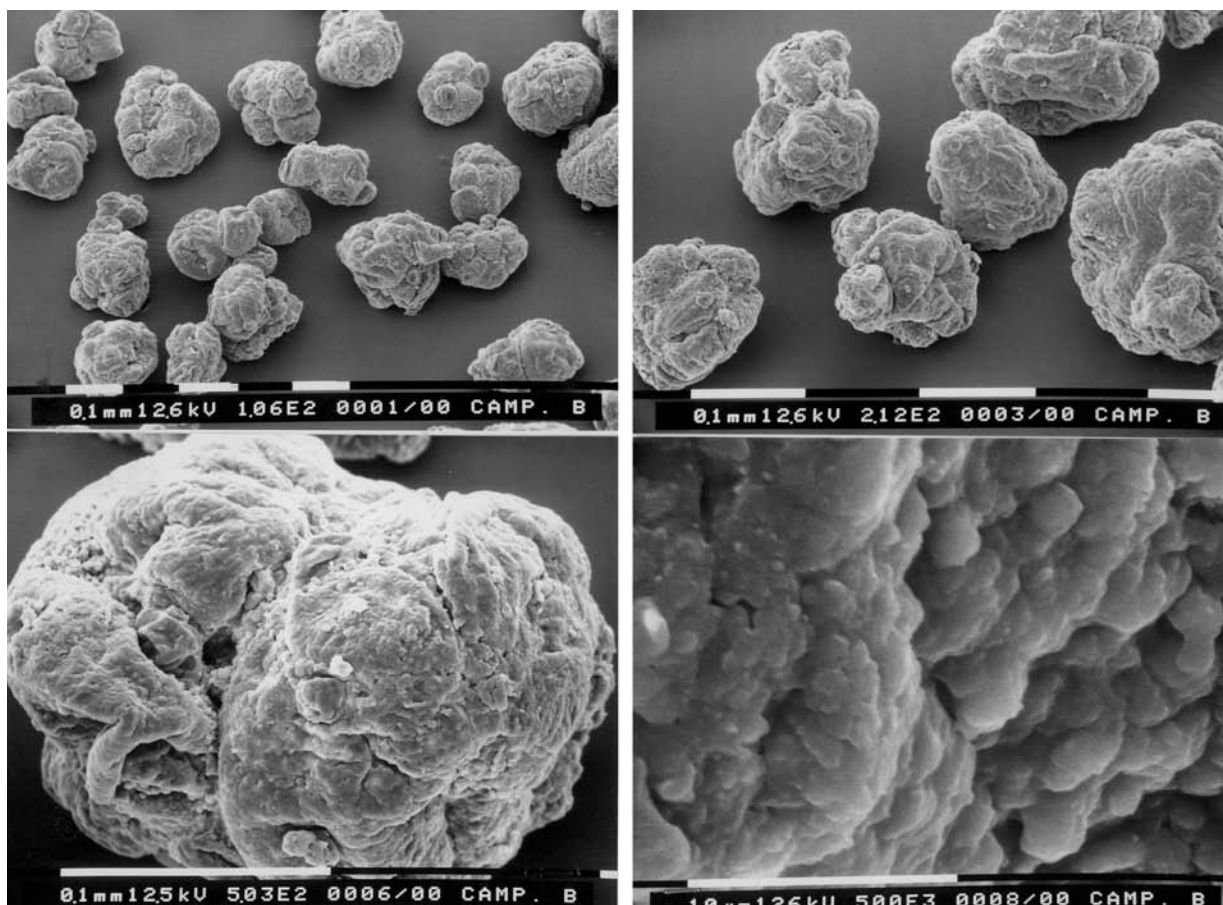



fig. 3. Dimensioni e morfologia esterna di particelle-granuli di PVC sospensione (Ineos Vinyls, Italia).

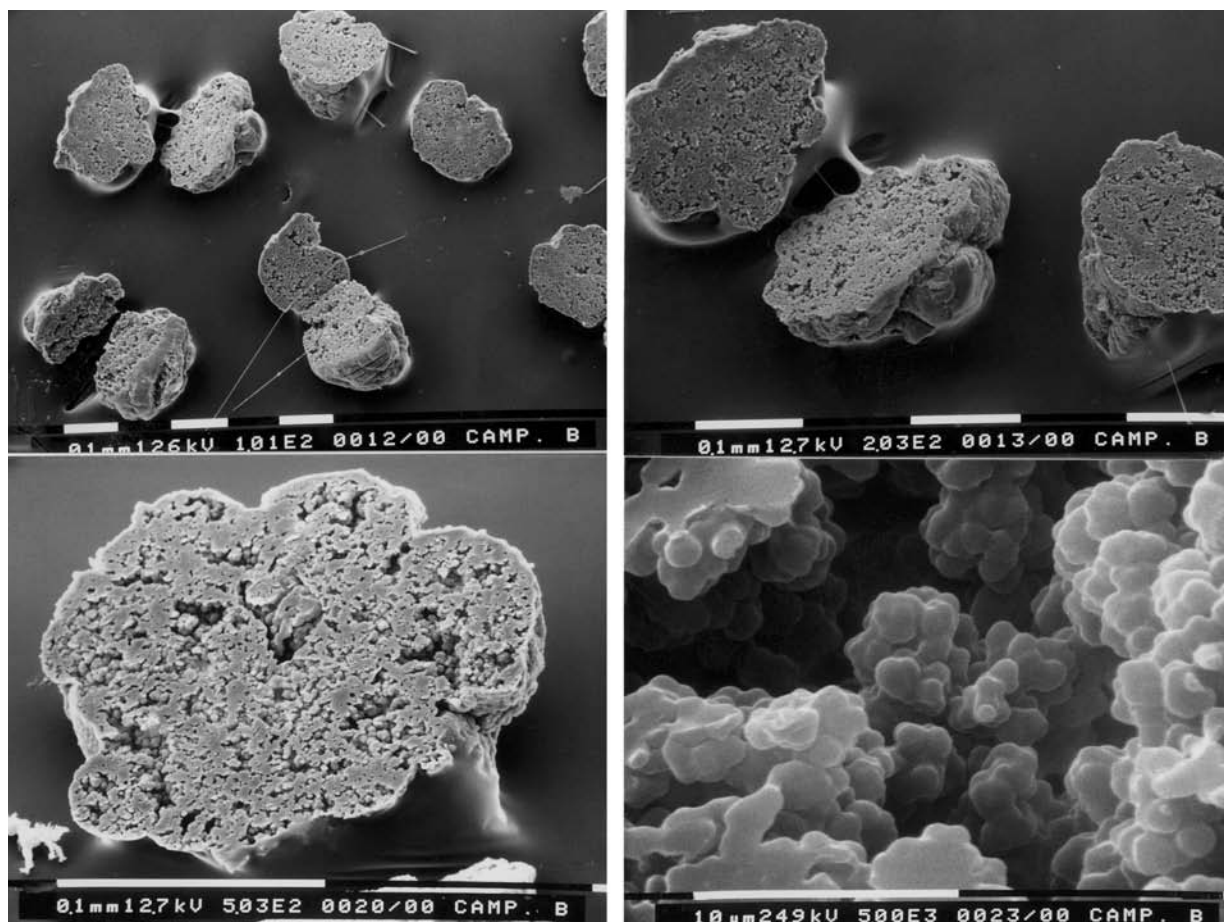



fig. 4. Dimensioni e morfologia interna di particelle-granuli di PVC sospensione (Ineos Vinyls, Italia).

d) notevole contrazione di volume che accompagna la conversione del CVM a PVC (a 50 °C la densità del CVM è 0,860 g/cm^3 e quella del PVC è 1,393 g/cm^3).

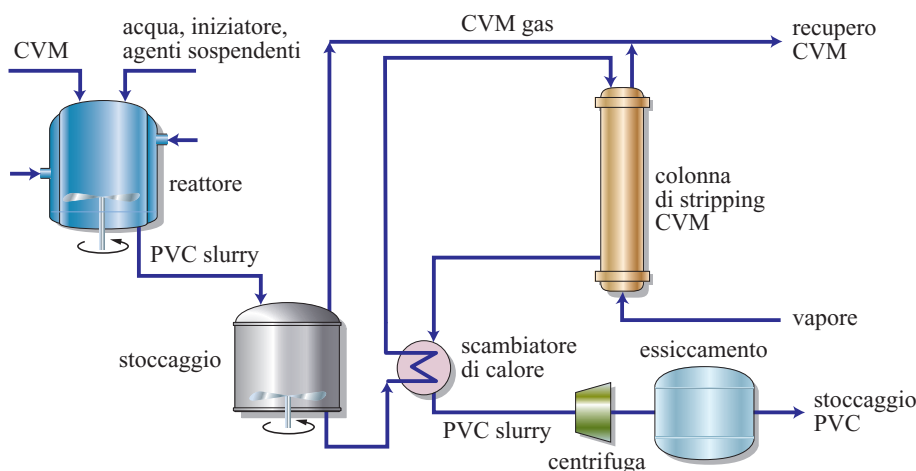
A causa della solubilità del CVM nel PVC e della insolubilità del PVC nel CVM, la polimerizzazione del CVM in ciascuna goccia della sospensione acquosa può essere rappresentata in due fasi, una costituita dal monomero con piccolissime quantità di polimero (fase diluita in polimero) e una costituita dal monomero sciolto nel polimero (fase concentrata in polimero; Talamini *et al.*, 1988). Questa fase concentrata, costituita da PVC in cui è disciolto il 30% di CVM, ha una temperatura di transizione vetrosa intorno a −70 °C e alle normali temperature di polimerizzazione consiste in un liquido di elevata viscosità (Bueche, 1962).

La **fig. 5** riporta uno schema del processo di polimerizzazione in sospensione del CVM e la **fig. 6** mostra come il processo industriale di produzione del PVC è posto, insieme alla collegata e integrata produzione industriale del monomero CVM, in un sistema industriale chiuso, nel quale entrano le materie prime (etilene, cloro, cloruro di idrogeno) e gli additivi e dal quale escono il prodotto PVC e, dopo adeguato trattamento e purificazione, gli effluenti gassosi e liquidi.

Cinetica di polimerizzazione, peso molecolare e tatticità

La cinetica della polimerizzazione radicalica del CVM a PVC è quella comune ai processi di polimerizzazione radicalica; schematicamente comprende, come mostrato nella **tab. 2**, le reazioni, ciascuna con la sua costante specifica di velocità k, di decomposizione dell'iniziatore I in radicali I·, l'inizio della polimerizzazione per addizione del radicale I· al monomero M e la formazione del radicale IM· che si propaga diventando macroradicale ~M· attraverso la somma successiva di unità monomeriche fino al trasferimento di catena al monomero M (reazione 4) e alla terminazione per interazione (in fase diluita e concentrata, reazioni 5 e 6 rispettivamente) tra due macroradicali con formazione delle molecole polimeriche P.

La reazione 3 rappresenta lo stadio di propagazione della polimerizzazione e la costante specifica di velocità k_3 è uguale a k_2; la reazione 4 è molto importante nella

fig. 5. Schema del processo di polimerizzazione in sospensione del CVM (Ineos Vinyls, Italia).

polimerizzazione del CVM perché il trasferimento dal macroradicale ~M· al monomero condiziona e controlla il peso molecolare del polimero; le reazioni 5 e 6 di terminazione avvengono nelle due fasi, diluita e concentrata in polimero, in cui il sistema polimerizzante si separa durante la polimerizzazione. Nella fase diluita, il CVM è quasi del tutto puro, mentre in quella concentrata (detta anche fase gel) il CVM è in concentrazioni del 25-30%, mentre il resto è polimero. Raggiunto il 75% circa di conversione del CVM in PVC, la fase diluita scompare e la concentrazione di monomero nella fase gel diminuisce al procedere della polimerizzazione (Davidson e Gardner, 1983). Sulla base di questo modello, è stato trovato (Talamini, 1966) che la velocità della reazione di polimerizzazione V_{polim} può venire, con buona approssimazione, descritta dalla relazione:

$$V_{polim} = V_{0polim}\,(1+q)\,e^{(k_1 t/2)}$$

dove t è il tempo, q è il fattore di autocatalisi e V_{0polim} è la velocità di polimerizzazione in fase diluita al tempo zero in corrispondenza a una concentrazione di monomero M_0.

La velocità di polimerizzazione in fase diluita al tempo zero è data da:

$$V_{0polim} = kR_0^{1/2}M_0 \quad \text{con } k = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{k_2}{k_5}$$

$$\text{e } R_0^{1/2} = (2\,f_m\,k_1 I_0)^{1/2}$$

dove f_m è la efficienza dell'iniziatore introdotto (in quanto non tutti i radicali dell'iniziatore diventano macroradicali polimerici) e I_0 è la concentrazione dell'iniziatore al tempo zero. La velocità di polimerizzazione del CVM in sospensione acquosa e la corrispondente produzione di calore presentano, quando i processi sono tradizionali e condotti con iniziatori che producono radicali a velocità costante durante la polimerizzazione, un

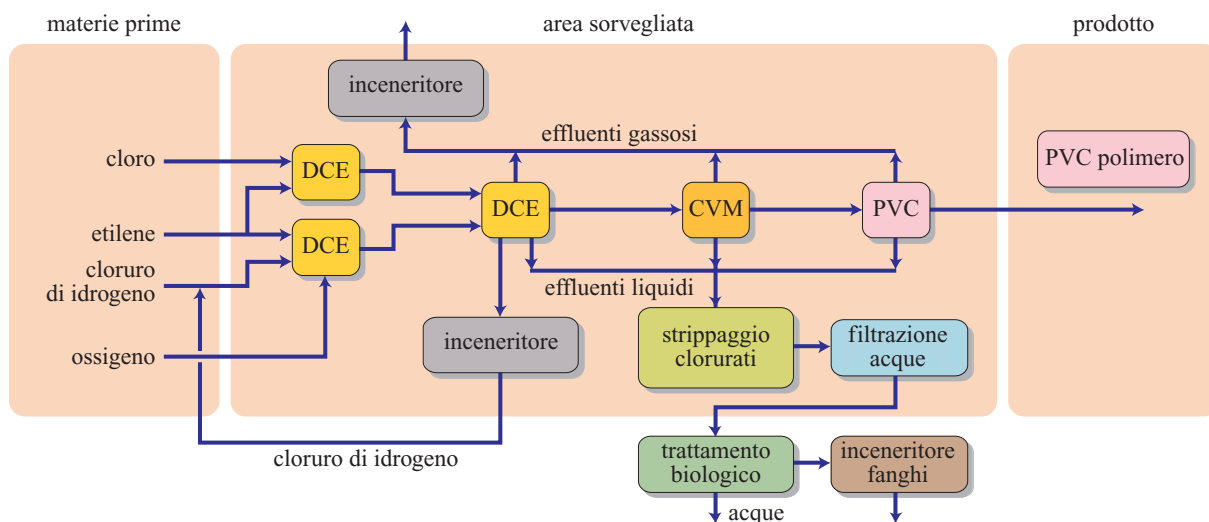



fig. 6. Schema del processo produttivo integrato di CVM e PVC sospensione posti in un sistema industriale chiuso (Ineos Vinyls, Italia).

tab. 2. Schematizzazione delle reazioni di polimerizzazione radicalica di CVM a PVC

[1]	I	$\xrightarrow{k_1}$	2I·
[2]	I·+M	$\xrightarrow{k_2}$	IM·
[3]	IM·+M	$\xrightarrow{k_3}$	~M·
[4]	~M·+M	$\xrightarrow{k_4}$	P+M·
[5]	~2M·	$\xrightarrow{k_5}$ (in CVM)	P
[6]	~2M·	$\xrightarrow{k_6}$ (in PVC/CVM)	P

massimo e poi decrescono come indicato in **fig. 7**; i corrispondenti profili degli andamenti della temperatura e della pressione nel reattore e della temperatura dell'acqua nella camicia di raffreddamento del reattore sono riportati in **fig. 8**.

Attualmente, i processi industriali di polimerizzazione del CVM in sospensione acquosa vengono realizzati a velocità di reazione costante nel tempo mediante l'uso di combinazioni di iniziatori che modulano nel tempo la velocità di produzione di radicali in funzione inversa alla velocità complessiva di polimerizzazione. La velocità costante è quella (o vicino a quella) permessa dalla massima capacità di smaltimento del calore da parte del reattore di polimerizzazione, nelle condizioni in cui si possano ottenere granuli di PVC in sospensione di caratteristiche morfologiche e chimico-fisiche volute.

Il peso molecolare medio del polimero PVC, espresso come grado di polimerizzazione (numero di unità strutturali che costituiscono la catena polimerica) medio numerico $\overline{DP}_n$, è controllato dalla reazione 4 (v. ancora tab. 2) di trasferimento dei macroradicali in crescita al monomero ed è funzione della temperatura di polimerizzazione; esso è dato, con buona approssimazione, dalla relazione:

$$\overline{DP}_n = k_3/k_4 = 9{,}2 \cdot 10^{-3} e^{(7.400/RT)}$$

dove le costanti di velocità k sono espresse in l/(mole·s) e il grado di polimerizzazione $\overline{DP}_n$, praticamente indipendente dalla conversione monomero-polimero, dipende solo dalla temperatura di polimerizzazione T (in K); a 323 K (50 °C), il peso molecolare medio numerico $\overline{PM}_n$ ($\overline{PM}_n$=62,5 $\overline{DP}_n$) risulta tipicamente pari a 65.000 e a 343 K (70 °C) a 35.000. È possibile diminuire $\overline{DP}_n$ mediante l'aggiunta in polimerizzazione di agenti di trasferimento (per esempio tioesteri e isobutirraldeide) su cui si trasferisce la catena radicalica (macroradicale ~M·) in crescita e aumentarlo con agenti reticolanti (per esempio diallilmaleato e ftalato); tuttavia agenti di trasferimento di catena e reticolanti non sono molto utilizzati industrialmente perché le caratteristiche del PVC prodotto dipendono principalmente da morfologia, porosità e struttura delle particelle-granuli. Anche la tatticità e la cristallinità dei polimeri PVC prodotti, come il peso molecolare, dipendono dalla temperatura di polimerizzazione: la configurazione sterica dell'unità monomerica che entra nella catena polimerica in crescita nella reazione 3 (v. ancora tab. 2) non è influenzata dalla disposizione sterica del gruppo-macroradicale terminale attivo e di conseguenza la distribuzione di lunghezza delle sequenze tattiche del PVC in sospensione, così come per il PVC ottenuto con altre tecnologie, è di tipo statistico con il grado di sindiotatticità, che diminuisce al crescere della temperatura di polimerizzazione da 0,60 a 0 °C a 0,55 a 55 °C (Talamini e Vidotto, 1967).

Distribuzione dimensionale delle particelle-granuli di PVC sospensione e loro morfologia interna

Le particelle-granuli di PVC in sospensione derivano dalle gocce di CVM liquido disperse in acqua, che sono i luoghi dove avviene la polimerizzazione; nei reattori di polimerizzazione, per effetto dell'energia fornita mediante specifici agitatori, il CVM viene disperso in un sistema acquoso in cui vengono mantenute condizioni di moto turbolento. La tensione superficiale all'interfaccia tra CVM e acqua viene modificata da piccole quantità di agenti, detti sospendenti primari, che hanno anche funzioni stabilizzanti e protettive della individualità delle gocce in fase di collisione e conseguente possibile coalescenza. La tensione interfacciale tra CVM e PVC all'interno delle gocce, durante la polimerizzazione, viene invece modificata da agenti tensioattivi, detti sospendenti secondari, che hanno anche azione stabilizzante e protettiva delle microparticelle di polimero che si formano all'interno delle gocce disperse. Le gocce di CVM disperse in acqua contengono disciolto l'iniziatore che decomponendosi produce radicali; quando l'iniziatore (o gli

velocità di polimerizzazione
0 1 2 3 4 5 6
0 100 200 300 400 500 600
tempo (min)

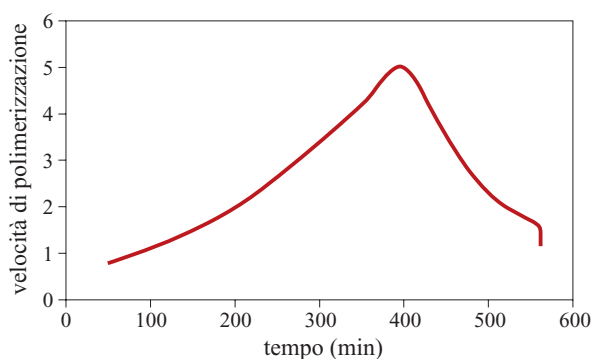
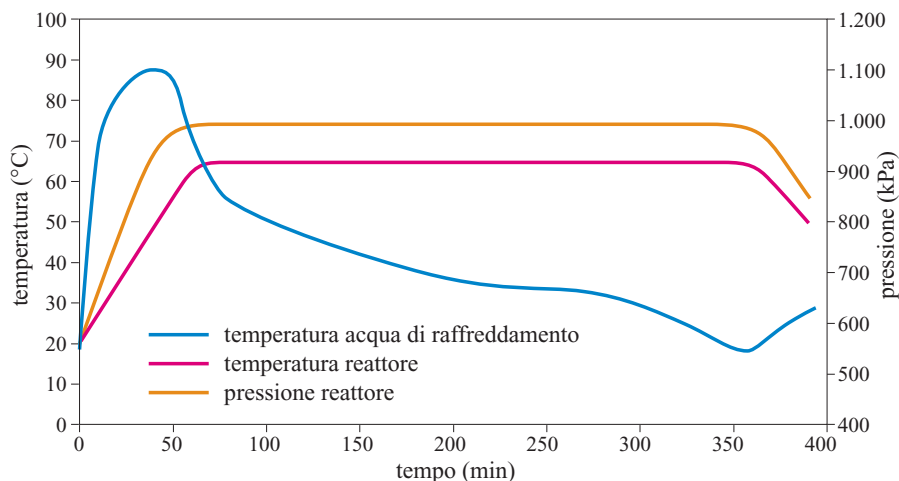



fig. 7. Velocità di polimerizzazione del CVM in sospensione in funzione del tempo (Ineos Vinyls, Italia).

fig. 8. Profili della temperatura e della pressione in un reattore di polimerizzazione del CVM in sospensione e andamento della temperatura dell'acqua di raffreddamento (Ineos Vinyls, Italia).

iniziatori) comincia a decomporsi, si innesca la conversione del CVM a PVC. Il calore di polimerizzazione, pari a 30 kcal/mole, viene rimosso attraverso acqua fredda che scorre sulle pareti o nella camicia del reattore e/o attraverso il CVM che evapora, viene condensato e ritorna nelle gocce, luoghi di reazione. Quando viene raggiunta la conversione monomero-polimero desiderata (usualmente intorno al 90%), il CVM non polimerizzato è allontanato e recuperato, le particelle-granuli di PVC vengono separate dall'acqua, in cui erano disperse, mediante centrifugazione e quindi sottoposte a essiccazione per eliminare l'acqua residua (pari a circa il 15%) in forni rotanti o a letto fluido; l'insieme delle particelle-granuli di PVC sospensione così ottenuto è il prodotto PVC destinato a essere trasformato in manufatti.

La dimensione delle particelle-granuli di polimero, la loro morfologia interna e la porosità sono determinate e controllate sia dall'energia e dalla sua distribuzione nel reattore attraverso il sistema di agitazione, sia dalla natura e dalla concentrazione degli agenti sospendenti primari e secondari presenti nel sistema polimerizzante. Sebbene tutti i processi di produzione del PVC in sospensione siano sostanzialmente simili, il sistema di distribuzione dell'energia in tutto il reattore (di dimensioni fino a 250 m^3), i sospendenti primari e secondari e gli iniziatori usati differiscono significativamente tra loro e costituiscono il know-how dei diversi produttori. Il diametro medio d delle gocce di CVM disperse in acqua, in un sistema contenente vari agenti tensioattivi e stabilizzanti e in una situazione di equilibrio tra dispersione e coagulazione, dipende dall'energia meccanica fornita dall'agitazione e cioè dal numero di giri N dell'agitatore di diametro D, oltreché da densità ϱ e tensione superficiale σ della fase dispersa secondo la relazione (Johnson, 1936):

$$d = \gamma D(\varrho N^2 D^3/\sigma)^{0,6}$$

dove γ è la tensione interfacciale che si realizza tra la specifica fase CVM e la specifica fase acqua. La relazione deriva dal bilancio delle forze che operano sulle gocce disperse in un campo di moto turbolento: da una parte un'azione tangenziale che tende a rompere le gocce e dall'altra la tensione superficiale σ che tende a mantenerne la integrità e la identità. La distribuzione dimensionale delle gocce di CVM e, alla fine della polimerizzazione, delle particelle-granuli di PVC in sospensione, è correlata con il diametro medio attraverso il numero di Weber $\varrho N^2 D^3/\sigma$, che è un parametro adimensionale contenente le caratteristiche fisiche ϱ e σ del CVM e della fase dispersa e i parametri meccanici (N e D) dell'agitatore, in un dato sistema in moto turbolento.

Qualitativamente, la formazione delle particelle-granuli di PVC in sospensione può essere divisa in due parti: la prima costituita dalla rottura nel reattore di polimerizzazione della fase CVM in gocce disperse in acqua e dall'iniziale formazione delle particelle-granuli; la seconda formata dalla costruzione-consolidamento della struttura portante delle particelle-granuli e dallo sviluppo della loro porosità.

Dispersione del CVM in acqua e formazione iniziale delle particelle-granuli di PVC

L'energia meccanica fornita dal reattore (agitatore, frangiflutti) al sistema acqua-CVM disperde, all'inizio del processo, la fase CVM in gocce con diametro compreso tra 5 e 50 μm. La dispersione della fase monomero è facilitata dalla presenza nel sistema acqua-CVM di agenti sospendenti (primari) con azione tensioattiva e stabilizzante, che sono assorbiti all'interfaccia acqua-monomero. Questo assorbimento riduce la tensione interfacciale tra acqua e CVM e conseguentemente l'energia richiesta per suddividere la fase CVM in gocce. I sospendenti tensioattivi-stabilizzanti più utilizzati sono polimeri e copolimeri, caratterizzati da un opportuno bilancio di gruppi idrofili e lipofili; una volta che essi sono stati assorbiti all'interfaccia della goccia di CVM, le proprietà elastiche del polimero tensioattivo-stabilizzante

forniscono una buona protezione contro la coalescenza delle particelle di CVM che, in regime di moto turbolento, sono soggette a frequenti collisioni. La dimensione delle gocce di CVM dipende dall'agitazione, dalla natura chimica e dalla concentrazione degli agenti tensioattivi-stabilizzanti presenti e aggiunti al sistema. In presenza di alte concentrazioni di agenti sospendenti con forte azione stabilizzante e moderata azione tensioattiva e con l'adozione di sistemi di agitazione del reattore relativamente blandi (sempre in regime turbolento), le gocce di monomero, relativamente grandi (diametro 30-40 μm) e stabili, hanno, nella prima fase del processo di polimerizzazione, buona probabilità di mantenere la loro identità, come mostrato nello schema 1 di **fig. 9**.

Il procedere della polimerizzazione del CVM a PVC modifica profondamente l'interfaccia CVM-H_2O, in quanto gli agenti sospendenti tensioattivi stabilizzanti (a base per esempio di polivinilalcol, copolimeri vinilacetato-vinilalcol e cellulose variamente esterificate) vengono sempre più assorbiti all'interfaccia delle gocce, con conseguente aumento del graffaggio del PVC e della viscosità delle gocce. In questa condizione, diminuita l'azione stabilizzante, le gocce monomero-polimero, a una conversione monomero-polimero intorno al 10%, si aggregano-coagulano regolarmente, formando le particelle finali con diametro tra 100 e 200 μm, da cui risulteranno i granuli finali di polimero.

A basse concentrazioni di sospendenti con forte azione tensioattiva e moderata azione stabilizzante e con forti agitazioni nel reattore, le dimensioni iniziali delle gocce di CVM risultano relativamente piccole (diametro tra 10 e 20 μm) e nella prima fase del processo di polimerizzazione esse sono in equilibrio dinamico tra rottura e coalescenza, come mostrato nello schema 2 di fig. 9. In questo caso, l'aggregazione-coagulazione controllata delle gocce polimerizzanti in particelle di diametro tra 100 e 200 μm avviene quando la struttura fisica del PVC, che si forma dentro le gocce, aumenta la viscosità del sistema polimerizzante, in modo tale da prevenire ulteriori rotture e coalescenze (Smallwood, 1989).

Una volta che l'agglomerazione delle gocce monomero-polimero è avvenuta, il numero delle particelle-granuli di polimero resta costante fino al completamento della reazione di polimerizzazione. Le polimerizzazioni che seguono lo schema 1 di fig. 9 danno particelle-granuli sferiche con bassa porosità e alta densità apparente. In casi estremi, le gocce iniziali di CVM sono così stabili che non avviene alcun processo di aggregazione. Con agitazioni molto energiche e con sospendenti stabilizzanti relativamente poco efficaci (schema 2 di fig. 9) si ottengono particelle-granuli PVC più porose e con struttura più aperta, come conseguenza di un importante processo di aggregazione in un sistema inizialmente molto disperso.

fig. 9. Schemi di aggregazione delle particelle di CVM nella polimerizzazione in sospensione (Ineos Vinyls, Italia).

Costruzione della struttura portante all'interno delle gocce e delle particelle-granuli al procedere della polimerizzazione del CVM

Dal momento che la densità del PVC è maggiore di quella del suo monomero CVM (1,393 g/cm^3 contro 0,860 g/cm^3 a 50 °C), le gocce di CVM in sospensione si contraggono durante la polimerizzazione. Se la contrazione fosse completa, le particelle di PVC prodotte non avrebbero porosità interna. Se la contrazione venisse completamente prevenuta, le particelle di polimero avrebbero porosità fino al 40%; porosità intermedie si ottengono con contrazioni intermedie. A conversioni monomero-polimero molto basse (inferiori all'1%), le gocce di CVM contengono un gran numero di microparticelle di PVC (diametro di qualche decimo di μm), stabilizzate elettrostaticamente, che si muovono per moto browniano. All'aumentare della conversione queste microparticelle crescono di dimensioni, grazie a una serie di aggregazioni successive; la probabile causa di questa aggregazione risiede nel fatto che le microparticelle di PVC, rigonfiate di CVM, hanno bassa temperatura di transizione vetrosa (circa −70 °C), essendo di fatto dei gel viscosi, e quando collidono si aggregano, generando particelle sempre più grandi. Al procedere della polimerizzazione, la dimensione delle microparticelle polimeriche aumenta e la frazione di CVM libero diminuisce. Il risultato è la formazione di un reticolo continuo di microparticelle di PVC aggregate all'interno delle gocce, come schematicamente mostrato in **fig. 10**. La costruzione di un'adeguata struttura reticolare portante, nella maggior parte dei processi industriali, si realizza a una conversione da CVM a PVC intorno al 10%, che è anche quella alla quale le gocce di CVM-PVC in sospensione completano la loro agglomerazione, formando le particelle da cui si originano i granuli finali di polimero. Se le strutture aggregate interne alle gocce di CVM

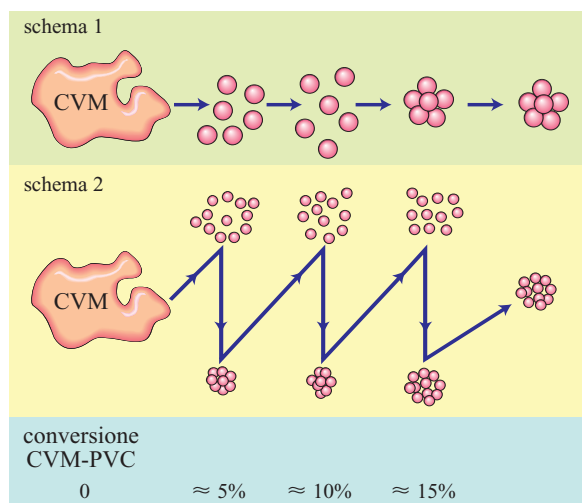
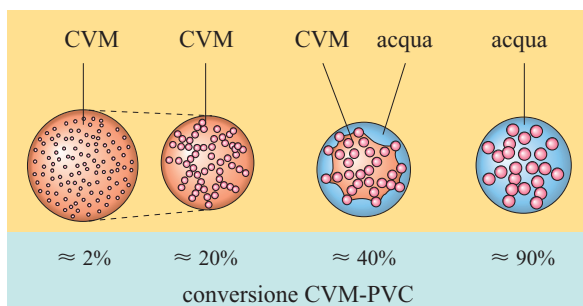



fig. 10. Costruzione della struttura portante nelle gocce di CVM al procedere della polimerizzazione in sospensione (Ineos Vinyls, Italia).

in polimerizzazione sono abbastanza forti, prevengono ulteriori contrazioni delle gocce e degli aggregati di microparticelle, dove continua e si completa la polimerizzazione. Quanto più bassa è la conversione alla quale avviene la formazione di una struttura forte di particelle all'interno delle gocce, tanto più alta risulta la porosità delle particelle-granuli finali prodotte.

La quantità e la stabilità delle microparticelle di PVC all'interno di una goccia in polimerizzazione sono influenzate anche da:

- gli additivi solubili nel CVM (sospendenti secondari) che, avendo azione tensioattiva e stabilizzante all'interfaccia CVM/PVC, modificano il reticolo-struttura portante all'interno delle gocce e quindi la porosità dei granuli finali;
- l'agitazione e l'energia date al sistema polimerizzante in sospensione acquosa; quanto più forte è l'agitazione, tanto più intensa risulta la sollecitazione sulle microparticelle polimeriche, che formano un reticolo stabile a basse conversioni e portano a particelle-granuli di polimero più porose. L'aumento della porosità con l'intensità di agitazione è noto nella pratica industriale di polimerizzazione in sospensione del CVM (Visentini, 1999);
- la temperatura di polimerizzazione, che al suo crescere fa aumentare anche le dimensioni delle microparticelle polimeriche con conseguente formazione di reticoli-strutture portanti più deboli, meno capaci di resistere alla contrazione, e pertanto le particelle-granuli di polimero prodotte risultano relativamente meno porose.

Una volta che il reticolo-struttura portante costituito da microparticelle si è formato all'interno di una goccia, la crescita delle microparticelle polimeriche continua al procedere della polimerizzazione, con graduale riempimento della parte porosa della struttura reticolare; l'interno di ciascuna particella-granulo di PVC contiene particelle polimeriche rigonfie di CVM, sempre meno CVM libero non polimerizzato e H_2O. In queste condizioni le microparticelle all'interno di una particella-granulo sono soggette a forti azioni capillari, che tendono a fonderle riducendo la loro porosità; l'aggiunta, in questa fase della polimerizzazione, di un tensioattivo specifico, che riduce le forze capillari, è tra le tecnologie maggiormente utilizzate per aumentare significativamente la porosità del PVC prodotto.

Aspetti tecnologici

Nel processo di polimerizzazione in sospensione il CVM liquido viene inizialmente disperso nell'acqua, in cui è scarsamente solubile, in maniera uniforme in tutto il reattore, per effetto dell'energia meccanica distribuita nel sistema acqua-CVM. Piccole quantità di sostanze tensioattive-stabilizzanti aggiunte al sistema e che si pongono all'interfaccia CVM-acqua facilitano la dispersione iniziale del CVM in acqua e contribuiscono a stabilizzare le particelle di CVM disperse, permettendo che esse mantengano la loro individualità anche in condizioni di collisioni multiple, quali si verificano in regime di moto turbolento. Altre piccole quantità di tensioattivi che si pongono all'interfaccia tra CVM e PVC nelle microparticelle in polimerizzazione, all'interno delle gocce, regolano, a una data temperatura e con una data agitazione, il numero e la coagulazione di queste microparticelle di PVC al procedere della polimerizzazione, determinando la struttura fisica interna (porosità e accessibilità) delle particelle-granuli di PVC sospensione prodotte.

Il processo industriale di polimerizzazione in sospensione del CVM è il risultato di circa 50 anni di ricerca e sviluppo; attualmente è realizzato in reattori rivestiti in acciaio inox, di capacità superiori a 200 m^3, dotati di specifici sistemi di agitazione (agitatori con pale a diverse altezze e opportuni frangiflutti) e capaci di rimuovere il calore di polimerizzazione con metodi tradizionali (camicia di raffreddamento, iniezione di acqua di raffreddamento nel reattore) e con condensatore a ricadere del CVM, che evapora e viene riportato nelle gocce (luoghi di reazione). Questi reattori assicurano una agitazione uniforme, in condizioni di moto turbolento, a tutto il sistema reagente e lavorano a ciclo chiuso da centinaia fino a migliaia di cariche (grazie a reattivi antisporcanti che mantengono pulite tutte le superfici interne così da consentire un regolare scambio di calore), raggiungendo una produttività fino a 700 $t/m^3/a$.

Il risultato complessivo di questi anni di ricerca e sviluppo è quello di aver trasformato un processo discontinuo con fasi a reattore aperto, quale era inizialmente la polimerizzazione in sospensione del CVM, in un processo continuo e a ciclo chiuso, ottimizzato per quanto riguarda il controllo, la completa uniformità del prodotto e la sua produttività.

Aspetti ambientali e di sicurezza

Attualmente in Italia e in Europa le produzioni industriali del CVM e del PVC sospensione avvengono in un

sistema chiuso in stabilimenti produttivi integrati (v. ancora fig. 6). Nel sistema entrano le materie prime cloro, etilene, ossigeno e cloruro di idrogeno e ne escono le particelle-granuli del polimero PVC prodotto. All'interno del sistema chiuso si realizzano reazioni chimiche e processi di trasformazione degli intermedi 1,2-dicloroetano e CVM e si produce il polimero PVC. I processi all'interno del sistema chiuso sono automatizzati e sottoposti a controllo remoto. Inoltre i reattori, i sistemi di carico e i trasporti operano a ciclo chiuso; gli operatori non vengono a contatto con gli intermedi 1,2-dicloroetano e CVM, che sono sostanze di nota tossicità, e il PVC che esce dal sistema chiuso è inerte e praticamente esente da CVM (ne contiene circa 1 ppm). I sottoprodotti del ciclo industriale di produzione del PVC vengono recuperati e lavorati per ottenere materie prime ed energia; gli effluenti gassosi sono raccolti, trattati e alla fine inceneriti; gli effluenti liquidi vengono raccolti, purificati, filtrati per rimuovere i solidi e infine sottoposti a trattamento biologico i cui fanghi di risulta sono inceneriti. L'atmosfera all'interno del sistema chiuso è sottoposta a controllo continuo per quanto riguarda il contenuto in CVM; vi sono punti fissi di prelievo dell'atmosfera con analisi cromatografiche e spettrometriche, ripetute con frequenza di minuti, e misuratori in continuo sugli operatori durante il loro periodo di lavoro negli impianti; vi sono determinazioni del contenuto in 1,2-dicloroetano nell'atmosfera. I lavoratori che operano nella zona sorvegliata del sistema chiuso sono soggetti ad analisi mediche periodiche e i dati sulla loro esposizione sono sotto il controllo delle autorità sanitarie. Da questa situazione produttiva, adottando specifiche tecnologie e procedure operative, risulta quanto segue: gli inceneritori degli effluenti e dei sottoprodotti hanno emissioni di diossine inferiori a 0,1 ng/m^3; le esposizioni medie al CVM degli operatori negli impianti produttivi di CVM e PVC sospensione sono tra 10 e 20 volte più basse dei 3 ppm richiesti dalla legge europea; il PVC polimero che esce dal sistema chiuso e che è utilizzato per produrre i diversi manufatti in PVC ha contenuti di CVM residuo di circa di 1 ppm ed è inerte.

12.5.3 Prodotti PVC sospensione, trasformazione in manufatti e settori applicativi

Prodotti PVC sospensione

La polimerizzazione in sospensione del CVM, condotta con le tecnologie sopra descritte, permette di ottenere prodotti diversi per peso molecolare medio, caratteristiche morfologiche interne e distribuzione dimensionale delle particelle-granuli. I principali fattori fisici e chimici responsabili di queste diversità sono la temperatura di polimerizzazione, gli additivi aggiunti in polimerizzazione e l'energia fornita al sistema reagente CVM/PVC disperso in acqua nei reattori di polimerizzazione. I prodotti PVC sospensione, comunemente utilizzati nella trasformazione industriale in manufatti destinati ai molteplici settori applicativi, sono ottenuti da polimerizzazioni del CVM condotte nell'intervallo di temperatura da 50 a 70 °C, hanno pesi molecolari medi numerali ($\overline{M}_n$) nell'intervallo da 20.000 a 100.000 e pesi molecolari medi ponderali ($\overline{M}_w$) nell'intervallo da 40.000 a 500.000 (v. cap. 12.1). Nella pratica industriale e commerciale, i diversi prodotti PVC sospensione vengono definiti e individuati dall'indice *K* di Fikentscher (ottenuto da misure di viscosità a 25 °C di soluzioni di PVC in cicloesanone alla concentrazione di 0,5 g/100 cm^3), che è in relazione con i pesi molecolari del polimero. I prodotti PVC sospensione di maggiore utilizzo commerciale hanno valori di *K* compresi tra 55 e 80 e i più utilizzati in assoluto tra 65 e 70. La **tab. 3** riporta il valore di *K* e i corrispondenti pesi molecolari medi per la gamma dei PVC sospensione più utilizzati industrialmente.

Per quanto riguarda la configurazione-tatticità, le molecole di PVC, come ottenute dai processi industriali di polimerizzazione in sospensione a temperature nell'intervallo da 50 a 70 °C, sono prevalentemente costituite (per il 90% circa) da sequenze di unità strutturali atattiche, cioè non ordinate le une rispetto alle altre per quanto riguarda la disposizione nello spazio. Con tatticità inferiori al 10%, la cristallinità raggiungibile nei prodotti PVC sospensione di interesse commerciale non supera il 10%; questa cristallinità, che deriva dalla piccola frazione di sequenze sindiotattiche presenti nel PVC, è costituita da zone cristalline piccole e imperfette, che hanno però influenza e importanza sulle caratteristiche fisico-meccaniche dei corrispondenti manufatti (Illers, 1969).

I prodotti PVC sospensione più utilizzati commercialmente sono costituiti da particelle-granuli di diametro

tab. 3. Corrispondenza tra il valore *K* di Fikentscher e i pesi molecolari medi di campioni di PVC sospensione (Ineos Vinyls, Italia)

Valore di *K*	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$
45	20.000	40.000
50	30.000	54.000
55	36.000	70.000
60	45.000	100.000
65	55.000	140.000
70	64.000	200.000
75	73.000	260.000
80	82.000	340.000
83	91.500	480.000

medio di 150 μm con distribuzione dimensionale da 50 a 200 μm (come riportato per esempio in fig. 2), hanno normalmente densità apparenti comprese tra 0,45 e 0,6 g/cm^3 e porosità interne alle particelle-granuli tra 0,2 e 0,3 cm^3/g. Queste caratteristiche fisiche generali (diametro e distribuzione dimensionale, porosità e densità apparenti) sono ottenute direttamente nel processo di polimerizzazione e assicurano da una parte un buono scorrimento delle particelle-granuli di PVC nei trasporti pneumatici (scorrimento come quello di un fluido) e dall'altra una buona interazione con additivi stabilizzanti, lubrificanti e cariche, quale è richiesta per un processo regolare e uniforme di trasformazione del PVC sospensione in manufatti.

Processi di trasformazione

La trasformazione del PVC sospensione in manufatti avviene con tecnologie (formulazioni e processi) diverse in funzione del tipo di manufatto che si vuole produrre. Prima del processo di trasformazione, al PVC sospensione vengono sempre aggiunti uno o più additivi (stabilizzanti, lubrificanti, cariche, plastificanti e pigmenti) con i quali interagirà. Questi additivi proteggono il polimero durante la trasformazione e il manufatto una volta in opera e permettono inoltre di conferire ai manufatti le caratteristiche fisico-meccaniche richieste dalla applicazione di destinazione.

Gli stabilizzanti servono per proteggere il PVC durante la trasformazione e per dare ai corrispondenti manufatti lunga vita in opera; essi possono essere a base di saponi metallici, quali quelli di piombo e calcio-zinco, a base di composti organici, come gli antiossidanti, e a base di composti organometallici, come quelli di stagno. Vengono addizionati al PVC in quantità dell'1% circa e restano saldamente inglobati nella matrice polimerica dei manufatti in PVC.

I lubrificanti, in particolare quelli definiti esterni, hanno la funzione di ridurre l'attrito tra la macchina trasformatrice e la mescola a base di PVC che viene lavorata; i più utilizzati sono a base di stearati di zinco, magnesio e calcio e vengono aggiunti al PVC in quantità dello 0,1% circa. La loro azione, spesso sinergica con quella dello stabilizzante, è essenzialmente legata alla parte idrocarburica della molecola dei lubrificanti (a lunghezza, ramificazioni e gruppi presenti nella catena idrocarburica) e si basa da una parte sulla solubilità e la compatibilità con il polimero PVC e dall'altra sull'interazione con le parti metalliche della macchina trasformatrice.

Le cariche, costituite da materiale inorganico, usualmente granuli di carbonato di calcio e caolino opportunamente rivestiti e di dimensioni medie inferiori a 1 μm, sono appositamente costruite per essere addizionate al PVC sospensione. Esse servono per migliorare alcune caratteristiche dei manufatti a base di PVC, come la stabilità dimensionale, la rigidità, la durezza e la resistenza agli agenti chimici, abbassando contemporaneamente il costo delle mescole a base di PVC.

I plastificanti sono solventi poco volatili del PVC; in particolare, si tratta di liquidi ad alto punto di ebollizione, come gli esteri degli acidi ftalico, adipico, trimellitico, sebacico e citrico, o solidi a basso punto di fusione. A causa della loro struttura chimica e dimensione molecolare, questi composti plastificanti a temperatura ambiente interagiscono lentamente con il PVC, mentre a temperature intorno a 150 °C disciolgono rapidamente il PVC e formano con esso masse omogenee e continue che, riportate a temperatura ambiente, mostrano flessibilità ed elasticità, le quali sono funzione della quantità e del tipo di plastificante presente. La capacità del PVC di interagire con diverse quantità e tipi di plastificanti, trasformandosi in prodotti che, a temperatura ambiente, sono variamente flessibili, è quasi unica ed è il motivo della molteplicità di prodotti e applicazioni a base di PVC che comprendono prodotti flessibili anche a basse temperature (−30 °C) e prodotti flessibili idonei a essere impiegati a temperature elevate fino a 110 °C.

Anche altri additivi sono aggiunti in minori quantità al PVC prima della trasformazione, quali pigmenti coloranti, fibre, gomme, rinforzanti e protettori UV, e tutti hanno una specifica funzione nell'ottimizzare le prestazioni in opera di uno specifico manufatto; le molteplici formulazioni usate e le procedure di lavorazione sono usualmente parte del know-how di ciascun produttore di manufatti in PVC.

L'insieme di PVC sospensione e additivi, nella proporzione e nel tipo voluto, prima di essere lavorato nelle macchine trasformatrici, viene mescolato (a freddo e a caldo) per ottenere una distribuzione il più possibile uniforme degli additivi sul PVC. La successiva lavorazione di questa mescola, nella quale gli additivi sono uniformemente distribuiti, ha luogo nelle macchine trasformatrici (estrusori, calandre e presse di stampaggio a iniezione); tali macchine forniscono alla mescola a base di PVC energia meccanica e termica capace di disgregare le particelle-granuli di PVC che hanno interagito con gli additivi e di ricompattarle dopo un'appropriata fusione-gelificazione, con formazione dei manufatti finali. La gelificazione ottimale di una mescola a base di PVC non è necessariamente quella che corrisponde alla fusione totale e completa delle microparticelle e microstrutture, comprese le piccole zone cristalline presenti nelle particelle-granuli di PVC sospensione; nella produzione di manufatti rigidi come per esempio tubi e finestre, la gelificazione-fusione delle particelle-granuli di PVC ottimale per ottenere le migliori caratteristiche fisico-meccaniche (come resistenza all'urto nei profili delle finestre e resistenza alla pressione interna nei tubi per il trasporto di acqua potabile) non è totale, ma parziale e variabile in accordo con il peso molecolare del PVC utilizzato.

Le tecnologie di trasformazione più utilizzate per lavorare le mescole di PVC sospensione e additivi e produrre manufatti sono l'estrusione, la calandratura e lo stampaggio a iniezione.

La tecnologia di estrusione è la più diffusa e viene impiegata per la produzione di manufatti continui come tubi, profili per porte e finestre, film sottili per imballaggio e rivestimenti continui di cavi elettrici e telefonici. La parte principale della tecnologia di trasformazione usata, l'estrusore, è costituita da un cilindro entro il quale ruota una vite senza fine; per ridurre i tempi e migliorare l'uniformità di lavorazione e le caratteristiche dei manufatti prodotti sono stati sviluppati e sono estesamente utilizzati estrusori a due viti. Nella lavorazione, la mescola di PVC contenente stabilizzanti, lubrificanti ed eventuali cariche, uniformemente dispersi, viene immessa in continuo nella tramoggia dell'estrusore; mentre procede trasportata tra vite e cilindro, essa viene riscaldata (anche per effetto dell'attrito tra mescola e macchina trasformatrice) e compressa, con il risultato che la mescola fonde in modo ottimale prima di essere sospinta attraverso il foro di uscita. Questo foro, detto filiera o matrice, è sagomato secondo la forma che si vuole dare al manufatto. All'uscita dalla filiera, il prodotto fuso viene raffreddato, sotto costante controllo termico, per dare al manufatto la forma voluta definitiva e le caratteristiche fisiche richieste. La tecnologia dell'estrusione, abbinata a quella del soffiaggio, viene normalmente utilizzata anche per la produzione di corpi cavi, come bottiglie e flaconi.

La calandratura è largamente utilizzata per la trasformazione del PVC in film-lastre rigidi e film flessibili di varia larghezza e spessore. Il polimero PVC, addizionato con stabilizzanti, lubrificanti e coloranti, viene prima lavorato a caldo in estrusore per poi essere trasformato in una massa uniforme; questa massa uniforme viene quindi lavorata nella calandra, costituita da una serie di coppie di cilindri riscaldati paralleli via via più vicini tra loro, dove viene trasformata in lastre rigide, che sono successivamente tagliate nelle dimensioni volute o trasformate in film che vengono avvolti in bobine. I film calandrati in PVC rigido possono essere sottoposti a successivi trattamenti di nobilitazione, quale la metallizzazione (ottenuta per sublimazione sotto vuoto spinto di alluminio), largamente utilizzata per gli effetti estetici che conferisce ai manufatti prodotti.

Lo stampaggio a iniezione permette di produrre con grande precisione oggetti come raccordi di tubazioni, valvole regolatrici di flusso di fluidi, corpi delle macchine da scrivere e dei calcolatori e protesi per il corpo umano. Le tecniche di stampaggio a iniezione più usate comprendono la pressa a pistone con cilindro riscaldato, dove la mescola a base di PVC viene fusa e spinta da un pistone attraverso un piccolo ugello, e la pressa a vite, in cui la mescola a base di PVC viene fusa nel cilindro riscaldato e spinta attraverso l'ugello dalla vite rotante. In ambedue i casi, la mescola fusa viene iniettata a pressione in uno stampo fino a riempirne completamente la cavità; una volta avvenuta la solidificazione per raffreddamento controllato e costante, lo stampo si apre e si ha il manufatto voluto.

In Europa l'importanza quantitativa, in termini di manufatti prodotti, delle principali tecnologie di trasformazione del PVC sospensione è schematicamente rappresentata nella **tab. 4**.

Settori applicativi dei manufatti a base di PVC sospensione

I settori in cui i manufatti in PVC sospensione trovano maggiore applicazione sono l'edilizia e le costruzioni, l'imballaggio e la cartotecnica, il rivestimento di cavi elettrici e telefonici, l'arredamento, seguiti da numerose applicazioni e destinazioni specifiche e importanti, quali le telecomunicazioni e i dispositivi medicali. Tali applicazioni possono essere raggruppate in settori di utilizzo e segmenti applicativi, come schematizzato in **tab. 5**.

Di seguito vengono brevemente riportate alcune delle principali caratteristiche e proprietà che hanno motivato la diffusione dei manufatti in PVC in alcuni di questi settori.

Edilizia e costruzioni

Nell'edilizia e nelle costruzioni il PVC è estesamente utilizzato per tubazioni e raccordi per condotte di acqua (potabile, fognaria e di scarico negli edifici), infissi per porte e finestre, tapparelle e pavimentazioni. Le

tab. 4. Principali tecnologie di trasformazione adottate in Europa

Tecnologia di trasformazione	Manufatti prodotti	%
Estrusione	Tubi rigidi e flessibili Profili rigidi e flessibili Rivestimento cavi e fili	77
Calandratura	Lastre e film rigidi e flessibili	19
Stampaggio a iniezione	Raccordi e valvole di tubazioni Scocche per macchine da scrivere, computer, TV	4

tab. 5. Settori di utilizzo e segmenti applicativi dei manufatti in PVC (Centro di Informazione sul PVC, Milano)

Tipologia di PVC	Settori di utilizzo	Segmenti applicativi
PVC rigido	Edilizia, reti di distribuzione acque	Tubi e raccordi
	Edilizia	Profili per porte e finestre
	Imballaggio e cartotecnica	Film, lastre estruse e calandrate
	Imballaggio di alimentari, farmaceutici, detergenti e cosmetici	Flaconi e bottiglie
PVC flessibile	Impermeabilizzazione, imballaggi, cartotecnica	Film e fogli estrusi
	Isolamento elettrico e telefonico	Cavi elettrici e telefonici
	Edilizia	Pavimenti
	Tempo libero	Calzature, articoli sportivi e giocattoli

tubazioni in PVC per il trasporto di acqua potabile hanno spessori determinati dalla pressione di esercizio, che può raggiungere 25 bar, e garantiscono, se conformi alle norme UNI-EN e poste in opera correttamente, durate in esercizio superiori a 50 anni. Negli ultimi anni, queste tubazioni hanno subito sviluppi per quanto riguarda la composizione del polimero PVC utilizzato (peso molecolare, distribuzione dei pesi molecolari e contenuto in CVM residuo) e i sistemi di stabilizzazione, come per esempio le stabilizzazioni a base di sali di calcio-zinco e quelle a base di stabilizzanti organici, che hanno affiancato, e in parte stanno sostituendo, quelle a base di piombo. Ovviamente tubazioni e condotte sono conformi alle norme e alle leggi specifiche che regolano il trasporto di acqua potabile.

Nel settore del trasporto di acque fognarie e acque di scarico degli edifici, le tubazioni in PVC hanno, tra quelle in materia plastica, una posizione preminente in Europa; le tubazioni per acque fognarie sono interrate, così come quelle per il drenaggio stradale e di terreni, e quelle di scarico di acqua per gravità sono inserite negli edifici civili e industriali. Tra le proprietà richieste alle tubazioni interrate ci sono la resistenza a compressione a carichi statici e dinamici e la tenuta, entro i limiti di sicurezza, della deformazione, per evitare schiacciamenti e perdite in corrispondenza dei punti di giunzione. Le tubazioni in PVC, che hanno diametri fino a 1.000 mm, resistono elasticamente, senza danno permanente, fino a deformazioni dell'ordine del 25-30%, anche se nella progettazione si adotta una deformazione massima del 3%. Inoltre tutte le tubazioni in PVC destinate al trasporto di acque possiedono una buona resistenza all'urto (tale da far loro sopportare senza problemi le normali operazioni di trasporto e installazione) e una buona resistenza chimica, in quanto vengono attaccate solo da solventi alogenati e dagli ossidanti più energici e sono intrinsecamente resistenti al fuoco. Per le tubazioni in PVC destinate ai diversi settori applicativi esistono, a livello europeo, sia normative specifiche sia un gruppo di esperti che si occupa di aggiornare e ottimizzare continuamente il contenuto tecnico di queste norme e di garantire le prestazioni delle corrispondenti tubazioni. Lo sviluppo di nuovi progetti ingegneristici per il settore applicativo del trasporto di acque fognarie ha portato a tubazioni in PVC alleggerite (fino al 30% circa) rispetto a quelle compatte. In particolare sono state sviluppate e vengono attualmente commercializzate tubazioni con incavi longitudinali nello spessore; a tre strati, di cui uno interno espanso e due esterni compatti ottenuti da coestrusione; a doppia parete, ottenuta da coestrusione di una parete interna liscia e una esterna corrugata; con struttura esterna costolata, ottenuta per stampaggio a partire dal tubo estruso; biorientate (dette in PVC-O), con caratteristiche fisico-meccaniche migliori anche del 50% rispetto a quelle usuali di pari spessore.

Tutte le tubazioni in PVC destinate al trasporto di acque si caratterizzano per leggerezza, facilità di messa in opera e di giunzione-saldatura, resistenza chimica, elevata levigatezza e facilità di scorrimento dei fluidi, resistenza alla corrosione, agli attacchi di funghi e batteri e in generale all'invecchiamento. Queste caratteristiche e il collaudo pluridecennale in opera, in diverse condizioni ambientali, sono i motivi della penetrazione sul mercato e della permanenza delle tubazioni in PVC nel trasporto di acque.

Le formulazioni a base di PVC utilizzate per la produzione di porte, finestre e tapparelle consentono l'ottenimento di manufatti rigidi, resistenti agli urti e agli agenti atmosferici, che hanno bassa conducibilità termica e non alimentano la combustione. Queste caratteristiche, insieme alla loro permanenza nel tempo, testimoniata da manufatti in esercizio per decine di anni, sono alla base della rapida penetrazione del PVC nel settore dei serramenti; il 50% delle finestre attualmente installate in Germania e in Gran Bretagna è in PVC. Le caratteristiche e le prestazioni dei serramenti in PVC e soprattutto delle finestre sono dettagliatamente definite in norme europee EN dedicate. Queste caratteristiche

comprendono: la bassa conducibilità termica, che evita la formazione sui serramenti di condensa anche a basse temperature; la bassa conducibilità acustica, che contribuisce a proteggere dai rumori esterni; l'elevata resistenza agli agenti atmosferici, come smog, nebbie saline e atmosfere industriali con conseguente ridotta, praticamente nulla, esigenza di manutenzione.

Inoltre le porte e le finestre in PVC possono essere realizzate nelle tipologie, forme e dimensioni più varie e hanno superfici e aspetto diversi, in modo da poter essere inserite in qualunque contesto urbanistico e in un'amplissima gamma di tipologie costruttive.

I pavimenti in PVC vengono estesamente utilizzati negli edifici pubblici, quali ospedali, scuole e palestre; in Europa settentrionale sono usati e diffusi anche nelle abitazioni private. In termini generali essi si caratterizzano per una lunga durata di vita, una eccellente resistenza all'abrasione e una ridotta necessità di manutenzione; non accumulano germi patogeni e sono facilmente sterilizzabili, consentendo l'elevata igienicità richiesta per le installazioni negli edifici pubblici e in particolare negli ospedali. I componenti delle mescole a base di PVC che costituiscono i pavimenti vinilici sono essenzialmente quelli usuali delle formulazioni plastificate, con in più additivi specifici per produrre pavimenti antistatici, conduttivi, resistenti allo scivolo e alle ammaccature e con ridotto innesco e propagazione della fiamma in caso di incendio. Su queste basi la gamma dei pavimenti vinilici disponibili è molto estesa e specifica per esigenze (comprese quelle estetiche) e applicazioni definite.

Imballaggio

Gli imballaggi rigidi e flessibili, corrispondenti a molteplici formulazioni a base di PVC, sono variamente impermeabili ai gas, al vapor d'acqua e al CO_2 e sono destinati a contenere un'ampia gamma di prodotti quali alimenti, detersivi, medicinali e cosmetici. Questi imballaggi possono essere trasparenti, modellati con alveolature e cavità ottenute per termoformatura in corrispondenza delle forme dell'oggetto da contenere, come per esempio i blister dei prodotti farmaceutici e le vaschette per alimenti. A causa della delicatezza e criticità delle applicazioni, come l'imballaggio di alimenti e di medicinali, tutti i componenti (polimero, stabilizzanti e plastificanti) delle mescole a base di PVC utilizzate devono rispondere a criteri e controlli definiti di atossicità, stabiliti da norme e leggi nazionali ed europee. Il quadro normativo europeo di riferimento obbligatorio per la produzione di imballaggi per alimenti comprende la lista positiva dei materiali (polimeri e additivi) che possono essere utilizzati e i controlli e le verifiche sulla capacità dell'imballaggio di non danneggiare e di preservare nel tempo la qualità anche organolettica dell'alimento. In sintesi e in termini generali, gli imballaggi a base di PVC comprendono diversi prodotti aventi le proprietà richieste dalla specifica applicazione; l'estesa gamma di prodotti si caratterizza per inerzia chimica, resistenza agli oli e ai grassi, permeabilità bilanciata all'ossigeno e al biossido di carbonio e impermeabilità agli aromi. Queste caratteristiche motivano la diffusa penetrazione dei prodotti a base di PVC nell'imballaggio alimentare.

Cavi elettrici

A causa della combinazione delle loro proprietà, le mescole flessibili a base di PVC sono estesamente utilizzate nell'isolamento elettrico primario e secondario di cavi per il trasporto di energia con tensioni fino a 6 kV; esse vengono soprattutto impiegate per le installazioni elettriche negli edifici, per cavi elettrici di macchinari, circuiti radio e apparecchiature telefoniche. Le caratteristiche che motivano questo esteso uso sono l'elevata resistività elettrica, la buona resistenza dielettrica e l'eccellente robustezza meccanica in un ampio campo di temperature di esercizio. Inoltre, gli isolamenti elettrici a base di PVC possiedono una buona resistenza all'ossigeno, all'ozono e alla maggior parte degli agenti chimici e una buona resistenza alla combustione, con scarsa tendenza a propagare la fiamma in caso di incendio. L'ampia gamma di isolamenti elettrici a base di PVC è completamente e dettagliatamente definita, da norme e leggi nazionali e internazionali, nelle sue caratteristiche e prestazioni rispetto alle specifiche applicazioni di destinazione.

Dispositivi medicali

Approvate dalla farmacopea internazionale per uso medicale, le formulazioni a base di PVC sono impiegate per la fabbricazione di tubazioni per dialisi, circuiti per la circolazione sanguigna extracorporea, componenti per la chirurgia cardiovascolare, cateteri, tubi endotracheali, contenitori per fleboclisi, sacche per raccolta di sangue e liquidi fisiologici, guanti sterili e tende a ossigeno per ambulatori e sale operatorie. Ai materiali utilizzati nelle applicazioni biomedicali sono richieste caratteristiche quali trasparenza e biocompatibilità con i tessuti e i fluidi dell'organismo umano, perfetta saldabilità, possibilità di sterilizzazione e permanenza della sterilità, resistenza alla rottura durante la centrifugazione e lo stoccaggio del sangue a basse temperature. Tutte queste caratteristiche, dettagliatamente definite e descritte nelle normative e controllate dalle competenti autorità sanitarie, sono possedute dalle formulazioni a base di PVC estesamente utilizzate in tutto il mondo.

12.5.4 Compatibilità e sostenibilità ambientale dei manufatti a base di PVC

Ogni oggetto fabbricato ha come effetto un impatto sull'ambiente, che deriva dal processo di produzione del

materiale, dalla sua trasformazione in oggetto-manufatto, dalla sua vita in opera e dalla sua sorte quando diventa rifiuto.

Per essere significativa e confrontabile tra diversi manufatti che svolgono la stessa funzione e hanno la stessa prestazione in opera, la valutazione dell'impatto ambientale complessivo di un dato manufatto deve essere condotta secondo uno schema definito, standardizzato e uniforme. La norma ISO 14040 del 1998 fornisce tale schema e la valutazione dell'impatto ambientale, usualmente detta Life Cycle Assessment (LCA), viene riferita all'unità di funzione e prestazione (*unità funzionale*) dello specifico manufatto. In accordo con lo schema della ISO 14040, l'analisi del ciclo di vita dell'unità funzionale consiste nella compilazione e nella valutazione, per il sistema formato da tutti gli stadi-fasi di vita di un manufatto-unità funzionale, dei flussi in entrata (come energia e materie prime) nel sistema e di quelli in uscita (come rifiuti ed emissioni) e dei corrispondenti impatti ambientali. In particolare l'LCA di un manufatto comprende le seguenti fasi:

- definizione preliminare dell'unità funzionale da valutare e dei suoi confini per quanto riguarda le fasi di inizio vita (materie prime, produzione di intermedi e del manufatto), di vita in opera (durata della vita, consumi energetici e/o di altri tipi di risorse) e di fine vita (discarica, combustione, riciclo) del manufatto dopo l'uso;
- elaborazione, per tutte le fasi di vita dell'unità funzionale (produzione, vita in opera e smaltimento), del diagramma di flusso di dettaglio, con definizione e attribuzione a ciascuna fase dei relativi flussi in entrata e in uscita;
- valutazione delle entità di modificazione ambientale che si generano durante produzione, vita in opera e smaltimento dell'unità funzionale-manufatto, compresi il consumo di energia e di materia prima e il rilascio nell'ambiente di emissioni e rifiuti. Sulla base degli obiettivi specificati, nella fase preliminare si scelgono le categorie di impatto ambientale rilevanti per l'unità funzionale considerata; queste, in termini generali, comprendono il consumo di risorse, il cambiamento climatico (usualmente chiamato riscaldamento globale), l'effetto sullo strato di ozono, la tossicità per l'uomo e per le acque, l'ossidazione fotochimica, l'acidificazione delle piogge e l'eutrofizzazione delle acque. In alcuni casi possono essere valutate categorie quali lo sfruttamento del territorio, l'inquinamento acustico, l'emissione di odori, ecc. Gli impatti ambientali, per ciascuna categoria, vengono espressi utilizzando fattori di conversione-equivalenza che permettono di riferire l'impatto di una categoria a una sola sostanza; così l'impatto sul riscaldamento globale di ciascuna emissione è espresso in kg equivalenti di CO_2 e l'impatto sul consumo di ozono è espresso in kg equivalenti di clorofluorocarburo (CFC-11). L'insieme degli impatti di tutte le categorie considerate, ciascuna espressa da un solo valore attraverso l'uso dei fattori di conversione-equivalenza, rappresenta l'impatto ambientale complessivo, in tutta la sua vita, dell'unità funzionale in esame;
- normalizzazione dei risultati di impatto ambientale delle singole categorie di impatto attraverso parametri di pesatura e di riferimento all'impatto globale (per esempio in un dato periodo in una definita area geografica); questa normalizzazione permette di rendere sintetici e confrontabili gli impatti ambientali di unità funzionali di uguale prestazione;
- interpretazione dei risultati di LCA, con evidenziazione dell'importanza delle singole categorie di impatto ambientale per una data unità funzionale e definizione di eventuali decisioni relative a specifiche azioni di modifica e miglioramento.

Valutazioni di LCA, in merito a una data unità funzionale ed effettuate in accordo alla norma ISO 14040, sono in grado di fornire risposte adeguate e quantitative alle domande sulla compatibilità ambientale e sulla sostenibilità di un dato manufatto, riferite a una definita situazione di vita, rispetto ad altri manufatti alternativi.

I manufatti in PVC e l'industria che li produce sono stati e sono tuttora estesamente esaminati e studiati per il loro impatto sull'ambiente e sull'uomo, dato che alcuni intermedi della filiera produttiva (in particolare 1,2-dicloroetano e CVM) hanno impatti di tossicità sull'uomo e sull'ambiente conosciuti e alcuni additivi stabilizzanti impiegati nella trasformazione del PVC in manufatti, come gli stabilizzanti a base di piombo e quelli a base di cadmio (ora non più utilizzati), hanno anch'essi noti impatti ambientali e tossicità. Anche lo smaltimento dei manufatti in PVC a fine vita in opera è stato ed è estesamente esaminato al fine di individuare e sviluppare tecnologie capaci di recuperare e riciclare le materie prime in essi contenute e trasformarle in altri manufatti utili, nonché allo scopo di definire l'entità dei problemi e le soluzioni per lo smaltimento dei manufatti usati in discarica e attraverso incenerimento.

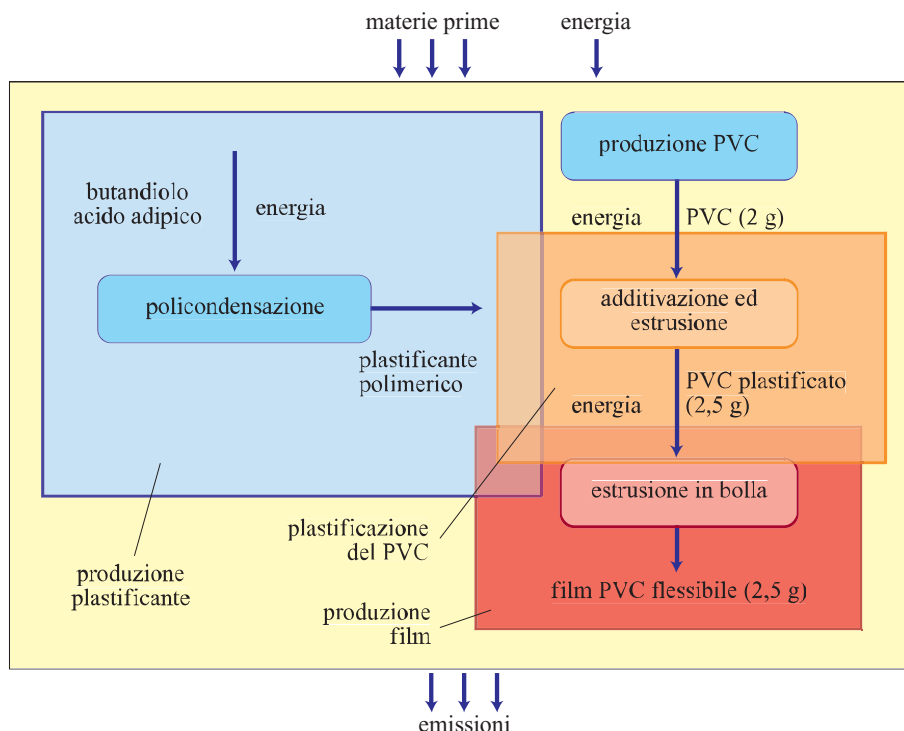
Di seguito, per rispondere alle domande sull'impatto ambientale e sulla sostenibilità dei diversi manufatti-unità funzionali a base di PVC, vengono riportati i risultati di studi estensivi di LCA; al fine di fornire indicazioni sulla riciclabilità dei manufatti in PVC al termine della loro vita in opera, sono riportati esempi di tecnologie industriali di riciclo operanti in Europa.

Valutazione dell'LCA di manufatti in PVC

Per rispondere alle domande sulla compatibilità e la sostenibilità ambientale dei manufatti a base di PVC, sono qui riportati, in maniera sintetica, i risultati di valutazioni approfondite ed estese di LCA (Levi e Acierno, 2005).

A titolo di esempio, le **figg. 11** e **12** mostrano i confini delle unità funzionali in PVC flessibile e in LDPE

materie prime
energia
produzione PVC
butandiolo
acido adipico
energia
energia
PVC (2 g)
policondensazione
additivazione ed estrusione
plastificante polimerico
energia
PVC plastificato (2,5 g)
estrusione in bolla
plastificazione del PVC
produzione plastificante
film PVC flessibile (2,5 g)
produzione film
emissioni

fig. 11. Limiti al contorno dell'unità funzionale in PVC flessibile per imballaggio alimentare (per cortesia di M. Levi e V. Acierno, Politecnico di Milano).

(Low Density PolyEthylene) per l'imballaggio di alimenti. Nella valutazione degli impatti ambientali di ciascuna unità funzionale, sono stati utilizzati per le materie plastiche PVC, LDPE, PET (polietilentereftalato) e HDPE (High Density Polyethylene) i dati della banca dati APME (Association of Plastic Manufacturers in Europe) e quelli della banca dati BUWAL (Bundesamt für Umwelt, WAld und Landschaft, Agenzia federale svizzera per l'ambiente, le foreste e il paesaggio). Per la ghisa sferoidale, sono stati utilizzati i dati delle banche dati Idemat – della Facoltà di disegno industriale del Politecnico di Delft, Paesi Bassi –, BUWAL ed ETH-ESU 96 (Eidgenössische Technische Hochschule-Energie Stoffe Umwelt) – dell'Istituto tecnico federale svizzero di Zurigo –; quest'ultima in particolare per il processo di zincatura della ghisa. Per l'alluminio, si è ricorso ai dati della banca dati svizzera di ECO-Invent, basati sulla situazione europea del settore fornita dall'Associazione Europea dei produttori di alluminio (EAA-2000). Per la produzione del cartoncino, sono stati impiegati i dati della banca dati BUWAL; per il legno, infine, quelli della banca dati ECO-Invent. Sempre a titolo di esempio, la **tab. 6** riporta i valori di impatto ambientale, di derivazione APME, per la produzione in Europa occidentale di 1 kg delle materie plastiche PVC, PET e LDPE, le categorie di impatto ambientale rilevanti in accordo con il metodo CML-2000 del Centre of Environmental Science 2000 dell'Università di Leida (Paesi Bassi) e la sostanza equivalente di conversione, su cui è stata unificata ciascuna categoria di impatto.

La **fig. 13** riporta, per le unità funzionali di imballaggio flessibile di alimenti, i risultati normalizzati delle analisi LCA per i film flessibili a base di PVC e di LDPE, con fine vita in discarica; le **figg. 14** e **15** riportano, per gli imballaggi rigidi, i risultati LCA per l'unità funzionale costituita da una scatola per cioccolatini, fatti da PVC, PET e cartoncino, con fine vita in discarica.

materie prime
energia
produzione film
produzione LDPE
energia
LDPE (3,5 g)
estrusione
film LDPE (3,5 g)
emissioni

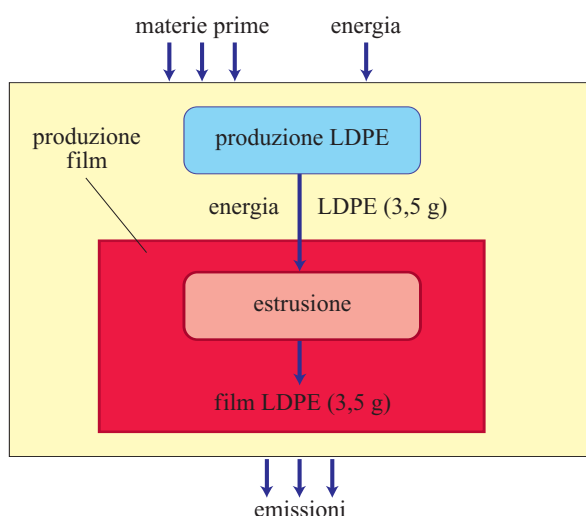



fig. 12. Limiti al contorno dell'unità funzionale in LDPE per imballaggio alimentare (per cortesia di M. Levi e V. Acierno, Politecnico di Milano).

tab. 6. Caratterizzazione degli impatti ambientali associati alla produzione di 1 kg di PVC, PET e LDPE (per cortesia di M. Levi e V. Acierno, Politecnico di Milano)

Categoria d'impatto	Unità	PVC	PET	LDPE
Consumo di risorse*	kg Sb eq	0,0256	0,0365	0,0394
Cambiamento climatico (GWP100 – tempo 100 anni)**	kg CO_2 eq	2,11	4,35	2,06
Consumo dello strato di ozono***	kg CFC-11 eq	–	–	–
Tossicità per l'uomo****	kg 1,4-DB eq	0,0432	0,408	0,0157
Ecotossicità per l'acqua****	kg 1,4-DB eq	0,00507	0,00767	0,00172
Ecotossicità per la terra****	kg 1,4-DB eq	0,0111	0,0109	0,00951
Ossidazione fotochimica	kg C_2H_4 eq	0,000499	0,00267	0,000461
Acidificazione	kg SO_2 eq	0,00984	0,05	0,00991
Eutrofizzazione	kg PO_4 eq	4,05E-5	5,61E-5	1,95E-5

(*) Il consumo delle risorse è espresso e unificato in kg di antimonio/kg di minerali e combustibili fossili estratti.
(**) GWP (Global Warming Potential), potenziali di riscaldamento globale.
(***) Il consumo di ozono è valutato su scala geografica globale e scala temporale infinita.
(****) Le tossicità sono espresse e unificate in kg di 1,4-diclorobenzolo e si riferiscono a scala temporale infinita.

Per quanto riguarda gli imballaggi flessibili a base di PVC e di LDPE (v. ancora fig. 13), gli impatti ambientali complessivi dell'unità funzionale costituita dai due materiali alternativi sono confrontabili, anche se non equivalenti; in particolare i film a base di PVC hanno minor impatto ambientale per quanto riguarda il consumo di risorse, invece quelli a base di polietilene LDPE hanno minore impatto in termini di tossicità ambientale, mentre le differenze tra i due materiali per le altre categorie di impatto sono trascurabili.

I risultati di LCA degli imballaggi rigidi, unità funzionale scatola per cioccolatini (v. ancora figg. 14 e 15), indicano che l'imballaggio a base di PVC è caratterizzato da valori di impatto ambientale minori di quello a base di PET per tutte le categorie di impatto, mentre l'imballaggio a base di cartoncino si caratterizza, rispetto a quello in PVC, per minor consumo di energia e minor impatto sul riscaldamento globale, ma maggior impatto sulla tossicità per l'acqua e per l'uomo e sulla eutrofizzazione. A quest'ultimo riguardo si deve tener conto che i dati di impatto ambientale degli imballaggi plastici e del cartoncino provengono da banche dati differenti e che un piccolo contributo alle differenze nei risultati di LCA trovati può derivare dal diverso grado di dettaglio

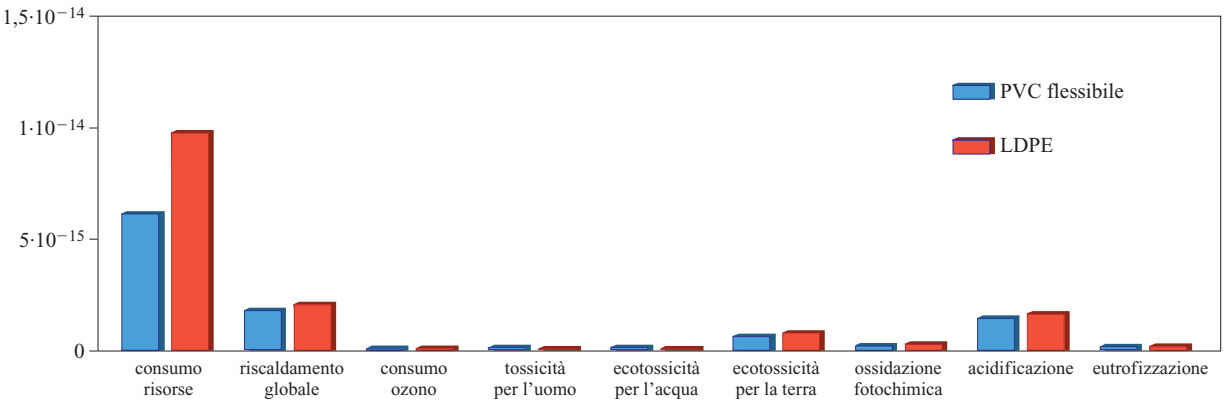



fig. 13. Confronto del ciclo di vita delle unità funzionali in PVC flessibile e in LDPE con fine vita in discarica; normalizzazione CML-2000 (per cortesia di M. Levi e V. Acierno, Politecnico di Milano). I valori di impatto ambientale riportati in ordinata sono normalizzati, cioè sono rapporti tra l'impatto specifico misurato per il manufatto esaminato e il corrispondente impatto totale specifico in Europa nel 1995; la metodologia è quella compresa nel processo di normalizzazione.

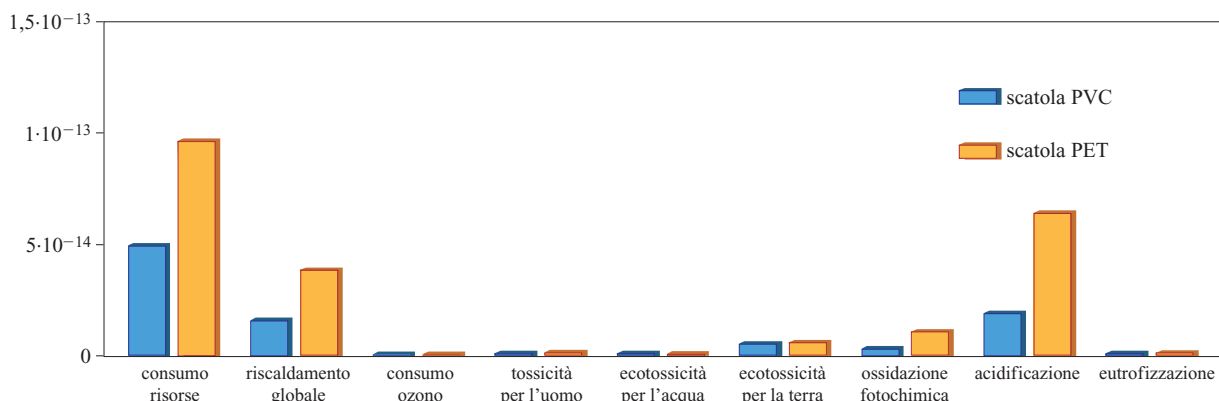



fig. 14. Confronto del ciclo di vita delle unità funzionali scatola di PET e PVC con fine vita in discarica; normalizzazione CML-2000 (per cortesia di M. Levi e V. Acierno, Politecnico di Milano).

dei processi presi in considerazione e dalla non completa sovrapponibilità dei confini dei sistemi considerati.

Per quanto riguarda le LCA dei tubi per il trasporto di acqua potabile in PVC, in HDPE e in ghisa sferoidale, i dati quantitativi non normalizzati di impatto ambientale sono riportati in **tab. 7**. In sintesi, questi risultati indicano che, sebbene i manufatti in ghisa sferoidale consentano un notevole e indiscutibile risparmio di risorse grazie al riciclo (i tubi in ghisa sono completamente recuperati e avviati al riciclo), nel complesso, per tutte le altre categorie di impatto, essi sono, con riferimento alla loro attuale situazione produttiva e industriale in Europa, meno sostenibili dal punto di vista ambientale rispetto ai corrispondenti manufatti in PVC e HDPE. Le cause più rilevanti di questa posizione della ghisa sferoidale sono l'uso del carbone come principale fonte energetica nella sua produzione e il processo di zincatura richiesto per la protezione dei tubi in ghisa sferoidale.

I risultati di LCA delle unità funzionali serramenti fatti in PVC, in alluminio e in legno indicano che il serramento in alluminio, senza taglio termico, ha un impatto ambientale maggiore di quelli corrispondenti in legno e in PVC; i serramenti in alluminio con taglio termico hanno impatto ambientale confrontabile con quelli in PVC con qualche vantaggio nella ecotossicità; il serramento con più basso carico ambientale complessivo è quello in legno tenero (abete), indipendentemente dallo scenario di fine vita, anche perché per le finestre è la fase di vita in esercizio che ha un peso significativo sull'impatto ambientale complessivo.

Nel loro insieme, le valutazioni di LCA di diverse unità funzionali (imballaggi, tubi, finestre) in PVC, con riferimento e in confronto con quelle di simili manufatti costituiti dai materiali polimerici LDPE, HDPE e PET e dai materiali carta, ghisa, alluminio e legno, indicano che i manufatti in PVC, per quanto riguarda l'impatto ambientale, presentano dei vantaggi e qualche svantaggio. In termini generali, essi non si caratterizzano sicuramente come quelli con maggior impatto ambientale e in particolare le valutazioni LCA evidenziano che gli imballaggi flessibili in PVC per alimenti si confrontano

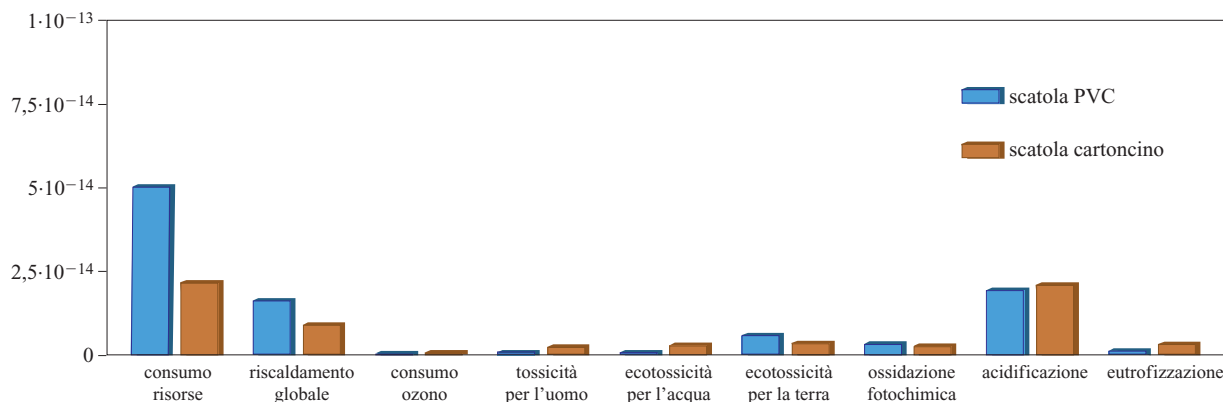



fig. 15. Confronto del ciclo di vita delle unità funzionali scatola di PVC e di cartoncino con fine vita in discarica; normalizzazione CML-2000 (per cortesia di M. Levi e V. Acierno, Politecnico di Milano).

tab. 7. Impatti ambientali delle unità funzionali tubo in HDPE, PVC e ghisa sferoidale per trasporto di acqua potabile; fine vita in discarica per i tubi in HDPE e PVC e riciclo per quello in ghisa (per cortesia di M. Levi e V. Acierno, Politecnico di Milano)

Categoria d'impatto	Unità	HDPE	PVC	Ghisa
Consumo di risorse	kg Sb eq	1,216	0,834	−0,205
Cambiamento climatico (GWP100 - tempo di 100 anni)	kg CO_2 eq	78,4	79,2	81,9
Consumo dello strato di ozono	kg CFC-11 eq	3,48E-06	3,32E-06	2,14E-05
Tossicità per l'uomo	kg 1,4-DB eq	3,46	4	75,8
Ecotossicità per l'acqua	kg 1,4-DB eq	0,272	0,348	4,15
Ecotossicità per la terra	kg 1,4-DB eq	0,348	0,366	1,08
Ossidazione fotochimica	kg C_2H_4 eq	0,0274	0,0195	0,0124
Acidificazione	kg SO_2 eq	0,582	0,38	0,726
Eutrofizzazione	kg PO_4 eq	0,00442	0,00528	0,0278

bene con quelli in LDPE; gli imballaggi in PVC rigido hanno vantaggi rispetto a quelli in PET e presentano qualche svantaggio rispetto a quelli in cartoncino; i tubi rigidi in PVC si confrontano bene con quelli in HDPE e rispetto a quelli in ghisa, continuamente riciclati, hanno un maggior impatto sul consumo di risorse e impatti minori per tutte le altre categorie; le finestre in PVC hanno impatto ambientale minore rispetto a quelle in alluminio senza taglio termico, impatto simile rispetto a quelle in alluminio con taglio termico e impatto leggermente maggiore rispetto a quelle in legno.

I risultati di LCA riportati possono venir cambiati se si modificano sia gli impatti ambientali delle singole fasi costituenti l'unità funzionale, sia la situazione industriale produttiva e commerciale su cui si basano e da cui derivano le unità funzionali esaminate.

Recupero e riciclo dei manufatti a fine vita in esercizio

La fase di fine vita di un manufatto, dopo la conclusione della fase in opera, è quella su cui è stata posta in passato e viene posta tuttora molta attenzione per usare nuovamente, dopo appropriati trattamenti, il manufatto o per recuperare e riutilizzare, cioè riciclare, il materiale di cui esso è costituito. Esperienze e realizzazioni industriali mostrano che la raccolta di manufatti usati in PVC (per esempio imballaggi, finestre, pavimenti, tubi) alla fine della loro vita e la loro separazione da materiali non PVC, attraverso specifici trattamenti e lavorazioni, permettono il recupero e il riciclo del PVC, con produzione di nuovi manufatti. In Germania sono estesamente commercializzati profilati per finestre con il cuore (circa il 70% del materiale) recuperato da vecchie finestre; inoltre i rivestimenti a base di PVC dei cavi elettrici e telefonici usati, dopo appropriato trattamento, vengono normalmente riciclati nella produzione di pavimentazioni e membrane impermeabilizzanti. I problemi generali da affrontare e risolvere per il riciclo dei manufatti usati in PVC sono quelli relativi alla raccolta differenziata, allo sviluppo di applicazioni specifiche per il materiale riciclato e soprattutto al sostegno e alla giustificazione economici di tutti i costi delle operazioni di riciclo. Una tecnologia recente ed efficace di riciclo di manufatti usati in PVC è quella denominata tecnologia Vinyloop (Solvay EP 0945481), sviluppata dalla Solvay e attualmente operante in fase industriale a Ferrara. Questa tecnologia permette di ottenere compound PVC da manufatti usati, come per esempio i rivestimenti di cavi elettrici e telefonici, i pavimenti resilienti e gli imballaggi rigidi e flessibili. La tecnologia Vinyloop comprende la dissoluzione, in adatti solventi, del PVC presente nei manufatti usati con sua successiva precipitazione, essiccamento e recupero; la tecnologia è a ciclo chiuso e permette di produrre compound di PVC polvere dalla granulometria voluta, da cui si possono ottenere manufatti con caratteristiche fisico-meccaniche e prestazionali simili a quelle dei corrispondenti manufatti ottenuti da PVC vergine.

Bibliografia citata

Bueche F. (1962) *Physical properties of polymers*, New York, John Wiley.

Davidson J.A., Gardner K.L. (1983) *Vinyl polymers (PVC)*, in: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, New York, John Wiley, 1978-1984, 25v.; v.XXIII.

Doolittle A.K. (1934) European Patent GB450856 to Carbide and Carbon Chemical. In: Bunten M.J. *et al.* (1989) *PVC. Its production and use*, in: Mark H.F. *et al.* (editorial board),

Kroschwitz J.I. (editor in chief) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 1985-1990, 24v.; v.XVII, 243.

Hoffman A.W. (1860) in: «Justus Liebigs Annalen der Chemie», 115, 271. In: Bunten M.J. *et al.* (1989) *PVC. Its production and use*, in: Mark H.F. *et al.* (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 1985-1990, 24v.; v.XVII, 243.

Illers K.H. (1969) *Microcrystalline and three-dimensional network structure of plasticized poly(vinyl chloride)*, «Makromolekulare Chemie», 127, 1.

Johnson G.R. (1936) *Agitation scale-up model for the suspension polymerisation of vinyl chloride*, «Journal of Vinyl Technology», 2, 138.

Klatte F. (1912) European Patent DE278249 to Griesheim Elektron. In: Bunten M.J. *et al.* (1989) *PVC. Its production and use*, in: Mark H.F. *et al.* (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 1985-1990, 24v.; v.XVII, 243.

Klatte F. (1914) European Patent DE281688 to Griesheim Elektron.

Levi M., Acierno V. (2005) *Ambiente e ciclo di vita. Il metodo LCA*, «Plastic Pipes & Fittings», 55, 88-91.

Mark H. *et al.* (1937) US Patent 2068424 to Farbenindustrie.

Regnault H.V. (1835) in: «Justus Liebigs Annalen der Chemie», 14, 22. In: Bunten M.J. *et al.* (1989) *PVC. Its production and use*, in: Mark H.F. *et al.* (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 1985-1990, 24v.; v.XVII, 243.

Semon W. (1933) US Patent 1929453 to B.F. Goodrich.

Smallwood P.V. (1989) *Morphology in suspension polymerisation of vinyl chloride monomer*, «Macromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia», 29, 1.

Talamini G. (1966) *Kinetics of heterogeneous polymerisation of vinylidene chloride*, «Journal of Polymer Science. A. Polymer Chemistry», 4, 535.

Talamini G., Vidotto G. (1967) *The molecular weight as a function of temperature in heterogeneous radical-initiated polymerisation*, «Makromolekulare Chemie», 100, 48-58.

Talamini G. *et al.* (1988) *Bulk and suspension polymerisation of vinyl chloride. The two-phase model*, «Polymer», 39, 1878-1891.

Visentini A. (1999) *Development of morphology in suspension polymerisation of vinyl chloride monomer*, «Plastic Rubber and Composites», 28, 142-144.

Graziano Vidotto

Centro di informazione sul PVC
Milano, Italia

12.6

Engineering plastics

La locuzione *engineering plastics*, sinonimo di *engineering polymers* (polimeri per applicazioni ingegneristiche, o tecnopolimeri), indica: «plastics which lend themselves to use for engineering design, such as gears, and structural members» (materie plastiche utilizzabili per progettazioni ingegneristiche, come ingranaggi e parti strutturali; *McGraw-Hill dictionary* […], 1978).

La definizione sopra riportata può essere meglio esplicitata specificando che i polimeri inclusi in questa classe devono possedere caratteristiche di resistenza e rigidità sufficienti per consentire al progettista di utilizzarli in sostituzione dei più tradizionali metalli. In linea di massima questa definizione può essere ritenuta tuttora valida, anche se include un numero di materie plastiche molto ampio, compresi i materiali termoindurenti. Un'altra definizione, più recente (Kirk-Othmer, 1978-1984), include solo i materiali termoplastici lavorabili con tecnologie convenzionali proponendo quindi come intercambiabili le espressioni *engineering plastics* ed *engineering thermoplastics*. Essa esclude quindi le resine termoindurenti: epossidiche, fenolo-formaldeide, urea-formaldeide, buona parte dei poliuretani, ecc., ma anche il politetrafluoroetilene (PTFE). Questa seconda definizione precisa inoltre che i tecnopolimeri devono essere caratterizzati da stabilità dimensionale e dalla conservazione di buone proprietà meccaniche anche a temperature superiori a 100 °C. Essa quindi esclude in modo chiaro tutti quei polimeri di largo impiego e basso costo, generalmente indicati con l'espressione *commodity polymers*, ma anche altri, come per esempio gli elastomeri termoplastici. Altre definizioni tengono conto anche del costo, che non deve essere eccessivamente elevato, escludendo quindi polimeri per usi speciali, di alto costo e limitato impiego (*advanced polymers*).

Per quanto detto è evidentemente impossibile definire in modo univoco i contorni entro cui collocare i tecnopolimeri, anche perché questi contorni possono essere mutevoli nel tempo: polimeri che alcune decine di anni fa sarebbero stati collocati senza ombra di dubbio tra i tecnopolimeri oggi vengono collocati tra i *commodity polymers*, così come polimeri che anni fa potevano apparire alquanto esotici e costosi e venivano classificati come *advanced polymers*, oggi sono comunemente inclusi tra i tecnopolimeri. Ovviamente possono essere proposti anche altri criteri di classificazione, tuttavia in questo capitolo è stata adottata la definizione più restrittiva; inoltre, vengono trattati solo i tecnopolimeri più importanti, includendovi tuttavia alcuni polimeri, come il PET (polietilentereftalato) o le poliammidi aromatiche, la cui collocazione in questa classe può, *stricto sensu*, essere ritenuta discutibile.

Nella prima parte di questo capitolo vengono affrontati gli aspetti generali, mentre nella seconda viene dedicata una trattazione specifica a ciascun tipo di tecnopolimero; sono descritti, altresì, gli aspetti essenziali della polimerizzazione, delle proprietà, della lavorazione e delle applicazioni dei tecnopolimeri.

12.6.1 Aspetti generali

Polimerizzazione a stadi

Rinviando al cap. 12.1 per gli aspetti fondamentali concernenti i materiali polimerici, viene qui trattata in maggior dettaglio la polimerizzazione a stadi, in quanto è il processo dal quale si ottiene la maggior parte dei polimeri includibili nella classe dei tecnopolimeri. La polimerizzazione a stadi viene definita come un processo che prevede la reazione fra uno o più monomeri, aventi ciascuno almeno due gruppi funzionali. La reazione iniziale fra monomeri porta alla formazione di dimeri, che a loro volta reagiscono fra loro e/o con i monomeri per formare trimeri e tetrameri. Il processo prosegue con la formazione di oligomeri a peso molecolare via via crescente fino a ottenere macromolecole a elevato peso molecolare. Ciascuna reazione fra due monomeri/oligomeri

porta alla scomparsa di due gruppi funzionali, con o senza formazione di sottoprodotti (si parla, rispettivamente, di policondensazione e di poliaddizione; Pilati *et al.*, 1999). Ciascun singolo stadio della polimerizzazione può essere schematizzato come segue:

[1] $$M_x + M_y \rightarrow M_{x+y} + S$$

in cui M_x, M_y e M_{x+y} sono oligomeri costituiti rispettivamente da x, y e da $x+y$ unità monomeriche mentre S è l'eventuale sottoprodotto di condensazione (i valori di x, y e $x+y$ variano da 1 fino generalmente a qualche centinaio). Contrariamente alle polimerizzazioni a catena, nel caso della polimerizzazione a stadi i tempi di reazione sono relativamente lunghi; inoltre, valori elevati di peso molecolare si ottengono soltanto negli ultimi stadi della reazione, cioè quando è maggiormente probabile la reazione fra M_x e M_y di lunghezza elevata.

Nel caso di monomeri bifunzionali si possono avere diverse situazioni: un solo tipo di monomero con due gruppi funzionali A e B capaci di reagire fra di loro (A reagisce solo con B e viceversa); due tipi di monomeri diversi ciascuno con due gruppi funzionali rispettivamente di tipo A e di tipo B; un solo tipo di monomero con un solo tipo di gruppo funzionale capace di reagire con se stesso (A reagisce con A). Se la funzionalità media dei monomeri è uguale a 2 si parla di polimerizzazione a stadi bifunzionale e il polimero ottenuto è a catena lineare, mentre se è maggiore di 2 si parla di polimerizzazione a stadi polifunzionale e il polimero ottenuto, in funzione della stechiometria iniziale, è ramificato oppure reticolato.

Conversione e grado di polimerizzazione

Nel caso di una polimerizzazione a stadi di due monomeri di tipo A-A e B-B, è possibile ricavare il grado medio numerico di polimerizzazione ($\bar{X}_n$) in funzione della conversione e della stechiometria iniziale per mezzo della seguente equazione:

[2] $$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2\cdot r\cdot p_A}$$

in cui il parametro r corrisponde al rapporto molare iniziale fra i gruppi funzionali di tipo A e di tipo B, mentre p_A è la frazione di gruppi funzionali A che hanno reagito in un certo istante. Nella **fig. 1** è riportato l'andamento di $\bar{X}_n$ in funzione di p_A per diversi valori del parametro r; essa illustra in modo evidente che, anche in condizioni stechiometriche ($r=1$), si ottengono elevati valori di $\bar{X}_n$ (e quindi di peso molecolare) soltanto per conversioni molto elevate ($p_A>0,98$). È da notare che anche piccole deviazioni dalle condizioni stechiometriche portano a marcate diminuzioni del peso molecolare massimo ottenibile (cioè per $p_A=1,0$). È possibile, inoltre, dimostrare che la presenza di un reagente monofunzionale ha lo stesso effetto di uno sbilanciamento stechiometrico

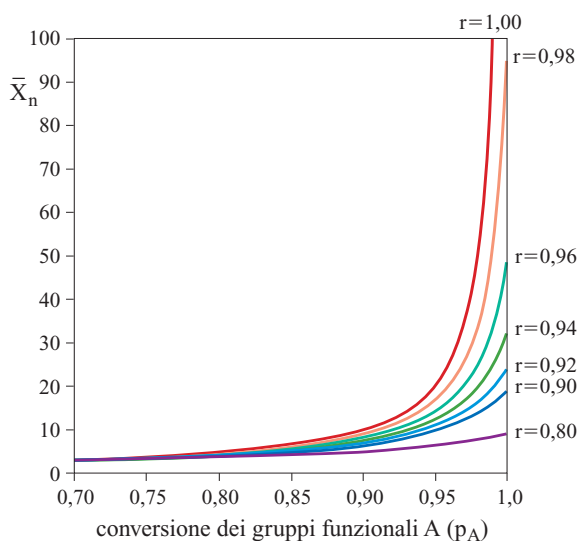
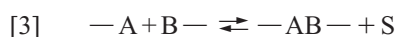



fig. 1. Grado medio numerico di polimerizzazione ($\bar{X}_n$) in funzione della conversione e della stechiometria iniziale.

(eccesso di uno dei due monomeri bifunzionali, $r\neq 1$) costituendo quindi un forte limite all'ottenimento di polimeri a elevato peso molecolare. In alcuni casi il reagente monofunzionale viene deliberatamente aggiunto al sistema per controllare l'aumento del grado di polimerizzazione: si parla in questo caso di 'terminatore di catena' o di 'regolatore di peso molecolare'. Altre limitazioni della crescita macromolecolare sono costituite dalla scomparsa di gruppi funzionali attraverso reazioni di ciclizzazione o altre reazioni secondarie oppure in seguito a processi fisici (evaporazione, sublimazione o distribuzione in fasi diverse). Considerazioni analoghe possono essere fatte anche per i sistemi del primo e del terzo gruppo sopracitati, in cui peraltro le condizioni stechiometriche sono intrinsecamente rispettate.

Aspetti termodinamici e cinetici delle polimerizzazioni a stadi

Molte reazioni di polimerizzazione a stadi, come per esempio le poliesterificazioni e le poliammidazioni, possono raggiungere l'equilibrio chimico fra monomeri, oligomeri e polimeri a elevato peso molecolare. Schematizzando come segue la reazione fra i gruppi funzionali A e B e la formazione del sottoprodotto di condensazione S, e definendo di conseguenza la costante di equilibrio K:

[3] $$-A + B- \rightleftarrows -AB- + S$$

[4] $$K = \frac{[AB][S]}{[A][B]}$$

si può ricavare il grado di polimerizzazione medio all'equilibrio in un sistema chiuso ($\bar{X}_n^E$) in funzione di K in condizioni stechiometriche ($r=1$):

[5] $$\bar{X}_n^E = \sqrt{K} + 1$$

da cui si evince che, nel caso di sistemi chiusi senza rimozione del sottoprodotto di condensazione S, per ottenere pesi molecolari elevati ($\bar{X}_n^E > 100$) sono necessari valori di costante di equilibrio $K \geqslant 10^4$. Per reazioni caratterizzate da valori di K inferiori, peraltro piuttosto comuni, è necessario condurre la polimerizzazione in sistemi aperti con rimozione del sottoprodotto S dall'ambiente di reazione, al fine di spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti e quindi di aumentare il grado di polimerizzazione. In questo caso la costante K deve essere ridefinita in base alla concentrazione residua di S ($[S]_{res}$) e il grado di polimerizzazione medio diventa:

[6] $$\bar{X}_n = \sqrt{\frac{K \cdot [A]_o}{[S]_{res}}}$$

in cui $[A]_o$ rappresenta la concentrazione iniziale di gruppi funzionali A. Quest'ultima relazione mostra che il grado di polimerizzazione è proporzionale alla radice quadrata di K e che quindi, nel caso di reazioni con bassi valori di K, il sistema di rimozione del sottoprodotto di condensazione S deve essere particolarmente efficiente per garantire bassi valori di $[S]_{res}$ e, di conseguenza, elevati pesi molecolari.

Aspetti cinetici

Le polimerizzazioni a stadi possono essere descritte mediante equazioni cinetiche più o meno complesse in relazione alla natura chimica dei monomeri e non è quindi possibile svolgere considerazioni generali. Le energie di attivazione che caratterizzano le reazioni di crescita sono in genere basse (40-80 $kJ \cdot mol^{-1}$), mentre quelle relative alle reazioni secondarie, in particolare quelle che comportano scissioni di catena, sono maggiori (120-180 $kJ \cdot mol^{-1}$) per cui, quando queste ultime accadono (come per esempio nel caso dei poliesteri) è necessario controllare accuratamente la temperatura in fase di polimerizzazione per ottenere elevati valori di peso molecolare. Con il procedere della reazione di polimerizzazione diminuisce il numero di gruppi funzionali reattivi, come anche la velocità di reazione, ragione per cui sono generalmente necessari lunghi tempi di reazione.

Distribuzione dei pesi molecolari

La distribuzione dei pesi molecolari può essere ricavata attraverso una trattazione statistica elementare, assumendo che un processo di polimerizzazione a stadi sia costituito da un numero molto elevato di reazioni consecutive e che la reattività dei gruppi funzionali sia indipendente dal grado di polimerizzazione di oligomeri/polimeri a cui appartengono (principio di uguale reattività). Nel caso di una polimerizzazione a stadi di un monomero di tipo A-B in condizioni stechiometriche ($r=1$), è possibile ricavare le seguenti relazioni:

[7] $$\frac{N_x}{N_o} = p^{(x-1)} \cdot (1-p)^2$$

[8] $$W_x = \frac{x \cdot N_x}{N_o}$$

in cui x è il grado di polimerizzazione, p è la frazione di gruppi funzionali che hanno reagito (conversione), N_o è il numero di moli iniziali di monomero A-B, N_x e W_x sono rispettivamente il numero di moli e la frazione ponderale dell'x-mero avente grado di polimerizzazione pari a x. Le distribuzioni di pesi molecolari descritte da queste funzioni sono dette *più probabili* o *di Flory*. Le distribuzioni numerica e ponderale in funzione del grado di polimerizzazione x sono riportate nella **fig. 2** e nella **fig. 3**; in

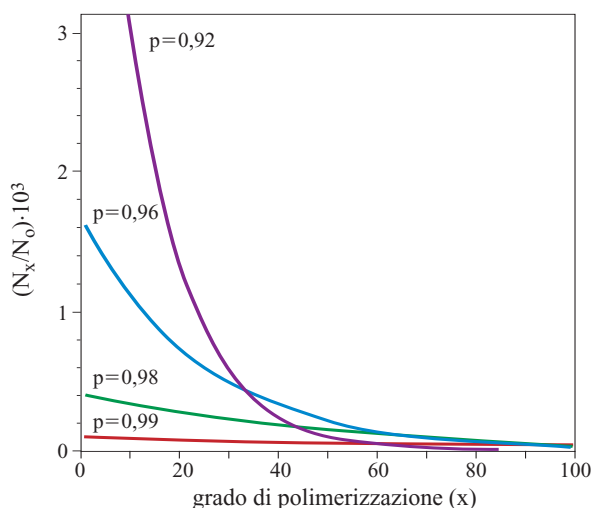



fig. 2. Distribuzione numerica in funzione del grado di polimerizzazione a diverse conversioni.

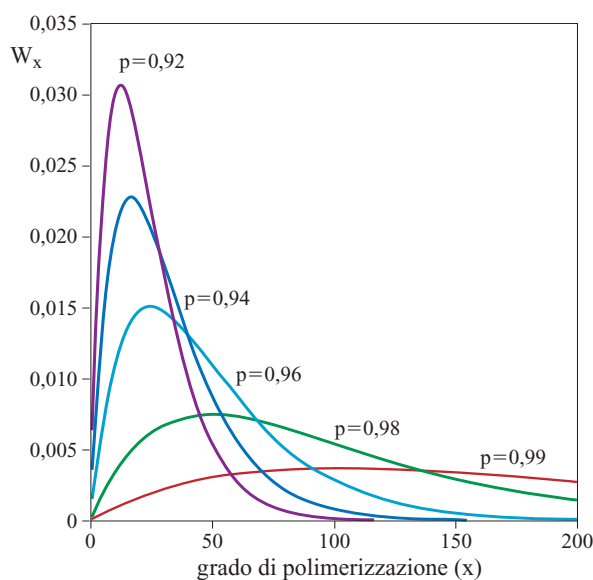



fig. 3. Distribuzione ponderale in funzione del grado di polimerizzazione a diverse conversioni.

esse si può osservare come a qualunque valore di conversione p sono sempre presenti molecole di monomero (cioè con $x=1$), anche se diminuiscono rapidamente all'aumentare della conversione.

Un parametro molto importante, che definisce una stima dell'ampiezza della distribuzione dei pesi molecolari, è l'indice di polidispersità Q, definito dal rapporto fra i pesi molecolari medi ponderale e numerico e che, sulla base della trattazione precedente, può essere determinato come segue:

$$Q = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + p \qquad [9]$$

L'indice di polidispersità vale 1 all'inizio della polimerizzazione, fino a tendere a 2 all'aumentare della conversione. La distribuzione più probabile è quasi sempre verificata sperimentalmente nelle polimerizzazioni a stadi cosiddette di 'equilibrio' (per esempio nel caso di poliesteri e poliammidi ottenuti in massa e a elevata temperatura), mentre non trova sempre riscontro in quelle di 'non equilibrio' (per esempio nella polimerizzazione interfacciale), in cui la velocità del processo è essenzialmente controllata da fenomeni diffusivi.

Quando, durante il processo di polimerizzazione, avvengono reazioni di interscambio tra gruppi terminali e gruppi interni alle catene macromolecolari (per esempio reazioni di transesterificazione, transammidazione e transeterificazione), la distribuzione dei pesi molecolari tende al valore più probabile anche nel caso in cui la semplice reazione di crescita porterebbe a valori di $Q \neq 2$.

Proprietà

Proprietà termiche. I tecnopolimeri, che devono possedere buone proprietà meccaniche a temperature relativamente elevate (>100 °C), sono caratterizzati da elevati valori della temperatura di transizione vetrosa T_g (per materiali amorfi) o della temperatura di fusione T_m (per materiali semicristallini). Da un punto di vista applicativo una delle proprietà termiche più importanti per definire la massima temperatura d'uso di un certo materiale è la temperatura di deflessione sotto carico (HDT, Heat Deflection Temperature), misurata in accordo alla norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D 648. Il valore di HDT è solitamente di una decina di gradi inferiore a T_g per i polimeri amorfi, mentre per quelli semicristallini può raggiungere valori prossimi a T_m nel caso di polimeri rinforzati. I valori di T_g e T_m sono a loro volta strettamente legati alla struttura molecolare delle catene e sono incrementati significativamente introducendovi un'elevata frazione di anelli aromatici e/o di forti legami intercatena (legami idrogeno). Valori tipici di T_g, T_m e HDT sono riportati nella parte di questo capitolo dedicata ai diversi materiali. Un'altra grandezza largamente utilizzata per definire la massima temperatura che garantisce condizioni di sicurezza per oggetti in plastica sottoposti a riscaldamento continuato è l'indice termico UL (Underwriters Laboratories). Di solito i valori di temperatura derivati in accordo con questa norma sono più bassi dei valori HDT. Un altro aspetto importante è il comportamento in presenza di fiamma, quantificato di solito dalle norme UL94 che prevedono la misurazione della velocità di propagazione della fiamma, del tempo di autoestinzione dopo rimozione della fiamma, della tendenza allo sgocciolamento del materiale incandescente e dell'indice di ossigeno (LOI, Limiting Oxygen Index). Alcuni tecnopolimeri sono intrinsencamente non infiammabili, come le polieterimmidi (PEI) o il polifenilensolfuro (PPS), altri possono essere resi tali attraverso l'impiego di opportuni additivi.

Proprietà meccaniche. Le prestazioni di un manufatto dipendono da svariati fattori: la natura chimica del materiale, il tipo e la velocità di sollecitazione, la temperatura, la natura dell'ambiente in cui si trova a operare, la geometria dell'oggetto e la storia termomeccanica del materiale durante la lavorazione necessaria a realizzarlo; tutti possono contribuire a determinare tensionamenti nel materiale, che a loro volta possono influenzare in modo determinante il comportamento del manufatto durante l'utilizzo. Le proprietà meccaniche di maggiore interesse per il progettista possono differire nei vari progetti. Nel tentativo di quantificare le prestazioni meccaniche in diverse condizioni di sollecitazione, sono state messe a punto delle normative che consentono al progettista un ragionevole termine di confronto per diversi materiali. Sicuramente le norme ASTM e ISO sono quelle più utilizzate e i valori di proprietà riportati nei successivi paragrafi fanno esplicito riferimento a queste norme. I dati di maggiore interesse, per i quali sono riportati in questo capitolo i valori indicativi per ciascun tecnopolimero considerato, sono: il modulo elastico (o modulo di Young), che dà indicazione della rigidità del materiale; la resistenza (a snervamento o a rottura), che caratterizza le condizioni in cui si può avere cedimento del materiale; l'allungamento a rottura, che fornisce indicazione della duttilità del materiale. Altre proprietà meccaniche sono riportate per un determinato tecnopolimero quando esse ne costituiscono una caratteristica peculiare.

Occorre comunque sottolineare come, in generale, alcune delle proprietà meccaniche variano in modo rilevante all'aumentare del peso molecolare del polimero considerato. Nella **fig. 4** sono rappresentati gli andamenti di alcune proprietà caratteristiche di un polimero in funzione del suo peso molecolare. Da essa risulta evidente che le prestazioni meccaniche migliori si hanno per i pesi molecolari più elevati, tuttavia non è sempre possibile scegliere il polimero di maggior peso molecolare in quanto la scelta è strettamente legata, per ragioni di fluidità, alla tecnologia di lavorazione che si vuole utilizzare. Per

stampaggio rotazionale
stampaggio per soffiatura
stampaggio a iniezione
stampaggio per compressione
estrusione calandratura
basso
medio
alto
ultra alto
peso molecolare del polimero

modulo di elasticità (amorfo)
modulo di elasticità (semicristallino)
resistenza all'urto (polimero duttile)
resistenza all'urto (polimero fragile)
viscosità del fuso
resistenza a: fatica, abrasione, environmental stress-cracking

fig. 4. Effetto del peso molecolare su proprietà meccaniche e lavorabilità.

esempio, se si vogliono produrre molti pezzi di geometria complessa e a pareti sottili, la scelta cadrà per ragioni economiche sullo stampaggio a iniezione, e di conseguenza il materiale dovrà essere di alta fluidità (*easy flow*) e quindi di basso peso molecolare. Oppure, se le specifiche di progetto richiedono proprietà meccaniche garantite solo da polimeri di elevato peso molecolare, sarà inevitabile ricorrere a tecnologie di lavorazione diverse dallo stampaggio a iniezione (come lo stampaggio per soffiatura, lo stampaggio a compressione, lo stampaggio a iniezione-compressione, ecc.). Per questa ragione i produttori rendono di solito disponibili polimeri dello stesso tipo, ma con peso molecolare diverso; il valore di peso molecolare è raramente indicato nei bollettini tecnici forniti dai produttori che invece solitamente riportano come misura indiretta di peso molecolare il valore di MFI (Melt Flow Index, un indice di fluidità del flusso), tanto più basso quanto più alto è il peso molecolare.

Resistenza chimica. Poiché molte applicazioni prevedono l'impiego del materiale a contatto con liquidi o vapori, che com'è noto possono accelerare i processi di cedimento delle materie plastiche (*environmental stress cracking*), la resistenza chimica, ovvero la capacità di conservare buone proprietà meccaniche a contatto con ambienti potenzialmente aggressivi, può essere di fondamentale importanza. Non è facile definire la resistenza chimica: a volte viene definita in modo qualitativo come eccellente, buona, discreta o scarsa, altre volte viene definita come il tempo necessario a produrre cedimento (crazing o frattura) in un campione piegato e immerso in un certo solvente; altre volte ancora viene definita in modo quantitativo come percentuale di perdita di una particolare proprietà meccanica dopo un determinato tempo di contatto a una data temperatura con liquidi o vapori. La resistenza chimica è principalmente influenzata dalla natura chimica del materiale e dal loro grado di cristallinità, essendo maggiore per elevati valori di cristallinità.

Lavorabilità (processing)

La lavorabilità di un materiale è importante almeno quanto l'insieme delle altre proprietà ai fini del suo successo commerciale. Una buona lavorabilità presuppone la disponibilità di materiali con caratteristiche reologiche, e in particolare fluidità, adeguate alla tecnologia di lavorazione prescelta, stabilità chimica nelle condizioni di lavorazione, alta velocità di cristallizzazione (per polimeri semicristallini impiegati nello stampaggio a iniezione). Solitamente le aziende rendono commercialmente disponibili diversi gradi per ciascun materiale, con proprietà reologiche adatte a differenti tecnologie di lavorazione. La principale proprietà reologica di un polimero nella fase di lavorazione è la viscosità, ovvero la misura della sua resistenza al flusso. Tanto maggiore è la viscosità, tanto più bassa è la fluidità del materiale e tanto più difficile sarà riempire cavità strette e sottili, come spesso è necessario fare nello stampaggio a iniezione. La viscosità di un materiale dipende da una serie di parametri, tra cui i più importanti sono la temperatura, il peso molecolare del polimero, la presenza di cariche o fibre e il gradiente di velocità (*shear rate*) proporzionale alla portata. Il gradiente di velocità è diverso per tipi di tecnologie di lavorazione diversi, e quindi un confronto corretto fra le proprietà reologiche di diversi materiali dovrebbe essere fatto sulla base di curve di flusso, come illustrato nella **fig. 5**.

Il materiale A è caratterizzato da una viscosità superiore a bassi gradienti di velocità, ma la sua viscosità diventa inferiore a quella di B ad alti gradienti di velocità. Il polimero A è pertanto più facilmente lavorabile di B con le tecnologie di lavorazione che comportano alti gradienti (per esempio lo stampaggio a iniezione), ma B è più fluido di A per le tecnologie di lavorazione che operano a gradienti più bassi di 100 s^{-1}. Non sempre le curve di flusso sono rese disponibili dai produttori dei materiali; più spesso, come unica caratterizzazione reologica, nelle schede tecniche viene fornito un dato di indice di fluidità MFI che, essendo il risultato di

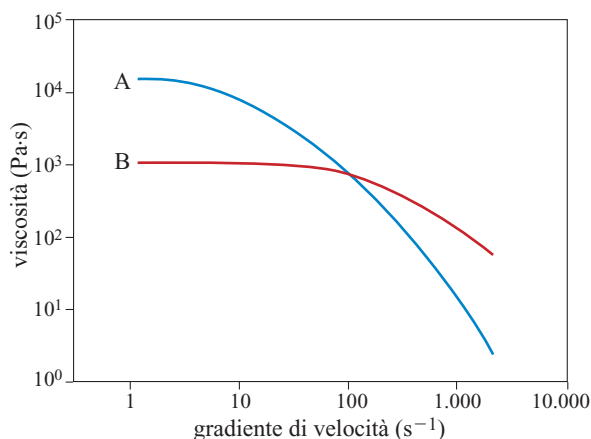



fig. 5. Dipendenza della viscosità dal gradiente di velocità.

una misurazione per un solo valore di gradiente di velocità, è molto meno significativo dell'intera curva di flusso. Tali dati possono essere utilizzati per confrontare la fluidità di diversi materiali, tuttavia va tenuto presente che il risultato di tale confronto può essere fuorviante. Per esempio, se la misura di MFI, eseguita secondo la norma ASTM D 1238-00 (ISO 1133), comporta un basso gradiente di velocità, il materiale B risulta più fluido di A, ma se in realtà la tecnologia impiegata è lo stampaggio a iniezione, che prevede alti gradienti di velocità, il materiale migliore è A e non B. La fluidità di un certo materiale può essere modificata variandone la temperatura: un aumento di temperatura comporta una diminuzione di viscosità, e quindi può facilitare la lavorabilità di un materiale. Tuttavia va ricordato che i materiali polimerici possono essere soggetti a fenomeni degradativi la cui velocità aumenta anch'essa con la temperatura. Pertanto non è possibile aumentare eccessivamente la temperatura per migliorare la lavorabilità in quanto, oltre un certo valore critico, le conseguenze dei fenomeni degradativi comprometterebbero le prestazioni del materiale in uso. Dal momento che la viscosità diminuisce in modo rilevante anche al diminuire del peso molecolare, la lavorabilità ottimale di un materiale per una certa tecnologia è spesso ottenuta controllando la crescita del peso molecolare in fase di polimerizzazione. Per tale motivo a livello industriale si producono diversi gradi di uno stesso polimero, caratterizzati da diversa fluidità. Naturalmente, come detto in precedenza, la scelta del materiale è anche strettamente legata alle proprietà meccaniche richieste dalle specifiche di progetto, che possono a volte condizionare la scelta della tecnologia di lavorazione. Un'altra proprietà reologica importante, nel caso si voglia utilizzare come tecnologia di lavorazione lo stampaggio per estrusione-soffiatura, è la resistenza del fuso (*melt strength*) che deve essere sufficientemente elevata a bassi gradienti di velocità. Raramente sono riportati dati relativi a questa caratteristica, per cui solitamente ci si affida alle indicazioni del produttore per la scelta del materiale adatto a questo tipo di tecnologia. Alle indicazioni del produttore è comunque bene attenersi anche per la scelta di tutti gli altri parametri da definire per un processo di lavorazione: temperatura del fuso, temperatura dello stampo, tempo e temperatura di essiccamento del materiale prima della lavorazione, ecc. Queste indicazioni sono inoltre molto utili per un altro aspetto importante della lavorabilità: il controllo del ritiro del materiale durante il raffreddamento nello stampo. Un buon controllo è determinante per la produzione di pezzi a bassa tolleranza dimensionale; solitamente il controllo dimensionale è più critico per materiali semicristallini. L'aggiunta di cariche e rinforzanti comporta un aumento di proprietà meccaniche, ma anche un aumento della viscosità, che può essere molto elevato se la percentuale di carica supera il 40%. In questi casi può risultare difficile la lavorazione con tecnologie che prevedono alta fluidità. Infine va ricordato che molti tecnopolimeri sono caratterizzati da catene polimeriche polari e quindi possono presentare problemi di lavorazione dovuti alla forte adesione alle pareti dello stampo, a sporcamenti delle presse, ecc. L'impiego di opportuni additivi consente in genere di superare questi problemi.

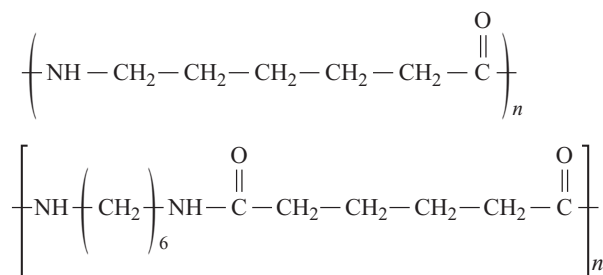
12.6.2 Poliammidi

Generalità

Le poliammidi (PA) sono polimeri caratterizzati dalla presenza di gruppi ammidici —CO—NH— in catena principale, genericamente rappresentabili con le formule $\left(\!-NH-CO-R-\!\right)$ per le PA di tipo A e $\left(\!-NH-R-NH-CO-R'-CO-\!\right)$ per le PA di tipo AB, in cui R e/o R′ possono essere gruppi alifatici o aromatici. Le poliammidi alifatiche, più comunemente note come nylon, furono introdotte sul mercato da DuPont nel 1939, otto anni dopo la loro preparazione in laboratorio da parte di Wallace Hume Carothers. La disponibilità commerciale dei nylon ha immediatamente rivoluzionato l'industria delle fibre, e a tutt'oggi a essi è dedicata buona parte della sua produzione globale. Le PA alifatiche vengono suddivise in due grandi classi: quelle di tipo AB, derivanti dalla condensazione di diammine e diacidi (per esempio, PA6,6, PA4,6 e PA6,10 dove i numeri indicano rispettivamente il numero di atomi di carbonio nella diammina e nel diacido di partenza), e quelle di tipo A, derivanti dalla polimerizzazione di amminoacidi o lattami (per esempio, PA6, PA11 e PA12, dove il numero indica gli atomi di carbonio del monomero di partenza). Nonostante l'ovvia disponibilità di una gamma assai vasta di monomeri per la preparazione di PA alifatiche, e quindi di prodotti con caratteristiche assai diversificate, sono relativamente poche quelle di rilevanza industriale: PA6,6, PA4,6 e PA6,10 sono le più comuni

PA derivanti da diammine e diacidi, mentre PA6, PA11 e PA12 da lattami e/o amminoacidi. Le strutture molecolari delle più diffuse PA6 e PA6,6 sono rispettivamente:

$$\left[NH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} \right]_n$$

$$\left[NH \left(CH_2 \right)_6 NH - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} \right]_n$$

In generale tutte le PA sono caratterizzate da elevato grado di cristallinità, temperatura di fusione in genere superiore a 200 °C e buon rapporto proprietà/costo. Il loro limite principale è rappresentato dalla sensibilità all'acqua, che può determinare sia degradazione idrolitica alle alte temperature e in presenza di acidi, sia scarsa stabilità dimensionale per PA non rinforzate. PA parzialmente aromatiche mostrano generalmente migliori stabilità e mantenimento delle proprietà meccaniche a più alte temperature rispetto a quelle alifatiche, mentre PA completamente aromatiche (chiamate anche arammidi) sono in genere utilizzate per produrre fibre con resistenza a trazione e modulo elastico altissimi, e con eccezionali proprietà di resistenza al calore e alla fiamma.

Polimerizzazione

Le PA di tipo AB vengono sintetizzate mediante reazione di policondensazione di diammine con diacidi, con formazione di acqua come sottoprodotto; nel caso più diffuso della PA6,6 i monomeri coinvolti sono esametilendiammina e acido adipico, e il primo stadio di reazione prevede la formazione dell'adipato di esametilendiammina in mezzo acquoso (210-275 °C, 1,8 MPa), la concentrazione della soluzione al 50% in evaporatore e il successivo caricamento in autoclave per il processo di policondensazione (275-290 °C, pressione atmosferica), durante il quale viene rimossa l'acqua presente e prodotta. Come terminatore di catena viene comunemente utilizzato l'acido acetico. La reazione arriva a valori di conversione prossimi a 1 e si possono quindi evitare costosi procedimenti di purificazione e/o separazione, sebbene l'elevata diluizione del monomero aumenti notevolmente i costi di movimentazione. Per la polimerizzazione della PA6, invece, che è il rappresentante più significativo delle PA di tipo A, si ricorre a un procedimento in massa che prevede l'idrolisi del caprolattame a temperature superiori a 250 °C in presenza di acqua, acido fosforico come catalizzatore e terminatori di catena come acido acetico; ne segue la formazione dell'acido amminocaproico, più reattivo del monomero di partenza, la cui polimerizzazione procede fino a una conversione massima dell'85-90%. A questo punto si rendono necessarie procedure di estrazione con acqua (o evaporazione) del monomero che non ha reagito e degli oligomeri a basso peso molecolare; il polimero può anche essere essiccato senza lavaggio per produrre un materiale con maggiore tenacità, grazie all'azione plastificante del monomero residuo. I costi generali di produzione di PA6 e PA6,6 sono comparabili, anche se il processo per PA6 risulta complessivamente meno critico in termini di gestione delle materie prime, condizioni di processo e formazione di gel. In termini generali, i processi di polimerizzazione sopra riportati sono rappresentativi delle sintesi industriali applicate alla produzione di tutte le PA più diffuse, di cui sono commercializzati diversi gradi in un ampio intervallo di proprietà. Gradi speciali di PA solubili adatti alle tecnologie di coating (rivestimento), spraying (spruzzatura) e dipping (immersione) vengono preparate per miscelazione reattiva di PA6,6 o PA6,10, con PA6 in diverse proporzioni che, attraverso reazioni di transammidazione, dà origine a copolimeri. PA completamente aromatiche vengono in genere preparate per policondensazione del cloruro dell'acido a bassa temperatura in soluzione, utilizzando solventi come la dimetilacetammide o N-metilpirrolidone e in presenza di una base in grado di neutralizzare l'acido cloridrico che si forma nella reazione. Il polimero viene quindi generalmente filato sempre da soluzione. Nel caso di PA para-sostituite (particolarmente rigide e scarsamente solubili) il solvente è una soluzione di acido solforico ad alta concentrazione.

Proprietà

Le proprietà delle PA sono prevalentemente legate alla presenza del gruppo ammidico in catena principale, che permette la formazione di forti legami idrogeno intercatena. Per esempio, le temperature di fusione delle PA variano sensibilmente a seconda della loro struttura molecolare, ma comunque all'interno di un intervallo di temperature molto elevate (da 179 °C per PA12 a circa 300 °C per PA parzialmente aromatiche, fino a valori maggiori di 500 °C per PA completamente aromatiche). Rispetto ad altri tecnopolimeri semicristallini, i manufatti in PA mantengono la loro forma anche a temperature prossime alla fusione e hanno coefficienti di espansione lineare più bassi dei comuni polimeri; in particolare, i gradi rinforzati e le PA aromatiche mostrano maggiore stabilità dimensionale anche quando sottoposti a frequenti e sostanziali cambiamenti di temperatura. L'introduzione di gruppi aromatici in catena principale provoca un consistente aumento della temperatura di transizione vetrosa e della temperatura di fusione. Per esempio, la PA parzialmente aromatica poliesametilentereftalammide (PA6,T) fonde a 370 °C, mentre la PA6,6 ha una temperatura di fusione di 265 °C. Al di sopra di 300 °C sia PA6 che PA6,6 cominciano lentamente a subire fenomeni degradativi che ne alterano le proprietà,

mentre per le PA parzialmente aromatiche questo avviene solitamente al di sopra di 350 °C. Una caratteristica del tutto peculiare delle PA è il loro elevato assorbimento di acqua, che dipende dal tipo di PA e nei gradi non rinforzati può arrivare anche a valori superiori al 10%. Se immerso in mezzo acquoso o esposto ad atmosfera a elevata umidità relativa, in dipendenza dalla durata e dalla temperatura dell'esposizione, dal grado e dallo spessore delle pareti del manufatto, il materiale può assorbire una quantità di acqua tale da modificarne significativamente le dimensioni (sia per PA6 che per PA6,6 per l'1% in massa di acqua assorbita si registrano un aumento in volume pari allo 0,9% e un aumento medio in lunghezza dello 0,2-0,3%). In generale l'assorbimento di acqua provoca un aumento della resistenza all'impatto e dell'allungamento a rottura, mentre diminuiscono la resistenza al creep (scorrimento a freddo), la durezza e la rigidità. La stabilità dimensionale in ambiente umido è invece garantita per i gradi rinforzati con fibra di vetro e minerali e per le PA parzialmente aromatiche. Le PA sono riconosciute come ottimi isolanti per le applicazioni dell'ingegneria elettrica, grazie alle loro elevate resistività e resistenza di superficie, che risultano praticamente insensibili alla presenza di acqua fino a concentrazioni piuttosto elevate; queste proprietà, combinate con ottime prestazioni termiche e di resistenza all'invecchiamento, collocano le PA tra i migliori materiali isolanti a elevate prestazioni. L'ampio utilizzo di PA alifatiche nell'industria automobilistica è dovuto alla loro straordinaria resistenza a lungo termine agli oli lubrificanti, agli idrocarburi, ai liquidi dei circuiti di raffreddamento, ai solventi e ai detergenti; sia la resistenza a flessione sia quella all'impatto rimangono pressoché costanti anche per lunghi tempi di contatto a 120 °C con queste sostanze. In particolare le PA mostrano ottima resistenza a *environmental stress cracking* (frattura indotta da fattori ambientali). Le PA alifatiche sono attaccate da acidi inorganici anche diluiti, da agenti ossidanti e da idrocarburi alogenati specialmente a elevate temperature, mentre quelle aromatiche mostrano una migliore resistenza chimica e ai solventi. In generale, le PA sono adatte ad applicazioni outdoor purché siano stabilizzate con agenti antiossidanti e inibitori UV (il nerofumo è l'additivo maggiormente utilizzato per entrambi gli scopi). L'aggiunta di fibre di vetro alle PA apporta sensibili miglioramenti alla resistenza a trazione, resistenza al creep, rigidità e resistenza all'impatto. Per aumentare il modulo elastico a flessione, la resistenza all'abrasione e la durezza (sebbene a scapito di allungamento e resistenza all'impatto), si utilizzano solitamente silici fini disperse che agiscono da agenti nucleanti e operano un importante controllo della cristallinità delle PA. In **tab. 1** vengono riportate le proprietà delle PA commerciali più comuni per applicazioni ingegneristiche, con e senza l'aggiunta di un 30% di fibre di vetro.

Lavorabilità

Le PA sono disponibili commercialmente in diversi gradi che differiscono per la presenza di cariche, fibre e additivi, ma soprattutto per le diverse viscosità, adatti alle differenti tecnologie di trasformazione; in termini generali esse sono facilmente processabili con macchinari convenzionali. I gradi per stampaggio sono molto fluidi e hanno punti di fusione ben definiti; l'unica precauzione da adottare è l'impiego di presse con valvole di non ritorno per

tab. 1. Proprietà delle poliammidi più comuni

Proprietà	Norma	PA6	PA6 caricata con 30% di fibra di vetro	PA4,6	PA4,6 caricata con 30% di fibra di vetro	PA6,6	PA6,6 caricata con 30% di fibra di vetro
Densità (g·cm^{-3})	ISO 1183	1,13	1,35	1,18	1,68	1,14	1,36
T_g/T_m (espresse in °C)	DSC	45/220	45/220	43/295	43/295	50/260	50/260
HDT (1,8 MPa)(1) (°C)	ASTM D648	65	210	140	290	85	255
Modulo a trazione(1) (GPa)	ASTM D638	1,7	6,5	1,0	8,0	1,5	7,5
Resistenza a trazione(1) (MPa)		60-90(2)	110	55-100(2)	125	60(2)	140
Allungamento a rottura(1) (%)		>50	5	>50	3,5	>50	5
Resistenza urto Charpy(1) (kJ·m^{-2}) senza intaglio/con intaglio	ISO 1791 (23 °C)	–/35	110/25	–/45	60/11	–/12	100/20
Resistenza alla fiamma	UL94	V-2	HB	V-2	V-0	V-2	HB
Assorbimento di acqua(3) (%)	ISO62	0,3-10	0-7,5	1,3-11	1,8-9,1	0,97-8,5	0,01-6

(1) valori relativi al materiale condizionato in ambiente umido; (2) a snervamento; (3) riferito al materiale secco.

prevenire l'uscita di materiale dall'ugello o il retroflusso di materiale. La finitura superficiale dello stampo assume rilevanza critica poiché la superficie del nylon riflette fedelmente le sue caratteristiche; solitamente si utilizzano stampi cromati per ottenere superfici a elevata brillantezza. La facilità di rilascio e la possibilità di rapidi raffreddamenti rendono possibili cicli produttivi estremamente veloci. L'eccellente stabilità termica delle PA6 e PA6,6 rende possibili temperature del fuso fino a 300 °C senza effetti deleteri sulle proprietà meccaniche, purché il materiale sia mantenuto secco mediante un opportuno processo di essiccamento. Le PA per applicazioni ingegneristiche sono anche ampiamente utilizzate come rivestimenti protettivi di fili e cavi polimerici realizzati con un altro materiale (comunemente PVC). Solo PA11 e PA12 possono essere prodotte sotto forma di polveri fini adatte all'utilizzo in letto fluido o spruzzatura elettrostatica per la deposizione di coating anticorrosivi su substrati metallici. PA completamente aromatiche hanno temperature di fusione così elevate (comprese tra 400-550 °C) che il processo viene in genere accompagnato o preceduto dalla decomposizione. Per questa ragione, tali polimeri vengono utilizzati quasi esclusivamente per produrre fibre da soluzione. La lavorabilità delle PA parzialmente aromatiche dipende invece dalla frazione di anelli aromatici presente nella struttura; alcuni prodotti commerciali sono a pieno titolo polimeri termoplastici con temperature di lavorazione intorno a 290 °C.

Tipi commerciali e applicazioni

L'eccellente combinazione di proprietà e il costo competitivo hanno fatto della PA6 il tipo di PA più diffuso: da sola rappresenta circa il 60% in volume di tutte le PA utilizzate; buona parte della restante frazione è rappresentata dalla PA6,6. Entrambe sono presenti sul mercato sia in gradi semplici sia in gradi rinforzati con fibre di vetro, riempitivi minerali, nerofumo, ecc. Tutte le case produttrici di materiali termoplastici producono un'ampia gamma di PA per applicazioni tecniche; di seguito ne vengono elencate solo alcune: Akulon (PA6, PA6,6; DSM), Durethan (PA6, PA6,6; Bayer), Celstran (PA6, PA6,6; Ticona), Radilon (PA6,6; Radici Plastics), Stanyl (PA4,6; DSM), Rilsan (PA12; Atofina), Capron (PA6, PA6,6; BASF), Technyl (PA6, PA6,6; Rhodia), Minlon e Zytel (PA6, PA6,6; DuPont), Amodel (PA6,6; Solvay), Bergamid (PA6, PA6,6; PolyOne), ecc. Le principali applicazioni ingegneristiche delle PA alifatiche riguardano guaine per l'isolamento elettrico, superfici e manufatti a elevata brillantezza, parti meccaniche operanti in ambienti ricchi di liquidi e di vapori organici, idrocarburi e agenti chimici, scatole a ingranaggi, cavi, ecc. PA parzialmente aromatiche sono commercializzate da BASF con il nome di Ultramid, da Elf Atochem con il nome di Cristamid e dalla EMS Grivory anche addizionate con fibre o cariche minerali. Fibre arammidiche sono commercializzate da DuPont con il nome di Nomex e Kevlar e da Akzo con quello di Twaron. Queste ultime, grazie alla loro altissima resistenza, all'alto modulo elastico e alla bassa densità, vengono largamente utilizzate nella produzione di tessuti per indumenti ad alta resistenza, come per esempio i giubbotti antiproiettile, nel rinforzo delle materie plastiche e delle gomme (pneumatici) e nella produzione di cordame o cavi.

12.6.3 Poliesteri alifatici-aromatici

Generalità

I poliesteri sono polimeri che si caratterizzano per la presenza di gruppi estere, $-O-CO-$, legati a gruppi alchilici o arilici nella catena principale; una formula generale per i poliesteri ottenuti da monomeri bifunzionali è quella sotto indicata, dove sia R sia R′ possono essere gruppi alifatici o aromatici:

$$[12] \quad \left(R-O-CO-R'-CO-O \right)_n$$

In questa trattazione vengono presi in considerazione solamente i poliesteri alifatici-aromatici più importanti, PET e PBT (polibutilentereftalato), per i quali R è un gruppo alifatico e R′ un gruppo aromatico.

La sintesi dei primi poliesteri risale al lavoro pionieristico di Carothers, agli inizi degli anni Trenta del 20° secolo (Mark e Whitby, 1940); tuttavia quei poliesteri, completamente alifatici, non avevano caratteristiche fisiche interessanti da un punto di vista applicativo e solo la successiva sintesi di poliesteri aromatici-alifatici portò a prodotti con un insieme di proprietà che soddisfacevano questo requisito. Il primo poliestere di interesse commerciale, il PET, fu sintetizzato nel 1945 e introdotto sul mercato sotto forma di fibre nella prima metà degli anni Cinquanta. Successivamente furono sintetizzati altri poliesteri alifatici-aromatici di interesse commerciale, come il PBT, e più recentemente il polipropilentereftalato (PPT), il poli(1,4-cicloesandimetilenisotereftalato) (PCIT) e il polietilennaftenato (PEN).

L'inclusione dei poliesteri alifatici-aromatici tra i tecnopolimeri può essere discutibile, almeno per alcuni di questi, tuttavia in considerazione del fatto che questi materiali non sono trattati in altri capitoli, e della larga diffusione del PET, è stata inclusa una breve descrizione di PET e PBT.

Polimerizzazione in massa

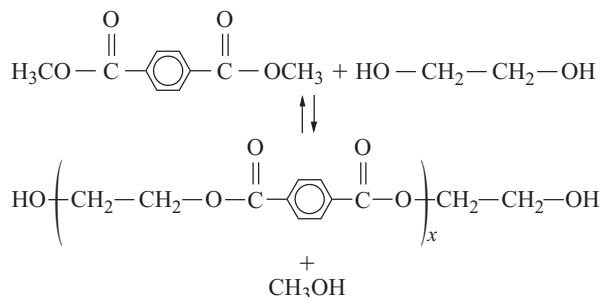
I polimeri trattati in questo capitolo si ottengono per policondensazione di glicoli e di acidi bicarbossilici o loro esteri dimetilici. Fino agli inizi degli anni Ottanta, i monomeri utilizzati per la sintesi del PET erano esclusivamente il glicole etilenico (EG, Ethylene Glicol) e il dimetil tereftalato (DMT). Successivamente, la messa a punto di nuove tecnologie di purificazione dell'acido

tereftalico ha reso disponibile un prodotto di purezza adeguata a quella richiesta per la polimerizzazione e ha consentito di usare direttamente l'acido tereftalico (TA, Terephthalic Acid) al posto del suo derivato DMT. Oggi circa la metà della produzione di PET si ottiene a partire dai monomeri TA e EG. In ogni caso, sia che si parta da DMT sia che si parta da TA, la polimerizzazione avviene in due stadi: transesterificazione e policondensazione (Pilati, 1989a). Nei processi che utilizzano DMT ed EG, il primo stadio del processo, di transesterificazione, avviene a 160-210 °C e prevede una reazione di alcolisi con formazione di oligomeri del PET e di metanolo:

$$H_3CO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 + HO-CH_2-CH_2-OH$$

$$\rightleftarrows$$

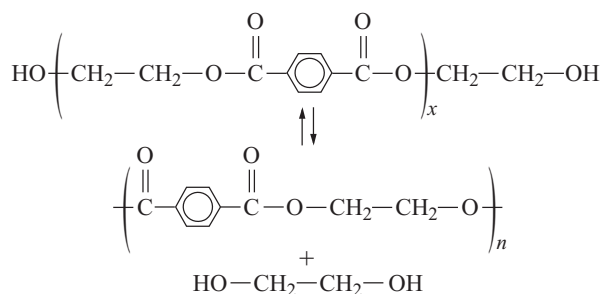
$$HO\left(CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\right)_x CH_2-CH_2-OH$$

$$+\ CH_3OH$$

La reazione è una reazione di equilibrio, con costante di equilibrio circa uguale a 1, per cui è necessario rimuovere il metanolo formatosi per spostare l'equilibrio verso i prodotti desiderati. L'elevata volatilità del metanolo consente, alla temperatura di reazione, un'efficiente rimozione anche a pressione atmosferica. Per accelerare questo stadio di reazione e per garantire una completa rimozione dei gruppi metossilici, si usano tipicamente rapporti molari EG/DMT=2,2 in largo eccesso rispetto alla quantità stechiometrica di EG necessaria a produrre il PET. La reazione viene inoltre accelerata attraverso l'impiego di catalizzatori a base di sali metallici (generalmente, per ragioni di solubilità, acetati o acetilacetonati di Zn, Mn, Ca, ecc.). Al termine di questo primo stadio di reazione, il reattore contiene un prodotto costituito essenzialmente da una miscela di oligomeri di basso peso molecolare (valore medio di x circa 2). Il secondo stadio di reazione prevede la rimozione dell'eccesso di glicole, secondo lo schema di reazione seguente:

$$HO\left(CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\right)_x CH_2-CH_2-OH$$

$$\rightleftarrows$$

$$\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2-CH_2-O\right)_n$$

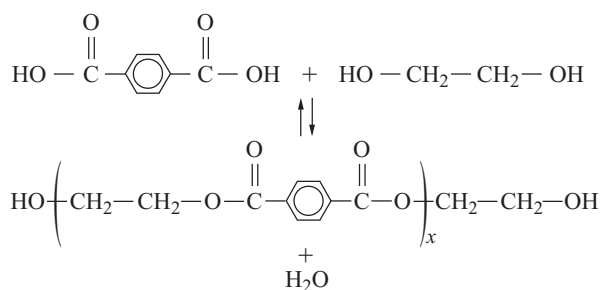
$$+\ HO-CH_2-CH_2-OH$$

Per spostare la reazione verso la formazione di PET di elevato peso molecolare è necessario rimuovere l'EG che si forma, in quanto anche in questo caso la reazione è una reazione reversibile con costante di equilibrio prossima all'unità. Poichè EG è un liquido altobollente, è necessario ridurre progressivamente la pressione fino a valori di circa 10^2 Pa (1 mbar). Inoltre, per accelerare la reazione e per mantenere il prodotto allo stato liquido (il PET fonde a 265 °C), la temperatura viene progressivamente portata a 280-300 °C e mantenuta tale fino al termine della polimerizzazione. I catalizzatori aggiunti per il primo stadio di reazione non sono efficaci per questo secondo stadio ed è necessario aggiungere un nuovo catalizzatore, solitamente triossido di antimonio, prima di iniziare questo stadio di policondensazione. Il peso molecolare aumenta al procedere della reazione (che dura solitamente diverse ore); tuttavia, nell'ultima parte di questa, il peso molecolare tende a raggiungere un valore costante, o addiritura a diminuire, a causa di reazioni di degradazione (con scissione di catena) che avvengono parallelamente alla reazione di alcolisi. Per questa ragione il PET ottenuto alla fine del secondo stadio non può raggiungere un peso molecolare particolarmente elevato (viscosità intrinseca=0,60-0,64 dl/g in fenolo/tetracloroetano), anche se esso è sufficiente per la produzione di fibre o film. Per ottenere un PET di grado adatto alla produzione di bottiglie è necessario aumentarne la viscosità intrinseca fino a valori di circa 0,80 dl/g (in fenolo/tetracloroetano) mediante un successivo processo di post-polimerizzazione in stato solido (SSP, Solid State Polycondensation; Pilati, 1989b), come descritto più avanti.

A partire dagli anni Ottanta la disponibilità di acido tereftalico di purezza elevata ha spinto molti produttori di PET a modificare il primo stadio dell'impianto utilizzando il TA al posto del DMT. Questa modifica comporta in primo luogo una reazione di esterificazione diretta tra TA ed EG con formazione di acqua come sottoprodotto, invece di metanolo, e quindi rispetto al processo che utilizza DMT ha il vantaggio di non prevedere metanolo come sottoprodotto da gestire:

$$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-CH_2-CH_2-OH$$

$$\rightleftarrows$$

$$HO\left(CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\right)_x CH_2-CH_2-OH$$

$$+\ H_2O$$

La scarsa solubilità del TA in EG, soprattutto all'inizio del primo stadio, richiede un mescolamento più efficiente; la diversa reazione (esterificazione diretta) modifica leggermente anche le condizioni in cui avviene il primo stadio, in quanto la presenza di catalizzatori è meno importante (la presenza di gruppi carbossilici è sufficiente a catalizzare la reazione); è inoltre sufficiente un minor eccesso di EG rispetto alla quantità

stechiometrica. Il prodotto ottenuto al termine del primo stadio è comunque molto simile a quello ottenuto col processo visto precedentemente (salvo un valore medio di *x* leggermente più alto) per cui il secondo stadio del processo è sostanzialmente uguale a quello già descritto a partire da DMT.

Per la sintesi del PBT si utilizzano ancora processi a due stadi come quelli appena visti, con piccole varianti. Per esempio si utilizza esclusivamente DMT, in quanto TA catalizzerebbe la trasformazione dell'1,4-butandiolo (BD) in tetraidrofurano e come catalizzatore si impiega un alcossido di titanio, molto più efficiente rispetto a quelli impiegati per il PET (questo catalizzatore sarebbe molto efficiente anche nella polimerizzazione del PET, ma non si utilizza in quanto produce un PET di colore giallo) e capace di catalizzare sia la reazione del primo stadio sia quella del secondo. La minor volatilità di BD rende più difficile eliminarne l'eccesso nel secondo stadio di policondensazione, pertanto il rapporto molare iniziale dei monomeri BD/DMT è minore che nel caso del PET, solitamente 1,4. Essendo poi la temperatura di fusione del PBT più bassa di quella del PET (T_m=232 °C), la temperatura di polimerizzazione nel secondo stadio è tipicamente di 240-250 °C, con particolare attenzione a non superare questi valori in quanto le reazioni di degradazione, più veloci che per il PET, impedirebbero di ottenere pesi molecolari sufficientemente elevati.

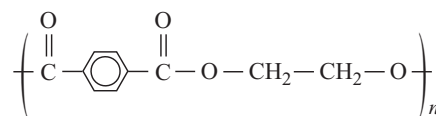
Altre reazioni proposte per la sintesi di poliesteri (Pilati, 1989a) non hanno interesse industriale per questi polimeri.

Polimerizzazione in stato solido

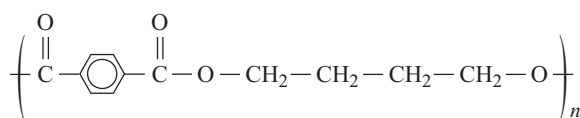
Gli elevati pesi molecolari, richiesti al PET per la produzione di bottiglie, non si riescono a raggiungere direttamente nel processo di polimerizzazione in massa e il loro ottenimento comporta quindi un successivo processo di policondensazione in stato solido (Pilati, 1989b). In questo processo granuli (di 10-30 mm^3) di PET ottenuto per polimerizzazione in massa sono sottoposti prima a un preriscaldamento di alcune ore a 150-170 °C, per favorire la completa cristallizzazione del PET ed evitare che i granuli si agglomerino, e successivamente a un riscaldamento prolungato (circa 24 ore), sotto vuoto o in corrente di gas inerte, a una temperatura inferiore alla temperatura di fusione (220-240 °C). La frazione di materiale amorfo contenuta nel PET si trova in questo modo a una temperatura assai superiore a T_g, consentendo un'elevata mobilità alle catene e ai loro gruppi terminali; questi pertanto, essendo il catalizzatore aggiunto nel processo in massa ancora attivo, possono dare luogo a una reazione del tutto uguale a quella di policondensazione vista in precedenza, con formazione di EG. Quest'ultimo diffonde attraverso i granuli solidi e viene rimosso dalla superficie, consentendo di spostare l'equilibrio verso pesi molecolari elevati. Le reazioni di degradazione, che di fatto sono la causa che impedisce il raggiungimento di elevati pesi molecolari nel processo in massa, e che sono caratterizzate da elevati valori di energia di attivazione, sono molto rallentate dalla diminuzione della temperatura del processo; la loro velocità diventa quindi trascurabile rispetto a quella della reazione di accrescimento del peso molecolare (caratterizzata da energie di attivazione inferiore). Alla fine del processo il PET già in forma di granuli è pronto per l'impiego. Le condizioni di processo sono tali che eventuali tracce di acetaldeide, formatasi nel processo di polimerizzazione in massa, vengono ridotte a valori ($<$1 ppm) tali da non creare problemi nelle successive applicazioni (l'acetaldeide, anche a livelli di una decina di ppm, potrebbe alterare le caratteristiche organolettiche dei liquidi contenuti nelle bottiglie).

Proprietà

Il PET, la cui struttura molecolare è rappresentabile con la formula sotto indicata, è caratterizzato da una T_g di 80 °C e una T_m di 265 °C:

$$\left(\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - C_6H_4 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O - CH_2 - CH_2 - O \right)_n$$

Il PET possiede un ottimo rapporto proprietà/costo e, in particolare, buone proprietà meccaniche, ottime proprietà elettriche e buone proprietà di resistenza ai solventi (Jadhav e Kantor, 1988). La bassa tendenza ad assorbire umidità gli conferisce buone caratteristiche di stabilità dimensionale e di conservazione delle proprietà, anche in ambienti umidi. Nonostante questo insieme di caratteristiche, le sue applicazioni per ragioni di lavorabilità (v. oltre) sono di fatto limitate alla produzione di fibre, film e bottiglie. In particolare, nella produzione di fibre tessili si sfrutta il fatto che i valori di T_g e T_m del PET rendono i tessuti facilmente stirabili e più ingualcibili rispetto a quelli prodotti con altri tipi di fibre. Le caratteristiche termiche e di stabilità dimensionale sono premianti anche per la produzione di film usati come supporto per pellicole fotografiche, lastre fotografiche per usi medici, nastri magnetici per la produzione di audio- e videocassette e anche per applicazioni in campo elettrico (condensatori). Le ottime proprietà di barriera al CO_2, combinate alle buone proprietà meccaniche, a un'eccellente qualità estetica e alla possibilità di utilizzare PET privo di additivi sono invece alla base del successo nell'impiego per la produzione di bottiglie per uso alimentare e non solo. Inoltre, il PET è probabilmente il polimero più facilmente riciclabile e questa sua ulteriore caratteristica contribuisce a estenderne l'impiego sia nei campi di applicazione già descritti sia in nuovi settori come per esempio tubi, lastre per termoformatura, lastre in materiale espanso, ecc.

Il PBT, la cui struttura molecolare è:

$$\left[\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - C_6H_4 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - O \right]_n$$

è caratterizzato da una T_g di 45 °C e una T_m di 232 °C.

La struttura molecolare, le principali transizioni termiche e le proprietà meccaniche e di resistenza ai solventi sono simili a quelle del PET, ma il suo costo è significativamente più alto. Per questo i campi di applicazione del PBT sono assai diversi da quelli del PET, e in particolare sfruttano la sua elevata velocità di cristallizzazione, che lo rende particolarmente adatto per la produzione di oggetti per stampaggio a iniezione. Nella formulazione contenente fibre di rinforzo le sue proprietà meccaniche migliorano ulteriormente e in particolare l'HDT si avvicina alla temperatura di fusione, consentendo impieghi a temperature superiori a 200 °C.

Le sue caratteristiche di facile cristallizzabilità e di resistenza ai solventi lo rendono adatto alla produzione di miscele con il policarbonato, che trovano applicazioni interessanti nel settore automobilistico (paraurti). In **tab. 2** sono riportate le proprietà tipiche di alcune formulazioni di PET e PBT.

Lavorabilità

Le caratteristiche reologiche del PET, in particolare la resistenza del fuso (*melt strength*), dipendono molto dal peso molecolare ed è per questo che l'impiego di PET nella tecnologia di estrusione-soffiatura o di iniezione-soffiatura con cui si producono le bottiglie richiede un PET di peso molecolare ottenibile solo dopo un processo di SSP. Il PET, come ogni poliestere, può subire degradazione idrolitica ad alta temperatura, pertanto condizione imprescindibile per ottenere prodotti di buona qualità è un efficiente essiccamento prima della lavorazione (il contenuto di acqua residuo deve essere $<$0,04% o meglio $<$0,02%). Le reazioni di degradazione termica inoltre richiedono un accurato controllo della temperatura del materiale durante il processo di lavorazione. Una volta scelto il 'grado' adatto al particolare tipo di lavorazione e rispettando le condizioni sopra indicate, il PET è in teoria facilmente lavorabile con qualunque tecnologia. Tuttavia, come già accennato in precedenza, la sua bassa velocità di cristallizzazione in assenza di opportuni campi di forze ne limita fortemente gli impieghi in articoli che prevedono lo stampaggio a iniezione. Le limitate applicazioni di questo tipo prevedono l'uso di gradi additivati di nucleanti e/o l'impiego di stampi riscaldati (130-140 °C) per accelerare la cristallizzazione ed evitare problemi di successiva deformazione dei pezzi stampati. Al contrario, le tecnologie per la produzione di fibre, film e bottiglie traggono vantaggio dal fatto che la solidificazione avviene sotto l'azione di un campo di forze (monoassiale o biassiale) che accelera il processo di cristallizzazione, dando origine a prodotti dimensionalmente stabili. A differenza del PET, il PBT cristallizza velocemente e quindi è largamente utilizzato nello stampaggio a iniezione. Il suo costo più elevato e anche alcune caratteristiche reologiche ne limitano invece l'uso in tecnologie come filatura, soffiatura di bottiglie, ecc., tipiche del PET.

Tipi commerciali e applicazioni

Il limitato uso del PET nel campo dello stampaggio è deducibile anche dal numero relativamente basso di gradi commerciali ($<$100), prevalentemente rinforzati con fibra di vetro. Alcuni dei nomi commerciali più noti sono: Arnite (DSM), IMPET (Ticona), Petra (BASF), Pocan (Bayer), Raditer (Radici), Rynite (DuPont), Ultradur (BASF).

tab. 2. Proprietà tipiche di alcune formulazioni di PET e PBT

Proprietà	Norma	PET non caricato	PET caricato con 30% di fibra di vetro	PBT non caricato	PBT caricato con 30% di fibra di vetro
Densità ($g \cdot cm^{-3}$)	ASTM D1505	1,37	1,56	1,31	1,53
T_g/T_m (espresse in °C)	DSC	80/265	80/265	45/232	45/232
HDT (1,8 MPa) (°C)	ASTM D648	85	225	55	210
Modulo a trazione (GPa)	ASTM D790	2,8	9,0	2,3	7,6
Resistenza a trazione (MPa)	ASTM D638	53(1)	158	52(1)	117
Allungamento a rottura (%)		300	3	300	4
Resistenza urto Izod ($J \cdot m^{-1}$) senza intaglio/con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	–/43	370/101	–/53	800/96
Resistenza alla fiamma	UL94	HB	HB	HB	HB

(1) a snervamento.

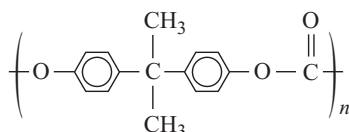
Le principali applicazioni dello stampaggio sono in genere limitate ad articoli per l'impiego nel settore elettrico (connettori, portalampade, ecc.) e meccanico. Naturalmente il maggior impiego del PET riguarda: fibre per uso tessile, geotessile, per rinforzo degli pneumatici, per riempire piumini e cuscini, ecc.; film per supporto di pellicole fotografiche di ogni tipo, supporti magnetici, film per la realizzazione di condensatori, lastre per termoformatura di oggetti vari (vassoi per contenere ortaggi, articoli per ristorazione, contenitori per cibi precotti, confezioni per farmaci, ecc.); espansi, bottiglie e contenitori vari per usi alimentari e non solo.

I marchi commerciali del PBT impiegati per lo stampaggio sono invece assai più numerosi (circa 500), tra cui i più importanti sono: Arnite (DSM), Bergadur (PolyOne), Celanex (Ticona), Celestran (Ticona), Vandar (Ticona), Pocan (Bayer), Raditer (Radici), Crastin (DuPont), Lumax e Lupox (LG Chemicals), Ultradur (BASF), Vestodur (Degussa AG). Le sue applicazioni sono in genere legate alla produzione di piccoli oggetti, come alloggiamenti di piccoli elettrodomestici, componenti per i settori automobilistico ed elettrico, ecc.

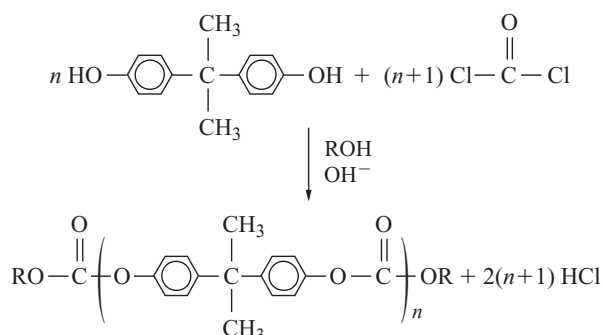
12.6.4 Policarbonati

Generalità

Con il termine policarbonato (PC) vengono genericamente indicati i poliesteri lineari dell'acido carbonico con composti diidrossilici alifatici o aromatici (Brunelle e Kailasam, 2002). Nella pratica il materiale che ha trovato principale applicazione commerciale è il policarbonato del bisfenolo A (BPA-PC), la cui struttura molecolare è:

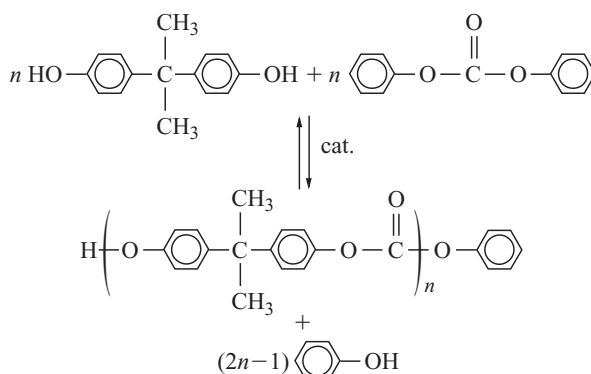
$$\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)- \right]_n$$

Polimerizzazione interfacciale

Il processo industriale più largamente utilizzato per la polimerizzazione del BPA-PC è basato sulla polimerizzazione interfacciale di bisfenolo A (BPA) e fosgene, secondo la reazione:

$$n\,HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + (n+1)\,Cl-C(=O)-Cl \xrightarrow[OH^-]{ROH} RO-C(=O)-\left[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)\right]_n-OR + 2(n+1)\,HCl$$

Tale processo prevede l'addizione, sotto forte agitazione, di fosgene a un sistema costituito da una fase acquosa basica contenente BPA e un 'terminatore di catena' monofunzionale (1-5%; per esempio, fenolo, *p*-t-butilfenolo o *p*-cumilfenolo) e da una fase organica costituita da metilene cloruro contenente piccole quantità (0,1-3%) di un'ammina terziaria che svolge la funzione di catalizzatore 'a trasferimento di fase'. La temperatura del sistema è generalmente mantenuta fra 10 e 35 °C. Al fine di mantenere il pH in un intervallo di valori ottimale (pH=10-12), vengono continuamente addizionate soluzioni acquose di NaOH. L'efficienza del mescolamento è di fondamentale importanza per garantire un efficace contatto fra le diverse fasi presenti: BPA solido, fosgene gassoso, metilene cloruro (in cui si trova solubilizzato il polimero formato) e soluzione acquosa (in cui si concentra NaCl, sottoprodotto della reazione). Al termine della reazione, la fase organica viene lavata prima con acido (per eliminare residui basici) e poi con acqua.

Polimerizzazione per transesterificazione (processo in fuso)

I processi in fuso basati su reazioni di transesterificazione rappresentano un'alternativa alla polimerizzazione interfacciale e al relativo impiego di solventi organici clorurati. Detto processo prevede la reazione di transesterificazione di BPA in presenza di difenilcarbonato con catalisi basica. Nel primo stadio della reazione il BPA e il difenilcarbonato vengono fatti reagire in fuso in presenza di piccole quantità (<0,01%) di un catalizzatore basico (Na, Li, K, idrossidi o carbonati di tetraalchilammonio o di tetraalchilfosfonio). La temperatura del sistema viene gradualmente aumentata da 180 a 300 °C. Secondo la reazione di equilibrio di seguito riportata si forma fenolo che deve essere eliminato in un secondo stadio della reazione, attraverso l'applicazione del vuoto, in modo da spostare l'equilibrio della reazione verso la formazione del prodotto BPA-PC a elevato peso molecolare:

$$n\,HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + n\,C_6H_5-O-C(=O)-O-C_6H_5 \overset{cat.}{\rightleftharpoons} H-\left[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C(=O)\right]_n-O-C_6H_5 + (2n-1)\,C_6H_5-OH$$

Negli ultimi stadi della reazione il polimero fuso diventa altamente viscoso e sono necessari particolari

sistemi per garantire un'efficiente eliminazione del sottoprodotto fenolo.

Proprietà

La temperatura di transizione vetrosa del BPA-PC è pari a circa 150 °C, valore insolitamente elevato se confrontato con quello tipico dei polimeri amorfi termoplastici più comuni e da attribuire alla struttura intrinsecamente rigida della sua catena macromolecolare. Conseguentemente, anche la temperatura di deflessione sotto carico (HDT) è piuttosto elevata (circa 130 °C). Il BPA-PC è inoltre caratterizzato da un'ottima stabilità termica ad alta temperatura in assenza di acqua e di ossigeno. Il polimero essiccato può infatti essere riscaldato a 320 °C per diverse ore, o a temperature superiori per tempi più bassi, mostrando soltanto una lieve degradazione. Esso è inoltre intrinsecamente resistente agli acidi e alle basi acquose, grazie al basso assorbimento di acqua della resina, anche se basi nucleofile forti possono catalizzare la reazione di idrolisi. Come quasi tutti i polimeri termoplastici amorfi, anche il BPA-PC è scarsamente resistente ai solventi, in particolare è altamente solubile in cloruro di metile e altri solventi alogenati (cloroformio, *cis*-1,2-dicloroetilene, tetracloroetano), oltre che in tetraidrofurano, diossano, piridina e cresolo. Il BPA-PC viene generalmente impiegato in assenza di riempitivi e rinforzanti ed è caratterizzato da valori di modulo elastico di 2-3 GPa, resistenza a rottura di 55-70 MPa e allungamento a rottura variabili fra il 10 e il 130%. Tuttavia, la proprietà maggiormente premiante che caratterizza questo materiale nella classe dei tecnopolimeri è la sua elevata resistenza all'urto, con valori di Izod, relativamente a provini su cui è stato precedentemente praticato o meno un intaglio, rispettivamente pari a 500-1.000 $J \cdot m^{-1}$ e 1.500-2.000 $J \cdot m^{-1}$. In particolare, al contrario della maggior parte dei polimeri che diventano fragili al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa, il BPA-PC rimane duttile fino a circa −10 °C.

Lavorabilità

Il BPA-PC può essere lavorato con tutti i processi comunemente utilizzati per i materiali polimerici termoplastici. Il processo di trasformazione più largamente impiegato è lo stampaggio a iniezione, che tipicamente prevede temperature di processo di 275-325 °C e pressioni di stampaggio di 70-140 MPa. Un accurato essiccamento del materiale prima della trasformazione è essenziale per evitare reazioni di idrolisi causate dall'acqua presente, che porterebbero a manufatti con pessime finiture superficiali oltre che a una marcata diminuzione del peso molecolare e quindi delle proprietà meccaniche finali. Attraverso il processo di estrusione è possibile ottenere film, fogli e profilati. Altri processi di trasformazione utilizzati sono lo stampaggio di espansi strutturali (*structural foam moulding*) che permette di ottenere pezzi di grandi dimensioni con forze di chiusura relativamente basse, lo stampaggio a iniezione-soffiatura (*injection blow moulding*) per la realizzazione di contenitori di diverse capacità e di globi protettivi per applicazioni illuminotecniche e la termoformatura di lastre estruse per schermi radar, insegne, schermi parabrezza, ecc.

Tipi commerciali e applicazioni

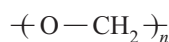
Di seguito sono riportati alcuni esempi di nomi commerciali del BPA-PC: Lexan (General Electric), Macrolon (Bayer), Caliber (Dow), Panlite (Teijin), Iupilon (Mitsubishi).

Come già detto, le proprietà premianti del BPA-PC sono la resistenza all'impatto, la trasparenza, la resistenza alla combustione e la capacità di mantenere elevate proprietà meccaniche in un intervallo di temperature elevato, per cui il settore in cui trova la principale applicazione è quello delle lastre sostitutive di quelle in vetro in tutti i casi in cui sono maggiormente probabili rotture (finestre e finestrini di aerei, treni, autovetture ed edifici scolastici). Esistono svariate altre applicazioni in campi quali sicurezza (laminati antiproiettile con vetro o altri materiali), industria automobilistica, illuminotecnica, imballaggio, applicazioni elettriche, elettroniche e compact disc, applicazioni mediche e di prevenzione/sicurezza (caschi, bottiglie per biberon, ecc.).

12.6.5 Resine acetaliche

Generalità

Con il termine resine acetaliche si intende un insieme di polimeri e copolimeri derivati dalla formaldeide che possiedono in catena prevalentemente unità costitutive del tipo

$$\left(O - CH_2 \right)_n$$

Nel caso dell'omopolimero questa formula rappresenta anche l'unità ripetitiva, da cui il nome scientificamente più corretto di poliossimetilene (POM). POM di peso molecolare sufficientemente alto, con proprietà meccaniche accettabili, è stato preparato per la prima volta nella seconda metà degli anni Cinquanta (McDonald, 1956) e introdotto sul mercato a partire dal 1960 dalla DuPont con il nome commerciale di Delrin. Il POM con gruppi terminali $-OCH_2-OH$ è caratterizzato da una forte tendenza alla degradazione per depolimerizzazione. Questa sua scarsa resistenza termica ha rappresentato uno dei principali problemi per lo sviluppo delle applicazioni di questo materiale, superato ricorrendo alla copolimerizzazione o a una modifica della natura chimica dei gruppi terminali delle catene polimeriche. Il POM stabilizzato è un polimero altamente cristallino che possiede un insieme interessante di proprietà

meccaniche (modulo elastico, resistenza, tenacità, fatica), basso coefficiente di attrito, stabilità dimensionale, buone proprietà di resistenza chimica e facilità a essere stampato anche in forme complesse e a tolleranza ristretta (Dolce e Grates, 1985).

Polimerizzazione e stabilizzazione termica

I monomeri utilizzati per la preparazione di resine acetaliche sono principalmente la formaldeide o il suo derivato triossano (trimero ciclico), ma anche eteri ciclici, in particolare ossido di etilene. Per ottenere POM omopolimero si possono usare come monomeri sia formaldeide sia triossano; la formaldeide polimerizza facilmente, con un meccanismo a catena che può essere di tipo sia anionico sia cationico, usando iniziatori quali ammine, fosfine, acidi minerali, acidi di Lewis, ecc. La presenza di impurezze durante la polimerizzazione, quali acido formico, acqua, metanolo o altri composti ossidrilati, accelera le reazioni di trasferimento del centro attivo e limita la crescita del peso molecolare, per cui la formaldeide usata per la produzione di POM deve essere anidra ed estremamente pura per riuscire a ottenere pesi molecolari sufficientemente elevati. I processi industriali di polimerizzazione della formaldeide sono prevalentemente di tipo anionico e in letteratura si può trovare una descrizione dettagliata del meccanismo della polimerizzazione (Vogl, 1975). Anche il triossano polimerizza facilmente, ma in questo caso si preferisce un iniziatore cationico e acqua come cocatalizzatore; la polimerizzazione procede per apertura di anello e anche in questo caso è necessario purificare a fondo i prodotti per evitare reazioni di trasferimento, che impedirebbero il raggiungimento di pesi molecolari sufficientemente alti. Come accennato in precedenza, il POM con gruppi ossidrili terminali è molto instabile termicamente e come tale non sarebbe lavorabile per cui è necessario, durante il processo di polimerizzazione o immediatamente dopo, introdurre modifiche nella struttura molecolare per ottenere una 'stabilizzazione' delle catene polimeriche. I principali metodi di stabilizzazione delle catene prevedono la copolimerizzazione con eteri ciclici diversi dal triossano e/o la trasformazione dei gruppi ossidrilici terminali in gruppi acetossi, etere, uretano (*end capping*). Per questa ragione molte resine commerciali sono dei copolimeri, generalmente ottenuti dalla polimerizzazione di triossano con ossido di etilene o 1,3-diossolano (dallo 0,1 al 15% in moli) con meccanismo cationico. Durante la polimerizzazione avvengono reazioni di transacetalizzazione, tra i centri attivi alle estremità delle catene in crescita e i gruppi etere interni alle catene, che contribuiscono a ridistribuire in modo statistico le unità $-OCH_2-$ e $-OCH_2CH_2-$ nelle catene e determinano una distribuzione dei pesi molecolari con indice di polidispersità, M_w/M_n, molto prossimo a 2. La presenza in catena di unità etilenossido blocca la propagazione della reazione di depolimerizzazione e rende quindi i copolimeri intrinsecamente più stabili del POM omopolimero. Ovviamente, quanto maggiore è la percentuale di unità etilenossido introdotte in catena nella fase di polimerizzazione, tanto più è probabile che un terminale di catena sia di tipo $-OCH_2CH_2-OH$ e tanto più sarà corto il segmento di catena $(OCH_2)_x$ che verrà consumato prima di incontrare un'unità (OCH_2CH_2) che bloccherà la continuazione della depolimerizzazione. Per evitare anche questa limitata depolimerizzazione che, iniziando da un terminale di tipo $-OCH_2CH_2(OCH_2)_xOH$, prosegue fino a consumare le x unità $-OCH_2-$, si può sottoporre il copolimero a un post-trattamento di riscaldamento, generalmente in miscelatori interni o in estrusori attrezzati per lo sfiato dei gas, o di idrolisi alcalina. Mediante questi post-trattamenti si consumano tutti i segmenti terminali $(OCH_2)_xOH$, lasciando alle estremità di catena solo gruppi $-OCH_2CH_2-OH$ incapaci di iniziare la depolimerizzazione delle catene. Poiché i centri attivi in grado di dare inizio a depolimerizzazione si possono generare occasionalmente all'interno delle catene per l'azione di ossigeno o di altre impurezze, la presenza di unità etilenossido in catena garantisce una maggiore stabilità delle resine acetaliche. Per il POM omopolimero, ma anche per i copolimeri, si possono disattivare i gruppi ossidrili terminali attraverso reazioni di alchilazione, con formazione di gruppi etere terminali, oppure di acetilazione, con anidride acetica e formazione di gruppi acetossi terminali o con isocianati e formazione di gruppi uretano. La velocità di depolimerizzazione del polimero, con formazione di monomero, senza terminali bloccati è stata stimata in 0,4-0,8% al minuto alla temperatura di 220 °C e può essere ridotta allo 0,1% al minuto dopo trattamento di *end capping* o per copolimerizzazione. Oltre alle cause già viste, e come la maggior parte dei polimeri, le resine acetaliche sono soggette a fenomeni degradativi innescati dalla presenza di ossigeno e/o radiazioni, per cui devono essere stabilizzate con adeguati antiossidanti. Inoltre, per aumentarne la stabilità, solitamente si aggiungono alle resine acetaliche anche sostanze capaci di neutralizzare eventuali tracce di formaldeide che per ossidazione potrebbe rapidamente trasformarsi in acido formico, che a sua volta potrebbe promuovere la depolimerizzazione, anche se presente in piccole quantità; poliammidi solubili, ammidine, epossidi sono esempi di additivi adatti a tale scopo. I processi industriali per la produzione di resine acetaliche possono essere in massa, in soluzione, in sospensione e in fase vapore. Essi generalmente includono, oltre al reattore di polimerizzazione, sistemi per una purificazione spinta del monomero, reattori per la reazione di *end capping* nel caso di omopolimeri o sistemi di post-trattamento per copolimeri, attrezzature per il lavaggio e l'essiccamento e infine un'unità di miscelazione degli additivi necessari (compounding). Un

possibile esempio di processo per la produzione di omopolimero prevede la polimerizzazione della formaldeide in presenza di cicloesano, iniziata da tri-*n*-butilammina, e di un eventuale agente di trasferimento di catena per il controllo del peso molecolare. La temperatura del reattore è mantenuta a 40 °C e il polimero che si forma, insolubile nel solvente, viene separato per filtrazione e quindi disperso in anidride acetica, con cui gli ossidrili terminali reagiscono (a 140 °C) in presenza di acetato di sodio come catalizzatore. Il polimero è quindi separato per filtrazione, purificato con solventi dall'eccesso di anidride acetica, catalizzatore, acido acetico ed eventuali altre impurità, essiccato e additivato con stabilizzanti. Nel caso di copolimeri un possibile processo prevede la polimerizzazione in massa (a 170-200 °C) di triossano e dei comonomeri iniziata da un complesso formato da trifluoruro di boro e dibutiletere, ed eventualmente in presenza di un agente di trasferimento per il controllo del peso molecolare. Il polimero ottenuto, eventualmente macinato, viene inviato a un reattore dove un lavaggio alcalino rimuove formaldeide, triossano e altre impurezze, e successivamente, a 100 °C, favorisce l'idrolisi dei tratti di catena terminali $\text{-(}OCH_2\text{)}_x OH$. Dopo essiccamento si inglobano gli additivi stabilizzanti. Valori tipici di peso molecolare dei prodotti commerciali variano tra 20.000 e 90.000. A volte si usano diisocianati per ottenere pesi molecolari maggiori attraverso la loro reazione con i gruppi terminali —OH di due diverse catene (*chain extension*).

Proprietà

Le resine acetaliche, caratterizzate da strutture molecolari molto flessibili e prive di gruppi laterali ingombranti, sono polimeri altamente cristallini con gradi di cristallinità che possono arrivare a valori prossimi all'80% in peso per gli omopolimeri, ma che si riducono progressivamente fino al 60% per i copolimeri, in relazione alla quantità di comonomeri inglobati. La temperatura di fusione, T_m, varia da 175 °C per gli omopolimeri a 165 °C per i copolimeri, e quindi le resine acetaliche sono caratterizzate da una temperatura massima d'uso abbastanza alta, come risulta dalla temperatura di deflessione sotto carico (HDT), pari rispettivamente a 136 e a 110 °C (a 1,8 MPa) per omopolimeri e copolimeri. L'elevato grado di cristallinità conferisce alle resine acetaliche un'elevata resistenza a quasi tutti i solventi alle normali temperature d'uso; esse diventano solubili in molti solventi polari altobollenti a temperature prossime alla temperatura di fusione (100-160 °C). Parallelamente si osserva una buona resistenza chimica rispetto alla maggior parte dei solventi organici, mentre va segnalata la scarsa resistenza rispetto agli acidi forti; anche ambienti alcalini possono risultare pericolosi per polimeri con terminali acetilati che possono idrolizzarsi e dare inizio a reazioni di depolimerizzazione. Le resine acetaliche si caratterizzano per un insieme ben bilanciato di buone caratteristiche meccaniche, riassumibili in modulo elastico e resistenza relativamente elevati, anche senza l'impiego di rinforzanti, discreta tenacità (allungamenti a rottura relativamente alti) e buona resistenza a creep e a fatica, anche in presenza di acqua e di alcuni tipi di solventi. I copolimeri hanno valori di modulo elastico e di resistenza leggermente inferiori e tenacità leggermente superiore. Alcuni valori indicativi di proprietà meccaniche per omopolimeri e copolimeri sono riportati in **tab. 3**.

Se ben stabilizzate le resine acetaliche mantengono buone proprietà meccaniche anche per lunghi tempi di funzionamento a temperature relativamente alte; per esempio, si è osservato che la resistenza a trazione dell'omopolimero diminuiva solo del 20% dopo riscaldamento a 60 °C per 5 anni o a 82 °C per 1,5-2 anni. In relazione al tipo di resina acetalica le norme UL stabiliscono una

tab. 3. Proprietà tipiche di alcune formulazioni per resine acetaliche

Proprietà	Norma	Omopolimero non caricato	Copolimero non caricato	Omopolimero caricato con 25% di fibra di vetro
Densità ($g \cdot cm^{-3}$)	ASTM D1505	1,42	1,41	1,58
T_g/T_m (espresse in °C) a 10 °C min^{-1}	DSC	(1) /175	(1) /165	(1) /178
HDT (1,8 MPa) (°C)	ASTM D648	136	110	172
Modulo a trazione (GPa)	ASTM D638	3,1	2,8	9,5
Resistenza a trazione (MPa)		69(2)	61(2)	140
Allungamento a rottura (%)		23-75	40-75	3
Resistenza urto Izod ($J \cdot m^{-1}$) senza intaglio/con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	–/69-122	–/53-80	50(3) /8(3)
Resistenza alla fiamma	UL94	HB	HB	HB

(1) i valori di T_g riportati in letteratura per POM variano da −85 a −10 °C; (2) a snervamento; (3) prove Charpy.

temperatura continua di uso di 75-100 °C per impieghi in cui siano importanti le proprietà meccaniche con e senza urto e di 105 °C per impieghi in cui siano importanti le proprietà elettriche.

La resistenza alla fiamma delle resine acetaliche è bassa (HB, Horizontal Burning, secondo le norme UL94).

Una delle caratteristiche premianti delle resine acetaliche è il basso coefficiente di attrito rispetto al contatto con altre resine acetaliche, metalli e altri polimeri. Premianti da un punto di vista applicativo sono anche le qualità estetiche, come gradevolezza al tatto, brillantezza delle superfici, ampia scelta di colori, ecc.

Lavorabilità

La struttura molecolare delle resine acetaliche, alta flessibilità e basso ingombro sterico, rende particolarmente facile la loro cristallizzazione e consente di raggiungere elevati gradi di cristallinità anche per raffreddamento veloce. Queste caratteristiche, coniugate a un'alta fluidità, fanno diventare molto interessanti le resine acetaliche in termini di lavorabilità per stampaggio a iniezione, anche con stampi a multicavità e per manufatti con pareti sottili. Naturalmente, presupposto indispensabile per una facile e buona lavorazione è che le resine siano ben stabilizzate e che sia evitato il contatto con contaminanti (per esempio derivanti dall'uso della stessa pressa con cui in precedenza erano stati lavorati altri polimeri) che possano indurre depolimerizzazione. In particolare è da evitare lo stampaggio di resine acetaliche in una pressa in cui in precedenza siano stati stampati PVC, poliammidi o acetato di cellulosa (oppure è necessario 'pulirla' molto bene).

Le temperature tipiche di stampaggio variano da 180 a 220 °C in relazione al grado impiegato. Per evitare l'insorgere di fenomeni degradativi intollerabili in termini di deterioramento delle proprietà è bene evitare di raggiungere 250 °C. Le temperature dello stampo possono variare da 65 a 120 °C. È tollerato l'utilizzo di scarti di lavorazione, purché siano aggiunti in misura ridotta ($<$15%) al polimero vergine. Il materiale viene generalmente essiccato a 80 °C per 2-4 ore se il contenuto di acqua nella resina è superiore allo 0,2 %. Con le stesse precauzioni descritte sopra, la maggior parte delle resine acetaliche commerciali può essere lavorata anche per estrusione per produrre barre, tubi, lastre, profilati, ecc., che possono poi essere trattati con macchine utensili. Le resine acetaliche possono essere stampate anche con stampaggio rotazionale (rotomoulding), ma esistono invece pochi gradi commerciali per lo stampaggio-soffiatura di contenitori. È possibile ottenere resine acetaliche espanse, con densità inferiori fino al 40% rispetto a quelle non espanse. Una mancata osservanza delle condizioni di stampaggio indicate dal fornitore può causare la formazione di formaldeide, che può risultare nociva per la salute degli operatori in caso di esposizioni prolungate; per questo è consigliabile predisporre nella zona di lavorazione adeguati sistemi di aspirazione/abbattimento dei vapori e di rilevazione della formaldeide.

Tipi commerciali e applicazioni

I gradi commerciali delle resine acetaliche a diverso indice di fluidità e variamente formulate sono oltre 700; tra i nomi commerciali più conosciuti ricordiamo Delrin (DuPont), Celcon (Ticona), Ultraform (BASF), Alcom (Albis Plastics), Tenac (Ashai Chemical), Kepital (Network Polymers), Edgetek-AT (PolyOne), Pomalux (Westlake Plastics), Latilub (LATI), RTP (RTP Company). Esistono gradi adatti allo stampaggio a iniezione di oggetti a pareti sottili (ad alta fluidità, *easy flow grades*), per estrusione, rinforzati con fibre, caricati con PTFE per prodotti a basso coefficiente di attrito e resistenti all'usura, supertenaci, additivati con antistatici, ecc.

I principali utilizzi dei diversi gradi di resine acetaliche includono varie applicazioni: in campo automobilistico, dove si sfrutta la buona resistenza chimica rispetto a benzine, oli e vapori usualmente presenti nel vano motore; articoli per impianti idraulici, poiché le proprietà meccaniche di un copolimero risultano praticamente invariate dopo un anno di contatto con acqua a 82 °C; in ingranaggi, cuscinetti e parti di macchinari a cui siano richieste basse tolleranze di progetto, proprietà autolubrificanti e buona resistenza all'usura e alla fatica; in componenti elettronici, dispositivi elettrici, alloggiamenti per piccoli elettrodomestici, apparecchiature da ufficio, valvole, ventole, ecc.

12.6.6 Polifenileneteri

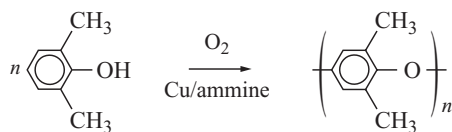
Generalità

I polifenileneteri (PPE), noti anche come polifenilenossidi (PPO) o poliossifenileni, rappresentano una classe di polimeri ottenibili per polimerizzazione ossidativa di fenoli sostituiti (Hay *et al*., 1959). L'accoppiamento ossidativo del 2,6-dimetilfenolo porta alla formazione del poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenossido) che è di gran lunga il più importante polimero appartenente a questa classe e attualmente il solo di importanza commerciale. Per problemi di lavorazione e costi questo polimero non viene generalmente utilizzato come tale ma in miscela con altri polimeri come il polistirene e le poliammidi.

Polimerizzazione

Numerose sono le reazioni proposte per la preparazione del poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenossido), noto anche con il nome commerciale di PPO. Limitatamente al processo industriale, una soluzione di 2,6-dimetilfenolo in

toluene viene fatta reagire con ossigeno alla temperatura di 20-60 °C in presenza di composti del rame o del manganese e ammine. La reazione è veloce ed esotermica e, attraverso un complicato meccanismo, porta alla formazione del polifenilenossido in alte rese (White, 1989):

$$n\ (CH_3)_2C_6H_3\text{–OH} \xrightarrow[\text{Cu/ammine}]{O_2} \left[C_6H_2(CH_3)_2\text{–O} \right]_n$$

Al termine della polimerizzazione il catalizzatore viene generalmente rimosso con agenti complessanti e mediante estrazione liquido-liquido e il polimero viene purificato e lavato tramite precipitazione utilizzando un non-solvente come il metanolo. Il PPE commerciale risulta generalmente caratterizzato da un peso molecolare medio ponderale (M_w) di 32.000-40.000.

Analogamente al 2,6-dimetilfenolo, altri fenoli 2,6-bisostituiti con gruppi alchilici, arilici o atomi di cloro o bromo sono stati utilizzati con successo per ottenere mediante reazione di accoppiamento ossidativo polifenileneteri in buona resa (White, 1989). A esclusione comunque di un parziale successo del poli(2,6-difenil-1,4-fenilenossido) questi polimeri non hanno finora trovato un interesse industriale e commerciale.

Proprietà del polimero e delle sue miscele

Il poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenossido) è un polimero termoplastico lineare amorfo, caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa di 205-210 °C, una densità di 1,06 $g \cdot cm^{-3}$ e da buone caratteristiche meccaniche in un ampio intervallo di temperature, comprese temperature molto basse (conserva buona resistenza all'impatto anche a −200 °C). Altre caratteristiche premianti di questo polimero sono l'ottima stabilità dimensionale, le buone proprietà elettriche, il basso assorbimento di acqua, la buona resistenza agli acidi e alle basi. La solubilità in alcuni solventi organici risulta al contrario critica. Alcune delle proprietà caratteristiche di questo polimero sono riportate in **tab. 4**.

Il problema maggiore nell'utilizzo del PPE è legato alla sua processabilità: l'alta temperatura di transizione vetrosa e l'elevata viscosità del fuso richiedono infatti temperature di trasformazione molto alte (300-350 °C) alle quali il PPE risulta generalmente termossidativamente instabile. Anche per questa ragione esso non viene generalmente utilizzato come tale, ma in miscela con altri polimeri. Per esempio, la temperatura di lavorazione può essere notevolmente abbassata per semplice addizione di polistirene (PS), il quale, oltre a un costo contenuto, ha una T_g di 100 °C, è facilmente lavorabile e termodinamicamente miscibile con il PPE a tutte le composizioni. Il valore della temperatura di transizione vetrosa e della viscosità in fuso di miscele PPE-PS varia con un andamento praticamente lineare tra i valori dei due omopolimeri. Le proprietà e i costi di queste miscele sono quindi facilmente modulabili sulla base della quantità di PS e anche dell'addizione di altre sostanze come fibre di vetro, antiUV, antifiamma o agenti rigonfianti. Per esempio, la presenza di particelle di gomma (generalmente di polibutadiene) che derivano dall'utilizzo di polistirene antiurto (HIPS, High Impact PolyStyrene) provoca un significativo aumento della tenacità, mentre l'addizione di trifenilfosfito in quantità fino al 15% permette di ottenere materiali con ottime proprietà antifiamma.

Numerosi sono quindi i materiali ottenibili da queste diverse formulazioni e attualmente commercializzati. In tab. 4 sono state riportate a puro titolo di esempio le proprietà di due miscele commerciali PPE-HIPS non caricate a diversa composizione (*low heat* a minore contenuto di PPE, *high heat* a maggiore contenuto di PPE) e di una miscela commerciale PPE-HIPS caricata con 30% di fibre di vetro.

Le caratteristiche generali di queste miscele sono le buone proprietà meccaniche ed elettriche, la stabilità dimensionale, il basso assorbimento in acqua e l'eccellente

tab. 4. Proprietà tipiche del PPE e di alcune miscele PPE-HIPS commerciali

Proprietà	Norma	PPE (1)	Noryl N190 (2)	Noryl 731 (3)	Noryl GFN3 (4)
Densità ($g \cdot cm^{-3}$)	ASTM D792	1,06	1,10	1,06	1,28
HDT (1,8 MPa) (°C)	ASTM D648	174	90	130	144
Modulo a trazione (GPa)	ASTM D638	2,7	2,3	2,3 (5)	8,0 (5)
Resistenza a trazione (MPa)		80	45	50	120
Allungamento a rottura (%)		20-40	50	50	3
Resistenza urto Izod ($J \cdot m^{-1}$) con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	64	250	200	80
Resistenza alla fiamma	UL 94	V-0	V-0	HB	V-1

(1) poli(2,6-dimetil-1,4 fenilenossido); (2) PPE-HIPS non caricato (*low heat*); (3) PPE-HIPS non caricato (*high heat*); (4) PPE-HIPS caricato con 30% di fibre di vetro e adatto per lo stampaggio a iniezione; (5) prove ISO 527.

stabilità idrolitica. Il limite maggiore resta legato alla bassa resistenza ai solventi organici.

Oltre al PS anche le poliammidi (PA) sono state utilizzate in miscela con il PPE. Questi prodotti sono generalmente costituiti da una dispersione del PPE in PA6 o PA6,6. Non essendovi miscibilità termodinamica tra i due componenti, la necessaria compatibilizzazione viene ottenuta mediante l'addizione, o la formazione *in situ*, di copolimeri a blocchi PA-PPE che favoriscono la riduzione delle dimensioni dei domini e l'adesione tra le due diverse fasi polimeriche. La presenza della PA provoca un netto miglioramento della resistenza ai solventi organici e una diminuzione della viscosità del fuso, mentre il PPE aumenta la resistenza meccanica, la rigidità e la stabilità dimensionale e abbassa l'assorbimento di acqua della PA. Analogamente ai prodotti modificati con PS, questi materiali possono anche essere addizionati con gomme (copolimeri a blocchi stirene-butadiene o gomme EPDM, Ethylene-Propylene-Diene Monomer, sulle cui catene sono innestate attraverso una reazione chimica unità di anidride maleica), additivi antifiamma, antiUV o opportunamente caricati con fibre. Una delle caratteristiche più interessanti di questi prodotti è la possibilità di essere verniciati con ottime rese estetiche anche in linee di verniciatura a caldo, tipiche del settore automobilistico. In **tab. 5** sono riportate le proprietà di alcune miscele commerciali PA-PPE non caricate e caricate con 10% e 30% di fibre di vetro.

Lavorabilità

La grande varietà di prodotti ottenibile per miscelazione del PPE con PS e con altri additivi rende possibile la preparazione di materiali con caratteristiche adatte alle normali modalità di trasformazione, come lo stampaggio a iniezione, lo stampaggio per soffiatura, l'estrusione e la termoformatura. La lavorabilità e la temperatura di trasformazione variano in funzione della composizione della miscela. Per miscele a minore contenuto di PPE queste temperature sono generalmente comprese tra 240 e 270 °C, mentre miscele a più alto contenuto di PPE (*high heat*) prevedono temperature di trasformazione più alte, generalmente comprese tra 270 e 300 °C. Anche la lavorabilità delle miscele PA-PPE non costituisce quindi in genere un problema e può essere condotta mediante stampaggio a iniezione, estrusione e stampaggio per soffiatura. In questo caso l'assorbimento di umidità legato alla presenza della PA rende necessaria una fase di essiccamento a circa 110 °C prima della trasformazione. Le temperature di lavorazione variano ampiamente in funzione della composizione della miscela: tipiche temperature di stampaggio sono comunque comprese tra 260 e 300 °C.

Tipi commerciali e applicazioni

Questi polimeri vengono principalmente utilizzati nel settore automobilistico, nel settore elettrico e in quello elettronico. Grazie alle buone proprietà di resistenza all'impatto, al calore e alla fiamma e alle buone caratteristiche elettriche e dimensionali, unite a facile lavorabilità, colorabilità e buona estetica del prodotto finito, PPE-HIPS viene largamente utilizzato per esempio in alcune parti del cruscotto e nei sistemi di ventilazione e riscaldamento dell'auto, così come anche nei piccoli accessori elettrici per la casa, nei personal computer, nei televisori, nei connettori o interruttori e in alcune parti di lavatrici e frigoriferi. Alcuni nomi commerciali sono: Noryl (GE Plastics), Luranyl (BASF), Vestoran (Degussa), Ashlene (Ashley Polymers), PPX/NY (Polymer Resources Corporation), Edgetek (PolyOne), disponibili in vari gradi che si differenziano, oltre che per composizione e presenza di cariche, anche sulla base della diversa tecnologia di lavorazione. Anche le miscele polimeriche PA-PPE sono commercialmente disponibili in numerosi gradi; alcuni nomi commerciali sono Noryl GTX (GE Plastics) e PPX (Polymer Resources Corporation). Questi ultimi

tab. 5. Proprietà tipiche di alcune miscele PA-PPE commerciali

Proprietà	Norma	Noryl GTX914 (1)	Noryl GTX810 (2)	Noryl GTX830 (3)
Densità ($g \cdot cm^{-3}$)	ASTM D792	1,09	1,16	1,32
HDT (1,8 MPa) (°C)	ASTM D648	180 (4)	175	225
Modulo a trazione (GPa)	ASTM D638	2,1 (5)	3,2 (5)	7,3 (5)
Resistenza a trazione (MPa)		55	90	160
Allungamento a rottura (%)		100	15	3
Resistenza urto Izod ($J \cdot m^{-1}$), con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	250	80	85
Resistenza alla fiamma	UL 94	HB	HB	HB

(1) PA-PPE non caricato (*multi-purpose grade*); (2) PA-PPE caricato con 10% di fibre di vetro; (3) PA-PPE caricato con 30% di fibre di vetro; (4) valore di HDT determinato a 0,46 MPa (ISO 75); (5) prove ISO 527.

polimeri, grazie a migliori caratteristiche di resistenza chimica e verniciabilità, hanno trovato particolare applicazione nella parte esterna dell'automobile – paraurti, griglie, spoiler, parafanghi – e nella pannellatura interna in genere.

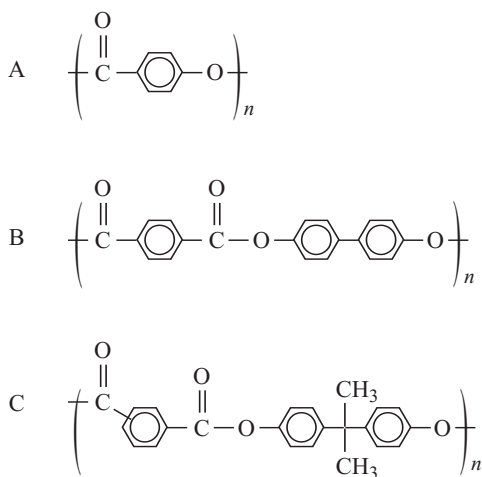
12.6.7 Poliarilati

Generalità

I poliarilati sono poliesteri completamente aromatici generalmente preparati da acidi dicarbossilici aromatici e fenoli, che furono introdotti sul mercato nel 1974 dalla Unitika (Giappone) e nel 1978 dalla Union Carbide (USA; Robeson e Tibbitt, 1986). A causa dell'elevato numero di monomeri potenzialmente utilizzabili, la famiglia dei poliarilati è numerosa e comprende polimeri liquido-cristallini (LC) altamente orientabili, come il poliestere dall'acido *p*-idrossibenzoico (A), polimeri semicristallini ad alta e media cristallinità come quelli derivanti da diacidi e fenoli simmetrici come l'acido tereftalico e il 4-4′-difenolo (B), e polimeri completamente amorfi come quello derivato dalla polimerizzazione del bisfenolo A con una miscela di acidi iso- e tereftalico (C), che è il componente più importante di questa famiglia dal punto di vista commerciale:

$$\text{A}\qquad \left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-O-\right]_n$$

$$\text{B}\qquad \left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-C_6H_4-O-\right]_n$$

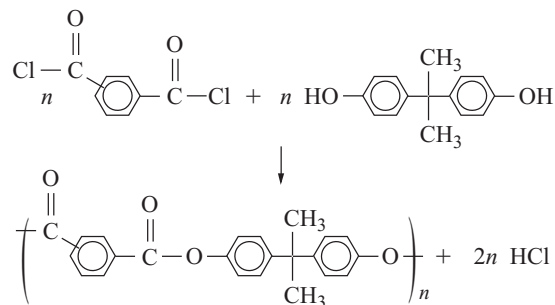
$$\text{C}\qquad \left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-\right]_n$$

Polimerizzazione

Allo stato attuale la preparazione di poliarilati per policondensazione diretta di acidi dicarbossilici aromatici con difenoli non ha ancora trovato realizzazione industriale; sono invece stati sviluppati vari processi a partire da alcuni loro derivati: dicloruri, diacetati ed esteri difenilici (Dehan *et al.*, 1989).

Processo da dicloruro. Un dicloruro acilico come quello derivante dall'acido iso- o tereftalico viene fatto reagire con un difenolo, come il bisfenolo A, formando un poliarilato e acido cloridrico:

$$n\ Cl-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-Cl\ +\ n\ HO-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-OH$$

$$\downarrow$$

$$\left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-\right]_n +\ 2n\ HCl$$

La reazione può essere condotta sia in soluzione sia mediante polimerizzazione interfacciale. Nel processo in soluzione, che a sua volta può essere condotto a temperatura ambiente o a temperatura più alta (200-220 °C), i due reagenti vengono fatti reagire in un solvente in presenza di quantità stechiometriche di una sostanza in grado di neutralizzare l'acido cloridrico, come per esempio la piridina o la trietilammina. Il processo interfacciale si basa invece sul contatto tra una soluzione acquosa contenente il sale di un metallo alcalino del difenolo con una soluzione organica, immiscibile con acqua, contenente il cloruro dell'acido. La reazione avviene in questo caso all'interfaccia, dove si forma un film di poliarilato il cui peso molecolare viene generalmente controllato aggiungendo opportuni monomeri monofunzionali come terminatori di catena.

Processo da diacetato. Il processo coinvolge la reazione di policondensazione di un acido dicarbossilico aromatico con il derivato acetico di un difenolo. La polimerizzazione viene condotta ad alta temperatura, generalmente 270-300 °C in fuso, e necessita della continua rimozione dell'acido acetico che si forma durante la policondensazione, allo scopo di spostare l'equilibrio verso l'ottenimento di un polimero a elevato peso molecolare:

$$n\ HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

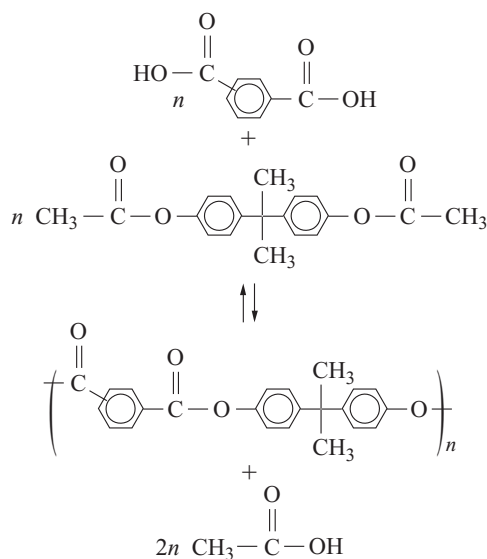
$$+$$

$$n\ CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

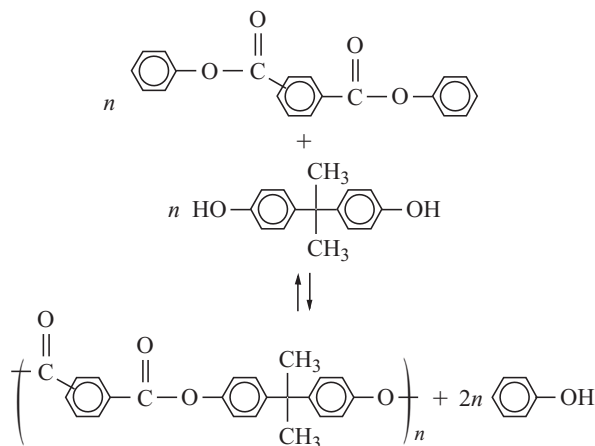
$$\rightleftarrows$$

$$\left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O-\right]_n$$

$$+$$

$$2n\ CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

Processo da difenilestere. In questo caso il reagente che viene utilizzato è l'estere fenilico di un acido dicarbossilico

aromatico che viene fatto reagire in fuso ad alta temperatura (270-300 °C) con un difenolo aromatico. La reazione di transesterificazione porta alla formazione di un poliarilato e di fenolo che, come nel caso precedente, deve essere continuamente rimosso se si vuole ottenere un polimero ad alto peso molecolare:

$$n\ C_6H_5{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}C_6H_5 \;+\; n\ HO{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}OH \;\rightleftharpoons\; \left[{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O{-}\right]_n + 2n\ C_6H_5{-}OH$$

In entrambi i processi condotti allo stato fuso, l'utilizzo di un estrusore dotato di sfiato per le sostanze volatili permette, al termine della polimerizzazione, una più efficace rimozione del prodotto di condensazione. Un incremento di peso molecolare del polimero può inoltre essere ottenuto mediante un processo di post-polimerizzazione allo stato solido (*solid state polymerization*) in modo analogo a quanto avviene per il PET.

Proprietà

I poliarilati presentano in genere proprietà termiche e meccaniche buone o ottime. Il poliarilato derivante da una miscela di iso- e tereftalato e bisfenolo A è, per esempio, un polimero amorfo e trasparente che presenta proprietà meccaniche, elettriche e di resistenza alla fiamma simili a quelle del PC ed è caratterizzato, rispetto a quest'ultimo polimero, da un migliore comportamento a più alte temperature. La sua temperatura di deflessione sotto carico risulta maggiore di quella del PC con un valore che dipende dal rapporto tra le unità iso- e tereftalato (circa 160 °C per il rapporto 1:1). Alcune proprietà di un polimero commerciale del tipo isotereftalato con bisfenolo A (Ardel D-100) sono riportate nella **tab. 6**. Particolarmente interessante risulta la resistenza alla radiazione UV pur in assenza di stabilizzanti; questo materiale, quando esposto alla radiazione UV, subisce sulla superficie del manufatto un riarrangiamento molecolare (*photo-Fries rearrangement*) con formazione di prodotti (idrossibenzofenoni) in grado di proteggere il materiale sottostante. Questo fenomeno provoca un leggero ingiallimento sulla superficie del materiale ma permette una buona conservazione delle proprietà meccaniche anche in ambienti con forte esposizione alle radiazioni UV. Altre proprietà caratteristiche di questo polimero sono: la buona trasparenza (simile a quella del PC e del PMMA, polimetilmetacrilato) e le buone proprietà elettriche e di resistenza alla fiamma.

All'altro estremo della famiglia dei poliarilati si trovano i polimeri liquido-cristallini, che rappresentano uno degli sviluppi più interessanti e recenti nel settore delle materie plastiche (Bhowmik e Han, 1997). Questi polimeri presentano allo stato fuso, in determinati intervalli di temperatura, caratteristiche intermedie allo stato solido cristallino (struttura ordinata) e liquido (struttura disordinata e mobile), chiamato appunto stato liquido cristallino. La struttura nematica, che caratterizza i poliesteri LC commerciali, prevede un allineamento degli assi longitudinali delle catene polimeriche con i centri di gravità irregolarmente distribuiti che sotto l'azione di uno sforzo di taglio, normalmente presente nella trasformazione dei polimeri termoplastici, provoca un allineamento delle catene che

tab. 6. Proprietà tipiche di alcuni poliarilati commerciali

Proprietà	Norma	Ardel D-100 (1)	Vectra A115 (2)	Xydar G-930 (3)
Densità ($g\cdot cm^{-3}$)	ASTM D792	1,21	1,5	1,6
T_g/T_m (espresse in °C)	DSC	190/–	–/280	–/320
HDT (1,8 MPa) (°C)	ASTM D648	174	240	271
Modulo a trazione (GPa)	ASTM D638	2,1	12,0 (4)	15,8
Resistenza a trazione (MPa)		69	200 (4)	135
Allungamento a rottura (%)		50	3,1 (4)	1,6
Resistenza urto Izod ($J\cdot m^{-1}$) con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	210	55 (5)	85
Resistenza alla fiamma	UL 94	V-0	V-0	V-0

(1) polimero isotereftalato con bisfenolo A; (2) polimero LC per stampaggio a iniezione, caricato con il 15% di fibre di vetro; (3) polimero LC per stampaggio a iniezione, caricato con il 30% di fibre di vetro; (4) prove ISO 527; (5) prove ISO 180.

viene mantenuto nello stato solido ed è responsabile delle peculiari proprietà anisotrope di questi materiali. A titolo di esempio, in tab. 6 sono riportate le proprietà caratteristiche di due di questi polimeri LC termoplastici commerciali caricati con fibre di vetro e utilizzabili nello stampaggio a iniezione. Da notare il valore eccezionalmente alto di HDT che permette un'utilizzazione del materiale anche a temperature maggiori di 200 °C. Altre proprietà caratteristiche dei polimeri LC sono la bassa viscosità del fuso, il basso coefficiente di espansione termica, la buona resistenza ai solventi organici, alla fiamma e alle radiazioni e il basso assorbimento di acqua. La resistenza agli acidi e alle basi forti è tuttavia relativamente bassa, così come, per effetto dell'anisotropia, risulta minore la resistenza meccanica in direzione perpendicolare all'orientamento delle catene.

Lavorabilità

A causa della possibile degradazione idrolitica, la lavorazione di questi materiali deve essere preceduta da una fase di essiccamento a circa 150 °C per varie ore. Sia i poliarilati amorfi sia i polimeri LC commerciali possono essere generalmente lavorati e trasformati mediante tecniche convenzionali, ivi compreso, per gradi adatti, lo stampaggio a iniezione. In questo caso i polimeri LC, pur necessitando di alte temperature (in genere comprese tra 300 e 360 °C) a causa dell'elevato punto di fusione, hanno la particolarità, grazie alla bassa viscosità del fuso, di riuscire a riempire con facilità anche stampi con cavità lunghe e sottili.

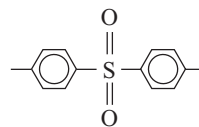
Tipi commerciali e applicazioni

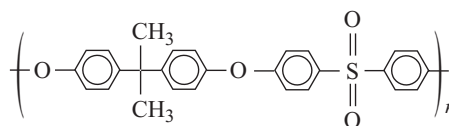
Poliarilati sono attualmente disponibili sul mercato con il nome commerciale di Ardel (Amoco), U-Polymer (Unitika) e Durel (Hoechst Celanese). Le principali applicazioni sono legate al settore elettrico ed elettronico, come connettori e interruttori, lampade, componenti per celle solari e componenti per dispositivi ottici. In particolare, per i polimeri LC sono in commercio alcuni prodotti che hanno come nomi commerciali Vectra (Ticona) e Xydar (Solvay) e che finora hanno trovato particolari applicazioni come schede e componenti per l'elettronica, nei connettori elettrici e come componenti nei dispositivi ottici, nelle fibre ottiche, nei motori e nei dispositivi medicali.

12.6.8 Polisolfoni

Generalità

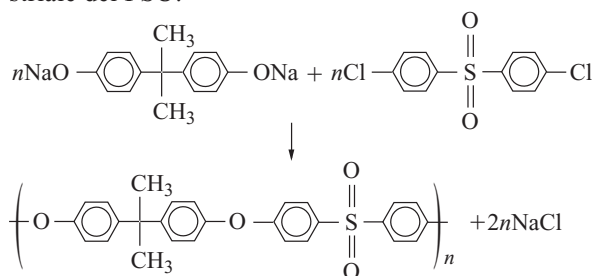
Commercializzati per la prima volta a metà degli anni Sessanta dalla Union Carbide, i polisolfoni (PSU, polysulphones) sono materiali termoplastici amorfi caratterizzati da elevati pesi molecolari, con temperatura di transizione vetrosa piuttosto elevata, solitamente compresa nell'intervallo 180-250 °C, e rappresentano una versatile classe di polimeri per applicazioni ingegneristiche. La struttura molecolare è caratterizzata dalla presenza del gruppo difenilensolfone in catena principale:

$$-C_6H_4-S(=O)_2-C_6H_4-$$

La struttura a elevata risonanza di tale gruppo conferisce una particolare stabilità termica al polimero. Il gruppo difenilensolfone è intrinsecamente resistente all'ossidazione; questa proprietà rende possibile l'utilizzazione anche prolungata di questi materiali a temperature molto elevate, che possono superare 200 °C, e in condizioni di esposizione prolungata a umidità e vapore. I PSU con catena principale non aromatica risultano meno stabili e meno interessanti dal punto di vista sia applicativo sia commerciale. Sono commercialmente disponibili diverse classi di PSU, che si differenziano per la presenza, oltre a quello solfonile, di ulteriori gruppi funzionali in catena principale, fra cui si possono citare come maggiormente significativi i polietersolfoni, i polifenilensolfoni e i poliarileterisolfoni. Un certo grado di flessibilità nella catena principale del polimero, altrimenti caratterizzata solo da gruppi scarsamente mobili come il solfonile e gli anelli aromatici, risulta infatti necessario per conferire tenacità e lavorabilità. Tale caratteristica è fornita mediante il legame etere e dal gruppo isopropilidenico nel caso del PSU più diffuso sul mercato, il polisolfone del bisfenolo A (Udel Solvay) la cui formula chimica è:

$$\left(-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-S(=O)_2-C_6H_4-\right)_n$$

Polimerizzazione

I PSU possono essere preparati per policondensazione attraverso la formazione di un legame solfonilico, oppure mediante policondensazione di reagenti che già contengono gruppi solfonilici. Sicuramente la seconda via è realizzabile in condizioni operative meno spinte rispetto alla prima, e soprattutto limita le irregolarità strutturali: ramificazioni e formazione di gel. Per questo motivo a livello industriale è sfruttata esclusivamente quest'ultima via. In particolare dal 1965 la Union Carbide ha introdotto sul mercato il più diffuso PSU, il polietersolfone del bisfenolo A, noto con il nome commerciale Udel e attualmente commercializzato da Solvay. Il polimero viene preparato su scala industriale per sostituzione nucleofila aromatica del bis(4-clorofenil)solfone con il sale sodico del bisfenolo A secondo lo schema seguente, che può essere

considerato un esempio generale di preparazione industriale dei PSU:

$$n\mathrm{NaO{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}ONa} + n\mathrm{Cl{-}C_6H_4{-}SO_2{-}C_6H_4{-}Cl} \longrightarrow \left(\mathrm{{-}O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O{-}C_6H_4{-}SO_2{-}C_6H_4{-}}\right)_n + 2n\mathrm{NaCl}$$

Per garantire elevate velocità di conversione la polimerizzazione deve essere condotta a circa 130-160 °C in un solvente polare aprotico, come per esempio dimetilsolfossido o 1-metil-2-pirrolidinone; i pesi molecolari vengono comunemente regolati mediante aggiunta di sali fenolici con un unico idrogeno attivo oppure mediante aggiunta di acidi protici nell'ambiente di reazione. Il cloruro di sodio, sottoprodotto della reazione, viene eliminato per filtrazione prima del recupero del polimero mediante precipitazione in un non-solvente. I PSU possono essere preparati anche mediante sostituzione elettrofila aromatica (polisolfonilazione), sebbene questa sintesi non sia sfruttata dal punto di vista industriale.

Proprietà

I PSU sono materiali rigidi, tenaci, trasparenti, con colorazione ambrata, caratterizzati da elevata inerzia chimica e resistenza meccanica. Le proprietà viscoelastiche, reologiche, la T_g, le proprietà elettriche e la stabilità termica sono direttamente correlate alla struttura chimica delle unità ripetitive dei PSU, quindi alla scelta dei monomeri. Le proprietà sia fisiche che meccaniche sono inoltre dipendenti dal fatto che essi siano o meno rinforzati da fibre di vetro o di carbonio (come in molti gradi commerciali), poiché tali gradi rinforzati offrono una migliore rigidità e stabilità dimensionale, con conseguenti vantaggi in termini di resistenza al creep e agli agenti chimici e di minore dilatazione termica. In generale i PSU mostrano elevate resistenze all'impatto Izod senza intaglio (seguendo la normativa ASTM D256 non si arriva a rottura del provino) anche a temperature inferiori a 0 °C. I valori modesti che si registrano invece per l'impatto Izod con intaglio limitano notevolmente la progettazione di manufatti che presentano raccordi con piccoli raggi di curvatura o drastiche variazioni di sezione (fattori che determinerebbero una concentrazione di tensione). La resistenza a fatica misurata a temperatura ambiente del polisolfone del bisfenolo A risulta paragonabile a quella del policarbonato del bisfenolo A, sebbene sia inferiore a quella dei più comuni polimeri termoplastici per applicazioni ingegneristiche. I poliarileterisolfoni, i polietersolfoni e i polifenilensolfoni hanno temperature di deflessione sotto carico superiori a quella del polisolfone del bisfenolo A, in conseguenza delle loro più elevate temperature di transizione vetrosa. I veri punti di forza di questi materiali sono rappresentati dalla resistenza in condizioni termossidative e dalla stabilità idrolitica, che li rende preferibili a policarbonati, poliesteri e polieterimmidi in tutte quelle applicazioni in cui sia richiesta una prolungata esposizione all'umidità e al vapore, senza per questo subire significative riduzioni in termini di proprietà meccaniche. Come tutti i polimeri vetrosi amorfi, i PSU possono dar luogo a fenomeni di *environmental stress cracking* in presenza di liquidi e vapori organici. Infiammabilità ed emissione di fumi particolarmente contenute fanno sì che i PSU siano di rado additivati con agenti ritardanti di

tab. 7. Proprietà tipiche di alcuni polisolfoni commerciali

Proprietà	Norma	Polisolfone Udel	Polisolfone Udel caricato con 20% di fibra di vetro	Polietersolfone Radel A	Polietersolfone Radel A caricato con 20% di fibra di vetro
Densità ($g \cdot cm^{-3}$)	ISO 1183	1,24	1,40	1,37	1,51
T_g (°C)	DSC	190	190	220	220
HDT (1,8 MPa) (°C)	ASTM D648	174	180	204	214
Modulo a trazione (GPa)	ASTM D638	2,5	5,2	2,6	5,7
Resistenza a trazione (MPa)		70,3	96,5	83	105
Allungamento a rottura (%)		30	3	40-80	3
Resistenza urto Izod ($J \cdot m^{-1}$) senza intaglio/con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	–/69	477/53	–/90	–/60
Resistenza alla fiamma	UL94	HB	HB	V-0	V-0

fiamma o antifumo. Purtroppo l'elevata sensibilità alle radiazioni UV ne limita le applicazioni outdoor, nel qual caso è necessaria l'applicazione di rivestimenti protettivi. In **tab. 7** vengono riportate le proprietà dei più diffusi PSU commerciali non caricati e caricati con 20% di fibre di vetro.

Lavorabilità

Nonostante le elevate temperature richieste, i PSU sono lavorabili mediante le più comuni tecniche di trasformazione grazie alla loro notevole stabilità termossidativa, che li rende particolarmente adatti alla produzione di articoli stampati ed estrusi per i quali siano richieste esplicita resistenza idrolitica e buone proprietà elettriche. Va sottolineato però che, a differenza di quanto avviene in molti altri termoplastici, la viscosità del fuso dei PSU è pressoché indipendente dal gradiente di velocità; la viscosità elevata in condizioni di processing garantisce inoltre un basso grado di orientamento delle macromolecole nei manufatti e quindi un'elevata isotropia del materiale. Questa peculiarità dei PSU richiede pressioni elevate nello stampaggio a iniezione e temperature di processo anche superiori a 300 °C. L'elevata viscosità del fuso esige inoltre la progettazione di stampi che non presentino cavità difficili da riempire. Per la stessa ragione materozze, canali di adduzione e orifizi di ingresso alla cavità dello stampo (*gate*) devono essere sovradimensionati per garantire il totale riempimento dello stampo in tempi utili al processo. Comunque la tecnologia maggiormente utilizzata per la lavorazione dei PSU è l'estrusione, mediante la quale si ottengono lastre e fogli di diversi spessori e dimensioni, fili, tubi, ecc. Per il polisolfone del bisfenolo A le temperature raggiunte dal fuso sono comprese nell'intervallo 315-375 °C, mentre la temperatura del cilindro è solitamente compresa tra 300 e 315 °C. Sia il fenomeno del rigonfiamento del fuso (*die swell*), sia l'orientamento delle catene nel manufatto sono assolutamente modesti se non inesistenti. Le lastre di PSU possono essere lavorate con le convenzionali tecniche di termoformatura, previo essiccamento del materiale per prevenire fenomeni di formazione di bolle (blistering).

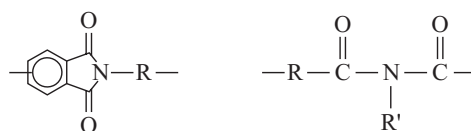
Tipi commerciali e applicazioni

Le caratteristiche fondamentali dei PSU elencate in precedenza danno luogo a prestazioni di rilievo in svariati settori: la resistenza alle condizioni idrolitiche, agli agenti caustici e agli acidi inorganici, agli idrocarburi alifatici, ai detergenti, ai saponi e a determinati alcol è buona, e questo garantisce l'applicabilità al settore biomedicale in cui la resistenza alla degradazione per sterilizzazione a vapore risulta requisito fondamentale. In PSU vengono costruite anche le gabbie per animali da laboratorio, che richiedono proprietà particolari, come trasparenza, resistenza agli agenti chimici e resistenza all'urto, per sopportare le operazioni di pulizia e di sterilizzazione a vapore settimanali. La resistenza all'idrolisi giustifica la costruzione di pezzi e raccordi per impianti idraulici (per esempio collettori per la distribuzione dell'acqua). La trasparenza tipica dei PSU, associata alle elevate caratteristiche tecniche della resina, è vantaggiosa in molte applicazioni, come caraffe per bevande calde, lenti di protezione per apparecchiature di lavorazione, visiere dei caschi delle tute spaziali degli astronauti. Oltre alle buone proprietà di trasparenza, i PSU presentano un alto indice di rifrazione, caratteristica auspicabile per molte applicazioni. I PSU commerciali, fra cui Udel (Solvay), Ultrason S (BASF), RTP900 (RTP Company), Gafone S (Gharda Chemicals), sono disponibili anche additivati con fibre di vetro (10-40%), fibre di carbonio (10-40%), riempitivi minerali o PTFE (5-20%). Lo stesso discorso vale per i polietersolfoni, fra cui Radel A (Solvay), Ultrason E (BASF), RTP1400 (RTP Company), Gafone (Gharda Chemicals), e per i poliarilsolfoni, fra cui RTP1600 (RTP Company) ed Edgetek (PolyOne).

12.6.9 Poliimmidi

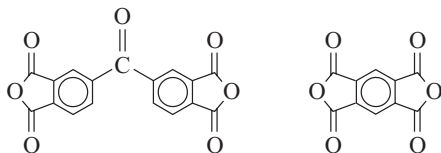
Generalità

Con il termine poliimmidi (PI) vengono genericamente definiti i polimeri ottenuti per condensazione di acidi carbossilici tetrafunzionali o dalle anidridi corrispondenti con diammine primarie e successiva formazione di legami immidici lungo la catena macromolecolare principale, sia in forma lineare sia come unità eterociclica (Verbicky, 1988):

$$-R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle R'}{|}}{N}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$$

Monomeri e polimerizzazione

Il numero di monomeri utilizzati per la produzione di PI è molto elevato; essi vengono scelti, oltre che in funzione della struttura molecolare desiderata, anche in base al tipo di sintesi e all'applicazione finale della resina. Le diammine, prevalentemente aromatiche, che possono essere impiegate sono numerose e possono essere ricondotte a quelle impiegate per la preparazione di poliammidi aromatiche. Alcuni esempi sono: *m*- e *p*-fenildiammina, 2,4- e 2,6-diamminotoluene, *m*- e *p*-xililendiammina, 4,4′-difenildiammina, 4,4′-diamminodifeniletere, 4,4′-diamminobenzofenone, 4,4′-diamminodifenilsolfone, 4,4′-diamminodifenilsolfuro, 4,4′-diamminodifenilmetano, ecc. Fra le ammine alifatiche è possibile ricordare le esa-, epta-, nona- e decametilendiammine

e la 1,4-cicloesandiammina. Le dianidridi maggiormente utilizzate industrialmente sono la dianidride 3,4,3′,4′-benzofenonetetracarbossilica (BTDA) e la dianidride piromellitica (PMDA), le cui strutture molecolari sono rispettivamente:

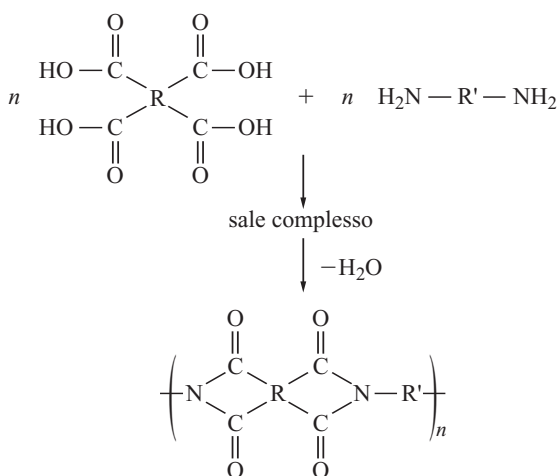
O O O O O O O C O O O O

Altre dianidridi utilizzabili sono le dianidridi 2,2-bis(3,4-dicarbossifenil)propano, 3,3′,4,4′-difeniltetracarbossilica, bis-(3,4-dicarbossifenil)etere, 2,3,6,7-naftalentetracarbossilica, ecc. Analogamente, il metodo di polimerizzazione, i catalizzatori, i solventi, il tempo e la temperatura di reazione vengono generalmente scelti in funzione del tipo di monomero utilizzato e delle proprietà fisico-meccaniche del polimero finale desiderate.

Diammine alifatiche. La sintesi di PI a partire da diammine alifatiche viene condotta con acidi tetracarbossilici in massa attraverso un processo a stadi, che prevede una prima reazione fra i due monomeri a temperatura ambiente con formazione di un sale complesso e un successivo riscaldamento a 100-150 °C con formazione di oligomeri, che vengono poi convertiti in PI a elevato peso molecolare a seguito di un riscaldamento prolungato ad alta temperatura (240-350 °C):

$$n\ (HO-CO)_2R(CO-OH)_2 + n\ H_2N-R'-NH_2$$

sale complesso

$$\downarrow -H_2O$$

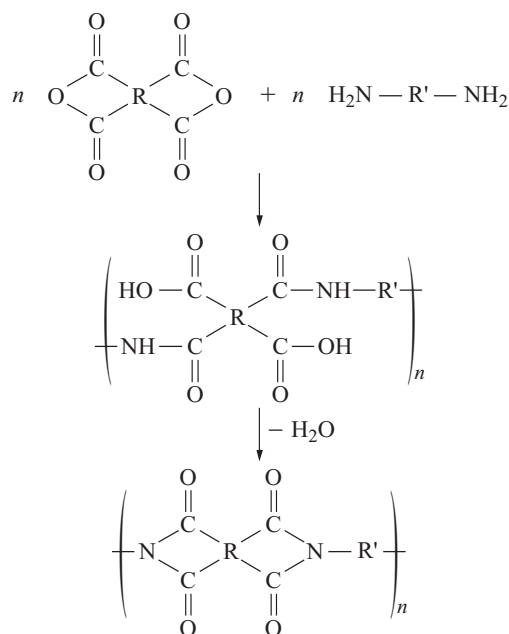
$$\left[N(CO)_2R(CO)_2N-R' \right]_n$$

Il processo in soluzione prevede invece la reazione fra diammine alifatiche e dianidridi cicliche aromatiche a temperatura ambiente in solventi aprotici polari (dimetilacetammide o N-metilpirrolidone) con formazione di una soluzione di acido poliammico, utilizzato come rivestimento o per preparazione di film per colata (*film casting*). Detta soluzione viene quindi riscaldata a 150-200 °C per 3-5 ore al fine di eliminare il solvente e formare la PI finale attraverso una reazione di ciclodisidratazione.

$$n\ O(CO)_2R(CO)_2O + n\ H_2N-R'-NH_2$$

$$\downarrow$$

$$\left[(HO-CO)(NH-CO)R(CO-NH-R')(CO-OH) \right]_n$$

$$\downarrow -H_2O$$

$$\left[N(CO)_2R(CO)_2N-R' \right]_n$$

Il metodo in soluzione può essere limitato dalla solubilità dell’acido poliammico intermedio e/o della PI.

Diammine aromatiche. La sintesi di PI a partire da diammine aromatiche viene condotta con dianidridi aromatiche in maniera del tutto analoga a quella appena descritta per le diammine alifatiche. La minore reattività delle diammine aromatiche rispetto a quelle alifatiche in genere richiede tempi di reazione prolungati.

Diesteri-diacidi aromatici. L’impiego di diesteri-diacidi aromatici in alternativa agli acidi tetracarbossilici aromatici permette un notevole aumento della solubilità dei monomeri e del sale complesso che si forma per reazione con la diammina e di conseguenza rende possibile l’impiego di solventi bassobollenti, quali metanolo o etanolo. Le condizioni di reazione e gli impieghi delle soluzioni risultanti sono analoghi a quelli sopra descritti per gli acidi tetracarbossilici aromatici.

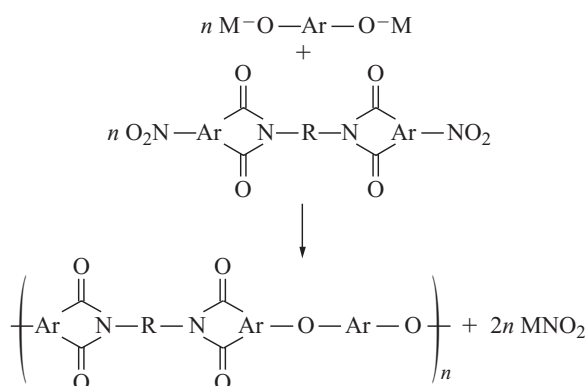
Bisfenoli e dinitrobisimmidi. Per mezzo della condensazione di bisfenoli e dinitrobisimmidi (attraverso un meccanismo di sostituzione aromatica nucleofila) è possibile sintetizzare una catena poliimmidica contenente legami eterei aromatici:

$$n\ M^-O-Ar-O^-M$$

$$+$$

$$n\ O_2N-Ar(CO)_2N-R-N(CO)_2Ar-NO_2$$

$$\downarrow$$

$$\left[Ar(CO)_2N-R-N(CO)_2Ar-O-Ar-O \right]_n + 2n\ MNO_2$$

Il polimero così formato viene detto polieterimmide (PEI). I bisfenoli utilizzabili sono: bisfenolo A, idrochinone, 4,4′-diidrossidifenile, 4,4′-diidrossidifeniletere, resorcinolo, 4,4′-diidrossidifenilsolfuro, 4,4′-diidrossidifenilsolfone e 4,4′-diidrossibenzofenone. Alcune delle dinitrobisimmidi impiegabili nella preparazione di PEI sono: 1,3- e 1,4-bis(4-nitroftalimmido)benzene, 4,4′-bis(4-nitroftalimmido)difeniletere e 4,4′-bis(4-nitroftalimmido)difenilmetano.

Diimmidi aromatiche e dialogenuri alifatici. La sintesi di PI a partire da diimmidi aromatiche e dialogenuri alifatici può essere condotta in solventi aprotici polari, in presenza di basi come la trietilammina e a una temperatura di 100-150 °C. Il peso molecolare delle PI preparate in questo modo non è però particolarmente elevato; non è inoltre possibile utilizzare dialogenuri aromatici.

Proprietà

Le PI derivate da acidi tetracarbossilici (o dianidridi) aromatici e diammine aromatiche sono caratterizzate da una stabilità termica elevatissima. A titolo di esempio, prove termogravimetriche condotte in azoto su polipiromellitiimmidi aromatiche come il Kapton di DuPont mostrano una perdita in peso trascurabile ($<2\%$) fino a 500 °C, temperatura assolutamente irraggiungibile per ogni altro polimero termoplastico. Questa straordinaria stabilità termica permette temperature massime di utilizzo in aria di 300-350 °C. Un'altra importante proprietà è quella dell'autoestinzione, insieme alla limitata emissione di fumi in caso di combustione. I valori di temperatura di transizione vetrosa sono fortemente influenzati dalla struttura molecolare e quindi dal tipo di monomeri utilizzati per la sintesi. L'intervallo di T_g è di conseguenza molto esteso, variando da 50 °C a 400 °C per le PI contenenti rispettivamente componenti alifatiche o aromatiche. Le PI presentano una buona stabilità idrolitica in ambienti acquosi neutri e acidi, mentre subiscono processi di degradazione idrolitica in presenza di soluzioni acquose di basi forti, specialmente a temperatura elevata. Le polipiromellitiimmidi aromatiche sono praticamente insolubili in tutti i solventi organici, mentre le PEI, grazie alla presenza dei legami etere, mostrano una discreta solubilità in diversi solventi quali idrocarburi alogenati, fenoli, N,N-dimetilformammide e dimetilacetammide. Le eccellenti proprietà meccaniche delle PI, peraltro mantenute anche a elevate temperature, rendono queste resine le candidate ideali alla sostituzione di materiali convenzionali (vetri e metalli) in diverse applicazioni in cui siano richieste elevate prestazioni ad alte temperature. Le proprietà meccaniche sono particolarmente buone, mostrando un'elevata tenacità e buone resistenze all'impatto. Le PI sono rigide con elevati valori di modulo elastico che possono essere ulteriormente incrementati attraverso l'incorporazione di riempitivi quali fibre di vetro, grafite o cariche minerali. A titolo di esempio in **tab. 8** sono riportate alcune proprietà caratteristiche della resina Vespel SP DuPont con diverso contenuto di grafite (percentuali pari a 0, 15 e 40 rispettivamente per i gradi SP1, SP21 e SP22).

Lavorabilità

Le polipiromellitiimmidi aromatiche non sono lavorabili allo stato fuso e vengono generalmente trattate in polvere o dagli acidi poliammici precursori in soluzione; l'applicazione combinata di riscaldamento e pressione opportuna viene utilizzata per formare il polimero completamente imidizzato nella forma desiderata. Al contrario, le PEI aromatiche sono lavorabili con relativa facilità con le usuali tecniche di trasformazione (stampaggio a iniezione e a compressione ed estrusione).

Poliimmidi modificate. Recentemente sono state introdotte diverse PI strutturalmente modificate per applicazioni specifiche, come i materiali compositi nel settore aerospaziale che richiede elevate proprietà meccaniche ad alte temperature per periodi prolungati e resistenza a

tab. 8. Proprietà caratteristiche della resina Vespel SP DuPont con diverso contenuto di grafite

Proprietà	Norma	SP1 non caricato	SP21 caricato con 15% di grafite	SP22 caricato con 40% di grafite
Densità ($g \cdot cm^{-3}$)	ASTM D792	1,43	1,51	1,65
HDT (1,8 MPa) (°C)	ASTM D648	360	360	–
Modulo a flessione (GPa)	ASTM D790	3,10	3,79	4,83
Resistenza a trazione (MPa)	ASTM D1708	86	66	45
Allungamento a trazione (%)	ASTM D1708	7,5	4,5	3,0
Resistenza urto Izod ($J \cdot m^{-1}$) senza intaglio/con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	747/42,7	320/42,7	–/21,0
Indice di ossigeno, LOI (%)	ASTM D2863	53	49	–

solventi aggressivi, insieme a bassa infiammabilità. Per tali fini esistono PI processabili e reticolabili con un meccanismo a catena; si tratta di sistemi (generalmente chiamati PMR, Polymerization of Monomer Reactants) costituiti da oligomeri a basso peso molecolare contenenti strutture ammidiche e terminanti con gruppi funzionali olefinici o acetilenici. Soluzioni di PMR vengono utilizzate per preimpregnare fibre di vetro o carbonio; dopo evaporazione del solvente questi composti preimpregnati vengono formati nella geometria desiderata e, per applicazione di pressione e riscaldamento (250-300 °C), si forma una struttura poliimmidica reticolata con elevate proprietà meccaniche e resistenza ai solventi.

Tipi commerciali e applicazioni

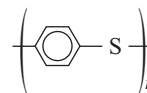
Data la grandissima varietà di strutture molecolari impiegabili, il numero di PI commercialmente disponibili è molto elevato. A titolo di esempio di seguito sono riportati alcuni nomi commerciali di PI corrispondenti ai principali produttori: Vespel, Kapton, Pyralin (DuPont), Aurum (Mitsui), Upilex, Upimol (UBE), Solimide (Degussa). Per le PEI è possibile citare: Ultem (General Electric), Semitron (Quadrant), Tempalux (Westlake Plastics).

Il principale settore di impiego delle PI è quello dei trasporti e dell'industria aerospaziale. Specifiche utilizzazioni sono legate alle applicazioni strutturali (montanti, telai, supporti) nel settore automobilistico e aereo, grazie ai valori elevati di modulo elastico a flessione e resistenza a compressione. Le PI trovano inoltre impiego nelle applicazioni nel vano motore per l'elevata resistenza al calore e ad agenti aggressivi quali lubrificanti, fluidi refrigeranti e carburante. Oltre ad applicazioni elettriche ed elettroniche, la ridotta emissione di fumi e la bassa infiammabilità delle PI le rendono particolarmente adatte per applicazioni come materiale ritardante di fiamma e privo di additivi alogenati negli interni di aeromobili, negli arredi e nell'isolamento dei cavi. Altre applicazioni sono nei settori degli elettrodomestici, delle cucine e dell'imballaggio alimentare grazie alla resistenza chimica verso oli e grassi, alla trasparenza alle microonde e alla resistenza termica.

12.6.10 Polisolfuri aromatici

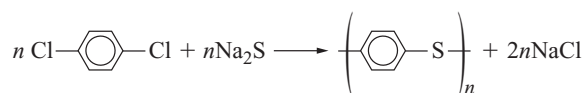
Generalità

Il rappresentante più importante di questa classe è sicuramente il polifenilensolfuro, PPS, la cui prima produzione industriale risale al 1973 a opera della Phillips Petroleum Company, che lo commercializzò col marchio Ryton. Il PPS è un polimero termoplastico semicristallino, la cui struttura molecolare è rappresentabile con la formula:

$$\left(-C_6H_4-S- \right)_n$$

Esso possiede alcune caratteristiche particolarmente interessanti, come eccellenti proprietà meccaniche anche ad alte temperature, elevata resistenza chimica e capacità di autoestinzione (Geibel e Campbell, 1989). Nonostante queste caratteristiche, il PPS è stato ed è tuttora poco utilizzato, sia per il costo relativamente elevato, sia perché poco noto, anche se a mano a mano che i progettisti imparano a conoscerne le particolarità, i campi di applicazione si vanno ampliando, in particolare nei settori dei rivestimenti, dello stampaggio a iniezione, dei film e dei compositi avanzati.

Polimerizzazione

Il processo Phillips per la preparazione di PPS consiste nella reazione di solfuro di sodio con *p*-diclorobenzene in un solvente polare secondo la seguente reazione:

$$n\,Cl-C_6H_4-Cl + nNa_2S \longrightarrow \left(-C_6H_4-S- \right)_n + 2nNaCl$$

in cui la produzione di polimero è accompagnata dalla formazione di cloruro di sodio come sottoprodotto. Il processo complessivo si realizza in più stadi che prevedono: *a*) la preparazione del solfuro di sodio; *b*) la disidratazione del solfuro di sodio in presenza del solvente polare; *c*) la reazione del solfuro di sodio con *p*-diclorobenzene; *d*) il recupero del polimero; *e*) il suo lavaggio per rimuovere il cloruro di sodio e il solvente; *f*) l'essiccamento del polimero. Il polimero che si ottiene è una polvere di colore bianco sporco con peso molecolare 16.000-22.000, aumentabile attraverso post-trattamenti che danno luogo a reazioni di reticolazione o di estensione di catena (*chain extension*), il cui meccanismo non è ancora ben chiarito. Sono stati messi a punto anche altri processi che, in presenza di un carbossilato di metallo alcalino, consentono di ottenere, direttamente durante la polimerizzazione, pesi molecolari più elevati (circa 35.000) che non richiedono un successivo stadio di post-trattamento. È possibile ottenere anche altri poliarilensolfuri polimerizzando monomeri quali *m*-diclorobenzene o altri diclorobenzeni (per esempio metil-, dimetil-, tetrametil-diclorobenzeni) o copolimerizzandoli con il *p*-diclorobenzene. Sia gli omopolimeri sia i copolimeri così ottenuti sono caratterizzati da basso grado o assenza di cristallinità e di conseguenza molte proprietà risultano modificate (generalmente peggiorate) rispetto al PPS omopolimero.

Proprietà

Il PPS si distingue dagli altri polimeri termoplastici per alcune caratteristiche peculiari come elevata stabilità

termica, ottima resistenza chimica, eccellenti proprietà di isolamento elettrico, buone proprietà meccaniche e, fatto non comune per i polimeri, intrinseca resistenza alla fiamma senza necessità di ricorrere ad additivi. Nelle applicazioni comuni il PPS è un polimero semicristallino che può raggiungere percentuali di cristallinità del 65%, con una temperatura di fusione, T_m, di 285 °C; tuttavia, riscaldamenti a temperature superiori a T_m o riscaldamenti prolungati a temperature inferiori a T_m possono ridurre considerevolmente la frazione di materiale cristallino, fino a dare origine a un materiale amorfo. La temperatura di transizione vetrosa del PPS è relativamente bassa (85 °C) e ciò è vantaggioso in quanto consente una facile cristallizzazione a 120-130 °C nella produzione di oggetti stampati a iniezione. La struttura chimica e l'elevato grado di cristallinità del PPS lo rendono insolubile in quasi tutti i solventi; se questo comportamento può costituire un vantaggio in termini applicativi, diventa un grande svantaggio in termini di possibile caratterizzazione della struttura molecolare in quando preclude o rende particolarmente complesso l'impiego delle tecniche usuali per tale scopo. L'elevata temperatura di fusione consente impieghi strutturali anche ad alte temperature, infatti la temperatura di deflessione sotto carico risulta di 260-270 °C (a 1,8 MPa), tra le più alte riscontrate per i materiali termoplastici (**tab. 9**).

L'elevata resistenza termica, ovvero la scarsa tendenza a subire fenomeni degradativi che comportino la rottura di legami, fa sì che il PPS sia particolarmente adatto per impieghi prolungati a elevate temperature. L'indice di temperatura UL, definito come la massima temperatura a cui un oggetto stampato può essere esposto continuativamente per un periodo di 10 anni con diminuzione di proprietà non superiori al 50%, risulta infatti di 220 °C, il più alto tra tutti i tecnopolimeri. Anche la resistenza chimica, intesa come conservazione di stabilità dimensionale, proprietà fisico-meccaniche, aspetto e peso, è eccellente rispetto alla maggior parte degli ambienti chimici solitamente aggressivi. La resistenza chimica diminuisce solo a elevate temperature a contatto con alcuni solventi organici (N-butilammina, toluene, 2-butanone, ecc.), acidi forti e agenti ossidanti particolarmente aggressivi. L'inerzia chimica e la tendenza a formare residui carboniosi (char), piuttosto che a originare prodotti volatili per riscaldamento (evidenziata per esempio dalla scarsa perdita in peso anche ad alta temperatura in prove termogravimetriche), portano come conseguenza un'elevata resistenza intrinseca alla fiamma. Il PPS brucia a contatto con una fiamma, ma questa si spegne appena la sua sorgente è rimossa; questo comportamento porta a classificare il PPS come materiale autoestinguente e capace di non sgocciolare durante la combustione (*non dripping*).

Il PPS è caratterizzato anche da ottime proprietà elettriche, in particolare da alta rigidità dielettrica e resistività di volume e da bassa costante dielettrica e fattore di dissipazione; queste proprietà possono essere modificate nelle formulazioni che contengono fibre e/o cariche. Attraverso la scelta di un'appropriata formulazione è quindi possibile ottenere un buon bilanciamento di proprietà elettriche e meccaniche che, combinate con l'elevata resistenza termica, rendono il PPS particolarmente adatto per applicazioni elettriche ed elettroniche. L'abbondante presenza di anelli aromatici permette, attraverso l'impiego di opportuni sostanze 'dopanti', di rendere il PPS un materiale conduttore con conducibilità variabili nell'intervallo tra 0,005-200 $S\cdot cm^{-1}$; poiché l'aggiunta di 'dopanti' comporta anche la demolizione delle strutture cristalline, il PPS drogato diventa solubile in solventi, consentendo la produzione di film conduttori resistenti e flessibili. Lo

tab. 9. Proprietà tipiche di alcune formulazioni del PPS

Proprietà	Norma	Non caricato	Caricato con 40% di fibra di vetro	Caricato con fibra di vetro e cariche minerali	Grado ad alta tenacità
Densità ($g\cdot cm^{-3}$)	ASTM D1505	1,35	1,6	1,8-2,0	1,28
T_g/T_m (espresse in °C)	DSC	85/285	90/280	90/280	–
HDT (1,8 MPa) (°C)	ASTM D648	135	>260	>260	207
Modulo a flessione (GPa)	ASTM D790	3,9	11,7	15,2	2,3
Resistenza a trazione (MPa)	ASTM D638	65	121	74	70 (1)
Allungamento a rottura (%)		1,6	1,2	0,54	>50
Resistenza urto Izod ($J\cdot m^{-1}$) senza intaglio/con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	109/16	258/69	109/34	–/11,6 (2)
Resistenza alla fiamma	UL94	V-0	V-0	V-0	–

(1) a snervamento; (2) prove Charpy.

sfruttamento di questa caratteristica peculiare del PPS è tuttavia ancora in fase di sviluppo.

In termini di proprietà meccaniche, come evidenziato dai dati riportati in tab. 9, il PPS può essere definito un polimero di alta resistenza e rigidità (in particolare per prodotti caricati con oltre il 50% di fibre), di discreta resistenza all'urto (tipicamente 20-60 $kJ \cdot m^{-2}$, ma esistono anche gradi più tenaci), alta resistenza a creep e a fatica. Queste proprietà possono essere ulteriormente migliorate attraverso una semplice aggiunta di fibre o cariche rinforzanti, e gran parte dei prodotti commerciali contiene quantità di agenti rinforzanti variabili dal 10 al 60% in peso. Tra gli additivi più comunemente aggiunti al PPS per ottenere prodotti adatti a specifiche applicazioni ricordiamo le fibre di vetro, di carbonio, di Kevlar, di acciaio, cariche minerali e PTFE.

Lavorabilità

La possibilità di stampare articoli in cui il PPS possieda un elevato grado di cristallinità è essenziale per ottenere prodotti dimensionalmente stabili e utilizzabili a elevate temperature. Il PPS può cristallizzare rapidamente dal fuso, tuttavia il tipo di struttura molecolare (lineare o ramificata) ottenuto in fase di polimerizzazione, il peso molecolare più o meno alto e la storia termica pregressa (post-trattamenti) possono influenzare in modo rilevante le caratteristiche di fluidità e di cristallizzabilità del PPS. Infatti, i valori del MFI (e quindi la fluidità del materiale allo stato fuso) dipendono dal metodo utilizzato per la polimerizzazione e/o dalla formulazione del PPS (non caricato, rinforzato con fibre, ecc.) e variano da 3.000-8.000 (g/10 min) per il PPS lineare di basso peso molecolare, ottenuto con il processo di polimerizzazione non modificato, a 600-60 (g/10 min) per i PPS ottenuti con il processo modificato o sottoposti a moderati processi di post-trattamento o rinforzati/caricati, fino a valori prossimi a zero (g/10 min) per PPS sottoposti a estesi processi di post-trattamento, e quindi adatti per stampaggio a compressione o a processi di sinterizzazione. Attraverso un'opportuna scelta del materiale e delle condizioni di stampaggio si possono ottenere materiali semicristallini con elevata stabilità dimensionale e buone proprietà meccaniche anche ad alte temperature. I prodotti commerciali sono generalmente disponibili in polvere e in granuli (pellet) e sono sottoposti a essiccamento (3-4 ore a 135-160 °C) prima della lavorazione. Questa avviene con temperature del fuso variabili da 295 a 390 °C in relazione al tipo di formulazione commerciale impiegata (temperature più elevate per prodotti rinforzati con fibre e/o caricati). Per ottenere prodotti ad alto grado di cristallinità è necessario utilizzare stampi riscaldati a 135-160 °C.

Tipi commerciali e applicazioni

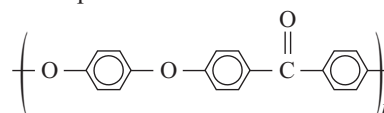
I gradi commerciali di PPS variamente formulati sono molto numerosi; tra i nomi commerciali più conosciuti ricordiamo Ryton (Chevron-Phillips), Fortron (Ticona), Radel R (Solvay), Tedur (Albis Plastics), Supec (GE Plastics), Edgetek (PolyOne), ComAlloy (A. Shulman), Larton (LATI), RTP (RTP Company), TS (Toyobo). Per ciascuno di questi esistono vari gradi adatti per diverse tipologie di lavorazione (*easy flow* per lo stampaggio a iniezione, per estrusione, per produrre fibre, film, barre, per stampaggio a compressione, ecc.) e per differenti impieghi. Le principali applicazioni del PPS includono componenti elettronici, dispositivi elettrici, bobine, alloggiamenti di lampade, componenti per il settore dei veicoli, per i quali siano richiesti elevata rigidità e resistenza chimica a elevata temperatura (pompe, scambiatori di calore, valvole, collettori ad alta pressione, ecc.), applicazioni dove siano richiesti basso attrito e resistenza all'usura, componenti industriali per cui sia richiesta resistenza meccanica e alla fiamma, apparecchiature da ufficio, ecc.

12.6.11 Polieteretertchetoni

Generalità

I polieteretertchetoni rappresentano una classe di polimeri in cui gruppi arilenici sono legati mediante legami etere e carbonile.

Fra le varie strutture molecolari possibili, è di particolare interesse per le applicazioni ingegneristiche la resina polieteretertchetone (PEEK), introdotta sul mercato da ICI alla fine degli anni Settanta sotto il nome di Victrex PEEK. Si tratta di un polimero termoplastico semicristallino caratterizzato da temperature di transizione vetrosa e fusione particolarmente elevate (143 °C e 343 °C rispettivamente), con eccezionali proprietà di resistenza ai solventi chimici e stabilità idrolitica. La struttura molecolare del PEEK è rappresentata dall'unità ripetitiva

$$\left[O - C_6H_4 - O - C_6H_4 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - C_6H_4 \right]_n$$

Altri polieteretertchetoni, anche se di scarso interesse commerciale, sono riportati in **tab. 10**.

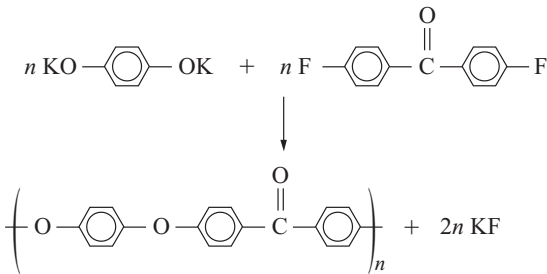
Il polieteretertchetone è utilizzato come matrice termoplastica per applicazioni estremamente avanzate, fra cui spicca quella nell'industria aerospaziale, per la quale risulta particolarmente adatto grazie proprio alla resistenza termica e chimica indotte dal suo alto grado di cristallinità.

Polimerizzazione

Il PEEK è comunemente sintetizzato mediante polimerizzazione a stadi, sfruttando la sostituzione nucleofila del 4-4′-difluorodifenilchetone con il sale di potassio dell'idrochinone, secondo lo schema:

tab. 10. Esempi di polietereterchetoni

STRUTTURA	T_g(°C)	T_m(°C)
$\left[O-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4 \right]_n$	154	367
$\left[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4 \right]_n$	155	–
$\left[O-C_6H_4-S(=O)_2-C_6H_4-O-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4 \right]_n$	181	–

$$n\,KO-C_6H_4-OK \;+\; n\,F-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4-F \;\longrightarrow\; \left[O-C_6H_4-O-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4 \right]_n \;+\; 2n\,KF$$

Mentre l'idrochinone è un prodotto commerciale di ampia diffusione, l'utilizzo del costoso monomero 4-4′-difluorodifenilchetone è giustificato dalle alte prestazioni del prodotto finale. La polimerizzazione è eseguita con un processo discontinuo a temperature elevate (150-300 °C) e i problemi di scarsa solubilità del polimero rendono il processo industriale costoso, limitando fortemente la capacità produttiva.

Proprietà

Il principale impiego del PEEK consiste nella produzione di componenti strutturali che sono esposti od operano in continuo a temperature elevate. La particolare stabilità termica del PEEK ne permette la lavorazione a temperature anche di 350-400 °C, mentre l'utilizzazione può durare per anni a 200 °C senza significativo peggioramento delle proprietà meccaniche. La stabilità meccanica del materiale è infatti garantita in un ampio intervallo di temperatura sia per il polimero base, sia per le formulazioni (compound) rinforzate a elevate prestazioni a base PEEK. Le proprietà del grado base Victrex PEEK e dei compound con 30% di fibre di vetro, 30% di fibre di carbonio e lubrificati con grafite e PTFE vengono riportate in **tab. 11**.

Il polimero, già nello stato non rinforzato, mostra un'eccellente resistenza al creep rispetto ai comuni materiali termoplastici ed è quindi in grado di sopportare sollecitazioni elevate e prolungate senza subire deformazioni apprezzabili. Le stesse considerazioni valgono per la resistenza a fatica eccezionalmente alta. Il Victrex PEEK 450G presenta il valore di resistenza all'urto Izod senza intaglio più elevato, non arrivando alla rottura del provino; la sensibilità all'intaglio risulta evidente per tutti i gradi e suggerisce la progettazione di manufatti senza spigoli acuti o drastiche variazioni di sezione. Per quanto riguarda le proprietà termiche, essendo il PEEK un materiale termoplastico semicristallino, mantiene un elevato livello di proprietà meccaniche anche a temperature prossime al punto di fusione (343 °C). Inoltre, la temperatura di deflessione sotto carico (HDT) misurata per Victrex 450CA30 (315 °C) e Victrex 450GL30 (>298 °C) risulta notevolmente superiore a quella degli altri

tab. 11. Proprietà tipiche di alcuni gradi commerciali di PEEK

Proprietà	Norma	Non caricato	Caricato con 30% di fibre di vetro	Caricato con 30% di fibre di carbonio	Caricato con 30% di grafite e PTFE
Densità ($g \cdot cm^{-3}$)	ISO 1183	1,30	1,51	1,40	1,44
T_g/T_m (espresse in°C)	DSC	143/343	143/343	143/343	143/343
HDT (1,8MPa) (°C)	ASTM D648	152	315	315	>293
Modulo a trazione (GPa)		3,5	9,7	22,3	10,1
Resistenza a trazione (MPa)	ASTM D638	97	166	228	138
Allungamento a rottura (%)		5	–	–	–
Resistenza urto Izod ($J \cdot m^{-1}$) senza intaglio/con intaglio	ASTM D256 (23 °C)	–/94	726/120	406/67	444/90
Resistenza alla fiamma	UL94	V-0	V-0	V-0	V-0

tecnopolimeri idonei alle stesse applicazioni a parità del grado di rinforzo. Le prestazioni migliori vengono tuttavia registrate per il compound a base di fibra di carbonio (450CA30), comunemente impiegato per la produzione di componenti sottoposti a carichi permanenti a temperature elevate. Grazie alla stabilità indotta dalla struttura chimica, il PEEK non richiede additivi ritardanti di fiamma per garantire bassi valori di infiammabilità o accensione e mostra bassa emissione di fumi di limitata tossicità. Il PEEK, sia come tale sia caricato, non è chimicamente attaccabile né dall'acqua né dal vapore acqueo in pressione, quindi mantiene un elevato livello di proprietà meccaniche anche se sottoposto in continuo a temperature e a pressioni elevate in acqua o vapore. Il PEEK è dotato di eccezionale resistenza chimica (l'unico solvente in grado di attaccarlo a temperatura ambiente è l'acido solforico concentrato); è quindi tipicamente adatto per realizzare componenti che devono essere posizionati in ambienti aggressivi dal punto di vista chimico e che necessitano di sopportare frequenti cicli di sterilizzazione, anche mediante radiazioni ionizzanti.

Lavorabilità

Il PEEK è considerato il materiale termoplastico semicristallino dalle migliori prestazioni, in grado di essere lavorato tramite le convenzionali tecnologie per resine termoplastiche. Lo stampaggio a iniezione è infatti la tecnologia di trasformazione maggiormente utilizzata. Viene commercializzato sotto forma di granuli (per stampaggio a iniezione, estrusione e rivestimenti di monofilamenti e conduttori), polveri (per il compounding) o polveri fini (per i processi di rivestimento o stampaggio a compressione). La temperatura di fusione del polimero è 343 °C; la massa fusa è stabile e può essere trasformata a temperature comprese fra 360 e 400 °C. Per tempi di permanenza fino a un'ora il materiale può essere mantenuto a 360 °C senza alcun deterioramento apprezzabile. Vista la particolare stabilità termica del PEEK è possibile anche il riutilizzo del materiale derivante da canali di adduzione e materozze in cicli produttivi successivi. Alle alte temperature di processo necessarie per la lavorazione, la viscosità tipica del PEEK non caricato è simile a quelle della lavorazione del PVC non plastificato o del PC. Per la trasformazione del PEEK si utilizzano macchinari convenzionali, tuttavia le temperature di processo particolarmente elevate impediscono l'utilizzazione per gli stampi di elementi riscaldanti in alluminio, richiedendo quelli più costosi in lega ad alta resistenza termica o materiale ceramico. Il PEEK sotto forma di polvere fine è utilizzabile anche per rivestimenti attraverso spruzzatura elettrostatica e per rivestimenti in letto fluido di substrati metallici.

Tipi commerciali e applicazioni

Il prodotto commerciale più diffuso è senza dubbio Victrex PEEK (Victrex), ma altri sono Ketron (Quadrant Plastics), Tecapeek (Ensinger GmbH), Edgetek PK (PolyOne), Larpeek (Lati), Gatone (Gharda Chemicals), Luvocom 1105 (Lehmann&Voss) e RTP2200 (RTP Company). Sono praticamente tutti disponibili come resina base (in granuli e polvere) o caricata con fibre di vetro o di carbonio, oppure lubrificata con grafite e PTFE per aumentarne la lavorabilità. Quest'ultimo compound è sfruttato soprattutto per le applicazioni tribologiche del settore aerospaziale (componenti per airbus, guaine corrugate, ecc.), mentre i compound caricati con fibre corte sono utilizzati nel settore automobilistico (organi di trasmissione del cambio, impianto frenante ABS, filtri dell'olio, ecc.), in cui risultano fondamentali anche le caratteristiche di scarsa infiammabilità ed emissione di fumi. In virtù delle citate proprietà di resistenza termica, meccanica e ambientale, il PEEK viene inoltre spesso utilizzato come isolante elettrico. Tutti i gradi non caricati di polimero sono poi certificati dalla FDA (Food and Drug Administration) per il contatto con alimenti e bevande (macchine per il caffè, componenti per imbottigliamento, ecc.). La possibilità di sterilizzare ripetutamente il materiale per via radiativa o chimica, unitamente alle proprietà fisico-meccaniche, lo rende idoneo all'impiego nel settore biomedicale per la produzione di dispositivi impiantabili (specifico il grado Invibio). Numerose sono anche le applicazioni nel settore elettronico (connettori coassiali, connettori per ambienti sottomarini, portawafer, ecc.).

Bibliografia citata

Bhowmik P.K., Han H. (1997) *Wholly aromatic liquid-crystalline polyesters*, «Progress in Polymer Science», 22, 1431-1502.

Brunelle D.J., Kailasam G. (2002) *Polycarbonates technical information series*, General Electric 2001CRD136 1-32 2002.

Dehan B.D. *et al.* (1989) *Polyarylates*, in: *Comprehensive polymer science*, Oxford, Pergamon Press, 7v.; v.V, 317-329.

Dolce J.T., Grates J.A. (1985) *Acetal resins*, in: Mark H.F. *et al.* (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 1985-1990, 19v.; v.I, 42-61.

Geibel J.F., Campbell R.W. (1989) *Poly(phenylene sulfide)s*, in: Allen G., Bevington J.C. (editors) *Comprehensive polymer science*, Oxford, Pergamon Press, 7v.; v.V, 543-560.

Hay A.S. *et al.* (1959) *Polymerization by oxidative coupling*, «Journal of the American Chemical Society», 81, 6335-6336.

Jadhav J.Y., Kantor S.W. (1988) *Polyesters. Thermoplastics*, in: Mark H.F. *et al.* (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 1985-1990, 19v.; v.XII, 217-256.

Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology (1980), New York, John Wiley, 1978-1984, 24v.; v.IX, 118.

McDonald R.N. (1956) US Patent 2768994 to DuPont.

McGraw-Hill dictionary of scientific and technical terms (1978), New York, McGraw-Hill.

Mark H., Whitby G.S. (edited by) (1940) *Collected papers of Wallace Hume Carothers on high polymeric substance*, New York, Interscience.

Pilati F. (1989a) *Polyesters*, in: Allen G., Bevington J.C. (editors) *Comprehensive polymer science*, Oxford, Pergamon Press, 7v.; v.V, 275-315.

Pilati F. (1989b) *Solid-state polymerisation*, in: Allen G., Bevington J.C. (editors) *Comprehensive polymer science*, Oxford, Pergamon Press, 7v.; v.V, 201-216.

Pilati F. *et al.* (1999) *Principles of step polymerisation*, in: Sanders D. (edited by) *Waterborne and solvent based saturated polyesters and their end user applications*, London, John Wiley, 1-71.

Robeson L.M., Tibbitt J.M. (1986) *History of polyarylates*, «Polymer Preprints», 27, 482-483.

Verbicky J.W. Jr. (1988) *Polyimides*, in: Mark H.F. *et al.* (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 1985-1990, 19v., v.XII, 364-383.

Vogl O. (1975) *Kinetics of aldehyde polymerization*, «Journal of Macromolecular Science. Review in Macromolecular Chemistry», 12, 109.

White D.M. (1989) *Poly(phenylene oxide)s*, in: Allen G., Bevington J.C. (editors) *Comprehensive polymer science*, Oxford, Pergamon Press, 7v., v.V., 473-481

Francesco Pilati

Massimo Messori

Paola Fabbri

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente
Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia
Modena, Italia

Maurizio Toselli

Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

12.7

Fibre di sintesi

12.7.1 Introduzione

Ottenere da materiali vili altri di maggior pregio è da sempre stato uno degli obiettivi dell'uomo. Grande fu quindi l'interesse suscitato quando Hilaire Bernigaud de Chardonnet presentò all'Esposizione Internazionale di Parigi del 1889 i primi campioni del suo raion, lucente e serico come la seta naturale, la prima fibra artificiale mai ottenuta dall'uomo.

Anche se già nel 1913, nel 1931 e nel 1932, vennero brevettati in Germania processi per ottenere filamenti dal poli(cloruro di vinile) e fili dal poli(alcol vinilico) e dal polistirene, l'era delle fibre di sintesi ebbe inizio nel 1935 presso i laboratori della DuPont Experimental Station, Pure Science Section, Wilmington, Delaware (Stati Uniti), dove Gerard Berchet, uno dei collaboratori di Wallace Hume Carothers, ottenne poco più di 10 g di poliesametilenadipammide poi commercializzata nel 1938 con il nome di *nylon*, la prima fibra industriale totalmente di sintesi.

Potenzialmente tutti i materiali polimerici organici costituiti da macromolecole lineari con peso molecolare sufficientemente elevato possono essere trasformati in fibre, ossia in filamenti allungati il cui rapporto assiale tende a infinito. Soltanto un esiguo numero di essi fornisce tuttavia filamenti con proprietà fisiche e meccaniche tali da consentirne un'applicazione. Le organizzazioni in cui si presentano le fibre, indipendentemente dalla loro provenienza, sono la fibra singola, la riunione di più fibre singole per formare il filo e l'intreccio di numerosi fili per formare il tessuto. Elemento caratterizzante di una fibra, oltre alle sue proprietà chimiche, fisiche e meccaniche, è la dimensione perpendicolare al suo asse o ai suoi insiemi avvolti a formare il filo. Nella pratica, per tutti i fili continui quali la seta, e quindi anche per quelli in materiali polimerici di sintesi, per caratterizzare le dimensioni radiali e cioè il loro spessore, si usa il titolo, ossia la massa del filo riferita a una sua determinata lunghezza. Si definisce *titolo in denari*, o *denaro*, la massa in grammi di 9.000 m (1.000 iarde) di filo; altro modo di caratterizzare lo spessore di un filo continuo consiste nel fornire il *tex*, cioè il valore in grammi della massa di 1.000 m di filo (o anche il *decitex*, *dtex*, con riferimento a 10.000 m di filo). Tra le caratteristiche meccaniche delle fibre, oltre al loro carico di rottura e alla loro deformazione (percentuale) a rottura, sono importanti la tenacità, ossia la massima energia che esse possono assorbire senza rompersi, e la resilienza, ossia la massima energia che esse possono assorbire senza subire deformazioni permanenti.

Lo sviluppo delle fibre di sintesi è andato di pari passo con quello della grande chimica organica preparativa, ma soprattutto con quello della petrolchimica, dalla quale si ottengono, salvo rarissime eccezioni, i composti di base per la sintesi dei monomeri. Nel 1936 la ICI (Imperial Chemical Industries) brevettò in Gran Bretagna l'ottenimento di fibre dal polietilene; nel 1937 vennero ottenute le prime setole di poliuretano; nel 1938, Paul Schlack della IG Farbenindustrie (Germania) sintetizzò il poli(ε-caprolattame), le cui fibre vennero commercializzate nel 1943 con il nome di *Perlon*; nel 1941, John Rex Whinfield e James Tennant Dickson della Calico Printers Association di Manchester (Gran Bretagna) sintetizzarono il polietilentereftalato, le cui fibre vennero commercializzate con i nomi di *Terilene* (ICI, Gran Bretagna), *Dacron* (DuPont, USA), *Terital* (Montecatini, Italia); nel 1942 venne scoperto che la *N*-dimetilformammide era un solvente del poliacrilonitrile, rendendo così possibile ottenere fibre che vennero commercializzate dalla E.I. DuPont de Nemours (USA) con il nome di *Orlon*; nel 1960 la stessa industria mise in commercio la nuova fibra poliuretanica elastomerica denominata commercialmente *Lycra*. Sempre nel 1960 la Polymer di Terni (gruppo Montecatini) mise a punto le fibre che si ottengono dal polipropilene isotattico (*Meraklon*); nel 1971 entrò nel mercato il *Kevlar* (E.I. DuPont de

Nemours, USA), il capostipite delle poliarammidi, ottenuto per condensazione interfacciale di acido tereftalico e *p*-fenilendiammina, da cui si ottengono fibre con eccezionali proprietà meccaniche e termiche.

Oggi le fibre di sintesi non sono soltanto un'alternativa a quelle naturali e artificiali, ma costituiscono delle classi di materiali di elevate prestazioni che giocano un ruolo molto importante nel campo dell'alta tecnologia. Dai 5 denari dei primi filamenti di nylon si è scesi agli odierni 0,5 dei monofilamenti di poliammidi o di poliesteri, i cui tessuti hanno aspetto, morbidezza e lucentezza migliori di quelli della seta naturale (2 denari). Queste fibre prendono il nome di fibre ad alto valore aggiunto, così come quelle per tessuti per usi speciali (tessuti termocromici che cambiano colore a seconda della temperatura, tessuti fotocromici che cambiano colore a seconda dell'illuminazione, tessuti iridescenti che cambiano colore a seconda di come vengono colpiti dalla luce, ecc.). Vanno ancora ricordate le fibre ad alta tecnologia, che derivano dall'applicazione dei più recenti sviluppi della scienza e della tecnologia di produzione delle fibre (fibre biodegradabili per suture; fibre che assorbono e accumulano l'energia solare quali le Solar-α della giapponese Unitika, del 1988, e simili della Descente, Giappone, largamente usate per indumenti sportivi; fibre per emodialisi, fibre per ossigenazione del sangue nelle macchine per la respirazione artificiale dette *polmone meccanico*; fibre per tessuti per tute spaziali per attività extraveicolari, fibre che assorbono umidità e sudore per indumenti sportivi, fibre a basso attrito con l'aria, ecc.) e infine le superfibre, ossia fibre che possiedono elevatissime proprietà meccaniche (coefficiente di elasticità maggiore di 55 GPa e tenacità maggiore di 2,5 GPa), quali quelle di polietilene ad alta tenacità, di para-arammidi e di carbonio da poliacrilonitrile.

Le fibre naturali (e quelle da esse derivate) possono essere considerate fibre di prima generazione. Le fibre di sintesi (poliammidi alifatiche, poliesteri, poliacrilonitrile, ecc.), che videro la luce tra gli anni Trenta e Sessanta del 20° secolo, costituiscono le fibre di seconda generazione, concepite per sostituire le prime. Le fibre a elevate prestazioni di oggi (polietileniche, poliarammidi, poliarilati, fibre di carbonio, ecc.), che non costituiscono un'alternativa a quelle naturali come quelle di seconda generazione, possono essere classificate fibre di terza generazione e trovano impiego laddove si richiedono fibre con bassa densità, elevate prestazioni meccaniche e resistenza al calore (in settori quali lo sport, i trasporti, le tecnologie spaziali, ecc.) o per rinforzo di altri materiali (compositi). Non è fuori luogo pensare che le fibre di terza generazione, date le loro più elevate prestazioni meccaniche, in un futuro non molto lontano sostituiranno i metalli in molte delle loro applicazioni.

Le fibre di sintesi possono essere classificate sulla base del gruppo funzionale polare che si ripete nella loro catena (per quelle ottenute da policondensazioni) o in base all'unità strutturale per quelle ottenute da polimerizzazioni per addizione. Nel seguito esse sono elencate in ordine cronologico di sintesi:

- fibre poliammidiche, ottenute da polimerizzazioni per condensazione e caratterizzate dal ripetersi regolarmente lungo la catena macromolecolare del gruppo ammidico —NHCO—. Vi appartengono le poliammidi alifatiche quali la 66 (*Nylon 66*), la 6 (*Nylon 6*, Perlon), la 11 (*Nylon 11*, *Rilsan*) e altre di minor interesse, e le poliammidi aromatiche (*poliarammidi*);
- fibre poliestere, ottenute da polimerizzazioni per condensazione e caratterizzate dal ripetersi regolarmente lungo la catena macromolecolare del gruppo estere —COO—. Vi appartengono, oltre al polietilentereftalato (Terilene o Dacron), le fibre che si ottengono da poliesteri totalmente aromatici;
- fibre poliviniliche, ottenute da polimerizzazioni per addizione e caratterizzate da una unità strutturale derivante da monomeri vinilici o vinilidenici; tra queste fibre hanno un ruolo preminente quelle ottenute dall'acrilonitrile (Orlon), dal cloruro di vinile (*Leavin*, *Thermovil*, *Movil*, ecc.) e dal tetrafluoroetano;
- fibre poliolefiniche, ottenute da polimerizzazioni per addizione, quali le polietileniche dall'etilene e le polipropileniche (Meraklon) dal propilene;
- fibre poliuretaniche, formalmente ottenute da polimerizzazioni per condensazione e caratterizzate dal ripetersi regolarmente lungo la catena macromolecolare del gruppo uretanico —OCONH— (Lycra);
- fibre di carbonio, incluse in questa classificazione in quanto derivate dal poliacrilonitrile.

12.7.2 Fibre poliammidiche

Le fibre poliammidiche vengono generalmente chiamate *nylon*, il nome commerciale della prima fibra tessile di interesse industriale totalmente di sintesi, e si ottengono da polimerizzazioni per condensazione tra diammine alifatiche o aromatiche e biacidi organici alifatici o aromatici oppure da polimerizzazioni per apertura di anello di *ω*-amminoacidi (Nylon 11 e Nylon 6). Le poliammidi vengono convenzionalmente denominate con il numero di atomi di carbonio della diammina e del biacido o del solo *ω*-amminoacido e si presentano come solidi di aspetto corneo, non trasparenti, con temperature di fusione superiori a 200 °C. La loro densità è compresa tra 1,00 e 1,20 g/cm^3. Sono tutte insolubili in acqua e possono essere sciolte a freddo in acidi anidri (formico, solforico, acetico glaciale) e fenoli (fenolo, *p*-cresolo) da 80 °C in su. A caldo vengono idrolizzate dagli acidi minerali in soluzione acquosa. L'elevata stabilità delle fibre delle poliammidi alifatiche, che si ottiene per stiramento a freddo, e la loro insolubilità sono dovute alla formazione di

legami idrogeno tra i gruppi ammidici delle catene polimeriche. L'introduzione in esse di anelli aromatici (poliarammidi) porta a un innalzamento del punto di fusione.

Tra le tante fibre poliammidiche in commercio, ricorderemo unicamente quelle di maggior interesse e precisamente la poliesametilenadipammide o Nylon 66, il poli(ε-caprolattame) o Nylon 6 (Perlon) e quella ottenuta dall'acido 11-amminoundecanoico o Nylon 11 (Rilsan), sottolineando che solo la prima ha resistito all'introduzione sul mercato di nuove fibre.

Nylon 66

La storia della scoperta del Nylon 66 da parte del gruppo di ricerca della E.I. DuPont de Nemours, capeggiato da Carothers, e delle tappe per la sua industrializzazione (sintesi dei monomeri e loro polimerizzazione, filatura, finitura e tessitura delle fibre) hanno segnato l'inizio dell'era delle fibre tessili di sintesi.

All'inizio del 1928 Carothers era stato chiamato a dirigere il gruppo di ricerca di base in chimica organica della DuPont, godendo della più completa libertà nella scelta delle indagini da intraprendere. Nel corso di ricerche di base sui poliesteri erano stati individuati vari accorgimenti per ottenere, da polimerizzazioni per condensazione, polimeri con pesi molecolari superiori a 4.000 ed era stato scoperto, per puro caso, che da essi si potevano ottenere fibre flessibili che, stirate a freddo (*cold drawing*), si trasformavano in lunghi fili molto robusti. Queste fibre però non avevano alcuna probabilità di successo commerciale per la loro solubilità nei solventi per il lavaggio a secco e a causa del loro punto di fusione troppo basso, che non avrebbe consentito l'uso del ferro da stiro sugli eventuali tessuti. Si fece pertanto strada l'idea di studiare materiali meno solubili, con proprietà fisiche e meccaniche migliori, in particolare le poliammidi, già oggetto di ricerche precedenti.

Nell'estate del 1934 venne preparata la polipentametilensebacammide (poliammide 5-10), filata da fuso usando come filiera un ago da siringa per iniezioni. Nell'ottobre dello stesso anno fu messo a punto un nuovo metodo di sintesi, fondato sul principio che se si mescolano in rapporti equimolecolari diammina e biacido si ottiene, anche senza riscaldamento, il sale di ammina del biacido che a sua volta per riscaldamento polimerizza, dando luogo alla poliammide. Nel sale, i due monomeri si trovano nelle esatte proporzioni di 1 a 1, condizione indispensabile per poter ottenere elevati gradi di polimerizzazione. Poiché i polimeri che si ottenevano con questo metodo avevano a volte un grado di polimerizzazione troppo elevato per poter essere filati, all'inizio del 1935 si arrivò alla scoperta che era possibile aggiungere piccole quantità di acido acetico alla miscela di polimerizzazione per regolarlo a piacere.

Secondo Carothers, tra le coppie diammina-acido bicarbossilico che potevano portare a poliammidi di un certo interesse vi era la coppia 66 e, sempre all'inizio del 1935, Berchet venne incaricato di preparare i due monomeri e il polimero. La preparazione della poliammide 66 fu completata (12,5 g di polimero, resa 90%) il 1° marzo 1935. La poliesametilenadipammide si presentava come una massa solida cornea, che fondeva a 252-254 °C, dalle quale si ottenevano fibre, ma il suo elevato punto di fusione faceva temere che essa si sarebbe potuta decomporre nel corso di una filatura da fuso.

Nella primavera del 1935 si ottennero, con una filiera in acciaio inossidabile, i primi filamenti da fuso (tecnica del tutto innovativa) della poliammide 5-10 che, con un'operazione di torcitura furono trasformati in fili, costituiti ciascuno da 24 bave, il cui titolo era di 123 denari, ossia circa 5 denari per bava (contro i 2 denari per bava della seta naturale). Con questi fili venne fatto il primo tessuto in fibra totalmente sintetica.

Dall'estate del 1935 il gruppo di Carothers si dedicò esclusivamente alla poliammide 66, per la quale sembrava possibile la produzione industriale, mentre venne abbandonato il lavoro sulla poliammide 5-10, non industrializzabile dato che la disponibilità sul mercato dell'olio di ricino, da cui si otteneva l'acido sebacico, era limitata. Nel caso invece della poliammide 66 la sintesi dell'acido adipico poteva partire dal benzene, ricavabile dall'industria petrolchimica in quantità praticamente illimitate, nonostante la tecnica per sintetizzare industrialmente l'esametilendiammina fosse ancora sconosciuta.

Poiché la poliammide 66 poteva avere successo commerciale come fibra tessile, venne deciso di utilizzarla per produrre filati di alta qualità che potessero competere con quelli in seta naturale. L'utilizzo della poliammide 66 per ottenere una fibra molto simile alla lana (*Fiber W*) fu invece abbandonato per motivi economici. La sintesi industriale dei monomeri si rivelò adatta per una produzione su larga scala del polimero che non presentò particolari problemi su scala industriale.

Per la trasformazione del polimero in fibre venne scelta la filatura da fuso. Alla temperatura di processo (oltre 260 °C), però, una piccola quantità del polimero si decomponeva nella camera di fusione, con formazione di prodotti gassosi che provocavano l'interruzione dei filamenti. La messa in pressione della camera di fusione permise di rendere la filatura da fuso un processo industriale. Un impianto pilota, delle dimensioni di circa un decimo di quello commerciale (capacità produttiva circa 125 kg di filo al giorno) entrò in funzione l'11 luglio 1938.

Fin dal giorno della prima sintesi della poliammide 66, la DuPont aveva mantenuto il massimo segreto circa la nuova fibra e i suoi sviluppi, ma qualche voce cominciò a trapelare dato che già nel 1937 erano state messe in commercio (senza divulgarne la natura chimica) setole, ottenute dagli sfridi e dagli scarti di poliammide 66,

vendute con il nome commerciale di *Exton Bristles* e usate per fare gli spazzolini da denti (fu questo il primo impiego di quello che sarà il nylon).

Nel settembre 1938 vennero depositati i primi brevetti. *The New York Times* diede notizia della nuova fibra e in un editoriale scriveva: «È stato prodotto un nuovo tipo di raion; dato il suo impatto sul commercio della seta [...], il Giappone ha motivo di preoccuparsi». Nell'ottobre dello stesso anno, nel corso delle manifestazioni che ebbero lugo durante la Fiera Mondiale di New York, Carl Stine, vicepresidente della DuPont, presentò su *The World of Tomorrow* la nuova fibra con queste parole: «Annuncio per la prima volta [la creazione di] una nuovissima fibra tessile di origine chimica. Si tratta della prima fibra tessile organica e sintetica fatta interamente con materiali provenienti dal regno minerale. Mi riferisco alla fibra prodotta dal nylon [...]. Sebbene fabbricato interamente a partire da materie prime molto comuni, quali carbone, aria e acqua, il nylon può essere plasmato fino ad ottenere fili resistenti come l'acciaio, sottili come la tela di un ragno, eppure più elastici di quelli di qualsiasi delle comuni fibre naturali». Egli stesso, dieci anni prima, aveva promosso il programma di ricerche di base che portò al suo ottenimento e aveva caldeggiato l'assunzione di Carothers.

Il nylon ebbe immediatamente un grande successo commerciale e la DuPont dovette quasi triplicare l'impianto in progetto, non ancora entrato completamente in funzione, per soddisfare tutte le richieste che arrivavano da ogni parte del mondo. Le calze da donna di nylon (*Nylons*) furono presentate dalla DuPont per la prima volta all'Esposizione internazionale di San Francisco nel febbraio del 1939. Nell'anno successivo vennero prodotte oltre 1.300 tonnellate di nylon (per la massima parte trasformato in calze da donna) per un controvalore di circa 9 milioni di dollari, con un guadagno di circa 3 milioni di dollari che ripagò ampiamente le spese di ricerca e sviluppo. Nell'arco di due anni più del 30% del mercato delle calze da donna era delle Nylons della DuPont.

Con l'entrata in guerra degli Stati Uniti nel 1941, il nylon divenne materiale strategico quale rinforzo per copertoni di pneumatici degli autocarri, tiranti e teli per paracadute, nonché reti, tiranti e involucri per sbarramenti antiaerei, capi di vestiario militare (in sostituzione di lana e cotone), cavi da traino, ecc.

Produzione industriale del polimero

Pesati nelle quantità stechiometriche, esametilendiammina e acido adipico vengono immessi in una caldaia dove si forma l'adipato di esametilendiammina (*sale 66*) che, sciolto in acqua, viene inviato in un evaporatore in cui si elimina l'acqua e ha inizio la polimerizzazione. Il tutto passa quindi in una caldaia dove, a pressione ridotta, la polimerizzazione procede dapprima a 180 °C e poi a 250-275 °C. La massa polimerizzata viene estrusa dalla parte inferiore della caldaia, passata su un rullo modellatore, raffreddata con getti d'acqua e ridotta in scagliette.

Produzione industriale delle fibre

Le fibre di Nylon 66 vengono ottenute per filatura da fuso. Il polimero viene fuso su una griglia d'argento in ambiente di azoto molto puro e la massa fusa viene spinta da una pompetta dosatrice a ingranaggi, in quantità perfettamente controllata, attraverso una filiera. Il filo, imbevuto con sostanze oleanti antistatiche, viene raffreddato in una colonna ad aria fredda e raccolto su bobine. Da queste esso viene sottoposto a stiramento a freddo (rapporto di stiramento 1 a 4 o maggiore a seconda della tenacità che si desidera) che gli conferisce le caratteristiche meccaniche volute. Gran parte del filo continuo viene sottoposto all'operazione di testurizzazione. Se, anziché come filo continuo, si desidera una produzione in fiocco, lo stoppino viene stirato, crettato e infine tagliato nella lunghezza voluta.

Il Nylon 66 viene messo in commercio come multifilamento, monofilamento e fiocco, con una vasta gamma di titoli. Le fibre possono essere dei tipi opaco, semiopaco o lucido e la loro sezione, oltre a quella circolare, può avere altre forme (a stella, trilobata, ecc.) qualora si desideri conferire particolari aspetti ai tessuti.

Proprietà e uso delle fibre

La tenacità delle fibre a secco va da 3,7-4,1 g/dtex (per il fiocco; con g si indica il grammo-forza) a 4,2-5,3 g/dtex (per il filo continuo) per arrivare a 8,1-8,5 g/dtex per le fibre ad alta tenacità. A umido la tenacità diminuisce del 10-20%. L'allungamento a rottura è compreso tra il 19 e il 32% per il filo continuo e raggiunge il 40% nel caso del fiocco. L'elasticità è elevata e il ricupero delle deformazioni è totale, a condizione che non si superi il limite di elasticità. La resistenza all'abrasione è molto buona e l'igroscopicità (4%) è alta rispetto a quella delle altre fibre di sintesi (poliacrilonitrile 2%, poliesteri 0,4%). Le fibre possono essere impiegate fino a 150 °C (dopo 6 ore a questa temperatura cominciano a ingiallire) e sono infiammabili (meno però di quelle di cotone o di seta artificiale).

Le fibre di Nylon 66 sono resistenti agli alcali, solubili a freddo in acido formico e acido solforico, non vengono danneggiate dai solventi per lavaggio a secco e hanno una discreta affinità per molte classi di coloranti (acidi, premetallizzati, al cromo, ecc.), che danno tinture solide alla luce e al lavaggio.

Tra le molte operazioni di finitura, importante è il termofissaggio che dà forma e piega ai tessuti e, eliminando ogni ritrazione residua, garantisce la loro stabilità dimensionale nell'uso e nel lavaggio. I tessuti di Nylon 66 resistono molto bene allo sgualcimento e il ferro da stiro, se necessario, non deve essere impiegato a temperature superiori a 150 °C.

Dati l'alta elasticità, l'aspetto, la mano, la resistenza all'abrasione e ai piegamenti ripetuti e la loro non elevata igroscopicità, le fibre di Nylon 66 sono l'ideale per tessuti durevoli e confortevoli, per giacche a vento e capi di abbigliamento sportivo, per indumenti femminili, biancheria intima, collant e calzetteria (miste con lana o cotone).

Nylon 6

Fin dal 1930 Carothers aveva studiato con Berchet la polimerizzazione dell'acido ε-amminocaproico e insieme ne avevano ottenuto, oltre a un polimero a basso peso molecolare, un composto ciclico che fu denominato *lattame*. Considerata la ricerca conclusa, Carothers e Berchet pubblicarono uno studio in cui si concludeva che l'ε-caprolattame non polimerizzava. Nella primavera del 1937 la DuPont, in una trattativa su scambi di brevetti, informò la IG Farbenindustrie dell'ottenimento della poliammide 66 (il futuro nylon), sicura che i suoi brevetti sarebbero stati inattaccabili. I ricercatori della IG Farbenindustrie, e in particolare Schlack, andarono immediatamente a rileggere quanto pubblicato da Carothers sull'ε-caprolattame e nel 1938 ottennero da esso per riscaldamento il poli(ε-caprolattame), o Nylon 6, chiamato poi in Germania *Perlon.*

La polimerizzazione dell'ε-caprolattame ha luogo per riscaldamento a 250-270 °C in autoclave di una sua soluzione acquosa, in presenza di sale di Nylon 66 o di acido ε-amminocaproico come iniziatori. Acido acetico o altri terminatori di processo possono essere aggiunti per controllare il grado di polimerizzazione. Nella polimerizzazione in continuo una soluzione acquosa concentrata, che può contenere un iniziatore, viene inviata in un reattore tubolare, costituito da un solo tubo o da tubi in serie, scaldati a 250-270 °C. In questo modo, il riscaldamento dei reagenti avviene gradualmente mentre essi scorrono attraverso i tubi. La poliammide così prodotta viene poi trasformata in granuli.

Il Nylon 6 fonde a 215-217 °C ed è più stabile al calore del Nylon 66 per cui la filatura da fuso presenta minori difficoltà. Il processo, nelle sue linee generali, è del tutto simile a quello del Nylon 66. Un altro processo di filatura da fuso comporta la fusione in una trafila, la cui vite lo convoglia alla testa di filatura dove una pompetta dosatrice lo spinge attraverso la filiera. I filamenti vengono raffreddati in aria a 18-20 °C (umidità relativa 45-55%) e poi stirati a freddo (rapporto 1 a 4) a 15 °C (umidità relativa 60-70%). Lo stoppino per il fiocco viene, invece, stirato a caldo, lavato con acqua calda per eliminare eventuali tracce di monomero, crettato e tagliato nelle lunghezze richieste. Testurizzazione del filo continuo e tipi prodotti sono simili a quelli del Nylon 66.

Le proprietà delle fibre e dei tessuti di Nylon 6 e i loro usi sono sostanzialmente gli stessi del Nylon 66 con la differenza che i primi presentano una miglior tingibilità e che, fondendo a temperatura più bassa, richiedono maggior cautela nel trattamento con il ferro da stiro. Il Nylon 6 acquistò importanza commerciale (particolarmente in Germania) all'inizio degli anni Cinquanta del 20° secolo per poi scomparire quasi completamente dal mercato.

Nylon 11

Questa poliammide, nota come *Rilsan*, è stata ottenuta dalla Organico SA (Francia) in collaborazione con la SNIA Viscosa e prodotta, oltre che in Francia, in India, Brasile e nell'ex Unione Sovietica.

La polimerizzazione dell'acido 11-amminoundecanoico, che si ottiene dall'olio di ricino, è simile a quella dell'ε-caprolattame e la filatura si fa dal fuso a 215-220 °C. Usualmente polimerizzazione e filatura sono condotte in continuo, senza passare per il granulato.

Il Nylon 11 fonde a 189-190 °C e questo ne rappresenta lo svantaggio maggiore in molte applicazioni, dato che non può essere stirato con il ferro da stiro. Viene prodotto come filo continuo, in fiocco e come monofilamento. L'apparenza delle fibre è simile a quella delle altre poliammidi e altrettanto si può dire per le loro proprietà meccaniche. La resistenza all'ossidazione è più elevata di quella degli altri Nylon (ingiallisce a 150 °C in aria). Dato il basso assorbimento di acqua, il Nylon 11 non è facile alla tintura, la quale può anche essere condotta in massa all'atto della filatura. Analogamente alle poliammidi già esaminate, il Nylon 11 viene usato in maglieria.

Poliarammidi

Le poliarammidi (o *arammidi*) sono poliammidi totalmente aromatiche, ottenute da diammine e biacidi aromatici. L'introduzione di anelli aromatici nelle catene polimeriche delle poliammidi porta a un innalzamento del loro punto di fusione (il più delle volte le poliarammidi si decompongono prima di fondere), quindi la loro filatura può essere fatta solo da soluzioni in acidi forti (solforico, nitrico) e le fibre che se ne ottengono sono altamente resistenti al calore.

La prima fibra poliarammidica, la poli(*m*-fenilenisoftalammide) è stata commercializzata nel 1967 dalla E.I. DuPont de Nemours con il nome di *Nomex*. Il Nomex viene ottenuto per polimerizzazione interfacciale di *m*-fenilendiammina con il bicloruro dell'acido isoftalico e le fibre, che resistono a lungo a 300 °C, vengono usate per attrezzature antincendio (per dare resistenza alla fiamma) o per indumenti che devono resistere a elevate temperature. All'inizio degli anni Settanta la Teijin, in Giappone, mise sul mercato il *Conex* o *Konex*, fibra di composizione simile al Nomex. Negli stessi anni l'Unione Sovietica iniziò la produzione del *Fenilon*, simile al Nomex, per usi civili e militari e come materiale adatto per usi aerospaziali.

Gli studi dei ricercatori della E.I. DuPont de Nemours proseguirono e nel 1970 venne introdotta sul mercato un'altra fibra con modulo elastico molto elevato da impiegare come rinforzo per pneumatici, la poli(*p*-benzammide), cui venne dato inizialmente il nome commerciale di *Fiber B*; nel 1975 fu messa in commercio la poli(*p*-fenilentereftalammide), con caratteristiche meccaniche simili alla Fiber B, da cui era possibile ottenere fibre da utilizzare in compositi rigidi. La poli(*p*-fenilentereftalammide), ottenuta per polimerizzazione interfacciale di *p*-fenilendiammina con il dicloruro dell'acido tereftalico, entrò in commercio con il nome di *Kevlar*.

Le fibre di Kevlar vengono ottenute per filatura, a secco o a umido, da soluzioni in acido solforico nelle quali le catene estremamente rigide del polimero (tutte rigorosamente in conformazione *trans*, essendo quella *cis* impedita per motivi sterici) formano una mesofase liotropica i cui cristalli liquidi, quando vengono estrusi, si orientano parallelamente all'asse delle fibre, rendendo inutile lo stiramento per aumentarne la tenacità. Le fibre di Kevlar si decompongono senza fondere oltre 500 °C e possiedono elevatissime capacità di resilienza e tenacità (25 g/denaro, sette volte più tenaci di un filo di acciaio, con il vantaggio che il loro peso specifico è 1/5 di quello dell'acciaio). Esse trovano impiego come rinforzo per pneumatici radiali e soprattutto in materiali compositi avanzati, largamente usati nella tecnologia aeronautica e spaziale. Altri impieghi riguardano indumenti speciali (giubbotti antiproiettile, elmetti, guanti protettivi), abbigliamento sportivo, ecc.

Del tutto simili al Kevlar, per costituzione chimica e proprietà, sono le fibre prima denominate *Arenka* e poi *Twaron*, prodotte in Olanda dalla Akzo NV.

12.7.3 Fibre poliestere

Sono fibre polimeriche di sintesi costituite per almeno l'85% di un estere dell'acido tereftalico con un glicole. Nonostante le numerosissime ricerche, le fibre in polietilentereftalato (PET) sono tuttora insuperate e trovano maggiori impieghi di quelle di Nylon.

Anche la storia delle fibre in PET inizia con le ricerche di Carothers, condotte su questi polimeri subito dopo la sua assunzione presso la E.I. DuPont de Nemours. Uno dei primissimi poliesteri sintetizzati da Carothers già nel 1929 era stato quello per condensazione tra acido ftalico e glicole etilenico. I risultati non furono incoraggianti, in quanto si otteneva una resina vetrosa con peso molecolare basso (circa 4.000) e pertanto questa ricerca venne abbandonata dopo averne pubblicato i relativi risultati. Ancora oggi ci si domanda come mai Carothers e i suoi collaboratori non provarono a sostituire l'acido ftalico (carbossili in orto) con l'acido tereftalico (carbossili in para).

Nel corso di queste ricerche, facendo reagire un acido organico bicarbossilico a 16 atomi di carbonio con glicole propilenico era stato ottenuto un poliestere con peso molecolare di circa 12.000, dal quale si ottenevano per stiramento a freddo lunghi fili molto robusti. Pur possedendo proprietà meccaniche, in particolare per quanto riguarda l'elasticità di gran lunga migliore di quella del raion e della seta naturale, queste fibre erano solubili in tutti i liquidi per il lavaggio a secco, si deterioravano se trattate con acqua e il loro punto di fusione era inferiore a 100 °C. Per tali ragioni esse non potevano essere utilizzate per la fabbricazione di tessuti, che non sarebbero stati lavabili e non avrebbero sopportato il ferro da stiro.

Già nell'ottobre 1934 Edgar Spanagel, anch'egli del gruppo di Carothers, aveva preparato il PET, ma questa ricerca non fu approfondita per diverse ragioni: prima di tutto perché le poliammidi sembravano molto più promettenti come fibre, in secondo luogo perché il punto di fusione del PET era ritenuto troppo basso per un possibile utilizzo come fibra e infine perché esso sembrava essere troppo facilmente idrolizzabile. Nel 1940, gli inglesi Whinfield e Dickson, della Calico di Manchester, prepararono il PET da acido tereftalico e glicole etilenico, brevettando il procedimento l'anno successivo. Le ricerche vennero poi proseguite dall'ICI che aveva acquistato il brevetto dalla Calico in esclusiva per vent'anni in tutto il mondo (a eccezione degli Stati Uniti). Nel 1945 i ricercatori dell'ICI conclusero la messa a punto del processo per ottenere il PET e relative fibre, che venne immesso sul mercato nel 1947 con il nome commerciale di *Terilene*.

Quasi subito nei maggiori paesi industrializzati vennero preparate, su licenza ICI, fibre analoghe al Terilene che in Germania (Hoechst) vennero denominate *Trevira*, in Italia (Montecatini) *Terital* e in Francia (Rhodiaceta) *Tergal*, limitandosi ai soli paesi europei.

Nonostante fosse in vigore il *Patents and Processes Agreement* tra E.I. DuPont de Nemours & Co. e ICI, quest'ultima, a causa delle misure di sicurezza dovute alla guerra, non aveva informato la DuPont della scoperta di Whinfield e Dickson. Nel 1944 alla DuPont erano giunte voci circa lo sviluppo in Gran Bretagna di una nuova fibra, la *Terrylite*, e nel giro di alcune settimane i tecnici DuPont ne ebbero un campione che, in base al nome, supposero fosse PET. Nell'ottobre 1944, con molto scetticismo ma sperando che i brevetti di Carothers del 1930 ne avrebbero coperto le spese, alla DuPont furono riprese le ricerche sul PET e venne sintetizzato, seguendo la tecnica di polimerizzazione di Carothers, un polimero con elevata viscosità intrinseca ed elevata temperatura di fusione, facilmente riducibile a fibre di eccellenti proprietà meccaniche dopo stiramento a freddo.

All'inizio del 1945 ebbe luogo una riunione di esperti in brevetti inglesi e americani voluta da ICI e DuPont.

Al termine, anche gli inglesi convennero che i brevetti fondamentali di Carothers coprivano quelli per il Terilene ma che ciò non aveva impedito a Whinfield e Dickson di ottenere i loro brevetti. Così i brevetti ICI non ebbero valore negli Stati Uniti e la DuPont poté commercializzare il suo PET con il nome di *Dacron*.

La DuPont, grazie all'esperienza maturata nel campo delle fibre sintetiche con il Nylon e l'Orlon, si mosse in modo molto più deciso di ICI nello sviluppo della nuova fibra, la *Fiber V*. Anche se i due colossi continuarono a scambiarsi informazioni su di essa, la velocità di sviluppo della Fiber V da parte della DuPont fu di gran lunga superiore a quella del Terilene e crebbe ancora dopo il 1948, anno in cui non venne più rinnovato il *Patents and Processes Agreement*.

L'uso della Fiber V per il rinforzo delle carcasse dei copertoni per auto, pur avendone essa tutti i requisiti meccanici, non diede buoni risultati, tanto che nel marzo 1947 si decise di abbandonare questo mercato ed essa venne sviluppata come fibra tessile, potenzialmente in competizione con Nylon e Orlon. Date le molte analogie tra le proprietà della Fiber V e quelle della lana, venne prodotta una piccola quantità di una fibra del tutto simile a quest'ultima e tramite ditte esterne, nel febbraio 1948, fu realizzata una gabardine che diede risultati altamente incoraggianti, in quanto aveva caratteristiche del tutto simili a quella di lana ed era molto resistente allo spiegazzamento grazie all'elevatissima resilienza della fibra di PET.

Risolti i problemi connessi con l'approvvigionamento delle materie prime e dei monomeri (in particolare, quello della produzione del dimetiltereftalato), con la polimerizzazione e la filatura (il processo continuo, senza passare per il granulato, si dimostrò quello economicamente più conveniente), con la riduzione dell'elettricità statica sui manufatti e infine con il *pilling* (ossia la formazione di palline sulla superficie dei manufatti dovuta a sfregamento, risolta mediante sezioni non circolari dei filamenti o *fibre antipilling*), la Fiber V venne messa sul mercato nel 1953 con il nome commerciale di *Dacron*.

Produzione industriale

L'estere dimetilico dell'acido tereftalico viene fatto reagire con un eccesso di glicole etilenico in presenza di piccolissime quantità (0,01-0,015%) di sali di litio o di magnesio in corrente di azoto, per trascinare il metanolo che si forma, riscaldando a 200 °C fino a totale eliminazione di quest'ultimo. Il prodotto di reazione viene trasferito in un'autoclave scaldata a 290 °C dove, sotto vuoto spinto, elimina il glicole che si forma man mano che la polimerizzazione procede. Il processo ha termine quando il PET ha raggiunto un peso molecolare di circa 18.000. A questo punto il polimero può essere estruso, raffreddato con acqua e ridotto in scaglie. La filatura viene fatta da fuso portando le scaglie di polimero alla fusione e convogliando il fuso alle filiere (fori di circa 0,3 mm di diametro) mediante una pompetta dosatrice.

Altro modo di condurre la polimerizzazione è quello per eliminazione di acqua, partendo direttamente da acido tereftalico e glicole etilenico in reattori in cascata fino alla condensazione finale, dopo la quale il polimero fuso passa direttamente alla filatura (processo continuo). Questo tipo di processo, oltre a non dover sottoporre il polimero a una seconda operazione di fusione, presenta altri numerosi vantaggi sia tecnici sia economici. I filamenti, alla loro uscita dalla filiera, solidificati per raffreddamento in aria, vengono raccolti su rulli a velocità molto elevata (1.000-1.500 m/min) e quindi sottoposti a stiramento a caldo (70-90 °C). Per la produzione in fiocco, i filamenti all'uscita dalle filiere, dopo essere stati raffreddati, vengono raccolti in stoppini e messi in appositi contenitori, dai quali vengono poi svolti per essere sottoposti allo stiramento in vapore. Lo stoppino stirato viene poi crettato a caldo e infine tagliato nella lunghezza voluta.

Proprietà e uso delle fibre

Il PET fuso, se raffreddato bruscamente, non cristallizza (densità 1,34 g/cm^3) ed è facilmente orientabile per stiramento. Per riscaldamento a temperature superiori a 80 °C cristallizza, con velocità di cristallizzazione massima a 180 °C. Pertanto una ricottura subito dopo lo stiramento ha per effetto di ottenere fibre altamente cristalline (cristallinità superiore al 40%, densità 1,38-1,39 g/cm^3) e di elevata tenacità (da 5,8-7,2 g/dtex per i fili continui ad alta tenacità a 2,3-5,0 g/dtex per il fiocco). La possibilità di interventi nel corso della trasformazione in fibre porta a ottenere filati di differenti caratteristiche: si va dal filo continuo ad alta tenacità per coperture di pneumatici o per altri usi industriali, a un fiocco molto simile alla lana da usarsi in maglieria, dalle fibre per tessuti antipiega a quelle per tendaggi, ecc.

Le fibre di PET possono essere ottenute con sezioni di forma diversa, oltre a quella circolare, ricavandone filati con aspetti diversi, e i fili continui possono essere facilmente testurizzati, rendendone possibile l'uso, in mescola con lana o cotone, in applicazioni tessili per le quali il fiocco è indispensabile.

Le proprietà meccaniche delle fibre di PET non vengono influenzate dall'umidità. L'allungamento a rottura va dall'8-11% per i fili a elevata tenacità al 20-50% per il fiocco. I moduli elastici – questa è una delle caratteristiche delle fibre di PET – sono elevati (da 100-130 g/dtex per i fili continui ad alta tenacità a 30-70 g/dtex per il fiocco). La struttura cristallina del PET impedisce lo scorrimento viscoso sotto sforzo; pertanto il creep è molto ridotto e le fibre sono indeformabili.

L'assorbimento di acqua delle fibre di PET è molto piccolo (0,4-0,5%), la loro temperatura di fusione è 260 °C e quella di impaccamento intorno a 230 °C; tali fibre,

dunque, possono essere sottoposte all'azione del ferro da stiro fino a temperature di circa 200 °C, più che sufficienti per impartire o togliere pieghe.

Le fibre di PET hanno ottima resistenza agli agenti chimici, in particolare a quelli usati per il lavaggio a secco e, poiché la loro velocità di idrolisi è bassa, esse resistono bene, oltre che all'acqua, ad acidi e basi; presentano inoltre buona resistenza (migliore di quella delle poliammidi) alla luce solare e possono essere tinte con coloranti dispersi.

Le fibre di PET, come già accennato, vengono impiegate sia da sole sia in mescola con lana o cotone. In alcuni casi esse subiscono il pilling, come del resto avviene anche per altre fibre. Punti di forza del PET sono i tessuti serici (*silk-like*) per abbigliamento femminile e arredamento, i tessuti per lo sport (l'impiego di microfibre permette di realizzare articoli allo stesso tempo traspiranti e impermeabili), i tendaggi, le cinture di sicurezza per auto, le imbottiture, l'abbigliamento di tipo cotoniero, ecc.

Poliesteri totalmente aromatici

Analogamente alle poliammidi aromatiche, anche i poliesteri aromatici formano cristalli liquidi. A differenza, però, delle prime che li formano in soluzione (polimeri a cristalli liquidi liotropici), i secondi formano cristalli liquidi nel fuso (polimeri a cristalli liquidi termotropici) e mentre le prime devono essere filate da soluzione (il loro punto di fusione è prossimo a quello di decomposizione), i secondi possono essere trasformati in fibre per filatura da fuso.

Il primo poliestere aromatico a essere stato sviluppato commercialmente è stato lo *Xydar* della Dartcore, USA (dicembre 1984), che derivava dall'EKKCEL della Carborundum, USA (1972). *Vectra* (plastici e fibre) e *Vectran* (solo fibre) sono due poliesteri totalmente aromatici commercializzati nel 1986 dalla allora Celanese, ora Ticona GmbH (Germania). Tutti questi materiali sono preparati per condensazione tra acido *p*-idrossibenzoico, acido tereftalico, 4, 4′-diidrossidifenile. Data la bassa viscosità del loro fuso, dovuta alla struttura a cristalli liquidi, la filatura non presenta grossi problemi. Dopo la filatura si procede a un trattamento termico a 300 °C o più, ottenendo in tal modo un miglioramento delle proprietà meccaniche, anche a causa di un'ulteriore polimerizzazione.

Le fibre di Vectran, come quelle di Kevlar, hanno tenacità e modulo elastico elevati; inoltre non assorbono acqua, le loro proprietà fisiche e meccaniche non variano per effetto dell'umidità, hanno ottima resistenza agli urti (molto apprezzata quando vengono usate per materiali compositi avanzati), ottima resistenza all'abrasione, buona resistenza a elevate temperature (240 °C la temperatura di servizio continuo, 340 °C per brevi periodi) ed elevata stabilità chimica (agli acidi in particolare). Per queste ragioni trovano largo impiego in cordami, guanti da lavoro, abiti protettivi, filtri resistenti agli acidi, materiali per frizione, materiali compositi avanzati, ecc.

12.7.4 Fibre poliviniliche

Sono fibre di sintesi ottenute con polimerizzazioni per addizione da monomeri vinilici e vinilidenici. Il poli(cloruro di vinile) fu il primo polimero vinilico dal quale vennero ottenute fibre (1913) che riscossero poco successo. Le più importanti tra di esse sono quelle poliacriliche che si ottengono da polimeri a base di acrilonitrile; di secondaria importanza sono quelle ricavate dai polimeri del cloruro di vinile e dell'alcol vinilico.

Fibre poliacriliche

Attualmente tutte le fibre poliacriliche non sono costituite da omopolimeri dell'acrilonitrile ma da suoi copolimeri con altri monomeri vinilici, introdotti nelle catene polimeriche per ovviare a inconvenienti di produzione e di tingibilità. Se il contenuto di unità strutturali derivanti dall'acrilonitrile è pari almeno all'85% in peso, le fibre sono dette *acriliche*, le più importanti, mentre se tale contenuto è compreso tra l'85% e il 50% si parla di fibre *modacriliche*.

Le prime fibre di poliacrilonitrile (PAN) videro la luce nel 1942, quando nei laboratori della DuPont si scoprì che tale polimero è solubile in dimetilacetammide (DMAC) e in dimetilformammide (DMF). Il PAN non poteva infatti essere ridotto in fibre per filatura da fuso, come il nylon, dato che si decompone prima di fondere.

Le prime fibre di PAN (*Fiber A*), ottenute da soluzioni in DMF per filatura da soluzione a secco (*dry spinning*) o per filatura da soluzione a umido (*wet spinning*), mostrarono subito caratteristiche molto interessanti, quali alto punto di fusione e buona stabilità chimica. Non stirate o poco stirate, esse avevano proprietà simili a quelle della lana mentre, stirate, a quelle della seta; possedevano inoltre ottima la resistenza alla luce, ai prodotti chimici e ai batteri.

Il grosso inconveniente della Fiber A era quello di non essere tingibile e le fibre non tingibili non potevano avere sviluppo commerciale. A rallentarne lo sviluppo contribuì anche il fatto che il *Vinion N* (un copolimero 50% acrilonitrile-50% cloruro di vinile), messo in commercio dalla Carbide and Carbon, che sembrava economicamente più conveniente, aveva evidenziato una forte tossicità della DMF. A causa della guerra era inoltre difficile reperire le materie prime per la produzione (avevano precedenza quelle per i materiali strategici quali il nylon). Venne segnalato ai militari che l'ottima resistenza alla luce, ai prodotti chimici e ai batteri della Fiber A poteva risolvere molti dei loro problemi nella giungla

(come per esempio tende, stringhe e tele incerate in cotone che si deterioravano rapidamente) e questo permise alla DuPont un più facile approvvigionamento delle materie prime. Il Vinion N si dimostrò inferiore alla Fiber A per il più basso punto di fusione e per la maggior solubilità nei solventi. La questione della tossicità della DMF fu risolta adottando per la filatura il processo da soluzione a secco, condotto in celle chiuse. Alla fine del 1944 rimaneva ancora irrisolto il problema della tingibilità, considerato un po' il tallone d'Achille di tutte le fibre idrofobiche (nylon e poliesteri).

Esauriti tutti i tentativi di trovare coloranti opportuni, si pensò di rendere tingibile la Fiber A modificandone la struttura chimica e si scoprì che un copolimero 95% acrilonitrile-5% 2-vinilpiridina (*Orlon A-3*) era tingibile. La 2-vinilpiridina, però, non era a disposizione in grandi quantità ed era inoltre molto costosa. Alla fine del 1948 il problema della tingibilità dell'Orlon non era stato dunque totalmente risolto e non era chiaro se conveniva produrre Orlon modificato o non modificato, dato che quest'ultimo poteva essere largamente usato in sostituzione del cotone per tende da campo e tele incerate.

Dato che l'Orlon in filo continuo non era diventato un prodotto di successo, venne tentata la produzione in fiocco (*Orlon A-4*), copolimero dell'acrilonitrile con 5-metil-2-vinilpiridina, più facilmente tingibile dell'Orlon A-3. Poiché la presenza di ioni rameosi nel bagno di tintura aumentava la reattività del PAN ai coloranti acidi e il problema della tintura sembrava così risolto senza dover modificare il polimero, venne iniziata la produzione di fiocco (*Orlon Tipo 41*) costituito da omo-PAN. L'Orlon Tipo 41 fu un insuccesso per le difficoltà di tessitura dovute a elettricità statica, a non uniformità delle fibrille e a cattivi odori se in mescola con lana.

Una soluzione ai problemi del PAN venne dal rapido sviluppo del copolimero 94% acrilonitrile-6% acrilato di metile, l'*Orlon A-6* (*Orlon tipo 42* il filato). Il fiocco si dimostrò ideale per maglioni e pettinati misti lana; alla fine del 1950 le vendite raggiunsero e superarono le 50.000 tonnellate per anno e l'Orlon divenne un grande successo commerciale.

Produzione industriale

Tra i vari modi di polimerizzare l'acrilonitrile (si ricordi che è solubile in acqua, mentre il poliacrilonitrile è insolubile sia in acqua sia nel relativo monomero, per cui la polimerizzazione in massa crea grossi problemi), il più usato è quello della polimerizzazione radicalica in soluzione, usando come solventi composti organici altamente polari (DMF o dimetilsolfossido) oppure soluzioni acquose di sali inorganici (60% di cloruro di zinco, 44-50% di tiocianato di sodio, tiocianato di calcio e perclorati). Il vantaggio di questo processo consiste nel fatto che la soluzione di polimero può essere direttamente filata. Nel processo di filatura a secco (usato in genere per la produzione di filo continuo) una soluzione al 20-30% del polimero in DMF viene estrusa a 80-150 °C in un tubo verticale, nel quale una corrente di aria calda (230-260 °C) provoca l'evaporazione della DMF (che viene recuperata) e la solidificazione delle bave che vengono raccolte su bobine. Le fibre, che contengono ancora un 10% di DMF, vengono poi lavate con acqua e sottoposte a stiramento a 80-110 °C in aria calda o a 70-100 °C in acqua.

Nella filatura a umido (usata per la produzione di fiocco), il polimero sciolto in DMAC o in DMF viene estruso in acqua in cui le bave coagulano formando un fascio che viene lavato, stirato in acqua calda, crettato e tagliato nelle dimensioni volute.

Proprietà e uso delle fibre

Le fibre di PAN sono essenzialmente amorfe e rammolliscono sopra i 225 °C. Sono molto stabili al calore e tendono a ingiallire se sottoposte per lunghi tempi a temperature superiori a 130 °C; la loro tenacità diminuisce meno del 4% dopo 100 ore a 150 °C. Essendo in genere costituite da copolimeri dell'acrilonitrile, oltre che da omo-PAN, esse presentano un ampio spettro di proprietà in funzione della loro composizione chimica e del modo in cui sono state trattate. La forma della loro sezione è quella circolare per il filo continuo e a 'osso di cane' per il fiocco.

Il fiocco ha tenacità tra 2 e 3 g/dtex mentre il filo continuo, per altro meno usato, è più tenace (4-4,2 g/dtex). L'elasticità non è elevata (recupero del 50-60% per una deformazione del 10%). L'assorbimento di umidità (maggiore del 2% a 20 °C) è tra i più elevati tra le fibre di sintesi. Malgrado ciò, esse asciugano molto rapidamente e possono essere usate per indumenti 'lava e indossa'; inoltre resistono bene alla luce solare e agli agenti chimici (acidi e basi diluiti, liquidi per il lavaggio a secco, ecc.).

La tintura viene effettuata o con coloranti basici, che danno fibre con colori solidi e brillanti, oppure con coloranti acidi. I manufatti non possono essere stirati con il ferro da stiro perché si deformerebbero.

La produzione mondiale delle fibre acriliche è molto elevata (milioni di tonnellate all'anno); esse trovano impiego sia da sole sia in mescola con lana in maglieria esterna, calzetteria sportiva e tende per esterni.

Fibre modacriliche

Sono fibre acriliche che contengono meno dell'85% di acrilonitrile. Tra le tante ricordiamo il *Verel* e il *Dynel*, ambedue con buone proprietà di ritardo alla fiamma.

Il Verel (Tennessee Eastman, USA) contiene acrilonitrile (per circa il 60%) e cloruro di vinilidene e viene prodotto solo in fiocco (di cui un tipo ad alta retrazione) mediante filatura da soluzione a umido. Facilmente tingibile con coloranti basici, dispersi e premetallizzati, viene prevalentemente usato in mescola con altre fibre

(naturali, artificiali o di sintesi); ha modeste proprietà meccaniche (tenacità 1,7-2,3 g/dtex, deformazione alla rottura 35-40%), rammollisce intorno a 200 °C e resiste all'invecchiamento meglio delle altre fibre di sintesi, della lana e del cotone. Si scioglie in acetone a caldo.

Il Dynel (Union Carbide, USA) è un copolimero 40% acrilonitrile-60% cloruro di vinile. Le fibre (di cui un tipo ad alta retrazione), ottenute per filatura da soluzione a umido, sono termoplastiche e si ritraggono già in acqua bollente; vengono tinte a temperature inferiori a 100 °C in presenza di agenti rigonfianti. La loro tenacità è bassa (2-3,8 g/dtex) e la loro deformazione a rottura va dal 14 al 40%. Sono usate per tappeti, tessuti industriali, abbigliamento protettivo e arredamento di locali vincolati a normative antincendio (cinema, teatri, ecc.).

Fibre di poli(cloruro di vinile)

Le fibre di poli(cloruro di vinile) (PVC) sono state le prime fibre sintetiche realizzate, nel 1913. Nel 1934 la IG Farbenindustrie (Germania) presentò la fibra *PC* (PVC postclorurato, per renderlo solubile in acetone) e nel 1941 la Rhodiaceta preparò fili di PVC filandolo da una miscela di solfuro di carbonio e acetone. La Montefibre (Montedison, Italia) produsse il Leavin, fibre cristalline da PVC sindiotattico (filatura da soluzioni in cicloesanone), molto più resistente al calore di quello atattico.

Le fibre di PVC, poco tenaci (3 g/dtex), vengono prodotte in filo continuo e in fiocco, sono termoplastiche (rammolliscono intorno a 80 °C) e non vengono attaccate da acidi e basi, ma sono sensibili in particolare ai chetoni; la tintura viene fatta in bagno con coloranti azoici a sviluppo oppure con coloranti dispersi o in massa (per il nero). Inoltre sono fibre altamente ritardate alla fiamma e, per azione del calore, si deidroclorurano e imbruniscono. Il ritardo alla fiamma le rende ideali per tessuti da arredamento e industriali, grazie anche alla loro resistenza ad acidi e basi.

Diverse sono le fibre di PVC, più o meno modificate, in commercio; tra di esse si ricordano quelle termoretratte (*Thermovil*, *Movil T*), che resistono fino a 100 °C, e quelle ottenute da PVC clorurato (*Clevil*).

Fibre di poli(cloruro di vinilidene)

Le fibre di poli(cloruro di vinilidene), o meglio di copolimeri cloruro di vinilidene/cloruro di vinile (*Saran*, 20% di cloruro di vinile), sono filate da fuso a circa 180 °C e quasi sempre tinte in massa. Non sono infiammabili, hanno bassa tenacità, rammolliscono tra 120 e 160 °C e vengono essenzialmente impiegate per tessuti industriali.

Fibre di poli(alcol vinilico)

Le fibre di poli(alcol vinilico), ottenuto per parziale idrolisi del poli(acetato di vinile), vengono filate a umido da soluzioni acquose e coagulate in una soluzione di solfato di sodio, trattate a 240 °C per renderle più compatte e quindi rese insolubili in acqua per acetilazione (30-40% in moli) e parziale reticolazione con formaldeide.

Le fibre di poli(alcol vinilico) sono lucenti e di sezione irregolare, hanno alta tenacità (fino a 8 g/dtex), buona resistenza al calore (si retraggono del 10% a 220 °C), rammolliscono a 250 °C, resistono bene all'invecchiamento e possono essere tinte facilmente. Vengono impiegate quasi esclusivamente in Giappone (*Kuralon* della Kurashiki Rayon), in mescola con cotone o raion, in tessuti per ombrelli, tendaggi, tappeti, ecc.

Fibre di politetrafluoroetilene

Il politetrafluoroetilene (PTFE) è insolubile in ogni solvente e si decompone prima di fondere; le relative fibre vengono pertanto ottenute per estrusione, in un bagno coagulante di acqua e acido cloridrico, di una dispersione di minutissime particelle del polimero. Le bave così ricavate, formate da particelle separate tra di loro, vengono poi scaldate rapidamente a 390 °C, in modo che le particelle sinterizzano e formano un filo coerente. Possono essere anche ottenute da fuso da copolimeri del tetrafluoroetilene con propilene, perfluoropropilene o perfluorovinileteri.

Le fibre di PTFE hanno bassissimo coefficiente di attrito, assoluta resistenza a tutti gli agenti chimici e ottima resistenza al calore (possono essere utilizzate tra −70 e 280 °C), ma sono poco tenaci (1,3 g/dtex). Il loro pregio consiste nell'elevata inerzia chimica e nella resistenza al calore; per questo motivo vengono impiegate in ambiti industriali e spaziali.

12.7.5 Fibre poliolefiniche

Le fibre poliolefiniche derivano dai polimeri di olefine (sostanzialmente etilene e propilene) e comprendono le fibre di polietilene e quelle di polipropilene.

Fibre di polietilene

Le fibre di polietilene non hanno mai avuto grande importanza commerciale, a causa delle loro ridotte proprietà meccaniche e tessili, che ne hanno consigliato l'impiego soltanto in applicazioni particolari. Anche la sintesi, realizzata all'inizio degli anni Sessanta del 20° secolo, del polietilene ad altissimo peso molecolare ($>2\cdot10^6$), denominato UHMWPE (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene) e caratterizzato da proprietà fisiche e meccaniche di gran lunga superiori a quelle del polietilene convenzionale (peso molecolare 10^4), non apportò alcuna novità, essendo il prodotto non filabile a causa dell'elevatissima viscosità del suo fuso. Nel 1976 venne finalmente scoperto nei laboratori della DSM (Olanda) il processo di filatura da gel, che consiste nello stirare

da un gel (rapporto di stiramento 1 a 30), ottenuto da una soluzione diluita di UHMWPE in xilene o in decalina, fibre con tenacità e moduli elastici che si avvicinano a quelli teorici per catene zig-zag planari.

Tra le varie fibre ad alta tenacità in UHMWPE di interesse commerciale filate da gel si possono annoverare le *Spectra 900* e *1000* della Allied (Stati Uniti, 1984) e la *Dyneema SK90* della Dyneema (Olanda, 1986). Queste fibre sono stabili chimicamente, presentano punto di fusione tra 145 e 155 °C (in dipendenza dal rapporto di stiramento) e conservano le loro proprietà meccaniche fino a temperature prossime a quella di fusione. Sono dieci volte più robuste (*free breaking length* 336 km) di quelle di acciaio e trovano impiego o come tali o in compositi o come materiale di rinforzo per altri polimeri (in coni per altoparlanti, archi, archetti per strumenti musicali, elmetti, ecc.). Per la bassa densità (<1 g/cm^3), l'elevata tenacità, l'elevata resistenza all'urto e agli agenti atmosferici, la resistenza all'abrasione, l'alta stabilità all'ultravioletto e le ottime proprietà isolanti e di idrorepellenza, le fibre ad alta tenacità di UHMWPE vengono impiegate per cordami e cavi, giubbotti antiproiettile, indumenti protettivi, paracadute e materiali da costruzione.

Fibre di polipropilene

La scoperta da parte di Giulio Natta (1954) del polipropilene isotattico portò a studiare la possibilità di ricavarne fibre, che furono poi prodotte su scala industriale intorno al 1960 dalla allora Polymer (Gruppo Montecatini, Terni, Italia, ora Meraklon) con il nome commerciale di *Meraklon*.

Il polipropilene isotattico polverulento prima della filatura viene addizionato di antiossidanti ed eventualmente, data la difficoltà di tintura, di pigmenti, coloranti e granulato (il granulo è molto più stabile della polvere). Per la filatura (da fuso) vengono usati particolari tipi di filiere al fine di evitare rotture e deformazioni delle fibre dovute alla sua elevata tixotropia allo stato fuso. Le fibre (a sezione circolare) vengono prodotte o come filo continuo (stirato a 120 °C su piastra) o in fiocco (lo stoppino viene stirato in vapore, crettato, termofissato e tagliato nelle dimensioni volute).

Le fibre hanno elevata cristallinità, fondono tra 170 e 174 °C, rammolliscono intorno a 150 °C e presentano bassa densità (0,90 g/cm^3). Possono essere preparate con diverse tenacità (fino a 9 g/tex), hanno buone proprietà meccaniche e di resistenza allo scorrimento viscoso, presentano buona resistenza ad acidi e alcali e a molti prodotti chimici (rigonfiano in idrocarburi), non sono facilmente tingibili (la tintura, come già ricordato, viene fatta in massa con pigmenti termostabili) e sono poco resistenti alla luce (anche per usi che non richiedono lunga esposizione alla luce solare vengono impiegati stabilizzanti). Data l'insensibilità all'acqua, la resistenza all'abrasione e alle sollecitazioni cicliche a flessione, la leggerezza e la tenacità, queste fibre trovano impiego nella fabbricazione di reti da pesca, corde, filtri industriali, nel settore automobilistico, come geotessile (erba sintetica per campi sportivi), per tappeti e moquette (caratterizzati da facilità di pulizia, brillantezza dei colori, resilienza e immarcescibilità). Da sole o in mescola con lana vengono utilizzate in maglieria, abbigliamento intimo e sportivo (maglie a doppio strato con interno in polipropilene ed esterno in fibra anche naturale, che garantiscono un rapido smaltimento del sudore per capillarità e mantengono asciutta la pelle).

12.7.6 Fibre poliuretaniche

Per fibre poliuretaniche si intendono oggi le fibre elastomeriche (*Spandex*) commercializzate dalla E.I. DuPont de Nemours (Stati Uniti) nel 1962 (Lycra), dopo vent'anni di studi volti a ottenere fibre elastomeriche di sintesi che sostituissero quelle in gomma naturale rivestite di cotone.

Già nel 1942 i ricercatori della DuPont avevano osservato che i Nylon *N*-sostituiti (*Nylon Tipo 8*) potevano essere trasformati in filamenti con proprietà elastomeriche. Nel corso delle ricerche si fece strada l'ipotesi che per ottenere fibre elastomeriche si dovessero realizzare dei copolimeri a blocchi costituiti da segmenti flessibili (per dare elasticità) e da segmenti rigidi (per avere temperature di fusione elevate).

La preparazione di questi copolimeri a blocchi fu resa fattibile dalla scoperta del metodo di polimerizzazione interfacciale. All'inizio del 1954, estrudendo un prepolimero dell'*Adiprene* (un poliuretano elastomerico della Orchem, USA) in una soluzione di una diammina, vennero ottenute fibre con eccellenti proprietà elastomeriche e successivamente fu ricavato un poli(etere-urea-uretano) (il *Tipo 80*), con proprietà ancora migliori, filabile a secco o a umido da soluzioni in dimetilformammide o in dimetilacetammide. Risolti i problemi relativi alla sensibilità all'ultravioletto e all'ingiallimento, queste fibre poliuretaniche furono messe in commercio (1962), rispettivamente con il nome di *Lycra* per i multifilamenti e di *Vyrene* per i monofilamenti. Nel giro di due anni, tali fibre si rivelarono uno dei prodotti più redditizi della DuPont, con un ritorno sugli investimenti, al netto delle tasse, superiore al 30%.

La sintesi degli Spandex è alquanto complessa e comporta la preparazione di un prepolimero (poliestere o polietere a basso grado di polimerizzazione con terminali ossidrilici che costituirà i blocchi rigidi nella catena polimerica), la reazione di questo con un diisocianato (si formano terminali di catena isocianici) e quindi con una diammina o un glicole che costituiranno i blocchi flessibili. La filatura viene fatta con i metodi sopra accennati

prima della reticolazione finale che può essere ottenuta anche per semplice riscaldamento (un elastomero per essere tale deve essere parzialmente reticolato).

Il Lycra ha permesso la preparazione di tessuti elastici molto sottili con elevata forza di contenimento (non ottenibili con fibre di gomma) ben tingibili con coloranti acidi o plastosolubili. A differenza delle fibre di gomma (titolo minimo 150 denari), quelle degli Spandex possono avere titoli molto più bassi (fino a 40 denari); inoltre i Lycra non si rompono quando vengono cuciti (a differenza dei monofilamenti di gomma), in quanto l'ago passa senza difficoltà tra un filamento e l'altro. A parità di allungamento gli Spandex hanno tenacità e modulo elastico più elevato delle fibre di gomma, il che significa che, a parità di titolo, hanno forza di contenimento superiore (3-6 volte) o, in altre parole, a parità di forza di contenimento possono avere titolo minore. Questa proprietà rappresenta la chiave del loro successo. Buone sono anche le proprietà elastiche, di poco inferiori a quelle delle fibre di gomma.

Le fibre poliuretaniche non vengono mai utilizzate da sole, ma sempre con altre fibre (poliammidi in particolare) per conferire elasticità agli articoli prodotti (calze elastiche, costumi da bagno, guaine, ecc.).

12.7.7 Fibre poliacetaliche

Le uniche fibre poliacetaliche di cui si ha conoscenza sono quelle ricavate dal *Delrin* (il poliossimetilene ottenuto dalla E.I. DuPont de Nemours per polimerizzazione della formaldeide, messo in commercio all'inizio del 1960), le cui proprietà fisiche e meccaniche sono tali da poter sostituire materiali non ferrosi (ottone, alluminio) in molte delle loro applicazioni.

I filamenti di Delrin (*Tenac SD*, Asahi Chemical Industry, Giappone), ottenuti per superstiramento ad alta pressione, sono costituiti da catene perfettamente orientate che conferiscono loro proprietà meccaniche elevatissime (maggiori di quelle dei fili di acciaio): ottima resistenza al calore, stabilità chimica e resistenza agli agenti atmosferici. Tali fibre, inoltre, hanno elevate caratteristiche di creep e non assorbono acqua; vengono impiegate in reti e lenze da pesca, come materiale di rinforzo per cemento, come corde per racchette da tennis, ecc.

12.7.8 Fibre di carbonio

In questo paragrafo si trattano le fibre di carbonio in quanto, pur non essendo fibre di sintesi, derivano tuttavia dal poliacrilonitrile (PAN). Le prime fibre di carbonio furono ottenute negli Stati Uniti per pirolisi di raion viscosa, ma ebbero breve durata perché soppiantate da quelle ottenute per pirolisi del PAN, che si presentano sotto forma di filo continuo e sono costituite da carbonio grafitico. L'alta cristallinità conferisce loro caratteristiche eccezionali: sono estremamente tenaci, altamente termoresistenti e molto leggere (densità 1,8-2 g/cm^3) e vengono largamente utilizzate come rinforzo in compositi avanzati. Tra i maggiori produttori di fibre di carbonio si annovera Courtaulds (Gran Bretagna).

Le fibre di carbonio si ottengono per grafitizzazione di una fibra precursore che può essere di raion viscosa oppure di PAN. Le fibre continue di PAN vengono scaldate in aria (ossidazione) a circa 300 °C in modo da formare delle strutture a scala (*ladder*) che, per ulteriore riscaldamento a temperature fino a 3.000 °C, perdono ammoniaca e acido cianidrico dando luogo a strutture che contengono oltre il 95% di carbonio; quest'ultimo si trasforma poi in carbonio grafitico per trattamento in corrente di argon a 2.200-2.300 °C. Le fibre di carbonio hanno elevatissime proprietà meccaniche e sono praticamente incombustibili (possono essere portate fino al color rosso ciliegia, circa 800 °C) senza subire danni. Esse si presentano di colore nero e vengono essenzialmente impiegate in materiali compositi, in particolare laddove si richiedono elevate prestazioni meccaniche e densità non elevate, buona resistenza alla fatica e stabilità dimensionale. L'industria aerospaziale (missili, satelliti artificiali, aerei civili e militari, elicotteri, ecc.) è uno dei mercati di elezione per le fibre di carbonio e relativi compositi in quanto il loro impiego porta a una sensibile riduzione dei pesi che si traduce in un minor consumo di carburante o in un maggior carico pagante. Le fibre di carbonio e i relativi compositi sono largamente impiegati nell'industria nautica (scafi, vele, alberi, ecc.) e in quella automobilistica, in vari settori dello sport (tennis, canne da pesca, ciclismo), in materiali conduttori (elettrodi), in tessuti (*Orlon black*) protettivi per alte temperature, ecc.

12.7.9 Fibre di sintesi per usi medici

Fili per suture, reti per il rinforzo della parete addominale, protesi vascolari e fibre cave per il trattamento del sangue (rene artificiale, polmone meccanico) costituiscono gli utilizzi principali in campo medico delle fibre di sintesi. Per questi usi, oltre a possedere adeguate proprietà fisiche e meccaniche, le fibre devono essere compatibili con i tessuti del corpo umano e con il sangue, avere bassissima istotossicità, non essere cancerogene e comportarsi opportunamente nella loro permanenza nel corpo umano.

Fili per suture

La loro specifica funzione è quella di tenere uniti i tessuti del corpo umano, fino alla guarigione, dopo la

sutura successiva ad atti chirurgici, ferite o traumi. Devono avere buona resistenza alla trazione, basso coefficiente di attrito con i tessuti e opportune caratteristiche di flessibilità e di elasticità (da cui dipende la tenuta del nodo).

I fili per sutura non assorbibili (rimangono intatti a tempo indefinito nel corpo umano) sono ottenuti con le più comuni fibre di sintesi (polipropilene, polietilene e loro copolimeri, Nylon 66, polietilentereftalato).

I fili per sutura assorbibili (monofilamento e multifilamenti) erano inizialmente costituiti da fibre di poli(acido glicolico) (1970), cui hanno fatto seguito i copolimeri acido glicolico-dilattide, il poli(*p*-diossanone) e i copolimeri acido glicolico-trimetilencarbonato. Nell'arco di circa un mese i fili si dissolvono, in quanto degradati a monomero per idrolisi dei legami estere.

I fili da sutura, assorbibili e non, vengono sterilizzati prima dell'uso o con ossido di etilene o con radiazioni ionizzanti.

Reti per il rinforzo della parete addominale

A partire dal 1995 è diventato di routine l'uso di reti (*meshes*) in materiale polimerico per il rinforzo della parete addominale (per esempio, nel caso di ernie) ottenute dall'intreccio di una grande varietà di fibre di sintesi, quali poliammidi, poliesteri, polipropilene, o di fibre assorbibili, quali quelle di poli(acido glicolico) o di copolimeri acido lattico-acido glicolico.

Le reti in poliammidi (Nylon 66), le prime a essere state impiegate (già nel 1944), vengono ora raramente usate, in quanto danno una risposta infiammatoria acuta. Di tutti i mezzi per il rinforzo della parete addominale, i più usati sono oggi le reti in polipropilene e in polietilentereftalato (Dacron). Le seconde, sviluppate contemporaneamente alle prime, sono di minor utilizzo in quanto provocano una maggior risposta infiammatoria e una reazione da corpo estraneo più elevata rispetto a quelle in polipropilene.

Le reti in polipropilene e quelle in Dacron sono ottenute dall'intreccio di un singolo filamento, di una coppia di filamenti oppure di filamenti multipli. Le reti in Dacron vengono sterilizzate con radiazioni ionizzanti, quelle in polipropilene con ossido di etilene.

Protesi vascolari

Le protesi vascolari in tessuto di polietilentereftalato (Dacron) o di politetrafluoroetilene (Teflon) sono largamente usate per sostituire vene o arterie difettose (per esempio, nel caso di aneurismi) di 6, 8, 10 mm di diametro. Nonostante la buona biocompatibilità, il potere anticoagulante di quelle in Dacron non è elevato, mentre quelle in Teflon sono dotate di una buona attività anticoagulante. Attualmente non esistono protesi vascolari per vasi con diametro inferiore a 3 mm; in questi casi si preferisce, quindi, sostituirle con vasi prelevati da altre parti del corpo.

Fibre per il trattamento del sangue

La membrana filtrante degli emodializzatori (rene artificiale) è costituita da fasci di fibre cave in poliacrilonitrile, attraverso le quali possono permeare le molecole contenute nel sangue con peso molecolare fino a circa 20.000, ma non quelle (tra le quali l'albumina) con peso molecolare intorno a 70.000, che vengono trattenute.

Il polmone artificiale è uno scambiatore di gas che serve per fornire al sangue O_2 e sottrargli CO_2 mediante membrane costituite da fasci di fibre cave microporose di polipropilene; a causa della idrofobicità delle fibre, i gas, ma non il sangue, ne permeano liberamente i pori.

12.7.10 Microfibre e nanofibre

Microfibre

La messa a punto di sofisticati e complessi processi per ottenere fibre di sintesi (poliammidi e poliesteri in particolare) con titoli sempre più bassi ha portato alla sintesi di fibre ultrafini (*microfibre*) con diametro dell'ordine dei micrometri (si arriva a singole fibre di 0,01 denari, con diametro pari a circa 0,4 μm), dalle quali si ottengono tessuti e 'non-tessuti' con proprietà particolari. La tecnologia delle fibre ultrafini venne inizialmente sviluppata in Giappone per ottenere pellami artificiali quali l'*Ecsaine* della Toray (*Alcantara* in Europa, *Ultrasuede* negli Stati Uniti), simili alla pelle scamosciata (facilmente tingibili, largamente usati nelle sellerie per automobili, per rivestire divani, poltrone, ecc.), costituiti da monofilamenti che arrivano fino a 0,1 denari. Un ulteriore sviluppo delle microfibre è rappresentato dalla messa a punto di tessuti e 'non-tessuti' ad alta densità e idrorepellenti, impiegati per l'abbigliamento e lo sport (i cosiddetti capi in microfibra) e per panni adatti alla pulizia di lenti, gioielli, cristalli, ecc.

Nanofibre

Le principali caratteristiche di una nanofibra polimerica sono un diametro dell'ordine dei nanometri e, di conseguenza, un'area superficiale elevata e proprietà meccaniche superiori. Tra le varie tecniche di preparazione delle nanofibre (filatura, *template synthesis*, separazione di fase, autoassemblaggio) l'*electrospinning* è quella più utilizzata per la sua efficienza e la notevole semplicità delle attrezzature. Questo procedimento consiste nell'applicare una differenza di potenziale a un polimero fuso (polietilene, polipropilene, polietilentereftalato, ecc.) o a una sua soluzione (policarbonati, polistirene, poliuretani, poliacrilonitrile, polietilentereftalato, Nylon 66, policloruro di vinile, ecc.), per provocare la formazione di un getto di materiale che poi si suddivide in fibre sottilissime.

Le nanofibre trovano applicazione in materiali compositi (modulo elastico e resistenza della matrice superiori a quelli ottenuti con le comuni fibre, comprese quelle di carbonio e di Kevlar), in tessuti di protezione da agenti chimici (grazie al notevole potere adsorbente dovuto all'elevata estensione superficiale delle microfibre), nelle membrane (utilizzabili come filtri ad alta efficienza, dato il limitato volume occupato dalle fibre), nelle 'garze' da spruzzare direttamente sulle ferite mediante electrospinning (si evita la formazione di cicatrici), per favorire la ricrescita di tessuti umani in caso di malattie (le nanofibre, avendo diametro inferiore alle cellule, fungono da impalcatura per rigenerare il tessuto), nelle protesi per tessuti umani molli, nei trasportatori di farmaci all'interno del corpo umano e nelle maschere per la cosmesi.

È importante sottolineare che fino a oggi non sono state poste in commercio nanofibre polimeriche di sintesi e che pertanto esse sono ancora da ritenersi oggetto di ricerca da laboratorio, in vista di applicazioni future assai promettenti.

Bibliografia generale

Cook J.F. (1984) *Handbook of textile fibres*, Shildon, Merrow, 2v.; v. II.

Hearle J.W.S. (edited by) (2001) *High-performance fibres*, Boca Raton (FL), CRC; Cambridge, Woodhead.

Hermes M.E. (1996) *Enough for one lifetime. Wallace Carothers inventor of nylon*, Washington (D.C.), American Chemical Society and Chemical Heritage Foundation.

Holmes D.F. (1983) *History of the DuPont company's textile fibers department*, Wilmington (DE), DuPont, Textile Fibers Department.

Hongu T., Phillips G.O. (1990) *New fibers*, New York, Ellis Horwood.

Hounshell D., Kenly Smith J. (1988) *Science and corporate strategy. DuPont R&D 1902-1980*, Cambridge, Cambridge University Press.

Huang Z.-M. *et al.* (2003) *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, «Composites Science and Technology», 63, 2223-2253.

Klein W. (1994) *Man-made fibres and their processing*, Manchester, The textile institute.

Mark H.F. *et al*. (editorial board), Kroschwitz J.I. (editor in chief) (1985-1990) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York, John Wiley, 24v.

Mishra S.P. (2000) *A text book of fibre science and technology*, New Delhi, New Age International.

Reader W.J. (1975) *Imperial chemical industries. A history*, London, Oxford University Press.

Trossarelli L., Brunella V. (2002) *L'invenzione del nylon tra realtà, leggende e misteri*, «Memorie dell'Accademia delle Scienze di Torino. Classe Scienze Fisiche», 26, 117-159.

Luigi Trossarelli

Valentina Brunella

Dipartimento di Chimica Inorganica, Fisica e dei Materiali
Università degli Studi di Torino
Torino, Italia

1

DALLE FONTI PRIMARIE AL MERCATO

1.1

Tecnologie in evoluzione e scenari possibili

1.1.1 Scenari e decisioni strategiche

Per poter affrontare con successo le sfide tecnologiche future è necessario cogliere i cambiamenti, anche minimi, che avvengono nei differenti contesti sociali e investire in sistemi di conoscenza/esperienza della realtà per essere in grado di elaborare scenari globali e particolari ricavati da generalizzazioni ben fondate. Con il termine scenario può essere definita alternativamente sia una storia del futuro, sia una traiettoria nello spazio degli eventi possibili. Il tratto comune di queste definizioni consiste nel fatto che in ogni caso viene adoperata un'unica metodologia. Esse, in effetti, poggiano sugli stessi tre criteri: la plausibilità delle ipotesi, la coerenza interna (ossia i valori assunti dalle diverse variabili devono essere coerenti fra loro), la razionalità logica (ovvero ogni scenario deve essere riproducibile). In definitiva, uno scenario non è una previsione certa di ciò che accadrà, ma una rappresentazione completa e coerente di un futuro possibile, date certe ipotesi e stabiliti i meccanismi evolutivi di queste. La funzione primaria di uno scenario, ovviamente, è quella di consentire di prendere decisioni 'informate', in special modo sulle loro conseguenze di lungo periodo. L'elaborazione di scenari tecnologici richiede preventivamente la presa d'atto della natura complessa del sistema di riferimento – nel nostro caso il sistema energetico – che è caratterizzato da aspetti molteplici legati da nessi di azione e retroazione. La capacità di intravedere e interpretare la direzione delle innovazioni rappresenta una delle più importanti fonti di vantaggio competitivo, non solo per le imprese o per i sistemi di imprese, ma anche per ogni soggetto operante a qualche titolo nell'attuale sistema economico globale: Stati, imprese multinazionali, macro-aggregati sovranazionali, e così via.

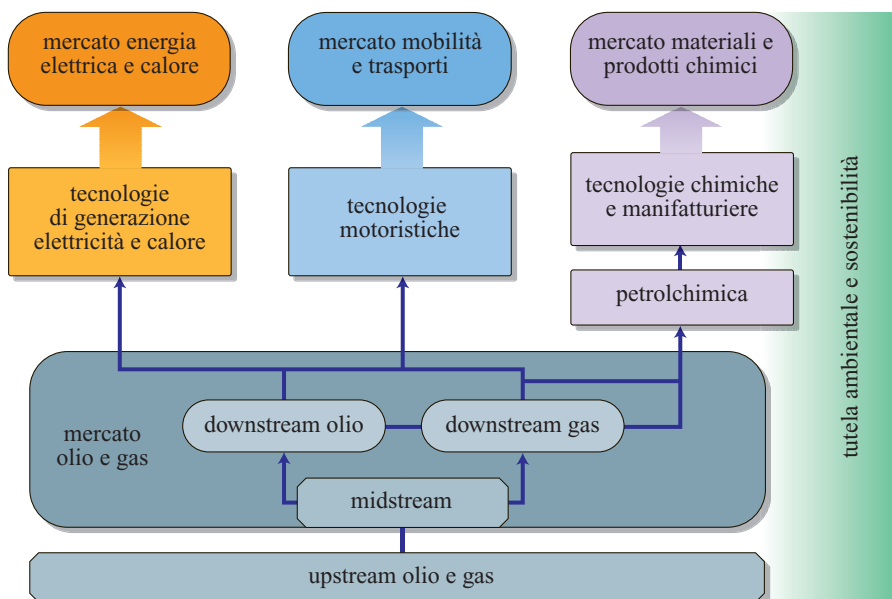
Talvolta l'innovazione tecnologica può apparire come un processo imprevedibile e poco controllabile, poiché può avere origine in luoghi e in ambiti che inizialmente possono essere giudicati marginali o non rilevanti. Decisiva, quindi, è la capacità di individuare e di costruire molteplici alternative di sviluppo. Tale capacità, infatti, è fondamentale per la sopravvivenza dell'innovazione nel lungo termine, poiché delineare scenari alternativi, simulare mix di strategie di adattamento e sviluppare competenze attive e reattive ai diversi scenari è alla base di ogni tipo di progresso.

1.1.2 Scenari e mercati di riferimento

Per elaborare uno scenario tecnologico, in primo luogo bisogna identificare i mercati d'interesse e le caratteristiche del contesto competitivo. Nel caso degli idrocarburi, i mercati più rilevanti sono quelli dell'olio e del gas naturale, resi disponibili alle trasformazioni intermedie dalle attività di esplorazione e produzione e dalle tecnologie che in questo settore chiave competono fra loro per poi evolvere. L'olio e il gas naturale sono il punto di partenza di quelle attività che conducono ai mercati finali dell'energia elettrica e del calore, della mobilità, dei materiali e dei prodotti chimici più importanti (**fig. 1**).

Tali attività possono essere raggruppate nel modo seguente:

- l'upstream olio e gas, che include tutte le attività, le tecnologie e le problematiche minerarie tipiche dell'industria degli idrocarburi, sia convenzionali, sia non convenzionali, ossia esplorazione, perforazione, produzione, stimolazione, separazione, abbandono e ripristino territoriale;
- il midstream olio e gas, che comprende le attività, le tecnologie e le problematiche di trasformazione, conversione e valorizzazione degli idrocarburi a bocca di pozzo;

fig. 1. Mercati di riferimento.

- il downstream olio, che include le attività, le tecnologie e le problematiche di trasporto e di movimentazione degli idrocarburi, liquidi e gassosi, verso i mercati di utilizzazione (condotte, petroliere, navi metaniere, stoccaggi). Include, inoltre, la loro conversione nella prospettiva di una utilizzazione sotto forma di distillati nella motoristica per la mobilità o nell'industria petrolchimica;
- il downstream gas, che riguarda le applicazioni domestiche o industriali di questa fonte di energia che, essendo naturalmente pulita e/o purificata all'origine, non necessita di ulteriori fasi di raffinazione per essere usata come combustibile, in particolare per la generazione di calore o di elettricità.

I mercati finali, inoltre, possono essere suddivisi nel modo seguente:

- il settore della generazione di energia elettrica e calore, in cui competono anche altre fonti primarie quali il carbone, il nucleare, l'idroelettrico e le fonti rinnovabili, in assetti industriali concentrati o distribuiti sul territorio;
- il comparto della mobilità, in cui sostanzialmente i prodotti petroliferi non conoscono competitori in quanto l'uso dei combustibili gassosi o alternativi è tuttora stagnante, anche se in prospettiva dovrebbe crescere (soprattutto grazie ai biocombustibili, o biofuel);
- l'industria di produzione di prodotti e manufatti basata sulla petrolchimica, cui è diretto circa il 10% dell'olio prodotto;
- l'insieme delle tecnologie per la tutela ambientale, la sostenibilità e il *carbon management*, che risulta trasversale a tutte le attività e a tutti i prodotti/processi della filiera degli idrocarburi.

1.1.3 Fattori di cambiamento e innovazione tecnologica

Dall'analisi dei fattori-chiave per l'evoluzione dei mercati di riferimento nel lungo termine emergono gli elementi da cui muovere per costruire gli scenari tecnologici: tendenze evolutive (trend), fattori di rottura (trend-breaker), fattori di cambiamento (driver), oltre alle ipotesi relative ai potenziali esiti della loro interazione.

Il primo elemento da considerare sono i trend di macrovariabili come l'evoluzione demografica e lo sviluppo economico. I driver possono invece contenere anche i trend-breaker, cioè i fattori di rottura potenziale rispetto alla prevedibile evoluzione lineare generata dalle tendenze demografiche e da quelle macroeconomiche. I principali driver che, in questa fase, agiscono nel settore energetico sono la competizione economica e la pressione ambientale. Gli indicatori della competizione economica sono identificabili nel grado di apertura e di liberalizzazione dei mercati, nel livello di globalizzazione degli scambi e nell'intensificarsi dei fenomeni competitivi. A ciò si aggiungano la molteplicità degli attori coinvolti, l'indipendenza dai flussi fisici e le modalità istantanee di scambio favorite dalle ICT (Information and Communication Technologies). La spinta dell'evoluzione delle reti informatiche, infatti, genera profondi cambiamenti nel mercato, nelle relazioni commerciali e nei modelli di business. La competizione economica dà luogo a effetti significativi nella riduzione dei costi, nel miglioramento dell'efficienza e nella forte innovazione di processo e di prodotto.

Dalla notevole incidenza della questione ecologica derivano in modo evidente sia la copiosa normativa sull'ambiente, sia la crescente importanza attribuita agli

accordi volontari, settoriali e generali, nonché ai trattati internazionali. Questi ultimi sono diverse centinaia e il 75% circa di essi è stato stipulato dopo la prima conferenza delle Nazioni Unite sull'ambiente umano tenutasi a Stoccolma nel 1972. Essi riguardano diverse questioni: ozono atmosferico, inquinamento atmosferico, rifiuti pericolosi, gas serra e così via. Negli ultimi anni, inoltre, si è assistito a una forte crescita del numero delle ONG (Organizzazioni Non Governative) che si interessano all'ambiente, nonché all'estensione della loro influenza. Tutto ciò ha una notevole ricaduta nella tendenza sempre più accentuata alle innovazioni di processo e a quelle di prodotto e di sistema. L'innovazione, quindi, ricopre un ruolo importante nel bilanciamento del sistema, in quanto fattore risolutivo di contraddizioni esistenti o emergenti: in altre parole rappresenta il punto centrale di snodo tra tendenze lineari spontanee e forze di cambiamento incerte o eccentriche (**fig. 2**).

fig. 3. Tassi di sviluppo economico mondiale per aree (IEA, 2004).

1.1.4 Scenario macroeconomico

È molto probabile che nel prossimo ventennio la dinamica demografica sarà più lenta rispetto a quella degli ultimi venti anni del 20° secolo. Secondo alcune stime, infatti, su scala mondiale tale dinamica non sarà superiore all'1% medio annuo e ciò, nel lungo termine, comporterà una stabilizzazione tendenziale della popolazione.

Per quanto riguarda lo sviluppo economico futuro si prevede che, analogamente a quanto avvenuto negli ultimi anni, saranno ancora gli Stati Uniti e alcuni paesi asiatici a fare da volano alla crescita dell'economia mondiale. L'economia europea, invece, inseritasi in ritardo nella fase ascendente del ciclo economico, in prospettiva sembra essere meno dinamica. Fino al 2030 la crescita del prodotto mondiale dovrebbe risultare pari al 3,2% medio annuo (IEA, 2004), trainata da vecchi e nuovi protagonisti (**fig. 3**). Tra questi ultimi la Cina ha già assunto un ruolo di locomotiva dell'economia mondiale, grazie alla crescita degli investimenti pubblici e privati stranieri e all'aumento della produzione industriale sostenuta dall'espansione delle esportazioni. I paesi asiatici più sviluppati sembrano trarre un vantaggio duraturo dalla dinamica economica cinese, che anche nel medio-lungo termine potrebbe procedere a ritmi sostenuti. Il Giappone pare confermare una sua ripresa dopo una lunga recessione, grazie anche all'incremento delle esportazioni verso le aree economiche contigue, dunque con una sostanziale dipendenza dall'andamento del commercio estero e quindi con un minore potenziale intrinseco per il futuro. Per l'area europea, infine, sono previsti tassi di crescita limitati e notevoli difficoltà a partecipare alla fase di ripresa che interessa altre aree mondiali.

fig. 2. Ruolo dell'innovazione tecnologica.

1.1.5 Scenario energetico

Sempre secondo il documento sopra citato, si presume che entro il 2030 la domanda di energia primaria potrebbe aumentare di circa il 60% rispetto ai livelli di inizio del 21° secolo. Da un punto di vista geopolitico, gli odierni paesi in via di sviluppo contribuirebbero per i 2/3 all'aumento di questa domanda e nel 2030 rappresenterebbero quasi la metà dei consumi globali. Il tasso annuale medio di crescita si attesterebbe all'1,7%, mentre l'intensità energetica – definita come la quantità di energia necessaria a produrre 1 dollaro di PIL (Prodotto Interno Lordo) – continuerebbe a diminuire lentamente per effetto del miglioramento dell'efficienza energetica e della minore incidenza dell'industria pesante sull'economia mondiale. L'olio continuerebbe a essere la fonte principale dell'energia primaria, sospinto soprattutto dalla domanda di carburanti, mentre la domanda di gas naturale registrerebbe una crescita rapida a causa delle richieste

del settore elettrico; il carbone rimarrebbe il principale combustibile per la produzione di energia elettrica, in netta competizione con il gas naturale; il nucleare, infine, tenderebbe a diminuire come quota di partecipazione al fabbisogno globale di energia (**fig. 4**).

Le risorse energetiche del pianeta sembrano più che sufficienti a soddisfare la domanda fino al 2030 e anche oltre, ma sono incerte le previsioni circa i costi della loro estrazione e del loro sfruttamento. Le risorse di combustibili fossili sono limitate, ma il mondo è lungi dall'esaurirle, come risulta anche dai dati riportati di seguito (Eni, 2004). Tra le fonti idrocarburiche, le riserve accertate di olio, ovvero quelle che possono essere recuperate dai giacimenti esistenti con l'attuale tecnologia, alle attuali condizioni economiche, ammontano a circa 1.000 Gbbl; per quanto riguarda il gas naturale le riserve accertate ammontano a 178 Gm^3 (dati 2004). Quindi, in complesso, agli attuali livelli produttivi, si prevede che le riserve di greggio convenzionale dureranno per circa 37 anni e quelle di gas naturale per circa 68 anni. Vi sono poi le riserve non convenzionali di olio e di gas, come le sabbie bituminose del Canada e il greggio extrapesante del Venezuela, che danno un tipo di greggio più simile al bitume. A queste vanno aggiunte le riserve di gas non convenzionale, per esempio il gas catturabile dai giacimenti di carbone (*coal bed methane* o *coal mine methane*) e gli idrati di gas: entrambi possono costituire a lungo termine una risorsa abbondante e duratura. La relativa scarsità di riserve accessibili a bassi costi di scoperta e di estrazione potrà costituire il fattore critico dello scenario e anche il motivo per innovare: è molto probabile, infatti, che la necessità di ricostituire le riserve prodotte e il progressivo declino delle aree di produzione più stabili dal punto di vista politico e normativo (Stati Uniti, Mare del Nord) spingano l'industria petrolifera a collocarsi su aree di frontiera, affrontando costi crescenti, più elevati profili di rischio e ritorni economici differiti nel tempo. Le aree non-OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries) più promettenti sono il Mar Caspio, la Russia, nonché l'Africa settentrionale e occidentale. Secondo i più accreditati scenari energetici, per la domanda di olio è previsto un incremento medio annuo dell'1,6%, soprattutto nelle aree emergenti: infatti, l'area asiatica da sola potrebbe assorbire circa 1/3 dell'incremento del consumo mondiale di prodotti petroliferi. Si prevede, inoltre, che nel 2015 la domanda mondiale di olio possa superare i 100 Mbbl/d, sostenuta dall'aumento della domanda di mobilità nelle aree in via di sviluppo. Il tasso di crescita della domanda di gas naturale potrebbe essere superiore a quello dell'olio (3% annuo circa fino al 2015) per l'affermazione nel settore termoelettrico, soprattutto in Europa. Nell'America Settentrionale, le tensioni sui prezzi derivanti dal declino della base produttiva potrebbero frenare l'espansione della domanda, ma nel contempo promuovere sviluppi di nuove opzioni di offerta. La spinta all'aumento mondiale dei consumi di gas naturale è sostenuta dalla crescita economica e dalla preferenza accordata a questo combustibile in virtù delle sue migliori qualità ambientali rispetto alle altre fonti fossili.

fig. 4. Domanda di energia per fonti primarie (IEA, 2004).

Il settore del gas naturale continuerebbe a mantenere una connotazione regionale, malgrado la spinta all'internazionalizzazione impressa dalla liberalizzazione dei mercati e dall'ampliamento del mercato del GNL (Gas Naturale Liquefatto). Gli sviluppi in questo campo non potranno prescindere dalla creazione di vantaggi di costo per consentire la competizione anche in mercati che appaiono relativamente saturi di offerta.

Il downstream olio è caratterizzato da un eccesso di capacità soprattutto nell'area mediterranea, in Europa orientale, in Medio Oriente e in America Latina, nonché da un'inadeguatezza regionale degli impianti rispetto all'evoluzione della domanda, quanto a specifiche di qualità e distribuzione di prodotti leggeri-medi-pesanti. Nei paesi OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) continua ad aumentare l'inasprimento normativo sulle emissioni dei veicoli che, in prospettiva, potrebbe portare a un' armonizzazione convergente verso il limite chiamato 'emissioni zero'.

1.1.6 Scenario tecnologico

Settore upstream: tecnologie in evoluzione

Gli obiettivi fondamentali di questo settore rimangono la riduzione dei costi, l'aumento della produzione e l'addizione di nuove e rilevanti riserve di idrocarburi. Anche se permane una relativa abbondanza di riserve recuperabili per effetto dell'evoluzione tecnologica, vi sono problemi geopolitici di accesso e di economicità di sfruttamento delle riserve accessibili. Per l'olio, si continua a registrare una divergenza tra le aree in cui sono

localizzate le riserve e quelle in cui risiedono i consumi: oltre il 90% delle riserve si trova in paesi in via di sviluppo e OPEC, mentre nei paesi OCSE è concentrato circa il 60% della domanda. Per il gas naturale tale divergenza appare meno accentuata, poiché gran parte della produzione viene consumata generalmente nella macroarea in cui viene prodotta. Negli ultimi anni, tuttavia, diverse compagnie petrolifere hanno potuto effettuare campagne esplorative anche in aree OPEC. Paesi come la Libia, l'Iran e l'Arabia Saudita – che dal periodo delle nazionalizzazioni non avevano più concesso licenze per esplorazione nel loro territorio – hanno aperto alle compagnie straniere, ma solo per il gas naturale. L'offerta di questa materia prima non sembra caratterizzata da limitazioni, se non in America Settentrionale: infatti il mercato europeo e quello asiatico sono in una condizione di abbondanza destinata a durare ancora alcuni anni. La produzione da nuove aree di frontiera è promettente, ma richiede notevoli investimenti in infrastrutture: le zone a più alto potenziale si trovano nell'Artico (Prudhoe Bay in Alaska, il delta del Mackenzie in Canada), ma sarà determinante anche la possibilità di accesso ad aree finora gravate da moratorie e vincoli ambientali.

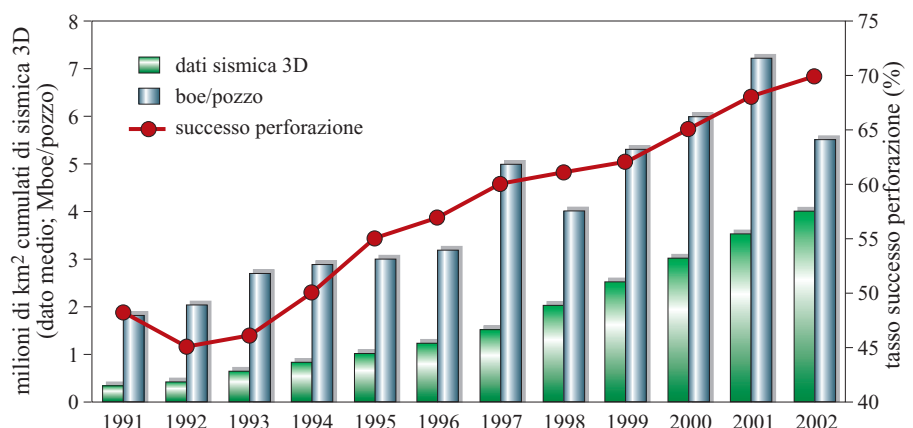
La storia dell'industria petrolifera ha dimostrato come l'utilizzazione delle nuove tecnologie possa incidere positivamente su tutta la catena – esplorazione, perforazione, produzione, coltivazione dei giacimenti – contribuendo così ad aumentare la percentuale di successo nelle esplorazioni, a incrementare il fattore di recupero dei campi e, nel frattempo, migliorare le condizioni di sicurezza delle operazioni, riducendone l'impatto ambientale. Contemporaneamente le nuove tecnologie hanno ridotto, a seconda delle aree geografiche, i costi di ritrovamento e di sviluppo del 50-80%. Un risultato importante dell'applicazione di nuove tecnologie è stato ottenuto nel Mare del Nord dove, tra il 1990 e il 1997, si è avuto un aumento delle riserve di oltre il 30%. Il contributo più rilevante è stato fornito dalle tecnologie di esplorazione sismiche e di perforazione, con i sistemi di produzione subacquei e sommersi. Altri risultati di rilievo sono stati ottenuti e documentati nelle più importanti aree petrolifere del mondo (**fig. 5**).

È quindi ragionevole ritenere – come emerge chiaramente dai documenti della SPE (Society of Petroleum Engineers) e dalle pubblicazioni delle principali compagnie di servizio – che il ruolo della tecnologia sarà ancora più importante in futuro. La percentuale di scoperte degli ultimi trent'anni appare in crescita costante e si presume che si arriverà a superare il 30% (media mondiale) nel 2010, e ciò malgrado continuino a diminuire sia la frequenza di ritrovamento dei *giant fields* (giacimenti giganti), sia la dimensione media dei giacimenti scoperti, e nonostante la ricerca esplorativa sia sempre più ardua dal punto di vista geologico e ambientale.

Non sarà tuttavia infrequente toccare valori superiori all'80% in nuove aree nelle quali sarà possibile applicare con successo alcune tecnologie innovative di esplorazione. Le tecnologie emergenti per l'esplorazione tendono a migliorare la costruzione dell'immagine del sottosuolo utilizzando prospezioni sismiche ad alta risoluzione, quali la sismica multicomponente (che utilizza le onde sismiche di taglio) e lo studio delle variazioni di ampiezza del segnale sismico (AVO, Amplitude Variation with Offset). Entrambi, una volta sviluppati appieno (la loro attendibilità è ancora limitata e legata alle geologie in esame), consentiranno di discriminare sia i corpi litologici sia i contenuti in fluidi (olio, gas, acqua).

In rapido sviluppo sono anche le tecnologie per 'vedere' in dettaglio i corpi geologici in profondità, con misure dal fondo pozzo in fase di perforazione. Le difficoltà attuali potranno essere presto superate, cogliendo insieme tre obiettivi: incrementare la percentuale di scoperta, caratterizzare meglio i giacimenti con conseguente aumento dei recuperi e facilitare il raggiungimento del target esplorativo con minori costi di perforazione.

Si ritiene che un impulso all'individuazione dei giacimenti verrà dalla modellizzazione quantitativa probabilistica dei bacini sedimentari, con possibilità di identificare

fig. 5. Ruolo della tecnologia nelle attività upstream. Boe, barile di olio equivalente (Boutte, 2004).

fluidi e litologie, e dalle tecniche di cattura e analisi delle piccolissime tracce di idrocarburi in superficie che diffondono dagli accumuli sottostanti, grazie soprattutto alla geochimica e alla spettrofotometria aerea, ambiti che hanno visto applicazioni industriali combinate molto promettenti alla fine degli anni Novanta.

Tra i principali obiettivi tecnologici nell'ambito dello sviluppo e della produzione vi è l'aumento del fattore di recupero dei giacimenti a olio che, al momento, in media è pari al 35%, ma che per molti importanti giacimenti fratturati e/o di olio pesante vale meno del 20% (è quasi ottimale invece per i giacimenti a gas con valori superiori al 70%). Questo significa che in media il 70-80% dell'olio scoperto non viene estratto. Alcune esperienze hanno dimostrato che l'applicazione integrata di nuove tecnologie emergenti può portare a fattori di recupero superiori al 70%. Sembra quindi possibile prevedere che entro il 2015 siano possibili fattori di recupero medi di circa il 50%.

Nell'ambito dello sviluppo e della produzione, l'altro obiettivo tecnologico principale è costituito dalla riduzione dei costi di sviluppo e di quelli operativi, sia per aumentare la redditività dei campi nuovi e di quelli maturi, sia per rendere sfruttabili i campi a scarsa economicità, che sono già numerosi e destinati ad aumentare nei prossimi anni. Per quanto riguarda il fattore di recupero, sembrano promettenti alcune tecnologie di tipo esplorativo come la sismica 4D (sismica tridimensionale ripetuta nel tempo) e la tomografia inter-pozzo, che permetteranno di monitorare in tempo reale i giacimenti e consentiranno, tra l'altro, di elaborare una mappa della pressione e del movimento dei fluidi. Tutto fa ritenere che, entro 10 anni, la maggior parte dei campi sarà dotata di sensori in superficie, grazie anche alla miniaturizzazione degli strumenti e all'impiego di fibre ottiche. Si potranno così massimizzare la produttività di pozzo e il drenaggio di ogni parte del giacimento e quindi ottimizzare i processi di recupero assistito (EOR, Enhanced Oil Recovery). Questi ultimi saranno applicati nella vita produttiva dei giacimenti, sia per aumentare la produttività, sia per il corretto smaltimento dei fluidi (gas acidi) nel sottosuolo per ragioni di tutela ambientale.

Tra le tecnologie in rapida evoluzione vi sono: *a*) i pozzi lanciati (oggi il record è di circa 11 km ed è ipotizzabile raggiungere 15 km in un decennio); *b*) i pozzi multilaterali, con possibilità futura di avere fino a 10 dreni orizzontali controllabili per pozzo; *c*) i completamenti intelligenti; *d*) le separazioni in pozzo dell'acqua prodotta con reiniezione in altro livello dello stesso pozzo.

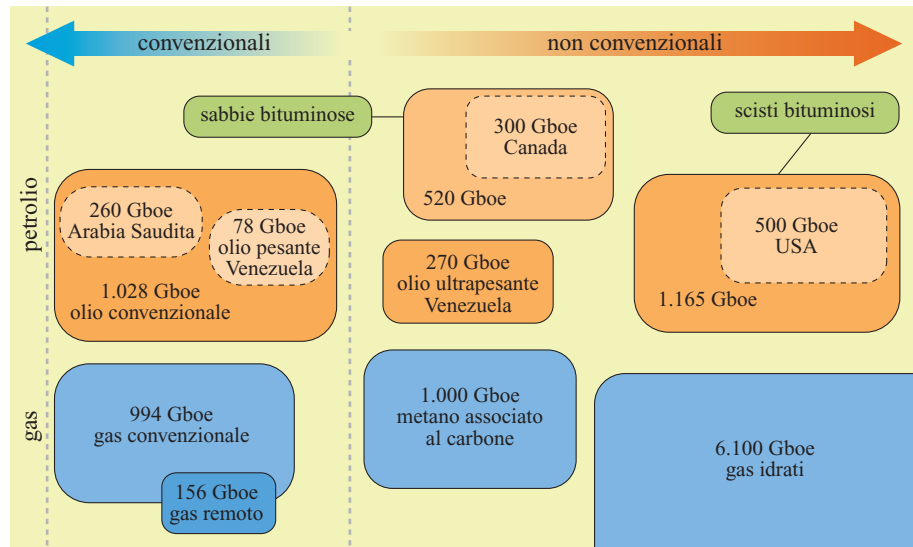
Il problema della gestione dei gas acidi e dello zolfo è legato da un lato alla salvaguardia ambientale – che impone controlli sempre più stretti sulle emissioni di composti solforati e sulla logistica dello zolfo – e dall'altro alla qualità degli idrocarburi prodotti. Secondo alcuni esperti questa criticità interessa oggi il 25-30% della produzione mondiale di gas naturale, ma tale quota sembra destinata ad aumentare nel tempo fino al 40%, se aree come la Russia e il Medio Oriente diverranno attori importanti nell'offerta mondiale di gas naturale. Questo equivale a prevedere nell'arco di 15 anni un aumento sensibile della produzione annua di zolfo legata all'estrazione di gas naturale.

La produzione di zolfo ammonta a 60 Mt/a, con un forte apporto della raffinazione dell'olio (17 Mt/a), e il mercato risente di un notevole surplus rispetto ai fabbisogni, legati tuttora per il 95% all'industria dei fertilizzanti fosfatici. L'industria petrolifera ha già sperimentato forti limitazioni agli stoccaggi di zolfo in varie aree del mondo con l'attuale surplus di produzione. Le difficoltà di gestione di tale problema impongono progressi tecnologici sia per evitare la produzione (con reiniezione di gas acidi in giacimento), sia per favorire le nuove applicazioni (cementi, bitumi, altro). La tecnologia emergente di reiniezione dei gas acidi in giacimento è ritenuta un'opzione interessante per la riduzione delle emissioni di composti dello zolfo e di gas serra, per il controllo dei surplus di zolfo e per aumentare la produttività del giacimento petrolifero fin dagli stadi iniziali.

Risorse non convenzionali

In un quadro di preoccupazione crescente circa la stabilità delle aree in cui sono localizzate le riserve di idrocarburi, acquistano sempre più importanza le risorse non convenzionali, la cui dimensione stimata è illustrata nella **fig. 6**, che contiene elaborazioni su dati di fonti diverse. A fronte di circa 1.000 Gbbl di olio convenzionale e di 1.000 Gbbl equivalenti di gas naturale, il totale delle risorse stimate di greggi non convenzionali (*tar sand*, o sabbie bituminose, *oil shale*, o scisti bituminosi, bitume, *extra heavy oil*, o olio ultrapesante) ammonta a circa 2.000 Gbbl equivalenti. Invece le riserve di gas non convenzionale, secondo stime, sarebbero pari ad almeno 7 volte le riserve accertate di gas naturale. Le tre principali aree geografiche in cui sono localizzate le risorse non convenzionali sono il Canada (con il 36% del totale), gli Stati Uniti (con il 32% del totale) e il Venezuela (con il 19% del totale). Si prevede che nel 2030 la produzione equivalente di olio non convenzionale sarà di circa 10 Mbbl/d (pari all'8% dell'offerta mondiale di greggio), proveniente in gran parte dalle sabbie bituminose canadesi e dal greggio ultrapesante venezuelano.

Le tecnologie di produzione di alcune fonti non convenzionali come *heavy oil* e *tar sand* si stanno consolidando grazie a importanti progetti industriali. Tecnologie in sito, che in genere comprendono iniezione di vapore o combustione sotterranea, vengono applicate per ridurre la viscosità del bitume e favorire la pompabilità in superficie, e il greggio pesante dell'area dell'Orinoco (Venezuela) viene diluito con greggio più leggero

fig. 6. Riserve e risorse idrocarburiche, convenzionali e non convenzionali (Eni, 2004; IEA, 2004; WEC, 2004).

prima di essere inviato ai centri di trattamento. Infine, le tecnologie dei pozzi orizzontali e di recupero termico hanno migliorato le economie di produzione di tali risorse in Canada.

Scenario midstream: la valorizzazione del gas naturale

Il gas naturale è una risorsa abbondante e versatile negli impieghi e consente utilizzazioni a ridotto impatto ambientale locale e con minori emissioni di gas serra. La rilevanza strategica del gas naturale è in crescita, infatti negli ultimi 25 anni le riserve accertate sono aumentate molto più delle corrispondenti riserve di olio e – in termini di contenuto energetico – le due fonti sono sostanzialmente allineate. La distribuzione del gas naturale è connotata da una logistica regionale oppure macroregionale: in media circa l’80% della produzione immessa al consumo resta nella regione di produzione, mentre il restante 20% viene avviato al trasporto internazionale. Quest’ultimo comporta la realizzazione di infrastrutture il cui elevato investimento limita l’ulteriore espansione a condizioni economiche interessanti. Sempre più l’industria petrolifera dedica una particolare attenzione alle tecnologie del gas naturale, soprattutto per quanto concerne i problemi di trattamento di gas acidi, di utilizzazione del gas associato, di trasporto su lunghe distanze e di conversione in prodotti liquidi.

Per soddisfare la crescente domanda di gas proveniente da diverse localizzazioni sono necessarie tecnologie: *a*) per il trasporto via terra su lunga distanza; *b*) per la posa di gasdotti in acque profonde; *c*) per la progettazione, la costruzione e la manutenzione di gasdotti in ambienti ostili; *d*) per i sistemi tecnologici per il trasporto di GNL. Infatti, circa 1/5 delle riserve accertate di gas non viene immesso al consumo e viene definito *remoto*, a causa dell’elevato costo delle infrastrutture necessarie per trasportarlo dalle aree di produzione a quelle di utilizzazione.

Rientrano in quest’ultima tipologia:

- il gas non estratto da giacimenti accertati, non avviabile agli usi finali in quanto i giacimenti sono in aree decentrate rispetto a quelle di consumo e ai poli di distribuzione internazionale;
- il gas associato alla produzione di olio, economicamente non utilizzabile per le ragioni sopra indicate (questo gas, una volta estratto, viene reiniettato nel giacimento oppure bruciato o, ancora, liberato nell’atmosfera).

La possibile valorizzazione di riserve/giacimenti di gas remoto, associato o non all’olio, è un’opzione strategica per motivi economici e ambientali. Laddove le distanze (rispetto ai mercati di destinazione) e le quantità in gioco lo consentano, il trasporto del gas naturale avviene normalmente mediante condotte (pipeline) convenzionali oppure condotte avanzate ad alta pressione (*long distance*, *high capacity*, *high pressure pipelines*). Tuttavia, in un contesto di crescente domanda di fonti energetiche a livello globale, anche a fronte di rilevanti progetti di trasporto gas via pipeline, il GNL mantiene una buona posizione in relazione agli scambi internazionali di metano: nel 2003 circa 600 Gm^3 di metano sono stati oggetto di import/export via metanodotti, mentre 170 Gm^3 sono stati commercializzati sotto forma di GNL.

I fattori che governano lo sviluppo del GNL sono: la crescente domanda di gas, che favorisce gli investimenti nel settore; la possibile diversificazione degli approvvigionamenti; le limitazioni ambientali relative al *no gas flaring/venting* (nessun gas bruciato nella torcia o immesso nell’atmosfera).

Le linee di innovazione puntano alla riduzione dei costi lungo tutta la catena (liquefazione, stoccaggio,

trasporto, rigassificazione) al fine di rendere il GNL competitivo con le sue alternative. In caso di disponibilità di riserve di gas prossime ai mercati con volumi limitati di domanda potenziale, può trovare applicazione una recente innovazione tecnologica che riguarda il trasporto di gas naturale compresso (CNG, Compressed Natural Gas). Si tratta di una serie di contenitori in materiale composito al cui interno sono collocati tubi a serpentina di piccolo diametro realizzati in acciaio ad alta resistenza che fanno da serbatoio (sistema denominato *coselle*); i materiali impiegati aumentano il rapporto in massa gas/container.

La soluzione CNG potrebbe rappresentare una valida alternativa alla reiniezione del gas, particolarmente nel caso di gas associato in ambiente offshore. Invece, in caso di conveniente fattibilità di sistemi di generazione elettrica a bocca di pozzo e di possibilità di soddisfare una richiesta locale, la soluzione ottimale sarebbe il gas via cavo (*gas-to-wire*). Tale opzione potrebbe essere estesa a maggiori distanze, adottando opportune tecnologie di trasmissione di energia elettrica ad alta tensione in corrente continua; questa soluzione è più precisamente definita come *gas-by-wire* ed è allo studio come alternativa alla liquefazione del gas. Gli sviluppi, in termini di capacità e di riduzione di costi, sono legati in questo caso all'evoluzione tecnologica dei sistemi di conversione da corrente continua a corrente alternata, CA/CC e CC/CA.

Un'altra opzione tecnologica – che coniuga le opportunità derivanti dalla elevata disponibilità di gas in aree remote con la domanda crescente di combustibili liquidi per la mobilità – è rappresentata dalla conversione chimica del gas naturale. La filiera da gas a liquido (GtL, Gas-to-Liquid) permette infatti di monetizzare le riserve, ridurre il gas flaring/venting, ottenere combustibili di sintesi a elevata qualità ambientale (ossia privi di zolfo e di aromatici) e gasoli diesel ad alto numero di cetano. La tecnologia GtL può costituire un'opzione strategica alternativa al trasporto via pipeline o alla liquefazione. La capacità prevista dagli impianti GtL è pari a 30.000-40.000 bbl/d di prodotti e sono stati annunciati alcuni progetti industriali che entro il 2010 dovrebbero immettere sul mercato 150.000-200.000 bbl/d di prodotti; mentre entro il 2030 la produzione dovrebbe aggirarsi attorno ai 2,3 Mbbl/d.

Un'ulteriore valorizzazione del gas naturale può derivare dalla sua conversione in metanolo: tale vettore energetico, sottoposto a reforming in impianti di grande capacità, potrebbe essere utilizzato per produrre idrogeno o, attraverso cracking catalitico, olefine o benzine per successivi impieghi petrolchimici e/o energetici.

Scenario elettrico e tecnologie in evoluzione

Il rapporto IEA 2004 prevede che la domanda mondiale di elettricità raddoppierà entro il 2030; nei prossimi decenni, quindi, la crescita complessiva potrebbe essere superiore al 3% annuo, come risulta dalla **fig. 7**. Le previsioni sull'espansione della domanda elettrica nei paesi in via di sviluppo sono legate alla crescita demografica e alle prospettive di aumento del reddito *pro capite*. Invece, per quanto riguarda le aree industrializzate, stabili dal punto di vista demografico e avanzate negli stili di vita, l'aumento della domanda elettrica sarà legato alla crescente preferenza accordata a tale vettore energetico. L'energia elettrica svolge un ruolo molto importante per il progresso economico e civile, in quanto è in grado di creare un circolo virtuoso tra crescita economica, infrastrutture energetiche e sviluppo industriale. A livello mondiale, i tassi di elettrificazione aumenteranno nei prossimi anni, ma il numero totale di persone prive di elettricità non diminuirà sostanzialmente e la maggior parte di questa diminuzione avverrà solo dopo il 2015. Nel medio termine, tuttavia, le aree in via di sviluppo potranno beneficiare di un migliore accesso ai moderni servizi energetici, inclusa l'elettricità, la crescita della cui domanda rende necessari investimenti in infrastrutture, sistemi e tecnologie di generazione e trasmissione, sia per il sistema elettrico in senso stretto, sia per i sistemi di approvvigionamento dei combustibili.

A seguito della liberalizzazione dei mercati si assiste all'emergere di nuovi modelli di business con convergenza di prodotti e servizi. I mercati elettrici, infatti, sono in fase di radicale trasformazione: in numerosi paesi da una situazione di monopolio pubblico si è passati a una fase di deregolamentazione che tende a cambiare la struttura dell'offerta, i processi di formazione dei prezzi, le dinamiche del mercato e le strategie degli operatori. L'obiettivo di creare mercati concorrenziali per l'energia elettrica non è ancora stato raggiunto ovunque; tuttavia si ritiene ragionevole che

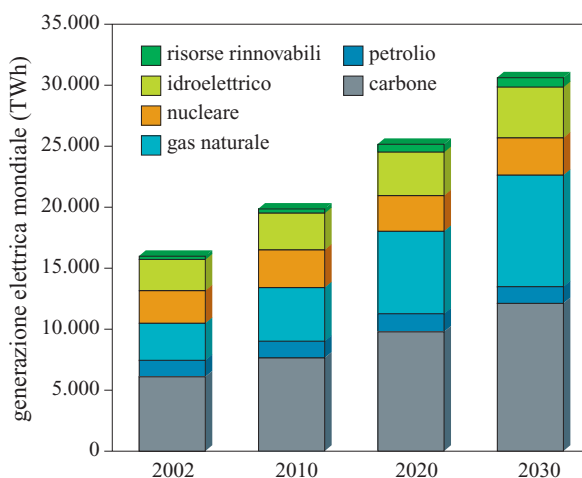



fig. 7. Generazione elettrica mondiale per fonte primaria (IEA, 2004).

questo impegno proseguirà anche in futuro, con opportuni aggiustamenti, per tutelare i consumatori e sviluppare la concorrenza, nonché per attrarre investimenti privati dall'estero.

È probabile che l'industria elettrica proseguirà nella direzione delle ristrutturazioni e delle riforme della regolamentazione. Nei paesi OCSE tali riforme hanno dato esiti positivi, ma molti aspetti devono essere ancora perfezionati. In Europa il processo di liberalizzazione si presenta in maniera non omogenea: la piena apertura dal lato della domanda era prevista per il 2007, ma la transizione verso un mercato unico e realmente competitivo sembra destinata a durare più a lungo. Gli aspetti critici per lo sviluppo degli investimenti nel settore elettrico europeo riguardano da un lato l'effettiva applicazione delle direttive sulla regolamentazione del mercato, dall'altro le previsioni sui prezzi di lungo termine dell'energia elettrica. Da questo punto di vista si prevede una tendenza alla convergenza dei prezzi dell'energia elettrica e del gas naturale, che sembra essere sempre più il combustibile di elezione per i nuovi impianti di generazione. I *black out* che sono seguiti alla prima fase di apertura del mercato hanno messo in luce l'importanza di adeguati margini di riserva di capacità e di potenza, di un'avanzata flessibilità delle reti e di una regolamentazione che incentivi gli investitori.

A livello mondiale, entro il 2030 si prevede che il settore elettrico richiederà uno sviluppo dell'offerta in termini di capacità pari a circa 4.800 GW, sia per soddisfare l'incremento di domanda, sia per sostituire gli impianti obsoleti. La penetrazione di nuove tecnologie continuerà a essere guidata dall'azione del driver economico e di quello ambientale: la coerenza con cui saranno applicati i principi del libero mercato determinerà la presenza degli operatori, mentre le decisioni riguardanti l'impatto locale e quello globale della generazione elettrica potranno favorire alcune fonti a scapito di altre.

Si suppone che entro il 2030 quasi la metà del consumo mondiale di gas naturale sarà destinata alla produzione di energia elettrica. Le tecnologie avanzate, come i cicli combinati e cogenerativi, consentono di ottenere, a qualunque scala, rendimenti molto superiori rispetto a quelli degli impianti convenzionali a carbone e a olio combustibile. Il ringiovanimento del parco di generazione elettrica – e quindi la possibilità di miglioramenti di efficienza – dipende dal tasso d'investimento in sostituzioni. Dal punto di vista normativo, in previsione dell'allargamento dell'UE a 25 paesi membri, sono state promulgate numerose direttive:

- la 2003/54/CE, che stabilisce norme comuni relative alla produzione, al trasporto e alla distribuzione dell'energia elettrica. Essa definisce le modalità per l'organizzazione e il funzionamento del settore elettrico, l'accesso al mercato, i criteri e le procedure applicabili per quanto riguarda i bandi di gara e le autorizzazioni, nonché l'esercizio delle reti;
- la 2003/55/CE, che definisce norme comuni relative allo stoccaggio, al trasporto, alla fornitura e alla distribuzione di gas naturale;
- la 2003/96/CE, sull'armonizzazione fiscale dei prodotti energetici;
- la 2003/1229/CE, sugli scambi transfrontalieri di energia elettrica;
- la 2003/87/CE, sul sistema di trading dei diritti di emissione di gas serra.

Questi provvedimenti costituiscono la struttura di base per la realizzazione di un mercato energetico europeo integrato, che dovrà basarsi anche sulla piena operatività della direttiva riguardante l'*emission trading* di biossido di carbonio e sulla implementazione della direttiva riguardante le fonti rinnovabili (2001/77/CE). La normativa europea – direttiva 2001/80/CE – sui grandi impianti di combustione (oltre 50 MW_t) impone una riduzione generale dei limiti di emissione e, se coerentemente applicata, comporterà la messa a riposo degli impianti inefficienti e la loro chiusura definitiva in quanto non gestibili con più stretti vincoli sulle emissioni. Altre direttive comunitarie, quale quella sulla prevenzione integrata dell'inquinamento (IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control, 61/96/CE) prevedono autorizzazioni periodiche degli impianti e limiti alle emissioni legati all'evoluzione tecnologica (*best available technology*). In tal modo vengono stimolati l'adeguamento degli impianti e il rinnovo del parco di generazione.

L'entrata in vigore del Protocollo di Kyoto, nel febbraio 2005, ha sollecitato nel settore elettrico la promozione dell'efficienza e della cogenerazione, già prevista a livello europeo per una quota pari al 18% entro il 2012. L'energia nucleare, il cui prodotto è tipicamente l'elettricità, si trova ad affrontare, nelle aree più avanzate del globo, severe opposizioni sul piano delle implicazioni ambientali: la capacità globale è prevista in lieve aumento, ma la quota del nucleare impiegato nella generazione elettrica tende a diminuire. L'aumento della potenza installata verrà in parte bilanciato dalla dismissione di reattori nucleari esistenti. La maggioranza (75%) delle centrali in esercizio nell'area OCSE europea sarà dismessa entro il 2030, per l'obsolescenza dei reattori oppure per politiche di abbandono deliberate. È assai probabile, invece, che la produzione di energia nucleare aumenti in numerosi paesi asiatici, in particolare in Cina, Corea del Sud, Giappone e India. Alla fine del 2002, secondo l'IAEA (International Atomic Energy Agency), nel mondo erano operativi 441 reattori nucleari e all'inizio del 2003 altri 33 erano in costruzione, di cui 8 in India e 4 in Cina.

Il carbone, che per decenni è stato il combustibile di elezione per la produzione di elettricità a livello

mondiale – e che ora vive un momento di stasi – nel lungo termine può riprendere quota grazie alla diffusione di tecnologie più avanzate, come la gassificazione integrata a ciclo combinato (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle) oppure come gli impianti supercritici e di gassificazione. Nelle aree in via di sviluppo, dove sono presenti cospicue riserve, gli impianti convenzionali giocheranno un ruolo nel breve termine. Lo scenario tecnologico evolutivo prevede quindi: *a*) la diffusione di impianti a cicli combinati e cogenerativi chiamati turbine a gas a ciclo combinato (CCGT, Combined Cycle Gas Turbine); *b*) l'evoluzione delle tecnologie tradizionali (ciclo Rankine a vapore) limitatamente alla sezione ad alta pressione (cicli di tipo supercritico) e ai sistemi di combustione (per l'abbattimento delle emissioni); *c*) lo sviluppo di tecnologie modulari destinate alla cogenerazione e alla generazione distribuita (microturbine e celle a combustibile); *d*) l'incremento delle fonti residuali e rinnovabili (*waste to energy*, eolico, mini-idraulico, biomasse).

I cicli supercritici e quelli basati su letti fluidi pressurizzati – in quanto tecnologie della catena del carbone – potranno essere impiegati nei paesi in via di sviluppo, nei quali questa sarà la fonte principale nel medio-lungo termine. Nuovi schemi di generazione, di tipo distribuito, potranno soddisfare le esigenze di flessibilità nel mercato e nel territorio, oltre a ovviare a eventuali limiti fisici dei sistemi di trasmissione.

È ipotizzabile una crescente integrazione (**fig. 8**) più che una competizione tra lo schema centralizzato e quello distribuito, legata ai vantaggi conseguibili in termini di efficienza energetica. Tra i fattori principali vi sono: la produzione *in loco* sulla base delle effettive esigenze dell'utilizzatore finale; la possibilità di sfruttare la cogenerazione (CHP, Combined Heat and Power) per ottenere la produzione combinata di energia termica ed elettrica; l'opportunità di evitare o di differire costi di investimento in sistemi di distribuzione con l'annullamento delle perdite di trasmissione.

Le diverse filiere tecnologiche della generazione distribuita, incluse quelle rinnovabili, mostrano traiettorie indipendenti e competono con le tecnologie più mature (motori alternativi): le microturbine sono state sperimentate a livello applicativo e sembrano più avanzate dal punto di vista della fattibilità, mentre le celle a combustibile (*fuel cells*) sono in una fase più arretrata, soprattutto nelle filiere più adatte per le loro caratteristiche (alta temperatura) alla generazione elettrica, quali le celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell).

Per quanto riguarda le tecnologie di generazione elettrica basate sulle fonti rinnovabili (idroelettrico, geotermico, fotovoltaico, eolico, biomasse) esistono obiettivi precisi di diffusione in Europa (22% della generazione elettrica entro il 2010), negli Stati Uniti e in Giappone, oltre a una serie di realizzazioni previste nei paesi in via di sviluppo. La quota relativa all'idroelettrico è prevista in diminuzione, ma si suppone che quella delle altre fonti rinnovabili triplicherà, passando dal 2% nel 2002 al 6% nel 2030; a questa data l'energia eolica sarà la seconda fonte di energia rinnovabile più importante, dopo l'idroelettrica.

La promozione delle fonti e delle tecnologie rinnovabili, attuata a livello di singolo paese con strumenti diversi, risponde all'esigenza di ridurre l'impatto ambientale locale e globale della generazione elettrica. Poiché, nelle attuali condizioni di mercato, queste fonti di energia non sono in grado di competere con quelle convenzionali, sono stati ideati e applicati diversi sistemi incentivanti per conseguire gli obiettivi previsti: dalla fissazione di quote abbinata all'emissione di 'certificati verdi', al *green pricing*, a meccanismi tariffari particolari, che stanno dando risultati positivi soprattutto in Germania, Giappone e California.

L'energia da biomasse ha assunto un ruolo crescente non solo nelle aree in via di sviluppo, ma anche nei paesi avanzati, dove si è registrata una costante crescita della capacità installata negli ultimi 10 anni. A livello mondiale, la capacità di generazione si stima in 40 GW (dati 2002). Le tecnologie sviluppate finora sono basate: *a*) sulla semplice combustione, che presenta però efficienze dell'ordine del 20%; *b*) sul cofiring con combustibili solidi in percentuali variabili tra il 5 e il 15%; *c*) sulla pirolisi, che offre il vantaggio di coprodurre, oltre all'energia, anche una variante del biodiesel con elevata densità di energia; *d*) sulla gassificazione con produzione di gas di sintesi; *e*) sulla digestione anaerobica con produzione di biogas. Il principale limite tecnico-economico è il fattore logistico per la natura dispersa della fonte.

Le tecnologie di conversione potranno beneficiare in futuro di progressi sul fronte dell'efficienza e di una migliore comprensione degli *economics* di tutta la filiera. Le più promettenti opzioni tecniche sono la combustione avanzata, la gassificazione e la pirolisi, ma le prospettive di sviluppo dipendono anche da aspetti relativi alle politiche agricole e alla minimizzazione dell'impatto ambientale di tutte le fasi operative.

Un discorso a parte merita l'energia fotovoltaica, che registra una forte crescita di interesse a livello mondiale: in questo settore l'evoluzione dei processi industriali verso l'automazione nella produzione di moduli e le economie di scala legate allo sviluppo del mercato hanno determinato forti riduzioni dei costi. Ci sono voluti 30 anni perché, nel 1999, si producesse il primo gigawatt solare fotovoltaico, ma si ritiene che questa capacità sia stata raddoppiata già nel 2003. Nell'ultimo decennio il prezzo dei moduli fotovoltaici è diminuito con un tasso pari al 20% per ogni raddoppio della produzione. In futuro sono prevedibili ulteriori

fig. 8. Generazione centralizzata e distribuita.

significative riduzioni: in particolare si cercherà di raggiungere un costo di investimento pari a 3 dollari/W_p nel 2010, e a 1,8 dollari/W_p nel 2020. Se, come auspicato, l'efficienza media di conversione salirà oltre il 14% e verranno introdotte nuove tecnologie di produzione, il costo di generazione sarà pari a circa 6 centesimi di dollaro/kW_h entro il 2020 e a 5 centesimi di dollaro/kW_h entro il 2030 (a prezzi costanti 1999). L'attività innovativa nel settore fotovoltaico punta innanzi tutto all'ottimizzazione della filiera del silicio, fondata sugli scarti dell'industria elettronica. Un nuovo tipo di silicio di grado solare (ossia con impurezze inferiori a 1/10.000), con opportune modifiche per ottenere risparmi nella produzione, può svincolare il manufatto fotovoltaico dall'industria elettronica, ottenendo maggiore efficienza e costi inferiori. Poiché l'elevato costo del silicio e la sua prevedibile scarsità futura minano le possibilità di sviluppo dell'industria fotovoltaica, è auspicabile, comunque, una riduzione dei consumi specifici di silicio. Quest'ultimo è un obiettivo conseguibile con l'aumento delle rese e la riduzione degli scarti in fase di produzione e taglio dei lingotti, con la realizzazione di wafer più sottili, con una maggiore offerta di silicio di grado solare a minore purezza e a minor costo rispetto al silicio utilizzato nell'industria elettronica. Nel medio termine, il silicio monocristallino e policristallino resterà il materiale più importante nella produzione di celle solari, dal momento che presenta molti vantaggi e beneficia di un elevato livello tecnologico derivante dalla microelettronica. Nuove tecnologie a film sottile con semiconduttori speciali (CuInSe, CdTe, CdS, ecc.) stanno per essere immesse sul mercato, ma sussistono molte perplessità (materiali tossici, scarsa omogeneità dei film su larga scala, ecc.). I film sottili di silicio amorfo sono già sul mercato, ma presentano scarsa efficienza (6-7%) e bassa stabilità provocata dalla luce solare; una crescente attenzione viene rivolta ai nuovi film sottili di silicio microcristallino.

Un nodo critico nel sistema elettrico riguarda la disponibilità di tecnologie avanzate di trasmissione elettrica, indispensabili per soddisfare la crescita della domanda nei mercati aperti. La creazione di un mercato elettrico su scala continentale, infatti, richiede tecnologie avanzate di trasmissione (linee aeree e interrate), nuovi schemi di controllo delle reti e sistemi tecnologici avanzati di telecomunicazione atti a supportare le attività di commercializzazione. La gestione delle reti deve favorire la piena connessione dei sistemi dei diversi paesi tra loro collegati, ottimizzare il traffico di rete e contenere i costi di trasmissione e distribuzione, favorendo il passaggio da un sistema di reti passive a sistemi di reti attive operanti su base territoriale. Una risposta tecnologica avanzata, ma ancora poco praticabile, risiede nella superconduttività ad alta temperatura, con la ricerca continua di nuovi materiali e con lo studio teorico per la comprensione dei fenomeni coinvolti. Gli impieghi ipotizzati per i materiali superconduttori sono diversi: dalle macchine per generazione elettrica ai cavi, ai sistemi di accumulo. Il settore cavi è in effetti il più interessante, in particolare per la trasmissione elettrica nelle aree urbane, dove sono attualmente concentrati i nuovi progetti. In questo caso, i superconduttori ad alta temperatura

sono costituiti da cavi realizzati con materiali a base di ittrio, bismuto e tallio; tali sistemi necessitano di un circuito refrigerante ad azoto liquido e di isolamento termico per garantire il mantenimento della temperatura di esercizio. Nello stoccaggio energetico, l'accoppiamento tra le proprietà magnetiche e superconduttive di alcuni materiali (a base di niobio e titanio) ha permesso la realizzazione di sistemi altamente efficienti (>90%) di accumulo diretto dell'energia elettrica. Tali sistemi possono essere utilizzati al fine di assicurare agli utenti la qualità necessaria di energia elettrica ed evitare dannose e costose cadute di tensione. I dispositivi del sistema SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) sono già commerciali e i loro costi si giustificano solo con applicazioni di particolare pregio e di dimensione limitata, ma non sembra siano applicati su larga scala.

Scenario evolutivo della mobilità

Qualsiasi attività economica richiede mobilità per superare la distanza tra i luoghi in cui si trovano le materie prime e quelli in cui esse sono trasformate in prodotti da collocare sui mercati. Il grado di interdipendenza tra le aree geografiche è anche frutto della tendenza al decentramento della produzione, che ha favorito la nascita di insediamenti produttivi distanti dalle 'casemadri' e dai siti in cui vengono reperite le materie prime. Oltre il 50% della produzione mondiale di greggio tende a soddisfare la domanda di mobilità e tale quota è ancora destinata ad aumentare: infatti, si pensa che possa raggiungere il 54% entro il 2010. Come risulta dalla **fig. 9**, la IEA (International Energy Agency) prevede che nel lungo periodo la domanda energetica per il settore trasporti/mobilità (strada, acqua, aria) crescerà del 2,1% medio annuo a livello mondiale. Il quadro attuale e futuro dei volumi di traffico conferma l'assoluta prevalenza del trasporto su strada, che rimane preponderante rispetto ad altre modalità, sia nel traffico delle merci sia in quello dei passeggeri. La prevalenza del trasporto stradale è accentuata nelle aree metropolitane, dove l'evoluzione dei sistemi sociali stimola una domanda di prodotti con consegna in tempi rapidi; ciò richiede una mobilità flessibile che finora è stata garantita solo dal trasporto su gomma. Le merci pesanti e a basso valore aggiunto, destinate a lunghi tragitti internazionali, viaggiano per lo più su mezzo navale o ferroviario. In Europa, negli ultimi 20 anni, il trasporto passeggeri è aumentato del 55% circa; di rilievo l'aumento di auto private, per corrispondere alla domanda di mobilità in zone in cui si è assistito a una disordinata espansione urbana, in contrasto con la tendenza all'aumento dei prezzi dei trasporti pubblici ritenuti a scarsa efficienza. Nello stesso periodo, anche il trasporto merci è aumentato del 55% circa, con una marcata crescita della modalità su strada. La crescita economica, l'apertura dei mercati e la specializzazione dei siti di produzione hanno rappresentato dei fattori determinanti. L'incidenza della pressione ambientale sul settore trasporti è elevata, vi è quindi la necessità di identificare strategie e misure tendenti a conciliare la crescita della domanda di mobilità con gli obiettivi di riduzione delle emissioni. Per questi motivi, le autorità nazionali e sovranazionali, le compagnie petrolifere, le case automobilistiche premono per rendere la mobilità per mezzo degli autoveicoli sempre più ecocompatibile. Veicoli e carburanti, infatti, possono essere progettati e impiegati in modo tale da mitigare il possibile impatto sull'ambiente locale e globale e sulla sicurezza. Il trend evolutivo della normativa ambientale sui limiti alle emissioni degli autoveicoli e sulle specifiche dei carburanti influenza non solo la tipologia dei veicoli (con tutto il ventaglio delle opzioni tecnologiche che vanno dai nuovi propulsori, alla vettura elettrica, all'auto a pile a combustibile, ecc.), ma anche gli assetti produttivi della raffinazione. In Europa si conferma una crescente penetrazione della motorizzazione diesel, favorita dai bassi consumi e dalle elevate prestazioni dei motori di nuova generazione. Nelle maggiori aree mondiali, le normative impongono specifiche stringenti sul contenuto di zolfo, di aromatici e di altre specie, che implicano l'adozione di tecnologie adeguate per ottenere le qualità richieste. L'Europa occidentale, gli Stati Uniti e il Giappone dispongono di raffinerie ad alta capacità di desolforazione, mentre i sistemi di raffinazione di altre aree segnano il passo. Il mercato delle benzine è oggi composto per il 65% da qualità a basso contenuto di zolfo; per quanto riguarda i gasoli, si pensa che dal 2007 la domanda mondiale sarà per il 60% composta da *low sulphur diesel*. Gran parte di questi volumi sarà caratterizzata da tenori di zolfo prossimi allo zero sia per le benzine sia per i gasoli

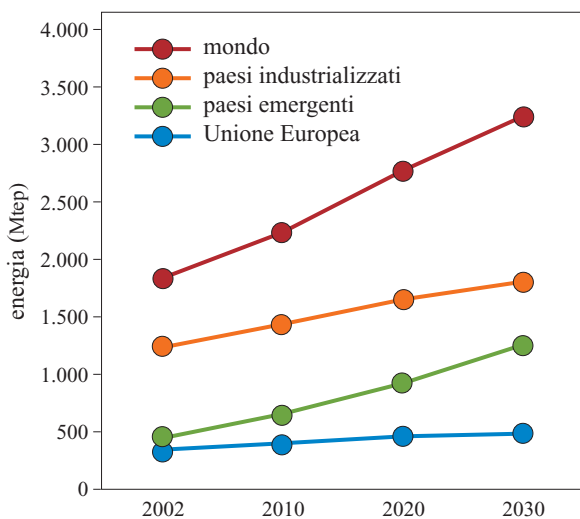



fig. 9. Domanda di mobilità in termini energetici (IEA, 2004).

(10 ppm al massimo). La penetrazione di combustibili diversi da quelli petroliferi dipende in prospettiva dalla normativa messa a punto per favorire l'uso di carburanti gassosi meno inquinanti e/o di combustibili di origine biologica. L'Europa è il maggiore produttore mondiale di biodiesel, con 40 impianti e oltre 1 milione di tonnellate prodotte e distribuite nel 2002, con una previsione di crescita del 200% a breve termine. La direttiva 2003/30/CE prevede già l'impiego di biocombustibili nel 2% dei carburanti per trasporti e l'innalzamento di tale percentuale al 5,75% entro il 2010. Nell'UE, la direttiva 2003/17/EC ha definito le nuove specifiche per i combustibili per autotrazione: dal 2005 il contenuto massimo di zolfo è 50 ppm, per passare a 10 ppm dal 2009. Negli Stati Uniti, le corrispondenti specifiche prevedono benzine con tenore di zolfo pari a 30 ppm per il 2005 (con 80 ppm come limite superiore e limiti meno stringenti per particolari raffinerie), mentre per il diesel, entro il 2006, il massimo contenuto di zolfo è fissato a 15 ppm. Per risolvere il problema dello zolfo nei gasoli diesel e diminuire le emissioni dai propulsori diesel, in alcuni mercati chiave (Stati Uniti, Francia, Germania e Italia) si punta anche alla formulazione di miscele acqua-gasolio, di biodiesel e di miscele acqua-biodiesel. La miscela acqua-gasolio, detta anche 'diesel bianco', è una emulsione di gasolio (85%) e acqua (circa 14%), arricchita con un additivo (circa 1%) in grado di conferire al prodotto omogeneità, stabilità, caratteristiche lubrificanti e anticongelanti. La percentuale d'acqua può essere compresa tra 10 e 17. L'impiego di tale miscela consente di ridurre le emissioni di particolato e di ossidi di azoto dai motori diesel. Sul fronte dei combustibili alternativi, l'impiego del metano in autotrazione attende l'estensione delle infrastrutture di vendita (a livello europeo, finora il CNG è limitato all'Italia, anche se tutta l'Europa è attraversata da importanti metanodotti) e adeguate innovazioni (breakthrough) sul fronte dello stoccaggio a bordo dei veicoli. L'idrogeno per auto rappresenta in prospettiva un carburante di nicchia, vincolato alla diffusione di veicoli a emissioni zero che impiegano pile a combustibile o motori a combustione interna. Le tecnologie innovative per la mobilità includono anche i motori elettrici alimentati con energia elettrica resa disponibile mediante filiere diverse: batterie, sistemi ibridi o pile a combustibile. Gli svantaggi che finora hanno limitato lo sviluppo commerciale dei veicoli elettrici sono: il costo elevato degli accumulatori, i lunghi tempi di ricarica (nell'ordine delle ore rispetto ai pochi minuti necessari per un pieno di carburante liquido o gassoso), la limitata capacità di accumulo e la ridotta autonomia.

I veicoli ibridi, che utilizzano un motore elettrico accoppiato a uno termico secondo diverse configurazioni, garantiscono un'autonomia energetica soddisfacente e livelli di emissione contenuti. Nonostante le numerose realizzazioni di prototipi perfettamente funzionanti di veicoli a celle a combustibile (HFCV, Hydrogen Fuel Cell Vehicle), la diffusione sul mercato è proiettata avanti nel tempo per le difficoltà a creare sistemi idonei di distribuzione su larga scala e per l'inadeguatezza degli attuali sistemi di stoccaggio dell'idrogeno a bordo (bombole per idrogeno gassoso, sistemi criogenici per idrogeno liquido, idruri oppure altri sistemi innovativi) con pesanti limitazioni all'autonomia dei veicoli. Si ipotizzano soluzioni atte a privilegiare l'attuale infrastruttura, con la distribuzione di un combustibile di natura simile all'attuale, cioè benzina senza richiesta ottanica o naphtha, da sottoporre a reforming a bordo dei veicoli. Ma tale processo presenta svantaggi sul versante del tempo di avviamento, della durata del propulsore e dei costi relativi. Dato il prevedibile impatto sulla sua raffinazione e sulla sua distribuzione, la definizione del carburante ottimale per queste categorie di veicoli richiederà soluzioni e decisioni a livello politico più che tecnico. La penetrazione estesa di nuovi sistemi di propulsione basati su celle a combustibile non è prevista prima del 2020, in relazione all'affermarsi di infrastrutture di trasporto e stoccaggio per il vettore idrogeno. Molte aspettative sono rivolte all'assorbimento dell'idrogeno o del metano su materiali e sistemi di stoccaggio innovativi, destinati a tecnologie per una mobilità a minimo impatto ambientale. Tali sistemi, rispetto ai dispositivi convenzionali di pari ingombro, offrirebbero maggiori capacità, minori problemi di sicurezza rispetto all'idrogeno in forma liquida o al gas naturale compresso, più possibilità di modellare il serbatoio in modo da ottimizzare gli spazi, nonché di effettuare il rifornimento a bassa pressione e temperatura.

Per completare il quadro delle tecnologie per il settore autotrazione vengono riportate nella **fig. 10** le linee di evoluzione dei propulsori. Per quanto riguarda le corrispondenti quote relative ai carburanti: l'idrogeno, anche nel lungo termine, avrà una quota inferiore al 3%, corrispondente a uno sviluppo limitato delle celle a combustibile in questo settore; i combustibili gassosi manterranno una quota inferiore al 5%, mentre i biocarburanti potranno raggiungere il 10%. Questo significa che tutto il restante fabbisogno, maggiore dell'80%, anche nei prossimi 20 anni potrebbe essere verosimilmente appannaggio dei carburanti di origine petrolifera, sia pure migliorati sotto il profilo della qualità (Kohler, 2003).

1.1.7 Scenario evolutivo della problematica 'ambiente e sostenibilità'

L'entrata in vigore del Protocollo di Kyoto, grazie alla ratifica da parte della Russia, impone ai paesi che lo

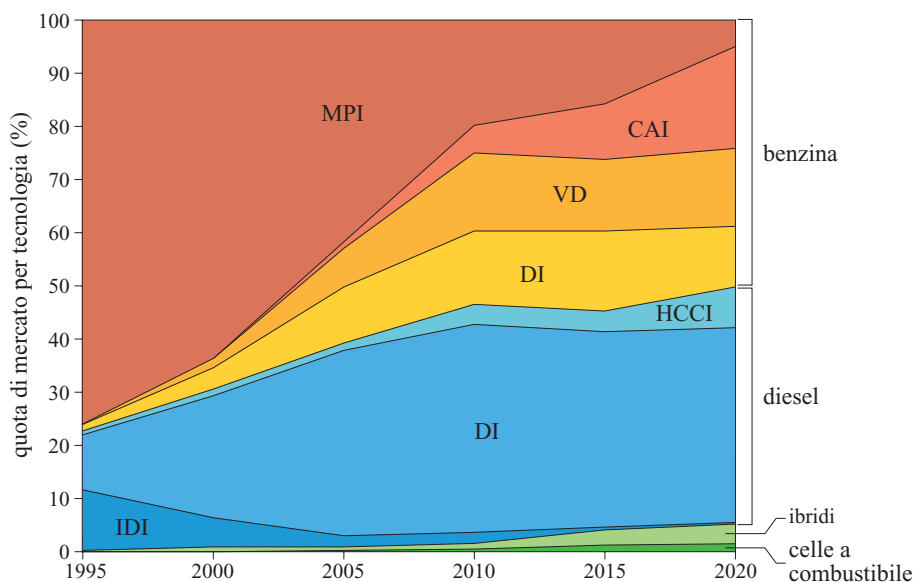
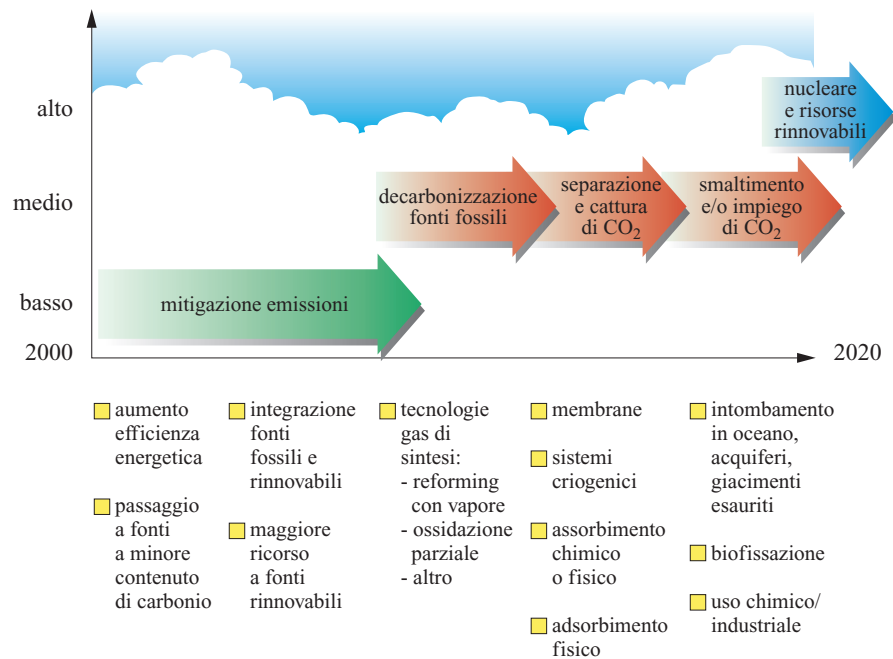
fig. 10. Trend delle tecnologie di propulsione. MPI, motori convenzionali a benzina; CAI, auto-accensione controllata; VD, valvole a fasatura variabile; DI, iniezione diretta; HCCI, accensione per compressione di carica omogenea; IDI, motori diesel convenzionali (Kohler, 2003).

hanno approvato e appartengono all'Annexe I di questo trattato internazionale (sottoscritto nel dicembre 1997 appunto a Kyoto) di attuare le necessarie politiche di mitigazione e riduzione delle emissioni, per conseguire entro il 2012 l'obiettivo di diminuire le stesse nella misura di almeno il 5% rispetto al livello del 1990. Nel maggio 2002, l'UE ha ratificato tale Protocollo, impegnandosi a ridurre dell'8% le proprie emissioni di gas a effetto serra. L'adesione dell'UE, inoltre, ha significato l'adozione di una direttiva (la 2003/87/CE) che istituisce un mercato europeo delle emissioni di gas a effetto serra (GHG, GreenHouse Gas). Tale direttiva prevede due periodi di adempimento: il primo dal 2005 al 2007, il secondo dal 2008 al 2012. Secondo i più recenti scenari elaborati dalla IEA, riportati nella **fig. 11**, nel 2000 le emissioni globali di CO_2 da combustione di fonti fossili hanno raggiunto il livello di 23.400 Mt, con un aumento complessivo del 13% rispetto all'anno base 1990. L'intensità di utilizzazione del carbonio rispetto al PIL a livello mondiale ha mostrato, nel tempo, una tendenza discendente: è infatti passata da 0,98 kg CO_2/dollari nel 1971 a 0,69 kg CO_2/dollari nel 2000; per i paesi avanzati dell'OCSE tale intensità è passata da 0,78 kg CO_2/dollari nel 1971 a 0,45 kg CO_2/dollari nel 2000. Lo scenario futuro non è tuttavia altrettanto confortante: con le attuali politiche governative le emissioni di CO_2 legate alle attività energetiche cresceranno un po' più rapidamente del consumo energetico. Se non intervengono misure correttive, si prevede che intorno al 2030 le emissioni di CO_2 supereranno di oltre il 60% il loro livello attuale e la *carbon intensity* dell'energia, ridottasi negli ultimi 30 anni, rimarrà praticamente invariata. Oltre 2/3 dell'aumento previsto delle emissioni avverranno nei paesi in via di sviluppo, che resteranno grandi utilizzatori di carbone. I settori che a livello mondiale e anche a livello dei paesi dell'OCSE incidono di più sulle emissioni globali di CO_2 sono la generazione di energia elettrica e di calore da impianti a carbone e l'utilizzazione dei prodotti petroliferi nei trasporti. Tutto il settore energetico è fortemente implicato nelle problematiche relative alle emissioni di CO_2 e quindi nelle iniziative volte a mitigarne l'entità al fine di prevenire i fenomeni di cambiamento climatico. Le opzioni di mitigazione finora disponibili vengono perseguite in funzione degli assetti dei relativi mercati energetici, in termini di consumi e di impianti di generazione elettrica, e degli obiettivi di lungo termine di politica energetica. Tuttavia, le iniziative non potranno essere basate solo sul contenimento dei consumi, in quanto non favorirebbero il ricambio tecnologico e l'impiego di combustibili a minore *carbon intensity*. Appare invece più realistico assecondare la domanda, promuovendo l'innovazione verso lo sviluppo di nuovi sistemi basati su combustibili a

fig. 11. Scenario mondiale delle emissioni di CO_2 (IEA, 2002).

fig. 12. Scenario di riduzione delle emissioni di CO_2.

minore contenuto di carbonio, eventualmente affiancati da sistemi di 'sequestrazione' di CO_2 e da fonti rinnovabili. Lo scenario tecnologico riportato nella **fig. 12**, riguardante i sistemi finalizzati alla riduzione delle emissioni di gas serra, non può prescindere dalla dimensione della riduzione auspicata e dalla curva di costo delle diverse tecnologie finora note: le prime azioni a minor costo consistono nel migliorare l'efficienza d'uso dell'energia per evitare dispersioni e sprechi e anche l'efficienza dal lato dell'offerta dell'energia. Iniziative quali la sostituzione di altri combustibili con il gas naturale, l'incremento del rendimento degli impianti energetici, la riforestazione e la cattura di CO_2, anche mediante progetti di recupero assistito dell'olio, nonché alcune tecnologie rinnovabili, costituiscono le opzioni più convenienti a breve termine. Il quadro della competizione tecnologica per soddisfare le esigenze della mitigazione, tuttavia, non è statico, in quanto sia l'innovazione tecnologica, sia nuove misure di politica energetica tese a promuovere per motivi ambientali e produttivi alcune fonti, potrebbero modificare sostanzialmente il posizionamento relativo delle diverse opzioni. Gli impieghi industriali di CO_2 sono attualmente inferiori di due ordini di grandezza alle emissioni delle attività energetiche e riguardano usi upstream per *oil recovery* (recupero dell'olio), industria alimentare e chimica. Negli Stati Uniti circa 28 Mt/a di CO_2 vengono 'sequestrate' con progetti di *oil recovery* e si è stimato che la capacità di immagazzinamento globale, relativa a giacimenti di idrocarburi esauriti, rappresenti l'equivalente di 125 anni di emissioni mondiali da impianti alimentati a fonti fossili. Un notevole impulso di domanda è previsto per i progetti di EOR e IOR (Improved Oil Recovery), sistemi che di fatto rappresentano una modalità di immagazzinamento di CO_2 in grado di offrire un potenziale ritorno economico in termini di incremento di produttività degli idrocarburi. Alcune tecnologie sono disponibili, ma risultano onerose per un'applicazione su larga scala dei processi di cattura e immagazzinamento di tipo *end of pipe*, in particolare quelle di separazione e di compressione/liquefazione. La reiniezione dei gas acidi (H_2S e CO_2) estratti con gli idrocarburi può inoltre migliorare la situazione nelle aree più direttamente interessate (come il Canada e la zona del Mar Caspio). Nel lungo termine, lo sviluppo di efficienti e convenienti processi di cattura e confinamento di CO_2 consentirà di continuare a soddisfare la crescente domanda mondiale di energia con le fonti fossili e di ampliare il margine di tempo disponibile per adattare l'attuale sistema energetico alle esigenze di salvaguardia del clima.

Bibliografia generale

CERA (Cambridge Energy Research Associates) (2002-2004) *Roundtable material.*

EIA (Energy Information Administration) (2001-2004) *International energy outlook*, Washington (D.C.), EIA.

European Commission (2003) *World energy, technology and climate policy outlook: 2030 WETO*, Luxembourg, Office for official publications of the European Communities.

European Commission (2005) *European energy and transport, scenarios on key drivers*, Luxembourg, Office for official publications of the European Communities.

IEA (International Energy Agency) (2001) *World energy outlook 2001 insights*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2003) *Power generation investment in electricity markets*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2003) *Renewables for power generation status & prospects*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2003) *World energy investment outlook 2003 insights*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/ IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *Biofuel for transport. An international perspective*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *Security of gas supply in open markets*; *LNG and power at a turning point*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

«The Energy Journal», (2000-2004).

WEC (World Energy Council) (2000) *Energy for tomorrow's World. Acting now!*, London, Atalink Projects.

WEC (World Energy Council) (2002) *Living in one World. Sustainability from an energy perspective*, London, WEC.

WEC (World Energy Council) - IIASA (International Institute for Applied System Analysis) (1998) *Global energy perspectives*, Cambridge, Cambridge University Press.

Bibliografia citata

Boutte D. (2004) *The role of technology in shaping the future of the E&P industry*, «The Leading Edge», 23, 156-158.

Eni (2004) *World oil and gas review*, Eni.

IEA (International Energy Agency) (2002) *World energy outlook 2002*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *World energy outlook 2004*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Kohler H. (2003) *Fuel and propulsion system strategy of DaimlerChrysler*, in: *Making hydrogen available to the public*. *Proceedings of the conference*, Reykjavik, 24-25 April.

WEC (World Energy Council) (2004) *2004 survey of energy resources*, Amsterdam, Elsevier.

Dante Casati
Raffaella Turatto

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

2

IDROCARBURI DA FONTI FOSSILI NON CONVENZIONALI E ALTERNATIVE

2.1

Olio da fonti non convenzionali

2.1.1 Oli combustibili fossili non convenzionali

Intrappolati nelle rocce sedimentarie di migliaia di bacini nel mondo ci sono probabilmente $1{,}8\cdot10^{12}$ m^3 ($\approx12\cdot10^{12}$ bbl) di petrolio liquido (oli, oli pesanti, bitumi, oli molto pesanti). Di questa quantità, una parte, circa $0{,}5\cdot10^{12}$ m^3, è costituita da olio convenzionale ($\mu<50$ cP, **tab. 1**) e la rimanente (circa $1{,}3\cdot10^{12}$ m^3) da olio ad alta viscosità ($\mu>50$ cP). Senza considerare il carbone e il gas naturale, esiste anche una quantità simile di kerogene, materia organica solida intrappolata in *shale*. Siccome le riserve di olio convenzionale continuano a essere intaccate, le prospettive di sviluppo dei combustibili fossili liquidi si stanno lentamente ma inesorabilmente orientando verso risorse più viscose, quelle non convenzionali, che non possono essere sfruttate economicamente senza l'applicazione di speciali tecniche di coltivazione (estrazione mineraria, trattamento di sabbie) o senza riduzione della viscosità (vapore, solventi, combustione). Questo capitolo tratta le tecnologie esistenti, emergenti e future finalizzate all'estrazione degli oli viscosi non convenzionali.

Tendenze di produzione e consumo di olio non convenzionale

L'uso sistematico di olio sotto forma di tar naturale è antecedente al periodo della storia tramandata con la scrittura. Gli Indiani d'America, nella regione di Alberta, utilizzavano il tar proveniente dagli affioramenti di sabbie bituminose per sigillare le loro canoe e in diverse altre culture era comune l'uso, con finalità varie, di

tab. 1. Definizione dei termini per gli oli convenzionali e non convenzionali

Termine	Definizione	Proprietà fisiche
Olio convenzionale	Olio mobile *in situ*, che può essere prodotto economicamente con l'ausilio di metodi convenzionali	$\mu<50$ cP Basso contenuto in zolfo
Greggio pesante	Olio poco mobile *in situ*, che usualmente necessita di tecnologie per migliorare la sua mobilità	$50<\mu<10.000$ cP Contenuto in zolfo<1%
Bitume	Olio non mobile *in situ*, che richiede una notevole riduzione della viscosità o metodi di estrazione minerari	$10.000<\mu<10^7$ cP Contenuto in zolfo>1%
Olio molto pesante (*extra heavy oil*)	Olio con una densità eccezionalmente alta (>1), ma dotato di una certa mobilità in reservoir a causa di alta temperatura naturale	$1.000<\mu<100.000$ cP Contenuto in zolfo>1%
Sabbie bituminose	Strati arenacei saturi di olio molto pesante o bitume, più viscosi dell'olio pesante	$k>0{,}5$ D
Upgrading	Processo di trasformazione degli oli viscosi in cariche per raffineria attraverso coking e idrogenazione	Si utilizzano eliminazione diretta di carbonio e addizione di idrogeno

tar proveniente da manifestazioni di superficie. Questi materiali viscosi avevano perso i loro componenti a bassa viscosità per evaporazione e ossidazione.

Molto più tardi – prima in Cina, poi in Canada, negli Stati Uniti, in Azerbaigian, e successivamente in altri paesi – si scavarono e si condussero meccanicamente in profondità pozzi per trovare oli a bassa viscosità che potevano fluire in superficie sotto la spinta della pressione naturale del reservoir. Attraverso sofisticati metodi di perforazione furono raggiunti reservoir più profondi, e si svilupparono metodi come l'iniezione di gas e di acqua (*gas and water injection*) per mantenere la pressione naturale del giacimento e spiazzare gli oli a bassa viscosità verso i pozzi di produzione. Tuttavia, questi metodi risultarono vani per i vasti depositi di oli viscosi e bitume scoperti durante l'esplorazione finalizzata agli oli convenzionali; pertanto, la coltivazione su vasta scala di tali risorse viscose non iniziò fino agli ultimi anni del 20° secolo, dato che le crescenti scoperte di olio convenzionale fino ad allora realizzate e la sua produzione erano in grado di soddisfare la massima parte della domanda di energia di un mondo sempre più sviluppato e tecnologicamente sofisticato.

A partire dal 1980, gli oli ad alta viscosità hanno lentamente acquisito un peso sempre più rilevante nell'approvvigionamento mondiale di petrolio. Partendo da un contributo dell'ordine di pochi punti percentuali, proveniente principalmente da California, Venezuela e Canada, gli oli viscosi sono cresciuti fino a costituire il 10-12% della produzione mondiale all'inizio del 21° secolo. Tale crescita si confermerà nel prossimo futuro, sostenuta dai progressi della tecnologia nella produzione e nell'upgrading e da fattori economici associati alle tendenze della domanda e al declinante tasso di reintegro delle riserve di olio convenzionale.

Al 2006, gli Stati Uniti consumano il 25% della produzione mondiale di greggio, circa 21 Mbbl/d rispetto al totale di 84 Mbbl/d. La Cina consuma circa 6,5 Mbbl/d, seguita da Giappone, Germania e dagli altri paesi. La maggiore crescita si riscontra nei Paesi in via di sviluppo (Cina, India, Brasile), i quali assicurano incrementi della domanda dell'1,5-2% l'anno nel prossimo futuro. Il 12% circa degli approvvigionamenti di greggio ($\approx$9 Mbbl/d) è costituito da olio non convenzionale, di cui gran parte necessita di rilevanti interventi di upgrading per produrre cariche appropriate alla raffinazione convenzionale. Il Canada produce più di 1,6 Mbbl/d di olio viscoso, il 60% della sua produzione di petrolio complessiva (2,6 Mbbl/d); il Venezuela circa 1 Mbbl/d (40% della produzione totale), e l'Indonesia, come gli Stati Uniti, 0,5 Mbbl/d. Russia, Kazakhstan, Oman e Cina sono altri paesi con significative produzioni di olio viscoso.

Anche se le innovazioni tecnologiche aumenteranno la frazione recuperabile dell'olio convenzionale esistente, questo deve realisticamente essere considerato quale è: una risorsa di consumo non incrementabile, cioè inesorabilmente in via di esaurimento. Sia pur circoscrivendo imprevisti cambiamenti nei paradigmi tecnici ed economici, i giacimenti più ricchi e accessibili sono sempre coltivati per primi, quelli con concentrazioni inferiori più tardi. La stessa cosa si verifica per il petrolio, e lo sviluppo degli oli viscosi procede di pari passo con l'incapacità del mondo di sostenere la più economica produzione di olio convenzionale. Il loro sviluppo non è economico, tuttavia gli oli viscosi sono abbondanti e nella seconda metà del 21° secolo rappresenteranno la maggiore fonte di combustibili liquidi.

Innovazioni tecnologiche nell'estrazione di combustibili fossili

A partire dagli anni Ottanta sono emerse nuove tecnologie di produzione degli oli viscosi, che hanno già cambiato profondamente le prospettive dell'approvvigionamento mondiale di petrolio. Le vecchie tecnologie sono state modificate o radicalmente rinnovate. Per esempio, la stimolazione ciclica a vapore (Cyclic Steam Stimulation, CSS) è stata modificata attraverso l'uso di pozzi orizzontali e il riscaldamento con vapore di ampie aree di giacimento. Il drenaggio a gravità e l'estrazione delle sabbie sono concetti di produzione che risalgono a circa 100 anni fa, ma soltanto di recente sono emersi in una nuova veste per divenire parte integrante delle opzioni attualmente allo studio per la produzione di oli viscosi. Riguardo al futuro, l'unica certezza è che il processo di innovazione continuerà e che saranno sviluppate altre tecnologie di produzione, anche per risorse che attualmente appaiono improbabili fonti di oli combustibili: idrati di gas dei fondali oceanici, argille bituminose e persino carburanti di origine vegetale.

La **tab. 2** riporta una lista di nuove tecnologie – commerciali, emergenti o in fase di studio – per la produzione di oli ad alta viscosità che sono già state testate sul campo. Combinazioni di questi metodi si vanno affermando, come pure l'accurata pianificazione del loro ordine di applicazione affinché da un reservoir si possa ricavare più olio.

Per gli oli ad alta viscosità, ci si attende che bassi fattori di recupero (R_F) siano rimpiazzati da valori inconcepibili venti anni fa: più del 20% applicando la tecnologia CHOPS (Cold Heavy Oil Production with Sand) negli oli a viscosità più bassa, 70% attraverso la tecnologia SAGD (Steam-Assisted Gravity Drainage, sistema di drenaggio per gravità assistita dal vapore) in una buona zona del giacimento. Queste tecnologie comportano tuttavia alcuni costi: consumi energetici elevati, alti costi di investimento, necessità di smaltimento delle sabbie e un'attenta considerazione del problema delle emissioni di carbonio.

tab. 2. Nuove tecnologie di produzione di oli ad alta viscosità

TECNOLOGIA	DESCRIZIONE	STATUS
Iniezione di gas inerte (IGI)	Il gas iniettato (CH_4, N_2 o prodotti di combustione) crea un'interfaccia gravitazionalmente stabilizzata che si propaga verso il basso, con olio spiazzato prodotto da pozzi orizzontali	Commerciale per oli a bassa μ (leggeri o caldi)
Produzione a freddo (CP)	I pozzi orizzontali, spesso con ramificazioni laterali, sfruttano pressioni naturali e la spinta dei gas disciolti per la produzione non termica di olio ad alta viscosità	Commerciale per k>2-3 D, μ<4.000 cP
Produzione di olio pesante a freddo con sabbia (CHOPS)	Per produrre olio ad alta viscosità da arenarie non cementate, nei casi in cui sia presente gas in soluzione, si utilizzano pozzi verticali con afflusso di sabbia favorito	Commerciale per k>0,5 D, μ<20.000 cP
Drenaggio per gravità assistito dal vapore (SAGD)	Si utilizzano pozzi orizzontali per introdurre vapore e produrre olio fluidificato termicamente attraverso separazione gravitazionale, sfruttando le differenze di densità delle fasi	Commerciale per k>1-2 D; zone produttive di significativo spessore
Stimolazione ciclica con vapore da pozzo orizzontale (HWCS)	Una batteria di pozzi orizzontali basali è predisposta per cicli di iniezione di vapore, seguiti da produzione, che continua fin quando non si raggiunge un limite economico	Emergente per zone di significativo spessore; olio ad alta μ
Tecniche *pressure pulsing* (PPT)	Rapidi impulsi di pressione applicati a strati saturi (in liquido) possono aumentare le rese di pozzo e ridurre gli effetti della formazione di digitazioni e dell'ostruzione dei pori	Emergente; applicabile senza particolari condizioni
Estrazione del petrolio assistita da vapori (VAPEX)	Vapori diluenti sono introdotti per 'fondere' l'olio ad alta viscosità che si separa gravitazionalmente e fluisce in basso verso i pozzi di produzione	Emergente; applicabile con ogni probabilità per μ<1.000 cP
Iniezione di aria *toe to heel* (THAI)	La combustione è promossa con iniezione di aria e i fluidi prodotti sono estratti attraverso un lungo pozzo orizzontale alla base del giacimento	In fase di test di campo

Nuove e future fonti fossili per il greggio

Lasciando da parte la liquefazione del carbone e la conversione del gas in combustibili liquidi (GTL, Gas To Liquids) e da biomassa, rimangono soltanto tre sorgenti realistiche di olio non convenzionale: gli oli pesanti, le sabbie bituminose e le argille bituminose, di cui sono peraltro impossibili rigide definizioni in quanto esiste tra le categorie una naturale sovrapposizione.

In questo capitolo si usa genericamente il termine *olio viscoso* per rappresentare tutto il petrolio liquido con una viscosità *in situ* superiore a 50 cP; usualmente questi greggi sono caratterizzati da una densità API inferiore a 25.

Oli viscosi si possono anche trovare a profondità di 3.500 m (come nel caso del giacimento di Tuha in Cina), ma a causa della catagenesi e degli effetti termici sulla viscosità i più grandi accumuli sono poco profondi (<1.000 m) e depositi di greggi viscosi in quantità significativa (>100 cP) sono rari al di sotto dei 3.000 m.

Oli pesanti

Con *olio pesante* si intende generalmente un olio con mobilità bassa nelle sue condizioni naturali, ma in grado di fluire lentamente verso i pozzi senza alcuna forma di stimolazione, seppure con velocità non economiche o modeste. In termini di viscosità, un limite superiore ragionevole è 10.000 cP, in quanto sopra a questo limite pozzi a produzione economicamente spontanea, anche con coproduzione di sabbie o tecnologia di drenaggio orizzontale, non sono generalmente possibili.

La grande maggioranza degli oli pesanti (≈90%) si trova a poca profondità in arenarie ad alta porosità (φ>25%); depositi carbonatici significativi sono di gran lunga meno comuni, caratterizzati da porosità inferiore (φ<15%) e generalmente più sottili. I contenuti di zolfo e azoto sono alti, e i greggi contengono anche tracce dei metalli pesanti nichel e vanadio.

Tra i grandi depositi di oli pesanti, il più notevole è quello della zona petrolifera chiamata Faja del Orinoco, in Venezuela, con oli dalle viscosità comprese nell'intervallo

500-8.000 cP, intrappolati in sabbie con porosità del 30% che si trovano a profondità tra i 400 e i 900 m. Per la loro alta densità (<10 °API) e per i loro contenuti di zolfo (>2%), questi depositi sono considerati oli molto pesanti. Grandi depositi di oli pesanti si trovano anche in Kazakhstan, Canada e Russia e altri possono trovarsi quasi in ogni bacino petrolifero sedimentario.

Sabbie bituminose

Il termine *sabbie bituminose* è utilizzato diffusamente in senso generico per descrivere una qualunque arenaria non cementata ad alta porosità che contiene olio, ma per quanto riguarda i depositi della regione di Alberta (Canada) e anche altrove è usato per identificare oli viscosi non mobili in depositi sabbiosi. Il più grande accumulo di sabbie bituminose è localizzato appunto in Canada dove vasti depositi, spesso con accumuli effettivi di olio che superano 60 m di spessore, si trovano a profondità relativamente modesta in sabbie con porosità del 30% (0-600 m). Questi depositi sono stati denominati con termini inglesi equivalenti (*bituminous sands*, *tar sands* e *oil sands*) e custodiscono oli ad alto contenuto in zolfo con viscosità superiori a $2 \cdot 10^6$ cP. Ci sono giacimenti più modesti di sabbie bituminose in Cina, Russia, India, Indonesia, Ecuador e anche in altri paesi.

In effetti, la maggior parte dei bacini nel mondo possiede una certa quantità di greggi molto viscosi a profondità relativamente modeste, essendo migrati dai più profondi livelli di formazione dell'olio, la cosiddetta 'finestra dell'olio' (3.500-4.500 m). L'olio ad alta viscosità è un olio convenzionale maturo che è stato sottoposto a biodegradazione, perdita diffusa delle frazioni degli idrocarburi leggeri e addizione di zolfo e ossigeno. Il contenuto di zolfo può raggiungere il 4-5% negli oli più viscosi e di solito ci sono concentrazioni significative di nichel e vanadio che tendono ad avvelenare i catalizzatori utilizzati nel processo di upgrading.

Argille bituminose

L'olio si genera in shale, a partire da materia organica, nel corso di aumenti della profondità di sepoltura e di temperatura (catagenesi). Esso fuoriesce poi da queste rocce per flusso indotto da fratture e si accumula in serbatoi calcarei e arenacei. Ciò considerato, nella maggior parte dei bacini sedimentari, ci sono shale che contengono kerogene, rappresentato principalmente da materia organica ricca in carbonio, semisolida e immatura, risultato della generazione anaerobica di CH_4. Le rocce argillose bituminose si trovano dovunque nel mondo, ma soltanto i depositi che contengono più dell'8% in peso di kerogene sono considerati risorse future potenziali. Ci sono due difficoltà con questa tipologia di rocce: il kerogene stesso non è propriamente un liquido e non può fluire nemmeno sotto alti gradienti; inoltre, il kerogene si trova in strati argillosi a grana fine di permeabilità intrinseca bassa.

I primi anni: 1950-2000

Tentativi di produrre petrolio viscoso su vasta scala risalgono alla metà del 20° secolo, anche se una sua produzione non termica a scala ridotta ha avuto luogo da tempi ben più lontani. I tentativi iniziali che utilizzavano vapore si dimostrarono efficaci e molti paesi hanno allo studio progetti termici; Stati Uniti, Canada, Indonesia, Romania, Russia, Cina, Kazakhstan e anche altri paesi producono attualmente circa $4\text{-}5 \cdot 10^6$ bbl/d attraverso diverse tecnologie a vapore. La combustione *in situ* (combustione parziale in giacimento) fu già testata nel 1953, ma deve ancora vedere una generale applicazione per i greggi pesanti. Nel periodo 1973-90 furono tentati molti metodi, tra cui il flussaggio con acqua (*water flooding*), l'iniezione di solventi (*solvent injection*), lo spiazzamento con polimeri (*polymer displacement*), metodi a micelle e diverse altre tecniche che fanno uso di elevati gradienti di alta pressione (Δp) di spiazzamento, con minimo successo commerciale a causa delle instabilità di flusso. A partire dagli anni Ottanta, si sono sviluppati nuovi concetti: tra i principali, la riscoperta che la coproduzione di sabbia aumenta la spinta del gas disciolto in oli viscosi (Kobbe, 1917), l'avvento di perforazioni orizzontali di semplice realizzazione e una comprensione più profonda della fisica del drenaggio per gravità.

La produzione non termica che utilizza pozzi convenzionali, coproduzione di sabbia (≈0,7 Mbbl/d in Canada) e pozzi orizzontali (≈0,7 Mbbl/d soltanto in Venezuela) attualmente sviluppa una produzione di ≈4 Mbbl/d di greggio pesante. L'applicazione di questi due ultimi metodi sta crescendo a scala globale, ma forse lo sviluppo più significativo fino a oggi è la produzione termica mediante il SAGD, che ha consentito di incrementare la stima delle riserve canadesi definite dal parametro URR (Ultimate Recoverable Reserves) fino 175 Gbbl nel 2003. Questi tre recenti sviluppi, insieme all'estrazione di superficie in Canada, sosterranno nei prossimi decenni gli aumenti di produzione di olio pesante, sebbene tecnologie emergenti e altri nuovi concetti continueranno a influire sulla considerazione di ciò che costituisce una risorsa recuperabile.

In questo capitolo, i metodi di recupero innovativi (IOR, Innovative Oil Recovery) per i greggi convenzionali non sono affrontati e si avrà cura di evitare l'esame di vecchi concetti applicati agli oli viscosi (la combustione *in situ* classica, il flussaggio a vapore e altri metodi precedenti agli anni Novanta). Né saranno trattate le tecnologie estremamente speculative per il recupero degli oli ad alta viscosità (metodi biologici, riscaldamento elettrico), che allo stato attuale sembrano irrimediabilmente pregiudicate dalle leggi della fisica o dai vincoli economici.

Saranno invece brevemente esplorati importanti argomenti associati come l'upgrading, il trasporto e le

implicazioni ambientali, che saranno esaminati soltanto nel contesto degli idrocarburi liquidi fossili non convenzionali.

Nella trattazione che segue, sono state adottate molte generalizzazioni. Si ritiene che queste siano corrette, sempre salvo possibili eccezioni.

2.1.2 Tecnologie di recupero secondario per oli viscosi

Per guidare i fluidi nei mezzi porosi verso i punti di produzione, sono utilizzati gradienti ad alta pressione naturali o indotti artificialmente. I gradienti indotti sono mantenuti attraverso iniezione di fluidi (acqua, vapore, gas, solventi, polimeri), ma negli oli viscosi questo conduce rapidamente a instabilità di avvezione quali digitazioni (*fingering*) viscose, formazione di coni d'acqua o di gas, canalizzazioni e fratturazioni (**fig. 1**). Altre due forme di instabilità hanno luogo nei mezzi porosi: le instabilità gravitazionali originate dalla segregazione per densità di fasi immiscibili e l'ostruzione capillare originata dalle tensioni superficiali tra olio, acqua e fasi gassose. Gran parte della tecnologia IOR sviluppata dagli anni Sessanta è finalizzata a superare o mitigare questi effetti, anche, più recentemente, sfruttandone le peculiarità.

Produzione di greggi pesanti con tecnologia CHOPS

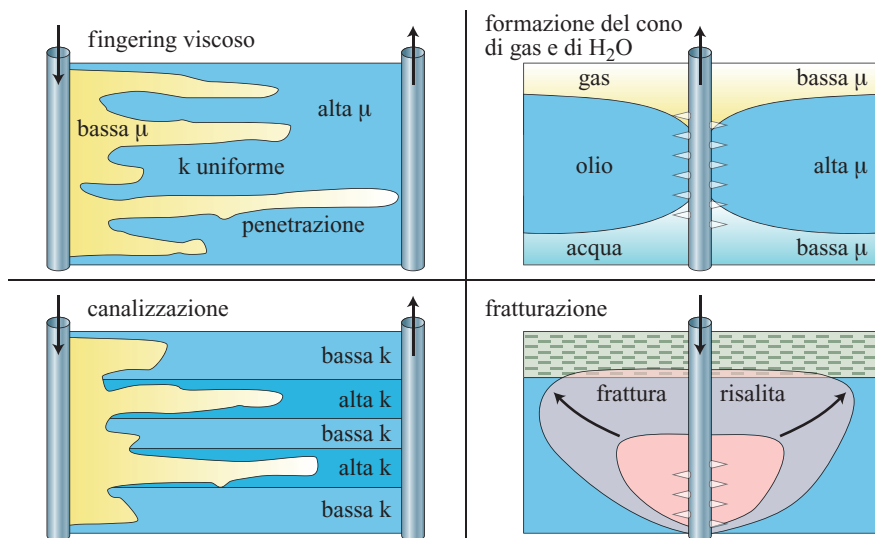
Questa tecnologia è utilizzata in modo diffuso attualmente in migliaia di pozzi in Canada per la produzione primaria da arenarie non consolidate contenenti olio viscoso. Nel 2004, circa il 25% (≈692.000 bbl/d) della produzione canadese proveniva da sistemi CHOPS applicati a reservoir caratterizzati da densità API compresa tra 11 e 18 (μ≈500-15.000 cP). Considerando tale produzione insieme a quella di altri progetti CHOPS che in vari paesi sono nella prima fase di sviluppo, circa l'1,1-1,3% della produzione mondiale di petrolio è ricavata attraverso approcci CHOPS. Questa proporzione è destinata a crescere nell'immediato futuro.

Meccanismi di produzione CHOPS

Invece di bloccare l'ingresso di sabbia attraverso filtri, in particolare filtri a sabbia calibrata, il flusso di sabbia nel pozzo è favorito con perforazioni aggressive e strategie di pistonaggio (*swabbing*) e sostenuto, durante la produzione, da elevati abbassamenti della pressione di fondo pozzo (*drawdown*). Anni di esperienza, che includono verifiche di campo relative a ogni possibile tentativo concepibile di esclusione di sabbia, hanno definitivamente dimostrato che tale prospettiva conduce a tassi di produzione antieconomici. Rispetto alla produzione primaria convenzionale (*sand free*), si ottengono regolarmente incrementi di produttività per fattori pari a ≈5-20 (per esempio, 100 bbl/d invece di 5-20 bbl/d). Un buon pozzo CHOPS può arrivare a produrre 40-150 bbl/d per molti anni e 200-600 bbl/d durante i primi anni a seconda della viscosità. In questo modo può essere recuperato il 12-25% dell'olio originario in posto (OOIP, Original Oil In Place), invece del 2-8% tipico della produzione primaria senza sabbia. Inoltre, dato che la produzione massiccia di sabbia crea una grande zona disturbata di porosità e valori maggiori di permeabilità, la produttività del reservoir può essere migliorata per successiva applicazione di processi termici (CSS, SAGD).

Le tecniche CHOPS aumentano la produttività di pozzo per cinque ragioni:

- se la sabbia può spostarsi, significa che è aumentata la mobilità di base della fase fluida a flusso spontaneo;
- più sabbia si produce e più si alimenta la crescita di una zona a permeabilità incrementata, simile a un pozzo di largo raggio che offre una produzione migliore;

fig. 1. Instabilità avvettive in olio ad alta viscosità (governate da Δp, k, μ).

- l'essoluzione di gas in olio viscoso non genera una fase continua, piuttosto un flusso discontinuo di bolle con il fluido (e con la sabbia) in espansione secondo un gradiente (*down-gradient*) che origina una spinta di gas 'interna' denominata *foamy flow* (flusso spumeggiante);
- la produzione continua di sabbia fa sì che la produttività non può essere danneggiata dal verificarsi della precipitazione degli asfalteni o da ostruzioni da particelle fini della zona in prossimità del pozzo;
- durante la rimozione della sabbia, il peso degli sterili così ricavati agisce esercitando sollecitazioni di scorrimento e destabilizzando la sabbia, in modo da favorire il movimento della stessa e dell'olio lateralmente verso il pozzo.

Comportamento dei pozzi e dei giacimenti nei CHOPS

Di solito, un pozzo CHOPS inizialmente produce una frazione di sabbia elevata, forse più del 20% del volume liquido; tuttavia, questo valore decade dopo alcune settimane o al massimo qualche mese allo 0,1-6% (gli oli di viscosità inferiore generano percentuali di sabbia più basse). Alcuni dei migliori pozzi CHOPS del Canada, operativi su reservoir caratterizzati da spessore di 10-12 m e porosità del 30%, con olio da 1.500 cP, hanno raggiunto in un ciclo di vita di 8-12 anni una produzione cumulativa d'olio superiore ai 100.000 m^3. La relativa produzione totale di sabbia può essere stimata in 2.000-4.000 m^3, anche se in casi di viscosità inferiore si genererà ancora meno sabbia complessiva. Tipicamente, la produzione d'acqua aumenta con il tempo e gli operatori continuano a produrre un pozzo CHOPS fino a quando la sua capacità non scende sotto 1-2 m^3/d di olio estratto, o finché l'ingresso d'acqua diventa intrattabile, data la quantità di olio prodotto.

Nei sistemi CHOPS si impiantano pozzi verticali o inclinati (al massimo di 40°), con fori di largo diametro usati per il completamento del pozzo; tali pozzi sono usualmente eserciti attraverso pompe rotative PCP (Progressive Cavity Pumps), piuttosto che con pompe alternative, per produrre sospensioni di sabbia, olio, acqua e gas. Vecchi giacimenti progressivamente convertiti a pompe PCP di elevata capacità segnalano sostanziali incrementi di produzione nei pozzi che utilizzavano pompe alternative. I continui miglioramenti delle pompe PCP ne stanno incrementando durata e affidabilità, mentre stanno emergendo nuove tecnologie di pompaggio in grado di estrarre grandi volumi di sabbia. Oggi esistono tecnologie capaci di trattare sabbie al 20-40% e in grado di estendere il range di viscosità a cui possono corrispondere applicazioni CHOPS.

La **fig. 2** mostra la storia della produzione cumulativa di un pozzo profondo 430 m, operativo, in Canada, in un reservoir spesso circa 7 m, dove la viscosità dell'olio era circa 10.000 cP. Per questo giacimento, CHOPS fu l'unica tecnologia applicabile: nessun altro metodo di produzione era economico, e un tentativo di pozzo orizzontale si rivelò un colossale fallimento. Si noti come la produzione di sabbia segua quella di olio. La realizzazione di questo progetto fu un eccellente successo economico.

La **fig. 3** mostra la storia della produzione cumulativa per Luseland Field, Saskatchewan (Canada). Per molti anni questo campo è stato coltivato utilizzando pompe alternative convenzionali, con produzione da 20 a 50 bbl/d per pozzo. Verifiche di fattibilità di pozzi orizzontali costituirono fallimenti dal punto di vista economico. A partire dal 1994, i pozzi esistenti furono convertiti a produzione CHOPS attraverso riperforazioni con fori da 22 mm e installazione di pompe PCP. In media, la conversione dei pozzi incrementò i tassi di produzione di un

fig. 2. Storia di produzione di un pozzo CHOPS singolo.

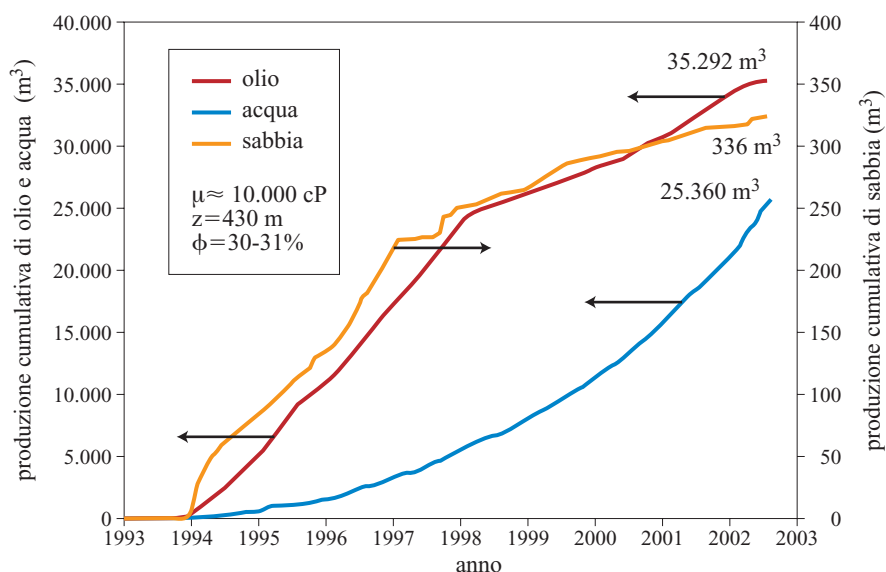
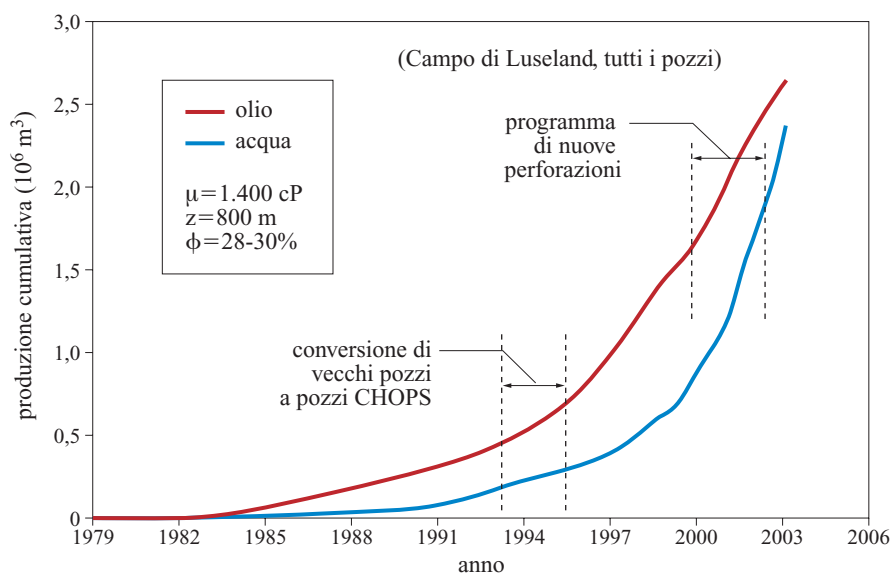



fig. 3. Storia di produzione CHOPS, Luseland Field (Saskatchewan, Canada).

fattore 5 (500%) nei pozzi attuali localizzati su un alto strutturale. Dal 1999-2000, fu condotto un programma aggressivo di pozzi d'estensione (*step-out wells*), che però ebbe meno successo di quanto ci si aspettasse a causa dell'entrata d'acqua da un vicino contatto olio/acqua (OWC, Oil-Water Contact), che determinò una prima perdita di produzione d'olio. Tuttavia, questo giacimento è stato un grande successo economico e i pozzi centrali stanno superando il 20% nel fattore di recupero R_F. Per sostenere la produzione, la tendenza in Canada è di trivellare più pozzi CHOPS, piuttosto che provare ad applicare altre tecnologie di estrazione una volta esaurita la fase dei CHOPS esistenti, per quanto tutti i pozzi CHOPS non siano mai abbandonati ma posti in sospensione, in attesa di futuri sviluppi delle tecnologie di produzione.

I CHOPS risultano appropriati per qualsivoglia arenaria non consolidata dove non compaiano acquiferi attivi e il gas in soluzione sia sufficiente a mantenere il processo che rende l'olio schiumante. La massima viscosità a cui si può associare produzione CHOPS rientra nell'intervallo 15.000-25.000 cP; nei casi di viscosità superiore, la frazione sabbiosa è troppo alta e si verificano problemi con la destabilizzazione delle coperture. Affinché una produzione sia economicamente conveniente, lo spessore minimo delle zone da coltivare sembra essere di circa 3,5 m, e il metodo CHOPS meglio si adatta a reservoir di spessore inferiore a 15 m. Questo valore è al disotto degli spessori minimi richiesti dai processi termici; pertanto, attualmente la tecnologia CHOPS è l'unica conveniente dal punto di vista economico per recuperare, con R_F generalmente maggiore del 15%, oli viscosi da arenarie a elevata porosità con spessori inferiori a 10 m.

In Cina, diversi progetti hanno conseguito successi economici (Nanyang, Jilin), anche se nell'ultimo caso l'invasione laterale di acqua è notevolmente pregiudizievole (Dusseault *et al.*, 2002a). Il campo Karazhanbas in Kazakhstan, il più grande giacimento di olio viscoso dell'ex Unione Sovietica, è in via di conversione da flussaggio con vapore a CHOPS nelle nuove zone: qui, le viscosità basse (≈300-450 cP) e le porosità alte (≈30%) originano frazioni di sabbia stabili dello 0,15-0,25%, un decimo di quelle canadesi, ma i miglioramenti nella produttività dei pozzi sono impressionanti (tipicamente, l'utilizzazione della tecnologia CHOPS ne incrementa il valore da due a quattro volte e, naturalmente, i costi del vapore sono ridotti a zero).

Gestione delle sabbie nei sistemi CHOPS

I costi operativi nell'esercizio dei CHOPS sono scesi da circa 8 dollari/bbl (1989) a 4-6 dollari/bbl (2004), in virtù di molti piccoli sviluppi tecnologici (per esempio, l'aumento della durata delle pompe). Tali riduzioni sono state conseguite prevalentemente in piccole industrie, anche se oggi le grandi industrie hanno fatto propri simili programmi di contrazione dei costi, e una parte significativa riguarda il trattamento delle sabbie.

La produzione CHOPS arriva alla testa di pozzo in forma di sospensione omogenea di olio, sabbia, gas e acqua. La separazione di questa sospensione si ottiene nel modo più economico attraverso segregazione per gravità a pressione atmosferica, così il materiale è direttamente avviato verso larghi serbatoi di raccolta di 100-200 m^3 di capacità. Alcune industrie aggiungono alla sospensione un deemulsionante chimico, efficace in parte per ridurre la quantità di emulsione; altre utilizzano unità Auger (coclea per trasporto) che riscaldano la sospensione e la tagliano lentamente mentre entra nel serbatoio, dopo che la stessa è stata trattata con deemulsionante. Questi interventi accelerano e migliorano chiaramente la segregazione in serbatoio, e inoltre riducono la quantità di emulsione.

I serbatoi di produzione sono isolati e riscaldati a circa 80-90 °C utilizzando il gas degli spazi anulari prodotto durante l'esercizio dei pozzi, così da ridurre la viscosità dell'olio a valori minori di 30-50 cP. La sabbia (di densità $\varrho=2,65$ g/cm^3) scende nella parte inferiore del serbatoio, il gas (CH_4) si sviluppa e viene raccolto alla sommità e l'olio ($\varrho\approx0,95$ g/cm^3) galleggia al di sopra dell'acqua prodotta ($\varrho\approx1,03$ g/cm^3). Gran parte dell'olio è separata mentre la sabbia precipita in quanto bagnabile dall'acqua. Inoltre, si segrega un'emulsione stabile, ossia una miscela di olio arricchito in asfalteni, di argille e acqua, che si separa dall'acqua e dalle fasi oleose e precipita verso il fondo del serbatoio (se $\varrho>1,03$ g/cm^3) o forma uno strato tra olio e acqua (se $\varrho<1,03$ g/cm^3).

I serbatoi di produzione sono gestiti con periodici ritiri di olio, acqua e sabbia. L'olio è trasferito in carichi da 30 m^3 nei locali impianti di lavaggio, l'acqua è filtrata e iniettata in profondità e la sabbia viene destinata a impianti di stoccaggio o direttamente inviata in discarica (v. par. 2.1.9). Le emulsioni presentano problemi specifici in quanto sono estremamente stabili e non possono subire trattamenti economicamente convenienti; la pratica comune è di collocarli in discarica.

L'estrazione delle sabbie dai serbatoi di produzione è compiuta per trattamento di slurry in serbatoio ed estrazione con trasporto sotto vuoto, oppure con unità Auger in una massa umida ma solida. Complessivamente, l'intero processo di gestione delle sabbie incide sul 25% dei costi operativi.

Aumento delle portate attraverso il pressure pulsing

Teoria del pressure pulsing (pulsazione di pressione)

La tecnologia PPT (Pressure Pulse Technology) implica l'applicazione di rapidi impulsi di spiazzamento che coinvolgono il liquido al fondo di un pozzo di stimolazione o di iniezione. Un netto impulso forza rapidamente il liquido (20-100 litri) attraverso le perforazioni, creando un'onda di spiazzamento, chiamata *porosity dilation wave* (o solitone), che si propaga attraverso il reservoir. Nelle applicazioni CHOPS, gli effetti sul flusso e i riscontri della produzione sui pozzi adiacenti sono positivi, infatti le portate dell'olio risultano incrementate e i problemi di ostruzione ridotti (Dusseault *et al.*, 2002b). L'onda di dilatazione della porosità può essere generata in qualunque sistema poroso a dominio liquido di permeabilità alta (>0,1 D), tuttavia il gas libero la inibisce rapidamente, così che la tecnologia PPT è inefficace sia in serbatoi caratterizzati da bassa permeabilità sia nei casi di elevata saturazione in gas ($S_g>0,10$). Miglioramenti di flusso generati da terremoti, anche considerevolmente distanti, sono noti da molto tempo (Beresenev e Johnson, 1994). Per esempio, in California i terremoti aumentano temporaneamente gli efflussi da piccoli bacini idrografici (Manga *et al.*, 2003); un aumento delle portate è seguito, in un periodo di diverse settimane, da un lento ritorno alle portate di base precedenti.

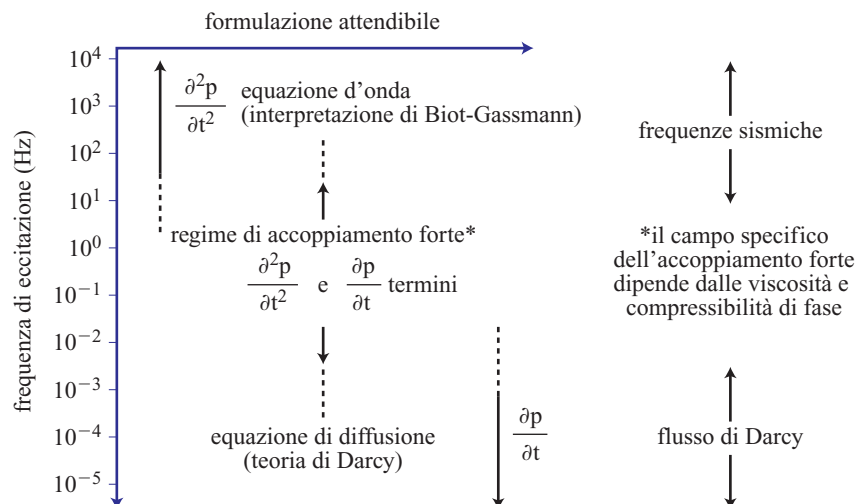
Gli sviluppi in questa tecnologia appaiono prossimi a un esito favorevole; di seguito saranno trattati la fisica del processo e il modo in cui quest'ultimo potrebbe essere utilizzato per migliorare il recupero di olio viscoso (e convenzionale).

Si può considerare l'analogia tra l'onda di spiazzamento generata da un brusco impulso di spiazzamento della fase liquida e uno tsunami nell'oceano (un solitone). Nell'acqua, le onde meccaniche acustiche (onde P) viaggiano a ≈1,5 km/s, mentre lo tsunami è un'onda di dislocamento che viaggia a ≈0,2 km/s. L'onda di dilatazione della porosità è un'onda di dislocamento, non un'onda meccanica di deformazione, e in un mezzo poroso viaggia a velocità comprese nell'intervallo 0,02-0,2 km/s, in funzione della compressibilità di fase, della viscosità e della saturazione. La compressibilità della matrice della roccia dipende dallo stress di confinamento, pertanto la velocità di dilatazione della porosità dipende anche dalle condizioni locali di stress (profondità).

Per descrivere in modo completo la propagazione dell'onda in un mezzo poroso, è necessario scrivere equazioni dinamiche che accoppiano la risposta meccanica delle fasi (compressibilità, porosità, saturazione) e il comportamento della diffusione del liquido (la meccanica ondulatoria di Biot e la meccanica di diffusione di Darcy; Spanos, 2001). Nelle equazioni differenziali, i termini del primo ordine (δ-/δt), che descrivono il flusso controllato dalla diffusione, sono combinati con quelli di secondo ordine (δ^2-/δt^2), che descrivono gli effetti d'onda. Risultati di laboratorio e di campo, anche se questi ultimi non definitivi, segnalano che in sistemi petroliferi tipici le eccitazioni dovrebbero includere principalmente frequenze corrispondenti all'incirca all'intervallo 0,1-0,3 Hz, e che l'eccitazione di ampiezza più grande è ovviamente da considerarsi migliore.

La **fig. 4** rappresenta un'interpretazione fisica elementare di una teoria di accoppiamento degli effetti di diffusione e di quelli dinamici. Per frequenze di eccitazione basse prevale assolutamente la diffusione, il che si risolve in trasporto di masse e avanzamento del fronte di pressione, mentre per frequenze alte è valido l'approccio di Biot. Tra questi due campi, in virtù di argomenti fisici, ci deve essere un intervallo di frequenze di eccitazione ampio tre ordini di grandezza, in cui l'accoppiamento è essenziale per descrivere il processo. È proprio in questo intervallo che hanno luogo gli effetti dell'onda di dilatazione della porosità.

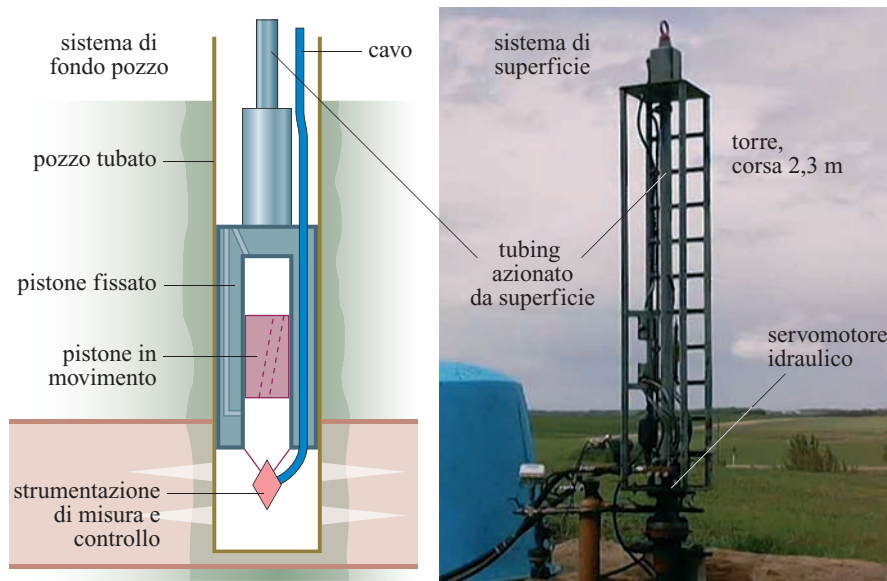
Alla scala dei pori, un'onda di dilatazione di porosità che attraversi un mezzo poroso farà sì che piccole quantità di liquido vengano forzate dentro e fuori dai

fig. 4. Campo di applicazione dell'accoppiamento dei processi di diffusione e meccanici.

pori, inducendo repentine accelerazioni di microscala. Queste aiutano a superare le barriere opposte dalla capillarità, a rimuovere le otturazioni provocate dagli asfalteni e dai minerali, e a incrementare le portate dei liquidi in un determinato intervallo di gradiente di pressione.

Ottimizzazione della pulsazione di pressione

Per generare onde di dilatazione di porosità di grande ampiezza, deve essere provocata una brusca pulsazione attraverso un impulso subitaneo che coinvolga un solido o un liquido. Accelerare l'intera colonna di liquido del pozzo in circa 0,5 s provocherebbe l'esplosione del pozzo stesso, così per espellere rapidamente circa 20-40 l di liquido attraverso le perforazioni si utilizza una pompa volumetrica di fondo pozzo. Un modo per realizzare tale condizione è quello di collegare un pistone alla superficie attraverso una batteria di tubi che viene rapidamente forzata verso il basso con un ariete idraulico (**fig. 5**). In superficie, l'azionatore idraulico a doppio effetto solleva poi la batteria di tubi per il colpo successivo. Tipicamente, un sistema PPT operativo in continuità ha una resa di 20 colpi al minuto, con un avanzamento verso il basso di 2 m che ha luogo in circa 0,6 s e un tempo di ricarica per il colpo successivo di circa 2 s.

L'intervento PPT può consistere soltanto nella fase di stimolazione, con il riflusso attraverso le perforazioni che ricarica la pompa di liquido; può operare come una pompa a liquido, con il 100% del liquido di ricarica proveniente dalla superficie attraverso il rivestimento del pozzo (casing) o i tubing stringa (o le condotte dei pozzi di produzione); oppure può svilupparsi prevedendo una combinazione dei due modi in qualunque proporzione. Pertanto, è possibile dar luogo gradualmente a un trattamento chimico, dove il rapido flusso in entrata e in uscita dalle perforazioni garantisce un eccellente mescolamento con i fluidi del reservoir.

fig. 5. Configurazione di fondo pozzo e di superficie di un sistema a pulsazione.

Applicazioni PPT

La tecnologia PPT è stata verificata in giacimento nel caso degli oli pesanti (Spanos *et al*., 2003), ed è stato osservato come determini risultati benefici sulla produzione dei pozzi circostanti altamente depleti. La stimolazione in un pozzo centrale non ebbe immediatamente un effetto a causa della viscosità alta, ma dopo qualche tempo l'afflusso di sabbia risultò incrementato e il declino della produzione di olio fu quasi completamente arrestato.

Questa tecnologia è ancora in una fase nascente, ma opportunamente applicata potrebbe incrementare le portate e aiutare a recuperare una parte dell'olio residuo solitamente lasciato in posto dai processi di estrazione convenzionali. Anche se non compreso in tutti i suoi aspetti, il metodo PPT si conferma attualmente promettente ed economico per migliorare il recupero integrando molte tecnologie, compreso il drenaggio per gravità, in cui potrebbe agevolare l'aumento del flusso di liquido sui contorni delle sacche a vapore saturi di liquidi. Pur non potendo eliminarle, esso contribuirebbe a ridurre le instabilità avvettive e capillari che affliggono tutti i processi di spiazzamento basati su gradienti di pressione.

Nuove tendenze nelle tecnologie a vapore ad alta pressione

Se il petrolio viscoso non può essere recuperato economicamente attraverso tecniche a flusso freddo o minerarie, la viscosità deve essere ridotta: i tre possibili metodi sono il riscaldamento, la diluizione, o la riduzione del peso molecolare. Di questi, il riscaldamento attraverso tecnologie a getti di vapore è stato di gran lunga quello più efficace.

L'iniezione di vapore ad alta pressione ha luogo in condizioni di fratturazione, così che sottili livelli shale non rappresentano una severa restrizione sul flusso dei fluidi, anche se il maggiore dispendio termico associato al riscaldamento di queste tipologie rocciose è considerevole. A causa delle perdite di calore e dei costi in energia (il vapore è di solito generato dalla combustione di CH_4), i processi di iniezione di vapore sono limitati a reservoir di spessore maggiore di 10-12 m. La gestione del calore è un parametro critico e in futuro saranno utilizzate per generarlo nuove fonti come il nucleare e le tecnologie *clean coal* (a carbone pulito) con cogenerazione. Anche se il rapporto olio-vapore (SOR, Steam-Oil Ratio) è usato comunemente quale misura dell'efficacia di un processo, è molto meglio stabilire l'efficienza termica complessiva, ottenuta sommando i costi di tutte le fonti di energia utilizzate nel sito in cui si interviene, espressi in barili di olio equivalente (boe), e dividendo il risultato per la produzione.

I processi di vapore ad alta pressione non sono applicabili nei casi di giacimenti che presentano zone di acqua attive o cappe di gas, e ciò costituisce una severa limitazione alla loro utilizzazione. Per esempio, la tecnologia CSS usa fasi di bassa pressione durante la produzione; se è presente acqua attiva, questa interviene causando il rapido raffreddamento del vapore, l'immobilizzazione dell'olio e in ultima analisi il cortocircuito del processo. Durante i processi di iniezione ad alta pressione, se è presente una cappa di gas libero o una zona d'acqua, le perdite di vapore renderanno il processo non economico.

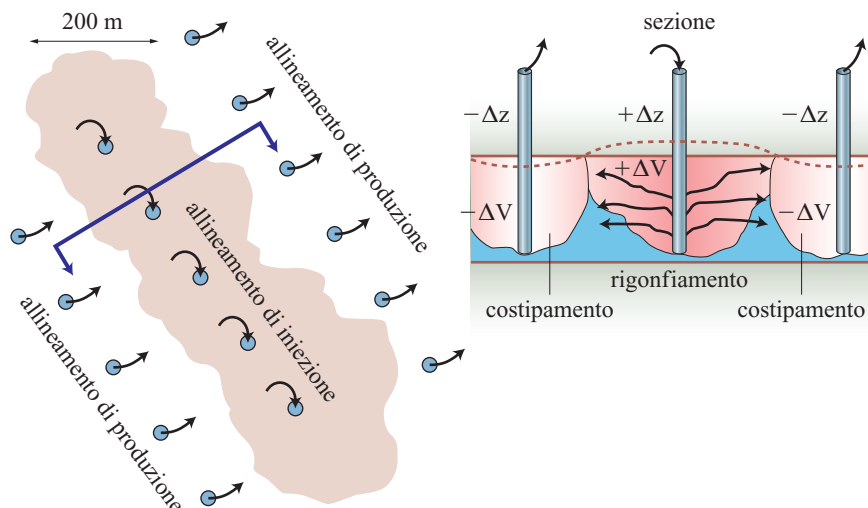
Successivamente, sarà evidenziato come i processi controllati dalla gravità usualmente possono ovviare a questa limitazione, contemplando l'ampliamento delle condizioni favorevoli. Tuttavia, sono in corso di sviluppo nuovi approcci all'iniezione di vapore per incrementare il R_F e l'efficienza termica nei casi di quei reservoir dove i metodi SAGD non garantiscono tassi di produzione economici, a causa di barriere costituite da livelli argillosi o di basse permeabilità verticali.

Stimolazione ciclica di vapore megabatteria

Il metodo CSS convenzionale utilizza pozzi verticali individuali; tipicamente, si raggiunge in questo modo un R_F del 15-30%. Nello sviluppo megabatteria (CSS-megarow), l'iniezione di vapore e la produzione di liquido sono condotti lungo allineamenti di pozzi (**fig. 6**), e questo origina alcuni benefici incrementando l'area di contatto del vapore con il reservoir e conseguentemente il R_F. In genere, la fase di iniezione si prolunga per circa 10 settimane; il processo prevede poi un'inversione, con gli allineamenti di produzione che diventano di iniezione e viceversa.

Tre importanti meccanismi di produzione hanno luogo nella tecnica CSS. Il primo è la spinta dei fluidi caldi verso i pozzi di produzione, sostenuta dalla vaporizzazione e dall'espansione flash del vapore con la diminuzione della pressione all'allontanarsi dai pozzi iniettori. Il secondo è collegato alla sostanziale dilatazione di taglio che si propaga nel reservoir durante l'iniezione ad alta pressione; siccome nella fase di declino della pressione aumentano gli sforzi agenti sulla matrice, la ricompattazione che si realizza sulla formazione aiuta a spiazzare i fluidi nella direzione dei pozzi di produzione. Il terzo è specifico della stimolazione megabatteria e si riferisce all'effetto spinta del vapore che aiuta a spiazzare l'olio dai pozzi di iniezione allineati a quelli di produzione, in quanto elevate differenze di pressione sono mantenute per diverse settimane prima di essere invertite.

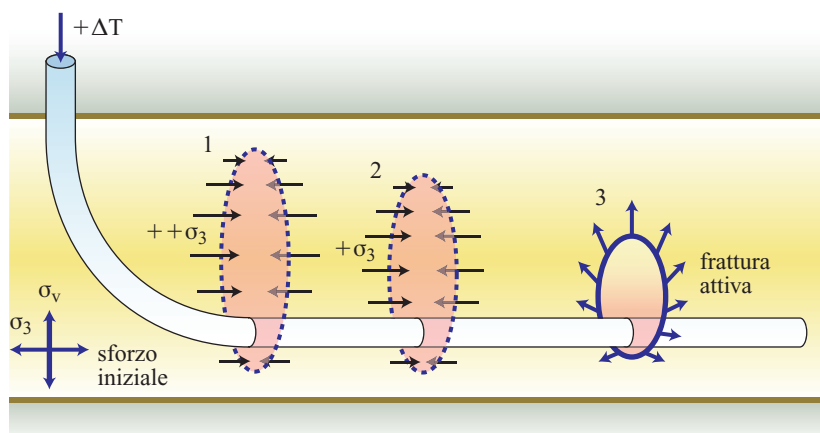
La tecnologia CSS sviluppa comunque soltanto R_F moderati, anche in reservoir dalle buone caratteristiche (di grande spessore, alta k, bassa μ), perché una gran parte dell'olio delle zone più basse tra i pozzi verticali non può essere facilmente raggiunta dal calore (a causa della tendenza del vapore a migrare verso le zone più alte, *steam override*); inoltre la fratturazione necessaria per l'iniezione del vapore durante i primi cicli comporta una distribuzione non uniforme del calore, un maggiore effetto override (segregazione gravitazionale) e una

fig. 6. Il flussaggio megabatteria con vapore aiuta a sviluppare la ricompattazione e garantisce anche una componente di spinta di linea ai processi di iniezione ciclica di vapore.

qualche perdita di calore dalla zona in cui sono ubicati i pozzi, anche attraverso i livelli di copertura. Per esempio, nel più grande progetto mondiale CSS (Imperial Oil Cold Lake, ad Alberta, in Canada), il R_F è attualmente del 26% circa con un SOR di circa 2,5, ed è poco probabile che si possa raggiungere un R_F>30% con la sola applicazione CSS, anche con una eventuale vaporizzazione megabatteria. Poiché l'area da esplorare è diffusamente considerata come un'eccezionale zona *sweet spot* (produttiva), ci si possono aspettare R_F più bassi in zone più difficoltose.

Stimolazione di vapore ciclica in pozzi orizzontali

L'iniezione di vapore ciclica in pozzi orizzontali (HWCS, Horizontal Well Cyclic Steam stimulation) collocati vicino alla base del reservoir presenta diversi interessanti aspetti: i pozzi lunghi offrono una migliore zona di contatto per il vapore; l'iniezione per frattura può essere realizzata facilmente lungo l'intera perforazione; ci sono componenti di drenaggio per gravità che aumentano il R_F.

Durante la fratturazione da vapore in un pozzo orizzontale, il processo, con fratture che si assumono verticali, prende avvio al tacco del pozzo, perché lì interviene l'energia addizionale (in pressione) sviluppata per forzare il getto di vapore lungo la parte orizzontale del pozzo. Tuttavia, pressioni e temperature alte determinano l'espansione della formazione e l'incremento degli stress di chiusura delle fratture, di modo che il punto attivo di iniezione da frattura si muova sotto la formazione lungo il pozzo verso il piede dello stesso (**fig. 7**). Oltre alle fratture verticali, se ne generano anche in altre direzioni – tutte funzionali ad aumentare la conformità del vapore al reservoir – e un'elevata proporzione dell'olio intorno e sopra il pozzo viene a contatto con i fluidi caldi, data la prossimità del pozzo alla base della formazione. In confronto con i pozzi di iniezione di vapore verticali, lunghi pozzi orizzontali tendono anche a mitigare alcuni aspetti negativi della *gravity override* (tendenza a stratificarsi per gravità). Se alcuni pozzi orizzontali vengono trattati simultaneamente da una singola linea di vapore, il periodo di iniezione potrebbe essere di 16-20 settimane,

fig. 7. L'alterazione degli stress e la migrazione dei locus di frattura aiutano la conformità del sistema HWCS. L'effetto di incremento dello stress distribuisce il calore più uniformemente lungo la lunghezza del pozzo. La prima frattura verticale da vapore aumenta il σ_3, portando all'inizio di una seconda frattura, probabilmente più in giù per il casing. Anche nella regione 2 il σ_3 aumenta e comincia una terza frattura. Alla fine, lo stress minimo non è più σ_3; allora le fratture cambiano orientazione, migliorando ancora la conformità.

piuttosto che le 8-10 settimane tipiche per un pozzo verticale CSS. Ciò si deve al fatto che il volume d'olio da riscaldare in un singolo pozzo è circa 6-10 volte maggiore di quello di un pozzo verticale.

Durante la produzione, la geometria del pozzo orizzontale comporta il significativo effetto del drenaggio gravitativo che si aggiunge alla ricompattazione e alla spinta per variazione di pressione (Δp-drive). Le fasi gassose (gas disciolti e vapore) si muovono verso l'alto, mentre l'olio caldo e l'acqua condensata tendono a muoversi verso il basso, superando le tendenze naturali alla formazione di coni sotto l'effetto di alti gradienti di pressione. Quando in fase di produzione la pressione si abbassa, la diffusione a flash del vapore aiuta a riempire i vuoti causati dal drenaggio, migliorando la segregazione per gravità. L'iniezione simultanea di gas inerte, in alto nella zona riscaldata durante la produzione, potrebbe essere utilizzata per incrementare gli effetti di spiazzamento gravitazionale.

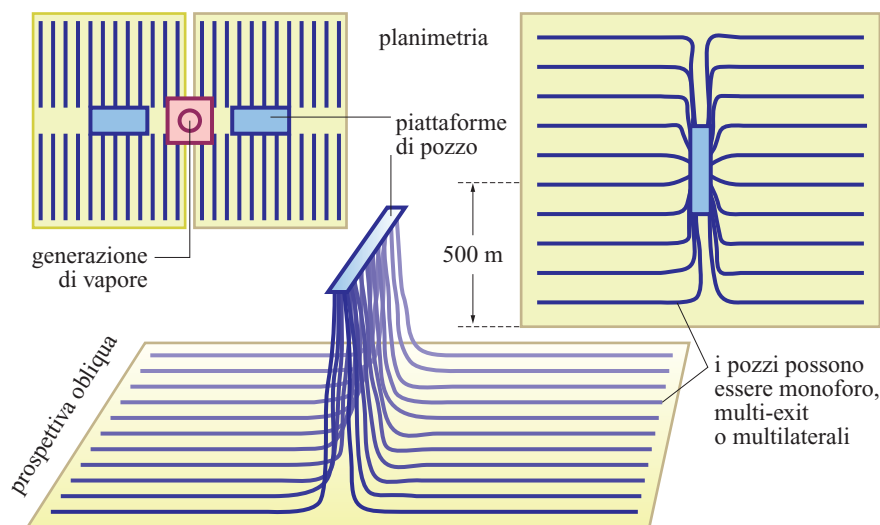
Un pozzo singolo HWCS è più efficiente di un pozzo singolo CSS, ma ci sono alcuni benefici supplementari che si possono ottenere attraverso l'iniezione di vapore simultanea in pozzi multipli. In questa configurazione, gruppi di pozzi in un allineamento che copre circa 1,5 km^2 (**fig. 8**) sono alimentati con flusso di vapore simultaneamente per un periodo di molte settimane, per poi esser messi in produzione mentre il gruppo successivo è sottoposto a vaporizzazione, e così via, procedendo ripetutamente secondo uno schema progressivo e in modo ciclico. Il numero di pozzi trattati simultaneamente con vapore dipende dalla iniettività e dai tassi di vapore potenziali, perché è necessario disporre del vapore nel punto terminale dei pozzi. Tubi di splitting (separazione) del vapore nei pozzi possono essere utilizzati per migliorare la distribuzione del vapore e accelerare i tassi di produzione. Questo migliora ancora il contatto del vapore, perché durante l'iniezione il sollevamento generale con fratturazione da vapore a prevalenza orizzontale ha luogo sull'intero blocco, accompagnato da dilatazione da sollecitazione di taglio e segregazione gravitazionale di fase. Durante la produzione, in confronto ai pozzi verticali CSS, ci sono gradienti complessivi più bassi e migliore conformità; conseguentemente gli effetti di segregazione gravitazionale sono più significativi, favorendo così l'aumento del R_F.

In condizioni identiche, la tecnica di iniezione HWCS su gruppi di pozzi fornisce verosimilmente R_F del 10-15% più grandi rispetto al metodo CSS, con un SOR migliorato del 15-20%, anche se, in comparazione con un progetto convenzionale CSS, il recupero dell'olio può essere distribuito su un periodo di tempo più lungo e ci può essere un ritardo maggiore prima che sia raggiunto il picco di produzione. Inoltre, i costi sono più grandi e, come nel caso dei CSS, questa opzione si applica limitatamente a zone di spessore apprezzabile e ben saturate. Saturazioni in olio basse, intercalazioni prive di olio spesse e pay netti di spessore ridotto sono comunque fattori fortemente negativi per tutti i trattamenti con vapore.

Un altro importante vantaggio dei metodi HWCS consiste nella circostanza che il reservoir, una volta ben riscaldato, può essere facilmente convertito al sistema del drenaggio per gravità, sfruttando una o più tecnologie tra quelle elencate nel paragrafo 2.1.3, in considerazione del fatto che i pozzi orizzontali sono già in posto nelle vicinanze della base dello strato. Questo può migliorare sostanzialmente il R_F.

2.1.3 Tecnologie di drenaggio per gravità

L'avvento di schemi concreti di drenaggio per gravità che utilizzano pozzi orizzontali è uno dei maggiori sviluppi dell'industria petrolifera nell'ultima parte del 20°

fig. 8. Allineamento di pozzi orizzontali per un sistema HWCS.

secolo. Il drenaggio per gravità che sfrutta le differenze di densità ($\Delta\varrho$) di fasi immiscibili consente l'eliminazione delle instabilità per flusso avvettivo e conduce a R_F elevati. I gradienti di pressione (Δp) devono essere mantenuti bassi di modo che il sistema rimanga sotto il controllo della gravità. Inoltre, poiché i tempi di scorrimento sono modesti sotto l'azione delle forze originate da $\Delta\varrho$, il drenaggio da gravità è realizzabile soltanto con pozzi orizzontali posizionati vicino alla base della zona satura d'olio, nei casi in cui sia ragionevole la permeabilità verticale (intrinseca o indotta). Naturalmente, tutto l'olio al disotto del pozzo di produzione rimarrà inaccessibile ai metodi di drenaggio per gravità; per questo motivo i pozzi sono invariabilmente collocati il più in basso possibile nella zona da coltivare.

Nei processi controllati dalla gravità, le differenze di densità delle fasi immiscibili ($\Delta\varrho$) e l'equilibrio di porosità ($\Delta V_{in}=\Delta V_{out}$) conducono alla segregazione gravitazionale verticale: i liquidi densi calano in basso, i liquidi leggeri e le fasi gassose si levano verso l'alto; si tratta della nota instabilità di override, ora sfruttata deliberatamente quale metodo di produzione. I pozzi possono essere eserciti a pressione qualsiasi, così i metodi di drenaggio da gravità possono essere utilizzati dove c'è acqua di fondo attiva o acqua laterale; la contropressione del pozzo produttivo è mantenuta allo stesso livello della zona d'acqua ($\pm$10-20 kPa), in modo tale che l'entrata di acqua non può aver luogo. Poiché nel drenaggio per gravità $\Delta p \approx 0$ non possono accadere infiltrazioni digitiformi viscose, formazione di coni e canalizzazioni, eliminare le instabilità avvettive comporta un grande vantaggio perché in loro assenza le forze di gravità tendono a stabilizzare i fronti e a incrementare il R_F, sebbene per basse velocità di flusso.

Iniezione di gas inerte

Il metodo IGI (Inert Gas Injection), utilizzato da solo, non è appropriato per gli oli ad alta viscosità; tuttavia è utile per aumentare il R_F nei giacimenti di olio convenzionale e ha applicazioni potenziali dopo l'intervento di processi termici. Inoltre, l'iniezione di gas inerte rende particolarmente evidente il processo fisico della segregazione gravitazionale (Chatzis *et al.*, 1988).

La **fig. 9** mostra un cilindro alto 2 m riempito di sabbia quarzosa; la sabbia è bagnabile dall'acqua e la saturazione in olio è $S_o \approx 0{,}90$, conseguita attraverso spiazzamento. La pietra di drenaggio basale porta canali completamente bagnabili dall'olio e dall'acqua, in quanto fabbricata con granuli liofili e idrofili; perciò ha resistenza capillare zero per entrambi i liquidi. Il drenaggio basale si compie affinché il gas inerte rimpiazzi gli spazi vuoti dei pori in un processo top-down. Mentre il gas libero si muove verso il basso, a causa della disuguaglianza della tensione superficiale, relativa alle tre superfici di separazione in gioco ($\gamma_{wg}>\gamma_{ow}+\gamma_{go}$), si

recupero del 100%
curva di recupero tipica
100 giorni
sabbia drenata di olio con valori >97,5%
olio interconnesso attraverso pellicola sottile
'banco d'olio' in sabbia bagnabile dall'acqua
pietra porosa di drenaggio (doppia bagnabilità per tutta la sua lunghezza)

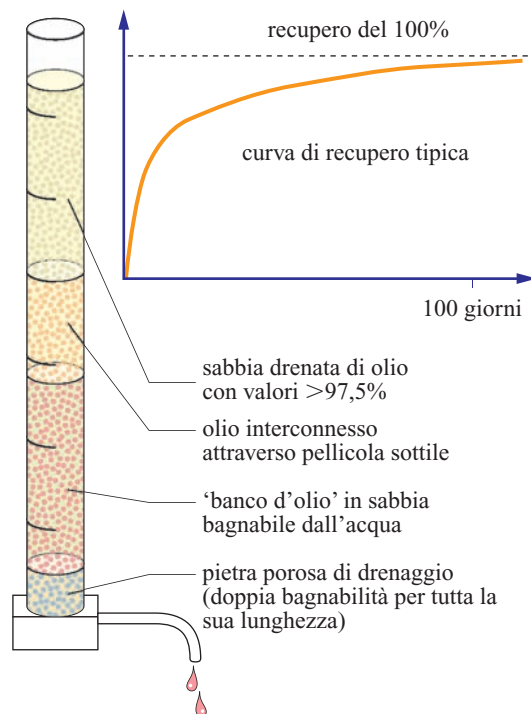



fig. 9. Esperimento di drenaggio per gravità.

sviluppa una struttura a tre fasi con una pellicola d'olio tra l'acqua e il gas. L'olio della parte superiore rimane pertanto completamente connesso con la zona a olio attraverso pellicole sottili (**fig. 10**) e continua a drenare perché più denso del gas. In laboratorio si possono raggiungere R_F molto alti (98-99%), anziché la comune condizione in cui l'olio drena fino a una tipica saturazione residua di 0,20-0,30.

Questo esperimento dimostra un fatto rimarchevole: data una fase gassosa continua in una zona superiore, l'olio forma sempre una pellicola espansa sull'acqua e può lentamente drenare fino a bassi valori di S_o, confermato che abbia luogo il rimpiazzo dei vuoti tra i pori e che le pellicole sottili rimangano intatte. I gradienti di pressione devono essere tenuti sotto il valore al quale le pellicole sono strozzate, o l'olio rimane isolato in ammassi. Inoltre, il concetto di olio residuo, largamente usato, ha poca rilevanza nel sistema di drenaggio per gravità a tre fasi. I dati sull'olio residuo hanno significato soltanto nei casi di spiazzamento in condizioni di elevati Δp, dove l'olio è isolato da strozzature dispersive e bloccato dalle forze capillari.

Il fenomeno della pellicola spontanea d'olio in espansione definisce l'ambito di una tecnologia futura che potenzialmente potrebbe essere la migliore per tornare a coltivare vecchi giacimenti e recuperare l'olio rimanente (tipicamente 0,40-0,75 dell'OOIP). I pozzi orizzontali sono installati alla base di un reservoir impoverito, nel quale l'olio è diventato isolato nella forma di

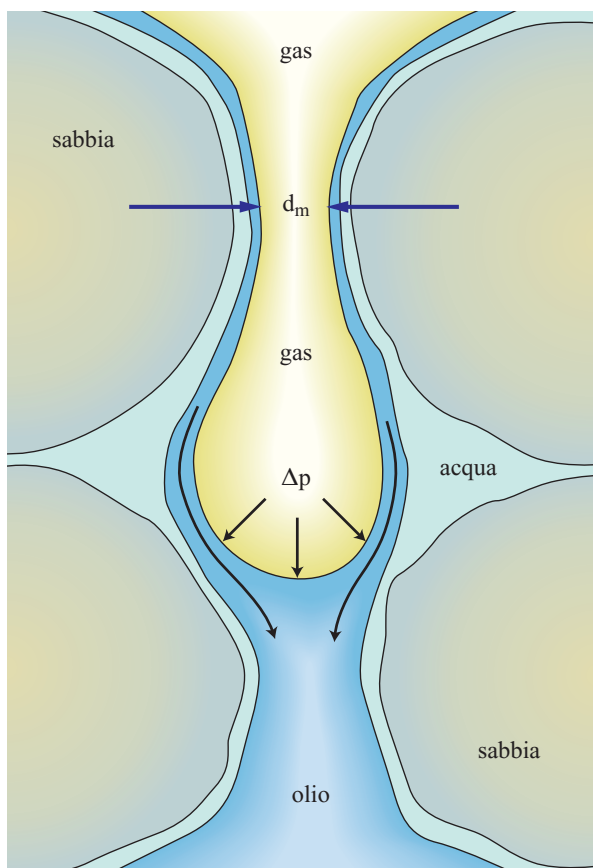



fig. 10. Microstruttura dei fluidi; d_m=diametro.

ammassi disconnessi. Gas inerte – o una miscela di idrocarburi gassosi (HC) – è iniettato nei pozzi allo stesso tasso con cui si estrae l'acqua (per evitare elevate variazioni di pressione). Si genera una fase gassosa crescente e in ascensione, che quando raggiunge l'ammasso dell'olio fa sì che questo, spontaneamente, si diffonda indietro verso il pozzo; così la barriera della capillarità risulta perforata. In ultimo, il gas iniettato raggiunge la sommità del reservoir, ma il processo di iniezione prosegue, con $\Delta V_{in}=\Delta V_{out}$ per evitare il verificarsi di elevate Δp che potrebbero distruggere il drenaggio per gravità stabilizzato. Una volta completato l'intervento, i gas di valore economico sono recuperati attraverso il declino controllato della pressione oppure mediante la sostituzione con CO_2.

Nel caso in cui il metodo IGI sia applicato a un reservoir vergine con buona permeabilità verticale (k_v) ma in presenza di una zona d'acqua attiva, si inietta metano (CH_4) o azoto (N_2) sopra il reservoir, per spiazzare l'olio verso i pozzi orizzontali alla base della struttura (si potrebbe utilizzare CO_2 che però a $p>7{,}4$ MPa e $T>31{,}1$ °C è in condizioni supecritiche). Nel pozzo orizzontale la pressione è mantenuta uguale alla pressione della zona d'acqua per eliminare instabilità avvettive (**fig. 11**) e il gas viene iniettato alla stessa portata volumetrica di reservoir a cui sono estratti i liquidi, affinché non abbia luogo il fenomeno di formazione di coni. Se c'è una buona spinta di fondo dell'acquifero, è possibile che si abbia un movimento verso il basso dell'interfaccia con il gas e un movimento verso l'alto dell'interfaccia con l'acqua, entrambi gravitazionalmente stabilizzati. Dato che la differenza di densità tra olio e acqua è più piccola, le velocità di spostamento delle interfacce non possono essere le stesse; in questo caso, i pozzi di produzione sono collocati più vicino alla zona di contatto con l'acqua per bilanciare la produzione.

Un reservoir ideale per l'approccio IGI potrebbe essere quello che presenti una modesta immersione, così da avere la più estesa superficie di interfaccia gas/olio, ma ancora un buon effetto di drenaggio gravitativo (Ren *et al.*, 2005). La delicata interazione tra la struttura del reservoir e i processi di segregazione per gravità nei sistemi a tre fasi è ancora poco considerata, e molte delle possibili applicazioni del metodo IGI saranno percepite come tali soltanto quando aumenterà nell'industria la consapevolezza della sua efficacia.

fig. 11. Iniezione di gas inerte, un processo di drenaggio gravitativo per oli a bassa viscosità. Nei processi governati dalla gravità, l'iniezione del gas e i tassi di produzione sono controllati per evitare la formazione di coni di gas (o acqua). Si rende necessario un bilanciamento dei volumi: $\Delta V_{in}=\Delta V_{out}$. I pozzi orizzontali devono essere paralleli alla struttura, vicini al contatto olio/acqua, se necessario.

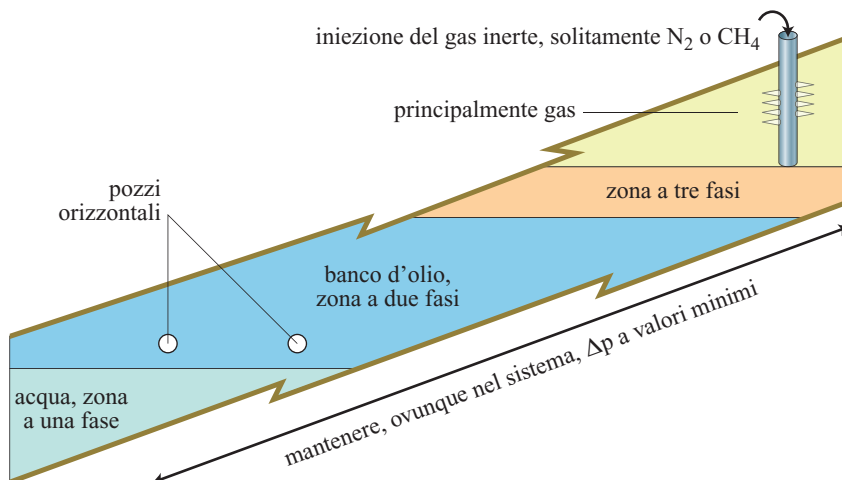
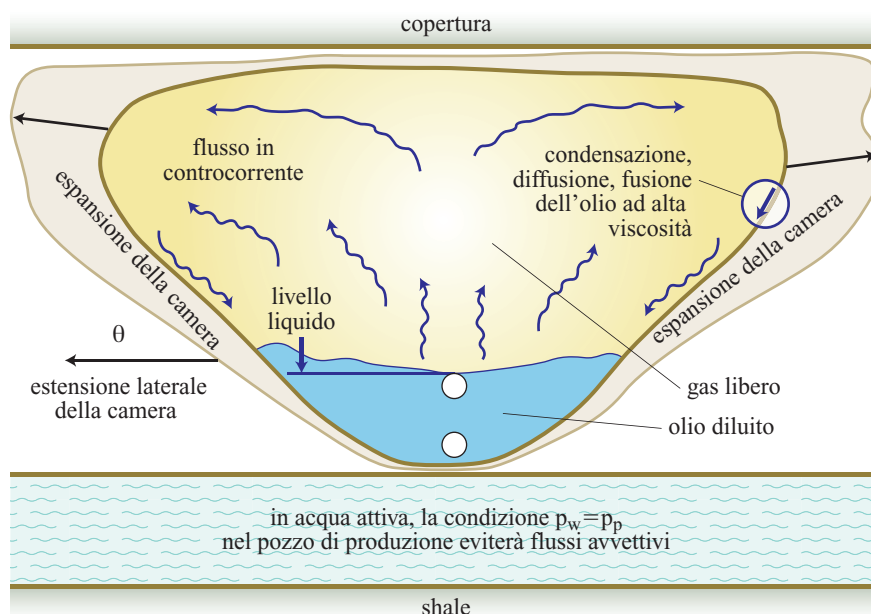



fig. 12. Camera in espansione in un processo VAPEX (o SAGD).

Estrazione VAPEX del petrolio

Per ottenere rese di pozzo economiche, si può ridurre la viscosità attraverso la diluizione con solventi e idrocarburi gassosi a condensati. In combinazione con il drenaggio per gravità che utilizza lunghi pozzi orizzontali, questo metodo è noto come VAPEX (Vapour-Assisted Petroleum Extraction; Butler e Mokrys, 1991). Esistono numerose opzioni, ma il VAPEX fu concepito originariamente per una coppia di pozzi (**fig. 12**), configurata in modo che dal pozzo superiore si possa iniettare la miscela gassosa e dal pozzo inferiore produrre l'olio diluito. Si determina in questo modo nella zona di intervento una camera, in cui gli idrocarburi gassosi e i liquidi condensati si diffondono nell'olio attraverso una interfaccia, fondendo l'olio che fluisce verso il basso in modo da esporre alla diluizione una nuova superficie. Alla scala di 1-100 mm, il fronte è notevolmente interessato da digitazioni, a causa degli effetti di diluizione e imbibizione cosicché l'area della superficie per la diffusione è grande, e questo aiuta ad accelerare la velocità di trasporto di massa della fase diluente nell'olio ad alta viscosità. Il processo tende ad autostabilizzarsi senza formazione di digitazioni di larga scala, garantendo grande stabilità e planarità macroscopica al fronte di fusione. L'assenza di elevati Δp permette di recuperare e riciclare con grande efficienza diluenti molto costosi, superando i problemi di scarso recupero di solvente da cui sono afflitti i processi di spiazzamento ad alta pressione con solvente. Inoltre, il diluente lasciato in posto dopo l'estrazione si può recuperare attraverso iniezione di gas inerte o riduzione di pressione.

Per ottenere la condensazione degli idrocarburi leggeri al fronte di fusione, è possibile riscaldare i vapori prima dell'iniezione 20-40 °C sopra le temperature del reservoir; questo consente inoltre una scelta più ampia nella composizione dei gas VAPEX utilizzati. Le richieste di energia termica sono una piccola frazione di quelle tipiche dei processi a vapore a causa delle modeste variazioni di temperatura coinvolte, della bassa capacità termica dei solventi e del basso calore di condensazione. La piccola quantità di calore in gioco è comunque un aiuto per la riduzione della viscosità.

Come accade con il metodo IGI, il sistema VAPEX può operare a qualunque pressione in quanto condotto per drenaggio gravitativo. In presenza di una zona d'acqua attiva, è conveniente controllare attentamente la pressione per minimizzare l'afflusso o le perdite.

VAPEX comparato al processo termico SAGD presenta vantaggi e svantaggi. La diluizione con solvente comporta che nei casi di oli ad alta viscosità (>100.000 cP) deve essere introdotta nel volume dell'olio una grande quantità di diluente (20-30% in volume); questo suggerisce che il sistema VAPEX può essere più efficace nei giacimenti caratterizzati da viscosità comprese nell'intervallo 50-5.000 cP, casi in cui si richiede soltanto una diluizione del 5-15%. Un altro aspetto che riguarda gli oli ad alta viscosità è che gli idrocarburi liquidi determinano la precipitazione degli asfalteni, che possono così ostruire la porosità riducendo le velocità di flusso. Anche se questo metodo è stato proposto come uno strumento di upgrading *in situ*, gli effetti negativi della precipitazione degli afalteni e dell'ostruzione dei pori sono sostanziali. Forse in questi casi, per mantenere aperti i piccoli canali di connessione tra i pori, potrebbe essere utilizzato il metodo PPT.

Poiché non ci sono effetti termici di dilatazione e dislocazione nel sistema VAPEX freddo, sono sufficienti

sottili livelli argillosi per creare barriere di flusso. Per superare questa difficoltà, possono essere messe in posto fratture mantenute attraverso agenti specifici per realizzare percorsi di flusso verticale; tuttavia questo risolve soltanto parzialmente il problema, in quanto in tali casi l'angolo di flusso effettivo può risultare così basso che i tassi di recupero diventano troppo lenti.

Rimane il fatto che il sistema VAPEX richiede poco calore, dunque non risulta penalizzato dai pesanti costi per la produzione del calore (≈60-70% delle spese operative – OPEX, OPerational EXpenditure – nei sistemi SAGD e nei processi a stimolazione ciclica con vapore). Inoltre, altre configurazioni di pozzo diventano verosimili (per esempio, **fig. 13**) e in funzione degli elevati valori R_F attesi (70-85%) potrebbe essere sostenuto un tempo molto più lungo di coltivazione, probabilmente diversi decenni. Di contro, nel caso dei SAGD, la coltivazione deve essere condotta nel modo più rapido possibile a causa delle perdite di calore, e la spaziatura dei pozzi deve essere modesta; questo vincolo è molto meno rigoroso per i sistemi VAPEX a freddo.

Il sistema VAPEX non patisce delle difficoltà di gestione dei materiali associate all'iniezione di vapore. Non c'è alcuna necessità di acqua, pertanto nessun costo di purificazione, pompaggio e riciclo, tutti problemi di primaria importanza nei SAGD. I costi OPEX nelle configurazioni VAPEX dovrebbero essere circa il 40% dei corrispettivi nei SAGD, perché tipicamente il 60-70% dei costi OPEX in questi ultimi è impegnato per le spese di generazione del vapore e di riciclaggio dell'acqua. Le strutture di superficie per il recupero dei solventi e per le ridotte esigenze di riscaldamento sono molto meno costose di quelle per la generazione del vapore e per la purificazione dell'acqua.

Il VAPEX si confermerà superiore ai metodi di drenaggio gravitativo termico per i reservoir in calcari fratturati che, a causa di valori OOIP più bassi, sono deboli candidati per i processi termici. I sistemi VAPEX potrebbero essere anche preferiti nei casi di reservoir a strati inclinati che sono relativamente sottili (<10 m), nei quali l'applicazione economica di una tecnologia a vapore è improbabile. Attualmente i sistemi CHOPS sono adatti per tali casi, ma soltanto dove è possibile sostenere la produzione di sabbia. Per un reservoir a strati inclinati, i vapori continuano a muoversi in direzione di strato verso la sommità del reservoir, fondendo l'olio che ritorna a velocità di flusso sostenute dalla pendenza naturale. In tale configurazione, a causa della bassa viscosità della fase vapore in circolo, appare possibile mantenere portate di produzione economiche per larghe spaziature del pozzo.

Drenaggio per gravità termico

Processi fisici e problematiche relative al calore

Dal punto di vista dei principi fisici il metodo SAGD è simile al VAPEX. Invece di un diluente a condensazione, si inietta vapor d'acqua al 100% per ridurre la viscosità e occupare gli spazi vuoti; le fasi che si separano gravitazionalmente (olio e acqua) vengono recuperate dal pozzo più basso (Butler, 1991). Come accade per il VAPEX, SAGD può essere utilizzato anche in reservoir con acqua di fondo attiva perché si possono esercire i pozzi con contropressione uguale alla pressione dell'acqua.

I processi SAGD sono alquanto differenti da quelli dei convenzionali processi termici. In questo caso l'override di gravità è un fattore positivo: il vapore risale e si muove lateralmente nella zona d'intervento mentre l'acqua condensata e l'olio caldo fluiscono gravitazionalmente verso il pozzo di produzione. Il vapore scalda l'olio alle pareti di una camera in accrescimento, e la zona di fusione è sottile e stabile perché sono assenti le instabilità avvettive alimentate da variazioni di pressione (Δp-*driven*). I gas che non condensano (N_2 o HC), sviluppatisi o iniettati, tendono a rimanere in alto nella camera; poiché essi producono un effetto isolante, ciò aiuta a ridurre le perdite di calore conduttive delle coperture.

Le alte temperature del vapore danno luogo a diversi effetti positivi, oltre alla riduzione di viscosità. Poiché

fig. 13. Configurazione alternativa per il VAPEX.

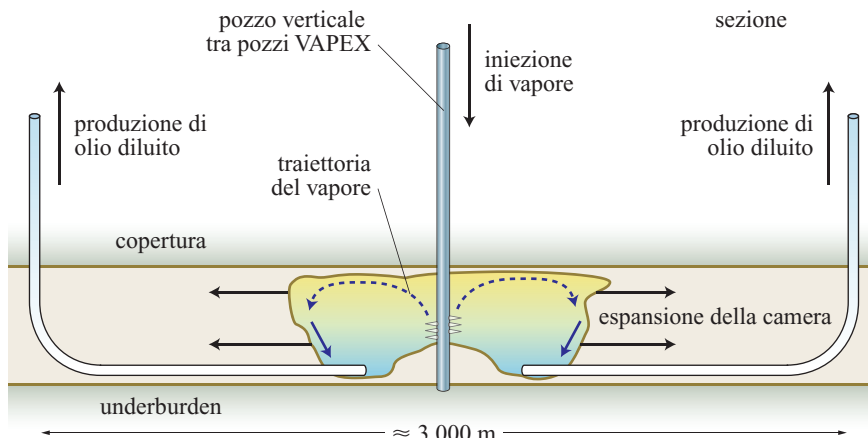
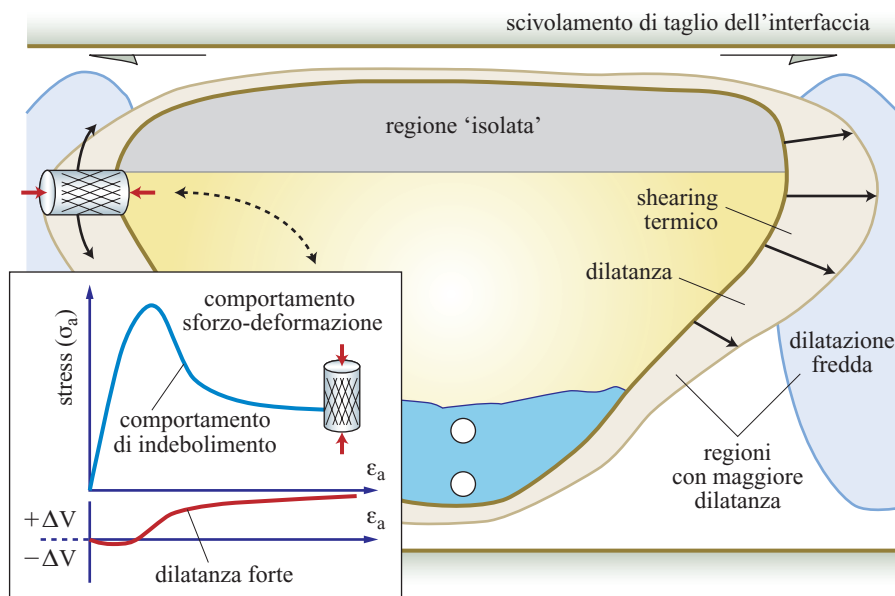



fig. 14. La dilatanza termica e non termica incrementa la permeabilità (k) e favorisce la fratturazione degli shale.

il fronte termico è netto e il ΔT è grande, la zona calda si espande in modo sostanziale rispetto al reservoir freddo oltre il fronte termico. Ciò conduce a *shearing* (clivaggio a piani paralleli) e dilatazione (**fig. 14**), aumentando la permeabilità in anticipo sul fronte, che incrementa la velocità di propagazione del fronte e il flusso di ritorno dell'olio scaldato. Sottili zone costituite da shale subiscono così fratturazione a causa dell'espansione termica differenziale e della disidratazione della frazione argillosa; in questo modo il vapore passa attraverso livelli che normalmente sarebbero stati barriere per i processi non termici. Tuttavia, shale più spesse (>1 m) impediscono il flusso e stabilizzano la crescita della camera in modo tale che il supplemento termico necessario per riscaldare acqua e minerali ivi presenti risulti sostanziale.

Poiché il vapore di camera si espande lateralmente, il valore crescente dell'area della superficie superiore fa sì che le perdite di calore aumentino rapidamente con il tempo. Inoltre, l'angolo di ritorno al pozzo diminuisce, di modo che, quando nella configurazione la larghezza risulta la dimensione dominante, le portate cominciano a ridursi. Ciò limita la larghezza della camera a vapore a circa tre-quattro volte lo spessore del reservoir. Questi fattori, aggiunti a valori OOIP più bassi, limiteranno, probabilmente in modo definitivo, le applicazioni SAGD a giacimenti con spessori superiori a 12-15 m.

Confrontati con i metodi di iniezione di vapore ad alte variazioni di pressione (Δp), i vantaggi della tecnica SAGD risiedono nella maggiore efficienza termica e nei valori estremamente alti dei R_F nella zona di spiazzamento. L'isolamento capillare di zone dall'elevato gradiente di pressione non ha luogo, in quanto il fronte di fusione rimane sottile e relativamente planare. Se il processo avanza più rapidamente in una zona più permeabile, ci sono effetti termodinamici e di shearing che si oppongono e tendono a distribuire uniformemente la progressione, preservando il fronte dallo sviluppo di instabilità di grande ampiezza (come nelle digitazioni viscose o nelle canalizzazioni). In laboratorio, nel caso di modelli 2D si raggiungono facilmente valori di recupero superiori al 95%. In giacimento, in funzione di fattori come il numero e la posizione degli strati argillosi, il tasso di recupero rispetto al tasso di perdita del calore, la grandezza della dilatazione termica, e altri ancora, è ragionevole, nel caso di reservoir idonei, aspettarsi R_F=65-80%.

Rispetto ai processi a iniezione di vapore ad alta pressione, l'efficienza termica più alta deriva dalla nitidezza del fronte termico che procede nel reservoir e dalle ridotte perdite di calore nella direzione verticale. Quando un intervento SAGD è prossimo alla conclusione (5-8 anni dopo la sua attivazione), l'iniezione di vapore può essere rimpiazzata dall'iniezione di gas inerte per spiazzare i liquidi caldi e i vapori verso il pozzo di produzione dove questi possono essere prodotti e il calore recuperato. Dal punto di vista termico, la tecnica SAGD dovrebbe essere circa il 40% più efficiente di un'equivalente operazione CSS. Per esempio, nel giacimento di Cold Lake, si sono raggiunti SOR di 2,5, ma è probabile che con l'applicazione del metodo SAGD si possano conseguire R_F ben migliori con valori SOR di circa 1,5-1,6. Tuttavia, i costi d'investimento (CAPEX, CAPital EXpenditures) elevati necessari per raddoppiare i pozzi orizzontali compromettono parte dei miglioramenti in efficienza.

Implementazione del SAGD

Al momento attuale, il SAGD è stato economicamente verificato in Canada in zone di buona permeabilità (k>1 D, h>20 m) a cospetto di oli di viscosità molto alta

($1\text{-}2 \cdot 10^6$ cP) e a profondità variabili da 150 a 650 m. Considerando un arco di tempo utile di 5-8 anni, si potrebbero conseguire R_F dell'80% nei migliori casi caratterizzati da eccellente permeabilità verticale, ma facendo riferimento a una media complessiva è probabilmente più ragionevole pensare a valori del 65-70%. Si noti che anche in giacimenti convenzionali di petrolio in arenaria, applicando metodi di recupero assistito a elevate Δp, R_F del 60% sono eccezionali a causa dei fenomeni di bypassing dell'olio e di otturazione capillare e per l'alto contenuto d'olio residuo associato con i processi Δp-*driven*.

Anche se una strategia a doppio pozzo definisce la configurazione correntemente utilizzata, in linea di principio è possibile realizzare un sistema SAGD permanente con un singolo pozzo, dove l'iniezione del vapore ha luogo per tutta la lunghezza del pozzo, con il vapore che si separa e cresce fuori del pozzo per essere rimpiazzato dai liquidi. Possono essere utilizzate altre configurazioni, a patto che Δp sia mantenuto basso affinché il processo sia guidato dagli effetti di variazione di densità ($\Delta \varrho$). A oggi, il concetto di doppio pozzo è ritenuto il più appropriato per nuove coltivazioni di spesse zone a olio viscoso, perché presenta linee di flusso brevi, riducendo le perdite di calore, e garantisce che una completa comunicazione lungo tutta la lunghezza del tubo sia raggiunta rapidamente. Tuttavia, quando SAGD è applicato ad altri reservoir che già sono in fase produttiva attraverso l'impiego di una tecnologia diversa o a reservoir in cui la comunicazione sia già stata stabilita, possono essere usate combinazioni di pozzo differenti. Per esempio, pozzi di iniezione e di produzione orizzontalmente alternati, o allineamenti di pozzi di iniezioni verticali con pozzi di produzione orizzontali di offset possono risultare in particolari casi più efficienti (per esempio, HWCS seguito da SAGD).

Le coppie dei pozzi SAGD sono usualmente posizionate rispettando una separazione verticale di circa 4 m e condotte in modo tale che la differenza di temperatura tra i due pozzi sia di circa 30 °C. Questo sembra essere l'*optimum* per le condizioni canadesi, ma la situazione ottimale deve essere poi valutata caso per caso. Le lunghezze di pozzo ottimali sembrano essere di circa 800 m in quanto le perdite di carico in pozzi orizzontali molto lunghi possono determinare lo sviluppo eccessivamente lento del drenaggio al piede (del pozzo) oppure gradienti di pressione nel reservoir che destabilizzano il drenaggio gravitativo attraverso la formazione di coni e digitazioni viscose.

In un reservoir con acqua attiva, la contropressione del pozzo di produzione deve rimanere prossima alla pressione dell'acqua, ma in assenza di acqua attiva è possibile esercire il sistema SAGD a pressioni più basse. Nel caso di oli dalla viscosità più bassa ciò può presentare alcuni vantaggi, ma per oli ad alta viscosità la temperatura inferiore inibisce la formazione della dilatazione di scorrimento e la riduzione della viscosità (relativa al ΔT) può risultare insufficiente per ottenere buone portate. In questi casi, il SAGD di bassa temperatura non è vantaggioso (Collins, 2004).

Metodi ibridi di drenaggio per gravità

Il drenaggio per gravità è generalmente lento, limitato dalle viscosità elevate, da bassi valori Δp e dalla permeabilità intrinseca della roccia. I metodi ibridi sono in grado di superare alcuni di questi vincoli.

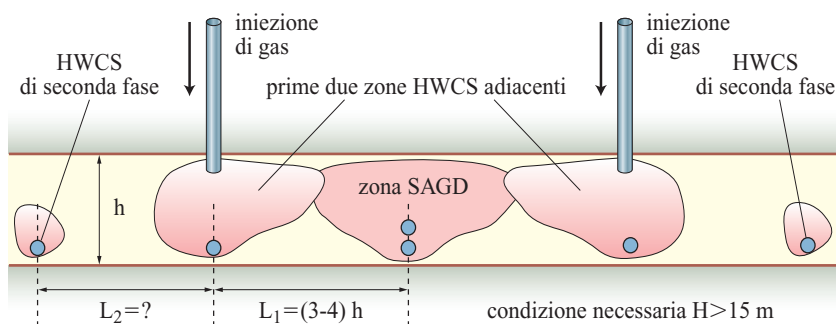
VAPEX e SAGD, oppure IGI e SAGD

La tecnica SAGD è già unita, nella fase di produzione, con i concetti VAPEX. Idrocarburi gassosi sono iniettati con il vapore per ottenere i benefici della diluizione, come anche per procurare il ricambio del volume dei vuoti e per contribuire a mantenere le perdite verticali di calore per conduzione entro livelli ridotti attraverso gli effetti di isolamento forniti dai gas alla sommità della zona (Gupta *et al*., 2002). La tendenza dei gas inerti a rimanere in alto nella struttura e del vapore a condensare fornisce al sistema del flusso una componente IGI che consente all'olio di continuare a drenare finché la zona a olio non è completamente esaurita. Questo dovrebbe garantire un ridotto fabbisogno di calore e un recupero più rapido, e può anche migliorare a margine il R_F poiché il processo può essere ottimizzato e i costi possono risultare inferiori a quelli di un intervento SAGD semplice.

Una volta che l'uso di tecnologie ibride sarà diventato un modo di operare ordinario, le compagnie petrolifere cominceranno a esplorare combinazioni diverse di gas e vapore. Probabilmente troveranno più conveniente, dal punto di vista economico, esercire i pozzi prima in un modo e poi in un altro, per esempio applicando il metodo SAGD per diversi anni così da fratturare le zone a shale, per poi spostarsi gradualmente verso il VAPEX, che ha costi operativi molto più bassi, anche se è più lento. Nel campo delle viscosità più basse (inferiori a 1.000 cP), si può tranquillamente considerare l'applicazione di un processo ciclico di iniezione di vapore e di gas sotto il controllo di condizioni gravitative, seguite da trattamento IGI, in modo ciclico, nel tentativo di ridurre le perdite di calore e i costi operativi.

SAGD veloce

Il concetto di SAGD veloce (Gong *et al*., 2002) prevede una coppia di pozzi SAGD centrale rispetto a pozzi di confinamento HWCS che sono sottoposti a lunghi cicli di iniezione di vapore (da molti mesi a un anno per un ciclo singolo) e poi convertiti a drenaggio gravitativo una volta che sia raggiunta una buona comunicazione tra i pozzi adiacenti (**fig. 15**). Il processo HWCS tende ad aprirsi facilmente varchi in sottili livelli argillosi, e il

fig. 15. SAGD veloce che utilizza una combinazione dei metodi SAGD e HWCS. Il processo SAGD veloce è esteso lateralmente, secondo almeno due stadi (L_1, L_2). Il valore ottimale per L_1 sembra essere (3-4) h, mentre è meno certo per L_2. Può essere utile la lenta iniezione di gas inerte effettuata alla cresta della regione HWCS; ciò può ridurre le perdite verticali di calore e fornire un altro fattore di controllo del processo.

calore può parimenti tendere a rimanere più in basso nel reservoir per un tempo più lungo, poiché nelle fratture risultano prevalenti le componenti orizzontali a causa dei cambiamenti indotti dallo stress. Rispetto al SAGD convenzionale, i fabbisogni di trivellazione sono ridotti poiché, pur potendosi prevedere che la spaziatura laterale sia simile, i pozzi di confinamento sono singoli invece che doppi. Si può assumere che qualche componente dei sistemi VAPEX o IGI possa essere utilizzata per migliorare ulteriormente i tassi di produzione e ridurre i fabbisogni di calore, probabilmente del 20-25% rispetto a quelli del SAGD convenzionale. È probabile che i R_F non siano così alti quanto nei SAGD, anche se questo dipende dalla spaziatura dei pozzi.

Ci sono molte possibili combinazioni e permutazioni nei processi controllati dalla gravità, in particolare se essi sono combinati, episodicamente o in sequenza, con i processi alimentati dalla pressione (*pressure driven processes*). Il SAGD veloce, come altri metodi, sarà attentamente studiato con l'ausilio di simulatori matematici, modelli di laboratorio e implementazioni di campo per trovare metodi operativi che aiutino a ridurre le perdite di calore e il tempo di coltivazione, e a incrementare le portate e il R_F. Varie configurazioni di pozzi verticali e orizzontali possono essere utilizzate, in sequenza diversa, ed è poco probabile che la configurazione corrente a doppio pozzo, con i suoi elevati costi di installazione, possa rimanere la sola prevista per il futuro.

SAGD a pozzo singolo (SW-SAGD) e HWCS

Per ottenere rapidamente una grande zona riscaldata, i pozzi orizzontali possono essere eserciti secondo uno schema ciclico che combina una configurazione SW (Single-Well)-SAGD con l'iniezione ciclica di vapore (Elliott e Kovscek, 1999). Un pozzo singolo lungo 800 m è prima predisposto per l'iniezione di vapore con portate moderate (una vaporizzazione troppo rapida determinerebbe perdite di fluidi caldi) per un periodo di 10-15 settimane, poi si avvia la produzione, e le portate di iniezione e di produzione sono bilanciate nel corso di un periodo di diverse settimane per ottenere la condizione di gradienti di pressione bassi e di flusso controllato dalla gravità. Questo approccio può essere ripetuto in molti cicli secondo necessità, ma è probabile che già i primi due o tre cicli ad alta pressione possano creare una zona riscaldata e dilatata in grado di scongiurare fattori come l'impedimento della segregazione, l'ostruzione per capillarità e l'ostruzione o il ritardo del flusso causato dalle intercalazioni argillose, che sono problematici nella configurazione SW-SAGD.

Una volta determinato un grande volume di olio ad alta temperatura, in fase inoltrata del processo, può essere utilizzato un intervento IGI per ridurre le perdite di calore verticali e procurare il rimpiazzamento degli spazi vuoti al processo di drenaggio gravitativo. Altri vantaggi possono includere il fabbisogno ridotto in pozzi e un più rapido anticipo della produzione.

2.1.4 L'opzione della combustione in situ

La separazione gravitazionale dei gas di combustione, l'ostruzione del flusso per il raffreddamento dell'olio ad alta viscosità, la cokizzazione prematura, le rapide canalizzazioni (*channelling*) del gas e il prematuro arrivo del fronte di combustione al pozzo di produzione hanno reso la combustione *in situ* (ISC, In Situ Combustion) non economica nel caso degli oli ad alta viscosità. Tuttavia, i vantaggi potenziali del metodo ISC sono così rilevanti che il conseguimento di un processo di combustione stabile (il concetto di reattore *in situ*) rimane uno dei principali obiettivi della ricerca sugli oli ad alta viscosità. Tali vantaggi includono: *a*) costi di combustibile nulli; *b*) peso molecolare ridotto del prodotto; *c*) rimozione della maggior parte dei metalli pesanti (Ni e V) attraverso ossidazione e precipitazione; *d*) ridotti fabbisogni idrici; *e*) ridotte problematiche nella gestione dei rifiuti di processo liquidi e solidi.

Tutti i processi di combustione ad alta temperatura generano grandi volumi di gas, particolarmente se è utilizzata aria (79% N_2). Questo determina problemi di gestione del gas, in quanto i gas devono fluire attraverso il sistema verso i pozzi di estrazione. Si genera separazione gravitazionale e, poiché i gas trasportano calore, ciò conduce a channelling con fiamma e arrivo

anticipato del fronte di combustione al pozzo di produzione. Nel reservoir, gravi problemi relativi al coefficiente di mobilità negli oli ad alta viscosità favoriscono sempre lo sviluppo delle instabilità di flusso, che il gas non fa altro che peggiorare. Se si utilizza O_2 puro, si elimina la questione del trattamento di N_2, ma il flusso di CO_2 (come gas o come fluido supercritico) comporta problemi simili. I gas prodotti devono essere trattati alla testa di pozzo attraverso separazione immediata, condensazione dei gas idrocarburici, sfiatamento o reiniezione del gas.

Il problema del raffreddamento dell'olio e dell'occlusione dei condotti (*plugging*) è endemico dei metodi ISC convenzionali. L'olio caldo proveniente dal fronte di combustione si raffredda quando fluisce attraverso il sistema e si può completamente immobilizzare, anche gelificando, poiché è chimicamente attivo. Perciò, i gas che devono fuoriuscire dal sistema non possono defluire senza fratturazioni, il che implica pressioni di iniezione più alte, canalizzazioni e perdita di controllo. Nel caso in cui sia presente una zona d'acqua attiva, è difficile mettere in esercizio un sistema ISC perché, se la pressione ai pozzi di produzione scende sotto la pressione dell'acqua, si produce la formazione di coni, fenomeno che 'tempra' l'olio caldo, immobilizzandolo e bloccando il processo.

L'olio prodotto per combustione contiene idrocarburi con un gran numero di legami di carbonio doppi e tripli e tende a gelificare quando raffredda, in conseguenza di una spontanea reticolazione molecolare. Ciò può essere mitigato attraverso immediata idrogenazione con i fluidi ancora caldi, anche se questo richiede lo sviluppo di metodi di idrogenazione a scala più piccola di quelli attualmente accessibili.

I metodi ISC rimarranno di notevole interesse perché la posta in gioco è molto alta: la combustione potrebbe essere l'unica tecnologia praticabile per i giacimenti a olio altamente viscoso in zone di spessore inferiore a 12-15 m, non idonee al metodo CHOPS. I vantaggi del reattore *in situ* sono così grandi che la ricerca applicata ISC andrà avanti anche se i risultati continuano a essere deludenti.

Combustione con l'ausilio di pozzi orizzontali

Il processo di iniezione di aria dal punto terminale del pozzo verso il punto di inizio (THAI, Toe-to-Heel Air Injection), in fase di test di campo nel periodo 2006-2007, utilizza il concetto di breve linea di flusso obbligata per attenuare le instabilità avvettive, i problemi relativi al gas e il raffreddamento dell'olio. Si utilizzano pozzi verticali per iniettare aria, aria arricchita in ossigeno, ossigeno più acqua, o qualsiasi ossidante adatto a propagare un fronte di combustione lungo un sistema a pozzo orizzontale, collocato sotto la formazione da produrre. I gas di combustione e i prodotti derivati da cracking termico e mobilizzati sono recuperati attraverso linee di flusso brevi e calde (**fig. 16**), che superano o evitano le instabilità relative a lunghe linee di flusso e il raffreddamento. Un bilanciamento tra override e corrente discendente, considerando anche il posizionamento basso del pozzo, comporta una raccolta verticale efficiente e in linea di principio è possibile conseguire alti valori R_F.

I vantaggi potenziali del metodo THAI sono evidenti, ma nella pratica si devono affrontare delle complicazioni. L'agente ossidante iniettato può semplicemente effettuare un corto circuito alla punta terminale del pozzo (*toe*), evitando parzialmente il fronte di combustione e introducendo significative quantità di ossigeno libero nel pozzo di produzione. Ciò può determinare logoramento per attrito dell'acciaio e cokizzazione nella sezione orizzontale del pozzo, impedendo il flusso. Tuttavia, simulazioni di laboratorio mostrano una forte tendenza alla formazione di tappi di coke nel pozzo a monte della zona di combustione, cosa che aiuta gli ossidanti a seguire linee di flusso di overriding nella zona di combustione, dove essi possono essere completamente consumati. Rimane da verificare se questo si possa realizzare nella pratica.

fig. 16. Concetto THAI di combustione per brevi linee di flusso.

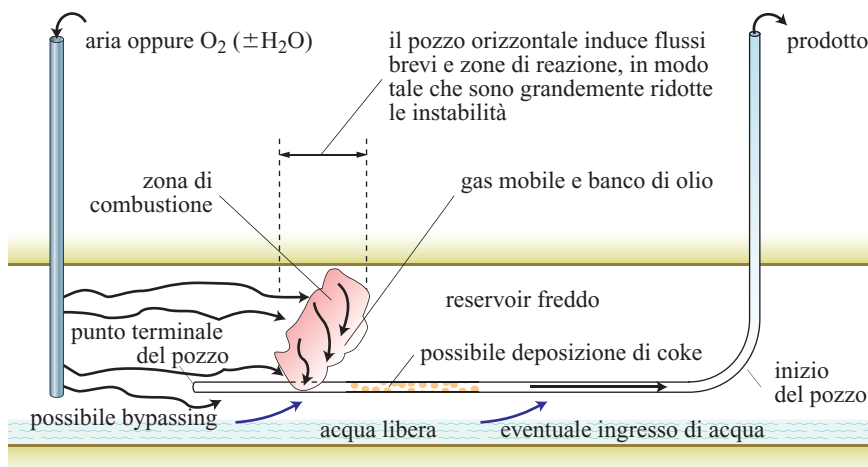
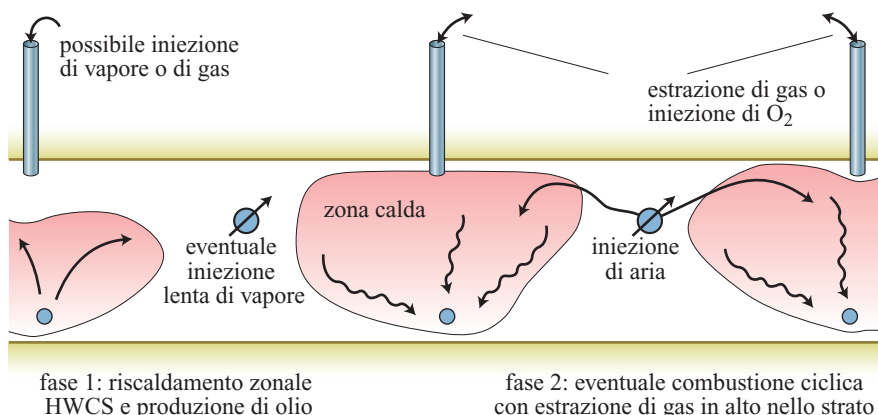



fig. 17. Possibile approccio per HWCS seguita da combustione ciclica.

Un obiettivo da raggiungere è quello della formazione di coke e dell'occlusione a valle della zona produttiva. È necessario il completo consumo di ossigeno prima che i fluidi raggiungano il pozzo ed è anche indispensabile che il foro del pozzo sia riscaldato per mitigare la cokizzazione. Un foro di pozzo può essere preriscaldato con vapore prima che inizi la combustione ed è stata proposta l'installazione di un catalizzatore intorno al pozzo di produzione per far fronte a questa necessità. Infine, un altro serio problema, se esiste acqua libera, è costituito dall'eventuale entrata di acqua.

Non è chiaro quale spaziatura dei pozzi sia necessaria (3-4 h ?) per conseguire la miglior efficienza di spiazzamento tra i pozzi orizzontali, avendo sempre presente l'esigenza di moderare i costi di posizionamento dei pozzi. È necessario un attento controllo della contropressione per scongiurare l'eventualità che il fronte di combustione investa violentemente soltanto il foro di pozzo, senza interessare le risorse interpozzo. Se i fronti possono essere stabilizzati attraverso il controllo della contropressione, una volta che una serie di pozzi orizzontali è stata spazzata, un'altra serie può essere attivata dagli stessi pozzi di iniezione. Poiché il flusso di calore si propaga nella stessa direzione del moto dei fluidi, i gas freddi aiutano a veicolare il calore fuori dalle regioni già sottoposte a combustione, contribuendo a ridurre la viscosità dell'olio. Inoltre, siccome non ci sono costi di combustibile e si genera una quantità di calore tale che le perdite non sono un aspetto rilevante, il processo potrebbe essere condotto lentamente in confronto ai processi a iniezione di vapore nei quali la velocità è un fattore essenziale.

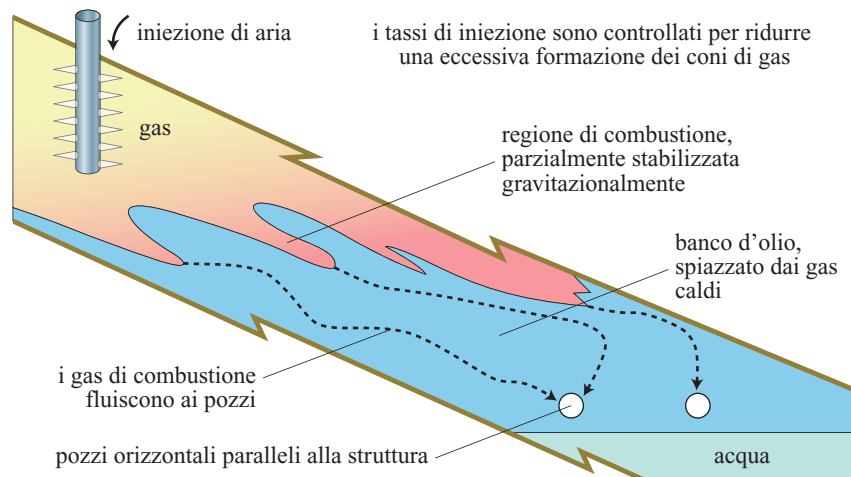
Altri scenari di combustione

Considerare la possibilità di un processo di combustione *top-down* è interessante per i grandi volumi di gas generato, per l'aumentata mobilità dell'olio e per la tendenza alla segregazione per gravità (Shen, 2002). Un tale processo dovrebbe riguardare brevi percorsi, tema ricorrente nelle nuove tecnologie di produzione petrolifera (THAI, IGI, SAGD, VAPEX, CHOPS e le loro varie combinazioni sono tutti processi a breve linea di flusso). Inoltre, poiché l'olio deve fluire anche in uno stato non riscaldato, un processo di combustione top-down dovrebbe essere praticabile soltanto in presenza di una qualche mobilità dell'olio nel reservoir; pertanto è improbabile che si possa utilizzare dove $\mu>1.000\text{-}2.000$ cP.

Si consideri una geometria come quella mostrata in **fig. 17**. Inizialmente, i pozzi basali sono sottoposti a stimolazione HWCS da pozzo singolo, finché la camera di vapore risulta in buon contatto con gli strati di copertura e si stabiliscono linee di flusso verticali riscaldate. È a questo stadio che cominciano a esservi significative perdite di calore permanenti attraverso le coperture. Si ricorre allora alla lenta iniezione di ossigeno puro dai pozzi superiori, che genera combustione nella parte sommitale della zona. Se i gas di combustione che permangono in questa zona possono essere estratti senza che debbano fluire in basso verso i pozzi inferiori e così danneggiare le condizioni di flusso (ridotta permeabilità ai liquidi, canalizzazione termica), il liquido caldo segregato per gravitazione può essere prodotto in modo più efficiente. L'unico modo per raggiungere questa condizione è di iniettare l'ossigeno nel pozzo superiore finché non si sia verificata una combustione sufficiente, per poi recuperare i gas di combustione dallo stesso pozzo mentre si produce olio caldo dal pozzo collocato più in basso. Un'operazione ciclica sembra in questo caso il miglior approccio.

In alternativa, si può procedere iniettando ossigeno nel pozzo più basso mentre si estraggono i gas di combustione dal pozzo superiore. La combustione ha luogo e, non potendo l'olio fluire verso l'alto, un banco di olio caldo di bassa viscosità si sviluppa per gravità intorno al pozzo in basso, con produzione episodica quando i volumi sono sufficientemente grandi.

Anche se i concetti coinvolti nell'uso di pozzi orizzontali per raggiungere l'obiettivo di flussi con brevi percorrenze e combustione controllata sono nuovi e non sperimentati nella pratica, essi saranno presto testati in

fig. 18. Possibile configurazione per la combustione gravitazionalmente stabilizzata. La contropressione del pozzo di produzione è mantenuta allo stesso livello della zona di acqua di fondo attiva per eliminare la formazione di coni d’acqua e la produzione d’acqua.

esercizio – molto probabilmente nel ruolo di tecnologie di complemento applicate dopo metodi SAGD, CSS o altri metodi termici – come trattamento finale del reservoir per estrarre una quantità ulteriore di olio senza il vincolo di rilevanti investimenti addizionali.

In un reservoir inclinato (**fig. 18**), è possibile ottenere qualche vantaggio dalla pendenza della formazione per contribuire a ridurre problemi quali l’override gravitativo e le canalizzazioni del gas. A causa della tendenza naturale del gas a rimanere in alto nella formazione e dei liquidi caldi a cadere in basso, risulta possibile estrarre i gas di combustione quando si separano e si accumulano nella parte alta della formazione, mentre i liquidi, per la maggiore densità, continuano a fluire verso il basso secondo la pendenza degli strati. In generale, pozzi orizzontali che si sviluppino nella stessa direzione della formazione (considerando la direzione della formazione in senso geologico, *strike*) costituiranno in questi casi il modo più efficace di effettuare la combustione.

2.1.5 Mixing e sequencing delle tecnologie

L’approccio mixing comporta l’utilizzazione di tecnologie differenti o combinate nello stesso reservoir, o anche nello stesso pozzo. L’approccio in sequenza (sequencing) si riferisce all’uso in un reservoir di diverse tecnologie una dopo l’altra per incrementare il R_F, approfittando di favorevoli cambiamenti nelle proprietà. Dato il gran numero di tecnologie oggi accessibili, si presentano molte possibilità e soltanto alcune sono descritte di seguito; queste non sono state ancora sperimentate, ma i concetti appaiono familiari (Dusseault, 2006) e le realizzazioni sembrano a portata di mano.

L’uso combinato e in sequenza delle tecnologie per aumentare il R_F e ridurre i costi complessivi dovrebbe essere esaminato all’inizio di un progetto, piuttosto che dopo diversi anni di produzione, quando l’impatto della riduzione dei costi di breve termine (con un orizzonte di 3-12 mesi) sui costi di lungo termine può risultare forte. Per esempio, una strategia di sequenziamento delle tecnologie potrebbe richiedere l’uso di pozzi verticali termici allo stadio tardivo (dopo circa 5-6 anni), ma si può essere indotti a trivellare la prima generazione di pozzi nel modo più economico, per evitare in una fase iniziale i costi supplementari dei pozzi termici. Tuttavia, il nuovo sviluppo è molto più costoso nel caso si renda necessario un importante programma di perforazione in un reservoir caldo o esaurito. Se i costi sono sostanziali ed è rimasta solo una parte delle risorse, una nuova analisi costi-benefici può mostrare che il secondo investimento non è giustificato. Se l’investimento del pozzo termico fosse stato fatto all’inizio, il progetto complessivo avrebbe visto il recupero di molto più olio e avrebbe offerto profitti per un periodo più lungo, sebbene non ai tassi di breve termine realizzati dallo schema di sviluppo a basso costo iniziale.

Combinazione delle tecnologie di produzione

CHOPS e drenaggi orizzontali

Il metodo CHOPS genera notevoli cambiamenti a causa della dilatazione e della rimozione delle sabbie (più di 1.500-2.000 m^3 di sabbia in casi eccezionali). La zona disturbata ha una porosità più alta, una permeabilità che può essere raddoppiata e una permeabilità relativa all’acqua e al gas, k_{rw} e k_{rg} (acqua calda e vapore, rispettivamente), che può essere aumentata di un fattore pari a circa dieci. Inoltre, lo stress laterale si riduce a circa il 30-40% dello stress verticale e la compressibilità della roccia risulta aumentata di un fattore che può variare da 10 a 100.

Nei processi a vapore, quanto più rapidamente i fluidi caldi entrano in contatto con la zona fredda e quanto più uniforme è il riscaldamento, tanto più economica

diventa l'estrazione. Il flusso di vapore dovrebbe diffondersi rapidamente attraverso la zona CHOPS perturbata, perciò sembra di un certo interesse la possibilità di combinare i metodi SAGD (o HWCS) e CHOPS. Un tale processo dovrebbe essere limitato a zone di spessore superiore a 12-15 m, ma probabilmente potrebbe essere efficace in condizioni di viscosità superiori rispetto ai casi trattati con il CHOPS convenzionale. La **fig. 19** mostra una possibile configurazione combinata.

Pozzi orizzontali singoli sono installati insieme a pozzi verticali CHOPS che sono messi subito in produzione e mantenuti per diversi anni. Contestualmente, si opera un'iniezione di vapore da pozzo orizzontale con portate relativamente basse (30-40 t/d), eventualmente con diversi cicli produzione/iniezione HWCS, finché non sia stabilita un'evidente comunicazione con la zona disturbata. Il pozzo orizzontale è disposto poi in produzione SAGD e il vapore viene iniettato nei pozzi CHOPS ricompletati. Il sistema è esercito in condizioni di drenaggio gravitativo (bassi Δp), e si possono attendere valori R_F elevati quanto quelli del SAGD convenzionale, ma a tassi più rapidi a causa della zona disturbata. Quando i tassi di produzione scendono a valori bassi, i pozzi CHOPS sono convertiti a pozzi IGI per recuperare calore, vapori idrocarburici e qualche volume di olio addizionale.

Tra i vantaggi di questo sistema rispetto al trattamento soltanto con SAGD c'è il numero minore di pozzi orizzontali, verosimilmente da disporre con una spaziatura più ampia. CHOPS vuol dire buona produzione iniziale da pozzi verticali economici e, a causa della permeabilità più alta, sviluppo più rapido della camera a vapore e produzione dell'olio in un periodo di tempo più breve. Tuttavia, questo schema può probabilmente essere usato soltanto in reservoir senza acqua di fondo attiva e con oli dalla viscosità inferiore a 50.000 cP.

Anche l'abbinamento VAPEX e CHOPS può essere di un certo interesse, in particolare dopo che il processo CHOPS apre dei varchi tra le barriere argillose e quindi migliora la permeabilità verticale. In queste zone caratterizzate da elevati valori di permeabilità e porosità generati dal processo CHOPS, i vapori dovrebbero diffondersi molto più facilmente. In un approccio ibrido VAPEX-CHOPS ci possono essere vantaggi nel continuare a operare i pozzi CHOPS a lungo dopo la penetrazione del vapore, per massimizzare l'estensione della zona disturbata, prima di convertirli all'iniezione del vapore.

PPT e altre tecnologie

La tecnologia PPT è efficace quando la saturazione in gas è bassa, poiché le onde di eccitazione sono rapidamente attenuate da una fase gassosa. La stimolazione PPT può tuttavia essere efficace in configurazioni ibride, dove le onde attraversano porzioni del reservoir sature di liquido per raggiungere la zona in cui si desidera localizzare gli effetti vantaggiosi.

La **fig. 20** mostra una possibile configurazione dove la stimolazione PPT dovrebbe accelerare la crescita della camera di vapore e migliorare i tassi di produzione. Le applicazioni PPT di campo sono in fase iniziale e molte configurazioni possibili dovranno essere testate.

Applicazione in sequenza di tecnologie

CHOPS-CSS-ISC

La tecnologia CHOPS genera nel reservoir zone di porosità, permeabilità e compressibilità aumentate a causa della produzione di sabbia e dello scorrimento della formazione; questo dovrebbe corrispondere a una più efficiente (rapida) propagazione del vapore iniettato durante un successivo episodio di coltivazione CSS. Per l'accelerazione dei tempi di riferimento, ciò potrebbe rendere l'iniezione di vapore economica in zone marginali, dove normalmente non dovrebbe essere considerata.

Sono possibili varie configurazioni: pozzi di sviluppo iniziale che utilizzano il metodo CHOPS possono essere installati in un primo momento come pozzi di iniezione vapore per consentire il ricompletamento a pozzi CSS. D'altra parte, pozzi CHOPS economici potrebbero essere installati su una spaziatura da 10 a 20 ettari,

fig. 19. Tecnologie ibride: combinazione dei metodi CHOPS e SW-SAGD. CHOPS crea una vasta zona disturbata a elevate k e φ, mentre i pozzi SAGD sono eserciti lentamente o in modalità HWCS (fase 1); i pozzi CHOPS sono convertiti a iniezione lenta di vapore e gas, i pozzi orizzontali a pozzi di drenaggio gravitativo (fase 2).

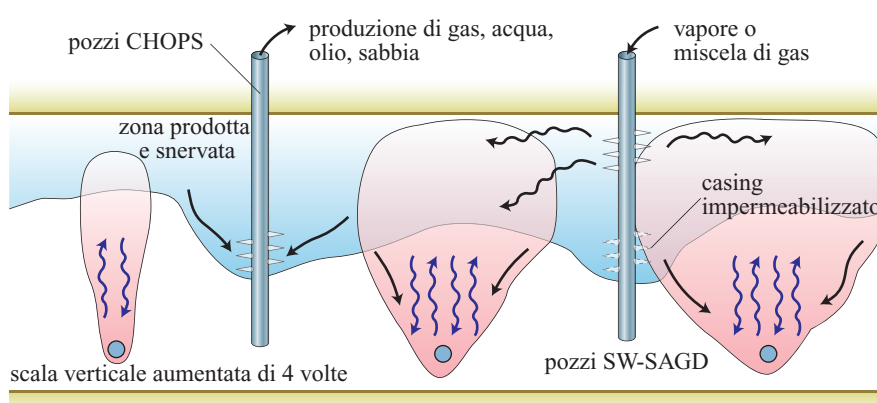
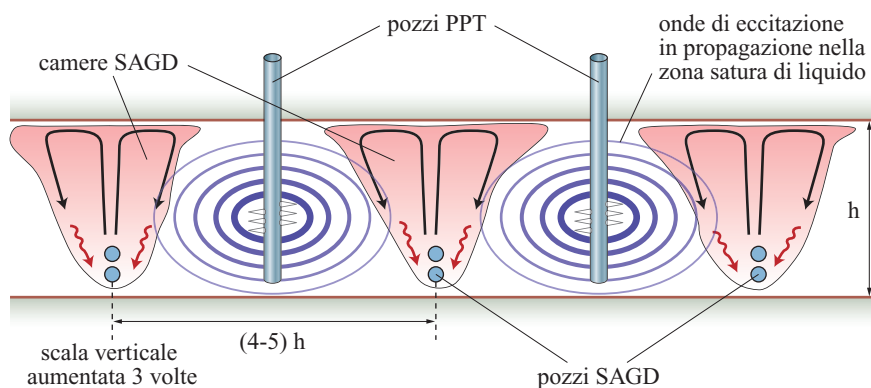



fig. 20. Stimolazione per impulsi di pressione in un ambiente a drenaggio gravitativo.

messi in produzione fino al loro limite economico, per poi procedere con il posizionamento di pozzi CSS sulla base di una configurazione d'infittimento per dimezzare la spaziatura. Anche sistemi CSS megarow potrebbero essere messi in esercizio dopo la fase CHOPS, con nuovi pozzi CSS perforati come batterie e prodotti come pozzi CHOPS per la tipica fase iniziale di produzione di alto tasso (2-3 anni).

Una volta che un processo CSS è stato eseguito dopo un CHOPS, è possibile mettere in atto un processo di combustione perché il reservoir è a quel punto molto più permeabile, è già riscaldato e sono notevolmente aumentate le possibilità che si ottenga la propagazione di un fronte di combustione stabile. Se si utilizzano pozzi verticali, generalmente, per mitigare la formazione di banchi di olio (*oil banking*) isolati, è necessario ridurre la lunghezza delle linee di flusso a valle nei processi di combustione. La spaziatura di pozzo tipicamente utilizzata nelle applicazioni CHOPS (8-16 ha) o CSS (6-10 ha) è generalmente più grande di quella necessaria per la combustione a Δp elevate (4-8 ha), e si dovrebbero rendere necessari pozzi d'infittimento, preferibilmente perforati come nuovi pozzi nell'area interpozzo e utilizzati come siti d'iniezione.

CSS-IGI

Come per l'olio, i processi di iniezione di vapore con alta Δp lasciano una grande quantità di calore nel reservoir. A causa delle basse pressioni efficaci e degli alti gradienti di temperatura durante l'iniezione di vapore, si verificano shearing e dilatazione e le proprietà di flusso del reservoir risultano migliorate. Pertanto, ci sono volumi significativi di olio che sono caldi e potenzialmente recuperabili. Buoni reservoir CSS sono anche buoni candidati per i processi gravitazionali, in quanto il metodo CSS richiede che non sia presente acqua attiva (per il rischio del raffreddamento della camera di vapore). Tutti questi fattori suggeriscono che giacimenti CSS caldi possano essere degli eccellenti candidati per una fase di produzione che utilizzi sistemi IGI stabilizzati gravitazionalmente.

I pozzi verticali CSS sono quasi sempre completati nella parte bassa del reservoir, a circa un quarto dal fondo del livello produttivo a olio. Per impiegare il metodo IGI, è possibile che sia necessaria la riperforazione alla base della zona a olio per ottenere il massimo vantaggio del flusso gravitativo, e che i pozzi siano anche riperforati alla sommità affinché il gas (CH_4, N_2) possa essere introdotto per creare una cappa di gas in lenta crescita, con un'interfaccia mantenuta grosso modo orizzontale. Si possono utilizzare gli stessi pozzi, con l'iniezione del gas attraverso il casing (tubo di rivestimento) e la produzione per pompaggio dalla zona sottostante, con le due parti isolate da una guarnizione stagna (*packer*).

HWCS-IGI-ISC

L'iniezione ciclica di vapore da pozzo orizzontale permette di recuperare soltanto il 35-40% dell'OOIP e, analogamente al CSS-IGI, il processo può essere convertito a iniezione di gas inerte una volta che la produzione ciclica diventa antieconomica. A questo stadio, la maggior parte del reservoir è calda, tuttavia il flusso di olio di bassa viscosità è ostacolato prontamente verso i pozzi di produzione a causa del bloccaggio per capillarità, dei bassi gradienti locali e così via. Il gas inerte è iniettato nella parte alta del reservoir per procurare il ricambio nei vuoti e una pressione costante, e l'olio è estratto dai pozzi orizzontali basali alla stessa portata volumetrica dell'iniezione del gas per evitare la risalita di gradienti di pressione destabilizzanti. Poiché non c'è gas libero in prossimità dei pozzi di produzione a causa della segregazione gravitazionale delle fasi, la permeabilità rispetto all'olio si mantiene a valori ragionevoli, e anche l'acqua libera nel reservoir viene estratta insieme all'olio.

L'iniezione del gas inerte consente che l'olio caldo dreni raffreddandosi poco perché il calore specifico del gas è basso e, dal momento che il gas forma una zona continua alla sommità del reservoir, esso è anche un isolante, che rallenta le perdite di calore conduttive verticali dal blocco. In relazione alla permeabilità, può essere necessario, per ottenere un livello di gas di copertura

relativamente piatto, utilizzare pozzi di iniezione di gas verticali con spaziature di 250-350 m.

In questo caso, non è opportuno iniettare gas inerte nei pozzi orizzontali poiché ciò determina la saturazione in gas libero intorno ai pozzi, riducendo le portate dell'olio sotto i Δp. Tuttavia, si possono iniettare gas idrocarburici caldi che condensano nel reservoir e diluiscono l'olio, riempiono gli spazi dei vuoti e portano a un processo VAPEX modificato. Se si applica questo concetto, il processo continua fino a che i tassi di olio diminuiscono; da quel momento in poi i solventi costosi possono essere spiazzati per iniezione di gas inerti leggeri nella parte alta della zona.

In ultimo, quando tutti i vapori di valore economico sono stati recuperati, ha luogo l'iniezione di aria, realizzata utilizzando gli allineamenti esterni dei pozzi verticali, in modo tale che durante la combustione un fronte possa essere spiazzato lungo i pozzi orizzontali verso la parte iniziale del pozzo (*heel*). Poiché i fori di pozzo sono caldi e l'intero reservoir è riscaldato, la combustione dovrebbe rivelarsi abbastanza efficace. Una configurazione di sistema possibile per queste successioni di tecnologie è rappresentata in **fig. 21**.

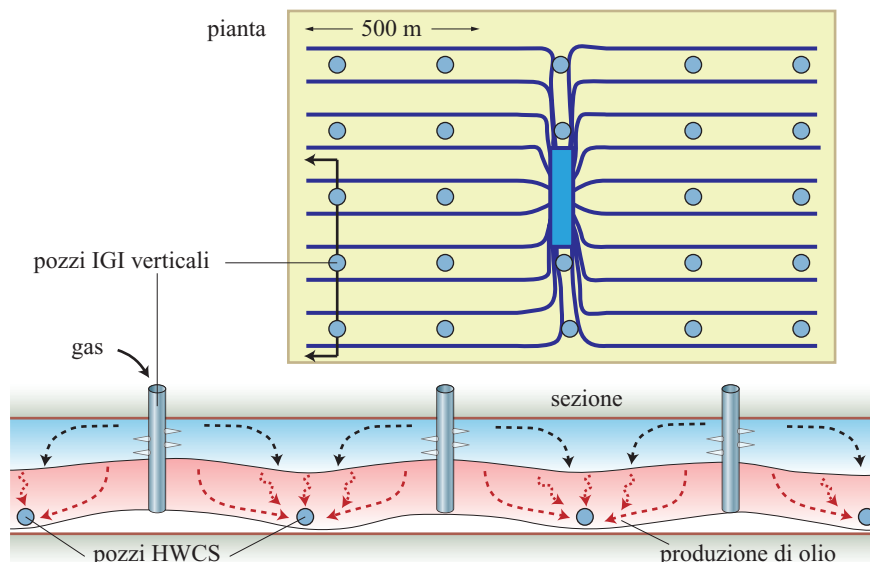
2.1.6 Criteri di screening del reservoir

Criteri sperimentali di valutazione sono riassunti in **tab. 3**, tuttavia va considerato che in molti casi esiste una sovrapposizione tra tecnologie idonee. Per esempio, la produzione fredda che utilizza pozzi orizzontali può essere adatta per oli di bassa viscosità in reservoir di alta permeabilità (μ<5.000 cP, k>2 D); tuttavia, se il reservoir è di spessore considerevole possono rivelarsi adatti i metodi CSS, SAGD o VAPEX, e gli ultimi due possono fornire R_F molto più grandi, anche se a fronte di OPEX superiori. Poiché alcune tecnologie sono molto giovani o anche largamente non testate, i criteri qui suggeriti cambieranno con l'esperienza. Anche il prezzo del petrolio sarà un fattore condizionante: a circa 15 dollari/bbl, nessun processo di iniezione di vapore può essere praticabile per oli ad altissima viscosità; a 75 dollari/bbl, anche un reservoir di 10 m potrebbe risultare economico se altre proprietà risultano favorevoli.

I fattori geologici sono vitali; in molti casi una tecnologia sarà più efficace in un reservoir inclinato in ragione della maggiore estensione verticale determinata dalla pendenza. Nel caso dei sistemi VAPEX, per strati suborizzontali si indicano un limite di 10 m in spessore e una spaziatura laterale di 60 m, ma sono sufficienti inclinazioni di 8° per far considerare praticabili livelli spessi 4-6 m con spaziature di pozzo che potrebbero incrementare a 100 m.

Si stanno evolvendo alcuni principi definiti per la coltivazione degli oli ad alta viscosità, i quali dovrebbero emergere alla luce delle differenti tecnologie qui discusse:

- le sole tecnologie economiche per zone inferiori a 10 m di spessore in sabbie non consolidate sono il flusso freddo con pozzi orizzontali, se μ<1.000 cP, e il sistema CHOPS, per viscosità superiori a questo valore e probabilmente fino a circa 25.000 cP, purché l'afflusso di sabbia possa essere mantenuto. Il primo metodo tende a fornire R_F molto più bassi del CHOPS;
- al 2006, la sola tecnologia chiaramente economica per oli estremamente viscosi, μ>500.000 cP, è SAGD e soltanto per zone con spessore superiore a 15 m con buone proprietà;
- HWCS potrà presto dimostrarsi un approccio economico per oli estremamente viscosi, e potrebbe

fig. 21. Applicazione in sequenza di tecnologie: HWCS→IGI→combustione. Dopo l'applicazione di HWCS (R_F≈35%) si effettua un intervento IGI per spiazzare l'olio caldo verso i pozzi orizzontali. Sono possibili cicli extratermici. Ultimata la fase IGI, i pozzi esterni possono essere convertiti a iniezione di aria per un ulteriore recupero.

tab. 3. Criteri di valutazione dei metodi di produzione per oli non convenzionali*

Tecnologia	Criteri critici	Criteri di pozzo
Iniezione di gas inerte (IGI)	Come primo metodo IOR, μ<50 cP e k_v>0,25 D, se in presenza di acqua attiva. p_{pozzo}~$p_{originale}$. Dopo una stimolazione con flusso di vapore, un criterio analogo si applicherà al reservoir caldo. Non ci sono limiti di profondità	Orizzontale, lungo quanto possibile (nessuna *L* massima considerata)
Produzione a freddo (CP) (no sabbia)	Per viscosità di 50-500 cP, k_v e k_h>0,5 D, *h*>6-7 m. Per viscosità di 500-5.000 cP, k_v e k_h>2-3 D. Sono necessarie buone pressioni iniziali di giacimento e spinta del gas disciolto; limite superiore di viscosità μ≈10.000 cP, sempre con buona permeabilità; assenza di acqua attiva e grandi cappe di gas, qualunque profondità	La larghezza *L* deve essere grande, in modo che nei casi marginali devono essere considerati pozzi multilaterali
Produzione di olio pesante a freddo con sabbia (CHOPS)	Viscosità fino a ≈25.000 cP, *k*>0,5 D (minore se μ è al di sotto di 300 cP); *h* da un minimo di 3 m a un massimo di 20 m; è necessaria una buona presenza di gas in soluzione; assenza di acqua di fondo o di significative cappe di gas. La sabbia deve essere completamente non consolidata; profondità massima 1.200-1.500 m, minima 200 m	Inclinazione dei pozzi: verticali o deviati (fino a 50°); perforazioni di largo diametro
Stimolazione ciclica di vapore megabatteria (CSS - megarow)	Viscosità fino a 250.000 cP, spessori >20 m se μ>50.000 cP, ma anche con spessori ridotti a 10 m per μ<500 cP. Profondità massima 800-1.000 m; nessuna cappa di gas o acqua di fondo attiva; livelli shale attraversati per mezzo di fratturazione; basse k_v (per es. 0,1 D) favorevoli finché k_h>0,5 D e i canali di flusso verticali sono mantenuti. La spinta del gas disciolto è irrilevante per questa tecnologia	Pozzi verticali; batterie spaziate (6-8) *h* una dall'altra; pozzi spaziati (3-5) *h* uno dall'altro
Stimolazione ciclica con vapore da pozzo orizzontale (HWCS)	Condizioni simili al CSS; nessuna acqua di fondo attiva né acqua laterale; nessuna zona di perdita strettamente in copertura che possa assorbire il vapore. Profondità minima probabilmente di 250 m, sia per HWCS sia per CSS, per garantire che non ci siano arrivi di vapore in superficie	La lunghezza appropriata dei pozzi sembra essere di 1.000 m, forse fino a 1.200 m
Drenaggio per gravità assistito dal vapore (SAGD), pozzi orizzontali	Qualunque μ se si possono raggiungere *T* sufficientemente alte per ridurre le viscosità di scorrimento a meno di 10 cP. *Net pay* di spessore >15 m; con livelli di shale di 0,5-1 m il *net pay* deve essere più alto. k_v>0,5 D, k_h>1-2 D; profondità massima circa 1.000-1.200 m. Nei casi di viscosità più alte, μ>500.000 cP, 20 m di spessore possono rappresentare il minimo. Può essere utilizzato nei casi di acqua attiva, spesse cappe di gas sono più problematiche	Pozzi orizzontali lunghi 800 m, più lunghi se μ<1.000 cP, spaziati lateralmente a circa 4*h*, salvo che gli strati siano inclinati
Tecniche *pressure pulsing* (PPT)	Efficaci in varie tecnologie dove il sistema è saturo in liquidi (S_g=0 o molto basso). PTT si utilizza insieme ad altri metodi di produzione come miglioramento di produzione o di flussaggio; si applicano pertanto i criteri dei metodi relativi. La profondità può essere qualunque, e il metodo PTT è anche applicabile agli oli convenzionali	Pozzo di stimolazione o iniezione verticale, intervallo di perforazione limitato (4-5 m)
Estrazione del petrolio assistita da vapori (VAPEX)	Sono necessarie una buona k_v intrinseca (>0,5 D) e assenza di barriere di flusso. Applicazione probabilmente limitata a reservoir di spessore > 6-8 m con μ<1.000 cP e k_h>1 D. Qualunque profondità fino a 3.500 m; può essere utilizzato in presenza di acqua di fondo attiva. Per oli altamente viscosi può risultare il migliore utilizzato in combinazione con SAGD, come strumento di riduzione dello spessore minimo per un SAGD economico	Produttori orizzontali lunghi fino a 1.500 m, iniettori verticali in funzione dell'approccio
Iniezione di aria *toe to heel* (THAI)	Non ancora provato, ma probabilmente qualunque viscosità è appropriata in virtù del processo di combustione. Spessore >4-5 m; probabilmente non idoneo in presenza di gas libero o acqua di fondo attiva; *k*>0,5 D	Pozzi di iniezione in punta verticali, pozzi di produzione orizzontali

* Assunzioni: μ>50 cP in condizioni vergini, reservoir con buona saturazione in olio, alte porosità (25% o più grandi) e continuità laterale sufficiente. Tutti i metodi gravitativi saranno con ogni probabilità più efficaci nei casi di stratificazioni inclinate

applicarsi a permeabilità inferiori poiché le alte pressioni di iniezione utilizzate aiuteranno a migliorare le proprietà dei reservoir;
- finché il vapore sarà generato con CH_4, nessuna tecnologia di iniezione di vapore è probabile che abbia successo economico in zone con spessore inferiore a 10 m;
- in qualunque zona con spessore produttivo continuo superiore a 15 m, i metodi di drenaggio gravitativo devono essere considerati prima di ogni altro per via dei fattori di recupero eccezionalmente alti. Se è necessario attraversare sottili livelli argillosi, gli approcci CSS e HWCS si fanno preferire per la fratturazione indotta nelle argille;
- VAPEX trova applicazioni insieme con SAGD, ma applicato isolatamente sembra essere appropriato per viscosità inferiori, $\mu \approx 50$-5.000 cP, e ancora non si può considerare pienamente commercializzato nella pratica;
- il metodo della combustione *in situ* non è provato per gli oli ad alta viscosità;
- l'applicazione in sequenza e il mixing di tecnologie di produzione comportano vantaggi e tali concetti diverranno più comuni quando le risorse di oli ad alta viscosità saranno coltivate.

2.1.7 Scisti bituminosi e sabbie bituminose estraibili

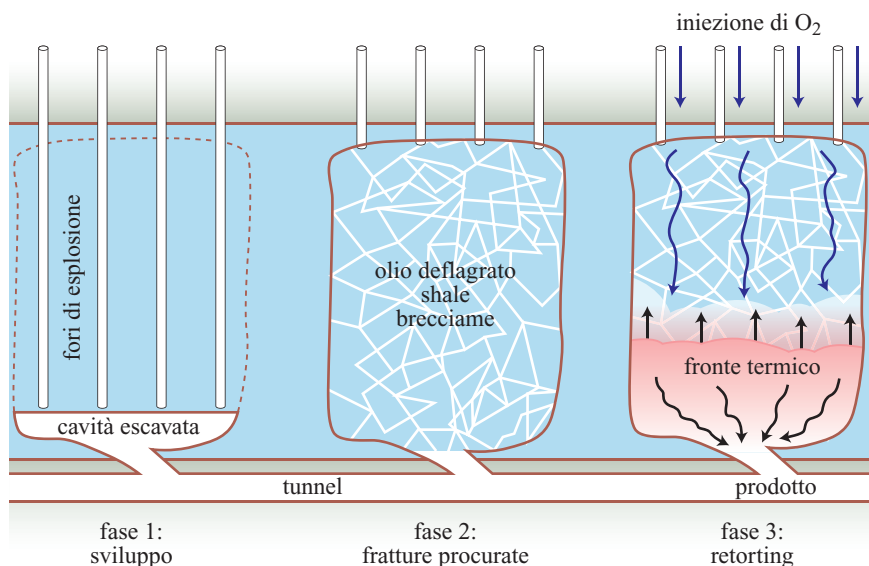
Sfruttamento degli scisti bituminosi ed estrazione del kerogene

Il kerogene è una materia solida organica con rapporto H/C più basso del bitume, formato principalmente dalla decomposizione anaerobica di alghe, plancton e batteri. Si può trovare in lenti disseminate, particelle o sottili lamine con spessori fino a diversi millimetri. I depositi di interesse economico si trovano esclusivamente in shale, rocce che costituiscono gli equivalenti relativamente superficiali di strati sepolti a profondità molto superiori, che svolgono la funzione di roccia madre durante la catagenesi. Le argille bituminose non sono mai state sepolte a profondità sufficienti per generare idrocarburi liquidi.

Le risorse mondiali complessive di scisti bituminosi non sono ben definite, a causa della dispersione dei dati e della controversa scelta di un valore limite per la produzione economica (generalmente considerato equivalente a una resa di 40 litri di olio per tonnellata), ma si assume possano essere stimate in 3.000-4.000 Gbbl (Dyni, 2003). Ricchi depositi, come quello della Green River Formation (Stati Uniti), possono arrivare localmente a un contentenuto in olio del 16% in massa totale, un valore leggermente più alto di quello delle più ricche sabbie bituminose (12-14%).

Il contenuto organico e l'accessibilità guidano la praticabilità commerciale degli scisti bituminosi. Il contenuto organico è valutato applicando il *retorting* (riscaldamento in una facility) a bassa temperatura (500 °C) o la resa in olio durante la distillazione distruttiva (Dyni *et al*., 1990). Soltanto gli scisti bituminosi più ricchi in olio (>10%) si possono considerare risorse nel breve termine (50 anni), e anche negli scenari più ottimistici è improbabile che l'olio da scisto possa mai soddisfare più del 10% del fabbisogno petrolifero mondiale.

La struttura a grana fine degli scisti bituminosi preclude quasi tutte le tecnologie di estrazione *in situ*, con l'eccezione di alcune tipologie di retorting. Per esempio, per generare permeabilità, su una massa idonea di shale viene applicata un'estrazione parziale per via mineraria, seguita da fratturazione per esplosione, per poi avviare combustione inversa con liquido prodotto raccolto alla base della 'storta' (**fig. 22**). Un altro approccio proposto

fig. 22. Principi di retorting per gli scisti bituminosi.

è quello di utilizzare pozzi sigillati con riscaldamento elettrico ad alta temperatura, per liquefare e gassificare il kerogene, incrementando la pressione nella formazione e spingendo i prodotti verso i pozzi di produzione. In questo caso pozzi di riscaldamento orizzontali appena sotto la zona sembrano essere il miglior approccio ma la spaziatura tra i pozzi e gli alti costi dell'elettricità rimangono questioni problematiche.

L'estrazione di scisti bituminosi e il retorting di superficie che utilizza distillazione distruttiva con idrogenazione sono stati utilizzati per produzioni su piccola scala in Estonia e in Cina, e altrove sono stati testati progetti pilota (prevalentemente negli Stati Uniti e in Australia). L'olio da scisto deve essere sottoposto a upgrading per generare prodotti utili. I minerali ausiliari e i metalli trovati negli scisti bituminosi (nahcolite, dawsonite, uranio, vanadio, ecc.) possono rendere il trattamento economicamente più interessante per il loro valore aggiunto, ma ingenti volumi di shale esausti da retorting rappresentano un grande problema di manutenzione di materie e di gestione dei residui.

Sfruttamento delle sabbie bituminose ed estrazione di olio ad alta viscosità dalle sabbie coltivate

Lo sfruttamento commerciale del 15% del deposito superficiale di Athabasca in Canada potrebbe generare 75-100 Gbbl di olio in una durata di vita di coltivazione completa; dal 1963 sono in esercizio miniere attive. Per avere un'idea dell'impatto di questa quantità, si consideri che essa potrebbe sostenere 2,5 Mbbl al giorno per oltre 100 anni, mentre gli attuali tassi di estrazione sono dell'ordine di 600.000 bbl/d. Altri depositi superficiali (Brasile, Cina, Russia, ecc.) potrebbero rendere 20-40 Gbbl, ma questi sono molto meno ricchi delle sabbie canadesi in termini di rapporto spessore utile/terreni di copertura.

La **tab. 4** mostra la produzione attuale e quella pianificata dalle sabbie bituminose della regione di Alberta. Realisticamente, una nuova produzione di circa 100.000 bbl/d potrebbe essere conseguita ogni anno per i prossimi 20 anni, così che il giacimento possa garantire circa 2,5 Mbbl/d dal 2025 circa, produzione che potrebbe essere sostenuta fino al 22° secolo inoltrato. La produzione per estrazione da altri depositi nel mondo probabilmente non supererà mai il 20% di questo valore, e qualora ciò accadesse sarebbe comunque soltanto nel lontano futuro (dopo il 2050).

Nell'escavazione a cielo aperto, lo spessore dei terreni di copertura definisce la risorsa economicamente estraibile; è improbabile che la coltivazione sotterranea possa diventare economica nel futuro. La rimozione delle coperture, il trasporto dei minerali e il trattamento dei residui di estrazione, insieme, costituiscono le maggiori problematiche di questa attività estrattiva. Il trasporto dello slurry delle sabbie estratte contribuisce a ottenere una buona disaggregazione prima dell'estrazione e, dopo l'estrazione, il materiale inorganico residuo (*tailing*) è inviato in bacini di decantazione attraverso pipeline dedicate. L'estrazione in acqua calda comporta flottazione con schiuma di una sospensione di acqua e olio addizionata con calore e NaOH per massimizzare il rilascio di olio. La tecnologia corrente consente di raggiungere un'efficienza di estrazione dell'olio pari al 92%, e ogni m^3 di materiale estratto, a fronte della necessità di rimuovere 0,2-0,6 t di sterile di copertura, rende circa 200 l di bitume, 1,1 m^3 di sabbia residua e intorno a 0,3 m^3 di fanghi liquidi, che comprendono olio, argilla e acqua. La schiuma viene trattata per rimuovere minerali e acqua prima di una fase di upgrading e, fatto di particolare interesse, il processo induce la concentrazione di grani di rutilo, una fonte di titanio potenzialmente vasta.

L'estrazione anidra, che potrebbe ridurre i problemi ambientali relativi ai bacini di raccolta dei fanghi residui

tab. 4. Progetti di estrazione correnti e pianificati (Alberta, Canada)

Progetto	Produzione 2003 (bbl/d)	Produzione pianificata per il 2012 circa (bbl/d)
Syncrude	255.496	≈500.000
Suncor	273.563	≈550.000*
AOSP-Athabasca Oil Sands Project	51.230	≈525.000
Northern Lights	0	≈100.000
Kearl Lake	0	≈100.000
Horizon	0	≈232.000
Totale	580.289	≈2.007.000

* Include una certa quantità di olio da SAGD, circa il 20-25%.

(*tailings*), implica l'uso di solventi, filtri oleofilici e altri concetti ancora. Questi argomenti sono stati studiati a partire dagli anni Settanta, ma ancora non si è raggiunta un'applicazione alla scala di giacimento.

2.1.8 Upgrading e trasporto

La necessità di esercitare particolari approcci di upgrading e diverse strategie di trasporto per gli oli non convenzionali modificherà gradualmente questi settori dell'industria petrolifera nelle decadi a venire. Un fattore che condiziona tutte le decisioni relative agli oli non convenzionali è il *feedstock value* (il valore complessivo della risorsa considerando tutte le implicazioni della filiera di produzione); l'olio ad alta viscosità e ad alto contenuto di zolfo comporta una penalizzazione sostanziale che, nel Canada occidentale, economicamente si è tradotta in media negli anni in 10 dollari/bbl, con punte di 20 dollari/bbl in concomitanza dei picchi di prezzo degli oli convenzionali. Questa differenza di prezzo riflette una capacità limitata di upgrading piuttosto che un costo addizionale associato con le attività di upgrading, come evidenziato dalle operazioni completamente integrate di estrazione e upgrading che hanno raggiunto costi di esercizio totali dell'ordine di 13-15 dollari/bbl. Probabilmente, i costi reali di upgrading sono nell'ordine del 50% di questi costi operativi, ovvero circa 6-7 dollari/bbl.

Upgrading

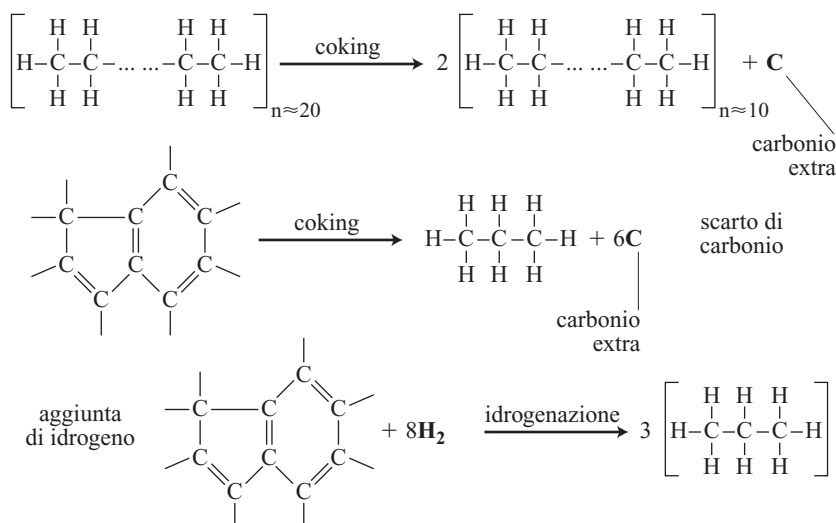
Negli oli ad alta viscosità, alte percentuali di asfalteni e resine implicano molecole complesse aromatiche con molti anelli di carbonio (basso rapporto H/C) che, quando rotti, generano carbonio libero, doppi e tripli legami C, o legami liberi che devono essere saturati con idrogeno (**fig. 23**). Gli oli ad alta viscosità hanno anche un alto contenuto in metalli pesanti (vanadio e nichel), e questo vuol dire che i catalizzatori di processo si avvelenano rapidamente.

Piccole quantità di olio ad alta viscosità possono essere aggiunte ai flussi convenzionali di raffinazione; questo incrementa la produzione residua di tar, che è utilizzata per i prodotti asfaltici. La generazione diretta di un greggio di sintesi di bassa viscosità, chiamata upgrading, implica l'eliminazione di carbonio (coking), l'aggiunta di idrogeno (idrogenazione) e la rimozione di zolfo per creare un prodotto idoneo per le raffinerie di petrolio convenzionale. Ci sono molte varianti di processo per ottenere questi risultati, che dipendono dalla scelta di voler favorire il coking o l'idrogenazione, da quali pressioni sono utilizzate, da quando si interviene nel processo, e così via.

Nessuna svolta sostanziale sembra imminente nei sistemi di upgrading, anche se continueranno a compiersi piccoli sviluppi nei processi di idrogenazione e di coking (migliori rese, minor consumo di catalizzatori, ecc.). Tuttavia, nel campo della conservazione del calore può essere conseguito un grande incremento nell'efficienza di upgrading. Il concetto di *hot coupling*, in cui il raffreddamento dei getti è scongiurato attraverso brevi percorsi di flusso e trattamento diretto dei flussi caldi, dovrebbe permettere la riduzione dei costi totali del 20% rispetto agli attuali sistemi, benché porti a complessità di controllo e di start-up da fronteggiare. Un ulteriore guadagno di rendimento del 10-15% nell'upgrading dovrebbe essere possibile attraverso metodi che forniscono nuove fonti di idrogeno (per esempio, combustione di coke per elettricità, vapore, e generazione di idrogeno), metodi che si avvalgono di catalizzatori trascinati insieme allo stato liquido e di altri sviluppi.

Coking per eliminazione di carbonio

L'eliminazione diretta di carbonio è definita coking; essa può essere conseguita in vari modi (in fase liquida,

fig. 23. Eliminazione di carbonio e addizione di idrogeno per oli ad alta viscosità.

in fase solida, secondo diverse temperature, diverse rese, ecc.). La quantità di carbonio rimosso dipende dalla viscosità dell'olio e dalla tecnologia di upgrading scelta, poiché l'aggiunta di idrogeno può essere favorita sulla eliminazione di carbonio. Nel più semplice processo di coking, olio ad alta viscosità riscaldato viene spruzzato in una grande camera a bassa pressione, e la divisione (*splitting*) molecolare ha come risultato la deposizione di carbonio, chiamato coke o petcoke (coke di petrolio), sulle pareti della camera. Il coke può possedere una quantità di materia minerale fino al 5% e il 6-8% di zolfo, mentre la parte rimanente è costituita esclusivamente da carbonio.

Il coke può essere conservato in scorte in modo semipermanente, bruciato per ottenere combustibili, utilizzato nei processi metallurgici (produzione di acciaio), e in futuro potrà anche servire come materia prima di carica per nuovi processi. La combustione in aria determina grandi quantità di gas combusti e generazione di SO_x; quest'ultimo può essere catturato durante la combustione (per esempio, in letti fluidi che impiegano $CaCO_3$) o eliminato per stripping dai gas combusti, ma con il CO_2 che rappresenta una potenziale penalizzazione. Futuri sviluppi della combustione in letto fluido a O_2 (*clean coal combustion*) o di metodi economici di separazione di CO_2 attraverso membrane o di assorbimento attraverso ammine possono consentire la cattura diretta di CO_2 puro per impedire il suo rilascio in atmosfera, secondo la strategia di *carbon sequestration* attraverso reiniezione nei giacimenti, utilizzo in tecnologie IOR, o immagazzinamento in cavità saline.

La produzione di coke può essere largamente eliminata a favore dell'idrogenazione. Per esempio, olio ad alta viscosità può essere diluito con molecole alifatiche (C_nH_{2n+2}) più ricche in idrogeno e immediatamente diretto all'unità di idrogenazione catalitica, con la frazione viscosa residua dalla distillazione sotto vuoto ripetutamente riciclata per l'idrogenazione. È possibile eliminare il coke del tutto in alcuni processi di upgrading, sebbene sapere quale approccio sia economicamente più vantaggioso dipende dal prezzo della materia prima di carica, dalla domanda dei prodotti, dalle caratteristiche di carica, dai costi di combustibile, dai fabbisogni per la produzione di idrogeno, e da altri fattori ancora.

Idrogenazione

Gli oli ad alta viscosità sono deficitari in idrogeno; quanto più idrogeno è aggiunto, tanto più idrocarburi alifatici sono prodotti durante l'upgrading (v. ancora fig. 23). Sembrano esserci tre fonti praticabili per l'approvvigionamento d'idrogeno, anche se le tecnologie non sono tutte allo stesso livello di sviluppo. Il processo più ampiamente utilizzato consiste nel ricavare H_2 da CH_4, e nel caricare poi l'H_2 in impianti di idrogenazione ad alta pressione con olio caldo insaturo contenente un catalizzatore diffuso. Può anche essere utilizzata acqua come donatore di idrogeno, ma sono richieste pressioni e temperature alte per rompere i forti legami H-O e altri approcci rimangono più economici per il completo upgrading, anche se per arricchimenti parziali (per esempio, da 9 a 15 °API) il metodo è di un qualche interesse. Infine, l'avvento delle *clean coal technologies* che utilizzano la combustione da O_2 può fornire una ulteriore fonte di idrogeno. In primo luogo, il monossido di carbonio è favorito durante il processo di combustione secondo la reazione $2C+O_2 \rightarrow 2CO$, poi il CO è separato dal CO_2 e fatto reagire ad alte pressione e temperatura per rilasciare idrogeno secondo la reazione $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$.

Nei processi di idrogenazione, circuiti di riciclo continuo sono incorporati nello schema di upgrading in modo tale che gli idrocarburi residui viscosi sono rinviati alle unità di idrogenazione. Attraverso questo processo è possibile evitare del tutto il coking, tuttavia la formazione di coke viene generalmente considerata un aiuto per l'upgrading, in quanto contribuisce a ridurre i contenuti in zolfo e in metalli pesanti dell'olio.

Rimozione dello zolfo

Il contenuto di zolfo degli oli ad alta viscosità è estremamente alto, da circa 0,1-0,2% per le viscosità più basse al 4% per i greggi più viscosi, sebbene nel caso degli scisti bituminosi sia di gran lunga più basso. La richiesta in aumento dei prodotti a basso contenuto in zolfo comporta nell'upgrading l'utilizzo di idrogenazione ad alta pressione, processo che trasforma lo zolfo in sostanza gassosa (H_2S) che può essere agevolmente separata e resa in zolfo elementare, una materia relativamente inerte facilmente immagazzinabile o trasportabile.

Trasporto dell'olio ad alta viscosità

Non è generalmente ottimale compiere il ciclo completo di upgrading e raffinazione nel sito di estrazione degli oli ad alta viscosità. Nel mondo, la capacità di raffinazione è commisurata per fornire prodotti locali, e le spese in conto capitale per i relativi impianti sono già state effettuate. Di conseguenza, si rende necessario il trasporto di questa tipologia di olio attraverso pipeline.

L'approccio iniziale nello sviluppo degli oli ad alta viscosità fu quello dell'upgrading locale per ottenere un prodotto con densità di circa 30 °API, un greggio di sintesi che poteva facilmente essere trasportato in condotte a grandi distanze, sebbene questo prodotto tenda ad avere un ristretto range di pesi molecolari. Per trasportare greggio viscoso in pipeline sono praticabili tre opzioni. Nella prima, si utilizza una diluizione al 5-20% con idrocarburi di basso peso molecolare. La seconda consiste nel miscelare il greggio di sintesi con bitume non trattato per produrre una carica trasportabile in pipeline. Nella terza, può essere creata una emulsione con acqua dolce. I primi due metodi sono di largo impiego, l'ultimo

è utilizzato soltanto in modo limitato. La scarsità di diluente (HC a basso peso molecolare) vedrà in futuro affermarsi sempre più la miscelazione con olio di sintesi, così come la costruzione di pipeline di ritorno per il diluente affinché esso possa essere riutilizzato ripetutamente.

2.1.9 Impatto ambientale

Lo sviluppo degli oli non convenzionali implica una particolare attenzione agli aspetti ambientali, poiché lo sfruttamento di giacimenti a olio ad alta viscosità e di scisti bituminosi genera grandi volumi di residui che devono essere smaltiti in modo economico e ambientalmente sicuro. Ci si può attendere che l'aumento su larga scala dell'estrazione e dell'upgrading degli oli ad alta viscosità possa trovare una forte e diffusa opposizione sul piano ambientale, pertanto occorre dedicare particolare attenzione alla gestione dei rifiuti e allo sviluppo di metodi di basso impatto. Le emissioni di CO_2 rappresentano inoltre un problema ambientale di lungo termine per l'industria petrolifera, ma questa tematica non sarà discussa qui data la sua complessità e dinamicità.

Rifiuti solidi da estrazione di superficie

La gestione dei materiali e la loro bonifica rappresentano, probabilmente, i più importanti problemi per qualunque attività di escavazione in superficie. Per esempio, scisti bituminosi trattati con retorting di superficie generano circa 1,2-1,4 m^3 di scarti solidi non compattati per ogni m^3 processato. Gli scarti devono essere trasferiti in bacini aperti o altrimenti collocati in modo che si possa verificare il ripristino della flora e della fauna. Nei processi estrattivi, tutti i materiali solidi devono essere trattati due volte; anche i materiali di copertura devono essere rimossi, e poi posti sugli shale esauriti. È da evitare un ulteriore trattamento.

Grandi volumi di scarti solidi sono inoltre generati durante la coltivazione delle sabbie bituminose. I volumi in gioco sono enormi: per ogni m^3 di sabbia bituminosa con porosità del 30% trattata con estrazione in acqua bollente, deve essere rimosso un volume di sterile di copertura pari a 0,2-0,5 m^3 e se ne genera uno pari a 1,1 m^3 di scarto sabbioso con porosità del 40%, insieme a grandi volumi di detriti di lavorazione (*sludge*) oleosi a grana fine. Questi scarti solidi devono essere sistemati sul terreno in modo permanente con una certa cura e riqualificati in modo da consentire una qualità del paesaggio accettabile.

Rifiuti liquidi e sludge

Il retorting degli scisti bituminosi è un processo anidro; si generano soltanto piccole quantità di acque di rifiuto. Peraltro, nell'estrazione delle sabbie bituminose sono generati approssimativamente 1,2-1,4 m^3 di slurry per ogni metro cubo di minerale processato; questo slurry contiene olio e minerali argillosi, tanto quanto altri minerali a grana fine, e la consolidazione di sludge argilloso arricchito in olio è un processo estremamente lento. Miglioramenti nel trattamento quali la flocculazione e l'estrazione terziaria, e la conseguente riduzione delle richieste di acqua di rifiuto per diminuire la viscosità dei fanghi, riducono i volumi di sludge prodotti, ma i bacini di decantazione per lo sludge rimangono una questione rilevante. Sono in fase di sviluppo processi *freeze-thaw* (congelamento-scongelamento) e altri strumenti per accelerare la consolidazione dello sludge in modo da diminuire i volumi e consentire un risanamento del territorio più rapido, riducendo l'impatto ambientale di lungo periodo e la degradazione d'uso dei terreni.

La ricerca di un metodo realistico per l'estrazione anidra delle sabbie bituminose è ancora in atto; un tale metodo dovrebbe eliminare la necessità dei bacini di accumulo e i lunghi tempi di residenza prima che questi possano essere chiusi. Comparata con le condotte per lo slurry oggi in uso, la generazione di detriti completamente solidi dovrebbe anche incrementare i costi di trasporto, sebbene con i prezzi alti del petrolio ciò non costituisca una grande penalizzazione.

Zolfo e coke: rifiuti visti come risorse possibili

Il coke è una risorsa o un rifiuto? Generalmente, il coke viene stoccato, bruciato come fonte energetica locale o utilizzato in metallurgia. Con l'avvento delle *clean coal technologies*, il coke, pur avendo un alto contenuto in zolfo e inerti, può essere utilizzato come combustibile per generare elettricità, calore e idrogeno in un sistema integrato. Gli elementi della combustione del coke potrebbero includere O_2 come ossidante, combustione a letto fluido pressurizzato, scambiatori di calore, generazione di vapore per oli ad alta viscosità e completa cattura delle emissioni per SO_x e particolato; circa il 98-99% di CO_2 puro potrebbe essere sequestrato o utilizzato nei processi di recupero assistito a CO_2 miscibile. Poiché sono state adottate internazionalmente tasse sulle emissioni di carbonio, con crediti di armonizzazione delle tasse, il coke ha acquisito valore come fonte di crediti, e il suo immagazzinamento permanente può risultare in alcuni casi economicamente più interessante della combustione.

Lo zolfo è una risorsa o un rifiuto? Viene prodotto sempre più gas naturale ricco in H_2S, e lo sfruttamento di olio ad alta viscosità implica produzione di zolfo in aumento. Esiste attualmente un eccesso mondiale di zolfo, che persisterà per tutto il secolo corrente. Pertanto, nei progetti di upgrading di olio ad alta viscosità, è necessario considerare lo zolfo come materiale da stoccare indefinitamente, o da inviare ad altro sito, probabilmente a perdere. Nell'estrazione in superficie

la soluzione è ovvia: stoccare in una fossa escavata in un'area locale che potrà essere accessibile nel lontano futuro. Per l'estrazione *in situ* di olio ad alta viscosità, lo zolfo deve essere stoccato sulla superficie o in discarica, o iniettato, sotto condizioni di fratturazione, in forma di slurry, così da generare un deposito di zolfo solido in profondità, che possa essere recuperato nelle decadi successive attraverso iniezione di acqua ad alta temperatura.

Se sono utilizzati letti fluidi con $CaCO_3$ per bruciare combustibili coke ricchi in zolfo, vengono generati grandi volumi di sludge di desolforizzazione, essenzialmente molecole tipo gesso ($CaSO_4$). Poiché il gesso contiene metalli pesanti, ceneri e altri sottoprodotti, non ha uso industriale, e dovrà essere accumulato permanentemente in superficie o altrimenti stoccato in fosse o nel sottosuolo profondo.

Opzioni per la gestione dei rifiuti di processo

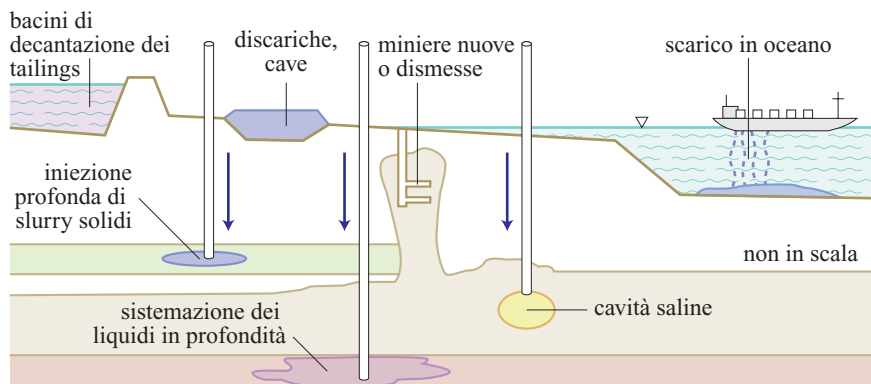
Il trattamento delle emissioni gassose per ridurre i gas nocivi (SO_x, NO_x e particolato) è oggi così efficiente che l'estrazione degli oli non convenzionali e i metodi di upgrading non dovrebbero avere un significativo impatto sulla qualità atmosferica. Si tratta semplicemente di un problema di politica dei regolamenti e di volontà nella sua applicazione.

Normative nazionali permettendo, grandi volumi di acque di rifiuto, economicamente non depurabili, possono essere iniettate in profondità negli strati sedimentari con rischio ambientale irrilevante. Liquidi con impurezze oleose e olio o solidi in sospensione colloidale sono usualmente purificati prima dell'iniezione, anche se questa costosa operazione non è necessaria se è permessa l'iniezione in condizioni di fratturazione. Nei progetti a flusso di vapore, il riciclo dell'acqua è largamente praticato, ma l'acqua, prima che il vapore sia generato, deve essere trattata per rimuovere il calcio e altri cationi polivalenti. Gli sludge a fanghiglia calcarea generati dal trattamento dell'acqua rappresentano rifiuti solidi che devono essere eliminati, così da poter iniettare il liquido libero supernatante.

Le opzioni per la rimozione dei rifiuti solidi dipendono sia dalla circostanza che siano secchi o in forma di tailing, sia dal fatto che si tratti di materiali pericolosi o meno. Piccole quantità di scarti solidi pericolosi e non pericolosi possono essere trattate e preparate attraverso metodi quali lisciviazione chimica, decomposizione termofila, centrifugazione, separazione dell'olio, sistemazione in discarica. Secondo le norme canadesi, le discariche di classe I sono impermeabilizzate sul fondo (*lined*) e ricoperte (*capped*) con estrema attenzione e sono utilizzate per materiali pericolosi soltanto se sono posti in essere studi molto dettagliati; sono rilasciate autorizzazioni limitate. Le discariche di classe II sono impermeabilizzate attraverso livelli di argilla compattata (*liners*) e sono utilizzate per rifiuti non pericolosi, come sabbie oleose e detriti di perforazione. Le discariche di classe III non sono impermeabilizzate sul fondo e sono utilizzate per detriti non oleosi che non possono generare percolati nocivi.

Gli slurry non pericolosi possono essere inviati ai separatori (piccoli volumi), ai bacini di decantazione per la separazione gravitazionale (grandi volumi), o iniettati direttamente in profondità sotto condizioni di fratturazione idraulica (volumi intermedi). Gli scarti solidi non pericolosi possono trovare collocazione in discariche di classe II, attraverso iniezione profonda di slurry, o in cavità saline (**fig. 24**). Tentativi di trattamento termico o purificazione o recupero di olio da grandi flussi di rifiuti di giacimento sono invariabilmente più costosi della sistemazione in giacenza, poiché le attività di lavaggio creano molti flussi di materie addizionali quali acque di rifiuto, olio di scarsa qualità e sabbia che devono a loro volta essere smaltiti.

Per esempio, durante l'esercizio del sistema CHOPS si producono grandi volumi di sabbia oleosa; in Canada, se ne genera circa 1 m^3 per 50 m^3 di olio, così da aver prodotto circa $0{,}5 \cdot 10^6$ m^3 di sabbia totale soltanto nel 2004. La sabbia prodotta una volta era dispersa sul territorio o addirittura diffusa sulle strade, cosa che ovviamente non è più ambientalmente accettabile. Si è provato ad applicare il lavaggio con acqua calda, ma ben tre

fig. 24. Metodi di smaltimento permanente per scarti solidi e liquidi.

compagnie sono andate incontro a bancarotta nel tentativo di trarre profitto da questa attività. Il biotrattamento e la decomposizione termica sembrano essere costosi in modo proibitivo e tecnologicamente rischiosi.

Alcune sabbie, insieme con emulsioni, *slop* (detriti di processo oleosi) e altri rifiuti, vengono ora sistemate in cavità saline in cui i solidi si stabiliscono alla base, spiazzando l'acqua salmastra. A causa della sua alta densità (1,2 g/cm^3), e poiché essa distrugge i tensioattivi ionici naturali, l'acqua salmastra aiuta a separare molto dell'olio dai rifiuti, sebbene quest'olio recuperato sia di qualità molto bassa.

La sabbia generata può essere resa in forma di slurry con acque di rifiuto, qualche emulsione e slop (tutti molto costosi da eliminare convenzionalmente), e iniettata in pressione di fratturazione in opportune formazioni porose e permeabili. Un grande sito per lo smaltimento di slurry attraverso iniezione, a Duri (Indonesia), consistente in un progetto di produzione di olio non convenzionale, ha raggiunto una media di 500.000 m^3/a di slurry posti in sicurezza in 4 anni attraverso due pozzi di iniezione. I costi per l'iniezione di slurry sono più bassi di quelli per la creazione e la sistemazione di cavità saline, e i vincoli ambientali sono quasi nulli, dal momento che i rifiuti sono iniettati in zone appropriate, tipicamente un giacimento esaurito.

La sabbia oleosa collocata in discariche è impilabile (assenza di liquidi liberi), con contenuti in cloruri inferiori a 3.000 mg/l. In generale, questo significa che le sabbie di rifiuto devono essere stoccate in superficie per un anno o due affinché drenino prima di essere trasportate (con autocarro) alla collocazione definitiva. Questo metodo è leggermente più economico degli altri, ma comporta elevati obblighi ambientali a causa del posizionamento dei solidi in prossimità della superficie.

Questi metodi, utilizzati per appropriati flussi di rifiuti e associati con buone politiche di indirizzo e di controllo, possono effettivamente eliminare i problemi ambientali.

2.1.10 Previsioni

Cambiamento del mix dei combustibili fossili

Nuove fonti di energia diventano via via disponibili e il mix dei combustibili fossili sta cambiando di conseguenza. Il carbone fu il primo combustibile fossile largamente sfruttato; sostituì la legna, la torba, il charcoal. L'olio convenzionale ha sostituito il carbone per il trasporto, e il gas naturale convenzionale ha sostituito l'olio e il carbone per gli usi domestici, interessando anche la produzione di elettricità. L'olio è stato largamente utilizzato per produrre energia elettrica e riscaldamento, ma oggi è quasi esclusivamente usato (per più del 90%) per due finalità: combustibile per il trasporto e industria petrolchimica.

Sembra che la produzione di olio convenzionale raggiungerà il picco nel periodo 2005-2010 (Deffeyes, 2001), e la crescita della domanda potrà allora essere soddisfatta soltanto grazie a nuove fonti, attraverso il cambiamento del mix energetico e dello schema dei consumi. La produzione di olio ad alta viscosità continuerà a crescere, sia in termini assoluti sia in proporzione al totale dell'olio prodotto, almeno per i prossimi 50 anni, salvo eventi imprevedibili, anche se la produzione mondiale complessiva di olio si manterrà sotto 100 Mbbl/d (circa 84 Mbbl/d nel 2005). Sempre di più il gas naturale sarà utilizzato per il trasporto, ma si può prevedere che la produzione mondiale di gas naturale raggiungerà il suo picco nel periodo 2020-2025 (Laherrère, 2004).

Pertanto, il mix energetico (carbone, gas, olio, nucleare, solare, idro, eolico, maree, geotermico, ecc.) e la natura dell'uso dell'energia (trasporto, riscaldamento, produzione di beni, ecc.) varieranno lentamente in funzione dei costi, della domanda e delle possibilità tecnologiche. Soltanto dieci anni fa, l'olio ad alta viscosità era considerato irrilevante in termini di produzione di petrolio di lungo periodo, ma la situazione è radicalmente cambiata: l'olio non convenzionale diventerà una parte sempre più significativa del mix energetico nelle prossime due generazioni.

Innovazione continua e costi

È facile prevedere che il progresso tecnico continuo si manterrà nelle società che usano e sviluppano la conoscenza scientifica. Nei passati 250 anni, ciò ha significato che tutte le commodities, senza eccezione alcuna, sono diventate più economiche in proporzione alle entrate (Simon, 1996). Sebbene molti abbiano ripetutamente dichiarato che questa tendenza sarebbe presto cessata, la storia ha dimostrato il contrario. L'olio fossile sarà con il tempo sostituito con altri combustibili per il trasporto; ciò è inevitabile, così come il rame è stato rimpiazzato dalle fibre silicee, l'acciaio dalle plastiche, e così via, eppure le economie non hanno sofferto mentre questi spostamenti e rimpiazzamenti hanno avuto luogo.

Le nuove tecnologie di produzione sviluppate nel periodo 1985-2005 fanno sì che la maggior parte delle risorse di base in olio fossile diventerà accessibile a costi ragionevoli. L'innovazione continuerà, e i costi ambientali dell'estrazione e dell'uso dei combustibili fossili saranno mitigati da efficienze più grandi e da nuovi metodi di smaltimento dei rifiuti.

Tuttavia, salvo eccezionali svolte tecnologiche, i costi futuri dell'energia saranno probabilmente più alti nell'ambito delle spese individuali rispetto alla seconda metà del 20° secolo a causa degli alti costi delle energie rinnovabili, dell'esaurimento dei combustibili fossili e degli aggravi per le emissioni di CO_2. Non è chiaro se ci sarà una grande e prolungata crisi energetica, come suggerito

da Deffeyes (2001), Campbell (1999) e altri. Il grande potenziale delle riserve in posto suggerisce che gli alti prezzi prolungati daranno luogo a più olio recuperabile, e che ci possono essere $2 \cdot 10^{12}$ bbl di olio ad alta viscosità e convenzionale IOR tecnicamente accessibili e realisticamente alla portata dal punto di vista economico. Mentre l'innovazione continua, questo olio sarà gradualmente aggiunto alle risorse mondiali totali recuperabili. In questo senso, il primo grande evento è stato l'aggiunta nel 2002 di $174 \cdot 10^9$ bbl di olio ad alta viscosità canadese alle riserve mondiali recuperabili, basata soltanto sul successo del SAGD. Applicando lo stesso standard ai giacimenti di Faja del Orinoco in Venezuela si dovrebbero immediatamente aggiungere altri $(225\text{-}250) \cdot 10^9$ bbl. Ci si può attendere che questa tendenza si confermi per molti decenni.

Tuttavia, l'olio non convenzionale non è olio economico. Pertanto, è probabile che si confermino prezzi del barile più alti; ciò determinerà una pressione per l'abbassamento dei consumi e genererà nuovi metodi per risparmiare combustibili fossili. È perciò estremamente improbabile che il declino dell'olio possa generare un collasso economico catastrofico; piuttosto, avrà luogo una lenta e controllata discesa dei tassi di produzione degli oli fossili, mitigata da nuove fonti energetiche, migliore gestione ambientale, efficienza più grande e sostenuti standard elevati di vita per una popolazione mondiale lentamente in declino.

Qualche previsione di dettaglio

Prezzi alti stabili per l'olio determineranno alcuni significativi effetti, e le previsioni seguenti sembrano attualmente attendibili (tralasciando possibili effetti dovuti ai costi per le emissioni di CO_2):

- i prezzi alti del petrolio avranno l'effetto di aumentare le risorse di base economicamente recuperabili;
- le tecnologie di produzione dell'olio non convenzionale diventeranno di diffusa utilizzazione se sarà mantenuto stabilmente alto il prezzo del petrolio, portando a un enorme incremento del volume delle riserve economicamente recuperabili;
- le riserve economicamente recuperabili del Canada e del Venezuela cresceranno gradualmente a valori dell'ordine di $0,8 \cdot 10^{12}$ bbl di olio da una risorsa di base attualmente stimata all'incirca in $2,8 \cdot 10^{12}$ bbl;
- le risorse di olio ad alta viscosità in altri paesi forniranno $0,5\text{-}0,8 \cdot 10^{12}$ bbl recuperabili da risorse di base di analoghe dimensioni, anche se di qualità più bassa;
- lo spin-off tecnologico dall'estrazione di olio ad alta viscosità permetterà un ritorno economico nei giacimenti esauriti di olio convenzionale, che probabilmente fornirà una quantità addizionale di $0,5\text{-}0,8 \cdot 10^{12}$ bbl di olio ancora non considerata nelle analisi convenzionali delle risorse di base;
- dal 2050, la produzione di olio ad alta viscosità supererà la produzione di olio convenzionale, e il Canada e il Venezuela saranno tra i principali paesi produttori di petrolio;
- le tecnologie di combustione *clean coal* o l'energia nucleare, come metodi alternativi per produrre vapore, forniranno sostanziali convenienze economiche, ma lo sviluppo di questi approcci nelle zone dei giacimenti di olio non convenzionale non sembra essere così vicino nel tempo;
- l'alto valore del diluente e la scarsità di CH_4 impatteranno sullo sfruttamento degli oli ad alta viscosità, e questi fattori dovrebbero favorire più coking e generazione di greggio di sintesi locale. Tali aspetti manterranno anche viva la ricerca di altre opzioni;
- le *clean coal technologies* promettono di integrarsi molto bene con lo sfruttamento dell'olio ad alta viscosità, contemplando aspetti quali la cogenerazione di calore ed elettricità, la produzione di idrogeno e la facile potenziale cattura di CO_2;
- petrolio vuol dire trasporto; prezzi alti si tradurranno in metodi più efficienti di trasporto, che si svilupperanno comprendendo i veicoli ibridi, le *city car* elettriche, sistemi di trasporto più rapidi nelle aree a dimensione regionale, rivitalizzazione del trasporto ferroviario, e così via. Il ruolo dei combustibili fossili nel trasporto rimarrà importante per i prossimi 100 anni e forse più a lungo;
- il nucleare vivrà un nuovo impulso per la sua prerogativa di fornire energia senza emissioni di CO_2. Una migliore pianificazione e migliori soluzioni per la gestione dei rifiuti radioattivi aiuteranno a superare le maggiori problematiche associate a questo tipo di fonte energetica;
- tra 100-125 anni, l'olio fossile e il gas naturale non saranno più gli attori dominanti nel campo dell'energia, e le compagnie petrolifere si saranno trasformate in fornitori di altri flussi energetici;
- combustibili trasportabili di sintesi liquidi e gassosi, prodotti attraverso le biotecnologie o altre fonti, sostituiranno gradualmente i combustibili provenienti dalle risorse fossili. La velocità con cui ciò accadrà non può essere prevista nel dettaglio.

L'olio non convenzionale sarà principalmente prodotto nei grandi giacimenti di Venezuela, Canada, Russia, Kazakhstan, Messico, e pochi altri paesi, semplicemente perché questi possiedono la massima parte della risorsa di base di olio viscoso di alta qualità. L'idrogeno per l'upgrading diventerà un vincolo importante in alcune aree nei prossimi 30 anni. Con il tempo, anche se probabilmente non prima della metà di questo secolo, l'olio estratto da shale diventerà una fonte significativa (Johnson *et al.*, 2004), anche se come fonte di combustibile fossile non si avvicinerà mai alla produzione di olio ad alta viscosità.

Bibliografia citata

BERESENEV I.A., JOHNSON P.A. (1994) *Elastic-wave stimulation of oil production: a review of methods and results*, «Geophysics», 59, 1000-1017.

BUTLER R.M. (1991) *Thermal recovery of oil and bitumen*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

BUTLER R.M., MOKRYS I.J. (1991) *A new process (VAPEX) for recovering heavy oils using hot water and hydrocarbon vapour*, «Journal of Canadian Petroleum Technology», 30, 97-105.

CAMPBELL C.J. (1999) *The coming oil crisis*, Brentwood (UK), MultiScience & Petroconsultants S.A.

CHATZIS I. *et al.* (1988) *On the investigation of gravity-assisted inert gas injection using micromodels, long Berea Sandstone core, and computer assisted tomography*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 2-5 October, SPE 18284.

COLLINS P.M. (2004) *The false lucre of low-pressure SAGD*, in: *Proceedings of the Canadian international petroleum conference*, Calgary (Canada), 8-10 June, Paper 2004-031.

DEFFEYES K. (2001) *Hubbert's peak. The impending world oil shortage*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

DUSSEAULT M.B. *et al.* (2002a) *CHOPS in Jilin Province, China*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international thermal operations and heavy oil symposium and international horizontal well technology conference*, Calgary (Alberta), 4-7 November, SPE 79032.

DUSSEAULT M.B. *et al.* (2002b) *Field applications of pressure pulsing in porous media*, in: *Proceedings of the 2nd Biot conference on poromechanics*, Grenoble (France), 26-28 August, 639-645.

DUSSEAULT M.B. (2006) *Sequencing technologies to maximize recovery*, in: *Proceedings of the Canadian international petroleum conference*, Calgary (Canada), 13-15 June, Paper 2006-135.

DYNI J.R. (2003) *Geology and resources of some world oil shale deposits*, «Oil Shale», 20, 193-252.

DYNI J.R. *et al.* (1990) *Comparison of hydroretorting, Fischer assay, and Rock-Eval analyses of some world oil shales*, in: *Proceedings of 1989 Eastern oil shale symposium*, Lexington (KY), 15-17 November, 270-286.

ELLIOTT K.T., KOVSCEK A.R. (1999) *Simulation of early-time response of single-well steam assisted gravity drainage (SW-SAGD)*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Western regional meeting*, Anchorage (AK), 26-27 May, SPE 54618.

GONG J. *et al.* (2002) *Fast SAGD and geomechanical mechanisms*, in: *Proceedings of the Canadian international petroleum conference*, Calgary (Canada), 11-13 June, Paper 2002-163.

GUPTA S. *et al.* (2002) *Field implementation of solvent aided processes*, in: *Proceedings of the Canadian international petroleum conference*, Calgary (Canada), 11-13 June, Paper 2002-299.

JOHNSON H.R. *et al.* (2004) *Strategic significance of America's oil shale resource*; 2v.; *Volume I: Assessment of strategic issues*; *Volume II: Oil shale resources, technology and economics*, US DOE Office of naval petroleum and oil shales reserves.

KOBBE W. (1917), «Transactions of the American Institute of Mining Engineers», 56, 814.

LAHERRÈRE J. (2004) *Future of natural gas supply*, in: *Proceedings of the 3rd International workshop on oil & gas depletion*, Berlin, 25-26 May.

MANGA M. *et al.* (2003) *Response of streamflow to multiple earthquakes*, «Geophysical Research Letters», 30, 1214-1217.

REN W. *et al.* (2005) *A study of the gravity assisted tertiary gas injection processes*, «Journal of Canadian Petroleum Technology», 44, 26-32.

SHEN C. (2002) *Limitations and potentials for* in situ *combustion processes for heavy oil reservoirs*, in: *Proceedings of the Canadian international petroleum conference*, Calgary (Canada), 11-13 June, Paper 2002-217.

SIMON J.L. (1996) *The ultimate resource II*, Princeton-Chichester, Princeton University Press.

SPANOS T.J.T. (2001) *The thermophysics of porous media*, Boca Raton (FL), Chapman&Hall-CRC Press.

SPANOS T.J.T. *et al.* (2003) *Pressure pulsing at the reservoir scale. A new IOR approach*, «Journal of Canadian Petroleum Technology», 42, 16-28.

MAURICE B. DUSSEAULT

Department of Earth Sciences
University of Waterloo
Waterloo, Ontario, Canada

2.2

Gas non convenzionali

2.2.1 Introduzione

Definizione

Storicamente l'espressione *gas non convenzionale* ha avuto differenti significati per i governi, le organizzazioni e le imprese pubbliche e private. Alla metà degli anni Settanta negli Stati Uniti le prime distinzioni erano basate su aspetti economici: le risorse di gas non convenienti o poco convenienti da un punto di vista economico furono definite non convenzionali o anticonvenzionali. Il termine gas non convenzionale (e gas anticonvenzionale) iniziò a raggiungere un diffuso utilizzo negli Stati Uniti alla fine degli anni Settanta come risultato degli atti governativi Natural Gas Policy del 1978 e Crude Oil Windfall Profits Tax del 1980, i quali fornirono incentivi fiscali alle imprese per incoraggiare la conservazione dell'energia e la produzione di risorse energetiche alternative, incluso il gas non convenzionale (NPC, 1980). Recentemente, sono state suggerite delle distinzioni geologiche per identificare il gas non convenzionale. In questa classificazione, le risorse di gas convenzionale sono depositi guidati dalla spinta di galleggiamento, mentre le risorse di gas non convenzionale non sono guidate dalla spinta di galleggiamento (Law e Curtis, 2002). Queste risorse non convenzionali sono diffuse regionalmente e spesso sono indipendenti dalla presenza di trappole stratigrafiche o strutturali. Allora, cos'è esattamente il gas non convenzionale?

Numerosi giacimenti e depositi di gas sono stati associati al termine gas non convenzionale. Questi includono: *a*) gas naturale in carbone (Coal Bed Methane, CBM), gas di carbone, gas in livelli di carbone e Coal Bed Natural Gas (CBNG); *b*) gas naturale in argille/argilliti, ossia gas da argille, argille da gas e gas di argille devoniane (negli Stati Uniti orientali); *c*) gas naturale in depositi clastici a bassa permeabilità (gas di sabbie compatte, gas da arenarie compatte, o *tight gas*); *d*) gas biogenico naturale nei serbatoi convenzionali; *e*) idrati di gas naturale (idrati di metano); *f*) gas naturale nei rifiuti solidi urbani (gas di discarica, gas biogenico); *g*) gas naturale negli acquiferi geopressurizzati; *h*) gas naturale in rocce metamorfiche e ignee con sistemi di fratture naturali; *i*) gas naturale in formazioni carbonatiche e clastiche profonde (>6.000 m). Sebbene tutti questi serbatoi o depositi possano essere identificati come serbatoi di gas non convenzionali, attualmente quattro tipi principali di giacimenti sono obiettivo dell'esplorazione internazionale di gas naturale e della sua produzione industriale: il metano associato ai livelli di carbone, il gas associato alle argille, il tight gas e gli idrati di gas. Negli ultimi venti anni si è arrivati a considerare il tight gas un giacimento di gas più tradizionale e convenzionale (malgrado la sua bassa permeabilità); il metano da carbone e il gas da argille vengono presentati dettagliatamente di seguito; gli idrati di gas, invece, non sono qui discussi in dettaglio (per un approfondimento, v. cap. 2.3).

Sviluppo storico

Esistono fortunati esempi storici di produzione commerciale da giacimenti di gas da carbone e da argille: la produzione di gas da argille da un pozzo perforato nel 1821 nella Dunkirk Shale nella parte occidentale dello stato di New York, Stati Uniti (Broadhead, 1993), e, all'inizio degli anni Venti, la produzione di gas dal carbone Pittsburgh nel Big Run Field nel Nord del West Virginia, Stati Uniti (Patchen *et al.*, 1991). Tuttavia, la valorizzazione commerciale su scala mondiale dei giacimenti di carbone e di argille ricchi in gas come fonti di gas naturale è uno sviluppo recente nell'ambito dell'industria mondiale degli idrocarburi.

Fino alla metà degli anni Settanta, erano stati effettuati tentativi a livello mondiale di recuperare il metano contenuto nei depositi di carbone. Questi vennero condotti principalmente nelle miniere di carbone (nel sottosuolo) e si concentrarono sulla rimozione del metano dal carbone, per aumentare la sicurezza nelle miniere e

per migliorarne la produttività di carbone. In genere, questi tentativi si servivano di pozzi orizzontali (o angolati) che venivano perforati dall'interno delle miniere nei livelli di carbone coltivato o nei livelli e negli strati adiacenti. A partire dalla metà degli anni Settanta, indagini condotte negli Stati Uniti hanno fatto sì che si cominciasse a esplorare la possibilità di applicare la tecnologia utilizzata nei giacimenti a olio per l'estrazione del gas dai livelli di carbone.

Il vantaggio di questi nuovi approcci, che prevedevano la perforazione di pozzi verticali dalla superficie ai livelli di carbone, consisteva nella possibilità di rimuovere il metano dal livello di carbone in anticipo rispetto alle operazioni di scavo minerario (usando pozzi verticali in grado di stimolare la formazione di fratture idrauliche). I primi tentativi nell'utilizzo di queste tecniche, nelle miniere di carbone nei Warrior e Appalachian Basins e nelle aree non minerarie del San Juan Basin (New Mexico, Stati Uniti), ebbero successo. Tale successo aveva una duplice valenza: non solo il metano veniva recuperato rapidamente dal livello di carbone, in anticipo rispetto alle operazioni di scavo della miniera o nelle aree scavate, ma inoltre i tassi di recupero erano sufficientemente elevati da essere considerati commercialmente utili. Conseguentemente, ebbe inizio negli Stati Uniti la prima produzione commerciale moderna di metano dai livelli di carbone. Il primo caso si ebbe nel 1977 nel San Juan Basin (nel Cedar Hill Field di Amoco Production, in un'area non coltivata e non in associazione a una operazione mineraria); il secondo nel 1981 nel Black Warrior Basin, in Alabama (nella Oak Grove Mine di USS Mining e nelle miniere nr. 4 e nr. 5 di Jim Walter Resource). Questi due casi diedero il via negli Stati Uniti all'industria del metano da carbone (Boyer e Qingzhao, 1998).

Lo sviluppo e la produzione del metano da carbone sono aumentati in maniera significativa negli ultimi due decenni. A partire da pochi pozzi alla fine degli anni Settanta, l'industria è cresciuta lentamente, al punto che a metà degli anni Ottanta poco meno di 100 pozzi producevano metano da carbone a livello commerciale negli Stati Uniti. A partire dalla seconda metà degli anni Ottanta e fino al 2004, l'industria ha subito una rapida espansione; alla fine del 2004, più di 23.000 pozzi producevano gas naturale dai giacimenti costituiti da livelli di carbone, con un tasso di produzione annuo di circa $4{,}8 \cdot 10^{10}$ m^3 o con un tasso giornaliero di circa $13 \cdot 10^8$ m^3 (**fig. 1**).

La produzione di gas da argille ebbe inizio negli Stati Uniti nel 1821 vicino alla città di Fredonia, nello Stato di New York. Peebles (1980) ha affermato che: «L'accensione accidentale da parte di alcuni ragazzini di una infiltrazione di gas naturale al vicino torrente Canadaway fece comprendere agli abitanti del posto il potenziale valore di questa 'sorgente di fuoco'. Venne perforato un pozzo profondo 27 piedi (8 m) e tramite dei piccoli tronchi cavi il gas venne convogliato per l'illuminazione a diverse abitazioni situate nelle vicinanze. Queste primitive tubature costituite da tronchi vennero in seguito sostituite da tubature in piombo di 3/4 di pollice (1,9 cm) costruite da William Hart, l'armaiolo locale. Quest'ultimo fece scorrere il gas per circa 25 piedi (7,5 m) in un recipiente rovesciato pieno d'acqua, chiamato 'gasometro', e da lì con una tubatura fino all'Abel House, una locanda del posto,

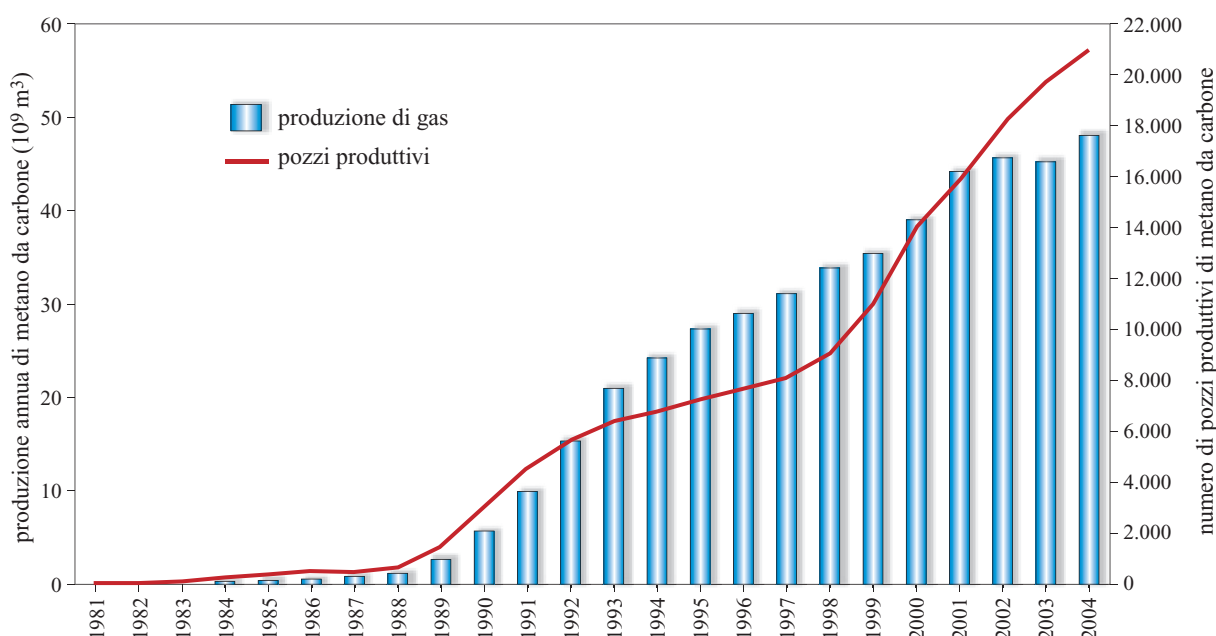



fig. 1. Crescita della produzione di metano da carbone e numero di pozzi produttivi negli Stati Uniti nel periodo compreso tra il 1981 e il 2004 (Anderson *et al.*, 2003).

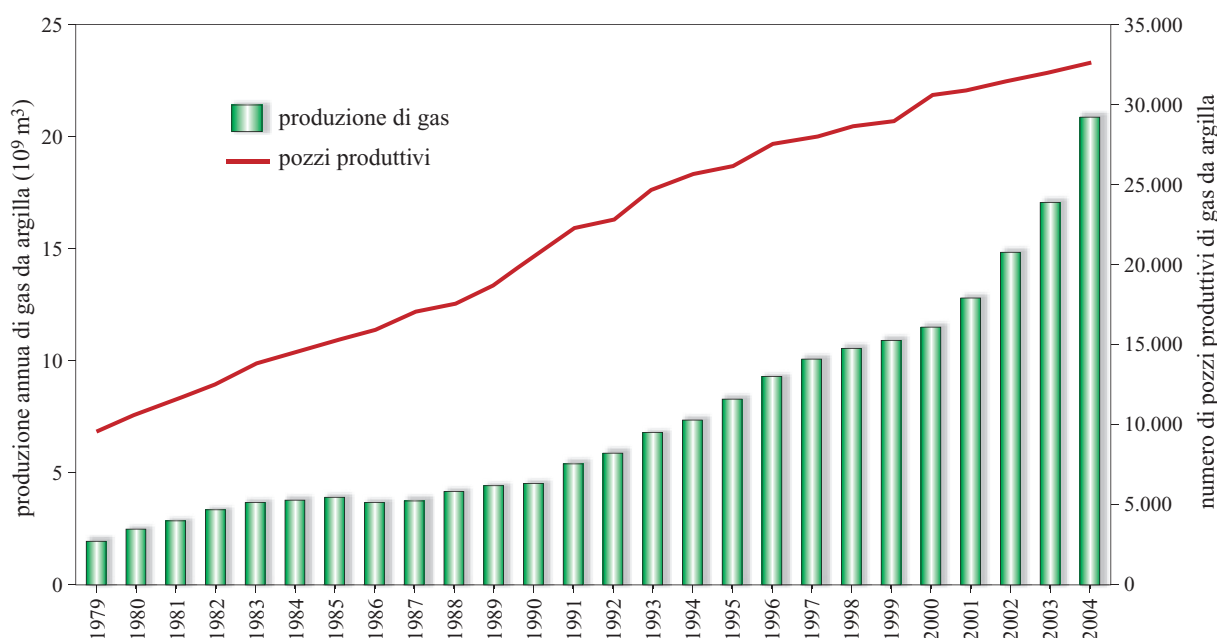



fig. 2. Crescita della produzione di gas da argille e numero dei pozzi produttivi negli Stati Uniti, nel periodo compreso tra il 1979 e il 2004 (Curtis, 2002).

dove il gas veniva utilizzato per l'illuminazione. Nel dicembre del 1825 il *Fredonia Censor* riportava: "Ieri sera abbiamo assistito a 66 belle luci a gas che bruciavano e 150 luci potevano essere rifornite da questo gasometro. Ora c'è gas a sufficienza per rifornirne un altro [gasometro] altrettanto grande". L'approvvigionamento di gas di Fredonia venne accolto con plauso come "senza precedenti sulla faccia della Terra". Questo primo impiego concreto del gas naturale nel 1821 avvenne solo cinque anni dopo la nascita dell'industria di produzione di gas negli Stati Uniti, che molti concordano nel far risalire alla fondazione della compagnia Gas Light di Baltimora (Maryland) nel 1816».

La valorizzazione di queste formazioni argillose di origine organica di età devoniana in questa zona orientale degli Stati Uniti si diffuse durante tutto il 19° e l'inizio del 20° secolo. Nel 1921 il pozzo pilota per il Big Sandy Field venne perforato nella Ohio Shale di età devoniana nella parte orientale del Kentucky, con una produzione che arrivava fino a $2{,}8 \cdot 10^4$ m^3 al giorno. Entro la metà degli anni Trenta questo giacimento venne riconosciuto come il più vasto accumulo di gas negli Stati Uniti (Ley, 1935).

Studi geologici, geochimici e di ingegneria petrolifera sul gas da argille, sponsorizzati dall'industria e dal governo statunitensi, ebbero inizio nella metà degli anni Settanta e proseguirono fino ai primi anni Novanta. I risultati di questo lavoro portarono a un'ulteriore espansione dell'industria di gas da argille nella Antrim Shale di età devoniana del Michigan Basin (Michigan, Stati Uniti), che sul finire degli anni Ottanta divenne economicamente produttiva. Conseguentemente, negli anni Novanta ebbe inizio lo sviluppo commerciale della Lewis Shale di età cretacea del San Juan Basin e della Mississippi Barnett Shale del Fort Worth Basin, in Texas (Curtis, 2002). Il numero di pozzi di gas da argille e la produzione annuale di gas negli Stati Uniti sono andati aumentando anno dopo anno, ma recentemente si è assistito a una crescita ancora più rapida (**fig. 2**) grazie al successo produttivo della Barnett Shale, al momento uno dei giacimenti di gas più prolifici degli Stati Uniti. La produzione attuale è di circa $3{,}5 \cdot 10^7$ m^3 al giorno con più di 3.700 pozzi produttivi. Dal 1981 la produzione totale di gas del giacimento viene stimata di quasi $4{,}0 \cdot 10^{10}$ m^3. Nel solo 2004, la Barnett Shale ha prodotto più di $1{,}0 \cdot 10^{10}$ m^3 di gas, diventando così il più grande giacimento di gas dello stato del Texas (Frantz *et al.*, 2005).

Risorse mondiali

Molti ricercatori hanno stimato il potenziale di metano da carbone della maggior parte dei paesi e delle regioni carbonifere del mondo (Kuuskraa *et al.*, 1992). Boyer (1994) ha presentato una sintesi di questo lavoro, che viene mostrata nella **tab. 1**. Come si vede, l'ammontare complessivo delle risorse di gas naturale contenute nei giacimenti di carbone di tutto il mondo è significativo: da $83{,}4 \cdot 10^{12}$ m^3 a $263{,}3 \cdot 10^{12}$ m^3. Pertanto, il metano da carbone rappresenta una delle principali nuove risorse internazionali di gas naturale. Sebbene l'interesse iniziale sia stato rivolto ai maggiori paesi con grandi giacimenti di carbone, molti altri paesi possiedono piccole ma significative quantità di metano da carbone. Singoli giacimenti in piccoli bacini, specie in quelli adiacenti a zone di maggiore commercializzazione del gas,

tab. 1. Riassunto delle stime delle risorse mondiali di metano da carbone (Boyer, 1994)

Stato	Metano da carbone (coalbed methane resource), 10^{12} m^3
Cina	30,0-35,1
Russia	17,0-113,3
Stati Uniti	9,7-11,7
Australia	8,5-14,2
Canada	5,7-76,5
Germania	2,8
Polonia	2,8
Regno Unito	1,7
Ucraina	1,7
Kazakhstan	1,1
India	0,8
Sudafrica	0,8
Altri	0,8
Totale	83,4-263,3

possono fornire attraenti opportunità economiche per gli operatori (Boyer *et al*., 1992).

Al contrario, le risorse mondiali di gas da argille non sono state studiate in modo così approfondito. Le stime delle risorse di gas da argille nei cinque bacini produttori degli Stati Uniti (**tab. 2**) oscillano da $14 \cdot 10^{12}$ m^3 a $22{,}1 \cdot 10^{12}$ m^3. Si calcola che vi sia una quantità significativamente maggiore di gas nelle altre dodici formazioni argillose da gas degli Stati Uniti (Hill e Nelson, 2000), ma a tutt'oggi non ne è stato stimato il volume. Una stima del 2002 di Faraj sulle risorse di gas da argille del bacino sedimentario del Canada occidentale ha rivelato la presenza di oltre $2{,}4 \cdot 10^{12}$ m^3 di gas sul posto (Faraj *et al.*, 2002). Una prima valutazione del potenziale di gas da argille del Regno Unito (Selley, 2005) ha identificato dei potenziali serbatoi, ma non ha fornito stime volumetriche. Finora, non è stata effettuata una valutazione dettagliata delle risorse di gas da argille nelle formazioni argillose di tutto il mondo.

2.2.2 Concetti base dei giacimenti

Visione d'insieme

A differenza dei bacini convenzionali, il carbone e l'argilla sono al tempo stesso roccia madre, trappola e serbatoio per il gas naturale. Il metano (e altri gas – idrocarburi pesanti, biossido di carbonio, acqua, azoto e altri) si genera *in situ* per trasformazione della materia organica e si trova sia sottoforma di gas libero nei micropori, sia come gas adsorbito nella superficie del serbatoio. La permeabilità della matrice dei giacimenti di carbone e argilla da gas è estremamente bassa; per questo motivo, per la produzione commerciale è necessario lo sviluppo di una permeabilità secondaria legata alla formazione di un sistema di fratture di origine naturale. I giacimenti di gas da carbone contengono una serie di fratture ortogonali, chiamate *cleat*, che sono perpendicolari alla stratificazione e costituiscono il condotto principale per la circolazione dei fluidi. Nei giacimenti di gas da argille, i sistemi di fratture di origine tettonica costituiscono questo condotto. Il gas fluisce dalla matrice alle fratture mediante una combinazione di diffusione e flusso di Darcy.

Di solito, i profili di produzione dei pozzi di gas da carbone e da argille differiscono da quelli dei giacimenti convenzionali. In un tipico giacimento di gas da carbone, i cleat sono inizialmente pieni d'acqua che deve essere prodotta per ridurre la pressione nel sistema di fratture. Questo abbassamento della pressione fa sì che il gas venga deadsorbito all'interfaccia matrice-frattura del carbone, creando un gradiente di concentrazione di metano attraverso la matrice di carbone. In questo modo, il gas si diffonde attraverso la matrice e viene rilasciato nel sistema di fratture. Con il passare del tempo, il volume di acqua prodotto decresce (a causa degli effetti di permeabilità relativa) e la percentuale di gas aumenta. Tuttavia, in alcuni casi isolati, i giacimenti di carbone sono privi d'acqua e non richiedono drenaggio. In uno stadio avanzato di produzione, la compattazione della matrice di carbone può far aumentare la permeabilità assoluta di un giacimento di gas da carbone e accelerarne la produzione. Nei serbatoi di gas da argille che, rispetto ai giacimenti di carbone, contengono solitamente una

tab. 2. Riassunto delle stime delle risorse di gas da argille nei giacimenti storici produttivi degli Stati Uniti (Curtis, 2002)

Bacino	Formazione argillosa	Risorse di gas da argille, 10^{12} m^3
Appalachian	Ohio Shale	6,4-7,0
Michigan	Antrim Shale	1,0-2,2
Illinois	New Albany Shale	2,4-4,5
Fort Worth	Barnett Shale	1,5-5,7
San Juan	Lewis Shale	2,7
Totale		14-22,1

componente maggiore di gas libero, il metano e l'acqua vengono in genere prodotti simultaneamente. A mano a mano che la pressione del giacimento decresce, il gas comincia a deadsorbire dalla materia organica nella matrice, andando a integrare la produzione di gas libero e riducendo il tasso di declino della produzione di gas.

Entrambi i giacimenti di gas, da carbone e da argille, immagazzinano ininterrottamente il gas. Si tratta di sistemi di giacimenti dove gli strati che contengono il gas non sono stratificati per differenze di densità, non contengono la superficie di contatto gas-acqua e si estendono su aree geografiche molto vaste. La sfida in questi accumuli sta nell'identificare le aree con maggiore potenziale produttivo e nel valutarle e sfruttarle in maniera efficace. Un primo passo utile in questo processo sta nel confrontare le caratteristiche delle aree a sviluppo potenziale con quelle dove esistono già progetti commerciali per giacimenti di gas da carbone e da argille (**tabb. 3** e **4**; v. ancora tab. 2). I progetti di successo hanno molte caratteristiche in comune, tra cui risorse concentrate di gas, un sufficiente tasso di produzione del gas e accesso a tecnologie e mercati.

tab. 3. Sintesi delle caratteristiche di giacimento e produzione di metano da carbone di quattro province negli Stati Uniti

Bacino	San Juan	Uinta	Black Warrior	Powder River
Giacimento	Fairway	Drunkard's Wash	Cedar Cove	Recluse/Rawhide Butte
Area (km^2)	1.000	500	200	200
Numero di pozzi	600	400+	500	1.000
Tasso di produzione del gas (m^3/d/pozzo)	70.800	15.000	4.000	4.000
Riserve (10^6 m^3/pozzo)	85-140	40-110	15-40	5-15
Età del livello di carbone	Cretaceo	Cretaceo	Carbonifero	Paleocene
Formazione carbonifera	Fruitland	Ferron	Pottsville	Fort Union
Spessore del carbone (m)	15-30+	4-15	7-10	12-30
Numero di livelli	1-5	3-6	5-15	2-5
Spessore dell'intervallo stratigrafico (m)	15-60	30-45	180-365	30-45
Contenuto di gas (m^3/t)	12-18	11-14	8-16	1-2
Permeabilità (mD)	5-100+	5-50	1-30	10-500
Gradiente di pressione (MPa/100m)	0,99-1,43	0,97-1,20	0,88-0,95	0,72-0,97
Profondità di produzione (m)	880-1.000	360-1.040	240-910	90-360
Zone completate	1-3	2-3	2-4	1
Costo di un pozzo (10^3 $)	500	275	260	60-75
Rango del carbone	Altamente volatile A-mediamente volatile bituminoso	Bituminoso B altamente volatile	Mediamente-scarsamente volatile bituminoso	Sub-bituminoso B
Stato di saturazione del gas	Saturo	Saturo	Da sottosaturo a saturo	Saturo
Tipo di allestimento	Cavitazione	Fratturazione idraulica	Fratturazione idraulica	Immissione d'acqua
Spaziatura dei pozzi (km^2)	0,65-1,30	0,65	0,32	0,32

tab. 4. Sintesi delle caratteristiche di giacimento e produzione di gas da argille di cinque bacini negli Stati Uniti (Curtis, 2002)

Formazione argillosa	Antrim	Ohio	New Albany	Barnett	Lewis
Bacino	Michigan	Appalachian	Illinois	Fort Worth	San Juan
Profondità (m)	200-700	600-1.500	180-1.500	2.000-2.600	900-1.800
Spessore totale (*gross thickness*) (m)	160	90-300	30-120	60-90	150-580
Spessore efficace (*net thickness*) (m)	20-40	10-30	15-30	15-60	60-90
Temperatura a fondo pozzo (ºC)	10	40	25-40	90	55-75
Carbonio organico totale (TOC) (%)	0,3-24,0	0,0-4,7	1,0-25,0	4,5	0,4-2,5
Riflettanza della vitrinite (% R_o)	0,4-0,6	0,4-1,3	0,4-1,0	1,0-1,3	1,6-1,9
Porosità totale (%)	9	5	10-14	4-5	3-6
Porosità riempita da gas (%)	4	2	5	2	1-4
Porosità riempita da acqua (%)	4	2-3	4-8	2	1-2
Permeabilità per metro (mD·m)	0,3-1.500	0,05-15	n. d.	0,003-0,6	2-120
Contenuto di gas (m^3/t)	1-3	2-3	1-3	9-11	1-2
Gas adsorbito (%)	70	50	40-60	20	60-85
Pressione nel giacimento (MPa)	2,8	3,4-13,8	2,1-4,1	20,7-27,6	6,9-10,3
Gradiente di pressione (MPa/100m)	0,79	0,34-0,90	0,97	0,97-1,00	0,45-0,57
Costi del pozzo (10^3 $)	180-250	200-300	125-150	450-600	250-300
Costi di allestimento (10^3 $)	25-50	25-50	25	100-150	100-300
Produzione d'acqua (m^3/d)	6-80	0	1-80	0	0
Tasso di produzione di gas (m^3/d/pozzo)	1.100-14.200	850-14.200	300-1.400	2.800-28.300	2.800-5.600
Spaziatura dei pozzi (km^2)	0,16-0,65	0,16-0,65	0,32	0,32-0,65	0,32-1,30
Recovery factor (%)	20-60	10-20	10-20	8-15	5-15
Gas in posto (GIP) (10^6 m^3/km^2)	66-164	55-109	77-109	328-437	87-547
Riserve (10^6 m^3/pozzo)	6-34	4-17	4-17	14-42	17-57

Il carbone come riserva di gas

Composizione del carbone

Il carbone è un combustibile solido chimicamente complesso che consiste di una mistura di residui derivanti dall'alterazione delle piante. La sostanza organica contiene oltre il 50% in peso, e più del 70% in volume, di carbone (Schopf, 1956). I carboni vengono descritti e classificati in base alla loro composizione (tipo di carbone), maturità (rango del carbone) e purezza (grado del carbone). Il tipo di carbone dipende dalla specie di sostanza vegetale alterata (macerali) che lo forma. I due tipi principali di carbone sono l'umico (che comprende la maggior parte dei carboni) e il sapropelico (raro). Il tipo di carbone è importante perché ogni specie di macerale genera volumi differenti di gas durante la maturazione. Inoltre, ciascun tipo di macerale accumula differenti quantità di metano, ha diverse caratteristiche di diffusione e influisce sullo sviluppo di fratture naturali (cleat) all'interno del carbone stesso (Mukhopadhyay e Hatcher, 1993). Il metodo principale per determinare il tipo di carbone è l'analisi al microscopio dei campioni.

Il rango di un carbone è una misura della maturità della sostanza organica che vi è contenuta, la quale a sua

volta è il risultato degli effetti di calore (dovuto al gradiente geotermico o a intrusioni ignee) e pressione (dovuta a sforzi tettonici e al carico litostatico; Stach *et al.*, 1975). Nella **tab. 5** è riportato un confronto tra il rango del carbone, la sua classificazione e i sistemi di misurazione. Il rango di un carbone è un indice importante per la valutazione dei giacimenti di metano da strati di carbone, in quanto la capacità di generare gas è fortemente correlata all'aumento del rango del carbone. Per di più, anche l'accumulo di gas nel carbone, la sua diffusività, la sua composizione e lo sviluppo dei sistemi di fratture naturali sono fortemente legati a tale rango. Il rango di un carbone è misurato nella maggior parte dei casi con analisi a distruzione termica (analisi immediata o *proximate analysis*), riflettanza della vitrinite e contenuto calorifero.

Il carbone, infine, può essere classificato in base alla sua purezza o grado. Il grado è una misura della quantità e del tipo di sostanza non organica contenuta nel carbone. Questa include la valutazione dei minerali primari e secondari e del grado di umidità. La misura del grado del carbone può essere realizzata mediante l'analisi immediata, l'analisi petrografica (identificazione al microscopio del contenuto mineralogico), l'analisi composizionale delle ceneri (contenuto in ossidi elementari delle ceneri mediante analisi immediata) e con l'analisi dell'umidità di equilibrio. Il grado del carbone è importante perché la materia non carboniosa diluisce la concentrazione della sostanza organica nel carbone (il gas viene accumulato solo nella frazione organica). Inoltre, la presenza di materiale non carbonioso influisce sulla quantità di fratture naturali nel carbone.

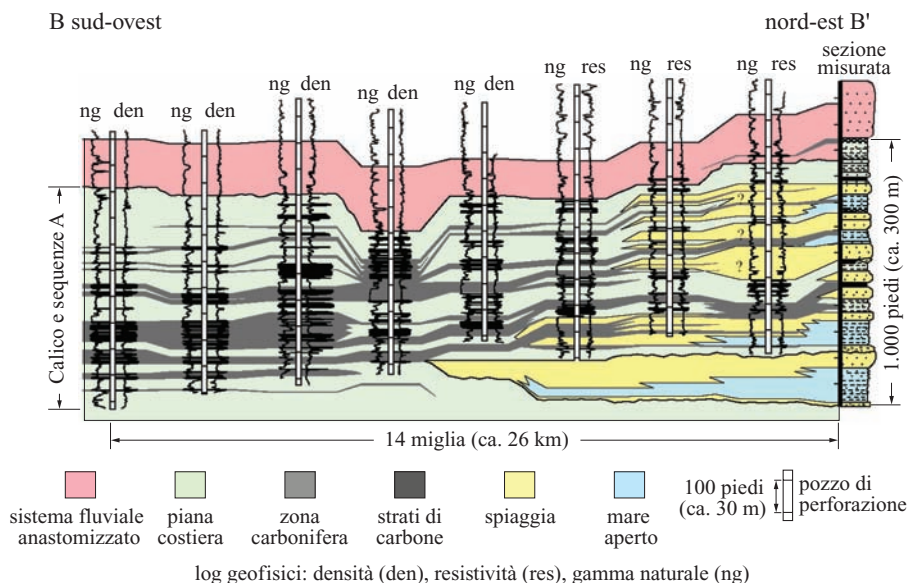
Aspetti geometrici dei giacimenti di carbone

La prima questione che deve essere considerata nella valutazione dei giacimenti di carbone riguarda gli aspetti geometrici del giacimento. I parametri relativi alla geometria del giacimento, importanti per questa valutazione, includono lo spessore dei livelli di carbone (individuale e cumulativo), il numero dei livelli, la loro profondità, lo spessore dell'intervallo stratigrafico che contiene i livelli di carbone e l'estensione superficiale dei livelli stessi (discontinuità/limiti che non consentono la circolazione dei fluidi). Per geometria di un giacimento si intende il volume tridimensionale attraverso cui circolano i fluidi (gas e acqua). La geometria del giacimento influisce sulla perforazione, sull'allestimento e sulle metodologie di produzione relative ai progetti di sviluppo del metano da carbone.

Nella maggior parte dei casi il carbone si forma come parte di una tipica sequenza clastica deposizionale. Il carbone si origina per l'accumulo di sostanza organica in stagni e paludi comunemente associati a sistemi fluviali, deltizi e marini costieri. È fondamentale che la sostanza organica accumulata sia rapidamente sommersa sotto il livello dell'acqua, il che ne previene l'ossidazione. Questo richiede una combinazione tra la creazione dello spazio di accomodamento nel bacino e la risalita

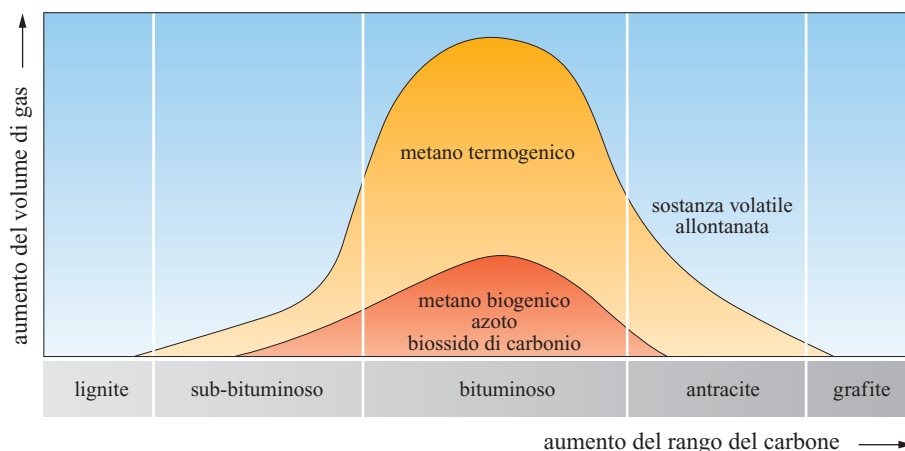
tab. 5. Confronto tra il rango e le proprietà misurate del carbone (Levine, 1993; ASTM, 2005)

Rango del carbone (classificazione USA)	Riflettanza della vitrinite, % R_o	Sostanza volatile (dry, ash-free), % in peso	Potere calorifico, Btu/lb
Torba	<0,28	>63	–
Lignite	0,28-0,39	53-63	6.300-8.300
Sub-bituminoso C	0,39-0,42	50-53	8.300-9.500
Sub-bituminoso B	0,42-0,49	47-53	9.500-10.500
Sub-bituminoso A	0,49-0,60	42-47	10.500-11.500
Altamente volatile bituminoso C	0,47-0,57	42-47	10.500-13.000
Altamente volatile bituminoso B	0,57-0,71	39-42	13.000-14.000
Altamente volatile bituminoso A	0,71-1,10	31-39	>14.000
Mediamente volatile bituminoso	1,10-1,45	22-31	–
Poco volatile bituminoso	1,45-2,00	14-22	–
Semiantracite	2,00-2,50	8-14	–
Antracite	2,50-4,00	2-8	–
Metaantracite	4,00-7,00	<2	–

fig. 3. Correlazioni stratigrafiche dei carboni Calico e sequenze A del Cretaceo superiore (formazione Straight Cliffs, Kaiparowits Plateau, Utah, Stati Uniti), che evidenziano l'influenza della deposizione del carbone sulla continuità e la stratigrafia dei livelli di carbone (Hettinger, 2000).

della tavola d'acqua, per compensare il tasso di accumulo della sostanza organica. La sostanza organica si accumula con tassi compresi tra 20 e 200 cm/1.000 anni (Flores, 1993). L'ambiente deposizionale determina il grado di continuità del carbone. È importante stabilire se un giacimento è continuo (margini relativamente infiniti) o se ci sono limiti alla circolazione dei fluidi dovuti alla presenza di faglie, terminazioni di tipo *pinch out*, discontinuità stratigrafiche, ecc. (**fig. 3**). Anche la presenza di materiale non carbonioso all'interno del giacimento da carbone ha un impatto significativo sul rendimento dei giacimenti da strati di carbone; è quindi importante comprendere l'ambiente deposizionale e il potenziale contenuto in minerali non carboniosi del giacimento.

Una volta seppellita, la sostanza organica si trasforma in torba, che consiste in un insieme sciolto e non compatto di materiale organico contenente più del 75% di umidità. Questa trasformazione ha luogo principalmente attraverso il processo di compattazione ed espulsione dell'acqua interstiziale. Associate a questo processo avvengono delle reazioni biochimiche, come l'umificazione e la gelificazione (Stach *et al.*, 1975), che trasformano la materia organica nei precursori dei macerali del carbone. Queste reazioni possono anche generare una quantità significativa di metano biogenico e di biossido di carbonio. La compattazione e la deidratazione continue trasformano la torba in carbone di bassa qualità (lignite o *brown coal*) che normalmente contiene dal 30 al 40% di acqua interstiziale (Levine, 1993).

Con l'ulteriore seppellimento le temperature aumentano e i processi geochimici dominano sui processi fisici. La lignite evolve in carbone sub-bituminoso per espulsione di acqua, monossido di carbonio, biossido di carbonio, solfuro di idrogeno e ammoniaca, lasciando una struttura arricchita in carbonio e idrogeno. A temperature superiori a circa 104 °C i legami carbonio-carbonio iniziano a rompersi, generando idrocarburi liquidi e gassosi che vengono intrappolati nei carboni. Quando questi

fig. 4. Generazione di gas in funzione del rango del carbone (Anderson *et al.*, 2003).

carboni bituminosi sono seppelliti più in profondità, il loro contenuto in idrocarburi si scinde in metano termogenico. Mentre una parte del metano rimane nel carbone, un volume significativo ne viene espulso, nel momento in cui viene generata una quantità di gas di un ordine di grandezza maggiore rispetto a quella che il carbone è in grado di immagazzinare (**fig. 4**). Di norma, durante la maturazione, il rapporto atomico H/C in un carbone diminuisce da 0,75 a 0,25, a mano a mano che si passa da un carbone bituminoso altamente volatile all'antracite.

La generazione e l'espulsione degli idrocarburi sono accompagnate da diversi e profondi cambiamenti nella struttura e nella composizione del carbone (Levine, 1993). Con l'espulsione dell'acqua il contenuto di umidità si riduce fino a una piccola percentuale. La riorganizzazione della struttura atomica del carbone aumenta la microporosità, generando un'enorme area di superficie in grado di adsorbire il metano. Questi cambiamenti inoltre riducono la densità da 1,5 g/cm^3 (per carboni bituminosi con alto contenuto in volatili) a meno di 1,2 g/cm^3 (per carboni con basso contenuto in volatili). La resistenza del carbone diminuisce, facilitando la formazione di fratture durante la maturazione degli idrocarburi e la compattazione del carbone. Questo genera dei sistemi di fratture (cleat) a spaziatura molto ristretta, che aumentano la permeabilità (Close, 1993).

A temperature superiori a circa 300 °C i carboni bituminosi vengono trasformati in antracite (>92% di carbonio). Con la maggiore compattazione della struttura del carbone, la generazione e l'espulsione di metano diminuiscono e la densità aumenta da 1,3 g/cm^3 a oltre 1,8 g/cm^3. I contenuti di metano delle antraciti sono di norma abbastanza elevati ma la permeabilità è spesso più bassa rispetto ai carboni bituminosi a causa della formazione di fratture per contrazione termica (*cleat annealing*). Con l'ulteriore maturazione, gli idrocarburi residui vengono allontanati e le strutture del carbone tendono a coalescere, portando alla formazione di carboni molto densi con un contenuto in carbonio molto elevato e una composizione simile alla grafite (Levine, 1993).

Affinché si generino temperature sufficientemente alte in grado di produrre elevate quantità di idrocarburi, i carboni devono essere seppelliti tipicamente a profondità superiori a 3.000 m. Fanno eccezione i carboni trasformati da fonti di calore locale come nel caso di intrusioni ignee. Dopo un seppellimento e un tempo sufficienti per generare idrocarburi, i carboni devono essere portati più in superficie per essere economicamente utilizzabili. A profondità inferiori a 100 m, generalmente la pressione nel sistema di fratture non è sufficiente a trattenere quantità economicamente significative di gas adsorbito nel carbone. A profondità superiori a circa 1.200 m, la permeabilità del sistema di fratture è solitamente troppo bassa per produrre gas a tassi economicamente vantaggiosi.

I livelli di carbone sono, di norma, giacimenti multistrato. Lo spessore di ciascuno dei livelli di carbone può variare ampiamente (da alcuni centimetri fino a decine di metri). Inoltre, il numero di livelli di carbone all'interno della sequenza stratigrafica in esame può variare notevolmente, da alcuni livelli fino a più di 100 (**fig. 5**). Anche lo spessore della sequenza stratigrafica è variabile,

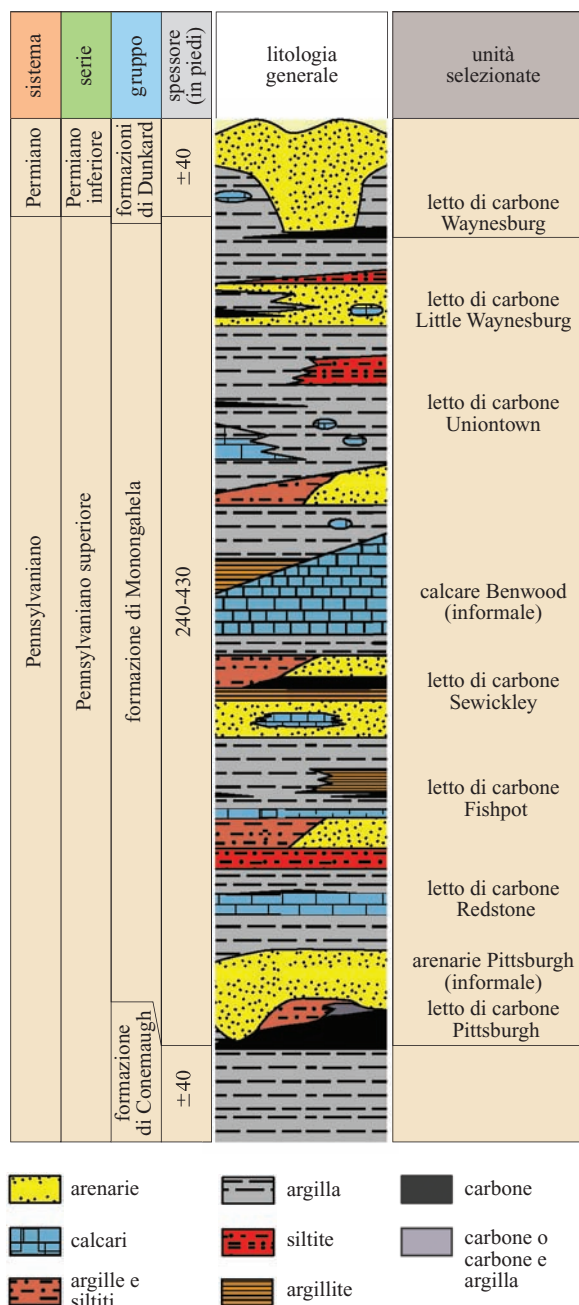



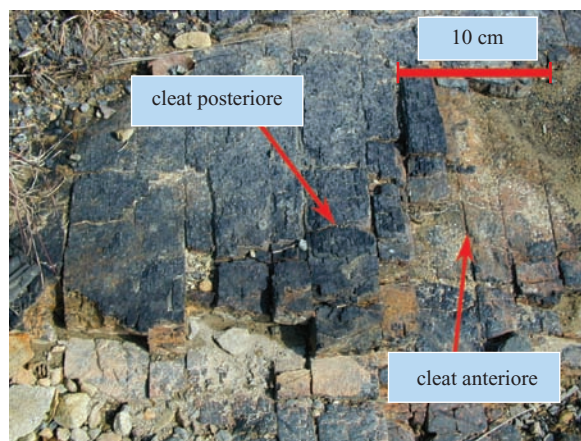
fig. 5. Colonna stratigrafica schematizzata del Monongahela Group (Pennsylvaniano superiore) in cui sono evidenziati, all'interno di una sezione stratigrafica spessa 100 m, sette maggiori letti di carbone (Tewalt *et al.*, 2001).

oscillando da alcune decine fino a centinaia di metri. Gli effetti strutturali postdeposizionali si sommano ai caratteri deposizionali deformando i livelli di carbone e influenzando le condizioni del giacimento. L'orientazione tridimensionale, la continuità e la struttura interna del giacimento sono di fondamentale importanza. Queste caratteristiche possono avere effetti sia positivi sia negativi sul giacimento di carbone. Processi plicativi e di fagliazione possono causare il taglio del giacimento di carbone (danneggiandolo strutturalmente) e ridurne quindi la permeabilità. Tuttavia, la formazione di faglie può causare uno sciame di fratture all'interno del giacimento in grado di aumentarne la permeabilità.

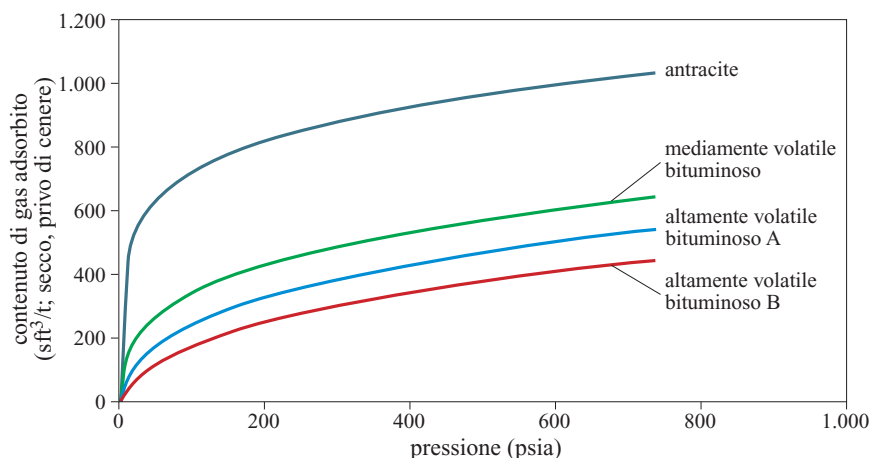
fig. 6. Fratture (cleat) ortogonali (visione in pianta) sviluppate nel carbone Waynesburg, Northern Appalachian Basin, Greene Country, Pennsylvania, Stati Uniti (per cortesia dell'Autore).

Fratture naturali nel carbone

Le fratture di origine naturale nel carbone (cleat) forniscono un percorso preferenziale per la circolazione dei fluidi nel giacimento; quindi, per una produzione con esiti positivi i pozzi devono stabilire una connessione con questo sistema di fratture. Le fratture di questo tipo si sviluppano di norma ad angolo retto tra loro e sono perpendicolari alla stratificazione (**fig. 6**). La direzione principale delle fratture generalmente si riferisce alle *face cleat* (fratture anteriori), la direzione secondaria alle *butt cleat* (fratture posteriori). La differenza principale tra i due tipi di fratture è data dalla continuità del sistema di fratturazione: quelle anteriori tendono a essere più continue delle posteriori. L'origine di questo tipo di fratture nel carbone molto spesso è legata al processo di carbonificazione, in cui la deidratazione e la devolatilizzazione della sostanza organica avvengono in un sistema deposizionale confinato, sepolto e sottoposto a un campo di sforzi. La spaziatura di queste fratture nel carbone può variare da 1-2 mm a diversi centimetri. Il loro sviluppo è generalmente legato al rango del carbone (un rango maggiore promuove lo sviluppo di fratture a spaziatura più ravvicinata), al contenuto in vitrinite (un alto contenuto in vitrinite dà luogo a fratture a spaziatura più ravvicinata), al contenuto in minerali (un alto contenuto implica una spaziatura maggiore delle fratture) e all'attività tettonica che ha interessato il giacimento. Le ampiezze *in situ* di queste fratture variano da circa 0,0001 mm a 0,1 mm e possono essere, in alcuni casi, riempite da calcite, gesso, o minerali di pirite (Close, 1993). Va notato che, oltre a questi cleat, i carboni possono anche contenere fratture secondarie causate da attività tettonica e da eventi deformativi cronologicamente più recenti. Il riconoscimento e la stima dello stato di fratturazione del carbone vengono realizzati sia con la misura diretta delle fratture nei campioni di carbone (in affioramento o nelle carote di pozzo), sia attraverso la misura delle caratteristiche idrologiche dei livelli di carbone (test di pressione transiente).

Gli esami di laboratorio e le analisi dei giacimenti indicano che la permeabilità di queste fratture diminuisce durante gli stadi iniziali della produzione di gas, a seguito della chiusura delle fratture indotta dalla riduzione della pressione del giacimento (permeabilità dipendente dalle condizioni di stress). Per contro, l'apertura delle fratture può aumentare a seguito della contrazione della matrice del carbone a mano a mano che il gas si diffonde e fuoriesce dalla matrice stessa, aumentandone la permeabilità e il tasso di attraversamento del gas. Questo fenomeno è stato osservato in diversi pozzi nel San Juan Basin, che producono gas da più di dieci anni (Palmer e Mansoori, 1998). Inoltre, in analogia con i giacimenti convenzionali a olio e gas, i giacimenti di metano da carbone mostrano cambiamenti nella permeabilità relativa, via via che si modificano le condizioni di saturazione del fluido durante la produzione.

Contenuto in gas del carbone

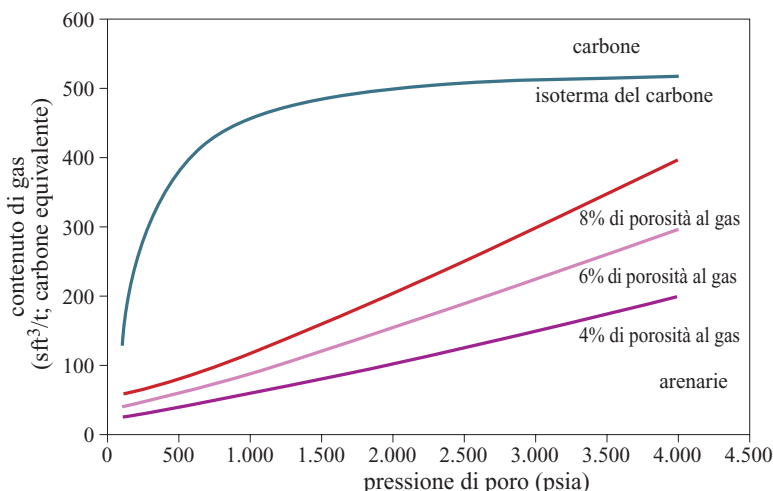
La generazione di gas nel carbone avviene come risultato del processo di maturazione termica (v. ancora fig. 4). Il gas è generato nei carboni di rango da sub-bituminoso fino all'antracite. Nel processo di carbonificazione si genera molto più gas di quello che può essere accumulato nel carbone (fino a 8-10 volte). Il gas generato è composto principalmente da metano, ma comprende anche biossido di carbonio, azoto e idrocarburi leggeri. Gli idrocarburi più pesanti sono relativamente poco comuni per una mancanza di idrogeno nel carbone (rispetto al carbonio). Il gas da carboni di rango più basso ha spesso un più alto contenuto in biossido di carbonio; inoltre, le intrusioni ignee nei giacimenti di carbone possono portare a concentrazioni più alte di biossido di carbonio. In aggiunta al gas generato durante la maturazione termica, anche l'attività biogenica può contribuire al contenuto di gas nei carboni. In origine, si pensava che l'attività biogenica terminasse alla fine del ciclo della torba.

fig. 7. Proprietà adsorbenti del carbone descritte dall'isoterma di Langmuir per carboni con differente rango (Anderson *et al.*, 2003).

Tuttavia, evidenze più recenti suggeriscono che l'attività microbica può avere luogo anche negli stadi tardivi e nei carboni di più alto rango. Si pensa che questa attività abbia luogo sia all'interno sia nelle vicinanze delle aree di affioramento (circa 8 km dai limiti), dove l'acqua dolce può efficacemente ricaricare il giacimento di carbone (Rice, 1993).

La capacità del carbone di accumulare il gas dipende dal rango del carbone (ovvero dalla sua maturità termica), dall'umidità, dal contenuto in ceneri, dall'insieme degli elementi macerali nel carbone e dalla storia geologica del giacimento. Visto che il contenuto *in situ* di gas è influenzato da così tanti parametri, il contenuto effettivo di gas in ciascun giacimento di carbone può essere determinato solamente attraverso la sua misurazione diretta. Questa viene realizzata comunemente attraverso la misurazione della quantità di gas deadsorbita dai campioni di carote di pozzo o dai frammenti di carbone estratti durante la perforazione (cutting) dei pozzi di metano da carbone. Questo metodo fornisce una misura diretta del volume di gas contenuto nel carbone alle condizioni *in situ* del giacimento.

Accumulo di gas nel carbone

Mentre le misurazioni del contenuto di gas servono a determinare la quantità di gas che si trova nel carbone alle condizioni del giacimento, nella valutazione del potenziale economico di un giacimento è importante comprendere il modo in cui il gas è immagazzinato nel carbone. La capacità della matrice del carbone di accumulare gas in funzione della pressione è descritta dall'isoterma di adsorbimento di Langmuir (**fig. 7**). Questo meccanismo di accumulo conferisce ai giacimenti di carbone la loro caratteristica distintiva: la capacità di immagazzinare grandi volumi di gas a pressioni relativamente basse del giacimento. L'adsorbimento è un processo fisico, che coinvolge la debole attrazione intermolecolare dovuta alle forze di van der Waals (Yee *et al.*, 1993). Possono essere accumulati grandi volumi di gas perché la superficie interna della microporosità è molto elevata, oscillando da meno di 50 a oltre 275 m^2/g di carbone (Crosdale *et al.*, 1998). Confrontando la capacità di adsorbimento di gas del carbone con quella di un'arenaria convenzionale (**fig. 8**), si evince come a pressioni relativamente basse del giacimento (6,9 MPa) il carbone

fig. 8. Confronto tra il volume di gas accumulato nel carbone sotto forma di gas adsorbito e il volume di gas accumulato in un giacimento convenzionale costituito da un'arenaria con differente porosità (Anderson *et al.*, 2003).

è in grado di accumulare da 4 a 6 volte il volume di gas accumulato in un'arenaria mediamente porosa. Il contenuto massimo di gas adsorbito dal carbone a specifiche condizioni di pressione è definito dalla seguente equazione, modificata da Langmuir (1916):

$$C_g=(V_L \cdot P)/(P_L+P)$$

dove C_g è la concentrazione di gas nella matrice (m^3/t), V_L il volume di Langmuir (m^3/t), P_L la pressione di Langmuir (MPa) e P la pressione del giacimento nel sistema di fratture (MPa).

Il volume di Langmuir è il volume teorico massimo di gas che un carbone può adsorbire sulla sua area superficiale a pressione infinita. Questo rappresenterebbe un monostrato continuo di molecole di metano sull'intera superficie interna del carbone. La pressione di Langmuir è quella a cui la capacità di accumulo di un carbone è uguale a 1/2 del volume di Langmuir.

Le isoterme di adsorbimento del carbone sono determinate in laboratorio con esami su campioni disgregati di carbone, con contenuto in umidità e temperatura rigorosamente controllati. L'esame dell'isoterma di assorbimento deriva dalla relazione tra la pressione e il quantitativo di gas adsorbito nel giacimento, in condizioni statiche di temperatura e umidità. In alcune condizioni, i contenuti di gas nei livelli di carbone sono minori del quantitativo di gas che il carbone è in grado di ospitare. Questi carboni sono considerati quindi sottosaturi in gas. Per i carboni che sono saturi al 100%, il gas sarà prodotto non appena la pressione diminuisce per estrazione di acqua dai sistemi di fratture. Il tasso di estrazione del gas aumenterà fino al picco per diversi anni e quindi inizierà a diminuire. Per i carboni sottosaturi, il gas non sarà prodotto fino a che la pressione nei sistemi di fratture sarà ridotta sotto la pressione di saturazione, impiegando periodi più lunghi per raggiungere i tassi massimi di estrazione di gas.

Meccanismi di trasporto del gas nel carbone

I carboni sono giacimenti fratturati che comprendono una matrice e un sistema di fratture. La matrice è la porzione organica a bassa permeabilità del giacimento e costituisce il principale serbatoio per l'accumulo di gas. Il sistema di fratture nel giacimento è a bassa porosità, ha permeabilità relativamente elevata e fornisce il deposito principale per l'acqua che viene prodotta all'interno del giacimento. I meccanismi più importanti che controllano la circolazione del gas e dell'acqua nel giacimento sono la diffusione nella matrice del carbone, il deadsorbimento del gas dalla matrice verso il sistema di fratturazione e il flusso di Darcy all'interno del sistema di fratture (**fig. 9**).

I principali meccanismi di immagazzinamento nel carbone comprendono l'adsorbimento del gas all'interno della matrice (la principale sorgente di gas per i carboni) e l'accumulo di gas nella porosità libera, definita principalmente dalla presenza del sistema di fratturazione. L'adsorbimento nella matrice è il principale meccanismo di accumulo per il gas, mentre la porosità legata allo sviluppo di fratture (cleat) costituisce il maggiore serbatoio per l'accumulo d'acqua nel giacimento. L'equazione dell'isoterma di Langmuir descrive il volume di gas accumulato nella matrice del carbone in funzione della pressione del giacimento. La porosità conferita dal sistema di fratture nei carboni è generalmente bassa, oscillando da meno dello 0,5 al 2-4%.

fig. 9. Meccanismi di flusso di gas nel carbone (Puri e Yee, 1990; Dallegge e Barker, 2000).

Come già detto, i meccanismi di trasporto dei fluidi nel carbone comprendono la diffusione del gas nella matrice del carbone, il deadsorbimento del gas dalla matrice verso le fratture e il flusso di Darcy all'interno del sistema di fratture. Il gas si muove attraverso la matrice del carbone per un processo di diffusione molecolare, come descritto dalla legge di Fick (Zuber, 1996). Questo è un processo guidato da un gradiente di concentrazione, che avviene a causa della minore concentrazione di gas in prossimità dell'interfaccia matrice-frattura rispetto alla concentrazione nelle porzioni centrali della matrice stessa. La legge di Darcy generalmente descrive il flusso all'interno del sistema di fratture nel carbone. Il concetto della permeabilità relativa è usato per descrivere il flusso simultaneo di gas e acqua all'interno del sistema di fratture in funzione del grado di saturazione.

Caratteristiche della produzione di metano da carbone e ciclo di drenaggio

I giacimenti costituiti da letti di carbone sono complessi, contenendo di norma sia gas sia acqua nel sistema di fratture e gas adsorbito sull'area di superficie della

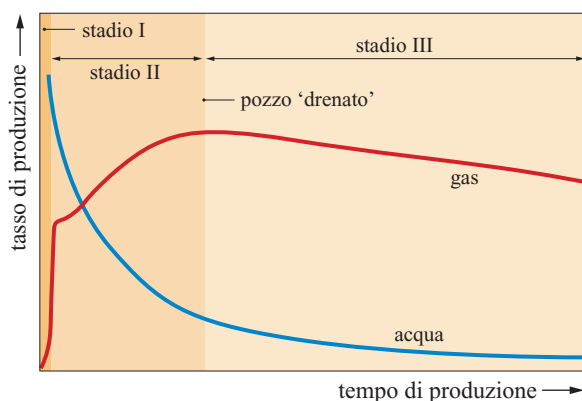



fig. 10. Tipico profilo di rendimento di un pozzo di metano da carbone saturo d'acqua (Anderson *et al*., 2003).

matrice. La produzione di metano dai pozzi dei giacimenti in esame ha caratteri complessi, a causa dei meccanismi articolati che controllano la circolazione di gas e acqua nei carboni. La **fig. 10** mostra un tipico profilo di produzione (per gas e acqua) in un pozzo di metano da livelli di carbone. La produzione di acqua è generalmente caratterizzata da un andamento negativo. Il ciclo di produzione di gas nei pozzi di metano da carbone spesso consiste in un andamento iniziale positivo della produzione, nel raggiungimento di un picco in un determinato momento e quindi in una tendenza a un andamento decrescente della produzione. Questo è il profilo tipicamente esibito dai pozzi di metano da carbone (all'interno di un sistema di pozzi in attività), in qualche modo circoscritti dall'interferenza dovuta ad altri pozzi produttivi o da limiti naturali interni ai giacimenti, come la presenza di faglie.

L'andamento positivo nella produzione di gas mostrato dai pozzi di metano da carbone è legato al cambiamento della permeabilità relativa del gas all'interno del giacimento. In molti livelli di carbone, il sistema di fratture naturali è inizialmente saturo d'acqua. A mano a mano che l'acqua viene prodotta dal sistema di fratture naturali, la pressione nel giacimento si riduce e il gas viene deadsorbito dal carbone, diffondendosi nel sistema di fratture. Mentre la saturazione del gas nel sistema di fratture aumenta in maniera costante, la permeabilità relativa del gas nel giacimento aumenta. Questo provoca un incremento della produzione di gas. Viceversa, la diminuzione della saturazione dell'acqua nel sistema di fratture porta a una diminuzione della produzione di acqua. Una volta stabilizzata la permeabilità relativa del gas nel giacimento (a questo punto il giacimento è detto prosciugato), il gas raggiunge una produzione di picco che inizierà poi a decrescere. Nei giacimenti asciutti (privi di acqua nei sistemi di fratture) si osserva un andamento costantemente negativo della produzione di gas, dal momento che il tasso di deadsorbimento diminuisce in ogni parte dell'area di drenaggio. Dal momento che la produzione di gas dai giacimenti di carbone dipende dal prosciugamento del giacimento e dalla possibilità di aumentare la permeabilità relativa del gas, il profilo produttivo caratteristico di ciascun pozzo di metano da carbone è legato a quei fattori che regolano la capacità di un sistema di pozzi di prosciugare il giacimento. Questi fattori comprendono la spaziatura dei pozzi, la permeabilità del giacimento, la porosità legata al sistema di fratture, la saturazione iniziale in gas e acqua nel giacimento e la quantità del gas adsorbito.

Variabilità nella produzione di un pozzo

L'analisi della produzione dei campi di metano da carbone indica che c'è un elevato grado di variabilità nella produzione di ciascun pozzo all'interno di un insieme di pozzi. Questa variabilità non è attribuita a grandi variazioni nella spaziatura tra i pozzi o alla quantità di gas accumulata nel giacimento di carbone. Il principale fattore che contribuisce a questa variabilità nella produzione sembra essere la variazione della permeabilità del giacimento. Queste oscillazioni sono dovute alle eterogeneità del sistema di fratturazione all'interno del giacimento (numero di cleat e di fratture naturali e ampiezza dell'apertura). Inoltre, è stata dimostrata la forte sensibilità della permeabilità nei carboni allo stato di stress del giacimento. Studi sui giacimenti condotti nel Black Warrior Basin, Stati Uniti, hanno mostrato che le variazioni nelle condizioni di stress in un giacimento possono portare a cambiamenti nella permeabilità di un ordine di grandezza, tra aree limitrofe all'interno dello stesso campo produttivo (Sparks *et al*., 1993).

L'esame di numerosi pozzi in produzione su campi di metano da carbone coltivati estensivamente indica che variazioni di un ordine di grandezza nel rendimento di un pozzo rientrano nella norma. La **fig. 11** mostra

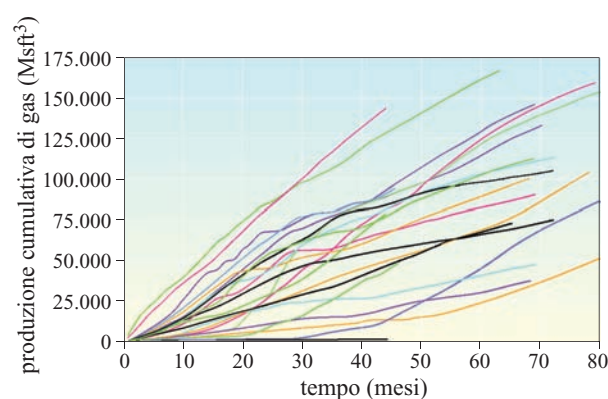
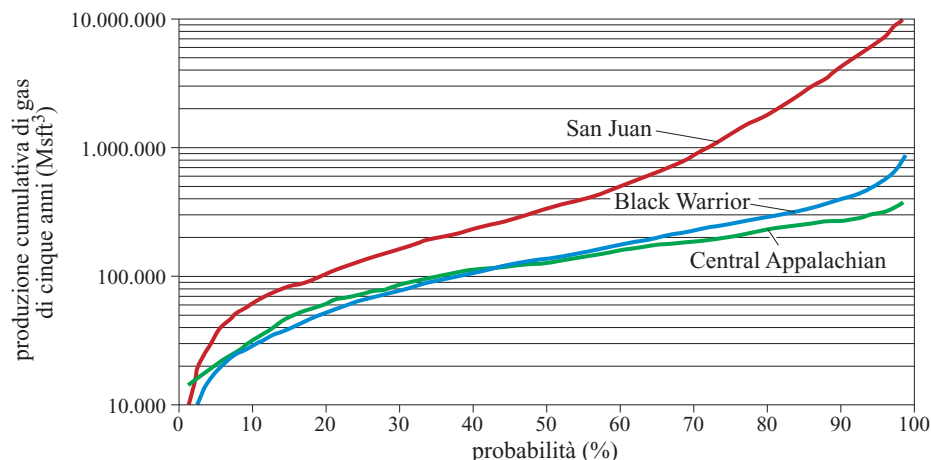



fig. 11. Variazioni locali di rendimento di un gruppo di 23 pozzi simili ubicati nel Black Warrior Basin, Stati Uniti, dovute a cambiamenti locali della permeabilità associata al sistema di fratture (Anderson *et al*., 2003).

fig. 12. Distribuzione probabilistica della produzione cumulativa effettiva di cinque anni da pozzi di metano da carbone nei bacini San Juan, Black Warrior e Central Appalachian, Stati Uniti (Weida *et al.*, 2005).

la produzione cumulativa di gas da 23 pozzi di metano da carbone in un giacimento nel Black Warrior Basin. Tutti i pozzi sono stati perforati e allestiti in maniera analoga e sono state riscontrate solo piccole differenze da pozzo a pozzo nello spessore del carbone, nel contenuto di gas e in altri parametri del giacimento. I pozzi sono stati inoltre perforati con la stessa ristretta spaziatura: 304 m tra un pozzo e l'altro in una griglia di forma quadrata. Soltanto la variazione nella permeabilità del giacimento può quindi spiegare il forte cambiamento nella produzione dei pozzi in ogni parte del campo. Inoltre, le analisi approfondite dei dati di produzione dei giacimenti di metano da carbone intensamente coltivati testimoniano l'esistenza di un alto grado di variabilità nella produzione tra giacimenti limitrofi e per aree relativamente ristrette (fino alla scala del giacimento) all'interno dei giacimenti stessi. In **fig. 12** sono mostrate, secondo una distribuzione di probabilità della produzione effettiva cumulata in cinque anni, le variazioni di produzione all'interno dei bacini San Juan, Black Warrior e Central Appalachian. Questo elevato grado di variabilità all'interno dei giacimenti di carbone ha implicazioni significative per la valutazione del potenziale economico delle aree di estrazione di metano da carbone (Weida *et al*., 2005).

L'argilla come riserva di gas

Composizione dell'argilla

L'argilla (shale) è il tipo più comune di roccia sedimentaria, che si deposita comunemente nelle piane alluvionali dei fiumi e sui fondali di laghi, lagune e oceani. Si forma per consolidamento di frammenti detritici di roccia a granulometria fine o di particelle minerali, e tipicamente contiene il 50% di silt, il 35% di minerali argillosi (clay) e il 15% di minerali autigeni. Il silt e i minerali argillosi sono differenziati sulla base del diametro delle particelle di cui sono costituiti. Il silt consiste di particelle di minerali o di roccia che hanno un diametro compreso tra 1/256 e 1/16 mm, mentre i minerali della famiglia delle argille sono costituiti da frammenti di particelle di minerali o di roccia che hanno un diametro inferiore a 1/256 mm. L'argilla ha una struttura scagliosa sottilmente laminata, che si rompe facilmente in sottili strati paralleli. L'argillite è per composizione simile all'argilla, ma manca di una struttura finemente laminata e scagliosa e in genere si disgrega al contatto con l'acqua (Bates e Jackson, 1980). Il colore delle argille varia dal verde al grigio al nero, in funzione del contenuto in sostanza organica. Più è alto il contenuto in materia organica, più scuro è il colore dell'argilla. La Black Shale (ad alto contenuto in sostanza organica) è una roccia madre comune per la formazione di gas naturale e petrolio greggio (Hill e Nelson, 2000).

L'estrazione di gas da argilla dai giacimenti negli Stati Uniti ha evidenziato un'ampia variabilità nella composizione e nella storia deposizionale delle argille. Le Antrim, Ohio e New Albany Shale, negli Stati Uniti centrali e orientali, fanno parte di un esteso sistema deposizionale dominato da argilla ricca in sostanza organica di età devoniana medio-superiore (Curtis, 2002). Tuttavia, pur essendo sincrona la deposizione di queste formazioni argillose ricche di silicati, le caratteristiche composizionali di queste formazioni sono differenti. Come mostrato nella tab. 4, la Antrim Shale è caratterizzata da un alto contenuto in sostanza organica (fino al 24%) mentre il contenuto in sostanza organica della Ohio Shale raramente supera il 5%. Le differenti quantità di sostanza organica preservata sono state determinate probabilmente da variazioni delle condizioni anossiche all'interno dei sub-bacini dello stesso sistema deposizionale. Simili variazioni nel contenuto in sostanza organica (come tipicamente mostra il kerogene di Tipo II o di Tipo III) sono state osservate nei giacimenti di gas da argille Barnett (4-8%) e Lewis (0,5-2,5%).

Generazione e accumulo del gas da argille

Il gas nelle argille è di origine termogenica o biogenica. Il gas termogenico deriva dalla trasformazione del

kerogene per maturazione termica, tipica dei sistemi petroliferi convenzionali. Jarvie *et al*. (2001) hanno identificato altre 13 formazioni (di età da ordoviciana a pennsylvaniana) arricchite dell'olio generato nella Barnett Shale del Fort Worth Basin occidentale in Texas. La successiva scissione di questo olio può aver contribuito alla formazione del gas attualmente in posto (e prodotto) in questa argilla. Un'analoga generazione di gas termogenico è avvenuta in tutti gli altri sistemi produttivi di gas da argille degli Stati Uniti (Antrim, Ohio, New Albany e Lewis Shale).

Tuttavia, nel caso delle Antrim Shale, sembra che il gas termogenico sia ampiamente migrato dal sistema. In questo giacimento costituito da argille, il gas attualmente in posto ha probabilmente poche decine di migliaia di anni, essendo stato prodotto come gas biogenico recente (Martini *et al*., 1998). I batteri metanogeni, introdotti nelle argille ricche in sostanza organica dalla ricarica degli acquiferi nel post-Pleistocene, hanno generato gas consumando il kerogene nelle Antrim Shale attorno ai margini del Michigan Basin. Il gas prodotto in questa porzione del bacino è una miscela di gas recente di origine biogenica e di gas geologicamente più vecchio di origine termogenica.

La modalità di accumulo di gas nelle argille è in qualche modo simile a quelle discusse precedentemente per il carbone. Il gas è immagazzinato nel kerogene come gas adsorbito (descritto dalla isoterma di Langmuir), all'interno della porosità intergranulare e all'interno del sistema di fratture naturali come gas libero, e all'interno del kerogene (e nel bitume nelle argille molto più mature termicamente) come gas disciolto. I meccanismi di intrappolamento sono poco efficaci e la saturazione del gas generalmente investe aree molto estese (Roen, 1993). In principio, sulla base dei risultati di produzione dei giacimenti nelle Ohio e Antrim Shale, si supponeva che la maggior parte del gas nei serbatoi di argilla fosse gas adsorbito. Questo gas è paragonabile al meccanismo di accumulo descritto per il carbone e le isoterme di assorbimento della componente organica nei giacimenti di gas da argilla sono misurate sistematicamente.

Tuttavia, studi recenti hanno dimostrato che la proporzione di gas accumulato nelle argille attraverso le due modalità principali, gas adsorbito e gas libero, può variare significativamente con le condizioni del giacimento. L'Antrim Shale del Michigan Basin è un giacimento freddo (24 °C) e superficiale, ad alto contenuto di sostanza organica (v. ancora tab. 4). Il confronto tra il volume di gas adsorbito e quello di gas libero nel giacimento rispetto al gas totale (a una pressione di 400 psia o 2,8 MPa) evidenzia che il 74% del gas viene adsorbito nella materia organica, mentre il 26% è costituito da gas libero nella porosità intergranulare e delle fratture (**fig. 13**). Al confronto, la Barnett Shale del Fort Worth Basin è un giacimento profondo a temperatura e pressione maggiori, con un contenuto totale di materia organica relativamente basso. A queste condizioni (4.000 psia, o 27,6 MPa, e 90 °C) il 63% è gas libero e il 37% è adsorbito (**fig. 14**). Col procedere dell'esplorazione e dello sviluppo dei giacimenti di gas da argille in tutto il mondo, si prevede un'analoga variabilità nei tipi di giacimenti, che oscilla tra giacimenti dominati da gas adsorbito e giacimenti dominati da gas libero.

Meccanismi di trasporto del gas nelle argille

Analogamente al carbone, i meccanismi di trasporto e circolazione del gas nei giacimenti di gas da argille, oltre che dal flusso convenzionale di Darcy, sono controllati anche da ulteriori fattori. Nella maggior parte dei giacimenti produttivi di gas da argille si trova un duplice sistema di porosità: una microporosità primaria nella matrice dell'argilla accoppiata a una porosità secondaria legata allo sviluppo di un sistema di fratture naturali.

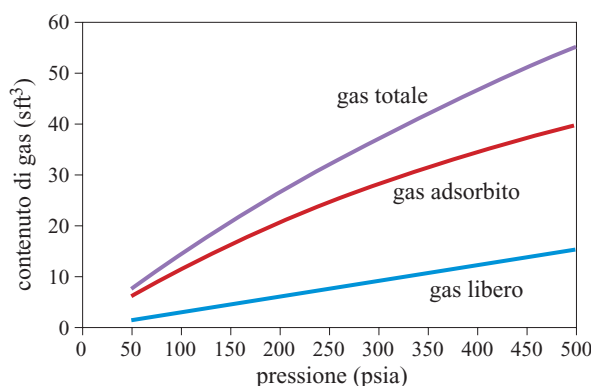



fig. 13. Confronto tra il gas adsorbito e il gas libero contenuto nella formazione dell'Antrim Shale del Michigan Basin, Michigan, Stati Uniti (Zuber *et al*., 1994a).

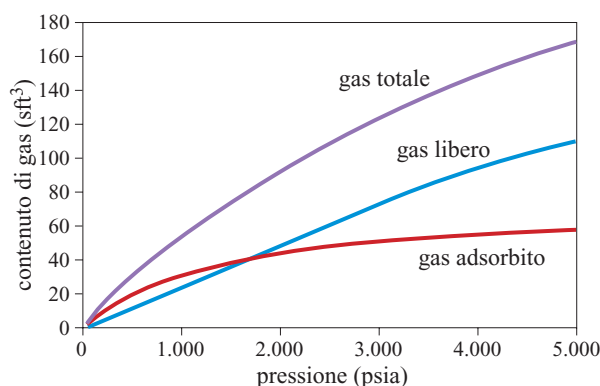



fig. 14. Confronto tra il gas adsorbito e il gas libero contenuto nella formazione della Barnett Shale del Fort Worth Basin, Texas, Stati Uniti (Frantz *et al*., 2005).

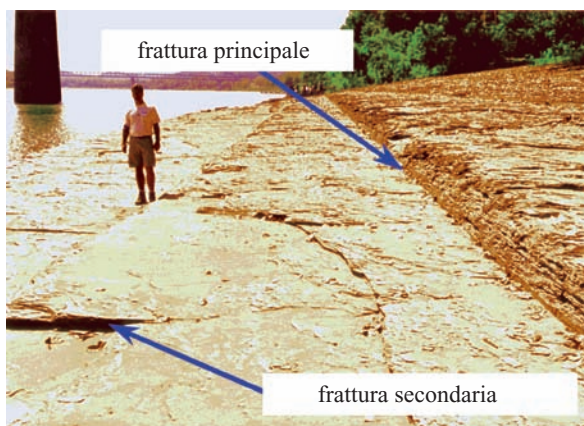



fig. 15. Fratture naturali nella formazione della New Albany Shale dell'Illinois Basin, Indiana, Stati Uniti (per cortesia dell'Autore).

Le fratture naturali, formatesi per sforzi tettonici o durante la generazione degli idrocarburi, hanno una spaziatura che varia da uno ad alcuni metri e spesso sono ortogonali tra loro e perpendicolari alla giacitura degli strati, con un sistema dominante l'uno all'altro subordinato (**fig. 15**). La porosità della matrice è bassa, con una variazione dell'1-10%; la porosità delle fratture è molto bassa, minore dell'1% (Zuber *et al.*, 1994a; Frantz *et al.*, 2005; Curtis, 2002). In alcune aree del giacimento di gas da argille Antrim, le fratture che costituiscono la porosità secondaria possono essere riempite d'acqua anche fino al 100%; altre aree di produzione di gas da argille (per esempio il Barnett Shale) hanno poca o nulla circolazione d'acqua associata alla porosità delle fratture. La permeabilità della matrice è estremamente bassa, variando da $1\cdot10^{-4}$ a 10^{-8} mD. Il flusso di gas attraverso questa matrice argillosa a bassa permeabilità è stato confrontato con la diffusione del gas attraverso la matrice del carbone. La permeabilità delle fratture varia ampiamente, da 5 mD nel giacimento superficiale dell'Antrim Shale a $1\cdot10^{-4}$ mD nelle Barnett e Lewis Shale. La circolazione nei giacimenti di gas da argille è, quindi, una combinazione di gas deadsorbito dalla sostanza organica, flusso di Darcy (e/o diffusione) del gas libero dalla microporosità della matrice argillosa a bassa permeabilità verso il sistema di fratture naturali e flusso di Darcy di gas e acqua generalmente attraverso il sistema di fratture naturali.

Caratteristiche della produzione di gas da argille

La produzione di gas da giacimenti di argille varia significativamente da un insieme di giacimenti a un altro e all'interno di specifici giacimenti (come nel caso della produzione di metano da strati di carbone). Sono stati identificati tre tipi di produzione: la coproduzione di gas e acqua in giacimenti dominati da adsorbimento (tipo 1); la produzione di gas in giacimenti dominati da gas adsorbito (tipo 2); la produzione di gas nei giacimenti dominati da gas libero (tipo 3). La produzione di tipo 1 è rappresentata dai rendimenti di produzione dei pozzi nell'Antrim Shale del Michigan Basin (Michigan, Stati Uniti), e nella New Albany dell'Illinois Basin (Illinois, Indiana e Kentucky, Stati Uniti). L'andamento della produzione generale è simile a quello osservato nei pozzi di metano da carbone saturo in acqua, poiché la produzione di gas segue un andamento inizialmente crescente, raggiunge un picco in un determinato momento e quindi decresce, mentre la produzione d'acqua è generalmente caratterizzata da un andamento decrescente (Zuber *et al.*, 1994a). La produzione di tipo 2, caratteristica dell'Ohio Shale dell'Appalachian Basin (specialmente nell'area compresa tra il West Virginia del Sud, il Virginia occidentale e il Kentucky orientale), produce inizialmente gas libero associato al sistema di fratture naturali e alla microporosità. Con la riduzione di pressione associata alla produzione di gas libero, il gas adsorbito viene deadsorbito, diventando la sorgente di gas libero per il sistema. Questi pozzi, di norma, hanno un basso tasso di produzione ma possono produrre per oltre 40 anni (Boswell, 1996). Infine, la produzione di tipo 3 riflette la risposta osservata nel giacimento profondo e ad alta pressione nella Barnett Shale del Fort Worth Basin (Texas nord-orientale). La produzione da questi giacimenti di argille è dominata da un flusso proveniente dal sistema di microporosità, dove il gas adsorbito contribuisce per meno del 10% alla quantità totale di gas prodotto (Frantz *et al.*, 2005).

2.2.3 Perforazione, completamento e produzione

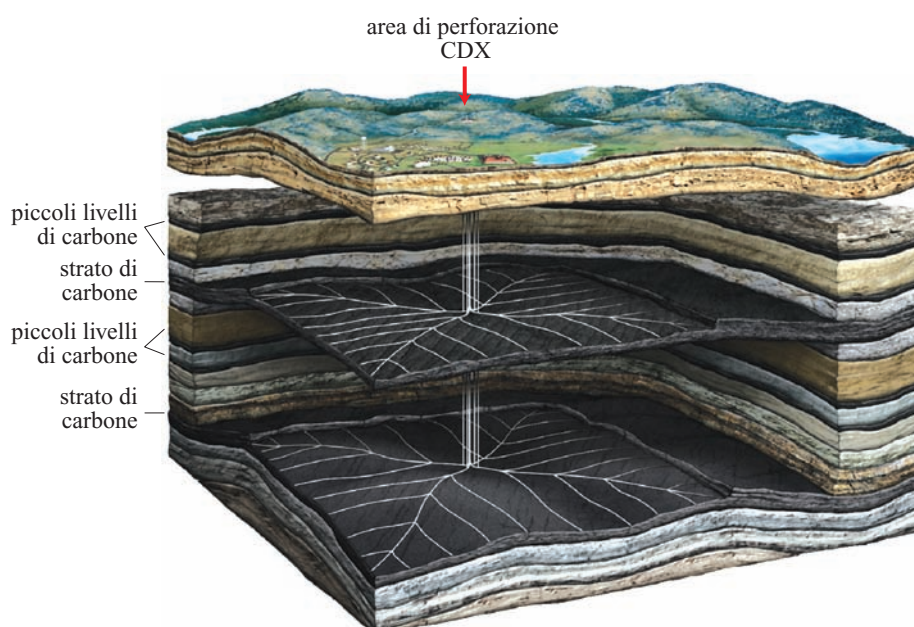
Fino a poco tempo fa, la maggior parte dell'attività di perforazione era limitata a pozzi verticali rivolti a giacimenti di carbone relativamente superficiali – da 150 a 1.000 m di profondità – e ai giacimenti da argille di profondità maggiore – da 1.000 a 2.500 m di profondità. I pozzi superficiali di gas da argille vengono comunemente perforati utilizzando metodi di trivellazione a percussione rotatoria sottobilanciata (*under-balanced rotary percussion*; Hollub e Schafer, 1992). Questa tecnica permette di ottenere rapidi tassi di trivellazione (fino a 15 m/h) e minimizza i danni alle fratture naturali nel giacimento di carbone. In alternativa, vengono utilizzati sistemi di trivellazione convenzionale (*rotary drilling*) con fanghi leggeri (bilanciati o sottobilanciati) quando la pressione nel giacimento è maggiore o il flusso d'acqua è eccessivo, o ancora quando si prefigurano problemi di stabilità del pozzo. Analogamente, anche i pozzi da argille superficiali (come per esempio quelli dell'Ohio Shale nel Big Sandy Field del Kentucky orientale di età

devoniana superiore) vengono perforati utilizzando metodi di trivellazione a percussione rotatoria sottobilanciata, mentre per i pozzi nelle più profonde Barnett Shale nel Fort Worth Basin, Texas nord-orientale, ci si affida sia a sistemi di percussione rotatoria sia a sistemi a rotazione convenzionale con fanghi leggeri.

Grazie ai recenti progressi della tecnologia di perforazione e alla conseguente riduzione dei costi, in alcune specifiche geometrie del giacimento, la perforazione orizzontale sta diventando un'alternativa attraente rispetto ai pozzi verticali, sia nei giacimenti da carbone sia in quelli da argille. La prima applicazione su larga scala di pozzi orizzontali nei giacimenti da carbone ha avuto luogo a metà degli anni Novanta nel giacimento da carbone Hartshorne dell'Arkoma Basin nell'Oklahoma (Rutter, 2002). In questo contesto, viene tipicamente perforato un singolo pozzo orizzontale. In seguito al successo di questi pozzi, è stata sviluppata una tecnica multilaterale (*multi-lateral*) per la degassificazione delle miniere e per la produzione di gas naturale nella Pinnacle Mine del Central Appalachian Basin, West Virginia (von Schoenfeldt *et al*., 2004). Come si vede nella **fig. 16**, viene inizialmente perforato un pozzo verticale. In seguito, viene trivellato un pozzo orizzontale che si interseca con quello verticale; da questa sezione orizzontale principale vengono perforati diversi pozzi laterali, seguendo uno schema 'pinnato'. Le perforazioni orizzontali laterali solitamente non vengono rivestite, esponendo così il sistema di fratture naturali del carbone all'intera superficie del pozzo. Si sono riscontrati però problemi di stabilità del pozzo e di pompaggio artificiale, di cui bisogna tener conto nell'applicazione di questa tecnologia ad altre regioni carbonifere. In questi pozzi multilaterali viene riportata una capacità di estrazione dell'80-90% di gas originariamente in posto in 24-48 mesi, con significativi benefici economici.

Come per l'applicazione al carbone, l'uso di metodi di perforazione orizzontale in giacimenti di gas da argille (specialmente nella Barnett Shale) è in rapida espansione (Frantz *et al*., 2005). A partire dal 2003, nella Barnett Shale ha avuto luogo un rapido passaggio dai pozzi verticali a quelli orizzontali, tale che il 60% di tutti i nuovi pozzi perforati in questa formazione da argille è adesso orizzontale. A differenza dei pozzi orizzontali nel carbone, questi pozzi sono solitamente foderati, cementati e fratturati idraulicamente, poiché il sistema naturale di fratture di queste argille è scarsamente progredito.

La forma più comune di allestimento dei pozzi di gas da carbone e da argille è stata la perforazione con rivestimento del pozzo con fratturazione idraulica singola o multistadio. La fratturazione dei giacimenti di gas da carbone è stata ampiamente discussa negli ultimi tre decenni. Nei carboni intensamente fratturati con bassi valori dei moduli elastici, viene spesso creato un sistema complesso di fratture (specialmente nelle aree circostanti il pozzo) per ottenere segmenti più corti e poter applicare gradienti di pressione superiori a 22,6 kPa/m (Palmer *et al*., 1993). L'inefficacia del fluido dovuta a fuoriuscite dal sistema di fratture, il danno prodotto dal rigonfiamento del carbone che si crea in presenza di certi sistemi che utilizzano gel e il debordamento fuori dall'area di interesse, dovuto alla relativa sottigliezza dei livelli, sono solo una parte delle complessità che riguardano la formazione di fratture nei livelli di carbone. Sebbene generalmente possa essere pericoloso, l'industria si sta indirizzando verso l'utilizzo di fluidi meno dannosi e verso un maggiore uso di sistemi azotati.

fig. 16. Pozzi orizzontali, multilaterali e a geometria 'pinnata' per la produzione di gas da carbone (von Schoenfeldt *et al*., 2004).

La recente e rapida valorizzazione dei giacimenti da carbone nel Powder River Basin del Wyoming e del Montana ha portato allo sviluppo di un'alternativa alla tradizionale operazione di fratturazione idraulica. La pratica più diffusa di allestimento (in più di 10.000 pozzi attualmente produttivi) è stata l'applicazione di allestimenti di pozzi non rivestiti non distruttivi seguita da un'iniezione d'acqua ($<0,8$ m^3/min) per favorire l'apertura delle fratture del carbone e far defluire e disperdere rapidamente le particelle fini di carbone (DOE/NETL, 2003). Analogamente, il rapido sviluppo dei carboni superficiali e secchi dell'Horseshoe Canyon nella regione degli Alberta Plains in Canada, ha portato a una tecnica di stimolazione alternativa. Poiché non vi è produzione d'acqua in seguito alla perforazione di pozzi in questa formazione di carbone, gli operatori hanno usato con successo trattamenti per indurre la fratturazione a base di solo azoto, senza l'utilizzo di materiale solido in sospensione per impedire la chiusura delle fratture (Gatens, 2004).

I pozzi di gas da argille si servono quasi universalmente della fratturazione idraulica per collegare le fratture naturali (meno sviluppate che nel carbone) al pozzo. Sebbene si sia tentato di fare un numero di pozzi orizzontali non foderati nella New Albany Shale dell'Illinois Basin, la stragrande maggioranza di pozzi da argille orizzontali viene ora ultimata utilizzando trattamenti a livelli multipli, azionati lungo la sezione orizzontale. Come approcci innovativi, per ridurre l'effetto del danno prodotto dal cemento sul sistema di fratture naturali, sono stati sperimentati pozzi rivestiti ma non cementati e pozzi non foderati. Tuttavia, la tendenza generale va verso una sezione orizzontale più convenzionale, rivestita, cementata, perforata a stadi e fratturata (Fisher *et al.*, 2004).

A metà degli anni Ottanta, nell'area produttiva ad andamento allungato in cui si ripetono gli stessi caratteri geologici (*fairway*) del San Juan Basin, venne sviluppato un metodo particolare di completamento sfruttando la cavitazione conseguente alla reazione della formazione alla trivellazione. Il metodo di cavitazione naturale o dinamica consiste in un incremento di pressione seguito da un rapido decremento, che ha come risultato un'alta pressione differenziale nell'interfaccia carbone-parete del pozzo e il collasso del carbone nel pozzo stesso (Logan, 1993). L'applicazione ripetuta di queste pulsazioni di pressione comporta la formazione di un pozzo allargato (fino a 5 m di diametro) e di un'area a forma di ciambella a maggiore permeabilità (stimata in 15-30 m di diametro), che entrambi aumentano significativamente la produttività del pozzo. Tuttavia, il successo di questa tecnica di completamento è stato limitato a questa sola regione del San Juan Basin e ad aree selezionate all'interno del Bowen Basin australiano.

Come discusso precedentemente, la maggior parte dei giacimenti da strati di carbone e taluni di gas da argille sono saturi d'acqua. La produzione iniziale (stadio 1) da questi giacimenti è dominata dall'acqua, con piccole quantità di gas. A mano a mano che l'acqua fuoriesce dal sistema di fratture naturali, la pressione idrostatica si riduce, il gas deadsorbe dalla superficie interna del carbone e comincia a formarsi un sistema di gas libero. Con l'aumento della saturazione di gas (stadio 2), aumentano anche la permeabilità relativa del gas e la sua produzione mentre decrescono la permeabilità relativa dell'acqua e la sua produzione. Con lo stabilizzarsi del gas e della permeabilità relativa dell'acqua, si verificano picchi di produzione di gas. Da questo momento in poi la produzione di acqua e gas si riduce lentamente (stadio 3), controllata non solo dai parametri chiave del giacimento (specialmente la permeabilità) ma anche dagli effetti di interferenza dei pozzi adiacenti. Al contrario, i giacimenti secchi di gas da carbone e quelli da argille hanno un rendimento pari ai giacimenti di gas convenzionale, con un picco di produzione iniziale seguito da una lenta diminuzione, a mano a mano che il fenomeno di deadsorbimento continua a rifornire di nuovo gas il sistema di fratture naturali.

2.2.4 Risorse e riserve

Poiché le molecole di gas sono intrappolate nel carbone e nelle argille sia come gas adsorbito sia come gas libero, entrambe queste componenti devono essere considerate in ogni stima del volume di gas in posto. Per determinare lo spessore del giacimento viene spesso applicata, nel caso dei giacimenti di gas da carbone, una densità massima di 1,75 g/cm^3. Per i giacimenti di gas da argilla la densità varia tra 2,1 e 2,5 g/cm^3. L'estensione areale del giacimento viene generalmente definita usando i dati di spessore derivanti dai log di pozzo e dalle descrizioni delle carote di pozzo. Il contenuto di gas viene ottenuto dalle misure di deadsorbimento corrette per il gas disperso e il gas residuale. La densità media *in situ* del carbone e dell'argilla può essere determinata con log di densità o con misurazioni sulla carota; il contenuto mineralogico e il grado di umidità dall'analisi dei campioni di carbone e di argilla. Le stime di porosità (1-4%) e del grado di saturazione d'acqua (0-100%) nelle fratture sono generalmente basate su simulazioni numeriche e sulla produttività di pozzo. L'equazione che raggruppa tutti questi parametri nel calcolo del gas in posto è:

$$GIP = Ah\left[\frac{\phi_{cl}(1-S_{wi})}{B_{gi}} + G_c \varrho_{cs}(1-f_{mm}-f_w)\right]$$

dove GIP è il gas in posto (m^3), A l'estensione superficiale (m^2), h lo spessore finale del carbone (m), ϕ_{cl} la porosità secondaria legata alla fratturazione (frazione), S_{wi} la saturazione d'acqua iniziale nelle fratture (frazione), B_{gi} il fattore di formazione del volume di gas

iniziale (m^3/m^3), G_c il contenuto di gas (cm^3/g) in base al *dry mineral matter-free* (dmmf), ϱ_{cs} la densità *in situ* del carbone e dell'argilla (g/cm^3), f_{mm} la sostanza minerale (frazione in peso) e f_w l'umidità (frazione in peso).

La determinazione accurata dei parametri per il calcolo del gas in posto è un processo difficile che richiede molto tempo, e le stime che ne derivano possono spesso variare sensibilmente nel momento in cui nuove informazioni divengono disponibili. Ciò è dovuto alla natura eterogenea di questi giacimenti e alle incertezze associate alla raccolta complessa di dati e all'analisi del processo produttivo (Zuber, 1996; Mavor, 1996). In aggiunta, le risorse di gas da carbone e argille non possono essere prodotte vantaggiosamente senza una sufficiente permeabilità, un drenaggio (*dewatering*) efficace e metodi di completamento a costi vantaggiosi. Questo ha portato molti operatori ad acquisire dati sofisticati per comprendere quei fattori che controllano la produttività. Per esempio, grandi differenze nei tassi di produzione di gas da pozzi adiacenti delle Barnett Shale con spessore dell'orizzonte produttivo e tipo di completamento simile spesso possono essere fatte risalire a una maggiore densità delle fratture aperte rilevata dai log di pozzo (*image log*).

Nell'attribuire una quantità di riserve comprovate ai giacimenti di gas da carbone e da argille, devono essere soddisfatti gli stessi criteri richiesti per le riserve convenzionali accertate. Questi includono una ragionevole certezza (con un livello di affidabilità del 90%), una produttività redditizia nelle condizioni vigenti e un'accertata continuità di produzione complessiva dei pozzi. Per un nuovo giacimento di gas da carbone con pozzi produttivi, l'isoterma di adsorbimento può essere utilizzata per stimare un fattore di recupero iniziale assumendo una pressione di abbandono. Si può dedurre che il profilo di un pozzo tipo, stilato sulla base del rendimento di un giacimento analogo, raggiunga un recupero comparabile in un numero limitato di anni. La situazione è più complessa se il giacimento produce gas da argille, poiché la produzione iniziale di gas libero sarà incrementata dalla produzione di gas adsorbito via via che la pressione nel giacimento diminuisce, rallentando il declino nella produzione ed estendendo la vita del pozzo.

Un approccio più sofisticato, che integra efficacemente tutti i dati di carotaggio, log e sondaggi di pozzo, consiste in un modello numerico di simulazione. Sono state sviluppate diverse simulazioni numeriche applicabili ai giacimenti da carbone e da argille (Hower, 2003; Zuber *et al*., 2002). I vantaggi di questo approccio includono la possibilità di: definire gli effetti delle variazioni dei parametri chiave; incorporare parametri isolati quali la permeabilità direzionale e i contributi relativi di gas libero e gas adsorbito; determinare quali aspetti del modello geologico devono essere riesaminati, come per esempio l'intensità di fratturazione e la dimensione dell'acquifero; stimare le strategie di sviluppo e di valutazione, come la spaziatura tra i pozzi, la loro distribuzione spaziale e l'andamento delle fratture. Una volta costruito, il modello può essere aggiornato e i risultati ottenuti possono essere confrontati con i dati, regolarmente ottenuti, di produzione, pressione statica e pressioni di produzione a fondo pozzo.

Una volta che il giacimento è sviluppato, le stime di gas iniziale in posto e il fattore di recupero possono essere migliorati utilizzando una tecnica modificata del bilanciamento di massa (Jensen e Smith, 1997). Questa serve anche come controllo affidabile delle stime della quantità iniziale di gas in posto, calcolata in base allo spessore del giacimento e ai dati di contenuto di gas. L'analisi delle curve nel tratto di riduzione della produzione può essere utilizzata anche una volta terminato il periodo di decremento della produzione di gas, associato al drenaggio. Per aumentare l'affidabilità delle stime delle riserve, le curve di riduzione della produzione possono essere confrontate con le curve di pozzi tipo da giacimenti maturi di gas da carbone e da argille.

In aggiunta alle riserve comprovate, le riserve di gas da carbone e da argille possono essere fatte rientrare in categorie probabili e/o possibili. Queste generalmente includono: *a*) riserve che sembrano produttive sulla base dei log di pozzo ma che mancano di un test di pozzo decisivo; *b*) riserve separate tramite faglie o altre discontinuità da riserve comprovate; *c*) riserve potenzialmente comprovate da pozzi di estensione non ancora perforati; *d*) riserve attribuibili a un'interpretazione più ottimistica degli andamenti di produzione rispetto alle riserve comprovate; *e*) riserve considerate non comprovate a causa di incertezze contrattuali, normative o economiche; *f*) riserve attribuibili a progetti che prevedono recuperi maggiori (come l'iniezione e la sottrazione del biossido di carbonio nel carbone) ma che non hanno ancora fatto registrare profitti economici.

2.2.5 Tecnologia e sviluppi futuri

Nel prossimo futuro ci si aspetta che la crescita delle industrie di gas da carbone e da argille continui. Negli ultimi venti anni l'industria di gas da carbone ha fatto registrare un'espansione senza precedenti, oggi sorpassata dalla rapida e recente espansione dell'industria di gas da argille (soprattutto nella Barnett Shale). Soltanto negli Stati Uniti, vengono considerati tecnicamente recuperabili più di $3{,}7 \cdot 10^{12}$ m^3 di gas naturale nei giacimenti di carbone e argille (DOE/EIA, 2004). In entrambi questi tipi di giacimento, l'applicazione di nuove tecnologie è stata prontamente introdotta dall'industria.

Data l'esistenza di grandi risorse di gas da carbone e da argille in tutto il mondo, quali sono le richieste tecnologiche e le esigenze future per la continua crescita di

tab. 6. Aree di interesse per la ricerca e lo sviluppo di metano da carbone e gas da argille (Boyer, 2005; Jenkins *et al.*, 2003)

Aree tecnologiche principali	Esigenze tecnologiche	Applicazioni tecnologiche
Caratterizzazione del giacimento	Quantificazione dei sistemi di fratture e della loro variabilità Identificazione dei settori ad alta permeabilità	Sismica 3D e 4D
		Strumenti di immagine a fondo pozzo
		Geochimica di superficie
	Misura del contenuto di gas adsorbito	Analisi spettroscopica a fondo pozzo
		Log geochimici
	Misura della permeabilità	Analisi delle microfratture pre- e post-chiusura
		Isolamento wireline-conveyed/sistemi di iniezione
	Identificazione di riserve *behind pipe*	Analisi per casing
		Miglioramento degli algoritmi interpretativi
Operazioni di perforazione	Rapidità e riduzione dei costi di perforazione	Sistemi ad alta pressione a tubo spiralato jet-assisted
		Perforazione telemetrica e composita
		Utilizzo di fluidi non inquinanti
	Riduzione dell'‘impronta’ di perforazione	Estensione della portata dei pozzi orizzontali laterali
		Estrazione sotto il giacimento
	Stabilizzazione dei pozzi orizzontali	Combinazione dei sistemi lineari e di perforazione
		Sistemi meccanici lineari
Operazioni di allestimento	Cementazione senza danneggiamento	Cementi ultraleggeri
	Accesso alle formazioni	Hydro-jetting a getti
		Perforazione con laser ad alta energia
	Aumento dell'efficacia della fratturazione idraulica	Sistema di avvolgimento e convoglio dei tubi del pozzo /applicazioni orizzontali
		Diagnosi delle fratture, inclusi microsismicità e *tiltmeter*
		Fluidi non inquinanti
		Iniezione materiali solidi ultraleggeri (*proppant*)
Operazioni di produzione	Sollevamento artificiale/ Smaltimento dell'acqua	Separazione a fondo pozzo di gas e acqua e reiniezione
		Miglioramento delle tecniche di osmosi inversa
		Miglioramento dell'infiltrazione/segregazione dei contaminanti
		Agenti che modificano la superficie
		Pozzi snelli e sistemi pratici
	Incremento della produzione	Miglioramento di iniezione CO_2/N_2
		Miglioramento delle configurazioni geometriche dei pozzi orizzontali
		Aumento della generazione microbica di gas

questo settore dell'industria di gas naturale? Come per l'industria di gas convenzionale, le principali aree tecnologiche di interesse riguardano la caratterizzazione del giacimento, la perforazione e l'allestimento del pozzo e le operazioni di produzione. All'interno di questi tre principali settori le esigenze più incalzanti e le tecnologie più applicabili sono elencate nella **tab. 6**.

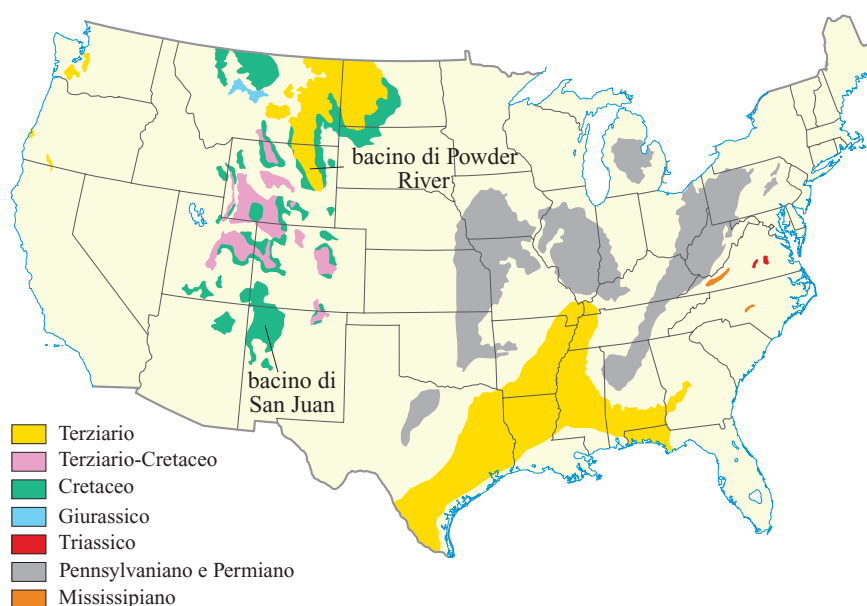
Fondamentale per lo sviluppo di nuove tecnologie è la necessità di comprendere le caratteristiche peculiari della produzione di gas da carbone e da argille. Nel 2004 la produzione media giornaliera per un pozzo di metano da carbone negli Stati Uniti era di circa $5{,}6\cdot10^3$ m^3/d; la media per un pozzo di gas da argille era di solo $1{,}7\cdot10^3$ m^3/d. Queste semplici medie non tengono conto dell'ampia variabilità della produzione di pozzo, per esempio $5{,}7\cdot10^4$ m^3/d di un pozzo nella Barnett Shale contro $8{,}5\cdot10^2$ m^3/d di un pozzo nella Ohio Shale. La produttività relativamente bassa di queste formazioni imporrà il continuo sviluppo e utilizzo di nuove tecnologie a costi vantaggiosi. In entrambi i giacimenti di gas da carbone e da argille, per esempio, migliori log di pozzo di immagine e geochimici stanno favorendo la catalogazione e una raffinata valutazione di questi giacimenti. La crescente applicazione della tecnologia dei pozzi orizzontali nei giacimenti di carboni poco permeabili e argille profonde è stata promossa principalmente dalla generale diminuzione dei costi di perforazione, dal miglioramento delle capacità di manovrarne l'andamento e dalla riduzione dei danni nella formazione.

Infine, negli anni a venire, il carattere singolare della modalità di accumulo del gas nei giacimenti di carbone e da argille – gas adsorbito – può fornire la tecnica per migliorare il recupero del gas e per la segregazione del carbonio. Il carbone (e la sostanza organica nell'argilla) ha la tendenza ad adsorbire preferenzialmente il biossido di carbonio rispetto al metano; l'iniezione di biossido di carbonio iniettato nei giacimenti di carbone e argille può sostituire il metano adsorbito, delineando un'operazione di recupero del gas pseudosecondaria. Questa grande affinità del carbone e dell'argilla per il biossido di carbonio – che viene adsorbito a un tasso di circa tre molecole di biossido di carbonio per ogni molecola di metano sostituita – rende inoltre queste formazioni interessanti per lo stoccaggio del carbonio. Progetti combinati di incremento del recupero e di stoccaggio del gas sono in fase di esecuzione o di progettazione in diversi paesi (Stevens *et al*., 1998; Reeves, 2001; Pagnier *et al*., 2005).

2.2.6 Elenco dei progetti e confronto tra le tecnologie applicate

San Juan Basin

Il San Juan Basin, situato nel nord-ovest del New Mexico e nel sud-est del Colorado (**fig. 17**), è il bacino di metano da strati di carbone più prolifico del mondo, con una produzione superiore ai $7{,}0\cdot10^7$ m^3/d dal carbone della Fruitland Formation del Cretaceo. Dal punto di vista del giacimento, dell'allestimento e della produzione, questo bacino viene generalmente diviso in due regioni distinte: le aree produttive ad andamento allungato in cui si ripetono gli stessi caratteri geologici (*fairway*) e le aree produttive fuori da questo allineamento (*non-fairway*). Nonostante la prima rappresenti circa il 15% dell'intera area produttiva, da qui si ottiene più del 75% della produzione totale di gas da carbone del bacino. I giacimenti da carbone in questo dominio

fig. 17. Ubicazione dei bacini di San Juan e di Powder River, negli Stati Uniti, da cui viene estratto metano da carbone.

sono in assoluto i più spessi, superando localmente 30 m di spessore cumulativo. Quest'area si distingue anche per la presenza di giacimenti in sovrapressione, per una più alta permeabilità (20-100 mD) e per una quantità maggiore di gas contenuta nei livelli di carbone. Al di fuori di questo dominio, gli strati di carbone sono generalmente più sottili (6-12 m) con una permeabilità più bassa (1-30 mD) e caratterizzati da un ambiente da normale a sottopressurizzato (Schwochow, 2003).

Le spiccate differenze tra le proprietà dei giacimenti delle due aree conducono a tecniche di completamento molto diverse. All'interno della regione allungata caratterizzata dalla ricorrenza dei caratteri geologici, la maggior parte dei pozzi ($>$90%) viene completata utilizzando la tecnica a cavitazione, mentre all'esterno di questo dominio la tipica fratturazione idraulica, spesso acquisita attraverso episodi multipli, è la norma. La produzione standard di un pozzo nel dominio di allineamento è di $1{,}7\cdot10^5$ m^3/d, con picchi di produzione riportati di oltre $7{,}1\cdot10^5$ m^3/d. Al contrario, la produzione non-fairway si aggira tra 3,0 e $11{,}0\cdot10^3$ m^3/d. Le operazioni di produzione hanno subìto trasformazioni in entrambe le aree nell'ultimo decennio. Precedentemente, per ridurre o eliminare la necessità di comprimere il gas, veniva utilizzata una pressione di scorrimento elevata alla sommità del pozzo. Pressioni elevate, però, riducevano il deadsorbimento del gas dalla matrice di carbone. Attualmente, molti operatori utilizzano un compressore alla sommità del pozzo per ridurre efficacemente la pressione portandola fino alla pressione atmosferica, o al di sotto di essa, e massimizzando così il tasso di deadsorbimento all'interno del giacimento. Usando questa tecnica sono stati ottenuti miglioramenti nella produttività sia nella regione caratterizzata dalla ricorrenza lungo direzioni preferenziali dei caratteri geologici sia fuori da questo dominio (Palmer *et al.*, 1995; Ramurthy *et al.*, 2003).

Powder River Basin

Il Powder River Basin, situato nel nord-est del Wyoming e nel sud-est del Montana, è il più attivo giacimento di gas naturale e di metano da strati di carbone degli Stati Uniti (v. ancora fig. 17). L'incertezza sul potenziale di produzione economica del gas da carbone con un contenuto molto basso in gas ($<$3 m^3/t) ha ritardato la crescita dell'attività in questo bacino. Fino ad aprile 1999, solo 848 pozzi producevano 3,8 milioni di m^3/d. Entro aprile 2005, 14.034 pozzi producevano 25 milioni di m^3/d, con un incremento annuo di oltre il 100%. La combinazione di perforazioni poco profonde (75-450 m), spessi livelli di carbone (fino a 90 m di spessore totale del carbone) e alta permeabilità (da $100\cdot10^{-3}$ a 2 D) ha dato inizio al boom della produttività negli anni Novanta, che continua ancora oggi (Williams, 2004; Hower *et al.*, 2003).

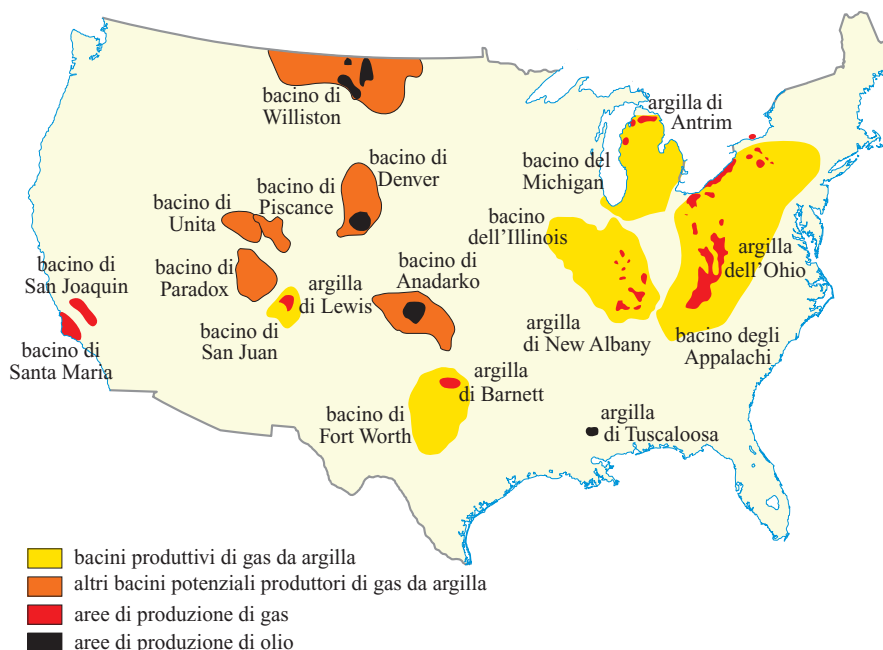
Specifici di questo bacino sono la trivellazione del pozzo e l'allestimento, in quanto dominano allestimenti con pozzi non foderati in singoli settori. Questi includono la svasatura o emissione a getti dei pozzi non foderati, seguita da un processo di immissione d'acqua per ridurre il rivestimento e forse aumentare la permeabilità nei dintorni del pozzo. Nelle aree dove si trovano livelli multipli e spessi di carbone all'interno dell'intervallo stratigrafico, è comune che si abbiano pozzi multipli in un singolo sito, ciascuno dei quali ha come obiettivo un singolo livello isolato. Soltanto adesso si stanno cominciando a collaudare allestimenti multizona; in questi livelli permeabili di carbone c'è ancora preoccupazione per il danno prodotto alla formazione durante il processo di cementazione. Sebbene il Powder River produca mediamente circa $1{,}7\cdot10^3$ m^3/d di gas da carbone e 16 m^3/d d'acqua per pozzo, si riscontra comunemente un'alta variabilità nei tassi di produzione sia dell'acqua sia del gas. I livelli massimi di produzione di gas variano da meno di 850 a più di $2{,}8\cdot10^4$ m^3/d, mentre non è insolito trovare quantità in eccesso d'acqua di 160 m^3/d (DOE/NETL, 2003).

Fort Worth Basin

La Mississippian Barnett Shale, nella porzione nord-orientale del Fort Worth Basin (Newark East Field), è il giacimento di produzione di gas più grande dello stato del Texas e uno dei dieci più produttivi degli Stati Uniti (**fig. 18**). La produzione corrente supera i $3{,}5\cdot10^7$ m^3/d con più di $1{,}5\cdot10^{11}$ miliardi di m^3 di riserve registrate. Come per il gas da carbone nel Powder River Basin, l'attività in questo giacimento da argille è relativamente recente. I 450 pozzi produttivi del 1999 hanno avuto una rapida espansione, fino ad arrivare a più di 3.700 pozzi attuali, con l'aggiunta di circa 1-2 pozzi ultimati al giorno in questa argilla, a profondità che oscillano da 2.000 a più di 2.500 m (Curtis, 2002; Frantz *et al.*, 2005; Montgomery *et al.*, 2005).

Nonostante la fase iniziale di sviluppo di questo giacimento fosse dominata da pozzi fratturati idraulicamente (l'esplorazione e lo sviluppo iniziali ebbero luogo nei primi anni Ottanta), negli ultimi tre anni c'è stato un rapido passaggio all'uso di pozzi orizzontali. I tipici pozzi laterali ad andamento orizzontale variano da 150 a più di 1.000 m e vengono ultimati sia senza rivestimento, sia rivestiti e cementati. Tale decisione è spesso determinata più dalla preferenza dell'operatore che dai requisiti del giacimento. In questo giacimento sono state largamente applicate innovative mappature microsismiche delle fratture indotte per migliorare e definire meglio le tecniche di fratturazione. I pozzi verticali vengono solitamente completati con un ampio trattamento ($3{,}8\cdot10^3$ m^3 di fluido con $1{,}1\cdot10^5$ kg di materiale di sostegno, o *proppant*), mentre quelli orizzontali possono prevedere fino a sei stadi e $4{,}5\cdot10^5$ kg di proppant. La produttività

fig. 18. Ubicazione dei bacini di Fort Worth e del Michigan negli Stati Uniti da cui viene estratto gas da argille.

bacini produttivi di gas da argilla
altri bacini potenziali produttori di gas da argilla
aree di produzione di gas
aree di produzione di olio

individuale di un pozzo verticale, come ci si aspetterebbe in questo giacimento con fratture naturali, varia da 2,0 a più di $4{,}0\cdot10^4$ m^3/d. Il passaggio ad allestimenti di pozzi orizzontali ha aumentato la produttività giornaliera per pozzo da 7,0 a $14{,}0\cdot10^4$ m^3/d (Frantz *et al.*, 2005).

Michigan Basin

La Antrim Shale del Devoniano, nel Michigan Basin degli Stati Uniti (v. ancora fig. 18), fortemente sfruttata e trivellata, fornisce una singolare contrapposizione alla Barnett Shale. Questo giacimento da argille ha conosciuto un rapido sviluppo iniziale nel triennio tra il 1990 e il 1992, facilitato dal Section 29 Tax Credit del governo statunitense. Attualmente, più di 7.000 pozzi producono approssimativamente $5{,}7\cdot10^9$ m^3/a, con una produzione totale a oggi di $5{,}0\cdot10^{10}$ m^3. Nonostante questo giacimento si estenda lungo tutto il Michigan Basin, il suo sviluppo è rimasto limitato a un'area di sei contee, lungo l'estremità settentrionale del bacino. I pozzi in quest'area hanno come target giacimenti di gas da argille a profondità che vanno da 150 a 700 m (Curtis, 2002).

All'interno della Antrim Shale l'attività è stata rivolta a due diverse zone produttive, il Lachine superiore, di 24 m di spessore, e le zone Norwood inferiori, di 8 m di spessore. La tecnica più comune di perforazione è quella a percussione rotatoria sottobilanciata. Anche se all'inizio i pozzi venivano completati senza rivestimento, attualmente la maggior parte degli operatori fa uso di pozzi rivestiti e di trattamenti in due stadi di fratturazione idraulica con schiuma di azoto. Diversamente dalla Barnett Shale, l'Antrim Shale inizialmente produce grandi quantità d'acqua (a volte più di 80 m^3/d), mentre la produzione di gas è bassa. Dopo 1-3 anni di attività, si raggiungono i livelli massimi di produzione, analogamente alla maggior parte dei giacimenti di metano da strati di carbone. I tassi di produzione di gas variano da $1{,}4\cdot10^3$ a più di $1{,}4\cdot10^4$ m^3/d con una produzione media di circa $2{,}8\cdot10^3$ m^3/d; la produzione d'acqua è in media di 8 m^3/d. Nella Antrim Shale si comincia ad applicare la tecnologia dei pozzi orizzontali con una spaziatura ridotta tra i pozzi per aumentare il rendimento per pozzo (Zuber *et al.*, 1994a, 1994b).

2.2.7 Potenziale internazionale del metano da carbone e del gas da argille

Dopo il successo dell'industria di metano da strati di carbone e di gas da argille negli Stati Uniti, in Canada e in Australia, era inevitabile che gli operatori cominciassero a esplorare il vasto potenziale di questo tipo di giacimenti in tutto il mondo. Come precedentemente analizzato, la quantità complessiva delle risorse di gas naturale contenuta nei depositi di carbone di tutto il mondo è significativa: da $8{,}3\cdot10^{13}$ a $2{,}7\cdot10^{14}$ m^3 (v. ancora tab. 1). Attualmente, sono in corso degli studi per definire in modo più completo le risorse di gas da argille: alcune stime danno la grandezza di queste risorse in eccesso di $2\cdot10^{14}$ m^3. Pertanto, il metano da strati di carbone e il gas da argille rappresentano le maggiori fonti internazionali di gas naturale.

Circa il 98% delle risorse mondiali di carbone (gas da carbone) è ubicato in dodici paesi. Le prime ricerche internazionali di metano da strati di carbone si sono concentrate su queste aree carbonifere più importanti;

tuttavia, molti paesi possiedono risorse di carbone minori, ma comunque significative (e in aggiunta rilevanti quantità di risorse di metano da strati di carbone). Singoli giacimenti in questi bacini più piccoli, in particolare in quelli vicini ai mercati, possono fornire opportunità commerciali vantaggiose per gli operatori. Soltanto adesso si comincia a stimare la presenza di risorse di gas da argille e di opportunità al di fuori degli Stati Uniti e del Canada (Selley, 2005); il potenziale futuro potrebbe essere interessante.

Altri importanti aspetti dei giacimenti internazionali di metano da strati di carbone e di gas da argille sono l'ubicazione di queste risorse di gas naturale e i potenziali benefici per l'ambiente delle nuove riserve di gas. Molti paesi storicamente carenti di idrocarburi possono trovare in queste formazioni una base significativa di risorse di gas che fornirebbe una fonte locale di energia. Inoltre, molti di questi paesi hanno contato fortemente sulla combustione di carbone come fonte primaria di energia, provocando un grave inquinamento dell'aria e dell'acqua. Il metano da strati di gas e il gas da argille possono fornire un'alternativa energetica ecologicamente più allettante (Schlumberger, 2003).

Vincoli e considerazioni economiche

L'industria consolidata di metano da strati di carbone e di gas da argille ha beneficiato di tutta una serie di condizioni speciali che hanno enormemente favorito il suo rapido sviluppo. I grandi giacimenti, geologicamente semplici e approfonditamente studiati (per esempio, il Warrior e il San Juan), la lunga storia di produzione del gas e della trivellazione dei pozzi nei giacimenti di gas da argille (per esempio, l'Appalachian Basin), il sistema completamente integrato di gasdotti di gas naturale e l'iniziale supporto governativo (mediante il Section 29 Tax Credit negli Stati Uniti) sono tutti fattori che hanno accresciuto lo sviluppo e favorito i progetti dal punto di vista economico. Tuttavia, al di fuori degli Stati Uniti, molti di questi fattori vantaggiosi non esistono. Per sviluppare queste risorse di gas con successo è necessario tenere presente una serie di considerazioni politiche, geologiche, ingegneristiche e di mercato.

Vincoli politici

I paesi con una consolidata produzione di gas e di petrolio hanno politiche ben definite per acquisire le locazioni o le concessioni di idrocarburi. Tuttavia, molti dei paesi che possiedono significative risorse di metano da strati di carbone (e possibilmente risorse di gas da argille), ma senza una precedente valorizzazione del gas e del petrolio, hanno una debole struttura legale per amministrare la distribuzione di queste risorse minerali. L'assegnazione delle locazioni e delle concessioni può risultare difficoltosa e può richiedere molto tempo, a causa della mancanza di leggi consolidate che definiscano come assegnare o vendere all'asta questi terreni o a causa della carenza di leggi precise che governino la proprietà di queste risorse. Oltre a tali incertezze giuridiche, in questi paesi gli incentivi per la valorizzazione di queste risorse non convenzionali sono spesso carenti. Mentre l'industria statunitense di metano da strati di carbone e di gas da argille prosperava grazie ai benefici dei crediti d'imposta (Section 29 Tax Credits), pochi incentivi finanziari venivano destinati alla valorizzazione di queste risorse in territorio non statunitense.

Vincoli geologici

I giacimenti Warrior e San Juan sono bacini intracratonici stabili con livelli di carbone con giacitura suborizzontale e contiguità laterale. Le riserve di gas da argille nei giacimenti Michigan, Appalachian e Fort Worth sono allo stesso modo geologicamente semplici. Gli aspetti poco complessi di questi giacimenti si prestano al consolidamento di ampi progetti commerciali, fornendo una consistente base di riserve e una facile prospettiva di produzione. Al contrario, molti bacini di carbone e di argille nel mondo hanno una architettura stratigrafica e strutturale più complessa. Le tecniche di esplorazione sviluppate per questi giacimenti accertati risultano meno applicabili a tali assetti di bacino strutturalmente complessi. I bacini di carbone più complessi rappresenteranno una sfida per i geologi dell'esplorazione che hanno più familiarità con i caratteri evidenti e facilmente definibili dei giacimenti di metano da strati di carbone e di gas da argille nei bacini degli Stati Uniti, del Canada e dell'Australia.

Vincoli ingegneristici

Come per il geologo la complessità di questi bacini di carbone e argille può essere una sfida, così l'ingegnere dovrà affrontare sfide diverse ma non meno difficili. La crescita dell'industria, negli Stati Uniti, in Canada e in Australia, ha fatto grande affidamento su servizi e materiali rapidamente disponibili per i campi a olio. La disponibilità di questi servizi a livello internazionale è legata a quelle aree caratterizzate da una consolidata lavorazione di olio e gas. Mentre zone come l'Europa occidentale sono dotate di ampi servizi e infrastrutture, altri bacini di carbone di primaria importanza (per esempio, i bacini di carbone dell'Africa meridionale e della Russia centrale) non hanno a disposizione materiali e servizi per olio e gas sul posto. Di conseguenza, i costi di spedizione e di spostamento diventeranno un'importante voce di spesa, specie durante le esplorazioni iniziali e i test pilota. Inoltre, altri fattori come il clima, particolarmente nel caso dei climi più freddi dell'Europa settentrionale e dell'Asia, avranno un impatto sfavorevole sulle operazioni di produzione (specie la produzione e l'eliminazione dell'acqua). La

dislocazione remota di questi giacimenti farà aumentare i costi del personale e le spese generali; le restrizioni ambientali, specialmente nelle regioni fortemente popolate dell'Europa occidentale, faranno aumentare i costi di perforazione e di produzione; poi, in caso di metano da strati di carbone, si dovrà anche prestare attenzione alla necessità di coordinarsi con le problematiche locali relative ai lavori di scavo.

Vincoli economici

Negli Stati Uniti e in Canada, la rete di condutture di gas naturale esistente ha fornito un mezzo rapido per la distribuzione e il commercio del gas prodotto. Tuttavia, creare mercati di gas naturale fuori da Stati Uniti e Canada sarà la sfida del futuro. In Australia, una delle maggiori restrizioni alla valorizzazione del metano da strati di carbone era rappresentata dalla mancanza di condutture che portassero il gas dal giacimento al punto di commercializzazione. In molte località non esistono impianti di condutture per la distribuzione e la vendita di gas. Per collegare il giacimento di metano da strati di carbone o di gas da argille al punto di smercio, potrebbe rendersi necessaria la costruzione di centinaia di miglia di condutture. Oltre alla mancanza di infrastrutture per il trasporto del gas, potrebbe essere necessario creare un mercato per il consumo del gas. Ciò potrebbe richiedere la conversione a lungo termine dei centri industriali e abitati all'uso del gas naturale, l'installazione di centrali elettriche alimentate a gas (specie strutture cogenerate) e la costruzione di nuove industrie chimiche per la produzione di fertilizzanti o metanolo. L'uso del gas come combustibile per il trasporto, come il CNG (Compressed Natural Gas, gas naturale compresso) o il GNL (Gas Naturale Liquefatto), può fornire mercati alternativi per il gas prodotto. In molti casi, un progetto internazionale di successo per il metano da carbone dovrà essere pienamente integrato e autosufficiente – dalla punta del trapano alla punta del bruciatore.

2.2.8 Conclusioni

La produzione di gas da carbone e da argille sta accelerando il progresso delle nuove tecnologie e l'uso più efficace di strumenti e tecniche sta migliorando la nostra comprensione delle condizioni del giacimento. Per produrre e sfruttare con successo questo gas saranno necessari un'integrazione e un coordinamento continui dei contributi delle diverse branche della conoscenza. Il ritmo di sviluppo futuro del gas da carbone e da argille dipenderà dalla rendita economica dello sfruttamento di queste risorse. La tecnologia, piuttosto che i prezzi, sarà il motore per una migliore comprensione dei giacimenti e per un maggiore utile economico dei progetti.

Bibliografia citata

Anderson J. *et al.* (2003) *Producing natural gas from coal*, «Oilfield Review», 15, 8-31.

ASTM International (2005) *Annual book of standards*, *Section 5: Petroleum products, lubricants, and fossil fuels*, *05.06*: *Gaseous fuels; coal and coke*, *D388-99 Standard classification of coals by rank*, Philadelphia (PA), ASTM International, 218-223.

Bates R.I., Jackson J.A. (editors) (1980) *Glossary of geology*, Alexandria (VA), American Geological Institute.

Boswell R. (1996) *Play UDs: Upper Devonian black shales*, in: Roen J.B., Walker B.J. (editors) *The atlas of major Appalachian gas plays*, Morgantown (WV), West Virginia Geological and Economic Survey, V-25, 93-99.

Boyer C.M. (1994) *International coalbed methane: where's the production?*, in: *Proceedings of the North American coalbed methane forum*, Morgantown (WV), 11 October.

Boyer C.M. (2005) *Unconventional gas resources gain importance in future gas production*, in: *Fundamentals of the World gas industry*, London, The Petroleum Economist, 90.

Boyer C.M., Qingzhao B. (1998) *Methodology of coalbed methane resource assessment*, «International Journal of Coal Geology», 35, 1-4, 349-368.

Boyer C.M. *et al.* (1992) *Diverse projects worldwide include mined, unmined coals*, «Oil & Gas Journal», December, 53-58.

Broadhead R.F. (1993) *Petrography and reservoir geology of Upper Devonian shales, Northern Ohio*, in: Roen J.B., Kepferle, R.C. (editors) *Petroleum geology of the Devonian and Mississippian black shales of Eastern North America*, Washington (D.C.), United States Government Printing Office.

Close J.C. (1993) *Natural fractures in coal*, in: Law B.E., Rice D.D. (editors) *Hydrocarbons from coal*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 119-132.

Crosdale P.J. *et al.* (1998) *Coalbed methane sorption related to coal composition*, «International Journal of Coal Geology», 35, 1-4, 147-158.

Curtis J.B. (2002) *Fractured shale-gas systems*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 86, 1921-1938.

Dallegge T.A., Barker C.E. (2000) *Coal-bed methane gas-in-place resource estimates using sorption isotherms and burial history reconstruction: an example from the Ferron Sandstone member of the Mancos Shale, Utah*, in: Kirschbaum M.A. *et al.* (editors) *Geologic assessment of coal in the Colorado Plateau: Arizona, Colorado, New Mexico, and Utah*, Denver (CO), US Department of the Interior, US Geological Survey.

DOE (US Department of Energy)-Office of Fossil Energy/NETL (National Energy Technology Laboratory)-Strategic Center for Natural Gas (2003) *Multi-seam well completion technology: implications for Powder River Basin coalbed methane production*, DOE/NETL-2003/1193, 48-49.

DOE (US Department of Energy)-Office of Fossil Energy /EIA (Energy Information Administration)-Office of Oil and Gas (2004) *Assumptions for the annual energy outlook 2004 with projections to 2025*, DOE/EIA-E-0554, 90.

Faraj B. *et al.* (2002) *Shale gas potential of selected Upper Cretaceous, Jurassic, Triassic and Devonian shale formations in the Western Canadian sedimentary basin:*

implications for shale gas production, Gas Technology Institute, 102.

Fisher M.K. *et al.* (2004) *Optimizing horizontal completion techniques in the Barnett Shale using microseismic fracture mapping*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 26-29 September, SPE 90051.

Flores R.M. (1993) *Coal-bed and related depositional environments in methane gas-producing sequences*, in: Law B.E., Rice D.D. (editors) *Hydrocarbons from coal*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 13-37.

Frantz J.H. Jr. *et al*. (2005) *Evaluating Barnett Shale production performance using an integrated approach*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 9-12 October, SPE 98097.

Gatens M. (2004) *Alberta's coalbed methane activity expands rapidly*, «Oil & Gas Journal», 102, 41-43.

Hettinger, R.D. (2000) *A summary of coal distribution and geology in the Kaiparowits Plateau, Utah*, in: Kirschbaum M.A. *et al.* (editors) *Geologic assessment of coal in the Colorado Plateau: Arizona, Colorado, New Mexico, and Utah*, Denver (CO), US Department of the Interior, US Geological Survey.

Hill D.G., Nelson C.R. (2000) *Gas productive fractured shales: an overview and update*, «GasTIPS», 6, 4-13.

Hollub V.A., Schafer P.S. (1992) *A guide to coalbed methane operations*, Chicago (IL), Gas Research Institute, 2-15.

Hower T.L. (2003) *Coalbed-methane reservoir simulation: an evolving science*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Denver (CO), 5-8 October, SPE 84424.

Hower T.L. *et al.* (2003) *Development of the Wyodak coalbed methane resource in the Powder River Basin*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Denver (CO), 5-8 October, SPE 84428.

Jarvie D.M. *et al.* (2001) *Oil and shale gas from the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas*, in: *American Association of Petroleum Geologists annual meeting*, Denver (CO), 3-6 June, Program with abstracts, A100.

Jenkins C.D. *et al.* (2003) *Technology: catalyst for coalgas growth*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers applied technology workshop on coalbed gas resources of Utah*, Salt Lake City (UT), 24-25 October, SPE 87358.

Jensen D., Smith L.K. (1997) *A practical approach to coalbed methane reserve prediction using a modified material balance technique*, in: *Proceedings of the International coalbed methane symposium*, Tuscaloosa (AL), 12-17 May, Paper 9765.

Kuuskraa V.A. *et al.* (1992) *Hunt for quality basins goes abroad*, «Oil & Gas Journal», October, 72-77.

Langmuir I. (1916) *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*, «Journal of the American Chemical Society», 38, 2221-2295.

Law B.E., Curtis J.B. (2002) *Introduction to unconventional petroleum systems*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 86, 1851-1852.

Levine J.R. (1993) *Coalification: the evolution of coal as source rock and reservoir rock for oil and gas*, in: Law B.E., Rice D.D. (editors) *Hydrocarbons from coal*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 39-77.

Ley H.A. (1935) *Natural gas*, in: Ley H.A. (editor) *Geology of natural gas*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 1073-1149.

Logan T.L. (1993) *Drilling techniques for coalbed methane*, in: Law B.E., Rice D.D. (editors) *Hydrocarbons from coal*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 269-285.

Martini A.M. *et al.* (1998) *Genetic and temporal relations between formation waters and biogenic methane: Upper Devonian Antrim Shale, Michigan Basin, USA*, «Geochimica et Cosmochimica Acta», 62, 1699-1720.

Mavor M.J. (1996) *Coalbed methane reservoir properties*, in: Schafer P.F. *et al.* (editors) *A guide to coalbed methane reservoir engineering*, Chicago (IL), Gas Research Institute.

Montgomery S.L. *et al.* (2005) *Mississippian Barnett Shale, Fort Worth Basin, North-Central Texas: gas-shale play with multi-trillion cubic foot potential*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 89, 155-175.

Mukhopadhyay P.K., Hatcher P.G. (1993) *Composition of coal*, in: Law B.E., Rice D.D. (editors) *Hydrocarbons from coal*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 79-118.

NPC (National Petroleum Council) (1980) *Unconventional gas sources*, Washington (D.C.), NPC, 6v.; v.I: *Executive summary*, 56.

Pagnier, H.J.M. *et al.* (2005) *Field experiment of ECBM-CO_2 in the Upper Silesian Basin of Poland (RECOPOL)*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Europe/EAGE annual conference*, Madrid, 13-16 June, SPE 94079.

Palmer I.D., Mansoori J. (1998) *How permeability depends on stress and pore pressure in coalbeds: a new model*, «SPE Reservoir Evaluation & Engineering», 1, 539-544.

Palmer I.D. *et al*. (1993) *Coalbed methane well completions and stimulations*, in: Law B.E., Rice D.D. (editors) *Hydrocarbons from coal*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 303-339.

Palmer I.D. *et al.* (1995) *Completions and stimulations for coalbed methane wells*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international meeting on petroleum engineering*, Beijing, 14-17 November, SPE 30012.

Patchen D.G. *et al.* (1991) *Coalbed gas production, Big Run and Pine Grove Fields, Wetzel County, West Virginia*, Morgantown (WV), West Virginia Geologic and Economic Survey, C-44, 1-33.

Peebles M.W.H. (1980) *Evolution of the gas industry*, New York, New York University Press, 235.

Puri R., Yee D. (1990) *Enhanced coal-bed methane recovery*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 23-26 September, SPE 20732.

Ramurthy M. *et al.* (2003) *Case history: reservoir analysis of the Fruitland coals results in optimizing coalbed methane completions in the Tiffany Area of the San Juan Basin*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Denver (CO), 5-8 October, SPE 84426.

Reeves S.R. (2001) *Geological sequestration of CO_2 in deep, unmineable coalbeds: an integrated research and commercial-scale field demonstration project*, in: *Proceedings of the*

Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition, New Orleans (LA), 30 September-3 October, SPE 71749.

RICE D.D. (1993) *Composition and origins of coalbed gas*, in: Law B.E., Rice D.D. (editors), *Hydrocarbons from coal*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 159-184.

ROEN J.B. (1993) *Introductory review: Devonian and Mississippian black shale, Eastern North America*, in: Roen J.B., Kepferle R.C. (editors) *Petroleum geology of the Devonian and Mississippian black shales of Eastern North America*, Washington (D.C.), United States Government Printing Office.

RUTTER D. (2002) *Horizontal CBM development in the Hartshorne coal, Arkoma Basin, Oklahoma*, in: *4th Oklahoma coalbed methane workshop*, Oklahoma Geological Survey, Open File Report 9-2002, 134.

SCHLUMBERGER (2003) *A dynamic global gas market*, «Oilfield Review», 15, 4-7.

SCHOENFELDT H. VON *et al.* (2004) *Unconventional drilling methods for unconventional reservoirs in the US and overseas*, in: *Proceedings of the International coalbed methane symposium*, Tuscaloosa (AL), 3-7 May, Paper 0441.

SCHOPF J.M. (1956) *A definition of coal*, «Economic Geology», 51, 521-527.

SCHWOCHOW S.D. (2003) *Major plays*, «Oil and Gas Investor Supplement», December, CBM-3.

SELLEY R.C. (2005) *UK shale-gas resources*, in: Doré A.G., Vining B.A. (editors) *Petroleum geology: North-West Europe and global perspectives. Proceedings of the 6th Petroleum geology conference, London 6-9 October*, London, Geological Society, 707-714.

SPARKS D.P. *et al.* (1993) *Coalbed gas well flow performance controls, Cedar Cove Area, Warrior Basin, USA*, in: *Proceedings of the International coalbed methane symposium*, Tuscaloosa (AL), 17-21 May, Paper 9376, 529-548.

STACH E. *et al.* (1975) *Stach's textbook of coal petrology*, Stuttgart, Gebrüder Borntraeger, 34-54.

STEVENS S.H. *et al.* (1998) *Enhanced coalbed methane recovery using CO_2 injection: worldwide resource and CO_2 sequestration potential*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international conference and exhibition*, Beijing, 2-6 November, SPE 48881.

TEWALT S.J. *et al.* (2001) *A digital resource model of the Upper Pennsylvanian Pittsburgh coal bed, Monongahela Group, Northern Appalachian Basin coal region*, in: *2000 Resource assessment of selected coal beds and zones in the Northern and Central Appalachian Basin coal regions*, Denver (CO), US Department of the Interior, US Geological Survey.

WEIDA S.D. *et al.* (2005) *Challenging the traditional coalbed methane exploration and evaluation model*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Eastern regional meeting*, Morgantown (WV), 14-16 September, SPE 98069.

WILLIAMS P. (2004) *Coalbed methane*, «Oil and Gas Investor», 24, 30-39.

YEE D. *et al.* (1993) *Gas sorption on coal and measurement of gas content*, in: Law B.E., Rice D.D. (editors) *Hydrocarbons from coal*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 203-218.

ZUBER M.D. (1996) *Basic reservoir engineering for coal*, in: *A guide to coalbed methane reservoir engineering*, Chicago (IL), Gas Research Institute, 3.1-3.33.

ZUBER M.D. *et al.* (1994a) *Reservoir characterization and production forecasting for Antrim shale wells: an integrated reservoir analysis methodology,* in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 25-28 September, SPE 28606.

ZUBER M.D. *et al.* (1994b) *Characterization of Michigan Antrim shale reservoirs based on analysis of field-level data*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Eastern regional conference and exhibition*, Charleston (WV), 8-10 November, SPE 29169.

ZUBER M.D. *et al.* (2002) *A comprehensive reservoir evaluation of a shale reservoir: the New Albany shale*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, San Antonio (TX), 29 September-2 October, SPE 77469.

CHARLES M. BOYER
JOSEPH H. FRANTZ

Schlumberger Technology Corporation
Pittsburgh, Pennsylvania, USA

CRETIES D. JENKINS

DeGolyer and McMaughton
Dallas, Texas, USA

2.3

Idrati di gas

2.3.1 Introduzione

Nel significato più generale gli idrati sono composti che contengono molecole di acqua. Una classe chimica molto comune di idrati è rappresentata dai sali inorganici idrati: un esempio è $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, che è una forma cristallina del cloruro di magnesio. Gli idrati descritti in questo capitolo rappresentano una diversa famiglia meno nota che appartiene ai composti clatrati o composti di inclusione. Si tratta di strutture supermolecolari in cui un tipo di molecole avvolge, ingabbia (il nome deriva dal latino *clathratus*, ingabbiato) un altro tipo di molecole: le prime sono definite molecole ospitanti (host), le seconde molecole ospiti (guest). Nel caso degli idrati di gas naturale, le molecole ospitanti sono le molecole di acqua e quelle di gas naturale sono le molecole ospiti. Questa particolare situazione si ottiene in fase solida: le molecole di acqua formano un reticolo cristallino al cui interno si generano delle cavità in cui vanno a posizionarsi le molecole di gas. Da un punto di vista macroscopico ciò che permette di distinguere la forma più comune dell'acqua solida – il ghiaccio – dagli idrati è la loro stabilità a temperature anche sensibilmente maggiori di 0 °C.

I legami chimici che compongono la struttura reticolare formata dalle molecole d'acqua sono dello stesso tipo di quelli che definiscono la struttura delle varie forme del ghiaccio: i legami idrogeno. Questo tipo di legame intermolecolare è caratterizzato da una forte direzionalità che spiega la minore densità del ghiaccio rispetto all'acqua liquida. Nel caso degli idrati però si ha un'ulteriore interazione tra le molecole d'acqua e le molecole ospiti che stabilizza maggiormente la fase cristallina dell'acqua innalzando la temperatura di fusione; come vedremo più in dettaglio nel seguito, si tratta principalmente di legami di van der Waals, la cui energia è in grado di vincere l'effetto entropico di una struttura molto ordinata. La formazione degli idrati, a differenza del ghiaccio, è fortemente dipendente dalla pressione; maggiore è la pressione parziale del gas (cioè maggiore è la concentrazione di molecole ospiti), maggiore è la temperatura di formazione degli idrati. Per esempio, a 0,5 MPa gli idrati di etano si formano a 0,5 °C, mentre a 3,08 MPa si formano a 14 °C.

2.3.2 Struttura degli idrati

I primi idrati di gas sono stati scoperti da H. Davy nel 1811; in particolare, Davy notò come il cloro gassoso puro non solidificasse a temperature notevolmente inferiori a 0 °C, mentre in soluzione acquosa era in grado di indurre il congelamento dell'acqua per temperature superiori a 0 °C. Nei successivi cento anni altri ricercatori si sono impegnati nella ricerca di molecole in grado di indurre la formazioni di idrati e, nel frattempo, nel tentativo di stimare il rapporto molecole ospiti/molecole di acqua: per esempio, M. Faraday nel 1823 propose la formula $Cl_2 \cdot 10H_2O$ che poi, nel 1884, venne modificata da H.W.B. Roozeboom in $Cl_2 \cdot 12H_2O$; A. De La Rive trovò gli idrati di biossido di zolfo nel 1829 e propose la formula $SO_2 \cdot 7H_2O$, corretta da J. Pierre in $SO_2 \cdot 11H_2O$ nel 1848 e da F. Schoenfeld in $SO_2 \cdot 14H_2O$ nel 1855. La ricerca di rapporti stechiometrici esatti (come quelli presenti negli idrati di sali inorganici) – la più famosa delle quali è la regola di Villard (1897), secondo cui il numero di idratazione è 6 – che aveva caratterizzato la ricerca del 19° secolo, andò affievolendosi all'inizio del 20°, quando risultò chiara la mancanza di un rapporto stechiometrico fra i componenti di queste sostanze. Parallelamente venne scoperto che gli idrati non avevano effetto sulla luce polarizzata a differenza della forma più comune del ghiaccio (ghiaccio esagonale Ih), da cui perciò potevano essere facilmente distinti.

Come vedremo più avanti, un importante stimolo alla ricerca sugli idrati di gas venne dal riconoscimento,

avvenuto negli anni Trenta del 20° secolo, che la loro formazione era in grado di bloccare il trasporto di gas naturale lungo le condotte. La ricerca di correlazioni struttura-proprietà andò quindi accelerando e nel 1949 erano stati raccolti già innumerevoli dati sperimentali sulle condizioni di formazione dei principali idrati di gas naturali (principalmente da D.L. Katz e colleghi) e M. von Stackelberg propose la più importante correlazione tra la dimensione delle molecole ospiti e il numero di idratazione (**fig. 1**). È interessante osservare come correttamente von Stackelberg osservò sia un limite minimo sia un limite massimo per la formazione di idrati. Nella fig. 1 sono però anche evidenti incongruenze quali la sovrapposizione nella dimensione di alcuni formers (gas che formano idrati) e di alcuni non-formers derivanti dalla mancanza di una conoscenza della struttura cristallina; ci sono poi alcune inesattezze dovute alla mancanza di dati sperimentali (quali la classificazione in non-formers di molecole che formano idrati, per esempio ossigeno e tetracloruro di carbonio).

La pietra angolare nella comprensione delle proprietà degli idrati è il riconoscimento, avvenuto pochi anni dopo (tra il 1951 e il 1953), da parte dello stesso von Stackelberg e di W.F. Claussen, L. Pauling, R.E. Marsh e collaboratori, che gli idrati di gas sono composti clatrati e l'identificazione delle due principali strutture cristalline, cui è stato assegnato il nome di strutture I e II. In **fig. 2** sono riportate le celle elementari delle due strutture, ottenute da misure dirette con la diffrazione di raggi X dal gruppo di G.A. Jeffrey e R.K. McMullan negli anni Sessanta.

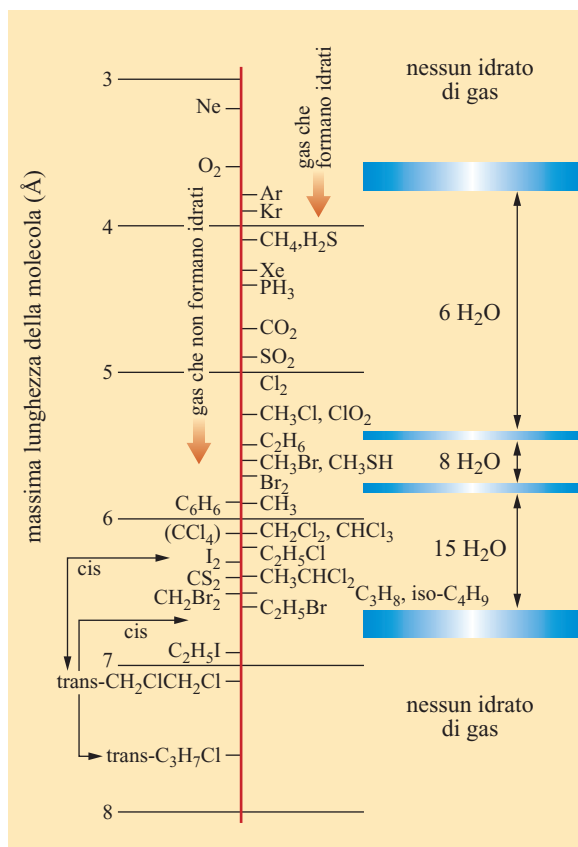



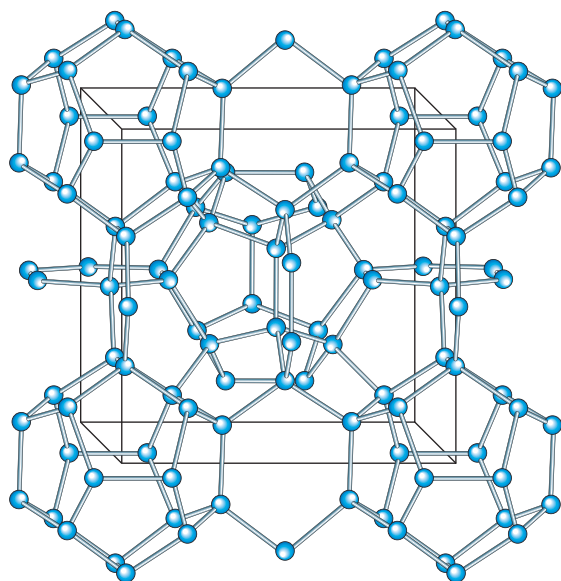
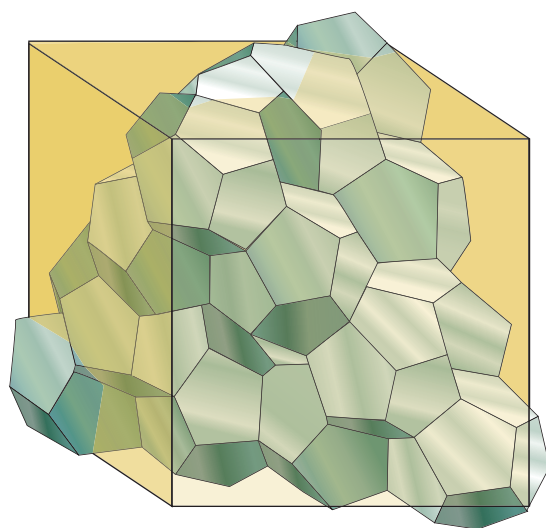
fig. 1. Correlazione di von Stackelberg tra dimensione molecolare e numero di idratazione (Ripmeester, 2000).

A

B

fig. 2. Strutture cristalline degli idrati ottenute con la diffrazione ai raggi X: A, struttura I (McMullan e Jeffrey,1965); B, struttura II (Mak e McMullan, 1965).

Struttura I

Gli idrati di struttura I sono caratterizzati da un reticolo a simmetria cubica (gruppo spaziale Pm3m) con cella unitaria avente lo spigolo di 1,20 nm. Le cavità generate dal reticolo delle molecole di acqua sono di due tipi: cavità piccole con raggio medio di 0,395 nm e cavità grandi con raggio medio di 0,433 nm. Per far comprendere la struttura dei poliedri che costituiscono le cavità si è introdotta una nomenclatura del tipo $X^N Y^M$, in cui X e Y individuano il poligono che costituisce la faccia e N e M il numero di facce. Le cavità piccole vengono quindi indicate con il simbolo 5^{12} (dodici facce pentagonali); le cavità grandi vengono indicate con il simbolo $5^{12}6^2$ (dodici facce pentagonali e due esagonali). La composizione della cella unitaria comprende 2 cavità piccole e 6 cavità grandi: complessivamente 46 molecole d'acqua generano 8 cavità. Nel caso di riempimento totale si ha quindi un numero di idratazione di 46/8=5,75.

Struttura II

Gli idrati di struttura II sono caratterizzati da un reticolo a simmetria cubica a facce centrate (gruppo spaziale Fd3m) con cella unitaria avente lo spigolo di 1,70 nm. Le cavità generate dal reticolo delle molecole di acqua sono anche in questo caso di due tipi: lo stesso tipo di cavità piccole (5^{12}) con raggio medio pari o leggermente inferiore a 0,391 nm e cavità grandi di un nuovo tipo ($5^{12}6^4$, costituite da dodici facce pentagonali e quattro esagonali) con raggio medio pari o maggiore di 0,473 nm. La composizione della cella unitaria comprende 16 cavità piccole e 8 cavità grandi: complessivamente 136 molecole d'acqua generano 24 cavità. Nel caso di riempimento totale si ha quindi un numero di idratazione di 136/24=5,67.

Idrati di un singolo componente

È interessante osservare che il numero massimo di idratazione per gli idrati di struttura I (5,75) e quello per gli idrati di struttura II (5,67) sono molto prossimi al valore 6 proposto nel 19° secolo da P. Villard; si mostrerà però che tale rapporto rappresenta una possibilità unicamente per molecole in grado di riempire tutte le cavità. In **fig. 3** sono infatti riportati i numeri di idratazione (che variano da 5,75 a 17) aggiornati alle conoscenze attuali, in cui è evidenziata la struttura cristallografica che permette di interpretare correttamente i diversi valori ottenuti sperimentalmente.

Molecole molto piccole, con diametri fino a 0,41 nm, formano idrati di struttura II con la possibilità di occupare entrambi i tipi di cavità. Come evidenziato precedentemente, è la struttura II quella che contiene le cavità più piccole e quindi quella in grado di stabilizzare meglio l'interazione tra molecole ospiti molto piccole (per esempio le molecole di argon, Ar; kripton, Kr; azoto, N_2; ossigeno, O_2) e le molecole d'acqua che formano le gabbie.

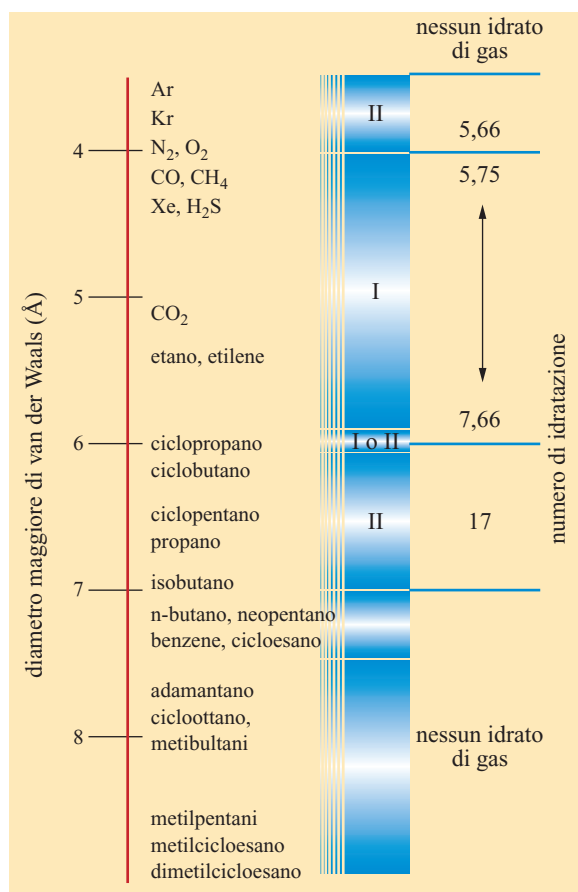



fig. 3. Correlazione dimensione guest/struttura/numero di idratazione aggiornata alle conoscenze attuali (Ripmeester, 2000).

Molecole con diametro compreso tra 0,41 e 0,58 nm formano invece idrati di struttura I. Tra queste, le molecole più piccole (per esempio solfuro di idrogeno, H_2S; metano, CH_4; xenon, Xe) sono in grado di occupare entrambi i tipi di cavità. Aumentando le dimensioni delle molecole ospiti possono essere occupate soltanto le cavità più grandi (per esempio da etano, C_2H_6, ed etilene, C_2H_4). A seconda del tipo di molecola ospite le cavità sono occupate in modo tale che il rapporto tra le molecole d'acqua e quelle ospiti è compreso tra 6 e 7,7. Molecole più grandi, con diametro compreso tra 0,58 e 0,7 nm, formano di nuovo idrati di struttura II in cui però occupano soltanto le cavità più grandi: in questo caso il numero di idratazione è 17. Formano questo tipo di struttura molecole come il ciclobutano c-C_4H_8, il ciclopentano c-C_5H_{10}, il propano C_5H_{12} e l'isobutano i-C_4H_{10}. Molecole di dimensioni maggiori non sono in grado di formare idrati semplici (formati da una sola molecola ospite), mentre possono formare idrati misti (v. oltre).

Nel 1959 avviene la seconda scoperta che ha rivoluzionato il mondo degli idrati: J.M. van der Waals e

J.C. Platteeuw sviluppano una teoria termodinamico-statistica per interpretare le proprietà degli idrati di gas (Waals e Platteeuw, 1959). Si tratta probabilmente del più significativo caso di applicazione a livello industriale della termodinamica statistica. Questa disciplina permette di prevedere proprietà termodinamiche macroscopiche (quali temperatura, pressione, volume, entalpia, ecc.) a partire da un'elaborazione statistica dei parametri microscopici che definiscono il sistema. In particolare, van der Waals e Platteeuw hanno elaborato una teoria (poi indicata come VdWP) a partire dal modello di soluzione solida ideale con le seguenti ipotesi: *a*) ogni cavità contiene al massimo una molecola ospite; *b*) le molecole ospiti si comportano come gas ideali; *c*) non sono richiesti effetti quanto-meccanici; *d*) le cavità sono considerate perfettamente sferiche e le interazioni tra le molecole ospiti e le molecole d'acqua sono descritte con una funzione potenziale a simmetria sferica; *e*) non ci sono interazioni tra le molecole ospiti contenute nelle diverse cavità; *f*) l'effetto sulla stabilità fornito dalle molecole d'acqua è indipendente dall'occupazione delle cavità da parte delle molecole ospiti, in quanto il loro contributo è dato dalla differenza di energia tra un reticolo di idrato completamente vuoto e un reticolo di ghiaccio.

Una delle equazioni fondamentali di questa teoria è la seguente:

$$[1]\qquad \Delta\mu = \frac{kT}{N}\sum_i n_i \ln(1-\theta_i)$$

in cui $\Delta\mu$, la differenza di energia libera tra un ipotetico reticolo di idrati vuoto e il ghiaccio, è correlata con il numero di idratazione N e con l'occupazione delle cavità θ_i. Essa permette infatti di determinare la composizione degli idrati a partire dalla conoscenza di $\Delta\mu$ e dal rapporto di occupazione θ_i/θ_j. Il modello ha bisogno unicamente del potenziale di interazione tra molecole ospiti e molecole d'acqua, che può essere ricavato da misure sperimentali di equilibrio; a questo scopo, i potenziali maggiormente sfruttati sono del tipo Lennard-Jones (a due parametri) e Kihara (a tre parametri).

Questa teoria permette non solo di prevedere correttamente la struttura degli idrati (I piuttosto che II, al variare della dimensione delle molecole ospiti), ma anche le condizioni termodinamiche di stabilità degli idrati con errori inferiori a 1 °C.

Idrati misti

Quando si ha una miscela con più di un componente in grado di formare idrati, si parla di idrati misti. Anche nel caso di più molecole ospiti, la teoria VdWP è in grado di interpretare le principali proprietà termodinamiche degli idrati. In particolare, gli stessi autori, van der Waals e Platteeuw, hanno evidenziato e spiegato la presenza di un azeotropo nel sistema doppio propano-solfuro di idrogeno (in seguito la presenza di azeotropi è stata osservata anche per le coppie metano-etilene, metano-etano, metano-propano e metano-tetrafluorometano). Gli azeotropi sono spesso presenti in equilibri liquido-vapore; si tratta di miscele che presentano la stessa composizione in entrambe le fasi. Rappresentano quindi miscele difficilmente purificabili, in quanto non è possibile sfruttare tecniche di distillazione; non c'è infatti arricchimento o impoverimento di alcun componente della miscela nei passaggi di fase liquido-vapore. La capacità di predire una tale situazione rappresenta sicuramente un'importante prova della validità della teoria VdWP.

Nel caso di un azeotropo nell'equilibrio solido (idrato)-vapore, l'invariabilità della composizione nelle due fasi è dovuta alla diversa preferenza dei due composti per i due tipi di cavità. In particolare, per l'esempio H_2S-C_3H_8 riportato in **fig. 4**, la struttura II della miscela risulta più stabile (si ha formazione di idrati a pressioni inferiori) degli idrati dei singoli componenti, in quanto il solfuro di idrogeno si adatta particolarmente bene alle piccole cavità della struttura, mentre l'ingombrante molecola di propano è in grado di riempire solo le cavità di maggiore dimensione. Successivamente, nel 1982, G.D. Holder e D.J. Manganiello hanno dimostrato analiticamente come possano esistere azeotropi solo per sistemi ternari (cioè per idrati doppi, essendo l'acqua il terzo componente).

Un altro esempio più recente della validità e delle potenzialità della teoria VdWP è relativo alla scoperta della presenza di condizioni termodinamiche per cui la miscela metano-etano è stabile nella struttura II, benché entrambe le molecole pure formino idrati di struttura I. Questa transizione di fase idrato I-idrato II è stata individuata grazie all'impiego della tecnica spettroscopica Raman e della risonanza magnetica nucleare (Subramanian *et al.*,

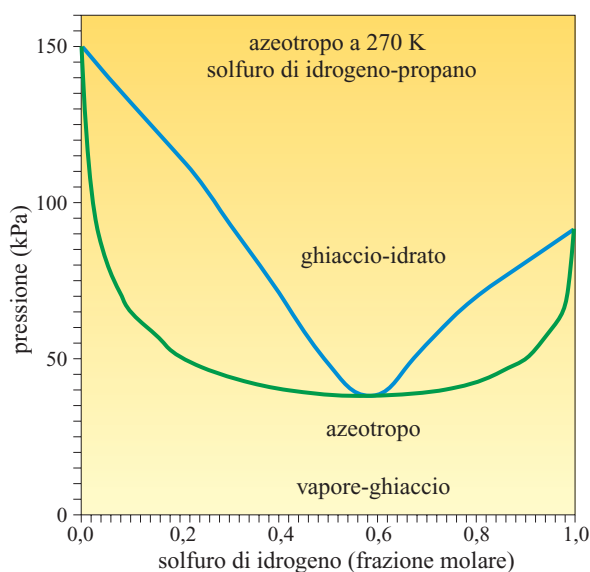
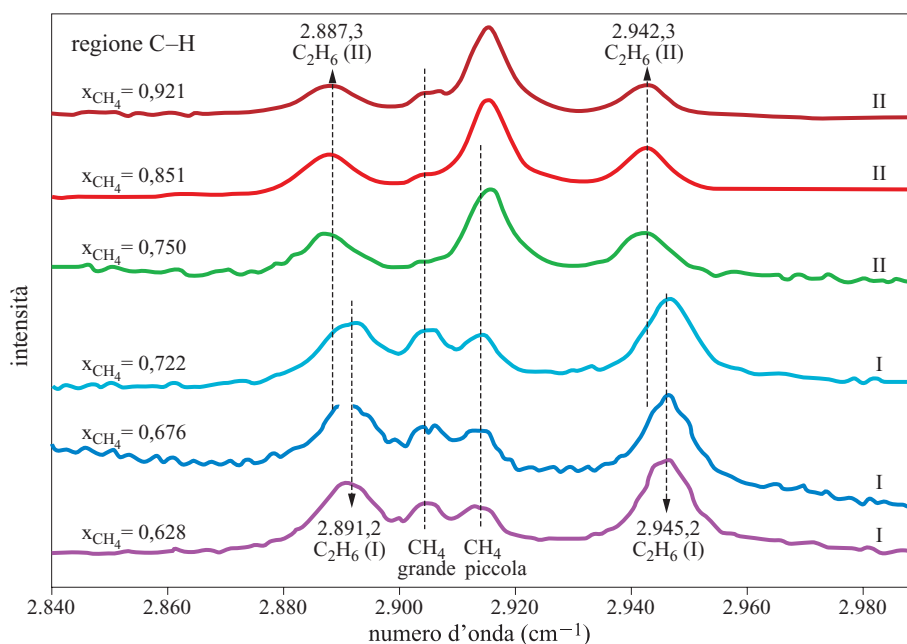



fig. 4. Azeotropo per il sistema propano-solfuro di idrogeno-acqua.

fig. 5. Spettri Raman della regione C–H per sei diversi idrati di CH_4 e C_2H_6 ottenuti a 274,2 K (Subramanian *et al.*, 2000). In ascissa è riportato il numero d'onda (pari all'inverso della lunghezza d'onda).

2000). In **fig. 5** sono riportati gli spettri Raman che indicano chiaramente il passaggio di fase dalla struttura I alla struttura II nell'intervallo di concentrazioni di metano (in frazione molare) 0,722-0,750.

La spettroscopia Raman si è rivelata uno strumento insostituibile per lo studio delle proprietà sia termodinamiche sia cinetiche degli idrati di gas. Questo tipo di spettroscopia, sfruttando sorgenti laser, opera con valori energetici che sono in grado di interferire con i moti vibrazionali delle molecole e che si situano grosso modo nella zona infrarossa dello spettro delle onde elettromagnetiche. In particolare, vengono eccitati moti che generano variazioni della polarizzabilità (a differenza delle tecniche più tradizionali della spettroscopia IR che generano variazioni dei dipoli). Se ora consideriamo per esempio la vibrazione di stretching simmetrico fra i legami C—H del metano, si osserva in **fig. 6** che questi valori cambiano in dipendenza del fatto che il metano sia libero o intrappolato nelle gabbie di idrato. Nel secondo caso, infatti, questa vibrazione è influenzata dalla presenza delle interazioni di van der Waals tra gli atomi di idrogeno del metano e le molecole d'acqua del reticolo cristallino (le interazioni che sono il motivo della stabilità degli idrati). Se si entra nel dettaglio di queste vibrazioni è immediato osservare come siano presenti due numeri d'onda e quindi due frequenze distinte: ogni picco rappresenta una delle due cavità di cui sono costituiti gli idrati. Assumendo che l'intensità del segnale sia la stessa per entrambe le cavità, dall'analisi delle aree sottese dai due picchi è immediato ricavare l'occupazione relativa delle stesse (questo dato è di particolare interesse negli studi cinetici in cui la formazione dei due tipi di cavità può avvenire a velocità diverse).

Nuove strutture

Le possibili strutture di composti di inclusione formati da associazioni di poliedri possono essere svariate; nel 1984, Jeffrey ne aveva proposte sette. Sino al 1987 non si erano però evidenziati idrati se non quelli delle strutture cubiche I e II. In quell'anno è stata individuata un'altra struttura, non più a simmetria cubica, ma a simmetria esagonale (come quella della forma più comune del ghiaccio) e quindi indicata con il simbolo H (Ripmeester *et al.*, 1987).

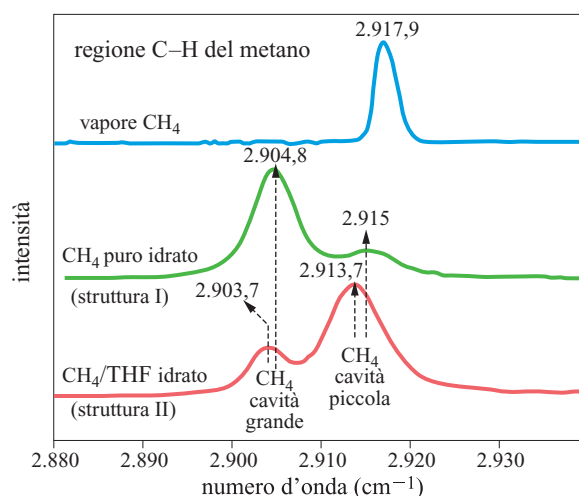



fig. 6. Spettri Raman dello stretching simmetrico del metano in fase vapore (2,07 MPa, 298 K), del metano in un idrato di struttura I (2,97 MPa, 274,2 K) e del metano in presenza di THF in un idrato di struttura II (2,07 MPa, 273,2 K) (Subramanian *et al.*, 2000).

Gli idrati H sono caratterizzati da un reticolo esagonale (gruppo spaziale P6/mmm), con cella unitaria avente a=1,21 nm e c=1,01 nm. Le cavità formate sono di tre tipi: 5^{12} (la stessa presente anche nelle strutture I e II), $5^{12}6^{8}$ (dodici facce pentagonali e otto esagonali) e $4^{3}5^{6}6^{3}$ (tre facce quadrate, sei pentagonali e tre esagonali). La composizione della cella unitaria comprende una cavità di tipo $5^{12}6^{8}$, due cavità di tipo 5^{12} e tre cavità di tipo $4^{3}5^{6}6^{3}$, per complessive 34 molecole d'acqua.

Perché gli idrati H siano stabili occorre che vengano occupate sia le cavità piccole sia le cavità grandi. La caratteristica fondamentale che contraddistingue gli idrati H da quelli di tipo I e II è quindi che gli idrati H esistono sempre come idrati misti, ossia richiedono la presenza di almeno due tipi diversi di molecole ospiti, in quanto le molecole in grado di stabilizzare le cavità più grandi non possono entrare in quelle più piccole. Formano idrati H molecole con diametro di van der Waals compreso tra 0,72 e 0,86 nm. Esempi di molecole possibili sono l'adamantano $(CH)_4(CH_2)_6$, il ciclottano c-C_8H_{16}, il metilbutano $CH_3—C_4H_9$ e i metilpentani $CH_3—C_5H_{11}$. Le molecole più piccole, che consentono l'esistenza di tale struttura occupandone le cavità più piccole, possono essere xenon Xe, solfuro di idrogeno H_2S, metano CH_4 e azoto N_2.

L'interesse per gli idrati H non ha solo ragioni scientifiche, ma è anche determinato dal fatto che tali strutture si possono formare a partire da molecole che si trovano tipicamente nei giacimenti a olio e a gas a condensato. Per affrontare il problema idrati (v. par. 2.3.3) è perciò necessario tenere in considerazione anche questa fase cristallina. Grazie al continuo aggiornamento di dati sperimentali, i simulatori commerciali cominciano a fornire modelli anche per gli idrati H, che erano esclusi dalla teoria originaria di van der Waals e Platteeuw.

Più di recente sono state individuate altre strutture; in particolare, si è scoperto che le molecole di dimetiletere formano un idrato di struttura trigonale (indicata con la lettera T). La struttura appartiene al gruppo spaziale P321 e ha dimensioni della cella elementare a=3,50 nm e c=1,24 nm. Le cavità formate sono di quattro tipi, che partendo dalla più piccola sono: $4^{2}5^{8}6^{1}$ (due facce quadrate, otto pentagonali e una esagonale), $5^{12}6^{3}$ (dodici facce pentagonali e tre esagonali), $5^{12}6^{2}$ (dodici facce pentagonali e due esagonali; è la cavità più grande della struttura I) e $4^{1}5^{10}6^{3}$ (una faccia quadrata, dieci pentagonali e sei esagonali), per complessive 348 molecole d'acqua (Udachin *et al.*, 2001).

Per completare il quadro delle strutture cristalline identificate chiaramente mediante tecniche di diffrazione (sia neutroniche sia a raggi X), è interessante notare come, a elevatissime pressioni, gli idrati di metano subiscano diverse transizioni di fase verso nuove strutture, dapprima di tipo esagonale indicata con MH-II (a 1,1 GPa), poi di tipo ortorombico a corpo centrato indicata con MH-III (tra 2 e 10 GPa). Queste ricerche (Koh, 2002) trovano la loro motivazione nell'ambito degli studi sulla composizione del cosmo (si ipotizza che esistano idrati su vari pianeti, quali Marte, Saturno, Urano e Nettuno).

Estensione delle molecole coinvolte negli idrati misti

La presenza di più componenti chimici nella miscela gassosa a contatto con l'acqua permette la formazione di idrati non solo con strutture diverse (come la struttura H), ma anche con strutture 'convenzionali' (strutture cubiche I e II) contenenti però molecole che non sono in grado di formare idrati semplici. Questa situazione si ritrova in presenza di molecole che stabilizzano fortemente il reticolo cristallino (talvolta definite *help gas*); per esempio, molecole idrocarburiche con diametro compreso tra 0,70 e 0,72 nm (benzene, C_6H_6; normalbutano, n-C_4H_{10}; cicloesano, c-C_6H_{12}; neopentano, $(CH_3)_4C$), in presenza di azoto o ossigeno, formano idrati II.

Un'importante molecola che da sola non è in grado di formare idrati di gas 'convenzionali' è l'idrogeno. Fino al 2002 nessuno scienziato era infatti riuscito a sintetizzare idrati puri di idrogeno ed esisteva la convinzione che le sue piccole dimensioni ne prevenissero la formazione; in quell'anno però un gruppo di ricercatori americani è riuscito a sintetizzare degli idrati multipli di idrogeno lavorando a pressioni molto elevate (220 MPa, 249 K; Mao *et al.*, 2002). Gli idrati multipli sono sistemi in cui vi è un'occupazione multipla delle celle del reticolo; si tratta di una situazione comune per pressioni particolarmente elevate. Questi tipi di idrati sono stati indagati in special modo da ricercatori russi (Dyadin *et al.*, 2002) e i loro studi potrebbero essere utili per la conoscenza relativa agli idrati su altri pianeti. Già qualche anno prima però un gruppo di ricercatori cinesi aveva sintetizzato degli idrati 'convenzionali' di idrogeno in miscela con idrocarburi (Zhang *et al.*, 2000). Questo tipo di studi è poi stato accelerato, vista l'importanza di realizzare sistemi sicuri e con bassi costi energetici destinati allo stoccaggio di un vettore energetico che potrebbe rivoluzionare il trasporto nel prossimo futuro, e in considerazione del fatto che gli idrati potrebbero avere le caratteristiche giuste. Gli stessi ricercatori cinesi e alcuni ricercatori occidentali hanno quindi verificato che in presenza di tetraidrofurano (THF, un liquido completamente miscibile in acqua che forma idrati a pressione ambiente) le pressioni di formazione di idrati misti THF e H_2 possono essere sensibilmente inferiori a quelle richieste per generare idrati di idrogeno puro (inferiori a 10 MPa; Florusse *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005).

2.3.3 Idrati come problema nell'industria petrolifera

Nel 1934 E.G. Hammerschmidt comprese che i blocchi che ostruivano le linee di trasporto di gas naturale durante

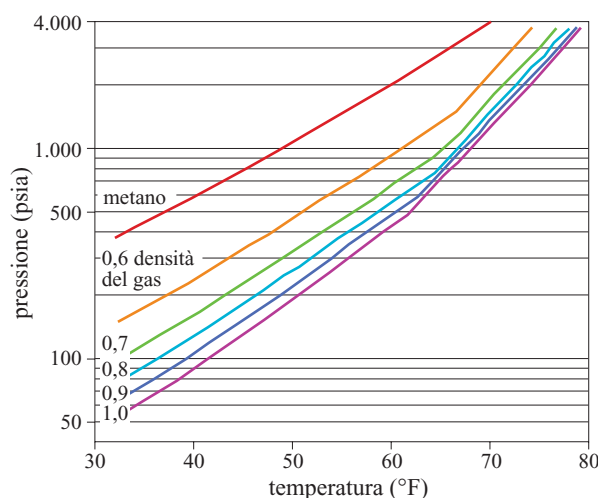



fig. 7. Correlazione proposta da Katz *et al.* (1959) tra la densità del gas (espressa come densità relativa all'aria) e le condizioni termodinamiche di formazione degli idrati (gli idrati si formano se la pressione e la temperatura si trovano al di sopra della corrispondente linea).

i mesi invernali erano costituiti da idrati. In effetti le condizioni che si verificano nelle condutture di trasporto di gas naturale onshore in regioni fredde od offshore sui fondali marini rientrano nell'area di stabilità degli idrati. Già negli anni Quaranta-Cinquanta del 20° secolo sono state sviluppate le correlazioni necessarie per predire le condizioni di formazione degli idrati sulla base della densità e della composizione del gas, informazioni richieste per valutare la gravità del problema e le possibili soluzioni.

Fino a tempi molto recenti (primi anni Novanta), tutte le strategie appartenevano alla famiglia dell'inibizione 'termodinamica', vale a dire tutte le soluzioni erano atte a modificare le condizioni del sistema complessivo fluidi trasportati/condotta, in modo che si rimanesse sempre in una situazione di instabilità termodinamica per gli idrati; oggi si stanno sviluppando anche tecnologie di inibizione 'cinetica' (v. par. 2.3.5). Le possibili strategie termodinamiche sono quattro, di cui tre vengono effettivamente utilizzate. In **fig. 7** sono rappresentate le condizioni termodinamiche di formazioni di idrati di tutti i possibili gas idrocarburici. Gli andamenti riportati in figura derivano dalla correlazione proposta da Katz e colleghi, basata sulla densità relativa γ:

$$T=\begin{bmatrix} C1+C2\ln P+C3\ln\gamma+C4(\ln P)^2+\\ +C5\ln P\ln\gamma+C6(\ln\gamma)^2+C7(\ln P)^3+\\ +C8(\ln P)^2(\ln\gamma)+C9(\ln P)(\ln\gamma)^2+\\ +C10(\ln\gamma)^3+C11(\ln P)^4+\\ +C12(\ln P)^3(\ln\gamma)+C13(\ln P)^2(\ln\gamma)^2+\\ +C14(\ln P)(\ln\gamma)^3+C15(\ln\gamma)^4 \end{bmatrix}^{-1} \qquad [2]$$

dove T è la temperatura in °F e P è la pressione in psi. Nella **tab. 1** sono riportati i valori delle costanti C.

È utile mettere in evidenza che gli idrati sono stabili ad alte pressioni e basse temperature (angolo in alto a sinistra di fig. 7). Per spostare le condizioni operative al di fuori di quest'area si può: *a*) abbassare la pressione di esercizio della linea di trasporto; *b*) innalzare la temperatura di esercizio della linea di trasporto; *c*) spostare la curva di stabilità modificando la composizione dei fluidi trasportati per riduzione di uno o più componenti chimici; *d*) spostare la curva di stabilità modificando la composizione dei fluidi trasportati per aggiunta di uno o più componenti chimici.

Come è facile capire, l'unica strategia che non viene applicata è la prima (riduzione della pressione) in quanto equivarrebbe alla riduzione della portata e quindi del principale parametro che determina l'economia delle operazioni di trasporto. Le altre strategie, con le possibili varianti all'interno di ogni famiglia, vanno definite sulla base delle singole caratteristiche delle linee. La disidratazione (ossia la terza strategia elencata), quando è realizzabile, rappresenta sicuramente la procedura più

tab. 1. Valori delle costanti C della correlazione ottenuta nell'intervallo di temperature 34-62 °F (1,11-16,7 °C) e nell'intervallo di pressioni 65-1.500 psi (0,45-10,3 MPa) (Kobayashi *et al.*, 1992)

C1	C2	C3	C4	C5
$2{,}7707715\cdot10^{-3}$	$-2{,}782238\cdot10^{-3}$	$-5{,}649288\cdot10^{-4}$	$-1{,}298593\cdot10^{-3}$	$1{,}407119\cdot10^{-3}$
C6	C7	C8	C9	C10
$1{,}785744\cdot10^{-4}$	$1{,}130284\cdot10^{-3}$	$5{,}9728235\cdot10^{-4}$	$-2{,}3279181\cdot10^{-4}$	$-2{,}6840785\cdot10^{-5}$
C11	C12	C13	C14	C15
$4{,}6610555\cdot10^{-3}$	$5{,}5542412\cdot10^{-4}$	$-1{,}4727765\cdot10^{-5}$	$1{,}3938082\cdot10^{-5}$	$1{,}4885010\cdot10^{-6}$

economica e sicura; tutte le grandi linee di trasporto del gas applicano questo processo.

Disidratazione

La conoscenza della struttura chimica ha permesso di risolvere in un modo molto efficace il problema operativo della formazione di idrati lungo le condotte di trasporto del gas naturale. Una volta accertato che gli idrati sono formati da acqua e dal gas trasportato, si è capito che una soluzione era rappresentata dall'essiccamento della corrente gassosa (non potendo agire sulla composizione del gas). Il problema si è quindi ridotto alla determinazione e al raggiungimento del massimo tenore di vapor d'acqua della corrente gassosa richiesto per evitare la formazione di idrati. Per questo sono state sviluppate negli anni svariate tecnologie: le principali sono la disidratazioni con glicoli, l'uso di setacci molecolari e la refrigerazione.

Prima di illustrare brevemente questi processi è importante valutare quale deve essere la concentrazione d'acqua massima che non è in grado di formare idrati. Contrariamente a un'idea molto comune anche fra gli addetti ai lavori, pur in assenza di una fase acquosa liquida si può avere formazione di idrati. Se in assenza di acqua liquida gli idrati non si formassero, il punto di rugiada consentirebbe di individuare la massima concentrazione d'acqua che può essere trasportata senza il pericolo di formazione di idrati. Tale assunto non ha però validità termodinamica, come è mostrato in **fig. 8** (sistema metano-acqua a 4,8 MPa), dalla quale appare evidente che per sistemi gassosi (zona in alto indicata con V) con composizioni a destra della linea tratteggiata (per basse concentrazioni di acqua), all'abbassarsi della temperatura si incontra l'equilibrio con la fase idrato (indicato con H-V) senza avere condensa di acqua libera. Per concentrazioni di acqua superiori (a sinistra della linea tratteggiata), si ha invece dapprima la condensa di acqua liquida (area indicata con V-L_w) e successivamente la formazione di idrati (si entra nelle aree H-L_w e H-V). Il luogo comune di cui sopra ha probabilmente due origini: la prima riguarda i dati disponibili in letteratura. Le correlazioni per determinare il contenuto massimo di acqua in correnti gassose idrocarburiche, ottenute sulla base di esperimenti eseguiti nella prima metà del 20° secolo, e che arrivano a temperature di −50 °C (**fig. 9**), sono ben note ma purtroppo considerano unicamente i punti di rugiada. Solo pochi autori hanno correttamente messo in evidenza come quelle curve, per le temperature più basse, non rappresentano valori stabili, in quanto in quelle condizioni non vi è equilibrio gas-liquido (punto di rugiada), ma gas-solido (idrato). D'altra parte si tratta di misurazioni particolarmente difficili da eseguire e gli studi condotti sono pochissimi; non esistono quindi correlazioni simili a quelle per i punti di rugiada. In letteratura esiste un unico algoritmo (Kobayashi *et al.*, 1992) basato soltanto su due set di misure. È pur vero che anche la teoria VdWP prevede correttamente l'esistenza di un equilibrio idrato-vapore e una concentrazione minima di vapor d'acqua per avere il passaggio di fase. Tuttavia si tratta di estrapolazioni ottenute sulla base di potenziali di interazione costruiti a partire da misure sperimentali in intervalli di concentrazioni ben diverse (equilibri gas/solido/liquido); i risultati ottenibili da simulatori termodinamici possono quindi avere accuratezze molto basse.

fig. 8. Diagramma temperatura-composizione per il sistema metano-acqua alla pressione di 4,8 MPa (Kobayashi e Katz, 1949). L'asse delle concentrazioni non è lineare per facilitare la lettura.

La seconda origine dell'idea secondo cui senza acqua libera non si possano formare idrati è di tipo operativo: problemi di idrati in condotte di trasporto di gas 'anidro' non sono riportati in letteratura. Considerando che le valutazioni per il tenore di acqua sono presumibilmente effettuate sulla base dei punti di rugiada, sembrerebbe che questi ultimi rappresentino correttamente la concentrazione massima di acqua trasportabile. La rarità con cui si sono verificati problemi durante il funzionamento di tali condotte è da ricercarsi in ragioni non termodinamiche, ma cinetiche e fluidodinamiche. La formazione di un solido a partire dalla sola fase gassosa è generalmente un processo lento e le piccole quantità di idrato che si possono generare in queste condizioni sono sicuramente trasportabili dal flusso turbolento di gas che si ha nelle condotte di trasporto, senza ostruire le tubazioni.

Per tornare al problema delle specifiche per la disidratazione esistono varie linee guida: per esempio in gran parte degli Stati Uniti viene richiesta un'umidità massima di 7 lb/MMscf (112 ppm), mentre in altre regioni è molto comune richiedere un punto di rugiada di −10 °C (specifica poco chiara per quanto detto in precedenza).

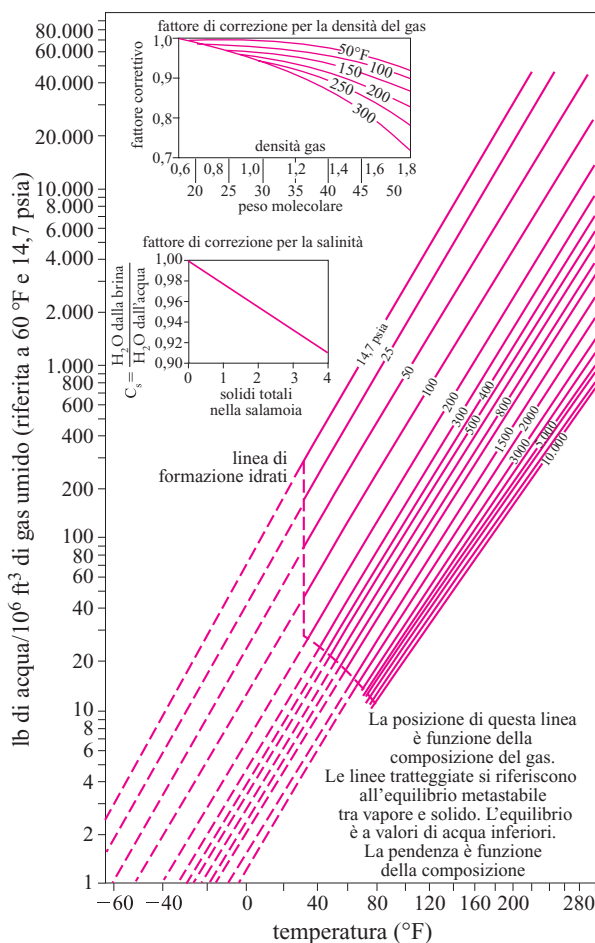



fig. 9. Contenuto di acqua in gas idrocarburici che genera condensa in funzione di temperatura e pressione (Sloan, 2000).

Passiamo ora a descrivere in breve le tecnologie utilizzate per raggiungere queste specifiche. Sicuramente il processo più utilizzato è quello della disidratazione con glicoli. In questo processo il gas umido è messo a contatto con un glicole, che essendo igroscopico riduce la quantità di vapor d'acqua nel gas. I glicoli (vengono utilizzati trietilenglicole TEG, dietilenglicole DEG e monoetilenglicole MEG), oltre ad avere una grande affinità con l'acqua, presentano una bassa solubilità per i gas idrocarburici e sono facilmente rigenerabili (eliminazione dell'acqua). Si tratta infatti di un processo a due stadi: nel primo avviene la disidratazione in un assorbitore dove gas umido e glicole fluiscono in controcorrente a elevata pressione (4,0-8,5 MPa); successivamente il glicole è rigenerato per riscaldamento a bassa pressione (si tratta di un processo di separazione acqua/glicole per distillazione frazionata).

Un altro metodo di disidratazione è basato sull'impiego di setacci molecolari. In questo caso non si opera un processo di assorbimento, ma un processo di adsorbimento su superfici solide. Questa tecnologia è utilizzata quando sono richieste elevatissime disidratazioni (dell'ordine di 1 ppm) e, quindi, spesso è posta a valle di una disidratazione a glicole. Il processo è semicontinuo in quanto dopo un certo tempo il letto di adsorbimento, attraverso cui passa il gas umido, va rigenerato per riscaldamento. Spesso quindi vi sono due letti che vengono utilizzati alternativamente.

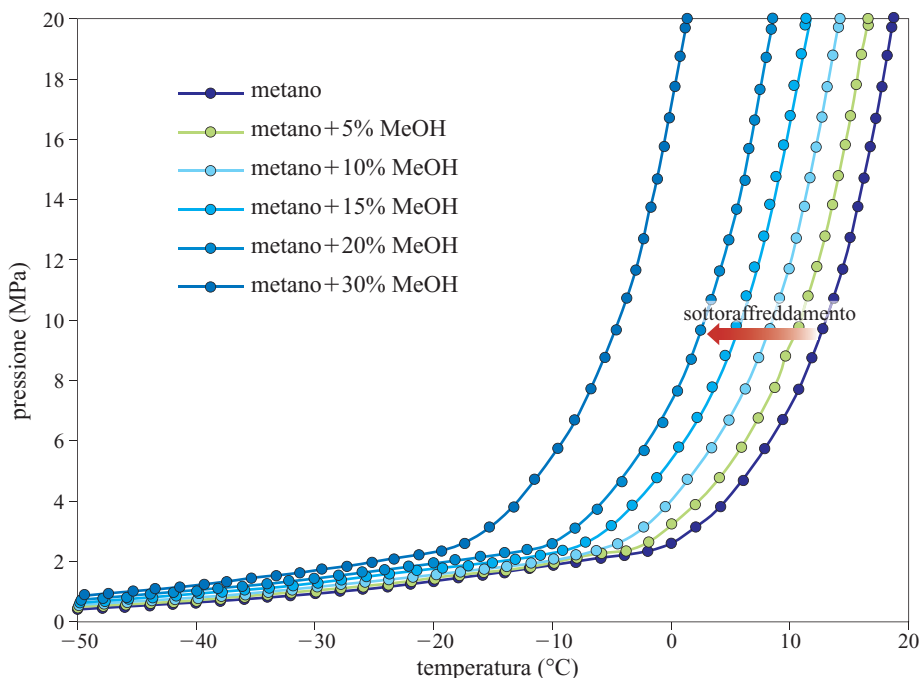
Il terzo processo con cui industrialmente si essiccano le correnti di gas è il raffreddamento. Il contenuto di acqua è infatti minore man mano che si scende di temperatura. Questa tecnologia presenta il vantaggio di recuperare anche i gas condensabili oltre a realizzare la separazione dell'acqua. Il processo prevede diversi stadi di raffreddamento uniti all'aggiunta di glicole necessario per evitare la formazione di idrati durante il processo stesso.

Aggiunta di anticongelanti

Se la disidratazione è, quindi, la strategia principe per le linee di trasporto del gas, così non può essere per le linee di produzione che collegano i pozzi sui fondali marini o nelle regioni artiche con le strutture di primo trattamento del gas o dell'olio su piattaforme (sia ancorate al fondale marino, sia galleggianti) o a terra, non essendo economicamente giustificabile la presenza di impianti di disidratazione su ognuna delle teste pozzo. In questo caso la strategia convenzionale è quella dell'aggiunta di additivi anticongelanti (nelle ubicazioni offshore vengono utilizzati tubi di alimentazione, chiamati ombelicali, con cui si trasportano vari tipi di additivi necessari al controllo della produzione, quali appunto gli inibitori di idrati, di corrosione, di formazione di incrostazioni inorganiche, di deposizione di cere, ecc.). Come per evitare la formazione di ghiaccio, anche per evitare quella di idrati è sufficiente addizionare alla miscela un'adeguata quantità di anticongelante.

Gli anticongelanti sono infatti costituiti da molecole che hanno elevate affinità con l'acqua liquida e bassa affinità con l'acqua solida: le due famiglie più utilizzate sono gli alcoli (o i glicoli) e i sali inorganici. Nelle operazioni di produzione gli inibitori termodinamici usati nell'industria petrolifera sono il metanolo e alcuni glicoli etilenici (mono-, di- o trietilenglicole); nell'ambito delle operazioni di perforazione si utilizzano invece alcuni sali inorganici (NaCl, KCl, $CaCl_2$ e HCOOK), che non possono essere sfruttati durante la produzione in quanto aumentano notevolmente i problemi di corrosione.

Le performance degli inibitori termodinamici vengono normalmente espresse in termini di 'sottoraffreddamento', vale a dire di riduzione della temperatura di formazione degli idrati a parità di pressione. La prima correlazione empirica sull'effetto dell'aggiunta di alcoli

fig. 10. Condizioni di formazione di idrati di metano al variare della concentrazione di metanolo secondo il metodo di Hammerschmidt.

e glicoli è dovuta a Hammerschmidt (**fig. 10**) e ha la seguente forma:

$$\Delta T = \frac{K_H W}{M(100 - W)} \quad [3]$$

dove ΔT è il sottoraffreddamento in °C, W è la concentrazione dell'inibitore espressa come percentuale in peso sulla fase acquosa, M è il peso molecolare dell'inibitore e K_H è la costante di Hammerschmidt: in origine il valore della costante era 1.297, indipendentemente dall'inibitore, ma poi si è osservato che l'accuratezza dell'equazione migliorava variando questa costante per inibitori diversi da metanolo ed etanolo. A questa equazione, che vale per concentrazioni non troppo elevate di additivi (30% per il metanolo e 20% per i glicoli) sono poi state affiancate altre equazioni empiriche (per esempio quella di R.B. Nielsen e R.W. Bucklin).

Il risultato di questa correlazione va affiancato ovviamente alla definizione delle condizioni termodinamiche di formazione (cui poi applicare il sottoraffreddamento); a tale riguardo la già citata fig. 7 rappresenta le condizioni di formazione di idrati idrocarburici sulla base delle misure eseguite negli anni Trenta e Quaranta del 20° secolo su moltissimi gas idrocarburici. Si tenga presente che, oggi, l'ingegnere del petrolio ha a disposizione vari metodi predittivi oltre a questo, sia di tipo correlativo (come il metodo dei fattori K, dove K è il rapporto fra le frazioni molari del componente i-esimo nella fase vapore e nella fase idrato, pure proposto da Katz e colleghi negli anni Quaranta), sia in grado di sfruttare la teoria di van der Waals e Platteeuw (simulatori commerciali). Con questi ultimi strumenti, per sistemi non inibiti ma contenenti anche gas non idrocarburici quali biossido di carbonio e solfuro di idrogeno, l'errore massimo è di circa ±2°C.

Il moderno *flow assurance engineer* non può però basare il proprio lavoro solo su questo tipo di informazione (quanto additivo aggiungere alla fase acquosa per non avere formazione di idrati), poiché altri problemi legati all'uso degli additivi stanno assumendo un'importanza crescente (per quanto riguarda i nuovi additivi a basso dosaggio LDHI, v. par. 2.3.5). I problemi che sottendono all'uso di inibitori termodinamici nella produzione offshore sono infatti quelli dell'elevato impatto ambientale dell'uso del metanolo (sia per la sua tossicità, sia per la sua infiammabilità) e del minore valore dell'olio venduto alle raffinerie in presenza di forti inquinamenti da metanolo. Per avere un'idea dell'impatto economico dell'uso del metanolo nella produzione offshore, si tenga presente che i costi per la fornitura a livello mondiale del solo metanolo sono di circa 200 milioni di dollari all'anno; le penali applicate dalle raffinerie che trattano gli oli prodotti variano, per inquinamenti da metanolo superiori a 100 ppm, da 1 a 5 dollari al barile.

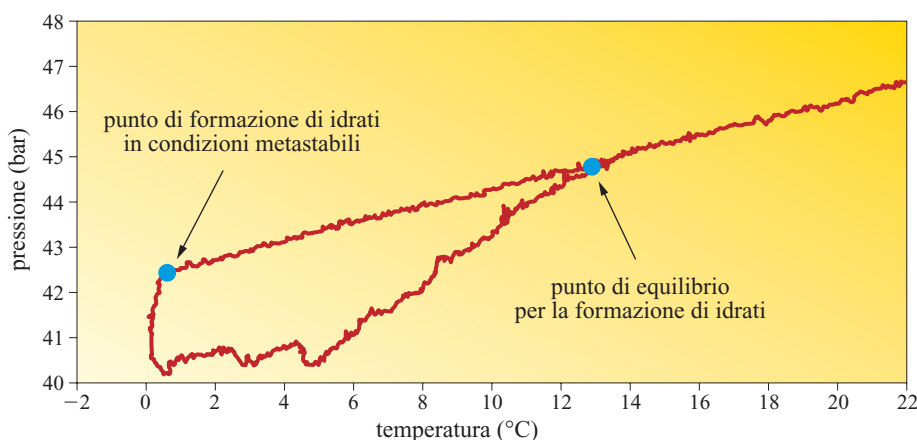
L'ingegnere che deve valutare e gestire il problema degli idrati non può quindi basarsi unicamente su equazioni come quella di Hammerschmidt, che non tengono conto della partizione dell'inibitore tra la fase gas e le fasi liquide (olio e acqua). Nemmeno i simulatori commerciali presentano elevate accuratezze in questo campo (previsione della composizione della varie fasi), in quanto i dati di letteratura sulla composizione delle fasi sono tuttora molto pochi (almeno quelli di pubblico dominio).

Spesso, quindi, le società petrolifere o, per loro, le società contrattiste cui viene affidata la progettazione delle infrastrutture di produzione, si avvalgono di misure sperimentali. Le apparecchiature usate normalmente per la determinazione delle condizioni di equilibrio degli idrati sono molto simili alle convenzionali celle PVT (Pressione, Volume, Temperatura) utilizzate per le misure termodinamiche dei fluidi di giacimento. Si tratta di celle termostatate (il metodo più usato prevede l'uso di bagni ad aria, ma è possibile anche usare sistemi di controllo della temperatura con liquidi) dotate di finestre, in modo da essere in grado di misurare e variare il volume dei fluidi (determinando la posizione del menisco gas-liquido) e di agitare il contenuto (mediante basculamento della cella stessa o con sistemi di agitazione presenti al suo interno). In passato le celle PVT erano sistemi molto semplici in quanto veniva utilizzato il mercurio (insolubile negli idrocarburi e cattivo solvente per gli idrocarburi stessi) sia come fluido di spiazzamento (metodo per variare il volume), sia come sistema di agitazione (basculando la cella, l'elevata densità del mercurio era in grado di miscelare sistemi idrocarburici anche molto pesanti). Oggi, per motivi ambientali, si utilizzano invece celle PVT prive di mercurio; si tratta quindi di apparecchiature più complesse che prevedono la presenza di pistoni all'interno della camera e di sistemi di agitazione. Per effettuare misure con gli idrati, è necessario che le celle PVT possano essere raffreddate alle temperature di interesse (i fluidi idrocarburici convenzionali esistono a temperature sempre superiori a 50 °C); in questo caso la disponibilità di celle munite di finestre non risulta necessaria (per i dettagli delle procedure che non richiedono la visione diretta dell'interno della cella, v. oltre) ma vantaggiosa.

Le procedure utilizzabili sono tre, sulla base della variabile termodinamica che viene mantenuta costante: isocora (volume costante), isobara (pressione costante) e isoterma (temperatura costante). Esistono però degli aspetti comuni a tutte le procedure: è necessario un metodo di agitazione che permetta al sistema il raggiungimento di stati di equilibrio (stabile o metastabile, v. oltre) in tempi ragionevolmente brevi; nella fase di formazione degli idrati è sempre presente una condizione di metastabilità; per iniziare il processo di nucleazione e crescita dei cristalli di idrati si rende necessaria infatti una certa energia di attivazione, che deve essere fornita sotto forma di sovrapressione o sottoraffreddamento. Nella fase di dissoluzione degli idrati, invece, se il processo è sufficientemente lento, non si ha metastabilità.

La procedura isocora è stata proposta storicamente per prima ed è tuttora la più utilizzata. Essa prevede l'utilizzo di una cella dotata di un sistema di agitazione e/o basculamento con o senza la possibilità di vedere il contenuto della cella stessa. Dapprima si caricano la o le fasi idrocarburiche e la fase acquosa, poi ci si porta a una determinata pressione e a una temperatura sufficientemente elevata affinché il sistema sia stabile senza idrati. Quindi la temperatura viene gradualmente diminuita; ciò che si osserva è dapprima una diminuzione della pressione lineare con la temperatura stessa (dovuta alla maggiore dilatazione termica della fase gas che segue la legge di Gay-Lussac) e poi una grossa caduta di pressione che indica la formazione, in condizioni metastabili, di cristalli di idrati. A questo punto il processo viene invertito e la temperatura viene aumentata: il punto di incontro della curva $P(T)$ durante il riscaldamento con quella ottenuta durante il raffreddamento è il punto di formazione (stabile) degli idrati per quel sistema termodinamico. In **fig. 11** è riportato un esempio dell'uso di questa procedura su un sistema gas/acqua.

Nella procedura isobara si deve variare il volume in modo da mantenere costante la pressione. Anche in questa procedura la variabile termodinamica che viene controllata è la temperatura, la cui diminuzione genera una riduzione del volume lineare (per la legge di Gay-Lussac) finché una elevata diminuzione di volume indicherà la formazione, in condizioni metastabili, di cristalli di idrati. Una volta formati gli idrati, la temperatura viene quindi aumentata per determinare il punto di equilibrio termodinamico, che va ricercato sempre in dissoluzione per eliminare la metastabilità. Come per la procedura

fig. 11. Determinazione isocora delle condizioni di formazione degli idrati di un sistema contenente un gas naturale con raffreddamento a velocità elevata (1 °C/h) e riscaldamento più lento (0,3 °C/h) per garantirsi stati di equilibrio stabile.

isocora il punto di equilibrio idrocarburi/idrati/acqua viene determinato dall'incrocio della curva $V(T)$ ottenuta durante il riscaldamento con quella ottenuta durante il raffreddamento.

Nella terza procedura (quella isoterma) la determinazione avviene mantenendo la temperatura costante e variando la pressione. Anche in questo caso la determinazione del punto di equilibrio è ottenuta durante la dissoluzione degli idrati dall'incrocio della curva $V(P)$ ottenuta durante la depressurizzazione con quella ottenuta durante la pressurizzazione.

Ogni laboratorio può, in linea di principio, scegliere una qualsiasi delle tre procedure. La procedura isoterma presenta l'indubbio vantaggio di permettere allo sperimentatore di decidere a quale temperatura determinare le condizioni di equilibrio. Nelle altre due procedure infatti la temperatura cercata è il risultato della sperimentazione e inoltre nella procedura isocora allo sperimentatore inizialmente è ignota anche la pressione di equilibrio. La procedura isoterma però è quella che fornisce la maggiore incertezza nella determinazione del valore di equilibrio in quanto si tratta di trovare l'intersezione tra due curve che, in generale, non sono rette. In questo caso l'ausilio della determinazione visuale (dissoluzione dell'ultimo cristallo) risulta determinante. Poiché però normalmente l'uso della cella PVT è necessario per la caratterizzazione di oli, in cui la valutazione visuale viene a mancare, tale incertezza fa sì che questa metodologia venga applicata raramente.

Nel caso della procedura isobara, il fatto che in queste prove vi sia una variazione automatica del volume (necessaria a mantenere la pressione costante) rende tale procedura più sensibile a rischi legati a ragioni di sicurezza: poiché le cinetiche di reazione possono essere varie e imprevedibili, il regolatore di pressione può perdere il controllo e generare variazioni di pressione tali da danneggiare parti (le finestre) della cella, piuttosto che far intervenire sistemi di rottura per sovrappressione. Nella procedura isocora, invece, non essendovi variazioni di volume, non ci sono parti in movimento all'interno della cella (l'agitazione e/o il basculamento della cella stessa è ovviamente presente in tutte le procedure) e non è richiesto nessun controllo automatico. È facile quindi concludere che la procedura isocora nella sua semplicità permette di mantenersi nelle migliori condizioni di sicurezza senza perdere in accuratezza (la sua accuratezza è la migliore insieme alla procedura isobara). Queste semplici considerazioni costituiscono la giustificazione del fatto che questo tipo di procedura sia la più antica ma tuttora la più utilizzata nei laboratori di ricerca o di analisi chimico-fisica; inoltre, il confronto dei risultati ottenuti in laboratori diversi sarà massimo per le misure effettuate con la stessa procedura (quella isocora, appunto). Scegliere la procedura isocora non vuol dire però avere determinato un unico modo di operare; esistono infatti diversi modi di variare la temperatura durante una prova, sia durante il raffreddamento sia nel riscaldamento. Per ridurre i tempi di esecuzione di una prova (che sono dell'ordine dei giorni) e cercare di rimanere in condizioni di equilibrio, la procedura più utilizzata comporta una discesa abbastanza rapida (tale da permettere al sistema unicamente di cambiare temperatura in modo omogeneo almeno nella fase gassosa) seguita da un lento riscaldamento (per assicurarsi l'eliminazione di metastabilità) come nella fig. 11. Un'altra procedura molto usata non comporta l'esecuzione di rampe di temperatura, ma di una serie finita di step discreti di temperatura (**fig. 12**). In questo modo si riesce a mantenere la prova in tempi accettabili (riducendo il numero di step), con il massimo controllo sul raggiungimento dell'equilibrio, che viene controllato in ogni step (pressione costante).

Controllo della temperatura e procedure di rimedio

L'ultimo procedimento che permette di mantenere le linee di produzione e di trasporto al di fuori delle condizioni di formazione degli idrati riguarda il controllo della temperatura. Sistemi di riscaldamento attivo delle condotte esistono ma appartengono ancora all'ambito della ricerca (si tratta di individuare particolari processi che siano in grado di mantenere calde, a costi ragionevoli, linee lunghe anche decine di chilometri) e non verranno trattati. Fa pienamente parte di questa strategia, invece, l'uso di condotte isolate e interrate. Soprattutto per linee di produzione di idrocarburi liquidi (ed eventualmente acqua coprodotta), le temperature dei fluidi nei pozzi risultano molto al di sopra di quelle richieste per avere formazione di idrati. In questo caso, quindi, utilizzando materiali con i poteri isolanti richiesti si può ragionevolmente assumere che durante la produzione non vi saranno problemi di idrati.

Tuttavia, nel caso di interruzione della produzione, dopo tempi più o meno lunghi (da qualche ora a qualche

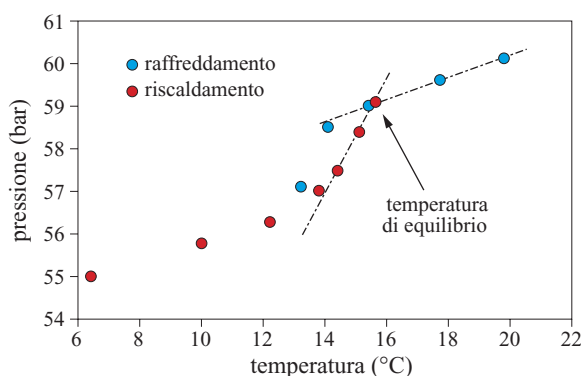



fig. 12. Determinazione isocora delle condizioni di formazione degli idrati di un sistema contenente un gas naturale, ottenuta con step discreti di temperatura (i punti in figura sono le condizioni di plateau della pressione).

giorno), le temperature delle condotte raggiungono le temperature critiche (soprattutto in alti fondali dove le temperature del mare sono sempre nell'intervallo 3-5 °C). In questo caso quindi il *flow assurance engineer* deve prevedere delle procedure per evitare la formazione degli idrati. Le possibilità sono svariate e la scelta va fatta anche sulla base di altri problemi di *flow assurance* (principalmente quello legato alla precipitazione delle cere). Le procedure più comuni sono: depressurizzazione delle linee, iniezione di metanolo e spiazzamento delle linee con un fluido non soggetto alla formazione di idrati (gasolio).

A questo tema si collega poi immediatamente quello delle procedure di 'rimedio' nel caso si sia avuta formazione di idrati. Infatti il riscaldamento, che potrebbe apparire come un metodo immediato per la dissoluzione di tappi di idrati, va applicato con molta cautela, poiché la dissoluzione degli idrati provoca un enorme volume di gas (v. par. 2.3.4) in grado di generare pressioni così elevate da far esplodere le condotte (**fig. 13 A**). Casi di questo tipo sono riportati in letteratura (Sloan, 2000). Il riscaldamento di depositi di idrati può essere quindi eseguito solo a partire dai lati e necessita della conoscenza esatta della loro posizione e della possibilità di riscaldare in modo localizzato (cosa molto difficile per le condotte offshore).

Anche la depressurizzazione soffre di notevoli problemi di sicurezza. Per sciogliersi l'idrato ha bisogno di calore (si tratta di un processo endotermico) e durante la depressurizzazione ciò avviene non secondo un andamento longitudinale, ma in direzione radiale dall'esterno verso il centro (l'energia richiesta viene fornita dall'ambiente esterno alla condotta). Nel caso in cui sia elevata la sovrappressione a monte del deposito, quest'ultimo può staccarsi dalla condotta e, muovendosi come un proiettile, rompere valvole o gomiti (**fig. 13 B**). Anche questo tipo di situazioni è riportato nell'esperienza di operazioni offshore (Sloan, 2000). Nello sciogliere un deposito per depressurizzazione è quindi importante cercare di agire da entrambi i lati del deposito stesso (se è possibile sapere che il deposito è unico) o, in generale, operare molto lentamente.

L'iniezione di metanolo per avere effetto deve essere fatta in prossimità del blocco; è richiesta quindi la capacità di raggiungere il deposito con sistemi quali i *coiled tubing* (tubi avvolti) che, oltre ad avere costi elevati, hanno anche forti limitazioni per quanto riguarda le massime distanze raggiungibili (a oggi 5 km). La dissoluzione è poi determinata dalla velocità di diffusione del metanolo all'interno del deposito.

Qualsiasi sia la tecnica, le operazioni di rimedio per la presenza di depositi di idrati possono durare settimane. Il costo economico (dovuto alla ritardata produzione e alle operazioni di rimedio) è quindi notevole e giustifica l'importanza delle tecnologie relative alla prevenzione degli idrati, che costituiscono spesso il problema determinante nel tipo di sviluppo dei campi in acque profonde.

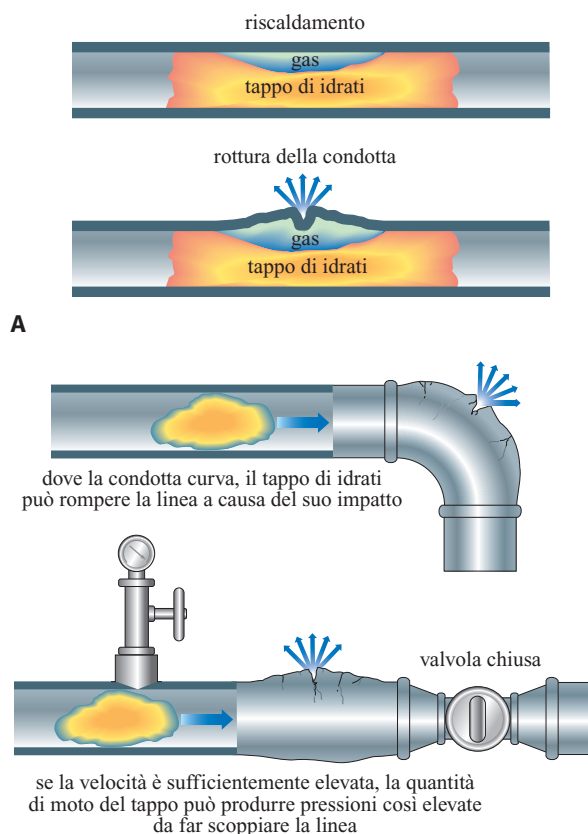



fig. 13. A, rottura di una condotta per riscaldamento di un deposito di idrati; B, rottura di gomiti e valvole dovuta a velocità troppo elevata dei depositi di idrati (Sloan, 2000).

Idrati di gas e operazioni di perforazione

Durante le operazioni di perforazione in ambienti potenzialmente in grado di formare idrati di gas, vale a dire alti fondali e zone artiche (**fig. 14**), si possono incontrare due tipi di problemi: i primi legati alla formazione di idrati in caso di *gas kick* (gas che si trova in livelli più alti e a pressioni maggiori di quello della zona target), i secondi legati alla perforazione attraverso depositi di idrati naturali presenti nel sottosuolo (v. par. 2.3.4).

Durante la perforazione la formazione accidentale di idrati porta alla perdita delle proprietà reologiche dei fanghi (sia per formazione di ulteriore solido – gli idrati – sia per diminuzione della fase liquida acquosa), che può avere ripercussioni gravissime, quali il blocco del BOP (Blow Out Preventer), il grippaggio delle aste di perforazione, il blocco delle *kill-line*. Fortunatamente questi tipi di incidenti sono stati riportati molto raramente in letteratura.

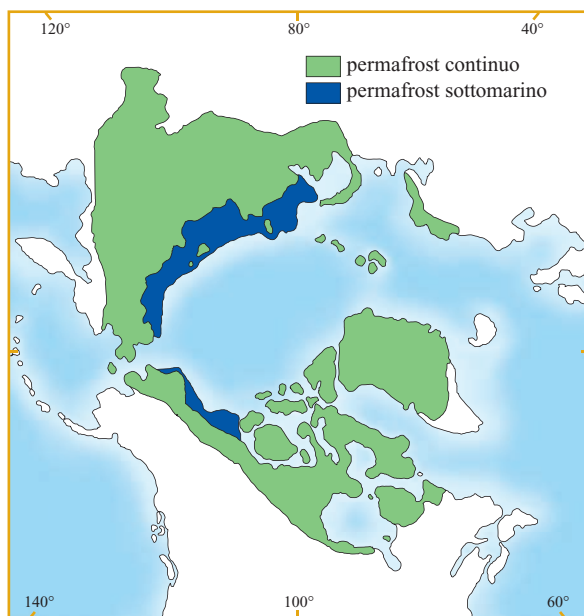



fig. 14. Regioni artiche in cui è presente permafrost (Collett e Dallimore, 2002).

Anche i problemi relativi alla perforazione con attraversamento di formazioni di idrati sembrano non essere così importanti se valutati in base al numero dei riferimenti nella letteratura di pubblico dominio. Una raccolta di dati del 2002 (Collett e Dallimore, 2002) indica come le maggiori evidenze di problemi riferibili alla presenza di idrati appartengano alla perforazione nelle zone artiche. In particolare, la dissociazione degli idrati a contatto con il fango di perforazione o il casing ha dato luogo a rilascio incontrollato di gas (fino al *blow out*) e collasso del casing stesso.

Le procedure utilizzate per evitare queste situazioni risiedono principalmente nell'uso di fanghi di perforazione preraffreddati (tra 5 e 20 °C) e appesantiti in modo da stabilizzare gli idrati mediante la pressione.

2.3.4 Idrati come risorsa energetica futura

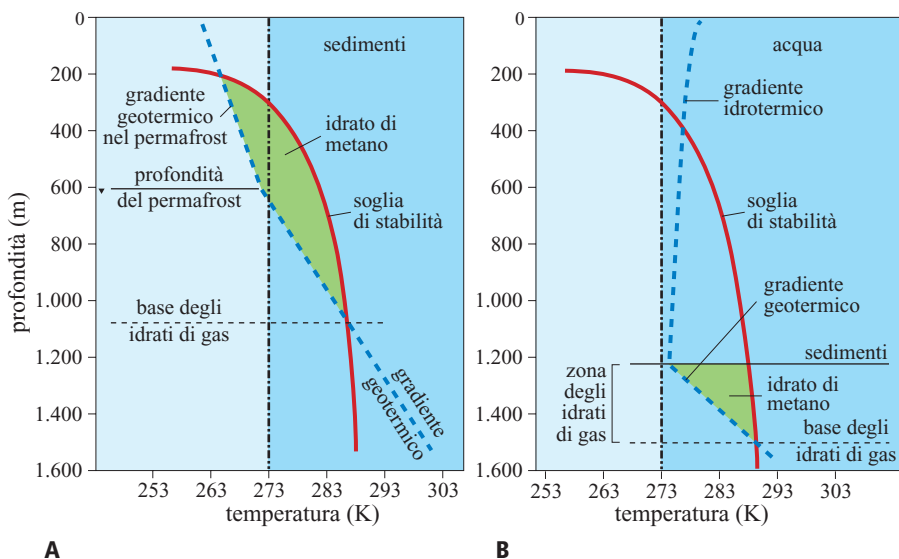
Se si considera un idrato di metano con il massimo riempimento delle cavità si ottiene che per ogni cella elementare di spigolo 1,20 nm (volume 1,728 nm^3) si hanno 8 molecole di peso molecolare 16,043 g/mol; è immediato quindi calcolare una densità del metano di 123 kg/m^3. Se confrontiamo questa densità con quella del metano a condizioni standard (0,1013 MPa e 15 °C) di 0,68 kg/m^3 si può valutare una compressione di 180 volte. A basse pressioni il metano, e allo stesso modo gli altri gas in grado di formare idrati, risulta quindi molto più compresso all'interno della struttura degli idrati che non in fase gassosa libera. Questo fatto ha rilevanza scientifica, in quanto evidenzia che nell'idrato le molecole d'acqua e quelle di gas si trovano a distanze molto ridotte (addirittura inferiori a quelle presenti comunemente negli stessi gas), sebbene siano molecole molto diverse e con legami deboli come quelli di van der Waals. Sono poi evidenti le possibili ricadute industriali, in quanto gli idrati risultano 'concentratori' di metano. Questa caratteristica ha suggerito per esempio l'utilizzo degli idrati per trasportare il gas (v. par. 2.3.5).

Poiché le condizioni di stabilità degli idrati (pressione e temperatura) esistono in molte parti del pianeta, era facilmente ipotizzabile che in presenza di sorgenti di metano si potessero avere dei depositi naturali di idrati di gas naturale. Il primo annuncio dell'evidenza di idrati di metano presenti in depositi naturali è, infatti, del 1965, quando Y. Makogon osservò i primi campioni di idrati nel permafrost della Siberia, la regione della Russia in cui gli strati superficiali del terreno sono permanentemente congelati. Successivamente, negli anni Settanta, si sono avute le prime indicazioni che anche nei sedimenti marini di molti oceani fossero presenti idrati di gas; a mano a mano che le scoperte aumentavano ci si è resi conto che i margini continentali presenti negli oceani potessero contenere ingenti quantità di gas naturale in forma di idrati. Una semplice analisi termodinamica, unita ai dati dei gradienti geotermici, mostra che gli idrati di metano sono stabili nel permafrost a profondità inferiori a 2.000 m e nei sedimenti dei fondali marini a profondità superiori a circa 500 m (**fig. 15**).

I depositi naturali di idrati di gas sono interessanti per diversi motivi, in quanto: *a*) rappresentano una risorsa energetica fossile non ancora sfruttata; *b*) rappresentano una riserva di carbonio da includere nel ciclo del carbonio globale; *c*) sono una possibile causa di instabilità dei pendii sottomarini; *d*) sono l'habitat naturale di comunità batteriche.

Questi temi presentano aspetti importanti sia nella ricerca di base di scienze quali la geologia, la geofisica, la biologia e la microbiologia, sia nell'ambito della ricerca di fonti energetiche per il futuro dell'umanità; sono inoltre fondamentali per comprendere le variazioni climatiche verificatesi nel passato e che potrebbero avvenire di nuovo nel futuro (tema direttamente legato all'emissione di gas serra nell'atmosfera e al conseguente innalzamento della temperatura terrestre) o gli aspetti da affrontare durante la produzione di idrocarburi convenzionali in giacimenti offshore (le proprietà meccaniche dei sedimenti rappresentano una variabile di primaria importanza per la progettazione delle operazioni di perforazione e delle infrastrutture di produzione).

Infine, si accenna brevemente all'ultima, affascinante scoperta scientifica: sono stati ritrovati organismi estremofili in grado di vivere all'interno dei depositi di idrati che si trovano sul fondo del mare (McDonald e Joye, 1997).

fig. 15. Esempi di spessore della zona di stabilità degli idrati in possibili giacimenti nel permafrost (A) e in formazioni sottomarine (B), calcolati sulla base delle pressioni e dei gradienti geotermici attesi in queste aree (Kvenvolden e Grantz, 1990).

Abbondanza naturale degli idrati

Fonti autorevoli indicano come il metano presente negli idrati possa rappresentare la più grande fonte di carbonio presente sulla Terra (Kvenvolden, 1999). È quindi importante conoscere la reale abbondanza di metano imprigionato nel sottosuolo in forma di idrato (assumendo che in un futuro prossimo si disponga di tecnologie che ne permettano lo sfruttamento economico).

La maggior parte del metano presente negli idrati naturali si ritiene abbia origine biogenica (generato da batteri); questo gas deriva dalla biodegradazione della materia organica accumulata sui fondali marini. Gli idrati di questo tipo, studiati attraverso carotaggi, risultano essere essenzialmente metano puro (idrati di struttura I). Esistono però anche idrati naturali di gas termogenico, la cui composizione presenta sensibili quantità di etano e propano (idrati di struttura II), generati da gas presenti in giacimenti convenzionali a profondità maggiori e migrati poi in superficie.

Le prospezioni sismiche che hanno evidenziato la presenza di un'anomalia chiamata BSR (Bottom Simulating Reflector), come pure le perforazioni effettuate nella fossa di Nankai, in alcune tappe dell'ODP (Ocean Drilling Program, il più importante programma internazionale relativo alla geologia) e in altre regioni offshore (**fig. 16**) hanno confermato una presenza di idrati molto diffusa lungo i margini continentali, nei quali coesistono le condizioni termodinamiche per la formazione di idrati (v. ancora

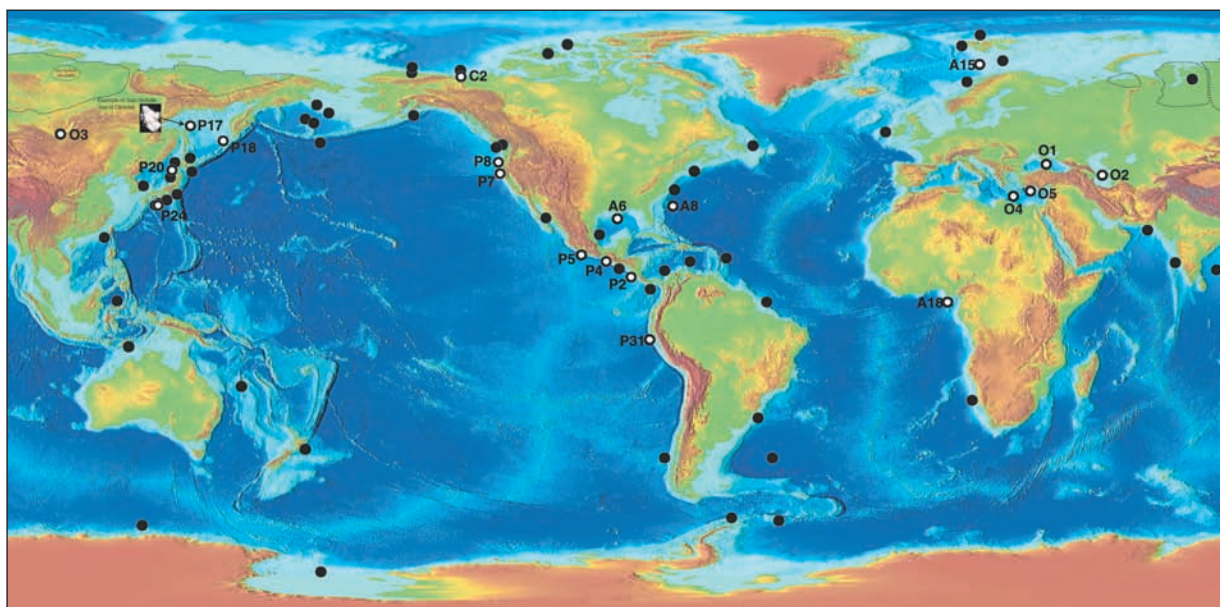



fig. 16. Presenza di idrati nel mondo: i punti pieni indicano l'evidenza di BSR, i punti vuoti indicano carotaggi.

fig. 15) e i processi di generazione batterica di metano. Questo fatto, insieme alla consapevolezza che, a differenza dei depositi convenzionali di gas e di petrolio, non è necessaria la presenza di uno strato impermeabile al top della struttura per garantire l'esistenza di un giacimento di idrati, in quanto gli idrati stessi sono in grado di riempire completamente lo spazio poroso dei sedimenti marini (per cui accumuli di idrati possono esistere fino a pochi metri dal fondale), sembrerebbe convalidare la presenza di gigantesche quantità di idrati sulla Terra.

A questa stima qualitativa non corrispondono accurate valutazioni quantitative. Infatti, da un'analisi approfondita dei dati disponibili risulta che, nonostante gli sforzi per valutare l'abbondanza naturale degli idrati, le stime accurate sono scarse (Lerche, 2000). Sono poche le stime indipendenti fatte nel periodo che va dal 1973 al 2003 di cui sono noti gli assunti utilizzati nei calcoli (Milkov, 2004). Tutte queste misure, più la stima di A.V. Milkov e un'altra stima pubblicata in seguito (Klauda e Sandler, 2005), sono riportate in **tab. 2** e in **fig. 17**. Si sottolinea che tali misure sono relative alle condizioni offshore, in quanto, secondo tutti gli autori citati, le condizioni onshore rappresentano una minima parte, inferiore all'errore delle stime in questione.

tab. 2. Stime dell'abbondanza degli idrati in condizioni offshore (Lerche, 2000; Milkov, 2004; Klauda e Sandler, 2005)

Fonte	Autore	anno	volume (10^{15} Nm^3)
Lerche	A.A. Trofimuk *et al.*	1977	15
	R.F. Meyer	1981	3,1
	V.M. Dobrynin *et al.*	1981	7.600
	K.A. Kvenvolden	1988	20
	K.A. Kvenvolden e G.E. Caypool	1988	40
	G.T. McDonald	1990	21
	G.D. Ginsburg e V.A. Soloviev	1998	1
	T.S. Collett	2000	0,3
Milkov	A.A. Trofimuk *et al.*	1973	3.053
	A.A. Trofimuk *et al.*	1975	1.135
	N.V. Cherskiy e V.P. Tsarev	1977	1.573
	A.A. Trofimuk *et al.*	1979	120
	R.D. McIver	1981	3,1
	K.A. Kvenvolden	1988	20
	K.A. Kvenvolden e G.E. Caypool	1988	40
	G.J. McDonald	1990	20
	V. Gornitz e I. Fung	1994	26,4
	L.D.D. Harvey e Z. Huang	1995	45,4
	G.D. Ginsburg e V.A. Soloviev	1995	1
	W.S. Holbrook *et al.*	1996	6,8
	V.A. Soloviev	2002	0,2
	A.V. Milkov *et al.*	2003	4
	A.V. Milkov	2004	2,5
Klauda e Sandler	J.B. Klauda e S.I. Sandler	2005	120

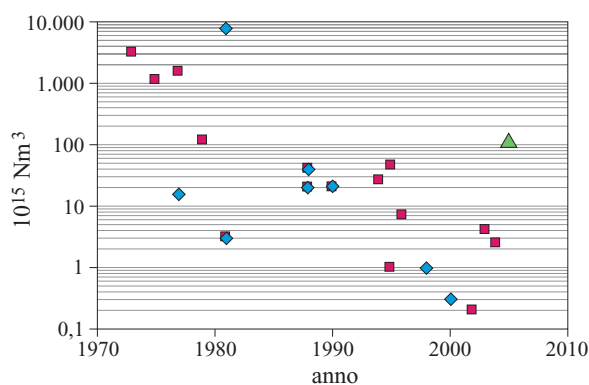



fig. 17. Stime dell'abbondanza di idrati nelle regioni offshore della Terra. I rombi rappresentano i valori riportati da Lerche (2000), i quadrati i valori riportati da Milkov (2004) e il triangolo la stima più recente non compresa nelle due fonti precedenti (Klauda e Sandler, 2005).

Nella sua analisi, Milkov propone una razionalizzazione secondo tre periodi: dal 1970 ai primi anni Ottanta, dalla seconda metà degli anni Ottanta ai primi anni Novanta e dalla seconda metà degli anni Novanta a oggi. Le stime del primo periodo (quasi tutte eseguite da ricercatori sovietici) si basano su pochissime informazioni sismiche, su alcuni campioni di idrati e su calcoli molto grossolani (semplici prodotti tra stime delle aree coinvolte, dell'altezza dei depositi, della concentrazione degli idrati, ecc.). Queste stime coprono un intervallo di 3 ordini di grandezza, anche se la maggior parte sta nella parte alta delle previsioni (10^{17}-10^{18} Nm^3 di metano).

Le stime del secondo periodo (tra cui la più citata e spesso considerata *consensus value* di $21 \cdot 10^{15}$ Nm^3 di Kvenvolden) si basano invece sull'assunto che gli idrati non si trovino in tutte o quasi le zone offshore in cui esistono le condizioni termodinamiche, ma quasi unicamente lungo i margini continentali. Questa ipotesi nasce dalle prime evidenze di presenza di idrati: si tratta delle prime campagne sismiche e della scoperta dei BSR che si generano durante le indagini sismiche in presenza di idrati a contatto con gas libero (v. ancora fig. 16). Il BSR nasce dalla riflessione delle onde sismiche che avviene all'interfaccia tra lo strato di idrati (dove la velocità di propagazione delle onde è elevata) e lo strato sottostante contenente gas (nel quale la velocità di propagazione è molto inferiore). Spesso questi BSR simulano il fondo marino ed è da questa caratteristica che deriva il loro nome. Il fatto che solo i margini continentali evidenzino la presenza di idrati (a differenza di altre situazioni di alti fondali) viene interpretato con la tesi secondo cui la maggior parte del metano è di origine biologica.

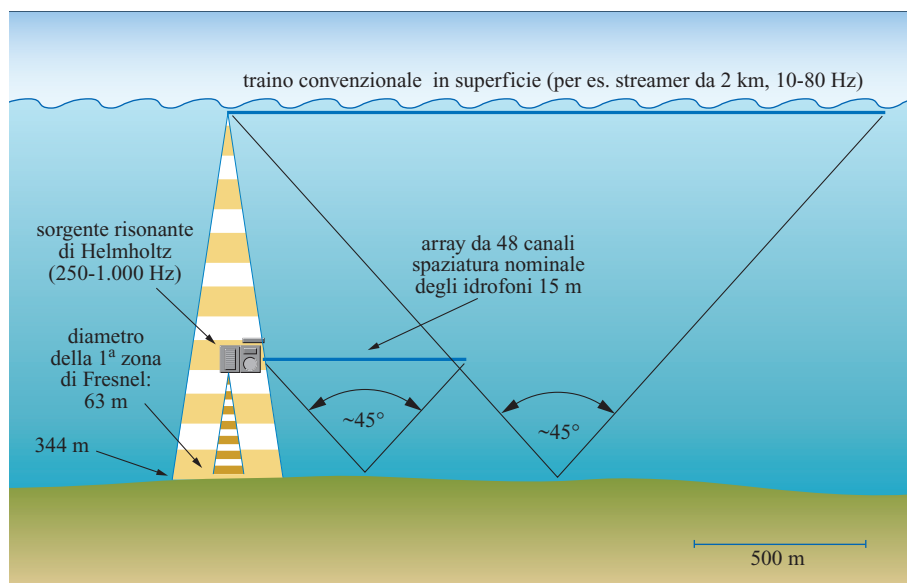
Il BSR è però solo un indicatore qualitativo della presenza di idrati (al di sopra di gas libero) e non dà informazioni sulla loro concentrazione. Le stime di questo secondo periodo sono così caratterizzate da assunzioni molto importanti ma prive di vere evidenze (quali la concentrazione degli idrati e l'altezza dei livelli mineralizzati a idrati); tuttavia, avendo ridotto le regioni del globo potenzialmente coinvolte, si hanno in generale stime inferiori a quelle del primo periodo.

Le stime più recenti (il terzo periodo nella classificazione di Milkov) si basano, oltre che sulle mappe dei BSR, anche sulle prime campagne di carotaggio eseguite principalmente durante le tappe dell'ODP dedicate ai giacimenti di idrati. Questi studi hanno evidenziato due importanti proprietà dei depositi di idrati. La prima è che normalmente gli idrati non raggiungono il fondale marino, come si pensava in passato (v. ancora fig. 15), in quanto sia la presenza di batteri solfatoriduttori in grado di metabolizzare il metano in presenza del solfato disciolto nell'acqua del mare, sia la presenza di acqua libera a contatto con il mare (e quindi la necessità di un equilibrio non solo tra il metano e l'acqua dei sedimenti, ma con il mare stesso) rendono impossibile questa situazione; l'altezza dei livelli mineralizzati è quindi inferiore a quanto si pensava in precedenza.

La seconda proprietà è relativa alla reale concentrazione degli idrati nei depositi, che è pure risultata inferiore alle stime precedenti (saturazioni nell'intervallo 0,4-2% in volume contro il 20% in volume considerato in precedenza). Entrambe queste ragioni hanno quindi ulteriormente ridotto le stime; Milkov propone infatti una sua stima di $1\text{-}5 \cdot 10^{15}$ Nm^3, che rappresenta uno dei valori minori riportati in fig. 17.

Non si può però certo dire che questa diminuzione delle stime sia condivisa. Per esempio, il recente studio di Klauda e Sandler (2005) ripropone un valore molto elevato, simile alle prime stime eseguite ($1{,}2 \cdot 10^{17}$ Nm^3). D'altra parte è ora noto come molti depositi di idrati siano trasparenti a un'analisi sismica convenzionale (l'unico caso di BSR trovato in assenza di gas libero è relativo al margine Cascadia, nell'offshore dell'Oregon). Esempi noti di situazioni con presenza di idrati di gas senza quella di BSR si hanno nel Golfo del Messico. L'era della valutazione delle risorse unicamente mediante mappature del globo attraverso BSR si può quindi considerare definitivamente chiusa.

Si stanno infatti sviluppando nuove analisi sismiche più sensibili di quelle tradizionali utilizzate per l'esplorazione petrolifera. Una di queste tecniche si basa sull'uso di sismometri posizionati sul fondo del mare (OBS, Ocean Bottom Seismometer), un'altra sul *deep towed high frequency array* (DTAGS, Deep Towed Acoustic Geophysical System; **fig. 18**). I vantaggi di questo sistema, sviluppato specificamente per analizzare il primo chilometro di sedimenti marini in acqua profonda fino a 6 km, sono la possibilità di operare a profondità elevate e l'utilizzo di una sorgente ad alta frequenza. Altre tecniche potranno essere sviluppate in futuro, tenendo

fig. 18. Schema di DTAGS (Deep Towed Acoustic Geophysical System).

presente che i depositi di idrati non si trovano mai oltre qualche centinaio di metri al di sotto del fondo del mare. Sotto questo aspetto tali tecniche sono completamente diverse dalle tradizionali prospezioni sismiche volte alla ricerca di giacimenti di idrocarburi, i quali possono trovarsi invece a migliaia di metri al di sotto del fondo marino, e che infatti vengono normalmente eseguite con sensori posizionati sulla superficie del mare.

La determinazione della quantità di idrati da misure sismiche è un processo complesso che prevede vari passaggi (Carcione e Tinivella, 2000): dapprima bisogna costruire il campo di velocità invertendo i dati sismici, poi è necessario conoscere lo stato di riferimento (che può essere ottenuto da misure sismiche di litologie simili in assenza di gas o costruito sulla base di conoscenze geologiche); in questo modo si può ipotizzare che le differenze tra i due campi di velocità (anomalie) siano dovute alla presenza di idrati (velocità maggiori, anomalie positive) e alla presenza di gas libero (velocità inferiori, anomalie negative). Fin qui però si rimane a un livello qualitativo che permette di distinguere la fase gas e la posizione della base della fase idrato (vale a dire il BSR); per passare alla stima della quantità di idrati è necessario avere anche un modello di cementazione dei pori. Analisi di sensibilità mostrano come questo sia l'aspetto che maggiormente determina l'accuratezza delle stime.

Infine, si accenna al fatto che nei carotaggi eseguiti negli ultimi anni (per esempio, presso l'Hydrate Ridge nel margine Cascadia o nei ritrovamenti in prossimità di vulcani di fango) si sono rinvenute situazioni particolari, caratterizzate da depositi con elevate quantità di metano (concentrazioni fino al 43% in volume) che raggiungono il fondale marino. Si è scoperto che si possono avere tali condizioni in presenza di elevate infiltrazioni di metano termogenico, proveniente da strati sottostanti, attraverso canali o faglie (si tratta di sistemi in continua emissione di metano nei mari). Queste evidenze non alterano le stime globali, in quanto si tratta per ora di pochi esempi difficilmente prevedibili. Tuttavia, se l'interesse per i depositi di idrati ha principalmente ragioni di tipo economico, quasi sicuramente saranno questi i depositi che potranno essere messi in produzione.

Probabilmente gli idrati che per primi verranno sfruttati economicamente saranno quelli presenti nel permafrost, per i quali c'è accordo tra tutti gli autori: sebbene la loro reale abbondanza sia poco conosciuta, si tratta comunque di volumi di vari ordini di grandezza inferiori rispetto ai depositi offshore (per questa ragione non si riporta un'analisi dettagliata delle loro stime).

Principali progetti di caratterizzazione di depositi naturali

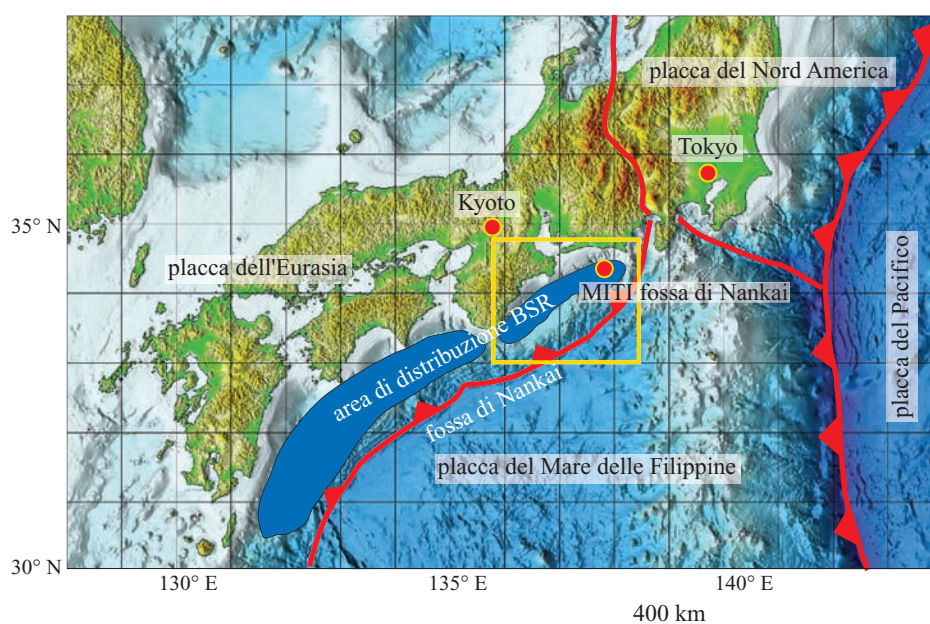
Un elenco completo di studi con l'obiettivo di caratterizzare i depositi di idrati nel mondo è pressoché impossibile da ricavare, in quanto non sempre queste attività sono di dominio pubblico. Per esempio, vi sono due grandi paesi asiatici (India e Cina) che ripongono notevoli attese nella possibilità di sfruttare le loro risorse di idrati di gas. Il governo indiano ha partecipato attivamente al maggior progetto internazionale di ricerca e produzione di idrati di gas nel permafrost canadese (progetto Mallik, v. oltre); l'India sta accumulando conoscenze teoriche e di laboratorio sulle possibili risorse presenti nell'Oceano Indiano mediante progetti nazionali eseguiti da enti governativi (il primo è stato avviato nel 1996). I risultati pubblici sono scarsi, in quanto l'India avrebbe già deciso strategicamente di portare a uno sviluppo commerciale i suoi depositi naturali e, quindi, ha un atteggiamento molto cauto nel divulgare i suoi risultati a potenziali concorrenti (Lai, 2004).

In Cina le ricerche sugli idrati di gas naturale sono iniziate alla fine degli anni Ottanta e nel 1990, dopo i primi test di formazione degli idrati presso il centro di Lanzhou, alcuni enti governativi e alcune università hanno cominciato a studiarli. Le ricerche coprono pressoché tutti i settori relativi (Wang, 2004): la ricerca di base (termodinamica e cinetica); le prospezioni di risorse naturali (nel Mar della Cina meridionale, nel Mar della Cina orientale e nel permafrost dell'altopiano del Qinghai-Tibet); lo sviluppo di tecnologie basate sugli idrati relative all'industria petrolifera, al trattamento delle acque, ai processi separativi, all'industria alimentare, alla bioingegneria e allo stoccaggio di combustibile per navi da guerra.

Sicuramente, però, lo stato che sta investendo maggiormente sugli idrati è il Giappone che, come l'India, è povero di risorse idrocarburiche convenzionali. Il sito maggiormente indagato è la fossa di Nankai, sistema geologico generato dall'incontro tra due placche tettoniche, quella del Mare delle Filippine e quella del continente eurasiatico (**fig. 19**), studiato anche per le ripercussioni sui terremoti. All'inizio degli anni Novanta in questa zona sono stati individuati dei BSR che hanno indotto a stimarne un contenuto di metano di $0{,}4\text{-}4 \cdot 10^{12}$ Nm^3. Le analisi sismiche si sono moltiplicate negli anni sia per aree investigate, sia per tecnologie utilizzate. A partire dal 1999 sono iniziate campagne di perforazione, con l'obiettivo di arrivare nel 2016 a iniziare la produzione commerciale (il primo test di produzione è programmato per il 2007). Le società petrolifere governative giapponesi JAPEX e JNOC (ora JOGMEC) hanno anche dato significativi contributi al progetto Mallik, nel delta del fiume Mackenzie (Canada).

La prima fase di tale progetto è stata condotta anche dal Geological Survey of Canada (GSC) e ha portato alla perforazione di un secondo pozzo nel delta del fiume Mackenzie. Il pozzo Mallik 2L-38 è stato portato a termine nel 1998 in prossimità del primo pozzo L-38, che aveva rilevato idrati di gas durante le fasi della perforazione eseguita nel 1972 dalla società petrolifera canadese Imperial Oil, alla ricerca di risorse convenzionali. Molte analisi chimico-fisiche sono state eseguite sia nella formazione in prossimità del pozzo (mediante log), sia mediante la raccolta di 37 m di carote all'interno dell'intervallo contenente idrati (tra 897 e 1.110 m di profondità, mentre lo strato di permafrost è stato individuato fino a 640 m di profondità). Queste analisi (le più dettagliate su depositi naturali fino a quel momento) hanno confermato che probabilmente Mallik rappresenta una delle situazioni con presenza di idrati a maggiore concentrazione nel mondo (si arriva a saturazioni dell'80%). Secondo le stime eseguite potrebbe contenere $2{,}9\text{-}4{,}1 \cdot 10^9$ Nm^3 di gas.

Nel 2002 è seguita una seconda fase del progetto cui hanno collaborato, oltre agli sponsor iniziali, altri provenienti da Stati Uniti, India ed Europa. Per un costo di circa 17 milioni di dollari sono stati eseguiti una campagna di perforazione nella stessa area e il primo test di produzione di idrati di gas naturale. I pozzi perforati sono stati tre: due pozzi di osservazione di profondità 1.160 m (pozzi Mallik 3L-38 e 4L-38) distanti ognuno 42,5 m dal pozzo di produzione centrale profondo 1.188 m (pozzo Mallik 5L-38). I due pozzi di osservazione sono serviti per eseguire della sismica interpozzo, per individuare le modifiche occorse nel giacimento nei dintorni del pozzo centrale durante e successivamente ai test di produzione. Gli stessi tre pozzi sono anche stati attrezzati di sensori permanenti di temperatura a fibra ottica, posizionati all'interno del cemento che isola la parete del foro

fig. 19. Posizione della fossa di Nankai. Nella mappa geologica sono indicate sia le faglie tra le placche, sia il BSR, che evidenzia la presenza di idrati (JOGMEC-TRC).

dall'interno del pozzo. Questi sistemi, sviluppati molto di recente nell'ambito della produzione di olio e gas convenzionali, hanno accuratezze inferiori ai normali log di misura in pozzo (accuratezza massima ±0,3 °C), ma permettono l'acquisizione continua dell'andamento delle temperature. I sensori sono stati sfruttati non solo durante le fasi di perforazione e di produzione nel marzo 2002, ma anche successivamente con i pozzi abbandonati, nell'ottobre 2002 e nel settembre 2003. Di particolare interesse è risultato il fatto che le operazioni di perforazione e completamento dei pozzi hanno variato la temperatura sia dello strato di permafrost, sia dello strato con idrati. Il ristabilimento delle temperature iniziali (quelle di equilibrio con la formazione) ha richiesto ben 21 mesi (gennaio 2002-settembre 2003; **fig. 20**). L'analisi del gradiente geotermico ha evidenziato che gli idrati presenti nei pori hanno un effetto minimo sulla conducibilità termica della roccia rispetto alle variazioni di litologia.

Durante i due test di produzione (uno per semplice depressurizzazione e l'altro per iniezione di acqua calda) si è raggiunta una portata massima di 350 Nm^3/d. Non si tratta evidentemente di una portata di valore economico, ma quei test non si ponevano un obiettivo così ambizioso (Moridis *et al.*, 2004).

Passando ora a considerare i depositi di idrati sui fondali marini, la formazione maggiormente studiata è l'Hydrate Ridge del margine Cascadia al largo dell'Oregon (Stati Uniti). Si tratta di una zona tettonicamente attiva in cui la placca oceanica Juan de Fuca incontra la placca continentale dell'America Settentrionale. Questo sito è stato oggetto di due tappe dell'ODP, la n. 146 del 1994 e la n. 204 del 2002. Esso è caratterizzato dalla presenza di elevate concentrazioni di idrati, che raggiungono la superficie del fondale marino a causa di elevati flussi di metano dagli strati sottostanti (gorgogliamenti di gas sono stati evidenziati e riportati in letteratura). La tappa 204 rappresenta il maggiore sforzo di caratterizzazione di depositi presenti sui fondali marini (il costo del progetto è stato di 11 milioni di dollari); essa è durata circa due mesi e ha prodotto la perforazione/carotaggio di nove pozzi in acque profonde da 788 a 1.228 m e profondità dei fori da 9,5 a 540 m. Otto dei nove pozzi sono stati monitorati con tecnologie Logging While Drilling, LWD (resistività elettrica, risonanza magnetica nucleare e densità). Sono stati recuperati in 33 fori circa 3.000 m di carote su un totale di 3.675 m di sedimento carotato, sfruttando diversi sistemi di campionamento sviluppati appositamente per gli idrati.

Si accenna infine a tre progetti finanziati dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (US DOE), il quale aveva avviato una prima fase di ricerche di base nel periodo 1982-92 (per un budget di 8 milioni di dollari). Dopo la prima fase del progetto Mallik e i primi timori di possibili carenze delle riserve domestiche di gas a partire dal 2020, il tema è stato ripreso nel 2000 con un programma pluriennale del valore di alcune decine di milioni di dollari, con l'obiettivo di avviare la produzione commerciale di gas da idrati nel 2015. I due progetti più importanti sono relativi alla caratterizzazione e valutazione delle riserve di idrati in Alaska (progetto coordinato da BP) e nel Golfo del Messico (progetto coordinato da Chevron, cui collaborano ConocoPhillips, Total, JOGMEC, Schlumberger e Halliburton). Finora non sono stati resi pubblici risultati significativi, sebbene vi siano

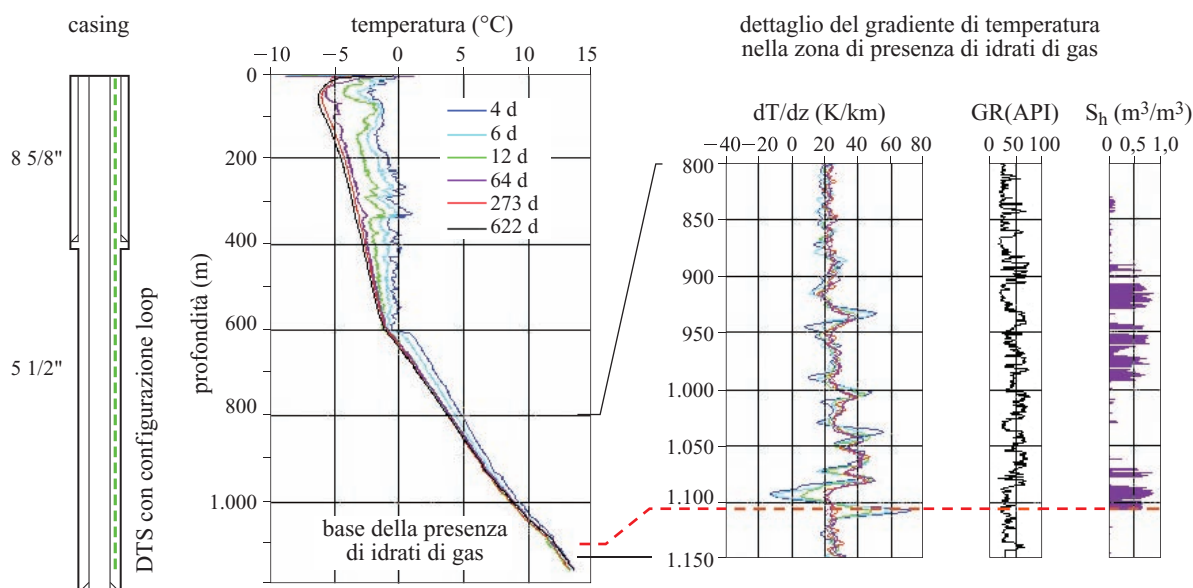



fig. 20. Profilo delle temperature nel pozzo di osservazione Mallik 3L-38. Il dettaglio mostra i gradienti medi di temperatura (dT/dz), i log a raggi gamma (GR) e la saturazione in idrato come frazione della porosità (S_h) nella zona in cui sono presenti gli idrati (Hennings *et al.*, 2003).

grandi attese. Il terzo progetto, di minor entità, cui hanno partecipato la società petrolifera Anadarko e la società di ingegneria Maurer, ha già fornito alcune interessanti risposte. Gli obiettivi del progetto, iniziato nel 2003 e terminato nel 2004, erano due: la verifica delle potenzialità di una nuova piattaforma di perforazione a basso impatto ambientale e la perforazione del primo pozzo (Hot Ice 1) espressamente eseguito alla ricerca di idrati in territorio statunitense. Il sito avrebbe dovuto contenere idrati di gas sia sulla base di uno studio geologico dell'USGS (United States Geological Survey), sia perché a 8 km di distanza in passato un pozzo aveva indicato la presenza di idrati. La perforazione ha confermato l'esistenza delle condizioni termodinamiche (pressione e temperatura) per la stabilità degli idrati (v. ancora fig. 15) e la presenza di acqua e di gas, che però è stato ritrovato in forma libera e non di idrato. Le ragioni di ciò non sono ancora state spiegate; nel frattempo questo risultato imprevisto rende ancora più incerte le stime di idrati presenti in depositi naturali.

Meccanismi di produzione

Le conoscenze in merito ai possibili meccanismi di produzione sono ancora a uno stato iniziale; i maggiori investimenti nel settore sono stati finora dedicati alla conoscenza delle proprietà e della quantità dei sedimenti naturali, piuttosto che a possibili tecnologie di produzione. Una prima valutazione termodinamica (Sloan, 1998) mostra come l'energia contenuta nel metano liberato da un deposito naturale di idrati (energia di combustione) contenga circa quindici volte più energia di quella richiesta per scioglierlo (somma del calore specifico richiesto per scaldare il deposito alla temperatura di fusione e del calore latente di fusione dell'idrato). Avendo verificato che è termodinamicamente vantaggioso recuperare gli idrati (il dato appena menzionato è stato ottenuto assumendo una resa ideale del 100%), i meccanismi di produzione potrebbero essere i seguenti:

- depressurizzazione del giacimento mediante produzione del gas libero presente all'interno. Questo approccio ha il notevole vantaggio di poter sfruttare molte delle tecnologie sviluppate nell'industria petrolifera convenzionale. Esso può però essere applicato soltanto quando il giacimento di idrati è a contatto con una regione satura di gas libero; inoltre, la forte endotermicità del processo potrebbe indurre la formazione di ghiaccio e/o il raffreddamento delle altre porzioni di giacimento contenente idrati, con la conseguente riduzione della dissociazione;
- riscaldamento mediante iniezione di vapore o di acqua calda. In questo caso è necessario avere una fonte di calore e questo potrebbe aumentare i costi. Possibili sinergie potrebbero nascere dalla presenza *in loco* di acqua calda, come quella ottenuta come coproduzione di giacimenti di olio convenzionale;
- iniezione di additivi anticongelanti, quali metanolo o glicoli. Questo metodo soffre evidentemente degli elevati costi richiesti dall'iniezione di volumi consistenti di solventi, ma potrebbe essere sfruttato come fase di avvio dei pozzi;
- iniezione di biossido di carbonio. Questa opzione è la più recente; in questo caso si hanno alcune possibili sinergie che ne potrebbero aumentare considerevolmente l'interesse. Il primo motivo di interesse risiede nel possibile smaltimento del biossido di carbonio prodotto dai processi industriali (segregazione del CO_2). Il secondo motivo è che questo meccanismo, a differenza dei tre precedentemente esposti, non danneggia i depositi naturali sciogliendo gli idrati (con i relativi problemi di stabilità dei pozzi, subsidenza, ecc.), ma trasforma gli idrati di metano in idrati di CO_2. In questo caso le conoscenze sono però molto meno avanzate e saranno richieste significative ricerche per determinare i meccanismi dello scambio. Per ora i pochi studi presenti in letteratura hanno dimostrato la fattibilità termodinamica del processo, in quanto gli idrati di biossido di carbonio risultano più stabili di quelli di metano;
- estrazione mineraria di tipo convenzionale. Questo approccio appare il meno attraente in termini sia economici sia di impatto ambientale: oltre al degrado dell'ambiente che tali pratiche comportano, il processo difficilmente eviterà delle emissioni in atmosfera di metano, che è un gas a notevole effetto serra (circa venti volte maggiore del biossido di carbonio).

Nella valutazione delle tecnologie e dei processi per lo sviluppo di queste risorse il concetto di *gas hydrate petroleum systems*, vale a dire considerare anche la produzione degli idrati come parte del più grande insieme della produzione di olio e gas convenzionali (e quindi sfruttare le conoscenze già acquisite nella produzione di idrocarburi), viene sempre maggiormente condiviso. Infatti l'uso di modellizzazione numerica del comportamento dei fluidi e della roccia nei sedimenti, un'attività fondamentale nel recupero di risorse convenzionali (il cosiddetto *reservoir modeling*), sta facendo i primi passi anche per il sistema idrati di gas (Sawyer *et al.*, 2000). Parallelamente, c'è la consapevolezza che i processi richiesti per produrre il metano debbano essere adattati ai diversi tipi di depositi (idrati nelle zone coperte da permafrost, idrati di origine biologica presenti nei margini continentali oppure idrati di origine termogenica presenti negli alti fondali).

Stabilità del fondale marino

La presenza di idrati aumenta in maniera significativa la consistenza del fondale marino. Infatti le misure sismiche ad alta definizione utilizzate per caratterizzare i depositi di idrati hanno mostrato che, per esempio, la resistenza alle deformazioni di taglio aumenta in modo

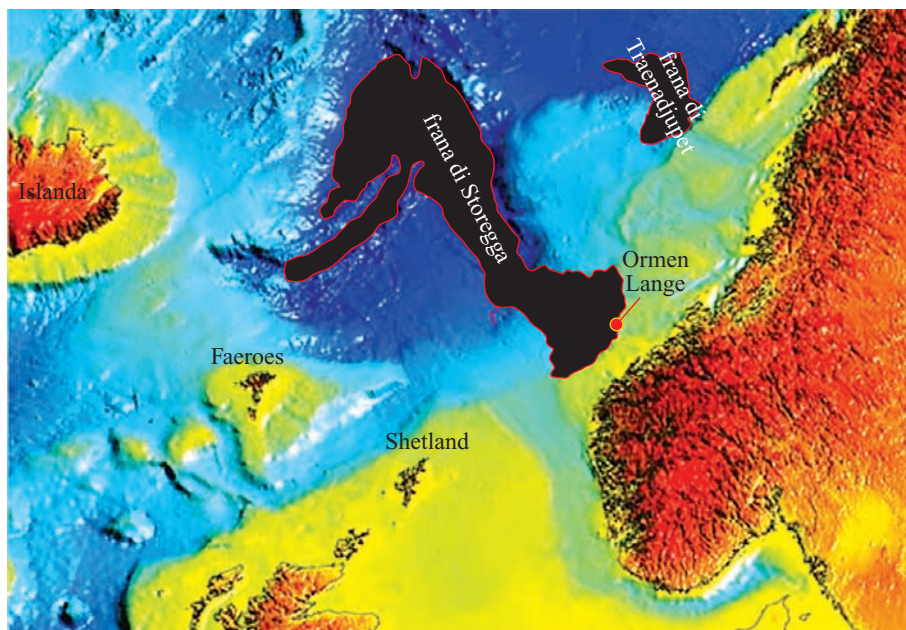
molto significativo nei sedimenti che presentano idrati rispetto a quelli che ne sono privi. D'altra parte, le faglie conduttive che sono presenti in molti fondali con idrati di tipo termogenico, in cui ci sono elevati flussi di metano, sono sintomi evidenti di una possibile fragilità di questi depositi. La destabilizzazione degli idrati, a causa di un aumento della temperatura del mare o di una diminuzione della pressione (derivante da una variazione del livello del mare stesso), potrebbe quindi avere effetti devastanti sulla stabilità del fondale stesso.

Le conoscenze su questo tema sono però molto limitate (è sicuramente l'argomento meno conosciuto), sia perché richiedono studi approfonditi delle proprietà dei depositi, che solo di recente si è cominciato a condurre, sia perché ben poche informazioni sono state raccolte nella lunga esperienza di perforazione attraverso depositi di idrati alla ricerca di risorse idrocarburiche convenzionali. Come già accennato, non si hanno evidenze di problemi gravi di destabilizzazione di sedimenti marini durante la perforazione eseguita in zone a probabile alta incidenza di idrati, quali il Golfo del Messico. Ciò può essere facilmente spiegato dal fatto che questi depositi sono molto poco profondi e che, quindi, sono stati attraversati velocemente con scalpelli molto larghi, oppure che semplicemente sono stati evitati (perforando in zone vicine a minore probabilità di presenza di idrati), in quanto negli sviluppi in deep water il numero dei pozzi è sempre molto piccolo e le tecnologie moderne permettono anche elevate deviazioni nella geometria dei pozzi.

D'altra parte la strumentazione oggi disponibile non è in grado di evidenziare la presenza di idrati: i grandi diametri di perforazione necessari nei primi metri fanno sì che i log LWD sviluppati per la caratterizzazione durante le fasi di perforazione abbiano ben poca sensibilità (i log sono ottimizzati per la zona mineralizzata a olio o gas convenzionale quando il diametro del pozzo è molto inferiore).

È interessante osservare che la maggior parte degli studi su questo tema proviene da una ricerca eseguita su una gigantesca frana sottomarina (la frana di Storegga) avvenuta circa 85.000-90.000 anni fa, che ha coinvolto un'area stimata in 30.000 km^2 (**fig. 21**); nei pressi della frana è stato trovato un gigantesco giacimento di gas (giacimento di Ormen Lange nell'offshore norvegese), per il cui sviluppo si è dovuta valutare la possibilità che tale evento si ripetesse, danneggiando le infrastrutture di produzione e trasporto.

Di seguito riportiamo alcune delle conclusioni del recente studio eseguito da Sultan *et al.* (2004) in cui si forniscono fondati motivi per pensare che la frana di Storegga sia stata dovuta alla fusione di idrati (l'altra teoria proposta in passato la legherebbe a un gigantesco terremoto). Sultan e colleghi ricordano come questi aspetti non possano essere trattati con semplici modelli basati solo sulla conservazione dell'energia, sia perché non sono in grado di calcolare correttamente i confini della zona in cui sono presenti gli idrati (prevedono sempre la presenza di idrati sino al fondo del mare come in fig. 15, mentre oggi sappiamo che ciò rappresenta un'eccezione dovuta a elevatissimi flussi di metano), sia perché non forniscono alcuno strumento per calcolare la pressione generata dalla dissociazione degli idrati. È infatti la sovrapressione dovuta al gas che si libera che determina la diminuzione della resistenza meccanica dei sedimenti e quindi la possibilità di indurre scivolamenti dei pendii sottomarini. Per calcolare questa sovrapressione è necessario

fig. 21. Posizione della frana di Storegga nell'offshore norvegese.

conoscere: la concentrazione degli idrati, la solubilità del gas e la comprimibilità del mezzo poroso che contiene gli idrati. Analizzando la variazione della solubilità del metano con la temperatura e la pressione, si osserva che si può avere dissociazione degli idrati pur rimanendo nella zona di stabilità (curva pressione-temperatura). Per questa ragione si può avere una frana a partire dal basso causata da un aumento di temperatura o di pressione: come si vede nella **fig. 22 A**, la bassa concentrazione di metano nei primi metri non consente la formazione di idrati sebbene la scarpata considerata sia all'interno della zona di stabilità degli idrati; nella **fig. 22 B**, a causa di un aumento della temperatura e della pressione, il vertice della zona contenente idrati (TGHS, Top of Gas Hydrate Stability zone) si sposta verso il basso, parte degli idrati si decompone generando una sovrapressione nei pori e indebolendo i sedimenti e il primo cedimento avviene alla base della scarpata; nella **fig. 22 C**, dopo il primo cedimento, lo scambio di gas con la colonna d'acqua induce un'ulteriore dissoluzione di idrati, dando luogo a una seconda frana.

2.3.5 Attività di ricerca e sviluppo nel campo degli idrati di gas

Modellizzazione termodinamica

La teoria termodinamico-statistica di van der Waals e Platteeuw e le sue successive modificazioni da parte di vari gruppi di ricerca (sia accademici sia industriali) hanno portato a notevoli risultati (v. par. 2.3.2), oggi disponibili all'intero arco degli utilizzatori grazie a simulatori termodinamici commerciali. Tuttavia tale modellizzazione presenta due principali limiti: il primo è relativo alla necessità di misure sperimentali per la determinazione del miglior potenziale chimico di interazione *host*-*guest*, il secondo deriva da alcune assunzioni della teoria rivelatesi fortemente approssimative. In particolare, le ipotesi riguardanti l'assenza di interazione tra molecole ospiti e l'ininfluenza sulla struttura delle molecole d'acqua dalla presenza o meno di molecole ospiti nelle cavità non permettono di spiegare le deformazioni presenti nelle strutture cristalline osservate variando le miscele di gas. Empiricamente questo effetto di deformazione del reticolo viene tenuto in conto con un'opportuna scelta dei potenziali di interazione, che a questo punto non rappresentano più i potenziali misurati a partire dai componenti puri, ma una media su tutte le possibili miscele considerate. Questo fatto fa sì che per aumentare l'accuratezza delle predizioni per sistemi misti si tende a peggiorare quella dei sistemi puri e che simulatori commerciali diversi possano dare risposte diverse generando inconsistenze; in ogni caso estrapolazioni a condizioni non prossime alle pressioni, temperature e composizioni di calibrazione dei potenziali di interazione

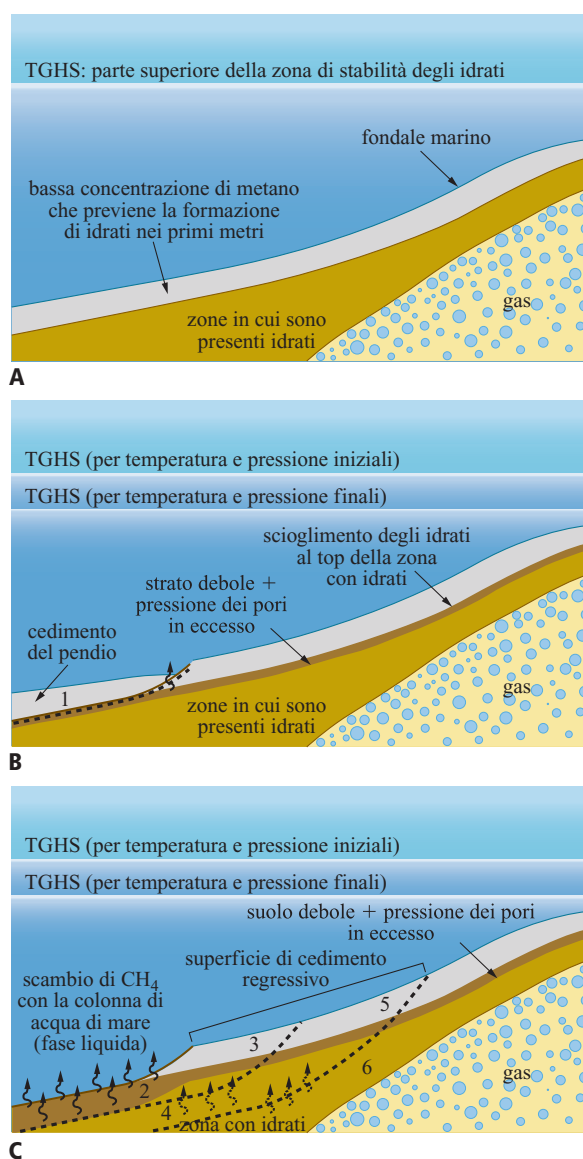



fig. 22. Schema della generazione della superficie di cedimento indotta dalla decomposizione degli idrati per solubilizzazione (Sultan *et al.*, 2004).

possono risultare inaffidabili. Una teoria ben fondata è stata infatti nel tempo trasformata in uno strumento empirico di fitting di dati sperimentali.

Se nella maggior parte dei casi di interesse industriale o tecnologico questo strumento è in grado di soddisfare tutte le esigenze, non è così nel caso di condizioni di frontiera, come per esempio la perforazione o la produzione in alti fondali, dove le pressioni possono tranquillamente superare 20 MPa, che rappresentano il limite della maggior parte delle misure effettuate.

Parallelamente, la scoperta di sistemi in cui le cavità presentano occupazioni multiple richiede strumenti di modellizzazione che superano la trattazione prevista nel

modello VdWP. Sono così state sviluppate teorie che tengono espressamente in considerazione le distorsioni dei reticoli (in particolare da Holder e colleghi dell'Università di Pittsburgh; John e Holder, 1985) e le interazioni ospite-ospite (Klauda e Sandler dell'Università del Delaware; Klauda e Sandler, 2002; Tester e colleghi del Massachusetts Institute of Technology; Anderson *et al*., 2004). In particolare, questi ultimi modelli hanno introdotto l'uso di calcoli *ab initio* per la determinazione del potenziale di interazione, che non è più ricavato empiricamente da misure di equilibrio. Questo approccio potrebbe permettere di legare le teorie termodinamiche agli aspetti dinamici della formazione degli idrati; esistono quindi grandi aspettative su queste ricerche per poter generare modelli cinetici quantitativi, richiesti in tutti i campi di innovazione tecnologica relativi agli idrati.

Modellizzazione cinetica

Affinché gli idrati si formino è necessario che ci siano condizioni termodinamiche di stabilità degli idrati stessi, ma ciò non è sufficiente: il sistema deve trovarsi nelle giuste condizioni operative e si deve lasciare un tempo adeguato perché gli idrati vengano a formarsi. L'aspetto cinetico è di fondamentale importanza per capire il comportamento di questi composti. Nonostante ciò le conoscenze teoriche al riguardo sono ancora molto limitate. Questa arretratezza rispetto all'evoluzione dei modelli termodinamici è da attribuire a due fattori. Il primo, intrinseco al processo stesso, è che la formazione dei cristalli d'idrato è un processo complesso (con molti stadi e con parecchi fattori potenzialmente determinanti) e di difficile analisi sperimentale (fenomeni che avvengono a livello microscopico in sistemi in pressione). Il secondo fattore è di tipo operativo: solo recentemente gli effetti cinetici di formazione degli idrati hanno acquistato interesse applicativo. In passato, quando gli idrati costituivano unicamente un problema per il trasporto di idrocarburi convenzionali, le tecnologie relative agli idrati coinvolgevano solo l'aspetto termodinamico, che quindi ha attratto le maggiori risorse di ricerca. Le questioni fondamentali relative alla cinetica di formazione sono:

- quanto tempo è richiesto perché i cristalli d'idrato inizino a formarsi a partire da una data miscela in determinate condizioni di temperatura e pressione (tempo d'induzione)?
- Qual è la velocità di crescita dei cristalli?

Per rispondere al primo quesito bisogna analizzare il processo detto di nucleazione, cioè la comparsa di aggregati somiglianti agli idrati (nuclei) di dimensione sufficientemente grande (dimensione critica) affinché i moti disordinati delle specie chimiche non li distruggano ma portino alla formazione di cristalli. In particolare, si parla di nucleazione omogenea se i nuclei sono formati dalle sole specie chimiche che formano gli idrati (acqua e gas), e di nucleazione eterogenea se intervengono fattori esterni. La presenza di siti di reazione, quali superfici rugose, depositi inorganici, ruggine, ecc., favorendo la nucleazione eterogenea accelera la formazione di idrati. Un secondo aspetto importante della nucleazione è che avviene all'interfaccia tra la fase gas e la fase liquida. Questo perché per la formazione dei cristalli di idrato è necessario avere una grande quantità di acqua (il rapporto molare acqua/gas è di circa 6 molecole d'acqua per molecola di gas, v. par. 2.3.2), che supera di gran lunga la saturazione del vapor d'acqua nella fase gas; allo stesso modo la solubilità degli idrocarburi nella fase acquosa è molto inferiore alla concentrazione di gas nella fase idrato. L'agitazione quindi accelera la loro formazione (generando interfacce pulite e dunque disponibili alla reazione). Un'altra caratteristica tipica degli idrati è il cosiddetto 'effetto memoria': formazioni successive di idrati dello stesso campione di gas e acqua avvengono con tempi di induzione via via minori. Questo comportamento sembra quindi evidenziare che, anche in condizioni di mancanza di siti di nucleazione veri e propri, l'acqua mantenga una certa strutturazione (molecole d'acqua che formano poliedri simili a quelli presenti negli idrati) in grado di aiutare la successiva formazione di idrati. Si è osservato che l'effetto memoria svanisce nel caso si porti la soluzione acquosa al di fuori delle condizioni di formazione di idrati a temperature superiori a 30-35 °C, quando cioè i moti indotti dalla temperatura sarebbero in grado di distruggere la strutturazione dell'acqua.

Anche per quanto riguarda la seconda fase della formazione di depositi di idrati, cioè la crescita dei cristalli, le conoscenze non sono ancora a un livello tale da poter avere modelli quantitativi di previsione. Ciò che si evince dagli studi condotti è però che l'agitazione ha ancora una grossa influenza. Anche in questo caso ciò è spiegabile facilmente ricordando che gli idrati si formano all'interfaccia liquido-gas e che tenderebbero a rimanervi, poiché la loro densità è intermedia alle altre due fasi (la densità degli idrati è simile a quella del ghiaccio). Perché si abbia la crescita, il gas deve quindi permeare la fase idrato e raggiungere l'acqua dove la reazione di crescita continua. Agitando il sistema si libera l'interfaccia dall'idrato aumentando la velocità di diffusione del gas nell'acqua, che è il passaggio che determina la velocità complessiva del processo in uno dei modelli più semplici e utilizzati presenti in letteratura (Skovborg e Rasmussen, 1994).

Gli esperimenti presenti in letteratura mostrano poi come la crescita dipenda anche da altri fattori; in particolare, la capacità di assorbire l'elevato calore latente che accompagna la formazione degli idrati ($\Delta H° = 54$ kJ/mol per il metano) può risultare l'aspetto determinante di tutto il processo in impianti di dimensioni pilota o maggiori (il riscaldamento della miscela di reazione rallenta il processo di cristallizzazione).

Ricerche in questo campo hanno evidenziato come anche l'aggiunta di tensioattivi può alterare sensibilmente la velocità di reazione, aumentando sia i siti di reazione sia il trasporto dei reagenti tra le varie fasi.

Alcuni gruppi di ricercatori hanno fornito dei modelli che interpolano gli esperimenti da loro condotti con reattori di laboratorio equipaggiati in modo da misurare le temperature e le pressioni che si generano durante il processo. A tuttora però questi modelli risultano ancora legati al set di dati di origine e non sono trasferibili su sistemi diversi. È quindi evidente che esistono parametri sperimentali (che differenziano le diverse apparecchiature) in grado di influenzare le cinetiche e che non sono stati ancora identificati.

Solo di recente (a partire dalla fine degli anni Novanta) si è cominciato a studiare la cinetica con strumenti più sofisticati. Un utile miglioramento iniziato presso la Scuola Politecnica di Tolosa (Francia) e continuato presso l'Università di Calgary riguarda la misura della dimensione delle particelle di idrati mediante sistemi basati sullo scattering della luce. La superficie delle particelle durante la loro crescita o la loro dissoluzione è sicuramente uno dei parametri determinanti, in quanto come si è visto la diffusione rappresenta uno dei fattori principali. Diversi gruppi di ricerca stanno trasferendo le potenzialità delle tecniche spettroscopiche Raman e NMR (Nuclear Magnetic Resonance) dagli studi strutturali a quelli cinetici. L'interesse per gli idrati come risorsa energetica sta favorendo anche l'uso di tecniche spettroscopiche altamente costose e specializzate, quali la diffrazione dei neutroni o della luce di sincrotrone, anche per studi di cinetiche (si ricordi che le strutture cristallografiche sono misurate con tecniche di diffrazione di raggi X). Dai primi test eseguiti da un gruppo di ricercatori dell'Università di Göttingen, si è evidenziato come queste tecniche abbiano accuratezze maggiori rispetto a quelle convenzionali in autoclavi e siano in grado di individuare la presenza di intermedi di reazione o fasi metastabili (Kuhs *et al.*, 2004).

Inibizione a basso dosaggio

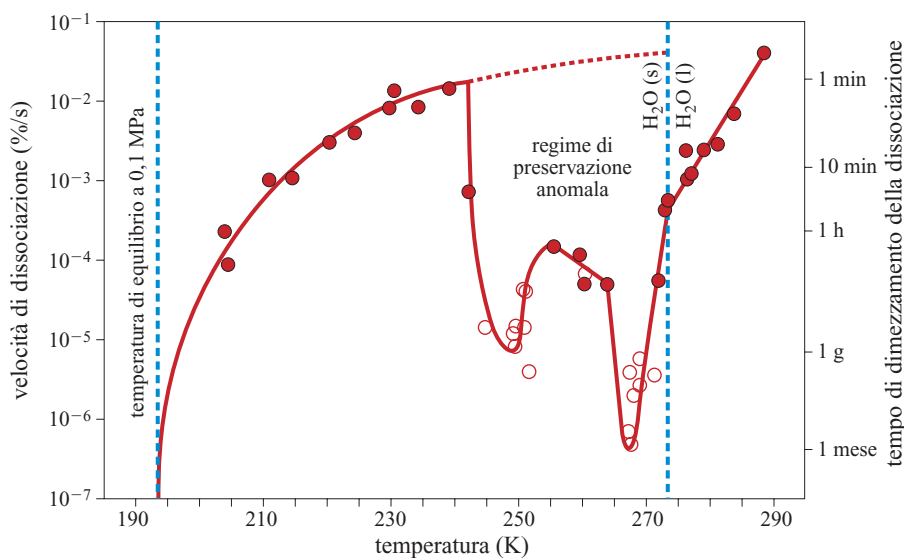
Uno degli ambiti industriali in cui una maggiore conoscenza di effetti cinetici e superficiali potrebbe portare a modifiche sostanziali delle tecnologie attuali è il controllo della formazione di idrati in condotte offshore. Come già accennato, l'uso del metanolo come inibitore di idrati per giacimenti in alti fondali richiede volumi ingenti di additivo: per esempio un piccolo giacimento offshore che produce circa 6 Mm^3/d di gas a una pressione di circa 30 MPa richiede circa 20 t/d di metanolo (Koh, 2002). Per superare questo problema di tipo ambientale e di sicurezza si sono sviluppati additivi a basso dosaggio di minore tossicità e che non richiedono particolari trattamenti. L'uso di questi additivi permetterebbe di modificare l'intera strategia di controllo degli idrati con significativi vantaggi economici (sia per l'aumentato valore dell'olio non inquinato da metanolo, sia per le minori infrastrutture necessarie).

Negli ultimi 15 anni si è perciò iniziato a studiare e a sviluppare due famiglie di additivi contraddistinti da un basso dosaggio (LDHI, Low Dosage Hydrate Inhibitors). Entrambi non sono in grado di alterare le condizioni termodinamiche di formazione, per cui il loro impiego ha luogo in condizioni di formazione di idrati. Il primo tipo di additivo si propone di rallentare la cinetica di formazione agendo sul tempo di induzione; se il tempo di residenza dei fluidi nelle condotte è infatti inferiore al tempo di induzione, non si avrà formazione di depositi. Si tratta di additivi di tipo cinetico (Kinetic Inhibitor, KI). Anche il secondo tipo agisce sulla cinetica degli idrati: non interessa la fase di nucleazione, ma la successiva fase di crescita dei cristalli. L'idea questa volta è che se i cristalli di idrati che si formano rimangono di piccole dimensioni e vengono sufficientemente dispersi, non si ha la formazione di un deposito. Questi additivi, che agiscono quindi da disperdenti dei cristalli di idrati che si vengono a formare, sono definiti antiagglomeranti (AA).

Finora però non sono stati individuati additivi, né di tipo cinetico né di tipo antiagglomerante, in grado di operare nelle condizioni tipiche degli alti fondali (sottoraffreddamenti superiori a 20 °C). Al fine di poter realizzare nuovi e più efficaci additivi anche in questo caso si sta cercando di capire il loro meccanismo di funzionamento attraverso la modellizzazione molecolare (Anderson *et al*., 2005).

Autopreservazione e valorizzazione del gas remoto

All'inizio degli anni Novanta, due gruppi di ricerca, uno in Russia (Yakushev e Istimin, 1992) e l'altro in Norvegia (Gudmundsson *et al.*, 1994), scoprirono in modo indipendente che in determinate condizioni gli idrati sono stabili cineticamente a pressione ambiente. Questi risultati sono stati successivamente verificati da altri gruppi di ricercatori; in **fig. 23** sono riportati i tempi di semivita (periodo necessario per dimezzare la loro concentrazione) misurati da Stern *et al.* (2001): è evidente che esiste un intervallo di temperature tra 242 e 271 K in cui la semivita è dell'ordine dei giorni, mentre per esempio al di sopra dello zero centigrado la semivita degli idrati è di pochi minuti. Questo comportamento, definito autopreservazione o preservazione anomala, ha evidentemente importanti conseguenze sia per la caratterizzazione di depositi naturali (che possono più facilmente essere campionati), sia per le procedure di perforazione attraverso strati di idrati, ma anche per un settore tecnologico che è stato rivitalizzato da questa scoperta: il trasporto del cosiddetto gas 'remoto', cioè del gas presente o in giacimenti a gas di piccole dimensioni o associato alla produzione di giacimenti a olio in

fig. 23. Velocità medie e tempi di semivita a cui gli idrati di metano raggiungono il 50% di dissociazione a 0,1 MPa dopo depressurizzazione a temperatura costante (i simboli vuoti rappresentano dati estrapolati per le situazioni in cui non si è raggiunta la dissociazione del 50%; Stern *et al.*, 2001).

regioni lontane dal mercato del gas. In queste situazioni il gas non può infatti essere trasportato al mercato finale sfruttando le due tecnologie convenzionali: le condotte e la liquefazione del metano (GNL; Gas Naturale Liquefatto). Entrambi i processi richiedono grandi investimenti e possono essere giustificati economicamente solo per ingenti volumi di gas. Esiste perciò una vasta quantità di gas che richiede nuove tecnologie per acquistare valore economico.

Attualmente i processi in fase di ricerca e sviluppo sono i seguenti: il Gas to Liquid (GTL), cioè la trasformazione del gas in prodotti liquidi facilmente trasportabili e con un valore maggiore; la compressione di gas naturale e l'impiego di nuove metaniere in grado di trasportare il gas naturale compresso (CNG, Compressed Natural Gas); il Gas to Wire (GTW), in cui il gas viene bruciato per generare energia elettrica che poi è distribuita mediante linee di trasmissione; il Gas to Solids (GTS) o Natural Gas Hydrates (NGH), cioè la trasformazione del gas in idrato e il suo trasporto in forma solida.

Poiché gli idrati agiscono da concentratori di metano, l'idea di stoccare e trasportare il gas in forma di idrato è stata proposta già nella prima metà del 20° secolo. Tuttavia, per la complessità del processo, che prevede una serie di operazioni (la produzione degli idrati, il trasporto via mare e la rigassificazione, in particolare il processamento di solidi in condizioni di alta pressione e bassa temperatura), tale idea non è mai stata presa in reale considerazione.

L'autopreservazione potrebbe consentire una sensibile riduzione dei costi della fase di trasporto, in quanto non sarebbero più necessarie metaniere in grado di sopportare pressioni elevate.

Il primo a sfruttare questa scoperta è stato, nel 1993, lo stesso J.S. Gudmundsson del Norwegian Institute of Technology di Trondheim in un brevetto mondiale su questa tecnologia. Contemporaneamente, egli ha attivato una collaborazione con una società di ingegneria (Aker Kvaerner) per lo sviluppo della tecnologia, la cui prima fase ha riguardato il confronto dei costi tra Natural Gas Hydrates (NHG è anche il nome della società costituita per applicare queste tecnologie) e GNL. È opportuno ricordare come il gas liquefatto abbia un fattore di compressione 3 volte e mezzo maggiore della formazione di idrati (densità GNL 422,6 kg/m^3), ma richieda un raffreddamento fino a −161,6 °C. Recenti studi eseguiti in Giappone hanno stimato costi di investimento del trasporto di gas in forma di idrato tra il 17 e il 23% più bassi rispetto al trasporto come idrocarburo liquefatto, e costi operativi globali tra il 18 e il 25% inferiori (considerando un ritorno sull'investimento del 10%). I due scenari presi in considerazione da queste valutazioni tecnico-economiche prevedevano il trasporto di 0,4 milioni di tonnellate di gas all'anno lungo 1.500 miglia nautiche e di 1 milione di tonnellate di gas all'anno lungo 3.500 miglia nautiche (quest'ultimo caso corrispondente al trasporto di gas dal Sud-Est asiatico al Giappone).

Altri si sono interessati alla tecnologia (il numero di brevetti è rapidamente cresciuto), ma sono due le società che hanno investito significativamente sino ad arrivare alla costruzione di impianti pilota di generazione di idrati: l'inglese BG e la giapponese Mitsui Engineering and Shipbuilding. Non si hanno però ancora esempi di test di tutta la catena di trasporto.

Cambiamenti climatici

Circa 55 milioni di anni fa ci fu un importante incremento della temperatura terrestre di circa 4-8 °C, definito il massimo termico del Tardo Paleocene (LPTM, Late Paleocene Thermal Maximum), che ha avuto notevoli

impatti sulla vita della Terra: nuovi mammiferi sono apparsi e molte specie animali marine si sono estinte. Questo straordinario evento è stato accompagnato da una consistente diminuzione del rapporto $^{12}C/^{13}C$, che è stato spiegato dagli scienziati che si occupano della valutazione del ciclo del carbonio con un aumento consistente del biossido di carbonio isotopicamente leggero nei mari. Recentemente è stata avanzata l'ipotesi che la ragione di tutto ciò sia da attribuire a uno sviluppo di metano da depositi di idrati poco stabili (v. par. 2.3.4): in particolare si è calcolato che sarebbero stati necessari $1\text{-}2 \cdot 10^{15}$ kg di metano (Katz *et al.*, 2002). Grandi quantità di metano arricchito in ^{12}C, presente nei fondali marini in forma di idrato nelle prime centinaia di metri (questa è anche la situazione odierna), avrebbero cominciato a essere rilasciate nel mare a causa di instabilità dei fondali marini indotte dall'aumento della temperatura iniziato nel Tardo Paleocene. Il metano gassoso così espulso dai sedimenti avrebbe reagito con l'ossigeno disciolto nei mari, producendo nuovo biossido di carbonio che sarebbe così entrato nel ciclo globale del carbonio. Temperature più elevate e minore ossigeno disciolto in acque molto più acide avrebbero ucciso molte delle specie viventi negli alti fondali. Sulla terra, maggiori concentrazioni di CO_2 e quindi temperature crescenti avrebbero indotto grandi migrazioni dei mammiferi. Nei successivi 140.000 anni il ciclo del carbonio e l'ossigeno si sono riportati alle condizioni precedenti, mentre le variazioni sull'ecosistema sono risultate persistenti.

Un altro studio ha riproposto lo stesso processo di rilascio di ingenti quantità di idrati, in relazione a un periodo molto più vicino a noi, il Tardo Quaternario (Kennet *et al.*, 2003). In questo caso gli autori non presentano prove così forti come per l'LPTM ma, considerando l'impatto che tale scenario avrebbe sulle ricerche riguardanti il clima, questo studio dovrebbe essere uno stimolo per ulteriori e più approfondite ricerche su una teoria definita in modo provocatorio 'l'ipotesi della pistola idrato'. È chiaro infatti che la possibilità che ingenti quantità di metano possano essere emesse e riaccumulate in brevi periodi di tempo (l'ultimo ciclo sarebbe avvenuto circa 15.000 anni fa) indicherebbe non solo che i depositi di idrati rispondono anche a variazioni climatiche minime, ma che si avrebbero già evidenze nel passato recente dell'effetto dell'aumento di gas serra sul clima; gli attuali studi sull'emissione di biossido di carbonio indotto dall'uso di combustibili fossili ne dovrebbero tenere conto.

Gli studi sulle proprietà dei depositi di idrati (sistemi stabili piuttosto che sistemi in condizioni stazionarie di continuo rilascio e accumulo) e sulla loro reale consistenza risultano quindi fondamentali non solo per definire la possibilità di un loro sfruttamento, ma anche per aumentare le nostre conoscenze sul clima.

Bibliografia citata

Anderson B.J. *et al.* (2004) *Accurate potentials for argon-water and methane-water interactions via* ab initio *methods and their application to clathrate hydrates*, «Journal of Physical Chemistry B», 108, 18705-18715.

Anderson B.J. *et al.* (2005) *Properties of inhibitors of methane hydrate formation via molecular dynamics simulations*, «Journal of the American Chemical Society», 127, 17852-17862.

Carcione J.M., Tinivella U. (2000) *Bottom simulating reflectors: seismic velocities and AVO effects*, «Geophysics», 65, 54-67.

Collett T.S., Dallimore S.R. (2002) *Detailed analysis of gas hydrate induced drilling and production hazards*, in: *Proceedings of the 4th International conference on gas hydrates*, Yokohama, 19-23 May, 47-52.

Dyadin Y.A. *et al.* (2002) *Gas hydrates at high pressure. State of the art*, in: *Proceedings of the 4th International conference on gas hydrates*, Yokohama, 19-23 May, 590-594.

Florusse L.J. *et al.* (2004) *Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate*, «Science», 306, 469-471.

Gudmundsson J. *et al.* (1994) *Storing natural gas as frozen hydrate*, «SPE Production and Facilites», February, 69-73.

Henninges J. *et al.* (2003) *Fibre-optic temperature measurements in boreholes*, in: *Bohrlochgeophysik und Gesteinsphysik. Proceedings of the 7th FKPE-Workshop*, Hannover, 23-24 October.

John V.T., Holder G.H. (1985) *Langmuir constants for spherical and linear molecules in clathrate hydrates. Validity of the cell theory*, «Journal of Physical Chemistry», 89, 3279-3285.

Katz D.L. *et al.* (1959) *Handbook of natural gas engineering*, New York, McGraw-Hill.

Katz M.E. *et al.* (2002) *The source and fate of massive carbon input during the latest Paleocene thermal maximum*, «Science», 286, 1531-1533.

Kennet J.P. *et al.* (2003) *Methane hydrates in Quaternary climate change. The clathrate gun hypothesis*, Washington (D.C.), American Geophysical Union.

Klauda J.B., Sandler S.I. (2002) Ab initio *intermolecular potentials for gas hydrates and their prediction*, «Journal of Physical Chemistry B», 106, 5722-5732.

Klauda J.B., Sandler S.I. (2005) *Global distribution of methane hydrate in Ocean sediment*, «Energy & Fuels», 19, 459-470.

Kobayashi R., Katz D.L. (1949) *Methane hydrate at high pressure*, «Journal of Petroleum Technology», 2579, 66-70.

Kobayashi R. *et al.* (1992) *Phase behavior of water/hydrocarbon system*, in: Bradley H.B. (editor in chief) *Petroleum engineering handbook*, Richardson (TX), SPE.

Koh C.A. (2002) *Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates*, «Chemical Society Review», 31, 157-167.

Kuhs W.F. *et al.* (2004) *Structural information and kinetic data from diffraction experiments on gas hydrates: quality, assessment and cross-checking with other methods*, in: *Proceedings of the CODATA Workshop GHDTM04 (Gas Hydrates Data Task Meeting 2004)*, Potsdam, 5-6 November.

KVENVOLDEN K.A. (1999) *Potential effects of gas hydrates on human welfare*, in: «Proceedings of the National Academy of Science», 96, 3420-3426.

KVENVOLDEN K.A., GRANTZ A. (1990) *Gas hydrates of the Arctic Ocean Region,* in: Grantz A. *et al.* (edited by) *The Arctic Ocean Region*, Boulder (CO), Geological Society of America, 539- 550.

LAI K. (2004) *Indian R&D activities on natural gas hydrates*, in: *Proceedings of the CODATA Workshop GHDTM04 (Gas Hydrates Data Task Meeting 2004)*, Potsdam, 5-6 November.

LERCHE I. (2000) *Estimates of worldwide gas hydrate resources*, «Energy Exploration and Exploitation», 18, 329-337.

MCDONALD I., JOYE S. (1997) *Lair of the "ice worm"*, «Quarterdeck Online», 5, 3.

MCMULLAN R.K., JEFFREY G.A. (1965) *Polyhedral clathrate hydrates. IX: Structure of ethylene oxide hydrate*, «Journal of Chemical Physics», 42, 2725-2732.

MAK T.C.W., MCMULLAN R.K. (1965) *Polyhedral clathrate hydrates. X: Structure of double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide*, «Journal of Chemical Physics», 42, 2732-2740.

MAO W.L. *et al.* (2002) *Hydrogen clusters in clathrate hydrate*, «Science», 297, 2247-2249.

MILKOV A.V. (2004) *Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?*, «Earth Science Review», 66, 183-197.

MORIDIS G.J. *et al.* (2004) *Numerical studies of gas production from several* CH_4 *hydrate zones at the Mallik site, Mackenzie Delta, Canada*, «Journal of Petroleum Science and Engineering», 43, 219-238.

RIPMEESTER J.A. (2000) *Hydrate research. From correlations to a knowledge-based discipline: the importance of structure*, «Annals of the New York Academy of Science», 912, 1-16.

RIPMEESTER J.A. *et al.* (1987) *A new clathrate hydrate structure*, «Nature», 325, 135-136.

SAWYER W.K. *et al.* (2000) *Comparative assessment of natural gas hydrate production models*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers/CERI gas technology symposium*, Calgary (Alberta), 3-5 April, SPE 62513.

SKOVBORG P., RASMUSSEN P. (1994) *A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates*, «Chemical Engineering Science», 49, 1131-1143.

SLOAN E.D. JR. (1998) *Clathrate hydrates of natural gases*, New York, Marcel Dekker.

SLOAN E.D. JR. (2000) *Hydrate engineering*, Richardson (TX), SPE.

STERN L.A. *et al.* (2001) *Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm*, «Journal of Physical Chemistry B», 105, 1756-1762.

SUBRAMANIAN S. *et al.* (2000) *Evidence of structure II hydrate formation from methane + ethane mixtures*, «Chemical Engineering Science», 55, 1981-1999.

SULTAN N. *et al.* (2004) *Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability*, «Marine Geology», 213, 379-401.

UDACHIN K.A. *et al.* (2001) *A dense and efficient clathrate hydrate structure with unusual cages*, «Angewandte Chemie International Edition», 40, 1303-1305.

WAALS J.M. VAN DER, PLATTEEUW J.C. (1959) *Clathrate solutions*, «Advances in Chemical Physics», 2, 1-57.

WANG J. (2004) *Progress of gas hydrate studies in China*, in: *Proceedings of the CODATA Workshop GHDTM04 (Gas Hydrates Data Task Meeting 2004)*, Potsdam, 5-6 November.

YAKUSHEV V., ISTIMIN V. (1992) *Gas hydrates self-preservation effect*, in: *Physics and chemistry of ice. Proceedings of the International symposium*, Sapporo, 1-6 September, 136-139.

ZHANG Q. *et al.* (2005) *Hydrate formation conditions of a hydrogen + methane gas mixture in tetrahydrofuran + water*, «Journal of Chemical Engineering Data», 50, 234-236.

ZHANG S.X. *et al.* (2000) *Hydrate formation conditions of hydrogen + hydrocarbons gas mixture*, «Journal of Chemical Engineering Data», 45, 908-911.

GIAN PAOLO BORGHI

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

2.4

Idrocarburi da liquefazione diretta di combustibili solidi

2.4.1 Introduzione

Il carbone è sempre stato impiegato, in maniera prevalente, per la generazione di potenza e in campo metallurgico. In più occasioni, però, si è presa in considerazione anche la possibilità di usarlo per la preparazione di idrocarburi liquidi da utilizzare nel trasporto veicolare.

La produzione di idrocarburi liquidi dal carbone (syncrude) può essere effettuata seguendo due diverse filiere tecnologiche: la liquefazione indiretta, ossia la gassificazione in gas di sintesi e successiva sintesi Fischer-Tropsch e la liquefazione diretta, ossia la trasformazione del carbone in idrocarburi liquidi in un unico passaggio mediante un processo di hydrocracking.

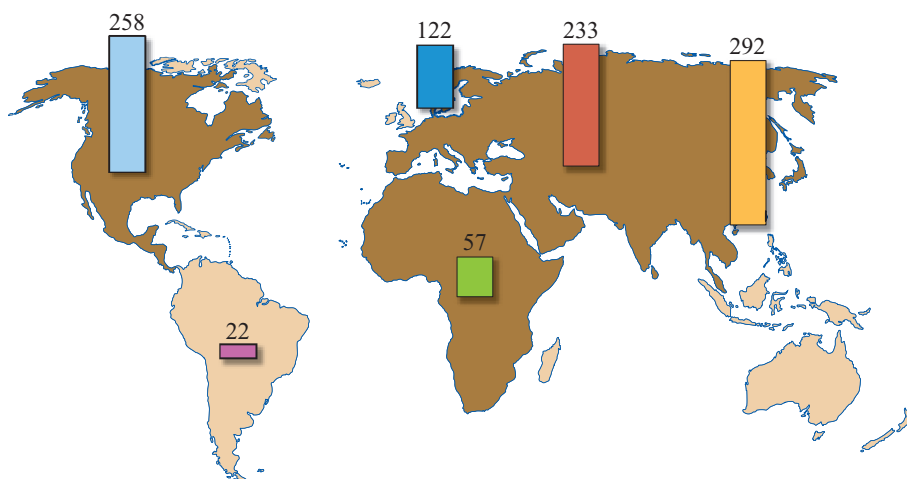
Queste tecnologie furono entrambe sviluppate in Germania prima della Seconda Guerra Mondiale per far fronte all'embargo petrolifero cui, allora, quel paese fu sottoposto e per produrre carburanti liquidi, utilizzando materie prime largamente disponibili sul suo territorio. A partire dal secondo dopoguerra, però, la grande disponibilità di greggio le ha rese largamente inutili, eccetto che per il Sudafrica (processi Sasol I e II), a causa dell'isolamento di quel paese dalla comunità internazionale, provocato dalla sua politica di apartheid (ormai superata). A partire dal 1967, anno del primo shock petrolifero, quelle tecnologie furono di nuovo prese in considerazione e per almeno 20 anni venne realizzato un intenso lavoro di R&S (ricerca e sviluppo) per individuare nuove soluzioni di processo in grado di rendere la produzione di syncrude da carbone competitiva con il petrolio. Nel caso della liquefazione diretta, per esempio, si ottennero importanti risultati che consentirono di migliorarne sensibilmente le prestazioni, giungendo a rendere fattibili processi in grado di produrre fino a 5 bbl di olio per 1 t di carbone trattato.

Sebbene venissero sviluppati diversi processi anche a livello di impianto dimostrativo, la caduta del prezzo del greggio a partire dal 1985 impedì, ancora una volta, l'affermazione di questa tecnologia a livello commerciale, provocando inoltre un taglio di spesa per gran parte delle attività di ricerca nel settore. Agli inizi del 2000, l'attenzione si è riaccesa grazie alla realizzazione di alcuni nuovi impianti industriali per la liquefazione del carbone in Asia (e in particolare in Cina), cioè in aree economicamente emergenti che dispongono di ingenti riserve di questa materia prima. Infatti, l'ulteriore affinamento della tecnologia e il conseguente abbassamento dei costi di produzione, insieme a considerazioni di carattere strategico, renderebbero attraenti iniziative industriali in questo settore, almeno a livello locale.

Ruolo del carbone nello scenario energetico internazionale

Il carbone è la fonte fossile più abbondante del nostro pianeta. Le riserve provate sono stimate intorno a 10^{12} t e rappresentano i 2/3 del totale dei combustibili fossili esistenti. Ai consumi attuali, questa fonte potrebbe durare per oltre 200 anni. La produzione mondiale di carbone (circa $5,410^{9}$ t/a nel 2003) copre 1/4 del fabbisogno energetico mondiale (10,6 Gtep/a nel 2003); inoltre, contrariamente all'olio e al gas naturale, le riserve di carbone sono ben distribuite a livello geografico e quasi la metà di esse sono localizzate in paesi dell'area OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico). In particolare, il 26,2% delle riserve provate sono situate nell'America Settentrionale; il 12,4% in Europa; il 23,5% nei paesi dell'ex URSS e ben il 29,7% nell'area Asia-Pacifico, ovvero in paesi come la Cina e l'India dove è concentrata una popolazione in forte sviluppo (**fig. 1**).

Questi fattori hanno contribuito a mantenere sufficientemente stabile nel tempo il prezzo di mercato di questo combustibile, anche in situazioni di forte tensione internazionale, come gli shock petroliferi o, più recentemente, la Guerra del Golfo e quella in Iraq (**fig. 2**). Il

fig. 1. Distribuzione delle riserve mondiali di carbone al 2002 in miliardi di t.

carbone, quindi, è la fonte energetica meno soggetta a rischi dal punto di vista della vulnerabilità sugli approvvigionamenti e la meno esposta alle perturbazioni di mercato, tanto che, negli scenari di lungo periodo disegnati dall'International Energy Agency (IEA, 2001), se ne prevede un prezzo pressoché costante in termini reali.

Per quanto riguarda i consumi, nell'arco dei prossimi 20 anni è prevista una crescita della domanda al ritmo dell'1,4% all'anno come valore medio, con tassi di crescita più importanti per i paesi dell'area Asia-Pacifico. L'aumento del consumo di carbone è principalmente legato alla possibilità di utilizzazione nella generazione elettrica in paesi in via di sviluppo, in particolare in Cina e in India, ma anche all'affermarsi di tecnologie – come la gassificazione con sequestrazione del biossido di carbonio prodotto – in grado di migliorare l'accettabilità sociale del carbone nei confronti dell'inquinamento locale e il suo potenziale impatto sui cambiamento climatici.

Per quanto riguarda la liquefazione, ovvero la trasformazione del carbone in miscele liquide di idrocarburi per la produzione di carburanti, non è ancora chiaro se nei prossimi decenni il mercato energetico mondiale potrà beneficiare dell'uso di queste tecnologie, anche se, almeno a livello locale, sembra già che ci possano essere spazi per una sua affermazione.

fig. 2. Prezzi medi di mercato delle principali fonti fossili.

Estrazione del carbone e tecnologie di pretrattamento

Il termine tecnico per denominare l'estrazione del carbone è 'coltivazione'. Essa può avvenire in superficie (miniere a cielo aperto), oppure in profondità se il giacimento è posto oltre 70 m al di sotto della superficie terrestre.

Nella coltivazione a cielo aperto si inizia con lo sbancamento del terreno e poi si procede con il recupero del carbone, utilizzando sistemi meccanici che sono diversi a seconda del tipo di miniera. La coltivazione a cielo aperto è veloce, relativamente economica in quanto limita l'impiego di manodopera senza presentare rischi eccessivi e consente di estrarre fino al 95% del carbone presente nel giacimento. Essa, per lo più, è in uso nei giacimenti di lignite – o comunque di carboni di basso rango (*brown coal*) – ed è quindi conveniente quando questi sono molto estesi.

I giacimenti di carbone di rango superiore, invece, sono posti a grandi profondità (fino a oltre 1.000 m) e vengono coltivati in sotterraneo, mediante l'escavazione di pozzi fino al raggiungimento del filone minerario, che può avere uno spessore compreso tra qualche cm e diverse decine di m. Il filone, poi, viene messo in produzione utilizzando tecniche più o meno sofisticate, che vanno dal *conventional mining*, ovvero dall'intervento diretto dell'uomo all'interno della miniera, all'utilizzazione di tecniche meccaniche diverse tra cui, in particolare, le cosiddette *room and pillar mining* e *longwall mining*. Nel primo caso si adoperano macchine speciali chiamate *continuous miner*, in grado di creare una serie di cavità all'interno della miniera stessa; la

tecnica del *longwall mining*, invece, prevede la creazione di due gallerie parallele distanti fino a 200 m che vengono poi collegate con una terza galleria, all'interno della quale speciali macchine con pale rotanti scavano il carbone e creano un fronte che avanza progressivamente all'interno del filone. Con queste tecniche è possibile recuperare oltre il 50% del carbone presente nel giacimento (Franklin, 1997).

Una volta estratto, il carbone può essere venduto tal quale, oppure può essere pretrattato per rimuovere la componente minerale, riducendo così anche il tenore di contaminanti (per esempio, lo zolfo inorganico). Con il termine pretrattamento, o lavaggio del carbone (*coal beneficiation*; Mishra e Klimpel, 1987), si intendono le operazioni generalmente effettuate a bocca di miniera, al fine di predisporre il carbone all'uso finale – la lavorazione a coke, la combustione in centrali termico-elettriche, la conversione – per ridurre i costi di trasporto e di gestione delle future ceneri, oltre che disporre di un substrato più facile da trattare negli impianti a valle.

Le operazioni di *coal beneficiation* vanno dalla semplice macinazione per liberare in modo grossolano la componente organica da alcune sostanze inquinanti inorganiche (per lo più non combustibili), a trattamenti anche sofisticati e costosi in grado di ridurre in modo significativo la concentrazione della componente minerale. Il grado di rimozione della componente inorganica dipende dalle caratteristiche della sua distribuzione nella componente organica combustibile, cosicché quanto maggiore è il grado di dispersione, tanto più spinta dovrà essere la macinazione e quindi meno economico l'intero processo di lavaggio.

I componenti inorganici più frequenti sono le argille, i carbonati e le piriti, che hanno una densità significativamente più alta (anche doppia o tripla) della componente organica. Di conseguenza, i processi di gran lunga più diffusi per lavare il carbone sono di tipo gravimetrico, vale a dire processi che sfruttano proprio le differenze di densità. Il tenore di componenti inorganici presenti nel carbone grezzo di miniera può giungere fino al 40%; mediante lavaggi gravimetrici esso può essere ridotto fino al 2-5%. I trattamenti gravimetrici possono essere realizzati utilizzando semplici tavole a scosse, ma anche fluidi a diversa densità (sospensioni di magnetite finissima in acqua) in vasche di decantazione oppure nei più moderni idrocicloni. Quasi sempre, nelle acque di processo, tali trattamenti danno origine a una componente di polveri fini di carbone, che poi deve essere recuperata selettivamente con metodiche *ad hoc*, per es., la flottazione a schiuma (*froth flotation*) mediante la quale le particelle di carbone vengono agglomerate selettivamente, utilizzando una schiuma prodotta dall'aria insufflata in un bagno d'acqua, che contiene agenti chimici in grado di facilitare il ricompattamento della componente organica, facilitandone così la separazione.

Dal punto di vista dello sviluppo industriale, i processi gravimetrici sono di gran lunga i più adottati, anche se esistono altre tecnologie basate su trattamenti chimico-fisici che sfruttano le diverse proprietà superficiali del carbone, rispetto alla componente minerale: per esempio, la flottazione a schiuma oppure l'agglomerazione a olio.

Proprietà e caratteristiche chimiche del carbone

Il carbone fossile è una roccia sedimentaria originata da sostanze organiche, accompagnate da sostanze minerali e acqua. La componente organica si presenta in numerose varietà distinte, in base al grado di carbonificazione che ne determina la classificazione (o rango), secondo i parametri indicati dall'American Society for Testing and Materials (ASTM D388-99e1). Poiché il carbone contiene umidità e ceneri (o, meglio, componente minerale), i dati ricavati dall'analisi, nonché le rese di conversione dei processi di liquefazione diretta, devono specificare a quale frazione del campione si riferiscono (base di riferimento): *ar* (*as received*), ovvero sul campione tal quale; *dry*, cioè rispetto alla frazione secca; *daf* o *maf* (*dry-ash-free* o *mixture-ash-free*) o più propriamente *dmmf* (*dry-mineral-matter-free*), ovvero rispetto alla sola componente organica.

I carboni che hanno un potere calorifico superiore a 14.000 Btu/lb (base *dmmf*) vengono classificati in base al contenuto di carbonio fisso, mentre al di sotto di questo valore la classificazione è in funzione del potere calorifico (**tab. 1**).

Normalmente, i carboni vengono caratterizzati utilizzando due protocolli di analisi – analisi prossima (*proximate analysis*) e analisi elementare (*ultimate analysis*) – anch'essi standardizzati dall'ASTM; il primo definisce le proprietà di tipo applicativo, quali umidità, contenuto di volatili, carbonio fisso, ceneri (ASTM D3172-89), mentre il secondo definisce le caratteristiche chimiche, come la composizione elementare (ASTM D3176-89).

I carboni di basso rango – ligniti e carboni sub-bituminosi – hanno contenuti di umidità molto elevati e una struttura organica ricca in ossigeno (fino al 20% in peso). I carboni bituminosi – che al loro interno vengono ulteriormente suddivisi in altre tre classi in base al contenuto di componenti volatili – hanno un minor contenuto di ossigeno (2-10%) e presentano rapporti H/C compresi tra 0,6 e 0,8. Le antraciti devono essere considerate l'ultimo stadio del processo di carbonificazione, in quanto hanno un ridotto contenuto di componenti volatili e la loro composizione elementare presenta un basso rapporto H/C ($<$0,6) nonché un ridotto contenuto di ossigeno (1-2%).

Dal punto di vista microscopico, la struttura organica del carbone viene solitamente classificata in base alle

tab. 1. Classificazione del carbone in base al rango secondo ASTM D388-99e1

Rango	Sigla ASTM	% Carbonio fisso (*dmmf*)	% Volatili (*dmmf*)	Potere calorifico superiore (*dmmf*), Btu/lb	% Riflettanza della vitrinite (max)
Antracite	an	>92	<8		7
Semi-antracite	sa	86-92	8-14		2,83
Bituminoso bassovolatile	lvb	78-86	14-22		1,97
Bituminoso mediovolatile	mvb	69-78	22-31	>14.000	1,58
Bituminoso altovolatile (A, B, C)	hvAb hvBb hvCb	<69	>31	11.500-14.000	1,03
Sub-bituminoso (A, B, C)	subA subB subC			8.300-11.500	0,63
Lignite (A, B)	ligA ligB			6.300-8.300	0,42
Torba				<6.300	0,20

caratteristiche ottiche (riflettanza della luce) e morfologiche delle diverse componenti definite macerali o minerali organici. Convenzionalmente, i macerali possono essere raggruppati in tre diverse tipologie primarie denominate vitrinite, inertinite e liptinite (o exinite), che a loro volta possono essere suddivise in sottogruppi (Stach *et al.*, 1982). I macerali hanno caratteristiche chimiche differenti poiché derivano dalle diverse componenti organiche di piante e di microrganismi che hanno generato il carbone. I macerali appartenenti al gruppo delle vitriniti sono i più abbondanti e rappresentativi della struttura del carbone; essi derivano dalla componente cellulosica e dalla lignina e rappresentano il 50-90% del totale della struttura maceralica del carbone. I macerali di tipo inertinite (5-40% del totale) hanno la stessa origine biologica delle vitriniti, ma sono stati fortemente degradati (ossidati) nella prima fase del processo di carbonificazione e pertanto presentano un contenuto di idrogeno significativamente più basso rispetto alle altre componenti. Infine, i macerali del gruppo delle liptiniti (5-15% del totale) sono i derivati delle componenti resinose e cerose delle piante. Dal punto di vista chimico, le principali differenze riguardano pertanto il rapporto H/C (che diminuisce dalla liptinite alla vitrinite alla inertinite), mentre il contenuto di ossigeno è significativamente minore nel caso della liptinite. Queste differenze si riflettono in modo significativo sulla reattività dei macerali nei riguardi del cracking termico e dell'idrogenazione, ovvero delle principali reazioni coinvolte nel processo di liquefazione diretta. L'inertinite è la componente meno reattiva e spesso, nelle reazioni di liquefazione, viene identificata come IOM (Insoluble Organic Matter).

La componente organica del carbone è intimamente mescolata con una componente minerale altrettanto complessa, costituita prevalentemente da argille (illite, montmorillonite, caolinite, ecc.), carbonati (calcite, dolomite, ecc.) e solfuri di ferro (in particolare, pirite), ma anche silicati, solfuri, fosfati e ossidi. Pertanto, oltre agli elementi che caratterizzano la componente organica (carbonio, idrogeno, zolfo, azoto e ossigeno), gli altri elementi che vengono solitamente ricercati ed espressi come ossidi sono alluminio, calcio, sodio, potassio, ferro, titanio, magnesio, fosforo, zolfo (Al_2O_3, CaO, Na_2O, K_2O, Fe_2O_3, TiO_2, MgO, P_2O_3 e SO_3).

Le **tabb. 2** e **3** riportano le caratteristiche di alcuni carboni di differente rango, tipicamente utilizzati in processi di liquefazione diretta. Come si può osservare, essi vanno dalle ligniti ai bituminosi altovolatili. Tra questi, si ricorda che l'Illinois n. 6, ovvero il carbone più studiato per questo tipo di applicazione, negli Stati Uniti è considerato come la carica di riferimento per valutare le prestazioni dei diversi processi.

Chimica della liquefazione diretta

La struttura organica del carbone viene solitamente rappresentata come una macromolecola tridimensionale priva di unità monomeriche ripetitive e costituita, principalmente, da carbonio e idrogeno, oltre che da significative quantità di ossigeno, azoto e zolfo. Questa macrostruttura risulta insolubile nei comuni solventi, ma può inglobare molecole idrocarburiche più piccole, estraibili

tab. 2. Caratteristiche della composizione (analisi prossima) di carboni di rango diverso

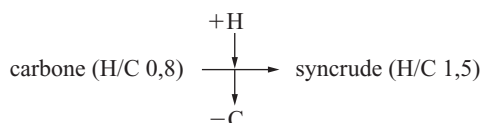
	Campione A	Campione B	Campione C	Campione D	Illinois n. 6
Classificazione ASTM	ligA	subA	hvCb	mvb	hvCb
Analisi prossima (% *As Received*)					
Umidità	34,8	14,9	9,8	1,9	4,7
Ceneri	5,6	7,6	6,0	11,9	11,0
Materie volatili	30,4	33,9	32,8	25,3	36,0
Carbonio fisso	29,2	43,6	51,4	60,9	48,3
Potere calorofico superiore (Btu/lb *dmmf*)	8.100	11.000	10.900	14.920	12.600

tab. 3. Caratteristiche chimiche (analisi elementare) di alcuni campioni di carbone utilizzati in processi di liquefazione diretta

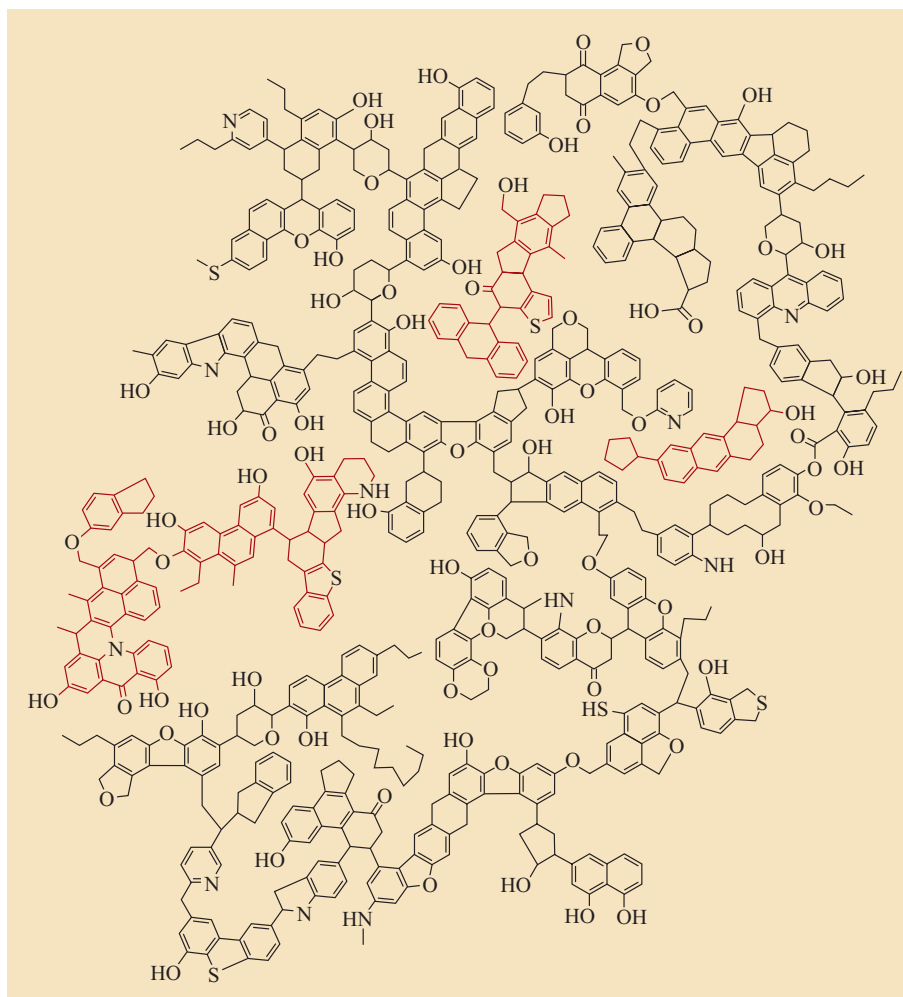
	Martin Lake (Texas)	Wyodak	Pittsburgh	Illinois n. 6
Classificazione ASTM	ligA	subB	hvAb	hvCb
Analisi elementare (% *daf*)				
Carbonio	74,4	76,2	84,7	79,8
Idrogeno	5,0	6,2	5,8	5,4
Azoto	1,1	1,1	1,7	1,6
Zolfo totale	1,4	0,5	1,2	3,7
Ossigeno*	18,1	16,0	6,6	9,5
Composizione in macerali (% vol)				
Vitrinite Liptinite Inertinite				89,1 5,1 5,9

* Il contenuto di ossigeno è calcolato sottraendo a 100 la somma degli altri elementi.

con solventi polari come la chinolina o il tetraidrofurano (**fig. 3**). Poiché nel carbone il rapporto H/C è significativamente più basso che nell'olio (0,7-0,9 e 1,4-2,0 rispettivamente), la trasformazione del carbone in syncrude può avvenire o per rimozione del carbonio o per aggiunta di idrogeno:

$$\text{carbone (H/C 0,8)} \xrightarrow[-\text{C}]{+\text{H}} \text{syncrude (H/C 1,5)}$$

La prima soluzione, che è la più vecchia, prevede la pirolisi del carbone ad alta temperatura (T>600 °C) e consente la produzione di liquidi altamente aromatici (tar) e di coke, che può essere utilizzato nell'industria metallurgica. La resa in liquidi è in funzione delle caratteristiche della carica, ma in genere non supera valori intorno a 1,5 bbl/t di carbone; pertanto questa opzione non può essere considerata seriamente se l'obiettivo è quello di produrre il greggio sintetico. L'opzione classica per liquefare il carbone in modo diretto rimane pertanto l'idrogenazione. Questa reazione viene solitamente condotta ad alta temperatura (T>400 °C) e ad alta pressione parziale di idrogeno, alimentando il carbone miscelato con un olio pesante, utilizzato come solvente di reazione. La chimica del processo di conversione del carbone in syncrude o in distillati può essere descritta secondo un meccanismo che prevede due stadi successivi:

- *coal-dissolution*, ovvero trasformazione del carbone in materiale organico solubile (*coal liquids*) per effetto del rapido rilascio di componenti volatili dovuto all'aumento di temperatura e all'azione del solvente;

fig. 3. Struttura organica del carbone secondo Shinn (Shinn, 1984).

- *coal-liquid conversion* e *upgrading*, vale a dire ulteriore riduzione del peso molecolare fino alla produzione di distillati e miglioramento della qualità dei prodotti per effetto delle reazioni di idrogenazione che comportano un aumento del rapporto H/C e di una diminuzione del contenuto di eteroatomi.

La prima fase del processo, pertanto, comporta la rottura omolitica dei legami più deboli presenti nella struttura del carbone, dovuta all'aumento di temperatura (cracking) e la successiva stabilizzazione dei radicali prodotti mediante idrogenazione (**fig. 4**).

Una efficace saturazione dei radicali è estremamente importante per evitare una loro ricombinazione (retropolimerizzazione) a formare strutture altamente aromatiche e meno reattive della carica di partenza, che vanno sotto il nome di *char*, con conseguente riduzione della resa in liquidi e aumento delle problematiche di separazione a valle dei prodotti.

Il trasferimento di idrogeno dalla fase gassosa ai prodotti di cracking può essere catalizzato da solfuri metallici dispersi nella carica. Un classico catalizzatore è il solfuro di ferro, che spesso può essere presente nel carbone stesso sotto forma di pirite, la quale, nelle condizioni di reazione tipiche dei processi di liquefazione, si trasforma in pirrotite, ovvero in solfuro di ferro non stechiometrico FeS_{1-x} con una discreta attività catalitica nei confronti dell'idrogenazione. Altri catalizzatori di idrogenazione – solitamente impiegati in fase dispersa a basse concentrazioni (centinaia di ppm) – sono i classici solfuri dei metalli di transizione tra cui il molibdeno, che può essere aggiunto utilizzando precursori di varia natura solubili in acqua o in olio (v. par. 2.4.5). La decomposizione *in situ* di tali precursori genera una polvere finissima, costituita da lamelle nanometriche di molibdenite (MoS_2) a basso grado di aggregazione (nanocluster) e altamente dispersa all'interno della carica. Le caratteristiche morfologiche e l'assenza di supporti porosi rendono la molibdenite particolarmente adatta per operare efficacemente come catalizzatore di idrogenazione in sistemi particolarmente difficili per la presenza di alte concentrazioni di veleni, come appunto il carbone. L'attività catalitica della molibdenite in ambiente idrogenante sembra dovuta alla formazione di 'vacanze' di zolfo sui profili dei

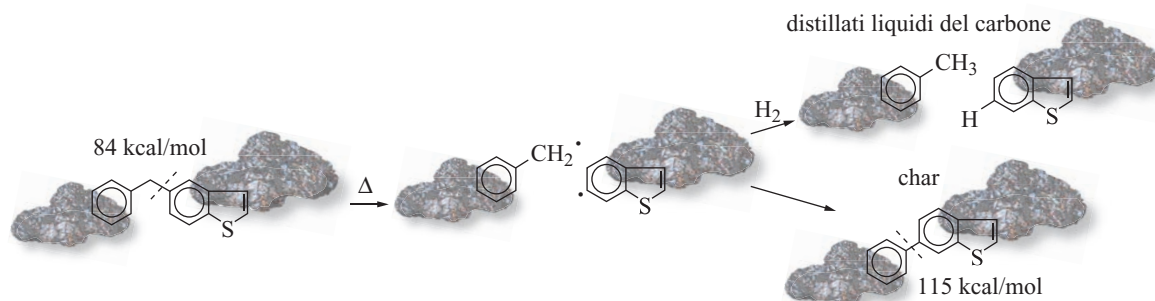



fig. 4. Rappresentazione semplificata del processo di liquefazione diretta del carbone.

nanocluster per effetto dell'interazione dell'idrogeno con MoS_2 e formazione di gruppi —SH che evolvono a H_2S (Byskov *et al.*, 2000). Tali 'vacanze' sono state effettivamente osservate mediante indagine STM (Scanning Tunnelling Microscopy) su cluster triangolari di molibdenite (Derouane, 2000; **fig. 5**).

Oltre all'idrogeno molecolare utilizzato in presenza di opportuni catalizzatori generalmente mescolati nella sospensione (slurry) olio/carbone, una modalità particolarmente efficace per trasferire l'idrogeno è quella dei solventi donatori di idrogeno (*H-donor solvent*): miscele di idrocarburi aromatici parzialmente idrogenati contenenti strutture del tipo di quella della tetralina, che possono facilmente trasferire idrogeno al carbone, trasformandosi nei corrispondenti idrocarburi aromatici (per esempio naphthalina; **fig. 6**). Questa modalità è particolarmente efficace nello stadio di dissoluzione del carbone, anche perché, data la loro struttura fortemente aromatica, i donatori svolgono un'eccellente azione solvente nei riguardi degli intermedi reattivi prodotti dal cracking.

fig. 5. Immagine al microscopio a scansione a effetto tunnel di un nanocluster di molibdenite esposto all'idrogeno a 673 K (Derouane, 2000).

La prima fase del processo di liquefazione, pertanto, genera gas (oltre agli idrocarburi C_1-C_4, anche gas non idrocarburici come H_2S, NH_3 e H_2O) e una complessa miscela di idrocarburi a peso molecolare e polarità decrescente, generalmente identificati in base a criteri di solubilità in solventi organici: char e/o IOM, preasfalteni (solubili in tetraidrofurano o piridina), asfalteni (solubili in solventi aromatici quali il toluene), malteni (solubili in solventi paraffinici). Con il procedere della reazione e in funzione delle condizioni operative impiegate (severità del processo), questi pseudocomponenti producono frammenti idrogenati sempre più piccoli, generando una miscela di liquidi idrocarburici di diversa volatilità (distillati, gasoli pesanti e residui), oppure degradando a materiale organico refrattario (**fig. 7**). Nei processi di seconda generazione, questo stadio della reazione viene generalmente condotto a bassa severità per controllare meglio la produzione di radicali e garantire un efficace trasferimento di idrogeno dal solvente donatore o dalla fase gassosa al frammento reattivo (*hydrogen-uptake*).

Dal punto di vista cinetico, la reazione di conversione del carbone può essere descritta come il risultato di una serie di reazioni parallele del primo ordine di diverse velocità, dove quest'ultime rappresentano la rottura omolitica di legami di forza diversa all'interno della matrice carbone (Gorin, 1981):

$$C_T - C = \sum_{i=1}^{n} C_i e^{-k_i t}$$

dove C_T rappresenta la percentuale massima (in peso) di carbone convertibile, C è la conversione al tempo t e C_i esprime la percentuale iniziale (in peso) di carbone *maf* soggetto a un processo di decomposizione caratterizzato da una costante di velocità k_i. In modo del tutto analogo, può essere espressa la cinetica di trasferimento dell'idrogeno. Utilizzando questa rappresentazione, un buon accordo con i dati sperimentali può già essere ottenuto dividendo il carbone in due classi di reattività. I valori di energia di attivazione che risultano sono in funzione del tipo di carbone utilizzato: per esempio, per il carbone

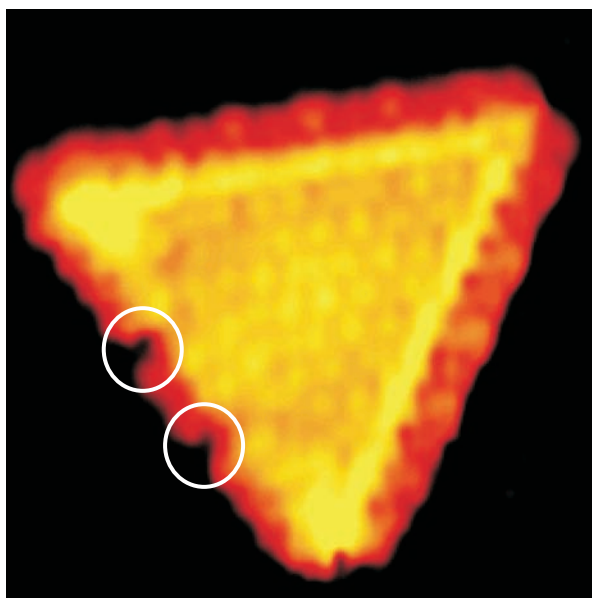
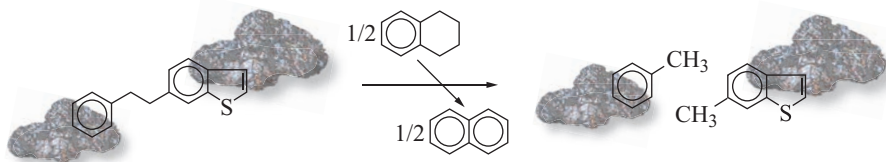



fig. 6. Idroliquefazione del carbone mediante solventi donatori di idrogeno.

bituminoso altovolatile Pittsburgh seam, l'energia di attivazione calcolata per le diverse reazioni è compresa tra 30 e 45 kcal/mol.

Dopo essere stato liquefatto, il syncrude prodotto viene trasformato in naphtha e gasolio per il procedere delle reazioni di cracking e di idrogenazione, favorite dalla presenza di idrogeno molecolare e di opportuni catalizzatori, in grado di facilitare la rimozione dei principali veleni costituiti dallo zolfo mediante reazioni HDS (HydroDeSulphuration), dall'azoto mediante reazioni HDN (HydroDeNitrogenation) e dall'ossigeno mediante reazioni HDO (HydroDeOxigenation). Questa seconda fase del processo può essere condotta in un reattore differente, spesso dopo la separazione della componente minerale dai prodotti di conversione mediante filtrazione, centrifugazione oppure estrazione con solventi (*solvent deashing*). In questo modo i liquidi da carbone possono essere sottoposti a processo su reattori a letto fisso oppure a letto espanso (*ebullated bed*), utilizzando tradizionali catalizzatori di hydrotreating a base di NiMo, CoMo, NiW, ecc., su allumina.

fig. 7. Rappresentazione grafica del processo di liquefazione diretta del carbone.

Per quanto è stato detto, appare chiaro che i processi di liquefazione diretta comportano un forte consumo di idrogeno che, pertanto, costituisce una delle principali voci di costo dell'intero processo.

L'idrogeno per usi energetici, infatti, viene prodotto a partire da combustibili idrocarburici di varia natura (solidi, liquidi o gassosi) utilizzando opportune tecnologie quali lo *steam reforming*, l'*autothermal reforming* e la gassificazione (detta anche ossidazione parziale, Partial Oxidation, POx), ovvero processi particolarmente svantaggiosi dal punto di vista energetico (Chauvel e Lefebvre, 1989). Nel caso della liquefazione diretta, la soluzione di gran lunga più interessante sembra essere la gassificazione, che può essere alimentata direttamente con carbone oltre che con i residui organici che non hanno reagito, recuperati dall'unità di liquefazione. In questo modo la produzione di syncrude è legata a un'unica fonte fossile primaria (**fig. 8**).

Utilizzando il meglio della tecnologia disponibile, per un carbone bituminoso è possibile stimare che per produrre 1 bbl di syncrude si debbano processare circa 250 kg di carbone (base *daf*), di cui il 20-25% viene impiegato per la produzione di idrogeno per mezzo della POx, con un rendimento complessivo di circa il 70-75%.

2.4.2 Tecnologia di liquefazione

Processo Bergius

I primi tentativi riguardanti la liquefazione diretta furono eseguiti in Germania a partire dal 1920 da Friedrich Bergius. Da allora, sono state proposte e sviluppate numerose soluzioni intese a migliorare le prestazioni e la economicità della tecnologia, nel tentativo di rendere la liquefazione diretta del carbone un'opzione realmente percorribile per produrre carburanti sintetici alternativi a quelli ottenuti dall'olio.

Il processo Bergius prevedeva l'idrogenazione diretta del carbone ad alta temperatura (430-480 °C) e alta pressione (fino a 700 bar). Per facilitarla ed evitare problemi di erosione dei materiali, il carbone veniva alimentato nel reattore sotto forma di sospensione in olio. La reazione era catalizzata da materiali a base ferrosa quali ossido di ferro o *red mud* (Bergius e Billiwiller, 1919), un sottoprodotto dell'industria dell'alluminio a base di ossidi di ferro, di alluminio e di titanio.

Il primo impianto industriale basato su questa tecnologia fu costruito dalla Farbenindustrie nel 1927 a

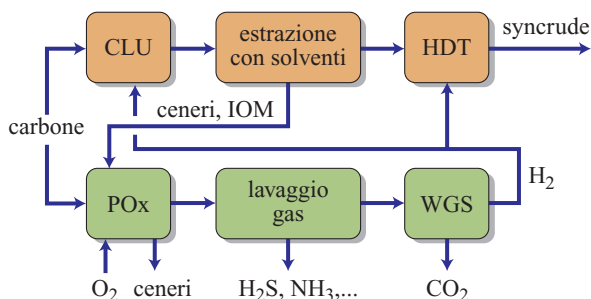



fig. 8. Schema integrato del processo di liquefazione diretta del carbone e produzione di idrogeno.
CLU, unità di liquefazione del carbone;
HDT, hydrotreating dei liquidi da carbone;
POx, gassificazione; WGS, sezione di Water Gas Shift.

Leuna (Germania) e prevedeva due stadi successivi di idrogenazione. Il primo, denominato poi LPH (Liquid-Phase Hydrogenation), produceva un distillato medio che in seguito veniva ulteriormente idrogenato in fase vapore (secondo stadio) fino a ottenere benzina e gasolio diesel. Negli anni successivi furono costruiti diversi altri impianti che consentirono alla Germania di produrre quote significative di carburante per sostenere lo sforzo bellico: basti pensare che, verso la fine della Seconda Guerra Mondiale, i 18 impianti di liquefazione diretta e i 9 di liquefazione indiretta erano in grado di produrre $4 \cdot 10^6$ t/a di benzina, ovvero il 90% del consumo nazionale.

Con la fine della guerra, i paesi alleati entrarono in possesso delle informazioni riguardanti i processi di liquefazione del carbone e lo US Bureau of Mines finanziò la Bechtel Corporation allo scopo di realizzare un impianto dimostrativo da 200 bbl/d alimentato da carbone sub-bituminoso North Dakota. Subito dopo, la grande disponibilità di olio proveniente dal Medio Oriente arrestò di fatto lo sviluppo dei processi di liquefazione, finché, come si è già detto, con la prima crisi petrolifera del 1967 si tornò a considerare la possibilità di produrre greggi sintetici da carbone. In quegli anni, infatti, vennero avviati numerosi programmi di R&S nel campo della liquefazione diretta e indiretta del carbone, che portarono alla definizione di diversi processi sviluppati nei decenni successivi.

Processi del secondo dopoguerra

Nel periodo compreso tra la metà degli anni Sessanta e il 1985, venne avviata una serie di iniziative industriali miranti a sviluppare tecnologie di liquefazione diretta in grado di produrre syncrude a costi competitivi con l'olio, allo scopo di ridurre la dipendenza dei paesi occidentali dai paesi produttori di greggio. Gran parte di questo sforzo di R&S fu sostenuto dagli Stati Uniti attraverso l'intervento diretto di diverse compagnie petrolifere (in particolare Exxon e Gulf Oil) e il finanziamento statale da parte del DOE (Department Of Energy) con numerosi progetti affidati a strutture di ricerca pubbliche e private quali il Pittsburgh Energy and Technology Centre, l'Oak Ridge National Laboratories, il SRI International (già Stanford Research Institute) e molti centri universitari.

Benché l'approccio chimico di base rimanesse invariato rispetto a quanto sviluppato da Bergius, l'approfondimento degli aspetti chimici e chimico-fisici del processo di idrogenazione del carbone consentì di definire schemi di reazione e condizioni operative che permettevano di idrogenare il carbone in modo più razionale, cioè consentendo di: *a*) ridurre le condizioni di severità del processo; *b*) facilitare il processo di trasferimento di idrogeno dalla fase gassosa al carbone; *c*) migliorare le rese di conversione e la selettività in liquidi piuttosto che in gas idrocarburici; *d*) favorire l'eliminazione di veleni dal greggio sintetico attraverso l'uso di catalizzatori in grado di facilitare la rimozione di eteroatomi. Numerosi processi furono proposti e sperimentati su scala di laboratorio o su quella di piccolo impianto pilota e per tre di essi si arrivò alla realizzazione di unità di taglia preindustriale.

Processi SRC I e II

I processi SRC (Solvent Refined Coal) I e SRC II furono sviluppati da Gulf Oil a partire dagli anni Sessanta. Il primo processo aveva lo scopo di produrre un combustibile solido pulito, ossia una sorta di carbone valorizzato tramite la rimozione delle componenti minerali e a basso contenuto di zolfo. Tra il 1965 e il 1974 furono realizzati due impianti dimostrativi da 6 e 50 t/d rispettivamente a Wilsonville e Fort Lewis (Stati Uniti).

Il processo SRC I prevede il mescolamento del carbone con un solvente aromatico in rapporti compresi tra 1:2 e 1:3 e la sua dissoluzione per effetto di hydrotreating a bassa severità, condotto a circa 440 °C e 70 bar per 30-60 minuti, ma in assenza di catalizzatori specifici. Dopo l'hydrotreating, il prodotto liquido viene filtrato e il solvente recuperato e riciclato mediante distillazione.

Il processo SRC II, che è una evoluzione della tecnologia SRC, fu sviluppato utilizzando l'impianto di Fort Lewis per massimizzare la produzione di distillati, che comunque rimane dell'ordine del 20-25% rispetto al carbone alimentato. In questo caso, la sospensione carbone-solvente di ricircolo viene idrogenata in condizioni di severità decisamente maggiori rispetto all'SRC I (460 °C e pressione fino a 190 bar). Al contrario del processo EDS (Exxon Donor Solvent; v. oltre), in questo caso il solvente di ricircolo, costituito da una frazione pesante degli effluenti di liquefazione, non viene idrogenato prima di essere riutilizzato.

Processo EDS

Negli anni Settanta Exxon promosse un importante programma di ricerca industriale per lo sviluppo di una nuova tecnologia di liquefazione diretta basata sull'utilizzazione di solventi donatori di idrogeno. Il programma fu parzialmente finanziato dal DOE e portò alla realizzazione di un impianto dimostrativo da 250 t/d a Baytown (Texas). L'impianto fu realizzato nel 1980 e rimase operativo per due anni, dimostrando così la fattibilità tecnologica del processo: questo prevede l'idrogenazione del carbone in un mezzo atto a trasferire idrogeno dalla fase gassosa al carbone, senza l'uso di catalizzatori di idrogenazione (H-donor solvent).

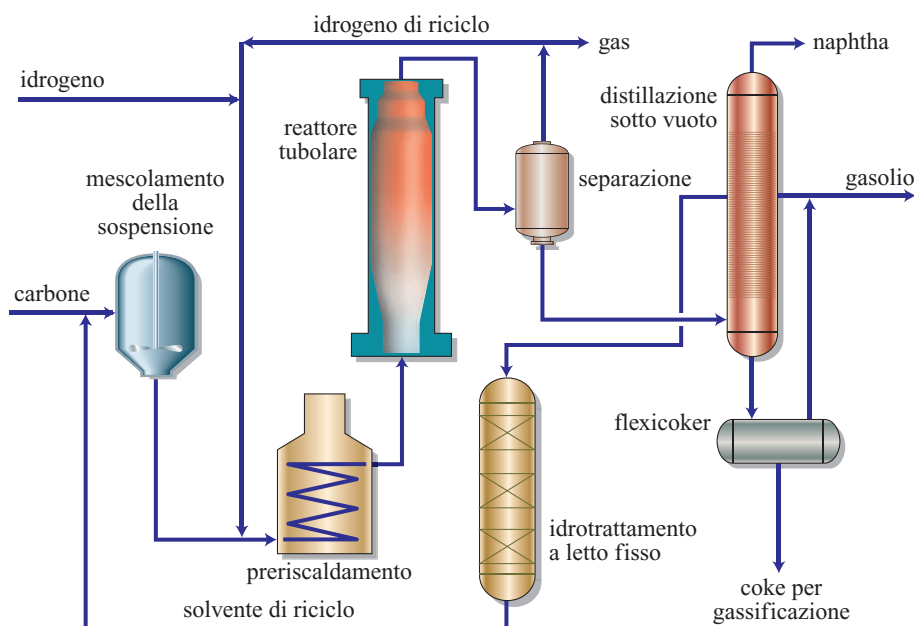
Lo schema del processo prevede che il carbone venga alimentato nel reattore sotto forma di sospensione, con un opportuno solvente aromatico parzialmente idrogenato, ottenuto per idrogenazione catalitica su un reattore a letto fisso di una frazione *ad hoc* del prodotto di conversione del carbone (**fig. 9**). L'idrogenazione del solvente viene gestita in modo tale da favorire la produzione di strutture nafteno-aromatiche del tipo del tetraidronaphthalene (tetralina), che poi fungono da donatori di idrogeno durante la liquefazione. Il reattore di conversione del carbone opera alla temperatura di 420-460 °C e alla pressione di idrogeno di 100-140 bar, in funzione del tipo di carbone utilizzato. I prodotti di reazione vengono inviati poi a un'unità di frazionamento per il recupero dei distillati e del solvente di riciclo, mentre il residuo di distillazione, contenente la parte organica che non ha reagito e la componente minerale, può essere inviato a una unità di coking per recuperare una quota aggiuntiva di distillati e quindi alla gassificazione per produrre l'idrogeno necessario al processo.

La resa in distillati, ottenibile con la tecnologia EDS, dipende dal tipo di carbone adoperato per l'alimentazione, ma generalmente si colloca dal 35-38% per le ligniti e carboni di basso rango, fino a oltre il 50% per alcuni carboni bituminosi particolarmente reattivi (quando non altrimenti specificato, tutte le rese di processo sono su base *daf*).

Processo H-Coal

Il processo H-Coal è una variante del processo H-Oil per la conversione di residui petroliferi e fu sviluppato da Hydrocarbon Research (ora Hydrocarbon Technology) nei primi anni Ottanta. Il carbone, sospeso in un solvente di riciclo, viene idrogenato cataliticamente alla temperatura di 425-450 °C e alla pressione di 200 bar in un reattore a letto espanso, utilizzando catalizzatori in pellet a base di NiMo o CoMo su allumina, delle dimensioni di 0,8-1,5 mm. La tecnologia utilizzata consente il continuo ripristino del catalizzatore avvelenato dagli inquinanti presenti nel carbone con catalizzatore fresco, in modo da mantenere costante nel tempo le prestazioni per quanto riguarda la conversione e l'upgrading. I prodotti di conversione in uscita dall'impianto vengono poi frazionati e quindi ulteriormente idrogenati con tecnologie tradizionali a letto fisso; il residuo di distillazione può essere riciclato e utilizzato per la preparazione iniziale della sospensione olio-carbone. Come per gli altri processi di liquefazione, anche in questo caso le rese dipendono dal tipo di carica e per un carbone bituminoso sono dell'ordine del 50%.

Per questo processo venne realizzato a Catlettsburgh (Kentucky) un impianto pilota della capacità di 200 t/d, rimasto in funzione fino al 1983. La tecnologia H-Coal venne poi ripresa e ulteriormente sviluppata nel corso di

fig. 9. Schema del processo EDS (Harwell Laboratory, 1999).

almeno dieci anni (fino al 1992) su un impianto più piccolo realizzato a Wilsonville e finanziato direttamente dal DOE.

Processi TSL (Two-Stage Liquefaction)

I processi descritti finora furono considerati un successo dal punto di vista della fattibilità tecnica, ma non erano ancora in grado di produrre syncrude a costi competitivi con l'olio. I problemi principali, a questo proposito, riguardavano le basse rese in distillati e l'alto consumo di idrogeno per effetto di una produzione eccessiva di gas. Un contributo di fondamentale importanza per il superamento di questi problemi venne dagli studi riguardanti i fondamenti del chimismo della liquefazione, condotti in diversi centri di ricerca statali e universitari statunitensi, sotto la supervisione del DOE. Vennero chiariti molti aspetti riguardanti la struttura molecolare del carbone, nonché la sua reattività nelle diverse fasi del processo di trasformazione in liquidi e in distillati.

Nel 1976, Richard Neavel dimostrò che era possibile solubilizzare quasi completamente il carbone in condizioni relativamente blande e senza consumo di idrogeno (Neavel, 1976). Egli, infatti, provò che scaldando il carbone a 400 °C in presenza di opportuni solventi aromatici polinucleari, già dopo pochi minuti si potevano ottenere rese in prodotti che erano solubili in solventi polari superiori al 90%. Inoltre, si cominciò a considerare l'importanza del solvente non solo come donatore di idrogeno, ma anche come agente in grado di promuovere la solubilizzazione del carbone e di favorire il trasferimento di idrogeno dalla fase gassosa alla fase liquida. Solventi di questo tipo, perciò, dovevano essere costituiti da idrocarburi aromatici e idroaromatici, ma anche da composti contenenti eteroatomi, come l'ossigeno e l'azoto, in funzionalità di tipo fenolico e piridinico, preferibilmente ad alto peso molecolare. Infatti, lo stesso gruppo di ricercatori Exxon che aveva seguito lo sviluppo del processo EDS – e che già aveva individuato metodi standard per la valutazione delle proprietà dei solventi donatori (*solvent quality index*) – verificò che il riciclo dei residui idrocarburici pesanti portava a un sostanziale incremento delle rese di conversione (Schlosberg, 1985).

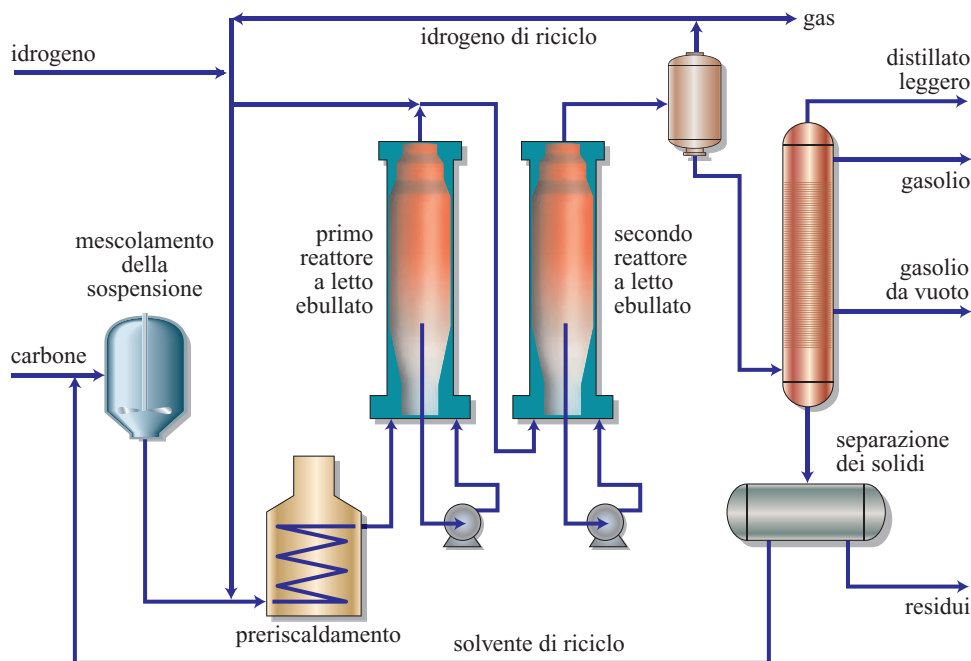
Queste considerazioni permisero di definire un nuovo schema di processo a due stadi, nel quale la dissoluzione del carbone e l'upgrading vengono separati, riducendo gli svantaggi creati da un unico stadio ad alta severità. Il primo stadio doveva essere ottimizzato per favorire la completa dissoluzione del carbone, minimizzando il consumo di idrogeno. Questo risultato fu conseguito riducendo le condizioni di severità, in particolare abbassando i tempi di residenza fino a qualche minuto (*short contact time*). Successivamente, il carbone solubilizzato poteva essere liberato dalle sostanze minerali e inviato al secondo stadio di idrogenazione catalitica ottimizzato per massimizzare la conversione e l'upgrading.

Uno dei primi impianti basati su questo nuovo schema fu costruito da Lummus Crest agli inizi del 1980. L'impianto, da 0,2 t/d, era costituito da un primo reattore di dissoluzione termica operante a 430-450 °C, in pressione di idrogeno, seguito da una unità LC-Fining a letto espanso per l'idrogenazione catalitica dei prodotti liquidi. Questa configurazione di processo, definita con la sigla ITSL (Integrated Two-Stage Liquefaction), fu ripresa e studiata su scala diversa da numerose società (Amoco, Chevron, Hydrocarbon Research Inc., HRI e altre).

Gran parte del lavoro di sviluppo di questa tecnologia venne svolta, per quasi un decennio, nell'impianto di Wilsonville, della capacità di 6 t/d, realizzato nel 1972 da Southern Company ma controllato dal punto di vista tecnico e finanziario, a partire dall'anno successivo, da Electric Power Research Institute (EPRI). Nel 1976, il DOE diventò il maggior finanziatore del progetto. Nel 1978, con il completamento di un nuovo reattore accoppiato a quello di hydrotreating, venne realizzato lo schema integrato ITSL. Il reattore di trattamento termico viene alimentato con uno slurry carbone-solvente di riciclo e con idrogeno; pressione e temperatura di reazione sono di 90-150 bar e 400-450 °C rispettivamente. Il prodotto in uscita dal reattore (solido a temperatura ambiente) viene frazionato in gas, distillati e residuo, che a sua volta viene inviato a una unità di rimozione della componente minerale (Kerr-McGee Critical Solvent Deashing) e quindi al reattore di idrogenazione catalitica (impianto a letto espanso), che opera alla temperatura di 390-400 °C in presenza di tradizionali catalizzatori supportati, impiegati per il trattamento di cariche molto pesanti. Con questo tipo di configurazione, l'impianto di Wilsonville riuscì a diminuire sensibilmente il consumo di idrogeno, dimezzando la produzione di gas e mantenendo le rese in prodotti distillabili (C_5-350 °C) oltre il 60%.

Intorno al 1990, un ulteriore sviluppo del processo ITSL venne realizzato con l'impiego di due reattori H-Oil in serie, prima dell'unità di deashing. Questa configurazione (Close-Coupled ITSL) permetteva di accoppiare gli stadi di trattamento termico e di quello catalitico senza una riduzione intermedia della pressione (**fig. 10**). Essa, inoltre, risultò particolarmente interessante, poiché consentì di limitare ulteriormente l'effetto negativo delle reazioni di retropolimerizzazione migliorando le rese e le qualità dei prodotti.

Queste idee sono alla base delle diverse scelte di processo sviluppate negli anni Novanta da HTI (Hydrocarbon Technologies Inc.), le quali prevedono l'utilizzazione di due o più reattori slurry e/o a letto espanso e che pertanto vanno sotto il nome di CTSL (Catalytic Two-Stage Liquefaction) e CMSL (Catalytic Multi-Stage Liquefaction; v. par. 2.4.3). Le rese in distillati ottenibili con queste ultime configurazioni possono raggiungere valori superiori al 70%, con un consumo di idrogeno

fig. 10. Schema del processo Close-Coupled ITSL (Harwell Laboratory, 1999).

del 6-7,5%. Di tutto l'idrogeno consumato, circa il 70% viene utilizzato per produrre liquidi, il 20% per rimuovere eteroatomi e solo il 10% per produrre idrocarburi gassosi. Nella maggior parte dei processi a un solo stadio, sviluppati precedentemente, solo il 50% dell'idrogeno consumato finiva nei liquidi. L'attività di ricerca condotta a Wilsonville continuò fino al 1992 concentrandosi sullo studio del coprocessing, ovvero dell'upgrading congiunto di carbone e residui petroliferi o greggi pesanti (v. oltre).

Altri processi

Al di fuori degli Stati Uniti, l'attività di R&S nel campo della liquefazione diretta fu sostenuta principalmente dalla Germania, dal Giappone e dal Regno Unito. Nel periodo compreso tra gli anni Settanta e Ottanta, la società tedesca Veba Oel sviluppò il processo denominato Kohleoel, una rivisitazione della tecnologia Farben-Bergius. Nel 1982 fu realizzato un impianto dimostrativo da 200 t/d a Bottrop (Renania-Vestfalia), che fu poi utilizzato per lo sviluppo della tecnologia di conversione spinta di residui e di greggi pesanti denominata Veba Combicracking.

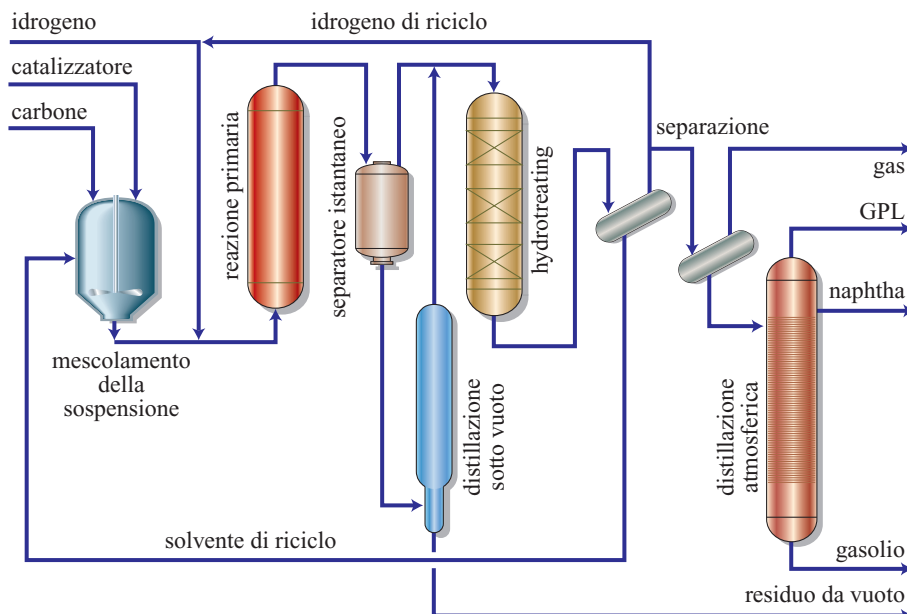
Il processo prevede un unico stadio di liquefazione operante a 470 °C e oltre 300 bar di pressione di idrogeno, in cui il carbone viene convertito in distillati in presenza di catalizzatori a base di ferro utilizzati senza recupero (*once-through mode*; **fig. 11**). I prodotti di cracking in uscita dal reattore vengono separati a caldo dalla componente minerale e dal residuo che non ha reagito e inviati direttamente in un reattore a letto fisso, dove vengono ulteriormente idrogenati per rimuovere lo zolfo, l'azoto e l'ossigeno. Il residuo del primo stadio viene inviato a un frazionamento sotto vuoto per recuperare gasolio pesante, parte del quale viene riciclato per preparare lo slurry carbone-olio di alimentazione.

Il processo Kohleoel è in grado di convertire carboni bituminosi con rese superiori all'80%, ma la selettività a distillati difficilmente supera il 50%. L'alta severità di processo, necessaria per convertire in un solo stadio il carbone in distillati, porta come conseguenza a una significativa produzione di gas idrocarburici (fino al 20%), consumando quindi molto idrogeno.

Negli stessi anni, in Germania, Saarbergwerke sviluppò un secondo processo di liquefazione chiamato Pyrosol. Contrariamente alla tecnologia Kohleoel, quest'ultimo prevede uno stadio di dissoluzione del carbone condotto a bassa severità e seguito da pirolisi dei residui non distillabili, eseguita in presenza di idrogeno. Il processo fu sviluppato fino alla scala di impianto dimostrativo da 6 t/d.

Nel Regno Unito, nel periodo compreso tra il 1973 e il 1995, la British Coal Corporation lavorò allo sviluppo della tecnologia denominata LSE (Liquid Solvent Extraction), arrivando a realizzare un impianto dimostrativo da 2,5 t/d a Point of Ayr, nel Galles settentrionale.

Come per la tecnologia EDS, anche in questo caso il processo è basato sull'idea di utilizzare un solvente donatore di idrogeno, per favorire lo step di dissoluzione del carbone, operando in condizioni di bassa severità. Il carbone viene miscelato con un olio pesante in rapporto 1:2 e inviato all'unità denominata di *digestion*, dove viene fatto reagire in pressione di idrogeno (10-15 bar) alla

fig. 11. Schema del processo Kohleoel (Harwell Laboratory, 1999).

temperatura di 420-450 °C e con un tempo di residenza di circa 1 h. I prodotti di reazione vengono separati con un opportuno sistema filtrante, mantenuto operativo mediante continui controlavaggi con parte dei prodotti di reazione. L'upgrading dei liquidi viene realizzato utilizzando i tradizionali reattori di idrogenazione a letto espanso, dai quali viene prodotto il solvente donatore da usare nel primo reattore. Il processo è in grado di convertire carbone con rese in distillati – principalmente naphtha e gasolio leggero – di circa il 60%.

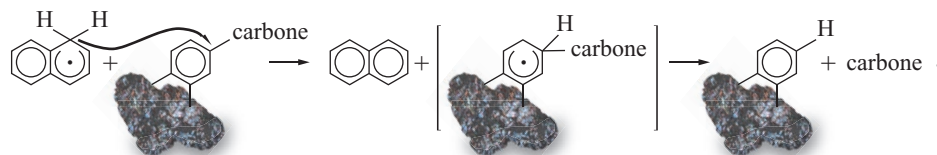
Un'ultima tecnologia, giunta fino allo stadio di impianto dimostrativo, venne sviluppata in Giappone dal gruppo industriale NEDO (New Energy & Industrial Technology Development Organization) che, nel 1985, realizzò a Morwell, in Australia, un impianto da 50 t/d. La tecnologia denominata BCL (Brown Coal Liquefaction) è specifica per carboni di basso rango, che possono contenere significative quantità di acqua, e prevede la liquefazione del carbone assistita da un olio pesante e da un catalizzatore a base di limonite, da utilizzare *once-through*. Come per altri processi, anche in questo caso lo step di liquefazione (150 bar, 430-450 °C) è integrato con lo stadio di idrogenazione dei prodotti.

Tecnologie di coprocessing

Il coprocessing prevede il contemporaneo upgrading di carbone e residui petroliferi o greggi pesanti che vengono coalimentati al reattore di idrogenazione in un rapporto variabile tra 1:1 e 1:2.

L'idea di processare insieme carbone e olio risale agli anni Trenta, con i primi tentativi effettuati in Canada utilizzando il bitume estratto da sabbie bituminose (*Athabasca tar sands*) e carbone. In ogni caso, la maggior parte degli studi relativi allo sviluppo di tecnologie di coprocessing inizia negli anni Settanta in collegamento con l'attività sulla liquefazione diretta. Gli impianti di liquefazione prevedevano il ricircolo di una parte dei prodotti (distillati o residui di distillazione), da utilizzare come veicolo e/o reattivo per il carbone da liquefare. L'utilizzazione di oli a basso costo, quali i residui di distillazione o i greggi pesanti da processare insieme al carbone, comporta il vantaggio pratico di eliminare lo stadio di ricircolo del solvente, con conseguente semplificazione del processo e riduzione dei costi di investimento specifici per unità di prodotto. Dal punto di vista del raffinatore, la sostituzione di parte dell'olio con carbone in impianti di conversione dei residui può comportare vantaggi legati alla riduzione dei costi di upgrading per barile di prodotto.

Spesso, gli studi sul coprocessing hanno cercato di individuare le condizioni per il manifestarsi di effetti sinergici dovuti al trattamento combinato di carbone e olio, che potrebbero portare a un miglioramento di rese e qualità dei prodotti rispetto al trattamento separato delle due cariche. Secondo i ricercatori dello SRI International (McMillen *et al.*, 1987), un possibile vantaggio del coprocessing può essere dovuto al fatto che la contemporanea presenza nella carica di composti accettori di idrogeno (come gli idrocarburi polinucleari aromatici nel carbone, PNA) e di donatori di idrogeno (come i nafteni nell'olio) può portare alla produzione di radicali cicloesadienilici, che favoriscono le reazioni di cracking mediante reazioni di trasferimento di idrogeno radicalico (*H-transfer reaction*; **fig. 12**). Sembra, inoltre, che il trattamento combinato di olio e di carbone determini vantaggi anche per quanto riguarda la qualità dei prodotti. Per esempio, la presenza di carbone tende a favorire la precipitazione di metalli pesanti presenti

fig. 12. Rottura dei legami mediante H-transfer reaction (McMillen *et al.*, 1987).

nell'olio, con conseguente diminuzione del contenuto di nichel e di vanadio nei prodotti di conversione. Di contro, le caratteristiche degli oli di origine petrolifera come solventi nei riguardi del carbone sono decisamente peggiori di quelle dei liquidi prodotti dal carbone stesso, poiché contengono significative quantità di idrocarburi paraffinici e naftenici.

Il coprocessing è stato lungamente studiato in diverse società nordamericane (HRI, UOP, Lummus, Mobil, Chevron, Ohio Ontario, Canada Centre for Mineral and Energy Technology – CANMET, Alberta Research Council) e giapponesi (Ministry of International Trade and Industry – MITI, Osaka Gas, Mitsubishi Heavy Industries), arrivando spesso alla fase di sperimentazione a livello di impianto su scala di laboratorio o pilota (da alcune t/d), ma quasi mai a livello di impianto dimostrativo. Alcune delle principali esperienze sulle tecnologie di coprocessing sono state condotte in Canada, che dispone di ingenti quantitativi di greggi pesanti e sabbie bituminose e che negli ultimi trenta anni ha maturato una specifica esperienza nel trattamento di tali cariche. La tecnologia CANMET di coprocessing, infatti, è una variante di quella sviluppata fino al livello di impianto da 5.000 bbl/d presso la raffineria di Montreal per l'hydrocracking di residui petroliferi e di greggi pesanti. Usando le stesse scelte di processo (reattore multifase a singolo stadio operante a 440-460 °C e fino a 150 bar di pressione) e lo stesso tipo di catalizzatore (solfato di ferro) è stata valutata la possibilità di coalimentare con l'olio il 30-40% di carbone. La sperimentazione è stata condotta su un impianto di taglia ridotta, ottenendo buoni livelli di conversione del carbone in liquidi.

La soluzione adottata dall'ARC (Alberta Research Council) è invece specifica per carboni di basso rango e bitumi canadesi. Infatti, il processo prevede un primo stadio di liquefazione del carbone miscelato con l'olio condotto in atmosfera di ossido di carbonio per poter utilizzare l'acqua presente nel carbone come fonte di idrogeno attraverso la reazione WGSR (Water-Gas-Shift Reaction, reazione di spostamento del gas d'acqua). La reazione avviene in un reattore in cui carica e atmosfera reattiva vengono alimentate in controcorrente (CFR, Counter-Flow Reactor) con il gas alimentato dal basso per desorbire i prodotti di reazione più leggeri. Le condizioni di reazione sono relativamente blande (temperatura inferiore a 400 °C e pressione sotto 100 bar) ma consentono di convertire il carbone in liquidi con rese superiori al 90%, rimuovendo gran parte dell'ossigeno presente nella carica. Successivamente, il liquido viene sottoposto a upgrading in un secondo reattore multifase di idrogenazione, arrivando a ottenere rese in distillati prossime al 70%. Il primo stadio di questo processo è stato sperimentato fino alla scala di 0,25 t/d.

2.4.3 Processi di nuova generazione

Seppur con ritmi e impegni decisamente meno sostenuti rispetto a quelli profusi negli anni Settanta-Ottanta, l'attività di ricerca nel campo dei processi di liquefazione diretta è proseguita anche nell'ultimo decennio del 20° secolo, con un'attenzione particolare ad applicazioni specifiche in paesi dell'area Asia-Pacifico e in particolare in Cina, Giappone e Australia. Questi paesi, infatti, dispongono di ingenti riserve di carbone (e non di olio) e pertanto, in previsione di un forte sviluppo economico, considerano strategicamente importante investire su questa tecnologia. Nel corso degli ultimi anni, infatti, sono state avviate diverse iniziative industriali che dovrebbero portare alla realizzazione dei primi veri impianti di produzione di syncrude da carbone del secondo dopoguerra.

Progetto HTI-Shenhua

La principale iniziativa industriale, che dovrebbe concretizzarsi nel corso del 2010, riguarda il progetto HTI (Hydrocarbon Technologies Inc.) e Shenhua Group Corporation. Negli anni Novanta, Hydrocarbon Technologies (uno spin-off di Hydrocarbon Research, ora controllata da Headwaters) ha lavorato allo sviluppo di numerose tecnologie per l'upgrading di residui petroliferi, greggi pesanti, liquefazione diretta del carbone, coprocessing, basati sull'impiego di catalizzatori dispersi ottenuti da precursori di diversa natura a base di ferro e/o molibdeno. Il portafoglio di processi e di catalizzatori proposto da HTI è molto ampio:

- HTI GelCat, catalizzatore disperso a base di ossido di ferro, utilizzato sotto forma di gel in concentrazione fino a 5.000 ppm ed eventualmente contenente come promotori il Molyvan (un composto oleosolubile a base di molibdeno, aggiunto fino a ottenere nel catalizzatore 100-200 ppm di molibdeno) o altri metalli di transizione, quali il cobalto, il nichel, il palladio e il platino. L'applicazione di elezione sembra essere quella del coprocessing olio-carbone.

L'utilità dell'impiego della forma gel del catalizzatore è dovuta al fatto che all'ingresso del reattore, per effetto dell'alta temperatura, si ha 'l'esplosione' causata dalla rapida evaporazione dell'acqua. In questo modo si ottengono particelle molto fini a elevatissima area superficiale, cosicché è possibile una loro utilizzazione a bassa concentrazione (alcune migliaia di ppm di ferro) riducendo i costi operativi, in quanto tali catalizzatori non possono venire riciclati direttamente e si perdono con il residuo non convertito e le ceneri;

- HTI $(HC)_3$, tecnologia per l'upgrading di greggi pesanti, che utilizza un catalizzatore disperso a base di molibdeno originariamente sviluppato dall'ARC;
- HTI Resid-Cat, hydrocracking di cariche pesanti di varia natura in distillati ultradesolforati;
- HTI Co-Pro e HTI Co-ProPlus, upgrading di cariche combinate carbone-residui derivati da $(HC)_3$;
- HTI Coal, liquefazione diretta del carbone basata sulla CTSL, ovvero sulla distinzione fra lo stadio di conversione in liquidi (liquefazione della componente organica) e quello di conversione in distillati e upgrading. Il processo, infatti, prevede uno stadio di idrogenazione della carica precedentemente impregnata con un catalizzatore disperso a base di ferro (GelCat) e miscelata con parte degli oli pesanti prodotti dal processo stesso, a una temperatura compresa tra 400 e 420 °C e a 170 bar di pressione di idrogeno. Le basse temperature consentono di mantenere un'alta concentrazione di strutture nafteno-aromatiche nel sistema di reazione per meglio controllare i processi di retropolimerizzazione. Il liquido prodotto, quindi, può essere inviato a una seconda unità di idroconversione, condotta a temperatura più alta per massimizzare la conversione a distillati che vengono recuperati e ulteriormente trattati attraverso una serie di operazioni di flash, distillazione sotto vuoto, estrazione finale del residuo con toluene, idrotrattamenti. Per meglio controllare il processo di dissoluzione iniziale del carbone, si può operare con un sistema a più stadi condotti a diversa severità. Le rese di conversione rivendicate dal processo sono molto alte (>90%) con una selettività verso i distillati intorno al 75%.

Questa tecnologia è stata sviluppata fino a livello di impianto pilota da 50 kg/d; recentemente Headwaters ha annunciato la formalizzazione di un accordo con la compagnia carbonifera cinese Shenhua Group (la cui produzione annua è di 60 milioni di t) per la realizzazione di un impianto di conversione diretta di carbone in distillati idrocarburici. L'impianto sarà realizzato su licenza dell'HTI per lo stadio di liquefazione, mentre l'upgrading dei liquidi sarà realizzato utilizzando tecnologia Axens. Il complesso industriale dovrebbe essere realizzato entro il 2008 a sud di Baotou, nella Mongolia Interna (Cina), e avrà una capacità produttiva di 50.000 bpsd (barrels per stream day) di distillati (prevalentemente benzina e gasolio) ottenuti processando circa 12.800 t/d di carbone sub-bituminoso Shenhua su sei linee produttive. Il livello di conversione del carbone in liquidi è stato stimato intorno al 91-93% con una resa in distillati del 63-68%, dei quali naphtha e distillati medi rappresenteranno circa il 20 e il 50% rispettivamente. Il consumo di idrogeno è dell'ordine del 6,5%. La benzina e il gasolio prodotti dovrebbero avere caratteristiche qualitative molto buone, almeno per quanto riguarda il tenore di zolfo (15 e 140 ppm rispettivamente), mentre le caratteristiche del syncrude sono riassunte nella **tab. 4** (Comolli *et al.*, 1999). Le società coinvolte nel progetto non forniscono informazioni sugli aspetti economici dell'iniziativa affermando, comunque, che l'ampia disponibilità delle riserve di carbone e i bassi costi di produzione la renderebbero vantaggiosa a prezzi del greggio superiori a 30 $/bbl.

Processo NEDOL

Una seconda iniziativa annunciata nel 2001 riguarda un impianto che dovrebbe realizzarsi a Sumatra (Indonesia) entro il 2011, frutto di una collaborazione tra la compagnia statale indonesiana BPPT (Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi) e il gruppo giapponese NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization). La tecnologia di riferimento per la sezione di liquefazione è il processo NEDOL, sviluppato in Giappone a partire dai primi anni Ottanta e messo a punto nel corso di anni di sperimentazione all'interno di un programma congiunto con il Ministero dell'industria cinese, poi tradotto fino a livello di impianto pilota da 7 t/d, tuttora funzionante (Wasaka *et al.*, 2003).

Il processo prevede quattro macrosezioni: *a*) preparazione della carica di carbone, ovvero essiccamento, riduzione in polvere estremamente fine, miscelamento

tab. 4. Composizione elementare del carbone Shenhua e del syncrude prodotto con tecnologia HTI (Comolli *et al.*, 1999)

	Carbone	Syncrude
Analisi elementare (% *daf*)		
Carbonio	75,9	87,0
Idrogeno	4,2	12,7
Zolfo	0,42	0,10
Azoto	0,98	0,14
Ossigeno	12,3	0,06*
Ceneri	6,2	–
Gradi API		29,7

* Il contenuto è calcolato sottraendo a 100 la somma degli altri elementi.

con il solvente e con il catalizzatore (pirite naturale o sintetica); *b*) liquefazione condotta in tre reattori slurry in serie, a 450-465 °C e 180-190 bar, con tempi di residenza della fase liquida di 1,5-3 h; *c*) distillazione (atmosferica e sottovuoto) con separazione delle frazioni (gas, naphtha, gasolio, residuo e solvente); *d*) recupero e idrogenazione di parte del gasolio, utilizzato come solvente di liquefazione del carbone, con riciclo dello stesso alla sezione di preparazione della carica.

Le peculiarità di tale processo, pertanto, riguardano l'uso combinato di solventi donatori e catalizzatori a base ferrosa di basso costo e la sostituzione dello stadio di deashing (stadio critico di tutti i processi di liquefazione diretta) con la distillazione sotto vuoto da cui viene rigettato, insieme alle ceneri, il residuo organico che non ha reagito, che alimenta una unità di gassificazione per la produzione di idrogeno. Le rese di liquefazione sono dell'ordine del 65% con una selettività verso la naphtha e il gasolio dell'85%.

2.4.4 Caratteristiche dei liquidi da carbone

Le rese di conversione e le caratteristiche chimiche e chimico-fisiche dei liquidi da carbone sono fortemente influenzate dal tipo di carica utilizzato nonché dal tipo di processo adottato (Sullivan, 1981). Nel corso degli anni, l'evoluzione tecnologica ha consentito di incrementare le prestazioni dei processi aumentando i livelli di conversione e la selettività verso i distillati, ma soprattutto ha consentito di migliorare la qualità dei prodotti di conversione. I dati riassunti nelle **tabb. 5** e **6** forniscono un quadro abbastanza chiaro del percorso effettuato passando dai processi di prima generazione alle tecnologie a due stadi catalitici integrati.

In generale, comunque, rispetto ai greggi di origine petrolifera, i syncrude prodotti per liquefazione diretta del carbone presentano curve di distillazione significativamente diverse, soprattutto per quanto riguarda il contenuto di frazioni altobollenti e di residui. Solitamente, nei processi di liquefazione, tali frazioni vengono usate per preparare la miscela di alimentazione carbone/olio e, quindi, tendono ad alleggerirsi nei successivi passaggi nel reattore di liquefazione. I diversi tagli si caratterizzano per il fatto di essere altamente aromatici e contenere significative concentrazioni di composti eteroaromatici solforati (0,1-2,5% in peso), azotati (0,2-2% in peso) e ossigenati (1,5-7% in peso). Lo zolfo è presente prevalentemente come zolfo aromatico (tiofeni e derivati policondensati del tiofene), mentre l'azoto si trova in strutture di tipo amminico, piridinico e come derivati condensati del pirrolo (indoli, carbazoli, ecc.). L'ossigeno, pressoché assente nei prodotti di origine petrolifera, è per lo più presente sotto forma di fenoli e di derivati del furano. La presenza di eteroatomi si rileva attraverso la curva del syncrude con una tendenza a concentrarsi sulle frazioni più altobollenti, quali gasoli da vuoto e residui, soprattutto per azoto e zolfo.

Un'altra caratteristica che differenzia – questa volta in positivo – i liquidi da carbone dai derivati del greggio è l'assenza di metalli (come il nichel e il vanadio) in composti olio-solubili di tipo porfirinico. La componente idrocarburica satura è caratterizzata dal contenere, in prevalenza, isoparaffine e nafteni, mentre la concentrazione di *n*-paraffine è significativamente più bassa che nell'olio. Per quanto riguarda gli aromatici, prevalgono le strutture policondensate con sostituenti alchilici, dotate di una catena di lunghezza medio-bassa.

Queste caratteristiche nella composizione rendono i liquidi da carbone non adatti per essere direttamente utilizzati come carburanti, anche perché, oltre a non rispettare le caratteristiche merceologiche di benzina, jet fuel e gasolio, sono potenzialmente tossici e cancerogeni.

Upgrading dei liquidi da carbone e loro utilizzazione in raffineria

Comunque prodotti, i liquidi da carbone sono miscele idrocarburiche altamente aromatiche e per questa ragione i diversi tagli devono essere sottoposti a trattamenti idrogenanti (hydrotreating e hydrocracking), che di solito sono effettuati su impianti a letto fisso, utilizzando i tradizionali catalizzatori sviluppati per l'industria del petrolio, ossia quelli a base di CoMo, NiMo e NiW su

tab. 5. Rese di conversione (% in peso base *daf*) per processi di liquefazione diretta di carbone Illinois n. 6 (Burke *et al.*, 2001)

	SRC II	EDS	H-Coal	ITSL	CMSL
Gas non idrocarburici (H_2S, NH_3, H_2O)	12,9	17,4	11,3	15,2	15,2
HC gas (C_1-C_3)	14,5	16,0	12,8	5,4	11,4
Distillati (naphtha + gasolio)	47,3	47,2	50,5	65,8	72,3
Consumo idrogeno (% in peso)	5	5,9	6	6	7,5

tab. 6. Qualità dei prodotti ottenuti da processi di liquefazione diretta di carbone Illinois n. 6 (Burke *et al.*, 2001)

	SRC II	EDS	H-Coal	ITSL	CMSL
Naphtha					
Resa (% in peso)	19,3	22,8	22,9	14,5	20,7
Gravità API	39	31	35	50	53
Zolfo (% in peso)	0,2	0,5	0,2	0,04	0,02
Azoto (% in peso)	0,4	0,2	0,3	0,02	0,002
Ossigeno (% in peso)	3,9	2,8	3,0	0,3	<0,1
Syncrude					
Gravità API			27	22	38
Zolfo (% in peso)			0,2	0,1	0,1
Azoto (% in peso)			0,5	0,5	<50 ppm
Ossigeno (% in peso)			2,1	2,2	0,5

supporti del tipo dell'allumina. Le condizioni di processo sono funzione del taglio di distillazione da trattare (temperatura compresa tra 300 e 500 °C, velocità spaziali comprese tra 0,5 e 5 h^{-1} e pressione fino a 190 bar); generalmente, a parità di taglio di distillazione, esse sono più severe di quelle utilizzate per i prodotti petroliferi. La natura aromatica dei liquidi da carbone, infatti, impone di operare ad alta pressione per limitare la deposizione di coke sui catalizzatori. Di conseguenza, il consumo di idrogeno è più alto rispetto a quanto si registra con derivati di origine petrolifera, anche per la necessità di rimuovere le alte concentrazioni di zolfo, azoto e ossigeno. La vita dei catalizzatori è fortemente condizionata dalla tendenza delle cariche a formare coke e dalla presenza, più o meno abbondante, di particelle inorganiche dovute alla componente minerale del carbone non sempre facilmente eliminabile.

Tutti questi elementi comportano costi aggiuntivi elevati, che però possono essere parzialmente ridotti integrando opportunamente gli impianti di liquefazione diretta con la raffineria. Anche se non esistono studi sufficientemente articolati e aggiornati a questo proposito, è ragionevole pensare che si possano individuare sinergie in grado di ridurre i costi di produzione dei carburanti finiti, intervenendo opportunamente sulle unità dedicate al raggiungimento delle specifiche commerciali e sulle modalità di blending. Per esempio, la naphtha idrotrattata originata dai processi di liquefazione è una carica eccellente per le unità di reforming, in quanto contiene alte concentrazioni di idrocarburi ciclici facilmente convertibili in idrocarburi aromatici ad alto contenuto di ottani. Questa naphtha, pertanto, può produrre un componente per benzina di eccellente qualità, oltre che benzene, toluene e xileni per l'industria petrolchimica.

La frazione cherosene, per poter essere trasformata in jet fuel, deve essere fortemente idrogenata, in modo da raggiungere i valori di punto di fumo previsti dalle specifiche attuali. In questo modo, si generano miscele idrocarburiche contenenti alte concentrazioni di nafteni a due anelli (decaline), i quali hanno alti calori di combustione su base volumetrica, eccellente stabilità e punto di gelo molto bassi: tutte caratteristiche che li rendono particolarmente adatti come componenti per jet fuel di alta qualità. Anche per quanto riguarda la frazione diesel è necessario idrotrattare i distillati medi, ma in questo caso la bassa concentrazione di *n*-paraffine potrebbe rendere problematico il raggiungimento delle specifiche su densità e numero di cetano, a meno di interventi specifici sulla componente naftenica (apertura dell'anello). Da questo punto di vista, il gasolio da liquefazione diretta ricorda l'LCO (Light Cycle Oil) da cracking catalitico, per il quale si stanno mettendo a punto opportuni processi di upgrading.

Infine, i distillati pesanti e i residui possono essere convenientemente lavorati nelle unità di conversione insieme ai prodotti di origine petrolifera, poiché 'diluiscono' il carico di metalli pesanti proprio dei residui derivati dall'olio; inoltre, la loro spiccata aromaticità potrebbe contribuire a migliorare la stabilità dei prodotti di conversione nei riguardi del fenomeno della precipitazione di asfalteni, consentendo di aumentare la conversione in distillati a parità di stabilità dell'olio combustibile prodotto.

2.4.5 Ulteriori sviluppi della tecnologia

Uno dei principali obiettivi dell'attività di ricerca, nel campo della liquefazione diretta, è quello di migliorare le conoscenze a livello di chimica del processo. Ciò consente di individuare soluzioni in grado di abbassare i costi di investimento, mediante una riduzione delle condizioni di severità (temperatura e pressione), e di contenere i costi operativi, che sono principalmente correlati al consumo di idrogeno e di catalizzatori. Altri interventi per migliorare l'economicità del processo riguardano particolari aspetti tecnologici quale, per esempio, la separazione dei liquidi dalla componente minerale e dal materiale organico che non ha reagito.

Esistono poi numerosi tentativi per valutare le possibilità offerte dai cosiddetti 'approcci non convenzionali', ovvero soluzioni che utilizzano una chimica diversa da quella dell'hydrocracking.

Pretrattamento

Si è già detto che, in genere, i processi di liquefazione diretta prevedono un riscaldamento rapido del carbone a una temperatura solitamente compresa tra 400 e 450 °C e che in queste condizioni si provoca una produzione istantanea di frammenti reattivi (radicali liberi prodotti dal cracking termico), i quali, se non immediatamente saturati mediante reazioni d'idrogenazione, tendono a ricombinarsi producendo char (v. ancora fig. 4).

Non sempre l'agente riducente presente nel sistema è in grado di competere efficacemente con le reazioni di retropolimerizzazione; per questo motivo può essere vantaggioso controllare la produzione di radicali utilizzando rampe di temperatura crescenti o stadi di pretrattamento a bassa temperatura (*temperature-staged liquefaction*). Numerosi studi hanno confermato che, operando con rampe di temperatura crescenti da 200-350 fino a 450 °C, è possibile incrementare le rese di conversione rispetto all'utilizzazione di condizioni isoterme ad alta temperatura (Derbyshire *et al.*, 1986).

Nuovi sistemi catalitici

Le possibilità di sviluppo dei processi di liquefazione diretta sono strettamente collegate al miglioramento dei sistemi catalitici. I catalizzatori dei processi di liquefazione devono garantire un aumento delle velocità di reazione dei processi di trasferimento di idrogeno, limitando le reazioni di retropolimerizzazione per consentire il raggiungimento di un elevato livello di upgrading anche a bassa severità.

A questo proposito, se si distinguono le due fasi principali coinvolte nella liquefazione – dissoluzione del carbone e upgrading – si può ragionevolmente pensare che i catalizzatori dispersi possano essere meglio impiegati nel primo stadio, mentre quelli supportati trovano migliore applicazione nel secondo.

Per quanto riguarda i primi, benché siano stati condotti numerosi studi di base, l'esperienza a livello di prove su impianto è per lo più limitata agli ossidi e ai solfuri di metalli quali ferro, molibdeno e pochi altri. Per tutti, la caratteristica più importante riguarda la capacità di poter essere convenientemente dispersi sull'intera carica. Una buona dispersione, infatti, consente di avere il catalizzatore disponibile a livello locale limitando la produzione di char; inoltre viene limitato il consumo di catalizzatore che in questa fase del processo non può essere facilmente recuperato, in quanto si mescola con la componente minerale del carbone.

Con i catalizzatori di idrogenazione, un buon livello di dispersione può essere ottenuto utilizzando precursori solubili in acqua o in olio. È il caso dei solfuri di ferro, di molibdeno o di altri metalli di transizione, che vengono generati *in situ* per decomposizione e sulfidazione da parte dello zolfo endogeno (o opportunamente aggiunto) di precursori solubili in acqua, quali solfato ferrico, ammonio molibdato, ecc., o precursori solubili in olio, quali alcuni carbossilati organici come il molibdennaftenato o altri derivati metallorganici come il Molyvan A (N,N-dibutilditiocarbammato di oxotiomolibdeno).

Gli studi sull'efficacia di sistemi catalitici a base di molibdeno in basse concentrazioni (centinaia di ppm) sono stati avviati da Clyde Aldridge e Roby Bearden, presso Exxon alla fine degli anni Settanta (Aldridge e Bearden, 1978) e poi sono stati ripresi da molte altre società e istituti di ricerca sia per applicazioni nel campo della liquefazione diretta, sia per lo sviluppo di tecnologie di upgrading di greggi pesanti (Montanari *et al.*, 2003). Come già ricordato, la molibdenite microcristallina, che si genera *in situ* partendo da precursori solubili in olio, si presenta come una polvere finissima, costituita da lamelle nanometriche di solfuro di molibdeno (MoS_2), a basso grado di aggregazione e altamente dispersa all'interno della carica. Le caratteristiche morfologiche e l'assenza di supporti porosi rendono la molibdenite particolarmente adatta per operare efficacemente come catalizzatore di idrogenazione in sistemi particolarmente difficili, grazie alla presenza di alte concentrazioni di veleni, quali le ceneri del carbone oppure i metalli pesanti contenuti fino a concentrazioni di 700-800 ppm in alcuni greggi pesanti (per esempio, greggi extrapesanti venezuelani prodotti nel Bacino dell'Orinoco).

Nel tentativo di aumentare ulteriormente il rapporto tra grado di dispersione e attività specifica – e quindi di poter ridurre la concentrazione della fase attiva a parità di effetto catalitico – sono stati proposti e studiati numerosi altri sistemi capaci di produrre particelle micrometriche o submicrometriche di solfuri e nitruri di metalli di transizione, come, per esempio, l'utilizzazione di particolari precursori contenenti eteroatomi o

coppie bimetalliche, la laser-pirolisi, le tecniche al plasma, le microemulsioni, ecc. (Delbianco *et al.*, 1995). Tutti questi tentativi, però, non sembrano in grado di migliorare le prestazioni ottenibili con la molibdenite generata *in situ*, come descritto precedentemente.

Un altro aspetto critico dell'utilizzazione di catalizzatori dispersi riguarda il recupero di questi ultimi o, meglio, l'impossibilità del loro recupero a costi accettabili dal prodotto non convertito. Per questo motivo, valutazioni di tipo economico hanno spesso limitato la sperimentazione a materiali di basso costo e in particolare al ferro eventualmente promosso con piccole aggiunte di molibdeno o di altri metalli, quali wolframio, rutenio, ecc.

I catalizzatori supportati sono per lo più proposti e utilizzati nella seconda fase del processo di produzione di distillati, quella che trasforma il syncrude da carbone ancora molto aromatico e ricco di eteroatomi in naphtha e in gasolio a basso contenuto di zolfo, di azoto e di ossigeno. In generale, i catalizzatori utilizzati sono quelli classici per l'hydrotreating sviluppati per l'upgrading di prodotti di origine petrolifera, ma poiché i liquidi da carbone hanno caratteristiche abbastanza diverse dagli analoghi tagli di distillazione o dai residui derivanti dal petrolio, spesso le prestazioni di questi catalizzatori sono inferiori in termini sia di prestazioni sia di vita.

Per preparare catalizzatori opportunamente mirati (*tailored*), si utilizzano supporti meno sensibili alla deposizione di coke (allumine stabilizzate, carboni attivi ad alta area superficiale, ecc.) e fasi attive particolarmente adatte per rimuovere i composti azotati quali, in particolare, la coppia Ni/W, Ru, ecc. (Derbyshire, 1988). L'assenza di un vero interesse industriale non ha tuttavia favorito il lavoro di ottimizzazione di tali catalizzatori.

Tecnologie di separazione dei prodotti

Uno dei maggiori punti critici di tipo tecnologico inerente ai processi di liquefazione è la separazione dei liquidi prodotti nel primo stadio del processo dalla componente minerale contenuta nel carbone di partenza. Tra le soluzioni proposte, oltre alle classiche filtrazioni e centrifugazioni, l'estrazione con solvente sembrerebbe fornire le migliori prestazioni. Una soluzione particolarmente interessante è stata sviluppata da Kerr McGee sulla falsariga dei processi di deasfaltazione e va sotto il nome di *solvent deashing*. Essa prevede un'estrazione multistadio dei prodotti di conversione del carbone con solventi del tipo del toluene, che vengono utilizzati in un rapporto 2:1 rispetto alla carica da trattare e a una temperatura prossima a 200 °C. Questo sistema consente di separare facilmente la frazione insolubile (ceneri più carbone che non ha reagito e IOM che può essere gassificato per produrre l'idrogeno necessario alla reazione di liquefazione) dall'estratto, da cui poi si recupera il solvente mediante una opportuna variazione di temperatura e pressione. Tale tecnologia sembra abbastanza consolidata, anche se esistono ancora margini di ottimizzazione nella scelta dei solventi e delle condizioni di processo.

La soluzione intuitivamente più semplice per superare il problema del deashing consiste nell'eliminazione a monte della componente minerale, mediante processi di *coal beneficiation*. L'utilizzazione di carboni trattati in questo modo potrebbe risultare estremamente vantaggiosa da un punto di vista operativo, anche per la possibilità di utilizzare in maniera appropriata, fin dal primo stadio, i più opportuni sistemi catalitici. Di contro, i processi di beneficiation sono poco selettivi, nel senso che non sono in grado di rimuovere completamente la componente minerale e comunque comportano costi aggiuntivi. Per questa ragione è necessario esaminare attentamente, caso per caso, tutte le implicazioni di un processo di pretrattamento a monte di quello di liquefazione, valutando il rapporto costi/benefici di tale operazione.

Nuovi sistemi di conversione

La ricerca di nuove vie di conversione del carbone ha proposto, negli anni, diverse soluzioni sicuramente interessanti dal punto di vista conoscitivo ma che, per il momento e per diverse ragioni, non possono essere considerate altrettanto valide dal punto di vista industriale (costo, complessità di processo, prestazioni, ecc.). Tra queste si ricordano l'uso di sistemi acquosi, i catalizzatori acidi e la bioconversione.

Sistemi acquosi

I primi studi riguardanti l'uso di acqua e monossido di carbonio per liquefare carboni di basso rango furono condotti da Franz Fischer intorno al 1920. Più recentemente, questa soluzione è stata ripresa e largamente studiata in diversi centri di ricerca (Pittsburgh Energy Research Center, SRI International, Eni e altri) e viene generalmente identificata con il nome di *Costeam* o *CO-steam liquefaction* (Ross, 1984).

Nel Costeam l'idrogeno viene prodotto *in situ* dalla reazione di WGS opportunamente catalizzata da alcali, come il carbonato di sodio. Secondo diversi autori, in questo caso la reazione di conversione del carbone in liquidi potrebbe, anziché seguire un meccanismo non radicalico, essere promossa dallo ione formiato, ossia dall'intermedio della reazione di WGS. Inoltre, nelle condizioni di reazione utilizzate ($T>400$ °C e oltre 200 bar di pressione) l'acqua si trova in condizioni prossime a quelle supercritiche e pertanto costituisce un eccellente mezzo di reazione, essendo in grado di solvatare i frammenti organici derivanti dai processi di cracking.

Il Costeam sembra particolarmente adatto per liquefare carboni di basso rango, solitamente contenenti grosse quantità di acqua (fino al 60%). Le evidenze sperimentali ottenute dimostrano che tale processo è in grado

di garantire alte conversioni del carbone in liquidi e sembra particolarmente efficiente nel rimuovere gli eteroatomi, principalmente l'ossigeno. Altri potenziali vantaggi riguardano il non uso di solventi organici e l'utilizzazione diretta del syngas invece dell'idrogeno puro. Di contro, esso richiede condizioni di reazione estremamente severe, soprattutto per quanto riguarda la pressione (diretta conseguenza della quantità di acqua necessaria) e pone problemi di separazione in fase di recupero dei prodotti. Per questa ragione, di fatto lo sviluppo di questa linea di ricerca si è arrestato alla fine degli anni Ottanta.

L'idea di operare la fase di dissoluzione del carbone utilizzando reattivi in grado di generare ioni idruro è stata però rilanciata alla fine degli anni Novanta dalla CONSOL Energy R&D che – in collaborazione con l'Università del Kentucky e la sponsorizzazione del DOE – studia un processo basato sull'uso del formiato sodico, prodotto a 340 °C da monossido di carbonio e idrato di sodio, oppure sull'uso del formiato di metile.

Catalizzatori acidi

I catalizzatori acidi, quali i cloruri di zinco, di stagno, ecc., hanno la capacità di promuovere il cracking in condizioni di sub-pirolisi (300-330 °C) mediante un meccanismo di tipo ionico. Questi acidi di Lewis favoriscono la rottura di legami del tipo etere con formazione di ioni carbonio, che innescano poi i processi di cracking, dando luogo a idrocarburi leggeri (**fig. 13**). La reazione viene condotta ad alta pressione di idrogeno (fino a 350 bar).

Questi catalizzatori furono originariamente studiati dalla Consolidation Coal Company intorno agli anni Sessanta e si dimostrarono efficaci nel promuovere la conversione del carbone, mostrando un'alta selettività verso la produzione di distillati leggeri (Alpert e Wolk, 1981). Successivamente, la Conoco sviluppò un processo basato sull'uso di cloruro di zinco fuso, arrivando alla realizzazione di un impianto dimostrativo da 1 t/d, che però rimase operativo per poco tempo in quanto si evidenziarono grossi problemi dovuti alla corrosione delle parti metalliche dell'impianto. Altre controindicazioni vennero dalla difficile recuperabilità di questi catalizzatori (parte dei quali veniva consumata anche per la formazione di ossidi e solfuri insolubili) e dal fatto che, non avendo proprietà idrogenanti, essi non riuscivano a controllare i processi di retropolimerizzazione, per cui la produzione di distillati era accompagnata da quella di grosse quantità di char; infine, il livello di upgrading dei liquidi era molto basso.

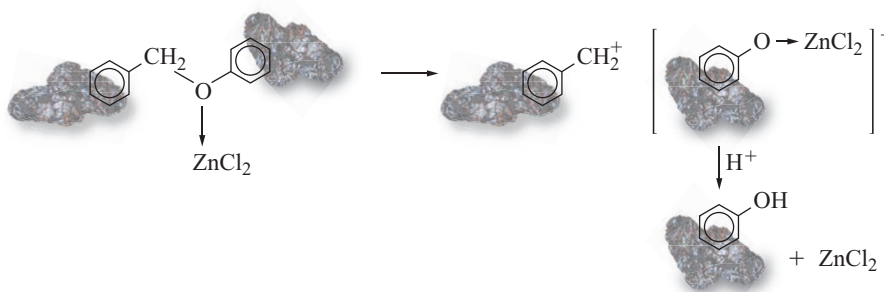
Anche questo approccio, comunque, continua a essere studiato a livello di base e sono state proposte diverse ricerche che riguardano l'impiego di superacidi (in particolare l'acido trifluorometansolfonico, detto anche acido triflico) in condizioni di bassa severità, ovvero a temperature inferiori a 300 °C (Fraenkel *et al.*, 1991).

Bioconversione

La struttura molecolare estremamente complessa del carbone rende tale substrato difficilmente utilizzabile per i catalizzatori biologici. Ciò nonostante, nel tempo si è registrato un aumento nella attività di ricerca sui fenomeni di biosolubilizzazione del carbone, soprattutto in seguito ai brillanti risultati riportati nei primi anni Ottanta da René Fakoussa e successivamente da Martin Cohen (Fakoussa, 1981; Cohen e Gabriele, 1982), i quali dimostrarono che particelle solide di carboni di basso rango, messe a contatto con microrganismi di tipo fungino (micorganismi), venivano convertite in goccioline di liquido. Il processo biologico, però, non è equivalente alla liquefazione diretta del carbone per via chimica, in quanto la riduzione di peso molecolare procede per effetto di una degradazione ossidativa e pertanto il liquido prodotto mantiene un basso rapporto H/C e un alto contenuto di ossigeno e degli altri eteroatomi presenti nella carica.

La bioconversione prevede la preparazione della coltura di cellule, che viene messa a contatto con il substrato da trattare finemente macinato (meno di 1 mm, ma più spesso anche intorno a 100 μm) e disperso in acqua. Le condizioni in cui opera il bioreattore (temperatura, pH, ecc.) sono strettamente legate al tipo di microrganismo utilizzato, ma generalmente sono decisamente blande, se confrontate con quelle utilizzate per i processi di idroliquefazione (questo è il principale vantaggio potenziale di questo approccio).

I tipi di carbone più facilmente aggredibili sono quelli più ossidati, come le ligniti e i carboni sub-bituminosi,

fig. 13. Cracking della struttura molecolare del carbone mediante catalizzatori acidi.

mentre i microrganismi più attivi in queste trasformazioni sono anche quelli meglio caratterizzati per la biodegradazione della lignina presente nelle piante, che è dotata di una struttura polimerica naturale complessa e difficilmente degradabile. Di seguito viene dato un elenco, anche se non completo, dei micorganismi più studiati: *Coriolus versicolor*, *Phenerochaete chrysosporium*, *Penicillium waksmanii*, *Streptomyces viridosporus*, *Pleorotus ostreatus*, *Pycnoporus cinnabarinus*, *Streptomyces setonii*, *Trametes versicolor*.

Le cellule vive, poste a contatto con le particelle di carbone, secernono nel mezzo di coltura (o nell'ambiente immediatamente circostante) enzimi altamente ossidativi di vario tipo (perossidasi), che, con l'aiuto di cofattori non ancora perfettamente identificati, depolimerizzano in modo aspecifico le strutture complesse del carbone. Lo sviluppo di processi su grande scala, che includano l'attività di cellule vive su carbone *in batch*, è ostacolato dall'attività stessa degli enzimi rilasciati dalle cellule, i quali uccidono le cellule stesse alle concentrazioni utili per avere velocità di conversioni interessanti. Del resto i tentativi di utilizzare sistemi *cell-free*, cioè enzimi più o meno purificati, hanno dimostrato che questi sistemi sono meno efficienti di quelli basati sulle cellule vive e comunque troppo costosi.

L'ottimizzazione e lo *scale-up* della reazione di solubilizzazione, quindi, presentano problemi tecnici non facilmente risolvibili, al punto che, al momento, l'unica applicazione commerciale riportata è stata la produzione di fertilizzanti a partire dalla lignite. A livello di laboratorio, invece, è stato dimostrato che è possibile utilizzare i prodotti della biosolubilizzazione di carbone per la produzione, per via biotecnologica, di poliidrossialcanoati (bioplastica); inoltre viene studiato l'uso di biosurfattanti utilizzabili per facilitare il trasporto di sospensioni stabili di carbone in acqua (Fakoussa e Hofrichter, 1999).

2.4.6 Integrazione con tecnologie di produzione dell'idrogeno

A parte i processi di bioconversione, che però al momento non sembrano offrire interessanti prospettive di sviluppo, i processi di liquefazione diretta comportano forti consumi di idrogeno, che costituiscono una delle principali voci di costo dell'intero processo. Si è già ricordato che l'idrogeno per usi energetici viene prodotto a partire da combustibili idrocarburici di varia natura e che, nel caso della liquefazione diretta, la soluzione di gran lunga più interessante sembra essere la gassificazione. Quest'ultima è una reazione endotermica tra carbone e vapore d'acqua, sostenuta dalla contemporanea parziale combustione della carica utilizzando di norma, come comburente, ossigeno puro.

Le principali reazioni elementari che intervengono nel processo (a condizioni standard) sono schematizzate di seguito:

- reazione di gas d'acqua
  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $+131$ kJ/mol
- reazioni di combustione
  $C + 1/2\,O_2 \rightarrow CO$ -111 kJ/mol
  $CO + 1/2\,O_2 \rightarrow CO_2$ -283 kJ/mol
  $H_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O$ -242 kJ/mol
- reazione di Boudouard
  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ $+172$ kJ/mol
- reazione di metanazione
  $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ -75 kJ/mol

La composizione dei gas in uscita dal reattore dipende dalla natura della carica e dalle condizioni di esercizio. In generale, si tende a privilegiare la formazione di gas di sintesi, ovvero di una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, il quale può successivamente essere trasformato in idrogeno attraverso la reazione di WGS. La miscela di syngas, comunque, può anche essere direttamente trasformata in liquidi idrocarburici (cere) mediante la sintesi di Fischer-Tropsch (liquefazione indiretta; v. cap. 2.6) oppure valorizzata a combustibile per la generazione di potenza, per esempio mediante cicli combinati nella cosiddetta configurazione IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle; v. vol. II, cap. 7.3).

Dal punto di vista del processo, la gassificazione del carbone o di altri combustibili solidi (pet-coke, ecc.) può essere condotta utilizzando diverse soluzioni tecnologiche; tra queste, quelle di gran lunga più diffuse sono le tecnologie ChevronTexaco, Shell e Lurgi (Higman e van der Burgt, 2003).

La tecnologia ChevronTexaco, recentemente acquisita da General Electric (GE-ChevronTexaco), utilizza un singolo reattore alimentato dall'alto con una dispersione di carbone in acqua (60-70% di carbone) e ossigeno al 95%. Il reattore di gassificazione opera a circa 1.200-1.500 °C e a una pressione di 20-50 bar a seconda dell'utilizzazione del syngas (uso chimico o energetico). Nella configurazione con recupero termico (*radiant cooler*), i gas prodotti vengono raffreddati utilizzando scambiatori di calore dai quali si recupera vapore ad alta pressione, mentre le ceneri fuse vengono 'tuffate' in acqua producendo scorie vetrificate di ceneri e particolato (slag). In alternativa, il processo GE-ChevronTexaco dispone anche della tecnologia denominata *quench*, mediante la quale il raffreddamento del gas si ottiene attraverso un rapido contatto diretto in acqua.

Nella tecnologia Shell, invece, il gassificatore è alimentato con carbone in polvere, che viene spinto nel reattore utilizzando gas in pressione (azoto o lo stesso syngas prodotto). All'interno del reattore, il carbone viene fatto reagire con ossigeno e vapore d'acqua in un intervallo di temperature solitamente compreso tra 1.500 e 1.600 °C e a un intervallo di pressione compreso tra 27

e 50 bar. In queste condizioni, si produce una miscela gassosa prevalentemente composta da syngas, che poi viene raffreddata tramite lo scambio termico che avviene per irraggiamento e convezione e dal quale si produce vapore ad alta pressione. Nelle condizioni di reazione utilizzate, la componente minerale eventualmente alimentata con la carica fonde e cola lungo le pareti del reattore, da dove viene scaricata in acqua per il recupero delle ceneri.

Infine, il processo Lurgi Dry Ash opera con un reattore a letto mobile alimentato in controcorrente: dall'alto entra il carbone anidro, mentre la miscela di gas reagenti (ossigeno e vapore d'acqua) viene introdotta dal basso. Ciò comporta che la temperatura del reattore aumenti dall'alto verso il basso (da 500-600 °C fino a oltre 1.000 °C) , per cui fra i prodotti di reazione si riscontrano discrete quantità di prodotti organici condensati; perciò tale processo, benché ben consolidato, affidabile e meno oneroso quanto a consumo di ossigeno, non è particolarmente idoneo alla produzione di idrogeno.

2.4.7 Economia del processo e prospettive di sviluppo della tecnologia

L'enorme sforzo profuso, a partire dal secondo dopoguerra, in oltre 50 anni di R&S, ha permesso di migliorare in modo significativo le tecnologie di liquefazione diretta del carbone, consentendo così una progressiva riduzione dei costi di produzione del syncrude. I dati del DOE indicano che, utilizzando le stesse basi di valutazione (carbone Illinois n. 6, impianti da 50.000 bbl/d di capacità, stesse ipotesi economiche), gli odierni impianti di liquefazione diretta potrebbero essere in grado di produrre greggi sintetici a un costo inferiore della metà di quello ottenibile con gli impianti di prima generazione di tipo EDS (Burke *et al.*, 2001; **fig. 14**).

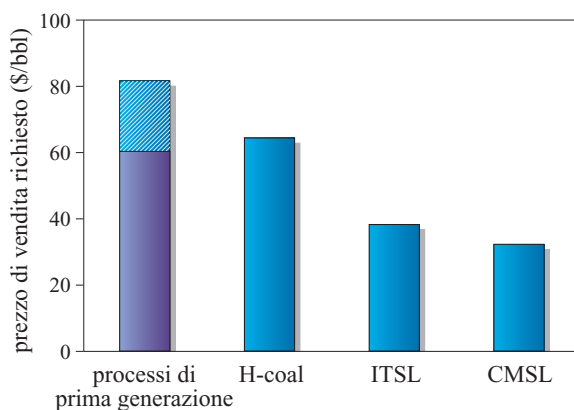



fig. 14. Competitività economica dei processi di liquefazione diretta del carbone (Burke *et al.*, 2001).

Il conseguimento di questo risultato può essere attribuito, per la gran parte, agli studi sul chimismo della reazione, i quali hanno consentito di proporre schemi di processo più efficaci in grado di aumentare le rese globali di conversione di oltre il 30% (cosa estremamente importante per tecnologie *capital intensive* quali quelle di cui stiamo parlando), oltre che di migliorare la selettività verso distillati piuttosto che verso gas idrocarburici, con conseguente riduzione del consumo di idrogeno (altro elemento che incide in modo importante sulle voci di costo del processo). Inoltre, l'enorme mole di lavoro, condotta su numerosi impianti pilota e dimostrativi, ha consentito di migliorare molti altri aspetti della tecnologia, riguardanti in particolare la separazione solido-liquido dei prodotti, e di superare problematiche specifiche di questo processo, quali l'erosione delle valvole o la corrosione nelle colonne di distillazione per la presenza di alte concentrazioni di composti acidi.

Di fatto, però, la produzione di synfuel da carbone resta una tecnologia complessa e con altissimi costi di investimento specifici (superiori a 60.000 $/bpsd), soprattutto se si vogliono garantire standard ambientali adeguati. Le iniziative industriali (v. par. 2.4.2) stanno però a indicare che utilizzando le migliori tecnologie disponibili è forse possibile, almeno a livello locale, investire su questi processi, che hanno il grande vantaggio di svincolare lo sviluppo economico di un paese dalle incertezze connesse con l'approvvigionamento dell'olio. Se poi si considera che l'indicatore R/P (Reserves/Production) per il greggio convenzionale e il gas naturale è comunemente stimato a 40 e 60 anni rispettivamente, possiamo ragionevolmente prevedere che il ricorso alle fonti fossili alternative potrà avere un ruolo sempre più importante, anche in relazione all'evoluzione tecnologica che ha consentito di ridurne in modo significativo i costi di trasformazione in syncrude. Tra queste fonti, oltre agli oli pesanti, i *tar sands*, ecc., è ragionevole pensare che anche il carbone, ovvero la fonte fossile più abbondante con un R/P superiore a 200 anni, potrà contribuire a fornire al mercato energetico internazionale quote aggiuntive di idrocarburi liquidi mediante tecnologie di liquefazione diretta oppure indiretta.

È importante ricordare che il primo dei due approcci offre vantaggi dal punto di vista ambientale, legati a una migliore efficienza energetica (70% contro 55% di quella indiretta), ovvero minori emissioni di CO_2 per barile di syncrude prodotto. Inoltre, i syncrude da carbone possono essere trasportati utilizzando le infrastrutture esistenti, per lo più controllate dall'industria petrolifera, semplificandone la commercializzazione. Infatti, piuttosto che essere raffinato sul sito produttivo, il greggio sintetico potrebbe essere direttamente inviato in raffineria e lavorato in miscela con i greggi tradizionali senza compromettere l'affidabilità delle classiche *unit operation* di raffineria. Esiste inoltre una serie di

potenziali sinergie tra gli impianti di liquefazione e la raffineria, legate alla produzione di idrogeno, alla gestione dei sottoprodotti, ecc., che possono contribuire a ridurre i costi di produzione di distillati da carbone.

Bibliografia citata

Aldridge C.L., Bearden R. jr. (1978) US Patent 4066530 to Exxon Research Engineering.

Alpert S.B., Wolk R.H. (1981) *Liquefaction processes*, in: Elliott M.A. (edited by) *Chemistry of coal utilization, 2nd supplementary volume*, New York-Chichester, John Wiley, 1919-1990.

Bergius F., Billiwiller J. (1919) German Patent DE 301231.

Burke F.P. *et al.* (2001) *Summary report of the DOE direct liquefaction process development campaign of the late 20th Century. Topical report*, DOE/PC 93054-94, July.

Byskov L.S. *et al.* (2000) *Molecular aspects of the* H_2 *activation on* MoS_2 *based catalysts. The role of dynamic surface arrangements*, «Journal of Molecular Catalysis A. Chemical», 163, 117-122.

Chauvel A., Lefebvre G. (1989) *Petrochemical processes. Technical and economic characteristics*, Houston (TX), Gulf, 2v.; v.I: *Synthesis gas derivatives and major hydrocarbons*.

Cohen M.S., Gabriele P.D. (1982) *Degradation of coal by the Fungi Polyporus Versicolor and Poria Monticola*, «Applied and Environamental Microbiology», 44, 23-27.

Comolli A.G. *et al.* (1999) *The Shenhua coal direct liquefaction plant*, «Fuel Processing Technology», 59, 207-215.

Delbianco A. *et al.* (1995) *Upgrading heavy oil using slurry processing*, «CHEMTECH», November, 35-43.

Derbyshire F.J. (1988) *Catalysis in coal liquefaction. New directions for research*, London, IEA Coal Research.

Derbyshire F.J. *et al.* (1986) *Temperature-staged catalytic coal liquefaction*, «Fuel», 65, 1233-1239.

Derouane G. (2000) *Atomic-scale structure of HDS catalysts*, «Cattech», 4, 104-106.

Fakoussa R.M. (1981) *Kohle als Substract für Mikroorganismen. Untersuchungen zur mikrobiellen Umsetzung nativen Steinkhole*, PhD Thesis, Bonn Universität.

Fakoussa R.M., Hofrichter M. (1999*) Minireview: microbiology and biotechnology of coal degradation*, «Applied Microbiology and Biotechnology», 52, 25-40.

Fraenkel D. *et al.* (1991) *Liquefaction of coal under mild conditions. Catalysis by strong acids, iodine and their combination*, «Fuel», 70, 64-73.

Franklin J.L. (1997) *Coal mining reference book*, Lexington (KY), Kentucky Mining Institute.

Gorin E. (1981) *Fundamentals of coal liquefaction*, in: Elliott M.A. (edited by) *Chemistry of coal utilization, 2nd supplementary volume*, New York-Chichester, John Wiley, 1845-1918.

Harwell Laboratory (1999) *Coal liquefaction*, London, Department of trade and industry.

Higman C., Burgt M. van der (2003) *Gasification*, Burlington (MA), Gulf; Amsterdam, Elsevier.

IEA (International Energy Agency) (2001) *World Energy Outlook 2001*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

McMillen D.F. *et al.* (1987) *Mechanisms of hydrogen transfer and bond scission of strongly bonded coal structures in donor-solvent systems*, «Fuel», 66, 1611-1620.

Mishra S.K. , Klimpel R.R. (1987) *Fine coal processing*, Park Ridge (NJ), Noyes.

Montanari R. *et al.* (2003) *Upgrading petroleum residues with EST technology*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September 2002.

Neavel R.C. (1976) *Liquefaction of coal in hydrogen-donor and non-donor vehicles*, «Fuel», 55, 237-242.

Ross D.S. (1984) *Coal conversion in carbon monoxide and water systems*, in: Gorbaty M.L. *et al.*, *Coal science*, New York, Academic Press, 1982-1984, 3v.; v. III, 301-338.

Schlosberg R.H. (edited by) (1985) *Chemistry of coal conversion*, New York-London, Plenum Press.

Shinn J.H. (1984) *From coal to single-stage and two-stage products. A reactive model of coal structure*, «Fuel», 63, 1187-1196.

Stach E. *et al.* (1982) *Stach's textbook of coal petrology*, Berlin-Stuttgart, Gebrüder Borntraeger.

Sullivan F.R. (editor) (1981) *Upgrading coal liquids. Proceedings of the 179th meeting of the American Chemical Society*, Houston (TX), 24-25 March 1980.

Wasaka S. *et al.* (2003) *The influence of hydrodynamics on the NEDOL coal liquefaction reaction*, «Energy & Fuels», 17, 412-418.

Alberto Delbianco

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

Idrocarburi da gas naturale

2.6.1 Introduzione

Le riserve di gas naturale (NG, Natural Gas) sono costantemente aumentate negli ultimi decenni e hanno ormai superato le riserve accertate di petrolio. All'inizio del 2002 le riserve mondiali di gas naturale sono state stimate in 1.080 miliardi di barili di olio equivalenti (boe, barrel of oil equivalent), mentre alla stessa data le riserve accertate di olio erano di 1.032 miliardi di boe. Circa l'80% delle riserve di gas è localizzato in 12 paesi e la somma delle quote di Russia e Iran arriva a circa il 50% del totale; questa somma raggiunge circa il 70% se si includono gli altri stati del Medio Oriente. Altri 10 paesi le cui riserve complessive arrivano al 30% del totale sono divisi tra Asia/Oceania (circa 10%), Africa (circa 7%), Europa (circa 5%), America Meridionale (circa 5%) e America Settentrionale (circa 4%). In molti di questi paesi le riserve di gas hanno una enorme rilevanza strategica; si consideri per esempio la regione del Caspio dove il rapporto tra riserve di gas e di olio varia tra 1,4 (Kazakhstan) e 36 (Turkmenistan), oppure il Qatar, dove questo rapporto è di circa 14. Per questi paesi e per altre aree, quali la piattaforma continentale del NO dell'Australia o l'Africa occidentale, le prospettive di crescita economica dipendono molto dalla possibilità di portare le rispettive riserve ai mercati di sbocco nel modo più conveniente.

Il mercato del gas naturale deve oggi essere considerato come un mercato regionale: dei 2.330 miliardi di m^3 prodotti nel mondo nel 1999, solo il 20% è stato commerciato su lunghe distanze, il 15% via metanodotti e il 5% come Gas Naturale Liquefatto (GNL).

Per il 16% le riserve totali accertate di gas naturale possono essere definite 'remote', poiché la loro collocazione geografica presenta, con le tecnologie esistenti (metanodotti o GNL), grandi difficoltà al trasferimento ai potenziali mercati di destinazione. Nella **fig. 1**

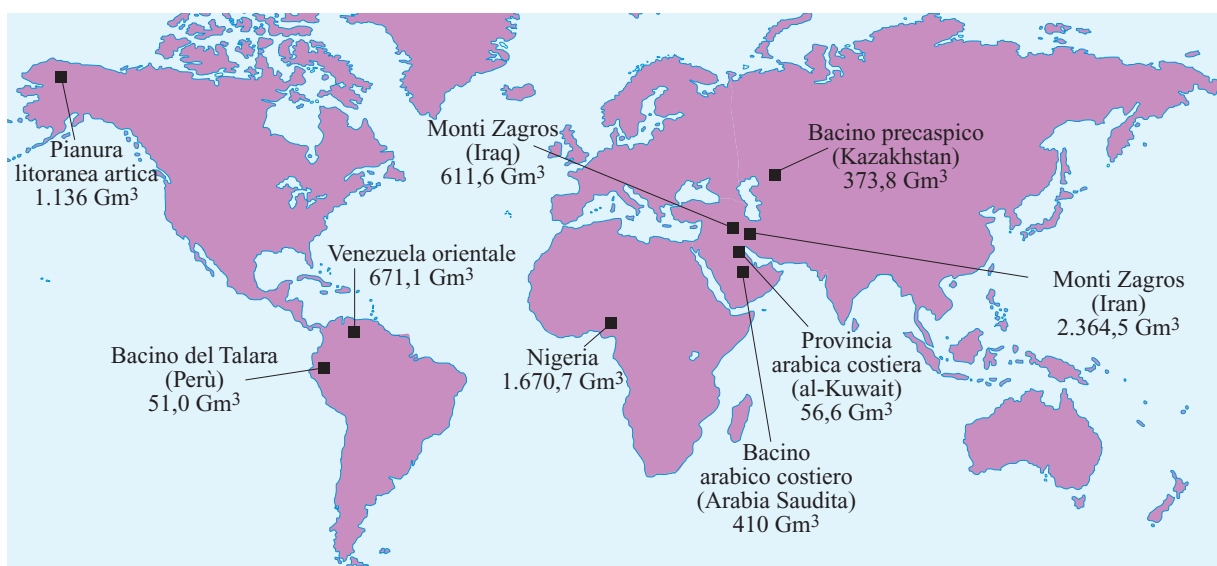



fig. 1. Bacini più attrattivi con gas remoto (Petroconsultant MAI-ZEUS, 1999).

è riportata una mappa con la stima delle più rilevanti riserve di gas remoto.

Da un punto di vista storico, i metanodotti su lunga distanza hanno costituito la prima tecnologia utilizzata per portare riserve di gas al mercato, come nel caso dell'Unione Sovietica e dell'Algeria. I costi di investimento sono comunque ancora molto elevati e in aggiunta, l'attraversamento di confini fra nazioni spesso crea, in gran parte delle aree geografiche, problemi di stabilità geopolitica tra paesi produttori e paesi consumatori. Infatti, nuovi progetti per metanodotti sulla lunga distanza vengono oggi concepiti solo per quelle aree in cui non esistono alternative alla valorizzazione del gas. Si possono citare per esempio il progetto del metanodotto transcaspico che dovrebbe trasportare 30 miliardi di m^3 di gas dal Turkmenistan all'Europa, attraverso l'Azerbaigian, la Georgia e la Turchia, con un investimento stimato dell'ordine di 2,5-2,7 miliardi di dollari e con problemi geopolitici non ancora risolti, oppure il pionieristico progetto Blue Stream di posa di metanodotto in acque profonde, recentemente realizzato dall'Eni nel Mar Nero.

Il Gas Naturale Liquefatto (GNL) rimane un' alternativa interessante per lo sfruttamento del gas remoto: i miglioramenti tecnologici e la ormai consolidata esperienza realizzativa hanno abbassato il costo di questa tecnologia, permettendo delle realizzazioni che fino a tempi recenti erano considerate impossibili. Il mercato del GNL appare quindi destinato a un grande sviluppo, in funzione delle prospettive dell'economia mondiale.

Secondo uno studio del Cambridge Energy Research Associates study (CERA, 2002), la capacità per GNL attuale, che è di 119 milioni di t/a, attraverso i progetti annunciati, dovrebbe salire di 34 milioni di t/a tramite progetti di espansione e di 111 milioni di t/a attraverso nuovi progetti, per raggiungere 264 milioni di t/a nel 2020. Questo volume di mercato è già molto vicino alla capacità installata di terminali di rigassificazione, che è prevista per il 2020 tra 260 e 310 milioni di t/a. La costruzione di nuovi terminali GNL è resa difficile dall'individuazione, nei mercati di destinazione, di aree geografiche idonee per la costruzione di questi impianti. Quindi un'ulteriore espansione del commercio internazionale del gas naturale è limitata dalla necessità di costruire infrastrutture costose e complesse (terminali e impianti GNL e metanodotti su lunga distanza e ad alta pressione) e di stabilire contratti di lungo termine in aree a elevata turbolenza geopolitica.

Queste sono le premesse che inquadrano la rilevanza di tecnologie per la conversione del gas naturale in prodotti liquidi. Tra tutte le possibili opzioni tecnologiche per tale conversione (conversione Fischer-Tropsch, sintesi di metanolo e sintesi di dimetiletere), solo la prima non richiede strutture logistiche dedicate e apertura di nuovi mercati. Probabilmente per questi motivi le principali compagnie petrolifere hanno mostrato elevato interesse, a partire dall'inizio degli anni Novanta, per la sintesi Fischer-Tropsch, che verrà analizzata in dettaglio nel seguito.

Cenni storici

Il 1923 ha visto la scoperta della reazione di idrogenazione del monossido di carbonio per la sintesi di idrocarburi; tale reazione è stata in seguito chiamata sintesi Fischer-Tropsch dal nome dei suoi inventori, Franz Fischer e Hans Tropsch, ricercatori presso il Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung a Mühlheim-Ruhr, in Germania.

Fischer e Tropsch misero a punto la conversione del gas di sintesi, una miscela gassosa costituita da ossido di carbonio e idrogeno, in idrocarburi liquidi, lavorando a pressione atmosferica e utilizzando catalizzatori a base di cobalto precipitato. Successivamente il processo Fischer-Tropsch fu sviluppato su scala industriale da varie compagnie tedesche che utilizzavano ferro fuso come catalizzatore. Infatti, durante la Seconda Guerra Mondiale, l'obiettivo principale era la produzione di combustibili sintetici (synfuel), principalmente diesel per uso motoristico. Il problema energetico che la Germania dovette affrontare in quel periodo, a causa della scarsità delle riserve di greggio, creò le condizioni favorevoli allo sviluppo del processo Fischer-Tropsch, soprattutto perché vi era disponibilità di grosse riserve di carbone, utilizzabile come materia prima per la produzione del gas di sintesi. Si può stimare che la massima produzione, raggiunta nel 1944, fosse intorno a 16.000 barili/giorno, per un totale di 4.500.000 di barili di synfuel prodotti durante tutto il periodo bellico.

Oltre alla Germania, anche gli Stati Uniti e il Regno Unito furono attivi nell'ambito dello sviluppo del processo Fischer-Tropsch, nonostante in questi paesi non vi fossero congiunture tali da rendere il combustibile sintetico competitivo nei confronti di quelli tradizionali. Alla fine della Seconda Guerra Mondiale alcuni scienziati tedeschi attivi negli studi sul processo Fischer-Tropsch (per esempio H. Pichler, collaboratore di F. Fischer) si trasferirono negli Stati Uniti per continuare la loro attività presso il Bureau of Mines. Nel 1944 questo ufficio fu, infatti, incaricato dal governo americano di sviluppare una linea di studio sui carburanti sintetici (Synthetic Fuels Act); a tale scopo il Bureau of Mines richiese il trasporto di due impianti Fischer-Tropsch tedeschi in Louisiana e nel Missouri, considerandoli come risarcimento di guerra.

Hydrocarbon Research, basandosi sulla tecnologia tedesca, realizzò alla fine degli anni Quaranta, a Bronsville (Texas), un nuovo processo Fischer-Tropsch, chiamato Hydrocol. L'unità entrò in produzione nel 1950: l'alimentazione era costituita da gas naturale e la produzione era di circa 8.000 barili al giorno di

combustibili. Oltre a problemi di avvio, che portarono a ridisegnare l'impianto, gli elevati costi di produzione non resero l'iniziativa economicamente valida. L'impianto Hydrocol fu in seguito interamente acquistato da uno dei partner, Texaco, la quale aveva iniziato, verso la metà degli anni Quaranta, la sua attività di ricerca e sviluppo nel settore della gassificazione, insieme a iniziative sulla conversione Fischer-Tropsch. Nel 1947 Texaco costruì il suo primo impianto Fischer-Tropsch da 120 barili/giorno, a Montebello (California). La sfavorevole congiuntura economica, cioè il calo del prezzo del greggio e la crescita del costo del gas naturale, portarono all'abbandono di tale unità, con l'unica eccezione della sezione di generazione del gas di sintesi, utilizzato per la messa a punto della tecnologia di gassificazione Texaco.

Sul finire degli anni Quaranta anche Sasol, una industria del Sudafrica, iniziò lo studio del processo Fischer-Tropsch. Il primo impianto, Sasol I, derivato dall'Hydrocol, fu avviato nel 1955. Negli anni Ottanta entrarono in produzione il Sasol II e il Sasol III; le tre unità erano alimentate con carbone e miravano a produrre benzine. Va rilevato che la scarsa disponibilità di greggio e il clima politico del momento, che culminò con l'embargo totale del Sudafrica, favorirono lo sfruttamento delle enormi riserve di carbone da parte del governo sudafricano, e di conseguenza lo sviluppo del processo Fischer-Tropsch. Attualmente i tre impianti sono ancora in produzione insieme a un impianto di conversione del gas naturale (Mossgas). La produzione complessiva di prodotti Fischer-Tropsch si può stimare intorno a 160.000 barili/giorno per Sasol I, II e III; mentre l'impianto Mossgas, anche grazie a sussidi del governo sudafricano, attualmente produce 23.000 barili/giorno.

Negli anni Cinquanta va segnalata la prima realizzazione di un impianto Fischer-Tropsch con tecnologia basata su un reattore gas-liquido-solido con catalizzatore sospeso, anziché sul reattore tubolare a letto fisso utilizzato sino ad allora. La tecnologia, applicata da Rheinpreussen-Koppers di Homberg-Niederhein, in Germania, fu sviluppata da H. Kolbel e P. Ackermann. L'alimentazione era costituita da gas di sintesi prodotto da carbone, mentre il sistema catalitico era a base di ferro.

Gli anni Settanta, a causa del rialzo del prezzo del petrolio, videro la nascita di nuove iniziative nell'ambito della tecnologia Fischer-Tropsch.

Gulf Oil, insieme a Badger Engineering, iniziò a lavorare su sistemi catalitici a base di cobalto e nel 1979 giunse all'avvio un'unità pilota da 35 barili/giorno che operò per parecchi anni. Chevron acquisì poi Gulf e, in seguito al nuovo calo del prezzo del greggio, nella seconda metà degli anni Ottanta, decise di cedere la divisione R&D Fischer-Tropsch Gulf/Budger a Shell (Royal Dutch/Shell Group).

Exxon iniziò gli studi sul processo Fischer-Tropsch nel centro ricerche del New Jersey nel 1973, anno in cui si verificò l'embargo sul petrolio da parte dei paesi arabi. Il nome della tecnologia messa a punto da Exxon è AGC-21 (Advanced Gas Conversion for the 21st century). Il costo della fase di ricerca e sviluppo fu rilevante: circa 300 milioni di dollari. L'unità AGC-21 è stata realizzata nel 1989 nella raffineria di Baton Rouge, in Lousiana, e ha una capacità di 200 barili/giorno. La tecnologia AGC-21 di conversione del gas naturale in idrocarburi liquidi è stata sperimentata per un periodo di tre anni, cioè fino al 1992.

Nel 1980 Mobil iniziò gli studi nell'ambito della conversione Fischer-Tropsch realizzando una piccola unità pilota basata su catalizzatori al ferro. Nel 1983 Mobil decise di interrompere la ricerca sul processo Fischer-Tropsch, giudicandolo non economico; venne comunque messa a punto a Montuni, in Nuova Zelanda, un'unità industriale per la conversione del gas naturale a metanolo e la successiva trasformazione del metanolo a benzina (MTG, Methanol to Gasoline) da 14.500 barili/giorno. Il progetto, alternativo alla conversione Fischer-Tropsch, fu un successo dal punto di vista tecnico ma non altrettanto da quello economico, tanto che l'impianto viene oggi utilizzato per la sola produzione di metanolo. Shell iniziò lo sviluppo della sua tecnologia nel 1973 presso il centro ricerche di Amsterdam. L'attività di ricerca e sviluppo che portò alla realizzazione della tecnologia SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) si può considerare conclusa nel 1990, con un investimento intorno a 1-1,5 miliardi di dollari. Nel 1989 Shell annunciò la realizzazione di un impianto a Bintulu, in Malaysia, per la produzione di prodotti Fischer-Tropsch da 12.500 barili/giorno con un costo capitale di 850 milioni di dollari. L'impianto, capace di processare 2,8 milioni di m^3 di gas naturale al giorno usando catalizzatori al cobalto, entrò in produzione nel 1993. L'installazione, seriamente danneggiata dallo scoppio dell'unità criogenica di frazionamento aria nel dicembre 1997, è stata riavviata nel 2000.

2.6.2 Processo Gas to Liquids mediante reazione Fischer-Tropsch

La sintesi Fischer-Tropsch, nella sua versione più moderna, viene applicata alla valorizzazione del gas naturale attraverso uno schema di processo in tre stadi che consente di ottenere combustibili liquidi a partire da metano:

- produzione del gas di sintesi, cioè della miscela costituita da monossido di carbonio e idrogeno, ottenuta per reazione del gas naturale con ossigeno e/o vapore;
- produzione di idrocarburi, mediante sintesi Fischer-Tropsch, nella quale il gas di sintesi, attraverso un meccanismo di polimerizzazione, è convertito in idrocarburi lineari saturi costituiti prevalentemente da cere (syncrude);

- trasformazione delle cere in prodotti liquidi (carburanti diesel, carburanti per aerei e prodotti chimici) mediante reazioni di hydrocracking e idroisomerizzazione.

Il cuore della tecnologia è rappresentato dal secondo stadio, la sintesi Fischer-Tropsch. Nella tecnologia utilizzata in Germania nella prima metà del 20° secolo, la materia prima per la produzione di gas di sintesi era il carbone. La formazione di metano o di paraffine leggere nella sezione Fischer-Tropsch era accettata, poiché questi idrocarburi potevano essere utilmente impiegati nel sistema produttivo. Oggi, avendo come materia prima il gas naturale, la produzione di idrocarburi leggeri nello stadio Fischer-Tropsch costituisce una perdita economica netta e quindi va evitata. Lo sviluppo della moderna tecnologia è stato orientato prevalentemente a risolvere questa problematica e gli interventi più significativi sono stati la messa a punto di nuovi catalizzatori a base di cobalto supportato e l'impiego di reattori gas-liquido-solido con catalizzatore sospeso (SBCR, Slurry Bubble Column Reactor). Queste soluzioni permettono di evitare la formazione di idrocarburi leggeri, ma il prodotto principale della reazione è costituito da cere paraffiniche, che in un secondo stadio (processo di hydrocracking) devono essere convertite nei prodotti desiderati.

Produzione del gas di sintesi

Il gas di sintesi può essere prodotto da varie fonti fossili, quali gas naturale, naphtha, oli residui, coke da petrolio e carbone. Tuttavia il gas naturale è la materia prima di maggior interesse, soprattutto se disponibile a basso costo. Lo stadio di generazione del gas di sintesi si basa su tecnologie ben sperimentate a livello industriale, tuttavia la loro applicazione al processo Fischer-Tropsch richiede un significativo lavoro di integrazione, ottimizzazione e modificazioni di processo al fine di ottenere il giusto rapporto H_2/CO, la massima efficienza e di minimizzare gli investimenti. Per questo motivo società diverse, coinvolte nello sviluppo di una tecnologia Fischer-Tropsch, hanno adottato soluzioni differenti per la produzione del gas di sintesi. La scelta della tecnologia di produzione del gas di sintesi ha un'importanza fondamentale nell'economia dell'intero processo di conversione del gas in idrocarburi liquidi; infatti le stime economiche parlano di costi di investimento per la sezione di produzione del gas di sintesi superiori alla metà del totale del costo per la realizzazione dell'intero impianto. Nel costo di produzione di un barile di prodotto Fischer-Tropsch per un impianto da 100.000 barili/giorno, l'unità di produzione del gas di sintesi incide per il 33% sul costo del prodotto e per il 60% sul costo dell'impianto (ADL, 1998).

I metodi utilizzati per la produzione di gas di sintesi da gas naturale possono essere raggruppati in due tipologie definite dalla reazione chimica principale che porta alla formazione della miscela di CO e H_2.

L'ossidazione parziale del gas naturale mediante aria, aria arricchita o ossigeno è caratterizzata dalle seguenti reazioni:

- reazione principale
  $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H° = -36$ kJ/mol
- reazioni secondarie
  $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H° = -284$ kJ/mol
  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H° = -242$ kJ/mol

Queste reazioni sono molto esotermiche, quindi avvengono con produzione di rilevanti quantità di calore. Essendo l'ambiente di reazione ossidante, la formazione di un residuo carbonioso non costituisce un problema, viceversa la sovraossidazione dei prodotti di reazione che porta alla formazione di biossido di carbonio e acqua deve essere controllata, sia per non penalizzare la resa in gas di sintesi sia per evitare una eccessiva produzione di calore. La reazione di ossidazione parziale fornisce un gas di sintesi contenente circa due moli di idrogeno per mole di monossido di carbonio. Questa composizione è la migliore quando il gas di sintesi è utilizzato per alimentare un reattore per la produzione di idrocarburi pesanti, mediante reazione Fischer-Tropsch, con un catalizzatore a base di cobalto.

In assenza del catalizzatore la temperatura di reazione deve essere sufficientemente elevata per arrivare alla conversione totale del metano. Nella ossidazione parziale, la temperatura dei gas in uscita è dell'ordine di 1.000-1.100 °C. A tale stadio si è prossimi alla composizione di equilibrio termodinamico, e quindi il rapporto CH_4/O_2 richiesto nell'alimentazione dovrebbe essere pari a 2; tuttavia, poiché non si possono escludere reazioni secondarie, tale rapporto è più ricco in ossigeno ($CH_4/O_2 = 1{,}4$).

L'ossidazione catalitica diretta del metano a gas di sintesi è un processo in via di sviluppo e rispetto al precedente è più efficiente, ma al tempo stesso più critico nella conduzione. La presenza del catalizzatore rende più difficile controllare la reazione, che per la presenza di metano e di ossigeno potrebbe attraversare condizioni di infiammabilità o di esplosività. La necessità di limitare la concentrazione locale di ossigeno e la presenza di un solido possono portare alla indesiderata formazione di depositi carboniosi sulla superficie del catalizzatore.

I sistemi catalitici utilizzati sono a base di nichel, di ossidi misti di rutenio e terre rare ($Ln_2Ru_2O_7$), o di elementi di transizione supportati su allumina, oppure di ossidi a struttura tipo-perovskite contenenti nichel (per esempio $Ca_{0,8}Sr_{0,2}Ti_{0,8}Ni_{0,2}O_3$), oppure di altri metalli dell'VIII gruppo del sistema periodico supportati su silice e/o allumina.

La reazione del gas naturale con vapore è così descrivibile:

- reazione principale
  $CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2 \quad \Delta H°=+206$ kJ/mol
- reazione di spostamento del gas d'acqua (*water-gas shift reaction*)
  $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2 \quad \Delta H°=-41$ kJ/mol
- reazioni di formazione del carbone
  $2CO \rightarrow C+CO_2 \quad \Delta H°=-172$ kJ/mol
  (reazione di Bouduard)
  $CO+H_2 \rightarrow C+H_2O \quad \Delta H°=-133$ kJ/mol
  $CH_4 \rightarrow C+2H_2 \quad \Delta H°=+75$ kJ/mol

La reazione principale, a differenza della precedente, avviene con un forte assorbimento di calore. Oltre al metano, anche l'ossido di carbonio può reagire con il vapore formando CO_2 e altro idrogeno. Questa reazione, che può essere condotta separatamente in un reattore distinto, viene in genere utilizzata per regolare il rapporto H_2/CO ed è sempre impiegata nei processi mirati alla produzione di idrogeno. Una delle criticità dei processi di reazione del gas con vapore è la formazione di residui carboniosi che può avvenire secondo una delle reazioni indicate sopra; le tre reazioni sono riportate in ordine di criticità. Uno dei metodi per limitare la formazione di un residuo carbonioso è l'utilizzazione di un rapporto elevato vapore/metano in alimentazione al reattore. Poiché l'aumento di tale rapporto comporta anche un aumento dei costi, si cerca di utilizzare il più basso rapporto vapore/metano compatibile con la necessità di governare la formazione di residuo carbonioso. Tipici valori di tale rapporto sono compresi tra 2 e 5. Esistono poi alcune tecnologie che permettono di arrivare a valori inferiori a 1 e che sono tra quelle più interessanti per la produzione di gas di sintesi destinato a processi per la conversione Fischer-Tropsch.

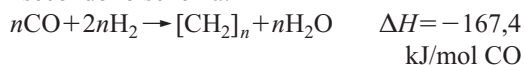
Le conversioni del metano, nella reazione con vapore, sono tipicamente nell'ordine del 90-92%, con una composizione del gas di sintesi in uscita dal reattore simile a quella prevista dall'equilibrio termodinamico. Il catalizzatore impiegato è a base di nichel supportato, la temperatura è di circa 930 °C e la pressione di 15-30 bar.

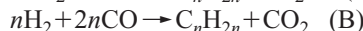
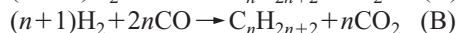
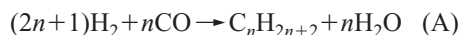
I processi utilizzati industrialmente per la produzione di gas di sintesi destinato alla conversione Fischer-Tropsch impiegano sia la ossidazione parziale sia la reazione con vapore; la soluzione più frequentemente adottata è una combinazione di entrambi gli approcci in tecnologie definite come processi di reforming combinato. Le tecnologie reattoristiche e la combinazione delle reazioni sono ottimizzate al fine di: minimizzare i costi di investimento; ottimizzare i cicli energetici; massimizzare la resa in gas di sintesi (ottimizzando al contempo il rapporto H_2/CO nel prodotto finale). Una delle più moderne tecnologie sviluppate consiste nel cosiddetto reforming autotermico (ATR, Auto Thermal Reforming) sviluppato dalla società danese Haldor-Topsøe, alla fine degli anni Cinquanta. Il processo combina in un unico reattore l'ossidazione parziale e la reazione con vapore. All'ingresso del reattore vengono alimentati il gas naturale, l'ossigeno o l'aria arricchita e il vapore. In un primo stadio del reattore avviene l'ossidazione parziale non catalitica che, oltre a convertire parzialmente il gas, produce il calore necessario per la reazione con vapore. I gas caldi prodotti nel primo stadio arrivano poi su un catalizzatore, nel quale si completa la conversione per reazione del gas con il vapor d'acqua.

Sintesi Fischer-Tropsch

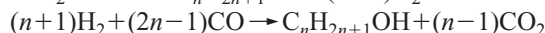
Termodinamica

La reazione Fischer-Tropsch è altamente esotermica e consiste, principalmente, in una reazione di polimerizzazione che produce lunghe catene lineari di idrocarburi secondo lo schema:

$$nCO+2nH_2 \rightarrow [CH_2]_n+nH_2O \qquad \Delta H=-167{,}4 \text{ kJ/mol CO}$$

Il gruppo $-CH_2-$, prodotto intermedio per idrogenazione del CO, costituisce l'unità base responsabile della propagazione della catena. La natura e l'insieme delle reazioni Fischer-Tropsch rappresentano un sistema complicato ma flessibile, che permette di ottenere prodotti diversificati. La qualità del prodotto varia sensibilmente in funzione delle condizioni di reazione e della natura del catalizzatore utilizzato. La produzione di paraffine e monolefine può essere rappresentata dalle seguenti reazioni:

$$(2n+1)H_2+nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}+nH_2O \quad (A)$$
$$(n+1)H_2+2nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}+nCO_2 \quad (B)$$
$$2nH_2+nCO \rightarrow C_nH_{2n}+nH_2O \quad (A)$$
$$nH_2+2nCO \rightarrow C_nH_{2n}+CO_2 \quad (B)$$

Reazioni simili possono essere scritte per la produzione di altri idrocarburi come per esempio i composti ciclici diolefinici o insaturi contenenti un triplo legame.

La formazione di composti ossigenati (alcoli) è cosi rappresentata:

$$2nH_2+nCO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH+(n-1)H_2O$$
$$(n+1)H_2+(2n-1)CO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH+(n-1)CO_2$$

Le reazioni considerate sono suddivise in reazioni di classe A e classe B in base alla formazione, oltre che di idrocarburi, rispettivamente di H_2O o CO_2. I valori inerenti alle reazioni di classe B sono ottenuti addizionando l'entalpia di reazione della corrispondente classe A con quella della reazione di spostamento del gas d'acqua.

I dati relativi alle entalpie di reazione sono di rilevante importanza, in quanto una delle maggiori criticità del processo Fischer-Tropsch è la rimozione del calore. Normalmente temperature eccessive causano basse rese in prodotti pesanti, formazione di residui carboniosi e disattivazione del catalizzatore.

Le reazioni competitive, che possono complicare la sintesi, sono la deposizione di coke ($H_2+CO \rightarrow C+H_2O$) e la reazione di Bouduard ($2CO \rightarrow C+CO_2$). Entrambe possono causare disattivazione del catalizzatore portando

alla formazione di specie carburo del metallo attivo: $x\mathrm{M}+\mathrm{C}\rightarrow\mathrm{M}_x\mathrm{C}$.

I valori di energia libera standard $\Delta G°$ di una reazione sono correlati alla costante di equilibrio K_{eq} tramite l'espressione: $\Delta G°=-RT\ln K_{eq}$ dove R è la costante dei gas e T è la temperatura assoluta.

La conoscenza di $\Delta G°$ per una tipica reazione Fischer Tropsch permette di ricavare la costante di equilibrio, che nel caso dei prodotti paraffinici è così definita:

$$K_{eq}=(p_{C_nH_{2n+2}}p^n_{H_2O})/(p^{2n+1}_{H_2}p^n_{CO})$$

dove p rappresenta la pressione parziale della sostanza considerata.

La K_{eq} può essere espressa in termini di frazioni molari N e pressione totale P:

$$P^{2n}K_{eq}=(N_{C_nH_{2n+2}}N^n_{H_2O})/(N^{2n+1}_{H_2}N^n_{CO})$$

Le reazioni Fischer-Tropsch evolvono con una diminuzione del numero di moli, quindi la conversione all'equilibrio, per una data temperatura, aumenta rapidamente all'aumentare della pressione (Anderson, 1956). In realtà i limiti superiori di temperatura e pressione (400 °C e 30-40 bar) sono determinati dai cambiamenti in termini di selettività e dalla velocità di disattivazione del catalizzatore.

Cinetica di polimerizzazione

Non necessariamente tutte le reazioni termodinamicamente possibili possono avere luogo in quanto per alcune si può avere una velocità di reazione molto bassa, che non consente di avvicinare le condizioni di equilibrio. È indispensabile quindi considerare, oltre alla termodinamica, anche la cinetica di reazione.

Un catalizzatore è una sostanza in grado di incrementare la velocità di reazione in modo da accelerare l'avvicinamento alle condizioni di equilibrio. Quando una serie di reazioni è termodinamicamente possibile, la natura del catalizzatore e le condizioni operative determinano il corso delle reazioni competitive e quindi la selettività verso i vari prodotti. La selettività esprime proprio la tendenza del catalizzatore a creare una certa distribuzione di prodotti in un sistema dove altri prodotti sono termodinamicamente possibili.

A causa della diversità dei prodotti ottenuti con la sintesi Fischer-Tropsch, non è sorprendente trovare in letteratura numerosi modelli proposti per descrivere il meccanismo di reazione.

Ogni schema considera in maniera soddisfacente lo spettro dei prodotti della sintesi Fischer-Tropsch, tuttavia le evidenze sperimentali utilizzate a supporto della teoria sono generalmente di tipo indiretto e possono essere interpretate in più modi. I vari modelli possono essere ricondotti a tre schemi principali.

Il primo schema ipotizza come primo stadio della reazione il chemiadsorbimento dissociativo della molecola di CO. L'atomo di carbonio viene idrogenato a specie $-(CH_2)_x-$ le quali, secondo un meccanismo analogo alla polimerizzazione, danno luogo a un processo di propagazione di unità metileniche ($-CH_2-$) così da generare catene idrocarburiche.

La seconda categoria di meccanismi proposti ipotizza come primo stadio di reazione un adsorbimento non dissociativo della molecola di CO, la quale viene direttamente idrogenata a specie ossigenate. La crescita della catena avviene mediante l'eliminazione di H_2O tra specie C—OH e C—H vicinali.

La terza categoria di meccanismi ha come fattore caratteristico la reazione di inserzione del CO. Anche in questo caso la molecola di CO viene adsorbita indissociata sul catalizzatore e in un secondo tempo si inserisce tra i legami M—H e M—C, dove M rappresenta un sito attivo del catalizzatore.

È opinione generalmente condivisa che sul meccanismo di propagazione delle catene idrocarburiche e sull'inserzione di CO nella formazione dei composti ossigenati intervengano intermedi di tipo carbenico ($-CH_2-$).

La **fig. 2** sintetizza il meccanismo generale. Nella fase iniziale del processo, il CO è chemiadsorbito (a) sul centro attivo del catalizzatore, attivandosi (b). Il complesso attivato si può quindi dissociare (c) in unità separate C···M e O···M. Gli atomi di carbonio possono quindi essere idrogenati a $-CH_2-$ o migrare formando aggregati carboniosi. In alternativa il complesso attivato M···C···O···M può essere idrogenato (d) formando un complesso attivato CH_2O. Tale specie per idrogenazione può portare a CH_3OH o $-CH_2-$ e H_2O.

Le specie $-CH_2-$ possono quindi essere prodotte attraverso l'inserimento di idrogeno via (c) o (d). Il meccanismo (c) sembra essere il più probabile per catalizzatori contenenti ferro o cobalto.

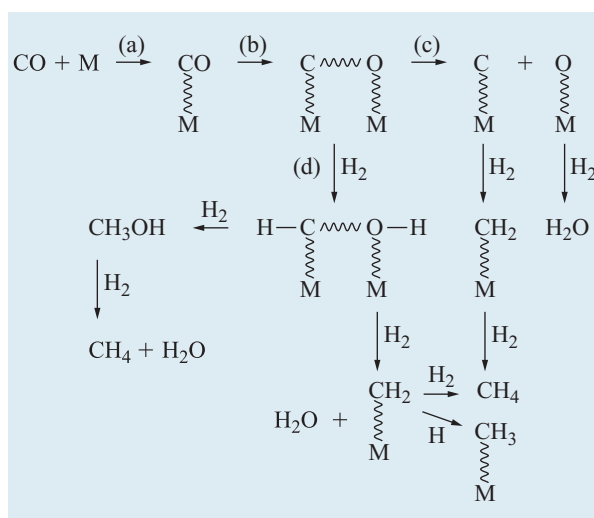



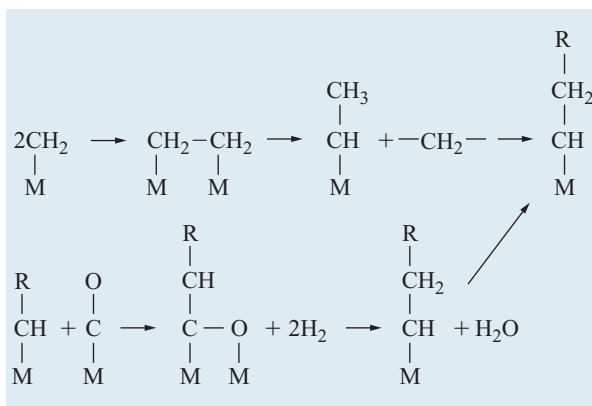
fig. 2. Iniziazione e formazione di composti C_1.

L'idrogenazione diretta di specie $—CH_2—$ porta alla formazione di CH_4, fenomeno più accentuato con catalizzatori a base di Co e Ni rispetto a catalizzatori a base di Fe.

L'ultimo stadio, cioè la terminazione della catena, che determina la tipologia dei prodotti, può avvenire secondo diverse vie che includono fasi di deadsorbimento e di idrogenazione. La terminazione di catena porta alla formazione di olefine e di varie specie ossigenate (**fig. 3**).

Secondo lo schema proposto da E. Iglesia (**fig. 4**), su catalizzatori a base di Co e Ru il meccanismo di crescita della catena avviene mediante aggiunta di unità metileniche ai gruppi alchilici adsorbiti sulla superficie del catalizzatore (Iglesia, 1997). Questi possono deadsorbire per β-idrogeno-estrazione, formando α-olefine lineari, o per addizione di idrogeno, formando *n*-paraffine lineari. La estrazione β-idrogeno è un processo di terminazione reversibile nelle condizioni tipiche della sintesi Fischer-Tropsch. Infatti le α-olefine possono essere adsorbite sul catalizzatore e formare ancora specie alchiliche legate al sito attivo, aumentando così la probabilità di ottenere catene idrocarburiche lunghe.

Catalizzatori a base di ferro, normalmente operanti a temperature superiori a quelle utilizzate con catalizzatori a base di cobalto, mostrano una selettività superiore verso la formazione di composti ossigenati, di olefine interne e di idrocarburi ramificati. Ciò suggerisce un meccanismo di propagazione della catena mediante inserzione di CO. Più in particolare, Iglesia ha proposto che l'inserzione di CO tra il centro metallico e il gruppo alchilico adsorbito determini la terminazione della catena, con conseguente produzione di alcol, mentre la α-idrogeno-estrazione sarebbe responsabile della formazione delle olefine interne.

La cinetica Fischer-Tropsch può essere descritta secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood che identifica la velocità totale della reazione con quella dello stadio lento, considerando tutti gli altri stadi di reazione in virtuale equilibrio.

L'opinione predominante considera, come stadio lento, la reazione della molecola indissociata di H_2 con la molecola di CO chemiadsorbita sulla superficie del metallo, a creare unità di metilene coordinate al centro metallico: $H_2+CO\cdots M \rightarrow M\cdots CH_2+H_2O$ (Madon *et al.*, 1993).

La velocità di reazione, quindi, deve essere proporzionale alla pressione parziale di H_2 e alla frazione di superficie del catalizzatore ricoperta da CO: $r=Kp_{H_2}\Theta_{CO}$, essendo il CO in competizione, per l'adsorbimento, con CO_2, H_2 e H_2O. È stato osservato che l'influenza del CO_2 sulla velocità di reazione è trascurabile per cui l'equazione cinetica che ne deriva è la seguente: $r=Kp_{CO}\,p_{H_2}/(p_{CO}+ap_{H_2O})$.

La presenza, in questa equazione, del termine p_{H_2} unicamente al numeratore spiega perché la pressione parziale di idrogeno influenzi fortemente la velocità di reazione in modo da essere, alle basse conversioni, il fattore predominante.

Il termine relativo all'adsorbimento di H_2O dipende dalla natura del catalizzatore e per i catalizzatori a base di ferro non è trascurabile (in tale circostanza l'acqua ha un effetto inibitore sulla cinetica di reazione).

Nei modelli cinetici relativi ai catalizzatori a base di cobalto, proposti in letteratura (Yates e Satterfield, 1991), non compare, contrariamente al caso del ferro, il termine relativo all'acqua, a conferma dell'assenza di un effetto negativo di questa sulla velocità di reazione (**tab. 1**). In tutte le relazioni è evidente l'effetto inibitore del CO.

La distribuzione dei prodotti ottenuti dalla reazione Fischer-Tropsch può quindi essere descritta con un meccanismo di crescita della catena di tipo polimerizzazione (Dry, 1996). Il modello comunemente utilizzato è stato messo a punto da Anderson, Schultz e Flory ed è stato elaborato su base statistica in funzione della probabilità di crescita della catena. La sua rappresentazione matematica è la seguente: $W_n/n=(1-\alpha)^2\alpha^{n-1}$ dove n è il numero di atomi di C nel prodotto, W_n è la frazione in peso del prodotto e α è il fattore di crescita, che può

fig. 3. Terminazione di catena con formazione di olefine e specie ossigenate.

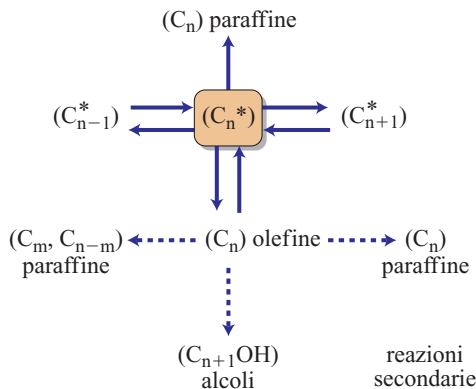



fig. 4. Meccanismo di crescita della catena idrocarburica e possibile adsorbimento dell'olefina.

tab. 1. Modelli cinetici relativi ai catalizzatori a base di cobalto

EQUAZIONI CINETICHE	AUTORI
$r_{H_2+CO}=a\,p_{H_2}^2 p_{CO}^{-1}$	Brotz
$-r_{H_2+CO}=a\,p_{H_2}^2 p_{CO}/(1+b\,p_{H_2}^2 p_{CO})$	Anderson
$-r_{H_2+CO}=a\,p_{H_2}^2 p_{CO}^{-0,5}$	Yang
$-r_{H_2+CO}=a\,p_{H_2}^{0,55} p_{CO}^{-0,33}$	Pannell
$-r_{CO}=a\,p_{H_2} p_{CO}^{-0,5}/(1+b\,p_{CO}^{0,5})^3$	Rautavuoma, Van der Baan
$-r_{CO}=a\,p_{H_2}^{0,68} p_{CO}^{-0,5}$	Wang
$-r_{CO}=a\,p_{H_2}^{0,5} p_{CO}^{0,5}/(1+b\,p_{CO}^{0,5}+c\,p_{H_2}^{0,5}+d\,p_{CO})^2$	Sarup, Wojciechowski
$-r_{CO}=a\,p_{H_2}^{0,5} p_{CO}^{0,5}/(1+b\,p_{CO}+c\,p_{H_2}^{0,5})^2$	Sarup, Wojciechowski
$-r_{CO}=a\,p_{H_2} p_{CO}/(1+b\,p_{CO}+c\,p_{H_2}^{0,5})^2$	Yates, Satterfield

assumere un valore compreso tra 0 e 1. Il fattore di crescita α può essere descritto con la seguente espressione: $\alpha=r_p/(r_p+r_t)$ dove r_p rappresenta la velocità di propagazione della catena e r_t la velocità di terminazione.

Il valore di α può essere ricavato per linearizzazione della seguente espressione logaritmica: $\ln(W_n/n)=\ln(1-\alpha)^2+(n-1)\ln\alpha$. Tale fattore di crescita α è caratteristico delle condizioni di reazione e del sistema catalitico (metallo, supporto e promotore).

I valori di α più elevati si hanno al diminuire del rapporto H_2/CO in alimentazione e della temperatura, all'aumentare della pressione e nei sistemi catalitici contenenti cobalto e rutenio anziché ferro.

Il meccanismo di crescita della catena, governato dalla distribuzione di Anderson, Schultz e Flory, implica forti limitazioni sulla selettività dei vari prodotti. Dalla **fig. 5** si nota come la massima selettività per la frazione C_2-C_4 è del 56%, per la benzina (C_5-C_9) è del 39%, per il set fuel (C_{10}-C_{14}) è del 22%, mentre il valore limite di selettività per carburante Diesel è del 23%. La distribuzione dei prodotti può essere modificata rispetto al modello di Anderson, Schultz e Flory, alterando l'andamento della reazione, per esempio mediante intercettazione degli intermedi di reazione o introduzione di olefine nei reagenti.

Un ruolo fondamentale nel determinare la cinetica della reazione Fischer-Tropsch e, di conseguenza, la qualità del prodotto è quello relativo agli effetti del trasporto di massa. La velocità globale della reazione può essere influenzata da tutti quei fattori fisici che incidono sulla velocità di trasferimento di massa, tra le diverse fasi, dei reagenti e dei prodotti. Come conseguenza si può verificare, oltre a una velocità di reazione inferiore, un cambiamento nella selettività dei diversi prodotti. In **fig. 6** sono riportate le situazioni in cui si verificano i fenomeni dovuti al trasferimento di massa: il passaggio del gas

fig. 5. Selettività calcolate mediante la funzione distribuzione di Anderson, Schultz e Flory.

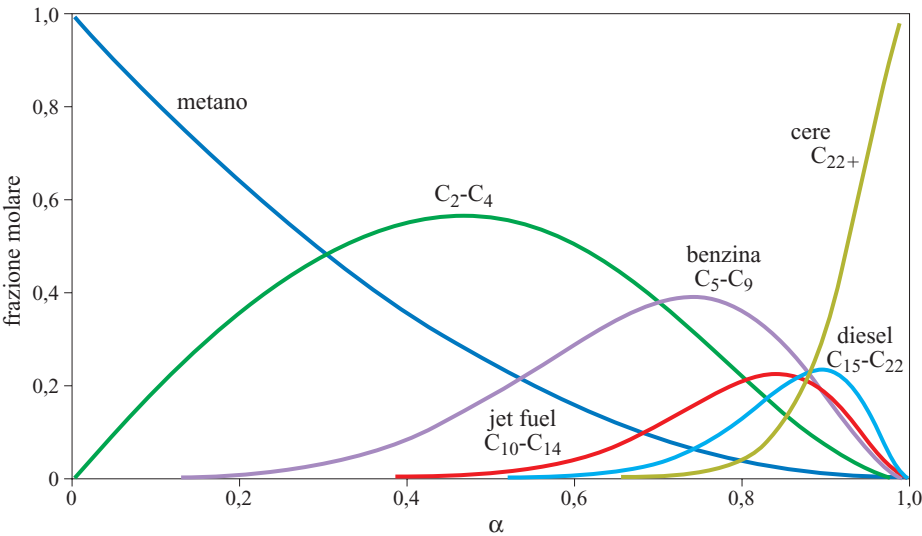
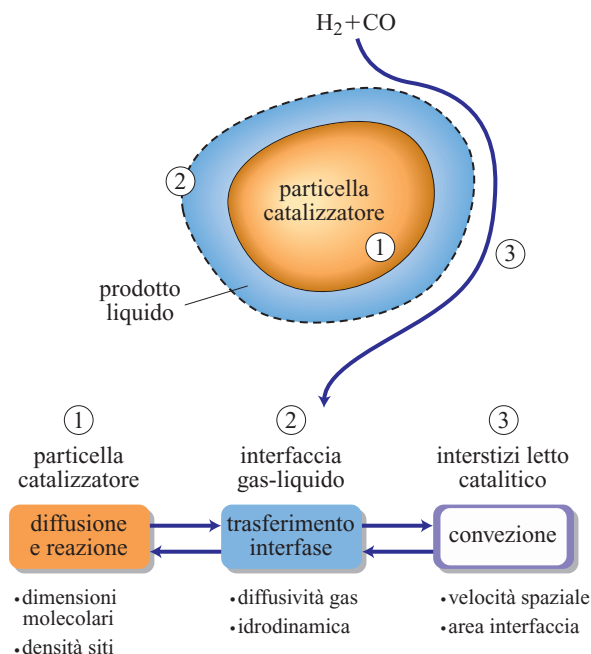



fig. 6. Rappresentazione dei fenomeni dovuti al trasferimento di massa.

reagente negli interstizi del letto del catalizzatore (diffusione interparticellare), il trasferimento di massa del reagente attraverso il film liquido formato dai prodotti e la diffusione del reagente e dei prodotti all'interno della particella del catalizzatore (diffusione intraparticellare).

L'effetto principale dei fenomeni diffusivi consiste nel creare gradienti, intra- e interparticellari, di temperatura e concentrazione.

L'entità del fenomeno legato alla diffusione esterna dipende, principalmente, dalla fluidodinamica e dalla geometria del sistema, ovvero dalla velocità spaziale del fluido reagente e dall'area superficiale interfasica (forma e dimensioni delle particelle del catalizzatore).

La velocità di diffusione del fluido reagente e la velocità di retrodiffusione dei prodotti, sia nella zona interfasica sia all'interno della particella del catalizzatore, determinano i relativi gradienti di concentrazione e di temperatura. I coefficienti di diffusione delle principali molecole coinvolte sono correlati dalla seguente relazione: $D_{H_2}>D_{CO}>D_{paraffine}>D_{olefine}$; H_2 possiede la maggiore capacità di diffondere.

I fenomeni di diffusione interna, che dipendono dalla struttura chimica e morfologica del catalizzatore (dimensioni dei pori, densità dei siti attivi) e dalle dimensioni molecolari delle sostanze interessate, sono la causa principale dei cambiamenti in termini di selettività nei diversi prodotti, in quanto modificano la capacità di diffondere.

Iglesia ha definito un parametro strutturale (χ) legato al fenomeno di riadsorbimento di olefine, utilizzabile per correlare la selettività a prodotti C_{5+} con la struttura dei catalizzatori. L'andamento del parametro χ, definito come $\chi=R^2\varepsilon\Theta_{CO}/r_{pori}$ (R=raggio della particella, ε=porosità, Θ_{CO}=densità siti attivi, r_{pori}=raggio medio dei pori), è riportato in **fig. 7**. La funzione evidenzia come all'aumentare della carica di fase attiva o della sua dispersione (Θ_{CO}) la selettività verso C_{5+} aumenti (Iglesia *et al.*, 1993). Un'analoga correlazione mette in evidenza una diminuzione della selettività verso il metano al crescere di Θ_{CO} a causa dell'aumentare del fenomeno di riadsorbimento olefinico.

Il parametro χ permette quindi di definire un valore ottimale di selettività in base alle caratteristiche geometriche del catalizzatore. Diametri di particella di 200 μm vengono indicati da Iglesia come il limite sperimentale oltre il quale fenomeni di diffusione limitano il trasporto del CO, sfavorendo la propagazione di catena e quindi la selettività verso C_{5+}.

Catalizzatori per la reazione Fischer-Tropsch

Da un punto di vista chimico il catalizzatore deve essere in grado di favorire l'adsorbimento del CO sulla superficie del metallo, possedere un' attività idrogenante non eccessivamente elevata in modo da ottenere limitati tenori di CH_4 e permettere l'inserzione dei gruppi metilenici. È ormai noto che i metalli di transizione dell'VIII gruppo sono particolarmente attivi nella sintesi Fischer-Tropsch. I catalizzatori comunemente utilizzati sono a base di Ru, Fe e Co.

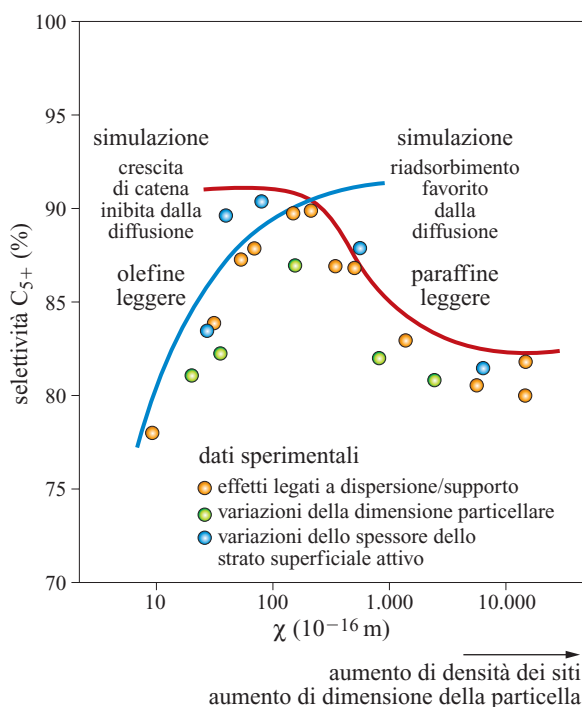



fig. 7. Influenza del parametro strutturale χ sulla selettività C_{5+}.

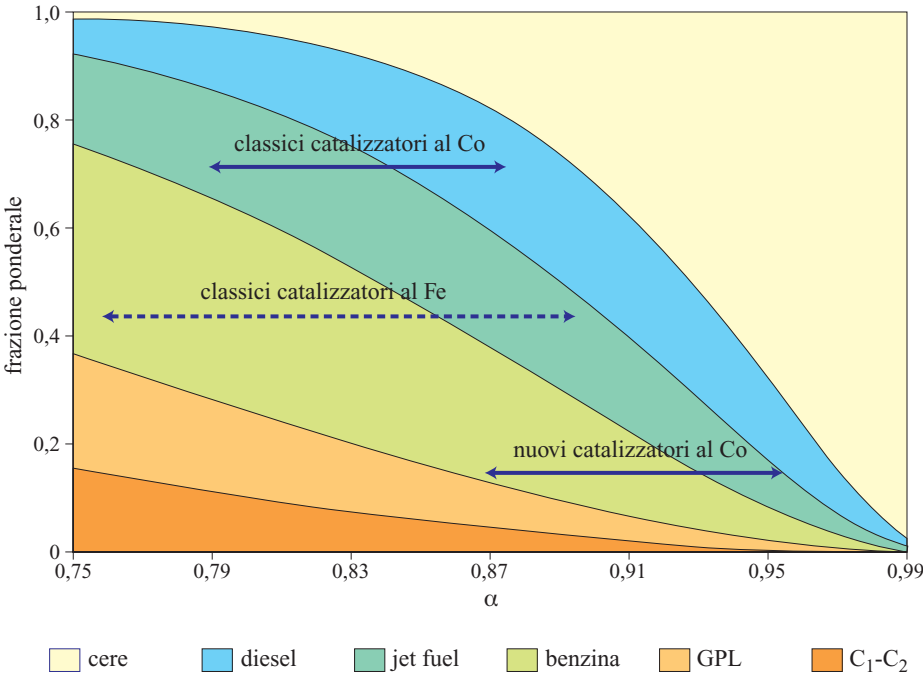
tab. 2. Attività di catalizzatori a base di Co, Ru, Fe e senza promotori

Catalizzatore T=480 K, P=1 bar, H_2/CO=2	N_{CO} 10^3/s	% CO_2 prodotta	% Olefine C_3-C_7	α
15% Co/Al_2O_3	17	1	54	0,90
Fe non supportato	1,4	31	94	0,44
11% Ru/Al_2O_3	1,8	–	88	0,69
3% Ru/Al_2O_3	1,5	4	65	0,70

Il rutenio favorisce produzioni idrocarburiche a elevato grado di polimerizzazione (valori di α tendenti all'unità), ma il suo costo elevato e la scarsa disponibilità ne limitano l'utilizzo in larga scala. Il ferro è molto economico, presenta un'elevata selettività verso le olefine ma è molto attivo nella reazione di spostamento del gas d'acqua, produce notevoli quantità di prodotti ossigenati e si disattiva velocemente a causa della deposizione di residui carboniosi. L'elevata selettività verso le olefine è dovuta al chemiadsorbimento del CO sul metallo, che avviene in misura maggiore rispetto al chemiadsorbimento dell'idrogeno. Questa differenza va a scapito della velocità di idrogenazione in generale e quindi anche della velocità di idrogenazione delle olefine.

Il cobalto viceversa, noto per essere più idrogenante rispetto al ferro, presenta un rapporto olefina/paraffina inferiore. Esso disattiva lentamente e produce quantità limitate di ossigenati favorendo la formazione di prodotti più pesanti e le reazioni di idrogenazione. A causa del costo elevato è usato in forma dispersa su supporti quali allumina, silice e titania (TiO_2). In **tab. 2** è riportato un confronto tra i catalizzatori a base di Co, Fe e Ru (Bartholomew, 1991). I dati sono ottenuti a 480 K, 1 bar, H_2/CO uguale a 2 e a bassa conversione del CO (1-10%) in modo da rendere trascurabili i fenomeni di limitazione diffusiva. I catalizzatori considerati possiedono una elevata concentrazione del metallo abbinata a una bassa dispersione, proprietà necessarie per limitare l'effetto del supporto. Nella prima colonna i valori del numero di eventi catalitici (*turnover frequency,* espressa come molecole di CO convertito per sito di catalizzatore nell'unità di tempo) evidenziano come il Co sia significativamente più attivo del Fe e del Ru. Si nota inoltre l'elevata attività del Fe nei confronti della reazione di spostamento del gas d'acqua che si esplica nella formazione di una quantità considerevole di CO_2.

Il contributo della reazione di spostamento del gas d'acqua, dipende dal livello di conversione alla quale opera il catalizzatore e determina il cambiamento di

fig. 8. Distribuzione dei prodotti nella reazione Fischer-Tropsch.

produttività dei catalizzatori al Fe. La frazione di CO convertita in idrocarburi decresce all'aumentare della conversione globale del CO (Davis, 1999).

La distribuzione dei prodotti ottenuti dalla reazione Fischer-Tropsch varia con il campo di applicazione relativo ai catalizzatori di Fe e Co. Nella **fig. 8** si osserva come i sistemi a base di cobalto di nuova generazione diano luogo a un prodotto maggiormente ricco in frazioni idrocarburiche a elevato peso molecolare.

Un ruolo determinante nella distribuzione dei prodotti è dato dai promotori chimici. L'effetto dei promotori sul sistema catalitico è molteplice, ma questi possono essere suddivisi in vari raggruppamenti in relazione alla loro funzione (Jager ed Espinoza,1995). Per esempio promotori come K, Na, Mg, Sr, Cu, Mo, W e metalli del gruppo VIII essenzialmente incrementano l'attività; in particolare bassi contenuti di metalli alcalini (Na e K) aumentano la velocità di reazione e inibiscono la formazione di idrocarburi leggeri e specialmente di metano. Chimicamente, agendo come donatori di elettroni, indeboliscono l'interazione M—H e il legame C—O del monossido di carbonio adsorbito sulla superficie del metallo, rafforzando il legame M—C e portando a un aumento della lunghezza della catena. Favorendo la rottura del legame $C—O_{ads}$, che rappresenta lo stadio lento della reazione (*rate determining step*), tali promotori consentono di incrementare la velocità di reazione. Anche i metalli nobili dell'VIII gruppo (Ru, Re, Pt, Pd) hanno un effetto positivo sull'attività specifica di sistemi al cobalto poiché ne aumentano il grado di riduzione a metallo. Ru, ZrO_2, ossidi delle terre rare (REO), Ti aumentano la probabilità di propagazione e quindi la selettività verso idrocarburi ad alto peso molecolare. Ru, REO, Re, Hf, Ce, U, Th, nel caso del Co, favoriscono la rigenerabilità del catalizzatore. Altri elementi, come Mn e Zn, inibiscono le reazioni di idrogenazione favorendo la produzione di olefine.

Il ruolo del supporto è fondamentale per la stabilità meccanica del catalizzatore. In particolare, nel caso di reattori gas-liquido-solido con catalizzatore sospeso, il catalizzatore deve possedere una buona resistenza meccanica in modo da prevenire fenomeni di frammentazione e abrasione, che portano alla formazione di particelle fini con conseguenti perdite di catalizzatore o contaminazione del prodotto. Studi sull'effetto del supporto per catalizzatori al cobalto hanno evidenziato una maggiore resistenza all'attrito all'aumentare della quantità di metallo presente per i catalizzatori supportati su Al_2O_3 rispetto a quelli su SiO_2 e TiO_2 (Singleton, 1999).

Le modalità di preparazione (impregnazione, fusione, precipitazione, ecc.), il pretrattamento e la rigenerazione influenzano notevolmente le caratteristiche dei sistemi catalitici, alterando le interazioni tra metallo e supporto.

La rigenerabilità dei catalizzatori per la reazione Fischer-Tropsch è stata affrontata prevalentemente per i sistemi più costosi, a base di cobalto. Nel caso dei catalizzatori al ferro, dato il loro basso costo, non è necessario provvedere alla rigenerazione. Le tipologie dei processi di rigenerazione sono molto differenti a seconda della soluzione reattoristica adottata. Si va dai processi *in situ* nel caso di reattori a letto ricircolato, mediante arricchimento in idrogeno del gas alimentato, a rigenerazioni esterne per reattori a letto fisso, che consistono in cicli di ossidazione e riduzione.

In generale i fenomeni che portano alla disattivazione sono differenti per catalizzatori a base di cobalto o di ferro. Per il catalizzatore al cobalto i fenomeni di tipo chimico, incluso l'accumulo di idrocarburi a elevato peso molecolare difficili da rimuovere, sembrano essere le cause principali che portano alla sua disattivazione. Per il ferro i fenomeni di deterioramento fisico sono più importanti rispetto alla diminuzione di attività catalitica; essi portano all'infragilimento e quindi alla rottura del catalizzatore.

Generalmente il decadimento delle prestazioni catalitiche legato a fenomeni chimici è dovuto a una diversa dispersione del metallo sulla superficie, rispetto alla situazione originale, causata dalla sinterizzazione della fase attiva in aggregati di maggiori dimensioni. Altre cause, che provocano una alterazione della superficie del catalizzatore, riguardano la trasformazione dei siti metallici in specie cataliticamente non attive (ossidi metallici), oppure la deposizione di coke. I catalizzatori possono anche essere avvelenati dalla presenza nella carica di composti solforati (H_2S, solfuri organici), di acido cianidrico e di ammoniaca, questi ultimi provenienti dalla produzione di gas di sintesi mediante processi con aria o aria arricchita (quindi in presenza di N_2), o dalla decomposizione di carbonili di Ni e Fe (per catalizzatori al Co) generati nella sezione di produzione del gas di sintesi o per reazione del CO con le pareti di acciaio del reattore e con i rivestimenti interni. L'aggiunta di opportuni promotori può facilitare la rigenerazione del catalizzatore migliorando le caratteristiche di riducibilità necessarie per rimuovere i depositi di sostanze carboniose presenti sulla superficie del metallo.

Tecnologie di sintesi Fischer-Tropsch

Il processo Fischer-Tropsch avviene quando il gas di sintesi è alimentato in un reattore contenente il catalizzatore. Le caratteristiche dei prodotti di reazione dipendono in parte dal tipo di catalizzatore utilizzato e in parte dal sistema di reazione. In base al reattore utilizzato le modalità di contatto tra il catalizzatore e il gas di sintesi possono variare notevolmente.

La scelta del reattore utilizzato in un dato processo influenza diverse caratteristiche quali: *a*) l'efficienza termica; *b*) la rimozione del calore; *c*) la selettività; *d*) i costi operativi.

I reattori utilizzati nella sintesi Fischer-Tropsch sono del tipo a letto fisso, a letto fluido circolante, a letto fluido fisso e a colonna a bolle con catalizzatore miscelato

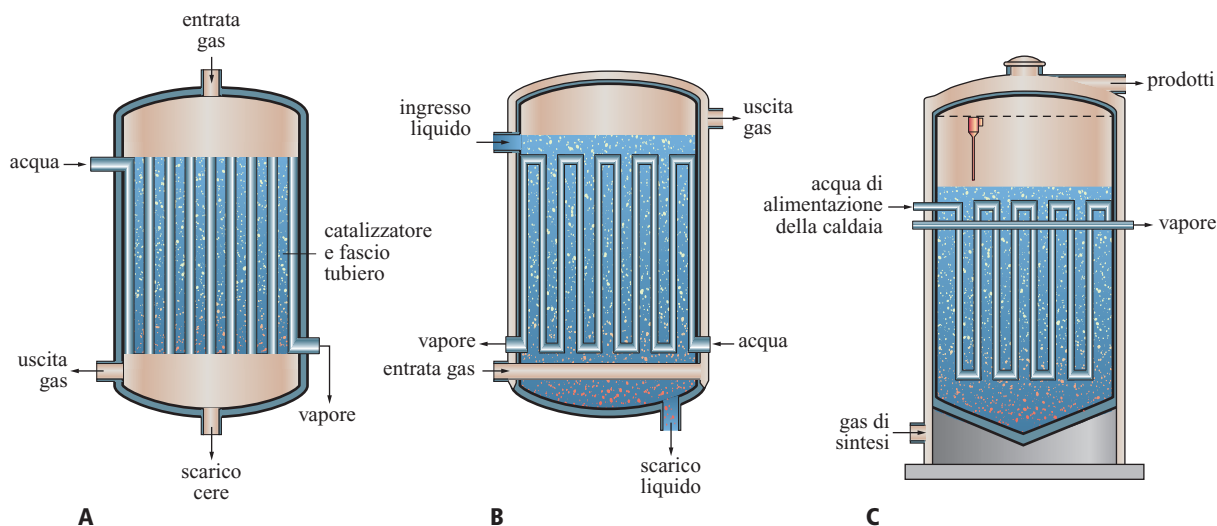



fig. 9. Tipologie di reattori di sintesi Fischer-Tropsch: A, a letto fisso con scambiatore a fascio tubiero; B, a letto trasportato omogeneo; C, a letto fluido.

e devono essere in grado di garantire lo smaltimento del calore prodotto dalla reazione. Il controllo della temperatura rappresenta un punto estremamente critico poiché una variazione termica provoca, inevitabilmente, un profondo effetto sulla qualità del prodotto. Nel reattore a letto fisso il catalizzatore è caricato nel reattore sotto forma di strutturati cilindrici, di piccole dimensioni. È necessario avere cilindri di piccolo diametro per ottimizzare lo scambio termico ed evitare fenomeni di innalzamento rapido e fuori controllo della temperatura. Il trasferimento di calore, che è uno dei fattori critici della tecnologia a letto fisso, avviene principalmente mediante la produzione di vapore in scambiatori a fasci tubieri (**fig. 9 A**). Nei reattori a letto fisso il catalizzatore non può essere facilmente rimosso e quindi deve essere stabile per lunghi periodi di tempo.

Il reattore a letto trasportato omogeneo (**fig. 9 B**) presenta il vantaggio di un ottimo trasferimento di massa e di calore, che consente di ottenere una temperatura uniforme sulla superficie del catalizzatore e un'alta efficienza del sistema catalitico. Per contro, i fattori critici sono l'efficienza della miscelazione gas-liquido-solido e il sistema per la separazione del catalizzatore dal prodotto liquido. Il reattore a letto fluido (**fig. 9 C**) consente una migliore rimozione del calore e quindi temperature di esercizio più elevate, che possono però creare problemi di formazione di un residuo carbonioso. Il trasferimento di massa e di calore è ottimamente controllato utilizzando particelle di catalizzatore di piccole dimensioni. Il recupero del catalizzatore e la sua rigenerazione non creano problemi alla gestione dell'impianto.

Tecnologie Fischer-Tropsch di Sasol

I processi Sasol per la sezione di sintesi di Fischer-Tropsch adottano due differenti soluzioni: sintesi ad alta temperatura (HTFT, High Temperature Fischer-Tropsch) e sintesi a bassa temperatura (LTFT, Low Temperature Fischer-Tropsch). La differenza principale tra i due processi è legata alla tipologia di prodotti ottenuti con i due diversi tenori termici: ai processi ad alta temperatura è associata la produzione di una maggiore quantità di olefine rispetto ai processi a bassa temperatura, come si evince dalla **tab. 3** (Jager, 1998)

I processi ad alta temperatura (330-350 °C) sono il Synthol, che impiega reattori a letto fluido circolante (CFBR, Circulating Fluid Bed Reactor) e il più recente Synthol avanzato (SAS, Sasol Advanced Synthol), con reattore a letto fluido fisso in cui il prodotto, che nelle condizioni di processo è in fase vapore, e il gas non convertito lasciano il reattore attraverso dei cicloni interni. Il reattore SAS presenta, rispetto a quello CFBR, il vantaggio di una migliore economia dovuta principalmente

tab. 3. Distribuzione dei prodotti Fischer-Tropsch (% C in peso)

Prodotti	LTFT	HTFT
CH_4	4	7
Olefine C_2-C_4	4	24
Paraffine C_2-C_4	4	6
Taglio C_5-C_{11}	18	36
Distillati medi C_{12}-C_{18}	19	12
Cere C_{18+} e oli pesanti	48	9
Ossigenati solubili in H_2O	3	6

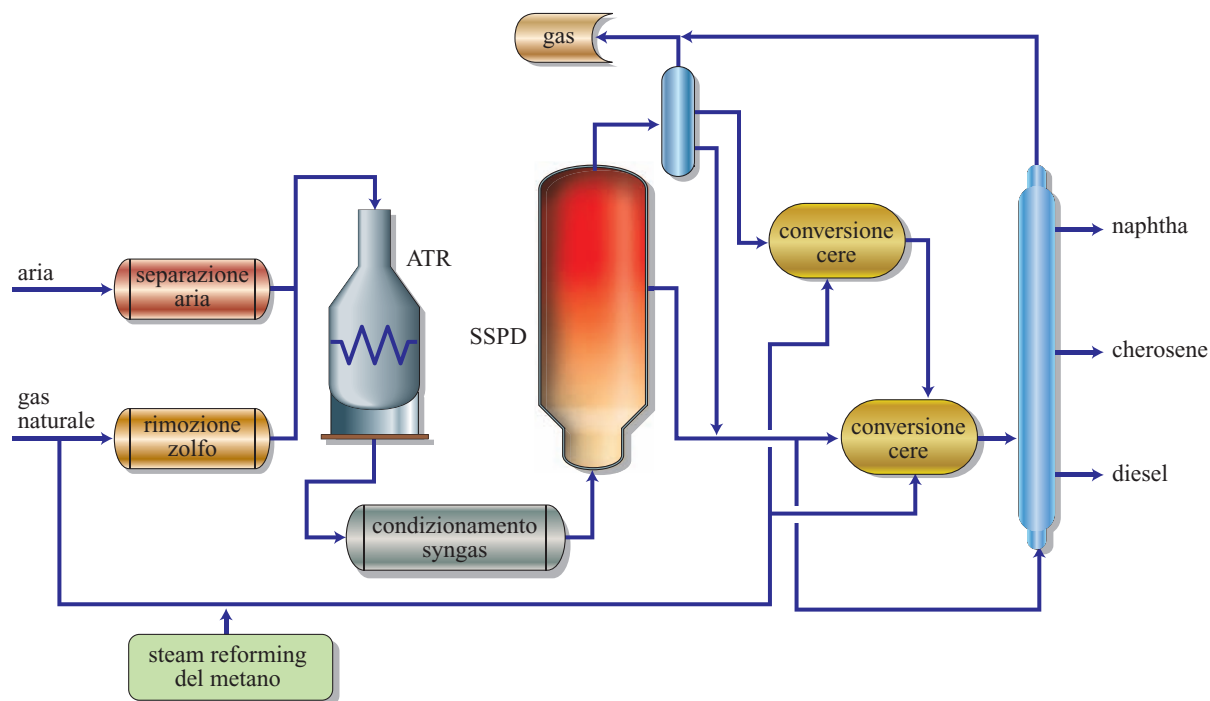



fig. 10. Schema del processo SSPD di Sasol, che si avvale di tecnologie: SSPD Sasol, Syngas Haldor Topsøe, propria per Fischer-Tropsch in fase slurry, e di conversione Chevron.

all'eliminazione del ricircolo del catalizzatore e a un minore consumo.

I processi a bassa temperatura (180-250 °C) sono di due tipi: il primo utilizza reattori multitubolari a letto fisso di tipo Arge (TFBR, Tubular Fluid Bed Reactor), il secondo, più recente (SSPD, Sasol Slurry Phase Distillate; **fig. 10**), utilizza reattori a letto sospeso ricircolato (SSBR, Sasol Slurry Bed Reactor). Sasol ha sviluppato tale tecnologia con l'obiettivo di limitare le problematiche associate alla gestione dei reattori multitubolari a letto fisso; nel reattore SSBR, il gas di sintesi, alla temperatura di 240 °C e alla pressione di 20 bar, attraversa il letto catalitico costituito da una dispersione del catalizzatore nella cera.

La **tab. 4** riporta i valori medi di distribuzione degli idrocarburi per vari processi Sasol (Stormont, 1960). È evidente come, a temperature relativamente basse, la produzione di idrocarburi pesanti è maggiore mentre ad alte temperature aumenta il contenuto di olefine e distillati a basso peso molecolare presenti nel prodotto finito.

I catalizzatori utilizzati da Sasol sono a base di ferro e vengono preparati per fusione oppure, nel caso dei più moderni, ottenuti per precipitazione. Questi ultimi hanno sostituito quasi del tutto i catalizzatori a base di ferro fuso e sono impiegati in tutte le soluzioni reattoristiche adottate da Sasol. Infatti, il catalizzatore ottenuto per precipitazione può successivamente essere estruso nella pezzatura idonea alle applicazioni in reattori a letto fisso o formato mediante atomizzazione, in particelle sferoidali fini per le applicazioni a letto sospeso. Generalmente i catalizzatori al ferro sono promossi con Cu e K

tab. 4. Distribuzione degli idrocarburi nei processi Sasol LTFT e HTFT (% C in peso)

Prodotti (%)	LTFT-TFBR		LTFT-SSBR		HTFT- SAS	
	C_5-C_{12}	C_{12}-C_{18}	C_5-C_{12}	C_{13}-C_{18}	C_5-C_{10}	C_{11}-C_{14}
Paraffine	53	65	29	44	13	15
Olefine	40	28	64	50	70	60
Aromatici	0	0	0	0	5	15
Ossigenati	7	7	7	6	12	10

e ridispersi in una matrice silicea (circa il 20% in peso di SiO_2), al fine di incrementarne l'area superficiale e la resistenza meccanica.

I catalizzatori al ferro utilizzati nei processi HTFT, in reattori a letto fluido circolante, sono soggetti agli attriti generati dalla fluidizzazione del letto catalitico e devono pertanto essere dotati di una buona resistenza meccanica.

La fase attiva è costituita da carburo di ferro e da ferro metallico prodotti nell'ambiente riducente di reazione. Alle condizioni di lavoro le particelle di catalizzatore sono soggette sia alla deposizione del carbonio sia alla formazione di idrato di ferro e ciò modifica la loro densità, andando a influire sulle proprietà di fluidizzazione del letto. La deposizione del carbonio può essere controllata con l'aggiunta di opportuni promotori che aumentano la vita del catalizzatore.

I catalizzatori al ferro sono soggetti all'avvelenamento da zolfo. Quando questo interessa soltanto la superficie della particella, il catalizzatore tende a rigenerarsi per effetto della deposizione del carbonio al disotto della superficie. Questo fenomeno provoca il distacco di strati superficiali esterni e quindi avvelenati del catalizzatore; quando l'avvelenamento interessa anche la parte interna, il catalizzatore è permanentemente disattivato.

Tecnologia Fischer-Tropsch di Shell

La sezione di sintesi Fischer-Tropsch del processo SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) utilizza un reattore multitubolare a letto fisso raffreddato con acqua. Il reattore opera alla temperatura di 230 °C e alla pressione di 28 bar, con una conversione per passo dell'80%, in modo da ridurre la formazione di alcoli e massimizzare la formazione di paraffine pesanti (**fig. 11**).

Il catalizzatore è costituito da sfere di He del diametro di circa 2 mm a base di silice su cui viene depositata la fase attiva costituita da cobalto (15-20% in peso) e promotori ossidici quali TiO_2 e ZrO_2. Le tecniche di sintesi sono tipiche impregnazioni di soluzioni acquose dei precursori metallici o di sali fusi di cobalto. Recentemente Shell ha descritto la possibilità di migliorare l'efficienza del catalizzatore, depositando la fase attiva solo su uno strato superficiale della sferette che costituiscono il supporto del catalizzatore, in modo da diminuire le limitazioni diffusive (Senden *et al.*, 1998).

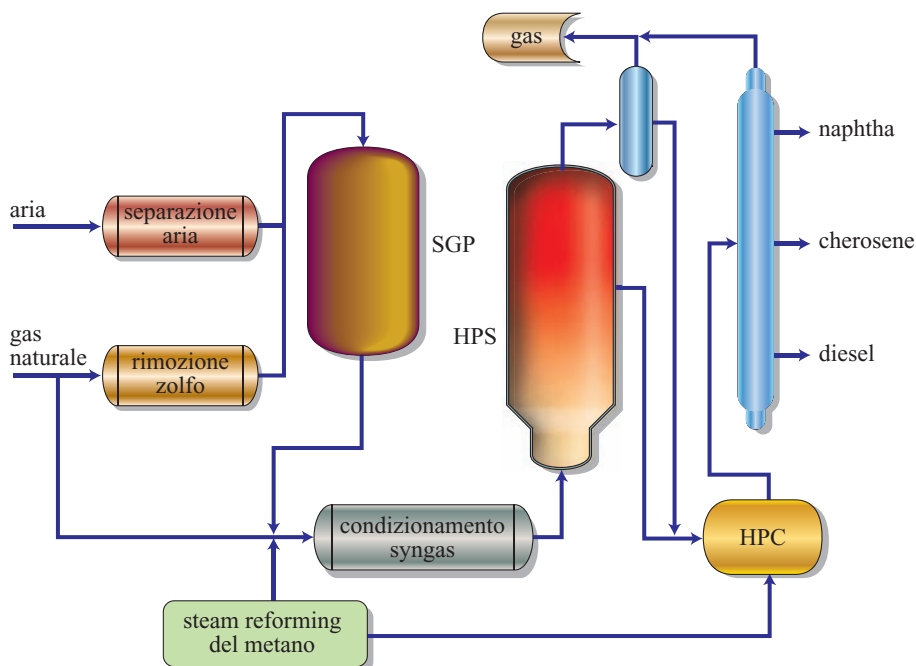
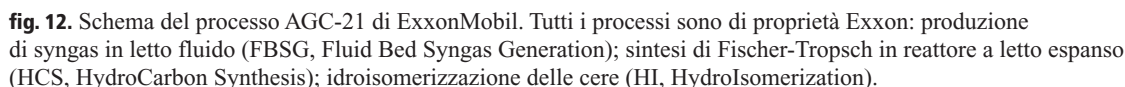
Tecnologia Fischer-Tropsch di ExxonMobil

Il processo ExxonMobil AGC-21 (Advanced Gas Conversion for 21st Century) è costituito da tre stadi, dove si utilizzano una sezione di generazione del gas di sintesi con reattore a letto fluido, una sezione di reazione Fischer-Tropsch con reattore a letto fluido omogeneo e una sezione di conversione delle cere con reattore a letto fisso (**fig. 12**). Tutte e tre le sezioni sono state sviluppate autonomamente da ExxonMobil.

Il catalizzatore per la sezione Fischer-Tropsch, nella sua formulazione principale, è a base di cobalto (10-15% in peso) supportato su titania (TiO_2) e promosso con rutenio o con renio. La sua preparazione, secondo quanto riportato nei brevetti, avviene mediante impregnazione del supporto con precursori di cobalto e successiva addizione del promotore. Le particelle di catalizzatore sono di forma sferica e hanno un diametro medio intorno a 50 μm.

fig. 11. Schema del processo SMDS di Shell. Tutti i processi sono di proprietà Shell: produzione di syngas in fase gas (SGP, Shell Gasification Process), conversione di syngas in reattore a letto fisso (HPS, Heavy Paraffin Synthesis), conversione delle cere (HPC, Heavy Paraffin Conversion).

fig. 12. Schema del processo AGC-21 di ExxonMobil. Tutti i processi sono di proprietà Exxon: produzione di syngas in letto fluido (FBSG, Fluid Bed Syngas Generation); sintesi di Fischer-Tropsch in reattore a letto espanso (HCS, HydroCarbon Synthesis); idroisomerizzazione delle cere (HI, HydroIsomerization).

Tecnologia Fischer-Tropsch di Syntroleum

Syntroleum Corporation è una società fondata nel 1984, che ha come principale attività la commercializzazione di una tecnologia per la conversione di gas naturale in prodotti liquidi mediante la reazione Fischer-Tropsch. La caratteristica principale del processo Syntroleum è l'utilizzo di un reforming autotermico (ATR) alimentato con aria anziché con ossigeno per la produzione di gas di sintesi. Questa soluzione ha il vantaggio di evitare il frazionamento criogenico dell'aria, abbattendo i costi di investimento della sezione di generazione syngas, ma ha lo svantaggio di produrre un gas di sintesi contenente azoto (45-50% in volume). La presenza di azoto costringe a far operare il reattore per la sintesi Fischer-Tropsch a bassa pressione di esercizio (5-7 bar) al fine di evitare costosi cicli di compressione. A bassa pressione le cinetiche di conversione del gas di sintesi sono più lente e quindi sono necessari catalizzatori estremamente attivi per supportare il processo. Inoltre, a parità di produttività, i volumi di reazione e quindi le dimensioni dei reattori sono più grandi rispetto a condizioni di pressione maggiori.

Il catalizzatore descritto nei brevetti Syntroleum è costituito da cobalto con potassio come promotore (0,1-5% in peso) supportato su silice, su allumina o su entrambe. Il suo impiego è in reattori tubolari a letto fisso, generalmente utilizzando due reattori in serie, intervallati da una sezione di condensazione per l'acqua e per gli idrocarburi superiori.

Nuovi approcci al processo Fischer-Tropsch: impianti marini

Tra il 1970 e il 1990, diverse società hanno studiato la possibilità di convertire in metanolo il gas naturale prodotto in impianti a mare mediante apparecchi montati su navi o su piattaforme galleggianti. Oggi, essendo circa il 25% delle riserve mondiali di gas naturale localizzate in campi marini, esiste un interesse per valutare la possibilità di integrare impianti per la produzione di gas su zattere (barge) o su unità navali (FPSO, Floating, Production, Storage and Offloading), con un impianto di conversione di gas a prodotti liquidi mediante reazione Fischer-Tropsch.

Il potenziale offerto dall'opzione Fischer-Tropsch offshore riguarda la possibilità di sfruttamento di giacimenti di gas remoto sottomarini di taglia relativamente piccola ($0{,}3\text{-}1 \cdot 10^{12}$ m^3) per i quali attualmente non esistono infrastrutture che ne permettano la messa in produzione e il trasporto. Per giacimenti di queste dimensioni non sarebbe conveniente operare uno sfruttamento delle riserve mediante la produzione di gas naturale liquefatto.

Un'altra applicazione che rende interessante questa via è lo sfruttamento del gas associato in giacimenti di petrolio in acque profonde, quale alternativa alla reiniezione del gas.

Gli studi, oggi in fase piuttosto avanzata, mirano allo sviluppo di soluzioni impiantistiche compatte, modulari e in grado di sopportare il moto ondoso; più in particolare è favorito l'utilizzo di tecnologie compatte di produzione di gas di sintesi basate sul reforming con metano oppure su reforming autotermico.

Per quanto riguarda l'unità di sintesi Fischer-Tropsch, viene preferita una soluzione con reattore a letto sospeso perché più leggera di un'unità di reazione multitubolare a letto fisso. Taglie d'impianto oggi allo studio sono dell'ordine di 12.000-20.000 bpd (Apanel, 2003).

Due piccole società licenziatarie di tecnologie per la conversione Fischer-Tropsch, Syntroleum e Rentech, sono tra le più attive in questo genere di studi. In particolare, la prima è impegnata nello studio di unità marine sia su zattera sia di tipo FPSO per conto del Department of Defence statunitense per la produzione di combustibile per uso aereonautico in campo militare.

Conversione delle cere prodotte dalla reazione Fischer-Tropsch

Una conseguenza importante del meccanismo di crescita delle catene idrocarburiche operante nella reazione Fischer-Tropsch è l'impossibilità teorica di produrre una miscela di paraffine con un intervallo ristretto di lunghezze di catena.

Indipendentemente dal tipo di catalizzatore e dalle condizioni operative, la reazione Fischer-Tropsch dà origine a una serie di prodotti molto ampia, che va dal metano fino alle cere costituite da paraffine lineari a elevato peso molecolare. Una scelta appropriata del catalizzatore e delle condizioni operative consente di variare la tipologia del prodotto (paraffina/olefina/ossigenati) nell'ambito dei vincoli posti dal meccanismo di reazione. Uno di questi implica che, per evitare la formazione di paraffine leggere, sia necessario orientare la selettività del processo verso la formazione di paraffine molto pesanti, come mostrato dalla distribuzione riportata in fig. 5. È necessario, quindi, che a valle della sezione di reazione Fischer-Tropsch vi sia una sezione di reazione che converta i prodotti più pesanti in distillati medi. Poiché il prodotto principale della tecnologia è il carburante per motori diesel, è anche necessario trasformare parte delle paraffine lineari in paraffine ramificate, per assicurare le specifiche di prestazione a freddo richieste a questo carburante.

Il raggiungimento di questo duplice obiettivo è ottenuto mediante il processo di conversione in presenza di idrogeno (hydrocracking) dei prodotti della sintesi Fischer-Tropsch.

Cenni storici sul processo di hydrocracking

L'hydrocracking è uno dei più vecchi processi di conversione degli idrocarburi. La sua prima applicazione fu sviluppata dalla IG Farbenindustrie nel 1927, in Germania, per convertire la lignite in benzina. Fino alla Seconda Guerra Mondiale furono sviluppati diversi processi, per produrre sia carburanti liquidi da carbone sia distillati da cariche pesanti. Questi processi richiedevano elevate pressioni di idrogeno (200-300 bar) e alte temperature ($>$375 °C). I primi catalizzatori utilizzati erano a base di solfuro di tungsteno; successivamente furono impiegati catalizzatori bifunzionali costituiti dalle coppie Ni/Mo, Co/Mo supportati su montmorillonite florurata e su silice-allumina amorfa (Satterfield, 1991).

Dopo la Seconda Guerra Mondiale, il processo di hydrocracking divenne meno importante a seguito della larga disponibilità di greggi leggeri provenienti dal Medio Oriente.

Nei primi anni Sessanta, la disponibilità di una fonte economica di idrogeno proveniente dal reforming catalitico e la crescente domanda di carburanti per aviazione e benzina con caratteristiche ottaniche elevate hanno portato allo sviluppo di numerosi processi di hydrocracking delle frazioni petrolifere. In questo periodo sono stati sviluppati diversi processi di questo tipo a opera di società petrolifere e di società produttrici e licenziatarie di tecnologie (Stormont, 1959; Sterba e Watkins, 1960; Jager, 1998). Negli anni Settanta vi fu, specialmente negli Stati Uniti, una rapida crescita di questi processi, accompagnata da continui miglioramenti sia dei catalizzatori utilizzati sia degli schemi di processo. Negli anni Ottanta e Novanta la crescita è proseguita ma a un ritmo più lento e le aree di maggiore sviluppo sono state quelle del Medio Oriente, dell'Asia e dell'Oceano Pacifico. Attualmente i processi di idrotrattamento costituiscono il 40-50% della capacità mondiale di raffinazione.

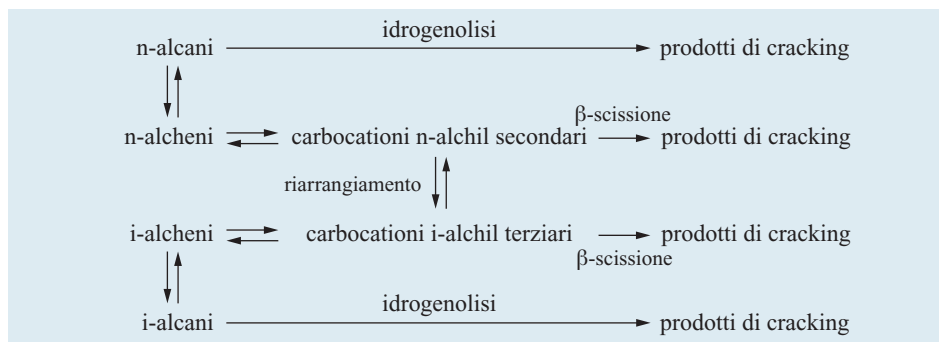
Chimica della reazione

I catalizzatori di hydrocracking sono di tipo bifunzionale, ossia sono caratterizzati dalla presenza di siti acidi che svolgono una funzione di isomerizzazione/cracking e da siti metallici che hanno una funzione idrodeidrogenante.

Tipici supporti acidi sono: ossidi amorfi o loro miscele (F/Al_2O_3, SiO_2/Al_2O_3, ZrO_2/SO_4^{2-}), zeoliti (allumino-silicati cristallini, porosi), miscele di zeoliti e ossidi amorfi.

I metalli che svolgono la funzione idrodeidrogenante possono essere metalli nobili (Pt, Pd) o solfuri di metalli non nobili del gruppo VIA (Mo, W) e del gruppo VIIIA (Co, Ni). Attualmente, i catalizzatori contenenti solfuri metallici costituiscono la stragrande maggioranza dei catalizzatori di hydrocracking commerciali, in quanto sono insensibili alla presenza di composti solforati normalmente presenti nelle cariche di raffineria (Giusnet *et al.*, 1987).

fig. 13. Schema di reazione per l'hydrocracking/idroisomerizzazione di *n*-paraffine su un catalizzatore bifunzionale.

n-alcani → (idrogenolisi) → prodotti di cracking
n-alcani ⇅ n-alcheni
n-alcheni ⇄ carbocationi n-alchil secondari → (β-scissione) → prodotti di cracking
carbocationi n-alchil secondari ⇅ (riarrangiamento) carbocationi i-alchil terziari
i-alcheni ⇄ carbocationi i-alchil terziari → (β-scissione) → prodotti di cracking
i-alcheni ⇅ i-alcani
i-alcani → (idrogenolisi) → prodotti di cracking

Il meccanismo delle reazioni di hydrocracking su catalizzatori bifunzionali è stato oggetto di numerosi studi e costituisce a tutt'oggi un attivo campo di ricerca. Gran parte dei lavori è stata eseguita utilizzando composti modello, essenzialmente *n*-paraffine e in misura minore nafteni, alchilaromatici e policromatici (Weitkamp *et al*., 1984).

Dato che la reazione Fischer-Tropsch produce quasi esclusivamente *n*-paraffine, in questa sede ci si limiterà a esaminare i lavori relativi a questa classe di composti.

È generalmente accettato che la reazione considerata si svolge attraverso un meccanismo di tipo carbocationico che prevede uno stadio di idrodeidrogenazione e uno di isomerizzazione di scheletro e di rottura della catena idrocarburica.

L'hydrocracking delle *n*-paraffine procede attraverso le seguenti fasi: *a*) adsorbimento delle *n*-paraffine sul sito metallico; *b*) deidrogenazione con formazione della *n*-olefina; *c*) deadsorbimento della *n*-olefina e diffusione verso i siti acidi; *d*) isomerizzazione e/o cracking della olefina sui siti acidi attraverso un intermedio carbocationico; *e*) deadsorbimento delle olefine dai siti acidi e diffusione verso i siti metallici; *f*) idrogenazione delle olefine; *g*) deadsorbimento delle iso- e normalparaffine. Le reazioni elementari, corrispondenti al cammino di reazione sopra descritto, sono mostrate nella **fig. 13**.

A differenza di quanto sopra detto, questo schema di carattere generale considera anche la presenza di reazioni di idrogenolisi sui siti metallici. Secondo questo meccanismo di reazione, la formazione di isoparaffine con un numero di atomi di carbonio uguale a quello della *n*-paraffina convertita avviene tramite riarrangiamento del carbocatione secondario a terziario via intermedio ciclico e successiva formazione della iso-olefina. La reazione di cracking invece avviene tramite estrazione di idrogeno e rottura della catena paraffinica con formazione di una paraffina e di una olefina più leggere dell'idrocarburo di partenza (β-scissione). Al fine di spiegare la formazione dei diversi tipi di ramificazione delle isoparaffine nei prodotti di cracking sono stati individuati diversi tipi di β-scissione e i meccanismi proposti suggeriscono che le *n*-paraffine possono subire diverse isomerizzazioni prima di avere una configurazione favorevole per la β-scissione (Weitkamp, 1982). Recentemente alcuni autori hanno proposto che entrambe le reazioni, sia quella di cracking sia quella di isomerizzazione, avvengano attraverso un intermedio comune del tipo dialchil-ciclopropano-protonato (Tiong Sie, 1992, 1993). La selettività verso l'isomerizzazione e la distribuzione dei prodotti di cracking dipendono fortemente dal tipo di catalizzatore utilizzato. Un catalizzatore con una debole funzione idrogenante (per esempio Ni o W solfuri) su un supporto acido tipo Al_2O_3/F o SiO_2/Al_2O_3 mostra una bassa selettività per l'isomerizzazione. Risultati decisamente migliori si ottengono quando si utilizza un metallo con una elevata funzione idrogenante (Pt, Pd) per bilanciare l'acidità del supporto.

La distribuzione dei prodotti ottenuti dall'hydrocracking dell'*n*-esadecano con catalizzatori diversi per componente idrogenante e supporto è mostrata in **fig. 14** (Weitkamp ed Ernst, 1990).

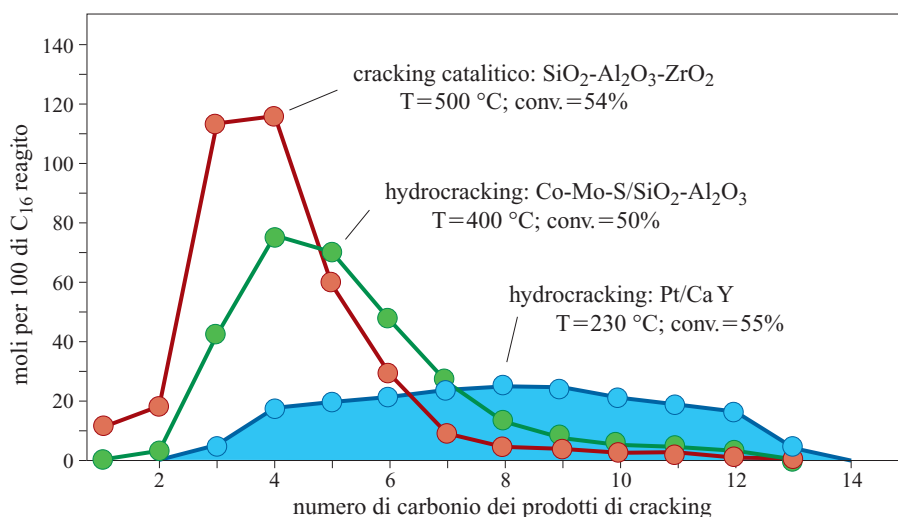
Il catalizzatore con un rapporto funzione idrogenante/acidità più elevato (Pt/CaY) dà luogo a una distribuzione in cui i frammenti da C_4 a C_{n-4} sono prodotti in quantità pressoché equimolari, si ha una scarsa presenza dei frammenti C_3 e C_{n-3} e non si ha formazione di frammenti C_1, C_2, C_{n-1} e C_{n-2}: la produzione di frammenti a basso peso molecolare è inferiore rispetto ai prodotti di peso molecolare più elevato. Una situazione del genere è definita come *hydrocracking ideale* e dà luogo a elevate rese in liquidi.

Differentemente, un catalizzatore caratterizzato da un basso rapporto funzione idrogenante/acidità (Co-Mo-S/SiO_2-Al_2O_3), mostra una distribuzione spostata verso prodotti leggeri a causa della presenza di cracking secondario.

La reattività delle singole *n*-paraffine (**tab. 5**) aumenta all'aumentare della lunghezza della catena sia su catalizzatori con un supporto amorfo sia su zeoliti (Weitkamp ed Ernst, 1990)

La **fig. 15** mostra invece che la selettività verso l'isomerizzazione diminuisce all'aumentare della lunghezza di catena.

Al fine di raggiungere l'obiettivo di massimizzare le rese in distillati medi e ottenere dei prodotti di elevata qualità, il processo di cracking deve avere le seguenti tre caratteristiche:

fig. 14. Distribuzione dei prodotti di cracking catalitico e hydrocracking del n-C_{16} al 50%.

- la lunghezza di catena dei prodotti di cracking deve essere prevalentemente quella dell'intervallo desiderato, ossia la distribuzione dei prodotti di hydrocracking deve essere di tipo 'ideale';
- le catene con una lunghezza superiore a quella dell'intervallo desiderato devono avere una reattività decisamente più elevata;
- il catalizzatore deve possedere una elevata capacità isomerizzante al fine di ottenere carburanti con buone caratteristiche di prestazioni a freddo.

Da un punto di vista generale, le condizioni sopra riportate sono più o meno soddisfatte quando, nel catalizzatore, si riesce a bilanciare in modo ottimale la funzionalità metallica con il carattere acido del supporto.

Tecnologie di conversione

Shell è stata una delle prime industrie a studiare e sviluppare una tecnologia di hydrocracking mirata alla conversione di cere prodotte dalla reazione Fischer-Tropsch (Hoek *et al.*, 1984). Lo schema del processo Shell, realizzato per la prima volta a Bintulu, in Malaysia, prevede che la corrente di paraffine con più di sei atomi di carbonio, proveniente dal reattore Fischer-Tropsch, sia preriscaldata alla temperatura di reazione, miscelata con idrogeno e successivamente inviata al reattore di hydrocracking. I prodotti in uscita sono inviati a un separatore, nel quale vengono effettuati il recupero dell'idrogeno che non ha reagito e la separazione dei prodotti a basso peso molecolare ($<C_4$). Infine, la frazione liquida rimanente è frazionata nella sezione di distillazione e le paraffine pesanti che non sono state convertite vengono riciclate nel reattore di cracking.

Il processo impiega un classico reattore di cracking a letto fisso che opera alla temperatura di 300-350 °C e alla pressione di 50-130 bar. Il consumo di idrogeno è di circa 300 scf/bbl. Questo valore è considerevolmente

tab. 5. Reattività delle n-paraffine al variare della lunghezza di catena

Reagente	Costante del 1° ordine per la formazione dei prodotti di cracking (unità arbitrarie)
n-C_{10}	1,0
n-C_{11}	1,8
n-C_{12}	–
n-C_{13}	–
n-C_{14}	10
n-C_{15}	22
n-C_{16}	37
n-C_{17}	87

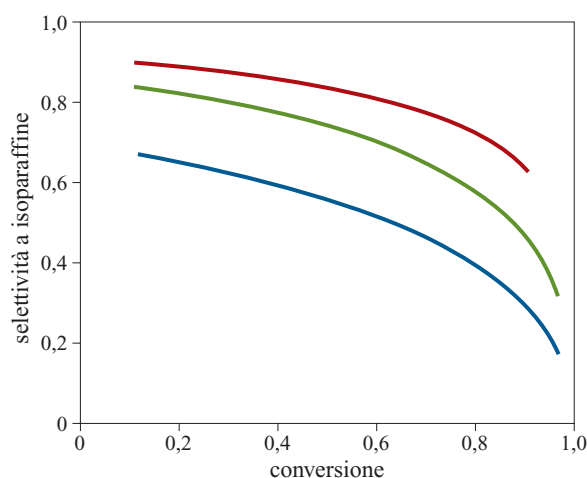



fig. 15. Selettività a isoparaffine per la conversione (dal basso verso l'alto) di n-C_{36}, n-C_{28} e n-C_{16} su catalizzatore Pt/MSA a 380 °C.

più basso di quelli che si hanno per l'hydrocracking delle frazioni petrolifere nelle raffinerie (500-3.000 scf/bbl). Nel corso della reazione oltre all'idroisomerizzazione e all'hydrocracking della carica, avvengono anche l'idrogenazione delle olefine e la rimozione dei composti ossigenati costituiti principalmente da alcoli primari.

2.6.3 Prodotti

La tecnologia per la conversione di gas in prodotti liquidi mediante reazione Fischer-Tropsch mira generalmente alla conversione di grandi quantità di gas, al fine di beneficiare dei vantaggi economici derivanti dalla scala degli impianti. In questo contesto, i principali prodotti ottenuti devono essere di largo consumo, quali per esempio carburanti per aerei e per motori diesel.

Accanto a questi prodotti di base, è possibile però indirizzare la sezione di hydrocracking verso la produzione di prodotti speciali ad alto valore aggiunto, destinati a settori applicativi diversi dai carburanti. In linea di principio questi prodotti sono quelli che danno il massimo vantaggio economico e il limite alla quantità prodotta è determinato dalla recettività del mercato di destinazione. Di seguito viene presentata una descrizione dell'upgrading dei prodotti ottenibili.

Prodotti di base

I prodotti di base sono costituiti dalla frazione dei prodotti gassosi a temperatura ambiente, assimilabili al GPL, e dalla frazione liquida che può essere classificata in base all'intervallo di ebollizione in naphtha, cherosene e carburanti per motori diesel. Un' accurata gestione della sezione di hydrocraking permette di massimizzare la produzione della frazione diesel o della frazione cherosene, le cui rese tipiche complessive sono riportate in **tab. 6**.

GPL

Le frazioni gassose leggere sono un prodotto inevitabile ma indesiderato per ragioni economiche. Queste frazioni possono essere avviate al mercato locale, quando esistente, o riciclate alla sezione di generazione del gas di sintesi, oppure possono essere mandate a un bruciatore per produrre l'energia necessaria al processo.

tab. 6. Composizione dei prodotti liquidi ottenibili per conversione di gas mediante sintesi Fischer-Tropsch e hydrocracking

Prodotti liquidi	Massimo diesel (% in vol.)	Massimo cherosene (% in vol.)
Naphtha	15	25
Cherosene	25	50
Diesel	60	25
Totale	100	100

Naphtha

Il processo di cracking in presenza di vapore di naphtha è la principale tecnologia utilizzata specialmente in Europa per la produzione di olefine leggere. Normalmente, l'alimentazione impiegata è la cosiddetta *virgin naphtha*, una frazione petrolifera leggera (punto di ebollizione 38-190 °C) a composizione variabile dipendentemente dal greggio di partenza. La frazione C_5-C_9 proveniente dalla distillazione primaria o dall'hydrocracking di cere prodotte nella reazione Fischer-Tropsch ha caratteristiche che la rendono simile alla virgin naphtha da raffineria. Rispetto a quest'ultima ha caratteristiche migliori poiché, essendo costituita unicamente da *n*-paraffine, può dare una resa in etilene e propilene superiore alla carica di raffineria che contiene anche *i*-paraffine, cicloparaffine e aromatici. Un recente studio effettuato da Sasol, Chevron-Texaco e Kellog Brown & Root, ha confermato l'elevata qualità della naphtha prodotta via Fischer-Tropsch sia in forma idrogenata sia tal quale.

Questa frazione, in quanto a punto di ebollizione, potrebbe anche essere usata come benzina tuttavia, a causa della natura paraffinica lineare del prodotto, il numero di ottano della benzina derivata è molto basso. Da un punto di vista economico, conviene cercare di minimizzare la produzione di questo taglio di distillazione.

Cherosene

La frazione da distillazione primaria è costituita principalmente da *n*-paraffine e quindi ha un punto di scorrimento (*pour point*) inadeguato per un utilizzo come carburante per aerei. Il processo di hydrocracking di cere è invece ottimizzato per fornire anche il desiderato grado di ramificazione richiesto per prodotti a specifica. Il punto di fumo di questa frazione è molto alto e questa proprietà è estremamente interessante poiché le specifiche su questo valore richiedono un punto di fumo di almeno 25 mm. Una criticità di questa frazione può essere il punto di congelamento.

La specifica per un carburante per aerei di classe Jet A-1 è un punto di congelamento inferiore a −47 °C. Il prodotto ottenuto tramite sintesi Fischer-Tropsch ha un punto di congelamento vicino alla specifica e questo aspetto potrebbe essere critico per miscele di prodotti convenzionali da raffineria con prodotti derivati dalla sintesi Fischer-Tropsch. Le tipiche proprietà di un cherosene ottenuto dalla reazione Fischer-Tropsch sono riportate nella **tab. 7**.

Carburante diesel

Il carburante diesel ottenuto mediante sintesi Fischer-Tropsch è virtualmente privo di zolfo e di aromatici; inoltre,

tab. 7. Proprietà tipiche di un cherosene prodotto con processo Fischer-Tropsch

Densità	750 kg/m^3
Punto di fumo	$>$50 mm
Zolfo	$<$1 ppm
Aromatici	$<$1% in vol.

tab. 8. Proprietà tipiche di un carburante diesel prodotto con processo Fischer-Tropsch

Numero di cetano	$<$70
Aromatici totali (% in vol.)	$<$3
Temperatura di distillazione T 90 max (°C)	320
Zolfo (ppm)	$<$5
Densità (kg/m^3)	780

essendo molto paraffinico, ha un numero di cetano estremamente elevato. Il numero di cetano caratterizza le proprietà di combustione di un carburante diesel. Un basso numero di cetano può essere responsabile di una combustione incompleta, specialmente alle basse temperature, cioè in fase di avviamento del motore. Un numero di cetano elevato migliora invece la combustione e tende a diminuire la formazione di NO_x, CO e polveri nelle emissioni. L'assenza di zolfo e di aromatici migliora anche l'efficienza dei sistemi di post-trattamento dei gas di scarico. Grazie alle proprietà legate al contenuto di poliaromatici, alla densità e al numero di cetano, il carburante Fischer-Tropsch può essere utile al raffinatore per migliorare delle correnti di raffineria di bassa qualità, attraverso una miscelazione in proporzioni opportune. Non è possibile utilizzare come carburante diesel un taglio Fischer-Tropsch tal quale, principalmente a causa della sua bassa densità. Le proprietà caratteristiche di un carburante diesel prodotto mediante la tecnologia basata sulla reazione Fischer-Tropsch sono riportate in **tab. 8**.

Prodotti speciali

Frazione C_{10}-C_{16}. Paraffine per alchilbenzeni lineari

I LAB (Linear Alkyl Benzene) sono la principale carica per la produzione dei corrispondenti solfonati, che trovano largo impiego come tensioattivi per i detergenti. Sono prodotti commercialmente dalle paraffine ottenute per frazionamento del taglio cherosene attraverso deidrogenazione e alchilazione del benzene; clorurazione e alchilazione del benzene; clorurazione seguita da deidroclorurazione e quindi alchilazione del benzene.

Il taglio C_{10}-C_{13} proveniente da un'unità Fischer-Tropsch è assimilabile alle paraffine ottenibili dalla frazione cherosene, inoltre è ricco in *n*-paraffine e privo di zolfo e idrocarburi aromatici e pertanto può essere impiegato come carica per la produzione di LAB.

Nel 2002 la domanda mondiale di questi prodotti è stata di poco inferiore a 1 milione di tonnellate.

Frazione C_{17}-C_{22}. Fluidi di perforazione

I fluidi di perforazione (SBM, Synthetic Based Mud) sono principalmente usati per trasportare in alto i detriti generati nel corso della perforazione e per lubrificare e raffreddare l'intero sistema di aste per la perforazione.

Gli SBM rappresentano una nuova categoria di fluidi recentemente sviluppata al fine di superare criticità, quali impatto ambientale o limitate performance, evidenziate con l'uso di fluidi convenzionali, a base di olio o di acqua. L'obiettivo principale dell'introduzione di SBM è quello di disporre di fluidi a elevate prestazioni che permettano lo smaltimento dei detriti senza i pretrattamenti normalmente richiesti nel caso di impiego di fluidi a base di olio. Il taglio C_{17}-C_{22} derivante da un prodotto Fischer-Tropsch costituisce un componente utile, dopo opportuno trattamento e/o mescolamento con additivi, per il raggiungimento delle specifiche richieste per la formulazione di fluidi di perforazione di tipo SBM. È in via di definizione da parte dell'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente statunitense (EPA, Environmental Protection Agency) una regolamentazione per l'uso di SBM di varia origine, compresi quelli provenienti da conversioni di gas mediante reazione Fischer-Tropsch.

Frazione C_{18}-C_{22}. Produzione di cere paraffiniche raffinate

Le cere paraffiniche raffinate sono una miscela di idrocarburi saturi solidi corrispondenti alla frazione C_{18}-C_{22} in miscela con tagli più pesanti. Vengono impiegate nella produzione di candele, materiali per l'imballaggio, pneumatici, sigillanti e vernici in polvere.

La struttura lineare che caratterizza il prodotto da sintesi Fischer-Tropsch suggerisce che esso possa costituire un componente ideale per la produzione delle cere paraffiniche. Il mercato mondiale per cere sintetiche derivate dal petrolio è stato stimato nel 2002 in 3,5 milioni t/a.

Frazione C_{18}-C_{22}. Oli bianchi

Gli oli bianchi (*white oil*) sono uno dei prodotti più puri di derivazione del petrolio: si tratta di una miscela di idrocarburi saturi alifatici incolori, inodori, insapori e chimicamente stabili in un vasto intervallo di temperature. Vengono normalmente prodotti per trattamento

di una base oleosa con acidi o con idrogeno ad alta temperatura e pressione. Trovano le loro principali applicazioni nei campi farmaceutico, alimentare, cosmetico e dell'igiene personale.

La frazione C_{18}-C_{22} prodotta mediante sintesi Fischer-Tropsch costituisce un ottimo prodotto di partenza per la produzione di tali oli, anche se deve essere sottoposta a trattamenti per il raggiungimento delle caratteristiche richieste.

Frazione C_{23+}. Basi lubrificanti

Le basi lubrificanti, mescolate con opportuni additivi per raggiungere le proprietà desiderate, danno origine alla produzione dei lubrificanti finiti; possono essere suddivise in convenzionali, non convenzionali e sintetiche.

Le basi non convenzionali sono prodotte per isomerizzazione di cere paraffiniche sintetiche, trattamento di residui da hydrocracking e oligomerizzazione di α-olefine per la produzione di polialfaolefine (PAO).

Una proprietà chiave delle basi lubrificanti è l'indice di viscosità che è una misura della variazione di viscosità in funzione della temperatura: quanto più è elevato questo indice, tanto più l'olio mantiene la viscosità ad alta temperatura. I componenti più indicati per questo scopo sono le isoparaffine, che hanno un elevato indice di viscosità, un basso punto di scorrimento (pour point), una buona stabilità termica e all'ossidazione. Le basi lubrificanti da cere ottenute mediante sintesi Fischer-Tropsch hanno proprietà superiori alle basi del gruppo III API (che sono costituite da basi ottenute da processi avanzati di idrotrattamento) e presentano un basso contenuto di zolfo, un alto contenuto di idrocarburi saturi e un elevato indice di viscosità ($>$120). Le basi Fischer-Tropsch possono essere comparate alle PAO che fanno parte del gruppo IV API. Le basi ottenibili per isomerizzazione della frazione C_{23+} prodotta mediante sintesi Fischer-Tropsch hanno un indice di viscosità ottimo e in assoluto più elevato di molte altre basi non convenzionali; inoltre tali basi hanno un elevato punto di ebollizione per ogni taglio di viscosità e questa proprietà conferisce loro una bassa volatilità (un basso valore Noack, che è la misura della volatilità di un olio) e un elevato punto di infiammabilità (*flash point*).

Il principale inconveniente di queste basi è il punto di scorrimento che può essere troppo alto nei tagli più pesanti. Tale inconveniente può facilmente venire corretto mediante l'aggiunta di additivi del tipo metacrilato. Complessivamente le basi da sintesi Fischer-Tropsch sono preferibili alle PAO che hanno costi di produzione molto elevati e che, a differenza delle prime, richiedono l'aggiunta di esteri per essere usate negli oli motore.

La domanda mondiale di basi lubrificanti sintetiche è stata nel 2002 di circa 1 milione di tonnellate.

Bibliografia citata

ADL (Arthur D. Little) (1998) *Gas to liquids technology. Gauging its competitive potential*, Multiclient Study, April.

Anderson R.B. (1956) *Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis*, in: Emmett P.H. (edited by) *Catalysis*, New York, Van Nostrand Reinhold, 1954-1960, 7v.; v.IV, 22-256.

Apanel G.J. (2003) *Barge mounted GTL production*, SRI Consulting, PEP Review 2000-11.

Bartholomew C.H. (1991) *Recent developments in Fischer-Tropsch catalysis*, in: Guczi L. (editor) *New trends in CO activation*, *Studies in surface science and catalysis*, 64, Amsterdam, Elsevier, 158-224.

CERA (Cambridge Energy Research Associates) (2002) *Ceraweek 2002. Proceedings of the conference*, Houston (TX), 11-15 February.

Davis B. (1999) *Comparison of iron and cobalt catalyst*, in: *Gas To Liquids processing'99. Bringing clean fuels to market. Proceedings of the Intertech conference*, San Antonio (TX), 17-19 May.

Dry M.E. (1996) *Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process*, «Applied Catalysis A. General», 138, 319-344.

Giusnet M. *et al.* (1987) *Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on Pth zeolites. Effect of the porosity and the distribution of metallic and acid sites*, «Catalysis Today», 1, 415-433.

Hoek A. *et al.* (1984) European Patent 0104672 to Shell.

Iglesia E. (1997) *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*, «Applied Catalysis A. General», 161, 59-78.

Iglesia E. *et al.* (1993) *Reaction-transport selectivity models and the design of Fischer-Tropsch catalysts*, in: Becker E.R., Pereira C.J. (edited by) *Computer-aided design of catalysts*, New York, Marcel Dekker, 198-255.

Jager B. (1998) *The developments in Fischer-Tropsch technology*, in: Parmaliana A. *et al.* (edited by) *Natural gas conversion V*, *Studies in surface science and catalysis*, 119, Amsterdam, Elsevier, 24-35.

Jager B., Espinoza R. (1995) *Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis*, «Catalysis Today», 23, 17-28.

Madon R.J. *et al.* (1993) *Carbon number distributions of Fischer-Tropsch synthesis products on Co, Ru and Fe catalysts*, in: Davis M.E. (editor) *Selectivity in catalysis*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 517, 383.

Petroconsultant MAI-ZEUS (1999) *Remote gas development strategies*, Multiclient Study.

Satterfield C.N. (1991) *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, New York, McGraw-Hill, 375.

Senden M.M.G. *et al.* (1998) *Gas to liquids processes: Current status & future prospects*, in: Parmaliana *et al.* (editors) *Natural gas conversion V*, *Studies in surface science and catalysis*, 119, Amsterdam, Elsevier, 961-966.

Singleton A. (1999) *Enhanced physical properties for FT catalyst*, in: *Gas to liquids processing '99. Bringing clean fuels to market. Proceedings of the Intertech conference*, San Antonio (TX), 17-19 May.

Sterba M.J., Watkins C.H. (1960) *New hydrocracking process offers refiners more flexible gasoline-distillates output*, «Oil & Gas Journal», 58, 102-106.

Stormont D.H. (1959) *New process has big possibilities*, «Oil & Gas Journal», 57, 48-49.

Stormont D.H. (1960) *Unicracking. Answer to "pink-cloud" specifications*, «Oil & Gas Journal», 58, 104-106.

Tiong Sie S. (1992) *Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. 1: Discussion of existing mechanisms and proposal of a new mechanism*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 31, 1881-1889.

Tiong Sie S. (1993) *Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. 3: Evidence for the protonated cyclopropane mechanism from hydrocracking/hydroisomerization experiments*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 32, 403-408.

Weitkamp J. (1982) *Isomerization of long-chain* n-*alkanes on a Pt/Ca Y zeolite catalyst*, «Industrial & Engineering Chemistry. Product Research and Development», 21, 550.

Weitkamp J., Ernst S. (1990) *Factors influencing the selectivity of hydrocracking in zeolites*, in: Barthomeuf D. *et al.* (editors) *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*, New York, Plenum Press, 343-354.

Weitkamp J. *et al*. (1984) *Peculiarities in the conversion of naphthenes on bifunctional catalysts*, «Erdoel und Kohle, Erdgas, Petrochemie», 37, 457.

Yates I.C., Satterfield C.N. (1991) *Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst*, «Energy & Fuels», 5, 168-173.

Giuseppe Bellussi
Roberto Zennaro
EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

3

NUOVE TECNOLOGIE PER UPSTREAM

3.1

Tecnologie upstream. Nuove architetture dei pozzi e della produzione

3.1.1 Introduzione

Per oltre un secolo, il pezzo portante dell'architettura di produzione e delle tecnologie associate dell'industria del petrolio e del gas è stato il pozzo verticale. La 'filosofia' dell'estrazione è stata piuttosto semplice: localizzare, sulla base dei migliori dati geologici e geofisici disponibili, i punti del sottosuolo più probabili per l'accumulo di petrolio e gas, perforare un pozzo verticale, rivestirlo e cementarlo per assicurargli lunga vita e per impedire la migrazione del fluido di giacimento nelle zone adiacenti. Per la maggior parte i pozzi iniziali erano a foro scoperto e realizzati lungo la zona di estrazione per facilitare il libero flusso dell'olio. Tuttavia, si evidenziò presto che questo modello causava successivamente problemi di produzione: eccessivo e non controllato flusso di acqua e gas accompagnato dalla rapida diminuzione della pressione del giacimento e della produttività del pozzo, mancanza di accesso alla zona nelle formazioni scarsamente consolidate, possibilità molto limitata di eseguire servizi e trattamenti di assistenza per i problemi di flusso. Non appena furono sviluppate nuove tecnologie dall'industria petrolifera e del gas e da altre industrie, gli schemi di produzione cambiarono per beneficiare dei nuovi sviluppi. Tra le tecnologie prese a prestito ci sono le teorie di ingegneria del giacimento mutuate dall'idrologia, l'uso delle cariche cave per la perforazione attinto dalla tecnologia militare, i materiali cementanti sviluppati dalle industrie di costruzione, la modellizzazione e la simulazione al computer riprese dall'ingegneria civile e aeronautica e molte altre. Le nuove tecnologie sviluppate dall'industria petrolifera stessa si sono dimostrate eccezionalmente valide in tutte le fasi operative. Tra queste sono degne di nota il logging elettrico, la fratturazione idraulica, il Logging While Drilling (LWD), la sismica 3D, i nuovi scalpelli di perforazione e i sistemi computerizzati di acquisizione dati sul posto. L'applicazione di queste tecnologie richiede lo sviluppo di nuove attrezzature, equipaggiamenti e materiali, e il know-how ingegneristico per eseguire i calcoli necessari per il loro effettivo utilizzo quotidiano. L'insieme degli straordinari sviluppi realizzati in tutti gli aspetti di tante operazioni diverse si è concentrato sul medesimo schema di produzione di base: sviluppo, completamento ed estrazione da un pozzo verticale. Al giorno d'oggi, l'arte, la scienza e la tecnologia della perforazione e del completamento di un pozzo verticale hanno raggiunto un livello di maturità molto alto.

Malgrado gli sforzi, tuttavia, la produzione da alcuni giacimenti si è dimostrata altamente impegnativa e al di là delle esistenti capacità dell'industria. Pur essendo nota l'esistenza di grandi quantità di olio e gas nel sottosuolo, le tecniche disponibili e le architetture di produzione non erano sufficienti per permettere il loro sfruttamento economico. Per esempio, era noto che la formazione Austin Chalk nel Texas Centrale contenesse grandi volumi di idrocarburi, ma la produttività dei pozzi in essa perforati era casuale e non prevedibile. Per anni gli operatori hanno lottato nel tentativo di trovare uno schema di produzione idoneo e costante, ma con successo molto limitato. Una situazione simile esisteva nel giacimento Rospo Mare, nel Mar Adriatico al largo della costa italiana, in cui operava la Elf, con l'Agip come principale partner. Dopo moltissimo lavoro, gli sforzi congiunti di Elf e Agip e dell'Institut Français du Pétrole hanno portato alla conclusione che si doveva ricorrere a una diversa architettura produttiva e che il miglior modo di produrre dal giacimento carbonatico fratturato consisteva nella perforazione di un sondaggio orizzontale che intersecasse le fratture naturali della formazione.

Anche se la perforazione orizzontale era stata tentata negli anni Quaranta, essa era stata completamente abbandonata in quanto troppo problematica e inefficiente. La convinzione generale tra gli esperti era che molti dei risultati utili di una perforazione orizzontale potessero anche essere ottenuti fratturando idraulicamente un pozzo verticale. In effetti, gli sviluppi teorici avevano mostrato

una correlazione diretta tra i due metodi di estrazione. Mentre la perforazione orizzontale era un territorio sconosciuto con fragili basi di supporto tecnico e operativo, la fratturazione idraulica era una pratica ben dimostrata e comune nell'industria, con tutti gli strumenti, l'equipaggiamento, i materiali e le tecnologie ben sperimentati. La mancanza del supporto di base tecnico e operativo per i pozzi orizzontali significava anche scarsità di know-how, rischio più alto e costo maggiore. Malgrado questi ostacoli, fu deciso di intraprendere il progetto e nacque così la nuova generazione di architetture di produzione, che sta plasmando l'industria di oggi. Il successo di questo sforzo pionieristico ha portato allo sviluppo di una architettura di produzione completamente nuova, imperniata sul pozzo orizzontale. Dal pozzo principale vengono estese diramazioni laterali multiple all'interno dello stesso o di altri giacimenti, così da aumentare il contatto con la formazione contenente gli idrocarburi. L'evoluzione di questo sistema ha portato a riconoscere che una gestione efficace dell'estrazione basata su questo schema complesso richiede la capacità di controllare e regolare il flusso da o entro le differenti diramazioni, e quindi necessita di regolatori di flusso di fondo foro e di pozzi intelligenti. Poiché il successo dei pozzi orizzontali dipende da una molto più accurata collocazione nel giacimento, è stato necessario sviluppare nuovi e più avanzati sistemi di perforazione e navigazione per migliorare la tecnologia esistente. Anche gli strumenti e le tecniche di descrizione del giacimento hanno dovuto subire significativi cambiamenti per permettere una migliore definizione della distribuzione e del flusso di olio e gas, portando allo sviluppo della tecnologia dei sensori di fondo foro. Per trarre pieno profitto dagli sviluppi menzionati, vi è anche la necessità di simulatori ibridi e di processi decisionali in grado di ottimizzare economicamente il flusso di fluido entro o fuori il giacimento. Ognuno di questi aspetti ha condotto alla formazione di una nuova frontiera nella estrazione di olio e gas: una frontiera che con ogni probabilità disegnerà il futuro della produzione di petrolio.

Nel seguito saranno esaminati gli aspetti storici, tecnici e operativi di ognuna di queste tecnologie. In particolare, la discussione riguarderà i fori orizzontali, i multilaterali, i regolatori di flusso intelligenti di fondo foro e le tecnologie che permettono il loro utilizzo efficace. Queste tecnologie di supporto includono, tra l'altro, il geosteering, i dispositivi di misura permanenti di fondo foro e le nuove tecniche di completamento.

3.1.2 Perforazione orizzontale

Storia della perforazione orizzontale

Le prime perforazioni orizzontali moderne furono effettuate in Francia: due a Lacq e una a Castéra-Lou (Giger *et al.*, 1984). In tutti e tre i casi si trattava di pozzi terrestri. Il principale obiettivo dei primi due pozzi era quello di capire e sviluppare la tecnologia che era richiesta per una produzione efficace del giacimento di Rospo Mare. I primi di questi fori furono realizzati a Lacq Supérieur, alla profondità relativamente bassa di circa 2.000 ft (600 m). Il primo pozzo, Lacq 90, fu perforato nel 1979; la sua sezione orizzontale era lunga 360 ft (108 m) ed era completata con un liner finestrato non cementato. Il pozzo successivo, Lacq 91, aveva una sezione orizzontale lunga 1.120 ft (336 m). Varie tecniche di completamento furono tentate in questo pozzo per isolare parte del pozzo e ridurre il flusso d'acqua. Il terzo pozzo, Castéra-Lou 110, fu usato per dimostrare la fattibilità di perforazioni a una profondità di 9.000 ft (2.700 m) e per sperimentare varie tecniche di completamento. Il pozzo penetrava per 1.000 ft (300 m) nel giacimento, con una sezione orizzontale di 490 ft (147 m), e produsse a un tasso di 440 bbl/d (barrels of oil per day; 70 m^3/d). Essendo la produzione di questo pozzo più di otto volte superiore a quella dei vicini pozzi verticali, la sua realizzazione dimostrò la fattibilità del principio della perforazione orizzontale.

Il pozzo orizzontale successivo, Rospo Mare, fu perforato a scopo di ricerca. In questo giacimento la formazione è un carbonato con porosità molto bassa, nel quale la maggior parte dell'olio è contenuta in fratture e vacuoli naturali. Il fluido di giacimento è un greggio pesante, con densità API di 11° e viscosità di 300 cP. Il foro pilota verticale aveva un diametro di 9 5/8″ (circa 24,4 cm) e il foro scoperto orizzontale di 8 1/2″ (circa 21,6 cm). La posizione verticale della sezione orizzontale era 230 ft (70 m) al di sopra del contatto olio/acqua. La sezione orizzontale penetrava per 2.000 ft (600 m) nel giacimento. Questo pozzo produceva 3.600 bbl/d (570 m^3/d), ossia 20 volte più degli altri pozzi nello stesso campo.

Il più significativo sviluppo successivo nella perforazione orizzontale fu condotto da Maersk Oil & Gas nel campo Dan. In questo caso l'intento principale era di migliorare la produttività del gesso a bassa permeabilità. Tuttavia, la realizzazione degli obiettivi di produzione richiese la creazione di fratture multiple nel foro orizzontale. A questo scopo, fu necessario installare e cementare un liner nella sezione orizzontale, al fine di isolare il pozzo dalla fratturazione multipla. Inoltre, la creazione di fratture multiple richiese tecniche di cementazione e materiali nuovi per i pozzi orizzontali, strumenti di fondo foro altamente specifici, manovre multiple, varie operazioni di triturazione e pulizia, e materiali e tecniche specifici per la fratturazione. Tutti questi problemi furono affrontati e risolti grazie alla collaborazione di Maersk, Halliburton e Baker Oil Tools (Brannin *et al.*, 1990; Damgaard *et al.*, 1992; Owens *et al.*, 1992). Il risultato fu un riuscito completamento di lunghi fori orizzontali rivestiti e cementati con fratture multiple, che consentì di ottenere produzioni significativamente più alte.

Malgrado questo spettacolare successo, la crescita della tecnologia del foro orizzontale fu relativamente lenta. Ci vollero più di un decennio e molti successi e fallimenti prima che l'industria sviluppasse l'equipaggiamento, le tecniche, le tecnologie e il livello di sicurezza necessari per considerare la perforazione orizzontale una opzione praticabile per lo sviluppo di un giacimento.

Produttività dei pozzi orizzontali

Varie equazioni sono state sviluppate per calcolare la produttività dei pozzi orizzontali. A causa della complessità del problema, nella maggior parte dei casi si tratta di approssimazioni di soluzioni analitiche, di sufficiente accuratezza, comunque, per i calcoli ingegneristici.

La soluzione di Babu e Odeh (1989) considera una condizione di flusso pseudostazionario. Assumendo la geometria del giacimento definita in **fig. 1**, e nell'ipotesi che non ci sia danneggiamento della formazione, la soluzione per la portata q è data dall'espressione:

$$q=\frac{7{,}08\cdot 10^{-3}\, b\sqrt{k_x k_z}\,(\bar{p}_R-p_{wf})}{B\mu\left(\ln\dfrac{A^{1/2}}{r_w}+\ln C_H-0{,}75+s_R\right)}$$

mentre l'indice di produttività, J, è dato da:

$$J=\frac{7{,}08\cdot 10^{-3}\, b\sqrt{k_x k_z}}{B\mu\left(\ln\dfrac{C_H A^{1/2}}{r_w}-0{,}75+s_R\right)}$$

dove q è la portata, stb/d (stock tank barrel/d); A è l'area di drenaggio del pozzo orizzontale, ft^2; B è il fattore di volume del fluido di formazione, rb/stb (reservoir barrel/stock tank barrel), μ è la viscosità dell'olio, cP; b è la distanza di drenaggio del pozzo orizzontale nella direzione y, ft; C_H è il fattore geometrico; k_x e k_z sono le permeabilità nelle direzioni x e z (dove x, y e z sono le coordinate di un punto nel giacimento), mD; $\bar{p}_R$ è la pressione media del giacimento nel volume di drenaggio, psi; p_{wf} è la pressione media di flusso di fondo foro, psi; r_w è il raggio del pozzo, ft; e s_R è l'effetto pellicolare da penetrazione parziale.

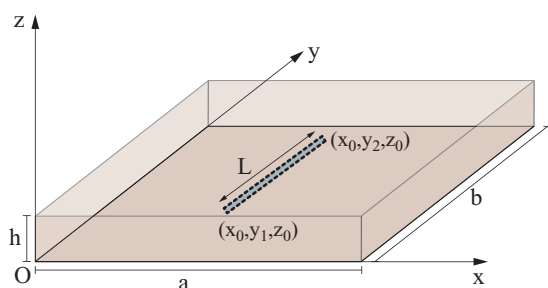



fig. 1. Schema di un foro orizzontale all'interno del giacimento.

L'espressione approssimata per C_H è:

$$\ln C_H=6{,}28\,\frac{a}{h}\sqrt{\frac{k_z}{k_x}}\left[\frac{1}{3}-\frac{x_0}{a}+\left(\frac{x_0}{a}\right)^2\right]-$$

$$-\ln\left(\sin\frac{180°z_0}{h}\right)-0{,}5\ln\left(\frac{a}{h}\sqrt{\frac{k_z}{k_x}}\right)-1{,}088$$

dove a è la distanza di drenaggio del sondaggio orizzontale in direzione x, ft; h è la distanza di drenaggio del sondaggio orizzontale in direzione z, ft; x_0 è la coordinata x del centro del pozzo e z_0 è la coordinata z del centro del pozzo.

Indicando con L la lunghezza del foro orizzontale, se $L=b$ (pozzo con penetrazione completa), allora il termine di effetto pellicolare da penetrazione parziale è nullo, $s_R=0$. Se $L<b$, s_R è dato per due casi speciali.

Il primo caso si ha quando:

$$\frac{a}{\sqrt{k_x}}\geqslant\frac{0{,}75b}{\sqrt{k_y}}\geqslant\frac{0{,}75h}{\sqrt{k_z}}$$

dove k_y è la permeabilità nella direzione y; dalla precedente relazione si può derivare:

$$s_R=P_{xyz}+P_{xy}$$

$$P_{xyz}=\left(\frac{b}{L}-1\right)\left[\ln\frac{h}{r_w}+0{,}25\ln\frac{k_x}{k_z}-\ln\left(\sin\frac{180°z}{h}\right)-1{,}84\right]$$

$$P_{xy}=\frac{2b^2}{Lh}\sqrt{\frac{k_z}{k_y}}\left\{F\left(\frac{L}{2b}\right)+\right.$$
$$\left.+0{,}5\left[F\left(\frac{4y_{mid}+L}{2b}\right)-F\left(\frac{4y_{mid}-L}{2b}\right)\right]\right\}$$

dove F indica una funzione.

I calcoli della pressione sono fatti al punto medio della lunghezza del pozzo, $y_{mid}=(y_1+y_2)/2$. I valori dei termini $F(L/2b)$, $F[(4y_{mid}+L)/2b]$ e $F[(4y_{mid}-L)/2b]$ sono calcolati dalla seguente espressione, sostituendo y con l'argomento appropriato:

$$F(y)=-(y)[0{,}145+\ln y-0{,}137\,y^2]$$
$$y=\frac{L}{2b}\quad\text{o}\quad y=\frac{4y_{mid}\pm L}{2b}\leqslant$$

$$F(y)=(2-y)[0{,}145+\ln(2-y)-0{,}137\,(2-y)]$$
$$y=\frac{4y_{mid}\pm L}{2b}\geqslant$$

Il secondo caso si ha quando:

$$\frac{b}{\sqrt{k_y}}<\frac{1{,}33a}{\sqrt{k_x}}>\frac{h}{\sqrt{k_z}}$$

In questa situazione si ottiene:

$$s_R = P_{xyz} + P_y + P_{xy}$$

$$P_{xy} = \frac{6{,}28b^2}{ah}\frac{\sqrt{k_z k_z}}{k_y}\left[\left(\frac{1}{3}-\frac{y_{mid}}{b}+\frac{y_{mid}^2}{b^2}\right)+ + \frac{L}{24b}\left(\frac{L}{b}-3\right)\right]$$

$$P_{xy} = \left(\frac{b}{L}-1\right)\left(\frac{6{,}28a}{h}\sqrt{\frac{k_z}{k_x}}\right)\left(\frac{1}{3}+\frac{x_0}{a}+\frac{x_0^2}{a^2}\right)$$

mentre P_{xyz} ha la stessa forma data per il caso precedente.

Un'altra serie di equazioni è quella derivata da Joshi (1988). Per il caso di una formazione isotropa ($k_x = k_y = = k_z = k$) (**fig. 2**), l'equazione per il flusso è data da:

$$q = \frac{2\pi kh\Delta p}{\mu B\left[\ln\frac{\alpha+\sqrt{\alpha^2-(L/2)^2}}{L/2}+\frac{h}{L}\ln\frac{h}{2r_w}\right]}$$

$$\alpha - \frac{L}{2}\left[0{,}5+\sqrt{0{,}25+\left(\frac{2r_{eH}}{L}\right)^4}\right]^{0{,}5}$$

$$r_{eH} = \alpha\left[1-\left(\frac{L}{2\alpha}\right)^2\right]^{0{,}25}$$

dove Δp è la caduta di pressione e 2α è l'asse più lungo dell'ellisse di drenaggio orizzontale intorno a un pozzo orizzontale (v. ancora fig. 2), mentre r_{eH} è il raggio equivalente di una supposta area di drenaggio circolare.

Nel caso di formazioni anisotrope, dove la permeabilità orizzontale non è uguale alla permeabilità verticale ($k_H \neq k_V$), la soluzione sviluppata da Joshi e modificata da Economides *et al.* (1991) dà:

$$q = \frac{2\pi k_H h\Delta p}{\mu B\left[\ln\frac{\alpha+\sqrt{\alpha^2-(L/2)^2}}{L/2}+\frac{\beta h}{L}\ln\frac{\beta h}{r_w(1+\beta)}\right]}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{k_H}{\mathrm{k}_V}}$$

2β è l'asse minore dell'ellisse rappresentata in fig. 2.

Queste equazioni indicano le principali applicazioni dei pozzi orizzontali e le condizioni alle quali essi forniscono i migliori risultati di produzione. Consideriamo un pozzo orizzontale con un raggio di drenaggio ellissoidale di 5.000 ft (circa 1.500 m). Supponiamo che l'intenzione sia quella di perforare un pozzo orizzontale con un raggio di 0,4 ft (12,2 cm). Assumiamo inoltre quattro differenti valori per lo spessore della formazione (150, 100, 50 e 25 ft, o 46, 30, 15 e 7,5 m), tre diverse lunghezze del foro (2.000, 1.000 e 500 ft, o 610, 305 e 152 m) e dieci differenti valori di k_H/k_V (da 0,5 a 10). Per ogni caso è possibile calcolare il rapporto tra la produzione del pozzo e quella di un pozzo simile in una formazione con permeabilità uniforme. I risultati sono mostrati in **fig. 3**. I dati mostrano i seguenti punti importanti:

- formazioni più sottili danno migliori risultati di produzione rispetto a un pozzo verticale;
- l'impatto dell'anisotropia della permeabilità della formazione è più importante nelle formazioni spesse. Questo effetto è sovente mascherato da una maggiore produttività delle formazioni più spesse;
- l'effetto della anisotropia della permeabilità aumenta con l'aumentare della lunghezza del pozzo;
- nelle formazioni spesse, il comportamento dei pozzi orizzontali corti è all'incirca lo stesso di un pozzo verticale;
- i fori orizzontali possono creare risultati spettacolari nei pozzi con alta permeabilità verticale, come in alcuni dei giacimenti naturalmente fratturati del Medio Oriente.

L'analisi sopra esposta mostra che i fori orizzontali non offrono la panacea per ogni scenario di produzione. La loro efficacia diminuisce nelle formazioni spesse, altamente laminate ed eterogenee.

Dalle equazioni di Joshi riportate sopra, se $L/h \gg 1$ e $L/2\alpha \ll 1$, si ottiene:

$$q = \frac{2\pi k_H \Delta p}{\mu B \ln\frac{r_{eH}}{L/4}}$$

Questo è lo stesso flusso che ci si aspetta da una frattura verticale infinitamente conduttiva. Questa semplice osservazione ha rappresentato uno dei motivi per i quali inizialmente l'approccio dei fori orizzontali fu accolto con difficoltà. L'argomento usato si basava sul fatto che, potendosi ottenere la stessa produzione effettiva da un pozzo verticale con una lunga frattura idraulica,

fig. 2. Geometria del flusso in un foro orizzontale.

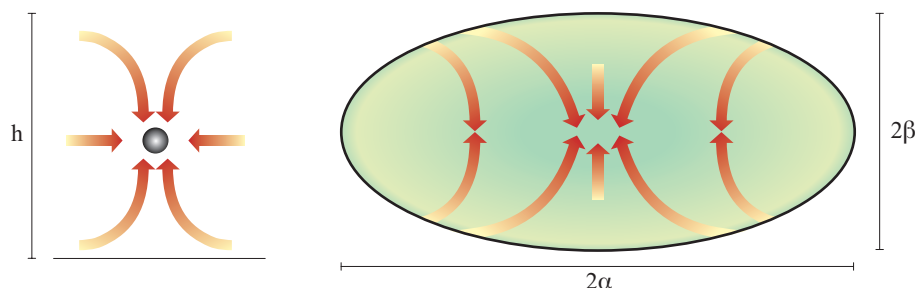
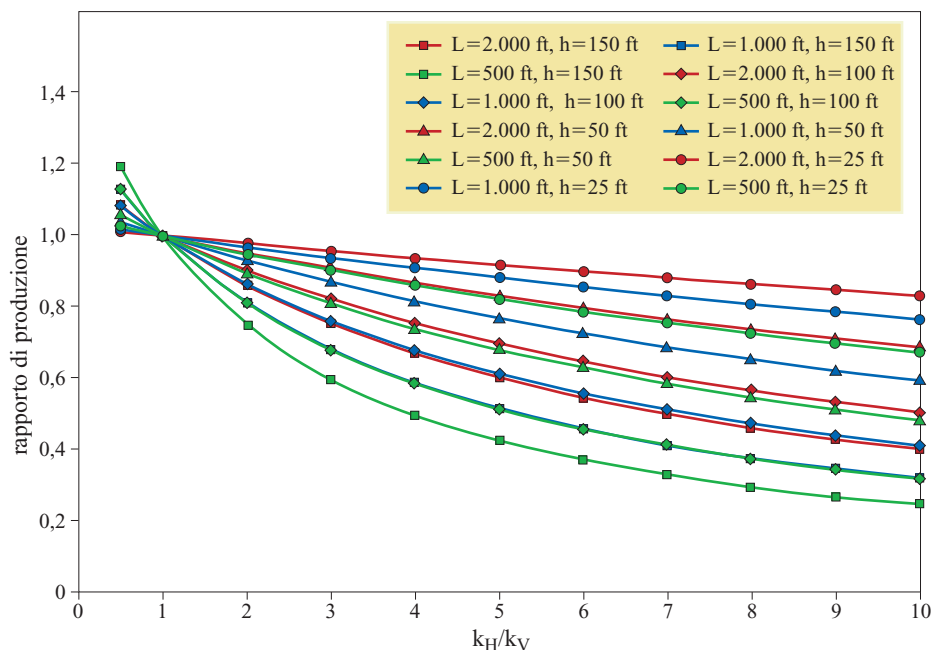



fig. 3. Effetto del rapporto k_H/k_V sulla produzione di un foro orizzontale.

non c'era nessuna ragione per perforare un foro orizzontale, con tutte le complicazioni a esso associate, con costi più alti e con minori flessibilità operative. Con il tempo e l'esperienza l'industria ha imparato a conoscere i limiti di questo ragionamento. Le fratture idrauliche, infatti, raramente mantengono i livelli di produzione teorica (semplicemente a causa della differenza tra i comportamenti teorici e reali delle fratture; Daneshy, 2003).

Formazione dei coni d'acqua e gas nei pozzi orizzontali

Il fluido prodotto da molti giacimenti è una miscela contenente acqua oltre che olio e gas. Il volume di acqua prodotto aumenta con l'età del giacimento. Oltre a quella connata presente con l'olio e il gas, l'acqua può provenire da altre tre fonti: acqua di fondo (tramite il *coning*, formazione di coni), acqua marginale, acqua iniettata (attraverso canali ad alta conduttività). L'estrazione, il trattamento e lo smaltimento dell'acqua prodotta richiedono alti costi operativi e di capitale. Inoltre, molti giacimenti usano l'iniezione d'acqua come strumento per mantenere la pressione del giacimento e per rimuovere l'olio fuori dalla formazione. Di conseguenza, è ovvio che ritardare e ridurre la produzione d'acqua aggiunge valore al giacimento. Uno dei vantaggi osservati nei primi pozzi orizzontali fu proprio il ritardo della produzione dell'acqua di cono (Giger *et al.*, 1984).

Molti giacimenti di greggio includono grandi volumi di gas che di solito sono intrappolati al di sopra della zona mineralizzata a olio. Con l'estrazione, questo gas, possedendo densità e viscosità più basse, può generare un cono attraverso la zona a olio e fluire fuori dal giacimento. L'effetto negativo della produzione di gas è che essa diminuisce l'energia disponibile per l'estrazione di olio. Di conseguenza, anche un ritardo nella produzione di gas risulta vantaggioso per l'economia del giacimento.

Joshi (1988) propone la seguente equazione per il calcolo della produzione massima di olio senza gas:

$$q_{max}=\frac{1{,}535(\varrho_o-\varrho_g)k[h^2-(h-l_v)^2]}{\ln(r_e/r_w)}$$

dove q_{max} è il tasso massimo di produzione di olio senza gas; ϱ_o è la densità dell'olio, g/cm^3; ϱ_g è la densità del gas, g/cm^3; l_v è la distanza tra l'interfaccia gas/olio e la sommità della perforazione e r_e è il raggio di drenaggio del giacimento, ft.

Per usare questa equazione nel caso di un pozzo orizzontale, occorre sostituire r_w con r_{we} (raggio effettivo del pozzo):

$$r_{we}=r_{eH}\frac{L/2}{\alpha[1+\sqrt{\alpha^2-(L/2)^2}][h/2r_w]^{h/L}}$$

dove le espressioni per α e r_{eH} sono uguali a quelle date in precedenza.

L'espressione per il tasso massimo di produzione di olio senza acqua (q_c) è data da Giger *et al.* (1984) nella forma:

$$q_c=1{,}58\cdot 10^{-3}\frac{k\Delta p}{\mu_o}\frac{h^2}{L}$$

Una soluzione più rigorosa per la determinazione della portata critica del cresting dell'acqua (v. oltre) per i pozzi orizzontali è fornita da Guo e Lee (1992).

Sfide operative del pozzo orizzontale

Insieme con i molti vantaggi, la perforazione e il completamento di un pozzo orizzontale propongono sfide operative che devono essere vinte per una realizzazione di successo. Tra le complicazioni c'è la navigazione del foro. Il risultato della produzione di un pozzo orizzontale dipende molto dalla posizione del pozzo in relazione alla formazione. Per esempio, per ritardare l'estrazione di acqua il foro orizzontale deve essere posizionato vicino al tetto del giacimento. Senza acqua o gas, i migliori risultati di produzione si ottengono con un foro al centro del giacimento. Data la complessità geologica e strutturale della maggior parte delle formazioni dei giacimenti, posizionare il pozzo nella parte desiderata della formazione può diventare un compito di difficoltà scoraggiante. Si consideri la struttura mostrata in **fig. 4 A**: in questa formazione un pozzo orizzontale dritto intersecherà la zona dell'acqua e perderà la maggior parte dei suoi vantaggi. Il successo del pozzo orizzontale dipende dalla capacità di indirizzare correttamente il pozzo all'interno del giacimento. Per esempio, il caso mostrato in **fig. 4 B** soddisfa il requisito relativo alla distanza dal contatto olio/acqua, ma potrebbe porre problemi operativi dovuti alla curvatura del foro e al rischio di accumulo di detriti al fondo del pozzo, che impedirebbe lo scorrimento del fluido di giacimento. Un pozzo più corto e meglio posizionato può offrire risultati di produzione migliori, come mostrato in **fig. 4 C**. Ovviamente la sfida qui va oltre le operazioni di progettazione e perforazione, imponendo un rilevamento e una caratterizzazione del giacimento di livello superiore.

Attualmente la maggior parte dei pozzi orizzontali è completata in foro scoperto. Le principali ragioni di questa scelta sono le seguenti:

- il maggiore vantaggio dei pozzi orizzontali deriva dal loro lungo contatto con la roccia serbatoio permeabile. Rivestire e perforare questi fori riduce il contatto. Tuttavia, ogni volta che le operazioni di completamento richiedono la fratturazione idraulica, i fori orizzontali sono di fatto rivestiti, cementati e perforati per facilitare la fratturazione;
- contrariamente ai timori iniziali, in molte formazioni la stabilità del foro non è stata un grande problema. Ciò è particolarmente vero in quelle aree dove la massima sollecitazione principale *in situ* è orizzontale. Le preoccupazioni riguardo alla stabilità del pozzo sono state affrontate talvolta collocando rivestimenti finestrati o perforati all'interno della sezione orizzontale;
- poiché la perforazione di un pozzo orizzontale costa di più e richiede più tempo, una parte dei costi aggiuntivi è controbilanciata dal completamento in foro scoperto;
- il completamento cementato dei fori orizzontali è ancora un territorio inesplorato per molti operatori e quindi la preferenza è data a completamenti alternativi.

Per un'ulteriore disamina sui completamenti dei pozzi orizzontali, v. oltre.

3.1.3 Pozzi multilaterali

La derivazione laterale da un pozzo esistente e la perforazione di un pozzo di diramazione è una pratica da lungo tempo consolidata nell'industria del petrolio e del gas. In passato, l'uso di questa tecnica fu limitato a pozzi problematici, nei quali la continuazione del percorso del pozzo esistente era impossibile o molto costosa. Il procedimento consisteva nel collocare del cemento ad alta resistenza o un tappo meccanico all'interno del pozzo per deviare lo scalpello su un nuovo percorso. Questa procedura lasciava però tappato il foro originale, rendendolo inaccessibile per una futura produzione o attività.

In considerazione della fattibilità e dei vantaggi dei pozzi orizzontali dimostrati da concrete applicazioni, le industrie più innovative presero ben presto in esame l'estensione del procedimento a schemi di produzione più efficaci. Diversi gruppi, la maggior parte nel Mare del Nord, intrapresero la progettazione di architetture di completamento che implicavano l'estrazione da pozzi orizzontali multipli connessi a un foro madre. Tra questi vi erano Maersk, BEB, Norsk Hydro, BP e, tra le altre, le compagnie di servizi Halliburton e Baker. Sebbene la tecnologia di deviazione fosse matura e ben consolidata, nuove tecnologie si resero necessarie per permettere

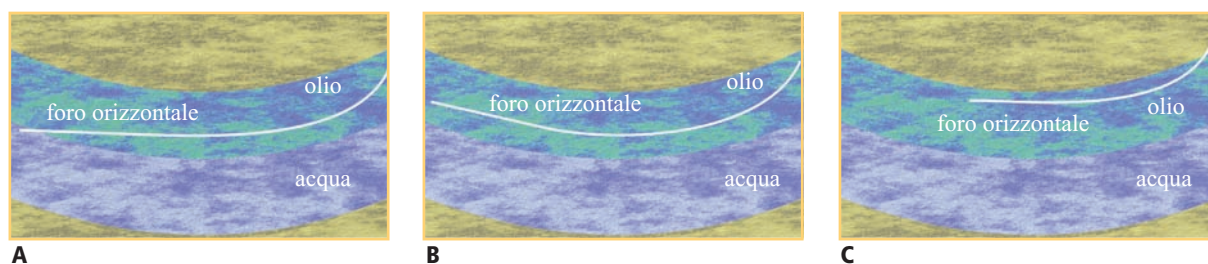



fig. 4. Varie disposizioni di un foro orizzontale: A, posizione sfavorevole rispetto al contatto olio/acqua; B, foro che segue il contatto olio/acqua; C, come in B, ma con foro più corto ed efficiente.

il reingresso selettivo dei diversi laterali, come pure la produzione mista da essi.

La tecnologia per la deviazione laterale e la perforazione da pozzi esistenti sussisteva da molti anni. La realizzazione di quasi tutti questi pozzi deviati fu imposta da problemi di perforazione che rendevano la continuazione del foro esistente impossibile o molto costosa. In tutte queste applicazioni, però, il pozzo originale fu abbandonato e sostituito dalla diramazione laterale. Nel nuovo modello di perforazione, l'intenzione fu di perforare volutamente un secondo pozzo, ristabilire il contatto con il foro madre e continuare l'estrazione dalle due (o più) diramazioni. Fu presto riconosciuto che il successo di tali completamenti dipendeva dall'adempimento dei criteri elencati di seguito.

Connettività. Il pozzo laterale doveva essere connesso a quello principale in modo che gli strumenti standard di campo petrolifero potessero essere posti all'interno dell'intero sistema di pozzi per eseguire gli ordinari servizi di pozzo.

Isolamento. Il giunto richiedeva di essere isolato dalla formazione sia dal punto di vista idraulico che da quello meccanico. Questa caratteristica era richiesta per soddisfare due importanti necessità del sistema: l'integrità meccanica del giunto era necessaria per soddisfare le normative del Mare del Nord contrastando le pressioni di formazioni esterne; l'isolamento idraulico era necessario per resistere alla pressione interna del giacimento durante la produzione dai pozzi laterali.

Accesso. La piena utilizzazione del sistema richiedeva l'accesso selettivo a ognuno dei laterali in qualsiasi momento. Questa caratteristica era necessaria per eseguire i vari servizi di pozzo per tutta la sua vita produttiva.

I tre requisiti di connettività, isolamento e accesso (abbreviati dall'acronimo CIA) divennero il riferimento standard per le definizioni dei multilaterali fino a che questo non fu sostituito in seguito da un sistema numerico.

Il primo progetto di vasta portata per l'installazione di un pozzo multilaterale fu elaborato da una squadra congiunta che comprendeva Mobil Germany e Halliburton European Research Centre. I giacimenti in oggetto erano i campi di gas profondi di Soelingen, Germania. Lo scopo principale era di ridurre i costi complessivi di perforazione dei pozzi profondi ad alta pressione e alta temperatura (HPHT, High Pressure High Temperature) di quel campo, aumentando al contempo la produttività di pozzo tramite la fratturazione idraulica selettiva dei laterali, quando fosse richiesto per la produttività delle diramazioni. Il progetto fu approvato con finanziamento dalla Comunità Europea nell'ambito del programma Thermie. Tuttavia, la natura complessa di questo campo (attività HPHT a elevata profondità) fece sì che il piano di lavoro venisse sostituito da progetti di trivellazione dei multilaterali in un pozzo nel campo Forties, gestito da BP al largo del Regno Unito. In questo secondo caso lo scopo consisteva nell'accesso e nell'estrazione dell'olio non raggiunto dalle operazioni di iniezione d'acqua. Questo multilaterale fu poi eseguito con successo nel 1996 (Hovda *et al*., 1996).

La prima installazione effettiva di un pozzo multilaterale fu completata con successo grazie a uno sforzo congiunto di progettazione, sviluppo e operazione da parte di Norsk Hydro e Halliburton nel pozzo Oseberg 12C nel Mare del Nord centrale nell'aprile 1996 (Jones *et al*., 1997). Per maggiori informazioni circa i dettagli e le caratteristiche di questo sistema, v. oltre.

Classificazione dei pozzi multilaterali

La classificazione dei pozzi multilaterali è basata sulle proprietà e sulle prerogative del giunto. I vari livelli dei multilaterali sono descritti di seguito.

Livello 1. È il tipo più semplice di multilaterale. I due fori sono aperti sopra il giunto che non offre resistenza o isolamento di tipo meccanico o idraulico (**fig. 5 A**). Questo tipo di soluzione può essere adatto per le applicazioni in cui il giunto si trova all'interno della zona produttiva. Tuttavia, il sistema non offre alcuna possibilità per il controllo del flusso, e il pozzo non si presta al rientro per lavori di manutenzione.

Livello 2. In questo tipo di multilaterale, il foro principale è rivestito e cementato, mentre il laterale è un foro scoperto (**fig. 5 B**). Il laterale può includere un liner finestrato o perforato non cementato, per protezione meccanica. Il vantaggio di questo tipo di giunzione è che essa permette il rientro all'interno del foro principale, come pure l'installazione di dispositivi di controllo del flusso. Questo sistema è comune nelle applicazioni in cui tutti i giunti e i laterali si trovano all'interno della zona produttiva. Il suo principale svantaggio è uno scarso accesso ai laterali in caso ci fosse bisogno di rientro e lavoro di assistenza.

Livello 3. In questo sistema, il foro principale e quello laterale sono entrambi rivestiti, ma soltanto il foro principale è cementato (**fig. 5 C**). Il rivestimento laterale può essere attaccato a quello principale attraverso un supporto di sospensione del liner. Questo tipo di giunto fornisce accesso al laterale in caso di bisogno.

Il principale vantaggio dei successivi tre livelli di multilaterali sta nel fatto che essi permettono la collocazione del giunto al di fuori della zona produttiva.

Livello 4. In questo sistema, sia il foro principale che i laterali sono rivestiti e cementati, determinando l'isolamento del flusso all'interno del pozzo (**fig. 5 D**). Tuttavia, il giunto può non avere sufficiente resistenza meccanica. Questo tipo di multilaterale può essere appropriato per i casi nei quali il giunto è collocato all'interno di una formazione forte e competente.

Livello 5. In questo sistema, anche conosciuto come separatore (*splitter*) di fondo foro, il giunto è meccanicamente isolato dal condotto del flusso (**fig. 5 E**). Sia il

foro principale che i laterali sono rivestiti e cementati. Questo sistema è adatto per applicazioni di alta pressione e/o alta temperatura. Esso permette anche il rientro selettivo nel foro principale e nei laterali per lavori di assistenza. Tuttavia, l'installazione di doppie linee di flusso richiede un pozzo principale di dimensione più grande, il che aggrava i costi di perforazione.

Livello 6. In questo sistema, le due batterie di rivestimento sono collegate meccanicamente insieme al giunto, in modo che il collegamento stesso fornisce l'isolamento da pressione oltre che la resistenza meccanica (**fig. 5 F**). Un'alternativa per la costruzione di tali sistemi può essere l'utilizzo di giunti espandibili prefabbricati.

I livelli 2 e 3 possono non essere adatti in caso di possibile produzione di sabbia o fanghiglia. La disponibilità di apparecchiatura di supporto al pozzo rende possibile il rientro se questo diventa necessario.

Quando c'è l'eventualità di estrazione di solidi, un giunto cementato di livello 4 offre una barriera alla produzione del solido e può essere una scelta migliore. L'accesso all'intero diametro interno attraverso l'intersezione fornisce una flessibilità operativa supplementare, consentendo per esempio di posizionare gli strumenti al di sotto del giunto. Questo sistema è adatto per pozzi ad alto tasso di iniezione o produzione. Esso può anche permettere l'uso di un elevato isolamento diametro interno/diametro esterno e/o dell'equipaggiamento di completamento per alti livelli di stimolazione.

I laterali di livello 4 possono essere promossi a raccordi di livello 5 collocando un packer o un Polished Bore Receptacle (PBR) nel laterale.

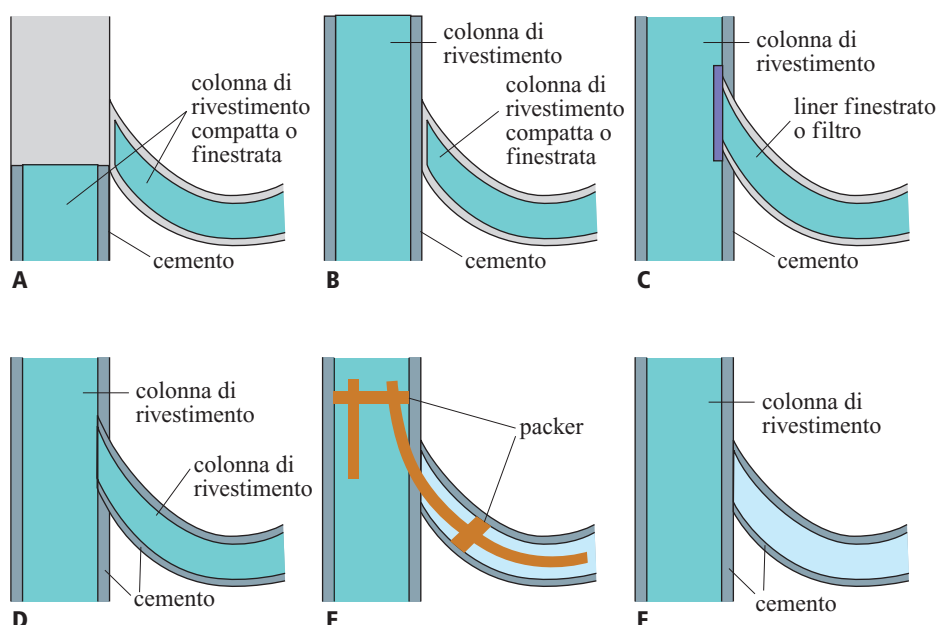
Un giunto di livello 6 può anche essere installato in un laterale di livello 4 usando un PBR o un packer nel laterale al di sotto della finestra.

Costruzione del giunto

La costruzione del giunto è uno dei fattori più critici nella realizzazione di un pozzo multilaterale. Quanto più aumentano i requisiti del giunto, tanto più aumentano le difficoltà e i costi associati alla sua costruzione. Varie considerazioni critiche (come quelle riportate di seguito) sono coinvolte nella scelta della posizione e delle proprietà del giunto nei pozzi multilaterali.

Posizione del giunto. La posizione del giunto è spesso dettata dalle esigenze di perforazione e di produzione. Idealmente esso dovrebbe essere collocato in una roccia competente e posizionato in modo da minimizzare i costi e i problemi di perforazione, consentendo anche il massimo accesso e la massima penetrazione all'interno della roccia serbatoio. Nelle prime applicazioni dei pozzi multilaterali, il giunto era posto in una parte obliqua del pozzo al di sopra della zona produttiva. I progressi nelle tecniche di perforazione hanno reso possibile collocare facilmente il giunto nella sezione orizzontale del pozzo e all'interno della zona produttiva nei casi in cui la formazione serbatoio è una roccia competente. Questa capacità di posizionare il giunto ne semplifica notevolmente i requisiti per l'isolamento idraulico. Quando però la zona produttiva non è meccanicamente capace, durante la vita del pozzo, di mantenere la stabilità del giunto, quest'ultimo deve essere collocato altrove. In tali applicazioni bisogna prendere in considerazione la costruzione di un giunto più complesso, preferibilmente di tipo 5 o 6.

Orientazione del giunto. Dopo aver scelto la posizione del giunto, il problema successivo è la sua orientazione rispetto al foro principale: sopra, sotto o di lato. I progressi nella perforazione direzionata forniscono flessibilità per riorientare il laterale da qualsiasi direzione

fig. 5. Giunti multilaterali di livello da 1 a 6 (A-F).

in ogni altra direzione al fine di adattarsi ai requisiti del giunto e della produzione. Tuttavia, la stabilità meccanica del giunto dipende dalla sua orientazione in relazione all'intensità e alla direzione delle sollecitazioni principali *in situ*. In uno studio sperimentale e numerico di questo problema, Papanastasiou *et al*. (2002) hanno trovato che la direzione più stabile per il laterale è quella parallela alla sollecitazione massima *in situ* e che, come si poteva presumere, la rottura si verifica inizialmente nell'area di intersezione tra i due pozzi e si propaga verso l'esterno. Quando le sollecitazioni *in situ* non sono uguali (che è il caso usuale), la rottura del giunto precede quella del foro del pozzo.

Un caso storico: il primo pozzo multilaterale avanzato

Come già menzionato, il primo pozzo multilaterale avanzato fu perforato nel 1993 e fu il risultato della collaborazione tra Norsk Hydro e Halliburton. Lo sviluppo del deviatore cavo (che fu critico per la realizzazione di questo sistema) fu realizzato da Weatherford. Il pozzo in questione era Oseberg 12C nella piattaforma Oseberg C, costruita per la produzione del Campo Oseberg nel Mare del Nord centrale, con riserve estraibili di 1,6 miliardi di barili. Oseberg C è una piattaforma completamente integrata che produce mediante pozzi orizzontali. La formazione di Oseberg è un'arenaria a granulometria da media a grossolana del Giurassico medio del gruppo Brent (Jones *et al*., 1997). Era noto che, oltre alla formazione produttiva principale, Oseberg appunto, grandi quantità di greggio erano presenti nell'arenaria del canale di Ness che giace al di sopra la formazione di Oseberg. L'ammontare del greggio nella formazione di Ness non era sufficiente a giustificare la costruzione di un'altra piattaforma apposita o ad assegnare delle aperture dedicate nella piattaforma Oseberg C per la sua produzione. Tuttavia i grandi volumi di greggio in essa presenti offrivano un forte incentivo per lo sviluppo di nuove tecnologie che permettessero la sua estrazione. Un'altra sfida era rappresentata dalla disposizione di lenti di greggio all'interno della formazione di Ness, che non erano visibili con le tecniche di sismica e di rilevamento geologico convenzionali. Così, l'opzione con maggiore probabilità di successo richiedeva l'adattabilità a realizzare fori orizzontali di lunga portata per trovare sufficienti quantità di greggio nella formazione di Ness, se necessario. Lo sviluppo del progetto richiese che il foro principale avesse una colonna di rivestimento cementata di 9 5/8″ (24,4 cm) e che il giunto fosse posizionato nella parte obliqua del pozzo, al di sopra del giacimento. Il laterale era un foro scoperto di 8 1/2″ (21,6 cm) con un liner di produzione di 7″ (17,8 cm) cementato al suo interno. Per permettere la produzione mista di greggio da entrambe le zone e la futura possibilità di interventi di servizio, il giunto doveva soddisfare i requisiti di connettività, isolamento e accesso prima definiti. Per soddisfare questi requisiti, il laterale doveva essere rivestito con un liner, che poi fu collegato dentro il foro principale sopra il giunto e cementato. Per aumentare la resistenza del giunto agli impatti causati dallo spostamento delle batterie di strumenti, fu sviluppata e usata nell'area del giunto una speciale formulazione di cemento.

La deviazione del laterale fu realizzata usando un deviatore compatto recuperabile. Una volta che il rivestimento fu fresato e il laterale perforato, il deviatore compatto venne sostituito con un deviatore cavo, dispositivo dotato di un nucleo perforabile che fu rimosso non appena posto nel pozzo. I due deviatori furono progettati in modo tale da combaciare esattamente entro la stessa posizione nel foro del pozzo. Il progetto del deviatore cavo permise il suo uso per il rientro del laterale in future operazioni. Poiché il laterale fu perforato fuori della parte alta del pozzo obliquo, a causa della gravità il foro principale fu il percorso naturale della batteria di strumenti. Per entrare nel laterale, fu progettato un deviatore a sezione piena da attaccare alla batteria di strumenti che si intendeva introdurre nel laterale stesso. Il complesso del deviatore, che consisteva di deviatore a diametro pieno, chiavetta di blocco orientamento e meccanismo di bloccaggio, poteva essere fatto scendere tramite un cavo d'acciaio o un tubing in acciaio flessibile.

Il primo pozzo multilaterale, sebbene di semplice concezione progettuale, richiese una lunga progettazione e lo sviluppo di numerosi strumenti e tecniche complementari. Grazie a un appassionato lavoro di gruppo, la squadra di realizzazione fu capace di vincere i molti ostacoli che sono comuni all'esecuzione di qualsiasi nuova e complessa tecnologia. Il successo di questo progetto rappresentò la piattaforma di lancio per molti nuovi e più innovativi pozzi multilaterali che da allora sono stati perforati. Questo progetto ebbe tale successo che Norsk Hydro ha sondato e completato numerosi multilaterali in ambienti operativi più complessi, sviluppando e usando molti altri progressi in differenti segmenti della tecnologia complessiva.

Un altro caso storico: un multilaterale di livello 5 in Alaska

Seguendo il successo del pozzo multilaterale nel Mare del Nord, diversi operatori analizzarono l'applicazione delle stesse tecnologie al miglioramento della produzione e del valore dei loro giacimenti; tra loro, ARCO nel Campo del fiume Kuparuk, situato a ovest di Prudhoe Bay (Isaacson e Seale, 1999). Ancora una volta, l'installazione è stata il risultato del lavoro congiunto di un operatore e di una compagnia di servizi, questa volta ARCO e Baker Oil Tools. L'incentivo per questo progetto fu costituito dal desiderio di accedere a sacche più piccole di riserve, il cui sfruttamento non sarebbe risultato economicamente vantaggioso se, per estrarle, si fosse dovuto perforare un nuovo

pozzo. Il pozzo in oggetto, il 31-12, è localizzato nella formazione delle arenarie Kuparuk, che è fortemente fagliata. Di conseguenza, molte aree del giacimento sono state isolate, e contengono greggio intrappolato. È da notare anche che queste aree non sono state interessate da operazioni di iniezione d'acqua. In questa applicazione, il pozzo è stato progettato per essere un iniettore. Per ottenere il risultato desiderato, il multilaterale doveva possedere le caratteristiche elencate di seguito.

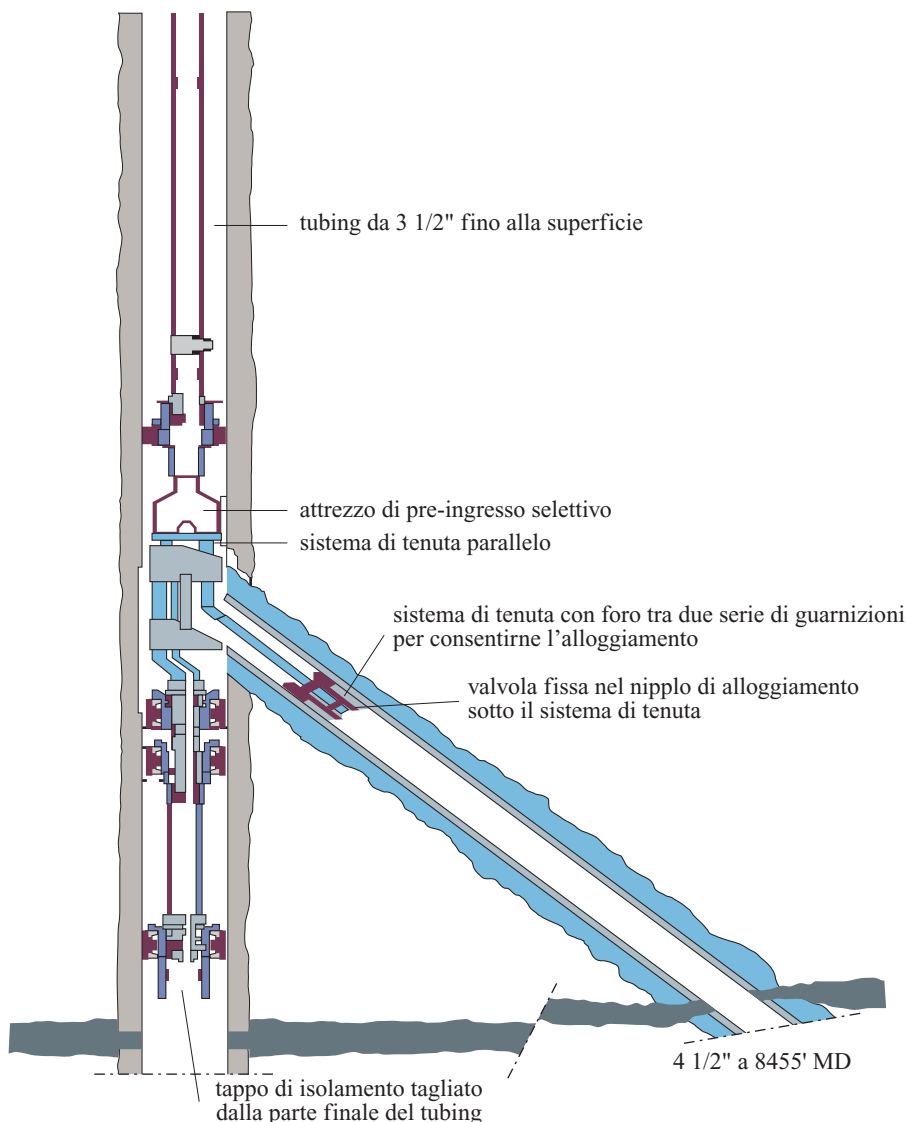
Integrità meccanica. Allo scopo di collocare il laterale nella parte desiderata del giacimento, il giunto doveva essere posizionato all'interno di un intervallo argilloso che si era dimostrato instabile in una condizione di sbilanciamento. Inoltre, il gradiente di fratturazione in questa formazione era ben al di sotto delle pressioni previste durante l'iniezione d'acqua.

Isolamento idraulico. Poiché il pozzo sarebbe diventato un iniettore, fu imperativo ottenere l'isolamento idraulico del giunto. Un ulteriore motivo fu la necessità di una possibile fratturazione idraulica futura.

Iniettabilità selettiva. Un requisito fondamentale consisteva nella possibilità di ostruire o isolare l'iniezione in uno o entrambi i fori. Questo requisito, assieme alla possibile esigenza futura di fratturare uno dei pozzi, affidava al giunto il controllo dell'iniezione selettiva.

Rientro selettivo. Questa proprietà completava le altre caratteristiche del giunto e conferiva all'impianto molta più flessibilità per le operazioni future.

Il completamento finale del progetto, che incorporava tutte le caratteristiche di cui sopra, consisteva di un multilaterale di livello 5 (separatore di fondo foro) installato in un foro principale di 7″ (17,8 cm) rivestito e cementato. Il laterale era di 4 1/2″ (11,4 cm) e aveva un liner compatto lungo l'intera sua lunghezza (**fig. 6**). La stabilità meccanica del giunto era assicurata per mezzo della cementazione del liner al giunto. I packer di produzione

fig. 6. Configurazione del multilaterale di livello 5 realizzato in Alaska (Isaacson e Seale, 1999).

fornivano l'integrità e l'isolamento idraulico. Doppie colonne di iniezione assicuravano iniettabilità e rientro selettivi. Anche l'installazione di questo sistema richiese una stretta collaborazione tra l'operatore e la compagnia di servizi, come pure lo sviluppo di molti nuovi strumenti e tecniche per integrare tutti i particolari in un sistema coeso.

Seguendo i precedenti dimostrati da questi lavori pionieristici, l'uso dei multilaterali è cresciuto considerevolmente nell'industria e rappresenta ormai una parte importante dei piani di sviluppo industriale.

Aspetti di tecnica di coltivazione dei giacimenti dei pozzi multilaterali

Una delle principali preoccupazioni circa l'utilizzo dei pozzi multilaterali è stata la possibilità di flusso trasversale nel giacimento. Ciò è particolarmente vero quando l'estrazione proviene da zone diverse con differenti pressioni. Un modello analitico per il calcolo del flusso da un pozzo laterale è stato elaborato da Helmy e Wattenbarger (1998), che considerano il sistema multilaterale. Il modello di afflusso si assume che abbia la forma mostrata in fig. 1. Per quanto riguarda il laterale, si assume che esso abbia tre differenti segmenti: la punta, il tallone e i segmenti interni. Per questi ultimi, il foro del pozzo penetra completamente il segmento e quindi il fattore pellicolare da penetrazione parziale è pari a zero. Per i segmenti punta e tallone, tale fattore viene calcolato basandosi sull'estensione del foro del pozzo in relazione alla distanza del limite di drenaggio nella direzione y (lungo la direzione laterale). Si assume poi che le *build sections* non contribuiscano al flusso e che siano rispettate le condizioni di stato pseudostazionario. Sotto queste ipotesi, l'indice di produttività, J, è dato dall'espressione:

$$q=\frac{k_{eq}a_{eq}}{141{,}2B\mu\left(\frac{1}{2}\ln\frac{4A_{eq}}{\gamma\, r_{weq}^{2}}-\frac{1}{2}\ln C_A+S_p+s\right)}$$

dove s è il fattore pellicolare e $\gamma=1{,}781$ (esponente della costante di Eulero). Il fattore di forma, C_A, e il fattore pellicolare da penetrazione parziale, S_p, sono determinati dalle relazioni:

$$\ln C_A=4{,}485-\left[4{,}187-12{,}56\left(\frac{y_{weq}}{b_{eq}}\right)+12{,}56\left(\frac{y_{weq}}{b_{eq}}\right)^{2}\right]\left(\frac{b_{eq}}{h_{eq}}\right)+2\ln\left(\sin\frac{\pi z_{weq}}{h_{eq}}\right)+\ln\frac{b_{eq}}{h_{eq}}$$

$$S_p=\left[\left(\frac{a_{eq}}{L_{eq}}\right)^{0{,}858}-1\right](A+B)$$

$$A=-0{,}025+0{,}022\ln C_A-3{,}781\ln\frac{h_{eq}}{b_{eq}}$$

$$B=\frac{1{,}289-4{,}751\left(\frac{x_{weq}}{a_{eq}}\right)+4{,}652\left(\frac{x_{weq}}{a_{eq}}\right)^{2}}{\left(\frac{h_{eq}}{b_{eq}}\right)\left(\frac{b_{eq}}{a_{eq}}\right)^{1{,}472}}+\frac{1{,}654\left(\frac{L_{eq}}{a_{eq}}\right)-1{,}718\left(\frac{L_{eq}}{a_{eq}}\right)^{2}}{\left(\frac{h_{eq}}{b_{eq}}\right)\left(\frac{b_{eq}}{a_{eq}}\right)^{1{,}472}}$$

La definizione delle variabili adimensionali usate in queste equazioni è fornita nella **tab. 1**. I simboli x_w, y_w e z_w indicano le coordinate corrispondenti all'inizio del foro orizzontale.

Con questo modello di flusso, la produzione da ogni laterale è calcolata partendo dall'area della punta verso il tallone (**fig. 7**). In base alla pressione di fondo pozzo assunta alla punta del laterale più profondo, la portata è calcolata per l'area della punta. Per calcolare la caduta di pressione lungo il segmento viene usata una appropriata correlazione per il flusso bifasico. Questa pressione è poi

tab. 1. Variabili adimensionali usate per il calcolo dell'indice di produttività dei pozzi multilaterali

$k_{eq}=\sqrt{k_xk_yk_z}$	$y_{weq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_y}}\,y_w$	$h_{eq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_z}}\,h$
$x_{eq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_x}}\,x$	$z_{weq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_z}}\,z_w$	$L_{eq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_y}}\,L$
$y_{eq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_y}}\,y$	$a_{eq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_x}}\,a$	$b_{eq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_y}}\,b$
$z_{eq}=\sqrt{\frac{k_{eq}}{k_z}}\,z$	$r_{weq}=\frac{1}{2}r_w\left(\sqrt[4]{\frac{k_x}{k_z}}+\sqrt[4]{\frac{k_z}{k_x}}\right)$	

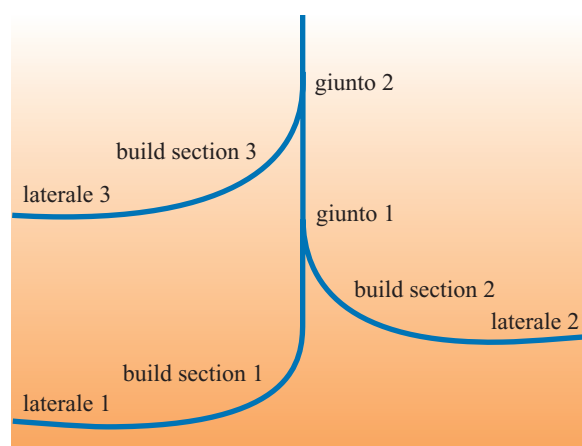



fig. 7. Modello per i calcoli della pressione dovuta al flusso da pozzi multilaterali.

usata per calcolare la pressione di erogazione nel segmento successivo del pozzo, e la correlazione è utilizzata per calcolare la variazione di pressione per il flusso combinato. I calcoli per il flusso proseguono attraverso la build section (che non riceve contributo dal giacimento), tenendo conto della caduta di pressione dovuta alla colonna idrostatica, fino a raggiungere il primo punto di raccordo. Se la pressione così calcolata al giunto 1 è più alta della pressione del giacimento nel laterale 2, allora il fluido fluirà in quel laterale, invece che da esso. Questa situazione può verificarsi se la portata dal laterale 1 è bassa e il laterale 2 si trova in una parte del giacimento considerevolmente esaurita o in un giacimento con un gradiente di pressione molto più basso del laterale 1. Per prevenire questo problema, bisogna aumentare il flusso dal laterale 1 allo scopo di diminuire la pressione al giunto 1. Ciò però risulterà in un esaurimento sproporzionato del giacimento laterale 1, che erogherà a un tasso relativo molto più alto. Questa situazione può essere indesiderata se il laterale 2 si trova in un giacimento assai più ampio, che si esaurirà a un ritmo molto più lento.

Gli stessi calcoli vengono proseguiti con il flusso misto dai laterali 1 e 2 e dal laterale 3. Sulla base della pressione calcolata al giunto 2 e del suo valore rispetto alla pressione nel laterale 3, il flusso di fluido entrerà o uscirà dal laterale 3.

Secondo quanto illustrato, è chiaro che, dal punto di vista economico, i risultati migliori dai pozzi multilaterali si ottengono quando si è in grado di regolare il flusso. Questa osservazione spiega perché i regolatori di flusso di fondo foro sono una parte così importante della tecnologia complessiva.

A tutt'oggi, la maggior parte dei completamenti multilaterali è stata di livello più basso, con i laterali all'interno dello stesso giacimento. La questione del flusso trasversale non è perciò emersa come problema scottante. Un'altra motivazione sta nel fatto che i regolatori di flusso di fondo foro intelligenti sono ancora a uno stadio iniziale di uso e tutte le tecniche e gli strumenti per la loro piena utilizzazione non sono stati ancora sviluppati.

3.1.4 Regolatori di flusso di fondo foro

In molti campi ci sono orizzonti multipli di estrazione impilati uno sull'altro a differenti profondità. A causa delle differenze di pressione e di viscosità dell'olio, in molte di queste zone non è possibile realizzare una produzione mista (commingled), cioè convogliare insieme i vari fluidi. Le comuni tecniche di completamento per l'estrazione da questi giacimenti si basano o su batterie di produzione doppie (in un pozzo più grande) o su pozzi separati per ogni zona. Entrambi questi completamenti sono costosi. A causa delle limitazioni legate alle dimensioni, non si può estrarre da più di due (occasionalmente tre) zone attraverso un singolo pozzo. Inoltre, i completamenti doppi offrono minore flessibilità per la scelta dei servizi di manutenzione del pozzo. Lo stesso vale per le operazioni di iniezione di acqua o di prodotti chimici. La regolazione del flusso a fondo foro permette l'estrazione controllata o l'iniezione di fluidi in zone multiple da un singolo pozzo, fornendo così significativi risparmi di tempo e costi.

Storia della regolazione del flusso a fondo foro

Il lavoro iniziale sulla regolazione del flusso a fondo foro fu compiuto da una compagnia britannica chiamata PES, con sede ad Aberdeen, in Scozia (in seguito acquisita da una *joint venture* Halliburton/Shell). Lo sviluppo del progetto fu finanziato da un consorzio di produttori, principalmente del Mare del Nord. Il sistema iniziale sviluppato da PES era chiamato SCRAMS (Surface Controlled Reservoir Analysis and Management System), e consisteva di una serie di duse impilate (in corrispondenza di ciascuna zona di estrazione), ognuna con due posizioni: completamente aperta o chiusa. Queste duse erano controllabili elettroidraulicamente dalla superficie. Oltre a controllare le duse, il sistema era in grado di misurare le variazioni di pressione, temperatura e portata a fondo foro. La prima installazione dello SCRAMS fu per Saga nel Mare del Nord, seguita da Agip e altri. Ben presto furono stipulate varie alleanze tra altre compagnie di servizi che offrivano anch'esse prodotti competitivi.

Benché gli esperti si rendessero conto dell'enorme potenziale della regolazione del flusso a fondo foro, inizialmente il mercato per il sistema fu governato dalla possibilità che esso offriva di intervento a distanza. Lo scopo era semplicemente aprire o chiudere l'estrazione da una zona (o l'iniezione in una zona) dalla superficie senza la necessità di costose navi di intervento in mare aperto. Parte delle difficoltà era dovuta al fatto che, sebbene fosse disponibile uno strumento meccanico di controllo del flusso, la piena utilizzazione delle potenzialità del sistema richiedeva strumenti e capacità ulteriori, che non erano ancora disponibili sul mercato, quali l'abilità di misurare portate trifase a fondo foro, la connessione dei dati con i simulatori di giacimento di superficie, la simulazione automatica dei dati, l'ottimizzazione della corrente e la riregolazione automatica delle duse di flusso a fondo foro. Tra questi strumenti, il processo e l'algoritmo per determinare il flusso ottimale sono particolarmente impegnativi. Quali parametri bisogna usare per l'ottimizzazione e quali sono i loro livelli e priorità?

Anche prima dell'installazione del primo SCRAMS, era riconosciuto che un più efficace dispositivo di controllo del flusso necessitava di un maggior numero di opzioni rispetto al semplice aperto/chiuso. Il difetto di tale meccanismo è che ha una flessibilità molto limitata e si basa sul concetto che la produzione da una data parte del pozzo è o 'buona' o 'cattiva', senza sfumature intermedie. La

necessità di maggiori opzioni è particolarmente rilevante per alcune delle architetture di estrazione più avanzate, nelle quali la produzione deriva da diversi rami dello stesso pozzo. In questa situazione, è desiderabile poter regolare il flusso da tutte le parti del pozzo allo scopo di ottenere una miscela appropriata. In considerazione dei fatti menzionati, lo sviluppo di un sistema a duse variabile fu avviato prima dell'installazione del primo sistema.

Applicazioni dei regolatori di flusso di fondo foro

Il meccanismo di base per la regolazione del flusso a fondo foro è lo strozzamento (limitazione del flusso). In assenza di limitazioni, il flusso dentro il pozzo è regolato dalle proprietà del giacimento (pressione, permeabilità, viscosità del fluido, ecc.). Tutte queste variabili sono completamente fuori dal nostro controllo. La regolazione del flusso permette di gestire il giacimento attraverso un cambiamento e una manipolazione sistematica della portata in modo tale che la combinazione controllata fornisca un risultato più desiderabile di ciò che la natura ha inizialmente fornito.

I regolatori di flusso di fondo foro servono a molti scopi utili. Per esempio, in un pozzo con laterali multipli si può distribuire il flusso all'interno dei diversi laterali in modo tale che, a seconda della natura e delle proprietà del giacimento, uno o più dei seguenti obiettivi vengano soddisfatti:

- il rapporto olio/acqua della corrente corrisponda alla capacità e alle specifiche tecniche della struttura;
- il gas proveniente dalla parte alta del giacimento abbia un flusso sufficiente da servire per l'estrazione tramite gas dell'olio sottostante;
- il flusso totale dal pozzo sia mantenuto a un livello che ottimizza il recupero complessivo dell'olio e del gas;
- il flusso totale dal pozzo sia mantenuto a un livello che ottimizzi l'efficienza di rimozione dell'iniezione d'acqua;
- i flussi provenienti dai diversi strati del giacimento siano regolati per raggiungere il migliore recupero complessivo (o qualsiasi altro obiettivo desiderato);
- il flusso complessivo dal pozzo rispetti l'obiettivo di produzione del giacimento;
- in un giacimento eterogeneo, i flussi complessivi provenienti da aree con permeabilità diverse siano regolati in modo da creare un movimento di fluido uniforme (o che abbia qualsiasi altra desiderata configurazione) verso pozzi diversi;
- i flussi all'interno delle diverse parti del giacimento vengano regolati allo scopo di soddisfare le capacità di trasporto del sistema (tubazioni, pressioni, ecc.);
- il movimento del fluido in una operazione d'iniezione d'acqua possa essere regolato controllando l'iniezione del fluido all'interno delle diverse parti del giacimento;
- ogni altro parametro di ottimizzazione soddisfi gli obiettivi della produzione.

Controllo dell'acqua

Uno dei principali vantaggi della regolazione del flusso a fondo foro è il controllo della miscela olio/acqua che fuoriesce dal giacimento. In molti giacimenti, l'olio giace direttamente sopra una zona d'acqua ed è in comunicazione idraulica con essa. Sotto condizioni di flusso naturale, l'acqua si sposterà all'interno della zona dell'olio a causa del differenziale di pressione originato dal flusso di fluido. Le principali variabili che controllano il rapporto olio/acqua del fluido che scorre nel pozzo sono la portata totale, la permeabilità della formazione, il rapporto di mobilità e la differenza di densità tra l'olio e l'acqua. In un pozzo verticale, il meccanismo che sposta l'olio con l'acqua è il già citato coning. La **fig. 8** mostra la forma di un cono creato sperimentalmente da Shirman e Wojtanowitz (1997). Nei fori orizzontali, la risalita dell'acqua è chiamata *cresting* ed è controllata dalle stesse variabili (**fig. 9**). La regolazione della portata proveniente da una data parte del giacimento permette la manipolazione dell'interfaccia olio/acqua. Per esempio, fermando il flusso si stabilizzerà (o si invertirà leggermente) l'interfaccia e quindi si permetterà a questa di spostarsi dal di sotto dell'intervallo produttivo del giacimento mediante un movimento laterale a seguito dell'estrazione in un'altra zona. Ciò può essere particolarmente utile in giacimenti molto produttivi ad alta permeabilità, nei quali i grandi volumi di estrazione generano ampi movimenti del fronte del fluido.

Un altro meccanismo per l'estrazione di acqua è la canalizzazione attraverso le intercalazioni ad alta permeabilità della roccia serbatoio. L'acqua estratta può essere acqua marginale o acqua iniettata. La scorciatoia verso l'estrazione creata dalla canalizzazione genera rapporti acqua/olio molto alti e può lasciare grandi volumi di olio intrappolati all'interno del giacimento. Regolando la corrente si può fermare il flusso di questo tipo di acqua.

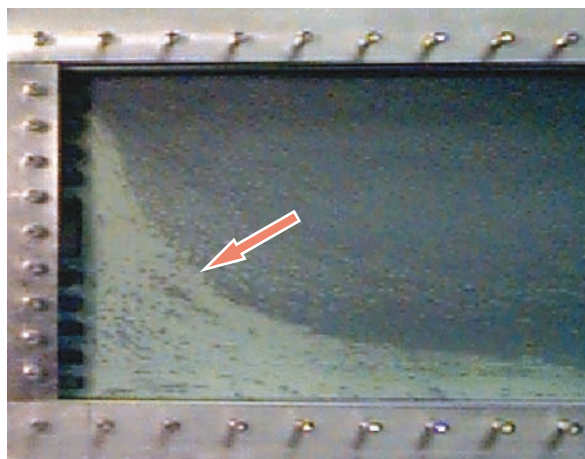



fig. 8. Formazione del cono in un pozzo verticale (Zhu e Hill, 2002).

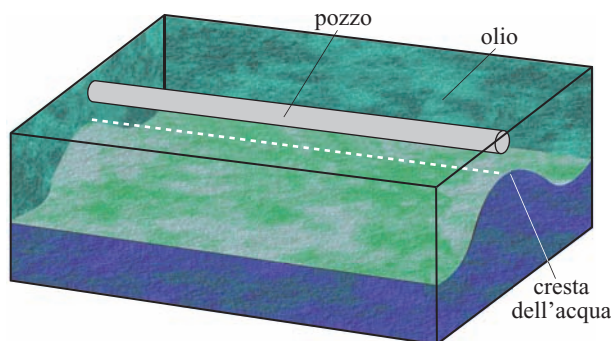



fig. 9. Rappresentazione del cresting (risalita dell'acqua) in un pozzo orizzontale.

Una elevata presenza di acqua nell'olio può avere effetti rilevanti sulla produzione del giacimento. All'aumentare del rapporto acqua/olio, il peso e la pressione del fluido nel foro aumentano a causa della più alta densità dell'acqua. A una pressione di flusso di superficie costante, ciò causa una caduta della pressione di fondo foro e una diminuzione della produzione. A uno stadio avanzato della vita produttiva del pozzo, una più alta pressione idrostatica del foro del pozzo può ridurre le pressioni di fondo foro abbastanza da rendere necessaria l'estrazione artificiale. L'installazione dell'equipaggiamento richiesto è costosa e può anche ostacolare l'estrazione. La regolazione di flusso a fondo foro può per lo meno ritardare questo evento a un momento più prevedibile.

Estrazione del gas

Il flusso e il coning della cappa di gas hanno luogo attraverso un meccanismo molto simile a quello che coinvolge l'acqua. Sebbene il gas sia molto più leggero dell'olio e non faccia aumentare la pressione idrostatica (o diminuire la pressione di flusso a fondo foro), il suo flusso eccessivo può ridurre la produttività del pozzo diminuendo la pressione del giacimento. Il flusso di gas controllato può essere usato per l'estrazione artificiale al fine di aumentare la produttività del pozzo. A questo scopo, esistono strumenti disponibili sul mercato. Alcuni sistemi di regolazione del flusso a fondo foro sono specificatamente progettati per questa funzione.

3.1.5 Nuove architetture di pozzo

L'integrazione delle tecnologie sopra illustrate ha consentito la costruzione di architetture di pozzo che permettono un aumento della produzione iniziale, un miglior recupero, un più efficace sistema di gestione del giacimento e molti altri vantaggi, tutto a un costo effettivo più basso.

Dopo una partenza molto lenta, le nuove architetture di produzione stanno gradualmente guadagnando favore nell'industria del petrolio e del gas. Parte della iniziale resistenza a usare questi sistemi era dovuta alla paura del fallimento e alla mancanza di una piena comprensione, da parte dell'industria, dei vantaggi che essi comportano. I componenti primari delle nuove architetture di pozzo includono un pozzo principale orizzontale (o quasi orizzontale), spesso di 9 1/2″ (24,1 cm) o più largo, vari pozzi multilaterali connessi al pozzo madre, regolatori di flusso di fondo foro nei giunti critici, sensori multipli di fondo foro per la misura dei parametri critici del flusso e molte altre tecnologie che permettono l'efficiente integrazione di tutti i componenti associati.

Un modo efficace di discutere le varie applicazioni di queste tecnologie e come esse siano state integrate con successo per la valorizzazione dei giacimenti è quello di presentare la storia di alcuni casi concreti.

Caso storico 1: aumento della produttività del pozzo a costi più bassi

Negli ultimi anni, la compagnia Saudi Aramco si è mossa strategicamente verso un uso più aggressivo delle nuove tecnologie di pozzo, con eccellenti risultati di produzione. Il termine usato da Aramco per la nuova architettura è Maximum Reservoir Contact (MRC; Saleri *et al.*, 2003a, 2003b). La prima applicazione dei pozzi MRC da parte di Aramco fu nel campo Shaybah, scoperto nel 1968 nel deserto Rub' al-Khali in Arabia Saudita. A causa del terreno accidentato, il campo è stato sviluppato usando pozzi altamente direzionali dalle parti pianeggianti del terreno. Il petrolio è Arabian Extra Light con 42° di densità API e un rapporto gas/olio (GOR, Gas/Oil Ratio) di 750 scf/stb. Le simulazioni preliminari di estrazione avevano indicato una correlazione diretta tra la lunghezza del pozzo orizzontale e l'indice di produttività, come mostrato dal confronto tra le diverse curve in **fig. 10**. Dopo aver investigato numerose differenti architetture di pozzo, il progetto finale selezionato per il pozzo SHYB-220 fu quello riportato in **fig. 11**. Il foro

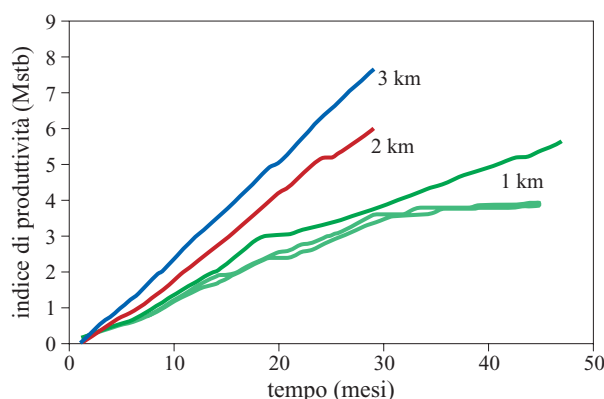
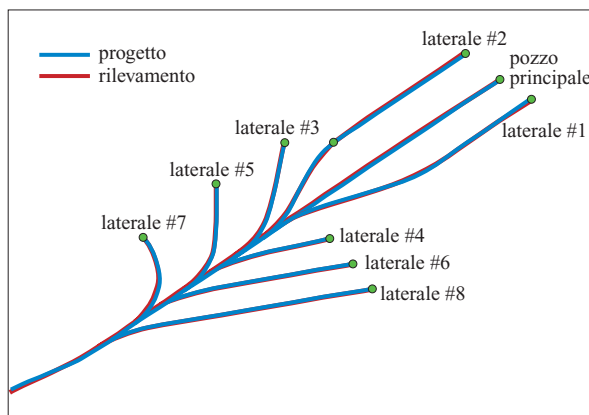
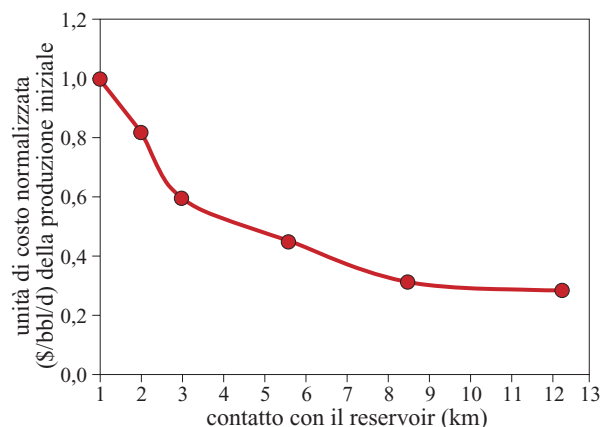



fig. 10. Relazione tra indice di produttività e lunghezza del foro orizzontale per il campo Shaybah (Saleri *et al.*, 2003b).

principale era lungo 1,86 miglia (3 km) e parallelo alla struttura, con due multilaterali, L-1 e L-2, paralleli a esso. Altri sei laterali (da L-3 a L-8) furono previsti a 30° dal foro principale. La profondità delle sezioni orizzontali fu scelta a 60 ft (18,3 m) al di sopra del contatto olio/acqua e 150 ft (45,7 m) al di sotto del contatto gas/olio. Questa scelta si basava sugli studi di simulazione e sul rendimento dei pozzi esistenti. La tolleranza verticale della profondità era di 3 ft (circa 0,9 m). Il pozzo fu perforato di 6 1/8″ (15,6 cm) e scoperto. La fig. 11 mostra anche il confronto tra il pozzo progettato e quello reale.

In questo caso, i giunti si trovano su un piano orizzontale e all'interno del giacimento. Ciò semplifica sensibilmente i requisiti meccanici e idraulici del giunto. Per questa ragione un giunto di tipo 1 risultò adeguato per il progetto.

La produzione effettiva da questo pozzo fu intorno ai 12.000 bbl/d di olio, ovvero cinque volte quella di un pozzo orizzontale lungo 0,62 miglia (1 km). Questa produzione elevata fu ottenuta a un costo per barile estratto notevolmente più basso rispetto ai precedenti metodi usati nel giacimento, come mostrato nella **fig. 12**. Questo è un aspetto molto importante delle nuove architetture di pozzo. Sebbene questi pozzi abbiano un costo più alto, il costo effettivo per barile di fluido estratto è considerevolmente ridotto. Il valore economico reale di questi completamenti è anche più alto del numero citato, a causa dei ridotti tempi di produzione complessivi.

Sulla base di questi risultati molto incoraggianti, Saudi Aramco ha scelto di accelerare l'introduzione e l'applicazione delle nuove tecnologie nell'architettura di pozzo MRC. I loro nuovi pozzi includono l'installazione di regolatori di flusso di fondo pozzo intelligenti multipli. Un esempio di uno di tali pozzi è illustrato nella **fig. 13**. L'aggiunta dei regolatori di flusso di fondo foro

fig. 11. Architettura progettuale ed effettiva del pozzo nel campo Shaybah (Saleri *et al.*, 2003b).

fig. 12. Confronto tra i costi delle architetture di pozzo convenzionali e innovative nel campo Shaybah (Saleri *et al.*, 2003b).

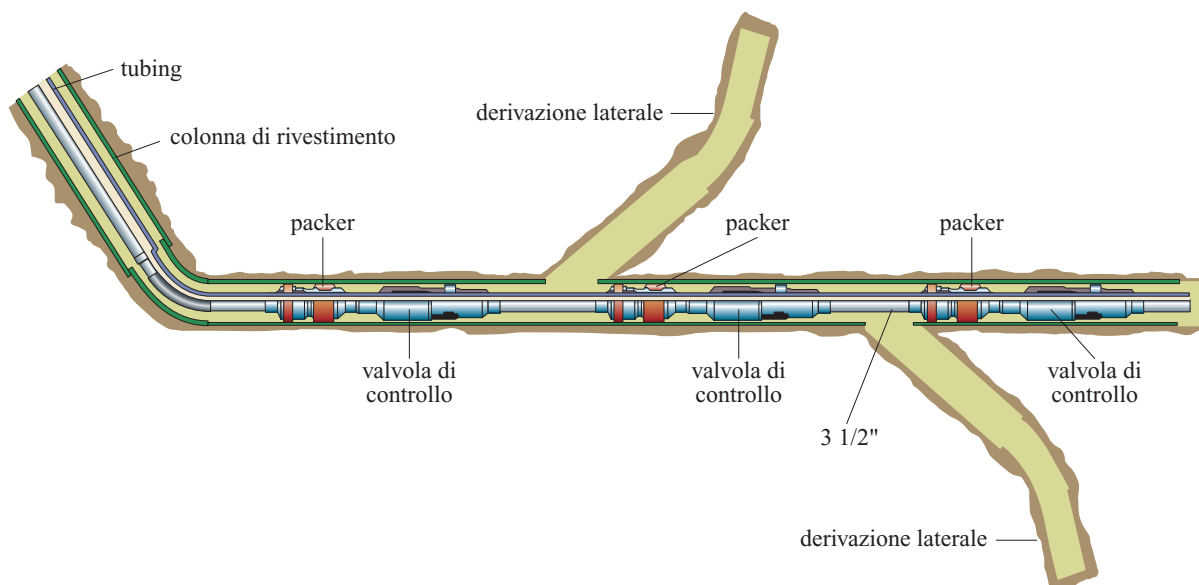



fig. 13. Tipico completamento di pozzo nel campo Shaybah.

aumenta considerevolmente le potenzialità e la flessibilità della futura gestione della produzione. Questa tecnologia consente per esempio di aprire o chiudere parzialmente o totalmente l'estrazione da ogni laterale, controllare la composizione del flusso (quantità di olio, gas e acqua) da ogni pozzo, regolare e ottimizzare la composizione del flusso dall'intero giacimento per adeguare le potenzialità e le capacità delle attrezzature alle quote di produzione, regolare il flusso all'interno del giacimento in prossimità di ogni pozzo, aumentare la quantità di riserve estraibili.

Caso storico 2: applicazione al controllo dell'acqua in Oman

Il giacimento in questione è Saih Rawl Shuaiba, localizzato nell'Oman centrale (Boyle *et al.*, 2003). La formazione ha una bassa permeabilità e produce un greggio leggero. L'iniezione d'acqua è usata per mantenere la pressione del giacimento e anche per aumentare il recupero dell'olio. La produttività del pozzo è mantenuta per mezzo di un pompaggio elettrico sommerso (ESP, Electrical Submersible Pumping).

L'applicazione iniziale della nuova architettura di pozzo in questo giacimento consisteva di pozzi multilaterali usati sia a scopo di iniezione che di estrazione, come mostrato in **fig. 14**. Tipicamente, tali installazioni comprendevano da quattro a sette multilaterali. Questo sistema permetteva di raggiungere una produttività iniziale di pozzo sostanzialmente più alta, ma risultava anche in una più elevata e precoce produzione di acqua, che sollevò anche la preoccupazione riguardo a una più bassa efficienza di rimozione. I primi tentativi di controllare il flusso dell'acqua consistettero nel ridurre la spaziatura dei pozzi da 820 ft (246 m) a 197 ft (59 m). Il passo successivo fu l'uso dei regolatori di flusso di fondo pozzo per un migliore controllo del flusso a fondo foro. Un intervento più complesso, realizzato con successo, fu basato sulla combinazione del sistema di fondo pozzo con l'ESP.

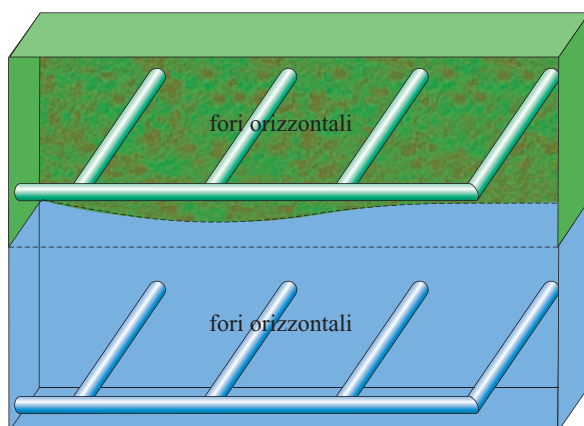



fig. 14. Architettura di pozzo nel campo Saih Rawl Shuaiba.

L'installazione dei regolatori di flusso di fondo foro permetteva la manipolazione del flusso a fondo pozzo dai singoli laterali. Fu osservato che produzioni più alte di olio e più basse di acqua potevano essere ottenute da una combinazione selettiva dei laterali.

Caso storico 3: applicazione alla produzione mista

Alcuni dei giacimenti nell'Ecuador orientale consistono di strati multipli separati e sovrapposti. Questi giacimenti hanno pressioni differenti a causa dell'età di produzione, dell'estensione dell'iniezione d'acqua e della profondità. Le regolamentazioni governative limitano l'estrazione mista da queste zone per prevenire il flusso trasversale e l'inefficiente drenaggio di singole zone. L'applicazione dei pozzi multilaterali, insieme con i regolatori di flusso di fondo pozzo intelligenti, permette l'estrazione mista di questi giacimenti attraverso un singolo pozzo principale (Cabrera *et al*., 2005).

La preparazione per questa installazione è consistita di misure di pressione dei singoli strati, simulazioni multiple per il progetto del pozzo e analisi nodale delle condizioni di flusso per calcolare la distribuzione della pressione a fondo foro in differenti punti lungo il complesso percorso del pozzo e ai punti di raccordo. La prima installazione fu realizzata nel dicembre 2003, e risultò in una produzione iniziale di 6.000 bbl/d, considerevolmente più alta della produzione da una singola zona.

Dopo l'installazione di un secondo pozzo intelligente nel marzo 2004, le autorità decisero di limitare sensibilmente il flusso da ogni strato. Questo fu realizzato mediante una semplice regolazione a fondo foro del flusso da ogni zona. L'installazione includeva sensori di pressione a fondo pozzo. I dati acquisiti dai sensori vennero usati per ottimizzare il flusso da ogni singolo strato.

Il terzo pozzo era inizialmente in produzione soltanto dalla zona più alta. Quando il tasso di produzione era diminuito a 3.800 bbl/d, questa zona fu chiusa con un impianto per il ricondizionamento e solo la zona più bassa fu messa in produzione a 3.000 bbl/d. A questo punto fu intrapresa l'installazione dei regolatori di flusso di fondo pozzo, che risultò in un aumento immediato della produzione a 6.500 bbl/d.

Questo esempio dimostra l'applicazione delle nuove architetture di pozzo per l'estrazione mista da zone differenti.

Caso storico 4: installazione di un sistema completamente elettrico in acque profonde

Questo caso mostra l'applicazione dei regolatori di flusso di fondo pozzo in sistemi subacquei molto complessi (Moreira, 2004). Il sistema fu installato nel campo Marlim Sul a Campos Basin, al largo del Venezuela, nel pozzo 8-MLS-67HA-RJS, che è un iniettore a doppia

zona a colonna singola. La profondità dell'acqua era 3.450 ft (1.055 m). Il sistema era permanentemente collegato a Petrobras 40 mediante un cavo ombelicale di 3,7 miglia (6 km). I requisiti del sistema includevano:

- compatibilità con teste di pozzo di produzione utilizzate con colonna di produzione da 5 1/2″ (14 cm) in fori orizzontali o da 4 1/2″ (11,4 cm) in pozzi verticali;
- collegamento diretto ai moduli di produzione o ai bastimenti tramite cavi ombelicali subacquei standard per operazioni di comunicazione e controllo;
- batteria di rivestimento da 9 5/8″ (24,4 cm) insieme con batteria da 5 1/2″;
- controllo d'iniezione a doppia zona tramite la batteria da 5 1/2″;
- completa compatibilità e comunicazione all'interfaccia con l'architettura sottomarina esistente (sospensione del tubing, croce di produzione, *tree cap* e cavo ombelicale);
- misure di flusso a fondo pozzo per entrambe le zone;
- monitoraggio e controllo del giacimento (pressione e temperatura) in entrambe le zone.

L'installazione fu alquanto complicata a causa della complessità del sistema di integrazione nella struttura subacquea esistente. Il sistema fu installato nell'agosto 2003 e fu capace di distribuire i 15.000 barili di acqua iniettata ogni giorno all'interno del pozzo. Di questo volume, 5.700 barili al giorno erano iniettati nella zona superiore e 9.300 nella zona più bassa. La pressione e la temperatura di fondo pozzo erano monitorate in tempo reale e analizzate per la determinazione dell'efficienza operativa del sistema.

Caso storico 5: installazione di un sistema offshore a funzionamento idraulico al largo dell'Australia

Questo sistema fu installato nel campo Scindian, sulla piattaforma nord-occidentale dell'Australia occidentale, nel pozzo Scindian-4 (Guatelli e Lay, 2004). Questo campo produce da due formazioni principali: Zeepaard, altamente permeabile, alla profondità di 8.566 ft (2.600 m), e Birdrong, con permeabilità più bassa, a 8.500 ft (2.550 m) di profondità reale (TVDSS, True Vertical Depth Sub Sea). Zeepaard ha un forte supporto acquifero che mantiene la pressione del giacimento, ma l'arrivo dell'acqua è relativamente rapido. Il supporto acquifero è più debole in Birdrong, ma vi è anche una cappa di gas. In conseguenza della elevata produzione, la pressione di giacimento in Birdrong era diminuita considerevolmente. L'obiettivo del sistema era quello di estrarre in modo economicamente vantaggioso da Birdrong, senza mettere a repentaglio la produzione della zona principale, cioè Zeepaard. Il sistema doveva essere installato all'interno di un foro deviato da un pozzo di produzione esistente tamponato. Le due zone dovevano essere isolate con del cemento.

In seguito all'installazione del sistema, l'area di Zeepaard fu flussata al contrario attraverso la valvola a sfera gestita idraulicamente. Questa valvola fu poi chiusa e l'area di Birdrong fu flussata al contrario aprendo il manicotto scorrevole. Le valvole furono azionate ancora una volta per sicurezza prima che il pozzo fosse riavviato alla produzione.

Gli esempi summenzionati forniscono una avvincente dimostrazione dell'ampia applicazione delle nuove architetture di pozzo e del grande valore che esse creano per l'industria del petrolio e del gas. Ciononostante, l'estensione dell'utilizzo di questi sistemi richiede tecnologie supplementari e complementari per ridurre il rischio e aumentare la flessibilità dei sistemi stessi. Alcune di queste tecnologie e il loro attuale stato di sviluppo sono discussi nel seguito.

Geosteering

La capacità di indirizzare lo scalpello di perforazione lungo il percorso desiderato in un giacimento è assolutamente essenziale per il successo delle nuove architetture di pozzo. Quando si perfora un pozzo verticale, di solito ci si preoccupa di scegliere il punto di sondaggio sulla base della stratigrafia e della struttura della formazione. Questo è fondamentalmente un problema unidimensionale. Quando si perforano pozzi orizzontali, le questioni da affrontare riguardano il sito del foro di superficie, la posizione del pozzo (entrambi all'interno della formazione e rispetto alle interfacce di gas e acqua), nonché l'orientamento del foro (azimuth) rispetto alla struttura del giacimento e alle sollecitazioni *in situ*. Dal momento che si ha una conoscenza limitata della struttura della formazione, è anche necessario interpretare la formazione e correggere il percorso del pozzo al procedere della perforazione. Un percorso del pozzo non corretto può non soltanto vanificare tutti i vantaggi sin qui discussi, ma anche nuocere alla produzione del pozzo e alla sua economia. Queste difficoltà sono ulteriormente aggravate dal fatto che la maggior parte dei fori orizzontali è perforata scoperta, e quindi offre possibilità molto limitate per azioni correttive laterali. Per esempio, in un pozzo orizzontale che è trivellato molto vicino al contatto olio/acqua può verificarsi un prematuro arrivo dell'acqua, con conseguente produzione a livelli non ottimali. Benché i regolatori di flusso di fondo pozzo permettano la chiusura di un ramo con produzione non accettabile, tali completamenti sono costosi e il loro utilizzo non è concepito per correggere problemi di trivellazione.

L'industria ha classificato il geosteering nei tre livelli di seguito elencati.

Passivo (livello 1). Questo livello è definito per il caso in cui il progetto del pozzo è preparato preventivamente e si basa su conoscenze ed esperienze esistenti.

In tal caso si lavora con qualsiasi cosa lo scalpello di perforazione incontri. Non c'è possibilità di prendere decisioni in tempo reale. La maggior parte dei pozzi verticali è trivellata in questo modo. L'interpretazione della geologia e delle caratteristiche del giacimento segue lo scalpello di perforazione, dopo che i cutting (detriti di perforazione) sono stati portati in superficie.

Reattivo (livello 2). A questo livello, si è in grado di raccogliere e interpretare i dati che sono stati registrati dalla strumentazione di fondo foro fissata dietro lo scalpello. Tali misure hanno solitamente una profondità di penetrazione molto bassa. Ciononostante, esse forniscono un primo avvertimento di una posizione non desiderata dello scalpello, consentendo di correggere il problema e cambiare la traiettoria del pozzo.

Proattivo (livello 3). A questo livello, si è in grado di ottenere misure molto vicine, o perfino davanti, allo scalpello. Questa prerogativa consente una correzione molto rapida della traiettoria del pozzo, con una perdita di tempo molto inferiore.

La maggior parte dei sistemi di geosteering attuali tenta di integrare le informazioni geologiche, geofisiche e di logging esistenti con le letture di fondo foro, allo scopo di determinare la posizione dello scalpello. L'integrazione è basata di solito sulla simulazione preventiva del sottosuolo e fa massiccio uso di software grafici avanzati per rendere più veloce il procedimento. Le misure di fondo pozzo consistono abitualmente in combinazioni di misure acustiche, di resistività, di radiazione gamma e altri log, come pure di dati direzionali per identificare e mappare la posizione dello scalpello. Il successo di questi sistemi dipende molto dalla complessità del giacimento. Per ambienti semplici, con struttura del giacimento nota, i sistemi attuali hanno una buona percentuale di successo (Seydoux *et al.*, 2003; Helgesen *et al.*, 2005). Le situazioni dove c'è un'ampia variazione del contatto olio/acqua, o dove si verificano risposte dei log inusuali, sono invece più critiche e richiedono sviluppi molto più innovativi.

Alcune delle nuove tecnologie oggi sotto esame appaiono molto promettenti. Tra queste ci sono i sistemi basati sulla propagazione delle onde elettromagnetiche e sismiche. Nel secondo caso (che è attualmente in fase di sviluppo da parte di Schlumberger), la sorgente sismica è posizionata su una nave ancorata vicino all'ubicazione del pozzo. Le onde generate da questa sorgente vengono registrate da dispositivi Logging While Drilling (LWD) durante l'operazione di perforazione. Tali onde sono generate a intervalli di tempo predeterminati e mentre l'attività di perforazione è ferma per raccogliere dati. L'analisi dei segnali sismici registrati permette la misura accurata della profondità dello scalpello, la conoscenza della posizione delle interfacce, la selezione per i punti di carotaggio e rivestimento, ecc.

Misure nel giacimento a fondo foro

Una caratteristica importante delle nuove architetture di pozzo è che esse permettono un rilevamento più efficace del giacimento e del movimento del fluido. Posizionando diversi sensori lungo l'estensione di diversi pozzi orizzontali è possibile misurare le proprietà critiche del giacimento con e senza flusso e usare tali dati nelle simulazioni. Infatti, la possibilità di chiudere selettivamente i diversi laterali e registrare la pressione e la temperatura di fondo foro mentre si modificano le portate nei restanti laterali fornisce un sistema efficace per seguire il movimento del fluido a fondo pozzo. Questa informazione può essere usata per distribuire e dirigere il flusso all'interno del giacimento allo scopo di ottenere il risultato desiderato. Tra i parametri comunemente misurati a fondo pozzo vi sono pressione e temperatura, onde microsismiche e, più recentemente, la portata. Altre misure possibili con i sensori includono la presenza di acqua nell'olio, la resistività, la densità del fluido e anche l'analisi chimica del fluido a fondo pozzo.

I primi sensori di pressione di fondo foro fissi erano basati sulla tecnologia degli estensimetri o del quarzo. Essi servivano per monitorare e comandare le pompe, l'equipaggiamento per l'estrazione di olio mediante immissione di gas, ecc. I flussometri di fondo foro si basavano sul principio di Venturi o su correlazioni con la pressione attraverso dispositivi di controllo. Per il monitoraggio del giacimento, varie misure di pressione e temperatura venivano di solito convogliate su un singolo conduttore e poi trasmesse in superficie. Sebbene i sensori fossero dotati della precisione richiesta, l'affidabilità del sistema nelle severe condizioni ambientali di fondo foro non soddisfaceva le esigenze dell'industria (El Chiriti *et al.*, 2001). La maggior parte dei guasti riportati avveniva apparentemente nei componenti elettronici e nei connettori.

L'introduzione dei sensori a fibra ottica ha aggiunto nuove potenzialità ai sensori di fondo pozzo fissi. Vari modelli di questi sistemi permettono rilevamenti di temperatura e pressione distribuiti sulla lunghezza del pozzo. I sistemi a fibre ottiche basati su reticoli di Bragg combinano affidabilità, accuratezza, risoluzione e stabilità con capacità funzionale, e convogliano questa combinazione su una sola fibra. Un avanzamento più recente in questo campo è lo sviluppo di un flussometro basato su fibra ottica che può operare fino a temperature di circa 250 °F (circa 125 °C) e pressioni di 15.000 psi, oltre 100 milioni di pascal (Kragas *et al.*, 2003). Il sensore usa un array di sensori a reticolo di Bragg distanziati assialmente che registra la velocità di bulk e la velocità del suono nella miscela fluida. Conoscendo la velocità del suono e la densità dei singoli componenti della corrente è possibile misurare le singole portate delle fasi presenti in una corrente bifasica in movimento.

Opzioni di completamento nelle nuove architetture di pozzo

Finora, l'applicazione dei regolatori di flusso di fondo foro è stata limitata ai giacimenti più produttivi. Di seguito sono elencate le cause di questa limitazione.

Costo. Attualmente, la spesa per l'installazione di questi sistemi è troppo alta per giustificarne l'uso in pozzi a bassa produttività. Con il tempo, e appena i costi saranno ridotti, queste opzioni diverranno attraenti per molti campi.

Limitate opzioni di manutenzione del pozzo. Una volta che un regolatore di flusso di fondo foro è installato in un pozzo, rimuoverlo è un lavoro costoso e difficile. Questo fatto richiede che lo stato di produzione del pozzo non cambi col tempo. Per questa ragione, la maggior parte delle operazioni di completamento, come le procedure di controllo della sabbia e di stimolazione del pozzo (sia per fratturazione sia per acidificazione), vengono eseguite prima che i regolatori di flusso siano installati.

Data l'importanza delle operazioni di servizio del pozzo, varie opzioni per questi servizi sono discusse di seguito.

Stimolazione del pozzo

La stimolazione viene effettuata sia per fratturazione sia per acidificazione. Queste operazioni vengono eseguite o durante la perforazione o in seguito, ma prima che i regolatori di flusso di fondo foro siano installati nel pozzo.

Se i rami laterali sono rivestiti e cementati, i dettagli dei trattamenti di fratturazione idraulica e di acidificazione dipendono dall'integrità meccanica e idraulica e dalla resistenza del giunto. Per giunti di livello 5 e 6, si può semplicemente perforare il pozzo nella zona di interesse e fratturare la formazione, assumendo che il rivestimento possa resistere alla pressione di fratturazione. Per giunti di livello più basso, poiché il giunto non può tollerare le pressioni di fratturazione, la stimolazione deve essere eseguita tramite il tubing. In questi casi, il giunto viene isolato dalla pressione di fratturazione usando packer di fondo pozzo, come mostrato in **fig. 15**.

La fratturazione dei fori orizzontali è più complicata di quella dei pozzi verticali. Poiché si presume che la maggior parte delle fratture sia verticale, un pozzo verticale giacerà nel piano della frattura. Per i fori orizzontali, invece, l'orientazione relativa del pozzo e della frattura può avere differenti configurazioni, come mostrato in **fig. 16**. Se il foro orizzontale è parallelo allo stress principale più piccolo *in situ*, allora la frattura sarà perpendicolare al pozzo, come indicato in **fig. 16 A**. In questo caso, è possibile estendere fratture parallele multiple dal pozzo, così da aumentarne considerevolmente la produttività. Fratture di questo tipo sono state create in pozzi orizzontali singoli nel Mare del Nord. Una parte critica di questi completamenti sta nel requisito che l'intervallo perforato sia molto corto, dell'ordine di 6-12″ (circa 15-30 cm; Abass *et al.*, 1996), altrimenti c'è un'alta probabilità che si formino fratture multiple da ogni intervallo perforato e si verifichino fenomeni di screenout. Se il pozzo è perpendicolare allo stress principale più piccolo *in situ,* allora la frattura sarà assiale rispetto al pozzo, come nella **fig. 16 B**. Anche in questo caso si possono estendere fratture multiple da un pozzo orizzontale singolo, ma queste devono essere lontane una dall'altra per evitare la possibilità di interferenze tra loro. Mentre bisogna fare molta attenzione al modo in cui il pozzo viene perforato, in questo caso la condizione di intervallo limitato non si applica, poiché la frattura può essere facilmente connessa a tutte le perforazioni. Se il pozzo è inclinato rispetto agli stress *in situ*, allora anche la frattura creata risulterà inclinata (**fig. 16 C**). Di nuovo, il modo più sicuro per creare fratture singole da ogni serie di perforazioni è mantenere l'intervallo molto corto, nell'ordine di 6-12″.

fig. 15. Isolamento del giunto per la fratturazione all'interno di un laterale.

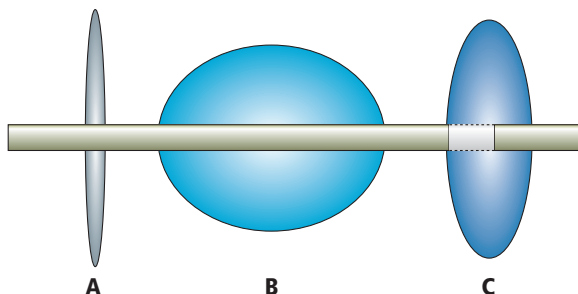



fig. 16. Possibili orientazioni relative pozzo-frattura nei pozzi orizzontali.

L'introduzione delle nuove architetture di pozzo ha rappresentato uno stimolo per lo sviluppo di nuove tecnologie di completamento. Una di queste è la combinazione delle operazioni di fratturazione idraulica e mediante hydrojetting, senza bisogno di isolamento meccanico del pozzo (Surjaatmadja *et al.*, 2003), che si basa sulla legge di Bernoulli, per la quale:

$$\frac{V^2}{2}+\frac{p}{\varrho}=C$$

dove V è la velocità del fluido, p è la pressione del fluido, ϱ è la densità del fluido e C è la costante. Questa equazione mostra che il contenuto di energia di un flusso in movimento è costante. Così, nel processo di hydrojetting, una volta che la velocità del fluido è diminuita a causa dell'impatto con la formazione, la diminuzione di velocità causa l'aumento della pressione locale. Se questa pressione è abbastanza alta, può causare la fratturazione della formazione. Il processo consiste nell'iniezione sia attraverso il tubing che attraverso l'annulus (intercapedine anulare), con la pressione nel tubing mantenuta a un livello molto più alto della pressione nell'annulus. L'iniezione anulare permette il mantenimento di un flusso sufficiente a realizzare gli obiettivi della stimolazione. Questo è anche il condotto per l'iniezione del proppant (materiale solido in sospensione nel fluido di fratturazione). In una delle applicazioni sul campo di questa tecnica, gli autori citano la formazione di sette fratture indipendenti in ogni pozzo laterale ottenuta iniettando sequenze di acido gelificato al 28% e malte contenenti 2-4 lb/gal (circa 0,2-0,4 kg/l) di sabbia Ottawa di 40/70 mesh. Ulteriori applicazioni sul campo mostreranno se questa tecnica è capace o meno di fornire risultati di stimolazione soddisfacenti. Bisogna comunque sottolineare che l'applicazione della tecnica è limitata ai casi in cui il giunto ha una resistenza sufficiente a sopportare la pressione anulare durante il trattamento.

Stimolazione acida attraverso i regolatori di flusso di fondo foro

Nell'esecuzione dei trattamenti di stimolazione acida attraverso i regolatori di flusso di fondo foro, la sfida più ardua sta nell'ottenere le alte velocità di iniezione richieste per una efficace stimolazione della formazione. Altre difficoltà da affrontare includono la possibile reazione tra l'acido iniettato e l'equipaggiamento di completamento di fondo pozzo (che può essere superata con l'uso di leghe acido-resistenti) e l'impossibilità di usare otturatori a sfere (*ball sealers*) per deviare il fluido in differenti parti della formazione. L'assenza di proppant rende possibile mettere in atto il trattamento attraverso duse di fondo foro. Inoltre, la presenza di duse di fondo pozzo permette l'iniezione selettiva all'interno di rami differenti. Una perforazione a entrata limitata aiuta la deviazione del fluido dentro parti diverse del pozzo.

Un esempio di tali trattamenti è quello eseguito nel campo Marchar nel Mare del Nord centrale (Bellarby *et al.*, 2003). La formazione è gesso fratturato naturalmente. La velocità massima di iniezione era di 50 bpm. La tecnica di immissione limitata consisteva nell'introdurre 36 cariche in ognuna delle zone più basse e 45 in ognuna delle zone più alte. L'acido iniettato era inibito per assicurare protezione all'equipaggiamento di completamento. Le misure di pressione del fluido durante il trattamento hanno confermato che l'iniezione raggiungeva zone differenti. Secondo quanto riportato, il trattamento è stato di grande successo.

Controllo della sabbia

È questo forse l'aspetto più critico delle operazioni di completamento di un pozzo di tipo innovativo e una delle ragioni per cui l'uso della tecnologia non si è diffuso come ci si aspettava. La preoccupazione è che la produzione di sabbia possa erodere o tappare le duse e rendere inutilizzabili i regolatori di flusso a fondo foro. In presenza di tali timori, in questi completamenti vengono di solito presi alcuni provvedimenti preliminari. Essi includono:

- l'installazione di vagli per sabbia in foro scoperto in ogni laterale prima che sia installato l'equipaggiamento principale di completamento. Se la tecnica usuale consiste nell'uso di filtri a sabbia calibrata, questa operazione viene eseguita prima dell'installazione dell'equipaggiamento di fondo pozzo;
- l'installazione di un fermasabbia nell'equipaggiamento di fondo pozzo come accorgimento precauzionale supplementare.

Una delle nuove tecnologie in questa applicazione è l'uso di vagli per sabbia espandibili.

Ci sono alcune evidenze secondo le quali parte della produzione di sabbia è causata dall'estrazione di acqua. Se è così, l'installazione dei regolatori di flusso di fondo pozzo aiuterà di fatto a ritardare la produzione di sabbia.

Fasi preliminari per la preparazione delle architetture di estrazione innovative

Una applicazione di successo dei completamenti intelligenti di fondo foro richiede una stretta attenzione alle diverse caratteristiche del giacimento e dei sistemi di produzione. Di seguito sono elencati alcuni tra gli aspetti da considerare.

Conoscenza del giacimento. Più informazioni si hanno sul giacimento, maggiori sono le probabilità di selezionare e installare il sistema corretto per la gestione dell'estrazione.

Stabilità e resistenza della formazione al giunto. La progettazione del giunto è una parte molto importante dell'architettura del pozzo. Essa implica l'esame di diversi punti:

- resistenza della formazione al giunto. La cosa migliore è che il giunto sia posizionato in una formazione con sufficiente solidità per resistere alle severe attività di perforazione e di pozzo che avranno luogo nel raccordo. In molte delle applicazioni, il giunto è nella sezione orizzontale del pozzo principale e spesso nella zona di estrazione stessa. Ciò riduce il requisito di isolamento idraulico del giunto, mentre la stabilità meccanica del raccordo è comunque molto importante, poiché la rottura della formazione in questo punto può causare la rottura dell'equipaggiamento di completamento e ridurre drasticamente i vantaggi del completamento intelligente;
- requisiti di resistenza del giunto. Sulla base delle condizioni di flusso del fluido (e in alcuni casi, delle normative emanate dai governi locali), bisogna stabilire i requisiti di stabilità idraulica e meccanica del giunto. Ciò definirà, a sua volta, il tipo e la complessità del giunto stesso (come già discusso);
- isolamento idraulico. Nelle applicazioni in cui il pozzo incontra diversi intervalli di produzione con differenti pressioni e a differenti fasi di produzione, l'isolamento idraulico del giunto diventa una parte critica del progetto del pozzo.

Posizione del giunto. Quello della posizione del giunto è principalmente un problema di perforazione. La posizione deve essere scelta in modo che il pozzo possa penetrare nelle parti desiderate del giacimento, con una curvatura sufficiente da permettere il movimento al suo interno delle attrezzature di completamento.

Requisiti per il completamento dei singoli laterali. Questi requisiti riguardano varie questioni; per esempio, se il laterale sarà completato a foro scoperto, con un liner perforato o finestrato, oppure cementato e rivestito. Le considerazioni a questo punto includono la stabilità della formazione e la necessità di rientrare nella derivazione in un momento successivo.

Spaziatura, orientazione e lunghezza delle derivazioni. Questi parametri dipendono da diverse condizioni. Se tutte le diramazioni sono all'interno della stessa formazione produttiva, si deve considerare lo stato di esaurimento nelle diverse parti del giacimento, e provare a evitare o ritardare l'interferenza di estrazione dai diversi intervalli. A questo scopo la simulazione del giacimento è uno strumento potente. Se la produzione proviene da formazioni differenti con pressioni diverse, bisogna considerare di progettare l'architettura in modo che queste zone si esauriscano quanto più possibile insieme.

Produzione di sabbia. Se la produzione di sabbia è considerata possibile, i trattamenti e i dispositivi di controllo della sabbia devono essere installati in ogni laterale prima che l'equipaggiamento per il completamento sia installato nel pozzo principale.

Stimolazione del pozzo. Anche per la stimolazione del pozzo il momento migliore è prima dell'installazione dell'equipaggiamento del pozzo principale. Tuttavia, se necessario, la stimolazione acida può essere eseguita successivamente, purché l'attrezzatura sia resistente all'acido.

Necessità di sistemi di estrazione artificiale. L'equipaggiamento di fondo foro deve permettere l'inserimento di sistemi di estrazione artificiale, se ce ne fosse bisogno. Come già detto, uno dei vantaggi dei regolatori di fondo pozzo sta infatti nella possibilità di estrazione separata dalla zona del gas e nell'uso di questo per estrarre l'olio dalle zone più basse.

Analisi nodale della corrente del flusso. Questa analisi riguarda diverse questioni critiche, tra le quali:

- la possibilità di flusso incrociato quando si estrae da strati diversi, o da aree con gradi molto differenti di esaurimento;
- la pressione superficiale ottimale durante l'erogazione, per esaurimento uniforme delle varie diramazioni;
- le variazioni di pressione lungo il percorso del flusso all'interno del pozzo principale.

Misurazione e monitoraggio. È necessario misurare la pressione, la portata e la temperatura a fondo foro, come pure avere cura di posizionare in modo ottimale i sensori per la migliore utilizzazione dei dati raccolti.

Infrastruttura (inclusi personale e software). È richiesta per la migliore utilizzazione dell'attrezzatura di completamento e della regolazione del flusso.

3.1.6 Ottimizzazione del flusso

L'anello più debole nella completa utilizzazione dei regolatori di flusso intelligenti di fondo pozzo è rappresentato dai sistemi e dai processi per l'ottimizzazione del flusso. Chiudere semplicemente la valvola di una derivazione a basso rendimento non rende giustizia alle enormi potenzialità che questi sistemi offrono e ai vantaggi che possono portare. La riduzione della portata di un fluido non desiderato genera soltanto un guadagno a breve termine, ma non risolve la questione molto più critica di un recupero più spinto dal giacimento.

L'obiettivo principale nell'ottimizzazione del flusso è cosa ottimizzare e come. Malgrado gli sforzi riportati da molti gruppi differenti, la questione è ancora largamente irrisolta e in questo momento pochissimi consigli sono a disposizione degli utenti del sistema. Il problema è così critico perché esso sta al cuore della *value proposition* (l'insieme degli obiettivi e delle strategie che si intende perseguire). Qual è il vantaggio finanziario (in termini di dollari e centesimi) della regolazione di flusso di fondo foro? In quali condizioni (costi e condizioni di esercizio) si può giustificare l'uso del sistema? Mentre non ci sono dubbi di sorta circa il valore del sistema per i giacimenti molto produttivi, riguardo alla sua

praticabilità per campi a moderata o bassa produttività, che numericamente costituiscono la maggioranza dei pozzi produttivi al mondo, è necessario porsi domande di questo genere. Lo sviluppo e l'applicazione del sistema in questi campi sono la chiave per la sua rapida maturazione e per l'estensione delle sue capacità a ricoprire un maggior numero di condizioni operative.

La complessità dell'ottimizzazione del flusso è il risultato di un grande numero di variabili che influenzano il valore economico del fluido prodotto, e dei fattori che influenzano questo valore. Per esempio, se la produzione totale in una certa località è limitata dalla capacità delle strutture di produzione, allora l'ottimizzazione può consistere semplicemente nel modificare la composizione del flusso, piuttosto che nell'aumentare l'estrazione totale. Tuttavia, non appena c'è un aumento nella capacità delle strutture di produzione nello stesso campo (cosa che inevitabilmente accadrà per permettere il raggiungimento della capacità di produzione idrocarburica del giacimento), i parametri di ottimizzazione dovranno cambiare in risposta al nuovo assetto dei parametri di produzione. A vita inoltrata dello stesso giacimento, il processo di ottimizzazione può aver bisogno di accentuare l'efficienza dell'iniezione d'acqua invece che del flusso giornaliero olio/gas. Tuttavia, la possibilità di iniettare acqua è limitata dal suo stesso assetto di strutture e dall'abilità di gestire l'acqua prodotta/iniettata. Regolamentazioni governative e detrazioni fiscali possono divenire un altro fattore nel processo di ottimizzazione. Tutto ciò è poi fortemente influenzato dal prezzo dell'olio e del gas, dagli accordi contrattuali tra governi e compagnie nazionali e internazionali, ecc.

Un altro parametro critico nel processo di ottimizzazione è il grande volume di dati che viene raccolto dai sensori di fondo pozzo. Anche a ritmi di campionamento molto moderati, grandi quantità di dati vengono collezionate dai sensori di superficie e fondo foro. Questi dati sono influenzati non solo dall'esaurimento e dal movimento del fluido nel giacimento, ma anche dalla manipolazione delle condizioni del flusso superficiale. La raccolta, la scelta e l'analisi di questi dati sono operazioni in sé difficili, compiute le quali, subentra la sfida dell'integrazione di questi dati nei simulatori per riprodurre il passato e prevedere il futuro. Le simulazioni devono essere eseguite su basa periodica, e questo rappresenta un altro lavoro di considerevole entità. L'output della simulazione diventa l'input del processo di ottimizzazione.

La questione dell'ottimizzazione è ancora oggetto di grande dibattito. Sebbene tali sistemi esistano in altre industrie, particolarmente in quelle chimiche, una delle grandi sfide da affrontare per la loro applicazione all'ottimizzazione del flusso sta nella natura eterogenea e sconosciuta del giacimento e del flusso di fluido al suo interno. Nei processi chimici, si ottimizza un insieme di reazioni relativamente ben definite, progettate dall'uomo, accessibili e altamente controllate. Il flusso del fluido nel giacimento, invece, è altamente complesso, imprevedibile e, di fatto, non manipolabile.

Bibliografia citata

Abass H. *et al.* (1996) *Nonplanar fracture propagation from a horizontal wellbore: experimental study*, «SPE Production & Facilities», 11, 133-137, SPE 24823.

Babu D.K., Odeh A.S. (1989) *Productivity of a horizontal well*, «SPE Reservoir Engineering», 4, 417-421.

Bellarby J.E. *et al.* (2003) *Design and implementation of a high rate acid stimulation through a subsea intelligent completion*, in: *Proceedings of the Offshore Europe 2003 conference*, Aberdeen (UK), 2-5 September, SPE 83950.

Boyle M. *et al.* (2003) *The use of surface controlled hydraulic control valves for the management of water production in the Saih Rawl Field, Sultanate of Oman*, in: *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, Houston (TX), 5-8 May, OTC 15134.

Brannin C.S. (1990) *Drilling a record horizontal well: a case history*, in: *Society of Petroleum Engineers and International Association of Drilling Contractors conference*, Houston (TX), 27 February-2 March, SPE 19985.

Cabrera B. *et al.* (2005) *Reservoir-based benefits analysis demonstrates value of intelligent completions in Latin America*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Latin American and Caribbean Petroleum Engineering conference*, Rio de Janeiro, 20-23 June, SPE 95056.

Damgaard A.P. *et al.* (1992) *A unique method for perforating, fracturing, and completing horizontal wells*, «SPE Production Engineering», 7, 61-69.

Daneshy A.A. (2003) *Off-balance growth: a new concept in hydraulic fracturing*, «Journal of Petroleum Engineering», 55, 78-85.

Economides M.J. *et al.* (1991) *Comprehensive simulation of horizontal well performance*, «SPE Formation Evaluation», December, 418-426.

El Chiriti K. *et al.* (2001) *Permanent downhole monitoring for extreme temperature and pressure environments*, in: *Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 30 September-3 October, SPE 71593.

Giger F.M. *et al.* (1984) *The reservoir engineering aspects of horizontal drilling*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, 16-19 September, Houston (TX), SPE 13024.

Guatelli V.J., Lay K.R. (2004) *The planning and installation of a hydraulically operated (intelligent) completion - Offshore NW Australia*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Asia Pacific oil and gas conference and exhibition*, Perth (Australia), 18-20 October, SPE 88507.

Guo B., Lee R.L. (1992) *Determination of the maximum water-free production rate of a horizontal well with water/oil interface cresting*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Rocky Mountain regional meeting*, Casper (WY), 18-21 May, SPE 24324.

Helgesen T.B. *et al.* (2005) *Reservoir navigation with extra deep resistivity LWD service*, in: *Proceedings of the Society*

of Professional Well Log Analysts annual logging symposium, 26-29 June.

Helmy M.Wael, Wattenbarger R.A. (1998) *Simplified productivity equations for horizontal wells producing at constant rate and constant pressure*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineering annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 27-30 September, SPE 49090.

Hovda S. *et al.* (1996) *World's first application of a multilateral system combining a cased and cemented junction with fullbore access to both laterals*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Denver (CO), 5-8 October, SPE 36488.

Isaacson W.S., Seale R. (1999) *Level 5 multilateral completed on Alaska's North slope: a case history*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers/International Association of Drilling Contractors conference*, Amsterdam, 9-11 March, SPE 52869.

Jones R.D. *et al.* (1997) *Design, planning, implementation & management of a multi-lateral well on the BP forties field: a North Sea case history*, in: *Proceedings of the Offshore Europe 97 conference*, Aberdeen (UK), 9-12 September, SPE 38494.

Joshi S.D. (1988) *Augmentation of well productivity with slant and horizontal wells*, «Journal of Petroleum Technology», June, 729-739.

Kragas T.K. *et al.* (2003) *Downhole fiber-optic flowmeter: design, operating principle, testing and field installation*, «SPE Production & Facilities», 12, 257-268.

Moreira O. (2004) *Installation of the world's first all-electric intelligent completion in a deepwater well*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 26-29 September, SPE 90472.

Owens K.A. *et al.* (1992) *Practical considerations of horizontal well fracturing in "Danish Chalk"*, in*: Moving the frontiers sharing solutions. Proceedings of the European Petroleum Conference*, 16-18 November, Cannes (France), SPE 25058.

Papanastasiou P. *et al.* (2002) *Stability of a multilateral junction: experimental results and numerical modeling*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers/ International Society of Rock Mechanics conference*, Irving (TX), 20-23 October, SPE 78212.

Saleri N.G. *et al.* (2003a) *The expanding role of the drill bit in shaping the subsurface*, «Journal of Petroleum Technology», 55, 53-56.

Saleri N.G. *et al.* (2003b) *Shaybah-220: a Maximum Reservoir Contact (MRC) well and its implications for developing tight facies*, in: *MEDS 2003. Proceedings of the 13th Middle East oil and gas conference*, Bahrein, 9-12 June, SPE 88986.

Seydoux J. *et al.* (2003) *A deep-resistivity logging-while drilling device for proactive geosteering*, in: *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, 5-8 May, Houston (TX), OTC 15126.

Shirman E.I., Wojtanowitz A.K. (1997) *Water coning reversal using downhole water sink-theory and experimental study*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, San Antonio (TX), 5-8 October, SPE 38792.

Surjaatmadja J.B. *et al.* (2003) *Effective stimulation of multilateral completions in the James Lime Formation achieved by controlled individual placement of numerous hydraulic fractures*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers European formation damage conference*, The Hague (The Netherlands), 13-14 May, SPE 82212.

Zhu D., Hill A.D. (2002) *Evaluation of crossflow effects in multilateral wells*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers/US Department of Energy improved oil recovery symposium*, Tulsa (OK), 13-17 April, SPE 75250.

Ali Daneshy

Consulente scientifico

3.2

Recupero assistito di greggio

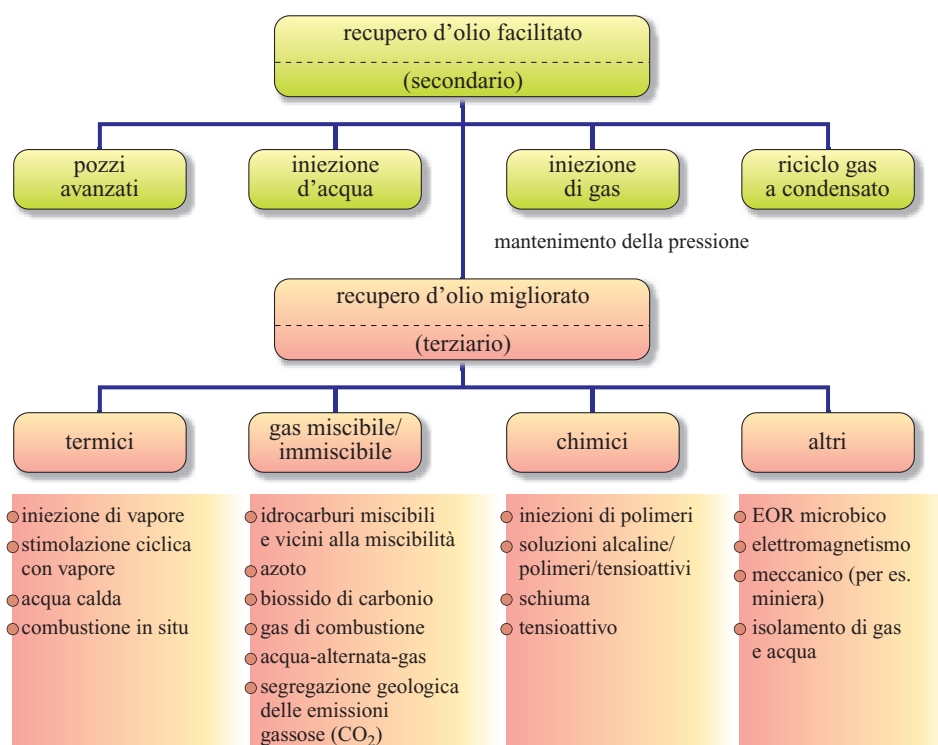
3.2.1 Processi

Al termine delle coltivazioni primaria (sfruttamento dell'energia naturale) e secondaria (iniezione d'acqua o gas allo scopo di ritardare la depressurizzazione) di un giacimento, il recupero di idrocarburi raramente supera il 50% di quelli originariamente presenti (OOIP, Oil Originally In Place).

Al fine di incrementare il recupero finale si fa ricorso a processi di recupero assistito di olio (EOR, Enhanced Oil Recovery), che sono chiamati anche 'terziari' perché in passato venivano applicati nella terza fase della vita produttiva del campo.

Come illustrato nella **fig. 1**, nel corso dei decenni sono state sviluppate numerose tecnologie che si basano su consolidati principi chimico-fisici e che, pur avendo una loro dimostrata validità ed efficacia. Nell'ambito del recupero di idrocarburi in scala di laboratorio, non hanno mai superato la fase dell'applicazione pilota in campo. La complessità dei meccanismi che caratterizzano queste tecnologie e i loro costi applicativi ne hanno infatti finora precluso, o rallentato, lo sviluppo sistematico.

I processi di EOR si dividono tradizionalmente in tre grandi gruppi (v. ancora fig.1): processi termici (iniezione di vapore, iniezione di solventi caldi, combustione

fig. 1. Processi secondari e terziari di EOR.

in situ, ecc.); processi con iniezione di gas (gas naturale, azoto, biossido di carbonio, ecc.); processi chimici (iniezione di tensioattivi, polimeri, soluzioni alcaline, ecc.).

Altre tecnologie emergenti o di nicchia sono state trattate con l'indicazione 'altri processi' (v. oltre). Di seguito verranno descritte le principali tecnologie di EOR che hanno avuto applicazioni pilota in campo. Per maggiori approfondimenti sui principi fisici e sui risultati delle applicazioni di questi processi, si rimanda alla bibliografia (Donaldson *et al.*, 1985; Green e Willhite, 1998).

Processi termici con iniezione di vapore

I processi termici legati all'iniezione di vapore sono stati i primi a essere utilizzati nell'industria petrolifera, in quanto i primi giacimenti scoperti e saturati da oli pesanti ad alta viscosità si trovavano a profondità di poche centinaia di metri. L'obiettivo principale di tali processi è quello di migliorare la mobilità dell'olio, riducendone la viscosità per scambio termico. Il vapore può essere iniettato nello stesso pozzo (*cyclic steam stimulation*), che fungerà anche da produttore, oppure in un pozzo dedicato, mentre un secondo pozzo avrà il ruolo di produttore (*steamdrive*). Un esempio significativo di quest'ultima tecnologia è il processo Steam Assisted Gravity Drainage (SAGD), che negli ultimi anni è stato applicato con una certa frequenza. La tecnologia SAGD si basa sulla perforazione di due pozzi orizzontali sovrapposti: quello superiore è utilizzato per l'iniezione di vapore, mentre quello sottostante drena l'olio caldo verso la produzione.

Con l'iniezione di vapore le proprietà chimico-fisiche dell'olio (viscosità, densità, composizione e comportamento di fase) subiscono delle variazioni come pure le proprietà petrofisiche della roccia (porosità, permeabilità e compressibilità). A subire delle modifiche sono anche le proprietà delle interazioni tra la roccia e i fluidi (saturazione in olio residuo, tensione interfacciale, bagnabilità, permeabilità relative, pressioni capillari, ecc.).

Altri parametri che condizionano l'applicabilità di questo processo, oltre alla temperatura e alla pressione del giacimento, riguardano le caratteristiche strutturali della formazione quali il suo spessore, la presenza di barriere di argilla o di eterogeneità che possono condizionare i regimi di flusso, la geometria adottata per i pozzi iniettori e produttori e le condizioni operative come qualità e quantità del vapore disponibile.

In generale, i processi termici di iniezione di vapore vengono applicati in giacimenti con profondità compresa tra 150 e circa 1.500 m e spessori intorno a 20 m. Profondità superiori aumentano le perdite di calore, riducono i benefici dello scambio termico tra il vapore e i fluidi di giacimento (maggiore è la profondità e maggiore è la temperatura di giacimento) e aumentano i rischi di danneggiamento degli impianti, per effetto della maggior temperatura e pressione che deve possedere il vapore (valori ottimali compresi tra 150 e 200 °C). I candidati ideali sono i giacimenti con alti valori di permeabilità (1.000-4.000 millidarcy) e porosità (superiori al 20%) e con saturazioni in olio superiori ad almeno il 40%. L'olio dovrebbe avere viscosità compresa tra 200 e 1.000 mPa·s e una densità tra 10 e 30 °API.

Processi termici per combustione *in situ*

A differenza dei processi termici che utilizzano vapore, i processi basati sulla combustione in giacimento offrono una più ampia gamma di applicazione, anche se poi la loro gestione risulta più complessa e, al tempo stesso, difficoltosa.

Sono state fatte applicazioni in giacimenti clastici profondi fino a 2.000 m, con porosità superiori al 20% e permeabilità maggiori di 200 millidarcy.

Le saturazioni in olio, la cui densità originaria era compresa tra 10 e 40 °API, variavano dal 30 al 94%. Il processo si basa sull'iniezione in strato di aria o di una miscela di gas combustibili (*fuel gas*) e aria, in modo da innescarne e controllarne più facilmente la combustione. Se la temperatura di giacimento lo consente (deve essere superiore ad almeno 55-60 °C), si può avere la combustione spontanea dopo pochi giorni dall'iniezione dell'aria.

Qualora non vi siano le condizioni per la combustione spontanea, si fa ricorso alla combustione artificiale mediante opportuni dispositivi, come bruciatori di gas o riscaldatori elettrici, oppure utilizzando sistemi catalitici. La combustione viene innescata intorno al pozzo iniettore e il suo fronte si propaga nel giacimento e viene alimentato tramite iniezione d'aria.

Nella zona di combustione la temperatura può raggiungere anche 650 °C, valore al quale si può ottenere il cracking dei componenti più pesanti dell'olio e la produzione di coke.

La viscosità dell'olio si riduce di diversi ordini di grandezza quando si muove, sotto la spinta dei prodotti di combustione, verso i pozzi produttori. Per un miglior controllo della combustione si può fare ricorso all'iniezione con l'aria di una moderata quantità d'acqua (*wet combustion*) che, in giacimento, si trasformerà in vapore surriscaldato il quale a sua volta, superato il fronte della combustione, si mescolerà con l'azoto dell'aria, mentre il gas (*flue gas*), rappresentato da ossido e biossido di carbonio, spiazzerà l'olio e i condensati.

Alcuni test di laboratorio e di campo confermano che la wet combustion è in grado di migliorare l'efficienza areale di spiazzamento e di ridurre la vita del progetto, diminuendone, implicitamente, i costi operativi.

Come detto il processo, data la sua complessità, non ha ancora avuto applicazioni al di fuori di qualche caso pilota, che per altro ha messo in luce difficoltà operative

legate al suo controllo (per esempio, il plugging dei pozzi produttori per deposizione di residui carboniosi e di cere come risultato del processo di cracking dell'olio, il cedimento del tubing e delle linee in seguito alle alte temperature raggiunte nei pozzi produttori, le possibili esplosioni dei compressori) e alla formazione di prodotti indesiderati, quali emulsioni che riducono la produttività dei pozzi o la produzione di acqua con basso pH, ricca di ioni ferro e solfati, che provoca fenomeni corrosivi e problemi ambientali.

Poiché il processo di combustione avviene nella parte sommitale della formazione, i candidati ideali sono i giacimenti con spessori moderati e saturati con oli caratterizzati da densità API medio-bassa.

Processi per iniezione di gas

L'interesse per i processi di EOR che si basano sull'iniezione di gas, in particolare gas naturale e biossido di carbonio, è aumentato in questi ultimi anni anche in seguito all'introduzione di restrizioni delle emissioni, finalizzate alla riduzione dell'impatto ambientale. Tali restrizioni vengono applicate dai principali paesi produttori di idrocarburi, che impongono la reiniezione in giacimento del gas associato all'olio, se il gas non ha valore commerciale, o l'iniezione di CO_2 per la riduzione delle emissioni gassose responsabili dell'effetto serra (GHG, Green House Gas).

Vari gas sono stati sperimentati e tra questi, oltre ai già citati gas naturali e CO_2, anche l'azoto e il GPL (Gas di Petrolio Liquefatto).

Il gas che viene iniettato in giacimento dovrebbe essere miscibile con l'olio affinché il processo di spiazzamento nei pori della roccia sia effettivamente efficace. Il raggiungimento della miscibilità comporta infatti una drastica diminuzione della tensione interfacciale, da circa 2-3 N/m^2 a valori prossimi a zero, e quindi la pressione capillare olio-gas tende a zero. Al contatto tra il gas e l'olio si genera nel giacimento un 'cuscinetto' di miscibilità che favorisce lo spiazzamento dell'olio e riduce la mobilità del gas il quale, avendo una viscosità di qualche ordine di grandezza inferiore, tenderebbe a sopravanzare l'olio verso i pozzi produttori, causandone una fuoriuscita prematura e un conseguente basso recupero.

Qualora queste condizioni non siano realizzabili, e quindi il processo di spiazzamento dell'olio non risulti praticabile per problemi di miscibilità, prima dell'iniezione del gas potrebbe essere iniettato in giacimento un volume limitato di GPL (*LPG miscibile slug*) miscibile con l'olio o, in alternativa per ragioni strettamente economiche, di acqua. In quest'ultimo caso l'acqua, essendo immiscibile con l'olio per sua natura, ha la funzione di controllo della mobilità del gas, oltre a dare il suo contributo allo spiazzamento 'meccanico' dell'olio dai pori, avendo una mobilità paragonabile. Per questa sua azione di controllo della mobilità e per ridurre i volumi di gas necessari alle applicazioni di campo, l'acqua viene iniettata in alternanza al gas anche nei processi miscibili (WAG, Water-Alternating-Gas process).

L'iniezione di gas può essere applicata a giacimenti sia clastici sia carbonatici, non fratturati, a profondità superiori a 1.000 m e con saturazione in olio superiore al 20-30%. Non ci sono vincoli legati alla temperatura, anzi tanto più è alta quanto più probabile è la miscibilità del gas con l'olio. I valori di densità e viscosità dell'olio suggeriti dovrebbero essere superiori a 22 °API e a 1,5 mPa·s rispettivamente.

Processi chimici

I processi di EOR che impiegano prodotti chimici sono caratterizzati da una gestione più complessa rispetto ai processi termici, per quanto riguarda sia la scelta dei prodotti sia la valutazione della reale performance delle applicazioni di campo che, se si escludono alcune iniziative in corso in Cina (giacimenti di Daquing e Shengli; Chang *et al*., 2005), sono poche o comunque a livello di impianto pilota.

I prodotti chimici che vengono utilizzati possono agire aumentando semplicemente la viscosità dell'acqua usata per lo spiazzamento dell'olio, in modo che la mobilità (ossia il rapporto tra la permeabilità all'acqua con il polimero e la viscosità della soluzione) dell'acqua diminuisca e il fronte di spiazzamento risulti più omogeneo (*polymer flooding*). Per questa funzione vengono utilizzati idonei polimeri ad alto peso molecolare (intorno al milione) che possono essere sia di origine naturale sia sintetici.

Dovendo resistere alle condizioni di giacimento (per esempio, alte temperature, mineralogie che possono favorire l'adsorbimento del polimero sulla superficie dei grani di roccia e alte salinità delle acque di formazione), i polimeri possono essere sintetizzati in modo mirato e, inevitabilmente, costoso.

Per ridurre i costi elevati, la concentrazione di polimero nell'acqua non viene mantenuta costante per tutta la fase dell'iniezione, ma diminuisce dal fronte di contatto con l'olio, dove raggiunge il suo valore massimo, fino ad azzerarsi.

Altre applicazioni di processi di recupero assistito di olio con prodotti chimici riguardano l'uso di tensioattivi dispersi nell'acqua (*surfactant flooding*), la cui azione consiste nel ridurre la tensione interfacciale acqua-olio a valori dell'ordine di 10^{-5}-10^{-4} N/m^2, in modo tale da azzerare il valore della pressione capillare e favorire pertanto la fuoriuscita dell'olio dai pori della roccia, dietro la spinta dell'acqua.

Le caratteristiche di resistenza che devono possedere i tensioattivi sono simili a quelle dei polimeri; anche per essi è possibile una preparazione *ad hoc*, in

funzione delle caratteristiche del giacimento. Per ridurre i costi sono stati provati in campo processi che combinano le due azioni: quella della soluzione di tensioattivo sospinta in formazione e quella del polimero (*micellar/polymer flooding*), ricavandone benefici ancora maggiori rispetto all'applicazione dei due processi separati. Se da un lato a scala di laboratorio i risultati sono stati eccellenti e promettenti, dall'altro i risultati delle applicazioni in campo sono stati piuttosto deludenti, probabilmente per le oggettive difficoltà dovute alla caratterizzazione della formazione interessata (tipo ed estensione delle eterogeneità nella tessitura della roccia, nella mineralogia e nelle dimensioni dei pori; distribuzione dell'acqua e dell'olio; comunicazioni idrauliche tra i pozzi iniettori e produttori, ecc.). La combinazione dell'iniezione di una soluzione acquosa di tensioattivo e di un gas può generare una schiuma (*foam*) che ha lo scopo di migliorare l'efficienza areale di spiazzamento dell'olio.

Per ridurre ulteriormente i costi di un processo basato sull'iniezione di tensioattivi è stata sperimentata la possibilità di generare tensioattivo direttamente in giacimento, tramite iniezione di soluzioni acquose alcaline (idrossido di sodio, ortosilicato di sodio, carbonato di sodio, ammoniaca, ecc.), e quindi ad alto valore di pH, che una volta a contatto con l'olio provocano la 'saponificazione' della componente acida e la conseguente formazione di tensioattivi (*alkaline flooding*).

Anche per questi processi è stata studiata la combinazione dell'iniezione della soluzione alcalina sospinta in giacimento dall'acqua ispessita con polimero. Sebbene il principio applicativo di questo processo sia piuttosto interessante, la sua efficacia risulta essere maggiormente complessa a causa delle citate eterogeneità che sono presenti in tutti i giacimenti, soprattutto se questi ultimi si trovano in uno stato di sfruttamento avanzato e quindi con una distribuzione dell'olio impossibile da valutare con gli attuali metodi.

I giacimenti che possono trarre benefici dall'applicazione di processi chimici dovrebbero trovarsi a profondità inferiori a 5.000 m e le temperature non dovrebbero superare 90 °C. L'olio, inoltre, dovrebbe avere una densità superiore a 15 °API per il polymer flooding oppure superiore a 20 °API per gli altri processi, conseguentemente la viscosità dell'olio dovrebbe essere inferiore a 150 mPa·s per il polymer flooding e a 35 mPa·s per gli altri processi.

Altri processi

Come già detto, con questa definizione si intende indicare una serie di tecnologie ancora in fase sperimentale o già applicate allo scopo di risolvere particolari problemi di produzione. Nella fig. 1 si fa riferimento al recupero 'meccanico' di idrocarburi, vale a dire allo sfruttamento di sabbie bituminose di giacimenti superficiali, come accade, per esempio, in alcuni estesi depositi canadesi. Le miniere si trovano in superficie e l'estrazione avviene mediante escavazione meccanica. Il trattamento principale consiste nel cracking termico oppure catalitico dei bitumi che porta all'ottenimento del syncrude, un olio leggero il cui valore commerciale è ben maggiore del prodotto originario.

Altre tecnologie si basano sull'applicazione al pozzo produttore di vibrazioni prodotte da strumenti specifici (*whirling orbital vibrators*) che generano onde elastiche a bassa frequenza (5-500 Hz) allo scopo di aumentarne la produzione. I principi di funzionamento non sono ancora del tutto noti; alcuni ipotizzano la diminuzione della tensione superficiale tra l'olio e la superficie della matrice porosa, altri la disgregazione dei film liquidi che ricoprono i grani della roccia e la coalescenza delle dispersioni d'olio. Alte frequenze, generate da dispositivi ultrasonici calati nel pozzo produttore, sono invece utilizzate per la rimozione di depositi solidi che possono ostacolare la produzione.

Per ritardare l'arrivo prematuro dell'acqua proveniente, per esempio, da un acquifero di spinta, sono state sviluppate tecnologie che vengono applicate intorno al pozzo produttore (*water shut-off*). Una soluzione acquosa di un polimero e di un prodotto chimico (per esempio, un sale di cromo trivalente), che fa da ponte tra le catene polimeriche (*cross-linking agent*), viene iniettata nella formazione che produce l'acqua. Il pozzo viene chiuso per un certo periodo di tempo (*shut-in period*) al fine di consentire la generazione di un gel la cui consistenza è tale da ostruire i pori di dimensioni maggiori, attraverso i quali l'acqua viene veicolata. Il pozzo viene quindi riaperto alla produzione. Il reale posizionamento del gel intorno al pozzo produttore, la sua consistenza e la durata nel tempo sono le principali incognite che condizionano l'efficacia di questa tecnologia.

Infine, tra i processi che non possono essere annoverati nei tre raggruppamenti classici, si segnala il Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR). Anche se questo processo è stato studiato fin dal 1926, in realtà solo recentemente sta avendo qualche significativa applicazione in campo.

Esso si basa sull'iniezione in giacimento di bioprodotti extracellulari derivati dal metabolismo di alcuni microrganismi oppure di ceppi batterici o spore che si sviluppano se alimentati con opportuni nutrienti. Sono state individuate migliaia di differenti specie di microrganismi il cui metabolismo può produrre polimeri (polisaccaridi e proteine), tensioattivi (lipidi polianionici), alcoli, ecc., utili al processo di recupero dell'olio, ma anche sostanze come metano, azoto, biossido di carbonio e H_2S, che possono implicare problemi operativi non preventivati in fase di progettazione.

I principali benefici attribuibili al processo MEOR riguardano l'utilizzazione dei bioprodotti per migliorare l'efficienza microscopica e areale di spiazzamento

dell'olio, in quanto con il loro impiego vengono ostruite le zone a più alta permeabilità (*plugging*), obbligando l'acqua a invadere altre zone precedentemente non interessate. Se usati in giacimenti di olio pesante, i microrganismi sono in grado di trasformare gli idrocarburi ad alto peso molecolare (per esempio, gli asfalteni) in molecole più semplici e più facilmente producibili.

Trattandosi di un meccanismo complesso e poco noto, anche per quanto riguarda gli studi condotti in laboratorio, questo processo ha difficoltà ad avere applicazioni generalizzate in campo a causa della temperatura, che non dovrebbe superare 80 °C, e della salinità dell'acqua di formazione.

Bibliografia citata

Chang H.L. *et al.* (2005) *Advanced in polymer flooding and alkaline/surfactant/polymer processes as developed and applied in the People's Republic of China*, «Journal of Petroleum Technology», February, 84-89.

Donaldson E.C. *et al.* (edited by) (1985) *Enhanced oil recovery*, Amsterdam, Elsevier, 2v.

Green D.W., Willhite G.P. (1998) *Enhanced oil recovery*, Richardson (TX), SPE.

Emilio Causin

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

3.2.2 Ottimizzazione del fattore di recupero

Introduzione

In questo paragrafo considereremo gli sviluppi possibili della tecnologia di *recupero migliorato dell'olio*, o *recupero assistito* (EOR, Enhanced Oil Recovery). La discussione include alcuni aspetti dell'argomento che più in generale riguardano l'*ottimizzazione del recupero*, che si applica a ogni stadio dello sviluppo del giacimento. L'attenzione, tuttavia, rimane focalizzata sull'EOR, che a volte è anche chiamato recupero terziario o perfezionato. Le risorse alle quali queste metodologie di recupero possono essere applicate sono in aumento. Invece, le risorse per il recupero primario (giacimenti non ancora scoperti e giacimenti scoperti ma attualmente con costi di produzione non economici) a un certo punto, forse in un futuro non troppo lontano, inizieranno a ridursi.

Prevedere il futuro di qualsiasi tecnologia è un'impresa rischiosa. Jack Kilby (premio Nobel per la fisica nel 2000) disse che quando inventò il circuito integrato sapeva che quella tecnologia sarebbe stata importante, ma che lui stesso non aveva previsto quanto ampio sarebbe stato il suo impatto nel corso del tempo. Il fallimento nel pronosticare gli effetti di una nuova tecnologia è un problema frequente. Può essere attribuito in parte alla difficoltà di prevedere sviluppi in altri settori del mercato o tecnologie, probabilmente non connessi. Quando alcuni progressi chiave in aree indipendenti vengono messi insieme per la prima volta, può emergere una nuova potenzialità o un nuovo mercato che potrebbe non essere stato immaginato perfino da chi lavora in una delle aree coinvolte.

È probabile che sinergie di tal genere condizionino l'industria petrolifera poiché il suo ruolo centrale nell'alimentare l'economia mondiale attira l'attenzione di molte discipline. Anzi, l'industria petrolifera esiste ancora in gran parte perché ha una lunga storia di progressi tecnici. La tecnologia ha consentito agli operatori di continuare a far fronte alla domanda crescente di petrolio trovando, sviluppando, producendo e trasportando petrolio da giacimenti precedentemente inimmaginabili.

In molti campi della tecnologia, i progressi sono limitati solo dalla creatività umana. Ciò che può essere immaginato, può essere progettato, può esserne preparato un prototipo, può essere sperimentato, migliorato e così via. A volte una folle idea del passato diventa una parte indispensabile della vita moderna. Questo fenomeno, per cui un'industria importante e completamente nuova emerge in pochi decenni a seguito di una manciata di scoperte fondamentali (reso in ingl. con il termine *boot-strapping*), è ora comunemente considerato come il normale corso della tecnologia. Gli esempi classici sono i *personal computer* e i telefoni cellulari.

Nell'industria del petrolio, i vincoli imposti dalle caratteristiche fisiche dei giacimenti sono severi. Il semplice fatto che i giacimenti si trovino negli strati geologici in profondità sotto la superficie terrestre, condiziona ogni aspetto della produzione di petrolio. Le sfide sono ben conosciute e hanno attratto per decenni l'ingegnosità e la perseveranza di molte persone di talento. In un giacimento, ciò che può essere immaginato può essere estremamente difficile da progettare, e ancor più difficile può essere farne un prototipo, sperimentarlo, migliorarlo, ecc. Inoltre, l'industria del petrolio già esiste e opera su scala globale, e c'è minor possibilità che si creino per boot-strapping nuovi sviluppi della tecnologia quando questi devono competere con metodologie isofunzionali lungamente sperimentate – nella fattispecie, portare l'olio dai giacimenti al mercato.

Pianificare il futuro dell'EOR presuppone una prospettiva piuttosto differente da quella utilizzata per altre aree, sebbene l'EOR sia estremamente dipendente dalla tecnologia. L'obiettivo di questo capitolo è esporre alcuni principi fondamentali, sia economici sia tecnici, che influenzeranno l'attuazione e lo sviluppo dei metodi di EOR. Tali principi però possono fornire solo una guida approssimativa quanto ai dettagli dei futuri processi EOR. Infatti, si vedrà che un cambiamento in almeno uno, possibilmente due paradigmi dell'EOR può essere necessario affinché questa tecnologia giochi un ruolo nell'industria del futuro.

La discussione si baserà sulla fondamentale conoscenza degli obiettivi dell'EOR e si inizia perciò esaminandoli brevemente.

L'EOR è un processo che recupera olio supplementare da un giacimento. In questo contesto, supplementare significa non recuperabile per mezzo dei metodi primari o secondari, qualunque sia il periodo che intercorre.

La produzione primaria e secondaria può recuperare soltanto una frazione dell'olio originario in posto (OOIP, Original Oil In Place) nel giacimento. I motivi sono puramente fisici e quindi inevitabili. L'olio che rimane in

posto dopo la produzione primaria e secondaria è l'obiettivo dei metodi EOR.

La produzione primaria è guidata da sorgenti di energia intrinseche al giacimento. Queste sorgenti includono, per esempio, la compattazione dello strato di roccia che contiene il petrolio e l'afflusso d'acqua da un acquifero connesso al giacimento. La produzione secondaria generalmente significa pompare acqua in alcuni pozzi così da spiazzare e produrre il petrolio attraverso altri pozzi.

Un giacimento operativo in condizioni di recupero primario o secondario raggiunge il proprio limite economico quando i costi operativi superano il reddito generato dalla produzione di petrolio. Il limite economico è raggiunto prima del limite fisico di produzione. Cioè, al limite economico, l'operatore potrebbe continuare con le tecnologie di produzione primaria o secondaria, continuando a estrarre olio dal giacimento. La portata di produzione sarebbe bassa e seguiterebbe a decrescere. Ma anche se la produzione secondaria proseguisse indefinitamente, una frazione significativa dell'OOIP non sarebbe mai recuperata. L'esistenza di un limite fisico è fondamentale per l'EOR, anche se tale limite in pratica non viene mai raggiunto. Il futuro dell'EOR è strettamente legato alla domanda di petrolio a lungo termine, considerando che nuovo petrolio (da giacimenti scoperti recentemente) e olio supplementare (da EOR applicato a campi petroliferi esistenti) sono le sole vie per farvi fronte.

In questo contesto è utile distinguere brevemente processi come la stimolazione del pozzo dall'EOR. L'obiettivo del trattamento di stimolazione del pozzo è incrementare la portata di produzione di petrolio da un pozzo. In generale, aumentare la velocità di flusso non determina un recupero finale più alto durante la produzione primaria o secondaria. Così, la stimolazione può essere definita come un processo che permette di recuperare la stessa quantità di olio in un periodo di tempo più breve. L'obiettivo dell'EOR è recuperare più olio di quanto altrimenti ne sarebbe stato prodotto, cioè l'olio supplementare descritto sopra. Nel processo di recupero di quest'olio, le portate di produzione possono aumentare oppure no. Quando viene realizzato un processo di EOR, la constatazione abituale è che i profili di produzione del giacimento calino meno rapidamente di prima. Per ragioni economiche, è naturalmente desiderabile che le portate di produzione aumentino durante un progetto EOR. Questo punto è piuttosto importante e sarà discusso successivamente; qui basta distinguere gli obiettivi tecnici della stimolazione da quelli dell'EOR.

È utile anche distinguere l'EOR in giacimenti convenzionali dall'EOR in giacimenti di greggio pesante, sabbie asfaltiche (*tar sand*), bitume e scisti bituminosi. Queste ultime risorse hanno una viscosità dell'olio molto alta o contengono kerogene piuttosto che olio. Il recupero primario e secondario da queste risorse non convenzionali è esiguo. Ridurre la viscosità *in situ* dell'olio pesante è il classico approccio a questo problema. Iniettare calore nel giacimento, tramite vapore o acqua calda, è il meccanismo abituale per ridurre la viscosità. Il calore è necessario anche per convertire il kerogene in olio. Questi processi termici soddisfano la definizione di EOR data in precedenza. Una volta che l'olio è mobilizzato, questi giacimenti sono soggetti alle stesse difficoltà tecniche di quelli convenzionali. Tuttavia, le differenze tra l'EOR in giacimenti convenzionali e in quelli non convenzionali sono abbastanza grandi da far insorgere concorrenza tra le due applicazioni. La concorrenza sarà ampia, influenzando i finanziamenti per la ricerca e lo sviluppo, i capitali per i progetti di campo, la stima del prezzo del petrolio recuperato, ecc.

Criteri guida per l'EOR

I fattori che delineano il futuro dell'EOR possono essere raggruppati in tecnici, economici e ambientali.

Criteri guida tecnici

Il criterio tecnico per l'EOR è il limite fisico per il recupero primario o secondario descritto nella sezione precedente. Tale questione emerge in particolare per le riserve convenzionali poiché la difficoltà fondamentale nei giacimenti di greggio pesante è la viscosità dell'olio. Il rimedio classico per produrre olio viscoso è l'innalzamento della temperatura, e questo introduce un differente insieme di priorità per valutare i limiti fisici del recupero.

Nei giacimenti convenzionali, ci sono due fattori di limite fisico sulla frazione recuperabile di OOIP. Il primo è che le proprietà di flusso (permeabilità) di ogni giacimento di petrolio variano ampiamente in funzione della posizione all'interno del giacimento stesso. Questo significa che c'è sempre un percorso di minore resistenza tra un pozzo di iniezione e un pozzo di produzione. L'acqua iniettata durante il recupero secondario trova inevitabilmente questo passaggio, lungo il quale spiazza rapidamente l'olio. Successivamente l'acqua immessa proseguirà lungo questo percorso, anche dopo che il l'olio ne è stato allontanato. La naturale eterogeneità delle proprietà della roccia conduce così al problema della scarsa *efficienza di rimozione*: i fluidi iniettati non si spostano uniformemente attraverso il volume del giacimento.

Il secondo fattore è che le goccioline di petrolio possono essere intrappolate nei pori della roccia serbatoio. Le dimensioni dei pori nelle rocce sedimentarie (il tipo di roccia in cui si trovano quasi tutti i giacimenti) sono dell'ordine di 10^{-6} m. Quando, in uno spazio così piccolo, è presente un'interfaccia tra due fluidi immiscibili come l'olio e l'acqua salmastra, tra i due fluidi insorge una significativa differenza di pressione. Questa differenza di pressione, conosciuta come pressione capillare,

induce una disconnessione spontanea della fase olio quando l'acqua imbibisce lo spazio poroso della roccia serbatoio. Le forze capillari che agiscono sulle goccioline di olio separate sono così grandi, paragonate alle forze di gravità e alle forze di viscosità, che le goccioline non possono essere spostate dalla roccia. Questa è l'origine del problema della scarsa *efficienza di spiazzamento*: qualche frazione dell'olio inizialmente presente è lasciata dietro il fluido spiazzante.

Per semplicità, la precedente discussione presume che la superficie della roccia serbatoio sia bagnabile dall'acqua. Se la roccia è bagnabile dall'olio o di bagnabilità mista, cambiano i dettagli, ma la conseguenza macroscopica persiste. Una frazione dell'olio rimarrà intrappolata nei pori nella scala di tempo di pratico interesse.

I criteri di guida tecnici per l'EOR sono universali. Tutti i giacimenti sono candidati per questa tecnologia, perché i processi di recupero primario e secondario presentano una modesta efficienza di rimozione e di spiazzamento. Di solito da metà a due terzi dell'OOIP rimane nel giacimento alla fine del recupero secondario. A questo proposito, il futuro dell'EOR è garantito, perché non ci sarà carenza di giacimenti candidati alla possibile realizzazione di un qualche processo EOR.

Tutti i processi che sono stati proposti o realizzati per l'EOR riguardano i meccanismi fisici che stanno alla base della scarsa efficienza di rimozione o di spiazzamento. Anche i processi futuri dovranno considerare questi meccanismi. Argomento di ulteriore dibattito sarà se essi adotteranno approcci simili.

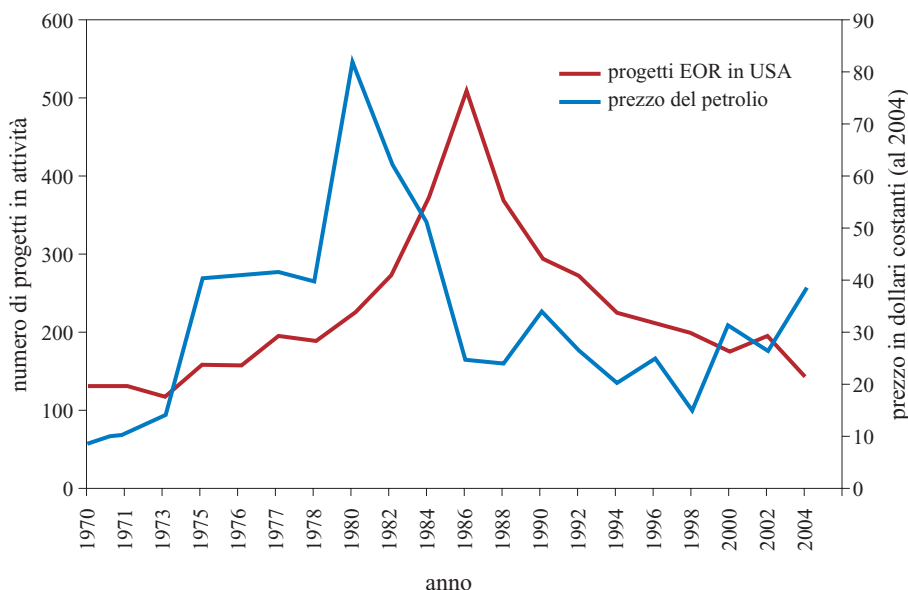
Criteri guida economici

I fattori tecnici descritti nella sezione precedente sono ben conosciuti nell'industria petrolifera. Infatti, gli sforzi per sviluppare i processi dell'EOR risalgono almeno agli anni Cinquanta del 20° secolo. L'applicazione dei differenti metodi ha seguito le oscillazioni del prezzo del petrolio. Questo conduce all'altro fattore chiave che influenza il futuro dell'EOR: i parametri economici. In un'industria globale che sta producendo un bene essenziale all'attività economica mondiale, non si possono fare estrapolazioni attendibili riguardo alla tecnologia senza considerare l'influenza delle forze economiche sul lungo periodo.

Criteri guida economici interni all'industria petrolifera

Nell'industria petrolifera, il criterio guida economico per l'EOR è la certezza di sapere dove il petrolio può essere trovato – ovvero, i giacimenti depletati dopo la produzione primaria o secondaria. In confronto, il ritrovamento di olio perforando pozzi esplorativi è più rischioso. Questo fattore stabilisce contemporaneamente la soglia economica per l'EOR. Se i costi di ritrovamento ed estrazione per barile di olio di produzione primaria o secondaria sono minori dei costi di produzione di un barile addizionale via EOR, i progetti EOR non giocheranno più un ruolo significativo nell'industria. Nel corso degli ultimi decenni l'EOR ha avuto un periodo di crescita sostenuta cominciata con il picco del prezzo del petrolio del 1974 e corroborata dal picco del 1980 (**fig. 1**). L'interesse e l'attività nell'EOR sono in seguito diminuiti poiché i prezzi del petrolio si sono stabilizzati e la produzione primaria è aumentata di nuovo.

La maggior parte degli operatori attuali ha prosperato o almeno è sopravvissuta senza far ricorso all'EOR. Essi hanno evitato l'EOR perché la maggior parte di questi processi è relativamente costosa. Il prezzo del petrolio non è rimasto abbastanza alto per un tempo sufficientemente lungo perché i progetti EOR fossero economicamente

fig. 1. Variazioni dei progetti EOR in funzione del prezzo del petrolio.

attraenti. L'aumento del prezzo del petrolio nel 1973 determinò quasi il raddoppio dei progetti EOR al volgere del decennio. Dopo l'aumento del prezzo del petrolio nel 1979-80, il numero dei progetti EOR era più che raddoppiato a metà degli anni Ottanta. Il collasso dei prezzi nel 1986 capovolse immediatamente la tendenza, con soltanto un terzo dei progetti attivi per la fine degli anni Novanta. Poiché i tempi per il recupero dell'olio in un progetto EOR sono lunghi, o almeno più lunghi del tempo intercorso tra gli alti e i bassi del prezzo del petrolio durante gli ultimi venti-trenta anni, può essere difficile sostenere un progetto EOR abbastanza a lungo per valutare pienamente il suo potenziale (l'applicazione di iniezione di vapor d'acqua ai giacimenti di greggio pesante è un'eccezione in quanto è stata meno vulnerabile alle oscillazioni del prezzo del petrolio).

Gli stessi prezzi che rendono attraente l'EOR rendono attraenti anche l'attività esplorativa e lo sviluppo di precedenti scoperte economicamente non vantaggiose a costi più bassi. Ciò è di decisiva importanza e questa progressione rende ancor più difficile la sopravvivenza per i progetti di EOR (l'argomento è una variante dell'opinione secondo la quale le spinte del mercato agiscono sempre per prevenire l'arrivo di un picco nella produzione di olio). Il vantaggio economico dell'EOR risiede in quella quantità nota di olio che rimane in posto, ma questo vantaggio appare prezioso solo quando la produzione primaria è in diminuzione e non sono previste nuove scoperte. Finché proseguiranno i progressi tecnici, come la sismica 3D, l'esplorazione e produzione di acque ultraprofonde, l'industria continuerà a essere in grado di soddisfare gli aumenti della domanda con il recupero primario e secondario. Questo è avvenuto per diversi decenni. Inoltre, il concetto di *swing producer*, un paese che può adeguare rapidamente la propria produzione per reintegrare diminuzioni o assorbire eccessi dell'ordine di diversi milioni di barili al giorno (come l'Arabia Saudita che ha interpretato questo ruolo per quasi trent'anni), ora appare scontato. Queste esperienze inducono molti analisti, che guardano avanti di cinque, dieci e anche venticinque anni, a predire che la tendenza a una produzione crescente continuerà. Da questo punto di vista i più grandi successi dell'EOR saranno sempre di là da venire, con un orizzonte minimo di dieci anni.

Nelle regioni petrolifere mature la produzione di petrolio da pozzi marginali è spesso una questione problematica per l'industria e per il governo. Questi pozzi producono petrolio a portate basse, di solito meno di dieci barili al giorno, accompagnato da una quantità d'acqua da 50 a 100 volte superiore. Complessivamente, la produzione da pozzi marginali è un contributo non trascurabile alle forniture globali. Tuttavia, il reddito dai singoli campi è esiguo e i costi operativi, come l'elettricità per far funzionare le pompe, ne rendono trascurabili i vantaggi, specialmente quando i prezzi del petrolio sono bassi. Cessare l'attività di un campo marginale occludendo e abbandonando i suoi pozzi è l'unica alternativa quando il campo non è più economicamente sfruttabile.

L'accessibilità di pozzi marginali ha un significativo impatto sul futuro dell'EOR. Sebbene le portate di produzione di olio siano basse, il giacimento contiene ancora grandi quantità di petrolio, la totalità del quale è in linea di massima l'obiettivo dei processi di EOR. Il costo di realizzazione dell'EOR in un campo operativo esistente è molto minore che in un campo abbandonato. Riprendere le operazioni in un campo abbandonato richiede la perforazione di nuovi pozzi e, poiché l'energia primaria del campo è già stata esaurita, ne servirà un gran numero. Per un progetto EOR, l'investimento di capitale richiesto per ristabilire il flusso da (e verso) un campo abbandonato diventa, in questo modo, eccessivamente elevato. Tenere i campi marginali in attività preserva una risorsa di base per un'eventuale applicazione dell'EOR, mentre abbandonarli essenzialmente esclude l'olio che rimane in posto dalla possibilità di essere estratto.

Mantenendo attività marginali si conserva una opzione supplementare per piani di approvvigionamento energetico a lungo termine. Finché questa opzione non è esercitata, tuttavia, l'industria, il governo e la società devono decidere come sostenere queste attività marginali. Se il prezzo del petrolio rimane elevato per lunghi periodi di tempo, la decisione sarà verosimilmente facile, perché gli operatori potranno trarre ragionevoli profitti, assumendo che i costi di apparecchiature, manutenzione e altre operazioni rimangano approssimativamente invariati. Le difficoltà arrivano quando le quotazioni del petrolio sono deboli e il margine di profitto diventa insostenibilmente basso per l'operatore. Un governo che desidera mantenere i giacimenti in attività per motivi strategici a lungo termine, si trova di fronte a un dilemma: intervenire o meno sul mercato. Gli aspetti di tale intervento sono di solito oggetto di un animato dibattito, in particolare quando l'intervento condiziona qualcosa di così importante per la crescita economica e l'ambiente come l'approvvigionamento di energia. La discussione sui campi marginali è anche più complicata perché il momento in cui la società potrà trarne vantaggio è impossibile da predire, e la tecnologia necessaria per mettere a profitto efficientemente quei giacimenti non è ovviamente disponibile. Se l'opinione preponderante si sposta verso una politica di convenienza a breve termine o una politica di non intervento, il futuro dell'EOR sarà confinato a un gruppo di giacimenti candidati inferiore a quello che sarebbe altrimenti disponibile. Quando finalmente verrà il momento di considerare una estesa applicazione dell'EOR, soltanto i campi ancora operativi saranno candidati.

Il tasso di produzione richiesto per qualificare un campo marginale come economicamente proficuo potrà essere più alto se anche i costi operativi lo saranno, come

è il caso dei siti offshore e di quelli remoti. Un ragionamento simile a quanto sopra detto può applicarsi ai campi attualmente in produzione a portate relativamente alte, se essi hanno elevati costi operativi, e potrà applicarsi sempre più spesso in futuro.

Criteri guida economici esterni all'industria petrolifera

Nella prospettiva dell'economia globale, il criterio guida economico per l'EOR è chiaro. La crescita economica è inestricabilmente legata al consumo di energia. Per la maggior parte del 20° secolo, i combustibili fossili sono stati la principale fonte di energia. Negli ultimi decenni, l'ago della bilancia tra i combustibili fossili si è spostato dal carbone al petrolio e al gas. Inoltre, il consumo totale di energia è cresciuto inesorabilmente per più di trent'anni, nonostante le scosse del prezzo e le flessioni economiche. Con poche e relativamente brevi eccezioni, anche il consumo di petrolio è cresciuto costantemente per molti decenni (**fig. 2**).

Non vi è nulla che indichi un cambiamento significativo della tendenza alla crescita della domanda di petrolio nei prossimi decenni. Una ragione convincente è la correlazione tra la prosperità nazionale (misurata come PIL, Prodotto Interno Lordo, *pro capite*) e il consumo di olio *pro capite* (**fig. 3**). Attualmente, i paesi con popolazione più numerosa sono anche relativamente poveri, come indicato dai punti nell'angolo in basso a sinistra di fig. 3. Circa tre miliardi di persone vivono in sei paesi che hanno un PIL *pro capite* minore di 5.000 dollari. Tuttavia, parecchi di questi paesi sono ben avviati verso lo sviluppo delle loro economie, e nel mondo di oggi lo sviluppo economico implica il consumo di idrocarburi. Così, pur considerando che a queste nazioni vengono trasferite rapidamente tecnologie ad alta efficienza energetica, il loro sviluppo sarà accompagnato da un incremento nella domanda globale di petrolio. Un sintomo di questa tendenza è il fatto che la Cina sta attualmente importando più petrolio di ogni altro paese, eccetto gli Stati Uniti, benché il consumo *pro capite* in Cina sia quindici volte più basso che negli Stati Uniti.

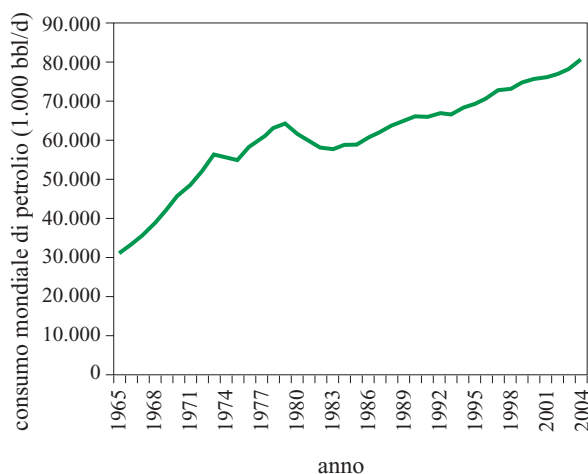



fig. 2. Sviluppo del consumo mondiale di petrolio.

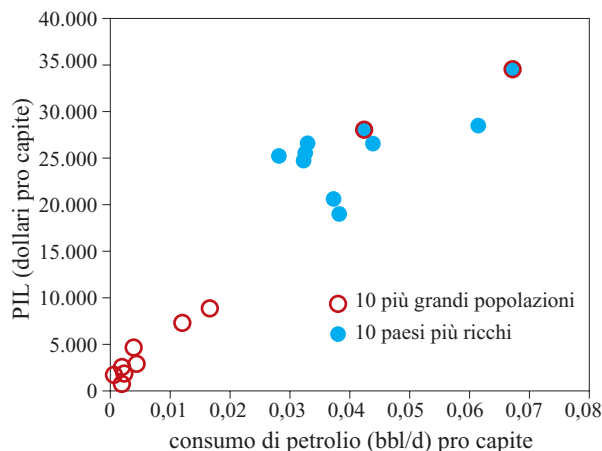



fig. 3. Correlazione tra PIL *pro capite* e consumo di petrolio (bbl/d) *pro capite*.

La tendenza alla crescita della domanda di petrolio potrà essere indebolita da molteplici fattori nei decenni a venire, ma anche così, la pura e semplice dimensione dell'economia globale sarà più che sufficiente a sostenere l'interesse nell'EOR. Supponiamo per esempio che una serie di cambiamenti drammatici conduca a una riduzione del 50% della domanda di petrolio (una riduzione senza precedenti, infatti il più grosso calo nella richiesta mondiale di petrolio negli ultimi quarant'anni fu dell'8% all'inizio degli anni Ottanta). Il mondo continuerebbe comunque a consumare oltre 40 milioni bbl/d (la richiesta globale eccedeva 80 milioni bbl/d nel 2004). La fornitura di tale quantità di petrolio rimane una impresa prodigiosa, e alla fine la produzione da fonti convenzionali (recupero primario e secondario) diminuirà per un prolungato periodo di tempo. Così, nella prospettiva di crescita della domanda, la questione circa il futuro dell'EOR rimane 'quando' piuttosto che 'se'.

Durante il 2004-05, il prezzo del petrolio è cresciuto enormemente. In termini reali, la crescita finora è paragonabile agli aumenti del 1974 e del 1980, cioè all'incremento di un fattore da due a tre ai prezzi correnti. Questa escalation del prezzo condurrà a un aumento dei progetti EOR, come è avvenuto nel passato? Da un lato, i veterani dell'industria che ricordano l'ascesa e la caduta dell'EOR negli anni Ottanta sono cauti nell'imbarcarsi di nuovo in quella direzione. Alcune compagnie attualmente stanno esaminando lo stato dell'arte dell'EOR, ma è troppo presto per dire se queste analisi condurranno all'approvazione di nuovi progetti. Le compagnie detengono differenti portafogli di risorse operative e così possono ricavare diverse valutazioni del potenziale valore dell'EOR.

D'altra parte, il fatto che la quota di consumo globale di petrolio nel 2005 sia stata maggiore di un terzo rispetto a quello che era al tempo dell'ultima ascesa del prezzo nel 1980 significa che continuare a far fronte alla domanda diventerà sempre più difficile. Se questa pressione si rispecchierà in un prezzo del petrolio mantenuto alto, l'EOR riscuoterà certamente molto più interesse.

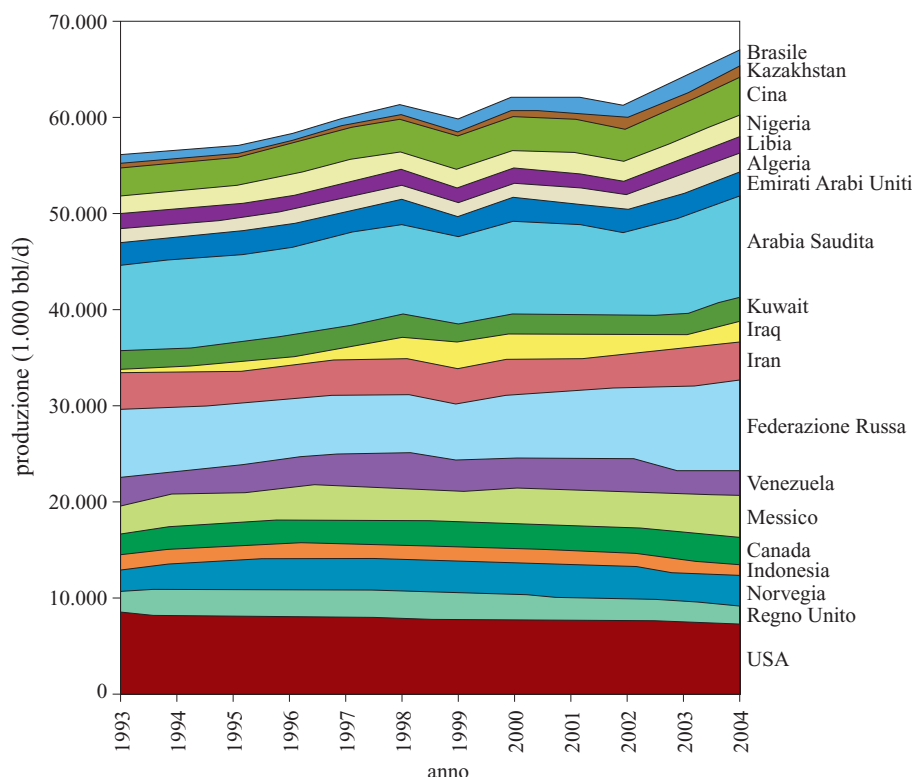
A lungo termine, la possibilità che nella produzione convenzionale si apra un divario tra la domanda e l'offerta è l'elemento di maggior peso nel futuro dell'EOR. Fintanto che non si manifesta tale divario, vi sarà una scarsa spinta di mercato, o uno scarso incentivo nel breve periodo per realizzare l'EOR e le decisioni di investimento saranno probabilmente basate sulle aspettative del prezzo del petrolio. L'EOR sarà preso in seria considerazione soltanto dalle organizzazioni che prevedono che i prezzi del petrolio rimangano alti per un periodo abbastanza lungo.

Se il divario dovesse emergere, è probabile che l'EOR diventerebbe una priorità dei governi e dell'industria, insieme con le risorse non convenzionali, la conversione dei gas in liquidi, ecc. Questo vincola il futuro dell'EOR alla questione ampiamente discussa del picco del petrolio, ovverosia il momento storico che – *a posteriori* – sarà considerato essere quello in cui la produzione complessiva di petrolio avrà raggiunto il suo valore massimo. Sfortunatamente, gli sforzi per predire i momenti del picco mondiale di produzione petrolifera non hanno mai portato a un risultato condiviso. È, tuttavia, istruttivo considerare la situazione attuale nelle maggiori regioni produttrici. Nel 2004, diciannove paesi producevano almeno 1 milione bbl/d, contribuendo per cinque sesti alla produzione globale (**fig. 4**). In quattro di questi paesi – Stati Uniti, Regno Unito, Norvegia e Indonesia – la tendenza è ora a diminuire le portate di produzione. Questa tendenza è ben stabilizzata negli Stati Uniti e in Indonesia, mentre il Regno Unito e la Norvegia hanno raggiunto il picco soltanto negli ultimi anni. Tranne per qualche variazione dovuta a instabilità politica o guerra, ognuno degli altri quindici paesi mostra portate di produzione stazionarie o in aumento negli ultimi anni. Alla fine ognuno di questi quindici si unirà alla schiera dei paesi con produzione in calo, ma le tendenze attuali suggeriscono che a breve termine sarà improbabile che un divario tra l'offerta e la domanda diventi un incentivo per l'EOR.

Per ragioni politiche, alcune nazioni dichiarano di volta in volta di preferire la produzione nazionale per far fronte ai propri bisogni energetici. Questa preferenza è favorevole all'EOR; infatti, per molte nazioni, tale tecnologia è l'unica via per aumentare la produzione interna, o almeno rallentare il ritmo con il quale la loro produzione sta diminuendo. A causa dei costi più alti dell'EOR, è difficile sostenere tale scelta molto a lungo.

Criteri guida ambientali

Anche le considerazioni ambientali possono influenzare il futuro dell'EOR, ma il loro effetto sarà probabilmente

fig. 4. Quadro della produzione recente di petrolio nei paesi che producono almeno 1 milione bbl/d.

secondario rispetto ai fattori tecnici ed economici discussi sopra. I problemi ambientali che riguardano l'argomento possono essere classificati come tutela ambientale, disturbo della biosfera e attenuazione dei gas serra.

Conservazione

La conservazione di energia ha due connotazioni, e ognuna ha un effetto differente sulla domanda di petrolio. Alcuni intendono per conservazione la rinuncia all'uso di un bene economico. Questo ovviamente riduce la domanda per la materia prima. Storicamente, questo tipo di conservazione non ha influenzato in maniera significativa la domanda di petrolio. Una volta che un'economia industriale è stata costruita sul petrolio, la maggior parte dei consumatori e delle imprese continua a usarlo. La quantità può variare in risposta al prezzo, ma decidere di non usare del tutto il petrolio è abbastanza raro da non giustificare un'ulteriore analisi in questo contesto.

L'altra connotazione di conservazione è realizzare lo stesso livello di attività economica con meno energia. Secondo quest'ottica, paesi tecnologicamente avanzati sono stati impegnati nella conservazione per almeno trent'anni, dato che la loro efficienza energetica è costantemente cresciuta durante quel periodo. La motivazione di questi miglioramenti è economica piuttosto che ambientale, ma l'effetto macroscopico è lo stesso: questo tipo di conservazione rallenta il ritmo col quale la domanda di petrolio cresce. Se nell'industria, negli affari e negli usi dei consumatori non fossero stati raggiunti e realizzati questi miglioramenti di efficienza, il livello attuale dell'attività economica globale richiederebbe un ritmo di produzione petrolifera sostanzialmente più alto degli 80 milioni bbl/d utilizzati nel 2004. La domanda complessiva è cresciuta costantemente negli ultimi due decenni soprattutto perché l'attività economica globale è cresciuta più rapidamente dei progressi dell'efficienza.

In questo contesto è istruttivo riflettere sulle considerazioni fatte dalla National Academy of Sciences degli Stati Uniti in occasione di un forum, nel 1974, sulle alternative future e i rischi dell'energia (NAS, 1974). In seguito all'embargo del petrolio arabo del 1973-74, le discussioni si concentrarono da un lato sulla disponibilità dei consumatori ad adattare i propri stili di vita per adeguarli alle scorte di energia disponibili, dall'altro sul tempo che sarebbe stato necessario perché le energie alternative, come il nucleare, il solare e gli scisti bituminosi, potessero far fronte al divario tra l'offerta di petrolio e la domanda prevista per l'anno 2000. Molti relatori, ma decisamente non tutti, anticiparono importanti cambiamenti nel modo in cui gli Stati Uniti e il mondo ottenevano e usavano l'energia. In uno spirito simile, il *Five year outlook for science and technology* prodotto dal National Research Council (Stati Uniti) nel 1975 e di nuovo nel 1980, ma pubblicato nel 1982, sottolineò l'importanza della conservazione, dell'efficienza energetica e dello sviluppo di carburanti sintetici.

Come è spesso successo negli studi sull'energia, il futuro risultò assomigliare al passato molto più di quanto ci si aspettasse, ma le analogie risultano forse meno sorprendenti quando le aspettative sono concepite in conseguenza di rapidi aumenti del prezzo del petrolio. Il petrolio, il gas naturale e il carbone dominano le forniture di energia nel 2005 proprio come facevano trent'anni fa, e la domanda dei trasporti è ancora soddisfatta quasi interamente dal petrolio. L'unico cambiamento sostanziale è stato un aumento nella quota dell'energia nucleare. Negli Stati Uniti furono fatti investimenti significativi negli scisti bituminosi, ma uno sviluppo in grande scala di questa risorsa non si è mai concretizzato. La produzione di energia rinnovabile è aumentata e nel recente passato alcuni settori, come l'energia eolica, sono cresciuti rapidamente. Tuttavia queste risorse ammontano a una piccola frazione dell'offerta totale di energia. Nel frattempo, la richiesta di petrolio è raddoppiata in termini assoluti durante gli ultimi quarant'anni. Sembra probabile che l'espansione delle attività economiche continuerà a marciare più velocemente dell'aumento dell'efficienza, come pure degli adattamenti agli stili di vita dei consumatori che condizionano l'uso dell'energia. La domanda di carburante per i trasporti sembra non essere elastica in rapporto al prezzo, se osservata su lunghi periodi. Negli anni Settanta si ricorse a misure volontarie di conservazione, ma fu soprattutto il generale rallentamento dell'economia globale a influenzare la domanda di petrolio. Non appena il prezzo del petrolio diminuì, la crescita nel consumo di petrolio riprese. È perciò improbabile che la conservazione fine a se stessa possa condizionare il futuro dell'EOR.

Disturbo della biosfera

L'effetto delle attività di esplorazione e produzione del petrolio sulla biosfera – acque di superficie, acque sotterranee, habitat naturali, ecosistemi locali – è stato a lungo materia controversa. Talvolta la polemica porta una comunità a limitare o proibire l'esplorazione e la produzione in certe aree geografiche. Non è qui in discussione se queste restrizioni siano positive o negative. Piuttosto, il punto chiave è che raramente esse sono accompagnate da un decreto per ridurre la domanda di petrolio. Così, quella parte di domanda potenzialmente soddisfatta con la produzione dall'area vincolata, dovrà provenire da qualche altra parte. In linea di principio, questo aumenta l'attrattiva dell'EOR, poiché esso può essere applicato in campi già sviluppati. In pratica, però, una politica di collegamento tra il divieto di sviluppo in un'area e la promozione dell'EOR in un'altra area matura non è stata tentata. Poiché non è stato fatto nulla per impedire all'industria di effettuare l'EOR in campi

esistenti, si può concludere che tale tecnologia sarebbe stata realizzata se avesse fornito un adeguato profitto sugli investimenti, o un guadagno comparabile a quello previsto dall'esplorazione nell'area vincolata. Imporre l'EOR per decreto al fine di recuperare sicure opportunità di esplorazione avrebbe quindi incontrato la resistenza di molti stakeholders.

Attenuazione dei gas serra

L'olio viene prodotto per una gamma di utilizzi, tra i quali domina il trasporto. La maggior parte di ogni barile prodotto è bruciata in motori a combustione interna, caldaie e motori di jet. Il contenuto d'energia del carbone e del gas naturale è parimenti sfruttato attraverso la combustione. Il risultato è l'emissione di grandi quantità di CO_2 nell'atmosfera, più di 20 miliardi di tonnellate nel 2001. Mitigare l'effetto del CO_2 e degli altri gas serra è attualmente un importante problema politico e potrebbe diventare presto un problema economico, se saranno imposte le *carbon tax* e verranno definiti certi schemi internazionali relativi al *carbon trading*.

È stato proposto un ampio spettro di strategie per ridurre le emissioni di CO_2. Alcune, come sostituire la benzina e il gasolio con carburanti a contenuto di carbonio basso o nullo, ridurranno la domanda di petrolio. Altre, quali la cattura e lo stoccaggio di CO_2 da centrali che bruciano carbone o gas, non influenzerebbero direttamente la domanda di petrolio, permettendole di crescere comunque senza incorrere in un netto aumento delle emissioni, e così renderebbero indirettamente l'EOR più attraente. L'energia necessaria per le attuali tecnologie di cattura è notevole. Una grande centrale di produzione a carbone necessiterebbe di una quantità supplementare di energia di alimentazione, pari a circa il 30% della produzione dell'impianto, per separare il CO_2 dai gas di scarico. La realizzazione di progetti di cattura e stoccaggio aumenterebbe perciò il consumo complessivo di energia. Le conseguenti pressioni del prezzo potrebbero comprensibilmente spostare il bilancio tra le fonti di energia primaria, ma l'effetto sull'EOR non sarebbe grande.

Un effetto più diretto del *carbon management* sull'EOR è riconducibile al fatto che una delle prime strategie di contenimento utilizzate è stata lo stoccaggio in giacimenti di petrolio. Utilizzare campi maturi per stoccare il CO_2 mentre contemporaneamente si recupera olio incrementale è un naturale connubio di una metodologia EOR di lungo termine (spiazzamento miscibile e immiscibile con CO_2) con l'intrappolamento nel sottosuolo. Insieme con l'uso di CO_2 per il recupero assistito del metano associato al carbone e per il mantenimento della pressione nei giacimenti di gas naturale, questa strategia è una delle poche che produce reddito riducendo allo stesso tempo le emissioni di CO_2 nell'atmosfera. La vendita dell'olio o del metano supplementare controbilancerà il costo di cattura, trasporto e iniezione di CO_2, ma è possibile che arrivi anche a costituire un guadagno. Questo è particolarmente vero nelle aree geografiche che contengono numerose fonti di CO_2 fisse (centrali elettriche e raffinerie) e giacimenti maturi, come il tratto texano della Costa del Golfo e zone del Medio Oriente. In quelle aree, le infrastrutture esistenti potrebbero essere sfruttate relativamente a buon mercato, con piccoli miglioramenti della portata delle condotte e delle attrezzature di pompaggio.

Far funzionare un progetto EOR che sia simultaneamente un progetto di stoccaggio di CO_2 richiederà una nuova valutazione dell'approccio tradizionale all'EOR. In un tipico flussaggio EOR vengono riciclati grandi quantitativi di CO_2. Invece, un progetto di stoccaggio in una roccia serbatoio dovrebbe presumibilmente prevedere il fermo dell'iniezione quando il CO_2 raggiunge i pozzi di produzione. Poiché il CO_2 risulta acquistato, gli operatori ne controllano l'utilizzo con attenzione. Tuttavia, di solito è difficile conciliare la massa di CO_2 iniettato con quella di CO_2 prodotto e la massa di CO_2 trattenuto nel giacimento (all'interno dello spazio vuoto inizialmente occupato dall'olio e disciolto nell'olio e nell'acqua salata del giacimento). La valutazione dell'effettiva quantità di CO_2 stoccato allo scopo di ricevere crediti per l'emissione di gas serra può quindi essere problematica. Se questi crediti costituiscono una parte significativa dell'economia del progetto, la spinta verso l'EOR sarà ridotta.

Tuttavia, l'avvento delle carbon tax, del carbon trading, delle politiche di regolamentazione del commercio e simili trasformerà un'industria di nicchia in un commercio di materia prima su scala mondiale. Il volume di materiale trattato potrebbe avvicinarsi a quello del commercio dell'olio e del gas e questo potrebbe generare una rivoluzione nello spiazzamento miscibile in EOR. Storicamente, questi progetti sono stati fortemente condizionati dalla prossimità delle sorgenti naturali di CO_2 poiché i costi per la costruzione di un gasdotto e il trasporto di CO_2 sono i fattori chiave nella decisione di procedere con tale flussaggio miscibile.

L'effetto definitivo delle politiche di riduzione dei gas serra sul futuro dell'EOR muterà col tempo, in relazione all'equilibrio tra le differenti strategie sopra descritte: a breve e medio termine, la spinta a ridurre le emissioni di CO_2 aumenterà l'attrattiva dell'EOR, mentre a lungo termine l'EOR sarà meno interessante perché la spinta verso l'alto sulla domanda di petrolio diminuirà.

Storicamente, le considerazioni ambientali hanno avuto un effetto di secondo ordine sulla domanda di petrolio, e di conseguenza sull'attrattiva dell'EOR. In termini mondiali, l'attività economica ha un effetto preponderante sulla domanda. Come discusso sopra, questo stato di cose continuerà presumibilmente nell'immediato futuro. La domanda di petrolio continuerà a crescere,

e così l'EOR diventerà infine interessante. Comunque, una sua più ampia attuazione dipenderà da eventuali progressi che permettano ad altre risorse di soddisfare la domanda. Tali progressi potrebbero includere nuove scoperte di petrolio convenzionale, nuove metodologie per sviluppare giacimenti convenzionali attualmente marginali e metodi vantaggiosi da un punto di vista economico per produrre greggio da oli pesanti, argille bituminose, sabbie bituminose, ecc. (v. oltre).

Sviluppi della tecnologia industriale petrolifera per l'EOR

Visione d'insieme

L'EOR non è un nuovo sistema di recupero. Le basi fisiche della scarsa efficienza di rimozione e di spiazzamento sono ben conosciute e sono state studiate per decenni. Si conoscono diversi meccanismi per contrastare queste basse efficienze. Per esempio, aumentare la viscosità dell'acqua iniettata in un giacimento migliora l'efficienza di rimozione, processo alla base dell'*iniezione di polimeri* (*polymer flooding*). Riducendo la tensione interfacciale tra l'acqua iniettata e l'olio residuo nel giacimento si aumenta l'efficienza di spiazzamento, e questo è il fondamento dell'*iniezione di tensioattivi* (*surfactant flooding*). Anche iniettare un fluido miscibile con l'olio aumenta l'efficienza di spiazzamento: le *tecniche di spiazzamento miscibile* (*miscible flooding*) includono l'iniezione di CO_2 ad alte pressioni. La viscosità del greggio di solito diminuisce all'aumentare della temperatura, cosicché le portate di produzione crescono in proporzione: questa è la base per l'*iniezione di vapor d'acqua* (*steam flooding*) nei giacimenti d'olio molto viscoso.

Altri metodi EOR sono variazioni o combinazioni di quelli soprastanti. Sono stati iniettati aria, azoto, gas di combustione e gas poveri (idrocarburi leggeri riciclati prodotti dal giacimento). L'iniezione di CO_2 è di solito alternata con quella di acqua. Da molto tempo si tenta di inserire microrganismi nei giacimenti, affinché, fornendo loro gli appropriati nutrienti, possano indurre un miglioramento dei processi di recupero chimico. È recente la scoperta che alimentare microrganismi autoctoni all'interno di un giacimento migliora l'efficienza di rimozione dell'iniezione d'acqua, poiché i microrganismi, moltiplicandosi, riempiono i pori e riducono la permeabilità della roccia che viene a contatto con l'acqua. Flussaggi di polimeri micellari e di polimeri tensioattivi alcalini, qualche volta arricchiti da microrganismi, sono stati applicati sul campo. La generazione *in situ* di schiuma può migliorare l'efficienza di rimozione.

Tutti questi metodi sono noti. La maggior parte è stata perlomeno verificata sperimentalmente mediante un test pilota, molti di essi sono stati applicati sull'intero campo per lungo tempo. Tutti hanno dei vantaggi e degli svantaggi, e di sicuro in tutti sono possibili dei miglioramenti, poiché ancora non c'è un metodo che recuperi tutto l'olio rimasto in posto. Alcuni metodi sono delle tecnologie mature. Altri, come l'iniezione di schiuma o di tensioattivi, sono maturati considerevolmente nell'ultimo decennio al di fuori dell'industria del petrolio, essendo stati applicati al ripristino dei suoli e degli acquiferi contaminati con fasi liquide non acquose (NAPL, Non Aqueous Phase Liquid). Per esempio, è possibile adattare una molecola di tensioattivo a un particolare olio o giacimento, e produrre quella molecola a un prezzo competitivo.

La lezione chiave di questa breve visione d'insieme è che l'EOR del futuro potrebbe assomigliare molto all'EOR del passato.

Questa conclusione piuttosto banale non indica mancanza di applicazioni o di interesse dei ricercatori riguardo al problema. Piuttosto, essa è un'altra manifestazione dei criteri guida economici delineati in precedenza. Le tecnologie per l'EOR non hanno un largo uso (tranne l'iniezione di vapor d'acqua) perché sono costose, non perché non riescono a recuperare l'olio supplementare. Solo se il prezzo del petrolio rimanesse alto per un lungo periodo di tempo l'attuazione diffusa dell'EOR avrebbe senso. Tuttavia è risultato difficoltoso sostenere per lunghi periodi di tempo un prezzo alto della materia prima prodotta in simili grandi quantità. Infatti, le oscillazioni del prezzo riflettono soprattutto percezioni di sovrabbondanza e scarsità, piuttosto che reali differenze tra offerta e domanda. Questo rende abbastanza difficile attuare le metodologie EOR esistenti e praticamente impossibile introdurre nuovi metodi. Inoltre, qualsiasi nuovo metodo di EOR si rivolge necessariamente ai meccanismi fisici che governano l'efficienza di rimozione e di spiazzamento, ossia esattamente gli stessi meccanismi a cui ricorrono (con diverso successo) i metodi esistenti. Un nuovo metodo deve anche competere con quelli ormai sperimentati, nei quali sono stati investiti decenni di ricerca, sviluppo e applicazione. Sicché una rivoluzione nella tecnologia EOR, o almeno un periodo di intensa innovazione, non sembra probabile.

Le periodiche riprese del prezzo del petrolio, dalle quali origina la discussione sull'applicazione dell'EOR, tendono anche a generare maggior produzione primaria e secondaria, riducendo in tal modo la necessità del recupero assistito da campi esistenti. Un indicatore di ciò è presente in un rilevamento a livello mondiale (Moritis, 2004), in cui vengono riportati poco più di 300 progetti EOR. Il numero di questi progetti raggiunse il massimo di oltre 500 a metà degli anni Ottanta. Questa è una piccola frazione del numero totale di giacimenti nel mondo. Come riferimento, durante l'ultimo decennio, nel solo Texas il petrolio è stato prodotto da migliaia di campi. A livello mondiale c'è un numero molto grande di campi candidati per l'EOR, ma pochissimi hanno effettivamente

realizzato un processo di questo tipo. Inoltre, tra i progetti EOR attualmente attivi, il 40% è a iniezione di vapore d'acqua. Tutti i flussaggi con vapore sono applicati a giacimenti contenenti olio la cui viscosità è troppo elevata per l'applicazione di ogni altro metodo. Ne consegue che la frazione di giacimenti convenzionali in cui si sta applicando l'EOR è anche più piccola.

Primato dei ritmi di produzione

Perché vengono realizzati così pochi progetti EOR, quando esistono tanti giacimenti candidati? La dimensione della domanda globale di petrolio ha un'altra implicazione che deve essere considerata: le portate di produzione contano moltissimo. Infatti, per i futuri progetti EOR le portate di produzione saranno più importanti della quantità del recupero addizionale.

I capitali d'investimento richiesti per competere in un commercio mondiale di 80 milioni bbl/d sono molto grandi. Un profitto allettante su grandi investimenti richiede alte portate di produzione subito dopo l'avvio del progetto, anche quando i prezzi del petrolio sono alti. Qui l'EOR è in netto svantaggio rispetto alla produzione primaria. L'olio oggetto del recupero incrementale è situato in posti difficili da raggiungere (il problema dell'efficienza areale di rimozione) o è distribuito in miriadi di goccioline nello spazio dei pori (problema dell'efficienza di spiazzamento). Usare l'EOR per movimentare questo petrolio in un cumulo compatto, che fluisca verso i pozzi produttori in grandi portate, si è dimostrato difficile. L'EOR di solito ha il vantaggio di infrastrutture già esistenti, costruite per i processi di recupero primario o secondario o per entrambi, e così non richiede investimenti altrettanto elevati. Tuttavia il tipico giacimento candidato ha costi operativi che si avvicinano ai guadagni ricavati dalla produzione, quindi la necessità di aumentare le portate di produzione rimane.

Dichiarare che grandi produzioni sono la sfida centrale per ogni metodo EOR, attuale o futuro, costituisce un cambiamento nel modello. La portata non è esplicitamente nominata nella tradizionale dichiarazione della sfida per l'EOR. L'obiettivo tecnico è sempre stato recuperare l'olio residuale e l'olio by-passato. La misura del successo tecnico è la frazione dell'olio rimasto in posto che viene recuperata. Nel futuro, tuttavia, quando il divario tra la domanda e la produzione di petrolio dai giacimenti convenzionali inizierà ad aumentare, per un progetto l'incremento di produzione di olio sarà la misura principale del rendimento.

La definizione di 'grandi portate di produzione' dipende dalla dimensione della richiesta mondiale di petrolio e dalle portate raggiungibili da ulteriori campi, cosicché tale definizione può cambiare nel tempo, in base al variare del numero e del tipo dei campi in produzione. Storicamente, lo standard è stato fissato dalle nuove scoperte che operano in produzione primaria: le difficoltà e i costi per trovare e sviluppare nuovi campi sono cresciuti tanto quanto la pressione economica per ottenere grandi portate di produzione dagli stessi.

La difficoltà di ottenere ampi incrementi di produzione è evidenziata da recenti statistiche. I progetti EOR attivi nel 2004 producono complessivamente intorno a 2 milioni bbl/d, ossia il 2-3% della produzione mondiale. In aree mature come per esempio gli Stati Uniti, i progetti EOR stanno contribuendo a una grande frazione della produzione totale, attualmente circa il 10%. Un quarto della produzione globale dell'EOR proviene soltanto da tre progetti, i quali sono tutti a iniezione di vapore. Un terzo di tutto l'EOR proviene da questi tre progetti di vapore e da due con flussaggio miscibile per iniezione di idrocarburi. Questo significa che la maggior parte dei progetti EOR produce a portate molto più basse rispetto ai progetti indicati. La media degli incrementi di produzione di giacimento denunciati nel 2004 per l'iniezione di polimeri è 1.300 bbl/d, 2.800 bbl/d per l'iniezione miscibile con CO_2 e 7.600 bbl/d per quella con idrocarburi miscibili. La mediana degli incrementi di produzione è anche più bassa: 600 bbl/d per i polimeri, 930 bbl/d per il CO_2 e 1.000 bbl/d per gli idrocarburi miscibili.

Per i giacimenti petroliferi convenzionali, la tecnologia EOR maggiormente usata nel 2004 era l'iniezione di fluidi miscibili, seguita dall'iniezione di polimeri. Il 40% dei progetti EOR implica l'iniezione di gas miscibili, per la maggior parte CO_2 o idrocarburi leggeri. Questi, insieme, hanno prodotto circa 600.000 bbl/d durante il 2004. Più della metà di questa produzione proveniva da appena otto dei 137 progetti di fluidi miscibili.

La situazione nell'EOR, che vede una minima porzione dei campi produrre la maggior parte del petrolio, rispecchia la situazione nel recupero primario e secondario. Per molti decenni, un piccolo numero di campi molto grandi ha fornito la maggior parte del petrolio prodotto nel mondo. Nel 2000, furono prodotti 68 milioni di barili. Simmons (2002) ha calcolato che quasi la metà di questa produzione proveniva da 116 giacimenti, il 20% da appena quattordici campi. L'ultimo giacimento capace di produrre 1 milione bbl/d fu trovato negli anni Settanta. Queste osservazioni di solito costituiscono la base per discutere sui picchi della produzione petrolifera, ma rafforzano la questione di quali campi dovrebbero avere la priorità più alta per applicazioni di EOR.

Lo squilibrio nella distribuzione degli incrementi di produzione tra progetti di EOR richiama un'interessante alternativa per il futuro sviluppo delle tecnologie EOR. La ricerca dovrebbe concentrarsi su pochi giacimenti, di dimensioni molto ampie, dove il successo o il fallimento di ogni singolo progetto avrebbe significative implicazioni, oppure dovrebbe concentrarsi su molti piccoli campi, dove una certa frazione dei progetti potrebbe evolvere in un fallimento tecnico senza mettere a repentaglio

la produzione complessiva? Nei giacimenti molto grandi non è insolito per gli operatori applicare differenti tecniche EOR una dopo l'altra, talvolta anche simultaneamente in parti diverse del giacimento. Questo suggerisce che gli attuali metodi EOR non sono particolarmente efficaci in questi campi e che esiste lo spazio per migliorarne il recupero dai grandi giacimenti. Naturalmente, si potrebbero percepire come problemi generalizzati quelli che in realtà sono problemi specifici di ognuno dei giacimenti in questione, nel qual caso è possibile che la tecnologia ottimale per un giacimento non possa essere trasferibile a un altro giacimento.

In realtà, l'EOR per mezzo dell'iniezione di CO_2 è stato praticato nei giganteschi campi del Texas occidentale sin dagli anni Settanta. Nell'unità SACROC (Scurry Area Capital Reef Operations Committee) è stato iniettato CO_2 alternato con acqua con diversi livelli di successo, e recentemente un nuovo operatore ha annunciato l'intenzione di ripristinare l'iniezione estesa di CO_2. Il campo Yates ha una storia simile: sono state applicate diverse tecniche EOR, nessuna delle quali ha avuto incrementi di produzione a lungo termine paragonabili a quelli ottenuti durante il recupero primario. In generale, iniezioni miscibili con CO_2 raggiungono incrementi di produzione di olio pari a un terzo di quelli ottenuti in precedenza nella vita del giacimento.

Con questo non si vuole dire che tali progetti siano stati un insuccesso da un punto di vista tecnico o economico. Spesso si verificava che la velocità di declino della produzione si faceva più lenta come conseguenza dell'utilizzo di un processo EOR, e questo può compensare il costo, ma l'incremento generale di produzione di norma continuava a diminuire, anche da questi grandi giacimenti. In termini di capacità di fronteggiare i previsti aumenti nella domanda, questi esempi non sono incoraggianti.

Si può argomentare che il problema sta nella mancanza di impegno a lungo termine nell'EOR in questi (e in altri) giacimenti, perché i nuovi giacimenti permettono guadagni più interessanti. Con l'eccezione di un breve periodo alla metà degli anni Settanta, la produzione petrolifera globale è cresciuta regolarmente per molti decenni. Per un singolo campo, gli incrementi di produzione salgono tipicamente fino a una stabilizzazione che si estende per qualche periodo di tempo, seguita da una regolare diminuzione. Dato questo comportamento dei giacimenti singoli, la produzione complessiva continua a crescere solo se le nuove scoperte sono messe in produzione più velocemente del declino dei campi esistenti. In condizioni simili, molti operatori avranno un'alternativa: potranno investire nell'esplorazione e sviluppare nuovi campi, oppure potranno investire in metodi di recupero nei campi maturi per rallentare la diminuzione della produzione. Non è sorprendente che la maggior parte scelga la prima opzione.

C'è un'altra possibilità che deve essere considerata. Sviluppare un progetto EOR sul campo è una sfida che richiede un piano accurato, una solida conoscenza di geologia, petrofisica, geochimica e delle caratteristiche ingegneristiche della roccia serbatoio del giacimento, ed esperienza nell'applicazione della tecnica di EOR prescelta. Il tempo richiesto per i primi due punti di questa lista è di solito più lungo del tempo disponibile per le decisioni riguardanti l'attività da intraprendere e gli investimenti. Questo è possibile soprattutto se gli incrementi di produzione previsti dal progetto non sono grandi, come accade di frequente nel caso dell'EOR. La proprietà di molti giacimenti maturi comporta una storia di vari cambiamenti, rendendo difficile accumulare o conservare una conoscenza tecnica sufficientemente profonda della risorsa. Relativamente all'ultimo punto, l'esperienza nell'EOR attualmente è poco disponibile dopo due decenni di assottigliamento dei ranghi del personale qualificato nell'industria. Infatti, la difficoltà nel trovare un numero sufficiente di persone con appropriata competenza, o il tempo richiesto per la formazione di una nuova generazione di esperti, può risultare il più grande ostacolo per lo sviluppo dell'EOR a medio termine.

Un grande numero di campi che producono a portate basse aggiunge un significativo contributo alla produzione complessiva. Una simile aggregazione può anche fornire un'ulteriore risposta al presentarsi dell'esigenza delle grandi portate di produzione. In alcune regioni produttrici di petrolio, come gli Stati Uniti, la grande maggioranza dei pozzi produce a portate molto basse. Durante gli ultimi cinquant'anni, gli Stati Uniti hanno avuto circa mezzo milione di pozzi petroliferi che producevano contemporaneamente. La produzione media per pozzo è variata su una scala straordinariamente ristretta, tra 10 e 20 barili al giorno. La media aritmetica nasconde una sottostante distribuzione bimodale: una manciata di pozzi produce ad alte portate e diverse centinaia di migliaia di pozzi producono appena pochi barili al giorno.

Per un operatore che lavora unicamente in condizioni dominate da pozzi con basse portate, un processo EOR in grado di sostenere un aumento, per esempio, di 10 bbl/d per pozzo per un periodo di anni sarebbe piuttosto attraente. Un processo che fornisca 50 bbl/d potrebbe sembrare miracoloso, ma tali portate in realtà si potrebbero ottenere da ogni metodo EOR in grado di generare un 'banco di olio'. Questo perché pozzi a bassa produzione forniscono anche 100 bbl/d di acqua, che viene iniettata altrove in giacimento. In altre parole, il volume di fluido nel giacimento è elevato, anche se la portata di produzione di olio è bassa. Realizzando un banco d'olio davanti all'acqua iniettata a queste portate ne deriverebbero portate di produzione di decine di barili al giorno.

Se tali portate siano o meno raggiungibili merita un'ulteriore discussione e forse un cambiamento nel

modello. Di questo si discuterà oltre con maggior dettaglio. Qui si sottolinea l'altra conseguenza dell'operare in un ambiente a basse portate: la necessità di contenere i costi operativi. I produttori sono da tempo abituati ad avere poco capitale per lo sviluppo del giacimento quando le portate dei pozzi sono molto basse. Una nuova tecnologia EOR che potrebbe recuperare un banco d'olio deve perciò affrontare un dilemma. Senza che esista un precedente, sarà impossibile convincere gli operatori ad investire i loro scarsi capitali nei campi a bassa portata. Operatori con un portafoglio di campi più ampio possono avere più capitali disponibili, ma non hanno bisogno di questa tecnologia per i loro giacimenti, ad alta portata di produzione, e in ogni caso, preferirebbero investire in altre aree da esplorare.

Concentrarsi sui piccoli giacimenti presenta alcuni vantaggi. Uno è che l'industria potrebbe così ricostruire una base più ampia di competenza in metodi EOR. Un altro è che le modifiche a metodi esistenti, o nuovi metodi, potrebbero essere verificate più rapidamente e con minori rischi economici. D'altronde, supponiamo che un metodo sia stato sviluppato in un piccolo giacimento che recuperava il 20% dell'olio rimasto in posto su un periodo di dieci anni, raddoppiando le portate di produzione del campo per la maggior parte del decennio. Questo sarebbe un ovvio successo tecnico e un probabile successo economico. Ma se il giacimento producesse soltanto 1.000 bbl/d all'inizio del progetto, l'aumento di portata non avrebbe un grande effetto sull'offerta globale. Per raggiungere le portate necessarie per fare la differenza, la sfida sarebbe attivare migliaia o decine di migliaia di progetti EOR più o meno simultaneamente. Ottenere il capitale necessario per un'impresa di tale grandezza può diventare il problema cruciale. Tuttavia, un modesto incremento di 500 bbl/d da ognuno dei 10.000 campi controbilancerebbe sostanziali diminuzioni nella produzione dai grandi giacimenti. Con le esistenti tecnologie EOR si può ottenere tutto questo? La risposta sta nel ruolo dell'eterogeneità del giacimento (v. oltre).

Se le portate d'olio sono critiche, l'EOR non sarà preso sul serio se non qualche anno dopo il manifestarsi del temuto picco di produzione petrolifera mondiale. A quel punto, tutti gli operatori avranno un più ristretto spettro di opzioni di investimento: quali giacimenti esistenti mantenere in produzione e quali giacimenti abbandonati riattivare. Questo scenario presume che gli operatori si interessino solo di petrolio convenzionale. Se altre fonti primarie, come greggio pesante, sabbie asfaltiche e scisti bituminosi, possono essere sviluppate abbastanza velocemente da stare al passo con la domanda, il picco nella produzione petrolifera mondiale potrà essere rimandato ancora una volta. Dar vita a una nuova produzione, anche se da fonti non convenzionali più difficili e costose, sarà più attraente che investire in risorse la cui produttività continuerà a diminuire.

Estensioni dei metodi EOR esistenti

I limiti dei metodi EOR esistenti sono stati descritti con dettaglio in letteratura. Sono state identificate diverse aree nelle quali sarebbero utili ulteriori progressi nella tecnologia. Per esempio, prodotti chimici che resistono alle alte temperature e alla salinità estenderebbero l'applicabilità delle iniezioni di polimeri e tensioattivi e consentirebbero il controllo della mobilità degli spiazzamenti miscibili in giacimenti profondi. Comunque, in questa trattazione non si elencheranno altre aree di notabile sviluppo; si preferisce sottolineare un'osservazione sorprendente ma di ampia portata: moltissimi giacimenti, forse addirittura il 50%, non sono candidati adatti per nessuno dei metodi esistenti. Il potenziale impatto di ulteriori progressi perciò non andrebbe sottovalutato.

Questa osservazione è basata su una serie di criteri di selezione che è stata sviluppata per la maggior parte dei metodi. Se l'EOR contribuirà in modo economicamente efficiente alla produzione complessiva, saranno essenziali delle selezioni attendibili, e una certa esperienza con la maggior parte delle tecniche perché possano essere ragionevolmente sviluppati dei buoni criteri. Attualmente, una misura comunemente utilizzata del potenziale beneficio dell'EOR è la quantità di petrolio posto come obiettivo. Solitamente, il calcolo di questo volume applica le tipiche efficienze areale e di spiazzamento dell'olio originariamente in posto in tutti i giacimenti esistenti, senza applicare alcuna selezione. Se molti di questi giacimenti non sono disponibili per l'EOR, questo indica una priorità della ricerca: quali metodologie possono essere sviluppate per operare in questi giacimenti?

Questo punto è implicito nel rapporto del National Petroleum Council (Stati Uniti) sull'EOR elaborato nel 1984. Il gruppo di lavoro stimò che, attuando le tecnologie allora disponibili, avrebbero potuto essere recuperati circa 15 miliardi di barili di petrolio e che quasi il doppio sarebbe stato recuperabile se fossero state sviluppate e applicate tecnologie avanzate. Le stime includevano un'accurata contabilità dei fattori economici, non solo delle questioni tecniche. La risorsa di base totale sulla quale fu applicata l'analisi equivaleva a più di 300 miliardi di barili, dei quali circa 200 sarebbero stati in posto quando i metodi EOR fossero stati applicati. Così le stime del petrolio economicamente recuperabile tramite l'EOR rappresentavano una piccola frazione del petrolio rimasto in posto, intorno al 10%. Assumendo le tipiche efficienze di recupero per i metodi EOR, questo suggerisce che meno della metà, forse meno di un terzo, dei giacimenti superò i criteri di selezione. Ne segue che stime più superficiali del potenziale dell'EOR, derivate cumulando l'olio che rimane in posto in giacimenti di tutto il mondo e moltiplicando per un ragionevole fattore di recupero medio, sarebbero più ottimistiche. Anche più rilevante è il fatto che queste stime

mettono in risalto la necessità di tecnologie EOR che siano applicabili a più tipi di giacimenti. È importante notare che i criteri per l'applicabilità non sono soltanto tecnici (cioè temperatura massima del giacimento, salinità dell'acqua della formazione, viscosità dell'olio) ma anche economici.

Mentre i criteri di selezione sono utili, tra gli operatori dell'EOR è assiomatico che ogni metodo deve essere accuratamente adattato al singolo giacimento. In altre parole, non esistono rimedi o metodi già pronti. Le proprietà del petrolio, la storia della produzione, il tipo di recupero secondario (se c'è stato), la presenza o l'assenza di un acquifero e di cappe di gas, l'eterogeneità del giacimento, la chimica dell'acqua di formazione, la mineralogia della formazione, la disposizione dei pozzi, la temperatura e la pressione del giacimento, tutto può influenzare il progetto di un processo EOR. Realizzare l'EOR richiede competenza nell'ingegneria classica di giacimento come pure nei principi del recupero assistito. Richiede anche tempo: tempo per gli studi di laboratorio che sono alla base del lavoro di progettazione, tempo per la caratterizzazione del giacimento e della sua storia, tempo per progettare e verificare sperimentalmente il processo. Poiché ogni progetto di giacimento richiede l'impegno di uno staff esperto, uno sforzo su larga scala nell'EOR necessiterà di un significativo investimento in risorse umane da parte dell'industria. Anche se possono essere scelti metodi relativamente semplici e a basso costo, come migliorare l'efficienza di rimozione aggiungendo all'acqua di iniezione nutrienti per microrganismi autoctoni del giacimento, applicare questi metodi a un gran numero di campi rappresenterà ancora un significativo investimento. Questo indica ancora una volta una competizione interna all'industria per lo stanziamento di capitali e risorse tra EOR e nuove fonti di produzione primaria. Il futuro dell'EOR a breve e medio termine dipenderà da questa competizione tanto quanto dai meriti dei singoli processi EOR.

La combinazione di tecnologie è l'approccio più verosimile per l'EOR nel futuro. Per esempio, l'utilizzo di sensori permanenti che forniscono in tempo reale dati di fondo pozzo rende concepibile far funzionare un processo EOR nello stesso modo in cui attrezzature ingegneristiche su larga scala funzionano sulla superficie terrestre. Le portate di iniezione e i volumi e le concentrazioni degli agenti chimici iniettati potrebbero essere variati in risposta alle portate e alle pressioni osservate nei pozzi per ottimizzare il recupero del petrolio. L'anello mancante è un modello predittivo del giacimento. Il ciclo di controllo richiede di prevedere piuttosto accuratamente la risposta dei pozzi di produzione alle variazioni delle condizioni del pozzo d'iniezione. Rimane da vedere se il giacimento possa essere caratterizzato con una precisione sufficiente per consentire questa previsione.

Queste possibilità stanno emergendo per l'applicazione a progetti di recupero primario e secondario, e sono adattabili all'EOR. D'altronde, il monitoraggio della sismica 4D consente di interpretare il percorso dei fluidi iniettati e spiazzati ed è particolarmente adatto per l'iniezione di gas a causa del contrasto di densità con l'acqua salmastra e l'olio. Esso aiuterebbe a ottimizzare l'attività di un progetto EOR, se il costo dell'acquisizione dei dati potesse essere ridotto. Un altro progresso nel monitoraggio sismico dell'EOR sarebbe una più alta risoluzione spaziale. La possibilità di tracciare l'efficienza areale di spiazzamento permetterebbe indubbiamente una migliore comprensione dell'efficacia e dei limiti dei processi EOR esistenti.

Prendere in considerazione i progressi della tecnologia di perforazione potrebbe modificare radicalmente il futuro dell'EOR, rendendolo inutile o molto più efficiente. Non saranno le ricadute sull'EOR a guidare i progressi nelle perforazioni, ma gli specialisti avvertono che le implicazioni di questi progressi sull'efficienza di rimozione potrebbero inaugurare una nuova era.

La difficoltà fondamentale dei giacimenti di petrolio è che sono situati centinaia o migliaia di metri al disotto della superficie terrestre. Il mezzo per far arrivare il petrolio in superficie non è cambiato dagli inizi di questa industria: perforare un pozzo dalla superficie al giacimento. I metodi di perforazione ovviamente sono cambiati in modo profondo durante l'ultimo secolo, ma il rapporto tra il diametro del foro del pozzo (poche decine di centimetri) e l'estensione del giacimento (vari chilometri) no. Anche con l'avvento dei pozzi orizzontali e multilaterali, pure in campi con pozzi fittamente posizionati, quasi tutto il petrolio del giacimento deve muoversi per raggiungere il foro del pozzo attraverso decine o centinaia di metri di roccia.

Per muovere il petrolio attraverso la roccia è necessario un gradiente di potenziale molto più grande che per spostarlo attraverso un pozzo. In maniera più critica per l'EOR, le proprietà della roccia possono variare su scale di lunghezza piccole fino a pochi centimetri. I fluidi che viaggiano per decine di metri incontreranno perciò una significativa variazione di eterogeneità. Conseguentemente i fluidi iniettati troveranno percorsi di flusso preferenziali, e quanto più grande è la distanza di spostamento tra il pozzo di iniezione e quello di produzione, tanto maggiore è il volume di roccia che non si trova lungo questi percorsi. La possibilità di posizionare i pozzi più vicini riduce questo volume e aumenta l'efficienza di rimozione e di spiazzamento.

Una situazione alternativa è che una minore spaziatura permetta all'operatore di applicare un più ampio gradiente di pressione locale in zone che avrebbero avuto basse velocità dei fluidi (e quindi scarso spiazzamento) con una spaziatura superiore. Poiché la maggior parte dei processi EOR implica l'iniezione, la migliorata

efficienza di rimozione offerta da una spaziatura minore aumenterebbe anche l'efficacia di questi processi. Il costo per la perforazione dei pozzi è quindi importante per il futuro dell'EOR, benché, come di seguito discusso, i costi di perforazione influiscano anche sull'esplorazione e sullo sviluppo dei campi durante il recupero primario.

Da un punto di vista geometrico, i fori dei pozzi sono essenzialmente degli oggetti unidimensionali all'interno di un giacimento tridimensionale. Da un punto di vista matematico, i fori dei pozzi possono essere approssimati a pozzi e sorgenti in linea. Un modo per evitare le limitazioni descritte in precedenza è aumentare le dimensioni del pozzo. Questa è la premessa per la fratturazione idraulica: instaurando un'apertura bidimensionale all'interno della formazione, il flusso del campo ha a disposizione un piano di basso potenziale vicino al pozzo, piuttosto che una linea di basso potenziale. Questo aumenta la produttività del pozzo perché una quantità superiore d'olio viaggia attraverso una quantità inferiore di roccia per raggiungere il pozzo. Per un volume limitato, il percorso più breve può anche aumentare l'efficienza di rimozione di un processo di spiazzamento, ma questo è controbilanciato dalla maggiore probabilità che l'acqua, di invasione o iniettata, raggiunga prima la frattura.

Queste considerazioni inducono a chiedersi se possano essere sviluppati nuovi modi di stabilire la comunicazione idraulica tra i giacimenti, per migliorare migliorerebbero l'efficienza di rimozione. In tal caso, l'effetto sull'EOR sarebbe probabilmente negativo, perché gli operatori potrebbero ottenere un maggior recupero durante il recupero primario e secondario da campi esistenti o nuovi. Questo ridurrebbe la necessità di recuperare petrolio da giacimenti esauriti. In un campo dove è già avvenuta la rimozione usando pozzi convenzionali iniettori in linea e produttori in linea, sarà più difficile realizzare *a posteriori* i profitti propri dei pozzi produttori non in linea.

Gli organi di controllo per l'olio e il gas pongono limiti sulla densità dei pozzi convenzionali in un campo. Anche senza questo vincolo, il grande costo della perforazione dei pozzi ha spinto gli operatori a sviluppare campi con meno pozzi possibile. Così i potenziali benefici tecnici (l'aumentata efficienza di rimozione) di una grande densità di pozzi non sono stati dimostrati nella pratica. Per ridurre i costi della perforazione di pozzi convenzionali è stata sostenuta l'idea di effettuare microfori, così da estendere il concetto di perforazione dalle unità di tubo spiralato fino al momento in cui si potranno costruire fori di pozzo da due pollici di diametro. L'obiettivo dell'attuale sviluppo è che i microfori costerebbero la metà rispetto ai pozzi convenzionali. Se questa tecnologia fosse messa in campo con successo, potrebbe aprire il percorso per la costruzione a basso costo di fori di drenaggio: molti fori di piccolo diametro che si estendono su lunghe distanze entro il giacimento da un singolo pozzo convenzionale. Questa idea non è nuova, ma non può essere sviluppata per l'estensione necessaria ad aumentare in modo apprezzabile l'efficienza di rimozione finché i costi non scenderanno considerevolmente. Anche con i recenti progressi sui motori di fondo pozzo, nel *geosteering*, ecc., la costruzione dei pozzi è ancora molto dipendente da investimenti di grandi capitali.

L'evoluzione delle perforazioni orizzontali di notevole lunghezza e multilaterali dà qualche indicazione sul tempo necessario affinché venga sviluppata una tecnologia funzionale ed economicamente realizzabile. Soltanto negli ultimi dieci o vent'anni i pozzi orizzontali sono diventati di larga utilizzazione e il loro costo è ancora decisamente maggiore dei pozzi verticali. Il criterio guida per la costruzione di un pozzo orizzontale e multilaterale è sempre stato l'aumento delle portate di produzione, che può essere di un ordine di grandezza più elevato che per un pozzo verticale. L'aumento di produttività giustifica un maggior investimento. Questa considerazione costituirà una delle difficoltà per l'idea del foro di drenaggio. Mentre un fitto schieramento di fori di drenaggio provenienti da un pozzo ridurrà la distanza media percorsa dal petrolio e in tal modo migliorerà l'efficienza di rimozione, l'aumento incrementale in produttività diverrà progressivamente tanto più piccolo quanto più aumenterà il numero di pozzi di drenaggio. Sono gli incrementi di produzione a breve termine a dettare l'economia dello sviluppo dei campi petroliferi, e non i fattori di recupero a lungo termine. Così sarà difficile giustificare la costruzione di questo tipo di pozzo, a meno che il costo addizionale e il tempo richiesto per costruire un pozzo di drenaggio siano molto bassi.

Miglioramento dell'efficienza di rimozione senza perforazioni

I percorsi di flusso preferenziali che causano la scarsa efficienza di rimozione sono la conseguenza inevitabile del numero relativamente piccolo di pozzi iniettori e produttori in linea in uno strato di roccia tridimensionale che ha una permeabilità eterogenea. A meno che e finché i costi di perforazione non scenderanno di almeno un ordine di grandezza, è probabile che in futuro si continueranno ad applicare i tradizionali approcci per migliorare l'efficienza di rimozione.

L'idea di base di questi approcci è stata di modificare il fluido iniettato così che i percorsi preferenziali diventino meno attraenti. Questo di solito ha significato ridurre la mobilità del fluido nei percorsi preferenziali, per esempio iniettando una soluzione polimerica o una schiuma piuttosto che acqua salata. In questo modo si migliora il rapporto tra la mobilità del fluido spiazzante e quella del fluido spiazzato, riducendo l'instabilità dell'interfaccia tra i fluidi e, perciò, la tendenza al formarsi di

percorsi di flusso preferenziali. Favorire la crescita di microrganismi autoctoni aggiungendo appropriati nutrienti all'acqua salata iniettata ha lo stesso obiettivo ma impiega un meccanismo differente: si riduce la mobilità del fluido nei percorsi di flusso preferenziale dove è già avvenuta la rimozione. I nutrienti arrivano preferibilmente in questi percorsi e la crescita da loro stimolata diminuisce la permeabilità della roccia. Anche nuovi polimeri, sviluppati di recente, che cambiano la loro morfologia in risposta ai cambiamenti della temperatura o della composizione dell'acqua salata, riducono la mobilità nella roccia invasa dall'acqua.

La caratteristica comune di questi metodi per migliorare l'efficienza di rimozione è l'aumento della resistenza complessiva al flusso attraverso la roccia serbatoio quando vengono applicati. Ne consegue che da questa tipologia di metodi EOR sarà anche più difficile ottenere alte portate di produzione, ma questo è inevitabile dato che tali metodi forzano lo spostamento a verificarsi all'interno di percorsi di flusso non preferenziali. Per contro, un metodo che inducesse il petrolio a entrare nei percorsi di flusso preferenziale, piuttosto che spingerlo attraverso le zone a permeabilità più bassa dove il petrolio originariamente risiede, sarebbe in grado di produrre a portate molto più elevate. Non si conosce alcun metodo di questo tipo, ma la situazione è analoga a quella dei giacimenti naturali fratturati. Per questi giacimenti, l'idea dell'imbibizione spontanea di acqua dentro i blocchi della matrice è interessante, perché non è necessario il diretto spiazzamento dell'olio per mezzo del fluido attraverso i blocchi della matrice. Lo svantaggio è che la portata alla quale l'olio è spiazzato dalla matrice nella frattura è lenta, perché è governata dai gradienti delle forze capillari. Metodi per accelerare questo spiazzamento sarebbero di grande beneficio per l'EOR.

Meccanismi nel trattamento EOR

Nell'iniezione di fluidi miscibili e di tensioattivi si osserva comunemente che il prodotto chimico pompato per il miglioramento del recupero arriva ai pozzi di produzione simultaneamente o addirittura prima del petrolio. L'aumento nella produzione di petrolio c'è, ma l'olio è mescolato con i composti iniettati. Questo comportamento non è quello che la teoria in sé predice, e la discrepanza può rivelare un'intuizione fondamentale sul futuro dell'EOR.

Un diffuso approccio concettuale ai processi che aumentano l'efficienza di spiazzamento, come l'iniezione di fluidi miscibili e di tensioattivi, deriva dalla teoria del flusso frazionario. La teoria parte dal flusso monodimensionale e mostra che l'accoppiamento tra le saturazioni e le permeabilità relativa delle fasi dà origine a una serie di fronti (cambiamenti nella saturazione o nella composizione o entrambi) che si propagano attraverso la roccia serbatoio. Il fronte con la velocità più elevata è il banco d'olio, una zona di olio mobile a saturazioni sensibilmente al di sopra della saturazione residuale. Il banco è formato da olio mobilizzato dai solventi o dagli agenti tensioattivi iniettati. Gli effetti del flusso frazionario fanno sì che la velocità di questa fase di olio mobilizzato sia superiore alla velocità di altre fasi e componenti, così che i solventi o i tensioattivi si spostano più lentamente.

Perché allora i solventi o i tensioattivi non arrivano più tardi nel giacimento? Una possibile spiegazione è l'eterogeneità, sebbene contribuisca anche l'instabilità conosciuta come digitazione viscosa. Per definizione, il flusso monodimensionale non può essere responsabile né dell'uno né dell'altro fenomeno. Tuttavia l'esistenza certa di percorsi di flusso preferenziali in ogni giacimento avrà come conseguenza, ovviamente, il rapido arrivo dei componenti iniettati lungo questi percorsi. Se questi percorsi occupano una porzione relativamente piccola del volume della roccia serbatoio, anche la quantità del petrolio mobilizzato lungo il percorso sarà modesta. Questo suggerisce che molto del petrolio prodotto con tali metodi EOR non è spiazzato nel giacimento dai solventi o dai tensioattivi, ma piuttosto è trascinato con i fluidi iniettati. Più precisamente, l'olio o i componenti della fase oleosa vengono trasferiti dal volume di olio by-passato o residuo nel flusso della soluzione di solventi o tensioattivi in movimento. Questo meccanismo è stato usato molto efficacemente in applicazioni ambientali. In seguito a contaminazione da olio combustibile ad alta viscosità di una roccia fratturata con una bassa porosità di matrice, l'intervento è consistito nell'iniettare attraverso la rete di fratture una soluzione di tensioattivi appositamente progettata. I tensioattivi hanno solubilizzato l'olio pesante, creando un'emulsione a bassa viscosità. L'efficienza di recupero è stata molto alta, nonostante il processo non sia stato in grado di indurre la fase oleosa stessa a fluire.

Le implicazioni di quanto detto sono profonde. La prima è che la portata di produzione sarà limitata dal trasferimento di massa, non dalla portata alla quale il fluido è iniettato. Se l'olio viene estratto nel fluido in movimento, non possono formarsi banchi di grande saturazione in olio e sopravanzare il fluido iniettato. Le portate di produzione e il recupero incrementale stimati attraverso esperimenti e teorie monodimensionali saranno quindi ottimistici. Questo rende il mantenimento dell'efficienza di rimozione tanto importante per il successo tecnico quanto i fattori che influenzano il comportamento di fase, che tradizionalmente ricevono più attenzione nell'iniezione di fluidi miscibili e di tensioattivi. Con ciò non si vuole suggerire che i metodi esaminati non impieghino il controllo della mobilità. Al contrario, è stato presto riconosciuto che l'iniezione di tensioattivi senza polimeri è futile; e i problemi che derivano dal trascurare gli effetti della gravità (*gravity ovverride*) e il

non favorevole rapporto tra la mobilità del solvente e dell'olio sono ora ben conosciuti per l'iniezione di fluidi miscibili, e hanno portato a svariati miglioramenti del processo. Qui si vuole sottolineare che l'eterogeneità del giacimento è il più grande ostacolo comune a molti metodi EOR. I fluidi iniettati trovano il percorso di minor resistenza fino al pozzo di produzione e così facendo non vengono mai a contatto con la maggior parte dell'olio che rimane nella roccia serbatoio. Poiché la realizzazione del desiderato comportamento di fase tra l'olio e il solvente o i tensioattivi generalmente presume un buon mescolamento tra i fluidi, questi metodi sono condannati a essere molto meno efficienti se si verificano flussi preferenziali.

Questa linea di ragionamento porta a un'altra osservazione: dato che con l'attuale tecnologia il flusso preferenziale sembra inevitabile, il progetto base per flussaggi miscibili e con tensioattivi dovrebbe essere riesaminato. Invece del tradizionale approccio, che consiste nell'adeguare la composizione per ottenere il comportamento di fase ottimale durante il flusso attraverso la roccia contenente l'olio, la composizione dovrebbe essere disegnata con il presupposto che il tampone fluirà oltre la roccia che contiene l'olio. Potrà accadere che le composizioni ottimali per quest'ultimo tipo di meccanismo di recupero estrattivo siano abbastanza differenti dalle composizioni ottimali per un meccanismo basato sullo spiazzamento.

Per i flussi miscibili e quelli tensioattivi sono necessari agenti per il controllo della mobilità, che permettano un recupero dal 10 al 15% dell'olio che rimane in posto. Si potrebbero probabilmente ottenere recuperi molto più grandi se si potesse imporre una migliore rimozione. Infatti, una delle ragioni per cui il recupero termico del greggio pesante ha generalmente un maggior successo rispetto agli altri metodi, con un recupero normalmente superiore al 50% dell'olio in posto, è che in larga misura esso dipende dalla conduzione del calore entro la formazione e l'olio, non da un trasferimento avvettivo. La conduzione è quasi del tutto insensibile alle variazioni di permeabilità, e così l'energia termica iniettata non viene canalizzata nei percorsi preferenziali.

La scarsa efficienza di rimozione, malgrado sia ampiamente conosciuta, è il problema del recupero del petrolio sul quale sono stati fatti i minori progressi. I principali metodi che le si applicano sono l'iniezione di polimeri e l'iniezione alternata e miscibile di acqua e gas. L'iniezione di polimeri è uno dei metodi di minor successo in termini di incremento medio di produzione per progetto: 1.300 bbl/d secondo un recente rilevamento (Moritis, 2004) e, in termini di frazione dell'olio in posto recuperato, tipicamente il 5%. Questi metodi a dire il vero riguardano la questione delle digitazioni viscose, l'instabilità inerente a quando un fluido di più grande mobilità (CO_2, acqua) viene iniettato in una formazione contenente un fluido di minor mobilità (petrolio). L'instabilità sviluppa dei percorsi locali (*fingers*) di flusso preferenziale. Ma la formazione di digitazioni è solo parzialmente la causa della scarsa efficienza di rimozione. L'esistenza di percorsi che connettono una serie di zone a più alta permeabilità (localmente), tra il pozzo iniettore e il pozzo produttore, è intrinseca a ogni giacimento eterogeneo, e questi percorsi di flusso preferenziale controlleranno il regime, che la digitazione viscosa sia presente o no.

I metodi che si applicano al problema dei percorsi di flusso preferenziali non sono stati ampiamente sviluppati. Una volta che i percorsi preferenziali si sono formati, una strategia è quella di iniettare un tampone di fluido che entri in essi, proprio come ha fatto il fluido precedentemente iniettato. La composizione chimica di questo tampone è scelta in modo che esso reagisca una volta che ha riempito i percorsi di flusso preferenziali. La reazione riduce la permeabilità della roccia dentro il percorso, per esempio con la precipitazione di un solido sulle superfici dei granuli della roccia, oppure aumenta la viscosità del fluido di trasporto, tramite per esempio un polimero in grado di reticolare. Entrambi i cambiamenti hanno lo stesso risultato: il percorso occupato dal tampone non è più, per molto tempo, uno di quelli a minore resistenza. I fluidi iniettati successivamente – che possono essere acqua, solventi, o agenti chimici, in base al tipo di processo di recupero – tenderanno a fluire intorno al volume di roccia interessato. Naturalmente si formeranno nuovi percorsi di flusso preferenziale, ma questi passeranno attraverso la roccia che, precedentemente, era stata parzialmente, o non, contattata dal fluido iniettato. L'olio in questi percorsi sarà spiazzato, e il processo potrebbe poi essere ripetuto, in linea di principio, spostando quasi tutto l'olio in posto, ma a portate di produzione molto più elevate di quelle che sono tipiche dei flussaggi maturi d'acqua e di molti processi EOR.

Le sfide tecniche presentate da questa strategia sono numerose. La principale è progettare un tampone chimico. Il tampone ideale deve propagarsi con poca resistenza al flusso, così da riempire la maggior parte del percorso di flusso preferenziale. Il non riuscire a riempire il percorso esistente compromette l'effetto benefico del sistema, poiché i fluidi iniettati successivamente riusciranno certamente a penetrare nella parte non riempita. È importante considerare la resistenza di un flusso acquoso durante il posizionamento. Altrimenti iniettare un sufficiente volume di tampone richiederà molto più tempo di quanto sarebbe desiderabile, oppure l'iniezione avverrà a una pressione superiore a quella di fratturazione. La frattura che ne deriverebbe creerebbe un percorso preferenziale che interesserebbe un ridotto volume di roccia e così verrebbe vanificato il trattamento. Gli agenti attivi nel tampone dovrebbero diffondersi senza

interagire chimicamente con la roccia o i fluidi della formazione. Anche un grado minimo di interazione per unità di volume porterebbe a una grande perdita di agenti chimici prima che il tampone raggiunga l'estremità, lontana, del percorso preferenziale.

Il tampone chimico sarebbe poi attivato in modo uniforme, così che la mobilità decresca di un fattore elevato (10 o più) nel medesimo tempo dall'inizio alla fine del percorso riempito. Se la mobilità decresce in una certa zona prima che in altre del suddetto percorso, il fluido iniettato successivamente spingerà la parte ancora mobile del tampone intorno alla regione di bassa mobilità e dentro zone della roccia serbatoio in cui non è ancora stata effettuata la rimozione. Quando questa sostanza deviata, con il passare del tempo, avrà una diminuzione di mobilità, l'olio in quelle zone sarà protetto da ulteriori iniezioni di fluidi.

Una volta che la riduzione della mobilità è avvenuta, dovrebbe durare a lungo. Il sottosuolo è un ambiente ostile e la degradazione di materiali come i polimeri è un problema serio, specialmente in giacimenti profondi e caldi. Trovare sostanze o metodi che soddisfino questi severi requisiti di prestazione avrebbe un eccezionale impatto sul futuro dell'EOR.

Punto di vista alternativo sull'efficienza di rimozione

Poiché le portate di produzione realizzabili da un progetto, sia con l'EOR sia con il recupero primario, diverranno sempre più rilevanti nell'industria, è importante rendersi conto che il modello implicito in tutte le attuali tecnologie che si applicano all'efficienza di rimozione ha un fondamentale difetto. In ogni caso, l'obiettivo di queste tecnologie è ridurre la mobilità in alcune parti del giacimento. Questo significa che, nella misura in cui il processo avrà successo nel realizzare questo obiettivo tecnico, la velocità di trattamento – il fluido che si sposta dai pozzi di iniezione a quelli di produzione – diminuirà. In termini economici ciò è controproducente, a meno che il miglioramento dell'efficienza di rimozione conduca alla formazione di significativi banchi di petrolio. Minori flussi contenenti frazioni maggiori di olio potrebbero portare facilmente a profitti superiori, dal momento che molti campi candidati all'EOR producono frazioni di olio molto piccole. Ma, come sopra evidenziato, tali banchi petroliferi non si osservano abitualmente. Inoltre, rischia di rendersi necessario ripetere più volte il blocco dei percorsi preferenziali al fine di crearne di nuovi per recuperare frazioni significative dell'olio rimasto in posto. A meno che il petrolio sia recuperato da ogni percorso preferenziale come banco o cuscino di grande saturazione – e forse anche se si forma un banco – gli incrementi di produzione realizzabili diminuiranno a ogni ciclo. Ne consegue che un requisito critico per il futuro dell'EOR è lo sviluppo di metodi per migliorare l'efficienza di rimozione che al contempo siano affidabili nel formare i banchi d'olio.

Regolando la pressione di fondo pozzo sarebbe possibile mitigare la diminuzione di produttività causata dai processi EOR che riducono la mobilità. Tuttavia, un tampone che chiuda efficacemente la maggior parte di un percorso preferenziale di flusso potrebbe facilmente ridurre della metà l'iniettività in pozzo. Raddoppiare la differenza tra i pozzi di iniezione e quelli di produzione permetterebbe una compensazione, ma la pressione di iniezione è limitata da quella di fratturazione della formazione, quindi tale opzione può essere applicata solo fino a che viene raggiunto quel limite, e ciò aumenterà i costi operativi. Anche ridurre la pressione di fondo pozzo nei pozzi di produzione può aiutare, ma come nel caso dei pozzi di iniezione, non c'è molto margine di aggiustamento. I costi di un sollevamento artificiale sarebbero controbilanciati dagli incrementi di produzione più alti.

È possibile un cambiamento di modello per i metodi che aumentano l'efficienza di rimozione? Per esempio, invece di tappare i percorsi migliori in un giacimento allo scopo di forzare il fluido attraverso dei nuovi percorsi che diventeranno, a loro volta, i prescelti, perché non indurre l'olio stesso ad alimentare le direzioni preferite? Come sopra evidenziato, questo può di fatto essere il modo in cui molte iniezioni di fluidi miscibili e di tensioattivi agiscono nel giacimento, sebbene essi non siano stati progettati per questo meccanismo.

Il problema fondamentale dell'estrarre petrolio da zone non invase è che gli incrementi di produzione saranno verosimilmente bassi. Questo perché la forza che guida il movimento del petrolio è comunque piccola. Se il petrolio non si muove come banco dalle zone non invase in seguito alle forze viscose, rimangono a disposizione soltanto i gradienti della pressione capillare, il potenziale chimico, le energie superficiali, o altri meccanismi. Tali gradienti possono agire, per esempio, durante l'iniezione d'acqua in rocce serbatoio carbonatiche fratturate. L'acqua viene spontaneamente imbibita nei blocchi della matrice, inducendo l'olio a drenare nel reticolo di fratture, da dove può essere estratto. Se questi gradienti possono essere resi abbastanza alti, per esempio alterando la salinità dell'acqua salmastra della formazione o la bagnabilità della roccia serbatoio, è ammissibile che gli incrementi di produzione possano di conseguenza aumentare. Nel caso dell'efficienza di rimozione, comunque, la produzione complessiva sarà proporzionale all'area della superficie matematica che separa il volume del percorso di flusso preferenziale dal resto della formazione. Probabilmente, quest'ultima è molto più piccola dell'area di imbibizione in giacimenti fratturati, e così le portate osservate o dedotte in quei giacimenti possono non essere raggiungibili nel recupero estrattivo da zone non invase.

Le direzioni preferenziali di flusso nascono a causa della posizione del pozzo. Pertanto un altro modo di variare il paradigma dell'efficienza di rimozione sarebbe quello di creare nuovi e migliori passaggi chiudendo tutti i pozzi esistenti e perforando una nuova serie di pozzi di iniezione e di produzione in posizioni diverse. Questa è un'idea radicale per un'industria dove il costo di realizzazione di un pozzo è alto. Infatti, come detto sopra, la perforazione di infittimento, che non richiede l'abbandono dei pozzi esistenti, è un metodo ampiamente praticato per prolungare la vita di un giacimento, e probabilmente sarebbe praticato ancora di più se i costi di perforazione fossero più bassi. Ma se i costi di perforazione diminuissero, per esempio di due ordini di grandezza, imporre un nuovo schema di pozzi in un campo potrebbe essere il modo più semplice per ottenere una migliore efficienza di rimozione senza una diminuzione delle portate di produzione.

L'eterogenea permeabilità in un giacimento rappresenta un handicap per ogni metodologia di recupero nella quale i fluidi siano spinti all'interno di un giacimento da una serie di pozzi, mentre altri pozzi li producono. Questo include sia l'iniezione di acqua come pure tutti i metodi EOR non termici.

Sviluppi della tecnologia al di fuori dell'industria petrolifera e dell'EOR

Visione d'insieme

Sviluppi esterni all'industria petrolifera possono influenzare il futuro dell'EOR in due modi. Il primo è sostituire gli idrocarburi nelle applicazioni finali, l'altro è permettere a nuove metodologie di produrre petrolio. Qui considereremo entrambe le ipotesi.

Circa i due terzi di ogni barile di petrolio sono utilizzati per lo spostamento di merci e persone. La sostituzione della benzina, del gasolio, dell'olio combustibile, del jet fuel, ecc. con altri combustibili diminuirà ovviamente la richiesta di petrolio, ma a causa della pura e semplice dimensione dell'attuale economia basata sugli idrocarburi, ogni sostanziale sostituzione richiederà tempi lunghi. Inoltre, la sostituzione può essere difficile o impossibile in alcuni settori (aviazione, marina, autotrasporti su lunga distanza). Queste applicazioni richiedono alcune decine di milioni di barili di petrolio al giorno e ci si aspetta che le richieste aumenteranno. È concepibile che questo livello di produzione possa essere sostenuto per pochi decenni senza far ricorso all'EOR. Perché questo accada, la produzione da fonti non convenzionali dovrebbe avere un aumento abbastanza rapido durante la transizione verso questo livello di domanda più basso. L'aumento deve sostituire la differenza tra la domanda e l'offerta dalle fonti convenzionali, e ci si aspetta che questa differenza aumenti rapidamente.

Un sostituto della benzina avrebbe l'impatto più grande sulla domanda di petrolio, poiché quasi la metà di ogni barile di petrolio diventa benzina. Inoltre, la sostituzione del carburante è attuabile nelle automobili, come mostrato dall'esperienza con l'etanolo, il biodiesel, i gas di petrolio liquefatti e il gas naturale compresso, e con i motori elettrici e quelli ibridi benzina/elettrico. Comunque, nessuna di queste alternative copre attualmente una grande quota di mercato. Una ragione è che i motori a combustione interna di benzina hanno di fatto fissato lo standard per le aspettative di prestazione dei consumatori. Una ragione più pragmatica, che ha anche implicazioni più ampie, è che i consumatori sono riluttanti a lasciare l'infrastruttura esistente che sostiene le automobili motorizzate a benzina. La benzina è ampiamente disponibile, grazie a decenni di investimenti in raffinerie, oleodotti e reti di distribuzione di superficie. Organizzare una sostituzione richiederà la creazione di un sistema di distribuzione paragonabile a quello per la benzina. Questa è una necessità di proporzioni eccezionali, dato che più di dieci milioni di barili di benzina sono prodotti, distribuiti e consumati giornalmente nei soli Stati Uniti. L'infrastruttura per l'elettricità è abbastanza grande da far sì che le automobili elettriche e gli ibridi benzina/elettricità siano la tecnologia esterna agli idrocarburi che avrà maggiori probabilità di influenzare la domanda di benzina e quindi l'EOR.

Lo sviluppo di combustibili alternativi può essere affrettato da lunghi periodi con petrolio e benzina relativamente costosi. Tali periodi saranno inevitabili se l'EOR e le fonti di petrolio non convenzionale non potranno essere sviluppati abbastanza rapidamente da soddisfare qualsiasi insufficienza della produzione da fonti convenzionali rispetto alla domanda. Così le esigenze dei trasporti stanno avviando un ciclo retroattivo che potrebbe adattarsi a ciascuna di due situazioni abbastanza differenti. In una, automobili e camion leggeri sono alimentati con carburanti non derivati da idrocarburi e la domanda di petrolio è pari a circa la metà di quella che altrimenti sarebbe. Nell'altra, l'EOR, le fonti non convenzionali e l'esplorazione per nuovi campi consentono un consumo crescente di petrolio a un prezzo accettabile.

Giungere all'una o all'altra di queste situazioni richiede colossali investimenti di capitale. Se l'evoluzione verso una situazione o l'altra è lasciata alla forze del mercato, l'andamento dello sviluppo tecnologico sarà determinante. Se ai consumatori è dato di mantenere la loro mobilità con veicoli a carburanti di origine non idrocarburica a costi paragonabili ai livelli storici dei carburanti da idrocarburi, l'incentivo per l'EOR diminuisce. D'altro canto, se l'EOR gioca un ruolo nel mantenere i costi dei carburanti da idrocarburi a livelli accettabili per i consumatori, lo stimolo per i carburanti alternativi su larga scala diminuisce. A questo riguardo,

l'EOR ha il vantaggio di diversi decenni di ricerca e sviluppo, più le infrastrutture esistenti per il trattamento degli idrocarburi.

Naturalmente, se poi effettivamente l'evoluzione sarà interamente lasciata alle forze del mercato è un'altra faccenda. In questa dissertazione, le percezioni dei politici per quanto riguarda la potenzialità dell'EOR nel produrre il petrolio a portate significative sarebbero cruciali. Le questioni sopra discusse per quanto riguarda l'efficienza di rimozione e i banchi di olio rimarranno perciò al centro dell'attenzione.

Microdispositivi e nanodispositivi

Come sopra considerato, la causa fisica del petrolio residuo è la predominanza delle forze capillari a scale di grandezza dell'ordine di 10^{-6} m, la misura dei tipici accessi dei pori della roccia serbatoio. Ora è possibile costruire sistemi microelettromeccanici (MEMS, MicroElectroMechanical Systems), dispositivi le cui parti sono misurate in micron. Tali dispositivi possono essere utili per l'EOR?

Un modo per rispondere a questa domanda è costruire un dispositivo che imiti il comportamento di dispositivi esistenti, un approccio comune per introdurre nuove tecnologie. Nel caso dell'EOR, i dispositivi esistenti sono di solito chimici. I polimeri sono un buon esempio. Aumentare la viscosità dell'acqua aggiungendo a essa un polimero è un modo per migliorare l'efficienza di rimozione. Un ulteriore miglioramento è possibile se la soluzione polimerica si ispessisce per scorrimento. Se una soluzione simile si sposta rapidamente attraverso la roccia, la sua viscosità apparente aumenta. Questo comportamento neutralizzerà la tendenza della soluzione polimerica a spostarsi preferibilmente entro zone già invase.

Si può immaginare un dispositivo che imiti il comportamento dell'ispessimento per scorrimento. Se il dispositivo rileva che sta viaggiando rapidamente, o sta verificando alte velocità di scorrimento, estenderà un microbraccio meccanico. Se il dispositivo rileva che sta viaggiando lentamente, il braccio sarà retratto. Queste azioni muterebbero la effettiva dimensione del dispositivo, così che la viscosità apparente dell'acqua contenente i dispositivi cambierebbe.

Questo è un semplice esempio di un *fluido intelligente*, le cui proprietà mutano in relazione all'ambiente circostante. L'utilità tecnica di tali fluidi è indubbia, ma il fattore chiave per il loro futuro uso nell'EOR è economico. Il costo unitario di un dispositivo fabbricato dovrà essere estremamente economico, quasi infinitesimale, per competere con i fluidi esistenti. Il numero di molecole polimeriche usate in un flusso polimerico è elevatissimo. La dimensione usuale di un tampone è un decimo del volume occupato dall'olio nel giacimento. Per un giacimento medio, questo volume potrebbe essere dell'ordine di 10^6 m^3. Se la concentrazione del polimero in un campione è lo 0,01% in peso – una concentrazione diluita – la massa di polimero richiesta sarebbe 10^2 t. Assumendo un polimero con peso molecolare medio di 10^5 g/gmol, questo equivale a 10^{27} molecole di polimero. I costi di un polimero sono nell'ordine di 2 $ per kg, o 10^{-22} $ per molecola, così acquistare il numero necessario di molecole per il flusso polimerico costerebbe 200.000 $. Acquistare lo stesso numero di dispositivi MEMS allo stesso prezzo richiederà significativi progressi nella tecnologia di auto-assemblaggio.

Questo paragone implica la sostituzione una a una di ogni molecola polimerica con un nanodispositivo. Supponiamo invece che un singolo dispositivo sia tanto efficace nel cambiare la viscosità del fluido di trasporto quanto, per esempio, un milione di molecole polimeriche. Il processo di iniezione di fluido intelligente dovrebbe mettere in campo 10^{21} dispositivi al costo di 10^{-16} dollari, per poter essere competitivo. Chiaramente questo rappresenta un importante ostacolo per l'entrata dei piccoli dispositivi nel mercato EOR.

La causa principale di questo problema è degna di nota, vale a dire le grandi dimensioni dell'industria petrolifera, che giornalmente produce milioni di barili da migliaia di campi in giro per il mondo. Ogni materiale usato largamente in questa industria deve essere disponibile in grandi quantità. Questo porta a una straordinaria pressione per ridurre il costo di quel materiale o per sviluppare dei sostituti meno costosi. Il punto di riferimento che determina cosa sia costoso è il prezzo del petrolio, la materia prima che si sta producendo. Più è costoso il materiale usato in quello stesso processo EOR, meno se ne può usare in quel processo (ecco perché le iniezioni di polimeri e di tensioattivi per l'EOR usano piccoli tamponi di quei componenti attivi). Queste osservazioni sembrano ovvie, ma le loro implicazioni sono importanti nel generare sbarramenti per l'introduzione di nuove tecnologie. Per i nanodispositivi non sono ancora disponibili economie di scala tali per cui i dispositivi chimici esistenti possano trarne vantaggio.

Invece, MEMS e nanodispostivi possono certamente rendere attuabili applicazioni nuove o specialistiche, soprattutto nel campo medico, per il quale non esistono alternative. Tali applicazioni possono essere portate avanti più prontamente poiché non esiste un rapporto di riferimento costo/potenzialità. Alla fine una di queste applicazioni può maturare in un'industria che produce commodity a livello globale e a quel punto sarà più facile decidere se piccoli dispositivi possano fare una differenza paragonabile nell'EOR. Nel frattempo, è difficile prevedere qualsiasi seria applicazione di questa tecnologia all'EOR.

Dato lo svantaggio economico di costruire dispositivi che imitino il comportamento degli agenti chimici esistenti, la scelta ovvia è sviluppare dispositivi in grado di

fare cose che non sono state possibili fino a oggi. Anche in questo caso, ogni nuova tecnologia ha uno svantaggio. I meccanismi responsabili della scarsa efficienza di spiazzamento e della scarsa efficienza di rimozione sono pochi e ben conosciuti. Così, in diversi momenti negli ultimi cinquant'anni, in alcuni processi è stata sviluppata quasi ogni possibile combinazione di meccanismi, sebbene con successo ampiamente variabile. Quindi, un approccio potenzialmente proficuo sarebbe identificare una combinazione di meccanismi per la quale non è stato ancora sviluppato un procedimento efficiente, e poi sviluppare un dispositivo che si rivolge a quella combinazione di meccanismi. Un esempio è la produzione *in situ* di agenti chimici ottimizzanti il recupero (polimeri per migliorare l'efficienza di rimozione, agenti tensioattivi per migliorare l'efficienza di spiazzamento, diluenti per ridurre la viscosità, ecc.). Un processo che creasse questi costosi composti dentro il giacimento avrebbe costi logistici e di materiali molto più bassi ripetto a un altro processo che si procurasse tali composti da fabbriche in superficie e li iniettasse dentro la roccia serbatoio.

I microrganismi che vivono all'interno del giacimento offrono un'opportunità allettante per migliorare l'EOR con la produzione *in situ* degli agenti chimici adatti. Tuttavia, malgrado mezzo secolo di ricerca e sviluppo, pochissimi successi commerciali sono stati registrati nell'EOR con microrganismi. Una ragione è la velocità relativamente bassa di reazione nei sistemi dei microrganismi. Un microdispositivo che produce agenti chimici più velocemente, con una più completa conversione del reagente a prodotto e migliore specificità (minori sottoprodotti), avrebbe un significativo vantaggio sul suo equivalente biologico. Tale dispositivo è per lo meno concepibile, dato l'avvento di dispositivi *lab-on-a-chip* (laboratorio in un chip). Rendere questi ultimi economici è una sfida enorme, dato il basso costo dei microrganismi.

Un argomento contrario a questa prospettiva piuttosto pessimistica è il notevole declino dei prezzi dei dispositivi semiconduttori negli ultimi due o tre decenni. Il primo microprocessore commerciale conteneva 2.300 transistor e costava circa 1.000 dollari quando fu introdotto, nel 1971. I moderni dispositivi possono contenere centomila volte più transistor, sebbene costino dieci volte meno. Il rapporto prezzo/prestazione per i dispositivi MEMS e i reattori microfluidi potrebbe seguire un percorso simile nei prossimi vent'anni. In tal caso, questi dispositivi sarebbero pronti a rivoluzionare l'EOR?

La risposta dipenderà dal risultato macroscopico che può essere ottenuto per dispositivo. Per esempio, un singolo microrganismo può convertire molto lentamente i nutrienti in agenti chimici che migliorano il recupero, però 1 m^3 di roccia spesso contiene miliardi di microrganismi. Prove sulla scala del giacimento di questo tipo di EOR impiegano batteri in centinaia di metri cubi di roccia. Anche ammettendo che un dispositivo possa produrre mille volte la quantità di agente chimico per migliorare il recupero per unità di tempo rispetto a quanto prodotto da un singolo microrganismo, sarebbero comunque necessarie centinaia di milioni di dispositivi per ottenere lo stesso effetto macroscopico dei microrganismi. Fino a oggi, questo tipo di EOR non è stato un successo commerciale. Presumibilmente sarebbe necessario un ordine di grandezza maggiore di dispositivi per un efficiente recupero. Al prezzo di 0,01 dollari per dispositivo, il costo dei materiali per lo sviluppo di un giacimento sarebbe dell'ordine di 10 milioni di dollari. A tale costo, è concepibile che possa essere condotta una prova sul campo. Comunque, il tempo di sviluppo per un dispositivo da 10 μm con questo rapporto prezzo/prestazione deve essere misurato in decenni. Le tendenze attuali nello sviluppo di dispositivi non sono mirate a ottenere alte velocità di trattamento del fluido o ad aggregare molti dispositivi per produrre grandi quantità di prodotto di reazione.

La limitazione della dimensione a 10 μm è decisiva se i dispositivi devono essere disposti a grande distanza all'interno del giacimento, per stabilire una zona di effettiva produzione di agenti chimici. Quanto più lontana dal foro del pozzo si estende la zona, tanto maggiore è il tempo che vi trascorreranno le specie di reagenti nell'acqua di iniezione. Più lungo è il tempo di permanenza, più lenta è la velocità di reazione necessaria per produrre la desiderata concentrazione dei prodotti chimici per il recupero migliorato, nel fluido che lascia la zona di reazione. Velocità di reazione più lente sono naturalmente più facili da ottenere, specialmente per i composti complessi da produrre e nei piccoli dispositivi da collocare. Così c'è un forte incentivo per fare i dispositivi abbastanza piccoli da muoversi attraverso i tipici accessi dei pori di una formazione, che possono essere di 10 μm o meno.

In ogni applicazione pratica, queste zone di reazione verranno costituite attorno ai pozzi di iniezione. La grande scala delle operazioni petrolifere in campo comporta che in questi pozzi siano necessarie notevoli portate di iniezione. Così, per ottenere un tempo di permanenza apprezzabile, la zona di reazione ha bisogno di estendersi metri o decine di metri dal foro del pozzo. Questo provoca stringenti criteri di rendimento per i dispositivi. La propagazione di particelle – microrganismi, silt fini, o altri colloidi – attraverso un mezzo poroso non è facile, perché è possibile una gamma molto ampia di comportamenti. Le particelle possono essere filtrate per esclusione dimensionale quando incontrano un restringimento più piccolo del loro diametro, oppure possono essere filtrate sulle superfici dei granuli nel mezzo poroso per combinazione di forze di bassa intensità. Questi processi sono stati studiati per oltre un secolo in diversi contesti, inclusa la depurazione dell'acqua, la filtrazione degli argini fluviali e il danneggiamento dei serbatoi a causa del passaggio delle particelle fini. Malgrado ciò, l'argomento rimane un'area attiva di ricerca,

specialmente quando fluidi immiscibili occupano il mezzo poroso, che è la condizione tipica di tutti i giacimenti. Per esempio, il movimento dei batteri in un mezzo poroso è stato ampiamente studiato, e il comportamento osservato varia dal completo intrappolamento, non appena i batteri entrano nel mezzo poroso, al trasporto lungo il percorso tra un pozzo e l'altro. Un'altra strada di ricerca tenta di spiegare l'osservazione più volte effettuata che particelle troppo piccole per essere deformate e troppo grandi per essere filtrate vengono nondimeno intrappolate in un mezzo poroso. Come risultato, la maggior parte dei modelli del trasporto colloidale sulla scala del campo è essenzialmente empirica. I parametri nei modelli possono essere relativi a descrizioni meccanicistiche, ma l'accertamento dei valori di questi parametri richiede sperimentazione. Così, ottenere un modello efficace per la collocazione di microdispositivi nel giacimento di per sé rappresenterà una sfida della ricerca e, anche se i ricercatori riusciranno a completare la complessa costruzione di un dispositivo che converta rapidamente semplici specie chimiche in entrata in composti complessi utili nel recupero del petrolio, non potrà essere dato per scontato che il dispositivo sia applicato nella realizzazione dell'EOR.

Nanoparticelle

Il costo dei micro- e dei nanodispositivi che sarebbero utili per l'EOR sarà elevato, almeno per alcune delle prime generazioni di dispositivi, poiché ne è necessaria la progettazione. Invece, nanoparticelle e insiemi nanostrutturati (gruppi di particelle) possono essere utili in virtù della loro dimensione e non necessariamente a causa della funzionalità incorporata nella particella (le molecole dei tensioattivi formano micelle in soluzione acquosa e, riguardo a questo, l'EOR ha usato dispositivi nanostrutturati per decenni). Conseguentemente, essi sarebbero più economici da produrre e utilizzare e permetterebbero un primo passo più allettante verso l'impiego della nanotecnologia nell'EOR.

Un esempio dell'applicazione di nanoparticelle per l'EOR sarebbe la catalisi chimica all'interfaccia olio/acqua all'interno del giacimento. Particelle al disotto del micron potrebbero essere diffuse per lunghe distanze all'interno della formazione. La tendenza delle particelle ad accumularsi alle interfacce fluido/fluido è ben conosciuta. Se le particelle contengono appropriati metalli, esse avranno qualche intrinseca attività catalitica. La presenza di tali particelle all'interfaccia olio/acqua potrebbe favorire la rottura delle molecole a catena lunga in catene più corte, diminuendo la viscosità della fase olio. Questo effetto sarebbe migliore a temperature del giacimento più alte. Se combinato con l'aggiunta di calore al giacimento, come nelle applicazioni per il greggio pesante e per le sabbie asfaltiche, l'effetto potrebbe essere consistente. Con appropriati additivi nell'acqua, può essere possibile convertire alcune molecole di idrocarburi in agenti chimici che migliorano il recupero. Se sono necessarie temperature più alte per far avvenire a condizioni economiche queste reazioni, la migliore conduttività termica delle particelle che portano i metalli favorirà il flusso di calore attraverso la formazione.

La principale sfida in questa applicazione è determinare se sono realizzabili reazioni che sarebbero utili per l'EOR. Una sfida secondaria è raggiungere velocità di reazione sufficientemente rapide. I reattori catalitici generalmente immergono le particelle reagenti, così che la resistenza al trasferimento di massa tra la maggior parte del fluido e i siti di reazione sia quanto più bassa possibile. Nel giacimento, le particelle si raccoglieranno all'interfaccia della fase, aumentando la resistenza al trasferimento di massa. Come per tutti i metodi EOR, le particelle devono essere facilmente separate dall'olio prodotto, o progettate per non interferire con operazioni di raffinazione. Questo non è un requisito di scarsa importanza, data la scala della capacità di trattamento nelle raffinerie.

Microrganismi progettati

La biotecnologia è un campo in rapida crescita. Mentre le sue applicazioni fino a oggi non si sono concentrate sul recupero del petrolio, le tecniche di ingegneria genomica e di ingegneria metabolica possono essere utili nell'EOR. L'obiettivo sarebbe migliorare l'attuale stato dell'arte nel MEOR (Microbial Enhanced Oil Recovery).

Attualmente, l'applicazione MEOR più efficace è promuovere la crescita di organismi autoctoni aggiungendo nutrienti nel flusso d'acqua. L'acqua iniettata stabilisce sempre percorsi preferenziali di flusso, riducendo l'efficienza di rimozione del processo di recupero. I nutrienti aggiunti provocano la crescita di biomassa nei percorsi preferenziali di flusso. L'aumento in biomassa occlude i pori, diminuendo la permeabilità. Successivamente l'acqua iniettata viene deviata lontano da questi tragitti e in zone dove, in precedenza, ne era fluita poca.

Una versione di minor successo di MEOR tenta di utilizzare microrganismi *in situ* per convertire i nutrienti nell'acqua iniettata e una sorgente di carbonio in biopolimeri, biotensioattivi, o altre molecole che migliorano il recupero. Per i microrganismi uno dei più severi limiti del rendimento è la cinetica di reazione. I microrganismi sono posizionati nel giacimento in vicinanza del pozzo di iniezione. Flusso radiale significa che i nutrienti iniettati (e la sorgente di carbonio, se immessa) passano attraverso la zona che contiene i microrganismi in breve tempo. Più velocemente questi consumano i nutrienti, più è piccola la zona nella quale essi devono essere iniettati.

Un altro limite è la specificità. Se l'obiettivo è produrre biotensioattivi, sarebbe preferibile produrre soltanto biotensioattivi. Tuttavia i microrganismi tendono a generare un'ampia gamma di prodotti.

Un altro limite ancora è la robustezza. Molti microrganismi che producono un agente chimico capace di migliorare il recupero non sono molto adatti alle alte temperature o salinità dei giacimenti.

L'ingegneria genomica potrebbe occuparsi di questi limiti. Invece di coltivare specie conosciute di batteri naturali per creare prodotti utili e tentare di adattarli alle condizioni del giacimento, si potrebbero identificare in ogni microrganismo i geni responsabili per esprimere un prodotto voluto. Collocare questi geni in un batterio termofilo potrebbe produrre una specie con una prestazione *in situ* molto migliore. Dal momento che vengono continuamente sviluppate tecniche per una tale identificazione e manipolazione, potrebbe essere possibile migliorare notevolmente il rendimento del precedente MEOR. Il potenziale prezzo da pagare è che i batteri progettati sarebbero rilasciati nell'ambiente. Anche se il rilascio sarebbe controllato, ottenerne l'approvazione potrebbe tuttavia essere difficile. La possibilità che i microrganismi progettati raggiungano il pozzo di produzione porterebbe a ostacoli supplementari nelle concessioni e nelle approvazioni.

L'ingegneria metabolica offre un approccio meno drastico al superamento dei vincoli. L'idea è identificare la sequenza metabolica – il ciclo di reazioni sequenziali – per mezzo della quale un microrganismo converte una molecola organica in un prodotto voluto. Esaminando questa sequenza e la sua relazione con altre sequenze nell'organismo, si possono identificare composti che potrebbero accelerare la sequenza desiderata, o inibire altre sequenze che competono per la stessa sorgente di carbonio, o convertire quest'ultima in prodotti diversi dal composto desiderato. Il microrganismo in sé non è geneticamente modificato, il che forse attenua alcuni dei problemi di regolamentazione associati al suo utilizzo nel sottosuolo.

Rimane da vedere quale miglioramento della prestazione, nelle condizioni del giacimento, potrebbe essere ottenuto con questi modi. I risultati di laboratorio e in campo con microrganismi non progettati suggeriscono che aumentare la velocità e la specificità della conversione della sorgente di carbonio sarebbe un traguardo desiderabile, almeno nella prima fase. Comunque, ciò potrebbe oltrepassare i limiti dell'ingegneria metabolica. Il meccanismo dei microrganismi potrebbe essere incapace di funzionare così intensamente. Non è scontato che l'ingegneria genomica sia un efficiente mezzo per sviluppare specie che convertono i nutrienti più rapidamente, anche se dovrebbe essere abbastanza efficace per sviluppare microrganismi più versatili.

Previsione

Il futuro dell'EOR nei prossimi decenni assomiglierà al suo passato per il fatto che l'economia dominerà le questioni tecniche. L'EOR è stato studiato e sviluppato per diversi decenni, ma il numero di progetti EOR è sempre stato una frazione molto piccola dell'attività globale. Un prezzo del petrolio mantenuto alto renderà l'EOR più attraente, ma lo sviluppo dell'EOR di origine non termica ha poca probabilità di diffondersi fino a che non emerga un divario tra la domanda e la capacità di offerta dai giacimenti convenzionali e di greggio pesante. Tale divario può verificarsi presto, benché in passato molte previsioni sul suo arrivo si siano dimostrate errate. Prima di questo evento, non è verosimile che ci sia un incentivo sufficiente per l'industria o per i governi volta a ricercare significative innovazioni nell'EOR. In questo senso, il futuro dell'EOR assomiglierà di nuovo al suo passato, a mano a mano che ulteriori miglioramenti ai metodi sperimentati ne estenderanno l'applicabilità a più campi.

Una delle ragioni principali per il fallimento di uno sviluppo diffuso dell'EOR nel passato è che le metodologie non hanno portato a grandi incrementi di produzione. Questi incrementi sono stati di solito molto più bassi dei precedenti picchi dei ritmi di produzione da un giacimento, e molto più piccoli delle portate di produzione primaria in campi nuovi. Perciò l'investimento dell'industria tende ad andare a favore di progetti diversi dall'EOR. Se questa tecnologia deve dare un contributo sostanziale nel futuro – e tale contributo può essere una questione di grande importanza internazionale se emerge un divario tra la domanda e l'offerta – è necessario un cambiamento nel modello. Piuttosto che concentrarsi sul tradizionale obiettivo di recuperare olio supplementare, l'EOR dovrebbe concentrarsi sui grandi incrementi di produzione. Questo in linea di principio è realizzabile, se possono essere formati banchi di olio, ma di fatto la maggior parte dei progetti ha soltanto rallentato la diminuzione dell'andamento della produzione del campo, piuttosto che aumentarlo sostanziosamente.

I processi EOR in giacimenti convenzionali solitamente non si risolvono nell'arrivo dei banchi di olio ai pozzi di produzione. I banchi sono attesi sulla base della sperimentazione e della teoria classica e se essi non si materializzano le basse portate di produzione sono inevitabili. L'eterogeneità delle proprietà di flusso comuni a tutti i giacimenti è la ragione principale dell'assenza di banchi di olio e da ciò deriva la mancanza di sviluppo dell'EOR. Questa è un'affermazione che non ha nulla di straordinario, ma troppo poco è stato realizzato in risposta. Infatti tutti gli approcci proposti e sperimentati fino a oggi per migliorare l'efficienza di rimozione sono progettati in modo tale da rendere più difficile l'aumento delle portate di produzione, perché tutti vertono sulla riduzione della mobilità lungo le direzioni preferenziali di flusso nel giacimento. Soltanto se l'approccio identifica con successo un banco d'olio, l'incremento di produzione può aumentare, e questo succede

raramente. Così, c'è un fondamento logico per un altro cambiamento nel modello.

Piuttosto che sviluppare metodi che ostruiscano i percorsi di miglior flusso nel giacimento, le metodologie dovrebbero cercare di approfittare di questi percorsi, inducendo l'olio a spostarsi al loro interno da altre zone della formazione. I metodi progettati, partendo dal presupposto che i fluidi iniettati si muovano attraverso la roccia contenente l'olio, hanno scarse probabilità di essere adeguati vista la situazione che spesso si presenta in campo, dove i fluidi iniettati avanzano intorno e al di là della roccia che contiene l'olio.

È poco probabile che gli sviluppi della tecnologia al di fuori dell'industria petrolifera stiano per cambiare il futuro dell'EOR a breve e medio termine, a eccezione della possibile sostituzione delle automobili a benzina e gasolio con veicoli elettrici o ibridi. All'interno dell'industria petrolifera, la tecnologia che ha maggiori probabilità di influenzare il futuro dell'EOR è la perforazione. Se il costo per la collocazione di un pozzo di qualsiasi diametro in un giacimento potesse essere ridotto di uno o due ordini di grandezza, questo rivoluzionerebbe tutte le fasi del recupero, ma avvantaggerebbe in particolare l'EOR.

Bibliografia generale

Everdingen A. van, Kriss H. (1980) *A proposal to improve recovery efficiency*, «Journal of Petroleum Technology», July, 1164-1168.

Holm L. (1972) *Residual oil: can we recover it economically?*, Society of Petroleum Engineers, SPE 4495.

Lake L.W. (1989) *Enhanced oil recovery*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.

Lake L.W. *et al*. (1992) *A niche for enhanced oil recovery in the 1990s*, «Oilfield Review», January, 55-61.

National Research Council (1979) *U.S. energy supply prospects to 2010: the report of the Supply and delivery panel to the Committee on nuclear and alternative energy sources*, Washington (D.C.), National Academy of Science.

Netschert B. (1958) *The future supply of oil and gas*, Baltimore (MD), Johns Hopkins Press.

Stalkup F. (1983) *Status of miscible displacement*, «Journal of Petroleum Technology», April, 815-826.

Bibliografia citata

Moritis G. (2004) *EOR continues to unlock oil resources*, «Oil and Gas Journal», 102, 45-52.

NAS (US National Academy of Sciences) (1974) *Energy: future alternatives and risks*, Cambridge (MA), Ballinger.

National Petroleum Council (1984) *Enhanced oil recovery*, Washington (D.C.), National Petroleum Council.

National Research Council (1982) *Outlook for science and technology: the next five years. A report of the National research council*, San Francisco (CA), W.H. Freeman.

Simmons M. (2002) *The world's giant oil fields*, M. King Hubbert Center for Petroleum Supply Studies, Golden (CO), Hubbert Center Newsletter #2002/1.

Steven L. Bryant

Department of Petroleum and Geosystems Engineering
The University of Texas at Austin
Austin, Texas, USA

3.3

Gestione di olio e gas ad alto contenuto di zolfo

3.3.1 Introduzione

Le correnti petrolifere contenenti solfuro di idrogeno, H_2S, in quantità superiori a qualche ppm sono indicate spesso con l'aggettivo inglese *sour* (letteralmente, 'aspro', 'acido'); le origini di questo termine risalgono ai primordi dell'industria dell'olio e del gas, quando vi era l'abitudine di assaggiare l'olio per verificare l'eventuale presenza di H_2S. Il solfuro di idrogeno è un gas incolore, altamente tossico e piuttosto denso (densità pari a 1,39 g/l a 25 °C e a 1 bar; punto di ebollizione −60 °C), molto solubile negli idrocarburi. Ha un caratteristico odore nauseabondo, avvertibile in quantità pari a 1 ppm, ma tende a saturare rapidamente il sistema olfattivo umano, caratteristica che lo rende particolarmente pernicioso. La concentrazione limite per un'esposizione di 8 ore è 10 ppm, mentre una concentrazione di 600 ppm provoca rapidamente disturbi respiratori e morte nei soggetti esposti.

Come è facilmente comprensibile, i giacimenti di petrolio acido hanno sempre posto particolari difficoltà agli operatori. Se, in passato, un giacimento ad alta acidità (contenente H_2S in concentrazioni pari o superiori a qualche unità percentuale in moli) aveva molte probabilità di essere considerato poco attraente allo sfruttamento rispetto ad altre risorse, oggi gli operatori sono disposti a sviluppare campi petroliferi con un contenuto di H_2S anche del 30%. L'interesse per queste risorse è il risultato del sovrapporsi di un insieme di tendenze, tra cui la diminuzione delle risorse petrolifere convenzionali di facile produzione, l'aumento dei prezzi del gas naturale in America Settentrionale e l'apertura agli operatori internazionali dei giacimenti di Russia, Asia centrale e Medio Oriente. Le risorse petrolifere di queste regioni, infatti, sono state caratterizzate storicamente da un'elevata presenza di H_2S e le compagnie petrolifere internazionali si stanno attrezzando per affrontare le difficoltà inerenti a una produzione fortemente acida, in cambio dell'opportunità di operare in queste ricche province petrolifere.

Lo sviluppo delle risorse di olio e di gas ad alto contenuto di zolfo sta dunque rapidamente emergendo come tema industriale e tecnologico di primaria importanza. Tra i problemi posti dai giacimenti acidi ricordiamo, in primo luogo, quelli relativi alla difesa della salute dei lavoratori (HSE, Health Safety Environment), che occorre presidiare lungo tutto il ciclo operativo, dalla fase di esplorazione all'abbandono del campo. L'elevata tossicità del solfuro di idrogeno impone infatti l'adozione di speciali procedure operative per garantire la sicurezza dei lavoratori durante le fasi di trivellazione e di produzione. È necessario anche procedere a un corretto smaltimento del sottoprodotto più comune della lavorazione di gas e oli acidi, lo zolfo elementare (un materiale solido di colore giallo brillante che fonde a 120 °C), per evitare effetti negativi nell'area circostante il sito di produzione.

La presenza di H_2S incide inoltre negativamente sul valore economico di un giacimento petrolifero per diverse ragioni, in primo luogo per la necessità di impiegare materiali speciali per tutte le correnti di fluidi contenenti H_2S e umidità: il costo unitario delle leghe metalliche anticorrosione è fino a dieci volte superiore a quello dell'acciaio inossidabile utilizzato per lo sviluppo dei giacimenti di olio a basso contenuto di zolfo. Anche i processi di addolcimento del gas naturale incidono pesantemente sui costi di investimento e su quelli operativi; per un campo a gas remoto, il limite economico del processo di addolcimento effettuato con le attuali tecnologie viene raggiunto quando il contenuto di H_2S nel gas naturale si aggira intorno al 15% in moli (v. oltre).

La **fig. 1 A** illustra la procedura di trattamento delle correnti di gas acido con la tecnologia tradizionale, che prevede una fase di addolcimento, in cui il solfuro di idrogeno è rimosso dal gas, seguito dal trattamento in un'unità di recupero dello zolfo (SRU, Sulphur Recovery Unit). L'elemento centrale della SRU è l'impianto Claus, che permette di convertire l'H_2S a zolfo elementare.

fig. 1. Schema di trattamento tradizionale per grandi volumi di gas ad alto contenuto di zolfo (A) e schema di processo innovativo che impiega l'addolcimento parziale in combinazione con la reiniezione del gas acido (B).

gas naturale acido (contenente H_2S, CO_2)
unità di addolcimento
gas naturale alla vendita
H_2S
CO_2
unità Claus
zolfo elementare (alla vendita o allo stoccaggio)
H_2S
SO_2, CO_2
unità di trattamento dei gas di coda
emissioni in atmosfera
A

gas naturale acido (contenente H_2S, CO_2)
processo di addolcimento parziale
gas naturale parzialmente addolcito
gas acidi alla reiniezione
unità di addolcimento
gas naturale alla vendita
H_2S
CO_2
unità Claus
zolfo elementare (alla vendita o allo stoccaggio)
H_2S
SO_2, CO_2
unità di trattamento dei gas di coda
emissioni in atmosfera
B

L'effluente gassoso dall'impianto Claus contiene ancora tra il 2 e il 5% dello zolfo totale e deve essere ulteriormente processato in una unità di trattamento del gas di coda (TGU, Tail Gas Unit) per raggiungere gli standard di emissione di SO_2. Le moderne tecnologie permettono di recuperare fino al 99,9% dello zolfo totale separato dal gas naturale. Sono attualmente allo studio nuove soluzioni per il trattamento di grandi volumi e/o elevate concentrazioni di H_2S, allo scopo di ridurre i costi di sviluppo (**fig. 1 B**).

Una delle innovazioni più importanti, che ha avuto origine in America Settentrionale e inizia solo ora a essere applicata a livello internazionale, consiste nell'iniezione della corrente di gas acido separato nel giacimento o in un acquifero sufficientemente profondo e dotato di caratteristiche idonee. In questo modo è possibile eliminare sia i costi delle unità Claus e di trattamento dei gas di coda, sia la produzione di zolfo elementare. A Karachaganak, dove opera in società con altre compagnie, Eni ha adottato una variante di questo processo: l'H_2S rimosso dalla quota della corrente di gas associato, destinata alla produzione di energia sul posto e all'esportazione, è mescolato con il restante gas associato e iniettato nella zona superiore del reservoir (roccia serbatoio). La pressione di iniezione si aggira intorno ai 500 bar e costituisce il record mondiale per questo tipo di operazioni.

Uno dei più importanti obiettivi della ricerca industriale riguarda lo sviluppo di nuovi processi a basso costo, in grado di effettuare una rimozione parziale dell'H_2S dalle correnti gassose con elevato contenuto di zolfo. Questi processi potrebbero essere installati a monte di un tradizionale impianto di addolcimento, per ridurre il volume di solfuro di idrogeno da trattare; particolarmente promettente appare la prospettiva di un loro impiego combinato con la reiniezione del gas acido (v. ancora fig. 1B). Molti vedono nello sviluppo di questa tecnologia di separazione dell'H_2S una premessa indispensabile allo sviluppo economico dei giacimenti con elevato contenuto di zolfo, e le più importanti compagnie petrolifere si stanno muovendo in questa direzione.

Lo zolfo prodotto dall'unità SRU rappresenta un'altra fonte di problemi per gli operatori, soprattutto nel caso di giacimenti situati in località molto remote. Pur rappresentando una delle principali materie prime utilizzate nelle società moderne, con un consumo annuo di circa 60 milioni di tonnellate, lo zolfo soffre da tempo di un eccesso di offerta sui mercati mondiali. Lo zolfo prodotto nelle località più remote è invendibile e deve essere stoccato in enormi blocchi di zolfo elementare solido, del peso di milioni di tonnellate. La prospettiva di uno stoccaggio a lungo termine dello zolfo ha spinto le compagnie a ricercare nuove tecnologie di stoccaggio o soluzioni di smaltimento permanente, in grado di ridurre i rischi economici e ambientali derivanti dallo stoccaggio in blocchi. Continua inoltre a suscitare interesse la possibilità di nuovi impieghi commerciali dello zolfo (v. oltre).

Occorre aggiungere qualche parola a proposito delle operazioni di piccola entità (1-10 t/d di H_2S), come quelle effettuate in Italia e in altri paesi, nelle quali l'H_2S è rimosso e convertito in zolfo mediante un processo redox.

La tecnologia redox è praticata da tempo ma comporta costi molto elevati per tonnellata di H_2S rimossa, è difficilmente applicabile in modo ottimale, diffonde un odore sgradevole e fornisce zolfo di qualità scadente, che non può essere commercializzato ma che occorre smaltire. Anche in questo settore proseguono le ricerche per migliorare le opzioni disponibili.

3.3.2 Origine dell'H_2S negli accumuli di olio e gas

La capacità di predire il rischio geologico relativo all'H_2S durante le operazioni di esplorazione permetterebbe da un lato di individuare con maggior precisione gli obiettivi potenziali prioritari e, dall'altro, di aumentare la sicurezza del personale addetto alla trivellazione. Oggi questo è possibile in misura limitata e solo in quelle aree in cui l'esplorazione e lo sviluppo petroliferi hanno portato a una conoscenza adeguata del sottosuolo. Per realizzare previsioni affidabili del rischio geologico relativo all'H_2S occorre conoscere a fondo i meccanismi che regolano la generazione dell'H_2S, la sua migrazione e il suo accumulo negli strati petroliferi.

Sono stati identificati diversi meccanismi chimici e biologici che possono condurre alla formazione di H_2S (**tab. 1**). Tra questi, i più diffusi e importanti sono probabilmente la riduzione biologica degli ioni solfato (BSR, Biological Sulphate Reduction) e la riduzione termica del solfato (TSR, Thermal Sulphate Reduction; Machel, 2001). La prima è un processo mediato dall'azione riducente di alcuni batteri (SRB, Sulphate Reducing Bacteria) che si verifica in condizioni strettamente anaerobiche. Questi microrganismi metabolizzano gli idrocarburi utilizzando gli ioni solfato presenti nell'acqua salina come elemento accettore di elettroni (ossidante), nel corso di un processo rapido (sulla scala dei tempi geologici) e controllato quasi sempre dalla disponibilità o dalla velocità di diffusione del solfato o di un altro nutriente. Si ritiene che le condizioni che favoriscono questo processo siano: una temperatura compresa tra 40 e 80 °C, la presenza di ioni solfato disciolti e una salinità bassa o moderata dell'acquifero. Si ritiene inoltre che il processo di BSR del greggio comporti l'ossidazione degli idrocarburi lineari saturi e degli alchilbenzeni. L'attività di BSR è inibita quando la concentrazione dell'H_2S nella fase idrocarburica raggiunge circa il 5% in moli, che corrisponde al limite massimo di concentrazione dell'H_2S ottenibile con questo processo; tuttavia, è raro che i processi di BSR diano luogo a concentrazioni di H_2S superiori all'1-2%, a causa di fenomeni di rimozione spontanea di questo composto (v. oltre).

Queste considerazioni si riferiscono alla qualità del petrolio in un giacimento prima del suo sviluppo; tuttavia processi di BSR possono, in condizioni favorevoli, svolgersi anche su una scala temporale più breve, quella

tab. 1. Principali fonti di H_2S negli accumuli petroliferi

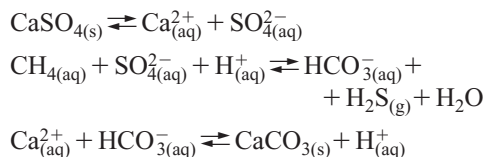
Origine dell'H_2S	Meccanismo di generazione dell'H_2S	Caratteristiche principali
Riduzione biologica del solfato (BSR)	Petrolio + $CaSO_{4(s)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + H_2S + H_2O$ + petrolio e bitume alterati	T massima: circa 80 °C, inibita da alti livelli di salinità. Raramente produce concentrazioni di H_2S nel petrolio superiori a poche unità percentuali in moli
Degradazione di composti solforosi organici	Idrolisi di composti solforosi organici	Generazione di H_2S limitata dal contenuto di zolfo nel petrolio a meno di poche unità percentuali in moli
Reazione con zolfo elementare	$4S + CH_{4(aq)} + 2H_2O \rightarrow CO_{2(g)} + 4H_2S_{(g)}$	Lo zolfo elementare si presenta quasi esclusivamente in tracce nei serbatoi petroliferi
Intrusioni vulcaniche	L'H_2S, generato nel sottosuolo profondo, migra nel serbatoio attraverso profonde fratture o faglie	Limitato alle aree di attività vulcanica; raramente si trova associato agli accumuli di idrocarburi
Riduzione termica del solfato (TSR)	Petrolio + $CaSO_{4(s)} \rightarrow CaCO_{3(s)} + H_2S + H_2O$ + petrolio e bitume alterati	T minima: 120-140 °C Richiede la presenza di anidriti Può produrre H_2S fino al 95%

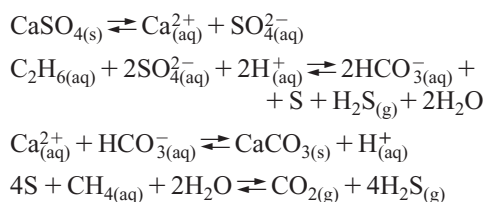
delle operazioni di produzione dell'olio. In effetti, gli operatori del Mare del Nord e del Golfo del Messico conoscono fin troppo bene il fenomeno dell'inacidimento dei giacimenti, nel quale gli ioni solfato presenti nell'acqua marina iniettata sono utilizzati dagli SRB, introdotti probabilmente insieme all'acqua marina, per metabolizzare gli idrocarburi solubili in acqua. Nei casi peggiori, si possono generare in questo modo molte migliaia di ppm di H_2S nei fluidi prodotti, creando problemi molto seri alla compagnia petrolifera. Infatti, possono avere luogo gravi fenomeni di corrosione ed essere necessari costosi interventi di ristrutturazione della piattaforma, se il piano di sviluppo del giacimento è stato pianificato sull'aspettativa di una corrente petrolifera dolce. Ci si può trovare a dover affrontare un problema analogo nella produzione di giacimenti contenenti acqua salina ricca di solfati in un reservoir troppo caldo per consentire il verificarsi di processi di BSR. Quando la temperatura dei fluidi prodotti scende al di sotto degli 80 °C, c'è il rischio che i microganismi SRB si attivino, generando livelli critici di H_2S negli impianti di superficie e nelle condutture. Finora non è stata raggiunta una piena comprensione di questi fenomeni, ma sono in corso ricerche per identificare i fattori che governano i processi di inacidimento in profondità e in superficie (Burger *et al.*, 2005).

Come è stato già accennato, il principale meccanismo responsabile della generazione di alti livelli di concentrazione di H_2S nei giacimenti petroliferi è il processo di riduzione termica degli ioni solfato TSR, a cui viene attribuita la responsabilità della formazione di giacimenti di gas naturale con un contenuto di H_2S che può superare il 95% in moli. Il fatto che non si sia ancora riusciti a comprendere fino in fondo questo fenomeno può essere attribuito sia alla complessità delle reazioni coinvolte, sia alla difficoltà di riprodurre in laboratorio le condizioni di temperatura e pressione elevatissime e la scala temporale in cui si svolgono i processi di TSR. Ciò nonostante, attraverso l'analisi combinata dei casi reali e delle esperienze di laboratorio, è stato possibile comporre un quadro generale di questo processo (Machel, 2001; Cross *et al.*, 2004).

Il processo di TSR comporta la reazione di composti idrocarburici con solfati minerali (anidriti), quali evaporiti o altre litologie miste, in presenza di acqua salina. Queste reazioni avvengono sulla scala temporale geologica e possono causare una modificazione solo parziale dell'accumulo petrolifero. La temperatura minima alla quale il processo comincia ad assumere dimensioni significative è posta da molti autori tra 120 e 140 °C. Si ritiene che la qualità del petrolio, la velocità di scioglimento del solfato e la disponibilità di acqua salina influiscano sulla velocità del processo di TSR e che il pH, la presenza di H_2S e di altri minerali possano agire da catalizzatori del processo. La deposizione del sottoprodotto della reazione, $CaCO_3$ solido, può inibire la reazione completa dei solfati disponibili. Di seguito sono indicate le trasformazioni chimiche proposte nel caso del metano e degli idrocarburi saturi superiori.

Nel caso del metano, si hanno le seguenti reazioni:

$$CaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$
$$CH_{4(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + H^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons HCO^{-}_{3(aq)} + H_2S_{(g)} + H_2O$$
$$Ca^{2+}_{(aq)} + HCO^{-}_{3(aq)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)} + H^{+}_{(aq)}$$

Nel caso dell'etano e degli alcani superiori, si hanno invece le seguenti reazioni:

$$CaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$
$$C_2H_{6(aq)} + 2SO^{2-}_{4(aq)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightleftharpoons 2HCO^{-}_{3(aq)} + S + H_2S_{(g)} + 2H_2O$$
$$Ca^{2+}_{(aq)} + HCO^{-}_{3(aq)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)} + H^{+}_{(aq)}$$
$$4S + CH_{4(aq)} + 2H_2O \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 4H_2S_{(g)}$$

Come viene indicato nel caso degli alcani superiori, uno dei prodotti della reazione di TSR è zolfo elementare. Quest'ultimo può reagire ulteriormente con il CH_4 con formazione di H_2S, ma può anche essere incorporato chimicamente in altri componenti del petrolio, come sarà approfondito più avanti, senza escludere la possibilità che permangano nel reservoir quantitativi piccoli ma non trascurabili di zolfo elementare. Lo zolfo può essere prodotto anche da altre reazioni, come la seguente:

$$CaSO_4 + 3H_2S \rightarrow CaO + 3H_2O + 1/2S_8$$

I processi di TSR si svolgono nelle stesse condizioni di temperatura dei processi di maturazione termica e contribuiscono a modificare la qualità dell'olio. Le reazioni di TSR coinvolgono di preferenza gli idrocarburi saturi presenti nel petrolio, il meno reattivo dei quali è il metano. Di conseguenza, i processi di TSR causano un incremento relativo nel greggio del metano e dei componenti aromatici, nella fascia di temperature più bassa in cui si verificano. Ciò nonostante, la relazione tra processi di TSR e gravità API è piuttosto debole, a causa della possibile formazione di benzotiofeni e di composti aromatici solforosi più pesanti, in seguito alla reazione del sottoprodotto zolfo elementare con gli idrocarburi, che compensa il consumo degli idrocarburi pesanti. L'aumento della percentuale di metano può favorire la precipitazione degli asfalteni, con conseguenze negative per la qualità del giacimento. Negli stadi successivi, e a temperature più alte, i processi di TSR favoriscono la formazione di gas naturale secco, con un contenuto di H_2S che può superare il 95% in moli. In queste condizioni, nella fase gassosa possono essere presenti anche quantità non trascurabili di zolfo elementare.

La quantità di H_2S presente in un giacimento è determinata non solo dalla quantità di H_2S generata dalle

reazioni di TSR, ma anche dalla presenza di fattori che possono favorire la sua rimozione dall'olio durante la migrazione o all'interno del reservoir. La presenza di ferro e di altri ioni di metalli di transizione nell'acqua salmastra o nei minerali con cui l'H_2S viene a contatto può causare la rimozione di notevoli quantità di H_2S attraverso la formazione di solfuri metallici (per esempio, pirite). Tra i minerali ferrosi più comuni si trovano la siderite ($FeCO_3$), la magnetite (Fe_3O_4), e la fase argillosa, clorite; ioni ferro si possono trovare anche in altre fasi argillose (Aagard *et al.*, 2001). Quindi, in generale, la formazione di grandi accumuli di H_2S nei mezzi porosi ricchi di argilla è poco probabile. Per la stessa ragione, le rocce carbonatiche, contenenti anidriti, sono quelle in cui è più probabile incontrare grandi accumuli di H_2S. Un altro meccanismo di rimozione dell'H_2S, la sua dissoluzione nell'acqua salmastra, può assumere notevole importanza nel caso di un acquifero idrodinamicamente attivo.

La distribuzione di H_2S in un reservoir può essere piuttosto eterogenea e si ha notizia di casi di estrema, sistematica variazione all'interno di una stessa struttura (Al-Eid *et al.*, 2001). Questo fenomeno può essere il risultato di numerosi meccanismi: per esempio, la migrazione di H_2S nel reservoir può essersi verificata successivamente all'accumulo di idrocarburi, nel qual caso il lento processo di omogeneizzazione del solfuro di idrogeno può risultare incompleto. Una distribuzione eterogenea dell'H_2S può anche verificarsi nel caso in cui nel reservoir siano presenti compartimenti separati idraulicamente, oppure quando argille e altri minerali in grado di rimuovere l'H_2S siano distribuiti in modo ineguale nella struttura.

L'analisi isotopica dello zolfo contenuto nell'H_2S, nei componenti organici solforati dell'olio e nei minerali del reservoir (per esempio, anidriti e piriti) costituisce, se combinata con altre informazioni, uno strumento particolarmente potente per determinare la probabile origine dell'H_2S all'interno della struttura. Il parametro isotopico $\delta^{34}S$ è definito in base a:

$$\delta^{34}S = \left[\frac{(^{34}S/^{32}S)_{campione}}{(^{34}S/^{32}S)_{standard}} - 1 \right] \cdot 1.000$$

dove $\delta^{34}S$ assume il valore zero in corrispondenza allo standard, che è la troilite rinvenuta nel meteorite del Diablo Canyon. Infatti, laddove si sia verificato un processo di TSR, il valore di $\delta^{34}S$ per l'H_2S dovrebbe essere molto simile a quello della fonte di anidrite, e può essere effettivamente utilizzato per identificare tale fonte. In molti casi, i dati isotopici dello zolfo sono stati usati, insieme ad altre informazioni geologiche, per inferire la temperatura minima per l'avvio del processo di TSR nel sistema petrolifero (Manzano *et al.*, 1997). Mentre il parametro $\delta^{34}S$ dei composti solforosi organici in un olio non soggetto a processi di TSR avrà lo stesso valore di quello della roccia madre, lo zolfo incorporato chimicamente nel petrolio in seguito a un processo di TSR tenderà allo stesso valore di $\delta^{34}S$ dell'H_2S. Il processo di generazione di H_2S mediante riduzione biologica del solfato (BSR) è caratterizzato invece da un grande frazionamento isotopico tra solfato e solfuro.

3.3.3 Abbattimento di H_2S in impianti di piccola capacità

La desolforazione degli idrocarburi per rimuovere l'H_2S in eccesso rispetto alle specifiche richieste è uno dei passaggi più costosi del trattamento di correnti gassose acide. Essendo un gas molto tossico, l'H_2S, oltre a dover essere eliminato dalla corrente di idrocarburi con efficienze vicine al 100%, deve anche essere trasformato con ulteriori costi in una specie meno pericolosa, solitamente in zolfo elementare (*Gas* […], 1994). Nei grandi impianti di trattamento, che rimuovono decine di tonnellate di H_2S al giorno o più, si utilizzano di norma i processi Claus. Per capacità più basse, il processo Claus non risulta economicamente conveniente e la trasformazione dell'H_2S è attuata con altri sistemi di conversione, di solito meno efficaci. In questi casi le opzioni tecnologiche adottabili sono sostanzialmente di due tipi: gli assorbenti non rigenerati e i processi redox (Kensell e Leppin, 1996; Quinlan, 1996). Uno dei parametri guida più efficaci per la selezione del processo migliore è la capacità dell'impianto in termini di zolfo rimosso. La **fig. 2** illustra una stima del costo di trattamento di una corrente di gas naturale al variare della capacità dell'impianto. Oltre a mostrare il rapido aumento del costo di trattamento del gas all'aumentare del contenuto di H_2S, la figura mette in evidenza la necessità di adottare tecnologie di desolforazione diverse in dipendenza dalla quantità di H_2S da abbattere.

Per rimuovere da poche decine fino a qualche centinaia di kg di H_2S al giorno da correnti gassose acide di

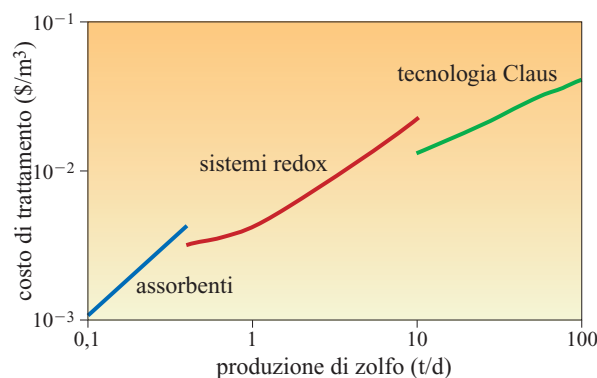



fig. 2. Costi di desolforazione per un impianto di produzione di gas naturale (capacità $= 10^6$ Sm^3/d).

idrocarburi, si utilizzano in genere assorbenti chimici non rigenerati (Foral e Al-Ubaidi, 1995). Il gas acido viene posto in contatto con prodotti chimici solidi o liquidi con cui l'H_2S reagisce producendo una corrente esausta che deve essere smaltita. L'assorbente può costituire il riempimento di una colonna di assorbimento come nel caso dei processi Sulfatreat e Iron Sponge oppure, se si usano reattivi liquidi, si può utilizzare una colonna di lavaggio o iniettare il reattivo, generalmente una triazina o meno comunemente una ammina, direttamente nel flusso di gas acido in condotta. L'iniezione in condotta richiede apparecchiature piccole e semplici (un mescolatore liquido/gas all'ingresso e un separatore all'uscita della condotta) ma, per il costo dei prodotti chimici, non è praticabile per capacità più elevate di poche decine di kg di zolfo al giorno. In generale, l'uso di assorbenti solidi o liquidi non rigenerati consente di raggiungere le specifiche di qualità richieste per il gas con bassi costi d'investimento. I costi operativi sono però elevati, fino a superare i 15 euro per kg di zolfo prodotto. Questi costi sono giudicati accettabili se la quantità di zolfo da eliminare è piccola, ma diventano insostenibili per rimuovere dalle correnti gassose tonnellate di zolfo al giorno.

Reattivi rigenerabili sono stati sviluppati fin dagli anni Quaranta del 20° secolo, ma è a partire dagli anni Settanta che un gran numero di processi di desolforazione basati su reattivi rigenerabili è stato reso disponibile per l'industria petrolifera. La maggior parte di questi processi si basa su reazioni di ossidoriduzione reversibili operate in fase liquida; per questo motivo sono chiamati collettivamente 'processi redox in fase liquida'. I processi redox (Connock, 1996) sono applicabili a capacità produttive nell'intervallo compreso tra le poche centinaia di kg di zolfo al giorno fino al limite di convenienza dei processi ammine/Claus pari a qualche decina di tonnellate di zolfo al giorno.

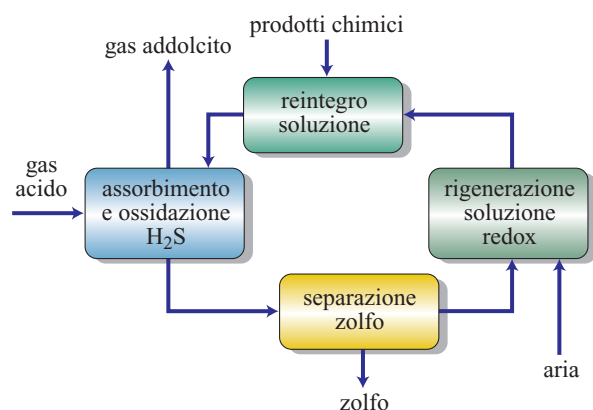
La **fig. 3** mostra lo schema tipico di un processo redox. Nello stadio di assorbimento il gas acido entra in contatto con la soluzione assorbente; l'H_2S reagisce chimicamente

fig. 3. Schema di funzionamento dei processi redox.

con la soluzione e dal reattore esce il gas addolcito. Nella maggior parte dei casi la soluzione contiene un reattivo che ossida l'H_2S a zolfo, in altri l'ossidazione avviene in uno stadio successivo. Dopo l'ossidazione dell'H_2S assorbito, la soluzione circolante, parzialmente esausta, è inviata allo stadio di rigenerazione, dove il ripristino delle capacità ossidanti viene operato con aria attraverso reazioni ossidative generalmente catalizzate. In uno stadio di separazione, inserito a seconda dei casi prima o dopo la rigenerazione, lo zolfo prodotto viene recuperato in forma di sospensione concentrata. Dopo il reintegro della soluzione circolante per ripristinare composizione e volume, questa ritorna al reattore di assorbimento per un nuovo ciclo.

Uno dei primi processi redox a essere sviluppato è stato il processo Stretford (Keene, 1989), basato sull'assorbimento dell'H_2S in una soluzione alcalina e successiva ossidazione a zolfo con la coppia redox $(VO_2^-)/(V_4O_2^{2-})$. Il processo Stretford ha per molti anni coperto una significativa frazione del mercato della desolforazione redox. La presenza di vanadio nella soluzione redox ha portato poi, per motivi ambientali e di sicurezza, ad abbandonare tale processo nella costruzione di nuovi impianti, in favore di processi più sicuri e ambientalmente più accettabili, basati per esempio sulla coppia redox Fe^{2+}/Fe^{3+}. I processi redox in fase liquida che utilizzano soluzioni di sali di ferro sono risultati largamente prevalenti nell'intervallo di capacità di desolforazione compreso tra 0,5 e 20 t/d di zolfo. Centinaia di impianti sono stati costruiti con tecnologia LO-CAT (Merichem GTP, ARI, Wheelabrator, US Filter e altri) e Sulferox (Dow Chemical; Mamrosh e Allen, 1994; Nalg, 1995).

Nonostante il successo commerciale di questi impianti, i processi di desolforazione redox continuano a essere connotati da alti costi e diversi problemi operativi. Alti costi di investimento sono richiesti dai materiali necessari per resistere all'aggressività chimica delle soluzioni ossidanti, pertanto spesso i reattori devono essere costruiti in acciaio inox. Le spese operative sono elevate soprattutto per i costi dei prodotti chimici, che contribuiscono al costo di desolforazione per varie centinaia di euro, e in alcuni casi per più di mille euro, per ogni tonnellata di zolfo prodotto. L'esercizio di questi impianti, inoltre, presenta limiti operativi non trascurabili: dalla tendenza a formare schiume stabili e a depositare zolfo nei condotti ostruendoli, fino a produrre zolfo fuori specifica commerciale, obbligandone la dismissione in discarica. Questi limiti divengono ancora più severi nelle applicazioni ad alta pressione o nelle installazioni in mare.

La risposta ai problemi dei processi redox commerciali è stata lo sviluppo di nuovi processi che mirano a semplificare la chimica redox, a diminuire i costi operativi e a rendere meno problematica la gestione degli impianti (Quinlan *et al.*, 1997). Alcuni dei nuovi processi

adottano solventi organici per evitare i problemi associati alla presenza di zolfo disperso in correnti acquose. Esempi di questa tipologia sono i processi Crystasulf, di Radian International, e Hysulf, sviluppato da Marathon Oil. In altri processi, come Thiopaq, sviluppato originariamente da Paques e poi in collaborazione con Shell Global Solution, si usa una soluzione acquosa basica per addolcire il gas acido. In tal modo nel reattore di assorbimento non si ha generazione di zolfo elementare, che si forma nella fase di rigenerazione con minori problemi operativi, in particolare per le applicazioni in pressione. Il processo Thiopaq appartiene alla tipologia di processi redox che utilizzano reattori biologici (Anders e Webb, 1995). Negli impianti Thiopaq la rigenerazione della soluzione assorbente avviene in un bioreattore dove il solfuro, derivato dall'assorbimento dell'H_2S nella soluzione basica, viene ossidato da microrganismi aerobi a zolfo e in parte a solfato; in questo modo viene rigenerata l'alcalinità usata per l'assorbimento, che altrimenti renderebbe il processo economicamente non sostenibile. L'utilizzo di un reattore biologico per la rigenerazione della soluzione di assorbimento è anche alla base del processo Desulfeen, sviluppato da EniTecnologie (Gianna *et al*., 2004). Nel processo Desulfeen, basato sulla coppia redox Fe^{2+}/Fe^{3+}, la soluzione circolante resa acida per acido solforico è rigenerata in un bioreattore in cui sono presenti batteri *Thiobacillus ferrooxidans*. Questa scelta, consentita dall'uso di ceppi di *Thiobacillus ferrooxidans* capaci di riossidare il ferro a pH acidi, comporta una serie di vantaggi operativi ed economici: minori schiume, migliore separabilità dello zolfo, basso costo dei prodotti chimici, migliore qualità dello zolfo prodotto.

In alternativa ai processi redox in fase liquida, alcuni fornitori stanno sviluppando tecnologie basate su processi termici adattati alle piccole capacità, che si avvalgono delle più veloci cinetiche di ossidazione dell'H_2S ottenibili a temperature relativamente elevate. Un esempio di questa tipologia è il processo di ossidazione diretta proposto da Sulfatreat, in cui l'addolcimento del gas acido si ottiene ossidando l'H_2S con aria, mescolata al gas in quantità stechiometrica, in un reattore catalitico. Le percentuali di rimozione dell'H_2S (intorno al 90%) sono ben lontane da quelle ottenibili con gli assorbenti non rigenerabili o con i processi redox in fase liquida, molti dei quali consentono di desolforare le correnti acide di idrocarburi fino a concentrazioni di H_2S inferiori a 1 ppm vol. I vantaggi sono tuttavia rilevanti: la mancanza di soluzioni circolanti, la durata pluriennale del catalizzatore e la produzione di zolfo liquido di elevata purezza.

Molte delle nuove tecnologie di desolforazione per basse capacità sono state sviluppate fino alla scala pilota/dimostrativa e in alcuni casi sono state applicate a impianti industriali. Tuttavia, nonostante la disponibilità di numerosi nuovi processi (quelli citati sono solo una parte di quelli apparsi nella letteratura specializzata), l'offerta commerciale continua a essere dominata dai processi tradizionali. Questo quadro potrebbe cambiare nel prossimo futuro: sotto la spinta delle normative ambientali sulle emissioni di zolfo, una crescente frazione delle correnti acide di idrocarburi dell'industria petrolifera è destinata a essere desolforata creando un aumento consistente della richiesta di capacità di desolforazione nell'intervallo adatto ai processi redox. È prevedibile che in un mercato attento ai costi, come quello del trattamento del gas, l'aumento della domanda possa creare spazio per far emergere i processi più innovativi.

3.3.4 Trattamento di grandi volumi di gas ad alto contenuto di zolfo

Le correnti petrolifere acide e il trattamento di grandi volumi di H_2S rappresentano un problema non indifferente per gli operatori dell'industria petrolifera, a causa degli alti costi iniziali e operativi richiesti dalle tecnologie attualmente in uso e della necessità di gestire le enormi quantità di zolfo elementare che vengono prodotte, soprattutto nelle località più distanti. In Canada, nel Medio Oriente e nell'Asia centrale sono in attività impianti in grado di processare correnti di gas acido con un contenuto di H_2S che può arrivare al 30% e con capacità di trattamento pari a diverse migliaia di tonnellate di H_2S al giorno.

Addolcimento del gas acido

Le specifiche di condotta per il gas naturale prevedono in genere un livello massimo di H_2S di 5 ppm. La depurazione, o 'addolcimento', di un gas naturale ad alto contenuto di zolfo è effettuata mediante processi di rimozione selettiva dell'H_2S dal gas naturale, con un elevato recupero degli idrocarburi. Il gas acido così rimosso, che può contenere anche quantità significative di CO_2, COS, CS_2 e mercaptani, è inviato a un'unità di recupero dello zolfo (per esempio, a un impianto Claus) o, come accade sempre più spesso, alla reiniezione (v. par. 3.3.5).

I principali processi utilizzati per l'addolcimento del gas naturale sono basati sull'assorbimento selettivo con solventi, benché alcuni processi di depurazione intensiva facciano uso della tecnica dell'adsorbimento su setacci molecolari. Di seguito sono descritte le principali caratteristiche dei processi attualmente in uso (per un loro esame più dettagliato, v., cap. 3.2). Questi e altri processi sono oggetto di numerose ricerche, condotte dalle industrie del settore con l'obiettivo di ridurre i costi di produzione delle risorse petrolifere ad altissimo contenuto di zolfo (10-30% in moli di H_2S e oltre). Come già accennato (v. par. 3.3.1), la maggior parte degli sforzi è

concentrata attualmente sui procedimenti di addolcimento parziale delle correnti di gas naturale con alto contenuto di H_2S a monte dell'impianto di addolcimento finale, con iniezione nel reservoir, o in un'altra struttura geologica profonda, del gas acido separato, in luogo del suo trattamento in un'unità Claus.

Processi di addolcimento consolidati

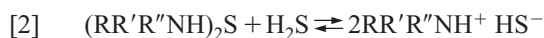
Processi di assorbimento

La selettività dei processi di addolcimento del gas naturale acido può dipendere da un'affinità chimica o da un'affinità fisica. I solventi chimici reagiscono con i componenti del gas acido formando complessi chimici dotati di legami piuttosto deboli. È sufficiente riscaldare questi complessi a bassa pressione per ottenere la loro dissociazione e il conseguente rilascio del gas acido dal solvente. I solventi fisici assorbono i gas acidi per dissoluzione. È possibile ottenere il rilascio dei gas acidi assorbiti dal solvente tramite riduzione della pressione, stripping termico o una combinazione dei due. Ultimamente sono state sviluppate delle miscele di solventi fisici e chimici che uniscono in parte i vantaggi di entrambi; tali miscele sono anche molto spesso rigenerate mediante stripping termico. In tutti i casi, il solvente rigenerato è riciclato all'unità di assorbimento, mentre la corrente di gas acido è inviata all'unità di recupero dello zolfo (SRU). La scelta del solvente è basata sulla composizione del gas, sulle specifiche del gas dolce in vigore, sulle caratteristiche della SRU, ecc. Per un elenco delle principali famiglie di solventi e delle miscele attualmente in uso nei processi di addolcimento del gas naturale, v. cap. 3.2.

Tra i solventi chimici, quelli più utilizzati per la rimozione dei gas acidi dalle correnti di gas naturale sono le alcanolammine (chiamate più comunemente solventi amminici), impiegate sotto forma di soluzioni acquose. I processi con solventi chimici sono particolarmente indicati quando le pressioni parziali del gas acido sono basse e/o si vogliono ottenere bassi livelli di gas acido nel gas residuo. Inoltre, a causa della scarsa solubilità degli idrocarburi nella soluzione acquosa, questi processi risultano particolarmente efficaci per il trattamento di gas ricchi di idrocarburi pesanti. Alcune alcanolammine possono essere utilizzate per rimuovere in modo selettivo l'H_2S in presenza di CO_2.

Di seguito sono descritti i principali processi chimici coinvolti nella cattura dell'H_2S da parte delle ammine:

[1] $2RR'R''N + H_2S \rightleftharpoons (RR'R''NH)_2S$

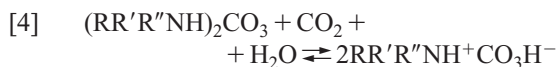
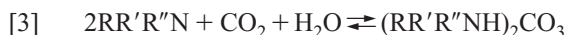
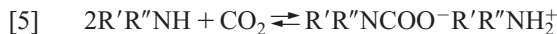
[2] $(RR'R''NH)_2S + H_2S \rightleftharpoons 2RR'R''NH^+ HS^-$

dove R indica un gruppo alcanolo e R′ e R″ possono essere gruppi alchilici o alcanoli, idrogeno o una miscela di entrambi, a seconda che si tratti di un'ammina primaria, secondaria o terziaria. Le alcanolammine reagiscono anche con il biossido di carbonio in due modi:

- formazione di carbonato e di bicarbonato

[3] $2RR'R''N + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (RR'R''NH)_2CO_3$

[4] $(RR'R''NH)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2RR'R''NH^+CO_3H^-$

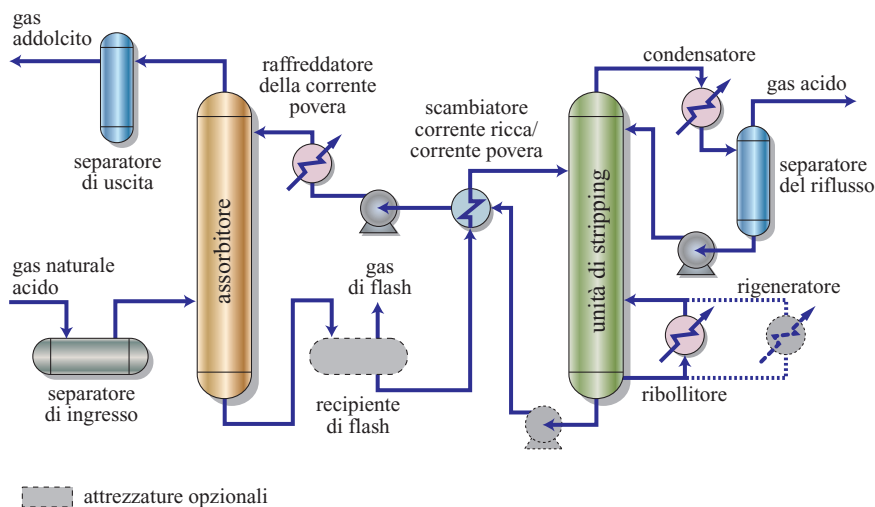
- formazione di carbammato

[5] $2R'R''NH + CO_2 \rightleftharpoons R'R''NCOO^-R'R''NH_2^+$

Le reazioni [1] e [2] sono rapide, mentre la [3] e la [4] sono lente.

La struttura chimica dell'ammina influisce notevolmente sulla sua reattività verso l'H_2S e il CO_2 e può essere usata per accrescere la selettività verso l'H_2S. Le ammine stericamente impedite hanno maggiore basicità e reagiscono più rapidamente con l'H_2S, ma hanno una minore tendenza a formare carbammato (la formazione di carbammato è totalmente esclusa nel caso delle ammine terziarie). I vantaggi di una rimozione selettiva dell'H_2S comprendono la necessità di operare con velocità di flusso della soluzione più basse, concentrazioni più elevate di H_2S nel gas acido separato e minori dimensioni delle unità di rigenerazione dell'ammina. In molte applicazioni industriali, l'obiettivo del trattamento è la rimozione del solo H_2S dalla corrente gassosa, quando per esempio il rapporto H_2S/CO_2 è particolarmente basso (come negli impianti Claus di trattamento del gas di coda) e nel gas naturale con un contenuto di CO_2 pari o inferiore a quello richiesto dalle specifiche del gas commerciabile.

Il processo fondamentale del lavaggio con ammina consiste nel porre a contatto il gas (ad alta pressione) con il solvente in controcorrente, in una colonna di assorbimento a piatti o a riempimento (**fig. 4**). Una percentuale significativa degli idrocarburi coassorbiti è recuperata riducendo la pressione dell'ammina ricca in un recipiente di flash. Infine, il solvente chimico è rigenerato, dopo scambio termico e filtrazione, in una colonna di distillazione operante alla pressione di circa 1 bar.

I processi che utilizzano solventi fisici sono basati sull'assorbimento fisico dei gas acidi e utilizzano uno schema di processo simile a quello dei solventi amminici (v. ancora fig. 4), con l'aggiunta di una serie di unità di flash tra la colonna di assorbimento e quella di rigenerazione. I processi con solventi fisici sono particolarmente indicati quando la pressione parziale del gas acido nella carica è alta (superiore a circa 345 kPa), il contenuto di idrocarburi pesanti è basso e si desidera una rimozione selettiva dell'H_2S. Per raggiungere le specifiche di condotta per l'H_2S sono necessari in genere alcuni trattamenti supplementari o una miscelazione. L'interesse verso questi processi deriva dai bassi costi energetici della rigenerazione, effettuata per distillazione istantanea in diversi stadi a bassa pressione, o per stripping con gas inerte a bassa temperatura, o per riscaldamento e stripping con vapor d'acqua o con vapori di solvente.

fig. 4. Schema semplificato di un processo per la rimozione del gas acido mediante lavaggio con ammine.

In genere i solventi fisici permettono la rimozione di COS, CS_2 e mercaptani, oltre che dell'H_2S, effettuando simultaneamente, in alcuni casi, una disidratazione del gas. Lo stadio di assorbimento si svolge a temperatura ambiente, o inferiore, per aumentare la solubilità dei gas acidi. I solventi utilizzati sono relativamente non corrosivi e permettono l'impiego di acciaio al carbonio negli impianti. Tuttavia, i solventi fisici assorbono dalla corrente gassosa anche idrocarburi pesanti, il che determina un elevato contenuto di idrocarburi nella corrente di gas acido, come anche l'eventualità di considerevoli perdite di idrocarburi. Per i principali processi di assorbimento fisico, v. cap. 3.2.

Uno dei più recenti sviluppi nella tecnologia di addolcimento del gas naturale è costituito dai solventi ibridi, che utilizzano una miscela di solventi chimici e fisici allo scopo di sfruttare le caratteristiche più favorevoli di entrambi (per esempio, la selettività per il CO_2 o i mercaptani) e possono essere adattati alle esigenze specifiche delle diverse applicazioni. Per esempio, le miscele di solfolano e diisopropanolammina (DIPA) o metildietanolammina (MDEA) utilizzano il solvente fisico solfolano in un mezzo acquoso e permettono la rimozione di H_2S, CO_2, COS, CS_2, mercaptani e polisolfuri. Si usa la DIPA quando si desidera una rimozione completa di H_2S, CO_2, e COS, mentre la MDEA è indicata per la rimozione selettiva di H_2S in presenza di CO_2, con rimozione parziale di COS. I principali vantaggi sono rappresentati dai bassi consumi energetici, dagli elevati carichi di gas acido e dalla bassa corrosività del solvente. Gli svantaggi sono quelli tipici dei solventi fisici e chimici: assorbimento di idrocarburi pesanti nella corrente di gas naturale e necessità di rigenerazione del solvente chimico per le correnti gassose contenenti CO_2.

Processi di adsorbimento

I processi di adsorbimento con setacci molecolari 13X e 5A sono utilizzati in un'ampia varietà di applicazioni che richiedono gas estremamente puro. Questa tecnologia fornisce una rimozione simultanea dell'acqua e dei gas acidi, fino a livelli molto bassi di acqua (0,1 ppm vol). I setacci molecolari a pori larghi come il 13X effettuano anche la separazione dei mercaptani. In presenza di CO_2, tuttavia, i setacci molecolari 13X tendono a catalizzare la formazione di COS attraverso la reazione tra H_2S e CO_2. Attualmente sono attive unità commerciali con capacità fino a $6 \cdot 10^6$ Sm^3/d (m^3 standard al giorno). Tali unità possono essere dotate di due o tre letti di adsorbimento e di unità di rigenerazione termica dei setacci molecolari. La presenza di tracce di glicole, di prodotti di degradazione del glicole o di olio può causare l'avvelenamento del setaccio molecolare.

Processi di addolcimento parziali

L'attuale tendenza dell'industria alla reiniezione dei gas acidi, quale mezzo per ridurre il volume di zolfo elementare prodotto nelle operazioni petrolifere, ha importanti implicazioni nei processi di addolcimento del petrolio. Qualora vengano trattati volumi limitati di H_2S, può risultare conveniente usare i processi di addolcimento tradizionali, per ottenere un gas trattato che rispetti le specifiche di condotta e un gas separato da reiniettare nel sottosuolo. Nel caso di operazioni di dimensioni molto ampie, si sta esplorando invece la possibilità di sviluppare processi di addolcimento parziale, da effettuarsi a monte di un'unità terminale di addolcimento di tipo tradizionale (**fig. 5**). L'idea alla base di queste ricerche è che sia possibile sviluppare processi di addolcimento parziale in grado di rimuovere una parte consistente (50-95%) dell'H_2S a un costo unitario molto più basso di quello dei processi tradizionali.

Questa tecnologia potrebbe essere la chiave per rendere economicamente conveniente lo sviluppo di risorse di gas ad alto contenuto di zolfo in Medio Oriente e in Asia centrale, che altrimenti avrebbero costi di trattamento

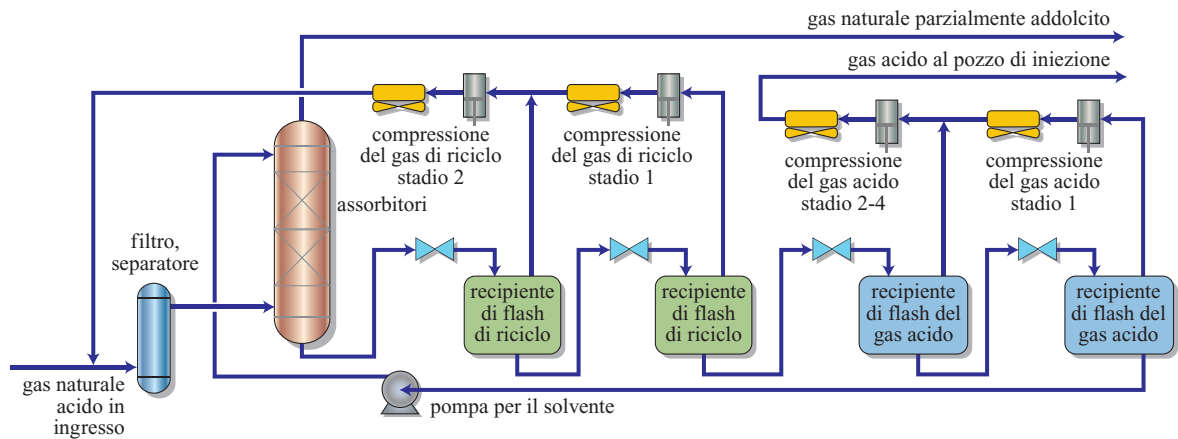



fig. 5. Diagramma del processo di addolcimento parziale del gas di Kwoen (Palla *et al*., 2004b).

molto vicini al valore commerciale del gas naturale addolcito. Per illustrare questo punto, nella **tab. 2** è riportata una stima dei costi totali di un processo di addolcimento del gas naturale (ca. 7 milioni m^3/d) contenente il 19% in moli di H_2S, ipotizzando l'uso della tecnologia tradizionale (addolcimento con ammine, processo Claus, pulizia del gas di coda e stoccaggio dello zolfo) e un'ubicazione remota. Il costo di trattamento, ca. 0,80 dollari/MBtu di gas trattato, equivale o è superiore al valore di mercato dello stesso gas naturale per molte località remote. Quindi si può dire che oggi il limite di sostenibilità economica dello sfruttamento di un giacimento di gas naturale acido situato in una località remota coincide approssimativamente con un contenuto di H_2S del 15% o meno. Una conclusione analoga viene raggiunta da Lallemand e Minkkinen (2002): benché sia molto difficile prevedere il futuro valore di mercato del gas dei giacimenti remoti, questa analisi evidenzia fino a che punto il costo dei processi tradizionali di addolcimento del gas sia di ostacolo allo sviluppo di queste risorse e l'importanza economica che potrebbe assumere la scoperta di una soluzione del problema.

tab. 2. Costi per unità di gas trattato con tecnologia tradizionale (addolcimento con ammine, Claus, TGU, stoccaggio dello zolfo) per un gas associato con un contenuto di H_2S del 19%

	DOLLARI/MBTU	DOLLARI/T DI ZOLFO
Materiali	0,001	0,118
Impianti	0,19	24,82
Stoccaggio dello zolfo	0,06	8,00
TOTALE, COSTO VARIABILE LORDO	0,25	32,93
Coprodotti a credito (vapore)	0,11	14,40
TOTALE, COSTO VARIABILE NETTO	0,14	18,53
Costi fissi	0,10	12,59
TOTALE, COSTI IN CONTANTI	0,24	31,12
Ammortamento (10%/a)	0,22	29,35
COSTI DI PRODUZIONE	0,46	60,47
Utili (15%/a)	0,34	44,03
COSTO DI PRODUZIONE REMUNERATO	0,80	104,50

I processi di addolcimento parziali consentono anche di aumentare la quantità totale di gas naturale trattato in un impianto di addolcimento già esistente, senza bisogno di aumentarne la capacità di recupero dello zolfo. Il primo esempio di un'unità di addolcimento parziale di grandi dimensioni, basata sul processo Morphysorb e ubicata presso l'impianto di Kwoen, nella Columbia Britannica nord-orientale, in Canada, è stato costruito esattamente a questo scopo (Palla *et al*., 2004a, 2004b). L'unità si serve di un solvente fisico, composto da una miscela di *N*-formilmorfolina e *N*-acetilmorfolina, caratterizzato da un'alta selettività per l'H_2S rispetto al CO_2 e minori perdite di idrocarburi nel gas acido in confronto ad altri solventi fisici; dotato inoltre di una buona stabilità chimica e termica, questo solvente è compatibile con l'ambiente. L'impianto gas di Kwoen è entrato in attività nel 2002 ed è stato progettato per effettuare la rimozione parziale dell'H_2S e lo smaltimento di oltre 875 t/d di zolfo mediante iniezione nel sottosuolo del gas acido separato e liquefatto in un reservoir a gas esaurito. L'unità riduce il contenuto di H_2S del gas naturale dal 13,5 al 5,3% in moli, permettendo all'impianto centralizzato di raccolta e depurazione del gas di sfruttare totalmente la propria

tab. 3. Addolcimento parziale del gas all'impianto di Kwoen

Vapore	Carica di gas acido	Gas acido depurato	Gas acido
Flusso (10^6 Sm^3/d)	8,49	7,53	0,96
Pressione (MPa)	7,45	7,38	6,97*
Temperatura (°C)	17	13	49
Composizione (% in moli)			
CO_2	8,60	7,21	19,60
H_2S	13,54	5,33	78,71
CH_4	77,26	86,81	1,47
C_2H_6	0,21	0,23	0,09
C_3H_8	0,02	0,02	0,02
COS	0,02	0,02	0,05
CH_3SH	0,01	0,00	0,04
N_2	0,34	0,38	0,00
H_2O	0,01	0,00	0,04

* Dopo la compressione

capacità produttiva, mantenendo inalterata la propria capacità di recupero dello zolfo. Nella **tab. 3** sono riportate le proprietà e le composizioni delle correnti gassose in entrata e in uscita dall'impianto di Kwoen. Il processo, illustrato nella fig. 5, è stato realizzato con una serie di semplici stadi di rigenerazione flash al posto di una colonna di rigenerazione, in modo da ridurre al minimo i consumi energetici e i costi di investimento. Il gas viene assorbito da una soluzione Morphysorb in due colonne a riempimento in parallelo. Le unità finali di flash del gas acido operano rispettivamente a 0,45 MPa e a 0,18 MPa. Il gas acido in uscita dalle unità finali di flash è compresso a una pressione finale di scarico di 7,6 MPa. Il compressore postrefrigeratore liquefà il gas acido prima della sua immissione in una condotta da 6 pollici (15,24 cm) che lo trasporta per 14 km fino al pozzo di iniezione.

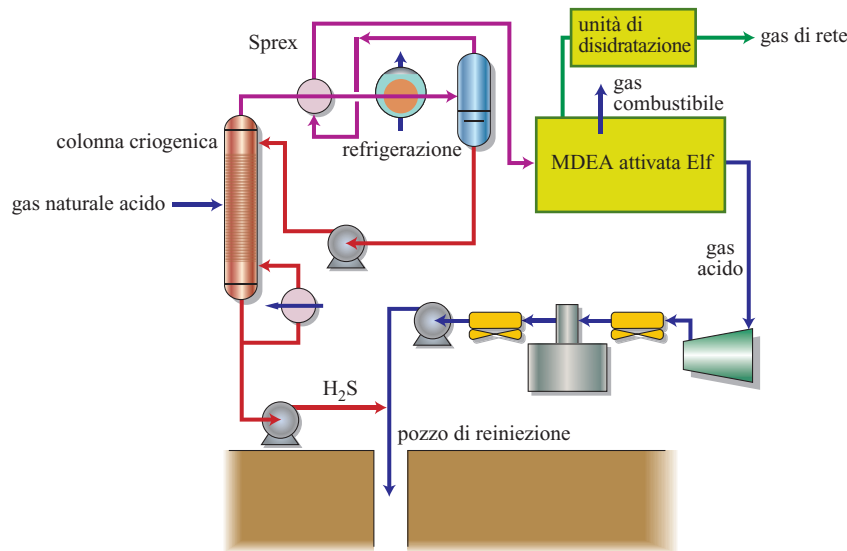
Sempre in questo campo, sono allo studio numerosi processi fisici innovativi che potrebbero servire da base per la separazione parziale dell'H_2S da correnti di gas naturale ad alto contenuto di zolfo (**tab. 4**). Le caratteristiche generali che dovrebbe possedere un simile sistema, in cui il gas acido è destinato alla reiniezione, possono essere così individuate: il gas acido prodotto dal processo di rimozione parziale dovrebbe avere una pressione elevata ed essere possibilmente freddo e secco, per ridurre i costi della compressione alla pressione di formazione; inoltre, il fabbisogno energetico del processo di rigenerazione del gas dovrebbe essere ridotto al minimo, dato che in questo scenario verrebbe a mancare il surplus di energia termica prodotto dall'unità Claus. D'altra parte, in confronto con un progetto di sviluppo commerciale di un giacimento di gas, un processo di addolcimento parziale potrebbe essere meno vincolato dall'efficienza di recupero del metano. Questo accade nelle località remote (per esempio, Tengiz, Kashagan), dove una parte del gas acido che accompagna la produzione di olio è destinata alla reiniezione.

Processo Sprex

Uno schema di rimozione parziale dell'H_2S è stato proposto dall'Institut Français du Pétrole (IFP) e da Total

tab. 4. Processi proposti per l'addolcimento parziale del gas acido

Processo	Basi fisiche
Sprex	Distillazione criogenica dell'H_2S
Separazione con membrane	Uso di membrane selettive per la separazione dell'H_2S
Assorbimento con idrocarburi	Assorbimento dell'H_2S con solvente fisico
Morphysorb	Assorbimento dell'H_2S con solvente fisico
Separazione con idrati	Formazione selettiva di idrati di H_2S e loro separazione dal gas naturale

fig. 6. Processo Sprex per la rimozione parziale dell'H_2S (Lallemand e Minkkinen, 2002).

(Lallemand e Minkkinen, 2002). Il processo completo include uno stadio di rimozione parziale dell'H_2S a monte di un'unità di trattamento con solvente chimico (per la precisione, MDEA attivata) ed è stato progettato per operare congiuntamente a uno stadio di reiniezione del gas acido in un reservoir ricettore. La rimozione parziale dell'H_2S dal metano avviene in un contattore Sprex mediante distillazione, a bassa temperatura e alta pressione (ca. 100 bar). Il processo non rimuove i mercaptani e, a causa del verificarsi di perdite significative di idrocarburi ad alto peso molecolare con la corrente di H_2S, le sue applicazioni più interessanti riguardano il trattamento dei gas naturali poveri (C_{3+}<1,0%). Uno dei principali vantaggi di questo processo è che la corrente carica di H_2S in uscita dallo stadio di separazione parziale si presenta in forma liquida, riducendo i costi di compressione per lo stadio di reiniezione. Tutta l'acqua contenuta nel gas alimentato è disciolta in questa corrente liquida, che contiene anche una parte degli idrocarburi in entrata. La **fig. 6** presenta un diagramma di flusso semplificato del processo Sprex.

Il gas secco in uscita dal contattore Sprex è raffreddato mediante scambi termici gas-gas e gas-condensato e poi fatto passare attraverso un refrigeratore prima di essere avviato all'unità di separazione a bassa temperatura (LTS, Low Temperature Separator) alla pressione della condotta. Le percentuali di rimozione dell'H_2S dipendono in larga misura dalla composizione del fluido e dalla temperatura dell'unità di LTS. Quanto maggiore è il contenuto di gas acido del gas in entrata, tanto migliore sarà la prestazione dell'unità di estrazione primaria. La **tab. 5** riporta le prestazioni previste per una corrente di gas naturale contenente il 34% in moli di H_2S con una temperatura operativa dell'unità di LTS di −30 °C. Attualmente, sta per essere avviato il collaudo di un impianto pilota nei pressi di Pau, in Francia. L'analisi economica riportata nella **tab. 6** dimostra come, nel caso di correnti ad alto contenuto di zolfo, il processo Sprex consente una significativa riduzione del consumo di energia e di investimenti (CAPEX, CAPital EXpenditure) rispetto ai processi di addolcimento tradizionali.

Assorbimento dell'H_2S con idrocarburi di giacimento

È attualmente allo studio da parte di Eni un processo di separazione parziale semplice e poco costoso, che sfrutta alcune frazioni di idrocarburi disponibili *in loco* (per esempio, *virgin naphtha* o greggio stabilizzato) per effettuare la rimozione dell'H_2S. Questa applicazione è stata concepita per le operazioni di produzione di olio

tab. 5. Prestazioni previste del processo Sprex (Lallemand e Minkkinen, 2002)

Composizione del gas acido (pressione, 70 bar)	Vol %
H_2S	35,0
CO_2	7,5
Metano	56,5
Etano	0,6
Propano e idrocarburi più pesanti	0,4
Acqua	Satura
Specifiche del gas trattato	
Contenuto di H_2S (ppm vol)	4
Contenuto di CO_2 (ppm vol)	2
Gas di scarto	
Pressione di reiniezione (bar)	150

tab. 6. Confronto economico tra il processo Sprex e il processo di addolcimento con MDEA per un gas naturale con contenuto di H_2S del 35% (Lallemand e Minkkinen, 2002)

CAPEX (base 100 per trattamento tradizionale)	Senza Sprex	Con Sprex
Unità Sprex	0	23
Compressione MDEA e gas acido + impianti	100	57
Totale delle unità di processo	100	80
Consumo energetico (MW)		
Elettricità (motori, pompe e compressori)	52	29
Energia termica (vapore a bassa pressione)	46	34

ubicate in località remote, con grandi volumi di gas associato, dove gli idrocarburi leggeri hanno un valore di mercato molto scarso.

Gli studi di simulazione effettuati indicano la possibilità di raggiungere percentuali di recupero del metano fino al 95% da un gas naturale con un contenuto di H_2S del 14% e di CO_2 del 4% e un contenuto di H_2S nel gas prodotto dello 0,4% in moli. La stabilità chimica del solvente idrocarburico offre la possibilità di effettuare il desorbimento ad alta temperatura, con produzione di una corrente di gas carico di H_2S ad alta pressione (10-15 bar), riducendo il rapporto di compressione richiesto dal processo di reiniezione del gas acido. Dovrebbe essere possibile migliorare il recupero del metano, anche se a costo di un aumento della complessità dello schema di trattamento (per esempio, inserendo uno stadio di desorbimento intermedio e un riciclo parziale di gas alla colonna di assorbimento). Nel suo complesso, il processo è simile a quelli con altri solventi fisici. Per collaudare questo processo è stato attivato all'inizio del 2005 un impianto pilota nei pressi di Milazzo, in Italia.

La perdita di idrocarburi pesanti con la corrente di H_2S suggerisce l'uso del processo nelle ubicazioni remote, dove questi prodotti hanno uno scarso valore di mercato. Un confronto fra le stime dei costi CAPEX e OPEX (OPerating EXpenditure, spese di gestione) di un impianto tradizionale (per esempio, ammine, Claus, TGU) e di quelli dello stesso processo con aggiunta di uno stadio di separazione parziale a monte (con iniezione nel reservoir del gas acido separato) dimostra le notevoli potenzialità economiche di questo progetto. La composizione del gas trattato è la stessa riportata nella tab. 3, mentre per effettuare la stima dei costi è stata scelta un'ubicazione remota dal punto di vista geografico e logistico.

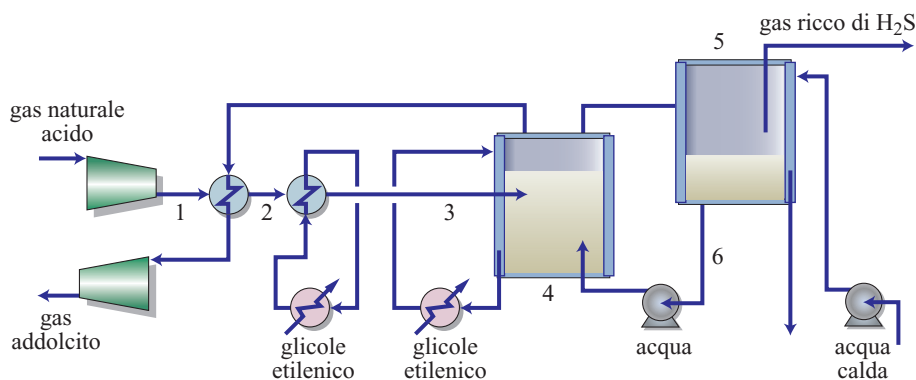
Separazione dell'H_2S mediante formazione di idrati

È stata avanzata anche la proposta di usare come base del processo di addolcimento parziale del gas acido un'altra proprietà fisica dell'H_2S e del gas naturale, ossia la diversa tendenza a formare idrati clatrati. Infatti, la formazione di idrati con H_2S è molto favorita termodinamicamente rispetto al metano (il CO_2 si colloca a metà strada): la pressione a cui ha inizio la formazione di idrati di H_2S a 10 °C è di appena 3 bar, mentre alla stessa temperatura il metano comincia a formare idrati solo oltre 70 bar. In un sistema a più componenti, le concentrazioni gassose nelle fasi solida e gassosa tendono ad arricchirsi o a ridursi nei componenti presenti nella miscela originale.

Uno studio termodinamico dimostra che la variabile più importante per la resa del processo di addolcimento (definita come il rapporto tra Py e Qz, dove Q è la quantità molare della carica gassosa, P la quantità molare del gas all'equilibrio, z la concentrazione molare di CH_4 nella carica gassosa e y la concentrazione molare di CH_4 nel gas all'equilibrio) è la quantità di acqua. Nella **tab. 7** sono riportate le composizioni

tab. 7. Resa del processo di addolcimento con idrati per una miscela binaria con un rapporto H_2S/CH_4 del (15/85) % in moli

	Resa (% in moli)					
	10 MPa, 10 °C		4 MPa, 4 °C		4 MPa, 1 °C	
Acqua (% peso)	Metano recuperato	H_2S (%) nel gas trattato	Metano recuperato	H_2S (%) nel gas trattato	Metano recuperato	H_2S (%) nel gas trattato
10	99,29	13,91	99,49	13,74	99,51	13,72
50	90,12	6,85	91,50	5,81	91,54	5,63
70	67,36	2,90	69,26	2,15	69,05	2,00
85	1,29	1,00	5,24	0,72	4,59	0,68

fig. 7. Processo per l'addolcimento del gas mediante formazione selettiva di idrati di H_2S.

all'equilibrio previste per una corrente di gas acido umido in funzione di T, P e del contenuto di acqua.

La **fig. 7** presenta uno schema di flusso semplificato di un processo di addolcimento del gas mediante formazione di idrati. Il processo comprende i seguenti stadi: *a*) pressurizzazione, se necessario, della miscela gassosa di alimentazione con compressore adiabatico alla pressione stabilita (più alta della pressione di formazione dell'idrato); *b*) raffreddamento preliminare della carica gassosa pressurizzata a una data temperatura mediante scambio termico con la corrente di gas naturale depurato dall'unità di formazione dell'idrato; *c*) raffreddamento della carica gassosa alla temperatura stabilita (inferiore alla temperatura di formazione dell'idrato) utilizzando una corrente di soluzione di glicole etilenico; *d*) formazione di idrato in un'unità ad alta pressione mantenuta a temperatura costante da una seconda corrente di soluzione di glicole etilenico; *e*) dissociazione dell'idrato in un'unità di dissociazione per riscaldamento con una corrente di acqua calda (acqua di mare o acqua prodotta) di una corrente di gas ad alta concentrazione di H_2S; *f*) fornitura dell'acqua richiesta per la formazione dell'idrato da una corrente di riciclo proveniente dall'unità di dissociazione dell'idrato.

I potenziali benefici della separazione degli idrati risiedono nella possibilità di trattare un gas associato con un alto contenuto di H_2S senza bisogno di specifici solventi o substrati (catalizzatore solido, membrane, ecc.). I soli elementi necessari sono acqua, pressione (20-50 bar) e sistemi di refrigerazione/riscaldamento (0-50 °C); l'energia necessaria per sostenere il processo (cicli di refrigerazione/riscaldamento) può essere ottenuta bruciando una parte del gas naturale addolcito. La corrente di gas acido prodotta dovrebbe inoltre essere dotata di pressione moderatamente alta, facilitando le operazioni di reiniezione.

Permeazione dei gas: processi con membrane

Nei processi di separazione con membrane una miscela gassosa ad alta pressione è fatta passare attraverso un sottile strato di materiale denso (la membrana), nel quale avviene la dissoluzione di ciascun componente in funzione della sua solubilità e pressione parziale. La diffusione attraverso la membrana produce due correnti: il permeato, arricchito dei gas più permeabili, e il ritenuto o prodotto, che è quella parte della carica che non ha attraversato la membrana (**fig. 8 A**).

Aumentando la pressione parziale del componente che deve essere rimosso dalla carica gassosa (aumentando la sua frazione molare o la pressione assoluta della carica gassosa, o diminuendo la sua frazione molare o la pressione assoluta nel versante permeato) si riduce l'area della membrana necessaria per la separazione. Le membrane per la separazione del gas acido attualmente in commercio sono composte di acetato di cellulosa o di polimeri poliimmidici. La geometria con avvolgimento a spirale della membrana, che consiste in una pila di fogli piatti di membrana alternati a strati di materiale poroso, avvolti intorno a un tubo collettore perforato (**fig. 8 B**), è quella preferita, in quanto consente di utilizzare le pressioni parziali più alte. La carica gassosa fluisce in direzione dell'asse, parallelamente al tubo centrale, mentre la corrente di permeato fluisce radialmente verso il tubo. La pressione operativa può arrivare a 130 bar, mentre le temperature sono comprese fra 30 e 90 °C. I moduli di membrana sono disposti in genere all'interno di recipienti a pressione, contenenti da 1 a 8 moduli.

La permeazione del gas è sempre più diffusa tra gli operatori upstream per rimuovere CO_2 dal gas naturale: la capacità attualmente disponibile è di $7 \cdot 10^6$ Sm^3/d, ma sono in fase di progettazione o di costruzione impianti per una capacità di $14 \cdot 10^6$ Sm^3/d. Non esistono invece impianti commerciali per la rimozione dell'H_2S, e l'esperienza operativa è limitata a correnti gassose con un basso contenuto di H_2S.

Nella separazione dell'H_2S dal gas naturale per permeazione, effettuata con i materiali attualmente disponibili, il residuo di H_2S nel gas trattato è inversamente proporzionale alla perdita di idrocarburi nel gas acido permeato. Questo ha impedito di fatto lo sviluppo commerciale della separazione con membrane negli schemi tradizionali di trattamento del gas. Nei processi di separazione

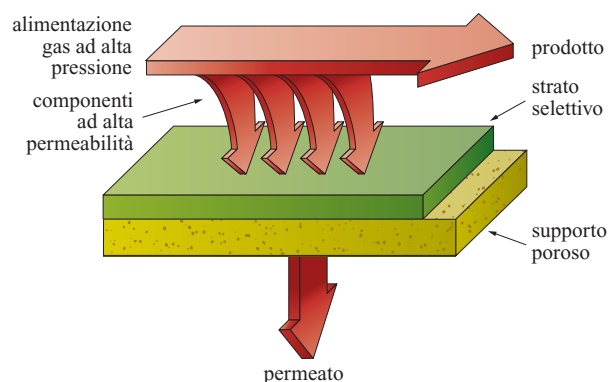
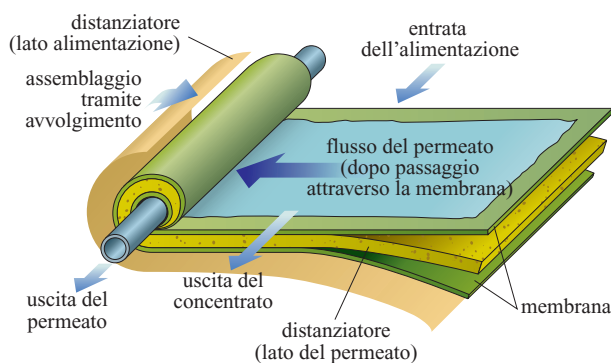
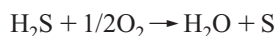



fig. 8. Processo di separazione con membrana di miscele di gas (A) e geometria con avvolgimento a spirale (B), la più usata per il trattamento del gas naturale.

parziale, tuttavia, questa relazione potrebbe avere un minor peso, e molte industrie stanno valutando i possibili benefici di questa tecnologia. Il processo di separazione con membrane possiede in effetti alcuni importanti vantaggi intrinseci: non danneggia l'ambiente, ha minori costi energetici ed è più semplice da usare, dato che non richiede parti mobili, tarature e solventi. Queste caratteristiche rendono particolarmente interessante la prospettiva di una sua applicazione nel caso di impianti ubicati in località remote o inaccessibili. La natura modulare del processo di separazione con membrane consentirebbe inoltre di aumentare gradualmente la capacità degli impianti.

Trattamento dell'H_2S

Tutti i processi di trattamento dell'H_2S attualmente in uso consistono nella sua trasformazione in zolfo elementare. Le operazioni di recupero dello zolfo su vasta scala (>20 t/d di S) ricevono l'H_2S dall'impianto di addolcimento e lo convertono in zolfo elementare per mezzo del processo Claus, che esegue complessivamente la seguente trasformazione:

$$H_2S + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + S$$

Questa reazione viene portata a termine in tre o più stadi separati, in un impianto di grandi dimensioni e complessità.

In seguito al varo di norme più severe sulle emissioni degli impianti petroliferi, sono stati sviluppati processi in grado di catturare fino al 99,9% dello zolfo presente nel gas naturale. I grandi impianti di trattamento dell'H_2S richiedono l'investimento di notevoli capitali e, insieme alle unità per il trattamento dei gas di coda, indispensabili per ripulire i gas di scarico fino al livello previsto dai regolamenti, possono triplicare il costo di un'unità di addolcimento del gas. Per questa ragione, si stanno cercando di migliorare le prestazioni di questi processi, sia sul piano economico sia su quello ambientale.

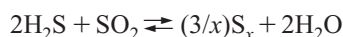
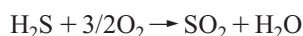
Di seguito vengono esaminati il processo Claus e le sue principali varianti, che continuano a dominare il campo del recupero dello zolfo, e i processi utilizzati per ripulire i gas di coda (v. anche cap. 3.2); sono descritti anche i processi alternativi e le principali modifiche al processo Claus attualmente allo studio.

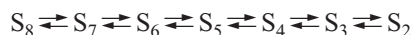
Processo Claus e sue modifiche

Il più noto e il più diffuso dei processi di trattamento dei gas acidi è il processo Claus, che permette di convertire l'H_2S in zolfo elementare liquido. Gli impianti Claus sono in grado di trattare correnti gassose contenenti dal 15 all'80% in moli di H_2S, fino a qualche unità percentuale in moli di idrocarburi e, per il restante, CO_2, vapor d'acqua e tracce di composti come COS e CS_2.

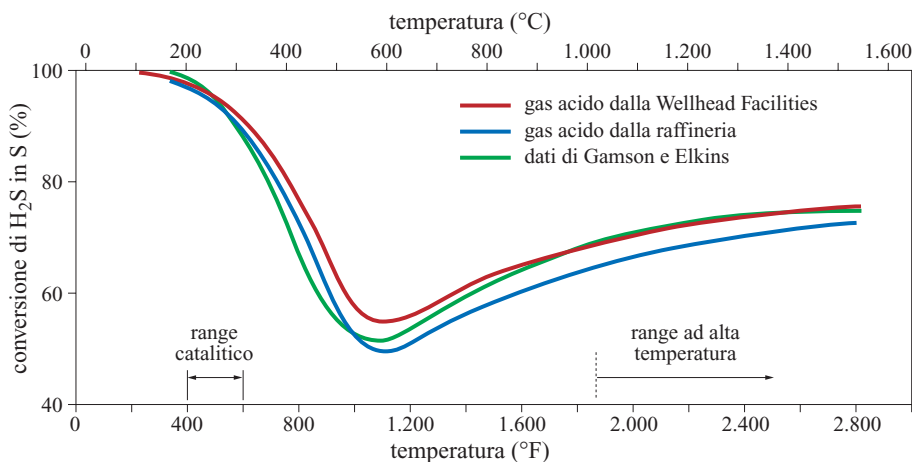
Il processo Claus, inventato nel 1883, è composto da due stadi: il primo prevede l'ossidazione di un terzo dell'H_2S a SO_2 in un forno e il secondo la reazione dell'SO_2 con l'H_2S restante (reazione Claus), con formazione di zolfo elementare e H_2O (GPSA, 1998):

$$H_2S + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

$$2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons (3/x)S_x + 2H_2O$$

La reazione è endotermica ad alta temperatura ed esotermica a temperature più basse (+10 kcal/mol SO_2 a 800 °C e −25 kcal/mol SO_2 a 100 °C), a causa degli equilibri di associazione dello zolfo nella fase gassosa, che possono essere rappresentati nel seguente modo (omettendo i coefficienti stechiometrici):

$$S_8 \rightleftharpoons S_7 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_5 \rightleftharpoons S_4 \rightleftharpoons S_3 \rightleftharpoons S_2$$

Questi equilibri sono spostati a sinistra a basse temperature e a destra a temperature più elevate (sopra gli 800 °C è presente solo S_2). Nella **fig. 9** è riportata la conversione di equilibrio a zolfo nella reazione Claus in funzione della temperatura, caratterizzata da un minimo intorno a 600 °C.

Nella pratica, la reazione Claus è portata a termine in diversi stadi separati. Nel primo stadio, che opera a

fig. 9. Conversione di H_2S a zolfo elementare in funzione della temperatura per: un gas acido contenente il 3,5% in moli di idrocarburi (in rosso); una corrente di gas acido di raffineria (ca. 7% in moli di idrocarburi, 1% in moli di mercaptani) (in blu); H_2S puro (in verde) (GPSA, 1998).

temperature comprese tra 980 e 1.370 °C e in assenza di catalizzatore, un terzo dell'H_2S è bruciato con aria in un forno, insieme a tutti gli idrocarburi e alle altre sostanze combustibili. In queste condizioni, si verifica l'ossidazione dell'H_2S a SO_2, seguita da una reazione più lenta tra H_2S e SO_2 con formazione di zolfo e acqua. In questo stadio si genera la maggior parte del calore di reazione, che è recuperato per usi diversi nell'impianto (per esempio, per la rigenerazione del solvente nell'unità di addolcimento); la conversione a zolfo è intorno al 70%. Per migliorare il recupero dello zolfo, a valle del forno vengono installati in genere due o più stadi catalitici, operanti di solito sotto 370 °C, che permettono un recupero massimo dello zolfo del 97-98%. Per raggiungere percentuali di recupero ancora più alte, in linea con le normative sulle emissioni di zolfo (SO_2), è necessario ricorrere a costose unità di trattamento dei gas di coda (TGU).

I principali vantaggi del processo Claus sono la produzione di zolfo di ottima qualità, la possibilità di convertire COS e distruggere NH_3 e HCN, e la generazione di grandi quantità di calore sotto forma di vapore. D'altra parte, il processo Claus impone limiti molto precisi alle caratteristiche del gas acido da trattare (un contenuto minimo di H_2S del 15% in moli, un contenuto limitato di idrocarburi, ecc.). La corsa per raggiungere livelli sempre più alti di recupero dello zolfo ha portato all'aumento del numero degli stadi di conversione catalitica e all'installazione di unità di trattamento dei gas di coda sempre più sofisticate, che hanno aumentato i costi e la complessità del processo Claus.

Il processo Claus ha due varianti principali: modalità diretta (*straight-through*) e modalità a flusso separato (*split flow*). La prima variante è utilizzata quando la concentrazione di H_2S è superiore al 50% ed effettua un'ossidazione parziale della corrente in entrata. La seconda è utilizzata in genere per concentrazioni di H_2S inferiori e si basa sulla separazione della corrente di gas acido in due parti (1/3 e 2/3), la più piccola delle quali subisce un'ossidazione totale prima di essere ricombinata con la parte non ossidata.

Nella **fig. 10** è riportata una rappresentazione schematica del processo Claus nella modalità diretta, completata da tre stadi catalitici. Le fasi principali del processo sono:

- combustione (in carenza di aria) di circa un terzo dell'H_2S presente nella corrente di gas acido, degli idrocarburi e di qualunque altra sostanza combustibile; la pressione operativa del forno è di 20-100 kPa maggiore della pressione atmosferica;
- raffreddamento dei prodotti della combustione con recupero di calore e produzione di vapore (10-35 bar, 185-245 °C); la temperatura media del gas effluente è di 315-370 °C;
- condensazione e recupero dello zolfo dall'effluente del forno e dall'effluente dai convertitori catalitici, con produzione di vapore a bassa pressione (3,4-4,8 bar); la temperatura del gas effluente dai primi condensatori è di ca. 177 °C e di 127-149 °C dall'ultimo condensatore;
- il gas in uscita dai condensatori deve essere nuovamente riscaldato oltre il punto di rugiada dello zolfo, per impedirne la condensazione nel convertitore successivo;
- i convertitori catalitici (che impiegano in genere un catalizzatore all'allumina) favoriscono la reazione tra H_2S e SO_2 alle basse temperature a valle del forno.

Una nuova variante del processo Claus prevede l'uso di aria arricchita di ossigeno. La riduzione del volume dell'aria utilizzata permette di realizzare impianti di minori dimensioni nelle operazioni su vasta scala, o di aumentare la capacità di un impianto già esistente. L'arricchimento di ossigeno è contenuto in genere al di sotto del 28% per evitare il ricorso a materiali speciali, ma esistono anche impianti che operano con un contenuto di ossigeno nell'aria pari al 60%. L'applicazione di questa variante appare particolarmente conveniente per le operazioni di raffinazione, che possono giustificare i costi

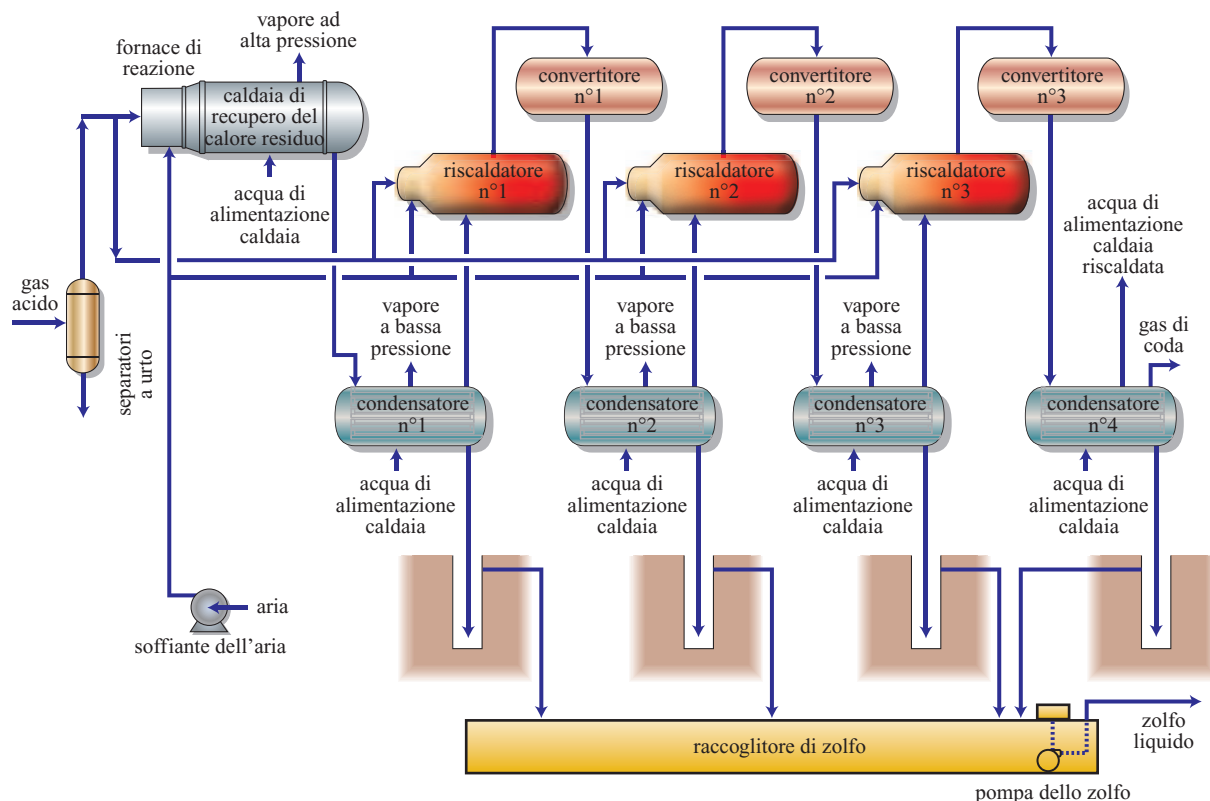



fig. 10. Impianto Claus a tre stadi: modalità diretta con riscaldatori in linea alimentati con gas acido (GPSA, 1998).

di un impianto per la produzione di ossigeno o avere accesso ad altre fonti di ossigeno, ma può produrre vantaggi economici anche nelle operazioni upstream isolate, nel caso di impianti per il trattamento di grandissime quantità di gas acido (per esempio, 2.000 t/d di S).

Trattamento dei gas di coda

L'aumento costante del contenuto di zolfo nell'olio e nel gas prodotti e la crescente attenzione per le tematiche ambientali hanno indotto le aziende di produzione e di raffinazione ad adottare tecnologie in grado di offrire livelli altissimi di recupero dello zolfo. Le percentuali di recupero di un impianto Claus a due stadi si aggirano di solito intorno al 90-96%, che può diventare il 95-98% con l'aggiunta di un terzo stadio. Per raggiungere percentuali di recupero del 99% e oltre, è necessario ricorrere alle unità del trattamento dei gas di coda (TGU), di cui esistono due varianti principali: i processi di riciclo dell'H_2S e quelli sotto il punto di rugiada (v. anche cap. 3.2).

Processi di riciclo dell'H_2S

In questi processi i composti dello zolfo ossidati in uscita dall'impianto Claus vengono riconvertiti a H_2S e riciclati. La **fig. 11** illustra lo schema di funzionamento di un processo di questo tipo, il processo SCOT (Shell Claus Offgas Treating).

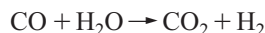
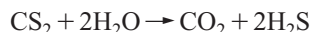
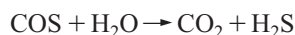
La composizione tipica del gas di coda alimentato a un impianto TGU è la seguente: COS, 200-5.000 ppm vol; CS_2, 200-5.000 ppm vol; H_2S, 0,3-5% in volume; SO_2, 0,15-0,75% in volume; S_{vap}, saturo a T e P operative.

Il processo SCOT è composto da due sezioni principali: il reattore, dove hanno luogo le reazioni di idrolisi e di idrogenazione (v. oltre), e la sezione di assorbimento.

Le reazioni di idrolisi sono le seguenti:

$$COS + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S$$

$$CS_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2S$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

Si verificano inoltre le seguenti reazioni di idrogenazione:

$$SO_2 + 3H_2 \rightarrow 2H_2O + H_2S$$

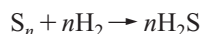
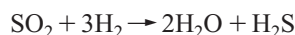
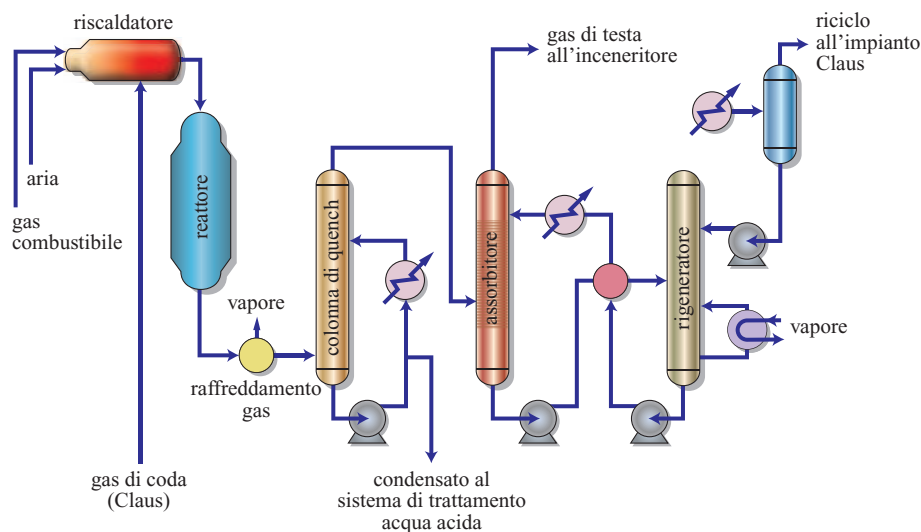
$$S_n + nH_2 \rightarrow nH_2S$$

I gas in uscita dall'impianto Claus vengono riscaldati a circa 300 °C, miscelati con un gas riducente contenente H_2 e inviati quindi a un reattore a letto fisso dotato di un catalizzatore Co/Mo, dove le specie di zolfo ossidate sono convertite a H_2S. Il gas in uscita dal reattore a

fig. 11. Elementi di base del processo SCOT.

320-340 °C viene raffreddato in due stadi fino a 40 °C. I gas raffreddati sono inviati a una colonna di assorbimento contenente un solvente chimico (per esempio, MDEA) in grado di catturare l'H_2S e il CO_2. Il gas in uscita ha un contenuto di H_2S di solito ⩽150 ppm e può essere inviato all'inceneritore. I gas acidi vengono recuperati dal solvente ricco in una colonna di stripping e riciclati all'unità Claus.

Processi sotto il punto di rugiada

Questi processi, operando a temperature inferiori al punto di rugiada dello zolfo elementare, assicurano livelli di conversione a zolfo di H_2S e SO_2 molto alti. Il processo Sulfreen è un tipico esempio di processo Claus a bassa temperatura e a letto asciutto. È composto da due o più reattori, una soffiante per la rigenerazione, un dispositivo di riscaldamento del gas e un separatore. I letti catalitici contengono un'allumina attivata che agisce al tempo stesso da adsorbente e da catalizzatore. Alla temperatura di reazione (120-140 °C) la conversione a zolfo di H_2S e SO_2 è quasi completa. Lo zolfo resta adsorbito sul letto catalitico che deve essere periodicamente rigenerato a 300 °C usando il gas del forno Claus. Per non interrompere il ciclo operativo occorre installare quindi due o più reattori. Un impianto Claus con tre letti catalitici e un'unità Sulfreen può raggiungere percentuali di recupero dello zolfo del 99,5%; in una versione ancora più raffinata, COS, CS_2 e H_2S vengono convertiti a zolfo in un'unità idrolitica installata prima dell'unità Sulfreen.

La tecnologia che consente di raggiungere le più alte percentuali di recupero dello zolfo è attualmente il processo Clauspol, in cui la reazione Claus è portata a compimento in un solvente organico non volatile. Per ottenere questo risultato, il gas di coda dall'unità Claus è inviato al fondo di un reattore a riempimento, dove scorre verso l'alto in controcorrente con il flusso del solvente. H_2S e SO_2 sono assorbiti dal solvente, che contiene un catalizzatore. Lo zolfo prodotto dalla reazione Claus è solo parzialmente solubile nel solvente ed è recuperato come fase liquida dal fondo del reattore. Le versioni più recenti del processo Clauspol mantengono il solvente al di sotto del limite di saturazione dello zolfo, per ridurre lo zolfo nel gas in uscita a meno di 50 ppm vol. Il 'circuito di desaturazione' è composto da tre scambiatori termici e da un separatore. In questa configurazione, un processo combinato Claus/Clauspol può raggiungere percentuali di conversione superiori al 99,9%, con l'impiego di un catalizzatore TiO_2 ad alte prestazioni nel processo Claus per ottenere la conversione di CO_2 e CS_2.

Processi innovativi per il trattamento dell'H_2S

I costi crescenti di processi Claus e TGU sempre più complessi hanno stimolato la ricerca di nuove soluzioni per il trattamento dell'H_2S, attraverso lo studio di nuovi processi e nuove tecnologie di controllo delle emissioni. Particolarmente interessanti appaiono i processi di ossidazione parziale catalitica in reattori caratterizzati da un breve tempo di contatto, che permettono di ridurre notevolmente, rispetto al processo Claus, sia le dimensioni dei reattori, sia il numero di stadi. Un altro importante settore di ricerca riguarda lo sviluppo di processi in grado di recuperare grandi quantità di H_2 dall'H_2S.

Reattori Claus caratterizzati da un breve tempo di contatto

Il processo catalitico di ossidazione parziale dello zolfo, attualmente allo studio da parte di ConocoPhillips (Allison *et al.*, 2003), effettua la trasformazione dell'H_2S a zolfo in presenza di aria in un reattore compatto. I risultati raggiunti finora indicano la possibilità di ottenere prestazioni simili a quelle attualmente fornite

dal processo Claus con l'eliminazione di uno o più letti catalitici. La riduzione del numero e delle dimensioni degli stadi può consentire un risparmio sui costi di investimento fino al 50% in confronto ai processi Claus tradizionali. La temperatura del reattore è compresa tra 700 e 1.500 °C e il catalizzatore utilizzato, protetto da brevetto, è una miscela Pt/Rh contenente un metallo della serie dei lantanidi su un supporto di ossido di zirconio o di α-allumina. Sono stati effettuati test di laboratorio su correnti gassose contenenti dal 20 al 100% di H_2S. Il tempo di residenza sul letto catalitico è dell'ordine di 10-50 ms e le dimensioni del reattore sono un decimo o anche meno di quelle di un forno di reazione Claus. Nella **tab. 8** sono riportati i risultati dei test di laboratorio e le condizioni operative.

La resa in zolfo (75%) è paragonabile a quella di un forno Claus tradizionale (55-65%). I test di laboratorio indicano che il processo è in grado di sopportare ampie variazioni sia della velocità di flusso del gas (anche di due volte e oltre), sia del rapporto aria/H_2S (da 1,7-2,7), senza conseguenze significative sui tassi di conversione dell'H_2S e sulla resa in zolfo.

Un impianto pilota (1 t/d di zolfo prodotto), composto da due reattori identici, realizzato presso la raffineria di Ponca City (Oklahoma, Stati Uniti) di ConocoPhillips, ha fornito una corrente di gas contenente l'80-88% di H_2S, l'1-2% di idrocarburi e ammoniaca, e CO_2 per il rimanente. L'obiettivo dei ricercatori è ora quello di portare la resa in zolfo a valori superiori al 94%, percentuale che consentirebbe di eliminare del tutto gli stadi catalitici a valle del reattore.

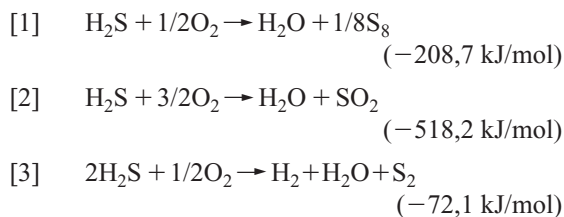
Dissociazione termica dell'H_2S a zolfo e H_2

La produzione di idrogeno dall'H_2S, favorita termodinamicamente, è senza dubbio, tra le alternative al processo Claus attualmente allo studio, una delle prospettive più interessanti. Nonostante i molti tentativi effettuati in questa direzione, non è stato finora possibile individuare un processo in grado di tradurre tale prospettiva in pratica. Gli studi condotti da ASR (Alberta Sulphur Research) nel corso degli anni Novanta hanno permesso di stabilire i limiti termodinamici della trasformazione di H_2S a H_2 e zolfo con un meccanismo di cracking termico (Clark *et al.*, 2003). Uno dei principali problemi individuati è l'impossibilità di stabilire una temperatura favorevole per i convertitori Claus catalitici: sopra i 325 °C l'H_2 prodotto reagisce con SO_2 in presenza del catalizzatore, mentre a temperature più basse la conversione dell'H_2S è insufficiente. Un altro limite riguarda la difficoltà di separare l'H_2 dalla corrente effluente. Tutte le stime effettuate indicano che la dissociazione termica dell'H_2S a zolfo e idrogeno mediante il processo allo studio non è conveniente sul piano economico.

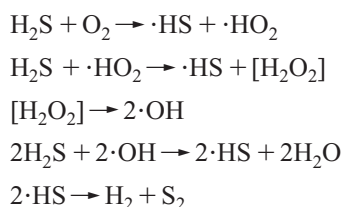
ASR sta esplorando attualmente la possibilità di utilizzare la tecnica dell'ossidazione catalitica parziale in un reattore caratterizzato da un breve tempo di contatto, per portare a termine la conversione irreversibile dell'H_2S a H_2 e zolfo. La termodinamica delle tre possibili vie di reazione dell'H_2S con l'ossigeno è la seguente:

[1] $H_2S + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + 1/8S_8$ $(-208{,}7\ kJ/mol)$

[2] $H_2S + 3/2O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$ $(-518{,}2\ kJ/mol)$

[3] $2H_2S + 1/2O_2 \rightarrow H_2 + H_2O + S_2$ $(-72{,}1\ kJ/mol)$

Presumendo che l'ossidazione dell'H_2S segua una via radicalica, il meccanismo di reazione riportato più sotto è stato individuato come possibile percorso a H_2 e S_2, a condizione che si riesca a evitare l'ossidazione competitiva a SO_2 (Clark *et al.*, 2004). Questo risultato può essere ottenuto in condizioni catalitiche con efficace rimozione del calore.

Nella **tab. 9** sono riportati i risultati della conversione non catalitica dell'H_2S in presenza di O_2 per un ampio arco di temperature e di tempi di contatto. Sopra i 600 °C sono presenti piccole quantità di H_2 che aumentano diminuendo la durata del contatto. Questi risultati sembrano suggerire che la reazione si svolge in regime cinetico e che l'H_2 non sia il risultato di una dissociazione termica a questa temperatura. D'altra parte, la formazione di notevoli quantità di SO_2 appare in contraddizione con le previsioni dello schema di reazione riportato sotto e della previsione di equilibrio a 700 °C.

$$H_2S + O_2 \rightarrow \cdot HS + \cdot HO_2$$
$$H_2S + \cdot HO_2 \rightarrow \cdot HS + [H_2O_2]$$
$$[H_2O_2] \rightarrow 2\cdot OH$$
$$2H_2S + 2\cdot OH \rightarrow 2\cdot HS + 2H_2O$$
$$2\cdot HS \rightarrow H_2 + S_2$$

tab. 8. Ossidazione catalitica parziale dello zolfo: condizioni e risultati dei test di laboratorio (Allison *et al.*, 2003). GHSV=Gas Hourly Space Velocity

Conversione H_2S (%)	83
Selettività a zolfo (%)	90
Resa in zolfo (%)	75
Resa in SO_2 (%)	8
Resa in H_2 (%)	10
aria/H_2S	2,1
GHSV (h^{-1})	265.000

tab. 9. Ossidazione dell'H_2S in fase gassosa in un reattore* al quarzo (Clark *et al.*, 2004)

T (°C)**	Tempo di residenza (ms)	Resa (moli/100 moli di reagente)		Conversione (%)	
		H_2	SO_2	H_2S	O_2
200	180	0,0	0,1	1,2	2,7
400	127	0,1	0,3	21,6	43,4
600	98	5,9	6,7	41,9	100
700***	88	6,4	6,5	43	100
	44	7,4	6,0	46,8	100
	24	7,8	5,4	48,3	100

* Carica: 79,9% di H_2S, 20,3% di O_2
** Temperatura del forno esterno
*** Risultati del calcolo termodinamico a 700 °C: resa in H_2, 0,50 moli; resa in SO_2, 1,17 moli; conversione H_2S, 47,8%; conversione O_2, 100%

Per limitare le reazioni indesiderate responsabili della formazione di SO_2, è stata esaminata la possibilità di usare catalizzatori a base di α- e γ-allumina (**tab. 10**). Questi catalizzatori non drogati hanno la capacità di ridurre drasticamente la formazione di SO_2; la γ-allumina si è dimostrata efficace nel catalizzare l'ossidazione parziale dell'H_2S a H_2 a 400 °C, limitando la formazione di SO_2 a un livello estremamente basso (0,25% di conversione a SO_2). La selettività migliora alle temperature ancora più basse del forno, dove non sono individuabili tracce di SO_2 nella corrente prodotta. La selettività a H_2 è stata anche esaminata in funzione del rapporto H_2S/O_2 nella carica tra 200 e 600 °C. Sotto i 500 °C, il massimo della selettività verso l'H_2S corrisponde a un rapporto H_2S/O_2 pari a 4, il che concorda con i requisiti stechiometrici della reazione formale [3] sopra riportata. La **fig. 12** riassume in forma schematica le osservazioni sui fattori che governano la selettività a H_2 nell'ossidazione parziale dell'H_2S, evidenziando i rapporti che li legano ai passaggi chimici che si suppone siano alla base del processo.

Nel campo dei processi non catalitici, il GTI (Gas Technology Institute) ha esplorato nuovi metodi di decomposizione dell'H_2S a zolfo e H_2 che utilizzano processi non catalitici e ad alta temperatura (Slimane *et al.*, 2002). Come si nota nella **fig. 13**, la decomposizione dell'H_2S a H_2 e zolfo è sfavorita termodinamicamente

tab. 10. Ossidazione catalitica dell'H_2S su α- e γ-allumina* (Clark *et al.*, 2004)

T (°C)**	Tempo di residenza (ms)	Resa (moli/100 moli di reagente)		Conversione H_2S (%)	Selettività a H_2 (%)
		H_2	SO_2		
α-allumina					
300	6,3	0,5	0,1	51,6	1,1
400	8,7	4,2	0,2	55,1	9,6
500	7,6	5,8	1,2	56,6	12,9
γ-allumina					
200	18,5	7,1	0,0	60,5	14,6
300	15,3	7,8	0,0	61,9	15,7
400***	13,0	9,2	0,2	62,2	18,6

* Carica: 79,9% di H_2S, 20,3% di O_2
** Temperatura del forno esterno
*** Dopo 4 h: resa in H_2, 10,7 moli; resa in SO_2, 0,02 moli; conversione H_2S, 64,6%; selettività a H_2, 20,8%

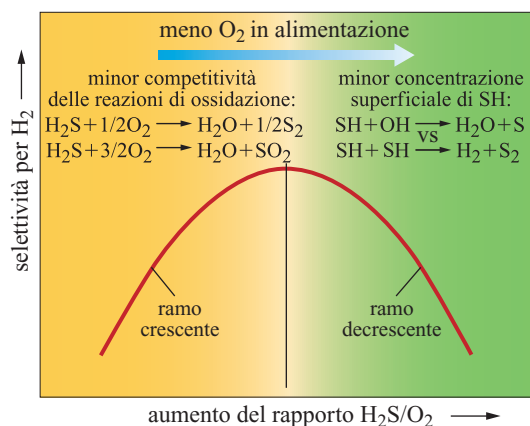



fig. 12. Fattori di controllo della selettività verso l'H_2 nell'ossidazione parziale dell'H_2S (Clark *et al.*, 2004).

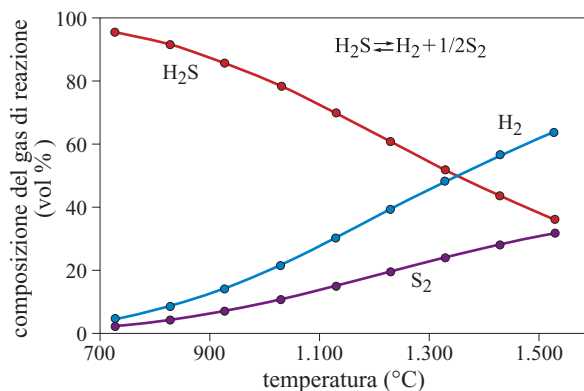



fig. 13. Equilibrio termico per la decomposizione di H_2S a H_2 e zolfo per diverse temperature (Slimane *et al.*, 2002).

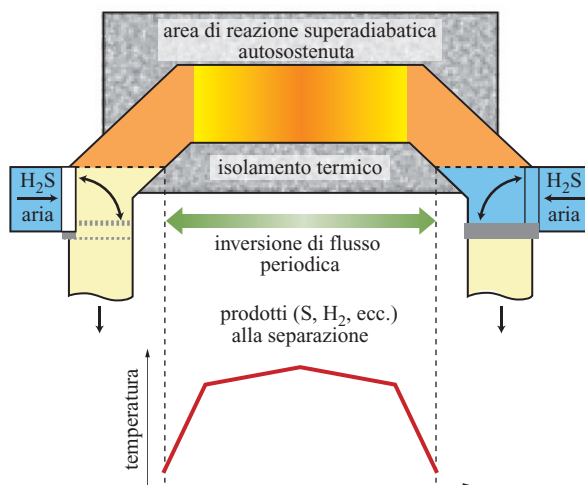



fig. 14. Schema di un reattore superadiabatico per la decomposizione dell'H_2S (Slimane *et al.*, 2002).

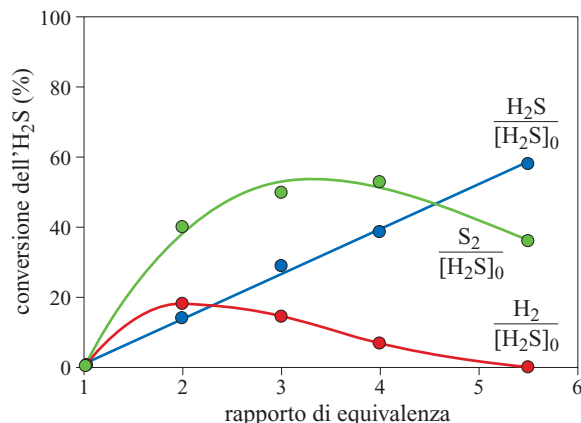



fig. 15. Risultati sperimentali della conversione dell'H_2S; il rapporto di equivalenza è definito come il rapporto molare dell'O_2 fornito all'O_2 richiesto stechiometricamente per la combustione di tutto l'H_2S (Slimane *et al.*, 2002).

fino a temperature altissime: la conversione dello zolfo raggiunge il 50% solo sopra i 1.350 °C. Nel processo esaminato dal GTI l'energia richiesta per la trasformazione è fornita dall'ossidazione di una parte dell'H_2S. L'ossidazione parziale e la decomposizione dell'H_2S avvengono in un mezzo poroso dove sono raggiunte temperature dell'ordine dei 1.400 °C. Il processo è complesso e il fronte di reazione avanza lentamente all'interno del reattore.

Per confinare la reazione si è proposto di invertire periodicamente la direzione del flusso, come illustrato nella **fig. 14**. I resoconti dei test di laboratorio pubblicati finora indicano rese di H_2 vicine al 20% (**fig. 15**). La maggior parte dell'H_2 contenuto nell'H_2S dovrebbe essere convertita in H_2O (non riportato), mentre la produzione di SO_2 dovrebbe essere paragonabile a quella risultante dal processo Claus.

Rimane da risolvere il problema di come recuperare l'idrogeno generato dal gas di reazione ad alta temperatura.

3.3.5 Reiniezione del gas acido

La reiniezione del gas acido sta suscitando grande interesse in quanto rappresenta un approccio sicuro per l'ambiente ed economicamente vantaggioso, che permette di eliminare i costi dei trattamenti tradizionali dell'H_2S e i problemi connessi alla gestione dello zolfo elementare prodotto, soprattutto nel caso di correnti di gas naturale particolarmente ricche di zolfo. In questo processo, i gas acidi separati sono compressi e iniettati nel reservoir ricettore attraverso un apposito pozzo, analogamente a quanto avviene nello smaltimento dell'acqua prodotta (**fig. 16**). La zona di smaltimento può essere un reservoir

di idrocarburi (lo stesso reservoir di produzione o uno adiacente, già sfruttato) o un acquifero salino. Nelle operazioni in cui una parte del gas acido associato è destinata all'iniezione, è possibile mescolarvi l'H_2S separato dal gas destinato alla vendita. Uno dei potenziali vantaggi della tecnica di iniezione dell'H_2S e del gas ad alto contenuto di zolfo nel reservoir è che le eccellenti caratteristiche di solubilità dell'H_2S favoriscono il recupero dell'olio (Thibeau *et al.*, 2003). Il lato negativo di questa tecnologia consiste, ovviamente, nel rischio di un'infiltrazione precoce di gas ad altissimo contenuto di zolfo nei pozzi di produzione e nell'inevitabile accumulo di gas acido nel reservoir, che porterà necessariamente, in una fase successiva della vita produttiva del giacimento, a un riciclo di gas acido.

La tecnologia di reiniezione del gas acido è stata sviluppata in America Settentrionale, dove sono attivi attualmente oltre sessanta impianti di questo tipo, due terzi dei quali situati nello stato di Alberta, in Canada. Si stima che nel solo Canada occidentale siano smaltite complessivamente ogni anno in questo modo 750.000 t di H_2S e 635.000 t di CO_2. Uno degli impianti di maggiori dimensioni, il progetto Kwoen (v. par. 3.3.4), ha una capacità di iniezione di oltre 860 t/d di H_2S.

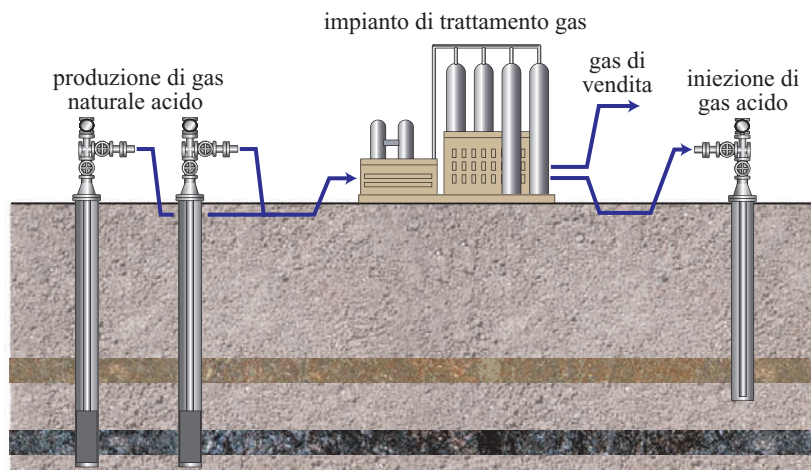
Finora i processi di reiniezione del gas acido operanti in quest'area hanno utilizzato come zone di smaltimento acquiferi relativamente poco profondi o reservoir di gas esauriti, che richiedono pressioni di iniezione relativamente basse (<100 bar; Wichert e Royan, 1997). Uno dei principali problemi posti dall'estensione di questo processo ad altre regioni del mondo è la necessità di comprimere i gas da iniettare a pressioni molto più alte (Miwa *et al.*, 2002).

Il centro di trattamento dell'olio annesso al gigantesco campo di condensato acido (circa 3-4% di H_2S) di Karachaganak, nel Kazakhstan nord-occidentale, ospita uno dei maggiori impianti di iniezione del gas associato esistenti, in grado di smaltire 6,4 miliardi di m^3 di gas ad alto contenuto di zolfo all'anno, tramite reiniezione nel reservoir a una pressione di circa 500 bar. Si sta studiando la possibilità di una soluzione analoga per i campi di Tengiz e Kashagan, dove il contenuto di H_2S nel gas associato può raggiungere il 20% in moli e le pressioni statiche sono ancora più elevate. Le aziende produttrici di macchinari si stanno adeguando per assicurare la disponibilità di compressori dotati della capacità richiesta da questi progetti di sviluppo.

Proprietà delle miscele di gas acidi

La corrente di gas acido recuperata dal gas naturale e inviata al compressore per l'iniezione è composta principalmente da H_2S, CO_2 e una piccola quantità di idrocarburi. Se la separazione è stata effettuata con solventi chimici di tipo tradizionale, la miscela di gas proveniente dalla colonna di rigenerazione sarà anche satura di acqua; a 35-50 kPa e 50 °C, per esempio, il contenuto di acqua si aggira intorno a 65 g/Sm^3. Le proprietà fisiche della miscela di cui occorre tener conto nel progettare lo schema di compressione e iniezione sono: *a*) il comportamento della fase vapore/liquido; *b*) il contenuto di acqua a saturazione nelle fasi vapore, liquida e densa; *c*) le condizioni che possono favorire la formazione di idrati; *d*) la densità delle fasi gassosa, liquida e densa; *e*) la capacità termica per un'ampia gamma di pressioni e di temperature. Tali proprietà sono note per l'H_2S e il CO_2 allo stato puro, mentre devono essere calcolate per mezzo di equazioni di stato o con altri strumenti nel caso delle loro miscele, soprattutto in condizioni di pressione molto elevata, per le quali vi è poca esperienza operativa.

I principali inconvenienti dei sistemi di gas acido sono l'aumento dei fenomeni di corrosione e la propensione a formare idrati in presenza di pressioni elevate. Il rischio di corrosione può essere tenuto sotto controllo impedendo la formazione di una fase acquosa libera nel sistema, mentre è possibile evitare la formazione di idrati operando in modo da mantenere la pressione dell'acqua al di sotto della soglia termodinamica. Per rimuovere

fig. 16. Schema del processo di gestione della produzione di gas acido mediante reiniezione (Royan e Wichert, 1995).

l'acqua durante la fase di compressione del gas acido si può ricorrere a processi di congelamento, di deidratazione con glicole, a disseccanti e/o a processi di raffreddamento intermedio, a seconda della composizione del gas acido e delle condizioni di iniezione.

Nella **fig. 17** è indicato il contenuto dell'acqua di saturazione in relazione alla pressione per differenti composizioni di H_2S e CO_2 a 49 °C (Caroll e Maddocks, 1999). Il contenuto di acqua diminuisce all'aumentare della pressione e al di sotto di circa 4 MPa è indipendente dalla composizione del gas acido. Per le miscele con un contenuto di H_2S di oltre il 50%, si osserva un salto del contenuto di acqua in corrispondenza della formazione di una fase liquida di H_2S, dotata di una capacità di ritenzione dell'acqua superiore a quella della fase gassosa. Per le miscele con un rapporto H_2S/CO_2 di 1/1 e di 3/1, vi è una gamma di pressioni in cui coesistono tre fasi (si noti che a questa temperatura il CO_2 non si liquefà).

Gli idrati, complessi clatrati solidi di acqua che incorporano molecole ospiti, si formano a pressioni elevate e a temperature superiori a 0 °C. Come già accennato (v. par. 3.3.4), l'H_2S mostra una forte tendenza a formare idrati e può formare idrati anche a pressioni basse, fino a 3 bar. È necessario evitare la formazione di idrati in tutti i punti del sistema di reiniezione, dal compressore al foro del pozzo. La **fig. 18** indica le condizioni di pressione e di temperatura per la formazione di idrati di H_2S e altri composti puri (gli idrati sono stabili a sinistra e al di sotto delle linee disegnate nel grafico). Per l'iniezione del gas acido, i cicli di compressione devono essere progettati in modo da evitare l'attraversamento sia dell'inviluppo di fase, sia del confine di fase degli idrati, come mostrato in **fig. 19**. Un contenuto di idrocarburi superiore al 5% diminuisce la capacità di trattenere l'acqua della miscela di gas acido in presenza di pressioni elevate. Gli idrocarburi riducono anche la temperatura del punto di bolla; di conseguenza, la conversione di una miscela di gas acido nella fase liquida avverrà, a parità di pressione, a temperatura più bassa.

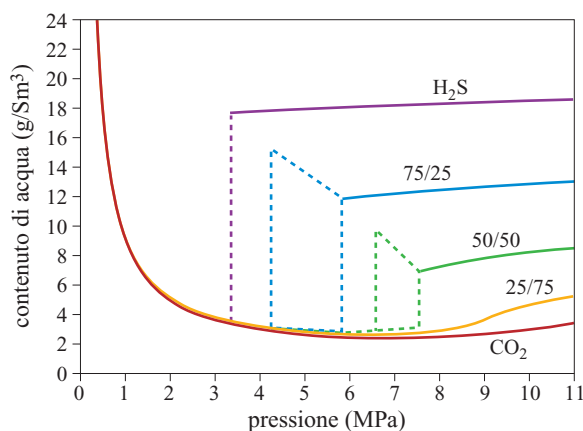



fig. 17. Contenuto di acqua di un gas acido a 49 °C (le aree tratteggiate indicano le regioni trifasiche) (Caroll e Maddocks, 1999).

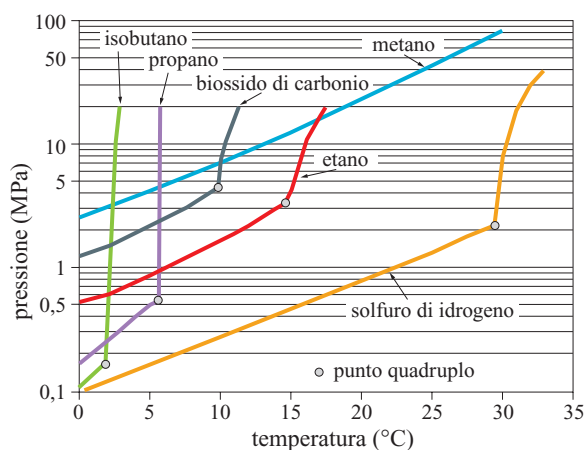



fig. 18. Condizioni termodinamiche per la formazione di idrati con composti puri.

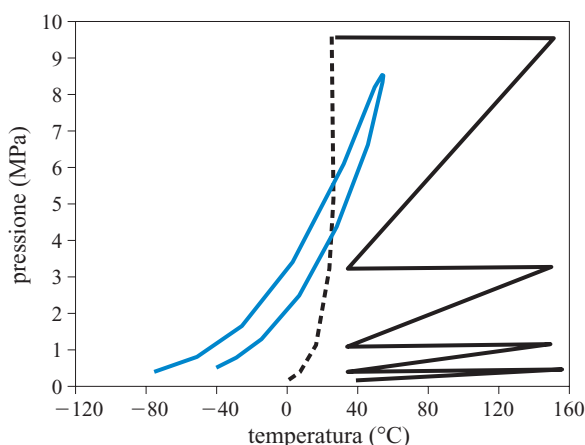



fig. 19. Compressione a quattro stadi del gas acido, con indicazione dell'aumento di pressione e delle variazioni di temperatura per una miscela contenente il 49% di H_2S, il 49% di CO_2 e il 2% di CH_4. L'inviluppo di fase per il drop-out del liquido è indicato dalla curva blu, mentre il confine di fase per la formazione degli idrati è delineato dalla linea tratteggiata.

Impianti di compressione e di iniezione del gas acido

La pressione finale a cui occorre comprimere il gas acido per l'iniezione dipende dalla velocità di iniezione, dalla lunghezza e dalle dimensioni della linea di iniezione, dal diametro del tubing del pozzo, dalla pressione del reservoir, dalla permeabilità e dalla profondità dell'area. Se il contenuto di idrocarburi della miscela di

gas acidi è basso, il processo di liquefazione può essere effettuato in condizioni blande (per esempio, 6 MPa a 20 °C per un contenuto di metano inferiore al 3%). In queste condizioni, la densità della miscela di gas acidi si collocherà tra 0,6 e 0,8 g/l. La pressione idrostatica nel foro del pozzo, dovuta alla densità delle fasi liquida e densa del gas acido, contribuirà a determinare la pressione di iniezione nel reservoir.

Una pressione di iniezione a testa pozzo compresa tra 6 a 9 MPa può essere ottenuta con un compressore a quattro stadi, con un rapporto di compressione compreso tra 2,2 e 2,9 per stadio. Sebbene siano disponibili per i gas ad alto contenuto di zolfo compressori di grande potenzialità, rimane ancora da dimostrare la possibilità di utilizzare compressori centrifughi capaci di comprimere elevate portate di gas acido a pressioni di uscita di 8-10 MPa, con successivo pompaggio a pressioni più elevate.

Il fabbisogno energetico complessivo necessario per comprimere un gas acido da 0,1 MPa a circa 9,6 MPa si aggira intorno a 7,94 kW per 1.000 m^3/d. Se si riuscisse a recuperare il gas acido dall'unità di addolcimento a una pressione più alta, si potrebbe realizzare un notevole risparmio dei consumi energetici: la disponibilità di una corrente di gas acido a 1,2 MPa permetterebbe infatti di dimezzare il numero degli stadi di compressione. I processi di separazione parziale in cui il solvente è rigenerato a pressione moderata meritano quindi particolare attenzione.

Uno dei principali problemi delle operazioni di reiniezione è rappresentato dal fatto che la sezione di compressione risente di qualunque cambiamento della composizione del gas acido proveniente dalla sezione di addolcimento del gas naturale. Per ogni applicazione, la scelta del progetto dovrà essere effettuata prendendo in considerazione i costi di investimento, i costi operativi e l'efficienza energetica per tutta la durata della vita produttiva dell'impianto.

Comportamento del gas acido nel reservoir

La possibilità di ricorrere a un processo di iniezione per smaltire l'H_2S prodotto dipende naturalmente dalla disponibilità di un reservoir o di un acquifero salino idonei a riceverlo. Una zona di smaltimento adeguata deve essere dotata di capacità e iniettabilità adeguate a garantire il contenimento del gas acido per un periodo di tempo calcolabile sulla scala dei secoli o dei millenni. Le principali caratteristiche che occorre esaminare per valutare l'idoneità di una zona di smaltimento sono le seguenti: *a*) estensione della roccia di copertura (*cap rock*), sua impermeabilità e resistenza al gas acido nel lungo periodo; *b*) isolamento del reservoir ricettore dai reservoir di produzione e dagli acquiferi; *c*) distanza di migrazione del gas acido nel lungo periodo; *d*) risposta dei minerali e dei fluidi presenti nella zona di smaltimento alla miscela iniettata.

I materiali e il cemento usati per il completamento e l'abbandono del pozzo devono garantire un'adeguata resistenza all'azione del gas acido a lungo termine, per evitare il rischio di infiltrazioni nelle formazioni sovrastanti o in superficie. Questo aspetto del processo di reiniezione del gas acido necessita di ulteriori studi, soprattutto per ciò che riguarda l'integrità del cemento intorno al foro del pozzo. I normali cementi da pozzo di classe G si sono rivelati inadeguati per i pozzi di iniezione, mentre le miscele a base di resine o di lattice hanno mostrato di possedere una sufficiente resistenza, almeno in un caso specifico (Whatley, 2000).

Quando la zona di iniezione è costituita da un reservoir esaurito di olio o di gas, che contenevano una percentuale significativa di H_2S, vi sono minori dubbi riguardo alle caratteristiche della roccia di copertura (estensione, capacità sigillante e compatibilità con l'H_2S) e anche le reazioni dei minerali del reservoir all'H_2S sono in genere limitate. In generale, la pressione finale del reservoir ricettore è mantenuta sotto la pressione originale, per ridurre il rischio di una migrazione del gas iniettato all'esterno della formazione prescelta. Se invece la formazione geologica individuata per l'iniezione è un acquifero salino, può essere necessario effettuare una serie completa di ricerche geologiche e geochimiche, compreso uno studio sulla migrazione a lungo termine del gas acido a partire dal punto di iniezione (Whatley, 2000).

La reazione al gas acido dei minerali e dei fluidi presenti nella zona di smaltimento è un problema che deve essere valutato attraverso uno studio sperimentale. La formazione di fasi insolubili (precipitati di minerali o drop-out di idrocarburi solidi) nella regione adiacente al foro del pozzo, risultante dal mescolamento dei componenti della miscela di gas acido con le fasi oleosa o salina, potrebbe compromettere l'iniettabilità del pozzo. D'altra parte, la dissoluzione della fase minerale nella miscela di gas acido può mettere in pericolo la stabilità strutturale del foro del pozzo, fino a causarne il collasso, oppure aprire varchi alla migrazione del gas acido negli strati superiori e al di fuori della zona prescelta.

Anche se prima di iniziare un progetto di iniezione, e durante il suo svolgimento, si è soliti effettuare numerosi studi per verificare il comportamento dei materiali e delle rocce, vi è un'altra questione cruciale da tenere presente: il monitoraggio del sito di stoccaggio. Occorre programmare un'adeguata azione di monitoraggio non solo per il periodo di iniezione (decine di anni), ma anche su una scala temporale più estesa.

Un caso concreto: Kwoen

Nel sito di Kwoen, nella Columbia Britannica (v. par. 3.3.4), il gas acido proveniente dall'ultima unità di flash è compresso fino a 1.350 psi ($\approx$9 MPa) e liquefatto in un compressore postrefrigeratore. Le pompe da liquido,

operanti a 2.125 psi (≈14 MPa), inviano il gas acido, attraverso una condotta con un diametro di 6 pollici (15,24 cm) e lunga 14 km, fino al sito di iniezione, dove il gas acido liquefatto scende nel tubing del pozzo di iniezione a una profondità di 2.630 m. Il reservoir di iniezione (un giacimento gassifero esaurito) è una matrice impermeabile, composta da carbonato fessurato naturalmente; la pressione del reservoir all'inizio delle operazioni di iniezione era di 600 psi (≈4 MPa). Al momento è in funzione un solo pozzo di iniezione, con una capacità di smaltimento di 860 t/d di zolfo, ma si sta progettando l'installazione di un secondo pozzo di iniezione.

3.3.6 Smaltimento e stoccaggio dello zolfo

Nei paragrafi precedenti sono state descritte le tecnologie adottate dall'industria petrolifera per desolforare i prodotti petroliferi, con conseguente produzione di grandi quantità di H_2S. Nonostante il crescente interesse verso la reiniezione in formazioni sotterranee, la maggior parte dell'H_2S viene trasformata in zolfo, una sostanza non pericolosa e una materia prima fondamentale per l'industria. La produzione di zolfo da H_2S è cresciuta negli anni parallelamente alla crescita della domanda energetica, rendendo progressivamente l'industria petrolifera una delle principali fonti di approvvigionamento di tale elemento nel mercato mondiale.

Produzione di zolfo di origine petrolifera

Il consumo mondiale di zolfo, in forma elementare o legata, ha raggiunto nel 2003 il massimo storico di 63 milioni di tonnellate (Stone, 2003). Per decenni, il principale problema relativo al suo approvvigionamento come materia prima è consistito nell'assicurare la logistica necessaria al trasporto del materiale dai siti di produzione alle industrie utilizzatrici. Lo sviluppo tecnologico e l'attenzione all'ambiente e alla sicurezza hanno portato a modificare negli anni i sistemi di trasporto dello zolfo elementare. Sono state eliminate pratiche discutibili dal punto di vista ambientale, come la movimentazione di materiale solido in pezzatura grossolana, a favore di sistemi più sicuri come il trasporto in pasticche o granuli o la movimentazione di zolfo allo stato liquido.

In alcuni periodi di bassa domanda, in verità, il problema logistico è complicato dalla necessità di mantenere temporaneamente in deposito quantità anche grandi di zolfo elementare. Negli anni Ottanta del 20° secolo, milioni di tonnellate di zolfo elementare proveniente dalla desolforazione degli idrocarburi sono state stoccate in attesa che le condizioni del mercato ne consentissero la commercializzazione. L'accumulo di prodotto invenduto è stato però un fenomeno temporaneo per le capacità del sistema di bilanciare in tempi relativamente brevi il rapporto tra domanda e offerta. Fino alla fine degli anni Novanta, infatti, una parte consistente della produzione di zolfo proveniva dall'estrazione mineraria. Quando la domanda di zolfo tardava a riprendere e il surplus produttivo si faceva consistente, l'abbassamento dei prezzi metteva fuori mercato una parte della produzione di origine mineraria: alcune miniere di zolfo chiudevano e l'equilibrio veniva ristabilito. Questo meccanismo di regolazione tra la domanda e l'offerta ha funzionato efficacemente per molti anni, fino al momento in cui la produzione di origine mineraria è praticamente scomparsa dalla scena, eliminando definitivamente l'unica leva di riequilibrio del mercato a disposizione degli operatori.

Attualmente più del 90% della produzione mondiale di zolfo elementare deriva, come sottoprodotto obbligato, dagli impianti di desolforazione degli idrocarburi dell'industria petrolifera. Il mercato dei sottoprodotti industriali, per loro natura, non può utilizzare efficacemente i meccanismi di regolazione tra domanda e offerta e l'accumulo delle eccedenze produttive è spesso l'unica soluzione che possa prevenire il collasso del mercato. Recentemente, per la disponibilità di quantità sempre più grandi di zolfo dall'industria petrolifera, si è determinato uno squilibrio strutturale della produzione mondiale di zolfo con un'eccedenza valutabile in 2-3 milioni di tonnellate per anno (Kitto, 2002).

È molto difficile prevedere se e quando la crescita della domanda sarà in grado di assorbire la sovrapproduzione e riequilibrare il mercato. La produzione di zolfo infatti continua ad aumentare, spinta dalla crescita del fabbisogno energetico e dalla tendenza a ridurre sempre più la concentrazione massima di zolfo nei combustibili. Dal lato della domanda, fattori come la crescita della popolazione mondiale, la velocità dello sviluppo dei paesi emergenti, soprattutto Cina e India, il recupero delle economie dei paesi dell'ex Unione Sovietica e altri fenomeni di simile complessità saranno importanti per il riequilibrio del rapporto tra la produzione e i consumi.

In attesa della ripresa della domanda mondiale di zolfo, alcune compagnie petrolifere sono costrette ad accumulare enormi quantità di zolfo nei loro siti di produzione. Si è creato un nuovo problema gestionale che nasce non tanto dalle quantità di zolfo invenduto quanto dalla consapevolezza che lo zolfo resterà in forma elementare probabilmente per lungo tempo. Situazione inusuale in quanto lo zolfo è sempre stato gestito come un intermedio destinato prima o poi a essere trasformato in qualcos'altro. La necessità di mantenere lo zolfo a lungo in deposito pone problemi del tutto nuovi, il più urgente dei quali è quello di garantire il controllo dell'impatto sull'ambiente di grandi quantità di zolfo elementare concentrate in spazi relativamente piccoli.

Due soluzioni appaiono possibili. La prima considera lo zolfo come un materiale di valore da mantenere in

deposito per i tempi in cui il mercato ne consentirà la vendita; questa linea prevede lo sviluppo di tecnologie di costruzione di depositi di zolfo sicuri per l'uomo e per l'ambiente, in grado di permetterne il recupero quando sarà richiesto dal mercato. La seconda soluzione considera lo zolfo in eccesso come un rifiuto da smaltire; questa premessa è alla base delle tecnologie di smaltimento più o meno definitivo, derivate in parte da tecnologie e sistemi tradizionali applicati ai rifiuti industriali.

Depositi di zolfo e problemi ambientali

Nell'industria dello zolfo si incontrano depositi di tutti i tipi e grandezze. Tuttavia quando è necessario conservare grandi quantità di zolfo per tempi lunghi l'unica tecnologia usata è la costruzione di enormi parallelepipedi del materiale solido. Lo stoccaggio di zolfo liquido o solido in varie forme fisiche (granuli, pastiglie, scaglie) costituisce un passaggio della catena logistica necessario a portare il materiale sul mercato; in genere i suoi tempi sono quanto più brevi possibile. Per i depositi a lungo termine, richiesti in occasione di surplus produttivo, l'unico modo di conservare il materiale è in forma di blocchi contenenti centinaia di migliaia di tonnellate di zolfo ciascuno (Rutland, 1998). Negli anni Ottanta in Canada, paese leader nella produzione di tale elemento, ne furono stoccate in questa forma venti milioni di tonnellate.

La tecnologia di costruzione dei depositi si basa sulla solidificazione dello zolfo liquido proveniente dall'impianto di recupero, di solito un impianto Claus, in blocchi di centinaia di metri di lato e alti da 10 a 20 m (altezze maggiori comporterebbero il rischio di crollo per superamento della resistenza meccanica del materiale). Dall'impianto di produzione al deposito, lo zolfo è trasportato allo stato liquido in condutture spesso isolate termicamente e, se necessario, riscaldate. Per evitare che solidifichi nella conduttura di collegamento, la distanza tra l'impianto di produzione dello zolfo e il sito di deposito è scelta per essere la più breve possibile: di solito l'area di deposito non supera qualche decina di chilometri.

La superficie dell'area adibita a deposito dovrebbe essere quanto più estesa possibile; questo perché lo zolfo conduce poco il calore e solidifica lentamente, pertanto, deve essere versato in strati sottili in modo da lasciare a ogni strato il tempo necessario al raffreddamento completo, prima di procedere al versamento successivo. La preparazione dell'area destinata al deposito consiste in generale nella copertura del terreno con uno strato che lo isoli dallo zolfo. Si può utilizzare uno strato di asfalto ma questa soluzione è costosa; il più delle volte si adottano soluzioni a basso costo come un foglio di plastica, solitamente polietilene ad alta densità o PVC, steso sul terreno, opportunamente preparato prima della costruzione del blocco. La tecnica costruttiva consiste nel confinare l'area destinata ad accogliere il blocco di zolfo con pannelli metallici mobili fissati lungo il suo intero perimetro. Zolfo liquido è poi versato nello spazio delimitato dai pannelli da una torre di distribuzione attrezzata con bracci mobili attraverso i quali il liquido viene distribuito sull'area confinata, per uno strato di circa 10-15 cm, e lasciato solidificare. Per ottenere uno strato uniforme i bracci mobili vengono spostati durante il versamento in punti diversi del blocco, così da coprirne l'intera superficie.

Nella solidificazione lo zolfo si contrae e assume una porosità residua che, in funzione dello spessore dello strato e delle condizioni del raffreddamento, è dell'ordine di alcuni punti percentuali. Dopo la solidificazione, lo strato di zolfo viene lasciato ulteriormente raffreddare per permettere la transizione dalla forma allotropica β, che lo zolfo assume subito dopo la solidificazione, alla forma α, termodinamicamente stabile al di sotto dei 90 °C. In questo passaggio il solido si contrae ulteriormente, riducendo il proprio volume del 5,6%, e acquista la densità definitiva. Gli spazi vuoti prodotti dalla contrazione possono essere in parte riempiti durante il versamento degli strati successivi, migliorando la compattezza del materiale. È comunque inevitabile che il blocco di zolfo si fratturi diffusamente in seguito alla contrazione di volume. Dopo il riempimento dell'intero volume confinato dai pannelli metallici, questi vengono smontati e spostati a un livello superiore per permettere di versare altri strati di zolfo, e così via fino a costruire l'intero blocco. Per allungare il tempo di raffreddamento, talvolta si costruiscono due blocchi versando lo zolfo alternativamente nell'uno e nell'altro. È pratica usuale quella di contenere con pannelli metallici le pareti laterali per migliorare la stabilità della costruzione.

L'accumulo di grandi quantità di zolfo elementare in piccoli spazi desta preoccupazione per i possibili rischi per l'ambiente e per l'uomo. Il primo effetto è l'impatto visivo sul paesaggio, particolarmente rilevante se il sito è nelle vicinanze di centri abitati; esiste poi il rischio di una significativa dispersione dello zolfo nell'ambiente circostante. Il rilascio dello zolfo può avvenire secondo vari meccanismi: una certa quantità di H_2S e SO_2 è presente nello zolfo liquido inviato al deposito e questi gas possono liberarsi sia durante la solidificazione sia, successivamente, per diffusione dalla massa di zolfo solidificato. I trattamenti specifici di degassaggio dello zolfo liquido, prima di inviarlo ai depositi, riducono la presenza di questi gas tossici a qualche decina di ppm, limitando molto il problema. Un secondo meccanismo di dispersione dello zolfo dai depositi all'ambiente è quello della formazione di polvere di zolfo dalle superfici esposte per erosione (**fig. 20**) ed evaporazione. Benché poco quantificati, questi fenomeni possono generare grandi quantità di polvere di zolfo che può essere trasportata dal vento per distanze anche significative. Lo

fig. 20. Erosione della parete di un blocco di zolfo (per cortesia dell'Autore).

zolfo elementare rilasciato nell'ambiente in forma dispersa viene inglobato con relativa rapidità nei cicli biologici naturali attraverso l'ossidazione, soprattutto biologica, ad acido solforico. L'ossidazione è il prodotto dell'attività metabolica dei tiobacilli, batteri autotrofi estremofili, capaci di utilizzare come fonte di energia metabolica l'ossidazione dello zolfo. Questo processo naturale del ciclo dello zolfo è solitamente benefico per l'ambiente ma può costituire un rischio quando la generazione di acido solforico prodotto dai batteri eccede la capacità del sistema recettore di tamponare l'acidità prodotta. Se questo accade, il pH tende ad abbassarsi raggiungendo talvolta valori molto più acidi di quelli naturali. In questi casi è necessario intervenire con apporti di sostanze basiche come calce, rocce calcaree, ecc., per riportare il pH del sistema ai valori originari.

La produzione di acido solforico in eccesso rispetto alla capacità tamponante è quello che solitamente avviene nell'area dei depositi di zolfo, sui blocchi e nelle immediate vicinanze. Il blocco stesso e le polveri di zolfo che si liberano da esso sono infatti una abbondante fonte di zolfo per gli ubiquitari tiobacilli, la cui attività porta alla rapida acidificazione delle acque meteoriche che vengono in contatto con lo zolfo. Questo è probabilmente il problema ambientale più rilevante. Per il suo basso pH, l'acqua di ruscellamento del sito di deposito deve essere raccolta e neutralizzata prima di poterla immettere nei corpi idrici superficiali. Oltre a costituire un costo, questo fenomeno introduce a breve termine un problema gestionale, e a lungo termine una responsabilità per il proprietario dello zolfo. Per i grandi blocchi di zolfo di alcuni siti industriali, il costo di trattamento delle acque di ruscellamento può essere molto rilevante (dell'ordine di milioni di dollari all'anno).

Nonostante manchino dati affidabili sull'impatto reale cui è sottoposto l'ambiente nei dintorni dei depositi di zolfo, la pressione delle autorità pubbliche a favore di tecnologie rispettose dell'ambiente spinge verso l'abbandono delle attuali pratiche di deposito. Recentemente è aumentata la richiesta di nuovi depositi di zolfo, trainata da alcuni siti di produzione petrolifera destinati a generare grandi quantità di zolfo lontano dai mercati. È prevedibile che l'aumento di capacità dovrà essere soddisfatto con tecnologie innovative in grado di garantire un elevato livello di sicurezza per l'ambiente e per l'uomo. Il problema è complesso e costoso e viene percepito come un possibile ostacolo alla produzione. Se infatti si dovessero adottare per i depositi di zolfo le tecnologie tradizionalmente usate per porre in deposito i residui pericolosi dell'industria, i costi da sostenere sarebbero molto più alti di quelli previsti dai sistemi attuali. Occorre quindi individuare sistemi innovativi di deposito dello zolfo a basso costo, sicuri per l'ambiente e del tutto accettabili per la popolazione e le pubbliche autorità.

Nuove soluzioni per i depositi di zolfo

Le soluzioni allo studio per costruire depositi di zolfo più sicuri per l'ambiente si basano sulla peculiarità del

rischio ambientale associato alla presenza di grandi quantità di zolfo elementare, dovuto quasi totalmente al processo biologico di ossidazione dello zolfo a opera dei tiobacilli. Una possibile soluzione è in via di sperimentazione a Fort McMurray-Athabasca (Alberta, Canada), dove enormi quantità di zolfo sono prodotte da sabbie bituminose nel progetto AOSP (Athabasca Oil Sands Project). La tecnologia sperimentata da Alberta Sulphur Research (Clark, 1998) insieme a Syncrude prevede di seppellire il blocco di zolfo a una profondità tale da garantire il mantenimento di una temperatura bassa e costante durante tutto l'anno. Se, come in alcune zone del Canada settentrionale, la temperatura media è al di sotto di quella necessaria ai tiobacilli per vivere e duplicarsi (>5 °C), l'ossidazione dello zolfo è in pratica completamente inibita, eliminando il rischio di acidificazione dell'acqua e del suolo. In zone più temperate, tuttavia, questa soluzione non è applicabile.

Una soluzione diversa è quella sviluppata da Eni. L'approccio seguito utilizza una caratteristica naturale dei tiobacilli per ridurre il rischio di acidificare le acque di ruscellamento provenienti dai depositi di zolfo. È stato trovato che tali batteri, pur essendo in grado di ossidare lo zolfo in tutte le condizioni presenti nei differenti habitat naturali, mostrano una sensibilità peculiare agli ambienti che, oltre a essere acidi, sono ad alta forza ionica: in pratica, in ambienti ad alta forza ionica i tiobacilli smettono di crescere non appena il pH raggiunge valori acidi. La soluzione proposta (Crescenzi *et al.*, 2005) si basa su questa azione inibente esercitata dagli ambienti ad alta forza ionica sui tiobacilli e prevede di passivare la superficie dei blocchi di zolfo con un trattamento con sali inorganici per inibire l'ossidazione biologica, e successivamente di coprirla con uno strato di suolo che, oltre a proteggere il blocco dall'erosione, avrebbe anche la funzione di assorbire eventuali emissioni di H_2S e SO_2. Rispetto al sotterramento dei blocchi descritto sopra, quest'approccio è del tutto generale e probabilmente a più basso costo, perché permette di inibire l'attività dei tiobacilli a tutte le temperature e non richiede la realizzazione di uno scavo.

Smaltimento sotterraneo

In analogia con quanto è praticato per lo smaltimento di alcuni rifiuti industriali, lo smaltimento dello zolfo in formazioni sotterranee è un'alternativa ai depositi superficiali proposta per risolvere in maniera definitiva il problema del surplus di produzione. Due possibili tecnologie sono state proposte per smaltire lo zolfo. La prima adotta l'iniezione in condizioni di fratturazione e prevede la preparazione, a partire dallo zolfo liquido proveniente dall'unità Claus, di uno slurry di zolfo in acqua che viene successivamente pompato alla pressione di fratturazione nella formazione geologica destinata a riceverlo (Cobianco *et al.*, 2005). Pur non essendo stata ancora sviluppata a livello industriale, questa soluzione utilizza conoscenze e apparecchiature già note e ampiamente applicate nell'industria petrolifera, per esempio per lo smaltimento dei detriti di perforazione. Stime preliminari indicano che questa tecnologia è economicamente favorevole se confrontata con i costi e le passività ambientali (ovvero i costi per il ripristino ambientale di un sito industriale) associati alla costruzione e al mantenimento per decenni dei depositi di zolfo. Lo zolfo smaltito in questo modo sarebbe però recuperabile solo parzialmente, per cui questa soluzione è soprattutto diretta a smaltire la produzione dove si prospettano tempi di deposito molto lunghi. In questi casi le passività ambientali associate ai depositi all'aperto potrebbero risultare di maggiore entità rispetto al valore commerciale dello zolfo. L'altra via di smaltimento proposta per lo zolfo utilizza una cavità sotterranea scavata in giacimenti di sale (Pickren, 2003). La cavità può essere già esistente o costruita per lisciviazione con acqua secondo pratiche minerarie classiche. In questo secondo caso però è necessario disporre di grandi quantità di acqua, pari a numerose volte il volume della caverna da costruire che, satura di sale, deve poi essere smaltita. Lo zolfo viene pompato nella cavità sotterranea in forma liquida o come slurry in acqua. Nonostante il maggior costo, quest'ultima opzione viene giudicata la migliore perché lo zolfo, se iniettato in cavità sotterranee al di sopra della temperatura di fusione, potrebbe restare in forma liquida per tempi molto lunghi (anche anni), generando una condizione più rischiosa di quella del deposito in forma di slurry. Con l'utilizzo di tecnologie di recupero di tipo Frash adottate nelle miniere, lo zolfo smaltito in formazioni saline è tecnicamente recuperabile nel caso di una domanda del mercato. Non sono note applicazioni industriali.

È possibile che lo zolfo continui a essere prodotto in quantità più elevate della capacità di utilizzazione dell'industria. Lo sforzo di ricerca che le compagnie petrolifere stanno compiendo lascia sperare che nel prossimo futuro possano essere disponibili soluzioni adatte ai diversi contesti produttivi e che, quando necessario, lo zolfo possa essere conservato per tempi molto lunghi nel rispetto dell'ambiente e senza rischi per la comunità civile.

3.3.7 Mercato dello zolfo e nuovi usi

La chiusura delle grandi miniere di zolfo nell'ultimo decennio ha fatto coincidere quasi esattamente la produzione mondiale di zolfo elementare con quella proveniente dalla desolforazione degli idrocarburi. L'industria petrolifera, diventata in pratica la fonte primaria di questa forma di zolfo, dispone di poche opzioni per controllare la quantità che è costretta a produrre. A meno di un largo ricorso alla reiniezione di H_2S, la produzione di zolfo dell'upstream petrolifero è destinata a

crescere così come quella del downstream, in quanto tutte le previsioni indicano per il futuro un maggior ricorso a giacimenti acidi per soddisfare il crescente fabbisogno energetico.

In generale lo zolfo prodotto dall'industria petrolifera costituisce una risorsa economica che compensa in parte i costi di produzione. Diventa però un problema quando il prezzo dello zolfo e la distanza dagli utilizzatori finali rendono economicamente non conveniente il trasporto, costringendo spesso a mantenere grandi depositi di materiale invenduto. Questo aspetto della gestione dello zolfo prodotto dalla desolforazione degli idrocarburi è oggetto di molta attenzione da parte delle compagnie petrolifere. Un secondo aspetto della produzione 'obbligata' di zolfo è attinente agli effetti del rapporto tra domanda e offerta nel mercato mondiale. Le previsioni indicano infatti che la crescente capacità produttiva obbligata consoliderà una situazione di eccesso dell'offerta nel mercato dello zolfo. L'ampliamento della domanda mondiale di zolfo è quindi diventato un obiettivo da perseguire, creando nuove opportunità nei mercati tradizionali o promuovendo lo sviluppo di nuovi settori di utilizzo capaci di assorbire almeno in parte lo zolfo in eccesso.

Produzione mondiale di zolfo

Lo zolfo è la materia prima essenziale per una serie di industrie di trasformazione che, a livello mondiale, ne assorbono annualmente più di 60 milioni di tonnellate per produrre beni basilari per lo sviluppo economico, come fertilizzanti, vernici, metalli non ferrosi, ecc.

Questa importante materia prima è disponibile nel mercato in forme diverse. La forma merceologicamente più importante è lo zolfo elementare, che ormai proviene quasi totalmente dall'industria petrolifera come sottoprodotto della produzione dei combustibili fossili (v. sopra). Un'altra fonte primaria di zolfo è rappresentata dalle piriti, minerali a base di solfuro di ferro. Nella produzione mondiale di acido solforico, le piriti contribuiscono per circa l'8% al consumo di zolfo, soprattutto nei paesi emergenti. La restante parte della richiesta industriale di zolfo è soddisfatta da altre fonti, in gran parte dalla produzione di metalli non ferrosi. La **tab. 11** mostra il contributo percentuale di ogni fonte di approvvigionamento su un totale di circa 64 milioni di tonnellate di zolfo consumati dall'industria nel 2001.

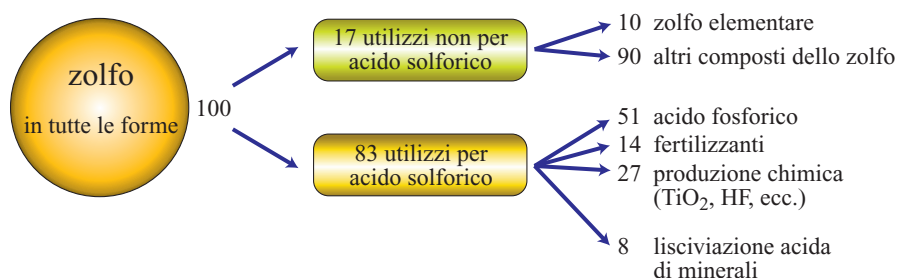
tab. 11. Distribuzione della produzione mondiale di zolfo tra le diverse fonti registrata nel 2001

Fonti di zolfo in tutte le forme	%
Zolfo elementare recuperato dalla desolforazione dei combustibili	64
Zolfo da piriti	8
Zolfo elementare da miniera	2
Altre fonti (per esempio, produzione di metalli non ferrosi)	26

Consumi di zolfo

Lo zolfo viene usato prevalentemente per produrre fertilizzanti. La disponibilità di zolfo quindi è una condizione essenziale per lo sviluppo dell'agricoltura industriale e per la soddisfazione del fabbisogno alimentare delle popolazioni. Anche altre industrie, fondamentali per la crescita economica, dipendono fortemente dalla disponibilità di questa materia prima, e per molti anni il consumo di zolfo è stato uno degli indicatori più affidabili per misurare il grado di sviluppo dei paesi industrializzati. Questo parallelismo non è più valido oggi, ma lo zolfo continua a essere un materiale centrale per lo sviluppo di paesi emergenti in forte crescita economica, come la Cina e l'India. La **fig. 21** mostra la differenziazione del consumo di zolfo nelle forme merceologicamente importanti a livello mondiale. Se si osserva l'andamento di questo consumo in epoca moderna, si può facilmente osservare che esso tende a crescere parallelamente all'aumento del prodotto interno lordo, confermando il ruolo centrale e insostituibile che lo zolfo ha nello sviluppo industriale. Da alcuni anni tuttavia, nonostante la sua abbondanza a costi contenuti, sono in atto cambiamenti tecnologici tendenti a minimizzarne dove possibile il consumo. I motivi risiedono in una maggiore sensibilità ambientale, che spinge verso la diminuzione delle emissioni in atmosfera degli ossidi di zolfo,

fig. 21. Consumi dello zolfo in tutte le forme nei diversi comparti di utilizzo.

zolfo in tutte le forme 100
17 utilizzi non per acido solforico
10 zolfo elementare
90 altri composti dello zolfo
83 utilizzi per acido solforico
51 acido fosforico
14 fertilizzanti
27 produzione chimica (TiO_2, HF, ecc.)
8 lisciviazione acida di minerali

per il ruolo fondamentale che questi hanno nella generazione di piogge acide, e a una drastica diminuzione della produzione di rifiuti. L'utilizzo industriale dello zolfo, in particolare come acido solforico, porta infatti quasi sempre a generare grandi quantità di rifiuti industriali: per la produzione dei fertilizzanti fosfatici, per esempio, per ogni kg di zolfo usato si generano da 3 a 5 kg di fosfogessi da smaltire. Dove è economicamente sostenibile, quindi, si cerca di adottare tecnologie che minimizzino l'uso dello zolfo. Questa tendenza non ha cambiato finora la velocità di crescita dei consumi mondiali di zolfo, ma in prospettiva l'attenzione agli aspetti ambientali potrebbe far diminuire significativamente l'uso di questo materiale in alcuni settori produttivi, contribuendo a squilibrare ancora di più il rapporto tra produzione, in gran parte obbligata, e consumo.

Usi non tradizionali dello zolfo

Anche in tempi di scarsa disponibilità, lontani dall'odierno surplus di produzione, lo zolfo è stato tradizionalmente un materiale disponibile a costi contenuti e con elevata purezza. La possibilità di trovare nuovi impieghi per lo zolfo elementare ha ricevuto un'attenzione costante tra gli operatori, portando allo sviluppo di applicazioni nei settori più disparati, come l'illuminazione, gli accumulatori elettrici, i fertilizzanti a lento rilascio, gli adesivi, le schiume. I volumi impiegati per questi usi, tuttavia, sono relativamente modesti rispetto a quelli previsti dagli usi tradizionali. Nei periodi di abbondanza di offerta, che si sono susseguiti a partire dagli anni Settanta, è cresciuto l'interesse a sviluppare nuovi impieghi dello zolfo in quei settori industriali teoricamente in grado di generare consumi di milioni di tonnellate annue, tali cioè da poter assorbire una parte consistente della produzione mondiale. Questa possibilità è associata essenzialmente al suo impiego in due settori: l'uso in agricoltura per apportare zolfo alle colture e l'uso nei materiali da costruzione, come zolfo asfalto per la costruzione di strade e come zolfo cemento per la produzione di calcestruzzi. Questi usi non tradizionali vengono nel seguito esaminati separatamente; viene segnalata infine una nuova suggestiva proposta di utilizzazione dello zolfo nel settore della produzione di energia.

Utilizzo dello zolfo come fertilizzante

Il settore più promettente per dimensione del mercato potenziale è quello dei fertilizzanti a base di zolfo usati per soddisfare le necessità di impiego in agricoltura (Boswell e Friendsen, 1993). Lo zolfo è un costituente importante dei vegetali che viene rimosso dai campi in quantità considerevoli a ogni raccolto. Se non ripristinato, la sua mancanza costituisce un limite alle rese e un danno alla qualità dei prodotti (Messick e Fan, 1999). In verità, la carenza di zolfo non è una condizione comune nei suoli agricoli. Lo zolfo è sempre entrato nel suolo in abbondanza insieme ai fertilizzanti fosfatici e azotati che contengono solfati e, nelle acque meteoriche, come acido solforico originato dagli ossidi di zolfo presenti nell'aria. Le pratiche moderne di coltivazione tendono a utilizzare fertilizzanti concentrati privi di solfati e le norme sull'inquinamento atmosferico hanno diminuito drasticamente le emissioni di SO_2 e di conseguenza la presenza di acido solforico nelle precipitazioni atmosferiche. Il risultato è un progressivo depauperamento di zolfo dei campi coltivati che promette di essere l'origine di una futura massiccia richiesta di zolfo elementare a livello mondiale. Benché registrato in più occasioni e in molte parti del mondo (Graziano, 1995), il deficit di zolfo nei suoli coltivati tarda però a promuovere un mercato significativo della sua forma elementare nel settore dei fertilizzanti. I motivi non sono evidenti: molto dipende dalla resistenza degli agricoltori a introdurre nuove pratiche di coltivazione, ma probabilmente ha un certo peso anche la scarsità di investimenti da parte dell'industria dei fertilizzanti.

Utilizzo dello zolfo nel settore della costruzione

In attesa di registrare l'ingresso dello zolfo elementare nelle comuni pratiche agronomiche di fertilizzazione, il settore dei materiali da costruzione, in cui lo zolfo è presente come zolfo asfalto e zolfo cemento, rimane l'unico mercato potenzialmente capace di aumentare la domanda di zolfo abbastanza da ridurre il divario tra produzione e consumo. Lo zolfo asfalto e lo zolfo cemento sono materiali leganti conosciuti da decenni (Petrossi *et al*., 1972; McBee, 1981). Lo zolfo asfalto è un sostituto dell'asfalto usato per la pavimentazione stradale. Il cemento allo zolfo è utilizzato per la formulazione di calcestruzzi in sostituzione dei calcestruzzi idraulici Portland. L'interesse commerciale per questi usi dello zolfo ha conosciuto negli anni alti e bassi in dipendenza delle oscillazioni dei prezzi dello zolfo, ma l'attenzione della ricerca è stata continua generando prodotti con caratteristiche sempre migliori. Sia lo zolfo asfalto sia lo zolfo cemento sono stati sviluppati a livello commerciale e occupano nicchie di mercato che tuttavia non hanno mai raggiunto la dimensione necessaria ad aumentare in modo sensibile la domanda industriale di zolfo elementare. L'impressione condivisa dagli operatori è che i limiti che hanno ostacolato nel passato lo sviluppo in larga scala del mercato dello zolfo nei materiali da costruzione non siano stati ancora superati e impediscano, anche in situazioni di surplus produttivo, la crescita della domanda di questi prodotti.

Zolfo asfalto

L'uso dello zolfo per migliorare le caratteristiche dell'asfalto comincia nell'Ottocento ma solo negli anni Settanta del 20° secolo la disponibilità di zolfo a prezzi bassi

e l'alto costo del bitume hanno determinato una effettiva spinta a sviluppare un mercato per lo zolfo asfalto (Rennie, 1977). Lo zolfo asfalto generalmente si prepara mescolando a caldo zolfo liquido e bitume. Nelle mescole lo zolfo esiste in tre forme differenti: una parte chimicamente legata alle molecole di idrocarburi, una parte in soluzione nel bitume e la parte restante in forma di piccole particelle di zolfo cristallino disperse nella massa bituminosa. La parte che reagisce è in genere piccola perché la reazione tra zolfo e idrocarburi è lenta alla temperatura usata nel mescolamento. La solubilità dello zolfo nel bitume dipende dalla sua composizione e temperatura: per un tipico bitume commerciale a 140 °C ci si può aspettare una solubilità intorno al 20% per cui, come indicazione generale, la parte cristallina è pari all'eccedenza rispetto al 20% in peso della massa dello zolfo presente. Lo zolfo presente nella mescola modifica le caratteristiche originarie del bitume (Bencowitz e Boe, 1938; Akili, 1984), per esempio la viscosità diminuisce all'aumentare del contenuto di zolfo così come la resistenza alla penetrazione. Le proprietà dei calcestruzzi bituminosi formulati con zolfo asfalto cambiano però poco fino a concentrazioni di zolfo pari al 15% in volume (circa 30% in peso). Per concentrazioni più alte si osservano una maggiore rigidità e un più ristretto intervallo della temperatura di applicazione. Per questi motivi, il 35% in volume è in pratica la massima concentrazione adottabile in assenza di plasticizzanti.

Da quando è stato introdotto per la prima volta, più di un secolo fa, lo zolfo asfalto è stato sperimentato innumerevoli volte nella costruzione di pavimentazioni stradali. Centinaia di chilometri di strade sono stati costruiti con materiali sempre più perfezionati negli anni Settanta e Ottanta, specialmente in America Settentrionale (Prince, 1978) e raramente i risultati sono stati negativi. Nella grande maggioranza dei casi la qualità e la durata sono state giudicate simili o migliori rispetto a quelle delle strade convenzionali. Anche la competitività economica dello zolfo asfalto è di solito assicurata durante i periodi di disponibilità di zolfo a basso prezzo. C'è tuttavia una caratteristica che frena l'adozione in larga scala dello zolfo asfalto: nei test di campo è stata registrata in molte occasioni l'emissione, durante l'applicazione di zolfo asfalto, di quantità inaccettabili di gas sulfurei, in gran parte costituiti da H_2S e SO_2. Da evidenze pubblicate (Prince, 1978) e raccolte da esperti del settore risulta che quantità significative di questi gas possono essere prodotte durante il riscaldamento e l'applicazione a caldo dello zolfo asfalto, anche per reazione dello zolfo con gli idrocarburi. Solo con un controllo accurato della temperatura dei materiali, in modo che lo zolfo asfalto non superi mai il valore limite di 150 °C, si riesce a contenere il fenomeno.

È comprensibile che il rischio di emissioni tossiche possa costituire un ostacolo non irrilevante per l'adozione di un nuovo bitume. Nella realtà dei cantieri, infatti, è difficile prevedere che si possa controllare con grande accuratezza la temperatura durante le operazioni di preparazione e applicazione del manto stradale. I prodotti oggi sul mercato sono migliori sotto questo punto di vista rispetto a quelli del passato; è probabile quindi che il perfezionamento dei materiali consentirà di preparare formulazioni termicamente più stabili, superando questo importante limite allo sviluppo del mercato dello zolfo asfalto.

Zolfo cemento

Le proprietà leganti dello zolfo liquido sono conosciute dai tempi più remoti. Nell'era moderna, tentativi sistematici di utilizzare lo zolfo per formulare calcestruzzi risalgono all'inizio del 20° secolo; furono però abbandonati per la scarsa resistenza e durata dei manufatti. La svolta si ebbe agli inizi degli anni Settanta (Sullivan *et al*., 1975), quando allo zolfo vennero aggiunti additivi capaci di superare i difetti strutturali prodotti dal processo di solidificazione, che nel passaggio dallo stato liquido a quello solido comportava una perdita di più del 10% del suo volume. Negli anni, un numero incredibile di prodotti, sia organici sia minerali, è stato usato con questo fine: olefine, diciclopentadiene, stirene, fosforo, nerofumo, oli vegetali, greggi, sono solo alcuni esempi degli additivi sperimentati per migliorare le qualità leganti dello zolfo. Lo zolfo cemento disponibile attualmente sul mercato presenta ottime proprietà, senza dubbio migliori del cemento Portland (*Sulphur* […], 1994). I calcestruzzi formulati con zolfo cemento, oltre ad avere proprietà meccaniche superiori a quelle dei calcestruzzi idraulici, possiedono anche l'inerzia chimica dello zolfo, che rende il cemento allo zolfo molto competitivo per applicazioni in ambienti aggressivi e corrosivi, come gli impianti chimici, in ambienti marini o per l'inertizzazione di rifiuti tossici e nocivi (Darnell, 1996). La **tab. 12** mostra alcune proprietà meccaniche di un tipico calcestruzzo allo zolfo paragonate con l'equivalente idraulico prodotto con cemento Portland.

Il consumo di zolfo cemento è andato crescendo a partire dagli anni Ottanta, quando sono stati immessi sul mercato i primi prodotti merceologicamente competitivi. Alla fine degli anni Novanta il volume di mercato a livello mondiale raggiungeva 35.000 t/a. Il costo elevato e la maggiore complessità d'uso rispetto al cemento Portland costituiscono i limiti principali che ostacolano lo sviluppo di un mercato più vasto. Il costo di produzione di un calcestruzzo allo zolfo è infatti da due a tre volte superiore rispetto a quello di un identico volume di calcestruzzo idraulico. Il costo elevato è in parte dovuto al maggiore costo della materia prima e in parte ai maggiori costi di fabbricazione, per la necessità di operare a temperature superiori della temperatura di fusione dello zolfo (119 °C). Nonostante le ottime caratteristiche,

tab. 12. Confronto tra le caratteristiche del calcestruzzo allo zolfo e del calcestruzzo tradizionale

	Calcestruzzo allo zolfo	Calcestruzzo Portland
Resistenza alla compressione (MPa)	45-70	20-35
Resistenza alla flessione (MPa)	6-10	3-4
Modulo di rottura (MPa)	9-13	535
Espansione termica (°C^{-1})	14-15	12
Modulo elastico (10^3·MPa)	30-40	30
Assorbimento di umidità (%)	$<$0,10	0,3-3,0
Resistenza chimica	alta	bassa

quindi, è difficile che il cemento allo zolfo possa sostituire l'equivalente Portland per le comuni applicazioni. In ambienti difficili, invece, le migliori qualità di resistenza e durata appaiono sufficienti a consentire la progressiva affermazione di questo materiale.

Utilizzo dello zolfo come combustibile

Il potere calorifico dello zolfo è di 2.160 kcal/kg; benché molto inferiore a quello dei combustibili fossili, è abbastanza elevato da far ipotizzare un suo uso termico per produrre energia nei casi in cui non sia possibile collocarlo sul mercato. Questa via di valorizzazione è stata proposta da Alberta Sulphur Research. La valorizzazione termica dello zolfo è necessariamente accompagnata dalla produzione di una massa doppia di SO_2, che verrebbe smaltita iniettandola in forma liquida in adatti giacimenti sotterranei. La proposta ha ricevuto l'attenzione di alcune compagnie petrolifere che ne hanno esaminato i contorni di fattibilità tecnica e di sostenibilità economica e ambientale. Non risulta che siano in corso attività di sperimentazione pilota. Un'incertezza importante riguarda il comportamento dell'SO_2 nella formazione rocciosa destinata a riceverlo, in quanto il contatto con l'acqua genera una soluzione fortemente acida. Un'ipotesi interessante riguarda la possibilità di iniettare SO_2 in un giacimento acido; in tal caso la reazione Claus tra SO_2 e H_2S in giacimento porterebbe alla formazione di zolfo. Nonostante i dubbi sulla reale percorribilità della via di valorizzazione energetica, è probabile che, finché durerà il surplus di zolfo, questo schema che a partire da un residuo inutilizzabile produce energia senza emettere gas serra attirerà l'attenzione degli operatori.

Bibliografia citata

Aagard P. *et al*. (2001) *H_2S-controlling reactions in clastic hydrocarbon reservoirs from the Norwegian Shelf and US Gulf Coast*, in: *Proceedings of the 10th International symposium on water-rock interaction*, Villasimius (Italy), 10-15 July, 129-132.

Akili W. (1984) *Modification of sand-asphalt by the addition of sulphur*, in: *Sulphur '84. Proceedings of the international conference*, Calgary (Canada), 3-6 June, 617-628.

Al-Eid M. *et al.* (2001) *Investigation of H_2S migration in the Marjan complex*, «SPE Reservoir Evaluation & Engineering», 4, 509-515.

Allison J.D. *et al.* (2003) *Partial oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur: a Claus alternative*, in: *Sulphur 2003. Proceedings of the international conference*, Banff (Canada), 2-5 November.

Anders B., Webb E.C. (1995) *Treatment of H_2S containing gases: a review of microbiological alternatives*, «Enzyme and Microbial Technology», 17, 2-10.

Bencowitz I., Boe E.S. (1938) *Effect of sulphur upon some properties of asphalts*, in: *Proceedings of the American Society for Testing Materials annual meeting*, 39, Part II, 539.

Boswell C.C., Friendsen D.K. (1993) *Elemental sulfur fertilizers and their use on crops and pastures*, «Nutrient Cycling in Agroecosystems», 35, 127-149.

Burger E.D. *et al.* (2005) *A mechanistic model to evaluate reservoir souring in the Ekofisk Field*, in: *Proceedings of the International symposium on oilfield chemistry*, Houston (TX), 2-4 February, SPE 93297.

Caroll J.J., Maddocks J.R. (1999) *Design considerations for acid gas injection*, in: *Proceedings of the Laurance Reid gas conditioning conference*, Norman (OK), February.

Clark P.D. (1998) *Improved strategies for blocking and underground storage of elemental sulphur*, «ASRL Quarterly Bulletin», 35, 16-37.

Clark P.D. *et al.* (2003) *High temperature cracking of H_2S to hydrogen in ceramic reactor systems*, «ASRL Quarterly Bulletin»,126, 3-61.

Clark P.D. *et al.* (2004) *Production of H_2 from catalytic partial oxidation of H_2S in a short-contact-time reactor*, «Catalysis Communications», 5, 743-747.

Cobianco S. *et al.* (2005) *Permanent disposal of sulphur: an environmental and economically sound strategy for the future?*, in: *Proceedings of the 7th Offshore Mediterranean conference*, Ravenna (Italy), 16-18 March.

CONNOCK L. (1996) *A better understanding of LRSR processes*, «Sulphur», January-February, 42-52.

CRESCENZI F. *et al.* (2005) Italian Patent EA6453 to Eni, EniTecnologie.

CROSS M.M. *et al.* (2004) *Thermochemical Sulphate Reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs*, «Organic Geochemistry», 35, 393-404.

DARNELL G.R. (1996) *Sulphur polymer cement a final waste form for radioactive and hazardous wastes*, American Society for Testing Materials special technical publication, STP 1240, 272-281.

FORAL A.J., AL-UBAIDI B.H. (1995) *Evaluation of H_2S scavenger technologies*, Gas Research Institute, Report GRI-94/0197.

Gas processes '94. A special report (1994), «Hydrocarbon Processing», 73, 67-116.

GIANNA R. *et al.* (2004) Patent WO2004056454 to EniTecnologie.

GPSA (Gas Processors Suppliers Association) (1998) *Sulfur recovery*, in: *Engineering data book*, Tulsa (OK), GPSA, 2v.; v.II, section 21.

GRAZIANO P.L. (1995) *Preventing iron chlorosis in fruit trees using elemental sulphur*, «Sulphur in Agriculture», 19, 63-66.

KEENE D.E. (1989) *British Gas Stretford Process: the basis of good process design and operations*, in: *Proceedings of the Gas Research Institute liquid redox sulphur recovery conference*, Austin (TX), 7-9 May, 72-115.

KENSELL W., LEPPIN D. (1996) *Review of the H_2S direct oxidation processes*, in: *Proceedings of the 7th Gas Research Institute sulphur recovery conference*, Austin (TX), 24-27 September 1995, 81-100.

KITTO M. (2002) *The sulphur market: developments and trends*, «Sulphur», July, 18-23.

LALLEMAND F., MINKKINEN A. (2002) *Processes combine to assist acid-gas handling, reinjection*, «Oil & Gas Journal», 21 January.

MCBEE W.C. (1981) *Modified sulphur concrete technology*, in: *Proceedings of Sulphur '81: an international conference*, Calgary (Canada), 367-388.

MACHEL H.G. (2001) *Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights*, «Sedimentary Geology», 140, 143-175.

MAMROSH D.L., ALLEN M.C. (1994) *Status of sulferox technology and recent developments*, in: *Proceedings of the 6th Gas Research Institute sulphur recovery conference*, Austin (TX), 15-17 May, 51-65.

MANZANO B.K. *et al.* (1997) *The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada*, «Organic Geochemistry», 27, 507-521.

MESSICK D.L., FAN M.X. (1999) *Plant nutrient sulphur gains global momentum*, «Sulphur», 260, 26-33.

MIWA M. *et al.* (2002) *Sour gas injection project*, in: *Proceedings of the Abu Dhabi International petroleum exhibition and conference*, Abu Dhabi, 13-16 October, SPE 78547.

NALG G.J. (1995) *ARI-LO-CAT/ARI LO-CAT II. Application and process technology update*, in: *Proceedings of the 7th Gas Research Institute sulphur recovery conference*, Austin (TX), 24-27 September, 29-37.

PALLA N. *et al.* (2004a) *Morphysorb process proves feasible in first commercial plant*, «Oil & Gas Journal», 5 July, 54-59.

PALLA N. *et al.* (2004b) *Duke Energy installs first Morphysorb unit at Kwoen gas plant*, «Oil & Gas Journal», 12 July, 52-57.

PETROSSI U. *et al.* (1972) *Reactions and technological properties of sulphur treated asphalt*, «Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development», 11, 214-219.

PICKREN R.A. (2003) US Patent 6582025 to Crescent Technology.

PRINCE S.M. (1978) *Construction and performance of sulphur-asphalt road in Texas*, «Advances in Chemistry Series», 165, 161-171.

QUINLAN M.P. (1996) *Evaluation of selected emerging sulphur recovery processes*, «GasTips», 3, 26-35.

QUINLAN M.P. *et al.* (1997) *Evaluation of selected emerging offshore sulphur recovery processes*, in: *Proceedings of the Gas Processors Association annual convention*, San Antonio (TX), 10-12 March, 183-190.

RENNIE W.J. (1977) *Sulphur asphalts. The Pronk 51/A emulsion binder system*, Calgary (Canada), SUDIC.

ROYAN T., WICHERT E. (1995) *Sulphur disposal by acid gas injection*, in: *Proceedings of the Acid gas Canadian gas processors association meeting*, Calgary (Canada), 20 September.

RUTLAND C. (1998) *The right way. The old practice of pouring sulphur to poorly prepared or unprepared ground can have serious and costly future ramifications reports*, «Sulphur», 256, 41-44.

SLIMANE R.B. *et al.* (2002) *Production of hydrogen by superadiabatic decomposition of hydrogen sulfide*, in: *Proceedings of the US Department of Energy Hydrogen program review meeting*, Golden (CO), 6-10 May, NREL/CP-610-32405.

STONE K. (2003) *Sulphur. Mineral and metal commodity reviews*, in: *Canadian minerals yearbook*, 52, 1-6.

SULLIVAN T.A. *et al.* (1975) *Sulphur in coating and structural materials*, «Advances in Chemistry Series», 140, 55-74.

Sulphur polymer cement concrete (1994), Washington (D.C.), The Sulphur Institute, 58.

THIBEAU S. *et al.* (2003) *Simulation of sour gas injection into low permeability oil reservoirs*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Denver (CO), 5-8 October, SPE 84362.

WHATLEY L. (2000) *Acid-gas injection proves economic for West Texas gas plant*, «Oil & Gas Journal», 98, 58-61.

WICHERT E., ROYAN T. (1997) *Acid gas injection eliminates sulfur recovery expense*, «Oil & Gas Journal», 95, 63-72.

THOMAS LOCKHART

FRANCESCO CRESCENZI

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

3.4

Biotecnologie applicate all'esplorazione, produzione e conversione di oil & gas

Le applicazioni biotecnologiche vengono qui intese come sfruttamento di processi biocatalizzati, per migliorare o definire nuove tecnologie nel mondo dell'esplorazione e produzione del petrolio. Il petrolio, come miscela complessa di idrocarburi, è facile substrato per l'attività degradativa di microrganismi selezionati che, per poterne utilizzare le componenti necessarie alla crescita cellulare, devono avere caratteristiche di resistenza ai solventi organici; questo li contraddistingue come oleofili e solvente-resistenti. Tradizionalmente, importanti applicazioni associate alle attività petrolifere riguardano l'utilizzazione di processi microbiologici per il trattamento di suoli e acque contaminati. Vengono altresì descritti reazioni e processi strettamente attinenti alle attività di esplorazione e produzione, quale la gestione di fenomeni microbiologici dei giacimenti a temperature moderate.

L'impatto economico dei fenomeni di sintesi biologica di H_2S nei giacimenti (con conseguente *souring* o acidificazione da solfuro d'idrogeno) rende importante per l'industria la prevenzione di questo fenomeno, non ancora capito né tantomeno controllato. La vecchia idea di utilizzare efficacemente batteri indigeni dei giacimenti, o aggiungerne dall'esterno per stimolare un aumento produttivo (MEOR, Microbial Enhanced Oil Recovery), è ancora controversa ma non è stata mai completamente abbandonata. Sempre in ambito industriale è vivo l'interesse per le vaste riserve di idrati di metano, abbondantemente presenti sui fondali profondi oceanici, che si ipotizza vengano prodotti da batteri metanogeni che vivono al di sotto dei depositi.

I primi due paragrafi riguardano una breve descrizione delle comunità microbiche attive nelle reazioni di biotrasformazione degli idrocarburi naturali e una descrizione delle reazioni principali o di più recente scoperta. Nel paragrafo successivo vengono descritte alcune delle applicazioni alle attività di E&P attualmente allo stadio di sviluppo, innovazione o prime prove in campo. Nella parte finale vengono quindi descritte attività e prospettive sulla funzionalizzazione biologica del metano.

3.4.1 Microbiologia associata agli idrocarburi

Gran parte degli spazi che sul nostro pianeta sono occupati da giacimenti di petrolio nelle sue varie composizioni (greggio pesante, leggero, liquido o gassoso) è abitata anche da forme di vita semplici quali batteri, archeobatteri e funghi. Si stima infatti che la gran parte dei microrganismi del pianeta risieda nella cosiddetta biosfera profonda (*deep biosphere*), dove i microrganismi stessi contribuiscono in modo sostanziale ai cicli di trasformazione degli elementi chimici quali carbonio, zolfo, metalli e minerali. L'importanza dell'interazione della biosfera profonda con la porzione della crosta terrestre che ospita accumuli di idrocarburi è dimostrata dal fatto che la maggior parte del greggio scoperto in giacimenti a temperature inferiori a 70 °C è interessata da una storia più o meno severa di biodegradazione (Larter e Aplin, 2003) e di trasformazione della sua composizione.

Quando il petrolio (o alcune sue componenti) raggiunge la superficie terrestre o i fondali marini mediante percorsi di rilascio naturale (*seepage*) o tramite attività legate alla produzione, in condizioni compatibili con la vita batterica vengono a crearsi i presupposti principali per la formazione di ecosistemi aerobici o microaerofili basati sulle reazioni ossidative dei componenti idrocarburici.

Microbiologia del sottosuolo

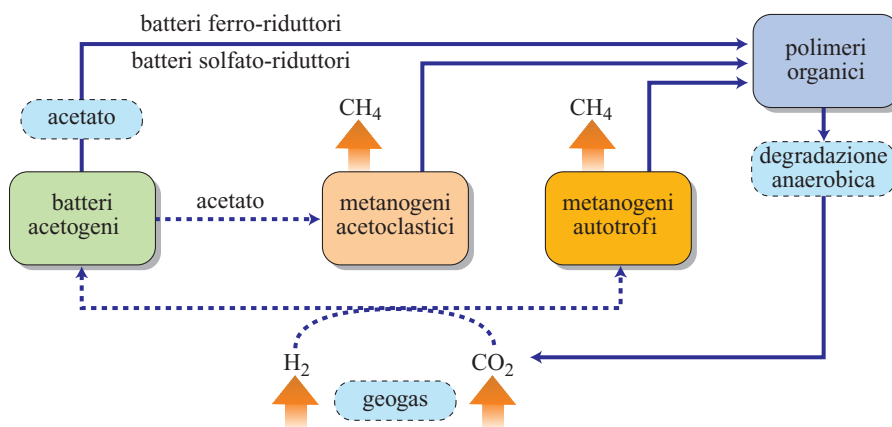
La ricerca sulla biologia del sottosuolo costituisce una disciplina relativamente giovane e in veloce evoluzione. Dal punto di vista della ricerca di base gli sforzi si concentrano soprattutto sull'ampliamento delle conoscenze sulla biodiversità, sulle capacità metaboliche dei microrganismi sotterranei e sulla comprensione dei meccanismi

che hanno regolato le origini della vita sul nostro pianeta. Gli ambienti ottimali per le indagini sulla cosiddetta biosfera profonda sono costituiti dai pozzi di trivellazione. Attualmente i pozzi che si addentrano in ambienti superprofondi sono molto pochi e nessuno di questi è stato realizzato con finalità esclusivamente scientifiche. Le poche perforazioni finalizzate al puro scopo di esplorare la vita microbica non superano i 1.000 m, mentre le più profonde trivellazioni terrestri raggiungono i 12.000 m. La distanza dalla superficie del pianeta non è tuttavia il più importante fattore limitante per la sopravvivenza, costituito, piuttosto, dalla temperatura.

Fino a oggi il limite superiore di temperatura misurato per la permanenza in vita di un organismo ipertermofilo è di 113 °C, limite che può essere raggiunto sia a livello delle superfici oceaniche in corrispondenza di fonti idrotermali, sia a 10.000 metri di profondità in formazioni rocciose sedimentarie. Considerando che a livello globale esistono pochissimi pozzi di trivellazione che raggiungono tale profondità, a causa degli elevati costi e delle difficoltà tecniche, se ne deduce che l'esplorazione della biosfera superprofonda è semplicemente agli albori e che molti aspetti permangono pertanto oscuri. In particolare, un elemento fondamentale deve essere ancora chiarito ed è quello che riguarda lo stato metabolico della comunità microbica sotterranea: i microbi intraterrestri sono metabolicamente attivi a tutti i livelli in modo costante oppure possono resistere per lunghi periodi in stato di quiescenza? E per quanto tempo? È noto comunque che i batteri sono capaci di utilizzare qualsiasi forma di energia che sia termodinamicamente disponibile nell'ambiente in cui si trovano. Questa energia può essere rappresentata da materiale organico trasportato dalla superficie terrestre tramite lenti processi di diffusione delle acque, da carbonio organico rimasto intrappolato nei sedimenti fin dai tempi della loro formazione, dagli idrocarburi presenti nei giacimenti e da flussi di geogas come CO_2, H_2 e CH_4 che diffondono dagli strati profondi del mantello. Potenzialmente queste fonti energetiche costituiscono una riserva inesauribile per la biomassa del sottosuolo e potrebbero formare la fonte di sostentamento di veri e propri ecosistemi autonomi, come mostra la **fig. 1** che illustra il ciclo del carbonio nella biosfera profonda. Questo ciclo non richiede energia solare come fonte energetica. Idrogeno e CO_2 provenienti dagli strati più interni della crosta terrestre sono metabolizzati dai microrganismi a condizioni di temperatura compatibili con la vita batterica e in presenza di acqua. Inoltre, su campioni provenienti da perforazioni eseguite su antiche formazioni saline dell'Europa settentrionale, sono stati isolati batteri alofili che apparentemente sono rimasti in stato quiescente per più di 250 milioni di anni. Queste osservazioni implicano il fatto che esistono alcuni microrganismi nel sottosuolo che, nelle opportune condizioni, possono essere considerati immortali.

Il fattore che attualmente limita l'espandersi delle conoscenze sulla geobiosfera è legato alla reperibilità e alla qualità dei campioni da analizzare, poiché i processi di perforazione profonda sono molto costosi e tecnicamente complessi. I campioni disponibili molto spesso provengono da trivellazioni petrolifere tradizionali. Su fanghi e acque di formazione degli strati oleosi è stato possibile identificare e classificare diverse specie microbiche, molte delle quali apparentemente non legate al metabolismo degli idrocarburi.

Le tecniche utilizzate per la ricerca sono di tipo sia tradizionale coltura-dipendente, sia molecolare coltura-indipendente. I metodi coltura-dipendenti prevedono l'isolamento su terreno selettivo specifico e la successiva classificazione dei ceppi batterici presenti in un certo ambiente. Sulle colture pure è poi possibile effettuare una serie di sperimentazioni mirate alla caratterizzazione biochimica e genetica dei ceppi in esame. La concentrazione e l'insieme caratterizzante di condizioni ambientali (principalmente temperatura), donatori di elettroni, concentrazione salina e nutrienti hanno un forte peso nel determinare la composizione del consorzio microbico nell'ecosistema della roccia serbatoio (*reservoir*), che in tipiche condizioni di assenza di ossigeno

fig. 1. Il ciclo del carbonio nella biosfera profonda (Pedersen, 2000).

può essere composto da batteri metanogeni associati a batteri fermentativi o acetogeni o, spesso in alternativa, da batteri solfato-riduttori, ferro-riduttori e fermentativi. Poco si sa sulle fonti di azoto e fosforo utilizzate, anche se l'azoto potrebbe essere fissato direttamente, o utilizzato tramite la biodegradazione di componenti azoto-organici del greggio. I microrganismi isolati più frequentemente negli ambienti correlati ai giacimenti petroliferi appartengono ai generi *Desulfovibrio*, *Thermotoga* (batterio fermentativo resistente ad alte temperature e concentrazioni saline), *Thermoanaerobacter*, *Geobacillus*, *Petrotoga*, *Thermosipho* e *Thermococcus*. Si tratta di microbi anaerobici meso- o termofili caratterizzati da temperature di crescita ottimali comprese tra 40 e 90 ºC. Alcuni tipi di *Archaea* solfato-riduttori e fermentativi sono stati isolati ripetutamente, come per esempio *Archaeoglobus fulgidus*, archeobatterio ipertermofilo e solfato-riduttore, isolato da impianti petroliferi dove può causare fenomeni di produzione di solfuro di idrogeno ad alta temperatura (80-85 °C) e corrosione metallica e che può formare biofilm, e *Methanococcus sp*., archeobatterio anaerobio autotrofo, che trasforma CO_2 e H_2 in metano e per il quale il valore ottimale di temperatura per la crescita è 85 °C, anche se alcune specie resistono bene a pressioni di circa 200 bar (**fig. 2**).

I metodi coltura-dipendenti sono tuttavia fortemente limitati nel loro campo d'azione perché solo una piccola frazione dei ceppi batterici (0,1-1%) può essere coltivata in laboratorio. Per l'identificazione di quei microrganismi che non possono essere coltivati *in vitro* esistono tecniche di biologia molecolare che, attraverso l'utilizzazione di sonde di DNA (*primer*) specifiche per certe sequenze geniche, permettono di stabilire l'appartenenza filogenetica degli organismi presenti nel campione di suolo o d'acqua analizzato. Mediante questo tipo di approccio è stato possibile ampliare sensibilmente la conoscenza sui microrganismi coinvolti nella microbiologia del giacimento, anche se occorrono ancora ulteriori indagini per avere un quadro chiaro sulla loro distribuzione, funzione e interazione ecologica (Magot *et al*., 2000).

Gli stessi approcci sopra descritti sono stati adottati per la caratterizzazione metabolica e filogenetica dei batteri che popolano altri ambienti estremi tipici delle zone profonde della Terra, come i vulcanetti di fango (*mud volcanoes*) e i sedimenti profondi e freddi delle fosse oceaniche. Di particolare interesse scientifico si sono rivelati gli studi sulle proprietà di alcuni microrganismi capaci di regolare il proprio metabolismo in funzione delle altissime pressioni di quegli ambienti (fino a 700 bar), attraverso meccanismi biochimici specifici e inducibili dalle condizioni di iperbarofilia. Particolarmente rilevante per l'industria petrolifera negli sviluppi della ricerca in questo campo potrebbe essere l'individuazione di specie o geni associati alla presenza di idrocarburi in ambienti anossici, potenzialmente utilizzabili come marcatori della presenza di idrocarburi in ambienti poveri di ossigeno.

Microbiologia aerobica degli idrocarburi

Microrganismi in grado di utilizzare metano, alcani e componenti aromatiche del petrolio come fonte di carbonio in presenza di ossigeno sono estremamente diffusi in natura, in ambienti sia acquatici sia terrestri. In particolare, studi molecolari effettuati negli anni Novanta hanno fatto luce sulle popolazioni microbiche 'specializzate' che contribuiscono alla risposta naturale degli ecosistemi marini e terrestri al rilascio accidentale di grandi quantità di idrocarburi nell'ambiente.

L'utilizzazione di consorzi o ceppi batterici aerobi selezionati per la rimozione di idrocarburi dall'ambiente è spesso rivendicata anche commercialmente. L'uso di ceppi non autoctoni per applicazioni di tipo ambientale deve essere tuttavia valutato accuratamente in alternativa a strategie di stimolazione, mediante aggiunta di nutrienti, della flora microbica locale, generalmente meglio adattata all'ambiente in cui si trova. Per il tipo di reazioni e i generi batterici associati alla degradazione aerobica e anaerobica di varie classi di composti del petrolio, v. oltre.

A B C

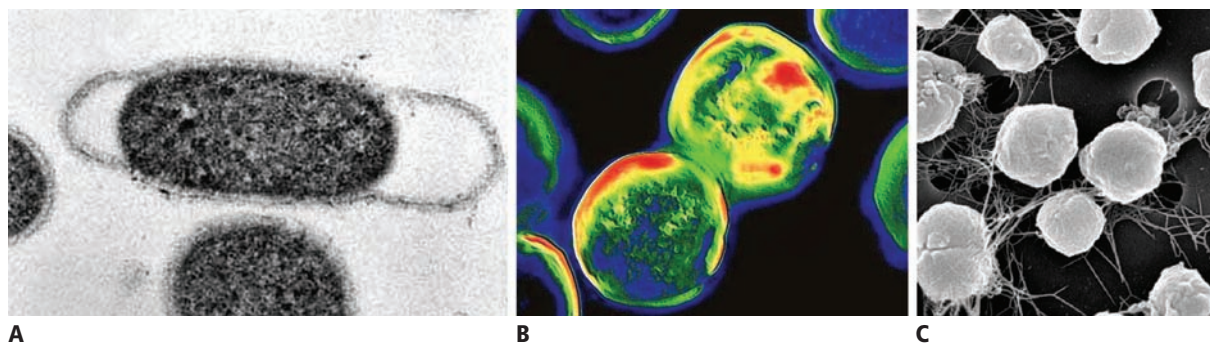



fig. 2. Immagini al microscopio di cellule batteriche isolate da acque provenienti da giacimenti petroliferi: A, sezione di cellule di *Thermotoga*; B, cellule di *Archaeoglobus fulgidus*; C, *Methanococcus sp*.

Negli anni Novanta hanno suscitato particolare interesse alcuni microrganismi aerobi specializzati capaci di rimuovere selettivamente composti organosolforati da prodotti petroliferi, quali i distillati più pesanti. I generi batterici più attivi in questo tipo di reazione sono in gran parte limitati a microrganismi quali *Rhodococcus*, *Gordonia* e *Mycobacterium*, un gruppo di batteri ubiquitari sulla superficie terrestre, filogeneticamente vicini tra loro ed estremamente versatili dal punto di vista metabolico. Per le potenziali applicazioni nel campo dell'upgrading petrolifero, v. par. 3.4.3.

3.4.2 Reazioni

Biotrasformazione aerobica delle principali componenti del petrolio

Biodegradazione degli alcani

I sistemi biologici di ossidazione aerobica degli alcani differiscono in base al numero di atomi di carbonio che compongono la catena idrocarburica: C_1, C_2-C_4 (gassosi), C_6-C_n (liquidi). Non è ben nota la collocazione di C_5 (pentano), in quanto in letteratura spesso questo composto non viene considerato come molecola modello per la sperimentazione.

Mentre il metano viene abbondantemente prodotto in natura per via biogenica, non è nota alcuna sintesi biologica di etano, propano o butano. Per questa ragione, la presenza di questi idrocarburi nell'ambiente è associabile a rilasci naturali da depositi soggiacenti (*microseep*) o, in alternativa, da contaminazione dovuta all'attività di uso o produzione. Le molecole che più spesso sono presenti nei microseep sono C_1-C_6. L'etano viene considerato il migliore indicatore di olio, seguito da propano e butano.

I microrganismi in grado di metabolizzare il metano vengono denominati metanotrofi. I metanotrofi maggiormente caratterizzati appartengono a due gruppi distinti che differiscono per caratteristiche sia filogenetiche sia fisiologiche. Le specie note del tipo I appartengono ai generi *Methylococcus*, *Methylomicrobium*, *Methylobacter* e *Methylomonas*; quelle del tipo II sono *Methylosinus* e *Methylocystis.* Numerosi studi hanno dimostrato che i batteri metano-ossidanti sono estremamente diffusi nei più disparati ambienti.

La molecola di metano viene 'attivata' e resa disponibile per il metabolismo cellulare attraverso una reazione di ossidazione catalizzata dall'enzima metano-monossigenasi. I metanotrofi di entrambi i tipi sono in grado di sintetizzare una metano-monossigenasi detta insolubile (pMMO, particulate Methane-MonOxygenase) mentre i metanotrofi di tipo II e *Methylomonas* (tipo I) sono in grado di sintetizzare una seconda metano-monossigenasi detta solubile (sMMO, soluble Methane-MonOxygenase). Le metano-monossigenasi catalizzano la trasformazione di metano in metanolo; il metanolo viene a sua volta trasformato in formaldeide, come è schematicamente rappresentato in **fig. 3**. La formaldeide entra nel circuito del metabolismo cellulare seguendo diverse vie, caratteristiche delle diverse specie.

Le metano-monossigenasi insolubili sono costituite da tre subunità, codificate dai geni *pmoA*, *pmoB* e *pmoC*. Le tre subunità probabilmente sono associate a formare un dimero $(ABC)_2$; *pmoA* contiene il sito catalitico. La sequenza amminoacidica di *pmoA*, intera o parziale, è nota per molte specie: essa ha alte omologie con le ammonio-monossigenasi che catalizzano la trasformazione di ammonio in idrossilammina.

Le metano-monossigenasi solubili sono costituite da tre componenti principali: una idrossilasi (mmoH), una reduttasi (mmoR) e una proteina regolatrice detta proteina B (*component B*, mmoB). L'idrossilasi, responsabile diretta della ossidazione del metano a metanolo, è costituita a sua volta da più subunità e si trova nella forma

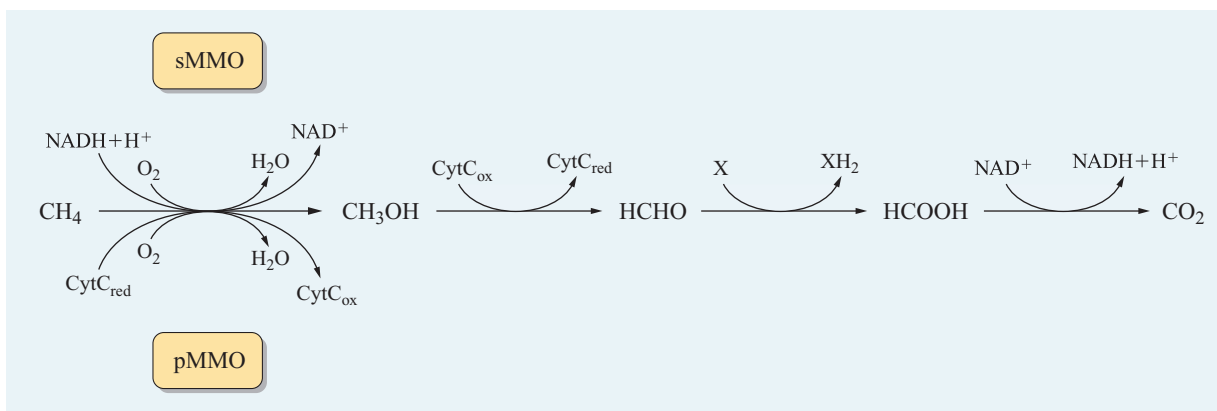



fig. 3. Cammino metabolico di ossidazione del metano da parte di microrganismi aerobi. NAD^+, $CytC_{ox}$ e X (un generico composto) rappresentano i cofattori enzimatici delle reazioni nella forma ossidata, indicati come NADH, $CytC_{red}$ e XH_2 nella forma ridotta.

dimerica $(\alpha\beta\lambda)_2$. La subunità α contiene il sito catalitico ed è codificata da un gene denominato *mmoX*: un centinaio di sequenze amminoacidiche, complete o parziali, è stato depositato nelle banche dati pubbliche.

Mentre in alcuni casi sono note le sequenze di tutti i geni che codificano le diverse subunità delle metano-monossigenasi e delle altre proteine ancillari, per quanto riguarda le pMMO e le sMMO nella maggior parte delle specie è conosciuta solamente la sequenza della subunità catalitica o di parte di essa. Inoltre le metano-monossigenasi sono enzimi estremamente conservati e tra le sequenze delle diverse specie il livello di omologia è alto, mentre sMMO e pMMO non sono omologhe tra loro.

Microrganismi in grado di crescere utilizzando alcani gassosi diversi dal metano, cioè C_2-C_4, sono presenti nell'ambiente e sono ritenuti indicatori significativi della presenza di giacimenti di petrolio. Alcuni dei ceppi in grado di crescere su propano e/o butano sono stati isolati: dal punto di vista biochimico e genetico questi sono gli alcano-ossidanti meno conosciuti.

Analogamente al caso del metano, gli alcani vengono trasformati in alcoli primari, secondari o di entrambi i tipi dipendentemente dalla specie presa in considerazione.

Tra i sistemi studiati è stato ampiamente caratterizzato quello della butano-monossigenasi di *Pseudomonas* (*Thauera*) *butanovora*. In questa specie batterica la monossigenasi che catalizza l'ossidazione del butano ha notevoli omologie con le metano-monossigenasi solubili. Recentemente sono stati identificati altri sistemi, non ancora ben caratterizzati, attraverso i quali propano e butano vengono utilizzati come fonti di carbonio. Un ceppo di *Gordonia* (*Gordonia sp*., ceppo TY-5) in grado di utilizzare butano contiene enzimi con caratteristiche simili alla famiglia delle diferro-monossigenasi, come nel caso della butano-monossigenasi di *P. butanovora*. Le omologie con la butano-monossigenasi di *P. butanovora*, tuttavia, non sono elevate, sebbene evidenti, e sono concentrate nelle porzioni della catena polipeptidica con funzioni specifiche, per esempio quelle che sono in grado di legare ioni Fe^{2+}/Fe^{3+}, fondamentali per l'attività. Le diferro-monossigenasi sono state suddivise in gruppi in funzione sia dei substrati sui quali sono attive, sia delle omologie di sequenza dell'enzima.

I microrganismi in grado di utilizzare alcani non gassosi hanno frequentemente in comune il sistema enzimatico alk: una alcano-idrossilasi legata alla membrana, alkB, trasforma la molecola di alcano nel suo alcol primario; nella reazione intervengono una rubredossina e una rubredossina-reduttasi. Il sistema è stato studiato a fondo in *Pseudomonas putida* Gpo1, di cui è presentato uno schema in **fig. 4**. I geni *alk* sono presenti in numerose specie batteriche e di alcune sono note le sequenze degli interi operoni che codificano le proteine coinvolte. Tra queste la più studiata è alkB. Alcune specie contengono nel proprio genoma più di una copia del gene codificante, *alkB*: fino a cinque in alcuni *Rhodococcus*, due

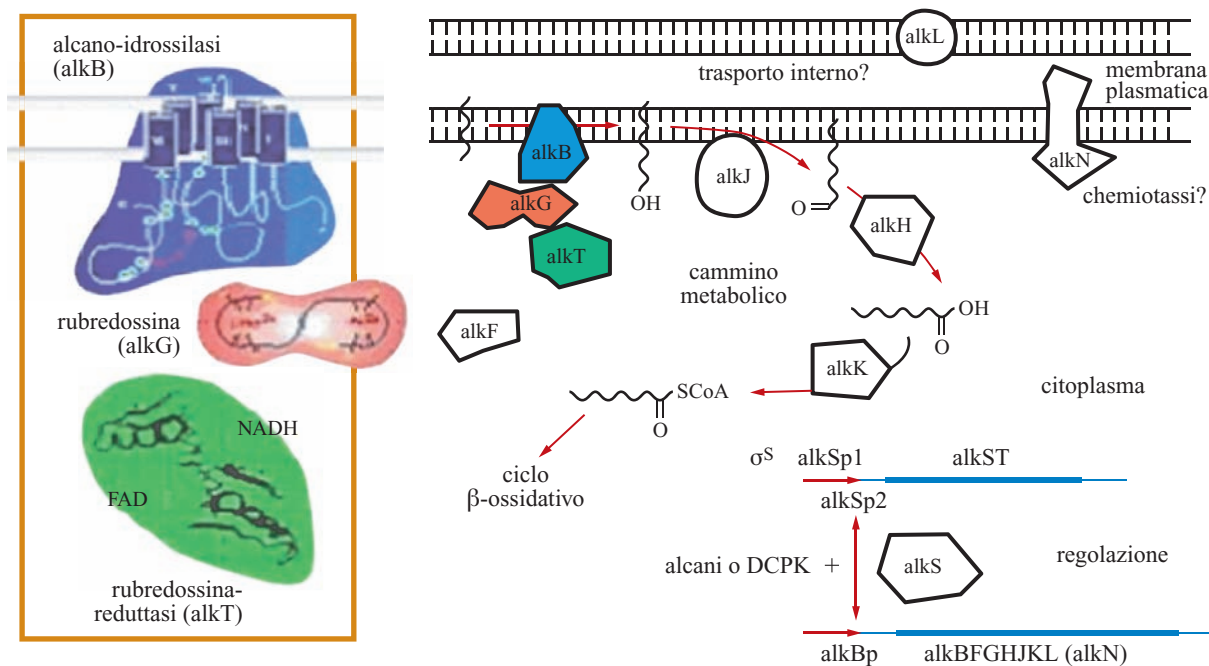



fig. 4. Il sistema enzimatico alk (van Beilen *et al*., 2001): cammino metabolico di degradazione degli alcani e ruolo dei geni *alk*. L'operone *alk* codifica l'alcano-monossigenasi (alkB), due rubredossine (alkF e alkG), un alcol- e un'aldeide-deidrogenasi (alkJ e alkH), un alchil-CoA-sintetasi (alkK) e una proteina esterna di membrana con funzione sconosciuta. DCPK (DiCycloPropylKetone), induttore genico che mima gli effetti degli alcani.

in *Pseudomonas aeruginosa*. All'interno dello stesso ceppo i geni *alkB*, pur essendo omologhi, possono differire tanto quanto quelli appartenenti a specie diverse: non è chiaro se essi siano specifici per alcani a diversa lunghezza oppure se vengano attivati in condizioni differenti. Tutte le proteine alkB sono, comunque, omologhe tra loro.

Biodegradazione dei composti aromatici

Fino a oggi sono noti almeno cinque sistemi biocatalitici diversi di funzionalizzazione del benzene in microrganismi aerobi. L'introduzione di uno o due gruppi idrossilici da parte di ossigenasi specifiche è tipicamente il primo passaggio nella catena di reazioni che portano dal benzene alla sua mineralizzazione parziale o totale ad acqua e CO_2. Analogamente, il primo attacco biocatalizzato che porta alla trasformazione di anelli policiclici aromatici a crescente complessità è l'introduzione di uno o due gruppi —OH, a cui segue l'apertura dell'anello idrossilato. I microrganismi in cui queste reazioni sono maggiormente studiati appartengono ai generi *Pseudomonas*, *Burkholderia* e, negli anni più recenti, *Rhodococcus*. Vi sono ampie evidenze sperimentali che i geni che codificano le proteine coinvolte nella biodegradazione di composti aromatici siano presenti nell'ambiente in modo trasversale, in batteri molto diversi tra loro. Per esempio, sono stati descritti omologhi sia dei geni *alk* sia dei geni per la degradazione dei composti aromatici in microrganismi marini che utilizzano queste molecole come fonte di carbonio, nei consorzi batterici che evolvono in seguito a rilascio accidentale di petrolio nel mare (Harayama *et al*., 2004).

Biodesolforazione ossidativa

Alcuni ceppi batterici sono caratterizzati dalla capacità di utilizzare eteroatomi presenti in componenti organiche del petrolio per supplire a concentrazioni limitanti di questi elementi nell'ambiente. Ceppi di *Rhodococcus*, *Nocardia*, *Gordonia*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Sphingomonas* e altri, in assenza di zolfo nel mezzo di coltura possono sfruttare sistemi enzimatici specializzati nell'ossidazione di composti organosolforati (quali benzo- e dibenzotiofeni) e nella scissione del legame tra carbonio e zolfo, con conversione di questo in solfito o solfato, facilmente assimilabili dalla cellula batterica. Analogamente sono noti sistemi di utilizzazione dello zolfo presente nei mercaptani. I cammini metabolici di assimilazione dello zolfo sono diversi; negli anni Novanta particolare interesse hanno suscitato i cammini metabolici che preservano lo 'scheletro' carbonioso del composto organosolforato (**fig. 5**), per processi biocatalitici di rimozione di distillati del petrolio ricchi in zolfo organico (Monticello, 2000).

Deazotazione

Diverse specie microbiche sono in grado di ossidare composti organici contenenti azoto e utilizzare i gruppi azotati per la propria crescita. I composti modello noti che possono essere utilizzati in questo tipo di reazioni sono pirrolo, pirimidine, indolo, quinolina e carbazolo, selettivamente deazotati da ceppi batterici appartenenti ai generi *Pseudomonas*, *Comamonas*, *Rhodococcus* e *Nocardia*.

Biotrasformazione anaerobica delle principali componenti del petrolio

È noto che esistono consorzi batterici in grado di ossidare metano in assenza di ossigeno, sebbene non siano ancora disponibili informazioni dettagliate sulle specie batteriche coinvolte e sui possibili meccanismi enzimatici responsabili. Informazioni maggiori si hanno sugli alcani a catena più lunga (non gassosi) e sugli aromatici. A tutt'oggi la degradazione anaerobica degli idrocarburi è un fenomeno studiato in relazione alla biodegradazione di idrocarburi nei giacimenti o per applicazioni di carattere ambientale, mentre alcune società commerciali attive nell'esplorazione hanno rivolto la propria attenzione ai fenomeni legati all'ossidazione aerobica.

La letteratura scientifica ha cominciato ad annoverare un numero sempre crescente di articoli riguardanti l'ossidazione anaerobica degli idrocarburi solo a partire dagli inizi degli anni Novanta. Grazie al continuo sviluppo tecnologico dei mezzi d'indagine è stato possibile isolare e caratterizzare nuovi microrganismi capaci di ossidare

fig. 5. Cammino metabolico di ossidazione 4-S di composti organosolforati da parte del sistema enzimatico dszABCD. DBT, dibenzotiofene; DBTO, dibenzotiofensolfone; $DBTO_2$, dibenzotiofensolfossido; HBPS, acido sulfinico; 2-HBP, 2-idrossibifenile; MO, monossigenasi.

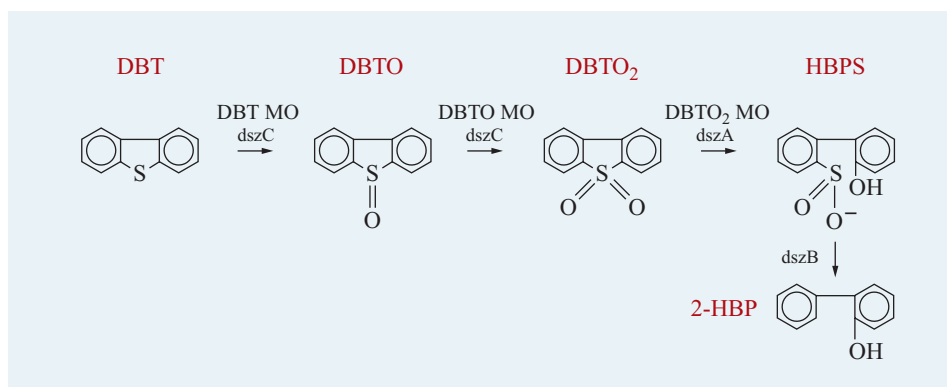
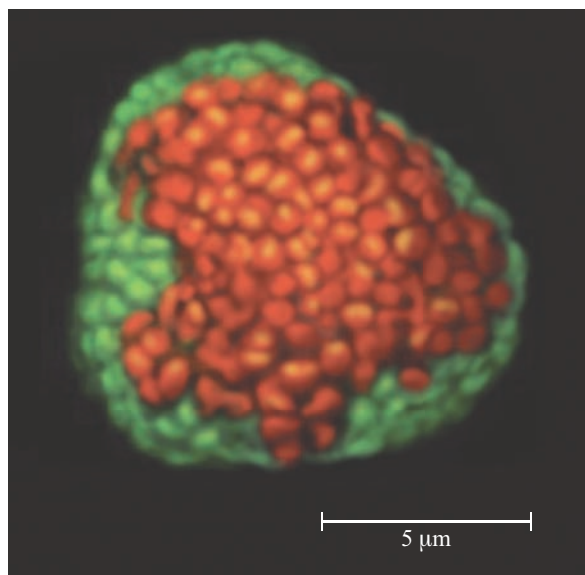



fig. 6. Immagine al microscopio di un consorzio batterico metanotrofo anaerobico isolato da sedimenti ricchi in idrati di metano, marcato mediante ibridazione *in situ* con sonde specifiche per archeobatteri (cellule in rosso) e solfato-riduttori (cellule in verde; Boetius *et al.*, 2000).

svariate molecole presenti nel petrolio, utilizzando nitrati, solfati, metalli ossidati – quali ferro(III) e manganese(IV) – e CO_2 come accettori finali di elettroni.

Vengono di seguito illustrati i principali meccanismi noti di attivazione anaerobica degli idrocarburi, a partire dai più semplici fino ad arrivare ai più complessi.

Biodegradazione del metano

La comprensione dei meccanismi biodegradativi del metano costituisce un significativo elemento di sfida dal punto di vista dell'ecologia del sottosuolo.

Fino a oggi non è stato ancora isolato alcun microrganismo capace di ossidare in maniera autonoma il metano in assenza di ossigeno molecolare come accettore finale di elettroni. Tuttavia esistono forti evidenze geochimiche sulla possibilità di trasferimento di elettroni dal metano al solfato da parte di popolazioni eterogenee di batteri anaerobi. Queste evidenze, supportate da esperimenti condotti con radioisotopi, sono state confermate di recente mediante mezzi d'indagine puramente biologici. Tramite tecniche di ibridazione a fluorescenza *in situ* (FISH, Fluorescent In Situ Hybridization) sono state evidenziate, in associazione a idrati di metano, aggregazioni sintrofiche di archeobatteri circondati da uno strato di microrganismi solfato-riduttori (**fig. 6**). Sempre in corrispondenza degli idrati di metano nei sedimenti oceanici sono stati rilevati, tramite l'impiego di apposite sonde genetiche, ceppi di archeobatteri coinvolti nel metabolismo del metano.

Lo schema di reazione proposto e generalmente accettato è il seguente:

$$CH_4 + SO_4^{2-} \rightarrow HCO_3^- + HS^- + H_2O$$

Biodegradazione degli alcani

La degradazione massiccia e preferenziale degli alcani nei processi di biodegradazione naturale nei giacimenti incide in modo significativo sul valore del materiale di estrazione. Per anni la possibilità di una loro ossidazione biologica in ambienti anossici è stata valutata solo a livello teorico. La dimostrazione sperimentale di quanto ipotizzato è stata possibile grazie alla misurazione quantitativa di consumo degli alcani da parte di batteri solfato-, nitrato- o metallo-riduttori.

I meccanismi biochimici responsabili dell'attacco agli *n*-alcani sono tuttora in fase di approfondimento. Fino a oggi sono state discusse tre vie metaboliche principali, due delle quali sono illustrate in **fig. 7**.

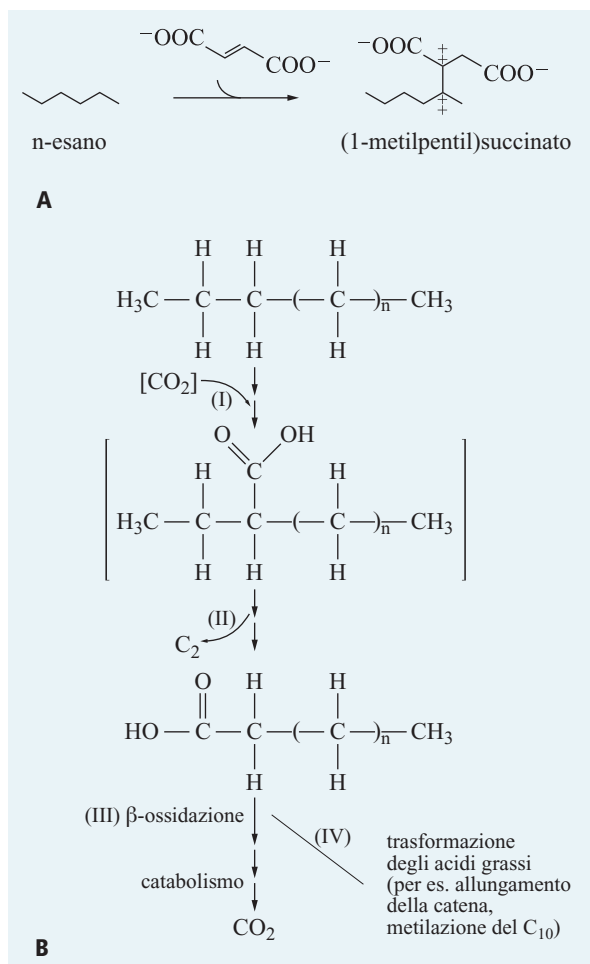



fig. 7. Due meccanismi alternativi di degradazione anaerobica di alcani presenti in cellule dei ceppi HxN1 (A; Widdel e Rabus, 2001) e HxD3 (B; So *et al.*, 2003).

La prima, simile a quella descritta per l'attivazione del toluene trattata in seguito, vede la formazione di alchilsuccinati come conseguenza dell'aggiunta di una molecola di fumarato all'alcano.

La reazione è stata riscontrata sia in ceppi solfato-riduttori coltivati su *n*-dodecano, sia nel ceppo nitrato-riduttore HxN1, capace di crescere su *n*-esano. La reazione è complessa e non è stato ancora possibile chiarirne tutti gli aspetti. Dalle analisi condotte sugli acidi grassi delle cellule cresciute su alcano come unica fonte di carbonio è emerso che c'è un diretto coinvolgimento di un radicale organico e che gli alchilsuccinati sono presenti sotto forma di due diastereoisomeri non racemici. La biochimica che segue all'aggiunta di fumarato a formare gli alchilsuccinati non è stata ancora compresa nel dettaglio, anche se si ipotizza che possa essere riconducibile al metabolismo degli acidi grassi.

La seconda via metabolica di attacco anaerobico degli alcani è stata sviluppata principalmente su un ceppo solfato-riduttore denominato HxD3. Studi condotti con radioisotopi sugli acidi grassi hanno dimostrato che l'attacco iniziale potrebbe consistere in una carbossilazione con bicarbonato inorganico in posizione C-3 e la contemporanea rimozione di due atomi di carbonio dalla posizione terminale dell'alcano a formare un acido grasso, con un atomo di carbonio in meno rispetto alla lunghezza originale.

Una terza via metabolica, individuata molto recentemente, è stata osservata nella conversione dell'esadecano in metano e CO_2. Gli esperimenti sono stati condotti non su campioni derivati da un giacimento petrolifero ma a partire da sedimenti anossici contaminati da petrolio e privi di solfati (inferiori a 10 μM), di nitrati (inferiori a 5 μM) e con un contenuto di Fe(III) trascurabile. Mediante ripetuti trasferimenti su terreno fresco è stato possibile ottenere una coltura mista, libera dal sedimento, capace di convertire l'esadecano in metano. La produzione di biogas sarebbe stimolata da basse concentrazioni di solfato (inferiore a 2 mM). Gli studi genetici sulla popolazione microbica coinvolta hanno evidenziato almeno tre gruppi di microrganismi: uno di acetogeni sintrofici che degradano l'esadecano ad acetato e H_2, uno di archeobatteri degradanti l'acetato a CH_4 e CO_2 e un secondo gruppo di archeobatteri capaci di convertire CO_2 e H_2 in CH_4. Il processo è stato definito come *microbial alkane cracking* e viene visto come la potenziale fonte di degradazione in quei giacimenti caratterizzati dalla mancanza dei tradizionali accettori di elettroni.

Biodegradazione dei composti aromatici

Indagini su popolazioni anaerobie presenti all'interno di sedimenti anossici contaminati hanno dimostrato la possibilità di biodegradazione del benzene in condizioni di solfato-, nitrato- e Fe(III)-riduzione. I meccanismi genetici e biochimici che stanno alla base dell'attacco e del successivo metabolismo del benzene sono ancora ignoti. Tuttavia durante la fase degradativa è stato osservato un transitorio accumulo di benzoato, fenolo, *p*-idrossibenzoato, cicloesano, catecolo e acetato come ipotetici intermedi di reazione. Recentemente sono stati isolati due ceppi nitrato-riduttori RCB e JJ, appartenenti al genere *Dechloromonas*, capaci di mineralizzare, in coltura pura, il benzene a CO_2. *Dechloromonas* è un tipo di batterio ubiquitario nelle falde acquifere anaerobiotiche.

Insieme agli xileni e agli alchilbenzeni il toluene rappresenta la categoria di idrocarburi meglio caratterizzata dal punto di vista della biochimica della biodegradazione anaerobica. L'identificazione del benzilsuccinato come intermedio di reazione in colture di batteri solfato- e nitrato-riduttori ha costituito il primo importante passo verso la comprensione di molti meccanismi legati alla degradazione del toluene e di altri idrocarburi: è stato dimostrato che il benzilsuccinato è il primo intermedio di reazione tra il toluene e il fumarato.

Per la caratterizzazione degli enzimi responsabili della reazione sono stati adottati approcci sia genetici sia biochimici. Una serie di geni organizzati all'interno dell'operone *bss* (benzilsuccinato-sintasi) sono stati isolati in *Thauera aromatica*, *Geobacter metallireducens* e *Azoarcus sp*. e caratterizzati dal punto di vista strutturale e funzionale. Due di questi geni hanno mostrato un'alta omologia con altri geni codificanti enzimi conosciuti: la piruvato-formiato-liasi e la ribonucleotide-reduttasi. Queste due proteine sono note per ospitare radicali glicilici all'interno della loro catena polipeptidica.

L'attività dell'operone *bss* è schematizzata in **fig. 8**. Alla formazione del benzilsuccinato fanno seguito reazioni riconducibili alla β-ossidazione degli acidi grassi che portano alla formazione di acetil-CoA e benzoil-CoA. Gli enzimi responsabili e i relativi geni (organizzati nell'operone *bbs*) coinvolti nella loro biosintesi sono stati identificati. Lo schema di reazione dal benzilsuccinato a benzoil-CoA è riportato in **fig. 9**.

Per la successiva degradazione del benzoil-CoA seguono reazioni di dearomatizzazione riduttiva con conseguente rottura dell'anello aromatico e reazioni ancora una volta assimilabili alla β-ossidazione degli acidi grassi. Le modalità di attacco anaerobico all'etilbenzene finora identificate sono due. Nella prima, caratteristica dei batteri nitrato-riduttori, è evidente la comparsa di 1-feniletanolo e acetofenone come intermedi di reazione. L'enzima responsabile della reazione, isolato da un ceppo di *Azoarcus*, è l'etilbenzene-deidrogenasi, una eme/molibdeno/ferro-zolfo proteina periplasmatica, di cui recentemente sono stati isolati i geni.

Nei microrganismi solfato-riduttori l'ossidazione dell'etilbenzene sembra seguire una via completamente

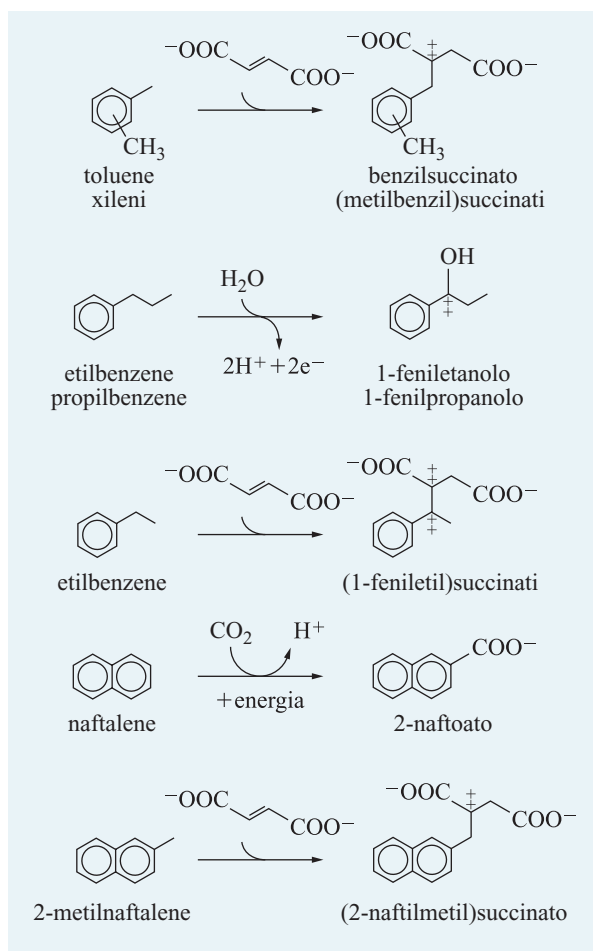



fig. 8. Reazioni di attacco ossidativo iniziale di composti aromatici in microrganismi anaerobi (Widdel e Rabus, 2001).

diversa, che include la formazione di (1-fenilpentil)succinato come metabolita intermedio specifico. Tale reazione è riconducibile a quella individuata per la degradazione degli *n*-alcani e del toluene, in cui una molecola di fumarato viene aggiunta all'idrocarburo (v. ancora fig. 9).

Nonostante la nota resistenza alla biodegradazione da parte degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), studi condotti su comunità di microrganismi solfato-riduttori e nitrato-riduttori hanno dimostrato l'ossidazione anaerobica di composti quali naftalene, fenantrene, metilnaftalene, fluorene, fluorantrene e bifenile a CO_2. Tra gli intermedi di reazione identificati, il 2-naftoato e l'acido fenantrencarbossilico sono il risultato dell'incorporazione di CO_2 rispettivamente nel naftalene e nel fenantrene. Anche per la degradazione anaerobica dei PAH è stata osservata una reazione che coinvolge il fumarato nel processo iniziale di attivazione: a partire dal 2-metilnaftalene, in presenza di una popolazione microbica di solfato-riduttori, è stato isolato l'acido naftil-2-metilsuccinico come intermedio della reazione degradativa.

Analisi biomolecolari di microrganismi che utilizzano componenti del petrolio nell'ambiente

Nelle indagini ambientali, quando si studia la distribuzione di specie con proprietà peculiari è possibile effettuare una ricerca mirata a geni specifici: il DNA viene estratto direttamente dai campioni di suolo e, una volta purificato, viene analizzato con l'ausilio di sonde di DNA specifiche.

Le sonde vengono progettate (e sintetizzate chimicamente) per lo più in base alla conoscenza pregressa

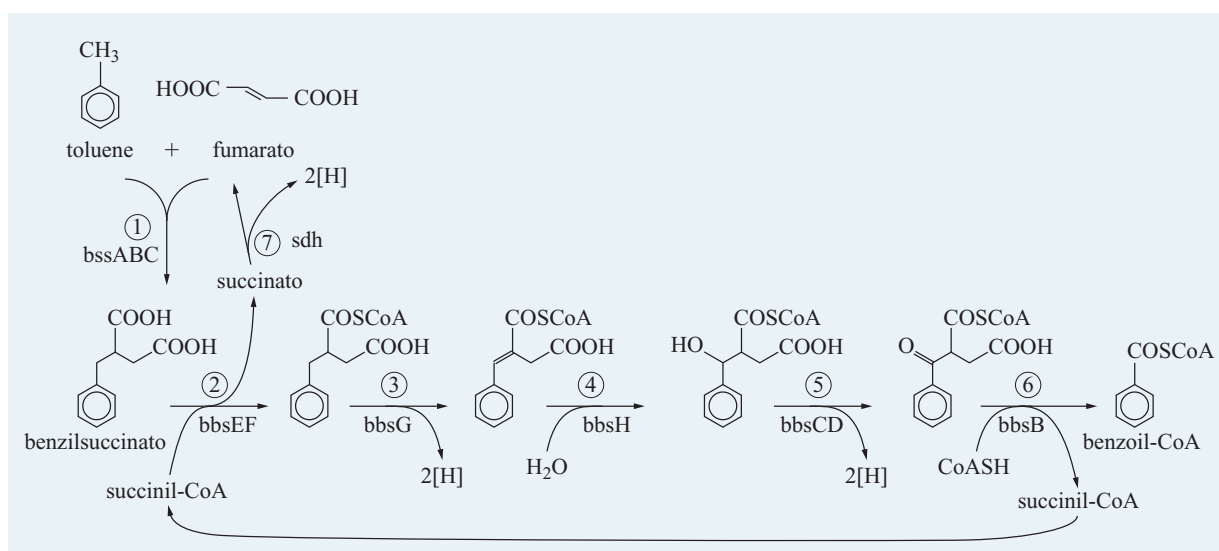



fig. 9. Cammino metabolico di conversione anaerobica del toluene a opera dei geni *bss* (Leuthner e Heider, 2000). I numeri indicano i passaggi ossidativi della reazione complessiva da toluene a benzoil-CoA, catalizzati dagli enzimi bssABC e bbsBCDEFGH. Sdh, succinato-deidrogenasi.

di geni con funzione e sequenza note, depositati nelle banche dati pubbliche (per esempio, quella presso il National Center for Biotechnology Information o presso lo European Molecular Biology Laboratory - European Bioinformatics Institute). Le sequenze amminoacidiche (proteine) o nucleotidiche (DNA) vengono confrontate tra loro con programmi di allineamento: in tal modo vengono identificate porzioni identiche, o quasi identiche, all'interno di famiglie di geni (o proteine). Queste porzioni, con sequenza identica o molto simile, vengono utilizzate per la sintesi chimica di corte molecole di DNA con sequenza specifica o quasi specifica (primer), che fungono da sonde per la ricerca successiva di geni simili (omologhi) nei DNA campionati. La tecnica elettiva per analisi di questo tipo è la PCR (Polymerase Chain Reaction): i frammenti specifici di DNA, presenti, anche in piccole quantità, nei campioni ambientali, vengono amplificati enzimaticamente in modo da ottenere una quantità adeguata di materiale per applicazioni successive.

I prodotti di PCR possono essere direttamente sequenziati nel caso in cui i frammenti amplificati appartengano a un singolo gene e quindi presentino una sequenza unica. Se il prodotto di amplificazione viene da un campione ambientale è però probabile che contenga frammenti provenienti da geni omologhi appartenenti a diverse specie: in questo caso la sequenza non è unica e i frammenti specifici devono essere separati. La separazione può essere effettuata attraverso il clonaggio su plasmide (o altro vettore di DNA) oppure mediante l'uso di tecniche alternative. La DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis) consente di separare elettroforeticamente, in un gel di poliacrilammide, frammenti di DNA che differiscono anche di un solo nucleotide; questa tecnica si fonda sulla presenza di agenti denaturanti nel gel e sull'alta temperatura. Una volta separati, i frammenti possono essere clonati o sequenziati direttamente.

Con un'applicazione particolare, denominata PCR quantitativa o *real time PCR*, può essere misurata indirettamente la quantità di DNA specifico presente in un campione. La tecnica prevede l'utilizzazione di una molecola fluorescente in grado di intercalarsi nella doppia elica, man mano che questa si forma, durante la reazione di amplificazione; la quantità di molecola legata è all'incirca proporzionale alla quantità di DNA a doppia elica presente. La costruzione di curve di taratura con quantità note di DNA iniziale permette una quantificazione precisa.

Tra le tecnologie che trovano applicazione nel settore della ricerca ambientale, quella legata all'uso di *microarray* a DNA è estremamente promettente: in questo modo è possibile rilevare la presenza di parecchi geni simultaneamente e farne un'analisi semiquantitativa. Sebbene i costi attuali siano elevati, in futuro essa diventerà sicuramente una tecnica di routine.

Analisi biomolecolare di batteri aerobi alcano-ossidanti

Sebbene esistano altre tecniche utilizzabili nelle indagini ambientali, attualmente quelle derivanti dalle applicazioni della PCR sembrano essere le più efficaci per un' analisi delle popolazioni microbiche legate alla presenza di microseep. La letteratura disponibile fornisce numerosi esempi di come le tecnologie biomolecolari siano state adoperate nella caratterizzazione delle popolazioni microbiche idrocarburo-ossidanti.

Il gruppo maggiormente studiato è quello dei batteri metanotrofi, che è stato caratterizzato mediante l'impiego di sonde specifiche per i geni degli RNA ribosomali (16S rRNA), delle subunità catalitiche delle metano-monossigenasi (geni *mmoX* e *pmoA*) e della metanolo-deidrogenasi (*mxaF*). Le sonde di elezione per questi studi sono quelle per le subunità catalitiche delle metano-monossigenasi, specifiche del sistema. Le sonde per le metanolo-deidrogenasi hanno un livello di specificità inferiore, avendo omologie evidenti con altre alcol-deidrogenasi; inoltre esse sono in grado di riconoscere tutti i batteri metanolo-ossidanti (molti metilotrofi), che contano un numero di specie molto superiore rispetto a quello dei metanotrofi. Batteri metano-ossidanti sono stati identificati in acque, sedimenti e suoli asciutti in corrispondenza di laghi, fiumi, coltivazioni di riso, prati, impianti di trattamento e pozzi petroliferi a diverse latitudini, compresi i suoli artici.

In molti laboratori sono in corso ricerche volte alla caratterizzazione molecolare dei sistemi implicati nell'uso degli alcani gassosi. Fino a oggi non sono stati pubblicati studi ambientali, basati sulle tecniche biomolecolari, in quanto non vi sono ancora sonde considerate sufficientemente universali. È possibile che una parte delle specie contenga sistemi enzimatici omologhi alle metano-monossigenasi solubili (famiglia delle diferro-monossigenasi).

Nel caso dei batteri in grado di utilizzare gli alcani a catena più lunga (liquidi), le sonde specifiche per i geni *alk* si sono dimostrate insostituibili essendo questo un sistema ben distribuito tra le specie. All'interno del sistema il gene target ottimale è *alkB* (alcano-idrossilasi), in quanto conservato a livello di sequenza e specifico del sistema. Una delle applicazioni delle sonde basate sui geni *alk* è stata l'analisi delle popolazioni batteriche che si sviluppano in aree contaminate da idrocarburi o in conseguenza di sversamenti (*oil spill*).

Analisi biomolecolare di microrganismi anaerobi associati agli idrocarburi

Analogamente alle indagini molecolari delle specie che utilizzano componenti del petrolio nell'ambiente di superficie, esistono oggi i presupposti che rendono possibile l'identificazione di specie degradative di idrocarburi in assenza di ossigeno. Alcuni sistemi genici di

riferimento sono già noti (i geni *bss*) e possono essere utilizzati per l'identificazione di specie anaerobie degradative (Nivens *et al.*, 2004). Sicuramente l'avanzare delle conoscenze nel campo della genomica e della microbiologia della biosfera più profonda consentirà un grande sviluppo delle applicazioni in questo campo.

3.4.3 Applicazioni

Biotecnologie applicate all'esplorazione

Biosurvey

Negli ultimi decenni le compagnie di esplorazione petrolifera si sono orientate verso l'impiego di tecniche economiche, da affiancare alle costose tecniche consolidate, nella ricerca di giacimenti sia di petrolio sia di gas. Molti dati si sono accumulati in favore di quelle tecniche che riguardano la cosiddetta *surface exploration*: l'esplorazione superficiale rappresenta un modo più o meno indiretto per rilevare la presenza di giacimenti sottostanti, basandosi sui cambiamenti, denominati anomalie, prodotti nell'ambiente superficiale o subsuperficiale dalla migrazione di idrocarburi provenienti dai giacimenti stessi. Tale rilascio può avvenire in forme eclatanti, come nei fenomeni di *macroseepage*, oppure può essere appena percepibile (*microseepage*): in quest'ultimo caso le molecole che migrano alla superficie, generalmente alcani a catena corta allo stato gassoso, sono rilevabili solo tramite tecniche analitiche sensibili.

I metodi di esplorazione superficiale adottati sono svariati e possono essere classificati approssimativamente in diretti o indiretti. I metodi diretti sono quelli che permettono di individuare e quantificare la presenza delle molecole target con analisi, generalmente cromatografiche. Con i metodi indiretti si cerca invece di individuare le anomalie indotte nell'ambiente a causa della concentrazione inusuale di idrocarburi in determinate aree: tali anomalie possono essere di tipo geologico, chimico, oppure riguardare la presenza di vegetazione particolare, di batteri con caratteristiche peculiari, ecc. Le anomalie vengono rilevate in quanto in alcune aree i valori dei parametri presi in considerazione differiscono significativamente rispetto ai valori basali di riferimento ottenuti in aree adiacenti.

In molti casi è stato notato che alla superficie, in corrispondenza di giacimenti di olio o gas, si installano popolazioni batteriche che, presumibilmente, sfruttano la presenza degli alcani gassosi o volatili migrati dai reservoir sottostanti. Queste osservazioni sono alla base delle tecnologie di prospezione microbiologica o *biosurvey*.

La rilevazione di batteri specifici può essere effettuata con mezzi economici e in tempi estremamente ridotti. Attualmente le popolazioni microbiche vengono individuate e caratterizzate dal punto di vista qualitativo e quantitativo grazie alla loro capacità di crescere in coltura utilizzando come fonte di carbonio idrocarburi specifici.

Seepage

Una volta prodotti nella roccia madre, olio e gas migrano attraverso rocce permeabili in cui pori e microfratture sono interconnessi e creano spazi sufficienti per permettere il movimento dei fluidi. Olio e gas sono meno densi dell'acqua che riempie gli spazi nella roccia e quindi tendono a dirigersi verso l'alto. Essi possono essere intrappolati durante la migrazione se questa viene interrotta o rallentata a causa della presenza di rocce impermeabili (**fig. 10**).

In molti casi i reservoir non hanno tenuta perfettamente stagna e la migrazione può proseguire fino alla superficie, in base alla natura delle molecole in movimento e a quella del suolo che esse attraversano. Tale rilascio (*seepage* o *seep*) può essere visibile macroscopicamente in aree di accumulo: in tal caso il fenomeno viene

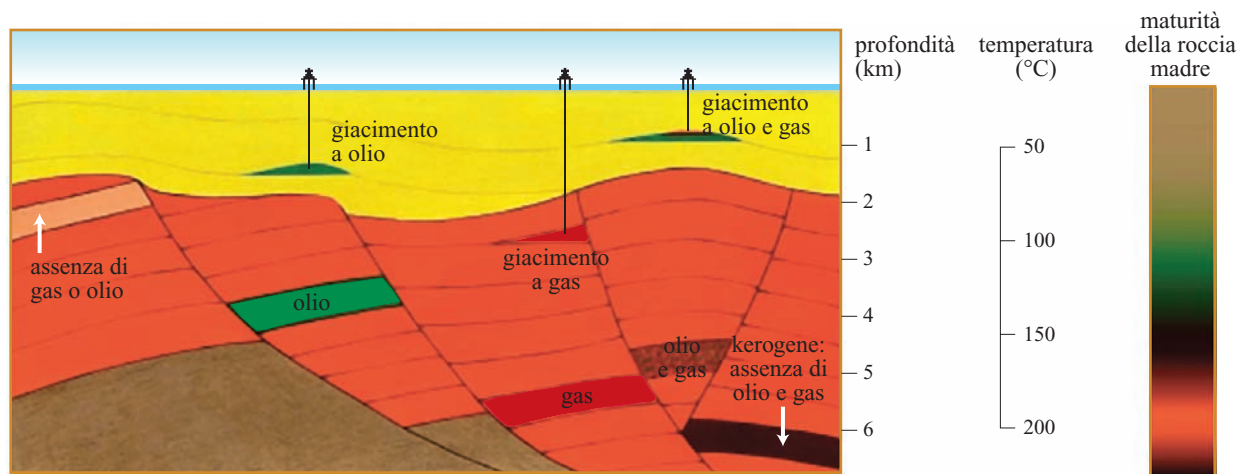



fig. 10. Modello in sezione in cui sono rappresentati giacimenti a olio, gas e gas con olio a diversi stadi di maturazione.

definito *macroseepage* (*macroseep*). I macroseep generalmente sono localizzati al termine di faglie o fratture.

In altri casi il rilascio riguarda una quantità ridotta di idrocarburi a catena corta, allo stato gassoso; tali tracce possono essere rilevate solamente con analisi specifiche: in questo caso si parla di *microseepage* (*microseep*). Tra i due estremi vi possono essere manifestazioni intermedie che dipendono dalle caratteristiche del giacimento stesso e dalle caratteristiche geologiche dello strato sovrastante. I seepage sono evidenziabili sia sulla terraferma sia *offshore*.

I seep sono fenomeni noti nelle loro diverse manifestazioni, siano esse molto o poco eclatanti, mentre i meccanismi attraverso i quali vengono generati sono tuttora ampiamente dibattuti. Particolare attenzione viene rivolta ai microseep, in quanto gli idrocarburi gassosi si muovono verticalmente al di sopra dei giacimenti, permettendo di localizzarli, mentre di rado la migrazione può avvenire lateralmente.

Sebbene non vi sia ancora un modello in grado di spiegare il modo e la velocità con cui gli idrocarburi arrivano alla superficie, i microseep sono comunemente considerati possibili indicatori della presenza di accumuli di olio o gas. Numerosi sono i casi in cui è stata dimostrata un'anomala presenza superficiale di idrocarburi in corrispondenza di giacimenti. In alcuni esempi, queste anomale presenze erano esattamente al di sopra di giacimenti individuati in precedenza con metodi sismici; in altri casi è stata individuata una dispersione laterale di poche centinaia di metri rispetto al giacimento.

Anomalie superficiali

La presenza di seep determina variazioni alla superficie di diverso genere (anomalie), che sono direttamente o indirettamente dipendenti dalle concentrazioni relativamente alte di idrocarburi nel suolo. Diverse anomalie possono essere indotte dalla presenza di batteri in grado di metabolizzare idrocarburi: per esempio il metabolismo batterico stesso può indurre variazioni nell'equilibrio redox dell'ambiente e provocare la formazione di precipitati magnetici del ferro, quali magnetite (Fe_3O_4), maghemite (γ-Fe_2O_3), pirrotite (Fe_7S_8) e greigite (Fe_3S_4). La presenza di questi minerali in associazione a seep idrocarburici è stata spesso rilevata in aree sovrastanti accumuli di gas o petrolio. La presenza di seep è d'altra parte solo una delle varie possibili cause della formazione di tali precipitati magnetici (Schumacher, 1996). I batteri hanno anche un ruolo nel deposito di calcite (*calcite cement*), nella formazione, attraverso la produzione di solfuro di idrogeno, di pirite, nell'abbassamento del livello di potassio e, in alcuni casi, nell'innalzamento del livello dell'uranio (misurati con la spettrometria gamma). In **fig. 11** si riassumono alcune delle anomalie prodotte.

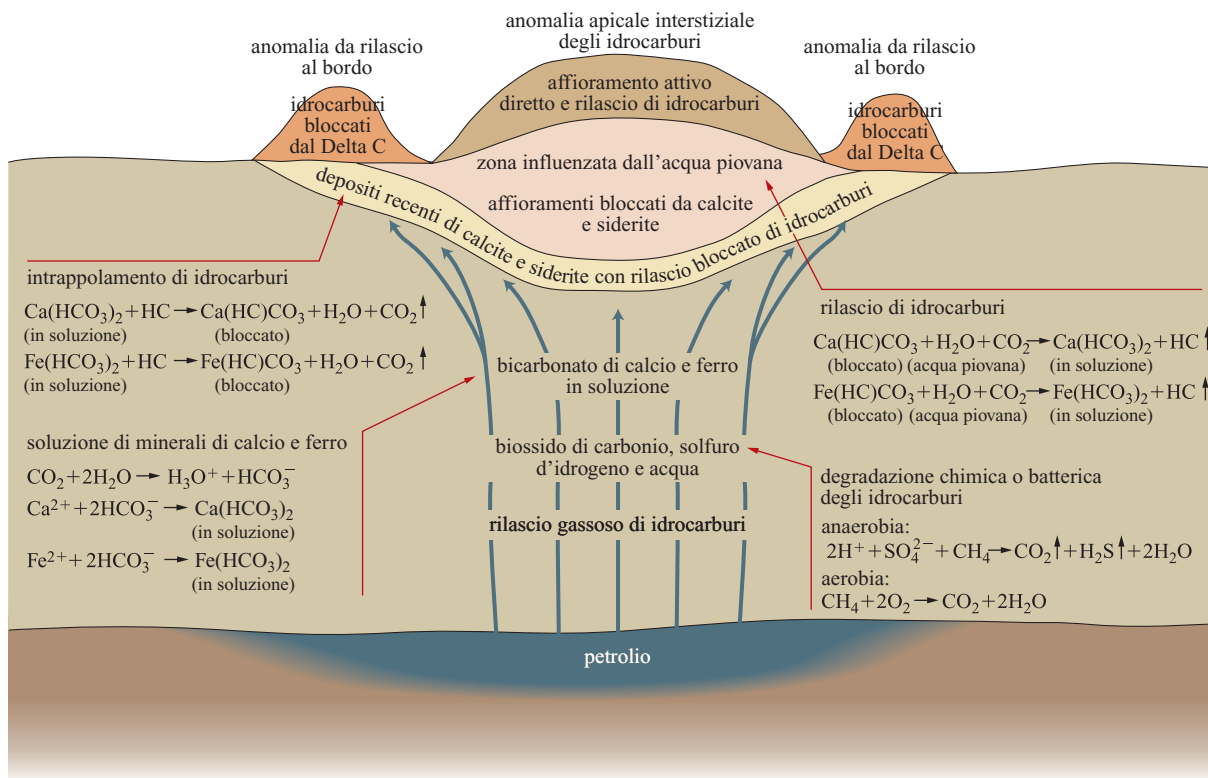



fig. 11. Modello ipotetico di meccanismi di formazione di anomalie di superficie (Saunders *et al*., 1999). Delta C rappresenta il carbone ferroso.

L'esplorazione petrolifera richiede uno sforzo coordinato, basato sull'integrazione delle conoscenze geologiche, geofisiche e geochimiche. La prospezione geologica di superficie rappresenta un utile strumento per ridurre i rischi esplorativi, portando a una diminuzione dei costi e dei tempi. L'analisi dei gas nei suoli e le tecniche di prospezione sismica permettono soprattutto di: *a*) valutare rapidamente il potenziale produttivo di regioni inesplorate; *b*) differenziare tra aree del giacimento che producono olio o gas; *c*) integrare i dati geofisici di prospezioni precedenti; *d*) seguire l'evoluzione di siti già sfruttati.

Nei seep, con le tecniche dirette, vengono rilevati principalmente, e in quantità decrescenti, metano, etano, propano e butano, di cui gli ultimi tre vengono considerati maggiori indicatori di olio. Alcani con catena superiore a C_4 sono rari, sebbene i volatili, come pentano o esano, possano essere presenti in quantità misurabili. Il metano ha lo svantaggio di essere prodotto da diverse specie microbiche ed è quindi diffuso nell'ambiente (origine biogenica). Anomalie nella quantità di metano possono essere comunque utilizzate per la ricerca di giacimenti di gas.

Fino alla prima metà degli anni Cinquanta i metodi gravimetrici, magnetometrici e di sismica a rifrazione erano quelli utilizzati dalle grandi compagnie petrolifere. Successivamente, grazie anche a una serie di innovazioni tecnologiche, il metodo di esplorazione geofisica che è progressivamente diventato di gran lunga più utilizzato è quello della sismica a riflessione. La sismica a riflessione fornisce un'immagine del sottosuolo che può essere a due dimensioni, distanza e profondità, o tridimensionale. Le indagini sismiche sono considerate indispensabili per l'identificazione delle strutture in cui si trovano olio e/o gas.

Altre tecniche indirette vengono comunemente affiancate alla sismica, specie nella fase iniziale della prospezione; alcune di queste vengono utilizzate in base alle condizioni ambientali mentre per altre non è ancora nota la reale applicabilità.

Prospezione microbiologica

La prospezione microbiologica utilizza l'applicazione delle comuni tecniche microbiologiche per l'individuazione indiretta di microseep. Come detto precedentemente, la presenza di batteri determina una modificazione dell'ambiente con la conseguente insorgenza di anomalie. Piuttosto che le anomalie prodotte, è più facile individuare direttamente le specie batteriche che le producono o, in modo ancora più mirato, quelle che utilizzano i gas presenti a livello dei seep come fonte di carbonio per il proprio metabolismo.

La MOST (Microbial Oil Survey Technique) e la MPOG (Microbial Prospection for Oil and Gas) sono tecniche analoghe, introdotte da società concorrenti, basate sulla ricerca diretta di batteri in grado di utilizzare alcani a catena corta (gassosi o molto volatili). Tali specie batteriche sono presenti a livello dei microseep dove gas come metano, etano, propano e butano giungono alla superficie. Gli alcani vengono ossidati, in presenza di ossigeno, ai loro rispettivi alcoli (per esempio il metano a metanolo). Gli alcoli entrano nel circuito del metabolismo batterico e le cellule ne traggono energia e carbonio per il proprio ciclo vitale.

Batteri alcano-ossidanti sono normalmente presenti nell'ambiente e non solamente associati alla presenza di idrocarburi superficiali; è stato però verificato che laddove vi siano anomalie nella presenza di idrocarburi viene segnalata anche un'anomalia nella presenza di batteri idrocarburo-ossidanti, tanto da poter individuare una correlazione positiva tra la concentrazione di idrocarburi e la densità di tali popolazioni batteriche.

Durante le survey microbiologiche vengono raccolti campioni di terreno a 20-150 cm al di sotto della superficie (sia *onshore* sia *offshore*). Il campionamento viene fatto generalmente in base a una griglia, l'ampiezza delle cui maglie dipende dalle caratteristiche geofisiche e geografiche dell'area oppure dalla finalità del campionamento stesso: nel caso di prospezioni preventive in ampie aree sconosciute, la distanza tra un campione e l'altro può essere superiore a 1 km; nel caso di una caratterizzazione fine di un sito, già noto dal punto di vista geofisico, eventualmente in corso di sfruttamento, i punti di campionamento distano anche poche decine di metri. In **fig. 12** sono mostrati i risultati derivati da griglie con diversa spaziatura.

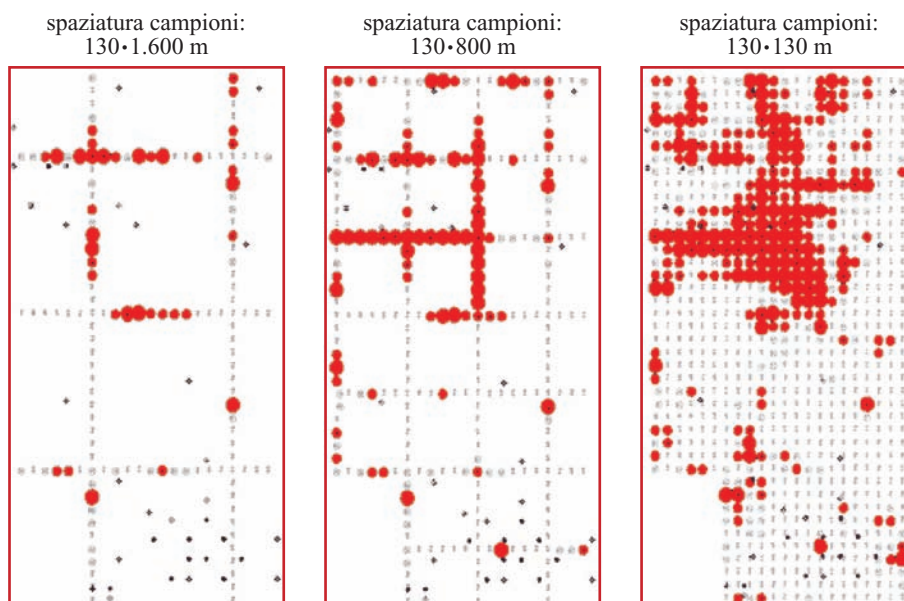
Sia la MOST sia la MPOG prevedono la coltivazione delle cellule batteriche presenti nel campione di suolo. Metano, propano, butano oppure una miscela di gas vengono utilizzati come unica fonte di carbonio; in queste condizioni crescono selettivamente le specie in grado di nutrirsi con le molecole specifiche.

Le cellule batteriche vengono raccolte lavando una quantità standard di suolo con un volume fisso di un liquido di eluizione. Dalla sospensione iniziale vengono preparate diluizioni seriali; una piccola quantità di ciascuna diluizione può essere seminata su un terreno di coltura solido, dove ogni cellula darà origine a una colonia: la conta delle colonie fornirà un'indicazione della quantità di cellule iniziali presenti nel suolo. In alternativa le diluizioni vengono fatte direttamente nel terreno di coltura: dopo incubazione per un tempo adeguato tutte le diluizioni in cui è presente almeno una cellula vivente daranno origine a una coltura visibilmente cresciuta. Alcune delle diluizioni, non contenendo nemmeno una cellula, non daranno crescita. Replicando opportunamente ciascuna diluizione (almeno in triplo) si otterrà una stima del numero iniziale di cellule presenti nel campione di suolo. La tecnica MOST prevede anche un'analisi dell'attività alcano-ossidante delle popolazioni

fig. 12. Rappresentazione grafica di dati raccolti da una campagna di prospezione ed esemplificati per campionamenti a griglie di dimensioni diverse.

spaziatura campioni: 130•1.600 m

spaziatura campioni: 130•800 m

spaziatura campioni: 130•130 m

batteriche: le cellule raccolte in un'area in cui sono presenti idrocarburi superficiali esprimono l'attività ossidante con una rapidità superiore a quelle che sono state campionate in zone prive di livelli significativi di gas.

I risultati dell'analisi microbiologica vengono visualizzati, come per i dati geochimici, su mappe bidimensionali in cui vengono mostrate l'area di distribuzione e la densità delle popolazioni dei batteri idrocarburo-ossidanti (eventualmente separati in classi metaboliche in funzione delle specifiche molecole usate come fonte di carbonio); i dati vengono trattati similmente a quelli geochimici e geofisici.

La casistica riportata in letteratura generalmente mostra una notevole efficacia delle tecniche microbiologiche nell'individuazione di giacimenti. Sono stati riportati, per esempio, i risultati di un'indagine che, tramite prospezione microbiologica in zona inesplorata, ha individuato come produttivi 13 pozzi su 18 trivellati: il successo in questo caso è stato del 72%; gli autori hanno ammesso che in assenza di MOST il successo sarebbe stato del 30%. In un secondo caso è stato riportato lo studio effettuato su 225 pozzi, di cui 101 in produzione (olio o gas) e 124 non produttivi. In corrispondenza di 83 pozzi produttivi sono state individuate anomalie, mentre 119 pozzi improduttivi sono risultati in aree prive di anomalie: in questo caso, il successo nella predizione basata sui metodi microbiologici ha oscillato attorno al 90%.

Le tecniche microbiologiche hanno alcuni importanti vantaggi rispetto ad altre tecniche di prospezione superficiale, tra cui: *a*) l'acquisizione dei campioni non richiede particolare strumentazione e l'impatto ambientale è pressoché nullo; *b*) i costi sono estremamente limitati, per esempio con una delle tecniche proposte il costo complessivo ammonta a 100-750 dollari per miglio lineare; *c*) l'assenza di limiti di carattere geologico o geografico; *d*) la scarsa dipendenza dalla geologia dei suoli al di sotto della superficie e la possibilità di fare previsioni sulle caratteristiche del giacimento relativamente alla qualità degli idrocarburi presenti. Di contro non è possibile avere informazioni sulla collocazione e la consistenza dei giacimenti.

Per questi motivi la prospezione microbica viene considerata un'alternativa efficace ed economica rispetto ad altre tecniche in una fase precedente alla esplorazione sismica. In una recente survey in Guyana sono state localizzate 22 anomalie microbiche per un'area totale di 250 km^2; una successiva indagine sui gas (*sorbed gas analysis*) ha dimostrato che queste anomalie erano associate a microseepage di idrocarburi: differentemente dall'indagine microbiologica l'analisi chimica dei seep ha avuto un'efficacia limitata, a causa della natura particolarmente acida dei suoli che non ha consentito un campionamento esteso sull'intera area.

È prevedibile che nei prossimi anni vengano sviluppati strumenti biomolecolari per l'esplorazione terrestre e offshore, sia per la rapidità nell'acquisizione delle informazioni, sia per la possibilità di analizzare in dettaglio le popolazioni microbiche senza la necessità della coltivazione. Con le metodologie avanzate appropriate è inoltre possibile tracciare in un ambiente la presenza di un singolo gene mediante l'uso di sonde specifiche. La possibilità di misurare la quantità dei geni responsabili dell'ossidazione degli alcani presenti in un campione mediante le tecniche di amplificazione o, in futuro, grazie all'uso di microarray, potrebbe rendere queste tecnologie preferenziali in indagini esplorative o presuntive da integrare con le irrinunciabili analisi sismiche.

Analisi del rischio di biodegradazione del greggio

Nell'ambito dell'esplorazione e produzione petrolifera, uno dei maggiori fattori di rischio è costituito dalla possibilità di imbattersi in un giacimento contenente un olio la cui qualità sia fortemente compromessa dall'attacco microbico alle sue componenti più pregiate, con significative ricadute dal punto di vista sia economico sia operativo.

Particolare attenzione viene posta su giacimenti poco profondi e relativamente freddi, caratterizzati da temperature che non superano 65-80 °C. In questi ambienti, nonostante le condizioni ecologiche e le popolazioni batteriche possano differire significativamente tra un sito e un altro, la probabilità di riscontrare un forte indice di biodegradazione degli idrocarburi estraibili è estremamente alta. Tipicamente, la sequenza degradativa dei composti presenti nel petrolio vede al primo posto gli *n*-alcani seguiti dai ramificati saturi, dai ciclici saturi, dagli aromatici ciclici e policiclici, da sterani, hopani e cerani (**fig. 13**).

L'azione microbica può dunque incidere sensibilmente su parametri fondamentali della qualità dell'olio estraibile, quali: l'abbassamento del grado API (American Petroleum Institute), l'aumento della viscosità e della concentrazione di elementi indesiderati come metalli pesanti (soprattutto nichel, vanadio e ferro), asfalteni, cere e zolfo. Un olio con queste caratteristiche ha un basso valore commerciale a causa delle basse rese di distillazione e del conseguente aumento dei residui di lavorazione, per la presenza consistente di acidi naftenici

		livello di biodegradazione				
		molto basso	basso	moderato	alto	molto alto
gas C_1-C_5	metano					
	etano					
	propano					
	isobutano					
	n-butano					
	pentani					

		molto basso	basso	moderato	alto	molto alto
idrocarburi C_6-C_{15}	n-alcani					
	isoalcani					
	isoprenoidi					
	aromatici BTEX					
	alchilcicloesani					
idrocarburi C_{15}-C_{35}	n-alcani, isoalcani					
	isoprenoidi					
	naftaleni (C_{10+})					
	fenantreni, DBT					
	criseni					
biomarker C_{15}-C_{35}	sterani regolari					
	hopani C_{30}-C_{35}					
	hopani C_{27}-C_{29}					
	sterani triaromatici					
	sterani monoaromatici					
	gammacerano					
	oleanano					
	sterani C_{21}-C_{22}					
	terpani triciclici					
	diasterani					
	diahopani					
	25-nor-hopani*					
	sec-hopani*					

*comparsa, piuttosto che diminuzione, dei livelli (si ritiene che queste molecole siano prodotte durante la degradazione)

fig. 13. Livelli di biodegradazione del greggio basati sulla concentrazione relativa di diversi composti presenti nel petrolio (Wenger *et al.*, 2002). BTEX, benzene-toluene-etilbenzene-xileni; DBT, dibenzotiofene.

(fonte di corrosione e di emulsioni) e per i molteplici problemi di raffinazione conseguenti alla presenza di metalli pesanti e zolfo. Negli oli degradati lo zolfo è presente sia in forma organica (a causa della sua resistenza all'attacco microbico), sia in forma inorganica come H_2S, che costituisce il prodotto finale della solfato-riduzione microbica. Il solfuro di idrogeno è tossico, causa gravi problemi di corrosione e forma precipitati di solfuro di ferro che rendono difficoltosa la separazione delle emulsioni olio/acqua e riducono la permeabilità delle rocce del giacimento qualora venga iniettata acqua in fase di estrazione. Inoltre, l'alta viscosità incide negativamente sulla produttività dei pozzi e sul fattore di recupero dal giacimento, riducendone la convenienza rispetto a un accumulo di olio leggero.

Attività di ricerca e sviluppo tipicamente legate all'industria del settore petrolifero vengono focalizzate sulla possibilità di comprendere i meccanismi di azione, gli attori biologici coinvolti e le condizioni ambientali necessarie per l'attivazione dei microrganismi anaerobi idrocarburo-clastici, al fine di poter sviluppare dei modelli matematici capaci di prevedere, a livello di semplice prospezione, l'eventuale livello di degradazione dell'olio con la massima accuratezza possibile. Lo sviluppo di uno strumento di questo tipo potrebbe consentire di valutare meglio le aree esplorative, con un importante sgravio degli onerosi costi di perforazione.

L'obiettivo è sicuramente ambizioso, dal momento che la nicchia ecologica occupata dai batteri capaci di sfruttare gli idrocarburi come fonte di carbonio ed energia per la propria crescita è strettamente correlata a un ambiente la cui esplorazione presenta molti elementi problematici dal punto di vista tecnico (come la reperibilità dei campioni e il loro trattamento) e che è, a oggi, in gran parte sconosciuto.

Fino alla fine degli anni Ottanta la comunità scientifica concordava sul fatto che l'ossidazione degli idrocarburi potesse avvenire esclusivamente in condizioni aerobiche, tramite il costante apporto di ossigeno molecolare veicolato da acque meteoriche. Tale principio è stato poi smentito, dal punto di vista sia geochimico sia biologico, con la scoperta di giacimenti profondi (quindi non soggetti a esposizione ad acque fresche ossigenate) ad alto grado di biodegradazione e l'isolamento, a partire dai primi anni Novanta, di microrganismi capaci di ossidare gli idrocarburi in assoluta anaerobiosi. Quest'ultima scoperta ha avuto un importante impatto sui criteri applicati dai geochimici e ha aperto le porte a nuovi studi per i numerosi ricercatori e tecnici che si occupano di microbiologia del sottosuolo e dell'ancora poco noto ecosistema del giacimento.

Nel modello ExxonMobil (Wenger *et al.*, 2002) l'ipotesi della biodegradazione del petrolio per via anaerobica è accettata con favore perché ben si concilia con situazioni sperimentate nell'esplorazione offshore. Tra i fattori limitanti della biodegradazione sono riconosciute non solo la temperatura (convenendo sul limite di circa 80 °C) e la disponibilità di ossidante – per esempio O_2, Fe(III), SO_4^{2-}, HCO_3^- – e nutrienti (N, P, K), ma anche la salinità (possibile limite a 150 g/l, Total Dissolved Solids), l'acidità, la porosità (area superficiale) e la permeabilità delle rocce. In particolare, è presa in seria considerazione la possibilità che la biodegradazione possa svilupparsi in giacimento oltre la zona del contatto con la tavola d'acqua, grazie all'acqua comunque presente nei pori. Wenger *et al*. hanno inoltre elaborato una propria scala di biodegradazione crescente per gli oli. Tale scala si basa sulla presenza di composti di riferimento, visualizzati come picchi in analisi scelte a seconda della natura di tali composti: GC (Gas Cromatografia) per gli idrocarburi, GC/MS (Mass Spectrometry; gas cromatografia abbinata alla spettrometria di massa), e GC/MS/MS per i biomarker.

È particolarmente interessante il confronto con la scala di Peters e Moldowan (1993), rispetto alla quale quella di Wenger *et al*. si distingue per la semplificazione dei livelli di degradazione (cinque contro dieci) e, allo stesso tempo, per il maggior numero di specie idrocarburiche e di biomarker considerati e il maggior dettaglio nella definizione delle componenti idrocarburiche. La sequenza di crescente resistenza alla biodegradazione delle specie chimiche rimane nei tratti generali sovrapponibile a quella di Peters e Moldowan (*n*-paraffine$<$isoprenoidi$<$sterani$<$hopani e diasterani$<$steroidi aromatici), ma l'attenzione è ora decisamente spostata sulle fasi iniziali della biodegradazione. Infatti, a differenza della scala di Peters e Moldowan, per definire il confine del primo stadio di biodegradazione si suggerisce l'utilizzazione degli isoalcani leggeri C_6-C_{15} (oltre agli isoprenoidi più leggeri), mentre l'attacco differenziato ad alcuni idrocarburi ciclici e aromatici (insieme agli isoprenoidi più pesanti) segna e distingue i livelli di biodegradazione intermedia (per esempio: BTEX$<$alchilcicloesani, naftaleni$<$fenantreni e dibenzotiofeni$<$criseni). L'attacco ai biomarker definisce lo stadio di biodegradazione più severa, con possibili distinzioni tra le diverse specie, anche se ritenute meno rilevanti per applicazioni in produzione (v. oltre). La comparsa della serie dei 25-*nor*-dimetilhopani è considerata un prodotto della biodegradazione nello stadio più avanzato, quindi un importante marker per riconoscere, per esempio, situazioni di *refreshing* (rinnovo della fase liquida con nuovi fluidi) di giacimenti biodegradati in ere precedenti.

Come sempre, la sequenza descritta non viene interpretata rigidamente, perché si riconosce una certa specificità ai meccanismi di biodegradazione per tipi diversi di oli. L'utilizzazione degli indici di biodegradazione rimane comunque critica, in relazione al possibile succedersi nel tempo – su scala geologica – di processi quali il *recharging* (ricarica della fase liquida con nuovi fluidi) dei giacimenti, il dilavamento del petrolio, la

separazione di fase, la segregazione gravitazionale, la precipitazione asfaltenica o il cracking termico. Sviluppi futuri prevedono un'analisi degli acidi organici, soprattutto gli acidi naftenici (ben noti e temuti prodotti della biodegradazione), per definire nuovi indicatori di bioalterazione in corso nei giacimenti.

Appare evidente lo sforzo di migliorare l'applicabilità delle scale di biodegradazione all'ambito produttivo. In effetti, la progressiva scomparsa di intere classi idrocarburiche (come quella degli *n*-alcani o degli isoprenoidi, per non parlare dei biomarker) è in genere rilevata per via gascromatografica quando la biodegradazione ha già da tempo intaccato la qualità dell'olio, ovvero quando le proprietà di interesse produttivo sono già state almeno in parte compromesse. È però importante anche il contesto produttivo, perché nel caso delle acque profonde (*deep water*) i gradienti geotermici sono piccoli e differenze di pochi gradi API indotte da uno stadio ancora iniziale di biodegradazione spesso comportano il superamento delle soglie di economicità nello sfruttamento di un giacimento. Per altro verso, una moderata biodegradazione può invece migliorare significativamente alcune caratteristiche degli oli a elevato contenuto di paraffine, come il punto di scorrimento (*pour point*) e la tendenza alla formazione di cere (situazione comune nei campi petroliferi del Sud-Est asiatico).

Per quanto riguarda la biodegradazione del gas naturale, il modello prevede che, nella fase iniziale, i batteri attacchino principalmente il propano, che viene degradato preferenzialmente rispetto all'*n*-butano, determinando effetti misurabili sotto diversi parametri: diminuzione del GOR (Gas/Oil Ratio) per l'olio associato; incremento della concentrazione relativa di metano e, spesso, di CO_2 (sottoprodotto di biodegradazione); frazionamento isotopico (il gas non ancora biodegradato – tipicamente il propano – viene via via ad appesantirsi nella frazione più ricca di ^{13}C, mentre i sottoprodotti – tipicamente CO_2 – mostrano un arricchimento in ^{12}C).

Più recentemente, in ambito offshore e *deep water*, sono emersi elementi importanti per lo sviluppo di sistemi di riferimento su cui fondare analisi di rischio, basati sulla biodegradazione degli idrocarburi che costituiscono affioramenti sui fondali marini. La biodegrazione in tale ambiente ha caratteristiche differenti rispetto a quella degli affioramenti terrestri e dei sottostanti giacimenti (per esempio, non è mai stata rilevata la serie dei 25-*nor*-hopani, nemmeno nei casi di biodegradazione ultrasevera). Nel caso degli affioramenti sottomarini occorre sempre distinguere l'apporto di materia organica 'recente' e indigena ai sedimenti; tuttavia, l'identificazione di serie biodegradative proprie dei fondali ha permesso la calibrazione di parametri molecolari (biomarker) utilizzabili con largo anticipo come affidabili indicatori di origine, maturità e proprietà degli oli presenti in giacimenti sottostanti. La calibrazione ha carattere locale perché vi è evidenza di attività da parte di ceppi batterici diversi, con vie di biodegradazione differenti per famiglie diverse di oli.

È stato inoltre osservato che il livello di biodegradazione sui fondali interessati dagli affioramenti cresce con la quantità totale di idrocarburi nei sedimenti e, forse, con l'entità delle stesse riserve sottostanti; è anche ipotizzata l'esistenza di una soglia del flusso di idrocarburi al di sotto della quale i processi biodegradativi diventano insostenibili. L'attività batterica è poi chiaramente influenzata dalla tipologia stessa dei sedimenti (porosità e permeabilità).

I fattori più significativi per lo sviluppo di nuovi modelli di biodegradazione, definiti nel corso di studi e progetti industriali recenti, possono essere riassunti come segue:

- la biodegradazione degli idrocarburi nel giacimento è un processo principalmente anaerobico e pertanto non sono necessarie esposizioni ad acque ossigenate;
- i flussi di degradazione sono stati stimati nell'ordine di 10^{-4} kg/m^2/a e variano al variare della temperatura del giacimento, con valori prossimi a zero intorno agli 80 °C;
- più del 50% della frazione dell'olio superiore ai 12 atomi di carbonio può essere utilizzato a diversi livelli di biodegradazione;
- la biodegradazione dell'olio in giacimenti relativamente freddi e affiorati dagli strati profondi è un processo che può essere evitato con una precedente 'pastorizzazione' del petrolio, avvenuta quando l'olio occupava strati più profondi dove le temperature superavano gli 85 °C;
- l'interfaccia olio/acqua sembra essere il punto più probabile per l'attività degradativa: i donatori di elettroni vengono forniti dall'olio e gli accettori finali, insieme ai nutrienti, dall'acqua.

Gli sviluppi conoscitivi recenti in questo campo, che riguardano principalmente la scoperta di nuovi microrganismi anaerobi attivi nel sottosuolo nell'ossidazione di idrocarburi, i relativi cammini metabolici di degradazione e le interazioni tra geochimica e fisiologia microbica del sottosuolo, avranno un impatto importante nella formulazione di nuovi modelli predittivi. Il recente ritrovamento di intermedi di reazione nei percorsi ossidativi di idrocarburi in ambienti anaerobiotici (Aitken *et al.*, 2004) è un esempio di sviluppo di nuovi indicatori utili nella valutazione delle zone identificate per l'esplorazione petrolifera.

Biotecnologie applicate alla produzione

Prevenzione da produzione e accumulo di solfuro di idrogeno (souring) nei giacimenti

La presenza di solfuro di idrogeno nei pozzi petroliferi è stata rilevata fin dal 1920 e solo nel 1926 si è capito che, a temperature inferiori a 100 °C, essa può essere

fatta risalire all'attività di batteri solfato-riduttori presenti nei pozzi stessi. Esiste anche un meccanismo 'termogenico' di produzione di H_2S negli strati più profondi della crosta terrestre, ma in generale, nei giacimenti più freddi, l'origine di questo gas è prevalentemente biogenica.

I notevoli danni che interessano reservoir e impianti di produzione contaminati da popolazioni batteriche solfato-riduttrici attive nella produzione di H_2S devono essere contenuti tramite onerose operazioni di manutenzione e trattamenti ad alto costo che richiedono l'uso di biocidi e di anticorrosivi. Il solfuro di idrogeno è un composto pericoloso per la salute umana, induce corrosione metallica e la sua presenza in associazione al greggio in fase produttiva ne abbassa notevolmente la qualità e richiede tecnologie di rimozione specializzate. Questo composto viene prodotto da una varietà notevole di microrganismi solfato-riduttori (SRB, Sulphate-Reducing Bacteria), in assenza di ossigeno e in seguito alla trasformazione enzimatica di solfati, solfiti e tiosolfati. Questi microrganismi possono essere autoctoni del giacimento, o provenire dall'acqua iniettata in fase di estrazione secondaria, che può contenere sia i batteri sia le quantità di solfato necessarie per sostenerne l'attività. I meccanismi che governano i fenomeni di souring e la loro propagazione nel giacimento non sono stati ancora chiariti ed esistono modelli contrastanti per la predizione delle cinetiche di sviluppo di H_2S nella vita produttiva dei giacimenti interessati dal fenomeno. Due modelli alternativi sono schematizzati in **fig. 14**.

Le tecnologie tradizionali di controllo dei fenomeni di souring prevedono l'utilizzazione di biocidi ad ampio spettro o di inibitori della solfato-riduzione a carico degli SRB. Il trattamento con agenti chimici quali HCl, aldeidi, ammine è costoso, spesso poco efficace, soprattutto a lungo termine, e poco ecocompatibile. Inoltre, i prodotti di degradazione delle stesse sostanze biocide possono fornire substrati addizionali per gli SRB. Tecnologie alternative prevedono la rimozione mediante nanofiltrazione del solfato presente nell'acqua utilizzata nel processo di flussazione con acqua (*water flooding*). A causa dell'alto costo, questo metodo è applicato solo di rado, principalmente quando la filtrazione è necessaria per prevenire problemi di formazione di incrostazioni (*scaling*).

Negli anni Novanta sono state utilizzate sperimentalmente nuove tecnologie di controllo e prevenzione dell'attività sulfidogenica, basate sul trattamento dell'acqua con nitrati. Concentrazioni adeguate di nitrato inducono cambiamenti nella composizione delle popolazioni microbiche dell'ambiente del giacimento e l'instaurarsi della cosiddetta esclusione biocompetitiva, cioè la competizione tra SRB e NRB (Nitrate-Reducing Bacteria).

Sono stati ipotizzati diversi meccanismi concorrenti che rendono possibile il fenomeno di esclusione biocompetitiva:

- l'attività degli SRB è inibita direttamente dalla produzione di intermedi tossici derivanti dalla riduzione del nitrato (per esempio NO_2, N_2O);

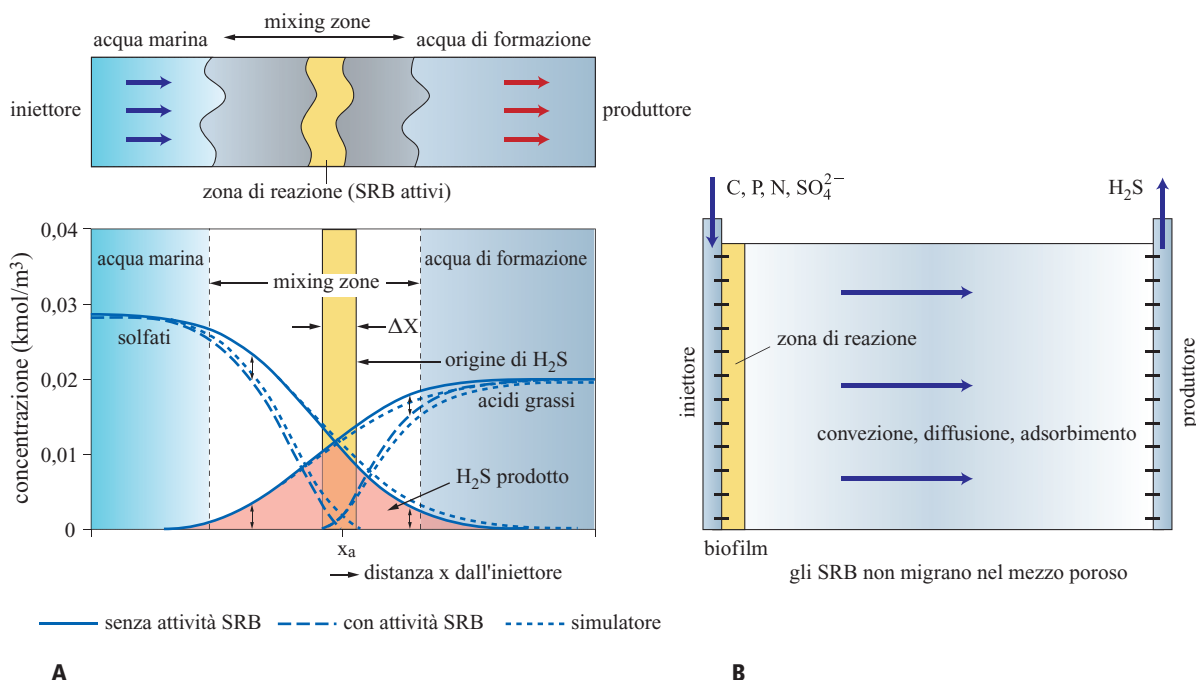



fig. 14. Confronto tra due modelli alternativi di souring del giacimento: A, il modello a mixing zone (Lingthelm *et al.*, 1991); B, il modello a biofilm (Sunde *et al.*, 1993). La zona colorata in giallo indica la regione di attività dei batteri solfato-riduttori e di sintesi di H_2S.

- i batteri nitrato-riduttori competono efficientemente con i solfato-riduttori per i comuni donatori di elettroni, così come per le possibili fonti di C;
- la presenza di NRB zolfo-ossidanti (NR-SOB, Nitrate-Reducing Sulfide Oxidizing Bacteria) produce un effetto inibitorio sulla crescita degli SRB, e dunque sulla produzione di H_2S, probabilmente dovuto all'aumento del potenziale redox ambientale (gli SRB necessitano di un potenziale redox molto negativo per una crescita ottimale);
- in presenza di nitrato sufficiente, l'H_2S già presente viene riossidato per via chimica, in parte a zolfo elementare e in parte a solfato.

La presenza di attività nitrito-reduttasica può rappresentare un fattore di resistenza delle popolazioni batteriche trattate, eliminando uno dei possibili intermedi che inibiscono attività e crescita della popolazione SRB.

I meccanismi del fenomeno sono quindi piuttosto ben studiati in sistemi modello in condizioni controllate, ma il risultato dei trattamenti reali può dipendere in modo rilevante dalla diversa composizione dei consorzi presenti nel giacimento e dalle condizioni nell'ambiente circostante (concentrazione di solfato e di acidi grassi volatili). Per queste ragioni le applicazioni nel campo della tecnologia sono spesso legate alle situazioni contingenti del sito.

Dopo le prime evidenze sperimentali, sono stati condotti o sono in corso numerosi trattamenti sperimentali con nitrato in campo e in sistemi modello, di cui si riportano alcuni esempi (Hitzman e Dennis, 2004).

Statoil-Norsk Hydro. Esperimenti di laboratorio su un modello in piccola scala avevano dimostrato la possibile inibizione della formazione di H_2S dopo l'immissione del nitrato. Quest'esperimento è stato quindi effettuato in campo, a Veslefrikk nel Mare del Nord, dopo l'utilizzazione di *water flooding*, sostituendo i trattamenti biocidi di gluteraldeide con nitrato. Dopo qualche mese dall'immissione sono stati osservati una riduzione dell'attività degli SRB (misurata come produzione di H_2S) di 20.000 volte e simultaneamente un aumento dei batteri NRB. La corrosione di provini metallici è variata da 0,7 a 0,2 mm/a.

Trattamento a Skjold. Questo campo a gas in Danimarca ha una produzione associata di H_2S che negli anni è salita da 100 a 700 kg/d. Per tenere sotto controllo questo fenomeno è stato usato il THPS – Tetrakis(Hydroxymethyl)Phosphonium Sulfate –, battericida che riesce a ridurre anche del 40% la quantità di H_2S prodotto e a diminuire i fenomeni di contaminazione e danneggiamento dovuti alla crescita di microrganismi (*biofouling*) nel sistema di iniezione. Il battericida è stato sostituito con nitrato a 250-150 mg/l per uno o due mesi in due diversi pozzi iniettori dello stesso campo. Il trattamento ha portato alla riduzione di circa 10 kg/d di H_2S prodotto. Una volta terminato il trattamento, riprende l'attività degli SRB. Trattamenti più prolungati potrebbero avere un effetto più marcato sull'intero campo.

Trattamento di Phillips Petroleum. Il campo di Coleville in Canada è stato sottoposto a trattamento in continuo per 50 giorni con 500 ppm di nitrato e ne è risultato il controllo totale della produzione di H_2S in un pozzo e del 50-60% nei due pozzi adiacenti.

Generalmente si stima che le condizioni più favorevoli ai trattamenti possano essere legate a una situazione 'preventiva' dello sviluppo microbiologico di solfuro di idrogeno, che rende importante l'esistenza di modelli predittivi affidabili del fenomeno di souring dei giacimenti.

Processi di rimozione di H_2S da miscele gassose

I processi biologici di rimozione di H_2S da miscele gassose nell'ambito della produzione sono basati sulla capacità di alcuni ceppi aerobi di ossidare lo zolfo secondo la reazione $H_2S+{}^1/_2O_2 \rightleftarrows S+H_2O$. Il solfuro di idrogeno, disciolto in acqua sotto forma di HS^-, viene ossidato dai microrganismi a zolfo elementare e come tale si accumula fuori dalle cellule e viene separato fisicamente dal mezzo acquoso. Le varianti del processo si differenziano in base alle caratteristiche metaboliche dei ceppi utilizzati come biocatalizzatori (*Thiobacillus*, *Thioalkalivibrio* e *Thioalkalimicrobium*). Per una discussione dettagliata sull'applicabilità di questi processi di recente realizzazione, v. cap. 3.3.

Microbial enhanced oil recovery

Il MEOR (Microbial Enhanced Oil Recovery) consente lo sfruttamento di attività microbiche per facilitare il recupero della frazione di petrolio non prodotta da giacimenti giunti alla fine del periodo di produzione primaria e secondaria. Queste tecniche, proposte fin da qualche decennio fa, sono applicate raramente su larga scala, per l'ampio margine di rischio di insuccesso stimato a causa della scarsa comprensione dei meccanismi che ne sono alla base. Nonostante questo, negli ultimi anni il MEOR incontra rinnovato interesse da parte degli operatori, soprattutto in Cina, in America Meridionale e nei mari del Nord, probabilmente anche a causa dell'avanzamento nelle conoscenze della microbiologia di ambienti estremi quali sono i giacimenti petroliferi. Il MEOR comporta la gestione delle popolazioni microbiche presenti nel giacimento mediante stimolazione con nutrienti o aggiunta di colture batteriche di tipo appropriato, è potenzialmente poco costoso rispetto ad altri tipi di trattamento terziario e ha impatto ambientale nullo (Brown *et al.*, 2002).

Il funzionamento ipotetico del MEOR si basa generalmente su meccanismi complessi e diversificati: secondo uno dei meccanismi più attendibili (allo stato delle conoscenze attuali) la crescita di biomassa negli strati

più permeabili del reservoir, associata o meno alla produzione di esopolimeri cellulari (alginati, polisaccaridi, pullulani), può facilitare il *plugging* (intasamento o ostruzione) selettivo di strati permeabili. Sistemi controllati *in vitro* basati sull'attività di ceppi selezionati quali *Leuconostoc* hanno dimostrato la possibilità di questi fenomeni. D'altra parte, gli stessi esopolimeri cellulari prodotti da cellule coltivate 'in superficie', per esempio la resina xantano, sono stati utilizzati tradizionalmente, e con successi alterni, in trattamenti di iniezione di acqua addizionata con polimeri (*polymer flooding*) per indurre modificazione dei profili di permeabilità del giacimento.

Un meccanismo alternativo e potenzialmente vincente è basato sulla produzione di biosurfattanti da parte di microrganismi residenti, in grado di indurre un aumento della produzione basato sullo spiazzamento dell'olio residuo dai pori, mediante abbassamento della tensione interfacciale olio/acqua. Questo è un fenomeno interessante a livello teorico, ma è stata messa in dubbio la reale possibilità sia numerica sia fisiologica delle popolazioni batteriche residenti *in situ* di poter sintetizzare quantità sufficienti di surfattanti (Bryant e Lockhart, 2000). D'altra parte, in alcuni report le caratteristiche chimico-fisiche delle miscele prodotte dopo stimolazione MEOR sembrano avvalorare modifiche compatibili con queste ipotesi. Altri prodotti del metabolismo cellulare batterico che possono teoricamente influenzare la mobilitazione del greggio residuo sono i gas (CO_2, metano) e gli acidi che in condizioni favorevoli possono indurre solubilizzazione di matrici contenenti carbonati e indurre modificazioni nei profili di mobilitazione acqua/olio.

Come per i trattamenti di rimozione di composti inquinanti dalle falde acquifere del sottosuolo mediante stimolazione delle popolazioni microbiche autoctone, è presumibile che occorra adattare i trattamenti alle caratteristiche del sito (o del giacimento) in esame. Questo impone limiti notevoli all'applicabilità della tecnologia che richiederebbe studi importanti di caratterizzazione e prefattibilità.

Nel tentativo di migliorare le prospettive dei trattamenti MEOR, le attività di ricerca in corso, sia in laboratorio sia in campo, sono basate sulla definizione di schemi di iniezione di nutrienti limitanti, che usualmente scarseggiano nel sottosuolo, quali azoto e fosforo, per stimolare in modo generalizzato la crescita e l'attività microbica, e/o sulla coltivazione e la caratterizzazione di ceppi selezionati *in situ* per caratteristiche favorevoli ad attività desiderabili, quali: *a*) diminuzione della viscosità dell'olio; *b*) produzione di biosurfattanti; *c*) produzione di esopolimeri; *d*) produzione di acidi organici dall'olio. Una proposta recentemente presentata dalla Statoil si basa sulla stimolazione dell'attività microbica nativa o residente dopo iniezione di acqua di mare mediante ossigenazione dell'acqua iniettata. Un approccio diverso prevede infine l'ingegnerizzazione di batteri produttori di surfattanti per adattarne le modalità di espressione genica alla fase di recupero dopo iniezione nel reservoir.

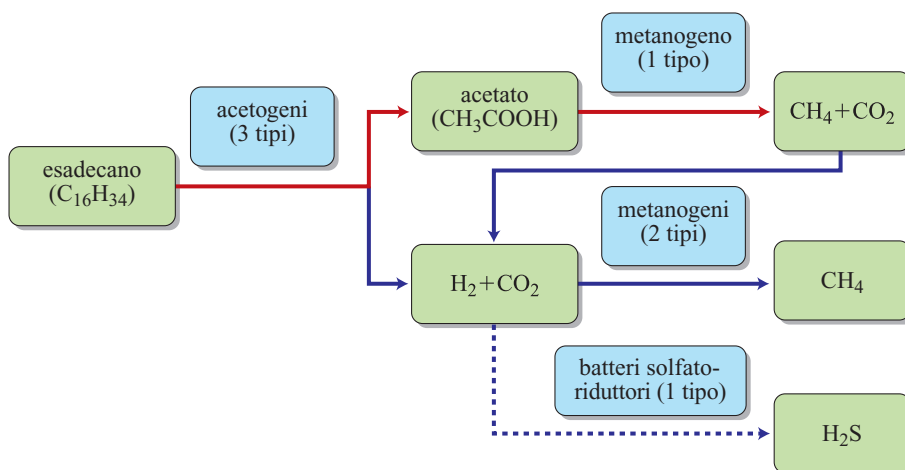
Qualsiasi metodo di trattamento che si basi sull'aggiunta di popolazioni non autoctone deve comunque prevedere le problematiche aggiuntive legate alla sopravvivenza del ceppo batterico iniettato nelle condizioni ambientali del reservoir e nella competizione con le popolazioni residenti, oltre alle limitazioni dei fenomeni di trasporto dei batteri nei mezzi porosi. Dopo alcuni decenni di interventi MEOR piuttosto empirici e poco controllati è possibile che il potenziamento dei metodi di caratterizzazione delle popolazioni microbiche nell'ambiente possa portare a una nuova fase conoscitiva dei fenomeni implicati nei meccanismi di interazione dei sistemi acqua/olio con le popolazioni microbiche del sottosuolo, anche se le difficoltà intrinseche nella gestione di biomasse complesse, poco caratterizzate fisiologicamente e probabilmente diversificate anche all'interno dello stesso sito, rimangono comunque notevoli.

Upgrading

Metanazione in situ

La difficoltà di recupero della maggior parte del greggio residente nel giacimento ha stimolato proposte e progetti di tecnologie nuove nello sfruttamento secondario e terziario dei giacimenti. Tra queste un gruppo selezionato di tecnologie, presentate sotto forma di comunicazioni e brevetti, si basa sullo sfruttamento di microrganismi che possono trasformare componenti idrocarburici del petrolio (ma anche di sabbie bituminose, rocce argillose o carbone) in metano. Anderson e Lovley (2000) hanno proposto l'esistenza nella biosfera profonda, e in particolare nei giacimenti, di meccanismi di trasformazione di alcani, ma anche di idrocarburi aromatici, in metano a opera di comunità batteriche che comprendano batteri produttori di metano (metanogeni). In generale la coesistenza di batteri fermentativi che possono trasformare gli idrocarburi in molecole più piccole, quali alcoli, acidi, idrogeno, CO_2, con batteri metanogeni porta alla trasformazione di parte del greggio in metano, con velocità di conversione che sono materia di dibattito (Anderson e Lovley) ma che si stima possano variare da estremamente lente a gestibili su scala di sfruttamento.

Come per altri processi biotici, le trasformazioni microbiche sono spesso limitate da basse concentrazioni di nutrienti o da dinamiche di competizione con altri gruppi trofici, per cui rimane la possibilità teorica di manipolare il sistema 'giacimento' e di governarlo su basi razionali allo scopo di favorire la produzione accelerata

fig. 15. Biocracking: schema delle interazioni ipotetiche tra i sette tipi batterici presenti in un consorzio attivo nella trasformazione da esadecano a metano. I tipi batterici sono in blu, mentre substrati e prodotti sono in verde; in rosso sono indicati i cammini metabolici predominanti (Parkes, 1999).

di metano da alcani (*biocracking*). Questi processi, attualmente presenti solo a livello di proposte nella letteratura tecnica e brevettuale, richiederebbero una caratterizzazione completa delle comunità microbiche presenti e la comprensione delle interazioni complesse tra queste e le condizioni ambientali (temperatura, acqua, nutrienti, sali, gas, ecc.), difficile da ottenere con le tecnologie attualmente disponibili.

Come per i processi di *bioremediation*, in cui l'intervento razionale può modificare processi di biotrasformazione dell'inquinante a opera dei microrganismi indigeni del sottosuolo, potrebbe comunque essere possibile manipolare le condizioni ambientali del giacimento per favorire processi di recupero della frazione di greggio rimasta intrappolata nella formazione, mediante conversione degli idrocarburi liquidi in prodotti più facilmente recuperabili (metano, idrogeno) nei giacimenti con le caratteristiche più favorevoli in termini di temperatura e salinità. In **fig. 15** viene riportato schematicamente un possibile processo di trasformazione *in situ* sfruttabile per recupero secondario.

Fluidificazione e deparaffinazione

Nella letteratura tecnica del settore sono spesso riportate applicazioni basate sulla modificazione dei parametri chimico-fisici del greggio provocata da trattamenti microbiologici. In particolare trattamenti localizzati a livello di singolo pozzo possono portare plausibilmente alla rimozione selettiva di precipitati di paraffine a lunga catena. Vengono inoltre rilevati casi in cui il presunto accumulo di prodotti del metabolismo cellulare – quali proteine o biosurfattanti – può portare a un abbassamento locale della tensione interfacciale olio/acqua. Mentre questi possono essere fenomeni reali, visto che rispecchiano uno spettro di reazioni già osservate in sistemi controllati, o comunque teoricamente possibili, questo campo di applicazione, che ha importanti ricadute anche sui problemi di trasporto del greggio, rimane ancora fenomenologico, poco circostanziato e spesso legato alle caratteristiche locali del sistema trattato.

Desolforazione, deazotazione e demetallizzazione

L'inasprimento dei limiti che regolano le emissioni da carburanti ha portato, nel più recente passato, alla concezione e allo sviluppo, fino alla scala pilota, di processi biocatalizzati sofisticati per la rimozione dei composti organosolforati dai prodotti petroliferi. Nonostante gli avanzamenti nel settore, principalmente attribuibili allo sviluppo di nuovi ceppi ingegnerizzati efficienti, il limite di costo imposto a processi di upgrading dei prodotti petroliferi (qualche decimo di centesimo di dollaro per litro di gasolio trattato) ha limitato fortemente l'applicabilità dei processi. Le stesse considerazioni riguardano i potenziali processi di deazotazione, rimozione dei metalli e rimozione del benzene, che rimangono teoricamente interessanti solo in mancanza di processi chimici alternativi e che come vantaggio caratterizzante possono sfruttare l'estrema specificità delle reazioni biocatalizzate. È tuttavia possibile che lo sviluppo di processi anaerobici catalizzati da consorzi di specie estremamente oleofile e attive direttamente sul greggio fornisca un nuovo approccio ai problemi di trattamento di greggi 'difficili' prodotti in quantità sempre maggiori.

3.4.4 Funzionalizzazione biologica del metano

Il metanolo si candida certamente come un vettore energetico di sintesi di grande interesse, dal momento che si può produrre via gas di sintesi a partire da varie fonti fossili (gas naturale, residui di raffinazione, carbone), è liquido a temperatura ambiente e ha un bilancio favorevole tra atomi di carbonio e idrogeno e un buon potere

calorifico. In linea di principio appare molto promettente la prospettiva di produrre il metanolo per ossidazione diretta del metano ma, come si è visto, non esistono catalizzatori in grado di realizzare questa reazione efficientemente su scala industriale. La funzionalizzazione selettiva del metano rimane quindi una delle grandi sfide della chimica contemporanea.

D'altro canto, i biocatalizzatori che realizzano l'ossidazione degli alcani (metano incluso) permettono a una grande varietà di microrganismi di utilizzare questi idrocarburi per crescere. Di fatto, l'attività naturale di questi microrganismi influenza in modo importante il ciclo del carbonio sul nostro pianeta e indirettamente anche il controllo del clima, per quanto questo è determinato dalle concentrazioni di alcuni gas serra. Si stima che la cattura e il turnover del metano da parte dei batteri che consumano metano (metanotrofi) contribuiscano al consumo di una gran parte del metano emesso o prodotto sulla superficie terrestre, partecipando così in modo decisivo a determinare il livello all'equilibrio di questo gas nell'atmosfera.

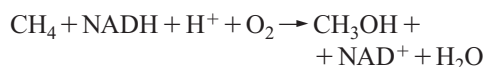
La grande varietà di sistemi enzimatici caratterizzati da capacità ossidativa sugli alcani ha ispirato curiosità e tentativi di ricrearli sperimentalmente per la capacità di catalisi in condizioni estremamente facili di pressione e temperatura. D'altra parte, la bassa velocità di turnover, la scarsa stabilità degli enzimi e la complessità dei sistemi a multicomponenti hanno limitato l'applicazione industriale a pochi esempi di sintesi di prodotti ad alto valore aggiunto. Nell'ultimo decennio l'applicazione di tecniche innovative di evoluzione enzimatica *in vitro* ha permesso la sintesi di varianti più efficienti degli enzimi naturali. Lo studio delle varianti ottenute *in vitro* del biocatalizzatore della reazione di ossidazione del metano promette almeno di colmare un gap di conoscenza tra i meccanismi di attivazione selettiva del legame C—H e lo sviluppo di processi applicativi convenienti. In questo paragrafo si accenna al processo biologico di conversione ossidativa del metano, allo studio dei biocatalizzatori, ai tentativi di mutagenesi e di riproduzione sperimentale e ai processi biologici alternativi per la produzione di metanolo.

Metano-monossigenasi

Sono noti due tipi di biocatalizzatori dedicati alla funzionalizzazione del metano: pMMO (particulate Methane-MonOxygenase) e sMMO (soluble Methane-MonOxygenase). Entrambi gli enzimi fanno parte del gruppo delle monossigenasi a due atomi di ferro. Non si conoscono altre ossigenasi capaci di accettare il metano come substrato, mentre le MMO possono accettare e funzionalizzare substrati diversi, quali alcani di varia lunghezza e idrocarburi clorurati (questo rende l'uso dei batteri metanotrofi interessante per applicazioni pratiche di ripristino di siti contaminati). Entrambi gli enzimi sono stati cristallizzati: la sMMO in varie conformazioni nel corso dell'ultimo decennio (Rosenzweig *et al.*, 1993), mentre la pMMO solo di recente (Lieberman e Rosenzweig, 2005). I batteri che utilizzano questi enzimi (metanotrofi aerobi) vivono in ambienti al confine tra zone aerobiche e anossiche, laddove coesistono i livelli necessari di metano e di ossigeno molecolare (falde acquifere sotterranee o superficiali stagnanti, strati superficiali di sedimenti). La sMMO include tre diverse componenti proteiche (**fig. 16**), ognuna delle quali è essenziale per garantire un livello efficiente di catalisi.

La pMMO è a sua volta costituita da un trimero nel quale ogni componente è formato da tre subunità diverse, in cui la subunità catalizzatrice contiene due centri metallici con, rispettivamente, uno e due atomi di rame.

La catalizzazione effettuata da tutte le MMO consiste nell'ossidazione selettiva di metano a metanolo secondo la reazione:

$$CH_4 + NADH + H^+ + O_2 \rightarrow CH_3OH + NAD^+ + H_2O$$

dove NADH e NAD^+ rappresentano i cofattori enzimatici rispettivamente ridotti e ossidati (fig. 3). È proprio la complessità del sistema enzimatico naturale, formato da enzimi composti da più subunità e dipendenti da cofattori ossidati e ridotti a loro volta secondo cammini metabolici cellulari complessi, che limita la manipolazione dei sistemi catalitici naturali volta ad aumentarne l'efficienza e l'applicabilità industriale. I leader 'storici' della ricerca in questo campo (Merkx *et al.*,

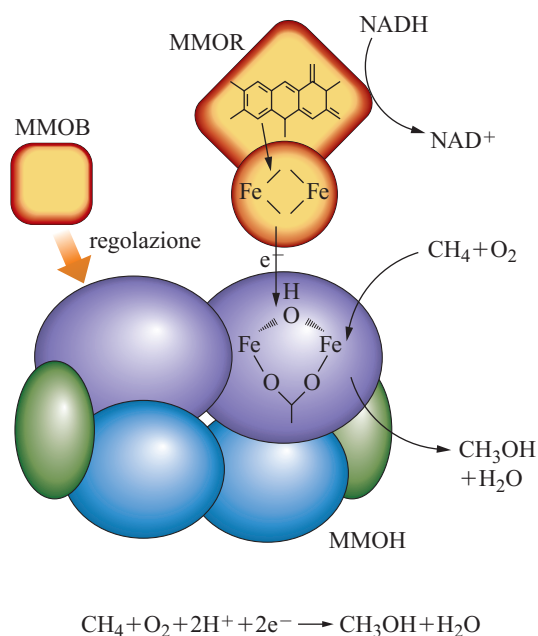



fig. 16. Struttura del complesso enzimatico sMMO e schema di reazione (Merkx *et al.*, 2001).

Fe
Fe
substrato

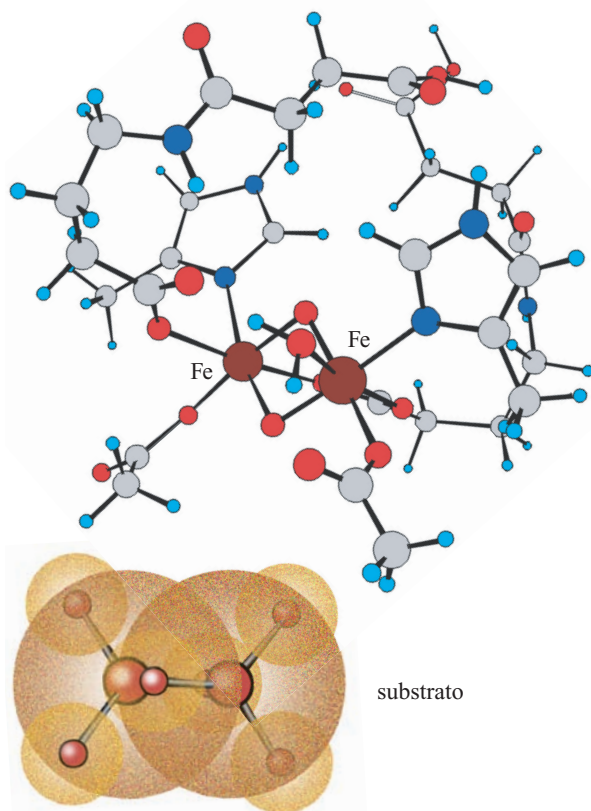



fig. 17. Centro catalitico biferrico nello stato $MMOH_Q$ con una molecola di etano come substrato (Guallar *et al.*, 2002).

2001; Astier *et al.*, 2003; Urlacher *et al.*, 2004) ritengono che più che un'applicazione diretta degli enzimi su scala industriale, la comprensione del meccanismo enzimatico di reazione potrà guidare lo sviluppo di catalizzatori sintetici più efficienti di quelli esistenti.

Meccanismo d'azione e sito attivo della sMMO

Il meccanismo catalitico della sMMO è stato studiato approfonditamente nell'ultimo decennio ed è stato raggiunto un buon livello di dettaglio sul succedersi degli stati reattivi del centro catalitico, formato da due atomi di ferro nella subunità idrolitica. Il ruolo essenziale delle due componenti ausiliarie è il trasferimento di elettroni, mediato da NADH, da parte della reduttasi; per la terza subunità l'ossigenasi ha un ruolo regolatore e stabilizzante, secondo un meccanismo ancora oscuro. Il sito catalitico a due atomi di ferro complessato da gruppi carbossilici è presente anche in altri enzimi che catalizzano una gran varietà di reazioni diverse (legame reversibile con O_2, desaturazione specifica di un doppio legame di un acido grasso, ossidazione e cattura di ferro, rilevazione della presenza di ossigeno). Il ciclo di legame e l'attivazione dell'ossigeno avvengono secondo un succedersi di stadi intermedi transienti, alcuni dei quali sono stati caratterizzati mediante indagini spettroscopiche EPR (Electron Paramagnetic Resonance), Mossbauer ed EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) in combinazione con altre tecniche di spettroscopia. Molto rimane da capire sui meccanismi di interazione con il metano dello stato intermedio reattivo del centro catalitico ($MMOH_Q$), la cui struttura viene riportata in **fig. 17**, e sul meccanismo della reazione di scissione del legame C—H.

Mutagenesi

Le MMO hanno meritatamente la fama di essere enzimi 'difficili'. I tentativi di mutagenesi (diretta) finora effettuati sul gene che le codifica sono stati ostacolati dalla scarsità di strumenti genetici adatti per la selezione su grandi numeri di mutanti; inoltre la stragrande maggioranza delle mutazioni descritte non ha portato ad aumenti significativi dell'attività enzimatica o all'acquisizione di caratteristiche favorevoli a impieghi industriali, quali potrebbero essere per esempio mutazioni che rendono gli enzimi indipendenti da cofattori esterni. Pertanto la mutagenesi delle MMO ha finora chiarito alcuni aspetti sul funzionamento degli enzimi, ma non ha ancora portato alla sintesi di varianti appetibili industrialmente. Dalla letteratura non risulta che sia ancora stato possibile applicare i sistemi di *directed evolution in vitro* alle MMO, vista l'assenza di sistemi efficienti di espressione e di *screening* dei geni codificanti questi enzimi.

Mutagenesi delle ossigenasi P450

Nel gruppo degli enzimi in grado di ossidare composti idrocarburici (ma non metano), la classe delle ossigenasi P450 si distingue per alcune caratteristiche che ne fanno un prototipo vantaggioso per applicazioni industriali future.

In primo luogo l'attività di alcune P450 (P450 BM-3) è indipendente dalla presenza di cofattori, l'enzima non è composto da subunità diverse che devono interagire con perdite di efficienza notevoli e l'attività ossidativa su substrati naturali delle P450 è centinaia di volte superiore a quella di altre alcano-monossigenasi. Il sito catalitico delle ossigenasi P450 contiene un anello porfirinico e il meccanismo di ossidazione del substrato differisce da quello delle MMO (**fig. 18**). In **fig. 19** è schematizzato un confronto tra alcuni passaggi essenziali della reazione ossidativa catalizzata dai due enzimi.

In secondo luogo, a differenza delle MMO, nelle P450 esistono sistemi di espressione genica adeguati per renderne possibile l'ingegnerizzazione e l'evoluzione *in vitro*. Sulla base di queste premesse, sono state generate mediante evoluzione *in vitro* nuove varianti P450, capaci di ossidare C_3-C_8, substrato non riconosciuto dall'enzima naturale, con attività superiore alle alcano-monossigenasi note (Glieder *et al.*, 2002). L'ingegnerizzazione

di questo biocatalizzatore ha quindi permesso di dirigere le caratteristiche vantaggiose della chimica ossidativa delle P450 verso l'utilizzazione selettiva di alcani corti. È ovvio che il passo successivo sarà indirizzato alla creazione di varianti in grado di catalizzare le reazioni ossidative metano-metanolo ed etano-etanolo; di fatto recentemente è stato riportato l'isolamento dei primi mutanti P450 attivi su etano (Meinhold *et al.*, 2005).

Processo di produzione biologica di metanolo

I processi biologici di produzione di alcol e di solventi sono spesso condizionati dalle rese di conversione, dalla tossicità del prodotto per il biocatalizzatore e dagli alti costi di fermentazione. Il metanolo è il prodotto della prima reazione nella catena di utilizzazione del metano da metanotrofi e può essere ritrovato nel mezzo acquoso di coltura dei batteri che esprimono livelli insufficienti del secondo enzima nella catena metabolica o nei quali questa attività viene parzialmente inattivata. I livelli di conversione tipici descritti per le MMO sono piuttosto bassi (*turnover rate* intorno a 200 molecole di substrato ossidate al minuto) e l'accumulo di intermedi di reazione è limitato in primo luogo dall'inefficienza di questo primo passaggio della catena metabolica e secondariamente dalla richiesta di ulteriore energia per il riciclo di ossidazione/riduzione dei cofattori. All'interno di questi limiti è stato proposto un processo in cui l'attività metanolo-deidrogenasica delle cellule viene inibita da alte concentrazioni di CO_2 (prodotto finale della reazione). In queste condizioni è stata riportata una produzione stabile di metanolo da cellule di *Methylosinus trichosporium* di 0,13 μmol/h (circa un quarto dell'attività metano-ossidativa delle cellule utilizzate; Xin *et al.*, 2004). L'attività metano-ossidante del ceppo utilizzato è però meno di un centesimo di quanto osservato in altri ceppi della stessa specie, per esempio in *Methylosinus trichosporium* 11131, di cui è stata infatti riportata la produzione di 100 μmol/h di metanolo da cellule immobilizzate (Metha *et al.*, 1991). Osaka Gas ha brevettato un processo basato sull'uso di metanotrofi in cui l'ulteriore ossidazione di metanolo a formaldeide viene inibita parzialmente da condizioni fermentative del processo (Tsubota *et al.*, 2002). Analogamente in Lee *et al.* (2004) viene riportata la produzione continua da *Methylosinus trichosporium* di circa 8 mM di metanolo in 36 ore (utilizzando formiato nel mezzo di coltura e 1:4 metano/aria), inibendo il consumo di metanolo con alte concentrazioni saline.

Clark e Roberto (2003) riportano un metodo fermentativo per la produzione di alcani idrossilati che utilizza una frazione di solvente apolare come carrier per l'idrogeno necessario a rigenerare i cofattori ridotti che coadiuvano l'attività enzimatica.

I processi che utilizzano varianti (sviluppate *in vitro*) di ossigenasi tipo P450 secondo i meccanismi descritti dal gruppo di Caltech (Glieder *et al.*, 2002; Meinhold *et al.*, 2005) e citati nei paragrafi precedenti, rientrano in un primo gruppo di brevetti piuttosto generali che riportano metodi utilizzabili nel processo di individuazione di mutanti più attivi nelle reazioni di ossidazione di alcani.

Lo sviluppo di processi basati su mutanti *in vitro* per la sintesi di composti ossigenati da alcani e altri derivati di origine fossile è anche uno degli obiettivi dichiarati di legami pluriennali tra industria biotech e alcune compagnie chimico-petrolifere.

fig. 18. Meccanismo di idrossilazione del substrato catalizzata da ossigenasi P450: il quadrato rappresenta il gruppo eme del centro catalitico (Urlacher *et al.*, 2004).

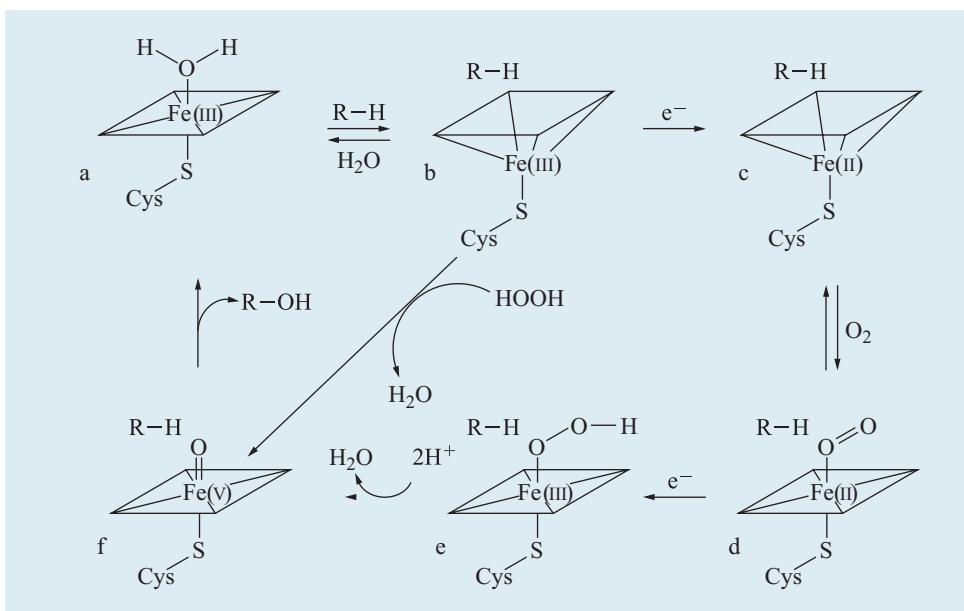
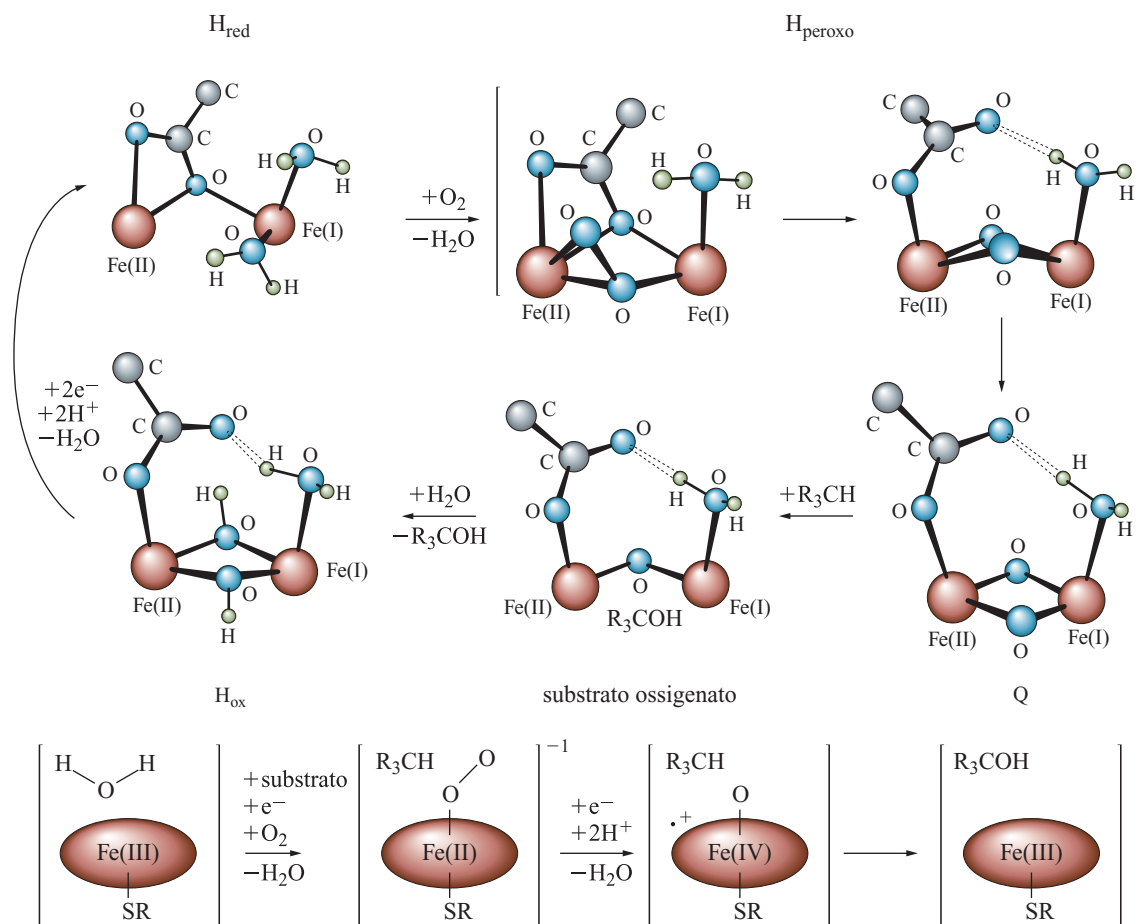



fig. 19. Confronto del meccanismo catalitico di ossidazione del substrato in MMO e ossigenasi P450 (Guallar *et al.*, 2002).

Produzione biologica di metanolo e di altri composti ossigenati da scarti della produzione agricola

La necessità di valorizzare gli scarti prodotti dalle attività umane come fonte potenziale di prodotti energetici è alla base della rivalutazione di iniziative sviluppate negli anni passati e poi abbandonate in tempi di sfruttamento esclusivo dei derivati petroliferi come fonte di energia. Tra questi, ricordiamo che la produzione di metanolo dalla termocombustione del legno è stata un processo utilizzato nel Novecento, poi soppiantato dalla produzione chimica da metano. Più recentemente sono stati sviluppati processi di produzione per via fermentativa di metanolo o etanolo da prodotti agricoli ricchi in zuccheri, per esempio gli scarti agricoli ad alto contenuto cellulosico derivanti dalla lavorazione del mais e della canna da zucchero. Tra i due alcol, la produzione di etanolo da grano appare favorita rispetto a quella di metanolo dalla stessa fonte.

La produzione di metanolo da scarti di barbabietola (a uso non alimentare) è oggetto di ricerca intensiva da parte di Atlantic Biomass Conversions in collaborazione con varie università e con l'USDA (United States Department of Agriculture) in un progetto basato sull'industria agricola nel North Dakota (USA). Il processo, per cui si prevede l'installazione di prototipi in raffinerie di zuccheri da barbabietole entro il 2007, è basato sull'uso di ceppi batterici sviluppati *in vitro* per l'utilizzazione efficiente di materia prima di scarto. Dalla frazione di scarto umida delle raffinerie statunitensi potrebbe essere prodotto, secondo Clark e Roberto (2003), un quantitativo di metanolo per uso energetico pari a 350 milioni di litri all'anno, comparabile a quanto ottenibile dalle raffinerie europee. In Europa il processo è materia di studio da parte di società biotecnologiche quali Biopract.

Le rese energetiche di biofuel (comprendenti additivi e biodiesel) da coltivazioni agricole, materia di dibattito acceso tra sostenitori e detrattori, sono sempre legate alle situazioni locali nel loro complesso e sembrano indicare in varie situazioni la possibile competitività dei biofuel con altre fonti di energia fossile. Per sostenere la competizione devono comunque essere

prese in considerazione iniziative con disponibilità di quantità adeguate di biomassa sul territorio.

Sistemi mimetici bioinorganici

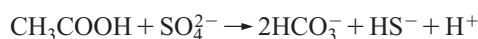
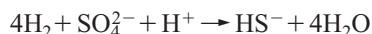
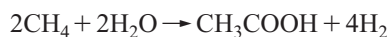
Per ovviare ad alcuni dei limiti naturali dei sistemi MMO, sono stati disegnati sistemi sperimentali ibridi (*Biomethanol* [...], 2004) o completamente inorganici (Astier *et al*., 2003) mirati alla reazione di ossidazione selettiva del metano in condizioni blande. Uno di questi sistemi prevede il trasferimento diretto di elettroni da un elettrodo alla subunità catalitica di sMMO purificata. In condizioni controllate (presenza di un enzima che regoli il livello di perossido di idrogeno), la reazione può avvenire a velocità confrontabili con quelle dell'enzima nativo. Mentre questo costituisce un vantaggio, riducendo la dipendenza del sistema produttivo dal cofattore NADH, il metodo di sintesi rimane basato su enzimi purificati, quindi poco stabili, suscettibili di ossidazione e labili nel tempo.

Nuovi sistemi ibridi basati sull'utilizzo di molecole shuttle di elettroni quali cobalto(II) sepulcrato tricloride o composti del rodio sono stati sperimentati con buoni risultati in abbinamento ad altre ossigenasi NADH-dipendenti, quali alcune P450 (Schwaneberg *et al*., 2000) e potrebbero essere utilizzati con le metano-ossigenasi.

Bioconversione del metano in assenza di ossigeno

L'ossidazione naturale del metano in ambienti anossici è mediata da microrganismi e funziona come importante reazione di controllo del flusso di metano dai sedimenti marini profondi verso l'atmosfera. Si stima che questo processo, mediato da consorzi microbici che utilizzano il solfato come ossidante, consumi il 5-20% del flusso di metano globale immesso nell'atmosfera ($20\text{-}100 \cdot 10^6$ t/a). In aggiunta all'importanza di questa reazione su scala globale nel ciclo del metano nella nostra era, se ne ipotizza un ruolo fondamentale anche durante l'evoluzione geochimica del pianeta, quando alte concentrazioni atmosferiche di gas serra controbilanciavano la scarsa irradiazione dal sole. Si ipotizza infatti che in quel periodo il gas atmosferico maggiormente responsabile dell'effetto serra fosse il metano (mentre i ritrovati geologici evidenziano basse concentrazioni di CO_2) e che pertanto il processo di ossidazione anaerobica del metano sia stato il modulatore principale del clima terrestre.

Nonostante studi estensivi, le basi del processo naturale rimangono elusive, il meccanismo di reazione non è ancora chiaro e le principali ipotesi rimangono aperte (Valentine e Reeburgh, 2000). Negli ultimi anni sono stati compiuti però progressi importanti: studi su sedimenti marini evidenziano la partecipazione di nuove classi di microrganismi, appartenenti al gruppo degli *Archea* e vicini filogeneticamente ai *Methanosarcinales*, come catalizzatori primari nella funzionalizzazione del metano, una reazione strettamente interdipendente dalla presenza e dalla attività in consorzio di archeobatteri e batteri solfato-riduttori. Le specie chimiche che favoriscono l'interdipendenza tra queste componenti del consorzio microbico sono ancora poco chiare ma coinvolgono probabilmente idrogeno e forse acetato o acido acetico. Le reazioni alla base della trasformazione di metanazione solfatodipendente, ipotizzate assumendo il trasferimento interspecie di idrogeno in acido acetico, sono:

$$2CH_4 + 2H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4H_2$$
$$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HS^- + 4H_2O$$
$$CH_3COOH + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^- + HS^- + H^+$$
$$2CH_4 + 2SO_4^{2-} \rightarrow 2HS^- + 2HCO_3^- + 2H_2O$$

La resa termodinamica del complesso di reazioni nel loro insieme è piuttosto bassa ma sarebbe favorita alle alte concentrazioni di metano caratteristiche delle fonti gassose a metano del fondo oceanico.

In conclusione, l'ossidazione biologica del metano in sedimenti anossici è un processo fondamentale a livello globale, attribuito ad archeobatteri che vivono in consorzi sintrofici con batteri solfato-riduttori e probabilmente legato a reazioni di conservazione dell'energia e di crescita batterica. Allo stato attuale, però, non è stato ancora possibile studiare le reazioni identificate in laboratorio in specie isolate e le osservazioni più importanti sono per ora a livello di misurazioni sul campo. Pertanto lo sfruttamento dei (bio)catalizzatori coinvolti nel processo di funzionalizzazione anaerobica del metano dipende strettamente dai risultati di ulteriori studi necessari alla comprensione di questo processo.

Prospettive

L'utilizzo di microrganismi interi per biocatalizzare reazioni ossidative soffre di alcune limitazioni dei sistemi enzimatici naturali: dipendenza della reazione da cofattori ridotti e complessità dei sistemi enzimatici multi-componenti. La risposta biotecnologica a queste limitazioni è duplice e riguarda: lo sviluppo di sistemi ospite ingegnerizzati per ottimizzare l'ambiente cellulare e favorire la reazione ossidativa, per esempio ottimizzando i livelli di espressione di cofattori e reduttasi; la creazione di varianti enzimatiche 'evolute' più attive o di enzimi più attivi su substrati di interesse poco utilizzati dall'enzima naturale.

Nel caso delle metano-monossigenasi entrambi i punti sono da sviluppare, con la possibile eccezione della recente sintesi di interessanti varianti dell'ossigenasi P450 B-3, attive su alcani corti e che possono essere sottoposte a mutagenesi per riconoscere il metano. È anche possibile intravedere sviluppi positivi nel sistema di espressione degli enzimi stessi, passaggio necessario per l'ingegnerizzazione di MMO, sfruttando per esempio

sistemi di espressione di ossigenasi simili (propanomonossigenasi) in specie facilmente ingegnerizzabili.

Infine, le reazioni ossidative di metano in assenza di ossigeno sono potenzialmente aperte allo sfruttamento per la sintesi di derivati, nei quali il carbonio da metano viene fissato in intermedi la cui natura non è ancora precisamente stabilita.

Bibliografia citata

Aitken C.M. *et al.* (2004) *Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs*, «Nature», 431, 291-295.

Anderson R.T., Lovley D.R. (2000) *Biogeochemistry. Hexadecane decay by methanogenesis*, «Nature», 404, 722-723.

Astier Y. *et al.* (2003) *Cofactor independent oxygenation reactions catalyzed by soluble methane monooxigenase at the surface of a modified gold electrode*, «European Journal of Biochemistry», 270, 539-544.

Beilen J.B. van *et al.* (2001) *Analysis of Pseudomonas putida alkane-degradation gene clusters and flanking insertion sequences: evolution and regulation of the alk genes*, «Microbiology», 147, 1621-1630.

Biomethanol from sugar beet pulp (2004), «Energy and Sustainable Development Magazine», May/June, 3, 15.

Boetius A. *et al.* (2000) *A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane*, «Nature», 407, 623-627.

Brown L.A. *et al.* (2002) *Slowing production decline and extending the economic life of an oil field: new MEOR technology*, «SPE Reservoir Evaluation and Engineering», 5, 33-41, SPE 75355.

Bryant S.L., Lockhart T.P. (2000) *Reservoir engineering analysis of MEOR*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exibition*, Dallas (TX), 1-4 October, SPE 63229.

Clark T.R., Roberto F.F. (2003) US Patent 2003203456.

Glieder A. *et al.* (2002) *Laboratory evolution of a soluble, self-sufficient, highly active alkane hydroxylase*, «Nature Biotechnology», 20, 1135-1139.

Guallar V. *et al.* (2002) *Quantum chemical studies of methane monooxigenase: comparison with P450*, «Current Opinion in Chemical Biology», 6, 236-242.

Harayama S. *et al.* (2004) *Microbial communities in oil-contaminated seawater*, «Current Opinion in Biotechnology», 15, 205-214.

Hitzman D.O., Dennis M. (2004) *New nitrate-based treatments control hydrogen sulfide in reservoirs*, «World Oil», 225, 51-55.

Larter S., Aplin A. (2003) *Mechanism of petroleum biodegradation and of caprock failure: new insights, applications of reservoir geochemistry*, in: Cubbitt J. *et al.* (edited by) *Conference abstracts. Geochemistry of reservoirs II. Linking reservoir engineering and geochemical models*, Geological Society of London, London, 3-4 February.

Lee S.G. *et al.* (2004) *Optimization of methanol biosynthesis from methane using M. trichosporium OB3b*, «Biotechnology Letters», 26, 947-950.

Leuthner B., Heider J. (2000) *Anaerobic toluene catabolism of Thauera Aromatica: the bbs Operon Codes for enzymes of beta oxidation of the intermediate benzylsuccinate*, «Journal of Bacteriology», 182, 272-277.

Lieberman R.L., Rosenzweig A.C. (2005) *Crystal structure of a membrane bound metallo-enzyme that catalyzes the biological oxidation of methane*, «Nature», 434, 177-182.

Lingthelm D.J. *et al.* (1991) *Reservoir souring: an analytical model for H_2S generation and transportation in an oil reservoir owing to bacterial activity*, in: *Proceedings of the Offshore European conference*, Aberdeen (UK), 369-378, SPE 23141.

Magot M. *et al.* (2000) *Microbiology of petroleum reservoirs*, «Antonie van Leeuwenhoek», 77, 103-116.

Meinhold P. *et al.* (2005) *Direct conversion of ethane to ethanol by engineered cytochrome P450 BM3*, «ChemBioChem», 6, 1765-1768.

Merkx M. *et al.* (2001) *Dioxygen activation and methane hydroxylation by sMMO: a tale of two irons and three proteins*, «Angewandte Chemie. International Edition in English», 40, 2782-2807.

Metha P.H. *et al.* (1991) *Methanol biosynthesis by covalently immobilized cells of Methylosimus trichosporium: butch and continuous studies*, «Biotechnology and Bioengineering», 37, 551-556.

Monticello D.J. (2000) *Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates*, «Current Opinion in Biotechnology», 11, 540-546.

Nivens D.E. *et al.* (2004) *Bioluminescent bioreporter integrated circuits: potentially small, rugged and inexpensive whole-cell biosensors for remote environmental monitoring*, «Journal of Applied Microbiology», 96, 33-46.

Parkes J. (1999) *Cracking anaerobic bacteria*, «Nature», 401, 217-218.

Pedersen K. (2000) *Exploration of deep intraterrestrial life: current perspectives*, «Microbiology Letters», 185, 9-16.

Peters K.E., Moldowan J.M. (1993) *The biomarker guide*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Rosenzweig A.C. *et al.* (1993) *Crystal structure of a bacterial non-haem iron hydroxy lase that catalyses the biological oxidation of methane*, «Nature», 366, 537-543.

Saunders D.F. *et al.* (1999) *Model for hydrocarbon microseepage and related near-surface alterations*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 83, 170-185.

Schumacher D. (1996) *Hydrocarbon induced alteration of soils and sediments*, in: Schumacher D., Abrams M.A. (edited by) *Hydrocarbon migration and its near surface expression. Outgrowth of the American Association of Petroleum Geologists research conference, Vancouver (Canada), 24-28 April 1994*, Tulsa (OK), AAPG Memoir 66, 71-89.

Schwaneberg U. *et al.* (2000) *P450 in biotechnology: zinc driven omega-hydroxylation of p-nitrophenoxydodecanoic acid using P450BM-3 F8-7A as a catalyst*,«Journal of Biotechnology», 84, 249-257.

So C.M. *et al.* (2003) *Anaerobic transformation of alkanes to fatty acids by a sulfate-reducing bacterium, Strain Hxd3*, «Applied and Environmental Microbiology», 69, 3892-3900.

SUNDE E. *et al.* (1993) *Field-related mathematical model to predict and reduce reservoir souring*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international symposium on oilfield chemicals*, New Orleans (LA), 1-5 March, 449-456, SPE 25197.

TSUBOTA J. *et al.* (2002) Japanese Patent JP 2003235546 to Osaka Gas co.

URLACHER V.B. *et al.* (2004) *Microbial P450 enzymes in biotechnology*, «Applied Microbiology and Biotechnology», 64, 317-325.

VALENTINE D.L., REEBURGH W.S. (2000) *New perspectives on anaerobic methane oxydation*, «Environmental Microbiology», 2, 477-484.

WENGER L.M. *et al.* (2002) *Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality*, «SPE Reservoir Evaluation & Engineering», October, SPE 80168.

WIDDEL F., RABUS R. (2001) *Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons*, «Current Opinion in Biotechnologies», 12, 259-276.

XIN J. *et al.* (2004) *Production of methanol from methane by methanotrophic bacteria*, «Biocatalysis and Biotransformation», 22, 225-229.

FRANCESCA DE FERRA

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

4

VETTORI ENERGETICI

4.1

Dalle fonti al mercato: vettori energetici

4.1.1 Introduzione

I moderni sistemi economici dipendono in misura sempre maggiore dalla disponibilità di energia, sia per il loro funzionamento sia, in particolare, per il loro sviluppo. Le diverse forme di energia, tuttavia, non si equivalgono, dal momento che si differenziano per la disponibilità, l'economicità, la fruibilità e l'efficienza rispetto all'uso finale.

Nessuna delle differenti fonti energetiche disponibili (fonti fossili, come il petrolio, il gas naturale, il carbone, i materiali fissili, e fonti rinnovabili, come l'energia solare, eolica, idrica, ecc.) è capace di soddisfare, tal quale, le necessità energetiche della società, strettamente correlate ai principali mercati corrispondenti: il mercato della fornitura di calore (o di freddo), quello della mobilità e dei trasporti e quello dei servizi accessori (meccanici, elettronici, ecc.). È quindi necessario introdurre forme di energia che possano garantire un miglior collegamento tra la disponibilità di fonti energetiche e la particolare utilizzazione richiesta: è proprio in questo ambito che i vettori energetici giocano il loro ruolo peculiare (Peet, 2004).

Il vettore energetico (*energy carrier*) è una forma di energia secondaria che si presta a essere trasportata (spesso mediante apposite reti) fino al luogo di utilizzazione (**fig. 1**): è costituito da una sostanza trasportabile che può facilmente rilasciare l'energia in essa contenuta (come nel caso dei combustibili solidi, liquidi o gassosi, il vapore, l'acqua calda, ecc.) o dall'elettricità (energia elettrica), il vettore che attualmente meglio permette di sfruttare il proprio contenuto energetico, prodotto dalle più svariate fonti primarie, in relazione alle necessità dell'utente finale.

In alcuni casi non è necessaria l'introduzione di un vettore energetico poiché la fonte primaria è sufficientemente versatile: per esempio, il gas naturale è capace di riscaldare le case, di alimentare gli autoveicoli, ecc., ma non è sempre la forma di energia più idonea per ogni impiego (non viene utilizzato nell'aviotrazione e nei trasporti marittimi, mentre è impiegato nell'autotrazione ma solo in percentuale limitata).

4.1.2 Ciclo di vita del vettore energetico

Le diverse fasi che sono coinvolte dalla generazione all'uso finale di un vettore energetico ne costituiscono il 'ciclo di vita'. Le operazioni fondamentali coinvolte nel ciclo di vita di un vettore energetico sono (**fig. 2**): *a*) generazione a partire dalla fonte primaria; *b*) trasporto; *c*) stoccaggio/immagazzinamento (quando richiesto); *d*) distribuzione; *e*) impiego finale (con conseguente impatto sull'ambiente, sia in termini locali sotto forma di emissioni, sia in termini globali di efficienza della conservazione

fig. 1. Dalle fonti primarie ai servizi energetici.

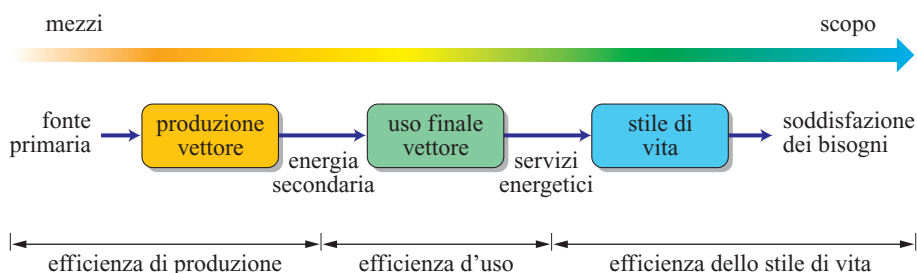
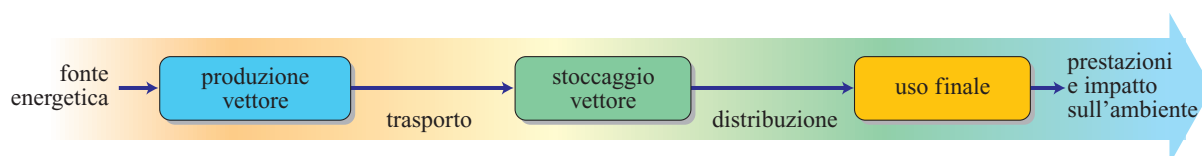



fig. 2. Ciclo di vita del vettore energetico.

dell'energia contenuta nella fonte primaria lungo tutto il ciclo di trasformazione).

Le operazioni non sono necessariamente eseguite nell'ordine riportato; per esempio, lo stoccaggio potrebbe anche precedere il trasporto, oppure potrebbe essere realizzato in corrispondenza dell'uso finale (come avviene nel caso dell'autotrazione). La connessione delle fonti energetiche al mercato comporta quindi scelte tecnologiche e strategiche per quanto riguarda i processi per ottenere i vettori, la logistica delle fonti e gli usi finali.

Prima di approfondire l'impatto delle differenti fasi sui diversi vettori, è utile passare in rassegna quali siano le forme di energia più utilizzate per alcuni usi finali. La **tab. 1** riporta i combustibili usati per i diversi impieghi, mettendo in evidenza anche i possibili combustibili alternativi attualmente proposti come vettori energetici (di origine sintetica) per un prossimo futuro (descritti più dettagliatamente nel seguito). Nella **tab. 2** sono invece messi a confronto i diversi combustibili (sia vettori sia fonti primarie) con i differenti impieghi finali, differenziandoli in base alla frequenza di utilizzazione su scala mondiale (è chiaro che, a seconda dell'area geografica in cui ci si trova e soprattutto del relativo grado di sviluppo, si possono riscontrare situazioni assai diverse). Ciononostante, per alcuni di questi combustibili, possono essere previsti usi di nicchia (non riportati in tabella).

Si possono fare alcune considerazioni:

- alcuni vettori sono dedicati a usi ben definiti: per esempio, l'utilizzazione della benzina e del gasolio diesel è dominante nell'autotrazione;
- alcune fonti possono essere direttamente utilizzate senza il passaggio intermedio di generazione del vettore energetico. Tra queste la più rilevante è sicuramente il metano; in realtà, si deve osservare che anche per il metano esiste uno stadio di trattamento del gas naturale per rimuovere sia il biossido di carbonio, l'azoto e il solfuro di idrogeno, sia gli idrocarburi superiori. Sarebbe quindi più corretto considerare il gas naturale come fonte energetica mentre il metano, commercialmente impiegato, dovrebbe essere considerato un vettore energetico;
- tra le fonti fossili, il petrolio greggio non ha praticamente alcun uso diretto ma viene convertito in raffineria nei diversi vettori liquidi che alimentano una buona parte degli usi finali;
- i vettori si distinguono anche per la diversa forma fisica: gassosa per metano e idrogeno; gas liquefatto per GPL (Gas di Petrolio Liquefatto) e DME (dimetiletere); liquida per tutti i derivati del petrolio, gli alcoli e il biodiesel; solida per alcuni altri combustibili; meno facilmente definibile nel caso dell'energia elettrica, per la quale il vettore vero e proprio è una corrente elettrica, cioè un flusso di elettroni.

Queste brevi considerazioni, riguardanti la catena di produzione, trasporto e impiego del vettore energetico, fanno capire come il successo che il petrolio ha avuto quale fonte energetica non è da attribuirsi solo alla sua elevata disponibilità ma anche, e forse soprattutto, alla facilità con cui i derivati idrocarburici liquidi possono essere trasportati, immagazzinati e distribuiti all'uso finale. Lo stato liquido permette, infatti, di ottimizzare la

tab. 1. Combustibili usati per impieghi finali
(in grassetto i combustibili proponibili in futuro come vettori energetici)

Riscaldamento (condizionamento)	Cottura	Usi industriali/civili	Autotrasporto	Trasporto aereo	Trasporto navale	Trasporto ferroviario
Metano, GPL, energia elettrica, legname, naphtha, carbone, gasolio, oli pesanti, solare termico, **biodiesel**	Metano, GPL, energia elettrica, legname, carbone, **DME**	Metano, GPL, energia elettrica, naphtha, carbone, gasolio, oli pesanti	Benzina, gasolio diesel, GPL, metano, energia elettrica, **idrogeno**, **metanolo**, **etanolo**, **biodiesel**, **DME**	Jet fuel, benzina avio	Marine diesel, bunker oil, benzina, **idrogeno**, **biodiesel**	Energia elettrica, diesel, carbone

tab. 2. Frequenza d'uso dei combustibili per i diversi impieghi finali
(in grassetto i combustibili alternativi proponibili in futuro come vettori energetici)

	Riscaldamento / condizionamento	Cottura	Usi civili/ industriali	Autotrasporto	Trasporto aereo	Trasporto navale	Trasporto ferroviario
Metano	+++	+++	++	+			
GPL	+	+++	++	+			
Naphtha (benzina)	+		+	+++	+	+	
Cherosene/ jet fuel	+		++		+++		
Gasolio (diesel)	++		++	+++		+++	+
Oli pesanti	++		+			++	
Carbone	+	(+)	+				+
Legname	+	+					
Energia elettrica	++	++	++	(+)			++
Solare (termico)	+						
Idrogeno	(+)	(+)	+	+	(+)	(+)	
DME		+		+			
Metanolo (etanolo)				+			
Biodiesel	+			+		(+)	

+++, di larghissimo impiego; ++, di impiego frequente; +, raramente impiegato; (+), di potenziale utilizzo ma non ancora impiegato

densità energetica per unità di volume (in **tab. 3** sono riportate diverse caratteristiche per alcuni dei vettori considerati) e ciò comporta grandi vantaggi per lo stoccaggio e la distribuzione del vettore. Di fatto, questo aspetto si riflette nel prezzo più elevato attribuito alla caloria 'liquida' rispetto alle calorie 'gassosa' e 'solida'.

Un vettore energetico ideale (Bossel *et al.*, 2003) potrebbe essere rappresentato da un liquido relativamente altobollente (sopra 80 °C) e bassofondente (sotto −40 °C); tali vettori rimarrebbero liquidi in ogni condizione climatica e a diverse altitudini. Di fatto, la benzina e il gasolio diesel sono eccellenti conferme di questa posizione; le loro proprietà fisiche sono quasi ideali per applicazioni nel campo del trasporto perché ottimizzano tutte le fasi a valle della produzione del vettore energetico: dal trasporto allo stoccaggio fino all'uso finale. Questa osservazione non deve però considerarsi come conclusiva, altrimenti non si spiegherebbe il grande successo che sta avendo il gas naturale, per il quale aspetti di tipo ambientale ed economici giocano un ruolo importante.

Nel seguito, i derivati liquidi del petrolio non saranno oggetto di particolare attenzione, poiché costituiscono in un certo senso il termine di riferimento: sono prodotti in raffineria, vengono trasportati per mezzo di navi, condotte o autobotti, vengono facilmente immagazzinati in serbatoi e distribuiti all'uso finale in maniera molto semplice. Non saranno trattati neanche i vettori solidi poiché sono impiegati come vettori solo nei paesi in via di sviluppo e in prospettiva questa area del mondo tenderà ad affrancarsi da tale impiego. L'attenzione sarà focalizzata solamente su alcuni vettori convenzionali (l'energia elettrica, il metano e il GPL) e verranno discussi le opportunità e i problemi per alcuni dei vettori alternativi di sintesi, quali l'idrogeno e gli alcoli (metanolo ed etanolo), con un cenno ai biocombustibili e al dimetiletere. Saranno presi in esame, in maniera sintetica, i diversi vettori lungo tutta la filiera, dalla produzione fino

tab. 3. Proprietà chimico-fisiche e motoristiche di diversi vettori energetici

	Benzina	Diesel	Biodiesel	Etanolo	Metanolo	DME	Propano	Butano	Metano	Idrogeno
Struttura chimica	$C_nH_{2,1n}$	$C_nH_{1,87n}$	$RCOOCH_3$	C_2H_5OH	CH_3OH	$(CH_3)_2O$	C_3H_8	C_4H_{10}	CH_4	H_2
Densità allo stato liquido (kg/m^3)	750	831	870	790	790	667	500	579	410 (LNG)	29 (200 bar)
Numero di cetano		40-55	49			76				
Numero di ottano	90-100			110	119		125	91	130	140
Punto di ebollizione (°C)	40-200	180-350	260-370	78,5	65	−25	−42	−0,5	−162	−253
Potere calorifico inferiore (massa) (MJ/kg)	45	43,5	36	27	20	28,8	46,4	45,7	49	120
Potere calorifico inferiore (volume) (MJ/l)	33,7	36,1	31	21	16	19,4	23	26	8,1	3,4
Temperatura di autoaccensione (°C)		316			464	350	457	430	540	

all'impiego finale, prestando attenzione anche agli effetti sull'ambiente; la produzione del vettore energetico, tuttavia, verrà esaminata in termini generali, essendo oggetto di trattazione nei capitoli successivi.

4.1.3 Vettori energetici convenzionali

Energia elettrica

La domanda di energia elettrica (e.e.) continuerà a crescere nei prossimi anni, sia nei paesi industrializzati sia nei paesi in via di sviluppo, a tassi medi superiori al 3% annuo. Come già osservato in precedenza, l'e.e. è il vettore energetico per antonomasia: nel seguito ne viene esaminata la filiera.

Produzione

L'e.e. può essere ottenuta, sia su grande sia su piccola scala, da fonti fossili (specialmente carbone, gas naturale e petrolio), da fonti fissili (energia nucleare) e da fonti rinnovabili (idroelettrica, eolica, fotovoltaica); presenta quindi il grande pregio di poter essere prodotta da un'ampia varietà di fonti.

Trasporto

Lo sviluppo del mercato elettrico dipende anche dallo sviluppo di tecnologie avanzate di trasmissione elettrica, già oggi indispensabili per soddisfare la crescita della domanda dei mercati liberalizzati. L'e.e. viene trasmessa dalle centrali di generazione all'utenza veicolata da correnti elettriche che fluiscono su cavi o linee così classificate: *a*) linee ad alta o altissima tensione (HV, High Voltage, o VHV, Very High Voltage) per lunghissime distanze; *b*) linee a media tensione (MV, Medium Voltage) con cavi interrati in aree urbane o nell'attraversamento di bacini; *c*) linee sospese a media tensione in città e in aree suburbane per medie utenze industriali e commerciali; *d*) linee di distribuzione a bassa tensione (LV, Low Voltage) per piccole utenze.

Nel mondo, la maggior parte degli attuali sistemi di trasmissione e di distribuzione dell'e.e. opera mediante corrente alternata, anche se i sistemi in corrente continua, in determinati ambiti, possono competere economicamente con i tradizionali sistemi a corrente alternata. Nel campo del trasporto i superconduttori ad alta temperatura potrebbero fornire vantaggi radicali ma, al momento, la tecnologia è ancora immatura.

È da sottolineare il fatto che i recenti black-out verificatisi in diversi paesi hanno posto al centro dell'attenzione la rete elettrica e la sua fragilità. In seguito al dispiegarsi dei processi di liberalizzazione è aumentata la richiesta di vettoriamento di e.e., con il conseguente incremento della probabilità di congestione (sovraccarico) delle reti di trasmissione, problema che sta diventando sempre più pressante in tutte le aree avanzate.

Stoccaggio

Al contrario del trasporto, che è consolidato ed efficiente, lo stoccaggio dell'e.e. rappresenta il punto debole di questo vettore energetico. L'e.e., una volta raggiunta l'utenza di destinazione, deve essere consumata immediatamente. Questo non significa che non esistano sistemi di stoccaggio dell'e.e. (Mazza e Hammerschlag, 2004): vi sono diverse tecnologie che coprono un'ampia gamma di applicazioni, da quelle in grado di sopperire entro frazioni di secondo alle variazioni/interruzioni di elettricità (*power quality*), a quelle che consentono di gestire la fornitura elettrica in funzione della domanda di mercato (*energy management*). Tali tecnologie sono chiamate in causa quando si vuole assicurare la continuità del servizio, per esempio ogni volta che si passa da un generatore di e.e. a un altro (*bridging power*).

Le applicazioni destinate alla power quality comprendono ultracapacitori, volani, magneti superconduttori e diverse tipologie di batterie tampone. Si riferiscono invece all'energy management quelle tecnologie che consentono di fornire e.e. per intervalli di tempo prolungati (dell'ordine delle ore) e di livellare il carico (*load levelling*) o smorzare i picchi di domanda (*peak shaving*), come il ripompaggio di acqua nei bacini idroelettrici, il pompaggio di aria compressa e le batterie a elettrolita fluido. Una quadro di queste opzioni è riportato in **fig. 3**.

I sistemi di accumulo/stoccaggio sono potenzialmente utili in quanto possono essere abbinati a fonti rinnovabili (come l'energia fotovoltaica e l'eolica) al fine di mitigarne le caratteristiche di intermittenza, nonché di assicurare il recupero dell'e.e. prodotta durante periodi caratterizzati da bassa domanda. I sistemi di stoccaggio basati su batterie (Linden e Reddy, 2002) trovano però la principale barriera negli elevati costi di investimento che ne limitano l'applicazione a mercati di nicchia. L'unica energia di tipo rinnovabile che ha invece risolto commercialmente questo problema è quella idroelettrica, dal momento che il sistema di ripompaggio dell'acqua in bacini idroelettrici è largamente diffuso (circa 100 GW installati nel mondo) e impiegato anche per generare elevate potenze (Donalek, 2003).

Usi e impatto sull'ambiente

Gli usi dell'e.e. sono molteplici e su scale molto diverse (v. ancora tabb. 1 e 2). L'impatto sull'ambiente è localmente molto positivo non avendosi, a differenza di altri vettori, alcuna emissione inquinante nel luogo in cui l'e.e. viene utilizzata.

Gas naturale

Come già osservato, il gas naturale è l'unica fonte energetica che presenta un uso equivalente a quello dei

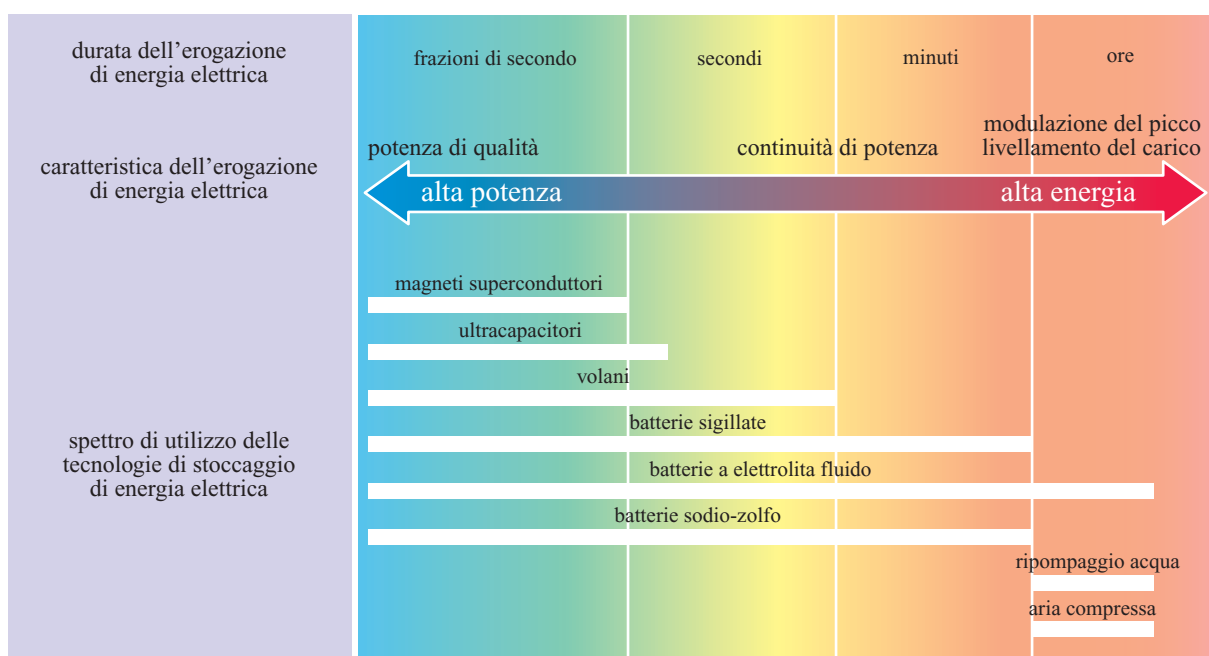



fig. 3. Sistemi di stoccaggio di energia elettrica.

vettori energetici: non ha senso in questo caso parlare strettamente di 'produzione' del vettore, anche se per trasformare la fonte in vettore sono necessari diversi trattamenti che possono essere più o meno spinti a seconda dell'uso finale. Mentre i gas acidi e gli inerti vengono generalmente sempre rimossi, gli idrocarburi superiori al metano, i cosiddetti 'liquidi da gas naturale', possono essere separati a monte oppure essere mandati direttamente all'applicazione finale.

L'attuale alta e costante crescita della domanda di gas naturale è sostenuta soprattutto dalla sua affermazione nella generazione elettrica in diverse aree del mondo; tale crescita costituisce però un deciso stimolo allo sviluppo di nuove infrastrutture di trasporto e distribuzione anche per usi diversi dalla generazione elettrica (v. ancora tab. 2).

Nel seguito saranno esaminati soprattutto i problemi connessi al trasporto e allo stoccaggio.

Trasporto

Un aspetto cruciale per l'affermazione del gas è proprio il costo di trasporto, alto rispetto a quello dell'olio, al punto da limitare in passato sia l'esplorazione sia lo sviluppo di un'economia energetica globale basata sul gas naturale. Anzi, la mancanza di alternative economicamente accettabili per l'evacuazione del gas associato, ormai non più bruciabile in torcia, condiziona talvolta la stessa produzione dell'olio.

Varie tecnologie competono per consentire il trasporto del gas su lunghe distanze: le condotte ad alta pressione e alta capacità (via terra o sottomarine), il gas naturale liquefatto (GNL), il gas naturale compresso (CNG, Compressed Natural Gas), la conversione del gas naturale in idrocarburi liquidi (GTL, Gas To Liquids) e il Gas To Wire (GTW).

Nei primi tre casi il mercato finale è sempre quello del gas naturale mentre nel caso del GTL è quello degli idrocarburi liquidi, soprattutto per l'autotrazione. La filiera tecnologica comporta la conversione chimica del gas naturale in carburanti, in particolare diesel (o intermedi per la petrolchimica), e permette soprattutto di valorizzare il gas remoto (*stranded gas*), che è presente in riserve verificate ma che non è immesso al consumo, perché tali riserve si trovano a distanze troppo elevate per consentire un trasporto economicamente sostenibile (Harries-Rees, 2004).

Il GTL, nella versione più classica, prevede la trasformazione del gas naturale in gas di sintesi (synges), il quale viene convertito in idrocarburi cerosi attraverso la reazione di Fischer-Tropsch (v. anche cap. 2.6); le cere sono poi trasformate in carburanti di qualità mediante hydrocracking; attualmente sono in via di realizzazione o annunciati vari progetti industriali che entro il 2010 dovrebbero immettere sul mercato circa 250.000 bbl/d di prodotti. In questo capitolo è rivolta maggiore attenzione all'approccio GTL che prevede la sintesi di prodotti ossigenati come metanolo o DME.

Per quanto riguarda il GTW, ove fossero convenienti e realizzabili sistemi di generazione di e.e. a bocca di pozzo, la soluzione ottimale sarebbe trasformare il gas in e.e. e trasportare quest'ultima, sfruttando tecnologie già disponibili come la trasmissione di e.e. ad alta tensione in corrente continua, per raggiungere elevate distanze (Subero *et al*., 2004).

Il modo più usuale di rifornire il gas ai mercati è però quello di costruire condotte che colleghino le riserve ai clienti finali: questo sistema richiede infatti una tecnologia relativamente semplice e comporta uno spreco energetico non superiore al 3%. Tuttavia non sempre ciò risulta fattibile, a causa dell'eccessiva distanza o per la presenza di vincoli geopolitici. In questi casi, quando si abbia un agevole accesso al mare, la principale alternativa può essere il GNL, anche se richiede costosi sistemi di liquefazione, trasporto e rigassificazione e comporta un dispendio energetico pari al 15% circa.

Nel seguito sono discusse brevemente le due opzioni, focalizzando l'attenzione sugli aspetti di trasporto e di stoccaggio più tipici del vettore energetico; viene esaminata brevemente anche l'opzione del gas naturale compresso, che potrebbe imporsi a breve periodo in situazioni particolari.

Condotte ad alta pressione. Nel trasporto via terra, il vincolo della distanza (il limite è in genere intorno a 2.000 km) può essere attenuato mediante l'adozione di acciai ad alto grado (X80, X100 o X120), che permettono il trasporto del gas in condotte ad alta pressione (fino a 150 bar), tecnologia indispensabile per lo sfruttamento di campi di gas in aree interne e remote (come Alaska, Canada, Siberia, ecc.).

Questi sistemi operanti ad alta pressione, per risultare economici, devono trasportare grandi volumi di gas, utilizzando condotte di dimensioni tali da non richiedere sostanziali modifiche dei processi di fabbricazione: diametri nominali da 48 a 56 pollici (122-142 cm) e spessori da 20 a 32 mm. Ciò impone l'impiego di pressioni di trasporto più elevate (100-150 bar contro 70-80 bar delle tradizionali), permettendo quindi, almeno in linea di principio, di trasportare per uno stesso diametro una massa circa doppia (Bruschi, 2004).

A parità di costo dell'unità calorica trasportata, il trasporto ad alta pressione si colloca a distanze superiori a quelle delle condotte tradizionali e decisamente di interesse per il mercato. La **fig. 4** mostra il campo di applicazione delle varie tecnologie attualmente impiegate per il trasporto del gas, in relazione a volume e distanza. Si deduce che il trasporto di gas ad alta pressione in condotte a terra, così come da decenni nelle condotte sottomarine, può essere una soluzione competitiva su distanze addirittura superiori a 3.000-4.000 km.

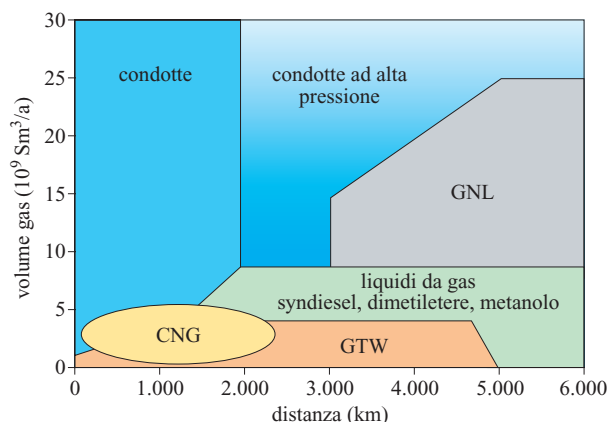



fig. 4. Opzioni per il trasporto del gas naturale al mercato.

Gas naturale liquefatto. Il GNL è una miscela liquida di idrocarburi composta principalmente da metano ma che può contenere piccole quantità di etano, propano e azoto; ha una temperatura di ebollizione, alla pressione atmosferica, pari a −160 °C (Johnson, 2005).

Gli investimenti nella catena del GNL sono ingenti; negli anni Novanta, una serie di innovazioni tecnologiche e di ottimizzazioni di processo ha comunque comportato una notevole riduzione dei costi. Sebbene la tecnologia sia ritenuta matura, le linee strategiche della ricerca tecnologica sono focalizzate sulla riduzione dei costi lungo tutta la filiera GNL, al fine di renderla sempre più competitiva rispetto al trasporto attraverso condotte. La catena tecnologica del GNL (**fig. 5**) comprende anzitutto il pretrattamento del gas naturale per rimuovere i componenti che possono compromettere il successivo processo di liquefazione (vapor d'acqua, CO_2, H_2S e idrocarburi pesanti) o danneggiare gli impianti (mercurio). La liquefazione è ottenuta mediante refrigerazione a pressione atmosferica, con trasferimento di calore a un fluido di raffreddamento attraverso superfici di scambio termico. Il GNL viene poi stoccato in serbatoi coibentati a temperature di −162 °C e pressioni leggermente superiori a quella atmosferica. I sistemi di stoccaggio appartengono a tre categorie: nel contenimento singolo solo la parete interna dei serbatoi deve avere i requisiti richiesti per le basse temperature mentre la funzione della parete esterna è quella di supporto dell'isolante termico e non quella di impedire le perdite di liquido; nel contenimento doppio la parete esterna deve contenere le perdite di liquido, ma non quelle di vapore; nel contenimento pieno la parete esterna deve contenere le perdite sia di liquido sia di vapore. Il trasporto marittimo del GNL richiede navi apposite con capacità che oggi raggiungono 150.000 m^3 ma che potranno raggiungere nel prossimo futuro 215.000 m^3 (Chabrelie, 2004). Il Qatar, che detiene alcune delle maggiori riserve di gas, ha programmato nei prossimi cinque anni un investimento pari a 15 miliardi di dollari per aggiungere 70 unità alla sua flotta, al fine di aumentarne l'esportazione. La filiera prevede alla fine lo scarico del GNL dalle navi, di nuovo lo stoccaggio in serbatoi e il pompaggio alle unità di rigassificazione, di norma operato attraverso pompe 'primarie' a bassa prevalenza, situate direttamente all'interno dei serbatoi e immerse nel GNL, seguite da pompe 'secondarie' per la compressione del liquido fino alla pressione finale richiesta dall'utenza.

Nella catena del GNL l'impianto di produzione, il sistema di liquefazione, la flotta per il trasporto e il terminale di rigassificazione sono dimensionati in modo tale da soddisfare al meglio i requisiti specifici del progetto stesso.

Gas naturale compresso. In caso di disponibilità di riserve di gas prossime a mercati con volumi limitati di domanda potenziale, potrebbe trovare applicazione un'innovazione tecnologica che rivendica il trasporto di CNG a costi competitivi rispetto al GNL o alle condotte sottomarine (Economides *et al.*, 2005). Si tratta di una serie di contenitori in materiale composito al cui interno sono collocati tubi a serpentina di piccolo diametro, realizzati in acciaio ad alta resistenza, che fungono da serbatoio; i materiali impiegati consentono di aumentare il rapporto in massa gas/container.

Al momento, non sono ancora stati realizzati grandi progetti basati sul CNG, ma tale soluzione potrebbe rappresentare una valida alternativa alla reiniezione del gas, particolarmente nel caso di gas associato in produzioni offshore (*CNG gains* [...], 2005). Attualmente, il CNG trova una delle sue più importanti applicazioni come carburante pulito per il mercato dell'autotrazione (nel mondo sono in circolazione oltre 3,3 milioni di autoveicoli che utilizzano il CNG).

Stoccaggio

Prescindendo dalle filiere del GNL e del CNG, il gas naturale può essere stoccato in maniera diversa a seconda delle quantità in gioco: dai grandi pozzi che fungono

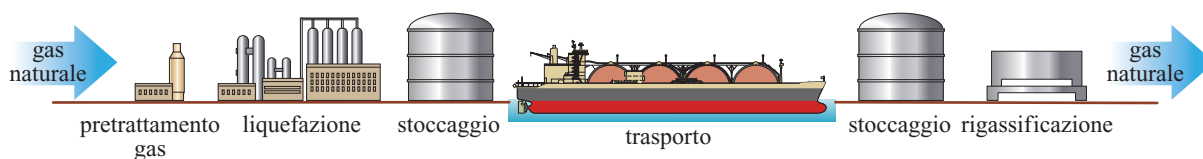



fig. 5. Filiera tecnologica del GNL.

anche da riserva strategica per l'uso di questa risorsa ai piccoli serbatoi delle autovetture alimentate a gas. Malgrado le caratteristiche chimico-fisiche di questo vettore, lo stoccaggio non risulta essere un problema ed è suscettibile di ulteriori miglioramenti, soprattutto per i piccoli serbatoi, mediante l'impiego di materiali adsorbenti porosi, spesso a base di carbone (Lozano Castellò *et al*., 2002).

Gas di petrolio liquefatto

Il GPL, miscela a contenuto variabile di propano e butani, è un prodotto dell'industria della raffinazione e, in misura crescente, di quella della lavorazione della frazione umida del gas naturale; sebbene assai promettente, sia da un punto di vista economico sia per le proprietà ambientali, i limitati volumi di produzione ne indirizzano l'impiego verso settori specializzati.

Su scala mondiale il GPL derivante da gas naturale rappresenta circa il 60% del mercato. Una fonte crescente di GPL proviene dai progetti GNL, la cui affermazione sul mercato provoca di ritorno la produzione di quantità sempre maggiori di GPL provenienti dal trattamento del gas associato.

Il GPL è impiegato principalmente quale combustibile per usi domestici, civili o industriali: la gran parte di questa domanda riguarda aree (Cina, India, ecc.) dove risiedono più di 3,5 miliardi di persone, circa il 56% della popolazione mondiale (una crescita economica in queste aree avrà un impatto evidente sul mercato del GPL); una parte minore ma assai significativa è destinata all'uso come materia prima per derivati petrolchimici (etilene, propilene, ecc.) o per componenti per carburanti quali il metil-*ter*-butiletere (MTBE) e l'isoottano; una parte ancora minore è impiegata nell'autotrazione. Nei diversi usi finali, il GPL si caratterizza sempre per le sue basse emissioni.

I mercati del GPL sono in continua espansione, soprattutto a est del Canale di Suez: il Giappone è il principale paese importatore, seguito a breve distanza dalla Cina; il Medio Oriente è invece il principale esportatore (Chandra *et al*., 2005).

Produzione

Come nel caso del gas naturale, anche per il GPL la produzione consiste essenzialmente in processi di separazione dalle correnti da cui proviene. Si deve sottolineare però che una buona parte del GPL prodotto in raffineria è un sottoprodotto di diversi processi di raffinazione (FCC, Fluid Catalytic Cracking, coking, hydrocracking, ecc.).

Trasporto

Su lunga distanza, il GPL viene generalmente trasportato su navi, che hanno una capienza sempre maggiore e raggiungono oggi capacità intorno a 85.000 m^3 (Hatta, 2004). Sono note anche esperienze di trasporto su lunga distanza via condotta, per esempio nei territori dell'ex Unione Sovietica (sebbene attualmente sia preferito il trasporto ferroviario); di recente una condotta di quasi 300 km è stata realizzata in Amazzonia (Wertheim, 2005).

La movimentazione del GPL tramite bombole rende questo prodotto particolarmente interessante per un impiego in paesi dove non esiste un'adeguata rete di distribuzione, per esempio del gas, ovvero quando le distanze sono elevate o le situazioni geografiche sono impervie oppure, più in generale, nei paesi in via di sviluppo. Proprio per questa ragione, il GPL viene considerato un *transition fuel*, adatto per paesi che si stanno avvicinando a livelli di sviluppo più elevati.

Stoccaggio

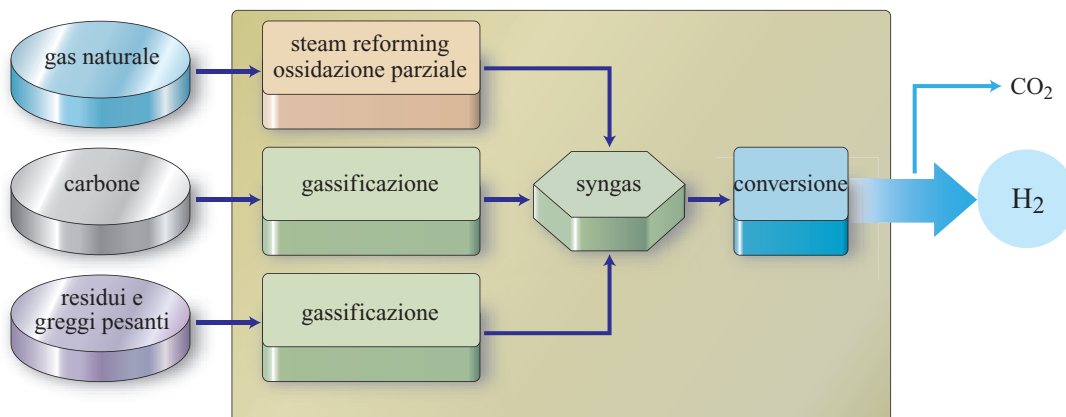
Considerata la natura liquida (in leggera pressione) del GPL, lo stoccaggio non presenta problematiche particolari, se non per gli aspetti di sicurezza che richiedono comunque la massima attenzione, anche se le tecniche di controllo sono ormai consolidate.

4.1.4 Vettori energetici innovativi

Idrogeno

In questi ultimi anni, l'idrogeno è stato posto al centro dell'attenzione dell'opinione pubblica come possibile 'stella polare' di un nuovo futuro energetico (Coonitz e Hanson, 2004; Kennedy, 2004). Le ragioni di tanta attesa sono sicuramente ascrivibili al fatto che il ricorso alle fonti fossili viene individuato come una delle principali cause di inquinamento dell'ambiente, su scala sia globale sia locale (assumendo anche che questo tipo di inquinamento non sia rimediabile o mitigabile), mentre l'idrogeno (che se bruciato produce solo acqua) viene percepito come la soluzione definitiva per affrancarci dalle fonti fossili e dall'economia 'al carbonio'. Inoltre, l'idrogeno, il cui stoccaggio è, almeno in linea di principio, più semplice rispetto a quello dell'energia elettrica, potrebbe rappresentare una soluzione per il problema dell'intermittenza con cui l'energia elettrica è generata dalle fonti rinnovabili. Si produce idrogeno da queste fonti, lo si immagazzina e poi lo si può trasformare in e.e. quando lo si desideri.

L'idrogeno è di certo molto abbondante in natura ma non è mai presente allo stato libero, bensì in forma combinata e per di più in molecole molto stabili come acqua, metano, idrocarburi superiori, ecc.; per produrre tale vettore energetico, cioè per estrarlo da queste molecole, è quindi necessario spendere energia proveniente da fonti primarie. Tra i principali vantaggi dell'idrogeno sono sicuramente da ricordare la combustione assai pulita (al massimo solo qualche emissione di NO_x) e la possibilità

fig. 6. Idrogeno: mappa tecnologica da fonti fossili.

(insieme a metanolo ed etanolo) di impiego diretto nella cella a combustibile (*fuel cell*), dispositivo energetico estremamente efficiente che permette di ottenere emissioni nulle (nel caso di impiego di idrogeno) e rendimenti energetici tali da compensare parzialmente l'energia spesa nello stadio di generazione dell'idrogeno stesso.

Produzione

Uno dei grandi vantaggi dell'idrogeno è che può essere prodotto non solo da numerose fonti energetiche, sia fossili (**fig. 6**) sia rinnovabili (**fig. 7**), ma anche da energia nucleare, tanto mediante *splitting* termochimico diretto dell'acqua, quanto attraverso la produzione intermedia di e.e. (analogamente a quanto descritto in fig. 7 per le fonti rinnovabili).

Molti metodi di produzione sono consolidati e disponibili su larga scala (soprattutto quelli da fonti fossili); l'unico problema potrebbe essere la loro economicità rispetto a un uso energetico su larga scala. D'altra parte l'idrogeno è già prodotto e impiegato su larga scala nell'industria della raffinazione e in quella chimica; l'unica differenza rispetto a un uso energetico è che, nella maggior parte dei suoi impieghi, viene consumato subito dopo essere stato generato, per esempio in raffinazione e nelle sintesi di metanolo e ammoniaca, senza affrontare pertanto i problemi di trasporto, distribuzione e stoccaggio.

A puro titolo di curiosità, lo stesso gas di sintesi (miscela di CO e H_2), da cui spesso l'idrogeno viene prodotto, costituisce un vettore energetico; anzi, era già stato utilizzato, sotto il nome di gas di città, come vettore di impiego cittadino, ma la sua notevole tossicità, causata dall'elevato tenore di monossido di carbonio, e il suo processo di produzione più diffuso (gassificazione del carbone) ne avevano poi sconsigliato l'uso.

Trasporto e distribuzione

Esiste già una rete di distribuzione per gli attuali usi industriali dell'idrogeno, consistente in brevi gasdotti o limitati trasporti su strada in bombola. Per un'applicazione estensiva dell'idrogeno occorre però immaginare un'adeguata rete di gasdotti per le aree a elevata domanda e collegamenti su strada per le aree a bassa domanda, come quelle rurali.

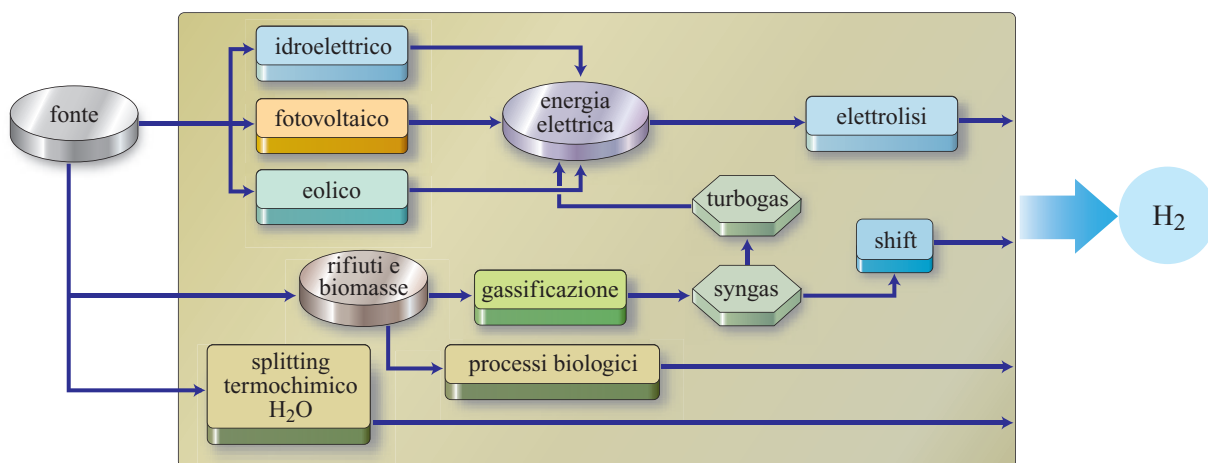



fig. 7. Idrogeno: mappa tecnologica da fonti rinnovabili.

Da un punto di vista chimico-fisico, l'idrogeno presenta caratteristiche analoghe al metano e non se ne differenzia molto per quanto riguarda le problematiche associate al suo trasporto (anche se la minor densità energetica implica una minore capacità di flusso): sorgono però ulteriori complicazioni legate alla necessità di impiegare materiali più sofisticati per evitare fenomeni di infragilimento (*embrittlement*). Un altro vincolo per l'utilizzazione di idrogeno nelle reti di distribuzione del gas naturale è costituito dall'impossibilità di impiegare le stesse stazioni di compressione, a causa del diverso comportamento dei due gas proprio nella fase di compressione (Bechis, 2003). Sono inoltre da considerare alcuni problemi non ancora risolti, come l'odorizzazione dell'idrogeno e la mancanza, al momento, di adeguate normative (Birgisson e Lavarco, 2004): questi ostacoli non sono però insormontabili.

Per quanto riguarda più strettamente la distribuzione, potrebbero affermarsi due modelli: il primo, centralizzato, che prevede la produzione di idrogeno in grandi centrali (possibilmente accoppiata a sequestrazione di CO_2) e poi la sua movimentazione tramite condotte; il secondo, decentralizzato, che prevede invece la produzione di idrogeno su piccola scala (sia da reforming di gas naturale sia tramite elettrolizzatori) direttamente presso le stazioni di servizio. È verosimile attendersi l'affermazione di questo secondo modello in tempi più brevi per poi passare a quello centralizzato quando l'economia dell'idrogeno sarà più matura.

Stoccaggio

Qualunque sia il modello di distribuzione scelto, bisognerà affrontare il problema del suo immagazzinamento, su grande o su piccola scala, per esempio nei serbatoi degli autoveicoli. L'idrogeno può essere immagazzinato ad alta pressione (350-700 bar) e questo sembra essere, al momento, il metodo più affidabile; altrimenti può essere liquefatto e immagazzinato in contenitori criogenici. Sono anche allo studio soluzioni più avanzate, quali gli idruri metallici, che a elevata temperatura si decompongono liberando l'idrogeno, o gli idruri chimici, oppure l'adsorbimento su carbone attivo (Jacoby, 2005). Tuttavia nessuna di queste tecnologie sembra, per ora, soddisfare i criteri di stoccaggio desiderati dai produttori e dagli utenti (Zorzoli, 2004); infatti:

- lo stoccaggio in fase gassosa è una tecnologia matura ma ancora troppo dispendiosa in termini di peso, volume e costi, quindi non particolarmente adatta all'utilizzazione su veicoli;
- lo stoccaggio in fase liquida ha una migliore efficienza volumetrica, che lo renderebbe più idoneo a un uso su veicoli, ma la complessità nel maneggiare l'idrogeno liquido, le perdite durante lo stoccaggio e l'energia richiesta per la liquefazione (circa 1/3 del contenuto energetico dell'idrogeno stesso) ne rendono difficile, e comunque lontano, lo sbocco commerciale;
- gli idruri metallici consentono lo stoccaggio a bassa temperatura e con ragionevole efficienza volumetrica, ma sono pesanti e la gestione del loro riscaldamento a bordo del veicolo pone non pochi problemi;
- gli idruri chimici (sodio boridruro, ecc.) presentano problemi di costo, di riciclo, di efficienza energetica e di infrastrutture;
- l'adsorbimento è la tecnologia emergente ma la conoscenza del processo e quella dello sviluppo dei materiali è ancora nella fase di approfondimento; risultati assai contraddittori sono stati ottenuti con nanotubi e nanofibre di carbonio e, al momento, sembra prevalere lo scetticismo su questo approccio.

Per le soluzioni innovative la durata dei materiali e la velocità di rilascio dell'idrogeno vanno inoltre provate per migliaia di cicli di carico/scarico; poiché ci si muove su un terreno fondamentalmente ignoto, il futuro è ancora incerto.

Uso finale

L'altra grande prerogativa dell'idrogeno è la sua elevata versatilità di utilizzazione sia nella produzione centralizzata o distribuita di energia elettrica, sia nel campo della mobilità, tanto per autovetture a combustione interna quanto a cella a combustibile. Le basse emissioni allo scarico rendono assai interessante questo tipo di combustibile.

Prospettive

Nella comunità scientifica, e non solo, vi è un grande dibattito sul ruolo futuro dell'idrogeno (*Competing* [...], 2005). È possibile che l'idrogeno arrivi a costituire un'alternativa all'impiego delle fonti energetiche di origine fossile, ma soltanto in una prospettiva di lungo periodo, rimanendo per ora irrisolti alcuni problemi (in particolare il costo di produzione e stoccaggio); la riduzione dei costi richiede poi molta innovazione tecnologica. Inoltre, dovrà sempre competere da una parte con l'energia elettrica, che è assai più consolidata sul mercato da un punto di vista infrastrutturale (Mazza e Hammerschlag, 2004; Beretta e Pedrocchi, 2005), e dall'altra con i biocarburanti, che ne sfruttano gli stessi presupposti (derivati da energia rinnovabile) ma che, come descritto nel seguito, ne semplificano in maniera considerevole la logistica.

Metanolo

Metanolo ed etanolo sono stati spesso proposti come carburanti sintetici di interesse. Mentre il metanolo, di facile sintesi (da gas naturale mediante reforming e conversione del gas di sintesi) e più economico, è stato oggetto principalmente di tentativi dimostrativi, l'etanolo, ottenuto da colture zuccherine (canna da zucchero, mais,

paglia, prodotti di scarto dall'agricoltura, ecc.) è stato ed è utilizzato come carburante per autotrazione, specialmente in Brasile e negli Stati Uniti.

Essendo carburanti liquidi, presentano una notevole semplificazione per quanto riguarda le fasi relative al trasporto e allo stoccaggio, anche se la loro natura idrofila può far insorgere nuovi problemi; negli Stati Uniti l'etanolo possiede una rete di distribuzione diversa da quella della benzina e viene aggiunto a quest'ultima solo prima della distribuzione finale alla pompa (proprio per evitare problemi di contaminazione da acqua o di smiscelamento di fasi).

La trattazione che segue è dedicata al metanolo, mentre l'etanolo è trattato tra i biocarburanti. Il metanolo si candida a essere uno dei più versatili intermedi per la valorizzazione del gas naturale, come alternativa all'import dello stesso gas. L'efficiente tecnologia di produzione, via gas di sintesi, ne permette infatti uno sfruttamento ottimale in termini di uso di carbonio e idrogeno; quando prodotto su larga scala (7.500-10.000 t/d) da gas a basso costo ($\leqslant$1 \$/MBtu), il costo di produzione può essere assai basso (intorno a 100 \$/t). Grazie alla sua natura liquida (Silver, 2003), può essere facilmente immagazzinato e trasportato con navi di enorme capacità (già ora intorno a 100.000 t, ma anche di più in futuro).

Attualmente il metanolo ha soprattutto un impiego chimico come intermedio per la sintesi di formaldeide e acido acetico. Può però essere utile per diverse applicazioni nel campo energetico:

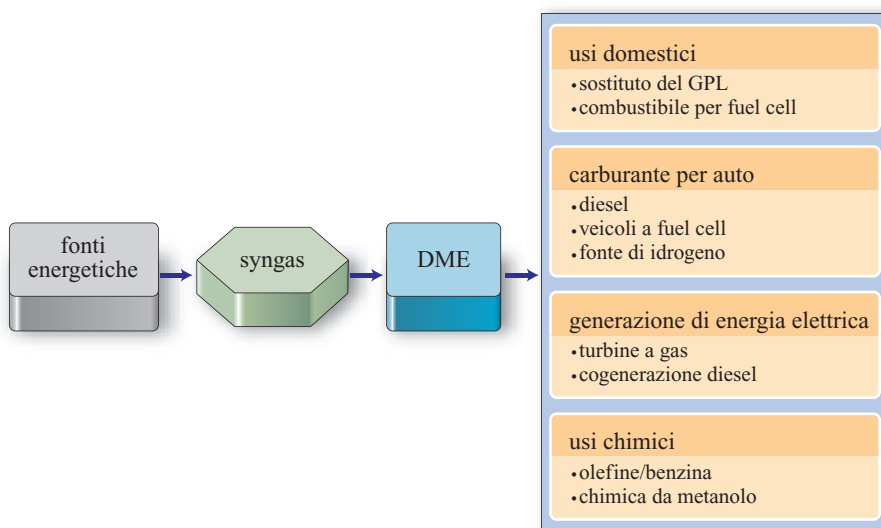
- come combustibile per centrali di potenza: le emissioni delle turbine alimentate a metanolo sono sostanzialmente in linea con quelle alimentate a gas naturale e l'impiego del metanolo potrebbe essere economicamente competitivo rispetto al GNL, almeno in alcuni casi specifici (Pollesel *et al*., 2005);
- come componente per benzine: sebbene negli anni Ottanta sia stato impiegato direttamente come additivo e all'inizio degli anni Novanta addirittura come carburante alternativo (esperienza californiana), il metanolo è entrato nel campo dei carburanti principalmente per via indiretta come precursore dell'MTBE, noto componente per benzine. Il mercato dell'MTBE è entrato recentemente in una fase recessiva, a causa dei problemi di biodegradabilità e di inquinamento delle falde acquifere negli Stati Uniti (Di Girolamo *et al*., 2005), ma il metanolo non impiegato nella sintesi dell'MTBE potrebbe rapidamente trovare spazio nella produzione del biodiesel, il cui mercato è invece in forte ascesa (v. oltre);
- come intermedio per carburanti: già negli anni Ottanta era stata proposta la conversione del metanolo con catalizzatori zeolitici in benzina (processo Mobil), ma tale approccio diventò rapidamente non economico a causa del crollo del prezzo del greggio a partire dal 1986; ora questo procedimento potrebbe trovare nuovo interesse in seguito all'individuazione di catalizzatori che permettono di sintetizzare selettivamente etilene e/o propilene e poi di convertirli in carburanti di qualità, mediante oligomerizzazione di tali olefine (Koempel *et al*., 2005);
- come combustibile per celle a combustibile in cui il metanolo può alimentare le celle direttamente o indirettamente tramite la formazione di idrogeno; nel caso di alimentazione diretta, diversi problemi devono ancora essere superati, soprattutto per l'elevato trafilamento (*crossover*) del metanolo attraverso la membrana polimerica delle celle a combustibile. Un mercato promettente si potrebbe aprire soprattutto per le applicazioni 'portatili' (in sostituzione delle batterie per computer, per telefoni cellulari, ecc.); alla fine del 2004, sono stati annunciati da Toshiba (e anche da Smart Fuel Cell) prototipi alimentati a metanolo con una nuova configurazione del progetto della cella che dovrebbe evitare il crossover del metanolo (Baker *et al*., 2005);
- come riserva indiretta di idrogeno, che potrebbe essere facilmente ottenuto dal metanolo mediante reforming. Applicazioni di questo tipo si possono riscontrare per esempio con il processo Topsøe Methanol To Shift (MTS), nel quale il metanolo viene alimentato in un impianto a idrogeno direttamente al reattore di *water gas shift* (conversione del gas d'acqua), massimizzando la produzione di idrogeno (Kane e Romanow, 2004).

Anche se più volte è stata invocata, negli ultimi trenta anni, una nuova economia al metanolo (Olah, 2004), questo prodotto non è ancora riuscito ad affermarsi completamente come vettore energetico, se non come derivato, forse perché le sue caratteristiche di liquido tossico e velenoso hanno sempre rappresentato un grande ostacolo alla sua penetrazione; in realtà molti altri combustibili, presenti sul mercato, sono assai più pericolosi.

Dimetiletere

È assai recente l'interesse per l'impiego di DME come combustibile alternativo per diversi usi (**fig. 8**): quale combustibile per generazione di potenza, come combustibile domestico, in motori diesel come possibile sostituto del gasolio diesel convenzionale o come combustibile per celle a combustibile (Peckham, 2004; Fleisch e Sills, 2005).

La spinta principale per l'impiego di questo composto è rappresentata dal fatto che può essere prodotto (similarmente al metanolo) in maniera economica e su larga scala da gas naturale, specialmente in situazioni dove si dispone di grandi quantità di gas naturale a costo praticamente zero o quasi (per esempio, gas associato che non può più essere bruciato in torcia) e non esistono mercati sufficientemente vicini per rendere fattibile l'installazione della tipica industria del gas naturale. In questi casi

fig. 8. DME e sue applicazioni.

potrebbe essere vantaggioso trasformare gas naturale in liquidi e trasportare questi ultimi per nave. In casi specifici (dipendenti anche dalla distanza intercorrente tra il luogo di produzione e quello di impiego) potrebbe essere dunque conveniente produrre e impiegare il DME.

Il DME presenta proprietà chimico-fisiche assai simili al GPL (ma un minor potere calorifico) e potrebbe in parte sostituirlo in diversi impieghi (per esempio, quello domestico), mentre in altri, almeno in linea di principio, potrebbe sfruttarne la rete di distribuzione preesistente. Come per il GPL, la movimentazione del DME tramite bombole lo rende particolarmente interessante per un impiego in paesi in via di sviluppo, dove non esiste una rete di distribuzione adeguata.

Rispetto al DME puro, una miscela DME/GPL presenta il vantaggio di possedere un contenuto energetico maggiore. Come illustrato in **fig. 9**, il potere calorifico della miscela dipende linearmente dalla proporzione dei due componenti.

Dal punto di vista del diverso contenuto energetico delle molecole, una stessa bombola con DME al posto di GPL (50% C_3/50% C_4) contiene il 23% in peso in più di prodotto e pesa complessivamente il 12% in più della stessa bombola contenente solo GPL, fornendo al contempo il 23% di energia in meno (se si impiegassero miscele DME/GPL, queste differenze si ridurrebbero in funzione del contenuto di DME); il grado di riempimento delle bombole che impiegano DME può però giungere anche all'85% (contro l'80% del GPL), diminuendo quindi almeno in parte il divario energetico tra una bombola riempita con DME rispetto a una con GPL.

Esiste una consolidata esperienza sull'uso di DME come propellente, sostitutivo dei CFC (clorofluorocarburi), negli spray; non vi sono sostanzialmente problemi riguardo il suo comportamento sia nell'atmosfera sia nella stratosfera (Ministerie van Volkshukvesting, 1985): il DME è infatti un composto non tossico, non cancerogeno, non corrosivo e piuttosto inerte.

Produzione

Il DME può essere prodotto da gas naturale per via diretta da gas di sintesi, con un processo molto simile a quello di sintesi del metanolo, o indiretta mediante disidratazione del metanolo, in impianti di larga scala (5.000-7.500 t/d di DME) a costi di produzione estremamente bassi, intorno a 120 \$/t, comprensivi della quota di trasporto (equivalenti a 4,5 \$/MBtu contro un prezzo del GPL di 4-14 \$/MBtu, al variare del prezzo del greggio e della stagionalità). Si deve osservare che tale costo di produzione è riferito a un costo del gas naturale di 0,5-0,75 \$/MBtu; è chiaro che il diverso costo della materia prima e della scala dell'impianto può influenzare anche significativamente il valore del costo sopra indicato.

Il DME non deve necessariamente essere prodotto con ingenti investimenti a partire da gas naturale; infatti può anche essere prodotto su piccola scala a un costo

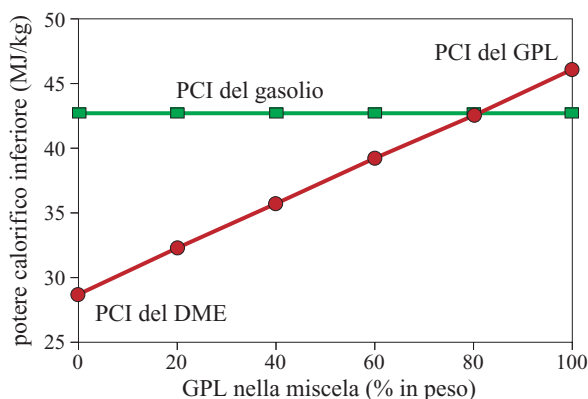



fig. 9. Potere Calorifico Inferiore (PCI) della miscela DME/GPL (50% C_3/50% C_4).

limitato a partire da metanolo, tramite la sua disidratazione. Questa via di sintesi può favorire un graduale ingresso del DME sul mercato senza effettuare eccessivi investimenti.

Al momento, la produzione mondiale di DME è intorno a 200.000 t/a ed è coperta da circa 20 impianti di disidratazione del metanolo; l'Asia è però un produttore emergente con un'espansione recente in Cina (Nogi, 2005) di circa 300.000 t/a (1 milione di t/a entro il 2009); è stato anche recentemente approvato un progetto per la produzione di DME su larga scala in Iran (800.000 t/a) per disidratazione del metanolo con tecnologia Topsøe (Perregard, 2004). Inoltre, diversi consorzi, soprattutto in Giappone, si stanno preparando per una produzione industriale di DME: un consorzio capitanato dalla compagnia giapponese JFE (e comprendente Total) ha sperimentato per quindici mesi un nuovo processo per la produzione di DME da gas di sintesi in un impianto dimostrativo da 100 t/d e si sta preparando per realizzare un impianto industriale su larga scala (probabilmente intorno a 2 milioni di t/a) entro il 2010 (Ogawa *et al.*, 2005).

Trasporto e distribuzione

Il DME può essere trasportato usando le stesse apparecchiature e le stesse precauzioni impiegate per il GPL. Le modifiche principali riguardano in generale il tipo di giunti e di guarnizioni che devono essere utilizzati a causa del diverso 'potere solvente' del DME; si deve osservare che questo aspetto è del tutto generale e vale per ogni applicazione, sia del solo DME sia di miscele DME/GPL.

Le navi per il GPL (o qualunque tipo di infrastruttura in generale) possono essere impiegate anche per il DME, con i limiti discussi in precedenza; tenendo conto del minor contenuto energetico, sarebbe però più conveniente trasportare il DME in navi apposite, da circa 70.000 t (Hatta, 2004).

Stoccaggio e uso finale

Come per il GPL, anche per il DME le caratteristiche di liquido da gas compresso non sembrano presentare particolari criticità. Di seguito vengono descritti in maggior dettaglio i molteplici usi del DME.

DME per generazione termoelettrica. Può essere impiegato in turbine a gas convenzionali con minime modifiche e con emissioni molto basse e paragonabili a quelle del gas naturale. Sebbene vi siano state già sperimentazioni dimostrative che hanno verificato tali caratteristiche (con garanzie da parte dei costruttori sulle prestazioni), manca un'esperienza di lunga durata. Può essere generata energia anche con motori diesel stazionari.

DME come sostituto/complemento del GPL. In questo campo l'impiego del DME non presenta particolari difficoltà tecnologiche e sembra destinato a rapida penetrazione, soprattutto in un mercato di una certa ampiezza e di grandissimo interesse per paesi in via di sviluppo come Cina e India. L'esperienza in questo campo è già iniziata in Cina (Weidou *et al.*, 2005) e nei paesi limitrofi e si estenderà anche all'Iran. È stato dimostrato che per questo uso si può prevedere anche l'impiego di miscele DME/GPL (ricche in GPL) senza minimamente alterare l'infrastruttura già esistente del GPL (Sanfilippo *et al.*, 2004). Le emissioni del DME sono ancora minori rispetto a quelle già eccellenti dal punto di vista ambientale presentate dal GPL.

DME come carburante alternativo per motori diesel. Le ottime caratteristiche del DME come combustibile diesel alternativo (elevato numero di cetano, alta percentuale di ossigeno e assenza di legami carbonio-carbonio nella molecola) ne fanno un carburante dalle alte prestazioni e dalle minime emissioni (il particolato è praticamente assente), permettendo il raggiungimento di specifiche severissime senza intervenire sui motori (a meno di modifiche sul sistema di iniezione) o sui sistemi di post-trattamento (Marchionna, 2002). L'impiego come combustibile diesel alternativo comporta un maggior valore aggiunto rispetto a quello domestico/industriale; la sua natura di carburante liquefatto lo rende decisamente più interessante per l'impiego in automezzi pesanti. Molte difficoltà tecniche sono state recentemente superate, ma l'industria automobilistica (esclusi la Volvo e alcuni costruttori giapponesi di mezzi pesanti) deve aumentare il suo impegno e soprattutto costruire l'infrastruttura. Malgrado ciò, cresce continuamente il numero delle sperimentazioni dimostrative (che comprendono la realizzazione di prototipi di automezzi pesanti, di stazioni di rifornimento, ecc.) sia in Giappone (Matsuda, 2005) sia in Europa, soprattutto in Svezia (Landalv, 2005).

Celle a combustibile. Il DME, come il metanolo, può essere facilmente convertito in idrogeno, per essere poi alimentato nelle celle a combustibile, sia a membrana sia a ossidi solidi (Bogild Hansen, 2005).

Il DME (come peraltro il metanolo) può derivare anche da fonti rinnovabili, per gassificazione di biomasse e susseguente conversione del gas di sintesi derivante; un'analisi del ciclo di vita ha evidenziato che il bio-DME, utilizzato in motori diesel, è uno dei combustibili con minor impatto ambientale su scala sia locale sia globale (Klintbom e Danielsson, 2005).

Biocarburanti

Attualmente, vi è un notevole interesse verso i biocarburanti perché da una parte possono permettere, derivando da fonti rinnovabili, di dar luogo a una minor produzione netta di biossido di carbonio per energia consumata, anche se su questo argomento vi è tuttora un acceso dibattito (Hess, 2005), e dall'altra consentono una sostituzione, almeno parziale, dei derivati del petrolio.

I principali biocarburanti sono l'etanolo (o il suo derivato etil-*ter*-butiletere, ETBE, omologo dell'MTBE), impiegato come additivo per benzina, e il biodiesel, usato

come additivo per gasolio. La natura liquida di questi prodotti fa sì che possano essere facilmente trasportati e immagazzinati (anche se l'etanolo, come detto in precedenza, necessita di una rete di distribuzione indipendente a causa delle sue proprietà idrofile); inoltre possono essere impiegati come additivi in percentuali non troppo elevate (≤10% vol) e non presentano in genere particolari problemi nell'impiego negli usuali motori a combustione interna.

Recentemente le legislazioni europea e statunitense hanno favorito la rapida espansione dell'impiego di questi biocarburanti: in Europa la percentuale minima di biocarburanti dovrà essere del 2% entro il 2005 e del 5,75% entro il 2010, mentre negli Stati Uniti la legge richiede che non meno di 7,5 miliardi di galloni (ca. 28,4 miliardi di litri) di biocarburanti (soprattutto etanolo) siano introdotti nell'autotrazione entro il 2012.

Il grande successo di questi carburanti è favorito anche dalle notevoli detrazioni fiscali che li rendono economicamente più competitivi nei confronti dei carburanti da fonti fossili, essendo il loro costo di produzione in genere più elevato. L'elevato prezzo del petrolio e miglioramenti tecnologici nella loro catena di produzione potrebbero però ridurre tale divario.

Etanolo

L'etanolo è stato ed è attualmente utilizzato come carburante per autotrazione per motori a scoppio, specialmente in Brasile, con 4 miliardi di galloni (ca. 15,2 miliardi di litri) prodotti nel 2004 per circa un milione di veicoli alimentati a benzina con etanolo o anche a solo etanolo, mentre negli Stati Uniti viene impiegato come componente antidetonante in percentuali fino al 10%, con 3,4 miliardi di galloni (ca. 12,9 miliardi di litri) prodotti nel 2004.

L'etanolo è ottenuto attraverso la fermentazione degli zuccheri ricavati da una qualunque materia prima vegetale, che contenga o possa essere trasformata in zuccheri, come l'amido o la cellulosa (la produzione di etanolo da cellulosa, al momento ancora in una fase sperimentale, può essere molto promettente per ridurre sensibilmente i costi di produzione dell'alcol). In Brasile la principale materia prima è la canna da zucchero, mentre negli Stati Uniti è il mais.

La materia prima (**fig. 10**), dopo un pretrattamento, è sottoposta a idrolisi enzimatica, con produzione di glucosio che, dopo la fermentazione, viene trasformato in etanolo (Hall, 2005).

Notevoli riduzioni di costo e miglioramenti nel rendimento energetico possono derivare dall'impiego di processi biotecnologici avanzati e di metodi di separazione innovativi (mediante membrane).

Anche una compagnia petrolifera come la Shell è particolarmente attiva nel settore: nel 2005 ha effettuato un investimento pari a 46 milioni di dollari nel progetto Iogen, che ha lo scopo di convertire paglia e scarti legnosi (contenenti quindi cellulosa) in etanolo mediante l'impiego di enzimi secondo tecniche genetiche; un impianto di produzione di 200.000 t/a di etanolo dovrebbe entrare in funzione entro il 2008 per un costo stimato dell'etanolo di soli 1,30 $ al gallone (ca. 3,79 l) (Wechem, 2005).

Biodiesel

Il biodiesel è prodotto a partire da oli vegetali (di colza e di palma), dagli oli di scarto e dal grasso animale; queste materie prime contengono trigliceridi, in genere triesteri della glicerina con acidi grassi a lunga catena alchilica (Lotero *et al*., 2005). Dopo una fase di lavorazione della biomassa, l'olio viene transesterificato con metanolo per produrre la glicerina e il trimetilestere derivante dalla materia oleosa, che costituisce il biodiesel. Poco meno di 2 milioni di tonnellate sono state prodotte in Europa nel 2004 (di cui la metà in Germania e complessivamente un altro terzo in Francia e in Italia), ma più del triplo ne dovranno essere prodotte entro il 2010. Le caratteristiche tipiche del biodiesel sono riportate in tab. 3; ha proprietà simili a quelle del gasolio, anche se ne possiede solo il 90% del potere calorifico, ed è però più facilmente biodegradabile.

Il biodiesel viene generalmente prodotto per catalisi omogenea basica (di solito usando potassa o soda caustica), pur se processi alternativi più efficienti sono stati recentemente proposti mediante l'impiego sia di catalisi basica eterogenea, sia di catalisi acida o enzimatica. Anche l'uso di metanolo supercritico sembra essere interessante. La glicerina è però un prodotto obbligato di questa produzione; attualmente essa trova sbocco nel mercato oleochimico ma la crescita di produzione del biodiesel ne pone un problema crescente di allocazione (McCoy, 2005).

Biomass to liquids

Le biomasse, di ogni natura, sono sempre state impiegate, in passato e attualmente, per produrre energia termica o elettrica; di recente sono stati però proposti

biomassa → preparazione carica → idrolisi → glucosio → fermentazione → recupero etanolo → etanolo

fig. 10. Processo di produzione dell'etanolo da biomasse.

diversi approcci per trasformarle in liquidi di interesse per il mercato dei carburanti (oltre ai già citati etanolo e biodiesel).

Esistono sostanzialmente due approcci, uno diretto e uno indiretto, per trasformare le biomasse in liquidi (Biomass To Liquids, BTL): in quello diretto, le biomasse, spesso dopo pretrattamento, alimentano un tipico impianto di raffineria, dedicato o in co-processing con cariche di natura petrolifera; in quello indiretto, le biomasse sono gassificate per produrre gas di sintesi, il quale può essere poi convertito in liquidi tramite la sintesi di Fischer-Tropsch, in ossigenati come metanolo o DME o in idrogeno.

L'approccio diretto è forse più recente ed è stato promosso dalla recente direttiva europea sul contenuto minimo di biocarburanti in benzina e gasolio. Si tratta di usare gli stessi oli e grassi che fungono da materiale di partenza per la sintesi del biodiesel per alimentare direttamente unità di conversione, sia di cracking (FCC), che provoca la rottura delle molecole di acidi grassi a lunga catena, sia di idrogenazione, nelle quali il legame estereo viene spezzato producendo sostanzialmente paraffine a catena lunga oltre a biossido di carbonio e acqua (Buchsbaum *et al*., 2005).

L'approccio diretto è molto semplice e ha il grande pregio di fornire un prodotto sostanzialmente indistinguibile da quello petrolifero. Nel caso dell'idrogenazione, il prodotto può essere di altissima qualità, con numeri di cetano fino a 90, e ciò ha spinto a realizzare unità apposite, come nel caso di Neste Oy in Finlandia (*Neste* [...], 2005; Koskinen *et al*., 2006).

L'approccio indiretto è invece più complesso perché richiede processi intensivi e ad alto costo di investimento, come la gassificazione e la successiva conversione del gas di sintesi in liquidi. Malgrado ciò, notevoli sono le attività di ricerca e sviluppo in questo campo (Peckham, 2005).

4.1.5 Conclusioni

In questo capitolo sono stati analizzati i diversi aspetti che rendono più o meno interessante ciascun vettore energetico, facendo sempre riferimento al suo completo ciclo di vita. La disponibilità di fonti energetiche per la sua produzione e la varietà di impieghi rappresentano senza dubbio i punti di forza del vettore; tuttavia, ancora più decisive risultano le fasi intermedie di stoccaggio e distribuzione. Sulla base di quanto riportato, si può dedurre che i vettori liquidi semplificano notevolmente le fasi di trasporto e stoccaggio, risultando di gran lunga più vantaggiosi rispetto a quelli gassosi e solidi. È questa probabilmente una delle chiavi di volta dell'impiego del petrolio come fonte primaria, in quanto non solo è relativamente economica e disponibile in grande quantità, ma anche capace di dar luogo prevalentemente a vettori liquidi assai apprezzati. A conferma di ciò si può ricordare l'impiego dell'olio combustibile (o anche di emulsioni) nella generazione di potenza, che se da una parte non è certo il combustibile d'elezione per questo scopo, dall'altra presenta il principale pregio della semplicità di uso dovuta alla sua natura liquida (unita in passato anche a una relativa economicità legata ai bassi prezzi del greggio).

I vettori liquidi innovativi come il metanolo e l'etanolo presentano caratteristiche quasi ideali come vettori energetici: il metanolo è economico e producibile su larga scala, ma la sua tossicità ne ha finora frenato l'affermazione. L'etanolo è più costoso e meno disponibile su larghissima scala ma, derivando da fonti rinnovabili, ha trovato spesso un sostegno governativo, anche in seguito alle pressioni dell'opinione pubblica e degli interessi agricoli. Lo stesso può essere affermato anche per il biodiesel.

I vettori liquefatti (GPL e in prospettiva DME) possono essere particolarmente utili per un impiego nei paesi in via di sviluppo, dove non esiste una rete di distribuzione adeguata. I vettori gassosi come il metano (e in prospettiva, seppure con molte complicazioni, l'idrogeno) possono comunque imporsi qualora il loro impiego sia economico, compatibile con l'ambiente e giustificato dalla disponibilità di grandi quantità di fonti primarie (soprattutto di gas).

L'energia elettrica rappresenta il vettore per eccellenza, è utilizzata in modo capillare e le sue emissioni nel luogo di utilizzazione sono nulle. Lo stoccaggio rappresenta il punto debole di questo vettore; si deve però osservare che ogni piccolo miglioramento in questo campo potrebbe consentirne un aumento dell'impiego ben oltre ogni immaginazione.

Esiste inoltre competizione tra i diversi vettori (anche se in alcuni casi potrebbe anche esservi complementarietà), soprattutto tra quelli emergenti. L'idrogeno potrebbe presentare alcuni vantaggi rispetto all'energia elettrica, soprattutto per quanto riguarda lo stoccaggio, ma al momento tali vantaggi sono solo potenziali, perché anche lo stoccaggio rimane tuttora un punto debole nella catena dell'idrogeno. D'altra parte, i biocarburanti rappresentano attualmente forse la principale alternativa a un rapido e incisivo sviluppo del vettore idrogeno, poiché rispondono a molte delle attese per cui esso viene auspicato, anche se non nella stessa misura, e per di più sono attualmente già praticabili. Infine, si deve sottolineare che un notevole sviluppo dei biocarburanti implica uno sfruttamento intensivo, soprattutto per quanto riguarda il biodiesel, dei terreni di coltivazione, che vengono così sottratti all'uso agricolo più tipico.

Proprio questi ultimi esempi dimostrano come il concetto di vettore energetico sia centrale nella vita di tutti i giorni; ciò non è sorprendente se si pensa che il suo

compito è proprio quello di conciliare l'impiego delle diverse fonti di energia con la soddisfazione dei bisogni della comunità.

Bibliografia citata

Baker A. *et al.* (2005) *Fuel cell today market survey: portable applications*, «Fuel Cell Today», 28 September, 1-22.

Bechis S. (2003) *Reti per la distribuzione di idrogeno e lo stoccaggio dell'idrogeno gassoso*, in: *L'idrogeno è sicuro. Atti del convegno Idrogeno il nostro futuro*, Milano (Italia), 26-27 Novembre.

Beretta G.P., Pedrocchi E. (2005) *Confronto tra i vettori elettricità e idrogeno*, «Energia», 26, 72-77.

Birgisson G., Lavarco W. (2004) *An effective regulatory regime for transportation of hydrogen*, «International Journal of Hydrogen Energy», 29, 771-780.

Bogild Hansen J. (2005) *DME as SOFC fuel*, in: *Proceedings of the 7th International DME Association meeting*, Stockholm, 17 May.

Bossel U. *et al.* (2003) *The future of the hydrogen economy: bright or bleak?*, European Fuel Cell Forum Report, 15 April.

Bruschi R. (2004) *Tecnologie per trasporto gas in condotta su lunghe distanze*, in: *Gas naturale: una fonte affidabile e versatile. Atti della conferenza EniTecnologie*, San Donato Milanese (Milano), 14 Dicembre.

Buchsbaum A. *et al.* (2005) *The challenge of the biofuels directive for a European refinery*, in: *Proceedings of the Hart world refining and fuels conference*, Bruxelles, 23-25 May.

Chabrelie M.-F. (2004) *The dynamics of the world gas industry*, in: *Gas Naturale: una fonte affidabile e versatile. Atti della conferenza EniTecnologie*, San Donato Milanese (Milano), 14 Dicembre.

Chandra A. *et al.* (2005) *World LPG production poised to surge. Ethane will grow in Middle East*, «Oil & Gas Journal», 27 June, 52-59.

CNG gains interest as alternative for offshore developments (2005), «Oil & Gas Journal», 20 June, 58-69.

Competing visions of a hydrogen economy (2005), «Chemical & Engineering News», 22 August, 30-35.

Coonitz R., Hanson B. (2004) *Not so simple and following articles*, «Science», 305, 957.

Di Girolamo M. *et al.* (2005) *High quality fuel components from C_4 hydrocarbons*, «Erdöl Erdgas Kohle. Oil & Gas European Magazine», 31, 70-76.

Donalek P. (2003) *Advances in pumped storage*, in: *Proceedings of the Electric Storage Association Spring meeting*, Chicago (IL), 21 May.

Economides M.J. *et al.* (2005) *Compressed Natural Gas (CNG). An alternative to Liquid Natural Gas (LNG)*, in: *Effective technologies to meet increasing energy demand. Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Asia Pacific oil and gas conference and exhibition*, Jakarta, 5-7 April, SPE 92047.

Fleisch T.H., Sills R. (2005) *Beyond GTL-FT. The oxygenate option: methanol and DME*, in: *GasTech 2005. Proceedings of the conference*, Bilbao (Spain), 14-17 March.

Hall H.P.E. (2005) *Assuring the proper product stewardship for the use of ethanol*, «World Refining», 15, 22-26.

Harries-Rees K. (2004) *Stranded gas options*, «European Chemical News», 1-7 March, 19-20.

Hatta H. (2004) *DME transportation by deep-sea tankers*, in: *Proceedings of the 1st International DME conference*, Paris (France), 12-14 October, Paper 43.

Hess G. (2005) *Ethanol wins big in energy policy*, «Chemical & Engineering News», 12 September, 28-30.

Jacoby B. (2005) *Filling up with hydrogen*, «Chemical & Engineering News», 22 August, 42-47.

Johnson J. (2005) *LNG weighs anchor*, «Chemical & Engineering News», 25 April, 19-22.

Kane L., Romanow S. (2004) *Two methods for stretching a plant's hydrogen supply*, «Hydrocarbon Processing», February, 25-26.

Kennedy D. (2004) *The hydrogen solution*, «Science», 305, 917.

Klintbom P., Danielsson P. (2005) *Life cycle analysis on DME*, in: *Proceedings of the 7th International DME Association meeting*, Stockholm, 17 May.

Koempel H. *et al.* (2005) *Lurgi's Gas to Chemicals (GTC). Advanced technologies for natural gas monetisation*, in: *GasTech 2005. Proceedings of the conference*, Bilbao (Spain), 14-17 March.

Koskinen M. *et al.* (2006) *Apply a comprehensive approach to biofuels*, «Hydrocarbon Processing», February, 81-86.

Landalv H. (2005) *AFFORHD - Highlights from EU project*, in: *Proceedings of the 7th International DME Association meeting*, Stockholm, 17 May.

Linden D., Reddy T.B. (2002) *Handbook of batteries*, New York, McGraw-Hill.

Linnaila R. (2005) *Status of Neste Oil's Biobased NExBTL Diesel production for 2007*, in: *Proceedings of the Synbios meeting*, Stockholm, 18-20 May.

Lotero E. *et al.* (2005) *Synthesis of biodiesel via acid catalysis*, «Industrial Engineering Chemistry Research», 44, 5353-5363.

Lozano Castellò D. *et al.* (2002) *Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials*, «Fuel», 81, 1771-1803.

McCoy M. (2005) *An unlikely impact*, «Chemical & Engineering News», 21 February, 19-20.

Marchionna M. (2002) *From natural gas to oxygenated components for cleaner diesel fuels*, in: *Progress in petroleum refining technology. Proceedings of the 7th Chimec international symposium*, Rome (Italy), 23-25 October.

Matsuda T. (2005) *Current situations of R&D for DME vehicles in Japan*, in: *Proceedings of the 7th International DME Association meeting*, Stockholm, 17 May.

Mazza P., Hammerschlag R. (2004) *Carrying the energy future. Comparing hydrogen and electricity for transmission, storage and transportation*, Seattle (WA), Institute for Lifecycle Environmental Assessment, June.

Ministerie van Volkshukvesting - Ruimtelljke Ordening en Milieubeheer (1985) *Dimethylether*, «Chimica Oggi», July-August, 29-32.

Neste plans porvoo biofuel, diesel upgrade (2005), «Oil & Gas Journal Online», 20 October.

Nogi S. (2005) *Toyo's DME plants in China*, in: *Proceedings of the 2nd Asian DME conference*, Shangai, 18-20 September, Paper 13.

Ogawa T. *et al.* (2005) *Direct DME synthesis from natural gas: 100 ton-DME/day demonstration plant project*, «Preprints American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry», 50, 158-160.

Olah G.A. (2004) *After oil and gas: methanol economy*, «Catalysis Letters», 93, 1-2.

Peckham J. (2004) *DME market opportunities*, «Gas-to-Liquids News», 7, 3-7.

Peckham J. (2005) *Choren sees German biofuels tax break as crucial for commercial scale biomass-to-liquids plants*, «Gas-to-Liquids News», 8, 1-7.

Peet J. (2004) *Economic systems and energy, conceptual overview*, in: Cleveland C.J. (editor in chief) *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.II, 103-115.

Perregard J. (2004) *Optimum technology for DME manufacturing*, in: *Proceedings of the 1st International DME conference*, Paris (France), 12-14 October, Paper 8.

Pollesel P. *et al.* (2005) *L'energia che arriva da lontano*, «TPoint-EniTecnologie. Technological Bulletin», 7, 8-13.

Sanfilippo D. *et al.* (2004) *Dimethyl ether as LPG substitute/make-up*, in: *Proceedings of the 1st International DME conference*, Paris (France), 12-14 October, Paper 44.

Silver T.M. (2003) *How mega-methanol vessels will redefine the methanol industry*, in: *Proceedings of the 21st World methanol conference*, Phoenix (AZ), 10-12 November, 103-114.

Subero G. *et al.* (2004) *A comparative study of sea-going natural gas transport*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Houston (TX), 26-29 September, SPE 90243.

Wechem H.M.H. van (2005) *Future fuels for sustainable mobility*, in: *Proceedings of the Hart world refining and fuels conference*, Bruxelles, 23-25 May.

Weidou N. *et al.* (2005) *Rational cognition of DME market in China*, in: *Proceedings of the 2nd Asian DME conference*, Shangai, 18-20 September, Paper 2.

Wertheim P.H. (2005) *Amazon LPG pipeline approved; gas line planned*, «Oil & Gas Journal Online», 17 January.

Zorzoli G.B. (2004) *La promessa idrogeno*, «Energia», 1, 50-60.

Mario Marchionna

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

4.2

L'economia dell'idrogeno

4.2.1 Introduzione

Per 'economia dell'idrogeno' s'intende un'economia basata sulla funzione dell'idrogeno come vettore, più precisamente sul fatto che questo elemento può trasportare, a grandi distanze e in grandi quantità, energia prodotta da diverse fonti (nel futuro essenzialmente da energie rinnovabili); tale energia, immagazzinata sotto forma di idrogeno, può essere impiegata per alimentare i bisogni di attività urbane e industriali (Bockris, 2002).

Un'immagine di un sistema energetico integrato basato sull'economia dell'idrogeno è riportata in **fig. 1**. Per analizzare l'economia dell'idrogeno, il punto di partenza naturale è l'esame dell'attuale economia che, come sappiamo, è basata sul petrolio. Se da un lato è a tutti noto il ruolo del petrolio, come base energetica su cui si fonda la società attuale, dall'altro sono sempre più

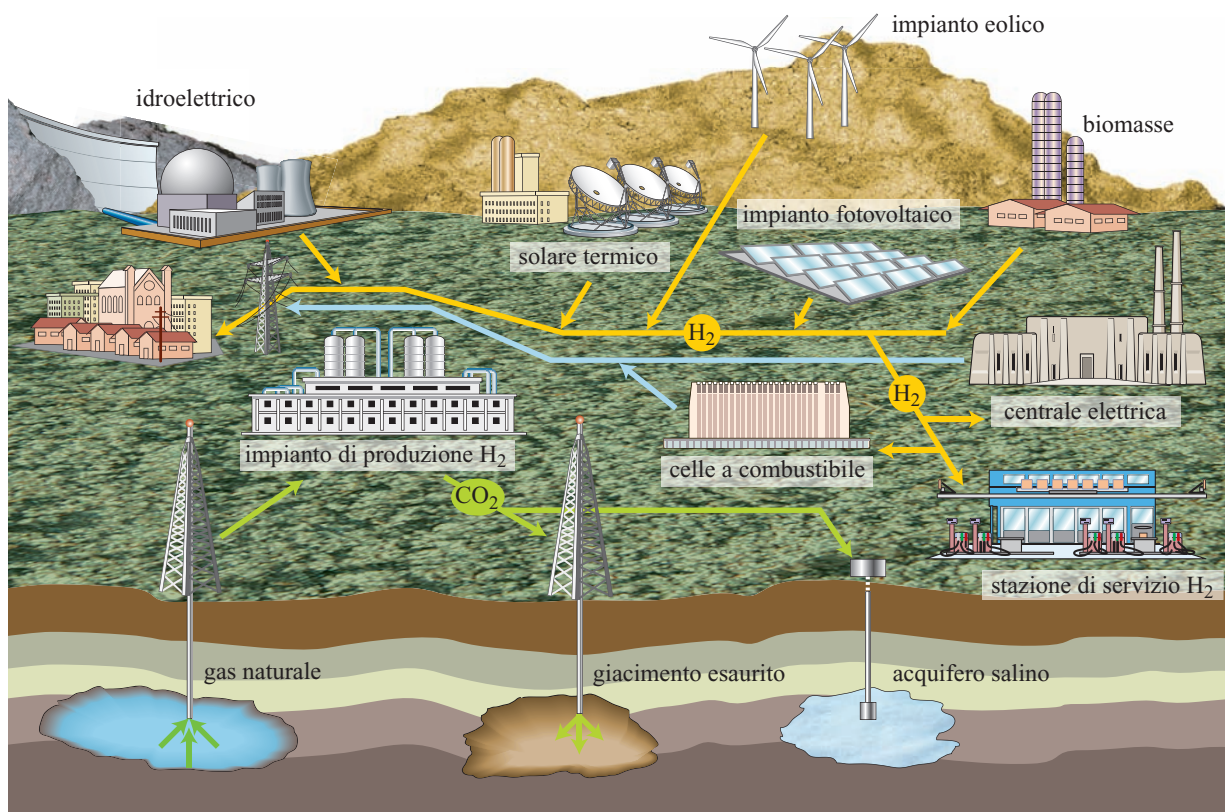



fig. 1. Sistema energetico integrato basato sulla futura economia dell'idrogeno. Reti di idrogeno locali sono usate per alimentare veicoli convenzionali o a celle a combustibile (European Commission, 2003).

evidenti i limiti della sua attuale economia: limiti naturali legati alla sua scarsità, limiti geopolitici relativi alla non uniforme distribuzione dei giacimenti con il conseguente problema di dipendenza politico/energetica e limiti ambientali legati al problema dell'inquinamento.

Anche se il termine adottato per l'economia attuale è quello di economia del petrolio, in realtà le fonti attualmente utilizzate sono molteplici, come illustrato nel grafico di **fig. 2**. Comunque, più del 90% dell'energia primaria consumata nel mondo è legato a sorgenti energetiche come il petrolio, il gas naturale e il carbone, che sono dette fonti fossili e sono accomunate dalla presenza di carbonio nelle loro molecole: dovremmo quindi più propriamente dire che viviamo nell'economia del carbonio.

L'economia del carbonio ha subito, nella sua storia, dei cambiamenti causati da molti fattori, non ultimo quello legato all'inquinamento ambientale che, in maniera sempre maggiore, è argomento di discussione politica in tutti i paesi. Infatti sembra ormai accertata la correlazione tra l'aumento della concentrazione di CO_2 nell'atmosfera e l'aumento della temperatura media globale della stessa. In ogni caso essendo incrementata la cultura ambientale, gli effetti dell'inquinamento sono ormai noti a una larga parte della popolazione, per lo meno nei paesi industrializzati.

L'economia del carbonio ha affrontato il problema dell'inquinamento ricorrendo all'impiego di combustibili sempre più poveri di carbonio. Infatti si è passati, negli ultimi 200 anni, dal legno al carbone, al petrolio e al gas naturale, cioè a combustibili contenenti molecole con un numero sempre minore di atomi di carbonio (rapporto carbonio/idrogeno da 8 a 0,25). La molecola di idrogeno, essendo priva di carbonio, può essere impiegata come combustibile in modo del tutto ecocompatibile.

Il dibattito in corso sull'energia del futuro è indirizzato verso lo sviluppo di una economia basata sulle fonti rinnovabili, le uniche in grado di offrire una soluzione ai problemi ambientali. Di tale dibattito quello che qui interessa è come si pone il vettore idrogeno rispetto a tale futuro, tenendo presente che esso non è una sorgente di energia primaria, in quanto non esiste libero in natura, ma è un vettore energetico, capace cioè di trasportare energia una volta che è stato prodotto.

I sostenitori dell'economia dell'idrogeno possono essere suddivisi in quattro gruppi, a seconda delle motivazioni con le quali essi legittimano la loro posizione favorevole all'introduzione dell'idrogeno (Cherry, 2004). Un primo gruppo privilegia l'impiego dell'idrogeno principalmente per il fatto che è facile da conservare e trasportare e può essere prodotto da energie rinnovabili. Un secondo gruppo sostiene che le celle a combustibile (*fuel cell*), avendo un rendimento maggiore dei motori a combustione interna, ridurranno il consumo dell'energia. Un terzo gruppo è sensibile al fatto di non far dipendere i consumi interni da forniture energetiche di altri paesi. Un quarto gruppo vede nello sviluppo delle fuel cell e dell'idrogeno, unitamente ai relativi sistemi e infrastrutture, una opportunità per creare nuovi programmi di ricerca e/o un mercato di questi nuovi prodotti a favore dei consumatori e delle industrie.

Chi si è interessato alla futura economia sostenibile, oltre a descriverne le caratteristiche, ha dovuto affrontare anche il problema della sua transizione dall'attuale economia energetica.

Nello studio di Hefner (1995) viene prevista per la fine del 21° secolo, sulla base dei trend storici, una economia sostenibile sostanzialmente basata sui gas e in particolare sull'idrogeno. Altre previsioni, per esempio quelle della Energy Information Administration (EIA, 2003) mostrano dei trend (rappresentati in **fig. 3** per gli Stati Uniti) che individuano ancora il petrolio come maggiore sorgente di energia per il primo quarto del 21° secolo, seppur evidenziando un maggior uso del gas naturale.

fig. 2. Energia primaria consumata nel mondo (BP, 2005).

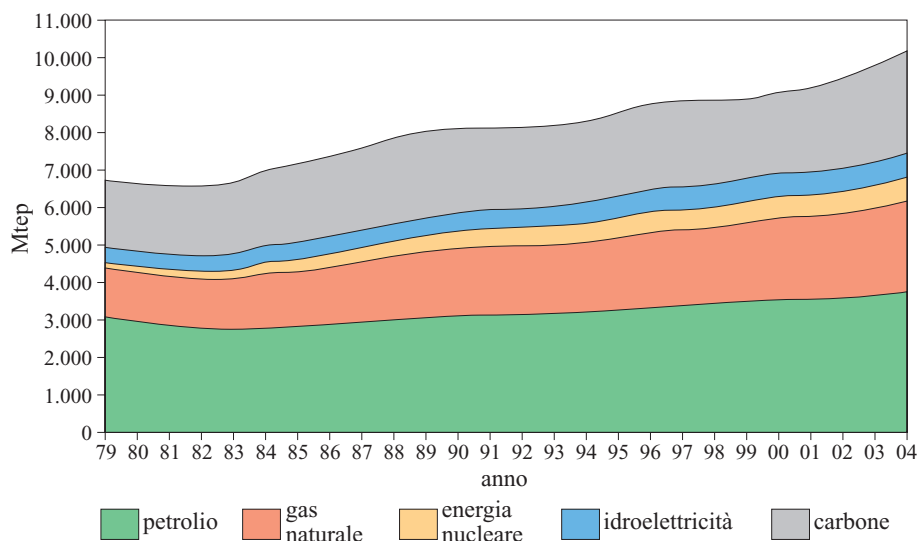
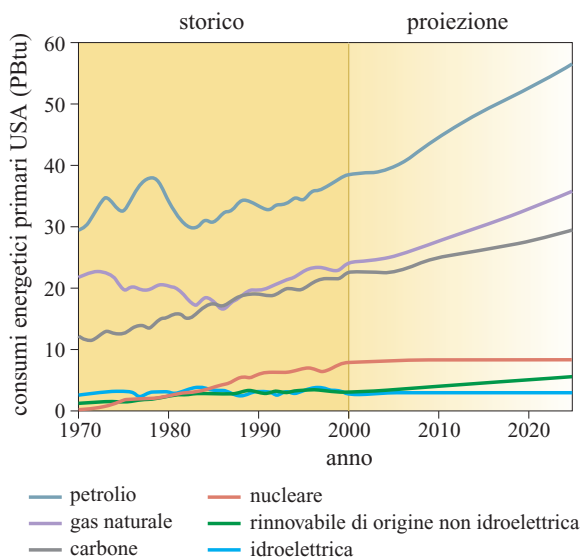



fig. 3. Andamento dei consumi di energia primaria negli Stati Uniti (con proiezione fino al 2025), diversificati per fonte (NRC, 2004).

Cenni storici

La storia dell'idrogeno ha accompagnato parte degli sviluppi dell'industria, soprattutto chimica, degli ultimi 250 anni. Se vogliamo datare la scoperta, o meglio l'esatta classificazione di questo elemento, dobbiamo risalire a Henry Cavendish che nel 1766 lo chiamò 'aria infiammabile'. Il termine 'idrogeno' è dovuto ad Antoine-Laurent Lavoisier che così lo denominò, nel 1785, nella nuova nomenclatura chimica, per indicare che da esso si genera l'acqua. Il suo primo impiego fu come gas di riempimento dei palloni aerostatici, i successivi sono legati allo sviluppo dei generatori di gas. All'inizio del 19° secolo una miscela contenente più del 50% di idrogeno era usata per il riscaldamento e l'illuminazione di abitazioni e strade (Hoffmann, 2001).

Più recente è la storia dell'energia ottenuta dall'idrogeno (Hoffmann, 2001), nella quale si ritrovano gli elementi tipici della ricerca pionieristica industriale: tante idee, molte illusioni, qualche applicazione e pochi risultati. Ai protagonisti di questa storia va riconosciuta, comunque, la virtù di aver fatto progredire gli studi della tecnologia dell'idrogeno fino al livello attuale.

Negli anni Trenta del 20° secolo è nata in alcuni la convinzione di poter parlare non più di energia da idrogeno ma di economia dell'idrogeno, intervenendo con queste idee sulla crisi energetica ipotizzata in un futuro più o meno lontano, dovuta all'esaurimento del petrolio e, quindi, dell'economia del petrolio.

Veziroğlu (2000) fa risalire l'inizio del movimento dell'economia dell'idrogeno al 1974, nel corso della conferenza THEME (The Hydrogen Economy Miami Energy). Grande impulso all'idea dell'economia dell'idrogeno è stato dato dall'International Association for Hydrogen Energy (IAHE) che ogni due anni organizza una serie di conferenze denominate World Hydrogen Energy Conferences (WHEC), appuntamento obbligato per chi si interessa a tale argomento. Bockris (2002) fa risalire il concetto di economia dell'idrogeno all'ingegnere tedesco Lawaczek il quale, negli anni Trenta, sosteneva che, a causa della bassa viscosità dell'idrogeno, sarebbe stato più economico trasportare energia in forma di idrogeno tramite tubazioni, piuttosto che come elettricità via cavo.

4.2.2 Caratteristiche dell'idrogeno

L'idrogeno è il primo elemento nella tavola periodica. Nella teoria atomica, l'atomo di idrogeno ha un nucleo costituito da un solo protone, attorno al quale orbita un elettrone. È un elemento fortemente reattivo: per questa ragione non si trova normalmente allo stato atomico, ma sotto forma di molecole formate da due atomi di idrogeno legati tra di loro (H_2).

In natura le molecole di idrogeno esistono in due forme; tali forme sono differenziate dal senso di rotazione dello spin nucleare dei due atomi. La forma molecolare in cui gli spin hanno lo stesso verso è chiamata *orto*-idrogeno, mentre quella caratterizzata da spin con verso opposto è chiamata *para*-idrogeno. La composizione della miscela di *orto*-*para*-idrogeno varia al variare della temperatura, arrivando al 100% di *para*-idrogeno alle bassissime temperature, quali quelle dell'idrogeno liquido (20,28 K). La conversione da *orto*- a *para*-idrogeno è accompagnata da liberazione di energia (703 J/g a 20 K; NASA, 1997). Tale caratteristica pone dei problemi in quanto, se molecole di *orto*-idrogeno sono presenti dopo il processo di liquefazione, tale energia è rilasciata durante lo stoccaggio, con evaporazione (*boil off*) che può arrivare al 50% del liquido (Amos, 1998).

L'idrogeno può essere prodotto sotto forma di gas (*gas hydrogen*, GH_2), di liquido (*liquid hydrogen*, LH_2) e anche di 'melma' (composizione solido-liquido; *slush hydrogen*, SLH_2). Nella forma di 'melma' esso è composto da un miscuglio di idrogeno liquido e solido alla temperatura del punto triplo (13,8 K; Baker e Matsch, 1965; Sindt, 1970; Voth, 1985). Attualmente soltanto l'industria aerospaziale è interessata allo *slush hydrogen* (Kandebo, 1989; Contreras *et al.*, 1997) sia per il fatto che i contenitori per questo tipo di combustibile sono più leggeri, sia per motivi di sicurezza insiti nell'utilizzo di un combustibile, essenzialmente solido, rispetto a un combustibile liquido o gassoso.

Nonostante in natura l'idrogeno sia l'elemento più abbondante (si stima che circa il 75-90% della materia dell'Universo sia idrogeno in forma atomica o molecolare e si sa che il Sole è composto per il 30% da idrogeno

atomico; Dunn, 2002), la sua presenza sulla terra in forma libera è estremamente ridotta e può trovarsi come componente apprezzabile solo in gas endogeni, esalati da vulcani, fumarole e altri fenomeni geotermici; quindi l'idrogeno non è una fonte di energia primaria ma deve essere prodotto con processi chimici, fisici o biologici che richiedono uso di energia.

Nell'economia dell'idrogeno è fondamentale che le tecnologie che lo utilizzano siano considerate sicure. I problemi di sicurezza connessi con l'uso dell'idrogeno sono da ricercare nelle sue caratteristiche chimico-fisiche, che ne determinano: *a*) elevata capacità di fuga da giunzioni, valvole, fessure, ecc.; *b*) capacità di infragilimento nei confronti di alcuni acciai (*embrittlement*); *c*) elevata infiammabilità; *d*) bassa energia di ignizione; *e*) generazione di fiamme invisibili. D'altro canto la sua bassa densità fa sì che, in caso di esplosione, venga rilasciata molta meno energia per unità di volume rispetto agli altri combustibili, circa tre volte di meno rispetto al gas naturale e ben otto volte di meno rispetto al propano.

Le tipologie di rischio legate all'impiego dell'idrogeno si possono, in termini estremamente generali, così riassumere: rischio fisiologico, che può provocare congelamento, asfissia e difficoltà respiratorie; rischio fisico, che può determinare cambiamenti di fase, guasto nei componenti, infragilimento; rischio chimico, che può provocare ignizione, incendio, esplosione.

Sebbene un consistente rilascio di idrogeno possa determinare nelle persone direttamente coinvolte fenomeni di ipotermia e ustioni da freddo, nel caso di idrogeno liquido, e di asfissia nel caso di idrogeno gassoso, il rischio principale rimane senza dubbio quello connesso con la formazione di miscele infiammabili (spesso difficilmente rilevabili) che possono generare incendi o esplosioni: eventi che estendono i danni anche ad attrezzature e a persone non direttamente coinvolte dal rilascio.

Nella **tab. 1** le caratteristiche dell'idrogeno (connesse con il suo uso come combustibile) sono confrontate con quelle di gas combustibili più convenzionali e diffusi, quali il metano e il propano. Il dato più peculiare dell'idrogeno è sicuramente la grande ampiezza dei limiti di infiammabilità, che rende più probabile una condizione di pericolo di incendio o di esplosione, in caso di una dispersione involontaria di idrogeno, rispetto a un analogo rilascio di metano o propano. La densità dell'idrogeno è però molto inferiore a quella dell'aria. In caso di rilascio fortuito esso tende quindi a salire e disperdersi velocemente nell'atmosfera (la velocità di galleggiamento dell'idrogeno in aria varia da 1,2 a 9 m/s). Ciò aumenta il grado di sicurezza nelle applicazioni in ambienti ben ventilati, anche rispetto al metano (Carcassi e Fineschi, 2005).

La centralità della sicurezza nell'uso del vettore idrogeno è affrontata da organizzazioni internazionali (Carcassi e Marangon, 2005) attraverso specifici progetti (HYSAFE nell'UE; ARDENTHY in Giappone, nell'ambito del Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, FCIT; Task 19 dell'International Energy Agency).

Le caratteristiche energetiche dei maggiori combustibili sono riportate nella **tab. 2**. Da essa si ricava che in relazione alla densità energetica, l'idrogeno è vantaggioso come combustibile liquido, mentre è svantaggioso come combustibile gassoso. Sempre dalla tabella si evincono i noti vantaggi del combustibile idrogeno rispetto agli altri combustibili in termini di emissioni di carbonio.

4.2.3 Produzione, trasporto e stoccaggio di idrogeno

Le caratteristiche ricordate nel paragrafo precedente sono solo una parte di quelle che si richiedono a un combustibile. La disponibilità, l'economicità nella estrazione/

tab. 1. Confronto fra idrogeno, metano e propano sulla base delle caratteristiche connesse con l'uso come combustibili (Carcassi, 2004)

	Idrogeno	Metano	Propano
Densità in condizioni standard di temperatura e pressione (kg/m^3)	0,0899	0,7174	2,005
Limiti di infiammabilità in aria (% vol.)	4,0-74,5	5-15	2,2-9,5
Energia minima di ignizione in aria (mJ)	0,017	0,28	0,25
Temperatura di autoaccensione in aria a 1 bar (°C)	570	580	480
Temperatura di fiamma, combustione in aria (°C)	2.045	1.957	1.980
Potere calorifico superiore (MJ/m^3)	3.046	9.489	23.447
Velocità di fiamma, combustione in aria (m/s)	2,65	0,40	0,51
Velocità di fiamma, combustione in ossigeno (m/s)	14,36	3,90	3,31

tab. 2. Caratteristiche energetiche e ambientali dei combustibili tradizionali e alternativi (Midilli *et al.*, 2005)

Combustibile	Energia per unità di massa (MJ/kg)	Energia per unità di volume (MJ/m^3)	Emissione specifica di carbonio (kg C/kg fuel)
Idrogeno	141,90	10,10	0,00
Olio combustibile	45,50	38,86	0,84
Benzina	47,40	34,85	0,86
Jet fuel	46,50	35,30	–
GPL	48,80	24,40	–
GNL	50,00	23,00	–
Metanolo	22,30	18,10	0,50
Etanolo	29,90	23,60	0,50
Biodiesel	37,00	33,00	0,50
Gas naturale	50,00	0,04	0,50

produzione, la facilità del trasporto e dell'immagazzinamento, come anche la praticità d'uso, sono fattori altrettanto importanti nell'economia energetica e spesso determinano il successo di un combustibile; l'idrogeno deve ancora imporsi come combustibile: in questa corsa parte svantaggiato per il fatto di dover pagare alti costi energetici di produzione. È probabile, quindi, che la strada per la sua affermazione sarà lunga e inizierà attraverso la conquista di alcuni mercati (per esempio, come combustibile per le fuel cell di apparecchi elettronici portatili) per poi passare ad altri mercati, affrontando la competizione con gli attuali combustibili. In questa competizione anche i combustibili tradizionali miglioreranno le loro caratteristiche ambientali (miscele idrogeno-metano, combustibili a derivazione vegetale, ecc.); contemporaneamente è prevedibile un miglioramento dei motori che usano tali combustibili.

Produzione

L'idrogeno non è una fonte di energia primaria, ma deve essere prodotto mediante processi chimici e fisici che richiedono l'uso di energia. La tecnologia ha già messo a punto differenti modi di produzione che si differenziano sostanzialmente per quanto riguarda la materia prima che contiene l'idrogeno da trattare (solitamente acqua, fonti fossili o organiche) e la sorgente di energia primaria usata per estrarre l'idrogeno (**fig. 4**).

La produzione annua di tale elemento nel mondo è attualmente pari a circa $5 \cdot 10^{11}$ Nm^3, ossia copre circa il 2% della domanda di energia primaria a livello mondiale. Di questa quantità circa il 96% è prodotto da combustibili fossili (Ewan e Allen, 2005) e il resto principalmente via elettrolisi e in piccola parte tramite altri processi (Middleton *et al*., 2004). In termini energetici, il consumo di idrogeno è pari al 5% del consumo di petrolio nel mondo (Rand e Dell, 2005).

In alcuni casi l'idrogeno è prodotto in una forma utilizzabile direttamente, mentre in altri casi viene prodotta una miscela ricca di idrogeno che richiede un'ulteriore fase di purificazione prima di essere utilizzata. Le tecnologie di produzione da combustibili fossili sono ben sviluppate, in particolare lo *steam reforming* del gas naturale, l'ossidazione parziale di idrocarburi e la gassificazione del carbone (Sherif *et al.*, 2005a). Quest'ultima tecnologia interessa tutti i paesi che hanno forti riserve di carbone maggiori di quelle petrolifere, fra i quali anche la Cina e l'India. Tutti i metodi di produzione di idrogeno da fonti fossili devono anche affrontare il problema della cattura e della segregazione del CO_2, i cui costi sono stati valutati pari a 0,6 e a 1,5 $ per kg di idrogeno prodotto rispettivamente da metano e da carbone (Ewan e Allen, 2005).

L'elettrolisi dell'acqua è il metodo più 'pulito' per la produzione di idrogeno, anche se incontra notevoli ostacoli per i costi ancora elevati. L'energia elettrica necessaria potrebbe derivare dal nucleare, così come da fonti di energia rinnovabili come quelle eolica, solare e idroelettrica (Adamson, 2004). Sono in corso anche studi per la produzione di idrogeno tramite l'energia termica derivata dal nucleare o dal solare, impiegando cicli termodinamici ad alta temperatura (Rand e Dell, 2005). Esistono inoltre sistemi fotobiologici basati su batteri o alghe; tali sistemi sono ecocompatibili, ma presentano due limitazioni importanti che fanno presagire tempi

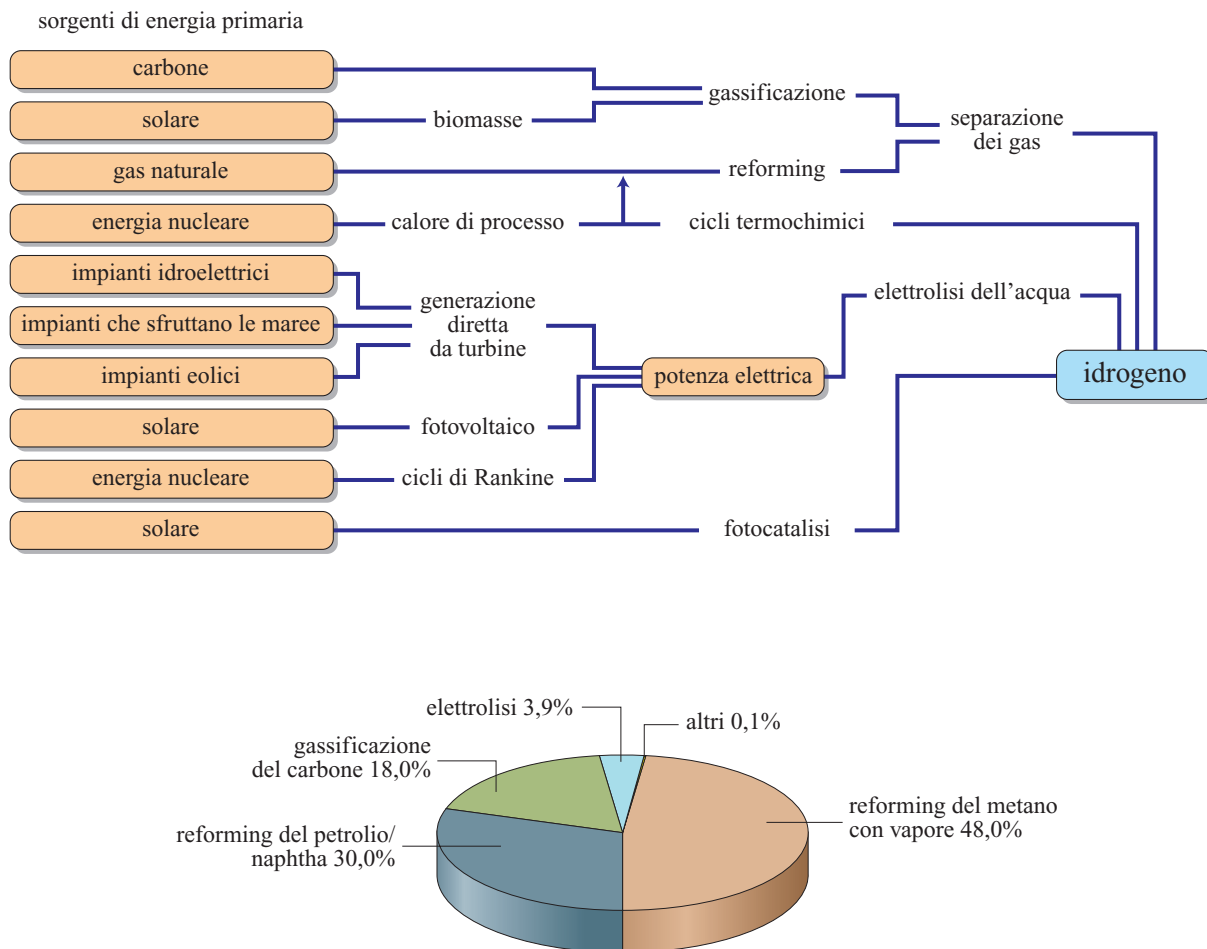



fig. 4. Differenti percorsi per la produzione di idrogeno (Ewan e Allen, 2005).

lunghi per diventare economicamente sostenibili: la prima è relativa ai valori abbastanza bassi di efficienza di conversione solare (circa 5-6%), mentre la seconda è connessa con il fatto che quasi tutti gli enzimi che sviluppano idrogeno da acqua sono inibiti nella loro produzione di idrogeno dalla presenza di ossigeno (Elam *et al.*, 2003).

Attualmente, l'efficienza di conversione varia in un ampio spettro: da pochi percento per il solare, al 20-50% per il nucleare, al 59% per il carbone fino ad arrivare al 70-76% per la produzione da energia idroelettrica, vento e gas naturale (Ewan e Allen, 2005).

L'idrogeno è prodotto normalmente in forma gassosa e, a causa della sua bassa densità, solitamente viene compresso sia per il trasporto e lo stoccaggio sia per la utilizzazione. Da questo punto di vista l'idrogeno gassoso presenta lo svantaggio che, a causa delle sue caratteristiche fisiche, richiede un'energia di compressione più elevata rispetto agli altri gas. Poiché il lavoro di compressione è legato alla pressione tramite una funzione logaritmica, alti valori di compressione finale richiedono un surplus di energia molto piccolo rispetto all'energia necessaria per una compressione modesta. Questo fa si che, per esempio, gli elettrolizzatori che producono idrogeno a pressione relativamente alta richiedono un'energia di compressione di poco superiore rispetto a quelli che lo producono a pressione ambiente (Hart, 1997).

È importante notare che i sistemi di produzione di idrogeno da fonti rinnovabili sono ancora in corso di studio e di sviluppo; il fattore critico è rappresentato dai costi, tuttavia le premesse sono incoraggianti, anche se soltanto in tempi medio-lunghi sarà possibile ottenere produzioni di massa (Johnston *et al.*, 2005).

Trasporto e stoccaggio

L'idrogeno, una volta prodotto, deve essere trasportato e immagazzinato (v. cap. 4.4). Il trasporto di idrogeno (liquido o gassoso) e il suo stoccaggio per l'uso in autotrazione hanno, dal punto di vista tecnologico, alcuni punti in comune. Come vettore energetico l'idrogeno può essere trasportato, sia nella fase gassosa sia in quella liquida, su strada, su ferrovia, via mare o attraverso

tubazioni. La scelta della fase e della modalità di trasporto dipende da alcuni fattori, di cui i principali sono le quantità di prodotto da trasportare e le distanze a cui deve essere trasportato.

Secondo lo studio di Amos (1998) riguardante il trasporto dell'idrogeno, per il trasporto a brevi distanze è preferibile l'idrogeno in fase gassosa, mentre per quello a grandi distanze è preferibile il trasporto in fase liquida o attraverso tubazioni; il trasporto via nave è considerato solo in caso di distanze considerevoli come l'attraversamento di un oceano.

Le tecnologie per il trasporto del vettore idrogeno sono tutte già disponibili, anche se in via di perfezionamento. Vi sono ancora alcuni problemi da affrontare, uno dei quali riguarda le autorizzazioni che potrebbero interessare regioni e stati diversi (Birgisson e Lavarco, 2004). Grande aspettativa è riservata a quelle legate al trasporto/stoccaggio per mezzo di sistemi che utilizzano idruri metallici.

Gli sviluppi delle tecnologie di trasporto sono relativi alla ricerca di nuovi materiali e a effetti di scala che permettano la riduzione dei costi. Tale riduzione potrebbe essere ottenuta anche utilizzando le attuali infrastrutture del gas naturale. Sono, per esempio, in corso studi relativi al trasporto di miscele idrogeno-metano attraverso gli attuali metanodotti. La miscela così trasportata (quella più studiata è una miscela idrogeno-metano con idrogeno in concentrazione fino al 15%, denominata Hythane) può essere direttamente utilizzata a destinazione o l'idrogeno, in essa contenuto, può essere riestratto.

4.2.4 Vantaggi e svantaggi dell'idrogeno come vettore energetico

Confronto fra il vettore idrogeno e il vettore elettrico

Uno dei fattori che privilegiano l'uso dell'idrogeno è che con esso è possibile accumulare energia, prodotta da varie fonti, e trasportarla a distanza, dove tale energia può essere impiegata. In questa funzione l'idrogeno dovrà competere con il vettore elettrico.

Winter (2005) ha compiuto un confronto dettagliato dei due vettori: essi si assomigliano in quanto sono ambedue trasportati tramite reti, sono interscambiabili attraverso le fuel cell e sono, una volta generati, vettori puliti dal punto di vista ambientale, come anche i rispettivi processi di riconversione energetica. Vi sono però delle notevoli differenze: per esempio, l'elettricità, al contrario dell'idrogeno, può trasportare informazioni; l'idrogeno trasporta e conserva energia, mentre l'elettricità trasporta ma non conserva energia (almeno in grandi quantità).

Vi sono dei campi, quali quello aeronautico, dove l'elettricità non può competere con l'idrogeno. Viceversa, nel campo delle comunicazioni, dell'illuminazione e in tutti i settori della produzione industriale l'idrogeno non può competere con l'elettricità (in questi casi, infatti, è più conveniente utilizzare fili elettrici che tubi di idrogeno). In altri campi, quali quelli ove vengono usate le fuel cell, per esempio, per produrre elettricità ed energia termica per usi industriali e abitativi, essi sono sinergici. Vi sono dei campi, invece, dove idrogeno ed elettricità entreranno in competizione e il campo di competizione maggiore sarà quello dei trasporti.

La griglia di distribuzione di energia elettrica è attualmente molto sviluppata nei paesi industrializzati, mentre lo è molto meno nei paesi in via di sviluppo. In tale caso non è stata ancora definita la scelta ottimale (costruzione della rete elettrica o utilizzazione del vettore idrogeno). Nel futuro è certo che i due vettori coesisteranno, ognuno con la sua quota di mercato e magari con possibili sinergie, come quella di trasportare maggiore energia elettrica attraverso superconduttori che, per le temperature estremamente basse che richiedono, potrebbero essere posti dentro reti di idrogeno liquido o slush (*Final Report*, 2005).

Utilizzazione dell'idrogeno nelle celle a combustibile

L'idrogeno è attualmente usato prevalentemente come agente chimico, piuttosto che come combustibile, in una varietà di processi industriali (idrogenazione di grassi e petroli, criotecnica, produzione di metanolo, ecc.). Come combustibile è utilizzato nei programmi spaziali, essenzialmente per alimentare i motori ma anche per la fornitura di potenza elettrica a bordo (attraverso celle a combustibile). Un impiego di crescente importanza è la produzione di elettricità e di energia termica attraverso fuel cell, per alimentare motori e turbine (in automobili, treni, barche e aeroplani). L'idrogeno può essere usato anche in sistemi che producono vapore, acqua calda o energia termica, come avviene attualmente con il gas naturale.

Le tecnologie per convertire l'idrogeno in altre forme utili di energia sono già state sviluppate. L'aspetto più importante consiste nel fatto che la conversione di idrogeno crea poca o nessuna emissione inquinante (principalmente acqua o vapore d'acqua e NO_x nel caso reagisca con l'aria). Tale aspetto costituisce il 'motore' per lo sviluppo delle tecnologie di produzione e stoccaggio di idrogeno (Sherif *et al*., 2005b). Comunque l'elemento determinante per l'utilizzazione di idrogeno in futuro è rappresentato dalle fuel cell (Rand e Dell, 2005).

Una fuel cell fornisce una tensione (sotto carico) intorno a 0,6-0,7 V. Nell'uso normale si impiega una molteplicità di celle elementari connesse in serie (*stack*) per ottenere tensioni di uscita più elevate. In tal caso è corretto parlare di pile a combustibile, riservando il termine 'cella' alla cella elettrochimica elementare; nell'uso corrente, tuttavia, i termini 'cella' e 'pila' sono utilizzati

indifferentemente per identificare le pile. Nel linguaggio tecnico anglosassone si usano indistintamente i termini ‘fuel cell’ e ‘stack’: normalmente il termine fuel cell è utilizzato per evidenziare la tecnologia, mentre il termine stack è usato per evidenziare la potenza (ovvero la capacità di erogare energia).

Esistono vari tipi di fuel cell che si differenziano principalmente per il tipo di elettrolita utilizzato. I tipi di fuel cell che hanno avuto un certo sviluppo e che sono arrivati a una sensibile maturazione industriale sono: alcaline o AFC (Alkaline Fuel Cell), a elettrolita polimerico o SPFC (Solid Polymer Fuel Cell) o PEM (Polymer Electrolyte Membrane), ad acido fosforico o PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), a carbonati fusi o MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) e a ossidi solidi o SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Queste tipologie si differenziano tra di loro principalmente per la temperatura di funzionamento, che va da 80-90 °C delle AFC e delle PEM a circa 1.000 °C delle SOFC. Tali notevolissime differenze nelle temperature di funzionamento sono all’origine delle diverse applicazioni per le quali ciascun tipo di fuel cell è maggiormente adatto. Un’altra differenza fra le varie fuel cell risiede nel tipo di combustibile usato; si va dalle PEM che devono usare solo idrogeno estremamente puro ($CO<10$ ppm), fino alle SOFC, che possono usare diversi combustibili (idrogeno, metano, biogas, gas da carbone). Ovviamente in questo ultimo caso le celle producono gas serra. Una caratteristica comune di tutte le fuel cell è quella di avere un rendimento di conversione molto elevato, che va da un minimo del 50% a un massimo anche del 70% per le AFC, in relazione all’LHV (Lower Heating Value, potere calorifico inferiore) dell’idrogeno utilizzato.

Un caso particolare è rappresentato dalle fuel cell alimentate direttamente da metanolo (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell). Queste pile non sono alimentate con idrogeno né con gas di reforming, ma hanno una certa importanza perché impiegano direttamente il metanolo. Attualmente sono ancora in fase di sviluppo e il loro rendimento di conversione è piuttosto basso, minore del 30% (Carcassi, 2004).

L’idrogeno, usato come sorgente di energia per apparecchiature portatili (computer portatili, cellulari, ecc.), è ormai vicino alla commercializzazione (*early market*), anche per effetto della aspettativa, da parte del consumatore, di allungare i tempi del funzionamento tra una ricarica e l’altra, prestazione che la tecnologia delle fuel cell lascia intravedere.

Comunque il settore in cui l’impiego dell’idrogeno riscuote l’interesse maggiore è quello dell’autotrazione. Questo interesse è motivato dal fatto che il prezzo del trasporto è quasi interamente dipendente dal costo del petrolio, che a sua volta dipende dal mercato, a sua volta ancora condizionato dalla instabilità geopolitica dei maggiori paesi produttori e dall’annunciata crisi futura delle riserve di petrolio. Per questi motivi molti analisti intravedono nei veicoli alimentati da fuel cell la più urgente, e per qualcuno la sola, alternativa per il trasporto futuro (Wurstel, 2004). Altri ricercatori sostengono che i veicoli ibridi con motori a benzina ed elettrici, per il fatto che riusciranno ad abbassare le emissioni del 30-50% pur conservandone le attuali prestazioni dei veicoli, saranno quelli che domineranno il mercato per i prossimi 20 anni (Romm, 2005). Come accade spesso, l’eventuale successo dell’*early market* avrà ripercussioni positive anche sugli altri usi dell’idrogeno e delle fuel cell nei prossimi 20 anni (Solomon e Banerjeeb, 2006).

Nel campo dell’autotrazione ancora molti sono i problemi da risolvere, per esempio riguardo allo stoccaggio, dove molte sono le proposte ma non c’è consenso sull’opzione preferibile. Il confronto tra i motori a combustione interna (a benzina, a idrogeno liquido o gassoso, a metano, a GPL o metanolo) e quelli elettrici (convenzionali con batterie, con fuel cell a idrogeno o metanolo) e i vari ibridi (motori a combustione interna ed elettrici) o semi-ibridi (motori elettrici alimentati con fuel cell attraverso batterie o reformer) è ancora all’inizio e soltanto la sperimentazione in scala dimostrativa potrà rendere possibile una migliore valutazione delle relative caratteristiche positive e negative. Le incertezze riguardano non soltanto la scelta motoristica, ma anche lo sviluppo delle necessarie infrastrutture (stazioni di rifornimento). Un elemento importante per il successo delle fuel cell sarà, oltre ai costi (v. oltre), la capacità di mantenere le prestazioni, cioè di erogare energia elettrica, per tempi lunghi (si ipotizza un target di almeno 20.000 ore contro le circa 8.000 attuali; DOE, 2005).

La **fig. 5** riporta i primi risultati di una campagna dimostrativa attualmente in corso in Giappone, il JHFC (Japan Hydrogen and Fuel Cell) Demonstration Project, dove sono stati analizzati i comportamenti di 59 veicoli che utilizzano fuel cell, di diverse case costruttrici e alimentati da 10 stazioni di rifornimento, con differenti metodi di produzione dell’idrogeno. Lo studio è anche finalizzato alla verifica dell’efficienza energetica. Questi risultati preliminari sembrerebbero a favore dei veicoli a fuel cell rispetto ai veicoli elettrici e a combustione interna.

In ogni caso, l’idrogeno, per diventare il combustibile del futuro, dovrà essere prodotto in quantità superiori di molti ordini di grandezza rispetto al livello attuale.

Costi associati all’economia dell’idrogeno

Non è questa la sede in cui affrontare compiutamente la problematica dei costi prevedibili; infatti sono molti gli elementi che concorrono a stabilire i costi di una tecnologia o di un componente. Ci si limiterà a fornire indicazioni su quanto è riportato dalla letteratura attuale su tale argomento e per alcuni segmenti tecnologici significativi, anche in relazione agli scenari e agli obiettivi che i programmi di ricerca e sviluppo contengono.

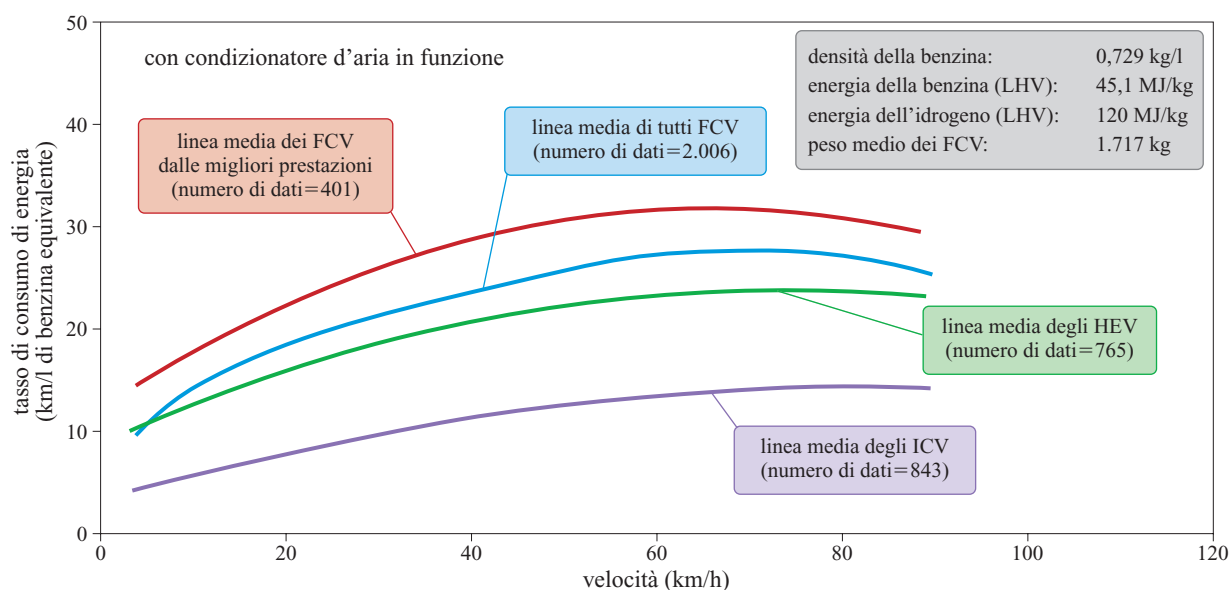



fig. 5. Risultati preliminari del JHFC Demonstration Project giapponese (Shindo, 2005). ICV (Internal Combustion Vehicle), veicolo a combustione interna; FCV (Fuel Cell Vehicle), veicolo a cella a combustibile; HEV (Hybrid Electric Vehicle), veicolo elettrico ibrido.

Da questo punto di vista, il documento più completo, che raccoglie i costi attuali e futuri in maniera minuziosa per ogni componente e/o sistema, è l'*Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies program. Multi-year research, development and demonstration plan* del Department of Energy (DOE) statunitense (DOE, 2005) a cui si rimanda per approfondimenti; la validità di tale documento è comunque limitata all'economia statunitense e non è detto quindi che esso sia valido anche per le economie degli altri stati.

Costo di produzione

Il costo di produzione dell'idrogeno è largamente variabile, in dipendenza dalla sorgente energetica impiegata, dai sistemi di produzione e dalla taglia degli impianti. Il costo al consumatore è legato poi ad altri fattori, quali la modalità di trasporto (se non viene prodotto *in situ*) e/o lo stoccaggio, e alla politica di tassazione. Per esempio, il DOE (DOE, 2005) quota l'attuale costo totale di produzione dell'idrogeno da gas naturale in 5 \$/gge H_2 (dove 1 gge, *gallon gasoline equivalent*, è circa uguale a 1 kg di H_2) e fissa come obiettivo per il 2010 il valore di 1,5 \$/gge H_2, cioè una riduzione di 1/3; lo stesso valore di riduzione è preso in considerazione dalla Commissione Europea (HFP, 2005a). Per quanto riguarda la produzione di idrogeno da elettrolisi, il costo attuale alla stazione di rifornimento è valutato dal DOE (DOE, 2005) in 5,15 \$/gge H_2, per impianti da 1.500 kg/d; per il 2010 è proposto un target 0 di 2,85 \$/gge H_2. Per la produzione di idrogeno da elettrolisi si richiede una riduzione dei costi di poco meno di un fattore pari a 1/2, riconoscendo la difficoltà della tecnologia dell'elettrolisi di poter abbattere ulteriormente i costi, almeno nel breve termine, a causa dell'alta incidenza del costo dell'energia elettrica sul valore del costo dell'idrogeno prodotto.

Non tutti concordano su queste stime: alcuni sostenitori delle sorgenti rinnovabili prevedono scenari differenti. La valutazione dei costi riportata in **fig. 6** mostra che non si immagina di poter raggiungere gli obiettivi prefissati se non con l'uso dell'energia solare; ciò è dovuto agli incrementi previsti per il costo del gas naturale e dell'energia elettrica ottenuta da combustibili fossili.

Alcuni ricercatori giapponesi (WE-NET, 2001) hanno identificato il punto di sorpasso (*break event*) nel quale sarà più conveniente l'uso dell'idrogeno, per i consumatori con automobili alimentate nel 2010 a fuel cell, rispetto alle macchine tradizionali a benzina (con l'ipotesi che le prime abbiano una efficienza tre volte maggiore), stimando questo costo alla pompa fra 66,2 e 98,9 yen/Nm^3 (a seconda delle politiche di tassazione). In dollari statunitensi attuali tali valori sono rispettivamente 6,17 e 9,2 \$/gge H_2. Poiché i valori attuali, presi a riferimento nello studio, sono di 103,5 yen/ Nm^3, è necessario un fattore di riduzione di 1,5 per rendere competitivo l'idrogeno.

Costo di trasporto e stoccaggio

Il DOE (DOE, 2005) stima per i costi di trasporto e di stoccaggio fino alla distribuzione nelle stazioni di rifornimento un valore obiettivo di 1,7 \$/gge H_2 per il 2010 e di 1 \$/gge H_2 per il 2015. Tali valori sono molto

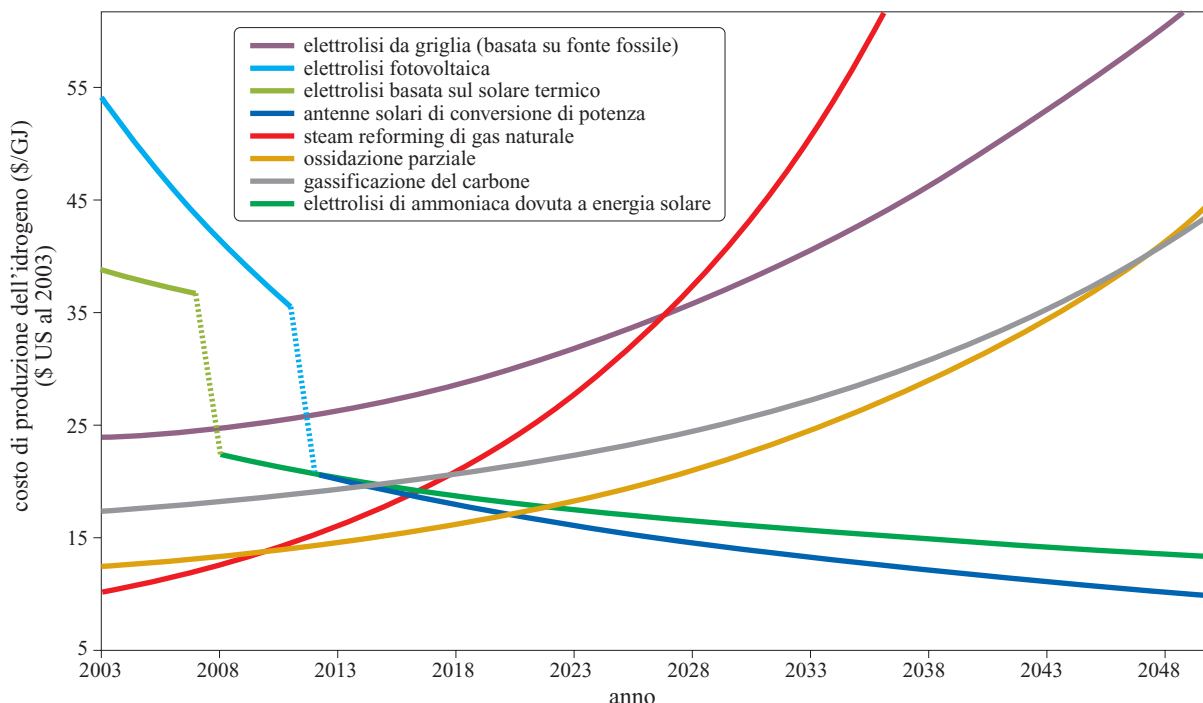



fig. 6. Stima dei costi di produzione dell'idrogeno da varie fonti (Middleton *et al*., 2003).

ambiziosi, se si pensa che i valori attuali sono in genere maggiori del costo di produzione e che saranno necessarie economie di scala per ottenere questi risultati.

I costi dello stoccaggio dell'idrogeno come vettore energetico sono in genere considerati nel costo del trasporto, mentre i costi come combustibile nell'autotrazione sono calcolati a parte. In questo campo sono molti gli studi per passare dallo stoccaggio gassoso allo stoccaggio in idruri metallici. I valori dati dal DOE (DOE, 2005) sono di 2 kWh/kg (6% peso), 1,5 kWh/l con costo di 4 $/kWh per il 2010 e più bassi per il 2015. Tali obiettivi sono ambiziosi e irrealizzabili se non utilizzando idruri metallici (HFP, 2005a). Il valore che si è dato la *Strategic research agenda* della Commissione Europea (HFP, 2005b) è di 1,1 kWh/l (senza determinarne i costi). Anche su questo punto il percorso da compiere è ancora lungo, tenendo conto che i valori stimati dal DOE (DOE, 2005) attualmente sono di 6 $/kWh nel caso di idrogeno liquido e di 15 $/kWh per idrogeno gassoso a 350 bar.

Costo di utilizzazione

I costi dell'utilizzazione sono principalmente legati allo sviluppo delle fuel cell. Gli attuali costi per stack stazionari variano in funzione della potenza e della tensione richieste. Oggi uno stack di piccola potenza viene realizzato al costo di circa 1.200 $/kW$_e$, mentre uno da 5 kW$_e$ viene prodotto al costo di circa 900 $/kW$_e$. In campo automobilistico i costi sono ancora più elevati; infatti per stack da 50/80 kW$_e$ il costo è compreso fra 600 e 2.500 $/kW$_e$.

Tutti gli studi e gli obiettivi individuano una riduzione dei costi di un fattore da 10 a 100 (quest'ultimo per rendere competitivo l'utilizzo nella autotrazione leggera) affinché l'economia dell'idrogeno possa decollare. Infatti senza il raggiungimento o l'avvicinamento a tali valori difficilmente le fuel cell potranno competere con gli altri sistemi.

Costo delle infrastrutture

Il problema legato alle infrastrutture è stato efficacemente riassunto con l'espressione *chicken and egg issue* (problema dell'uovo e della gallina). Il problema è ovviamente importante anche perché le cifre in gioco, relative alle infrastrutture, rendono i tempi di ammortamento molto maggiori di quelli dei veicoli. A titolo di riferimento si possono citare le cifre stimate per gli Stati Uniti che valutano in circa 280 miliardi di dollari i soli costi di costruzione di 30.000 stazioni di rifornimento (King, 2003).

Aspetti critici

Anche se la stragrande maggioranza dei pareri reperibili in letteratura è, con accenti e condizionali diversi, possibilista in relazione all'affermazione dell'economia dell'idrogeno, esistono anche voci negative.

La critica principale si basa essenzialmente sul fatto che l'idrogeno, essendo un vettore energetico, deve

essere prodotto con processi che hanno basse efficienze, e quindi i costi, dalla produzione all'utilizzo, sono estremamente alti e tali da non competere con gli attuali e futuri combustibili (Bossel *et al.*, 2005; Hammerschlag e Mazza, 2005). Gli stessi autori esprimono forti dubbi che l'idrogeno possa competere con l'energia elettrica, mentre qualcuno sostiene addirittura che il miglioramento dei sistemi di accumulo e di trasporto dell'elettricità risulterà vincente sull'idrogeno (Shinnar, 2003). Tutti comunque sono d'accordo nel prevedere che soltanto in un futuro lontano le fonti rinnovabili potranno fornire l'energia necessaria per i bisogni dell'umanità.

Dal punto di vista economico alcuni studi mostrano che, sulla base di vari scenari di sviluppo, non ci sono chiare evidenze a favore dell'idrogeno. Sempre gli stessi studi concludono che a breve e a medio termine la tecnologia di produzione dell'idrogeno sarà quella basata sullo steam reforming del gas naturale anche nel campo dell'autotrazione.

Cherry (2004) analizza anche altri aspetti problematici che dovranno essere tenuti presenti nella transizione (la chiusura delle infrastrutture connesse con i prodotti petroliferi, la trasformazione degli impianti produttivi da centralizzati a distribuiti). In particolare, la modifica degli impianti di produzione comporterà un maggior uso del territorio, anche in vicinanza dei centri abitati, con le conseguenti controindicazioni (aumento del traffico e del rumore, problemi di sicurezza, danno ambientale e paesaggistico). Inoltre, nel periodo iniziale, i nuovi veicoli a fuel cell, essendo più costosi di quelli tradizionali, potranno essere acquistati soltanto da persone con redditi abbastanza elevati, con le conseguenti implicazioni di carattere sociale.

È chiaro comunque che, date le attuali regole del mercato, l'eventuale introduzione dell'economia dell'idrogeno dovrà essere accompagnata da politiche fiscali, che possono discendere solo da politiche più generali, legate ad accordi internazionali di grande respiro (simili a quelli derivanti dal protocollo di Kyoto).

4.2.5 Programmi di ricerca e sviluppo

Progetti dimostrativi

Molti paesi hanno programmi di ricerca e sviluppo nel campo dell'idrogeno. Nel loro studio, Middleton e collaboratori (2004) riportano i programmi di trenta paesi di tutto il mondo. I governi, nazionali o locali, che hanno affrontano la problematica del futuro energetico relativo all'idrogeno hanno applicato un metodo simile; da una impostazione (*vision*) iniziale si fa discendere una *roadmap* con le relative *strategic agenda*, o documenti simili, per poi passare alla messa a punto di programmi di ricerca e sviluppo da finanziare.

In generale le vision sono supportate da studi preliminari condotti da gruppi *ad hoc* a composizione mista (settore pubblico e settore privato), rappresentativi, ai livelli più elevati, delle conoscenze sia tecniche sia industriali. Fra questi gruppi sono da citare l'Hydrogen Technical Advisory Panel (HTAP) negli Stati Uniti (HTAP, 1999) e l'High Level Group (HLG) in Europa (European Commission, 2003). All'interno delle grandi aree geopolitiche si sono sviluppate anche visioni particolari che mirano a raggiungere posizioni di prevalenza nel futuro mercato dell'economia dell'idrogeno, come per esempio in California (Lipman *et al.*, 2004), nella provincia canadese di Manitoba (Manitoba Hydrogen Steering Committee, 2003), in Islanda (Arnason e Sigfusson, 2000) e in altri paesi ancora (Dunn, 2002; Solomon e Banerjeeb, 2006). A livello di cooperazione internazionale si portano avanti ricerche sulla economia dell'idrogeno da parte dell'International Energy Agency (IEA) fin dal 1974 (IEA, 2004) e ultimamente di un consorzio di 15 stati, a cui partecipa anche la Commissione Europea, l'IPHE (International Partnership for the Hydrogen Economy), che è molto attivo nel coordinare i vari progetti nazionali riguardanti l'economia dell'idrogeno.

Come già detto, da queste vision sono state sviluppate le cosiddette roadmap e le *strategic agenda*, o documenti simili, che entrano nel merito delle varie tecnologie, individuandone i limiti e gli obiettivi temporali e di costo. Da citare sono il rapporto americano *Hydrogen posture plan: an integrated research, development, and demonstration plan* (DOE, 2004a) e il rapporto europeo *Strategic overview* (HFP, 2005a) che danno l'esatta visione del futuro delle ricerche per l'economia dell'idrogeno. Il rapporto americano individua anche una data, il 2015 (**fig. 7**), entro la quale deve essere presa la decisione di commercializzare le nuove tecnologie (Chalk, 2005). Il documento europeo non riporta esplicitamente tale impegno, ma comunque ha messo a punto un programma particolareggiato per i prossimi venti anni (**fig. 8**) che vede uno sviluppo commerciale per l'*early market* (apparecchi portatili, veicoli speciali, ecc.) per il 2007-10, mentre lo sviluppo commerciale per il cosiddetto stazionario (produzione di elettricità e di energia termica) è previsto per il 2015-20. Lo sviluppo commerciale relativo al trasporto è prefissato dopo il 2020 (Perez Sainz, 2005). Di tutti i programmi quello giapponese è il più ambizioso, in quanto prefigura 50.000 veicoli alimentati con fuel cell per il 2010, 1,5 milioni per il 2020 e 20 milioni per il 2030 e contemporaneamente una penetrazione della generazione stazionaria per complessivi 2,1 GW per il 2010, 10 GW per il 2020 e 12,5 GW per il 2030 (Shindo, 2005). Anche il mondo industriale, soprattutto quello della autotrazione, ha sviluppato le proprie vision, in genere in accordo con i programmi sopra descritti.

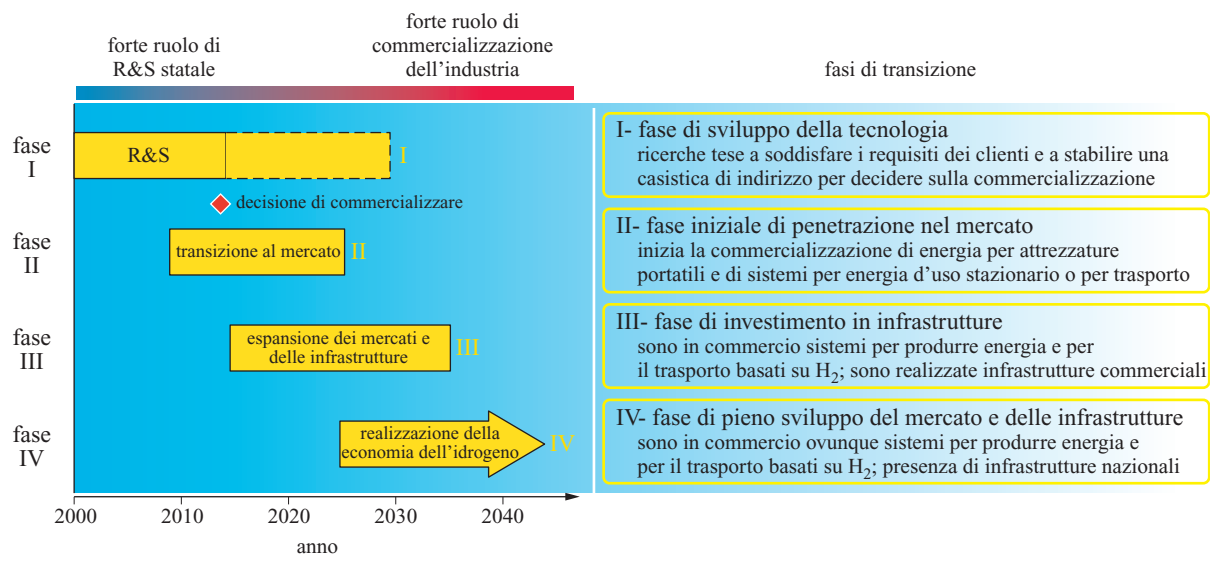



fig. 7. Tempistica statunitense per l'introduzione dell'economia dell'idrogeno (DOE, 2004a).

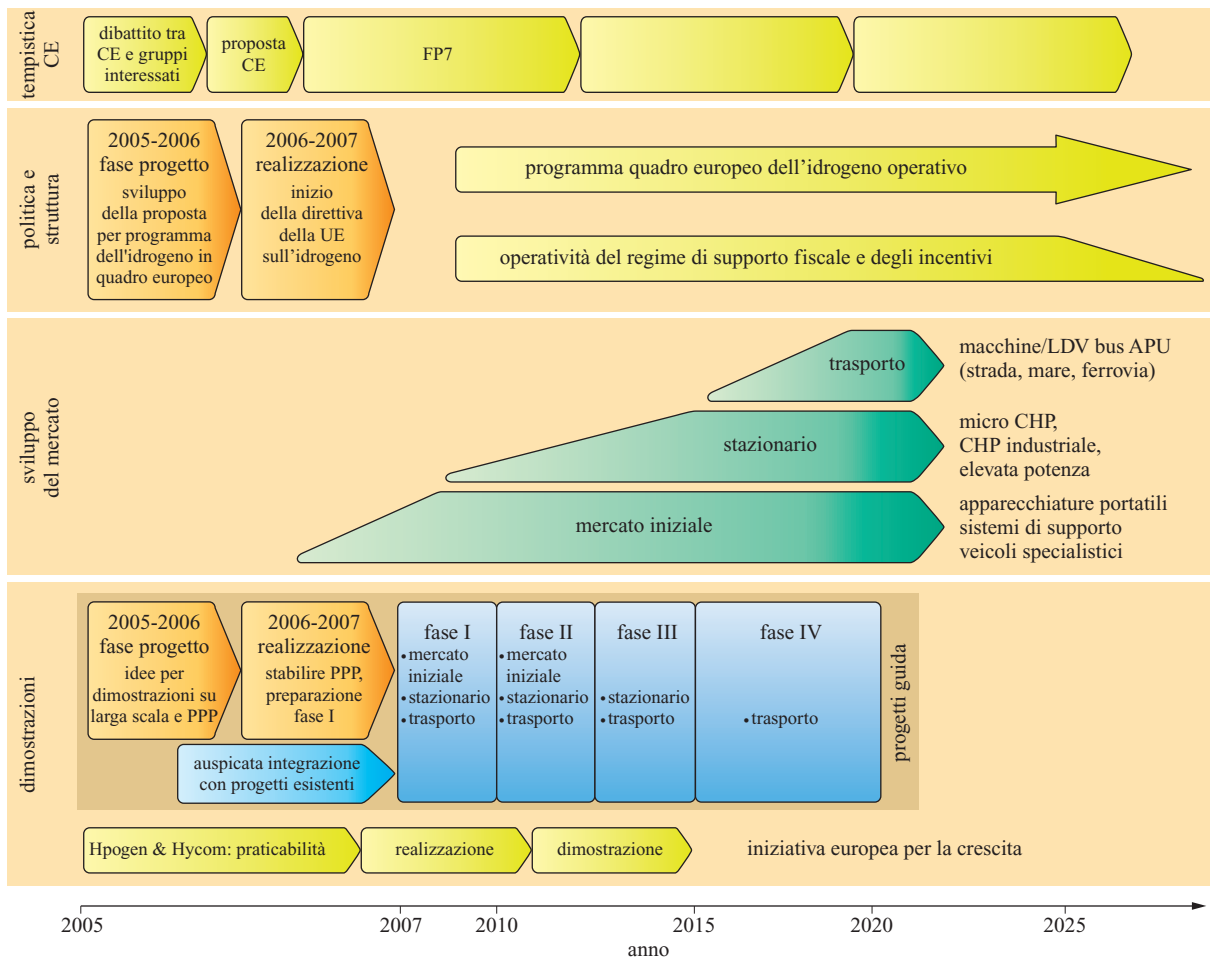



fig. 8. Tempistica europea per l'introduzione dell'economia dell'idrogeno (HFP, 2004).
FP7, Framework Programme 7; LDV (Light Duty Vehicle), veicolo da lavoro leggero;
APU (Auxiliary Power Unit), unità ausiliaria di potenza;
CHP (Combined Heat and Power), sistema di produzione combinata di potenza e calore;
PPP (Public-Private Partnership), associazioni pubbliche-private.

I maggiori paesi industrializzati hanno previsto negli ultimi anni allocazioni finanziarie di tutto rispetto e crescenti nel tempo e sono stati stanziati finanziamenti governativi di ricerca e sviluppo per il 2005 che in totale (considerando Stati Uniti, Giappone e Unione Europea) ammontano a circa 615 milioni di euro (Perez Sainz, 2005; HFP, 2005a).

Tra i paesi industrializzati, quelli più impegnati in progetti dimostrativi delle tecnologie riguardanti l'economia dell'idrogeno sono il Giappone, gli Stati Uniti, l'Unione Europea, il Canada e l'Islanda. L'Islanda ha deciso nel 1999 di essere la prima nazione a sperimentare l'economia dell'idrogeno (Arnason e Sigfusson, 2000), essendo avvantaggiata in questa decisione dal fatto che già attualmente il 70% del fabbisogno energetico è coperto da energia geotermica o idroelettrica, mentre la restante parte (riconducibile essenzialmente alla trazione e soprattutto alla maggiore industria nazionale, che è la pesca) è coperta da combustibili tradizionali. Poter ridurre o eliminare questa dipendenza, attraverso la produzione di idrogeno con elettrolizzatori, vorrebbe dire affrancarsi dai prodotti petroliferi, con un sostanziale vantaggio per l'industria della pesca che rappresenta il 65% dell'esportazione islandese.

Il Canada ha una esperienza più che ventennale nel campo della ricerca, dello sviluppo e della prima commercializzazione delle fuel cell; ha partecipato allo Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project (EQHHPP), un importante progetto degli anni 1980-90 sulla produzione di idrogeno in Canada e trasporto in Europa. La Fuel Cells Canada riporta che sono diciassette le industrie che producono fuel cell e che altre quarantadue sono impegnate nel supporto tecnologico a tale produzione. Sempre Fuel Cells Canada stima per queste industrie un giro d'affari annuo di circa 290 milioni di dollari canadesi, con una occupazione di 2.671 persone (Fuel Cells Canada, 2004). Il Canada ha diversi progetti in corso. Uno dei più significativi è l'Hydrogen Highway, che riguarda il rifornimento di idrogeno indirizzato ai diversi usi delle fuel cell. Tale progetto è finalizzato a mostrare la possibilità di utilizzare il vettore idrogeno nel corso delle Olimpiadi invernali del 2010 in Canada.

Di seguito sono esaminati in maggior dettaglio i progetti di Giappone, Stati Uniti e Unione Europea, da cui dipende l'affermazione dell'economia dell'idrogeno a livello mondiale.

Giappone

Il Giappone è un paese leader nel mondo nel campo dell'industria automobilistica ed elettronica. Per conservare tale posizione, i programmi di ricerca e sviluppo giapponesi sono essenzialmente orientati allo sviluppo, alla commercializzazione e alla familiarizzazione dei vari tipi di fuel cell, con elevate prestazioni e bassi costi, nel campo automobilistico e in quello stazionario, come anche nelle relative infrastrutture necessarie per tale mercato.

Il Giappone ha un programma di investimenti valutato in circa 700 milioni di dollari con l'obiettivo di avere nel 2010 cinque milioni di veicoli circolanti alimentati da fuel cell; nel campo della generazione stazionaria sta lanciando un programma dimostrativo in grande scala, nel quale prevede di installare 400 unità (Shindo, 2005). L'impegno finanziario del Ministry of Economy, Trade and Industry (METI) è cresciuto negli ultimi anni e nel 2005 è stato di 35.400 miliardi di yen (circa 295 milioni di dollari o 250 milioni di euro; Shindo, 2005).

Stati Uniti

La storia recente del coinvolgimento attivo del governo degli Stati Uniti nella economia dell'idrogeno ha una data precisa. Il 28 gennaio 2003 il presidente George W. Bush, nel discorso sullo stato della nazione, annunciava un programma federale per 1,2 miliardi di dollari, in cinque anni, per stimolare e verificare la praticabilità di tale economia. Tale annuncio, oltre ad avere avuto una rilevanza a livello mondiale, è stato seguito da una serie di documenti del DOE che hanno meglio delineato il programma degli Stati Uniti. Gli studi coordinati dal DOE (DOE, 2001, 2002, 2003, 2004b, 2004c, 2005) hanno contribuito a produrre un documento denominato *Hydrogen posture plan* (HPP; DOE 2004a) che rappresenta attualmente il programma americano per il prossimo futuro sulla economia dell'idrogeno (v. ancora fig. 7). Tale documento fornisce altresì gli obiettivi, anche quantitativi, che si devono raggiungere e i termini temporali entro i quali raggiungerli. Su tale programma sono in corso specifici studi di ricerca e sviluppo nei vari segmenti tecnologici individuati dall'HPP (DOE, 2004a) che prevede un budget per il 2006 di 256 milioni di dollari (Chalk, 2005).

Unione Europea

L'Unione Europea nel recente passato ha affrontato il problema del vettore idrogeno istituendo nel 2002 un gruppo di lavoro, l'High Level Group, con il compito di delineare la possibile vision europea dell'idrogeno, che ha poi costituito il punto di partenza dei programmi di ricerca e sviluppo in Europa. Nel 2004 la Commissione Europea ha creato la European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform (HFP), con il compito di coordinare, per conto della Commissione Europea, gli studi in tale settore. La HFP ha prodotto recentemente due documenti: *Deployment strategy* (HFP, 2004) e *Strategic research agenda* (HFP, 2005b), riassunti poi in un documento unico, *Strategic overview* (HFP, 2005a), in cui è delineato il futuro programma europeo dell'economia dell'idrogeno, in termini temporali e con i relativi obiettivi.

Durante il sesto Framework Programme (FP) la contribuzione della Commissione Europea ai progetti di ricerca e sviluppo sull'idrogeno è stata pari a 244 milioni di euro, con un contributo ai costi in media del 50%. A questa cifra vanno aggiunti i vari progetti nazionali.

La Commissione Europea, per stimolare l'introduzione dell'economia dell'idrogeno, sta pensando di lanciare un programma decennale (2005-15), l'Hydrogen Quickstart, con un impegno finanziario indicativo di 2.800 miliardi di euro da implementare fin dal prossimo settimo FP (2006-2012; Coda, 2005). La *Strategic overview* (HFP, 2005a), pur richiedendo un supporto finanziario da parte della Commissione Europea di entità almeno doppia rispetto a quella (254 milioni di euro) del sesto FP, riconosce che l'entità complessiva degli investimenti dovrà essere sicuramente superiore. Nel documento si propone quindi di ricorrere a un nuovo strumento, la Joint Technology Initiative (JTI), che possa raccogliere, per specifici argomenti prescelti, associazioni (partnership) appartenenti ai settori pubblico e privato, permettendo loro di rispondere meglio alle sfide nel settore della ricerca e sviluppo, mettendo insieme materiali, componenti e sistemi, processi di produzione e riciclo.

La Commissione Europea ha stimato che negli ultimi anni i finanziamenti complessivi (UE, governi nazionali e regionali) sono stati di circa 160 milioni di euro all'anno (Perez Sainz, 2005), a cui si devono aggiungere i finanziamenti da parte dell'industria.

Confronto fra i vari programmi

Alcune considerazioni generali emergono dalla lettura di questi programmi. Essi, innanzitutto, evidenziano una strategia temporale a breve (2010), medio (2020) e lungo (2040) termine. Gli obiettivi dei programmi a breve termine sono essenzialmente dimostrativi: cioè tesi allo sviluppo e alla dimostrazione di nuove tecnologie o al miglioramento di quelle attuali. Nel medio termine alcuni mercati dovrebbero essersi affermati (*early market*) e nel contempo gli studi e i progetti dimostrativi dovrebbero aver convinto il mondo politico e industriale (oltre a quello scientifico) della praticabilità del vettore energetico idrogeno, che si dovrebbe affermare nel lungo periodo (2040 e oltre).

Per l'affermazione del vettore idrogeno sono essenziali le infrastrutture. Esse hanno un grande costo di investimento con ritorni a lungo termine. È comprensibile quindi che prima che si intraprendano questi grandi investimenti, stimati intorno a 200-500 miliardi di dollari (Mintz *et al*., 2002; King, 2003), deve essere internazionalmente riconosciuta la praticabilità dell'economia dell'idrogeno. La dimensione economica prevista nei programmi energetici futuri, e di cui l'idrogeno potrebbe far parte, è stata stimata in circa 12 trilioni di euro (Perez Sainz, 2005).

Il programma giapponese è principalmente focalizzato sullo sviluppo della autotrazione con veicoli a fuel cell. Lo sviluppo delle fuel cell è previsto anche per uso stazionario. Il programma in corso sta già producendo, nel campo automobilistico, le prime indicazioni positive sulla praticabilità dell'economia dell'idrogeno. Il programma americano è più ambizioso e a largo spettro (soprattutto nella valutazione della produzione dell'idrogeno) ed è orientato a verificare molteplici soluzioni. Elemento caratterizzante è l'indicazione del 2015 come data nella quale deve essere presa la decisione, da parte del mondo industriale, se investire massicciamente nell'economia dell'idrogeno. Il programma europeo è più generico, incentrato su quella che nel 2020 dovrebbe essere la situazione del mercato (HFP, 2005a) ed è soprattutto focalizzato sugli strumenti per far progredire la ricerca e lo sviluppo industriale più che sui risultati. Tale programma sconta la difficoltà attuale dell'Unione Europea di definire obiettivi stringenti.

Gli Stati Uniti hanno programmato strategie a medio termine, tramite le quali hanno previsto di sviluppare entro il 2009 le tecnologie di produzione distribuita di idrogeno a partire da gas naturale o combustibili liquidi, direttamente presso le stazioni di rifornimento oppure via elettrolizzatori alimentati da energie rinnovabili (DOE, 2004a).

In Europa, sebbene le strategie elaborate non pongano obiettivi di costo, le linee di ricerca e sviluppo programmate per lo sviluppo di un'economia dell'idrogeno sono ben chiare; nel breve e nel medio termine, fino al 2030, sono viste come preponderanti le tecnologie centralizzate, basate sui combustibili fossili, per la produzione di idrogeno come reale transizione verso un'economia dell'idrogeno diffusa. La produzione distribuita è vista fattibile solamente nel lungo termine, entro il 2050, e l'eventuale produzione *on site*, via steam reforming del gas naturale, è condizionata dalla possibilità di sequestrare il CO_2 (HFP, 2005b). La gassificazione del carbone è vista ovviamente solamente come tecnologia centralizzata di produzione di idrogeno e conveniente a partire dal 2030, ossia dopo lo sviluppo di efficienti tecniche di segregazione del biossido di carbonio (HFP, 2005b).

Una visione simile a quella europea si ha in Giappone, dove la produzione di idrogeno *on site* è vista come conveniente solamente dopo una reale diffusione delle applicazioni basate sull'idrogeno; in Giappone tale obiettivo è stato fissato al 2015 e valutato sulla base della commercializzazione dei veicoli a fuel cell come maggiore elemento trainante della penetrazione dell'idrogeno (WE-NET, 2001).

4.2.6 Conclusioni

Dall'analisi effettuata e dalla imponente letteratura sull'economia dell'idrogeno non si raggiungono certezze,

anche se si vedono chiaramente segnali positivi a favore dell'affermazione di tale economia. Il futuro successo dell'economia energetica dipenderà da tanti fattori e quello tecnologico può non essere il più importante, anzi altri fattori, quali quelli politico e ambientale, attualmente prevalgono come elementi di successo nelle diverse visioni del futuro energetico.

La stragrande maggioranza degli esperti intravede una economia energetica del futuro essenzialmente basata sulle energie rinnovabili, datando questo futuro per la fine del 21° secolo oppure oltre. Più dibattuta è la transizione dalla economia energetica attuale a quella futura. Quella che si intravede è una economia energetica dove lentamente le nuove sorgenti, derivanti da combustibili non fossili, si attesteranno inizialmente su posizioni di mercato protette (sostenute da politiche finanziate dai singoli stati, dato il maggior costo di produzione), con qualche eccezione, come quella relativa all'uso dell'idrogeno come accumulatore di energia per applicazioni *high tech* (telefoni cellulari, computer portatili, ecc.), fino a quando i progetti dimostrativi non aiuteranno lo sviluppo massiccio delle tecnologie legate all'idrogeno.

In conclusione l'economia dell'idrogeno non è utopia: quando, come, dove e in che percentuale diventerà realtà dipenderà dalle decisioni politiche e ambientali che terranno conto dello sviluppo della ricerca, sia teorica che applicata.

Nel mondo scientifico vi sono diverse opinioni sul futuro dell'idrogeno: vi è chi difende strenuamente tale futuro, basando tale convinzione su argomenti scientifici e politici, e chi invece lo liquida come un argomento di moda ma che, in base a elementari calcoli energetici e/o economici, non può avere grandi prospettive.

Chi si avvicina ai problemi legati al vettore energetico idrogeno con atteggiamento libero da preconcetti si imbatte in una imponente letteratura sia scientifica sia politico-economica, dalla cui lettura è difficile maturare una idea certa. Come sempre in questi casi non è facile cercare di capire come sarà il futuro. È più interessante, invece, tentare di comprendere quali sono gli aspetti positivi del vettore energetico idrogeno e quali sono i rischi, non sempre ben identificabili allo stato attuale delle conoscenze. È comunque facile intravedere un periodo, più o meno lungo, nel quale le odierne tecnologie cercheranno di ridurre il loro impatto ambientale nei metodi di produzione e di utilizzazione, anche ricorrendo a combustibili più puliti.

Quella che si intravede a medio termine è una economia energetica dove convivranno diversi combustibili e vettori energetici; tale economia sarà diversificata nelle fonti e nell'uso, in funzione della specificità del singolo stato e del suo grado di maturazione tecnologica e finanziaria. Riprendendo la frase finale di un articolo che riassumeva lo stato della ricerca e dello sviluppo mondiale sull'economia dell'idrogeno (Solomon e Banerjeeb, 2006): «Il mondo ha ancora un lungo percorso da fare prima che una vera rivoluzione legata all'energia dell'idrogeno possa avere luogo ed essere sostenibile».

Bibliografia citata

Adamson K.A. (2004) *Hydrogen from renewable resources: the hundred year commitment*, «Energy Policy», 32, 1231-1242.

Amos W.A. (1998) *Costs of storing and transporting hydrogen*, National Renewable Energy Laboratory, Golden (CO), Technical Report NREL/TP-570-25106.

Arnason B., Sigfusson T.I. (2000) *Iceland: a future hydrogen economy*, «International Journal of Hydrogen Energy», 25, 389-394.

Baker C.R., Matsch L.C. (1965) *Production and distribution of liquid hydrogen*, «Advances in Petroleum Chemistry & Refining», 10, 37-81.

Birgisson G., Lavarco W. (2004) *An effective regulatory regime for transportation of hydrogen*, «International Journal of Hydrogen Energy», 29, 771-780.

Bockris J.O.M. (2002) *The origin of ideas on a hydrogen economy and its solution to the decay of the environment*, «International Journal of Hydrogen Energy», 27, 731-740.

Bossel U. *et al.* (2005) *The future of the hydrogen economy: bright or bleak?*, European Fuel Cell Forum Report, 15 April 2003, revised 26 February 2005.

BP (British Petroleum) (2005) *Statistical review of world energy*, BP.

Carcassi M.N. (a cura di) (2004) *Linee guida per la definizione di un piano strategico per lo sviluppo del vettore energetico idrogeno*, Pisa, Edizioni Plus.

Carcassi M.N., Fineschi F. (2005) *Deflagrations of H_2-air and CH_4-air lean mixtures in a vented multi-compartment environment*, «Energy», 30, 1439-1451.

Carcassi M.N., Marangon A. (edited by) (2005) *Proceedings of the International conference on hydrogen safety*, Pisa (Italy), 8-10 September.

Chalk S. (2005) *Department of Energy hydrogen program overview*, in: *Proceedings of 2005 Annual Merit Review*, Arlington (VA), 23-26 May.

Cherry R.S. (2004) *A hydrogen utopia?*, «International Journal of Hydrogen Energy», 29, 125-129.

Coda B. (2005) *Iniziative della Comunità Europea nella produzione di idrogeno*, in: *Rinnova. Atti del convegno Enel*, Pisa (Italy), 15 Giugno.

Contreras A. *et al.* (1997) *Hydrogen as aviation fuel: a comparison with hydrocarbon fuels*, «International Journal of Hydrogen Energy», 22, 1053-1060.

DOE (US Department of Energy) (2001) *A national vision of America's transition to a hydrogen economy to 2030 and beyond*, in: *Proceedings of the National hydrogen vision meeting*, Washington (D.C.), 15-16 November.

DOE (US Department of Energy) (2002) *Proceedings of the National hydrogen energy roadmap workshop*, Washington (D.C.), 2-3 April.

DOE (US Department of Energy) (2003) *Fuel cell report to Congress*, Washington (D.C.), February, DOE.

DOE (US Department of Energy) (2004a) *Hydrogen posture plan: an integrated research, development, and demonstration plan*, Washington (D.C.), DOE.

DOE (US Department of Energy) - Office of Fossil Energy (2004b) *Hydrogen from coal program research, development and demonstration plan*, Washington (D.C.), DOE.

DOE (US Department of Energy) - Office of Nuclear Energy Science and Technology (2004c) *Nuclear hydrogen research and development plan*, Washington (D.C.), DOE.

DOE (US Department of Energy) (2005) *Hydrogen, fuel cells and infrastructure technologies program. Multi-year research, development and demonstration plan*, Washington (D.C.), DOE.

Dunn S. (2002) *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system*, «International Journal Hydrogen Energy», 27, 235-264.

EIA (US Energy Information Administration) (2003) *Annual energy outlook 2003 with projections to 2025*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

Elam C.C. *et al*. (2003) *Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies*, «International Journal of Hydrogen Energy», 28, 601-607.

European Commission - Directorate general for research-Directorate general transport and energy (2003) *Hydrogen energy and fuel cells. A vision of our future*, Final Report of the High Level Group, EUR-20719-EN, Luxembourg, Office for official publications of the European Commission.

Ewan B.C.R., Allen R.W.K. (2005) *A figure of merit assessment of the routes to hydrogen*, «International Journal of Hydrogen Energy», 30, 809-819.

Final Report (2005), in: *Proceedings of the 2004 Supergrid 2 Workshop*, Urbana (IL), 25-27 October 2004.

Fuel Cells Canada (2004) *The Canadian fuel cell industry. A capabilities guide*, Vancouver (Canada), Fuel Cells Canada.

Hammerschlag R., Mazza P. (2005) *Questioning hydrogen*, «Energy Policy», 33, 2039-2043.

Hart D. (1997) *Hydrogen power. The commercial future of the ultimate fuel*, London, Financial Times Energy Publishing.

Hefner R.A. (1995) *Toward sustainable economic growth: the age of energy gases*, «International Journal of Hydrogen Energy», 20, 945-948.

HFP (Hydrogen and Fuel cell technology Platform) (2004) *Deployment strategy*, HFP.

HFP (Hydrogen and Fuel cell technology Platform) (2005a) *Strategic overview*, HFP.

HFP (Hydrogen and Fuel cell technology Platform) (2005b) *Strategic research agenda*, HFP.

Hoffmann P. (2001) *Tomorrow's energy: hydrogen, fuel cells and the prospects for a cleaner planet*, Cambridge (MA)-London, MIT Press.

HTAP (Hydrogen Technical Advisory Panel) (1999) *Realizing a hydrogen future*: *hydrogen technical advisory panel recommendations*, National Renewable Energy Laboratory, Golden (CO), DOE/GO-10099-906.

IEA (International Energy Agency) - Hydrogen Implementing Agreement (2004) *In pursuit of the future: 25 years of IEA research towards the realisation of hydrogen energy systems*, Manuka (New Zealand), Energy Strategies.

Johnston B. *et al.* (2005) *Hydrogen: the energy source for the 21st century*, «Technovation», 25, 569-585.

Kandebo S.W. (1989) *Researchers explore slush hydrogen as fuel for national aerospace plane*, «Aviation Week & Space Technology», 26 June, 37-38.

King R. (2003) *Mary Tolan's modest proposal a rising star at accenture is advising Big Oil and the auto industry that they can revitalize the economy, mint profits and save the planet - if they'll just learn to stop worrying and love hydrogen*, «Business 2.0», June, 116-122.

Lipman T. *et al.* (2004) *An integrated hydrogen vision for California*, 9 July, Institute of Transportation Studies, Paper UCD-ITS-RR-04-43.

Manitoba Hydrogen Steering Committee (2003) *Preliminary hydrogen opportunities report*, Winnipeg (Canada), Manitoba Energy Development Initiative.

Middleton P. *et al.* (prepared by) (2003) *Renewable hydrogen forum. A summary of expert opinion and policy recommendations*, Washington (D.C.), American Solar Energy Society, 1 October.

Middleton P. *et al.* (2004) *Towards a secure and renewable hydrogen economy for Asia. Fundamentals, international experience and steps forward*, in: *Proceedings of the renewable hydrogen conference*, Manila (Philippines), 7-9 December.

Midilli A. *et al*. (2005) *On hydrogen and hydrogen energy strategies. I: Current status and needs*, «Renewable and Sustainable Energy Reviews», 9, 237-310.

Mintz M. *et al.* (2002) *Cost of some hydrogen fuel infrastructure options*, in: *Proceedings of 81st annual meeting of the transportation research board*, Washington (D.C.),12-17 January.

NASA (National Aeronautics and Space Administration) (1997) *Safety standard for hydrogen and hydrogen systems*, Washington (D.C.), Office of Safety and Mission Assurance, Document NSS 1740.16.

NRC (National Research Council) (2004) *The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs*, Washington (D.C.), National Academies Press.

Perez Sainz A. (2005) *Overview of European R&D on hydrogen and fuel cells*, in: *Proceedings of 2005 annual Merit review*, Arlington (VA), 23-26 May, slide 21.

Rand D.A.J., Dell R.M. (2005) *The hydrogen economy: a threat or an opportunity for lead-acid batteries?*, «Journal of Power Sources», 144, 568-578.

Romm J. (2005) *The car and fuel of the future*, Report to the National Commission on Energy Policy.

Sherif S.A. *et al.* (2005a) *Wind energy and the hydrogen economy. Review of the technology*, «Solar Energy», 78, 647-660.

Sherif S.A. *et al.* (2005b) *Towards a hydrogen economy*, «The Electricity Journal», 18, 62-76.

Shindo H. (2005) *Japan's approach to commercialization of fuel cell. Hydrogen technology*, in: *Proceedings of 2005 annual Merit review*, Arlington (VA), 23-26 May.

Shinnar R. (2003) *The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars*, «Technology in Society», 25, 455-476.

Sindt C.F. (1970) *A summary of the characterization study of slush hydrogen*, «Cryogenics», 10, 372-380.

Solomon B.D., Banerjeeb A. (2006) *A global survey of hydrogen energy research, development and policy*, «Energy Policy», 34, 781-792.

Veziroğlu T.N. (2000) *Quarter century of hydrogen movement 1974-2000*, «International Journal of Hydrogen Energy», 25, 1143-1150.

VOTH R.O. (1985) *Producing liquid-solid mixtures (slushes) of oxygen or hydrogen using an auger*, «Cryogenics», 25, 511-517.

WE-NET (World Energy NETwork) (2001) *International cooperation in research and development of clean energy system with particular emphasis on hydrogen*, Study of System Evaluation, Task 1.

WINTER C.J. (2005) *Electricity, hydrogen: competitors, partners?*, «International Journal of Hydrogen Energy», 30, 1371-1374.

WURSTEL R. (2004) *Strategic considerations and the European situation in regulations & standards*, in: *Proceedings of H2IT seminar on hydrogen road vehicles and their refuelling infrastructure*, Milan (Italy), 16 April.

MARCO NICOLA CARCASSI

Dipartimento di Ingegneria Meccanica,
Nucleare e della Produzione
Università degli Studi di Pisa
Pisa, Italia

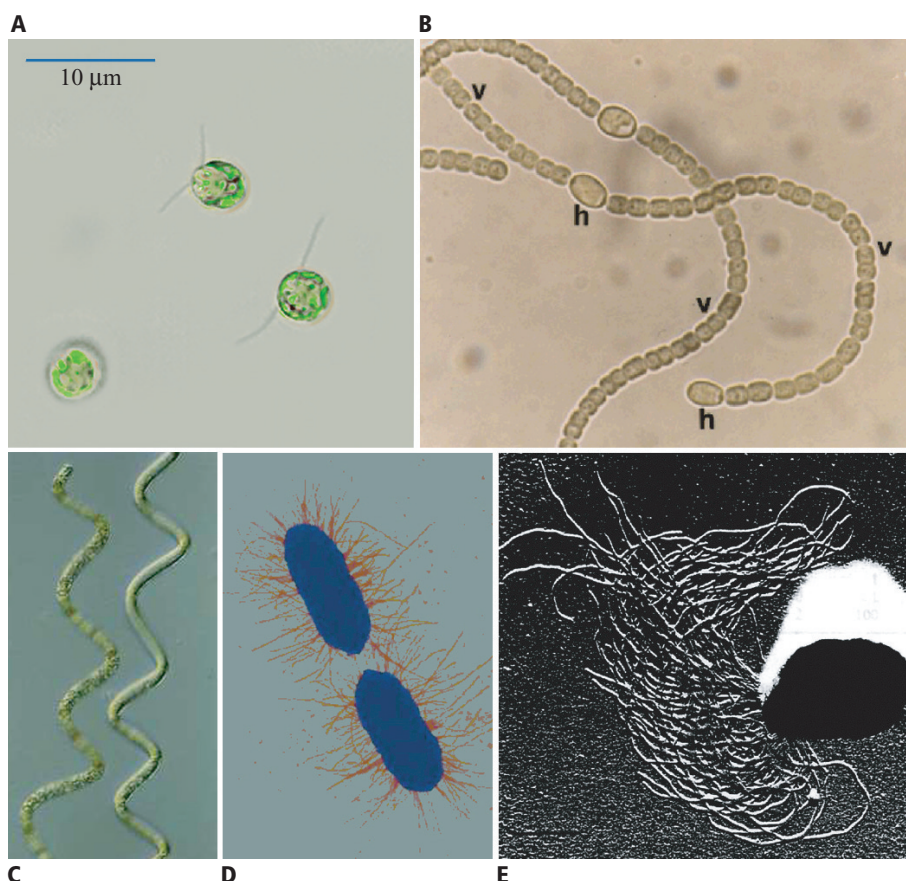
4.3

Produzione biologica di H_2: meccanismi e processi

4.3.1 Introduzione

La produzione biologica di idrogeno (bioidrogeno) consiste nella conversione microbiologica di acqua, luce solare e/o substrati organici in idrogeno combustibile, mediante l'azione degli enzimi idrogenasi (Hasi) o nitrogenasi (Nasi). Questa definizione esclude l'H_2 ottenuto da biomasse e biocombustibili prodotti mediante gassificazione o altri processi termochimici o elettrochimici. La produzione biologica di H_2 può essere fotobiologica, utilizzando alghe verdi, batteri fotosintetici o cianobatteri, oppure può avvenire tramite fermentazione in assenza di luce, utilizzando batteri eterotrofi (**fig. 1**).

Alghe verdi e cianobatteri, precedentemente noti come alghe verdi-azzurre (v. ancora fig. 1A-C), sono microscopici organismi che galleggiano nell'acqua e che effettuano lo stesso tipo di fotosintesi delle piante, in cui l'acqua viene scissa dalla luce del sole in O_2 e in un forte

fig. 1. Fotografie al microscopio e colture di microrganismi produttori di idrogeno. A, alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* (dimensioni cellulari indicate); B, cianobatterio eterocistico *Nostoc punctiforme* ATCC 73102, con cellule vegetative (v) ed eterocisti (h) (lunghezza delle eterocisti 10 µm circa); C, cianobatterio non eterocistico *Spirulina* (*Arthrospira*) *platensis* (spessore del filamento 10 µm circa); D, batterio facoltativo *Escherichia coli* (dimensioni cellulari 2 µm circa); E, batterio fermentativo termofilo *Pyrococcus furiosus* (dimensioni 2 µm circa) (per cortesia degli Autori).

agente riducente, di solito la ferredoxina, normalmente usato per ridurre il CO_2 in carboidrati (zuccheri). Tuttavia, in determinate condizioni, alcune microalghe producono H_2 in seguito alla completa dissociazione dell'acqua, un processo detto 'biofotolisi'. Se la ferredoxina ridotta, prodotta dalla fotosintesi durante la scissione dell'acqua, viene utilizzata per ridurre direttamente gli enzimi produttori di H_2, idrogenasi o nitrogenasi, senza la fissazione intermedia di CO_2, il processo è detto biofotolisi diretta (**fig. 2**). In teoria, la biofotolisi diretta è un processo molto allettante, ma in pratica è seriamente limitato, tra gli altri fattori, dalla forte inibizione della produzione di H_2 da parte dell'O_2 che contemporaneamente si sviluppa. Un metodo per superare questo limite consiste nel rimuovere l'O_2 prodotto (v. ancora fig. 2), per esempio mediante un processo di respirazione che utilizzi substrati endogeni o esogeni (**fig. 3**).

L'H_2 si può ottenere anche dai carboidrati prodotti da microalghe durante la normale fotosintesi, un processo chiamato biofotolisi indiretta. Un meccanismo per la biofotolisi indiretta si basa sui cianobatteri eterocistici, specie filamentose le quali, oltre alle cellule vegetative, che effettuano la normale fotosintesi con scissione dell'acqua e fissazione di CO_2, si differenziano anche in cellule specializzate, le eterocisti (v. ancora fig. 1B). Le eterocisti escludono l'O_2 e riducono l'N_2 (fissazione dell'azoto, mediante l'enzima nitrogenasi). In assenza di N_2, la nitrogenasi produce H_2, arrivando a una completa scissione dell'acqua (**fig. 4**). Tuttavia, la nitrogenasi è un enzima molto inefficiente e quindi per scopi pratici sarebbe necessario sostituirlo con l'idrogenasi (v. oltre). Un altro approccio alla biofotolisi indiretta consiste nell'effettuare due reazioni, sequenzialmente e in stadi separati: prima la produzione di O_2 (con fissazione di CO_2) e poi la produzione di H_2 (con liberazione di CO_2). Il secondo stadio potrebbe essere azionato dalla luce (**fig. 5**) o condotto in assenza di luce, magari aiutato dalla respirazione (**fig. 6**).

I batteri fotosintetici, utilizzando l'energia luminosa, riescono a convertire in modo quantitativo gli acidi

O_2 hν H_2
H_2O → PSII → PSI → ferredoxina → Hasi

problemi: inibizione della produzione di H_2 da parte dell'O_2, fotobioreattori, miscele H_2-O_2
(flavodoxina e coloranti artificiali possono sostituire la ferredoxina)

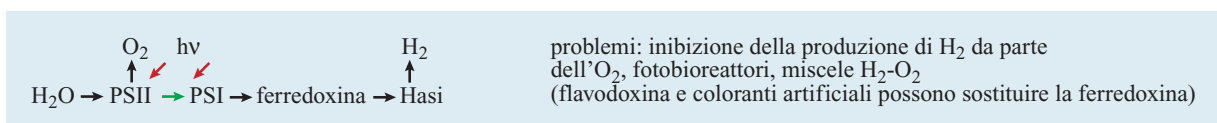



fig. 2. Reazione di biofotolisi diretta (alghe verdi e sistemi *in vitro*, possibile nei cianobatteri).

O_2 hν CO_2 ← (riciclaggio) CO_2 O_2 hν
H_2O → PSII → PSI → $(CH_2O)_n$ → // → $(CH_2O)_n$; PSII → PSI → Hasi → H_2

problemi: produzione di assorbitori di O_2, fotobioreattori

primo stadio (bacini aperti) (// separazione degli stadi) secondo stadio (fotobioreattori)

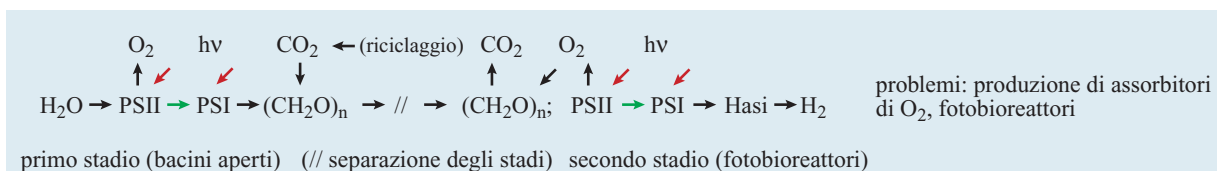



fig. 3. Reazione di biofotolisi diretta con eliminazione di ossigeno mediante respirazione (alghe verdi, possibile nei cianobatteri).

O_2 hν CO_2 ← (riciclaggio) CO_2 hν
H_2O → PSII → PSI → $(CH_2O)_n$ → // → $(CH_2O)_n$ → PSI → Fd → Nasi → H_2

problemi: produce miscele O_2-H_2, sostituire Nasi con Hasi, fotobioreattori

cellule vegetative (// interfaccia cellula-cellula) cellule eterocistiche

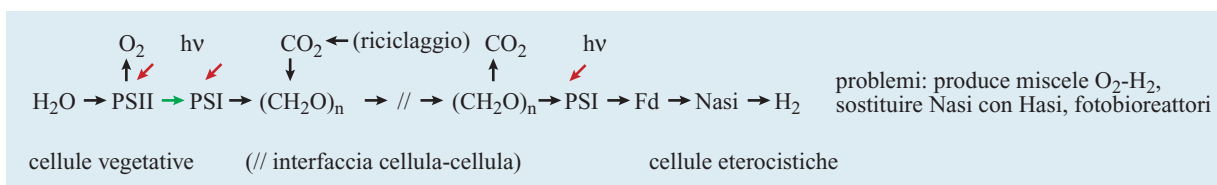



fig. 4. Reazione di biofotolisi indiretta a stadio unico con cianobatteri filamentosi eterocistici.

O_2 hν CO_2 ← (riciclaggio) CO_2 hν
H_2O → PSII → PSI → $(CH_2O)_n$ → // → $(CH_2O)_n$ → PSI → Fd → Hasi → H_2

problema: numero di fotoni per il 2° stadio

primo stadio (bacini aperti) (// separazione degli stadi) secondo stadio (fotobioreattori)

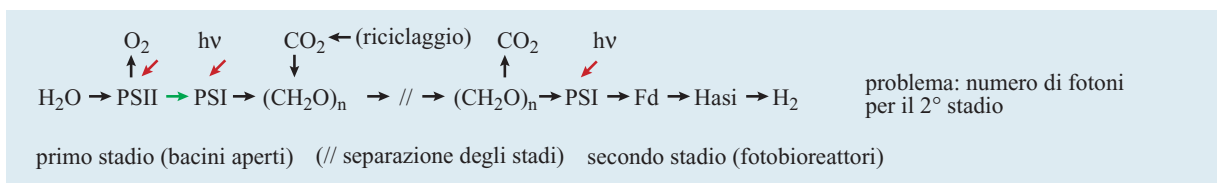



fig. 5. Reazione di biofotolisi indiretta in due stadi (microalghe, 2° stadio di produzione di H_2 PSI-diretta).

proposto processo in due stadi: biofotolisi indiretta con fermentazione al buio assistita dalla respirazione ($6h\nu/H_2$)

$(6O_2+)(C_6H_{10}O_5)_n \longrightarrow$ 8 NAD(P)H+2 ferredoxina^{rid}+2 $FADH_2$+$6CO_2$(riciclato)+O_2

$h\nu$

fotosintesi PSII-PSI

(respirazione limitata)

ATP

(flusso inverso di elettroni)

problema: ipotetico

$5H_2O+6CO_2$ (<10% efficienza solare)

primo stadio: accumulo di amido nei bacini

$10H_2$ fermentazione (83% di efficienza)

secondo stadio: fermentazione al buio O_2-limitata

fig. 6. Reazione di biofotolisi indiretta mediante microalghe con immagazzinamento di carboidrati e fermentazione in assenza di luce.

$h\nu$

$C_4H_6O_4$ (acido succinico) $\rightarrow$ PS batterico $\rightarrow$ $7H_2+4CO_2$

problemi: efficienza del PS batterico, sostituire Nasi con Hasi

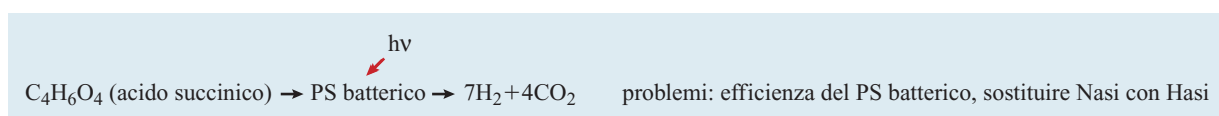
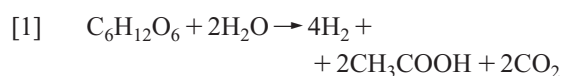



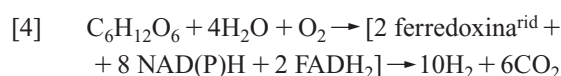
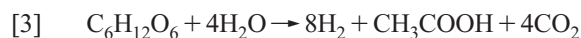
fig. 7. Fotofermentazione: dissimilazione di acidi organici a opera di batteri fotosintetici in presenza di luce.

organici e altri substrati organici in H_2 e CO_2, nel corso di una fotofermentazione mediata dalla nitrogenasi (**fig. 7**). Al contrario, i batteri che effettuano fermentazione in assenza di luce (v. ancora fig. 1D-E) trasformano zuccheri, amidi e altri carboidrati e substrati organici facilmente fermentabili in H_2 e CO_2, unitamente ad acidi organici, alcoli e altri sottoprodotti. Attualmente il rendimento in H_2 a partire da carboidrati nelle fermentazioni anaerobiche in assenza di luce è al massimo un terzo (reazione [1]) del limite teorico termodinamico (e stechiometrico) di 12 moli di H_2 per mole di glucosio (reazione [2]):

[1] $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CH_3COOH + 2CO_2$

[2] $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 12H_2 + 6CO_2$

Questo rendimento potrebbe teoricamente essere raddoppiato separando la crescita dal metabolismo (reazione [3]) e ulteriormente incrementato mediante un processo, per ora solo ipotetico, assistito dalla respirazione (reazione [4]; v. ancora fig. 6):

[3] $C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \rightarrow 8H_2 + CH_3COOH + 4CO_2$

[4] $C_6H_{12}O_6 + 4H_2O + O_2 \rightarrow$ [2 ferredoxina^{rid} + 8 NAD(P)H + 2 $FADH_2$] $\rightarrow 10H_2 + 6CO_2$

Alcuni batteri riescono anche a convertire CO in H_2 in assenza di luce, in una reazione biologica di shift (conversione del CO in CO_2 e H_2):

[5] $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$

Infine, utilizzando l'enzima idrogenasi è possibile immagazzinare l'H_2 in modo reversibile in coloranti o nel formiato:

[6] CH_2O_2 o colorante $H \rightleftharpoons H_2$

I fotosistemi (PS, PhotoSystem) sono complessi di pigmenti (clorofille, carotenoidi, ficobiliproteine e altri) e di alcune dozzine di proteine, che costituiscono le unità funzionali della fotosintesi. Essi consentono la cattura dei fotoni (mediante i cosiddetti pigmenti antenna o captatori di luce) e la conversione dell'energia fotonica (luce) in energia chimica mediante il centro di reazione. Questa iniziale forma di energia chimica viene poi trasformata in energia metabolica sotto forma di agenti riducenti (ferredoxina ridotta che quindi genera NADPH) e potenziale di membrana in grado di spostare protoni (che è poi trasformato in ATP). ATP (adenosina trifosfato) e NADPH (nicotinammide adenindinucleotide fosfato) sono usati per fissare CO_2 in glucosio, che viene poi utilizzato insieme all'azoto (tipicamente come ammoniaca o nitrato), al fosforo (come fosfato) e ad altri nutrienti inorganici come materiale da costruzione primario per altre componenti cellulari algali (carboidrati, proteine, acidi nucleici, grassi, ecc.).

In questo capitolo vengono presi in considerazione tali processi (alcuni dei quali ancora ipotetici) di produzione di bioidrogeno *in vivo*, sia dal punto di vista della biochimica di base sia da quello dell'ingegneria applicata, valutando le loro potenzialità per sviluppi pratici (Zaborsky, 1998; Cammack, 2001; Hallenbeck e Benemann, 2002; Benemann, 2004a; Nath e Das, 2004; Prince e Kheshgi, 2005).

4.3.2 Catalizzatori biologici per la produzione di H_2

La produzione biologica di H_2 si basa soprattutto sull'azione degli enzimi idrogenasi, che riducono i protoni presenti nell'acqua a H_2 gassoso, mediante l'ossidazione

di un forte agente riducente. In natura l'agente riducente è un vettore di elettroni ridotto, come la ferredoxina, la flavodoxina (quest'ultima prodotta in molti batteri come alternativa priva di ferro alla ferredoxina, laddove il ferro è un fattore limitante), o l'NAD(P)H (ridotto). Per ridurre le idrogenasi e produrre H_2 si possono anche utilizzare agenti riducenti artificiali. Le idrogenasi sono enzimi reversibili in quanto sono in grado di portare a termine anche la reazione inversa, utilizzando l'H_2 e riducendo questi trasportatori di elettroni o altri meno riducenti, a seconda della pressione parziale dell'H_2, della natura dell'idrogenasi e del percorso metabolico. Sono state isolate da microrganismi appartenenti ai tre diversi domini del mondo vivente: *archaea*, *bacteria* ed *eucarya*. Dal punto di vista funzionale, questi catalizzatori possono essere suddivisi in enzimi che sviluppano H_2, il cui ruolo fisiologico è la produzione di H_2 gassoso come mezzo per eliminare l'eccesso di agenti riducenti, o in enzimi che utilizzano H_2, i quali catalizzano preferenzialmente la reazione inversa e usano questo gas come fonte di energia. Molti microrganismi effettuano entrambe le reazioni, sviluppo di H_2 e suo utilizzo, in condizioni di crescita differenti, e solitamente posseggono idrogenasi multiple specializzate nel catalizzare queste reazioni.

La caratteristica comune di tutte le idrogenasi studiate finora è di essere proteine Fe-S, in cui gli atomi di Fe sono organizzati in gruppi [Fe-S] (Adams, 1990). Esse differiscono, tuttavia, per quanto riguarda il peso molecolare, la localizzazione cellulare, la composizione delle subunità, la specificità dei trasportatori di elettroni, il contenuto di altri metalli e cofattori, la sensibilità all'inattivazione da O_2, il tasso di produzione di H_2, l'affinità per l'H_2 e il ruolo fisiologico. Considerando sia i metalli presenti nei loro siti attivi, sia le relazioni evolutive e genetiche, le idrogenasi vengono classificate in due gruppi principali: le Fe-idrogenasi e le [Ni-Fe]-idrogenasi (Cammack, 2001; Vignais *et al.*, 2001).

Le Fe-idrogenasi, solitamente ritrovabili nei batteri strettamente anaerobi ma anche nei cianobatteri e nelle alghe verdi, contengono alcuni gruppi [Fe-S], con il sito attivo (il gruppo H) contenente un centro dimerico e un centro ferro-solfuro tetramerico che si lega a cianuro e a monossido di carbonio, un tipo di struttura nuovo per i siti attivi enzimatici (Peters *et al.*, 1998). Considerando le relazioni genetiche e la specificità di substrato, si riconoscono tre tipi di Fe-idrogenasi: quelle ridotte dalla ferredoxina o dalla flavodoxina, quelle ridotte da NADPH o NADH e quelle che si trovano nei batteri metanogeni e partecipano alla metanogenesi. Le idrogenasi ridotte da NAD(P)H si trovano nei batteri ipertermofili, che crescono a temperature superiori a 75 °C. A tali temperature il potenziale redox dell'H_2 in condizioni standard (cioè alla pressione di 1 bar) diventa simile a quello dell'NAD(P)H (-320 mV), mentre a temperature più basse il potenziale redox dell'H_2 è più vicino a quello delle ferredoxine (circa -420 mV).

Le [Ni-Fe]-idrogenasi sono le idrogenasi più comuni e, in base all'omologia delle loro sequenze amminoacidiche, al contenuto in metalli e al ruolo fisiologico, sono state raggruppate nelle seguenti quattro sottoclassi, che tengono conto delle relazioni filogenetiche e della composizione in motivi dei differenti enzimi (Wu e Mandrand, 1993; Vignais *et al.*, 2001):

- gruppo 1, sono [Ni-Fe]-idrogenasi-uptake di respirazione associate alla membrana, presenti in batteri che possono usare l'H_2 come donatore di elettroni in reazioni metaboliche tanto anaerobiche quanto aerobiche;
- gruppo 2, comprende le [Ni-Fe]-idrogenasi-uptake dei cianobatteri, indotte in condizioni in cui si hanno la fissazione di N_2 (gruppo 2A) e le idrogenasi che rilevano l'H_2 (gruppo 2B) e danno inizio a un percorso di trasduzione del segnale H_2, che porta alla stimolazione della biosintesi delle idrogenasi-uptake associate alla membrana;
- gruppo 3, sono le [Ni-Fe]-idrogenasi citoplasmatiche, eteromultimeriche e reversibili, che a loro volta comprendono le idrogenasi F_{420}-riducenti dei metanogeni (gruppo 3A), le idrogenasi bifunzionali tetrameriche degli ipertermofili (gruppo 3B), le idrogenasi che riducono il metilviologeno (gruppo 3C), con accettori (e donatori) di elettroni *in vivo* sconosciuti, e infine le idrogenasi bidirezionali associate al NAD(P) (gruppo 3D);
- gruppo 4, sono le [Ni-Fe]-idrogenasi che producono H_2 associate alla membrana e che comprendono vari enzimi, biochimicamente ben studiati, come l'idrogenasi di *Escherichia coli*, l'idrogenasi indotta dal CO di *Rhodospirillum rubrum*, o l'idrogenasi convertitrice di energia di *Methanosarcina barkeri*.

Negli ultimi anni si sono fatti significativi progressi nella caratterizzazione molecolare delle [Ni-Fe]-idrogenasi. Strutturalmente, l'unità funzionale minima consiste di due porzioni: una subunità grande, con massa molecolare di 45-65 kDa, che comprende il sito attivo contenente nichel, e una subunità piccola, con una massa molecolare che varia tra 28 e 35 kDa, che include i gruppi [Fe-S] e ha la funzione di trasferire elettroni tra le proteine redox e la subunità grande. I dati immunologici dimostrano che solitamente la struttura delle subunità grandi è altamente conservata anche in organismi filogeneticamente distanti, mentre le unità piccole presentano un minor grado di somiglianza. Oltre al dimero dell'idrogenasi, che costituisce l'unico componente strutturale delle idrogenasi eterodimeriche, nelle idrogenasi multimeriche sono presenti anche una o due ulteriori subunità, responsabili dell'interazione con lo specifico elettronaccettore o elettrondonatore.

La prima struttura cristallina di una [Ni-Fe]-idrogenasi, isolata dal batterio *Desulfovibrio gigas* (Volbeda

et al., 1995; Volbeda *et al.*, 2002), ha fornito le basi strutturali per comprendere, a livello atomico, come l'idrogeno molecolare venga utilizzato o prodotto da parte dei microrganismi, permettendo anche di capire alcuni dettagli fondamentali riguardanti il sito catalitico di questi enzimi, il canale attraverso il quale si pensa che fluiscano le molecole di H_2 dalla soluzione al sito attivo, il percorso del trasferimento elettronico e le posizioni dei gruppi ferro-zolfo.

Infine, come si è detto precedentemente, gli enzimi nitrogenasi producono anche H_2, sia come reazione secondaria durante la fissazione dell'N_2, sia come unica reazione in assenza di N_2. Queste nitrogenasi sono classificate come Mo-Fe, V-Fe (indotte in assenza di Mo) e Fe (indotte in assenza di Mo e V). Le V-Fe e le Fe-nitrogenasi fissano N_2 e producono H_2 a tassi più bassi rispetto agli enzimi Mo-Fe.

Il numero di turnover (le moli di H_2 prodotte per mole di enzima al secondo) è inferiore a 10 per le nitrogenasi, circa 100 per le [Ni-Fe]-idrogenasi e diverse migliaia per le Fe-idrogenasi. Le nitrogenasi presentano poi il grande svantaggio di aver bisogno di 4 moli di ATP per mole di H_2 liberato, una richiesta di energia simile a quella dell'H_2 prodotto; ciò rende i sistemi basati sulle nitrogenasi molto meno efficienti nella produzione di bioidrogeno. Tuttavia, i batteri fissatori di N_2 possono costituire buoni sistemi modello per ipotetici processi basati sulle idrogenasi (v. oltre). Dal momento che da un punto di vista proteico (attività specifica) le Fe-idrogenasi possono essere 100 volte più attive degli enzimi Ni-Fe, esse costituiscono una prima scelta come catalizzatori nella produzione biologica dell'H_2. Tuttavia, quest'unico fattore non è decisivo. Ai fini pratici, più importante dell'attività delle idrogenasi è l'attività dei percorsi metabolici che generano l'agente riducente a basso potenziale redox (ferredoxina), necessario per la produzione di H_2 a opera delle idrogenasi. Nella produzione microbica di H_2, non è solo l'enzima idrogenasi ma l'intera cellula e il suo apparato metabolico che fungono da agente catalitico e ciò costituisce l'argomento principale di questo lavoro.

4.3.3 Bioreattori per la produzione di H_2

Prima di discutere in dettaglio i vari processi di produzione microbica di H_2 (v. ancora figg. 2-7; reazioni [1]-[6]), è necessario prendere in considerazione alcuni aspetti pratici, in particolare la struttura e il funzionamento dei bioreattori che devono sia contenere la coltura microbica, sia catturare l'H_2 a mano a mano che esso viene prodotto. Bisogna considerare l'intero sistema del bioreattore, comprendendone tutti gli aspetti, dalla produzione del catalizzatore (biomassa microbica) alla purificazione dell'H_2. Potrebbe sembrare più logico, e sicuramente è più usuale, prendere innanzitutto in considerazione i meccanismi biologici, prima di discutere quali siano i bioreattori adatti. Tuttavia, poiché gli aspetti progettuali pratici e quelli economici che ne derivano riguardanti la struttura e il funzionamento dei bioreattori sono spesso più limitanti dei meccanismi biologici, vanno considerati per primi. Diversi tipi di bioreattori utilizzabili nella produzione di bioidrogeno sono mostrati nelle **figg. 8-13**.

fig. 8. Fotobioreattore tubulare inclinato con scambio interno di gas (tipo Tredici) (per cortesia degli Autori).

fig. 9. Fotobioreattore tubulare di grande diametro in scala commerciale (Argentina) (per cortesia degli Autori).

fig. 10. Fotobioreattore tubulare con scambio esterno di gas in scala commerciale (per cortesia degli Autori).

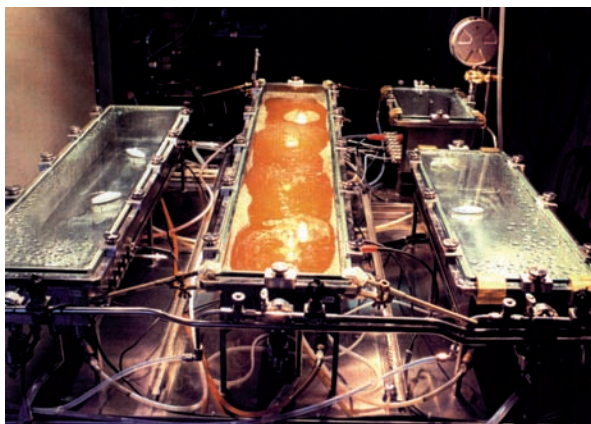



fig. 11. Fotobioreattore sperimentale a lamina piana per batteri fotosintetici (per cortesia ENI).

fig. 12. Bacini all'aperto per colture massive di *Spirulina* (India) (per cortesia degli Autori).

L'aspetto più importante nella progettazione del bioreattore è la forma dell'energia fornita per produrre H_2: luce, substrati organici (come carboidrati o acidi organici), una combinazione di luce e substrati organici, o anche un gas (monossido di carbonio). Per i processi di produzione di H_2 azionati dalla luce (v. ancora figg. 2-5 e 7), la necessità di catturare simultaneamente luce e H_2 richiede fotobioreattori trasparenti e chiusi, in grado di sfruttare efficientemente l'energia solare, di raccogliere l'H_2 prodotto e di fornire un ambiente adatto al catalizzatore biologico. Vi è un grande interesse commerciale per questi fotobioreattori chiusi applicati alla produzione di prodotti microalgali di elevato valore (Tredici *et al.*, 1998; Pulz, 2001), e sono stati studiati anche per la produzione fotobiologica di H_2. Tuttavia, ottenere i bassi costi auspicati per area unitaria, anche assumendo efficienze di conversione solare massime (per esempio, il 10% da solare a H_2; v. oltre), presenta notevoli difficoltà costruttive. I design di fotobioreattori chiusi per la produzione di bioidrogeno possono includere bacini coperti, reattori tubulari, o sistemi a lamina piana, di molte fogge differenti (v. ancora figg. 8-11).

Il problema fondamentale è il costo-capitale di tali fotobioreattori per area unitaria: assumendo una conversione ottimistica del 10% da solare a H_2 e una collocazione a elevato irraggiamento solare (5 kWhr/m^2 al giorno, media annuale), si arriverebbe a un valore di soli 10 \$/m^2 all'anno per l'H_2 prodotto, posto un valore di 15 \$/GJ di H_2, equivalente a circa 90 \$/bbl di petrolio, che appare una stima futura ragionevole per l'H_2 rinnovabile. Questa proiezione piuttosto ottimistica deve tener conto sia del capitale annualizzato (svalutazione, costo del capitale, altri oneri fissi), sia dei costi operativi. Sia il costo-capitale che i costi operativi dipendono molto dalle dimensioni del processo, che possono variare da poche migliaia a diversi milioni di m^2 (da meno di 1 a più di 100 ettari) e possono costituire sia sistemi residenziali-commerciali decentralizzati sia strutture centralizzate. Le economie di scala devono essere bilanciate rispetto ai costi di immagazzinamento e di distribuzione

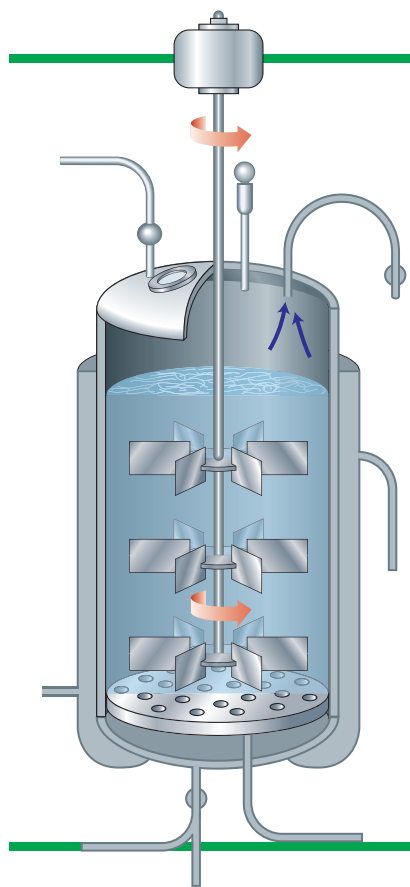



fig. 13. Tipico bioreattore per fermentazioni industriali.

dell'H_2. I trade-off varieranno a seconda del processo e delle specifiche applicazioni.

Gli aspetti economici dei fotobioreattori chiusi costituiscono un problema cruciale e controverso in questo campo, in cui le stime dei costi di investimento variano da meno di 1 $/m^2 in costi materiali presunti per un non specificato tipo di fotobioreattore che produca H_2 mediante la reazione in fig. 3 (Melis *et al.*, 2000), a circa 100 $/m^2 per un fotobioreattore tubulare che produca H_2 mediante la reazione in fig. 5 (Benemann, 1998; Tredici *et al.*, 1998), a oltre 1.000 $/m^2 per i costi totali dei fotobioreattori attualmente usati nella produzione commerciale di prodotti microalgali di valore elevato. Questa variazione di oltre tre ordini di grandezza nelle stime dei costi-capitale, con costi operativi non specificati, suggerisce la necessità di ulteriori analisi su questo argomento. In alcuni processi fotobiologici, nella prima fase (fissazione del CO_2) è possibile utilizzare bacini aperti per colture intensive e a basso costo (v. ancora figg. 3, 5, 6). Per sistemi con bacini all'aperto di elevate dimensioni si stimano costi-capitale di 5 $/m^2, ai quali si dovrebbero aggiungere i costi associati alle infrastrutture (Benemann e Oswald, 1996).

Fondamentale per la progettazione e l'operatività dei bioreattori utilizzati nella produzione di H_2 è che ci sia scambio di gas, per minimizzare, o quantomeno gestire, l'incremento delle pressioni parziali della componente liquida (concentrazioni in soluzione) di H_2, O_2 e/o CO_2. Sono evidenziabili due impostazioni fondamentali: lo scambio interno di gas (v. ancora figg. 8 e 9) e lo scambio esterno di gas (v. ancora fig. 10). Lo scambio interno di gas è ottenuto disperdendo il gas presente nel liquido sotto forma di piccole bollicine; lo scambio esterno di gas avviene in una camera di sfiato all'esterno del fotobioreattore. In entrambi i casi, il volume di trasferimento limita le dimensioni del singolo modulo del fotobioreattore chiuso, solitamente a meno di 100 m^2 (Weissman *et al.*, 1988). Queste dimensioni unitarie relativamente piccole, rispetto ai sistemi a bacino aperto (v. ancora fig. 12) dove la grandezza del singolo modulo è superiore a 10.000 m^2, rappresentano un fattore determinante nei costi-capitale molto maggiori solitamente previsti per i fotobioreattori chiusi. In generale l'uso di un gas diluente non è pratico, perché il processamento a valle (cioè la separazione del gas) sarebbe troppo costosa. Dati i tipici coefficienti di trasferimento di gas ottenibili a costi e impieghi energetici ragionevoli nei bioreattori su larga scala, probabilmente il processo biologico dovrà tollerare sovrapressioni della componente liquida superiori di oltre dieci volte il livello di equilibrio (cioè la pressione atmosferica; Pauss *et al.*, 1990; Frigon e Guiot, 1992).

Tuttavia, per diversi processi, le sovrapressioni di H_2 probabilmente non costituiscono una limitazione fondamentale, soprattutto per le reazioni basate sulla produzione fotosintetica di ferredoxina ridotta (v. ancora figg. 2, 3, 5) o per i processi catalizzati dalle nitrogenasi (v. ancora figg. 4 e 7). Più sensibili risultano le fermentazioni a H_2 anaerobiche in assenza di luce (reazioni [1]-[4]; v. ancora fig. 6), in cui le sovrapressioni di H_2 ridurrebbero la velocità e la quantità di H_2 prodotto. È stato affermato che la produzione di H_2 a partire da carboidrati e coadiuvata da respirazione (reazione [4]; v. ancora fig. 6) consente di ottenere (v. oltre) una resa maggiore rispetto alle fermentazioni strettamente anaerobiche e a concentrazioni maggiori di H_2, ma ciò è ancora da dimostrare. In conclusione, le limitazioni all'effettivo trasferimento di gas rappresentano un vincolo cruciale nella maggior parte dei processi precedentemente elencati e devono essere prese in considerazione nell'implementazione di tali processi.

Un altro problema correlato è la gestione del CO_2, che è coinvolto in quasi tutte le reazioni elencate, tranne che nella biofotolisi diretta. Il CO_2, a causa della sua maggiore solubilità (rispetto a H_2 e O_2) e del suo potere tampone, presenta meno difficoltà nel trasferimento, anche se devono essere risolti i problemi di separazione dall'H_2 e di riciclaggio. Va notato che in questi processi l'assorbimento o la liberazione di CO_2 non determinano di per sé riduzione o produzione di gas serra. È solo attraverso la sostituzione dei combustibili fossili con l'H_2 rinnovabile, prodotto mediante processi di questo tipo, che si ottiene il risultato di ridurre l'emissione di gas serra. Comunque, il riciclaggio completo non è possibile ed è probabile che una significativa quantità di CO_2 venga persa durante il processo di immissione del gas nei bacini aperti e per degassamento, come anche avviene nei fotobioreattori chiusi. Quindi, per questi processi è necessario un rifornimento di CO_2, suggerendo l'integrazione con centrali elettriche, sistemi di trattamento dei rifiuti o fonti simili.

Il design dei bioreattori deve tenere in considerazione anche i bilanci termici: i fotobioreattori chiusi durante l'estate sono soggetti a surriscaldamento, come nel caso delle serre, mentre durante l'inverno subiscono un maggior raffreddamento rispetto ai bacini aperti, determinato dalla bassa massa termica. Le elevate temperature possono essere mitigate nebulizzando acqua o immergendo il fotobioreattore in un bacino, il che, comunque, aumenta significativamente i costi. Devono essere considerati molti altri fattori, tra cui il mantenimento e la pulizia di questi sistemi, gli impianti di miscelazione e di controllo idraulico, la preparazione del mezzo di coltura e dell'inoculo. Tutto ciò richiede l'analisi degli specifici progetti realizzativi, ma non si sa ancora con certezza quale sia il design ottimale per ciascun tipo di processo e applicazione. Per esempio, per la produzione di bioidrogeno è stato suggerito un sistema che utilizzi scambio interno di gas e miscelazione a diffusione d'aria (*air lift*) con fotobioreattore tubulare inclinato

(v. ancora fig. 8; Tredici *et al*., 1998). In questo design la lunghezza del tubulare è limitata dalla pendenza, dalla formazione di gas disciolti e dalla velocità di flusso del liquido, che per gli air lift è di circa 30 cm/s. Questa è anche la massima velocità di miscelazione raccomandata per altri sistemi di fotobioreattori chiusi, e in realtà anche per i bacini aperti, poiché l'energia richiesta per la miscelazione aumenta in funzione del cubo della velocità. Maggiori velocità di flusso aumenterebbero il consumo di energia e, quindi, ridurrebbero la produzione netta di energia di un fattore troppo grande (superiore al 10% di tale produzione). La miscelazione e il trasferimento del gas sono fondamentali nella progettazione del sistema, sia per i fotobioreattori, sia per i bioreattori che lavorano mediante fermentazione in assenza di luce.

4.3.4 Processi fotobiologici per la produzione di H_2

Fotosintesi ed efficienza di conversione dell'energia solare

Un assunto apparentemente generale è che la produzione fotobiologica di H_2 debba essere un processo di conversione dell'energia solare più efficiente di altri sistemi fotosintetici, come la produzione di biomassa ottenuta dalla coltivazione di piante superiori, o anche da microalghe. Questo comunque è vero solo teoricamente per la biofotolisi diretta (v. ancora fig. 2), in cui il bisogno minimo di fotoni potrebbe arrivare fino a 4 per molecola di H_2, rispetto ai circa 5 fotoni necessari per un'equivalente quantità di energia fissata nei carboidrati. I dati che asserivano che la biofotolisi diretta poteva richiedere solo 2 fotoni per molecola di H_2 (Greenbaum *et al*., 1995) si sono dimostrati sbagliati (Redding *et al*., 1999). La biofotolisi diretta con protezione data dalla respirazione (v. ancora fig. 3) ha la richiesta di fotoni teoricamente più alta (cioè la più bassa efficienza), ovvero 9 fotoni per molecola di H_2 (5 nella prima fase e 4 nella seconda). La richiesta per le biofotolisi indirette, che prevedono una fase di produzione di H_2 azionata dalla luce (v. ancora figg. 4 e 5) è meno certa. Benemann (1998) ha previsto meno di 1 fotone per molecola di H_2 prodotto nella seconda fase dalla reazione in fig. 5. Tuttavia, questa probabilmente è una sottostima (Benemann e San Pietro, 2001) e per i processi di biofotolisi indiretta attualmente è previsto un massimo di 7 fotoni per molecola di H_2 (5 nella prima fase e 2 nella seconda; v. oltre). Tale revisione verso l'alto dell'efficienza potenziale di questo processo triplicherebbe le dimensioni del fotobioreattore chiuso stimate da Benemann (1998), il che a sua volta raddoppierebbe i costi-capitale dell'intero sistema. Quindi il costo dell'H_2 prodotto da questo processo, considerando un costo-capitale per il fotobioreattore di 130 $/m^2, raddoppierebbe. Il sistema con cianobatteri eterocistici (v. ancora fig. 4) potrebbe avere una richiesta minima teorica di fotoni simile, posto che la nitrogenasi venga sostituita con una idrogenasi. Comunque, l'intero sistema dovrebbe essere racchiuso in un fotobioreattore. Teoricamente, il processo di biofotolisi indiretta più efficiente è illustrato in fig. 6. Esso prevede una produzione in bacino aperto, seguita da una fase di fermentazione in assenza di luce, assistita da respirazione, che richiede nel complesso solo 6 fotoni per molecola di H_2. La cosa più importante è che questo processo non avrebbe bisogno di fotobioreattori chiusi, il che lo renderebbe teoricamente anche il processo a più basso costo. Le fotofermentazioni che utilizzano batteri fotosintetici (v. ancora fig. 7) convertono in H_2 substrati organici piuttosto che acqua e costituiscono quindi un caso particolare (v. oltre).

In tutti i casi, questi input minimi teorici di fotoni per molecola di H_2 presuppongono che non ci siano altri fattori limitanti diversi dai meccanismi principali della fotosintesi. Pertanto, in queste stime non vengono considerati la saturazione da luce, la fotoinibizione, la respirazione, l'assorbimento passivo, la riflessione, la produzione del catalizzatore (biomassa cellulare) e altre inefficienze metaboliche od operative che, nel loro insieme, possono ridurre fortemente l'efficienza effettiva. Di tutti i fattori elencati, quelli più importanti nel ridurre l'efficienza di conversione solare sono i primi due: la saturazione da luce e la fotoinibizione. Entrambi i fenomeni derivano dall'architettura dell'apparato fotosintetico delle microalghe (e di tutti gli altri organismi fotosintetici), che è progettato per catturare e utilizzare il maggior numero di fotoni quando il flusso di fotoni limita la crescita, cioè quando l'intensità della luce è bassa, piuttosto che per massimizzare l'efficienza quando il flusso di fotoni è alto (per esempio, in piena luce solare). Per massimizzare la cattura di fotoni a bassi livelli di luce, vengono utilizzate numerose serie delle cosiddette clorofille captatrici di luce e di altri pigmenti, che incanalano l'energia dei fotoni catturati (eccitoni) verso le clorofille del centro di reazione, dove vengono trasformati in energia chimica, producendo alla fine ferredoxina ridotta e ATP. Tuttavia, a elevate densità di flusso fotonico, per esempio in piena luce solare, vengono assorbiti molti più fotoni di quanti ne possano essere processati (saturazione da luce) e gli eccitoni in eccesso si trasformano in calore e fluorescenza, in un processo che danneggia l'apparato fotosintetico (fotoinibizione).

Entrambe queste reazioni limitanti potrebbero essere evitate se le dimensioni dell'antenna fotosintetica (ovvero il contenuto di pigmenti) nelle cellule algali venissero ridotte, evitando così sia l'autooscuramento sia la fotoinibizione. Benché non sia un concetto nuovo (Benemann, 1989), la ricerca in questo campo è iniziata piuttosto di recente in Giappone (Nakajima e Ueda, 1997, 1999; Nakajima e Itayama, 2003) e negli Stati Uniti

(Neidhardt *et al*., 1999; Polle P. *et al*., 2001; Polle J.E.W. *et al*., 2005). Nonostante i progressi, l'obiettivo di elevate efficienze per colture algali massive esposte all'intensità della piena luce solare è ancora lontano, sia per quanto riguarda l'ottenimento di biomassa, sia per la produzione di H_2. Il presupposto, in questo contesto, è che tali studi avranno, nel lungo periodo, successo, riuscendo a ottenere efficienze di conversione solare molto elevate, il più possibile vicine a un'efficienza del 10% da solare a H_2.

Biofotolisi diretta

La biofotolisi diretta (v. ancora fig. 2) occupa attualmente un posto centrale nella ricerca sulla produzione biologica di H_2. Storicamente questa reazione, dapprima effettuata *in vitro*, ha dato inizio alla ricerca applicata e ai tentativi di sviluppare la produzione biologica di H_2, come descritto da Benemann *et al*. (1973). Tuttavia, l'entusiasmo iniziale per questo processo è andato scemando a fronte degli scoraggianti problemi determinati dall'inibizione operata dall'O_2. Nel corso degli anni, numerosi laboratori hanno condotto importanti ricerche su questo processo, migliorandone le condizioni di reazione, stabilizzandone i componenti e dimostrandolo *in vivo*. Utilizzando basse intensità di luce e *sparging* di gas inerte, che riduce le concentrazioni di O_2 e H_2 in fase gassosa e liquida ben al di sotto dello 0,1%, Greenbaum (1980, 1988) ha dimostrato che l'alga *Chlamydomonas reinhardtii* produce contemporaneamente H_2 e O_2 con un'efficienza di conversione della luce che si avvicina ai quattro fotoni per molecola di H_2 previsti per questo processo. La grande sfida della biofotolisi diretta consiste nel riuscire a ottenere la produzione simultanea di O_2 e di H_2 a livelli molto elevati (più di 1 atm di questi gas in soluzione) tipici di un processo di produzione fattibile. Lo sparging di gas inerte non è un'opzione percorribile.

Il recente rinnovato entusiasmo per la ricerca sulla biofotolisi diretta si basa, almeno in parte, sulla percezione che la biologia molecolare possa fornire strumenti utili, per la ricerca sia di base sia applicata, nello sviluppare reazioni e processi operanti con idrogenasi non inibite dall'O_2 (Volbeda A.Y. *et al*., 2002; Swartz e Spormann, 2004). È comunque piuttosto sorprendente che non siano stati studiati approfonditamente né la quantità di O_2, né il meccanismo dell'inibizione da O_2 sulla reazione catalizzata dall'idrogenasi. Per esempio, non si sa con certezza quali concentrazioni di O_2 in soluzione (fase liquida) possano essere tollerabili per la funzionalità delle idrogenasi attualmente disponibili: sono probabilmente molto basse, tanto da raggiungere valori nanomolari (parti per milione se in equilibrio con la fase gassosa). Altrettanto incerto è il meccanismo di inibizione dell'O_2 sul processo. Comunque, l'inattivazione dell'idrogenasi da parte dell'O_2, spesso considerata limitante, non è il fattore più critico, dal momento che tale inibizione della produzione di H_2 inizia ben prima che l'attività enzimatica venga persa a seguito dell'inattivazione. Al momento, nonostante diversi decenni di lavoro sull'argomento (Weaver *et al*., 1980; Ghirardi *et al*., 2000), nessun esperimento è ancora riuscito a dimostrare una duratura reazione di biofotolisi diretta che operi anche a moderate concentrazioni di O_2 (per esempio allo, o al di sopra dello, 0,1% nella fase gassosa). Alghe mutanti con un apparente aumento della resistenza all'O_2 (Ghirardi *et al*., 2000) probabilmente lo eliminano mediante un incremento della respirazione. Il saggio *in vitro* con cloroplasti-ferredoxina-idrogenasi potrebbe aiutare a rispondere a queste domande.

Posto che si riesca a ottenere una reazione di biofotolisi diretta completamente stabile all'O_2, tale processo sarebbe, in teoria, in grado di operare a elevate concentrazioni sia di H_2 sia di O_2, sostanzialmente senza una reazione inversa dovuta al bassissimo potenziale redox dell'accettore primario ferredoxina-riducente per il fotosistema PSI. Perciò, il fotobioreattore potrebbe, in teoria, operare con un trasferimento di gas o un input di miscelazione relativamente modesti e sarebbe possibile adottare anche una semplice copertura trasparente fluttuante sopra un bacino o un tappeto di alghe. Ciò minimizzerebbe i costi di miscelazione e di trasferimento del gas, anche se resterebbero comunque da tenere sotto controllo il *fouling* (incrostazioni) e la temperatura. Il problema principale rimane la gestione dei gas, in particolare la separazione dell'H_2 dall'O_2. Si tratta di un problema economico e di progettazione, che probabilmente pesa sul costo del processo tanto quanto la fase di produzione dell'H_2. Tuttavia, l'ostacolo maggiore al processo di biofotolisi diretta è correlato a un problema di sicurezza derivante dall'attuazione di processi che producono miscele di O_2-H_2 potenzialmente esplosive, note per essere instabili anche nelle comuni condizioni ambientali.

Biofotolisi diretta con eliminazione di ossigeno

Questo processo fornisce una soluzione al problema dell'inibizione da O_2 della biofotolisi diretta: invece di cercare di sviluppare una reazione con un'idrogenasi resistente all'O_2, mediante la modificazione genetica dell'enzima, si elimina l'O_2 a mano a mano che esso viene prodotto (v. ancora fig. 3). Nei primi esperimenti, Benemann e collaboratori (1973) avevano utilizzato degli assorbitori di O_2 (glucosio e glucosio ossidasi). Rosenkranz e Krasna (1984) hanno dimostrato che assorbitori reversibili di O_2, come la mioglobina e l'emoglobina, potevano ridurre le concentrazioni di O_2 in modo sufficiente a consentire un'adeguata reazione di biofotolisi *in vitro*, dimostrando anche che era possibile rigenerarli in uno stadio a parte. Tuttavia, tale rigenerazione non sarebbe agevole in sistemi su vasta scala. In una reazione

di biofotolisi diretta condotta con cellule intere, l'aggiunta di ditionito esogeno (un forte agente riducente che reagisce quantitativamente con l'O_2) avrebbe effetti simili alla rimozione *in vitro* dell'O_2, consentendo una reazione di biofotolisi adeguata (Pow e Krasna, 1979; Mahro e Grimme, 1982, 1986; Randt e Senger, 1985). La fotoproduzione di H_2 in presenza di ditionito potrebbe aver luogo anche in presenza di CO_2 e di elevate quantità di luce, condizioni che normalmente interromperebbero la produzione di H_2 perché il metabolismo ritornerebbe alla normale fotosintesi. Kojima *et al*. (1986) hanno dimostrato un'adeguata produzione di fotoidrogeno in recipienti di due litri in presenza di ditionito.

Un recente lavoro ha ripreso il concetto di rimozione dell'O_2 per ottenere un'adeguata produzione di H_2 nella biofotolisi diretta (Melis *et al*., 2000). In questi esperimenti l'alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* è stata sottoposta a un periodo di limitazione di zolfo in condizioni di luce continua, che ha determinato una diminuzione nell'attività del fotosistema II e una caduta della velocità di produzione di O_2 al di sotto di quella di respirazione, portando a condizioni anaerobiche, all'induzione dell'idrogenasi e alla produzione di H_2. Questa prima pubblicazione ha ottenuto una notorietà mondiale e da allora molto lavoro è stato dedicato a questo sistema (Ghirardi *et al*., 2000; Kosourov *et al*., 2002; Antal *et al*., 2003). Sebbene nella pubblicazione iniziale venisse presentato erroneamente come un processo di biofotolisi indiretta (v. ancora fig. 5), ulteriori ricerche hanno rivelato che si tratta sostanzialmente di un processo di biofotolisi diretta in cui l'O_2 viene eliminato dalla respirazione, come evidenziato dalla diminuzione dell'80% e oltre nella produzione di H_2 osservata in seguito all'aggiunta di un inibitore del PSII (Ghirardi *et al*., 2000).

Il problema fondamentale di questo processo è che i carboidrati accumulati nel primo stadio della reazione in fig. 3 contengono circa la stessa quantità di energia dell'H_2 prodotto nel secondo stadio, e questa energia viene interamente sprecata nel processo di consumo dell'O_2. Infatti, di tutti i processi fotobiologici, la reazione in fig. 3 è quella con il più alto bisogno teorico di fotoni. Ovviamente, il primo stadio di produzione di carboidrati dovrà essere condotto in bacini aperti, meno costosi dei fotobioreattori chiusi, impiegati nel secondo stadio. Tuttavia, si avrebbe una maggiore efficienza se i carboidrati prodotti nel primo stadio fossero convertiti a H_2 mediante un processo di biofotolisi indiretta (v. ancora fig. 5), visto che questo processo richiede un introito protonico dimezzato (v. oltre). Un'altra possibilità è offerta dalla fermentazione in assenza di luce di questi carboidrati (v. ancora fig. 6), che elimina la necessità di uno stadio con fotobioreattore chiuso. Si potrebbe ipotizzare che il substrato per la respirazione possa anche venire fornito da rifiuti organici, che altrimenti non avrebbero alcun valore economico. Tuttavia, qualsiasi materiale di scarto idoneo come substrato per la respirazione può anche essere facilmente convertito in metano combustibile mediante digestione anaerobica e da qui, se si vuole, a H_2, evitando così la necessità di un processo fotobiologico così costoso e complesso.

In conclusione, nonostante i grandi sforzi di pubblicità e di ricerca e sviluppo recentemente profusi nello studio della biofotolisi diretta con eliminazione di ossigeno, la sua praticità potenziale è limitata dal fatto che deve fornire tanta energia in forma di agente riducente per la respirazione quanta ne è richiesta per produrre H_2. Sebbene tali ricerche abbiano contribuito ad attirare ulteriormente l'attenzione sulla possibilità di produrre H_2 fotobiologicamente e abbiano aumentato le conoscenze sul metabolismo dell'H_2 nelle alghe verdi, sarebbe più utile concentrare la ricerca e lo sviluppo verso più promettenti processi di biofotolisi indiretta (v. oltre).

Cianobatteri eterocistici

I cianobatteri eterocistici sono forme filamentose in cui circa una cellula ogni dieci o dodici si differenzia da cellule di tipo vegetativo in eterocisti, all'interno della quale avviene la fissazione dell'azoto (v. ancora figg. 1B e 4). Nell'eterocisti il PSII è completamente inattivo e il PSI è operativo nella fotofosforilazione ciclica, che genera ATP per l'attività della nitrogenasi (4 moli di ATP per mole di H_2). Anche la respirazione con l'O_2 che penetra nell'eterocisti attraverso le strutture della parete e/o dei pori genera ATP. I pori, connettendo le eterocisti con le cellule vegetative, permettono la diffusione dei prodotti della fotosintesi dalle cellule vegetative alla eterocisti e dei nutrienti azotati in direzioni opposte. Questo sistema, che consente la fissazione dell'azoto in condizioni aerobiche, è un esempio straordinario di ingegneria evolutiva e dimostra l'esistenza dell'effettivo differenziamento cellulare in un procariote (Meeks *et al*., 2001). Benché anche altri tipi di cianobatteri fissino l'azoto in condizioni aerobiche, questi crescono molto più lentamente dei cianobatteri eterocistici, il che spiega la frequente dominanza di questi ultimi in molti ambienti naturali.

I cianobatteri eterocistici forniscono un sistema disponibile per la separazione microscopica delle reazioni che producono O_2 (cellule vegetative) e H_2 (eterocisti); un'alga di questo tipo, *Anabaena cylindrica*, è stata usata per dimostrare, per la prima volta, un processo di biofotolisi che può produrre simultaneamente O_2 e H_2 (Benemann e Weare, 1974). Va notato, comunque, che il primo lavoro sulla produzione di H_2 da parte dei cianobatteri, esattamente di questa stessa specie, risale al 19° secolo (Jackson e Ellms, 1896). Weissman e Benemann (1977) hanno dimostrato la produzione in continuo di H_2 prolungata (per oltre un mese) con colture di questo cianobatterio in condizioni di limitazione di azoto, ottenute sottoponendo la coltura a sparging con argon. La produttività volumetrica era di circa 20 ml di H_2 per litro di

coltura per ora, circa dieci volte rispetto a quanto ottenuto finora con le alghe verdi (v. sopra). Tuttavia, l'efficienza di conversione della luce in H_2 era piuttosto bassa, solo l'1-2% circa in esperimenti di laboratorio condotti a basse intensità di luce, e soltanto lo 0,2-0,3% in test all'aperto, compresi esperimenti con ceppi termofili in grado di tollerare temperature elevate (Hallenbeck *et al*., 1978; Miyamoto *et al*., 1979). Ciononostante, tali esperimenti hanno dimostrato che i cianobatteri eterocistici potrebbero agire come veri catalizzatori nella decomposizione solare dell'acqua in H_2 e O_2. Nel corso degli anni molte ricerche hanno fatto progredire le scoperte iniziali (Hansel e Lindblad, 1998; Borodin *et al*., 2000), anche se nel complesso le efficienze di conversione solare o le produttività specifiche e volumetriche non sono migliorate significativamente.

L'elemento più importante, forse, è che l'estesa ricerca sugli aspetti genetici della produzione di H_2 e sul metabolismo di questi cianobatteri (Tamagnini *et al*., 2002) ora permette, almeno in teoria, la progettazione razionale di un organismo più efficiente nel produrre H_2. Sono necessarie due modifiche nel metabolismo dell'H_2 di queste alghe: l'eliminazione delle idrogenasi-uptake e la sostituzione della nitrogenasi con l'idrogenasi reversibile endogena presente nelle eterocisti. La prima modifica è già stata realizzata (Tamagnini *et al*., 2002); la seconda è attualmente allo studio (Swartz e Spormann, 2004). Un'altra modifica che si dovrebbe attuare sul metabolismo di questi organismi consiste nella riduzione delle ficobiliproteine dell'antenna fotosintetica nelle cellule vegetative, per migliorare l'efficienza fotosintetica in presenza di elevata intensità di luce solare (v. sopra). Comunque, a causa della natura indiretta del processo, per le cellule vegetative saranno necessari almeno cinque fotoni per produrre l'agente riducente necessario alla formazione di H_2 nelle eterocisti; inoltre, uno o due fotoni in più possono servire al PSI per guidare la produzione di una mole di H_2 effettuata dall'idrogenasi nelle eterocisti (v. oltre). Siccome l'intero processo deve avvenire al chiuso, sarà quindi necessario un fotobioreattore più grande del 50-75% rispetto a quello usato per un processo di biofotolisi diretta. In effetti, basandosi su questi calcoli, può essere meglio usare la reazione di biofotolisi diretta con protezione della respirazione (v. ancora fig. 3), che è meno efficiente ma ha bisogno di un'area più piccola del fotobioreattore chiuso. Un aspetto ancora più problematico è che, come nella biofotolisi diretta, anche in questo caso vengono prodotte miscele di H_2 e O_2 esplosive, con l'ulteriore complicazione che si deve fornire e riciclare il CO_2 necessario per il processo.

In conclusione, benché il sistema delle eterocisti sia molto allettante da un punto di vista biologico, esso presenta due limiti fondamentali: la simultanea produzione di H_2 e di O_2 e la necessità di fotobioreattori chiusi di più grandi dimensioni rispetto a quelli richiesti dagli altri processi qui descritti.

Sistema di biofotolisi indiretta in due stadi

La reazione di biofotolisi indiretta in due stadi (v. ancora fig. 5) è un processo teorico funzionalmente identico al sistema con le eterocisti, tranne per il fatto che fissazione di CO_2/sviluppo di O_2 e produzione di H_2/liberazione di CO_2 sono temporalmente separati, con periodi in cui si ha fissazione del CO_2 e accumulo di carboidrati (e sviluppo di O_2) che si alternano a periodi in cui i carboidrati sono convertiti in H_2. La separazione temporale di queste reazioni è stata dimostrata per la prima volta in cianobatteri non eterocistici, in particolare *Plectonema boryanum*, in cui i periodi anaerobici di fissazione dell'N_2 diretta dalla luce (e, in assenza di N_2, di produzione di H_2) si alternano a periodi di fissazione del CO_2, con cicli ripetuti ottenuti anche in coltura discontinua (Weare e Benemann, 1974). Tali studi, nonostante a quell'epoca non fossero molto avanzati, servono come prototipo per i processi di biofotolisi indiretta in due stadi.

Questi processi, in pratica, possono essere condotti in reattori separati (bacini all'aperto a cui seguono fotobioreattori chiusi), o in un unico fotobioreattore chiuso in cui H_2 e O_2 siano prodotti a cicli alternati. Tali cicli possono essere inseriti nel ciclo giorno-notte, in cui il periodo di oscurità consente lo sviluppo di condizioni anaerobiche, l'induzione dell'idrogenasi e l'inizio della produzione di H_2 al buio, che è seguita da una produzione di H_2 modulata dalla luce al sorgere del sole, prima di ricominciare con la fissazione di CO_2. Il vantaggio principale nel separare spazialmente le due reazioni è che i fotobioreattori chiusi usati nel secondo stadio potrebbero essere molto più piccoli di quelli necessari per i processi discussi finora.

In un'analisi economica teorica di un tale processo, Benemann (1998) propose che alla coltura algale cresciuta in bacini all'aperto venisse limitato l'apporto di azoto per forzare l'accumulo di carboidrati; la coltura avrebbe dovuto poi essere concentrata di circa 20 volte e mantenuta in condizioni anaerobiche al buio per indurre il metabolismo fermentativo endogeno e l'idrogenasi, permettendo la produzione di quattro moli di H_2 e di due moli di acetato per mole di glucosio in un'iniziale fermentazione in assenza di luce. La coltura avrebbe dovuto poi essere trasferita in un fotobioreattore chiuso per la conversione dell'acetato extracellulare, mediante fotofermentazione guidata dal PSI per produrre le restanti possibili otto moli di H_2. Per questo stadio si previde che fosse necessario solo un fotone per molecola di H_2. Si previde, inoltre, che i bacini aperti operassero al 10% dell'energia solare complessiva, convertendo la luce in carboidrati (un valore molto elevato) e che i fotobioreattori chiusi dovessero utilizzare solo 1/10 di quell'area. Tutto questo è teoricamente possibile solo perché

l'acetato contiene quasi tanta energia quanto l'H_2 prodotto e ha bisogno soltanto di una modesta quantità aggiuntiva di energia metabolica per questa trasformazione. Comunque, questo è un processo ipotetico per il quale non è stato proposto alcun meccanismo specifico.

L'analisi economica è stata effettuata per un impianto con una resa annua media di 24.000 kg di H_2 al giorno, con 140 ettari di bacini aperti e 14 ettari per la fase nel fotobioreattore chiuso. I costi-capitale sono stati stimati basandosi su un precedente lavoro sulla produzione di biomassa algale in bacini aperti (Benemann e Oswald, 1996; Sheehan *et al*., 1998), con un presunto costo-capitale per un fotobioreattore chiuso di 130 \$/m^2 (inclusi imprevisti; Tredici *et al*., 1998), mentre la stima dei costi di trattamento e purificazione dei gas è basata su uno studio precedente relativo a un processo chimico (Copeland, 1991). L'analisi del sistema includeva un processo di produzione del catalizzatore (biomassa) e un sistema di trattamento dei rifiuti (digestione aerobica del catalizzatore esaurito per produrre gas metano). I fotobioreattori, anche se occupavano solo il 10% dell'area totale, costituivano circa metà del costo-capitale totale, mentre il sistema a bacini aperti e quello di trattamento e purificazione dei gas ne rappresentavano circa un quarto ciascuno. I costi associati al capitale (tasso di sconto, svalutazione, contingenza, realizzazione e altri costi fissi) dominavano, costituendo quasi il 90% del costo totale del prodotto. Venne stimato un costo di 10 \$/GJ, ovvero circa 1,50 \$/kg di H_2. Benché questa sia un'analisi assolutamente preliminare e altamente teorica, essa rappresenta un primo tentativo di stima dei costi e dei parametri di efficienza necessari per un simile processo di produzione fotobiologica di H_2.

Nonostante ciascun passaggio del processo abbia basi biochimiche, un metodo di biofotolisi indiretta al momento è ancora ipotetico. Per la precisione, la richiesta di meno di un fotone per molecola di H_2 prevista nell'analisi precedente per lo stadio del bioreattore è altamente ottimistica (anche più degli altri presupposti); un gruppo di esperti ha infatti concluso che bisognerebbe prevedere due fotoni per molecola di H_2 per tutte le 12 moli di H_2 prodotte dal poliglucosio accumulato (Benemann e San Pietro, 2001). Tale assunzione fa aumentare il fabbisogno teorico di fotoni a 7 per molecola di H_2 e triplica le dimensioni del fotobioreattore, mentre duplica i costi dell'H_2 previsti nell'analisi precedente. Questo dimostra quanto tali stime dipendano dalla presunzione di efficienza e quindi dalle dimensioni e dalla proiezione dei costi dei fotobioreattori.

Fotofermentazioni

Le fotofermentazioni (v. ancora fig. 7) sono effettuate da batteri fotosintetici, sebbene anche alcuni cianobatteri siano in grado di compierle. Dopo la biofotolisi diretta e i cianobatteri eterocistici, i batteri fotosintetici hanno costituito il terzo polo d'interesse della ricerca sulla produzione fotobiologica di H_2. Nella concezione iniziale di 'fotofermentazione' (Benemann *et al*., 1971), il processo si basava sulla ben nota capacità dei batteri rossi fotosintetici non sulfurei (gli unici qui trattati) di convertire quantitativamente in H_2 gli acidi organici (per esempio l'acido succinico mostrato nella reazione di fig. 7) e altri substrati organici. Si è presunto inizialmente che si potessero ottenere elevate efficienze di conversione di luce solare a H_2, dal momento che la maggior parte dell'energia nell'H_2 deriva dai substrati organici. Tuttavia, questa supposizione si è dimostrata sbagliata: la produzione di H_2 in fotobioreattori all'aperto mediante batteri fotosintetici che utilizzano acidi organici come donatori di elettroni è simile a quella dei cianobatteri eterocistici che utilizzano l'acqua come substrato, e pari soltanto allo 0,2% circa di energia solare convertita in H_2 combustibile. Poiché entrambi i sistemi utilizzano la nitrogenasi come catalizzatore per la produzione di H_2, questo da solo non spiega la prestazione relativamente inefficiente dei batteri fotosintetici nella produzione di H_2 da substrati organici preformati.

La bassa efficienza di conversione solare è dovuta alla natura della fotosintesi batterica, che differisce per molti aspetti fondamentali da quella delle alghe verdi o dei cianobatteri. Nei batteri rossi fotosintetici non sulfurei la riduzione della ferredoxina non avviene attraverso una catena di trasporto degli elettroni mediata dalla luce, ma attraverso un flusso inverso di elettroni dai substrati organici all'NAD(P)H e alla ferredoxina, che richiede il consumo di ATP, o più direttamente, la forza protonmotrice generata dalla fotosintesi. Comunque, i dettagli precisi di questa reazione e i suoi aspetti energetici non sono ancora stati studiati. Goebel (1978) riferisce che i batteri fotosintetici hanno bisogno di 1,5 fotoni per produrre una mole di ATP (presumibilmente un fotone per ogni protone traslocato attraverso la membrana), un tasso piuttosto alto rispetto alle microalghe, benché vi sia ancora una notevole incertezza sulla efficienza quantica della produzione ciclica, mediata da PSI, di ATP anche nelle microalghe. Un'altra importante differenza tra batteri fotosintetici e alghe è il basso assorbimento da parte dei batteri nella regione tra 600 e 700 nm e il loro forte picco di assorbimento intorno a 880 nm rispetto a un massimo di assorbimento a 680 nm per le alghe, che riduce il contenuto di energia dei fotoni assorbiti. Tuttavia, questo consente anche la cattura dei fotoni solari nell'intervallo 680-880 nm, che vengono sprecati nella fotosintesi delle alghe. Altri fattori che possono giustificare la bassa efficienza della fotosintesi batterica sono le perdite durante il trasferimento di energia dai carotenoidi al centro di reazione e a livello dell'accettore primario e l'effetto della idrogenasi-uptake. Anche le strutture di grosse dimensioni della clorofilla che capta la luce nei batteri fotosintetici determinano una saturazione

da luce anche maggiore di quanto non avvenga nelle microalghe.

Le basse efficienze di conversione della luce nella produzione di H_2 a opera dei batteri fotosintetici non hanno scoraggiato la ricerca applicata in questo campo e per più di trenta anni è andata accumulandosi un'ampia letteratura (Sasikala *et al*., 1993; Akkerman *et al*., 2002). Come per i sistemi con cianobatteri che utilizzano la nitrogenasi, anche nei batteri fotosintetici si dovrebbe riuscire a sostituire la nitrogenasi con l'idrogenasi, eliminare le idrogenasi-uptake e ridurre i pigmenti dell'antenna fotosintetica che catturano la luce per minimizzarne l'effetto di saturazione. Il risultato complessivo sarebbe un aumento delle rese e delle efficienze di conversione solare. Questi approcci sono stati seguiti per un certo periodo; tuttavia, le attuali efficienze di conversione da solare a H_2 non risultano significativamente superiori a quelle originariamente osservate.

Un approccio alle fotofermentazioni consiste nell'associarle alle fermentazioni anaerobiche o allo smaltimento dei rifiuti organici. In questo contesto, inizialmente viene prodotto dell'H_2 nel corso di una fermentazione anaerobica in assenza di luce; poi gli effluenti, contenenti acidi organici (acetato, acido lattico, ecc.), vengono inviati in un reattore con batteri fotosintetici per essere convertiti in H_2, ottenendo una resa complessiva elevata (Claassen *et al*., 2000). Ciò è stato dimostrato in un processo per lo smaltimento dei rifiuti alimentari solidi: essi venivano convertiti, mediante fermentazione acidogenica, sostanzialmente in acido lattico, che poi era utilizzato come substrato di crescita per batteri fotosintetici (Fascetti *et al*., 1998). In questi esperimenti sono stati usati ceppi del batterio rosso non sulfureo *Rhodobacter sphaeroides* RV (v. ancora fig. 11) metabolicamente ingegnerizzati per eliminare le reazioni enzimatiche che competono con la fotoproduzione di H_2, ovvero la formazione di acido poliidrossibutirrico e la idrogenasi-uptake che funziona nel riciclaggio dell'H_2 (Franchi *et al*., 2004).

Questa combinazione di fermentazioni anaerobiche seguite da fotofermentazioni è stata proposta anche per la biofotolisi indiretta con microalghe, in cui le microalghe cresciute in bacini aperti forniscono i substrati fermentabili per i due successivi stadi. Tale processo in tre stadi (biomassa algale - fermentazione batterica - batteri fotosintetici) è stato condotto per oltre un anno in uno studio con un piccolo impianto pilota in Giappone, dimostrandone la sostanziale fattibilità, ma confermando anche come questi sistemi abbiano ancora efficienze fotosintetiche complessivamente molto basse (Ikuta *et al*., 1998).

Problemi nei processi di produzione fotobiologica di H_2

Ognuno dei cinque processi fotobiologici esaminati sopra presenta limiti importanti e pone notevoli sfide di tipo pratico. Dopo oltre trenta anni di ricerca applicata e sforzi ancora maggiori per gli studi di base in questo campo, ci si pone il problema se non sia ormai tempo di selezionare tra queste opzioni quelle che appaiono più promettenti o almeno di abbandonare quelle che risultano meno realizzabili. Attualmente tutte le possibilità continuano a essere esplorate, indipendentemente dalle difficoltà e dai limiti palesi. Forse bisognerebbe seguire approcci completamente diversi, non presi in considerazione in questo lavoro, come impiegare i processi che utilizzano altri microrganismi fotosintetici (per esempio *Halobacterium halobium*, con la sua fotosintesi basata sulla rodopsina), sistemi biomimetici o acellulari, sebbene questi, al momento, siano anche meno promettenti di quelli sopra descritti. Forse, tornare dalla ricerca applicata a quella di base può permettere di superare sul lungo periodo i limiti attuali.

Una domanda più appropriata è se un qualunque processo di produzione fotobiologica dell'H_2, che richieda fotobioreattori chiusi per catturare i fotoni e l'H_2 contemporaneamente, possa competere con i metodi di fermentazione in assenza di luce, in cui la fotosintesi, effettuata da alghe o da piante superiori, è usata solo per produrre materiale (tipicamente carboidrati) che viene poi convertito in H_2 combustibile in reazioni metaboliche al buio. Tali approcci, discussi di seguito, eliminano i problemi del costo dei fotobioreattori e dell'efficienza della fotosintesi, almeno per quanto riguarda il passaggio della produzione dell'H_2. Va fatto notare, però, che anche le colture di alghe in bacini aperti non sono a basso costo, almeno nel prossimo futuro, se confrontate con la produzione di biomassa da piante superiori, e, inoltre, attualmente solo pochi ceppi di alghe vengono coltivati a scopo commerciale. In effetti, a oggi, il costo di produzione delle alghe in bacini aperti supera di molto quello dei carboidrati fermentabili (amido, zuccheri) ottenuti da piante superiori, anche nelle ipotesi più favorevoli: grandi dimensioni dell'impianto, elevata efficienza di conversione della luce solare, siti ottimali, progetti ingegneristici e costi operativi minimi (Benemann e Oswald, 1996).

Da un altro punto di vista, ci si deve chiedere se la produzione fotobiologica di H_2 sia più adatta per sistemi di produzione centralizzati, che coprono centinaia di ettari, come assunto implicitamente nella discussione precedente, o se la si debba sviluppare per una produzione di combustibile su scala minore e decentralizzata, anche per applicazioni domestiche simili ai sistemi fotovoltaici collocati sui tetti, su scale che vanno da diverse centinaia ad alcune migliaia di metri quadri. I sistemi su scala ridotta possono prevedere per i fotobioreattori costi di capitale e operativi maggiori.

Fondamentalmente, la qualità più importante è la efficienza di conversione solare raggiungibile propria di questi processi. La conclusione che la fotosintesi delle microalghe possa raggiungere il 10% di efficienza da

solare a H_2 (Kok, 1973; Bolton, 1996) è corretta in teoria, ma i processi pratici probabilmente non raggiungeranno mai questo obiettivo a causa dei molti fattori di perdita non considerati nelle stime teoriche. Le previsioni di efficienze di conversione dal 20 al 30% da solare a H_2 per la biofotolisi diretta (National Research Council, 2004) superano quelle dei meccanismi noti e anche le leggi fondamentali della termodinamica. Combinando queste previsioni di elevatissima efficienza con le ipotesi di fotobioreattori a costi molto bassi si può ipotizzare che durante questo secolo la biofotolisi diretta diventi la principale fonte di energia al mondo (Edmonds, 2004). Comunque, qualunque estrapolazione del genere non è giustificabile alla luce delle conoscenze attuali.

Per equilibrare questo 'ottimismo tecnico', va fatto notare che gli attuali rendimenti dei processi fotobiologici, qualsiasi unità di misura venga presa in considerazione, non sono cambiati molto, nonostante diversi decenni di ricerca applicata, e che numerosi di questi processi sono tuttora teorici, o sono stati dimostrati solo in condizioni sperimentali di bassa intensità luminosa o al massimo in siti all'aperto su scala ridotta, che hanno efficienze di conversione solare molto basse. Ovviamente, i rapidi progressi della biologia molecolare rendono ora realizzabili alcuni degli obiettivi originari di ricerca e sviluppo, come la sostituzione degli enzimi nitrogenasi con le idrogenasi, o l'eliminazione delle reazioni che competono con la fotoproduzione di H_2. Tuttavia, nonostante le loro grandi potenzialità, l'ingegneria genetica e la biologia molecolare non possono da sole garantire la fattibilità dei processi.

4.3.5 Fermentazioni in assenza di luce

Termodinamica, rendimenti e velocità

È piuttosto strano che la ricerca applicata nel campo della produzione biologica di H_2 almeno fino a poco tempo fa enfatizzasse gli approcci fotobiologici, dimenticandosi quasi completamente dei processi di fermentazione in assenza di luce. Probabilmente ciò è dovuto in parte a motivazioni storiche: i primi convegni su questo argomento, oltre trenta anni fa (*Proceedings* [...], 1973), furono diretti da esperti di fotosintesi, determinando la direzione di questa ricerca. L'altra ragione per tale dimenticanza è stato il riconoscimento che le fermentazioni anaerobiche a H_2, in assenza di luce, hanno una resa piuttosto scarsa. Thauer *et al.* (1977) fecero notare che la conversione del glucosio a H_2 da parte di batteri anaerobi teoricamente poteva produrre al massimo quattro moli di H_2 (delle 12 moli possibili), limite che qui viene chiamato 'limite di Thauer'. Gli autori notarono anche che nei processi reali la resa attesa era, in pratica, pari a solo circa 2-3 moli di H_2 per mole di glucosio. Quindi, solo il 20-25% circa dell'energia presente nel glucosio era recuperabile sotto forma di H_2, mentre il resto era convertito ad acetato, altri acidi organici, alcoli e sottoprodotti simili. Questo dato si può confrontare con i rendimenti di etanolo e metano, che si avvicinano al 90% di conversione energetica, ottenibili dalla fermentazione del glucosio in processi già in commercio.

Il limite di Thauer è dovuto alla termodinamica intrinseca del processo: una resa di quattro moli di H_2 e due moli di acetato da una molecola di glucosio fornisce il più alto cambio di energia libera di Gibbs (una misura del lavoro disponibile), circa -215 kJ/mole (a 25 °C e 1 bar di H_2). Questa energia può essere catturata dai batteri durante la formazione di quattro moli di ATP per mole di glucosio. L'ATP viene poi usato nel metabolismo anabolico (biosintesi). Comunque, se il substrato (glucosio) non è limitante, i batteri preferiscono incrementare l'efficienza, per cui durante le fermentazioni anaerobiche solitamente si formano metaboliti diversi da acetato e H_2, quali butirrato, propionato, lattato, etanolo, ecc., spesso in quantità maggiori rispetto a quelle di acetato. Ciò permette una crescita più rapida, ma riduce anche la biosintesi di ATP e le rese di H_2. Il limite di Thauer di quattro moli di H_2 e due moli di acetato per mole di glucosio solitamente si osserva solo con i batteri termofili oltre 75 °C, dove la produzione di H_2 è favorita da un grande fattore entropico (che giustifica anche il suo maggior potenziale redox consentendo l'uso di NADPH come riducente, come notato precedentemente; Heijnen, 1995).

La produzione di una quantità stechiometrica di 12 moli di H_2 per mole di glucosio ha una resa energetica pari quasi a zero: solo -26 kJ per mole di glucosio o circa -2 kJ per mole di H_2, a 25 °C e 1 bar di H_2 e a pH e concentrazioni di bicarbonato fisiologici; tale resa non fornisce una forza motrice sufficiente per la reazione, che quindi non ha luogo. Anche ad alte temperature, la resa energetica di produzione di acetato e H_2 è più elevata di quella della produzione stechiometrica di H_2. Contraddicendo apparentemente quest'affermazione, in un esperimento *in vitro*, il glucosio-6-fosfato è stato convertito in 11,6 moli di H_2 per azione degli enzimi del percorso del pentoso fosfato, che produce NADPH, e dell'idrogenasi dell'ipertermofilo *Pyrococcus furiosus*, che viene ridotta dall'NADPH (Woodward *et al*., 2000). Erroneamente questi autori hanno affermato che ciò dimostrava la fattibilità termodinamica della produzione di alte rese di H_2 dal glucosio. In effetti, tale esperimento ha rivelato i limiti termodinamici di questo tipo di approccio: la reazione necessitava di un substrato (glucosio-6-fosfato) ricco di energia, impiegava tre giorni per giungere a compimento e, cosa forse più importante, si può stimare che le pressioni parziali di H_2 (benché non riportate e ignorate nell'analisi termodinamica) fossero solo 1-10 parti per milione. In sintesi, affinché una tale reazione avvenga a velocità elevata e, soprattutto, a

un'elevata pressione parziale di H_2 (come avverrebbe in un fermentatore reale), sarebbe necessario un investimento energetico molto maggiore di quello contenuto nel substrato costituito dal glucosio-6-fosfato (equivalente a solo -1 kJ/H_2).

Si può calcolare che sarebbe necessaria un'energia di idrolisi di circa 1 ATP per superare l'aumento di circa un milione di volte nell'effettiva pressione parziale di H_2, cioè da 1-10 ppm di H_2 nell'esempio precedente a 1-10 bar di H_2 che dovrebbero essere presenti in un vero fermentatore industriale. Ciò corrisponde a un cambiamento nel potenziale redox di H_2 da circa -250 a -440 mV, una differenza di quasi 200 mV. Comunque, gli agenti riducenti, prodotti dalla degradazione del glucosio mediante i percorsi metabolici convenzionali (la glicolisi seguita dal ciclo dell'acido citrico o del ciclo del pentoso fosfato), sarebbero soprattutto NADH e NADPH, con un potenziale redox medio di circa -320 mV, una differenza di circa 120 mV da quella dell'H_2 in soluzione in un fermentatore reale. La produzione dell'agente riducente, la ferredoxina ridotta, con un tipico potenziale redox di -420 mV, potrebbe essere realizzata accoppiando l'ossidazione dell'NAD(P)H con l'idrolisi dell'ATP in una cosiddetta reazione 'a flusso inverso di elettroni' (v. oltre). Benché quest'analisi sia solo approssimativa, essa suggerisce che è necessaria l'energia metabolica di circa una mole di ATP per mole di H_2 per produrre 12 moli di H_2 per mole di glucosio. Ciò pone la questione fondamentale, relativa alla fermentazione in assenza di luce, sulla possibile provenienza di questa energia, mancando sia energia solare sia fotosintesi.

Rendimenti della fermentazione anaerobica

Se le fermentazioni con produzione di idrogeno sono effettivamente limitate ai rendimenti bassi della reazione [1] (il limite di Thauer), l'impresa di produrre H_2 combustibile non sembra molto promettente, soprattutto dal momento che i rendimenti commerciali di etanolo e metano sono già dell'80-90%, vicini al massimo ottenibile (Claassen *et al.*, 1999). Ciascuno di questi combustibili può essere facilmente convertito in H_2 mediante procedimenti termochimici, anche se con qualche perdita e costo. Un'applicazione possibile prevede la produzione di miscele H_2-CH_4, che bruciano in modo più pulito e quindi sono molto valide come combustibili per motori convenzionali a combustione interna (Benemann *et al.*, 2004a). Tuttavia, l'obiettivo di ricerca e sviluppo nel campo del bioidrogeno deve essere quello di implementare processi che abbiano elevati rendimenti di H_2 a partire dalle fermentazioni di carboidrati, rendimenti ben al di sopra del limite di Thauer (Hallenbeck e Benemann, 2002).

Il superamento del limite di Thauer nelle fermentazioni batteriche, simile al superamento dei limiti della fotosintesi dovuti all'effetto di saturazione da luce (v. sopra), richiederà approcci di ingegneria genetica e metabolica, per vincere la forte selezione evolutiva contraria a qualsiasi aumento nei rendimenti di H_2. Il contrario avviene nelle fermentazioni con metano ed etanolo, dove la produzione massima di questi combustibili è correlata anche con i massimi benefici associati alla crescita dei microrganismi (rispettivamente, consorzi batterici e lieviti). Per aumentare la produzione di H_2, sarebbe necessario separare la crescita della biomassa dalla formazione del prodotto, com'è consuetudine in molte fermentazioni industriali. Sfortunatamente, in questo campo sono state condotte ricerche piuttosto limitate e, in ogni caso, è improbabile che il semplice arresto della crescita (per esempio, limitando i nutrienti) incrementi i rendimenti oltre il limite di Thauer. Sarà quindi necessaria l'ingegneria genetica per modificare il metabolismo batterico e consentire tale sovrapproduzione di H_2 (Keasling *et al.*, 1998).

La reazione [3] rappresenta il livello massimo probabile di H_2 ottenibile in condizioni di fermentazione anaerobica, in cui il glucosio è l'unica fonte di energia e di carbonio e, contemporaneamente, l'unica fonte di ingresso e di uscita degli elettroni. La reazione [3] avrebbe un'energia libera di Gibbs inferiore a quella della reazione [1] (circa -120 rispetto a -215 kJ/mole), il che suggerisce che non avverrebbero alla stessa alta velocità. Tuttavia, in assenza di crescita e, quindi, di produzione netta di biomassa, la vera forza motrice termodinamica complessiva sarebbe abbastanza simile. Ovviamente, tale reazione sarebbe inutile per una cellula batterica perché non genererebbe alcuna cellula nuova, e quindi non c'è da aspettarsi che si verifichi in natura. Il punto chiave è capire come incanalare il metabolismo cellulare verso la riduzione della ferredoxina a basso potenziale redox, necessaria per la produzione di H_2. Va sottolineato che la reazione [3] rimane ipotetica, dal momento che non esistono prove attendibili che rendimenti più alti di 4 moli di H_2 per mole di glucosio siano mai stati ottenuti in fermentazioni anaerobiche in assenza di luce. Inoltre, anche un rendimento di 8 moli di H_2 per mole di glucosio non sarebbe abbastanza elevato da essere competitivo con le fermentazioni che producono etanolo e metano.

Un traguardo competitivo per le fermentazioni che producono H_2 sarebbe l'ottenimento di un rendimento di circa 10 moli di H_2 per mole di glucosio, vicino ai rendimenti convenzionali in etanolo ottenuti dall'amido di granturco. Una recente analisi tecnico-economica ha concluso che se un tale rendimento fosse realizzabile, i costi della produzione dell'H_2 sarebbero simili a quelli delle fermentazioni a etanolo, o solo leggermente più alti, a causa dei maggiori costi per il trattamento del combustibile (purificazione e immagazzinamento dell'H_2; Eggeman, 2004). Il problema fondamentale con le fermentazioni applicate alla produzione di H_2 è, quindi, come raggiungere questo obiettivo.

Fermentazioni facoltative e aerobiche

La reazione [4] è una reazione ipotetica in cui la produzione di H_2 dal glucosio è coadiuvata da una respirazione in condizioni di limitazione di O_2 che produce l'ATP (e/o forza protonmotrice) necessario a guidare questo processo metabolico contro la barriera termodinamica, come discusso precedentemente. L'idea portante qui è di consentire l'ossidazione di 1/6 del glucosio per fornire la forza motrice (circa −450 kJ per mole di glucosio) che permetterebbe a questa reazione di procedere con una resa di 10 moli di H_2 per mole di glucosio, con velocità ragionevoli nonostante un'elevata concentrazione (pressione parziale) di H_2 presente nei reali processi di produzione dell'H_2, come detto in precedenza. Il concetto chiave è che l'energia metabolica (ATP, o forza protonmotrice) prodotta dal metabolismo del glucosio, sia anaerobico sia aerobico, verrebbe usata per azionare le reazioni di produzione di H_2 piuttosto che le reazioni anaboliche di produzione di biomassa (respirazione cellulare). Gli altri prodotti intermedi di questa reazione sono ferredoxina ridotta, NADH, NADPH e $FADH_2$, ottenuti durante la glicolisi, il ciclo dell'acido citrico e il ciclo del pentoso fosfato. Tutti, tranne l'$FADH_2$, verrebbero usati per produrre H_2 e questo verrebbe, utilizzato come substrato nella respirazione per generare energia (forza protonmotrice e/o ATP).

Come già sottolineato, questo schema è al momento ipotetico, sia per quanto riguarda il rendimento sia, punto fondamentale, per il suo meccanismo. Infatti nessun microrganismo effettuerebbe una tale reazione, stanti le forti pressioni evolutive a essa contrarie. Tuttavia, l'apparato metabolico già presente nelle cellule microbiche potrebbe essere sfruttato per indirizzare la produzione verso l'H_2, un approccio fondamentalmente non diverso da altri processi industriali che impiegano microrganismi. Il problema principale è che l'NADH e l'NADPH, con un potenziale redox medio di −320 mV, non riescono verosimilmente a guidare le reazioni di produzione dell'H_2 (−420 mV, a 1 bar), se non a velocità molto lente e/o a concentrazioni molto basse di H_2. La generazione di agenti riducenti a basso potenziale redox, ferredoxina (−420 mV) o flavodoxina (−460 mV), che riducono l'idrogenasi e producono H_2, e lo fanno a velocità elevate, richiederebbe una cosiddetta reazione 'a flusso inverso di elettroni'.

Il flusso inverso di elettroni è il contrario delle reazioni di ossidazione di un agente riducente che generano la forza protonmotrice (e l'ATP), la più nota delle quali è quella della NAD-NADP-transidrogenasi associata all'energia, che traghetta gli elettroni tra le coppie NADH-NAD e NADPH-NADP (Olausson *et al.*, 1995). Benché i potenziali chimici medi di queste coppie siano gli stessi, i rapporti ossidato/ridotto *in vivo* tipicamente differiscono per vari ordini di grandezza, con l'NAD che si trova per lo più in forma ossidata, mentre l'NADP si trova soprattutto in forma ridotta. La differenza nei rapporti di concentrazione è sufficiente perché vi sia la formazione o l'idrolisi dell'ATP, a seconda della direzione della reazione. Comunque, anche un rapporto NAD(P)H/NAD(P) molto alto non sarebbe sufficiente a guidare la formazione di H_2 nella reazione di produzione di H_2 con velocità elevata e nonostante un'elevata concentrazione di H_2. Questo suggerisce un ulteriore passaggio a flusso inverso di elettroni, specificatamente dell'enzima ossidoriduttasi NADP-ferredoxina (o flavodoxina) associato all'energia. Tali reazioni a flusso inverso di elettroni possono essere dedotte soprattutto dal funzionamento della nitrogenasi in batteri aerobi, facoltativi, microaerofili e fotosintetici, che riducono l'N_2 tramite la ferredoxina ridotta a partire da NAD(P)H generato dalla scissione dei substrati organici. Così, come negli esempi precedenti sui processi fotobiologici, la produzione di H_2 mediante nitrogenasi può ancora essere considerata come modello per tale reazione. Tuttavia, il fatto che, per loro natura, le reazioni di elettroni a flusso inverso siano associate alla membrana rende difficile isolarle e dimostrarle *in vitro* e quindi la loro esatta natura resta ancora da chiarire (per quanto riguarda, per esempio, le traslocazioni di protoni o la necessità di ATP per la riduzione ferredoxina/flavodoxina dal NADPH). Per fare solo un esempio, nel batterio aerobio *Azotobacter vinelandii* il sistema di trasporto di elettroni dall'NADPH alla nitrogenasi è complesso (Benemann *et al.*, 1971): esso coinvolge ferredoxina e flavodoxina e ha una NADP-ferredoxina/flavodoxina-ossidoriduttasi che è stata isolata come enzima sia solubile (Isas *et al.*, 1995) sia associato alla membrana (Haaker e Klugkist, 1987). Quest'ultimo forse è associato all'energia e probabilmente è quello che funziona *in vivo*.

In conclusione, la necessità di ottenere alti rendimenti nei processi di produzione dell'H_2 comporta importanti sfide di ricerca e sviluppo, dal punto di vista sia applicativo sia di base. Per esempio, è difficile rifornire dei fermentatori grandi con quantità limitanti di O_2, e potrebbe implicare problemi di sicurezza; anche se l'O_2 si fornisce con l'aria, si avrà come risultato la presenza di N_2 nella fase gassosa. Più immediata resta comunque la necessità di organizzare metabolicamente un percorso di trasporto di elettroni che possa ridurre l'idrogenasi nei batteri facoltativi e microaerobi e che possa produrre H_2 dal glucosio con rendimenti elevati.

Fermentazioni di microalghe

Lo schema illustrato in fig. 6 rappresenta un processo combinato, fotobiologico e fermentativo in assenza di luce, che si basa sulla fissazione di CO_2 a opera di alghe coltivate in bacini all'aperto, come nel primo stadio della biofotolisi indiretta (v. ancora fig. 5), seguita dalla produzione di H_2 in una reazione fermentativa in assenza di luce azionata da una limitata respirazione

(come nella reazione [4]). Le specie di microalghe candidate per questo processo sono quelle che producono H_2, che possono essere coltivate in modo intensivo e che producono ingenti quantità di carboidrati in condizioni di limitazione di azoto come, per esempio, l'alga verde *Chlorella* e il cianobatterio *Arthrospira* (nome comune *Spirulina*, v. ancora fig. 1C). Complessivamente l'efficienza teorica del processo illustrato in fig. 6 è di sei fotoni, rispetto ai sette fotoni per la biofotolisi indiretta (v. ancora fig. 5) o ai nove fotoni per la biofotolisi diretta con protezione della respirazione (v. ancora fig. 3; Benemann *et al.*, 2004b).

È importante notare che la reazione in fig. 6 richiede solo bacini all'aperto, il che riduce i costi fino a 3/4 rispetto alla reazione in fig. 5, in cui i fotobioreattori occupano circa il 40% dell'area dei bacini all'aperto. Ovviamente questa differenza diventerebbe discutibile se fosse possibile realizzare fotobioreattori chiusi con costi simili a quelli dei bacini all'aperto, cioè meno di 50.000 $ per ettaro e di costi operativi simili. Questo è, comunque, fortemente da mettere in dubbio, come detto sopra, e anche in base a esperienze con fotobioreattori chiusi che sono costati diversi milioni di dollari per ettaro. L'assunto che i fotobioreattori siano di per sé più efficienti, cioè produttivi, dei bacini all'aperto può anche essere messo in dubbio, stando a dati recenti ottenuti confrontando in parallelo tali sistemi (Pedroni *et al.*, 2004).

Può essere più istruttivo confrontare la reazione ibrida in fig. 6 con le fermentazioni in assenza di luce (reazione [4]). Le microalghe hanno diversi vantaggi potenziali nella produzione fermentativa di H_2: l'immagazzinamento di amido o di glicogeno al loro interno significa che le cellule non spendono energia per il trasporto di glucosio nella cellula e che possono generare glucosio-6-fosfato senza investire ATP, fattori entrambi importanti nel metabolismo energetico complessivo. Anche le microalghe hanno processi di produzione dell'H_2 ben sviluppati, sia fotobiologici sia fermentativi e, come i cianobatteri, sviluppano H_2 avvalendosi delle nitrogenasi. I cianobatteri presentano sia la produzione di H_2 dipendente dalla luce (mediata dal PSI), quale avviene in un processo di biofotolisi indiretta guidata dalla luce (v. ancora figg. 4 e 5), sia quella in assenza stimolata dall'O_2, qui presa in considerazione (Weare e Benemann, 1974). La presenza di una idrogenasi-uptake ha impedito di farsi un quadro chiaro delle reazioni di produzione dell'H_2 stimolate dall'O_2, ma è certo che i cianobatteri riescono ad accoppiare la respirazione con la fissazione di N_2 e anche con la produzione di H_2, ed è possibile dimostrare questa reazione anche per le alghe verdi.

Ancora più sostanziale è il vantaggio della reazione in fig. 6 rispetto alla reazione [4], in quanto evita la necessità di produrre e poi fornire separatamente i carboidrati (zuccheri, amidi) ottenuti dalla fotosintesi di piante superiori, come nella reazione [4]. Il problema da chiarire è quindi se le microalghe possano offrire vantaggi rispetto alle piante superiori nella produzione di tali substrati fermentabili. Ciò dipende anche, in parte, dalla efficienza fotosintetica raggiunta dagli approcci genetici alla coltura delle microalghe sopra discussa (per esempio, riduzione dei pigmenti che catturano la luce). Comunque, la sostituzione di granturco, canna da zucchero e altre piante superiori con microalghe per produrre carboidrati fermentabili a basso costo non è plausibile in un futuro immediato. Pertanto, gli eventuali vantaggi delle colture di microalghe vanno ricercati in altri aspetti: la capacità di produrre carboidrati fermentabili là dove sia richiesto H_2 combustibile, la facoltà di farlo con un impatto minimo, cioè con la più alta efficienza di conversione della luce solare, e in modo continuativo, con variazioni stagionali. Ovviamente, la sfida maggiore consiste nel riuscire a sviluppare un organismo e un apparato metabolico che possano produrre idrogeno con rese elevate in condizioni microaerobiche. Un punto di partenza per la ricerca futura su tale processo potrebbe essere la sostituzione della nitrogenasi con la idrogenasi nelle alghe che fissano N_2.

Reazione biologica di shift acqua-gas

La conversione di CO in CO_2 e H_2 (reazione [5]) è catalizzata dall'enzima carbonio-monossido-deidrogenasi (CMD). Questa reazione fu scoperta per la prima volta nei batteri rossi fotosintetici (Uffen, 1976) e fu poi descritta in molti altri batteri. L'esatta funzione dell'enzima in questi batteri non è certa. Il complesso dell'enzima CMD include un'idrogenasi che, almeno nei batteri fotosintetici, è piuttosto stabile all'O_2 (Maness *et al.*, 2002). La variante biologica è stata studiata come alternativa alla convenzionale reazione di shift acqua-gas, usata per convertire a H_2 il CO nel gas di sintesi. Un vantaggio di questo processo è che può essere condotto a basse temperature, ottenendo una conversione essenzialmente quantitativa del CO in H_2, in un singolo passaggio.

Sono state immaginate delle applicazioni di questa tecnologia per la produzione di H_2 da gas di sintesi in impianti di gassificazione di biomassa su piccola scala, in cui le tecnologie convenzionali delle reazioni di shift possono essere meno efficienti, perché operano a temperature più elevate e, quindi, per ragioni termodinamiche, non raggiungono una conversione completa in un unico passaggio. Il problema principale, identificato dalle prime ricerche su questo processo, era costituito dal fatto che il fattore limitante era il trasferimento di gas nei bioreattori convenzionali (Klasson *et al.*, 1993). Un lavoro più recente ha tentato di superare questo limite, mediante la connessione con un bioreattore di crescita, sostanzialmente un filtro a gocciolamento (Maness e Weaver, 2000). Comunque, questo progetto non ha avuto seguito, apparentemente a causa di limiti ingegneristici e applicativi (Wolfrum e Weaver, 2000).

Immagazzinamento dell'idrogeno biologico

Secondo la reazione [6]:

$$2\ MV_{ridotto}\ [H] \rightleftharpoons H_2 + MV_{ossidato}$$

e anche:

$$CH_2O_2 \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

dove MV è il metilviologeno (methyl viologen) e CH_2O_2 è l'acido formico.

L'immagazzinamento dell'H_2 è una delle principali esigenze per poter applicare nella pratica le tecnologie a idrogeno. Per l'H_2 biologico si possono prendere in considerazione due diversi meccanismi di immagazzinamento: all'interno di un colorante o sotto forma di formiato, reazioni entrambe catalizzate da un enzima e completamente reversibili.

Il colorante metilviologeno (MV, più noto come paraquat, un potente erbicida) è un trasportatore di singolo elettrone che può sostituire la ferredoxina nella produzione di H_2 e che, come ha dimostrato Klibanov (1983), consente l'immagazzinamento reversibile di H_2. A concentrazioni fino a 0,5 M, il MV non inibisce l'attività della Fe-idrogenasi di *Clostridium pasteurianum*, e una tale concentrazione permette un immagazzinamento di H_2 allo 0,25 M, ovvero 0,5 g di H_2 per litro di soluzione. Questa concentrazione è 200 volte superiore a quella dell'H_2 disciolto in acqua alla pressione di 1 atm, ma solo di poco superiore alle 10 volte quella dell'H_2 contenuto in un litro di idrogeno gassoso, alla pressione atmosferica, a temperatura ambiente. Il traguardo di immagazzinamento per applicazioni veicolari è sopra il 5% in termini di peso, ovvero oltre 100 volte il potenziale di immagazzinamento del MV. Quindi, almeno per le applicazioni veicolari, questo sistema di immagazzinamento non è molto promettente.

Un altro sistema proposto per immagazzinare l'H_2 è stato l'uso del formiato. Assumendo che una soluzione 1,25 M (100 g/l) di formiato di sodio possa essere tollerata dal catalizzatore enzimatico o microbico, l'immagazzinamento di H_2 sarebbe cinque volte quello del sistema sopra citato (ciascun formiato lega una molecola di H_2, rispetto al metilviologeno che lega solo 1/2 molecola di H_2). Benché sia ancora troppo poco per le applicazioni veicolari, questo sistema può essere preso in considerazione per l'immagazzinamento di H_2 per le applicazioni statiche, in cui il volume e il peso non sono così importanti come i costi e le perdite nelle fasi di immagazzinamento ed erogazione. Il formiato sarebbe inoltre un mezzo di immagazzinamento a basso costo, innocuo, facilmente biodegradabile e non tossico, e il legame dell'H_2 al formiato è prontamente reversibile, il che significa una scarsa perdita di energia (per esempio, compressione, calore) rispetto ad altre opzioni (come gli idruri metallici).

Un recente studio giapponese (Yukawa e Inui, 2004) suggerisce che questo tipo di sistema potrebbe essere usato per fornire H_2 a celle a combustibile fisse, utilizzando un catalizzatore per celle statico, su cui la soluzione di formiato fluirebbe per catturare o liberare l'H_2. Infatti, i calcoli sulla quantità di H_2 che si potrebbe produrre con un tale sistema hanno suggerito che «un reattore delle dimensioni di una bottiglia di plastica dovrebbe essere sufficiente a fornire elettricità per le necessità di una famiglia» (Yukawa e Inui, 2004). Gli sviluppi di questo tipo di applicazioni sarebbero veramente molto interessanti.

Problemi nella produzione fermentativa di H_2

I processi di produzione dell'H_2 mediante fermentazioni in assenza di luce, nel complesso, sono irti di difficoltà e sfide, tanto quanto i processi fotobiologici. In questo ambito, inoltre, le conoscenze di base sono ancora lacunose o imperfette e lo sviluppo di applicazioni pratiche deve affrontare molti problemi, sia metabolici sia di tipo ingegneristico. Dal punto di vista metabolico, per i batteri non vi sono vantaggi evolutivi validi nel produrre H_2 con rendimenti elevati e quindi l'apparato metabolico manca o, se presente, è soggetto a forti meccanismi di regolazione tesi a impedire un inutile spreco. Dal punto di vista pratico, il problema è che l'H_2 deve essere prodotto a elevate pressioni parziali nella fase liquida (in soluzione), a causa degli inevitabili limiti nel trasferimento che si incontrano nella pratica come, per esempio, nei fermentatori su vasta scala (Frigon e Guiot, 1992). Quindi, la catena di trasporto degli elettroni, che dovrebbe fornire l'agente riducente all'idrogenasi, deve operare ben al di sotto del potenziale redox dell'H_2 di -420 mV, tipico per la maggior parte delle ferredoxine.

L'unico percorso metabolico ben noto che produce un riducente così forte in grandi quantità è quello che fornisce l'enzima nitrogenasi. Tuttavia, per molti batteri i meccanismi specifici di questo percorso non sono ancora ben definiti in alcuni dettagli, in particolare per le specie facoltative e microaerobiche, in cui le reazioni di flusso inverso di elettroni molto probabilmente associano la respirazione e la produzione di riducente. Come discusso precedentemente, i processi strettamente anaerobici sono limitati dalla termodinamica, anche nel caso in cui si superi il limite di Thauer, a non più di otto moli di H_2 per mole di glucosio, e molto probabilmente un po' al di sotto di questo valore. Comunque, l'obiettivo di una fermentazione a H_2 realistica dovrebbe essere vicino a una resa di dieci moli di H_2 per mole di glucosio per essere in grado di competere con le fermentazioni a etanolo o a metano. Dimostrare la realizzabilità di questi obiettivi richiederà sforzi di ricerca notevoli; per ora il meccanismo proposto precedentemente (cioè la produzione di H_2 assistita dalla respirazione) è considerato ancora ipotetico.

Come è stato detto in precedenza, l'H_2 è prodotto più facilmente a temperature più elevate, a causa della maggiore forza motrice termodinamica. Tuttavia, anche se i

batteri termofili (>65 °C) producono un po' più H_2 – fino a 3-4 moli di H_2 per mole di glucosio – di quelli mesofili (25-45 °C) – circa 2-3 moli di H_2 per mole di glucosio –, sono ancora entro il limite di Thauer; non sono noti dati su rendimenti maggiori. Le attività termofile inoltre risentono delle richieste energetiche necessarie per riscaldare i fermentatori e della scarsa crescita di molti ceppi termofili. Complessivamente, quindi, le fermentazioni ad alta temperatura non sembrano prospettare potenzialità maggiori rispetto ai processi mesofili.

Un'altra possibilità per le fermentazioni a H_2 è la conversione di grandi quantità di biomassa lignocellulosica, che sono disponibili e attualmente sottoutilizzate. Un enorme sforzo di ricerca si è protratto per decenni con l'intento di sviluppare processi termochimici (per esempio, gassificazione) e di fermentazione (a etanolo) che utilizzino questi materiali lignocellulosici. Nessuna di tali tecnologie ha ancora avuto successo commerciale, a causa della competizione con i combustibili fossili a basso costo. Nel complesso la gassificazione, che potrebbe anche produrre idrogeno, è il processo più efficiente e commercialmente attraente. La fermentazione di sostanze lignocellulosiche per produrre H_2 avrebbe lo stesso limite delle fermentazioni da materiale lignocellulosico a etanolo, cioè il costo elevato per la conversione della biomassa grezza a zuccheri fermentabili, sia con enzimi sia con acidi. Le basse velocità, inevitabili nel caso dell'idrolisi enzimatica, avrebbero come risultato la predominanza delle fermentazioni metanogeniche, a spese di quelle etanoliche o a H_2. In breve, non c'è urgenza di studiare le fermentazioni a H_2 che utilizzano materiali lignocellulosici perché, se mai venissero sviluppate fermentazioni a etanolo di questi materiali, qualsiasi processo fermentativo messo a punto per convertire zuccheri fermentabili in H_2 sarebbe applicabile anche alla biomassa lignocellulosica.

Infine, va presa in considerazione l'integrazione della produzione di H_2 con lo smaltimento dei rifiuti. La principale applicazione delle tecnologie di digestione anaerobica (fermentazioni a CH_4) è il trattamento di una grande varietà di rifiuti: acque di scarico, cibo e scarti di trasformazioni alimentari, animali, industriali, ecc. Per molti anni si sono studiati processi di digestione anaerobica in due stadi (Harper e Pholand, 1986), tentando di aumentare la velocità di tali processi. Benché gli incrementi delle velocità non siano plausibilmente ottenibili attraverso tali operazioni in due stadi, e non siano stati dimostrati, essi hanno altri vantaggi, tra cui l'evitare di andare in cortocircuito e un'operatività più stabile. Se il primo stadio è molto più breve del secondo, il che significa che essi hanno tempi di ritenzione idraulica molto più corti, questi sistemi a due stadi possono produrre H_2 nel primo stadio, mentre nel secondo stadio, più esteso, si produrrà CH_4. L'H_2 verrebbe generato soprattutto da amidi e zuccheri solubili presenti nei rifiuti, rendendo questo processo più adatto a essere applicato ai rifiuti alimentari e a quelli provenienti dall'industria di trasformazione alimentare. Nonostante queste fermentazioni in due stadi siano state studiate per molti anni, le loro applicazioni al fine di produrre H_2 non sono state indagate fino a poco tempo fa (Benemann *et al*., 2004a; Camilli e Pedroni, 2005). L'interesse nella produzione di tali miscele H_2-CH_4 consiste nel fatto che esse bruciano in modo più pulito nei motori a combustione interna, fornendo un carburante di maggior valore rispetto al semplice CH_4 prodotto dalla digestione anaerobica (Benemann, 1998). Tale processo, combinando il trattamento dei rifiuti con la produzione di un combustibile pulito, fornisce un'applicazione probabilmente a breve termine della produzione di bioidrogeno.

Comunque, a lungo termine, l'obiettivo centrale della ricerca e dello sviluppo sul bioidrogeno deve essere quello di ottenere fermentazioni con rendimenti più alti, cioè circa 10 moli di H_2 per mole di glucosio (reazione [4]). L'obiettivo immediato della ricerca in questo campo dovrebbe essere la produzione di un modello di laboratorio per questa reazione; tutto il resto potrebbe scaturire da questo primo passo. L'integrazione dei processi fotobiologici con quelli di fermentazione (v. ancora fig. 6) sembrerebbe invece avere maggiori potenzialità nel lungo periodo.

4.3.6 Applicazioni e potenzialità del bioidrogeno

Alla luce di quanto detto è forse piuttosto prematuro discutere delle applicazioni pratiche di tecnologie che ancora richiedono una lunga fase di ricerca di base e applicata prima di poter prendere in considerazione la possibilità di dimostrare la loro stessa fattibilità. In particolare perché è ancora abbastanza distante l'ottenimento di ciò che costituirà il principale impulso per un'economia dell'H_2, cioè le celle a combustibile a basso costo, che in modo economico ed efficiente possano convertire l'H_2, compreso il bioidrogeno, in elettricità, sia in impianti centralizzati sia decentralizzati o anche a bordo di veicoli.

L'altro importante punto di forza per lo sviluppo del bioidrogeno è la riduzione dei gas serra. Ciò si ottiene soprattutto mediante applicazioni che evitino, riducano o in qualche modo abbattano le emissioni di CO_2 fossile o di CH_4 antropogenico. A questo riguardo, comunque, vi sono poche differenze tra bioidrogeno e altri biocarburanti, quali il metano o l'etanolo, dal momento che l'emissione di CO_2 legata all'utilizzo di questi ultimi deriva dalla fotosintesi di piante superiori che hanno già catturato CO_2 atmosferico, e quindi non contribuisce all'effetto serra. Nei processi fotobiologici (v. ancora

figg. 3-6), il CO_2 sarebbe riciclato internamente e le perdite (che potrebbero essere significative) sarebbero compensate da altre fonti, come la biomassa o il CO_2 derivato da combustibili fossili. In sintesi, il bioidrogeno non ha particolari vantaggi rispetto ad altri biocombustibili nella riduzione dei gas serra, a parte la maggior efficienza potenziale legata alla supposta più elevata efficienza delle celle a combustibile.

Ricerca e sviluppo in questo campo dovrebbero ora dirigere l'attenzione su aspetti più basilari, piuttosto che incoraggiare slanci prematuri verso le possibili applicazioni. I problemi, riguardanti la ricerca di base, sui quali sarebbe opportuno concentrarsi per poter progredire in questo campo sono numerosi:

- la natura dell'inibizione da O_2 della reazione dell'idrogenasi, nel sito attivo o nel sito di ossidazione della ferredoxina, è interessante sia per le biofotolisi diretta e indiretta, sia per le fermentazioni guidate dalla respirazione;
- l'accoppiamento dell'agente riducente alla produzione di H_2 attraverso il PSI nella biofotolisi indiretta;
- la sostituzione della nitrogenasi con l'idrogenasi nei cianobatteri, sia eterocistici che non;
- lo studio delle vie metaboliche di trasporto di elettroni per la riduzione dell'N_2 nei batteri fissatori di azoto, in particolare cianobatteri, batteri fotosintetici, aerobi, facoltativi e microaerobi;
- lo studio dell'idrogenasi come sensore redox e valvola di scarico nei cianobatteri e in altri batteri;
- l'ingegneria metabolica dei batteri fermentativi facoltativi e anaerobi per raggiungere elevate velocità e rese di H_2, soprattutto riguardanti le reazioni a flusso inverso di elettroni.

Questa lista potrebbe essere molto ampliata e centrata su problemi, organismi, enzimi e percorsi più specifici, ma è sufficiente per l'attuale scopo di fornire esempi nei campi in cui la ricerca di base potrebbe dare contributi pratici significativi. Comunque, è auspicabile che questi studi vengano effettuati nel contesto di specifiche applicazioni pratiche, per evitare una mancanza di collegamento troppo marcata tra ricerca applicata e ricerca di base, un problema piuttosto diffuso.

Nell'elenco precedente non è stata citata la ricerca di base e applicata necessaria a incrementare l'efficienza di conversione della luce solare per avvicinarsi alle efficienze fotoniche teoriche precedentemente elencate. La ragione di tale omissione è che questo tipo di ricerca è d'interesse molto più ampio rispetto a quella finalizzata alla produzione di bioidrogeno e si applica ad altri processi di produzione di biomassa algale (v. cap. 9.4). Ovviamente, questa rappresenta una tematica centrale nella produzione fotobiologica di H_2 e dovrà necessariamente far parte degli sforzi di ricerca e sviluppo a lungo termine.

Una conclusione a quanto fin qui detto è che, nel breve o nel medio termine, l'opportunità di produrre concretamente H_2 con modalità biologiche si basa su fermentazioni in assenza di luce degli zuccheri o degli amidi prodotti da piante superiori, rifiuti organici o fotosintesi a opera di microalghe (v. ancora fig. 6; reazioni [1]-[4]), piuttosto che su processi fotobiologici (v. ancora figg. 2-5, 7). Motivo di questa conclusione è che, dopo diversi decenni di cospicui sforzi di ricerca, i processi fotobiologici sono ancora lontani anche da una semplice dimostrazione di laboratorio delle quantità fondamentali (efficienze quantiche, rendimenti, velocità, ecc.) su cui dovrebbero basarsi le applicazioni fotobiologiche. D'altra parte, al momento non ci sono grossi investimenti in ricerca e sviluppo per aumentare il rendimento delle fermentazioni in assenza di luce oltre il limite di Thauer. Questa negligenza è in parte dovuta alla percezione generale che questo sia davvero un 'massimo teorico', e in parte a una sensibile insufficienza degli approcci di ricerca verso questa meta. La discussione precedente fornisce almeno un punto di partenza per una nuova valutazione di queste problematiche.

Come si è fatto notare, riuscendo a dimostrare una resa di H_2 mediante fermentazione in assenza di luce di circa 10 moli di H_2 per mole di glucosio, si consentirebbe a tale processo di competere con le fermentazioni a etanolo, che attualmente costituiscono l'approccio principale ai biocombustibili ottenuti da amidi e zuccheri fermentabili. La **fig. 14** mostra uno schema di come un impianto a etanolo possa essere adattato a una produzione ad

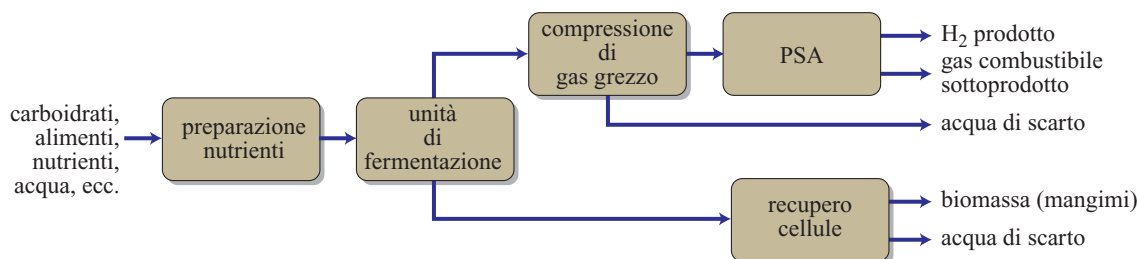



fig. 14. Schema di un processo di fermentazione a idrogeno in assenza di luce ad alta resa (Eggeman, 2004).

alto rendimento di H_2, mediante fermentazioni in assenza di luce. Lo schema si basa su un tipico impianto commerciale di fermentazione a etanolo che utilizza amido, sciroppo di zucchero o simili substrati fermentabili in convenzionali unità di fermentazione su larga scala (come in fig. 13, ma senza i miscelatori a pale) con recupero della biomassa cellulare (centrifuga ed essiccatore per liquidi nebulizzati). È stata impiegata un'unità con un impianto di compressione del gas grezzo e rimozione del CO_2 (tecnologia PSA, Pressure Swing Absorption) invece del processo di recupero dell'etanolo (distillazione e setacci molecolari). Il processo genera come prodotto H_2 a pressione media, di purezza elevata ($>95\%$), e un sottoprodotto a basso grado di combustibile ($<10\%$ H_2, o <1 MJ/m^3), che può essere usato per produrre vapore per riscaldamento e per un'iniziale sterilizzazione alimentare. L'analisi di costo del processo (Eggeman, 2004) ha presupposto una resa di 10 moli di H_2 (come nella reazione [4], ma senza considerare le richieste per l'aggiunta di O_2), arrivando a un costo complessivo per l'H_2 solo di poco superiore (circa il 20-25%) a quello di simili fermentazioni commerciali a etanolo.

A lungo termine, è anche plausibile che si arrivino a sviluppare processi fotobiologici. Un obiettivo centrale è lo sviluppo di fotobioreattori a costo relativamente basso, realizzabili su scala ridotta (inferiori a 1 ettaro) per applicazioni decentralizzate, evitando la necessità dei bacini aperti (che sono applicabili solo per sistemi su vasta scala). Si tratta di un problema centrale in questo campo: anche se sistemi con fotobioreattori che costino meno di 10 \$/m^2 non sono realistici, può effettivamente essere possibile ridurre i loro costi a circa o anche a meno dei 100 \$/m^2 suggeriti precedentemente, comprendendo l'automazione necessaria per le operazioni su scala ridotta. Questo, insieme alle dimostrazioni di efficienze fotosintetiche molto alte e a elevati rendimenti in idrogeno, potrebbe rendere alcuni processi fotobiologici di potenziale interesse a lungo termine per la produzione di energia sia *in situ* sia da distribuire. Ovviamente, i processi che producono miscele di H_2 e O_2 (v. ancora figg. 2 e 4) o quelli che consumano tanta energia quanto l'H_2 che producono (v. ancora fig. 3) continuerebbero a non essere utili in qualsiasi scenario realistico.

Un'applicazione potenziale del bioidrogeno potrebbe essere l'associazione con lo smaltimento dei rifiuti. Ciò è stato proposto per processi con batteri fotosintetici, che potrebbero convertire in H_2 i liquami, soprattutto gli effluenti dai digestori anaerobici (particolarmente il primo, lo stadio che produce H_2, ricco in acidi organici). Tuttavia, le difficoltà che si incontrano con queste fotofermentazioni per il momento rendono difficile prenderle in considerazione. Far funzionare i bioreattori con acque di rifiuto pone sfide anche maggiori di quanto non avvenga con le alghe coltivate nei bacini. Per le applicazioni ai rifiuti, la miglior strategia a breve termine sembra essere la coproduzione di H_2 e CH_4, discussa precedentemente (Benemann *et al.*, 2004a).

Infine, vi sono molti altri approcci tecnologici correlati alla produzione microbica del bioidrogeno che si stanno confrontando nel campo della produzione di H_2 rinnovabile: le conversioni bioelettrochimiche (Liu *et al.*, 2005), i processi biomimetici, le conversioni termiche a H_2 dei biocarburanti (etanolo e metano) o anche degli zuccheri (De Luga *et al.*, 2004). Senza considerare i loro valori specifici, si sottolineano i vantaggi fondamentali delle conversioni microbiche rispetto agli altri metodi: la cellula microbica è un catalizzatore facilmente ottenibile, stabile e a buon prezzo, che può in principio convertire efficientemente luce solare o carboidrati in H_2, a temperatura e pressione ambientali, senza prodotti secondari tossici e con efficienza e rendimenti elevati. Nonostante i limiti e le sfide attuali nella produzione del bioidrogeno, ampiamente discussi in precedenza, i vantaggi fondamentali dei processi di produzione dell'H_2 basati sui microrganismi probabilmente sopravanzeranno quelli di altre tecnologie alternative. Ciò a patto che la ricerca futura si concentri (come detto sopra) sui processi che hanno le maggiori probabilità di ottenere risultati pratici.

Bibliografia citata

Adams M.W.W. (1990) *The structure and mechanism of iron-hydrogenases*, «Biochimica et Biophysica Acta», 1020, 115-145.

Akkerman I. *et al.* (2002) *Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design*, «International Journal of Hydrogen Energy», 27, 1195-1208.

Antal T.K. *et al.* (2003) *The dependence of algal H_2 production on Photosystem II and O_2 consumption activities in sulfur-deprived Chlamydomonas reinhardtii cells*, «Biochimica et Biophysica Acta», 1607, 153-160.

Benemann J.R. (1989) *The future of microalgae biotechnology*, in: Cresswell R.C. *et al.* (edited by) *Alga and cynobacterial biotechnology*, London, Longman, 317-337.

Benemann J.R. (1998) *Processes analysis and economics of biophotolysis of water. A preliminary assessment*, Technical report, IEA Agreement on the production and utilization of hydrogen, Springfield (VA), NTIS.

Benemann J.R., Oswald W.J. (1996) *Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO_2 to biomass*, Final report, US Department of Energy.

Benemann J.R., San Pietro A. (2001) *Workshop on biohydrogen R&D*, Bethesda (MD), 29-30 September 2000, Final Report submitted to the US Department of Energy Hydrogen Program, May.

Benemann J.R., Weare N.M. (1974) *Hydrogen evolution by nitrogen-fixing Anabaena cylindrica cultures*, «Science», 184, 174-175.

Benemann J.R. *et al.* (1971) *The electron transport system in nitrogen fixation by Azotobacter. III: Requirements for NADPH supported nitrogenase activity*, «Biochimica et Biophysica Acta. Bioenergetics», 226, 205-212.

BENEMANN J.R. *et al.* (1973) *Hydrogen evolution by chloroplast-ferredoxin-hydrogenase system*, «Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America», 70, 2317-2320.

BENEMANN J.R. *et al.* (2004a) *Biological production of hydrogen-methane mixtures for clean electricity,* in: *Proceedings of the 10th World congress of anaerobic digestion*, Montreal (Canada), 29 August-2 September, 654-658.

BENEMANN J.R. *et al.* (2004b) *A novel photobiological hydrogen production process*, in: *Photosynthesis: fundamental aspects to global perspectives. Proceedings of the 13th International congress of photosynthesis*, Montreal (Canada), 29 August-3 September.

BOLTON J.R. (1996) *Solar photoproduction of hydrogen*, Technical report, IEA Agreement on the production and utilization of hydrogen, Springfield (VA), NTIS.

BORODIN V.B. *et al.* (2000) *Hydrogen production by Anabaena variabilis PK84 under simulated outdoor conditions*, «Biotechnology and Bioengineering», 69, 478-485.

CAMILLI M., PEDRONI P.M. (2005) *Comparison of the performance of three different reactors for BioHydrogen production via dark anaerobic fermentations*, in: *Proceedings of the international hydrogen energy congress and exhibition*, Istanbul, 13-15 July.

CAMMACK R. (edited by) (2001) *Hydrogen as fuel. Learning from nature*, London, Taylor and Francis.

CLAASSEN P.A.M. *et al.* (1999) *Utilization of biomass for the supply of energy carriers*, «Applied Microbiology and Biotechnology», 52, 741-755.

CLAASSEN P.A.M. *et al.* (2000) *Feasibility of biological hydrogen production from biomass for utilization in fuel cells*, in: *Proceedings of the 1st world conference and exhibition on biomass for energy and industry*, Sevilla (Spain), 5-9 June.

COPELAND R.J. (1991) *Solar photochemical production of hydrogen is acknowledged*, in: *Proceedings of the Hydrogen program review of the US Department of Energy/Solar Energy Research Institute*, Washington (D.C.), 23-24 January.

DE LUGA G.A. *et al.* (2004) *Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming*, «Science», 303, 993-997.

EDMONDS J. (2004) *The role of biotechnology options for a long-term mitigation response to climate change*, in: *Proceedings of the World congress on industrial biotechnology and bioprocessing*, Orlando (FL), 22 April.

EGGEMAN T. (2004) *Boundary analysis for H_2 production by fermentation*, Final report, National Renewable Energy Laboratory, Neoterics International, March 12.

FASCETTI E. *et al.* (1998) *Photosynthetic hydrogen evolution with volatile organic acids derived from the fermentation of source selected municipal solid wastes*, «International Journal of Hydrogen Energy», 23, 753-760.

FRANCHI E. *et al.* (2004) *Metabolically engineered Rhodobacter sphaeroides RV strains for improved bioH_2 photoproduction combined with the disposal of solid food waste*, «Marine Biotechnology», 6, 552-565.

FRIGON J.C., GUIOT S.R. (1992) *Impact of liquid-to-gas hydrogen mass transfer on substrate conversion efficiency of an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor*, «Enzyme and Microbial Technology», 17, 1080-1086.

GHIRARDI M.L. *et al.* (2000) *Microalgae: a green source of renewable H_2*, «Trends in Biotechnology», 18, 506-511.

GOEBEL F. (1978) *Quantum efficiencies of growth*, in: Clayton R.C., Sistrom W.R. (edited by) *The photosynthetic bacteria*, New York, Plenum Press, 907-925.

GREENBAUM E. (1980) *Simultaneous photoproduction of hydrogen and oxygen by photosynthesis*, «Biotechnology and Bioengineering Symposium», 10, 1-13.

GREENBAUM E. (1988) *Energetic efficiency of hydrogen photoevolution by algal water splitting*, «Biophysical Journal», 54, 365-368.

GREENBAUM E. *et al.* (1995) *CO_2 fixation and photoevolution of H_2 and O_2 in a mutant of Chlamydomonas lacking Photosystem I*, «Nature», 376, 438-441.

HAAKER H., KLUGKIST J. (1987) *The bioenergetics of electron transport to nitrogenase*, «FEMS Microbiology Review», 46, 57-71.

HALLENBECK P.C., BENEMANN J.R. (2002) *Biological hydrogen production. Fundamentals and limiting processes*, «International Journal of Hydrogen Energy», 27, 1185-1193.

HALLENBECK P.C. *et al.* (1978) *Solar energy conversion with hydrogen producing cultures of the blue-green alga, Anabaena cylindrical*, «Biotechnology and Bioengineering Symposium», 8, 283-297.

HANSEL A., LINDBLAD P. (1998) *Towards optimization of cyanobacteria as biotechnologically relevant producers of molecular hydrogen, a clean and renewable energy source*, «Applied Microbiology Biotechnology», 50, 153-160.

HARPER S.R., PHOLAND F.G. (1986) *Recent developments in hydrogen managment during anaerobic biological wastewater treatment*, «Biotechnology and Bioengineering », 28, 585-602.

HEIJNEN S.J. (1995) *Thermodynamics of microbial growth and its implications for process design*, «Trends in Biotechnology», 12, 483-492.

IKUTA Y. *et al.* (1998) *Hydrogen production by photosynthetic microorganisms*, in: Zaborsky O.R. (edited by) *Biohydrogen*, New York, Plenum Press, 319-328.

ISAS J.M. *et al.* (1995) *Azotobacter vinelandii NADPH: ferrodoxin reductase cloning, sequencing, and overexpression*, «The Journal of Biological Chemistry», 270, 21258-21263.

JACKSON D.D., ELLMS J.W. (1896) *On odors and tastes of surface waters with special reference to Anabaena, a microscopial organism found in certain water supplies of Massachusetts*, Report Massachusetts State Board Health, 20, 410-420.

KEASLING J.D. *et al.* (1998) *A toolkit for metabolic engineering of bacteria: applications to hydrogen production*, in: Zaborsky O.R. (edited by) *Biohydrogen*, New York, Plenum Press, 87-98.

KLASSON K.T. *et al.* (1993) *Evaluation of mass-transfer and kinetic parameters for Rhodospirillum rubrum in a continuous stirred tank reactor*, «Applied Biochemistry and Biotechnology», 39/40, 549-557.

KLIBANOV M. (1983) *Biotechnological potential of the enzyme hydrogenase*, «Process Biochemistry», 18, 13-16.

KOJIMA E. *et al.* (1986) *Kinetics of hydrogen evolution by Chlorella*, in: *Proceedings of the World congress III of chemical engineering*, Tokyo, 21-25 September, 4v.; v.IV, 847-850.

KOK B. (1973) *Photosynthesis*, in: *Proceedings of the Workshop on biosolar hydrogen conversion*, Bethesda (MD), 5-6 September, 22-30.

Kosourov S. *et al.* (2002) *Sustained hydrogen photo production by Chlamydomonas Reinhardtii: effects of culture parameters*, «Biotechnology Bioengineering», 78, 731-740.

Liu H. *et al.* (2005) *Electrochemically assisted microbial production of hydrogen and acetate*, «Environmental Science and Technology», 39, 4317-4320.

Mahro B., Grimme L.H. (1982) *H_2 photoproduction by green algae: the significance of anaerobic pre-incubation periods and of high light intensities for H_2 photoproductivity of Chlorella fusca*, «Archives of Microbiology», 132, 82-86.

Mahro B., Grimme L.H. (1986) *Improving the photosynthetic H_2 productivity of the green alga Chlroella fusca by physiologically directed O_2 avoidance and ammonium stimulation*, «Archives of Microbiology», 144, 25-28.

Maness P.-C., Weaver P.F. (2000) *Biological H_2 from fuel gases and from H_2O*, in: *Proceedings of the 2000 US Department of Energy Hydrogen Program Review*, San Ramon (CA), 9-11 May, NREL/CP-570-28890.

Maness P.-C. *et al.* (2002) *Characterizations of the oxygen tolerance of a hydrogenase linking to a carbon monoxide oxidation pathway in Rubrivivax gelatinosus*, «Applied Environmental Microbiology», 68, 2633-2636.

Meeks J.C. *et al.* (2001) *An overview of the genome of Nostoc punctiforme, a multicellular, symbiotic cyanobacterium*, «Photosynthesis Research», 70, 85-106.

Melis A. *et al.* (2000) *Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga Chlamydomonas reinhardtii*, «Plant Physiology», 122, 127-136.

Miyamoto K. *et al.* (1979) *Solar energy conversion by nitrogen limited cultures of Anabaena cylindrical*, «Journal of Fermentation Technology», 57, 287-293.

Nakajima Y., Itayama T. (2003) *Analysis of photosynthetic productivity of microalgal mass cultures*, «Journal of Applied Phycology», 15, 497-505.

Nakajima Y., Ueda R. (1997) *Improvement of photosynthesis in dense microalgal suspension by reducing light harvesting pigment*, «Journal of Applied Phycology», 10, 515-525.

Nakajima Y., Ueda R. (1999) *Improvement of microalgal photosynthetic productivity by reducing the content of light harvesting pigment*, «Journal of Applied Phycology», 11, 195-201.

Nath K., Das D. (2004) *Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches*, «Applied Microbiotechnology», 65, 520-529.

National Research Council - Committee on alternatives and strategies for future hydrogen production and use (2004) *The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers and R&D needs*, Washington (D.C.), National Academy Press.

Neidhardt J. *et al.* (1999) *Maximizing photosynthetic productivity and light utilization in microalgae by minimizing the light-harvesting chlorophyll antenna size of the photosystems*, in: Zaborsky O.R. (edited by) *Biohydrogen*, New York, Plenum Press, 41-52.

Olausson T. *et al.* (1995) *Molecular biology of the nicotinamide nucleotide transhydrogenase. A unique proton pump*, «Biochimica et Biophysica Acta. Bioenergetics», 1231, 1-19.

Pauss A. *et al.* (1990) *Liquid-to-Gas mass transfer in anaerobic processes: inevitable transfer limitations of methane and hydrogen in the biomethanation process*, «Applied and Environmental Microbiology», 56, 1636-1644.

Pedroni P.M. *et al.* (2004) *EniTecnologie R&D project on microalgae biofixation of CO_2: outdoor comparative tests of biomass productivity using flue gas CO_2 from a NGCC power plant*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies*, Vancouver (Canada), 5-9 September.

Peters J.W. *et al.* (1998) *X-ray crystal structure of the Fe-only hydrogenase (CpI) from Clostridium pasteurianum to 1.8 Angstrom resolution*, «Science», 282, 1853-1858.

Polle J.E.W. *et al.* (2005) *Genetic improvements for increasing solar energy conversion efficiency by microalgae cultures*, in: *Photosynthesis, fundamental aspects to global perspectives. Proceedings of the 13th International congress on photosynthesis*, Montreal (Canada), 29 August-3 September 2004, 1063-1065.

Polle P. *et al.* (2001) *Maximizing photosynthetic efficiencies and hydrogen production in microalga cultures*, in: Miyake J. *et al.* (edited by) *Biohydrogen II: An approach to environmentally acceptable technology*, London-Amsterdam, Pergamon Press, 111-130.

Pow T., Krasna A.I. (1979) *Photoproduction of hydrogen from water in hydrogenase-containing algae*, «Archives of Biochemistry and Biophysics», 194, 413-421.

Prince R.C., Kheshgi H. (2005) *The photobiological production of hydrogen: potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel*, «Critical Reviews in Microbiology», 31, 19-31.

Proceedings of the Workshop on biosolar hydrogen conversion (1973), Bethesda (MD), 5-6 September.

Pulz O. (2001) *Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms*, «Applied Microbiology and Biotechnology», 57, 287-293.

Randt C., Senger H. (1985) *Participation of the two photosystems in light dependent hydrogen evolution in Scendesmus obliquus*, «Photochemistry and Photobiology», 42, 553-557.

Redding K. *et al.* (1999) *Photosystem I is indispensable for photoautotrophic growth, CO_2 fixation, and H_2 photoproduction in Chlamydomonas reinhardtii*, «Journal of Biological Chemistry», 274, 10466-10473.

Rosenkranz A., Krasna A.J. (1984) *Stimulation of hydrogen photoproduction in algae by removal of oxygen by reagents that combine reversibly with oxygen*, «Biotechnology and Bioengineering», 26, 1334-1342.

Sasikala K. *et al.* (1993) *Anoxygenic phototrophic bacteria: physiology and advances in hydrogen technology*, «Advances in Applied Microbiology», 38, 211-295.

Sheehan J. *et al.* (1998) *A look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program. Biodiesel from algae*, Golden (CO), National Renewable Energy Laboratory, July, NERL/TP 580-24190.

Swartz J., Spormann A. (2004) *Biohydrogen generation by genetically engineered microorganisms. Part I: Engineering: a direct pathway to hydrogen generation*, Global Climate and Energy Project Technical Report.

Tamagnini P. *et al.* (2002) *Hydrogenases and hydrogen metabolism of cyanobacteria*, «Microbiology and Molecular Biology Reviews», 66, 1-20.

Thauer R. *et al.* (1977) *Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria*, «Bacteriological Reviews», 41, 100-180.

TREDICI M.R. *et al.* (1998) *A tubular internal gas exchange photobioreactor for biological hydrogen production: preliminary cost analysis*, in: Zaborsky O.R. (edited by) *Biohydrogen*, New York, Plenum Press, 398-402.

UFFEN R.L. (1976) *Anaerobic growth of Rhodopseudomonas species in the dark with carbon monoxide as sole carbon and energy substrate*, in: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United State of America*, 73, 3298-3302.

VIGNAIS P.M. *et al.* (2001) *Classification and phylogeny of hydrogenases*, «FEMS Microbiology Reviews», 25, 455-501.

VOLBEDA A.Y. *et al.* (1995) *Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from Desulfovibrio gigas*, «Nature», 373, 580-587.

VOLBEDA A.Y. *et al.* (2002) *High resolution crystallographic analysis of Desulfovibrio fructosovorans (NiFe) hydrogenase*, «International Journal of Hydrogen Energy», 27, 1449-1461.

WEARE N.M., BENEMANN J.R. (1974) *Nitrogenase activity and photosynthesis by Plectonema boryanum 594*, «Journal of Bacteriology», 119, 258-268.

WEAVER P.F. *et al.* (1980) *Photobiological production of hydrogen*, «Solar Energy», 24, 3-45.

WEISSMAN J.C., BENEMANN J.R. (1977) *Hydrogen production by nitrogen-fixing cultures of Anabaena cylindrica*, «Applied Environmental Microbiology», 33, 123-131.

WEISSMAN J.C. *et al.* (1988) *Photobioreactor design: comparison of open ponds and tubular reactors*, «Biotechnology and Bioengineering», 31, 336-344.

WOLFRUM E.J., WEAVER P.F. (2000) *Bioreactor development for biological hydrogen production*, in: *Proceedings of the 2000 US Department of Energy hydrogen program review*, San Ramon (CA), 9-11 May, NREL/CP-570-28890.

WOODWARD J. *et al.* (2000) *Enzymatic production of biohydrogen*, «Nature», 405, 1014-1015.

WU L.-F., MANDRAND M.-A. (1993) *Microbial hydrogenases: primary structure, classification, signature and phylogeny*, «FEMS Microbiology Reviews», 10, 243-270.

YUKAWA H., INUI M. (2004) *Biohydrogen research and development in Japan*, in: *Abstracts of the World congress of industrial biotechnology and bioprocessing*, Orlando (FL), 20-22 April.

ZABORSKY O.R. (edited by) (1998) *Biohydrogen*, New York, Plenum Press.

JOHN R. BENEMANN

International network on biofixation of CO_2 and greenhouse gas abatement with microalgae
Walnut Creek, California, USA

PAOLA PEDRONI

EniTecnologie
Monterotondo, Roma, Italia

4.4

Trasporto e stoccaggio di idrogeno

4.4.1 Introduzione

Il trasporto e lo stoccaggio dell'idrogeno rappresentano gli aspetti infrastrutturali più problematici dell'idea dell''Economia dell'idrogeno', che crebbe negli anni Sessanta in relazione alle attese legate alla ricerca sulla fissione e sulla fusione nucleari. L'enorme quantità di energia resasi così disponibile sarebbe stata impiegata anche per produrre idrogeno usato come vettore energetico al posto dei combustibili fossili.

Il protocollo di Kyoto, che impone ai paesi firmatari la riduzione delle emissioni di CO_2 per controllare l'effetto serra, ha reso più urgente la spinta verso l'uso di combustibili poveri di carbonio. Inoltre, nelle città, la concentrazione in aria di emissioni tossiche gassose provenienti dal traffico e dall'uso domestico di combustibili ha indotto i paesi industrializzati a studiare specifiche sempre più severe e norme di controllo riguardo ai combustibili e ai motori.

L'idrogeno ha come prodotto di combustione l'acqua e si presenta quindi come la soluzione ideale dei problemi citati; purtroppo però per i prossimi decenni esso sarà ricavato da fonti fossili e perciò potrebbe diminuire solo uno dei problemi, quello del traffico. Per quanto riguarda l'effetto serra si devono invece attendere la riduzione dei costi delle fonti rinnovabili di energia (idroelettrico, eolico, fotovoltaico, ecc.) oppure una grande disponibilità di energia nucleare (fissione e fusione).

Nell'impiego dell'idrogeno si candidano primariamente le celle a combustibile (FC, Fuel Cell), sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile direttamente in energia elettrica, ottenendo così un rendimento più elevato rispetto a quello delle macchine termiche. Le applicazioni previste vanno verso la generazione stazionaria di energia elettrica e calore, per esempio, per un condominio o per singole unità abitative. Si pensa a sistemi a FC con le dimensioni di una normale caldaia a gas alimentati direttamente da H_2 (idrogenodotti) o da Gas Naturale (GN), disponendo di una piccola unità di *steam reforming* per produrre H_2.

L'applicazione che imprime lo stimolo più determinante alla ricerca è però quella relativa al settore del trasporto, che rappresenta la sfida più impegnativa in quanto sono necessari sistemi di stoccaggio a bordo dotati di prestazioni straordinarie. Tuttavia, nella valutazione complessiva della resa energetica e delle emissioni di CO_2 *from well to wheel*, cioè «dal pozzo petrolifero alle ruote dell'auto» (Wald, 2004), le prospettive delle FC sono contrastate da quelle delle auto ibride, cioè dotate di due motori: uno elettrico a batteria e uno a combustione interna per il traffico extraurbano e per la ricarica delle batterie.

L'economia dell'idrogeno richiede un'organizzazione complessa tra siti di produzione, stoccaggio, trasporto e distribuzione, con un ruolo centrale per stoccaggio e trasporto.

4.4.2 Trasporto e stoccaggio tradizionali

L'idrogeno, insieme all'elio, è l'elemento più abbondante dell'Universo; sulla Terra, invece, si trova come gas solo in tracce (50 ppm in volume), a causa del valore relativamente basso della sua velocità di fuga dal nostro pianeta. In concentrazioni molto maggiori è legato all'ossigeno nell'acqua e alla materia organica (per esempio vegetali, idrocarburi).

L'idrogeno possiede già un ruolo basilare nell'industria della raffinazione (v. Vol. II, capp. 1.3, 3.1 e 6.2) ed esistono ormai procedure consolidate per la produzione, lo stoccaggio, il trasporto e l'uso di grandi quantità di H_2. La sua produzione totale si aggira intorno a 500 miliardi di Nm^3/a ed è ottenuta per il 96% da fonti fossili (**tab. 1**). L'idrogeno può essere conservato e trasportato come gas ad alta pressione, come liquido a bassa temperatura e a pressione atmosferica o sotto forma di

tab. 1. Produzione totale di idrogeno (Bechis, 2003)

Provenienza	10^9 Nm^3/a	%
Gas naturale	240	48
Petrolio	150	30
Carbone	90	18
Elettrolisi dell’acqua	20	4
Totale	500	100

sostanze chimiche dove l’idrogeno è legato in modo stabile ma reversibile. Nel caso di H_2 sotto forma liquida, il trasporto è associato allo stoccaggio perché deve avvenire in serbatoi speciali isolati termicamente.

È necessario tenere presente che il trasporto e lo stoccaggio di H_2, specie come gas o liquido, costituiscono un fattore di rischio che può diventare estremo, dato che il suo intervallo di infiammabilità è più ampio rispetto ad altri tipi di combustibili (**tab. 2**).

Gas a pressione

Il metodo di trasporto più comune è quello del gas a pressione (10-20 MPa) in tubi o in bombole di acciaio. Germania, Belgio, Olanda e Francia hanno già realizzato quasi 2.000 km di idrogenodotti per l’industria chimica (Bechis, 2003), come del resto Gran Bretagna e Stati Uniti, anche se il trasporto in condotte sotto pressione è ancora in uno stadio sperimentale. Oleodotti o metanodotti possono essere convertiti al trasporto di H_2 apportando notevoli modifiche, a cominciare dai compressori, dalle valvole e dai raccordi, fino alle guarnizioni di tenuta.

L’aspetto più delicato riguarda l’infragilimento dell’acciaio; questo fenomeno è noto ed è particolarmente evidente negli acciai ad alta resistenza. Esso dipende dal fatto che la molecola si dissocia e l’idrogeno atomico diffonde nell’acciaio; ciò può avvenire nelle diverse fasi di vita dell’acciaio stesso (fabbricazione, saldatura) o durante il suo impiego (corrosione). L’infragilimento corrisponde a un calo della capacità di deformarsi plasticamente e porta alla frattura improvvisa. Sono allo studio metodi per contenere quest’effetto, temuto anche nei reattori a fusione nucleare; peraltro, negli studi più recenti è emerso che alcuni metodi di analisi possono aver alterato i risultati ottenuti negli studi finora compiuti (Bechis, 2003).

Vi sono inoltre esempi in Germania, Francia e Gran Bretagna di stoccaggio di H_2 in miniere di salgemma o in giacimenti di GN esausti, come avviene anche per il gas di città. Questa scelta potrebbe essere conveniente, soprattutto nel caso in cui la produzione avvenga in prossimità del possibile sito di stoccaggio.

Gas liquefatto

L’idrogeno liquefa a pressione ambiente a una temperatura di −253 °C (circa 20 K), quindi le tubazioni e i contenitori per il trasporto e lo stoccaggio di idrogeno liquefatto devono avere requisiti di isolamento termico molto severi. Per questa ragione, non si può pensare a idrogenodotti a bassa temperatura. Rimane il trasporto in costosi recipienti criogenici superisolati, tecnologia sviluppata per il settore aerospaziale nel quale si usa H_2 liquido come propellente per il lancio di missili (*Space Shuttle* o *Ariane*).

Nei serbatoi circa l’1-2% in peso al giorno viene perso per evaporazione. Ovviamente, prima dell’immissione in aria, l’idrogeno evaporato viene fatto passare attraverso un catalizzatore che lo converte in vapor d’acqua.

Un’altra perdita del sistema può dipendere dalla transizione da *para*-H_2 a *orto*-H_2, quando quest’ultima non è controllata. Le forme *orto*- e *para*- differiscono

tab. 2. Proprietà chimico-fisiche di alcuni combustibili (Schlapbach e Zuttel, 2001)

Proprietà	H_2	CH_4	benzina (—CH_2—)
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	120	50	45
Temperatura di autoaccensione (°C)	585	540	228-501
Temperatura di fiamma (°C)	2.045	1.875	2.200
Limiti di infiammabilità (% volume)	4-75	5,3-15	1,0-7,6
Energia di accensione minima (mJ)	0,02	0,29	0,24
Propagazione della fiamma in aria (m/s)	2,65	0,4	0,4
Coefficiente di diffusione in aria (cm^2/s)	0,61	0,16	0,05
Tossicità (ppm)	0	0	500

per l'orientazione relativa degli spin nucleari nella molecola: l'o-H_2 ha spin paralleli e il p-H_2 antiparalleli. A 300 K la composizione del gas è: 75% di o-H_2 e 25% di p-H_2. Il liquido è costituito invece quasi tutto da p-H_2 (99,8%). La transizione da *para-* a *orto-* è esotermica e può causare l'evaporazione del 50% del liquido in alcuni giorni. Durante la liquefazione si usano, perciò, dei catalizzatori (per esempio Fe_2O_3) che indeboliscono il legame H—H e favoriscono quindi la forma o-H_2.

Per il resto, i contenitori di H_2 liquido hanno raggiunto un alto grado di sviluppo e sono progettati in genere con una forma sferica, perché ha superficie minore a parità di volume.

A causa dell'impiego nel settore aerospaziale i sistemi di stoccaggio di H_2 più grandi sono stati realizzati negli Stati Uniti e sono gestiti dalla National Aeronautics and Space Administration (NASA).

I costi maggiori per la liquefazione sono dovuti al lavoro necessario per la compressione e al fatto che l'idrogeno non si comporta come altri gas. Infatti, il processo di liquefazione più semplice prevede l'espansione del gas compresso (espansione di Joule-Thompson) durante la quale molti gas si raffreddano. L'idrogeno, al contrario, si riscalda e perciò deve essere portato sotto la temperatura di inversione (202 K), per esempio con azoto liquido (77 K); l'azoto viene poi recuperato, ma i costi energetici sono tali che serve il 40% dell'idrogeno liquefatto per compensarli. A tutto ciò si devono aggiungere l'ammortamento del serbatoio e la perdita giornaliera di H_2 per evaporazione.

Idruri chimici

Per superare le difficoltà di trasporto e conservazione di grosse quantità di H_2 si potrebbero sfruttare composti chimici ricchi di idrogeno, come gli idruri alcalini, il metanolo, l'ammoniaca, il metilcicloesano, il sodio boroidruro, ecc., i quali verrebbero consegnati alle stazioni di distribuzione per la produzione *in situ* di H_2. Tali composti sono chiamati idruri chimici (*chemical hydrides*) per distinguerli dagli idruri comunemente detti che possono cedere e riacquistare H_2 reversibilmente. Gli idruri chimici, una volta deidrogenati, devono essere mandati a un impianto per essere nuovamente idrogenati. In altri termini, si deve attivare un circuito commerciale più complesso che preveda il ritorno allo stabilimento del prodotto 'esaurito' per il riciclaggio.

Tuttavia gli idruri chimici possono essere usati per lo stoccaggio locale massiccio e per periodi stagionali per nazioni, come il Canada, che hanno un surplus di energia idroelettrica durante l'estate e una carenza durante l'inverno. Il Giappone, per esempio, ha studiato la possibilità di importare tali sostanze prodotte in Canada per la generazione di elettricità, ma lo svantaggio è quello delle costose attrezzature necessarie per il trasporto transoceanico. Ciò nonostante l'uso dei sistemi chimici mantiene aspetti interessanti perché tali sistemi sono facilmente maneggiabili, le loro infrastrutture di trasporto e stoccaggio sono già esistenti e la loro tecnologia è sfruttabile commercialmente.

Idruri alcalini

Un esempio di idruro alcalino è l'idruro di litio, che viene trasportato sotto forma di sospensione in un olio minerale leggero (*hydride slurry*) per proteggerlo dall'umidità. Dopo la reazione con l'acqua si forma l'idrossido di litio che deve essere poi riciclato.

$$LiH + H_2O \rightarrow Li(OH) + H_2$$

Anche se ha un rapporto tra i più favorevoli (circa 12% in peso di H_2), il circuito di recupero dell'idrossido comporta quindi costi addizionali. Ciò è vero altresì per l'idruro di magnesio, anche questo sotto forma di sospensione (McClaine, 2004).

Metanolo

Il metanolo (CH_3OH) è uno dei principali candidati per il trasporto e lo stoccaggio di H_2. Per decomposizione catalitica del metanolo si possono ottenere, infatti, una molecola di CO e due di H_2. Inoltre il CO, per reazione successiva con l'acqua (*water gas shift reaction*), dà un'altra molecola di H_2. In definitiva dal metanolo si può ricavare il 18,75% in peso di idrogeno.

Il metanolo è ottenuto industrialmente per reazione del gas di sintesi (CO e H_2) che a sua volta può essere prodotto per reforming di gas naturale, per ossidazione parziale di idrocarburi, per gassificazione del carbon fossile, della torba e della lignite, per gassificazione dei residui pesanti o del coke derivante dalla raffinazione del petrolio e per gassificazione delle biomasse. Attualmente il gas naturale è la fonte più impiegata per produrre il gas di sintesi da cui si ottiene il metanolo.

Il metanolo ha densità volumica di energia circa doppia di quella dell'idrogeno liquido e si trasporta in recipienti comuni. L'insieme di queste caratteristiche ha fatto emergere un interesse per un''Economia del metanolo' al posto di quella dell'idrogeno (Olah, 2003), anche perché esistono FC in grado di usare direttamente il metanolo, come le Direct Methanol FC (DMFC), le Molten Carbonate FC (MCFC) e le Solid Oxide FC (SOFC). Visti i pesanti costi energetici associati al trasporto e allo stoccaggio dell'idrogeno, in forma sia gassosa sia liquida (Bossel *et al.*, 2005), è stata formulata un'ipotesi di un''Economia SLH' (Synthetic Liquid Hydrocarbon), che prevede la sintesi di idrocarburi da CO_2 e l'uso di H_2, ottenuto per via elettrolitica da fonti rinnovabili. Di recente il metanolo è stato proposto come vettore di idrogeno; esso è economicamente interessante soprattutto se collegato alla produzione in impianti di grosse capacità (5.000 t/d) da gas remoto.

Ammoniaca

L'ammoniaca è attualmente molto impiegata nella chimica; è liquida sotto pressione (0,8 MPa) o a bassa temperatura (−33 °C); è trasportata anche in tubazioni, in genere negli impianti chimici; ha un contenuto di H_2 doppio rispetto all'idrogeno liquido e il suo impiego appare conveniente anche se la decomposizione è endotermica. La sua tossicità (dose letale pari a 5.000 ppm) ne limita però l'uso.

Si trovano in commercio piccoli reattori, da circa 1 kg, che forniscono H_2 per una FC da 10 W per 40 ore. L'ammoniaca non genera sottoprodotti da smaltire o recuperare e si propone come applicazione militare in località remote.

Metilcicloesano

L'uso di metilcicloesano (C_7H_{14}) per produrre H_2 con la formazione di toluene (C_7H_8) appare promettente perché si tratta di una sostanza facilmente trasportabile e più sicura dell'idrogeno compresso. La produzione di metilcicloesano si ottiene dall'idrogenazione del toluene. L'idrogeno viene liberato nel processo inverso (a circa 500 °C), con un consumo del 20% dell'energia contenuta nell'idrogeno ottenuto.

Sodio boroidruro

L'utilizzo di sodio boroidruro ($NaBH_4$) deriva dall'esperienza della NASA, che lo usò con scarso successo per lo Shuttle (a causa della sua decomposizione nei serbatoi durante il funzionamento dei motori). Rispetto agli idruri chimici descritti in precedenza, $NaBH_4$ non è adatto a uno stoccaggio di grandi masse, mentre viene proposto per applicazioni relativamente piccole.

Una soluzione acquosa al 50% in peso di $NaBH_4$ fornisce, con un catalizzatore al rutenio, H_2 con un rapporto energetico simile, in volume, alla benzina (**fig. 1**). Il borace ($NaBO_2$) prodotto per essere riciclato deve essere trasformato nuovamente in $NaBH_4$. I costi del sodio metallico e dell'idrogeno da GN rendono questa scelta economicamente poco interessante.

fig. 1. Schema di principio di un serbatoio per auto per la produzione di H_2 da sodio boroidruro.

4.4.3 Trasporto e stoccaggio innovativi

I metodi innovativi hanno preso slancio da pochi anni, sulla scia dei finanziamenti alla ricerca per l'automobile a H_2. I paesi industrializzati sono quindi impegnati nello stoccaggio a bordo, in altre parole nella ricerca di un serbatoio ideale che sia leggero, poco ingombrante, a basso costo, sicuro e, infine, ricaricabile in poco tempo presso una stazione di servizio, come avviene per la benzina.

Il Department of Energy (DOE) degli Stati Uniti segue da molti anni questo progetto e ha circoscritto degli obiettivi per quanto riguarda l'energia per unità di massa, la frazione in peso del serbatoio e la densità di energia che permettano a una vettura di media cilindrata (circa 50 kW) un'autonomia di circa 400 km (**tab. 3**).

Per avere un'idea delle cifre che sono dietro al problema, si consideri che il consumo di un'auto di media cilindrata è di circa 30 kg di benzina per 400 km; nelle stesse condizioni servono 8 kg di H_2 mentre per un'auto a FC ne servono 4. A pressione e temperatura ambiente 4 kg di H_2 occupano un volume di 45 m^3, cioè un pallone di circa 5 m di diametro.

Nel caso del gas a pressione, per conservare 4 kg di H_2 a 20 MPa servono 225 l, pari a cinque comuni bombole d'acciaio da 45 l (circa 260 kg, 1,5% in peso). Questo metodo, a una pressione di 20 MPa, è oggi il più economico, ma ha una densità volumica di energia bassa (circa 13 MJ/l) rispetto a quella della benzina (circa 30 MJ/l).

tab. 3. Obiettivi del DOE per i serbatoi d'idrogeno per autoveicoli

Anno	Energia per unità di massa (kWh/kg)	Frazione del serbatoio (% peso)	Densità di energia (kWh/l)
2005	1,5	4,5	1,2
2010	2,0	6,0	1,5
2015	3,0	9,0	2,7

Le bombole d'acciaio sono state usate anche su autobus a FC per il trasporto pubblico. Per coprire una distanza ragionevole (100-200 km) è necessario un volume di 2.000 l a 20 MPa, vale a dire un serbatoio da 2 t.

Come risposta a questo problema è allo studio una serie di proposte che vanno dall'uso di uno *steam reformer* a bordo dell'auto, con un serbatoio di idrocarburi, a quello degli idruri chimici (v. sopra), anche questi con il reattore per produrre H_2 a bordo e il serbatoio supplementare per accumulare il sottoprodotto della reazione.

Queste proposte sono viste però come una fase di passaggio per sperimentare l'impiego dell'auto a H_2 prima di avere serbatoi e reti di distribuzione affidabili. Le soluzioni più vicine all'idea di un serbatoio tradizionale, che permetta di fare il pieno in un distributore, prevedono l'uso di bombole superleggere, di recipienti per l'idrogeno liquido, di idruri metallici (reversibili) e di sostanze adsorbenti a base di materiali nati dalle nanotecnologie (Rossmeissl, 2002).

Bombole innovative

Le bombole innovative (**fig. 2 A**) sono in alluminio o polietilene ad alta densità, rinforzati all'esterno da materiali compositi con fibre di carbonio o Kevlar, sia per risolvere il problema dell'infragilimento dell'acciaio, sia per la leggerezza. La pressione di esercizio è di 30-45 MPa, avendo superato il collaudo a 60 MPa. Così, per avere 4 kg di H_2 con 45 MPa bastano circa 100 l e si arriva al 4% in peso. Sono stati sviluppati anche serbatoi di forma rettangolare, più adatta allo spazio disponibile nelle vetture e quindi con fattori di riempimento migliori. Si punta verso pressioni più alte (70 MPa), ma i cicli ripetuti di carica e scarica potrebbero indurre il distacco delle fibre dalla matrice polimerica riducendone così la resistenza nel tempo.

Altri punti deboli sono il bisogno di riduttori speciali per abbattere la pressione fino a quella di esercizio delle FC, i costi di compressione e i rischi in caso di incidenti stradali. In Giappone l'uso di tali serbatoi nelle strade ordinarie è proibito. Per il motore termico, il volume e i pesi raddoppiano a pari autonomia rispetto ai sistemi a FC.

Idrogeno liquido

L'idrogeno liquido ha una densità molto bassa (0,07 g/cm^3), ma come densità di energia è simile alla benzina. Nonostante i punti critici esposti sopra, la casa automobilistica tedesca BMW ha sviluppato per dimostrazione una piccola flotta di un modello della gamma alta della sua produzione con un motore a combustione interna progettato per l'uso di H_2. La vettura è dotata di un serbatoio per H_2 liquido (**fig. 2 B**). La BMW ha anche costruito una stazione automatica per il rifornimento. Tuttavia, anche con sistemi automatici, la gestione dell'idrogeno liquido rimane per ora problematica sia da un punto di vista pratico, sia soprattutto economico.

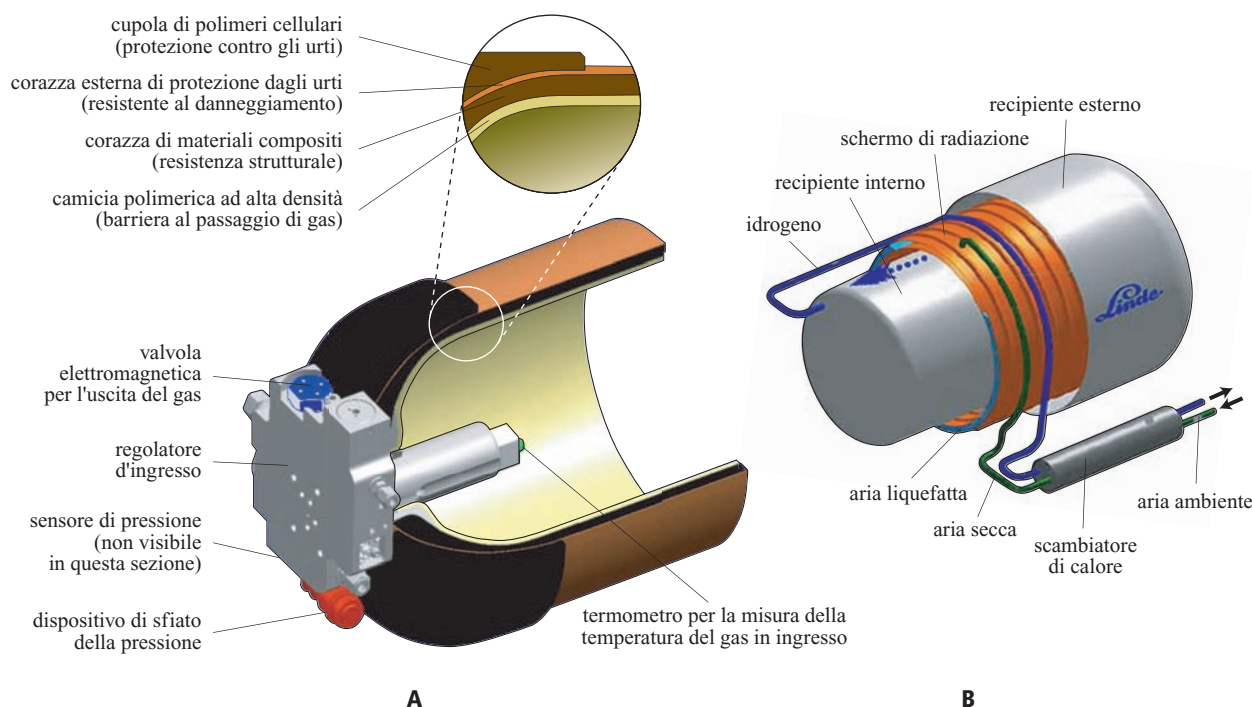
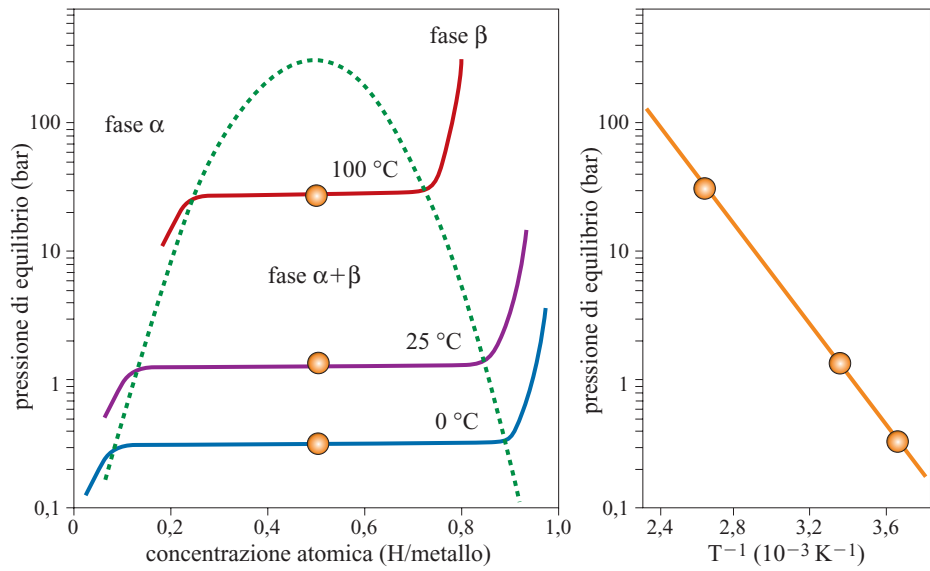



fig. 2. A, particolari costruttivi di un serbatoio di idrogeno gassoso ad alta pressione (Quantum); B, serbatoio per idrogeno liquido, costruito da Linde, impiegato nella vettura dimostrativa BMW.

fig. 3. Esempio di diagramma di fase (a sinistra) e di curva di van't Hoff (a destra) per l'idruro a base di $LaNi_5$.

Idruri metallici

Gli idruri metallici trattengono idrogeno grazie a una reazione reversibile con il metallo. Essi si formano e agiscono attraverso due fasi, l'assorbimento e il rilascio di H_2. La termodinamica della formazione dell'idruro è descritta nella **fig. 3**. La molecola d'idrogeno si dissocia sulla superficie del metallo e l'idrogeno atomico si diffonde nel metallo formando una soluzione solida (fase α). All'aumentare della concentrazione dell'idrogeno nel metallo (C_H) l'interazione tra gli atomi di idrogeno diventa importante su scala microscopica e cominciano la nucleazione e la crescita della fase idruro (β). Mentre le due fasi coesistono, le isoterme mostrano una zona piatta, di lunghezza proporzionale alla quantità di idrogeno che è possibile immagazzinare reversibilmente. Quando il metallo è tutto nella fase β (idruro), l'ulteriore aggiunta di idrogeno va ad aumentare la pressione, che sale rapidamente.

L'idrogenazione è un processo esotermico mentre il rilascio è endotermico. Quando la pressione aumenta, ha luogo l'assorbimento dell'idrogeno che si lega con il metallo, mentre la pressione rimane costante fino al raggiungimento del 90% della capacità di stoccaggio. Per raggiungere il 100% della capacità è necessario aumentare la pressione. Il calore che si sviluppa durante la formazione dell'idruro deve essere rimosso di continuo. Nella fase di rilascio, invece, si rompe il legame tra metallo e idrogeno, la pressione diminuisce e ciò rende più sicuro il trasporto dell'idrogeno.

Questo comportamento è del tutto generale ed è descritto termodinamicamente dall'equazione di van't Hoff (v. ancora fig. 3).

La temperatura e la pressione di queste reazioni dipendono dalla particolare lega. Infatti, i parametri caratteristici dei circa 2.300 idruri metallici, elencati nel

tab. 4. Alcune famiglie di idruri. Gli alanati sono classificati come composti complessi

Formula o classe	N°	Leghe binarie		Leghe multinarie	
		parte metallica	H_2 (% in peso)	parte metallica	H_2 (% in peso)
AB_5	477	$CaNi_5$	1,2	$Ce_{0,8}Pr_{0,2}Ni_{2,5}Cu_{2,5}$	1,1
AB_2	625	$CaAl_2$	2,1	$CeCo_{1,5}Ni_{0,5}$	1,9
A_2B	179	Eu_2Ir	1,0	$Mg_{1,92}Al_{0,08}Ni$	3,5
Composti complessi	122	$Be(AlH_4)_2$	11,3	Ba_3Ir_2	1,5
Leghe Mg	234	Mg_5Al_4	5,4	Mg_6Al_7Cu	0,8
Altri composti intermetallici	431	$CeCo_3$	1,6	$Ce_2Fe_{14}B$	0,4
Leghe soluzioni solide	263	$Nb_{1-x}Si_x$ (x=0,01-0,026)	2,0	$Pd_{1-x-y}Pt_xRh_y$ (x e y=0,015-0,075)	0,5

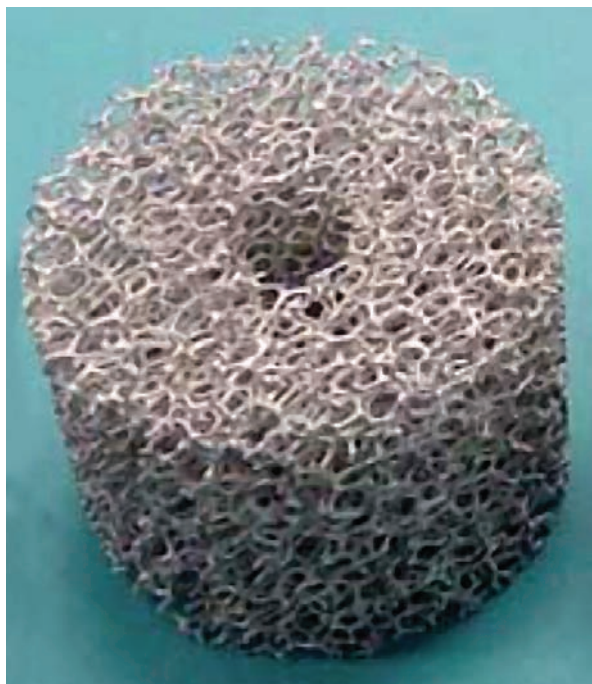



fig. 4. Struttura porosa di un idruro metallico (per cortesia dell'Autore).

database del Sandia National Laboratory (**tab. 4**), variano in un campo molto ampio: il calore di reazione va da 9 a 25 MJ/kg e la pressione di funzionamento può superare i 10 MPa. La temperatura di rilascio, a sua volta, può superare 500 °C. La cinetica è controllata anche dalla diffusione dell'idrogeno nel reticolo cristallino. Dato che i processi di diffusione sono lenti, anche nel caso atomico, gli idruri devono essere usati in forma di polveri o avere una struttura porosa per accorciare i percorsi all'interno del reticolo cristallino (**fig. 4**). In entrambi i casi, il volume del serbatoio cresce. Infine, si deve consentire lo scambio di calore e ciò ne aumenta la massa. Per esempio, un prototipo commerciale di serbatoio basato sulla lega $LaNi_5$ occupa un volume di 120 l, per 6 kg di H_2, con una massa totale di 380 kg, nonostante l'uso di un contenitore di nuova generazione, basato sui materiali compositi descritti per le bombole innovative.

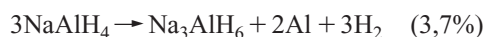
Vengono illustrati di seguito due esempi di idruri tra i più promettenti.

Leghe binarie al magnesio

L'idruro di magnesio sembra essere prossimo alle aspettative, anche se sono ancora necessari numerosi accorgimenti per rendere i tempi di carica e rilascio compatibili con l'applicazione. Per tale motivo è stato sviluppato un idruro a base di Mg_2Ni che sfrutta le nanotecnologie e un catalizzatore per la ricarica in tempi brevi. Infatti, in linea di principio, la microstruttura con grani di dimensioni di pochi nanometri permette la diffusione dell'idrogeno lungo i bordi del grano (dove la diffusione è più veloce) e la dimensione contenuta dei grani rende facilmente accessibile tutto il volume disponibile del materiale. Per ottenere i grani nanocristallini si usa il *mechanical alloying*, un processo di macinazione del materiale in polvere per tempi lunghi (500-1.000 h) e in atmosfera controllata. L'obiettivo che si pone GKSS (Forschungszentrum Geesthacht GmbH), ideatrice del metodo, è un serbatoio prototipo da 80 l e 175 kg, che possa funzionare a una temperatura di desorbimento di 200 °C con un'autonomia di 500 km e un tempo di rifornimento inferiore a 10 minuti.

Leghe multinarie

L'altra famiglia di idruri comprende gli alanati, che sono composti del tipo Na_2LiAlH_6, ottenuti da miscele di Na_3AlH_6 e Li_3AlH_6. Questi composti promettono alte percentuali teoriche di H_2 in peso (**tab. 5**), ma non risolvono il problema della cinetica e delle temperature di esercizio. È stato dimostrato (Bogdanovič e Schwickardi, 1997) che la temperatura di decomposizione di $NaAlH_4$ è ridotta da tracce di TiO_2 e che la reazione è reversibile per diversi cicli assorbimento-desorbimento. Tale reazione avviene in due fasi per un totale del 5,6% in peso di H_2:

$$3NaAlH_4 \rightarrow Na_3AlH_6 + 2Al + 3H_2 \quad (3,7\%)$$
$$Na_3AlH_6 \rightarrow 3NaH + Al + 3/2H_2 \quad (1,9\%)$$

È verosimile che anche per questi composti si possano usare il mechanical alloying (per arrivare a materiali nanocristallini) e le bombole di materiali compositi (per lavorare a pressioni più alte e alleggerire l'intero serbatoio).

La ricerca in merito all'introduzione di TiO_2 è ancora in corso e il processo attualmente allo studio usa $TiCl_3$ con formazione non voluta di NaCl. Si cerca di introdurre direttamente TiO_2 sotto forma di nanoparticelle

tab. 5. Valori teorici di stoccaggio dell'idrogeno di alcuni alanati

Composto	% peso	Composto	% peso
$LiAlH_4$	10,5	$Ca(BH_4)_2$	11,4
$LiBH_4$	18,2	$NaAlH_4$	7,5
$Al(BH_4)_3$	20,0	$NaBH_4$	10,5
$LiAlH_2(BH_4)_2$	15,2	$Ti(BH_4)_3$	12,9
$Mg(AlH_4)_2$	9,3	$Ti(AlH_4)_4$	9,3
$Mg(BH_4)_2$	14,8	$Zr(BH_4)_3$	8,8
$Ca(AlH_4)_2$	7,7	$Fe(BH_4)_3$	11,9

(10-50 nm), ma resta ancora da capire il suo ruolo sulla cinetica e sulla stabilità del composto, il modo in cui agisce nella sua formulazione e quali altri sistemi siano eventualmente disponibili.

Gli idruri, oltre alle difficoltà nel rispettare le specifiche di peso e di ingombro, sono costosi; infatti i loro costi operativi includono il raffreddamento per la carica e il riscaldamento per la scarica. La quantità di calore richiesta dipende dal tipo di lega e dal sistema utilizzato. Se, per esempio, il sistema è integrato con una FC, la quantità di calore per la scarica può essere fornita dal raffreddamento della cella, avendo in questo modo un costo nullo. Inoltre, il costo totale dello stoccaggio con idruri è influenzato fortemente da quello delle leghe e dall'assenza di economie di scala; infatti queste leghe hanno oggi un impiego limitato e per questo motivo sono prodotte in quantità modeste. Una crescita della domanda avrebbe come conseguenza un aumento dei prezzi a causa della bassa abbondanza relativa degli elementi in natura e dell'impossibilità, quindi, di realizzare economie di scala.

Materiali adsorbenti

Una delle strade seguite è lo stoccaggio sui materiali adsorbenti tradizionali, come carboni attivi (AC, Activated Carbon), zeoliti, allumina (Al_2O_3) e silice (SiO_2). Questa scelta avrebbe dei vantaggi rispetto agli idruri per quanto riguarda sia la densità molto contenuta di questi materiali, specie di quelli a base di carbonio, sia il sistema di stoccaggio di H_2 che è costituito da un serbatoio, con bombole in materiali compositi, contenente il materiale adsorbente.

Questi materiali hanno area superficiale e porosità elevate; quest'ultima è caratterizzata da una grande dispersione di dimensioni, in quanto è formata da macro-, meso- e micropori. Uno degli aspetti emersi è che nell'allumina e nella silice, entrambe con pori maggiori di 2 nm, si hanno valori bassi di adsorbimento di H_2 (**tab. 6**; Nijkamp *et al.*, 2001); le zeoliti, invece, che sono caratterizzate da pori inferiori a 2 nm, mostrano valori più elevati di adsorbimento, pur presentando un'area BET (Brunauer, Emmett e Teller, autori del metodo standard per la misura della superficie specifica delle polveri; Brunauer *et al.*, 1938) confrontabile.

I materiali carboniosi, dopo l'attivazione con vapor d'acqua a 1.000 °C, mostrano una superficie specifica più alta specialmente per i pori sotto i 2 nm e presentano valori maggiori di adsorbimento di H_2.

Questi risultati, misurati alla temperatura di 77 K, sono però inferiori a quelli previsti teoricamente per materiali nanostrutturati a pari temperatura (v. oltre).

La ricerca ha però individuato nei micropori la tipologia di porosità che cattura con più efficienza l'idrogeno, privilegiando così i nanotubi e le nanofibre che presentano essenzialmente micropori.

Nuovi materiali nanostrutturati

La tendenza a modificare i materiali a livello quasi molecolare (nanotecnologia) si è estesa anche allo

tab. 6. Fisisorbimento di idrogeno a 77 K e 0,1 MPa (Nijkamp *et al.*, 2001)

Materiale	S_{BET}[1] (m^2/g)	S_T[2] (m^2/g)	H_2 tot (% peso)	H_2 meso (% peso)	H_2 micro (% peso)
Grafite	7	7	0,0	0,0	0,0
AC Norit Darco KB	1.462	610	1,3	0,5	0,8
AC Norit 990293	2.029	78	2,1	0,1	2,1
AC Norit SX 1 G	1.176	229	1,7	0,2	1,5
AC Norit ROZ 3	287	84	0,3	0,1	0,3
Zeolite L	344	26	0,5	0,0	0,5
Zeolite ZSM5	431	43	0,7	0,0	0,7
SiO_2 Caboxil M5	185	183	0,1	0,1	0,0
SiO_2 Beker AD 050	330	330	0,2	0,2	0,0
MCM-41	1.017	1.017	0,6	0,6	0,0
Al_2O_3 preshaped	322	273	0,3	0,1	0,1

[1] S_{BET} = superficie specifica BET.
[2] S_T = superficie specifica totale dei mesopori (privi di micropori).

tab. 7. Capacità di stoccaggio dell'idrogeno con fullereni drogati con sodio, potassio e litio a 200 °C (Loutfy e Wexler, 2001)

Materiale di partenza	Parametri di processo		Prodotto finale	% di H_2 in peso
	Pressione (MPa)	Tempo (h)		
Na_3C_{60}	4	6	$Na_3C_{60}H_{19}$	2,30
Na_3C_{60}	10	6	$Na_3C_{60}H_{23}$	2,74
Na_3C_{60}	14	6	$Na_3C_{60}H_{26}$	3,19
Na_3C_{60}	14	24	$Na_3C_{60}H_{33}$	3,91
Na_6C_{60}	10	24	$Na_6C_{60}H_{36}$	3,99
K_3C_{60}	4	2	$K_3C_{60}H_5$	0,58
K_3C_{60}	10	2	$K_3C_{60}H_{10}$	1,10
K_3C_{60}	10	24	$K_3C_{60}H_{29}$	<3,0
Li_3C_{60}	10	6	$Li_3C_{60}H_{10}$	1,30
Li_3C_{60}	10	24	$Li_3C_{60}H_{24}$	<3,0
Li_6C_{60}	4	2	$Li_6C_{60}H_{7,5}$	0,95
Li_6C_{60}	10	6	$Li_6C_{60}H_{17}$	2,17
$Li_{20}C_{60}$	10	24	$Li_{20}C_{60}H_{27}$	<3,0

stoccaggio di H_2, dove è stata esaminata la possibilità di modellare i pori a dimensione nanometrica. Tra i materiali più studiati vi sono i fullereni, seguiti dai nanotubi al carbonio a parete singola e a pareti multiple e dalle nanofibre di grafite. Altri nanomateriali sono i Metal-Organic Frameworks (MOF), una sorta di gabbie con cluster metallici ai vertici e molecole organiche come lati. Tutti questi materiali hanno proprietà molto particolari e, date le loro dimensioni, possono sfruttare effetti quantistici: tra le loro proprietà, sembra esservi anche la capacità di accumulare quantità apprezzabili di H_2. Per quanto riguarda i materiali carboniosi che sfruttano principi ancora oscuri (si usa il termine uptake per indicare l'accumulo di H_2), già molto lavoro è stato fatto sulle capacità di stoccaggio, mentre sui MOF, molto più recenti, esistono pochi dati.

Fullereni

Apparentemente, passando da un C_{60} a un $C_{60}H_{60}$ si potrebbe ottenere un 8% in peso di H_2 senza difficoltà. In realtà i risultati conseguiti sono stati deludenti (**tab. 7**; Loutfy e Wexler, 2001) e, anche drogando questi materiali con ioni alcalini, i valori massimi ottenuti sono intorno al 4% in peso dopo 24 ore di trattamento a 200 °C e a 10 MPa. È stato sviluppato un nuovo tipo di fullerene funzionalizzato (**fig. 5**; Murata *et al*., 2003) che permette di tenere aperta una 'finestra', attraverso la quale possa entrare l'idrogeno. L'uptake è stimato intorno al 5% in peso.

Nanotubi al carbonio a parete singola

Tutti i materiali nanostrutturati a base di carbonio partono dalla morfologia della grafite, che presenta una struttura cristallina esagonale ed è formata da tanti strati piani sovrapposti l'uno all'altro. In ogni strato (chiamato grafene) gli atomi di carbonio sono disposti ai vertici di esagoni regolari.

I nanotubi al carbonio a parete singola (SWCN, Single Wall Carbon Nanotube) sono costituiti da un foglio di grafene (**fig. 6 A**) avvolto per formare un tubo di diametro 1,0-1,5 nm. I nanotubi sono chiusi, in genere, da

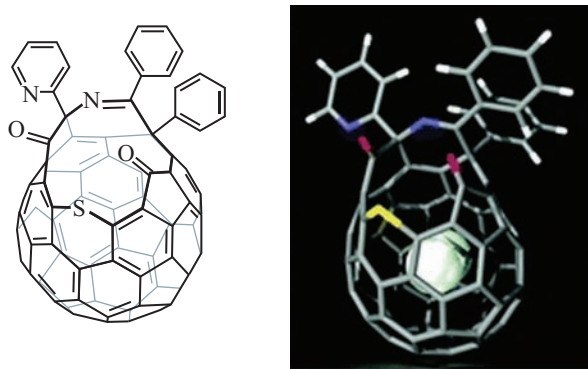



fig. 5. Molecola di fullerene aperta, con un'opportuna funzionalizzazione, per permettere l'ingresso di molecole di idrogeno.

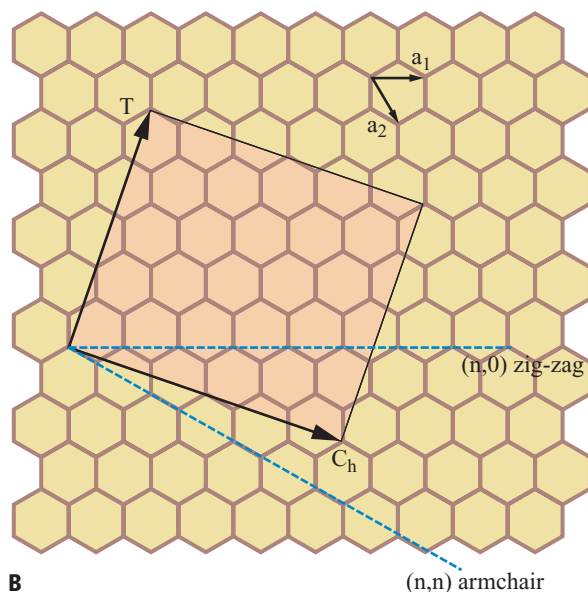
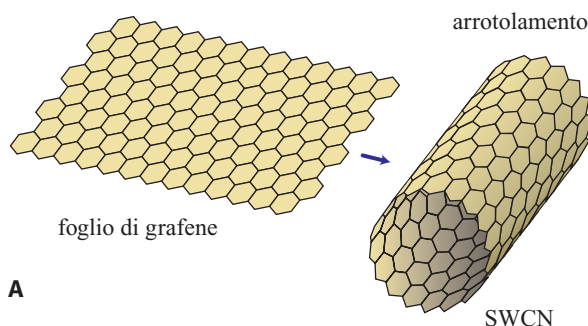



fig. 6. A, foglio di grafene dei SWCN, avvolto a formare un cilindro; B, il taglio del foglio di grafene lungo diverse direzioni genera differenti strutture dei SWCN, di tipo armchair o a zig-zag.

una struttura che ricorda la molecola di fullerene tagliata a metà. Quando il foglio di grafene viene tagliato lungo la direzione *n*,0 (**fig. 6 B**) si ottiene una struttura a zig-zag; quando invece la direzione è *n*,*n* si ha una struttura di tipo armchair, con proprietà elettroniche diverse (metalliche la prima, semiconduttrici la seconda). I SWCN rappresentano fino a oggi la struttura più semplice e più studiata perché su di essi è possibile applicare modelli matematici per simulare i possibili meccanismi, ricavandone dei criteri per valutare i dati sperimentali.

I SWCN si ottengono attraverso tre metodi: scarica ad arco, ablazione laser e deposizione chimica da fase vapore (CVD*,* Chemical Vapour Deposition); quest'ultima presenta la produttività maggiore (Dai, 2001), anche se il volume prodotto rimane modesto e conseguentemente i costi sono molto alti (500 euro/g).

Nei primi due metodi si opera in un plasma di carbonio creato dall'impulso di un laser di potenza (o dall'arco elettrico) che colpisce una barra di grafite drogata con Ni e Co (da soli o in lega), per una concentrazione atomica compresa tra 1 e 2% rispetto al carbonio. La barra è mantenuta a circa 1.200 °C sotto un flusso di argon. Il CVD si basa sulla decomposizione di idrocarburi (CH_4, C_2H_2 o $-CH_2-$) o sul disproporzionamento ad alta pressione del CO, entrambi su catalizzatori a base di metalli di transizione.

Nanotubi al carbonio a pareti multiple

I nanotubi al carbonio a pareti multiple (MWCN*,* Multiple Wall Carbon Nanotube) sono costituiti da più SWCN concentrici. Le tecniche di preparazione sono simili a quelle dei SWCN, con la possibilità di usare la scarica ad arco che produce MWCN formati da 4-8 strati, senza che sia necessario l'uso di catalizzatori e senza le precauzioni essenziali per i SWCN. La tecnica con maggiore volume produttivo è la CVD (applicata con gli stessi gas citati per i SWCN) che, con l'opportuna scelta del catalizzatore e delle condizioni di funzionamento, porta a rese intorno al 80% di MWCN.

Nanofibre di grafite

Le nanofibre di grafite (GNF, Graphite Nano Fibre) hanno una struttura molto complessa (Bessel *et al.*, 2001): quelle a piastrine (*platelet*) sono formate da molti fogli sovrapposti di grafene, con lati da 50-200 nm (**fig. 7 A**); quelle a lisca di pesce (*herringbone*) sono formate da fogli sovrapposti di grafene piegati ad angolo (**fig. 7 B**); quelle a nastro (*tubular*) hanno i piani di grafene paralleli alla lunghezza della fibra (**fig. 7 C**). La morfologia della particella di catalizzatore (al centro delle GNF) seleziona e guida la crescita delle diverse forme. Le GNF

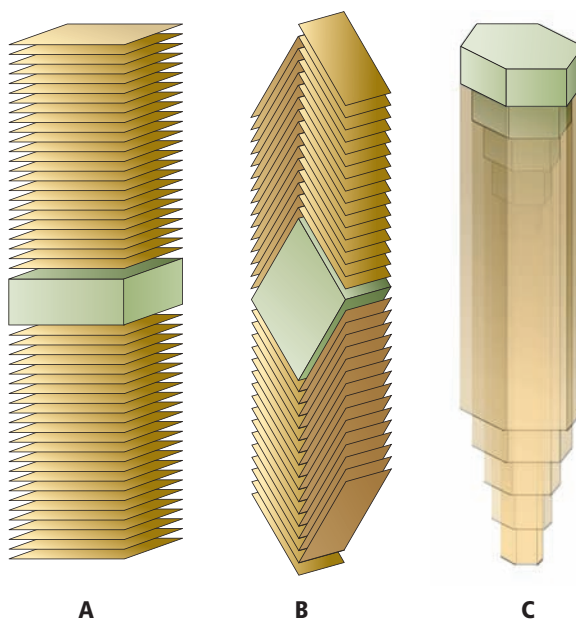



fig. 7. Nanofibre di grafite: A, a piastrina; B, a lisca di pesce; C, tubolari.

sono preparate per CVD, sempre dagli stessi gas, con catalizzatori a base di Cu-Ni. Le loro dimensioni hanno un'ampia dispersione e vanno da 5 a 200 nm di diametro e da 5 a 100 μm di lunghezza.

La morfologia e la struttura cristallina del catalizzatore (per esempio Cu-Fe) hanno un ruolo chiave nella sintesi delle GNF. La sezione delle fibre replica infatti quella della particella di catalizzatore e la morfologia della fibra dipende dalla geometria e dall'orientazione della faccia cristallina sulla quale si deposita il carbonio e cresce la nanofibra.

Proprio su questi materiali sono stati misurati i valori più alti di uptake, fino a un massimo del 67% in peso (Chambers *et al*., 1998), peraltro tali valori non sono stati mai replicati: lo stesso gruppo ha ottenuto, sei anni dopo, solo il 3,8% peso (Lueking *et al*., 2004). Anche le GNF devono comunque essere sottoposte a un processo di attivazione (per esempio sotto vuoto a 1.000 °C per 24 h) che incide sulla riproducibilità complessiva del processo.

I processi di formazione delle tre strutture di GNF danno luogo alla produzione di materiali che contengono anche fasi estranee (in totale circa 20% in peso), come nanosfere di carbonio, fullerene, carburi, idrocarburi e particelle di catalizzatore. Per rimuoverle sono state messe a punto procedure piuttosto lunghe e complesse (Chiang *et al.*, 2001). L'eliminazione incompleta della frazione inattiva può spiegare in parte la discordanza di dati che riguardano l'adsorbimento di H_2.

La pubblicazione di valori così elevati di uptake di idrogeno ha promosso un esame approfondito sulle GNF. Gli autori hanno attribuito il risultato in parte all'adsorbimento fisico (FisiSorbimento, FS) e in parte all'adsorbimento chimico (ChemiSorbimento, CS), indicato da spettri infrarossi che mostrano la presenza di legami C — H; i due fenomeni sono esaminati di seguito.

Fisisorbimento

Studi teorici hanno affrontato prima il FS con programmi Montecarlo di simulazione (come il GCMS, Grand Canonical Montecarlo Simulation), con potenziali classici (per esempio Lennard-Jones) o con altri più complessi, per tener conto in parte degli effetti quantistici. Il solo FS, con e senza le correzioni quantistiche, in condizioni ideali (pori a forma di fenditure, strutture regolari equidistanti, senza impurezze, ecc.) attribuisce alle GNF valori che variano tra 1 e 12%, rispettivamente a 300 e a 77 K. Per raggiungere tali valori è necessaria una spaziatura tra le platelet di 2 nm; sperimentalmente si osservano invece valori di $0{,}33 \pm 0{,}01$ nm sia nelle GNF sia nella grafite. Gli effetti quantistici sono importanti a 77 K e negli interstizi contribuendo a raggiungere i valori più alti. Un altro risultato è che l'idrogeno molecolare (diametro cinetico 0,41 nm) non passa tra i piani della grafite; pertanto si deve pensare o alla diffusione atomica (e non molecolare) o a platelet con spaziature maggiori. Questo risultato riguarda anche i SWCN.

Infatti, i nanotubi di carbonio (CN) sono disposti a esagono entro dei fasci (rope) tenuti insieme da forze di van der Waals, cioè con spaziature simili a quelle dei piani di grafite; per l'idrogeno sarebbero disponibili sia lo spazio all'interno dei nanotubi, sia lo spazio tra di loro, mentre gran parte del volume del fascio è inaccessibile a causa di effetti sterici. Con il GCMS si è anche calcolato che la spaziatura migliore tra i SWCN all'interno del fascio è di 0,6 nm a 77 K e di 0,9 nm a 300 K.

La quantità di H_2 adsorbita crescerebbe se i SWCN fossero disposti ai vertici di un quadrato all'interno del fascio, per un valore massimo pari all'1% in peso a 298 K.

In definitiva, tutti i calcoli portano a un contributo da FS nei SWCN a 77 K del 7-8% in peso, che scende verso l'1% in peso a 300 K. Questi valori sono in accordo con quanto osservato su zeoliti, MOF e carboni attivi.

Chemisorbimento

I metodi impiegati sono basati su calcoli *ab initio*, del tipo *Density-Functional Tight-Binding* (DF-TB), applicati ai SWCN e MWCN e a strutture semplici di pochi anelli grafitici, tutti a 0 K per ovvie ragioni di semplificazione. I risultati sono compresi tra 1 e 14% in peso.

Il CS di H_2 su grafite è stato studiato da tempo ed è nota l'esistenza di siti privilegiati di legame, confermati anche sulla struttura del foglio di grafene arrotolato con il quale sono fatti i SWCN.

Per le GNF a platelet è stata usata una simulazione DF con due platelet da 8 atomi ciascuna; il risultato è che per superare gli obiettivi del DOE è necessaria una separazione all'incirca doppia di quella osservata (in accordo con 0,6 nm a 77 K per il FS). Le due approssimazioni usate (Local Density e Generalized Gradient) portano però a risultati diversi (in un caso esiste un minimo di energia con la separazione dei fogli, nell'altro no).

Nei SWCN sono stati trovati due livelli energetici favorevoli al chemisorbimento. Quello a energia più bassa è nella configurazione a zig-zag (**fig. 8 A**), mentre l'altro, superiore di 0,6 eV, si trova nella configurazione armchair (**fig. 8 B**). In quest'ultima gli atomi di idrogeno hanno la possibilità di ribaltarsi, finendo all'interno del nanotubo. Ciò spiegherebbe anche il modo in cui l'idrogeno entra nei SWCN; tale fenomeno è infatti poco probabile a causa di un *aspect ratio* (rapporto diametro/lunghezza) molto piccolo. In questa ipotesi gli atomi di idrogeno si legano sulla superficie del SWCN e quindi si ribaltano. All'aumentare degli atomi, all'interno, le coppie di atomi vicini diventano più numerose ed è favorita la forma molecolare. Una spiegazione simile guiderebbe il rilascio di H_2 il cui valore massimo è del 14% in peso.

Lo stesso metodo di calcolo, applicato ai MWCN, porta a risultati diversi: l'idrogeno si localizza tra le pareti e l'accumulo è indipendente dal diametro. Il valore limite sarebbe dell'8% in peso.

idrogeno
carbonio

A B

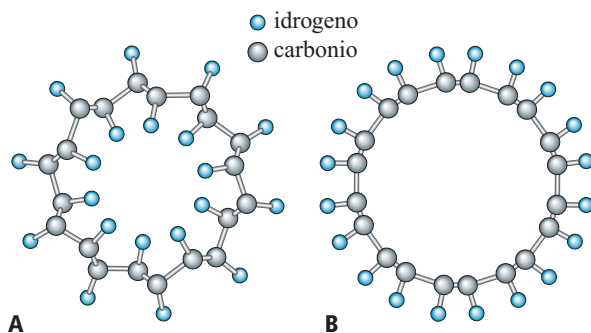



fig. 8. Disposizione degli atomi di idrogeno in una sezione di SWCN di struttura a zig-zag (A) o armchair (B).

Nel caso di MWCN drogati con ioni alcalini, è stato usato invece il metodo Car-Parrinello (Meregalli e Parrinello, 2001). I risultati mostrano che la molecola di H_2 si dissocia e forma legami covalenti H—C; il valore ottenuto è il 7% in peso.

Simulando anche la presenza di un'impurezza (un atomo di ossigeno) nel MWCN, il risultato mostra che il processo si ferma al 4% in peso. Ciò porta a concludere che la purezza dei materiali è importante: infatti anche con l'ossigeno (che è sicuramente presente, anche a seguito dei trattamenti di purificazione e di attivazione) si riscontra una pesante riduzione del CS, che potrebbe spiegare la discordanza notevole dei vari dati sperimentali.

Metal Organic Framework

I MOF (Metal Organic Framework) sono una classe emergente di materiali messi a punto presso l'Università del Michigan (Rosi *et al.*, 2003). Sono materiali cellulari a livello molecolare, costituiti da unità organiche relativamente semplici, come l'acido tereftalico, legate a ossido di zinco. La loro struttura a gabbia (**fig. 9**) permette una densità molto bassa (0,59 g/cm^3) e un'area superficiale molto elevata (3.000 m^2/g); appaiono perciò idonei allo stoccaggio di gas, in particolare H_2 e CH_4. Infatti, alla fine degli anni Novanta, in uno di questi MOF (IRMOF-6), è stata osservata una notevole capacità di assorbimento di metano (240 cm^3/g a 298 K e 3,6 MPa). Il MOF-5, un altro elemento della stessa classe, ha mostrato una capacità di stoccaggio di H_2 pari all'1% in peso a 2 MPa, risultato simile a quello dei materiali adsorbenti tradizionali.

Tuttavia la principale prerogativa dei MOF consiste nella possibilità di progettare la gabbia, modulando così la nanoporosità, e quindi la capacità di adsorbimento di gas, e scegliendo i centri metallici a diversa coordinazione e i leganti organici. MOF più complessi come IRMOF-6 e IRMOF-8, adsorbono H_2 in quantità uguale o superiore a quella di MOF-5; infatti a 300 K e a 1 MPa, essi adsorbono rispettivamente l'1% e il 2% in peso, a conferma dell'importanza del legante organico. Questi risultati fanno prevedere che nuovi MOF con leganti organici di dimensioni maggiori potranno avere prestazioni superiori.

Le conoscenze finora acquisite sulla possibilità di usare i nanomateriali carboniosi e inorganici per stoccare H_2 sono ancora a uno stadio preliminare. I risultati differiscono in modo rilevante, a causa della grande diversità delle condizioni e dei materiali utilizzati dai vari laboratori e della carenza di metodi standardizzati per riprodurre e verificare i dati.

In nessun caso è stato pubblicato un valore vicino al 67% in peso (teorico o sperimentale) e valori intorno al 10±2% in peso sono al momento attribuiti come possibili per questi materiali. I valori attuali si collocano tra 3,0-3,8% in peso a 300 K, rispettivamente per SWCN e GNF (Dillon *et al.* 2004; Lueking *et al.*, 2004). Sembra quindi prematuro considerare oggi i nanomateriali come vettori dell'idrogeno nei veicoli a FC. Ciò nonostante lo sviluppo di questi materiali appare promettente sia per applicazioni nel settore delle auto, sia per la diagnostica medica, l'elettronica (conduttori all'interno dei microchip), i sensori e per applicazioni strutturali (al posto delle fibre di carbonio).

A B C

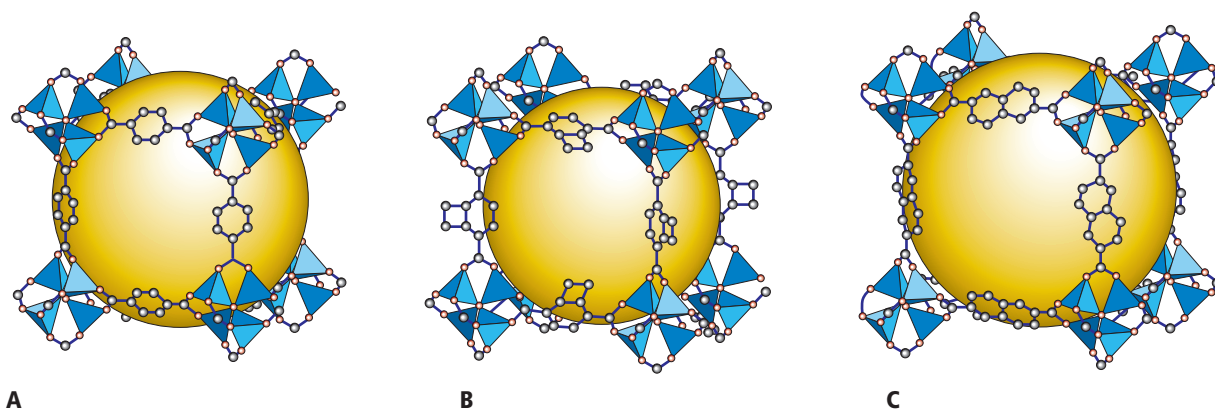



fig. 9. Struttura tridimensionale delle celle di MOF-5 (A), IRMOF-6 (B), IRMOF-8 (C).

Bibliografia citata

BECHIS S. (2003) *Reti per la distribuzione di idrogeneo e lo stoccaggio dell'idrogeno gassoso*, in: *L'idrogeno è sicuro. Atti del convegno Idrogeno, il nostro futuro*, Milano (Italia), 26-27 Novembre.

BESSEL C.A. *et al.* (2001) *Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications*, «Journal of Physical Chemistry. B», 6, 1115-1118.

BOGDANOVIČ B., SCHWICKARDI M. (1997) *Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials*, «Journal of Alloys Compounds», 253, 1-9.

BOSSEL U. *et al.* (2005) *The future of the hydrogen economy: bright or bleak?*, European Fuel Cell Forum Report, 15 April 2003, revised 26 February 2005.

BRUNAUER S. *et al.* (1938) *Adsorption of gases in multimolecolar layers*, «Journal of the American Chemical Society», 60, 309-319.

CHAMBERS A. *et al.* (1998) *Hydrogen storage in graphite nanofibers*, «Journal of Physical Chemistry. B», 102, 4253-4256.

CHIANG W. *et al.* (2001) *Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process)*, «Journal of Physical Chemistry. B», 105, 8297-8301.

DAI H. (2001) *Nanotubes growth and characterization*, in: Dresselhaus M.S. *et al.* (editors) *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications*, Berlin-London, Springer, 29-53.

DILLON A.C. *et al.* (2004) *Hydrogen storage in carbon-based materials*, in: *US Department of Energy Hydrogen program*, FY 2004 Progress Report, 245-252.

LOUTFY R.O., WEXLER E.M. (2001) *Feasibility of fullerene hydride as a high capacity hydrogen storage material*, in: *Proceedings of the Hydrogen program review meeting*, Baltimora (MD), 17-19 April.

LUEKING A.D. *et al.* (2004) *Hydrogen storage in graphite nanofibers: effect of synthesis catalyst and pretreatment conditions*, «Langmuir», 20, 714-721.

MCCLAINE A.W. (2004) *Chemical hydride slurry for hydrogen production and storage*, in: *Proceedings of the 2004 US Department of Energy Hydrogen, fuel cells & infrastructure technologies program review*, Philadelphia (PA), 24-27 May.

MEREGALLI V., PARRINELLO M. (2001) *Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials*, «Applied Physics. A», 72, 143-146.

MURATA Y. *et al.* (2003) *100% encapsulation of a hydrogen molecule into an open-cage fullerene derivative and gas-phase generation of* $H_2@C_{60}$, «Journal of American Chemical Society», 125, 7152-7153.

NIJKAMP M.G. *et al.* (2001) *Hydrogen storage using physisorption. Materials demands*, «Applied Physics. A», 72, 619-623.

OLAH G.A. (2003) *The methanol economy*, «Chemical Engineering News», 22, 5.

ROSI N.L. *et al.* (2003) *Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks*, «Science», 300, 1127-1129.

ROSSMEISSL N. (2002) *Hydrogen briefing*, in: *Proceedings of the Fuel cells for buildings roadmap workshop*, College Park (MD), 10-11 April.

SCHLAPBACH L., ZÜTTEL A. (2001) *Hydrogen storage materials for mobile applications*, «Nature», 414, 353-358.

WALD M.L. (2004) *Economia all'idrogeno*, «Le Scienze», 430, 58-65.

ERNESTO SCAFÈ

EniTecnologie
Monterotondo, Roma, Italia

5

GENERAZIONE ELETTRICA DA FONTI FOSSILI

5.1

Impianti di generazione di energia elettrica di grande taglia

5.1.1 Introduzione

Vengono qui presentate le tecnologie per convertire in energia elettrica l'energia dei combustibili fossili disponibile sotto forma chimica; sono trattati unicamente gli impianti di grande taglia (indicativamente, P_e>100 MW), destinati alla sola produzione di energia elettrica, e che alimentano le reti di trasmissione ad alta tensione. Si rimanda ai successivi capitoli la descrizione delle altre tipologie di conversione, vale a dire delle centrali di taglia medio-grande per la produzione combinata di energia elettrica e calore (cogenerazione, v. cap. 5.2) e delle centrali di piccola taglia per la generazione distribuita interfacciate con le reti di distribuzione a media e bassa tensione (v. cap. 5.3).

Evoluzione della domanda mondiale di energia elettrica

Un dato costante, comune a tutti i contesti economici e sociali, è il continuo, progressivo incremento, sia in termini relativi, sia in termini assoluti, della richiesta di energia elettrica, il vettore energetico più pulito e pregiato disponibile. Nell'ultimo trentennio (**fig. 1**), il consumo di energia elettrica è aumentato di oltre il 50% (da meno del 10 a più del 15% del totale), a fronte di una contestuale diminuzione dell'uso diretto dei combustibili, soprattutto del carbone, e parzialmente del petrolio, che mantiene comunque un ruolo dominante nel settore dei trasporti; i consumi riportati in fig.1 hanno origine da tutte le fonti di energia (fossile, nucleare, idroelettrica e altre rinnovabili); i valori indicati per i combustibili fossili si riferiscono all'energia dei combustibili grezzi, a monte di eventuali processi di raffinazione, e comprendono anche gli impieghi cogenerativi. In **fig. 2** sono riportati in Mtoe (1 Mtoe=11.630 TWh) gli andamenti per settori dei consumi di energia elettrica; si è registrata una crescita costante in tutti i settori (per il consumo globale, l'incremento medio annuo, nell'ultimo decennio, è dell'ordine di 500 TWh/a). I maggiori aumenti si

1973

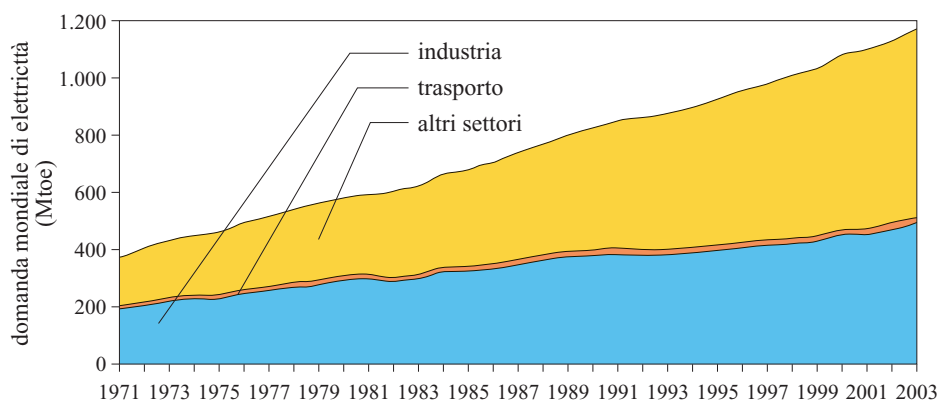
elettricità 9,5%
altri** 1,7%
carbone 13,4%
combustibili rinnovabili e rifiuti* 14,3%
gas naturale 14,6%
petrolio 46,5%

2003

elettricità 16,1%
altri** 3,5%
carbone 7,4%
combustibili rinnovabili e rifiuti* 14,0%
gas naturale 16,4%
petrolio 42,6%

* il dato relativo ai combustibili rinnovabili e rifiuti antecedente il 1994 è stimato
** altri include geotermia, solare, eolico, ecc.

fig. 1. Evoluzione dei consumi finali di energia nel mondo nell'ultimo trentennio. (IEA, 2005).

fig. 2. Evoluzione della domanda di energia elettrica mondiale, nell'ultimo trentennio. (IEA, 2005).

sono avuti nei settori del residenziale, del terziario, dei servizi pubblici, dell'agricoltura, indicati in fig. 2 come altri settori, tutti contesti dove la tendenza a una penetrazione sempre crescente di un vettore energetico pulito e pregiato quale l'energia elettrica è irreversibile; i consumi elettrici soddisfatti con processi cogenerativi non sono invece compresi in fig. 2.

È opinione assai diffusa che, a meno di eventi imprevedibili, questa tendenza trentennale non sia destinata a subire significative variazioni nei decenni futuri, per cui è previsto un flusso costante di ordini e di realizzazioni di nuove centrali, a ritmi superiori a 100 GW/a; le nuove entrate saranno destinate in parte a soddisfare la domanda mondiale crescente di energia elettrica sopra ricordata, in parte a sostituire le centrali obsolete (soprattutto a carbone: si ricorda in proposito che oltre il 60% della capacità a carbone installata in Europa ha più di 20 anni, un dato che raggiunge l'80% negli Stati Uniti). Gran parte delle nuove centrali sarà localizzata nei paesi in via di sviluppo (soprattutto Cina e India), ma si prevede un forte sviluppo di nuove centrali anche in aree fortemente industrializzate. Per esempio, in Europa, a fronte di una capacità installata a inizio millenio dell'ordine di 600 GW, si prevedono nuove realizzazioni entro il 2030 per una potenza complessiva quasi equivalente (550 GW), destinata per circa due terzi a sostituire centrali obsolete e per un terzo a soddisfare gli incrementi della domanda di energia elettrica. Negli Stati Uniti si prospettano scenari di crescita analoghi.

Contributo dei combustibili fossili al soddisfacimento della domanda di energia elettrica

La **fig. 3** mostra l'evoluzione temporale della ripartizione fra le fonti energetiche per il soddisfacimento della domanda mondiale di energia elettrica. Nonostante il periodo considerato (1973-2003) abbracci l'intero arco temporale in cui si è registrato un forte sviluppo del nucleare (un fenomeno che non sembra destinato a ripetersi nel prossimo ventennio), il contributo complessivo dei combustibili fossili si è sempre mantenuto molto elevato: in lieve crescita, fra i combustibili fossili, il ruolo del carbone, in decisa crescita quello del gas naturale, in forte calo quello dei prodotti petroliferi.

La suddivisione delle fonti energetiche per la produzione di energia elettrica, nelle varie aree geografiche è indicata in **tab. 1**: l'energia elettrica complessiva prodotta ammonta a 16.670 TWh e il contributo dei combustibili fossili è ovunque superiore al 60%, eccezion fatta per l'America Latina, ove l'energia idroelettrica gioca un ruolo dominante. Il contributo complessivo dei combustibili fossili è dell'ordine di 11.000 TWh (29,2% da gas naturale, 60,4% da carbone, 10,4% da petrolio); oltre ai combustibili fossili, contribuiscono in misura rilevante alla generazione di energia elettrica solo i grandi impianti idroelettrici e le centrali nucleari; le fonti eolica, solare e geotermica forniscono contributi marginali.

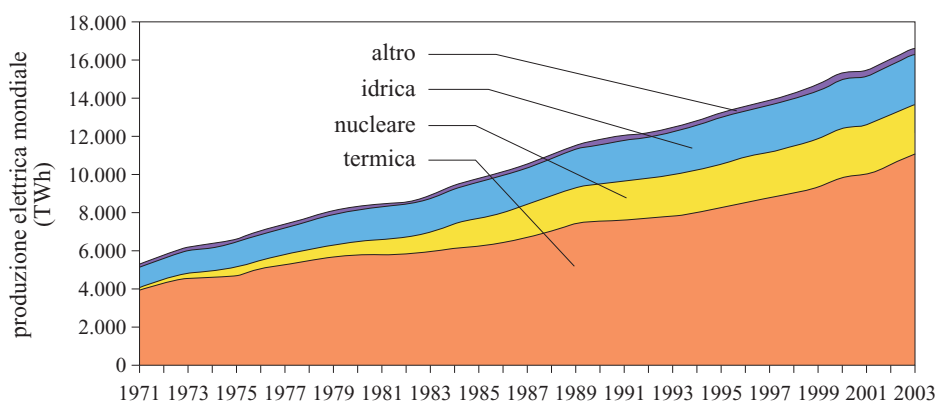
In futuro, è prevedibile che, almeno nello scenario *business as usual*, il ruolo dei combustibili fossili sia destinato a rafforzarsi ulteriormente: il contributo delle fonti di energia rinnovabile, per le quali sono previsti forti tassi di crescita, continuerà a essere limitato in termini assoluti, e difficilmente le energie nucleare e idroelettrica riusciranno a mantenere nel futuro il loro attuale contributo relativo. Le fonti energetiche di riferimento per il soddisfacimento della domanda elettrica mondiale continueranno a essere carbone e gas. Per questo motivo, gran parte del presente capitolo sarà dedicato alle centrali basate su queste due tipologie di combustibili.

La tecnologia dominante nel 20° secolo: il ciclo a vapore a combustione esterna

Nel 20° secolo la tecnologia dominante per la produzione di energia elettrica da combustibili fossili è stata quella degli impianti a vapore, caratterizzata da due aspetti fondamentali: la combustione esterna e il ciclo a vapore d'acqua.

I vantaggi della soluzione della combustione esterna più il ciclo a vapore sono molteplici, e possono essere riassunti nei punti seguenti:

- essendo la combustione esterna, vi è una netta separazione fra il circuito percorso dal combustibile e dai

fig. 3. Ripartizione della produzione elettrica mondiale, per fonte energetica. (IEA, 2005).

prodotti di combustione e quello percorso dal fluido di lavoro; ciò consente di adottare combustibili fossili di ogni tipologia, anche di basso pregio, quali il carbone, l'orimulsion (emulsione di bitume in acqua prodotta nell'Orinoco, Venezuela), le frazioni pesanti del petrolio e in futuro gli scisti bituminosi, senza pregiudicare l'integrità e la pulizia delle superfici lambite dal fluido di lavoro del ciclo di potenza (palettature delle turbomacchine, superfici di scambio termico);

- essendo il ciclo di potenza un ciclo chiuso (il fluido che evolve nel ciclo è sempre lo stesso: acqua), è possibile utilizzare un fluido che cambia di fase, in particolare un fluido che durante la fase di cessione di calore passa dallo stato di vapore a quello di liquido, condensando; la condensazione comporta a sua volta due importanti vantaggi peculiari dei cicli a vapore e impossibili con cicli a gas, e cioè la cessione di calore all'ambiente con un processo isotermo (con conseguente possibilità di mantenere piccole differenze di temperatura durante l'intero scambio di calore fra il fluido di lavoro e l'ambiente) e la compressione del fluido di lavoro in fase liquida (con conseguente possibilità di raggiungere pressioni di lavoro molto elevate, con modesti consumi energetici).

I vantaggi ricordati conferiscono al ciclo a vapore un'ottima qualità termodinamica, per cui si ottengono rendimenti elevati anche operando a temperature massime relativamente modeste: una centrale a vapore di medie caratteristiche, operante con temperature massime dell'ordine di 550 °C, riesce a raggiungere rendimenti elettrici netti (energia elettrica/energia chimica del combustibile) superiori al 40%, a tutt'oggi superiori a quelli ottenibili dai più moderni impianti di turbine a gas di derivazione industriale, che pure operano a temperature massime prossime a 1.400 °C e adottano turbomacchine dalla fluidodinamica estremamente sofisticata.

La soluzione combustione esterna più ciclo a vapore comporta peraltro anche notevoli svantaggi:

- la combustione esterna impone superfici di scambio a temperatura più elevata del fluido di lavoro;

tab. 1. Distribuzione percentuale per fonte energetica e area geografica della generazione di energia elettrica (dati 2003)

Fonte energetica	Europa	America Settentrionale	America Latina	Africa	Asia	Oceania	Mondo
Idroelettrica	14,5	13,2	55,7	17,7	12,5	15,3	16,3
Eolica	0,8	0,3	0,0	0,1	0,1	0,3	0,4
Solare	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Termoelettrica	61,5	67,5	40,5	79,6	77,2	83,4	67,3
Geotermica	0,1	0,3	0,7	0,1	0,4	1,0	0,3
Nucleare	23,0	18,7	3,0	2,5	9,8	0,0	15,8
Energia totale prodotta dal continente rispetto alla produzione mondiale	32,7	27,6	6,3	3,0	28,8	1,6	100,0

dovendo, a causa dell'elevata pressione del vapore, adottare necessariamente materiali metallici nello scambiatore primario, ciò limita le temperature massime del ciclo di potenza, con penalizzazione del rendimento del ciclo stesso. L'attuale stato dell'arte dei cicli a vapore prevede temperature massime del vapore intorno a 600 °C, contro 540 °C degli anni Ottanta e 560-580 °C degli anni Novanta; le difficoltà, in termini tecnologici e soprattutto economici, per aumentare tale temperatura, arrivando a 700 °C, sembrano al momento difficilmente superabili (**tab. 2**), visto che i rapporti spessore/diametro aumentano sia perché aumenta la pressione, sia perché diminuisce la sollecitazione ammissibile del materiale;

- il ciclo a vapor d'acqua non si presta all'adozione di temperature molto elevate, non solo per gli aspetti tecnologici ed economici sopra evidenziati, ma perché l'acqua ha un punto critico (373 °C) nettamente inferiore alle temperature che l'attuale stato dell'arte nel settore dei materiali metallici consentirebbe di raggiungere; anche adottando cicli con più risurriscaldamenti, la frazione di calore introdotta nel ciclo a temperatura relativamente bassa resta elevata. In linea di principio, tale ostacolo potrebbe essere rimosso adottando due diversi approcci, e cioè utilizzando invece dell'acqua un diverso fluido di lavoro, con temperatura critica più elevata, oppure abbandonando i cicli a vapore a favore dei cicli a gas, che consentono di introdurre calore nel ciclo ad alta temperatura senza limitazioni in termini di pressione.

I due approcci di cui sopra, oggetto di studio da decenni, non appaiono né tecnologicamente maturi, né economicamente competitivi, ma potrebbero consentire di superare la barriera del 50% di rendimento netto; nel primo caso, si punta a cicli binari metalli liquidi/vapor d'acqua (**fig. 4**), con spillamenti intermedi dalla turbina a metallo (potassio) per minimizzare le differenze di temperatura fra i due cicli. Nel secondo caso, si punta a soluzioni basate su scambiatori ceramici ad alta temperatura che cedono calore ad alta temperatura all'aria compressa prima dell'ingresso in turbina; dopo l'espansione in turbina si ha la combustione, i fumi pervengono allo scambiatore ceramico e successivamente alla sezione a vapore: la soluzione è denominata EFCC, Externally Fired Combined Cycle (**fig. 5**). A riprova delle ottime caratteristiche del vapor d'acqua come fluido di lavoro per cicli termodinamici operanti a temperature medio/basse, entrambi gli approcci sopra citati prevedono di affiancare al ciclo primario (topping), che riceve calore ad alta temperatura, un ciclo secondario (bottoming) a vapor d'acqua.

fig. 4. Rappresentazione schematica nel piano temperatura-entropia di un ciclo binario potassio-vapor d'acqua.

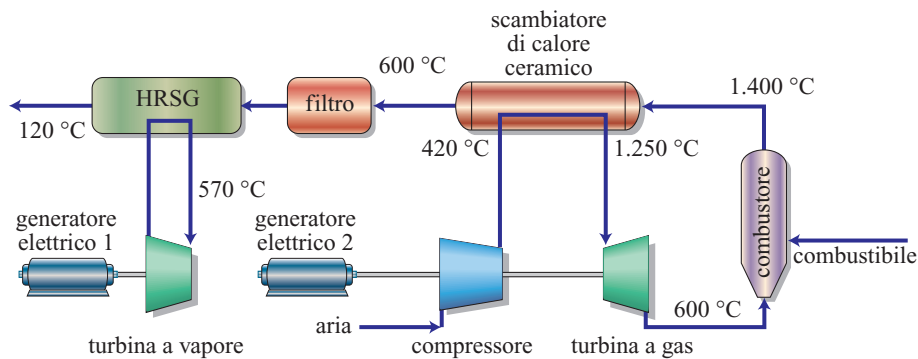
tab. 2. Confronto fra i costi unitari dei tubi del surriscaldatore di un generatore di vapore operante a 600 °C e quelli per innalzare la temperatura di 100 °C

	T_{max} 600 °C	T_{max} 700 °C
Dimensioni, mm (diametro interno · spessore)	221·32	175·60
Materiale	P91	Alloy A617 A130
Costo del materiale al kg	5,5 €	48,0 €
Costo del materiale al metro	1.100 €	16.600 €
Rapporto di costi al metro, a pari area di passaggio	1	24

Alternative emergenti: gli impianti a combustione interna

Fino a vent'anni fa, gli impianti a combustione interna avevano avuto scarsa utilizzazione nelle grandi centrali termoelettriche: l'unica eccezione era rappresentata dalle turbine a gas, adottate, grazie al basso costo specifico e alla capacità di adattarsi rapidamente a variazioni del carico, per ruoli di punta e riserva, con tassi di utilizzazione annua molto limitati (spesso decine o poche centinaia di ore all'anno). L'elevato costo del combustibile adottato (spesso gasolio) e il modesto rendimento ne avevano precluso l'utilizzazione per la generazione di energia di base o di medio carico (*mid-merit*, v. oltre). Con l'avvento dei cicli combinati gas/vapore e con la diffusione del gas naturale, il quadro è radicalmente mutato e una frazione molto significativa degli impianti ordinati nel mondo nell'ultimo ventennio è basata sull'accoppiata cicli combinati/gas naturale.

Da un punto di vista concettuale, l'adozione di uno schema a combustione interna comporta importanti vantaggi (tutti legati all'assenza di uno scambiatore di calore, poiché la combustione avviene in seno al fluido di lavoro):

fig. 5. Schema di un impianto EFCC (HRSG, Heat Recovery Steam Generator).

- le pareti lambite dal fluido caldo sono di dimensioni di alcuni ordini di grandezza inferiori rispetto a quelle dello scambiatore primario di un impianto a combustione esterna di pari potenzialità e devono resistere a pressioni molto inferiori, per cui possono essere adottati materiali molto costosi senza eccessive penalizzazioni economiche;
- è possibile attivare meccanismi di raffreddamento, mantenendo la temperatura delle superfici a contatto con il fluido di lavoro a livelli molto inferiori: per esempio, nelle moderne turbine a gas, i gas entrano in turbina a temperature dell'ordine di 1.400 °C, mentre le temperature delle superleghe con cui sono realizzate le palettature non superano 850-900 °C.

Gli svantaggi della combustione interna consistono nell'impossibilità di evitare che i fluidi di lavoro siano rispettivamente aria (nella parte del ciclo a monte della combustione) e, successivamente, gas combusti. Questo implica a sua volta, come in tutti i cicli a gas, l'impossibilità di realizzare nel ciclo processi isotermi: in particolare, la fase di cessione di calore all'ambiente avviene tramite il rilascio in atmosfera di gas caldi con un processo a pressione costante fortemente irreversibile, che penalizza fortemente la qualità termodinamica del ciclo, e quindi il suo rendimento. Inoltre, la soluzione a combustione interna comporta l'adozione di combustibili 'puliti'. Ciò corrisponde a un maggior pregio dei combustibili, che tende in genere a tradursi in un maggior costo specifico. In pratica, le moderne turbine a gas richiedono combustibili gassosi (gas naturale o gas sintetici) o combustibili liquidi di adeguata pulizia. La combinazione del basso rendimento unito al combustibile costoso fa sì che i cicli semplici di turbina a gas, pur essendo fra tutte le tipologie impiantistiche quella più semplice, compatta e di minor costo specifico, non siano attraenti per la generazione di energia di base.

La soluzione vincente è pertanto costituita dai cicli combinati, che adottano appunto una combinazione fra un ciclo superiore aperto (realizzato da una turbina a gas) e un ciclo chiuso sottoposto (il ciclo a vapore che recupera il calore dei gas di scarico della turbina), capace di coniugare i meriti dei due cicli che li compongono. Come i cicli aperti, i cicli combinati realizzano una combustione interna che consente il raggiungimento di alte temperature, mentre, come i cicli chiusi a vapore, i cicli combinati riescono a cedere calore all'ambiente a bassa temperatura, per una parte preponderante con il processo isotermobarico di condensazione, per la parte rimanente disperdendo in atmosfera i prodotti di combustione a temperature (indicativamente 90-100 °C) ormai prossime alla temperatura ambiente (**fig. 6**).

L'accoppiamento fra i due cicli si realizza con la cessione di calore dei gas di scarico della turbina a gas al ciclo a vapore. Il processo di scambio termico viene ottimizzato, cioè viene minimizzata in ogni punto dello scambio la differenza di temperatura fra il fluido che cede e quello che riceve il calore, grazie all'adozione di più

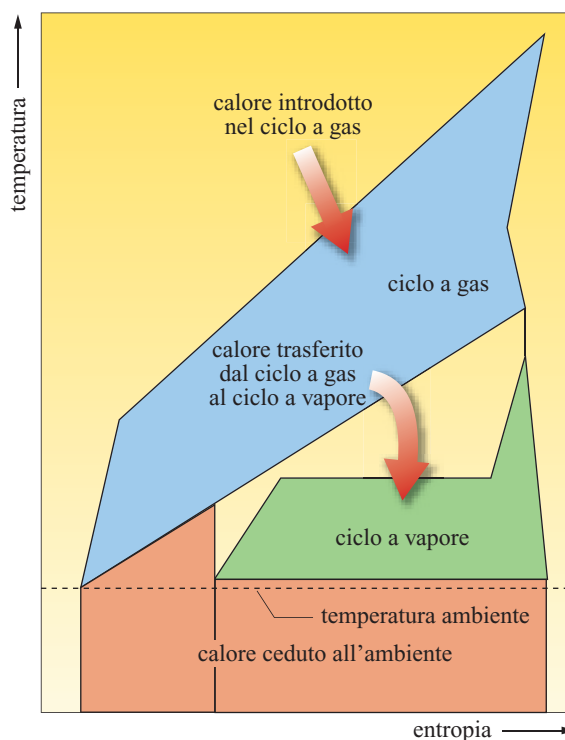



fig. 6. Diagramma temperatura-entropia di un ciclo combinato.

livelli di evaporazione; il risultato è (v. par. 5.1.4), un rendimento elettrico netto che all'attuale stato dell'arte raggiunge, nelle condizioni nominali, valori intorno al 58%, irraggiungibili da un ciclo chiuso.

Nel caso di combustibili puliti (liquidi o gassosi), la soluzione più logica è quella che prevede la combustione in una turbina a gas, inserita in un ciclo combinato; per utilizzare combustibili liquidi o solidi di basso pregio in combustori di turbina a gas, la via maestra è rappresentata dalla gassificazione (v. par. 5.1.5), che viene integrata in un ciclo combinato, in varie soluzioni impiantistiche denominate IGCC (Integrated Gasification Combined Cycles). Nel caso di combustibili solidi, un'alternativa interessante, che a tutt'oggi non ha peraltro incontrato significativi riscontri applicativi, è rappresentata dagli impianti basati su combustori a letto fluido pressurizzato: i prodotti di combustione in pressione, dopo essere stati puliti, espandono in una turbina a gas che, come in un normale ciclo combinato, alimenta con i gas di scarico una caldaia a recupero; oltre al calore recuperato dai gas di scarico, il ciclo a vapore riceve calore dalla combustione del carbone.

Prospettive future

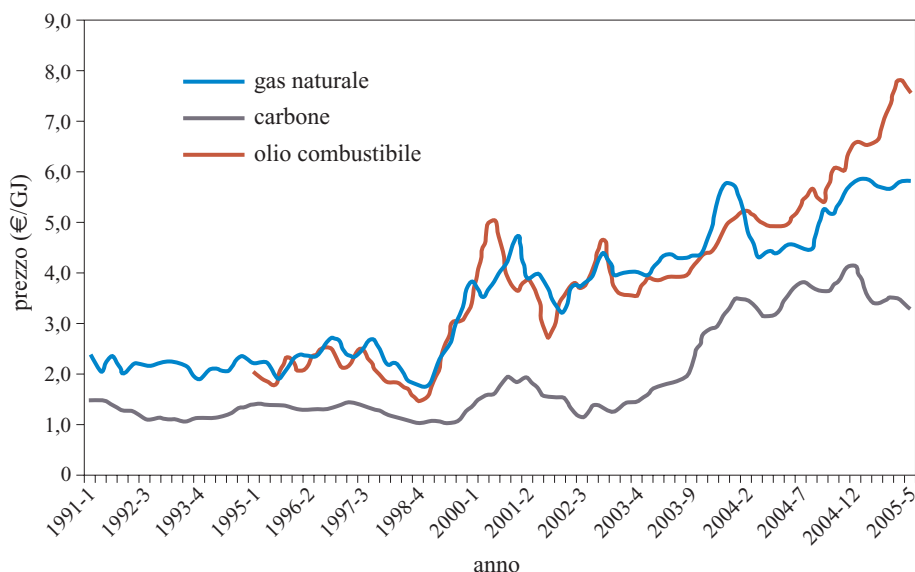
Nei prossimi decenni, gran parte dell'energia elettrica continuerà a essere prodotta in centrali termoelettriche alimentate da combustibili fossili, soprattutto carbone e gas naturale. Nell'ultimo decennio, la tecnologia dei cicli combinati alimentati a gas naturale ha registrato un fortissimo incremento, superando, in termini di realizzazioni nuove o già appaltate, la tecnologia degli impianti a vapore. È probabile che questa tendenza continui in molte parti del mondo, soprattutto laddove è più acuta la sensibilità ai problemi ambientali (Europa, Giappone, Stati Uniti, ove è previsto un ruolo del gas naturale prevalente rispetto al carbone). Diverse le prospettive nei paesi emergenti (Cina, India), ove il carbone continuerà a essere la fonte energetica di riferimento per la generazione di energia elettrica. Le future scelte energetiche, e in particolare la competizione fra gas naturale e carbone per la produzione di energia elettrica, saranno fortemente influenzate da diversi fattori.

L'evoluzione dei prezzi dei due combustibili, difficilmente prevedibile, condizionerà pesantemente le scelte degli operatori: negli ultimi anni si sono registrate importanti variazioni (**fig. 7**) non solo nei prezzi del gas naturale, tradizionalmente influenzato dall'andamento dei prezzi del petrolio, ma anche in quelli del carbone, un combustibile il cui costo era ritenuto in precedenza poco variabile.

Si confrontino, in termini di costi specifici di generazione dell'energia elettrica, due moderne centrali, l'una a vapore che utilizza carbone e l'altra a ciclo combinato che utilizza gas naturale, nelle seguenti ipotesi:

- entrambe siano rispondenti allo stato dell'arte, sia in termini di prestazioni energetiche sia in termini di tecnologie di abbattimento degli inquinanti;
- entrambe siano centrali di base, cioè operino per 7.000-8.000 h/a;
- i costi specifici dei combustibili durante la vita della centrale non si discostino sensibilmente dai valori medi registrati nello scorso quinquennio (assunti nei confronti che seguono rispettivamente pari a 2,2 €/GJ per il carbone e 5 €/GJ per il gas naturale).

Si trova una situazione di sostanziale equilibrio, con costi complessivi di investimento più quelli di gestione più quelli di combustibile dell'ordine di 45 €/MWh, ma con una suddivisione fra le diverse voci assai diversa (**tab. 3**); in sintesi, mentre nelle centrali a carbone le voci relative agli investimenti e alla gestione incidono per oltre il 63% del costo complessivo, per i cicli combinati a gas naturale la voce di gran lunga più importante è

fig. 7. Evoluzione dei prezzi dei combustibili fossili negli ultimi quindici anni.

tab. 3. Pesi percentuali delle diverse voci che compongono il costo dell'energia elettrica di una moderna centrale a vapore a polverino di carbone e di una moderna centrale a ciclo combinato a gas naturale

Componente	Centrale a polverino di carbone ultrasupercritica	Centrale a ciclo combinato a gas naturale
Costi di investimento	48,1	18,6
Costi di O&M	14,7	8,0
Costi del combustibile	37,2	73,4
Totale	100,0	100,0

rappresentata dal combustibile; se quindi i costi specifici del gas naturale dovessero salire sensibilmente oltre il valore assunto, la soluzione a carbone risulterebbe più competitiva, così come accadrebbe il contrario nel caso di un ritorno dei costi dal gas naturale ai livelli dello scorso secolo.

Con riferimento alla tipologia delle centrali, si ricorda che la domanda di energia elettrica è ampiamente variabile durante l'arco dell'anno, con picchi di potenza che normalmente sono più del doppio della richiesta minima. Anche se parte della regolazione della produzione può essere affidata a impianti idroelettrici ad accumulazione o a impianti di pompaggio, una frazione significativa delle nuove centrali alimentate a combustibile fossile si troverà sempre più a operare a carichi variabili, e con la necessità di frequenti arresti e ripartenze: si ricorda ancora che a seconda delle ore equivalenti annue di funzionamento (rapporto fra l'energia annua prodotta e potenza nominale netta), si distingue convenzionalmente fra centrali di base (>5.000 h/a), centrali di medio carico (fra 2.000 e 5.000 h/a) e centrali di punta (<2.000 h/a).

Le centrali a carbone si prestano a operare bene unicamente a carico di base. Per le centrali di punta la soluzione preferibile sono le turbine a gas a ciclo semplice, caratterizzate da bassi costi specifici di investimento e grande flessibilità operativa. In ogni scenario di costi ragionevole, le centrali a ciclo combinato restano una situazione imbattibile per un funzionamento del tipo a medio carico (**fig. 8**), mentre per il funzionamento di base la competitività economica fra i cicli combinati a gas naturale e le centrali a carbone dipende, come sottolineato al punto precedente, soprattutto dal costo del gas naturale.

Per quanto riguarda l'evoluzione delle normative in termini di emissioni specifiche, negli scorsi decenni, a seguito della maggiore attenzione rivolta alle problematiche ambientali, gli operatori del settore elettrico hanno dovuto fronteggiare una costante richiesta di riduzione dei livelli specifici di emissioni nocive delle centrali: non solo periodicamente diventano più severi gli standard richiesti dalle normative, ma spesso le situazioni locali impongono limiti assai più stringenti delle normative vigenti. I limiti imposti ad alcune centrali in corso di realizzazione sono spesso di un ordine di grandezza inferiori ai valori vigenti: per esempio, per la centrale giapponese di Hekinan (2×1.000 MW) sono richieste emissioni specifiche di NO_x e di SO_x inferiori rispettivamente a 30 e 75 mg/Nm^3 con O_2 al 6% (concentrazione molare di ossigeno nei gas di scarico), valori impensabili fino a pochi anni fa. È evidente come questa tendenza porti a impianti sempre più costosi e complessi da gestire e abbia favorito il ricordato sviluppo delle nuove realizzazioni basate sulle più pulite centrali a gas. Nemmeno i cicli combinati alimentati a gas naturale sono peraltro indenni dalla tendenza a dover adottare soluzioni più costose e complesse: anche se oggi è possibile ottenere, con l'adozione dei più sofisticati combustori a fiamma premiscelata, un livello emissivo di NO_x inferiore a 30 mg/Nm^3 (con O_2 al 15%), in alcuni stati (per esempio, Giappone, California) vengono comunque imposti limiti tali da richiedere l'utilizzazione di un SCR (Selective Catalytic Reduction).

Fra le voci del costo dell'energia considerate in tab. 3, non appare il termine relativo a un'eventuale *carbon tax*. Se, a seguito delle preoccupazioni relative ai cambiamenti climatici, si dovesse inglobare nelle voci di costo dell'energia elettrica generata un termine legato alle emissioni di CO_2, il quadro delle competitività economiche tra carbone e gas sopra delineato potrebbe mutare radicalmente (**fig. 9**) o a favore del gas naturale (che consente emissioni specifiche nettamente inferiori a quelle delle centrali a carbone) per valori non troppo elevati di carbon tax oppure a favore di soluzioni *near-zero-emission* per valori più elevati di carbon tax (centrali nucleari). Restando al caso dei combustibili fossili, qualora

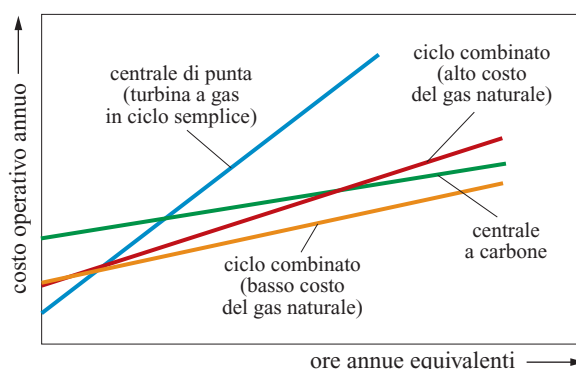



fig. 8. Collocazione nel piano costo operativo annuo-ore annue equivalenti delle diverse tipologie di centrali a combustibile fossile.

costo dell'elettricità (€/MWh)
90
80
70
60
50
40
30
0 20 40 60 80
carbon tax (€/t CO_2)

- ciclo combinato a gas naturale (4 €/GJ)
- ciclo combinato a gas naturale (6 €/GJ)
- centrale USC a carbone
- ciclo combinato a gas naturale con cattura di CO_2 (4 €/GJ)
- ciclo combinato a gas naturale con cattura di CO_2 (6 €/GJ)
- IGCC a carbone con cattura di CO_2
- centrale eolica
- centrale nucleare

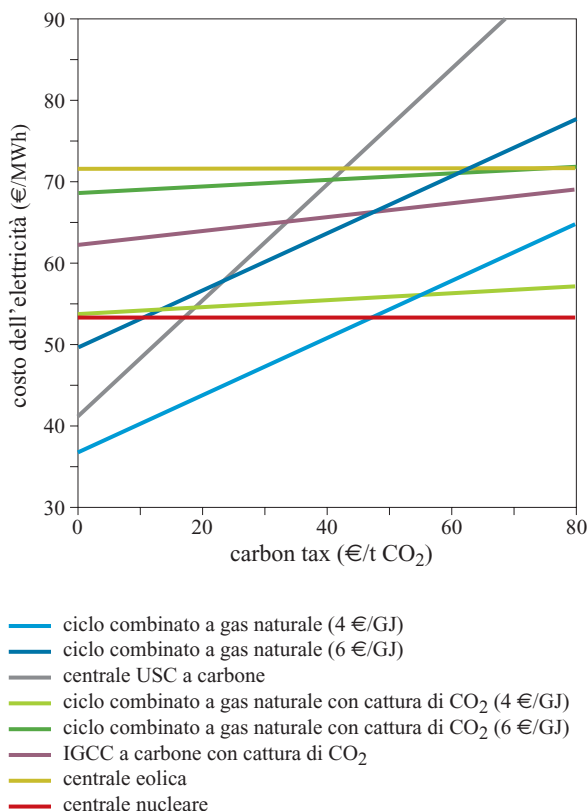



fig. 9. Influenza della carbon tax sul costo dell'energia elettrica, per varie tecnologie di conversione.

lo scenario non rendesse più competitive le soluzioni convenzionali a gas naturale, occorrerebbe ricorrere alla cattura e al successivo immagazzinamento geologico del biossido di carbonio (CCS, Carbon Capture and Sequestration), pratica possibile sia negli impianti a gas naturale, sia in quelli a carbone, anche se con incrementi in termini di costi di investimento e con penalizzazioni in termini di rendimento.

5.1.2 Centrali a vapore

Le centrali termoelettriche con ciclo termodinamico a vapor d'acqua sono a tutt'oggi le protagoniste indiscusse nella produzione di energia elettrica, utilizzando come fonte energetica un'ampia gamma di sorgenti primarie: combustibili fossili di varia natura e pregio, combustibili nucleari, sorgenti rinnovabili quali le biomasse, energia termica solare, rifiuti solidi urbani e altro ancora.

La flessibilità del ciclo a vapore nell'utilizzazione delle diverse sorgenti deriva dal fatto di operare in ciclo chiuso (v. sopra), che preserva le parti più delicate dell'impianto (turbomacchine, scambiatori di calore) dal contatto con prodotti di combustione 'sporchi'; d'altra parte, due importanti caratteristiche dei cicli a vapore ne hanno consentito lo sviluppo anche utilizzando tecnologie di modesto livello: la prima è costituita dalla capacità del vapor d'acqua di acquisire e cedere calore a temperatura costante nelle transizioni di fase che consente di ottenere rendimenti accettabili anche senza necessità di ricorrere ad alte temperature; la seconda è costituita dal lavoro della fase attiva del ciclo (l'espansione) che è molto più elevato di quello della fase passiva (l'innalzamento della pressione dell'acqua).

Queste due caratteristiche hanno decretato la fattibilità della conversione di energia termica in energia meccanica, sin dagli albori della rivoluzione industriale. Certamente oggi, a più di due secoli di distanza, la tecnologia del vapore è ben nota e diffusa, ma è tuttora oggetto di importanti evoluzioni, in termini di miglioramento del rendimento di conversione e dell'abbattimento delle emissioni inquinanti, che verrà discusso nel seguito.

Evoluzione del ciclo a vapor d'acqua

Il ciclo a vapore, nella sua forma più semplice (ciclo Rankine; **fig. 10 A**), è costituito dai quattro seguenti processi: *a*) un innalzamento della pressione fino a un valore elevato, realizzato mediante una pompa; *b*) una trasformazione isobara ad alta pressione, realizzata in uno scambiatore (Generatore di Vapore, GV), nella quale l'acqua viene riscaldata e fatta evaporare fino alle condizioni di saturazione; c) un'espansione fino a una pressione inferiore, che produce lavoro meccanico; *d*) una trasformazione contemporaneamente isobara e isoterma, realizzata in uno scambiatore (condensatore), in cui l'acqua torna allo stato liquido.

Il calore viene acquisito, in parte a temperatura variabile durante il riscaldamento del liquido fino alla saturazione, in parte a temperatura costante durante l'evaporazione. Questo ciclo presenta numerosi difetti:

- il calore necessario per riscaldare il liquido viene acquisito a temperatura mediamente bassa, influenzando negativamente il rendimento; infatti il rendimento è tanto più elevato, quanto più alta è la temperatura alla quale il calore viene acquisito (introduzione del calore) e quanto più bassa è quella alla quale viene ceduto all'ambiente (restituzione del calore); nel caso di introduzione o restituzione a temperatura non costante, si fa riferimento a una temperatura media della trasformazione, definita come $\Delta h/\Delta s$ (h e s sono le entalpie specifiche del fluido che evolve nel ciclo);
- durante l'espansione il fluido resta all'interno della curva di transizione di fase e si formano gocce di liquido, che, oltre a diminuire il rendimento, determinano problemi nel funzionamento nella turbina, dove il liquido, con densità molto superiore a quella del vapore, impattando sulle palettature crea degli effetti di erosione che riducono drasticamente la vita della turbina stessa;

- non è possibile ottenere temperature ragionevolmente elevate; aumentando la pressione di mandata della pompa, ovvero la pressione di evaporazione, aumenta la temperatura corrispondente, ma diventano sempre più importanti gli aspetti negativi sopra evidenziati.

Per ovviare al primo difetto, si è introdotta la pratica degli spillamenti rigenerativi (FWH, Feed Water Heating): per riscaldare in modo termodinamicamente corretto il fluido a bassa temperatura (l'acqua di alimentazione), si usa una sorgente di calore a bassa temperatura, invece del calore pregiato ad alta temperatura prodotto dalla combustione della sorgente primaria. La sorgente di calore a bassa temperatura è ottenuta da una quantità opportuna di vapore, estratto dalla turbina a una pressione teoricamente corrispondente alla temperatura a cui si vuole riscaldare il liquido (in realtà leggermente superiore per assicurare un ΔT ragionevole allo scambiatore); nello scambiatore (**fig. 10 B**), il vapore condensa riscaldando il liquido ad alta pressione; le condense vengono inviate al pozzo caldo del condensatore; l'operazione di rigenerazione, visualizzata in fig. 10 B per un solo spillamento, viene in realtà compiuta attraverso un numero piuttosto elevato di spillamenti, da 6 a 10.

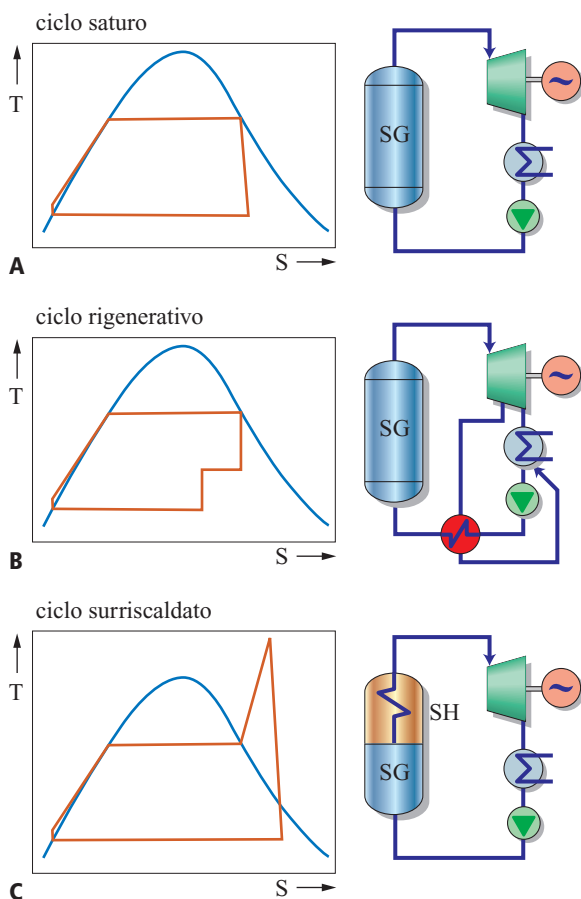



fig. 10. Schemi concettuali dei cicli a vapore.

Per aumentare le temperature di introduzione del calore nel ciclo e risolvere contemporaneamente il problema della presenza del liquido in turbina, è stata decisiva l'introduzione del surriscaldamento del vapore (**fig. 10 C**). L'effetto positivo del surriscaldamento (SH) sul rendimento è dovuto all'aumento della temperatura media di acquisizione del calore; la sua realizzazione comporta tuttavia l'introduzione di sezioni di impianto operanti a temperature elevate, e quindi necessita di materiali resistenti ad alta temperatura. Il surriscaldamento eventualmente ripetuto (RH, ReHeating) è comunque la chiave per ottenere buoni rendimenti di conversione, anche perché consente di adottare pressioni di evaporazione molto elevate (e quindi ancora alte temperature di introduzione del calore nel ciclo), senza incorrere in gravi problemi causati dal liquido in turbina.

Prestazioni

Le prestazioni di un ciclo termodinamico, in particolare il suo rendimento, sono influenzate sia dalle prestazioni dei componenti del ciclo (rendimenti delle turbomacchine, della caldaia, ecc.), sia dai parametri operativi e dalla forma del ciclo. Per l'analisi dei componenti, v. oltre; di seguito vengono esaminati i principali parametri operativi che descrivono la forma del ciclo termodinamico e che stabiliscono la configurazione impiantistica.

Temperatura massima del ciclo. Un aumento della temperatura del vapore all'uscita del surriscaldatore e dei risurriscaldatori comporta un aumento considerevole del rendimento del ciclo, in quanto, come detto, aumenta la temperatura media di introduzione del calore nel ciclo; inoltre diminuisce la presenza del liquido in turbina, in quanto si sposta verso destra la linea di espansione del vapore (v. ancora fig. 10C). L'ottenimento di elevate temperature del vapore è limitato dalla resistenza dei materiali metallici con cui sono costruite tutte le parti dell'impianto sottoposte a tali temperature: i fasci tubieri di surriscaldatori e risurriscaldatori, i collettori del vapore surriscaldato, le tubazioni che collegano la caldaia alla turbina, le valvole di controllo della turbina, la cassa e le palettature della turbina (per lo meno nella zona interessata dal vapore a temperatura più elevata). Il ricorso a materiali particolarmente sofisticati, quali per esempio le superleghe a base di nichel utilizzate per le palettature delle turbine a gas, diviene proibitivo, sia per motivi di tecnologia costruttiva che per il costo intrinseco dei materiali. I materiali più utilizzati nelle moderne centrali sono acciai di tipo ferritico, con moderato uso di acciai austenitici, mentre per i futuri sviluppi della tecnologia si punta a un impiego generalizzato di acciai austenitici. La classe di materiali utilizzati fissa piuttosto rigidamente le possibili temperature del vapore (**tab. 4**): si va da 538 °C dei gruppi a vapore standard (con qualche applicazione a 565 °C) a 590-610 °C con riferimento alle più avanzate tecnologie disponibili.

tab. 4. Valori indicativi dei parametri adottati nelle centrali a vapore e del rendimento netto

Parametro	Tecnologia convenzionale	Migliore tecnologia attuale	Obiettivi di Ricerca e Sviluppo
Temperatura massima del ciclo (°C)	535-565	590-620	700-720
Pressione massima del ciclo, bar	170-250	250-320	350-375
Numero di SH + RH	1 + 1	1 + 1 o 1+2	1 + 1 o 1 + 2
Numero di rigeneratori/temperatura dell'acqua di alimentazione (°C)	6-8/280	8-10/310	10/340
Rendimento percentuale netto	40-42	44-46	48-50

Importanti programmi di ricerca tendono all'ottenimento di 700 °C, ma applicazioni industriali a tali temperature non sono prevedibili almeno fino al 2020. Una valutazione di massima dei rendimenti ottenibili con diverse classi di materiali, in relazione ai valori di temperatura e pressione massima del ciclo, mostra che a 540 °C e 170 bar di pressione il rendimento è del 42%, a 560 °C e 250 bar è del 43-44%, a 600 °C e 300 bar è del 45%, a 700 °C e 350 bar potrà arrivare al 47-48%.

Pressione massima del ciclo. L'aumento della pressione massima del ciclo, a pari temperatura massima, comporta anch'esso un aumento della temperatura media di introduzione del calore nel ciclo e quindi, come accennato, un più elevato rendimento. Occorre tuttavia valutare l'effetto sulla presenza del liquido in turbina, in quanto l'aumento della pressione sposta a sinistra la linea di espansione del vapore: gli effetti benefici sono quindi pienamente realizzati solo in presenza di adeguati surriscaldamenti (in numero e in termini di temperatura conseguita). Le centrali con pressione superiore a quella critica (221,2 bar) utilizzano una tecnologia consolidata ormai da decenni, per cui nelle applicazioni si riscontrano sia cicli subcritici (generalmente a 170 bar) che supercritici (solitamente a 240-250 bar). Valori più elevati di pressione, dell'ordine di 300 bar, sono stati raggiunti recentemente (USC, Ultra Super Critical), realizzando così centrali con caratteristiche avanzate. Il conseguimento di elevate pressioni è ovviamente limitato dal dimensionamento meccanico delle parti interessate (fasci tubieri e collettori del generatore di vapore, fasci tubieri dei rigeneratori più caldi, tubazioni di connessione del generatore di vapore, valvole del vapore vivo, corpo della turbina ad altissima pressione). Lo spessore, e quindi la massa e il costo, degli organi in pressione diventano perciò un fattore determinante: si noti peraltro che lo spessore delle tubazioni è proporzionale alla pressione (a parità di diametro), mentre i vantaggi in termini termodinamici sono determinati dalla temperatura (quella media di introduzione del calore), che ha un legame approssimativamente logaritmico con la pressione (servono cioè grandi aumenti di pressione per conseguire incrementi di temperatura relativamente piccoli). Non sono pertanto da attendersi anche nel futuro valori di pressione significativamente superiori a 350 bar.

Pressione minima del ciclo. Una minore pressione, e quindi una minore temperatura di condensazione comportano un evidente e significativo miglioramento del rendimento del ciclo. Il valore della pressione di condensazione è anzitutto determinato dalla disponibilità del mezzo refrigerante nel sito in cui è realizzata la centrale: l'ampia disponibilità di acqua per il raffreddamento del condensatore è infatti uno dei requisiti principali per la scelta del sito in cui costruire una centrale; le grandi centrali sono infatti spesso situate in prossimità del mare o di grandi corsi d'acqua. Ove possibile, si adottano pressioni di condensazione molto basse: alcune centrali realizzate in Scandinavia hanno pressione di condensazione nominale pari a 0,028 bar (23 °C) e conseguono valori di rendimento molto elevati. Anche in centrali italiane avanzate, a fronte di una temperatura nominale dell'acqua di mare di 18 °C, la pressione è relativamente bassa (0,042 bar, cui corrispondono 29,8 °C). In generale, data la temperatura dell'acqua di raffreddamento disponibile, la differenza tra questa e la temperatura di condensazione (ΔT_C) è stabilita con criteri economici, tenendo conto dei costi, crescenti col diminuire di ΔT_C, di superficie di scambio del condensatore, pompe di circolazione, opere di presa e scarico, maggiore sezione di scarico della turbina. Per centrali raffreddate con torri evaporative o con condensatori a secco (v. oltre), i costi di investimento dei dispositivi di smaltimento del calore crescono e spostano l'ottimo economico verso valori più elevati di ΔT_C: pressioni di condensazione di 0,06-0,08 oppure di 0,10-0,12 bar sono frequenti rispettivamente per torri evaporative e per soluzioni a secco, con evidenti ricadute negative sul rendimento.

Numero di rigeneratori. È stata discussa in precedenza l'utilità del sistema rigenerativo di riscaldamento dell'acqua di alimentazione; con un crescente numero di rigeneratori è possibile utilizzare vapore a minor

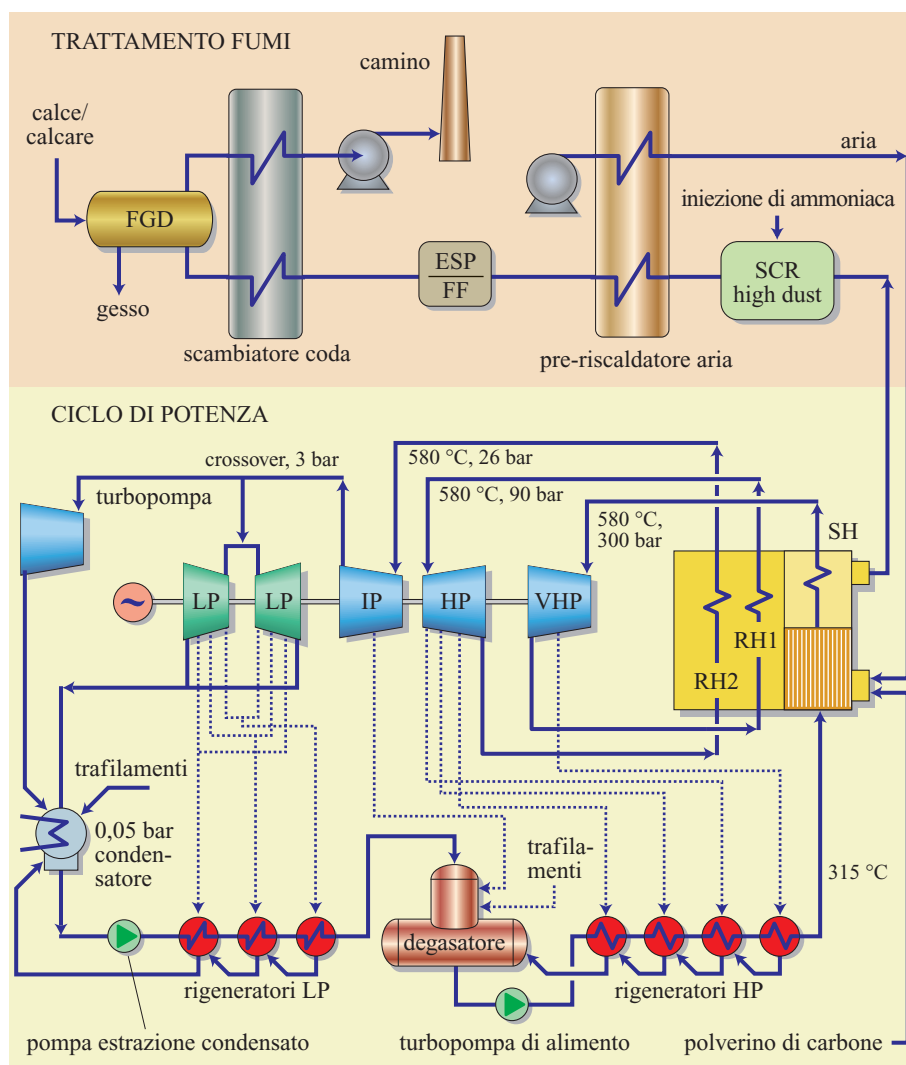
pressione per ottenere lo stesso riscaldamento dell'acqua, ed è inoltre possibile ottenere acqua di alimentazione a temperatura più elevata (v. ancora tab. 4).

Numero di SH+RH. L'aumento del numero di operazioni di surriscaldamento ha lo stesso effetto positivo dell'aumento della temperatura massima, senza richiedere però materiali più avanzati. Tuttavia, l'incremento dei costi di investimento causato dall'adozione di un ulteriore RH è molto sensibile, in quanto comporta l'introduzione di importanti componenti ad alta temperatura (fasci tubieri, corpi di turbina, piping, ecc.). Il passaggio dalla convenzionale soluzione *single reheat* (SH+RH) a quella *double reheat* (SH+RH+RH) non è pertanto scontato, tenendo anche conto del fatto che l'aumento delle temperature del vapore rende meno migliorativa l'utilizzazione di più risurriscaldamenti: la pratica del doppio RH è nota e utilizzata da molti decenni, ma anche in recenti realizzazioni ad alta tecnologia e ad alto rendimento si è ritenuto, per motivi di ottimizzazione economica, di utilizzare un solo risurriscaldamento

Assetto di una moderna centrale

Tenendo conto di quanto precedentemente riportato, la **fig. 11** illustra la configurazione impiantistica di una moderna centrale a vapore; la configurazione è relativa a un ciclo supercritico con doppio risurriscaldamento.

Sono presenti tre rigeneratori di bassa pressione e quattro di alta; fra di essi è interposto il degasatore che, oltre a fungere da scambiatore rigenerativo (miscelando acqua e vapore a una pressione intermedia dell'ordine di 5-7 bar), svolge l'importante compito di separare i gas disciolti nel flusso d'acqua, provenienti da rientri di aria nelle zone dell'impianto a pressione subatmosferica. I gas disciolti, in particolare l'ossigeno, svolgerebbero un'azione fortemente corrosiva ad alta temperatura, e vengono pertanto rimossi da un flusso di vapore di stripping che fluisce in controcorrente rispetto all'acqua di alimentazione nella torretta del degasatore; i gas sono poi dispersi in ambiente. La turbina a vapore, pur disposta su un unico albero, è divisa in più corpi, con sdoppiamento del flusso a bassa pressione (v. oltre). È anche

fig. 11. Configurazione impiantistica di una centrale a vapore (LP, Low Pressure; HP, High Pressure; IP, Intermediate Pressure; VHP, Very High Pressure).

presente una turbina dedicata all'azionamento della pompa di alimentazione principale: tale disposizione consente una riduzione della potenza delle macchine elettriche (e delle perdite connesse), ma soprattutto semplifica la regolazione della portata d'acqua circolante. Nella parte in alto di fig. 11 sono illustrati gli organi disposti lungo la linea dell'aria comburente e dei gas combusti, e cioè i due ventilatori per la circolazione aria/fumi (uno premente e uno aspirante, per mantenere la camera di combustione a una pressione pari a quella atmosferica), lo scambiatore rigenerativo che riscalda l'aria comburente, sottraendo calore ai gas combusti, i dispositivi di disinquinamento (rimozione ossidi di azoto → SCR, Selective Catalitic Reduction; rimozione polveri → ESP, Electro Static Precipitator; rimozione ossidi di zolfo → FGD, Flue Gas Desulphuration), illustrati più avanti.

Non sono invece presenti alcuni dei numerosi impianti ausiliari che fanno parte di una centrale, quali, per esempio, il sistema di circolazione dell'acqua di raffreddamento del condensatore con eventuali torri evaporative, i sistemi di trattamento del carbone, incluse la macinazione, il trasporto, ecc., l'impianto di demineralizzazione dell'acqua di reintegro del ciclo, i sistemi di trattamento dei reagenti e degli effluenti dei sistemi di disinquinamento, e altri ancora, la cui analisi esula dagli scopi di questa trattazione.

La turbina a vapore

Nelle centrali termoelettriche a vapor d'acqua, la macchina fondamentale è la turbina a vapore, in cui, con l'espansione del vapore stesso, l'entalpia viene convertita in lavoro meccanico. Una grande turbina a vapore è costituita da un numero molto elevato di stadi a flusso assiale; si ricorda che ciascuno stadio comprende una palettatura fissa (statore) e una mobile (rotore): si definisce inoltre stadio ad azione uno stadio in cui tutta l'espansione avviene nelle pale statoriche, per cui la pressione a monte e a valle della schiera rotorica è uguale; in uno stadio a reazione, viceversa, il salto di pressione è ripartito fra la schiera statorica e quella rotorica. Il principale vantaggio delle soluzioni ad azione consiste nella possibilità di elaborare maggiori salti entalpici rispetto agli stadi a reazione, a pari velocità periferica; per contro, gli stadi a reazione consentono più elevati rendimenti. Alcuni numeri adimensionali definiscono le caratteristiche degli stadi assiali:

$$N_S = \omega \,\frac{\sqrt{V_{ex}}}{\Delta h_{is}^{3/4}}; \quad D_S = D/\frac{\sqrt{V_{ex}}}{\Delta h_{is}^{1/4}}; \quad VR = \frac{V_{ex}}{V_{in}}$$

dove N_S è il numero di giri specifico, D_S il diametro specifico, VR il rapporto di espansione volumetrico; Δh_{is} è il salto entalpico isoentropico per unità di massa, V_{ex} e V_{in} sono le portate volumetriche all'uscita e all'ingresso, sempre nel caso di espansione isentropica, ω è la velocità di rotazione e D il diametro medio tra base e apice di una pala. Data una certa velocità di rotazione, che nelle grandi macchine è imposta dall'accoppiamento diretto con l'alternatore (3.000 giri/minuto per reti a 50 Hz e 3.600 giri/minuto per reti a 60 Hz), e data una massima velocità periferica ammissibile ($u=\omega \cdot D/2$), in funzione dello sforzo centrifugo sopportato dai materiali di cui sono costituiti le pale e i dischi su cui le macchine sono calettate (sforzo che è proporzionale a u^2), ne consegue un massimo salto entalpico Δh_{is} che può venire elaborato da uno stadio proporzionale a $u^2/2$, attraverso un coefficiente K_{is} (coefficiente di carico), il quale può variare entro limiti piuttosto ristretti, da 2 a 5, per un corretto dimensionamento fluidodinamico dello stadio stesso. Con i materiali metallici e con la tecnologia attuale, i massimi salti entalpici sviluppabili da uno stadio sono dell'ordine di 100-150 kJ/kg, contro salti complessivi dell'ordine di 1.500 kJ/kg resi disponibili dal ciclo termodinamico; ciò indicherebbe la necessità di utilizzare almeno dieci stadi, ma in realtà è necessario un numero molto maggiore, principalmente legato all'enorme variazione del volume specifico del vapore durante l'espansione, che aumenta di circa 3.000 volte tra ingresso e uscita. A riguardo:

- il parametro VR non può ragionevolmente superare il valore di 1,5-1,7 per uno stadio, per non imporre forti variazioni delle velocità e soprattutto per restare in un campo di funzionamento subsonico (i fenomeni d'urto legati a flussi supersonici influenzano negativamente il rendimento);
- la necessità di mantenere il diametro specifico entro valori ottimali per conseguire un buon rendimento imporrebbe di usare diametri più piccoli per piccole portate volumetriche, a pari velocità di rotazione ω, salti entalpici minori e quindi scelta che comporterebbe un elevato numero di stadi nelle sezioni di alta pressione.

Alla stessa conclusione si perviene analizzando il numero di giri specifico; quest'ultimo parametro è particolarmente importante, perché influenza notevolmente il rendimento di uno stadio: a bassi N_S uno stadio risulta avere una pala di piccola altezza rispetto al diametro, e ciò comporta elevate perdite per flussi secondari (indotti dalla presenza delle superfici della cassa e del mozzo) e per trafilamenti nei giochi tra le pale in rotazione e la cassa; a N_S eccessivamente elevati corrispondono invece pale molto lunghe rispetto al diametro, in cui la variazione di velocità periferica tra base e apice non consente di adottare triangoli delle velocità ottimali lungo tutta l'estensione radiale della pala.

In una turbina a vapore non è di fatto possibile dimensionare tutti gli stadi (dal primo all'ultimo) con N_S vicini ai valori ottimali (tra 0,15 e 0,35 per ottenere rendimenti elevati). La portata volumetrica è molto più elevata di quanto corrisponde a tale intervallo. Va puntualizzato che la portata in massa delle turbine a vapore degli

impianti tradizionali in realtà diminuisce nel proseguire dell'espansione, per effetto degli spillamenti rigenerativi (la portata massica all'ultimo stadio è di solito il 55-60% di quella al primo stadio); nelle turbine a vapore per cicli combinati si verifica invece la tendenza opposta, a causa dell'introduzione del vapore generato alle pressioni inferiori, e ciò rende più delicati i problemi relativi alla variazione di portata volumetrica; in definitiva, nelle turbine a vapore occorre, oltre ad adottare un numero di stadi molto elevato (30-40 e più), suddividere il flusso di vapore a media o bassa pressione su due o quattro (qualche volta sei) turbine, poste in parallelo ma calettate sullo stesso albero (sdoppiamento dei flussi).

Nell'ultimo decennio, la tecnologia delle turbine a vapore, a grandi linee consolidata sin dagli anni Sessanta in cui sono stati realizzate con successo unità da 600-800 MW_e, ha visto l'affermarsi di significativi progressi nella realizzazione delle palettature, a seguito di una migliore comprensione delle cause di perdite nei canali delle macchine, resa possibile dallo sviluppo della fluidodinamica computazionale e dell'affinamento della conoscenza dello stato di sollecitazione meccanica e termica nelle pale, anch'esso conseguito con metodologie numeriche.

Gli avanzamenti nelle turbine a vapore sono identificabili in tre ordini di provvedimenti: incremento dell'altezza delle pale di bassa pressione; utilizzo di stadi a elevato grado di reazione, anche nei corpi di alta e media pressione; utilizzazione sempre più diffusa di pale con profili tridimensionali.

Per quanto attiene al primo punto, si segnala, come significativo esempio dell'evolversi della tecnologia, lo sviluppo di una pala da 1.219 mm (48″) di acciaio, da montarsi su un diametro alla base di 1.880 mm, con un rapporto fra i diametri apice/base pari a quasi 2,3 (**fig. 12**); l'area di efflusso è di circa 12 m^2, con conseguente riduzione della velocità di uscita dalla macchina e con diminuzione delle perdite legate all'energia cinetica di scarico. Per il secondo punto, si segnala che anche i costruttori più affezionati alla soluzione ad azione (impulse) stanno progressivamente adottando soluzioni a elevato grado di reazione, nonostante ciò richieda l'utilizzo di un numero di stadi più elevato (circa doppio: il K_{is}, sopra definito, diminuisce indicativamente da 4 a 2, passando da uno stadio ad azione a uno con grado di reazione 0,5); è così possibile, nelle più recenti realizzazioni, ottenere rendimenti adiabatici molto elevati, fino al 94-95%, nei corpi di alta e media pressione.

Il generatore di vapore

Il generatore di vapore non viene qui trattato nella sua generalità; ci si limita ad alcune puntualizzazioni sui generatori delle grandi centrali supercritiche, assai differenti da altre tipologie di generatori utilizzati nel settore industriale non solo per le dimensioni ma anche per il tipo di progetto.

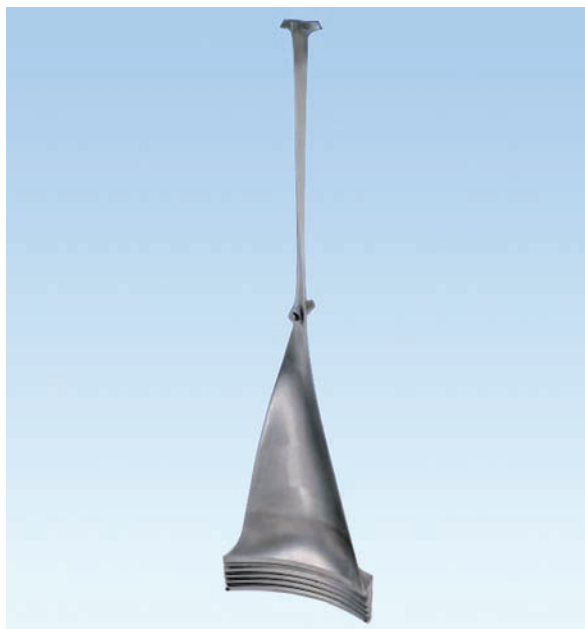



fig. 12. Pala rotorica dell'ultimo stadio di una turbina a vapore (per cortesia Gepower).

Il generatore di vapore è il componente in cui si realizza la combustione con il trasferimento del calore dai gas combusti al fluido che percorre il ciclo termodinamico, cioè l'acqua nelle sue fasi di riscaldamento del liquido, evaporazione (anche a pressione supercritica), surriscaldamento (inteso come SH e 1 o 2 RH). La struttura generale di un grande generatore è riportata in **fig. 13**. Nella camera di combustione (in basso, a sinistra), il combustibile, addotto ai bruciatori da appositi sistemi di movimentazione (un sistema pneumatico nel caso del polverino di carbone), reagisce con l'aria comburente proveniente dalle casse d'aria (windbox), spinta da un ventilatore e preriscaldata da uno scambiatore rigenerativo (v. oltre). Nella camera di combustione la fiamma raggiunge un'elevata temperatura (oltre 2.000 °C) e irraggia calore verso le pareti, che sono rivestite dalle tubazioni in cui fluisce il vapore in transizione di fase. I numerosissimi tubi che costituiscono l'evaporatore (così chiamato anche nel caso supercritico, sebbene non esista una vera e propria ebollizione con due fasi differenti) sono quindi disposti a isolare la zona più calda dall'ambiente esterno, mediante le cosiddette pareti membranate (tubi uniti da lamiere saldate). I coefficienti di scambio del vapore all'interno dei tubi sono molto elevati e risultano determinanti per mantenere la parete metallica a una temperatura prossima a quella del vapore stesso (circa 400 °C, valore sostenibile anche da acciai al carbonio non particolarmente

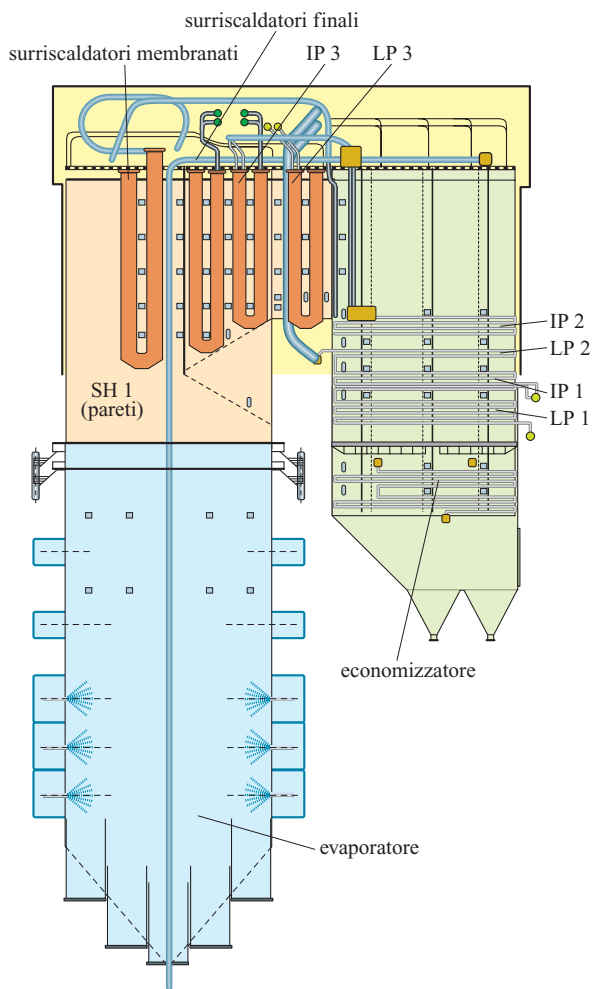



fig. 13. Schema di un grande generatore di vapore supercritico.

costosi), pur in presenza di gas combusti a temperatura molto elevata.

Quando i gas abbandonano la zona di combustione (in alto in fig. 13) sono a temperature più moderate (circa 1.000 °C) e incontrano i surriscaldatori; i vari scambiatori di calore non sono disposti in controcorrente, ma adottano una disposizione finalizzata a limitare la temperatura di parete delle tubazioni. Gli scambiatori che costituiscono l'SH e gli RH (due RH in fig. 13) sono disposti in modo da minimizzare l'impiego di materiali atti a sopportare temperature molto elevate (e quindi particolarmente costosi) in corrispondenza delle massime temperature del vapore. Ogni SH/RH è suddiviso in almeno due scambiatori, per interporre un attemperatore, dove viene iniettata dell'acqua allo scopo di operare un controllo preciso della temperatura finale del vapore surriscaldato, evitando così il raggiungimento di condizioni critiche per la resistenza del materiale. Successivamente i gas combusti, ormai a temperatura moderata (400-450 °C), subiscono un raffreddamento finale fino a circa 350 °C nell'economizzatore, uno scambiatore che riscalda l'acqua di alimentazione dalla condizione di ingresso nel generatore (uscita dai preriscaldatori rigenerativi) a quella di incipiente evaporazione. A questo punto i fumi non sono più in grado di cedere calore al fluido (acqua/vapore), ma vengono ulteriormente raffreddati in uno scambiatore rigenerativo in cui cedono calore all'aria comburente, portandosi alla temperatura finale di circa 120-150 °C (non è conveniente spingersi a temperature inferiori, in quanto si verificherebbe la deposizione di condense acide, determinate dalla presenza di zolfo nel combustibile. Questi scambiatori (non visibili in fig.13) sono spesso della tipologia Ljungstrom e consistono in una matrice metallica permeabile al flusso gassoso (pacchetti di lamierini ondulati) mantenuta in lenta rotazione: la matrice si riscalda passando a contatto con i gas combusti, raffreddandoli, e quindi cede calore all'aria quando, nella rotazione, viene a contatto con essa.

La circolazione dell'acqua/vapore nella sezione evaporativa del generatore di vapore è necessariamente di tipo forzato (*once-through)* nei generatori supercritici, in cui non esiste una coesistenza delle fasi liquido e vapore: l'acqua viene inviata in numerosissimi tubi disposti in parallelo, alla fine dei quali è avvenuta la completa evaporazione; il vapore è poi raccolto in un collettore e inviato all'SH; questa disposizione è molto semplice, ma si possono verificare picchi non facilmente controllabili della temperatura di parete dei tubi, qualora a questi non pervenga contemporaneamente la corretta quantità di liquido: se un solo tubo non venisse energicamente raffreddato dall'acqua in fase di evaporazione, esso arriverebbe a temperature insostenibili (con conseguente catastrofica rottura), a causa dell'elevatissima temperatura dei gas nella camera di combustione.

Questa criticità può essere eliminata (o ridotta drasticamente) solo nel caso di generazione di vapore a pressioni più moderate e inferiori a quella critica, adottando due diverse filosofie progettuali.

La caldaia a tubi di fumo. Essa presenta gas combusti che fluiscono all'interno dei tubi annegati in una 'piscina' di acqua in ebollizione; questa disposizione non è però compatibile con pressioni elevate e quindi non è assolutamente applicabile ai generatori di vapore delle centrali, mentre ha grande diffusione per la generazione di vapore industriale a pressioni dell'ordine di 10-15 bar.

La caldaia a ricircolazione del vapore. Funziona con acqua che giunge a un corpo cilindrico (drum) in cui si ha coesistenza tra acqua e vapore, passa attraverso un tubo discendente (downcomer) a un collettore inferiore e risale al corpo cilindrico attraverso tubi ebollitori (**fig. 14**); la parte di fluido evaporata viene raccolta nella parte alta del corpo cilindrico e da questo esce quindi vapore saturo. Con questa soluzione viene scongiurata la possibilità di surriscaldamenti localizzati; il vapore

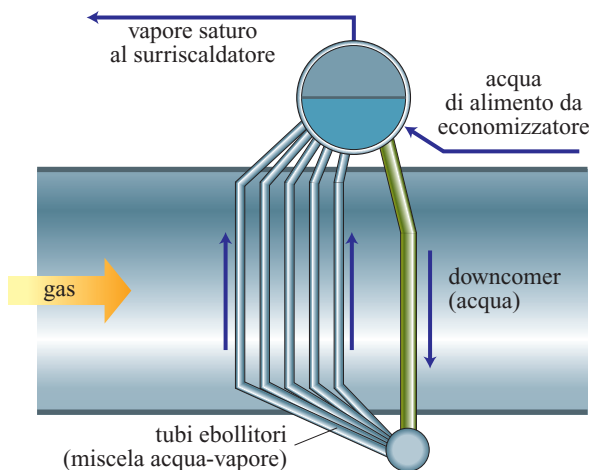



fig. 14. Schema di circolazione in un evaporatore con corpo cilindrico.

uscente è certamente saturo (a meno di un indesiderato trascinamento di gocce, minimizzato da appositi separatori) in ogni condizione di funzionamento, e ciò regolarizza le operazioni dei surriscaldatori. Il sistema si basa sulla differenza di densità tra liquido e vapore ed è quindi applicabile solo a sistemi bifase, escludendo non solo processi supercritici, ma anche quelli a pressioni troppo vicine a quella critica (non si superano mai 170 bar). La circolazione può essere naturale, anche se in alcuni casi si utilizza una pompa di circolazione.

Il rendimento di un generatore di vapore (η_{GV}) è il rapporto tra la potenza termica effettivamente trasferita al fluido da riscaldare e la potenza termica del combustibile (portata per potere calorifico, solitamente inferiore, PCI). Si può valutare (anche sperimentalmente) η_{GV} in modo indiretto, come complemento a 1 della somma delle perdite. Le perdite sono di varia natura: incompleto recupero termico dai gas combusti, connesso al rilascio in ambiente di prodotti di combustione ancora caldi; imperfetto isolamento termico delle pareti del generatore (impropriamente, perdite per irraggiamento); rilascio di incombusti, ovvero incompleto sfruttamento dell'energia chimica del combustibile; rilascio di altre sostanze ad alta temperatura, per esempio le ceneri di carbone raccolte sul fondo della caldaia. Il primo tipo di perdita è certamente più importante in termini quantitativi.

Per ottenere un elevato rendimento occorre che la temperatura dei gas di scarico sia quanto più bassa possibile (per esempio utilizzando uno scambiatore Ljungstrom) e che sia adottato un corretto rapporto in massa tra aria e combustibile. Tale rapporto deve essere superiore a quello stechiometrico, in modo da non avere una quantità significativa di incombusti che, oltre a peggiorare il rendimento, rappresentano sostanze inquinanti assai pericolose (monossido di carbonio, idrocarburi incombusti). Tuttavia un'eccessiva quantità di aria comporterebbe una crescita della perdita per rilascio di gas caldi nell'ambiente, in quanto se ne aumenterebbe la portata massica: la regolazione ottimale della quantità di aria utilizzata, relativamente al combustibile, è quindi un fattore determinante per le prestazioni di un generatore di vapore, in termini sia energetici sia ambientali. I grandi generatori di vapore delle centrali termoelettriche possono raggiungere rendimenti dell'ordine del 94-95%.

In termini di evoluzione tecnologica, le attenzioni dei progettisti negli ultimi decenni sono state maggiormente concentrate sull'abbattimento degli inquinanti (v. oltre), con interventi a livello di bruciatori, di strutturazione dei flussi d'aria, di integrazione con i dispositivi di rimozione (SCR e altri), e sui materiali per i surriscaldatori, in grado di resistere a temperature del vapore superiori a 600 °C. Va anche citato qualche interessante progetto di razionalizzazione del lay-out complessivo di disposizione della caldaia, dalla classica disposizione a due passaggi della fig. 13 a quella a torre (o singolo passaggio), a quella orizzontale, assai innovativa.

Condensatori

I condensatori devono smaltire nell'ambiente una grande quantità di calore nell'unità di tempo, pari o di poco superiore alla potenza elettrica della centrale; ciò impone l'utilizzazione di grandissime portate del fluido che sottrae calore al vapore condensante, fluido per il quale sono possibili tre alternative: acqua di un fiume o del mare, aria ambiente, corrente di acqua refrigerata a contatto con un flusso di aria ambiente. I dispositivi utilizzati sono di tre tipi.

Scambiatori acqua-vapore. In essi l'acqua di fiume o di mare (o anche l'acqua refrigerata da uno scambiatore acqua-aria) realizza la condensazione del vapore; nel caso di un circuito 'aperto' (acqua di fiume o di mare), l'acqua viene prelevata e poi reimmessa nel suo bacino naturale, a temperatura più elevata, da apposite pompe di circolazione.

Scambiatori aria-vapore. Sono condensatori raffreddati direttamente dall'aria ambiente con un processo convettivo e sono detti scambiatori a secco per differenziarli dalle torri evaporative di seguito menzionate.

Torri evaporative. Servono per raffreddare in un circuito semichiuso l'acqua riscaldata da uno scambiatore come quello al primo punto; nella torre evaporativa l'acqua cede calore all'aria ambiente anche con scambio di massa.

In linea di principio, la prima soluzione, cioè lo scambiatore acqua-vapore, costituisce la soluzione più efficiente e più economica ed è peraltro quella più frequentemente adottata nelle grandi centrali. Infatti l'acqua, rispetto all'aria, presenta eccellenti caratteristiche di scambio termico (a pari velocità e diametri di passaggio, l'acqua presenta un coefficiente convettivo pari

a 500 volte quello dell'aria) e pertanto consente la realizzazione di scambiatori di calore relativamente compatti e poco costosi. L'ottimizzazione tecnica ed economica dello scambiatore porta quindi a soluzioni con una limitata differenza di temperatura tra acqua e condensa, come già sottolineato parlando dell'influenza della pressione di condensazione sulle prestazioni del ciclo. Dal punto di vista costruttivo, la soluzione impiegata è quella degli scambiatori a fascio tubiero. Considerando quindi il costo di investimento relativamente contenuto che indirizza verso soluzioni con piccoli ΔT e basse pressioni di condensazione, la minore variabilità stagionale della temperatura delle acque piuttosto che dell'aria, la relativamente limitata richiesta di potenza per far muovere l'acqua, si comprende come la condensazione a circuito aperto consenta le migliori prestazioni d'impianto. Esistono tuttavia alcune significative limitazioni all'impiego di soluzioni a circuito aperto: l'acqua è prelevata da fonti naturali come fiumi, laghi o mari; la centrale deve essere realizzata in loro prossimità, spesso in luoghi di valore paesaggistico e naturalistico, e ciò pone gravi limitazioni alla reperibilità di siti adatti, soprattutto in paesi densamente popolati; la restituzione dell'acqua all'ambiente comporta una problematica di inquinamento termico, che spesso non era stato preso in considerazione al momento della progettazione degli impianti (specie per quelli più vecchi).

Questi problemi limitano le zone adatte alla costruzione di un nuovo impianto, in quanto la somma degli effetti di due centrali elettriche può superare localmente i limiti imposti: studi e associazioni ambientaliste hanno evidenziato già da tempo la dannosità dello scarico di acque calde, con alterazioni dell'ecosistema preesistente; sono pertanto in vigore leggi che regolamentano lo scarico di acque calde e quindi influiscono sulla progettazione della centrale.

A fronte di queste limitazioni, e per svincolare la ricerca di siti con disponibilità di grandissime quantità di acqua, assume concretezza l'ipotesi tecnica di utilizzare condensatori raffreddati ad aria (scambiatori a secco); l'impegno di una simile soluzione in termini progettuali, impiantistici e di prestazioni è rilevante, in relazione alle basse capacità di scambio termico dell'aria (quindi alla necessità di grandi superfici di scambio) e alla potenza richiesta dai ventilatori per far muovere l'aria. Le enormi portate volumetriche di aria richiedono grandissime sezioni di passaggio (un gruppo da 600 MW_e richiede circa 50.000 m^3/s di aria: a una velocità di 2,5 m/s corrispondono 20.000 m^2, una superficie pari a quella di tre campi da calcio), con problemi non solo di occupazione di spazio, ma soprattutto di tenuta di vuoto (i rientri di aria comportano un aumento della pressione allo scarico della turbina) e di formazione di ghiaccio (con rottura dei tubi). Nonostante queste difficoltà, l'offerta di condensatori ad aria è assai ampia ed è per lo più concentrata su soluzioni modulari 'a capanna', con ventilazione forzata alla mandata dello scambiatore (*forced draft*), il quale è costituito da pacchi di tubi alettati disposti in verticale. La soluzione a secco è particolarmente diffusa per la sezione a vapore dei cicli combinati, caratterizzata da potenze da smaltire inferiori rispetto a quelle degli impianti con caldaia a combustione.

Per questi ultimi è comunque più frequente l'impiego di torri evaporative che, a fronte di consumi di acqua non nulli ma assai ridotti rispetto ai sistemi aperti, consentono notevoli risparmi rispetto alle soluzioni a secco. Le torri evaporative (**fig. 15**) sono scambiatori di calore aria-acqua a contatto diretto, dove cioè i due fluidi non sono separati da una parete fisica (tubo), ma possono interagire anche dal punto di vista dello scambio di massa: una parte, seppur piccola, dell'acqua evapora fino a portare l'aria in condizioni di saturazione; i due fluidi si muovono in controcorrente e pertanto nello scambio termico l'aria si riscalda a contatto con l'acqua più calda, aumentando nel contempo e progressivamente la quantità di acqua che può essere fatta evaporare nell'aria. Il flusso di acqua pertanto si raffredda perché cede calore sensibile all'aria, ma soprattutto perché cede all'acqua che evapora il calore latente di evaporazione. Il limite inferiore del raffreddamento dell'acqua è quello dell'aria ambiente in condizioni corrispondenti alla temperatura del bulbo umido; al contrario, in uno scambiatore a secco il limite

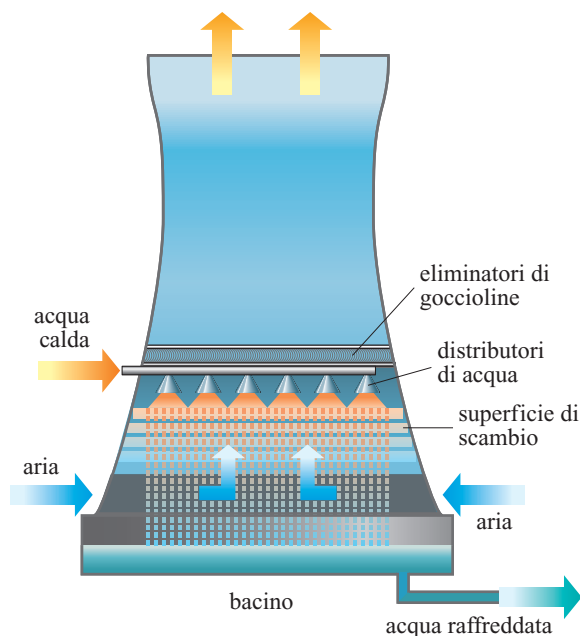



fig. 15. Schema di una torre evaporativa a circolazione naturale dell'aria, soluzione usata per le grandi centrali (Hamon).

inferiore è dato dalla temperatura del bulbo secco, che nelle condizioni di massimo carico estivo è notevolmente superiore a quella del bulbo umido. Le torri evaporative sono quindi in grado di assicurare temperature di condensazione più contenute rispetto ai sistemi a secco, e ciò vale soprattutto nelle condizioni di esercizio più gravose.

Il consumo di acqua di una torre evaporativa è enormemente ridotto rispetto ai sistemi aperti: si pensi che 1 kg di acqua in una torre asporta una quantità di calore corrispondente a quella di evaporazione (2.500 kJ/kg) contro circa 30 kJ/kg dei sistemi aperti. Nella realtà il consumo di acqua risulta però più elevato (circa il doppio), perché occorre non solo reintegrare l'acqua evaporata e dispersa in atmosfera, ma anche quella allontanata con il cosiddetto *blowdown* necessario per mantenere una concentrazione accettabile di sostanze solide (calcare, sali) nell'acqua in circolazione. La portata di aria risulta assai limitata rispetto a un sistema a secco, perché la variazione di entalpia dell'aria umida è aumentata del contributo del calore latente legato alle diverse quantità di vapore presenti tra ingresso e uscita. Alla minore portata d'aria corrisponde inoltre una minore occupazione di spazio e, in linea di principio, un minor consumo di energia da parte dei ventilatori, quando presenti.

Le torri evaporative non sono però esenti da problemi legati alla proliferazione di batteri nell'ambiente caldo e umido, in particolare di *Legionella pneumophila*, assai pericolosa per la salute, e alla formazione del cosiddetto 'pennacchio' (condensazione dell'acqua contenuta nel flusso di aria umida all'uscita, a contatto con l'aria esterna più fredda). Quest'ultimo fenomeno, indesiderato sia per motivi estetici che per le ricadute al suolo di goccioline d'acqua, può venire efficacemente contrastato con diverse soluzioni tecnologiche (per esempio, mediante miscelamento con aria ambiente riscaldata in una sezione a secco della torre), a fronte di un aumento non trascurabile dei costi di investimento.

Rimozione degli inquinanti

Nelle centrali termoelettriche alimentate a combustibili fossili il tema del contenimento delle emissioni di inquinanti gassosi è di importanza fondamentale. L'efficienza energetica e il basso costo del kWh prodotto non sono oggi requisiti sufficienti a garantire il successo di un investimento nel settore elettrico, se non si tiene in primaria considerazione l'aspetto ambientale. Ciò vale per tutti i combustibili, soprattutto per il carbone, che è considerato un combustibile sporco e inquinante; ciò però non è vero qualora si adottino le migliori tecnologie disponibili (BAT, Best Available Technologies), che sono pertanto della massima importanza nella progettazione e nell'esercizio delle centrali.

I principali inquinanti presenti nei prodotti di combustione delle centrali a carbone sono gli ossidi di azoto noti come NO_x (monossido di azoto NO, forma prevalente in sede di combustione, e biossido di azoto NO_2, forma in cui sono convertiti in atmosfera), gli ossidi di zolfo (SO_2 e, in proporzione molto minore, SO_3) e le polveri (tutte le particelle solide di varia composizione chimica e granulometria). Le emissioni di tali inquinanti (intesi come NO_2 per gli NO_x e SO_2 per gli ossidi di zolfo) sono generalmente espresse in mg/Nm^3 nei gas secchi al 6% di O_2 (3% per i combustibili liquidi o gassosi).

I valori di riferimento delle emissioni di una grande centrale a carbone, per la normativa europea 2001/80/CE che entrerà in vigore il 1° gennaio 2008, sono 200 mg/Nm^3 per NO_2 e SO_2 e 30 mg/Nm^3 per le polveri. Trattasi di valori molto restrittivi: basti pensare che per rispettare il limite di 200 mg/Nm^3 di SO_2 in assenza di sistemi di depurazione dei fumi occorrerebbe usare un carbone con un tenore di zolfo inferiore allo 0,1% circa (di ben rara reperibilità), o alternativamente usare un carbone con l'1% di zolfo con un sistema di desolforazione in grado di catturare almeno il 90% dell'SO_2 presente nei fumi (i carboni commerciali hanno contenuti di zolfo che possono variare per lo più tra lo 0,5 e il 4%). Si tenga anche presente che vengono spesso imposti, a livello locale e specialmente per gli ossidi di azoto, livelli di emissioni anche più restrittivi.

La rimozione degli inquinanti avviene in generale con due metodologie: quelle primarie, che fanno in modo che l'inquinante non si formi, e quelle secondarie, che ne prevedono la rimozione dai gas combusti. Per le polveri e gli ossidi di zolfo non esistono tecnologie primarie economicamente proponibili, per cui sarà esaminata solo la loro rimozione, mentre per gli ossidi di azoto sono possibili ambedue le strade (o meglio sono necessarie entrambe).

Combustori a basse emissioni di NO

L'NO è prodotto nella combustione tramite due meccanismi fondamentali:

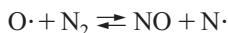
- dissociazione e successiva ossidazione per via termica (ossia favorita dalle alte temperature) dell'azoto molecolare (N_2) contenuto nell'aria (*thermal NO*);
- generazione dall'azoto presente nel combustibile non in forma molecolare, ma legato chimicamente in forma di ciano- e ammino-composti che, a elevata temperatura, danno origine a specie quali NH_3 e HCN e quindi NO (*fuel-bound NO*).

Per un combustibile come il carbone che contiene quantità non trascurabili di azoto, le produzioni di thermal NO e di fuel-bound NO sono comparabili e dipendono dalla composizione del combustibile; entrambe sono fortemente condizionate dalla temperatura della fiamma, ma i fuel-bound vengono prodotti a temperature molto basse rispetto a quelle presenti in camera di

combustione, per cui è estremamente difficile contrastarne la formazione. Per gli NO termici, le tre principali reazioni coinvolte sono (teoria di Zel'dovich estesa):

$$O\cdot + N_2 \rightleftarrows NO + N\cdot$$

$$N\cdot + O_2 \rightleftarrows NO + O\cdot$$

$$N\cdot + OH \rightarrow NO + H\cdot$$

Le prime due reazioni sono reversibili, mentre la terza è praticamente tutta spostata a destra. La concentrazione di NO nei prodotti di combustione è sempre molto diversa da quella di equilibrio, e le linee guida da seguire per ottenere emissioni accettabili di NO_x limitandone la formazione in sede di combustione, possono essere così riassunte:

- ridurre i tempi di permanenza, operazione difficilmente attuabile nei generatori di vapore e nelle camere di combustione anche di turbine a gas;
- ridurre la concentrazione di N_2 anche se per la combustione in aria questa considerazione è irrilevante, poiché la concentrazione di azoto in camera di combustione è comunque estremamente elevata;
- ridurre la concentrazione di O_2 in vicinanza della fiamma: ciò è possibile con una combustione ricca. Poiché questa comporta alte emissioni di CO e altri incombusti è necessario far seguire una forte diluizione con aria per ottenerne l'abbattimento e quindi il completamento della combustione; questo approccio, noto come staged combustion, è uno dei criteri principali perseguiti nei combustori a basse emissioni;
- diminuire la temperatura di equilibrio della fiamma, aggiungendo un inerte al comburente o al combustibile, che non reagisce e diluisce la fiamma raffreddandola; quali inerti si usano acqua o vapore, la cui aggiunta causa tuttavia una drastica diminuzione del rendimento della caldaia, oppure gli stessi prodotti di combustione: in quest'ultimo caso si parla di EGR (Exhaust Gas Recirculation), una misura efficace per ridurre gli NO_x, che però comporta un aumento della portata di gas circolante in caldaia costituito da aria comburente più gas ricircolati, e di conseguenza un aumento delle sue dimensioni, delle superfici di scambio e del costo. L'EGR deve essere quindi utilizzato con moderati rapporti di ricircolazione ed è da solo insufficiente a garantire forti riduzioni delle emissioni. Un altro modo per ridurre la temperatura della fiamma consiste nel condurre la combustione in condizioni non stechiometriche, sia con una combustione povera (l'aria in eccesso non partecipa alla combustione e si comporta a tutti gli effetti come un inerte, riducendo pertanto il rendimento della caldaia e aumentandone le dimensioni), sia con una combustione in eccesso di combustibile, che fa ricadere nel punto precedente (riduzione della concentrazione di O_2).

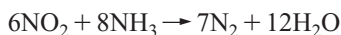
La *staged combustion* risulta essere la tecnologia più interessante per la riduzione degli NO_x in sede di combustione, abbinando i due approcci suggeriti dalla formulazione di Zel'dovich. Una delle modalità con cui viene attuata con maggiore successo è il reburning: si ha inizialmente una combustione in condizioni molto prossime a quelle stechiometriche, che produce NO_x in quantità inferiori rispetto alla normale combustione in eccesso d'aria; viene quindi iniettata un'ulteriore quantità di combustibile (indicativamente il 10% di quello totale), in modo da creare un'atmosfera riducente che consuma l'NO precedentemente formatosi e ancora chimicamente attivo, convertendolo in N_2 (reburning). Questa seconda combustione è però accompagnata da una larga produzione di incombusti (soprattutto CO) che viene successivamente ossidata con un'ulteriore iniezione di aria (OFA, Over Fine Air); in pratica, in nessuna zona si ottiene il picco di temperatura della normale combustione in eccesso di aria; l'effetto della minore temperatura di picco si somma a quello riducente nella zona di reburning, particolarmente utile per la riduzione dei fuel-bond NO. Questo meccanismo è ripetuto in scala più piccola in bruciatori a basse emissioni che riprendono la stessa sequenza di combustione a stadi, applicandola alla fiamma stessa: attorno alla zona centrale, con combustione circa stechiometrica, si realizza un'iniezione secondaria di combustibile con effetto riducente, seguita da un'iniezione di aria secondaria per l'ossidazione finale, introdotta dall'anello più esterno del bruciatore. Queste misure non sono in linea generale sufficienti a garantire emissioni di NO_x ai livelli richiesti dalle normative più stringenti (soprattutto con il carbone, per il contribuito dei fuel-bond NO), in quanto si può parlare di efficienze di riduzione dal 50 al 70% rispetto a combustori convenzionali. Pertanto, nelle centrali maggiormente ecocompatibili (le uniche di nuova costruzione proponibili nella Comunità Europea), è necessario ricorrere, parallelamente alle misure sopra citate, a sistemi di rimozione di NO_x dai gas di scarico.

Rimozione di NO_x

La rimozione di NO_x viene effettuata direttamente dai prodotti di combustione del generatore di vapore, tramite SCR: il processo viene attuato con l'iniezione di un elemento fortemente riducente, affinché si possano realizzare reazioni, appunto di riduzione, in ambiente ricco di O_2 come i gas combusti: infatti, la rimozione di CO, qualora necessaria (il che succede molto raramente), non richiede aggiunta di reagenti, poiché l'ossigeno richiesto per la conversione di CO in CO_2 è già presente nei fumi; è solo necessaria la presenza di un catalizzatore per accelerare le reazioni. Tale riducente

è individuato generalmente nell'ammoniaca, che in presenza di un opportuno catalizzatore dà luogo alle seguenti reazioni:

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$$

In pratica la reazione si ottiene spruzzando ammoniaca su una matrice ceramica a nido d'ape (honeycomb) o, più frequentemente, su una matrice metallica opportunamente corrugata; la matrice ha lo scopo di offrire un'ampia superficie di contatto tra i gas combusti che la attraversano e i metalli di cui è ricoperta, e che svolgono la funzione di catalizzatori (si tratta solitamente di pentossido di vanadio, V_2O_5, o triossido di tungsteno, WO_3). Le reazioni avvengono con la massima efficienza in un campo di temperatura dei gas attorno a 300-380 °C, ma con opportuni affinamenti dei catalizzatori è possibile allargare questo campo di funzionamento. Nelle grandi centrali a vapore con caldaie a carbone, la temperatura richiesta è coerente con quella di scarico dei gas dall'economizzatore.

L'utilizzazione di ammoniaca pura come riducente comporta problemi non trascurabili nello stoccaggio e nel trasporto di tale fluido, che è estremamente tossico, infiammabile, e richiede pressioni superiori ai 10-15 bar per restare liquido a temperatura ambiente; una possibile soluzione è data dall'utilizzazione di una soluzione idrata NH_4OH, liquida a pressione ambiente, ma che va fatta evaporare per l'iniezione con conseguente consumo energetico, oppure di urea ($(NH_2)_2CO$) che è trasportata allo stato solido e va poi diluita in acqua. L'urea è assai più sicura ma più costosa: è quindi più indicata per impianti relativamente piccoli (per esempio, impianti di cogenerazione) che per grandi centrali. I principi di funzionamento dell'SCR comunque non cambiano. I requisiti fondamentali e le problematiche di esercizio degli SCR sono:

- efficienza di conversione (percentuale di NO_x convertita in azoto), che dipende da composizione del catalizzatore, geometria ed estensione della superficie catalizzata, corretta e uniforme alimentazione di ammoniaca, temperatura operativa, che deve restare in un campo piuttosto ristretto; l'efficienza è generalmente compresa tra l'85 e il 90%; valori più elevati comportano costi maggiori;
- perdite di carico, dovute alla presenza della matrice catalizzata, da contenere per non aggravare i consumi dei ventilatori;
- *ammonia-slip* (quantità di ammoniaca non convertita nella reazione e quindi presente nei gas di scarico), che deve essere quanto più possibile ridotta per ovvi problemi di tossicità e per evitare reazioni successive dell'NH_3 che possono formare sostanze che provocano intasamento del catalizzatore (v. oltre);
- durata del catalizzatore, fattore determinante condizionato da numerosi parametri di esercizio (erosione dovuta al passaggio del gas e delle polveri in esso contenute, avvelenamento causato da particolari elementi come arsenico o vanadio contenuti nelle ceneri dei combustibili pesanti, plugging ovvero ostruzione o anche solo copertura del catalizzatore da parte di polveri, ceneri o prodotti di reazione indesiderati).

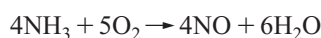
Le operazioni degli SCR sono rese quindi difficoltose dalla presenza di polveri e di ossidi di zolfo. Tenendo conto della contemporanea presenza di dispositivi atti a eliminare tali inquinanti (v. oltre), esistono tre possibili configurazioni di applicazione di SCR nel contesto della linea di trattamento dei fumi di una centrale.

High dust. Poiché l'SCR opera in presenza di polvere, occorre adottare sezioni di passaggio più ampie, con operazioni periodiche di pulizia con getti di aria o vapore; poiché l'SCR è soggetto alla formazione di solfati di ammonio, in quanto l'SO_2 è ancora presente, la sua vita utile è decisamente più breve che nelle altre due configurazioni e il catalizzatore va sostituito con una certa frequenza (3-5 anni), a discapito dei costi di esercizio; ciononostante questa è la configurazione di gran lunga più diffusa.

Low dust. Si impiega un precipitatore elettrostatico ad alta temperatura, anteposto all'SCR, le cui condizioni operative migliorano; i problemi si spostano però su quest'ultimo.

Tail end. Si eseguono filtrazione e desolforazione a bassa temperatura (risolvendo anche i segnalati problemi connessi alla presenza di SO_2) e si riportano i gas a circa 350 °C prima di farli pervenire all'SCR; l'ingente quantità di calore è in gran parte fornita da un processo rigenerativo, ma è comunque necessario un contributo dall'esterno per fornire la differenza di temperatura tra le due correnti gassose, indispensabile per il funzionamento dello scambiatore recuperativo. Questa è la configurazione migliore per i vari organi di trattamento gas, ma richiede grandi scambiatori di calore e consumi energetici addizionali, quindi presenta costi che sembrano superiori rispetto alla soluzione high dust.

I notevoli costi dell'SCR, sia in termini di investimento che di esercizio, fanno sì che venga talvolta proposto il processo SNCR (Selective Non Catalytic Reduction), che costituisce una soluzione assai più economica ma molto meno efficiente; si inietta ammoniaca nella corrente dei gas combusti, in assenza della matrice catalitica, eliminando quindi i costi relativi e i problemi operativi di cui sopra; per avere una cinetica sufficiente, la temperatura dei gas deve essere però attorno a 850-900 °C, a cui tuttavia la reazione:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

inizia a diventare significativa, con conseguenze disastrose sulla rimozione di NO. A temperature più elevate

(per esempio, 1.000 °C), potrebbe verificarsi addirittura un aumento di NO; pertanto, anche in condizioni ottimali, la soluzione SNCR è caratterizzata da un'efficienza di rimozione del 40-60%, in genere insufficiente per le applicazioni più esigenti in termini ambientali.

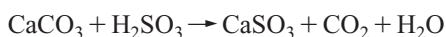
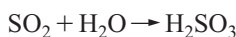
Rimozione dello zolfo

La rimozione dell'SO_2 (prodotto della combustione dello zolfo contenuto nel combustibile) è di notevole rilevanza, soprattutto nei casi in cui, come nelle caldaie a polverino di carbone, non sono proponibili metodi primari di abbattimento; si ricorda, al riguardo, che un abbattimento primario di SO_2, nel caso di combustione a letto fluido (850-870 °C), è realizzabile con addizione di sorbente a base di calcare nel letto fluido stesso (il sorbente è un elemento che, iniettato nei gas di scarico, reagisce con un inquinante assorbendolo); la tecnologia del letto fluido ha visto significative applicazioni con combustibili particolari (biomasse, combustibili derivati da rifiuti, lignite), ma è meno diffusa per il carbone di buona qualità, in quanto più costosa e priva di significativi vantaggi rispetto alle caldaie a polverino di carbone.

Per ottenere la rimozione dello zolfo, sono disponibili numerosissime tecnologie, una delle quali (*wet scrubbers*) copre almeno il 90% delle applicazioni; tutte le tecniche fanno riferimento a un sorbente in grado di reagire con l'SO_2 o con specie chimiche da esso derivate, a base di sodio, di magnesio o, molto più frequentemente, di calcio. Nei wet scrubber, in particolare, i fumi sono messi a contatto con soluzioni acquose di calcare, a temperature più basse possibile (ambiente) per favorire le reazioni di assorbimento, che possono essere così sintetizzate:

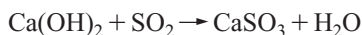
$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$CaCO_3 + H_2SO_3 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$CaSO_3 + 2H_2O + 1/2O_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Il contatto tra il gas e la soluzione acqua/calcare è nella maggior parte dei casi assicurato da uno spray della soluzione su un materiale di riempimento di vario tipo; il prodotto è quindi gesso o solfato di calcio idrato ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). La terza reazione è importante per avere un prodotto di buona qualità commerciale, per mantenere la miscela acquosa sufficientemente fluida e omogenea e per facilitare la successiva separazione tra acqua e gesso: la reazione richiede un buon apporto di ossigeno, che viene solitamente realizzato insufflando aria sul fondo dello scrubber. La tecnologia degli wet scrubber è pienamente collaudata, presenta significativi costi di investimento (anche se non superiori rispetto ad altre), ma soprattutto è in grado di ottenere un'elevata efficienza di rimozione, fino al 92-95%, indispensabile per consentire l'utilizzazione di carboni a tenore anche elevato di zolfo; l'efficienza di rimozione è condizionata dall'eccesso di sorbente presente (rapporto Ca/S), che deve essere superiore all'unità (1,1-1,2) per ottenere i valori più elevati.

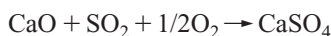
Una soluzione alternativa è costituita dai *dry scrubber*, in cui la soluzione è molto più densa e l'acqua è fatta evaporare a contatto con i fumi; un buon funzionamento di questo processo richiede calce idrata invece che calcare, più reattiva ma certamente più costosa; le principali reazioni sono:

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O$$

$$CaSO_3 + 2H_2O + 1/2O_2 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Le polveri di sorbente reagito e di gesso sono recuperate a valle dello scrubber con precipitatori elettrostatici o filtri a maniche (v. oltre); spesso si preferisce utilizzare un precipitatore elettrostatico anche prima del dry scrubber per recuperare separatamente le ceneri e non aggravare l'apporto di solidi nello scrubber.

Il gesso prodotto non è di qualità commerciale, e pertanto, a fronte di un costo di investimento inferiore, la tecnologia dry ha due significativi svantaggi (necessità di calce invece che calcare, prodotto non riutilizzabile) e un'efficienza di rimozione inferiore, seppur ancora piuttosto elevata (85-90%), il che giustifica il suo minor successo rispetto alla tecnologia wet.

Un ultimo sistema meritevole di segnalazione è l'iniezione di sorbente in caldaia; il sistema è relativamente semplice, ma scarsamente efficiente (50-70%), principalmente per i ridotti tempi di residenza. La finestra di temperatura per la massima reattività è attorno a 850-900 °C per la reazione:

$$CaO + SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow CaSO_4$$

analogamente a quanto avviene nei letti fluidi (che hanno però tempi di residenza lunghi); la CaO è prodotta per decomposizione della $CaCO_3$ (calcinazione) a temperature elevate (circa 1.000 °C). Il sistema è poco usato in nuove realizzazioni, ma ha qualche importanza per la riqualificazione di impianti esistenti.

Rimozione del particolato

Il particolato è formato dalle particelle solide contenute nei gas di scarico, sia di tipo inorganico, provenienti quindi dalle ceneri contenute nel combustibile, sia di tipo organico, a base di residui carboniosi da combustione incompleta. Essendo queste ultime in quantità trascurabili rispetto alle prime (almeno in condizioni di funzionamento ottimali), si fa riferimento alla rimozione delle ceneri leggere, quelle trasportate dai fumi (*fly-ash*), ricordando che una quota ricade sul fondo della camera di combustione e viene più facilmente rimossa (*bottom-ash*). Le tecnologie di riferimento nel trattamento di grandi volumi di gas combusti sono due:

Precipitatori elettrostatici (ESP). Il loro principio di funzionamento prevede la formazione di un campo elettrico, ottenuto con differenze di potenziale dell'ordine

di 50-100 kV in corrente continua, sufficiente a conseguire la ionizzazione del gas: gli ioni negativi, durante il loro moto, caricano negativamente le particelle solide, che migrano quindi sull'elettrodo positivo, sul quale si scaricano, cadono verso il basso (o sono rimosse con semplici sistemi meccanici) e si raccolgono in una tramoggia; gli elettrodi positivi sono detti 'di raccolta', e sono costituiti da piastre metalliche, quelli negativi sono detti 'di scarica', e sono solitamente fili in acciaio. Gli ESP operano normalmente a temperature inferiori a 200 °C (a valle del preriscaldatore d'aria), ma sono anche disponibili per temperature dell'ordine di 300-400 °C; la capacità di rimozione è molto buona (maggiore del 99,9%) per polveri non particolarmente fini come il PM10 (Particular Matter 10, con dimensioni medie minori di 10 μm), ma scende per diametri inferiori (per esempio, 95% per PM1); i costi di investimento sono relativamente elevati, ma risultano contenuti i costi di manutenzione e l'affidabilità è elevata; i consumi energetici sono ridotti, in virtù delle basse perdite di carico dei gas; gli ESP sono quindi i sistemi più diffusi nel mercato;

Filtri in tessuto (FF, Fabric Filters). Sono costituiti da borse (bag) in tessuti di varia natura (anche piuttosto sofisticati, come teflon rinforzati da fibre di vetro), sistemati in incastellature (baghouse) che ne consentono la pulizia mediante scuotimenti o insufflamento di aria forzata in controcorrente rispetto al flusso normale; il punto di forza, rispetto agli ESP, sta in una rimozione ottimale anche per granulometrie molto fini (per esempio, maggiore del 99,5 anche per PM1); la temperatura di esercizio dipende dal tipo di tessuto, ed è generalmente minore di 150 °C; un'umidità eccessiva può rendere collose le ceneri e ostacolare la pulizia; i costi di investimento sono inferiori o pari a quelli degli ESP, ma è maggiore il costo di esercizio per la vita limitata dei filtri e per le perdite di carico più elevate; anche l'affidabilità è inferiore rispetto agli ESP; nonostante questi svantaggi, gli FF sono però oggi considerati la miglior tecnologia di riferimento soprattutto per la loro elevata efficienza nei confronti delle polveri sottili.

Rimozione dei metalli pesanti e del mercurio

I prodotti della combustione del carbone contengono, seppure con concentrazioni talvolta bassissime (dell'ordine di poche parti per miliardo), particelle di origine metallica, alcune delle quali di elevata tossicità. Molte di queste (As, B, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, V, Zn) sono presenti allo stato solido e vengono rimosse dagli ESP o dai FF assieme al particolato di origine metallica meno pericoloso per la salute (Al, Ca, Fe, Mg, Si). Più difficile è la rimozione di composti a base di Cl, F e Hg, che non sono trattenuti, se non in parte, dagli ESP, essendo presenti in varie forme chimiche per lo più gassose; gli alogeni, nelle forme prevalenti di HCl e HF, sono catturati con notevole efficienza dai desolforatori a umido.

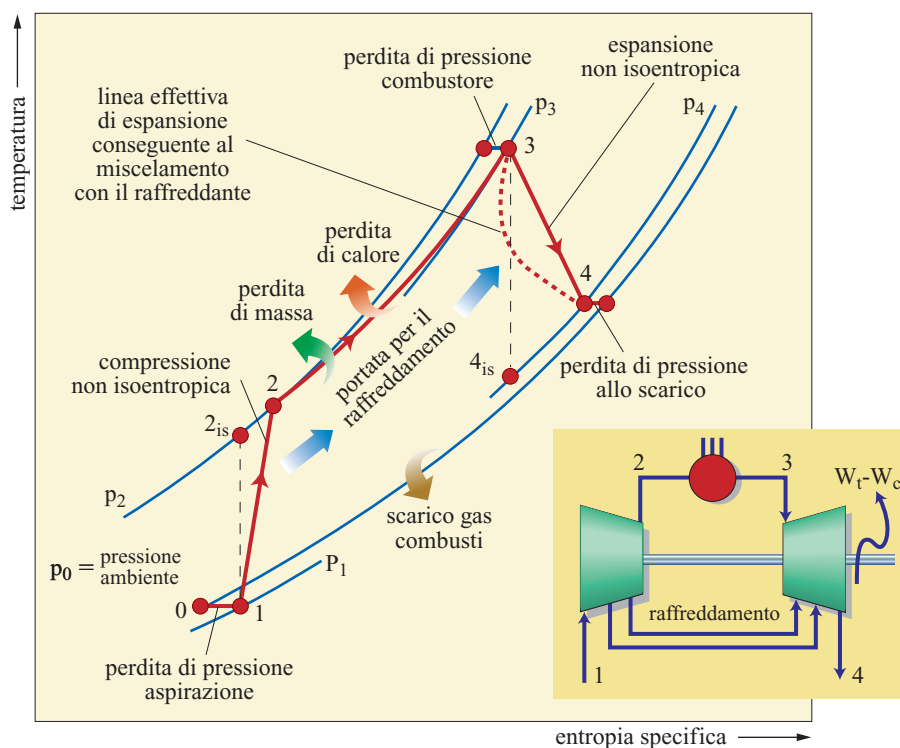
Particolarmente importante e delicata è la rimozione del mercurio, i cui composti sono particolarmente tossici; il mercurio si trova nei gas combusti in varie forme: elementare (Hg^0, il più critico in termini di rimozione), ossidato (HgO) e legato con Cl o S ($HgCl_2$, HgS, H_gSO_4); questi ultimi composti vengono rimossi con elevata efficienza dagli ESP, mentre gli wet scrubber risultano piuttosto efficienti nella rimozione del mercurio ossidato; pertanto un abbattimento delle emissioni di mercurio dell'ordine del 90% è ottenuto utilizzando dispositivi già presenti per la desolforazione e per la rimozione delle polveri. Qualora ciò non sia sufficiente (anche se non sono oggi vigenti nella Comunità Europea regolamentazioni in materia), è necessario ricorrere a tecniche quali filtri a letto di carboni attivi, iniezione di carboni attivi prima dell'ESP, adsorbimento su zeoliti o allumina impregnati con zolfo. Queste tecniche, applicate finora in pochi impianti di taglia industriale, comportano un significativo aumento dei costi (legati al consumo e alla rigenerazione dei carboni attivi e delle zeoliti), in relazione alle grandi quantità di gas da trattare e alle bassissime concentrazioni del mercurio, dell'ordine dei μg/m^3.

5.1.3 Turbine a gas

Le turbine a gas sono macchine termiche che generano potenza grazie a un ciclo termodinamico con fluido di lavoro costituito da un gas, il cui comportamento è approssimabile a quello di un gas perfetto che segue l'equazione di stato $pV=nRT$, dove p è la pressione, V il volume occupato dal gas, n il numero di moli, R la costante dei gas (8.314 J/mol·K) e T la temperatura termodinamica.

Il ciclo ideale di riferimento (ciclo Joule o Brayton) è costituito da due trasformazioni adiabatiche isoentropiche e da due isobare; le prime due trasformazioni sono realizzate da un compressore e una turbina in cui il gas scambia lavoro senza scambiare calore; le altre due trasformazioni sono realizzate da due scambiatori di calore in cui il gas scambia calore senza scambiare lavoro.

Il ciclo reale (**fig. 16**) si differenzia da quello ideale non solo per le inevitabili irreversibilità che hanno luogo lungo le quattro trasformazioni che lo compongono (aumenti di entropia nel compressore e nella turbina, perdite di carico durante l'introduzione e la cessione del calore), ma soprattutto perché il fluido di lavoro, ovvero il gas che compie il ciclo termodinamico, viene trasformato con una combustione interna al gas stesso: il compressore aspira aria ambiente, comprimendola fino alla pressione superiore del ciclo (1-2); nell'aria compressa viene iniettato combustibile, che ossidandosi libera calore Q_1, innalzando la temperatura del gas e modificandone la composizione (2-3); i prodotti di combustione si espandono in turbina fino alla pressione ambiente e vengono quindi scaricati in atmosfera (3-4); l'ultima

fig. 16. Ciclo a gas reale aperto a combustione interna realizzato in una turbina a gas: W_t, lavoro fornito dalla turbina; W_c, lavoro assorbito dal compressore (Lozza, 2006).

trasformazione necessaria per chiudere il ciclo, ovvero la cessione del calore Q_2 all'ambiente, avviene nell'ambiente stesso, al di fuori del perimetro dell'impianto.

Combustione interna

Il ciclo è aperto, poiché è in comunicazione con l'ambiente esterno attraverso l'aspirazione del compressore, che immette aria nel ciclo, e l'uscita della turbina, che scarica dal ciclo i prodotti di combustione; la configurazione aperta e a combustione interna consente di fare completamente a meno di apparecchiature di scambio termico, poiché il calore Q_1 viene generato all'interno dello stesso fluido di lavoro e il calore Q_2 viene scambiato nell'ambiente per contatto diretto tra i gas scaricati e l'atmosfera. In tal modo tutto il sistema risulta costituito di soli tre componenti: il compressore, il combustore (camera di combustione) e la turbina (espansore).

La totale eliminazione di apparecchi di scambio termico consente una drastica riduzione delle dimensioni, della massa e del costo della turbina a gas che, proprio grazie alla compattezza, alla leggerezza e all'economicità, è diventata nel dopoguerra il propulsore che domina incontrastato in campo aeronautico. Le prestazioni delle turbine a gas dipendono in modo cruciale dalla temperatura massima del ciclo termodinamico, ovvero dalla temperatura all'ingresso della turbina. La spinta a elevare tale temperatura è talmente forte che già dagli anni Sessanta sono state adottate complesse configurazioni raffreddate, nelle quali la sezione della turbina esposta ai gas a temperatura più elevata viene raffreddata con aria relativamente fredda prelevata dal compressore, che viene immessa nelle pale e poi scaricata nel flusso principale dei gas combusti (**fig. 17**); in tal modo i materiali della turbina (superleghe a base di nichel) restano entro i limiti di temperatura che garantiscono adeguata resistenza meccanica; le due curve di espansione riportate in fig. 16 mettono in evidenza come questo raffreddamento delle parti calde della turbina condiziona l'espansione dei gas (che non è più adiabatica) e quindi le prestazioni del ciclo termodinamico.

Anche per le necessità proprie delle applicazioni aeronautiche, che hanno segnato lo sviluppo e il successo della turbina a gas, il compressore e la turbina sono montati sullo stesso albero rotante, con interposto il combustore, a formare un insieme estremamente compatto e leggero, facilmente trasportabile anche nelle versioni terrestri;

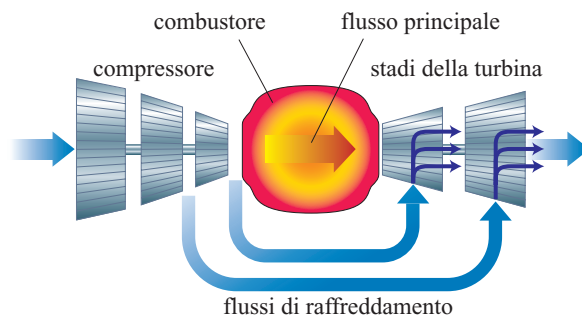



fig. 17. Schema di turbina a gas raffreddata con l'aria prelevata dal compressore (Lozza, 2006).

la potenza netta disponibile per azionare il carico è naturalmente la differenza tra la potenza generata dalla turbina e quella assorbita dal compressore.

Al pari di tutti i sistemi a combustione interna, in cui i prodotti di combustione fluiscono attraverso gli organi che provvedono alla produzione di lavoro, anche per la turbina a gas il combustibile utilizzabile è soggetto a restrizioni: passando i prodotti di combustione attraverso componenti sofisticatissimi (e costosissimi), come le parti raffreddate della turbina, tali restrizioni sono estremamente severe, poiché anche minime contaminazioni da parte di particelle solide o di composti corrosivi (metalli alcalini, vanadio, zolfo, sali, ecc.) potrebbero essere fatali per l'integrità della macchina. In pratica gli unici combustibili impiegabili per applicazioni che richiedono elevata affidabilità sono il gas naturale (o, con le opportune precauzioni, il gasolio) nelle applicazioni terrestri e il cherosene nelle applicazioni aeronautiche.

Ciclo termodinamico

Le caratteristiche e quindi le prestazioni del ciclo di una turbina a gas sono determinate da due circostanze, di seguito riportate.

A differenza del ciclo di Carnot, nel quale gli scambi di calore avvengono mantenendo il fluido di lavoro a temperatura costante, nel ciclo Joule sia il calore Q_1 introdotto nel ciclo sia il calore Q_2 ceduto all'ambiente sono scambiati a temperatura variabile (v. ancora fig. 16); ricordando che, per il teorema di Carnot, un ciclo che opera tra due temperature assegnate raggiunge il massimo rendimento nel caso in cui il calore sia introdotto e ceduto dal ciclo a temperatura costante (pari rispettivamente alla temperatura massima e minima), segue che il rendimento realizzabile dal ciclo Joule è inferiore a quello di un ciclo di Carnot operante nello stesso intervallo di temperatura.

La combustione interna trasferisce calore al gas che realizza il ciclo termodinamico senza il tramite di alcuna superficie di scambio; ciò permette di superare i problemi dei materiali delle apparecchiature che consentono l'introduzione del calore nel ciclo (sollecitazioni ammissibili, stress termici, creep, corrosione); è quindi possibile far lavorare la turbina a gas a temperature massime del ciclo molto superiori a quelle adottabili nei cicli a combustione esterna, nella fattispecie nei cicli a vapore.

Dalla prima circostanza seguono le mediocri prestazioni termodinamiche del ciclo di una turbina a gas: per temperature massime del ciclo simili a quelle dei cicli a vapore (500-600 °C), e per temperatura minima pari a quella ambiente, è impossibile per la turbina a gas eguagliare il rendimento di un ciclo a vapore; con la condensazione quest'ultimo riesce infatti a cedere il calore Q_2 a temperatura costante molto prossima a quella dell'ambiente, mentre l'evaporazione consente di introdurre buona parte del calore Q_1 a temperatura anch'essa costante, per quanto inferiore alla temperatura critica dell'acqua (373 °C).

La seconda circostanza, essendo il ciclo caratterizzato da temperature massime molto elevate (irraggiungibili dai cicli a combustione esterna), consente viceversa alla turbina a gas di compensare l'handicap dello scambio di calore a temperatura variabile e di raggiungere rendimenti simili a quelli ottenibili dai cicli a vapore.

Le moderne turbine a gas oggi sul mercato operano con temperature di ingresso in turbina prossime a 1.400 °C, raggiungendo nelle versioni aeronautiche un rendimento netto del 41-42%, in linea con quello delle centrali a vapore ipercritiche, con temperatura massima del ciclo di 550-600 °C. L'innalzamento della temperatura massima da 550-600 °C a 1.400 °C è il prezzo che la turbina a gas deve pagare per compensare la cattiva qualità del ciclo Joule.

Parametri del ciclo

Il ciclo Joule ideale è completamente definito una volta assegnati il fluido di lavoro (caratteristiche del gas che evolve nel ciclo), le temperature massima e minima (temperatura all'ingresso della turbina, TIT, e temperatura all'aspirazione del compressore), il rapporto di compressione β (rapporto tra pressione all'uscita e all'ingresso del compressore).

Per la definizione del ciclo reale sono necessari parametri aggiuntivi circa la qualità dei componenti e dei processi reali: rendimenti delle turbomacchine, perdite di carico, eventuali perdite termiche, trafilamenti, modalità dell'eventuale raffreddamento della turbina, ecc. Per quanto anche questi parametri tecnologici abbiano un impatto molto significativo sulle prestazioni, è qui sufficiente discutere i parametri termodinamici del ciclo ideale di riferimento. Nel caso della turbina a gas a combustione interna sono assegnati a priori:

- il fluido di lavoro, aria ambiente per il compressore, prodotti di combustione per la turbina; le caratteristiche dei prodotti di combustione (in particolare, l'andamento del calore specifico al variare della temperatura) variano poco con il tipo di combustibile e con il rapporto aria/combustibile e gli effetti di tali variazioni sulle prestazioni del ciclo sono modesti e, in prima approssimazione, trascurabili;
- la pressione e la temperatura minime, che sono necessariamente quelle dell'atmosfera, da cui viene prelevata l'aria aspirata dal compressore e a cui vengono scaricati i gas all'uscita della turbina (a rigore, ciò non è vero quando, principalmente nella stagione estiva, per aumentare la potenza erogabile, l'aria aspirata dal compressore viene preventivamente raffreddata).

Le caratteristiche termodinamiche del ciclo possono quindi essere definite da due soli parametri: la temperatura massima (TIT) e il rapporto di compressione β; la scelta di tali parametri è a discrezione del progettista.

Per esemplificare i possibili criteri di scelta è particolarmente utile studiare l'andamento dei due principali

indici di merito della turbina a gas: il lavoro specifico (lavoro per unità di massa di aria aspirata dal compressore), ovvero potenza per unità di portata di aria, e il rendimento, ovvero rapporto tra lavoro netto e calore messo a disposizione dal combustibile.

Essendo le dimensioni, la massa e i costi della turbina a gas legati alla portata di aria aspirata dal compressore, il lavoro specifico è un indice al quale sono legati tre importanti indici specifici: la potenza per unità di volume (ingombro specifico della macchina), la potenza per unità di massa e quindi di peso della macchina, il costo di investimento specifico (costo per unità di potenza installata).

All'aumentare del lavoro specifico, i primi due indici specifici aumentano e il terzo diminuisce; ne consegue l'interesse a realizzare un lavoro specifico quanto più elevato possibile.

A parità di potenza da erogare, il lavoro specifico determina in ultima analisi il costo di investimento e quindi i costi fissi, mentre il rendimento determina il consumo di combustibile e quindi i costi variabili.

Rapporto di compressione

La **fig. 18** riporta l'andamento del rendimento η in funzione del lavoro specifico w, al variare del rapporto di compressione β per tre valori della temperatura massima TIT; i valori dei rendimenti delle turbomacchine, delle perdite di carico, delle caratteristiche dei materiali, dell'efficacia del raffreddamento, ecc. sono considerati costanti e corrispondenti alle più avanzate turbine a gas industriali di grande potenza. Oltre un certo valore del rapporto di compressione, le curve si interrompono poiché la temperatura dell'aria prelevata all'uscita del compressore per raffreddare la turbina diventa così alta da rendere impossibile il mantenimento di temperature accettabili per i materiali delle parti più calde della turbina (i componenti più critici sono il primo stadio dello statore e il primo stadio del rotore della turbina, che vengono investiti da gas alla temperatura massima del ciclo).

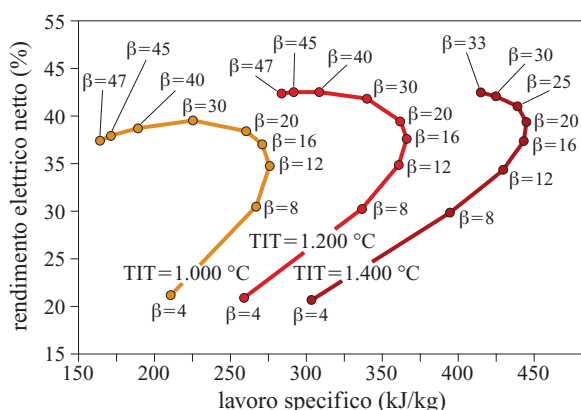



fig. 18. Andamento del rendimento di una turbina a gas in funzione del lavoro specifico, al variare del rapporto di compressione e per tre valori della TIT.

Al variare del rapporto di compressione il punto rappresentativo delle prestazioni della turbina a gas descrive nel piano (w, η) una curva che ammette un massimo per il lavoro specifico e uno per il rendimento; poiché all'aumentare di β la curva viene percorsa in senso antiorario, il rapporto di compressione che realizza il massimo lavoro specifico è sempre inferiore a quello che realizza il massimo rendimento.

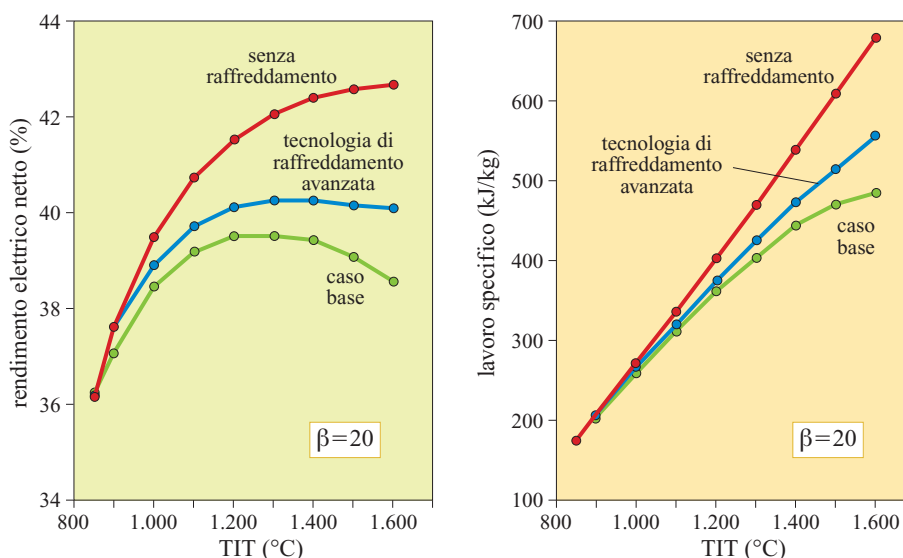
Il punto corrispondente al massimo lavoro specifico (rapporto di compressione moderato) interessa le applicazioni nelle quali è particolarmente importante contenere il costo di investimento (centrali elettriche di punta destinate a funzionare poche centinaia di ore all'anno), oppure raggiungere potenze specifiche elevate (propulsori di aerei militari). Come illustrato più avanti, il valore di β che massimizza il lavoro specifico è generalmente molto vicino a quello che massimizza il rendimento del ciclo combinato, cosicché il punto di massimo lavoro specifico interessa anche tutte le applicazioni di ciclo combinato.

Il punto corrispondente al massimo rendimento (molto vicino al valore limite oltre il quale il raffreddamento della turbina va in crisi) interessa le applicazioni nella quali è particolarmente importante contenere il consumo di combustibile (centrali elettriche destinate a funzionare migliaia di ore all'anno oppure propulsori di aerei civili).

I valori di β che rendono massimo il lavoro e il rendimento variano con la TIT e con i rendimenti delle turbomacchine: tanto maggiore è la TIT, tanto maggiori sono i rendimenti di compressore e turbina, e tanto maggiori sono i valori di β che massimizzano w e η. Allo stato attuale (TIT=1.350-1.400 °C, rendimento dei singoli stadi di compressore e turbina prossimo al 90%), il rapporto di compressione che massimizza il lavoro specifico è compreso tra circa 16 e 20, mentre quello che massimizza il rendimento è superiore a 40; ciò spiega perché le macchine industriali heavy-duty destinate al funzionamento in ciclo combinato o a centrali di punta hanno rapporti di compressione di 16-18, mentre le macchine destinate alla propulsione dei grandi aerei civili (e quelle di derivazione aeronautica, per funzionamento continuo, di taglia più elevata, 40–50 MW_e), hanno rapporti di compressione di 30-40.

Temperatura di ingresso in turbina

La fig. 18 mostra che all'aumentare della TIT il lavoro specifico aumenta in modo molto significativo. Si verificherebbe inoltre un sensibile aumento del rendimento con la TIT in assenza di raffreddamento; il prelievo di aria relativamente fredda dal compressore da impiegare per mantenere a temperatura accettabile le parti calde della turbina causa, viceversa, perdite che

fig.19. Andamento del rendimento e del lavoro specifico delle turbine a gas in funzione della TIT con rapporto di compressione pari a 20 in tre casi tipici.

moderano, o addirittura annullano totalmente, i vantaggi termodinamici derivanti da più elevata TIT: la **fig. 19** illustra l'influenza della TIT sul rendimento e sul lavoro specifico di una turbina a gas con rapporto di compressione costante pari a 20; il caso base di fig. 19 si riferisce agli stessi valori dei rendimenti delle turbomacchine, delle perdite di carico, delle caratteristiche dei materiali, dell'efficacia del raffreddamento, ecc., adottati in fig. 18.

Mentre all'aumentare della TIT il lavoro specifico aumenta sempre, il rendimento ammette un massimo oltre il quale i vantaggi termodinamici conseguenti all'innalzamento della temperatura massima del ciclo sono totalmente vanificati dalle perdite conseguenti al raffreddamento. Il valore della TIT per il quale la curva del rendimento della macchina raffreddata si appiattisce cambia con la qualità dei componenti e dei materiali; tanto maggiore è tale qualità (rendimenti delle turbomacchine più elevati, materiali che possono sopportare temperature maggiori, tecniche di raffreddamento più efficaci, ecc.), tanto maggiore risulta essere la TIT fino alla quale il rendimento continua ad aumentare, e tanto maggiori sono i corrispondenti valori del rendimento e del lavoro specifico. In assenza di raffreddamento, una situazione, questa, realizzabile con materiali ceramici in grado di operare a temperature anche maggiori della TIT, l'andamento del rendimento diventa continuamente crescente.

Dalla fig. 19 risulta evidente un forte incentivo all'adozione di TIT sempre più elevate, perlomeno fintanto che all'aumento della TIT corrisponde un aumento del rendimento. L'incentivo all'aumento di TIT si scontra però con i limiti di resistenza dei materiali di cui sono costituiti il combustore e i primi stadi della turbina: in una macchina come la turbina a gas che funziona in condizioni stazionarie, i materiali a contatto con il gas che evolve si portano, in assenza di raffreddamento, all'incirca alla stessa temperatura del gas stesso. Di conseguenza, un aumento della temperatura dei gas che entrano in turbina è possibile solo se tale aumento è compatibile con le proprietà dei materiali di cui sono costituite le parti più sollecitate, in particolare le pale del rotore, sottoposte a fortissimi sforzi centrifughi.

Progressi nella metallurgia e nelle tecniche di realizzazione delle singole parti della turbina (fusione a cera persa, solidificazione con cristalli orientati secondo una direzione preferenziale, palette costituite da singoli cristalli, ecc.) hanno consentito nella seconda metà del 20° secolo di elevare la temperatura di esercizio dei componenti più critici (pareti del combustore, palette del primo stadio dello statore e del primo stadio del rotore della turbina) di circa 200 °C. Ciononostante, le temperature sopportabili dai materiali oggi disponibili (circa 900 °C per le turbine industriali heavy-duty, quasi 1.100 °C per le turbine aeronautiche) sono ancora insufficienti per garantire alla turbina a gas le prestazioni richieste dal mercato. Per questo la TIT è stata spinta ben oltre il limite sopportabile dai materiali, introducendo la tecnica del raffreddamento delle parti più calde della turbina con aria relativamente fredda prelevata dal compressore.

La **fig. 20** mostra l'evoluzione della TIT nella seconda metà del 20° secolo; si è registrato un incremento di circa 12,5 °C/a; circa un terzo di questo incremento è da attribuirsi al miglioramento dei materiali, i restanti due terzi sono da attribuirsi all'adozione di tecniche di raffreddamento delle pale sempre più sofisticate ed efficienti: l'aria prelevata dal compressore percorre una intricata rete di canali che attraverso l'albero raggiunge le pale statoriche e rotoriche; percorre quindi l'interno della pala, raffreddandola in canali finemente corrugati per aumentare il coefficiente di scambio termico; viene infine scaricata nel flusso di gas che investe l'esterno della

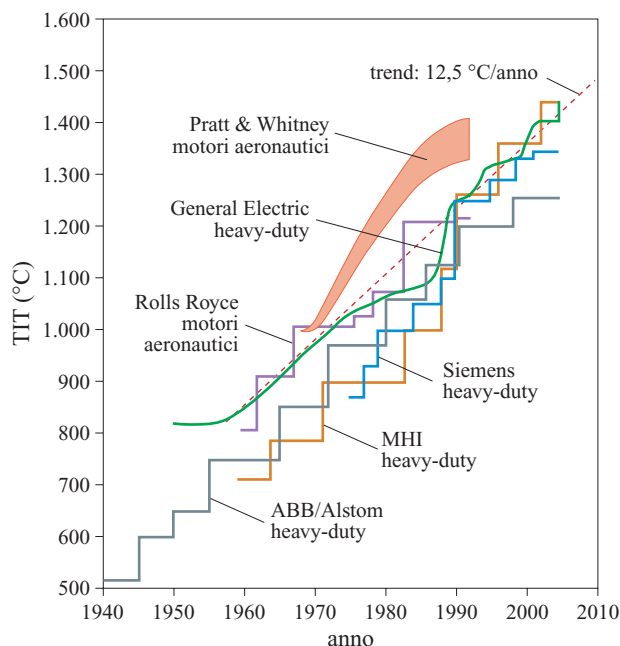



fig. 20. Evoluzione temporale delle temperature di ingresso in turbina per turbine a gas industriali e aeronautiche.

pala attraverso minuscoli fori praticati nelle zone più critiche, al fine di creare uno schermo esterno relativamente freddo (*film cooling*). A ulteriore difesa delle pareti metalliche, la superficie esterna delle pale viene rivestita con un sottile strato di materiale (ossidi di zirconio), particolarmente resistente alle alte temperature e alla corrosione (*thermal barrier coating*).

In una moderna turbina a gas il processo di espansione avviene per buona parte a entropia fortemente decrescente, poiché la diminuzione di entropia conseguente alla sottrazione di calore da parte della elevata portata d'aria di raffreddamento scaricata nel gas sopravanza nettamente l'aumento di entropia dovuto alle irreversibilità dell'espansione. Si osservi, al riguardo, che i flussi di raffreddamento rappresentano una percentuale significativa della portata complessiva uscente dalla turbina.

La tendenza al continuo aumento della TIT è destinata a continuare anche in futuro perché, come illustrato in fig. 19, i miglioramenti tecnologici spostano la condizione di massimo rendimento verso temperature sempre più elevate. Le prestazioni conseguibili con tecnologie e materiali anche eccezionalmente sofisticati sono comunque limitate: anche adottando una TIT pari a 1.500 °C, grazie a materiali ceramici che non richiedono raffreddamento, e rapporti di compressione elevatissimi (oltre 80), si raggiungerebbero al più rendimenti del 50%; questo valore relativamente modesto consegue dal limite intrinseco del ciclo a gas (introduzione e cessione del calore a temperatura variabile).

Realizzazioni industriali: modelli sul mercato

Dal punto di vista costruttivo e progettuale le turbine a gas per applicazioni terrestri sono classificabili in turbine heavy-duty o industriali, progettate e sviluppate esclusivamente per impiego terrestre, principalmente per la produzione di energia elettrica, e turbine aeroderivative, cioè turbine con il minor numero di modifiche rispetto a modelli progettati e sviluppati per la propulsione aeronautica.

Le turbine heavy-duty sono caratterizzate da una progettazione più essenziale, nella quale la riduzione della massa e dell'ingombro non è un fattore determinante rispetto alla riduzione dei costi di costruzione. Nella stragrande maggioranza sono modelli monoalbero, con rapporto di compressione prossimo al valore che rende massimo il lavoro specifico (v. ancora fig. 18), perché:

- si preferisce privilegiare la massimizzazione del lavoro specifico per contenere il costo di investimento;
- un valore moderato di β consente di limitare il numero di stadi, rendendo accettabile la configurazione monoalbero, nettamente più semplice ed economica di quella multialbero;
- nelle applicazioni terrestri, l'elevata temperatura dei gas scaricati dalla turbina con valori moderati di β (per le macchine di ultima generazione, circa 600 °C) è particolarmente idonea per alimentare un impianto a vapore a recupero, realizzando così un ciclo combinato gas-vapore con rendimenti elevatissimi; in effetti, il valore di β che rende massimo il lavoro specifico della turbina a gas è molto prossimo a quello che rende massimo il rendimento del ciclo combinato.

In **fig. 21** è riportato un modello in scala di turbina a gas industriale per generazione di energia elettrica; lo spaccato illustra la struttura della macchina e il percorso del fluido che realizza il ciclo: l'aria ambiente entra da destra e procede verso sinistra lungo la direzione dell'asse di rotazione attraverso i 17 stadi del compressore; segue quindi il combustore, comprendente più bruciatori disposti lungo una circonferenza, con asse inclinato rispetto all'asse di rotazione (la figura ne mostra

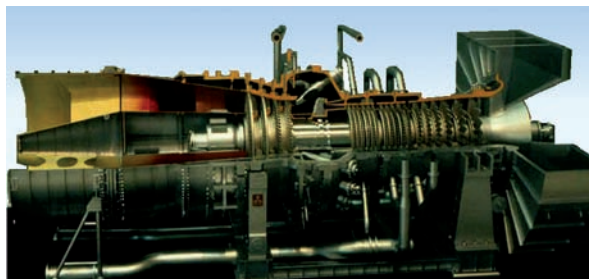



fig. 21. Modello in scala di turbina a gas industriale per generazione di energia elettrica (per cortesia dell'Autore).

uno, nella parte alta dello spaccato); i gas di combustione attraversano quindi i 4 stadi della turbina e vengono infine scaricati nel lungo diffusore assiale visibile a sinistra; un alternatore viene collegato all'estremità di destra dell'albero di rotazione, attraverso il giunto visibile al centro del canale anulare che adduce l'aria al compressore.

Le turbine di derivazione aeronautica hanno caratteristiche sensibilmente differenti, poiché conservano tutte le principali caratteristiche dei propulsori per aerei da cui derivano; per tali propulsori è essenziale limitare sia la massa, e quindi il peso, per far sì che il velivolo possa sollevare il massimo carico utile, sia la sezione frontale, per ridurre la resistenza aerodinamica; da quest'ultima prescrizione deriva, tra l'altro, l'adozione di combustori anulari. Rispetto alle applicazioni terrestri va inoltre sottolineata l'esigenza di un rendimento elevato, che consente non solo di contenere la spesa per il combustibile, ma anche di diminuire la massa del carburante da trasportare e quindi di aumentare il carico utile. Pertanto queste turbine sono dotate di tutti gli accorgimenti tecnicamente fattibili per ottenere il massimo rendimento (rapporti di compressione molto elevati, materiali e sistemi di raffreddamento sofisticati, turbomacchine avanzate, tipicamente multialbero).

Dal punto di vista dei costi, le turbine aeroderivative possono usufruire dei benefici di un volume di produzione molto maggiore di quello delle turbine heavy-duty; limitando l'attenzione alle macchine di elevata taglia di ciascuna tipologia, il numero di turbine aeronautiche costruite annualmente nel mondo è oltre dieci volte superiore al numero di turbine heavy-duty, anche se il fatturato è analogo poiché questo tipo di turbine hanno taglie medie molto più elevate; anzi, negli ultimi anni il fatturato dalla vendita di turbine heavy-duty (mediamente di taglia superiore a 200 MW_e) ha superato quello dalla vendita di motori aeronautici (mediamente di taglia di 50 MW_e). Il maggior volume di produzione dei motori aeronautici offre la possibilità di sostenere costi di ricerca e sviluppo maggiori, poiché tali costi possono essere distribuiti su un numero di esemplari molto maggiore; ciononostante, la sofisticazione delle macchine aeronautiche è tale da renderle intrinsecamente più costose, cosicché il costo specifico delle macchine aeroderivative è maggiore di quello delle macchine industriali; esse risultano quindi competitive quasi solamente nella fascia di potenza (non oltre 50-70 MW_e) in cui i cicli combinati non riescono a manifestare pienamente la loro superiorità.

Negli ultimi anni la differenza tra le tecnologie e i materiali impiegati per i motori aeronautici e le macchine heavy-duty è andata via via diminuendo, in conseguenza di un continuo travaso di tecniche e competenze dal settore aeronautico a quello industriale: i principali costruttori mondiali di macchine heavy-duty hanno stretto accordi con i principali costruttori di motori aeronautici, in modo di garantire anche per le macchine terrestri la miglior tecnologia disponibile. Date le dimensioni raggiunte dal mercato delle macchine terrestri, che come ricordato dà ormai luogo a un fatturato superiore a quello del mercato aeronautico, ricerca e sviluppo si stanno orientando verso le esigenze di entrambe le applicazioni, e la tradizionale supremazia della tecnologia aeronautica sta sempre più attenuandosi.

Prestazioni

Il mercato delle turbine a gas per applicazioni stazionarie fa capo a un numero di costruttori e di modelli relativamente limitato poiché, trattandosi di macchine molto sofisticate che richiedono enormi costi di ricerca e sviluppo, esse sono progettate e realizzate in modo molto rigido, con ridottissime possibilità di adattamento alle specifiche del cliente. L'utente di una turbina a gas deve quindi adattarsi all'offerta dei costruttori, una situazione opposta a quelle delle turbine a vapore, dove la macchina viene generalmente tagliata su misura delle esigenze del cliente e dell'applicazione specifica.

Gli andamenti del rendimento e del lavoro specifico in funzione della potenza elettrica per i modelli oggi disponibili sul mercato mostrano che:

- esiste una correlazione positiva tra potenza e rendimento; le turbine da pochi MW_e arrivano al più a rendimenti del 30%, le turbine aeronautiche da 40-50 MW_e superano il 40%, mentre le grandi turbine industriali da oltre 100 MW_e arrivano al 35-40%. Le macchine di grande taglia realizzano rendimenti più elevati grazie ai maggiori rendimenti di turbina e compressore, ai migliori sistemi di raffreddamento delle palettature e quindi alle TIT più elevate, alla tecnologia in generale più sofisticata resa possibile dalle economie di scala;
- le turbine aeroderivative hanno rendimenti mediamente più elevati, soprattutto nella fascia di potenza tra 10 e 50 MW_e dove i rendimenti si avvicinano e superano il 40%;
- i rendimenti più elevati in assoluto sono ottenuti da cicli modificati rispetto al ciclo semplice, in particolare da cicli con iniezioni di vapore (STIG, STeam Injected Gas) o con raffreddamento intermedio e rigenerazione (ICR, Inter Cooled Recuperated); tali rendimenti sono dovuti a recuperi di calore più o meno completi dai gas di scarico;
- anche per il lavoro specifico emerge un andamento nettamente crescente con la potenza, sempre conseguente all'aumento della TIT e al maggior rendimento delle macchine; le più grandi macchine industriali con potenza maggiore di 150 MW_e raggiungono lavori specifici superiori a 400 kJ/kg, nettamente superiori, grazie ai β moderati, a quelli raggiunti dalle macchine aeronautiche.

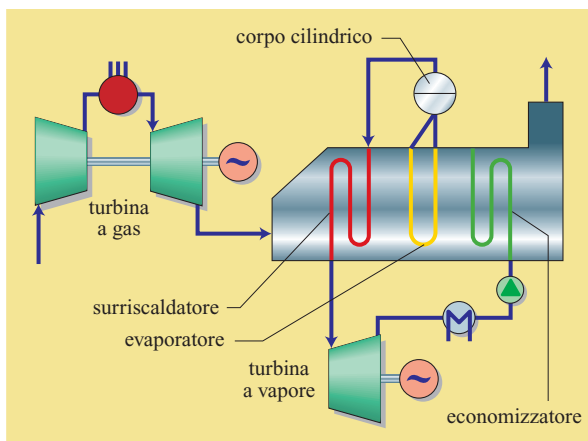



fig. 22. Ciclo combinato unfired a singola evaporazione.

5.1.4 Cicli combinati

Per quanto potenzialmente valido per qualsiasi combinazione di cicli termodinamici, il termine ciclo combinato è universalmente riferito all'accoppiamento in cascata di un ciclo a gas e di un ciclo a vapore, nel quale il calore di scarto del primo diventa il calore disponibile per il secondo. La **fig. 22** riporta lo schema impiantistico che realizza un ciclo combinato nella sua forma più semplice: il ciclo è del tipo *unfired* per distinguerlo dalla variante *fired* (v. oltre). Il ciclo combinato nel piano *T,S* è già stato illustrato in fig. 6.

L'ideazione e il successo dei cicli combinati risiedono nella potenzialità termodinamica dei gas scaricati dalla turbina a gas; grazie all'elevata temperatura (che è andata via via aumentando con l'aumento della TIT), essi rendono disponibile una grande quantità di calore relativamente pregiato, ovvero calore che può essere efficacemente impiegato per generare lavoro attraverso un altro ciclo termodinamico. Ciò non viene realizzato nel ciclo a gas semplice, nel quale i gas scaricati dalla turbina sono rilasciati direttamente nell'atmosfera senza dar luogo ad alcun effetto utile; nel ciclo combinato, invece, buona parte del calore che può essere ceduto dai gas scaricati dalla turbina a gas viene introdotta in un ciclo a vapore a recupero, con generazione di lavoro aggiuntivo a quello della turbina a gas.

La scelta dell'acqua quale fluido di lavoro è dettata sia da considerazioni tecnico-economiche (l'acqua è un fluido universalmente disponibile e per i cicli a vapor d'acqua esiste amplissima, ormai secolare, esperienza operativa), sia da motivi termodinamici: le temperature di scarico raggiunte dalle moderne turbine a gas heavy-duty (circa 600 °C, con una continua tendenza all'aumento) consentono infatti di realizzare con il vapor d'acqua un ciclo di ottime caratteristiche termodinamiche.

L'accoppiamento tra il ciclo topping a gas (in grado di operare a temperature elevate, fuori dalla portata dei cicli chiusi) e il ciclo bottoming a vapore (particolarmente efficiente a temperatura medio-bassa, grazie alla capacità di cedere calore a temperatura costante e prossima alla temperatura ambiente) consente di ottenere rendimenti di conversione molto superiori a quelli delle singole tecnologie considerate separatamente. L'elevato rendimento è il motivo principale dell'enorme successo industriale dei cicli combinati a gas naturale, a cui hanno contribuito anche i ridotti costi di investimento e le emissioni estremamente contenute.

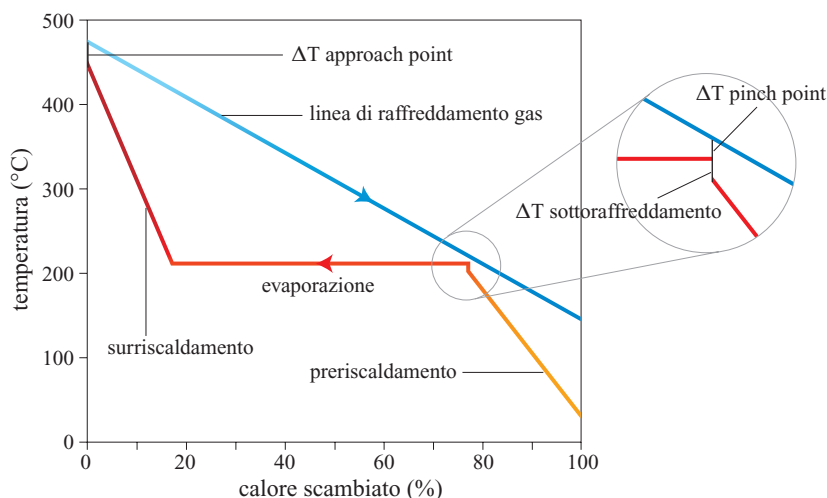
Ciclo termodinamico

L'interposizione di un ciclo a vapore tra lo scarico del ciclo a gas e l'ambiente cambia in modo significativo la termodinamica del sistema; la temperatura dei gas scaricati in atmosfera non è più quella all'uscita della turbina a gas (500-600 °C), bensì quella all'uscita della caldaia a recupero (non più di 100-130 °C). Per ottenere buone prestazioni è cruciale la modalità con la quale il calore ceduto dal ciclo a gas viene introdotto nel ciclo a vapore.

In un impianto a vapore a combustibili fossili, i prodotti di combustione raggiungono una temperatura talmente elevata (oltre 2.000 °C), da non aversi alcun vincolo per i parametri (pressione di evaporazione, temperatura di surriscaldamento) dai quali più dipendono le prestazioni del ciclo; in tal caso è conveniente innalzare il più possibile la pressione e la temperatura massime del vapore. Il valore fino al quale è possibile spingersi è limitato dalla resistenza dei materiali di cui sono costituite le superfici di scambio termico della caldaia: 160-170 bar, 540-560 °C per i cicli subcritici convenzionali, 250-350 bar, 600-630 °C per i cicli ipercritici avanzati (v. par. 5.1.2).

Nella sezione a vapore di un ciclo combinato, si verifica la situazione opposta, nel senso che la pressione e la temperatura massime del vapore non sono più determinate dai materiali che costituiscono le superfici di scambio termico, certamente in grado di tollerare le temperature tipiche della caldaia a recupero, bensì dall'andamento della temperatura dei gas che cedono il calore nella caldaia stessa. La situazione è illustrata in **fig. 23**, nella quale sono evidenziati i punti in cui la differenza di temperatura è di maggior importanza per il dimensionamento degli scambiatori; i valori di temperatura in figura sono esemplificativi: le grandi turbine heavy-duty dell'ultima generazione scaricano i gas a temperatura di circa 600 °C (Lozza, 2006). Dall'andamento delle temperature nella caldaia a recupero risulta inoltre che:

- la temperatura massima raggiungibile dal vapore è data dalla temperatura dei gas scaricati dalla turbina a gas diminuita di un'opportuna differenza di temperatura (ΔT *approach point*, circa 25-30 °C) per garantire un adeguato scambio di calore nella parte più calda del surriscaldatore;

fig. 23. Andamento delle temperature in una caldaia a recupero con un solo livello di evaporazione (Lozza, 2006).

- la pressione di evaporazione e la temperatura corrispondente determinano la temperatura del gas al *pinch point*, dove si verifica la minima differenza di temperatura (circa 8-15 °C): la temperatura del gas che esce dall'evaporatore deve cioè essere uguale alla temperatura di evaporazione più tale differenza;
- un aumento della pressione di evaporazione comporta necessariamente un aumento della temperatura del gas al pinch point, e quindi della temperatura di scarico all'uscita dell'economizzatore; ciò riduce il calore recuperato dai gas e ceduto al ciclo a vapore, aumentando il calore dissipato in atmosfera.

Per ottenere rendimenti elevati del ciclo a vapore sarebbe auspicabile adottare pressioni di evaporazione elevate; d'altro canto, pressioni di evaporazione elevate comportano una riduzione del calore recuperato nel ciclo a vapore, da cui un peggioramento delle prestazioni del ciclo combinato; ciò risulta evidente dall'espressione del rendimento del ciclo combinato, η_{CC}:

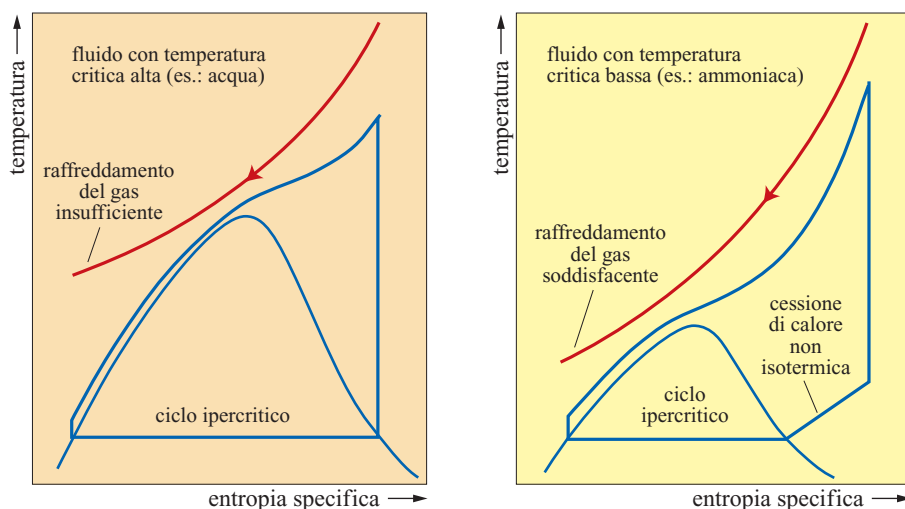
$$\eta_{CC}=\eta_{TG}+(1-\eta_{TG}-\xi_{TG})\,r\,\eta_{CV}$$

dove η_{TG} è il rendimento del ciclo di turbina a gas, η_{CV} è il rendimento del ciclo a vapore a recupero, ξ_{TG} è la frazione dell'energia entrante con il combustibile dispersa in perdite elettriche, termiche e meccaniche della turbina a gas, e infine r è il rapporto tra il calore ceduto al ciclo a vapore e il calore che i gas scaricati dalla turbina potrebbero cedere se raffreddati fino alla temperatura ambiente; r è quindi la frazione del calore disponibile nei gas che viene trasferita al ciclo a vapore. Per quanto sopra illustrato, un aumento della pressione di evaporazione comporta un aumento di η_{CV} e una riduzione di r; la pressione che rende più elevato il rendimento del ciclo combinato è quella che massimizza il prodotto $r\,\eta_{CV}$. Con l'attuale tecnologia degli impianti di turbine a gas e degli impianti a vapore, i valori ottimali della pressione di evaporazione in un ciclo a un livello di pressione (v. oltre) sono 30-40 bar, nettamente inferiori a quelli adottati nei cicli a vapore convenzionali.

Cicli a più livelli di pressione

Nei cicli combinati, le prestazioni ottenibili dai cicli a vapore a recupero a un solo livello di pressione, per quanto ottimizzate, sono relativamente basse. Fintanto che la pressione di evaporazione è una sola e lontana dalla pressione critica, il ciclo a vapore a recupero è infatti un ciclo, nel quale l'introduzione di calore a temperatura costante mal si adatta alla sorgente di calore a temperatura variabile costituita dalla corrente gassosa. La rilevanza dello scambio di calore a temperatura variabile diminuisce all'avvicinarsi alla pressione critica e scompare passando a condizioni ipercritiche; tuttavia, la temperatura critica dell'acqua (373 °C) è troppo elevata per consentire un buon raffreddamento di gas di scarico uscente dalla turbina a 450-600 °C. Per garantire un sufficiente raffreddamento del gas sarebbe necessario un fluido di lavoro, per esempio l'ammoniaca, con temperatura critica inferiore a quella dell'acqua (**fig. 24**), soluzione possibile ma certamente meno pratica, meno consolidata e più costosa del sistema a vapor d'acqua. Inoltre, anche lungo un'isobara ipercritica il calore specifico varia in modo significativo tra la fase liquida e quella vapore, mentre il calore specifico dei gas scaricati da una turbina a gas subisce variazioni di scarso rilievo: pertanto non è comunque possibile effettuare uno scambio termico con differenze di temperatura molto ridotte lungo tutta la trasformazione.

Per meglio accoppiare una sorgente a temperatura variabile con un fluido che riceve calore a temperatura costante (fase di evaporazione di un ciclo a vapore) si possono realizzare cicli multipli con temperature di introduzione del calore via via crescenti; allo scopo si adottano cicli a vapore a più livelli di pressione (**fig. 25**). Tanto maggiore è il numero di livelli di pressione, tanto più l'andamento della temperatura del vapore si avvicina a

fig. 24. Recupero di calore da corrente gassosa con ciclo ipercritico (Lozza, 2006).

quello della temperatura del gas. Minori differenze di temperatura comportano peraltro un aumento delle superfici richieste per lo scambio termico; l'aggravio di costi di impianto è tuttavia modesto, poiché il costo della caldaia a recupero incide per non più del 10% sul costo totale di un impianto a ciclo combinato.

Nelle applicazioni di grande taglia destinate a funzionare migliaia di ore all'anno, l'importanza di ottenere rendimenti il più possibile elevati è tale da giustificare quasi sempre la complicazione e i costi della configurazione a tre livelli di pressione con risurriscaldamento (v. ancora fig. 25 in basso); ciò anche grazie

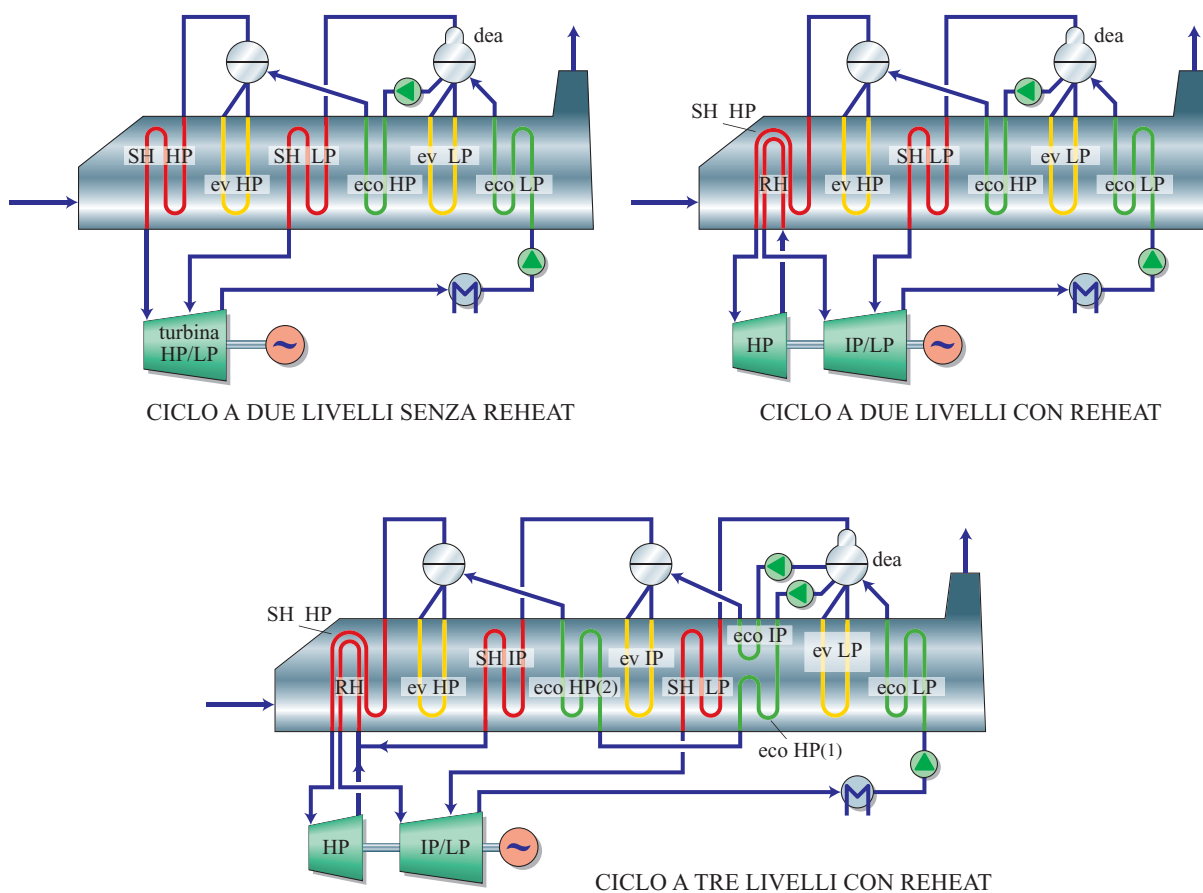



fig. 25. Cicli a vapore a recupero a più livelli di pressione: dea, degasatore; eco, economizzatore; ev, evaporatore (Lozza, 2006).

alle economie di scala rese possibili dalla grande taglia dei gruppi basati sulle turbine heavy-duty di ultima generazione (potenza di circa 250 MW_e), caratterizzati da una potenza complessiva di circa 400 MW_e. Nelle applicazioni di taglia minore (30-100 MW_e) si adottano generalmente configurazioni più semplici a due livelli di pressione, leggermente meno efficienti ma anche meno costose. Negli impianti a tre livelli più sofisticati e recenti la pressione massima di evaporazione arriva a 140-170 bar; valori ipercritici possono generare piccoli aumenti di rendimento, ma le complicazioni e gli aumenti di costo che ne conseguono rendono incerti i vantaggi economici. La temperatura massima del vapore dipende ovviamente da quella dei gas uscenti dalla turbina a gas; nel caso di turbine a gas di derivazione aeronautica ad alto rapporto di compressione si arriva al più a 500 °C, mentre con le macchine heavy-duty di ultima generazione (temperatura di scarico di circa 600 °C) si arriva a valori al limite della resistenza dei materiali, ovvero 565-590 °C.

L'adozione di più livelli di pressione consente di diminuire sensibilmente due tipi di perdite, quelle per lo scambio di calore nella caldaia a recupero, grazie alla riduzione delle differenze di temperatura con le quali il calore stesso viene trasferito al vapore, e quelle per lo scarico dei gas in atmosfera, grazie alla riduzione della relativa temperatura.

Le perdite nella turbina a vapore aumentano passando dalla configurazione a un livello di pressione a quella a due livelli (mitigandone i vantaggi), sia perché aumenta il lavoro prodotto dalla turbina a vapore sia perché il rendimento di espansione diminuisce a causa della maggiore percentuale di liquido nella sezione di bassa pressione. Nel caso di tre livelli di pressione con risurriscaldamento, invece, le perdite nella turbina a vapore diminuiscono poiché il risurriscaldamento elimina gran parte del liquido in turbina e aumenta la portata volumetrica degli stadi di media pressione, migliorandone il rendimento.

Rapporto di compressione della turbina a gas

La presenza del ciclo a vapore a recupero cambia in modo significativo l'andamento delle prestazioni al variare del rapporto di compressione del ciclo a gas: nel ciclo a gas semplice, l'adozione di piccoli rapporti di compressione è molto penalizzante, perché l'elevata temperatura allo scarico della turbina comporta grandi dissipazioni di calore nell'ambiente. Nel ciclo combinato ciò non è più vero, perché la presenza del ciclo a vapore a recupero riduce drasticamente la perdita associata allo scarico dei gas all'ambiente; ne conseguono modeste variazioni del rendimento su un ampio campo di valori di β perché:

- per β piccoli la temperatura dei gas scaricati dalla turbina è molto alta ed è quindi possibile realizzare un ciclo a vapore con rendimento elevato (pressioni e temperature massime molto 'spinte'); ciò compensa la mediocre prestazione del ciclo a gas;
- per β elevati il rendimento del ciclo a vapore è modesto, perché la ridotta temperatura dei gas scaricati dalla turbina impedisce di adottare pressioni e temperature massime elevate; d'altro canto, il ciclo a gas realizza rendimenti elevati, compensando con ciò alla mediocre prestazione del ciclo a vapore.

fig. 26. Rendimenti e lavori specifici di cicli combinati per diversi rapporti di compressione della turbina a gas, a confronto con il corrispondente ciclo semplice (Lozza, 2006).

Quanto sopra è illustrato in **fig. 26**, in cui *A* e *B* individuano due diversi livelli tecnologici, il primo, avanzato, con TIT=1.400 °C, corrispondente alle macchine heavy-duty degli ultimi anni Novanta, il secondo con TIT=1.280 °C; le sigle 1*L*, 2*L* e 3*LR* in figura indicano i livelli di pressione nel ciclo a recupero (*R*=risurriscaldamento); la curva del ciclo combinato corrispondente alla tecnologia *A* è relativa a un ciclo 3*LR* (Lozza, 2006). Passando da $\beta=10$ a $\beta=30$ il rendimento del ciclo a gas semplice cambia di circa 10 punti percentuali, mentre per il ciclo combinato la variazione è inferiore a 3 punti percentuali. Al pari di quanto si verifica per il ciclo a gas semplice, il valore di β che rende massimo il rendimento aumenta con la TIT e con la sofisticazione tecnologica; allo stato attuale dell'arte delle grandi turbine heavy-duty, il massimo rendimento si ottiene per β=18-20, che è appunto il valore adottato nelle macchine sul mercato, progettate specificatamente per il funzionamento in ciclo combinato.

Si osservi ancora dalla fig. 26, come per β molto bassi il vantaggio dell'adozione di più livelli di pressione diminuisce (tecnologia *B* e $\beta=9$); quando la temperatura dei gas uscenti dalla turbina è molto alta, il profilo di temperature nella caldaia a recupero diventa infatti sempre più simile a quello di una caldaia a combustibile

fossile; in tal caso una frazione preponderante del calore ceduto dai gas è disponibile a temperatura superiore a quella critica dell'acqua (373 °C) e quindi una sola evaporazione a pressione anche molto elevata è sufficiente a recuperare efficacemente la quasi totalità del calore disponibile nei gas.

Miglioramento delle prestazioni e ricombustione

L'aumento delle prestazioni della turbina a gas ottenibile aumentando la TIT e, più in generale, ricorrendo a una tecnologia più sofisticata, comporta un aumento ancora più sensibile delle prestazioni del ciclo combinato. Infatti, i vantaggi di un aumento della TIT non sono più attenuati da un aumento della temperatura di scarico dei gas come nel ciclo semplice, grazie al recupero del ciclo a vapore.

Con le macchine più avanzate e con un ciclo a vapore adeguato è possibile raggiungere rendimenti netti attorno al 58%, un valore confermato dalle più moderne realizzazioni, ottenuto peraltro senza ricorrere a β particolarmente elevati (v. ancora fig. 26: tecnologia A e β=20). La soglia del 60% di rendimento, impensabile per qualsiasi altra tecnica di conversione, appare alla portata dei cicli combinati dell'attuale decennio. Le strade per raggiungere tale obiettivo sono le stesse che conducono al miglioramento delle prestazioni delle turbine a gas in ciclo semplice: aumento del rendimento delle turbomacchine, aumento della temperatura sopportabile dai materiali, riduzione delle portate di raffreddamento attraverso tecniche e schemi di raffreddamento più efficaci, aumento della TIT. A esse si aggiunge nel ciclo combinato una possibilità in più: il raffreddamento della turbina a gas con vapore prelevato in opportuni punti del ciclo a vapore a recupero. L'interesse all'utilizzazione di vapore quale fluido refrigerante scaturisce dalle proprietà termofisiche più favorevoli di quelle dell'aria: il calore specifico del vapore è circa doppio di quello dell'aria, per cui l'asportazione di una data quantità di calore nell'unità di tempo può essere effettuata con circa la metà della portata di raffreddamento; anche il coefficiente di scambio termico del vapore è molto superiore a quello dell'aria, da cui deriva la possibilità di mantenere le palettature entro una data temperatura anche con temperature del gas molto superiori.

Un'ulteriore variante di interesse per il ciclo combinato è la ricombustione, consistente nell'effettuare due volte la combustione, la prima all'uscita del compressore e la seconda interrompendo l'espansione e convogliando i gas a pressione intermedia a un secondo combustore. Nel ciclo semplice questa tecnica comporta un forte aumento di lavoro specifico ma è generalmente deleteria per il rendimento, perché la seconda combustione innalza la temperatura di scarico dalla turbina e quindi la dissipazione di energia all'ambiente; nel ciclo combinato, invece, la presenza del ciclo a vapore a recupero consente comunque il recupero di calore dei gas. Oltre che per aumentare lavoro specifico e rendimento, la tecnica della ricombustione può diventare anche un mezzo per ridurre le emissioni specifiche di ossidi di azoto (NO_x): gli NO_x generati nel combustore di una turbina a gas sono quasi esclusivamente termici e la loro produzione varia in modo all'incirca esponenziale con la temperatura massima raggiunta nel combustore. A parità di rendimento del ciclo combinato, una turbina con ricombustione consente di mantenere temperature massime nei combustori (e la TIT) più ridotte, da cui deriva una significativa riduzione della produzione di NO_x. Rispetto a un ciclo combinato con pari rendimento e con turbina a gas senza ricombustioni, esiste poi anche un significativo aumento del lavoro specifico, mentre la TIT minore attenua la criticità dei materiali e del raffreddamento delle parti più calde della macchina. Riduzione delle emissioni di NO_x e contenimento della TIT sono stati gli obiettivi primari che hanno guidato la progettazione dell'unica macchina con ricombustione oggi sul mercato.

I rendimenti ottenibili con grandi macchine heavy-duty in linea con lo stato dell'arte della tecnologia, quando inserite in configurazioni avanzate di ciclo combinato con ricombustione e/o raffreddamento a vapore, possono superare notevolmente la barriera del 60%.

La probabilità che configurazioni complesse come quelle ipotizzate abbiano applicazione pratica e successo commerciale dipende da un complesso di fattori: costi di ricerca e sviluppo, costi di investimento aggiuntivi, flessibilità di esercizio, affidabilità, ecc. La necessità di modifiche alla turbina a gas costituisce indubbiamente una barriera non facile da superare perché, come già accennato, la sofisticazione della progettazione e la standardizzazione delle moderne turbine a gas hanno creato una fortissima rigidità da parte dei costruttori, che sono estremamente restii a introdurre qualsivoglia modifica.

L'iniziativa di due costruttori che negli anni Novanta hanno perseguito le due varianti considerate ha avuto finora una storia travagliata: Asea Brown Boveri, la cui tecnologia è ora detenuta da Alstom Power, ha sviluppato, con l'obiettivo primario di contenere le emissioni di NO_x, un modello di grande taglia con ricombustione che ha richiesto quasi un decennio per la messa a punto, e che solo recentemente sta dimostrando la propria competitività commerciale; alla fine degli anni Novanta, General Electric ha lanciato un nuovo modello heavy-duty di grande taglia con raffreddamento a vapore, che tuttavia non è ancora disponibile commercialmente per le problematiche emerse nelle prime installazioni.

Limiti del ciclo combinato

L'irreversibilità del processo di combustione costituisce l'handicap termodinamico di base del ciclo combinato; i continui progressi tecnologici in atto sono

destinati a ridurre l'entità delle altre perdite, così da rendere plausibile l'abbattimento della barriera del 60% di rendimento in tempi non lontani, ma per andare oltre è necessario incidere significativamente sulla perdita di energia in fase di combustione, un obiettivo raggiungibile solamente passando a modalità di estrazione dell'energia del combustibile radicalmente diverse. Ciò è realizzabile sostituendo l'intrinsecamente irreversibile processo di combustione con il processo elettrochimico sul quale sono basate le celle a combustibile, convertendo direttamente in energia elettrica una parte dell'energia del combustibile senza passare attraverso la produzione di calore; è ipotizzabile la realizzazione di sistemi con rendimento netto complessivo di oltre il 73%, il cui futuro dipenderà da disponibilità, affidabilità e competitività delle celle a combustibile.

Componenti del ciclo combinato

Il ciclo combinato non costituisce una tecnologia originale in sé, bensì l'opportuno accoppiamento di due tecnologie, quella dell'impianto di turbina a gas e quella dell'impianto a vapore, ben note e consolidate; i componenti del ciclo combinato sono quindi gli stessi dei due impianti, con alcune peculiarità derivanti dalla necessità di accoppiare efficacemente le due tecnologie; le più rilevanti tra queste peculiarità hanno origine dalla configurazione a più livelli di pressione del ciclo a vapore, che richiede caratteristiche specifiche soprattutto per la caldaia a recupero e per la turbina a vapore.

La *caldaia a recupero* di un ciclo combinato presenta caratteristiche molto diverse da quelle di una caldaia di un ciclo convenzionale alimentato con combustibile fossile perché: *a*) non esistono bruciatori né camera di combustione; *b*) l'evaporazione avviene a più livelli di pressione; *c*) lo scambio termico ha luogo con differenze di temperatura molto piccole e con superfici di scambio molto grandi; *d*) tutta l'aria di combustione passa attraverso il compressore della turbina a gas, e non esiste quindi la necessità di un preriscaldatore d'aria; *e*) il degasatore è integrato nel corpo cilindrico di bassa pressione.

L'assenza della fiamma e le caratteristiche del combustibile impiegabile nella turbina a gas, che deve necessariamente essere pulito per non compromettere la turbina a gas, fanno sì che non esistano problemi di corrosione o erosione degni di nota. Unica eccezione, la sezione finale dell'economizzatore; nel caso di temperature dei gas allo scarico molto basse (inferiori a 90-100 °C), è possibile che sulle superfici più fredde si formino condense acide nelle quali si concentra l'acido nitrico formato dagli ossidi di azoto presenti nei prodotti di combustione.

Al pari delle caldaie a combustibile fossile, un elemento distintivo fondamentale della caldaia è il meccanismo che garantisce la circolazione nei tubi dell'evaporatore, che può essere di tre tipi.

Circolazione ad attraversamento forzato once-through. È la configurazione tipica dei generatori di vapore ipercritici dove il flusso di acqua e poi vapore, spinto dalla pompa di alimentazione della caldaia, prosegue senza soluzione di continuità dallo stato iniziale a quello finale e non esiste distinzione fisica tra le sezioni per il riscaldamento del liquido (economizzatore), l'evaporazione e il surriscaldamento; nei cicli combinati questa soluzione è rara, sia perché fino a oggi non stati ancora realizzati cicli a recupero ipercritici, sia perché essa pone difficoltà di controllo delle condizioni del vapore nei transitori e ai carichi parziali. Un certo interesse è emerso recentemente per il caso di frequenti variazioni di carico; in tal caso la modesta inerzia termica della configurazione once-through consente una maggior velocità di risposta.

Circolazione naturale. La forza motrice del flusso nell'evaporatore è originata dalla differenza di densità tra il liquido che scende dal corpo cilindrico nei tubi down-comer e la miscela di liquido e vapore che risale nei tubi bollitori; per la semplicità e le capacità di autoregolazione è una soluzione molto diffusa.

Circolazione forzata. La forza motrice del flusso nell'evaporatore è garantita da una pompa, attraverso la quale si controlla la portata nei tubi bollitori; è la soluzione preferita nelle caldaie verticali, perché non obbliga a sistemare il corpo cilindrico in posizione sopraelevata rispetto ai tubi bollitori che, essendo disposti orizzontalmente non possono fornire il battente necessario per la circolazione naturale.

A differenza dei cicli a vapore convenzionali, dove il degasatore viene alimentato con vapore spillato dalla turbina fungendo anche da scambiatore rigenerativo (a miscela) per il preriscaldamento dell'acqua, nel ciclo combinato la generazione del vapore richiesto dal degasatore avviene in un banco di tubi bollitori posti nella caldaia a recupero, sfruttando il calore disponibile nei gas a bassa temperatura. In molti casi la produzione di vapore in tale banco di tubi può essere spinta fino a quantità superiori a quelle necessarie per il degasaggio, inviando l'eccesso di vapore alla turbina per aumentarne la potenza; questa configurazione prende il nome di degasatore integrato, perché in tal caso un unico corpo cilindrico assolve sia la funzione di degasaggio, sia la produzione di vapore di bassa pressione. È la soluzione più diffusa negli impianti recenti, in quanto consente un certo risparmio di costi senza comportare alcuna penalizzazione termodinamica.

Il collegamento caldaia-turbina a gas deve prevedere giunzioni flessibili in grado di compensare le dilatazioni differenziali che, date le temperature e le dimensioni in gioco, sono molto significative; è poi necessario un canale a sezione fortemente crescente per rallentare il gas dalla velocità molto elevata all'uscita della turbina (100-150 m/s a valle del diffusore), a velocità conformi

a quelle della caldaia (5-15 m/s). Tale canale ha solitamente un notevole sviluppo assiale per mantenere il più possibile uniforme la distribuzione di temperatura e di velocità nelle varie sezioni della caldaia.

In molti casi, soprattutto negli impianti di cogenerazione, è previsto un sistema di by-pass che mediante serrande consente di deviare i gas direttamente in atmosfera senza che essi attraversino la caldaia a recupero; in tal caso i gas sono scaricati da un camino ausiliario. Oltre che permettere il funzionamento della turbina a gas in caso di fuori servizio dell'impianto a vapore, il by-pass consente, all'occorrenza, di regolare la produzione di vapore deviando in atmosfera una frazione della portata di gas.

Le *turbine a vapore* per ciclo combinato non differiscono sostanzialmente da quelle impiegate nei cicli a vapore convenzionali. Esistono tuttavia differenze nei parametri operativi:

- la massima pressione di ammissione è generalmente più contenuta, fra 60 e 110 bar, con alcune recenti applicazioni a 140-170 bar; ciò comporta una semplificazione della sezione di alta pressione;
- la variazione della portata tra i primi e gli ultimi stadi è opposta a quella che si riscontra nei cicli convenzionali: mentre nei cicli convenzionali la portata diminuisce notevolmente durante l'espansione a causa degli spillamenti rigenerativi per il preriscaldamento dell'acqua (all'ultimo stadio arriva solo il 55-60% della portata iniziale), in un ciclo a recupero non solo mancano gli spillamenti rigenerativi, ma viene aggiunto vapore proveniente dai livelli di media e bassa pressione; in un grande impianto per generazione di energia elettrica, l'ultimo stadio della turbina a vapore elabora una portata superiore del 25-35% a quella del primo;
- le potenze unitarie sono inferiori: negli impianti con turbina a gas da circa 250 MW_e (quelli di taglia maggiore), la turbina a vapore arriva a 130-140 MW_e, il doppio se è servita da due turbine a gas, soluzione tuttavia non molto diffusa; la turbina di una grande centrale a carbone arriva invece a 600-800 MW_e;
- manca generalmente lo stadio di regolazione, che nei cicli a vapore convenzionali consente di mantenere la pressione di ammissione costante al variare della portata di vapore; nel ciclo combinato è infatti conveniente, al diminuire della portata di vapore generato in caldaia, lasciar scendere la pressione e la temperatura di evaporazione in modo da massimizzare la frazione di calore recuperata dai gas; con tale modalità di regolazione (sliding), la pressione di evaporazione si porta automaticamente al valore che soddisfa le esigenze della turbina e lo scambio di calore nella caldaia.

Per quanto di potenza relativamente piccola, la sezione di bassa pressione della turbina è comunque critica, perché per contenere i costi si tende a elaborare tutta la portata volumetrica in un singolo flusso. Nelle turbine a vapore a singolo flusso dei moderni gruppi combinati da 400 MW_e si adottano nell'ultimo stadio di bassa pressione pale molto sofisticate, con altezza superiore a 1 m (fino a 1,2 m). Grazie agli avanzamenti resi possibili dalla fluidodinamica computazionale, sono oggi disponibili profili di pala particolarmente efficienti che rendono possibili rendimenti estremamente elevati (nella sezione di media pressione può arrivare anche al 95%).

Varianti impiantistiche

Per quanto la configurazione illustrata in fig. 22 finora discussa (ciclo unfired) sia la più comune nella pratica industriale, le combinazioni realizzabili non si limitano a essa.

Occorre anzitutto distinguere tra i sistemi in cui vi è separazione fisica tra il gas e il vapore – come in quelli considerati finora, con il ciclo a gas aperto e il ciclo a vapore chiuso – e quelli in cui avviene, in alcuni punti del ciclo, miscelazione tra gas e acqua o vapore; questi ultimi ricadono più propriamente nella categoria dei cicli misti, dove la distinzione tra ciclo topping e bottoming diventa più sfumata; rientrano in tale categoria i cicli STIG con iniezione di vapore riportato, per i quali si possono prevedere varianti con compressione interrefrigerata e/o ricombustione.

Occorre poi tenere conto delle modalità di introduzione di calore dall'esterno; se ciò avviene esclusivamente nella turbina a gas stessa il ciclo, come già accennato, viene detto unfired, non essendo prevista una combustione che interessi direttamente il ciclo a vapore; se invece vi è anche una seconda combustione destinata a fornire calore al solo ciclo a vapore si parla di ciclo fired, ovvero di ciclo con postcombustione (**fig. 27**).

Occorre infine distinguere tra impianti greenfield e repowering: i primi sono costruiti interamente *ex novo* (il ciclo a vapore è progettato *ad hoc* per l'impiego in ciclo combinato), mentre i secondi sono l'esito del potenziamento e dell'ammodernamento di un impianto a vapore preesistente, adattato alle nuove condizioni operative imposte dalla turbina a gas.

Cicli fired

I gas uscenti dalla turbina a gas possono dar luogo a un'ulteriore combustione prima dell'ingresso nella caldaia a recupero, utilizzando l'elevata concentrazione di ossigeno (12-16% in volume); si attua in tal caso una postcombustione (*supplementary firing* o, talvolta, *duct burning*). La pratica è ben nota in campo aeronautico, dove è usata per brevi periodi nei motori militari per aumentare drasticamente la spinta, seppur a costo di un forte aumento del consumo di combustibile. Nelle applicazioni terrestri la postcombustione è realizzabile con complicazioni e costi aggiuntivi molto ridotti disponendo una serie di bruciatori prima della sezione di scambio di calore della caldaia (v. ancora fig. 27).

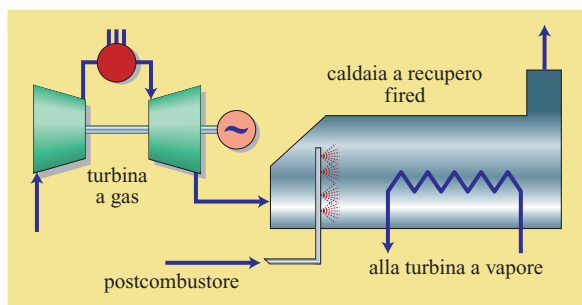



fig. 27. Schema di ciclo combinato fired, con combustione supplementare a valle della turbina a gas.

Obiettivo della postcombustione è l'aumento della produzione di vapore nella caldaia a recupero e quindi della potenza della turbina a vapore. Il calore aggiuntivo generato dal combustibile impiegato nel postcombustore è recuperato con rendimenti elevatissimi perché il rapporto tra l'ulteriore quantità di calore trasferita al vapore e la quantità di calore resa disponibile può essere addirittura superiore all'unità: la postcombustione comporta infatti una rotazione della linea di raffreddamento del gas attorno al pinch point, da cui derivano una minor temperatura dei gas uscenti dal camino e una riduzione della perdita di calore all'ambiente (**fig. 28**). La postcombustione consente quindi non solo di recuperare interamente il calore introdotto nel postcombustore, ma anche di aumentare il recupero di calore dalla corrente gassosa originaria (Lozza, 2006).

L'elevatissimo rendimento termico della postcombustione la rende estremamente interessante per applicazioni cogenerative. Occorre infatti tener conto che negli impianti per sola produzione di energia elettrica, l'energia liberata dal combustibile impiegato nel postcombustore viene convertita in energia elettrica attraverso il solo ciclo a vapore a recupero, quindi con un rendimento elettrico ben inferiore a quello del ciclo combinato unfired, nel quale l'energia del combustibile impiegato nel combustore della turbina a gas viene utilizzata sfruttando in cascata prima il ciclo a gas, poi il ciclo a vapore. Anche se con la postcombustione si innalzano i parametri operativi del ciclo a vapore (la maggiore temperatura dei gas all'ingresso della caldaia a recupero consente di aumentare la pressione di evaporazione e la temperatura di surriscaldamento), il rendimento del ciclo combinato fired è sempre inferiore a quello del ciclo unfired. Ciononostante, considerando che le variazioni di rendimento possono essere contenute e che il costo di investimento aggiuntivo è molto ridotto, la postcombustione riveste un certo interesse anche negli impianti per la produzione di sola energia elettrica, soprattutto quale pratica per generare potenza di punta per periodi limitati.

fig. 28. Diagramma qualitativo del recupero termico in una caldaia a recupero in presenza o meno di postcombustione (Lozza, 2006).

Repowering

La turbina a gas trova interessanti applicazioni nei cicli combinati, anche per ripotenziare centrali a vapore esistenti; la strategia si basa sulle seguenti considerazioni: *a*) data la compattezza di una turbina a gas, nel sito di una centrale a vapore esistente non è generalmente difficile trovare spazio per una sua installazione; *b*) la conversione di una centrale elettrica esistente evita le difficoltà del reperimento di un nuovo sito; *c*) il ripotenziamento con turbina a gas può migliorare notevolmente il bilancio termico della centrale esistente; *d*) il costo di investimento specifico è generalmente inferiore al costo per una centrale greenfield, perché nel sito di una centrale esistente sono già disponibili svariate infrastrutture (accessi, edifici di servizio, cabina elettrica e connessione alla rete, eventuali opere di presa per l'acqua di raffreddamento, telecomunicazioni, ecc.).

Per quanto ciascun repowering richieda una progettazione *ad hoc* per tenere conto della specificità della centrale che viene ripotenziata, gli schemi di riferimento ai quali è possibile ricondurre la quasi totalità delle realizzazioni sono quattro.

Con preriscaldamento dell'acqua di alimentazione. Il recupero di calore dai gas uscenti dalla turbina a gas consente di eliminare (in tutto o in parte) gli spillamenti dalla turbina a vapore aumentando la portata, e quindi la potenza, della turbina stessa (specie in bassa pressione). La possibilità pratica di operare in questo modo è condizionata dai margini offerti dallo stadio di bassa pressione, dall'alternatore e dal condensatore. La soluzione richiede modifiche minime all'impianto esistente, ma fornisce prestazioni modeste: aumento di potenza del 20-35% (molto più basso di quello ottenibile con la radicale trasformazione in ciclo combinato unfired) e aumento del rendimento complessivo di qualche punto percentuale (per esempio, dal 40 al 42%).

Con generazione di vapore di media pressione. I gas di scarico del turbogas sono utilizzati per generare vapore surriscaldato alle stesse condizioni di quello del risurriscaldamento del ciclo a vapore (usualmente 35 bar, 540 °C); il vapore prodotto nella caldaia a recupero confluisce alla turbina a vapore esistente insieme a quello proveniente dal risurriscaldatore della caldaia principale. L'aumento di portata nella turbina a vapore pone gli stessi problemi del caso precedente e gli incrementi di potenza e di rendimento sono ugualmente mediocri.

Con nuova combustione in caldaia (hot windbox). I gas scaricati dal turbogas sono inviati direttamente al generatore di vapore della centrale esistente nel quale, grazie al tenore di ossigeno ancora elevato, sostituiscono in tutto o in parte l'aria primaria quale comburente per la combustione; trovandosi già i gas ad alta temperatura, a pari potenza termica della caldaia si riduce il consumo di combustibile. Il ciclo risultante può essere considerato un ciclo fully-fired, ovvero un ciclo con postcombustione completa, con rendimenti che possono raggiungere il 45-47%. Il postcombustore può dar luogo a uno sviluppo di una quantità di calore 1,3-1,5 volte superiore a quella sviluppata nel combustore della turbina a gas: in termini di potenza aggiuntiva ciò si traduce in una potenza elettrica del ciclo a vapore 2-2,5 volte quella della turbina a gas, ovvero in un incremento di potenza della centrale preesistente di circa il 40%. In definitiva sono conseguibili incrementi di potenza e di rendimento nettamente superiori a quelli delle due soluzioni precedenti, al costo tuttavia di modifiche importanti al generatore di vapore (aumento delle portate volumetriche, sostituzione del recuperatore Ljungström, ecc.).

Con trasformazione in ciclo combinato unfired. È l'intervento più radicale e più diffuso, che dà luogo ai maggiori incrementi di potenza e rendimento, seppur a fronte di costi e tempi di realizzazione ben maggiori di quelli richiesti dalle altre opzioni; consiste nella completa sostituzione della caldaia e della linea dell'acqua di alimentazione esistenti con una caldaia a recupero tipica di un ciclo combinato unfired; l'impianto a vapore esistente è pertanto trasformato nella sezione a recupero di un ciclo combinato, che ne riutilizza il turboalternatore, il condensatore, gli ausiliari e i sottosistemi elettrici. Il mantenimento della turbina a vapore esistente vincola la scelta delle pressioni e delle portate del ciclo a recupero, anche se in pratica è quasi sempre possibile adeguare la turbina esistente alle condizioni del ciclo combinato; ciò a patto che il ciclo a gas sia di potenza sufficiente, il che può richiedere l'installazione di più turbine a gas, nel qual caso ciascuna turbina alimenta una caldaia a recupero e il vapore da queste generato confluisce nell'unica turbina a vapore; la potenza finale può diventare 2,5 volte superiore a quella iniziale, mentre il rendimento, negli impianti di grande potenza, può raggiungere valori prossimi a quelli di un impianto greenfield (54-56%).

Data la sostanziale differenza di rendimento nei quattro casi descritti, le prime tre modalità di repowering sono sensate solo se la centrale a vapore esistente continua a usare olio combustibile o carbone nel generatore di vapore. Se ciò non è possibile e se il gas naturale è l'unico combustibile utilizzabile, la trasformazione in un vero ciclo combinato (quarta opzione) resta l'unica opzione ragionevole.

Impatto ambientale

Il ciclo combinato, utilizzando una turbina a gas, è un sistema a combustione interna, il ché pone, come già accennato, vincoli pesanti sul tipo di combustibile utilizzabile. L'estrema sofisticazione delle turbomacchine e, in particolare, dei materiali e del sistema di raffreddamento della turbina rende infatti impossibile l'impiego di combustibili che possano produrre particolato solido o composti corrosivi, perché in tempi molto brevi questi danneggerebbero irreparabilmente la turbina. In pratica, a meno di circostanze particolari, la turbina a gas negli impianti terrestri è alimentata esclusivamente da gas naturale che, se disponibile, risulta più economico dei distillati leggeri impiegabili in alternativa (il gasolio viene usato solo in emergenza, nel caso di interruzione dell'alimentazione di gas naturale). Si ricorda che nelle applicazioni aeronautiche si fa invece ricorso a distillati leggeri (cherosene).

Negli impianti terrestri, l'impiego di gas naturale comporta una situazione molto favorevole dal punto di vista ambientale, perché il gas naturale non contiene zolfo se non in tracce (emissioni di ossidi di zolfo nulle), non contiene ceneri e, a meno di condizioni di combustioni anomale, non dà luogo alla formazione di fuliggine (emissioni di polveri praticamente nulle).

Nelle turbine a gas alimentate a gas naturale le emissioni degne di nota si limitano quindi agli ossidi di azoto e al monossido di carbonio (CO). I primi sono solitamente indicati come NO_x (insieme del monossido NO e del biossido NO_2); nella combustione si forma prima l'NO, mentre l'NO_2 viene successivamente formato in atmosfera attraverso complessi meccanismi fotochimici. Il CO è emesso con concentrazioni molto basse (alcune parti per milione in volume) e pertanto non riveste solitamente grande importanza; è comunque rilevante quale indicatore della qualità della combustione e, poiché alcune tecniche per l'abbattimento di NO_x comportano un aumento della produzione di CO, non è possibile perseguire emissioni di NO_x piccole a piacere, perché al di sotto di un certo livello le emissioni di CO diventano inaccettabili.

Essendo il gas naturale privo di composti azotati (a eccezione dell'azoto molecolare N_2, che tuttavia si comporta in modo assolutamente uguale all'azoto dell'aria), l'NO prodotto nel combustore di una turbina a gas deriva pressoché totalmente dalla dissociazione dell'azoto

atmosferico alle alte temperature che caratterizzano la fiamma; la produzione di tali NO_x è notevolmente condizionata dalla temperatura (NO_x termici). I combustori convenzionali, privi di qualsiasi tecnica di controllo delle emissioni, generano gas con concentrazioni di NO_x di 200-300 ppmvd (parts per million volumetric dry) al 15% di O_2 . Tali valori sono molto superiori a quelli ammissibili dalla normativa di tutti paesi industrializzati, che impone limiti di 10-20 ppmvd al 15% di O_2 (in alcuni casi anche meno di 5).

Le tecniche per la riduzione delle emissioni di NO_x di una turbina a gas, di seguito riportate, sono essenzialmente tre, di cui due puntano a diminuire la formazione intervenendo sul processo di combustione e la terza punta alla conversione dell'NO_x in azoto molecolare N_2 a valle dello scarico dalla turbina.

Diluizione della miscela reagente. La diluizione avviene con acqua, vapore, azoto o comunque con una specie chimica inerte che non partecipa alle reazioni di combustione e può essere effettuata miscelando il diluente al combustibile o all'aria, oppure iniettandolo in opportune zone della camera di combustione; la presenza del diluente causa una riduzione della temperatura di fiamma, da cui la riduzione della produzione di NO_x termici. Data la dipendenza pressoché esponenziale della produzione di NO_x termici dalla temperatura, questo intervento può essere molto efficace, fino a diminuire le emissioni di NO_x di un ordine di grandezza; esso è tuttavia sempre meno utilizzato, per una serie di inconvenienti: consumo di acqua o vapore (che devono essere demineralizzati per evitare depositi nella turbina), diminuzione del rendimento del ciclo combinato, 'sporcamento' della turbina con diminuzione della vita utile, ecc.

Variazione delle condizioni di combustione. Questa tecnica è concepita in modo da diminuire la temperatura massima realizzata nella fiamma: si passa dalla fiamma a diffusione dei combustori tradizionali, con rapporto di miscela pressoché stechiometrico, a una fiamma premiscelata povera, con rapporto aria/combustibile minore di quello stechiometrico; l'aria in eccesso funge da diluente e abbassa la temperatura della fiamma. Con i moderni combustori basati su questo principio di funzionamento (DLE, Dry Low Emission, e DLN, Dry-Low-NO_x, a sottolineare che la riduzione delle emissioni di NO_x avviene senza alcuna iniezione di acqua o vapore), è possibile diminuire le emissioni anche fino a 10 ppmvd. Va comunque tenuto conto del fatto che la fiamma premiscelata è soggetta molto più della fiamma a diffusione a fenomeni di instabilità che ne limitano il campo operativo, cosicché al diminuire del carico (tipicamente al di sotto del 60-70% della potenza di combustione nominale), essa deve essere estinta e rimpiazzata da una fiamma a diffusione; ciò aumenta significativamente la complessità e il costo del combustore. Infine, la premiscelazione è decisamente meno efficace e/o pericolosa nel caso di combustibili liquidi o di combustibili molto facilmente infiammabili, come quelli con elevato contenuto di idrogeno generati in un impianto di gassificazione; in tal caso la soluzione con iniezione d'acqua, nonostante i problemi citati, può essere preferibile.

Rimozione a valle della turbina a gas tramite SCR. In questo caso gli NO_x generati nel combustore sono successivamente distrutti in un reattore collocato a valle della turbina. Nel reattore viene iniettata ammoniaca (NH_3) che, grazie all'azione del catalizzatore, reagisce con gli NO_x generando N_2 e H_2O; il processo deve avvenire tra 300 e 350 °C su una matrice ceramica o metallica ricoperta dal catalizzatore. In condizioni ottimali è possibile ottenere una rimozione di NO_x superiore al 90%. L'SCR comporta un discreto costo di investimento (2-4% del costo di un ciclo combinato) e di esercizio (costo dell'ammoniaca, costo del catalizzatore, che ha una vita utile attorno a 3-5 anni) e complica in modo significativo la gestione dell'impianto (presenza di ammoniaca che non ha reagito, degrado nel tempo del catalizzatore, intasamento della matrice del catalizzatore, perdite di pressione, ecc.). Date le prestazioni ormai raggiunte dai combustori DLN, essi sono adottati solo nel caso in cui siano prescritti limiti di emissione bassissimi (in applicazioni urbane con limiti dell'ordine di 5 ppmvd diventa necessario installare sia il combustore DLN sia l'SCR), oppure laddove si usino combustibili che non consentono l'uso dei DLN (per esempio, gas di sintesi dal carbone).

5.1.5 Gassificazione e cicli combinati (IGCC)

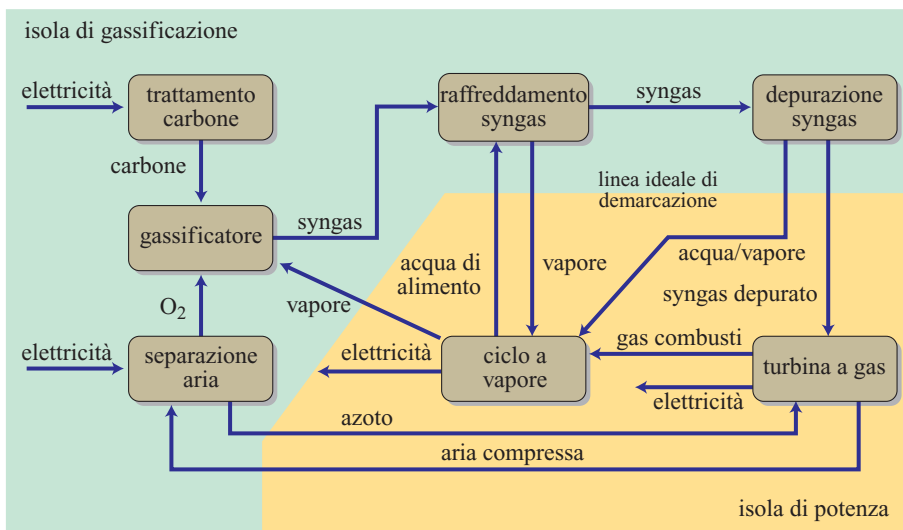
Negli impianti di generazione di energia elettrica, i cicli combinati a gas naturale costituiscono il punto di riferimento in termini di efficienza energetica (elevato rendimento e utilizzo ottimale delle risorse fossili) e di impatto ambientale ('pulizia' intrinseca del gas naturale per assenza di polveri e di zolfo e modesto contenuto di carbonio per la maggior facilità di impiego di tecniche di abbattimento di ossidi di azoto). La turbina a gas non consente tuttavia l'utilizzazione diretta di combustibili meno pregiati e meno costosi, come il carbone, i cui residui di combustione comporterebbero in brevissimo tempo intollerabili effetti di sporcamento, corrosione ed erosione dei delicati organi interni della macchina. L'utilizzazione delle turbine a gas (e quindi dei cicli combinati) con carbone e altri combustibili pesanti non è pertanto possibile se non mediante un passaggio intermedio, la gassificazione (IGCC), ossia la conversione del combustibile di partenza in un gas di sintesi, syngas, pulito e compatibile con un motore a combustione interna come la turbina a gas. L'aggiunta di sezioni rilevanti di impianto al ciclo combinato comporta oneri aggiuntivi che frenano la competitività rispetto alle tecnologie USC (v. par. 5.1.2),

nonostante la possibilità di riduzione dell'impatto ambientale. Sembra pertanto delinearsi una situazione per cui l'IGCC, per le migliori prestazioni ambientali, viene preferito nel caso di combustibili fossili di minor valore commerciale (carbone ad alto contenuto di cenere e zolfo, orimulsion) e soprattutto di residui di raffineria (residui pesanti come tar, asfalti, coke), settore quest'ultimo in cui si sono avute importanti realizzazioni.

Generalità

La gassificazione (v. vol. II, cap. 7.3) consiste nella trasformazione di un combustibile solido o liquido in un gas combustibile a seguito di reazioni di ossidazione parziale che trasferiscono il potere calorifico del combustibile originario principalmente a CO e H_2. Si tratta di un processo effettuato a livello industriale da almeno un secolo (i primi sistemi risalgono addirittura alla prima metà del 19° secolo), che ha avuto applicazioni per la produzione di gas di città e di benzine sintetiche, nonché in numerosi processi chimici. L'attuale interesse dell'industria dell'energia verso processi di grande portata ha orientato le soluzioni tecniche verso reattori pressurizzati alimentati a ossigeno (piuttosto che ad aria), da integrarsi in un unico processo con la sezione di potenza. La sezione di gassificazione ha come componente principale il reattore di gassificazione, ma è in realtà composta da numerosi sottoimpianti, che a loro volta possono interagire con il ciclo di potenza, concettualmente del tutto simile a un ciclo combinato a gas naturale. Per i vari sottoimpianti schematizzati in **fig. 29**, si consideri che:

- il trattamento del carbone comprende lo stoccaggio, la macinazione e la preparazione della miscela che alimenta il gassificatore; operando quest'ultimo ad alta pressione (solitamente 30-70 bar), l'alimentazione del carbone non può essere assicurata dal solo trasporto pneumatico ma avviene mediante due metodologie: pompaggio di acqua e polverino di carbone (slurry) e processi discontinui (lock hopper) in cui il carbone è caricato a pressione atmosferica in tramogge, pressurizzato con gas, scaricato nel gassificatore e depressurizzato per iniziare nuovamente il ciclo;
- l'impianto di separazione dell'aria serve a produrre un ossidante ad alto tenore di ossigeno (di solito 95%) per il gassificatore, con un processo criogenico a doppia colonna (Linde-Frankl) ampiamente diffuso nell'industria dell'acciaio; la gassificazione a ossigeno è infatti conveniente rispetto a quella ad aria, perché il gas di sintesi ha maggior potere calorifico, non essendo diluito dall'azoto atmosferico (a pari output energetico, si riducono considerevolmente le dimensioni di tutti gli apparati dell'impianto in relazione alla minor portata di syngas) e perché non è necessario portare tutta la massa inerte di azoto alle temperature di gassificazione, operazione che comporterebbe un maggior avanzamento delle reazioni di ossidazione e quindi un'ulteriore diminuzione del potere calorifico. La produzione di ossigeno è peraltro un processo costoso, sia economicamente sia energeticamente: l'aria deve essere infatti compressa a 5-6 bar prima di entrare nelle colonne di separazione, che producono ossigeno e azoto a pressione atmosferica, e l'assorbimento di potenza del compressore adibito a questo scopo è una frazione rilevante (dell'ordine del 10%) della potenza prodotta da un impianto IGCC;
- la gassificazione, che può essere svolta con numerosi processi (v. oltre), produce comunque un gas (syngas grezzo) a elevata temperatura e ricco di elementi inquinanti (ceneri, zolfo, metalli alcalini, ammoniaca, mercurio e altro); la rimozione di tali elementi è l'aspetto qualificante del processo; nella gran parte dei casi tale rimozione richiede di portare il gas di sintesi a temperatura ambiente e quindi, al fine di produrre energia elettrica, sono necessari sistemi di recupero termico quanto più efficienti possibile.

fig. 29. Schema a blocchi di un impianto IGCC.

Processi di gassificazione

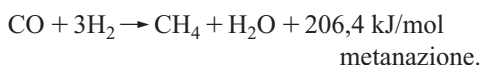
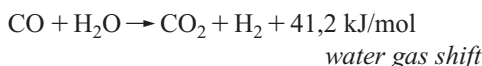
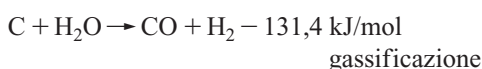
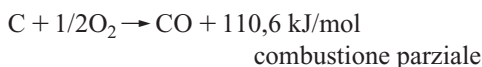
In generale, un gassificatore è un reattore che prevede tre flussi entranti, il combustibile, un ossidante e acqua, sotto forma liquida o di vapore, e due flussi uscenti, il gas di sintesi grezzo e le ceneri, ovvero il residuo solido della combustione, in più possibili forme a seconda del processo, per esempio, polveri di varia granulometria o scorie agglomerate (slag). Le reazioni energeticamente più importanti che hanno luogo nei gassificatori sono:

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO + 110,6 \text{ kJ/mol}$$
combustione parziale

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393,7 \text{ kJ/mol}$$
combustione totale

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 131,4 \text{ kJ/mol}$$
gassificazione

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 41,2 \text{ kJ/mol}$$
water gas shift

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + 206,4 \text{ kJ/mol}$$
metanazione.

La combustione parziale del carbonio produce solo il 28% del calore ottenibile con la combustione totale (seconda reazione), lasciando il restante 72% disponibile come potere calorifico nel gas di sintesi; se aumenta la quantità di ossigeno introdotto, aumenta il peso della seconda reazione: si innalza la temperatura del gas di sintesi, che si impoverisce chimicamente. La reazione di gassificazione, che è endotermica e quindi favorita dalle alte temperature, giustifica la presenza dell'acqua entrante nel processo come elemento moderatore della temperatura e allo stesso tempo apportatore di idrogeno: l'H_2 è infatti il secondo componente fondamentale, assieme al CO, del gas di sintesi. La reazione di shift determina invece il rapporto tra i due elementi utili nel gas prodotto. La reazione di metanazione è invece importante solo in processi a bassa temperatura.

È interessante anche conoscere la sorte degli altri elementi presenti in minore quantità nel carbone, ma rilevanti ai fini delle emissioni: lo zolfo in atmosfera povera di ossigeno si converte in H_2S (solfuro di idrogeno) e in minima parte in COS (solfuro di carbonile); l'azoto si ritrova nel gas di sintesi prevalentemente in forma molecolare (N_2) ma è anche presente in tracce come ammoniaca (NH_3) e acido cianidrico (HCN): questi elementi, se non rimossi, sono rilevanti perché, nella combustione finale, sono responsabili della formazione di NO_x. Le ceneri, se portate allo stato fuso al di sopra dei 1.100-1.200 °C, nel successivo raffreddamento tendono a coalescere formando lo slag, agglomerato inerte di grossa granulometria, facile da smaltire. Questa serie di trasformazioni caratterizza in vario modo il funzionamento delle varie tipologie di gassificatori, che sono riconducibili a tre categorie principali: a letto fisso, a letto fluido, a flusso trascinato (*entrained flow*).

Trattamenti del gas di sintesi

I trattamenti del syngas grezzo sono di due tipi: raffreddamento e recupero termico; pulizia chimica e fisica. I due processi sono in realtà ben collegati, essendo il primo funzionale al secondo, ma è preferibile parlarne separatamente.

Il raffreddamento con recupero termico dal syngas dà luogo a un apporto energetico importante al ciclo di potenza: per i gassificatori di carbone a flusso trascinato tale apporto è dell'ordine del 20% dell'energia introdotta nel sistema. La qualità termodinamica dei processi di recupero è quindi un elemento rilevante per le prestazioni dell'intero impianto e le soluzioni adottate caratterizzano le tecnologie dei vari costruttori. Con riferimento ai gassificatori a letto trascinato, sono individuabili quattro sistemi principali di recupero.

Con raffreddamento syngas sia radiativo sia convettivo. Il raffreddamento ad alta temperatura, vale a dire dalle condizioni di uscita del gassificatore (1.200-1.400 °C) fino a un livello termico più moderato (circa 900 °C), avviene in uno scambiatore radiativo, in cui si solidifica lo slag che viene successivamente separato da un ciclone; segue quindi uno scambiatore convettivo, che porta i gas a temperature di 250-300 °C; entrambi i raffreddatori syngas (syngas cooler) producono vapore ad alta pressione ed effettuano quindi un recupero termico efficiente, anche se questa soluzione comporta elevati costi d'investimento.

Con spegnimento (quench) dei gas ad alta temperatura con iniezione di acqua o di slurry acqua-carbone. In questo caso si ha un secondo stadio di gassificazione: la temperatura viene riportata a valori più moderati (900-1.000 °C), con solidificazione delle ceneri prima di arrivare a uno scambiatore convettivo che produce vapore ad alta pressione.

Con quench ad alta temperatura mediante ricircolazione di gas di sintesi già raffreddato. Anche in questo caso seguono la rimozione dello slag e lo scambiatore convettivo, con produzione di vapore ad alta pressione.

Con quench completo. Il gas è raffreddato da un ingente quantitativo di acqua, fino ad arrivare a saturazione, ovvero a una temperatura che dipende dalla pressione del gassificatore e che per i valori più consueti è attorno a 250 °C. In questo modo vengono eliminati i syngas cooler, con importanti riduzioni del costo d'investimento e decisivo aumento dell'affidabilità; viene tuttavia abbassato drasticamente il livello di temperatura a cui è possibile recuperare il calore: infatti a valle del quench è possibile produrre vapore a non più di 10-20 bar (in dipendenza dalla pressione di gassificazione e dalle esigenze di processo) recuperando calore prevalentemente

dalla condensazione dell'acqua evaporata nel quench, mentre nei casi precedenti era possibile generare vapore di alta pressione (da 100 a 140 bar, a seconda dei requisiti del ciclo di potenza).

I sistemi descritti non completano il recupero termico: seguono altri scambiatori, meno impegnativi dal punto di vista progettuale ed economico, per ridurre la temperatura fino a circa 40-50 °C; il calore è utilizzato per scopi diversi (preriscaldamento del gas depurato anche mediante saturazione, generazione di vapore a bassa pressione, ecc.).

La depurazione è necessaria perché il gas prodotto dai gassificatori è caratterizzato da un contenuto di ceneri fini, di particolato e di acidi solforati tali da renderne impossibile un uso diretto come combustibile; il filtraggio fisico (rimozione di particelle solide) può essere effettuato a secco, con cicloni e filtri, e/o a umido, mediante lavaggio con acqua (scrubbing). I cicloni sono spesso impiegati a monte dei syngas cooler convettivi, per rimuovere le particelle solide di maggiori dimensioni e ridurre l'erosione e lo sporcamento di questi scambiatori; sono economici ma inefficienti per le particelle più piccole. Gli scrubber, usati a valle dei syngas cooler, consentono invece una rimozione molto sicura delle particelle solide e raccolgono in soluzione le tracce di NH_3, HCN e metalli alcalini (Na, K, Li); queste sostanze causerebbero problemi di emissioni e di corrosione della turbina e pertanto gli scrubbe sono largamente utilizzati negli impianti IGCC. Le acque raccolte dagli scrubber vanno trattate e in parte riciclate, con un'impiantistica di impatto non trascurabile. Le filtrazioni a secco sono possibili, ma richiedono anche l'aggiunta di reagenti per assorbire i metalli e l'ammoniaca.

Particolarmente importanti sono la rimozione e il trattamento dei gas acidi, principalmente H_2S (il solfuro di carbonile presente viene convertito in H_2S in un reattore di idrolizzazione, in cui reagisce con acqua), essenziali per limitare l'emissione in atmosfera di biossido di zolfo, uno degli inquinanti prodotti dalle centrali che utilizzano combustibili pesanti. Il processo consiste di più fasi in cascata:

- separazione dei gas acidi: avviene mediante assorbimento di H_2S in reagenti chimici (per esempio, soluzioni di acqua e mono- e/o di-etanolammine) o in solventi fisici (Selexol); la soluzione ricca di H_2S viene rigenerata rilasciando il gas acido; la rigenerazione può avvenire per effetto termico e/o di una diminuzione di pressione (flash), sfruttando la minor solubilità del gas ad alta temperatura e bassa pressione. Questi effetti possono essere combinati nell'operazione di stripping, solitamente utilizzata con i solventi chimici, nei quali il gas acido viene liberato in una corrente di vapor d'acqua in cui ha una pressione parziale molto inferiore che nella soluzione; il vapore viene generato mediante ebollizione di parte della soluzione stessa con somministrazione di calore fornito dall'esterno;
- processo chimico per la produzione di zolfo elementare a partire da H_2S, basato sull'ossidazione per combustione del gas acido (esotermica, che produce SO_2) e sulla reazione endotermica $2H_2S+SO_2 \rightarrow 3S+2H_2O$ (processo Claus);
- trattamento dei gas di coda: serve a una depurazione finale dei gas combusti del processo Claus e a una rimozione più completa dello zolfo.

Questi processi sono ben noti nell'industria chimica e petrolifera e non costituiscono un elemento critico negli impianti IGCC; la rimozione dei composti solforati dal syngas è pressoché completa (l'efficienza supera facilmente il 99%) e lo zolfo viene prodotto in forma commerciabile. Ciò costituisce uno dei principali punti di forza degli impianti IGCC, perché nessun'altra tecnologia di potenza è in grado di risolvere così efficacemente i problemi ambientali legati alla presenza di zolfo nel combustibile. Ciò consente agli IGCC di operare con combustibili ad elevatissimo tenore di zolfo, come il tar di raffineria o il petcoke, pur rispettando le normative più stringenti sulle emissioni.

Negli ultimi anni grandi sforzi sono stati dedicati allo sviluppo di sistemi di pulizia a caldo del gas di sintesi (HGCU, Hot Gas Clean Up); la possibilità di effettuare tutte le operazioni di depurazione a temperature dell'ordine di 400-550 °C comporta una notevole semplificazione dell'impianto, riducendo l'importanza delle apparecchiature di recupero termico. I sistemi HGCU sono basati su una filtrazione fisica con filtri ceramici e su assorbimento dei gas acidi su un letto di ossidi metallici (Fe, Zn). Finora, tuttavia, questi dispositivi non sono disponibili né a livello industriale né dimostrativo su larga scala; permangono inoltre riserve circa la rimozione dell'ammoniaca e dei metalli alcalini e circa l'efficienza di rimozione dello zolfo, che è inferiore a quella dei sistemi a freddo.

Sezione di potenza

In linea di principio, la sezione di potenza non differisce da quella di un ciclo combinato a gas naturale; esistono tuttavia alcune problematiche specifiche per l'impiego di macchine esistenti, progettate per il funzionamento a gas naturale, che vengono di seguito ricordate.

Il gas di sintesi ha un potere calorifico inferiore (PCI) molto minore di quello del gas naturale, essendo costituito da CO e H_2 che hanno PCI rispettivamente di 12,6 e 10,8 MJ/Nm^3 (contro 35,8 MJ/Nm^3 del metano), e contenendo una frazione di inerti (CO_2, N_2, H_2O) non trascurabile (15-25%). Inoltre, il PCI finale del gas di sintesi tende a diminuire ulteriormente perchè è pratica comune diluire il gas di sintesi con acqua e con azoto, sia per limitare le emissioni di NO_x (v. oltre), che per

recupero termico (preriscaldamento per saturazione con acqua calda ottenuta nel raffreddamento finale del syngas freddo). I valori del PCI del syngas diluito più frequentemente riscontrati (con gassificazione a ossigeno) sono dell'ordine di 4-7 MJ/Nm^3, in dipendenza appunto del grado di diluizione (assai variabile), o, in termini massici, di 5-8 MJ/kg (8-12 MJ/kg prima della diluizione), contro 46-50 MJ/kg del gas naturale.

La portata in massa di combustibile diviene, a causa di quanto sopra, da 5 a 10 volte superiore a quella di gas naturale, a pari potenza termica sviluppata: in linea di massima, essa costituisce il 10-18% della portata di aria elaborata dal compressore; a pari portata d'aria, aumenterebbe in misura non dissimile la portata di fluido che si espanderebbe nella turbina, rispetto a un caso a gas naturale. L'aumento di portata comporterebbe un proporzionale aumento di potenza della turbina e un ben più sensibile aumento della potenza dell'intera sezione di turbina a gas (20-30%), perché la potenza assorbita dal compressore resterebbe, in prima analisi, inalterata. L'aumento di portata in turbina comporterebbe però anche un aumento della pressione al suo ingresso; il compressore dovrebbe quindi sviluppare un rapporto di compressione più elevato, con il rischio di superare i margini di stallo; in tal caso sarebbe necessario aumentare la sezione di passaggio degli ugelli della turbina o aggiungere stadi di alta pressione al compressore (modifiche piuttosto complesse e costose), oppure ridurre la portata d'aria agendo sulle palettature regolabili del compressore, ma in tal modo si rinuncerebbe a buona parte dell'aumento di potenza conseguibile.

Altre modifiche, ma di minor rilievo, riguardano il combustore, per consentire il maggior flusso di combustibile; in generale, i costruttori non ritengono necessario limitare significativamente la temperatura di ingresso in turbina rispetto al funzionamento a gas naturale, viste le ottime caratteristiche fisiche del gas di sintesi.

Una problematica importante è connessa alle emissioni di ossidi di azoto; con combustibili ricchi di idrogeno, la temperatura della fiamma stechiometrica è più elevata che bruciando metano, e quindi in una combustione diffusiva si ha maggior formazione di NO; inoltre non sono utilizzabili, fino a oggi, combustori a fiamma premiscelata, viste le caratteristiche dell'idrogeno stesso (alta velocità di fiamma, amplissimo campo di infiammabilità). Pertanto, l'abbattimento delle emissioni di NO_x si può ottenere solo diluendo il combustibile con un inerte, ovvero l'azoto, che fortunatamente in un IGCC è disponibile gratuitamente in grandi quantità come sottoprodotto dell'impianto di separazione aria. Qualora tale misura non sia sufficiente, per limiti tecnici di varia natura, può divenire necessario ricorrere a una rimozione catalitica (SCR).

Dall'esame della fig. 29, emergono inoltre alcune differenze rispetto al caso di ciclo combinato a gas naturale.

La sezione a vapore del ciclo combinato riceve calore (flussi di vapore) non solo dai gas uscenti dalla turbina a gas, ma anche dai già descritti processi di raffreddamento del syngas; molto spesso i syngas cooler producono vapore saturo a partire da acqua di alimentazione a sua volta quasi satura, per motivi di semplicità e di miglior controllo dello scambio di calore; pertanto la caldaia a recupero deve provvedere in misura limitata all'evaporazione e quindi i suoi compiti principali sono il preriscaldamento dell'acqua di alimentazione e il surriscaldamento e risurriscaldamento del vapore.

Altri flussi di acqua e di vapore, seppure con apporti energetici assai inferiori, sono coinvolti in vari processi: molti gassificatori richiedono una consistente alimentazione di vapore; in certi casi, il mantello del gassificatore è raffreddato con produzione di vapore di media pressione; il trattamento e l'eventuale essiccazione del carbone possono richiedere vapore; nei processi di separazione dei gas acidi è richiesto vapore per lo stripping; infine, viene prodotto vapore dal recupero della combustione di H_2S.

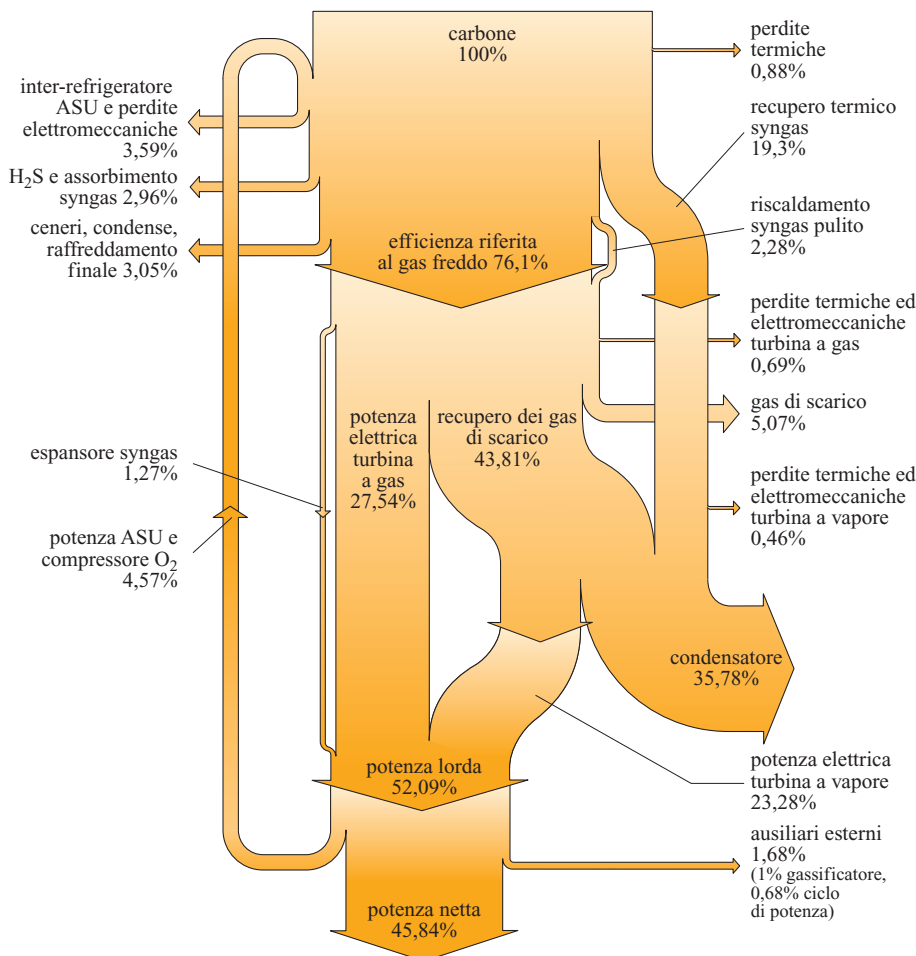
È possibile alimentare l'impianto di separazione dell'aria (ASU, Air Separation Unit) prelevando la portata d'aria necessaria dalla mandata del compressore della turbina a gas; questa soluzione integrata permette di fare a meno di un compressore *ad hoc* per rifornire le colonne di separazione. Tenuto però conto che le condizioni di mandata del compressore in una turbina heavy-duty sono attorno a 400-450 °C e 15-18 bar, contro 5-6 bar a temperatura ambiente richiesti dai normali ASU, l'utilizzazione della soluzione integrata richiede di pressurizzare l'impianto di separazione, che in questo caso produce ossigeno e azoto a circa 3 bar, di reiniettare l'azoto nella turbina a gas dopo ricompressione e di raffreddare l'aria spillata, recuperando il calore in modo corretto. Pertanto l'integrazione tra ASU e turbina a gas complica notevolmente l'assetto impiantistico e la gestione dell'impianto.

Bilancio generale e prestazioni

In **fig. 30** è rappresentato un esempio di diagramma dei flussi di energia di un impianto IGCC; va tenuto conto delle osservazioni di seguito riportate.

Il valore del rendimento netto finale ottenuto (quasi il 46%) è indicativo delle potenzialità della tecnologia IGCC con utilizzazione di componenti collaudati; tuttavia nelle realizzazioni pratiche alcune semplificazioni adottate e una giustificata prudenza (trattandosi di impianti sui quali si ha limitata esperienza operativa) hanno portato a livelli di rendimento significativamente inferiori (40-42% e talvolta anche meno).

La separazione dell'aria assorbe circa il 10% della potenza totale dell'impianto; la ripartizione della potenza tra turbina a gas e ciclo a vapore, rispetto ai cicli combinati a gas naturale, è sbilanciata verso la turbina

fig. 30. Diagramma dei flussi energetici di un impianto IGCC.

a vapore, a causa dei flussi di vapore generati dal raffreddamento del syngas, un contributo ben visibile a destra di fig. 30 (circa il 20% del calore entrante come PCI del carbone).

La fig. 30 illustra inoltre il concetto di efficienza riferita al gas freddo (*cold gas efficiency*), rapporto del prodotto (portata massica per potere calorifico) fra syngas pulito e carbone; è un parametro utile a classificare le prestazioni di un gassificatore, ma non va inteso come un rendimento perché, com'è chiaro dalla figura, il gassificatore è interessato da molti altri flussi energetici, fondamentali a definire il rendimento finale di conversione dell'energia chimica del carbone in energia elettrica.

Il syngas pulito costituisce l'input principale al ciclo di potenza, ma vi sono altri flussi rilevanti; è peraltro da notare la differenza tra la potenza lorda prodotta dai generatori e quella netta utilizzabile, a causa dei consumi dell'ASU e dei numerosi ausiliari.

Esperienze, confronti e possibili evoluzioni

Nel 2005 sono operativi nel mondo solo una decina di impianti IGCC, alcuni dei quali utilizzanti carbone, altri residui di raffineria. I primi impianti di grande potenza a carbone (Wabash River e Tampa negli Stati Uniti, Buggenum e Puertollano in Europa) hanno avuto esperienze piuttosto travagliate nei primi anni di funzionamento, ma hanno per lo più raggiunto sufficienti valori di affidabilità (attorno a 6.000 ore all'anno, anche di più per Wabash River). Le difficoltà sono state localizzate in svariate sezioni di impianto, non solo nell'isola di gassificazione ma anche nelle turbine a gas, per le quali si sono verificati problemi, talvolta molto gravi, nelle operazioni con syngas. Difficoltosa è stata pure la gestione degli impianti; molti problemi sono stati superati anche a livello di progettazione. Sono invece state molto positive le esperienze accumulate negli impianti italiani di raffineria, che hanno mostrato livelli di affidabilità molto elevati (anche 8.000 ore all'anno) in virtù di una progettazione più prudente e improntata a ottenere la massima affidabilità degli impianti (utilizzo del quench totale con abolizione dei syngas cooler, ASU non integrato, turbine a gas più collaudate e non di ultimissima generazione, ecc.).

Pertanto è assai diffuso il convincimento che non vi siano problematiche tecnologiche irrisolte nel settore degli IGCC, anche a carbone, tenendo presenti le esperienze

accumulate e le prospettive di sviluppo: è oggi possibile costruire un IGCC a carbone con altissima probabilità di conseguire un esercizio commerciale completamente affidabile, basandosi sulle esperienze fatte. Tuttavia è inutile negare che il grado di rischio di un investimento per un IGCC sia a oggi più elevato che per una centrale a polverino (USC).

Constatato quindi che attualmente (2005) le tecnologie USC sono certamente più referenziate dal punto di vista dell'affidabilità, nel confronto IGCC-USC giocano molti altri fattori controversi.

Costi di investimento. Esistono segnali per cui il forte divario tra i costi iniziali rilevati per le prime installazioni di IGCC negli anni Novanta (attorno a 2.000 $\$/kW_e$ contro 1.000-1.200 di USC con dispositivi adeguati di salvaguardia ambientale) sia oggi fortemente attenuato, se non addirittura annullato; in questo confronto giocano molti fattori legati anche alla singola installazione, ma la differenza nei costi dovrebbe risultare comunque minima.

Efficienza energetica. Le prestazioni termodinamiche (rendimento netto) sono pure di difficile interpretazione, vista una certa difficoltà nel reperire i dati di esercizio delle centrali attuali, che peraltro spesso cogenerano vapore e idrogeno, rendendo difficili i confronti; tuttavia i valori rilevati in esercizio sono collocati nella fascia del 40-42%, valore facilmente ottenibile da moderne centrali USC; fino a oggi non si può quindi parlare di superiorità termodinamica degli IGCC, anzi i migliori USC sono certamente più efficienti; la tecnologia IGCC è però suscettibile di importanti miglioramenti (v. oltre), per cui in prospettiva sono ipotizzabili valori del 46-48%, superiori a quelli degli attuali impianti a vapore e paragonabili con quelli previsti per gli USC del prossimo decennio.

Prestazioni ambientali. Le esperienze fatte sono state tutte positive dal punto di vista delle emissioni, per cui la superiorità ambientale degli IGCC resta confermata; le emissioni di NO_x sono state controllate senza problemi con le tecniche segnalate (diluizione con azoto, SCR) e le emissioni di polveri sottili sono trascurabili, mentre i sistemi di rimozione dello zolfo hanno dimostrato grandissima efficienza, ben superiore a quella conseguibile con gli wet scrubber a calcare e con una movimentazione di solidi ridotta di un ordine di grandezza. È vero che, con le normative vigenti, questo punto è determinante solo per combustibili ad alto tenore di zolfo, come i prodotti di raffineria (con un buon carbone, con meno dell'1% di zolfo, le tecniche applicate agli USC sono più che soddisfacenti), ma altrimenti tali risorse non sarebbero accessibili. Non va poi dimenticata la problematica delle emissioni di mercurio e di altri metalli pesanti, pur se oggi manca una regolamentazione specifica; il loro abbattimento sarebbe assai meno gravoso nel caso degli IGCC, in quanto le tecniche di rimozione potrebbero essere applicate alla sola corrente di gas di sintesi (piccola portata a elevata pressione) invece che ai gas combusti (grandissima portata a pressione atmosferica).

L'evoluzione degli IGCC prevedibile per i prossimi anni riguarda essenzialmente due aspetti, di seguito riportati.

Il primo aspetto consiste nell'aumento della competitività economica, che passa attraverso la diminuzione dei costi di investimento e l'aumento del rendimento; le direttive tecniche su cui sono previste attività di ricerca e sviluppo a breve e medio termine sono:

- impiego di turbine a gas sempre più avanzate e con migliori prestazioni; per le applicazioni a gas naturale è già disponibile una nuova generazione di macchine operanti a temperature massime dell'ordine di 1.400-1.450 °C con costi specifici inferiori e rendimenti più elevati; il loro impiego con gas di sintesi non è immediato, ma è certamente prevedibile;
- processi innovativi per la separazione dell'aria, con membrane ITM o OTM (Ion/Oxygen Transport Membrane), prossime alla commercializzazione; in queste membrane l'ossigeno migra in forma ionica dal flusso di aria compressa prodotto dalla turbina a gas verso il lato 'permeato': viene completamente eliminato il costoso e complesso processo criogenico degli ASU attuali;
- miglioramento dei processi di gassificazione, con riferimento ad affidabilità e durata (materiali, refrattari), prestazioni termodinamiche (tipologie con alimentazione a secco, con doppio stadio e altro), capacità di utilizzazione di combustibili diversi (per esempio, carboni poco pregiati, ligniti, ecc.);
- standardizzazione dei processi, dei componenti e dei controlli.

Il secondo aspetto consiste nell'applicazione di tecniche di cattura di CO_2 e di produzione di idrogeno: non vi è dubbio che gli IGCC costituiscano la migliore opportunità per l'applicazione di tecniche di cattura di CO_2 (il CO_2 prodotto dalla combustione non viene disperso in atmosfera assieme agli altri prodotti, ma viene reso disponibile come flusso a elevata purezza allo stato liquido e alla pressione di 100-120 bar, per il trasporto e lo stoccaggio di lungo periodo in cavità sotterranee, acquiferi, giacimenti esauriti di idrocarburi e altro). Per realizzare la cattura di CO_2 è sufficiente aggiungere ai classici processi di gassificazione tre processi:

- shift del syngas ($CO + H_2 \rightarrow CO_2 + H_2$), realizzato in un reattore catalitico posto a valle della zona di pulizia del syngas, operante tra 250 e 350 °C;
- separazione di CO_2 dal syngas così prodotto, con processi di assorbimento di gas acidi del tutto simili a quelli utilizzati per la rimozione di H_2S, ma dimensionati adeguatamente;
- compressione di CO_2 a una pressione superiore a quella critica, per poter effettuare la liquefazione

e la contemporanea disidratazione, per evitare corrosione delle tubazioni di trasporto al luogo di stoccaggio finale.

Il syngas così prodotto risulta pertanto composto al 90% circa da idrogeno, con cui viene alimentata la turbina a gas che produrrà quindi gas combusti privi di CO_2, se non per le piccole quantità di CO non convertite dal reattore di shift, di CO_2 non rimosso negli assorbitori e di CH_4 formato dal gassificatore. Con questa tecnologia è possibile catturare circa il 90% del carbonio introdotto nel ciclo, a costo di una diminuzione del rendimento della centrale (dell'ordine dei 6-7 punti percentuali) e di un aumento significativo (circa il 50%) del costo di investimento; queste penalizzazioni si traducono in un costo della cattura di CO_2 dell'ordine di 25-30 €/t, un valore rilevante ma inferiore a quello conseguibile con altre tecnologie applicate al carbone o al gas naturale.

A ciò va aggiunta la possibilità di produzione di idrogeno in grande scala: poiché il syngas è appunto composto al 90% di H_2, è sufficiente una sua depurazione con PSA (Pressure Swing Adsorbers) per rendere disponibile il prodotto in qualità adatta a qualsiasi applicazione.

Anche in un'ottica meno di lungo periodo e indipendente dallo sviluppo delle infrastrutture richieste dalla *hydrogen economy*, è utile ricordare che i processi di gassificazione sono alla base della produzione dei combustibili di sintesi (per esempio, Gas To Liquid con processo Fischer-Tropsch e produzione di metanolo e di dimetiletere, DME, quest'ultimo ritenuto da molti un'importante alternativa al gasolio nella trazione terrestre).

La cattura di CO_2 e la possibilità di coprodurre idrogeno (o altri combustibili puliti) è un elemento importante e qualificante; la produzione di energia elettrica e idrogeno a emissioni trascurabili di gas serra è oggi possibile, in termini economicamente e tecnologicamente sostenibili, solo da combustibili fossili. Considerata l'eccellenza in termini di abbattimento degli altri inquinanti, è pertanto ragionevole ritenere che gli IGCC possano godere di una buona reputazione da parte dell'opinione pubblica, nonostante la cattiva fama del carbone (quasi sempre ingiustificata, ma ben radicata), e quindi essere più accettati da parte delle popolazioni interessate: questa potrebbe essere la chiave del successo di questa tecnologia nei prossimi decenni.

Bibliografia generale

Bloch H.P. (1996) *A practical guide to steam turbine technology*, New York, McGraw-Hill.

Boyce M.P. (2002) *Handbook for cogeneration and combined cycle power plants*, New York, American Society of Mechanical Engineers.

Chiesa P., Macchi E. (2004) *A thermodynamic analysis of different options to break 60% electric efficiency in combined cycle power plants*, «Journal of Engineering for Gas Turbines and Power», 126, 770-785.

Chiesa P. *et al.* (1993) *Predicting the ultimate performance of advanced power cycles based on very high temperature gas turbine engines*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers gas turbine conference*, Cincinnati, (OH), June, ASME Paper 93-GT-223.

Church E.F. (1950) *Steam turbines*, New York, McGraw-Hill.

El-Wakil M.M. (1984) *Powerplant technology*, New York, McGraw-Hill.

Gaffert G.A. (1952) *Steam power stations*, New York, McGraw-Hill.

Hawthorne W.R., Olson W.T. (1960) *Design and performance of gas turbine power plants*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

Horlock J.H. (1992) *Combined power plants. Including Combined Cycle Gas Turbine (CCGT) plants*, Oxford-New York, Pergamon Press.

Horlock J.H. (2003) *Advanced gas turbine cycles*, Amsterdam-Boston, Pergamon Press.

Kehlhofer R. *et al.* (1999) *Combined-cycle gas & steam turbine power plants*, Tulsa (OK), PennWell.

Macchi E. (1993) *Thermodynamic analysis of state-of-the-art and future advanced gas/steam cycles for base-load power generation*, in: *Proceedings of the International conference on natural gas technologies: energy security, environment and economic development*, Kyoto (Japan), 31 October-3 November.

Macchi E. (2005) *Cicli combinati a gas naturale: polveri sottili ed emissioni gassose*, Milano, Polipress.

Saravanamuttoo H.I.H. *et al.* (2001) *Gas turbine theory*, Harlow, Prentice Hall.

Stodola A. (1927) *Steam and gas turbines*, New York, McGraw-Hill, 2v.

Traupel W. (1977) *Thermische Turbomaschinen*, Berlin, Springer, 1977-1982; 2v., v.I: *Thermodynamisch-stromungstechnische Berechnung*.

Bibliografia citata

IEA (International Energy Agency) (2005) *Key world energy statistics*, Paris, IEA.

Lozza G. (2006) *Turbine a gas e cicli combinati*, Bologna, Progetto Leonardo.

Ennio Macchi
Giovanni Lozza
Stefano Consonni
Dipartimento di Energetica
Politecnico di Milano
Milano, Italia

5.2

Cogenerazione industriale

5.2.1 Introduzione

Vengono qui richiamati le basi fisiche, il principio di funzionamento e gli indici caratteristici della cogenerazione e vengono successivamente descritte le tecnologie utilizzate nelle applicazioni industriali di taglia medio-grande (>1 MW_e); per una descrizione delle applicazioni di taglia più piccola, maggiormente diffuse in applicazioni residenziali e terziarie, v. cap. 5.3.

Basi fisiche

Per il secondo principio della termodinamica, la generazione di potenza 'pregiata' (meccanica o elettrica) per via termica è inevitabilmente associata alla cessione di potenza termica a temperatura medio/bassa, cessione che negli impianti destinati alla sola produzione di energia elettrica non viene valorizzata in alcun modo: il calore è, infatti, ceduto all'ambiente circostante direttamente (rilascio dei prodotti di combustione nell'atmosfera) e/o indirettamente (tramite un fluido termovettore, in genere aria o acqua prelevata dalla falda o da fiumi, laghi e mari). Inoltre, generare direttamente calore a bassa temperatura in una caldaia è uno degli utilizzi termodinamicamente più impropri (ancorché fra i più diffusi) dell'energia chimica dei combustibili.

La cogenerazione, combinando in un unico processo in cascata la generazione di energia elettrica e di calore, consente da un lato di recuperare, utilizzandolo, il calore che sarebbe altrimenti dissipato in modo irreversibile con la cessione all'ambiente, dall'altro di eliminare il passaggio diretto, fortemente irreversibile, da energia generata dal processo di combustione a calore a bassa temperatura.

Principi di funzionamento

Numerose sono le definizioni di cogenerazione, detta, per esempio, produzione combinata di energia elettrica e termica (CHP, Combined Heat and Power) o anche sistema a energia totale (*total energy*). Al di là della definizione adottata, sussistono due concetti fondamentali: produzione congiunta di energia elettrica e calore prevalentemente in cascata e risparmio di energia primaria rispetto alla produzione separata di energia elettrica e calore. Fra le svariate tipologie impiantistiche, si possono individuare due grandi categorie di processi cogenerativi.

Il processo di gran lunga più diffuso e importante è il *topping cycle*, che prevede l'adozione di un ciclo che riceve energia da un combustibile (o da una fonte energetica ad alta temperatura) e ne converte una frazione in lavoro meccanico e successivamente in energia elettrica. Parte dell'energia non trasformata in lavoro viene recuperata come calore utile a temperatura medio/bassa, mentre la rimanente parte viene ceduta all'ambiente. La frazione di energia non convertita in lavoro che può essere recuperata dipende dalla tipologia dell'impianto e dalla temperatura a cui il calore è utilizzabile. La gamma degli impianti cogenerativi che si prestano ad applicazioni topping cycle è vastissima, sia per tipologia (impianti a vapore, impianti con motori alternativi o con turbine a gas, impianti con cicli combinati gas/vapore), sia per taglia (dai pochi kW_e della microcogenerazione alle centinaia di MW_e dei grandi cicli combinati gas/vapore adottati in contesti industriali di larga scala).

Meno diffuso ma pure di interesse è il *bottoming cycle*, che prevede la generazione di lavoro (o energia elettrica) a valle e non a monte dell'utilizzatore termico. Generalmente si ha a che fare con un processo industriale che necessita di calore ad alta temperatura (per esempio, cementifici, vetrerie, laterizi e ceramiche, ecc.). Il recupero di una frazione del calore, disponibile a temperatura medio/alta, si effettua con un ciclo (a vapor d'acqua, o a fluido organico), che genera energia elettrica ed eventualmente calore per utilizzatori termici a più bassa temperatura.

Per la loro diffusione molto più ampia, si considereranno qui unicamente i sistemi di cogenerazione della prima tipologia.

Parametri caratteristici

Nella letteratura tecnica, vengono adottati i più svariati criteri per identificare la qualità termodinamica di un impianto di cogenerazione.

Il criterio più semplice e più comune, ma anche il più grossolano, si rifà al primo principio della termodinamica e definisce, per un impianto di cogenerazione, come rendimento di primo principio η_I (detto anche fattore di utilizzo del combustibile, o rendimento totale) il rapporto fra la somma degli effetti utili (energia elettrica, E, e calore, Q_u) dell'impianto e l'energia fornita dal combustibile, E_c (ci si riferisce di norma al potere calorifico inferiore):

$$\eta_I = (E + Q_u)/E_c = \eta_e + \eta_t$$

ove i termini $\eta_e = E/E_c$ e $\eta_t = Q_u/E_c$ sono rispettivamente il rendimento elettrico e il rendimento termico dell'impianto di cogenerazione.

Un altro indice molto usato, che mette in rilievo la produzione di energia elettrica di un impianto di cogenerazione, è l'indice elettrico:

$$I_{et} = E/(Q_u + E) = \eta_e/(\eta_e + \eta_t)$$

che varia fra 0 (per sistemi che generano solo calore) e 1 (per sistemi che generano solo energia elettrica).

Il limite nella definizione del rendimento di primo principio consiste nell'attribuire lo stesso peso a due termini (E e Q_u) che hanno valore energetico ed economico assai diverso. Non esiste però un criterio univocamente accettato per attribuire giusti pesi ai due termini: il criterio termodinamicamente più corretto sarebbe quello di convertire il termine Q_u in energia pregiata (energia elettrica o lavoro meccanico); allo scopo, Q_u, considerato disponibile a una temperatura media T_Q, andrebbe moltiplicato per il rendimento di un ciclo reversibile avente Q_u come calore entrante, e un ambiente di capacità termica infinita come pozzo di calore (convenzionalmente assunto alla temperatura T_0); in questo caso si dovrebbe far riferimento a un rendimento di secondo principio η_{II}, pari a:

$$\eta_{II} = [E + Q_u(1\text{-}T_0/T_Q)]/E_c$$

e sostanzialmente coincidente con il rendimento exergetico; va però tenuto presente che ai valori usuali del rapporto T_0/T_Q corrispondono valori molto bassi del coefficiente moltiplicativo del calore, che tendono a penalizzare la cogenerazione.

Il criterio forse più utile per identificare la qualità di un impianto di cogenerazione, in quanto va al cuore del problema, è costituito dal confronto con l'ipotesi non cogenerativa e fa riferimento al risparmio di combustibile di un impianto di cogenerazione rispetto alla generazione separata delle stesse quantità di energia elettrica e di calore. Il consumo di combustibile $E_{c,s}$ relativo alla generazione separata di E e Q_u è dato da:

$$E_{c,s} = E/\eta_{e,s} + Q_u/\eta_{t,s}$$

in cui $\eta_{e,s}$ e $\eta_{t,s}$ sono rispettivamente il rendimento elettrico di riferimento (per esempio, il rendimento medio del parco delle centrali termoelettriche che alimentano la rete cui è allacciato il sistema di cogenerazione, comprensivo delle perdite di trasmissione e di trasporto) e il rendimento termico di riferimento (in genere, il rendimento 'tipico' di una caldaia). L'indice di risparmio di energia primaria I_{EP} viene allora definito come:

$$I_{EP} = (E_{c,s} - E_c)/E_{c,s} = 1 - 1/\{\eta_e/\eta_{e,s} + \\ + \eta_e/[\eta_{t,s}\, I_{et}/(1 - I_{et})]\}$$

L'indice di risparmio di energia primaria si annulla quando $\eta_e = \eta_{e,s}$ e $I_{et} = 1$, cioè quando il sistema genera solo energia elettrica con rendimento pari a quello di riferimento, o quando $I_{et} = 0$ e $\eta_t = \eta_{t,s}$, cioè il sistema genera solo calore con rendimento $\eta_t = \eta_{t,s}$. L'indice è positivo quando $\eta_e > \eta_{e,s}$ (cioè quando il rendimento elettrico del sistema cogenerativo è superiore al rendimento di riferimento) e/o quando il contributo termico ($I_{et} < 1$) è tale da bilanciare rendimenti elettrici minori.

Un altro criterio per confrontare il sistema cogenerativo con la generazione separata considera il rendimento elettrico equivalente, che attribuisce alla generazione di energia elettrica la quota di combustibile che rimane dopo avere scorporato la parte corrispondente al consumo di un'ipotetica caldaia equivalente che genera in modo separato il calore Q_u; con le notazioni sopra utilizzate, si ha:

$$\eta_{el,eq} = E/(E_c - Q_u/\eta_{t,s}) = \eta_e/(1 - \eta_t/\eta_{t,s})$$

Si osservi che un rendimento elettrico equivalente superiore al valore di riferimento $\eta_{e,s}$ comporta un risparmio di energia primaria, e quindi un valore I_{EP} positivo. Può peraltro accadere che, a fronte di valori di $\eta_{el,eq}$ molto elevati, si ottengano valori di I_{EP} bassi, o viceversa: nel primo caso, si tratta di impianti a basso indice elettrico, che generano, sia pure con rendimenti equivalenti elevati, una modesta quantità di energia elettrica; nel secondo, si tratta di impianti con elevati indici elettrici, che generano grandi quantità di energia elettrica.

Evoluzione e tendenze attuali

I possibili vantaggi della cogenerazione, sia in termini energetici che ambientali, sono tali che sarebbe auspicabile (e molte legislazioni lo impongono) che, ogniqualvolta si preveda la realizzazione di una centrale termoelettrica, sia analizzata la fattibilità tecnico-economica di recuperare calore a bassa temperatura con un processo cogenerativo oppure, in modo duale, che, ogniqualvolta si debba generare calore a bassa temperatura, sia analizzata la possibilità di generare simultaneamente energia elettrica. In realtà, la cogenerazione non è sempre fattibile, sia per motivi tecnici (non contemporaneità delle domande termiche ed elettriche, difficoltà di accumulare e di trasportare a distanza il calore), sia per

motivi economici (concorrenza delle grandi centrali termoelettriche, che godono di importanti economie di scala e possono utilizzare fonti energetiche più economiche), sia ancora per motivi tariffari/normativi (difficoltà legate all'allacciamento alla rete elettrica, bassa valorizzazione dell'energia elettrica esportata alla rete).

Impianti cogenerativi sono potenzialmente applicabili in una molteplicità di settori: industriale, civile e terziario. Il calore cogenerato può essere, per esempio, destinato ad alimentare reti di teleriscaldamento, che utilizzano generalmente come fluido termovettore acqua calda (temperature tipiche: 120 °C per il collettore di mandata, 60 °C per quello di ritorno), per fornire riscaldamento ambientale e acqua igienico-sanitaria a interi quartieri e città; tale pratica è molto diffusa in Europa settentrionale, dove la stagione di riscaldamento è più lunga.

Le più significative e diffuse applicazioni cogenerative sono comunque quelle nel settore industriale. Nei passati decenni la cogenerazione industriale si è basata prevalentemente su *cicli a vapore*: invece di generare vapore (o acqua calda) alle condizioni richieste dal processo produttivo (il più delle volte a pressioni relativamente modeste), si sono adottati generatori di vapore ad alta temperatura e pressione, sfruttando il salto fra la pressione del vapore all'uscita del generatore di vapore e quella richiesta dal processo per produrre energia elettrica. Questo schema è stato applicato in molti processi industriali (per esempio, nei settori tessile, cartario, chimico, petrolchimico, farmaceutico, alimentare, ecc.), caratterizzati da richieste termiche di entità rilevante, spesso stabili nel tempo per un elevato numero di ore annue. Si fa presente che il ciclo è generalmente chiuso ma può non esserlo in alcuni casi: se si invia direttamente il vapore dalla turbina al processo industriale, questo può restituire integralmente il condensato (ciclo chiuso), oppure no (ciclo aperto); se l'utenza vuole acqua calda il ciclo a vapore è chiuso e c'è sempre uno scambiatore.

Nell'approccio più tradizionale, si è dimensionato e gestito l'impianto sulla richiesta termica, destinando l'energia elettrica cogenerata prioritariamente agli autoconsumi del processo industriale. Spesso ciò ha consentito di rendere lo stabilimento quasi autosufficiente dalla rete elettrica, con scambi limitati alla cessione di eventuali eccedenze e/o al prelievo di energia per coprire le punte di richiesta. Oltre ai meriti energetici ed economici, la cogenerazione ha sempre offerto altri significativi vantaggi, spesso strategicamente importanti per molti processi produttivi, quali la possibilità di operare in isola (cioè in assenza di connessione con la rete elettrica), in caso di black out della rete elettrica, e di migliorare la qualità del servizio elettrico.

Negli ultimi due decenni, si è verificato il particolare fenomeno descritto anche nella cogenerazione industriale per le grandi centrali termoelettriche (v. cap. 5.1): a fianco della soluzione tradizionale (combustione esterna + ciclo a vapore), la cogenerazione industriale si è sempre più orientata su soluzioni a combustione interna, basate su motori alternativi per le piccole taglie (indicativamente $<$5-10 MW_e), su turbine a gas a semplice recupero (per taglie fino a 20-50 MW_e) e, soprattutto, sui

fig. 1. Schemi semplificati di impianto per sistemi di cogenerazione a combustione esterna. G, generatore di vapore; P, pompa; TV, turbina a vapore; SR, scambiatore a recupero; CD, condensatore.

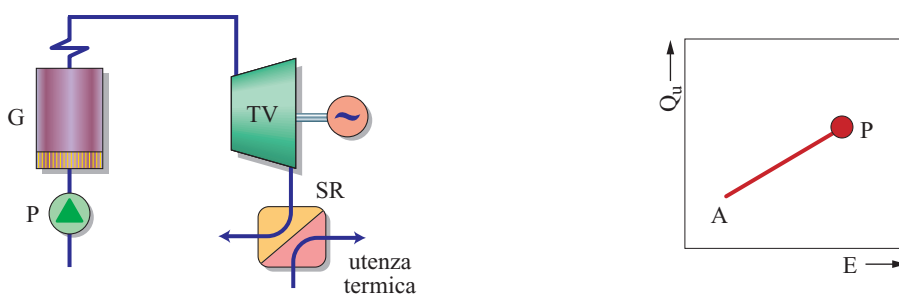
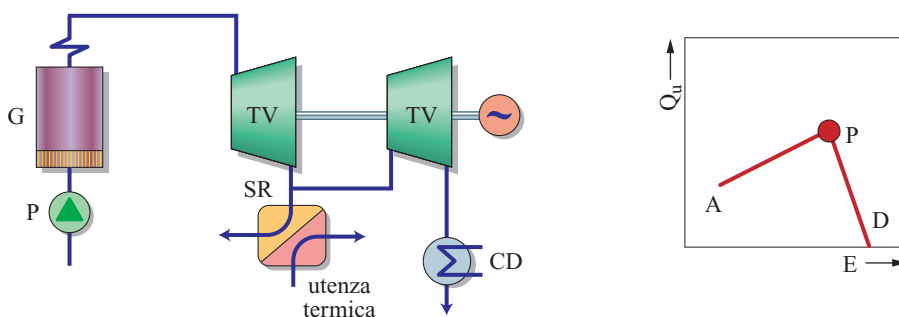
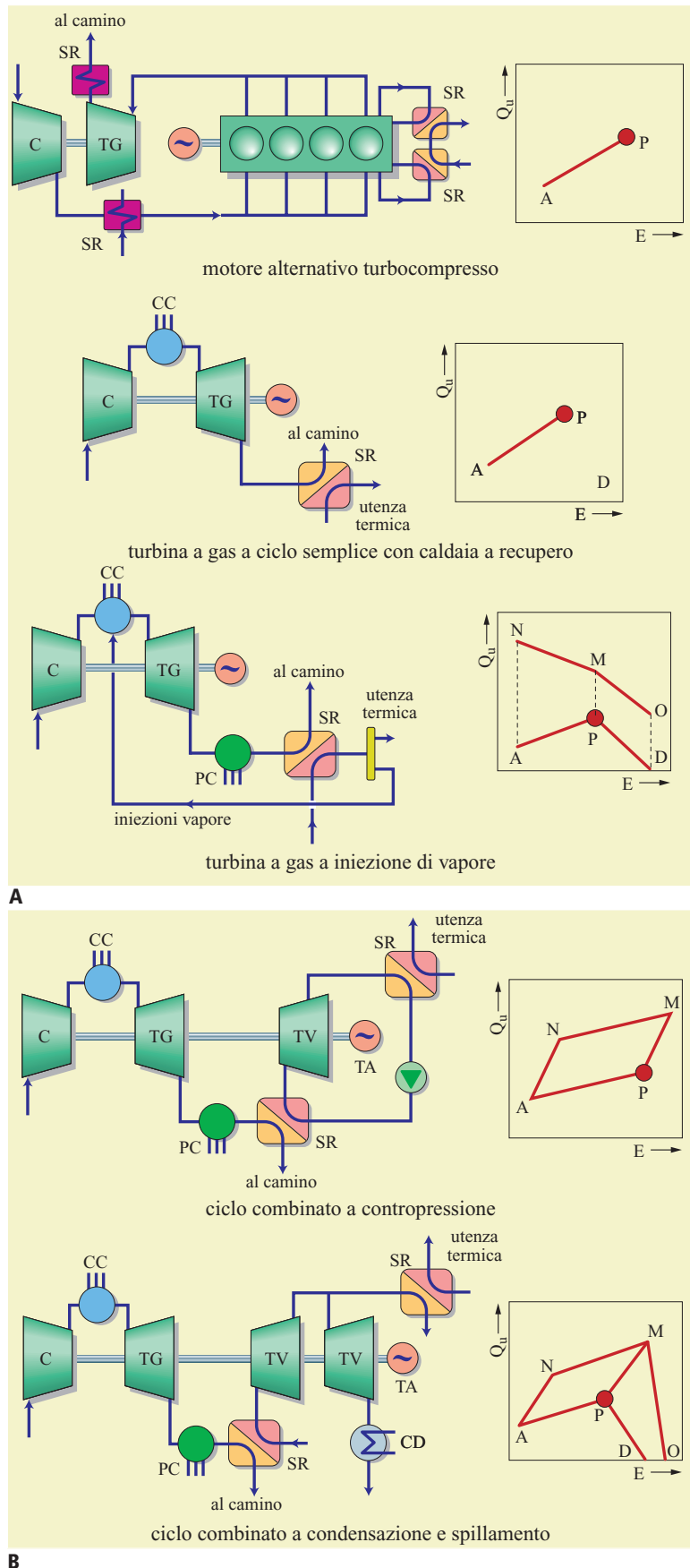



fig. 2. A, schemi semplificati di impianto per sistemi di cogenerazione a combustione interna; B, schemi semplificati di impianto per sistemi di cogenerazione a ciclo combinato. CC, camera di combustione; C, compressore; TG, turbina a gas; TA, turboalternatore; PC, postcombustore.

cicli combinati gas/vapore, spesso realizzati con operazioni di ripotenziamento di centrali cogenerative a vapore già esistenti. Le motivazioni di questo cambiamento sono le stesse che hanno favorito la grande diffusione degli impianti a cicli combinati nella generazione di energia elettrica: *a*) disponibilità diffusa di gas naturale a prezzi competitivi con l'olio combustibile; *b*) progressi tecnologici dei motori a combustione interna in termini di prestazioni, costi specifici, emissioni; *c*) elevate possibilità di risparmio energetico e di riduzione dei gas serra; *d*) aumentata sensibilità ecologica, che tende a favorire soluzioni a basse emissioni specifiche.

Poiché le tecnologie a combustione interna sono caratterizzate da indici elettrici molto elevati, diversamente da quanto accade nelle tecnologie a combustione esterna, si manifesta la tendenza a generare una quantità di energia elettrica largamente eccedente i fabbisogni del processo produttivo, per cui diventa di fondamentale importanza la possibilità di cedere a condizioni competitive alla rete esterna una frazione significativa dell'energia elettrica prodotta.

Schemi di impianto

Gli impianti di cogenerazione industriale sono classificabili in due grandi categorie, a seconda del tipo di 'motore primo' sul quale è basato il funzionamento: impianti basati su motori a combustione esterna (turbine a vapore) e impianti basati su motori a combustione interna (motori alternativi a ciclo Otto o a ciclo Diesel, turbine a gas).

In **fig. 1** (impianti a combustione esterna) e in **fig. 2** (impianti a combustione interna) sono riportate le configurazioni impiantistiche più diffuse (v. parr. 5.2.2 e 5.2.3); per ogni configurazione, a fianco dello schema di impianto semplificato, è rappresentato il campo di funzionamento nel piano energia elettrica-calore, E-Q_u (anche, potenza elettrica generata-potenza termica utilizzata).

In **tab. 1** sono riportati, per ognuno degli schemi di impianto rappresentati nelle figg. 1 e 2, i campi di utilizzazione in termini di potenza elettrica, e i valori tipici degli indici definiti precedentemente. Si può notare quanto segue:

- i rendimenti di primo principio più elevati sono ottenibili con cicli a vapore a contropressione pura e con motori alternativi a recupero integrale del calore; per entrambe le tipologie, le perdite al camino sono relativamente basse, perché non sono necessari elevati eccessi d'aria durante il processo di combustione, diversamente da quanto accade negli impianti con turbina a gas;
- gli impianti a vapore a contropressione sono caratterizzati da indici elettrici I_{et} molto bassi; la produzione

tab. 1. Campi di potenza e indici caratteristici (valori medi indicativi) degli schemi cogenerativi illustrati nelle figg. 1 e 2

Schema impiantistico	P_e	η_I	η_e	η_t	η_{II} (1)	I_{et}	$\eta_{el,eq}$ (2)	I_{EP} (2)
	MW	%	%	%	%		%	
motori a combustione esterna								
Turbina a vapore a contropressione	1-25	88	15	73	38	0,17	79	9
Turbina a vapore condensazione e spillamento	10-500	65	30	35	41	0,46	49	−5
motori a combustione interna								
Motore alternativo, con recupero integrale di calore	0,1-10	86	40	46	55	0,47	82	21
Motore alternativo, con recupero calore solo ad alta temperatura	0,1-10	65	40	25	48	0,62	55	3
Turbina a gas a recupero semplice	1-100	80	30	50	46	0,38	68	11
Turbina a gas con postcombustione	1-100	83	25	58	44	0,30	71	11
Turbina a gas con piena iniezione di vapore	5-60	50	45	5	47	0,90	48	−11
Ciclo combinato con turbina a vapore a contropressione	20-50	80	45	35	56	0,56	74	19
Ciclo combinato con turbina a vapore a condensazione e spillamento	50-400	70	50	20	56	0,71	64	14

(1) Per il calcolo di η_{II} si è assunto T_0=15 °C e T_Q=150 °C
(2) Per il calcolo di $\eta_{el,eq}$ e I_{EP} si sono assunti $\eta_{e,s}$=53% e $\eta_{t,s}$=90%, rispettivamente rappresentativi dei rendimenti medi annui di un ciclo combinato di grande taglia per sola produzione di energia elettrica e di una caldaia industriale

di energia elettrica aumenta passando a impianti a condensazione e spillamento, ma questo avviene a scapito dell'indice di risparmio energetico I_{EP}, che può divenire negativo; in altri termini, cogenerare con cicli a vapore a condensazione e spillamento può addirittura comportare un maggior consumo rispetto alla generazione separata di energia termica ed elettrica, se quest'ultima è basata su moderni cicli combinati ad alto rendimento;

- i motori alternativi hanno ottime caratteristiche termodinamiche per impieghi cogenerativi, soprattutto quando è possibile effettuare il recupero integrale di calore, vale a dire quando l'utenza termica richiede calore a temperature medio-basse;
- le turbine a gas a recupero semplice sono caratterizzate da rendimenti elettrici equivalenti elevati, che rimangono tali anche in presenza di postcombustione; la sostituzione del semplice recupero di calore con un ciclo a vapore sottoposto (ciclo combinato) comporta un sensibile incremento dell'indice elettrico, e consente di raggiungere i massimi risparmi di energia primaria.

5.2.2 Impianti con motori primi a combustione esterna

Il fondamentale vantaggio di questi impianti è la grande flessibilità consentita in termini di sorgente energetica: adottando un motore a combustione esterna e a ciclo chiuso (di fatto, un ciclo a vapor d'acqua), la natura del combustibile impiegato è ininfluente sulle prestazioni dell'impianto. Possono pertanto essere indifferentemente impiegati combustibili solidi, liquidi o gassosi, anche di risulta (derivati da una lavorazione o da un processo) e di poco pregio; la preclusione verso combustibili di cattiva qualità (oli pesanti, tar, lignite, torba, ecc.) può derivare semmai da vincoli sulle emissioni o dagli investimenti necessari per trattare i prodotti di combustione. Questa capacità di utilizzare combustibili di basso costo, unita all'affidabilità e ai pregi intrinseci della tecnologia, ha giocato un ruolo decisivo nelle scelte degli impiantisti fino alla fine degli anni Ottanta, di fatto relegando le soluzioni a ciclo aperto (turbine a gas e motori alternativi) a un ruolo marginale. Anche il basso rapporto fra l'energia elettrica e l'energia termica prodotta è stato in quegli anni un pregio, a fronte di mercati elettrici spesso soggetti a vincoli monopolistici, con impossibilità di vendere ad altri soggetti l'energia elettrica prodotta per cogenerazione, e con tariffe disincentivanti la cessione alla rete.

La moderna tecnologia di cogenerazione si orienta anche su scelte diverse da quelle classiche del ciclo a vapore. Ciò non toglie che la turbina a vapore continui a giocare un ruolo molto importante nella cogenerazione: non solo è ancora presente in molti impianti esistenti, ma viene adottata anche in nuovi impianti. Vi sono infatti importanti nicchie di mercato che continuano a richiedere cicli a vapore: oltre ai casi in cui non è disponibile gas naturale, vanno considerati numerosi processi industriali che rendono disponibili combustibili di risulta. Va inoltre ricordata l'enorme potenzialità offerta dalle operazioni di *repowering* del parco di cogenerazione a vapore esistente.

Turbina a vapore per utilizzazioni cogenerative

Diversamente da quanto avviene per gli altri motori primi cogenerativi (turbine a gas e motori alternativi), caratterizzati da gamme di modelli di caratteristiche tecniche e prestazioni (portate, pressioni, temperature, potenze, rendimenti) ben definite e che non possono generalmente essere modificate in base alle esigenze specifiche dell'applicazione, le turbine a vapore vengono normalmente realizzate 'su misura', sia pure sulla base di elementi modulari standardizzati.

È pertanto possibile definire tutte le caratteristiche funzionali della macchina e, in particolare, il numero di ingressi e di uscite del vapore dalla turbina, le portate nominali di vapore nelle varie sezioni della turbina, la pressione e la temperatura del vapore nei punti di ingresso della turbina, la pressione del vapore nei punti d'uscita. Si ricorda che nei cicli più spinti, oltre all'ingresso del vapore vivo, può essere presente un risurriscaldamento; nelle applicazioni a ciclo combinato, è normale che si abbiano due, a volte tre, ingressi di vapore, in quanto il migliore sfruttamento dei gas di scarico comporta l'adozione di caldaie a recupero a più livelli di evaporazione. Si ricorda inoltre che la temperatura di uscita del vapore è determinata dalla linea di espansione e che, se il grado di surriscaldamento del vapore è superiore a quello richiesto dall'utenza termica, viene previsto un attemperamento.

Il mercato offre una gamma di prodotti estremamente ampia e differenziata, sia a livello di potenze elettriche (da turbine monostadio da poche decine di kW_e a macchine di grande taglia e complessità a più corpi e più flussi, con potenze massime che possono arrivare fino a oltre un milione di kW_e), sia a livello di complessità e sofisticazione tecnologica.

Principali tipologie impiantistiche

Nelle applicazioni cogenerative più comuni, si fa normalmente riferimento alle tipologie impiantistiche illustrate in fig. 1, che possono essere per semplicità schematizzate in due categorie.

La prima categoria è costituita dalle turbine a contropressione, macchine relativamente semplici e compatte, grazie all'assenza del corpo di bassa pressione, con applicazioni soprattutto nel campo delle potenze piccolo-medie (<25 MW_e). Il vapore allo scarico della turbina può essere direttamente inviato al processo

industriale, che lo può restituire come condensato integralmente o in parte all'impianto di cogenerazione, oppure può cedere il suo calore in un condensatore a un altro fluido. La macchina può essere a contropressione pura, nel qual caso l'intera portata richiesta dall'utenza termica attraversa tutta la palettatura, oppure può essere previsto un prelievo intermedio di vapore, nel qual caso si hanno portate diverse a monte e a valle del prelievo. In entrambi i casi, esiste un legame univoco e rigido fra potenza termica utilizzata e potenza elettrica generata; in altri termini, chi gestisce l'impianto cogenerativo non è in grado di variare la produzione di energia elettrica a suo piacimento, ma deve 'accettare' quanto imposto dalla richiesta termica. Tutto ciò è evidenziato dalla linea *AP* di fig. 1 (in alto a destra), dove il punto *A* rappresenta il minimo tecnico, il punto *P* la condizione di massimo carico e i punti intermedi le possibili condizioni di funzionamento.

La seconda categoria è costituita dalle turbine a derivazione (o spillamento) e condensazione, macchine generalmente adottate su impianti di taglia più elevata rispetto a quella delle macchine a contropressione (decine, a volte centinaia di MW_e); la possibilità di derivare vapore verso un'utenza termica (a scapito della produzione elettrica) è evidenziata dalla linea *PD* di fig. 1 (in basso a destra), che descrive il funzionamento a pieno carico al variare della portata spillata: al punto *D* lo spillamento è nullo, al punto *P* è massimo ed è possibile operare in tutta l'area sottesa alla spezzata *APD*. Più in dettaglio, oltre a uno o più spillamenti di vapore, è presente un corpo di bassa pressione in cui si espande una frazione della portata di vapore fino alla pressione di condensazione: se da un lato ciò comporta una diminuzione del rendimento totale e una maggiore complessità costruttiva, dall'altro è possibile un vasto campo di regolazione, entro il quale chi gestisce l'impianto può sceglierne il punto di funzionamento, ottimizzando in ogni istante la resa economica (e/o energetica) dell'impianto stesso.

Modalità di prelievo del vapore

I prelievi di vapore dalla turbina possono avvenire secondo due modalità principali, in modo controllato e in modo incontrollato.

Il prelievo controllato è preferibile quando si debbano garantire valori vincolanti della pressione del vapore all'utenza e si abbiano richieste di portate variabili; in tal caso, è necessario interporre fra gli stadi a monte e quelli a valle di ogni estrazione controllata una valvola di parzializzazione, che regola l'arco di ammissione del vapore nello stadio di controllo della sezione a valle. La macchina diviene più complessa e costosa, ma la scelta può essere obbligata se, come spesso imposto dai processi industriali, l'utenza non può accettare variazioni di pressione.

Nel prelievo incontrollato, lo spillamento del vapore avviene in una posizione determinata a cavallo fra due stadi; è naturalmente possibile regolare la portata di vapore estratta con una valvola posta sulla tubazione del prelievo, ma le condizioni del vapore spillato, in particolare la pressione, dipendono unicamente dalla storia dell'espansione e non possono essere variate dall'utenza.

I prelievi, controllati e non, possono essere più d'uno, poiché spesso la centrale di cogenerazione alimenta due (o più) reti vapore a diversa pressione. Inoltre, è comunemente presente uno spillamento destinato al degasatore e, negli impianti di una certa importanza, altri spillamenti (non controllati) che alimentano scambiatori a superficie sulla linea di preriscaldamento dell'acqua di alimentazione, in bassa pressione (a monte del degasatore) e ad alta pressione (a valle del degasatore).

Condizioni operative del vapore

Come già accennato, le condizioni operative sono le più varie: per turbine alimentate da generatori di vapore convenzionali, le condizioni del vapore all'ingresso della macchina vengono scelte in base a ottimizzazioni tecnico-economiche e portano ai valori indicati in **fig. 3**: le pressioni e le temperature aumentano in modo

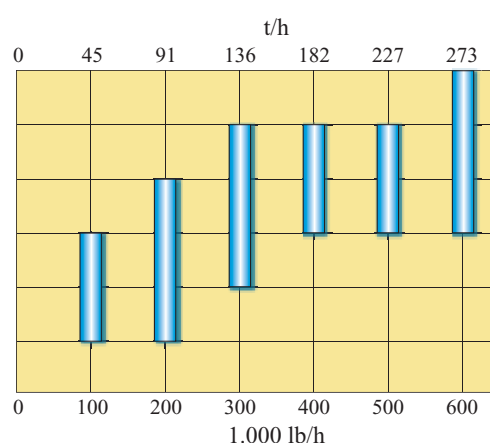
condizioni del vapore all'ammissione

bar / °C	psig / °F
129 / 538	1.800 / 1.000
101 / 510	1.450 / 950
87,2 / 482	1.250 / 900
59,7 / 440	850 / 825
42,4 / 399	600 / 750
28,6 / 343	400 / 650
17,5 / 260	250 / 500

portata di vapore in turbina

t/h
0 45 91 136 182 227 273

0 100 200 300 400 500 600
1.000 lb/h

fig. 3. Condizioni tipiche di ammissione del vapore al variare della portata della macchina.

coerente con la taglia della macchina. A tutt'oggi, non hanno trovato riscontri applicativi le proposte di spingere le condizioni del vapore a pressioni ipercritiche e a temperature molto elevate.

5.2.3 Impianti con motori primi a combustione interna

Impianti con motori alternativi

I motori alternativi sono i motori termici più diffusi nel campo delle piccole potenze, da pochi kW_e fino a qualche MW_e. Come per le turbine a gas, anche per questo tipo di motori lo sviluppo ha dato luogo a grandi progressi in termini di prestazioni e di affidabilità; l'applicazione iniziale è stata quella di propulsore dei mezzi di trasporto e solo successivamente si è passati all'impiego in utilizzazioni stazionarie. I motori vengono così classificati, in base al ciclo termodinamico utilizzato: motori a ciclo Otto, o ad accensione comandata, nei quali la combustione avviene a volume all'incirca costante in seguito a un innesco (scintilla della candela); motori a ciclo Diesel, o ad accensione spontanea, nei quali la combustione avviene a pressione all'incirca costante senza necessità di innesco. A tal fine la temperatura del comburente (aria) all'interno del cilindro deve essere particolarmente elevata; ciò è ottenibile grazie a rapporti di compressione molto più elevati di quelli dei motori a ciclo Otto, nei quali, viceversa, i rapporti di compressione elevati sono da evitare per non incorrere nel fenomeno della detonazione.

Per quanto riguarda i combustibili, mentre nelle applicazioni propulsive si utilizzano principalmente combustibili liquidi, nelle applicazioni stazionarie trova vasto impiego il gas naturale che, grazie alle sue caratteristiche, consente di attenuare significativamente il problema delle emissioni, di beneficiare di condizioni economiche di fornitura spesso vantaggiose e di consentire una non trascurabile riduzione dei costi di manutenzione e un aumento della vita del motore. Per i motori a ciclo Otto, l'impiego del gas naturale non richiede rilevanti modifiche strutturali, a parte gli opportuni adattamenti al sistema di alimentazione. Per i motori Diesel, le modifiche sono invece più consistenti, perché la modestissima infiammabilità del metano (costituente principale del gas naturale) rende molto difficile l'autoaccensione del combustibile. Per questo motivo è spesso necessario ricorrere a soluzioni *dual fuel,* iniettando il gas naturale insieme a una frazione (tipicamente 5-10%) di gasolio per innescare la combustione.

Il principale vantaggio dei motori alternativi per applicazioni stazionarie è rappresentato dagli elevati rendimenti elettrici raggiunti (si va dal 35% per motori di qualche centinaia di kW_e, al 45% e oltre per i motori Diesel di molti MW_e), nettamente superiori a quelli ottenibili con turbine a vapore o a gas di pari potenza. Altri elementi positivi delle applicazioni stazionarie di questa tecnologia sono: *a*) flessibilità di esercizio (tempi rapidi di avviamento, possibilità di regolare il carico in un elevato campo di potenze); *b*) elevata affidabilità, conseguente alla grande esperienza accumulata nella propulsione; *c*) modularità realizzativa, ottenuta variando il numero dei cilindri in funzione della potenza da erogare, che rende il costo specifico (euro/kW_e) di queste macchine relativamente poco influenzato dalla potenza erogata; *d*) facilità di reperimento di servizi e di personale per la manutenzione, grazie alla capillare diffusione delle versioni automobilistiche e navali che richiedono interventi simili.

Per contro, sussistono alcuni aspetti negativi:

- costi di manutenzione più elevati rispetto alle altre tecnologie per impianti fissi; l'onere della manutenzione è proprio uno dei motivi fondamentali che, per taglie superiori a qualche MW_e, induce spesso a preferire altre tecnologie basate su turbomacchine;
- emissioni piuttosto elevate di tutti i maggiori macroinquinanti di interesse normativo (CO, HC, NO_x e, per i Diesel, particolato); in questo campo sono stati peraltro compiuti negli ultimi anni progressi molto significativi, sia con interventi sulle modalità di combustione (miscela magra, carica stratificata, ecc.), sia con l'aggiunta di dispositivi di depurazione a valle dello scarico dal cilindro (marmitta catalitica a tre vie, reattori ossidanti, trappole di particolato, ecc.); da anni la spinta al contenimento delle emissioni costituisce il principale stimolo dell'evoluzione tecnologica di queste macchine: per applicazioni in cui siano richieste emissioni di NO_x confrontabili con quelle delle migliori turbine a gas, vengono adottati processi di denitrificazione catalitica (SCR, Selective Catalytic Reduction).

Lo schema più generale di un impianto di cogenerazione impiegante un motore alternativo è illustrato in fig. 2 A (in alto); in tutti gli impianti con motori a combustione interna (con l'eccezione di quelli a cicli combinati con una sezione a vapore), è positivo il fatto che il recupero termico non comporti alcuna penalizzazione della produzione elettrica: infatti, si utilizza calore altrimenti destinato a essere dissipato.

Le sorgenti di calore potenzialmente impiegabili per la cogenerazione sono quattro:

- gas di scarico, che rappresentano la sorgente termodinamicamente più pregiata, in quanto sono disponibili a temperatura relativamente elevata, all'incirca tra 400 e 500 °C; consentono, diversamente da tutti gli altri metodi di recupero di calore, la produzione di vapore di media pressione; ai prodotti della combustione è ascrivibile il 30-35% del calore entrante con il combustibile; grazie all'assenza di zolfo, l'impiego di gas naturale consente di spingere al

massimo il recupero, raffreddando i gas combusti fino a 100-110 °C, senza che si manifestino formazioni di condense acide;
- acqua di raffreddamento, alla quale è ascrivibile il 10-20% del calore entrante, che è reso disponibile a temperature inferiori a 100 °C (per evitare di pressurizzare il circuito di raffreddamento); nel recupero è impiegabile per la produzione di acqua calda, non per la produzione di vapore;
- olio lubrificante, anch'esso disponibile a bassa temperatura, 75-90 °C, per una percentuale quantificabile tra il 4 e il 7 % del calore entrante;
- aria di sovralimentazione, disponibile solo nel caso di motori turbocompressi, che peraltro rappresentano la totalità delle applicazioni di potenza elevata; per ridurre il lavoro di compressione nel cilindro, l'aria in arrivo dal sistema di sovralimentazione viene normalmente raffreddata fino a 60-80 °C; la quantità di calore recuperabile attraverso questo raffreddamento è dello stesso ordine di grandezza di quella recuperabile dall'olio di lubrificazione.

In definitiva, una frazione consistente del calore recuperabile è disponibile a temperature relativamente basse; ciò non rappresenta uno svantaggio per applicazioni in cui serve acqua a temperatura non troppo elevata (per esempio, reti di teleriscaldamento urbano), ma penalizza le prestazioni energetiche dei motori alternativi in molte applicazioni industriali, in cui il processo richiede solo vapore e non acqua calda.

Per quanto riguarda il campo operativo, i motori alternativi rientrano nella classe delle macchine cosiddette 'a un solo grado di libertà', per le quali la sola regolazione possibile è quella della potenza elettrica: una volta fissata la potenza elettrica, il calore utile prodotto può essere variato solamente 'in negativo', dissipando nell'ambiente una parte del calore altrimenti recuperato; questa situazione è rappresentata in fig. 2 A, in alto a destra, dalla linea *AP* (*A*, minimo tecnico, *P*, pieno carico); una situazione analoga si verifica con le turbine a gas.

Impianti con turbine a gas

La turbina a gas in ciclo semplice, sia di derivazione industriale sia di derivazione aeronautica, è un motore sicuramente adatto per la cogenerazione: dai gas combusti è tecnicamente agevole recuperare calore, da usare in un processo industriale (o per altra applicazione termica), mediante una caldaia a recupero o, in casi particolari, mediante un'utilizzazione diretta dei gas stessi (per esempio, in forni industriali ad alta temperatura).

Nel caso di produzione di vapore, la caldaia a recupero ha caratteristiche analoghe a quelle utilizzate nei cicli combinati. Grazie all'elevata temperatura dei gas di scarico, le turbine a gas consentono la produzione di vapore di caratteristiche pregiate, anche se va tenuto presente che la quantità di vapore prodotto e, di conseguenza, le prestazioni dell'impianto decrescono, sia pure moderatamente, all'aumentare della pressione (e quindi della temperatura di evaporazione), perché a questo aumento corrispondono una temperatura dei gas al camino più elevata e quindi una maggior perdita di calore verso l'ambiente. Si ricorda al riguardo che il calore perduto con i gas di scarico è particolarmente elevato nelle turbine a gas, che lavorano con grandi eccessi d'aria per limitare la temperatura di ingresso in turbina; se richiesto dall'utenza, il vapore può essere generato a diversi livelli di pressione, realizzando uno scambio termico che consente di diminuire la temperatura dei gas di scarico. Nel caso, meno comune nei processi industriali, in cui si utilizzino fluidi termovettori che non subiscono un cambiamento di fase, come acqua od olio diatermico, la configurazione è ancora più semplice, consistendo in un unico fascio tubiero in controcorrente rispetto ai gas.

Analogamente a quanto accade negli impianti con motori alternativi, il recupero di calore non altera le prestazioni della turbina a gas per quanto riguarda la produzione di energia elettrica, se non per la perdita di carico dei gas nella caldaia a recupero, che comporta una modesta contropressione allo scarico della turbina.

L'assetto impiantistico più semplice (turbina a gas-caldaia a recupero) implica un legame univoco fra l'energia elettrica e quella termica (v. ancora fig. 2 A, al centro a destra) e mal si presta alla gestione flessibile di un impianto di cogenerazione, che è in generale chiamato a soddisfare utenze elettriche e termiche variabili nel tempo. È possibile adottare schemi più complessi, che consentono di aumentare la flessibilità operativa; un esempio è rappresentato in **fig. 4**, che introduce le seguenti modifiche allo schema semplificato di fig. 2 A:
- inserimento, nel condotto dei gas di scarico che collega la turbina a gas e la caldaia a recupero, di una

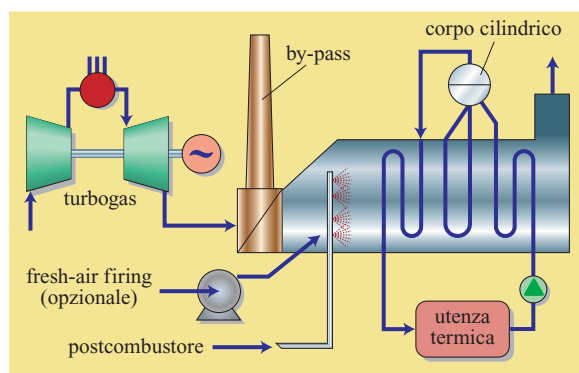



fig. 4. Schema di impianto di cogenerazione con turbina a gas a recupero semplice e organi di regolazione della produzione termica (by-pass dei gas combusti e combustore ausiliario in caldaia).

serranda (*diverter*) in grado di deviare, in parte o integralmente, i gas direttamente all'esterno mediante un camino di by-pass, regolando quindi la quantità di calore trasmessa al vapore;
- sistema di postcombustione, in grado di produrre una quota di calore addizionale rispetto a quello disponibile dai gas di scarico della turbina a gas; la postcombustione, possibile grazie all'elevato tenore di ossigeno dei gas allo scarico della turbina, permette maggiori rendimenti termici e minori costi di investimento (si sfruttano le strutture e le superfici di scambio della stessa caldaia a recupero) e ha inoltre tempi di risposta assai più rapidi rispetto a un generatore di vapore convenzionale;
- ventilatore che adduce aria primaria di combustione agli ugelli di postcombustione (*fresh-air-firing*), allo scopo di mantenere in funzione la produzione termica in caso di disservizio della turbina a gas.

Con queste modifiche, si ottiene nel piano energia elettrica-calore il campo di funzionamento rappresentato in **fig. 5**, nella quale sono evidenziate le seguenti linee:
- linea operativa normale, che unisce i punti *des* e *min*; il primo punto indica il funzionamento nominale della macchina (piena potenza), il secondo il minimo tecnico; alla diminuzione della potenza elettrica corrisponde una riduzione della potenza termica utile raccolta dalla caldaia a recupero, indipendentemente dalle modalità di regolazione della turbina a gas; anche se le turbine a gas sarebbero in grado di operare regolarmente fino a potenze elettriche nette nulle, nelle moderne turbine a gas dotate di combustori a bassa emissione esistono spesso vincoli di legge legati alle emissioni specifiche, che limitano il campo operativo delle macchine alla minima potenza alla quale si riescono a ottenere condizioni di stabilità di combustione premiscelata; per potenze inferiori al minimo tecnico (o in caso di fuori servizio della turbina a gas), la fornitura di calore può essere assicurata dal sistema *fresh-air*, che viene operato con il diverter totalmente chiuso verso la turbina a gas;
- linea di massima postcombustione, che unisce i punti *sdes* e *smin* e riassume i limiti tecnici del sistema, dovuti al raggiungimento di temperature dei gas, a valle della postcombustione, troppo elevate per le caratteristiche strutturali della caldaia a recupero (HRSG, Heat Recovery Steam Generator), la quale normalmente non tollera le elevate temperature di fiamma tipiche delle caldaie convenzionali; tali limiti intervengono di solito prima del raggiungimento della combustione completa dell'ossigeno presente nei gas di scarico della turbina (a meno di un margine di contenuto di O_2, che bisogna comunque sempre mantenere per evitare produzioni significative di CO).

Le due linee sopra descritte delimitano nel piano energia elettrica-calore (ovvero potenza elettrica-potenza termica) l'area in cui il sistema di cogenerazione può operare senza dissipazione; l'area sottostante la linea operativa normale rappresenta invece le condizioni operative ottenibili scaricando nell'ambiente parte del calore.

Un'ulteriore modifica impiantistica allo schema di turbina a gas a semplice recupero, che introduce un ulteriore grado di libertà nell'impianto, è costituita dalla turbina a gas con iniezione di vapore (**fig. 6**): parte del vapore (o tutto, se tecnicamente fattibile) prodotto nella caldaia a recupero, invece di essere inviata all'utenza termica, può essere iniettata in camera di combustione, a seconda che si voglia privilegiare la produzione di calore o

fig. 5. Campo operativo nel piano energia elettrica-calore di un impianto di cogenerazione con turbina a gas e postcombustione (PC).

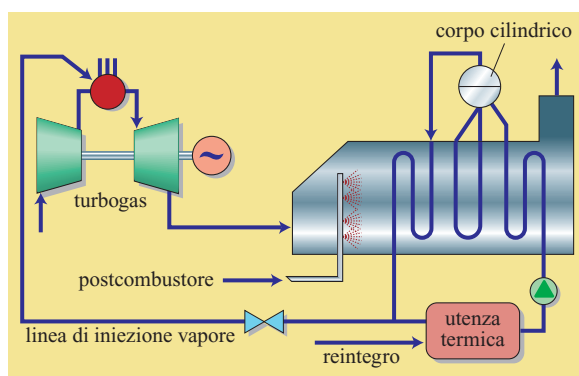



fig. 6. Schema di impianto di cogenerazione con turbina a gas con iniezione di vapore.

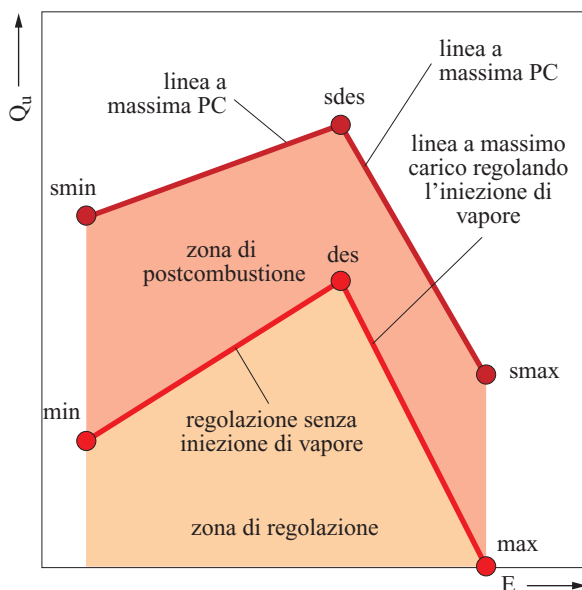



fig. 7. Campo operativo, nel piano energia elettrica-calore, di un impianto cogenerativo con turbina a gas con iniezione di vapore e con postcombustione.

quella di energia elettrica. Ciò consente una grande flessibilità di funzionamento rispetto al caso precedente, come mostrato in **fig. 7**, che riprende quanto riportato in fig. 2 A (in basso a destra). La linea operativa normale si prolunga nella linea *des-max*, che rappresenta il funzionamento della turbina a gas, mantenuta a massima potenza, al variare della portata di iniezione di vapore, da zero al massimo (nell'esempio assunto coincidente all'intera portata prodotta dall'HRSG). Il punto *ma*x rappresenta il funzionamento nel caso di sola produzione di energia elettrica (tutto il vapore prodotto è iniettato nel combustore e non vi è pertanto produzione di calore), mentre nel punto *des* tutto il vapore è inviato all'utenza termica e la turbina a gas funziona in ciclo semplice; la linea che unisce i due punti rappresenta tutte le soluzioni intermedie. La linea *min-de*s è ora rappresentativa del funzionamento della turbina a gas in assenza di iniezione di vapore; la zona sottostante la linea *min-des-max* non è più caratterizzata da una dissipazione termica, ma i suoi punti sono ottenibili con un'adeguata regolazione della macchina, sia in termini di portata di combustibile che di vapore iniettato: il sistema diviene pertanto notevolmente più efficiente a carichi termici ridotti. L'iniezione di vapore, consentendo di ottenere bassi valori emissivi con sistemi di combustione a diffusione, ha l'ulteriore vantaggio di estendere l'operatività anche nella zone a bassa potenza elettrica. Analogamente al caso precedente, la linea di massima postcombustione si prolunga nella *sdes-smax*, da iniezione di vapore nulla a iniezione massima.

Se da un lato l'iniezione di vapore presenta i vantaggi operativi sopra esposti, va anche ricordato che essa penalizza in modo significativo i potenziali vantaggi energetici della cogenerazione; infatti il rilascio in atmosfera del vapore iniettato aumenta in misura significativa la perdita di calore al camino. L'effettiva capacità di realizzare risparmi energetici significativi su base annua è quindi condizionata dalla possibilità di utilizzare l'iniezione di vapore in periodi limitati durante l'anno, quando a una bassa richiesta termica si accompagna un'elevata valorizzazione dell'energia elettrica.

Impianti con cicli combinati

Negli impianti di grande taglia (elettrica, non necessariamente termica), sta prendendo sempre più piede l'adozione del ciclo combinato: un impianto a ciclo combinato gas-vapore può infatti essere gestito come impianto cogenerativo, qualora si prelevi, dalla turbina a vapore e/o dalla caldaia a recupero, fluido caldo (vapore, o, meno frequentemente, acqua). Anche se nulla vieta che nel ciclo a vapore si adotti semplicemente una turbina a contropressione (v. ancora fig. 2 B, in alto), è più diffusa la soluzione a condensazione e derivazione o spillamento (v. ancora fig. 2 B, in basso), che garantisce una maggiore flessibilità operativa: la possibilità di operare a condensazione (parziale o totale) permette all'impianto di produrre energia elettrica in modo economico, in virtù degli elevati rendimenti tipici dei cicli combinati, anche nei periodi di scarsa o assente richiesta termica.

Il campo operativo di un ciclo combinato cogenerativo nel piano energia elettrica-calore è qualitativamente riportato in **fig. 8**, che riprende quanto riportato in fig. 2 B (in basso a destra): la linea *min-des* rappresenta ora la

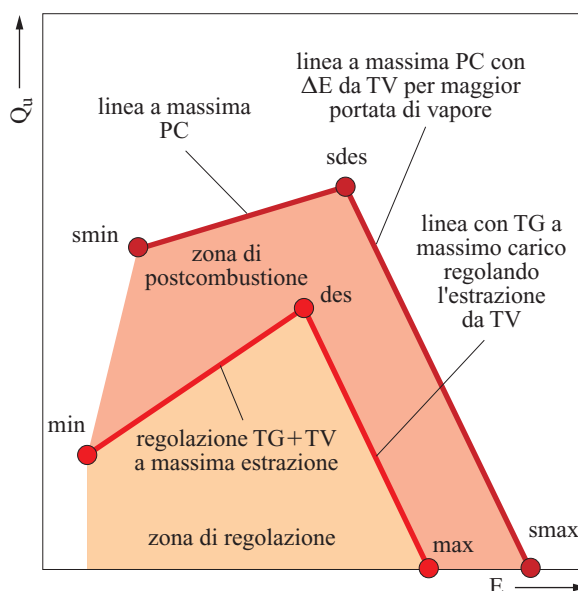



fig. 8. Campo operativo, nel piano energia elettrica-calore, di un impianto di cogenerazione con ciclo combinato, con turbina a gas e turbina a vapore a condensazione e spillamento, in presenza di postcombustione.

fig. 9. Bilanci termici risultanti dal ripotenziamento di un impianto di cogenerazione a vapore a contropressione pura, convertendolo in ciclo combinato. *F*, potenza disponibile; *G*, portata in massa; *p*, pressione; *T*, temperatura.

F=36.345 kW
(η=0,9)
G=12,6 kg/s
p=48 bar
T=420 °C
elettricità totale prodotta
=4.631 kW
elettricità netta prodotta
=4.404 kW
G=12,45 kg/s
p=5 bar
T=187 °C
G=12,6 kg/s
p=54 bar
T=153 °C
G=1,7 kg/s
G=10,75 kg/s
utenza termica 27.040 (0) kW
p=4,9 bar
G=10,9 kg/s
T=75 °C
reintegro
impianto a contropressione esistente

A

elettricità totale prodotta
=21.134 kW
elettricità netta prodotta
=20.934 kW
F=61.065 kW
p=40 bar
p=5,1 bar
T=121 °C
turbina a gas
LM2500
G=69,9 kg/s
p=1,04 bar
T=536 °C
G=9,35 kg/s
p=37 bar
T=420 °C
reintegro
elettricità totale prodotta
=3.050 kW
elettricità netta prodotta
=2.842 kW
utenza termica 27.040 (0) kW
G=9,19 kg/s
p=5 bar
T=213 °C
G=1,41 kg/s
p=5 bar
T=160 °C
G=10,6 kg/s
T=206 °C
ripotenziamento: ciclo combinato con contropressione

B

elettricità totale prodotta
=26.350 kW
elettricità netta prodotta
=26.150 kW
F=76.506 kW
p=50 bar
p=5,1 bar
T=106 °C
G=86,9 kg/s
p=1,04 bar
T=533 °C
turbina a gas
LM2500+
G=10,97 kg/s
p=46 bar
T=480 °C
G=214 kg/s
p=5 bar
T=200 °C
reintegro
elettricità totale prodotta
=5.840 (11.145) kW
elettricità netta prodotta
=5.716 (11.030) kW
G=2,45 kg/s
(G=12,9 kg/s)
p=0,11 bar
T=47,7 °C
utenza termica 27.040 (0) kW
G=10,76 kg/s
p=5 bar
T=226 °C
G=10,45 (0) kg/s
p=5 bar
T=222 °C
ripotenziamento: ciclo combinato con condensazione ed estrazione

C

produzione di energia utile a piena estrazione di vapore al variare del carico della turbina a gas: l'energia elettrica prodotta tiene conto anche del contributo della turbina a vapore, la cui potenza varia a seconda della portata di vapore generata dalla caldaia a recupero. La linea *des-max* rappresenta le condizioni operative con la turbina a gas a piena potenza, al variare dell'estrazione del vapore, che si annulla nel punto *max*, in cui l'impianto opera a piena condensazione. I punti al di sotto di queste due linee rappresentano una combinazione tra carico della turbina a gas ed estrazione di vapore e, come nel caso precedente, non comportano dissipazione del calore scaricato dalla turbina a gas mediante by-pass. In fig. 8 è inoltre riportato il campo ottenibile con la postcombustione: oltre a un aumento del calore utile, la postcombustione consente un aumento della produzione di energia elettrica, grazie alla maggiore portata di vapore fluente nella turbina a vapore.

Contrariamente a quanto accade negli impianti con turbine a gas a semplice recupero, la pressione a cui è richiesto il vapore influisce sulla produzione di energia elettrica, perché il vapore sottratto all'espansione fornisce una potenza variabile con la pressione del prelievo. L'elemento fondamentale di superiorità degli impianti a cicli combinati in cogenerazione, rispetto alle alternative rappresentate da quelli con cicli a vapore, consiste nell'elevato rendimento elettrico, che consente di ottenere risparmi energetici significativi e bassi costi dell'energia elettrica generata anche in presenza di richieste termiche limitate. Questi vantaggi risultano particolarmente evidenti quando si confrontano le prestazioni di un impianto cogenerativo ottenuto con un'operazione di ripotenziamento da un impianto a vapore esistente.

Si consideri l'esempio di **fig. 9**, ove vengono riportati i bilanci termici ottenibili trasformando un impianto a vapore a contropressione di piccola taglia (fig. 9 A, P_e=4,4 MW_e) in un impianto a ciclo combinato, in due diverse ipotesi: si mantiene il ciclo a vapore a contropressione con la stessa turbina a vapore, utilizzando una turbina a gas di derivazione aeronautica da circa 20 MW_e (fig. 9 B); si utilizza un ciclo a vapore a condensazione/spillamento, che consente una gestione più flessibile dell'impianto al variare della richiesta termica; ciò implica l'adozione di una diversa turbina a vapore e di una turbina a gas di taglia più elevata (fig. 9 C, circa 26 MW_e).

Confrontando i vari indici energetici, con le stesse ipotesi adottate nella tab. 1 si ottengono i risultati riportati in **tab. 2**. A pari potenza termica all'utenza risulta che: le soluzioni a ciclo combinato moltiplicano la taglia dell'impianto, intesa come potenza netta complessiva, rispettivamente di un fattore 5,4 e di un fattore 7,2; la soluzione a ciclo combinato con turbina a vapore a contropressione pura ottiene il massimo indice di risparmio energetico, che è comunque molto elevato anche nel caso a condensazione/spillamento; il rendimento totale e il rendimento elettrico equivalente, elevati nella soluzione di partenza, rimangono molto elevati anche nelle soluzioni a ciclo combinato.

Mentre i vantaggi energetici delle soluzioni a ciclo combinato sono indiscutibili, la convenienza economica dell'operazione di ripotenziamento dipende da molteplici fattori, in particolare dalla possibilità di valorizzare adeguatamente l'energia elettrica generata e dalla disponibilità di combustibile pregiato per alimentare la turbina a gas.

Bibliografia generale

BOYCE M.P. (2002) *Handbook for cogeneration and combined cycle power plants*, New York, ASME.

CHURCH E.F. (1950) *Steam turbines*, New York, McGraw-Hill.

CONSONNI S. *et al.* (1989) *Optimization of cogeneration systems operation. Part A: Prime movers modelization*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Cogen-Turbo international symposium on turbomachinery, combined-cycle technologies and cogeneration*, Nice (France), 30 August-1 September, 313-322.

CONSONNI S. *et al.* (1989) *Optimization of cogeneration systems operation. Part B: Solution algorithm and examples of optimum operating strategies*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Cogen-Turbo international symposium on turbomachinery, combined-cycle technologies and cogeneration*, Nice (France), 30 August-1 September, 323-331.

tab. 2. Campi di potenza e indici caratteristici (valori medi indicativi) degli schemi cogenerativi indicati nella fig. 9

	P_e, TG	P_e, TV	P_e, tot	P_c	Q_u	η_I	η_e	η_t	η_{II}	I_{et}	$\eta_{el,eq}$	I_{EP}
Caso	MW	MW	MW	MW	MW	%	%	%	%		%	
A	0	4,404	4,40	36,34	27,04	86,53	12,12	74,41	35,86	0,14	69,95	5,25
B	20,93	2,84	23,78	61,06	27,04	83,22	38,94	44,28	53,07	0,47	76,66	18,48
C	26,10	5,72	31,82	76,51	27,04	76,93	41,59	35,34	52,86	0,54	68,48	15,06

EC (European Community) (2004) *Directive of the European Parliament and of the Council on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market and amending*, Directive 92/42/EEC, 2004/8/EC.

Horlock J.H. (1987) *Cogeneration. Combined Heat and Power (CHP)*, Oxford, Pergamon Press.

Kehlhofer R. *et al.* (1999) *Combined-cycle gas & steam turbine power plants*, Tulsa (OK), PennWell.

Klimstra J., Hattar C. (2006) *Performance of natural gas. Fueled engine heading towards their optimum*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Internal Combustion Engine division. Spring technical conference*, Aachen (Germany), 7-11 May, ASME ICES2006-1379.

Lozza G. (2006) *Turbine a gas e cicli combinati*, Bologna, Progetto Leonardo.

Macchi E. (1993) *Power generation (including cogeneration)*, in: *Emerging natural gas technologies: implications and applications. Proceedings of the international conference*, Lisbon (Portugal), October, 85-104.

Macchi E. (1997) *Autoproduzione e cogenerazione industriale: storia e prospettive*, «Energia», 3, 50-61.

Orlando J.A. (1984) *Cogeneration technology handbook*, Rockville (MD), Government Institutes.

Petchers N. (2003) *Combined heating, cooling & power handbook. Technologies & applications. An integrated approach to energy resources optimization*, Liburn (GA), The Fairmont.

Roncato J.P., Macchi E. (2000) *Report of study group 7.2: comparison of medium or large scale CHP and combined cycles, in various countries*, in: *Proceedings of World Gas Conference 2000*, Nice (France), June, 55-82.

Sirchis J. (1990) *Combined production of heat and power (cogeneration)*, London, Elsevier.

Ennio Macchi

Giovanni Lozza

Dipartimento di Energetica
Politecnico di Milano
Milano, Italia

5.3

Generazione distribuita

5.3.1 Introduzione

Definizioni

La generazione distribuita può essere definita come la generazione di energia elettrica in impianti di piccola taglia, posti a ridosso delle utenze. In caso di località molto lontane dalle reti elettriche questi impianti possono alimentare singole utenze o microreti isolate, ma la soluzione più comune prevede l'interfacciamento con le reti elettriche di distribuzione, a media o bassa tensione (**fig. 1**).

Gli impianti per la generazione distribuita possono essere suddivisi in due grandi categorie: gli impianti che utilizzano fonti di energia rinnovabili con processi che generalmente non prevedono l'utilizzazione di cicli termodinamici (per esempio, i sistemi fotovoltaici alimentati da energia solare, gli aeromotori alimentati da energia eolica, le piccole turbine idroelettriche) e quelli, assai

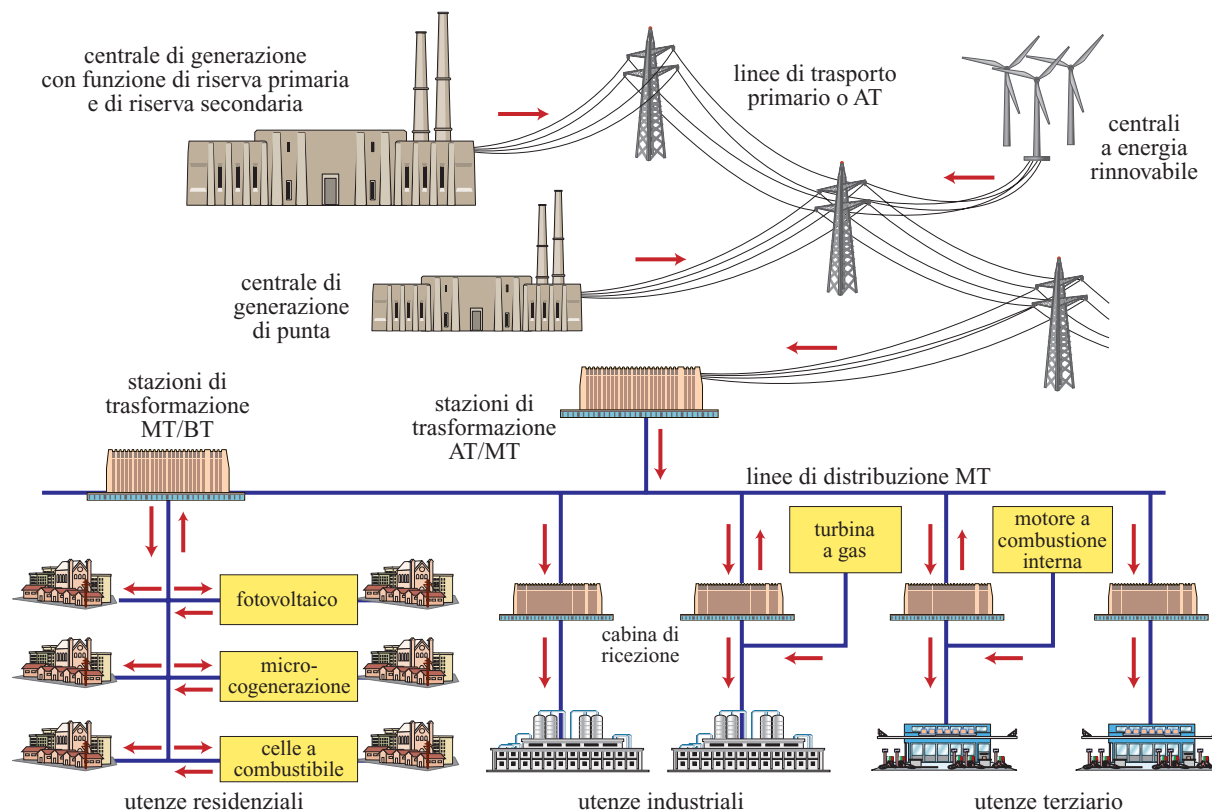



fig. 1. Generazione distribuita e interfacciamento con la rete. AT, Alta Tensione; MT, Media Tensione; BT, Bassa Tensione.

più comuni e strategicamente significativi, che si basano sull'utilizzazione di combustibili (di origine fossile, o rifiuti, o biomasse) e coinvolgono processi termodinamici, che portano a generare oltre all'energia elettrica anche energia termica a bassa temperatura.

Per questa seconda tipologia, è razionale utilizzare, oltre all'energia elettrica, anche il calore a bassa temperatura, traendo vantaggio dalla vicinanza fisica fra il punto in cui il calore è cogenerato e l'utenza termica. In questo caso, si parla di microcogenerazione o cogenerazione distribuita. Nel seguito, per questi impianti, si parlerà di rendimento elettrico (η_e) con riferimento al rapporto tra potenza elettrica utile e potenza termica fornita, di rendimento termico (η_t) con riferimento al rapporto tra potenza termica utile e potenza termica fornita, di rendimento totale (η_{tot}) con riferimento al rapporto tra potenza totale utile e potenza termica fornita; ciò significa che $\eta_{tot}=\eta_e+\eta_t$. In altre parole il rendimento elettrico rappresenta la percentuale di calore fornito dal combustibile che viene convertito in energia elettrica, mentre il rendimento termico rappresenta la percentuale di calore altrimenti utilizzato (il termine rendimento senza ulteriori specificazioni verrà invece usato, in particolare nel caso di motori termici, con riferimento al tradizionale rapporto lavoro meccanico/calore fornito).

Quando alla generazione di energia elettrica e calore si aggiunge la produzione di freddo, il termine più corretto diviene microtrigenerazione.

Vengono di seguito descritte le tecnologie, sia disponibili commercialmente, sia oggetto di ricerca e sviluppo di microcogenerazione e microtrigenerazione*,* alimentate da combustibili fossili (principalmente gas naturale).

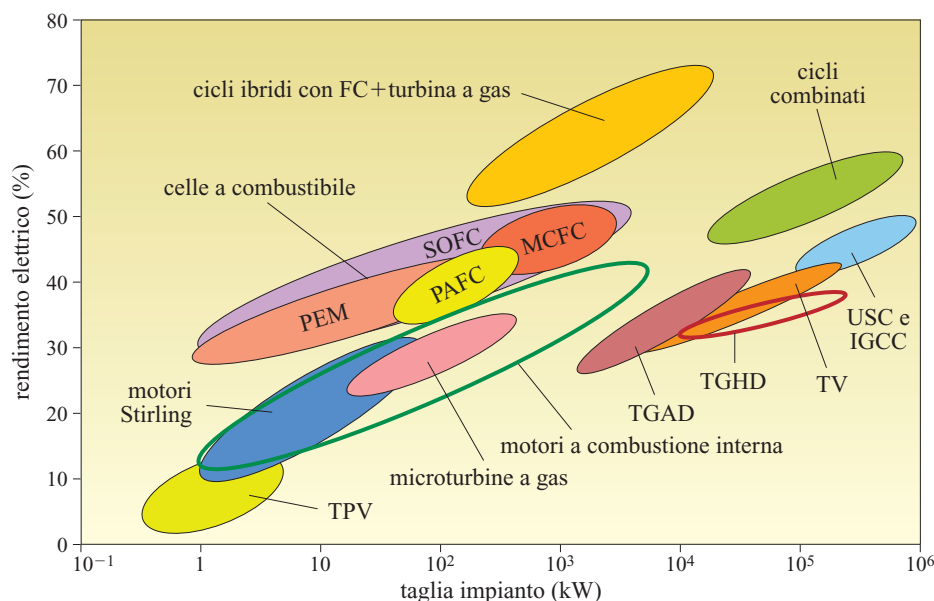
Campi di applicazione

I settori applicativi in cui oggi è più diffusa la microcogenerazione sono il terziario, la piccola e media industria e il residenziale. In un'ottica di più lungo termine, spazi di mercato interessanti per le applicazioni di microcogenerazione potrebbero venire anche, su scala più ridotta, dalle applicazioni domestiche, dove l'esistenza di un numero molto elevato di potenziali clienti potrebbe dar luogo a potenze installabili di gran lunga superiori a quelle previste per il settore terziario. Se prendiamo l'esempio limite di microgenerazione, cioè l'applicazione monofamiliare domestica, la prospettiva affascinante è quella di sostituire gradualmente il mercato delle 'caldaiette' domestiche a gas naturale (un mercato che in molte nazioni vede ritmi annui di unità installate di svariati milioni di pezzi) con oggetti che abbiano le stesse caratteristiche di sicurezza, semplicità di uso e installazione, ma che siano in grado di coprodurre energia elettrica e calore, in modo 'intelligente', vale a dire recuperando sempre integralmente il calore e concentrando la produzione di energia elettrica nei periodi in cui è più pregiata. Questo consentirebbe di immettere in rete grandi quantità di energia, che verrebbe generata con un rendimento totale all'incirca unitario (imbattibile, dal momento che anche le centrali di grande potenza per sola generazione di energia elettrica non arrivano al 60%), per di più concentrata in ore pregiate ed esente dalle perdite di rete.

La fonte energetica più promettente per la microcogenerazione, sia per la sua capillarità di diffusione, sia per le sue caratteristiche di pulizia, sia infine per la sua compatibilità con le tecnologie più avanzate, è il gas naturale. È opinione diffusa che, soprattutto nella fase di decollo di queste tecnologie, serva un quadro normativo-tariffario agevolante, che dovrà trarre motivazione dai potenziali benefici energetici e ambientali: la microcogenerazione, se correttamente gestita, può infatti consentire importanti vantaggi in termini di risparmio di energia primaria, che si traducono in minori emissioni di gas inquinanti, rispetto alla generazione separata di energia elettrica, che è generalmente basata su un mix di combustibili (oltre al gas, olio combustibile e carbone) che hanno, anche a pari consumo di energia primaria, una maggiore emissione specifica di CO_2. Inoltre, le emissioni specifiche di sostanze nocive, in particolare NO_x, SO_x, PTS (Particolato Totale Sottile) di un microcogeneratore a gas possono essere sensibilmente inferiori (quando non sostanzialmente nulle, come nel caso di SO_x e PTS per alimentazione a gas naturale e di NO_x per le celle a combustibile) rispetto a quelle delle centrali termoelettriche che immettono energia elettrica sulla rete. Una preoccupazione ricorrente, quando si parla di generazione distribuita, è il possibile aumento locale di inquinanti nelle aree metropolitane, causato dalla maggiore utilizzazione di combustibile rispetto alle caldaie tradizionali. Per evitare queste critiche, solo in parte fondate, visti i tempi di permanenza e le distanze di percorrenza degli inquinanti gassosi nell'atmosfera, è fondamentale – e la tecnologia oggi lo permette – che la microcogenerazione punti a motori caratterizzati da emissioni specifiche minori rispetto a quelle delle caldaie tradizionali (Macchi *et al.*, 2005).

Tecnologie energetiche e rendimenti

Esiste una vasta tipologia di sistemi di generazione di energia elettrica da combustibili fossili. In generale, all'aumentare della taglia si assiste a un incremento dei rendimenti elettrici ottenibili, ma la situazione è in realtà assai complessa. In **fig. 2** sono rappresentate, insieme alle tecnologie di generazione elettrica adottate nelle grandi centrali, le varie tecnologie che sono di seguito descritte; le diverse tecnologie sono infatti a diversi stadi di evoluzione tecnologica: alcune sono disponibili commercialmente, altre a livello di impianti dimostrativi, altre infine a livello di prototipi da laboratorio. Si va da rendimenti elettrici di bassa percentuale dei sistemi termofotovoltaici (TPV, ThermoPhotoVoltaic), a rendimenti superiori al 70% dei sistemi ibridi.

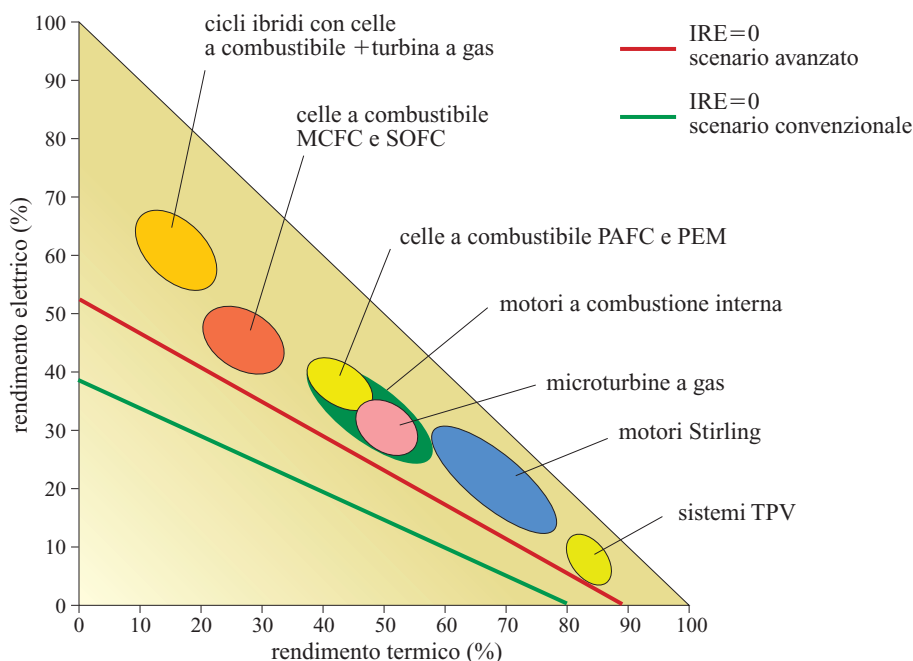
fig. 2. Rendimento elettrico in funzione della potenza, nei sistemi di produzione di energia elettrica. SOFC, Solide Oxide Fuel Cell; PEM, Polymer Electrolytic Membrane; PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell; MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell; USC, Ultra Super Critical; IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle; TGHD, Turbina a Gas Heavy Duty (per applicazioni industriali); TGAD, Turbina a Gas AeroDerivative (di derivazione aeronautica); TV, Turbina a Vapore.

I rendimenti elettrici elevati sono certamente importanti, ma la pratica cogenerativa dà spazio, in termini di risparmi energetici, anche a tecnologie con rendimenti elettrici moderati, quando operano con recupero di calore totale (meglio se recuperano anche il calore di condensazione), come mostrato nella **fig. 3**, in cui le due rette identificano le prestazioni energetiche di un sistema basato sulla generazione 'separata' di energia elettrica e calore: la retta verde identifica i sistemi di generazione elettrica e termica attualmente presenti nelle maggiori nazioni industrializzate, quella rossa lo 'stato dell'arte' delle tecnologie; si nota come tutte le tecnologie di microcogenerazione si collochino in posizione migliore rispetto alle due rette e abbiano quindi più ampi margini di risparmio energetico.

5.3.2 Tecnologie di microgenerazione

Motori alternativi a combustione interna

Principio di funzionamento, prospettive e applicazioni cogenerative

I Motori a Combustione Interna (MCI) sono stati studiati e utilizzati a partire dalla seconda metà del 19° secolo

fig. 3. Prestazioni energetiche di sistemi di microcogenerazione a recupero integrale del calore nel piano rendimento elettrico in funzione del rendimento termico. IRE, Indice di Risparmio Energetico.

e hanno conosciuto uno sviluppo industriale grandissimo grazie alla loro diffusione nelle applicazioni di trazione (su autoveicoli e in campo ferroviario), di propulsione (su aerei e in ambito navale) e in molteplici applicazioni stazionarie (motopompe, gruppi elettrogeni, compressori aria, ecc.). Nell'ambito della generazione distribuita, si impiegano motori con taglia variabile da pochi kW_e (usi residenziali) fino a circa 10 MW_e. Tra le varie tecnologie disponibili per la microgenerazione, i MCI hanno l'indubbio vantaggio di costituire una tecnologia matura e ampiamente diffusa, caratterizzata da un'elevata affidabilità, con rendimenti elevati e costi relativamente contenuti. Elementi svantaggiosi sono invece il costo di manutenzione piuttosto elevato, una certa rumorosità di funzionamento, la presenza di vibrazioni e la necessità di impiegare sistemi di abbattimento degli inquinanti per raggiungere livelli di emissioni (NO_x, CO) confrontabili con quelli delle tecnologie concorrenti, quali le turbine a gas. Da considerare con attenzione anche il tema della vita utile che, nel caso delle applicazioni cogenerazione, deve essere ben superiore a quella dei motori automobilistici.

Si ricorda che i motori alternativi a combustione interna (v. cap. 8.1) vengono classificati, in base al ciclo termodinamico, in motori a ciclo Otto (motori ad accensione comandata) e motori a ciclo Diesel (motori ad accensione spontanea); in funzione della modalità con cui è realizzato il ciclo di lavoro, possono essere a due o quattro tempi. Nel seguito si farà riferimento ai soli motori a quattro tempi, di gran lunga i più diffusi nel campo della cogenerazione.

Si ricorda ancora che il ciclo Otto ideale si compone di quattro trasformazioni (due isocore e due adiabatiche isoentropiche): compressione adiabatica dal PMI (Punto Morto Inferiore) al PMS (Punto Morto Superiore), combustione istantanea isocora, espansione adiabatica dal PMS al PMI, scarico naturale isocoro. Il rendimento del ciclo Otto ideale è dato da:

$$\eta = 1 - \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma - 1}$$

ove γ è il rapporto tra il calore specifico a pressione e a volume costante e r è il rapporto di compressione volumetrico ($z = V_1/V_2$), cioè il rapporto tra i volumi disponibili al PMI e al PMS.

Per realizzare il ciclo Otto reale si devono considerare le seguenti quattro fasi:

- aspirazione o ammissione, necessaria per introdurre nel cilindro, in rapporto generalmente vicino al valore stechiometrico, la miscela aria-combustibile (benzina o gas naturale), attraverso l'apertura della valvola di aspirazione (dal PMS al PMI);
- compressione della miscela (dal PMI al PMS), cui segue la combustione; la miscela è accesa mediante una scintilla provocata da una candela; è importante che la miscela non si accenda spontaneamente per effetto delle elevate temperature che si instaurano durante la compressione (detonazione), e pertanto i rapporti di compressione volumetrici sono limitati da questa esigenza (all'incirca 10:1);
- espansione dei gas combusti realizzando la fase utile (dal PMS al PMI);
- scarico forzato, successivamente allo scarico naturale (dal PMI al PMS), con espulsione dei gas combusti residui attraverso la valvola di scarico aperta.

Si ricorda infine che il ciclo Diesel si differenzia in modo sostanziale dal ciclo Otto, in quanto:

- durante la fase di compressione viene compressa solamente aria, il che rende possibile realizzare rapporti di compressione volumetrici elevati (indicativamente intorno a 20:1) senza le problematiche di detonazione presenti nei motori Otto. Questa differenza si traduce in un importante vantaggio termodinamico, in quanto il rendimento del ciclo Diesel ideale risulterebbe inferiore a quello del ciclo Otto, a parità di rapporto di compressione; tuttavia nel caso reale i motori Diesel possono impiegare rapporti di compressione maggiori e quindi raggiungono rendimenti più elevati;
- il combustibile è iniettato nel cilindro alla fine della compressione tramite un sofisticato sistema di iniezione ad alta pressione e la combustione inizia spontaneamente a causa dell'alta temperatura dell'aria. Al contrario di quanto avviene nei motori a ciclo Otto, il combustibile impiegato nei motori Diesel deve accendersi spontaneamente alle temperature di fine compressione e la combustione avviene in modo più graduale, idealmente a pressione costante;
- il rapporto aria/combustibile è maggiore di quello stechiometrico nel funzionamento a piena potenza; ai carichi parziali viene ridotta la quantità di combustibile a parità di aria aspirata nel cilindro, dunque il rapporto aria/combustibile cresce ulteriormente; nei MCI a ciclo Otto invece il rapporto aria/combustibile rimane generalmente pressoché costante, mentre viene variata la quantità di miscela elaborata nel cilindro agendo su un'apposita valvola a farfalla che crea una perdita di carico nei condotti di aspirazione. Per questo motivo i motori Diesel hanno rendimenti ai carichi parziali superiori a quelli dei motori a ciclo Otto.

Dal punto di vista degli sviluppi della tecnologia degli MCI, è da notare che le sperimentazioni e le ricerche stanno conducendo verso soluzioni termodinamiche innovative che tendono ad avvicinare sempre di più il ciclo Otto al ciclo Diesel, prospettando l'adozione di motori che coniughino i vantaggi termodinamici e ambientali dei due differenti tipi di ciclo: si pensa a motori a carica magra che raggiungono elevati rapporti di compressione (alti rendimenti), intermedi tra gli attuali motori

Otto e i Diesel, con presenza contemporanea di candela di accensione e di iniezione diretta di combustibile in camera di combustione.

I motori a combustione interna sono caratterizzati da un'ampia flessibilità di utilizzazione. In particolare, possono funzionare a differenti regimi di rotazione e a frazioni del carico molto diverse, passando rapidamente da una condizione di funzionamento all'altra. Inoltre richiedono tempi relativamente brevi di avviamento e sono adatti a lavorare in condizioni ambientali molto variabili. A differenza di quanto accade nell'impiego automobilistico, nelle applicazioni cogenerative il motore è fatto funzionare a giri costanti, con una velocità di rotazione scelta in relazione alla frequenza di rete richiesta e alle caratteristiche dell'alternatore. La **fig. 4** mostra le prestazioni in termini di rendimento elettrico per tre valori del carico richiesto (100%, 75% e 50%) per alcuni motori cogenerativi funzionanti a gas naturale, a pari condizioni ambientali.

Combustibili

I motori a combustione interna possono utilizzare una grande varietà di combustibili. I motori Diesel per applicazioni stazionarie impiegano gasolio o per lo più gas naturale in miscela con il gasolio (motori *dual fuel*) e in casi sporadici, certamente non compatibili con gli obiettivi ecologici alla base della cogenerazione, possono anche utilizzare olio pesante (diesel lenti a due tempi). I motori a ciclo Otto utilizzano benzina, gas naturale, propano oppure anche gas con basso potere calorifico come il gas da discarica o il biogas. Nel caso di motori per cogenerazione, il combustibile di gran lunga più utilizzato è il gas naturale, per le sue caratteristiche di compatibilità ambientale, la disponibilità assicurata dalla rete di distribuzione e il vantaggio di assenza di serbatoi per il combustibile e dei necessari rifornimenti periodici. Il suo utilizzo riduce inoltre gli oneri di manutenzione e in generale prolunga la vita utile dei motori.

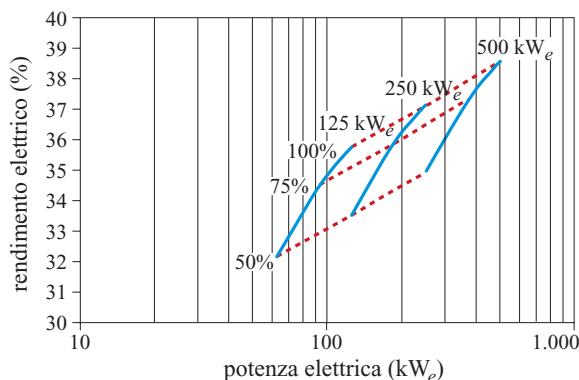



fig. 4. Prestazioni di motori a combustione interna a gas naturale per tre valori del carico richiesto (100%, 75%, 50%).

Caratteristiche tecnologiche

Nei motori a gas naturale a ciclo Otto per cogenerazione, il combustibile è iniettato nei condotti di aspirazione e forma una miscela solitamente vicina al valore stechiometrico; il rapporto di compressione non supera normalmente valori compresi tra 9:1 e 12:1, per evitare la detonazione della carica, anche se nel caso del gas naturale ci si avvantaggia di un potere antidetonante maggiore rispetto alle benzine normalmente impiegate nei motori per autotrazione (numero di ottano prossimo a 120 contro 95-100 delle benzine). In alcuni casi, in cui si usano miscele magre (con rapporto aria/combustibile superiore al valore stechiometrico) per avere basse emissioni di NO_x e alti rendimenti, si parla di motori di tipo *lean burning*. Tali motori vengono costruiti predisponendo una precamera posta in comunicazione con la camera di combustione nella quale avviene l'accensione di una miscela ricca, che poi entra nel cilindro e consente la combustione della rimanente carica che presenta invece un eccesso d'aria. Lo stesso effetto può essere ottenuto realizzando una 'carica stratificata', ossia facendo in modo che la miscela a contatto con la candela presenti bassi valori del rapporto aria/combustibile (vicini al valore stechiometrico), mentre il resto della carica è costituito da una miscela magra. Il rendimento elettrico dei motori a gas ad accensione comandata va dal 27% delle piccole unità (50 kW_e) fino al 38% circa di quelli da 500 kW_e, per raggiungere il 45% nei grandi motori che mettono a disposizione potenze elettriche dell'ordine dei MW_e. Per le applicazioni di taglia più piccola (1-5 kW_e), destinate a usi domestici, si impiegano generalmente motori a ciclo Otto monocilindrici a quattro tempi, funzionanti a gas naturale, dotati di catalizzatore a tre vie od ossidante (per i MCI a carica magra). Il rendimento elettrico dei MCI di questo tipo oscilla tra il 20 e il 25%, con rendimenti totali prossimi all'85-90%. Molti motori a gas ad accensione comandata per cogenerazione derivano costruttivamente da motori Diesel realizzati per altri scopi. La trasformazione a gas impone ovviamente l'aggiunta di una candela per l'accensione e la diminuzione della potenza nominale del motore (al 60-80%) per evitare il fenomeno della detonazione; come conseguenza, il costo unitario al kW_e installato tende a crescere rispetto ai Diesel da cui derivano.

I motori a gas naturale a ciclo Diesel (*dual fuel*) per cogenerazione sono invece motori Diesel funzionanti prevalentemente a gas naturale, con l'aggiunta di una piccola percentuale di gasolio (1-10%) che ha la funzione di provocare l'autoaccensione della carica e di favorire la lubrificazione di alcuni componenti del motore. Il gas naturale può essere iniettato in due modalità sostanzialmente differenti: a bassa pressione nel collettore di aspirazione (mentre il gasolio è iniettato nel cilindro) o ad alta pressione direttamente in camera di combustione

insieme all'iniezione di gasolio. Nel primo caso la potenza nominale deve esser ridotta all'80-95% per i motivi già esposti; nel secondo caso non si ha in pratica una riduzione della potenza sviluppata dal motore.

I motori a combustione interna sono spesso dotati di sovralimentazione mediante turbocompressore, in particolare per le taglie superiori a qualche decina di kW_e. Il sistema è solitamente abbinato a uno scambiatore di calore (*intercooler*) che effettua l'inter-refrigerazione dell'aria uscente dal compressore, al duplice scopo di aumentarne ulteriormente la densità e ridurre il lavoro di compressione del motore. La sovralimentazione con inter-refrigerazione aumenta la potenza del motore diminuendone i costi specifici; inoltre, nella maggior parte dei casi, migliora il rendimento e riduce le emissioni inquinanti (in particolar modo NO_x). Il rapporto di compressione realizzato dal turbocompressore è normalmente dell'ordine di 1,5-2,5:1, ma esistono realizzazioni in cui si arriva a un rapporto 4:1.

Parametri energetici, economici e ambientali

Il rendimento elettrico e il costo specifico dei MCI risentono di effetti di scala, come si può osservare dai diagrammi di **fig. 5**, in cui le potenze dei motori in ascissa sono riportate in scala logaritmica.

Il motore a combustione interna si presta all'utilizzo in cogenerazione in quanto rende disponibile calore di scarto recuperabile da diverse fonti e il recupero termico è possibile senza modifiche al ciclo termodinamico. In **tab. 1** è rappresentato il bilancio energetico in un tipico MCI di taglia media (500 kW_e). È da notare che il calore è disponibile a diversi livelli termici: l'intercooler rende disponibile calore a 50-60 °C, l'olio del sistema di lubrificazione a temperature comprese tra 75-85 °C, mentre il circuito di raffreddamento è invece generalmente a una temperatura media di 90-95 °C. Complessivamente, il calore recuperabile da questi circuiti ammonta al 25% circa rispetto all'energia termica entrante con il combustibile. I gas combusti in uscita dal motore si trovano invece a una temperatura che oscilla tra 400 e 500 °C; il calore disponibile a questo livello di temperatura (idoneo, per esempio, per produrre vapore) è circa il 30% rispetto all'energia termica entrante con il combustibile.

I MCI sono adatti a utilizzazioni cogenerative, soprattutto quando è richiesto calore a bassa temperatura (per esempio, per la produzione di acqua calda per riscaldamento), eventualmente affiancato da una moderata richiesta di calore a temperatura intermedia (per esempio, per la produzione di vapore per un processo industriale). In **fig. 6** è rappresentato uno schema tipico di recupero termico per produzione di acqua calda, in cui il recupero dalle varie sorgenti termiche avviene disponendo le sorgenti stesse in serie, nel senso delle temperature crescenti.

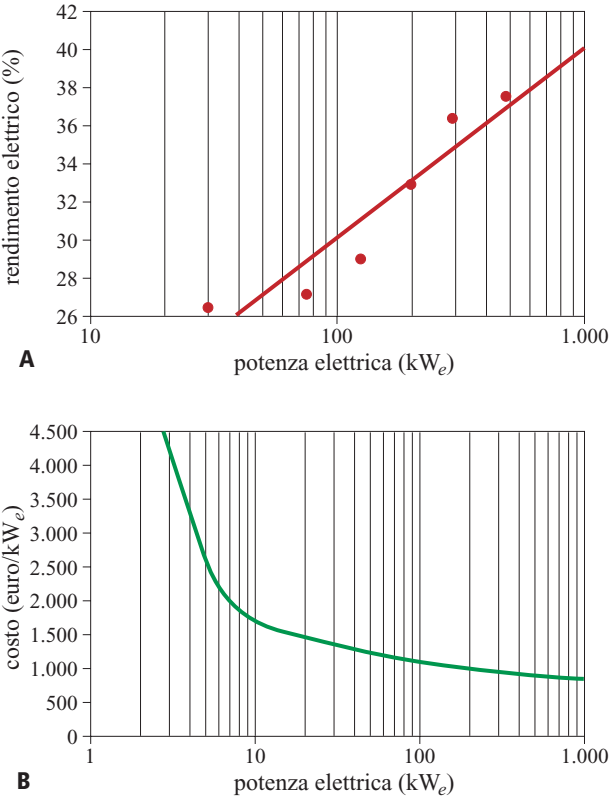
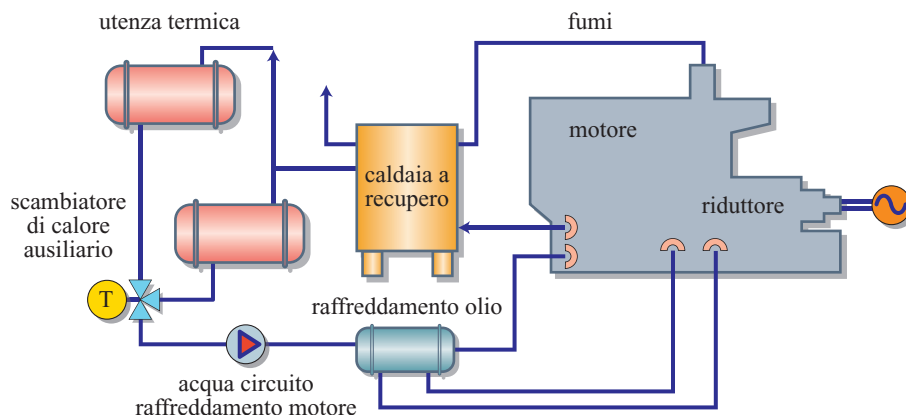



fig. 5. Rendimento elettrico (A) e costo (B) in funzione della taglia (potenza elettrica installata) per alcuni motori a combustione interna.

Per quanto riguarda le emissioni inquinanti, nel caso di motori a ciclo Otto per cogenerazione a gas naturale, i livelli di emissione si avvantaggiano delle ottime caratteristiche del combustibile, che essendo più pulito di gasoli e benzine offre anche il vantaggio di contenere i

tab. 1. Bilancio energetico in un MCI di taglia media (500 kW_e)

Energia elettrica	37%
Intercooler	7,5%
Olio di lubrificazione	6,4%
Acqua di raffreddamento	10,6%
Calore recuperato dai fumi	24,6%
Perdite elettriche e ausiliari	1,5%
Perdite termiche	6%
Calore di scarto	6,4%
Energia chimica associata al combustibile (PCI, Potere Calorifico Inferiore) = 100	

fig. 6. Schema di impianto a recupero per produzione di acqua calda.

costi di manutenzione del motore e di allungarne la vita utile. Anche nel caso dei motori Diesel si riducono quindi praticamente a zero le emissioni di particolato. Tuttavia, in un MCI i livelli di emissioni inquinanti sono comunque elevati se paragonati con altri impianti in cui la combustione è esterna o con le turbine a gas, che sono macchine a flusso continuo in cui il processo di combustione è regolare e più facilmente controllabile. Il motivo è da ricercare nella natura stessa dei motori, nei quali le reazioni di combustione avvengono all'interno del cilindro in tempi ridotti e con temperature molto variabili; a ciò si aggiunga che i gas sono messi in contatto con le pareti relativamente fredde del motore, per cui lo strato limite vicino alle pareti è sede di una cattiva combustione. Le principali emissioni inquinanti di un MCI sono:

- monossido di carbonio (CO), che si forma ad alta temperatura per bassi valori del rapporto α aria/combustibile (miscele ricche);
- idrocarburi incombusti (HC) che si formano nelle zone a bassa temperatura e per bassi valori del rapporto α;
- ossidi di azoto (NO_x) la cui formazione è favorita dalle alte temperature di combustione.

Per rispettare le normative vigenti è sempre necessario prevedere interventi specifici per ridurre le emissioni, durante e/o a valle della combustione. Tra i rimedi durante il processo di combustione, è diffuso l'utilizzo, nel caso dei motori a ciclo Otto, dei motori a miscela magra (*lean burning*), che consentono di limitare le emissioni di CO e di contenere le temperature di fiamma e quindi la formazione di NO_x e permettono rapporti di compressione più alti, con benefici in termini di rendimento. Un altro rimedio in sede di combustione, utilizzato prevalentemente nel caso dei motori Diesel, è l'utilizzo di una valvola che consente il ricircolo di una parte dei gas combusti all'interno della carica fresca aspirata dal motore (EGR, Exhaust Gas Recirculation). In questo modo si diluisce la carica fresca contenendo le temperature in fase di combustione (i fumi inoltre hanno un contenuto d'acqua che aumenta la capacità termica della carica) e ottenendo una riduzione di NO_x formati. Anche l'inter-refrigerazione apporta benefici sulle emissioni di NO_x, in quanto limita le temperature al termine della fase di compressione e quindi anche quelle durante la combustione.

Per quanto riguarda invece i rimedi a valle della combustione è possibile intervenire inserendo nel condotto di scarico dei catalizzatori. Per i motori a ciclo Otto si può utilizzare un catalizzatore a tre vie, in grado contemporaneamente di ossidare CO e HC e di ridurre gli NO_x presenti nei gas di scarico, a condizione che il funzionamento avvenga con miscele aria/combustibile prossime al valore stechiometrico. Pertanto sono necessari una misura del tenore di ossigeno nei gas di scarico (sonda lambda, indice del rapporto di miscela) e un controllo in retroazione che agisce sul dosaggio del combustibile. Nel caso dei motori Diesel e per i motori a ciclo Otto funzionanti con miscela magra si utilizza invece un catalizzatore solo ossidante, attivo in particolare nei confronti di CO e HC. Pertanto in questi motori occorre contemporaneamente adottare altri accorgimenti per la riduzione degli NO_x (EGR, camere di combustione ad alta turbolenza o a carica stratificata). Altri catalizzatori, usati solo in applicazioni di taglia medio-grande, sono quelli di tipo SCR (Selective Catalytic Reduction), che prevedono l'utilizzo di ammoniaca o di urea da iniettare a monte del catalizzatore per la riduzione degli NO_x. Da ultimo, per il controllo del particolato nei motori Diesel, si possono adottare filtri antiparticolato (DPF, Diesel Particulate Filter), che trattengono le particelle e sono periodicamente rigenerati per autocombustione causata dall'adozione temporanea di miscele ricche nel motore o dall'iniezione di piccole quantità di combustibile a monte del filtro stesso.

Motori a ciclo Stirling

Principio di funzionamento

Il motore a ciclo Stirling, la cui invenzione risale alla prima metà del 19° secolo, si basa su un ciclo chiuso che impiega un gas come fluido di lavoro. Essendo un sistema

a ciclo chiuso, il gas può essere qualsivoglia, in particolare azoto, aria, elio (quest'ultimo è il più usato per le sue migliori caratteristiche di scambio termico). Il gas si trova all'interno di un cilindro alle estremità del quale si trovano due stantuffi (pistoni), uno di compressione (stantuffo freddo) e uno di espansione (stantuffo caldo); all'interno del cilindro si hanno due zone (zona fredda e zona calda), separate da un rigeneratore, cioè da una matrice metallica (fili o nastri) in grado di immagazzinare o cedere calore; il rigeneratore può essere attraversato dal gas da cui riceve o a cui cede calore. I due stantuffi si muovono fra un punto morto esterno e un punto morto interno a contatto con il rigeneratore rispettivamente comprimendo il gas e facendolo espandere; due scambiatori di calore raffreddano il gas nella zona fredda e lo riscaldano nella zona calda (**fig. 7 A**).

Il ciclo Stirling ideale è costituito da due isoterme e da due isocore (**fig. 7 B**); più in dettaglio si hanno le seguenti fasi:

- la prima fase (tratto 1-2) consiste nella compressione del fluido, che avviene in condizioni idealmente isoterme, sottraendo al gas una quantità di calore Q_{out}, equivalente al lavoro di compressione, e mantenendo il gas stesso alla temperatura minima T_{min};
- la seconda fase (tratto 2-3) consiste in un riscaldamento isocoro: prima che lo stantuffo freddo arrivi nel punto morto interno, inizia a muoversi il pistone di espansione; i due stantuffi si muovono simultaneamente e alla stessa velocità, realizzando così lo spostamento del fluido senza variare il volume complessivo interposto tra i due stantuffi; passando attraverso il rigeneratore, il gas subisce quindi il riscaldamento isocoro e la sua temperatura cresce fino a raggiungere il valore massimo T_{max} della camera di espansione; l'incremento di temperatura a volume costante dovuto all'assorbimento del calore rigenerato Q_R da parte del gas ne causa un aumento di pressione;
- la terza fase (tratto 3-4) consiste nell'espansione del fluido; mentre lo stantuffo di compressione rimane al punto morto interno, l'altro pistone continua la sua corsa verso il punto morto esterno, dando appunto la possibilità al fluido di espandersi e compiere lavoro; anche questa trasformazione è supposta isoterma, poiché il fluido attraverso le pareti assorbe una quantità di calore Q_{in} equivalente al lavoro di espansione compiuto;
- la quarta e ultima fase (tratto 4-1) consiste in un raffreddamento isocoro: entrambi i pistoni si muovono ancora simultaneamente, quello della camera di espansione verso il punto morto interno e quello di compressione verso quello esterno; il fluido di lavoro torna alle sue condizioni iniziali di temperatura e pressione minime del ciclo, cedendo al rigeneratore il calore Q_R assorbito nella fase 2-3.

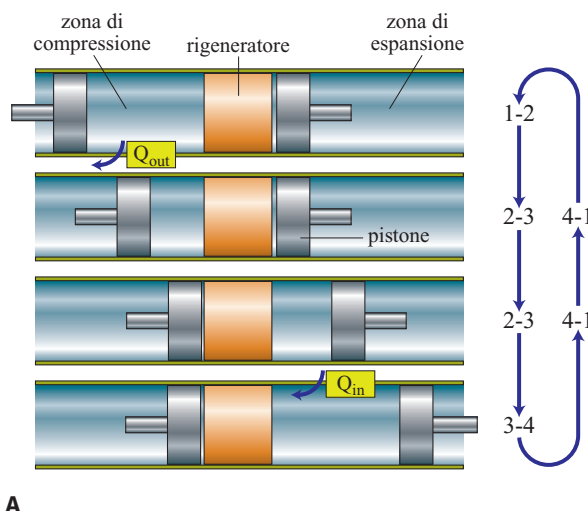
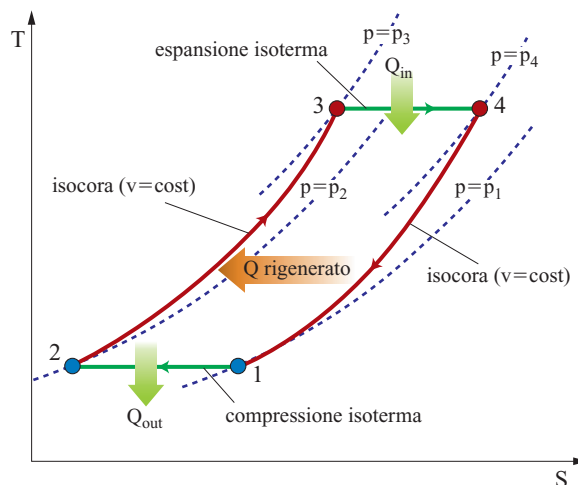
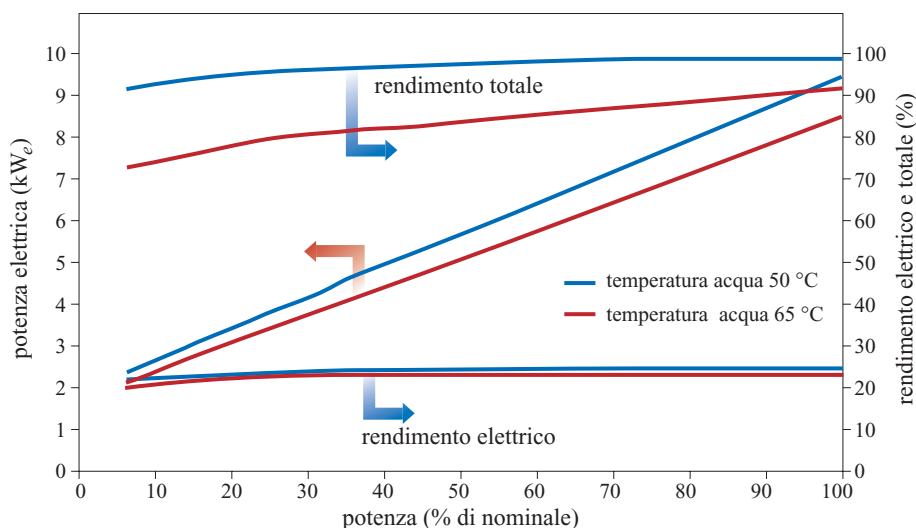



fig. 7. Schema di funzionamento di un motore Stirling (A) e diagramma termodinamico ideale nel piano T, S (B).

In sintesi, il fluido di lavoro viene trasferito avanti e indietro tra le due zone calda e fredda mediante il movimento dei pistoni del motore; il sistema scambia calore con l'esterno solo lungo le due isoterme, raccordate dalle due isocore rigenerative; il lavoro utile del ciclo è dato dalla differenza tra il lavoro durante la fase di espansione e quello durante la fase di compressione (entrambe le fasi sono isoterme). In tali condizioni ideali si può affermare che il sistema realizza il massimo rendimento possibile, ossia lo stesso che avrebbe un ciclo di Carnot operante tra le medesime temperature.

Nel caso del ciclo reale, il rendimento si riduce a causa di varie perdite: *a*) trasformazioni non perfettamente isoterme; *b*) limitata conducibilità e capacità termica del rigeneratore (con tempi di residenza del fluido limitati); *c*) attrito tra componenti solidi in moto

fig. 8. Potenza elettrica, rendimento elettrico e rendimento totale di un motore Stirling cogenerativo da 9 kW$_e$ al variare del carico e delle temperature di mandata dell'acqua.

relativo; *d*) attriti fluidodinamici (perdite di carico, fenomeni dissipativi legati alle inversioni del moto); *e*) scambi termici verso l'esterno (non adiabaticità); *f*) scambi termici tra i componenti della macchina; *g*) fughe di fluido e trafilamenti; *h*) presenza di un volume morto.

Caratteristiche tecnologiche

Una caratteristica fondamentale dei motori Stirling è l'introduzione di calore dall'esterno tramite uno scambiatore di calore, alimentato per esempio da un sistema di combustione esterna: ciò consente di adattarne il funzionamento a qualsiasi tipo di combustibile (comprese biomasse e gas a ridotto potere calorifico), senza necessità di processi di *gas clean up* particolari, in quanto i prodotti di combustione non entrano a contatto con le parti meccaniche della macchina, o di sfruttare come fonte termica esterna una qualsivoglia sorgente di calore di scarto, purché a temperatura sufficientemente elevata. Ciò costituisce la differenza principale e vantaggiosa rispetto al motore a ciclo Otto a combustione interna.

Il processo di combustione continua che deriva da questa caratteristica permette al motore di funzionare in modo estremamente regolare e silenzioso, esente da vibrazioni, producendo emissioni inferiori rispetto ai motori tradizionali e richiedendo interventi di manutenzione assai ridotti. Anche la vita utile è elevata, con valori caratteristici compresi tra 40.000 e 60.000 ore secondo il modello e il costruttore. Tutte queste caratteristiche rendono il motore Stirling un candidato promettente per il settore della generazione distribuita, soprattutto nel caso di applicazioni cogenerative di piccola scala.

Il rendimento dei motori Stirling ha una variabilità assai ampia, dipendente dalla taglia e dal tipo di costruzione, con valori compresi fra circa l'8 e il 40%.

Le ricadute applicative più importanti spaziano da modelli da pochi kW$_e$, sviluppati per uso specificatamente domestico, a unità da qualche decina o centinaio di kW$_e$, per usi industriali. Nel caso delle macchine più piccole sono in fase di sviluppo soluzioni originali per modelli da circa 1 kW$_e$ che sfruttano cinematismi particolari quali la guida meccanica con piatti oscillanti (*wobble yoke*) per la conversione del moto alternato in rotativo o la tecnologia *free-piston* e l'accoppiamento del pistone con un alternatore lineare, che genera direttamente energia elettrica a corrente alternata (Lane e Beale, 1997).

Parametri energetici, economici e ambientali

La **fig. 8** mostra un esempio di andamento della curva di rendimento elettrico e di rendimento totale per un'unità di ciclo Stirling da 9 kW$_e$. Il bilancio presentato nella **tab. 2** fa invece riferimento a un livello di rendimento elettrico del 20%, che si può ritenere rappresentativo per macchine da pochi kW$_e$ quali i modelli più interessanti per applicazioni di microcogenerazione residenziale (Harrison e Redford, 2001). Il più elevato rendimento totale si ottiene sfruttando la possibilità di recuperare il

tab. 2. Bilancio energetico di un motore Stirling con rendimento elettrico del 20% con riferimento al PCI (circa il 18% con riferimento PCS)

Energia elettrica	18%
Calore recuperato	70%
Perdite DC/AC	1,8%
Ausiliari	1,5%
Perdite termiche	1,5%
Calore di scarto	7,2%
Energia chimica associata al combustibile (PCS, Potere Calorifico Superiore) = 100	

calore di condensazione dell'acqua contenuta nei fumi, adottando temperature di ritorno dell'acqua non superiori a 50-60 °C; la combustione avviene infatti esternamente al ciclo in un bruciatore con ridotto eccesso d'aria, consentendo di realizzare il recupero di parte del calore di condensazione.

Il costo specifico di investimento dei motori Stirling presenta rilevanti variazioni con la scala. Per unità complete di recupero termico da qualche kW_e di potenza (usi residenziali) si aggira intorno a 2.500-3.000 euro/kW_e medi, un valore che viene indicato come riducibile al di sotto di 500 euro/kW_e per produzioni di grande serie. Per unità da qualche decina di kW_e il costo attuale parte da livelli prossimi a 1.200 euro/kW_e (Kolin, 2001; Wood, 2003).

Per quanto riguarda le emissioni, la possibilità di utilizzare processi di combustione esterna stazionari, con le modalità di controllo più moderne, rende i motori Stirling capaci di emissioni notevolmente inferiori rispetto ai motori a ciclo Otto con catalizzatore.

Microturbine a gas

Principio di funzionamento

Il termine microturbina a gas (MTG, MicroTurbine Generator), anche se non formalmente definito da parametri standardizzati, indica un sistema di generazione di potenza di piccola taglia ($<$500 kW_e), basato su di un ciclo rigenerativo o recuperativo a gas che comprende un compressore, una turbina, un recuperatore di calore che preriscalda l'aria uscente dal compressore con il calore dei gas di scarico della turbina e un turboalternatore interfacciato alla rete elettrica.

Le prime applicazioni di un generatore di potenza costituito da una microturbina a gas risalgono agli anni Sessanta del 20° secolo, quando negli Stati Uniti vengono sviluppati alcuni modelli per uso in campo militare e automobilistico. Successivamente, la tecnologia delle microturbine si evolve, in particolare nell'ambito dei turbocompressori per autovetture, delle unità di potenza ausiliarie per aeromobili e per applicazioni militari e dei piccoli motori a reazione per propulsione aeronautica. L'impiego delle turbine a gas per la generazione di potenza elettrica su piccola scala è invece una realtà più recente e innovativa. Infatti, se le turbine a gas da pochi MW_e non sono che uno *scale-down* delle unità più grandi (operando sempre in ciclo semplice e con compressore e turbina assiali), le microturbine si basano sull'impiego di un ciclo recuperativo e di turbomacchine radiali, assai più economiche e operanti a numero di giri elevatissimo.

Il ciclo recuperativo (**fig. 9**) prevede pertanto che l'aria compressa (punto 2) venga preriscaldata nel recuperatore (fino al punto 3) prima di essere utilizzata nel combustore per raggiungere le massime temperature del ciclo (punto 4) e generare i gas poi espansi in turbina (punto 5) e sfruttati per il recupero di calore (punto 6).

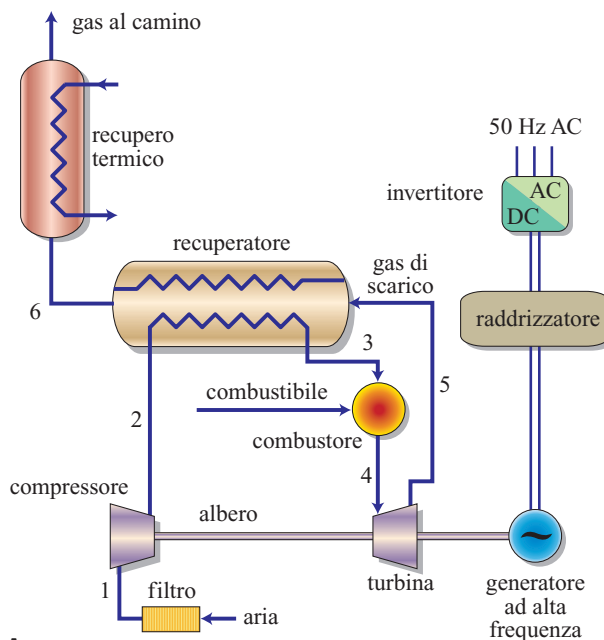
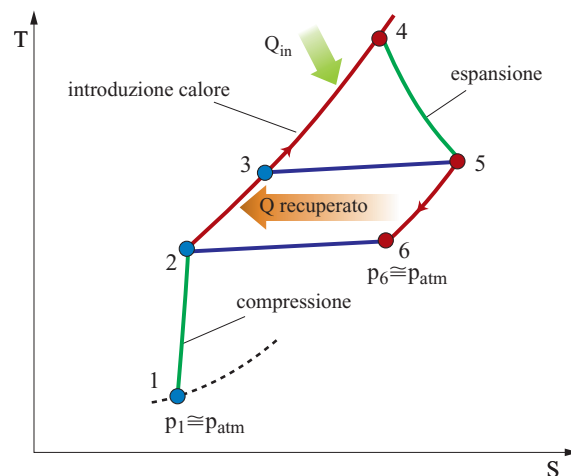



fig. 9. Schema di funzionamento di una microturbina a gas (A) e ciclo termodinamico nel piano T, S (B).

L'adozione di turbomacchine radiali monostadio comporta, ai fini del ciclo termodinamico, rapporti di compressione sensibilmente inferiori rispetto a quelli comunemente usati nei cicli di turbina a gas (per esempio, 3-4 contro 10-15 per turbine industriali). Nel caso di un ciclo semplice, un basso rapporto di compressione comporterebbe una temperatura di scarico dei gas molto elevata e una temperatura di ingresso nel combustore assai ridotta, due condizioni incompatibili con un buon rendimento; sarebbero pertanto necessari rapporti di compressione di

almeno 12-15 per ottenere rendimenti ragionevoli ma ancora limitati (per esempio, circa il 20% alle temperature di ingresso in turbina tipiche delle MTG), che comunque richiederebbero l'adozione di turbomacchine multistadio.

L'adozione di un ciclo recuperativo, con uno scambiatore che sfrutta il calore disponibile nei gas uscenti dalla turbina per riscaldare l'aria comburente, consente di ovviare a tali inconvenienti e rende possibile un netto miglioramento dell'efficienza termodinamica del ciclo. La **fig. 10** (Campanari e Macchi, 2002) dimostra peraltro come l'adozione del recuperatore di calore renda svantaggioso il ricorso a rapporti di compressione più elevati: per ogni valore della temperatura di ingresso in turbina (TIT, Turbine Input Temperature), esiste un rapporto di compressione che consente di ottenere il massimo rendimento (per esempio, circa 4 a 900 °C). Tale valore è quindi caratteristico dei cicli recuperativi e consente l'adozione di macchine monostadio. È evidente l'effetto benefico di un aumento della TIT: il rendimento ottimo cresce di circa il 10% passando da 800 a 1.200 °C. La figura indica comunque come, con una TIT relativamente contenuta (per esempio, 900 °C), sia possibile, grazie all'adozione del ciclo recuperativo, arrivare a un rendimento attorno al 30%, valore tipico delle macchine industriali (a ciclo semplice) di alcuni MW_e di potenza.

Caratteristiche tecnologiche

Le microturbine presentano vantaggi in termini di semplicità impiantistica e di affidabilità. Alcuni modelli sfruttano cuscinetti ad aria e sono totalmente privi di sistemi ausiliari quali circuiti di raffreddamento, pompe, circuiti di lubrificazione. Possono impiegare diversi combustibili (per esempio, gas a ridotto potere calorifico, quali gas da discariche e depuratori) con adattamenti minimi e presentano masse e ingombri bassi, facilità di installazione, rumore e vibrazioni ridotti.

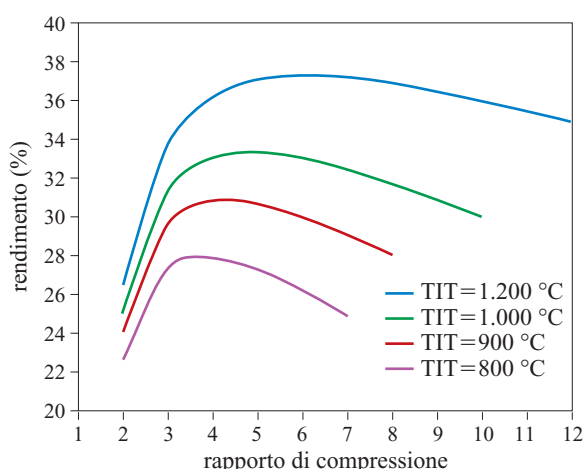



fig. 10. Rendimento di cicli di turbina a gas con recuperatore di calore al variare del rapporto di compressione.

Gli elementi costruttivi fondamentali delle microturbine a gas sono:

- il turbocompressore, costituito da un compressore centrifugo e da una turbina radiale centripeta (**fig. 11**), calettati su di un albero operante a velocità dell'ordine di 50.000-120.000 giri/min, sostenuto da cuscinetti in alcuni casi privi di lubrificante (cuscinetti magnetici o ad aria);
- il recuperatore, necessario per conseguire rendimenti di ciclo accettabili con i limitati rapporti di compressione (valori intorno a 4) consentiti dalla tipologia delle turbomacchine impiegate; tale scambiatore sfrutta superfici compatte, con geometrie di scambio termico adatte a favorire la convezione forzata, capaci di elevata durata nel tempo, con efficacia di scambio termico elevata (per esempio, 85-90%) e perdite di carico contenute (per esempio, $\Delta p/p$=3-5%); si ricorda che l'efficacia di scambio termico è il rapporto tra la quantità reale di calore scambiato e quella massima trasferibile nell'ipotesi di una superficie di scambio infinita; il conseguimento di valori di efficacia superiori all'80% è fondamentale per raggiungere rendimenti totali della MTG soddisfacenti;
- la camera di combustione (combustore), che sfrutta generalmente la tecnologia della combustione premiscelata ottenendo per ampi intervalli di carico emissioni molto basse (per esempio, NO_x inferiori

fig. 11. Rotore turbina per unità da 200 kW_e (in alto) e complesso generatore, compressore e turbina (in basso).

a 10 ppmvd – parts per million volumetric dry –, al 15% O_2);

- il sistema di recupero termico, spesso integrato nell'assemblaggio (*package*) della MTG e costituito da uno scambiatore di calore che recupera energia termica dai gas di scarico, producendo, per esempio, acqua calda o vapore a bassa pressione; i gas caldi allo scarico della microturbina si trovano infatti a temperature generalmente superiori a 250 °C, e possono essere utilmente sfruttati in una caldaia a recupero per la produzione di calore utile per applicazioni cogenerative;
- il sistema di conversione (*power conditioning*); nella maggior parte dei modelli, per evitare l'impiego di riduttori, un generatore a magneti permanenti (generalmente a due o quattro poli, con magneti trattenuti da una matrice in fibra di carbonio) ruota solidale all'albero della turbina, generando energia elettrica ad alta frequenza; in fase di avviamento il generatore funge anche da motore di lancio, trascinando l'albero del turbocompressore fino al raggiungimento del regime di rotazione necessario per l'accensione del combustore; il sistema di *power conditioning* è composto poi da un sistema a raddrizzatore e inverter per passare dall'alta frequenza (per esempio, 3.000 Hz in alternata, nel caso di un generatore magnetico a 4 poli e 90.000 giri/min) a 500-600 V in corrente continua e infine a 480 V trifase in alternata alla frequenza di rete (50 o 60 Hz).

Grazie all'adozione del sistema di conversione della frequenza, il turbogeneratore può funzionare a qualsiasi velocità angolare, variando la velocità ai carichi parziali. Il grado di libertà consentito dalla velocità di rotazione variabile può permettere di limitare notevolmente il marcato decadimento delle prestazioni ai carichi parziali tipico delle turbine a gas; tale possibilità riveste notevole importanza, visto che nel funzionamento cogenerativo può essere necessario un adeguamento ai carichi imposti dall'utenza.

Le microturbine sono caratterizzate da potenza elettrica compresa tra qualche decina e alcune centinaia di kW_e e da prestazioni significativamente influenzate dalla taglia. La **tab. 3** mostra alcuni parametri caratteristici di modelli commerciali, di potenza compresa tra 30 e 250 kW_e.

Con la tecnologia più consolidata, i rendimenti elettrici attualmente ottenibili sono dell'ordine del 30%, valori sostanzialmente concorrenziali con quelli offerti dai motori alternativi a gas naturale della stessa classe di potenza. L'evoluzione in atto dei modelli prevede l'introduzione di nuove macchine con potenze maggiori, collocabili nella fascia 200-400 kW_e, e rendimento prossimo al 33% (Day, 2002; Haught, 2005; Willis, 2005).

Tutti i modelli sopra indicati fanno uso di materiali metallici (non ceramici). I valori di temperatura massima di ciclo considerati sono infatti prossimi a 900-950 °C, sostenibili in assenza di raffreddamento della turbina con materiali metallici appartenenti alle leghe a base nichel (per esempio, Inconel 713). Per la realizzazione del rigeneratore sono invece usati acciai inossidabili con elevata resistenza alle alte temperature (per esempio, AISI 347), caratterizzati da temperature massime ammissibili di 650-700 °C (Maziasz *et al*., 2003, 2005). Rendimenti più elevati potrebbero essere perseguiti innalzando ulteriormente le temperature massime del ciclo; valori di molto superiori, dell'ordine di 1.100 °C e oltre, cui conseguirebbero rendimenti nella fascia 35-40%, sarebbero in particolare ottenibili con l'impiego di materiali ceramici per la costruzione della girante della turbina (per esempio, a base di nitruro di silicio, Si_3N_4), mantenendo invece la struttura metallica per il rigeneratore, il cui utilizzo è in fase di sperimentazione nell'ambito di vari programmi di ricerca ma non ha ancora raggiunto livelli di affidabilità adeguati a un'effettiva disponibilità commerciale (Kobayashi *et al*.,1998; Kesseli, 2002; Kesseli *et al*., 2003; Watts, 2005).

tab. 3. Prestazioni e caratteristiche di microturbine a gas al variare della potenza

Potenza (kW)	Rendimento elettrico netto (% PCI)	Portata gas di scarico (kg/s)	Velocità di rotazione (giri/min)
30	25	0,31	96.000
60	28	0,49	96.000
100	30	0,81	70.000
200	33	1,28	n.d.
250	30	2,0	45.000

Parametri energetici, economici e ambientali

Come già ricordato, i rendimenti elettrici delle MTG sono attualmente prossimi al 30% per potenze vicine ai 100 kW_e, con prospettiva di aumentare con l'avanzamento tecnologico. L'ampia disponibilità di calore di scarto sotto forma di gas di scarico a temperature piuttosto elevate rende interessante l'impiego delle microturbine, quando esiste la possibilità di recuperare una parte di questo calore per fini cogenerativi, ottenendo bilanci energetici quali quelli indicati in **tab. 4**.

I costi delle MTG risentono di richieste di mercato ancora piuttosto ridotte; la stima del costo di un package cogenerativo con microturbina a gas (completo di microturbina, sistema di *power conditioning* e sistema di controllo, compressore del gas, unità di recupero termico, ecc.) si colloca intorno a 1.100-1.200 euro/kW_e. In una prospettiva di medio periodo, nell'ipotesi di creazione

tab. 4. Bilancio energetico per una MTG da 100 kW_e e per una macchina di potenza maggiore in un'ipotesi di sviluppo di medio periodo

	MTG DI TAGLIA 100 kW_e (%)	MTG DI TAGLIA 200-400 kW_e (%)
Energia elettrica	30	35
Calore recuperato	48	45
Perdite DC/AC	3	2,5
Ausiliari	4	3,5
Perdite termiche	6	6
Calore di scarto	9	8
Energia chimica associata al combustibile (PCI) = 100		

di un mercato consistente, si può invece pensare che le MTG possano conseguire significative riduzioni di costo, fino al livello di 600 euro/kW_e fissato come obiettivo dai maggiori costruttori.

Per quanto riguarda le emissioni, nel caso di microturbine alimentate a gas naturale, si hanno ridottissime emissioni di CO (poche ppm) ed emissioni di ossidi di azoto. Questi ultimi, grazie alla tecnologia della combustione premiscelata, sono peraltro mantenuti entro limiti molto contenuti (spesso inferiori a 10 ppmvd al 15% O_2), circa un ordine di grandezza in meno dei motori alternativi a gas, con il vantaggio che non vi è la necessità di impiegare sistemi di abbattimento dedicati allo scarico. Queste basse emissioni specifiche, unite alle possibilità offerte dalle applicazioni cogenerative, rendono le microturbine a gas molto attraenti da un punto di vista ambientale.

Celle a combustibile

La tecnologia delle celle a combustibile (Fuel Cell, FC), o generatori chimico-elettrici a combustibile, le cui origini si collocano nel 19° secolo, negli ultimi anni ha notevolmente accelerato il suo sviluppo. Ricerche sempre più diffuse (basate sullo sviluppo di nuovi materiali, nuove geometrie, nuovi tipi di cella, nuovi ambiti di impiego) hanno determinato la sperimentazione di numerosi prototipi e impianti dimostrativi o precommerciali, destinati sia al settore dei trasporti (con l'applicazione alla trazione di autoveicoli e alla propulsione di imbarcazioni), sia al settore della generazione di energia elettrica, in particolare di tipo distribuito.

Principio di funzionamento

Il contenuto di energia chimica del combustibile viene sfruttato nelle *fuel cells* in modo diverso da quanto accade nelle macchine tradizionali. In particolare, l'energia chimica è direttamente trasformata in energia elettrica tramite reazioni elettrochimiche, similmente a quanto accade nelle comuni batterie, mediante reazioni idealmente isoterme e isobare. Il processo non necessita di una combustione e quindi non richiede la trasformazione dell'energia chimica in calore e del calore in lavoro meccanico.

Sebbene la trasformazione diretta chimico-elettrica presenti delle perdite, queste sono generalmente assai inferiori a quelle della più complessa catena di trasformazioni termodinamiche effettuate nei processi tradizionali. In particolare, la *fuel cell* non deve sottostare alle limitazioni imposte dal II principio della termodinamica alla trasformazione calore-lavoro; l'unico limite che le leggi della termodinamica impongono a priori alla conversione energia chimica-energia elettrica è rappresentato dalla quantità massima di lavoro estraibile dal combustibile utilizzato (lavoro massimo o lavoro reversibile). Poiché inoltre le macchine e i processi utilizzati non sono ideali, ma reali, il lavoro estraibile è decurtato da vari tipi di perdite sia nelle macchine tradizionali (perdite per scambi termici con salti finiti di temperatura, trasformazioni termofluidodinamiche non reversibili, perdite meccaniche ecc.) sia nelle *fuel cells*, dove tuttavia la semplicità del processo gioca a favore della riduzione di tali fonti di dissipazione. Risultato di tutto questo è che i rendimenti elettrici ottenibili con impianti a *fuel cells*, anche di piccola o media taglia, avvicinano e in alcuni casi superano i rendimenti delle più efficienti e più grandi centrali termoelettriche tradizionali.

In una tipica cella a combustibile, il combustibile gassoso (generalmente ricco in idrogeno) è alimentato con continuità al comparto anodico (elettrodo negativo, dove avvengono l'ossidazione del combustibile e la produzione di elettroni), mentre il comburente (per esempio, aria) può essere rifornito al catodo (elettrodo positivo, dove avviene la riduzione dell'ossigeno con gli elettroni provenienti dal circuito esterno collegato con l'anodo): la reazione chimica avviene mediante scambio di ioni attraverso l'elettrolita e dà luogo a passaggio di corrente elettrica, chiudendo il circuito tra gli elettrodi.

Una cella a combustibile differisce da una tipica batteria per diversi aspetti. La batteria è un sistema di accumulo di energia, ovvero la massima energia disponibile è determinata dall'ammontare dei reagenti chimici immagazzinati nella batteria stessa: per questo motivo la batteria cesserà di produrre energia elettrica, cioè si scaricherà, quando i reagenti chimici saranno consumati. In una batteria di accumulatori ricaricabile i reagenti possono essere rigenerati nella ricarica, che avviene a spese di una sorgente esterna, per cui il funzionamento, anche se ripetibile, è discontinuo. La cella a combustibile, invece, è un sistema statico di conversione dell'energia che può, almeno teoricamente, produrre energia elettrica finché gli elettrodi sono alimentati da combustibile e comburente.

Solo una progressiva degradazione (o un malfunzionamento) dei componenti pone un limite alla vita utile delle celle a combustibile.

La struttura costruttiva delle *fuel cells* prevede la deposizione degli strati attivi della cella (anodo, elettrolita, catodo) secondo pareti a film sottili. Le singole celle possono poi essere accatastate l'una sull'altra a formare una 'pila', separate da strati di interconnessione che comprendono le canalizzazioni dei gas (combustibile e comburente) alimentati dall'esterno.

Alla luce delle considerazioni fin qui viste, si riassumono di seguito alcune delle più importanti caratteristiche delle FC:

- il principale combustibile utilizzato dalle celle è l'idrogeno, che non è in generale direttamente disponibile; si rende allora necessario adottare un impianto di trattamento del combustibile per convertire il combustibile in un gas con un contenuto elevato di idrogeno, mediante reazioni di reforming, e per ridurre la concentrazione di impurità o di elementi dannosi a livelli accettabili per la cella (alcune sostanze, per esempio lo zolfo in tutti i suoi composti, possono avvelenare i materiali di cui sono costituiti gli elettrodi degradandone le prestazioni anche in modo irreversibile);
- la densità di potenza non è molto elevata tranne che per le tipologie a membrana polimerica; impianti a cella a combustibile di grande potenza (ordine di vari MW_e) risultano piuttosto ingombranti, sia in termini di volume (da 0,1 a 0,5 m^3/kW_e) e di superfice occupati, sia in termini di massa (da 100 a 500 kg/kW_e); a titolo di confronto, tecnologie concorrenti quali le microturbine a gas o i motori a combustione interna, presentano ingombri e masse inferiori di oltre un ordine di grandezza;
- viene prodotta energia elettrica in corrente continua; è quindi necessario, in generale, un sistema di conversione DC/AC a inverter (*power conditioner*), per l'allacciamento alle reti elettriche di trasporto, con rendimenti di conversione non unitari (al massimo 94-96%);
- è più elevato il rendimento ai carichi parziali; il rendimento si mantiene praticamente costante dal 30 al 100% del carico nominale, con un massimo poco accentuato ai carichi intermedi;
- è possibile adeguarsi alle variazioni dei carichi con rapidità;
- viene prodotto calore utilizzabile per cogenerazione o, nei tipi a più alta temperatura, in cicli termodinamici per la produzione ulteriore di energia elettrica;
- la produzione di ossidi di azoto all'interno delle celle è nulla e, grazie ai sistemi di abbattimento dello zolfo nel combustibile, è virtualmente nulla anche la produzione di composti dello zolfo;
- il funzionamento è statico e quindi non soggetto a rumore e vibrazioni;
- la costruzione è modulare, con conseguente realizzazione di impianti di taglia crescente riunendo elementi di piccola potenza (la singola cella può avere potenze variabili dal centinaio di W al kW_e); i rendimenti degli impianti a *fuel cells* non risultano pertanto molto influenzati dalla taglia, se non per gli effetti di scala su tutti i componenti ausiliari (compressori e pompe dei circuiti di alimentazione e raffreddamento, parti elettriche);
- la capacità di convertire l'energia chimica in elettrica con rendimenti molto elevati (40-60%) è largamente indipendente dalla taglia della cella e, come detto, dal carico.

Classificazione

La classificazione più utilizzata per le celle a combustibile si basa sul tipo di elettrolita utilizzato: le proprietà dell'elettrolita condizionano infatti le principali caratteristiche delle celle, come le specie chimiche coinvolte nelle reazioni elettrochimiche, le temperature di funzionamento, la tolleranza a impurità e gas diversi.

Gli elettroliti possono in generale essere definiti conduttori ionici in contrapposizione sia ai conduttori elettronici come i metalli (per esempio, Fe, Cu) e ai semiconduttori, sia ai conduttori misti. Essi possono presentarsi: *a*) sotto forma di sostanze liquide a temperatura ambiente; *b*) sotto forma di soluzioni elettrolitiche (sostanze dissociate ionicamente in un solvente); *c*) sotto forma di sali fusi, puri o in miscela (cloruri e carbonati di Li, Ca, Na, K); *d*) sotto forma di solidi ionici (alogenuri d'argento, zirconia (ZrO_2), alluminato di sodio), nei quali variano lo ione trasportato (Ag^+, O^{2-}, Na^+) e l'intervallo di temperatura nel quale si ha conduzione, che ha luogo in questo caso a seguito di una struttura reticolare capace di consentire (grazie a drogaggi e vacanze o difetti locali indotti nel reticolo) la mobilità di certi ioni.

La conducibilità di tutti i conduttori ionici considerati aumenta con la temperatura, a seguito di una maggiore mobilità degli ioni, contrariamente a quello che avviene nei conduttori elettronici come i metalli. Questa differenza influenza le caratteristiche dei diversi tipi di *fuel cells*, a seguito del ruolo prevalente dell'elettrolita nel determinare le perdite resistive della cella. Il tipo di elettrolita determina il campo di temperature di funzionamento della FC e questo si riflette sul tipo di reazioni chimiche che possono avvenire, sulla loro cinetica e sui loro equilibri. Ciò comporta, per esempio, che nelle celle a bassa temperatura alcune reazioni possono svolgersi in modo veloce ed efficace solo con l'ausilio di costosi catalizzatori (Pt, Au, Ag), mentre a temperature più elevate possono essere sufficienti materiali meno nobili (per esempio, Ni) o addirittura non è richiesto alcun catalizzatore poiché le reazioni possono attivarsi spontaneamente. Inoltre, la presenza di alcune specie chimiche come CO e CO_2 nei gas combustibili o nell'aria può

essere dannosa nelle celle a bassa temperatura, poiché questi composti si legano con i materiali catalizzatori avvelenandone le proprietà catalizzanti, oppure perché si legano con l'elettrolita stesso, bloccandone il funzionamento. In generale pertanto il CO potrà essere accettato senza problemi solo dalle celle ad alta temperatura (ove anzi potrà essere efficacemente consumato), mentre costituirà veleno per le tipologie più fredde. Similmente, la presenza di CO_2 potrà essere problematica in alcuni casi e indifferente o addirittura necessaria in altri.

Poiché la reazione dominante nelle FC è l'ossidazione di idrogeno, l'elettrolita in uso dovrà sempre trasportare una specie ionica contenente atomi di idrogeno o di ossigeno, funzionando a seconda dei tipi di FC mediante trasporto di ioni contenenti idrogeno dal lato combustibile al lato aria, o mediante trasporto di ioni contenenti ossigeno dal lato aria al lato combustibile.

In **tab. 5** sono riportate la denominazione e le caratteristiche fondamentali (elettrolita, ione trasportato e campo di temperatura di funzionamento) delle principali celle a combustibile.

Richiami teorici

Di seguito si considera il principio di funzionamento delle celle a combustibile da un punto di vista teorico. Le equazioni termodinamiche via via utilizzate sono generalmente estensibili a tutte le tipologie di FC secondo i tipi di reazione che in esse intervengono.

Si parta dall'ipotesi di funzionamento reversibile (condizioni ideali). Il lavoro massimo unitario ottenibile in una cella a combustibile operante a temperatura e pressione costanti è dato dalla variazione dell'energia libera di Gibbs per la reazione elettrochimica che avviene nella cella:

$$W_e = \Delta G = -nFE_{rev}$$

dove n è il numero di elettroni che partecipa alla reazione ($n=2$ per l'ossidazione di idrogeno), F è la costante di Faraday (96.485 C/mol di elettroni) ed E_{rev} è il potenziale reversibile di cella (assunto qui con segno positivo).

Il legame tra ΔG e l'entalpia di reazione è: $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$, dove come detto ΔG_r è il massimo lavoro estraibile e ΔH_r il massimo calore estraibile; il termine $T\Delta S_r$ è generalmente positivo e per una cella a combustibile operante reversibilmente rappresenta il calore prodotto.

Per una qualsiasi reazione della forma $aA+dB \rightarrow cC+ +dD$, la variazione di energia libera di Gibbs (negativa) può essere espressa dall'equazione:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

dove tra parentesi quadre sono indicate le attività delle specie chimiche coinvolte, che nel caso di una miscela di gas ideali coincidono con le concentrazioni in moli, ovvero con le pressioni parziali (esprimendo le pressioni parziali come rapporti p_{parz}/p_{rif} con $p_{rif}=1$ bar e mantenendo l'adimensionalità dell'argomento del logaritmo).

Sostituendo la relazione fra ΔG ed E si ha l'equazione di Nernst, dove E^0 (da ΔG^0) è una costante dipendente dalla temperatura, pari al valore di E_{rev} (da ΔG) in condizioni standard:

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi(p_{\text{parz. reagenti}})^{\nu_i}}{\Pi(p_{\text{parz. prodotti}})^{\nu_i}}$$

dove si considera una miscela di gas ideali e sono indicati con ν_i i coefficienti stechiometrici della reazione.

Il rendimento di una FC in condizioni ideali è allora espresso, con riferimento al PCI (Potere Calorifico Inferiore) del combustibile, da:

$$\eta = \frac{W_e}{PCI} = \frac{W_e/nF}{PCI/nF} = \frac{E}{E_{PCI}}$$

ed è quindi proporzionale alla tensione di cella; il termine E_{PCI} è semplicemente un equivalente elettrico del potere calorifico del combustibile. Le celle a combustibile producono energia elettrica in corrente continua; per un fissato flusso di reagenti e una data corrente di cella, anche la potenza prodotta dalla cella $P=VI$ è proporzionale alla tensione. Per questi motivi la tensione di una

tab. 5. Classificazione delle celle a combustibile

Nome	Elettrolita	Ione trasportato	Temperatura di funzionamento (°C)	Campi applicativi prevalenti
AFC	Soluzione alcalina di KOH (liquido)	OH^-	70-120	uso spaziale
PEM	Membrana polimerica (solido)	H^+	60-80	trasporti, generazione
PAFC	Acido fosforico H_3PO_4 (liquido)	H^+	200	generazione elettrica e cogenerazione
MCFC	Carbonati fusi di K o Na (liquido)	CO_3^{2-}	600-700	
SOFC	Ossido metallico solido	O^{2-}	600-1.000	

FC è il parametro di merito più comunemente usato per quantificarne le prestazioni.

Il punto di partenza, per il caso dell'idrogeno, è il potenziale reversibile standard $E^0=1{,}229$ V a 25 °C con produzione di acqua liquida, o $E^0=1{,}18$ V con produzione di acqua allo stato gassoso (la differenza tra i due valori è dovuta al contributo del calore latente di evaporazione). Al variare della temperatura, il valore di E^0 (e quindi di E_{rev}, poiché le variazioni del termine logaritmico – generalmente di segno negativo – hanno peso inferiore; per esempio, $RT/nF=0{,}055$ V a 1.273 K per l'ossidazione di idrogeno) subisce delle variazioni che dipendono dal tipo di reazione in gioco; per le reazioni tipiche delle FC si ha l'andamento indicato in **fig. 12**. Dalla figura (SAIC/EG&G Technical Services, 2002), si nota che il potenziale reversibile per l'ossidazione di H_2 e CO diminuisce velocemente con la temperatura, mentre resta all'incirca costante quello del CH_4. Ciò significa che dal punto di vista delle prestazioni ideali, le celle ad alta temperatura sono sfavorite rispetto a quelle a bassa temperatura. Il vantaggio teorico è dell'ordine di 0,15 V per le celle tipo PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) rispetto a quelle tipo MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) e di ulteriori 0,1 V per le MCFC rispetto alle SOFC (Solid Oxide Fuel Cells). Poiché però, come si vedrà nel seguito, una serie di perdite rende la tensione effettiva di cella minore del potenziale reversibile, queste differenze si ridimensionano sensibilmente.

Attraverso l'equazione di Nernst si può anche valutare l'effetto di variazioni della composizione dei reagenti sul potenziale teorico di cella: gas combustibili più ricchi in idrogeno, o l'utilizzo di ossigeno puro come ossidante in luogo di aria, permettono di ottenere tensioni di cella più elevate. Lo stesso accade in generale nel caso di funzionamento pressurizzato, grazie all'aumento delle pressioni parziali dei reagenti considerate (in relazione ai coefficienti stechiometrici).

La composizione dei reagenti in una FC varia tra l'ingresso e l'uscita, al procedere del consumo da parte delle reazioni elettrochimiche, e questo comporta una riduzione del potenziale di cella: la tensione di cella si equilibra al più basso potenziale elettrodico dato dall'equazione di Nernst per la composizione dei gas nei vari punti dei comparti anodico e catodico. Poiché infatti gli elettrodi sono generalmente buoni conduttori elettronici e rappresentano delle superfici isopotenziali, il potenziale di cella non può superare il valore minimo locale del potenziale di Nernst.

fig. 12. Potenziale reversibile di diverse reazioni di ossidazione in funzione della temperatura.

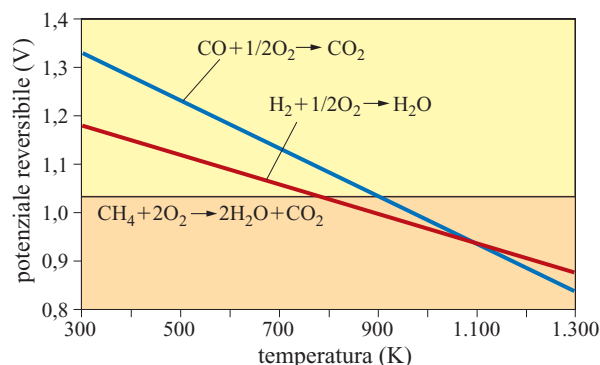
Si consideri ora il funzionamento irreversibile (condizioni reali). Le condizioni di reversibilità si potrebbero applicare solo se il sistema operasse a vuoto: una cella a combustibile con reagenti e prodotti le cui velocità di reazione su appropriate superfici catalitiche fossero sufficientemente alte da prevenire l'interferenza di qualsiasi processo elettrochimico competitore darebbe a circuito aperto la tensione reversibile E_{rev} sopra ricavata (Larminie e Dicks, 2000). In condizioni di corrente erogata diversa da zero si verificano perdite ohmiche, di diffusione e di tipo cinetico; in queste condizioni i valori misurati del potenziale di cella sono sempre inferiori a quelli reversibili, ovvero una parte dell'energia libera di Gibbs è convertita in calore $T\Delta S$ irreversibilmente.

Le perdite principali (originate per polarizzazioni) comprendono:

- la polarizzazione ohmica; le perdite ohmiche sono causate dalla resistenza al flusso degli ioni nell'elettrolita e al flusso degli elettroni nei materiali che costituiscono l'elettrodo;
- la polarizzazione per concentrazione; alla rapidità nel consumo dei reagenti nei siti attivi della cella da parte delle reazioni elettrochimiche corrisponde lo stabilirsi di gradienti di concentrazione;
- la polarizzazione per attivazione; le reazioni elettrochimiche avvengono nel momento in cui i reagenti superano una barriera di attivazione (ΔV_{act}), analogamente a quanto accade per le reazioni chimiche.

Complessivamente, l'effetto delle perdite riduce quindi la tensione di cella (ovvero il rendimento della FC) di una quantità crescente al crescere della corrente. Questo significa che le FC godono, rispetto ad altre tecnologie di conversione dell'energia, di un importante beneficio: la FC aumenta il suo rendimento se il funzionamento avviene a carichi parziali, cioè a correnti inferiori a quelle del pieno carico.

La frazione di reagenti che viene impiegata nelle reazioni elettrochimiche rispetto alla totalità dei flussi entranti agli elettrodi di una FC non è ovviamente in generale unitaria, né troppo vicina a uno, pena l'insorgere di perdite per scarsa concentrazione dei reagenti. Si deve allora innanzitutto definire il fattore di utilizzazione U_f del combustibile: per le celle a bassa temperatura, l'idrogeno H_2 è l'unico combustibile e si ha:

$$U_f = \frac{m_{H_2,\,in} - m_{H_2,\,out}}{m_{H_2,\,in}} = \frac{m_{H_2,\,consumato}}{m_{H_2,\,in}}$$

Uno dei vantaggi delle celle ad alta temperatura, come le MCFC e le SOFC, è la loro capacità di utilizzare anche CH_4 e CO come combustibili, tramite le reazioni di reforming interno e di shift. Il fattore di utilizzazione per una cella con reforming interno diventa allora:

$$U_f = \frac{m_{H_2,\,consumato}}{m_{H_2,\,in} + m_{CO_{in}} + 4 \cdot m_{CH_4,\,in}}$$

dove ogni molecola di metano dà luogo a 3 molecole di idrogeno più una di CO a sua volta convertita in H_2 dalla reazione di shift. Il funzionamento a tassi di utilizzo del combustibile $U_f < 1$ non consente di ottenere una tensione di cella pari al potenziale teorico neppure operando in condizioni di reversibilità. Poiché infatti una FC converte solo una parte del combustibile nei prodotti di reazione ossidati, il massimo lavoro estraibile dall'ossidazione risulta inferiore rispetto al caso di una conversione completa. Spingere la conversione del combustibile oltre il 90-95% non è d'altronde in generale praticabile a causa, come è stato detto, dell'intervento di perdite dovute alla scarsa concentrazione dei reagenti.

Tenendo conto del fattore di utilizzazione del combustibile, il rendimento reale di una cella a combustibile risulta complessivamente:

$$\eta_{reale,\,DC} = \frac{V_{cell}\,U_f}{E_{PCI}}$$

facendo riferimento all'energia elettrica prodotta in corrente continua (DC) ai morsetti della *fuel cell*.

Oltre al fattore di utilizzazione del combustibile, si definisce analogamente un fattore di utilizzazione dell'aria o dell'ossidante, secondo:

$$U_a = \frac{m_{O_2,\,in} - m_{O_2,\,out}}{m_{O_2,\,in}} = \frac{m_{O_2,\,consumato}}{m_{O_2,\,in}}$$

che risulta proporzionale alla quantità di ossigeno prelevata dall'aria per ossidare il combustibile e generalmente non unitario (per esempio, pari a 0,2-0,5) per evitare l'insorgere di perdite elevate e per permettere un efficace raffreddamento della cella sfruttando il flusso d'aria in eccesso.

Infine, il modulo cella a combustibile produce energia elettrica in corrente continua che, per la maggior parte delle applicazioni, va convertita in corrente alternata. Generalmente ciò avviene attraverso dispositivi a inverter in un *power conditioner*, nel quale la forma d'onda in uscita è ottimizzata con neutralizzazione delle armoniche indesiderate. In conclusione, il rendimento complessivo di una Fuel Cell destinata alla produzione di energia elettrica in corrente alternata è dato da:

$$\eta_{reale,\,DC} = \frac{V_{cell}\,U_f}{E_{PCI}} \cdot \eta_{DC/AC}$$

Celle a combustibile a matrice polimerica

Le celle a combustibile di questa tipologia si basano sull'utilizzazione di un elettrolita costituito da una membrana polimerica umidificata, conduttiva di ioni tipo H^+. Le sigle che possono essere usate per contraddistinguere questa tipologia sono PEM ovvero PEMFC o anche PEFC a seconda degli autori e delle fonti (Polymer Electrolyte Membrane, ovvero Proton Exchange Membrane Fuel Cell, o anche Proton Exchange Fuel Cell).

Il rendimento elettrico delle celle tipo PEM, se alimentate direttamente a idrogeno, supera facilmente il 50-55% netto. Di tale elevata efficienza potrebbero giovarsi future applicazioni di generazione distribuita qualora l'idrogeno fosse distribuito su larga scala come avviene oggi per il gas naturale.

Nell'ambito dell'impiego per applicazioni stazionarie di produzione di potenza, prevalentemente su scala medio-piccola, diversi costruttori propongono in particolare moduli di potenza variabile da qualche kW_e a qualche centinaio di kW_e, inclusivi di un impianto di reforming e gas clean-up, alimentabili a gas naturale. Per tali sistemi si raggiungono rendimenti elettrici variabili tra il 30 e il 40% a seconda della taglia, con rendimenti totali prossimi all'80%. La **tab. 6** riporta i bilanci energetici di riferimento per un modulo PEM alimentato a gas naturale di piccola taglia, in linea con le prestazioni attese per i primi impianti commerciali.

Presentando rendimenti elettrici elevati, i moduli PEM hanno la possibilità di recuperare calore utile in quantità generalmente piccola rispetto al carico termico tipico di applicazioni residenziali. Per questo motivo le unità PEM sono generalmente accoppiate a una caldaia di integrazione per la copertura dei picchi di carico termico.

Celle a combustibile ad acido fosforico

Questa tipologia, contraddistinta dalla sigla PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell), è stata sviluppata a partire dagli anni Sessanta ed è l'unica che abbia già raggiunto un certo grado di maturità tecnologica. L'elettrolita impiegato è una soluzione concentrata di acido fosforico che

tab. 6. Celle a combustibile: bilancio energetico per moduli PEM di piccola taglia (1-10 kW_e) alimentati a gas naturale

Energia elettrica	30%
Calore recuperato	50%
Perdite DC/AC	2,5%
Ausiliari	5%
Calore di scarto e perdite termiche	12,5%
Energia chimica associata al combustibile (PCI) = 100	

agisce da conduttore ionico tramite ioni H^+ (provenienti dalla dissociazione H^+/OH^- promossa dall'acido), per temperature di funzionamento di 150-220 °C, permettendo nel contempo una sufficiente stabilità termica.

Questo tipo di cella a combustibile è l'unico ad aver raggiunto uno stadio di sviluppo commerciale: esistono nel mondo circa 300 impianti di potenza elettrica dell'ordine dei 100-200 kW_e, per un totale di oltre 85 MW_e, e diversi impianti dimostrativi nella taglia dei MW_e. Le caratteristiche di questa cella hanno condotto i costruttori presenti sul mercato a proporre unicamente unità di potenza superiore a qualche centinaio di kW_e, tali da consentire il migliore compromesso tra economicità, in termini di costo specifico di impianto, e rendimento. I rendimenti elettrici ottenibili variano tra il 40 e il 45% del PCI, a seconda della pressurizzazione e della taglia, lavorando con fattori di utilizzazione del combustibile prossimi all'85% e fattori di utilizzazione dell'aria del 50-70%. I parametri di disponibilità (≈95%) e vita utile (fino a oltre 40.000 h) hanno raggiunto livelli soddisfacenti. Come indicato in **tab. 7**, un tipico modulo PAFC da 200 kW_e può produrre energia elettrica con il 40% di rendimento elettrico e, in aggiunta, vapore a 140 °C per cogenerazione, con un rendimento totale che può raggiungere l'85-90%.

Nonostante i risultati ottenuti, il decollo commerciale di questa tipologia è rallentato dalle aspettative di maggiore riduzione dei costi e/o di maggiore efficienza riposte sia nelle PEM sia nelle MCFC e nelle SOFC.

Celle a combustibile a carbonati fusi

In questa tipologia, contraddistinta dalla sigla MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), l'elettrolita è usualmente una miscela di carbonati alcalini (Li, Na, K) trattenuta da una matrice ceramica di $LiAlO_2$. La cella opera a 600-700 °C, temperatura alla quale i carbonati formano un sale fuso molto conduttivo, con ioni carbonato CO_3^{2-} che permettono la conduzione ionica. A temperature di questo livello non sono necessari metalli nobili per svolgere la funzione di elettrocatalizzatori; la cinetica delle reazioni è favorita dalle condizioni termiche e sono sufficienti elettrodi porosi a base nichel per promuovere le reazioni. L'anodo è costituito da una lega di Ni al 10% di Cr o da leghe Ni-Al, mentre il catodo è realizzato da un ossido di Ni e Li, con spessori degli strati prossimi a 1 mm.

tab. 7. Celle a combustibile: bilancio energetico per moduli PAFC di media taglia (100-300 kW_e)

Energia elettrica	40%
Calore recuperato	47%
Perdite DC/AC	2,5%
Ausiliari	3,5%
Perdite termiche	1%
Calore di scarto	6%
Energia chimica associata al combustibile (PCI) = 100	

tab. 8. Celle a combustibile: bilancio energetico per moduli MCFC della taglia di qualche centinaio di kW_e (senza condensazione del vapor d'acqua nei fumi)

Energia elettrica	48%
Calore recuperato	32%
Perdite DC/AC	3%
Ausiliari	4%
Perdite termiche	6%
Calore di scarto	7%
Energia chimica associata al combustibile (PCI) = 100	

Le alte temperature di esercizio permettono alle MCFC di raggiungere elevati rendimenti e maggiore flessibilità nell'utilizzo dei combustibili disponibili rispetto alle PAFC. Sono state sviluppate configurazioni che possono essere alimentate a gas naturale effettuando il reforming del combustibile all'interno della cella (Farooque *et al.*, 1998), con produzione di idrogeno, e configurazioni che prevedono l'adozione di un reformer esterno. Il punto più critico per lo sviluppo di questa tipologia consiste nel raggiungimento di vite utili adeguatamente lunghe senza eccessive diminuzioni di prestazioni, in relazione ai problemi di corrosione dei materiali della cella in contatto con i sali fusi.

Contrariamente a quanto accade per altri tipi di Fuel Cell, non è prevedibile nel campo MCFC lo sviluppo di unità commerciali di potenza inferiore a qualche centinaio di kW_e. Dal punto di vista dei bilanci termici globali, come mostrato in **tab. 8**, circa il 30% del calore entrante con il combustibile può essere recuperato per cogenerazione a partire da temperature prossime a 300 °C. Prestazioni più elevate sono attese da impianti di taglia prossima a 1-2 MW_e.

Celle a combustibile a ossidi solidi

In questa tipologia di celle, contraddistinta dalla sigla SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), l'elettrolita è un ossido solido metallico non poroso, generalmente un materiale ceramico quale l'ossido di zirconio drogato con ittrio o calcio. La cella opera a temperature comprese tra 650 e 1.000 °C, tra le quali ha luogo una sufficiente conduzione ionica di ioni ossigeno O^{2-} nel reticolo cristallino dell'elettrolita. Gli elettrodi sono costituiti da materiali

quali ossidi di zirconio al cobalto o al nichel (anodo) e composti manganese-lantanio (catodo); elettrodo, elettrolita e interconnessione sono depositati in strati successivi con particolari tecniche costruttive (per esempio, plasma spray), uno sull'altro, e sinterizzati a formare la struttura della cella.

I principali vantaggi di questa tipologia, che ne sostengono lo sviluppo nonostante le notevoli difficoltà derivanti dalle alte temperature in gioco e dalle delicate tecnologie di fabbricazione, sono:

- l'elettrolita solido elimina tutti i problemi di gestione delle tre fasi gas-liquido-solido caratteristici delle altre tipologie (equilibrio dell'elettrolita liquido, allagamento degli elettrodi, trafilamento di gas);
- l'elettrolita solido consente di realizzare le celle con vari tipi di geometria; sono a tutt'oggi sviluppate celle tubolari e planari, con varie forme realizzative;
- grazie alle elevate temperature di funzionamento, la cinetica delle reazioni è veloce e il CO è direttamente utilizzabile come combustibile; nelle celle che lavorano a 1.000 °C è possibile utilizzare direttamente il gas naturale senza bisogno di catalizzatori addizionali per il reforming, che può avvenire in buona parte all'interno della cella;
- rispetto alle MCFC non c'è esigenza di riciclare o fornire CO_2 all'anodo e la tolleranza ad alcune impurezze tra cui lo zolfo è maggiore; il funzionamento pressurizzato non pone problematiche particolari;
- le temperature di funzionamento elevate consentono di realizzare un consistente recupero termico, nonché l'integrazione con cicli termodinamici gas-vapore avanzati; si prevede di poter raggiungere rendimenti elettrici superiori al 60% in impianti ibridi basati su cicli di turbina a gas rigenerativi, anche su taglie minime dell'ordine di qualche centinaio di kW_e.

Dal punto di vista dello stato di sviluppo, gli impianti dimostrativi SOFC più grandi hanno una potenza di 100-250 kW_e. Il rendimento elettrico di queste celle varia dal 30-35% delle unità da pochi kW_e al 45-50% delle unità da qualche centinaio di kW_e operanti a pressione atmosferica, mentre si prevede di raggiungere il 58-60% per unità pressurizzate a ciclo ibrido da 500 kW_e-1 MW_e. Il rendimento totale è prossimo all'80-85% (**tab. 9**): a seconda delle diverse tecnologie costruttive, la temperatura dei gas scaricati è compresa tra 400 e 500 °C e permette di recuperare circa il 30% del calore entrante.

Le SOFC si trovano in una fase di sviluppo preliminare caratterizzata da sperimentazione di prototipi e frequenti aggiornamenti tecnologici; sulla base delle previsioni di costo disponibili e delle caratteristiche dei prototipi esistenti e tenendo conto degli obiettivi dei costruttori, nel medio termine si prevedono costi di impianto inferiori a 1.000 euro/kW_e (meno di un quinto degli attuali), uniti a vite utili dell'ordine di 60.000 ore con costi di manutenzione confrontabili con quelli delle

tab. 9. Celle a combustibile: bilancio energetico per moduli SOFC da pochi kW_e o della taglia di qualche centinaio di kW_e

	SOFC di taglia 1-10 kW_e (%)	SOFC di taglia 100-300 kW_e (%)
Energia elettrica	33	50
Calore recuperato	47	32
Perdite DC/AC	3	3
Ausiliari	5	4
Perdite termiche	4	4
Calore di scarto	8	7
Energia chimica associata al combustibile (PCI) = 100		

tecnologie concorrenti. I livelli di emissione previsti sono bassissimi, indicativamente inferiori a 2 ppm in volume di CO e NO_x con riferimento al 15% di O_2.

Cicli ibridi

Sono denominati ibridi gli impianti che, per la produzione di energia elettrica, integrano le tecnologie delle celle a combustibile (in particolare dei tipi ad alta temperatura come MCFC e SOFC), con cicli termodinamici a gas e/o a vapore. Il termine ciclo ibrido è di uso corrente, anche se sarebbero preferibili termini più appropriati (per esempio, ciclo integrato).

La tecnologia dei cicli ibridi è considerata la più promettente per ottenere i rendimenti massimi nella produzione di energia elettrica a partire da combustibili, in particolare se applicata allo sfruttamento del gas naturale (Dennis *et al.*, 2003). Negli ultimi anni, diversi studi hanno infatti indicato come l'impiego delle celle a combustibile ad alta temperatura in cicli con turbine a gas possa condurre a sistemi capaci di raggiungere rendimenti elettrici elevatissimi, con valori netti, per un ipotetico impianto di grande taglia (>10-100 MW_e), anche superiori al 65-70% contro il 55-60% delle più grandi e avanzate centrali a ciclo combinato. In questi impianti la cella a combustibile lavora generalmente in condizioni pressurizzate e sostituisce la camera di combustione della turbina a gas nel ruolo di ossidatore del combustibile, generando energia elettrica e gas caldi che vengono avviati all'espansione in turbina. I rendimenti più elevati si ottengono senza utilizzare combustioni supplementari e quindi con valori di temperature di ingresso in turbina relativamente bassi, dell'ordine di 850-900 °C, con circa tre quarti della potenza elettrica prodotta dalla FC.

Più recentemente è stato ipotizzato di ridurre drasticamente la scala di tali impianti fino a taglie del centinaio di kW_e, integrando un modulo a celle a combustibile

di potenza dell'ordine di quella dei più efficienti prototipi, con un ciclo rigenerativo basato su una piccola turbina a gas: i primi impianti a ciclo ibrido nascono quindi dall'integrazione delle celle a combustibile ad alta temperatura (tipo SOFC o MCFC) con le microturbine a gas. Per semplicità si considera di seguito il caso di cicli ibridi basati su celle tipo SOFC che per primi sono giunti a una sperimentazione prototipica.

Nello schema di impianto di **fig. 13** (Veyo *et al.*, 2000), il più frequentemente preso in considerazione, il ciclo ibrido è un ciclo di turbina a gas con recuperatore, con camera di combustione sostituita dalla *fuel cell*, alimentata con aria compressa dal compressore e preriscaldata dal recuperatore, e con un combustibile quale gas naturale, a sua volta preriscaldato, desolforato e compresso; dalla cella a combustibile escono gas di scarico caldi e in pressione, che vengono fatti espandere nella turbina.

La varietà delle tecnologie attualmente proposte e in fase di sviluppo non consente di proporre una sintesi univoca dei vari schemi di impianto; in ogni caso è possibile notare come le varie proposte di ciclo ibrido presentino, nella fascia di potenze inferiori a 500 kW_e, obiettivi a medio termine di rendimento elettrico del 55-60%. L'elevato rendimento elettrico di questi impianti dà luogo inevitabilmente a un rapporto energia elettrica/calore cogenerato anche superiore a 2,5-3:1; nelle applicazioni cogenerative ciò comporterebbe la necessità di affiancare al sistema una caldaia integrativa o altre macchine quali pompe di calore che sfruttino una parte dell'energia elettrica eventualmente eccedente. Le temperature dei gas di scarico sui quali è possibile recuperare calore per usi cogenerativi sono limitate alla fascia 150-250 °C, con i valori più bassi negli impianti basati su MCFC. Per realizzare un efficace recupero termico risulta quindi importante poter utilizzare calore a temperature piuttosto basse. Il rendimento totale (energia elettrica + calore) di un impianto ibrido può raggiungere infatti l'80-85% (**tab. 10**) solo nell'ipotesi di recuperare calore raffreddando i gas di scarico fino a temperature abbastanza ridotte (70-80 °C).

tab. 10. Bilancio energetico per un ciclo ibrido con rendimento elettrico del 60%

Energia elettrica	60%
Calore recuperato	20%
Perdite DC/AC	3%
Ausiliari	5%
Perdite termiche	5%
Calore di scarto	7%
Energia chimica associata al combustibile (PCI) = 100	

Se dal punto di vista del rendimento e del contenimento delle emissioni (ridotte agli stessi livelli degli impianti a sola MCFC o SOFC) nessuna tecnologia convenzionale (motori alternativi, piccole turbine a gas) appare in grado di concorrere con i cicli ibridi, ben diversa è la prospettiva economica, che risulta strettamente dipendente dal costo di impianto del sistema. A questo proposito i risultati di un'analisi dettagliata portano a concludere che un sistema ibrido per cogenerazione potrebbe conseguire una maggiore economicità rispetto a un sistema concorrente convenzionale solo se il suo costo di installazione risultasse inferiore a circa 1.200-1.500 euro/kW_e (Campanari e Macchi, 2002; Rastler e Leman, 2002).

Sistemi termofotovoltaici

Alla base della tecnologia termofotovoltaica (TPV) vi è la possibilità di trasformare direttamente in energia

fig. 13. Ciclo ibrido con turbina a gas con recuperatore.

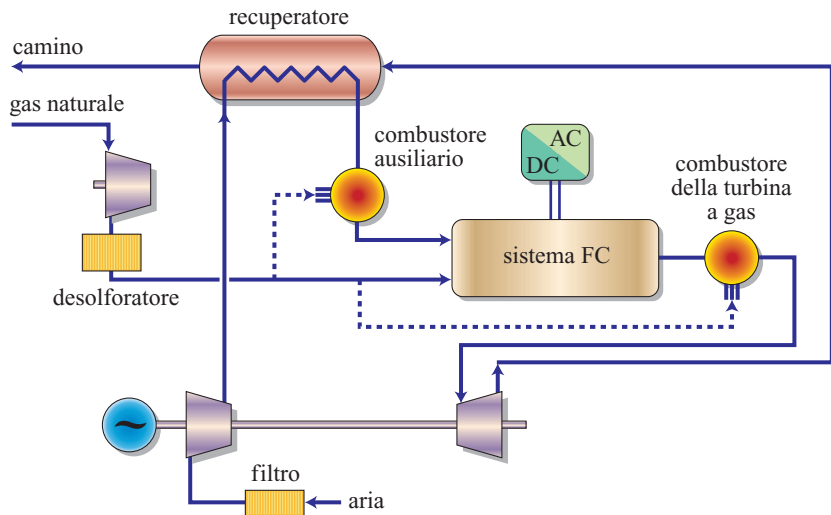
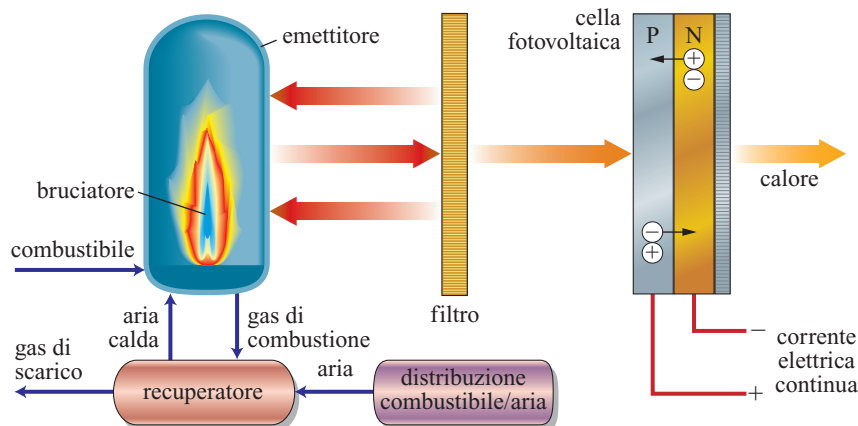



fig. 14. Schema di sistema termofotovoltaico.

elettrica, per mezzo di celle fotovoltaiche, l'energia irraggiata (prevalentemente nel campo di frequenze dell'infrarosso) da una superficie a elevata temperatura. La tecnologia TPV richiede lo sviluppo di materiali semiconduttori particolari quali l'antimoniuro di gallio (GaSb) e l'arseniuro d'indio e gallio (InGaAs), in grado di realizzare la conversione fotovoltaica alle lunghezze d'onda tipiche dell'infrarosso, nonché la disponibilità di materiali resistenti a elevate temperature, quali il carburo di silicio (SiC; Coutts *et al.*, 1999; Rohr *et al.*, 1999).

Nei sistemi TPV (**fig. 14**), l'energia chimica del combustibile è convertita in energia termica all'interno della camera di combustione; una parte di quest'energia è trasformata in energia raggiante dall'emettitore, una parte è utilizzata per preriscaldare l'aria comburente, un'altra parte è infine rilasciata come calore sensibile dei fumi uscenti. Parte dell'energia irraggiata è trasformata a sua volta in energia elettrica in corrente continua dalle celle fotovoltaiche, mentre la restante parte è asportata tramite un sistema di raffreddamento (ad aria o ad acqua).

Il principio di funzionamento della parte elettrica è quindi il medesimo delle celle fotovoltaiche a energia solare, con fondamentali differenze nelle lunghezze d'onda dell'energia elettromagnetica ricevuta e nelle temperature di funzionamento richieste, oltre che nella densità di potenza specifica (potenza per unità di superficie delle celle), circa 100 volte superiore a quella delle celle al silicio per sfruttamento dell'energia solare. Il funzionamento ottimale del sistema si ottiene interponendo tra emettitore e cella un filtro capace di concentrare sulla cella la quota di radiazione elettromagnetica composta dalle frequenze più adatte al suo funzionamento.

Il sistema TPV presenta caratteristiche attraenti per applicazioni cogenerative residenziali, quali:

- assenza di parti in movimento, salvo componenti ausiliari, che consente di contenere i livelli di rumorosità favorendone l'impiego all'interno di abitazioni e aree di salvaguardia ambientale;
- possibilità di utilizzare sistemi di combustione con ridotte emissioni inquinanti per unità di energia prodotta in assetto cogenerativo;
- semplicità di funzionamento e manutenzione, che rende la gestione di tali sistemi cogenerativi potenzialmente assimilabile a quella delle attuali caldaie domestiche.

Il costo specifico dei sistemi TPV fa riferimento a valori di prospettiva più che a valori reali degli attuali prototipi. Il costo per produzioni di grande serie è indicato prossimo a 3.500 euro per un'unità completa da 1,5 kW_e con rendimento elettrico prossimo al 12% e produzione di calore fino a circa 12 kW_t. Per il solo generatore elettrico TPV i costi di obiettivo sono prossimi a 500 euro/kW_e (Palfinger *et al.*, 2003).

La **tab. 11** mostra un esempio di bilancio energetico per unità TPV per uso cogenerativo; la maggior parte del calore proviene dall'acqua di raffreddamento delle celle, che può raggiungere in uscita temperature massime comprese tra 30 e 50 °C, al di sopra delle quali si manifestano un marcato decadimento del rendimento elettrico (che è massimo per celle mantenute a temperatura ambiente) ed, eventualmente, il danneggiamento delle celle stesse; la

tab. 11. Bilancio energetico di un sistema TPV con rendimento elettrico del 10% con riferimento al PCI (circa il 9,1% con riferimento al PCS)

Energia elettrica	9,1%
Calore recuperato	81,8%
Perdite DC/AC	1%
Ausiliari	1,5%
Perdite termiche	2%
Calore di scarto	4,6%
Energia chimica associata al combustibile (PCS) = 100	

temperatura dell'acqua di ritorno dall'utenza non può quindi superare i 30-40 °C per consentire il buon funzionamento delle celle. All'uscita del sistema, la temperatura dell'acqua può essere ulteriormente elevata tramite uno scambiatore aria-acqua che sfrutta il calore recuperato dai fumi che lasciano il sistema a temperature piuttosto elevate (per esempio, 450 °C). In configurazione cogenerativa, il rendimento totale (energia elettrica più calore) può essere prossimo al 100% se le temperature dell'acqua di ritorno dall'utenza consentono di sfruttare il calore di condensazione dei fumi; la combustione avviene infatti con un eccesso di aria ridotto e il tenore di ossigeno nei fumi è prossimo a quello delle normali caldaie, consentendo di realizzare il recupero di parte del calore di condensazione.

Altre tecnologie

La microcogenerazione non si esaurisce nelle tecnologie sopra descritte. Tra le ulteriori proposte tecnologiche (Butcher, 2003; Slowe, 2004; Wurtz, 2005), si ricordano la tecnologia dei sistemi termoelettrici a effetto Peltier-Seebeck e la tecnologia dei microcicli Rankine, il cui sviluppo potrebbe rivelarsi promettente negli anni a venire. Nel primo caso si considerano unità basate sull'effetto termoelettrico (Peltier), per il quale un circuito bimetallico percorso da corrente continua dà luogo a una differenza di temperatura in corrispondenza dell'interfaccia tra i due metalli stessi. Similmente i dispositivi termoelettrici possono essere utilizzati anche per convertire energia termica in energia elettrica, sfruttando una differenza di temperatura alle due estremità del circuito; in questo caso viene sfruttato l'effetto Seebeck e il dispositivo termoelettrico si comporta come generatore elettrico. I microcicli Rankine sono invece cicli termodinamici basati sulla combustione esterna e sull'introduzione del calore nel ciclo tramite uno scambiatore di calore; come fluido di lavoro vengono utilizzati vapor d'acqua o fluidi refrigeranti; l'espansione ha luogo in apparecchiature di tipo volumetrico o a tecnologia scroll. In entrambi i casi il fluido di lavoro resta isolato rispetto ai prodotti di combustione, consentendo in prospettiva di ridurre al minimo le problematiche di manutenzione dell'impianto.

I sistemi di questi tipi vengono sviluppati su taglie da pochi kW_e, con rendimenti elettrici limitati e rapporti (calore utile)/(energia elettrica) molto elevati. Il mercato di destinazione è quello delle utenze residenziali.

5.3.3 Trigenerazione

Un impianto di trigenerazione, cioè un impianto utilizzato per la produzione di energia elettrica, calore e freddo, è generalmente composto dai seguenti elementi:

- un motore primo (per esempio, un motore alternativo a combustione interna, una turbina a gas, una *fuel cell*);
- un sistema di recupero di calore dai gas di scarico e/o dal circuito di raffreddamento del motore primo;
- un sistema di produzione di freddo, che può essere costituito da un impianto frigorifero basato su macchine a ciclo inverso a compressione, eventualmente funzionanti anche come pompa di calore, oppure da un impianto frigorifero con macchine ad assorbimento, alimentate dal calore recuperato dal motore.

fig. 15. Diagramma di Sankey esemplificativo di un impianto di trigenerazione con motore primo e frigorifero ad assorbimento.

I primi due elementi (motore primo e sistema di recupero termico) sono presenti anche in un impianto di semplice cogenerazione, mentre l'aggiunta di una o più macchine frigorifere caratterizza il caso degli impianti trigenerativi. La trigenerazione trova pertanto applicazione quando devono essere soddisfatte utenze caratterizzate dalla presenza delle tre richieste energetiche (energia elettrica, calore, freddo); tali richieste possono presentarsi sia separatamente, per esempio in relazione a cicli stagionali inverno/estate, con richiesta di energia elettrica e calore in inverno e richiesta di energia elettrica e freddo in estate, sia contemporaneamente. Esempi di utenze di questo tipo spaziano dal settore civile e terziario (utenze residenziali, palazzi per uffici, centri commerciali, ospedali, aeroporti, centri sportivi), al settore industriale (settore alimentare, produzioni climatizzate).

In tali casi, la possibilità di aggiungere un effetto utile alla generazione di calore ed energia elettrica può consentire di migliorare considerevolmente la redditività e il ritorno economico dell'impianto (Campanari e Macchi, 2004). In presenza di differenti andamenti stagionali dei singoli carichi, la copertura dei carichi frigoriferi può consentire di sfruttare a fondo il sistema anche nella

stagione estiva, quando i carichi termici legati al riscaldamento vengono meno. Può anche verificarsi una significativa contemporaneità delle tre richieste durante le mezze stagioni; il sistema trigenerativo aumenta in tal caso notevolmente il numero di ore equivalenti di funzionamento annuale e migliora i risparmi energetici annuali.

Schemi di impianto

L'integrazione nell'impianto di un sistema frigorifero può avvenire secondo schemi diversi, secondo il tipo di motore primo impiegato e secondo la presenza di un frigorifero del tipo a compressione, ad assorbimento o, eventualmente, di entrambe le tipologie di impianto.

La logica di funzionamento del sistema dipende dal tipo di macchine utilizzate: per esempio, nel caso motore e frigorifero ad assorbimento, il calore recuperato dal motore primo può andare all'utenza o al frigorifero ad assorbimento (AC, Absorption Chiller), nel quale è utilizzato per generare freddo e quindi coprire la richiesta frigorifera. Il bilancio termico complessivo del sistema è presentato in questo caso nel diagramma di Sankey nella **fig. 15**; la configurazione trigenerativa rappresentata è la più semplice ed è stata sperimentata con successo in numerose applicazioni, per esempio nella combinazione con microturbine a gas nel settore delle utenze di ambito terziario (Malrup, 2002; Rosfjord *et al.*, 2004; Haught, 2005; Willis, 2005).

Nel caso di motore primo con recupero termico e sistema frigorifero a compressione funzionante anche come pompa di calore e caldaie integrative (**fig. 16**), l'energia elettrica prodotta dal motore primo può andare all'utenza o all'impianto frigorifero, mentre il carico termico è coperto dal sistema di recupero del calore integrato dalla pompa di calore o dalle caldaie. Si osservi come l'unità frigorifera possa generare calore o freddo nella configurazione estiva o da mezza stagione, e solo calore nella configurazione invernale. Rispetto al caso precedente, la presenza di un componente con duplice ruolo di generatore di freddo e di calore, quale l'impianto a compressione, rende meno immediata la scelta della più opportuna modalità di funzionamento; in alcune situazioni si dovrà stabilire, per esempio in base a un criterio di convenienza economica o di risparmio energetico, se convenga utilizzare l'energia elettrica prodotta dal motore per la sola utenza o, in parte, per il sistema a pompa di calore (in sostituzione della caldaia per l'integrazione della produzione termica), eventualmente con contemporaneità di richiesta frigorifera.

Un caso ancora più complesso, giustificato in presenza di utenze caratterizzate da significativa sovrapposizione e alternanza delle richieste termiche e frigorifere, è rappresentato dalla combinazione dei due tipi di macchine frigorifere (ad assorbimento e a compressione), integrate con il motore primo. In questo caso la logica

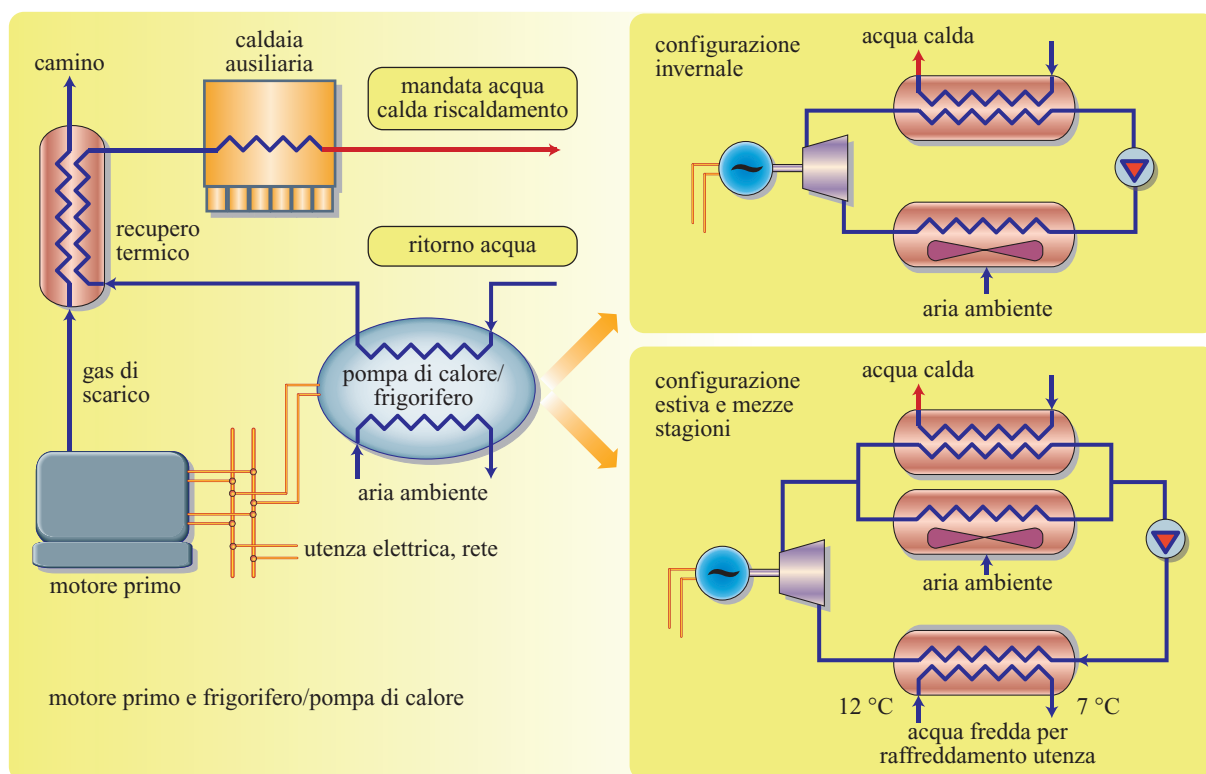



fig. 16. Schema di impianto di trigenerazione con motore primo e gruppo pompa di calore/frigorifero a compressione.

di gestione diventa più complessa e richiede un'analisi caso per caso della più opportuna modalità operativa (Campanari e Macchi, 2004; Campanari *et al*., 2004).

Bibliografia generale

Appleby A.J., Foulkes F.R. (1993) *Fuel cell handbook*, New York, Van Nostrand Reinhold.

Bitnar B. *et al.* (2003) *Record electricity-to-gas power efficiency of a silicon solar cell based TPV system*, in: *Proceedings of the American Institute of Physics 5th conference on thermophotovoltaic generation of electricity*, Rome (Italy), 16-19 September, 18-28.

De Biasi V. (2001) *DOE developing technology base for advanced microturbine designs*, «Gas Turbine World», 31.

DOE (US Department of Energy) (2002) *Developing power systems for the 21st century. Fuel cell/ATS hybrid systems*, DOE, National Energy Technology Center & Office of Industrial Technologies, Project facts for Advanced Clean/Efficient Power Systems, PS031.1099.

Ferrari G. (2001) *Motori a combustione interna*, Torino, Il Capitello.

Naso V. (1991) *La macchina di Stirling*, Milano, ESA.

Rosfjord T. (2005) *Microturbine development at united technologies*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 2005. Microturbine equipment and design panel session*, Reno (NV), 6-9 June.

Urieli I., Berchowitz D. (1984) *Stirling cycle engine analysis*, Bristol, Adam Hilger.

Bibliografia citata

Butcher T.A. (2003) *Technologies for micro-CHP*, in: *National micro-CHP technology pathways workshop*, Greenbelt (MD), The Greenbelt Marriott, 11-12 June.

Campanari S., Macchi E. (2002) *Future potentials of MTGs: hybrid cycles and tri-generation*, in: Moore M.J. (edited by) *Micro turbine generators*, Bury Saint Edmunds, Professional Engineering Publishing.

Campanari S., Macchi E. (2004) *Technical and tariff scenarios effect on microturbine trigenerative applications*, «Journal of Engineering for Gas Turbines and Power», 126, 581-589.

Campanari S. *et al.* (2004) *Microturbines and trigeneration: optimization strategies and multiple engine configuration effects*, «Journal of Engineering for Gas Turbines and Power», 126, 92-101.

Coutts T. J. *et al.* (1999) *Thermophotovoltaic generation of electricity*, in: *Proceedings of the 4th National Renewable Energy Laboratory conference*, Denver (CO), October 1998.

Day W.H. (2002) *Pratt & Whitney's next generation turbine program*, in: *Proceedings of the US Department of Energy turbine power systems conference and condition monitoring workshop*, Galveston (TX), 25-27 February.

Dennis R. *et al.* (2003) *Hybrid power: a 2003 perspective for the decade*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 2003*, Atlanta (GA), 16-19 June, ASME GT2003-38950.

Farooque M. *et al.* (1998) *Direct fuel cell development and demonstration activities at energy research corporation*, Fuel Cell Seminar Abstracts, Palm Springs (CA), 14-17 November.

Harrison J., Redford S. (2001) *Domestic CHP. What are the potential benefits?*, EA Technology Report to the Energy Saving Trust, Capenhurst, Chester (UK).

Haught D. (2005) *Microturbines and small gas turbines technology. Progress and challenges*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 2005. Microturbine equipment and design panel session*, Reno (NV), 6-9 June.

Kesseli J. (2002) *Ceramic microturbine program by Ingersoll-Rand energy systems*, in: *Proceedings of the MicroTurbine and industrial gas turbine peer review meeting*, Fairfax (VA), 12-14 March.

Kesseli J. *et al.* (2003) *Micro, industrial, and advanced gas turbines employing recuperators*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 2003*, Atlanta (GA), 16-19 June, ASME GT2003-38938.

Kobayashi H. *et al.* (1998) *Current status of ceramic gas turbine (GT302)*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 1998*, Stockolm, 2-5 June, ASME 98-GT-501.

Kolin S. (2001) *The Stirling engine in micro cogeneration. Some crucial application and market issues*, in: *Proceeding of the 10th International Stirling engine conference*, Osnabrück (Germany), 24-27 September.

Lane N., Beale W. (1997) *Free-piston Stirling design features*, in: *Proceedings of the 8th International Stirling engine conference*, Ancona (Italy), Università di Ancona, 27-30 May.

Larminie J., Dicks A. (2000) *Fuel cell system explained*, London, John Wiley.

Macchi E. *et al.* (2005) *La micro-cogenerazione a gas naturale*, Milano, Polipress.

Malrup L. (2002) *Gaining experience with microturbine CHP*, «Cogeneration and on-site Power Production», 3, 60-63.

Maziasz P.J. *et al.* (2003) *Advanced stainless steels and alloys for high temperature recuperators*, in: *Proceedings of the 3rd Annual workshop on microturbine applications*, Calgary, 21-23 January.

Maziasz P.J. *et al.* (2005) *Overview of creep strength and oxidation of heat-resistant alloy sheets and foils for compact heat-exchangers*, in: *Power for land, sea and air. Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 2005*, Reno (NV), 6-9 June, ASME GT2005-68927.

Palfinger G. *et al.* (2003) *Cost estimate of electricity produced by TPV*, «Semiconductor Science and Technology», 18, 254-261.

Rastler D., Leman P. (2002) *Fuel cell hybrid market assessment & early adopter study*, in: *Proceedings of the 2nd Department of Energy/United Nations international conference and workshop on hybrid power systems*, Charlotte (NC), 16-17 April.

Rohr C. *et al.* (1999) *Potential of InGaAsP quantum well cells for thermophotovoltics*, in: *Proceedings of the 26th International symposium on compound semiconductors*, Berlin, 22-26 August.

Rosfjord T. *et al.* (2004) *UTC microturbine CHP product development and launch*, in: *Proceedings of the DOE/CETC*

workshop on microturbine applications, Marina del Rey (CA), 20-22 January.

SAIC (Science Applications International Corporation)/EG&G Technical Services (2002) *Fuel cell handbook*, DOE/NETL 2002/1179.

Slowe J. (2004) *Micro-CHP for homes. A commercial reality*, «Cogeneration and on-site Power Production», 5, 31-37.

Veyo S. *et al.* (2000) *Tubular solid oxide fuel cell/gas turbine hybrid cycle power systems: status*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 2000*, Münich, 8-11 May, ASME 2000-GT-0550.

Watts J. (2005) *Microturbine development at Ingerssol Rand Energy Systems*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 2005. Microturbine equipment and design panel session*, Reno (NV), 6-9 June.

Willis J. (2005) *Microturbine development at Capstone*, in: *Proceedings of the American Society of Mechanical Engineers Turbo Expo 2005. Microturbine equipment and design panel session*, Reno (NV), 6-9 June.

Wood J. (2003) *Micro CHP, major issues*, «Modern Power Systems», 23, 36-37.

Wurtz M. (2005) *Turbine/reciprocating hybrid: simple route to high efficiency?*, «Modern Power Systems», 25, 56-57.

Ennio Macchi
Stefano Campanari

Dipartimento di Energetica
Politecnico di Milano
Milano, Italia

5.4

Generazione elettrica con segregazione di biossido di carbonio

5.4.1 Introduzione

La prospettiva di un cambiamento climatico di tipo antropico sul nostro pianeta può essere considerata realistica grazie all'accumulo nell'atmosfera di alcune sostanze gassose (dette *gas serra*) prodotte dalle attività umane: il metano (CH_4), il protossido di azoto (N_2O), il biossido di carbonio (CO_2) e i clorofluorocarburi (CFC). Tutti questi composti, infatti, hanno proprietà in grado di causare un aumento generalizzato della temperatura media sulla superficie della Terra e perciò sono diventati oggetto di crescente interesse da parte dei governi e dell'opinione pubblica (**fig. 1**). Essi sono in grado di assorbire più radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre di quanto non lo facciano i due principali gas costituenti l'atmosfera, cioè l'azoto (circa 78,09%) e l'ossigeno (circa 20,95%). Pertanto l'immissione in gran quantità di gas serra nell'atmosfera può alterarne l'equilibrio radiativo e dar luogo a un surriscaldamento della stessa: fenomeno, questo, chiamato *effetto serra* o, più propriamente, *accentuazione dell'effetto serra*, il quale è comunque provocato dall'azoto e dall'ossigeno. Tale accentuazione varia fortemente a seconda delle diverse sostanze prima menzionate: infatti, posto convenzionalmente uguale a 1 il valore dell'effetto riscaldante di una singola molecola di CO_2, quello relativo al metano vale 21, mentre per il protossido di azoto si sale a 270. Considerando, però, la quantità assoluta in cui questi composti sono presenti nell'atmosfera, nonché la loro velocità di accumulo, se ne può immediatamente dedurre che l'attenzione debba focalizzarsi sul CO_2, la cui concentrazione è di vari ordini di grandezza superiore a quella degli altri gas (**fig. 2**) e che, come è ben noto, viene prodotto e scaricato nell'atmosfera da ogni processo naturale o artificiale di combustione. Nella **fig. 3** è riportata la distribuzione percentuale delle fonti di CO_2 tipica di un paese industrializzato; come si può constatare, la produzione di energia elettrica è responsabile di circa il 40% delle emissioni, mentre il 25% proviene da altre fonti industriali. Ciò che resta, circa il 35%, viene emesso dai motori a combustione interna di tutti i mezzi di trasporto circolanti (aerei, navi, automobili, ecc.). È chiaro che, per una diminuzione delle emissioni, devono essere prese in considerazione in maniera prioritaria quelle

fig. 1. Aumento della temperatura media della superficie terrestre nel periodo 1880-2000.

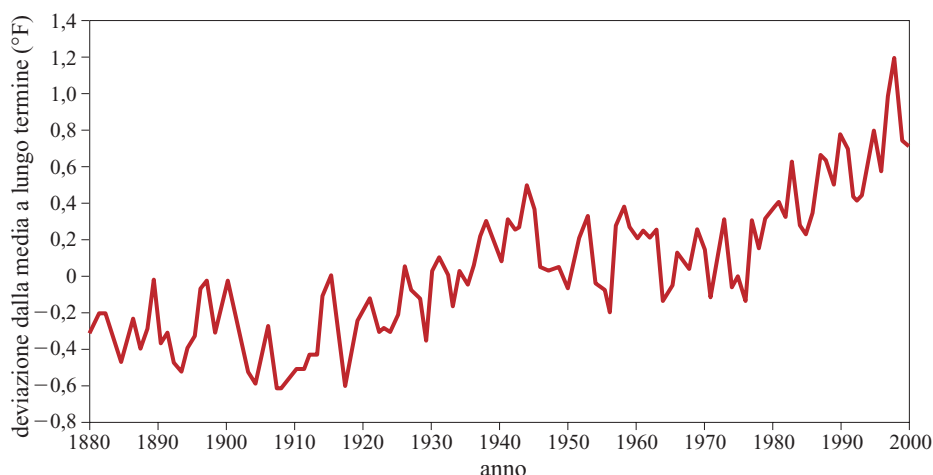



fig. 2. Andamento della concentrazione di CO_2 nell'atmosfera terrestre nel periodo 1750-2000 e delle emissioni di origine antropica.

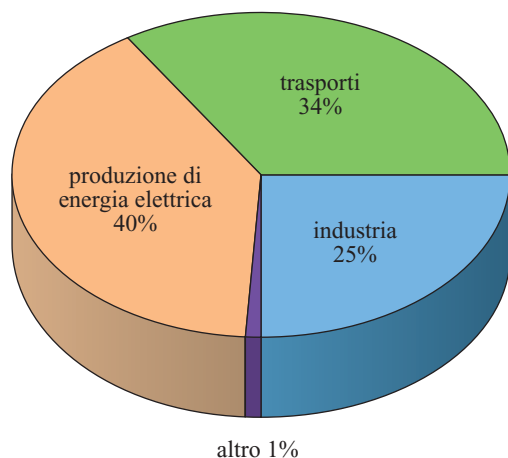
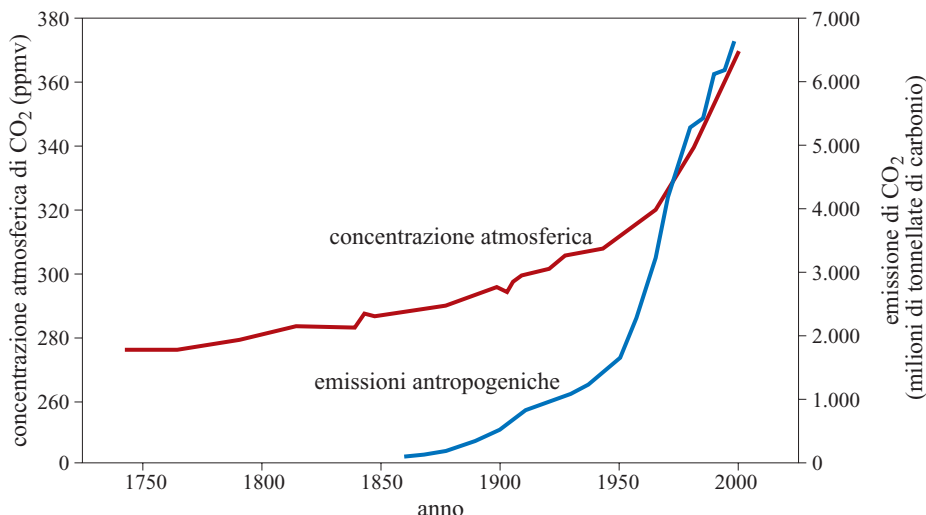



fig. 3. Emissioni di CO_2 nei paesi industrializzati, per tipo di fonte, in percentuale.

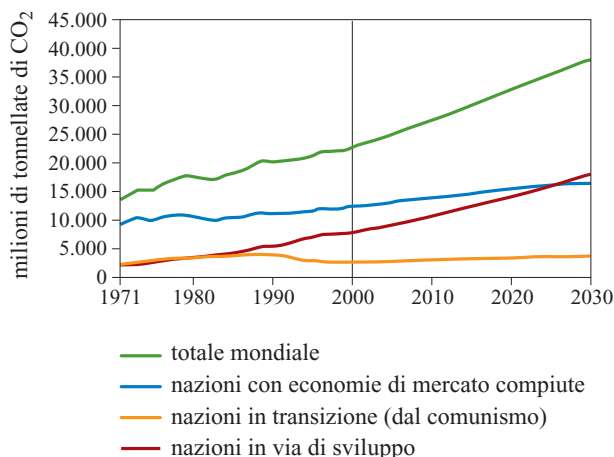



fig. 4. Emissioni di CO_2 relative alla produzione di energia per zone a diverso livello di sviluppo. La previsione fino al 2030 è stata effettuata non considerando gli interventi correttivi.

provenienti dalle centrali elettriche e dagli altri impianti industriali, mentre quelle dei sistemi di trasporto devono essere necessariamente abbattute mediante un'azione di più lungo periodo.

Il forte sviluppo di alcuni paesi emergenti densamente popolati, quali la Cina e l'India, sta contribuendo a un'ulteriore accelerazione del fenomeno (le previsioni circa le emissioni di gas serra nei prossimi decenni, in assenza di adeguate contromisure, sono riportate in **fig. 4**).

La comunità scientifica è ormai concorde nel definire un livello di concentrazione da non superare, oltre il quale i modelli matematici che simulano le conseguenze dell'aumento della temperatura terrestre prospettano scenari catastrofici (Lanza, 2000); perciò occorre intervenire con forme di controllo e di stabilizzazione delle emissioni. Il Protocollo di Kyoto impegna i paesi firmatari – che rappresentano la maggior parte di quelli industrializzati, seppur con importanti eccezioni – a fare un primo passo in tal senso.

Le vie percorribili per il conseguimento di tale obiettivo sono molteplici: *a*) una migliore utilizzazione dell'energia e/o una riduzione degli sprechi e delle perdite; *b*) una maggiore efficienza nell'utilizzazione e nella produzione dell'energia; *c*) l'utilizzazione di combustibili fossili con minori emissioni specifiche; *d*) l'impiego di fonti non fossili e/o rinnovabili; *e*) la cattura e la sequestrazione del CO_2.

Quest'ultima consiste nel destinare il CO_2 prodotto dai vari processi di combustione dei combustibili fossili all'immagazzinamento nel sottosuolo, in opportune formazioni geologiche, anziché lasciarlo disperdere nell'atmosfera. Poiché richiede considerevoli investimenti, questa via si presta bene all'applicazione su larga scala (milioni di tonnellate di CO_2 emesso all'anno), tipica

degli impianti di produzione di energia elettrica da fonti fossili. Comunque, è necessario segnalare che, nell'ambito del business petrolifero, elevate emissioni di CO_2 possono essere associate anche alla produzione di vapore di grosse raffinerie (downstream petrolifero) e alla ricompressione di gas destinato alla reiniezione in giacimento (upstream petrolifero).

Considerazioni generali

Nella produzione di energia elettrica da fonti fossili, il carbonio utilizzato sotto forma di gas naturale, di olio combustibile oppure di carbone si ritrova come CO_2 nei fumi inviati al camino degli impianti.

Indipendentemente dall'approccio utilizzato, la sequestrazione di CO_2 richiede che il carbonio impiegato come alimento della combustione sia reso disponibile all'uscita sotto forma di una corrente di CO_2 pressoché pura. Questa deve essere disidratata e compressa, per poi essere trasportata fino alla sua destinazione geologica finale per essere iniettata.

Ovviamente, la separazione e la compressione della corrente di CO_2 comportano un aumento del costo di produzione dell'energia, mentre, per quanto concerne la sequestrazione geologica, il problema principale consiste nel renderla permanente, cioè nell'impedire che il CO_2 immagazzinato nel sottosuolo non venga prima o poi – anche in tempi molto lunghi – emesso in atmosfera.

Per quanto riguarda la cattura del CO_2, cioè i processi che consentono di ottenere all'uscita dell'impianto una corrente di CO_2 pressoché pura e fumi di combustione privi di questo gas o fortemente impoveriti di esso, sono stati individuati tre diversi approcci: postcombustione; precombustione; *oxy-firing* o combustione con ossigeno puro.

Nel primo caso (**fig. 5 A**), la corrente di CO_2 viene prodotta separando questo gas dai fumi di combustione. Nel caso più semplice, si tratta di raffreddare e convogliare i fumi in un impianto di separazione basato sull'impiego di una soluzione acquosa di un'ammina (per esempio, la monoetanolammina o MEA): il CO_2 reagisce in fase liquida con la MEA e la soluzione viene poi inviata a una colonna di rigenerazione in cui, mediante riscaldamento, viene prodotta la corrente di CO_2 pura in fase gassosa a bassa pressione.

Nel secondo caso (**fig. 5 B**), la corrente di CO_2 viene prodotta a monte della combustione, ricorrendo a una ossidazione parziale del combustibile, che dà luogo a una corrente di gas di sintesi (monossido di carbonio e idrogeno, con piccole percentuali di CO_2 e vapor d'acqua); tale corrente è poi sottoposta a una reazione di WGS (Water Gas Shift, spostamento gas d'acqua) nella quale il monossido di carbonio e il vapor d'acqua si trasformano in CO_2 e idrogeno, mediante un catalizzatore e un'ulteriore alimentazione di vapore, in modo tale da ottenere una corrente contenente solo idrogeno e CO_2, separati mediante il lavaggio con ammine, come sopra descritto. I costi dell'operazione sono ridotti dall'elevata concentrazione e dall'elevata pressione del CO_2 stesso, mentre l'idrogeno diventa il combustibile che dà luogo a una combustione 'pulita', che dà cioè come unico prodotto il vapor d'acqua.

Nel terzo caso, infine (**fig. 5 C**), l'obiettivo è di ottenere una corrente gassosa che contenga solo CO_2 e vapor d'acqua, separati poi per semplice condensazione del vapor d'acqua stesso. L'obiettivo può essere raggiunto alimentando il bruciatore con l'ossigeno invece che con l'aria, evitando in questo modo la forte diluizione in azoto che rende difficoltose le separazioni di postcombustione. Ciò comporta da un lato la necessità di separare l'aria – con i relativi costi di investimento e di consumo energetico – e dall'altro la necessità di riciclare parte dei gas prodotti dalla combustione per moderare la temperatura a livelli accettabili.

Tutti e tre gli approcci sono utilizzabili con le seguenti soluzioni:

- nel caso di postcombustione, i processi di separazione mediante soluzioni acquose amminiche sono commerciali, anche se su scale tipiche degli impianti petrolchimici, e decisamente inferiori rispetto a quanto richiesto da una grossa centrale elettrica;
- nel caso di precombustione, i processi di produzione di idrogeno via gas di sintesi sono commerciali e, per quanto riguarda l'impiego dell'idrogeno nei combustori delle turbine dei cicli combinati, si può affermare che almeno nel caso di utilizzazione di miscele di azoto e idrogeno non vi siano problemi con le turbine commercialmente disponibili;
- nel caso di oxy-firing, la produzione dell'ossigeno mediante frazionamento dell'aria è un processo commerciale e l'adozione del riciclo dei fumi alla camera di combustione (per ovviare all'impiego in combustione dell'ossigeno puro) non costituisce un problema tecnico.

Da un punto di vista generale, nella scelta della soluzione più adatta a una particolare applicazione, la natura del combustibile e le soluzioni di processo sono strettamente connesse. Inoltre, gran parte delle soluzioni possibili sono applicabili solo a impianti di nuova costruzione, mentre la scelta diventa più limitata nel caso di una modificazione di impianti esistenti. La cattura per postcombustione può essere applicata qualunque sia la natura del processo di produzione e del combustibile. Il trattamento dei fumi di un ciclo combinato a gas naturale non differisce concettualmente da quello dei fumi di una centrale a olio combustibile o a carbone; la principale differenza sta nella concentrazione del CO_2 nei fumi, più elevata nel caso dell'olio combustibile e del carbone.

Nell'ipotesi di cattura per precombustione, nel caso del gas naturale si tratta di aggiungere un'intera sezione di produzione del gas di sintesi e dell'idrogeno,

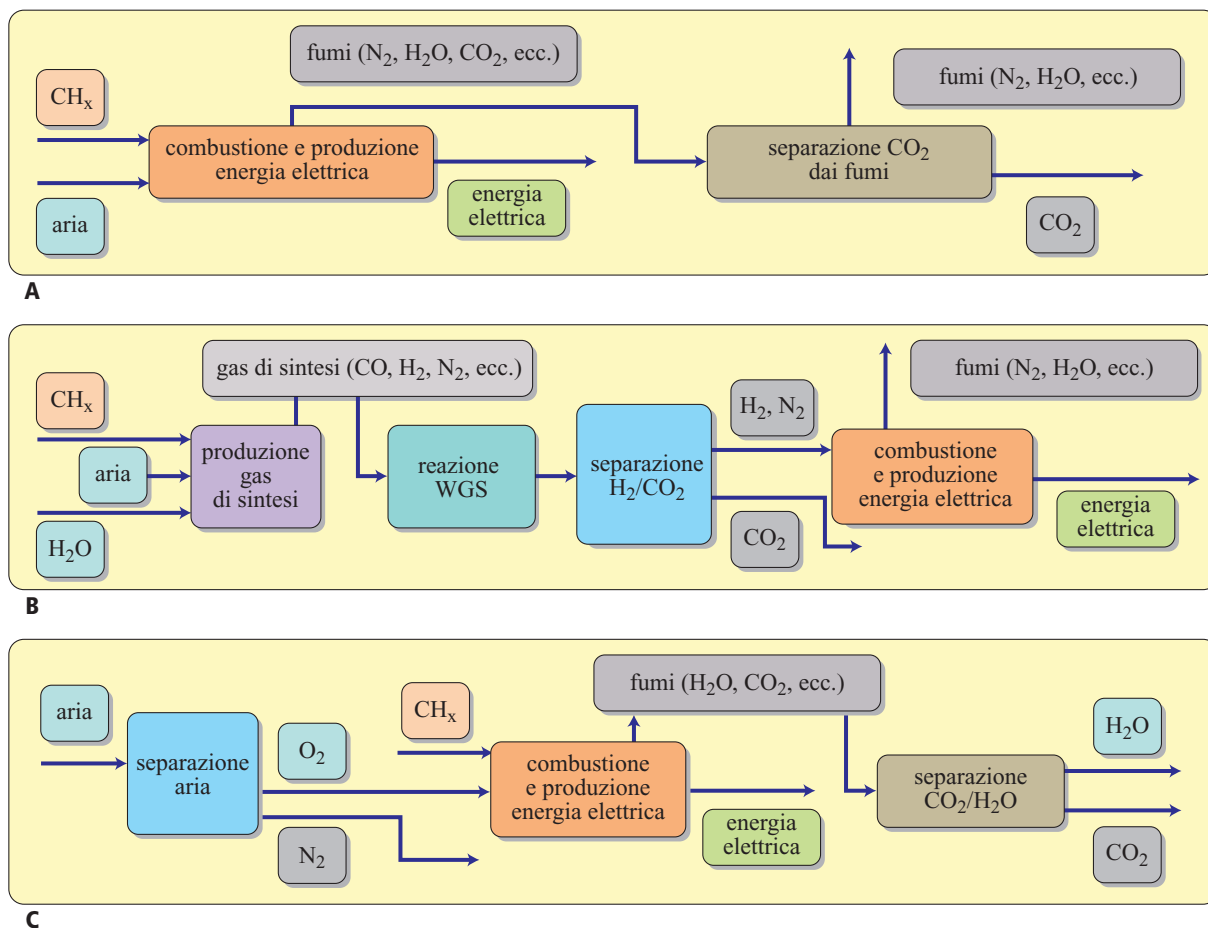



fig. 5. Schema a blocchi raffigurante la cattura di CO_2 mediante tecniche di postcombustione (A), di precombustione (B) e di oxy-firing (C).

mentre nel caso dell'olio combustibile, del carbone e del petcoke si dovrebbe installare un'unità di gassificazione.

L'approccio di oxy-firing richiede l'installazione di un impianto per la produzione di ossigeno puro, utilizzando normalmente l'aria come materia prima.

Produzione di energia elettrica dal gas naturale con sequestrazione di CO_2

Prendiamo ora in considerazione la produzione di energia elettrica dal gas naturale mediante un ciclo combinato. Il gas naturale e l'aria, entrambi in pressione, reagiscono nel combustore e i prodotti della combustione, ad alta temperatura, vengono fatti espandere in una turbina con produzione di lavoro meccanico, che in parte viene trasformato in energia elettrica e in parte viene utilizzato per la compressione dell'aria. L'effluente della turbina a gas alimenta un sistema di recupero del calore e di generazione di vapore, detto HRSG (Heat Recovery Steam Generator), e quindi è inviato al camino. Il vapore in pressione viene fatto espandere in turbine a vapore, con ulteriore produzione di energia elettrica.

La soluzione di postcombustione, basata su processi commerciali, comporta l'utilizzazione di un impianto di separazione per assorbimento di CO_2 in una soluzione acquosa di MEA o di altro assorbente. Il consumo di vapore nel ribollitore della colonna di rigenerazione della soluzione acquosa di ammina e la compressione del CO_2 prodotto a bassa pressione dalla testa della colonna di rigenerazione sono i principali responsabili della perdita di efficienza rispetto all'impianto di partenza. È possibile utilizzare parte del vapore e dell'energia elettrica prodotta dal ciclo combinato per soddisfare i consumi dell'impianto MEA e della compressione e ciò viene pagato in termini di riduzione della potenza erogata dal sistema. Per esempio, un ciclo combinato da 395 MW_e, per effetto dei consumi connessi con la separazione del CO_2 dai fumi, vede la produzione netta di energia elettrica calare a circa 335 MW_e. Se, invece, il vapore venisse prodotto a parte, per esempio in una caldaia adibita a questo scopo, la produzione netta calerebbe solo per la quota relativa alla compressione del CO_2, ma aumenterebbe il consumo del gas naturale e nel conteggio

del CO_2 emesso andrebbe considerato quello originato dalla produzione del vapore.

La soluzione di precombustione richiede una sezione di produzione di gas di sintesi, normalmente composta da un pre-reformer, seguito da un reformer autotermico. Allo stato attuale di sviluppo della tecnologia delle turbine a gas, è possibile adattare alcune turbine offerte dai costruttori all'impiego di una miscela di idrogeno e azoto (dove i due componenti hanno all'incirca la stessa percentuale volumetrica), mentre l'impiego di idrogeno non diluito richiederebbe lo sviluppo, estremamente costoso, di nuove turbine. Ne deriva che una delle scelte da valutare riguarda l'utilizzazione di aria oppure di ossigeno come alimentazione per il reforming autotermico, operando, nel caso dell'aria, con rapporti tra aria, gas naturale e vapore tali da produrre dopo la reazione di WGS e la separazione del CO_2, la miscela di idrogeno e di azoto nelle proporzioni desiderate. A valle del reforming autotermico, dopo i recuperi termici, si colloca uno stadio di WGS ad alta temperatura (circa 400 °C), seguito, per spingere al massimo la conversione in CO_2 e idrogeno, da uno stadio di WGS a bassa temperatura (circa 200 °C). La corrente formata da CO_2, idrogeno ed eventualmente azoto, viene inviata a una unità di assorbimento che restituisce correnti a bassa temperatura e, nel caso del CO_2, anche a bassa pressione. La corrente di idrogeno e di azoto viene impiegata per alimentare il combustore della turbina a gas; i fumi caldi vengono fatti espandere in una turbina e raffreddare nel sistema HRSG, con produzione di vapore che in seguito viene utilizzato in un'apposita turbina nel caso di ciclo combinato.

L'approccio di oxy-firing richiede da un lato il frazionamento dell'aria, dall'altro il riciclo dei fumi: il principale problema consiste nell'adattamento delle turbine alla nuova composizione del comburente, come descritto più avanti.

Spesso, i confronti tra le diverse soluzioni vengono condotti assumendo di utilizzare in tutti i casi la stessa turbina (cioè una macchina concreta di un dato tipo e di una data marca). Ciò, inevitabilmente, porta a confrontare casi che differiscono sia in termini di produzione netta di energia elettrica, sia di consumo di gas naturale. Pertanto, nei casi di precombustione, è richiesta una particolare attenzione nel rendere coerenti le prestazioni della turbina alimentata con la miscela di azoto e idrogeno con quelle della stessa turbina alimentata con gas naturale. D'altro canto, maggiori incertezze verrebbero introdotte nella valutazione di casi in cui debbano essere utilizzate turbine progettate *ad hoc* (per esempio, per bruciare idrogeno puro).

Produzione di energia elettrica dall'olio combustibile con sequestrazione di CO_2

In questo caso, l'energia chimica del combustibile viene utilizzata per produrre vapore ad alta pressione e ad alta temperatura, la cui espansione in turbine a vapore produce un lavoro meccanico che viene convertito in energia elettrica. La combustione avviene a una pressione prossima a quella atmosferica. Meccanismi di scambio termico radiante e convettivo sono utilizzati per il preriscaldamento dell'aria e dell'acqua, per la generazione del vapore e per il suo surriscaldamento e costituiscono alcune delle caratteristiche costruttive di una centrale di produzione di energia elettrica.

L'approccio classico di postcombustione si applica senza particolari problemi, a eccezione dei composti solforati. L'approccio di oxy-firing, nella versione che comprende il riciclo dei fumi, trova in questo caso la sua applicazione più naturale, poiché l'ossigeno puro è normalmente disponibile a una pressione di poco superiore a quella atmosferica. L'approccio di precombustione si basa sull'utilizzazione di idrogeno come combustibile e, quindi, richiede la gassificazione dell'olio combustibile che trasforma la corrente liquida idrocarburica in una corrente gassosa ricca in idrogeno. Per quanto, in linea di principio, sarebbe possibile utilizzare l'idrogeno come combustibile (il gas combustibile utilizzato nelle caldaie di raffineria, per esempio, può contenere un'importante quota di idrogeno), nel caso dell'olio combustibile si preferisce utilizzare l'approccio di precombustione solo per impianti nuovi, poiché in questo caso si accoppia alla gassificazione un ciclo combinato, mentre avrebbe meno senso dismettere una centrale a vapore funzionante in condizioni di efficienza per sostituirla con una basata sul ciclo combinato.

Aspetti economici della sequestrazione

Quale che sia l'approccio prescelto, la generazione di una corrente di CO_2 pura, da parte di un processo di produzione di energia elettrica da fonte fossile, conduce a una diminuzione dell'efficienza del processo, che si traduce direttamente in un aumento del costo di produzione dell'energia e, nel caso di centrali esistenti, a una diminuzione della potenza erogata. Un'ulteriore penalizzazione deriva dal fatto che, in generale, l'impianto con cattura di CO_2 è più complicato, cioè è costituito da sezioni e apparecchiature più numerose rispetto a un impianto convenzionale, e ciò comporta costi di investimento maggiori. Solo una penalizzazione economica connessa all'emissione di CO_2 nell'atmosfera – e il riconoscimento del CO_2 sequestrato come CO_2 non emesso – possono giustificare questo approccio dal punto di vista economico.

Oltre all'incremento nel costo di produzione dell'energia elettrica, un indice comunemente usato per confrontare tra loro le diverse tecnologie per la cattura del CO_2 è il cosiddetto *costo del CO_2 evitato*, che sarà spesso citato nel seguito. Il CO_2 evitato viene definito come la differenza tra la quantità di CO_2 catturato e la quantità aggiuntiva di CO_2 generato per effettuare

la cattura. Il costo del CO_2 evitato, quindi, è dato dal rapporto tra i costi aggiuntivi annui (operativi e di investimento) rispetto a un caso-base senza cattura e la quantità annua di CO_2 evitato. Nel confronto tra due tecnologie, occorre sempre tenere presente che non possono essere confrontati tra loro valori di costo di CO_2 evitato che non facciano riferimento allo stesso caso-base (Melien, 2005).

Il confronto tra diverse soluzioni possibili in termini di combustibile e di scelta della tecnologia di cattura del CO_2 deve essere effettuato sul costo di produzione dell'energia, o meglio sull'indice NPV (Net Present Value, valore attuale netto) delle iniziative a confronto che includa l'effetto economico delle politiche volte a disincentivare le emissioni.

Le analisi economiche pubblicate negli ultimi anni hanno evidenziato come, usando le tecnologie di cattura del CO_2 attualmente disponibili, il costo del CO_2 evitato e il conseguente aumento del costo di produzione dell'energia elettrica sono a livelli tali da rendere difficilmente applicabile la cattura e la sequestrazione del CO_2 su grande scala, anche in presenza di un elevato livello di tassazione delle emissioni. Il paese che fino al 2005 ha applicato la *carbon tax* più elevata è la Norvegia, con circa 45 €/t di CO_2 emesso per combustione di gas naturale. Le valutazioni disponibili mostrano che, per una centrale elettrica a ciclo combinato a gas naturale della potenza di 400 MW elettrici, ubicata in Norvegia, il costo del CO_2 evitato, usando la migliore tecnologia disponibile (lavaggio amminico), è di circa 60 €/t, corrispondente a un incremento del 50% circa nel costo di produzione dell'energia.

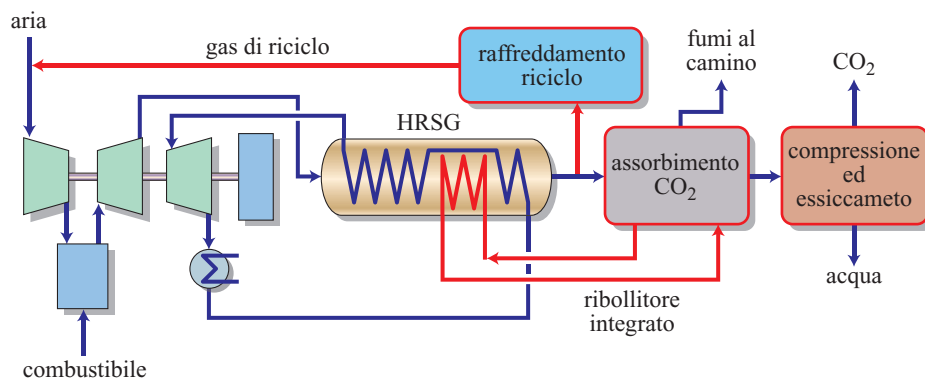
Solo lo sviluppo di tecnologie in grado di ridurre fortemente i costi di cattura potrà rendere economicamente interessante questo approccio, all'interno dello sforzo globale per la riduzione e il controllo delle emissioni che causano l'effetto serra. Secondo l'Unione Europea, l'obiettivo da perseguire è la riduzione del costo del CO_2 evitato a non più di 20-30 €/t, corrispondente ad almeno il 50% del costo attuale. A tale scopo, le maggiori agenzie governative impegnate in questo settore hanno stanziato, a partire dal 2000, ingenti e crescenti fondi per contribuire allo sviluppo di tecnologie che consentano il raggiungimento di tali obiettivi nell'orizzonte temporale 2010-15. In particolare, è necessario menzionare l'ambizioso programma FutureGen, promosso dall'amministrazione statunitense con l'obiettivo di sviluppare, entro il 2013, una filiera tecnologica completa per la produzione di energia elettrica da carbone, senza emissioni di alcun tipo e a costi sostenibili, che gode di finanziamenti per un totale di 1 miliardo di dollari.

Di seguito saranno esaminate e brevemente descritte le tecnologie più promettenti attualmente in fase di sviluppo, suddivise per tipologia di approccio alla risoluzione del problema (Thomas e Benson, 2005a).

5.4.2 Sviluppo tecnologico

Postcombustione

La pratica corrente per la cattura di CO_2 mediante postcombustione consiste nell'installazione di un'unità di separazione mediante assorbimento chimico (soluzioni amminiche) o fisico (soluzioni glicoliche) a valle della camera di combustione. Si tratta, comunque, di una separazione onerosa, poiché la pressione parziale del CO_2 nei fumi di combustione – che rappresenta la forza motrice per l'assorbimento – è molto bassa, essendo i fumi a pressione atmosferica con concentrazione di CO_2 tra il 10% e il 20% in funzione del combustibile usato, con valori minori nel caso di combustione di gas naturale. Inoltre, deve essere presa in considerazione la necessità di applicare le tecnologie esistenti su scale non sperimentate in precedenza (circa 2.500 t/d di CO_2 per una centrale a gas da 400 MW, contro le 100 t/d tipiche delle applicazioni petrolchimiche). Nel caso di assorbimento chimico, comunque più efficiente a bassa pressione, l'ossigeno incombusto può causare una degradazione delle ammine, aumentandone il consumo. Infine, il calore necessario al desorbimento del CO_2 influenza notevolmente il bilancio termico della centrale, con perdita di efficienza. Da queste premesse, si può dedurre che l'applicazione delle attuali tecnologie di assorbimento risulta insostenibile dal punto di vista economico. Esistono, però, notevoli margini di miglioramento, qualora esse vengano ottimizzate con l'obiettivo di integrarle al meglio in una centrale elettrica. Vari studi hanno riconosciuto che il costo del CO_2 evitato sarebbe ridotto sia con l'adozione di standard costruttivi più adatti a una centrale elettrica piuttosto che a un impianto petrolchimico, sia con l'uso di solventi di nuova generazione in grado di associare a un costo più elevato l'importante vantaggio di una consistente diminuzione (del 25%) del calore necessario al desorbimento. Ancora più importanti, però, sarebbero le ottimizzazioni riguardanti una più stretta integrazione tra la sezione di assorbimento del CO_2 e la sezione di combustione della centrale. Come esempio, uno degli schemi suggeriti in letteratura è mostrato nella **fig. 6**. La soluzione più innovativa tra quelle proposte riguarda il riciclo parziale dei fumi di combustione alla camera di combustione stessa. Questa operazione permette di aumentare la concentrazione di CO_2 in alimentazione all'assorbimento, consentendo una corrispondente diminuzione del volume della colonna di lavaggio. Poiché, però, questa operazione comporta un aumento della diluizione di ossigeno – che non può essere sostenuto oltre un certo limite senza lo sviluppo di nuovi tipi di combustore – i limiti di applicabilità e l'effettivo beneficio economico ricavabile devono ancora essere quantificati con esattezza. Un'altra caratteristica di questo sistema integrato riguarda l'estrazione del calore necessario al recupero della

fig. 6. Schema di cattura mediante postcombustione integrata con la generazione di energia in centrale elettrica a ciclo combinato. In rosso sono riportate le operazioni aggiuntive rispetto a una configurazione senza cattura di CO_2.

corrente di CO_2 puro, mediante desorbimento, dal sistema HRSG, che produce vapore per la turbina del ciclo combinato. Ovviamente questa operazione diminuisce la portata di vapore disponibile per la turbina, diminuendo la resa del ciclo.

Il crescente livello di integrazione di una tecnologia di cattura del CO_2 nello schema della centrale elettrica ha lo svantaggio di creare un'interdipendenza che, come caso limite, potrebbe impedire il funzionamento della centrale in caso di malfunzionamento del sistema di cattura. Si tratta di uno svantaggio comune a tutte le tecnologie innovative allo studio e rappresenta un necessario prezzo da pagare per rendere economicamente accettabile la cattura e la sequestrazione geologica del CO_2.

Gli studi condotti hanno dimostrato come l'applicazione contemporanea delle migliorie sopra descritte sia in grado di ridurre, al di sotto dei 30 $/t, il costo del CO_2 evitato in una centrale elettrica a ciclo combinato a gas naturale, cioè all'interno della zona obiettivo definita dall'Unione Europea. Il corrispondente incremento nel costo di produzione dell'energia elettrica sarebbe del 25% circa, con una perdita di efficienza vicina al 5%.

La ricerca nel campo è concentrata sempre di più sullo sviluppo di nuovi assorbenti, sicuramente più costosi delle soluzioni amminiche attualmente usate, che consentano un'ulteriore diminuzione dei consumi energetici (minor calore di rigenerazione) e abbiano maggiore resistenza alla degradazione da ossigeno (minor consumo specifico).

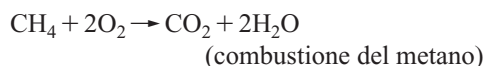
Altri approcci alla postcombustione sono possibili (per esempio, tecnologie di adsorbimento, membrane permeabili al CO_2, sistemi criogenici), ma sono tutti svantaggiati dalla bassa pressione parziale del CO_2 nei fumi di combustione. È invece ipotizzabile un recupero di alcune di queste tecniche in precombustione o in oxy-firing, come descritto più avanti, in presenza di correnti gassose con elevata pressione parziale di CO_2.

Precombustione

L'approccio di precombustione consente di usare le stesse tecniche di cattura descritte a proposito della postcombustione, con il vantaggio di poterle applicare in condizioni di alta pressione (da 20 a 80 bar in funzione della tecnologia prescelta per la preparazione del gas di sintesi) e di elevata concentrazione di CO_2, specialmente nel caso in cui non venga usata l'aria nella produzione del gas di sintesi (*steam reforming* o reforming autotermico alimentato a ossigeno).

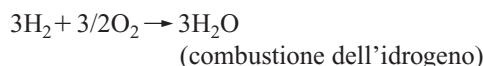
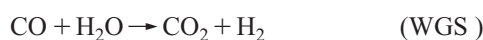
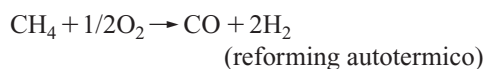
È meramente apparente la penalizzazione derivante dal fatto che soltanto l'idrogeno presente nel combustibile viene bruciato in turbina, mentre il carbonio è eliminato sotto forma di CO_2 a monte della combustione. Infatti, la combustione della parte carboniosa del combustibile viene usata per produrre una maggior quantità di idrogeno per la turbina, come si può vedere confrontando gli schemi di reazione sotto riportati:

[1] combustione diretta

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \text{(combustione del metano)}$$

[2] precombustione via reforming autotermico

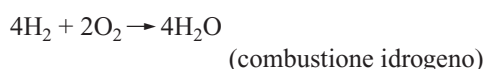
$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad \text{(reforming autotermico)}$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \text{(WGS)}$$

$$3H_2 + 3/2O_2 \rightarrow 3H_2O \quad \text{(combustione dell'idrogeno)}$$

[3] precombustione via steam reforming

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \text{(steam reforming)}$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad \text{(WGS)}$$

$$4H_2 + 2O_2 \rightarrow 4H_2O \quad \text{(combustione idrogeno)}$$

I tre schemi producono la stessa quantità di calore (circa 800 kJ/mol di metano, a 730 °C). L'unica penalizzazione degli schemi di precombustione risiede nel calore sensibile e nel calore latente necessari a portare l'acqua, aggiunta come reagente, alla temperatura di reazione. Esso corrisponde, per esempio, a circa 67 kJ/mol nello schema di reazioni [2], cioè meno del 10% del calore di combustione. Inoltre, poiché le reazioni di WGS e di steam reforming avvengono in condizioni molto vicine

all'equilibrio, è necessario operare con un eccesso di vapor d'acqua rispetto alla quantità stechiometrica. Lo svantaggio più importante della precombustione consiste nell'elevato costo di investimento degli impianti per la produzione di gas di sintesi, che rende questo approccio alla generazione di energia elettrica svantaggioso rispetto alla combustione diretta. Anche nel caso in cui si consideri la cattura del CO_2, utilizzando le tecnologie commercialmente disponibili per la generazione di energia non risultano particolari vantaggi dalla precombustione rispetto alla postcombustione.

Tuttavia, sono attive numerose linee di ricerca che si propongono l'obiettivo di ridurre i costi di investimento della filiera tecnologica di precombustione, che includa la cattura del CO_2 generato. In particolare, si cerca di integrare la cattura del CO_2 nelle operazioni standard di precombustione (preparazione del gas di sintesi e reazione di WGS), evitando così il costo di investimento aggiuntivo, comunque rilevante, di un impianto di lavaggio amminico. Sia la preparazione del gas di sintesi, sia la reazione di WGS sono condotte in fase gassosa su un catalizzatore eterogeneo. Tuttavia, mentre la preparazione del gas di sintesi è condotta a temperature di 800-1.000 °C, la reazione di WGS avviene a temperature decisamente inferiori (200-400 °C). Risulta pertanto più agevole pensare a un'integrazione della cattura del CO_2 nella reazione di WGS, sebbene una possibile integrazione direttamente nella preparazione del gas consentirebbe un ulteriore risparmio, eliminando anche la necessità della reazione di WGS.

La ricerca si concentra in particolare su due tecnologie: una basata sulle membrane permeabili all'idrogeno e l'altra sugli adsorbenti selettivi per il CO_2.

È nota la proprietà di parecchi metalli – quando sono sotto forma di uno strato sottile inferiore a circa 500 μm – di essere permeabili all'idrogeno con elevata selettività. Membrane di questo tipo, se opportunamente integrate nel reattore di WGS, consentono di spostare completamente l'equilibrio della reazione verso la formazione di CO_2 e di idrogeno e, nel contempo, di recuperare una corrente di idrogeno opportunamente diluita in azoto o vapor d'acqua, usati come *sweep gas* per aumentare la velocità di permeazione (**fig. 7**). Questa corrente può essere usata direttamente, previa ricompressione, in turbine commerciali che abbiano subito solo modifiche limitate. L'applicazione commerciale di questa soluzione soffre di problemi di sviluppo comuni a tutti i tipi di membrana, riguardanti: l'affidabilità operativa, come la produzione commerciale di membrane prive di difetti a costi contenuti; la resistenza meccanica delle membrane stesse; infine, la tenuta delle connessioni con le altre parti dell'impianto. Inoltre, per garantire un'elevata permeabilità nelle tipiche condizioni di WGS, allo stato attuale delle conoscenze è necessario che uno degli ingredienti principali della lega metallica che costituisce la membrana sia un metallo costoso, quale il palladio (prezzo di mercato non inferiore a 6.000 $/kg nel periodo 1997-2003). Esso, infatti, dissocia l'idrogeno in forma cationica, instaurando un regime di attraversamento ionico veloce ed efficiente. L'idrogeno è ricombinato nella forma molecolare al momento di lasciare la membrana. Le membrane sviluppate in passato erano caratterizzate da spessori di palladio (o sue leghe) dell'ordine delle centinaia di μm. La ricerca condotta nell'ultimo quinquennio rende possibile produrre fogli di palladio di spessore inferiore a 5 μm, che possono essere supportati su acciai porosi (SINTEF) o usati per ricoprire 'a panino' membrane al vanadio (Eltron), materiale più economico ma assai meno permeabile non essendo in grado di attivare la dissociazione ionica dell'idrogeno. Con spessori di palladio così ridotti, il costo delle membrane è ormai trascurabile rispetto al costo totale dell'impianto. Si stima che il costo del reattore a membrane, per una centrale elettrica a ciclo combinato a gas naturale, non sia superiore al 3% del costo di investimento totale.

gas di sintesi (CO, H_2, CO_2, H_2O)
permeato (H_2, gas di trascinamento)
membrana
H_2
catalizzatore di WGS
trattenuto CO_2, H_2O, (CO)
gas di trascinamento (H_2O e/o N_2)

fig. 7. Rappresentazione schematica del funzionamento di un reattore di WGS integrato con membrane permeabili all'idrogeno.

Per quanto riguarda l'adsorbimento selettivo del CO_2, la ricerca nel campo parte dalla tecnologia di PSA (Pressure Swing Adsorption, adsorbimento a pressione alternata), già usata da anni negli schemi convenzionali per la produzione di idrogeno. Questa tecnologia si basa sulla disponibilità di materiali solidi, tipicamente carboni attivi, in grado di adsorbire, in maggiore o minor misura, tutti i componenti del gas di sintesi, compreso l'idrogeno. Per recuperare idrogeno a elevata purezza, è necessario spingere la PSA affinché adsorba anche quantità non trascurabili dell'idrogeno prodotto (tipicamente il 10% circa). Negli schemi basati sulla tecnologia di steam reforming, il danno è relativo, poiché l'idrogeno, una volta deadsorbito, è bruciato nel forno di reforming per fornire calore alla reazione. Il deadsorbimento è effettuato

depressurizzando il sistema fino a pressione atmosferica. I sistemi PSA operano in modo ciclico, alternando adsorbimento e deadsorbimento. Per ottenere un processo continuo, quindi, sono necessari almeno tre reattori in parallelo. La società Air Products and Chemicals è impegnata nello sviluppo di adsorbenti selettivi verso il CO_2 (la ricerca è orientata su idrotalciti modificate), da usare in una tecnologia derivata dalla PSA e denominata SEWGS (Sorption Enhanced Water Gas Shift, spostamento di gas d'acqua con adsorbimento). Si prevede di miscelare, in reattori a letto fisso, il catalizzatore di WGS con l'adsorbente per sfruttare la sottrazione del CO_2 dall'ambiente di reazione, allo scopo di portare a compimento la reazione stessa. Il deadsorbimento consente di recuperare una corrente pura di CO_2 pronta per la sequestrazione, mentre alla pressione di reazione rimane una corrente di idrogeno e vapor d'acqua pronta per l'utilizzazione in turbina. La realizzazione industriale prevede l'utilizzazione di sette reattori in parallelo che alternano velocemente (ogni pochi minuti) le varie fasi di operazione.

La differenza fondamentale tra le due tecnologie sopra descritte risiede nella pressione a cui si rende disponibile l'idrogeno. Mentre la SEWGS mantiene l'idrogeno a una pressione sufficiente alla successiva espansione in turbina, le tecnologie con membrane recuperano l'idrogeno a pressione atmosferica. È dunque necessario ricomprimerlo, penalizzando l'efficienza globale del ciclo, per utilizzarlo in una turbina a gas. La tecnologia a membrane si adatta meglio alla combustione a pressione atmosferica, con possibile produzione di energia in turbina a vapore.

Alcuni istituti di ricerca sono attivi nello sviluppo di queste stesse tecnologie, applicate però direttamente nel reattore per la produzione del gas di sintesi. In questo caso sia la membrana sia l'adsorbente dovrebbero operare a temperatura decisamente superiore (almeno 600 °C, ma preferibilmente 700-900 °C). Si tratta di ricerche ancora in fase esplorativa e ad alto rischio. Mentre le tecnologie combinate con la WGS dovrebbero essere disponibili commercialmente entro il 2010, per l'integrazione nel reforming sembra più appropriato l'orizzonte temporale 2015-20. Stime preliminari hanno mostrato che l'applicazione delle tecnologie SEWGS e WGS con membrane dovrebbe essere in grado di ridurre il costo del CO_2 evitato al di sotto dei 40 $/t. Pertanto, questo livello di integrazione potrebbe non essere sufficiente per rendere economicamente interessanti le tecniche di precombustione, a meno che non venga accoppiato con tecnologie che consentano di diminuire il costo di produzione del gas di sintesi.

Un discorso a parte meritano le tecnologie di tipo criogenico, cioè basate sulla separazione del CO_2 mediante liquefazione. Dopo la rimozione dell'acqua, il CO_2 può essere liquefatto a temperatura molto più alta rispetto agli altri composti presenti nel gas di sintesi. Nonostante questa tecnica comporti costi energetici elevati, per la necessità di effettuare successive compressioni della fase gassosa e di raggiungere temperature inferiori alla temperatura ambiente, essa ha il vantaggio di poter trattare correnti che contengono impurezze, quali composti solforati o azotati in grado di avvelenare, fino alla disattivazione completa, i materiali usati come catalizzatori, adsorbenti, o nella fabbricazione delle membrane. Di conseguenza la cattura del CO_2 con la tecnologia criogenica risulta particolarmente indicata nel caso della generazione di energia da combustibili 'sporchi' (oli ad alto tenore di zolfo, petcoke, carbone). Questi combustibili possono essere 'gassificati', cioè trasformati in gas di sintesi, con tecnologie non catalitiche, che operano a pressione elevata (60-80 bar). Questo livello di pressione favorisce non soltanto la separazione criogenica del CO_2, ma anche la rimozione di composti solforati mediante processi di assorbimento. Per queste impurezze, la separazione in zona di precombustione risulta sicuramente più conveniente rispetto a un trattamento sulle cariche (reso difficoltoso dallo stato solido o liquido delle cariche stesse), o nella zona di postcombustione a bassa pressione e bassa temperatura.

Nel caso della gassificazione del petcoke, è stato valutato che il costo di investimento aggiuntivo per la cattura del CO_2 è trascurabile rispetto al costo (molto elevato) di un impianto di gassificazione. Di conseguenza, il costo del CO_2 evitato risulta estremamente basso (vicino ai 10 $/t). Naturalmente un confronto equo andrebbe effettuato paragonando il costo dell'energia elettrica prodotta per gassificazione a quello dell'energia prodotta per combustione diretta, che richiede investimenti largamente inferiori.

Nella prospettiva di un'integrazione completa tra la cattura del CO_2 e la generazione di energia, si stanno studiando tecnologie molto innovative, potenzialmente in grado di rivoluzionare l'utilizzazione della precombustione nella produzione di energia.

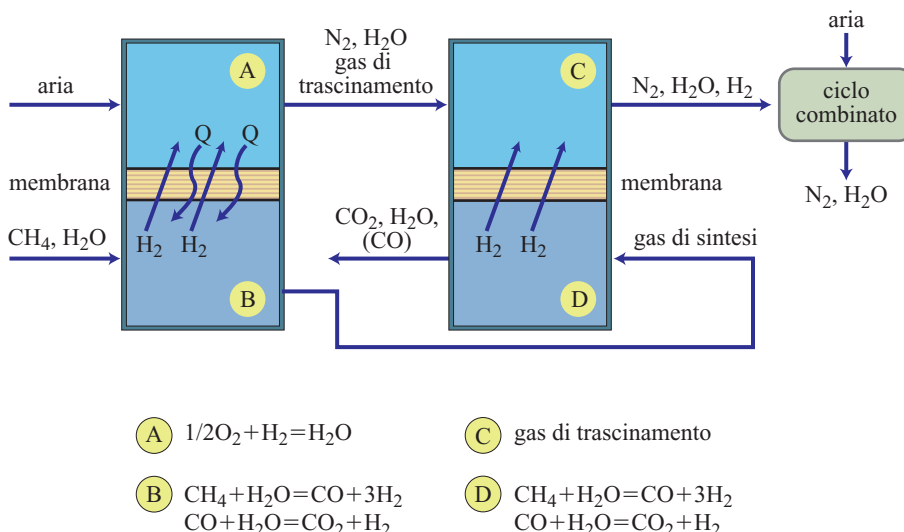
La società Norsk Hydro sta sviluppando membrane ceramiche permeabili all'idrogeno ad alta temperatura (>800 °C). Queste membrane, concettualmente derivate dalle membrane ceramiche per ossigeno che verranno descritte più avanti, consentirebbero una selettività vicina al 100% e un'elevata permeabilità dovuta al meccanismo ionico di attraversamento e alla grande forza motrice. Norsk Hydro propone l'uso di queste membrane, ancora in fase preliminare di sviluppo, in una tecnologia di precombustione per la produzione di energia a emissioni zero da gas naturale, denominata HMR (Hydrogen Membrane Reforming), il cui schema di processo è riportato nella **fig. 8**. Il processo si basa sull'utilizzazione di due reattori a membrane in serie. Nel primo reattore, da un lato della membrana, ha luogo la reazione di steam reforming. Gran parte dell'idrogeno prodotto nella

fig. 8. Schema di generazione di energia a ciclo combinato con possibile cattura di CO_2 basato sull'utilizzazione di membrane ceramiche permeabili all'idrogeno a elevata temperatura, secondo la tecnologia HMR in via di sviluppo da parte di Norsk Hydro.

A $1/2O_2+H_2=H_2O$

B $CH_4+H_2O=CO+3H_2$
$CO+H_2O=CO_2+H_2$

C gas di trascinamento

D $CH_4+H_2O=CO+3H_2$
$CO+H_2O=CO_2+H_2$

reazione passa attraverso la membrana e brucia, incontrando aria calda dall'altro lato della membrana stessa; la combustione fornisce anche il calore necessario allo steam reforming. La permeazione dell'idrogeno aumenta la conversione della reazione di steam reforming e sposta la reazione di shift verso la produzione ulteriore di idrogeno e la trasformazione del CO in CO_2. Il gas di sintesi, poi, viene inviato a un secondo reattore a membrane in cui si completano tutte le reazioni, con ulteriore passaggio dell'idrogeno verso la miscela di azoto e vapor d'acqua proveniente dal primo reattore. Si ottiene così una miscela ideale per essere inviata nella turbina, mentre dall'altro lato della membrana del primo reattore resta una corrente composta principalmente da CO_2 e vapor d'acqua, da cui si ottiene per condensazione, eventualmente previa combustione con ossigeno del gas di sintesi residuo, il CO_2 da sequestrare. La tecnologia HMR dovrebbe consentire il raggiungimento di un costo del CO_2 evitato vicino a 20 \$/t. Lo sviluppo e l'applicazione di questo tipo di membrane richiedono però tempi lunghi e ingenti investimenti nella ricerca e sviluppo. Si può prevedere che queste membrane non saranno disponibili sul mercato prima del 2015.

Oxy-firing

Nella maggior parte delle combustioni industriali e nella totalità delle combustioni finalizzate alla produzione di energia, si usa aria come comburente. L'uso di ossigeno puro consentirebbe una forte riduzione del volume delle apparecchiature, dal momento che l'ossigeno rappresenta solo il 21% circa del volume dell'aria. Questo vantaggio è però più che bilanciato dal costo di produzione dell'ossigeno. Inoltre, l'azoto dell'aria agisce da moderatore termico, impedendo che nella combustione si raggiungano temperature tali da richiedere l'uso di materiali da costruzione estremamente costosi. Nella combustione oxy-firing, la funzione di diluente verrebbe svolta dal riciclo parziale dei fumi di combustione, a cui comunque va associato un costo di ricompressione.

Considerando in questo schema concettuale la cattura del CO_2, l'oxy-firing possiede un unico vantaggio rispetto alle altre tecniche di cattura: l'effluente di combustione generato è composto esclusivamente da CO_2 e vapor d'acqua. La semplice condensazione di quest'ultimo consente il recupero di CO_2 puro per la sequestrazione. Pertanto, l'aumento di costo causato dalla combustione con ossigeno può essere parzialmente bilanciato dall'azzeramento del costo di cattura. Un altro potenziale vantaggio della combustione con ossigeno è la riduzione di almeno un ordine di grandezza nelle emissioni di ossidi di azoto (NO_x) rispetto alla combustione con aria. Gli NO_x si formano per reazione termica tra azoto e ossigeno alla temperatura della camera di combustione e il costo del loro abbattimento è stimato a circa 2.500 \$/t. Tenendo conto di questo 'credito', per impianti di nuova costruzione il costo del CO_2 evitato si ridurrebbe di circa 10 \$/t.

Un limite all'applicazione dell'oxy-firing a schemi di generazione con turbine a gas è dato dalla difficoltà di usare turbine commerciali, se non accettando pesanti penalizzazioni nel rendimento di espansione (*derating*), poiché la separazione dell'aria a valle del compressore provoca uno sbilanciamento nella macchina non previsto al momento della progettazione. Lo sviluppo di una turbina a gas specificatamente progettata per le combustioni con ossigeno sarebbe lungo e costoso, con un impegno economico stimabile nell'ordine delle decine di milioni di euro, che nessun fabbricante di turbine prende in esame in mancanza di un chiaro potenziale sbocco di mercato. Al momento, pertanto, le tecniche di oxy-firing sembrano applicabili solo alla generazione di energia in turbina a vapore, previa combustione in caldaia.

L'ossigeno puro (cioè con purezza uguale o superiore al 95% in volume) si produce per distillazione criogenica

dell'aria. Si tratta di una tecnologia matura, le cui prime realizzazioni risalgono a circa un secolo fa e i cui margini di miglioramento sono minimi. Lo sviluppo di tecnologie innovative in grado di ridurre drasticamente il costo di produzione dell'ossigeno comporterebbe anche una simile riduzione nel costo di cattura del CO_2 mediante oxy-firing.

Molti studi hanno comunque mostrato che anche l'utilizzazione della separazione criogenica, in uno scenario di elevata capacità (cattura del CO_2 generato dall'insieme di caldaie e scambiatori di una raffineria che, a differenza delle turbine a gas, necessita solo di piccole modifiche per essere adattato alla combustione di ossigeno con riciclo dei fumi), permetterebbe di ottenere un costo del CO_2 evitato di 40-50 $/t, inferiore a quello ottenibile con le tecniche convenzionali di post-combustione.

Alcuni consorzi internazionali stanno sviluppando membrane ceramiche permeabili all'ossigeno, che dovrebbero consentire almeno il 30% di riduzione nel costo di produzione dell'ossigeno stesso. Esse sono costituite da ossidi metallici misti a struttura cristallina, comunemente noti come *perovskiti*. Il reticolo di questi materiali è carente in ossigeno, ossia vi sono vuoti o 'vacanze', che ad alta temperatura (tipicamente al di sopra di 700 °C) diventano mobili, consentendo la diffusione dell'ossigeno in forma ionica attraverso la membrana in presenza di un gradiente di potenziale chimico, dato dal rapporto logaritmico tra la pressione parziale dell'ossigeno nell'aria e la sua pressione parziale nel permeato. Nel caso in cui una reazione chimica (per esempio di combustione totale o parziale) consumi l'ossigeno appena permeato, la portata di permeazione può essere molto più elevata rispetto a quella tipica delle membrane convenzionali.

I consorzi che stanno sviluppando queste membrane si propongono di commercializzarle entro il 2010. Si prevede che la semplice sostituzione delle membrane a trasporto ionico di ossigeno al posto della separazione criogenica dell'aria possa far scendere il costo del CO_2 evitato al di sotto dei 30 $/t, cioè nella zona di interesse economico.

La disponibilità di membrane a trasporto ionico di ossigeno si presta, in analogia a quanto descritto negli schemi di precombustione, a un'integrazione diretta nella camera di combustione, anche considerandone la caratteristica peculiare di operare ad alta temperatura. Per esempio, la società Praxair sta studiando l'integrazione diretta in caldaia (Praxair Advanced Boiler), mentre Norsk Hydro lavora sul metodo AZEP (Advanced Zero Emission Power), in cui le membrane a trasporto ionico sono integrate in una turbina a gas commerciale. In questo schema (**fig. 9**) lo sbilanciamento della turbina è limitato, poiché il calore di combustione viene usato per scaldare l'azoto attraverso la parete della membrana. L'espansione dell'aria impoverita, che rappresenta l'85-90% circa in volume dell'aria di partenza, limita il derating della turbina a 2-3 punti di efficienza.

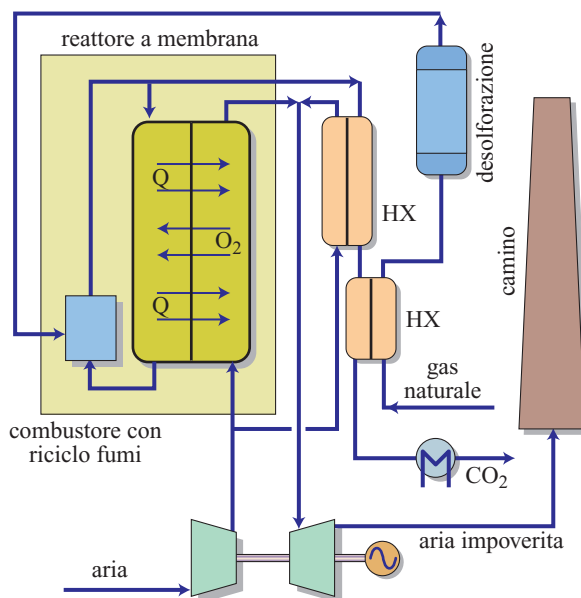
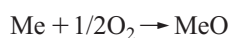



fig. 9. Schema di generazione di energia con cattura di CO_2 a ciclo semplice (turbina a gas) mediante l'utilizzazione di tecnologia oxy-firing basata sul metodo AZEP. HX, scambiatori termici.

Un approccio completamente nuovo al problema della combustione con ossigeno è costituito dalla combustione in *chemical looping*, originariamente proposta dalla Chalmers Technical University di Göteborg (Svezia) e attualmente oggetto di ricerca e sviluppo da parte di vari consorzi in competizione tra loro. Tale combustione si basa sul trasferimento dell'ossigeno dall'aria al combustibile (gas naturale), mediante una sostanza solida che agisce da vettore. L'applicazione tecnologica comporta l'utilizzazione di un sistema di due reattori a letto fluido con circolazione continua di solido, simile alle caldaie a letto fluido usate nella combustione del carbone polverizzato (**fig. 10**). Le reazioni chimiche che avvengono nel sistema possono essere schematicamente rappresentate come segue:

[4] reattore di adsorbimento chimico:

$$Me + 1/2O_2 \rightarrow MeO$$

[5] reattore di combustione:

$$4MeO + CH_4 \rightarrow 4Me + 2H_2O + CO_2$$

dove Me sta a indicare un metallo e MeO una sua forma ossidata. In realtà, viene solitamente sfruttata la trasformazione tra due diversi ossidi dello stesso metallo. In questo modo si ottiene l'ossigeno necessario alla combustione senza bisogno di ottenere una separazione completa tra ossigeno e azoto: una notevole percentuale di ossigeno, infatti, può rimanere nella corrente di azoto. Inoltre, la

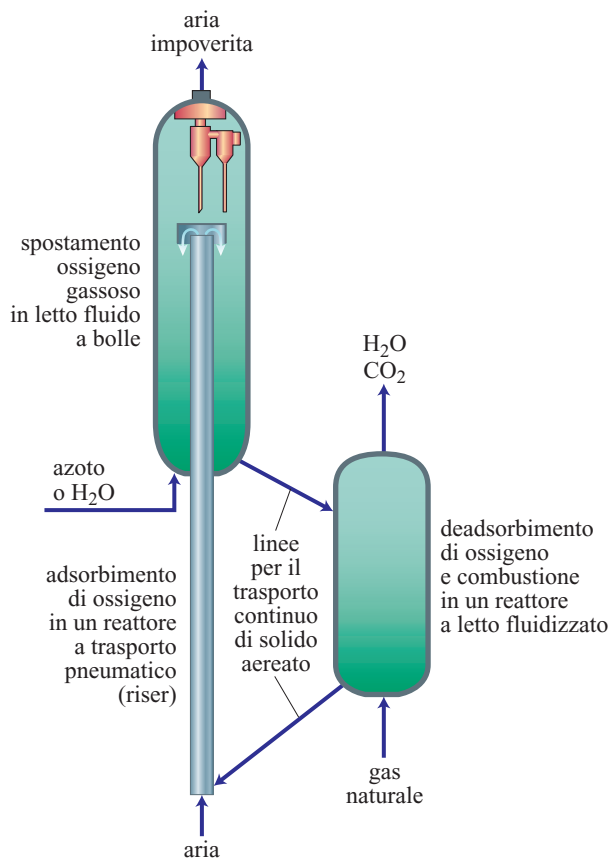



fig. 10. Schema concettuale del sistema di reattori a letto fluido su cui si basano le tecnologie di combustione in chemical looping.

tecnologia è intrinsecamente sicura, poiché l'ossigeno non è mai presente in forma pura allo stato gassoso e non sono necessarie tubazioni per il suo trasporto.

In questa fase delle ricerche, il principale obiettivo è lo sviluppo fino al livello di possibile produzione industriale di un vettore di ossigeno in grado di sostenere ripetuti e veloci cicli di ossidoriduzione, mantenendo nel tempo le proprie caratteristiche in termini di attività chimica e stabilità meccanica. Sono noti parecchi ossidi metallici con caratteristiche promettenti (per esempio quelli di ferro, di rame, di manganese, di nichel) e alcuni di essi sono già stati provati con successo, anche se per periodi di tempo limitati, su piccoli impianti con circolazione continua di solido.

Il chemical looping è molto promettente per la sostituzione di caldaie convenzionali in schemi per la generazione di energia mediante turbine a vapore. Si prevede che il costo del CO_2 evitato dall'uso di questa tecnologia possa risultare vicino a 20 $/t. L'applicazione a schemi con turbina a gas soffrirebbe della bassa temperatura di combustione (800-900 °C), che penalizzerebbe notevolmente l'efficienza della turbina stessa o, alternativamente, richiederebbe una combustione aggiuntiva tradizionale per elevare la temperatura a livelli ottimali, limitando però la percentuale di CO_2 catturato a non più del 50%.

Sul concetto base del chemical looping si stanno fondando nuove ricerche volte a sfruttare al massimo le disponibilità di materiali con caratteristiche ossidoriducenti. Vale la pena citare un'interessante commistione tra precombustione e oxy-firing, cioè la tecnologia One-Step H_2, sviluppata da EniTecnologie. Il concetto viene esteso al suo limite estremo dalla disponibilità di un materiale in grado di dissociare la molecola dell'acqua, catturando l'ossigeno e formando direttamente idrogeno. L'ossigeno, poi, viene usato in combustione, come nel chemical looping. Il mantenimento del bilancio energetico globale, però, rende questo schema più complesso del precedente, per la necessità di un terzo reattore che fornisca ulteriore calore e ossidazione al sistema. Questo è solo un esempio di tecnologie che si situano in una zona di confine fra i tre approcci sopra descritti e forse proprio in questa 'contaminazione' andrà ricercata la soluzione ottimale al problema. Basti pensare alle possibilità offerte dalla disponibilità di ossigeno a basso costo nella produzione di gas di sintesi mediante reforming autotermico.

5.4.3 Prospettive future

Permane una notevole incertezza sui tempi di implementazione industriale di tecniche di cattura e sequestrazione del CO_2 e sui tempi di sviluppo di tecnologie che consentano di ridurre il costo di cattura rispetto a quelle oggi disponibili. La cattura e la sequestrazione del CO_2 rappresentano un costo aggiuntivo e solo interventi legislativi potranno promuoverne l'adozione. Per i paesi aderenti al Protocollo di Kyoto, nel 2005 è già iniziata la fase del commercio di crediti, cioè la possibilità di cedere a terzi diritti di emissione, qualora i propri impianti abbiano ridotto le emissioni al di sotto dei limiti consentiti. Questi crediti sono attualmente commercializzati a circa 10 €/t di CO_2 e, dunque, non rappresentano un incentivo sufficiente all'adozione della cattura e della sequestrazione su larga scala. Ancora più incerta è la situazione degli Stati Uniti, dove gli sforzi per controllare la concentrazione di CO_2 nell'atmosfera sono condotti su base volontaria e i crediti sulle emissioni di CO_2 sono scambiati a meno di 1 $/t.

Gli incentivi sopra descritti vanno confrontati con i costi di cattura. Le tecnologie disponibili consentono la cattura a costi non inferiori a circa 50 €/t e mediamente stimabili nell'intervallo tra 60 e 70 €/t, in funzione del tipo di applicazione. Pertanto, anche in Norvegia, paese che offre i massimi incentivi alla cattura del CO_2, ci si trova ai limiti della fattibilità economica e un'applicazione come quella del giacimento di gas naturale

offshore di Sleipner – in cui il CO_2 viene lavato a bocca di pozzo (2.800 t/d), sfruttando l'elevata pressione del giacimento stesso, e poi iniettato in un acquifero salino (sorta di lago salato posto sotto il fondo del mare) – ha un ritorno in termini di immagine e di esperienza operativa più che in termini economici (anche considerando che comunque si tratta di una piccola percentuale di CO_2 rispetto a quella successivamente prodotta nella combustione del gas stesso).

In casi particolari, la reiniezione del CO_2 catturato in giacimenti di petrolio attivi consente di aumentarne la produttività (Enhanced Oil Recovery). Il CO_2, infatti, consente di recuperare una maggior percentuale del petrolio contenuto nel giacimento rispetto al vapor d'acqua normalmente impiegato. Questa tecnica è già ampiamente applicata in Texas, usando CO_2 catturato a bocca di pozzo da giacimenti di gas naturale, e può dare un impulso alla diffusione anticipata della cattura e della sequestrazione, anche se è destinata a rimanere un'applicazione di nicchia nel più ampio problema del controllo dei gas serra.

Si può ragionevolmente pensare che, con la commercializzazione di nuove tecnologie attualmente in fase di sviluppo, il costo della cattura, specialmente per centrali di nuova costruzione, possa essere ridotto a 20-30 \$/t entro il periodo 2010-12, mentre costi inferiori a 20 \$/t potrebbero essere ottenibili a partire dal 2015. Si può pertanto affermare che l'orizzonte temporale per un'ampia e progressiva diffusione delle tecniche di cattura e di sequestrazione vada dal 2015 al 2025 circa. Non si può però sottovalutare il ritorno in termini di immagine dato dalla produzione di energia pulita, che può contribuire all'implementazione di progetti la cui redditività non sia inizialmente ottimale. Per esempio, nel giugno 2005 un consorzio formato da BP, Shell e ConocoPhillips ha annunciato la costruzione di una centrale elettrica a gas naturale con capacità di 350 MW a emissioni zero, che sarà operativa dal 2009 e in cui la cattura del CO_2 sarà effettuata con tecniche di precombustione.

I costi fin qui illustrati sono relativi alla sola cattura (inclusa la compressione del CO_2 necessaria per l'immissione nel bacino di sequestrazione). Vanno poi aggiunti i costi di trasporto, che possono essere anche molto rilevanti nel caso in cui il sito di sequestrazione non sia vicino al sito di cattura, e i costi di monitoraggio nel tempo del giacimento di CO_2. In larga misura, i costi di trasporto dipenderanno anche dai volumi trasportati e il trasporto su lunga distanza potrà essere giustificato solo dalla costruzione di grossi gasdotti, che raccolgano tutte le emissioni catturate in un vasto bacino di utenza. Il trasporto su lunghe distanze pone anche un problema di purezza del CO_2 catturato. L'eventuale presenza di composti tossici (per esempio, H_2S o SO_2), anche in concentrazione molto ridotta, renderebbe impossibile il trasporto in zone abitate. Nell'ottica della costruzione di una nuova centrale elettrica dopo il 2010, la vicinanza a un sito di possibile sequestrazione potrebbe costituire uno dei criteri principali presi in considerazione per la sua localizzazione.

Inoltre la sequestrazione ha un ruolo chiave dal punto di vista dell'accettazione da parte dell'opinione pubblica. Nel mondo sono già attivi quattro progetti pilota e altri due sono annunciati a partire dal 2007 (**tab. 1**).

È necessario assicurare che il CO_2 immesso non interagisca in modo distruttivo con l'ambiente circostante, sia esso un giacimento esaurito di petrolio o di gas naturale, oppure un acquifero salino. Come si è già accennato, bisogna poi assicurare che l'immagazzinamento sia sicuro, cioè che il CO_2 non possa nel tempo riemergere alla superficie, filtrando attraverso gli strati rocciosi, oppure per improvvise fratture della copertura rocciosa stessa. Infatti, anche se il CO_2 non può essere considerato tossico, la fuoriuscita di grosse bolle potrebbe creare zone

tab. 1. Principali progetti pilota di sequestrazione geologica di CO_2 in corso o previsti a breve termine

Progetto (operatore)	Applicazione	CO_2 sequestrato (milioni di t/a)	Tipologia di formazione geologica
Sleipner, Mare del Nord (Statoil)	Sequestrazione di CO_2 lavato da gas naturale	1 (dal 1996)	Acquifero salino offshore
Weyburn, Canada (EnCana)	Enhanced Oil Recovery e sequestrazione di CO_2 da gassificazione del carbone	1,7 (dal 2000)	Giacimento petrolifero onshore
In Salah, Algeria (BP)	Sequestrazione di CO_2 lavato da gas naturale	1 (dal 2004)	Giacimento di gas naturale esaurito onshore
Gorgon, Australia (Chevron)	Sequestrazione di CO_2 lavato da gas naturale	4 (programmato per il 2008)	Acquifero salino su un'isola
Shønvit, Mare del Nord (Statoil)	Sequestrazione di CO_2 lavato da gas naturale	0,7 (programmato per il 2007)	Acquifero salino offshore

in cui la concentrazione di ossigeno è ridotta temporaneamente a zero. Si tratta perciò di sviluppare tecniche che assicurino l'integrità del giacimento nel tempo, supportate da un monitoraggio capillare e da piani di intervento e riparazione del serbatoio naturale non appena vengano individuate piccole perdite. La ricerca applicata è molto attiva anche in questo campo e i grossi progetti pilota sopra menzionati consentono di sviluppare le conoscenze necessarie di pari passo con lo sviluppo delle tecnologie di cattura (Thomas e Benson, 2005b).

Bibliografia citata

Lanza A. (2000) *Il cambiamento climatico,* Bologna, Il Mulino.

Melien T. (2005) *Economic and cost analysis for* CO_2 *capture costs in the* CO_2 *Capture Project scenarios*, in Thomas D., Benson S. (editors): *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations. Results from the* CO_2 *Capture Project*, Amsterdam, Elsevier, 2v.; v.I, 47-87.

Thomas D., Benson S. (editors) (2005a) *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations. Results from the* CO_2 *Capture Project*, Amsterdam, Elsevier, 2v.; v.I: *Capture and separation of carbon dioxide from combustion*.

Thomas D., Benson S. (editors) (2005b) *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations. Results from the* CO_2 *Capture Project*, Amsterdam, Elsevier, 2v.; v.II: *Geologic storage of carbon dioxide with monitoring and verification*.

Ivano Miracca

Mario Molinari

Snamprogetti
San Donato Milanese, Milano, Italia

5.5

Celle a combustibile per la generazione stazionaria

5.5.1 Cenni storici

Origini

Il principio di funzionamento delle celle a combustibile (dal termine inglese *fuel cell* entrato ormai nell'uso corrente) presuppone conoscenze specifiche di elettrochimica e di catalisi.

Agli inizi del 19° secolo si sviluppano sia il principio di funzionamento sia i primi dispositivi sperimentali (Bossel, 2000). La prima descrizione di un effetto elettrochimico è contenuta nell'articolo *On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances* di Christian Friedrich Schönbein (1839). Nell'articolo si afferma che «siamo autorizzati ad affermare che la corrente in questione è determinata dalla combinazione di idrogeno e ossigeno e non per contatto».

Subito dopo, nell'articolo *On the voltaic series and the combination of gases by platinum* di William Robert Grove (1811-96), l'autore afferma: «spero, ripetendo l'esperimento in serie, di ottenere la decomposizione dell'acqua attraverso (l'energia sviluppata) dalla sua composizione», cioè che sarebbe possibile produrre energia elettrica combinando gli elementi costitutivi dell'acqua (l'idrogeno e l'ossigeno) e riutilizzare questa energia per dividere l'acqua nei suoi costituenti tramite elettrolisi. La **fig. 1** mostra il dispositivo originale di Grove: l'ossigeno e l'idrogeno contenuti nelle provette (parte inferiore del disegno) reagiscono formando acqua e producendo energia elettrica che, come indicato nella parte superiore, può alimentare un piccolo elettrolizzatore.

A questi due scienziati va il merito di avere scoperto il principio di funzionamento delle celle a combustibile e di avere costruito i primi semplici dispositivi.

In seguito Grove si guadagnò la fama di inventore delle celle a combustibile e di iniziatore di una tecnologia per costruirle grazie a una intensa attività sull'argomento. Questa attività è documentata da una serie di lavori successivi (Grove, 1842, 1843, 1845).

In questi lavori Grove cercò di combinare intuizioni innovative con realizzazioni pratiche basate su *know how* chimici esistenti e creando una sorta di nuova tecnologia delle celle a combustibile.

Può essere interessante osservare che il termine inglese *fuel cell* con cui oggi sono universalmente noti questi dispositivi è stato coniato in seguito, nel 1889, da Ludwig Mond e Charles Langer che cercarono di costruire un dispositivo di uso pratico che utilizzava aria e gas di carbone.

Sviluppo e motivi di interesse

Sono ormai passati più di 160 anni dalle prime intuizioni di Schönbein e di Grove ed è interessante ripercorrere il cammino di questa nuova tecnologia e le sue realizzazioni pratiche.

Bisogna dire che le celle a combustibile si sono evolute, in un primo momento, piuttosto lentamente e che solo verso la metà del 20° secolo si è avuta una accelerazione significativa.

Le prime celle di Grove avevano elettrodi porosi di platino e acido solforico come bagno di elettrolita. La

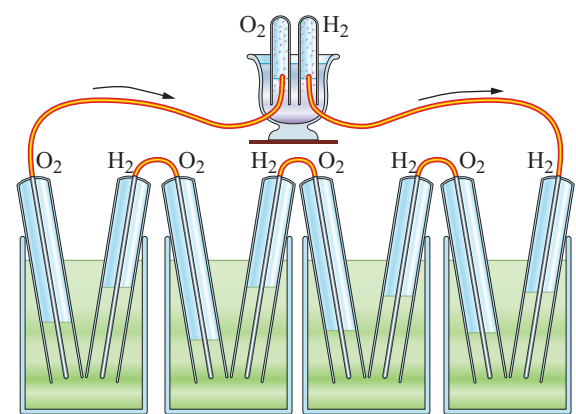



fig. 1. Il dispositivo originale di Grove.

miscela di idrogeno e ossigeno in presenza dell'elettrolita produceva elettricità e acqua; sfortunatamente esse non producevano abbastanza elettricità per avere una qualche utilità pratica.

Una svolta significativa si verificò nel 1932 quando l'ingegnere inglese Francis T. Bacon decise di utilizzare come catalizzatore il nichel poroso al posto del platino e una soluzione alcalina, meno corrosiva dell'acido solforico diluito, come elettrolita. Il dispositivo, noto come cella di Bacon (*Bacon cell*), venne perfezionato e alla fine degli anni Cinquanta ne venne dimostrata l'efficacia con la realizzazione di una pila da 5 kW che alimentava una saldatrice elettrica. Nello stesso anno l'ingegnere Harry Ihrig di Allis-Chambers (Regno Unito), azienda produttrice di macchine agricole, fece funzionare un trattore da 20 kW alimentato con una cella di Bacon; questo fu il primo veicolo alimentato da una cella a combustibile.

Lo sviluppo della nuova tecnologia si intensificò ulteriormente negli anni Sessanta quando General Electric (Stati Uniti) produsse un sistema per la generazione di energia elettrica basato sulle celle a combustibile, destinato alle navicelle spaziali Gemini e Apollo della NASA. In seguito lo sviluppo tecnologico ha conosciuto una forte accelerazione. Le ragioni di uno sviluppo inizialmente così lento sono complesse e a esso contribuiscono motivazioni tecnologiche ed economico-ambientali.

La tecnologia per la generazione di energia elettrica si è sviluppata basandosi, in modo quasi esclusivo, su dispositivi quali la dinamo e gli alternatori, che trasformano in energia elettrica l'energia meccanica prodotta da macchine termiche o da fonte idrica. La tecnologia del 19° e del 20° secolo aveva la capacità per sostenere lo sviluppo di tali dispositivi, mentre la tecnologia delle celle a combustibile ha bisogno, per produrre dispositivi efficienti, di conoscenze avanzate sulla tecnologia dei materiali (polimerici e ceramici) e sulla catalisi, conoscenze che si sono sviluppate solo in seguito gradualmente e continuano ancora oggi a perfezionarsi.

L'utilizzazione di macchine termiche per la produzione di energia elettrica era favorita dalla disponibilità di combustibili a basso costo, essenzialmente di origine fossile (carbone, derivati del petrolio, gas naturale), e dall'assenza di preoccupazioni sull'impatto ambientale derivante dal rilascio di emissioni gassose nell'atmosfera.

Oggi fattori economici e ambientali stanno dando origine a cambiamenti di tendenza nel settore della produzione e distribuzione di energia. Molteplici sono i fattori all'origine di questo cambiamento e gli elementi chiave possono essere essenzialmente individuati in: *a*) liberalizzazione del mercato dell'energia; *b*) convergenza nei settori di distribuzione e fornitura di combustibili, elettricità e servizi; *c*) volatilità dei prezzi delle risorse convenzionali disponibili; *d*) ingresso di nuove tecnologie di produzione e conversione di energia e di nuove strategie di distribuzione; *e*) emergenza ambientale, che spinge l'incentivazione e l'utilizzo di combustibili e tecnologie a ridotto impatto ambientale.

Un ulteriore elemento di forte cambiamento può derivare dal modello di distribuzione decentralizzata di energia su piccola scala (1-10 kW) che permette di localizzare il generatore nelle vicinanze del carico, con reciproci vantaggi per il produttore e il consumatore nel ridurre il costo di elettricità e calore, permettendo la creazione di società di servizi in grado di fornire un *full optional* (gas, elettricità, calore, freddo) con una forte relazione con il cliente in termini di gestione e manutenzione, come il nuovo mercato richiede.

In questo quadro, le celle a combustibile, con le implicite caratteristiche di efficienza, modularità, basso impatto ambientale e con la possibilità di utilizzare il gas naturale, sia direttamente nelle celle a combustibile a ossido solido, sia indirettamente con l'utilizzo di un'unità di reforming (reformer) nelle celle a combustibile a elettrolita polimerico, sono praticamente uniche nell'armonizzarsi con tutte le emergenze e le tendenze del nuovo mercato energetico, posizionandosi certamente al vertice fra le tecnologie innovative per la produzione di energia in applicazioni a uso domestico. Le celle a combustibile presentano inoltre elevate caratteristiche di integrabilità con altre tecnologie di produzione di energia, sia elettrica sia termica (solare, eolica, a microturbine, con pompe ad adsorbimento), divenendo elemento chiave in sistemi di cogenerazione e trigenerazione, in grado di fornire una elevata efficienza senza soffrire del fattore di scala.

Per quanto riguarda l'impatto ambientale si può osservare che, se alimentate con idrogeno, le celle a combustibile non inquinano e producono solo acqua e calore come prodotti di scarto. Se invece sono fatte funzionare con gas riformati ricchi di idrogeno, esse producono alcune emissioni dannose, ma in quantità minore di quelle di un motore a combustione interna, a parità di energia prodotta, e questo grazie a una maggiore efficienza.

Da un punto di vista energetico si può dire che le celle a combustibile, in quanto basate su una trasformazione diretta di energia chimica in energia elettrica, senza passare attraverso un processo di combustione, hanno un rendimento che è complessivamente maggiore di quello delle macchine termiche e che dipende dal particolare ciclo termico adottato.

A livello di sistema la trasformazione dell'energia chimica in energia elettrica è realizzata dalle celle a combustibile con un minor numero di stadi che non nel caso delle macchine termiche.

Quando, invece, si vuole realizzare la trasformazione di energia chimica in energia meccanica si richiede un maggior numero di trasformazioni e questo tende a ridurre il vantaggio energetico complessivo delle celle a combustibile; per questo motivo esse sono più adatte alla

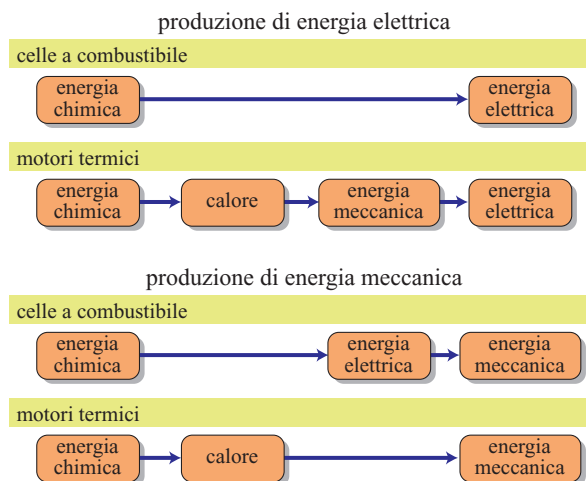



fig. 2. Schema degli stadi della trasformazione da energia chimica in energia elettrica e da energia chimica in energia meccanica per sistemi di celle a combustibile e per sistemi basati su motori termici.

generazione di energia elettrica che non di quella meccanica. La situazione è illustrata nello schema di **fig. 2**.

In relazione ai vantaggi energetici delle celle a combustibile si può osservare che la contemporanea produzione di energia elettrica e calore rende questi sistemi idonei ad applicazioni cogenerative. Nel caso di celle a combustibile funzionanti ad alta temperatura (>600 °C) l'elevata entalpia residua rende possibile la realizzazione di sistemi ibridi (cella a combustibile/turbina a gas) potenzialmente in grado di elevare ulteriormente il rendimento energetico del sistema, come si vedrà in seguito con maggiore dettaglio.

Una completa valorizzazione delle potenzialità delle celle a combustibile richiede ancora numerosi sforzi di ricerca per conseguire miglioramenti tecnologici e di costo.

Innanzitutto l'idrogeno, che è il combustibile ideale per una cella a combustibile, è un vettore energetico e non una fonte primaria di energia; deve essere, quindi, prodotto e conservato, operazioni non facili e ancora a costi potenzialmente più elevati rispetto all'utilizzo di combustibili tradizionali. Inoltre l'alimentazione con combustibili gassosi come il gas naturale o anche con idrocarburi liquidi è possibile grazie all'adozione di sistemi di processamento del combustibile (*steam reforming*, ossidazione parziale, ecc.), ma ciò aumenta la complessità del sistema. Se si considerano i componenti ausiliari richiesti, quali il reformer, il compressore per l'aria, i dispositivi di stoccaggio del combustibile, il suo peso per unità di potenza può aumentare considerevolmente, raggiungendo o superando quello di un motore a combustione interna.

I requisiti di purezza del combustibile sono stringenti e dipendono dal tipo di cella a combustibile. Contaminanti quali composti solforati o monossido di carbonio, che non hanno alcun effetto sui motori a combustione interna, possono disattivare i catalizzatori elettrodici.

5.5.2 Introduzione

Tipi di celle a combustibile

Una cella a combustibile è un dispositivo atto alla trasformazione diretta dell'energia chimica contenuta in un combustibile, tipicamente H_2, in energia elettrica e calore senza passare attraverso un processo di combustione come avviene nei sistemi tradizionali per la produzione di energia elettrica. Questi dispositivi non risentono pertanto dei limiti termodinamici legati all'utilizzazione di una macchina termica. Il principio di funzionamento è illustrato nella **fig. 3**.

L'elemento singolo di una cella a combustibile è costituito da due elettrodi (anodo e catodo) separati da un elettrolita per la conduzione di ioni. Il gas di alimentazione anodica varia a seconda del sistema esaminato; può essere semplicemente idrogeno oppure un idrocarburo che attraverso reazioni di reforming o di ossidazione parziale fornisce l'idrogeno necessario per la reazione elettrochimica. Il reagente nel comparto catodico è l'ossigeno, fornito al sistema come gas puro o semplicemente alimentando aria.

Schematicamente i gas di processo vengono inviati all'anodo (combustibile, tipicamente idrogeno) e al catodo (comburente, aria) dove avvengono le reazioni di ossidazione e di riduzione. I due compartimenti sono separati dall'elettrolita che ha la funzione di consentire il passaggio selettivo della sola specie attiva.

In pratica diversi materiali, liquidi o solidi, possono essere utilizzati per il trasporto selettivo del protone o

$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

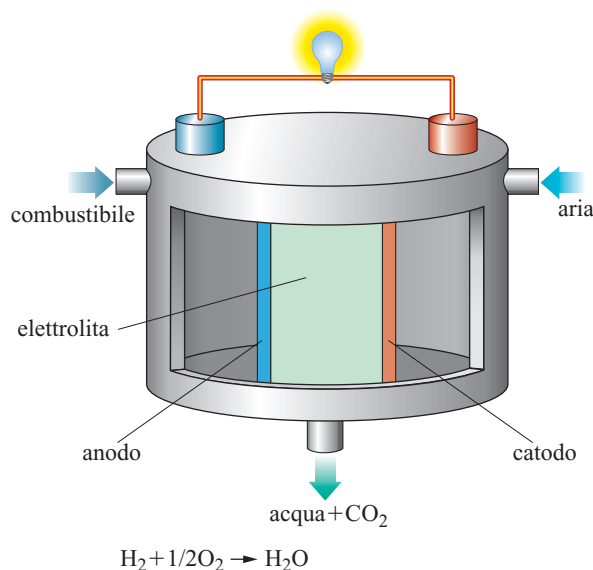



fig. 3. Schema di principio di una cella a combustibile.

tab. 1. Tipi di celle a combustibile

Elettrolita e tipo di cella	Ione trasportato	Temperatura di funzionamento	Applicazioni
Alcalino - AFC	OH^-	50-200 °C	Applicazioni spaziali
Membrana a trasporto protonico - PEMFC	H^+	60-100 °C	Applicazioni veicolari e piccole unità cogenerative
Acido fosforico - PAFC	H^+	≈200 °C	Generazione stazionaria, unità da 200 kW
Carbonati fusi - MCFC	CO_3^{2-}	≈650 °C	Generazione stazionaria, unità sino a qualche MW
Ossidi solidi - SOFC	O^{2-}	700-1.000 °C	Generazione stazionaria, unità da qualche kW a qualche MW

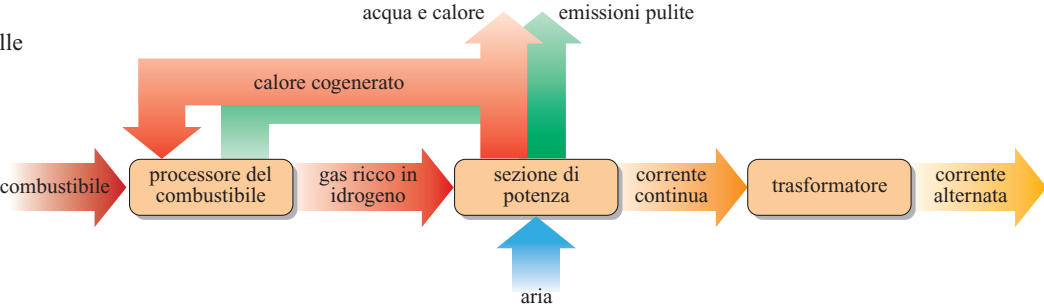
dello ione ossigeno, determinando condizioni operative diverse per la cella elettrochimica. Le diverse tipologie di celle che ne risultano sono normalmente classificate in base al tipo di elettrolita utilizzato. Attualmente si distinguono cinque classi principali di celle a combustibile: *a*) a elettrolita alcalino (AFC, Alkaline Fuel Cell); *b*) a elettrolita a membrana a trasporto protonico (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell); *c*) a elettrolita ad acido fosforico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell); *d*) a elettrolita a carbonati fusi (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell); *e*) a elettrolita a ossidi solidi (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell).

I primi tre tipi sono indicati anche come celle a combustibile funzionanti a bassa temperatura, gli ultimi due come celle funzionanti a temperatura medio-alta. Alcune caratteristiche sono riportate nella **tab. 1**.

Il sistema e i suoi componenti

Nella **fig. 4** si riporta lo schema di principio di un sistema di celle a combustibile. Il cuore del sistema è la sezione di generazione di potenza contenente lo *stack* costituito dalle singole celle e dai piatti di interconnessione. Si tratta della parte centrale del sistema intorno al quale è costruito il cosiddetto BOP (Balance Of Plant) che contiene le strutture necessarie al suo funzionamento e che può avere una complessità notevole. Concettualmente il BOP è costituito come illustrato di seguito.

Apparecchiature per il processamento del combustibile (fuel processing). Queste apparecchiature sono finalizzate per rendere il combustibile adatto ad alimentare lo stack. Il tipo di operazioni necessarie dipende dal tipo di cella a combustibile. Se è necessario alimentare lo stack con idrogeno a elevata purezza, come nel caso delle PEMFC, il combustibile (gas naturale o idrocarburi liquidi) dovrà essere privato di quei composti che possono avvelenare il sistema catalitico della cella: tra questi i più comuni sono i composti solforati e il monossido di carbonio. Sarà quindi necessaria una fase di desolforazione del combustibile seguita da una fase di trasformazione (in genere steam reforming) e da una fase di pulizia del gas sottoposto a reforming (*gas cleaning*). Al termine di questo processo i combustibili saranno stati trasformati in idrogeno di elevata purezza, privo soprattutto di zolfo e monossido di carbonio. Le condizioni di processamento del combustibile sono meno severe nel caso di celle a combustibile quali le MCFC o le SOFC funzionanti a temperatura medio-alta (>600 °C), per le quali esiste la possibilità di utilizzare come combustibile non solo l'idrogeno ma anche il monossido di carbonio che viene ossidato a biossido di carbonio nel compartimento anodico della cella. Nel caso di SOFC funzionanti al di sopra di 700-750 °C esiste la possibilità di uno steam reforming interno, almeno parziale. Se si vogliono usare combustibili liquidi, questi devono essere sottoposti a un reforming completo.

fig. 4. Schema di un sistema di celle a combustibile.

Apparecchiature per la trasformazione della corrente elettrica prodotta (power conditioning). La corrente prodotta dal sistema è una corrente continua, con caratteristiche (intensità, tensione) che dipendono dall'assemblaggio in serie e in parallelo delle singole celle costituenti lo stack e che raramente può essere utilizzata come tale da un carico elettrico. Nei casi più semplici può essere necessario un semplice regolatore di tensione, normalmente un invertitore (inverter DC/AC, Direct Current/Alternate Current) che la trasformi da corrente continua in corrente alternata. Nei sistemi cogenerativi (CHP, Combined Heat and Power) il costo dell'inverter può costituire una parte significativa del costo dell'intero sistema.

Elettronica di controllo e acquisizione dati. Un moderno sistema di celle a combustibile contiene un sistema di gestione di avviamento e di fermata (riscaldamento/raffreddamento del sistema, alimentazione dei gas), di controllo e gestione delle condizioni di marcia (inclusi i sistemi di allarme). Infine devono essere acquisiti i dati più significativi del funzionamento: parametri elettrici, termici, alimentazione dei gas.

Apparecchiature ausiliarie. Per il funzionamento del sistema è necessario un insieme di apparecchiature ausiliarie riguardanti: *a*) alimentazione e movimentazione dei gas: pompe, soffianti, compressori, apparecchiature di riciclo quali eiettori per i gas esausti che si trovano a elevata temperatura; *b*) scambiatori di calore per il preriscaldamento dei gas alimentati allo stack ottenuto utilizzando i gas esausti; *c*) sistemi di raffreddamento, soprattutto nel caso di sistemi che funzionano a bassa temperatura quali le PEMFC, nelle quali il calore di reazione deve essere smaltito per evitare surriscaldamenti interni; *d*) organi di controllo quali valvole, regolatori di pressione, flussimetri.

Caratteristiche elettriche

Il bilancio energetico di una cella a combustibile può essere espresso schematicamente (Larminie e Dicks, 2000) dalla relazione:

[1] $$\Delta G_f = -2FE$$

dove ΔG_f è la variazione dell'energia libera molare di Gibbs tra prodotti e reagenti nella reazione complessiva della cella a combustibile ($H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$); E è la forza elettromotrice della cella a combustibile; F è la costante di Faraday, pari a 96.485 C mol^{-1}; il termine $2FE$ esprime il lavoro elettrico fatto per trasportare gli elettroni (due nel caso dell'equazione considerata).

Dalla [1] può essere calcolata la forza elettromotrice del sistema:

[2] $$E = -\Delta G_f / 2F$$

I valori ΔG_f possono essere calcolati per diversi valori della temperatura e diversi stati (liquido o gassoso) dei prodotti e dei reagenti.

Se si assume che non vi siano perdite nel sistema, o che la trasformazione sia reversibile, si può ottenere il valore della tensione a circuito aperto V_{oc}. Per esempio, nel caso di una cella a combustibile che opera a 200 °C, il valore di ΔG_f è pari a -220 kJ da cui si ricava che:

[3] $$V_{oc} = 220.000/(2 \cdot 96.485) = 1{,}14 \text{ V}$$

Efficienza e limiti

Per definire l'efficienza di una cella a combustibile si mette a confronto il contenuto termico del combustibile con l'energia elettrica prodotta, si confronta cioè l'energia che sarebbe possibile ottenere con un normale processo di combustione con l'energia elettrica prodotta nella trasformazione elettrochimica. Occorre considerare, quindi, la variazione dell'entalpia molare di formazione ΔH_f tra i prodotti e i reagenti. Il valore di questa grandezza deve essere definito in relazione allo stato fisico (liquido o gassoso) dei composti.

Così, per esempio, a 25 °C e 1 bar, nel caso della reazione $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (vapore), il valore di ΔH_f è di $-241{,}83$ kJ/mol; nel caso della reazione $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (liquido), il valore di ΔH_f è di $-285{,}84$ kJ/mol.

Il più grande fra i due valori viene indicato normalmente come HHV (Higher Heating Value), il più piccolo come LHV (Lower Heating Value); la differenza tra i due valori, pari a 44,01 kJ/mol, è il calore latente di evaporazione dell'acqua.

Sulla base di quanto detto, la massima efficienza della cella a combustibile sarà:

[4] $$\eta_{max} = \Delta G_f / \Delta H_f$$

Si può osservare che, poiché la variazione dell'energia libera di Gibbs diminuisce con la temperatura, anche l'efficienza massima diminuisce con la temperatura e, quindi, celle a combustibile che lavorano a temperatura più bassa sembrerebbero energeticamente favorite. In realtà bisogna considerare che le perdite energetiche del processo elettrochimico diminuiscono con l'aumentare della temperatura e che è vantaggioso disporre di un calore cogenerato a temperatura più alta.

La massima tensione a circuito aperto (V_{oc}) ottenibile da una cella a combustibile dipende dalla massima efficienza del processo elettrochimico.

Se si assume che $\eta_{max}=1$, dalla [4] si ottiene che $\Delta G_f = \Delta H_f$ e, quindi, la [2] diventa:

[5] $$E = -\Delta H_f / 2F$$

La massima tensione a circuito aperto ottenibile è quindi pari a 1,48 V se si usa il HHV e pari a 1,25 V se si usa il LHV. Il confronto fra il valore di V_{oc} misurato e quello massimo teorico fornisce una indicazione dell'efficienza di cella. Nel caso che si usi il HHV:

[6] $$\eta_{max} = V_{oc} / 1{,}48$$

Per una valutazione più accurata bisogna considerare che non tutto il combustibile alimentato viene trasformato nel processo elettrochimico. Per tenerne conto si deve introdurre il coefficiente di utilizzo del combustibile u_f definito come:

[7] $u_f =$ combustibile che ha reagito/combustibile alimentato

L'efficienza di cella diventa allora:

[8] $\eta = u_f V_{oc}/1{,}48$

Effetto della pressione e della concentrazione dei gas

L'energia libera di Gibbs non dipende solo dalla temperatura ma anche dall'attività dei reagenti e dei prodotti. Quest'ultima, poiché le specie chimiche coinvolte nel processo elettrochimico sono in genere allo stato gassoso, può essere espressa in termini di pressione parziale dei composti che prendono parte alla reazione.

Nel caso della reazione $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ (vapore), la variazione dell'energia libera diventa (Larminie e Dicks, 2000):

[9] $\Delta G_f = \Delta G_f^\circ - RT \cdot \ln[(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2})/p_{H_2O}]$

dove ΔG_f° è la variazione di energia libera a pressione standard, T la temperatura, R la costante dei gas, p_{H_2}, p_{O_2} e p_{H_2O} sono le pressioni parziali dell'idrogeno, dell'ossigeno e dell'acqua (vapore) che dipendono dalla loro frazione molare nella miscela di gas.

L'espressione della forza elettromotrice diventa:

[10] $E = E_0 + RT/2F \cdot \ln[(p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2})/p_{H_2O}]$

dove E_0 è la forza elettromotrice in condizioni standard. La [10] è una forma dell'equazione di Nernst.

Se le pressioni parziali dell'idrogeno, dell'ossigeno e dell'acqua (vapore) vengono espresse in funzione delle loro frazioni molari, la [10] può essere scritta come:

[11] $E = E_0 + RT/2F \cdot \ln[(\alpha \cdot \beta^{1/2})/\delta] + (RT/4F) \ln p$

dove α, β e δ sono rispettivamente le frazioni molari di idrogeno, ossigeno e vapor d'acqua e p è la pressione del sistema.

Se la pressione di esercizio dei gas di un sistema di celle a combustibile, per esempio nel caso di un sistema SOFC funzionante a 1.000 °C, viene incrementata da p_1 a p_2, si dovrebbe misurare (Bevc, 1997), in base alla [11], una variazione di tensione data da $\Delta V = (RT/4F)\ln(p_2/p_1)$.

Misure e condizioni operative

Quando si misurano le prestazioni delle celle a combustibile si osservano in pratica valori inferiori, anche in modo notevole, rispetto a quelli attesi in base alle equazioni precedenti; in particolare la tensione a circuito aperto (V_{oc}) cala progressivamente quando la cella eroga corrente e oltre certi limiti di densità di corrente la tensione di cella diminuisce molto rapidamente.

Questo comportamento non è lo stesso per tutti i tipi di celle a combustibile. Se si confrontano le prestazioni di una PEMFC, che lavora a circa 80 °C, con quello di una SOFC, che lavora a 950-1.000 °C, si osserva che l'abbassamento della tensione quando si inizia a erogare corrente è meno brusco nel caso della SOFC che non nel caso della PEMFC. Le **figg. 5** e **6** mostrano l'andamento della tensione per una cella funzionante, rispettivamente, a bassa e ad alta temperatura, inoltre sono riportati l'andamento della tensione misurata e quello della tensione nel caso di un comportamento ideale. Come già osservato nelle sezioni precedenti, nonostante la tensione attesa sia più alta in una

fig. 5. Curva di densità di corrente/tensione di una cella a combustibile funzionante a bassa temperatura. Confronto fra l'andamento ideale (in alto) e l'andamento reale (in basso).

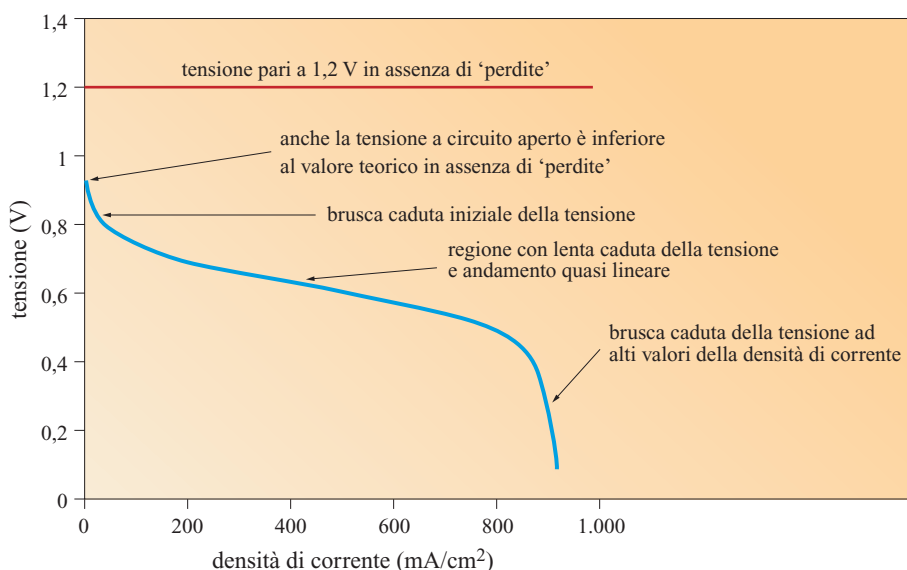
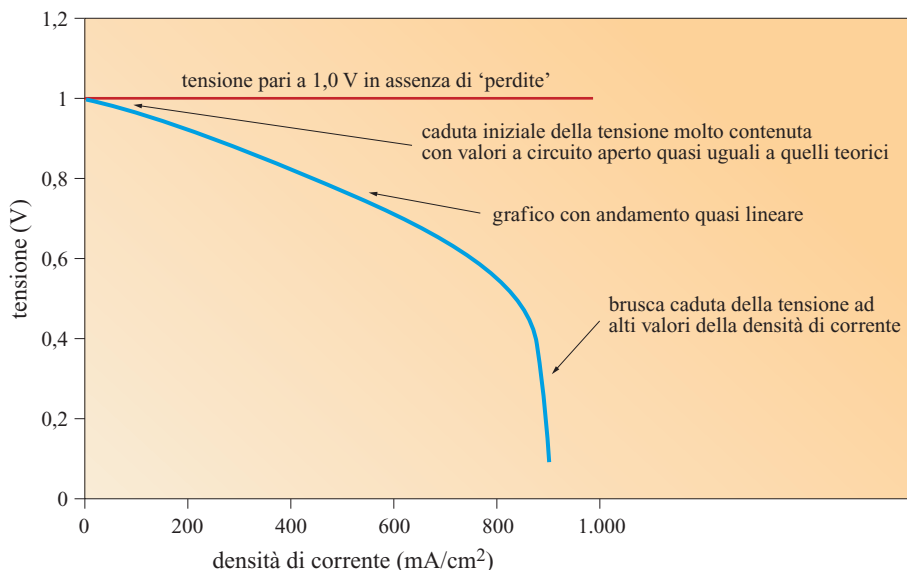



fig. 6. Curva di densità di corrente/tensione di una cella a combustibile funzionante a 800 °C. Confronto fra l'andamento ideale (in alto) e l'andamento reale (in basso).

tensione pari a 1,0 V in assenza di 'perdite'
caduta iniziale della tensione molto contenuta con valori a circuito aperto quasi uguali a quelli teorici
grafico con andamento quasi lineare
brusca caduta della tensione ad alti valori della densità di corrente
tensione (V)
densità di corrente (mA/cm^2)

cella che lavora a bassa temperatura, la tensione operativa è in genere più alta se si lavora ad alta temperatura, a causa di minori cadute di tensione o irreversibilità del sistema.

Lo scostamento dal comportamento ideale evidenziato dalle curve delle figg. 5 e 6 può essere dovuto a quattro cause principali.

Perdite per attivazione. Sono causate dalla lentezza con cui avvengono le reazioni alla superficie dell'elettrodo: parte della tensione prodotta viene persa per innescare la reazione chimica che trasferisce elettroni all'elettrodo o dall'elettrodo.

Porosità residua dell'elettrolita. La causa è una porosità residua dell'elettrolita che, idealmente, dovrebbe essere permeabile solo agli ioni (protoni, ioni ossigeno od ossidrili, ecc.) che vengono trasportati tra gli elettrodi. Non bisogna dimenticare che l'elettrolita deve essere un conduttore ionico e non un conduttore elettronico: una sua conducibilità elettronica residua o una piccola diffusione di combustibile attraverso l'elettrolita possono determinare un abbassamento del valore della tensione a circuito aperto.

Perdite ohmiche. Si determina una caduta di tensione quando esistono resistenze elettriche significative all'interno degli elettrodi o nelle interfacce di connessione (per esempio, elettrodo/piatto di interconnessione, elettrodo/elettrolita). Queste cadute di tensione sono di solito proporzionali alla densità di corrente.

Perdite per concentrazione o trasporto di massa. Queste perdite possono essere il risultato di variazioni nella concentrazione dei reagenti alla superficie degli elettrodi man mano che il combustibile (o il comburente) viene consumato nella reazione elettrochimica. La causa è in genere un trasporto insufficiente delle specie che reagiscono alla superficie dell'elettrodo.

Distinguere il contributo delle diverse possibili cause alla riduzione delle prestazioni della cella ha una notevole importanza diagnostica che può consentire di individuare difetti di varia origine. I metodi utilizzati per questa attività diagnostica sono basati sulla spettroscopia di impedenza o sulla tecnica dell'interruzione di corrente.

La spettroscopia di impedenza consiste nel far passare una corrente a frequenza variabile attraverso la cella, misurare la tensione e calcolare l'impedenza del circuito (Wagner *et al.*, 1998). Il comportamento della cella è modellizzato facendo ricorso a circuiti equivalenti contenenti resistenze e capacità. Visualizzando su un grafico l'impedenza in funzione della frequenza è possibile determinare i valori dei componenti del circuito equivalente che meglio riproducono il comportamento della cella. Il metodo può consentire di distinguere fra le diverse cause di caduta delle prestazioni della cella a combustibile.

La tecnica dell'interruzione di corrente è basata sulla valutazione della velocità e del modo con cui la tensione, misurata in corrispondenza a una certa densità di corrente, ritorna al valore della tensione a circuito aperto dopo una brusca interruzione della corrente ottenuta aprendo il circuito: in pratica viene misurato il tempo di rilassamento della tensione (Lee *et al.*, 1998). La tecnica è adatta a una rapida valutazione qualitativa delle caratteristiche di cella e si presta anche a un'analisi accurata, in particolare per le perdite ohmiche e per attivazione.

Nella **fig. 7** si riporta una tipica curva di rilassamento della tensione dopo interruzione della corrente per una SOFC funzionante a 700 °C. Subito dopo l'interruzione della corrente la tensione aumenta quasi istantaneamente di un valore V_r, corrispondente all'annullamento di una perdita ohmica. Il rilassamento della tensione procede più lentamente per un valore V_a, corrispondente

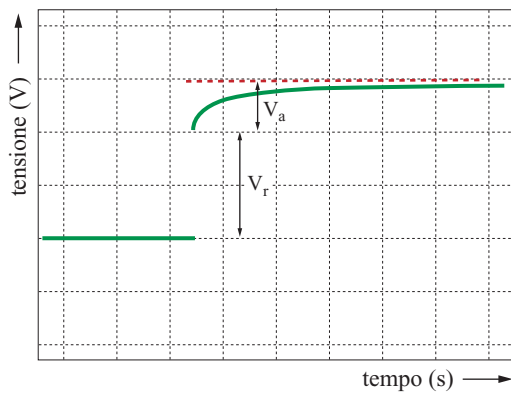



fig. 7. Test dell'interruzione di corrente per una SOFC funzionante a 700 °C (j=100 mA/cm^2).
La scala adottata è: 0,02 s/divisione, 1 V/divisione.

a una perdita per attivazione. Si può osservare che, nel caso di questa cella a combustibile, la perdita ohmica costituiva il fattore predominante della riduzione delle prestazioni.

5.5.3 Combustibili

Combustibili fossili e rinnovabili

Uno degli aspetti chiave per lo sviluppo e l'affermazione della tecnologia delle celle a combustibile consiste nella possibilità di sfruttare il gas naturale o, più in generale, gli idrocarburi come fonte di idrogeno.

Per questo tipo di soluzione occorre integrare l'unità di generazione di potenza (stack) con un'unità di trattamento del combustibile fossile (per esempio, steam reforming od ossidazione parziale).

Nella **tab. 2** sono indicati i principali combustibili, oltre all'idrogeno e al gas naturale, comunemente citati per l'impiego in celle a combustibile.

I combustibili liquidi considerati, e soprattutto il metanolo (che può derivare dalla conversione di gas naturale), sono presi in considerazione per un'utilizzazione in località remote o comunque non collegate a una rete di distribuzione del gas. In particolare, il metanolo offre anche discreti vantaggi in termini di facilità di reforming, per la più bassa temperatura di decomposizione in H_2 e CO rispetto al gas naturale.

La tipologia e la complessità dello stadio di trattamento del combustibile variano non solo in funzione del combustibile alimentato, ma anche a seconda del tipo di cella a combustibile e, quindi, delle specifiche richieste per il gas di alimentazione.

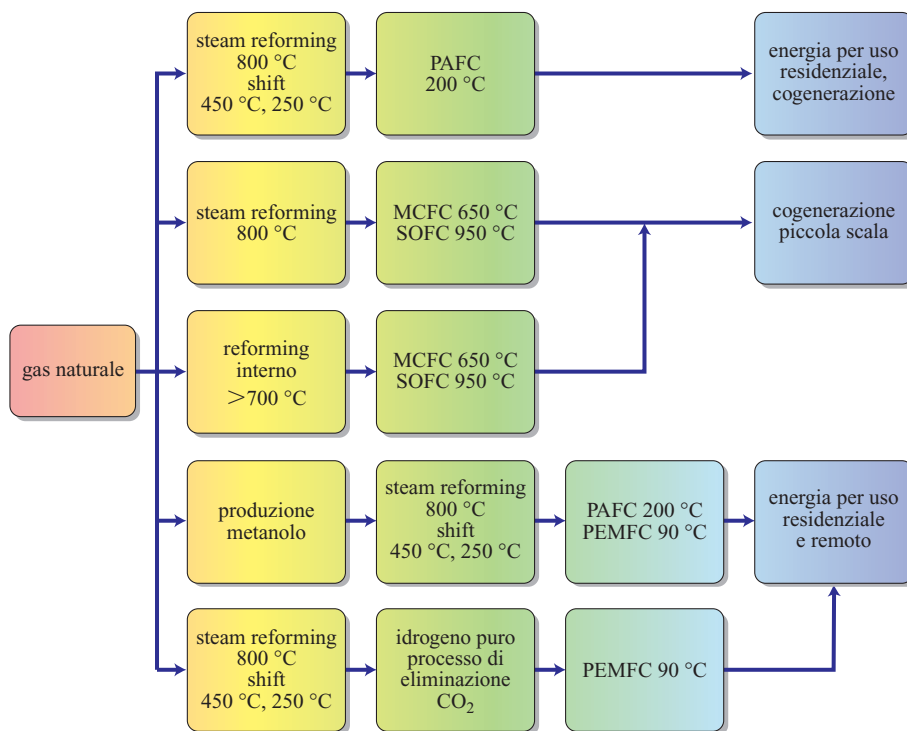
Inoltre nelle filiere MCFC e SOFC, caratterizzate da elevata temperatura di esercizio, è concettualmente possibile, nel caso si utilizzi gas naturale, far avvenire la reazione di reforming direttamente all'interno della camera di reazione anodica (reforming interno).

Fuel processing

Lo schema di **fig. 8** indica le opzioni tecnologiche, filiera per filiera, adottabili per alimentare un sistema di celle a combustibile che utilizzi gas naturale o un liquido derivato dalla sua conversione quale il metanolo.

tab. 2. Confronto tra i vari combustibili per celle a combustibile

Combustibili	Vantaggi	Svantaggi
Idrogeno	Emette solo vapor d'acqua Alta efficienza Ottenibile da fonti rinnovabili e da fonti non rinnovabili (per esempio, gas naturale, idrocarburi)	Costo di produzione elevato Difficile trasporto e stoccaggio Bassa energia specifica
GPL (C_3-C_4)	Facile trasporto e stoccaggio Gassoso a 1 bar, liquido a pressioni di 10 bar Non contiene zolfo (prodotto dal topping)	Alte temperature di reforming (reforming autotermico)
Gas naturale	Costo contenuto (combustibile primario) Ampia disponibilità	Alte temperature di reforming Necessità di gas cleaning (zolfo)
Gas da biomasse	Fonte di energia rinnovabile Impatto positivo sull'effetto serra rispetto ai combustibili fossili	Composizioni variabili Richiede processo di purificazione
Metanolo	Facile trasporto e stoccaggio Reforming a basse temperature Ottenibile da combustibili fossili e biomasse	Costo elevato di produzione Tossicità Solubilità in acqua
Cherosene	Facile trasporto e stoccaggio Infrastrutture parzialmente esistenti	Composti inquinanti (zolfo) Reforming difficoltoso

fig. 8. Schema di utilizzazione del gas naturale per diverse tipologie di celle a combustibile.

Requisiti

I catalizzatori anodici pongono severe limitazioni circa la presenza di impurezze e composti che potrebbero determinare un decadimento delle prestazioni. Per esempio, la presenza di monossido di carbonio, anche in tracce (dell'ordine delle decine di ppm), è incompatibile con i catalizzatori al platino delle PEMFC. Ciò impone soluzioni notevolmente sofisticate per il sistema considerando che anche la presenza di composti contenenti zolfo, o nel gas naturale o in combustibili liquidi, non è tollerata da questi catalizzatori.

Le celle a combustibile funzionanti a più alta temperatura (MCFC e SOFC) non risentono della presenza di monossido di carbonio, ma rimane comunque il problema dei composti solforati.

Nella **tab. 3** sono riportate le specifiche del combustibile per le principali classi di celle a combustibile (Larminie e Dicks, 2000).

Al fine di assicurare la massima stabilità nel tempo del catalizzatore anodico di MCFC e SOFC la tendenza è di desolforare il combustibile sino a quantità residue non superiori a 0,1 ppm.

Un altro aspetto di cui si deve tenere conto è quello che riguarda la tollerabilità a variazioni di composizione. Nel caso del gas naturale ciò è soprattutto da riferire a tenori variabili di idrocarburi più pesanti del metano (etano, propano, butano) che dipendono dalle aree di provenienza del gas naturale (GN). Si riporta nella **tab. 4** la composizione di GN di diversa origine (Larminie e Dicks, 2000).

tab. 3. Specifiche del combustibile per le principali classi di celle a combustibile

Composto	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
H_2	Combustibile	Combustibile	Combustibile	Combustibile	Combustibile
CO	Veleno	Veleno	Veleno	Combustibile	Combustibile
CH_4	Diluente	Diluente	Diluente	Combustibile	Combustibile
$CO_2 + H_2O$	Diluente	Veleno	Diluente	Diluente	Diluente
S (H_2S, COS)	Veleno (<50 ppb)	ND	Veleno (<50 ppm)	Veleno (<0,5 ppm)	Veleno (1,0 ppm)

tab. 4. Composizione di GN di diversa origine (valori in % vol, salvo dove diversamente indicato)

Componente	Mare del Nord	Qatar	Olanda	Pakistan	Ekofisk	Indonesia
CH_4	94,86	76,6	81,4	93,48	85,5	84,88
C_2H_6	3,90	12,59	2,9	0,24	8,36	7,54
C_3H_8		2,38	0,4	0,24	2,85	1,60
i-C_4H_{10}	0,15	0,11		0,04	0,86	0,03
n-C_4H_{10}		0,21	0,01	0,06		0,12
C_{5+}		0,02		0,41	0,22	1,82
N	0,79	0,24	14,2	4,02	0,43	4,0
S	4 ppm	1,02	1 ppm	N/A	30 ppm	2 ppm

La criticità derivante dalla presenza di idrocarburi più pesanti del metano si può risolvere con l'adozione di una unità di prereforming.

Desolforazione

Il sistema di trattamento del combustibile è integrato, in tutti i tipi di celle a combustibile, con uno o più stadi di desolforazione.

I due sistemi principali di desolforazione impiegati sono l'hydrodesulphurization (HDS) e l'impiego di cartucce adsorbenti.

Nel primo caso i principali catalizzatori per lo stadio di idrogenolisi (350-400 °C) dei composti solforati sono ossidi di nichel-molibdeno od ossidi di cobalto-molibdeno. Durante questo stadio si ha formazione di H_2S che viene successivamente abbattuto mediante adsorbimento su letto a ossido di zinco.

Nel caso di desolforazione mediante cartucce adsorbenti sono utilizzati carboni attivi oppure altri mezzi, fra i quali setacci molecolari.

Steam reforming

Lo steam reforming è un processo basato su una reazione endotermica tra idrocarburo e vapor d'acqua (idrocarburo$+H_2O \rightarrow H_2+CO$), il catalizzatore è Ni/Al_2O_3, la temperatura di reazione è nell'intervallo di 600-800 °C, il rapporto tra vapore e carbonio (S/C, steam/carbon) nel gas di alimentazione è intorno a 2 (l'eccesso di vapor d'acqua è usato per evitare fenomeni di deposizione di carbonio). Essendo la miscela in uscita ricca di vapor d'acqua è usualmente presente, a valle del reattore di reforming, un'unità di shift (reazione esotermica $CO+H_2O \rightarrow H_2+CO_2$) a temperatura medio/bassa (400 °C), che consente l'ulteriore produzione di idrogeno e la riduzione della quantità di monossido di carbonio.

I vantaggi del processo sono la maggiore produzione di idrogeno rispetto ad altri processi, l'elevata temperatura (con conseguente maggiore resistenza del catalizzatore all'avvelenamento), la versatilità (possibilità di processare diversi tipi di combustibile).

Gli svantaggi del processo sono dati dalla difficoltà di integrazione con la cella a combustibile a causa dell'alta temperatura del reformer; inoltre, nel caso di integrazione con celle a combustibile PEMFC, occorrono ulteriori stadi per l'abbattimento del monossido di carbonio (reazione di shift, ossidazione, metanazione).

Generalmente l'unità di conversione del combustibile si compone di più stadi in cascata (per esempio, reforming, shift).

Ossidazione parziale e reforming autotermico

Nel caso dell'ossidazione parziale il combustibile reagisce con ossigeno (generalmente si immette aria per ovviare al maggior costo dell'ossigeno puro). Il processo si caratterizza per le alte temperature di esercizio (900-1.000 °C) raggiunte in tempi brevi ($<$1 minuto), inoltre presenta il vantaggio di non richiedere acqua di processo. La reazione è: idrocarburo$+$aria $\rightarrow H_2+CO+N_2$ (catalizzatore Ni/Al_2O_3).

I vantaggi del processo sono l'assenza di acqua nella miscela di alimentazione, la compattezza del sistema, l'alta temperatura (con conseguente migliore resistenza del catalizzatore rispetto a composti inquinanti, in particolare nei confronti dello zolfo).

Gli svantaggi del processo sono dati dall'effetto diluizione (dovuto all'azoto in uscita) che abbassa l'efficienza del sistema, dal profilo di temperatura disomogeneo all'interno del reattore e dalla necessità di ulteriori processi per l'abbattimento del monossido di carbonio.

Nel caso del reforming autotermico vengono, in pratica, combinati i due processi già visti: lo steam reforming, nel quale la produzione di idrogeno è di quattro moli di idrogeno per mole di metano, e l'ossidazione parziale,

nella quale la produzione di idrogeno è al meglio di tre moli di idrogeno per mole di metano. Nel reforming autotermico si alimenta il reattore con gas naturale, vapor d'acqua e aria. Il processo è definito autotermico in quanto l'ossidazione parziale del combustibile fornisce l'energia termica per farlo funzionare. La quantità di idrogeno prodotto assume valori intermedi tra quelli dello steam reforming e quelli dell'ossidazione parziale e dipende dal rapporto aria/vapore adottato per la miscela. La reazione complessiva è: idrocarburo $+H_2O+$aria $\rightarrow H_2+CO+N_2$ (catalizzatore Ni/Al_2O_3).

I vantaggi del processo sono: *a*) la possibilità di seguire variazioni di carico richiesto allo stack maggiori rispetto al processo di steam reforming, in quanto si raggiungono elevate temperature in breve tempo sfruttando la combustione parziale del combustibile in entrata al reattore; *b*) l'elevata uniformità della temperatura nel reattore con assenza di scambio di calore tra le varie zone del letto catalitico (reattore adiabatico); *c*) le alte temperature di esercizio (1.000 °C) che rendono il catalizzatore (Ni/Al_2O_3) più resistente allo zolfo; *d*) l'assenza di depositi carboniosi.

Gli svantaggi del processo sono: un effetto di diluizione dovuto a gas inerti come azoto e metano che deprimono l'efficienza della cella a combustibile; una produzione di idrogeno inferiore a quella dello steam reforming; la necessità di una ulteriore fase per l'abbattimento del monossido di carbonio.

Tutti i processi descritti sono stati sviluppati per applicazioni nell'industria petrolchimica (produzione del gas di sintesi) e sono caratterizzati da taglie elevate. Nell'applicazione alle celle a combustibile, paradossalmente, il loro punto critico consiste nella necessità di uno *scale down* alle dimensioni relativamente piccole di questi dispositivi.

Un altro elemento di criticità è la richiesta di flessibilità di esercizio nell'erogazione del prodotto del reforming, nel caso in cui il sistema di generazione debba adeguarsi a variazioni di carico. Sotto questo profilo l'orientamento sempre più diffuso è però quello di configurare il sistema di generazione per una erogazione stazionaria di energia, in parallelo con la rete principale.

5.5.4 Celle a combustibile funzionanti a bassa temperatura

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

Le prime celle a combustibile PEMFC, chiamate anche PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) o SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell) sono state sviluppate da General Electric (Stati Uniti) negli anni Sessanta per applicazioni nelle prime missioni spaziali con equipaggio umano (Warshay e Prokopius, 1990).

Questi dispositivi si raccomandavano per compattezza, possibilità di funzionare a bassa temperatura ($<$80 °C), assenza di liquidi corrosivi e, a differenza delle celle fotovoltaiche, possibilità di funzionare indipendentemente dall'orientazione nello spazio. Queste caratteristiche sembravano rendere le PEMFC il candidato ideale per le applicazioni spaziali; tuttavia, dopo le prime applicazioni, la NASA decise di impiegare nelle missioni Apollo le celle alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cell), ritenute più affidabili e di uso più semplice. Tra i difetti attribuiti alle PEMFC, oltre a una durata limitata, che allora non superava le 500 ore, vi è soprattutto una gestione complicata dell'acqua contenuta nella membrana polimerica, indispensabile per la sua funzionalità.

In seguito General Electric decise di non sviluppare ulteriormente le PEMFC sino alla commercializzazione anche a causa dei costi elevati, dovuti soprattutto all'impiego di platino negli elettrodi, e di puntare piuttosto sullo sviluppo di celle ad acido fosforico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell).

Lo sviluppo delle PEMFC rimase così in sospeso fino all'inizio degli anni Ottanta quando, soprattutto per l'interesse di Ballard Power Systems (Canada) e del Los Alamos National Laboratory (Stati Uniti) ci fu un rinnovato interesse per lo sviluppo di questi dispositivi (Warshay e Prokopius, 1990). Da allora i progressi sono stati notevoli e hanno portato a un incremento della densità di potenza che ha raggiunto e superato 1 A/cm^2, e a una riduzione notevolissima del contenuto di platino negli elettrodi. Grazie a questi miglioramenti sostanziali il costo per kW si è abbassato molto e le PEMFC sono ora proposte per applicazioni veicolari, per l'alimentazione di apparecchiature portatili e per la generazione stazionaria.

Sviluppo della tecnologia

Nella **fig. 9** è riportato lo schema di principio di una cella a combustibile PEMFC.

In questi dispositivi l'elettrolita è costituito da una membrana polimerica selettiva per lo ione idrogeno che viene trasportato dal compartimento anodico a quello catodico dove reagisce con l'ossigeno per produrre acqua. Il polimero adottato da General Electric per la membrana polimerica è stato il Nafion (brevetto DuPont), costituito da polietilene fluorurato e solfonato. Questa scelta si è conservata anche in seguito e il Nafion è tuttora uno standard nella costruzione delle celle PEMFC.

La reazione all'anodo è: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$; al catodo l'ossigeno cede elettroni all'elettrodo e reagisce con il protone secondo la reazione: $O_2+4e^-+4H^+ \rightarrow 2H_2O$.

L'insieme catodo/elettrolita/anodo, indicato con la sigla MEA (Membrane Electrode Assembly), costituisce la struttura base della cella ed è un foglio sottile che può essere assemblato su piatti bipolari a costituire più celle

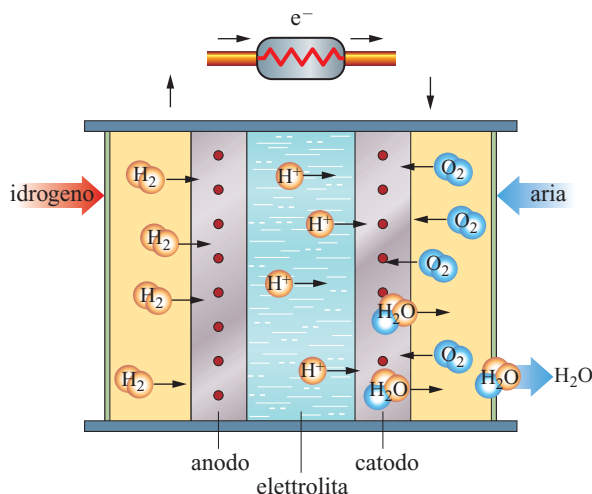



fig. 9. Schema di principio di una cella a combustibile PEMFC.

in serie. Lo spessore ridotto del MEA lascia intravedere la possibilità di realizzare dispositivi compatti, caratterizzati da un avviamento rapido grazie alla bassa temperatura di funzionamento della membrana polimerica.

Le prestazioni massime della singola cella sono dell'ordine di 1 A/cm^2 a 600 mV con efficienza che varia dal 35 al 45%. La durata dei dispositivi va da 3.000-4.000 sino a 7.000 ore.

Elettrolita polimerico

I materiali più usati per la fabbricazione dell'elettrolita sono i polimeri fluorurati solfonati. Il più conosciuto di questi è il Nafion di DuPont che è stato preparato in numerose varianti a partire dagli anni Sessanta e costituisce ancora oggi uno standard di confronto per questa applicazione. Alcune proprietà di questo materiale, in particolare la stabilità chimica e la durata, sono fondamentali per l'applicazione specifica. Un'altra proprietà importante è il carattere idrofobico della struttura base. Il polimero solfonato contiene regioni idrofiliche dovute alla presenza di gruppi solfonici agganciati alla catena polimerica. I gruppi solfonici sono idratati e consentono una certa mobilità al protone, che può essere trasportato attraverso la membrana polimerica.

La conducibilità della membrana polimerica è una caratteristica importante ai fini della sua applicazione nella tecnologia PEMFC. La necessità di mantenere una quantità di acqua sufficiente per avere una conducibilità adeguata è uno dei motivi, oltre alla stabilità, per i quali la temperatura di funzionamento di una PEMFC deve essere mantenuta inferiore a 90 °C.

Elettrodi

Gli elettrodi delle celle PEMFC sono realizzati in platino supportato su carbonio fissato su una struttura porosa elettricamente conduttrice, in genere tela o carta di carbonio. Questa struttura porosa svolge anche la funzione di diffusore del gas nel catalizzatore.

Viene usato spesso il PTFE (politetrafluoro etilene) come legante del catalizzatore supportato e anche per realizzare uno strato idrofobico che faciliti l'espulsione dell'acqua alla superficie dell'elettrodo dalla quale evapora. L'elettrodo è poi fissato mediante pressatura a caldo sulla superficie della membrana polimerica e costituisce il MEA, assemblato elettrolita/elettrodi (Lee, 1998).

In alternativa gli elettrodi possono essere costruiti direttamente sulla membrana elettrolitica utilizzando tecniche di rullatura o spraying (Bevers *et al.*, 1998; Giorgi *et al.*, 1998).

Con il progredire della tecnologia di fabbricazione, la quantità di platino utilizzata per ottenere gli elettrodi si è ridotta di oltre un fattore 100, passando dai valori iniziali di circa 28 mg/cm^2 a circa 0,2 mg/cm^2. Ciò ha determinato una contemporanea riduzione dell'incidenza del platino sul costo totale. Si calcola che oggi, nel caso di uno stack PEMFC da 1 kW, il costo del platino incida per una piccola quantità rispetto al totale.

Per quanto riguarda il tipo di catalizzatore si deve osservare che la necessità di utilizzare Pt da solo o insieme ad altri metalli nobili (per esempio, Ru o Pd) deriva dalla bassa temperatura di funzionamento che richiede un'attività catalitica elevata. Per questo motivo un catalizzatore costituito da un metallo non nobile non rappresenta in pratica una alternativa.

Acqua e umidificazione

A causa della bassa temperatura di esercizio all'interfaccia catodo/elettrolita si produce acqua allo stato liquido, che deve essere allontanata per evitare fenomeni di occlusione e quindi un aumento delle perdite di carico al passaggio del gas ossidante.

Per contro l'elettrolita polimerico, anche se solido, deve mantenere un elevato grado di umidità nella matrice polimerica per conservare alti valori della conducibilità.

Le condizioni operative (con temperature intorno a 80 °C) determinano un progressivo impoverimento dell'acqua all'interno dell'elettrolita polimerico. Oltre a un effetto di evaporazione si ha anche un impoverimento di acqua, principalmente nell'interfaccia anodo/elettrolita, dovuto a un effetto di trascinamento da parte del protone. In seguito a questo trascinamento elettro-osmotico da 1 a 2,5 molecole d'acqua si spostano insieme al protone dallo scompartimento anodico a quello catodico (Zavodzinski *et al.*, 1993; Larminie e Dicks, 2000). Per superare questo inconveniente il sistema deve essere completato con un opportuno sistema di gestione dell'acqua (umidificatore, sistema di riciclo che riutilizza l'acqua prodotta al catodo) e ciò comporta un aumento della complessità del sistema.

Alimentazione di combustibile e aria

In base a quanto detto una PEMFC deve essere alimentata con idrogeno puro. Sia lo zolfo sia il monossido di carbonio sono un veleno per il catalizzatore anodico a base di platino. Se fosse possibile un aumento della temperatura di esercizio oltre 150 °C, senza conseguenze per il contenuto di acqua della membrana elettrolitica e, quindi, per la conducibilità, si otterrebbe l'effetto di aumentare le cinetiche elettrodiche e di rendere il catalizzatore più resistente al monossido di carbonio. In tal caso la miscela anodica potrebbe avere concentrazioni di monossido di carbonio dell'ordine dell'1% senza fenomeni di disattivazione del catalizzatore.

Se si vuole alimentare il sistema PEMFC con idrocarburi gassosi (gas naturale) o anche liquidi è necessario predisporre un sistema di processamento del combustibile (v. par. 5.5.3) che comprenda gli stadi di desolforazione, di reforming (in genere steam reforming) e di pulizia del gas riformato (gas cleaning) per eliminare il monossido di carbonio in modo da ottenere, infine, idrogeno puro. Anche la necessità di queste apparecchiature ausiliarie per il processamento del combustibile complica notevolmente il sistema.

L'esigenza di umidificare la membrana polimerica per mantenerne la conducibilità a valori accettabili rende necessario umidificare i gas che alimentano la PEMFC; inoltre l'acqua utilizzata deve avere sufficiente purezza. Si utilizza per questo scopo l'acqua prodotta allo scompartimento catodico che viene condensata raffreddando i gas catodici esausti. L'umidificazione dei gas in condizioni controllate può essere ottenuta semplicemente iniettando acqua nebulizzata, in alternativa l'acqua può essere iniettata direttamente in cella. Per evitare di allagare gli elettrodi, i canali di distribuzione dei gas (*flow field*) nei piatti di interconnessione devono essere progettati in modo da facilitare la dispersione e l'evaporazione dell'acqua (Wood *et al*., 1998).

Come gas comburente può essere utilizzato ossigeno al posto dell'aria, con notevole vantaggio delle prestazioni di cella. L'uso dell'ossigeno, infatti, riduce le perdite per attivazione in quanto conduce a un uso ottimale dei siti attivi del catalizzatore; anche le perdite per concentrazione vengono ridotte, in quanto non si hanno diminuzioni locali della concentrazione dell'ossigeno disponibile al catodo, non essendovi un gas di diluizione quale l'azoto dell'aria. Questa soluzione è però limitata per motivi pratici a situazioni particolari quali quelle delle navicelle spaziali o dei sottomarini, dove il sistema deve necessariamente funzionare isolato dall'ambiente esterno.

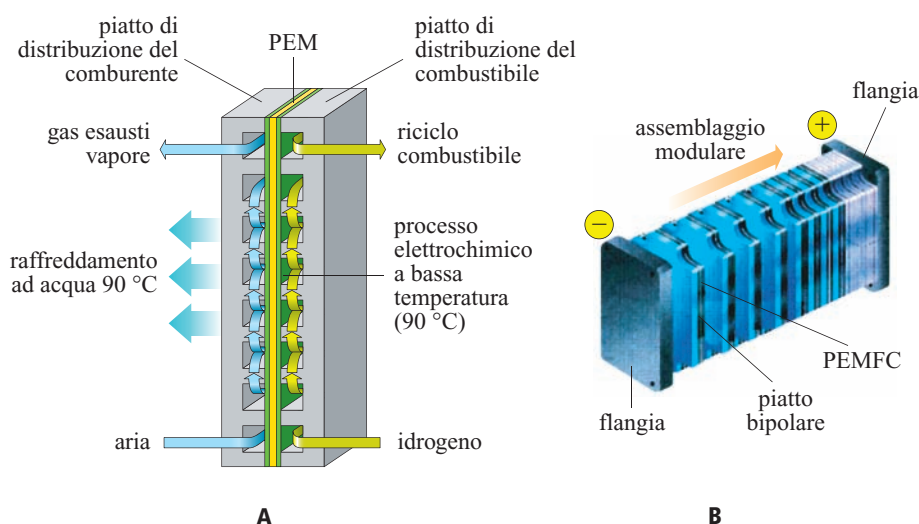
Stack

L'impilaggio e la connessione di singole unità danno luogo all'unità di potenza denominata comunemente stack. Nella **fig. 10 A** è riportato lo schema di principio della singola unità costituita dalla cella polimerica più i piatti bipolari che garantiscono il contatto elettrico e la distribuzione del gas. Nella **fig. 10 B** è riportato un disegno schematico dello stack.

Nella tecnologia degli stack i piatti bipolari o di interconnessione costituiscono un fattore critico per la stabilità del dispositivo; infatti questo componente, come già accennato, deve adempiere alle funzioni di collettore di corrente, distributore/separatore dei gas anodici e catodici, collettore e dissipatore del calore prodotto e canalizzatore dell'acqua prodotta.

I piatti di interconnessione possono essere realizzati mediante lavorazione meccanica di semilavorati in grafite (la soluzione più comune) o di compositi carbonio/carbonio (la soluzione meno frequente). Oltre alla lavorazione meccanica sono usate tecniche basate sullo stampaggio a pressione o sullo stampaggio a iniezione.

Come materiale da costruzione dei piatti possono essere usate anche leghe metalliche, che presentano lo

fig. 10. A, schema di principio di una singola unità PEMFC; B, disegno schematico di uno stack di PEMFC. PEM, Proton Exchange Membrane.

svantaggio di essere più pesanti della grafite e più sensibili a fenomeni corrosivi mentre sono più idonei per produzione di massa e costi relativi.

Recenti sviluppi

Un posto di rilievo tra le istituzioni impegnate nello sviluppo di sistemi PEMFC spetta a Ballard Generation Systems (BGS), consociata di Ballard Power Systems di Vancouver (Canada), e a Nuvera (ex De Nora Fuel Cell).

Ballard, che iniziò l'assemblaggio di stack impiegando piatti in grafite, utilizza attualmente piatti bipolari in leghe metalliche e con scanalature per la distribuzione del gas realizzate per stampaggio.

La soluzione adottata da Nuvera prevede piatti bipolari metallici configurati come cornici, che esternamente assicurano la tenuta dei gas e all'interno sono provvisti della sede per l'alloggiamento della singola cella e dei collettori di corrente. Questi ultimi sono maglie in alluminio che derivano dalla tecnologia degli elettrolizzatori e hanno il pregio di essere poco costosi.

L'ottimizzazione della tecnologia degli stack ha consentito a Ballard di passare dai valori di densità di potenza di 0,1 kW/l e 0,3 kW/kg dei primi dispositivi ai valori attuali di 1 kW/l e 1 kW/kg. Anche Nuvera ha fatto molti progressi ma presenta ancora valori di densità di potenza inferiori, pari a 0,43 kW/l e 0,27 kW/kg.

Per quanto riguarda la gestione dell'acqua, Ballard ha messo a punto un sistema originale che consiste nell'usare un forte eccesso di aria nella camera catodica, tale da formare un gradiente di concentrazione all'interno della cella per cui l'acqua diffonde verso l'anodo dove l'umidificazione deve rimanere elevata. L'azienda ha prodotto un impianto cogenerativo PEMFC che raggiunge una potenza di 250 kW.

Alkaline Fuel Cell (AFC)

Le celle a combustibile alcaline sono state sviluppate tra la fine degli anni Cinquanta e gli anni Sessanta in seguito al lavoro pionieristico svolto nel Regno Unito da F.T. Bacon, di Cambridge, e da Harry Ihrig, di Allis-Chambers, che ne hanno dimostrato la potenzialità proponendone l'utilizzo in vari tipi di macchine agricole e anche nella trazione veicolare (Appleby, 1990; Gulzow, 1996). Queste celle furono in seguito utilizzate dalla NASA nella missione spaziale Apollo che portò l'uomo sulla luna. Successivamente ne è stata proposta l'utilizzazione in una serie di dimostrazioni che vanno da applicazioni APU (Auxiliary Power Unit) in campo marittimo alla movimentazione di carrelli elevatori. L'utilizzazione nelle missioni Apollo ha rappresentato però il momento di maggiore successo.

In seguito, la decisione della NASA di tornare all'utilizzazione di sistemi PEMFC per i programmi spaziali ha determinato un declino dell'interesse per la tecnologia AFC, che oggi è in pratica abbandonata.

Sviluppo della tecnologia

La carica trasportata dall'elettrolita è lo ione ossidrile che reagisce all'anodo secondo la reazione: $2H_2+4OH^- \rightarrow 4H_2O+4e^-$; al catodo l'ossigeno acquista elettroni dall'elettrodo e forma altri ioni ossidrili secondo la reazione: $O_2+4e^-+2H_2O \rightarrow 4OH^-$.

L'elettrolita è costituito da una soluzione alcalina. Viene usato di preferenza l'idrossido di potassio al posto dell'idrossido di sodio per la maggiore solubilità del carbonato di potassio rispetto al carbonato di sodio.

Uno degli inconvenienti maggiori di questo tipo di cella è la carbonatazione della soluzione alcalina da parte del biossido di carbonio contenuto nell'aria ($2KOH+ +CO_2 \rightarrow K_2CO_3+H_2O$). Con il procedere della reazione la quantità di ioni ossidrili diminuisce e ciò determina una riduzione delle prestazioni. Questo inconveniente rende necessario utilizzare aria priva di CO_2 o addirittura ossigeno puro.

Nella **fig. 11** si riporta lo schema di principio di una cella a combustibile alcalina.

In pratica, in un sistema AFC l'idrogeno che alimenta il compartimento anodico viene riciclato per mezzo di un eiettore per motivi legati alla gestione dell'acqua che viene prodotta all'anodo. L'idrogeno che passa attraverso il compartimento anodico fa evaporare l'acqua prodotta, la allontana e la rilascia in un condensatore dove il vapore viene raffreddato.

L'aria che alimenta il compartimento catodico viene purificata mediante una apparecchiatura di decarbonatazione. Le varie soluzioni ideate a questo scopo non fanno che aumentare la complessità di un sistema che ha i suoi punti di forza nella semplicità e nel basso costo dei suoi componenti. In alternativa alla decarbonatazione è necessario usare ossigeno puro come gas catodico.

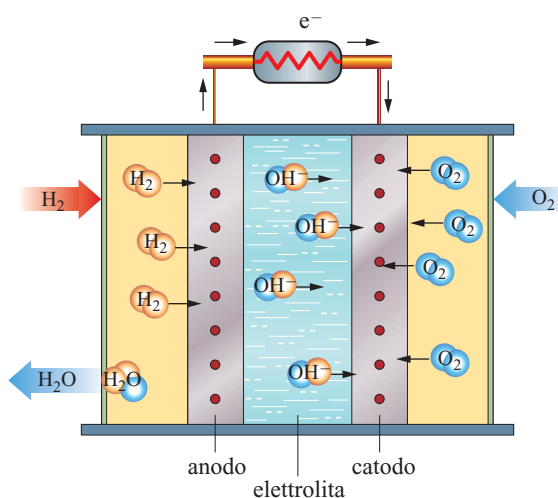



fig. 11. Schema di principio di una cella a combustibile AFC.

tab. 5. Strutture e condizioni operative di celle AFC

Tipo di cella AFC	Pressione (bar)	Temperatura (°C)	Concentrazione dell'elettrolita (%)	Anodo	Catodo
Cella di Bacon	45	200	30	Ni	NiO
Apollo	3,4	230	25	Ni	NiO
Orbiter	4,1	93	35	Pt/Pd	Au/Pt
Siemens	2,2	80	–	Ni	Ag

Per l'elettrolita sono state proposte due soluzioni. La prima prevede un riciclo della soluzione di potassio idrossido; ciò consente di controllare i problemi di concentrazione della soluzione e della sua carbonatazione, ma pone problemi nella scelta dei materiali per l'elevato potere corrosivo della soluzione alcalina. La seconda soluzione prevede che l'elettrolita impregni una matrice porosa (in genere di asbesto). Naturalmente in questo caso è necessario utilizzare ossigeno puro come gas catodico per annullare la formazione di carbonati.

Elettrodi

Le celle AFC possono funzionare in varie condizioni operative di pressione e temperatura come indicato nella **tab. 5**.

Gli elettrodi sono preparati con diversi materiali, in dipendenza dalle condizioni operative della cella. Bacon utilizzò Ni poroso per l'anodo e NiO per il catodo, in quanto intendeva realizzare un dispositivo poco costoso e, quindi, escludeva l'impiego del platino.

Gli elettrodi porosi sono preparati prevalentemente con due tecniche. La prima prevede la sinterizzazione di polveri di diversa granulometria, in modo da creare una porosità controllata. Una maggiore porosità della superficie in contatto con l'elettrolita consente una parziale penetrazione della soluzione nella struttura elettronica, mentre la porosità è maggiore dalla parte del gas.

La seconda tecnica prevede l'uso del metodo Raney, che consiste nel mescolare il metallo attivo con un secondo metallo inerte (per esempio, Al) senza che però si arrivi a una alligazione dei due metalli. Il metallo inerte viene rimosso solubilizzandolo con una soluzione corrosiva, per esempio una soluzione alcalina. Ne risulta una porosità estremamente fine del catalizzatore.

Attualmente si tende a usare metalli supportati su carbonio mescolati con un polimero (PTFE) che agisce da legante. La miscela viene passata attraverso rulli e depositata su un materiale di supporto, per esempio, una rete di nichel. Lo sviluppo di questa tecnologia è oggi quasi del tutto abbandonato.

Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)

Oltre alle celle a combustibile AFC anche le celle a combustibile ad acido fosforico funzionano a una temperatura intermedia (circa 200 °C) alla quale il calore cogenerato può essere utilizzato per riscaldamento, se non per cicli ibridi integrati. Rispetto alle celle a combustibile funzionanti a temperature più elevate, come le MCFC e le SOFC, le celle PAFC hanno raggiunto un maggiore sviluppo tecnologico. Esistono oggi, soprattutto negli Stati Uniti, centinaia di sistemi PAFC di tipo cogenerativo, dotati di una potenza intorno a 200 kW e installati in basi militari, ospedali, centri commerciali, complessi industriali.

Un'attività pionieristica nello sviluppo della tecnologia PAFC è stata svolta a metà degli anni Settanta da International Fuel Cell (Stati Uniti), che in seguito ha originato per spin-off ONSI Corporation, attualmente il principale produttore mondiale di sistemi PAFC.

Sviluppo della tecnologia

Nella **fig. 12** è riportato lo schema di principio di una cella a combustibile PAFC.

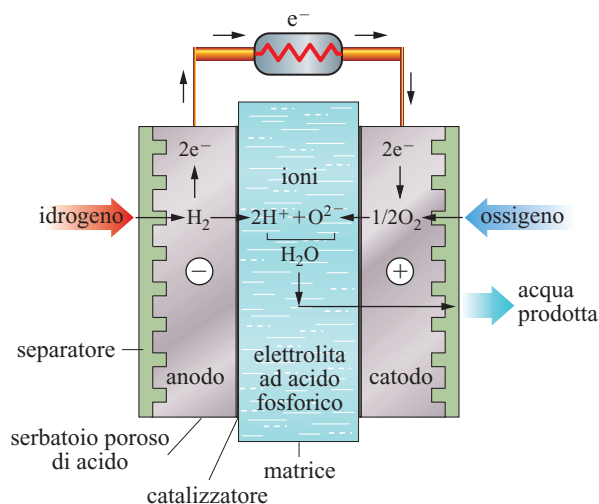



fig. 12. Schema di principio di una cella a combustibile PAFC.

All'anodo avviene la reazione $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$; al catodo l'ossigeno contenuto nel comburente, di solito aria, acquista quattro elettroni e forma acqua con i protoni trasportati dell'elettrolita secondo la reazione $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$.

Nelle celle ad acido fosforico il meccanismo è lo stesso di quello delle celle PEMFC e l'elettrolita svolge la funzione di trasportatore di protoni.

In questo caso l'elettrolita è costituito da acido fosforico, un acido inorganico dotato di buona stabilità termica, chimica ed elettrochimica, poco volatile al di sotto di 150 °C (la temperatura di funzionamento delle PAFC è intorno a 200 °C).

L'elettrolita è contenuto in una matrice porosa di materiale inerte (carburo di silicio tenuto insieme da una matrice di PTFE). Lo spessore della matrice è complessivamente di 0,1-0,2 mm, idoneo per dare stabilità meccanica alla cella e impedire il passaggio dei gas da uno scompartimento elettrodico a quello opposto e abbastanza sottile da ridurre le perdite ohmiche.

Una caratteristica negativa dell'acido fosforico è il suo punto di solidificazione, pari a 42 °C, che crea qualche problema a causa delle tensioni termomeccaniche che si possono sviluppare durante le fermate e gli avviamenti delle celle. Per questo motivo i sistemi PAFC sono di solito tenuti al di sopra di 42 °C dopo l'avviamento.

Nonostante la bassa tensione di vapore dell'acido fosforico si verificano comunque delle perdite di elettrolita dopo lunghi periodi di funzionamento e in dipendenza delle condizioni operative: alta densità di corrente e alto flusso dei gas (con conseguente effetto di trascinamento). Si rende quindi, necessario aggiungere acido fosforico alla cella durante il funzionamento.

La tecnologia è complessivamente ben sviluppata e affidabile e la durata dei dispositivi ha raggiunto le 40.000 ore di funzionamento.

Elettrodi

I primi elettrodi utilizzati per le celle PAFC, come anche quelli per le PEMFC, erano costituiti da nero di platino legato con PTFE; in seguito sono stati sostituiti da platino supportato su carbonio legato con PTFE. Con lo sviluppo della tecnologia la quantità di platino nell'elettrodo è passata da circa 9 mg/cm^2 a 0,1 mg/cm^2 per l'anodo e 0,50 mg/cm^2 per il catodo, con evidente vantaggio per i costi. Il catalizzatore supportato su carbonio è legato con PTFE ed è steso su foglio di carbonio poroso che svolge la funzione di struttura di sostegno e di collettore di corrente.

I catalizzatori anodici e catodici, pur essendo a base di platino, sono meno soggetti di quelli delle PEMFC all'avvelenamento da monossido di carbonio, grazie a una temperatura di funzionamento più elevata (190-200 °C), alla quale sono tollerate concentrazioni di questo gas sino all'1%.

La presenza di zolfo è tollerata sino a 50 ppm. L'effetto di riduzione delle proprietà catalitiche dell'anodo è reversibile e, comunque, può essere annullato aumentando la temperatura di funzionamento o mediante polarizzazione.

Prestazioni

Gli stack PAFC hanno struttura simile a quelli PEMFC. I piatti di interconnessione sono normalmente realizzati in grafite lavorata al tornio. Nuovi metodi di preparazione prevedono strutture multistrato, con una parte centrale impermeabile per separare i gas di due celle adiacenti e strati porosi nelle parti esterne per facilitare il contatto tra i gas reagenti e gli elettrodi.

A causa di una temperatura di funzionamento relativamente elevata è necessario prevedere sistemi di raffreddamento ad aria o ad acqua. Si utilizzano a questo scopo speciali piatti di raffreddamento collocati nello stack tra i piatti di interconnessione.

La densità di corrente raggiunge valori intorno a 150-400 mA/cm^2. Quando si opera a pressione atmosferica si raggiungono tensioni di 600-800 mV, simili a quelle delle PEMFC. Le perdite per polarizzazione più rilevanti si hanno al catodo e sono maggiori se si alimenta con aria piuttosto che con ossigeno. Le perdite ohmiche sono in genere piuttosto piccole.

La pressione operativa è compresa tra 1 e 10 bar. L'aumento della pressione è utile non solo perché determina un aumento delle prestazioni, secondo la legge di Nernst, ma anche perché riduce le perdite per polarizzazione.

La temperatura operativa può variare tra 180 e 250 °C. Come già ricordato, un aumento di temperatura riduce la tensione a circuito aperto del sistema ma migliora le prestazioni, in quanto riduce le perdite per attivazione, le perdite ohmiche e le perdite per concentrazione. Un innalzamento della temperatura aumenta la tolleranza del catalizzatore anodico all'avvelenamento da monossido di carbonio.

Recenti sviluppi

Tra le maggiori imprese che hanno sviluppato sistemi PAFC si deve citare ONSI Corporation (Stati Uniti) che ha realizzato un sistema da 200 kW denominato PC25, molto diffuso soprattutto nel mercato americano. L'elevato numero di impianti dimostrativi installati rende disponibile una quantità di dati operativi veramente notevole.

Sono stati installati oltre un centinaio di impianti di potenza compresa tra 50 e 200 kW e un record è stato raggiunto con un grande impianto da 11 MW gestito da Tokyo Electric Power Company.

Tra le imprese giapponesi quelle che hanno maggiormente sviluppato sistemi PAFC sono Fuji Electric, Toshiba e Mitsubishi Electric.

La tecnologia PAFC, come già ricordato, si può considerare affidabile e ormai matura. Per poter competere sul mercato è però necessario che il costo di questi dispositivi venga ridotto dagli attuali 3.000 $/kW ad almeno 1.500 $/kW.

5.5.5 Celle a combustibile funzionanti a media e alta temperatura

Sia le celle a combustibile a carbonati fusi sia quelle a ossidi solidi sono dispositivi che lavorano ad alta temperatura, a 600-700 °C le prime e tradizionalmente a 900-1.000 °C le seconde. La loro origine sembra avere radici comuni che si possono far risalire agli anni Trenta con gli studi svolti da E. Baur e H. Preis in Svizzera per realizzare elettroliti a ossidi solidi. Questi studi iniziali misero in evidenza problemi dovuti alla scarsa conducibilità elettrica e a reazioni indesiderate con vari gas, incluso il monossido di carbonio. La ricerca di elettroliti in grado di funzionare ad alta temperatura sembrò concludersi alla fine degli anni Cinquanta con il lavoro dei due scienziati olandesi G.H.J. Broers e A.A. Ketelaar che giunsero alla conclusione che le limitazioni proprie di questi elettroliti erano tali da non consentire progressi significativi nel breve termine. Essi decisero di dedicarsi invece a elettroliti basati su carbonati fusi, realizzando negli anni Sessanta una cella che funzionò per sei mesi e che usava una miscela di carbonati di litio e sodio o di litio e potassio che impregnavano un disco poroso di ossido di magnesio. Nello stesso periodo Bacon lavorava a un sistema costituito da due elettrodi posti a contatto con carbonati fusi liberi, cioè non confinati in una matrice porosa.

Una svolta nella tecnologia delle celle a carbonati fusi si realizzò alla fine degli anni Sessanta quando l'esercito statunitense decise di valutare alcuni dispositivi preparati da Texas Instruments che avevano potenza compresa tra 100 e 1.000 W e che misero in evidenza prestazioni e potenzialità interessanti.

Il filone basato sullo sviluppo di elettroliti solidi non si esaurì con le conclusioni di Broers e Ketelaar ma proseguì presso Westinghouse che riuscì a sviluppare nei primi anni Sessanta una cella a ossidi solidi che usava come elettroliti ossidi misti di zirconio e calcio. Più recentemente l'aumento dei prezzi dell'energia e i progressi significativi nella tecnologia dei materiali ceramici hanno dato un nuovo impulso alla ricerca sulle celle a combustibile a ossidi solidi.

L'interesse per queste due filiere risiede nel fatto che l'elevata temperatura di funzionamento consente vantaggi nell'utilizzazione dei combustibili. Nei due casi il monossido di carbonio non è più un veleno per i catalizzatori anodici ma può essere ossidato a biossido di carbonio all'interno della cella. L'intero sistema di processamento del combustibile è più flessibile e l'elevata entalpia residua consente di pensare alla realizzazione di sistemi ibridi cella a combustibile/turbina a gas che lasciano intravedere la possibilità di sistemi di generazione elettrica a elevata efficienza.

Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

Sviluppo della tecnologia

L'elettrolita è costituito da una miscela di carbonati, di solito di litio e di potassio, che trasporta l'ossigeno dal compartimento catodico a quello anodico. Il trasporto dell'ossigeno dal catodo all'anodo avviene sotto forma di ione carbonato.

Lo schema di funzionamento è riportato nella **fig. 13**.

Al catodo avviene la reazione: $1/2O_2+CO_2+2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$; è quindi necessario che il compartimento catodico sia alimentato con biossido di carbonio oltre che con ossigeno. All'anodo lo ione carbonato cede ossigeno che reagisce con l'idrogeno secondo la reazione: $H_2+CO_3^{2-} \rightarrow CO_2+H_2O+2e^-$.

Rispetto alle altre celle a combustibile si ha l'importante differenza che è necessario fornire biossido di carbonio per far funzionare il sistema. Normalmente il biossido di carbonio prodotto all'anodo viene riciclato al compartimento catodico. Per fare ciò i gas anodici esausti vengono inviati a un post-bruciatore che li trasforma in acqua e biossido di carbonio. Quest'ultimo viene aggiunto a una corrente di aria e inviato al catodo. Se si segue questa procedura il calore prodotto dalla cella a combustibile e dal post-bruciatore viene utilizzato per preriscaldare i gas da inviare in cella. In alternativa il biossido di carbonio contenuto nei gas esausti anodici può essere separato per mezzo di un separatore a membrana e

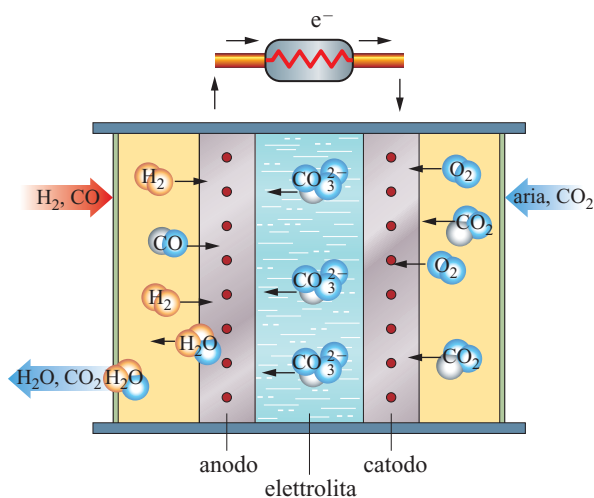



fig. 13. Schema di principio di una cella a combustibile MCFC.

riciclato al catodo. Allo stesso modo una qualunque corrente gassosa proveniente da un processo termico può essere utilizzata a questo scopo.

La temperatura di funzionamento di una cella a combustibile a carbonati fusi è intorno a 600-700 °C, la pressione è intorno a qualche bar, la densità di potenza raggiunge valori intorno a 1 kW/m^2.

Come già accennato, i sistemi MCFC sono tipicamente di tipo cogenerativo per l'elevato livello termico del calore prodotto. La tecnologia ha raggiunto un grado di sviluppo notevole ed esistono numerosi sistemi con potenza di 250 kW$_e$ e oltre in fase dimostrativa a livello mondiale. La durata di funzionamento è accreditata sino a circa 20.000 ore e l'obiettivo di 40.000 ore è ritenuto raggiungibile.

Elettrodi ed elettrolita

L'elettrolita comunemente utilizzato è costituito da una miscela di carbonato di litio e carbonato di potassio, nel rapporto ponderale di 60/40, contenuta all'interno di una matrice porosa di γ-alluminato di litio (γ-$LiAlO_2$).

La matrice e l'elettrolita hanno una grande importanza in quanto contribuiscono (per circa il 70%) alle perdite ohmiche della cella (Yuh *et al.*, 1992). Per ridurle è necessario diminuire lo spessore della matrice a valori intorno a 0,2-0,5 mm; bisogna però realizzare un difficile equilibrio in quanto la stabilità a lungo termine del componente diminuisce con la riduzione dello spessore. Oggi le matrici sono prodotte essenzialmente mediante colaggio su nastro, come anche gli elettrodi, e raggiungono dimensioni intorno a 1 m^2.

L'anodo è costituito da una struttura porosa di nichel alligato con cromo oppure con alluminio. Lo spessore è in genere di 0,4-0,8 mm e la porosità varia dal 55 al 75%. Il secondo elemento, cromo o alluminio (10-20%), è aggiunto per ridurre la tendenza dei granuli del materiale anodico a sinterizzare (aumentando le dimensioni dei pori) e per aumentare la resistenza dell'elettrodo alla deformazione per scorrimento ad alta temperatura.

Il catodo è realizzato in ossido di nichel. Lo spessore e la porosità sono analoghi a quelli dell'anodo. Un problema importante per la durata della cella è legato alla solubilità del materiale catodico, sia pur piccola, nell'elettrolita fuso. Gli ioni Ni^+ che si formano al catodo tendono a migrare attraverso l'elettrolita verso l'anodo dove possono ridursi a nichel metallico e danneggiare l'elettrodo. Per minimizzare la dissoluzione del catodo sono state proposte diverse soluzioni quali: l'aggiunta ai carbonati di ossidi di terre alcaline (per esempio, SrO, CaO e BaO); la riduzione della pressione parziale del CO_2 al catodo; l'utilizzazione di spessori non troppo sottili della matrice elettrolitica per aumentare il percorso dal catodo all'anodo.

Utilizzando tutti questi accorgimenti è possibile aumentare la vita dei componenti di cella e superare le 20.000 ore di funzionamento.

Stack

I piatti bipolari sono realizzati con fogli sottili di acciaio. La superficie a contatto con la parte anodica della cella è rivestita con uno strato sottile di nichel che è stabile nelle condizioni riducenti esistenti all'anodo. La configurazione è preferenzialmente del tipo con collettore (manifold) esterno, costituita cioè da piatti di interconnessione e celle che hanno la stessa superficie e mostrano in sezione le fenditure per il passaggio dei gas come mostrato schematicamente nella **fig. 14**.

Alimentazione dei gas

I sistemi MCFC, come anche quelli SOFC, lavorano a una temperatura abbastanza alta da consentire il

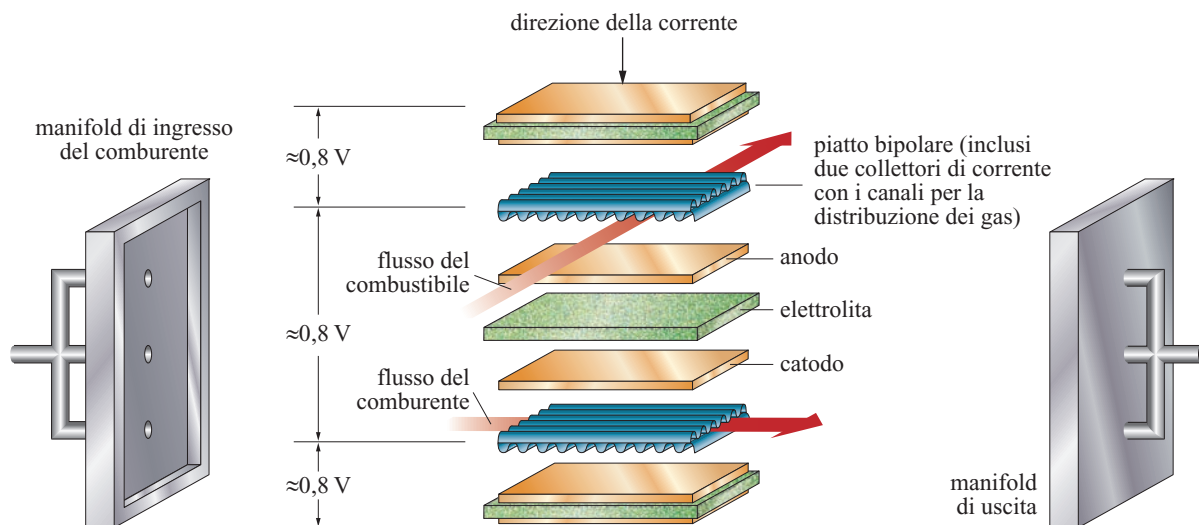



fig. 14. Schema di uno stack MCFC con manifold esterno.

reforming interno del gas naturale. In realtà è necessario distinguerne due tipi: reforming interno indiretto (IIR, Indirect Internal Reforming) e reforming interno diretto (DIR, Direct Internal Reforming).

Nel primo caso il gas viene trasformato in un reformer posizionato all'interno dello stack, a stretto contatto termico con i piatti di interconnessione. Nel caso del DIR il gas viene invece sottoposto a reforming direttamente nel compartimento anodico della cella a combustibile. La prima soluzione è di solito utilizzata per i sistemi MCFC. In questo caso il reformer è costituito da speciali strutture simili a piatti di interconnessione interposti a intervalli prefissati tra i veri piatti di interconnessione dello stack. Lo scopo di questa struttura è quello di utilizzare al meglio il calore generato dalle reazioni elettrochimiche della cella per sostenere il reforming del combustibile (in genere steam reforming).

La soluzione del DIR è proposta per i sistemi SOFC che hanno una temperatura operativa più alta di quella dei sistemi MCFC. Il gas viene sottoposto a una fase di prereforming che elimina gli idrocarburi con $C>1$ prima di essere inviato al reforming interno, in modo da evitare la formazione di depositi carboniosi sull'anodo.

I sistemi DIR-MCFC richiedono che il catalizzatore per il reforming sia depositato sul piatto di interconnessione molto vicino al compartimento anodico in modo da ottenere cinetiche di conversione sufficientemente elevate (Dicks, 1998) anche alla temperatura operativa di circa 650 °C.

Recenti sviluppi

La tecnologia MCFC è stata sviluppata soprattutto negli Stati Uniti a opera di FCE (Fuel Cell Energy, ex Energy Research Corporation).

In Giappone gli attori principali sono IHI (Ishikawajima Harima Industries), Hitachi e Mitsubishi Electric Corporation.

In Europa la MTU (Motoren und Turbinen Union, Germania), del Gruppo Daimler-Chrysler, ha sviluppato un prototipo denominato HotModule basato su stack prodotto da Fuel Cell Energy e Ansaldo Fuel Cell (Italia).

Se ci si limita al caso di FCE, numerose unità da 250 kW_e (DFC 300) sono ormai in fase di commercializzazione per applicazioni nell'industria, nel settore delle telecomunicazioni, in grandi edifici (ospedali, alberghi, ecc.). L'esperienza acquisita con il modello DFC 300 è ormai molto ampia essendo stati prodotti oltre 7.000 MWh nel corso di numerose prove condotte in installazioni localizzate negli Stati Uniti, in Giappone e in Europa. FCE intende sperimentare anche unità con taglia da 1.000 kW_e (DFC 1.500) e 2.000 kW_e (DFC 3.000). Questi impianti saranno i più grandi disponibili sul mercato e si ritiene che, proprio grazie a un fattore di scala, potranno contribuire a quell'abbattimento dei costi di produzione richiesti dal mercato per l'affermazione di questa tecnologia.

La tecnologia MCFC è ritenuta sufficientemente sviluppata. Per una commercializzazione del prodotto è necessario realizzare una riduzione dei costi sino al livello di 1.500 $/kW per rendere competitivi questi dispositivi.

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Sviluppo della tecnologia

Una cella a combustibile SOFC è un dispositivo interamente allo stato solido costituito da strati ceramici funzionalmente dedicati al trasporto selettivo delle specie cariche (ione ossigeno) da parte dell'elettrolita e alle reazioni di ossidazione del combustibile all'anodo e di riduzione dell'ossigeno al catodo.

Lo schema del funzionamento è riportato in **fig. 15**.

Al catodo avviene la reazione: $O_2+4e^- \rightarrow 2O^{2-}$; lo ione ossigeno viene trasportato dall'elettrolita all'anodo dove reagisce con l'idrogeno secondo la reazione: $2H_2+2O^{2-} \rightarrow 2H_2O+4e^-$.

Come si può osservare manca una fase liquida che è, in genere, l'elettrolita e che è presente in tutti gli altri tipi di celle a combustibile comprese le PEMFC, nelle quali il vero elettrolita è l'acqua contenuta nella membrana polimerica e che non potrebbero funzionare senza di essa. Tale caratteristica struttura allo stato solido costituisce il vero elemento distintivo delle SOFC e ne determina, come si vedrà in seguito, vantaggi e svantaggi.

Per assicurare la funzionalità della SOFC è necessario che i suoi componenti (elettrolita, anodo e catodo) siano collegati solidalmente tra di loro in modo da realizzare un buon contatto elettrico. Non si può pensare a questi componenti come elementi separati, collegati

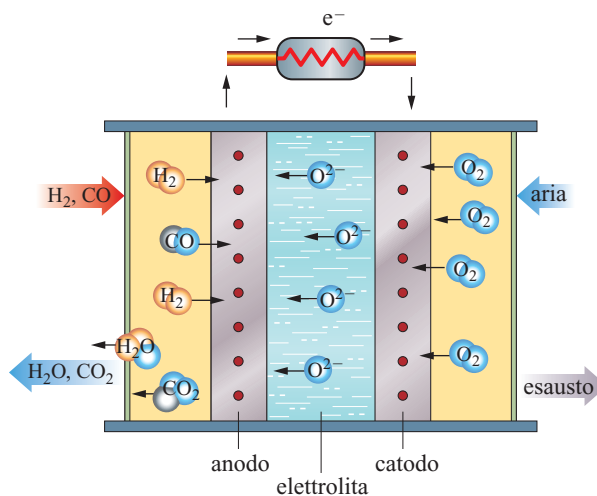



fig. 15. Schema di principio di una cella a combustibile SOFC.

elettricamente da un elettrolita liquido come avviene nel caso delle MCFC o delle PAFC o delle AFC. Allo stesso tempo questa struttura a multistrato deve sopportare le possibili tensioni termomeccaniche durante l'avviamento e la fermata. Quest'ultima necessità pone severi vincoli alla scelta dei materiali costituenti il catodo, l'anodo e l'elettrolita. La struttura deve, inoltre, essere collegata alle strutture di raccolta della corrente e di distribuzione dei gas, costituite dai piatti di interconnessione che formano lo stack.

Un altro vincolo, questa volta di tipo funzionale, è che i materiali dei componenti abbiano le proprietà richieste per un funzionamento soddisfacente del dispositivo e cioè adeguate cinetiche elettrodiche per il comburente al catodo e per il combustibile all'anodo e una sufficiente velocità di trasporto della specie carica attraverso l'elettrolita.

L'individuazione e la disponibilità di materiali in grado di soddisfare queste esigenze hanno richiesto un forte sviluppo dello studio dei materiali ceramici parallelamente allo sviluppo dei dispositivi. Questa ricerca è tuttora in corso.

I dispositivi SOFC oggi maggiormente sviluppati utilizzano ossidi di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio (YSZ, Yttria Stabilized Zirconia) come elettrolita, perovskiti come materiale per il catodo e cermet del tipo NiO/YSZ per l'anodo. Le temperature di lavoro sono comprese tra 700 e 1.000 °C a seconda del tipo di dispositivo. Le densità di potenza ottenibili sono comprese tra qualche kW/m^2 e circa 10 kW/m^2.

I sistemi più evoluti sono caratterizzati da una geometria di cella tubolare o planare. I primi hanno potenze che vanno da qualche kW a 300 kW, mentre quelli planari hanno potenze ancora dell'ordine dei kW.

Le durate di funzionamento sinora acquisite sono di oltre 20.000 ore per i dispositivi con SOFC a geometria tubolare e da 3.000-4.000 ore sino a 7.000-8.000 ore di funzionamento per quelli a geometria planare.

Elettrodi ed elettrolita

In una fase iniziale intorno agli anni Settanta i materiali per la fabbricazione degli elettroliti e degli elettrodi dovevano essere in gran parte sintetizzati dagli sviluppatori dei sistemi. In seguito, la crescita delle attività di ricerca e del numero di istituzioni coinvolte ha determinato la nascita di attività parallele per la produzione di polveri e formulazioni di polveri dedicate allo sviluppo di questa tecnologia.

Sono ancora valide formulazioni classiche del tipo: per l'elettrolita, ossido di zirconio totalmente stabilizzato con ittrio (YSZ, 8 molare in ossido di ittrio) avente conducibilità ionica per lo ione ossigeno pari a 0,02 S cm^{-1} a 800 °C e circa 0,1 S cm^{-1} a 1.000 °C; per l'anodo, cermet NiO/YSZ nel rapporto ponderale di 70/30; per il catodo, manganito di lantanio drogato con stronzio (LSM, Lanthanum Strontium doped Manganite) con percentuale di drogaggio intorno a 0,2-0,3 ($La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$).

La ricerca sui materiali ha studiato nuove composizioni elettrolitiche a base di ossidi di Bi_2O_3, CeO_2, Ta_2O_5 con lo scopo di abbassare la temperatura di conduzione ionica (Clark *et al.*, 1997).

Nel caso dei materiali anodici l'attenzione si è spostata su nuove formulazioni (per esempio, NiO/GdC) contenenti come partner ceramico GDC (Gadolinia Doped Ceria) con lo scopo di catalizzare l'ossidazione del combustibile in condizioni diverse (ossidazione diretta del metano) da quelle della formulazione a base di NiO/YSZ.

Per quanto riguarda i materiali catodici l'attenzione si è spostata su perovskiti in grado di esibire proprietà di conducibilità mista ionico-elettronica anche a temperature di 500-800 °C, sensibilmente inferiori a quelle alle quali funziona in modo ottimale il materiale LSM. Si tratta di perovskiti costituite da ferriti-cobaltiti di lantanio e stronzio (LSFC, Lanthanum and Strontium Ferrites-Cobaltites).

In genere la tendenza è quella di abbassare la temperatura di funzionamento della SOFC classica (950-1.000 °C) a valori di 600-800 °C, prossimi a quelli di una MCFC.

Da un punto di vista della configurazione della cella sono state proposte e realizzate strutture del tipo a elettrolita supportante (*electrolyte supported*) e del tipo a elettrodo supportante (*electrode supported*).

Le prime sono caratterizzate da una struttura del tipo anodo/elettrolita/catodo; l'elemento strutturale è rappresentato dall'elettrolita che ha uno spessore di circa 160-180 μm; sull'elettrolita sono realizzati gli elettrodi con spessore di circa 40 μm ciascuno. Per la fabbricazione dell'elettrolita la tecnica di formatura più usata è il colaggio su nastro; per la deposizione degli elettrodi si può fare ricorso a tecniche di serigrafia o spruzzamento di sospensioni.

Le SOFC electrode supported (quasi sempre *anode supported*) hanno una struttura del tipo supporto poroso/anodo/elettrolita/catodo; il supporto poroso ha uno spessore di 0,6-1 mm e, realizzato di solito mediante colaggio su nastro, è costituito dal cermet anodico NiO/YSZ; l'anodo funzionale ha uno spessore intorno a 40 μm e deve essere realizzato sul supporto poroso mediante serigrafia o mediante filtraggio sotto vuoto di sospensioni di polveri; l'elettrolita ha uno spessore estremamente sottile (10-20 μm) perché deve assicurare una buona conducibilità ionica anche a temperature non troppo elevate (700-800 °C), è costituito di solito da YSZ e viene depositato insieme allo strato funzionale anodico o mediante serigrafia o mediante filtraggio sotto vuoto di sospensioni; lo strato anodico funzionale e lo strato elettrolitico di solito vengono cosinterizzati; il catodo infine è normalmente costituito da LSM o da LSFC ed è depositato mediante serigrafia o tramite spruzzamento di sospensioni.

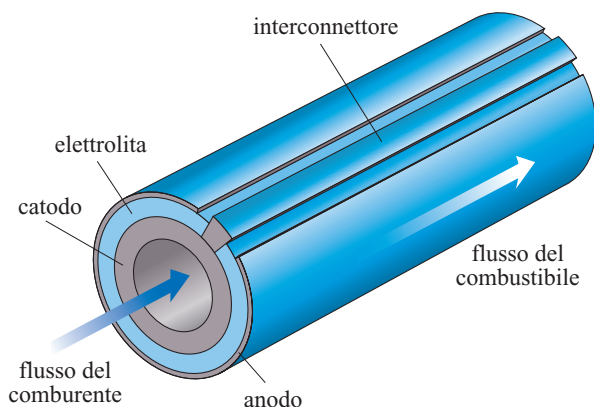



fig. 16. Rappresentazione schematica di una SOFC tubolare (Siemens-Westinghouse).

Una struttura che ha suscitato un forte interesse è quella tubolare (Steele, 1994) realizzata da Siemens-Westinghouse (**fig. 16**).

Come mostrato in fig. 16, la struttura è costituita da tre elementi tubolari concentrici. L'elemento più interno è il catodo poroso, realizzato mediante estrusione del materiale perovskitico LSM. L'elemento intermedio è costituito dall'elettrolita in YSZ, realizzato con tecniche di deposizione da fase vapore del tipo CVD (Chemical Vapour Deposition). L'elemento esterno è realizzato in cermet di NiO/YSZ mediante tecniche di rivestimento da sospensioni ceramiche.

Configurazione e geometria dello stack

Da quanto detto si comprende che la configurazione e la geometria dello stack dipendono dalla geometria della cella. Nel caso di SOFC planari, sia del tipo electrolyte supported sia del tipo electrode supported, lo stack è costituito da piatti di interconnessione che svolgono la funzione di distribuire i gas (anodici e catodici) e di raccogliere la corrente generata. Nella **fig. 17** è riportato lo schema di uno stack per SOFC planari a forma quadrata proposto da Ceramic Fuel Cell (Austria). Si tratta di uno stack con alimentazione dei gas con manifold esterno, come nel caso già descritto per le MCFC.

Nella **fig. 18** si riporta lo schema di uno stack per SOFC planari a forma circolare proposto da Sulzer. Questo schema prevede una alimentazione radiale del combustibile (dall'interno verso l'esterno della SOFC) e una alimentazione dell'aria in equicorrente al combustibile con preriscaldamento nella struttura dei piatti bipolare.

Una differenza sostanziale negli stack per SOFC electrolyte supported e per SOFC anode supported sta nella diversa temperatura di funzionamento che impone soluzioni diverse per i materiali. Nel primo caso la temperatura operativa è intorno a 950-1.000 °C ed è perciò necessario utilizzare materiali in grado di operare a questa temperatura e di resistere alle condizioni corrosive dei gas anodici e catodici. I materiali proposti sono particolari perovskiti ceramiche, per esempio le cobaltiti di lantanio, o particolari leghe metallo-ceramiche come le ODS (Oxide Strengthened Alloys). Oltre a una buona resistenza alle alte temperature e alle condizioni corrosive dei gas, questi materiali hanno coefficienti di espansione termica abbastanza simili a quelli dei materiali ceramici della cella.

Nel caso di SOFC funzionanti a temperatura intermedia (sino a 800 °C) sono stati proposti acciai inossidabili a composizione ferro-cromo che hanno coefficienti di espansione termica prossimi a quelli delle SOFC.

La sigillatura anodo/piatto di interconnessione viene ottenuta tramite l'impiego di materiali costituiti da fibre

fig. 17. Rappresentazione schematica di uno stack per SOFC planari a sezione quadrata (Ceramic Fuel Cells).

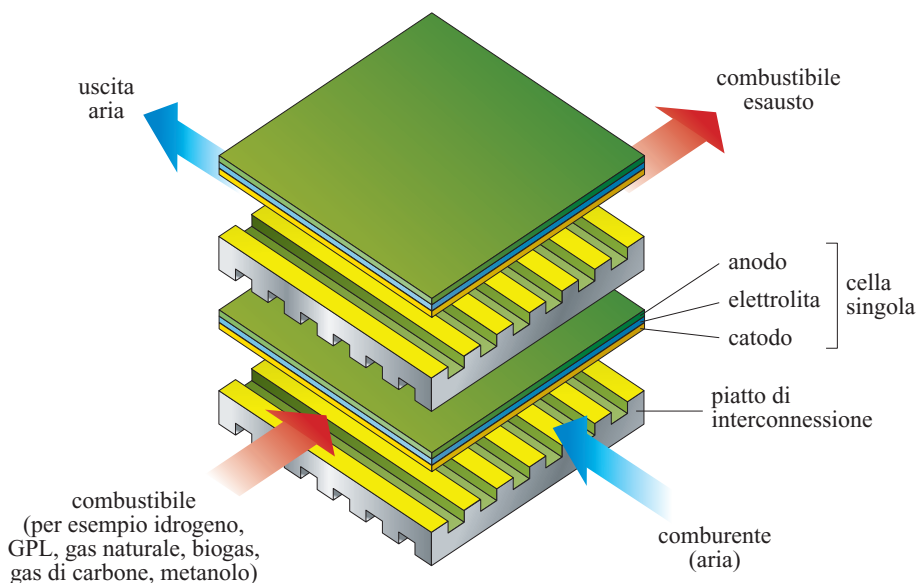
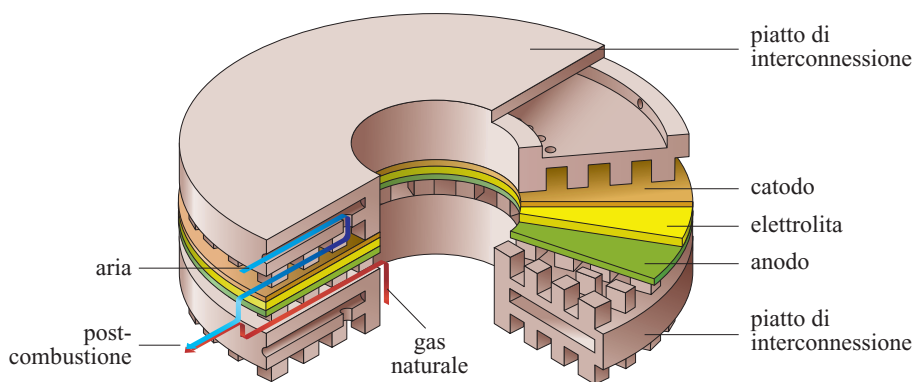



fig. 18. Schema dello stack Sulzer per SOFC planari a forma circolare.

ceramiche o da composizioni mica-fibra ceramica. In alternativa possono essere usati sigillanti permanenti vetro-ceramici con basso punto di transizione vetrosa in modo da acquisire proprietà plastiche durante l'avviamento e la fermata delle celle e quindi adattarsi alle variazioni di dimensioni tra piatti di interconnessione e SOFC.

Nel caso delle SOFC tubolari le problematiche di stack sono completamente diverse. Nella **fig. 19** è riportato lo schema di alimentazione dei gas di una unità base. La SOFC ha una forma tubolare chiusa a una estremità e fissata all'altra estremità a una piastra di sostegno. L'aria è alimentata all'interno della SOFC con un secondo tubo di diametro inferiore. Il combustibile lambisce la superficie esterna della SOFC. Questa configurazione, nota come configurazione a baionetta (*tube in tube*), è tipica degli scambiatori ceramici e la soluzione di fissare l'elemento tubolare a una sola estremità ha lo scopo di evitare tensioni termomeccaniche dovute alle variazioni di temperatura. Il collegamento di più SOFC in serie è mostrato nello schema di **fig. 20**, nella quale è riportato un tipico percorso di un elettrone dall'anodo di una cella al catodo della successiva. Un connettore in feltro di nichel stabilisce il collegamento elettrico in serie tra il catodo di una cella e l'anodo della successiva. Più SOFC tubolari possono essere collegate in serie a costituire un modulo con determinate caratteristiche di tensione e corrente. Più moduli possono essere collegati tra loro per ottenere unità con la potenza richiesta.

Il vantaggio di questa configurazione di SOFC tubolari è che, in pratica, è abolita la parte di stack che nelle SOFC planari deve assicurare la distribuzione dei gas anodici e catodici, con una ovvia semplificazione del sistema.

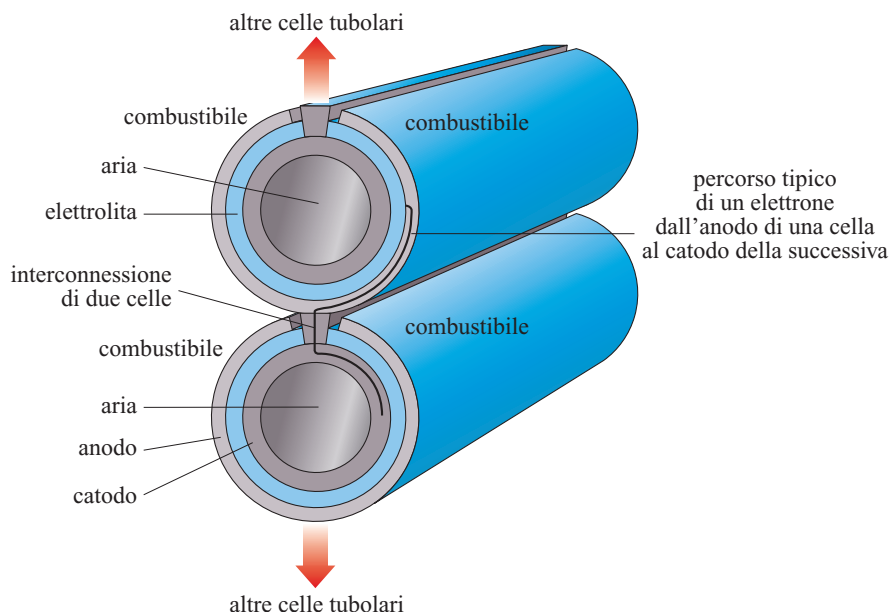
fig. 19. Alimentazione dei gas a una SOFC tubolare.

Recenti sviluppi

La tecnologia SOFC tubolare è stata sviluppata soprattutto da Siemens-Westinghouse che ha realizzato impianti cogenerativi con potenza di 250 kW$_e$. Queste unità raggiungono un'efficienza elettrica del 47% e un'efficienza complessiva (energia elettrica+calore) dell'85%. Sviluppi recenti della tecnologia tubolare hanno lo scopo di ridurre i costi e migliorare le prestazioni; essi riguardano: le variazioni della geometria dell'elemento tubolare (tubo appiattito anziché a sezione circolare) per una migliore utilizzazione del gas; la deposizione dello strato sottile di elettrolita con tecniche di *plasma-spraying*, in sostituzione della più costosa CVD; la sostituzione del feltro di nichel con nichel metallico, meno costoso, per il collegamento elettrico anodo-catodo.

Nel settore della microgenerazione distribuita, FCT (Fuel Cell Technology, California) ha allestito un prototipo da 5 kW$_e$ che utilizza SOFC tubolari prodotte da Siemens-Westinghouse.

Sempre nel settore della microgenerazione distribuita con potenza da 1 a 5 kW$_e$ sono in allestimento anche prototipi con SOFC planari da parte di sviluppatori quali Topsøe (Danimarca) e Ceramic Fuel Cell (Austria).

fig. 20. Collegamento in serie di due SOFC tubolari.

La tendenza principale della tecnologia è comunque rappresentata dall'abbassamento della temperatura di lavoro per la diminuzione degli stress termici e dal possibile parallelo abbassamento dei costi dovuto all'utilizzo più frequente di materiali metallici in sostituzione dei ceramici o di leghe metalliche sofisticate per l'hardware dello stack (interconnessioni, piatti).

Cicli ibridi

Se la pressione operativa di un sistema SOFC viene aumentata ne risulta un aumento della tensione che determina prestazioni più elevate (v. par. 5.5.2). Per esempio un incremento della pressione a 3 bar aumenta del 10% l'energia prodotta dal sistema. Questo miglioramento delle prestazioni può non giustificare da solo il costo di pressurizzazione del sistema. Se invece la pressurizzazione viene utilizzata per realizzare l'integrazione con una turbina a gas, i vantaggi dovuti all'aumento dell'efficienza complessiva giustificano pienamente i maggiori costi. D'altra parte i gas che alimentano una turbina devono essere pressurizzati. Dal momento che il sistema SOFC tubolare opera a 1.000 °C l'entalpia residua è disponibile a elevata temperatura e i gas caldi, se pressurizzati, possono essere utilizzati per alimentare la turbina.

In questo caso il sistema SOFC potrebbe agire da combustore per la turbina e i gas esausti provenienti dalla cella a combustibile potrebbero azionare la turbina e, quindi, il compressore e un generatore elettrico (*bottoming cycle*). Il risultato sarebbe un ciclo di generazione elettrica di elevata efficienza e più semplice di un ciclo con turbina a vapore, nel quale il calore generato viene utilizzato per produrre vapore che aziona la turbina.

Se l'accoppiamento tra SOFC e turbina è realizzato in modo ottimale l'aria pressurizzata di cui necessita la SOFC può essere fornita dal compressore collegato alla turbina a gas.

La maggiore difficoltà per la realizzazione del ciclo ibrido consiste non tanto nella pressurizzazione del sistema di celle a combustibile, che nel caso di MCFC viene realizzato normalmente, quanto nella taglia della turbina a gas e nell'accoppiamento cella a combustibile/turbina.

Le turbine adatte a sistemi da 250-500 kW sono considerate di piccola taglia e comunque quelle esistenti dovrebbero essere modificate per questa applicazione. Per ulteriori informazioni sui cicli ibridi, v. cap. 5.3.

Bibliografia citata

Appleby A.J. (1990) *From Sir William Grove to today, fuel cells and their future*, «Journal of Power Sources», 29, 3-11.

Bevc F. (1997) *Advances in solid oxide fuel cells and integrated power plants*, «Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers», 211, Part A, 359.

Bevers D. *et al.* (1998) *Innovative production procedure for low cost PEMFC electrodes and electrode/membrane structures*, «International Journal of Hydrogen Energy», 23, 57-63.

Bossel U. (2000) *The birth of the fuel cell 1835-1845: including the first publication of the complete correspondence between Christian Friederich Schoenbein, discoverer of the fuel cell effect, and William Robert Grove, inventor of the fuel cell*, Oberrohrdorf (Switzerland), European Fuel Cell Forum.

Clark S.H. *et al.* (1997) *Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells*, «Catalysis Today», 38, 411-423.

Dicks A.L. (1998) *Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells*, «Journal of Power Sources», 71, 111-122.

Giorgi L. *et al.* (1998) *Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer*

electrolyte fuel cells, «Electrochimica Acta», 43, 3675-3680.

GROVE W.R. (1842) *On a gaseous voltaic battery*, «Philosophical Magazine», 21, 417-420.

GROVE W.R. (1843) *On the gas voltaic battery. Experiments made in view to ascertaining the rationale of its action and its application to Eudiometry*, «Philosophical Transactions», 133, 91-112.

GROVE W.R. (1845) *On the gas voltaic battery. Voltaic action of phosphorous, sulphur and hydrocarbons*, «Philosophical Transactions», 135, Part II, 351-361.

GULZOW E. (1996) *Alkaline fuel cell, a critical review*, «Journal of Power Sources», 61, 99.

LARMINIE J., DICKS A. (2000) *Fuel cell systems explained*, Chichester-New York, John Wiley, 17-36; 61-107; 181-189.

LEE C.G. *et al*. (1998) *Characterization of 100 cm^2 class molten carbonate fuel cell with current interruption*, «Journal of the Electrochemical Society», 145, 2747-2751.

LEE S.J. *et al.* (1998) *Effect of Nafion impregnation on performance of PEMFC electrodes*, «Electrochimica Acta», 43, 3693-3701.

STEELE B.C.H. (1994) *State of the art SOFC ceramic materials*, in: *Proceedings of the 1st European Solid Oxide Fuel Cells forum*, Lucerne (Switzerland), 3-7 October.

WAGNER N. *et al.* (1998) *Electrochemical impedance spectra of solid oxide fuel cell and polymer membrane fuel cells*, «Electrochimica Acta», 43, 3785-3793.

WARSHAY M., PROKOPIUS P.R. (1990) *The fuel cell in space yesterday, today and tomorrow*, «Journal of Power Sources», 29, 193-200.

WOOD D.L. *et al.* (1998) *Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells,* «Electrochimica Acta», 43, 3795-3809.

YUH C. *et al.* (1992) *Understanding the carbonate fuel cell resistance issues for performance improvement,* in: *Proceedings of the Department of Energy contractors review meeting on fuel cells*, Morgantown (WV), 14-15 July, 53.

ZAVODZINSKI T.A. *et al.* (1993) *Water uptake and transport through Nafion 117 membranes*, «Journal of the Electrochemical Society», 140, 1041-1047.

FRANCESCO PITTALIS

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

VINCENZO ANTONUCCI

Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto di Tecnologie avanzate per l'energia
Nicola Giordano
Santa Lucia, Messina, Italia

5.6

Nucleare avanzato

5.6.1 Introduzione

L'energia nucleare oggi

Lo sviluppo dell'energia nucleare nel mondo, iniziato negli anni Sessanta del 20° secolo, ha conosciuto periodi di entusiasmo e periodi di ristagno, anche in relazione alle vicende economiche delle fonti energetiche antagoniste, di origine fossile.

Un quadro generale aggiornato agli inizi del 21° secolo mostra che attualmente l'energia nucleare copre il 16% dei consumi mondiali di energia elettrica con più di 435 reattori distribuiti in 31 paesi, per una potenza complessiva di 356.000 MW_e. L'Europa ottiene il 35% di energia elettrica dall'energia nucleare – più che da ogni altra fonte – con un importante contributo per la qualità dell'aria e la conservazione del clima.

Negli Stati Uniti il 20% dell'energia elettrica proviene dall'energia nucleare; l'aumento del fattore di utilizzazione dei reattori nell'ultimo decennio è stato equivalente a 20 nuovi impianti e si ritiene che quasi tutti i 103 impianti commerciali americani faranno richiesta per una estensione ventennale delle loro licenze di esercizio.

Importanti paesi asiatici (Giappone, Cina, India, Corea del Sud) hanno in corso impegnativi programmi nucleari per aumentare la loro indipendenza da forniture estere di energia. Mediante l'energia nucleare il mondo evita oggi, ogni anno, l'emissione di circa 1.800 milioni di t di biossido di carbonio, di 15 milioni di t di biossido di zolfo e di 7 milioni di t di ossidi di azoto.

Trentacinque nuovi impianti nucleari sono in costruzione nel mondo e più paesi hanno annunciato la loro intenzione di cominciare la costruzione di nuovi impianti.

Nonostante questi dati, da diversi anni, a livello globale, vi è stato un sostanziale ristagno dello sviluppo dell'energia nucleare per vari motivi, diversi da paese a paese; tali motivi possono essere di natura economica, di natura sociale (per una opposizione abbastanza diffusa dell'opinione pubblica che ritiene tale energia pericolosa) e di natura organizzativa, in quanto solo le grandi società elettriche possono utilizzare l'energia nucleare in condizioni tali da realizzare economie di scala. A tali difficoltà in questi ultimi anni se ne sono aggiunte altre che riguardano la sistemazione finale dei rifiuti nucleari; per i rifiuti maggiormente radiotossici e a più lunga vita, che necessitano di depositi geologici sicuri per centinaia di migliaia di anni, erano state individuate come soluzioni sicure le formazioni di graniti, di sali e di argille, abbastanza diffuse nel mondo. In pratica, però, il loro reperimento richiede indagini decennali e soprattutto il consenso delle popolazioni locali, che è molto difficile da ottenere. La mancanza di possibilità di chiudere il ciclo del nucleare, dalle miniere di uranio e di torio ai depositi geologici, è un nuovo, inaspettato ostacolo da superare.

Queste considerazioni servono a comprendere l'impostazione delle nuove linee di sviluppo che si stanno adottando per i reattori cosiddetti avanzati. Esse sono state impostate da un gruppo di paesi nuclearizzati per iniziativa degli Stati Uniti, che hanno costituito un comitato internazionale che annovera a oggi, oltre agli Stati Uniti e all'Euratom dell'Unione Europea, nove paesi: Regno Unito, Francia, Canada, Giappone, Corea del Sud, Sudafrica, Argentina, Brasile e Svizzera (DOE/GIF, 2002). Questo comitato, che si è dato il nome di GIF (Generation IV International Forum), si propone lo sviluppo di sistemi nucleari completi di produzione di energia che possano essere progettati, sperimentati e realizzati a livello di prototipo entro il 2030, quando molti reattori tutt'ora in produzione saranno alla fine delle loro licenze operative (**tab. 1**).

Cenni storici e possibili sviluppi

La prima generazione di reattori nucleari del 20° secolo era costituita quasi tutta da prototipi ormai smantellati o in smantellamento (anni Cinquanta e primi

tab. 1. Età media degli impianti nucleari in esercizio in diversi paesi, nel 2002

Paese	Numero di reattori	Età media (anni)
Stati Uniti	104	28
Francia	58	18
Giappone	53	18
Regno Unito	31	29
Germania	19	22
Svezia	11	24
Belgio	7	23
Cina	7	5
Finlandia	4	23

anni Sessanta). La seconda generazione è costituita da reattori per produzione commerciale di energia, essenzialmente ad acqua pressurizzata e bollente (PWR, Pressurized Water Reactor, e BWR, Boiling Water Reactor), ovvero ad acqua leggera (LWR, Light Water Reactor), ad acqua pesante (PHWR, Pressurized Heavy Water Reactor, o CANDU, CANadian Deuterium Uranium), e a gas-grafite tipo AGR (Advanced Gas Reactor), messi in funzione durante gli anni Settanta e Ottanta. La terza generazione è costituita da reattori ad acqua leggera avanzati (anni Novanta e inizio del 2000), mentre una sottogenerazione è contraddistinta dalla sigla III$^+$ e rappresenta la transizione dalla terza alla quarta generazione, comprendendo reattori evolutivi che consentono vantaggi economici entro un breve periodo di sviluppo (seconda decade del 21° secolo, v. par. 5.6.5).

La quarta generazione dovrebbe consentire, a partire dal 2030, di realizzare reattori commerciali che abbiano, sia pure in diversa misura, le seguenti quattro caratteristiche: *a*) essere fortemente economici (basso costo del kWh prodotto); *b*) avere un più alto livello di sicurezza; *c*) produrre una minima quantità di rifiuti radioattivi da sistemare nei depositi; *d*) offrire una maggiore protezione contro rischi di proliferazione di armamenti nucleari e attentati. La successione temporale delle quattro generazioni è illustrata in **fig. 1 A**.

Il GIF ritiene che per una espansione a lungo termine degli impieghi di energia nucleare sia necessario:

- allestire programmi di ricerca e sviluppo per ridurre gli elevati costi di capitale degli impianti e i lunghi tempi di costruzione, che incidono molto sul costo del kWh prodotto;
- allestire programmi di ricerca e sviluppo sul ciclo del combustibile nucleare, privilegiando il ciclo chiuso e la ricerca di nuovi sistemi nucleari per ridurre il volume richiesto per il deposito geologico dei rifiuti radioattivi a lunga vita;
- accrescere la protezione degli impianti nucleari contro eventuali attacchi terroristici e difendere i depositi di plutonio contro il rischio di proliferazione di ordigni nucleari;
- produrre idrogeno per via nucleare da impiegare nel settore dei trasporti mediante celle a combustibile a impatto ambientale nullo; gli impianti nucleari per una produzione massiccia di idrogeno sarebbero anch'essi caratterizzati da emissione zero di carbonio; nel settore dei trasporti si prevede infatti una crescita dei fabbisogni energetici del 2,5% nei primi venti anni del 21° secolo.

I paesi aderenti al GIF hanno concordato di procedere insieme con un programma di sviluppo per i sistemi nucleari della quarta generazione che comprenda i reattori e il loro ciclo del combustibile. Il principale obiettivo individuato è la produzione di energia con sistemi

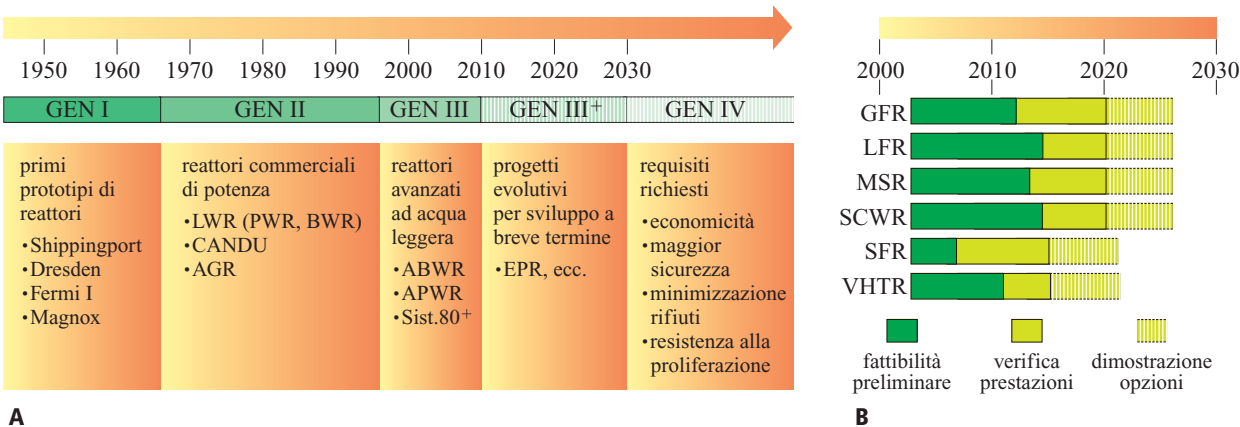



fig. 1. Articolazione temporale delle generazioni di reattori nucleari (A) e delle fasi di sviluppo dei sei sistemi prescelti dal GIF (B).

sostenibili di lunga durata e rispettosi dell'ambiente; pertanto tali sistemi dovranno preliminarmente: *a*) minimizzare la generazione di rifiuti radioattivi di lunga durata, migliorando la protezione della salute pubblica; *b*) presentare nel loro ciclo di vita vantaggi economici rispetto ad altre fonti energetiche; *c*) avere un livello di rischio finanziario non maggiore di quello di altri progetti energetici; *d*) eccellere per quanto riguarda sicurezza e affidabilità; *e*) avere una bassissima probabilità di danneggiamento del nocciolo del reattore; *f*) eliminare la necessità di piani di emergenza esterna alla centrale; *g*) essere tali da rendere molto poco appetibili sia la proliferazione di armamenti nucleari sia gli atti di terrorismo.

Per questo programma, i paesi aderenti al GIF si sono avvalsi di oltre cento esperti per esaminare in letteratura un centinaio di tipologie di reattori e sistemi nucleari di possibile realizzazione; si è pervenuti a una selezione di sei sistemi che, secondo gli esperti, hanno le seguenti caratteristiche: *a*) comportare significativi avanzamenti tecnologici; *b*) rispondere bene alla possibilità di produzione di energia elettrica e di idrogeno, nonché alla gestione degli attinidi; *c*) presentare, nel loro sviluppo, aree di ricerca comuni con possibilità di collaborare nello sviluppo; *d*) soddisfare al meglio le priorità nazionali presentate dai vari paesi del GIF.

I sei sistemi prescelti utilizzano reattori contrassegnati dalle sigle GFR (Gas-cooled Fast Reactor), LFR (Lead-cooled Fast Reactor), MSR (Molten Salt Reactor), SFR (Sodium-cooled Fast Reactor), SCWR (Supercritical Water-cooled Reactor) e VHTR (Very High Temperature Reactor).

Prima di illustrare sinteticamente questi sistemi, commentandone vantaggi e svantaggi, è opportuno accennare alle conclusioni cui sono pervenuti i paesi del GIF relativamente agli studi sui possibili cicli del combustibile nucleare da associare ai diversi reattori proposti. Sono state valutate quattro classi di tali cicli che vanno dal ciclo aperto (*once through*, in cui manca il ritrattamento del combustibile irraggiato con recupero di uranio e plutonio) al ciclo di combustibile per reattori veloci (FBR, Fast Breeder Reactor), con completo riciclo di tutti gli attinidi a lunga vita. Il ciclo aperto è ovviamente quello che genera più rifiuti e consuma più uranio; tuttavia anche in questo caso il volume dei rifiuti è piccolo e maneggiabile rispetto ad altri combustibili alternativi e le risorse disponibili di uranio sono sufficienti a coprire le esigenze durante il 21° secolo.

Il fattore limitante per la diffusione del ciclo aperto, almeno a breve termine, pare essere la disponibilità di depositi geologici per i rifiuti. Nel lungo termine interverrebbe anche la disponibilità di uranio. Pertanto l'obiettivo della quarta generazione, che costituisce una opportunità per il lungo termine, è di adottare cicli di combustibile che minimizzino la produzione di rifiuti radioattivi a lunga vita, risparmiando nel contempo le risorse naturali di uranio. Ciò ha come conseguenza che, per soddisfare tutti i requisiti che si pone la quarta generazione, occorrerà una combinazione di alcuni dei reattori proposti, formando un sistema energetico nucleare a filiere sinergiche.

Le attività di ricerca e sviluppo si svolgeranno in quattro fasi. La prima è una fase di verifica di fattibilità, il cui principale obiettivo è risolvere i punti chiave e dimostrare la percorribilità delle nuove tecnologie interessate. La seconda è di verifica delle prestazioni, in cui occorre sperimentare i componenti chiave quali i reattori e gli impianti del ciclo del combustibile associato, nonché le tecnologie di conversione dell'energia; questa fase termina quando il sistema studiato è sufficientemente maturo e si comporta in modo tale da attrarre interessi industriali per iniziative a grande scala. La terza fase è dimostrativa, con una varietà di opzioni e con la partecipazione di industrie ed enti governativi; si ritiene che ogni sistema proposto necessiti di una fase dimostrativa. In caso di successo il sistema potrà entrare nella fase finale di commercializzazione, compito delle industrie e delle società finanziarie.

In questo iter ogni paese che partecipa al GIF contribuirà solo alle ricerche sui sistemi che ha prescelto prioritariamente, con uno sforzo di coordinamento per evitare duplicazioni e massimizzare la sinergia fra le aree comuni di ricerca. La **fig. 1 B** mostra uno schema preliminare dell'articolazione temporale delle varie fasi previste per i sei sistemi di seguito presentati.

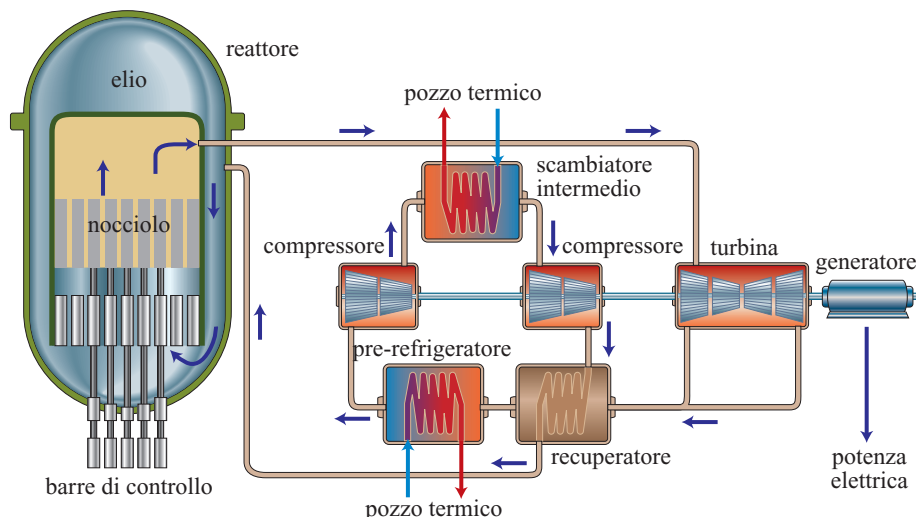
5.6.2 I sei sistemi nucleari della quarta generazione

Sistema GFR

Il GFR è un reattore veloce raffreddato a gas (He), a ciclo di combustibile chiuso, che consente una conveniente gestione degli attinidi unitamente alla surgenerazione di fissile per conversione fertile-fissile. Il suo schema è illustrato in **fig. 2**.

La sua taglia è compresa fra 300 e 600 MW_e. Tale sistema è considerato di buone caratteristiche per sicurezza, economicità, resistenza alla proliferazione di armamenti e protezione fisica ed è particolarmente adatto per la produzione di energia elettrica e di idrogeno e per la riduzione degli attinidi finali di rifiuto. Tali attinidi, come noto, sono divisi in maggiori (U e Pu) e minori (Np, Am, Cm); molti di questi radionuclidi presentano altissima radioattività e lunghissima vita, per cui causano problemi per i depositi geologici. Una strategia per ridurli sostanzialmente è quella di irradiarli in reattori veloci ad alto flusso, come appunto il GFR, trasmutandoli in parte in isotopi con radioattività nulla o a vita breve.

L'impiego di He come refrigerante consente sia di raggiungere alte temperature, e quindi alti rendimenti

fig. 2. Schema dell'impianto con reattore GFR.

in un ciclo termodinamico diretto, sia di produrre idrogeno da un processo termochimico. La Francia è particolarmente interessata a questo sistema. I problemi di sviluppo sono concentrati sul combustibile, in particolare per quanto riguarda ritrattamento e rifabbricazione. La grafite consente di raggiungere alte temperature, ma un suo eccessivo impiego rallenta i neutroni.

Sistema LFR

Il LFR è un reattore veloce a ciclo chiuso, raffreddato a piombo o con eutettico piombo-bismuto per abbassare la temperatura di fusione. Esso è raffreddato a circolazione naturale, senza pompe, e può avere una taglia variabile da 50 a 1.200 MW_e, con una temperatura di uscita dal nocciolo del refrigerante che può andare da 550 a 800 °C, a seconda dei risultati di una necessaria operazione di ricerca e sviluppo sui materiali impiegati, che attualmente consentono di operare a 550 °C e che in futuro potrebbero arrivare a 800 °C. Il ciclo chiuso del combustibile assicura, come per il GFR, una eccellente sostenibilità; il sistema è interessante anche per quanto riguarda la resistenza alla proliferazione degli armamenti e la protezione fisica perché può impiegare un nocciolo a lunga durata. È considerato di buone caratteristiche anche per l'economia e la sicurezza, grazie al tipo di refrigerante che, a differenza del sodio, non reagisce violentemente con l'aria e con l'acqua. Come reattore veloce è interessante anche per il trattamento degli attinidi, cioè per bruciarli e ridurne la radiotossicità.

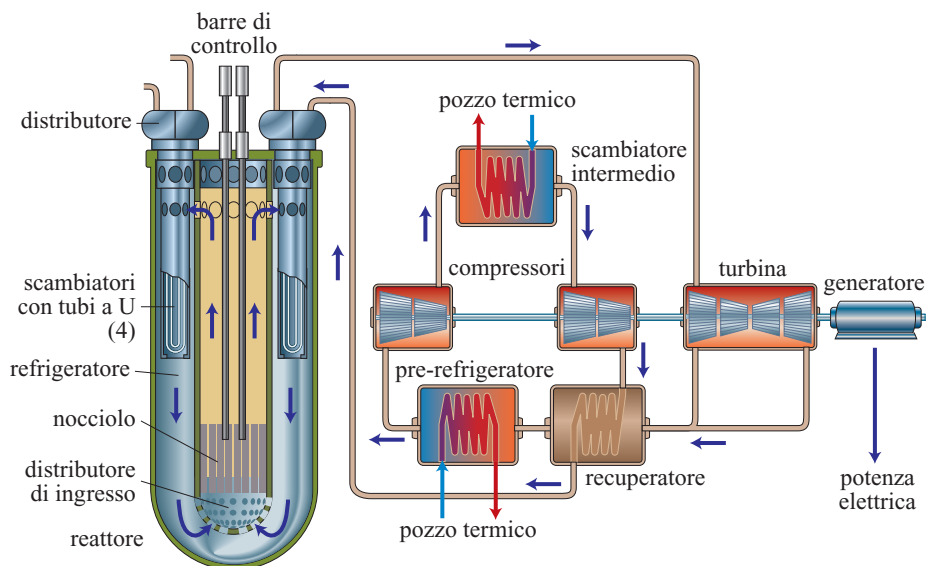
Il problema principale da risolvere è legato alla tecnologia del refrigerante piombo che è al tempo stesso corrosivo ed erosivo, nonché tossico; vanno inoltre previsti sistemi di riscaldamento per impedirne la solidificazione. A causa della grande densità del piombo, diventa molto problematica l'auspicata circolazione a convezione naturale che, richiedendo un'adeguata altezza della tanca-reattore, dà luogo a enormi pesi gravanti sul fondo; pertanto sono necessari spessori delle pareti di oltre mezzo metro anche per le taglie più piccole, e ciò rende quasi impossibile il raggiungimento di grandi taglie. Anche la resistenza ai sismi e la gestione del combustibile sono problemi non trascurabili.

Lo schema del reattore LFR è illustrato in **fig. 3**. Possibili sistemi avanzati per la conversione di energia comprendono turbine a vapore supercritico in ciclo Rankine o turbine a CO_2 supercritico, nonché il ciclo termochimico calcio-bromo per la produzione di idrogeno.

Reattori veloci a piombo, a circolazione forzata, sono stati costruiti dai russi per la propulsione dei loro sottomarini nucleari, ma i progetti LFR, come pure quelli dei sistemi ADS (Accelerator Driven System), prevedono una geometria a vasca, anziché a circuito come quella dei reattori per sottomarini. Le impurezze di ossidi nel piombo, in caso di circolazione forzata, devono essere contenute in un determinato intervallo secondo l'esperienza maturata dai russi. Per questi nuovi reattori a vasca mancano ancora esperienze dirette.

Sistema MSR

Il MSR è un reattore a sali fusi, a spettro neutronico epitermico (0,025-100 eV), con un ciclo chiuso che consente un efficiente sfruttamento del plutonio e degli attinidi minori. Il combustibile è costituito da una miscela liquida di sodio, zirconio e fluoruri di uranio, posta in circolazione da apposite pompe. Il sistema necessita di un circuito intermedio (refrigerante metallico) fra circuito primario del reattore e circuito finale elettrogeneratore, con ovvi aggravi di costo. La potenza prevista è di 1.000 MW_e, la pressione di circa 5 bar, con una temperatura massima di oltre 700 °C che garantisce un ottimo rendimento termodinamico. Il MSR ha ottime caratteristiche come sistema nucleare per bruciare il plutonio e gli attinidi minori ma necessita di complessi sistemi ausiliari per il trattamento chimico

fig. 3. Schema dell'impianto con reattore LFR.

del combustibile e del refrigerante, per cui occorre valutare attentamente la sua economicità. Occorre altresì dimostrare la sua capacità di rigenerazione con il ciclo uranio-torio. È giudicato di buone caratteristiche per quanto riguarda sicurezza, resistenza alla proliferazione degli armamenti e protezione fisica contro attentati. Reattori sperimentali a combustibile liquido erano stati provati negli Stati Uniti negli anni Cinquanta e Sessanta, con esiti negativi per la fortissima corrosione verificatasi, e quindi abbandonati. Questo sistema richiederà dunque un grande sforzo di ricerca sulla chimica e sul trattamento dei sali fusi nonché sui materiali impiegabili e sugli impianti di ritrattamento. Il suo schema è illustrato in **fig. 4**.

Sistema SFR

Il SFR è un reattore veloce a sodio, a ciclo chiuso, con una efficiente gestione degli attinidi minori e una

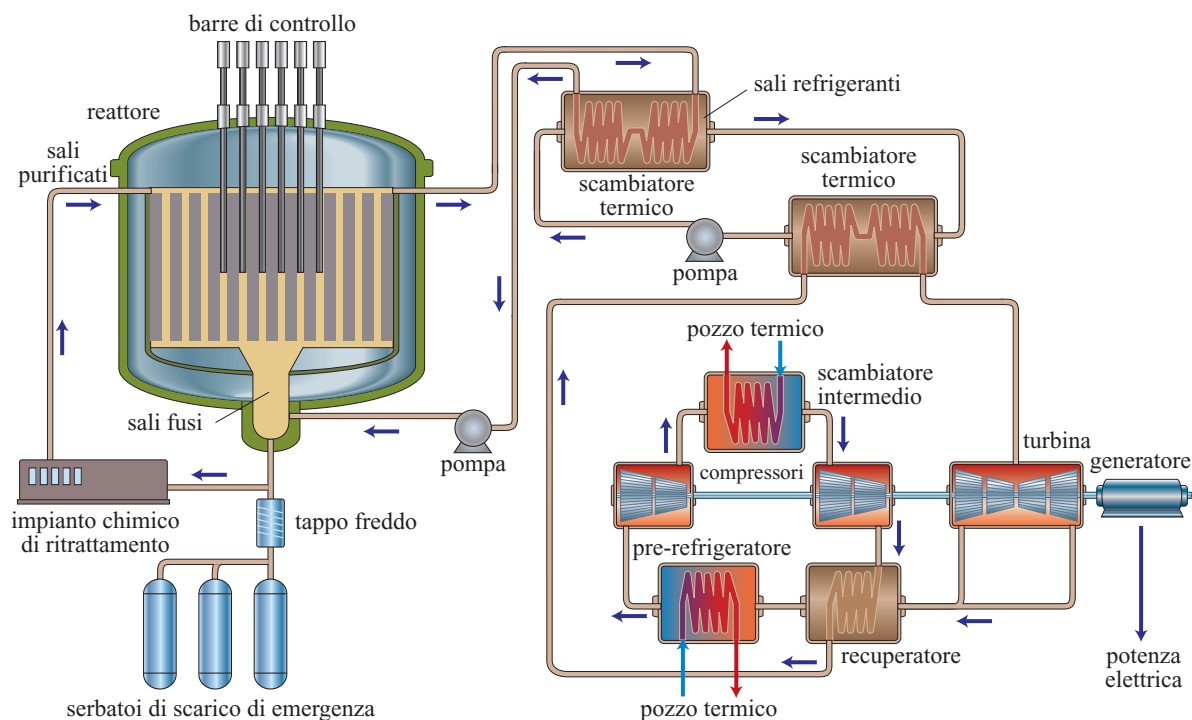
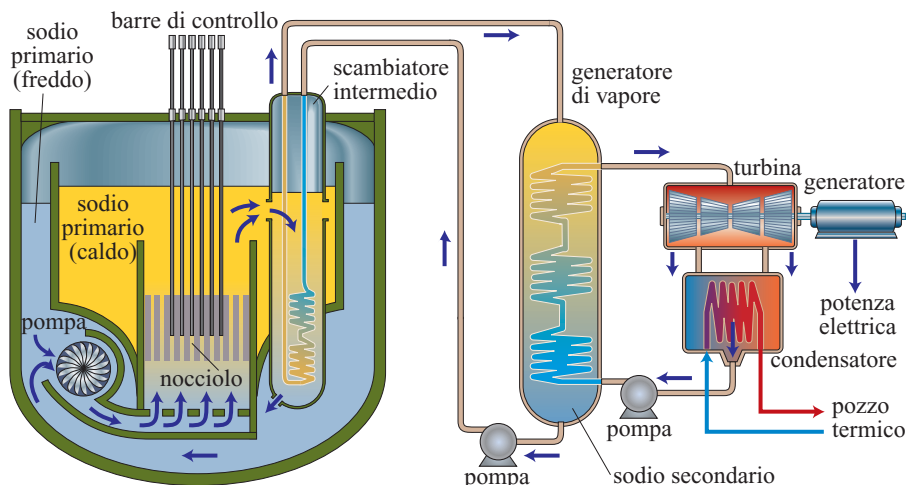



fig. 4. Schema dell'impianto con reattore MSR.

surgenerazione di fissile (conversione di uranio 238, fertile, in plutonio, fissile). Il termine surgenerazione significa che il reattore produce, per conversione, più materiale fissile di quanto ne bruci, per cui in circa venti anni dall'esercizio di un reattore si accumula tanto materiale fissile quanto basta per due reattori uguali (si parla così di tempo di raddoppio che, con le tecnologie attuali, è appunto di circa venti anni, ma potrebbe essere diminuito passando dai combustibili ossidi ai combustibili carburi).

È possibile realizzare un completo riciclo degli attinidi e si prevedono due tipi di reattori: uno di media taglia (150-500 MW_e) con il combustibile costituito da una lega uranio-plutonio-attinidi minori-zirconio fornita da un ciclo di combustibile con processi pirometallurgici in appositi impianti di ritrattamento; l'altro di taglia medio-grande (500-1.500 MW_e) con combustibile a ossidi misti di uranio e plutonio (UO_2-PuO_2) e con un ciclo chiuso di combustibile basato su processi di ritrattamento acquosi di tipo avanzato in grandi installazioni centrali che servono più reattori.

Per entrambe le taglie è considerata una temperatura di uscita del sodio dal nocciolo di 550 °C (ben collaudata nei reattori esistenti).

I francesi hanno una grande esperienza con questo tipo di reattori (Phénix, Superphénix), come pure gli inglesi, i russi, gli americani e i giapponesi. Il SFR è considerato di eccellenti caratteristiche per la sostenibilità e di buone caratteristiche per quanto riguarda la sicurezza, l'economia, la resistenza alla proliferazione degli armamenti e la protezione fisica. I suoi scopi principali sono la produzione di energia elettrica e la trasmutazione degli attinidi minori. Tra i sei sistemi proposti è indubbiamente quello più rapidamente realizzabile, anche se occorre effettuare ancora ricerche sui processi pirometallurgici e acquosi a separazione spinta e sulla trasmutazione degli attinidi minori. Il suo schema è illustrato in **fig. 5**.

Sistema SCWR

Il SCWR è un reattore termico ad acqua portata a una pressione e a una temperatura notevolmente superiori a quelle corrispondenti al punto critico (22,1 MPa, 374 °C): si vuole portare la temperatura di uscita dal nocciolo addirittura a 550 °C. A queste condizioni il rendimento termodinamico è pari al 44%.

Il ciclo del combustibile è aperto, quindi a bassa sostenibilità per il sistema che punta soprattutto a vantaggi economici (semplificazione di impianto) per la produzione di energia elettrica. I punti critici da investigare sono soprattutto la resistenza delle guaine e delle strutture interne del reattore, la chimica dell'acqua e i fenomeni di radiolisi, le analisi di sicurezza (incidenti di perdita di portata e di refrigerante) e le brusche variazioni di densità dell'acqua supercritica con la temperatura.

Buone caratteristiche sono considerate la sicurezza, la resistenza alla proliferazione e la protezione fisica. La taglia di riferimento è di 1.700 MW_e. Questo sistema (**fig. 6**) è ritenuto molto interessante negli Stati Uniti. Le ricadute delle ricerche sui materiali ad alta temperatura sono sicuramente interessanti anche per tanti altri impianti del settore energetico non nucleare; l'aumento di rendimento ottenibile (44%) non giustificherebbe lo sviluppo di questo sistema se non per il fatto che, in linea di principio, esso potrebbe consentire anche uno spettro neutronico veloce, con l'adozione di un ciclo del combustibile chiuso (bruciamento degli attinidi).

Sistema VHTR

Il VHTR rappresenta l'ultimo dei sei sistemi, con un reattore a spettro neutronico termico e un ciclo aperto del combustibile. Esso punta soprattutto a generare calore ad altissime temperature (oltre 1.000 °C) per la produzione di idrogeno, oltre a quella di energia elettrica, con processi termochimici ad alto rendimento, senza emissioni di carbonio, per esempio direttamente dall'acqua.

fig. 5. Schema dell'impianto con reattore SFR.

barre di controllo
acqua supercritica
turbina
generatore
nocciolo
potenza elettrica
condensatore
pozzo termico
reattore
pompa

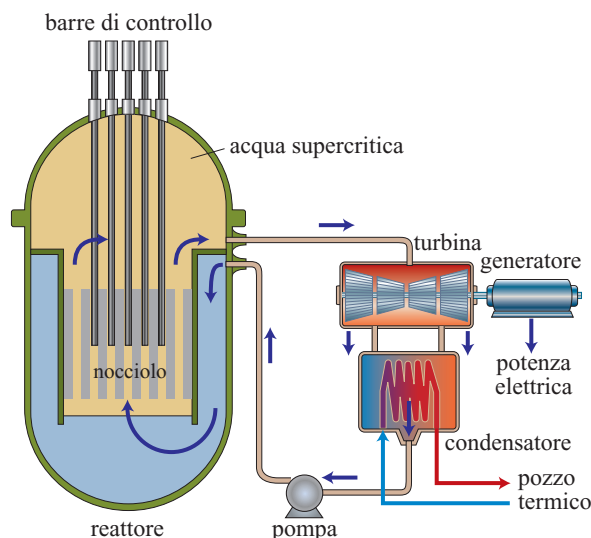



fig. 6. Schema dell'impianto con reattore SCWR.

La taglia del prototipo di riferimento è di 600 MW_t, il refrigerante del nocciolo è l'elio e il combustibile previsto può essere di due tipi: a blocchi esagonali di grafite, del tipo previsto per il progetto GT-MHR (Gas Turbine-Modular Helium Reactor); a sfere di grafite (che inglobano uranio arricchito), del tipo previsto per il progetto PBMR (Pebble Bed Modular Reactor).

Operando con un rendimento maggiore del 50% per la produzione di energia elettrica, tale impianto può produrre inoltre più di 200 t di idrogeno al giorno (**fig. 7**), equivalenti a oltre 1.360.000 l di benzina.

Questo impianto, che si basa su reattori già realizzati in Germania e negli Stati Uniti, seppure con temperature di uscita dell'elio più basse, richiede ricerca soprattutto sui materiali per poter innalzare di circa 200 °C le temperature raggiungibili dall'elio. Il progetto del primo prototipo è stato già intrapreso dalla Società francese AREVA (Framatome, Cogema, ecc.), che può avvalersi anche dell'esperienza pregressa del reattore statunitense di Fort St. Vrain e del reattore tedesco di Uentrop.

Per questa situazione di maggior avanzamento rispetto agli altri sistemi, questo reattore e le sue linee di sviluppo verranno descritti più in dettaglio nel seguito.

5.6.3 I reattori ad alta temperatura

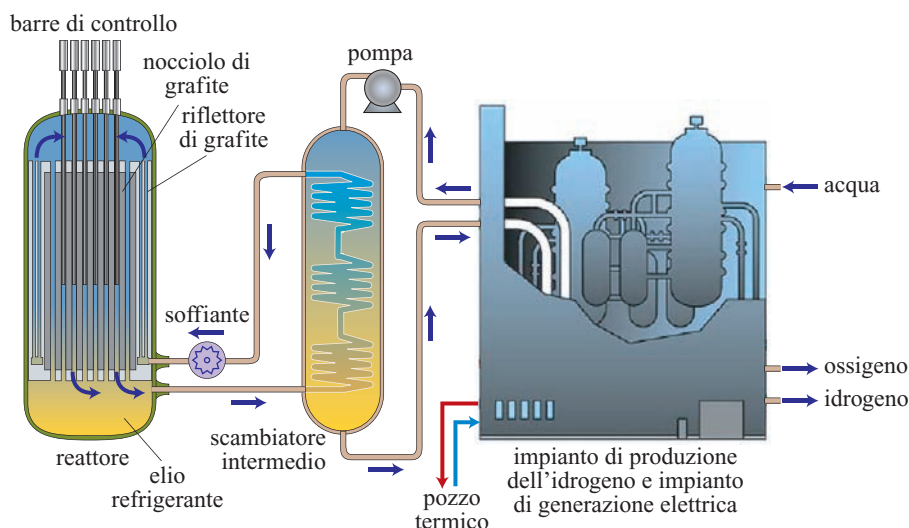
Generalità

La grande importanza che viene attribuita alla produzione di idrogeno come combustibile sostitutivo per il settore trasporti negli Stati Uniti e nell'Unione Europea, nonché il fatto che tale produzione sia fattibile in maniera economicamente conveniente solo ad alte temperature e che queste ultime siano ottenibili solo con l'impiego di elio in reattori a grafite, rendono necessario un approfondimento sui reattori ad alta temperatura (Cumo, 1986). Essi hanno oggi raggiunto uno stadio di sviluppo molto promettente, acquistando un loro spazio commerciale, e hanno serie prospettive per l'avvenire.

Sono caratterizzati da noccioli interamente in materiale ceramico e dalla scelta del gas elio come refrigerante, sia per l'ottima compatibilità chimica con i materiali strutturali, sia per il suo calore specifico e la sua buona conducibilità termica. L'assenza di assorbitori parassiti, come gli acciai, permette l'impiego quasi di ogni possibile combinazione dei tre isotopi fissili (^{233}U, ^{235}U, ^{239}Pu) e dei due isotopi fertili (^{232}Th, ^{238}U).

La fattibilità dei reattori ad alta temperatura è stata dapprima dimostrata dal reattore sperimentale Dragon (Dragon Reactor Experiment, Winfrith, Regno Unito) da 20 MW_t, dal reattore AVR (Arbeitsgemeinschaft VersuchsReaktor, Jülich, Germania) da 15 MW_e che ha riscaldato l'elio a 950 °C, e dal reattore di Peach Bottom

barre di controllo
nocciolo di grafite
riflettore di grafite
pompa
acqua
soffiante
ossigeno
idrogeno
scambiatore intermedio
reattore
elio refrigerante
pozzo termico
impianto di produzione dell'idrogeno e impianto di generazione elettrica

fig. 7. Schema dell'impianto con reattore VHTR.

(Peach Bottom Atomic Power Station, Stati Uniti) da 40 MW_e. Il passo successivo è stato rappresentato dal reattore di Fort St. Vrain (Denver, Colorado) da 330 MW_e e dal reattore THTR (Thorium High Temperature Reactor, Uentrop, Germania) da 300 MW_e.

Con la sigla VHTR viene ora generalmente designato un reattore che consenta di erogare energia termica a temperature dell'ordine di 1.000 °C. In esso il ciclo termico del fluido termovettore potrebbe essere scomposto in due sottocicli: uno a temperatura superiore (1.000-650 °C), destinato a processi chimici (scissione termochimica dell'acqua per la produzione di idrogeno e di idrocarburi per gassificazione e liquefazione del carbone), e uno a temperatura inferiore (650-300 °C), accoppiato a un normale ciclo termodinamico con gruppo turbina-generatore elettrico.

L'esperienza tedesca ha portato a individuare, per reattori *pebble bed* del tipo HTR (High Temperature Reactor), un'architettura modulare, con un modulo della potenza di circa 200 MW_t. I vantaggi sono legati a una riduzione dei costi (adozione di un contenitore in acciaio invece che in cemento armato precompresso, di un sistema di arresto rapido mediante barre esterne al nocciolo, di un sistema di arresto lento mediante sfere borate che cadono in un riflettore laterale per gravità, successivamente rimosse con un sistema pneumatico). La modularità consente inoltre diversi accoppiamenti per la cogenerazione, con scambiatori elio-vapore o elio-elio per processi industriali, prima fra tutti la produzione di combustibili anche in zone densamente popolate, ove sono più interessanti le applicazioni industriali del calore prodotto.

Combustibile

Nei noccioli interamente ceramici il combustibile è costituito da ossidi o carburi di uranio e torio, e il materiale strutturale impiegato è la grafite. La caratteristica tipica di questi reattori consiste nel combustibile a microsfere, sferule del diametro dell'ordine del millimetro, con un nocciolo interno di combustibile (ossidi o carburi) rivestito da strati concentrici di carbonio pirolitico e di carburo di silicio. Inizialmente si era pensato a un reattore che spurgasse completamente i prodotti di fissione nel refrigerante (elio) del circuito primario, in modo da poter raggiungere, con una opportuna purificazione continua del refrigerante primario, elevatissimi tassi di combustione. Si constatò, tuttavia, un buon grado di ritenzione dei prodotti di fissione da parte delle sferule di combustibile (inizialmente senza tutti gli strati protettivi, poi perfezionati), pur raggiungendo elevati burn-up; di conseguenza venne modificata la filosofia di progetto, puntando sul contenuto spinto dei prodotti di fissione (come negli altri reattori). Gli strati protettivi di rivestimento delle sferule costituiscono pertanto un formidabile contenitore primario, resistente alla pressione dei gas di fissione e impenetrabile alla loro migrazione, fino a elevatissimi tassi di irradiazione.

Il progetto Dragon dell'OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development), che è stato un progetto congiunto di 12 paesi fra cui l'Italia, prevedeva microsfere aventi esternamente allo strato cuscinetto altri tre caratteristici strati protettivi:

- uno strato interno di pirocarbone, primo di tre strati aventi funzioni strutturali, con proprietà specifiche atte a minimizzare gli effetti dell'irradiazione dei neutroni veloci (cambiamenti dimensionali e sollecitazioni meccaniche); esso serve anche come prima barriera alla diffusione del materiale del nocciolo (fertile, fissile e prodotti di fissione);
- uno strato di carburo di silicio, che è la principale barriera alla diffusione dei prodotti di fissione metallici; esso ha una importante funzione anche per il comportamento meccanico dell'intera particella, per la sua stabilità sotto radiazione neutronica veloce;
- uno strato esterno di carbonio pirolitico con funzione meccanica (mette lo strato di SiC in stato di compressione), fornendo inoltre una protezione chimica al carburo di silicio.

Per grandi reattori di potenza (Gulf General Atomic, Stati Uniti) le particelle rivestite sono progettate per l'utilizzazione del torio e sono di due tipi: fissili e fertili. Le particelle fissili contengono bicarburo di uranio, altamente arricchito, e hanno noccioli del diametro di circa 200 μm. Le particelle fertili, più grandi (noccioli di circa 400 μm), impiegate per generare ^{233}U dal Th, sono composte di ossidi o carburi di Th e rivestite solo di carbonio pirolitico. I noccioli delle particelle hanno in generale un vasto spettro di dimensioni, da pochi μm a 1.200 μm, con porosità variabile dall'1 al 25%, a seconda delle applicazioni. Il grado di ritenzione dei prodotti di fissione che i rivestimenti sono capaci di garantire è tale che, nell'esperienza operativa del reattore di Peach Bottom, si è riscontrata una fuga inferiore allo 0,01%, che garantisce un basso livello di radioattività nel circuito primario. La grafite impiegata per gli elementi di combustibile HTR è, ovviamente, di purezza nucleare ed è prodotta con procedimenti convenzionali, con eventuali trattamenti di impregnazione per raggiungere il livello richiesto di densità.

I processi di fabbricazione dei micronoccioli combustibili possono essere essenzialmente di due tipi: per agglomerazione di polveri, con ausilio di un legante e successiva sinterizzazione, e per via liquida, iniettando gocce liquide in una fase secondaria e sfruttando l'effetto agglomerante della tensione superficiale tra le due fasi.

Funzionamento

Una sferula eroga, tipicamente, una potenza termica di 0,1 W (in un reattore di potenza sono presenti

numerosissime microsfere, in numero dell'ordine di 10^{10}) a una temperatura 'di picco' del combustibile di 1.250 °C, secondo l'attuale tecnologia. Le sferule, per le loro ridotte dimensioni, non sono direttamente lambite dal refrigerante gassoso ma sono immerse in una matrice di carbonio (di elevata conducibilità termica), a costituire una specie di pasta combustibile. Questo materiale, a sua volta, non è esposto direttamente al flusso dell'elio, ma viene incapsulato e inguainato in contenitori di grafite della forma più varia: da grappoli di barrette in un elemento di combustibile di foggia tradizionale, a sfere cave di grafite del diametro di circa 6 cm, riempite della pasta combustibile e quindi richiuse con un tappo avvitato (elemento a sfera dell'AVR, *pebble bed*), a blocchi esagonali di grafite, forati longitudinalmente da cavità cilindriche passanti per l'alloggiamento della pasta combustibile e, alternativamente, per il passaggio del refrigerante. I blocchi esagonali di grafite, che possono esser considerati corrispondenti agli elementi di combustibile dei LWR, per esempio per quanto riguarda le operazioni di caricamento nei noccioli, hanno numerosi canali cilindrici (200-300) con diametro di circa 1 cm. Il calore, generato nelle cavità contenenti il combustibile, diffonde attraverso la grafite verso le cavità refrigerate dall'elio.

Il nocciolo dei reattori HTR presenta diverse caratteristiche favorevoli:

- elevata temperatura degli elementi di combustibile, che consente il raggiungimento delle massime temperature conseguite dai refrigeranti nucleari;
- struttura di materiali ceramici, con assenza di assorbitori parassiti, che consente un'ottima economia neutronica e il raggiungimento di rese energetiche elevatissime;
- insensibilità del nocciolo a eventuali escursioni di temperatura, grande capacità termica, assenza del pericolo di fusione, nessun possibile cambiamento di fase del refrigerante o del moderatore, comportamento autostabilizzante della reattività dovuto a un coefficiente di temperatura negativo;
- ricambio continuo del combustibile con reattore in funzione, e quindi elevati fattori di utilizzazione.

L'ottima economia neutronica consente una grande flessibilità nella scelta del ciclo di combustibile e nello schema delle ricariche.

Pur impiegando un refrigerante chimicamente inerte come l'elio, non è praticamente possibile evitare reazioni superficiali con i metalli e le leghe impiegati nel circuito primario, a causa delle inevitabili impurezze contenute nel refrigerante. Queste impurezze reagiscono con la grafite ad alta temperatura per produrre un'atmosfera riducente, dovuta soprattutto a idrogeno e monossido di carbonio (a livello di 1 ppm). Elementi come il nichel, il cobalto e il rame sono ridotti, mentre manganese, cromo, silicio, alluminio, niobio, tantalio e titanio sono ossidati. Le pellicole di ossido sulle leghe ad alta temperatura non sono più protettive oltre 600 °C e può aver luogo un'ossidazione selettiva interna. In particolare, metalli e leghe che dipendono dal titanio come elemento legante sono molto suscettibili a un danneggiamento superficiale.

Particolare cura deve quindi essere posta nella scelta delle leghe impiegate nei circuiti primari degli HTR. In esse va controllata la percentuale di carbonio e azoto, in quanto possono facilitare le fratture anche se presenti in piccole quantità (ppm). Effetti benefici porta invece la presenza di afnio, niobio e tungsteno. Si può dire che leghe speciali per l'impiego negli HTR siano già sviluppate in modo soddisfacente e disponibili sul mercato, per quanto, lavorando alla soglia massima delle loro prestazioni e soprattutto in seguito alla spinta a elevare sempre più la temperatura dell'elio, uno sforzo continuo di ricerca tecnologica su tali leghe sia necessario. A temperature dell'ordine di 900-1.000 °C tutti gli acciai sono estremamente permeabili all'idrogeno che, diffondendo tra le pareti di uno scambiatore di calore per processi termochimici, potrebbe, mescolandosi all'elio, dar luogo alla formazione di trizio (^3H). Questo, a sua volta, diffondendo in senso opposto, potrebbe contaminare l'impianto chimico e i prodotti da commercializzare. È questo uno dei tanti problemi attualmente studiati nel campo di temperature considerate.

Tipologia dei sistemi

Come ricordato, l'elevata temperatura dell'elio in uscita rende possibili processi assai importanti nell'economia energetica del futuro e nella produzione industriale quali, per esempio, la gassificazione del carbone, la produzione di idrogeno, la produzione di ferro e acciaio, ecc.

Il rendimento termodinamico associato agli impianti HTR, con ciclo tradizionale di vapore, è già elevato, ma un netto miglioramento di impianto può ottenersi con l'adozione di un ciclo chiuso con turbina a gas. L'attuale tecnologia permette il progetto di turbine a 800 °C, senza la necessità di ulteriori estese ricerche; inoltre, gli attuali contenitori in calcestruzzo precompresso possono essere adattati per l'installazione delle turbine a gas, in ciclo chiuso, entro lo stesso vessel. In tale soluzione si possono eliminare l'edificio turbina e gli altri componenti tradizionali del ciclo indiretto a vapore, con grandi risparmi. Sono già stati approntati dettagliati progetti di impianti HTR con ciclo chiuso a gas.

Per quanto riguarda il progetto AREVA, chiamato The AREVA Indirect-Cycle Very High Temperature Reactor (VHTR-2), il prototipo prescelto, della potenza di 600 MW_t, è costituito da un reattore a elementi di combustibile prismatici di grafite che fornisce calore, attraverso uno scambiatore intermedio (IHX, Intermediate Heat eXchanger), a un generatore di potenza elettrica a ciclo combinato (ciclo superiore Brayton, ciclo inferiore Rankine), per utilizzare l'esistente tecnologia (e gli

elevati rendimenti) dei cicli combinati, e a un'unità di produzione di idrogeno. Quest'ultima rende possibile la sperimentazione su due processi: quello termochimico a ioduro di zolfo e quello per elettrolisi del vapore ad alta temperatura. Oltre a questi due, di cui il primo pare abbia prospettive più interessanti, altri processi possono essere sperimentati.

Il combustibile delle microsfere può essere UCO o UO_2 a basso arricchimento e la sua temperatura di funzionamento è di 1.300 °C con un valore massimo, in caso di incidente, di 1.600 °C. Il nocciolo del reattore ha forma anulare, con spettro neutronico epitermico, e i suoi 102 elementi di combustibile prismatici sono inseriti anularmente nella grafite che ha funzione di moderatore e riflettore. Il materiale prescelto per il *pressure vessel* (contenitore del reattore) è 9Ca -1MoSA336. Per l'intero impianto i dati rilevanti di progetto sono riportati nella **tab. 2**.

5.6.4 Riduzione della radiotossicità dei rifiuti

Separazione e irraggiamento con neutroni

Come già visto, fra le motivazioni che hanno condotto alla scelta dei sei sistemi nucleari da sviluppare da oggi al 2030 vi è la sostenibilità dell'intero ciclo nucleare, dalle risorse disponibili di uranio e torio alla sistemazione definitiva delle scorie a più lunga vita in depositi geologici millenari. I radionuclidi a più lunga vita, oltre al plutonio, sono i cosiddetti attinidi minori: americio, curio, nettunio e alcuni prodotti di fissione, quali iodio 129, cesio 135, tecnezio 99. Per ridurre la loro radiotossicità globale, vale a dire la sommatoria dei prodotti quantità per radioattività dei singoli radionuclidi, occorre anzitutto separarli dall'uranio e da tutti gli altri prodotti di fissione e quindi irraggiarli con neutroni. La prima operazione può essere condotta per ritrattamento in via acquosa, come nel tradizionale processo PUREX (Plutonium and Uranium Recovery by EXtraction), impiegato a livello mondiale, che separa U e Pu da tutti i prodotti di fissione per riciclarli come combustibili; tale processo deve però essere perfezionato perché la separazione deve essere spinta a isolare e a recuperare i singoli radionuclidi indicati. Per questo processo si impiegano molecole complesse molto selettive (per esempio, le calixarene corona impiegate per il cesio), che hanno dato risultati molto incoraggianti ai ricercatori francesi del CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) e che ora sono passati a valutare gli aspetti industriali del processo. Anche processi ad alta temperatura (pirochimici) sono studiati negli Stati Uniti e, in un futuro prossimo, lo saranno anche in Europa.

Per la seconda operazione, quella di irraggiamento, si possono impiegare due sistemi: gli stessi reattori di potenza, soltanto però se hanno uno spettro neutronico veloce, come si è visto nella descrizione dei sistemi GIF IV, oppure i dispositivi chiamati ADS. Gli ADS sono costituiti dall'accoppiamento (sistema ibrido) di un reattore sottocritico (che da solo non potrebbe generare potenza) con un acceleratore di protoni o deuteroni che porta le particelle a un'energia dell'ordine di 1 GeV. Il fascio di protoni passa entro un canale in cui è fatto il vuoto e raggiunge il centro del nocciolo del reattore, ove colpisce metalli pesanti (lo stesso refrigerante, se è fatto di piombo liquido o dell'eutettico piombo-bismuto per abbassare la temperatura di fusione), o elementi di combustibile. Nell'urto fra i protoni altamente energetici e i nuclei pesanti (Pb, U, ecc.) ha luogo il cosiddetto fenomeno di spallazione, per cui dai nuclei bersaglio sono emesse alcune decine di neutroni da 14 MeV, quindi fortemente energetici. Questa sorgente esterna di neutroni rende critico il reattore sottocritico, moltiplicando le fissioni e generando potenza termica, moltiplicando così anche la potenza del fascio. Se il reattore sottocritico è di tipo veloce, lo spettro neutronico ha un'energia media di alcune centinaia di keV e quindi i neutroni sono adatti a trasmutare gli attinidi minori e i prodotti di fissione a lunga vita. Essi presentano sezioni d'urto di assorbimento dei neutroni che hanno massimi fra le energie epitermiche e quelle dei neutroni veloci, per cui la soluzione ottimale è di concentrarli in apposite barrette entro matrici costituite da elementi moderatori dei neutroni, in modo tale da portarne l'energia nella zona di massimo assorbimento e quindi di efficace trasmutazione; così basta un solo passaggio negli ADS dei radionuclidi da trasmutare per ridurre la loro quantità a pochi centesimi. Non sarebbe eliminato del tutto il problema di costruire dei depositi geologici, ma il loro volume sarebbe fortemente ridotto. Per la trasmutazione in sistemi ibridi nell'Unione Europea si è programmato un sistema dimostratore di potenza significativa, i cui studi di fattibilità dovrebbero essere conclusi entro il 2008. Una proposta avanzata (Cinotti *et al.*, 2003), denominata *eXperimental ADS Lead-Bismuth Eutectic*, prevede un sistema da 80 MW_t.

Vi sono molteplici problemi da superare con questa esperienza, tra i quali si ricordano:

- l'intero edificio deve poggiare su isolatori sismici per annullare l'effetto, insopportabile per l'enorme massa del piombo-bismuto, delle accelerazioni orizzontali;
- l'intero nocciolo del reattore sottocritico deve essere trattenuto sul fondo della tanca perché ha densità minore di quella del fluido in cui è immerso;
- per la circolazione del refrigerante le pompe meccaniche hanno problemi per i fenomeni di erosione-corrosione;
- il tubo a vuoto per il fascio di protoni termina con una sottile lastra di tungsteno soggetto a un elevato flusso termico e lambita dal Pb-Bi: questa lastra dovrà frequentemente essere sostituita;

tab. 2. Parametri descrittivi del prototipo VHTR-2 di AREVA (*The AREVA* [...], 2004)

Configurazione del reattore modulare	Ciclo indiretto Reattore refrigerato a elio Nocciolo prismatico Primario a loop singolo
Potenza termica del reattore	600 MW_t
Temperatura di uscita	1.000 °C
Temperatura di ingresso	400 °C
Portata del refrigerante primario	192 kg/s
Pressione del refrigerante primario	5 MPa
Materiale del vessel	9 Cr-1 Mo
Configurazione del nocciolo	102 elementi di combustibile
Tipo di particella (microsfera) del combustibile	Rivestimento di SiC Nocciolo di UCO o UO_2
Temperatura massima di esercizio del combustibile	1.300 °C
Temperatura massima del combustibile in condizioni di incidente	1.600 °C
Modello di scambiatore intermedio (IHX)	Compatto
Carico nominale dell'IHX	608 MW_t
Efficienza dell'IHX	92%
Fluido primario	Elio
Temperatura di ingresso dell'IHX del primario	1.000 °C
Temperatura di uscita dell'IHX del primario	392 °C
Fluido secondario	Miscela azoto/elio
Temperatura di uscita dall'IHX del secondario	950 °C
Temperatura di ingresso nell'IHX del secondario	342 °C
Portata del secondario	512 kg/s
Pressione del secondario	5 MPa
Fluido termovettore per l'unità di processo HPU	Elio
Temperatura del termovettore	925 °C
Unità di produzione di idrogeno HPU	Processo termochimico a ioduro di zolfo o elettrolisi del vapore ad alta temperatura
Sistema di generazione di potenza	Turbogas a ciclo combinato (ciclo Brayton con ciclo inferiore Rankine)

- si vuole sperimentare anche una soluzione senza lastra (*windowless*) con complessi problemi fluidodinamici facilmente intuibili;
- si devono realizzare anche acceleratori di protoni affidabili (per continuità di funzionamento), possibilmente circolari;
- si devono realizzare efficienti deflettori per il fascio di protoni da iniettare nel nocciolo, limitando la dispersione e la radioattività diffusa indotte;
- i neutroni di spallazione da 14 MeV si insinuano anche nel tubo vuoto per il fascio protonico, irraggiando la sommità dell'edificio reattore.

Resistenza delle matrici di contenimento

Un'altra linea perseguita attivamente è la ricerca di matrici di contenimento dei radionuclidi a lunga vita che possano resistere, nei depositi geologici, molto più dei vetri al borosilicato che fino a oggi sono stati impiegati

per i rifiuti radioattivi più pericolosi e per i quali si prevede una durata dell'ordine di 10.000 anni.

Interessanti scoperte sono state fatte con lo studio di analoghe condizioni geologiche in corrispondenza di giacimenti naturali di attinidi. La ricerca oggi si è concentrata sulle zirconoliti e su altre matrici ceramiche. È evidente che se si trovassero matrici che dimostrino di rimanere intatte per milioni di anni, con una vita molto più lunga del periodo di decadimento radioattivo degli attinidi, questi ultimi potrebbero anche non essere trasmutati, ma semplicemente seppelliti in tutta sicurezza.

5.6.5 I reattori della generazione III$^+$

Le sei tipologie della cosiddetta quarta generazione di sistemi nucleari prevedono tempi di realizzazione di un prototipo entro il 2030. Per realizzazioni commerciali a termine più ravvicinato, sono già disponibili interessanti progetti di reattori le cui sigle distintive sono: CANDU ACR-700; AP (Advanced Pressurized) 600; AP 1000; PBMR (Pebble Bed Modular Reactor); GT-MHR; IRIS (International Reactor Innovative and Secure); AFR PRISM (Advanced Fast Reactor – Power Reactor Innovative Module); SWP 1000; ESBWR (European Simplified Boiling Water Reactor; Chicago University, 2004).

In questi ultimi anni si sono consolidate due principali linee di sviluppo nella progettazione di nuove centrali elettronucleari: una linea evolutiva, basata su modificazioni minori per migliorare i reattori esistenti della terza generazione, con un approccio graduale a piccoli passi, e una linea innovativa, con modifiche sostanziali rispetto all'esistente. Vantaggi e svantaggi delle due linee possono così essere riassunti:

- per la prima linea si fa tesoro dell'esperienza maturata nel passato aumentando, ove possibile, il livello di sicurezza con piccole modifiche; questi graduali miglioramenti hanno però il contrappeso di essere legati sostanzialmente a vecchi progetti;
- per la seconda linea i nuovi progetti possono beneficiare di idee e innovazioni fondamentali, ma sono indeboliti dalla carenza di esperienze pregresse e spesso necessitano di passare attraverso la realizzazione di prototipi sperimentali.

Sono di seguito esaminati due esempi di progetto di reattori per le due linee, e cioè il reattore EPR (European Pressurized water Reactor) per la prima e il reattore MARS (Multipurpose Advanced Reactor inherently Safe) per la seconda.

Reattore EPR

Il reattore EPR è frutto di una collaborazione tra Framatome e Siemens, tramite la loro consociata NPI (Nuclear Power International). La linea evolutiva è stata scelta per tre ragioni principali:

- la NPI può basarsi sull'esperienza di un centinaio di impianti nucleari costruiti o in costruzione da parte delle sue case madri, in vari paesi del mondo;
- adottando l'approccio evolutivo si possono evitare, o almeno minimizzare, i rischi dello sviluppo, mantenendo un processo continuo, graduale, basato su progetti già sperimentati;
- l'approccio evolutivo minimizza le difficoltà legate alle procedure di autorizzazione richieste da progetti completamente nuovi.

Per quanto attiene alla sicurezza, poi, la principale linea di sviluppo adottata dal progetto EPR soddisfa i nuovi requisiti delle società elettriche europee, i cosiddetti EUR (European Utility Requirements), che sono stati elaborati con il duplice scopo di prevenire ipotetici incidenti, anche molto gravi, e di ridurre le loro conseguenze.

In caso di rottura del recipiente a pressione del reattore, il nocciolo fuso sarebbe comunque recuperato, confinato e raffreddato alla base dell'edificio reattore per prevenire la sua perforazione e ogni duraturo inquinamento radioattivo. A questo scopo, la base del cosiddetto pozzo reattore è appositamente sagomata e attrezzata per recuperare il nocciolo fuso a una temperatura di circa 2.000 °C. Questo materiale fuso si spargerebbe per gravità su un basamento inclinato di materiale refrattario, assottigliandosi e venendo nel contempo raffreddato e gradualmente solidificato da acqua proveniente, attraverso molti condotti, da una adiacente piscina. L'edificio reattore prevede inoltre un doppio contenimento, con una parete interna, in calcestruzzo armato precompresso, per resistere a ogni possibile sovrapressione, e una parete esterna, in calcestruzzo armato, per fronteggiare ogni possibile azione esterna di origine sia naturale sia umana.

Gli EUR, che il progetto EPR soddisfa, sono basati su metodi deterministici, corroborati da metodi probabilistici per identificare e pesare i possibili incidenti. Questi sono suddivisibili in due categorie: incidenti inclusi nelle condizioni base di progetto (DBC, Design Basis Conditions) e incidenti inclusi nelle condizioni 'estese' di progetto (DEC, Design Extended Conditions).

Queste ultime condizioni comprendono anche gli incidenti gravi (per esempio, fusione del nocciolo) e possono mitigare i loro effetti in modo tale che la contaminazione radioattiva dell'ambiente che circonda il reattore abbia una limitata estensione temporale, senza che alcun provvedimento di evacuazione, al di fuori dell'impianto, si renda necessario.

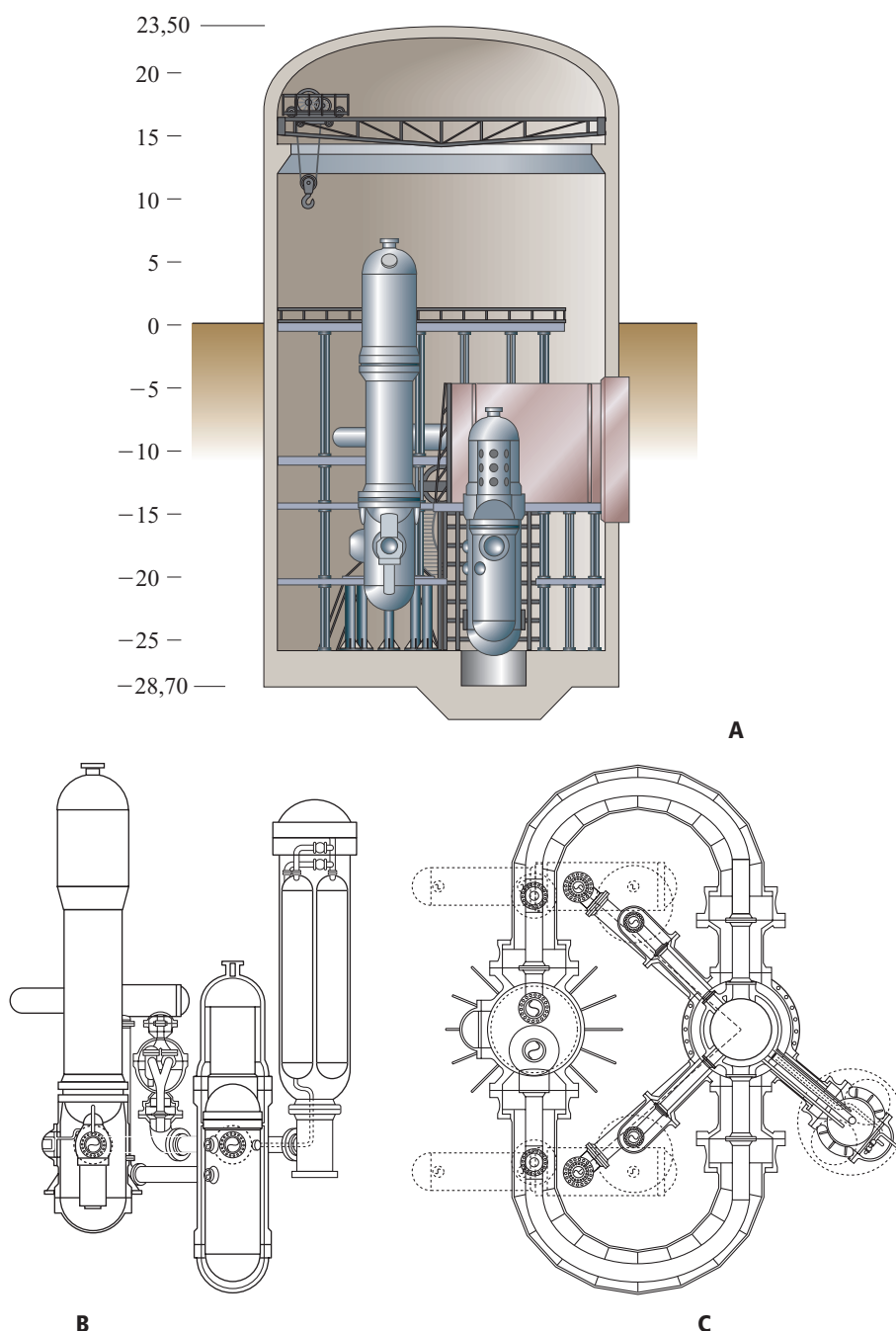
La potenza del reattore EPR può essere compresa fra 1.600 e 1.800 MW$_e$, con un nocciolo che in prospettiva potrà essere costituito per intero da elementi di combustibile a ossidi misti U-Pu. Rispetto alle ultime tipologie PWR, un accresciuto volume dei componenti principali, e quindi del quantitativo di acqua disponibile,

consente un più lungo periodo di intervento efficace da parte degli operatori (cosiddetto periodo di grazia), per fronteggiare molti incidenti transitori ipotizzabili.

Il progetto prevede un tempo di costruzione inferiore a 60 mesi, un livello di disponibilità del 92% grazie ai ridotti periodi di ricarica e manutenzione, una resa energetica del combustibile da 60.000 fino a 70.000 $MW_{d/t}$, una vita di impianto di 60 anni e una capacità di utilizzare per tutto il nocciolo combustibile a ossidi misti UO_2+PuO_2 (MO_x).

Questi risultati sono stati ottenuti seguendo una doppia strategia: miglioramento della prevenzione e mitigazione degli incidenti severi.

Il miglioramento è stato ottenuto con le seguenti attività: *a*) semplificazione dei sistemi ridondanti di sicurezza; *b*) migliore combinazione dei sistemi ridondanti e loro diversificazione fisica; *c*) riduzione dei guasti multipli con costante separazione fisica dei componenti interessati; *d*) accrescimento dei periodi di grazia per intervenire da parte degli operatori, con maggiore disponibilità di acqua nei componenti del circuito primario; *e*) miglioramento ergonomico dell'interfaccia uomo-impianto; *f*) impiego sistematico delle analisi probabilistiche dei guasti; *g*) attenta considerazione dei possibili eventi anche nei periodi di reattore spento.

fig. 8. Reattore MARS. A, edificio reattore; B e C, circuito primario.

La strategia per la mitigazione ha considerato invece i seguenti aspetti: *a*) assicurazione del contenimento di eventuali radionuclidi sfuggiti dal reattore sia nel breve termine (in cui molti di essi decadono), sia nel lungo termine; *b*) stabilizzazione dell'eventuale nocciolo fuso entro l'edificio reattore e previsione del suo raffreddamento anche per un lungo periodo di tempo; *c*) nel peggiore degli eventi incidentali concepibili, restrizione del piano di emergenza esterna alle immediate vicinanze dell'impianto.

Reattore MARS

La seconda linea, quella innovativa, ha origine dalla constatazione che nel settore nucleare, in passato, raramente l'evoluzione tecnologica ha portato a prestazioni migliori con costi più bassi, pagando così un prezzo di accresciuta complessità dei sistemi ausiliari e di sicurezza. L'esasperazione della complessità non sempre risolve il problema di garantire la sicurezza, perché la complessità può intaccare due requisiti essenziali della sicurezza intrinseca di un impianto: la sua affidabilità e la sua semplicità. Di qui l'opportunità di adottare nuovi criteri di progetto, come quello della capacità autonoma dell'impianto di spegnere il reattore in condizioni anomale e di raffreddarlo, anche in condizioni danneggiate del circuito primario di refrigerazione.

I criteri base adottati nel progetto del reattore MARS (Università di Roma 'La Sapienza', 2000) richiedono che qualsiasi nuova tecnologia nel settore energetico, per essere accettata ed estesamente utilizzata, debba rispettare la natura e i suoi equilibri. Per un impianto nucleare, questo significa che durante la sua vita produttiva l'impatto sulla popolazione circostante debba essere al massimo comparabile al valore della deviazione standard del fondo radioattivo naturale e che il peggiore incidente concepibile abbia una probabilità non maggiore di quella di essere colpiti da un meteorite che precipiti sulla Terra.

In **fig. 8** è rappresentato uno schema del reattore MARS: per quanto riguarda l'edificio del reattore (fig. 8 A), tutte le strutture interne sono in acciaio; anche lo schermo biologico è costituito da cassoni in acciaio riempiti

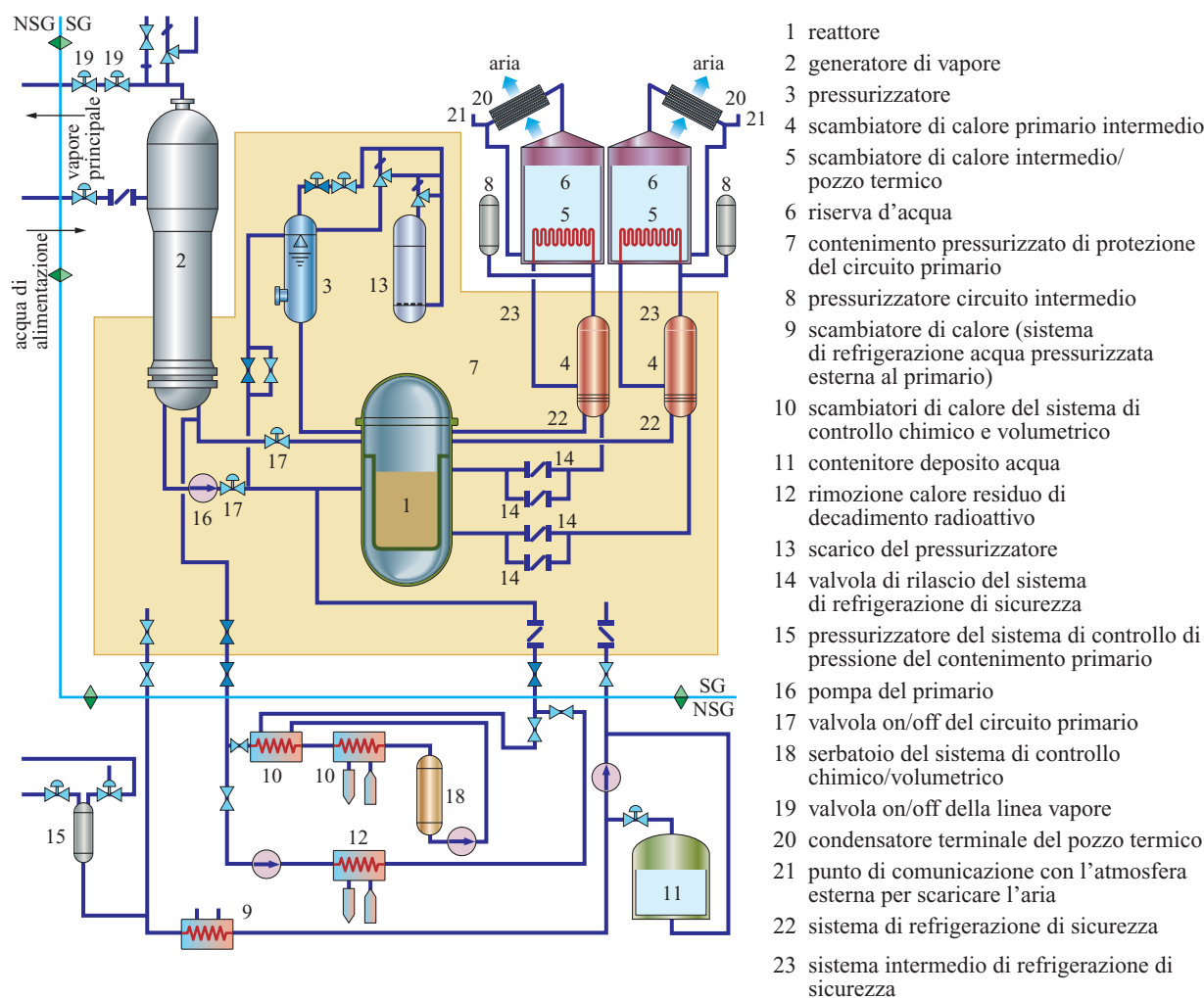



fig. 9. Schema dell'impianto con reattore MARS.
SG, safety grade boundary; NSG, non safety grade boundary.

di paraffina. Per quanto riguarda il circuito primario del reattore MARS e il suo sistema di contenimento in pressione (figg. 8 B e C), l'intero circuito è racchiuso all'interno di un secondo circuito riempito con acqua a bassa temperatura (70 °C) ma alla stessa pressione del refrigerante primario (70 bar); ciò elimina tutte le sollecitazioni sulle pareti del circuito primario dovute alla pressione, l'incidente di perdita di refrigerante e quello di espulsione di una barra di controllo; inoltre consente di flangiare tutti i componenti del circuito primario e quindi di smontarli e sostituirli.

In **fig. 9** è rappresentato uno schema dell'intero impianto; nel reattore MARS i sistemi rilevanti ai fini della sicurezza sono tutti e solo quelli dell'isola nucleare; in caso di blackout della rete o di grippaggio della pompa di circolazione a rotore inscatolato, si blocca automaticamente il circuito primario ed entrano in funzione i tre circuiti concatenati del sistema passivo per la rimozione del calore residuo di decadimento radioattivo.

In **tab. 3** sono riportati i parametri descrittivi del reattore MARS; nel nocciolo del reattore sono state conservate le caratteristiche tipiche (geometria degli elementi di combustibile, materiali, ecc.) dei collaudatissimi reattori PWR, mentre sono stati ridotti la pressione e la temperatura di esercizio, le densità di potenza e il flusso termico; si sono così aumentati i margini di sicurezza rispetto a fenomeni termoidraulici indesiderati, realizzando un reattore molto stabile dal punto di vista sia termico sia neutronico.

Il reattore MARS punta sul requisito essenziale della sicurezza intrinseca, intesa come sicurezza basata su leggi ineludibili di natura e non su sistemi di protezione che, per intervenire, abbiano bisogno di sensori e di motori alimentati da energia elettrica (cioè sistemi attivi) e/o dell'intervento di attenti operatori. Oltre alla sicurezza basata totalmente su sistemi passivi, il MARS possiede diverse caratteristiche che lo rendono interessante.

Le modalità e le tecnologie di fabbricazione da esso adottate sono ben collaudate nel mondo: questo significa che non si corrono rischi di insuccessi e di incertezze economiche sulla sua realizzazione e che non vi è bisogno di far funzionare preventivamente un prototipo. Inoltre, è previsto che tutti i componenti del reattore siano smontabili e sostituibili: in altri termini, il reattore è completamente realizzabile in officina, in tempi brevi e con costi bassi, e la sua vita è allungabile a piacere con la semplice sostituzione dei pezzi che abbiano ultimato la propria vita tecnica. Ciò può rappresentare un cambiamento rivoluzionario nell'industria nucleare. Il fatto che tutto il reattore sia scomponibile in pezzi di metallo flangiati e imbullonati consente inoltre uno smantellamento finale rapido e totale sicché, a fine vita, sul sito resta solo l'edificio di contenimento in calcestruzzo, non radioattivo.

I costi di smantellamento, che per i reattori della prima generazione si stanno rivelando gravosi, con almeno una decina di anni di lavoro, sarebbero per il MARS molto contenuti, ripetendo all'inverso le stesse operazioni di assemblaggio, senza tagli e demolizioni complessi, lunghi e difficili. Gran parte dei pezzi metallici smontati non sarà attivata o contaminata e i pezzi potranno essere riciclati o fusi. Quelli attivati potranno essere fusi e colati in lingotti-rifiuto, pronti per il deposito finale.

Va anche sottolineato che l'impianto è modulare: la ridotta potenza di ciascun modulo, corrispondente a circa 200 MW_e, aumenta le opportunità di mercato, estendendolo anche a piccole società elettriche. La possibilità di aggregare nel tempo più moduli, con costi limitati, consente inoltre di aumentare gradualmente la potenza delle stazioni elettriche, seguendo la domanda esterna di energia.

tab. 3. Parametri descrittivi del reattore MARS

Potenza nominale	600 MW_t
Temperatura di ingresso del refrigerante nel pressure vessel	214 °C
Temperatura di uscita del refrigerante dal pressure vessel	254 °C
Pressione nominale	75 bar
Numero di elementi di combustibile	89
Reticolo dell'elemento di combustibile	17·17
Numero di barrette di combustibile per elemento	264
Diametro esterno delle barrette di combustibile	0,95 cm
Lunghezza attiva delle barrette di combustibile	260 cm
Spessore della guaina delle barrette di combustibile	0,63 mm
Interasse tra barrette di combustibile	1,26 cm
Diametro dei tubi guida delle barre di controllo	1,224 cm
Spessore dei tubi guida delle barre di controllo	0,4 mm
Diametro delle barre di controllo	0,978 cm
Superficie di scambio termico del nocciolo	1.823 m^2
Densità lineare media di potenza del nocciolo	98,2 W/cm
Flusso termico medio nel nocciolo	32,9 W/cm^2
Densità volumetrica media di potenza nel nocciolo	56,5 kW/l

A ciò si aggiunge la possibilità di sfruttare il MARS per la cogenerazione di energia elettrica e di energia termica. Molti paesi hanno, infatti, il problema della scarsità di acqua, spettro del futuro, e un'offerta calibrata per la dissalazione dell'acqua di mare e per la produzione di energia elettrica soddisferebbe un'esigenza primaria.

Un'ulteriore considerazione riguarda la competitività economica dell'energia prodotta, vale a dire la redditività di impresa, senza la quale cadrebbe qualsiasi possibilità di affermazione. Questo obiettivo è centrato mediante una grande semplicità del progetto, con l'eliminazione di ridondanti sistemi di sicurezza attivi e soprattutto con l'allungamento della vita utile dell'impianto, garantito dalla facile sostituibilità dei componenti usurati od obsoleti. Perfino il pressure vessel, soggetto nei lunghi tempi al danneggiamento da radiazioni che limita la vita dei reattori nucleari, nel MARS può essere sostituito da uno nuovo, costruito con i più aggiornati criteri. L'allungamento della vita è un accorgimento essenziale per gli impianti nucleari, dal momento che la quota di ammortamento del costo d'impianto è la componente predominante del prezzo dell'energia elettrica prodotta, mentre il costo del combustibile ha un'influenza molto più ridotta. Una volta che è stato ammortizzato il costo dell'impianto, quello dell'energia elettrica prodotta si riduce drasticamente.

Per il MARS tale costo risulta minore di $4 \cdot 10^{-2}$ euro/kWh per il primo ventennio di ammortamento e di circa la metà per il periodo successivo, che può essere molto lungo, anche cento anni, pur mettendo in conto una completa sostituzione di tutti i componenti minori e di un componente rilevante (il pressure vessel o il generatore di vapore) ogni trenta anni. In questo senso la lunga vita degli impianti nucleari sarebbe un beneficio per le generazioni future.

Bibliografia citata

The AREVA indirect-cycle Very High Temperature Reactor (VHTR) (2004), Americas Nuclear Energy Symposium, Miami (FL), 3-6 October.

Chicago University (2004) *The economic future for nuclear power*.

Cinotti L. *et al.* (2003) *Status of the studies performed by the European industry on the LBE Cooled XADS*, in: *InWor for P&T and ADS' 2003. Proceedings of the International workshop on P&T and ADS development*, Mol (Belgium), 6-8 October.

Cumo M. (1986) *Impianti nucleari*, Torino, UTET.

DOE (US Department of Energy) - Nuclear Energy Research Advisory Committee/GIF (Generation IV International Forum) (2002) *A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems*, DOE/GIF-002-00.

Università di Roma 'La Sapienza' - Dipartimento di Ingegneria nucleare e Conversioni di energia (2000) *MARS design progress report 2000.*

Maurizio Cumo

Scuola di Specializzazione Sicurezza
e Protezione Industriale
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

5.7

Trasporto, distribuzione e accumulo di energia elettrica

5.7.1 Introduzione

Rispetto ad altre forme di energia, quella elettrica presenta il vantaggio di trasformarsi in energia meccanica, termica e luminosa, con rendimento elevatissimo e di consentire applicazioni come quelle informatiche e di telecomunicazione; ha anche il vantaggio di poter essere utilizzata a distanze molto elevate dai centri di produzione. Ciò spiega perché, a partire dagli ultimi decenni del 19° secolo, gli sviluppi dell'elettrotecnica hanno consentito un'accelerazione formidabile di tutti i settori dell'industria, trovando altresì sbocchi crescenti nei consumi civili.

A fronte di questi innegabili vantaggi, l'energia elettrica presenta l'handicap di una trascurabile attitudine all'immagazzinamento; in altre parole non è possibile, se non in termini modesti, parlare di energia potenziale elettrica come si parla di energia potenziale chimica (capacità dei combustibili fossili di sviluppare calore), di energia potenziale nucleare o di energia potenziale idraulica (capacità di grandi masse d'acqua di produrre lavoro per variazione di quota).

Di seguito vengono illustrate le possibilità limitate di accumulo di energia elettrica (o del suo 'stoccaggio') sotto forme diverse di energia. Vengono quindi illustrati gli sviluppi delle prime linee elettriche che hanno consentito l'utilizzazione a distanza dell'energia prodotta in apposite centrali e sono posti in evidenza i limiti di affidabilità delle singole linee e la conseguente necessità di interconnessione, che ha portato allo sviluppo di reti elettriche di trasmissione con linee in continua (con applicazioni specifiche) e linee in alternata, di uso più corrente. La realizzazione di reti elettriche di trasmissione, le più importanti in America Settentrionale e in Europa, pone problemi di protezione da rischi diversi, aggravati dai processi di liberalizzazione, che possono anche provocare fenomeni di black-out. L'energia elettrica perviene ai singoli utenti tramite reti di distribuzione, collegate alle reti di trasmissione e configurate secondo schemi via via più evoluti.

5.7.2 Accumulo di energia elettrica

Sistemi di accumulo

Le modalità di generazione e di utilizzazione dell'energia elettrica rendono particolarmente importanti le diverse possibilità di immagazzinamento. Proprio per le caratteristiche dei sistemi elettrici, le tecnologie di accumulo differiscono fra loro a seconda dello scopo cui sono destinate: sopperire entro frazioni di secondo alle variazioni o alle interruzioni di erogazione dell'energia elettrica (*power quality*); assicurare la continuità del servizio, per esempio quando si passa da un generatore elettrico a un altro (*bridging power*); adeguare la fornitura elettrica alla domanda da parte degli utenti (*energy management*).

Dopo quasi due secoli di ricerca e sviluppo l'energia elettrica continua però a essere immagazzinabile soltanto su scala relativamente modesta, anche se sono in vista innovazioni molto promettenti. Unica eccezione sono gli impianti di pompaggio costituiti da un serbatoio a quota più elevata, dove nelle ore notturne (durante le quali l'energia ha un basso prezzo) utilizzando l'energia elettrica prodotta da una centrale termica viene pompata l'acqua contenuta in un serbatoio a quota più bassa, mentre nelle ore diurne l'acqua è fatta ridiscendere a valle, dove genera energia elettrica nelle ore di punta, quando il suo valore è massimo. Si tratta di una soluzione vantaggiosa sotto il profilo economico, nella quale l'immagazzinamento avviene sotto forma potenziale idraulica; la soluzione è comunque penalizzante dal punto di vista energetico, in quanto l'energia utile prodotta è il 65-70% di quella impiegata. Naturalmente l'operazione è tanto più redditizia quanto minore è in proporzione il costo dell'energia elettrica utilizzata per il pompaggio: la convenienza è massima nel caso di

impianti nucleari, notevole utilizzando impianti alimentati da carbone, molto minore in impianti con cicli combinati o in centrali alimentate con olio combustibile. È altresì ovvio che impianti di pompaggio possono essere realizzati solo là dove l'orografia lo consente; sotto questo profilo l'Italia è notevolmente avvantaggiata, anche se non dispone di molti impianti termici con bassi costi proporzionali di produzione. Gli impianti di pompaggio in esercizio hanno, in totale, una potenza lorda installata di circa 4.000 MW.

Altre due modalità di accumulo, sempre con conversione in altra forma di energia (la compressione d'aria in cavità sotterranee e i volani), sono scarsamente applicate su larga scala; la prima ha consentito accumuli fino a poco meno di 300 MW, ma è molto limitata nel suo sviluppo dalla disponibilità di cavità naturali adatte.

Le prospettive di immagazzinare energia elettrica in magneti superconduttori, per quanto molto promettenti, incontrano ostacoli nei valori troppo bassi delle temperature a cui possono operare. È infatti possibile accumulare energia elettrica in magneti nella lega niobio-titanio, che diventa superconduttrice a 2-4 K (temperature a cui l'elio è liquido); le ricerche dell'ultimo ventennio su materiali superconduttori a temperature più elevate, comunque inferiori a 100 K (circa −200 °C), non consentono però al momento realizzazioni su scala significativa; sarà quindi necessario un ulteriore impegno in ricerca e sviluppo.

Batterie elettrochimiche

La forma più diffusa di accumulo dell'energia elettrica rimane ancora quella elettrochimica (accumulatori o batterie elettriche). Uno dei principali vantaggi di questa soluzione è costituito dai tempi di risposta: si può in pratica affermare che la domanda di energia elettrica viene soddisfatta in tempo reale. Tuttavia le batterie hanno una efficienza (in termini di capacità di accumulo e di capacità di ricarica) decrescente con il numero di cicli carica/scarica. Anche in questo caso, inoltre, la capacità di accumulo è alquanto limitata: nelle consuete batterie al piombo non supera 50 Wh/kg, ma anche soluzioni più avanzate non consentono di innalzare di molto questo valore (**tab. 1**). Tali limiti hanno finora reso difficile, a parte utilizzi marginali, la diffusione di veicoli elettrici; solo di recente stanno avvicinandosi a condizioni di lancio commerciale su larga scala i veicoli a due ruote (scooter elettrici). Anche l'efficienza e il numero di cicli (scarica/ricarica) praticabili influenzano la convenienza economica delle diverse soluzioni e i campi di applicazione.

Le batterie a elettrolita fluido, attualmente in stadio dimostrativo/precommerciale, sembrano avere prospettive promettenti, in quanto sono in grado di immagazzinare un notevole quantitativo di energia aumentando la quantità di elettrolita nel serbatoio; ciò consente di disaccoppiare potenza ed energia, così da rispondere rapidamente a cambiamenti di carico sulla rete. Le seguenti tecnologie, in particolare, sono in fase avanzata di sviluppo:

- VRB (Vanadium Redox Battery), che ha il vantaggio di funzionare a basse temperature, di non contenere metalli pesanti quali piombo, nichel, zinco, cadmio; e i cui rendimenti sono superiori all'80%;
- PSB (Polysulfide Bromide Battery), basata su una reazione elettrochimica reversibile fra due elettroliti (bromuro di sodio e polisolfuro di sodio), che già consente realizzazioni in grado di erogare circa un centinaio di MWh con potenze della decina di MW e rendimenti del 75%.

tab. 1. Caratteristiche di alcune batterie elettriche (Semadeni, 2004)

Tipo	Capacità di accumulo (Wh/kg)
al piombo	20-50
nichel-cadmio	20-55
nichel-idruri metallici	50-80
litio-ossidi metallici	~100

In prospettiva miglioramenti significativi possono venire dalle ricerche sui nanotubi multi-wall, capaci di ospitare molecole di titanato di litio, che possono aumentare di 10-100 volte il numero di cicli carica/scarica.

Materiali e film nanostrutturati potrebbero consentire anche la realizzazione di supercapacitori, condensatori elettrici di elevatissima capacità, in grado di immagazzinare energia con una densità di un ordine di grandezza superiore a quella delle batterie.

Produzione e consumo

Attualmente, con l'eccezione dell'accumulo per pompaggio, l'energia elettrica è dunque immagazzinabile solo per applicazioni di piccola scala, di cui la più importante e diffusa è quella a bordo dei normali autoveicoli, mentre sta crescendo quella – su scala più modesta – in dispositivi elettronici (telefoni cellulari, computer portatili, ecc.). Quando sono in gioco potenze molto elevate, l'assenza di adeguati sistemi di accumulo obbliga di fatto a cercare un equilibrio istantaneo fra domanda e offerta di energia elettrica, che richiede una ridondanza della seconda, realizzata in parte attraverso una sovracapacità produttiva e in parte attraverso reti di interconnessione.

Oggi è tale l'abitudine alla presenza di reti elettriche che è difficile immaginare un mondo che ne sia privo. Va però ricordato che i primi impianti di generazione elettrica furono costruiti per utenze singole (uno dei primi casi fu una fabbrica per la nichelatura dei metalli). La corrispondenza biunivoca fra utenza e impianto di produzione non richiedeva pertanto una rete di distribuzione

dell'energia prodotta che non fosse quella interna all'utilizzatore. La situazione non mutò sostanzialmente nemmeno quando si fece strada l'idea di vendere l'energia elettrica a utenze diversificate, come avvenne, per esempio, con il primo impianto italiano di Edison (nel 1883, in via di Santa Radegonda, a Milano), in grado di sostituire i beccucci a gas con lampade elettriche per l'illuminazione del Teatro alla Scala e di utenze limitrofe.

5.7.3 I primi passi

Dalle linee alle reti

Lo sviluppo e la diversificazione della domanda di energia elettrica misero rapidamente in luce i limiti entro i quali l'energia stessa poteva essere accumulata e la non accettabilità degli inconvenienti derivanti dai fuori servizio (allora più frequenti di oggi) nel caso di asservimento isolato fra un impianto di generazione e una singola utenza. Di qui la spinta allo sviluppo di reti di distribuzione locali e successivamente di reti di trasmissione a distanza. Il passaggio dalle prime, caratterizzate da tensioni relativamente basse, alle seconde, a tensioni molto più elevate per limitare le perdite di energia, fu abbastanza precoce in situazioni, come quella italiana, dove condizioni specifiche, quali la dipendenza dall'estero per il carbone, spinsero a perseguire per la generazione la via delle centrali idroelettriche, localizzabili laddove vi fosse disponibilità di risorse idriche, cioè spesso lontano dal baricentro delle utenze.

Per questo motivo l'ultimo decennio del 19° secolo vide la nascente industria elettrica italiana conquistare posizioni di avanguardia nel trasporto a distanza dell'energia prodotta. Per il trasporto verso Milano dell'energia della centrale di Paderno di Edison, entrata in esercizio nel 1898, venne realizzata una linea a 13.500 V, lunga quasi 13 km: un record, per l'epoca, rispetto ai 6.000 V della linea Tivoli-Roma e di quella di Heidelberg in Germania (Maiocchi, 1992).

La richiesta crescente di energia elettrica diede inoltre luogo, nei primi anni del 20° secolo, a un'altra innovazione radicale: la costruzione di serbatoi artificiali per lo sfruttamento dei bacini idrici alpini. Già nel 1906 l'Azienda Elettrica Municipale di Milano acquistava una concessione in Valtellina per costruirvi una centrale di 13,5 MW, la cui energia veniva trasportata a Milano con una linea a 65.000 V lunga 150 km (Zorzoli, 1997).

Interconnessioni nazionali e internazionali

Nel 1901 viene realizzata la prima interconnessione internazionale fra il Canada e la città di Buffalo, negli Stati Uniti; una seconda, fra Stati Uniti e Messico, entra in funzione nel 1905. Tuttavia il primo boom nella trasmissione a distanza si ha soltanto nel decennio successivo alla Prima Guerra Mondiale, soprattutto dopo che negli Stati Uniti viene messa a punto la tecnologia per la trasmissione a 220 kV, un livello di tensione ancora molto diffuso. Lo sviluppo del sistema elettrico americano avviene essenzialmente nei primi trenta anni del 20° secolo, senza sostanziale pianificazione centrale, ma per iniziativa di diverse aziende private verticalmente integrate. Nascono così le Investor Owned Utilities (IOU), in parte supportate da finanziamenti statali, che hanno il monopolio del servizio sull'area elettrificata. Alcune zone del paese vengono invece elettrificate direttamente dal governo federale tramite enti appositamente costituiti: i più importanti sono la Tennessee Valley Authority (TVA), che opera nell'omonimo stato, e la Bonneville Power Administration (BPA), attiva nel Nord-Ovest; entrambi gli enti posseggono significative porzioni della rete di trasmissione. Altre imprese locali si sviluppano sotto forma di aziende comunali e di cooperative; salvo rare eccezioni, queste imprese non sono proprietarie di reti di trasmissione, ma solo di distribuzione.

L'Europa non è da meno. Nel 1930, per esempio, sono già in esercizio circa 7.000 km di linee di trasmissione in Italia e 4.000 km in Francia. Negli otto anni successivi si verifica un raddoppio in Francia e un incremento del 60% in Italia (**tab. 2**). Tuttavia, almeno per quanto concerne l'Europa occidentale, solo nel secondo dopoguerra si realizzano una reale integrazione delle reti nazionali e l'interconnessione fra reti di diversi paesi (v. par. 5.7.6).

Progressi notevoli si verificano anche negli Stati Uniti e più in generale in America Settentrionale, che per successivi sviluppi portano alla situazione odierna (v. par. 5.7.5). Altrove le interconnessioni sono meno estese, anche se sono previsti notevoli sviluppi in Asia (APEC, 2000) e in Australia.

5.7.4 Tipi di reti di trasmissione e problemi connessi

La trasmissione può avvenire in corrente alternata o in corrente continua (HVDC, High Voltage Direct Current).

tab. 2. Chilometri di linee di trasmissione ad alta tensione nel 1938 (Millward, 2004)

Tensione	Francia	Italia	Regno Unito
220 kV	2.062	505	0
120-150 kV	5.325	11.263	4.818
<120 kV	1.325	0	2.227
Totale	8.712	11.768	7.045
km/1.000.000 abitanti	207	267	152
km/1.000 km^2	16	38	30

La prima modalità è quella utilizzata più largamente nelle reti; la seconda è usata in situazioni più specifiche.

Trasmissione in corrente continua

La trasmissione in continua generalmente rappresenta un ‘tampone’ fra due reti in alternata: all’estremo di ciascuna delle due reti una stazione di conversione esegue, mediante rettificatori, la conversione da corrente alternata a corrente continua; quest’ultima viene poi trasmessa lungo una linea di connessione fino all’estremo dell’altra rete, dove un’altra stazione di conversione, mediante inverter, la riconverte in alternata. Sia rettificatori sia inverter utilizzano tiristori, componenti a semiconduttore a stato solido simili ai diodi. La trasmissione in continua è caratterizzata da minori perdite elettriche, in quanto non si verificano né l’effetto corona né le perdite di potenza reattiva tipiche della trasmissione in alternata.

La trasmissione in continua può avvenire secondo uno schema monopolare, quando i due terminali di conversione sono collegati da un unico conduttore, utilizzando la terra per il ritorno della corrente, oppure mediante schema bipolare (due conduttori, il che consente di trasmettere potenza quando uno dei conduttori è fuori servizio). La tecnologia è preferita nel caso di:

- collegamento di due sistemi in alternata non sincronizzati;
- trasmissione a grande distanza di notevoli quantitativi di energia, quando la soluzione in alternata diventa non economica; essa risulta in particolare molto promettente per la valorizzazione del gas naturale estraibile in aree molto distanti dai potenziali utenti; si utilizza il gas *in loco* per generare energia elettrica, in quanto i costi della trasmissione elettrica in continuo sono inferiori a quelli del trasporto tramite gasdotto (*gas-to-wire*);
- collegamenti sottomarini superiori a 50 km (per esempio, fra Svezia e Germania e fra Grecia e Italia); i cavi sottomarini hanno infatti un’elevata capacità, che in caso di trasmissione in alternata provoca alte perdite in potenza reattiva e perdite dielettriche, perfino nel caso di lunghezze relativamente modeste; inoltre, a parità di energia veicolata, la tensione, in questo caso costante, è inferiore alla tensione massima dell’equivalente linea in alternata, la quale determina lo spessore dell’isolamento e la distanza fra i conduttori. Di conseguenza, a parità di area disponibile, le reti in continua trasmettono più energia; il costo dei rettificatori e degli inverter è però elevato e su distanze non troppo alte rende la trasmissione in continua non competitiva (**fig. 1**).

In tempi recenti si sono verificate due importanti innovazioni tecnologiche per le reti HVDC: per quanto riguarda la conversione, lo sviluppo di un nuovo semiconduttore, l’Insulated Gate Bipolar Transistor (IGBT), in grado di gestire potenze superiori a quelle sostenibili

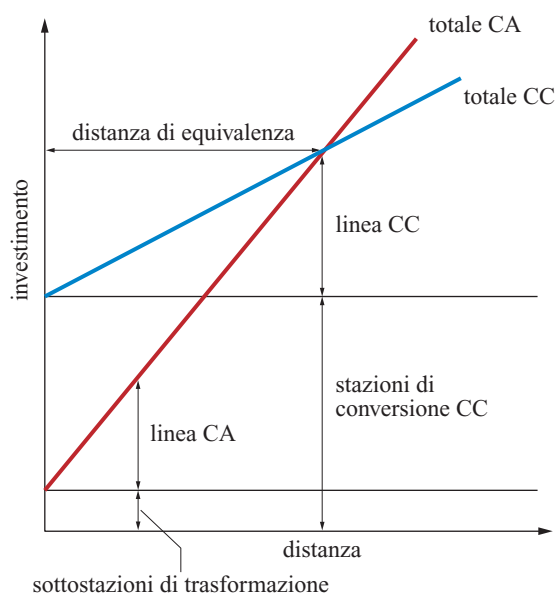



fig. 1. Investimenti richiesti in funzione della distanza.

dai componenti tradizionali; per quanto riguarda la trasmissione, la messa a punto del processo di produzione di cavi estrusi leggeri, cioè in grado di trasferire maggiore potenza a pari peso.

Trasmissione in corrente alternata

La trasmissione in corrente alternata utilizza reti essenzialmente costituite da: *a*) tre linee (terna), di norma aeree; *b*) sottostazioni di trasformazione; *c*) sistemi di rifasamento del carico; *d*) interruttori; *e*) sistemi di regolazione e controllo.

I conduttori sono in rame nelle linee a bassa tensione e in quelle passate a media tensione, mentre nelle nuove linee a media tensione e nelle linee ad alta e ad altissima tensione sono in alluminio o in lega di alluminio (**fig. 2**). Le linee di trasmissione sono di norma aeree perché nettamente meno costose dei cavi; con l’altissima tensione in caso di lunghi tratti cablati si aggiungono anche problemi tecnici. Per contro i cavi, a differenza delle linee aeree, non sono esposti alle intemperie (fulmini, tempeste, nevicate) che possono compromettere il corretto funzionamento degli impianti di trasmissione. Nelle linee aeree i guasti sono localizzabili molto più rapidamente e le riparazioni sono più semplici. Per le linee aeree ad altissima tensione si utilizzano piloni a traliccio in acciaio: quanto maggiori sono la tensione e la distanza tra i piloni, tanto più alti sono i tralicci; per le linee ad alta tensione si utilizzano invece piloni di calcestruzzo. I cavi sono connessi ai piloni mediante isolatori in porcellana, vetro o materia sintetica, la cui superficie presenta una struttura ad alette; più elevata è la tensione, più lunghi sono gli isolatori.

fig. 2. Conduttore di linea ad altissima tensione (Archivio iconografico IEI).

Sottostazioni di trasformazione si trovano presso tutti gli impianti di generazione e utilizzano grandi trasformatori di potenza per innalzare la tensione ai valori richiesti per la trasmissione a distanza mediante terne di linee. Analoghe sottostazioni, localizzate lungo la rete, riducono la tensione ai valori richiesti per il suo utilizzo.

In alternata le reti sono interconnesse in modo sincrono, realizzabile solo se tutte le reti operano sempre alla stessa frequenza e si assistono vicendevolmente per conservare l'equilibrio fra domanda e offerta ogni volta che un evento qualsiasi lo perturbi.

Una rete elettrica è caratterizzata in definitiva da:

- limiti di carico: il carico massimo che le linee possono trasmettere è limitato dalle relative caratteristiche tecniche. In periodi di elevata domanda le linee tendono a surriscaldarsi e quindi a dilatarsi abbassandosi; al limite si può arrivare alla rottura termica dei cavi;
- regolazione in frequenza del carico: l'equilibrio continuo fra domanda e offerta, necessario per evitare gravi malfunzionamenti del sistema, viene mantenuto evitando che la frequenza vari significativamente rispetto al valore nominale (50 Hz in Europa, 60 Hz in America Settentrionale);
- flusso ottimale: la trasmissione fra generazione e utenza ha luogo lungo il tragitto che ha impedenza minima, non lungo quello più corto o meno utilizzato;
- distribuzione razionale dei punti di generazione: gli impianti di generazione devono essere localizzati in modo equilibrato all'interno della rete, sia per compensare le cadute di tensione sia per rendere disponibile la potenza reattiva necessaria per mantenere costante la tensione del sistema.

Per mantenere la frequenza il più possibile vicina al valore nominale, un certo numero di impianti di generazione opera in modo da variare automaticamente la propria potenza in risposta alle oscillazioni della frequenza; se i cambiamenti della frequenza superano un valore predefinito (tipicamente $\pm 2,5$ Hz), i generatori elettrici vengono automaticamente distaccati dalla rete per proteggere alcuni componenti dell'impianto (per esempio, le palette delle turbine non possono sopportare in sicurezza velocità di rotazione significativamente superiori a quella nominale). Analogamente, quando su una linea si superano determinati livelli di carico, questa viene disconnessa per evitare ulteriori danni.

Protezione delle reti elettriche

I sistemi di protezione dei singoli componenti del sistema elettrico possono innescare dinamiche a volte incontrollabili. Per esempio, il fuori servizio di una linea molto importante, mentre protegge la rete stessa da un sovraccarico, può provocare sovraccarichi altrove o deviazioni inaccettabili dei valori di tensione o di frequenza da quelli nominali; in tal caso, sempre al fine di protezione, altri componenti (generatori, linee) possono essere messi fuori servizio, creando ulteriori squilibri nelle restanti parti del sistema, che a loro volta vengono disconnesse. In tal modo si può arrivare addirittura al collasso complessivo, noto come black-out.

Le caratteristiche dei sistemi elettrici interconnessi sono dunque tali che qualsiasi evento è in grado di diffondersi molto rapidamente nell'intero sistema, provocando una serie di eventi in cascata, che possono deteriorarne le prestazioni fino al fuori servizio di una sua parte significativa o, nei casi estremi, dell'intero sistema. Quando il sistema non funziona nello stato normale (nessun componente sovraccaricato e margini di riserva nella generazione e nella trasmissione sufficienti a fare fronte a disturbi ragionevolmente probabili) può passare, se non vengono soddisfatti i margini di riserva previsti, a uno stato normale vulnerabile, da cui in caso di perturbazione sufficientemente severa può scivolare a condizioni di emergenza. Per tornare alle condizioni normali i gestori delle reti dispongono di un piano di difesa che prevede una serie di azioni di riequilibrio (un tipico intervento è la riduzione del carico alimentato). Se le azioni non sono attuate tempestivamente o risultano inefficaci, si può arrivare al vero e proprio black-out.

Si ricorda, al riguardo, che nel corso del 2003 il sistema elettrico italiano ha subito un significativo distacco di utenze dalla rete il 26 giugno e un prolungato black-out, iniziato nella notte del 28 settembre e conclusosi del tutto solo nel tardo pomeriggio dello stesso giorno. Senza entrare in una dettagliata analisi dei due eventi (Autorità per l'energia elettrica e il gas, 2003, 2004), va osservato come il primo sia stato determinato dalla scarsità della potenza disponibile a fronte della domanda provocata

dall'aumentato ricorso a condizionatori d'aria, generato da un'ondata eccezionale di calore; il secondo è stato invece determinato da una eccessiva dipendenza dall'importazione di energia, per cui un'interruzione delle forniture dalla Svizzera, non tempestivamente segnalata dal gestore della rete di quel paese, non è stata da parte italiana fronteggiata con i necessari alleggerimenti del carico e l'altrettanto necessario mantenimento in servizio degli impianti di generazione.

Per limitare per quanto possibile funzionamenti anomali, la maggior parte delle reti elettriche di trasmissione è progettata per esercitare, con un certo grado di ridondanza, la cosiddetta sicurezza N-1: la 'perdita' di un qualsiasi elemento della rete (linea, sottostazione o centrale) non comporta l'interruzione del servizio; non appena un elemento della rete viene perso, gli operatori del sistema elettrico devono eseguire manovre per riportare il sistema in ridondanza. La **fig. 3** mette in evidenza che la sicurezza N-1 può essere attuata in via sia preventiva sia correttiva; nel primo caso il sistema può gestire un'emergenza continuando a funzionare in condizioni di sicurezza per un periodo indefinito, purché non si verifichi un'altra emergenza. Nel secondo viene consentita qualche deroga ai vincoli fissati per il corretto funzionamento del sistema, purché le condizioni di sicurezza siano ripristinate entro un periodo di tempo di norma predeterminato (un valore tipico può essere 20 minuti). In entrambi i casi, se si verifica la successiva perdita di un ulteriore elemento (situazione N-2), la continuazione del servizio non è più garantita. La debolezza principale del criterio N-1 consiste nel fatto che non esegue un'analisi probabilistica degli stati esaminati, né considera le dimensioni degli effetti in caso di inadeguatezza. Inoltre trascura la possibilità di emergenze multiple, indipendentemente dalla loro probabilità di occorrenza (Garcés, 2004). Di conseguenza oggi si introducono anche ipotesi di emergenze multiple, attraverso indici di affidabilità, sia per i singoli punti di generazione e per i singoli componenti del sistema, sia per il sistema nel suo complesso, con simulazioni di transitori complessi effettuate grazie ad appositi software.

5.7.5 La rete nordamericana

Ubicazione delle interconnessioni

Sulla base degli sviluppi descritti nel par. 5.7.3, la rete di trasmissione nordamericana è attualmente costituita da quattro diverse interconnessioni fra loro non sincrone (**fig. 4**): interconnessione orientale (Eastern Interconnection); interconnessione occidentale (Western Interconnection); interconnessione del Texas (Texas Interconnection); interconnessione del Quebec (Quebec Interconnection).

L'interconnessione orientale comprende essenzialmente tutti gli stati a est delle Montagne Rocciose e una parte sostanziale del Canada; quella occidentale tutti gli stati a ovest delle Montagne Rocciose, le province canadesi di British Columbia e Alberta e una piccola porzione di rete messicana; quella del Texas coincide con buona parte dell'omonimo stato; quella del Quebec è un'interconnessione a sé stante, con notevole capacità di trasporto di energia elettrica verso quella orientale per mezzo di collegamenti in corrente continua.

Fra le tre prime grandi interconnessioni è possibile qualche limitato scambio di energia tramite alcuni collegamenti in corrente continua. La scarsa densità di carico e i diversi standard di funzionamento delle reti (essenzialmente i criteri di protezione) fanno sì che la sincronizzazione dei tre sistemi sia sempre stata considerata antieconomica.

All'interno delle diverse interconnessioni esistono 'colli di bottiglia' (come del resto nell'interconnessione europea), che hanno in particolare influenza sui differenziali nei costi di generazione fra sub-aree di una medesima interconnessione.

Le reti di trasmissione negli Stati Uniti hanno tensioni di esercizio comprese fra 230 e 765 kV, con la maggior parte delle linee a 230 kV (**tab. 3**).

fig. 3. Modalità di funzionamento della sicurezza N-1.

interconnessione occidentale
interconnessione orientale
interconnessione del Texas
interconnessione del Quebec

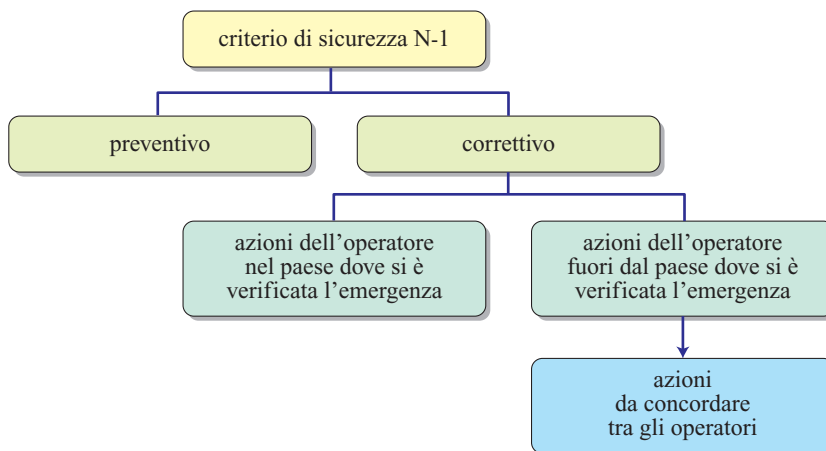
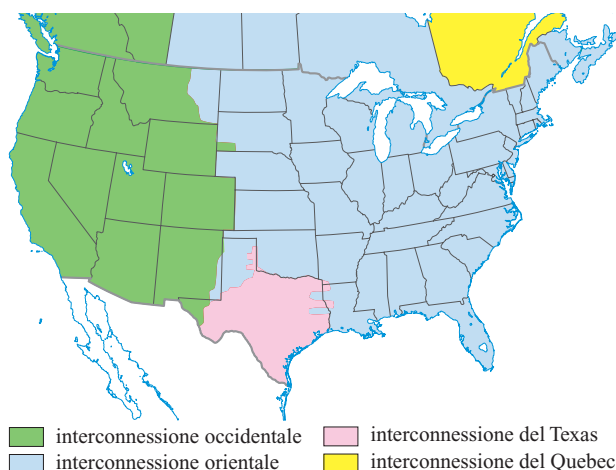



fig. 4. Le interconnessioni nordamericane.

Aree di servizio

Lo sviluppo e la successiva integrazione del sistema elettrico nordamericano, con la conseguente interconnessione delle reti di trasmissione e di distribuzione, hanno posto il problema del coordinamento fra le diverse aree di servizio. Tale coordinamento, però, avviene in modo decentrato tramite accordi fra i singoli operatori: ciascuna azienda costruisce impianti di generazione interconnessi alla propria area di servizio e parte dell'energia viene scambiata con le aziende confinanti attraverso scambi bilaterali e pagamento di tariffe di trasporto sulle reti di trasmissione di proprietà delle altre aziende. Programmazione, controllo e dispacciamento (organizzazione automatizzata) del sistema sono pertanto definiti tramite accordi negoziati tra le parti interessate e lo sviluppo delle diverse aree di servizio avviene senza una pianificazione centralizzata. Spesso il territorio di un'azienda non ha nessuna relazione con un confine amministrativo: alcuni stati si avvalgono della presenza di più aziende, mentre talvolta una stessa impresa serve territori di più stati.

Il governo federale, attraverso la Federal Energy Regulatory Commission (FERC), esercita un limitato controllo sul sistema di trasmissione, come previsto dal Federal Power Act del 1935. Il controllo consiste in: *a*) regolazione dei prezzi all'ingrosso e dei servizi di trasmissione per le transazioni all'ingrosso; *b*) approvazione delle vendite e dei leasing di attività di trasmissione; *c*) approvazione delle fusioni e delle acquisizioni tra aziende private; *d*) giurisdizione sul commercio di elettricità fra stati.

La FERC non ha pertanto giurisdizione sul governo della rete; in particolare non ha potere di indirizzo o pianificazione e ancor meno di gestione. Nella maggior parte del paese, dove il mercato elettrico non è ancora liberalizzato ma si basa essenzialmente su aziende private che eserciscono il sistema in regime di monopolio naturale sotto la regolamentazione dei singoli stati in cui operano, la FERC ha giurisdizione sul prezzo di vendita all'ingrosso fra diverse aziende. Dove viceversa esiste un mercato liberalizzato (buona parte della costa orientale e Texas), la FERC regolamenta solo le tariffe di trasmissione (vettoriamento, trasporto, riserva rotante, regolazione, ecc.). In alcuni mercati anche il prezzo di questi servizi è però determinato da negoziazioni fra le parti.

Dopo il grave black-out del 1965, nel Nord-Est degli Stati Uniti si è cercato di supplire all'assenza di una pianificazione centralizzata e di un'armonizzazione nella progettazione e nella gestione delle reti delle diverse aziende con la creazione del North American Electric Reliability Council (NERC). Si tratta di un organismo non-profit partecipato su base volontaria dai diversi operatori del sistema elettrico (generatori, aziende verticalmente integrate, società di trasmissione e distribuzione e ora anche generatori indipendenti, grandi clienti, traders), cui è affidata la definizione di standard, non obbligatori, per l'affidabilità della rete, la pianificazione e il coordinamento del sistema elettrico nazionale. Il NERC è suddiviso in dieci organizzazioni regionali (**fig. 5**).

A partire dalla metà degli anni Novanta, alcune porzioni del sistema elettrico sono state liberalizzate, essenzialmente sotto la spinta di alcuni stati della costa orientale e della California. Le liberalizzazioni hanno favorito la nascita di alcuni operatori indipendenti della rete (ISO, Independent System Operator) che, pur non avendone la proprietà, gestiscono il dispacciamento degli impianti in modo centralizzato e indipendente dalle diverse aziende, come condizione necessaria allo sviluppo di un mercato competitivo.

Situazione e prospettive

Negli ultimi dieci anni il sistema elettrico americano ha visto una notevole crescita nella capacità di generazione di energia elettrica, anche per effetto della parziale liberalizzazione e della conseguente esplosione del fenomeno dei *merchant generator*; tale capacità non è stata però accompagnata da un pari sviluppo della rete. Oltre tutto i

tab. 3. Consistenza in miglia della rete di trasmissione statunitense (DOE, 2002)

Tensione	1990	1999	2004 (stima)
230 kV	70.511	76.762	79.177
345 kV	47.948	49.250	51.682
500 kV	23.958	26.038	26.620
765 kV	2.428	2.453	2.585
Totale	144.845	154.503	160.064

fig. 5. Le dieci organizzazioni regionali del NERC.

interconnessione occidentale
interconnessione orientale
interconnessione del Texas

ECAR - East Central Area Reliability coordination agreement
ERCOT - Electric Reliability Council Of Texas
FRCC - Florida Reliability Coordinating Council
MAAC - Mid-Atlantic Area Council
MAIN - Mid-America Interconnected Network
MAPP - Mid-Continent Area Power Pool
NPCC - Northeast Power Coordinating Council
SERC - Southeastern Electric Reliability Council
SPP - Southwest Power Pool
WSCC - Western Systems Coordinating Council

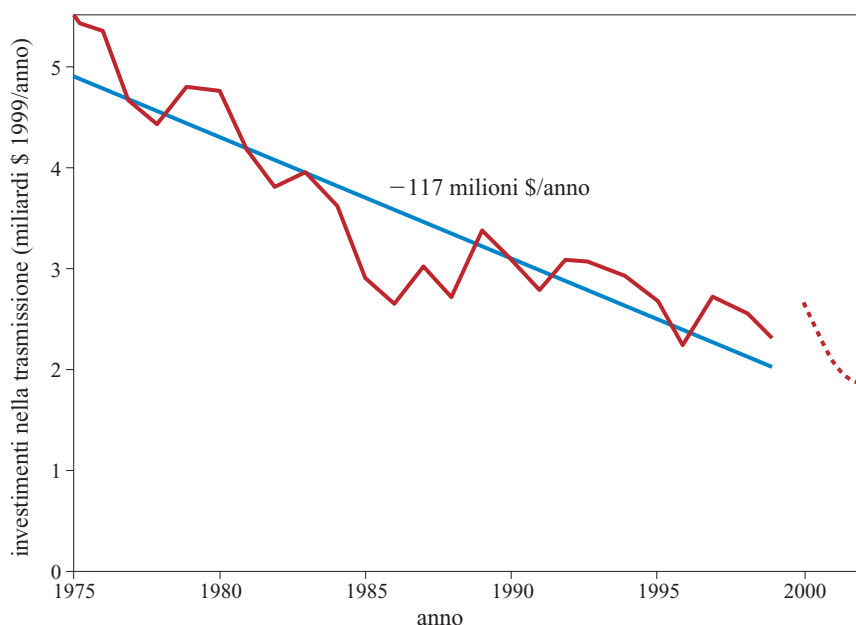
nuovi impianti di generazione sono stati costruiti dove maggiori erano le facilitazioni (zone meno soggette a vincoli ambientali e/o vicino a grandi gasdotti), senza quasi nessuna attenzione al resto del sistema elettrico; per di più gli scambi commerciali di energia non rispondono ai criteri di ottimizzazione tecnica con cui la rete era stata progettata, che prevedevano il ricorso prevalente a generatori ubicati in prossimità della domanda. Ne conseguono frequenti congestioni sulla rete, con detrimento, oltre che dell'economicità del dispacciamento, anche della sua affidabilità.

La crescita della domanda e gli investimenti in nuovi impianti di generazione non sono stati infine accompagnati da investimenti in nuovi impianti di trasmissione. Poiché il sistema di trasmissione oggi in uso non era stato progettato per soddisfare l'attuale domanda, le congestioni quotidiane aumentano i costi dell'elettricità per i clienti finali e accrescono il rischio di black-out (DOE, 2002). Ne consegue uno stato di degrado della rete, come si evince dalla **fig. 6**, che mostra l'andamento degli investimenti per la trasmissione elettrica negli Stati Uniti.

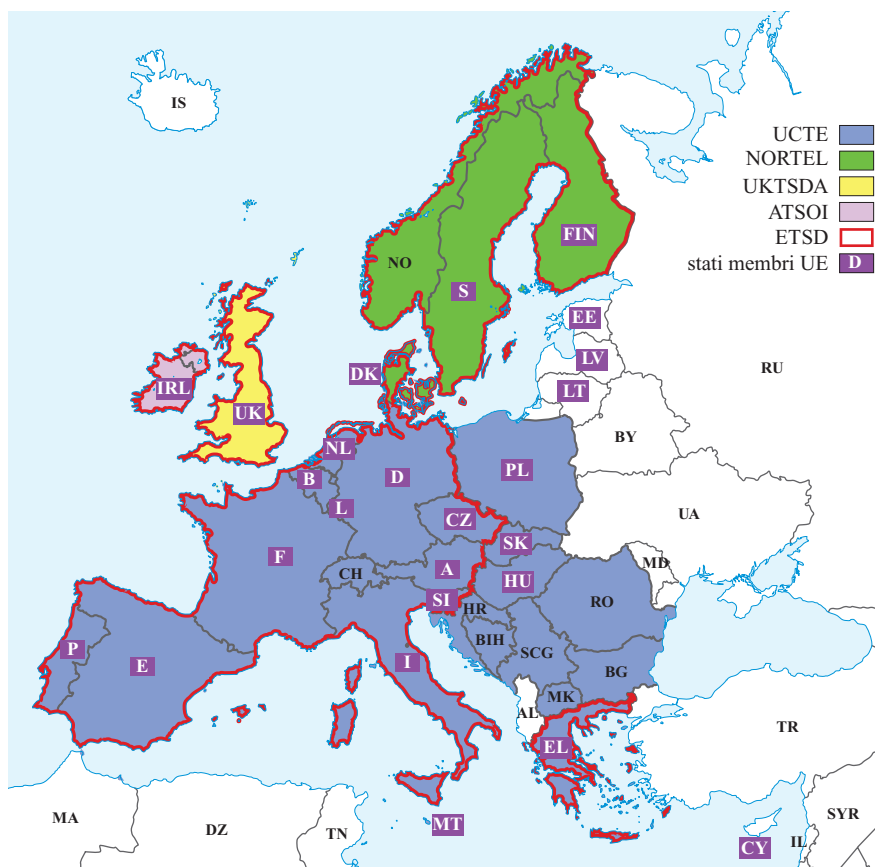
5.7.6 Le reti europee

Diversamente dagli Stati Uniti, nel secondo dopoguerra le società elettriche europee si sono mosse con notevole tempestività al fine di integrare le proprie reti elettriche. Già nel 1951 venne fondata l'UCPTE (Union for the Coordination of the Production and Transmission of Electricity), in seguito denominata UCTE (Union for the Coordination of the Transmission of Electricity), in quanto finalizzata all'integrazione dei sistemi di trasmissione. Costituita inizialmente da otto paesi, nel 2005 l'UCTE conta le aziende elettriche di ventidue stati (Austria, Belgio, Bosnia Erzegovina, Bulgaria, Croazia, Repubblica Ceca, Francia, Germania, Grecia, Olanda, Ungheria, Italia, Lussemburgo, Macedonia, Polonia, Portogallo, Romania, Serbia e Montenegro, Slovacchia, Slovenia, Spagna, Svizzera,), in cui vivono complessivamente circa 450 milioni di abitanti. Le aziende sono fra loro interconnesse in modo sincrono, per consentire una regolazione integrata; la produzione totale è di circa 2.300 milioni di MWh/a.

L'esercizio di un sistema come l'UCTE richiede una stretta collaborazione fra le diverse aree sulla base di regole comuni, che vengono costantemente aggiornate. Questo obiettivo è realizzato grazie a un complesso sistema di regolazione, di cui sono responsabili le aree di controllo nelle quali è suddivisa l'UCTE. La singola area di controllo è generalmente di dimensione nazionale, anche se esistono casi di più aree di controllo che hanno creato un subsistema in grado di essere esercito in modo indipendente in situazioni di emergenza (per esempio, il CENTREL fra Germania e Svizzera). Tre centri di coordinamento, situati presso Brauweiler (RWE,

fig. 6. Andamento degli investimenti nella rete di trasmissione statunitense; come riferimento si usano dollari costanti, riportati al valore del dollaro nel 1999 (Hirst e Kirby, 2001).

Germania), Laufenburg (ETRANS, operatore indipendente della rete svizzera) e Belgrado, intervengono sulla base delle differenze fra valori previsti e valori effettivi dei flussi di potenza scambiati fra le diverse aree (UCTE, 2004).

Il sistema di trasmissione dell'UCTE è composto da linee con tensioni comprese fra 110 e 400 kV e da sottostazioni che le connettono alle reti di distribuzione. Circa 100.000 km hanno tensioni di 380/400 kV, altri 110.000 km sono invece a 220-300 kV, a cui si

Fig. 7. Stato delle interconnessioni europee.

aggiungono 4.500 km di cavi interrati. La tendenza è verso la sostituzione delle tratte a 220-300 kV a favore di linee con tensioni superiori. Ciascuna azienda partecipante al sistema ha normalmente diversi collegamenti con le reti di trasmissione delle imprese limitrofe.

All'interno di ogni area un centro di controllo sovrintende all'insieme delle operazioni che si svolgono nell'area stessa e coordina le proprie attività con quelle delle aree confinanti, soprattutto per quanto concerne la programmazione e il trasferimento di potenza elettrica da un'area all'altra. Nel sistema UCTE la regolazione della frequenza è ripartita fra tutti i generatori elettrici attivi nel sistema, che sono fra loro sincronizzati. In tal modo si riduce l'impegno richiesto alle singole aree di controllo e, di conseguenza, l'entità della riserva di potenza.

Poiché interconnessioni sincrone sottomarine non sono tecnicamente fattibili quando la distanza supera circa 50 km, i sistemi di trasmissione del Regno Unito (UKTSOA), dell'Irlanda (ATSOI) e dei paesi scandinavi (NORDEL) sono costretti a operare in modo autonomo e il loro collegamento all'UCTE avviene in asincrono; con l'Est europeo (ETSO) il collegamento è invece in continua (**fig. 7**).

Lo sviluppo di un sistema elettrico europeo tramite l'UCTE venne inizialmente concepito con la finalità principale di migliorarne l'affidabilità. All'interno di questa logica gli interscambi fra aree di controllo limitrofe servivano a realizzare un riequilibrio fra aree con un deficit (contingente o strutturale) di potenza rispetto alla domanda e aree nella situazione opposta. Una prima significativa eccezione si è verificata nei primi anni Ottanta, quando in Italia l'Enel decise di importare in modo stabile e contrattualizzato energia elettrica dalla Francia e dalla Svizzera sulla base di convenienze economiche. Anche se la liberalizzazione del mercato elettrico europeo ha provocato scelte analoghe in altri paesi, l'Italia rimane l'unica nazione con un'importazione netta stabilmente superiore al 10%.

5.7.7 I problemi posti dalle liberalizzazioni

Cause dei problemi

Si è già fatto cenno alle problematiche poste dai processi di liberalizzazione nelle reti americane (v. par. 5.7.5). Gli attuali sistemi elettrici sono infatti il risultato di un'evoluzione tecnica e gestionale avvenuta in presenza di imprese per la maggior parte integrate verticalmente (dalla produzione di energia elettrica alla vendita ai clienti finali) all'interno di una determinata area. Di conseguenza i sistemi sono stai progettati, realizzati e gestiti in modo da garantire riserve adeguate di potenza, capacità sufficiente delle linee, minimizzazione dei costi di esercizio.

In altri termini essi sono stati concepiti per trasportare l'energia secondo criteri di ottimizzazione tecnica (localizzazione degli impianti, criteri di dispacciamento), per cui possono facilmente rivelarsi sottodimensionati in presenza di un regime di mercato nel quale la potenza non viene più dispacciata in modo da ottimizzarne il flusso entro il sistema, ma secondo priorità decise principalmente dalle convenienze economiche, che possono determinare scambi massicci e non pianificabili tra aree del sistema con costi marginali diversi.

All'interno di configurazioni degli impianti di generazione e delle linee di trasmissione non ottimizzate a tal fine si verifica quindi un consistente incremento delle congestioni e della conseguente probabilità di fuori servizio parziali o totali del sistema stesso, come è avvenuto più volte negli ultimi anni (v. par. 5.7.8). Per esempio, nelle aree liberalizzate degli Stati Uniti fra il 1999 e il 2002 le transazioni commerciali sono aumentate del 400% e le congestioni in rete del 300% (Owens, 2003).

Possibili rimedi

Le risposte che si stanno dando ai crescenti disservizi sono di diversa natura. Le due principali riguardano il potenziamento delle linee di trasmissione e lo sviluppo della generazione distribuita.

Il perseguimento del primo obiettivo, ovvero il potenziamento delle linee di trasmissione, viene di norma sostenuto dalle Autorità di regolazione mediante incrementi delle tariffe riconosciute, sufficienti a creare l'incentivo economico per nuovi investimenti. La realizzazione di nuove linee di trasmissione o il potenziamento di quelle esistenti incontrano tuttavia vari ostacoli.

Il più rilevante è connesso ai possibili danni alla salute umana derivanti dall'esposizione ai campi elettrici e magnetici generati dalle linee elettriche, soprattutto quelle ad alta e altissima tensione. In base al principio di precauzione, la normativa considera anche situazioni nelle quali il nesso causale fra esposizione e danno non è ancora stabilito e, oltre al limite di esposizione (valore di tali campi che non può mai essere superato ai fini della tutela della salute), definisce, come misura cautelare ai fini della protezione da possibili effetti a lungo termine, anche un valore di attenzione, che non deve essere superato negli ambienti abitativi, scolastici e nei luoghi ove sia prevista una presenza umana prolungata.

Oltre all'impatto ambientale, per gli impianti di trasmissione ha particolare rilevanza quello territoriale, inteso sia come occupazione di territorio, sia come impatto visivo. Tale problematica ha suscitato in diverse occasioni dissensi e proteste da parte delle popolazioni interessate, soprattutto nelle zone a elevata densità demografica.

Il secondo obiettivo, la generazione distribuita, ha il duplice scopo di ridurre il ricorso allo sviluppo delle linee di trasmissione e di svincolarsi, per quanto possibile, dai malfunzionamenti del sistema elettrico; a partire

dagli Stati Uniti, si è andato diffondendo il ricorso a piccoli impianti di generazione, spesso basati su innovazioni tecnologiche (le microturbine oggi, le celle a combustibile domani), asserviti a utenze specifiche (per esempio, ospedali, centri commerciali, grandi condomini) e con limitato interscambio di energia con la locale rete di distribuzione (Zorzoli, 2005).

Accanto agli ulteriori vantaggi di poter operare agevolmente in cogenerazione (la quantità di calore recuperabile è spesso coerente con la domanda termica locale) e di risparmiare gli oneri di trasmissione e in parte di distribuzione, la crescita della generazione distribuita oltre un certo livello porrà però nuovi problemi alla regolazione delle reti di distribuzione. La generazione distribuita altera infatti una delle premesse su cui si è tradizionalmente basato il progetto delle reti di distribuzione: il flusso monodirezionale dell'energia dalla rete di trasmissione a quella di distribuzione, e da questa agli utenti. In altri termini, le reti di distribuzione sono state concepite per servire essenzialmente carichi passivi (i consumatori) e dispongono pertanto di sistemi di regolazione e controllo progettati ed eserciti a tal fine. L'inserimento, del tutto casuale dal punto di vista territoriale, di un numero elevato di punti di generazione, il cui funzionamento risponde alle esigenze delle utenze specifiche a essi asservite, non è pertanto programmabile e potrebbe portare a situazioni di degrado della qualità dell'energia erogata e dell'affidabilità del sistema, che gli attuali sistemi di regolazione e controllo non sarebbero in grado di gestire. Si possono, per esempio, determinare improvvise richieste di carico per il fuori servizio di un impianto di microgenerazione, che vanno risolte con potenziamenti delle linee di distribuzione e/o mediante l'introduzione di ulteriori sistemi di protezione (New York State Energy Planning Board, 2000). In diversi centri sono pertanto in corso attività di ricerca e sviluppo finalizzate alla soluzione di questa nuova problematica, sia per quanto riguarda gli aspetti di natura tecnica, sia per definire modalità praticabili circa l'allocazione dei costi aggiuntivi ai generatori distribuiti.

5.7.8 Esame di un tipico caso di blackout

Stati Uniti, 14 agosto 2003

Un esempio tipico della dinamica di un fuori servizio globale e prolungato è rappresentato da quanto è avvenuto negli Stati Uniti il 14 agosto 2003, quando si è verificato un black-out che ha coinvolto circa 50 milioni di persone e 61.800 MW di carico elettrico negli stati dell'Ohio, Michigan, Pennsylvania, New York, Vermont, Massachusetts, Connecticut, New Jersey e nella provincia canadese dell'Ontario.

Il rapporto finale sul black-out redatto dalla commissione d'inchiesta Stati Uniti-Canada ha valutato fra 4 e 10 miliardi di dollari USA i danni economici per i soli Stati Uniti. Nel mese di agosto il PIL canadese è sceso dello 0,7%, in buona parte a causa dei 18,9 milioni di ore-uomo lavorative perse per il black-out (Canada-US Power System Outage Task Force, 2004).

La commissione d'inchiesta ha individuato tre tipologie di eventi alla base del black-out: eventi di rete, eventi computer ed eventi umani. Nella zona interessata dal black-out il 14 agosto è una giornata calda ma nella norma, con una domanda di energia elettrica moderatamente elevata per soddisfare il condizionamento degli edifici; la potenza utilizzata, destinata a compressori azionati da motori elettrici, è fortemente reattiva. Pertanto mentre i carichi attivi rientrano nella norma, quelli reattivi sono decisamente elevati (una domanda eccessiva di energia reattiva è associata a notevoli cali, con possibili instabilità, della tensione nei nodi della rete elettrica).

L'evento iniziale si verifica alle ore 12,15, quando un dato di input non accurato rende inefficace il sistema computerizzato dell'operatore della rete del Midwest (Midwest-ISO) che stima lo stato della rete (*evento computer*). Un altro incidente del tutto indipendente, il fuori servizio alle 13,31 dell'unità 5 della centrale di Eastlake, peggiora ulteriormente i livelli di tensione nell'area di Cleveland e Akron (Ohio). A seguito della perdita dell'unità Eastlake 5, i carichi sulle linee elettriche aumentano notevolmente (maggior import di energia nella zona per sopperire alla mancata generazione locale), ma ancora entro i limiti di esercizio della rete gestita dal Midwest-ISO.

Alle 14,02 un'importante linea di trasmissione gestita da un altro operatore si apre per un guasto causato dal contatto con un albero (*evento di rete*). A causa dell'evento computer che ha provocato il non corretto funzionamento del sistema di stima dello stato della rete, il Midwest-ISO non è in grado di valutare le nuove condizioni in cui si trova la rete e non è quindi in condizione di eseguire le analisi necessarie, fra l'altro, a stabilire se essa sia esercita in condizioni di sicurezza (*contingency analysis*). Di conseguenza fino alle 15,34 (a causa dell'evento computer verificatosi alle 12,15) non è in grado di realizzare il fatto che, a seguito del fuori servizio dell'unità 5 della centrale di Eastlake, la rete non può sopportare la perdita di una delle principali linee di trasmissione della sua area (in altri termini, il sistema si trova già nello stato N-1, mentre i sistemi di calcolo del Midwest-ISO indicano agli operatori uno stato N, cioè la normalità).

Alle 13,13 il turnista di FirstEnergy (l'azienda che opera nella zona di Cleveland) inizia a preoccuparsi per il livello di tensione eccessivamente basso e chiede, come previsto dai manuali operativi, alle centrali interconnesse di aumentare la produzione di energia reattiva per

sostenere la tensione. Poiché le centrali sono già al limite di produzione di potenza reattiva, solo se l'operatore chiedesse di ridurre la potenza attiva generata sarebbe possibile generare più potenza reattiva; l'operatore però non lo fa (*evento umano*). Tuttavia, se il Midwest-ISO fosse in grado di eseguire una contingency analysis corretta, non si arriverebe a questo errore umano.

Ad aggravare la situazione, alle 14,14 gli operatori della sala controllo di FirstEnergy perdono gli allarmi visivi e acustici che li avvertono quando lo stato di un elemento del sistema di supervisione e controllo cambia condizione passando da accettabile a problematica. Nei 40 minuti successivi il sistema di controllo e supervisione di FirstEnergy perde diversi controlli remoti, il server primario e il server di backup. I tecnici informatici di FirstEnergy ne sono al corrente ma, mentre stanno lavorando alla risoluzione del problema, una carenza di comunicazione interna fa sì che per oltre un'ora nessuno in sala controllo si accorga di essere, almeno in parte, 'accecato': senza saperlo, gli operatori della sala controllo continuano a osservare uno stato della rete non aggiornato, in quanto gli allarmi non indicano alcuna anomalia.

La fase successiva coinvolge il fuori servizio di tre fra le principali linee di trasmissione a 345 kV di FirstEnergy. Nessuna delle tre linee opera in regime di sovraccarico, ma il loro carico cresce a causa della potenza proveniente dall'esterno che deve supplire alla perdita dell'unità 5 della centrale di Eastlake; le linee, riscaldandosi, si avvicinano al terreno, il ché non dovrebbe dar luogo a problemi, perché le linee sono progettate per garantire che al massimo carico la distanza da terra sia ancora sufficiente a garantirne l'isolamento; ciò è vero a patto che le aziende elettriche provvedano periodicamente alla potatura della vegetazione sottostante. Purtroppo, per risparmiare, questa operazione non viene effettuata da anni e pertanto le tre linee, entrate in contatto con gli alberi, si aprono (una situazione analoga ha determinato l'innesco del black-out italiano del 28 settembre 2003). Per dare un'idea dello stato in cui si trova la vegetazione, basti pensare che la prima linea ha toccato un albero solo al 44% del carico di emergenza (carico al quale il franco minimo rispetto a terra, con alberi adeguatamente potati, è ancora rispettato), causando un aumento di carico su una seconda linea, che è saltata all'88% del carico di emergenza; la terza linea si è comportata un po' meglio, continuando a funzionare fino al 92% del carico di emergenza. Durante questa fase, benché avvertito telefonicamente dagli operatori delle reti vicine, il personale della sala controllo di FirstEnergy continua a credere ai propri monitor, che indicano una rete in buono stato, dove le tre linee non risultano saltate.

A questo punto, attorno alle 16, inizia la fase finale: si verifica il collasso del sistema con perdita totale del servizio; a seguito della perdita delle tre linee principali a 345 kV, la rete di sub-trasmissione va in sovraccarico e in rapida successione diciotto linee a 138 kV finiscono fuori servizio, tutte in modo analogo alle linee a 345 kV e cioè per contatto a terra prima del raggiungimento del carico di emergenza, anche in questo caso a causa di un'inadeguata potatura della vegetazione. La perdita di queste linee lascia al buio un'utenza di circa 600 MW nella zona di Akron. Ormai il sistema non si può più salvare: con un effetto a catena il black-out si propaga verso il Nord-Est e il Canada e a ciò contribuiscono relais difettosi e mancanza di relais di protezione per alcuni fenomeni non considerati nella progettazione e nell'esercizio di rete.

Come evitare un nuovo evento

Le raccomandazioni (46 raccomandazioni specifiche, raggruppate in quattro aree generali) della commissione d'inchiesta per evitare un nuovo evento di queste dimensioni mettono in evidenza problematiche valide *erga omnes*.

Le quattro aree generali sono: *a*) standard di affidabilità; *b*) mantenimento dell'affidabilità; *c*) implementazione degli standard di affidabilità; *d*) sicurezza.

Per gli standard di affidabilità la commissione di inchiesta raccomanda che il sistema elettrico nordamericano aderisca ai più elevati standard in materia, nettamente superiori agli attuali. In caso di conflitti fra economicità di gestione e affidabilità, la seconda deve prevalere.

Per il mantenimento dell'affidabilità la commissione riconosce che si tratta di pratica costosa; le autorità di regolamentazione dovrebbero pertanto mettere le imprese elettriche nelle condizioni di recuperare le spese anche mediante aumenti tariffari. Nella maggior parte dei casi alle aziende elettriche statunitensi viene riconosciuto in tariffa un ritorno sugli investimenti, molto più elevato che in Italia, ma senza alcun recupero delle spese di esercizio; pertanto attività come la potatura degli alberi, che non possono essere contabilizzate a investimento, rappresentano un costo non recuperabile nelle bollette.

Per quanto concerne l'implementazione degli standard di affidabilità, la commissione raccomanda l'adozione di standard obbligatori (oggi gli standard NERC sono solo suggerimenti, non obblighi) e di un sistema di multe e penalità per chi non rispetti tali obblighi.

Infine per la sicurezza la commissione d'inchiesta sottolinea quanto sotto questo profilo il sistema elettrico sia critico e, sebbene il black-out non sia stato causato da atti volontari (attentati), molto deve essere fatto per rendere il sistema stesso meno esposto ad atti di terrorismo.

5.7.9 Le reti di distribuzione

Alle reti di trasmissione sono collegate le reti di distribuzione, che forniscono l'energia elettrica agli utenti finali a una tensione variabile a seconda del tipo di utilizzo.

Di norma al suo interno la rete di distribuzione è articolata in tre sottosistemi: il primo è la rete AT (Alta Tensione), che garantisce la distribuzione primaria dell'energia elettrica; il secondo è la rete MT (Media Tensione); il terzo è la rete BT (Bassa Tensione), che alimenta fra l'altro tutta l'utenza domestica.

Le reti di distribuzione seguono schemi molto diversificati, in funzione sia dell'evoluzione del paese in cui sono impiantate, sia dei problemi specifici che si devono risolvere.

Le reti ad alta tensione

Inizialmente in tutto il mondo le reti di distribuzione si sono sviluppate secondo lo schema della cosiddetta rete radiale, in cui le linee si dipartono a raggiera da un unico punto di alimentazione. Tale rete è la più semplice e anche la più economica, in quanto gli utenti sono alimentati per una sola via, ma è caratterizzata da un modesto grado di continuità nell'alimentazione dell'utenza; in particolare un guasto nella parte a tensione più elevata mette fuori servizio tutti gli utenti, ma anche un'interruzione a livello di rete MT ha conseguenze rilevanti.

Oggi questa soluzione nei paesi più sviluppati è utilizzata soltanto in zone a bassa densità di carico, rurali o montane; altrove vengono adottate soluzioni più sofisticate. Le reti AT normalmente sono a doppia alimentazione, cioè partono da una sottostazione di trasformazione, in cui l'energia viene abbassata dalla tensione della rete di trasmissione a quella della rete di distribuzione AT, e terminano in una seconda analoga sottostazione. Sul loro percorso si trovano un certo numero di cabine primarie, dove la tensione viene abbassata a livello MT.

Ovunque è possibile, le linee sono aeree; fanno eccezione le zone di forte urbanizzazione, dove l'energia elettrica viene convogliata in cavi sotterranei.

Le reti a media tensione

Da ogni cabina primaria partono le linee della rete di distribuzione MT, che può avere soluzioni diverse in funzione delle esigenze del carico e della conformazione del territorio da servire. Normalmente si prevede che ogni linea parta da una cabina primaria e alimenti lungo il suo percorso diverse cabine secondarie (dove la tensione viene abbassata a livello BT), per poi richiudersi in un'altra cabina primaria. Lungo il percorso esiste un punto di sezionamento, in modo che l'energia elettrica possa raggiungere un determinato sito da una sola cabina primaria, con l'altra pronta a entrare in funzione in caso di guasto.

In alcune zone degli Stati Uniti la rete MT può avere una configurazione a maglie: ogni linea viene alimentata contemporaneamente da almeno due cabine primarie che, con opportune protezioni (la cui complessità ne rende poco conveniente l'uso), riduce le interruzioni all'utenza.

Le reti a bassa tensione

Anche lo schema della rete BT può essere radiale, a doppia alimentazione e a maglie, ma l'esercizio è quasi sempre radiale. In considerazione della ridotta potenza distribuita (da 100 a 600 kW) nella maggior parte dei casi non si ritiene conveniente garantirne la rialimentabilità, per cui gli schemi ad anello e a maglie sono riservati esclusivamente ai centri urbani (dove la distribuzione avviene mediante cavi interrati, che rendono lunghi i tempi necessari per eventuali riparazioni).

I cavi interrati presentano però un problema per quanto riguarda il costo. Essi non possono infatti essere 'nudi', come avviene nelle linee aeree, ma richiedono un appropriato isolamento per evitare trasferimenti di energia al terreno; ciò comporta altresì una diminuzione nella capacità di trasporto dovuta alle perdite resistive e dielettriche e agli effetti capacitivi. Vanno infine messi in conto i maggiori costi per lo scavo, la messa in opera e la successiva ricopertura; attraverso continue innovazioni si cerca di ridurre tali costi, in modo da rendere sia economicamente sia ambientalmente accettabile la posa sottoterra dei cavi, che comunque nei centri abitati è obbligatoria.

Sviluppi attuali

Gli sviluppi nelle linee di trasmissione e distribuzione, grazie alla crescita tendenziale della tensione media, comportano una riduzione delle perdite.

Nella distribuzione l'innovazione più recente riguarda l'estensione del telecontrollo dalle reti AT a quelle MT e BT, nelle quali il telecontrollo può fornire le seguenti prestazioni: *a*) aggiornamento in tempo reale dello stato di connessione della rete al variare della posizione degli organi di manovra (interruttori, sezionatori); *b*) sezionamento automatico dei tronchi di rete MT affetti da guasto e rialimentazione automatica di quelli 'sani'; *c*) identificazione automatica delle linee BT affette da guasto; *d*) esecuzione a distanza di comandi sugli organi di manovra della rete MT, per prevenire eventuali situazioni di sovraccarico o per consentire le attività di manutenzione; *e*) applicazione di strategie avanzate per il controllo della tensione e dell'energia reattiva; *f*) effettuazione di bilanci energetici relativi ai trasformatori di distribuzione, in modo da tenere sotto controllo le perdite di rete; *g*) applicazione di misure selettive per l'alleggerimento del carico in situazioni di emergenza.

Anche nel caso del telecontrollo di reti di distribuzione MT e BT, i costi maggiori del sistema sono più che compensati dalla riduzione dei costi della manodopera.

L'altra grande innovazione nella rete di distribuzione BT consiste nell'introduzione del contatore elettronico, con il quale in Italia l'Enel ha modificato la gestione della rete BT tramite l'installazione di apparati di trasmissione dati, che usano sia la rete BT stessa sia i tradizionali canali di trasmissione dati per consentire il

dialogo fra i contatori elettronici e i sistemi centrali di controllo e gestione della clientela.

La telegestione dell'utenza, consente fra l'altro: *a*) la telelettura dei dati di consumo secondo un calendario predefinito, al fine di evitare l'accesso ai contatori, difficile e costoso quando si tratta di quelli dell'utenza domestica, e le fatture di acconto, basate su consumi stimati fra due letture consecutive, con successivi conguagli; *b*) l'applicazione di tariffe multiorarie, estese a tutta l'utenza; *c*) l'apertura telecomandata dell'interruttore, quando la potenza prelevata supera il valore consentito contrattualmente; *d*) la telemodificazione del valore di cui sopra a ogni variazione contrattuale, oppure per ridurre al minimo vitale quella consentita a utenti morosi; *e*) la diagnostica del contatore, anche al fine di mettere in luce tentativi di furto di energia; *f*) la determinazione di indicatori della qualità del servizio, come per esempio numero e durata delle interruzioni.

Il sistema di telegestione è basato su contatori elettronici dotati, oltre che di capacità di elaborazione ai fini tariffari e di distacco in caso di violazione della potenza contrattuale, anche di un apparato di trasmissione dati, il quale utilizza la stessa rete elettrica BT come rete di telecomunicazione bidirezionale. In altri paesi, quali per esempio gli Stati Uniti, la comunicazione avviene solo via radio dal contatore verso un veicolo, che passa per le strade e raccoglie le letture.

Bibliografia citata

APEC (Asian Pacific Energy research Center) (2000) *Power interconnection in the APEC region. Present status and future potentials*, Tokyo.

Autorità per l'energia elettrica e il gas (2003) *Avvio di istruttoria conoscitiva sulle cause, sugli sviluppi e sulle eventuali responsabilità delle interruzioni del servizio elettrico verificatesi in estese zone del paese nel mese di giugno 2003 e su possibili misure urgenti a garanzia degli interessi di utenti e consumatori*, 1 Luglio, Delibera n. 72/03.

Autorità per l'energia elettrica e il gas (2004) *Resoconto dell'attività conoscitiva in ordine alla interruzione del servizio elettrico verificatasi il giorno 28 settembre 2003*, 9 Giugno, Delibera n. 83/04, Allegato A.

Canada-US Power system outage task force (2004) *Blackout in the United States and Canada: causes and recommendations*, Final Report, 14 August.

DOE (US Department of Energy) (2002) *National transmission grid study*, Washington (D.C.), DOE.

Garcés F.E. (2004) *Electric power: Transmission and generation reliability and adequacy*, in: Cleveland C. (editor in chief) *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.II.

Hirst E., Kirby B. (2001) *Transmission planning for a restructured U.S. electricity industry*, Washington (D.C.), Edison Electric Institute.

Maiocchi R. (1992) *La ricerca in campo elettrotecnico*, in: *Storia dell'industria elettrica in Italia*, Roma, Laterza, 1992-1994, 7v.; v.I: Mori G. (a cura di) *Le origini. 1882-1914*, 155-199.

Millward R. (2004) *Economic and institutional factors in electricity network integration in Western Europe 1900-50*, in: *Proceedings of the 18th conference of the European Business History Association*, Barcelona (Spain), 16-18 September.

New York State Energy Planning Board (2000) *Report on the reliability of New York's electric transmission and distribution systems*, November.

Owens D. (2003) *State of US electric industry: key issues and actions*, in: *Proceedings of the World forum on energy regulation*, Rome (Italy), 6 October.

Semadeni M. (2004) *Storage of energy, overview*, in: Cleveland C. (editor in chief) *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.V.

UCTE (Union for the Co-ordination of the Transmission of Electricity) (2004) *How the UCTE synchronous system operates*.

Zorzoli G.B. (1997) *Il sistema elettrico e le nuove sfide tecnologiche*, Roma, Editori Riuniti, Cap. I.

Zorzoli G.B. (2005) *I sistemi elettrici dal monopolio al mercato*, Roma, Muzzio, Cap. VI: *Il mercato elettrico: dal monopolio alla concorrenza*.

Giovanni Battista Zorzoli

Consulente scientifico

6

GENERAZIONE ELETTRICA DA FONTI RINNOVABILI

6.1

Conversione dell'energia solare

6.1.1 Sistemi a concentrazione

Introduzione

Benché i consumi energetici mondiali siano cresciuti negli ultimi 150 anni a un tasso medio annuo intorno al 2,3%, ancora oggi un quarto della popolazione mondiale non ha a disposizione l'energia elettrica e oltre un terzo, in gran parte concentrato nei paesi in via di sviluppo, fa ricorso quasi esclusivamente alla biomassa quale fonte di energia primaria.

D'altra parte, molti di questi paesi si trovano in zone dove la radiazione solare è considerevole e, se fosse possibile sfruttarla con tecnologie semplici ed economiche, potrebbe fornire un contributo determinante al loro crescente fabbisogno energetico. Si prevede infatti, per il solo settore dell'energia elettrica, un raddoppio dei consumi mondiali nei prossimi 30 anni, principalmente dovuto al forte aumento della domanda che si avrà nei paesi in via di sviluppo e in quelli emergenti; questo settore rappresenta attualmente circa un terzo dell'intero fabbisogno energetico mondiale, la cui crescita è prevista, nello stesso periodo, intorno al 75%. È evidente che, per far fronte a questo notevole incremento della domanda, nei prossimi decenni non si potrà più fare affidamento sulle sole fonti energetiche primarie tradizionali (principalmente carbone, petrolio e gas naturale). Andranno quindi utilizzate al meglio tutte le risorse energetiche disponibili, con particolare attenzione a quelle rinnovabili che, per la loro natura, non presentano il problema del progressivo esaurimento dei giacimenti in corso di sfruttamento. La **fig. 1** mostra i contributi energetici teoricamente disponibili e quelli tecnicamente sfruttabili che le principali fonti rinnovabili potrebbero fornire a livello mondiale.

Queste considerazioni, unite alla maggiore consapevolezza delle conseguenze per i mutamenti climatici indotti su scala planetaria dalle emissioni di un numero crescente di impianti industriali, hanno determinato un rinnovato interesse per gli impianti termoelettrici solari da parte dei paesi più industrializzati, come pure da parte delle istituzioni internazionali che devono promuovere e sostenere lo sviluppo nei paesi tecnologicamente più arretrati. In tali impianti di generazione, la radiazione solare, per poter essere sfruttata adeguatamente, va convertita in energia termica ad alta temperatura; perché questa conversione sia possibile, la radiazione che arriva al suolo deve prima essere concentrata.

Per concentrazione e conversione dell'energia solare si intende l'insieme delle tecnologie, dei sistemi e degli impianti che utilizzano questa energia come fonte di energia termica ad alta temperatura mediante la focalizzazione della radiazione solare su appositi ricevitori. Ciò comporta lo sfruttamento della sola componente diretta della radiazione e la perdita della sua componente diffusa. Pertanto le regioni della Terra da prendere in considerazione, al fine di un adeguato sfruttamento dell'energia solare negli impianti termoelettrici, sono quelle in cui

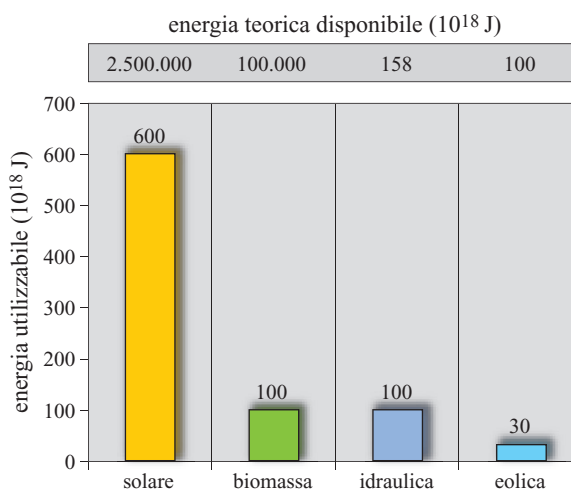



fig. 1. Potenzialità delle principali fonti di energia rinnovabile (Solar Millennium AG, 2003).

la radiazione diretta che arriva al suolo ha una potenza media annua almeno pari a 200 W/m^2, corrispondente a una energia annua di 1.750 kWh/m^2; nei siti ottimali si può anche arrivare a una potenza media di 320 W/m^2, corrispondente a una energia annua di 2.800 kWh/m^2.

Come mostra la **fig. 2**, le aree dove è possibile sfruttare la fonte solare mediante impianti a concentrazione si trovano in gran parte nei paesi emergenti o in via di sviluppo. In queste regioni, utilizzando le tecnologie solari a concentrazione oggi disponibili, ogni chilometro quadrato di superficie captante potrebbe consentire mediamente l'immissione nella rete elettrica di un'energia intorno a 300 GWh/a, equivalente alla produzione annua di un impianto termoelettrico tradizionale da 50 MW funzionante per circa 6.000 h/a. Si potrebbe così ottenere un risparmio annuo di combustibile di quasi 500.000 barili di petrolio e inoltre una riduzione delle emissioni di CO_2 mediamente pari a 200.000 t/a.

Lo sfruttamento di meno dell'1% del potenziale energetico reso disponibile dalla tecnologia solare a concentrazione sarebbe sufficiente a soddisfare le raccomandazioni dell'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) per la stabilizzazione a lungo termine del clima planetario. Allo stesso tempo, lo sfruttamento dell'energia solare diventerebbe economicamente competitivo rispetto a quello dei combustibili fossili.

Cenni storici

La storia del solare a concentrazione inizia migliaia di anni fa: la proprietà delle superfici riflettenti concave, esposte ai raggi del Sole, di causare la combustione di molti materiali era nota ai popoli più antichi in oriente e nel bacino mediterraneo e dava origine alla denominazione di *specchi ustori*. Nel 2° secolo a.C. si narra che Archimede, il celebre matematico siracusano, li abbia usati per incendiare a distanza la flotta romana comandata dal console Marcello che assediava la città. I primi usi documentati andavano dall'accensione del fuoco alla cottura di cibi, al riscaldamento dell'acqua e delle abitazioni.

Successivamente si costruirono sistemi di lenti che, per esempio con il chimico francese A.-L. Lavoisier (1772), permisero di raggiungere temperature (oltre 1.000 °C) sufficienti a fondere metalli. La diffusione della macchina a vapore, che utilizzava come combustibile il carbone allora disponibile in abbondanza, frenò le applicazioni dell'energia solare. Circa cento anni dopo si cominciò tuttavia a porre all'attenzione generale il problema dell'esaurimento delle scorte di carbone; su queste basi, A. Mouchot, all'Esposizione Universale di Parigi del 1878, presentò il primo motore solare: un riflettore a disco parabolico da 20 m^2 che, concentrando i raggi del Sole su un recipiente contenente 70 litri di acqua, in 30 minuti produceva energia termica sufficiente a generare vapore in grado di azionare un macchinario. Negli stessi anni, a Parigi, A. Pifre, un assistente di Mouchot, presentò una macchina da stampa alimentata da un collettore a disco parabolico che, in una tipica giornata di settembre, permetteva di stampare in diretta copie di *Le Journal Soleil.*

idoneità alla realizzazione di impianti solari a concentrazione
eccellente | buono | idoneo | non idoneo

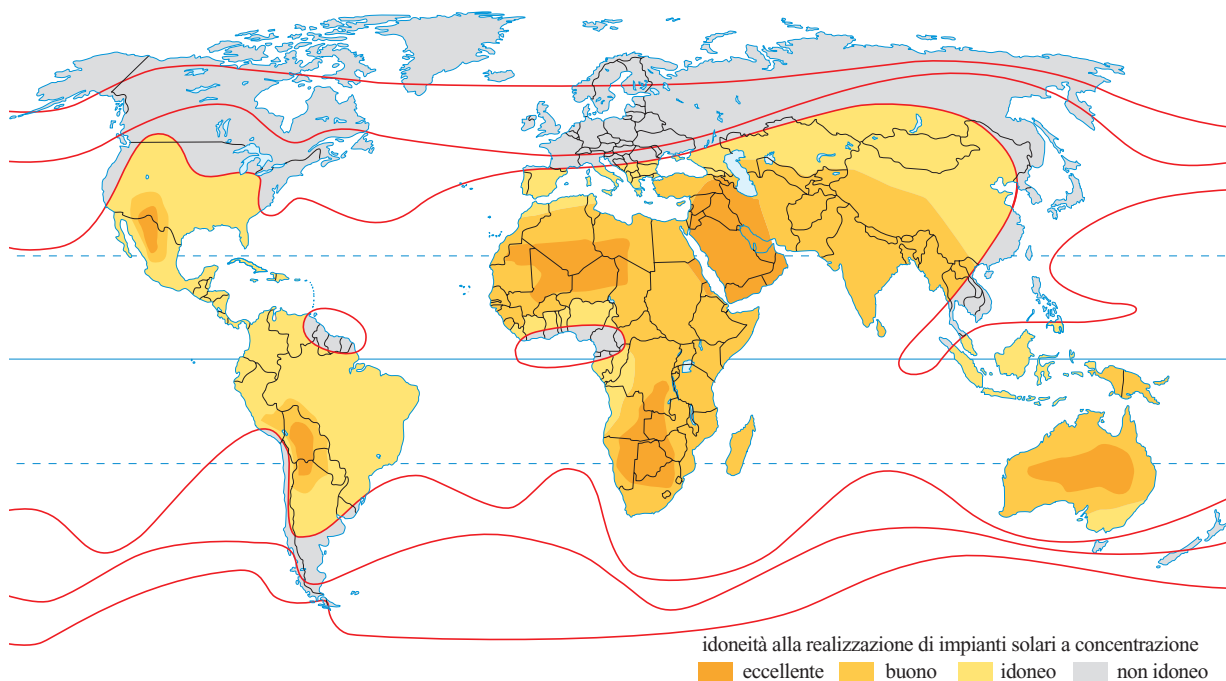



fig. 2. Mappa dell'irraggiamento solare diretto (Solar Millennium AG, 2003).

Cominciarono da allora nelle zone più soleggiate, come l'Africa settentrionale, le prime applicazioni di impianti per il pompaggio, la dissalazione dell'acqua e la cottura dei cibi. A Bombay, in India, W. Adams, rappresentante della Corona britannica, riflettendo criticamente sul progetto di Mouchot decise che per ottenere temperature maggiori con costi minori e manutenzione più semplice era meglio costruire una batteria di piccoli specchi da collimare sulla caldaia, posizionandoli a semicerchio e muovendoli opportunamente per seguire il percorso apparente del Sole. Sul finire del 1878 iniziò a costruire un impianto, che sarà poi definito *a torre*, aggiungendo gradualmente specchi fino a raggiungere la temperatura di 800 °C, in modo da produrre vapore con una pressione sufficiente a far girare un motore di media potenza.

L'inventore svedese-americano J. Ericsson sperimentò nel 1887 impianti di irrigazione per le assolate coste del Pacifico, utilizzando il suo piccolo motore ad aria calda alimentato da un collettore con riflettore parabolico lineare: una struttura di più semplice costruzione rispetto al collettore a disco, con la caldaia che è posta come un tubo, longitudinale al riflettore, nella linea del fuoco della parabola. L'ingegnere inglese A. Eneas, invece, nel 1901 installò per dimostrazione in una fattoria di Pasadena, in California, un motore solare simile al precedente progetto di Mouchot, capace di pompare circa 7 m^3 di acqua al minuto per irrigare l'arido terreno californiano.

Nel 1910 un ingegnere della Pennsylvania, F. Shuman, costruì una caldaia solare, alimentata da collettori parabolici lineari, capace di far girare un grande motore da 30 kW di potenza, per irrigare con 25 m^3 di acqua al minuto una fattoria nel deserto. Installò, perciò, su una superficie di circa 4.000 m^2, a Meadi, a sud del Cairo (Egitto), cinque collettori di 4 m di apertura e 60 m di lunghezza, che rappresentano il primo impianto solare a scala industriale. In quegli anni iniziò però la Prima Guerra Mondiale e nello stesso tempo la trivellazione massiccia dei grandi bacini petroliferi in Medio Oriente e nel continente americano; ancora una volta, l'abbondante disponibilità di combustibile fossile frenò le applicazioni dell'energia solare a concentrazione. Bisognerà arrivare agli anni Ottanta del 20° secolo, con la minaccia dell'esaurimento delle scorte petrolifere e della conflittualità permanente nelle aree di estrazione del greggio, perché venga riproposta quella tecnologia che, come dichiarava Shuman all'inizio del Novecento, utilizza «la più razionale fonte di energia». Sulla base delle esperienze di Ericsson e Shuman la sperimentazione industriale si è indirizzata, perciò, verso i collettori parabolici lineari, che rappresentano il miglior compromesso nel rapporto costo/energia prodotta per la maggior parte dei siti potenzialmente sfruttabili.

La Luz ha costruito a metà degli anni Ottanta, nel Deserto californiano del Mojave (Stati Uniti), un impianto solare a collettori parabolici lineari per la produzione di vapore che, utilizzato in un ciclo termodinamico, forniva una potenza elettrica di 14 MW. Nella medesima zona sono stati realizzati in seguito altri impianti della stessa filiera per complessivi 354 MW di potenza elettrica, tuttora funzionanti. Contemporaneamente un altro impianto solare, con tecnologia a torre centrale (Solar One), venne costruito sempre nel Deserto del Mojave. Questo impianto pilota, con una potenza elettrica di 10 MW, utilizzava un'area pari a circa 160.000 m^2; era connesso alla rete della California meridionale e rimase attivo dal 1981 al 1988. Successivamente venne realizzato un secondo impianto a torre (Solar Two), in funzione dal 1996 al 1999, che utilizzava come fluido termovettore non più acqua ma una miscela di sali fusi.

Per quanto riguarda l'Europa, è stata l'Italia a ospitare la prima grande centrale europea dimostrativa nell'ambito del solare ad alta temperatura, realizzata ad Adrano in Sicilia. L'impianto Eurelios del tipo a torre, costruito a partire dal settembre del 1979 da un consorzio italo-franco-tedesco nell'ambito di un programma di ricerca della Comunità Europea, aveva una potenza di progetto di 1 MW e rimase in funzione fino al 1986.

Dall'inizio degli anni Ottanta è attivo in Spagna, presso la cittadina di Almeria, il più importante centro di ricerca europeo sulle tecnologie solari a concentrazione, noto come Piattaforma Solare di Almeria (PSA). Nel corso degli anni sono stati realizzati in questo centro numerosi impianti sperimentali, in gran parte finanziati dalla Comunità Europea, per lo studio delle varie filiere tecnologiche: in particolare, i sistemi a torre centrale e i sistemi a collettore parabolico lineare.

Aspetti fondamentali della concentrazione solare

Come già accennato, la concentrazione della radiazione solare è indispensabile quando viene richiesta energia termica a temperatura maggiore di quella che può essere raggiunta con l'impiego di una superficie piana per la sua raccolta e conversione (collettore piano). Per ottenerla si utilizza un opportuno sistema ottico (il concentratore) che raccoglie e invia la radiazione su un componente (il ricevitore) dove essa viene trasformata in energia termica ad alta temperatura. La raccolta della sola radiazione diretta comporta, inoltre, che il concentratore venga movimentato durante la giornata per inseguire il percorso del Sole nella volta celeste.

Al fine di raggiungere alte temperature è necessario aumentare il flusso termico solare sul ricevitore, che quindi deve avere una superficie inferiore a quella di raccolta del concentratore, corrispondente alla sezione piana della sua superficie riflettente. Il parametro che caratterizza un sistema a concentrazione è il fattore di concentrazione C, definito come il rapporto tra l'area A_A della superficie di raccolta del concentratore, detta anche

superficie captante, e l'area A_R della superficie del ricevitore:

$$C = \frac{A_A}{A_R}$$

Un concetto strettamente legato al fattore di concentrazione è l'angolo di accettazione ($2\theta_c$), cioè l'intervallo angolare entro il quale tutti o quasi tutti i raggi sono intercettati dal ricevitore. Il fattore di concentrazione massimo, per un sistema a due dimensioni che prevede un ricevitore di tipo lineare (come il collettore parabolico lineare), è pari a:

$$C_{2D,teorico} = \frac{1}{\text{sen}\theta_c}$$

mentre per un sistema a tre dimensioni con ricevitore di tipo puntuale (come il collettore a disco parabolico o il sistema a torre) è:

$$C_{3D,teorico} = \frac{1}{\text{sen}^2\theta_c}$$

Il minimo angolo di accettazione che consente di inviare al ricevitore tutti i raggi provenienti dal disco solare può essere calcolato in base a considerazioni geometriche. Il Sole ha un diametro di circa $1{,}4 \cdot 10^6$ km mentre la distanza media tra il Sole e la Terra è di circa $150 \cdot 10^6$ km; dunque i raggi solari giungono sulla Terra con una divergenza pari a circa 0,25°. In base alle relazioni precedenti, il fattore di concentrazione massimo per i sistemi a due dimensioni è di circa 215, mentre per i sistemi a tre dimensioni arriva a un valore di oltre 45.000. In pratica, però, i fattori di concentrazione dei sistemi reali risultano assai inferiori a causa di una serie di limitazioni tecnologiche. La presenza di errori nell'inseguimento del Sole e di imprecisioni nella forma del concentratore e nel posizionamento del ricevitore impone angoli di accettazione sensibilmente maggiori della divergenza solare; inoltre, la scelta della soluzione costruttiva del ricevitore e del concentratore comporta un'ulteriore riduzione del fattore di 2-4 volte rispetto al valore teorico.

Il fattore di concentrazione effettivo che si vuole conseguire in un impianto solare una volta stabilita la sua tipologia implica dunque un compromesso tra prestazioni ottiche e termiche. Il ricevitore, infatti, deve essere scelto quanto più piccolo possibile per limitare le perdite termiche, ma un aumento delle sue dimensioni consente la raccolta di tutti i raggi solari anche in presenza di imperfezioni nel concentratore.

Consideriamo, per esempio, il caso del collettore parabolico lineare; la **fig. 3** mostra la sua sezione con un piano perpendicolare all'asse focale. La superficie riflettente del concentratore ha l'andamento di una parabola di equazione: $y=x^2/4f$ e la radiazione viene focalizzata su un ricevitore cilindrico di raggio r posizionato sulla linea focale a una distanza f dal vertice della parabola.

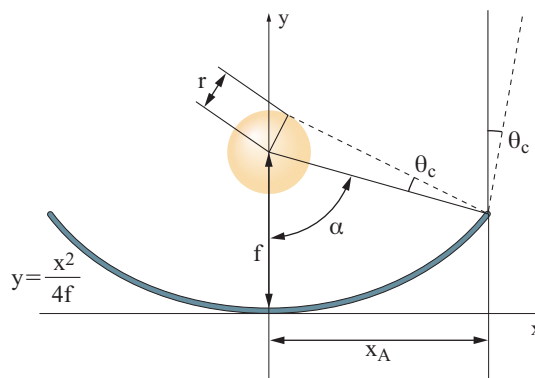



fig. 3. Fattore di concentrazione per i collettori parabolici lineari.

Se il raggio con la massima divergenza accettata dal sistema (la linea tratteggiata in figura) deve raggiungere il ricevitore, il fattore di concentrazione che si ottiene in questa configurazione è:

$$C_{2D,parab} = \frac{2x_A}{2\pi r} = \frac{\text{sen}\alpha}{\pi} C_{2D,teorico}$$

dove α è il semiangolo di vista della parabola dal suo fuoco e $2x_A$ è l'apertura del collettore. Dalla relazione si vede che in questo semplice sistema il fattore di concentrazione massimo, che si ha per $\alpha=90°$, non può superare il valore di circa 70, anche senza prendere in considerazione angoli di accettazione maggiori della divergenza solare e ulteriori fonti di errore. Tenendo conto degli effettivi angoli di accettazione, degli errori di inseguimento, delle tolleranze nella realizzazione delle superfici riflettenti e di altre imprecisioni, i fattori di concentrazione nei sistemi reali a 2D non superano il valore di 30. Spesso nei sistemi a 2D si considera come superficie del ricevitore cilindrico la sua sezione piana. In tal caso il fattore di concentrazione viene calcolato facendo riferimento al diametro del ricevitore, invece che alla sua circonferenza; i valori numerici risultano quindi moltiplicati per il fattore π.

Vi è comunque una classe di sistemi a concentrazione che riesce quasi a raggiungere il limite teorico: tali sistemi sono detti *senza immagine* (*non imaging*) in quanto, non mantenendo la direzione reciproca dei singoli raggi, non ricostruiscono fedelmente l'immagine del disco solare. L'accoppiamento di un sistema convenzionale, come quello parabolico lineare dell'esempio precedente, con un sistema a concentrazione non imaging, utilizzato come secondo stadio, permette al fattore di concentrazione di avvicinarsi al valore limite teorico.

All'interno del ricevitore la radiazione solare concentrata viene trasformata in energia termica a temperatura tanto più elevata quanto maggiore è il fattore di concentrazione effettivo. Per formulare la legge di dipendenza della temperatura da questo fattore, si può considerare il bilancio energetico di un sistema a

concentrazione. La potenza raggiante emessa dal Sole è proporzionale alla quarta potenza della sua temperatura termodinamica, per la legge di Stefan-Boltzmann. Solo una frazione di questa potenza, proporzionale al quadrato del seno dell'angolo di divergenza solare (θ_S), raggiunge il suolo terrestre. La potenza raggiante incidente (φ_S) sull'area di raccolta (A_A) risulta quindi proporzionale a:

$$\varphi_S \propto A_A \,\mathrm{sen}^2\theta_S T_S^4$$

dove T_S è la temperatura apparente del Sole, pari a circa 6.000 K.

La potenza perduta dal ricevitore (φ_R), nell'ipotesi di considerare in prima approssimazione solo le perdite di tipo radiativo, è proporzionale a:

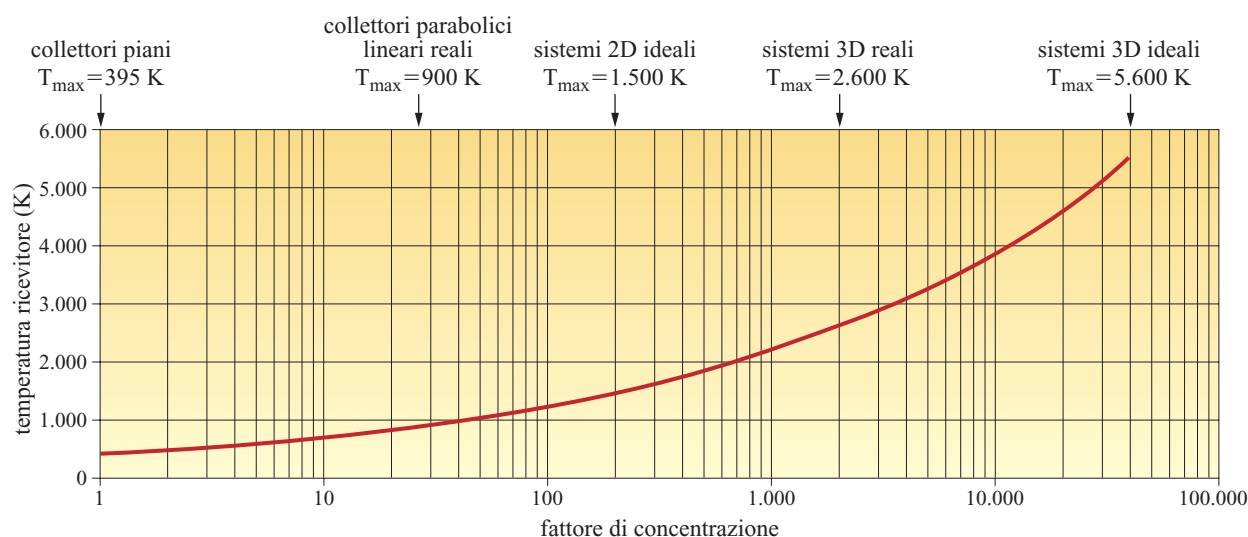
$$\varphi_R \propto A_R T_R^4$$

avendo indicato con T_R e A_R rispettivamente la temperatura termodinamica e l'area del ricevitore. Nell'ipotesi che la potenza utile (φ_U) sia una frazione η della potenza incidente, il bilancio termico del ricevitore può essere scritto come:

$$\varphi_S = \varphi_U + \varphi_R = \eta\varphi_S + \varphi_R$$

Dalle relazioni precedenti, ricordando che $A_A/A_R = C$, la temperatura operativa del ricevitore risulta proporzionale a:

$$T_R \propto T_S[(1-\eta)C]^{\frac{1}{4}}$$

Nel grafico in **fig. 4** è riportato l'andamento della temperatura operativa massima del ricevitore ottenuto mediante la relazione precedente, utilizzando i valori usuali per i parametri che compaiono nella costante di proporzionalità e per l'efficienza di ciascun sistema a concentrazione.

Tecnologie solari

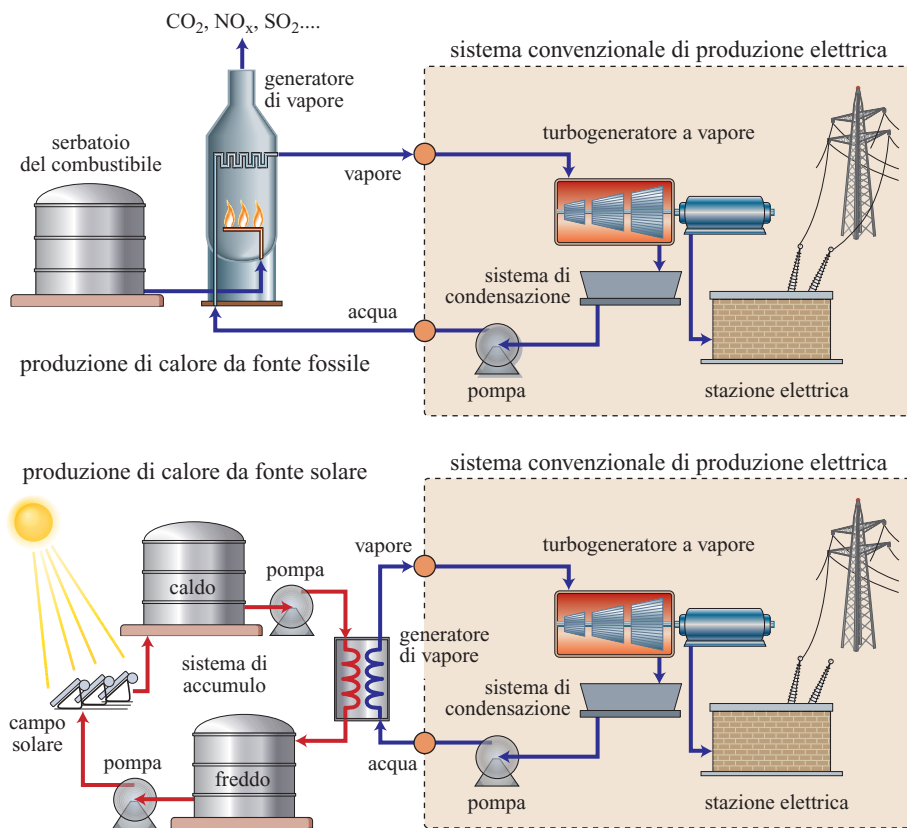
L'obiettivo degli impianti solari a concentrazione è quello di utilizzare l'energia solare per produrre energia termica ad alta temperatura in sostituzione dei tradizionali combustibili fossili. L'energia termica così prodotta può essere impiegata in vari processi industriali (quali, per esempio, la dissalazione dell'acqua di mare e la produzione di idrogeno da processi termochimici) o nella produzione di energia elettrica, contribuendo in questo modo a contenere il consumo mondiale di combustibili fossili e di conseguenza le emissioni nell'atmosfera.

Allo stato attuale l'obiettivo principale degli impianti solari a concentrazione è la generazione di energia elettrica. In questo caso l'energia termica solare viene utilizzata in cicli termodinamici convenzionali come quelli con turbine a vapore, con turbine a gas o con motori Stirling. La **fig. 5** mostra schematicamente le differenze tra impianti termoelettrici tradizionali e solari.

Nel caso di sfruttamento della fonte solare per la produzione di energia termica, il sistema a concentrazione non comporta rischi o fastidi alle popolazioni eventualmente residenti nelle sue vicinanze. In regioni ad alta insolazione (potenza media annua superiore a 300 W/m^2) da un metro quadrato di superficie di raccolta è possibile ottenere annualmente un'energia termica equivalente a quella derivante dalla combustione di un barile di petrolio, evitando inoltre l'emissione in atmosfera di circa 500 kg di CO_2.

Per ovviare alla variabilità della sorgente solare l'energia termica può essere accumulata durante il giorno, rendendo il sistema più flessibile e rispondente alle esigenze dei processi produttivi. In alternativa si può ricorrere all'integrazione con combustibili fossili o rinnovabili quali olio, gas naturale e biomasse.

fig. 4. Dipendenza della temperatura operativa dal fattore di concentrazione.

fig. 5. Confronto tra un impianto termoelettrico tradizionale e uno alimentato da fonte solare.

Gli impianti solari possono utilizzare diverse tecnologie per la concentrazione della radiazione solare; in ogni caso è possibile identificare in essi le seguenti fasi del processo: *a*) raccolta e concentrazione della radiazione solare; *b*) conversione della radiazione solare in energia termica; *c*) trasporto ed eventuale accumulo dell'energia termica; *d*) utilizzo dell'energia termica.

La raccolta e la concentrazione della radiazione solare, che per sua natura ha una bassa densità di potenza, rappresentano alcune delle problematiche principali degli impianti solari. Esse vengono realizzate, come già detto, mediante l'impiego di un concentratore, formato da pannelli di opportuna geometria con superfici riflettenti, normalmente comuni specchi di vetro. Tutti i concentratori presenti in un impianto solare, disposti ordinatamente sul terreno e opportunamente distanziati tra loro per non interferire nella raccolta della radiazione, costituiscono il campo solare. Il ricevitore, che ha svariate forme e che può essere unico per tutto il campo solare oppure accoppiato a ciascun concentratore, trasforma l'energia solare in energia termica, ceduta poi a un fluido che viene fatto passare al suo interno. L'energia termica asportata dal fluido termovettore, prima dell'utilizzo nel processo produttivo, può essere accumulata in diversi modi: sfruttando il calore sensibile del fluido stesso posto in serbatoi coibentati, oppure cedendo il suo calore a materiali inerti a elevata capacità termica o a sistemi in cambiamento di fase. In questo modo l'energia solare, per sua natura altamente variabile, può diventare una sorgente di energia termica disponibile per l'utenza con continuità.

Un parametro importante che caratterizza gli impianti solari a concentrazione è il *solar multiple*, o moltiplicatore solare, definito come il rapporto tra la potenza termica di picco del ricevitore e la potenza termica nominale utilizzata dal processo produttivo. In assenza di un sistema di accumulo termico tale parametro risulta uguale a 1 e tutta la potenza termica raccolta viene immediatamente utilizzata; valori superiori indicano la possibilità per l'impianto di accumulare l'energia termica in eccesso. L'utilizzo di moltiplicatori solari maggiori di 2,5 consente il funzionamento continuativo del processo produttivo nell'arco della giornata. Questo vantaggio implica comunque un incremento del costo di costruzione dell'impianto, proporzionale alla capacità del sistema di accumulo termico. Il dimensionamento ottimale di questo sistema va quindi stabilito con un'analisi di tipo economico; per esempio, stando alle valutazioni attuali, negli impianti termoelettrici solari la capacità ottimale per i sistemi di accumulo è quella che garantisce una produzione continuativa compresa tra 6 e 10 ore, a seconda della potenza elettrica nominale, in assenza dell'irraggiamento solare.

Come accennato, i sistemi a concentrazione sfruttano soltanto la radiazione diretta poiché non riescono a

concentrare la radiazione diffusa; possono essere di tipo lineare o puntuale. I sistemi a concentrazione lineare sono più semplici ma hanno un più basso fattore di concentrazione e quindi raggiungono temperature di funzionamento minori rispetto ai sistemi a concentrazione puntuale. In relazione alla geometria e alla disposizione del concentratore rispetto al ricevitore si possono distinguere tre principali tipologie di impianto: il collettore a disco parabolico, il sistema a torre centrale e il collettore parabolico lineare.

Collettore a disco parabolico

Questo sistema utilizza un pannello riflettente di forma parabolica che insegue il Sole, con un movimento di rotazione attorno a due assi ortogonali, e concentra la radiazione solare su un ricevitore montato nel punto focale (**fig. 6**). L'energia termica ad alta temperatura viene normalmente trasferita a un fluido e utilizzata in un motore, posizionato al di sopra del ricevitore, dove viene prodotta direttamente energia meccanica o elettrica.

La forma ideale del concentratore è un paraboloide di rivoluzione; alcuni concentratori approssimano tale forma geometrica utilizzando un insieme di specchi con profilo sferico montati su una struttura di supporto. Il progetto ottico di questo componente e l'accuratezza nella sua realizzazione determinano il fattore di intercettazione e di concentrazione della radiazione solare. Il fattore di intercettazione è definito come la frazione del flusso solare riflesso che passa attraverso la finestra di ingresso del ricevitore ed è generalmente superiore al 95%, mentre il fattore di concentrazione è già stato definito.

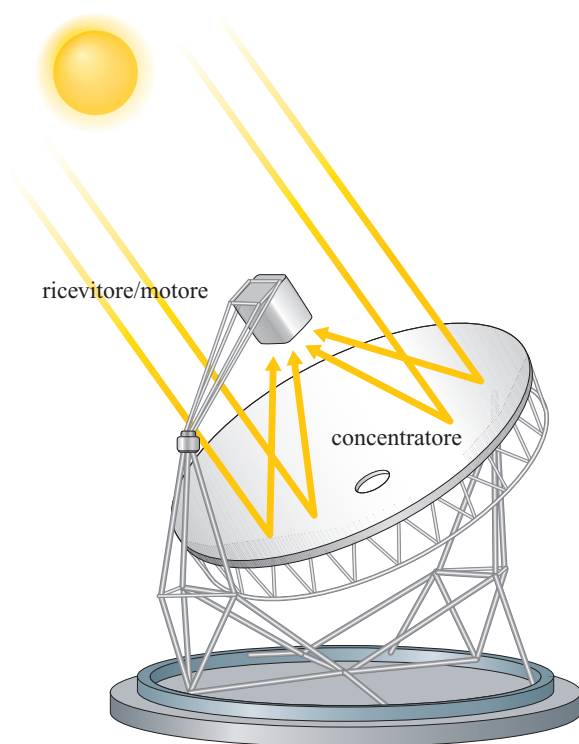
fig. 6. Schema di principio di un disco parabolico.

Il ricevitore, che è l'elemento tecnologicamente più avanzato, assorbe l'energia della radiazione riflessa dal concentratore e la trasferisce al fluido di lavoro. La superficie assorbente è generalmente posizionata dietro il fuoco del concentratore per limitare l'intensità del flusso termico solare incidente a valori dell'ordine di 75 W/cm^2.

Applicazioni industriali di questo sistema forniscono valori del fattore di concentrazione superiori a 2.000. Con tali valori si possono ottenere temperature di funzionamento molto alte e rendimenti di conversione dell'energia solare in energia elettrica anche oltre il 30%, i più elevati tra tutte le tecnologie solari attualmente esistenti. Un concentratore di 10 m di diametro, per esempio, in presenza di un flusso solare diretto di 1.000 W/m^2, è in grado di erogare circa 25 kW$_e$. Per ragioni economiche, la dimensione del concentratore non va oltre 15 m di diametro, limitando quindi la sua potenza a circa 25-30 kW$_e$. La tecnologia è comunque di tipo modulare e permette la realizzazione di centrali di produzione di piccola potenza per utenze isolate.

Il motore utilizzato in questi sistemi converte l'energia solare in lavoro, come nei convenzionali motori a combustione interna o esterna. Il fluido di lavoro viene compresso, riscaldato e fatto espandere attraverso una turbina o un pistone per produrre energia meccanica, che può essere utilizzata direttamente dall'utenza o trasformata in energia elettrica mediante un alternatore. Sono stati studiati diversi cicli termodinamici e differenti fluidi di lavoro; le attuali applicazioni industriali utilizzano motori con cicli Stirling e Bryton.

Nei motori Stirling si utilizza idrogeno o elio come fluido di lavoro, che viene alternativamente raffreddato, compresso fino a pressioni intorno a 20 MPa, riscaldato a temperature anche superiori a 700 °C e poi fatto espandere. Per fare in modo che l'energia solare venga trasferita al fluido di lavoro a temperatura costante, nello scambio termico viene utilizzato un fluido intermedio in cambiamento di fase. Di solito si usa un metallo liquido (sodio) che evapora in corrispondenza della superficie dell'assorbitore del ricevitore e condensa sul fascio tubiero del motore. I vapori di sodio, una volta condensati, raggiungono per gravità la zona dell'assorbitore, distribuendosi per capillarità su tutta la sua superficie.

Il motore Bryton utilizza invece aria come fluido di lavoro, con una pressione massima di 0,25 MPa (rapporto di compressione pari a 2,5) e una temperatura di ingresso in turbina anche superiore a 850 °C. Grazie alle elevate temperature raggiunte dal fluido di lavoro, il suo rendimento di trasformazione da energia solare a elettrica supera quello del motore Stirling e può arrivare a

oltre il 30%. L'energia termica residua del fluido all'uscita della turbina viene utilizzata per preriscaldare l'aria proveniente dal compressore. In questo tipo di applicazione il ricevitore è ad assorbimento volumetrico, analogo a quello utilizzato negli impianti a torre: la radiazione solare concentrata passa attraverso una finestra di quarzo per poi essere assorbita da un sistema a matrice porosa (*honeycombs* e celle reticolari di materiale ceramico). Tale ricevitore fornisce elevate superfici di scambio termico con efficienze di conversione, da energia solare a termica, superiori all'80%. L'energia termica al fluido può anche essere fornita da una camera di combustione a metano, per consentire il funzionamento del motore in condizioni di assenza della radiazione solare o di notte.

Sistema a torre centrale

Il sistema a torre con ricevitore centrale (**fig. 7**) utilizza pannelli riflettenti piani (eliostati) che inseguono il Sole con un movimento di rotazione su due assi, concentrando la luce solare verso un unico ricevitore; questo è montato sulla sommità di una torre e al suo interno viene fatto circolare un fluido per l'asportazione dell'energia solare. L'energia termica che così si rende disponibile può essere sfruttata in vari processi, in particolare per la produzione di energia elettrica.

Il principio di funzionamento è analogo a quello del sistema a disco parabolico, con il concentratore costituito però da un elevato numero di eliostati a formare una superficie di raccolta, o captante, che può arrivare a centinaia di migliaia di m^2. I raggi solari che colpiscono ciascun eliostato vengono riflessi su un punto unico, fisso nel tempo, che funge da punto focale. L'altezza, rispetto al suolo, del punto focale cresce all'aumentare dell'estensione del campo solare e può superare anche il centinaio di metri. Gli eliostati sono dislocati in modo da circondare completamente la torre oppure sono posti a emiciclo verso nord; sono distanziati per evitare fenomeni di ombreggiamento e la loro distanza aumenta allontanandosi dalla torre.

ricevitore

eliostati

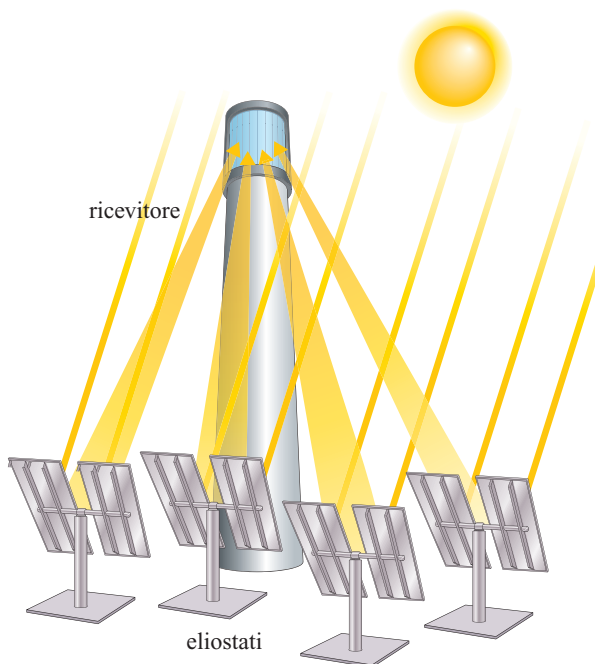
fig. 7. Schema di principio di un sistema a torre centrale.

Sono state studiate diverse tipologie di eliostati per migliorare l'efficienza ottica e il controllo dei sistemi di inseguimento del Sole, nonché per ottimizzare la struttura di supporto, rendendola più semplice e leggera. Ciò al fine di aumentare il rendimento dell'impianto e ridurne i costi. La superficie captante di ciascun eliostato varia da circa 40 a 170 m^2; come materiale riflettente si utilizzano normalmente specchi di vetro, ma sono stati sperimentati anche materiali alternativi quali membrane riflettenti o fogli metallici.

Il fattore di concentrazione di questi impianti risulta superiore a 700. L'elevato fattore di concentrazione permette al fluido termovettore di raggiungere alte temperature di esercizio (maggiori di 500 °C), con conseguenti alti rendimenti di trasformazione dell'energia termica in energia elettrica. In genere la trasformazione avviene sfruttando l'energia termica in un tradizionale ciclo termodinamico acqua-vapore. Le caratteristiche del vapore prodotto (temperatura e pressione) consentono anche di integrare i sistemi a torre negli impianti termoelettrici a combustibili fossili. Inoltre questi impianti a concentrazione hanno la possibilità di alimentare un sistema di accumulo termico per coprire in modo più soddisfacente la domanda di energia dall'utenza.

Il sistema a torre ha dimostrato la sua fattibilità tecnologica nella produzione di energia elettrica attraverso la realizzazione e l'esercizio di numerosi impianti sperimentali di piccola taglia (tra 0,5 e 10 MW) in diversi paesi del mondo (Spagna, Italia, Giappone, Francia, Stati Uniti); per applicazioni su larga scala necessita tuttavia di ulteriori verifiche.

La più recente applicazione di questa tecnologia ha riguardato l'impianto americano Solar Two, rimasto in esercizio fino all'aprile 1999. L'impianto, della potenza di 10 MW, aveva un campo solare costituito da 1.026 eliostati, per una superficie captante totale di circa 81.500 m^2, e una torre alta 85 m. Utilizzava come fluido termovettore una miscela di sali fusi (nitrato di sodio e di potassio), con una temperatura massima di esercizio di 565 °C, e aveva un sistema di accumulo costituito da due serbatoi cilindrici (caldo e freddo) di circa 11 m di diametro e 8 m di altezza, per un'autonomia massima di circa tre ore a piena potenza in assenza di radiazione solare.

Sono stati sperimentati diversi fluidi per lo scambio termico all'interno del ricevitore e per l'accumulo

dell'energia termica: acqua, aria, sodio e sali fusi. Finora il fluido più adatto per questa tecnologia è risultato essere una miscela di sali fusi composta da nitrati di sodio e potassio (alla base dei comuni fertilizzanti utilizzati in agricoltura). La scelta dei sali fusi è dovuta principalmente al buon coefficiente di scambio termico, alla elevata capacità termica, alla bassa tensione di vapore, alla buona stabilità chimica e al basso costo. I sali consentono di raggiungere alte temperature di esercizio (fino a 600 °C); inoltre possono essere direttamente utilizzati per l'accumulo dell'energia termica in serbatoi compatti e a pressione atmosferica senza l'utilizzo di scambiatori di calore aggiuntivi.

Lo schema funzionale tipico di un impianto a torre, che utilizza sali fusi come fluido termovettore e per l'accumulo termico, è mostrato in **fig. 8**. I sali, prelevati dal serbatoio a bassa temperatura (290 °C), vengono inviati sulla sommità della torre e fatti circolare attraverso il ricevitore, costituito da un insieme di serpentine di tubi di acciaio montate su pannelli piani assorbitori; si riscaldano così fino a circa 565 °C e vanno poi a riempire progressivamente il serbatoio di accumulo ad alta temperatura. La loro portata viene regolata, in funzione dell'intensità della radiazione solare, in modo da mantenere costante la temperatura in uscita dal ricevitore. Quando è richiesta la produzione di energia elettrica, i sali dal serbatoio caldo vengono inviati a uno scambiatore di calore (generatore di vapore), dove viene prodotto vapore ad alta pressione ed elevata temperatura (12 MPa, 540 °C). Il vapore è poi utilizzato in un ciclo termoelettrico convenzionale: viene fatto espandere in un gruppo turbina-alternatore, per produrre energia elettrica, quindi viene condensato, preriscaldato e inviato di nuovo al generatore di vapore.

Il dimensionamento di un impianto solare (numero degli eliostati, potenza termica del ricevitore e capacità dell'accumulo termico) dipende dalla potenza elettrica dell'impianto di generazione e dal suo fattore di utilizzazione annua, o fattore di carico, che rappresenta il rapporto tra l'energia elettrica prodotta e quella producibile annualmente se l'impianto lavorasse sempre alla potenza elettrica nominale. Senza un sistema di accumulo termico, l'impianto di generazione può operare solamente in presenza della radiazione solare e avere al massimo un fattore di carico di circa il 25%. Per ottenere valori superiori è necessario ricorrere all'accumulo termico; in questo caso il funzionamento dell'impianto può anche essere continuativo in tutto l'arco della giornata, a esclusione della fase iniziale in cui avviene il caricamento del sistema. A titolo di esempio, per avere un fattore di carico del 70% è richiesta una capacità di accumulo termico pari a circa 15 ore di funzionamento, in condizioni nominali e in assenza di radiazione solare, cui corrisponde un moltiplicatore solare pari a 3, cioè un campo solare di estensione tre volte superiore rispetto a quello in assenza del sistema di accumulo. Ovviamente, come già detto, all'aumentare delle dimensioni del campo solare è necessario realizzare torri di maggiore altezza.

L'elevato fattore di concentrazione permette a questa tecnologia di raggiungere temperature di esercizio ancor più elevate quando, per l'asportazione dell'energia solare, si impiega come fluido termovettore un gas (in genere aria). In questo caso viene utilizzato un ricevitore volumetrico pressurizzato a cavità, che può riscaldare fino a una temperatura limite di 1.200 °C. Il ricevitore è costituito da numerosi moduli in successione, ognuno dei quali incrementa di circa 150 °C la temperatura del gas che vi fluisce. Ciascun modulo attualmente può fornire una potenza termica di circa 500 kW_e. Lo schema di funzionamento di un modulo del ricevitore è mostrato in **fig. 9**.

La radiazione solare, concentrata dagli eliostati, arriva su ciascun modulo del ricevitore dove, tramite un concentratore secondario, subisce un'ulteriore concentrazione fino a raggiungere un fattore complessivo di circa 2.000. Attraversa quindi una finestra semisferica di quarzo e arriva sull'assorbitore posto all'interno di un

fig. 8. Schema funzionale di un impianto a torre con accumulo termico.

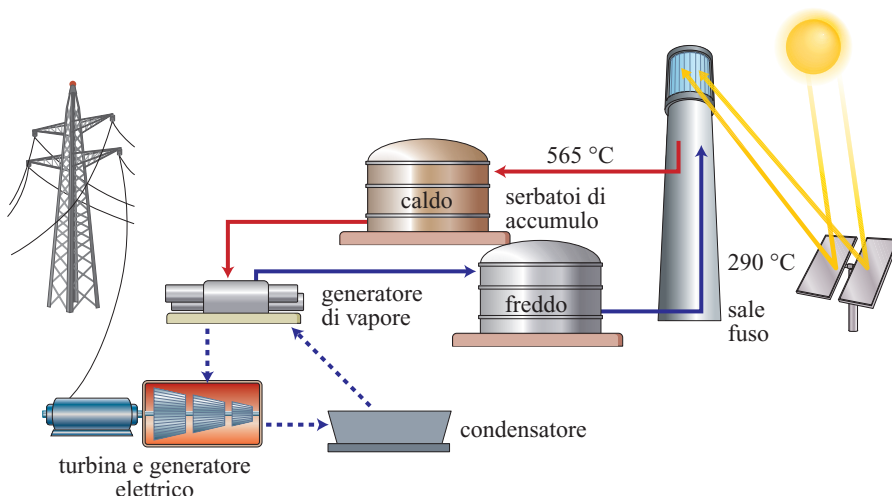
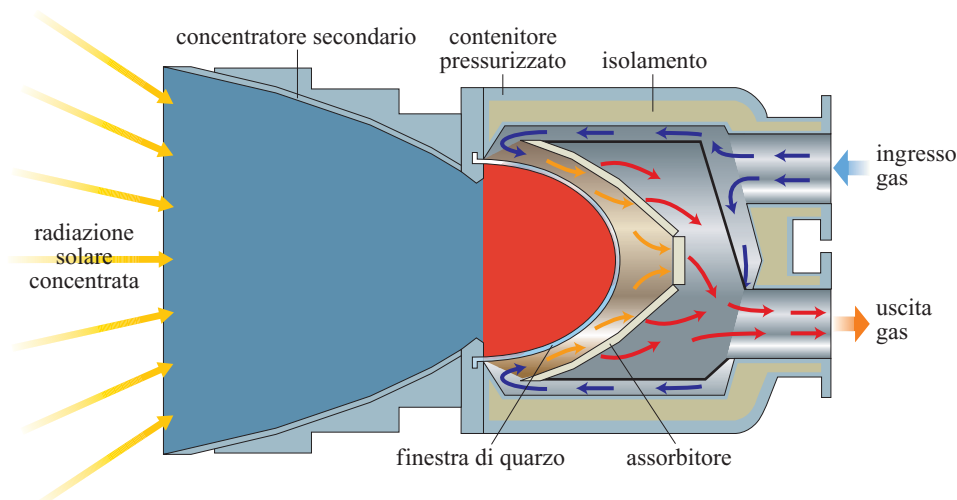



fig. 9. Schema di funzionamento di un modulo di ricevitore.

contenitore pressurizzato. L'assorbitore è costituito da una struttura porosa metallica o ceramica e, in presenza di radiazione, raggiunge temperature operative tra 800 e 1.200 °C.

Il gas in pressione, a circa 1,5 MPa, fluisce attraverso l'assorbitore di più moduli e si scalda progressivamente fino a 800 °C, nel caso di utilizzo di assorbitori metallici, o fino a 1.200 °C, nel caso di assorbitori di tipo ceramico. In un impianto termoelettrico solare, il gas caldo può essere utilizzato per la produzione di vapore o, in modo più efficiente, direttamente in un ciclo combinato gas-vapore. Lo schema di funzionamento di quest'ultimo, in un impianto a torre che utilizza aria come fluido termovettore, è mostrato in **fig. 10**. L'aria, all'uscita dal compressore, è inviata nel ricevitore dove viene riscaldata e quindi fatta espandere nella turbina a gas. La sua temperatura di ingresso in turbina può essere regolata, in caso di ridotta radiazione solare, bruciando metano nella camera di combustione integrativa. I gas ancora caldi, che escono dalla turbina, vengono inviati in una caldaia a recupero per la produzione di vapore, utilizzato poi nel relativo ciclo. Quando si impiega un gas come fluido termovettore, l'accumulo dell'energia termica può essere ottenuto con materiali ceramici ad alta capacità termica, posti all'interno di appositi contenitori.

Un'ulteriore evoluzione di questo sistema a concentrazione consiste nel posizionare il ricevitore volumetrico ai piedi della torre (**fig. 11**). In tal caso è necessario utilizzare un riflettore a forma di iperboloide, installato sulla torre, per far arrivare sul ricevitore la radiazione solare diretta. Questa soluzione presenta, specialmente per campi solari di grandi estensioni, un migliore rendimento ottico (si riducono le aberrazioni ottiche e si aumenta il fattore di concentrazione), una distribuzione più stabile del flusso termico e una semplificazione dell'impianto (tutte le apparecchiature sono posizionate al suolo).

Collettore parabolico lineare

Il sistema a collettore parabolico lineare (**fig. 12**) è, tra le tecnologie solari termiche per la produzione di energia elettrica su larga scala, quella che ha raggiunto la maggiore maturità commerciale, come ampiamente dimostrato dall'esperienza di esercizio degli impianti SEGS (Solar Electric Generating Systems). Infatti, come già ricordato, da metà degli anni Ottanta del 20° secolo sono in funzione in California, nel Deserto del Mojave, 9 di questi impianti per una potenza complessiva di 354 MW.

Tale tecnologia utilizza un concentratore lineare a profilo parabolico, la cui superficie riflettente insegue il Sole ruotando su un solo asse; la radiazione viene

fig. 10. Schema di funzionamento di un impianto a torre accoppiato a un ciclo combinato.

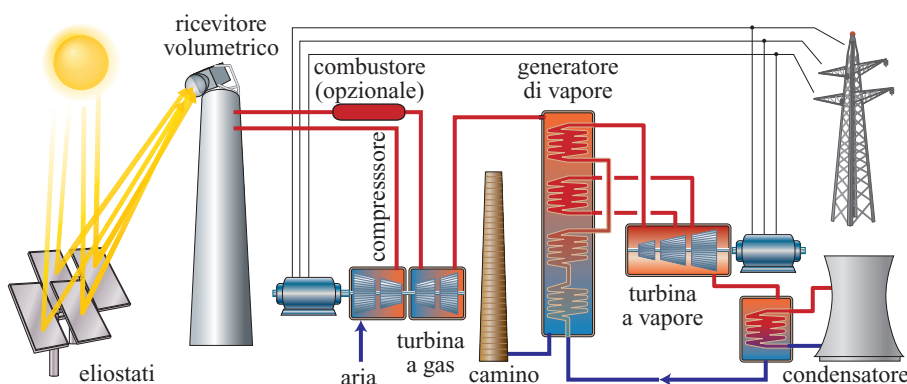
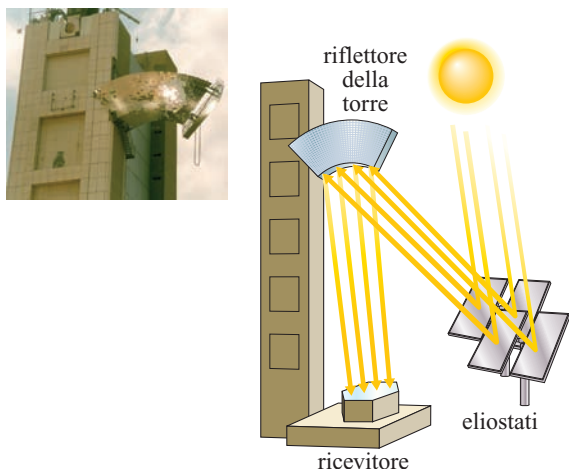



fig. 11. Schema di un impianto a torre con ricevitore a terra.

focalizzata su un tubo ricevitore posizionato lungo il fuoco della parabola. L'energia solare assorbita dal tubo ricevitore è trasferita a un fluido di lavoro che viene fatto fluire al suo interno. L'energia termica raccolta è utilizzata normalmente per la produzione di energia elettrica mediante i tradizionali cicli termodinamici acqua-vapore. Nel collettore la temperatura massima di funzionamento dipende essenzialmente dal fluido termovettore utilizzato; negli impianti attualmente in esercizio si arriva a circa 390 °C.

Il concentratore ha una struttura di supporto in acciaio, realizzata con una trave centrale e una serie di bracci per l'ancoraggio dei pannelli riflettenti, che ne garantisce il corretto funzionamento sotto l'azione del vento e degli altri agenti atmosferici. Il pannello riflettente è normalmente costituito da un comune specchio di vetro di adeguato spessore. In alternativa può essere impiegato un pannello in materiale composito (honeycomb) con uno specchio sottile in vetro o una pellicola riflettente incollata sulla superficie esterna.

Il collettore parabolico ha un'apertura di circa 6 m e una distanza focale di poco inferiore a 2 m. Il fattore di concentrazione, riferito al diametro del ricevitore, risulta di circa 80. Inizialmente la sua lunghezza era di 50 m, successivamente è stata portata a 100 m e attualmente si stanno sperimentando strutture della lunghezza di 150 m. Al centro del collettore è presente il meccanismo che ne consente la rotazione per inseguire il percorso del Sole.

Il fluido termovettore, muovendosi all'interno del tubo ricevitore, si riscalda progressivamente; pertanto, affinché possa raggiungere in uscita la temperatura di esercizio richiesta, devono essere collegati in serie più collettori, disposti in genere su due file parallele per una

fig. 12. Schema di principio di un sistema a collettori parabolici lineari.

lunghezza complessiva di circa 600 m, a costituire una stringa che rappresenta il modulo unitario dell'impianto. Aggiungendo più moduli in parallelo si può aumentare a piacere la potenza termica prodotta. Le file di collettori devono essere distanziate tra loro per evitare fenomeni di ombreggiamento reciproco; normalmente il passo tra file contigue è di 2-3 volte l'apertura del collettore. La loro disposizione sul terreno dipende essenzialmente dalla conformazione del sito. La disposizione classica è quella con l'asse dei collettori orientato lungo la direzione nord-sud, quindi con inseguimento del Sole in direzione est-ovest, che consente di ottenere una migliore raccolta dell'energia solare, specialmente nei mesi estivi. L'impianto per la produzione di energia elettrica è al centro del campo solare.

L'efficienza di questa tecnologia dipende dal rendimento ottico del concentratore (accuratezza della struttura e caratteristiche dei pannelli riflettenti) ma soprattutto dal rendimento di conversione del tubo ricevitore, che deve assorbire la massima energia solare concentrata e avere le minime dispersioni termiche. Il ricevitore, mantenuto in posizione lungo la linea focale dei concentratori, ruota rigidamente con questi durante l'inseguimento del Sole ed è formato da elementi della lunghezza di circa 4 m, collegati in serie. Ciascun elemento è costituito da due cilindri concentrici: un tubo di vetro esterno di circa 12 cm di diametro e un tubo interno di acciaio di circa 7 cm di diametro, collegati tra loro con soffietti metallici per compensare le differenti dilatazioni termiche tra i due materiali. Sulla superficie esterna del tubo di acciaio viene depositato un opportuno rivestimento selettivo in grado di massimizzare l'assorbimento della radiazione solare nello spettro visibile e minimizzare le emissioni di radiazione nell'infrarosso, generate dall'alta temperatura raggiunta dal tubo durante l'esercizio. Nell'intercapedine tra tubo e vetro viene fatto il vuoto per ridurre le dispersioni termiche convettive.

Lo schema di funzionamento di un impianto SEGS è riportato in **fig. 13**.

Il fluido termovettore pompato attraverso le stringhe di collettori si scalda, per effetto della radiazione solare, raggiungendo la massima temperatura di funzionamento. L'energia termica così acquisita viene utilizzata successivamente in un ciclo Rankine (a vapore) per la produzione di energia elettrica. Nell'impianto può essere presente una caldaia ausiliaria di integrazione alimentata con combustibili fossili, in grado di fornire vapore anche in assenza della radiazione solare e di rendere così la produzione elettrica più rispondente alla domanda da parte dell'utenza. Una soluzione alternativa alla caldaia di integrazione è un sistema di accumulo che consenta di immagazzinare l'energia termica solare per renderla disponibile quando necessario, trasformando la fonte solare, per sua natura altamente variabile, in una sorgente di energia continua e modulabile nell'arco dell'intera giornata.

Gli impianti attualmente in esercizio utilizzano come fluido termovettore, per l'asportazione del calore solare, un olio sintetico (Therminol VP-1), che però ha un elevato costo e, presentando anche rischi di impatto ambientale in caso di fuoriuscita, non è idoneo per l'utilizzo in un sistema di accumulo. Per questo negli impianti è sempre presente una caldaia di integrazione a metano, che può fornire fino al 25% dell'energia termica utilizzata dal sistema di generazione.

Con l'obiettivo di risolvere i problemi legati al fluido termovettore e migliorare la competitività di questa tecnologia, in diversi centri di ricerca si sta sperimentando l'utilizzo di fluidi alternativi quali l'acqua, con produzione diretta del vapore, e i sali fusi. Questi ultimi consentono un notevole aumento della temperatura massima di esercizio (da 390 a 550 °C) e possono essere utilizzati direttamente per l'accumulo termico, come già sperimentato negli impianti a torre. Per tali motivi i sali

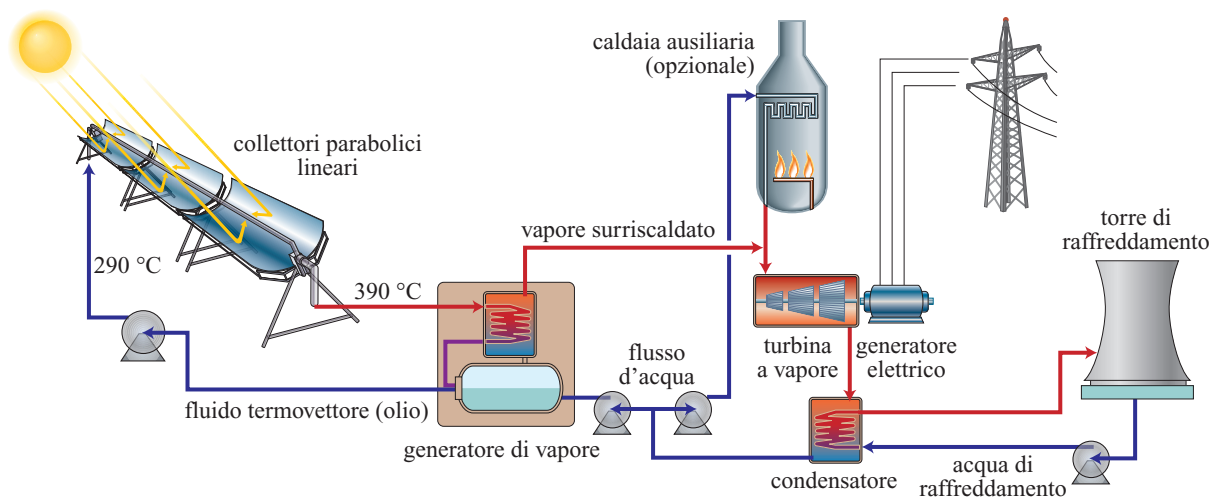
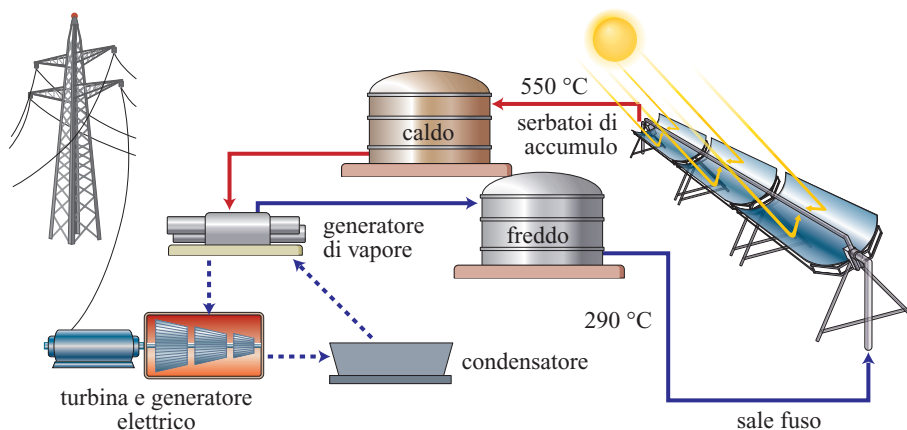



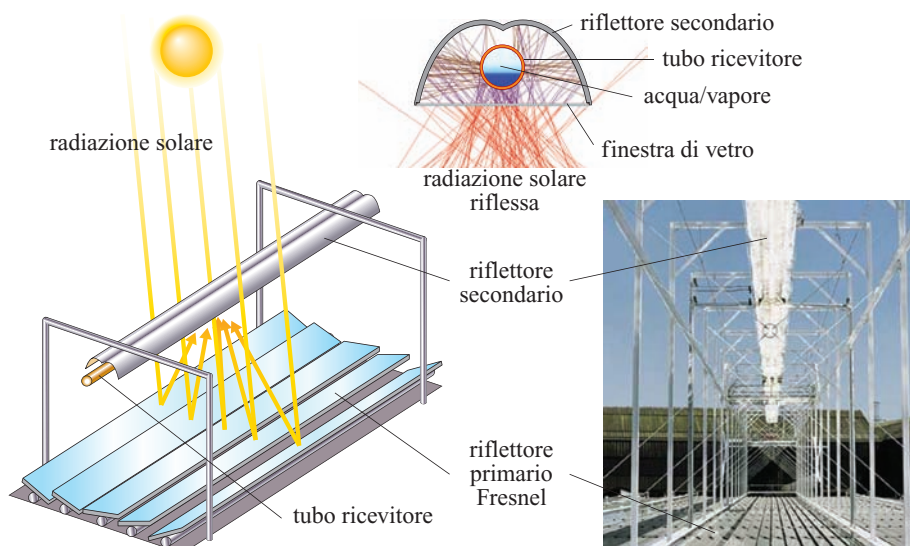
fig. 13. Schema di funzionamento di un impianto SEGS.

fig. 14. Schema di funzionamento dell'impianto ENEA.

fusi sono stati scelti come fluido termovettore nel progetto italiano di impianto solare a concentrazione sviluppato dall'ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente). Lo schema dell'impianto è riportato in **fig. 14**.

I sali fusi, costituiti da una miscela di nitrati di sodio e di potassio, sono prelevati dal serbatoio a più bassa temperatura (290 °C); vengono fatti circolare nei tubi ricevitori delle stringhe di collettori solari, si riscaldano fino a circa 550 °C e vengono inviati al serbatoio ad alta temperatura, a costituire l'accumulo termico. I sali fusi provenienti dal serbatoio caldo sono poi mandati in uno scambiatore di calore per la produzione di vapore, utilizzato dal sistema di generazione elettrica, e quindi reimmessi nel serbatoio freddo. La temperatura di esercizio dell'impianto viene controllata regolando opportunamente la portata dei sali nelle stringhe di collettori in funzione dell'intensità della radiazione solare. Poiché la miscela di sali inizia a solidificare a una temperatura di circa 240 °C, è necessario che la temperatura minima di esercizio dell'impianto sia mantenuta, con un adeguato margine, al di sopra di tale valore per evitare ostruzioni nei circuiti.

Le alte temperature di esercizio che può raggiungere il fluido termovettore, qualità peculiare del progetto dell'ENEA, consentono un'agevole integrazione di questo impianto solare con gli impianti termoelettrici a combustibili fossili, inclusi i più moderni a ciclo combinato, ottenendo in tal modo più alti rendimenti finali di conversione.

Un'evoluzione del collettore parabolico lineare, ancora in fase di sperimentazione, è rappresentata dal collettore lineare Fresnel (**fig. 15**), dove il concentratore è sostituito da segmenti di specchi parabolici disposti secondo il principio della lente Fresnel. In questo caso il tubo ricevitore è posizionato nel punto focale ed è fisso; a differenza del collettore parabolico lineare, la movimentazione riguarda quindi solo il concentratore. Ciò rappresenta un vantaggio in quanto, per far circolare il fluido termovettore, si evita l'utilizzo di tubi flessibili nel collegamento tra i singoli collettori e tra questi e le tubazioni della rete di distribuzione. Inoltre, non essendo presente

fig. 15. Il sistema Fresnel.

tab. 1. Principali parametri degli impianti solari a concentrazione

	Potenza (MW_e)	Fattore di concentrazione	Efficienza solare di picco[2] (%)	Efficienza solare media annua[2] (%)	Rendimento ciclo termodinamico (%)	Fattore di carico[3] (%)	Superficie occupata, m^2/(MWh/a)
Parabolico lineare	10-200	70-80[4]	21	10-15 17-18[1]	30-40 TV	24 25-70[1]	6-8
Fresnel	10-200	25-100[4]	20[1]	9-11[1]	30-40 TV	25-70[1]	4-6
Torre solare	10-150	300-1.000	20 35[1]	8-10 15-25[1]	30-40 TV 45-55 CC	25-70[1]	8-12
Disco parabolico	0,01-0,04	1.000-3.000	29	16-18 18-23[1]	30-40 MS 20-30 TG	25[1]	8-12

[1] Dato stimato
[2] Efficienza solare = produzione elettrica netta/radiazione solare diretta normale
[3] Fattore di carico = ore di funzionamento impianto solare/8.760 ore annue
[4] Fattore di concentrazione riferito al diametro del ricevitore
TV, Turbina a Vapore; CC, Ciclo Combinato; MS, Motore Stirling; TG, Turbina a Gas

l'effetto ombra tra concentratori vicini, non è necessario distanziare le file di collettori, ottenendo così un migliore sfruttamento della radiazione che arriva sul terreno. Normalmente tale tipo di impianti utilizza l'acqua come fluido termovettore, con produzione diretta di vapore all'interno del tubo ricevitore.

La **tab. 1** mostra i principali parametri tecnici delle filiere tecnologiche precedentemente descritte. I dati riportati sono stati ricavati dall'esercizio di impianti esistenti (collettore parabolico lineare e disco parabolico) o da proiezioni sulla base delle prestazioni ottenute in impianti dimostrativi di piccola taglia.

Produzione di idrogeno da fonte solare

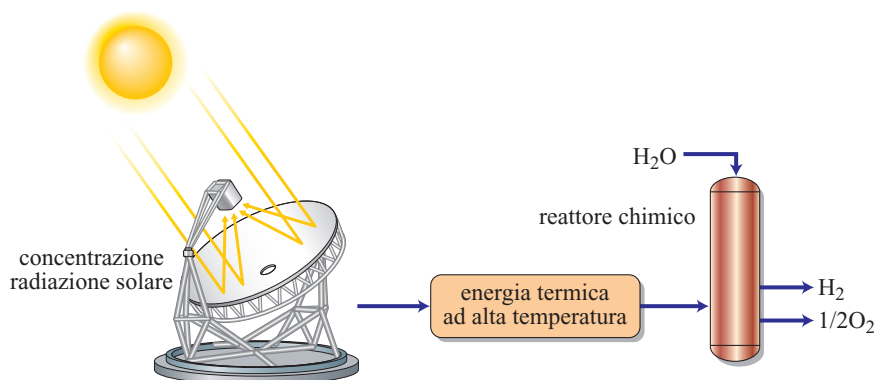
L'energia termica ad alta temperatura, ottenuta dagli impianti solari a concentrazione, può essere utilizzata, oltre che per la produzione di energia elettrica, anche in vari processi industriali, in particolare per la produzione di idrogeno mediante processi termochimici.

L'idrogeno è attualmente prodotto su scala industriale a partire dai combustibili fossili. Tra i metodi di produzione dell'idrogeno dall'acqua, l'elettrolisi rappresenta quello più maturo, caratterizzato da un rendimento termico globale intorno al 36%, tenendo conto del rendimento di trasformazione dell'energia termica in elettricità (40%) e della resa intrinseca dello stadio elettrochimico (90%). Da un punto di vista energetico risultano dunque più vantaggiosi quei metodi in cui la conversione dell'energia termica avviene in maniera diretta, siano essi alimentati da fonte rinnovabile o non rinnovabile. Tra questi, attualmente, la scissione termica dell'acqua risulta non praticabile, a causa delle elevate temperature richieste (2.500-5.000 °C) e delle difficoltà tecniche legate alla separazione dell'ossigeno dall'idrogeno, una volta che questi elementi si sono formati.

I cicli termochimici, costituiti da una serie di reazioni ossidoriduttive che coinvolgono sostanze intermedie di natura diversa, rappresentano una valida alternativa alla scissione diretta dell'acqua; permettono di abbassare sensibilmente la barriera energetica e la temperatura a cui l'energia termica va somministrata (800-1.500 °C) e di effettuare la separazione dell'idrogeno e dell'ossigeno in fasi diverse del ciclo. Questa tipologia di processi è nota fin dagli anni Settanta del 20° secolo, ma negli ultimi anni è oggetto di rinnovato interesse, sulla spinta delle sempre più impellenti problematiche ambientali.

La possibilità di alimentare termicamente tali cicli mediante energia solare rende questi processi produttivi completamente rinnovabili e quindi perfettamente compatibili con una strategia di sviluppo sostenibile. Nella **fig. 16** è riportato uno schema semplificato della produzione di idrogeno basata sull'utilizzo della fonte solare come sorgente di energia termica. Date le alte temperature richieste dal processo termochimico, i sistemi a concentrazione più adatti sono il disco parabolico e la torre centrale. L'energia termica assorbita nel ricevitore viene utilizzata per alimentare un reattore chimico in cui avvengono le reazioni per la scissione dell'acqua.

Tra i vari processi termochimici, il ciclo zolfo-iodio, proposto negli anni Settanta da General Atomics e attualmente allo studio presso diversi istituti di ricerca, rappresenta una delle opzioni più promettenti. Tale ciclo si articola principalmente in tre reazioni, due esotermiche e una endotermica, il cui risultato complessivo risulta essere la dissociazione dell'acqua in idrogeno e ossigeno, come schematizzato nella **fig. 17**.

fig. 16. Schema semplificato della produzione di idrogeno da fonte solare.

Prospettive di mercato

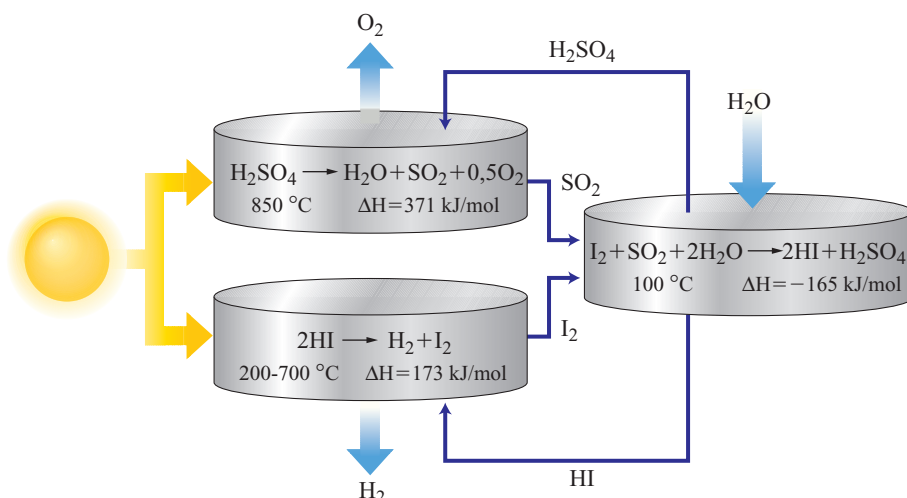
Esaminati i contributi potenziali della fonte solare alla soluzione dei futuri problemi energetici e ambientali, nonché le tecnologie sviluppate o in corso di sviluppo per il suo sfruttamento, occorre evidenziare gli ostacoli che fino a oggi hanno impedito il decollo di questa fonte rinnovabile a livello commerciale e analizzare le sue prospettive di penetrazione nel mercato energetico mondiale. Il principale ostacolo è legato all'elevato costo di investimento unitario richiesto dagli impianti termoelettrici solari, da 2,5 a 4 volte superiore a quello degli impianti a combustibili fossili. Considerata la maggiore incidenza dei costi di esercizio e manutenzione nonché il minor fattore di carico, il costo del kilowattora prodotto dagli impianti a concentrazione in esercizio, nonostante la scarsa incidenza della voce combustibile, è stato finora almeno il doppio di quello di un impianto tradizionale a combustibile fossile.

Un altro ostacolo è legato al rischio tecnico associato a questa tecnologia che, benché possa considerarsi ormai provata e matura a livello industriale, viene ancora percepita come nuova e dalle prestazioni poco affidabili. Gioca inoltre a suo sfavore la variabilità della fonte solare, cui però si potrà far fronte con un sistema di accumulo energetico affidabile ed economico.

La valutazione dei costi esterni associati alle emissioni rilasciate nell'ambiente dalle varie tipologie di impianti di produzione, trascurabili per gli impianti solari a concentrazione, potrebbe in futuro rappresentare un elemento decisivo per la loro diffusione.

Nei prossimi vent'anni la potenziale produzione mondiale per gli impianti termoelettrici solari è stimata pari a una potenza elettrica installata di 600 GW. Molti di questi impianti dovranno essere realizzati, secondo le previsioni, nei paesi in via di sviluppo. Dal momento che attualmente tali impianti hanno un costo unitario di installazione assai superiore a quello degli impianti termoelettrici tradizionali, nel breve termine la loro nicchia di mercato sarà limitata alle località dove i combustibili fossili hanno prezzi unitari molto elevati. Nel medio termine si prevede una penetrazione crescente della tecnologia, a un tasso annuale legato principalmente alla progressiva riduzione che verrà conseguita sul costo del kilowattora prodotto, alle politiche di incentivazione e di sostegno, al futuro andamento dei prezzi internazionali dei combustibili fossili.

Affinché gli impianti termoelettrici solari possano raggiungere una reale competitività sul mercato, dovranno essere in grado di erogare energia quando è richiesta

fig. 17. Schema del ciclo zolfo-iodio.

dall'utenza, svincolandosi il più possibile dalla variabilità dell'irraggiamento solare. Solo in tal modo questi impianti potranno consentire di far fronte in modo affidabile alla domanda di carico sulla rete, senza obbligare il gestore a tenere a disposizione impianti di riserva di tipo tradizionale, cui ricorrere in caso di imprevedibile e improvvisa riduzione o mancanza della potenza generata dalla fonte solare. Come si è visto in precedenza, ciò sarà possibile solo se gli impianti solari a concentrazione verranno dotati di un adeguato sistema di accumulo dell'energia, che consenta loro di erogare potenza seguendo le variazioni della domanda, compensando le fluttuazioni della radiazione solare diretta durante il giorno e la sua assenza di notte. L'introduzione di un sistema di accumulo permetterà anche un sostanziale miglioramento del fattore di carico dell'impianto di generazione, in quanto determinerà un aumento delle sue ore annue di funzionamento.

Una caratteristica che potrà favorire la diffusione degli impianti solari a concentrazione è la possibilità di integrarli in impianti termoelettrici tradizionali, anche già in esercizio, per incrementarne la potenza complessiva. Ciò consentirà di ridurre i costi di investimento unitari degli impianti solari termodinamici e di modulare ampiamente, anche nell'arco della giornata, la loro potenza senza le drastiche diminuzioni di rendimento, nel ciclo a vapore per la generazione elettrica, tipiche di un impianto esclusivamente solare.

Un altro aspetto che potrebbe far decollare il mercato è legato alla possibilità di localizzare gli impianti solari a concentrazione nelle aree a elevata insolazione e trasferire poi l'energia prodotta in eccesso rispetto alla domanda locale, generalmente scarsa, verso paesi con una notevole e/o crescente domanda di energia elettrica. È importante tenere presente, al riguardo, che il trasferimento di energia elettrica su lunghe distanze, anche di diverse migliaia di chilometri, è già adesso tecnicamente ed economicamente fattibile con linee e cavi sottomarini in corrente continua ad alta tensione (tecnologia di trasmissione HVDC, High Voltage Direct Current).

Da questo punto di vista l'area mediterranea potrebbe assumere un ruolo trainante per gli scambi tra i paesi europei, forti consumatori di energia elettrica ma dotati di scarse risorse energetiche, e i paesi dell'Africa settentrionale e del Medio Oriente, i quali hanno grandi disponibilità di aree a elevata insolazione diretta e di fonti energetiche primarie. Già oggi esiste una quasi completa interconnessione ad anello tra le reti elettriche in corrente alternata dei paesi mediterranei e un collegamento sottomarino in corrente continua tra Italia e Grecia. Inoltre, per potenziare l'interconnessione tra l'Europa e i paesi dell'Africa settentrionale sono in corso di progettazione collegamenti sottomarini in corrente continua con una capacità di trasporto complessiva di diverse migliaia di megawatt. La rapida realizzazione di queste interconnessioni potrebbe stimolare forti investimenti da parte delle imprese europee per costruire e gestire centrali in Africa settentrionale, eventualmente in compartecipazione con imprese locali. Questo faciliterebbe sicuramente anche la costruzione di centrali termoelettriche solari, inizialmente integrate con quelle a combustibili fossili e successivamente, con la diminuzione dei costi indotta dalla crescita del volume di mercato, esclusivamente solari, da realizzare nelle zone desertiche.

Bibliografia generale

Butti K., Perlin J. (1980) *A golden thread: 2500 years of solar architecture and technology*, Palo Alto (CA), Cheshire Books.

Dickinson W.C., Cheremisinoff P.N. (1980) *Solar energy technology handbook. Part A: Engineering fundamentals*, New York, Marcel Dekker.

ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) (2004) *Progetto Archimede. Realizzazione di un impianto solare termodinamico integrativo presso la centrale ENEL di Priolo Gargallo (SR)*, ENEA/SOL/RS/2004-15.

ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) (2004) *Rapporto energia e ambiente 2003*, Roma, ENEA.

EPRI (Electric Power Research Institute)/DOE (US Department of Energy) (1997) *Renewable energy technology characterizations*, Topical Report TR-109496, December.

Kubo S. *et al.* (2004) *A demonstration study on closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process*, «Nuclear Engineering and Design», 233, 347-354.

Müller-Steinhagen Freng H., Trieb F. (2004) *Concentrating solar power: a review of the technology*, «Ingenia», 18.

Smith C. (1995) *Revisiting of solar power's past*, «Technology Review», 98, 38-47.

Winter C.J. *et al*. (1991) *Solar power plants. Fundamentals, technology, systems economics*, New York, Springer.

Bibliografia citata

Solar Millenium AG (2003) *Financing the future. The Solar Millenium share*.

Mauro Vignolini

Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente
Centro Ricerche Casaccia
Santa Maria in Galeria, Roma, Italia

6.1.2 Tecnologie fotovoltaiche

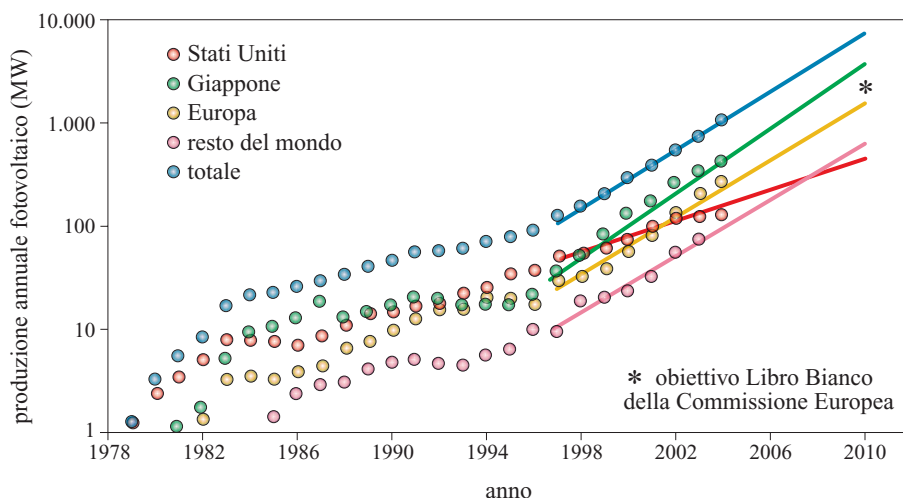
Introduzione

L'effetto fotovoltaico consiste nell'insorgere di una forza elettromotrice in un mezzo elettricamente eterogeneo investito da radiazioni elettromagnetiche. La denominazione deriva dal fatto che il fenomeno fu scoperto da Edmond Becquerel nel 1839 in una cella elettrolitica o voltaica. Il fenomeno è tipico delle giunzioni semiconduttore-metallo o semiconduttore-semiconduttore; se la giunzione è illuminata in essa si creano coppie elettrone-lacuna a spese dell'energia dei fotoni incidenti: la barriera di potenziale localizzata nella giunzione spinge le lacune verso la zona a potenziale minore e gli elettroni in verso opposto e si genera così una forza elettromotrice (dell'ordine di qualche decimo di volt); se la giunzione fa parte di un circuito chiuso, si ha il passaggio di una corrente elettrica. Tale effetto trova applicazione nella conversione diretta (indicata come *energia fotovoltaica*, *elettricità solare* o, più brevemente, *fotovoltaico*) di energia luminosa solare in energia elettrica a opera di opportuni dispositivi detti *celle solari*. Le singole celle solari vengono collegate tra loro elettricamente per formare dei moduli, sigillati per resistere in ambiente esterno per molti anni. I moduli possono essere utilizzati singolarmente o connessi elettricamente in campi cosiddetti fotovoltaici. I sistemi fotovoltaici sono di vari tipi: ad accumulo mediante parchi di batterie di accumulatori, direttamente collegati alla rete elettrica, o per uso su piccole utenze.

L'elettricità solare ha molti aspetti positivi: è a basso impatto ambientale, è rinnovabile, è modulare e può essere utilizzata direttamente sul luogo di produzione. Di contro è una fonte di energia costosa, intermittente e a bassa densità. Inoltre il rendimento, o efficienza, di conversione della radiazione solare in energia elettrica è piuttosto modesto, di circa il 15% per le celle solari industriali, il che implica la necessità di coprire grandi superfici. Il mercato fotovoltaico, grazie soprattutto a incentivi governativi volti a favorire l'uso di fonti rinnovabili a basso impatto ambientale, è in forte crescita a partire dalla fine degli anni Novanta (**fig. 1**). Tuttavia, perché questa possa diventare una fonte di energia significativa a livello mondiale, occorrono un notevole progresso tecnologico e una forte riduzione del costo. Le attività in corso nel mondo, in termini di ricerca e sviluppo, sono volte a questi obiettivi.

Storia della tecnologia e delle sue applicazioni

L'effetto fotovoltaico fu scoperto e studiato nell'ambito di sperimentazioni in discipline diverse. Come accennato, E. Becquerel osservò che si sviluppavano deboli tensioni illuminando uno degli elettrodi di una cella elettrolitica. Le prime celle solari funzionanti furono realizzate da W.G. Adams e R.E. Day con un solido, il selenio, verso la fine del 1870. La spiegazione del fenomeno tuttavia avvenne solo in seguito all'interpretazione quantistica dell'effetto fotoelettrico data da A. Einstein

fig. 1. Previsione di crescita regionale e totale del mercato al 2010.

nel 1905. Perché si realizzassero i primi dispositivi fotovoltaici con rendimento di conversione significativo, si dovette comunque attendere il 1954, quando i ricercatori dei Bell Laboratories (United States), realizzarono la prima cella solare al silicio con rendimento del 6%. La prima commercializzazione delle celle Bell, realizzate su piccola scala industriale, trovò grandissimi ostacoli a causa dei costi proibitivi. Le applicazioni principali fino agli anni Settanta furono i sistemi di alimentazione elettrica per satelliti artificiali, data l'assenza di valide alternative. La corsa allo spazio di americani e sovietici e la necessità di migliorare i sistemi di alimentazione elettrica dei satelliti indussero il governo statunitense a finanziare programmi di ricerca sul fotovoltaico, permettendo al contempo il sorgere di iniziative industriali specializzate. I costi delle celle solari scesero così notevolmente, rimanendo tuttavia improponibili per applicazioni diverse da quelle spaziali o militari.

L'utilizzazione di energia fotovoltaica per applicazioni terrestri fu legata allo sviluppo, all'inizio degli anni Settanta, di tecnologie con specifiche meno stringenti di quelle necessarie per le celle impiegate nelle applicazioni spaziali. In tal modo fu possibile abbassare i costi intorno ai 10-20 dollari/W. Ma anche così il costo dell'energia prodotta con i moduli fotovoltaici era pari a circa 40 volte il costo dell'energia elettrica convenzionale; le prime produzioni per uso terrestre furono perciò dedicate essenzialmente ad applicazioni in siti remoti o non facilmente raggiungibili dalla rete elettrica. Crebbe così un mercato dedicato all'elettrificazione di piattaforme petrolifere, all'alimentazione, in particolare, di sistemi anticorrosione per i pozzi petroliferi e per le condutture, all'alimentazione di sistemi di comunicazione o di segnalazioni marine, oltre che all'elettrificazione di villaggi rurali in paesi in via di sviluppo. Questo primo mercato terrestre favorì il sorgere delle prime iniziative industriali in varie parti del mondo, con produzioni in serie piuttosto artigianali e aziende produttrici molto piccole.

Funzionamento dei dispositivi fotovoltaici

Il funzionamento delle celle solari è legato alla complessa interazione fra luce e materia e coinvolge la natura e le caratteristiche della luce, la fisica dei materiali e la realizzazione di dispositivi elettronici. Si riporta di seguito una breve trattazione delle proprietà dei semiconduttori, volta alla comprensione dei principali meccanismi di funzionamento delle celle solari. Si è cercato quanto più possibile di ridurre il formalismo e di semplificare l'esposizione, anche se i fenomeni in oggetto richiedono una trattazione quantistica della struttura e delle proprietà della materia e delle sue interazioni con le radiazioni elettromagnetiche.

Radiazione solare

Il Sole emette luce in un ampio intervallo di lunghezze d'onda, di cui l'occhio umano percepisce solo la frazione visibile. Nel 1900, M. Planck risolse le discrepanze tra le osservazioni sperimentali sullo spettro della radiazione elettromagnetica in equilibrio termico e la teoria classica del fenomeno, introducendo il concetto di quanto di energia. Successivamente A. Einstein (1905) evidenziò il comportamento corpuscolare della radiazione e legò l'energia E del singolo fotone alla lunghezza d'onda λ mediante la relazione $E=hc/\lambda$, dove h, pari a $6{,}626\cdot10^{-34}$ J·s, è la costante di Planck e c, pari a $2{,}998\cdot10^{8}$ m/s, è la velocità della luce nel vuoto. Nella descrizione quantistica della radiazione elettromagnetica intervengono aspetti ondulatori e corpuscolari (dualismo onda-corpuscolo).

La distribuzione spettrale $F(\lambda)$ della radiazione solare, trattata come l'emissione da un corpo nero, è descritta dalla legge di Planck (densità di energia per unità di tempo e di lunghezza d'onda):

$$F(\lambda)=\frac{2\pi hc^2}{\lambda^5\left[\exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right)-1\right]}$$

dove $k=1{,}380\cdot10^{-23}$, J/K è la costante di Boltzmann e T la temperatura termodinamica del corpo nero (nel caso del Sole la temperatura apparente della superficie è pari a circa 6.000 K).

L'integrale della distribuzione spettrale su tutte le lunghezze d'onda dà la densità di potenza H_S emessa alla superficie del Sole:

$$H_S=\sigma T^4\approx6\cdot10^7\ \mathrm{W/m^2}$$

dove σ, pari a $5{,}67\cdot10^{-8}$ W/m^2 K^4, è la costante di Stefan-Boltzmann.

A una distanza D dalla superficie del Sole: $H=H_S R^2/D^2$, dove $R=6{,}96\cdot10^5$ km è il raggio del Sole. La densità di radiazione vale 1.353 W/m^2 al limite dell'atmosfera terrestre. A parte piccole variazioni dovute all'orbita ellittica della Terra intorno al Sole, tale valore è costante. Sulla superficie terrestre, invece, la radiazione risente di alterazioni dovute alle condizioni atmosferiche, alla latitudine e alle stagioni, oltre che all'intermittenza giorno-notte.

Nel par. 6.1.1 è evidenziata l'esistenza di una fascia solare (*sunbelt*) in cui l'insolazione annua è sempre rilevante. La densità di potenza della radiazione solare è minore di quella al limite dell'atmosfera per gli assorbimenti dovuti alle molecole e al pulviscolo atmosferico e per la diffusione (di un 10% circa) da parte delle molecole dell'atmosfera. La massima densità di radiazione solare diretta al suolo, in assenza di nubi, è intorno a 950 W/m^2 (cui va aggiunta la componente diffusa). In generale ci si riferisce a un valore di irraggiamento convenzionale sulla superficie terrestre per poter

confrontare le prestazioni di moduli e sistemi fotovoltaici tra loro, mentre ci si riferisce ai dati climatici locali, se disponibili, per dimensionare correttamente le installazioni reali. Viene così definito il cosiddetto Sole convenzionale in corrispondenza a una massa d'aria globale 1,5 (o *Air Mass*, AM1,5; l'Air Mass è relativa alla distanza percorsa dalla radiazione nell'atmosfera ed è data dalla secante dell'angolo θ tra la normale al suolo e la posizione del Sole, cioè AM=secθ, AM=1 se θ=0), pari a 1.000 W/m^2 (tenendo conto delle componenti sia diretta sia diffusa della radiazione). Il Sole convenzionale corrisponde al livello di irraggiamento sulla superficie della Terra a un angolo di circa 49°. La radiazione al limite dell'atmosfera corrisponde a massa d'aria zero (AM0).

Semiconduttori

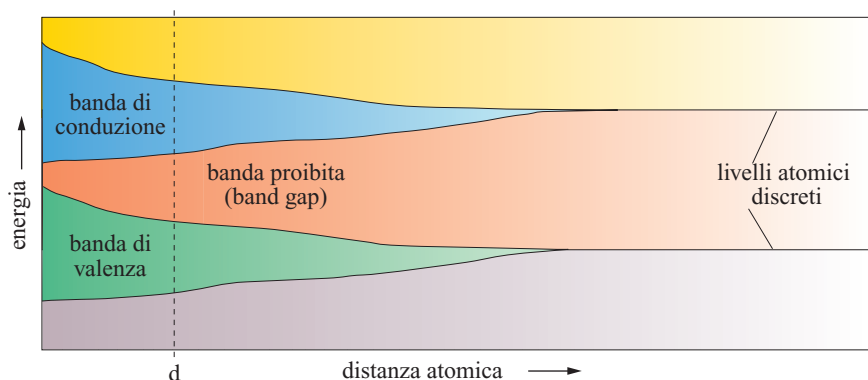
I materiali con i quali realizzare celle fotovoltaiche sono numerosi e con caratteristiche anche molto differenti tra loro. Per esempio vi sono i semiconduttori inorganici allo stato solido, tra i quali il silicio è di gran lunga il più utilizzato, analogamente a quanto accade per le tecnologie elettroniche; tra gli altri citiamo il germanio e composti tra elementi del III e del V gruppo (GaAs, InP) o del II e del VI (CdTe, CdS) della tavola periodica degli elementi, come anche composti a tre o più elementi (InGaN, GaInP). Tra i materiali usati per celle del tipo Becquerel vi è il biossido di titanio (TiO_2) con alcuni additivi coloranti, mentre per celle organiche vengono usate nanostrutture quali il fullerene (C_{60}) o i polimeri coniugati. Altri materiali sono allo studio, tra cui le nanostrutture di silicio. Per una descrizione del funzionamento di celle solari basate sulla tecnologia più diffusa, quella del silicio, v. oltre.

Proprietà del silicio

Elemento del IV gruppo, il silicio ha 4 elettroni di valenza che, nella forma cristallina ideale, formano altrettanti legami covalenti con altri atomi di silicio, ovvero legami in cui ogni atomo mette in comune uno dei propri elettroni di valenza con i primi vicini, raggiungendo così la configurazione elettronica stabile (ottetto). Il silicio non esiste in forma pura in natura, pur essendo il secondo elemento più abbondante sulla Terra dopo l'ossigeno. Si trova invece sotto forma di vari minerali, quali la silice (biossido di silicio), e per essere trasformato in cristalli della purezza desiderata necessita di particolari lavorazioni (v. oltre).

In un semiconduttore quale il silicio, nello stato legato e allo zero termodinamico, non vi sono elettroni disponibili per la conduzione elettrica e il solido si comporta come un isolante. A temperature diverse dallo zero, invece, l'agitazione termica permette ad alcuni elettroni di liberarsi, anche se il loro numero è molto piccolo. Molti più elettroni si possono liberare se il silicio viene illuminato con una radiazione luminosa i cui fotoni abbiano energia sufficientemente elevata, come per esempio si ha per parte dello spettro solare. La parte di spettro solare a più elevata energia tende però a interagire con gli strati più interni degli atomi, senza contribuire all'effetto fotovoltaico. L'energia di legame degli elettroni del silicio è circa 1,12 eV, che corrisponde a fotoni di una radiazione con una lunghezza d'onda di 1.100 nm (vicino infrarosso).

Il fenomeno fotovoltaico, e molte altre proprietà dei semiconduttori in genere, si possono spiegare in maniera completa con la teoria delle bande elettroniche nei solidi. Mentre in un atomo esiste solo un insieme di livelli energetici discreti occupabili dagli elettroni, quando molti atomi vengono avvicinati per formare un solido, i livelli si fondono per dare luogo a delle bande di livelli energetici ammessi, separate da zone vuote (nel caso di solidi ideali; **fig. 2**). L'ampiezza delle zone con livelli non ammessi è detta banda proibita (*band gap*) e corrisponde alla minima energia necessaria per portare elettroni da una banda interamente occupata, e quindi senza possibilità di movimento (banda di valenza), a una non occupata (banda di conduzione), tenendo in considerazione che gli elettroni occupano prima gli stati a minore energia. Questa rappresentazione è equivalente al passaggio dallo stato covalente legato a uno libero (all'interno del solido) per uno degli elettroni più esterni degli atomi di silicio. In realtà, le bande energetiche hanno andamenti più complessi, legati alla struttura tridimensionale dei

fig. 2. Schematizzazione semplificata della formazione di bande di livelli energetici di un semiconduttore al diminuire della distanza tra gli atomi. La distanza *d* rappresenta il semiconduttore in equilibrio.

cristalli, alla temperatura e alle proprietà di simmetria dei reticoli cristallini e del tipo dei legami tra gli atomi. Generalmente, l'ampiezza della banda proibita non è costante e in particolare, nel caso del silicio, il minimo della banda di conduzione non corrisponde al massimo della banda di valenza (si dice, in tal caso, che il semiconduttore ha gap indiretto).

La forma e la natura della banda proibita influenzano profondamente le proprietà dei semiconduttori, particolarmente per quanto riguarda l'interazione con la radiazione elettromagnetica.

Oltre al band gap, un'altra grandezza significativa è il livello di Fermi E_F, ovvero l'energia al di sotto della quale tutti gli stati risultano occupati e al di sopra vuoti. In assenza di impurezze e imperfezioni reticolari, il livello di Fermi è al centro della banda proibita (**fig. 3**).

Il modello a bande permette di spiegare con relativa semplicità il meccanismo di funzionamento delle celle solari. Quando un elettrone viene portato in banda di conduzione in seguito all'assorbimento di un fotone sufficientemente energetico, lascia in banda di valenza una mancanza (o vacanza) di un elettrone, detta *lacuna*, in grado di muoversi nel semiconduttore e che si comporta come una pseudoparticella con la stessa carica dell'elettrone ma di segno opposto.

La conduzione elettrica nei semiconduttori, quali il silicio, è dovuta a un flusso di elettroni in direzione opposta a quello delle lacune. Tuttavia il silicio puro ha una bassa densità di portatori liberi, anche in presenza di una radiazione luminosa. È una pratica comune quella di inserire quantità controllate di alcuni elementi, ovvero drogare il semiconduttore per migliorarne le proprietà di trasporto elettrico. Gli elementi solitamente usati per il silicio di uso fotovoltaico sono il fosforo pentavalente e il boro trivalente. Tali elementi vengono inseriti in quantità utili per aumentare il numero di portatori, senza alterare significativamente le proprietà optoelettroniche del silicio. Nel caso del fosforo, l'azione di questi elementi è quella di dare la disponibilità di un elettrone libero aggiuntivo rispetto alla simmetria tetravalente del silicio, dotandolo in tal modo di un eccesso di portatori negativi. Nel caso del boro si ha una lacuna aggiuntiva e il materiale ha un eccesso di portatori positivi. Si dice convenzionalmente che il silicio drogato con boro è di tipo p mentre il silicio drogato con fosforo è di tipo n.

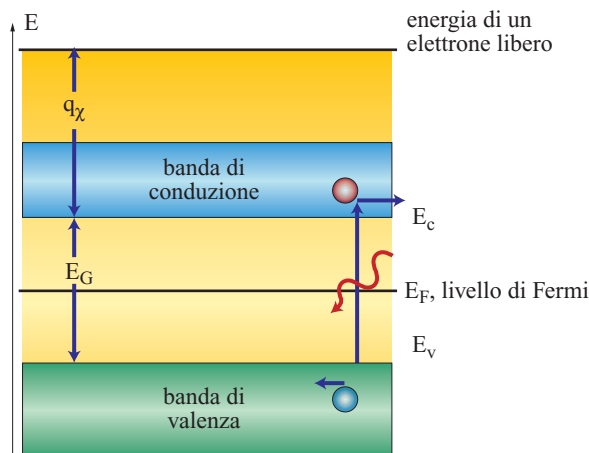
fig. 3. Diagramma a bande semplificato. E_v è il bordo della banda di valenza, E_c il bordo della banda di conduzione, E_G il band gap, q_χ l'affinità elettronica.

Utilizzando le tecniche di drogaggio, si riesce ad aumentare anche di 10.000 volte la densità di elettroni (o lacune) dal livello di 10^{12} cm^{-3} del silicio intrinseco a 10^{16} cm^{-3} nel caso tipico del boro, il più utilizzato nella fabbricazione di cristalli per uso fotovoltaico. In genere gli strati con drogaggio in fosforo hanno densità ancora maggiori. Questo permette di approssimare la densità di portatori in eccesso a temperatura ambiente con la densità di tale drogante.

Dal punto di vista dello schema a bande, le specie droganti hanno l'effetto di introdurre dei livelli energetici in prossimità dei bordi (della banda di valenza nel caso di boro e della banda di conduzione nel caso di fosforo) e quindi di spostare il livello di Fermi in prossimità dei bordi opposti, rendendo disponibile una maggiore quantità di livelli energetici. Quando il semiconduttore drogato viene illuminato, si crea una coppia di portatori in eccesso: un elettrone e una lacuna. Uno di tali portatori sarà maggioritario e l'altro minoritario, a seconda della caratteristica del materiale. Per esempio nel caso del silicio di tipo p, che ha un eccesso di lacune, il portatore minoritario sarà un elettrone.

Anche se la densità di portatori fotogenerati è comunque piccola rispetto a quella degli atomi droganti, i portatori minoritari rivestono un ruolo più importante, per molti aspetti del funzionamento delle celle solari, di quelli maggioritari (in questo caso lacune). Quando la densità di drogaggio è prossima a quella degli atomi di silicio ($5 \cdot 10^{22}$ atomi cm^{-3}), il semiconduttore si dice degenere e la descrizione del materiale in termini di bande è più complessa.

Proprietà ottiche

La capacità dei semiconduttori di assorbire la radiazione non è costante su tutto lo spettro. Per ogni materiale, infatti, si ha un coefficiente di assorbimento α, una proprietà ottica che deriva anch'essa dalla struttura a bande del semiconduttore ed è funzione della lunghezza d'onda. Infine ogni materiale ha un coefficiente di riflessione e si avranno componenti trasmesse, riflesse e assorbite, differenti a seconda della lunghezza d'onda. Non tutta la luce incidente può essere assorbita dal materiale e non tutta la luce assorbita partecipa in uguale misura alla creazione di portatori, dato che l'intensità I della radiazione diminuisce nel mezzo, secondo la legge:

$I=I_0e^{-\alpha x}$ (dove I_0 è l'intensità della radiazione incidente e x lo spessore del materiale attraversato), che implica, dato l'andamento al variare della lunghezza d'onda del coefficiente di assorbimento, che la radiazione più energetica venga assorbita negli strati più superficiali della cella solare, mentre quella meno energetica venga assorbita più in profondità.

Ne segue che esistono dei valori di spessore ottimali per ciascun tipo di semiconduttore, in base alle proprietà ottiche del materiale. Nel caso del silicio tali spessori variano da pochi micron a circa 300 micron (3/10 di millimetro).

Generazione-ricombinazione

Il tasso di generazione di coppie di portatori è legato alla capacità del materiale di assorbire efficacemente la luce incidente, ovvero alla capacità di creare una coppia elettrone-lacuna per ogni fotone incidente. Tale capacità è misurata da una grandezza chiamata risposta spettrale (SR, Spectral Response), data dal rapporto fra la corrente generata e la potenza incidente e pari a

$$SR=\frac{e\lambda}{hc}QE$$

dove QE (efficienza quantica) è il rapporto tra fotoni incidenti e coppie di portatori generate, λ è la lunghezza d'onda ed e il valore assoluto della carica dell'elettrone.

In particolare, per il caso di celle solari al silicio, QE assume la forma riportata in **fig. 4**. Si vede chiaramente come la cella solare non sia in grado di utilizzare tutta la radiazione solare. Inoltre la cella non assorbe con la stessa efficacia tutti i fotoni con $E>E_G$, perché quelli più energetici creano coppie di portatori presso la superficie, dove si ha forte ricombinazione per la presenza di livelli energetici nella banda proibita dovuti alla discontinuità materiale-aria; d'altra parte, i fotoni più prossimi alla soglia della banda proibita vengono assorbiti a una distanza considerevole dalla superficie illuminata e, se la qualità del materiale non è adeguata, i portatori si ricombinano prima di essere utilizzati. Inoltre, la quantità totale di fotoni assorbiti dipende dalla frazione di radiazione riflessa dalla superficie. L'integrale sulle lunghezze d'onda di QE è legato alla corrente di corto circuito. I fotoni con energia inferiore all'ampiezza della banda proibita non vengono assorbiti; perciò al disotto della soglia energetica, QE è nullo. Ciò è vero anche se l'energia dei fotoni è sensibilmente più elevata di quella del band gap. Anche l'assorbimento dovuto a portatori già nella banda di conduzione non ha effetto sui meccanismi di trasporto dell'energia elettrica delle celle, ma è di fatto un ostacolo alla generazione fotovoltaica. Tale fenomeno si verifica tipicamente in materiali molto drogati, o può essere significativo presso i bordi delle bande e non va incluso nel calcolo di $\alpha(x)$.

fig. 4. Efficienza quantica di una cella solare e meccanismi di perdita rispetto alla trasformazione ideale di un fotone in una coppia elettrone-lacuna.

Nel caso di dispositivi elettrochimici o basati su materiali polimerici, l'assorbimento della radiazione luminosa crea coppie elettrone-lacuna in uno stato eccitato (eccitoni oppure orbitali molecolari eccitati), che tendono a ritornare molto velocemente allo stato iniziale a causa dell'elevata attrazione elettrostatica (i tempi di ricombinazione sono dell'ordine di 10^{-12} s). In questo caso, la possibilità di generare una fotocorrente è legata alla capacità di separare gli elettroni dalle lacune molto velocemente, attraverso soluzioni redox o per mezzo di materiali carichi che accettino le cariche fotogenerate convogliandole in un circuito elettrico.

I portatori fotogenerati tendono a ricombinarsi, e tale processo è più rapido se nel materiale esistono dei difetti che catturano i portatori. Poiché è inevitabile che vi siano difetti nei materiali, dati da impurezze quali altre specie atomiche, da distorsioni nel reticolo cristallino o da effetti superficiali, la capacità di sfruttare al meglio i portatori fotogenerati dipende dalle proprietà del materiale. La qualità del semiconduttore viene generalmente espressa in termini di grandezze quali il tempo di vita τ e la lunghezza di diffusione L_d dei portatori minoritari, definiti rispettivamente come il tempo medio necessario perché un portatore fotogenerato si ricombini e il percorso medio di tale portatore prima di ricombinarsi. Le due grandezze sono legate tra loro. Nel caso del silicio per uso fotovoltaico, valori tipici per τ sono dell'ordine di qualche decina di microsecondi e per L_d di qualche centinaia di micron.

La ricombinazione nei semiconduttori può avvenire in vari modi. Di essi, quello di gran lunga più importante per le celle solari realizzate praticamente è la ricombinazione attraverso difetti.

Tale meccanismo lega le proprietà di ricombinazione del materiale alle sue caratteristiche di purezza e perfezione cristallografica.

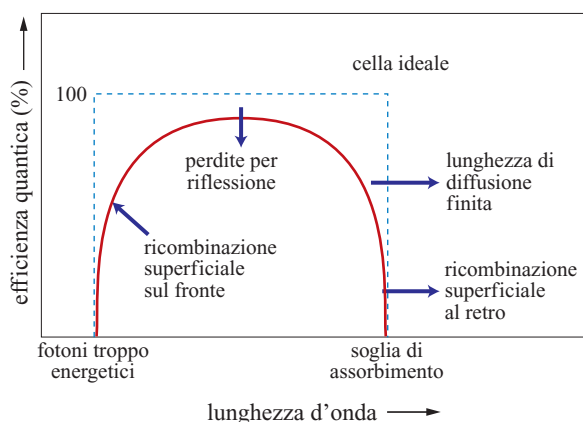
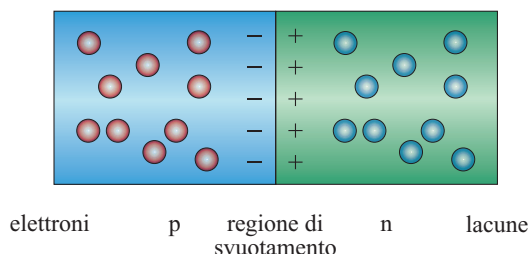



fig. 5. Formazione della regione di svuotamento.

Dispositivi

Perché si generi energia elettrica è necessario realizzare un dispositivo che permetta la separazione effettiva delle polarità e lo stabilirsi di una forza elettromotrice che provochi il fluire della corrente elettrica in un circuito esterno. Il requisito fondamentale per la generazione di energia elettrica è che vi sia un'eterogeneità elettronica nella struttura del materiale.

Il dispositivo elettronico più diffuso per la realizzazione delle celle solari è la giunzione p-n, analoga a quella impiegata nei diodi a stato solido. Elettroni e lacune generate da un fotone vengono separati dal campo elettrico della barriera alla giunzione p-n e convogliati nel circuito esterno. Nel caso del silicio, la giunzione è realizzata tra parti drogate in maniera differente. Si immagini ora di avvicinare due parti di silicio, l'una drogata p e l'altra drogata n. Prima del contatto, sul lato destro avremo un eccesso di elettroni e sul lato sinistro un eccesso di lacune. Quando i due semiconduttori vengono in contatto, si stabilisce per diffusione un flusso di portatori per riequilibrare i gradienti di concentrazione, che lascia scoperto, all'interfaccia tra i due diversi materiali, un doppio strato elettrico formato da cariche positive e negative. Tale doppio strato, detto anche *regione di svuotamento*, crea un campo elettrico che si oppone alla diffusione che lo ha generato (**fig. 5**). In assenza di uno stimolo esterno non vi è passaggio di corrente. Una giunzione è efficacemente rappresentata ricorrendo alle bande, nel caso di una giunzione p-n, dalla **fig. 6** in cui si vede che il doppio strato forma uno 'scalino energetico' per il passaggio di cariche, tranne le poche che riescono a oltrepassarlo per agitazione termica. Lo scalino è tale che, all'equilibrio, i livelli di Fermi dei due materiali coincidono perché un sistema all'equilibrio può avere un solo livello di Fermi. Lontano dalla regione di giunzione, le bande rimangono imperturbate (piatte).

Quando sopraggiunge uno stimolo esterno, quale un fotone di energia superiore a quella del *band gap*, si creano coppie elettrone-lacuna in entrambi i lati della giunzione schematizzata in **fig. 7**. Le cariche minoritarie fotogenerate in prossimità della giunzione lasciano scoperti ioni che neutralizzano in parte la carica del doppio strato, diminuendone l'altezza. Questo meccanismo è chiamato *iniezione dei portatori minoritari*: i portatori fotogenerati sul lato dello scalino energetico possono più agevolmente superarlo, con l'effetto di mettere la giunzione in conduzione diretta. La giunzione non è invece evidentemente una barriera per gli elettroni in banda di conduzione e per le lacune in banda di valenza sulla sommità dello scalino.

Nella condizione di illuminazione non si è più in equilibrio ed è improprio parlare di livelli di Fermi: le concentrazioni dei portatori sono variate, e con esse la corrispondente distribuzione statistica. Poiché la variazione dall'equilibrio non è grande, si possono definire puntualmente dei livelli energetici che rappresentano tale deviazione e che assumono valori diversi in parti diverse del dispositivo. Tali livelli vengono chiamati convenzionalmente *quasi-livelli di Fermi* o *Imref* e corrispondono ai potenziali chimici di non equilibrio. I quasi-livelli di Fermi, schematizzati in fig. 7, sono molto importanti nel comportamento delle celle solari, in quanto determinano qual è la massima forza elettromotrice ottenibile, ovvero l'entità dell'effetto fotovoltaico.

La descrizione matematica del trasporto di carica nelle celle solari si effettua a partire dalle equazioni di continuità, che assicurano la conservazione della carica totale, e dall'equazione di Poisson, che connette il potenziale elettrico alla densità di carica. In generale si considerano alcune semplificazioni, quali l'assenza di campo elettrico nelle regioni attive (nel caso dell'esempio, la regione p) e la costanza dei quasi-livelli di Fermi nella regione di svuotamento. Inoltre si assume

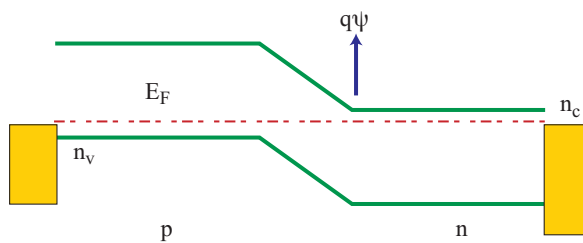



fig. 6. Schema a bande della giunzione p-n all'equilibrio.

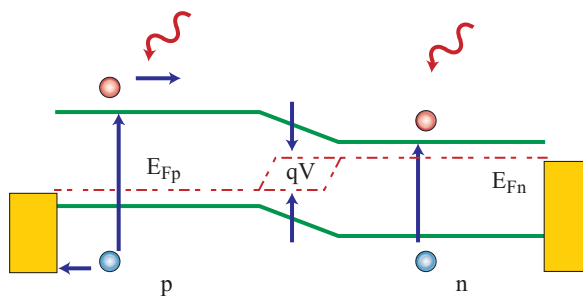



fig. 7. Giunzione p-n in non equilibrio e generazione di coppie elettrone-lacuna.

che la concentrazione dei portatori minoritari sia sempre molto inferiore a quella dei portatori maggioritari e che lo spessore della cella sia molto maggiore della lunghezza di diffusione dei portatori minoritari. In condizioni ideali, quando i meccanismi di generazione e ricombinazione non dipendono dalle correnti fotogenerate, vale il principio di sovrapposizione per cui la corrente della cella è data dalla somma algebrica della corrente del diodo e della corrente fotogenerata (negativa).

La sovrapposizione ha l'effetto di traslare la curva caratteristica del diodo in modo che occupi un'area del quarto quadrante del piano tensione corrente *I-V* (**fig. 8**), ovvero di dare al dispositivo una caratteristica di generatore di potenza (in quanto la potenza assorbita è negativa). La caratteristica del dispositivo illuminato assume la forma

$$I = I_0\left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1\right] - I_L$$

dove I_0 è la corrente di saturazione inversa, o di buio, I_L è la corrente fotogenerata ed n un fattore di merito, o 'idealità', che vale 1 nel caso di un diodo ideale ed è maggiore di 1 in presenza di difetti.

Parametri caratteristici delle celle solari

Dalla curva caratteristica si estraggono i parametri elettrici significativi di una cella solare, ovvero: *a*) la corrente di corto circuito I_{sc}, generata dalla cella a tensione nulla; *b*) la tensione a circuito aperto V_{oc}, che corrisponde alla compensazione massima possibile della barriera elettrostatica da parte delle cariche fotogenerate; *c*) il punto di massima potenza P_{max}; *d*) il cosiddetto fattore di riempimento FF (Fill Factor) della curva caratteristica. Il significato di tali parametri è illustrato in **fig. 9**, dove la curva caratteristica sotto illuminazione per una cella solare è riportata convenzionalmente ribaltata nel primo quadrante, cambiando di segno alla corrente. L'efficienza è definita come il rapporto $P_{max}/P_{incidente}$ e inoltre FF=$P_{max}/I_{sc}V_{oc}$.

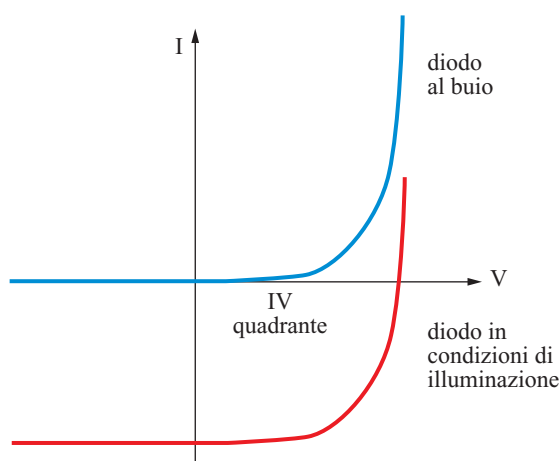



fig. 8. Effetto del principio di sovrapposizione sulla caratteristica *I-V* di una cella solare a giunzione p-n.

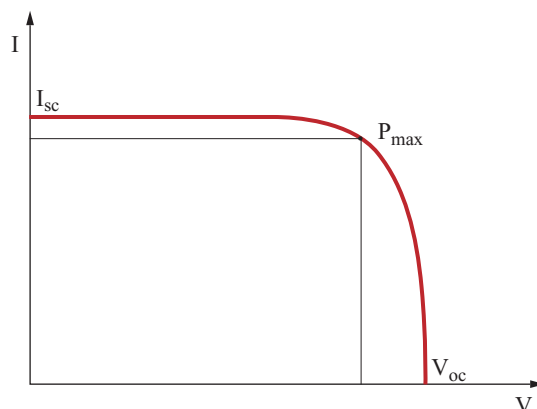



fig. 9. Parametri caratteristici di una cella solare (il IV quadrante è stato ribaltato per comodità).

Poiché la corrente di corto circuito è direttamente proporzionale all'area della cella, in genere per confrontare celle di area diversa si ricorre alla densità di corrente J_{sc}; questa dipende direttamente dal numero e dal tipo di fotoni incidenti, cioè dall'intensità della radiazione e dal suo spettro e dalle proprietà ottiche del materiale e, infine, dipende fortemente dalle proprietà di ricombinazione, ovvero dal grado di purezza e perfezione del materiale. Per le celle solari al silicio, valori tipici della densità di corrente di corto circuito sono 30-35 mA/cm^2.

Un'espressione per la tensione di circuito aperto si trova ponendo a zero il termine della corrente nell'equazione del diodo:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{e}\ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right)$$

Questa importante espressione mostra come la tensione a circuito aperto di una cella solare dipenda, oltre che dalla temperatura e dalla corrente fotogenerata, dalla corrente di saturazione inversa, direttamente legata alla qualità del materiale. La cella solare ideale descritta dall'equazione caratteristica di cui sopra, non è praticamente realizzabile e in particolare il dispositivo risente degli effetti di resistenze parassite.

Limiti per l'efficienza delle celle solari

L'efficienza (o rendimento) di una cella solare non può essere pari al 100%. Studi su quale sia il limite teorico per il rendimento di una cella (o convertitore) solare e quali siano i limiti praticamente ottenibili iniziarono già ai tempi delle prime celle realizzate ai Bell Labs e proseguono tutt'oggi.

Da considerazioni termodinamiche, trattando il sistema Sole-cella come due sorgenti a temperature diverse

che si scambiano energia ed entropia, il limite massimo per l'efficienza di una cella solare di materiale e caratteristiche non specificate è 86,4% (approccio termodinamico) in condizioni di massima concentrazione, ovvero concentrando l'intero flusso di radiazione solare in un punto. A questi risultati si giunge anche generalizzando il lavoro fondamentale del 1961 di W. Schockley e H.J. Queisser su un dispositivo a singola giunzione. Tale approccio, detto del *bilancio dettagliato*, calcola mediante le equazioni di continuità la corrente prodotta da una cella solare dalla differenza tra generazione e ricombinazione in un sistema a due sorgenti, in cui la cella solare, o convertitore, ha un potenziale chimico (pari alla separazione tra i quasi-livelli di Fermi), ovvero una soglia di assorbimento (approccio del bilancio dettagliato generalizzato o dispositivistico). La funzione di generazione nel caso di Schockley e Queisser era data dalla legge di Planck per lo spettro di emissione da un corpo nero a circa 6.000 K.

L'equivalenza tra i due approcci è dimostrabile in termini matematici, in quanto per entrambi si può esprimere, per ogni fotone di energia E, il lavoro nella stessa forma, purché si esprima il potenziale chimico μ in termini delle temperature del convertitore.

Il lavoro può essere espresso in forma più generale per molti fotoni di energia diversa, utilizzando una funzione generazione generalizzata, e potenziali chimici multipli o variabili, con alcune complicazioni di calcolo che tengono conto di meccanismi di generazione e ricombinazione vari. Le generalizzazioni mantengono l'equivalenza matematica con la trattazione puramente termodinamica, se si introducono condizioni aggiuntive che descrivono il comportamento di qualsiasi cella solare in condizioni di corto circuito (il lavoro deve essere nullo in tale condizione) e a circuito aperto (il flusso totale di portatori deve essere nullo, condizione che corrisponde a entropia minima). È comunque interessante citare tale generalizzazione, che permette di descrivere per esempio un dispositivo formato da n giunzioni, ciascuna delle quali assorbe e converte una parte dello spettro incidente. Tali celle vengono indicate con il nome di *tandem*. Altri tipi di dispositivi sono stati proposti per raggiungere i limiti teorici, tutti descrivibili con l'approccio generalizzato. Si tratta di dispositivi con generazione di coppie multiple elettrone-lacuna per ogni fotone assorbito, o tali da utilizzare elettroni in stati lontani dai bordi delle bande, o in grado di convertire fotoni più energetici in più fotoni meno energetici, o con livelli all'interno della banda proibita in grado di contribuire alla generazione delle coppie.

Per un dispositivo a singola giunzione al silicio, il limite teorico raggiungibile con illuminazione di un Sole è circa del 30% (33% se si considera lo spettro AM1,5), considerando il materiale come ideale. Il 30% circa della radiazione solare incidente è perso, in quanto non sufficientemente energetico, e circa un altro 30% viene dissipato in calore perché troppo energetico. L'ulteriore 10% circa viene perso per meccanismi di ricombinazione (solo radiativi nel caso ideale).

Tuttavia, il rendimento delle celle solari realmente ottenibile è più basso, dato che il materiale non è ideale (la mobilità dei portatori non è infinita), e quindi occorre considerare altri meccanismi di ricombinazione (per esempio Auger) e che vi sono perdite ottiche, per conduzione laterale, effetti di superficie e contatti metallici non ideali. La migliore cella di laboratorio realizzata finora su silicio monocristallino ha un'efficienza pari al 24,7% contro un valore di poco superiore al 20% per la cella al silicio multicristallino, mentre i migliori dispositivi commerciali hanno valori intorno al 20%. I valori medi di efficienza delle celle commerciali più diffuse sono invece ancora inferiori, 14-16%. Si ritiene comunque che il limite praticamente ottenibile per le celle solari al silicio sia intorno al 26%.

I dispositivi attualmente con rendimento più elevato sono quelli realizzati con più giunzioni in serie di materiali differenti. In particolare il dispositivo GaInP/InGaAs/Ge raggiunge il 32% a 1 Sole e circa il 39% sotto luce concentrata. I valori massimi ottenuti si riferiscono a superfici molto piccole, in genere intorno a 1 cm^2. Le celle commerciali sono attualmente realizzate su superfici tra 100 e 400 cm^2.

Aspetti tecnologici e industriali

La tecnologia di fabbricazione delle celle solari ha molti punti in comune con quella dei dispositivi elettronici a semiconduttore, in primo luogo l'utilizzazione del silicio, il semiconduttore più studiato e impiegato al mondo. Tuttavia, alcune caratteristiche peculiari del fotovoltaico, principalmente la necessità di utilizzare superfici piuttosto grandi rispetto a quelle dei dispositivi elettronici e la necessità di contenere il più possibile i costi di realizzazione, ne hanno nel tempo differenziato le tecniche realizzative.

Materiali

Il silicio utilizzato come materiale attivo per la realizzazione di celle solari è in generale in forma di sottili fette (con spessore intorno a 250 μm) di superficie tra 100 e 400 cm^2. Il costo delle fette di silicio rappresenta circa il 50% del costo di un modulo fotovoltaico, perciò l'utilizzazione efficiente della materia prima è essenziale per il progresso della tecnologia. Le fette, o lastrine, vengono realizzate tagliando lingotti di silicio puro in forma cristallina, prodotti con tecnologie derivate da quelle largamente utilizzate nell'industria elettronica, modificate per soddisfare le specifiche del settore fotovoltaico. Il materiale di partenza, detto *silicio feedstock*, viene realizzato a valle di una complessa catena di purificazioni

successive a partire da sabbie. Semplificando, la reazione di raffinazione è: $SiO_2+2C \rightarrow Si+2CO$, dalla quale si ottiene silicio metallurgico (solido), con purezza 80-99,5%.

Questo processo avviene in un forno ad arco sommerso, a elevata temperatura (circa 2.000 °C). Il materiale prodotto (alcuni milioni di tonnellate/anno) viene usato principalmente nell'industria dell'acciaio e dell'alluminio. Una piccolissima frazione viene purificata per uso nell'industria dei siliconi, dei semiconduttori e del fotovoltaico, tramite la reazione: $Si+3HCl \rightarrow SiHCl_3+H_2$, che avviene in un reattore a letto fluidizzato, in presenza di un catalizzatore in rame. Il composto $SiHCl_3$ è liquido e viene purificato attraverso distillazioni frazionate multiple; si tratta del materiale usato per la realizzazione dei siliconi. Infine, per quanto riguarda il settore elettronico e fotovoltaico, dalla reazione: $SiHCl_3+H_2 \rightarrow Si+3HCl$, si ottiene silicio molto puro, che si deposita per nucleazione eterogenea su appositi filamenti in un reattore detto *Siemens*; esistono anche varianti con altri gas a base di silano e altri tipi di reattore.

Questo materiale, insieme ad alcuni scarti riciclabili da varie lavorazioni, costituisce il materiale di partenza per la realizzazione di lingotti per uso fotovoltaico. Attualmente il consumo annuo è intorno alle 15.000 t ed è in crescita. Sin dall'inizio delle attività industriali nel settore fotovoltaico sono state tentate strade alternative per la produzione di silicio che fossero indipendenti dall'industria dei semiconduttori e meno costose. In particolare, notevoli sforzi si sono concentrati sulla purificazione del silicio metallurgico, dal costo di circa trenta/sessanta volte inferiore a quello del silicio da processo Siemens. Alcune sperimentazioni in tal senso sono ancora in corso; tuttavia non è attualmente disponibile un prodotto industriale. Le difficoltà maggiori per il processo di purificazione diretta del silicio metallurgico risiedono nell'eliminazione del boro in eccesso e nel costo dei processi.

I lingotti di silicio possono essere in forma di monocristalli, realizzati accrescendo il materiale su un germe cristallino iniziale, tirato lentamente da un recipiente in quarzo (crogiolo) contenente silicio puro fuso, a una temperatura superiore a 1.400 °C (**fig. 10**). Il processo avviene in atmosfera inerte, tipicamente di argon, controllando la quantità di elementi quali metalli, ossigeno e carbonio, che possono limitare la qualità del materiale. In genere, vengono realizzati lingotti cilindrici della lunghezza di 50-100 cm, con diametro fino a circa 20 cm (o 8 pollici, per una convenzione legata all'industria statunitense). Il metodo cui si è accennato viene comunemente detto *Czochralski*, dal nome dell'inventore. Il materiale così realizzato ha buona perfezione cristallografica e buona purezza, con contenuto di specie metalliche inferiore alla parte per miliardo e di ossigeno e carbonio dell'ordine delle centinaia di parti per milione.

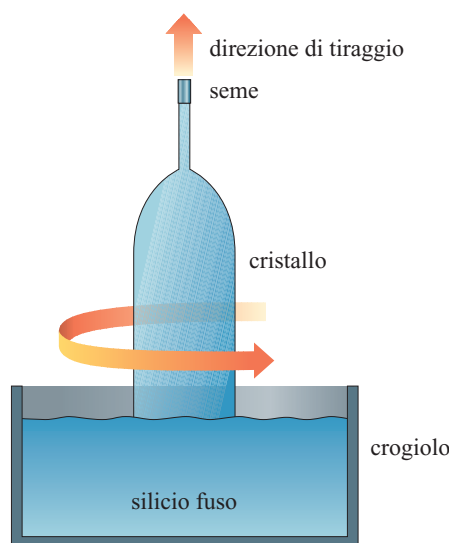



fig. 10. Schema del metodo di cristallizzazione Czochralski.

Il secondo metodo, attualmente più diffuso per la realizzazione di fette di silicio, consiste nel fondere e solidificare con un profilo termico controllato il silicio contenuto in ampi crogioli di quarzo a base quadrata. Il metodo, detto di *solidificazione direzionale*, si basa sull'estrazione controllata del calore del silicio fuso dal fondo del crogiolo, mantenendo il più possibile elevata la temperatura delle pareti e della sommità (**fig. 11**). Questo metodo è stato sviluppato specificamente per il settore fotovoltaico in quanto in grado di soddisfare economie di scala e per la relativa semplicità del processo. Il materiale è in forma multicristallina, con lunghi grani perpendicolari al fronte di solidificazione. Non vi è in questo caso necessità di germi cristallini e i lingotti possono essere anche molto grandi (tipicamente di 250-300 kg,

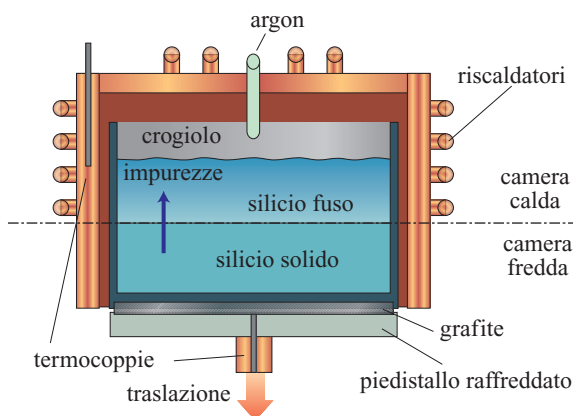



fig. 11. Schema del metodo della solidificazione direzionale per la realizzazione di lingotti di silicio multicristallino. Esistono alcune varianti al processo schematizzato.

con dimensioni 70·70·25 cm circa). Si tratta di un materiale di qualità leggermente inferiore a quello ottenuto con il metodo Czochralski, ma adeguata comunque per le specifiche richieste nella realizzazione di celle solari con efficienza di 14-16% in produzioni industriali e fino al 20% per dispositivi di laboratorio.

I lingotti di silicio per uso fotovoltaico vengono generalmente drogati di tipo p, mescolando quantità controllate di boro al feedstock da fondere. Tipicamente la resistività dei lingotti è di $1\Omega\cdot$cm, che corrisponde a una densità della specie drogante di circa 10^{16} atomi/cm^3. I lingotti, siano essi in forma mono- o multi-cristallina, sono poi lavorati meccanicamente per essere trasformati in sottili fette. Tali processi, di squadratura e taglio, vengono fatti con lame diamantate o fili di acciaio in una sospensione abrasiva.

Dispositivi

La maggioranza delle celle solari commerciali è prodotta utilizzando un processo che è sostanzialmente lo stesso sviluppato nei laboratori di ricerca negli anni Ottanta e che si basa sulla tecnologia serigrafica, di basso costo ed elevata produttività, per stampare i contatti metallici con inchiostri a base di argento e di alluminio. La cella solare commerciale è un diodo a omogiunzione, realizzato affacciando zone della stessa fetta di silicio drogate p ed n (**fig. 12**). Si parte da una fetta contenente boro (dell'ordine della parte per milione) che dà l'eccesso di cariche libere positive. Il drogaggio n, ottenuto generalmente con atomi di fosforo, viene realizzato con un processo termico ad alta temperatura (circa 900 °C), che avviene per diffusione in una zona molto sottile prossima alla superficie illuminata. Il fosforo disperso nel silicio occupa uno strato inferiore a un micron al di sotto della superficie della fetta spessa circa 250 μm.

Altri trattamenti includono la preparazione superficiale per via chimica, per rimuovere le eventuali impurezze e i danni dovuti al processo di taglio delle fette e per ridurre la quantità di radiazione riflessa.

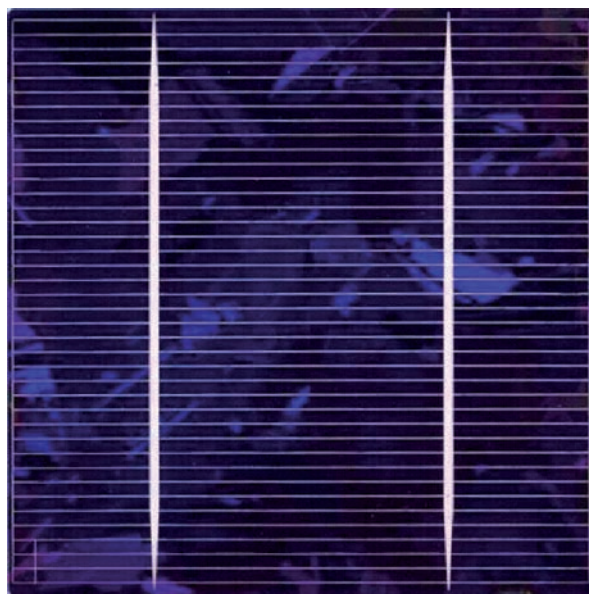
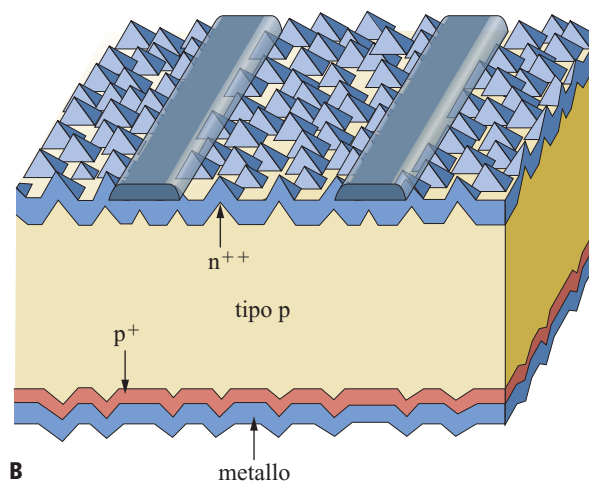
Prima di poter realizzare i contatti metallici, si deposita sulla superficie esposta alla radiazione un sottile strato dielettrico, per ridurre ancora le perdite per riflessione. Le linee industriali di produzione utilizzano sistemi di deposizione chimica in plasma di nitruro di silicio. I volumi prodotti (circa 1.500 MW nel 2005, contro 10 MW del 1985) hanno suscitato l'interesse dell'industria dei macchinari e dei materiali, creando finalmente degli standard. Ulteriori sviluppi sono sicuramente legati a miglioramenti incrementali, ma non per questo meno significativi, quali l'automazione nel maneggiamento di fette che avranno spessori sempre più ridotti (dagli attuali 240-220 μm a meno di 200 μm nei prossimi 5 anni), o i trattamenti chimici e termici tali da migliorare la qualità delle superfici e del *bulk* delle fette di silicio.

A

B

fig. 12. Cella solare: fotografia (A) e schema in sezione (B).

Ci si attende di raggiungere valori di rendimento fino al 20% entro il 2010 e di ottimizzare anche l'utilizzazione delle materie prime. In realtà esistono già alcuni esempi di celle ad alta efficienza con potenzialità industriali a vari gradi di maturazione. Le celle a contatti sepolti, per esempio, inventate presso l'Università del New South Wales di Sydney negli anni Ottanta, sono prodotte dall'inizio degli anni Novanta anche a livello industriale. La differenza sostanziale di questo tipo di celle da quelle serigrafiche consiste proprio nella tecnica di metallizzazione, che viene effettuata scavando, mediante un laser, sottili e profondi solchi nelle fette, che vengono poi riempiti di metallo a partire da soluzioni chimiche. Il vantaggio è duplice, perché si può drogare più fortemente l'area dei contatti senza doversi

preoccupare di allineamenti; inoltre la forma incassata dei contatti riduce l'ombreggiamento dovuto alla griglia. Il rendimento di queste celle con silicio monocristallino commerciale è di circa il 17% medio in produzione, con punte oltre il 18%. Ad alta efficienza è anche la cella HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) inventata e prodotta da Sanyo, in Giappone. Qui, la regione frontale drogata viene realizzata con silicio amorfo: si tratta cioè di una eterogiunzione, tra materiali di caratteristiche elettroniche diverse.

L'efficienza massima dimostrata in laboratorio è superiore al 21% e la produzione si attesta intorno al 17% medio. Altro dispositivo ad alto rendimento attualmente compatibile con produzioni industriali è stato realizzato da SunPower (United States), come evoluzione su larga area e larga scala di una cella nata negli anni Ottanta nella Stanford University per usi spaziali o per moduli a concentrazione. La cella SunPower ha entrambi i contatti metallici sul retro; in tal modo l'ombreggiatura è praticamente nulla, le perdite per ricombinazione sono molto limitate e in linea di principio l'assemblaggio nei moduli è semplificato. Tuttavia il materiale deve essere di qualità molto più elevata di quello usato per le celle commerciali descritte in precedenza. L'efficienza delle celle SunPower su larga area è intorno al 20%.

In alternativa sono allo studio, anche in produzioni su piccola scala, varie tecnologie che utilizzano spessori molto ridotti (qualche micron, contro i circa 300 delle fette di silicio) di materiale attivo, partendo per esempio da gas; tra queste, il silicio amorfo (nato già nella seconda metà degli anni Settanta), i composti calcogenuri (CIS, Copper Indium Diselenide) e il telloruro di cadmio (CdTe). Naturalmente esistono differenze sostanziali tra un tipo e l'altro, ma le strutture utilizzate sono tutte piuttosto simili. Una tipica cella al silicio amorfo ha una struttura a giunzione p-n, complicata dal fatto che per raccogliere più efficacemente la radiazione solare vengono realizzate due o tre giunzioni sovrapposte, ognuna 'specializzata' per una porzione dello spettro solare. Gli strati vengono depositati sotto vuoto su substrati inerti quali il vetro, con superfici anche superiori al metro quadro. Le singole celle sono realizzate facendo delle incisioni con il laser e depositando degli strati metallici, in modo che le connessioni elettriche di cella e modulo siano contemporanee. La parte frontale non ha una griglia metallica, come nelle celle convenzionali, ma un vetro conduttore.

In generale le tecnologie a film sottile hanno un'efficienza inferiore a quella delle celle su fetta di silicio (6-10%, anche se in laboratorio i film della famiglia CIS hanno raggiunto circa il 19%) e risentono ancora di irrisolti problemi di stabilità. Gli attesi bassi costi di produzione non si sono ancora verificati a causa delle complessità dei processi e, non ultimo, degli elevati costi di investimento. È tuttavia chiaro che in linea di principio dal punto di vista industriale i film sottili presentano delle indubbie attrattive: non occorre realizzare lingotti da tagliare, la realizzazione di celle e moduli è contemporanea, l'elemento discreto (per esempio, una lastra di vetro) è molto più grande e manovrabile. Per questo motivo, le attività di ricerca e sviluppo puntano su variazioni dei processi che permettano di aumentare l'efficienza o abbassare i costi; tra queste, dispositivi misti silicio amorfo/silicio microcristallino o solo di silicio microcristallino, realizzato ricristallizzando strati di silicio amorfo depositati su vetro.

Un'altra categoria di celle è quella nata per applicazioni spaziali, o per la concentrazione. Sono dispositivi estremamente complessi che utilizzano materiali diversi dal silicio (per esempio GaAs o GaAlAs, o le già citate GaInP/InGaAs/Ge), in molti strati sovrapposti per poter catturare selettivamente la luce, come avviene in parte nelle tandem amorfe. L'efficienza di queste strutture costosissime può raggiungere anche il 39% a forte concentrazione. L'elevato costo è dato, oltre che dalla complessità, dalle tecniche di realizzazione che utilizzano sistemi di deposizione a ultra-alto vuoto e bassa produttività.

Altri tipi di celle solari hanno prospettive per il medio-lungo termine. Sono allo studio nuove idee che consentano di superare il limite imposto dalle tecnologie attuali e di raggiungere efficienze molto elevate. Si lavora su strutture quali le già citate tandem, dato che si può dimostrare che una struttura tandem con infinite celle può raggiungere il limite di rendimento imposto dalla termodinamica, pari a circa 86%. Nella pratica ciò sarà molto difficile perché il limite presuppone materiali ideali. Un'altra idea di notevole interesse è quella dei convertitori fotonici, strati di particolari materiali depositati davanti o dietro le celle, che riescono a ridurre (o aumentare) la lunghezza d'onda dei fotoni incidenti senza perdita di energia. Anche queste strutture sono teoricamente in grado di raggiungere il limite termodinamico, anche se in questo caso non ci sono ancora risultati sperimentali. L'altra grande area di interesse per il futuro è legata allo sviluppo di celle a base polimerica od organica. Le celle polimeriche si basano sulla creazione di portatori elettrici da parte della luce, che in tempi rapidissimi (dell'ordine dei picosecondi) vengono convogliati su ricettori selettivi per il tipo di carica e poi trasportati verso i circuiti di collezione elettrica. La forte attrazione di questo tipo di celle consiste naturalmente nel potenziale a basso costo e nella estrema semplicità di realizzazione (vernici fotovoltaiche). Tuttavia in entrambi i casi il rendimento di conversione è piuttosto basso ($<$5% per le celle polimeriche, fino a 11% su piccola area per quelle organiche) e con notevoli problemi di stabilità. Sono comunque tecnologie di notevole interesse, specialmente per la potenzialità di bassissimi costi.

Pur con le dovute differenze in termini di tipo di materiali e di architettura di dispositivo, la trattazione

generale del funzionamento delle celle solari è valida per tutti i dispositivi diversi da quelli convenzionali basati su silicio con giunzione p-n.

Moduli

La quasi totalità dei moduli disponibili commercialmente per applicazioni terrestri è realizzata con celle solari al silicio, mono- o multi-cristallino. Poiché per questo tipo di celle la tensione al punto di lavoro è intorno a 0,5 V e la corrente generata dalle celle tipicamente 30 mA/cm^2, normalmente si usano connessioni in serie mediante saldatura di bandelle di rame stagnato. In tal modo si ottengono moduli con tensioni di uscita in grado, tipicamente, di caricare una batteria di accumulatori al piombo a sei elementi (12 V nominali). L'area delle singole celle varia tra 50 e 225 cm^2, il che implica la possibilità di lavorare con correnti anche molto elevate, dell'ordine di qualche ampere. È importante utilizzare, per la formazione dei moduli, celle di caratteristiche elettriche simili, per limitare le perdite dette di *accoppiamento*, dato che per celle connesse in serie domina il dispositivo a corrente minore e per celle in parallelo quello a tensione minore.

Le stringhe di celle interconnesse elettricamente vengono inglobate in materiali impermeabili che ne permettono il funzionamento per diversi anni in condizioni ambientali anche estreme. In particolare, il modulo deve poter resistere per almeno vent'anni ad agenti atmosferici come polvere, sale, sabbia, vento, neve, umidità e grandine, oltre a dover mantenere le caratteristiche elettriche dopo prolungate esposizioni ai raggi ultravioletti. La tecnica più diffusa è quella di inglobare le celle in un polimero trasparente (EVA, Etil-Vinil-Acetato), proteggendo il fronte con un vetro temperato e il retro con un altro vetro o un foglio plastico, generalmente a più strati per garantire l'impermeabilità. Il processo con cui viene realizzata questa struttura è nella maggior parte dei casi una laminazione a caldo.

Infine, il modulo viene dotato di una struttura di supporto, generalmente una cornice di alluminio che ne permette il montaggio su una struttura adatta a resistere al vento, e di una scatola di terminazione dei contatti per permettere la connessione dei moduli tra loro per formare stringhe. La scatola deve consentire la connessione e garantire impermeabilità e indeformabilità lungo l'arco di vita del modulo. Inoltre, all'interno della scatola vengono montati in genere dei diodi di by-pass, che proteggono il modulo in caso di malfunzionamento di una delle celle o stringhe, per esempio a causa di ombreggiamento parziale.

Esistono degli standard di certificazione, sviluppati nel corso degli anni da istituti accreditati in base a estensive prove sperimentali e a un numero di standard esistenti per la durabilità dei dispositivi. I moduli sono sottoposti a protocolli di test accelerati di invecchiamento che simulano condizioni di esposizione prolungate ed estreme. Lo standard europeo di riferimento per i moduli terrestri piani basati su celle al silicio è lo EN/IEC 61215, che prevede tra l'altro cicli termici in condizioni di elevata umidità, di esposizione a dosi elevate di radiazione UV e di impatto con biglie di ghiaccio sparate da appositi cannoncini. Per i moduli che superano questi severi test è ragionevole aspettarsi una vita stabile di 20-25 anni. Il condizionale è d'obbligo perché i dati sperimentali relativi a moduli con quest'età non sono molto ampi, ancorché confortanti. Occorre comunque considerare che nell'arco degli ultimi vent'anni la tecnologia dei materiali si è molto evoluta, per cui alcuni dei problemi riscontrati in passato si sono molto attenuati.

La scelta dei materiali è fondamentale per garantire la durata nel tempo delle caratteristiche del modulo ed è inoltre una delle voci di costo più onerose dopo quella della fetta. Il vetro frontale, per esempio, deve avere elevate prestazioni ottiche quali elevata trasmittanza e bassa riflettanza, che si ottengono grazie a un basso contenuto in ferro, deve possedere una testurizzazione chimica o meccanica per permettere l'intrappolamento della luce e deve essere infine temperato e poter resistere alla grandine e agli urti. Lo strato di plastica posteriore, generalmente polivinile fluorurato (Tedlar), ha degli strati barriera di poliestere e/o alluminio per aumentare la sua impermeabilità all'ossigeno. L'EVA contiene additivi che ritardano l'ingiallimento dovuto ai raggi UV. Anche le condizioni operative del processo di laminazione hanno un notevole effetto sull'affidabilità dei moduli.

Sistemi

I moduli fotovoltaici possono essere utilizzati singolarmente o connessi in vario modo (sistemi) per soddisfare i requisiti delle utenze da elettrificare. Si distinguono principalmente in sistemi ad accumulo (*stand alone*), che caricano delle batterie, e sistemi connessi alla rete elettrica primaria (*grid connected*), che cedono alla rete l'elettricità nell'ora del picco di produzione, ovvero di giorno. La natura modulare dei componenti fotovoltaici permette la realizzazione di sistemi da pochi watt (per calcolatrici, orologi, giocattoli) a qualche megawatt, come nel caso delle grandi centrali dimostrative dell'inizio degli anni Novanta, delle quali l'esempio più grande è l'impianto italiano di Serre (Salerno) da 3 MW, e di quelle più recenti in Giappone e Germania, spesso sui tetti di costruzioni (come il Palazzo dei congressi di Monaco da 1 MW). Il mercato grid connected, legato agli incentivi governativi, è quello in più rapida crescita, mentre i sistemi *stand alone* hanno usi più dedicati quali le telecomunicazioni o l'elettrificazione di siti remoti, la segnaletica stradale o marina, camper o barche o l'elettrificazione di sistemi di pompaggio dell'acqua in villaggi nei Paesi in via di sviluppo. Per quanto riguarda i sistemi connessi alla rete, le

problematiche maggiori riguardano aspetti tecnici e normativi legati ai dispositivi di interfaccia tra il sistema fotovoltaico e la rete elettrica, in termini sia di efficienza sia di sicurezza. In tali sistemi, inoltre, è necessario utilizzare dei convertitori da corrente continua a corrente alternata. Nel caso dei sistemi ad accumulo si può utilizzare l'elettricità così come generata, cioè in continua. Le problematiche nel caso dei sistemi ad accumulo sono per lo più legate alla durata e al costo delle batterie, che incide sul costo dell'impianto iniziale e sulla manutenzione. Per entrambi i tipi di configurazione, ogni elemento del circuito ha una propria resa (connessioni, dispositivi elettronici, moduli, ecc.); inoltre, nel dimensionamento dei sistemi fotovoltaici occorre tenere conto del sito, dell'esposizione, delle necessità di alimentazione. Tenuto conto di ciò, si utilizzano opportuni coefficienti di sicurezza per il calcolo dell'energia totale attesa dall'impianto.

Nonostante l'elevato costo, in alcune applicazioni il fotovoltaico è già competitivo: questo è in generale vero per le applicazioni *stand alone*, specialmente in siti remoti. Il costo dell'elettricità prodotta dai sistemi fotovoltaici connessi alla rete varia invece tra 0,3 e 0,6€/kWh in funzione della quantità di radiazione incidente, ovvero del sito, ed è sceso del 4-5% annuo negli ultimi vent'anni, ma deve competere con il costo inferiore dell'elettricità convenzionale, considerando che presumibilmente gli incentivi tenderanno a diminuire. Le previsioni degli analisti del settore indicano il raggiungimento della piena competitività con le fonti convenzionali possibile nel lungo termine, a fronte però di un aumento di efficienza dei dispositivi e di forti riduzioni nei costi dei materiali.

Una menzione a parte meritano i sistemi basati sulla concentrazione della luce solare su celle molto efficienti (quali, per esempio, le triple giunzioni GaInP/InGaAs/Ge) di piccola area, ovvero fino a circa 1 cm^2. I sistemi a concentrazione hanno lo scopo di sfruttare al meglio la capacità di queste celle di generare elettricità, delegando a sistemi di lenti la copertura superficiale. In questo modo ci si attende di poter aumentare l'efficienza delle celle e del sistema e di ridurne i costi per effetto delle piccole quantità di semiconduttore utilizzato e dell'impiego di altri materiali, quali lenti e strutture plastiche o metalliche di basso costo. I sistemi a concentrazione, data la geometria complessa delle lenti, sono necessariamente a inseguimento del Sole, per puntare sempre la superficie esposta perpendicolarmente alla radiazione. La componente diffusa, inoltre, non contribuisce alla generazione di elettricità, perciò le applicazioni sono favorite nelle località in cui la componente diffusa è minima. I sistemi a concentrazione sono più complessi e sofisticati di quelli statici basati sui moduli piani e richiedono anche una certa quantità di energia per movimentare l'apparato di inseguimento. Non sono disponibili produzioni in grande serie, ma vi sono diverse iniziative di ricerca e sviluppo in corso, al fine di sviluppare prodotti stabili e con prospettive di industrializzabilità. Per quanto si è detto in precedenza, la concentrazione diventa una opportunità per la produzione di elettricità solare utilizzando celle a elevato rendimento ($>$30%).

Evoluzione del mercato

Fu lo shock petrolifero del 1973 a innescare in tutto il mondo programmi di sviluppo tecnologico per fonti energetiche alternative a quelle basate sull'uso dei combustibili fossili, quindi anche per il fotovoltaico. Furono in particolare costruite centrali di notevoli dimensioni, da qualche centinaio di kW, in località desertiche e remote, per verificare la possibilità di replicare il sistema di distribuzione elettrico convenzionale con il fotovoltaico. I programmi permisero un deciso progresso tecnologico in termini di affidabilità dei moduli fotovoltaici basati sulle celle al silicio, grazie allo studio del loro comportamento in condizioni estreme, e di fissare gli standard costruttivi basilari per l'industria. Si svilupparono inoltre tecnologie alternative, in particolare quelle a film sottile, con l'aspettativa di ridurre notevolmente i costi grazie allo spessore molto ridotto del materiale semiconduttore. Furono altresì avviati programmi su semiconduttori composti quali l'arseniuro di gallio, con proprietà optoelettroniche superiori a quelle del silicio, ma anche a costi maggiori. A partire dai primi anni Settanta, dunque, è cresciuta una industria del fotovoltaico motivata da aspettative entusiastiche di poter rappresentare nel lungo termine una percentuale sostanziosa del fabbisogno energetico mondiale.

Il mercato è rimasto sostanzialmente invariato nelle sue linee generali fino alla metà degli anni Novanta, con una crescita annua di circa il 15% e con un sostegno governativo più deciso negli Stati Uniti e in Giappone. Nel 1990 la produzione mondiale di moduli si aggirava intorno ai 50 MW/anno (l'unità di misura del mercato è convenzionalmente il totale della potenza dei moduli prodotti e venduti, misurata in luce solare simulata da particolari sistemi di illuminazione). In Europa, soprattutto in Germania, una notevole pressione ambientalista ha avuto l'effetto di promuovere l'utilizzo delle fonti energetiche poco inquinanti o rinnovabili e di favorire l'avvio di programmi di sussidio governativo per la realizzazione di sistemi fotovoltaici con connessione diretta alla rete, da installarsi sui tetti degli edifici. Il Giappone d'altra parte ha promosso iniziative simili anche prima, con obiettivi anche più ambiziosi di quelli europei, per diversificare la produzione di energia elettrica e affrancarsi il più possibile dalle importazioni di combustibili fossili.

I programmi 'tetti fotovoltaici' hanno spostato decisamente l'asse del mercato dalle applicazioni tecniche a

quelle in rete, contribuendo all'innesco di una crescita molto più significativa, che ha toccato nei primi anni del 2000 un tasso annuo fino al 40%. Tale crescita ha portato una notevole spinta all'industrializzazione, allo sviluppo tecnologico, alla standardizzazione dei prodotti e una notevole diminuzione dei costi. Attualmente il mercato supera il GW/anno di moduli prodotti e venduti, con una prevalenza nel panorama mondiale di produttori giapponesi. Il primo mercato europeo rimane la Germania, con altri Paesi in procinto di avviare programmi di incentivazione. Le motivazioni di tali programmi sono di natura ambientale e hanno l'intento di contribuire alla diffusione di fonti energetiche a bassa emissione di CO_2 e di altri inquinanti nell'atmosfera, nell'ambito dello sforzo per il controllo sul cambiamento climatico e della stabilizzazione delle emissioni di CO_2 nell'atmosfera (1992, UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change). Anche l'Unione Europea ha stabilito delle direttive (European Commission, 1997, 2000) che fissano le aspettative di realizzazione cumulata di impianti fotovoltaici in Europa in 3 GW entro il 2010 e di raddoppio entro tale data della quota di energia prodotta da fonti rinnovabili, dal 6% del 2000 al 12%.

Il 95% del mercato attuale è basato ancora su celle al silicio cristallino, simili concettualmente alle prime celle Bell, ma molto più evolute in termini di rendimento e assai meno costose (poco meno di 3€/watt a livello di modulo). Le moderne linee di produzione lavorano anche più di 100 milioni di fette all'anno, contro le poche centinaia di unità delle prime produzioni in serie. Tuttavia l'impatto dell'energia fotovoltaica sulla produzione mondiale di energia elettrica è molto modesto, dato che il costo del kWh prodotto è ancora assai elevato rispetto alla generazione convenzionale e anche rispetto alle altre forme di energia rinnovabile.

Bibliografia generale

Ashcroft N.W., Mermin N.D. (1976) *Solid state physics*, Orlando (FL), Harcourt College Publishers.

Green M.A. (1995) *Silicon solar cells. Advanced principles & practice*, Sydney, University of New South Wales, Centre for photovoltaic devices and systems.

Green M.A. *et al.* (2006) *Solar cell efficiency tables (Version 27)*, «Progress in Photovoltaics: Research and Applications», 14, 45-51.

Honsberg C., Bowden S. (2000) *Photovoltaics. Devices, systems and applications*, Sydney, PVCDROM-UNSW.

Markvart T., Castaner L. (2003) *Practical handbook of photovoltaics*, New York, Elsevier.

Perlin J. (2000) *Dal sole. L'energia solare dalla ricerca spaziale agli usi sulla terra*, Milano, Edizioni Ambiente-ISES Italia.

Shockley W., Queisser H.J. (1961) *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*, «Journal of Applied Physics», 32, 510-519.

Wenham S. *et al.* (1992) *Applied photovoltaics*, Sydney, University of New South Wales, Centre for photovoltaic devices and systems.

Bibliografia citata

European Commission (1997) *Energy for the future: renewable sources of energy. White paper for a community strategy and action plan*, 26 November, Final Report COM (97) 599.

European Commission (2000) *Green paper. Towards a European strategy for the security of energy supply*, 29 November, Final Report COM (2000) 769.

Francesca Ferrazza

EniTecnologie
Nettuno, Roma, Italia

6.2

Generazione elettrica dal vento

L'energia eolica ha sempre fornito la forza propulsiva alle navi a vela ed è stata usata per almeno tremila anni per azionare i mulini a vento. L'utilizzo di questo tipo di energia è caduto successivamente in disuso con la diffusione dell'energia elettrica e con l'estesa disponibilità a basso costo di motori alimentati da combustibili fossili. Sebbene il rapido aumento del prezzo del petrolio nel 1973 abbia stimolato, in molti paesi, un gran numero di programmi di ricerca sull'energia eolica, questi sforzi si sono successivamente ridotti, nel 1986, in concomitanza con la discesa del prezzo del petrolio. Tuttavia, le conoscenze acquisite in quel periodo sono state sufficienti ad avviare lo sviluppo delle grandi turbine eoliche; inoltre, la recente attenzione rivolta ai cambiamenti climatici, l'esigenza di incrementare la quota di energie rinnovabili e i timori di una diminuzione futura della produzione di petrolio hanno promosso un rinnovato interesse per la produzione di energia eolica. Questo tipo di energia, in confronto ad altre energie rinnovabili, richiede investimenti molto inferiori e utilizza una risorsa generalmente disponibile ovunque e particolarmente fruibile nelle zone temperate, dove si trova la maggior parte delle nazioni industrialmente sviluppate.

Durante l'ultimo decennio del 20° secolo sono stati costruiti e testati diversi modelli di turbine eoliche: con rotori ad asse orizzontale e verticale, con numero variabile di pale, con il rotore posizionato sopravvento o sottovento alla torre, ecc. La turbina ad asse orizzontale con rotore a tre pale sopravvento si è dimostrata la tipologia più idonea e ha avuto di conseguenza un notevole sviluppo, segnato sia da una rapida crescita in dimensione e potenza, sia da un'ampia diffusione.

6.2.1 Il vento come risorsa

Il vento è un movimento dell'aria determinato dall'azione dell'energia solare; il riscaldamento superficiale in punti diversi del pianeta produce effetti differenti, che danno luogo a movimenti nell'atmosfera. Su larga scala si può osservare alle diverse latitudini una circolazione di masse d'aria che viene influenzata ciclicamente dalle stagioni; su scala più piccola, si ha un riscaldamento diverso tra la terraferma e le masse d'acqua, con conseguente formazione delle brezze quotidiane di terra e di mare. Anche il profilo e le irregolarità della superficie della terraferma o dell'acqua influenzano profondamente il vento e le sue caratteristiche locali (DNV, 2002). Il vento soffia con maggiore velocità su superfici grandi e piatte come il mare, e questo rappresenta l'elemento principale di interesse per gli impianti eolici costieri o marini. Si rafforza sulla sommità delle alture o nelle valli orientate parallelamente alla direzione del vento dominante, mentre rallenta su superfici irregolari, come città o foreste, e la sua velocità rispetto all'altezza o al *wind shear* è influenzata dalle condizioni di stabilità atmosferica.

Per poter sfruttare l'energia eolica, è molto importante tenere conto delle forti variazioni di velocità tra località diverse: siti distanti tra loro pochi chilometri possono essere soggetti a condizioni di vento nettamente differenti e rivestire un interesse sostanzialmente diverso ai fini dell'installazione di turbine eoliche.

Il regime di vento in un determinato sito può essere caratterizzato statisticamente mediante la distribuzione di Weibull. La funzione di densità di probabilità (il cui integrale su un qualsiasi intervallo di velocità fornisce la probabilità che il vento abbia una velocità compresa in tale intervallo) è data dalla formula:

$$f(V) = k\,(V^{k-1}/C^k)\,e^{-(V/C)^k}$$

in cui V è la velocità del vento, C è il parametro di scala e k il parametro di forma.

La **fig. 1** illustra un confronto tra i dati registrati in un sito (Manwell *et al.*, 2001) e una funzione di distribuzione di Weibull, calcolata con un parametro di scala C

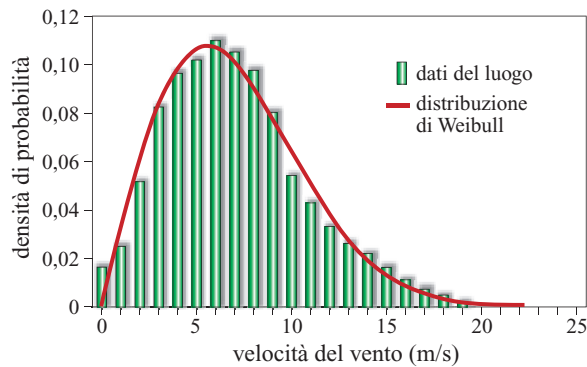



fig. 1. Confronto tra la velocità del vento misurata e la distribuzione di Weibull.

uguale a 7,9 m/s e un parametro di forma k uguale a 2. Si usa caratterizzare le condizioni locali di vento mediante il valore della sua velocità media V_{media}. Di regola, si può considerare la velocità media del vento come il parametro di scala della distribuzione di Weibull moltiplicato per 0,89 (Burton *et al.*, 2001). La forza del vento cambia su una scala di giorni o di ore, a seconda delle condizioni meteorologiche; le brezze, per esempio, sono responsabili di una componente quotidiana del vento. Infine, fa parte dell'esperienza comune il fatto che la direzione e l'intensità del vento fluttuano rapidamente intorno al valore medio: si tratta della turbolenza, che costituisce una caratteristica importante del vento, poiché determina fluttuazioni nella forza esercitata sulle pale delle turbine, aumentandone così l'usura e riducendone la vita media. L'intensità della turbolenza viene determinata, in modo statistico, come la deviazione standard della velocità del vento su brevi scale di tempo. Su un terreno complesso il livello di turbolenza può variare tra il 15% e il 20%, mentre in mare aperto questo valore può essere compreso tra il 10% e il 14% (Manwell *et al.*, 2001). In un impianto eolico, la scia sottovento a una turbina può influenzare altre turbine (Barthelemie *et al.*, 2004). Una turbina eolica deve poter sopportare la peggiore tempesta che possa aver luogo nel sito di installazione, durante l'intera vita del progetto. Se la turbina rimane installata per 20 anni, la raffica estrema che si considera è quella che si ripresenta in media ogni 50 anni. Sono stati stabiliti degli standard che forniscono i valori indicativi da considerare. La **tab. 1** riproduce le diverse classi prese in considerazione dalla Commissione elettrotecnica internazionale (IEC, 1999); la velocità del vento di riferimento è definita come la media, calcolata su 10 minuti, di un vento estremo che si presenti in media ogni 50 anni; vengono anche indicate raffiche che si possono presentare con periodicità compresa tra 1 e 50 anni.

Esistono anche variazioni su scale di tempo più lunghe, e le condizioni del vento non sono le stesse da un anno all'altro. L'effetto potenziale del riscaldamento globale sulle condizioni future del vento rimane, inoltre, un problema aperto.

La variabilità rappresenta uno degli svantaggi maggiori dell'energia eolica. Finché la quota di potenza prodotta dall'impianto eolico è piccola rispetto alla capacità di trasporto della rete elettrica locale, si trasferisce energia alla rete solo quando soffia il vento, e la produzione corrispondente viene considerata come una diminuzione di domanda per i generatori convenzionali. In alcuni paesi si stanno prendendo in considerazione impianti eolici di grandi dimensioni, prevalentemente gruppi di turbine in alto mare. Tali parchi eolici avranno una potenza di diverse centinaia di MW, equivalente a quella di impianti convenzionali, e dovranno poter prevedere la loro produzione di energia con 24 ore di anticipo. Questa è una conseguenza della liberalizzazione del mercato dell'energia elettrica nelle nazioni occidentali, per cui diverse compagnie possono competere sulla stessa rete elettrica. Il gestore della rete deve poter conoscere in anticipo la domanda prevedibile rispetto alle offerte dei diversi produttori (Makarov e Hawkins, 2003). La predicibilità della produzione rappresenta un valore aggiunto dell'energia (Nielsen *et al.*, 2003): la mancata erogazione implica delle penali e sono allo studio metodi per disporre di una previsione utile con un anticipo di almeno 24 ore (Giebel *et al.*, 2003).

Quando si prende in considerazione un sito per l'installazione di una turbina eolica, è fondamentale valutare l'entità reale della risorsa eolica. Si installa quindi

tab. 1. Parametri della velocità del vento per le classi di turbine eoliche (IEC, 1999)

Parametri	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV
Velocità del vento di riferimento V_{ref} (m/s)	50	42,5	37,5	30
Velocità del vento media annuale V_{media} (m/s)	10	8,5	7,5	6
Velocità media (calcolata su 10 minuti) di una raffica con periodicità di 1 anno (m/s)	52,5	44,6	39,4	31,5
Velocità media (calcolata su 10 minuti) di una raffica con periodicità di 50 anni (m/s)	70	59,5	52,5	42

nel sito una stazione meteorologica per diversi mesi, in modo da monitorare la velocità e la direzione del vento e i livelli di turbolenza a quote diverse. I dati registrati consentono la valutazione sia della produzione futura di energia, sia della fattibilità economica del progetto.

6.2.2 Teoria delle turbine eoliche

Nella **fig. 2** è illustrato schematicamente il flusso d'aria. Il rotore fronteggia il vento, e la figura mostra la forma del tubo di flusso tangente all'estremità delle pale. Poiché al vento viene sottratta una certa quantità di energia cinetica, la velocità sottovento al rotore risulta inferiore a quella sopravvento. Di conseguenza il diametro del tubo di flusso è maggiore alle spalle del rotore rispetto al davanti. In assenza del rotore l'aria attraverserebbe la sezione S_r con velocità V_0. La potenza associata al flusso sarebbe:

$$E=\frac{1}{2}\varrho S_r V_0^3$$

dove ϱ è la densità dell'aria. La porzione di tubo davanti al rotore è in effetti minore di S_r e la potenza effettiva P è solo una frazione della potenza incidente. Possiamo quindi definire un coefficiente C_P di potenza tale che:

$$P=C_P E$$

Si può dimostrare che la velocità dell'aria sul piano del rotore è (Betz e Prandtl, 1919):

$$V_r=\frac{1}{2}(V_0+V_w)$$

in cui V_w è la velocità dell'aria nella scia sottovento al rotore.

Si può calcolare il valore del coefficiente di potenza come funzione del rapporto tra la velocità della scia sottovento al rotore e quella sopravvento: il valore ottimale di C_P si ha quando questo rapporto vale 1/3. In questo caso $C_{P\,max}$=16/27=0,593; il rapporto 16/27 deriva dalla teoria del momento assiale, assumendo valide alcune approssimazioni, ed è noto come limite di Betz (Betz e Prandtl, 1919). Non è possibile progettare una turbina con un maggior valore del coefficiente di potenza; le turbine odierne hanno dei coefficienti di potenza pari a circa il 70-80% del limite teorico. La teoria prevede che la potenza sia proporzionale al cubo della velocità del vento, il che giustifica l'interesse verso siti molto ventosi per l'installazione delle turbine eoliche. La potenza è anche proporzionale alla densità dell'aria e le turbine devono essere declassate quando operano in climi caldi o sulle montagne.

Una pala è essenzialmente un'ala. La **fig. 3** mostra le diverse forze che agiscono su un segmento di pala. Se chiamiamo Ω la velocità angolare del rotore, la velocità tangenziale di un segmento di pala a distanza r dall'asse è uguale a Ωr. La velocità tangenziale dell'aria V_t ha praticamente lo stesso modulo. Il vettore di velocità risultante forma un angolo φ con il piano del rotore, determinato da:

$$\tan\varphi=\frac{V_r}{V_t}\approx\frac{V_r}{\Omega r}$$

L'angolo β, tra il piano del segmento di pala e il piano del rotore si definisce 'angolo di pitch', e l'angolo α tra il vettore del flusso incidente e il piano del segmento di pala si chiama angolo d'attacco. Abbiamo quindi:

$$\varphi=\alpha+\beta$$

La forza aerodinamica su un segmento di pala di area A si può scomporre in una forza di portanza (lift) F_L (perpendicolare alla direzione del vento apparente W

fig. 2. Schema di flusso intorno a una turbina eolica ad asse orizzontale.

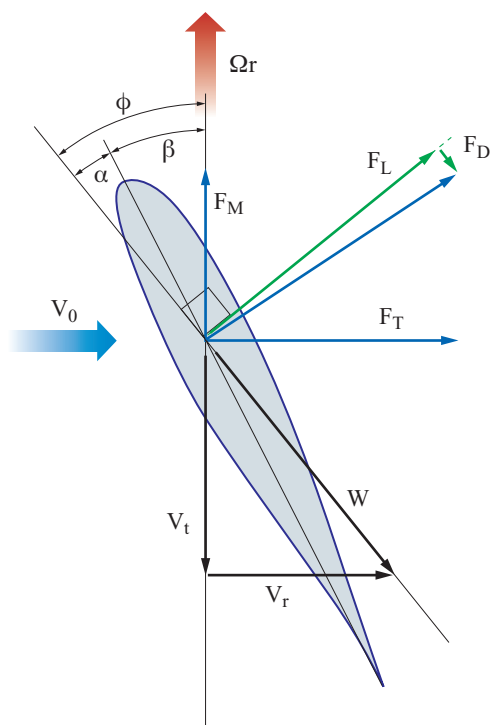



fig. 3. Le forze agenti su un segmento di pala.

sull'elemento di pala) e una forza a essa perpendicolare di resistenza (*drag*) F_D:

$$F_L = \frac{1}{2} C_L A \varrho W^2$$

in cui C_L è il coefficiente di portanza e

$$F_D = \frac{1}{2} C_D A \varrho W^2$$

dove C_D è il coefficiente di resistenza.

Come si vede dalla fig. 3, la composizione di queste forze genera una forza propulsiva F_M nel piano del rotore, e una forza assiale F_T perpendicolare alla prima. Un profilo dato della pala è caratterizzato dalla relazione tra α, C_L e C_D. La **fig. 4** mostra, per esempio, i valori dei coefficienti di portanza e di resistenza per il profilo alare DU-91-W2-250. Come si può vedere, il coefficiente di portanza è quasi proporzionale all'angolo di attacco per valori di α minori di 10°. Per valori maggiori dell'angolo di attacco la portanza crolla e la resistenza aumenta drasticamente. Per piccoli angoli, in condizioni di flusso laminare, l'aria avanza con regolarità intorno al profilo; per angoli grandi, il flusso va in stallo e si forma una scia turbolenta. Il rapporto tra la velocità tangenziale all'estremità della pala e la velocità del vento si indica con λ:

$$\lambda = \frac{\Omega R}{V_0}$$

dove R è il raggio del rotore.

Il coefficiente di rendimento (performance) C_p si può stimare in funzione di λ e della 'solidità', definita come il rapporto tra l'area totale delle pale e l'area spazzata dal rotore. La solidità si può variare cambiando il numero di pale e il valore della 'corda' (larghezza delle pale). All'aumentare del numero di pale (o della solidità) la velocità ottimale λ diminuisce.

6.2.3 Sistemi di regolazione per le turbine eoliche

Regolazione passiva di stallo con velocità di rotazione fissa

Consideriamo una turbina eolica che ruota a velocità costante. Al crescere della velocità del vento l'angolo di attacco sulle pale aumenta. Al di sopra di una certa velocità il flusso d'aria inizia a distaccarsi dalla superficie esterna delle pale. Questo fenomeno di stallo si presenta all'inizio in prossimità del mozzo, e si estende verso l'estremità della pala all'aumentare della velocità del vento. Lo stallo progressivo fornisce un meccanismo automatico di regolazione della potenza. La regolazione passiva di stallo era utilizzata diffusamente nelle prime turbine commerciali con potenze nominali di poche centinaia di kW, dotate di generatori asincroni (le cosiddette turbine eoliche danesi). Questo tipo di regolazione pone dei problemi associati al fenomeno stesso dello stallo: vibrazioni, instabilità, difficoltà nella previsione sia dell'entrata in stallo, sia del ritorno al flusso laminare. Le vibrazioni inoltre causano nel tempo un'usura supplementare delle pale. Se il rotore può ruotare a diverse velocità è possibile in qualche misura regolare l'entrata in stallo; molte turbine degli anni Novanta erano dotate di generatori asincroni a due velocità: a seconda delle condizioni di vento il rotore girava alla velocità superiore o a quella inferiore.

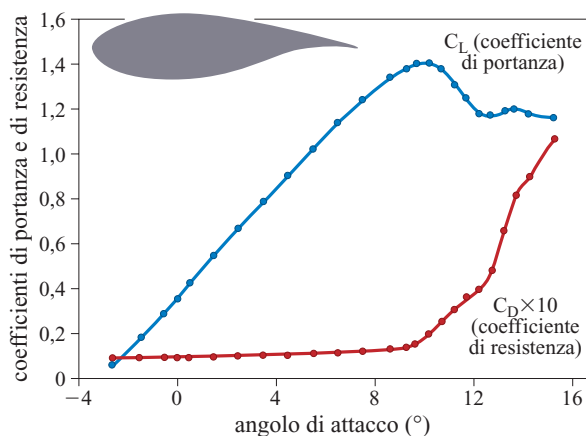



fig. 4. Forma e caratteristiche del profilo di pala DU-91-W2-250 (Jeppe, 1999).

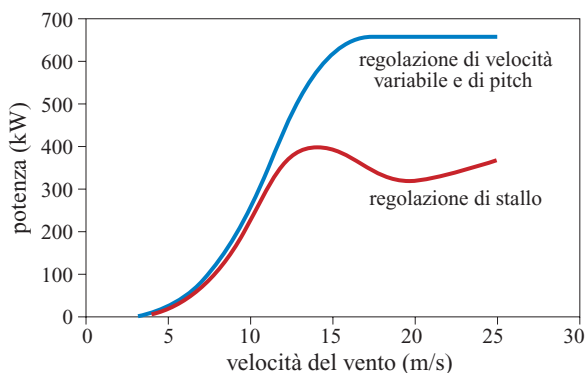



fig. 5. Curve di potenza tipiche per turbine con diversi sistemi di regolazione.

La **fig. 5** rappresenta le curve di potenza di una tipica turbina da 400 kW con regolazione passiva di stallo e di una turbina da 660 kW, dotata di sistemi attivi di regolazione. Relativamente alla turbina da 400 kW, la potenza raggiunge un valore massimo in corrispondenza della velocità nominale del vento, al di sopra del quale si ha una perdita di potenza. Quando la velocità del vento supera il massimo valore accettabile, in condizioni meteorologiche avverse, la turbina viene bloccata, utilizzando freni ad aria collocati all'estremità delle pale.

Regolazione di pitch

Dalla fig. 3 si può vedere che se si aumenta l'angolo di pitch β e si riduce l'angolo di attacco α, la portanza diminuisce e la pala è definita 'messa in bandiera'. Tutte le grandi turbine moderne sono dotate di meccanismi per la regolazione del pitch delle pale. Quando la velocità del vento diventa eccessiva, il rotore viene fermato, ruotando le pale nella posizione in cui il bordo d'attacco è rivolto al vento. Il carico aerodinamico sulle pale viene così ridotto al minimo. Al crescere della velocità del vento, invece di aumentare l'angolo di pitch delle pale per metterle in bandiera si può anche ridurlo, allo scopo di provocare intenzionalmente lo stallo. Con questo metodo l'ampiezza della rotazione delle pale necessaria per regolare la potenza è inferiore a quella per metterle in bandiera, cosicché in teoria la regolazione è più rapida.

Velocità variabile

Nelle grandi turbine eoliche la velocità del rotore può variare intorno al valore nominale (tipicamente del 30% in eccesso o in difetto). Questo è reso possibile da un allestimento specifico del generatore, che incorpora dell'elettronica di potenza accoppiata con il sistema di regolazione del pitch delle pale, il quale assicura un'erogazione costante di potenza, malgrado le fluttuazioni rapide del vento. Quando la forza del vento aumenta improvvisamente, il rotore è lasciato libero di accelerare per alcuni secondi e l'incremento di velocità di rotazione accumula energia cinetica nel rotore stesso. Se il vento resta forte, si varia l'angolo di pitch delle pale per diminuire l'accumulo di potenza e mantenere la velocità del rotore entro i valori accettabili. Durante un successivo calo di vento l'energia immagazzinata nel rotore viene rilasciata nel rallentamento del rotore stesso. Se necessario, si cambia di nuovo l'angolo di pitch, in modo da far recuperare velocità al rotore. La fig. 5 mostra la curva di potenza di una turbina da 660 kW, dotata di questi sistemi attivi di regolazione. La produzione di energia ha luogo a partire da una velocità minima del vento di 3-4 m/s. La curva di potenza segue, più o meno, la curva cubica teorica, finché la velocità del vento si mantiene al di sotto di quella nominale (14-16 m/s). Al di sopra di questa velocità la potenza rimane praticamente costante. Per motivi di sicurezza la turbina viene fermata con venti che superano una velocità massima di circa 25 m/s.

Produzione di energia

A seconda delle condizioni locali prevalenti di vento, si possono scegliere i parametri della curva di potenza (velocità del vento minima, nominale e massima) per ottimizzare la progettazione della turbina. La **fig. 6** mostra come esempio l'energia prodotta nell'arco di un anno da una turbina da 2.000 kW, caratterizzata da una distribuzione di Weibull con parametro di scala di 9 m/s e parametro di forma pari a 2. I risultati in figura sono espressi come numero totale di ore/anno in cui la potenza è superiore a un certo valore. L'erogazione annuale di energia è data dall'area sottesa alla curva. Come si può vedere, la turbina funziona per 7.500 ore in un anno, delle quali soltanto 700 circa alla potenza nominale, mentre la maggior parte dell'energia viene prodotta a velocità di vento intermedie. L'efficienza nell'utilizzo di una turbina in un sito specifico viene valutata spesso in termini di rapporto tra l'energia totale annuale prodotta (in kWh) e la potenza nominale della turbina (in kW). Il risultato è espresso in numero equivalente di ore/anno;

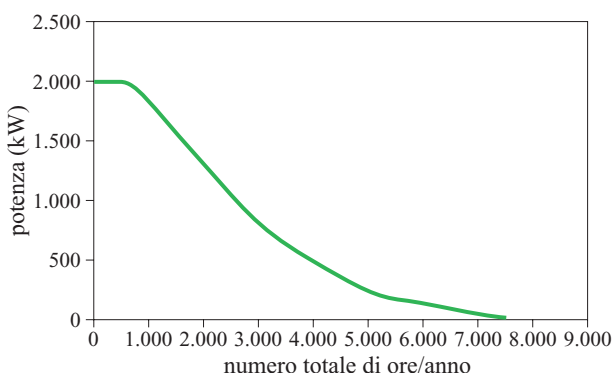



fig. 6. Produzione annuale di energia ottenuta con una turbina da 2.000 kW.

nell'esempio di fig. 6 sono 3.150. Dividendo questo numero per le ore di un anno, si ottiene il fattore equivalente di utilizzo, in questo caso, pari al 36%. Un progetto di impianto eolico viene considerato economicamente fattibile se il numero equivalente di ore/anno supera le 2.000. Località ventose sono caratterizzate da valori tipici di 2.500 ore/anno, mentre gli impianti in mare aperto possono superare le 3.000 ore/anno. Il numero di ore/anno si può ottimizzare scegliendo accuratamente il tipo di turbina eolica. I costruttori di turbine ne offrono diverse versioni per ogni determinato tipo a seconda delle risorse locali: per esempio, rotori più ampi per le aree meno ventose.

6.2.4 Elementi delle turbine

Pale

Le pale sono gli elementi che interagiscono con il vento e la loro forma è progettata in modo da ottenere una buona efficienza aerodinamica. La **fig. 7** mostra il profilo di una tipica pala di turbina, in diverse sezioni lungo il suo sviluppo longitudinale. In prossimità del mozzo la pala ha una sezione circolare (Rooij, 2004). Un supporto alloggiato nel mozzo consente il movimento di rotazione della pala per la regolazione del pitch. Un elemento di raccordo collega la base alla parte aerodinamica della pala. Al crescere della distanza dall'asse del mozzo (raggio) lo spessore della pala diminuisce così come la corda. La velocità tangenziale di un segmento della pala cresce con il raggio. Secondo la fig. 3, si deve diminuire l'angolo di pitch per poter mantenere un buon angolo di attacco. La pala si avvolge di un angolo complessivo di circa 25° tra l'inizio e l'estremità della sezione aerodinamica. Le forze aerodinamiche variano con il quadrato della velocità relativa locale e crescono rapidamente con il raggio. È quindi importante progettare la porzione della pala vicina all'estremità in modo da avere una buona portanza e una bassa resistenza. Le pale sono flessibili e possono subire quindi una deflessione sotto l'azione del vento. Per evitare che esse possano sbattere contro la torre, l'asse del rotore è spesso inclinato di un piccolo angolo.

La sezione della pala di una turbina eolica è piuttosto spessa, allo scopo di ottenere l'elevata rigidità necessaria per resistere ai carichi meccanici variabili che agiscono su di essa nel corso del funzionamento. La forza centrifuga dovuta alla rotazione è tipicamente da sei a sette volte maggiore del peso della pala nella sezione alla base. Il peso della pala stessa crea un momento flettente sulla base, in modo alternato a ogni rotazione. Il vento esercita una forza non costante, sia per le fluttuazioni dovute alla turbolenza sia per la maggiore velocità causata dall'altitudine. Una pala collocata in posizione elevata è sottoposta a un vento più intenso rispetto a una posizionata più in basso; anche le corrispondenti fluttuazioni di carico si ripetono a ogni rotazione. Tutti questi carichi variabili determinano usura, e ciò costituisce la maggiore difficoltà tecnica nella progettazione delle pale. È necessario effettuare un'analisi accurata per eliminare il rischio di risonanza tra i diversi oscillatori meccanici (pale, torre, organi di trasmissione, ecc.).

Le pale sono costruite con materiali leggeri, come le plastiche rinforzate in fibra, con buone proprietà di resistenza all'usura. Le fibre sono in genere in vetro, ma per le pale più grandi vengono utilizzate le fibre di carbonio nelle parti in cui si presentano i carichi più critici. Talune pale sono costruite interamente in fibra di carbonio, mentre alcuni fabbricanti utilizzano laminati in legno. Le fibre sono incorporate in una matrice di poliestere, resina epossidica o a base di vinilestere, e le pale sono costituite da due gusci uniti insieme. La struttura è inoltre rinforzata da una matrice interna. La superficie esterna della pala viene ricoperta con uno strato levigato di gel colorato, allo scopo di prevenire l'invecchiamento del materiale composito causato dalla radiazione ultravioletta.

I fulmini costituiscono una delle principali cause di avaria; viene perciò fornita una protezione attraverso

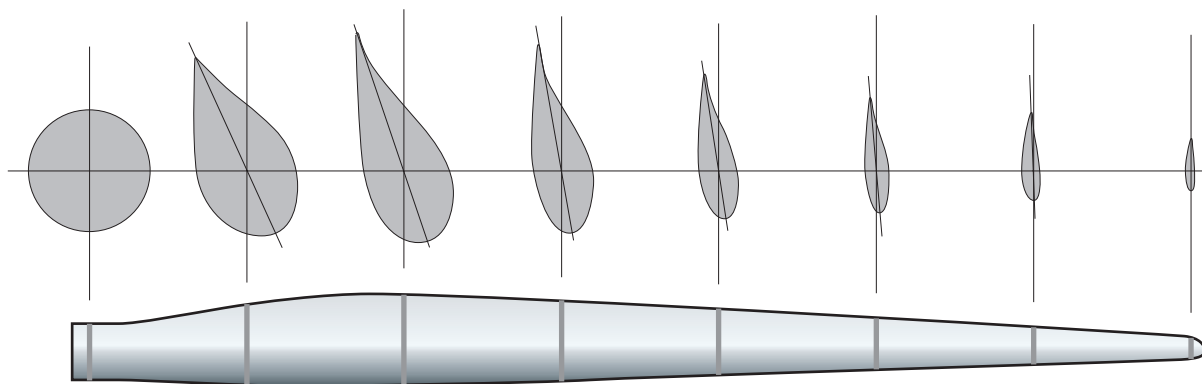



fig. 7. Tipica forma di una pala e sue sezioni trasverse (ingrandite).

l'installazione di conduttori, sia sulla superficie della pala sia al suo interno.

A seconda della tecnologia utilizzata dal produttore e dalla sua esperienza, le pale possono essere dotate di elementi addizionali, come i generatori di vortice per aumentare la portanza, i regolatori di stallo (*stall strip*) per stabilizzare il flusso d'aria o alette inserite all'estremità della pala per ridurre la perdita di portanza e il rumore.

Organi di trasmissione

Le pale sono collegate al mozzo che ospita i meccanismi di regolazione del pitch. Il mozzo è di solito un pezzo di acciaio o di ferro a grafite sferoidale ed è protetto esternamente da un involucro di forma ovale, lo spinner. L'albero del rotore è sostenuto da supporti e ruota a velocità relativamente bassa (10-40 giri al minuto). La dimensione e il peso dei generatori elettrici sono approssimativamente proporzionali alla velocità di rotazione. È quindi importante progettare i generatori con una velocità di rotazione elevata (per esempio, 1.000 o 1.500 giri al minuto) e utilizzare un moltiplicatore di giri intermedio per trasformare la rotazione lenta dell'albero nella velocità di rotazione elevata del generatore. La **fig. 8** illustra lo schema interno di una turbina eolica tipica.

Moltiplicatore di giri

Il moltiplicatore di giri è impiegato per incrementare la velocità del rotore fino ai valori richiesti dai generatori convenzionali. In alcune turbine il rapporto del moltiplicatore può superare 1:100. L'effetto si ottiene in tre fasi separate. Il primo stadio è di solito un moltiplicatore planetario, mentre gli altri sono moltiplicatori paralleli o elicoidali. Il moltiplicatore di giri è comunque una sorgente di rumore, che i produttori si sforzano di ridurre, per esempio utilizzando moltiplicatori elicoidali invece di moltiplicatori ad assi paralleli. Il moltiplicatore viene lubrificato e l'olio viene continuamente filtrato e raffreddato. Nell'ambito della manutenzione preventiva, che è pratica standard, si controllano normalmente sia la temperatura del moltiplicatore sia le sue vibrazioni.

Generatore

Il generatore è l'unità di trasformazione dell'energia meccanica in potenza elettrica. Vi sono due tipi principali di generatori: asincroni e sincroni.

Generatori asincroni

I generatori asincroni sono essenzialmente motori trifase a induzione. Sono caratterizzati da una velocità sincrona, determinata dal numero di poli del rotore e dalla frequenza di rete. Con una rete a 50 Hz e un generatore fabbricato con due paia di poli sul rotore, la velocità sincrona è di 1.500 giri al minuto. Se la coppia meccanica agente sull'albero fa aumentare la velocità di rotazione, il generatore trasferisce energia elettrica alla rete. La differenza tra la velocità effettiva di rotazione e la velocità sincrona è detta *slip*. Nei generatori asincroni convenzionali dotati di un rotore a gabbia di scoiattolo, lo slip è circa dell'1%, cosicché tali generatori sono considerati dispositivi

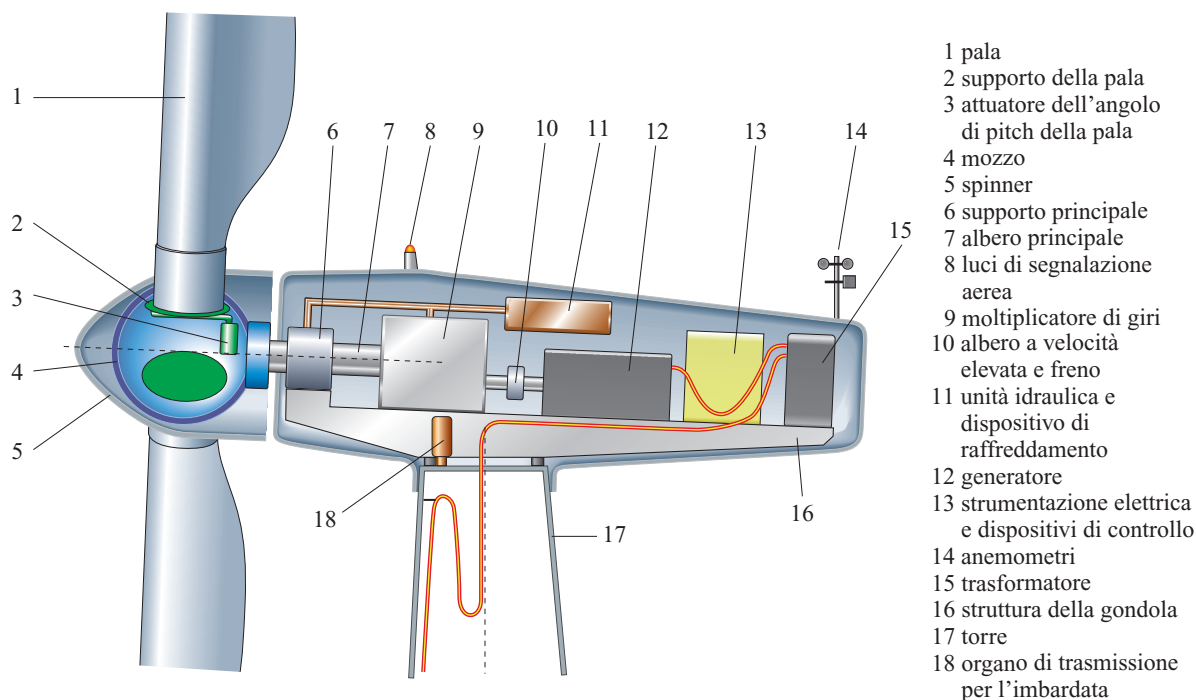



fig. 8. Struttura tipica di una turbina eolica.

a velocità costante. La corrente di magnetizzazione per lo statore è fornita dalla rete stessa. All'avvio, lo statore è collegato alla rete da un avviatore statico (*soft starter*) che limita la corrente iniziale. Il generatore consuma una certa quantità di potenza reattiva, che dev'essere compensata da un insieme di capacitori. Quando una raffica di vento colpisce la turbina, la sua erogazione di energia subisce una fluttuazione e, se la potenza di corto circuito della rete locale è bassa, ne possono derivare variazioni rapide di potenza sui dispositivi collegati in prossimità, come, per esempio, le lampade elettriche. Queste fluttuazioni di illuminazione, dette a volte 'sfarfallii', sono particolarmente spiacevoli e hanno indirizzato la ricerca verso la realizzazione di sistemi a velocità variabile. Una soluzione consiste nell'utilizzare un rotore a bobina alimentato da una corrente alternata indipendente, elaborata da un convertitore di frequenza elettronico. La velocità sincrona è quindi una funzione della differenza tra la frequenza di rete e la frequenza della corrente del rotore. Si può raggiungere una variazione di velocità inferiore o superiore al 30%; vale la pena sottolineare che l'energia elettrica richiesta dal rotore è solo una frazione (circa il 10%) dell'energia utile disponibile allo statore.

Generatori sincroni

In questo caso il rotore è costituito da un insieme di elettromagneti o magneti permanenti. La frequenza della corrente prodotta da questo tipo di generatore è direttamente proporzionale alla velocità di rotazione. Un tale generatore, connesso direttamente alla rete, ruota a velocità fissa, senza alcuna variazione. Per permettere una modalità di funzionamento a velocità variabile, si converte la corrente a frequenza variabile del generatore in corrente continua, mediante un raddrizzatore elettronico, e si ritrasforma la corrente continua in corrente alternata idonea alla distribuzione sulla rete. Tutti i generatori a trasmissione diretta funzionano secondo questo principio. I generatori di questo tipo sono più costosi di quelli asincroni, ma l'assenza di un moltiplicatore di giri elimina una fonte di problemi di manutenzione e riduce il rumore complessivo della turbina. Per poter produrre la potenza elettrica richiesta, questi generatori hanno un grande diametro. La **fig. 9** mostra lo schema di una turbina a trasmissione diretta. La gondola è molto più grande rispetto alle turbine dotate di moltiplicatore di giri e di generatore a velocità di rotazione elevata, come quella mostrata in fig. 8. Alcuni fabbricanti di turbine propongono una soluzione ibrida, con un generatore che ruota a velocità intermedia e un moltiplicatore di giri con un basso rapporto di moltiplicazione.

Trasformatore e cablaggio

Il livello di tensione di uscita del generatore è relativamente basso (per esempio, 690 V) e deve essere

1 pala
2 avvolgimento dello statore
3 avvolgimento del rotore o magnete permanente
4 supporto della pala
5 attuatore dell'angolo di pitch della pala
6 mozzo
7 albero
8 supporto del rotore
9 rotore
10 statore
11 luci di segnalazione aerea
12 anemometri
13 strumentazione elettrica e dispositivi di controllo
14 struttura della gondola
15 involucro della gondola
16 torre
17 organo di trasmissione per l'imbardata

fig. 9. Turbina a trasmissione diretta con generatore sincrono.

tab. 2. Caratteristiche tipiche di una grande turbina eolica

Potenza nominale	4,5 MW
Numero di pale	3
Diametro del rotore	120 m
Controllo	inclinazione della pala e velocità variabile
Lunghezza della pala	58 m
Corda massima della pala	5 m
Massa di una pala	18 t
Massa della gondola con rotore e pala	220 t
Massa della torre (struttura tubolare in acciaio)	220 t
Altezza della torre (in dipendenza dalle condizioni locali del vento)	90-120 m
Diametro della torre alla base	5,5 m
Velocità di rotazione del rotore	9-15 giri/min
Rapporto del moltiplicatore di giri	100:1
Velocità del vento di avviamento della turbina	4 m/s
Velocità del vento nominale	12 m/s
Velocità del vento di arresto della turbina	25 m/s

aumentato a un livello medio (per esempio, 36 kV) per mezzo di un trasformatore, per ridurre le perdite di trasmissione. Il trasformatore è installato nella gondola, o alla base della torre. I cavi elettrici flessibili, che collegano la gondola alla base della torre, formano un anello al di sotto della gondola, per consentirne i movimenti di imbardata. Tali movimenti vengono monitorati: se la rotazione è superiore a due giri, la gondola viene imbardata in direzione opposta durante il periodo successivo di assenza di vento, per sbrogliare i cavi.

Sistema di imbardata

L'intera gondola viene fatta ruotare sulla sommità della torre da un sistema di imbardata, per fare in modo che il rotore fronteggi sempre il vento. La velocità e la direzione del vento vengono monitorati continuamente da sensori collocati sul tetto della gondola. In genere il rotore viene posizionato secondo la direzione media del vento, calcolata sugli ultimi 10 minuti dal calcolatore della turbina.

Torre

L'altezza della torre dipende dal regime di vento locale. Sulla terraferma, la gondola viene collocata in genere a un'altezza pari a 1 o 1,2 volte il diametro del rotore. In zone con venti deboli la gondola viene posizionata in alto, in modo da essere esposta a venti più intensi; in mare essa può essere posizionata più in basso, tipicamente a un'altezza pari a 0,8 volte il diametro del rotore. Le torri tubolari sono costruite generalmente in acciaio laminato, anche se alcune sono in cemento; hanno forma conica, con il diametro della base maggiore di quello all'altezza della gondola. Le diverse sezioni sono collegate da flange imbullonate. Le torri tubolari hanno il vantaggio di proteggere la strumentazione all'interno e gli accessi alla gondola per la manutenzione sono molto più sicuri e agevoli rispetto alle torri a traliccio. Si può accedere alla gondola mediante una scala all'interno della torre e nelle turbine più grandi è disponibile un ascensore. Le torri, che hanno sezione cilindrica per motivi di simmetria (poiché il vento può soffiare da ogni direzione), creano una notevole scia sottovento; questo è il motivo principale per cui nella maggior parte delle turbine il rotore è posizionato sopravvento. Si tratta inoltre di strutture molto visibili, che non devono mostrare segni di corrosione per molti anni; a questo scopo si sceglie un rivestimento appropriato.

Le prime turbine eoliche erano installate su torri a traliccio. Queste si possono utilizzare anche per grandi turbine e vengono tuttora preferite quando le capacità locali di realizzazione le rendono l'opzione più razionale. Le torri sono fissate nel terreno grazie a fondamenta costituite in genere da piastre di cemento collocate a una certa profondità.

Dispositivi ausiliari

I principali dispositivi ausiliari all'interno della gondola sono: un freno meccanico installato sull'albero di rotazione veloce per bloccare la rotazione in condizioni meteorologiche avverse o per permettere la manutenzione; un dispositivo idraulico per lubrificare il moltiplicatore di giri o altre parti meccaniche; scambiatori di calore per il raffreddamento dell'olio e del generatore. Sulla sommità della gondola sono collocati anemometri e banderuole per il controllo della turbina, luci di segnalazione per la navigazione aerea, una piattaforma di supporto agli elicotteri (per l'accesso alle turbine in mare).

La strumentazione viene continuamente perfezionata, per migliorare l'affidabilità e la convenienza economica delle turbine e si utilizzano oggi molti sensori per monitorare lo stato della strumentazione e facilitarne la manutenzione. Ciò è particolarmente critico per le turbine in mare, alle quali non è facile accedere; queste turbine sono dotate di gru per semplificare le operazioni.

6.2.5 Caratteristiche tipiche delle grandi turbine attuali

La **tab. 2** riassume i dati più rilevanti relativi alle grandi turbine. I valori specifici dipendono dalla tecnologia in possesso dei diversi produttori, ma i parametri indicati nella tabella si possono considerare tipici di una turbina da 4,5 MW.

La **fig. 10** mostra la gondola di una turbina da 5 MW: il diametro del rotore è di 126 m e la gondola è collocata a 100 m di altezza. Nella **fig. 11** si osserva una turbina da 2 MW a trasmissione diretta, con la gondola di grande diametro tipica di questo tipo di apparato, dotato di un grande generatore e privo di moltiplicatore di giri.

fig. 10. Turbina da 5 MW. Si osserva un'esercitazione di accesso per mezzo di un elicottero alla sua sommità (per cortesia di Repower).

fig. 11. Turbina a trasmissione diretta da 2 MW (per cortesia dell'Autore).

6.2.6 Altri tipi di turbine eoliche

Vi sono altri tipi di turbine eoliche e, anche se il tipo orizzontale a tre pale sopravvento che abbiamo descritto è finora il più diffuso, alcuni altri modelli hanno una loro rilevanza. Nel seguito sono descritti brevemente i principali sistemi esistenti.

Turbine ad asse orizzontale a due pale. La **fig. 12** mostra il tipo di turbina a due pale installato nei Paesi Bassi. I rotori a due pale devono ruotare più velocemente di quelli a tre pale e perciò il rumore aerodinamico è maggiore. Un rotore a due pale è soggetto a gravi squilibri dovuti alle variazioni di velocità del vento causate dall'altezza e a effetti giroscopici quando la gondola viene imbardata. Un metodo per ridurre i carichi corrispondenti consiste nell'utilizzare dei mozzi 'di traballamento' (*teetering hub*) con il rotore incernierato all'albero principale. Le turbine a una pala, invece, sono state prevalentemente installate in Italia; sono ormai in disuso da alcuni anni.

Turbine multi-pala. La velocità di rotazione diminuisce al crescere del numero delle pale, ma la coppia aumenta.

fig. 12. Turbine a due pale nei Paesi Bassi (per cortesia dell'Autore).

In zone con venti deboli, queste turbine si utilizzano spesso in agricoltura, per azionare pompe per l'acqua.

Turbine eoliche per zone interessate da cicloni. Queste turbine sono installate su torri inclinabili che vengono posizionate orizzontalmente e assicurate al terreno quando si preannuncia un ciclone.

Turbine ad asse verticale. Il vantaggio principale di questo tipo di turbina consiste nell'assenza di un sistema per l'imbardata. Si tratta di un tipo di turbina meno efficiente di quella ad asse orizzontale, ma la semplificazione che la caratterizza riveste un interesse per piccoli impianti, da utilizzare in zone climaticamente severe, come quelle montuose o artiche. Il rotore può possedere un'elevata solidità, e quindi una resistenza meccanica elevata. La **fig. 13** mostra un dispositivo da 6 kW usato per il riscaldamento dell'acqua, in una stazione sciistica in Valle d'Aosta.

6.2.7 Sviluppo della produzione di energia eolica sulla terraferma

L'energia eolica si è sviluppata notevolmente a partire dagli anni Novanta. La **tab. 3** riassume la potenza installata in alcuni paesi alla fine del 2005. La potenza totale è di ca. 53 GW, la maggior parte della quale in Europa (Tishler e Milborrow, 2005). In Germania e in Danimarca, poiché è diventato difficile allestire nuovi siti, è stata aumentata la potenza di quelli esistenti, sostituendo le vecchie turbine con modelli più moderni e più grandi. La potenza installata è molto diversa tra i vari paesi, e questo riflette il sostegno politico e gli incentivi finanziari resi disponibili localmente.

Esistono alcuni problemi ambientali connessi all'installazione di una turbina eolica: l'impatto visivo deve risultare accettabile per la popolazione locale; si devono studiare il disturbo e l'alterazione degli habitat per uccelli, pipistrelli e altri animali; è necessario valutare il rumore nei pressi della turbina anche se è stato notevolmente ridotto nei modelli più recenti e non è più percepibile a 500 m di distanza dalla torre.

Gli investimenti necessari per un impianto sulla terraferma dipendono da diversi fattori: *a*) la potenza della turbina; *b*) il numero di turbine del parco eolico; *c*) la distanza e le caratteristiche dei collegamenti alla rete; *d*) le difficoltà connesse alla costruzione della turbina. In genere si considera un costo complessivo compreso tra 900 e 1.100 €/kW (anno di riferimento 2006). Il costo della turbina ammonta a circa 800 €/kW; tale costo è diminuito di circa il 50% negli ultimi 15 anni (Morthorst e Chandler, 2004) e il costo dell'energia è già, in alcune circostanze, minore di quello della produzione elettrica da gas (Milborrow, 2005).

6.2.8 Sviluppo della produzione di energia eolica in mare

Il vento sulla superficie del mare aperto è più intenso e stabile che sulla terraferma e costituisce pertanto una sorgente di energia molto allettante, che può rappresentare in effetti una risorsa del 30-40% più grande di quanto non sia sulla terraferma. La tecnologia che si

tab. 3. Potenza installata (GW) in alcuni paesi alla fine del 2005

Germania	18,1	Paesi Bassi	1,2
Spagna	9,8	Portogallo	1,0
Stati Uniti	8,9	Giappone	0,9
India	4,2	Francia	0,8
Danimarca	3,1	Austria	0,7
Italia	1,7	Cina	0,7
Regno Unito	1,3	Svezia	0,5

fig. 13. Turbine di piccole dimensioni ad asse verticale in Valle d'Aosta (per cortesia di Ropatec).

impiega attualmente per imbrigliare il vento al largo è molto simile a quella disponibile sulla terraferma, almeno per ciò che riguarda la parte aerea della turbina. Si tratta di impianti a tre pale e ad asse orizzontale, saldamente ancorati al fondale.

Le turbine eoliche marine devono affrontare alcuni problemi specifici:

- il momento dei carichi sul rotore esercitato sul fondo è aumentato dalla lunghezza aggiuntiva della torre al di sotto della superficie dell'acqua;
- le onde provocano carico e usura aggiuntivi sulla struttura, che possono superare di molto quelli dovuti al vento;
- le caratteristiche meccaniche del terreno che costituisce il fondale spesso non sono buone e le fondamenta devono perciò essere di maggiori dimensioni;
- la valutazione di impatto ambientale deve prendere in considerazione una grande varietà di forme di vita marine e l'ecosistema nel suo complesso non è ancora compreso appieno;
- in mare hanno luogo diverse attività e i cavi elettrici sottomarini rappresentano spesso un pericolo.

Le strutture di supporto per le turbine marine possono essere di diversi tipi (**fig. 14**). In acque basse le turbine possono appoggiarsi su piastre di cemento, ovvero su cosiddette strutture *gravity base*, posizionate sul fondo. Se la profondità dell'acqua è inferiore a 20 m, la struttura è un tubo d'acciaio (*monopile*), conficcato nel fondale da un martello idraulico fino a una profondità sufficiente a trasferire i carichi al terreno. Se questo è troppo duro per consentire la penetrazione del pilone, si procede alla perforazione del fondale e alla successiva cementazione del pilone stesso. Sebbene questo sia il tipo più economico di fondamenta, il suo utilizzo è limitato

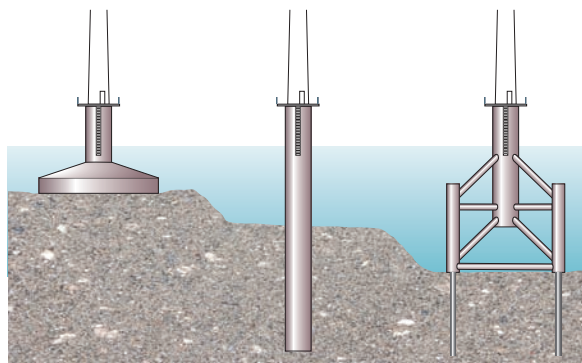



fig. 14. Schemi di strutture di supporto per turbine eolico-marine.

dal rischio di avere le frequenze di risonanza della struttura all'interno dell'intervallo di frequenze eccitate dalle onde, dalla rotazione del rotore o dalla frequenza di passaggio delle pale. La frequenza di risonanza diminuisce con la lunghezza della struttura e aumenta con il suo diametro; in acque profonde, il diametro del pilone diventa inaccettabile. Si costruiscono quindi delle strutture a treppiedi, costituite da elementi saldati insieme, ancorate al fondale con pali a ogni angolo, con una gravity base o delle ancore a ventosa (*bucket suction anchor*), secondo le caratteristiche del fondale. Questa struttura più complessa rende le fondamenta più costose.

L'installazione di turbine in mare aperto richiede l'impiego di navi speciali, equipaggiate con grandi gru, e di puntelli che si appoggiano sul fondale per immobilizzare la piattaforma durante le operazioni di sollevamento (**fig. 15**).

Le turbine devono essere molto affidabili, dato che le operazioni di manutenzione necessitano dell'accesso alla turbina e le cattive condizioni meteorologiche possono rendere impossibile, per motivi di sicurezza, l'avvicinamento con navi. Si giustifica quindi una ridondanza per alcuni componenti dell'apparato e si adotta di routine il monitoraggio tramite sensori collocati nelle parti più critiche.

Le turbine per l'impiego in mare sono progettate in modo da resistere all'ambiente marino: le strutture sottomarine sono protette dalla corrosione mediante protezione catodica, le parti in aria sono adeguatamente verniciate, l'isolamento delle parti elettriche viene rinforzato, e l'aria all'interno della gondola e della torre viene condizionata in modo da evitare la formazione di condensa.

La potenza installata alla fine del 2004 era di 600 MW, con molti progetti di grandi dimensioni in corso di sviluppo. Gli impianti eolici in mare sono particolarmente interessanti quando si ha un mare a bassi fondali in prossimità di zone densamente popolate come, per esempio, intorno al Mare del Nord, lungo la costa orientale degli Stati Uniti, in Cina, ecc. Gli investimenti richiesti per gli impianti eolici in mare dipendono in gran parte dalle condizioni locali, dalla profondità dell'acqua, dai regimi ondosi, dalle caratteristiche del fondale, dalla distanza dalla costa e dai punti di collegamento alla rete. Il costo varia tra 1.500 e 2.500 €/kW o più (anno di riferimento 2006) ma è destinato a diminuire in futuro, con l'aumentare della potenza installata.

Bibliografia citata

BARTHELEMIE R. *et al.* (2004) *ENDOW (Efficient Development of Offshore Wind Farms): modelling wake and boundary layer interactions*, «Wind Energy», 7, 225-245.

BETZ A., PRANDTL L. (1919) *Schraubenpropeller mit geringstem Energieverlust*, Göttingen, Nachrichten von der Wissenchaften

fig. 15. Installazione di turbine in mare, in Danimarca (per cortesia di A2SEA).

zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 193-217.

Burton T. *et al.* (2001) *Wind energy. Handbook*, Chichester, John Wiley.

DNV (Det Norske Veritas) (2002) *Guidelines for design of wind turbines*, Copenhagen, DNV/Risø National Laboratory.

Giebel G. *et al.* (2003) *The state of the art in short term prediction of wind power from a Danish perspective*, in: *Proceedings of the 4th International workshop on large-scale integration of wind power and transmission networks for offshore wind farms*, Billund (Denmark), 20-21 October.

IEC (International Electrotechnical Commission) (1999) *Wind turbine generator systems. International Standard 61400-1. Part 1: Safety requirements*, Genève, IEC.

Jeppe J. (1999) *Unsteady airfoil flows with application to aeroelastic stability*, Roskilde (Denmark), Report Risø R-1116 (EN), Risø National Laboratory.

Makarov Y., Hawkins D.L. (2003) *Scheduling of wind generation resources and their impact on power grid supplemental energy and regulation reserves*, in: *Proceedings of the 4th International workshop on large-scale integration of wind power and transmission networks for offshore wind farms*, Billund (Denmark), 20-21 October.

Manwell J.F. *et al.* (2001) *Assessment of the Massachusetts offshore wind energy resource*, in: *2001 European Wind Energy Conference, Copenhagen 2-6 July*, München, WIP-Renewable Energies, 707-710.

Milborrow D. (2005) *Goodbye gas and squaring up to coal*, «Windpower Monthly News Magazine», 21, 31-35.

Morthorst P.E., Chandler H. (2004) *The cost of wind power: the facts within the fiction*, «Renewable Energy World», 7, 126-137.

Nielsen C.S. *et al.* (2003) *Two wind power prognosis criteria and regulating power costs, Stockholm*, in: *Proceedings of the 4th International workshop on large-scale integration of wind power and transmission networks for offshore wind farms*, Billund (Denmark), 20-21 October.

Rooij R. van (2004) *Design of airfoils for wind turbine blades*, in: *Proceedings of the energy workshop of the global climate and energy project*, Palo Alto (CA), 26-27 April.

Tishler C., Milborrow D. (2005) *The windicator*, «Windpower Monthly News Magazine», 21, 50.

Jacques Ruer

Saipem/Bouygues
St. Quentin en Yvelines, Francia

6.3

Generazione elettrica dalle onde e dalle maree

6.3.1 Introduzione

I mari e gli oceani del pianeta costituiscono una immensa riserva di energia che si manifesta in molte forme. Tra queste, le più conosciute e più liberamente disponibili sono l'energia delle onde e l'energia delle maree. Nessuno sa realmente quanta energia si possa ricavare in pratica dagli oceani, ma nel Regno Unito il Marine Foresight Panel, in un rapporto al governo, ha affermato che «si stima che se meno dello 0,1% dell'energia rinnovabile disponibile dagli oceani si potesse convertire in energia elettrica, si sarebbe in grado di soddisfare oltre cinque volte l'attuale richiesta energetica a livello mondiale» (UK Office of Science and Technology, 1999). Si tratta chiaramente di una risorsa immensa e tanto i governi quanto l'industria privata stanno compiendo sforzi crescenti per sviluppare le tecnologie necessarie al suo sfruttamento. Salvo poche eccezioni, i mezzi per ricavare energia dalle onde e dalle maree sono del tutto differenti, il che riflette le caratteristiche molto diverse di queste due fonti di energia.

L'energia delle onde si deve al movimento dell'acqua in prossimità della superficie marina. L'azione del vento sulla superficie dell'acqua determina la formazione e lo sviluppo delle onde; poiché il vento deriva dall'azione del Sole sull'atmosfera, le onde rappresentano di fatto una riserva di energia solare. Sotto la superficie, le singole particelle d'acqua compiono movimenti circolari, mentre la trasmissione di energia avviene nella direzione della propagazione dell'onda. In assenza di correnti non si ha alcun movimento netto di acqua durante il trasporto di energia; questo è in netto contrasto con

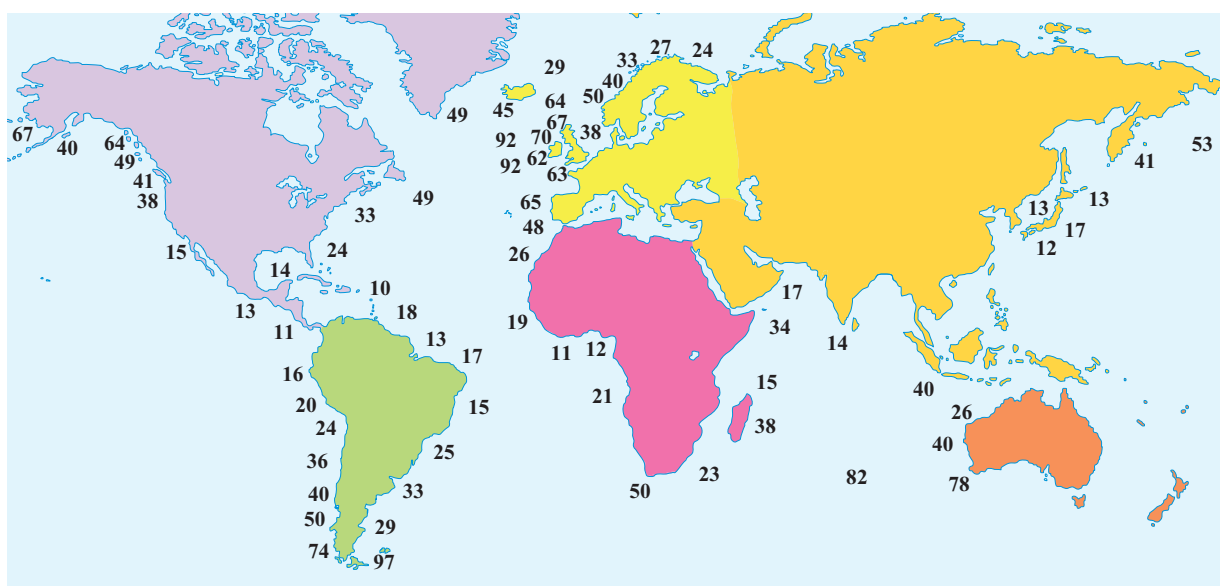



fig. 1. Risorse di energia resa disponibile dalle onde (valori espressi in kW/m).

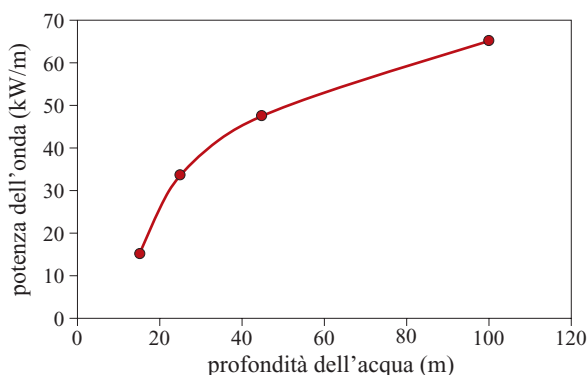



fig. 2. Variazione dell'energia con la profondità presso South Uist, isole Ebridi (Fonte: Wavegen).

l'energia delle maree, in cui acqua ed energia si spostano insieme.

L'energia delle maree deriva dal movimento di enormi masse d'acqua nei mari e negli oceani associato alle maree stesse. Queste sono originate essenzialmente dall'attrazione gravitazionale della Luna sulle masse d'acqua combinata alla rotazione della Terra intorno al Sole; la potenza dissipata dai moti di marea determina a livello infinitesimale sia una riduzione della distanza tra la Terra e la Luna, sia un rallentamento della Terra. In questo modo la Terra e il suo primo vicino nello spazio alimentano le maree perdendo sia energia potenziale sia energia cinetica. Con il flusso e il riflusso della marea muta l'altezza dell'acqua in prossimità della costa, offrendo così l'opportunità di ricavare energia dalle variazioni di energia potenziale associate alle differenze di altezza dell'acqua. Inoltre, a causa del profilo delle coste e della batimetria, i flussi di marea non sono uniformi sul pianeta e in alcune zone si concentrano in forti correnti di marea; queste posseggono grandi quantità di energia cinetica, che può essere catturata e convertita.

Anche se qualcuno potrebbe dissentire, è probabilmente corretto affermare che, al momento, non esistono progetti commercialmente maturi per la produzione di energia dalle onde o dalle maree. Ci sono installazioni per lo sfruttamento delle maree, come quelli a La Rance, vicino St. Malo in Francia, e ad Annapolis, nella baia di Fundy in Canada, che danno un contributo significativo all'approvvigionamento locale di elettricità, e l'impianto a onde di Limpet, sull'isola scozzese di Islay, che alimenta la rete elettrica locale da quando è entrato in funzione nel 2000.

Stiamo ora entrando in un'era in cui si ritiene che la generazione di energia dalle onde e dalle maree possa fornire un contributo importante ed economicamente conveniente alla generazione di energia nei paesi costieri. La prima decade del 21° secolo ha visto un' esplosione di interesse per le tecnologie di estrazione dell'energia e una pletora di dispositivi prototipali attende l'installazione e la messa in esercizio.

C'è più energia nei mari di quanta l'uomo ne possa mai ragionevolmente utilizzare, ma sfortunatamente, con le tecnologie attualmente in via di sviluppo, solo una minima parte sarà accessibile. L'energia delle onde si calcola in termini di potenza per ogni metro del fronte d'onda e viene misurata di solito in kW/m. La **fig. 1** fornisce

fig. 3. Zone adatte all'installazione di impianti a sbarramento di marea.

un'indicazione della potenza resa disponibile dalle onde in diverse località del pianeta con fondali profondi.

Le onde generate in acque profonde perdono pochissima energia fino a quando cominciano a 'sentire il fondale'; a questo punto l'energia viene dissipata per attrito sul fondale stesso. Tipicamente, ciò diventa significativo quando la profondità dell'acqua scende al di sotto della metà della lunghezza d'onda. La **fig. 2** mostra come la diminuzione dell'energia con la profondità dipende dalla batimetria locale, e in particolare dalla pendenza del fondale. Un fondale lungo e piatto dissiperà più energia di uno corto e ripido. La maggior energia che si ha nelle acque profonde le rende interessanti per molti progettisti, ma è anche vero che l'ambiente, in acque profonde, è più difficile che in prossimità della costa e di conseguenza gli aspetti tecnici presentano potenzialmente maggiori problemi.

L'energia disponibile dalle maree varia con il quadrato dell'escursione di marea. La **fig. 3** mostra le zone che sono state identificate come adatte per impianti a sbarramento di marea, e queste corrispondono complessivamente a 239 GW. Sebbene il diagramma in figura evidenzi i siti ottimali del pianeta, non è assolutamente esaustivo e rappresenta soltanto una piccola parte dell'energia insita nelle maree. I dispositivi che utilizzano le correnti di marea necessitano di una forte corrente, piuttosto che di una grande escursione di marea, e di solito si cita un picco di velocità di marea equinoziale pari in media a 2,5 m/s come valore necessario per una generazione efficiente.

Classificazione generale delle tecnologie per la generazione di energia dalle onde

Non esiste una classificazione univoca dei sistemi di generazione di energia dalle onde. Quella adottata in questa sede è in realtà arbitraria e assolutamente non onnicomprensiva, ma descrive comunque la maggior parte dei dispositivi attualmente in via di sviluppo. Le categorie scelte sono: *a*) dispositivi a tracimazione; *b*) zattere articolate; *c*) dispositivi a colonna d'acqua oscillante (OWC, Oscillating Water Columns); *d*) boe e galleggianti; *e*) dispositivi a galleggiamento controllato; *f*) turbine sottomarine. Nella **tab. 1** sono elencati esempi di dispositivi di generazione di energia dalle onde, esistenti o proposti, appartenenti alle diverse categorie.

Dispositivi a tracimazione. Questi dispositivi si basano sull'azione delle onde che spinge l'acqua su una rampa, dalla quale si rovescia in un bacino. In alcuni sistemi si usa una rampa piatta di larghezza costante e in condizioni operative tipiche l'acqua si può sollevare di 3 m. L'acqua raccolta nel bacino viene scaricata poi nuovamente in mare attraverso una turbina (di solito di tipo Kaplan), utilizzando una tecnologia idraulica convenzionale a bassa caduta, adattata alle condizioni marine. Il primo sviluppo importante di questo tipo è stato la configurazione Tapchan (Tapered Channel), progettata per uso costiero, che utilizza un bacino sulla terraferma. La tecnologia è stata successivamente adattata all'uso in mare aperto, utilizzando bacini e rampe galleggianti.

Zattere articolate. Questi dispositivi si basano sul moto relativo dei segmenti snodati della zattera per la generazione di energia. La possibilità di un segmento della zattera di esercitare un'interazione con l'elemento vicino dà luogo a un sistema autonomo ed evita la necessità di vincolare rigidamente le parti attive del dispositivo al fondale per dar loro un supporto con cui interagire. Di solito si sistema una pompa idraulica tra ogni coppia di segmenti; questa rifornisce un accumulatore, da cui il fluido pressurizzato aziona un motore e un generatore. Le zattere sono di solito collocate perpendicolarmente al fronte d'onda e le onde risultano attenuate dopo aver superato la zattera. Per questo motivo le zattere vengono raggruppate a volte con altri tipi di dispositivi posizionati ad angolo retto rispetto alle onde e sono chiamate *attenuatori*. Diversamente avviene per dispositivi posti parallelamente al fronte d'onda, che forniscono una totale ostruzione al passaggio delle onde; tali dispositivi si definiscono *terminatori*.

Dispositivi a colonna d'acqua oscillante. Si tratta di uno dei tipi più diffusi di dispositivi per la produzione di energia dalle onde. Una colonna d'acqua oscillante (OWC) comprende una struttura parzialmente sommersa (collettore), aperta al di sotto della superficie del mare. Sotto l'azione delle onde l'acqua scorre dentro e fuori dall'apertura il che, a sua volta, comprime e rarefà l'aria all'interno del collettore al di sopra della superficie del mare. L'aria, sotto l'azione di un pistone, passa attraverso una turbina che estrae energia e aziona un generatore. La turbina più usata è la turbina Wells autorettificante che, sebbene possieda un'efficienza di picco minore di altre, guadagna in termini di semplicità e di prestazioni. A partire dalla metà degli anni Ottanta sono stati posti in funzione prototipi di unità OWC in diversi siti nel mondo e i progettisti hanno sviluppato per questa tecnologia una esperienza maggiore che per qualsiasi altra.

Boe e galleggianti. Questi dispositivi sono stati utilizzati come collettori di energia in molti sistemi per la produzione di energia dalle onde. Si è dimostrato, sia matematicamente sia praticamente, che boe relativamente piccole possono raccogliere energia da una porzione di fronte d'onda maggiore del loro diametro e questo effetto di 'assorbitore puntiforme' è uno degli elementi su cui si concentra maggiormente l'attenzione dei progettisti. Alcuni sistemi utilizzano boe rigide e sfruttano la spinta idrostatica per azionare un meccanismo di estrazione di energia; si può trattare di un cilindro idraulico tra la boa galleggiante e il fondale, o tra la boa e una piastra frenante, o può essere un riferimento inerziale come una massa d'acqua. In un particolare progetto si è utilizzato

tab. 1. Impianti per la produzione di energia da onde in corso di sviluppo (marzo 2005)

Tipologia	Denominazione dell'impianto	Società/ organizzazione	Sito	Stadio di sviluppo	Nazione
Dispositivo a tracimazione	Wavedragon	Wave Dragon ApS	Galleggiante	Prototipo	Danimarca
	Seawave Slot-cone Generator (SSG)	WAVEenergy	Fisso	Idea progettuale	Norvegia
	WavePlane	Waveplane Production	Galleggiante	Prototipo a scala ridotta	Danimarca
	FWPV	SeaPower	Galleggiante	Prototipo	Svezia
Zattere articolate	Waveberg	Waveberg Development	Galleggiante, con ancoraggio	Prototipo	Stati Uniti
	McCabe Wave Pump	Hydam Technology	Galleggiante, con ancoraggio e con piastra di reazione	Prototipo	Irlanda
	Pelamis	Ocean Power Delivery	Galleggiante, con ancoraggio	Prototipo collegato alla distribuzione elettrica	Regno Unito
Colonna d'acqua oscillante (OWC)	LIMPET	Wavegen	Posizionato a riva	Prototipo collegato alla distribuzione elettrica	Regno Unito
	LIMPET ST	Wavegen	Integrato nei frangiflutti	Prototipo collegato alla distribuzione elettrica	Regno Unito
		Energetech	Impianto costiero, posizionato sul fondale	Prototipo	Australia
		Guangzhou Institute of Energy Conversion	Posizionato a riva	Progetto in corso	Cina
		JApanese Marine Science and TEchnology Centre (JAMSTEC)	OWC galleggiante	Prototipo	Giappone
		National Institute of Ocean Technology	Impianto costiero, posizionato sul fondale	Prototipo	India
	Grampus	Ocean Wave Energy	OWC galleggiante	Idea progettuale	Regno Unito
	Pneumatically Stabilized Platform (PSP)	Float	Sistemi OWC incorporati in una zattera articolata di grandi dimensioni	Idea progettuale	Stati Uniti
	Sperboy	Embley Energy	Boe ancorate, OWC multi-risonanti	Prototipo collegato alla rete elettrica	Regno Unito
	MRC100	ORECon	Boe ancorate, OWC multi-risonanti	Prototipo collegato alla rete elettrica	Regno Unito
Galleggianti/boe	WaveMill	Wavemill Energy Corporation	Impianto costiero, posizionato sul fondale	Prototipo su scala ridotta	Stati Uniti
	AquaBuoy	AquaEnergy Group	Boa con ancoraggio. Riferimento inerziale	Prototipo su scala ridotta	Stati Uniti
	WaveBob	ClearPower Technology	Boa con ancoraggio, con piastra di reazione	Prototipo su scala ridotta	Regno Unito
		SDE Energy	Piastra frenata	Prototipo su scala ridotta	Israele
	Wave Rider	SeaVolt Technologies	Galleggiante, con ancoraggio	Test in vasca	Stati Uniti
		Scientific Applications and Research Associates (SARA)	Posizionato sul fondale	Prototipo di laboratorio	Stati Uniti
	Salter Duck	University of Edinburgh		Test del modello effettuati	Regno Unito
Galleggiamento controllato	Archimedes Wave Swing	AWS Ocean Energy	Posizionato sul fondale	Prototipo collegato alla rete elettrica	Regno Unito
	SeaDog Pump	Independent Natural Resources	Posizionato sul fondale	Test in vasca	Stati Uniti
	Wave Master	Ocean WaveMaster	Posizionato sul fondale	Test in vasca su unità lunghe 20 m	Regno Unito
	Power Buoy	Ocean Power Technologies	Boa ancorata	Prototipo	Stati Uniti
Turbine sottomarine	WaveRotor	Ecofys UK	Posizionato sul fondale	Verifica del modello	Regno Unito

come pompa un tubo elastomerico al posto di un più convenzionale cilindro idraulico. Alcune boe contengono una colonna d'acqua e, sfruttando il movimento relativo della boa rispetto alla superficie dell'acqua per agire sulla colonna d'acqua, estraggono energia attraverso il meccanismo di turbogenerazione sopra descritto. Nella tab. 1 queste boe sono incluse nella sezione OWC. Una difficoltà notevole nella progettazione di una boa per la generazione di energia dalle onde consiste nel fornire le forze che azionano il collettore d'energia e ottenere una reazione adeguata a esse senza trasmettere tali forze alle fondamenta o agli ormeggi.

Dispositivi a galleggiamento controllato. Nella boa immersa la variazione di altezza dell'acqua all'esterno della boa provoca una variazione della spinta di galleggiamento che genera una forza sul sistema. Se una boa rigida è completamente sommersa, il passaggio di un'onda non influisce sulla sua spinta idrostatica e non ne viene tratta alcuna forza. Se invece la boa è flessibile, la variazione di pressione causata dal passaggio di un'onda provocherà una variazione di volume della boa, con un conseguente cambiamento della spinta idrostatica. Questo principio viene utilizzato in diversi dispositivi per la produzione d'energia, in cui si ha un volume d'aria intrappolato, ma esposto alla pressione locale del mare. Tipicamente si ha una boa riempita d'aria e aperta alla base; l'aria è sotto pressione in modo che la boa galleggi in equilibrio a una quota prescritta al di sotto della superficie. Al passaggio della cresta di un'onda, la pressione dell'aria aumenta, si perde spinta idrostatica a causa della compressione dell'aria e la boa affonda. Una limitazione imposta allo spostamento della boa mantiene la situazione sotto controllo. Al passaggio del cavo dell'onda succede il contrario e la boa viene spinta verso l'alto. L'estrazione di energia avviene per via idraulica o attraverso un generatore lineare. Sono stati proposti anche sistemi simili che utilizzano pattini a pressione montati sul fondale.

Turbine sottomarine. Questo sistema utilizza una turbina autorettificante direttamente in acqua, eliminando così la necessità di convertire l'energia idraulica in energia pneumatica prima dell'estrazione.

Classificazione generale dei sistemi di generazione di energia dalle maree

I sistemi per la generazione di energia dalle maree ricadono in due categorie principali: *impianti a sbarramento* e *impianti a corrente di marea*. Il funzionamento di un sistema a sbarramento di marea richiede la costruzione di una barriera che ostruisca il flusso naturale della marea. Tale limitazione genera una differenza di altezza tra i due lati dello sbarramento, e questa altezza piezometrica viene utilizzata per azionare un sistema idraulico a bassa caduta. I sistemi a corrente di marea si basano sull'estrazione diretta di energia cinetica. In generale si distinguono le seguenti tre categorie di sistemi a corrente di marea.

Turbine a corrente di marea. Questi dispositivi si basano su un principio analogo a quello delle turbine a vento e possono apparire in effetti molto simili. Si studiano attualmente impianti ad asse sia orizzontale sia verticale, a volte con i condotti e la cappottatura intorno al rotore. La turbina può essere accoppiata direttamente a un normale generatore attraverso un organo di trasmissione, o utilizzare un diverso schema di trasmissione di energia.

Dispositivi a corrente di marea a pistoni. Questi dispositivi sono dotati di alette che si muovono avanti e indietro in un piano perpendicolare alla corrente di marea, al posto delle pale rotanti. Uno di questi dispositivi utilizza dei pistoni per alimentare un circuito idraulico, che fa girare un motore idraulico e un generatore di energia.

Dispositivi a correnti di marea basati sull'effetto Venturi. In questi dispositivi il flusso di marea viene convogliato in un condotto che lo concentra determinando una differenza di pressione. Questa a sua volta dà luogo a un flusso secondario attraverso una turbina.

Oltre a queste categorie principali ci sono altri approcci nuovi all'estrazione di energia dalle maree, come l'uso della magnetoidrodinamica per l'estrazione diretta di energia dal flusso e l'applicazione di zattere articolate instabili. La **tab. 2** riporta un elenco riassuntivo dei sistemi a corrente di marea attualmente in corso di sviluppo.

6.3.2 Visione storica

La prima applicazione nota dell'energia delle maree è stata l'azionamento di un mulino nel 15° secolo. Si pensa che il primo sfruttamento dell'energia delle onde si sia avuto nel settore degli ausili alla navigazione. Alla fine del 19° secolo erano d'uso comune le boe a fischio, azionate dalle onde, in cui l'aria intrappolata nella calotta della boa galleggiante veniva espulsa con un fischio per avvisare i marinai di pericoli circostanti, durante la notte o in caso di nebbia in prossimità della costa. Le boe a fischio sono state i precursori di tutti i moderni sistemi OWC che sfruttano l'energia delle onde. Prima della loro adozione si usavano comunemente le boe a campana, in cui le oscillazioni della boa sotto l'azione delle onde facevano suonare la campana. Sfortunatamente, nebbia e bonaccia si presentano spesso insieme, cosicché le boe a campana erano meno efficaci quando erano più necessarie. Per risolvere questo problema alcune campane, come si verificò a Whitehead, nel Maine (Stati Uniti) nel 1830, vennero posizionate sulle spiagge e messe in funzione manualmente. Nel 1837 il sistema fu adattato per azionare le campane utilizzando le maree e, a parte i mulini, questa risulta la prima applicazione dell'energia delle maree. Dovette trascorrere oltre mezzo secolo prima

tab. 2. Società attive nello sviluppo di impianti per la produzione di energia dalle correnti di marea (marzo 2005)

Tipologia	Denominazione dell'impianto	Società/ organizzazione	Sito	Sistema	Stadio di sviluppo	Nazione
A corrente di marea	Stingray	Engineering Business	Posizionato sul fondo	Sistema ad alette oscillanti	Prototipo	Regno Unito
		Tidal Hydraulic Generators	Posizionato sul fondo	Turbina orizzontale	Prototipo	Regno Unito
	TidEl	Soil Machine Dynamics	Galleggiante, con ancoraggio	Turbina orizzontale	Test del modello in vasca	Regno Unito
	Underwater Electric Kite	UEK Systems	Galleggiante, con ancoraggio	Turbina orizzontale	Test del modello sul campo	Stati Uniti
		Statkraft	Galleggiante, con ancoraggio	Turbina orizzontale	Progetto di ricerca	Norvegia
		Verdant Power	Costruito su piattaforma galleggiante	Turbina orizzontale	Test del modello sul campo	Stati Uniti
	Tidal Fence	Blue Energy Canada	Galleggiante, con ancoraggio, o integrato nei frangiflutti	Turbina ad asse verticale	Prove sul campo, a scala ridotta	Stati Uniti
	Gorlov Helical Turbine		Assemblaggio e supporto non specificati	Turbina ad asse verticale a spirale	Prototipo di turbina sperimentato	Stati Uniti
	Open Centre Turbine	Florida Hydro	Assemblaggio e supporto non specificati	Turbina aperta al centro	Prototipo di turbina sperimentato	Stati Uniti
	Blue Concept	Hammerfest Strøm	Posizionato sul fondo	Turbina orizzontale	Prototipo collegato alla rete elettrica	Norvegia
	Rochester Venturi	Imperial College Innovations	Assemblaggio a opzioni multiple	Turbina ad aria a effetto Venturi	Prototipo	Regno Unito
	HydroHelix	HydroHelix Energies	Posizionato sul fondo	Turbina orizzontale	Modello di test	Francia
	Mechanical Eel	Inocean AS	Unità galleggiante	Zattera articolata sommersa	Idea progettuale	Norvegia
	Various	Kinetic Energy Systems	Posizionato sul fondo	Turbina orizzontale	Idea progettuale	Stati Uniti
	Rotech Tidal Turbine	Lunar Energy	Posizionato sul fondo	Turbina orizzontale intubata	Modello di test; pianificata la costruzione del prototipo	Regno Unito
	SeaFlow	Marine Current Turbines	Posizionato sul fondo, con torre emergente dalla superficie	Turbina orizzontale	Primo prototipo costruito; secondo prototipo in costruzione	Regno Unito
	Mermade	Mermade Energy	Speculativo	Turbina a orientazione variabile	Idea progettuale	Regno Unito
Conversione magneto-idrodinamica		Neptune Systems	Speculativo	MHD (Magneto-HydroDynamics) con superconduttori	Idea progettuale	Paesi Bassi
Laguna di marea		Tidal Electric			Proposte di progetto	Regno Unito

del successivo sviluppo significativo nell'utilizzazione dell'energia delle onde. Questo accadde di nuovo nel settore delle boe per la navigazione, quando nel 1947 Masuda, in Giappone, progettò e pose in opera il primo impianto OWC, che azionava una turbina per la produzione di elettricità. L'impianto era situato nella baia di Osaka e l'elettricità prodotta forniva energia per le luci di navigazione. Il funzionamento era messo in sicurezza da batterie ricaricabili che si alimentavano dal sistema turbina/generatore nei periodi di maggiore disponibiltà. Da questo prototipo fu sviluppata una serie di boe commerciali, tuttora prodotte dalla ditta giapponese Ryokuseisha. Anche se la potenza di ogni dispositivo è bassa (70-500 W), questa applicazione rappresenta ancora l'esempio più comune di impianto per la produzione di energia dalle onde.

Dopo lo sviluppo iniziale delle boe per le luci di navigazione, l'interesse per sviluppi ulteriori rimase scarso fino al 1973, quando il brusco aumento dei prezzi del petrolio, dovuto al conflitto che in quell'anno vi fu in

Medio Oriente, spinse i governi dei Paesi sviluppati a riesaminare la loro dipendenza energetica dai carburanti importati da zone politicamente instabili e a considerare opzioni alternative e più sicure. In diversi Paesi si avviarono progetti sulla generazione di energia dalle onde, e in particolare nel Regno Unito, dove tra il 1974 e il 1983 furono spesi dal governo 15 milioni di sterline. L'obiettivo fondamentale del programma britannico era di «stabilire la fattibilità dell'estrazione di energia dalle onde oceaniche e stimare i costi di tale energia, ove la si fosse usata su larga scala per soddisfare le necessità del Regno Unito» (Davies *et al.*, 1985).

Si considerarono in quel contesto diverse tecnologie, sulla base di una richiesta di 2 GW, ma nel 1982 la conclusione fu che «le prospettive economiche complessive per l'energia dalle onde sono apparse scarse in confronto ad altre tecnologie per la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili» (Davies *et al.*, 1985). Malgrado il diffuso disaccordo su questa conclusione da parte di chi lavorava nel settore, il programma fu arrestato, con l'eccezione di sviluppi su scala minore per i sistemi che risultavano più promettenti. I progetti proseguiti portarono la Queen's University di Belfast a realizzare un impianto costiero OWC di prova da 75 kW, sull'isola scozzese di Islay (Whittaker *et al*., 1997). L'impianto fu messo in funzione per la prima volta nel 1991 e continuò a funzionare a intermittenza fino al suo smantellamento nel 2000; collegato alla rete elettrica, esso utilizzava in associazione una turbina Wells e un generatore a induzione per convertire in elettricità l'energia pneumatica prodotta dall'OWC. Quel programma di ricerca fornì dati sperimentali utili per la progettazione degli impianti successivi (Whittaker e Stewart, 1994); in particolare l'impianto OWC LIMPET di Wavegen, anch'esso sull'isola di Islay (Heath *et al*., 2000; Folley *et al*., 2002) che, collegato alla rete elettrica, è in funzione dal 2000.

Tra il 1976 e il 1979, un gruppo di lavoro giapponese, sotto gli auspici dell'International Energy Agency, ha sottoposto a verifica alcuni impianti OWC installati su una piattaforma galleggiante, la Kaimei, di 800 t e lunga 80 m, ormeggiata al largo di Yura, presso la città di Tsuruoka, nella prefettura di Yamagata (**fig. 4**). Oltre al Giappone, partner principale, avevano contribuito il Regno Unito, il Canada, l'Irlanda e gli Stati Uniti. La piattaforma ospitava otto camere OWC, ciascuna con una potenza nominale di 125 kW. Furono sperimentati diversi dispositivi per l'estrazione di energia, comprese le turbine McCormick, le turbine Wells autorettificanti e i sistemi a turbina più convenzionali dotati di valvole di rettificazione.

Sono stati costruiti altri impianti OWC di prova, sia collocati a riva sia integrati nelle barriere frangiflutti, in diverse località del Giappone. L'impianto OWC del porto di Sakata è il più grande tra quelli costruiti e sperimentati in Giappone durante gli anni Ottanta e Novanta. È un impianto a cinque camere, costruito come parte integrante del molo. Si tratta di una struttura di cemento a cassone, portata in posizione facendola galleggiare, e poi affondata e zavorrata. Il dispositivo, messo in funzione nel 1989, è dotato di una turbina Wells tandem. Originariamente l'impianto erogava 60 kW.

fig. 4. La piattaforma Kaimei (per cortesia dell'Autore).

Nel 1998 venne avviata la sperimentazione in mare di un altro sistema OWC galleggiante, il Mighty Whale. Il dispositivo, sviluppato dal JApanese Marine Science and TEchnology Centre (JAMSTEC), è lungo 50 m, largo 30 m e profondo 12 m ed è progettato per galleggiare con un pescaggio di 8 m, una volta zavorrato. La struttura contiene tre unità OWC, ognuna delle quali aziona una turbina Wells. Il sistema eroga nel complesso 110 kW; la potenza, bassa rispetto alle dimensioni dell'impianto, riflette l'energia relativamente bassa delle onde in Giappone in confronto ai mari che bagnano le coste dell'Europa occidentale e altre zone.

In un programma parallelo portato avanti in Norvegia, ma su scala inferiore rispetto a quello britannico, ci si è concentrati inizialmente su una boa 'assorbitore puntiforme', che reagisce al suo ormeggio, e sull'uso di piastre sommerse per la focalizzazione dell'energia delle onde al collettore. L'attenzione venne in seguito spostata sulle potenzialità dell'OWC e, grazie al supporto della società Kvaerner Brug, nel 1985 venne installato sulla scogliera presso Bergen un impianto da 500 kW. L'impianto venne distrutto dalle tempeste nel 1988; risultò che il cedimento fu dovuto alla corrosione dei bulloni di ancoraggio alla scogliera.

Un gruppo di lavoro presso l'Ocean Engineering Centre dell'Indian Institute of Technology, a Madras, ha costruito un collettore cellulare di cemento. Il progetto fu avviato nel 1983 e realizzato nell'ottobre del 1991, quando l'impianto fu collegato alla rete elettrica. L'impianto di 6.000 t (3.000 t di peso strutturale più 3.000 t di zavorra) era progettato per rimanere stabile con onde frangenti fino a 7 m e fu murato a secco. La turbina Wells originaria fu poi sostituita da una turbina ad azione, ma senza ottenere un incremento di prestazioni.

Nel frattempo, nella Repubblica Popolare Cinese, nel 1989 venne costruito un impianto OWC sulla costa

dell'isola di Dawanshan, nel Mar della Cina meridionale, che fu messo in funzione per breve tempo a scopo di test (*European* [...], 1994). Una turbina Wells di 0,8 m di diametro era collegata a un generatore da 1.500 giri al minuto, che erogava 3 kW. La camera d'aria era larga 4 m e profonda 3 m e le condizioni medie del mare corrispondevano a 4,4 kW/m. I test vennero considerati soddisfacenti, con efficienza della camera pari al 50-150% ed efficienza complessiva pari al 10-35%.

Nel 1986 venne messo in funzione l'impianto norvegese Tapchan (**fig. 5**). Il Tapchan (Tapered Channel) comprende un collettore, un convertitore, un bacino e un impianto di generazione idraulica a bassa caduta. Il collettore d'energia è una gola naturale nei pressi di Toftesfallen, sulla costa norvegese del Mare del Nord, che incanala le onde nel convertitore, costituito da un canale a pareti verticali, profondo 6-7 m, che si innalza fino a 2-3 m sopra il livello medio del mare. Il convertitore si restringe verso la riva, cosicché l'altezza dell'acqua che fluisce nel canale aumenta nell'avvicinarsi alla riva e alla fine l'acqua si riversa nel bacino. Quest'ultimo era stato costruito collegando formazioni rocciose preesistenti, ottenendo una struttura di immagazzinamento d'energia di 8.500 m^2 circa e acqua sufficiente per mantenere in funzione per 30 minuti il sistema idraulico a bassa caduta da 350 kW, nel caso di un afflusso di onde insufficiente a garantire la tracimazione. Questo innovativo sistema possiede diversi vantaggi rispetto agli altri generatori che sfruttano l'energia delle onde, ma presenta anche lo svantaggio di richiedere caratteristiche molto particolari del sito di installazione. Per tentare di superare tali limitazioni, ed eliminare l'influenza dalle maree, diversi progettisti hanno adottato il principio della tracimazione applicandolo a dispositivi galleggianti.

A partire dal 1976 il governo svedese ha sostenuto un modesto programma di sfruttamento dell'energia delle onde, focalizzato soprattutto su un sistema a boa galleggiante in cui, quando l'azione delle onde spinge in alto la boa, un manicotto elastomerico entra in tensione e l'acqua marina sotto pressione viene trasferita a un bacino ad alta pressione, dal quale aziona una ruota Pelton per la generazione elettrica. Appena la boa scende, il manicotto si rilassa e un nuovo carico d'acqua viene raccolto dal mare. Negli anni Ottanta sono stati sperimentati con successo numerosi impianti e il sistema, originariamente sviluppato e testato dall'Inter Project Service (IPS) in Svezia, è stato ora adottato per lo sviluppo commerciale dalla compagnia statunitense Aqua Energy.

fig. 5. L'impianto Tapchan (per cortesia dell'Autore).

La maggior parte dei progetti descritti era sostenuta da fondi pubblici, ma l'effetto combinato della riduzione del prezzo del petrolio, delle prestazioni modeste dei prototipi e delle valutazioni pessimistiche sul potenziale a lungo termine dell'energia delle onde ha determinato verso la fine degli anni Ottanta una drastica diminuzione del supporto governativo al settore. Intorno allo stesso periodo, però, cresceva la consapevolezza sia del fatto che le stime sui costi energetici non avevano preso sufficientemente in considerazione l'impatto ambientale, sia dell'importanza delle emissioni dovute ai combustibili fossili nell'influenzare il riscaldamento globale. Cresceva altresì la convinzione che se si fosse tenuto conto del costo ambientale complessivo della produzione di energia da combustibile fossile e dal nucleare, le tecnologie mature per lo sfruttamento dell'energia delle onde sarebbero diventate commercialmente allettanti. Sostenuti da tale convinzione, diversi imprenditori entrarono in questo settore industriale e la proporzione dei finanziamenti passò da una predominanza di finanziamento pubblico a una di fondi privati, affiancati dal supporto pubblico. In prima fila sono stati A. Thomson, che con A. Wells, inventore della turbina omonima, ha fondato Wavegen, nel Regno Unito, per sviluppare la tecnologia OWC, e T. Denniss, in Australia, che ha fondato Energetech per sviluppare un dispositivo basato su principi simili. Nei Paesi Bassi Teamwork Technology, guidata da F. Gardner e H. van Bruhgel, ha avviato il progetto AWS (Archimedes Wave Swing) e, più recentemente, R. Yemm ha fondato OPD (Ocean Power Delivery) in Scozia, per commercializzare la zattera articolata Pelamis (Yemm, 2003). SeaPower, in Svezia, ha lavorato su di un dispositivo galleggiante a tracimazione, mentre il consorzio Wave Dragon, con sede centrale in Danimarca, ha iniziato lo sviluppo di un impianto a tracimazione con grandi bracci di convogliamento.

6.3.3 Situazione attuale

Impianti per la produzione di energia dalle onde

L'entrata in gioco degli interessi di imprese private e la consapevolezza che era necessario un ventaglio ampio di fonti energetiche rinnovabili per far fronte alla sfida posta dal riscaldamento globale hanno prodotto verso la

fine degli anni Novanta un rinnovato interesse da parte dei governi e degli enti pubblici, che si è mantenuto al volgere del nuovo millennio. Le forme di supporto pubblico sono diversificate; il programma quadro dell'Unione Europea promuove la cooperazione internazionale attraverso sia il supporto alle 'reti tematiche', sia il contributo a progetti specifici che includano lo sfruttamento delle onde per la produzione di energia (Clément *et al*., 2002). Il governo portoghese offre tariffe agevolate per l'energia delle onde, mentre il governo britannico sta suddividendo il suo supporto tra progetti riguardanti studi di fattibilità e progetti di maggiori dimensioni inerenti impianti dimostrativi connessi alla rete elettrica, che godono di contributi finanziari e agevolazioni fiscali. In altri contesti sono stati messi in atto meccanismi di supporto diversi. Anche se tale interesse giunge benvenuto, l'industria del settore è ancora in fase di sviluppo e vedrebbe con favore, in questo stadio precommerciale, un maggiore sostegno pubblico. Ciò nonostante, alcuni progettisti stanno già cominciando a ricavare profitti. Di seguito sono elencati gli impianti attualmente funzionanti o dei quali è prevista l'installazione.

FWPV di SeaPower. La società svedese SeaPower International AB, dopo aver testato un prototipo su scala ridotta del suo dispositivo FWPV (Floating Wave Power Vessel; Lagstroem, 1999), ha annunciato il progetto di installare un impianto da 1,5 MW al largo delle isole Shetland. L'impianto pilota da 160 t è stato sperimentato in mare aperto per otto mesi, compreso il periodo invernale, e sulla scorta di questi test la società si è assicurata, nel 1999, un contratto nel Regno Unito per la fornitura di energia da fonte rinnovabile, nell'ambito della Scottish Renewables Obligation.

Pelamis (OPD). L'impianto Pelamis è attualmente in sperimentazione presso il centro EMEC (European Marine Energy test Centre) nelle isole Orcadi (Thorpe, 1998, 1999). Si tratta di una zattera articolata costituita da quattro segmenti cilindrici lunghi 30 m. Una caratteristica innovativa consiste nel fatto che i giunti di collegamento tra i segmenti sono angolati rispetto alla verticale, cosicché una spinta di sollevamento si converte in parte in un'oscillazione, e viceversa. Ciò offre possibilità interessanti di regolazione e consente un ottimo accoppiamento al moto ondoso in condizioni di mare molto diverse. L'esito positivo dei test presso l'EMEC renderà commercialmente disponibile questo sistema. Il dispositivo è tipicamente ormeggiato in modo lasco in 50 m d'acqua ed è progettato per passare sotto le onde più grandi, in modo da evitare il sovraccarico della struttura o dell'ormeggio. Il sistema di controllo idraulico consente la restituzione di energia al mare, in modo da realizzare una regolazione attiva e mantenere condizioni ottimali rispetto alle onde incidenti.

AWS Ocean Energy. Il prototipo Archimedes Wave Swing (Vriesema, 1995) è stato installato con successo nel 2005 al largo di Viana do Costella, in Portogallo, per una serie di test sul campo. La profondità del mare nel sito di test è di 46 m. Il dispositivo, a galleggiamento controllato, comprende un galleggiante, che contiene l'aria intrappolata, collocato alla sommità di un cilindro; il movimento relativo dei due, provocato dall'azione delle onde, è frenato da una serie di generatori lineari che convertono direttamente l'energia meccanica in energia elettrica. L'energia generata viene trasmessa a terra attraverso un cavo sottomarino. L'impianto prototipico è stato costruito sopra una struttura d'acciaio galleggiante, progettata in modo da favorire il posizionamento e il recupero durante le fasi di sviluppo del progetto. La **fig. 6** mostra l'impianto ancora nel bacino, prima dell'installazione, con il dispositivo galleggiante appoggiato sul ponte. Si prevede che le versioni del sistema destinate alla produzione non avranno la struttura d'acciaio, ma includeranno delle sottounità sotto la superficie del mare, ormeggiate al fondo in modo lasco.

Energetech. La società australiana Energetech ha installato il suo prototipo di collettore OWC nel 2005. La struttura d'acciaio comprende una sezione, davanti al collettore OWC, che incanala l'energia dell'onda incidente verso l'apertura del collettore, il che consente a quest'ultimo di lavorare a pressioni maggiori e permette un uso più efficiente dei materiali. Il sito per l'installazione del prototipo, Port Kembla, vicino a Sidney, è stato scelto per le sue caratteristiche favorevoli per quanto riguarda il moto ondoso; lo scopo era di verificare la capacità del dispositivo come generatore, senza doverlo esporre a condizioni ambientali estreme. Sono previsti ulteriori sviluppi riguardo alla struttura e al sistema di ormeggio, prima di passare all'installazione in un ambiente più severo. Il collettore è dotato di un nuovo sistema per il prelievo di energia, che utilizza la turbina Dennis-

fig. 6. L'impianto AWS prima dell'installazione (per cortesia di INETI).

fig. 7. L'impianto LIMPET completo, sull'isola di Islay (Ebridi) (per cortesia di Wavegen).

Auld al posto della più classica turbina Wells. Si tratta di una turbina a controllo attivo che, adattandosi alle condizioni del moto ondoso, mantiene un regime operativo ottimale. Il prelievo di energia avviene mediante una macchina a induzione azionata da un invertitore.

Wavegen. Il collettore LIMPET di Wavegen è operativo sull'isola scozzese di Islay dal 2000 e fornisce tuttora energia alla rete elettrica locale, funzionando al contempo come impianto di test e controllo per la prossima generazione di dispositivi a turbine per il prelievo di energia (**fig. 7**). Sfruttando l'esperienza accumulata attraverso il funzionamento di questo impianto, la Wavegen ha progettato un sistema modulare per il prelievo di energia, adatto a qualsiasi tipo di collettore OWC. Ogni impianto comprende una coppia di turbine Wells corotanti ai due lati di un motore a induzione ad albero passante, specificamente progettato per questa applicazione. L'alloggiamento del turbogeneratore è collegato a una valvola di isolamento e controllo, ed è anche predisposta l'installazione di un silenziatore. Al contrario della maggior parte dei dispositivi realizzati finora, le unità modulari sono state progettate per la produzione in serie, cosicché l'industria del settore può cominciare a trarre profitto da economie di scala. Il mercato iniziale riguarda dispositivi a partire da 20 kW, da integrare nelle barriere frangiflutti. Con una spaziatura tipica di un modulo ogni 4 m di frangiflutti, un frangiflutti su cassoni può essere convertito, con modifiche minime dal punto di vista dell'ingegneria civile, in un generatore con una produzione tipica di 5 MW per chilometro di frangiflutti. Wavegen sta attualmente effettuando test di affidabilità su alcune unità prototipo, prima di renderle commercialmente disponibili. La **fig. 8** mostra l'assemblaggio modulare di un prototipo.

Impianti per la produzione di energia dalle maree

Fino alla fine del 20° secolo, gli sforzi per ricavare energia dalle maree si sono concentrati sui sistemi che usano impianti a sbarramento di marea, dei quali il più importante è stato l'impianto da 240 MW installato a La Rance, vicino St. Malo, in Francia (**fig. 9**). La costruzione di questo impianto, durata 7 anni, fu completata nel 1967. La diga di sbarramento ospita una strada che attraversa l'estuario del fiume Rance ed è dotata complessivamente di 24 turbine a bulbo, ciascuna di 5,4 m di diametro e 10 MW di potenza. Un impianto simile, ma più piccolo (20 MW) fu attivato nel 1984 ad Annapolis Royal, sulla baia di Fundy, in Canada. Più di recente, però, l'attenzione si è spostata ai generatori da correnti di marea. Di seguito sono elencati gli sviluppi più rilevanti in questo ambito.

Marine Current Turbines. Il prototipo di turbina SeaFlow, da 300 kW, è stato sperimentato al largo di Lynmouth per fornire energia per operazioni di discarica (**fig. 10**). Le prestazioni riportate sono state migliori del 27% rispetto alle attese, e attualmente è previsto un dispositivo da 1 MW.

Blue Energy Canada. La tecnologia portata avanti da Blue Energy si basa sull'applicazione della turbina idraulica Davis, che rappresenta l'evoluzione della turbina a vento Darreius ad asse verticale. L'obiettivo a lungo termine è di installare molte di queste turbine, a formare uno 'steccato da marea' (**fig. 11**), in cui la struttura 'a steccato' può raddoppiarsi come per una strada rialzata,

fig. 8. Assemblaggio modulare di un dispositivo di generazione prototipo (per cortesia di Wavegen).

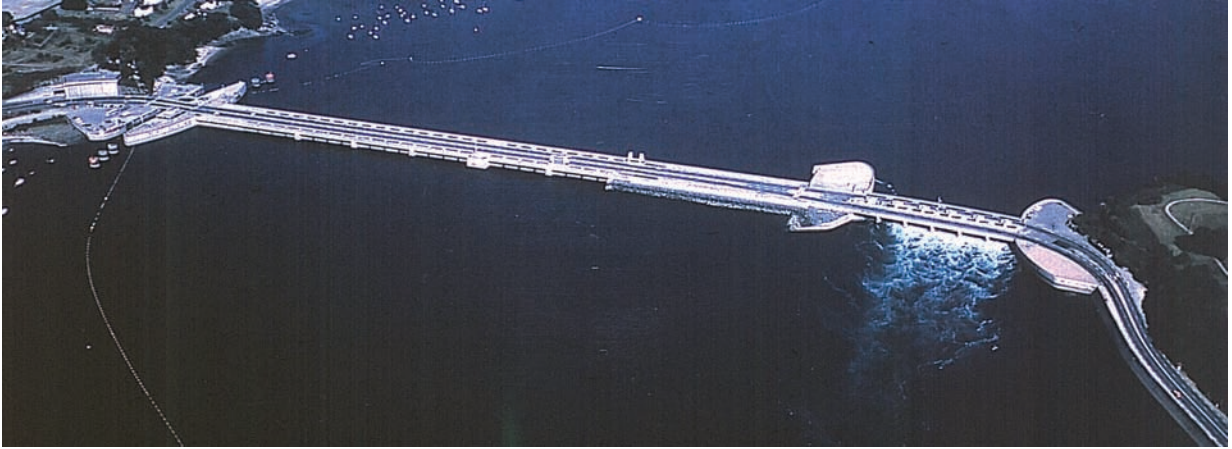



fig. 9. Impianto a sbarramento di marea di La Rance (Francia) (Archivio iconografico IEI).

consentendo così una ripartizione dei costi. La società ha sperimentato finora sei impianti di diverse dimensioni; la resa migliore è stata di 100 kW.

HydroVenturi. HydroVenturi era originariamente una società scorporata dell'Imperial College di Londra, che ora ha uffici a Londra e San Francisco. Questa società usa una struttura fissa, contenente un tubo Venturi, per accelerare la corrente di marea e creare una depressione all'interno del tubo, che si può utilizzare per indurre un flusso in una tubazione secondaria. Quest'ultima può anche essere installata a riva, spostando così ogni parte mobile in una collocazione relativamente comoda. Un prototipo di questo sistema è stato provato a Grimsby. Il sistema è intrinsecamente meno efficiente in termini di

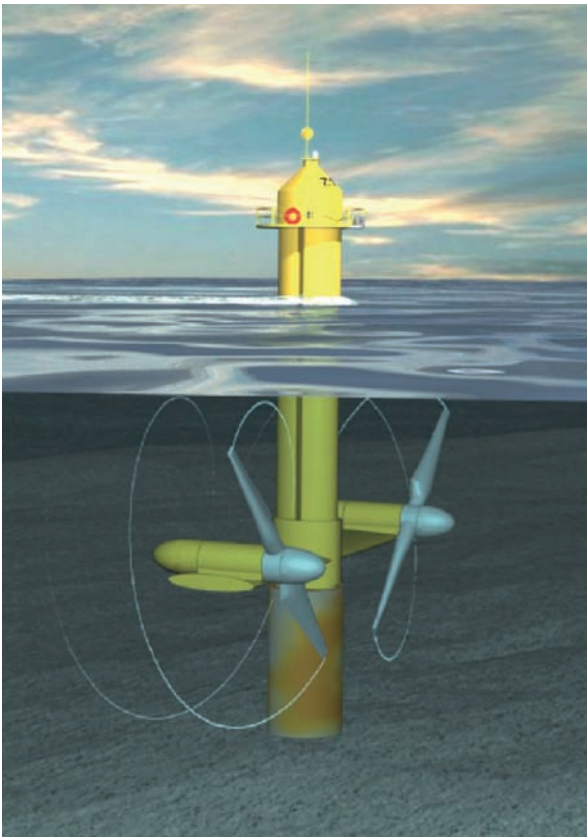



fig. 10. Turbina SeaFlow (per cortesia di Marine Current Turbines).

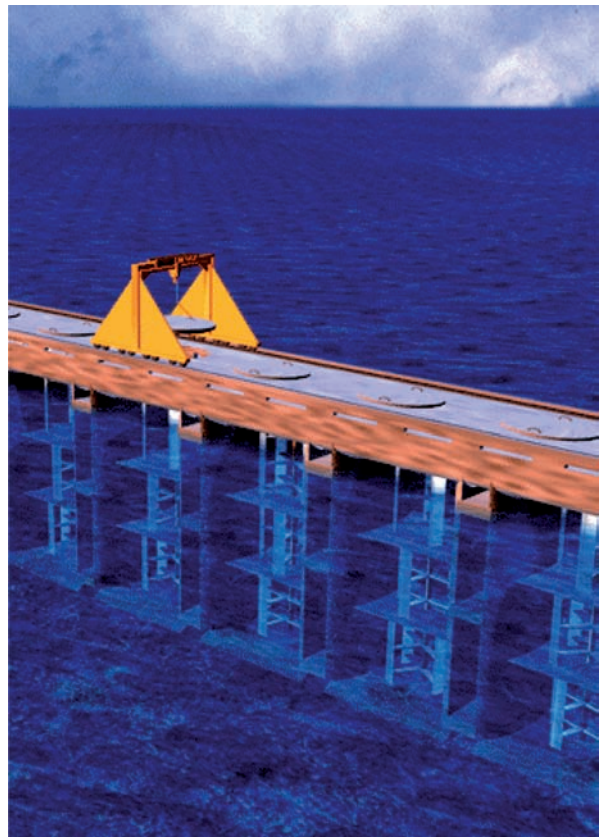



fig. 11. Uno 'steccato da marea' (per cortesia di Blue Energy).

energia estraibile per unità di energia scorrente nel tubo Venturi rispetto a una turbina esposta all'intero flusso; possiede però il grande vantaggio di garantire un accesso relativamente facile.

Hammerfest Strøm. Hammerfest Strøm è una società costituita per costruire un generatore a energia di marea da installare a Hammerfest (che rivendica il titolo di città più settentrionale del mondo), e per sfruttare successivamente la tecnologia sviluppata. L'impianto è stato messo in opera nel 2003 e ora fornisce energia alla rete elettrica locale. Tra gli azionisti figurano ABB e Statoil.

Engineering Business. L'impianto Stingray, di Engineering Business, differisce dalla maggior parte degli altri sistemi, principalmente per due aspetti. In primo luogo, il prelievo di energia avviene per via idraulica; in secondo luogo, l'agente primario è un'ala oscillante invece di una turbina. Il dispositivo prototipico è stato provato alle isole Orcadi alla fine del 2002 e il suo sviluppo è stato sospeso per ragioni commerciali (**fig. 12**).

SMD HydroVision. SMD sta sviluppando un dispositivo a rotori accoppiati denominato TidEl. I dispositivi a rotori accoppiati sono comuni perché danno luogo a una piccola (o nulla) coppia di reazione sulla fondazione o sull'ormeggio. I rotori sono galleggianti e ormeggiati in modo flessibile. Un modello in scala 1:10 è stato sperimentato presso il Centro NaREC (New and Renewable Energy Centre) a Blyth, nel Regno Unito, e le prestazioni sono risultate buone.

Verdant Power. Verdant Power è una società relativamente nuova con sede in Virginia (Stati Uniti), che sta sperimentando diverse idee progettuali per turbine azionate da correnti, con l'obiettivo di sviluppare un'attività commerciale basata su impianti idraulici a bassa caduta per lo sfruttamento delle correnti marine. Finora l'esperimento più importante è stato fatto con una turbina convenzionale sotto un pontone sull'East River di New York.

Inocean. La 'anguilla meccanica' della Inocean è radicalmente diversa dagli altri dispositivi proposti per lo sfruttamento delle maree, ma molto simile agli sviluppi più recenti del concetto dell'attenuatore Hydra di Wavegen per lo sfruttamento delle onde. Si tratta di una zattera a struttura segmentata, che si basa sulle instabilità per produrre un movimento serpeggiante e consentire il prelievo di energia dal moto relativo dei segmenti.

Underwater Electric Kite. La Underwater Electric Kite è una turbina convenzionale ben sperimentata per il flusso di marea. La turbina è sospesa nel flusso di marea e ci sono progetti per una resa nominale fino a 1 MW (**fig. 13**).

6.3.4 Stima delle risorse energetiche ricavabili dalle onde e delle prestazioni delle tecnologie relative

Le onde oceaniche rappresentano un deposito temporaneo di energia solare. Il riscaldamento differenziale della superficie terrestre causato dal moto orbitale della Terra intorno al Sole crea una distribuzione di riscaldamento e raffreddamento che dà luogo alla formazione dei venti. Questi, che derivano dall'effetto combinato del riscaldamento atmosferico non uniforme dovuto al Sole e della rotazione della Terra, agiscono sulla superficie delle acque in mare aperto dando origine alla formazione delle onde. Inizialmente, l'aria esercita una spinta tangenziale all'interfaccia aria-acqua; la superficie perturbata dell'acqua interagisce quindi con i venti e si creano spinte di taglio e fluttuazioni di pressione che, quando si trovano

fig. 12. L'impianto Stingray.

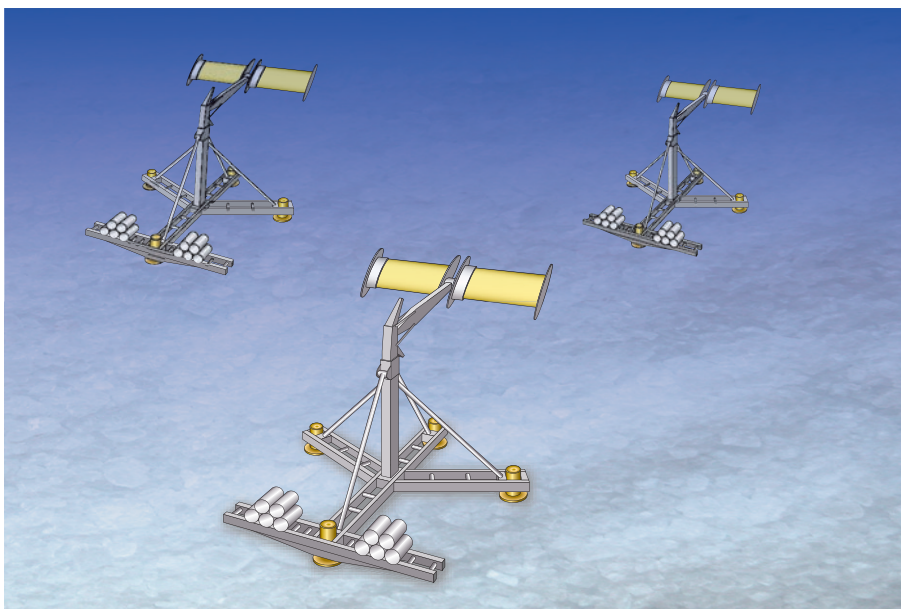



fig. 13. L'Electric Kite sottomarino (per cortesia di UEK Corporation).

in fase con le onde già esistenti, ne favoriscono l'ulteriore sviluppo. L'effetto dell'interazione tra aria e acqua consiste innanzitutto nell'incrementare l'altezza dell'onda, e poi nell'aumentarne la lunghezza e il periodo. In generale, quanto più è grande la distanza su cui i venti possono agire sull'acqua per favorire la crescita delle onde (il *fetch*), tanto più le onde saranno grandi e il loro periodo prevalente sarà lungo. Questo giustifica il contrasto tra il moto ondoso oceanico caratterizzato da grandi lunghezze d'onda e le onde di breve periodo prodotte in una tempesta localizzata. In ogni punto specifico il moto effettivo della superficie dell'acqua risulterà dalla combinazione di molti sistemi ondosi diversi, e una veduta aerea del mare rivela spesso un mare lungo prevalente che coesiste con le perturbazioni indotte da venti locali che agiscono in direzioni diverse, determinando un disegno 'a trapunta' sulla superficie del mare.

L'energia immagazzinata nel mare in un'area unitaria è proporzionale al quadrato dell'altezza dell'onda e l'energia media per unità di area si può calcolare dall'espressione:

$$[1] \qquad E = \frac{1}{2}\frac{\varrho g}{T}\int_0^T y(t)^2 dt$$

in cui ϱ è la densità dell'acqua (in genere si considera il valore 1,025 kg/m^3 per l'acqua marina), g è l'accelerazione di gravità (9,81 m/s^2), T è l'intervallo di tempo sul quale si effettua la media dell'energia, e $y(t)$ è l'altezza dell'acqua, variabile nel tempo.

Per ogni specifica registrazione dell'onda, presa su un intervallo di tempo T, l'altezza y dell'acqua si può rappresentare, mediante l'analisi di Fourier, come somma di una serie di onde armoniche, cosicché:

$$[2] \qquad y(t) = \sum_{n=1}^{N} A_n \cos(n\omega t + \varepsilon_n)$$

in cui ω è la frequenza angolare dell'onda in radianti al secondo e N è il numero di componenti di Fourier. L'espressione che fornisce l'energia immagazzinata per unità di area si può quindi scrivere, nel dominio della frequenza, come:

$$[3] \qquad E = \frac{1}{2\pi}\varrho g \sum_0^\infty \frac{A(\omega)^2}{T} d\omega$$

L'espressione $S(\omega) = A(\omega)^2/\pi T$ si definisce come densità spettrale di energia (SED, Spectral Energy Density, in m^2·s), cosicché l'energia superficiale per unità di area si può scrivere come:

$$[4] \qquad E = \frac{1}{2}\varrho g \int_0^\infty S(\omega) d\omega$$

L'energia dell'onda si propaga attraverso la superficie del mare con una velocità di gruppo C_g che varia con la frequenza dell'onda. In termini matematici, $C_g = d\omega/dk$, in cui la lunghezza d'onda (λ) a una particolare frequenza è legata al numero d'onda k dall'equazione $k = 2\pi/\lambda$.

Nel dominio del tempo, se l'energia superficiale E a una particolare frequenza si muove in avanti a velocità C_g, la quantità di energia che nell'unità di tempo attraversa una linea lunga 1 m e perpendicolare alla direzione di propagazione vale EC_g. Questa è la potenza trasmessa dall'onda a quella frequenza. Nel dominio della frequenza la stessa potenza si può calcolare come:

$$[5] \qquad P_i = \frac{1}{2}\varrho g \int_0^\infty S(\omega) C_g(\omega) d\omega$$

Per calcolare la potenza disponibile a partire da una serie di dati sul moto ondoso è necessario quindi conoscere la SED e la velocità di gruppo. La velocità di gruppo varia in funzione della frequenza dell'onda e della profondità dell'acqua (h). Per una profondità finita si deve risolvere iterativamente la relazione $\omega^2/g = k\tanh(kh)$ e determinare k in funzione della frequenza dell'onda. In acque molto profonde $\tanh(kh) \rightarrow 1$ cosicché l'equazione diventa $\omega^2/g = k$.

Se si dispone di una serie di valori relativi all'altezza dell'acqua nel tempo, in una posizione specifica, si può effettuare un'analisi di Fourier e determinare $S(\omega)$. Si nota che l'analisi di Fourier dei dati tipici sul moto ondoso produce in generale una curva SED 'rumorosa' e pertanto si effettua di solito una operazione di *smoothing*. Una descrizione di varie tecniche di smoothing è fornita da Chakrabarti (1988).

Nella pratica, raramente sono disponibili serie temporali di misure e come alternativa sono stati sviluppati spettri 'sintetici', sulla base di osservazioni su tempi lunghi. Nel calcolo di questi spettri si ipotizza che il mare si possa descrivere come processo stocastico stazionario, il che vuol dire che gli spettri stessi sono rappresentativi di un intervallo relativamente breve, che si considera in genere compreso tra mezz'ora e dieci ore. La maggior parte dei modelli spettrali prende la forma $S(\omega) = B(\omega)^{-p}\exp(-C\omega^{-q})$, in cui B, C, p e q sono

parametri che determinano la forma dello spettro. Questa forma generale viene chiamata modello a quattro parametri.

Molti spettri del moto ondoso utilizzati correntemente si possono descrivere in termini di due soli parametri indipendenti, legati all'altezza dell'onda e alla sua frequenza, e di una costante adimensionale che varia in funzione della frequenza dell'onda. La forma generale di questo modello a due parametri è:

$$[6] \qquad S(\omega)=\frac{A}{4}H_s^2\frac{\bar{\omega}^4}{\omega^5}\exp\left[-A\left(\frac{\omega}{\bar{\omega}}\right)^{-4}\right]$$

in cui A è la costante adimensionale, H_s l'altezza significativa dell'onda e $\bar{\omega}$ la frequenza caratteristica dello spettro.

I momenti spettrali sono definiti da:

$$[7] \qquad m_n=\int_0^\infty \omega^n S(\omega)\,d\omega$$

per cui il momento di ordine 0 è $m_0=\int_0^\infty S(\omega)d\omega$ ed equivale all'area sottesa alla curva SED.

L'altezza significativa dell'onda si definisce come $H_s=4(m_0)^{1/2}$, che equivale a quattro deviazioni standard dell'altezza dell'acqua.

I momenti spettrali si possono usare per determinare altre proprietà dello spettro; per esempio, il periodo significativo dell'onda $T_s=2\pi m_0/m_1$ e il periodo di attraversamento dello zero verso l'alto $T_z=2\pi(m_0/m_2)^{1/2}$.

Secondo una definizione adottata in precedenza per l'altezza significativa dell'onda, questa era uguale all'altezza media del terzo più alto delle onde ed era scelta così perché i valori ottenuti apparivano in accordo con le altezze delle onde riportate da un osservatore esperto. Il periodo significativo era definito, in modo analogo, come il periodo medio del terzo più alto delle onde.

Modelli di mari completamente formati sono stati sviluppati (tra gli altri) da Pierson e Moskowitz (P-M), da Bretschneider, dall'ISSC (International Ship and offshore Structures Congress) e dall'ITTC (International Towing Tank Conference).

Questi autori hanno ricavato risultati simili tra loro e i rispettivi valori per il modello a due parametri sono riportati nella **tab. 3**, in cui sono inclusi i seguenti parametri: A, coefficiente a dimensionale; $\bar{\omega}$, frequenza media; ω_z, frequenza di attraversamento della quota zero; ω_0, frequenza di picco; ω_s, frequenza significativa.

Per tenere conto di modificazioni della forma spettrale e del grado di concentrazione intorno alla media (cioè della curtosi) in mari non completamente formati, è stato sviluppato lo spettro JONSWAP da Hasselmann, nell'ambito del Joint North Sea Wave Project (Hasselmann *et al.*, 1973). La formulazione P-M viene modificata come segue:

$$[8] \qquad S(\omega)=\alpha g^2\omega^{-5}\exp\left[-1{,}25\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^{-4}\right]\cdot \gamma^{\exp\left[-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\tau^2\omega_0^2}\right]}$$

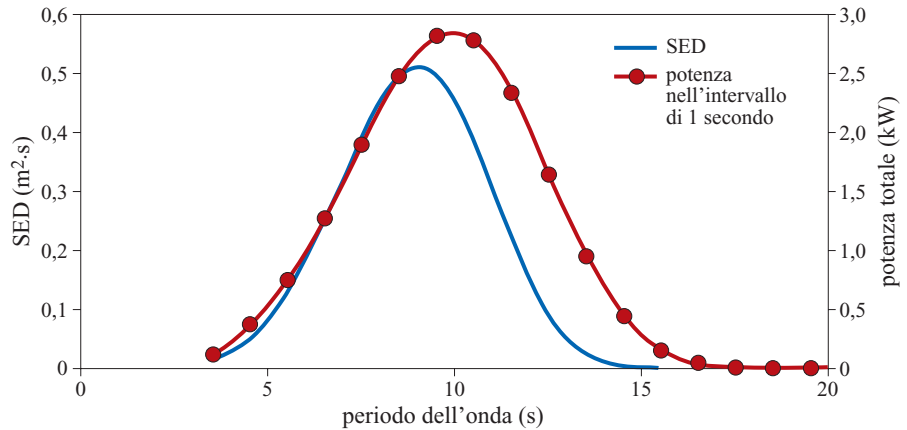
Il parametro di curtosi γ può variare tra 1 e 7, ma tipicamente vale 3,3. Per il fattore di forma τ si assume il valore 0,07 per $\omega\leqslant 5{,}24/T_z$ e 0,09 per $\omega>5{,}24/T_z$. Il parametro α vale $0{,}076X_0^{-0{,}22}$, dove X_0 è il fetch adimensionale, definito come $X_0=gX/U_w^2$, X è il fetch in metri e U_w è la velocità prevalente del vento durante la formazione delle onde.

In mancanza di dati specifici sul sito in esame, i progettisti assumono in genere che il moto ondoso in una posizione specifica possa rappresentarsi come una serie di spettri P-M o di spettri Bretschneider. Ciò implica l'ipotesi di un mare completamente formato, il che è ragionevole, visto che i progettisti vorranno normalmente posizionare i loro dispositivi in punti esposti, con la massima energia incidente. La **fig. 14** mostra un esempio di SED di uno spettro Bretschneider con $T_c=9$ s e $H_s=2$ m; la figura mostra anche la potenza in kW per metro di fronte d'onda, calcolata in funzione del periodo (per secondo di banda, e centrata su multipli interi del secondo). Questi valori assommano a 18,0 kW/m, che è la potenza totale disponibile. Si noti che, a causa dell'aumento della velocità di gruppo con il periodo, il picco della curva di potenza si trova in corrispondenza di un periodo maggiore rispetto al picco della curva SED.

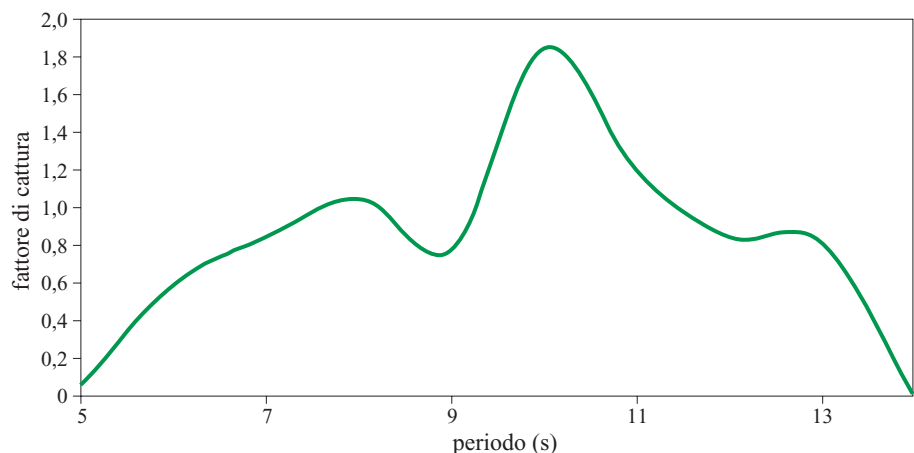
Per massimizzare le prestazioni di un dispositivo che sfrutti l'energia delle onde, bisogna ottimizzare la risposta del collettore di energia in funzione del periodo dell'onda, rispetto alla distribuzione dell'energia disponibile, in funzione del periodo, in mare.

tab. 3. Valori delle costanti che compaiono nel modello a due parametri

Modello	A	ω_z	ω_z/ω_0	$\omega_z/\bar{\omega}$	ω_z/ω_s
Pierson-Moskowitz (P-M)	1,25	ω_0	1,0	0,772	0,710
Bretschneider	0,675	ω_s	1,167	0,90	0,829
ISSC	0,4427	$\bar{\omega}$	1,296	1,0	0,921
ITTC	1,25	ω_0	1,0	0,772	0,710

fig. 14. Esempio di SED di uno spettro Bretschneider con T_c=9 s, H_s=2 m di profondità dell'acqua.

In genere, nello sviluppo di un collettore di energia generata dalle onde, si valuta in prima battuta il potenziale probabile del dispositivo, stimando la sua efficienza di cattura in funzione della frequenza. Ciò si può ottenere sia mediante test in vasca con onde regolari, sia applicando modelli matematici; in quest'ultimo caso, nei primi stadi di sviluppo, si tratta spesso di modelli basati sulla teoria lineare. I progettisti sono spesso interessati alla 'efficienza' del dispositivo per la cattura di energia e alla successiva conversione dell'energia catturata dalle onde in energia elettrica. Per questo motivo, la grandezza scelta per misurare l'efficienza di cattura viene definita in modo da risultare adimensionale. Per esempio, nel caso dei dispositivi OWC, si può definire un fattore di cattura *CF* come $CF=W/P_i d$, in cui W è l'energia catturata dal collettore, P_i è la potenza incidente in kW/m e d è una dimensione rappresentativa del dispositivo. Per quest'ultima, nel caso di un dispositivo OWC, si prende la larghezza dell'apertura del collettore. Nella **fig. 15** è mostrato un esempio di fattori di cattura misurati in condizioni di test con onde regolari, utilizzando un dispositivo installato su una scogliera. Come si vede, l'efficienza di cattura è scadente sia per periodi corti sia lunghi, ma per un periodo intorno a 10 s il fattore di cattura diventa molto maggiore di uno, il che significa che il dispositivo sta raccogliendo energia da un fronte d'onda più ampio del collettore stesso. In queste condizioni, in effetti, il dispositivo si sta comportando come un focalizzatore dell'energia delle onde, in grado di prelevare energia. Chiaramente, se il collettore fosse di dimensioni infinite questo non potrebbe succedere, poiché non ci sarebbe da dove ricavare energia extra, ma al diminuire della dimensione del collettore diventa sempre più facile ottenere fattori di cattura maggiori di 1 (e un'efficienza apparente maggiore del 100%). La capacità, da parte di dispositivi sempre più piccoli, di catturare energia da fronti d'onda più grandi della loro dimensione è stata definita come 'effetto di assorbitore puntiforme'. D.V. Evans (1980) ha dimostrato che l'entità di questo effetto è limitata al minore tra i valori $\lambda/2\pi d$ e 2, in cui λ è la lunghezza d'onda dell'onda incidente e d la larghezza del dispositivo.

Si noti che, siccome il fattore di cattura è definito rispetto a una lunghezza rappresentativa arbitraria, la sua interpretazione come efficienza di collettore è, nel migliore dei casi, fuorviante. Anche se il fattore di cattura adimensionale è un parametro molto utile per confrontare dispositivi simili, esso non ha alcuna relazione

fig. 15. Fattori di cattura per un impianto OWC a riva da 10 m.

certa con le dimensioni di un collettore generico o, ancor più importante, con i costi associati alla produzione di energia dalle onde. Non c'è quindi alcuna relazione tra il fattore di cattura, o l'efficienza apparente, in quanto tali, e l'efficacia assoluta di un collettore specifico. Può succedere per esempio che un collettore di basso costo e bassa efficienza produca energia in modo economicamente più conveniente di un dispositivo ad alta efficienza e alti costi.

Se sono noti il fattore di cattura del collettore in funzione del periodo dell'onda e l'energia d'onda disponibile in ogni banda di periodo, si può calcolare la cattura assoluta di energia da ogni spettro: $W=CFP_i$. Un singolo spettro fornirà però solo la distribuzione di energia per un breve intervallo di tempo, ed è improbabile che questa possa essere rappresentativa delle prestazioni medie annuali, la cui stima richiederebbe la determinazione della distribuzione di potenza in funzione del periodo per l'intero anno e l'applicazione dei fattori di cattura del dispositivo a quei dati. I dati annuali (e stagionali) sul moto ondoso sono in genere disponibili come grafici di dispersione, in cui si registra la frazione di volte in cui si presenta ogni coppia di valori per l'altezza dell'onda e il suo periodo.

6.3.5 Impatto ambientale dei dispositivi per la produzione di energia da onde e da maree

Anche se i cambiamenti climatici e la necessità di produrre energia pulita e verde hanno fornito una spinta fondamentale per lo sviluppo di impianti per la produzione di energia da onde e da maree, bisogna considerare l'impatto ambientale locale di questi impianti. Questo riguarda i cambiamenti fisici e socio-ambientali che possono prodursi in prossimità di impianti in acque costiere o oceaniche, e vi sono diversi fattori di cui tenere conto: *a*) rotte navali e mercantili; *b*) sicurezza delle navi; *c*) movimenti in mare di natura militare; *d*) sicurezza dei rifornimenti; *e*) mutamenti nel moto ondoso e nella mobilità dei sedimenti; *f*) posizionamento dei cavi di collegamento alla rete elettrica; *g*) pesca. Questi elementi devono esser considerati sia su scala locale sia su scala globale; una programmazione specifica per l'individuazione di aree di 'non sviluppo' dovrà essere affrontata da tutti i Paesi che desiderino avvalersi delle tecnologie per lo sfruttamento delle onde e delle maree.

La pianificazione dev'essere inoltre 'tridimensionale' (i principali fruitori dell'area sono i militari, con i loro sottomarini). I militari hanno esigenze particolari di accesso e dislocamento e siti designati per i test; hanno anche il problema di specificare aree 'vietate' in relazione alle informazioni che intendono rendere di dominio pubblico. C'è poi il problema importante dei pezzi di artiglieria inesplosi eliminati in passato (UXO, UneXploded Ordinance): dovranno essere identificati con precisione tutti i siti di smaltimento in modo da garantire lo sviluppo dei progetti in sicurezza; mentre lo sfruttamento delle onde e delle maree per la generazione di energia è ancora in uno stadio iniziale di sviluppo, c'è poca esperienza specifica sull'impatto ambientale connesso. La conoscenza acquisita dalla valutazione dell'effettivo impatto ambientale dei primi progetti sarà utile per pianificare con successo sviluppi più ambiziosi nel futuro.

Bisogna anche considerare i rischi per la navigazione. L'impatto in questo caso dipende dal tipo di installazione; molti impianti dovranno essere tenuti lontano dalle principali rotte commerciali, mentre altri funzioneranno sul fondale, e non influiranno sulle rotte. Sarà necessario anche considerare la necessità di boe di segnalazione, segnali visivi e acustici e forse di sirene da nebbia.

Per quanto riguarda altri progetti che implicano installazioni superficiali, occorrerà considerare anche altri problemi, legati al ciclo vitale degli impianti marini per la generazione di energia rinnovabile. Per esempio, durante le fasi di costruzione e di dismissione degli impianti, gli effetti prodotti sui fondali saranno importanti, mentre durante la fase operativa i rumori dei macchinari, compresi i turbogeneratori, potrebbero essere un problema.

Alcune delle caratteristiche dei dispositivi che sfruttano le onde e le maree sono condivise con molte altre tecnologie, mentre altre sono specifiche. Nella prima categoria possiamo considerare i cavi sottomarini, i cavi aerei di trasmissione, le fondazioni e gli ancoraggi, che sono comuni a molte altre tecnologie. I cavi sottomarini possono avere interazioni elettromagnetiche con i pesci, specialmente gli Elasmobranchi (squali e razze). Il sotterramento profondo dei cavi può ridurre il problema, ma aumenta i costi e provoca la distruzione dei fondali durante le operazioni di scavo. Nel corso delle fasi di costruzione, manutenzione e rimozione si ha anche un disturbo dei sedimenti sui fondali.

Molte aree adatte all'installazione di impianti per lo sfruttamento delle onde e delle maree sono lontane dai siti di utilizzazione, per cui sorge l'esigenza di linee di trasmissione sulla terraferma, che modificano il paesaggio e hanno un impatto visivo. Questo è un problema che si pone anche con altre tecnologie rinnovabili, in particolare la generazione eolica a terra. Nei Paesi con densità di popolazione elevate questo impatto è diventato un potenziale ostacolo allo sviluppo di alcune fonti rinnovabili di energia.

Il dislocamento di strutture, fondazioni e impianti nel flusso delle correnti può influire sulla velocità del flusso stesso, a livello sia locale sia globale. Erosione o deposito di sedimenti possono tanto incrementare quanto ridurre i flussi locali e globali, con conseguente

ulteriore impatto. Le abitudini alimentari e riproduttive della fauna e della flora possono subire l'influenza di questi cambiamenti.

Lo sviluppo di impianti per lo sfruttamento delle onde e delle maree deve anche prendere in considerazione l'impatto sui mammiferi e sugli uccelli marini. Un possibile impatto riguarda le rotte di migrazione; per esempio, le balene grigie dovrebbero aggirare gli impianti, se questi fossero situati sul loro percorso costiero. I Pinnipedi (foche e leoni marini) potrebbero tentare di issarsi sui convertitori galleggianti con il bordo libero basso, e questa abitudine potrebbe avere un impatto negativo sulle comunità locali di pescatori. In alcuni casi, il possibile spostamento indotto dei luoghi di riproduzione degli uccelli marini rappresenta un problema da considerare.

Gli impianti a sbarramento di marea modificano l'idrodinamica degli estuari, con una possibile riduzione del regime di marea e una diversa distribuzione degli effetti di erosione e sedimentazione. La conseguente perdita di habitat costieri e i cambiamenti indotti negli habitat marini, a causa dello sviluppo di condizioni di acque dolci o salmastre e dell'incremento nell'accumulo di nutrienti, possono anche costituire una barriera per i pesci migratori, a meno di non introdurre dei passaggi adatti.

Le turbine rotanti degli impianti a corrente di marea possono potenzialmente ferire mammiferi marini e pesci, anche se con impianti di grandi dimensioni il rischio è minimo a causa della velocità di rotazione ridotta delle turbine.

Gli impianti costieri, o le stazioni ausiliarie per gli impianti in alto mare, possono avere un impatto visivo e paesaggistico che dev'essere considerato. L'impatto degli impianti in alto mare o costieri dipende dalla distanza dalla costa e dall'altezza delle strutture sul livello del mare. Un altro aspetto di cui tenere conto è l'inquinamento da rottami, se un dispositivo si rompe, o dalla perdita di fluidi idraulici.

Nel caso di installazioni di grandi dimensioni, si devono considerare gli effetti sui regimi di moto ondoso e ogni altro effetto sugli habitat costieri e sul trasporto di sedimenti a riva. Finora l'impatto dell'estrazione di energia dagli oceani non è stato molto studiato, e rimane aperto il dubbio sulla soglia oltre la quale la produzione di energia comporterà conseguenze rilevanti, come la modificazione del flusso litorale.

L'accesso alla pesca è un problema importante da considerare, ma lo sviluppo di impianti per lo sfruttamento delle onde e delle maree potrebbe anche comportare la creazione di zone di divieto di pesca, cioè zone all'interno delle aree di sviluppo degli impianti nelle quali sia proibito l'ingresso alle imbarcazioni da pesca.

Un vantaggio di tali restrizioni, d'altra parte, potrebbe consistere nella creazione di un habitat ideale per la riproduzione e la crescita di specie marine in aree protette dallo sfruttamento. La creazione di scogliere artificiali potrebbe favorire la crescita di molluschi e crostacei e comportare l'ulteriore vantaggio di proteggere la costa in modo naturale.

Gli aspetti ambientali devono essere gestiti a livello globale, locale e sulla base dei casi specifici, e bisogna tenere in debita considerazione la fauna e la flora, gli aspetti socioeconomici e altri importanti soggetti coinvolti. A compensare questi impatti ambientali citiamo i benefici ambientali: *a*) riduzione dei cambiamenti climatici; *b*) tutela della pesca; *c*) carburante più pulito; *d*) sicurezza della fornitura energetica; *e*) sostituzione del combustibile fossile. A livello locale, ogni impianto richiederà una valutazione di impatto ambientale; bisognerà studiare l'impatto della costruzione, le caratteristiche operative dei dispositivi e l'impatto operativo e adottare misure appropriate di riduzione del rischio.

6.3.6 Prospettive globali per l'industria energetica

Le risorse rinnovabili marine possono costituire una fonte rilevante d'energia e possono avere un impatto significativo sulle modalità di generazione, di trasporto e di utilizzazione dell'energia. Il potenziale connesso e le metodologie di sfruttamento non sono stati però ancora sviluppati pienamente.

L'ambito di forze descritto nella **fig. 16** mostra come vi siano forze di spinta e forze di resistenza rispetto al progresso dello sfruttamento energetico del mare. Per assicurare il successo industriale, le forze di spinta devono rafforzarsi e quelle di resistenza devono essere eliminate, attenuate, o soddisfatte. Con l'aumento della popolazione mondiale e le crescenti esigenze *pro capite* di energia, la richiesta di elettricità è più alta che mai. Nell'*International energy outlook 2004* (EIA, 2004) viene formulata la seguente previsione: «Ci si aspetta che tra il 2001 e il 2025 il consumo mondiale totale di energia sul mercato si espanda del 54%».

Diventa sempre più difficile ottenere l'approvazione dei progetti per impianti di produzione d'energia sulla terraferma. Con la crescente pressione sulle preziose risorse del territorio, è naturale che l'umanità debba volgersi all'energia rinnovabile degli oceani per una parte dell'approvvigionamento energetico. A mano a mano che i combustibili fossili diventano una risorsa sempre più scarsa e preziosa, i combustibili rinnovabili emergenti, come le fonti rinnovabili d'energia marina e l'idrogeno, giocheranno un ruolo sempre più importante nel bilancio energetico globale. L'idrogeno è un combustibile immagazzinabile, che è nel contempo sostenibile e di uso flessibile. La tecnologia delle celle a combustibile sta progredendo velocemente e la prospettiva di una 'economia dell'idrogeno' si sta avvicinando. I

cambiamenti climatici
scorte di combustibili fossili in diminuzione
sicurezza dell’approvvigionamento
carburanti più puliti
nuova domanda di energia
gruppi di pressione a favore di fonti verdi di energia
nuovi sviluppi socioeconomici

disponibilità degli sviluppi tecnologici
costo dell’energia da fonti non rinnovabili, per esempio combustibili fossili
maggiore consapevolezza delle scelte pubbliche
pianificazione e consultazione, legislazione, gruppi di interesse
mancanza di interesse (non è un problema mio)
sfasamento tra priorità nazionali e internazionali
carenza di fondi e investimenti
agenzie di protezione ambientale
gruppi di pressione a favore di fonti diverse di energia, per esempio nucleare

totale delle forze di spinta
totale delle forze di resistenza

motori di trasformazione
forze di resistenza/blocco

fig. 16. Diagramma delle forze che agiscono sulla trasformazione.

problemi di sostenibilità e di impatto ambientale associati ai metodi tradizionali di produzione di energia implicano che se la rivoluzione dell’idrogeno avrà davvero luogo si dovrà basare sull’uso di elettricità ‘verde’. Di conseguenza, non solo il futuro sembra richiedere che l’industria dell’energia rinnovabile marina si sviluppi al fine di produrre energia per l’attuale consumo di elettricità, ma anche che fornisca un considerevole aumento di energia per produrre l’idrogeno da utilizzarsi per i trasporti e il riscaldamento.

La produzione di acqua pulita rappresenta un altro importante uso potenziale dell’energia rinnovabile marina. A mano a mano che scompaiono rapidamente le possibilità di sviluppare nuove fonti di approvvigionamento d’acqua, una sempre maggiore quantità d’acqua viene prodotta per desalinizzazione. Perciò, se da un lato i progetti attuali di produzione di energia rinnovabile dal mare sono focalizzati sulla generazione di elettricità per il rifornimento della rete elettrica, è anche possibile che in futuro la produzione d’acqua desalinizzata per mitigare la scarsità d’acqua costituirà una spinta importante per lo sviluppo di progetti che sfruttano le onde e le maree. Con l’aumentare del numero e della dimensione di questi progetti, i progressi tecnologici e le economie di scala connessi comporteranno una diminuzione dei costi di produzione di energia da queste fonti. Il corrispondente percorso di sviluppo industriale potrebbe probabilmente essere il seguente.

2000-2010: gli anni delle tecnologie. Nuove proposte tecnologiche emergeranno dalle istituzioni di ricerca. Alcune di queste idee saranno adottate da società che si occupano di sviluppo tecnologico, che le porteranno avanti e costruiranno prototipi completi per impianti di potenza. Alcune tecnologie emergenti cominceranno a essere operative in ‘parchi energetici’ marini su scala ridotta.

2010-2015: l’era dell’inizio. Emergeranno alcune tecnologie selezionate, che risulteranno interessanti sia dal punto di vista ambientale sia da quello economico, e si svilupperanno i primi impianti di potenza in scala commerciale.

2015-2020: la fase della crescita. La fiducia successivamente maturata per il successo della fase precedente comporterà una crescita significativa dei nuovi impianti di produzione di energia dal mare. L’approvvigionamento di energia dal mare sarà considerato un elemento importante nella dotazione energetica a livello mondiale.

Le fonti rinnovabili d’energia marina posseggono la capacità potenziale di fornire quantità immense d’energia. I progetti attuali stanno dimostrando la fattibilità e aprendo la strada a sviluppi importanti nel futuro. Potrebbero essere necessari da 10 a 15 anni per raggiungere uno stadio di sviluppo tale da qualificare le fonti energetiche marine come fonti energetiche privilegiate. Queste fonti d’energia potranno potenzialmente rappresentare la centrale elettrica dell’economia dell’idrogeno, per lo sviluppo della quale potrebbero occorrere 30 o 40 anni e che costituirà la base per un futuro pulito, rinnovabile e sostenibile per le generazioni che verranno.

Bibliografia citata

Chakrabarti S.K. (1988) *Hydrodynamics of offshore structures*, Southtampton, Wit Press.

Clément A. *et al.* (2002) *Wave energy in Europe: current status and perspectives*, «Renewable and Sustainable Energy Reviews», 6, 405-431.

Davies P.G. *et al.* (1985) *Wave energy. The Department of Energy's R&D Programme 1974-1983*, UK Department of Energy-Energy Technology Support Unit.

EIA (US Energy Information Administration) (2004) *International energy outlook 2004*, Washington (D.C.), EIA.

European Wave Energy symposium: proceedings of an international symposium held in Edinburgh, Scotland, 21-24 July 1993 (1994), East Kilbride (UK), NEL-Renewable Energy.

Evans D.V. (1980) *Some analytic results for two and three dimensional wave-energy absorbers*, in: *Power from sea wave: based on the proceedings of a conference on power from sea waves, oganized by the Institute of mathematics and its applications, and held at the University of Edinburgh from June 26-28 1979*, London, Academic Press, 213-249.

Folley M. *et al.* (2002) *Performance investigations of the LIMPET counter-rotating wells turbine*, in: *Proceedings of the 2nd Marine Renewable Energy conference*, Newcastle, 11-12 September.

Hasselmann K. *et al.* (1973) *Measurement of wind-wave growth and swell decay during the Joint North Sea Wave Project (JONSWAP)*, Hamburgh, Deutsche Hydrographische Feitschrift, 8-95.

Heath T. *et al.* (2000) *The design, construction and operation of the LIMPET energy converter (Islay, Scotland)*, in: *Proceedings of the 4th European Wave Energy conference*, Aalborg (Denmark), 4-6 December.

Lagstroem G. (1999) *SeaPower International. Floating Wave Power Vessel, FWPV*, in: *Wave power. Moving towards commercial liability. Proceedings of the IMECHE seminar*, London.

Thorpe T.W. (1998) *An overview of wave energy technologies*, Report produced for the UK Office of Science and Technology, AEA Technology Report AEAT-3615.

Thorpe T.W. (1999) *A brief review of wave energy*, Report produced for the UK Department of Trade and Industry, AEA Technology Report ETSU-R-120.

UK Office of Science and Technology (1999) *Energies from the sea. Towards 2020: a marine foresight panel report*, Report 99/501.

Vriesema B. (1995) *The Archimedes wave swing: a new way of utilising wave energy*, ECN Energie Efficiency Report ECN-I-95-030.

Whittaker T.J.T., Stewart T.P. (1994) *An experimental study of nearshore and shoreline oscillating water columns with harbours*, in: *European Wave Energy symposium: proceedings of an international symposium held in Edinburgh, Scotland, 21-24 July 1993*, East Kilbride (UK), NEL-Renewable Energy, 151-156.

Whittaker T.J.T. *et al.* (1997) *The Islay wave power project: an engineering perspective*, in: «Proceedings of the Institution of Civil Engineers. Water Maritime and Energy», 124, 189-201.

Yemm R. (2003) *Pelamis WEC. Intermediate Scale Demonstration*, UK DTI New and Renewable Energy Programme, Report V/06/00188/00/00.

6.4

Energia geotermica

6.4.1 Introduzione

L'energia geotermica è il calore contenuto nell'interno della Terra ed è all'origine di molti fenomeni geologici. Tuttavia, l'espressione energia geotermica è generalmente impiegata per indicare quella frazione del calore terrestre che può, o potrebbe, essere estratto dal sottosuolo e sfruttato dall'uomo. Le risorse geotermiche costituiscono una importante forma di energia rinnovabile e sostenibile, diffusa e utilizzata in molte regioni del mondo (Dickson e Fanelli, 2003).

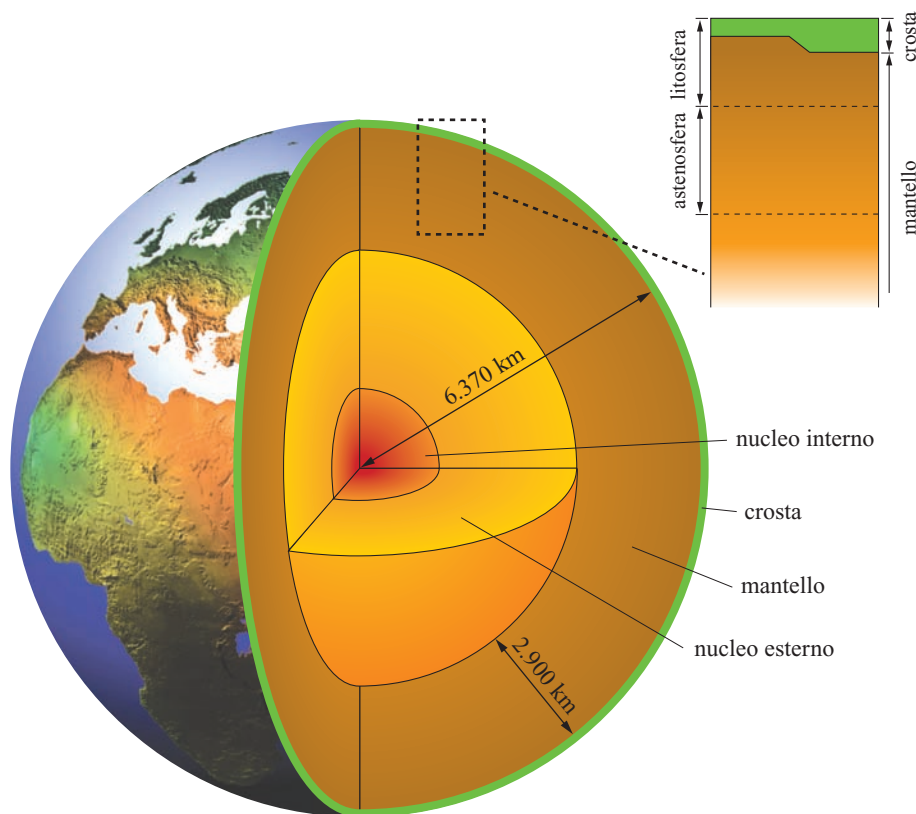
I vulcani, i geyser, le sorgenti termali, le fumarole e altri fenomeni superficiali di questo genere hanno certamente fatto dedurre agli uomini dei millenni passati che alcune parti dell'interno della Terra sono calde. Soltanto tra il 16° e il 17° secolo, tuttavia, quando furono scavate le prime miniere, profonde qualche centinaio di metri, ci si rese conto che la temperatura del sottosuolo aumenta con la profondità.

Le prime misurazioni con termometri sono state fatte probabilmente nel 1740 da M. De Gensanne in una miniera vicino a Belfort, in Francia (de Buffon, 1778). A partire dal 1870 il regime termico della Terra è stato studiato con metodi scientifici moderni, ma soltanto nel 20° secolo, dopo la scoperta del ruolo svolto dal calore radiogenico, è stato possibile comprendere pienamente fenomeni come il bilancio termico della Terra e ricostruire la storia termica del pianeta. Tutti i moderni modelli termici della Terra, infatti, devono tenere conto dell'energia prodotta in continuazione dal decadimento degli isotopi radioattivi a lunga vita dell'uranio (^{238}U, ^{235}U), del torio (^{232}Th) e del potassio (^{40}K) presenti nell'interno del globo terrestre (Lubimova, 1969). A quella radiogenica si aggiungono, in proporzioni non esattamente definite, altre fonti di energia, come il calore originale del pianeta, l'energia gravitazionale e la dissipazione dell'energia cinetica delle maree. Teorie e modelli termici realistici, tuttavia, non sono stati disponibili sino agli anni Ottanta del 20° secolo, quando è stato dimostrato che non c'è equilibrio tra l'energia prodotta dal decadimento degli isotopi radioattivi presenti nell'interno della Terra e il calore disperso dalla sua superficie verso lo spazio, e che il pianeta si sta lentamente raffreddando.

Un bilancio termico dovuto a Frank D. Stacey e David E. Loper, nel quale il flusso di calore totale dalla superficie terrestre è valutato $42 \cdot 10^{12}$ W (conduzione, convezione e radiazione), quantifica il flusso di calore dal mantello, che costituisce l'82% del volume totale della Terra (**fig. 1**), in $10{,}3 \cdot 10^{12}$ W (Stacey e Loper, 1988). Calcoli più recenti, basati su un numero maggiore di dati, hanno permesso di attribuire al flusso di calore superficiale un valore del 6% più alto rispetto a quello cui fanno riferimento Stacey e Loper. Il raffreddamento del mantello è, di conseguenza, leggermente maggiore di quello valutato da questi ultimi. Il raffreddamento del pianeta è, comunque, molto lento. La temperatura del mantello, che alla sua base è di circa 4.000 °C, è diminuita, al più, di 300-350 °C in tre miliardi di anni. È stato stimato che l'energia termica totale contenuta nella Terra, assumendo una temperatura superficiale media di 15 °C, sia dell'ordine di $12{,}6 \cdot 10^{24}$ MJ e che quella contenuta nella crosta sia dell'ordine di $5{,}4 \cdot 10^{21}$ MJ (Armstead, 1983). L'energia termica della Terra è quindi enorme, ma soltanto una parte di essa può essere sfruttata. Sino a oggi, l'utilizzazione di questa energia è stata limitata a quelle aree nelle quali le condizioni geologiche permettono a un vettore (acqua in fase liquida o vapore) di trasportare l'energia termica dalle formazioni calde profonde alla superficie o vicino a essa, dando origine alle risorse geotermiche.

Breve storia della geotermia

L'utilizzazione del calore della Terra per scopi semplici, come la cottura del cibo, si perde nel passato. Nel Neolitico le acque calde naturali erano certamente usate per scopi curativi e magici. In periodo etrusco gli usi

fig. 1. Schema della struttura interna della Terra: crosta, mantello e nucleo. A destra in alto, un dettaglio della crosta e della parte superiore del mantello.

balneologici erano già ampiamente diffusi, come dimostrano numerose testimonianze archeologiche. Successivamente, nell'area di espansione della civiltà romana, i fluidi geotermici sono stati usati, oltre che in balneologia, per il riscaldamento di edifici termali e di abitazioni dal 1° secolo a.C. sino alla decadenza dell'Impero. Esempi di utilizzazione del calore geotermico sono presenti anche nei secoli seguenti, in Italia e in vari paesi del mondo, sino alla Cina, ma in forma molto ridotta e con semplici tipologie. Si deve attendere il 19° secolo perché prenda avvio un vero e proprio sfruttamento dell'energia geotermica su scala industriale (Ciardi e Cataldi, 2005).

In Italia, nei primi anni dell'Ottocento, nell'area che poi ha preso il nome di Larderello (Toscana), era stata avviata una piccola industria chimica per estrarre l'acido borico dalle acque calde che sgorgavano naturalmente dal suolo o erano estratte da pozzi poco profondi (Nasini, 1930). L'acido borico era ottenuto facendo evaporare in bollitori metallici le acque calde ricche di boro, usando, come combustibile, il legname ricavato dai boschi vicini. Nel 1827 Francesco Larderel, che nel 1818 aveva assunto la direzione dell'industria, ideò un sistema per sfruttare il calore degli stessi fluidi borici nel processo di estrazione invece di bruciare il legname dei boschi, che si andavano esaurendo rapidamente.

Nello stesso periodo si cominciò anche a utilizzare l'energia meccanica del vapore naturale, che venne usato per sollevare l'acqua in semplici sistemi a *gas lift* e, in seguito, per il funzionamento di pompe e argani impiegati nelle operazioni di perforazione o nell'industria dell'acido borico. L'industria chimica di Larderello detenne, tra il 1850 e il 1875, il monopolio della produzione dell'acido borico in Europa. Nella medesima area, tra il 1910 e il 1940, ebbe inizio, ampliandosi progressivamente, l'utilizzazione del vapore geotermico a bassa pressione per il riscaldamento di edifici residenziali e industriali e di serre. Contemporaneamente, anche in altri paesi si sviluppava l'uso industriale dell'energia geotermica: nel 1892 a Boise (Idaho, Stati Uniti) era inaugurato il primo sistema di riscaldamento urbano; nel 1928 l'Islanda, un altro paese all'avanguardia in Europa nell'utilizzazione di questa fonte energetica, cominciò a sfruttare i fluidi geotermici, soprattutto acqua calda, per il riscaldamento di edifici.

Il primo tentativo di produrre elettricità dall'energia geotermica fu realizzato a Larderello il 4 luglio 1904, quando Piero Ginori Conti, subentrato alla famiglia Larderel nella proprietà dell'industria boracifera, avviò un motore, azionato dal vapore geotermico, collegato a una dinamo. La riuscita dell'esperimento segnò l'inizio di una importante forma di utilizzazione del calore terrestre, che si sarebbe diffusa in tutto il mondo.

La produzione di elettricità a Larderello fu un successo commerciale, oltre che della tecnica. Nel 1916 la potenza geotermoelettrica installata era già pari a 12.000

kW_e e nel 1942, prima delle distruzioni dovute agli eventi bellici, aveva raggiunto 127.650 kW_e. L'esempio italiano fu seguito da numerosi altri paesi. Nel 1919 fu perforato il primo pozzo geotermico in Giappone e, nel 1921, negli Stati Uniti. Nel 1958 un primo impianto geotermoelettrico entrò in esercizio in Nuova Zelanda, nel 1959 in Messico, nel 1960 negli Stati Uniti e negli anni seguenti in molti altri paesi.

Utilizzazione attuale dell'energia geotermica

Dopo la Seconda Guerra Mondiale, molti paesi furono attratti dall'energia geotermica, considerandola competitiva rispetto ad altre forme di energia. Le nazioni che utilizzano l'energia geotermica per la produzione di elettricità (energia geotermoelettrica) sono attualmente 24 e sono elencate nella **tab. 1**, che mostra la potenza geotermoelettrica installata nel mondo nel 2005 (8.934 MW_e) e, per confronto, nel 1995 (6.833 MW_e). Nei paesi in via di sviluppo la potenza geotermoelettrica installata nel 1995 era il 38% di quella mondiale, mentre nel 2005 è stata pari a circa il 48%. In questi paesi l'energia geotermica può svolgere un ruolo significativo nel bilancio energetico nazionale: nel 2002 l'elettricità prodotta da risorse geotermiche rappresentava il 27% dell'elettricità totale prodotta in El Salvador, il 22% nelle Filippine, il 15% in Costa Rica, l'11% in Kenya.

I paesi che sfruttano le risorse geotermiche per usi non elettrici (o usi diretti del calore geotermico) sono oggi oltre 70. La potenza installata nel mondo in questo tipo di impianti ammontava nel 2005 a 28.269 MW_t e l'energia utilizzata a 273.372 TJ/a. Gli usi non elettrici più diffusi nel mondo, come energia utilizzata, sono rappresentati per il 32% dalle pompe di calore, per il 30% dagli usi balneologici (inclusi balneoterapia e riscaldamento di piscine), per il 20% dal riscaldamento di ambienti (di cui il 77% è rappresentato dal riscaldamento urbano), per il 7,5% dal riscaldamento di serre e di suoli coltivabili, per il 4% da processi industriali a caldo, per il 4% dall'acquacoltura e per circa il 2,5% da numerose forme di utilizzazioni minori, come l'essiccamento di prodotti agricoli, la refrigerazione, il decongelamento di strade (Lund *et al.*, 2005).

tab. 1. Potenza geotermoelettrica (MW_e) installata nel mondo nel 1995 (Huttrer, 2001) e nel 2005 (Bertani, 2005, con modifiche)

	1995	2005
Australia	0,17	0,17
Austria	–	1,25
Cina	28,78	28
Costa Rica	55	162,5
El Salvador	105	151
Etiopia	–	7,3
Filippine	1.227	1.931
Francia (Guadalupa)	4,2	15
Germania	–	0,23
Giappone	413,705	535
Guatemala	–	33
Indonesia	309,75	797
Islanda	50	202
Italia	631,7	790,5
Kenya	45	129
Messico	753	953
Nicaragua	70	77,5
Nuova Zelanda	286	435
Papua-Nuova Guinea	–	6
Portogallo (Azzorre)	5	16
Russia	11	79
Stati Uniti	2.816,7	2.564
Thailandia	0,3	0,3
Turchia	20,4	20,4
Totale	6.832,705	8.934,15

6.4.2 Natura delle risorse geotermiche

La Terra come motore termico

Il gradiente geotermico fornisce la misura dell'aumento della temperatura con la profondità. Sino alle profondità raggiungibili con le moderne tecniche di perforazione, il gradiente geotermico medio è 2,5-3 °C/100 m. Di conseguenza, se la temperatura nei primi metri sotto la superficie (che corrisponde, con buona approssimazione, alla temperatura media annua dell'aria esterna) è 15 °C, si può prevedere che la temperatura sia 65-75 °C a 2.000 m di profondità, 90-105 °C a 3.000 m e via di seguito per alcune migliaia di metri. Vi sono, tuttavia, vaste regioni nelle quali il valore del gradiente geotermico si allontana sensibilmente da quello medio. Nei grandi bacini sedimentari geologicamente giovani il gradiente geotermico può essere inferiore a 1 °C/100 m, mentre può essere maggiore della media in aree di sollevamento recente. In certe aree geotermiche, il gradiente può raggiungere valori dieci volte superiori alla norma. La differenza di temperatura tra le zone profonde, più calde, e quelle

superficiali, più fredde, dà origine a un flusso di calore dall'interno verso l'esterno della Terra. Il flusso di calore terrestre medio è 65 mWm^{-2} nelle aree continentali e 101 mWm^{-2} nelle aree oceaniche, con una media ponderale globale pari a 87 mWm^{-2} (Pollack *et al.*, 1993). Questi valori sono basati su 24.774 misurazioni eseguite in 20.201 siti, che coprono circa il 62% della superficie terrestre. Il flusso di calore delle aree non coperte da misurazioni è stato stimato tenendo conto della distribuzione delle unità geologiche.

L'aumento della temperatura con la profondità, i vulcani, i geyser, le fumarole, le sorgenti calde sono manifestazioni tangibili e visibili del calore interno del pianeta; questa energia termica è all'origine di fenomeni meno percettibili e tuttavia di tale grandezza che la Terra è stata paragonata a un enorme motore termico. Tali fenomeni, che sono inquadrabili nella teoria della tettonica delle placche, che ha rivoluzionato le conoscenze geologiche del pianeta, risultano anche connessi con le risorse geotermiche.

La struttura della Terra consiste di una crosta, con spessore variabile da circa 20-65 km nelle aree continentali a 5-6 km in quelle oceaniche, di un mantello, spesso approssimativamente 2.900 km, e di un nucleo, che ha un raggio di circa 3.470 km (v. ancora fig. 1). Le proprietà fisiche e chimiche di crosta, mantello e nucleo sono variabili. L'involucro esterno del globo, che prende il nome di litosfera e si comporta come un corpo rigido, è formato dalla crosta e dalla parte più esterna del mantello e ha uno spessore che va da meno di 80 km nelle aree oceaniche a più di 200 km in quelle continentali. Sotto la litosfera si trova l'astenosfera, formata dalla parte superiore del mantello, che ha un comportamento meno rigido o più plastico. In altre parole, su scala geologica, ove i tempi si misurano in milioni di anni, l'astenosfera si comporta in modo simile a quello di un fluido molto viscoso.

Le differenze di temperatura tra le diverse parti dell'astenosfera danno luogo a moti convettivi che formano vere e proprie celle di convezione. Il loro lentissimo movimento è sostenuto dal calore prodotto dal decadimento degli isotopi radioattivi e da quello che proviene dalle parti profonde. Enormi volumi di materiale profondo, più caldo e meno denso dei materiali sovrastanti, risalgono verso la superficie, mentre il materiale più superficiale, più freddo e più denso, tende a scendere per riscaldarsi e risalire di nuovo.

Nelle zone dove è più sottile, e soprattutto nelle aree oceaniche, la litosfera è spinta verso l'alto e fratturata dal materiale parzialmente fuso, che risale dall'astenosfera in corrispondenza dei rami ascendenti delle celle convettive. È questo meccanismo che ha formato, e tuttora forma, le dorsali, che si estendono per oltre 60.000 km sotto gli oceani, emergendo in alcune zone (Islanda) e talvolta insinuandosi tra i continenti, come nel Mar Rosso. Una frazione relativamente piccola di materiale fuso emerge dalla cresta delle dorsali, solidifica e forma nuova crosta oceanica. La maggior parte del materiale che risale dall'astenosfera si divide in due rami, che scorrono in direzioni opposte sotto la litosfera. La continua formazione di nuova crosta e l'effetto di trascinamento dovuto ai flussi che scorrono in direzioni opposte fanno in modo che i fondali oceanici, posti sui due lati delle dorsali, si allontanino l'uno dall'altro. Di conseguenza, la superficie dei fondali oceanici (la litosfera oceanica) tenderebbe ad aumentare se non ci fosse una compensazione dovuta a una riduzione (o assorbimento) della litosfera, di pari entità, in altre parti del pianeta. In effetti, questo avviene nelle zone di subduzione, come quelle presenti lungo i margini dell'Oceano Pacifico, dove la litosfera si immerge sotto la litosfera adiacente e scende nelle zone profonde e molto calde, dove è assimilata dal mantello. Durante la discesa (Press e Siever, 1997), parte del materiale litosferico viene parzialmente fuso e può risalire alla superficie attraverso

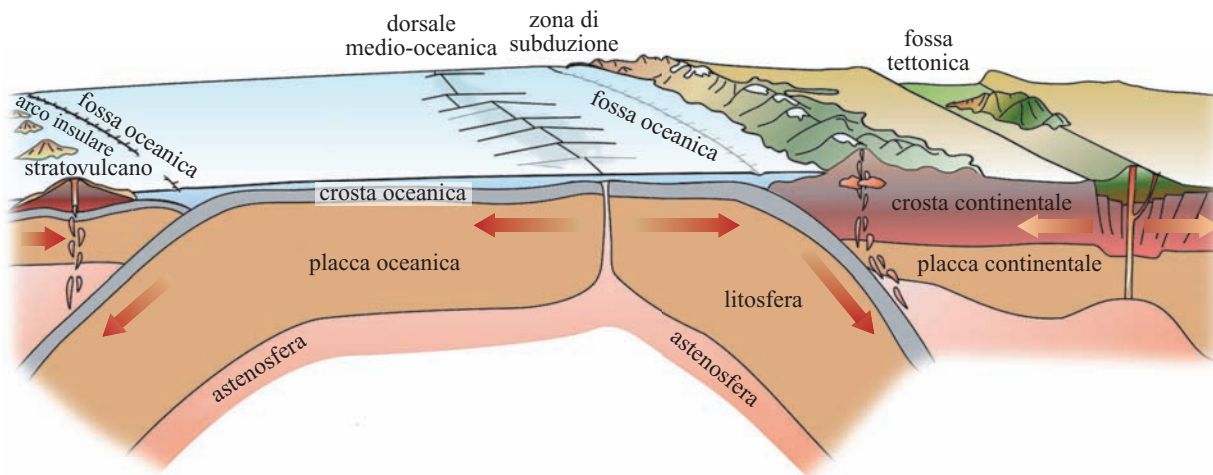



fig. 2. Sezione schematica, che mostra la dinamica della tettonica delle placche.

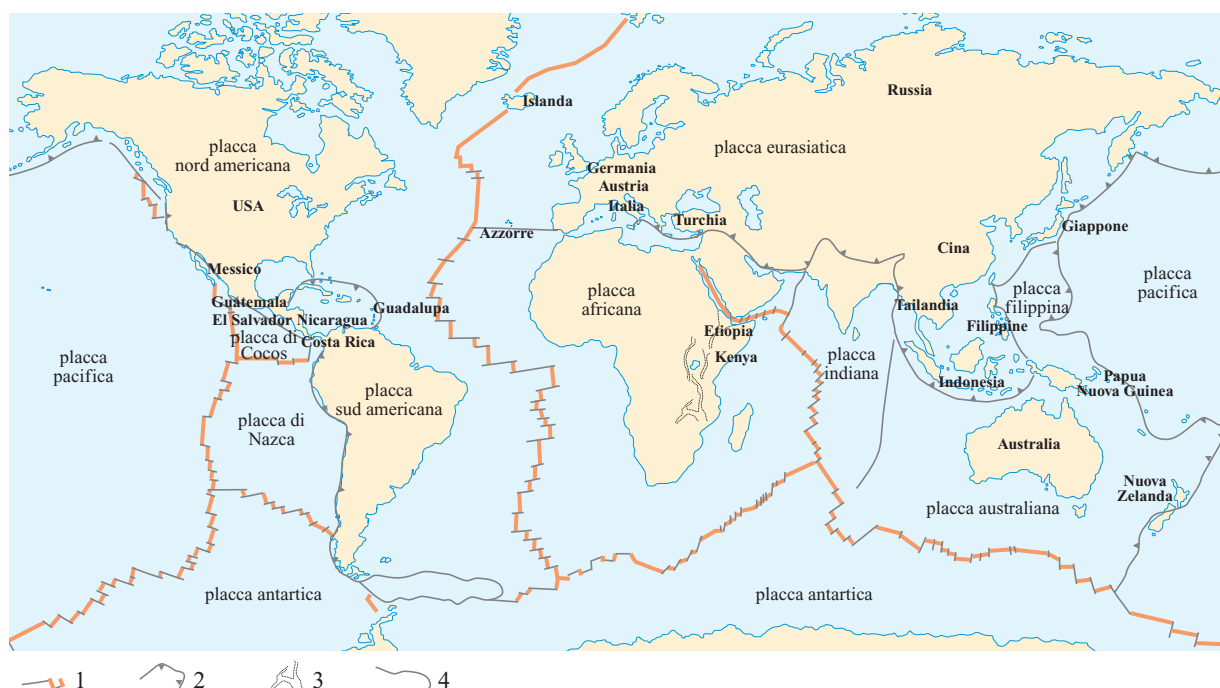



fig. 3. Placche tettoniche, dorsali, zone di subduzione, fratture crostali e paesi che producono energia elettrica di origine geotermica. 1, dorsali interrotte da fratture trasversali (faglie trasformi); 2, zone di subduzione, nelle quali la litosfera si immerge nell'astenosfera; 3, fosse tettoniche; 4, grandi fratture crostali.

fratture della litosfera (**fig. 2**), formando vulcani sui margini continentali (come nelle Ande) o negli archi di isole (come in Giappone e nelle Isole Aleutine).

Le dorsali, le faglie e le zone di subduzione rappresentano i limiti delle placche litosferiche, di cui sei di grandi dimensioni e numerose altre più piccole. I margini delle placche corrispondono a zone di fragilità e di intensa fratturazione della crosta, caratterizzate da un'elevata sismicità, dalla presenza di vulcani e, a causa della risalita di materiali fusi molto caldi verso la superficie, da un flusso di calore terrestre elevato. Esiste quindi una stretta relazione tra la tettonica delle placche e la distribuzione nel mondo delle risorse geotermiche (Sommaruga e Zan, 1995) soprattutto quelle ad alta temperatura, che sono generalmente ubicate in corrispondenza dei margini delle placche stesse (**figg. 3** e **4**).

Sistemi geotermici

Un sistema geotermico può essere definito schematicamente come un «sistema acqueo convettivo che, in uno spazio confinato della parte superiore della crosta terrestre, trasporta calore da una sorgente termica al luogo, generalmente la superficie libera, dove il calore stesso è assorbito (disperso o utilizzato)» (Hochstein, 1990). Esso è formato da tre elementi (**fig. 5**): la sorgente di calore, il serbatoio e il fluido, che è il mezzo che trasporta il calore. La sorgente di calore può essere una intrusione magmatica a temperatura molto alta (>600 °C), che si è posizionata a profondità relativamente piccola (5-10 km), oppure, come in alcuni sistemi a bassa temperatura, il normale calore della Terra. Il serbatoio è un complesso di rocce calde permeabili nel quale i fluidi possono circolare assorbendo calore; generalmente è ricoperto da rocce impermeabili e connesso a zone di ricarica superficiali, dalle quali le acque meteoriche possono infiltrarsi e reintegrare, totalmente o parzialmente, i fluidi perduti attraverso vie naturali (per esempio sorgenti o fumarole) o estratti mediante pozzi. Il fluido geotermico, nella maggior parte dei casi, è acqua meteorica in fase liquida o vapore, in funzione della sua temperatura e pressione. Questo fluido spesso trascina con sé sostanze chimiche e gas, come CO_2, H_2S e altri.

Le leggi che regolano la convezione dei fluidi sono alla base del meccanismo dei sistemi geotermici. La **fig. 6** descrive questo meccanismo, prendendo a esempio un sistema idrotermale a media temperatura. La convezione si attiva in seguito al riscaldamento e alla conseguente espansione termica del fluido in un campo gravitazionale; il flusso di calore alla base del sistema di circolazione è l'energia che alimenta e muove il sistema. Il fluido caldo e di minor densità tende a salire e a essere sostituito dal fluido più freddo e di densità maggiore, proveniente dai margini del sistema. La convezione, per sua natura, tende a far aumentare la temperatura delle parti

USA
Beowawe
Geysers
Brady
Steamboat
Dixie Valley
Casa Diablo
Soda Lake
Stillwater
Roosevelt
U S A
Coso
Salton Sea
Heber
East Mesa

AMERICA CENTRALE
Cerro Prieto
Las Tres Virgenes
MESSICO
Los Humeros
Los Azufres
GUATEMALA
Zunil
Amatitlan
Berlin
NICARAGUA
Ahuachapan
San Jacinto
EL SALVADOR
Momotombo
Miravalles
COSTA RICA

FILIPPINE INDONESIA
Mak-Ban
Tiwi
Bac-Man
FILIPPINE
Tongonan
Palinpinon
Mt. Apo
Lahendong
Sibayak
I N D O N E S I A
Kamojang
Salak
W. Windu
Dieng
Darajat

AFRICA ORIENTALE
ETIOPIA
Aluto-Langano
KENYA
Olkaria

ISLANDA
Krafla
ISLANDA
Nesjavellir
Svartsengi

NUOVA ZELANDA
Ngawha
Kawerau
Mokai
Wairakei
Ohaaki
Rotokawa
NUOVA ZELANDA

EUROPA MERIDIONALE.
Altheim
AUSTRIA
ITALIA
Larderello
Travale
Monte Amiata
TURCHIA
Kizildere

GIAPPONE
Mori
Sumikawa
Matsukawa
Kakkonda
Uenotai
Onikobe
Yanaizu
GIAPPONE
Otake
Takigami
Hatchobaru
Ogiri

fig. 4. Principali aree geotermiche, con indicati i campi che producono energia geotermoelettrica.

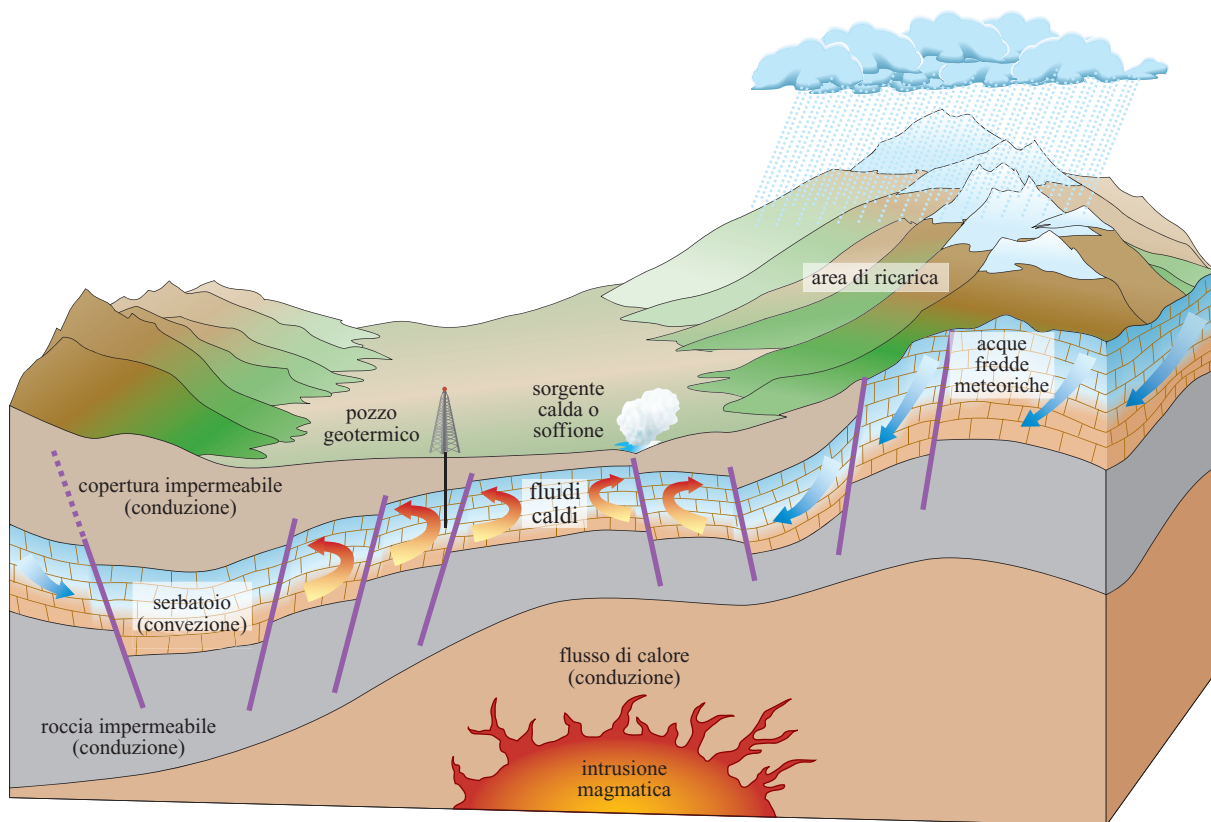



fig. 5. Rappresentazione schematica di un sistema geotermico.

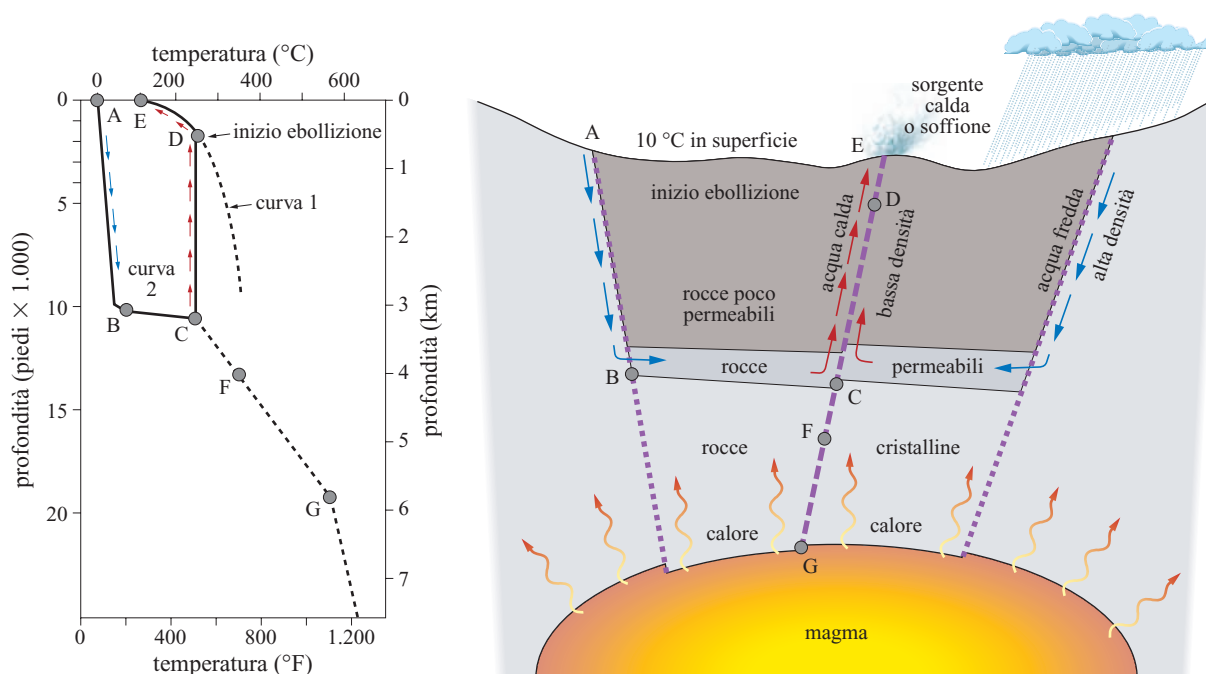



fig. 6. Modello di sistema geotermico. La curva 1 è la curva di ebollizione dell'acqua; la curva 2 mostra l'andamento della temperatura del fluido lungo il suo percorso dal punto di ingresso A a quello di uscita E (White, 1973).

alte del sistema, mentre la temperatura delle parti inferiori diminuisce (White, 1973).

La sorgente di calore è l'unico dei tre elementi di un sistema geotermico che deve essere naturale, gli altri due elementi possono essere artificiali. Per esempio, i fluidi scaricati da una centrale geotermoelettrica, dopo che ne è stata sfruttata l'energia termica, possono essere immessi di nuovo nel serbatoio da cui erano stati estratti, attraverso appositi pozzi di reiniezione. In questo modo l'alimentazione meteorica naturale del serbatoio è integrata dalla ricarica artificiale. Da diversi anni, inoltre, la reiniezione dei fluidi sfruttati è adottata per ridurre drasticamente l'impatto ambientale degli impianti geotermici. La ricarica artificiale può essere anche un mezzo per riattivare campi geotermici vecchi o esauriti; un esempio è offerto dal campo geotermico di The Geysers (California). In questo campo, uno dei più grandi del mondo, la produzione cominciò a diminuire rapidamente intorno alla fine degli anni Ottanta per scarsità di fluidi nel serbatoio, causata da un eccessivo sfruttamento. Per superare il grave inconveniente, è stato messo in opera un sistema di condotte di circa 60 km in grado di trasportare verso The Geysers 820 l/s di acqua per ricaricare il serbatoio. Questo progetto ha permesso di riattivare alcune centrali elettriche che erano state abbandonate a causa della scarsità di fluidi.

Nel Progetto Rocce Calde Secche (HDR, Hot Dry Rock Project), avviato a Los Alamos (Stati Uniti) nei primi anni Settanta, sia il fluido, sia il serbatoio sono artificiali. Attraverso un pozzo perforato appositamente, acqua ad alta pressione viene pompata in una formazione di roccia calda compatta, provocando la sua fratturazione idraulica. L'acqua penetra e circola nelle fratture prodotte artificialmente ed estrae l'energia termica dalle rocce all'intorno, che funzionano come un serbatoio naturale. Il serbatoio viene poi raggiunto da un secondo pozzo usato per estrarne l'acqua, che ha assorbito calore. Questo sistema, quindi, è formato da un pozzo usato per la fratturazione idraulica, attraverso il quale acqua fredda è iniettata nel serbatoio artificiale, e da un pozzo per l'estrazione dell'acqua calda (**fig. 7**). L'intero sistema, comprendente anche l'impianto di utilizzazione in superficie, forma un circuito chiuso, evitando ogni contatto tra il fluido e l'ambiente esterno (*Proceedings* […], 1987). Il progetto HDR di Los Alamos, sospeso dopo alcuni anni di esperimenti, ha aperto la strada ad altri progetti, che hanno ricevuto nuovo impulso in seguito al riconoscimento che molte rocce profonde posseggono un certo grado di fratturazione naturale e che le metodologie e le tecnologie applicate devono essere strettamente correlate alle condizioni geologiche locali. Progetti HDR sono stati sviluppati, con vicende alterne legate alla disponibilità di finanziamenti, in Australia, Francia, Germania, Giappone e Regno Unito e, in qualche caso, si avviano verso la fase operativa.

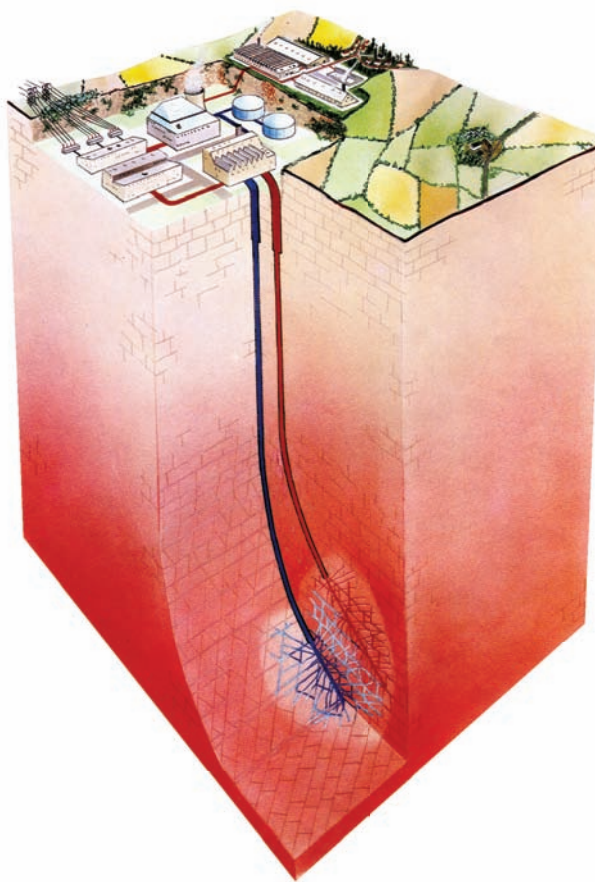



fig. 7. Rappresentazione schematica di un sistema geotermico artificiale (Progetto Rocce Calde Secche).

Classificazione delle risorse geotermiche

Il più comune criterio di classificazione delle risorse geotermiche si basa sull'entalpia dei fluidi che trasferiscono l'energia termica dalle rocce calde profonde alla superficie. L'entalpia, che è tanto più elevata quanto maggiore è la temperatura, è usata per esprimere il contenuto termico dei fluidi e dà un'idea approssimativa del loro valore. Le risorse sono classificate a bassa, media o alta entalpia (temperatura) secondo criteri che si basano sul contenuto di energia dei fluidi e sulle loro forme potenziali di utilizzazione. Risorse a bassa entalpia sono pertanto quelle con temperatura minore di 90 °C, limite inferiore per produrre elettricità con impianti a ciclo binario, risorse a media entalpia quelle con temperatura tra 90 e 150 °C e risorse ad alta entalpia quelle con temperatura superiore a 150 °C, limite inferiore per produrre elettricità con impianti convenzionali.

Frequentemente viene fatta una suddivisione tra sistemi geotermici ad acqua dominante e sistemi geotermici a vapore dominante o a vapore secco (White, 1973). Nei sistemi ad acqua dominante, l'acqua liquida è la fase continua, che controlla la pressione nel serbatoio; può

essere presente vapore, in forma di bolle. I sistemi ad acqua dominante, la cui temperatura può andare da meno di 125 a più di 225 °C, sono i più diffusi nel mondo. Essi possono produrre, in funzione della loro temperatura e pressione, acqua calda, una miscela di acqua e vapore, vapore umido e, in alcuni casi, vapore secco. Nei sistemi a vapore dominante di solito coesistono nel serbatoio acqua liquida e vapore, che è la fase continua e controlla la pressione. Sono sistemi ad alta temperatura e normalmente producono vapore secco o surriscaldato. I sistemi geotermici di questo tipo sono piuttosto rari; i più noti sono Larderello in Italia e The Geysers in California.

Un'altra suddivisione dei sistemi geotermici, in dinamici e statici, è basata sullo stato di equilibrio del serbatoio (Nicholson, 1993), che tiene conto della circolazione dei fluidi e dello scambio termico. Nei sistemi dinamici l'acqua ricarica in continuazione il serbatoio, si riscalda ed è poi scaricata in superficie o nel sottosuolo in formazioni rocciose permeabili. Il calore è trasmesso al sistema per conduzione e per effetto della circolazione dei fluidi e comprende sistemi ad alta ($T>150$ °C) e a medio-bassa temperatura ($T<150$ °C). Nei sistemi statici la ricarica del serbatoio è molto ridotta o nulla e lo scambio termico avviene soltanto per conduzione; essi comprendono i sistemi a bassa temperatura e quelli geopressurizzati. Questi ultimi possono formarsi nei grandi bacini sedimentari (per esempio, il Golfo del Messico) a profondità di 3-7 km. I serbatoi geopressurizati sono formati da rocce sedimentarie permeabili, inglobate entro strati impermeabili a bassa conducibilità. Essi contengono acqua calda pressurizzata, che è rimasta intrappolata al momento della deposizione dei sedimenti, la cui pressione è vicina a quella litostatica, superando largamente la pressione idrostatica; possono contenere anche quantità significative di metano. I sistemi geopressurizzati potrebbero produrre energia termica e idraulica (acqua calda ad alta pressione) e gas metano, ma, sino a oggi, ancora non hanno dato luogo a uno sfruttamento industriale.

Rinnovabilità e sostenibilità

L'energia geotermica è generalmente definita rinnovabile e sostenibile. Il termine *rinnovabile* si riferisce a una proprietà della sorgente di energia, mentre il termine *sostenibile* descrive come la risorsa è utilizzata.

La ricarica di energia è il fattore critico della rinnovabilità di una risorsa geotermica. Quando si sfrutta un sistema geotermico naturale, la ricarica energetica avviene attraverso l'apporto al sistema di fluidi caldi contemporaneamente (o in tempi comparabili) allo sfruttamento. Questo permette di classificare l'energia geotermica come risorsa energetica rinnovabile. Nel caso delle rocce calde secche e di certi acquiferi caldi in bacini sedimentari (geopressurizzati), la ricarica energetica avviene solo per conduzione termica; a causa della lentezza di questo processo, le rocce calde secche e alcuni serbatoi sedimentari dovrebbero essere considerati risorse energetiche limitate (Stefansson, 2000).

L'uso sostenibile di una risorsa dipende dalla sua quantità iniziale, dalla velocità con cui si rigenera e da quella con cui si consuma. Ovviamente, l'utilizzazione può essere sostenuta per tutto il tempo che si vuole, purché la risorsa si rigeneri a una velocità pari o superiore a quella con cui viene sfruttata. La locuzione «sviluppo sostenibile» è usata dalla Commissione Mondiale per l'Ambiente e lo Sviluppo per descrivere lo sviluppo che «soddisfa le necessità della presente generazione senza compromettere le necessità delle generazioni future». In questo quadro, lo sviluppo sostenibile non richiede che tutte le risorse energetiche debbano essere usate in modo completamente sostenibile ma, più semplicemente, che a una data risorsa, che si esaurisce, se ne possa sostituire un'altra in grado di far fronte alle necessità delle generazioni future. Ne segue che un particolare campo geotermico non deve necessariamente essere sfruttato in modo sostenibile. I programmi per realizzare la sostenibilità dell'energia geotermica dovrebbero tendere a raggiungere, e poi sostenere, un certo livello di produzione, a scala nazionale o regionale, sia nel settore elettrico sia in quello dell'uso diretto del calore, per un dato periodo, per esempio 300 anni, mettendo in produzione nuovi sistemi geotermici man mano che altri si esauriscono (Wright, 1998).

6.4.3 Esplorazione geotermica

I principali obiettivi dell'esplorazione geotermica sono: *a*) identificare le aree con risorse geotermiche, valutarne le dimensioni, determinarne il tipo e localizzare le eventuali zone produttive; *b*) determinare il contenuto termico dei fluidi presenti nel serbatoio; *c*) identificare le caratteristiche della risorsa potenzialmente negative per l'ambiente; *d*) verificare i parametri che potrebbero creare problemi durante lo sfruttamento. Per raggiungere questi obiettivi sono disponibili numerosi metodi e tecnologie, molti dei quali di uso comune e ampiamente sperimentati.

Metodi di esplorazione

Gli studi geologici e idrogeologici sono il punto di partenza di ogni programma di esplorazione. Il loro scopo principale è quello di definire con dettaglio la posizione e l'estensione delle aree da investigare e di suggerire i metodi di esplorazione più adatti. Essi hanno una grande importanza per tutte le fasi successive della ricerca geotermica, sino alla localizzazione dei pozzi esplorativi e di produzione. Inoltre forniscono le informazioni di base sia per interpretare i dati forniti dagli

altri metodi di esplorazione, sia per costruire un modello realistico del sistema geotermico e valutare il potenziale della risorsa.

La prospezione geochimica (che include la geochimica isotopica) permette di stabilire se un sistema geotermico è ad acqua o a vapore dominante, di prevedere la temperatura minima del serbatoio, di determinare le caratteristiche chimiche del fluido profondo e di individuare l'origine dell'acqua di ricarica. Può fornire inoltre utili informazioni sui problemi che potrebbero verificarsi nella fase di reiniezione e durante l'utilizzazione, come fenomeni di corrosione e incrostazione nei tubi e negli impianti, sull'impatto sull'ambiente e sul modo di evitare o ridurre questi problemi. La prospezione geochimica comporta il campionamento e l'analisi chimica e/o isotopica delle acque e delle manifestazioni geotermiche (sorgenti termali, fumarole, ecc.) che si trovano nell'area in studio (Gandino *et al.*, 1985a; Krauskopf e Bird, 1995).

La prospezione geofisica ha lo scopo di ottenere indirettamente, dalla superficie o da intervalli di profondità vicini alla superficie, i parametri fisici delle formazioni geologiche profonde. Questi parametri fisici comprendono la temperatura (prospezione termica), la conducibilità elettrica (prospezioni elettrica ed elettromagnetica), la velocità di propagazione delle onde elastiche (prospezione sismica), la densità (prospezione gravimetrica) e la suscettibilità magnetica (prospezione magnetica). Alcuni metodi, come quelli sismici, gravimetrici e magnetici, che sono di uso normale nella ricerca di idrocarburi, possono fornire molte informazioni su forma, dimensioni, profondità e altre importanti caratteristiche delle strutture geologiche profonde potenzialmente rappresentative di un serbatoio geotermico; tuttavia tali metodi danno scarse indicazioni sulla presenza di fluidi all'interno di queste strutture, che costituiscono l'obiettivo della ricerca geotermica. Informazioni di questo tipo si possono ottenere dalle prospezioni elettriche e magnetotelluriche, che sono tra le più utilizzate nella prospezione geotermica. I metodi termici (misure dirette di temperatura, determinazione del gradiente geotermico e del flusso di calore terrestre) possono dare con buona approssimazione la temperatura della parte superiore del serbatoio geotermico (Gandino *et al.*, 1985b; Zan *et al.*, 1990; Parasnis, 1997).

La perforazione dei pozzi esplorativi è la fase finale di ogni programma di esplorazione ed è il solo metodo che permette di definire con certezza le caratteristiche di un serbatoio geotermico e di valutarne il potenziale. I dati forniti dai sondaggi esplorativi hanno lo scopo di verificare le ipotesi e i modelli elaborati con i risultati dell'esplorazione di superficie. Essi inoltre devono confermare che il serbatoio è produttivo e contiene fluidi in quantità adeguata e con caratteristiche adatte all'utilizzazione prevista.

6.4.4 Utilizzazione delle risorse geotermiche

La produzione di elettricità è la forma di utilizzazione principale e più importante delle risorse geotermiche ad alta temperatura (>150 °C). Le risorse a temperatura medio-bassa (<150 °C) sono adatte, oltre che alla generazione di elettricità con impianti a ciclo binario, a una molteplicità di altri usi, che vanno dal riscaldamento di ambienti alla refrigerazione, agli usi agricoli, all'acquacoltura, all'impiego nei processi industriali a caldo (**fig. 8**).

Produzione di energia elettrica

L'energia elettrica è prodotta in impianti convenzionali o a ciclo binario, secondo le caratteristiche delle risorse geotermiche disponibili.

Gli impianti convenzionali richiedono fluidi con una temperatura di almeno 150 °C e sono disponibili nel tipo a contropressione (con scarico diretto nell'atmosfera) e a condensazione.

Gli impianti a contropressione sono più semplici e meno costosi. Il vapore, proveniente direttamente dai pozzi, se questi producono vapore secco, oppure dopo separazione della parte liquida, se i pozzi producono vapore umido, passa attraverso la turbina ed è poi scaricato nell'atmosfera (**fig. 9**). Con questo tipo di impianto il consumo di vapore è 15-25 kilogrammi per kilowattora prodotto e, alla stessa pressione di ingresso in turbina, è circa il doppio di quello di un impianto a condensazione. Gli impianti a contropressione, tuttavia, sono molto utili come impianti pilota, come impianti temporanei collegati a pozzi isolati di portata modesta e per produrre elettricità da pozzi sperimentali durante lo sviluppo di un campo geotermico. Essi sono utilizzati anche quando il vapore ha un contenuto elevato di gas non condensabili (>15% in peso). Le unità a contropressione possono essere costruite e installate molto rapidamente e messe in servizio 13-14 mesi dopo la data dell'ordine o poco più. Questi impianti sono generalmente di piccole dimensioni (2,5-5 MW_e).

Le unità a condensazione (**fig. 10**) richiedono un maggior numero di impianti ausiliari (condensatori, compressori, torri di refrigerazione), sono più complesse di quelle a contropressione e la loro costruzione e l'installazione, anche per le maggiori dimensioni, richiedono un tempo almeno doppio. Il consumo specifico delle unità a condensazione è, tuttavia, circa la metà di quelle a contropressione (6-10 kilogrammi di vapore per kilowattora prodotto). Sono molto diffusi impianti a condensazione della potenza di 55-60 MW_e e recentemente sono state costruite e installate anche unità da 110 MW_e.

I notevoli progressi realizzati negli ultimi decenni nella tecnologia dei cicli binari hanno reso possibile produrre elettricità sfruttando fluidi geotermici a temperatura medio-bassa e acque calde di scarico emesse dai

fig. 8. Diagramma di Lindal, che mostra i possibili usi non elettrici dei fluidi geotermici a diverse temperature (Lindal, 1973).

vapore saturo

acqua

°C

°C	
180	evaporazione di soluzioni molto concentrate refrigerazione con impianti ad assorbimento ad ammoniaca lisciviazione nell'industria della carta
170	acqua pesante con il processo dell'H_2S essiccazione di diatomite
160	essiccazione di alimenti ittici essiccazione di legname
150	allumina con il processo Bayer
140	essiccazione rapida di prodotti agricoli inscatolamento di prodotti alimentari
130	evaporazione nella raffinazione dello zucchero estrazione di sali per evaporazione e cristallizzazione
120	produzione di acqua dolce per distillazione effetti multipli dell'evaporazione, concentrazione di soluzioni saline
110	essiccazione e stagionatura di pannelli di aggregato cementizio
100	essiccazione di materiali organici, alghe, erba, verdure, ecc. lavaggio e asciugatura della lana
90	disidratazione dello stoccafisso operazioni veloci di scongelamento
80	riscaldamento di ambienti riscaldamento di serre (riscaldamento dell'aria ambiente)
70	refrigerazione (limite minimo di temperatura)
60	allevamento di animali riscaldamento di serre (riscaldamento dell'aria e del terreno)
50	coltivazione di funghi usi balneologici
40	riscaldamento del terreno
30	uso per piscine, processi di biodegradazione e fermentazione acqua tiepida per le attività minerarie durante tutto l'anno nei climi freddi scongelamento
20	acquacoltura

separatori nei campi geotermici ad acqua dominante. Gli impianti binari utilizzano un fluido secondario di lavoro, di solito organico (come *n*-pentano), che ha un basso punto di ebollizione e un'elevata pressione di vapore a bassa temperatura rispetto al vapore acqueo. Il fluido secondario lavora in un ciclo Rankine convenzionale: in uno scambiatore di calore il fluido geotermico cede calore al fluido secondario che si riscalda e poi vaporizza; il vapore prodotto aziona una normale turbina a flusso assiale collegata a un generatore. Il vapore viene successivamente raffreddato e torna allo stato liquido, permettendo al ciclo di ricominciare (**fig. 11**). Scegliendo opportunamente il fluido secondario, è possibile costruire impianti binari che sfruttano fluidi geotermici con temperature comprese tra 90 e 170 °C. Il limite superiore è imposto dalla stabilità termica dei fluidi organici di lavoro, il limite inferiore da fattori tecnico-economici:

vapore
scarico nell'atmosfera
vapore
acqua
turbo-alternatore
separatore
acqua
pozzo di produzione
pozzo di reiniezione

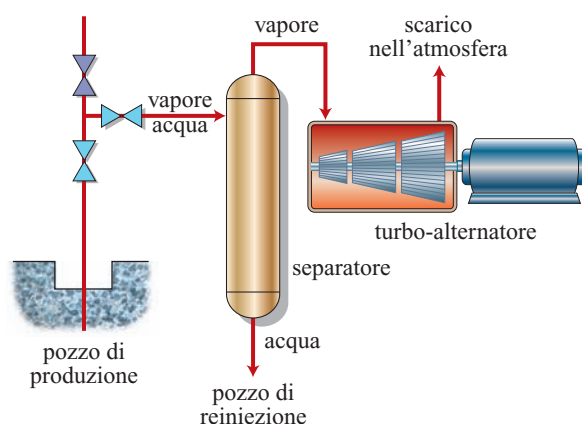
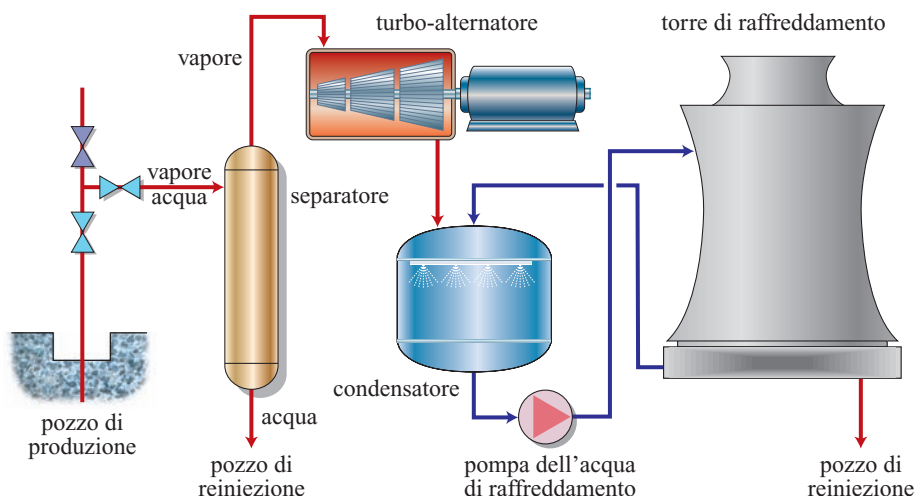
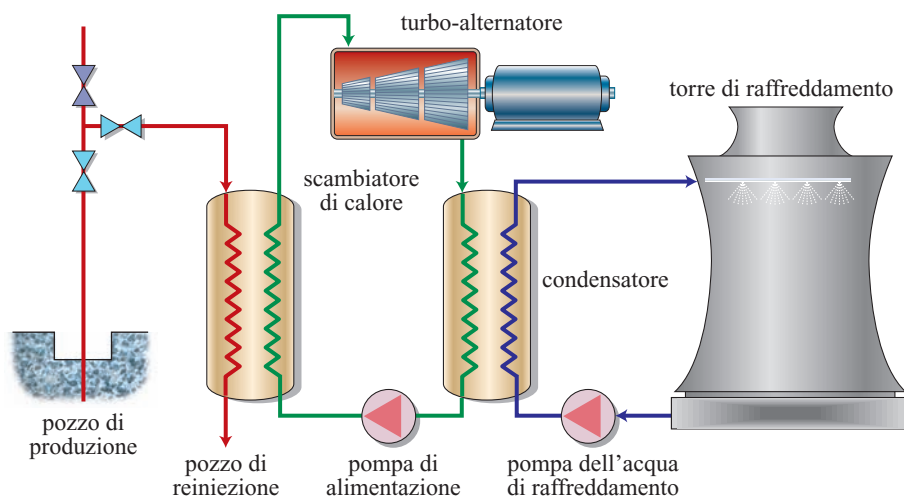



fig. 9. Rappresentazione schematica di un impianto a contropressione per la generazione di elettricità. In rosso, il circuito del fluido geotermico.

fig. 10. Rappresentazione schematica di un impianto a condensazione per la generazione di elettricità. In rosso, il circuito del fluido geotermico; in blu, il circuito di raffreddamento.

al di sotto di questa temperatura, gli scambiatori di calore dovrebbero avere una dimensione talmente grande da rendere il progetto non economico. Gli impianti binari operano in circuiti chiusi: né i fluidi di lavoro, né i fluidi geotermici vengono a contatto con l'esterno. Essi sono di solito costruiti in unità modulari, di potenza compresa tra poche centinaia di kilowatt e alcuni megawatt, che possono essere collegate l'una con l'altra in modo da formare impianti della potenza di qualche decina di megawatt. Il loro costo dipende da numerosi fattori, ma soprattutto dalla temperatura del fluido geotermico disponibile, che determina le dimensioni della turbina, degli scambiatori di calore e del sistema di raffreddamento. La dimensione totale dell'impianto influisce poco sul costo specifico, dal momento che più unità modulari standard possono essere collegate in serie per avere la potenza desiderata (ORMAT, 1989; DiPippo, 2004).

Negli anni Novanta è stato sviluppato un nuovo sistema binario, il ciclo Kalina, che utilizza come fluido di lavoro una miscela di acqua e ammoniaca. Durante il ciclo, il fluido di lavoro è fatto espandere, in condizioni di surriscaldamento, attraverso una turbina ad alta pressione e poi riscaldato, prima di essere immesso in una turbina a bassa pressione. Dopo la seconda espansione, il vapore saturo passa attraverso un recuperatore di calore e infine condensa in un condensatore raffreddato ad acqua. Gli impianti a ciclo Kalina sembrano avere un rendimento superiore a quello degli impianti binari a fluido organico ma, rispetto a questi, presentano una maggiore complessità costruttiva e di funzionamento (DiPippo, 2004).

Un impianto convenzionale e un impianto binario possono essere accoppiati in una centrale a ciclo combinato per massimizzare il rendimento complessivo. In un sistema di questo genere il fluido geotermico prodotto da un serbatoio ad acqua dominante è inviato a un impianto convenzionale del tipo a flash singolo, dove avviene la separazione tra il vapore, che alimenta la turbina dell'impianto, e l'acqua calda, che va allo scambiatore di calore dell'impianto a ciclo binario prima di essere reiniettata nel serbatoio. Nelle centrali a ciclo ibrido il fluido geotermico a medio-bassa temperatura

fig. 11. Rappresentazione schematica di un impianto a ciclo binario per la generazione di elettricità. In rosso, il circuito del fluido geotermico; in verde, il circuito del fluido secondario; in blu, il circuito di raffreddamento.

(<150 °C) è utilizzato per preriscaldare, attraverso uno scambiatore di calore, un altro fluido (di solito acqua), che è poi vaporizzato con il calore fornito da combustibili fossili o biomasse.

Utilizzazione diretta del calore

L'utilizzazione diretta del calore dei fluidi geotermici è la forma di sfruttamento dell'energia geotermica più antica, più diversificata e più comune. La balneologia, il riscaldamento urbano e di ambienti, gli usi agricoli, l'acquacoltura e alcuni impieghi in processi industriali sono le utilizzazioni meglio conosciute, ma le pompe di calore sono la forma d'uso più diffusa. Oltre queste, vi sono numerose altre applicazioni del calore geotermico, talvolta inusuali, che vanno dal riscaldamento del manto stradale per evitare la formazione di ghiaccio al trattamento di tessuti, e così via.

Il riscaldamento di ambienti e il riscaldamento urbano hanno avuto un grande sviluppo in Islanda, dove nel 2004 sono stati operativi sistemi di riscaldamento geotermico per una potenza di 1.350 MW$_t$; questa forma d'uso è comunque molto diffusa anche in altri paesi europei, negli Stati Uniti, in Cina, in Giappone, ecc. I sistemi di riscaldamento sono quelli convenzionali (radiatori, pannelli radianti, ecc.). I fluidi caldi geotermici sono usati direttamente, se non contengono sostanze corrosive o incrostanti, oppure riscaldano un fluido secondario attraverso scambiatori di calore. Il riscaldamento geotermico di quartieri abitativi richiede un investimento di capitali ingente. I costi maggiori sono quelli iniziali dei pozzi di produzione e di reiniezione, quelli degli impianti ausiliari, della rete di distribuzione e degli impianti integrativi per i periodi di picco. In confronto ai sistemi convenzionali, però, i costi operativi sono apprezzabilmente più bassi e derivano dall'energia per il pompaggio, dalla manutenzione, dal sistema di controllo e dalla direzione tecnica e commerciale. Un fattore critico nel valutare il costo di un sistema di riscaldamento geotermico è la densità del carico termico, vale a dire il rapporto tra la domanda di energia termica e la superficie servita dal sistema. Un'elevata densità del carico termico favorisce la fattibilità economica di un progetto di riscaldamento, perché la rete di distribuzione è costosa. In regioni dove il clima lo permette, sono realizzabili vantaggi economici combinando i sistemi di riscaldamento e raffreddamento degli ambienti. Il fattore di carico di un sistema geotermico combinato riscaldamento/raffreddamento è più alto del fattore di carico di un sistema di solo riscaldamento e, di conseguenza, il prezzo unitario dell'energia diminuisce (Gudmundsson, 1988).

Il raffreddamento di ambienti è realizzabile quando impianti ad assorbimento possono essere adattati al funzionamento con i fluidi geotermici disponibili localmente. Questi impianti dispongono di una tecnologia ben collaudata e sono reperibili sul mercato senza difficoltà. Essi funzionano seguendo un ciclo che sfrutta il calore invece dell'elettricità come sorgente di energia. Il raffreddamento è ottenuto utilizzando due fluidi: un refrigerante, che circola, evapora (assorbendo calore) e condensa (cedendo calore), e un fluido secondario o assorbente. Per usi a temperatura superiore a 0 °C (soprattutto condizionamento di ambienti e processi industriali), il ciclo utilizza bromuro di litio come assorbente e acqua come refrigerante. Per usi a temperatura inferiore a 0 °C, si adotta un ciclo con l'ammoniaca come refrigerante e l'acqua come assorbente. I fluidi geotermici possono fornire l'energia termica necessaria al funzionamento di questi impianti, il cui rendimento, però, diminuisce con temperature dei fluidi inferiori a 105 °C.

Il condizionamento di ambienti (riscaldamento e raffreddamento) con l'energia geotermica si è diffuso notevolmente a partire dagli anni Ottanta, a seguito dell'introduzione nel mercato e della diffusione delle pompe di calore. I diversi sistemi di pompe di calore disponibili permettono di estrarre e utilizzare economicamente l'energia termica contenuta in corpi a bassa temperatura, come terreno, acquiferi poco profondi, masse d'acqua superficiali, ecc. (Sanner *et al.*, 2003; **fig. 12**). Sistemi con pompe di calore connesse al suolo o a masse d'acqua con temperatura compresa tra 5 e 30 °C sono attualmente presenti in 33 paesi e, nel 2005, la potenza termica totale installata era di 15.384 MW$_t$.

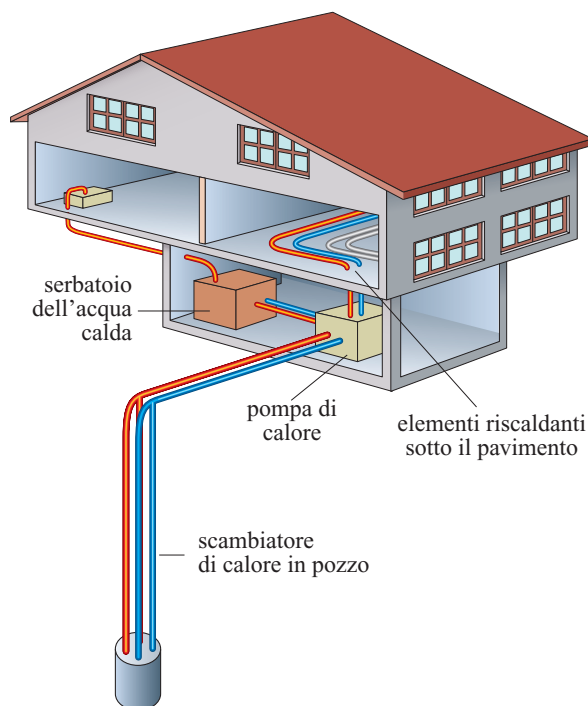



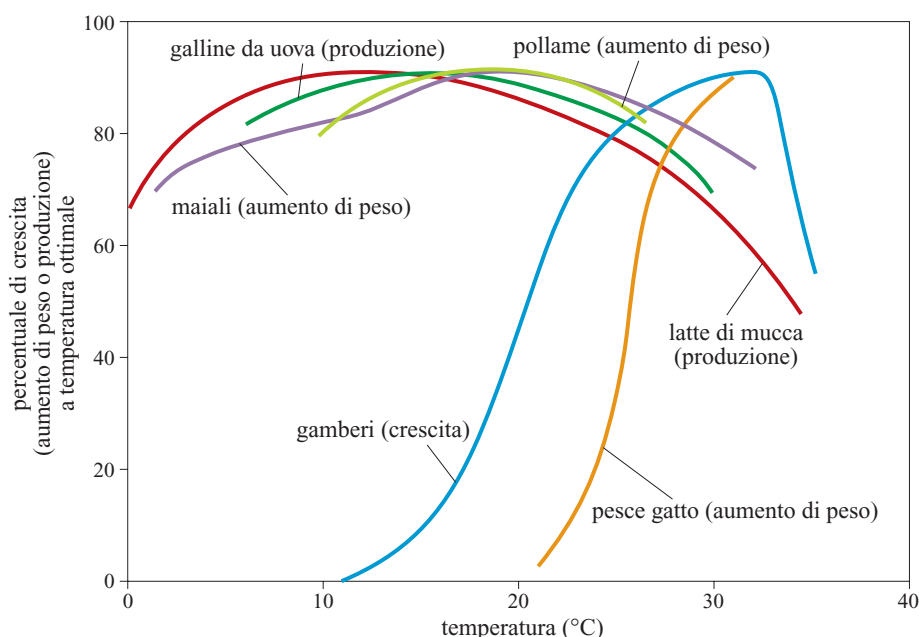
fig. 12. Esempio di sistema di riscaldamento domestico con pompa di calore connessa al terreno (Sanner *et al.*, 2003).

Gli usi agricoli dei fluidi geotermici riguardano soprattutto il controllo della temperatura di crescita delle piante e comprendono le coltivazioni a cielo aperto e il riscaldamento di serre. L'acqua geotermica può essere usata nelle coltivazioni a cielo aperto per irrigare, in assenza di elementi chimici dannosi per le piante, e/o riscaldare il terreno mediante circolazione di acqua calda in condutture interrate. Nelle coltivazioni a cielo aperto, il controllo della temperatura può consentire di prevenire i danni derivanti dalle basse temperature ambientali, di estendere la stagione di coltivazione, di aumentare la crescita delle piante incrementando la produzione e di sterilizzare il terreno (Barbier e Fanelli, 1977).

L'utilizzazione più comune dell'energia geotermica in agricoltura è, comunque, il riscaldamento di serre, che è stato sviluppato su larga scala in molti paesi. La coltivazione di fiori e ortaggi fuori stagione o in climi diversi da quelli originari può essere realizzata con una vasta gamma di tecnologie. Sono disponibili molte soluzioni per avere ottime condizioni di crescita, basate sulla miglior temperatura di sviluppo di ciascuna pianta, sulla quantità di luce, sulla concentrazione di CO_2 nell'ambiente della serra, sull'umidità del terreno e dell'aria, sul movimento dell'aria. Il mantenimento della temperatura ottimale nella serra si ottiene controllando la dispersione del calore verso l'esterno e riscaldando l'interno. Per il riscaldamento vi sono sistemi a circolazione forzata d'aria con scambiatori di calore e a circolazione d'acqua calda in varie combinazioni. L'uso dell'energia geotermica per il riscaldamento può ridurre significativamente i costi operativi, che in alcuni casi rappresentano il 35% del costo dei prodotti (verdure, fiori, piante da appartamento, piantine da sviluppo).

La qualità e la quantità di alcuni animali da fattoria e alcune specie acquatiche, così come per i vegetali, possono migliorare se sono cresciuti in ambienti a temperatura controllata (**fig. 13**). In molti casi le acque geotermiche possono essere sfruttate convenientemente combinando l'allevamento di animali con il riscaldamento di serre. Poiché l'energia richiesta per riscaldare un impianto di allevamento è pari a circa il 50% di quella necessaria a una serra della stessa superficie, è possibile costruire un sistema a cascata nel quale i fluidi geotermici, dopo aver ceduto parte del loro calore alla serra, rilasciano il calore restante a una struttura adiacente dedicata all'allevamento. L'allevamento a temperatura controllata migliora le condizioni sanitarie degli animali; inoltre, i fluidi caldi possono essere utilizzati per pulire, sterilizzare e deumidificare gli ambienti e per trattare i rifiuti.

L'acquacoltura, vale a dire l'allevamento controllato di forme di vita acquatiche, si è diffusa a livello mondiale in seguito al notevole ampliamento del mercato ittico. Il controllo della temperatura di crescita per le specie acquatiche è molto più importante che per quelle terrestri (v. ancora fig. 13): mantenendo artificialmente una temperatura ottimale, è possibile allevare specie esotiche, aumentare la produzione e, in qualche caso, raddoppiare il ciclo riproduttivo. Le specie allevate più diffusamente sono: anguilla, branzino, carpa, muggine, pesce gatto, salmone, storione, tilapia, aragosta, gambero, granchio, mitilo e ostrica. L'acquacoltura include anche l'allevamento di rettili (alligatori e coccodrilli), sia come attrazione turistica, sia per il pellame.

fig. 13. Effetti della variazione di temperatura sulla crescita e la produzione animale (Beall e Samuels, 1971).

Un alligatore allevato a una temperatura costante intorno a 30 °C raggiunge una lunghezza di circa 2 m in tre anni, contro 1,2 m in condizioni naturali. L'allevamento delle specie acquatiche generalmente richiede una temperatura compresa tra 20 e 30 °C. Le dimensioni degli impianti sono condizionate dalla temperatura della risorsa geotermica disponibile, dalla temperatura che deve essere mantenuta nella vasca di allevamento e dalle perdite di calore di quest'ultima.

Tutto l'intervallo di temperatura dei fluidi geotermici, vapore o acqua, può essere sfruttato in processi industriali. Le diverse possibili forme di utilizzazione comprendono trattamenti a caldo, evaporazione, essiccamento, distillazione, sterilizzazione, lavaggio, decongelamento ed estrazione di sostanze chimiche (v. ancora fig. 8).

Tra le applicazioni dirette dell'energia geotermica sono generalmente compresi gli usi balneologici, vale a dire lo sfruttamento delle acque calde in stabilimenti termali e piscine, ampiamente diffuso nel mondo.

6.4.5 Effetti ambientali

L'entità degli effetti sull'ambiente prodotti dallo sfruttamento dell'energia geotermica dipende dalla tipologia dell'utilizzazione (Brown e Webster-Brown, 2003). L'uso diretto del calore (usi non elettrici) causa generalmente un impatto ambientale modesto (**tab. 2**). La produzione di elettricità con impianti a ciclo binario produce effetti simili a quelli degli usi diretti. L'impatto sull'ambiente è potenzialmente maggiore nel caso di centrali elettriche convenzionali, specialmente per ciò che riguarda la qualità dell'aria, ma può essere, in ogni caso, mantenuto entro limiti tollerabili.

tab. 2. Potenziale impatto sull'ambiente degli usi diretti dell'energia geotermica (Lunis e Breckenridge, 1991). B, basso; M, moderato; E, elevato

Impatto	Probabilità	Intensità
Inquinamento atmosferico	B	M
Inquinamento delle acque superficiali	M	M
Inquinamento delle acque sotterranee	B	M
Subsidenza	B	B-M
Inquinamento acustico	E	B-M
Esplosione di pozzi	B	B-M
Danni all'ambiente culturale o archeologico	B-M	M-E
Problemi socio-economici	B	B
Inquinamento chimico o termico	B	M-E
Produzione di residui solidi	M	M-E

Il primo effetto avvertibile sull'ambiente è quello prodotto dalle operazioni di perforazione dei pozzi d'esplorazione e di produzione, che possono modificare la morfologia dell'area e disturbare l'ecosistema; inoltre l'improvvisa fuoriuscita di fluidi (liquidi o gassosi) può inquinare per breve tempo le acque superficiali e l'atmosfera circostanti. L'installazione delle tubazioni per il trasporto dei fluidi geotermici e la costruzione degli impianti di utilizzazione, che costituiscono la fase di sviluppo successiva alla perforazione, sono anch'esse operazioni che possono avere un impatto sulla vita animale e vegetale e sugli aspetti paesaggistici. L'emissione in atmosfera di fluidi geotermici da impianti industriali può avere un impatto ambientale in quanto possono contenere principalmente biossido di carbonio (CO_2), solfuro di idrogeno (H_2S), ammoniaca (NH_3), metano (CH_4) e sostanze chimiche disciolte le cui concentrazioni aumentano con la temperatura. L'emissione di acque di scarico è un'altra fonte potenziale di inquinamento. Tali acque, potendo contenere sostanze chimiche disciolte, come cloruro di sodio (NaCl), boro (B), fluoruri, arsenico (Ar) e mercurio (Hg), sono possibile causa di inquinamento se disperse. Pertanto devono essere o trattate o reiniettate nel serbatoio (o entrambe le cose). Alcuni fluidi geotermici, come quelli utilizzati in Islanda per il riscaldamento, sono privi di inquinanti chimici, ma si tratta di casi molto rari. Le acque di scarico degli impianti geotermici hanno, inoltre, una temperatura generalmente superiore a quella dell'ambiente circostante e costituiscono potenziali inquinanti termici.

L'inquinamento atmosferico può essere un problema quando si produce elettricità con impianti convenzionali, a causa dei gas (H_2S, CO_2 e altri) che possono essere presenti, in quantità variabile, nei fluidi geotermici. Si possono adottare, in ogni caso, sistemi efficaci per ridurre l'emissione di questi gas. La quantità di biossido di carbonio rilasciata dagli impianti geotermici è, comunque, inferiore a quella emessa dagli impianti alimentati da combustibili fossili: 13-380 g/kWh di elettricità prodotta nelle centrali geotermiche, in confronto con 1.042 g/kWh nelle centrali a carbone, 906 g/kWh nelle centrali a olio combustibile e 453 g/kWh nelle centrali a gas naturale (Fridleifsson, 2001).

L'estrazione di grandi quantità di fluido dal serbatoio geotermico può in alcuni casi generare fenomeni di subsidenza, vale a dire il graduale abbassamento della superficie del suolo. Questo fenomeno può essere prevenuto o ridotto attraverso processi di reiniezione dei fluidi di scarico nel serbatoio geotermico.

Bibliografia citata

Armstead H.C.H. (1983) *Geothermal energy. Its past, present and future contributions to the energy needs of man*, London, Spon.

Barbier E., Fanelli M. (1977) *Non-electrical uses of geothermal energy*, «Progress in Energy and Combustion Sciences», 3, 73-103.

Beall S.E., Samuels G. (1971) *The use of warm water for heating and cooling plant and animal enclosures*, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-TM-3381.

Bertani R. (2005) *World geothermal power generation in the period 2001-2005*, «Geothermics», 34, 651-690.

Brown K., Webster-Brown J. (2003) *Environmental impact and mitigation*, in: Dickson M.H., Fanelli M. (edited by) *Geothermal energy. Utilization and technology*, Paris, UNESCO, 155-173.

Buffon, Leclerc G.L. de (1778) *Histoire naturelle, genérale et particulière*, Paris, Imprimerie Royale, 1749-1789; *Supplément*.

Ciardi M., Cataldi R. (a cura di) (2005) *Il calore della Terra*, Pisa, ETS.

Dickson M.H., Fanelli M. (edited by) (2003) *Geothermal energy. Utilization and technology*, Paris, UNESCO.

DiPippo R. (2004) *Second law assessment of binary plants generating power from low-temperature geothermal fluids*, «Geothermics», 33, 565-586.

Fridleifsson I.B. (2001) *Geothermal energy for the benefit of the people*, «Renewable & Sustainable Energy Review», 5, 299-312.

Gandino A. *et al.* (1985a) *Preliminary evaluation of Soufrière Geothermal Field, St. Lucia (Lesser Antilles)*, «Geothermics», 14, 577-590.

Gandino A. *et al.* (1985b) *Preliminary model of the Ribeira Grande Geothermal Field (Azores Islands)*, «Geothermics», 14, 91-105.

Gudmundsson J.S. (1988) *The elements of direct uses*, «Geothermics», 17, 119-136.

Hochstein M.P. (1990) *Classification and assessment of geothermal resources*, in: Dickson M.H., Fanelli M. (editors) *Small geothermal resources. A guide to development and utilization*, New York, UNITAR, 31-57.

Huttrer G.W. (2001) *The status of world geothermal power generation, 1995-2000*, «Geothermics», 30, 1-27.

Krauskopf K.B., Bird D.K. (1995) *Introduction to geochemistry*, New York, McGraw-Hill.

Lindal B. (1973) *Industrial and other applications of geothermal energy*, in: Armstead H.C.H. (edited by) *Geothermal energy. Review of research and development*, Paris, UNESCO, 135-148.

Lubimova E.A. (1969) *Thermal history of the Earth*, in: *The Earth's crust and upper mantle. Structure, dynamic processes and their relation to deep-seated geological phenomena*, Washington (D.C.), American Geophysical Union, 63-77.

Lund J.W. *et al.* (2005) *Direct application of geothermal energy: 2005 worldwide review*, «Geothermics», 34, 691-727.

Lunis B., Breckenridge R. (1991) *Environmental considerations*, in: Lienau P.J., Lunis B.C. (edited by) *Geothermal direct use, engineering and design guidebook*, Klamath Falls (OR), Geo-Heat Center, 437-445.

Nasini R. (1930) *I soffioni e i lagoni della Toscana e l'industria boracifera*, Roma, Tipografia Editrice Italia.

Nicholson K. (1993) *Geothermal fluids. Chemistry and exploration techniques*, Berlin, Springer.

ORMAT (1989) *Production of electrical energy from low enthalpy geothermal resources by binary power plants*, Roma, UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources.

Parasnis D.S. (1997) *Principles of applied geophysics*, London, Chapman & Hall.

Pollack H.N. *et al.* (1993) *Heat flow from the earth's interior. Analysis of the global data set*, «Reviews of Geophysics», 31, 267-280.

Press F., Siever R. (1997) *Understanding Earth*, New York, W.H. Freeman.

Proceedings of the first EEC/US workshop on geothermal hot-dry rock technology (1987), Brussels (Belgium), 28-30 May 1986.

Sanner B. *et al.* (2003) *Current status of ground source heat pumps and underground thermal energy storage in Europe*, «Geothermics», 32, 579-588.

Sommaruga C., Zan L. (1995) *Geothermal resources in relation to plate tectonics. World exploration and development*, San Donato Milanese, Aquater.

Stacey F.D., Loper D.E. (1988) *Thermal history of the Earth. A corollary concerning non-linear mantle rheology*, «Physics of the Earth & Planetary Interiors», 53, 167-174.

Stefansson V. (2000) *The renewability of geothermal energy*, in: *Proceedings of the World geothermal congress 2000*, Kyushu (Japan), 28 May-10 June, CD-ROM.

White D.E. (1973) *Characteristics of geothermal resources*, in: Kruger P., Otte C. (edited by) *Geothermal energy. Resources, production, stimulation*, Palo Alto (CA), Stanford University Press, 69-94.

Wright P.M. (1998) *The sustainability of production from geothermal resources*, «Geo-Heat Center Quarterly Bulletin», 19, 9-12.

Zan L. *et al.* (1990) *Geothermal exploration in the Republic of Djibouti: thermal and geological data of the Hanle' and Asal areas*, «Geothermics», 19, 561-582.

Mario Fanelli

Piero Manetti

Mary Hana Dickson

Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto di Geoscienze e Georisorse
Pisa, Italia

Leonardo Zan

Snamprogetti
Fano, Pesaro e Urbino, Italia

6.5

Biomasse per un'energia rinnovabile

6.5.1 Introduzione

Tra le risorse naturali disponibili per soddisfare le necessità energetiche dell'umanità è di fondamentale importanza la biomassa, cioè la materia prima vegetale che costituisce in natura la forma più sofisticata di accumulo dell'energia solare. Tramite il processo di fotosintesi clorofilliana, gli organismi vegetali utilizzano l'apporto energetico dell'irraggiamento solare per convertire il biossido di carbonio atmosferico e l'acqua nelle complesse molecole di cui sono costituiti o che compaiono nei loro processi vitali: carboidrati, lignina, proteine, lipidi, oltre a un numero praticamente illimitato di prodotti secondari organici e inorganici.

Con il termine biomassa si intendono, in senso più generale, tutte le sostanze di origine biologica in forma non fossile utilizzabili a fini energetici. Quindi, oltre alle biomasse di origine forestale e ai residui della lavorazione del legno, vengono incluse in questa categoria le cosiddette 'colture energetiche' (specie vegetali che vengono espressamente coltivate per essere destinate alla produzione di energia e/o di combustibili), i residui agricoli, gli scarti di lavorazione e gli effluenti delle industrie agroalimentari, le deiezioni animali, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani.

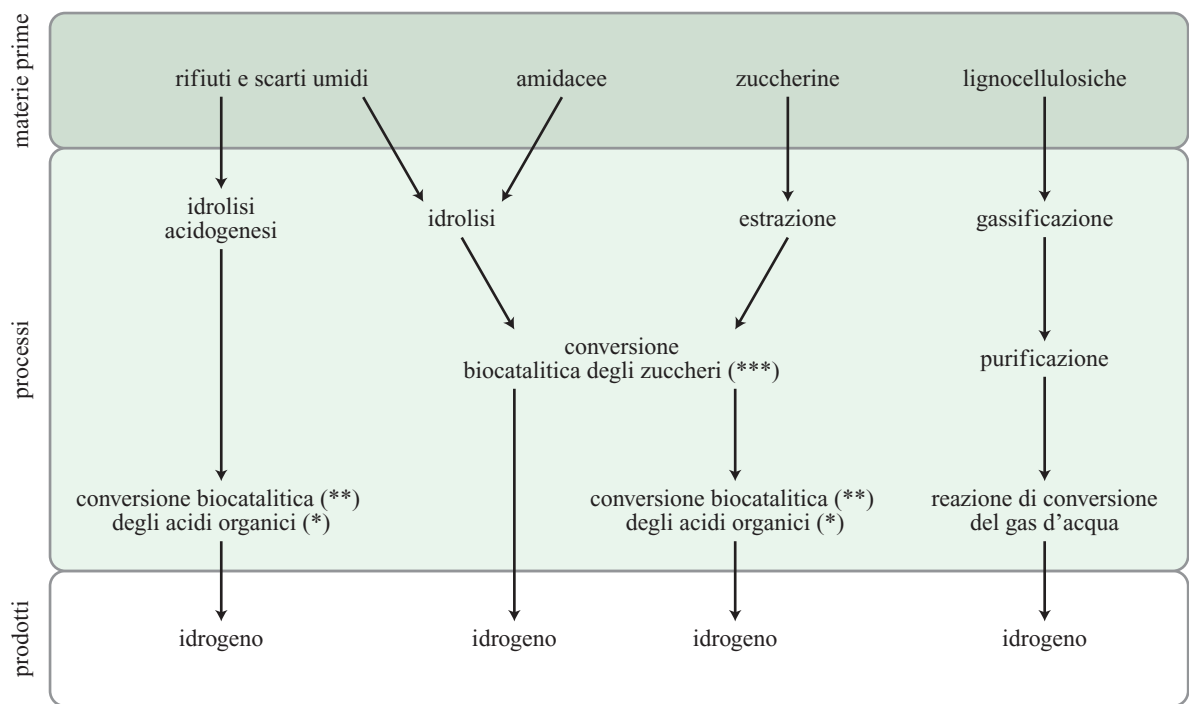
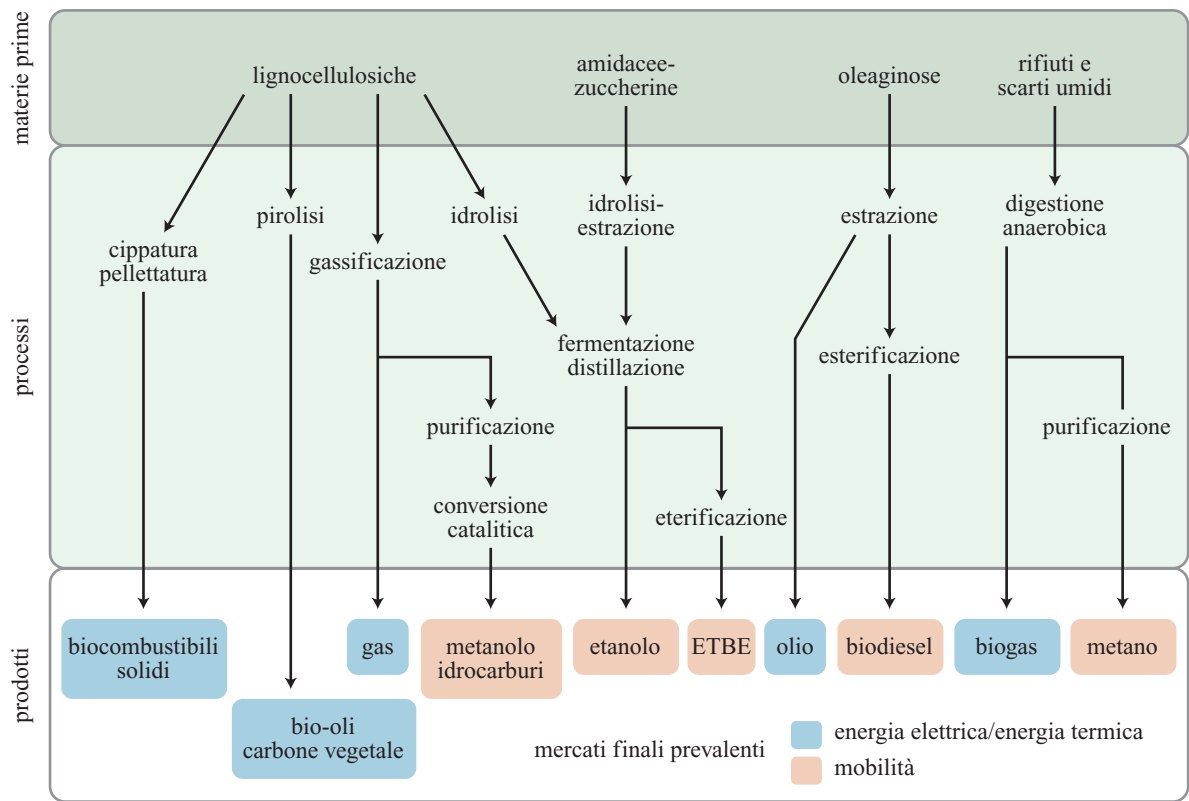
Le biomasse si possono considerare risorse rinnovabili e quindi inesauribili nel tempo, purché vengano impiegate a un ritmo non superiore alle capacità di rinnovamento biologico. In realtà, quindi, le biomasse non sono illimitate quantitativamente ma, per ogni specie vegetale utilizzata, la disponibilità trova un tetto massimo nella superficie a essa destinata, nonché in vincoli climatici e ambientali che tendono a limitare in ogni regione le specie che vi possono crescere convenientemente ed economicamente. L'utilizzazione a fini energetici delle biomasse può essere vantaggiosa quando queste si presentano concentrate nello spazio e disponibili con sufficiente continuità nell'arco dell'anno, mentre una eccessiva dispersione sul territorio e una troppo accentuata stagionalità dei raccolti rendono più difficili e onerosi la raccolta, il trasporto e lo stoccaggio.

L'impiego energetico delle biomasse presenta anche un'indiscutibile rilevanza ambientale: oltre agli effetti positivi sul contenimento del CO_2 atmosferico, la loro utilizzazione rappresenta spesso una buona soluzione a problemi di eliminazione di rifiuti, specialmente solidi. Il ricorso alle biomasse può quindi risultare in molti casi ai limiti della praticabilità, se considerato esclusivamente sotto l'aspetto economico e/o della resa energetica, oppure interessante o conveniente, se si considera anche il valore ambientale dell'intervento.

Le biomasse costituiscono una materia prima potenzialmente utilizzabile per la produzione di vettori energetici solidi, liquidi e gassosi destinabili a entrambi i tipici mercati finali dell'energia termica e/o elettrica e della mobilità. In **fig. 1** è riportato uno schema riassuntivo delle principali filiere produttive basate sull'impiego delle biomasse. Dal punto di vista tecnologico e industriale, le alternative per la valorizzazione energetica delle biomasse, già oggetto di realizzazioni industriali commercialmente competitive, sono sostanzialmente quattro:

- la combustione diretta, con conseguente produzione di energia termica da utilizzare per il riscaldamento domestico, civile e industriale o per la generazione di vapore come forza motrice e per la produzione di energia elettrica (Broek *et al*., 1996);
- la co-combustione, generalmente realizzata in impianti destinati alla produzione di energia elettrica, di vapore e di cemento, con la quale le biomasse vengono impiegate generalmente in parziale sostituzione (5-15%) del polverino di carbone (Van Loo e Koppjan, 2002);
- la trasformazione in combustibili liquidi di particolari categorie di biomasse coltivate, come le specie oleaginose (produzione di biodiesel, via estrazione degli oli e successiva conversione chimica degli stessi

fig. 1. Filiere di produzione per i vettori energetici da biomasse.

fig. 2. Filiere di produzione dell'idrogeno da biomasse.

in miscele di esteri metilici e/o etilici) e le specie zuccherine per la produzione di etanolo via fermentazione alcolica. Tali combustibili possono poi essere utilizzati, puri o in miscela con gasolio o benzina, come carburanti per autotrazione (IEA, 2004). Gli oli vegetali, inoltre, possono essere direttamente utilizzati in motori endotermici abbinati a un generatore per la produzione di elettricità, o impiegati in raffineria come materie prime complementari o alternative al petrolio grezzo (Holmgren, 2005);

- la produzione di biogas mediante fermentazione anaerobica di rifiuti ed effluenti zootecnici, civili o agroindustriali e/o biomasse vegetali di varia natura a elevato tenore di umidità (Braber, 1995) e la successiva utilizzazione del biogas ottenuto per la generazione di energia termica e/o di energia elettrica. Il biogas può essere prodotto in impianti specificamente realizzati presso aziende agrozootecniche o stabilimenti agroindustriali (ITABIA, 2004), o recuperato dalle discariche di rifiuti solidi urbani tramite appositi dispositivi di captazione. In quest'ultimo caso, l'aspetto energetico riveste un ruolo complementare rispetto a quello più propriamente ambientale, in quanto si evita la dispersione in atmosfera del metano (una molecola di metano ha un effetto 21 volte superiore a quello di una molecola di CO_2 nel provocare l'effetto serra).

Le tecnologie invece più vicine alla fase di industrializzazione sono la gassificazione e la pirolisi (Faaij, 2004).

Nel primo caso, è possibile convertire materie prime quali legno, biomasse lignocellulosiche coltivate, residui agricoli o rifiuti solidi urbani, in un gas combustibile molto più versatile da utilizzare. Tale gas può infatti essere impiegato in Motori a Combustione Interna (MCI), per l'alimentazione di turbine a gas o di cicli combinati o anche, in prospettiva, per applicazioni più avveniristiche come l'alimentazione di celle a combustibile. La pirolisi è invece un processo termochimico che mira tradizionalmente a ottenere, sempre a partire da biomasse lignocellulosiche, combustibili liquidi più facilmente trasportabili (bio-oli), carboni vegetali (tipicamente utilizzati per la cottura dei cibi) e, in prospettiva, biocarburanti per l'alimentazione di motori a combustione interna, in processi integrati con i cicli di raffinazione petrolifera (Hart *et al.*, 2003). Più lontani da una larga applicazione commerciale sono invece altri processi propriamente biotecnologici, come la produzione di etanolo via idrolisi enzimatica di materiali cellulosici e fermentazione (successiva o contemporanea) degli idrolizzati zuccherini. Solo recentemente, infatti, è iniziata una produzione su scala dimostrativa basata su un processo di questo tipo nell'ambito di un'iniziativa canadese, alla quale partecipano anche Petro-Canada e Shell Oil (Chipello, 2004).

Si evidenzia come, nell'ultimo decennio, sia oggetto di intense attività di ricerca e sviluppo la possibilità di sfruttare le biomasse come materia prima per la bioproduzione di idrogeno (Thanisho, 1996; Levin *et al.*, 2003; Khanal *et al.*, 2004). La fattibilità tecnica delle filiere produttive riportate in **fig. 2** è già stata ampiamente dimostrata.

6.5.2 Ruolo delle biomasse nel panorama energetico

A livello mondiale, a fronte di una produzione totale primaria di energia pari nel 2003 a 10.579 milioni di tonnellate equivalenti di petrolio (Mtep), le fonti energetiche rinnovabili con 1.404 Mtep coprivano il 13,3% del totale, contro l'80,2% derivante da fonti energetiche fossili (petrolio, carbone e gas naturale) e il 6,5% di origine nucleare (IEA, 2005a; **fig. 3**).

Tra le fonti rinnovabili, le biomasse rivestono un ruolo primario, corrispondente, sempre nel 2003, al 79,9% della produzione totale di energia da fonti rinnovabili (IEA, 2005a; **fig. 4**). Esiste peraltro, come accennato nell'introduzione, un'ampia gamma di opzioni per la conversione di biomasse in una forma utile di energia, attraverso processi sia termochimici sia di biotrasformazione (v. anche cap. 8.3).

Il peso relativo delle biomasse nella produzione di energia è, ovviamente, molto differente nei vari paesi. I maggiori quantitativi (87,5% del totale nel 2003) vengono prodotti e utilizzati nei paesi non-OECD (Organisation

fig. 3. Fonti energetiche per la produzione mondiale di energia nel 2003 (il totale del grafico non arriva a 100 a causa dell'arrotondamento).

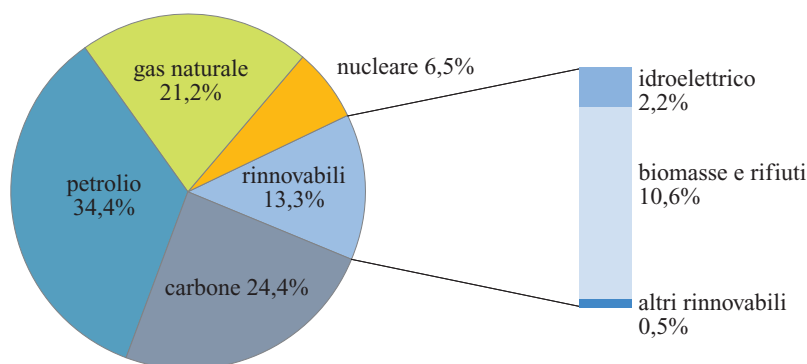
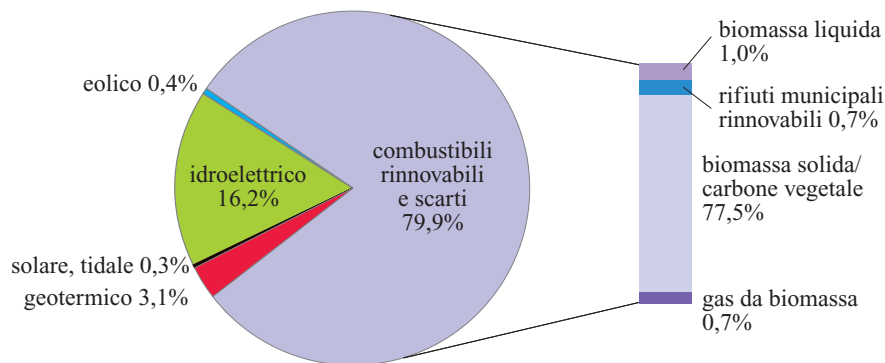



fig. 4. Ripartizione percentuale tra le fonti rinnovabili di energia nel 2003 (il totale del grafico non arriva a 100 a causa dell'arrotondamento).

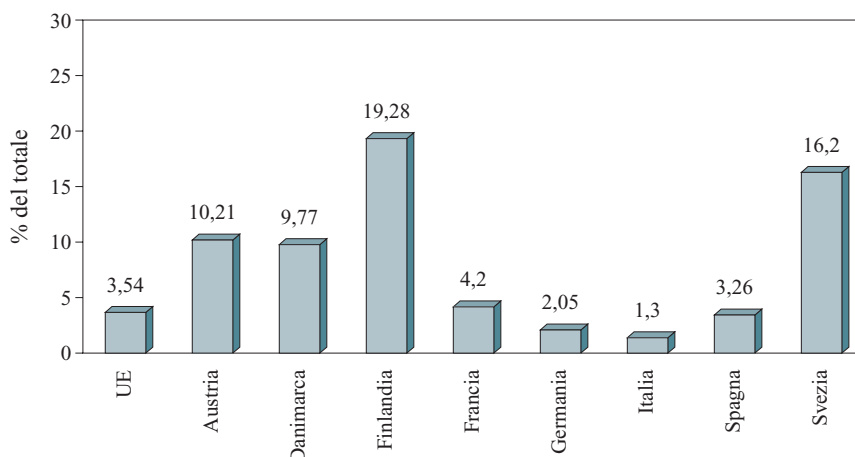
eolico 0,4%
idroelettrico 16,2%
combustibili rinnovabili e scarti 79,9%
solare, tidale 0,3%
geotermico 3,1%
biomassa liquida 1,0%
rifiuti municipali rinnovabili 0,7%
biomassa solida/ carbone vegetale 77,5%
gas da biomassa 0,7%

for Economic Co-operation and Development); in particolare se ne fa grande uso nei paesi in via di sviluppo dell'Asia sud-orientale e dell'Africa sub-sahariana per il riscaldamento e la cottura dei cibi (IEA, 2005a). Nei paesi industrializzati (OECD) la produzione di energia da biomasse (compresi anche i rifiuti solidi urbani, i biocarburanti e il biogas) corrispondeva nel 2003 a circa $6{,}8 \cdot 10^{18}$ J (162,4 Mtep) e il contributo alla produzione totale di energia era pari al 3% (IEA, 2005a). Di particolare interesse, e in costante crescita, risulta l'impiego delle biomasse per la produzione di energia elettrica che, se non può ancora considerarsi competitivo rispetto alle fonti energetiche convenzionali (combustibili fossili, idroelettrico di grande taglia e nucleare), è dello stesso ordine di grandezza, se non più conveniente, delle altre fonti rinnovabili, per quel che riguarda il costo di generazione dell'energia (IEA, 2003).

In Europa, l'impiego delle biomasse copre una quota marginale dei consumi energetici, in media solo il 3,5%, sebbene il potenziale di tale fonte energetica sia molto più elevato. La produzione complessiva di energia da legna e prodotti assimilabili (residui agricoli e agroindustriali secchi) è stata pari a poco meno di 43 Mtep nel 2003. Anche nel contesto europeo il grado di utilizzazione di questa fonte energetica si presenta variamente dimensionato e vede come paesi leader, per quel che riguarda gli usi termici, la Francia e la Germania. Relativamente alla produzione di energia elettrica (31,37 TWh nel 2003), i paesi dell'Europa centrale e settentrionale sono quelli più all'avanguardia, essendo dotati di grossi impianti soprattutto di teleriscaldamento e cogenerazione, e in alcuni di essi il contributo delle biomasse ai bilanci energetici nazionali è decisamente rilevante. È questo il caso, per esempio, della Finlandia, dove è presente un gran numero di industrie per la lavorazione del legno e per la fabbricazione di pasta per carta i cui residui, disponibili in grandi quantità e concentrati spesso nello stesso sito di utilizzazione, possono essere impiegati per produrre energia in modo economicamente conveniente. In questo paese, nel 2002, le biomasse contribuivano per il 19,3% alla produzione totale di energia e per il 10,7% alla produzione di elettricità. Il grafico riportato in **fig. 5** mostra il contributo delle biomasse alla produzione di energia di alcuni paesi europei nel 2002 (*Power* [...], 2002).

Per quel che riguarda le tecnologie maggiormente utilizzate per gli impianti di riscaldamento domestico (10-50 kW), negli ultimi anni si è assistito a un processo di forte innovazione del settore. Le tipologie di impianto maggiormente diffuse sono le seguenti:

- caldaie ad alimentazione manuale, con camera di grande volume per il caricamento di legna a tronchetti

fig. 5. Contributo delle biomasse alla produzione di energia in alcuni paesi europei.

% del totale
30
25
20
15
10
5
0
UE 3,54
Austria 10,21
Danimarca 9,77
Finlandia 19,28
Francia 4,2
Germania 2,05
Italia 1,3
Spagna 3,26
Svezia 16,2

e funzionamento a fiamma rovescia verso il basso, con ventilatore. Tali dispositivi, avvalendosi di specifici sensori per l'ossigeno (sonda lambda), consentono di ottimizzare l'apporto di aria per la combustione e hanno rendimenti di conversione pari a circa l'80%, specie se le caldaie sono accoppiate con un serbatoio di accumulo dell'acqua calda che riduce la necessità di spegnimenti e accensioni. Queste caldaie richiedono generalmente non più di 2-3 interventi al giorno per il caricamento e un intervento periodico per togliere la cenere;

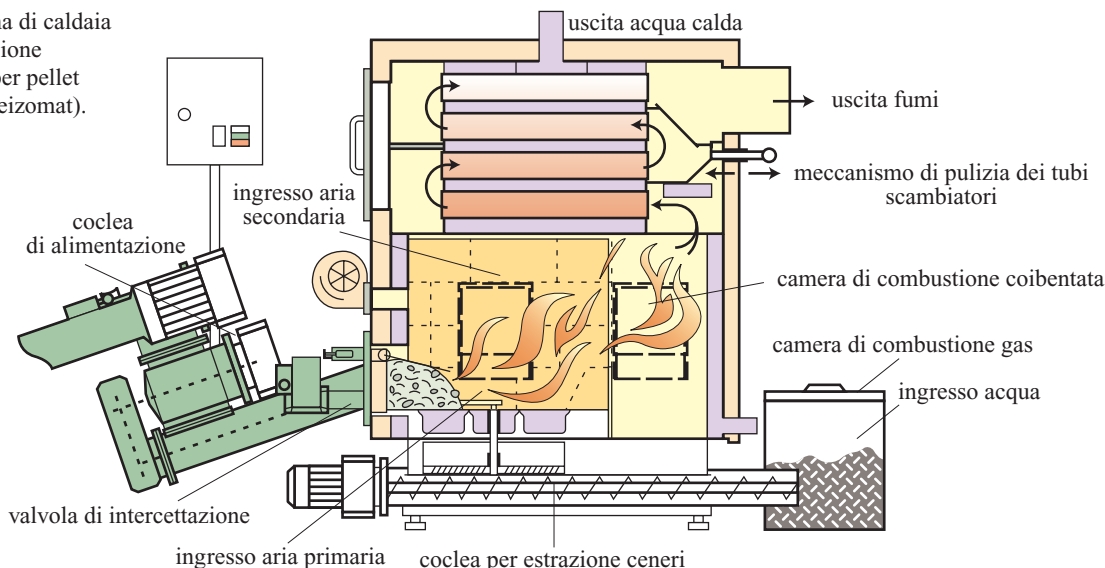
- termocamini con vetro di chiusura della camera di combustione per legna in pezzi, che possono scaldare l'aria con circolazione forzata o l'acqua di un circuito di riscaldamento; aprendo il vetro frontale, è possibile anche la cottura di cibi alla brace, con il vetro chiuso, il rendimento è dell'ordine del 50%;
- caldaie e stufe ad alimentazione meccanica (**fig. 6**), che utilizzano materiale sfuso di pezzatura regolare (residui già sminuzzati quali sansa esausta, noccioli di frutta, gusci di nocciole e/o mandorle) o legno sminuzzato (cippato) o compresso in pastiglie (pellet). In particolare il pellet, ottenuto a partire da segatura o sfridi di lavorazione del legno sottoposti a macinazione, essiccazione ed estrusione ad alta pressione, senza l'aggiunta di alcun legante, è un materiale a basso contenuto di ceneri (per quelli di buona qualità è minore dello 0,7%) e, soprattutto, trattabile dal punto di vista della movimentazione come un combustibile liquido. Ciò comporta la possibilità di automatizzare sia il sistema di alimentazione della biomassa (utilizzando in genere una coclea che preleva il combustibile da un serbatoio di carico e rifornisce regolarmente la camera di combustione) sia il sistema di estrazione delle ceneri; è possibile altresì incrementare i rendimenti di combustione fino a valori confrontabili con le caldaie convenzionali a combustibili fossili. Sul mercato sono disponibili modelli tecnologicamente molto avanzati con accensione elettrica, regolazione dell'aria con sonda lambda e rendimento intorno all'80%.

Un altro settore particolarmente promettente per l'utilizzazione energetica dei residui legnosi è quello degli impianti di teleriscaldamento, progettati per servire villaggi o piccole città. Tali impianti trovano interesse economico in zone caratterizzate sia da climi rigidi, con periodi prolungati di basse temperature, sia da grandi disponibilità di biomasse residuali a prezzi competitivi (in genere scarti delle segherie locali, legno triturato derivante da operazioni di cura dei boschi, potature e sottoprodotti agricoli). La potenza termica complessiva installata è dell'ordine di 200 MW e la tecnologia utilizzata è quella delle caldaie a griglia (fissa o mobile), di taglia intorno a 10 MW. In alcuni casi, viene prodotta anche elettricità in cogenerazione.

Il rendimento elettrico nel processo di conversione delle biomasse non supera normalmente il 25%, con consumi specifici medi di 1 kg di biomassa per kWh elettrico; sarebbe quindi oltremodo auspicabile, da un punto di vista economico e ambientale, massimizzare il recupero dell'energia termica residua (pari al 75% dell'energia immessa con il combustibile). Ciò però non sempre è realizzabile, anche considerando il fatto che le possibili utenze termiche sono normalmente stagionali e, per motivi ambientali, generalmente localizzate a una certa distanza dagli impianti.

6.5.3 Combustibili da biomasse

L'utilizzazione energetica delle biomasse in impianti centralizzati (di teleriscaldamento o per la generazione di

fig. 6. Schema di caldaia ad alimentazione automatica per pellet e cippato (Heizomat).

energia elettrica), come pure la trasformazione industriale delle biomasse in biocombustibili solidi (per esempio il pellet) da immettere sul mercato, costituiscono il terminale di filiere che si basano sulla raccolta e/o sulla coltivazione di biomassa idonea alla conversione energetica. Tali filiere comprendono una serie di stadi successivi:

- approvvigionamento della biomassa (taglio e raccolta nel caso delle biomasse coltivate, raccolta delle paglie e dei residui colturali, prelievo dei residui di lavorazioni del legno o agroindustriali a fine processo) ed eventuale condizionamento per facilitarne la movimentazione (imballatura delle paglie e delle colture erbacee, riduzione in scaglie delle biomasse legnose);
- trasporto al luogo di stoccaggio, che può coincidere o meno con l'impianto di conversione energetica o di trasformazione in pellet;
- stoccaggio, comprensivo dell'eventuale essiccazione;
- trasformazione in pellet o conversione energetica mediante combustione in una caldaia a griglia o a letto fluido per la produzione di vapore o acqua calda (per il teleriscaldamento) e successiva utilizzazione del vapore in una turbina – o in qualche caso, in un motore alternativo, tipo motore Spilling – a servizio di un elettrogeneratore per la produzione di elettricità;
- smaltimento dei residui, essenzialmente le ceneri di combustione, provenienti dagli impianti di conversione energetica;
- commercializzazione del pellet e gestione dell'energia prodotta (immissione in rete dell'elettricità e/o distribuzione dell'energia termica alle utenze locali, civili e industriali).

Disponibilità e reperibilità delle biomasse

Se si escludono, per la diversità delle problematiche connesse alla gestione della filiera rifiuti, la frazione organica dei Rifiuti Solidi Urbani (RSU) e i rifiuti industriali assimilabili a questi ultimi (legno trattato, ecc.), le possibili fonti di biomassa per usi energetici sono sostanzialmente tre: forestale, agricola e agroindustriale.

Nei primi due casi, le biomasse prodotte possono essere di tipo residuale (scarti e residui delle attività di cura e manutenzione dei boschi o di estrazione e prima lavorazione del legno, o residui agricoli come paglie, potature, ecc.) o provenire da specifiche attività di coltivazione (forestazione produttiva, colture agricole dedicate). Si stima che, a livello mondiale, i boschi e le foreste coprano una superficie complessiva pari a quasi $5 \cdot 10^9$ ha, corrispondente al 33% dell'intera superficie del suolo terrestre (Runesson, 2006). In accordo con dati elaborati dalla Banca Mondiale alla fine del 20° secolo, le principali foreste mondiali si concentrano in relativamente pochi paesi (**tab. 1**).

tab. 1. Paesi con le principali risorse forestali

Paese	Superficie totale coperta da foreste (10^6 ha)	Percentuale rispetto al totale mondiale delle aree forestali
Russia	764	22
Brasile	566	16
Canada	247	7
Stati Uniti	210	6
Cina	134	4
Indonesia	116	3
Zaire	113	3
Paesi scandinavi	53	2

Il rapporto fra area boschiva e abitanti varia in modo estremamente ampio fra le diverse regioni del globo: per le aree temperate dai 7,5 ha/abitante dell'Oceania ai 3,4 dei paesi nordici, fino ai 2,7 dell'America Settentrionale e a un valore minimo di soli 0, 35 ha/abitante per l'Europa (esclusa la Scandinavia). Di conseguenza, il potenziale contributo delle biomasse forestali ai fabbisogni energetici dei diversi paesi è anch'esso estremamente variabile, tanto più considerando il fatto che, anche a parità di superficie boschiva e di rapporto fra questa superficie e numero di abitanti, possono esistere grandi differenze fra le diverse regioni in termini di reale accessibilità a tali aree. È quindi importante distinguere tra foreste sfruttabili e non sfruttabili, considerando sfruttabili quelle che vengono utilizzate regolarmente, e in modo sostenibile, per la produzione di legno, o che potrebbero essere comunque utilizzate allo scopo con relativa facilità, e considerando non sfruttabili quelle che, per motivi geografici, ambientali o economico-sociali, non si prestano a una simile utilizzazione nel prevedibile futuro. Una simile distinzione è abbastanza netta nel contesto europeo, ma diventa più difficile in paesi con coperture forestali molto più estese, come il Canada o la Russia. A causa della densità energetica relativamente bassa, il costo di trasporto della biomassa legnosa è in ogni caso così elevato da renderne fattibile la produzione solo da foreste sfruttabili. Una stima delle superfici forestali (sfruttabili e non) nelle aree temperate a livello mondiale e dei quantitativi di biomassa ivi presenti è riportata in **tab. 2** (Streheler, 1988).

Produzione di biomasse da colture dedicate

La previsione di una crescente richiesta di biomasse da destinare, direttamente o indirettamente, alla produzione di energia, ha portato molte organizzazioni e istituti di ricerca di numerosi paesi europei ed extraeuropei a interessarsi allo sviluppo delle cosiddette 'colture

tab. 2. Stima delle superfici forestali nelle zone temperate a livello mondiale e dei quantitativi di biomassa ivi presenti

Regione	Superficie forestale (10^6 ha)			Biomassa (10^6 t)
	Totale	Non sfruttabile	Sfruttabile	
Europa	149	16	133	12
Ex URSS	755	341	414	52
America Settentrionale	457	149	308	48
Altre	71	28	43	5
Totale	1.432	534	898	117

energetiche’, pur nella consapevolezza delle notevoli difficoltà, primi fra tutti i costi di produzione, che devono essere superate per rendere effettivamente remunerative queste iniziative.

Nel contesto europeo, vengono considerate potenzialmente interessanti sia colture tradizionali da destinare alla produzione di biocarburanti (cereali, barbabietole e alcune colture oleaginose come colza e, in misura minore, girasole), sia colture cellulosiche, utilizzabili come combustibili solidi per la produzione di energia termica e/o elettrica.

Le colture per la produzione di biomassa sono state oggetto di numerose attività sperimentali di ricerca, sviluppo e dimostrazione svolte negli ultimi due decenni in tutti i maggiori paesi industrializzati (Pignatelli, 1997). Di conseguenza, è oggi disponibile una grande mole di informazioni tecnico-scientifiche su produzione, trasformazione e utilizzazione di queste colture; in molti casi però queste informazioni sono presenti in modo estremamente frammentato nell’ambito di organizzazioni, enti e istituti diversi, rendendo difficile qualsiasi serio confronto tecnico-economico fra le diverse possibili filiere già all’interno di una singola nazione e ancor più, ovviamente, a livello transnazionale.

Fra le numerose specie prese in esame, si ricordano: specie annuali, quali sorgo da fibra (*Sorghum bicolor*), canapa (*Cannabis sativa*), kenaf (*Hybiscus cannabinus*); specie erbacee perenni, quali canna comune (*Arundo donax*), miscanto (*Miscanthus giganteus*), panico (*Panicun virgatum*), cardo (*Cynara cardunculus*), fragmite (*Phragmites communis*); specie legnose perenni, quali pioppo (*Populus* sp.), eucalipto (*Eucalyptus* sp.), robinia (*Robinia pseudoacacia*), salice (*Salix alba*). Ai diversi tipi di colture per la produzione di biomassa corrispondono particolari caratteristiche, che le rendono idonee all’impiego in diverse situazioni.

Le specie annuali, per esempio, presentano il grande vantaggio di non occupare in modo permanente il terreno agricolo e di poter essere quindi coltivate su terreni messi temporaneamente a riposo (*set-aside*), o di trovare comunque un buon inserimento nei cicli tradizionali di rotazione colturale. Fra queste specie, la più interessante sembra essere il sorgo da fibra, che può essere coltivato con tecniche colturali e macchine agricole convenzionali, raggiungendo rese sino a 38 t/ha di biomassa secca (Raccuia *et al.*, 2003). Altre specie interessanti sono la canapa e il kenaf, che sono stati però presi in considerazione soprattutto come possibili materie prime alternative per l’industria tessile (canapa) e per quella della carta. In tal caso alla produzione di energia sarebbe destinata solo una parte della biomassa, corrispondente alla frazione fibrosa di scarso valore che viene separata nello stadio di frazionamento dalle fibre lunghe, da utilizzare negli impieghi industriali a più alto valore aggiunto.

Le specie erbacee perenni, paragonate a quelle annuali, hanno un impatto maggiore sull’organizzazione dell’azienda agricola, dovuto all’occupazione del suolo per diversi anni e agli alti costi di impianto, perché possono essere propagate solo tramite piantine, talee o rizomi. D’altro canto, una volta che la coltura è stata impiantata, si può avere una produzione di biomassa per parecchi anni, a un costo unitario molto più basso rispetto a quello di una coltura annuale. Anche l’impatto ambientale può essere considerato globalmente minore, perché le colture perenni richiedono quantitativi ridotti di fertilizzanti e pesticidi e una minore lavorazione del suolo. La durata e la costanza produttiva nel tempo costituiscono l’elemento determinante nella valutazione e nella scelta di queste colture (Venturi e Bonari, 2004). Fra le colture erbacee perenni, quella che ha dato i risultati più interessanti è la canna comune, che cresce praticamente dappertutto e può arrivare a produrre in un anno, in parcelle sperimentali abbondantemente irrigate, fino a circa 50 t/ha di biomassa secca (Raccuia *et al.*, 2003). Altre specie importanti sono il miscanto, che ha mostrato una buona adattabilità a diverse condizioni pedoclimatiche con possibili rese superiori a 30 t/ha (Raccuia *et al.*, 2003), e il panico, che può essere coltivato nelle

condizioni (terreni poveri e scarsa piovosità) tipiche, per esempio, di gran parte dell'area mediterranea. Con questa essenza, dopo il secondo anno di coltivazione, sono state raggiunte rese superiori a 20-25 t/ha, anche se solo in parcelle sperimentali (ENEA, 2005). Un notevole vantaggio di queste specie è la possibilità di una naturale essiccazione della biomassa in campo, senza apprezzabili perdite di materia, durante la stagione invernale, cosa che favorisce notevolmente le operazioni di raccolta e il successivo stoccaggio. Qualche interesse presenta anche il cardo, per i ridotti costi di impianto, in quanto può essere propagato per seme, e per le ridotte esigenze idriche, ma le sue rese in biomassa (pari a circa 15 t/ha) sono inferiori rispetto a quelle di canna, miscanto e panico (Raccuia *et al*., 2003).

La coltivazione di specie legnose perenni a destinazione energetica (SRF, Short Rotation Forestry) è tanto più redditizia quanto più i cicli di crescita sono brevi e quanto maggiore è la densità di impianto (Bullard *et al*., 2002). Le varie fasi della SRF delle specie ritenute di maggiore interesse necessitano comunque ancora di sperimentazioni su scala significativa, tenendo anche conto del fatto che tutte le specie considerate hanno tecniche di propagazione ed esigenze climatiche, idriche e pedologiche diverse. I migliori risultati, in termini di produttività, sono stati ottenuti con cicli colturali variabili fra 3 anni (salice) e 10-15 anni, con ceduazione effettuata ogni 2-3 anni (pioppo) e sesti di impianto decisamente fitti (superiori alle 10.000 piante/ha). La produttività in pieno campo varia fra 10 e 15 tonnellate di biomassa secca/ha per anno in Europa e in America Settentrionale.

Informazioni (Tomassetti, 2005) sulla produttività e sulle principali caratteristiche di alcune colture per la produzione di biomassa all'epoca della raccolta sono riportate in **tab. 3**. In ogni caso, l'effettiva praticabilità dell'impiego di colture dedicate per la produzione di energia è direttamente legata al loro bilancio energetico, cioè alla differenza fra la quantità di energia immessa sotto forma di input colturali e quella contenuta nella biomassa prodotta (output).

I risultati delle sperimentazioni danno sempre risultati positivi, anche se affetti da una notevole variabilità legata ai diversi valori di produttività riscontrati e al fatto che si tratta nella maggior parte dei casi di prove colturali limitate nel tempo e condotte su parcelle sperimentali e non in pieno campo. Un esempio di bilanci energetici calcolati per alcune colture erbacee è riportato in **tab. 4** (Venturi e Bonari, 2004).

Per dare un'idea quantitativa della possibile utilizzazione di biomasse coltivate *ad hoc* per la produzione di energia elettrica, si stima che una superficie compresa fra 17.000 e 25.000 ha di piantagione di una coltura per la produzione di biomassa (SRF o erbacea poliennale) sarebbe in grado di alimentare per un anno un impianto da 30 MW elettrici, sufficiente per fornire elettricità a 30.000 abitazioni.

Caratteristiche e proprietà dei principali biocombustibili solidi

Il contenuto energetico di un combustibile (potere calorifico) dipende in primo luogo dalla sua composizione chimica. Un elevato contenuto di carbonio e idrogeno

tab. 3. Produttività e caratteristiche di alcune colture per la produzione di biomassa all'epoca della raccolta

Coltura	Produttività (t/ha di sostanza secca)	Umidità alla raccolta (%)	Periodo di raccolta	Caratteristiche del materiale raccolto
Sorgo da fibra	20-30	70	agosto/settembre	stocchi imballati
Cardo	10-20(*)	20-25	agosto/settembre	trinciato o stocchi imballati (umidità 20-25%)
Miscanto	15-25	20-25	da novembre a marzo	trinciato o stocchi imballati (umidità 25-20%)(**)
Panico	10-25	20-25	da novembre a marzo	trinciato o stocchi imballati (umidità 25-20%)(**)
Canna comune	20-35	40	da novembre a marzo	trinciato (umidità 40-30%)(**)
SRF (pioppo, eucalipto, robinia, salice)	10-15	50	da novembre a marzo	cippato (umidità 50-20%)(***)

(*) Più 2-2,8 t/ha di semi oleosi, eventualmente utilizzabili per la produzione di biodiesel
(**) Il valore minimo corrisponde al materiale raccolto in marzo
(***) Il contenuto di umidità del cippato può scendere al 20-25% in caso di stoccaggio prolungato

tab. 4. Bilanci energetici di alcune colture erbacee per la produzione di biomassa

Coltura	Intervallo di resa (t/ha di sostanza secca)	Contenuto energetico (GJ/t)	Output (GJ/ha)	Differenza output/input (GJ/ha) (*)	Rapporto output/input
Sorgo da fibra	20-30	16,7-16,9	334-507	309-494	13-39
Kenaf	10-20	15,5-16,3	155-326	130-313	6-25
Canapa	8-15	16,0-18,0	128-270	103-257	5-20
Miscanto	15-30	17,6-17,7	260-530	238-522	12-66
Canna comune	15-35	16,5-17,4	240-600	118-592	11-74
Cardo	10-15	15,5-16,8	155-252	133-244	7-31
Panico	10-25	17,4	174-435	152-427	8-54

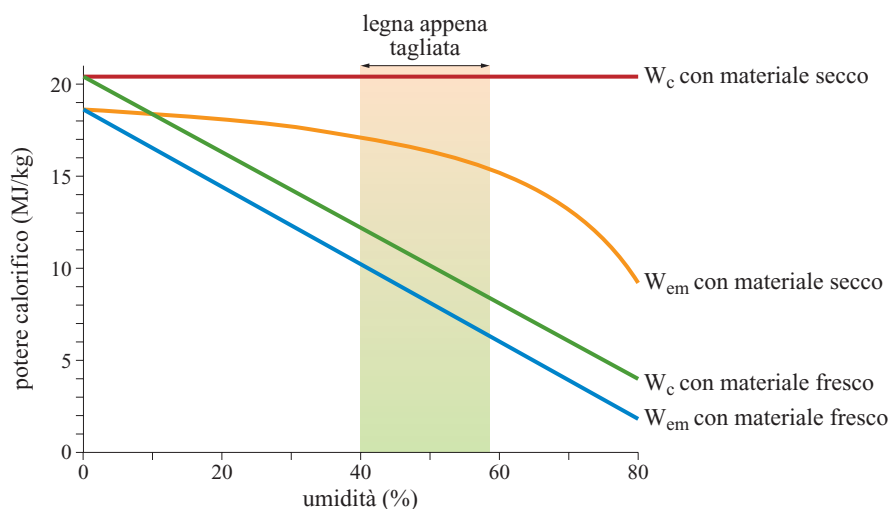
(*) Gli input considerati variano da 13 a 25 GJ/ha per le colture annuali e da 8 a 22 GJ/ha per le perenni

ha come diretta conseguenza un potere calorifico elevato, mentre l'ossigeno, l'azoto e gli altri elementi presenti nella biomassa non danno alcun contributo al riguardo. Il contenuto medio di carbonio nel legno di conifere (abete, pino) è pari al 50,7%, mentre per le latifoglie (betulla, faggio) scende al 49%; il contenuto di idrogeno è rispettivamente pari al 6,2% e al 6% (Kollmann, 1951). La minore quantità di sostanza combustibile nelle latifoglie dipende dal minor contenuto in lignina ed estrattivi.

Nel caso specifico delle biomasse, una parte dell'energia liberata dalla combustione viene consumata per la vaporizzazione sia dell'acqua contenuta inizialmente nel combustibile, sia di quella che si forma per reazione dell'idrogeno con l'ossigeno atmosferico. Di conseguenza, il contenuto energetico di un biocombustibile viene espresso dal Potere Calorifico Inferiore (PCI) che dipende direttamente, oltre che dalla composizione della biomassa, dal suo tenore di umidità. Si veda in proposito la **fig. 7** (Richardson *et al.*, 2002), dove W_c rappresenta il potere calorifico superiore, determinato sperimentalmente, mentre W_{em} indica il valore del potere calorifico inferiore.

Un terzo elemento che influisce in modo significativo sul contenuto energetico dei biocombustibili solidi è la densità, cioè la massa di materiale per unità di volume occupato, che dipende sia dalla massa specifica 'interna' (cioè calcolata senza tenere conto dei 'vuoti' fra le particelle di materiale), sia dalla pezzatura (nel caso del legno) o, nel caso di residui agricoli o piante erbacee, dalla tipologia di imballaggio (balle prismatiche, rotoballe, ecc.). I valori di densità e potere calorifico inferiore di alcuni biocombustibili sono riportati in **tab. 5** (Streheler, 1988; Jones e Walsh, 2001; Richardson *et al.*, 2002).

Oltre al carbonio, all'ossigeno e all'idrogeno, le piante necessitano di azoto, fosforo, potassio e di un certo numero di piccole quantità di altri minerali per costituire

fig. 7. PCI della biomassa in funzione dell'umidità.

tab. 5. Densità e potere calorifico inferiore di alcuni biocombustibili solidi

Biomassa	Forma	Umidità (%)	PCI (MJ/kg)	Densità (kg/m^3)
Abete norvegese	pianta intera	40	17,55	400
Abete norvegese	corteccia	40	19,69	360
Abete	tronchetti	20 40	14,28 10,10	350 390
Abete	cippato	20 40	14,28 10,10	180 215
Pino scozzese	pianta intera	40	17,97	395
Pino scozzese	corteccia	40	19,50	280
Betulla	pianta intera	40	17,41	475
Betulla	corteccia	40	22,71	550
Faggio	tronchetti	20 40	14,28 10,10	450 510
Paglia di grano	balle	10	15,50	120
Stocchi di mais	balle	10	14,40	100
Miscanto	balle	12	15,37	120

i propri tessuti e svolgere i processi vitali e per assorbire altri elementi, inclusi metalli pesanti presenti nel suolo. Tutti questi elementi non liberano energia durante la combustione, ma vengono rilasciati in atmosfera sotto forma di composti volatili o si ritrovano comunque nelle ceneri di combustione, e possono costituire un problema per gli impianti (depositi, corrosione) e, più in generale, per l'ambiente. In genere, la combustione delle latifoglie produce un quantitativo di ceneri maggiore rispetto alle conifere, e le biomasse erbacee (paglia, miscanto, ecc.) ne producono più di quelle legnose. Il contenuto in ceneri di alcune biomasse è riportato in **tab. 6** (Streheler, 1988; Jones e Walsh, 2001; Richardson *et al*., 2002).

L'estrema varietà di tipologie e caratteristiche dei combustibili ricavabili dalle biomasse (biocombustibili solidi) costituisce in prospettiva uno dei maggiori ostacoli per l'ulteriore sviluppo di questa fonte energetica. Infatti, l'incremento degli scambi commerciali internazionali e l'industria di produzione di dispositivi e componenti di impianti per l'utilizzazione di tali combustibili richiedono la definizione, per ogni particolare tipologia di biocombustibile, di specifiche tecniche che consentano di determinarne il valore economico e di progettare e dimensionare adeguatamente gli impianti, in modo da ottimizzare le rese di conversione, incrementare il livello di automazione e minimizzare le emissioni di sostanze inquinanti.

Una proposta di standardizzazione (European Commission, 2005), elaborata da un apposito gruppo di lavoro del Comitato Europeo di Normazione (CEN), definisce come biocombustibili solidi solo quelli ricavati da: *a*) prodotti dell'agricoltura e forestazione; *b*) residui vegetali delle attività agricole e di forestazione; *c*) residui vegetali delle industrie alimentari; *d*) residui legnosi, con esclusione di quelli trattati con agenti impregnanti e/o vernici che contengano tracce di composti organici alogenati e/o metalli pesanti, come il legname da costruzione e quello proveniente dalla demolizione di edifici; *e*) residui di fibre vegetali dalla produzione di paste cellulosiche vergini o di paste chimiche per l'industria della carta, a condizione che vengano bruciati *in situ* con recupero dell'energia prodotta.

La proposta di standardizzazione prevede che i biocombustibili debbano essere classificati in base a natura e origine, tipologia e proprietà del prodotto commerciale.

La classificazione basata sulla natura e sull'origine dei biocombustibili solidi si articola su quattro livelli successivi, a partire dalle seguenti categorie principali: *a*) biomasse legnose; *b*) biomasse erbacee; *c*) frutti; *d*) miscele e commistioni, intendendo come miscela la mescolanza intenzionale di prodotti di diversa natura e come commistione quella non intenzionale o accidentale. La proposta di classificazione, basata sulle tipologie del prodotto commercializzato e le relative proprietà,

tab. 6. Contenuto in ceneri di diverse biomasse

Biomassa	Contenuto in ceneri (% sulla sostanza secca)
Abete norvegese: – fusto – corteccia – pianta intera incluso fogliame – pianta intera defoliata	 0,6 3,2 1,6 1,3
Pino scozzese: – fusto – corteccia – pianta intera incluso fogliame – pianta intera defoliata	 0,4 2,6 0,9 0,8
Betulla: – fusto – corteccia – pianta intera incluso fogliame – pianta intera defoliata	 0,4 2,2 1,0 0,8
Paglia di cereali	4,3
Miscanto	2,6

prende in esame le forme più comuni di tali materiali, in accordo con l'elenco riportato in **tab. 7** (Tomassetti, 2005).

La standardizzazione di tutti questi prodotti richiede, per ciascuno di essi, la determinazione di una serie di proprietà che, se ricadono entro i valori limite prefissati, consentiranno di assegnare al prodotto in esame una particolare categoria o classe di qualità. A titolo di esempio, le proprietà prese in considerazione per la definizione di standard e/o specifiche tecniche per il cippato di legno sono le dimensioni delle scaglie, il contenuto di umidità (% in peso sul prodotto alla ricezione), il contenuto in ceneri (% sul secco) e il contenuto di azoto (% sul secco). A queste vanno aggiunte ulteriori specificazioni a carattere informativo, che contribuiscono a una puntuale identificazione del prodotto, relative a potere calorifico inferiore (MJ/kg o kWh/m^3), densità (kg/m^3) alla ricezione, contenuto in cloro (% sul secco).

6.5.4 Tecnologie per l'utilizzazione energetica delle biomasse

I processi di conversione termochimica delle biomasse si basano sull'azione termica per attivare una serie di

tab. 7. Principali tipologie commerciali di biocombustibili solidi

Tipologia di biocombustibile	Dimensioni tipiche (diametro o volume)	Metodo di preparazione
Briquettes	>25 mm	compressione meccanica
Pellets	<25 mm	compressione meccanica
Polvere combustibile	<1 mm	macinazione fine
Segatura	1-5 mm	taglio
Legno sminuzzato (chips)	5-100 mm	taglio
Legno spezzettato	varie	frantumazione
Legno in tronchetti	100-1.000 mm	taglio
Legno intero	>500 mm	taglio
Paglia in balle prismatiche Paglia in balle prismatiche grandi Paglia in rotoballe	0,1 m^3 3,7 m^3 2,1 m^3	compressione e imballatura compressione e imballatura compressione e imballatura
Fascine	varie	raccolta e legatura dei fusti
Corteccia	varie	scortecciamento della legna
Paglia trinciata	10-200 mm	trinciatura durante la raccolta
Granaglie o semi	varie	nessuna preparazione
Gusci e noccioli di frutti	5-15 mm	nessuna preparazione
Panelli di fibra	varie	disidratazione di residui fibrosi

reazioni chimiche che hanno come risultato finale la liberazione dell'energia conseguente alla rottura dei legami chimici che uniscono gli atomi di carbonio a quelli di idrogeno, portando alla formazione di biossido di carbonio, acqua e, a seconda delle condizioni di reazione, di numerose altre specie chimiche gassose, liquide o solide.

Generalmente, i combustibili da biomassa devono essere caratterizzati da un contenuto di umidità inferiore al 30% e da un rapporto carbonio/azoto maggiore di 30. Le biomasse cellulosiche tipicamente impiegate per la produzione di biocombustibili solidi (v. ancora fig. 1) sono: *a*) legna e derivati; *b*) paglie di cereali; *c*) fusti e foglie di colture dedicate (canna comune, sorgo, miscanto, ecc.); *d*) scarti e residui di lavorazioni agroindustriali (lolla, pula, gusci, noccioli, sanse, ecc.).

Combustione

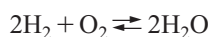
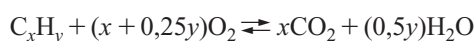
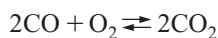
Tra i vari processi per la conversione termochimica della biomassa, la combustione diretta è quello più utilizzato e tecnologicamente maturo, sebbene siano in corso ricerche volte allo sviluppo di sistemi sempre più efficienti e con minore impatto ambientale.

Il processo di combustione permette la trasformazione dell'energia chimica intrinseca alla biomassa in energia termica, mediante una serie di reazioni chimico-fisiche. Quando la biomassa viene immessa in una camera di combustione subisce inizialmente una essiccazione; successivamente, man mano che la temperatura aumenta, si hanno processi di pirolisi, di gassificazione e, infine, di combustione. Con appropriati rapporti combustibile/aria, la biomassa si decompone e volatilizza, lasciando un residuo carbonioso (ceneri) costituito principalmente dai composti minerali inerti.

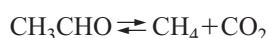
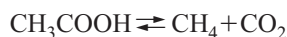
Il composto volatile, che costituisce circa l'85% della biomassa iniziale, consiste in una frazione gassosa, una frazione condensabile, una frazione carboniosa e, infine, fumo. La frazione gassosa contiene, oltre a biossido di carbonio (CO_2), il monossido di carbonio (CO), alcuni idrocarburi (C_xH_y) e idrogeno (H_2), che vengono ulteriormente ossidati mediante le seguenti principali reazioni esotermiche:

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$$

$$C_xH_y + (x + 0{,}25y)O_2 \rightleftharpoons xCO_2 + (0{,}5y)H_2O$$

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

La frazione condensabile contiene acqua e composti organici con basso peso molecolare, come le aldeidi, gli acidi, i chetoni e gli alcoli che, con l'aumentare della temperatura, tendono a frammentarsi in composti più leggeri; per esempio, nel caso dell'acido acetico e dell'aldeide acetica si hanno le reazioni:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$$

$$CH_3CHO \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$$

I prodotti di queste reazioni subiscono un ulteriore processo di ossidazione con le stesse modalità indicate nel punto precedente.

La frazione carboniosa può reagire con l'ossigeno per dare CO e CO_2. Infine, il fumo è composto da particelle di carbone di dimensioni molto piccole, da catrame e da ceneri (*fly ashes*).

Il risultato complessivo di tali reazioni è la produzione di energia termica, che viene recuperata mediante scambiatori di calore in cui si trasferisce l'energia termica ad altri fluidi vettori, quali aria o acqua. I principali problemi di impatto ambientale connessi con la combustione della biomassa sono legati alla natura del combustibile solido, per esempio, la sua composizione chimica, il contenuto delle sostanze volatili, il tasso di umidità, la disomogeneità fisica, il contenuto e il comportamento delle ceneri. Le principali tecnologie di combustione sono descritte di seguito.

Combustione a griglia (fissa o mobile). Le griglie fisse sono generalmente usate per i combustori di piccola taglia. Per gli impianti industriali si adoperano le griglie mobili che facilitano la movimentazione, il rimescolamento del combustibile e la rimozione delle ceneri; tali griglie possono essere di vario tipo, vibranti orizzontalmente e/o verticalmente, a nastro, rotanti, a gradini, a rulli, ecc., e in alcuni casi vengono raffreddate con aria o con acqua per consentirne un carico termico specifico maggiore.

Combustione in sospensione. È indicata per le biomasse polverulente e leggere tipo la lolla di riso, la segatura, la polvere di legno e la paglia triturata, in cui la biomassa viene alimentata nella parte superiore del combustore e brucia mentre cade sulla griglia sottostante, che ha principalmente la funzione di scarico delle ceneri.

Combustione a tamburo rotante. È utilizzata per applicazioni in cui il combustibile ha caratteristiche termofisiche particolarmente povere e contiene elevati carichi di inquinante. La biomassa in combustione è continuamente rimescolata dalla lenta rotazione del tamburo e il percorso dei prodotti di combustione può essere in equicorrente o in controcorrente con la direzione di avanzamento della biomassa.

Combustione a doppio stadio. In questo tipo di combustione si verificano preliminarmente la gassificazione e la pirolisi del materiale in una prima camera e poi una completa combustione dei prodotti gassificati in una seconda, che costituisce il corpo principale del trasferimento dell'energia al fluido vettore.

Combustione in letto fluido. Può trattare diversi tipi di biomassa, inclusi i materiali carboniosi 'difficili' quali ligniti, torbe, rifiuti solidi urbani selezionati, fanghi di varia natura, anche a elevata percentuale di umidità (superiore al 40%). La camera di combustione è parzialmente riempita con materiale inerte, quale sabbia o allumina, che viene fluidificato dall'aria di combustione

primaria, in modo da costituire il letto bollente o, nel caso di maggiore velocità dell'aria e di trascinamento del materiale, il cosiddetto letto ricircolato, il quale viene recuperato e reimmesso nella camera di combustione. Oltre al materiale inerte può essere immesso anche del materiale che permette di variare le condizioni dell'ambiente nel quale si verifica la combustione: infatti, nel caso di combustibili inquinati con composti acidi o contenenti ceneri bassofondenti, si può usare del calcare o della dolomite per abbattere gli inquinanti acidi ed evitare la fusione delle ceneri nelle condizioni operative del combustore.

Indipendentemente dalla tecnologia utilizzata, i principali problemi connessi con la combustione delle biomasse sono costituiti dal grado di umidità del materiale (25-55% per i residui agroforestali e della lavorazione del legno, inferiore al 10% per il pellet), che se varia in modo significativo rappresenta un ostacolo rilevante per la gestione ottimale del processo e per la massimizzazione delle rese energetiche, e dalla quantità e natura degli inerti presenti nella biomassa, che sono causa di incrostazioni per la fusione delle ceneri (800-1.200 °C).

Le apparecchiature adoperate per la combustione puntano a recuperare la massima parte dell'energia sviluppata durante il processo. Tale recupero può avvenire in modo diretto tramite le pareti del dispositivo (stufe), oppure in modo indiretto per mezzo di fluido vettore (caldaie). La presenza della sezione di recupero del calore non solo è conveniente dal punto di vista energetico ed economico, ma si rende necessaria per ridurre la temperatura dei fumi in uscita dalla camera di combustione (può raggiungere 1.200 °C) fino a valori tali (inferiori o uguali a 300 °C) da rendere possibile il loro trattamento.

I dispositivi di combustione delle biomasse presentano caratteristiche costruttive differenti, a seconda che il loro impiego sia destinato al settore civile, agricolo o industriale. I principali dispositivi per il settore civile (riscaldamento degli ambienti) che vedono numerosi modelli in commercio possono essere così raggruppati:

- termocucine a legna, di uso prettamente monofamiliare, adibite sia al riscaldamento di ambienti sia alla cottura dei cibi, aventi un rendimento globale di circa il 70-75%;
- termocamini a legna, anch'essi per uso monofamiliare, con scambiatori ad acqua o ad aria, aventi una efficienza media pari a circa il 50%;
- caldaie a legna di piccola/media potenza (20-300 kW_t), aventi una efficienza media variabile tra il 60 e l'80%, in grado di garantire il riscaldamento di singole unità abitative o di piccoli complessi residenziali. Tali dispositivi nel caso delle taglie più piccole sono dotati di griglia fissa e di caricamento manuale del combustibile, mentre per le potenzialità maggiori sono presenti tramogge di carico, sistemi di alimentazione, griglie fisse o mobili, sistemi di evacuazione delle ceneri e abbattitori di polveri prima dello scarico dei fumi al camino. Le caldaie per il riscaldamento dell'acqua sono del tipo a tubi di fumo, in cui i gas caldi di combustione attraversano i fasci tubieri immersi nell'acqua a cui trasferiscono il calore.

Per il settore agricolo sono particolarmente interessanti i combustori a camera larga e a griglia mobile, dotati di opportuni sistemi per l'alimentazione di paglia in balle, dei residui di potatura degli alberi, dei residui della lavorazione agroindustriale, ecc. I combustori devono essere progettati opportunamente per garantire il buon funzionamento con biomasse caratterizzate da un elevato contenuto in ceneri, anche bassofondenti, e con un grado di umidità variabile in un ampio intervallo. Le applicazioni più frequenti, e in molti casi più convenienti economicamente, che vengono registrate in questo settore, sono l'essiccazione dei prodotti agricoli e il riscaldamento di serre e di stabulari per l'allevamento dei suini e del pollame, oltre agli usi domestici normali. La potenza dei dispositivi termici è generalmente compresa tra 200 e 2.000 kW_t. Anche in questo caso lo scambiatore di calore è del tipo a tubi di fumo.

Nel settore industriale sono presenti numerosi impianti di combustione diretta delle biomasse di tipo agroforestale o agroindustriale, dei RSU o dei rifiuti industriali. Tali applicazioni consentono la produzione di energia termica utilizzata per il ciclo produttivo, la produzione di energia elettrica o la cogenerazione (produzione simultanea di energia elettrica e termica).

L'impianto è costituito dalle sezioni seguenti:

- stoccaggio delle biomasse, che può avere dimensioni tali da garantire la fornitura del combustibile per alcuni giorni o per periodi molto più lunghi (anche alcuni mesi) nel caso si trattino biomasse a carattere stagionale;
- eventuale pretrattamento consistente nella riduzione della pezzatura e dell'umidità della biomassa alle specifiche richieste dal sistema di combustione;
- linea di alimentazione dotata degli opportuni controlli di flusso;
- combustore con le caratteristiche descritte in precedenza;
- recupero energetico, mediante scambiatori a tubi di fumo se il fluido vettore è acqua calda a bassa pressione o aria, a tubi di acqua nel caso sia necessario avere acqua in pressione surriscaldata o vapore, a olio diatermico ed eventuale scambiatore a vapore, soprattutto per impianti di potenza non elevata;
- nel caso ci sia produzione di energia elettrica, è necessario introdurre ulteriori componenti quali, per esempio, la turbina a vapore e l'elettrogeneratore a essa collegato, il condensatore del vapore, il degassatore e vari recuperatori termici per l'ottimizzazione del ciclo energetico.

L'azionamento delle turbine a vapore richiede la generazione di vapore surriscaldato a media/alta pressione.

Le potenze degli impianti che producono solo energia termica possono variare da alcune centinaia di kW_t ad alcune decine di MW_t: il limite della taglia superiore degli impianti industriali a biomasse è legato alle caratteristiche tecniche e organizzative-gestionali della filiera del legno o di altri tipi di biomasse. Il numero delle ore di funzionamento annue rappresenta spesso un limite al ritorno economico degli investimenti, se confrontato con impianti alimentati a combustibile convenzionale, in quanto questi ultimi presentano generalmente bassi costi di investimento a fronte di elevati costi energetici.

L'utilizzazione delle biomasse per la produzione di energia elettrica si realizza generalmente mediante tre tipi di dispositivi: sistemi a pistoni, alimentati dal vapore, per impianti di piccola taglia (da 50 kW_e a 1 MW_e; efficienza del 6-10% per sistemi a singolo stadio e del 12-20% per quelli multistadio); turbine a vapore, per impianti da 0,5 MW_e fino a 500 MW_e e oltre, con il maggior numero di casi intorno a 50 MW_e (efficienza del 25% circa per taglie di 5-10 MW_e e superiore al 30% per impianti da 50 MW_e in cogenerazione); sistemi a ciclo Rankine con fluido organico (ORC, Organic Rankine Cycle) per impianti da 0,5 a 2 MW_e.

La realizzazione di impianti per la produzione di energia elettrica o di cogenerazione dalla combustione della biomassa è tanto più economicamente vantaggiosa, quanto maggiore è la sua disponibilità in grosse quantità localizzate geograficamente e distribuite nel tempo, poiché la biomassa ha una bassa densità energetica, circa dieci volte inferiore a quella del petrolio. Ciò avviene in seguito alla riduzione considerevole dell'incidenza del costo di trasporto e di stoccaggio delle notevoli quantità necessarie al funzionamento di una centrale, la cui potenzialità tipica è generalmente nel range di 3-10 MW_e. Per dare un'idea del fabbisogno della biomassa per realizzazioni di questo tipo, si deve considerare che occorre circa 1 kg di biomassa per produrre 1 kWh di energia elettrica.

Il principale parametro energetico impiegato per valutare gli impianti è il rendimento netto globale, che è dato dal rapporto percentuale tra l'energia disponibile per le utenze esterne e quella introdotta dal combustibile nell'impianto di produzione dell'energia, al netto dei consumi necessari al funzionamento dell'impianto stesso.

Pirolisi e gassificazione

La pirolisi è un processo di decomposizione termica della biomassa a temperatura elevata (300-700 °C) in assenza di ossigeno. Dalla pirolisi della biomassa (v. ancora fig. 1) si ottengono tradizionalmente prodotti solidi (carbone vegetale), liquidi (oli di pirolisi o bio-oli) e/o una miscela di gas combustibili, in genere riutilizzati direttamente all'interno del processo per mantenere elevata la temperatura (Bridgwater *et al*., 2002). La pirolisi della biomassa è stata utilizzata con tecnologie tradizionali per la produzione di carbone di legna, ma uno degli interessi attuali è verso processi avanzati che comportino un'elevata resa di conversione in prodotti liquidi ad alto contenuto energetico, più facilmente trasportabili rispetto alla biomassa solida e usati direttamente come combustibili, o sottoposti a frazionamento per ottenere una vasta gamma di prodotti chimici di interesse industriale. Rese in bio-olio superiori all'80% in peso rispetto alla biomassa originaria possono essere ottenute con processi di pirolisi rapida, o *flash pyrolisis*, a temperature di reazione moderate (Bridgwater, 2005). Una delle chiavi di lettura più moderne dei processi di pirolisi delle biomasse è quella che porta alla produzione di gas di sintesi (v. oltre).

La gassificazione consiste nella trasformazione di un combustibile solido, nel caso specifico la biomassa, in combustibile gassoso, tramite la reazione con l'ossigeno. La gassificazione è un processo da cui si ottiene tradizionalmente un gas a basso potere calorifico (variabile tra 900 e 1.200 kcal/Nm^3) per reazione della biomassa stessa con una quantità di aria tale da non consentire una completa ossidazione. Il potere calorifico del gas può aumentare sensibilmente se, in luogo dell'aria, viene utilizzato ossigeno.

I tipici componenti combustibili presenti nel gas prodotto sono il monossido di carbonio (CO) e l'idrogeno (H_2), accompagnati anche da piccole quantità di idrocarburi. I componenti non combustibili del gas prodotto sono l'azoto (N_2), se viene utilizzata aria come comburente, gli ossidi di azoto (NO_x), derivanti dalla ossidazione dell'azoto legato alla biomassa, il biossido di carbonio (CO_2) e il vapor d'acqua. La proporzione tra i vari componenti del gas varia notevolmente in funzione del diverso tipo di gassificatore, di combustibile e del contenuto di umidità. Oltre alle sostanze organiche, le biomasse contengono anche sali minerali che non vengono gassificati, ma trasformati in ceneri e polveri.

In pratica, per mezzo della gassificazione la biomassa viene trasformata in un gas combustibile che è utilizzabile in motori a combustione interna o in caldaie per la produzione di energia meccanica o elettrica, più pregiate della semplice energia termica, o che può trovare impiego in forni per la produzione, per esempio, di cemento o di laterizi.

I dispositivi di gassificazione, tranne che per alcuni particolari costruttivi e di processo, hanno le stesse caratteristiche di quelli impiegati per la combustione della biomassa, ma l'ossidazione del combustibile avviene in difetto di ossigeno. Nella **tab. 8** sono riportati i principali tipi di gassificatori e le loro caratteristiche peculiari (Pignatelli e Scoditti, 2004).

Tralasciando i gassificatori a letto fisso, che si prestano bene per basse/medie potenze, attualmente l'interesse

tab. 8. Principali tipologie di gassificatori

Sistema di contatto e principali caratteristiche	Vantaggi	Limitazioni
Letto fisso downdraft (equicorrente)		
Solido e gas verso il basso Livelli molto bassi di catrame Moderato livello di particolati	Semplice, costruzione robusta Alta conversione del carbonio Basso trascinamento di ceneri Alto tempo di residenza solidi	Limitata possibilità di scale-up Bassa capacità specifica Alta umidità della biomassa Deposito di ceneri sinterizzate
Letto fisso updraft (controcorrente)		
Solido verso il basso, gas verso l'alto Livelli molto alti di catrame Moderato livello di particolati	Semplice, costruzione robusta Buone possibilità di scale-up Alta efficienza termica Alto tempo di residenza solidi	Bassa capacità specifica Alta umidità della biomassa Deposito di ceneri sinterizzate
Letto fluido bollente		
Il gas passa attraverso un letto bollente Solido inerte nel reattore Basso livello di catrame Alto livello di particolati	Buon controllo della temperatura Buone possibilità di scale-up Alta capacità specifica Possibile uso di catalizzatore nel letto	Scarsa versatilità nella scelta della biomassa Perdita di carbonio nelle ceneri
Letto fluido circolante		
Particolati separati e riciclati Basso livello di catrame Alto livello di particolati	Buon controllo della temperatura Buone possibilità di scale-up Aumentato range di particolato Alte portate di reazione Alta conversione del carbonio Costruzione semplice	Non è possibile l'uso di catalizzatore nel letto
Letto fluido trascinato		
Alimentazione fine trasportata da gas ad alta velocità Assenza di inerti solidi Basso livello di catrame Livello di particolati molto alto	Molto buona la possibilità di scale-up Alta conversione del carbonio	Pretrattamento costoso Pratico solo oltre 10 t/h Scorie nelle ceneri Materiali di costruzione costosi Scarsa versatilità nella scelta della biomassa
Doppio letto fluido		
Pirolisi nel primo reattore Combustione del catrame nel 2° reattore che riscalda il letto del 1° Alto livello di catrame Alto livello di particolati	Medio potere calorifico del gas usando solo aria Possibile uso di catalizzatore nel letto	Progetto complesso e costoso Pratico solo oltre 5 t/h Scale-up possibile, ma complesso

industriale è rivolto soprattutto ai letti fluidi. Esaminando più dettagliatamente la gassificazione di biomasse in un letto fluido, si possono distinguere i tre stadi fondamentali di essiccamento, pirolisi e processi ossidoriduttivi, con la differenza sostanziale che tali operazioni si svolgono rapidamente in un reattore quasi isotermico e con tempi di permanenza estremamente brevi. Le condizioni di isotermicità sono garantite da un letto fluidizzato di sabbia, dove l'agente gassificante usato normalmente è aria, ma è possibile utilizzare anche ossigeno o vapore. Le biomasse in genere hanno un tenore elevato di umidità (sino al 30-40%), per cui l'H_2O viene liberata rapidamente assieme ad altre sostanze volatili all'ingresso nel letto fluido, a temperature tra 500 e 800 °C.

Il combustibile viene inizialmente trasformato in biossido di carbonio, sostanze catramose, idrocarburi,

residui carboniosi e vapor d'acqua. Parte delle sostanze volatili sviluppate subiscono un successivo processo di trasformazione, con formazione di un gas grezzo finale ($CO+H_2$: 20-35%; CH_4: 2-4%; CO_2+N_2: percentuale restante) che veicola una quantità non trascurabile di materiale particellare carbonioso e di inerti (ceneri).

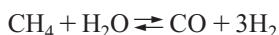
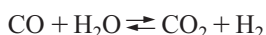
Il letto fluido si presta bene per la gassificazione di combustibili a basso potere calorifico, in quanto è caratterizzato da una rapida e uniforme distribuzione del calore, con un controllo della temperatura relativamente facile. Nel letto di inerte i residui carboniosi si accumulano fino a raggiungere una certa frazione che varia da biomassa a biomassa in funzione della granulometria della stessa e della sua reattività. A questo punto tanta biomassa entra nel gassificatore quanta ne esce come prodotto gassificato, catrame trasportato dal gas (tar) e residuo carbonioso presente nelle ceneri (char).

Alcune delle reazioni che hanno luogo nel letto sono:

$$C + 1/2O_2 \rightleftarrows CO$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

$$H_2 + 1/2O_2 \rightleftarrows H_2O$$

Il metano e gli idrocarburi superiori provengono dalle reazioni di pirolisi della biomassa. Le reazioni sopra riportate possono influenzare il potere calorifico del gas che dipende essenzialmente dalla concentrazione finale in CO, H_2, C_xH_y.

Nel bilancio generale del processo assumono importanza rilevante la portata oraria della biomassa, la portata oraria dell'aria, la temperatura del letto, il contenuto di umidità della biomassa e il tempo di residenza della biomassa e dei gas nel letto inerte. A loro volta queste variabili sono influenzate dai seguenti parametri: *a*) granulometria ottimale del materiale inerte costituente il letto fluido; *b*) velocità minima del vettore utilizzato per la fluidificazione (tanto più alta quanto più basse sono la densità e la viscosità del fluidificante); *c*) altezza ottimale del letto (tale da dar luogo a perdite di carico non eccessive, per ridurre il consumo di energia della soffiante); *d*) dimensioni del reattore e delle apparecchiature accessorie (cicloni, ugelli, tubazioni, ecc.).

Poiché nel gasogeno a letto fluido si devono contemperare aspetti fluidodinamici con altri di natura cinetica, la scelta dei parametri di progetto influenza la qualità del gas e il grado di gassificazione della biomassa.

Un parametro che diversifica i gassificatori è la pressione di esercizio. I gassificatori possono operare sotto pressione o a pressione atmosferica. La composizione del gas e il potere calorifico non sono significativamente diversi per questi due sistemi. Nei gassificatori pressurizzati il

fig. 8. Impianto pilota di gassificazione delle biomasse a letto fluido ricircolante del centro ENEA della Trisaia (Rotondella, Matera).

sistema di alimentazione è più complesso e costoso; a parità di dimensioni gli investimenti sono più alti; il gas prodotto non deve essere compresso e ciò facilita la depurazione del gas anche in presenza di elevati contenuti di catrame; l'efficienza è più alta. Nei gassificatori atmosferici per le applicazioni alle turbine a gas sono richiesti bassi livelli di catrame nel gas prodotto e una temperatura relativamente bassa prima della compressione del gas; la qualità del gas richiesta per l'impiego nei motori a combustione interna non necessita di impegni onerosi e, inoltre, il gas non deve essere in pressione. Per questo tipo di gassificatori i costi di investimento sono potenzialmente inferiori a più basse potenze (meno di 30 MW_e).

Un altro parametro fondamentale che diversifica i gassificatori a letto fluido è l'agente gassificante. I più semplici utilizzano aria, ma a causa dell'effetto di diluizione dell'azoto il potere calorifico del gas prodotto è normalmente basso (circa 5.400-7.100 kJ/Nm^3).

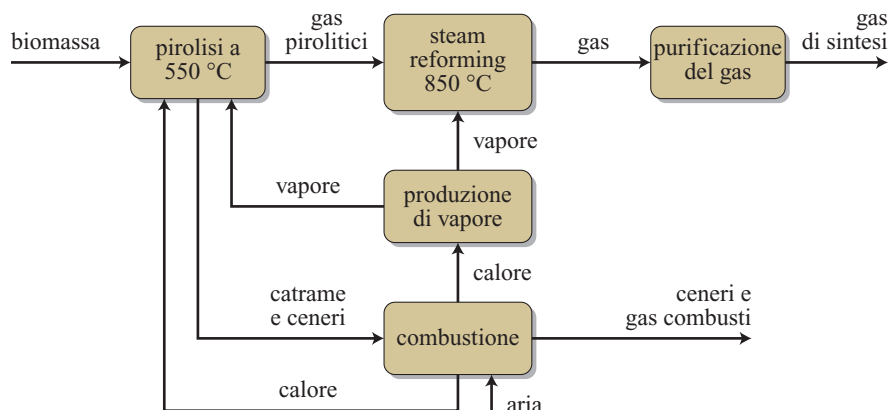
Come accennato in precedenza, per incrementare il potere calorifico del gas, invece dell'aria è possibile utilizzare come agente gassificante ossigeno o vapor d'acqua. In quest'ultimo caso aumenta anche il tenore di idrogeno nel gas, e ciò rende particolarmente interessante, in prospettiva, questa tecnologia per l'accoppiamento con *fuel cells* o per la produzione di idrogeno da biomasse. La **fig. 8** mostra un gassificatore pilota a letto fluido circolante (Pignatelli e Scoditti, 2004), dove le zone di combustione e di gassificazione sono separate tra loro; il trasporto di energia termica dall'una all'altra zona avviene per effetto della circolazione di materia (sabbia). Questo accorgimento permette di compartimentare la zona di gassificazione, con immissione di energia termica dal combustore al gassificatore, senza immissione di aria e utilizzando come agente gassificante vapore. Ciò rende possibile ottenere un gas ad alto tenore di idrogeno, utilizzabile per l'alimentazione di fuel cell a carbonati fusi per la produzione distribuita di energia elettrica e calore. Il gas prodotto dall'impianto in questione ha un tenore di idrogeno di circa il 45-50% e un potere calorifico di circa 11.500 kJ/Nm^3.

Per tracciare un quadro complessivo relativo allo status delle tecnologie di gassificazione può essere evidenziato come l'interesse commerciale nel settore specifico sia nato nel corso degli anni Settanta del 20° secolo, con la prima crisi petrolifera. In quel periodo si è registrata la diffusione di impianti di piccola scala, specie negli Stati Uniti e in Europa, impiegati particolarmente nell'ambito di industrie collegate alla lavorazione del legno. Nel corso degli anni Novanta un grosso sforzo nel settore ricerca e sviluppo, supportato prevalentemente dagli enti governativi statunitensi, si è concentrato sullo sviluppo di impianti dimostrativi basati su tecniche di IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) e di *cofiring* in impianti di gassificazione di carbone. I risultati di questo impegno hanno portato alla realizzazione di alcuni impianti commerciali di media scala alimentati con scarti lignocellulosici.

Attualmente l'innovazione tecnologica del settore è orientata a rendere disponibili impianti di grande scala per la produzione di gas di sintesi ($CO+H_2$) a costi competitivi rispetto alle fonti fossili. Le soluzioni impiantistiche proposte sono frequentemente basate sullo *steam reforming* di gas da pirolisi. Un esempio tipico di questi processi è riportato in **fig. 9** (DOE, 2005).

La vera barriera al successo nella produzione economicamente competitiva di gas di sintesi da biomasse sembra essere costituita dalla larga disponibilità, a basso costo e uniforme nel tempo, di materie prime con caratteristiche fisiche (dimensioni, densità, ecc.) e chimiche (composizione, potere calorifico, ecc.) costanti.

Alla possibilità di ottenere gas di sintesi a costi competitivi è legato il successo di una delle ipotesi attualmente più interessanti di sfruttamento integrale delle biomasse per produrre energia, nota come Biomass to Liquid (BtL). Le tecnologie BtL (Griesemann, 2004) si basano infatti su due stadi produttivi in successione: gassificazione della biomassa per l'ottenimento di gas di sintesi e conversione catalitica di quest'ultimo (sintesi Fisher-Tropsch) in idrocarburi liquidi (v. ancora fig. 1).

fig. 9. Schema di un processo avanzato per la produzione di gas di sintesi da biomasse.

I principali elementi resi disponibili dalla letteratura recente relativa alle tecnologie BtL sono i seguenti:

- i carburanti ottenuti consentirebbero di ottenere uno dei risultati più favorevoli in termini di riduzione delle emissioni di gas serra (EUCAR/JRC/CONCAWE, 2003);
- quattro dei principali costruttori di autoveicoli europei hanno formato un consorzio per la promozione di tale tecnologia; Daimler Chrysler e Volkswagen hanno depositato il marchio Sun Diesel per il gasolio ottenuto via BtL; produzioni su scala pilota sono in corso in Germania e in Svezia;
- un impianto per la produzione di 100.000 t/a di carburanti consumerebbe circa 1.500 t/d di biomassa, richiederebbe un investimento compreso tra 250 e 300 milioni di euro e avrebbe un'efficienza energetica (GJ/GJ) compresa tra il 50 e il 55% (Griesemann, 2004);
- il potenziale di sostituzione dei carburanti convenzionali di origine petrolifera nell'Unione Europea a 15 stati, stimata al 2010, sarebbe compreso tra un minimo del 4,5% e un massimo del 10%, corrispondenti rispettivamente a 13 e 32 milioni di tonnellate di petrolio equivalente all'anno (Hart *et al*., 2003; Wurster *et al*., 2002).

6.5.5 Conclusioni

L'attuale domanda del mercato energetico mondiale è soddisfatta per circa l'80% dai combustibili di origine fossile. Il contributo fornito dalle biomasse a questo mercato può essere attualmente valutato pari al 10-15%. L'incertezza di quest'ultima stima è legata a un uso non commerciale delle biomasse che, in molti paesi in via di sviluppo, costituiscono la principale fonte energetica.

Pur nell'incertezza delle stime sopra riportate, è comunque certo che il materiale di origine vegetale costituisce la più importante fonte energetica rinnovabile del pianeta. Data l'attualità delle problematiche relative ai cambiamenti climatici potenzialmente connessi al crescente impiego dei combustibili fossili e all'impetuosa crescita del prezzo degli idrocarburi, è opportuna un'attenta analisi dei vincoli e delle prospettive di impiego delle biomasse per la produzione di energia. Limitando tale analisi ai processi termochimici, va innanzitutto evidenziato che l'introduzione nei paesi industrializzati di specifiche tecniche per i biocombustibili solidi ne diffonderà la commercializzazione e di conseguenza un più largo impiego. Già da qualche tempo si registra in quasi tutti i paesi europei una crescita sostenuta nell'impiego di pellet, corrispondente all'impiego di moderni combustori ad alta efficienza energetica in sostituzione dei tradizionali sistemi di riscaldamento domestico alimentati a carbone o a gasolio (IEA, 2005b).

La diffusione di impianti di combustione delle biomasse di più grande scala rispetto agli attuali per la produzione di elettricità (potenzialità attesa 50-80 MW_e) o di elettricità e calore si registrerà principalmente in quei paesi ricchi di sottoprodotti e scarti lignocellulosici, o in nazioni in cui esistono larghi margini di sfruttamento energetico delle biomasse da rifiuti di origine urbana (Van Loo e Koppjan, 2002). La co-combustione in impianti per la generazione di energia elettrica di medie/grandi dimensioni è il settore in cui si registra la più imponente crescita dell'impiego di biomasse anche in alcuni paesi europei (per esempio, Spagna, Olanda e Germania). I vantaggi di tale impiego, specie in impianti alimentati a carbone, sono evidenti: investimenti minimi e riduzione dei costi e delle emissioni sia di inquinanti tradizionali sia di gas serra. La co-combustione delle biomasse con il carbone costituisce una delle strade che la Cina e l'India stanno percorrendo per far fronte alla crescente domanda di energia (Van Loo e Koppjan, 2002).

Per ciò che riguarda la produzione di gas di sintesi da biomasse, con tutti i possibili sviluppi a essa collegati, come per esempio la produzione di energia elettrica con cicli combinati (IGCC), di idrogeno e di biocarburanti (BtL), lo scenario futuro appare di complessa analisi (Möllersten *et al*., 2003; Hamelick *et al*., 2004). La realizzazione di grandi impianti di gassificazione/pirolisi, necessari per superare i vincoli di economia di scala, sembra trovare ostacoli principalmente nella disponibilità delle grandi quantità necessarie di materia prima a basso costo (Morris *et al*., 2005).

In conclusione il futuro delle biomasse nello scenario energetico può delinearsi in due fasi successive. Nel breve e/o medio periodo (già in essere) si assisterà a una più razionale valorizzazione dei materiali lignocellulosici, con la standardizzazione di nuovi prodotti energetici come, per esempio, i *solid biofuels* (biocarburanti solidi) che si affiancheranno ai più tradizionali *liquid biofuels* (biocarburanti liquidi). Il mercato di tali prodotti assumerà una dimensione internazionale estendendo gli attuali confini circoscritti a singole realtà nazionali. Su queste basi, nel periodo di 1 o 2 decenni, il contributo delle biomasse alla produzione mondiale di energia incrementerà notevolmente a partire dagli attuali 40-55 EJ/a (1 EJ=10^{18} J). L'entità di tale incremento sarà tanto più elevata quanto più alto resterà il prezzo degli idrocarburi. Previsioni formulate in questo contesto dall'International Energy Agency (IEA, 2003) stimano una crescita minima annua pari al 4%.

Nel medio e/o lungo periodo (entro la prima metà del secolo corrente) la quantità di energia da biomasse potrebbe superare quella generata dal petrolio, raggiungendo un valore pari a 200-300 EJ/a (Faaij, 2004). Tale possibilità è concretamente legata a una produzione agricola di biomasse per l'energia economicamente competitiva, che superi gli attuali vincoli quantitativi dei materiali

lignocellulosici residuali (sottoprodotti e scarti di altre filiere produttive).

La reale sostenibilità ambientale di tale produzione è però tuttora non dimostrata. Ai dubbi relativi al mantenimento nel tempo delle risorse idriche, della fertilità dei suoli e della biodiversità, ecc., già da tempo formulati (IEA, 2005b), se ne sono recentemente aggiunti altri relativi al bilancio delle emissioni di gas serra dalla produzione agricola. Infatti, in accordo con i dati pubblicati dal Max-Plank Institut (Keppler *et al*., 2006), alla crescita delle piante va attribuita un'emissione di metano nell'atmosfera (generato da processi fitocellulari aerobici tuttora sconosciuti) pari a circa un terzo del totale delle emissioni di questo importante gas serra.

Bibliografia citata

Benemann J.R. (1997) *Feasibility analysis of photobiological hydrogen production*, «International Journal of Hydrogen Energy», 22, 979-987.

Braber K. (1995) *Anaerobic digestion of municipal solid waste: a modern waste disposal option converge of breakthrough*, «Biomass and Bioenergy», 9, 365-376.

Bridgwater A.V. (edited by) (2005) *Fast pyrolysis of biomass. A handbook*, Newbury, CPL Press, 1999-2005, 3v.; v.III.

Bridgwater A.V. *et al.* (2002) *The status of biomass fast pyrolysis*, in: Bridgwater A.V. (edited by) *Fast pyrolysis of biomass. A handbook*, Newbury, CPL Press, 1999-2005, 3v.; v.II, 7-23.

Broek R. van der *et al.* (1996) *Biomass combustion for power generation technologies*, «Biomass and Bioenergy», 11, 271-281.

Bullard M.J. *et al.* (2002) *Yield improvements through modification of planting density and harvest frequency in short rotation coppice Salix spp. 2: Resource capture and use in two morphologically diverse varieties*, «Biomass and Bioenergy», 22, 27-39.

Chipello C.J. (2004) *Iogen's Milestone. It's selling ethanol made of farm waste*, «The Wall Street Journal», 21 April.

DOE (US Department of Energy) - Energy Efficiency and Renewable Energy - Biomass Program (2005) *Large scale gasification*.

ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente) (2005) *Le fonti rinnovabili 2005. Lo sviluppo delle rinnovabili in Italia tra necessità e opportunità*, Roma, ENEA.

EUCAR/JRC/CONCAWE (2003) *Well to wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the european context*, December.

European Commission (2005) *Energy scientific and technological indicators and references*, EUR 21611.

Faaij A. (2004) *Modern biomass conversion technologies*.

Griesemann J.C. (2004) *Biomass to liquids diesel fuels, sourcing stakes and enablers*, in: *Which fuel for low CO_2 engines. Proceedings of the Institut Français du Pétrole international conference*, Rueil Malmaison (Paris), 22-23 September, 21-25.

Hamelick C.N. *et al.* (2004) *Production of FT transportation fuels from biomass: technical options, process analysis and optimization and development potential*, «Energy. The International Journal», 29, 1743-1771.

Hart D. *et al.* (2003) *Liquid biofuels and hydrogen from renewable resources in the UK to 2050. A technical analysis*, Report for the UK Department of transport, London, E4tech.

Holmgren J. (2005) *Opportunities for biorenewables in oil refineries*, in: *Proceedings of 1st International biorefinery workshop*, Washington (D.C.), 20-21 July.

IEA (International Energy Agency) (2003) *Renewables for power generation. Status & prospects*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *Biofuel for transport. An international perspective*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development /IEA.

IEA (International Energy Agency) (2005a) *Renewables information 2005*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development /IEA.

IEA (International Energy Agency) (2005b) *Sustainable biomass production for the world market. Proceedings of the workshop & business forum*, University of Campinas, São Paulo (Brasil), 30 November-3 December.

ITABIA (ITAlian BIomass Association) (2004) *Le biomasse per l'energia e l'ambiente. Rapporto 2003*.

Jones M.B., Walsh M. (edited by) (2001) *Miscanthus: for energy and fibre*, London, James & James.

Keppler F. *et al.* (2006) *Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions*, «Nature», 439, 187-191.

Khanal S.K. *et al.* (2004) *Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products*, «International Journal of Hydrogen Energy», 26, 547-550.

Kollmann F. (1951) *Tecnologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*, München, Springer.

Levin D. *et al.* (2003) *Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application*, «International Journal of Hydrogen Energy», 29, 173-185.

Lin C.Y., Lay C.H. (2004) *Carbon/nitrogen ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora*, «International Journal of Hydrogen Energy», 29, 41-45.

Loo S. van, Koppjan J. (2002) *Handbook of biomass combustion and co-firing*, Enschede (The Netherlands), Twente University Press.

Möllersten K. *et al.* (2003) *Potential market niches for biomass energy with CO_2 capture and storage. Opportunities for energy supply with negative CO_2 emissions*, «Biomass and Bioenergy», 25, 273-285.

Morris M. *et al.* (2005) *Status of large scale biomass gasification and prospects*, in: Knoef A.M. (editor) *The handbook on biomass gasification*, Enschede (The Netherlands), BTG, 76-112.

Pignatelli V. (1997) *Le colture energetiche nel panorama nazionale ed europeo*, in: *Valorizzazione energetica e industriale delle biomasse lignocellulosiche. Atti del convegno*, Centro di ricerche ENEA, Trisaia (Matera, Italia), 26 Giugno.

Pignatelli V., Scoditti E. (2004) *Biocombustibili da scarti e residui agroindustriali: situazione e prospettive in Italia*, in: *Tecnologie sostenibili per la tutela dell'ambiente. Atti della conferenza internazionale*, Roma, 25 Febbraio.

Power production from waste and biomass IV. Advanced concepts and technologies. *Proceedings of the VTT symposium 222* (2002), Espoo (Finland), 8-10 April.

Raccuia S.A. *et al.* (2003) *Cynara cardunculus L. as a biomass crop for mediterranean environment: yelds and applications*, in: *Public goods and public policy for agricultural biotechnology. Proceedings of the International Consortium on Agricultural Biotechnology Research 7th international conference*, Ravello (Italy), 29 June-3 July.

Richardson J. *et al.* (2002) *Bioenergy from sustainable forestry. Guiding principle and practice*, Dordrecht-Boston, Kluwer Academic.

Runesson T. (2006) *Boreal forest: an overview*, Report of Faculty of Forestry and the Forest Environment, Lakehead University, Ontario (Canada).

Streheler A. (editor) (1988) *Biomass combustion technologies*, FAO/ENEA.

Thanisho S. (1996) *Feasibility study of biological hydrogen production from sugar cane by fermentation*, in: *Hydrogen energy progress XI. Proceedings of the 11th World hydrogen energy conference*, Stuttgart (Germany), 23-28 June, 3v.; v.III, 2601-2606.

Tomassetti G. (2005) *La valutazione energetica delle biomasse*, Roma, FIRE.

Venturi G., Bonari E. (2004) *Produzione di biomasse da colture erbacee dedicate e non*, in: *Atti del convegno nazionale sulla bioenergia*, Roma, 12 Maggio.

Wurster R. *et al.* (2002) *Vergleich verschiedener Antriebskonzepte im Individualverkehr im Hinblick auf Energie- und Kraftstoffeinsparug*, Studie im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, März.

Vito Pignatelli

Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente
Centro Ricerche Casaccia
Santa Maria in Galeria, Roma, Italia

Andrea Robertiello

EniTecnologie
Monterotondo, Roma, Italia

7

CONFRONTO FRA SISTEMI ENERGETICI

7.1

Analisi dei cicli di vita e sistemi energetici

7.1.1 Introduzione

La sostenibilità ambientale è la capacità dell'ecosfera di sostenere il 'metabolismo' della società umana, con la sua richiesta di risorse da utilizzare e con il rilascio nell'ambiente di prodotti non più funzionali alle sue esigenze. La sostenibilità è stata definita in molti modi (WCED, 1987; United Nations, 1993), per la maggior parte inizialmente attenti alla sola accezione ecologica del termine. Con l'andar del tempo, la sensibilità degli ambientalisti si è estesa ad almeno tre dimensioni: la dimensione ecologica, quella economica e quella sociale, aspetti che erano stati giudicati in conflitto fra loro e che, invece, ora sono considerati quanto meno complementari. La sostenibilità di un processo o di un prodotto è il risultato di un compromesso tra le diverse esigenze, caratterizzato dal fatto di non avere un esito valido ovunque e per sempre ma dipendente in maniera sensibile dallo spazio (luogo geografico) e dal tempo (grado di sviluppo). Le dimensioni economica e sociale sono state e sono tuttora ampiamente studiate e dispongono di diversi metodi di valutazione che permettono la determinazione oggettiva delle variazioni indotte da determinate scelte industriali. Al contrario, per la dimensione ecologica, caratterizzata per molto tempo da valutazioni di carattere semiempirico, soltanto ultimamente si sta assistendo al tentativo di rendere disponibili strumenti che raggiungano un sufficiente grado di oggettività nel calcolo delle conseguenze associate all'attività umana.

Il frutto di questo sforzo è la predisposizione di adeguati strumenti procedurali e analitici. Gli strumenti procedurali consistono in metodologie di approccio e di gestione dei problemi ambientali relativi a un'organizzazione, a un sito o a un processo; a essi si associa l'individuazione di opportuni indicatori di performance ambientale, che vengono valutati tramite l'applicazione degli strumenti analitici. Fra gli strumenti procedurali possono essere citati i criteri e le regole per la messa a punto e l'implementazione di sistemi di gestione e monitoraggio di organizzazioni o di siti industriali inclusi nella certificazione ISO 14001 (UNI, 2004) e, in Europa, quelli dell'EMAS (Environmental Management and Audit Scheme; EC, 2001). Fra gli strumenti analitici predisposti, si sta affermando sempre più la Life Cycle Assessment or Analysis (LCA), cioè l'analisi del ciclo di vita di un prodotto o di un processo o di un servizio, definita dalla ISO 14040 (UNI, 1998).

I primi studi identificabili come applicazioni di LCA, pur non avendone ancora la denominazione, risalgono alla fine degli anni Sessanta o all'inizio degli anni Settanta, vale a dire a un periodo nel quale l'uso ottimale delle risorse, l'ottenimento di una maggiore efficienza nei consumi di energia e il controllo dei fattori di inquinamento ambientale iniziarono a entrare nella sfera di interesse di vasti strati della popolazione dell'Occidente industrializzato, e di conseguenza nel dibattito pubblico e nella sfera politica (Assies, 1993; Baldo, 2000). L'interesse si estese all'interno di aziende preoccupate di eventuali ricadute negative sulla produzione, per cui cominciarono a essere eseguite valutazioni di impatto ambientale (ecobilanci) su beni di largo consumo come oggetti di plastica, materiali di imballaggio e articoli di carta 'usa e getta'. Sin dall'inizio gli esecutori di questi studi compresero un fatto fondamentale, la cui evidenza costituì la novità per l'epoca, che è divenuto fondante dell'LCA: un prodotto ha una sua nascita remota, la sua 'culla', all'atto dell'estrazione delle materie prime e termina, ha la sua 'tomba', con il ritorno all'ambiente dei residui. Le prestazioni ambientali di un prodotto vanno valutate su base globale e i suoi eventuali miglioramenti stimati in termini complessivi, 'dalla culla alla tomba', volendo usare una sintesi molto in voga. Molti di questi studi, richiesti e finanziati da ditte private, contenendo dati riservati, non sono ancora accessibili; la grande difficoltà di disporre di dati derivanti da studi

storici rappresenta pertanto un fattore saliente e critico che condiziona molto l'impianto e l'esecuzione stessa di un ecobilancio. Ancora oggi la possibilità di disporre di dati aggiornati ed esatti su tutti i fattori che incidono sul ciclo di vita di un prodotto costituisce un autentico discrimine fra un'analisi correttamente effettuata e affidabile e lo studio descrittivo.

La metodologia dell'LCA, come codificata dalle norme ISO 14040, è uno strumento di riconosciuta efficacia per l'analisi energetica e ambientale di sistemi complessi che racchiudono il ciclo di vita di un prodotto. Essa permette il confronto oggettivo fra ipotesi diverse per l'ottenimento dello stesso prodotto/servizio. Il confronto avviene tramite la quantificazione di impatti e categorie di impatto effettuata da un gruppo di lavoro nel quale siano presenti esperti sia del settore in esame sia della metodologia LCA. L'apporto finale di un revisore esterno garantisce la qualità e l'attendibilità dell'analisi. Elementi fondamentali sono: trasparenza delle scelte operate e forme di comunicazione adeguate. La metodologia può essere applicata praticamente in tutti i settori della sfera economica, come supporto all'attività legislativa e come strumento di individuazione di scelte programmatiche. Essa si basa su strumenti normativi e tecnici consolidati e presenta una forte attività di ulteriore potenziamento. I sistemi di produzione dell'energia sono ampiamente analizzati utilizzando questa metodologia e sono disponibili i risultati di numerosi studi. La verifica della correttezza dell'analisi cui questi lavori si riferiscono è condizione necessaria per una giusta considerazione dei risultati proposti.

7.1.2 Metodologia dell'analisi del ciclo di vita

Il termine LCA fu usato per la prima volta in occasione di un congresso della SETAC (Society of Environmental Toxicology And Chemistry), svoltosi nel 1990 nel Vermont (Baldo, 2000), che ne fornì anche una definizione, ripresa dalla normativa (UNI, 1998), secondo la quale «l'LCA è un procedimento destinato a valutare i carichi ambientali associati a un prodotto, a un processo o a un'attività, attraverso l'identificazione, nonché la quantificazione, dell'energia e dei materiali usati e dei residui riversati nell'ambiente; a determinare l'impatto di tale energia e materiali usati e delle emissioni nell'ambiente; a identificare e valutare le opportunità per influire sui miglioramenti ambientali. Tale procedimento copre l'intero ciclo vitale del prodotto, processo o attività, ivi inclusi l'estrazione e la lavorazione delle materie prime; la fabbricazione, il trasporto e la distribuzione; l'uso, il riuso, la manutenzione; il riciclaggio e lo smaltimento finale».

L'obiettivo della metodologia è evidente: offrire una visione complessiva del ciclo di vita di un prodotto e individuare tutte le fasi rilevanti dal punto di vista ambientale. Ciò al fine di consentire una valutazione che sia di sostegno a una scelta (manageriale, amministrativa, legale, di innovazione tecnologica, di innovazione di prodotto) che effettivamente sia meno gravosa per l'ambiente e non corra il rischio, che spesso si verifica, di spostare l'azione inquinante da una parte a un'altra del territorio o di differirla nel tempo, eventualmente anche aggravata. La dilatazione dell'analisi riduce la possibilità di errori di valutazione e confronto fra diverse possibili scelte, dovuti a una visione parziale dei processi. Una tale metodologia costituisce un potente supporto tecnico-scientifico all'imprenditore o al legislatore che vogliano superare la logica del *command and control* e assumere un atteggiamento propositivo nei confronti dell'ambiente. L'ambito più idoneo alla sua applicazione, che non fornisce giudizi di sostenibilità assoluta, bensì valutazioni di sostenibilità relativa, consiste nell'individuazione, fra tutti i processi o fra le possibili variazioni di uno stesso processo in grado di fornire lo stesso prodotto, di quello che, rispetto agli altri, ha il minore impatto sulla sfera ecologica.

Struttura generale

Secondo quanto stabilito dalle norme ISO e come illustrato nella **fig. 1**, dal punto di vista procedurale, uno studio di LCA si articola in quattro fasi principali (*Guidelines* [...], 1993):

- definizione dell'obiettivo e della portata, comprendente la definizione dell'obiettivo dello studio e della portata temporale e geografica dell'analisi (UNI, 1998);
- inventario, o Life Cycle Inventory (LCI), consistente nella descrizione dei sistemi da confrontare in termini di bilanci di materia ed energia e di rilasci nell'ambiente (impatti) (UNI, 1999);
- valutazione degli impatti, o Life Cycle Impact Assessment (LCIA), consistente nella classificazione e nella caratterizzazione degli impatti ambientali in base agli effetti che possono provocare e nel calcolo del valore che assumono i parametri scelti come indicatori dei singoli effetti o categorie di impatto, al fine di ottenere il cosiddetto ecoprofilo del prodotto (BSI, 2000a);
- interpretazione e decisione, o *improvement assessment*, consistente nell'esaminare i risultati raggiunti e nel comunicarli al committente e quindi nel prendere decisioni in base a essi (BSI, 2000b).

Tali fasi sono da eseguire in sequenza, ma sono sempre necessarie azioni di feedback che possono portare alla riconsiderazione dei singoli passi. Infatti non è raro il caso in cui l'obiettivo fissato si dimostri irraggiungibile oppure un'assunzione, posta alla base della valutazione, abbia un tale peso sul risultato finale da dover

fig. 1. Il contesto operativo dell'LCA secondo le norme ISO 14040, 14041, 14042, 14043.

definizione dell'obiettivo e della portata
1 definizione obiettivo e portata dello studio
inventario
2 schema del processo
3 raccolta dei dati
4 definizione confini del sistema
5 elaborazione dei dati
valutazione degli impatti
6 classificazione e caratterizzazione
7 valutazione
interpretazione
8 relazionamento con l'individuazione dei miglioramenti

richiedere approfondimenti dell'analisi. Talvolta, lo studio è avviato su dati di massima per essere successivamente affinato con reiterati *loop*, in base all'analisi critica dei risultati che di volta in volta si ottengono.

Il risultato di un'LCA ha molti campi di applicazione; infatti può: *a*) fornire al management aziendale uno strumento decisionale aggiuntivo rispetto a quello economico-politico; *b*) permettere alle aziende di entrare a fondo in tutti gli aspetti dei processi già esistenti per migliorare la qualità del processo decisionale e gestionale; *c*) evidenziare possibili riduzioni nei consumi di energia e materie prime; *d*) ottenere una certificazione ambientale per un prodotto (etichetta ecologica) o facilitare l'ottenimento di autorizzazioni all'esercizio (VIA, Valutazione di Impatto Ambientale; VAS, Valutazione Ambientale Strategica; IPPC, Integrated Pollution and Prevention Control); *e*) mettere a disposizione dei progettisti strumenti e dati per una progettazione improntata al rispetto dell'ambiente già nelle prime fasi; *f*) fornire alla Pubblica Amministrazione informazioni importanti per l'attività legislativa nel settore ambientale; *g*) sviluppare materiale informativo oggettivo ed esaustivo che aiuti i portatori di interessi a comprendere la reale dinamica dei processi e gli effetti sull'ambiente su scale diverse. Si potrebbero citare moltissimi esempi per ognuno di questi possibili campi di applicazione, ma si rimanda per questo alla vasta letteratura disponibile. È importante rammentare che l'LCA ha sempre come finalità un confronto fra almeno due ipotesi alternative e ribadire che il risultato è, in ogni caso, un giudizio di sostenibilità relativa.

Contesto operativo

Dal punto di vista operativo (v. ancora fig. 1), l'LCA presenta una procedura più articolata di quanto finora esposto, poiché a volte viene aggiunta una fase preliminare di analisi di scenario, non ancora inclusa nelle norme ISO, anche se la SETAC europea ha predisposto un gruppo di lavoro incaricato di mettere a punto un'ipotesi di codificazione.

Definizione dell'obiettivo e della portata

Occorre anzitutto definire lo scenario di riferimento, in quanto frequentemente l'LCA deve mettere a confronto una tecnologia o un processo già affermati con possibili innovazioni collocabili in orizzonti temporali più o meno remoti, per ottenere indicazioni sulle ricadute ambientali potenziali di un'evoluzione tecnica che, al momento dell'analisi, è in embrione. Si tratta allora di collocare il processo innovativo che si sta studiando in un contesto armonicamente evoluto: nel caso di uno slittamento temporale significativo, si tiene conto del mutare complessivo dello scenario e sia il processo principale sia quelli ancillari saranno collocati nel nuovo scenario. Oggi si dispone sostanzialmente di due metodi per effettuare un'analisi di scenario utile allo svolgimento di uno studio di LCA (Tintinelli *et al.*, 2000; Weidema *et al.*, 2004):

- *what-if scenario* (cosa accade se…), applicabile su orizzonti temporali vicini, dove le ipotesi di evoluzione possono essere fatte con un alto grado di attendibilità;
- *cornerstone scenario* (fissare 'pietre angolari' nell'ipotesi di sviluppo), applicabile su tempi medio-lunghi e denotato da una certa indeterminazione.

La difficoltà nell'esaminare scenari lontani viene di sovente superata fissando, per tutte le alternative considerate, l'orizzonte temporale al tempo corrente, un metodo improprio che ha l'indubbio vantaggio di rendere eseguibile l'analisi in ogni circostanza, anche se l'attendibilità del risultato ne può soffrire.

Definito così lo scenario di riferimento, la fase di impostazione generale dello studio consiste in un certo numero di adempimenti apparentemente formali, chiaramente esposti nelle ISO serie 14040, il cui esito finale è la definizione delle condizioni generali dell'analisi. Vengono definiti: *a*) l'obiettivo dello studio e la sua portata geografica e temporale; *b*) la funzione che si vuole ottenere dal sistema allo studio e l'unità funzionale alla quale fare riferimento; *c*) la procedura di acquisizione dei dati e le fonti alle quali si vuole attingere; *d*) il tipo di analisi critica finale, se necessaria; *e*) il tipo di comunicazione finale dei risultati dell'analisi.

Obiettivo e portata geografica e temporale dello studio

Secondo le ISO 14041, l'obiettivo di ogni studio deve fissare in modo chiaro l'applicazione cui esso è destinato, le ragioni per le quali è effettuato e gli interlocutori cui è rivolto, ovvero a chi si intenda comunicare i risultati dello studio stesso. La definizione dell'obiettivo è normalmente effettuata dal committente dello studio che ne spiega le ragioni e ne resta uno degli interlocutori finali. La definizione della portata stabilisce i confini geografico e temporale. Del confine temporale si è già parlato, su quello geografico ci si limita a osservare che si tratta di una definizione obbligata (uno stesso processo avrà ricadute ambientali diverse a seconda del paese in cui è localizzato). Altri punti da fissare preventivamente sono: il sistema, o i sistemi, del prodotto e i suoi confini; il metodo di allocazione dei carichi ambientali; i parametri ambientali da valutare e che dovranno esprimere il risultato sul quale operare il confronto; le assunzioni preliminari fondamentali.

Per quanto riguarda i *confini dei sistemi*, la ISO 14040 detta chiaramente le specifiche procedurali e tecniche di questa fase: il sistema che è chiamato a garantire la funzione fissata comprende il processo principale, i processi ancillari e le linee di fornitura dei prodotti intermedi. Le correnti di materia ed energia che entrano nel sistema si riferiscono alle materie prime, mentre quelle in uscita sono rilasci, nell'ambiente, di prodotti non più utilizzabili. In questa fase si assiste inevitabilmente a una dilatazione dei sistemi da confrontare. Si stabiliscono qui confini provvisori, in attesa che l'inventario definisca il sistema in via definitiva. Quasi sempre, soprattutto nelle LCA semplificate, il sistema viene ridotto ad alcune componenti essenziali ma, in questa prima impostazione, per evitare errori di sottovalutazione, i sistemi a confronto sono portati alla loro massima espansione. In un processo produttivo, come nella fornitura di un servizio, non è raro il caso in cui il prodotto analizzato, la funzione del sistema, sia solo uno dei prodotti forniti dall'intero sistema. Allora, nel complesso dei carichi ambientali associati al sistema si presenta la necessità di identificare e isolare quella parte di esclusiva competenza del prodotto in oggetto. Ciò è necessario soprattutto nel confronto di sistemi con differenti panieri di prodotti dei quali solo uno è comune, quello relativo alla funzione in esame.

Esistono diversi possibili criteri da applicare per eseguire un'*allocazione dei carichi ambientali*: valore commerciale dei diversi prodotti, distribuzione omogenea in base sia alla composizione ponderale sia alla spesa in materie prime che i diversi prodotti richiedono (Huppes, 1992; Keoleian *et al.*, 1994). Non esiste una regola valida in tutte le occasioni; di volta in volta si seleziona la più adatta, prestando attenzione a usarla in maniera omogenea all'interno dello stesso confronto. I *parametri ambientali* da valutare derivano dalle ragioni per le quali si effettua l'analisi, dalla natura del prodotto e del processo che lo rende disponibile, dalla localizzazione geografica del sistema allo studio, dall'entrata in vigore di una nuova normativa o dal desiderio di uniformare la catena produttiva a normative già esistenti, ecc. Una selezione anche preliminare degli effetti ambientali che si vogliono quantificare orienta la ricerca dei dati, riduce i tempi, quindi i costi, dell'analisi e ne determina inoltre la scala.

Nella **fig. 2** vengono posti in relazione la scala dell'analisi, gli effetti e le categorie di impatto nel campo dell'energia. In pratica, se si vuole un confronto sull'effetto serra, l'analisi si estende necessariamente all'intero ciclo di vita, sommando i contributi delle singole operazioni. Se, per esempio, si vuole un confronto sui danni potenziali alla salute umana, si possono effettuare valutazioni su scala locale, limitandosi ad analizzare le singole operazioni. Nel tracciare i confini dei sistemi o nella ricerca dei dati di inventario, per superare ostacoli altrimenti insormontabili, è quasi inevitabile far ricorso ad *assunzioni preliminari fondamentali* (ben motivate e rese evidenti nella comunicazione finale del risultato). Qualora l'esito del confronto dipenda in maniera determinante dalle assunzioni fatte, si esegue un'analisi di sensitività per verificare l'invariabilità del risultato al variare delle condizioni di base.

Funzione del sistema e unità funzionale

La definizione della funzione dei sistemi da confrontare è un atto importante e spesso meno immediato di quanto possa apparire. La funzione è l'angolo visuale dal quale osservare la complessità dei sistemi a confronto. Teoricamente, essa dovrebbe coincidere con il prodotto richiesto (per esempio, se un sistema produce un'automobile, la sua funzione è mettere a disposizione automobili) e, nella maggior parte dei casi, per sistemi che forniscono un solo prodotto, la definizione della funzione è effettivamente univoca. I sistemi possono però essere più complicati: si può verificare il caso nel quale un sistema fornisca più prodotti o quello nel quale due o più sistemi messi a confronto producano panieri

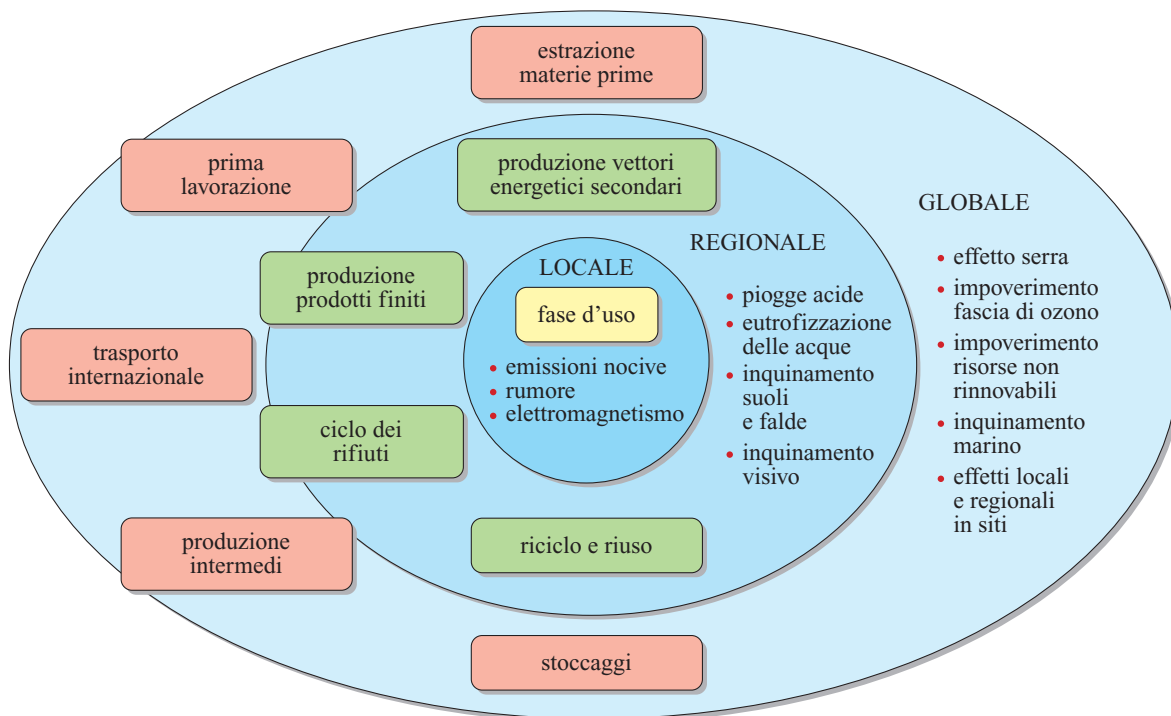



fig. 2. Espansione della portata dell'analisi a seconda degli effetti ambientali da valutare.

di prodotti differenti fra loro. In casi complessi come questi, la definizione della funzione dei sistemi risulta complicata e si può giungere alla definizione di più funzioni, con significative complicazioni dell'analisi. Conseguente alla definizione della funzione del sistema, è quella dell'Unità Funzionale (UF) che è l'unità di misura della funzione fornita dal sistema. Se la funzione del sistema è quella di fornire il prodotto in quantità nA (n=1,2,…..m, in unità ponderali, volumetriche, numeriche, ecc.), allora l'UF sarà A o un suo multiplo di comodo. Tutti i bilanci di materia ed energia e il calcolo degli impatti ambientali saranno eseguiti in modo che i sistemi forniscano UF.

Fonti dei dati

All'inizio dell'LCA si verificano le fonti di dati disponibili; quanto maggiore è l'incertezza dei dati utilizzati, tanto più alti saranno l'incertezza del risultato e il costo finale della valutazione, a causa del maggiore impegno richiesto nell'esaminare a fondo le conseguenze della variabilità del dato stesso (studio di sensitività). Da un punto di vista generale, è possibile fare una graduatoria di gradimento dei dati, che vede in testa i dati di esercizio e/o sperimentali, seguiti da quelli provenienti da banche dati messe a disposizione da enti di prestigio, quindi i dati provenienti da studi LCA pregressi, quelli derivanti da elaborazioni di processo autonome e, infine, le inevitabili assunzioni. Nella maggior parte dei casi, i dati relativi ai processi ancillari non sono disponibili soprattutto se i processi sono localizzati in paesi con tradizione ambientale molto recente o del tutto assente. Se si considera la delocalizzazione produttiva verso i paesi emergenti oggi in atto per le grandi produzioni di massa, si intuisce che la mancanza di dati può caratterizzare anche la produzione di vettori energetici secondari (per esempio l'energia elettrica) o di prodotti di largo consumo nell'industria moderna (acciaio, cemento, laterizi, prodotti agricoli, carta, ecc.). Ciò vuol dire che i processi relativi devono essere il più delle volte quantificati o ricorrendo ad analogie con processi equivalenti situati in altri paesi o facendo uso di elaborazioni di processo. Inoltre, quando disponibili, le banche dati sono spesso in contrasto fra loro e richiedono sempre un'analisi critica prima di essere utilizzate. In realtà l'uso di dati riservati o provenienti da elaborazioni autonome è quasi la norma.

Analisi critica finale

Quando dal risultato della valutazione LCA dipendono scelte importanti, si sottopongono spesso l'analisi e il suo risultato al giudizio di un esperto esterno al gruppo che ha eseguito lo studio, meglio se completamente indipendente. L'esperto viene messo nella condizione di conoscere tutti i presupposti dell'analisi, verifica l'attendibilità delle assunzioni fatte e dei dati utilizzati, esamina la trasparenza dello studio e la sua corretta impostazione, si sofferma sui risultati finali. Teoricamente

dovrebbe essere messo in grado di replicare l'analisi giungendo agli stessi risultati. Nella realtà, è sufficiente un suo pronunciamento sulla corretta applicazione della metodologia. Gli inglesi hanno coniato una definizione per questa fase, *peer review*, ossia un'indagine fatta da un punto di osservazione di carattere generale che escluda, al termine, l'esistenza di elementi di contraddizione.

Comunicazione del risultato

La trasparenza è mantenuta al momento della comunicazione esterna del risultato del confronto. Il momento della comunicazione è un aspetto che spesso viene trascurato e che riveste invece una grande importanza: le ipotesi iniziali e il risultato sono espressi in forma chiara e facilmente accessibile insieme ad ampie indicazioni sulla documentazione disponibile per eventuali approfondimenti. Generalmente, è preferita una rappresentazione grafica che è la forma migliore per comunicare il risultato, purché si conservi un'ampia documentazione sui dati di inventario e sulla loro elaborazione. Se ne riporta un esempio nella **fig. 3**, dove sono mostrati i risultati di una valutazione comparata dell'effetto serra associato alla produzione di 1 GWh di energia elettrica in Italia tramite nove diverse filiere di approvvigionamento del carbone, per le quali sono identificati i contributi della sezione di approvvigionamento del carbone e della sezione di combustione in centrale termica (Tintinelli *et al*., 2005). Il risultato è espresso in kg equivalenti di CO_2, indicatore di performance ambientale che verrà illustrato nel seguito. Il risultato è così immediatamente leggibile.

Inventario

La parola inventario rende perfettamente l'idea del ruolo di questa seconda fase prevista dalla metodologia: i sistemi da analizzare sono esaminati fino a giungere alla quantificazione di flussi elementari provenienti direttamente dalla natura o consegnati a questa senza ulteriore elaborazione. Il risultato finale è l'elenco delle informazioni già esistenti, di quelle ottenute con semplici elaborazioni o derivate da assunzioni. Esso contribuisce a individuare in via definitiva i confini dei sistemi da studiare perché quantifica i contributi delle varie parti del ciclo di vita ai bilanci complessivi di materia ed energia e mette in evidenza, in ottica ambientale, i processi più importanti o quelli meno importanti che possono essere eliminati dal sistema senza pregiudicare l'esito della valutazione comparata. In questo modo si pone un limite pratico al dettaglio dell'analisi. La trasparenza è solitamente rispettata soprattutto in questa fase di cui analizziamo i singoli passi operativi.

Flow chart del processo. I processi che, nei sistemi a confronto, portano al prodotto-funzione devono essere descritti in modo da permettere l'esatta rappresentazione della complessità dei sistemi e l'individuazione di tutte le operazioni al loro interno. È così possibile una loro analisi esaustiva tramite una efficace raccolta dei dati. Il grado di dettaglio della descrizione deve essere tale da scomporre i processi in operazioni unitarie trattabili con flussi elementari di materia ed energia. La *flow chart* è spesso uno degli elementi della comunicazione finale a interlocutori appartenenti al management aziendale e/o al circuito tecnico/scientifico.

Raccolta e fonti dei dati. In questa fase vengono raccolti ed elaborati i dati a disposizione e se ne verificano la congruità e l'attendibilità (*benchmarking*). È una fase che, dal punto di vista del principio, non presenta caratteri di novità teorica o tecnica rispetto ai tradizionali percorsi dell'ingegneria per l'effettuazione dei bilanci di materia ed energia. Dal punto di vista pratico, però, la differenza è enorme, perché il grado di dettaglio delle

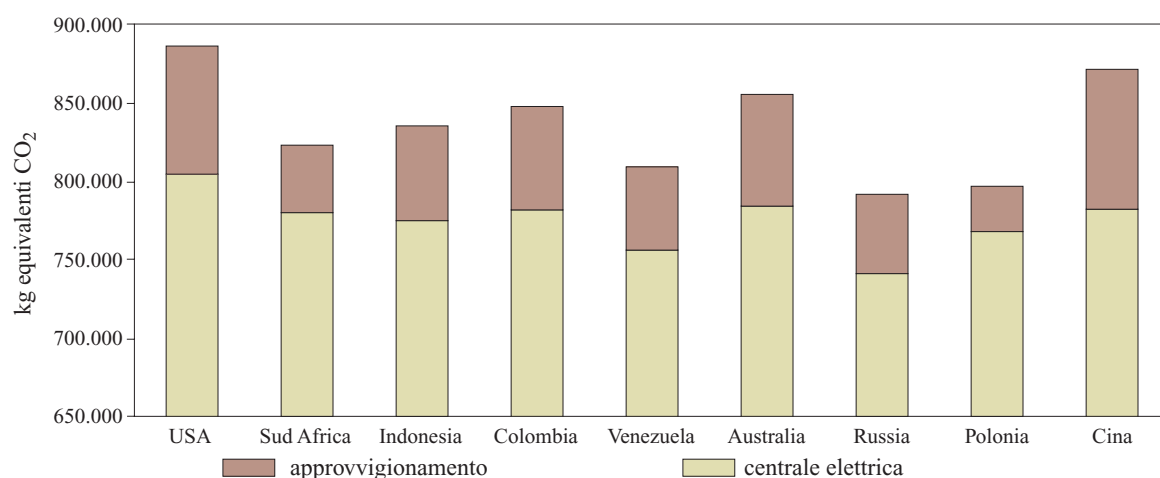



fig. 3. Effetto serra associato alla produzione di 1 GWh di energia elettrica in Italia tramite carbone: confronto fra nove catene di approvvigionamento.

informazioni richieste è molto più alto rispetto a quello dell'ingegneria tradizionale. Grado di dettaglio e disponibilità reale dei dati necessari sono di sovente in contrasto fra loro. I dati provenienti da una certa fonte, prima di essere utilizzati, sono esaminati e confrontati con quelli analoghi provenienti da una fonte diversa.

Confini del sistema. Al termine della prima valutazione dell'inventario, l'esecutore dello studio ha il quadro completo della disponibilità dei dati ed è in grado di capire se è possibile effettuare l'analisi completa dei sistemi individuati in fase di impostazione. Si tende a questo punto a semplificare al massimo e inizia allora una revisione dei confini dei sistemi che, dall'iniziale espansione, subiranno una contrazione frutto del giusto compromesso fra la precisione desiderata e un impiego ragionevole delle risorse disponibili. Il migliore strumento a disposizione è l'esperienza del coordinatore dello studio. Una volta ridisegnati i confini del sistema, si deve chiudere l'inventario in modo che tutti i flussi da e verso l'ambiente siano perfettamente definiti.

Calcolo degli impatti

Terminata la fase di inventario, l'interazione del singolo sistema con l'ambiente è definita in termini di flussi elementari e di matrice ambientale ricevente (acqua, aria, suolo). Si passa quindi al calcolo degli impatti. Viene qui definito impatto ambientale il flusso di materia che viene rilasciato all'ambiente, per esempio il flusso di NO_x che una combustione rilascia all'atmosfera, oppure la quantità di BOD (Biochemical Oxygen Demand) che una corrente acquosa apporta alle acque superficiali o sotterranee. La fase di inventario consegna all'esecutore dell'LCA il quadro degli impatti ambientali; per molti di essi è noto il tipo di effetto che possono provocare, mentre per altri non si possiedono dati certi. La maggior parte degli effetti ambientali che si conoscono è causata da più di un impatto ed è quindi necessario, una volta esaurito l'inventario, non soltanto raggruppare e classificare i diversi impatti in base agli effetti che possono causare ma anche determinare il modo con il quale ogni impatto contribuisce allo stesso effetto. Per quanto detto, rimarrà un certo numero di impatti fuori dalla classificazione; sono possibili due scelte: tali impatti vengono esclusi dal confronto oppure vengono utilizzati come flussi elementari rilasciati all'ambiente per operare un confronto basato sul concetto che a un minore impatto corrisponderà sicuramente un minore effetto, indipendentemente da quale esso sia. Di caso in caso si decide in base agli obiettivi e all'accuratezza che si vuole ottenere.

Per quanto riguarda la *classificazione* e la *caratterizzazione degli impatti* sono state predisposte categorie di impatto che permettono una determinazione sintetica degli effetti dei sistemi a confronto, meglio utilizzabile in fase di comparazione fra opzioni tecnologiche diverse. Il numero delle categorie di impatto predisposte è considerevole (Udo de Haes *et al*., 1994) e può variare a seconda della scuola di pensiero (Jensen *et al*., 1998); tuttavia le categorie di utilità pratica, caratterizzate da un criterio di calcolo condiviso dal mondo scientifico, non superano la decina: *a*) *global warming* o effetto serra; *b*) impoverimento dello strato di ozono stratosferico; *c*) acidificazione dell'aria; *d*) eutrofizzazione delle acque; *e*) formazione di specie ossidanti per via fotochimica; *f*) estensione di territorio utilizzato; *g*) consumo di risorse biotiche; *h*) consumo di energia primaria e di risorse naturali abiotiche; *i*) consumo di acqua; *l*) effetti tossicologici sull'uomo. Per ognuna delle categorie predisposte, è stato individuato un indicatore unico che conduce a una determinazione numerica utilizzabile in fase di confronto. Il valore finale dell'indicatore della singola categoria di impatto (caratterizzazione) è formato dal contributo di tutti gli impatti che concorrono a causare l'effetto cui la categoria si riferisce, ognuno pesato secondo un suo coefficiente di conversione che lo normalizzi rispetto all'indicatore. Per esempio, per i fenomeni di riscaldamento del pianeta, il Global Warming Potential (GWP) costituisce un indice di conversione per ciascun gas immesso nell'atmosfera in 'grammi equivalenti di CO_2' (EPA, 2002), che è il gas che complessivamente più contribuisce a creare questo effetto. Utilizzando il GWP tutti gli altri gas capaci di contribuire all'effetto serra (CH_4, N_2O, clorofluorocarburi, ecc.) possono essere portati in conto con il loro contributo tradotto in termini di grammi equivalenti di CO_2. Resta ovviamente inalterata la possibilità di operare i confronti tramite i singoli flussi di materia, per esempio l'emissione di CO che è un gas tossico, ma ciò normalmente ha senso solo per effetti locali.

Molti istituti si avvalgono di indicatori sviluppati al loro interno, non riconosciuti da altri; peraltro, i metodi di calcolo sono generalmente dichiarati in modo da poter essere utilizzati da tutti. L'effettuazione di questa fase può essere facilitata tramite l'impiego di opportuni software che, una volta modellato il sistema e inseriti i dati di inventario, portano al calcolo diretto delle categorie di impatto anche seguendo le diverse metodologie. La parte grafica di questi software è molto utile anche per organizzare una buona comunicazione finale. Generalmente le categorie di impatto sopra menzionate e un numero limitato di flussi elementari in uscita – CO, NO_x, SO_x, polveri sottili, BOD, COD (Chemical Oxygen Demand), produzione di solidi totali e pericolosi – sono sufficienti a caratterizzare la maggior parte dei casi che è possibile incontrare, soprattutto nel campo dell'energia, del petrolio e del gas naturale.

Infine si procede a una *valutazione dei risultati*, ossia alla formulazione di una diagnosi sulla base dei risultati ottenuti, tenendo ben presenti sia i limiti che sono stati imposti al lavoro sia, se vi sono state, le assunzioni chiave

poste alla base dell'analisi. Il risultato viene spiegato dettagliatamente: ogni valore numerico ottenuto ha una sua origine che è sempre rintracciabile per eventuali analisi critiche e interventi di miglioramento.

Interpretazione e individuazione dei miglioramenti

Il confronto fra le varie opzioni in campo, ognuna rappresentata da un suo sistema, avviene in maniera oggettiva, comparando fra loro i valori numerici degli indicatori delle varie categorie di impatto: il sistema caratterizzato complessivamente dai valori più bassi degli indicatori è quello da preferire dal punto di vista ecologico. L'interpretazione dei risultati è tanto più semplice quanto più il confronto fra le opzioni in campo avrà fornito dati sugli impatti e sulle categorie di impatto tali da denotare una marcata differenza, che prescinda dalle ipotesi poste alla base dello studio. In questa fase si può decidere per esempio di sostituire un prodotto, di migliorare un determinato servizio oppure, più semplicemente, di approfondire alcuni aspetti di processi innovativi allo studio, ovvero ottenere elementi a ulteriore conferma di scelte industriali già effettuate; è la fase tipicamente manageriale dell'LCA, quella che più facilmente sfugge ai tentativi di normazione. Una volta ipotizzate le variazioni possibili, se esse non sono ancora state valutate, si effettua la verifica dell'effettivo miglioramento ottenibile tramite un'analisi che, di nuovo, non può che essere un'LCA.

Potenzialità e limiti della metodologia

C'è un dato costante che caratterizza la metodologia dell'LCA: al termine dell'analisi si giunge a un livello di conoscenza del processo/prodotto superiore a quello che si aveva prima dell'esecuzione dello studio. Infatti la dilatazione del sistema del prodotto a monte e a valle dei tradizionali limiti di batteria e il grado di dettaglio con il quale viene effettuato l'inventario dei flussi di materia ed energia offrono, quasi sempre, visuali nuove, che possono comportare anche vantaggiose ricadute economiche legate all'individuazione di interventi migliorativi impensabili prima dell'analisi. Per esempio, l'esatta conoscenza di tutti i flussi di energia che entrano nel ciclo di vita di un prodotto può condurre alla stesura di un piano di intervento e di riduzione delle emissioni di gas serra in un punto remoto della catena del prodotto non prevedibile prima dell'analisi. La potenzialità della metodologia non si limita però a questo, ma ha tutte le caratteristiche per divenire uno strumento di primo piano di programmazione economica e di regolamentazione ambientale avanzata. Di fronte alle potenzialità suddette possono riscontrarsi dei limiti, fra i quali citiamo i due più significativi: un'analisi LCA completa è in genere abbastanza costosa e per questo motivo gli esperti hanno richiesto il riconoscimento normativo anche di forme semplificate di LCA; l'osservanza delle norme ISO non basta a garantire la correttezza dell'impostazione e del risultato ed è pertanto necessaria un'attenta valutazione dei dati utilizzati, delle ipotesi poste alla sua base e della correttezza dei confini assegnati al sistema.

Situazione attuale

Oggi la metodologia dell'LCA sta conoscendo un'ampia diffusione. Il fenomeno più rilevante cui si sta assistendo è l'affermazione di un reale e diffuso 'pensare secondo cicli di vita' che presto condurrà, nelle imprese, a una visione gestionale complessiva e, nella Pubblica Amministrazione, alla dilatazione degli spazi entro i quali concepire una normativa ambientale efficace. Di conseguenza, sono anche aumentati gli sforzi compiuti dagli istituti scientifici, dalle università e dai centri di ricerca pubblici e privati per potenziare e rendere più precisa e affidabile tale metodologia e per istruire il personale. Al riguardo, esistono già numerosi organismi di riferimento (v. oltre). Il numero delle pubblicazioni è in continua crescita: tutto può essere e viene effettivamente analizzato con questa nuova lente analitica. Negli Stati Uniti e in Europa (soprattutto nei paesi anglosassoni) i legislatori hanno adottato l'LCA come tecnica non sostituibile di giudizio delle prestazioni ambientali di un processo/prodotto. Sono disponibili manuali e software e in genere questi ultimi sono dotati di banche dati contenenti le valutazioni ambientali di processi riguardanti le grandi utility, anche se, in genere, sono molto generiche e poco aggiornate. Sulla scia di questi mutamenti, stanno emergendo nuove esigenze e nuove figure professionali in grado di affrontare i problemi ambientali, di sicurezza e sanitari in un'ottica generale.

Sviluppi possibili, politica di prodotto

Queste grandi potenzialità potrebbero essere ulteriormente incrementate se si dovessero definitivamente affermare politiche di incentivazione a sostegno delle produzioni, anche tramite garanzie di carattere ecologico. La significativa diffusione dei prodotti alimentari di tipo cosiddetto 'biologico', supportata dal maturare di una coscienza civile attenta agli aspetti ecologici dei prodotti, suggerisce l'intensificazione di politiche di tutela sanitaria e ambientale. In molti paesi europei sono state approvate leggi di etichettatura ecologica e si è giunti al progetto di un'etichetta ottenibile con una Dichiarazione Ambientale di Prodotto che, nel suo grado più importante, richiede l'esibizione di un'LCA (ISO, 2000; ANPA, 2001). Fondamentalmente, quindi, gli sviluppi principali auspicabili sono di carattere estensivo: la metodologia, nella sua configurazione attuale, deve ancora conquistare quel carattere di riconoscimento totale, senza il quale anche ulteriori progressi di tipo tecnico rischierebbero di essere inutili. I terreni sui quali si deve concentrare l'attività di miglioramento della metodologia

sono essenzialmente lo sviluppo di banche dati di alta qualità e, soprattutto, omogenee nel settore delle grandi utility, l'omogeneizzazione della metodologia con la riduzione del numero delle variazioni che le ISO 14040 consentono, la diffusione della metodologia in modo che diventi uno strumento largamente accettato, un codice professionale che garantisca il comportamento corretto degli esecutori delle analisi tramite LCA.

Organismi di riferimento

Vi sono diversi tipi di organismi di riferimento cui rivolgersi per seguire sia la parte normativa sia gli sviluppi di tipo tecnico-scientifico. Gli organismi che seguono la parte tecnico-scientifica comprendono: istituti e organizzazioni governative (per esempio, UNEP, United Nations Environment Programme; Banca Mondiale; Casa Bianca; EPA, Environmental Protection Agency; DOE, Department of Energy; Argonne National Laboratory), università (per esempio, Chalmers University of Technology; University of California; University of St. Gallen; Yale University; Swiss Federal Institute of Technology di Zurigo; University of Edinburgh; Universität Stuttgart), istituti di ricerca (MIT, Massachusetts Institute of Technology; The European Institute of Business Administration; TNO Institute; Fraunhofer Gesellschaft). A tali organismi si affiancano numerose organizzazioni non governative, società di consulenza e diverse compagnie di grande-media dimensione. La parte normativa è assegnata alla International Standard Organization (ISO) che, con diversi gruppi di lavoro, è impegnata a compilare e aggiornare norme di riferimento per tutto il comparto della ecogestione. La SETAC, con sedi negli Stati Uniti, in Europa e in Asia, associa tutti coloro che, a vario titolo, ritengono opportuno far parte di una rete di comunicazione sull'argomento. Dal punto di vista bibliografico, si può far riferimento alla rivista «International Journal of Life Cycle Assessment», che raccoglie articoli di tipo tecnico e tutte le informazioni relative all'evoluzione della normativa e alle iniziative programmate o già svolte.

7.1.3 Applicazioni dell'analisi del ciclo di vita nel campo dei sistemi energetici

Non vi sono campi di applicazione esclusivi per l'LCA, essendo la metodologia uno strumento adatto ad analizzare sia catene di prodotto complesse sia semplici servizi. È fuori dubbio che le grandi catene di produzione dell'energia, dei trasporti, dei prodotti di largo consumo e dei servizi costituiscono gli ambiti elettivi per l'applicazione dell'LCA, soprattutto perché è in questi settori che sono possibili miglioramenti ambientali di rilievo. In particolare, negli ultimi anni, a seguito della ratifica del Protocollo di Kyoto, il settore della produzione dell'energia, sia primaria sia secondaria, è divenuto, anche per precisi interessi economici legati al mercato delle emissioni di gas serra, il settore sul quale si stanno concentrando gli sforzi di analisi tramite LCA. Per sua natura, la produzione di energia esemplifica la metodologia LCA in quanto il suo scenario di riferimento è sempre di carattere globale. È nel settore energia, per motivi di intrinseca articolazione dei processi, che è maggiormente richiesta una rigorosa osservanza della normativa ISO (Tintinelli *et al*., 2001).

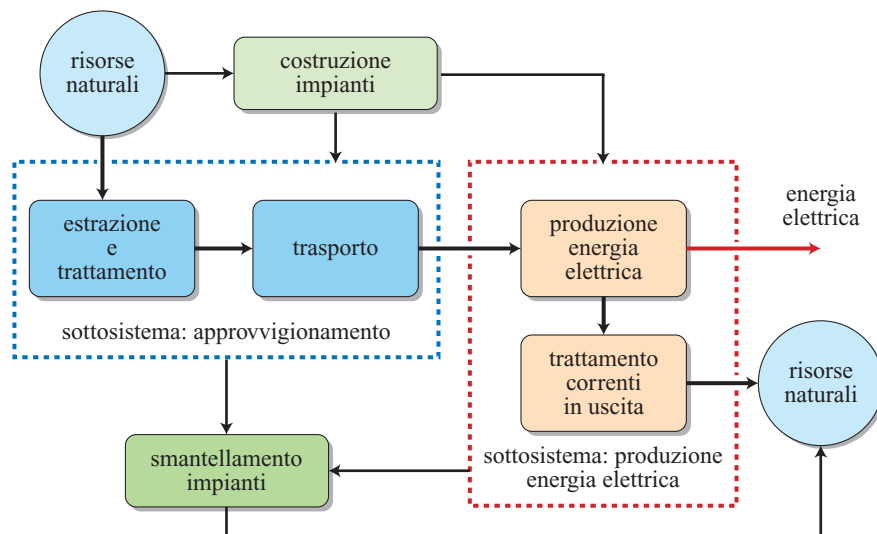
Generazione di energia elettrica per via termica

La generazione di energia elettrica per via termica convenzionale è senz'altro, per la sua rilevanza economica, sociale e politica uno dei settori più osservati in relazione ai suoi costi ambientali reali e potenziali. Il consumo di energia elettrica continuerà a crescere sempre più in maniera significativa e la via termoelettrica rimarrà per molti decenni ancora quella che darà il maggiore contributo alla produzione. Tutto ciò pone oggettivamente il settore al centro dei programmi di riduzione delle emissioni di gas serra previsti dal Protocollo di Kyoto. Infatti, il sistema di produzione di energia elettrica, soprattutto nei paesi poco sviluppati, è caratterizzato da una bassa efficienza di trasformazione, che può essere migliorata di molto ricorrendo alla sostituzione di centrali obsolete con centrali di concezione moderna, caratterizzate da rendimenti più alti. Per motivi riconducibili alla disponibilità e alla qualità delle riserve energetiche primarie, la scelta delle politiche di sostituzione si sta orientando verso le centrali a gas naturale e a carbone. Si assiste, infatti, generalmente a una riduzione dell'uso di olio combustibile e al tempo stesso a un aumento di quello di carbone e gas. Per ambedue i vettori si registrano continui progressi di ammodernamento delle tecnologie delle centrali di produzione, che hanno portato a consistenti aumenti sia dell'efficienza energetica, sia delle prestazioni ambientali.

Filiera del gas naturale

Nel momento in cui ci si pone l'obiettivo di analizzare la filiera del gas naturale ai fini della produzione di energia elettrica, oltre all'obiettivo sono definiti automaticamente l'intero sistema e la portata geografica dell'analisi: il sistema si estende dall'estrazione del gas al consumo nella centrale di produzione e la portata geografica è su scala globale, con centrale situata nel paese prescelto e logistica di approvvigionamento del gas tipica del paese stesso.

Negli studi di LCA, il sistema presenta sempre una configurazione generale del tipo riportato nella **fig. 4**. Il

fig. 4. La configurazione generale della filiera del gas naturale per la produzione di energia elettrica, dal giacimento all'ingresso in rete dell'elettricità.

sistema è suddiviso in due sottosistemi: uno di approvvigionamento del gas e uno di produzione di energia elettrica. Sono evidenziate le operazioni di costruzione e smantellamento degli impianti a fine vita. Ognuno dei processi mostrati nello schema di flusso è, a sua volta, scomponibile in operazioni unitarie per le quali è ovvio prevedere flussi in entrata e uscita, prelievo di risorse dall'ambiente e rilasci nell'ambiente. Altrettanto scontata è la definizione della funzione dei sistemi da confrontare: la produzione di energia elettrica nel paese dove si intende localizzato l'impianto e quella dell'UF, generalmente assunta pari a 1 kWh, a 1 MWh o a 1 GWh di energia resa alla rete di distribuzione nazionale. L'allocazione dei carichi ambientali è univoca, essendo l'energia elettrica il solo prodotto dei sistemi (in genere viene esclusa la cogenerazione).

Gli impatti sui quali basare la caratterizzazione ambientale sono molteplici ma qui se ne citano solo alcuni, con un'attenzione particolare alla categoria del Global Warming Potential o effetto serra. Il contributo ai carichi ambientali complessivi della costruzione e smantellamento degli impianti, dato costante per i grandi sistemi energetici, è trascurabile. Per esempio, si è dimostrato (Spath *et al.*, 1999) che, in termini di effetto serra, esso è inferiore al 2% sul totale del ciclo di vita. Pertanto i confini del sistema possono essere riconsiderati e l'analisi semplificata, con l'esclusione di tali operazioni. La definizione dei confini temporali dell'analisi presenta alcuni aspetti da chiarire: mentre, di norma, il sottosistema di produzione, comprendente la centrale elettrica, è definito dallo stato di avanzamento delle tecnologie che ricadono in poche classi ben definite e con bassi tassi di sostituzione, il sottosistema di approvvigionamento varia in continuazione nella sua struttura (luoghi di provenienza dei combustibili, tecnologie di estrazione, trattamento e trasporto) e i dati disponibili si riferiscono sempre a situazioni differenziate e in rapido cambiamento. Appare chiaro il motivo che suggerisce la scomposizione del sistema in due sottosistemi: l'approvvigionamento e la produzione, benché inseriti nella stessa filiera, subiscono dinamiche evolutive diverse e indipendenti. Un modello di valutazione basato su due sottosistemi permette un continuo adeguamento con il minor dispendio di risorse e offre la possibilità di studiare meglio l'intera catena di produzione. Il grado di precisione di queste analisi, a causa dell'incertezza dei dati sulle catene di approvvigionamento, non è migliore del 5%. Un dato che spesso manca nelle informazioni raccolte è quello che riguarda l'esatta composizione del gas naturale e il suo potere calorifico.

Il confronto fra studi di diversa provenienza è reso difficile anche dal fatto che le valutazioni energetiche sono effettuate a volte sul Potere Calorifico Inferiore (PCI) a volte su quello superiore, su impianti di produzione di diversa potenzialità e con rendimenti energetici differenti. Variano in genere molto anche i fattori di emissione della combustione del gas ma, soprattutto, mutano le ipotesi sui dati di processo della catena di approvvigionamento. Per esempio, le perdite di gas in fase estrattiva possono variare dall'1 al 4% del gas estratto e le perdite dovute a fughe nel trasporto via *pipeline* ad alta pressione dall'1 al 5-10%, a seconda della lunghezza della tratta e del tipo di stazione di compressione. Vengono generalmente adottati per l'effetto serra, in termini di g equivalenti CO_2/kWh di energia elettrica prodotta, valori di emissione pari a 470 (Meier, 2002) e 500 (Spath e Mann, 2000) mentre Bergeson e Lave (2004) citano risultati che vanno da 440 a 640. Il contributo dell'approvvigionamento al totale delle emissioni è per Meier pari a circa il 18% mentre, per Spath e Mann, sale fino a circa il 25%. Entrambi si riferiscono alla situazione negli Stati Uniti e a centrali a ciclo combinato con

un rendimento energetico netto di circa il 48%. I valori suddetti contabilizzano i totali delle emissioni dei tre gas serra principali: CO_2, CH_4 e N_2O. Il primo è emesso sostanzialmente nella fase di combustione in centrale, il secondo è emesso essenzialmente in fase di estrazione e trasporto del gas, il terzo per l'80% nelle fasi di produzione, trasporto e distribuzione del gas. Per quanto riguarda altre emissioni importanti, ma con effetto principalmente locale, si possono segnalare l'SO_2 (trascurabile per Spath, che considera un gas essenzialmente privo di H_2S, mentre è pari a 320 mg/kWh per Bergeson), il CO (pari a 27 mg/kWh per Spath), gli NO_x (in mg/kWh, pari a 95 per Spath e 570 per Bergeson). Le emissioni di particolato possono variare da 5 a 60 mg/kWh a seconda della tecnologia considerata per il trattamento fumi. In particolare la grande variabilità dei dati sulle emissioni di NO_x e polveri sottili dimostra l'importanza della tecnologia di combustione e di trattamento fumi delle centrali elettriche considerate. Per il sistema gas, sempre poco degni di menzione appaiono gli impatti ambientali in termini di effluenti liquidi e solidi.

Filiera del carbone

Dal punto di vista generale la fig. 4 può descrivere perfettamente anche un sistema di produzione di energia elettrica basata sul carbone, con le differenze dovute al fatto che, qui, il vettore energetico primario è un solido che gode di alcuni vantaggi di tipo logistico quali, per esempio, la facilità di trasporto e il fatto di poter essere stoccato in quantità molto grandi senza alcun impegno tecnologico particolare. Valgono per il carbone tutte le considerazioni di carattere generale esposte per il gas. Generalmente, sia le lavorazioni cui il carbone viene sottoposto (**fig. 5**) sia la sua catena di approvvigionamento presentano un'articolazione maggiore di quella del gas. Per esempio, in Italia (Tintinelli *et al.*, 2005), nonostante la presenza di un numero ridotto di centrali di produzione di energia elettrica a carbone, il sistema di approvvigionamento si articola in ben nove catene principali (v. ancora fig. 3), oltre ad altre, meno importanti. La differenza fra le singole linee, in termini ambientali, può essere molto grande. Si consideri, per esempio, la presenza di metano nelle miniere di carbone sotterranee: all'atto dell'estrazione e della macinazione il metano, presente in grandi quantità, si libera nell'atmosfera. Se esso viene recuperato e bruciato sul posto per la produzione di vettori energetici secondari si avranno impatti conseguenti essenzialmente all'emissione di CO_2, CO, SO_2 e NO_x. Se viene invece emesso tal quale, gli impatti saranno derivati da CH_4, H_2S e idrocarburi diversi. La situazione varia di paese in paese, a seconda dello sviluppo tecnologico e dell'attenzione alle politiche ambientali.

Come il gas, ma in misura maggiore, il carbone è caratterizzato da una sensibile variazione del PCI e del contenuto di zolfo al momento della combustione, perché mentre il gas viene desolforato a bocca di pozzo, il carbone conserva le sue caratteristiche fino all'ingresso in centrale. Altrettanto grande è la variazione delle caratteristiche tecnologiche delle centrali, che vanno dalle tradizionali caldaie a condensazione, con rendimenti energetici netti che sfiorano a stento il 30%, fino ai più moderni impianti a polverino di carbone a vapore supercritico,

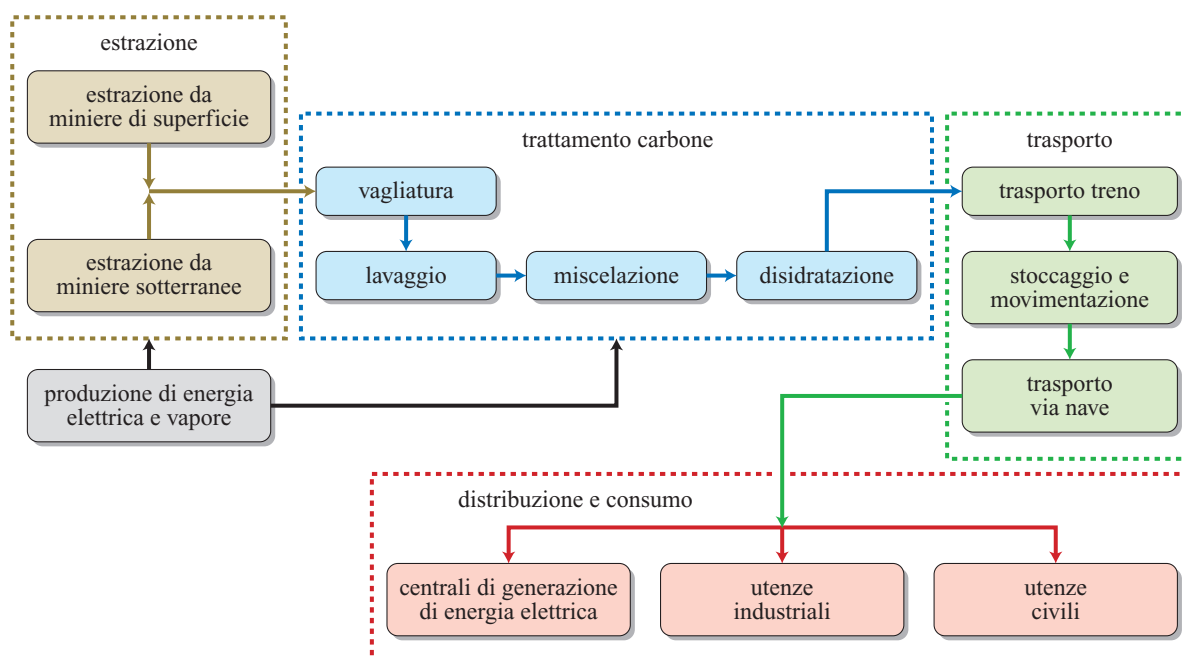



fig. 5. Le principali fasi del ciclo di vita del carbone, dalla miniera a varie tipologie di impiego.

con rendimento energetico netto del 45%. Tutti questi fattori sono di norma ben presenti sia quando si esegue una valutazione LCA sia quando si confrontano fra loro i risultati forniti dalla letteratura. Per l'intero ciclo di vita, Dey e Lenzen (2000) assegnano 1.033 g equivalenti di CO_2 al kWh prodotto con centrali a carbone, da confrontare con i valori forniti da Bergeson e Lave (2004) che si pongono nell'intervallo 900-1.200 e con quelli forniti da Spath che restringe l'intervallo a 1.000-1.100 (Spath *et al*., 1999). Relativamente al global warming, nel ciclo di vita del carbone il peso della sezione di combustione è percentualmente maggiore rispetto al caso del gas (Spath *et al*., 1999) e arriva fino a un valore del 93-94%, essendo il complemento a 100 fornito quasi totalmente dalle operazioni di estrazione e lavorazione del minerale. Per quanto riguarda le altre emissioni in atmosfera (Spath *et al*., 1999), si possono citare i valori medi di 9 g/kWh per il particolato, 7 g/kWh per gli SO_x, 3 g/kWh per gli NO_x e 0,5 g/kWh per il CO, dati sostanzialmente confermati da Bergeson. Da non dimenticare l'emissione di metalli, soprattutto arsenico, cadmio, piombo, manganese, selenio (Bergeson e Lave, 2004) e mercurio, nichel e vanadio (Sloss, 2002) che possono variare in specie e quantità a seconda del tipo di carbone (Miller *et al*., 1996; DOE, 1996; Berry, 1998). La filiera a carbone presenta inoltre importanti rilasci ambientali in forma di effluenti liquidi e solidi: i primi dovuti alle operazioni in miniera e in centrale, i secondi alle scorie di combustione, alle ceneri volanti e ai residui (gessi) del trattamento gas in uscita dal camino di centrale (Spath *et al*., 1999). Soprattutto i rifiuti solidi pongono un problema gestionale molto impegnativo, sia per la qualità dei rifiuti sia per la loro quantità.

Idrogeno, energie rinnovabili

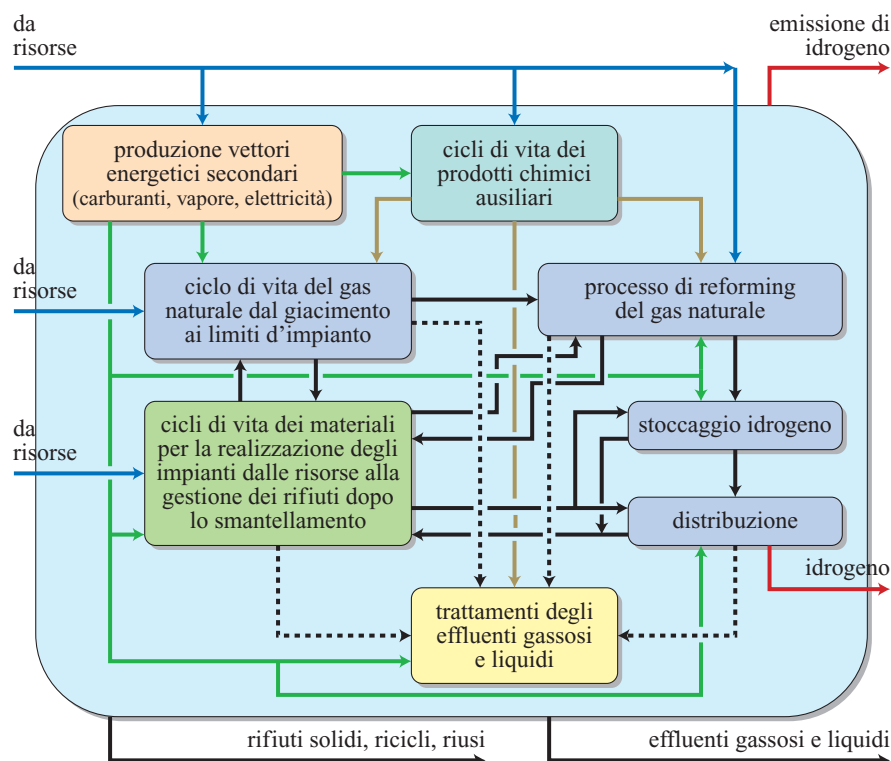
Le energie rinnovabili e l'idrogeno costituiscono per molti una strada per limitare in maniera significativa l'uso di idrocarburi. Sono in particolare due i grandi problemi ambientali che preoccupano le società moderne all'inizio del terzo millennio: i cambiamenti climatici e la qualità dell'aria nelle grandi concentrazioni urbane. Le fonti rinnovabili di energia e l'idrogeno sono la risposta più comunemente ritenuta in grado di attenuare tali preoccupazioni. La metodologia dell'LCA può essere lo strumento giusto per capire se la soluzione è a portata di mano.

Idrogeno

Consideriamo il caso dell'idrogeno che ci limiteremo ad analizzare in via del tutto preliminare. Assodato che in natura non esiste idrogeno in quanto tale, l'analisi della filiera idrogeno deve iniziare a considerare i processi oggi realmente disponibili per la sua produzione su scala industriale. Se si esclude la possibilità di produrre idrogeno per elettrolisi dell'acqua utilizzando l'elettricità prodotta da centrali nucleari nei momenti di bassa domanda, il processo per la produzione di idrogeno più conveniente dal punto di vista energetico/ambientale, correntemente utilizzato anche nell'industria petrolifera, è quello basato sullo *steam reforming* del gas naturale. Nell'affrontare il ciclo di vita della produzione di idrogeno (**fig. 6**) si deve prestare grande attenzione alla localizzazione degli impianti, alla logistica e al problema della gestione dei rilasci ambientali. Ugualmente importanti appaiono il bilancio energetico/ambientale del processo di reforming e il livello di resa di tutte le sue reazioni chimiche; inoltre è fondamentale la valutazione esatta delle perdite dovute a fughe di idrogeno nelle fasi di stoccaggio e di distribuzione. L'analisi del ciclo di vita dell'idrogeno ricavato dal gas naturale via steam reforming (Spath e Mann, 2001) mostra bassi rilasci ambientali con l'esclusione del CO_2, emesso soprattutto nel processo di reforming, e del metano, che invece viene emesso essenzialmente nella sezione di estrazione e trasporto del gas. Il bilancio energetico mostra che la messa a disposizione di un'unità energetica di idrogeno (1 MJ) comporta la spesa di almeno 1,3 unità energetiche (1,3 MJ dei quali 1 MJ consegnato). La resa energetica del ciclo dell'idrogeno si aggira allora intorno al 77% (Spath e Mann, 2001), contro, per esempio, una resa di circa il 91% del ciclo del gas naturale. Il dato è confermato da altre fonti (ADL, 2002) e invita alla riflessione sulla diffusa opinione che l'idrogeno possa comunque costituire una risposta al global warming.

Per quanto riguarda le minori emissioni atmosferiche in fase di uso, è indubbio che la combustione di idrogeno sia in grado di migliorare in maniera sensibile la qualità dell'aria nei grandi agglomerati urbani ma, anche in questo caso, l'informazione andrebbe completata con un'attenta analisi di tutte le svariate implicazioni (problemi di sicurezza ambientale legati alla distribuzione e allo stoccaggio, maggiore creazione di rifiuti solidi, spesa energetica legata a una diversa logistica, uso di materiali speciali, ecc.). La conclusione che se ne trae è che il problema affrontato su scala globale fornisce una risposta diversa dall'atteso e conferma che, in merito all'effetto serra, l'LCA è una metodologia insostituibile come per tutte le questioni di tale complessità.

La possibilità di una produzione di idrogeno alimentata da energie rinnovabili (eolico, biomasse, solare fotovoltaico, ecc.) richiede maggiori approfondimenti, che peraltro sono già in corso (Spath e Mann, 2004). Da essi sembra emergere anche un elevato costo energetico e ambientale associato alla costruzione e allo smantellamento degli impianti. La possibilità di produzioni su larga scala, soprattutto in considerazione delle vaste aree necessarie e dei rilevanti problemi logistici da risolvere, deve essere verificata. Fra le possibili future tecnologie di produzione di idrogeno da energie rinnovabili, la più

fig. 6. Ciclo di vita della produzione di idrogeno mediante steam reforming.

promettente dal punto di vista ambientale sembra essere quella basata sull'elettrolisi dell'acqua con elettricità prodotta per via eolica. Infatti, il bilancio energetico in fase di produzione sembra essere particolarmente interessante perché con la spesa di 1 MJ di energia fossile, il cui consumo è da ricollegarsi ai processi ausiliari, si produrrebbero 13,2 MJ di H_2, la differenza essendo fornita dal vento. Peraltro, l'analisi deve essere ancora estesa all'intero ciclo di vita e appare necessario, sin da ora, considerare la produzione di rifiuti solidi che ammonterebbero a circa 220 g/kg di idrogeno prodotto, soprattutto a causa del processo di costruzione del generatore eolico, responsabile di circa l'80% della produzione totale di rifiuti (Spath e Mann, 2004).

Settori idroelettrico, eolico, solare e biomasse

Il vasto capitolo dell'applicazione dell'LCA ai sistemi energetici non può trascurare le tecnologie di produzione di energia elettrica e termica con vettori energetici rinnovabili. Si può affermare anzi che l'LCA è forse l'unico modo di fornire una risposta oggettiva alla domanda che pone il problema dell'effettivo vantaggio ambientale delle fonti rinnovabili di energia su quelle fossili. Le fonti rinnovabili di energia che sono considerate come possibili succedanee alle fonti fossili sono l'energia idroelettrica, l'eolica, la solare e le biomasse. Oggi si tende a considerare anche i rifiuti solidi urbani nella loro caratteristica negativa di costituire un flusso costante e ineliminabile dell'attività antropica.

Energia idroelettrica

Il settore idroelettrico è considerato la fonte primaria storica per la produzione del vettore secondario energia elettrica. I costituenti principali della filiera idroelettrica sono: un corso d'acqua o comunque una grande disponibilità idrica, opere di raccolta e distribuzione delle acque, la centrale vera e propria con le turbine e i generatori di corrente, la trasformazione, l'immissione in rete e la distribuzione dell'energia elettrica prodotta. La potenza ottenibile da una centrale dipende essenzialmente da due fattori: l'altezza geodetica del serbatoio naturale o artificiale e la portata d'acqua. Nella fase di produzione quindi, a parte minimi contributi dovuti ad attività di gestione e manutenzione, i rilasci ambientali sono molto limitati. Come per gli altri tipi di filiere energetiche, il contributo di impatto ambientale sul chilowattora prodotto nella fase di realizzazione degli impianti, anche se la costruzione di una diga è senz'altro un processo altamente energivoro, è trascurabile. Non ci sono quindi dubbi sul fatto che, in termini di inquinanti per così dire tradizionali, la filiera idroelettrica sia la migliore. Tuttavia, ancora una volta, la conclusione di un possibile confronto può essere diversa da luogo a luogo. Infatti gli impatti ambientali esistono anche se sono parzialmente diversi da quelli forniti dalle filiere di origine fossile. Innanzi tutto vi sono le emissioni di gas serra in fase di produzione: i bacini racchiusi dalle dighe emettono discrete quantità di gas serra, generati dalla putrefazione della vegetazione (EPA, 2005). Impatti di altro tipo sono:

a) l'immobilizzazione di enormi quantità d'acqua; *b*) il mancato apporto di sostanze nutritive ai bacini dei fiumi e alle acque costiere (famoso il caso della diga Nasser sul fiume Nilo); *c*) cambiamenti microclimatici; *d*) l'alterazione della biodiversità (Pimentel *et al*., 1994); *e*) la perdita di aree coltivabili; *f*) le modifiche del paesaggio. Alcune di queste categorie di impatto sono quantificabili con un'LCA. La situazione viene esaminata di volta in volta e può avvenire che assumano importanza effetti di tipo economico e sociale.

Energia eolica

In molti paesi l'energia eolica ha permesso di estrarre acqua, azionare mulini e macchine utensili e produrre piccole quantità di energia elettrica. Molte zone rurali del pianeta hanno soddisfatto così il fabbisogno di energia fino a pochi decenni fa. Oggi, la potenza dei generatori eolici è aumentata fino a parecchie centinaia di kW, per impianti medi (Pimentel *et al*., 1994), e di alcuni MW, nel caso di grandi impianti offshore (Dones, 2003). Le turbine a vento moderne hanno una, due o tre pale, lunghe anche varie decine di metri, e sono azionate da un vento che deve essere il più possibile costante e nell'intervallo di 15-20 km/h. Il rumore causato dall'attrito delle pale con l'aria può essere avvertito fino a 1 km di distanza e lo spazio occupato da un rotore e dalla relativa struttura può arrivare a 1,8 ha, anche se il terreno occupato può avere un'utilizzazione duale perché lo spazio effettivamente occupato a terra è pari a circa il 2% dell'ingombro totale. I generatori eolici possono interferire con le trasmissioni elettromagnetiche e inoltre i cosiddetti 'campi eolici', caratterizzati dalla presenza di decine di rotori, hanno un impatto visivo notevole; peraltro tali campi possono essere realizzati offshore. Tutti gli altri impatti ambientali sono nulli o trascurabili (EPA, 2005); quindi l'energia eolica si pone oggettivamente come un concorrente delle filiere fossili per la produzione di quantità di energia medio-piccola in aree non densamente abitate, lontane da attrezzature militari e da riserve naturali.

L'applicazione dell'LCA può basarsi anche sulla quantificazione di categorie di impatto non standard oltre che su quelle tradizionali. Studi sul CO_2 emesso da sistemi di produzione di energia elettrica basati sui generatori eolici indicano emissioni di circa 13 g equivalenti di CO_2 per kWh prodotto su impianti da 800 kW onshore e di circa 12 g equivalenti di CO_2/kWh per impianti da 2 MW offshore (Dones, 2003). I dati si riferiscono all'intero ciclo di vita, comprese le fasi di costruzione, trasporto e installazione dei componenti, produzione dell'energia e manutenzione. Il confronto con le fonti fossili (Dones, 2003) indica, in termini di g equivalenti di CO_2/kWh, oltre 1.000 per il carbone, circa 830 per l'olio combustibile e 620 per il gas naturale, ovviamente sull'intero ciclo di vita dei rispettivi sistemi.

Energia solare

L'energia solare è giustamente presa come esempio di energia rinnovabile perché rappresenta la più importante fonte alternativa a quelle fossili e, per lo meno in teoria, la più importante fonte energetica a disposizione. Infatti ogni giorno la Terra riceve dal Sole $2{,}1\cdot10^{15}$ kWh di energia radiante (Bergeson e Lave, 2004). Le tecnologie utilizzate per il suo sfruttamento sono essenzialmente due: quella termica e quella fotovoltaica. La prima viene utilizzata per il riscaldamento di acqua sanitaria e di ambienti, la seconda per la produzione di energia elettrica che, a seconda delle dimensioni dell'impianto, può essere impiegata *in loco* o immessa, dopo opportuna trasformazione, nella rete di distribuzione. Ambedue sono in forte espansione ma è soprattutto la tecnologia fotovoltaica che viene individuata come possibile concorrente nel settore della produzione di energia elettrica. Gli evidenti vantaggi ambientali di carattere locale che la tecnologia fotovoltaica mostra di avere in fase di generazione chiedono un'espansione dell'analisi per appurare se tali vantaggi si verificano anche sulle categorie di impatto globali, in particolare sull'effetto serra. L'analisi include le fasi di costruzione e installazione degli impianti che, in questo caso, sono abbastanza importanti.

In termini di emissione di gas serra, la generazione fotovoltaica sembra porsi all'interno dell'intervallo 30-150 g equivalenti di CO_2/kWh di energia elettrica prodotta in base al tipo di elemento fotosensibile (Dey e Lenzen, 2000). Gli stessi autori indicano in circa 500 g equivalenti di CO_2/kWh le emissioni dei cicli combinati a gas e in circa 1.000 g equivalenti di CO_2/kWh quelle del carbone. Questi dati sono parzialmente confermati da Dones e qualitativamente da Bergeson e Lave. Per la tecnologia solare termica le emissioni si aggirerebbero intorno a 90 g equivalenti di CO_2/kWh termico prodotto. Infine, a puro titolo di completezza, si segnala la tecnologia termica basata su stagni solari, per i quali le emissioni di CO_2 sono virtualmente assenti (6 g equivalenti di CO_2/kWh). Il confronto con altre fonti alternative pone la generazione fotovoltaica in svantaggio ambientale rispetto a quella idroelettrica e a quella eolica (Jungbluth, 2005). L'entità di tale svantaggio dipende dalla localizzazione geografica degli impianti, dalle catene di approvvigionamento dei materiali e dall'irraggiamento solare.

Il rilascio di metalli tossici nell'ambiente e l'emissione di NO_x durante le operazioni di taglio dei wafer di silicio e del trattamento chimico delle loro superfici sono gli altri aspetti ambientali da considerare. Nel caso di celle non a base di silicio, i rilasci riguardano l'arseniuro di gallio e il solfuro di cadmio. L'analisi ambientale di questa filiera deve ancora consolidarsi perché la maggior parte dei dati sulle emissioni, sui rendimenti energetici e sulla durata del ciclo di vita proviene da test di laboratorio. Significativa è la mancanza delle fasi

di trattamento di fine vita dei materiali costituenti le celle ma, soprattutto, un'analisi effettuata su configurazioni industriali reali, nelle quali siano considerati tutti gli aspetti della produzione e distribuzione dell'energia prodotta (per esempio, lo stoccaggio di energia, la sua trasformazione per l'immissione in rete, le ricadute ambientali delle grandi catene di approvvigionamento dei materiali, ecc.). Per quanto riguarda la fase di generazione, particolarmente importante appare la giusta considerazione del fatto che la resa energetica di una cella fotovoltaica dipende dalla quantità di luce che essa riceve, che dipende, a sua volta, dalle condizioni ottiche del mezzo di protezione, generalmente in vetro. Il secondo parametro fondamentale dell'analisi riguarda allora la frazione di tempo di lavoro nel quale la cella fotovoltaica riceve effettivamente la massima radiazione solare possibile e i carichi ambientali associati all'opera di pulizia delle superfici. Infine, il risultato del confronto con altre fonti appare fortemente dipendente dallo scenario di riferimento (Jungbluth, 2005).

Biomasse

Ai fini energetici, questo termine indica ogni sostanza organica di origine vegetale o animale da cui sia possibile ottenere energia direttamente, tramite la combustione, o indirettamente, mediante la produzione di vettori energetici secondari da impiegare negli impianti di conversione energetica. La loro utilizzazione è chiaramente intesa come sostitutiva delle fonti fossili attraverso l'impiego di tecnologie di combustione diretta, digestione aerobica e anaerobica, fermentazione alcolica, carbonizzazione, gassificazione o pirolisi, estrazione di oli e produzione di biodiesel. I campi di applicazione più diffusi sono il riscaldamento degli ambienti e la generazione elettrica o cogenerazione su impianti di potenzialità medio-piccola. Le biomasse vegetali possono essere utilizzate da sole o in aggiunta a carbone o gas naturale (*cofiring*). Il loro ciclo di vita è generalmente descrivibile attraverso le fasi di raccolta, lavorazione, trasporto e stoccaggio, utilizzazione negli impianti di produzione energetica, trattamento dei residui di combustione cui, ultimamente, si è aggiunta la fase di produzione stimolata dalla crescente richiesta di innovazione ambientale nella produzione di energia termica/elettrica. In questo caso, alle fasi sopra descritte, si aggiungono quelle di costruzione degli impianti agricoli e predisposizione dei suoli, impianto e manutenzione degli elementi arbustivi o arborei, produzione e fornitura di erbicidi, fertilizzanti e loro spargimento (Mann e Spath, 1997; Heller *et al*., 2001). Particolare cura è data alla definizione dello scenario, alla localizzazione geografica e alla logistica della filiera della determinazione del potere calorifico reale del materiale organico. Il bilancio del CO_2 e quindi il confronto con le fonti fossili sono strettamente legati a questi parametri.

Altri agenti di possibile impatto ambientale sono quelli tossici (pesticidi, erbicidi, fertilizzanti, emissioni provocate dal consumo di fonti energetiche di origine fossile durante le fasi di raccolta, lavorazione e trasporto), i particolati, i nutrienti (nitrati e solfati), il grande consumo di acqua. Se le biomasse vegetali sono utilizzate per la produzione di vettori energetici secondari (etanolo, biodiesel), la logistica e l'efficienza di trasformazione diventano parametri di importanza primaria.

In conclusione le domande alle quali l'LCA applicata al caso delle biomasse normalmente risponde sono: la quantificazione esatta delle emissioni nette di CO_2 e della produzione netta di energia; l'individuazione della parte dell'intero ciclo di vita che è responsabile degli impatti ambientali più gravi. Per le biomasse di origine animale difficilmente si riuscirà a emergere da una situazione che vede solo la realizzazione di piccoli impianti per la produzione di modeste quantità di energia elettrica.

Cenni di applicazioni energetiche nel settore civile

In Italia il comparto degli usi civili dell'energia (trasporti, condizionamento ambientale degli edifici) assorbe circa il 40% del consumo dei vettori energetici primari e secondari e la sua corretta gestione, in termini ambientali, è fondamentale per il controllo della qualità dell'aria nelle città. La materia è vasta e la bibliografia abbondante sia per quanto riguarda il confronto fra vari tipi di carburanti e motorizzazioni nel settore trasporti, sia per il condizionamento invernale ed estivo degli edifici con diversi vettori energetici (gasolio, gas naturale, elettricità) e con differenti assetti tecnologici (impianti centralizzati, individuali, cicli termici convenzionali, pompe di calore, solare termico, ecc.). Anche qui si pone un problema di metodo. Ai fini della qualità dell'aria nelle città ci si limita a considerare la fase di combustione (v. ancora fig. 2) ma, per quanto riguarda gli effetti globali, soprattutto nel confronto fra diversi vettori energetici, l'analisi, se basata sulla sola fase di combustione, può portare a risultati sbagliati.

Trasporti e mobilità

Per quanto riguarda il petrolio, va sottolineato il discreto sforzo analitico che normalmente viene effettuato per determinare le efficienze di trasformazione del greggio in vettori energetici secondari e le rese ponderali della catena logistica a monte della raffineria. Per il petrolio è praticamente impossibile fornire immagini sinottiche come quella mostrata nella fig. 4 per il gas naturale. La provenienza del greggio è infatti molto articolata e, anche volendo riferirsi a un solo importatore, l'individuazione di una logistica di approvvigionamento deve fare i conti con una struttura del commercio basata su una molteplicità di fornitori variabili di anno in anno. Come si può

immaginare, la sola raccolta di dati della catena dell'approvvigionamento si prefigura come una operazione complessa e costosa. Pertanto nell'LCA si hanno, in concreto, due sole possibilità: fare riferimento a dati medi ricavabili da banche dati (per esempio, gli impatti ambientali associati a produzione e fornitura di 1 kg di greggio), oppure effettuare il calcolo degli impatti su una determinata raffineria, assunta come riferimento, in un preciso anno per il quale siano noti i greggi alimentati e le rispettive provenienze.

La scelta dipende dal peso che il ciclo di vita del prodotto petrolifero potrà avere sul risultato finale e dal livello di accuratezza scelto all'inizio. Per quanto riguarda la fase di uso, la raccolta di dati si presenta generalmente molto impegnativa e va condotta con un rigoroso spirito critico (van der Ven, 1997). Per i dati concernenti le emissioni di motori e carburanti diversi, è possibile fare riferimento a prove specifiche commissionate a istituti specializzati, preferendo i dati ricavati da prove standardizzate. In mancanza di questi dati possono essere utili, perché sostanzialmente accettati da tutti, i dati medi reperibili in letteratura. La definizione dell'UF si rivela molto importante in tutti i casi esaminati.

Condizionamento ambientale degli edifici

In questo caso si fa riferimento a più fonti energetiche e a diverse tecnologie di utilizzazione. Nel settore del riscaldamento, è fondamentale la scelta della dimensione e del tipo di caldaia e del combustibile. Nel settore del condizionamento estivo si pone oggettivamente un interessante confronto fra pompe di calore ad assorbimento, cioè alimentate a gas naturale, e pompe di calore elettriche alimentate da rete. Il risultato può dipendere dalla localizzazione degli impianti, quindi dall'insolazione, e dalle condizioni di funzionamento imposte all'impianto. Nel caso dei vettori energetici secondari, in particolare di quelli provenienti dal ciclo del petrolio, cioè dalla raffinazione (che presenta un ampio spettro di prodotti), si pone il delicato capitolo dell'allocazione degli impatti (Wang *et al*., 2004). I dati di consumo ed emissione sono infatti quasi sempre disponibili a livello di bolla di raffineria e l'eventuale attribuzione delle quote ai singoli prodotti richiederebbe in pratica l'effettuazione dell'intero bilancio della raffineria. D'altra parte le banche dati non forniscono dati generali medi sui singoli prodotti dai quali sia possibile isolare facilmente la parte di raffinazione. Il problema viene spesso risolto considerando che lo spettro dei prodotti di una raffineria costituisce un insieme, di una certa rigidità, nel quale nessuno dei componenti ha titoli di preferenza produttiva rispetto agli altri. Con questa ipotesi è possibile effettuare un'allocazione per massa, introducendo un'approssimazione del tutto accettabile sia dal punto di vista concettuale sia pratico (Girardi *et al*., 1999). I dati dei consumi di energia e delle emissioni possono essere così equamente distribuiti fra i vari prodotti: in questo modo non c'è differenza di impatto ambientale fra la produzione di 1 kg di benzina e 1 kg di gasolio. Per il settore del condizionamento i dati disponibili sono frammentari ed estremamente dispersi. Emerge una grande importanza dei fattori locali legati alla struttura dei sistemi distributivi e dei fattori legati alla efficienza di trasformazione dei generatori di calorie/frigorie.

Bibliografia citata

ADL (Arthur D. Little) (2002) *Guidance for transportation technologies: fuel choice for fuel cell vehicles*, Final Report, Arthur D. Little Inc., Cambridge (MA).

ANPA (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente) (2001) *Regole per la redazione della dichiarazione ambientale di prodotto*, EPD (Environmental Product Declaration) I-ANPA-7.

Assies J.A. (1993) *Life cycle assessment in an historical perspective. Environmental assessment of products*, Helsinki, Bo Pedersen.

Baldo G.L. (2000) *LCA, Life Cycle Assessment. Uno strumento di analisi energetica e ambientale*, Milano, IPA Servizi.

Bergeson J., Lave L. (2004) *Life cycle analysis of power generation systems*, in: *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.III, 635-645.

Berry J.E. (1998) *Power generation and the environment. A UK perspective*, Oxford, AEA Technology, Report AEAT 3776.

BSI (British Standards Institution) (2000a) *Environmental management. Life cycle assessment. Life cycle impact assessment*, BSI, EN ISO 14042.

BSI (British Standards Institution) (2000b) *Environmental management. Life cycle assessment. Life cycle interpretation*, BSI, EN ISO 14043.

Dey C., Lenzen M. (2000) *Greenhouse gas analysis of electricity generation systems*, in: *Proceedings of the ANZSES Solar 2000 conference*, Brisbane (Australia), 29 November-1 December, 658-668.

DOE (US Department of Energy) (1996) *Summary of air toxics emissions testing at sixteen utility power plants*, Burns and Roe Services Corporation, Contract DE-AC22-94PC92100.

Dones R. (2003) *Life cycle analysis: technical aspects*, in: *Wind energy. Its role in European energy supply. Proceedings of the Euro-CASE workshop*, Düsseldorf (Germany), 15 November.

EC (European Community) (2001) *Regulation EC No. 761/2001 of the European Parliament and of the council of 19 March 2001 allowing voluntary participation by organisations in a Community Eco-Management and Audit Scheme (EMAS)*, L 114/1.

EPA (US Environmental Protection Agency) - Office of atmospheric programs (2002) *Greenhouse gases and global warming potential values*, in: *Inventory of US greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2000*, EPA.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2005) *Clean energy. Electricity from hydropower*, EPA.

Girardi P. *et al.* (1999) *Applicazione dell'LCA: confronto diesel-benzina*, «Ambiente Risorse Salute», Luglio.

Guidelines for life-cycle assessment. A "code of practice": from the Society of Environmental Toxicology And Chemistry workshop held at Sesimbra, Portugal, 31 March-3 April (1993), Pensacola (FL), SETAC.

Heller M.C. *et al.* (2001) *Life cycle assessment of a willow agricolture and biomass energy conversion system: methodology and preliminary results*, Golden (CO), National Renewable Energy Laboratory.

Huppes G. (1992) *Allocating impacts of multiple economic processes in LCA*, in: *Life Cycle Assessment. Proceedings of the Society of Environmental Toxicology And Chemistry. Europe workshop*, Bruxelles, 57-70.

ISO (International Standard Organization) (2000) *Environmental labels and declarations. General principles*, ISO 14020.

Jensen A.A. *et al.* (1998) *Life Cycle Assessment. A guide to approaches, experiences and information sources*, Copenhagen, European Environment Agency.

Jungbluth N. (2005) *Life cycle assessment for crystalline photovoltaics in the Swiss ecoinvent database*, «Progress in Photovoltaics. Research and Applications», 13.

Keoleian G.A. *et al.* (1994) *Product life cycle assessment to reduce health risks and environmental impacts*, Park Ridge (NJ), Noyes.

Mann M.K., Spath P.S. (1997) *Life cycle assessment of a biomass gasification combined-cycle system*, Golden (CO), National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-430-23076.

Meier P.J. (2002) *Life-cycle assessment of electricity generation systems and applications for climate change policy analysis*, Madison (WI), Fusion Technology Institute-University of Wisconsin, UWFDM-1181.

Miller S.J. *et al.* (1996) *A comprehensive assessment of toxic emissions from coal-fired power plants: Phase I results from the US Department of Energy study*, Grand Forks (ND), University of North Dakota, Energy & Environmental Research Center.

Pimentel D. *et al.* (1994) *Renewable energy: economic and environmental issues*, «Bioscience», 44, 8.

Sloss L.L. (2002) *Mercury-emissions and control*, London, IEA Coal Research.

Spath P.L., Mann M.K. (2000) *Life cycle assessment of a natural gas combined-cycle power generation system*, Golden (CO), National Renewable Energy Laboratory, NREL /TP-570-27715.

Spath P.L., Mann M.K. (2001) *Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming*, Golden (CO), National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-27637.

Spath P.L., Mann M.K. (2004) *Life cycle assessment of renewable hydrogen production via wind/electrolysis*, Golden (CO), National Renewable Energy Laboratory, NREL/MP-560-35404.

Spath P.L. *et al.* (1999) *Life cycle assessment of coal-fired power production*, Golden (CO), National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-25119.

Tintinelli A. *et al.* (2000) *Framework for scenario development in LCA*, «International Journal of Life Cycle Assessment», 5, 21-30.

Tintinelli A. *et al.* (2001) *L'industria energetica italiana nei calcoli di Life Cycle Assessment*, «Ambiente Risorse Salute», 77, 6-13.

Tintinelli A. *et al.* (2005) *The environmental sustainability in the electric power production: a comparison between different primary energetic vectors*, in: *Proceedings of the 12th SETAC-Europe LCA case studies symposium*, Bologna (Italy), 10-11 January.

Udo de Haes H. *et al.* (1994) *Integrating impact assessment into LCA*, Bruxelles, SETAC-Europe.

UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione) (1998) *Gestione ambientale. Valutazione del ciclo di vita. Principi e quadro di riferimento*, UNI EN ISO 14040; ICS 13.020.60.

UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione) (1999) *Gestione ambientale. Valutazione del ciclo di vita. Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione e analisi dell'inventario*, UNI EN ISO 14041; ICS 13.020.10; 13.020.60.

UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione) (2004) *Sistemi di gestione ambientale. Requisiti e guida per l'uso*, UNI EN ISO 14001; ICS 13.020.10.

United Nations (1993) *Agenda 21. Programme of action for sustainable development; United Nations Conference on Environment and Development (UNCED), 3-14 June 1992, Rio de Janeiro, Brazil*, New York, United Nations department of public information.

Ven B. van der (1997) *Data and LCA. Generation and presentation of data in view of exchange of information along the production chain*, in: *Proceedings of 5th SETAC-Europe LCA case studies symposium*, Bruxelles, 29-37.

Wang M. *et al.* (2004) *Allocation of energy USE in petroleum refineries to petroleum products: implications for life-cycle energy use and emission inventory of petroleum transportation fuels*, «International Journal of Life Cycle Assessment», 9, 34-44.

WCED (World Commission on Environment and Development) (1987) *Our common future*, Oxford, Oxford University Press.

Weidema B.P. *et al.* (2004) *Scenarios in life-cycle assessment*, Pensacola (FL), SETAC.

Alberto Tintinelli

EniTecnologie
Monterotondo, Roma, Italia

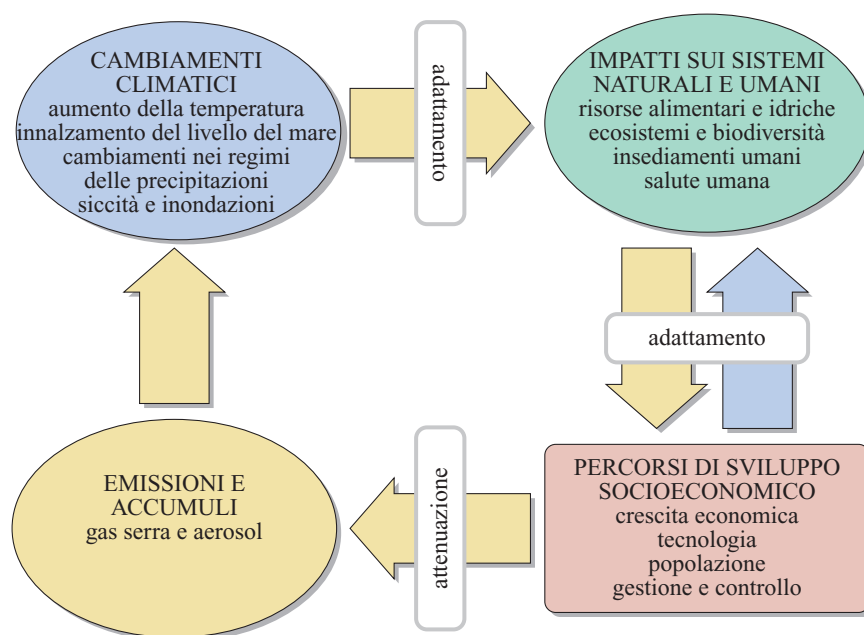
7.2

Percorsi verso un futuro energetico sostenibile

7.2.1 Introduzione

Un regime energetico sostenibile deve contemplare la valutazione degli impatti sui sistemi sia locali, tanto naturali quanto umani, sia su larga scala, come gli oceani e il clima. Da questo punto di vista il regime energetico attuale, dominato dall'uso dei combustibili fossili, possiede aspetti positivi e negativi: da un lato alimenta lo sviluppo di economie emergenti e in transizione; dall'altro, la domanda crescente di petrolio, carbone e gas comporta la diminuzione delle risorse di facile disponibilità; le procedure tradizionali per l'estrazione, il trasporto, la lavorazione e l'utilizzo finale deteriorano gli ambienti locali; la distribuzione non uniforme dei combustibili fossili sta esacerbando le tensioni politiche e genera preoccupazioni sulla sicurezza. Inoltre, l'enorme quantità di CO_2 immesso nell'atmosfera dalla combustione dei combustibili fossili minaccia di destabilizzare il clima, con conseguenze sociali ed ecologiche imprevedibili e potenzialmente terribili. L'aumento del 35% di CO_2 nell'atmosfera dalla fine del 18° secolo è stato determinato in gran parte dalle emissioni provenienti dai combustibili fossili (WMO, 2006). Da questo punto di vista la dipendenza da tali combustibili sta restringendo la via verso lo sviluppo, sia dei paesi sviluppati sia di quelli in via di sviluppo.

Indirizzare l'umanità verso scelte energetiche meno dannose, e verso una maggiore efficienza negli utilizzi finali, pone un problema straordinariamente complesso. Il consumo di energia è ubiquitario, dall'agricoltura di base ai dispositivi sofisticati di rilevamento: 'fare' qualsiasi cosa richiede energia. L'energia è anche coinvolta nelle relazioni che si stabiliscono tra i molti sistemi che

fig. 1. Schema integrato che illustra i collegamenti e le interazioni legati ai cambiamenti climatici connessi alle attività umane (IPCC, 2001).

caratterizzano l'interazione tra civilizzazione e natura: il ciclo dell'acqua, l'utilizzo del territorio, la scelta dei materiali, lo sviluppo urbano. Andare verso un regime energetico sostenibile implicherebbe cambiamenti su larga scala, tali da comportare la trasformazione della maggior parte di questi sistemi. Ci sarà bisogno di capacità di analisi e inventiva, in termini di scienza, tecnologia, economia e politica, per soddisfare le aspirazioni umane, non solo per sopravvivere, ma per prosperare (**fig. 1**). Sarà necessario che esperti in tutti questi campi lavorino insieme a molti livelli di competenza, per creare delle alternative significative all'energia tratta dai combustibili fossili.

Si prevede che la domanda di energia crescerà di oltre il 60% nei prossimi trent'anni, e che tre quarti di questa crescita avranno luogo nelle economie in via di sviluppo e di transizione (**fig. 2**).

Il concetto di futuro energetico sostenibile include due idee: quella di 'sostenibilità' e quella di 'futuro'.

Il concetto di sostenibilità è stato affrontato da diverse prospettive, dopo la diffusione del termine in seguito al rapporto Brundtland del 1987 (WCED, 1987), ed è stato messo in relazione con le necessità delle generazioni future, con l'integrità dei sistemi vitali per la sopravvivenza, con la tutela delle capacità produttive e con le fondamenta della democrazia. L'energia sostenibile è definita in Tester *et al*. (2005) come «un'armonia dinamica tra la disponibilità equa e generalizzata di tutti di beni e servizi a contenuto energetico elevato, e la tutela della Terra per le generazioni future».

Il passaggio a un nuovo sistema energetico richiede la formulazione di obiettivi realistici nel breve e nel lungo termine. Nel lungo termine (entro il 2100) l'obiettivo dovrebbe essere un sistema energetico che consenta agli individui di vivere secondo le proprie scelte, nella misura in cui il loro utilizzo di energia produca un danno minimo e non costituisca una minaccia per l'ecosistema terrestre.

La nostra discussione pone l'accento innanzitutto sull'impatto in termini di cambiamenti climatici locali e globali delle tecnologie disponibili attualmente o in un futuro non troppo lontano, suscettibili di integrazione in sistemi che rispettano la definizione di sostenibilità di cui sopra. La **fig. 3** illustra tali fonti energetiche e i processi di conversione associati.

L'applicabilità di qualsiasi tecnologia dipenderà dai mutamenti delle preferenze dei consumatori, dal valore dei vincoli ambientali e dei vincoli di sicurezza, dagli incentivi e disincentivi, dagli sviluppi demografici e internazionali, da questioni di competenza e questioni etiche e dal contesto politico nel quale tutti questi fattori interagiscono.

7.2.2 Il futuro dell'energia da combustibili fossili

Senza dubbio, per i prossimi decenni i combustibili fossili soddisferanno la maggior parte delle richieste energetiche sia dei paesi sviluppati sia di quelli in via di sviluppo. Nel lungo periodo, però, potrebbe essere opportuno affiancare all'uso del combustibile fossile un ventaglio di opzioni di fonti energetiche che risultino economicamente accessibili, pulite, equamente distribuite e idonee alle esigenze locali, nella prospettiva di sostituirlo nel tempo.

fig. 2. Crescita della domanda globale di energia in diverse regioni (IEA, 2004).

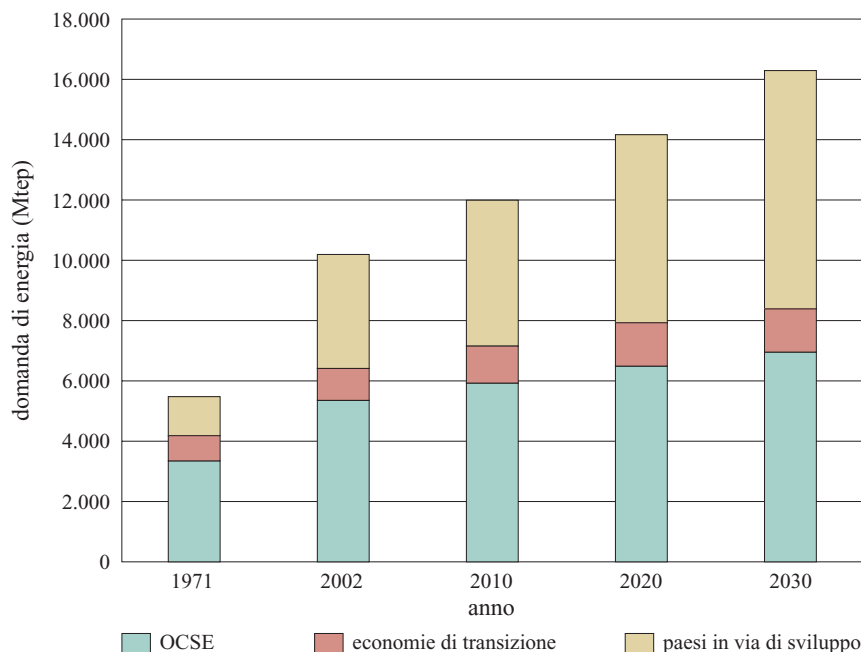
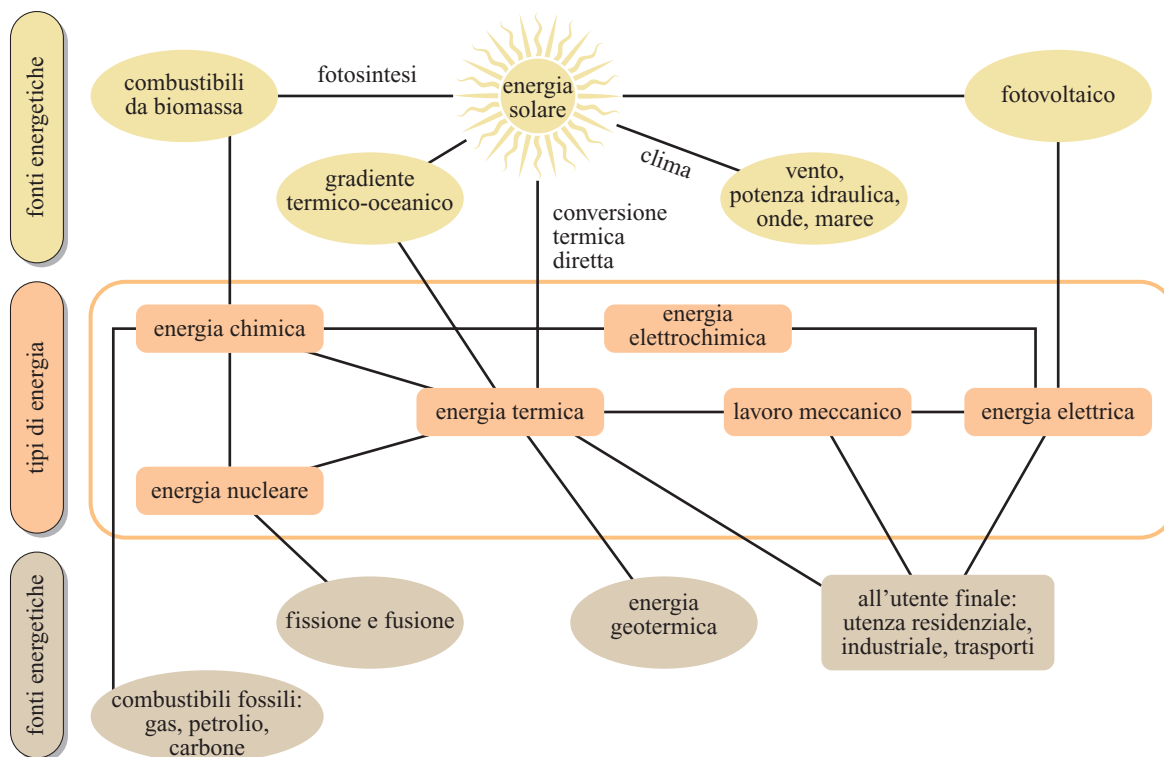



fig. 3. Fonti energetiche e processi di conversione (Tester *et al.*, 2005).

Il primo e più importante elemento di differenziazione all'interno di tale ventaglio di opzioni risiede nel modo in cui eroghiamo energia e la trasferiamo per i diversi utilizzi finali. I trasporti rimarranno probabilmente in gran parte dipendenti dai combustibili liquidi di origine fossile per i prossimi cinquant'anni (Bandivadekar e Heywood, 2004). Attualmente i combustibili liquidi ad alto contenuto energetico costituiscono la sola fonte energetica facilmente utilizzabile e immagazzinabile nei veicoli a motore per i viaggi lunghi. Per viaggi più brevi, o per la gestione di un parco veicoli, il gas naturale compresso e l'accumulo di energia elettrica costituiscono una alternativa praticabile. L'elettricità e l'idrogeno come vettori energetici sono promettenti nel lungo periodo nel settore dei trasporti, ma gli attuali vincoli tecnologici, economici e infrastrutturali impediranno a queste opzioni di diventare seriamente competitive per diversi decenni.

Bandivadekar e Heywood (2004) sostengono che affinché una tecnologia dei motori radicalmente nuova (come le celle a combustibile a idrogeno) abbia un impatto significativo deve essere integrata in oltre il 35% dei veicoli prodotti, e utilizzata per un'uguale percentuale di miglia percorse. Anche in presenza di iniziative politiche importanti, sostenute da incentivi pubblici e da investimenti privati, una simile transizione richiede tempi lunghi. Nel frattempo, il perfezionamento dei motori a combustione interna, compreso lo sviluppo di diesel pulito, rappresenta la prospettiva principale e più immediata per la riduzione della produzione di gas serra nel settore dei trasporti.

Gli impieghi energetici fissi comprendono l'illuminazione, il condizionamento dell'aria e il riscaldamento, il funzionamento di apparecchi industriali, agricoli e da ufficio, e l'alimentazione di funzioni infrastrutturali – migliaia di applicazioni da cui dipende la vita moderna. Le applicazioni che non utilizzano combustibili fossili primari (principalmente gas e petrolio per il riscaldamento, il raffreddamento e l'agricoltura) dipendono in gran parte dall'elettricità. Quest'ultima, per la maniera in cui tali applicazioni sono attualmente progettate, può essere prodotta con diverse modalità ma, di nuovo, quella prevalente e tecnologicamente ottimale consiste nel bruciare combustibili fossili. In qualsiasi discussione sulla riduzione della dipendenza dai combustibili fossili si pone subito un problema di scala: tutte le tecnologie che produrranno energia per una quantità inferiore al 10% della domanda di energia BAU (Business As Usual) prevista per il 2050, circa 25-30 Gtep, o 1.200 EJ (Bauquis, 2001), non potranno controbilanciare in modo significativo i costi crescenti, in termini economici e di emissioni, dell'impiego continuativo dei combustibili fossili.

Le riserve complessive di combustibili fossili sono enormi, e dureranno probabilmente per molto, anche in presenza di una forte crescita della domanda. La tecnologia assicurerà, come ha fatto nel 20° secolo, che il mondo non rimanga ‘a corto di petrolio’, attraverso perfezionamenti dei metodi di ricerca e produzione. Carbone, petrolio e gas naturale sono particolarmente abbondanti, così come lo è il metano, una fonte energetica fossile che non abbiamo ancora utilizzato su larga scala. Se tutto il mondo spostasse la produzione di energia sul carbone, le riserve durerebbero per circa 200 anni. Le argille bituminose (*oil shale*) e le sabbie bituminose (*tar sand*), non ancora rilevanti dal punto di vista economico, diventeranno più interessanti mano a mano che si esaurirà il petrolio facilmente accessibile. Nuove tecnologie stanno rendendo possibile l’estrazione di una maggior quantità di petrolio dai campi petroliferi esistenti. Sarebbe inoltre possibile, sotto condizioni tecnologiche ed economiche opportune, sfruttare gli enormi giacimenti di combustibili fossili ‘non convenzionali’, come gli oli ‘ultra pesanti’ e gli idrati di gas naturale, per prolungare di secoli la supremazia dei combustibili fossili (Koonin, 2005).

La **fig. 4** mostra gli input e i prodotti finali dei processi di conversione dei combustibili fossili. Lo scopo della conversione consiste nel modificare, chimicamente o fisicamente, la risorsa energetica originaria, per trasformarla in combustibile utilizzabile. Queste procedure di lavorazione dei combustibili fossili, con quasi un secolo di studi alle spalle, sono di gran lunga più avanzate rispetto alle alternative esistenti.

Il settore dei trasporti è, tra quelli a domanda elevata di energia, il settore più dipendente dal petrolio. I continui perfezionamenti dei motori a benzina e diesel stanno rendendo sia i veicoli per trasporto persone che quelli per trasporto merci sempre più efficienti. Affinché queste tecnologie contribuiscano a ridurre in modo significativo il biossido di carbonio e gli altri inquinanti prodotti dal settore dei trasporti, devono essere attivati incentivi normativi ed economici. Mentre le tecnologie e le infrastrutture alternative vengono sviluppate, testate sul mercato e sostenute dalla cooperazione di forze governative e industriali, il miglioramento continuo dei motori a combustione interna costituisce un elemento importante nella stabilizzazione delle emissioni (Weiss *et al.*, 2003).

L’etanolo è diventato un componente abituale e crescente dell’approvvigionamento di benzina; attualmente la maggior parte dell’etanolo deriva da prodotti agricoli come canna da zucchero o cereali, la cui produzione richiede un input energetico considerevole (per la fertilizzazione, l’irrigazione, il raccolto, il trasporto e la lavorazione). Si stanno sviluppando altre opzioni promettenti, tra le quali materie prime come la cellulosa derivante da residui di legno e panico verga (*Panicum Virgatum*, «switch grass») perenne, e tecnologie di

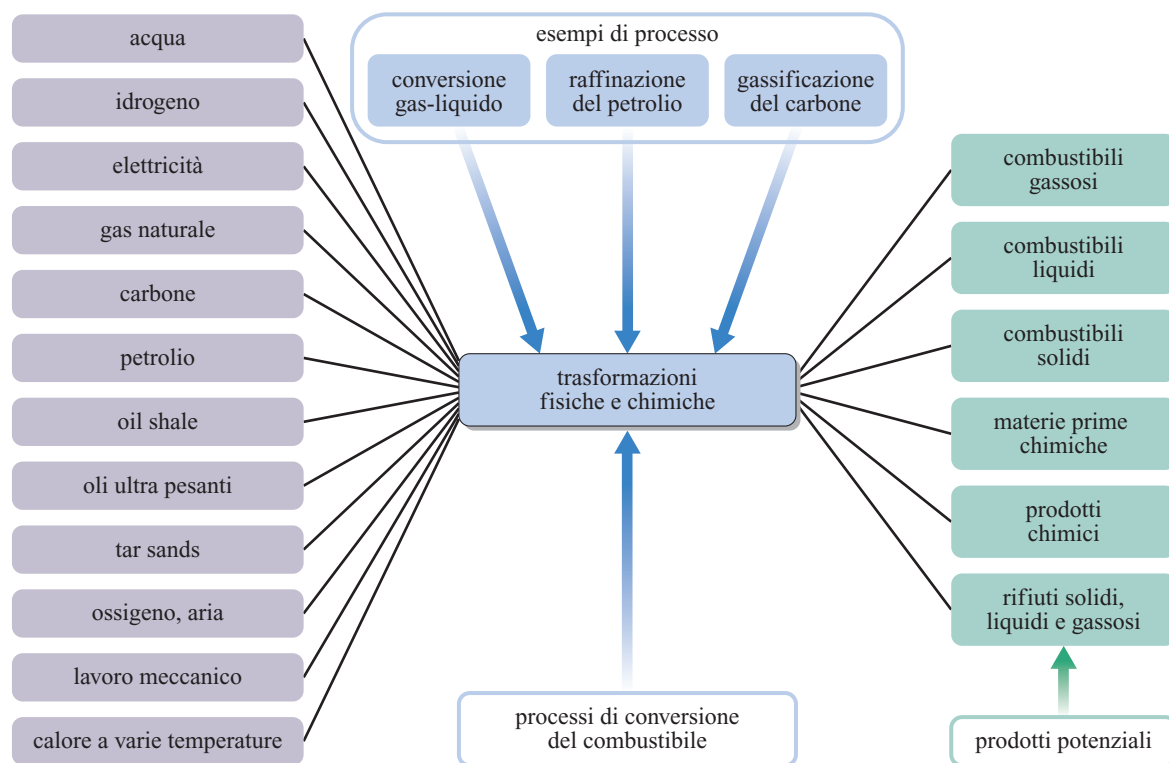



fig. 4. Input e prodotti finali dei processi di conversione dei combustibili fossili.

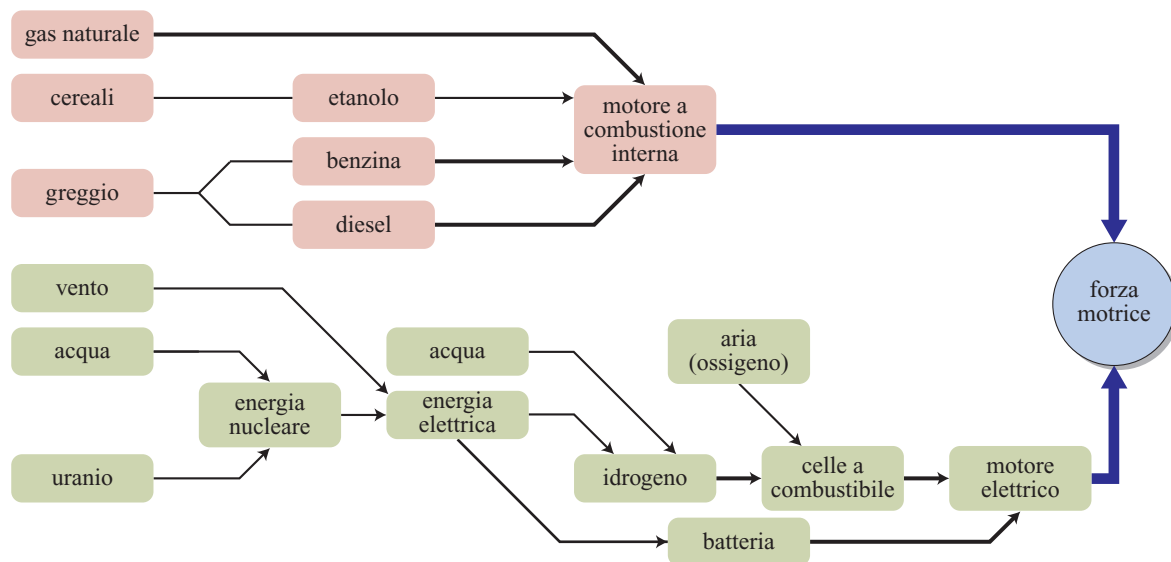



fig. 5. Esempio di percorsi dalle fonti energetiche all'utilizzo energetico in un veicolo (modificato da Tertzakian, 2006).

processo che necessitano di minore energia. 'Bioraffinerie' avanzate sono potenzialmente in grado di trasformare contemporaneamente la biomassa sia in energia e prodotti chimici, sia in combustibili liquidi.

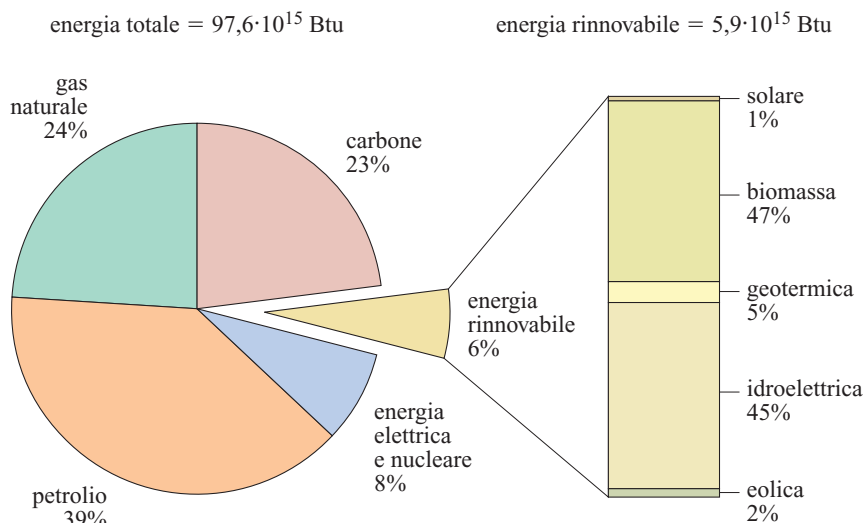
Tra i veicoli elettrici figurano le automobili ibride, ad alimentazione mista elettrica e a gas, quelle alimentate da batterie, e quelle che producono elettricità a bordo attraverso *fuel cell* a idrogeno (o, meno frequentemente, di altro tipo). I vantaggi e gli svantaggi dell'idrogeno saranno discussi più avanti. Anche un diagramma semplificato come quello in **fig. 5**, che collega le fonti primarie di energia con il loro utilizzo finale (per esempio, far girare le ruote), mette in luce una molteplicità di percorsi possibili.

Al di là della scelta del carburante, altri fattori normativi, manageriali, materiali e perfino estetici sono ugualmente importanti nel mettere in campo un parco di veicoli efficienti. Massimizzare il potenziale ambientale dei progetti innovativi dei motori richiede anche una gestione della domanda in relazione ad altre caratteristiche dei veicoli per il trasporto di persone: automobili più piccole e più leggere consumano meno energia a parità di distanza percorsa. L'impatto ambientale dei veicoli per il trasporto merci si può mitigare non solo attraverso motori più efficienti e cambiamenti nella progettazione e nei materiali utilizzati, ma anche con innovazioni e scelte alternative rispetto alle attività di lavoro di riferimento. Inoltre, miglioramenti nella lavorazione e nelle infrastrutture possono abbreviare il percorso seguito dal petrolio, rendendo i diversi prodotti combustibili più favorevoli dal punto di vista ambientale, più facilmente disponibili ed economicamente competitivi.

7.2.3 Alternative ai combustibili fossili

Attualmente, l'alternativa più significativa all'energia da combustibili fossili è l'elettricità prodotta dall'energia idroelettrica e dall'energia nucleare che all'anno su scala globale corrisponde a circa il 6,1% (BP, 2005). Altre rinnovabili (tra cui la generazione geotermica, eolica, i biocombustibili e la biomassa) forniscono attualmente solo circa l'1% dell'energia a livello mondiale (EIA, 2006). La generazione eolica e la generazione fotovoltaica si stanno sempre più diffondendo, via via che il loro perfezionamento comincia a rendere queste fonti energetiche più competitive rispetto ai combustibili fossili. La **fig. 6** illustra la distribuzione delle fonti energetiche negli Stati Uniti nel 2002.

La cattura e il sequestro di biossido di carbonio, anche se non rappresentano strettamente parlando una 'alternativa' ai combustibili fossili, costituiscono un altro metodo promettente per ridurre le emissioni derivanti dall'uso dei combustibili fossili nella produzione di beni e di elettricità. Il sequestro è un approccio importante alla gestione di CO_2 e si può effettuare su una scala tale da controbilanciare fonti energetiche di grandi entità. Esso può avvenire in modo naturale o essere ottenuto con mezzi tecnologici. La forestazione (di solito una riforestazione) di ampie porzioni di territorio costituisce una forma di sequestro, in quanto gli alberi e le altre piante assorbono biossido di carbonio dall'atmosfera. Si stanno inoltre sviluppando delle tecnologie per la cattura di CO_2 prodotto nelle centrali per la produzione di energia o negli impianti industriali, e il successivo stoccaggio, per esempio in giacimenti esausti di petrolio e gas, in

fig. 6. Distribuzione delle fonti energetiche negli Stati Uniti nel 2002 (EIA, 2005).

giacimenti di carbone, in formazioni saline profonde o nelle profondità oceaniche (IPCC, 2005).

L'incremento di efficienza è un altro metodo per ridurre l'impatto dell'uso di combustibili fossili, applicabile in particolare nel breve termine. L'efficienza è il rapporto tra l'energia utile erogata da un sistema dinamico e l'energia che gli viene fornita; il classico esempio è la conversione del calore in energia meccanica. Qualsiasi processo di conversione energetica implica una certa inefficienza, ovvero la perdita di una parte di energia. I progressi tecnologici nei sistemi attualmente esistenti, come i motori a combustione interna, possono diminuire in modo significativo le richieste energetiche. In effetti, negli Stati Uniti, l'efficienza dei motori delle automobili è aumentata del 23% (per veicolo) tra il 1990 e il 2001 (Koonin, 2005).

Quando però la domanda sale rapidamente, l'aumento di efficienza può non controbilanciare l'aumento dei consumi o l'impatto. Parallelamente al rapido miglioramento dell'efficienza dei motori, il totale delle miglia percorse e il consumo di carburante negli Stati Uniti sono saliti rispettivamente del 16% e dell'11%. La geografia, il clima, la tecnologia disponibile, la combinazione di misure economiche, gli stili di vita e le scelte politiche sono tutti fattori che influenzano la possibilità che una migliore efficienza contribuisca alla preservazione delle risorse (la preservazione è la gestione programmata volta a prevenire la distruzione delle risorse, direttamente o indirettamente). Per esempio, negli Stati Uniti il numero di miglia per gallone di benzina è aumentato solo del 4,6% nel periodo in cui l'efficienza dei motori è aumentata di cinque volte tanto.

Nel seguito sono descritte sinteticamente le tecnologie che costituiscono alternative plausibili all'utilizzo dei combustibili fossili. Ognuna di queste è attualmente in uso, in misura diversa, e il loro impatto (oltre la produzione o meno di gas serra – GHG, GreenHouse Gas) è discusso più in dettaglio in altri capitoli di questo volume. Tali tecnologie sono trattate brevemente in questa sede poiché la politica energetica viene elaborata in gran parte sulla base delle condizioni locali e regionali: per esempio, l'imponente progetto idroelettrico e per l'irrigazione delle Tre Gole, in Cina, al suo completamento, nel 2009, avrà richiesto lo spostamento di due milioni di persone. A causa del suo rapido sviluppo, la Cina ha però deciso che, in primo luogo, l'enorme quantità di energia elettrica, priva di emissioni di CO_2 e, in secondo luogo, la possibilità di irrigazione e di controllo delle inondazioni che la diga consentirà valgono questo prezzo.

Al fine di prevedere un futuro di energia sostenibile, sono sottolineati in questa sede i vantaggi e gli svantaggi delle diverse alternative energetiche rispetto al contenimento del biossido di carbonio, e i fattori principali che determinano la fattibilità del loro sviluppo, poiché la minaccia dei cambiamenti climatici costituisce una importante forza propulsiva verso le alternative energetiche. Inoltre, fonti non fossili di energia che permettono alla società di evitare le emissioni di CO_2 hanno altri vantaggi, soprattutto in termini di sicurezza globale.

Energia idroelettrica

L'acqua, scorrendo da quote elevate verso il mare, trasforma energia potenziale in energia cinetica. È possibile catturare questa energia per mezzo di dighe, che immagazzinano l'energia potenziale (energia idroelettrica 'a deflusso regolato', o 'a bacino'), oppure catturando una parte dell'energia dall'acqua senza interromperne il flusso (energia idroelettrica 'ad acqua fluente'). Una terza modalità di utilizzo dell'acqua per la produzione di potenza elettrica, sempre più adottata, consiste nel pomparla a quota più alta nei periodi di minore richiesta, immagazzinarla, e permetterle poi di passare attraverso delle turbine quando necessario (immagazzinamento 'ad accumulo', o 'a serbatoio'). L'energia

idroelettrica tratta dal bacino inferiore viene utilizzata per pompare verso l'alto l'acqua.

Nella maggior parte degli impianti idroelettrici, l'energia potenziale e/o cinetica dell'acqua viene trasformata in elettricità facendo passare l'acqua nelle turbine, che mettono in rotazione un generatore elettrico. L'energia idroelettrica è una sorgente di energia meccanica dal 18° secolo, per l'alimentazione di macine, macchine tessili e altri macchinari per la produzione di merci su scala commerciale. Taluni impianti svolgono ancora funzioni meccaniche in alcuni paesi in via di sviluppo.

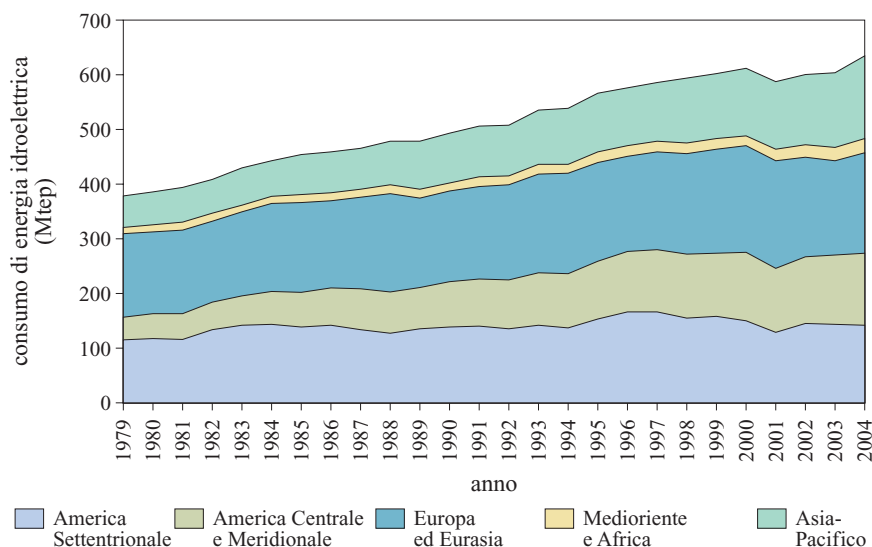
L'energia idroelettrica produce il 20% dell'elettricità a livello mondiale (per una capacità di circa 635.000 MW_e in 150 paesi nel 2002; **fig. 7**). La potenza prodotta dagli impianti varia da pochi KW_e a oltre 10.000 MW_e, e si tratta di installazioni solide e durevoli. Le potenzialità legate a tale forma di energia nei paesi in via di sviluppo sono rilevanti; attualmente ne viene utilizzato solo il 10% circa, e già questo fornisce un terzo della potenza elettrica in uso in questi paesi. Sebbene lo sfruttamento dell'energia idroelettrica sia aumentato nei paesi sviluppati, rimane ancora un potenziale considerevole da utilizzare. Nel 2004 l'energia idroelettrica globale è cresciuta del 5%; il 50% di questa crescita ha avuto luogo nelle regioni asiatiche sul Pacifico (BP, 2005).

L'energia idroelettrica fornisce una modalità di produzione energetica essenzialmente priva di emissioni, ma comporta comunque un danno ambientale. I tre principali problemi, in particolare per i progetti idroelettrici su scala molto grande, riguardano la qualità dell'acqua, l'ecologia degli ambienti acquatici e l'inondazione dei territori. Questi progetti determinano un rilascio di CO_2, la cui entità dipende dal luogo, ma che può essere significativo. La diga delle Tre Gole in Cina produrrà 17.000 MW_e, ma la sua costruzione sta provocando lo spostamento di migliaia di persone, e sta distruggendo paesaggi di grande bellezza naturale e opere dell'uomo di notevole rilevanza culturale. D'altra parte, lo sviluppo dell'uso dell'energia idroelettrica fornisce energia pulita, riserve sicure d'acqua per l'irrigazione e gli usi civili, e il controllo sulle inondazioni, tutti fattori che contribuiscono a migliorare la qualità della vita nelle regioni in via di sviluppo.

Un altro vantaggio di tale forma di energia è quello di essere immagazzinabile ed erogabile quando serve, a differenza dell'energia solare o eolica. L'energia idroelettrica 'ad accumulo' è concepita in particolare per soddisfare esigenze di distribuzione del carico nei momenti di picco della richiesta. Una domanda di energia in rapida crescita amplierà ancora di più il mercato di questa energia, in particolare sotto la spinta della pressione internazionale per cercare di rallentare i cambiamenti climatici. Le obiezioni sull'impatto ambientale delle dighe potrebbero inoltre essere conciliate con il desiderio di sfruttare l'energia idroelettrica, grazie allo sviluppo e all'utilizzo generalizzato degli impianti idroelettrici 'a bassa caduta', in cui l'energia cinetica posseduta dai fiumi viene catturata da turbine immerse nell'acqua, al suo livello naturale. Le ricerche in questo settore si stanno occupando dei problemi connessi di efficienza, durata e costi.

L'energia prodotta dall'acqua in movimento può essere ottenuta anche dalle onde oceaniche, dall'azione delle maree e dalla conversione dell'energia termica. Impianti in grado di imbrigliare le maree possono risultare utili in alcune zone, come la Baia di Fundy (Canada), dove l'escursione di marea supera i 5 m; vi sono alcune dozzine di siti di questo tipo nel mondo. Per catturare l'energia delle maree vengono utilizzate le tecnologie idrauliche 'a bassa caduta' di cui sopra.

L'energia fornita dalle onde è più distribuita e, a differenza di molte fonti rinnovabili, molto prevedibile. Gli impianti sono però costosi, poiché la potenza dell'onda dipende dalla sua altezza e dalla sua frequenza, e

fig. 7. Consumo di energia idroelettrica in diverse regioni (BP, 2005).

quanto maggiore è la potenza dell'onda, tanto più gli impianti che la devono raccogliere devono essere robusti per resistere senza subire danni. Inoltre, dove le onde hanno la maggior potenza, anche la fonte eolica è pregiata, e visto che queste due fonti energetiche sono utili soprattutto localmente, l'installazione della tecnologia eolica per impianti in mare, che è più sviluppata e meno vulnerabile, potrebbe essere più funzionale.

Le acque oceaniche comprese tra 20° nord e 20° sud rispetto all'equatore sono di 20-25 °C più calde delle acque a diverse centinaia di metri di profondità. In linea di principio, si potrebbe usare un motore termico per produrre energia elettrica sfruttando questa condizione. L'efficienza di conversione termica (OTEC, Ocean Thermal Energy Conversion) è però molto bassa, circa del 3-5% al massimo. Gli impianti devono inoltre funzionare in alto mare, rendendo complessa la trasmissione a terra, anche se è possibile utilizzare l'energia per produrre idrogeno, ammoniaca o metanolo. In alcune piccole isole del Pacifico, nelle quali le acque fredde sono più vicine alla costa, la potenza generata potrebbe essere usata per produrre beni commerciabili, come acqua distillata o prodotti di maricoltura nutriti con le sostanze pompate insieme all'acqua fredda dalle profondità oceaniche.

Questi tre modi per estrarre energia dal mare hanno in comune l'onere di costi di investimento elevati. I costi crescenti dell'estrazione dei combustibili fossili potrebbero rivitalizzare le ricerche e l'interesse per queste tecnologie. La produzione di energia dalle maree è praticabile solo in poche località, mentre l'OTEC per la produzione di synfuel potrebbe risultare più interessante, ma dipenderà dallo sviluppo concomitante delle infrastrutture e del mercato in grado di assorbirlo.

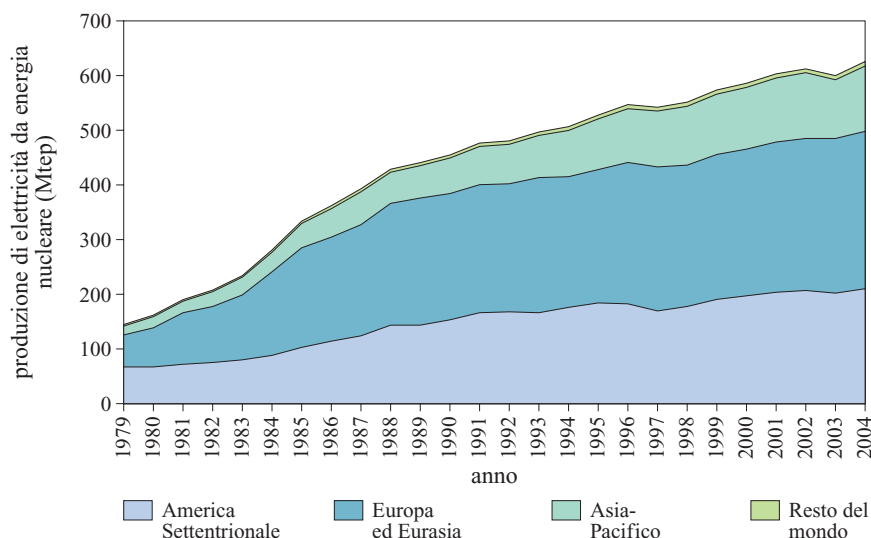
Queste tecnologie potrebbero contribuire, specialmente a livello locale, a un futuro di energia sostenibile grazie all'assenza di emissioni; inoltre non hanno impatti negativi a livello regionale o globale. Secondo un rapporto del Carbon Trust britannico, nel 2006, le tecnologie avanzate per la produzione di energia dalle maree e dalle onde potrebbero arrivare a fornire fino al 20% del fabbisogno di elettricità della Gran Bretagna. Questi impianti, comunque, possono avere effetti negativi a livello locale: per esempio, le apparecchiature collocate nel flusso di marea potrebbero avere degli effetti sulla fauna ittica, sugli uccelli acquatici o sull'ecologia del sistema. Gli impianti OTEC potrebbero smuovere sostanze tossiche o agenti patogeni depositati sul fondo degli oceani dalle acque di scarico provenienti dalle coste vicine. La funzione di frangiflutti esercitata dagli impianti per la produzione di energia dalle onde potrebbe avere effetti sia positivi sia negativi, a seconda della desiderabilità dell'impatto sulla sedimentazione.

Energia nucleare

La fissione nucleare, cioè la reazione che fa funzionare gli impianti nucleari, rilascia quantità enormi di energia. Cinquanta anni di ricerca e sviluppo in tutto il mondo hanno portato alla realizzazione di diversi tipi di reattori nucleari per la produzione di energia elettrica.

Oggi l'energia nucleare rappresenta la seconda fonte di elettricità a livello mondiale, dopo il carbone. Ci sono nel mondo 440 impianti attivi, quasi tutti nei paesi sviluppati, e la capacità di un impianto tipico va da 700 a 1.400 MW_e. Il vantaggio degli impianti nucleari consiste nel fatto che non danno luogo a emissioni di CO_2; d'altra parte, quattro problemi principali ne hanno frenato la crescita: la sicurezza, lo smaltimento delle scorie, la proliferazione degli armamenti e i costi (MIT, 2003). La **fig. 8** mostra come la crescita dell'energia nucleare abbia rallentato negli ultimi anni.

Per queste ragioni, gli impianti nucleari devono essere progettati con estrema cura e la loro manutenzione deve essere meticolosa, il che fa aumentare i costi e richiede notevole stabilità culturale e sociale. Con l'eccezione

fig. 8. Produzione di elettricità da energia nucleare in diverse regioni (BP, 2005).

dello spaventoso evento a Three-Mile Island negli Stati Uniti (1979), che danneggiò il nucleo dell'impianto ma non mise in pericolo la popolazione, e del gravissimo incidente di Chernobyl (1986), ci sono stati pochissimi incidenti preoccupanti presso gli impianti nucleari. Comunque, la sfiducia dell'opinione pubblica nei confronti di questa tecnologia ha reso impossibile collocare un impianto nucleare in molti siti negli Stati Uniti; sulla scia degli incidenti di Three-Mile Island e di Chernobyl vennero annullati i progetti di 100 centrali nucleari, e i costi di gestione lievitarono a causa di nuovi regolamenti.

Nel frattempo la Francia, paese con un livello confrontabile di vita, ma con una diversa cultura e una diversa struttura decisionale, è andata avanti con un ampio programma nucleare. Essa utilizza combustibili fossili al 57%, in confronto all'89% degli Stati Uniti, mentre la percentuale di energia nucleare è quattro volte e mezzo quella degli Stati Uniti (**fig. 9**).

Gli economisti che si occupano di energia stimano che esistano riserve di uranio in grado di sostenere un uso diffuso dell'energia nucleare per un lungo periodo; inoltre, i reattori fertilizzanti creano combustibile nucleare. Il combustibile utilizzato può poi essere rilavorato per recuperare e riutilizzare l'uranio e il plutonio. Si tratta comunque di un processo costoso e controverso, poiché questi materiali si possono utilizzare anche per la fabbricazione di armi. I materiali nucleari possono essere pericolosi in diverse fasi del ciclo del combustibile, ma la maggiore polemica, negli Stati Uniti come altrove, nasce sullo smaltimento e lo stoccaggio delle scorie a elevata radioattività (HLW, High Level Waste).

L'approccio più accettato allo smaltimento a lungo termine delle scorie nucleari consiste nel seppellirle in profondità. Ci sono state altre proposte, tra cui la separazione e trasmutazione degli attinidi, l'espulsione delle HLW nello spazio, lo stoccaggio nei ghiacci polari, il seppellimento in profondità sotto i fondali oceanici o in placche tettoniche in subduzione. I prodotti radioattivi meno pericolosi sono attualmente smaltiti seppellendoli in diverse località. Nel frattempo, il combustibile esaurito risulta molto distribuito, in quanto viene mantenuto nelle vicinanze del suo punto di origine. I tentativi di costruire un impianto per il contenimento di HLW negli Stati Uniti sono fermi da venticinque anni.

Tecnologie nucleari innovative possono ridurre i rischi, rendendo gli impianti teoricamente a prova di incidente e abbassando i costi. La domanda di energia, in qualsiasi forma, non solo 'energia pulita', potrebbe non lasciare ai governi altra scelta che costruire impianti nucleari, che sono 'puliti' rispetto all'emissione di CO_2. Per vincere la resistenza dell'opinione pubblica, una volta dimostrata la sicurezza degli impianti, saranno necessari sia una capacità di comprensione profonda da parte delle scienze sociali, sia nuovi meccanismi decisionali.

L'ingresso sul mercato di elettricità o idrogeno prodotti dalla fusione nucleare rappresenta un cambiamento tecnologico dirompente, in grado di cambiare le regole del gioco, riguardo all'approvvigionamento energetico, a livello mondiale. Il carburante di un reattore a fusione potrebbe essere il deuterio, che si può estrarre facilmente dall'acqua del mare in quantità praticamente infinita, il che lo rende economico e universalmente disponibile. Oltre a non comportare emissioni di biossido di carbonio, un reattore a fusione non produce rifiuti radioattivi a vita lunga, né materiali che possano essere utilizzati a scopi bellici. La reazione di fusione nucleare è però molto più difficile da innescare rispetto a quella di fissione, e il reattore necessita di un nucleo molto più grande e complesso. Rimangono da superare notevoli barriere tecnologiche e sulla base delle conoscenze attuali la fusione richiede dei capitali di investimento così elevati da renderne dubbia la competitività.

I ricercatori statunitensi ed europei stanno facendo progressi sui problemi di fisica fondamentale che si devono risolvere per poter creare un sistema basato sulla fusione. Due impianti sperimentali da molti miliardi di dollari sono in costruzione, uno in Francia e uno negli Stati Uniti.

fig. 9. Confronto tra la composizione delle fonti energetiche degli Stati Uniti e della Francia (BP, 2005).

Biomassa

La biomassa comprende le piante e i rifiuti organici provenienti dalle piante, dagli esseri umani e dagli animali. Largamente impiegata ancora oggi per il riscaldamento

e per cucinare nei paesi in via di sviluppo, l'energia da biomassa sta ricevendo nuova attenzione nei paesi sviluppati come alternativa ai combustibili fossili (biomasse antiche). La biomassa è una fonte rinnovabile nel senso che si può rigenerare su scale di tempo interessanti dal punto di vista economico. Tester *et al*. (2005) definiscono la biomassa come «tutta la materia di cui sono costituite le piante vive, insieme ai rifiuti organici che provengono dalle piante, dagli esseri umani, dalla fauna ittica e dagli animali. Gli alberi, lo sterco animale, le acque di scarico, i rifiuti, gli scarti della lavorazione del legno e altre componenti dei rifiuti solidi urbani sono esempi di biomassa».

La biomassa può essere raccolta o generata teoricamente ovunque, il che la rende una fonte energetica distribuita, ed è possibile convertirla attraverso varie tecnologie in calore, vapore, forza motrice, combustibili liquidi, elettricità e combustibili gassosi con diversi valori termici. Uno di questi, il syngas, può contribuire alla produzione di metanolo, di surrogati del gas naturale, di fertilizzanti a base di ammoniaca e di carburanti liquidi per i trasporti; il syngas contribuisce per il 5% al consumo energetico nei paesi sviluppati. Inoltre, la biomassa può essere usata al posto di prodotti che attualmente sono fabbricati a partire da metallo o plastica, materiali che richiedono un input energetico molto più elevato.

Analizzando la trasformazione della biomassa in energia o in carburante lungo l'intero ciclo di vita, compresa la formazione e la raccolta, risulta che la produzione di CO_2 è inferiore a quella assorbita dal materiale di base durante la formazione e ha un minore contenuto di zolfo. La biomassa offre anche una soluzione parziale a un altro, più localizzato, problema di sostenibilità: lo smaltimento e il recupero dei rifiuti. Una grande quantità di rifiuti urbani e agricoli può infatti essere convertita in energia. Se la biomassa viene utilizzata in co-combustione (*co-firing*) insieme ad altri combustibili come il carbone, può diventare un elemento importante della transizione verso un regime a minore contenuto di biossido di carbonio. La **fig. 10** illustra la gamma di processi di conversione e di prodotti che utilizzano la biomassa.

La biomassa ha però anche degli svantaggi. La sua densità di energia è bassa in confronto alle fonti energetiche fossili o nucleari. Dal punto di vista del ciclo vitale, la formazione della biomassa, il fattore più importante per questa fonte di combustibile, può consumare molta energia: i macchinari agricoli, i dispositivi di essiccamento per la rimozione dell'acqua dal materiale di base e il trasporto ai centri di lavorazione utilizzano energia che deriva in gran parte dai combustibili fossili. Considerando poi la sostenibilità da un'altra prospettiva, si è sostenuto che la crescita della biomassa per ottenere combustibile risulta in competizione con altri utilizzi del terreno e delle acque, e potrebbe avere altri impatti ambientali negativi.

D'altra parte, attraverso tecnologie avanzate emergenti si potrebbe produrre etanolo, in particolare etanolo da cellulosa, in modo economicamente competitivo, specialmente se si considera il valore dei coprodotti. Una opzione di questo tipo consiste in un impianto per la produzione congiunta, in grado di produrre biochimicamente etanolo e di convertire termochimicamente i residui in elettricità (Moreira, 2005). Un'altra possibilità a lungo termine che si sta considerando è la produzione bioingegneristica di piante che producano direttamente combustibili di alta qualità. Se fosse possibile progettare queste piante in modo che crescano su terreni marginali, senza bisogno di un input significativo di fertilizzanti e/o acqua, e associarle a impianti in grado di raccogliere l'output ad alto contenuto energetico utilizzando tecnologie a bassa richiesta energetica, la biomassa potrebbe dare un contributo netto più significativo a un'energia sostenibile (Farrell *et al*., 2006).

Energia geotermica

L'energia geotermica è l'energia termica immagazzinata nella crosta terrestre. Questa fonte energetica è teoricamente disponibile ovunque, sebbene la sua utilità dipenda dalla posizione, dalla accessibilità e dall'obiettivo perseguito. Una volta localizzata, questa fonte energetica viene utilizzata per produrre acqua calda o vapore in superficie, che vengono convertiti in elettricità o calore di processo. I liquidi geotermici sono stati utilizzati per cucinare e per le terme durante tutta la storia dell'umanità, mentre l'elettricità generata da vapore geotermico fu prodotta per la prima volta nel 1902. Attualmente l'uso diretto, non elettrico, di energia geotermica si colloca a oltre 100.000 MW_t, mentre la capacità di generazione elettrica ha raggiunto a livello mondiale 10.000 MW_e (Tester *et al*., 2005).

Affinché una fonte geotermica sia utilizzabile, deve essere resa accessibile, di solito mediante perforazioni, utilizzando le tecnologie convenzionali per l'estrazione di petrolio e di gas. La riserva di calore recuperabile deve essere abbastanza grande in termini di quantità di fluido naturale caldo e sotto pressione presente in un acquifero, collocato in rocce abbastanza porose da assicurare una produzione nel lungo periodo. Le risorse geotermiche vengono di solito classificate come idrotermiche, geopressurizzate, rocce calde secche o magma.

Le risorse idrotermiche si presentano quando le precipitazioni penetrano attraverso la terra fino a raggiungere una fonte di calore, e risalgono verso la superficie come acque calde o vapore. Queste risorse si possono sfruttare utilizzando tecnologie simili a quelle usate per trovare ed estrarre il petrolio e il gas naturale. Lo sfruttamento delle sorgenti idrotermali per la produzione di elettricità è relativamente semplice e queste risorse vengono usate commercialmente in tutto il mondo sia per la generazione elettrica sia per quella termica. I sistemi

biomassa

combustione diretta
- calore di processo
- vapore
- elettricità
- riscaldamento ambientale e riscaldamento dell'a
-

gassificazione a vapore
- calore di processo (per esempio essiccazione dei raccolti agricoli)
- vapore
- riscaldamento ambientale e riscaldamento dell'acqua
- elettricità
- cottura
- motori fissi

pirolisi o gassificazione a ossigeno
- gasdotti per la distribuzione sul territorio

sintesi del metanolo

idrolisi e fermentazione con produzione di etanolo
- motori mobili
- motori fissi
- turbine a gas
- riscaldamento ambientale e riscaldamento dell'acqua
- cottura
- calore di processo
- vapore

digestione anaerobica
- elettricità
- riscaldamento ambientale e riscaldamento dell'acqua
- calore di processo
- vapore
- motori fissi
- motori mobili

rimozione del CO_2
- gasdotti per gas naturale

fig. 10. Input e prodotti finali tipici del processo di conversione della biomassa (Tester *et al.,* 2005).

geopressurizzati consistono di solito in una roccia sedimentaria che contiene un fluido in condizioni di pressione quasi idrostatica. Oltre ad acqua calda in pressione, queste riserve contengono spesso metano (un gas serra) e hanno una salinità relativamente elevata. Tali caratteristiche rendono queste risorse più problematiche e difficili da utilizzare. Il magma (roccia fusa) produce calore molto intenso, idoneo per produrre in modo efficiente elettricità e calore di processo, ma si trova a grandi profondità (oltre 7 km), eccetto pochi siti in prossimità di vulcani attivi. Anche se la tecnologia attuale è in grado di estrarre questo calore, i siti accessibili sono pochi.

Gli EGS (Engineered Geothermal Systems) sono delle riserve non idrotermiche che si possono realizzare usando il calore terrestre, risorsa disponibile ovunque, anche in assenza di liquido. È possibile infatti estrarre calore da rocce calde a bassa permeabilità, perforandole, fratturando la roccia, iniettando del fluido e pompando quindi il fluido riscaldato verso un impianto per l'estrazione di calore (per uso diretto o per produrre elettricità). La ricerca attuale comprende lo studio delle caratteristiche dei bacini, dei metodi di fratturazione delle rocce e di tecniche perfezionate per l'estrazione del calore. Finché non saranno sviluppate delle tecnologie più economiche per l'estrazione di calore, gli EGS rimarranno confinati nelle aree in cui le rocce calde sono più facilmente accessibili.

I sistemi che possono sfruttare vapore o acqua calda naturali sono più semplici da utilizzare, ma può accadere che la loro localizzazione sia sfavorevole. Questi sistemi si possono utilizzare per la produzione di elettricità legata a una rete preesistente. Le pompe di calore geotermiche che utilizzano acque sotterranee o calore di bassa qualità sono ampiamente usate e possono essere

collocate praticamente ovunque. I sistemi EGS possono essere posizionati in qualsiasi luogo, ma pongono problemi di costi maggiori per la tecnologia. Anche se i test effettuati sul campo in tutto il mondo (Stati Uniti, Giappone, Australia, Europa) hanno dimostrato la fattibilità degli EGS, per sviluppare sistemi economicamente competitivi è ancora necessario approfondire la ricerca sulle tecnologie di perforazione ed esplorazione e sulla conversione di energia. Ciò nonostante, quella geotermica è una fonte energetica favorevole dal punto di vista ambientale, a parte l'impatto locale della perforazione, della generazione e della trasmissione.

Energia solare

Le tecnologie per raccogliere energia direttamente dal Sole sono state studiate intensivamente per la loro potenzialità ai fini del condizionamento attivo o passivo degli ambienti negli edifici e per la conversione in elettricità, indirettamente (attraverso dei concentratori solari) o direttamente (attraverso dispositivi fotovoltaici). Oltre 40.000 EJ di energia solare raggiungono annualmente gli Stati Uniti, più di 400 volte il consumo primario di energia nel 2002. Dal punto di vista della sostenibilità, l'energia solare si può utilizzare in una gamma ampia di scale, per molte applicazioni diverse.

La quantità di luce solare in una specifica posizione è però intermittente e varia con le stagioni. I collettori solari, in posizione fissa o in una installazione mobile, devono orientarsi opportunamente verso il Sole, per poter funzionare in modo efficiente. Una volta catturata, l'energia solare deve essere immagazzinata attivamente o passivamente. I costi di investimento per l'installazione di sistemi a energia solare, specialmente per i sistemi fotovoltaici, sono elevati rispetto alle alternative convenzionali. Inoltre, la produzione e l'installazione di impianti per questa fonte di energia hanno il loro impatto ambientale. Per esempio, ci vogliono due anni circa di funzionamento affinché un collettore fotovoltaico di silicio compensi la quantità di energia usata per produrlo, anche se nuove tecnologie stanno rapidamente prendendo terreno in questo settore (Tester *et al*., 2005).

L'energia solare può essere adeguata per singole case o piccoli impianti, ma sarebbe difficile produrne abbastanza da soddisfare i bisogni energetici delle megalopoli che crescono sia in numero che in dimensioni. Lo stoccaggio (di energia o di calore), la trasmissione e la distribuzione dell'energia sono problemi importanti in questo contesto, come pure la quantità di terreno richiesta e le alte torri necessarie affinché un impianto solare sia grande abbastanza da controbilanciare il consumo di quantità rilevanti di combustibili fossili. D'altra parte, per esempio, il fattore legato all'utilizzo del territorio si può confrontare favorevolmente con la distruzione ambientale causata dall'energia idroelettrica su larga scala.

Le tecnologie fotovoltaiche stanno migliorando velocemente. Problemi quali le conseguenze sanitarie dei materiali utilizzati nella fabbricazione del silicio sono già stati superati, e sono in corso di sviluppo nuovi materiali e nuovi processi. In presenza di un maggior supporto attraverso scelte politiche e incentivi finanziari, questo progresso dovrebbe accelerare.

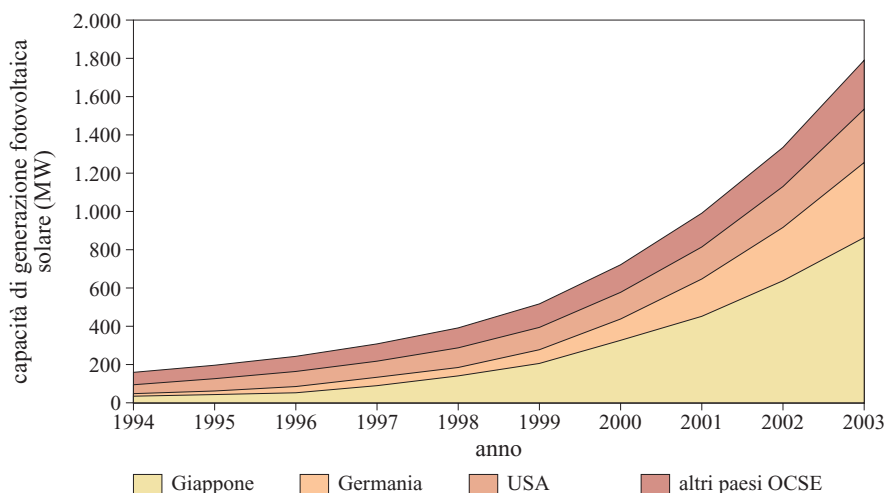
Sono particolarmente promettenti le prospettive per gli impianti solari integrati negli edifici e si stanno ora affrontando i problemi che avevano frenato lo sviluppo di sistemi su larga scala. Per esempio, gli edifici utilizzano il 30% dell'energia prodotta e distribuita; le tecnologie fotovoltaiche integrate negli edifici, congiuntamente a una costruzione efficiente dell'edificio e all'uso di elettrodomestici efficienti, insieme a controlli più fini e verifiche più accurate, potrebbero costituire un efficace elemento di tutela ambientale, specialmente nelle città. Tra i paesi OCSE (Organizzazione per la Cooperazione Economica e per lo Sviluppo), nel 2003, quelli maggiormente impegnati nel solare erano: gli Stati Uniti, con una potenza voltaica installata di 275 MW, la Germania, con 400 MW, e il Giappone, con 860 MW (IEA 2004; **fig. 11**).

Energia eolica

Le turbine eoliche forniscono la fonte energetica alternativa più prossima alla competitività rispetto ai sistemi basati su combustibili fossili. Se si tiene conto dei costi di esternalità legati al consumo di combustibili fossili (SO_x, NO_x, particolato ed emissione di CO_2), l'energia eolica risulta in effetti più economica del carbone e, se si modificasse la politica fiscale per tener conto delle emissioni di biossido di carbonio, sarebbe confrontabile con la produzione energetica da turbine a gas a ciclo combinato (CCGT, Combined Cycle Gas Turbine). Gli incentivi fiscali hanno contribuito allo sviluppo dell'energia eolica in Europa occidentale (**fig. 12**): in Danimarca, per es., il 20% dell'energia elettrica viene generato da turbine eoliche.

La crisi petrolifera del 1973 ha stimolato nell'ultima parte del 20° secolo un interesse per le tecnologie eoliche come componente importante dei sistemi di generazione di elettricità del futuro. Mentre negli Stati Uniti tale interesse è scemato, e con esso il supporto governativo, la Germania, la Danimarca e l'India hanno continuato a fabbricare e installare sistemi eolici. Ora, dopo trent'anni, l'impatto di CO_2 sull'atmosfera, e le preoccupazioni per la sicurezza, hanno attirato di nuovo l'interesse sull'energia eolica.

Il vento, il quale essenzialmente non è altro che una tecnologia solare, è originato dal disomogeneo riscaldamento delle superfici terrestri e marine. Il vento a bassa quota è accessibile allo sfruttamento, ma solo in alcuni casi: normalmente vicino alla costa o in mare (anche alcune altre zone, come le Great Plains degli Stati Uniti, posseggono risorse eoliche di pregio).

fig. 11. Capacità di generazione solare fotovoltaica nei paesi OCSE (BP, 2005).

Le turbine a due o a tre pale, di grandi o medie dimensioni (da 500 kW_e a 1-2 MW_e), idonee per campi eolici di interesse commerciale, sono diventate sempre più complesse. Tra le loro principali componenti figurano il rotore, la navicella (o gondola), che contiene gli ingranaggi e il generatore elettrico, la torre di sostegno e l'unità di condizionamento. All'altra estremità della scala, gli architetti e gli ingegneri stanno sviluppando turbine di piccole dimensioni da integrare nella progettazione degli edifici. Tra i vari perfezionamenti, le pale del rotore sono ora fabbricate usando materiali leggeri al posto del metallo e sono disegnate in modo da aumentare la velocità tangenziale all'estremità della pala e progettate in modo da entrare in stallo in presenza di venti troppo forti, per non danneggiare gli altri componenti della turbina. Ulteriori miglioramenti sembrano fattibili, e renderanno ancor più stabile una tecnologia già affidabile.

Le versioni più moderne delle torri su cui sono montate la navicella e il rotore sono essenzialmente dei pali tubolari. Risultano esteticamente più piacevoli rispetto ai vecchi progetti a traliccio metallico e attraggono meno gli uccelli. Mano a mano che il rotore e la navicella diventano sempre più leggeri, anche le torri diventano meno costose, abbassando così i costi delle turbine eoliche. Il generatore ospitato nella navicella è sottoposto a stress notevole, a causa del carico variabile e di altri fattori; si stanno sviluppando nuovi modelli, in grado di funzionare a velocità variabile, che sottopongono a minore stress il rotore e gli ingranaggi. Un convertitore di potenza mantiene un output di frequenza costante; vi sono poi dei sottosistemi che connettono l'output del campo eolico alla rete, a una sottostazione di controllo e monitoraggio, e alle infrastrutture per la manutenzione.

Tra i principali vantaggi dell'energia eolica figurano la velocità e la facilità di installazione degli impianti; questa tecnologia risulta anche meno vulnerabile ai fattori di incertezza e meno dipendente dai costi di investimento rispetto agli impianti nucleari e idroelettrici. In un mercato stabile, sarebbe possibile produrre turbine eoliche in grandi quantità, con le relative economie di scala. Non ci sono costi di carburante, il che diminuisce non solo il costo dell'energia, ma anche l'incertezza associata. È prevedibile che i costi di funzionamento e di manutenzione diminuiranno via via che cresce l'esperienza su questi impianti. I costi dei terreni possono essere mantenuti bassi mediante un utilizzo multiplo dei siti in leasing. Per i paesi in via di sviluppo, gli impianti eolici sono relativamente poco costosi e non richiedono la costruzione di una rete di distribuzione estesa. In termini di recupero del capitale, una turbina eolica produce in un anno abbastanza elettricità da compensare l'energia impiegata per la sua fabbricazione, la maggior parte della quale risiede nella produzione dell'acciaio.

Le difficoltà nella installazione dei campi eolici risiede nella loro collocazione: in primo luogo, devono essere posizionati in modo ottimale; in secondo luogo, le popolazioni residenti ne hanno a volte contestato l'impatto visivo (risorse eoliche ottimali coincidono spesso con crinali montuosi panoramici, o con zone costiere di valore estetico). I problemi relativi alla mortalità aviaria e al rumore di bassa frequenza associato al movimento

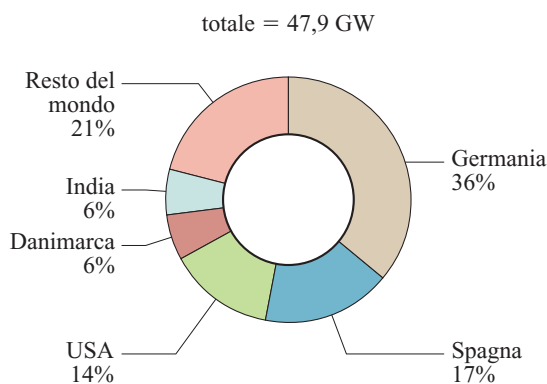



fig. 12. Potenza eolica installata nel 2004 (BP, 2005).

delle pale sono stati notevolmente ridotti. Inoltre, mentre l'ingombro di ogni singola torre è modesto, l'area complessiva occupata da un campo eolico può essere molto vasta. È ipotizzabile un utilizzo congiunto del terreno, come la coltivazione agricola, il pascolo del bestiame, o magari altri sistemi di generazione di energia rinnovabile dalla biomassa, da impianti solari fotovoltaici, o da impianti termici solari.

Con le tecnologie attuali, l'energia eolica potrebbe dare un contributo importante (fino al 20% a livello mondiale nel 2050) alla sostituzione dei combustibili fossili (Tester *et al*., 2005). L'installazione in mare di turbine eoliche efficienti a bassa velocità potrebbe avere un notevole impatto sul ruolo dell'energia eolica nel futuro. Come nel caso dell'energia solare, i principali problemi tecnologici riguardano lo sviluppo di sistemi migliori di immagazzinamento e trasmissione della potenza prodotta. Gli ostacoli principali che si oppongono a un utilizzo diffuso sono da ricercarsi nei sistemi di regolamentazione, che non hanno dato segnali positivi e coerenti agli investitori.

7.2.4 Sistemi energetici

Vettori energetici

L'energia primaria viene convertita in elettricità mediante un ciclo di trasformazione calore-lavoro, o attraverso celle elettrochimiche. L'energia viene così resa disponibile per la riconversione in calore, luce o movimento. L'idrogeno è un altro vettore energetico con grandi prospettive nell'ottica di un futuro energetico 'pulito' ma, come l'elettricità, esso deve essere prodotto da fonti energetiche primarie. Le fuel cell a idrogeno emettono solo acqua ma, finché non si potrà ricavare l'energia chimica contenuta nell'idrogeno da una fonte energetica che non produce CO_2, il loro valore positivo dal punto di vista ambientale sarà seriamente compromesso. Attualmente, per esempio, quasi tutto l'idrogeno utilizzato viene prodotto dal reforming del metano, che genera CO_2 come prodotto secondario.

Elettricità

I paesi sviluppati dispongono di infrastrutture estese e complesse per la produzione e la distribuzione di elettricità, che consumano circa il 25% dell'energia primaria utilizzata. Questi sistemi riflettono ancora il modello originale, vecchio di un secolo, di un impianto centralizzato per la generazione elettrica, che invia elettricità a sottostazioni che a loro volta distribuiscono energia alle abitazioni, alle utenze commerciali e alle industrie. Mano a mano che gli utilizzi finali dell'energia elettrica sono diventati sempre più sofisticati e delicati, sia la qualità (in termini di frequenza e fase) che la quantità dell'energia elettrica disponibile hanno acquisito importanza.

Con l'introduzione della tecnologia a ciclo misto alimentato a gas naturale, negli anni Novanta del 20° secolo, gli impianti a gas sono diventati la scelta preferenziale per i nuovi impianti di generazione elettrica. Oggi, nel 2006, essi hanno un'efficienza compresa tra il 55% e il 60%, in confronto al 41% raggiunto dagli impianti attuali a vapore alimentati a carbone. Nel contesto attuale di deregolamentazione, i fattori economici tendono a favorire l'aggiornamento tecnologico degli impianti basati sulle tecnologie vecchie, come il carbone. Quest'ultimo produce per esempio circa il 60% dell'elettricità usata negli Stati Uniti. Altri impianti sono alimentati da turbine idrauliche (circa il 10% negli Stati Uniti), dall'energia nucleare (circa il 20%) e dalle altre fonti sopra menzionate.

La generazione elettrica proviene da molte fonti e si presenta su scale diverse, e la gestione economica e normativa dei sistemi per la produzione di energia elettrica è diventata una rete intricata di servizi di produzione, gestione di rete e servizi al cliente da parte di società a livello locale. Via via che si sviluppa la deregolamentazione, la necessità di incrementare e ristrutturare la capacità di generazione e distribuzione, come pure le preoccupazioni di carattere ambientale, potrebbero concorrere a incoraggiare la diversificazione e la delocalizzazione della generazione elettrica. Alcune preoccupazioni inerenti la sicurezza potrebbero inoltre essere alleviate dalla decentralizzazione della produzione di energia elettrica.

Idrogeno

Una 'economia dell'idrogeno' è attraente perché i motori a idrogeno o le fuel cell emettono solo piccole quantità d'acqua. Attualmente, la modalità più economica per produrre grandi quantità di idrogeno consiste nella conversione del gas naturale. Tale modalità però metterebbe sotto pressione l'offerta di gas, per la quale la domanda è già molto alta. Poiché nella conversione si perde energia, reindirizzare l'idrogeno verso impieghi per i quali attualmente si utilizza il gas darebbe luogo a una perdita netta di energia, e i gas serra continuerebbero a essere prodotti (anche se a un ritmo minore).

L'idrogeno può essere prodotto anche mediante elettrolisi; con le tecnologie attuali è più facile immagazzinare questa energia chimica nelle celle a combustibile che immagazzinare gli elettroni nelle batterie. In un mondo sostenibile, l'idrogeno potrebbe perciò essere un vettore energetico migliore per le applicazioni legate ai trasporti; rimangono però diversi problemi legati alle interdipendenze.

L'impiego su larga scala dell'idrogeno richiederebbe infrastrutture complesse per la produzione e la distribuzione. Bisognerebbe stoccare l'idrogeno come gas sotto pressione o come liquido, ed entrambe le modalità pongono problemi di sicurezza. I ricercatori stanno studiando altri metodi di stoccaggio, tra i quali idruri metallici e chimici e strutture basate su nanotubi di carbonio,

ma si tratta di soluzioni ancora lontane dallo stadio di produzione.

Innovazione dei sistemi

L'integrazione efficiente delle alternative energetiche di cui abbiamo discusso dipende in primo luogo da ulteriori innovazioni nella progettazione dei sistemi, e secondariamente dall'applicazione delle tecnologie della comunicazione, della rilevazione e del controllo.

Le tecnologie dell'energia operano come componenti di sistemi complessi legati ad altri sistemi (acqua, trasporti, costruzioni) e all'ambiente fisico e sociale in cui sono immersi. 'Sistemi obsoleti', come le infrastrutture e le politiche a supporto dell'economia basata sui combustibili fossili, si sono evoluti lentamente nel tempo. La crescente domanda di energia, insieme all'esigenza che quest'ultima sia equamente distribuita e innocua per l'ambiente, ha cambiato non solo la dimensione, ma anche gli obiettivi dei sistemi energetici. Progettare questi cambiamenti richiede un approccio ingegneristico olistico a livello di sistema.

Il settore dell'ingegneria dei sistemi si rivolge a sistemi complessi in un ampio contesto umano, sociale e industriale. L'hardware (incluse le infrastrutture, i mezzi di trasporto, le merci e i prodotti, ecc.) e il software (le comunicazioni, l'informazione, l'energia, la gestione della catena di rifornimento, ecc.) sono strettamente interconnessi e formano una rete a livello globale. È necessario integrare in modo efficiente un numero crescente di sottosistemi e di componenti, una molteplicità di soggetti coinvolti e diverse prospettive al fine di poter estrarre la maggior quantità di lavoro possibile da sistemi energetici avanzati.

Le nuove tecnologie per la rilevazione e il controllo giocheranno un ruolo importante nell'assicurare efficienza e nella tutela ambientale. Ne sono esempi gli elettrodomestici 'intelligenti', progettati per accendersi da soli quando la domanda e il prezzo dell'energia sono più bassi, gli edifici che utilizzano la ventilazione naturale sotto il controllo di sensori di temperatura, le luci che si accendono da sole quando viene rilevato un movimento nella stanza, i veicoli ibridi con motori che alternano tra combustione interna e alimentazione elettrica. Sistemi avanzati di comunicazione, incluse le tecniche per il monitoraggio, la rilevazione e il controllo di precisione, consentiranno agli operatori di identificare e indirizzare i vettori energetici appropriati agli utilizzi finali in modo più efficiente.

Problemi di sicurezza

Le riserve di petrolio e di gas naturale non sono distribuite in modo omogeneo sul pianeta. Solo i paesi che posseggono grandi riserve proprie hanno l'accesso assicurato a queste risorse. Le capacità di raffinazione e le infrastrutture per il trasporto dei combustibili fossili si possono allestire ovunque, ma tutte le infrastrutture energetiche sono vulnerabili rispetto a calamità naturali, incidenti o atti di terrorismo. È interessante notare come alcune delle misure che vengono comunemente suggerite per aumentare la sicurezza delle forniture energetiche (sostituzione con energia rinnovabile prodotta localmente, maggiore diversificazione e delocalizzazione delle fonti energetiche, maggiore efficienza nell'utilizzo dell'energia per ridurre la dipendenza complessiva) sono nel contempo misure necessarie per ridurre l'immissione di CO_2 nell'atmosfera.

Quando la produzione e la distribuzione di petrolio e gas vengono ostacolate da eventi naturali, come nel caso dell'uragano Katrina nel Golfo del Messico nel 2005, dall'instaurazione di un cartello per il controllo delle risorse o da instabilità politiche, i prezzi possono subire grandi fluttuazioni. Vista la dipendenza della produttività industriale dall'energia (per la produzione in fabbrica, per i trasporti, ecc.), la volatilità dei prezzi dei combustibili fossili diventa sempre più critica via via che l'economia globale diventa sempre più interconnessa. L'interruzione delle risorse è destabilizzante al pari della instabilità dei prezzi. Entrambi i fattori rendono molto difficile la previsione dei costi dei prodotti e dei processi, e la pianificazione del futuro. Questi effetti influenzano tanto i governi, quanto i soggetti privati nel bilanciare le risorse per massimizzare i risultati.

Gestione della domanda

Oltre a identificare risorse energetiche nuove e meno dannose, nella ricerca di un regime energetico sostenibile si dovrebbe dedicare uguale attenzione alla crescita della domanda. La domanda di energia dipende da diversi fattori: geografia e clima, opzioni tecnologiche, capacità economica, vincoli e incentivi da parte dei governi, risposte dei mercati e scelte individuali. La maggior parte delle opportunità per il controllo della crescita esplosiva delle necessità energetiche prevede i programmi per ridurre le richieste di picco, che possono variare molto rispetto al 'carico base', specialmente nelle fiorenti megalopoli.

L'elettricità viene trasmessa dai luoghi di produzione attraverso cavi ad alta corrente e alta tensione, verso un insieme di cavi di distribuzione a correnti e tensioni più basse: questa è la 'rete'. Se da un lato le società produttrici si preoccupano di produrre una quantità sufficiente di energia, dall'altro la rete deve essere in grado di sopportare le variazioni di carico legate alla domanda variabile, e questo può non riuscire per diversi motivi: sovraccarico, interruzioni dovute al crollo di alberi o altri eventi, tempeste di neve, ecc. Nei paesi sviluppati, l'opinione pubblica si oppone alla posa di altri cavi, principalmente per motivi estetici o per la preferenza verso altri utilizzi del terreno. Nelle aree in via di sviluppo la trasmissione di energia su lunga distanza è ad un tempo vulnerabile e molto costosa.

Invece di spingere per avere più cavi, alcuni analisti suggeriscono un nuovo modello per la distribuzione di potenza dal fornitore all'utenza, in cui il prezzo dell'elettricità non viene stabilito in base alla quantità fornita, ma in funzione del servizio erogato, e questi servizi potrebbero essere forniti mediante mezzi alternativi rispetto a una rete più estesa. Una impresa di tale complessità richiederebbe una rete mobile di fonti alternative di energia e una distribuzione di fonti. Per ridurre e razionalizzare l'uso dell'energia, questa rete potrebbe essere affiancata da incentivi per spingere i consumatori a non utilizzare l'energia in momenti di picco della domanda (per esempio, usare il timer per la lavastoviglie per metterla in funzione durante la notte invece che subito dopo cena; assistenza nel dotare gli edifici di elettrodomestici e materiali efficienti dal punto di vista energetico; adozione di sistemi di controllo più sofisticati per facilitare una tariffazione in tempo reale).

La combinazione di tre tipi di efficienza (la conversione di combustibile in energia, l'integrazione di una rete più robusta e meglio controllata e una gestione della domanda) può ridurre la dipendenza dello sviluppo dalle emissioni da combustibili fossili, con il loro effetto sul clima. Sia per i paesi sviluppati sia per quelli in via di sviluppo questo processo dovrebbe essere il meno dirompente possibile, per evitare contraccolpi economici, soprattutto per le società più fragili. Un incremento di efficienza dovrebbe anche facilitare la tutela delle risorse per un utilizzo futuro, il che costituisce un principio di sostenibilità importante.

7.2.5 La scelta delle opzioni per un futuro energetico sostenibile

Data questa gamma di tecnologie, di problemi e di scelte politiche, quale approccio dovrebbe essere adottato, da parte di chi ne ha la responsabilità, per la costruzione di un futuro energetico sostenibile? È necessario riflettere su tre aspetti: analisi dei sistemi interagenti, selezione delle opzioni per modificarli e tempestività dei miglioramenti.

Analisi dei sistemi interagenti

L'impatto delle fonti energetiche e del loro utilizzo si comprende meglio da un punto di vista sistemico. I ricercatori in ambito accademico, in collaborazione con i governi e con la ricerca industriale, hanno sviluppato metodi analitici per descrivere l'impatto di una certa sostanza, tecnologia o scelta politica a diversi livelli. Gli approcci, molto usati, di analisi dei sistemi, comprendono l'analisi del ciclo vitale, i modelli di simulazione e i modelli di rischio, e permettono di scoprire costi energetici nascosti e di prevedere l'impatto di nuove tecnologie energetiche e nuove politiche per altri aspetti di un dato sistema, in diverse fasi temporali.

Questi approcci sono essi stessi molto complessi, ma li possiamo riassumere come segue:

Analisi del ciclo di vita. L'analisi del ciclo di vita (LCA, Life Cycle Analysis) si sforza di identificare tutti gli effetti associati a ogni fase della vita di un prodotto: dal reperimento delle materie prime utilizzate per fabbricarlo, al metodo di smaltimento al termine della sua vita utile. Utilizzando la LCA si possono quantificare e confrontare gli impatti di diversi prodotti e processi sull'ambiente.

Il ciclo di vita dell'energia copre gli stadi di trasformazione di una sorgente energetica naturale in una forma utilizzabile, come calore o lavoro meccanico. Tali stadi sono: *a*) esplorazione alla ricerca della fonte energetica primaria e sua scoperta; *b*) produzione o raccolta dell'energia; *c*) preparazione, trasporto e/o stoccaggio; *d*) lavorazione, purificazione e conversione; *e*) utilizzo; *f*) recupero, distruzione o decontaminazione, o stoccaggio, dei prodotti secondari o di scarto (Tester *et al*., 2005). La valutazione dei costi energetici di qualsiasi prodotto deve includere l'analisi di tutti questi stadi per il tipo di energia utilizzata.

Modelli di simulazione. I prodotti e i processi funzionano attraverso sistemi interagenti. In un modello di simulazione, il funzionamento di un sistema è costruito matematicamente e si può studiare in diverse condizioni. I modelli dei cambiamenti climatici globali, come l'IGSM (Integrated Global Systems Model) messo a punto dal Massachussetts Institute of Technology (MIT), rappresentano solo uno dei modi per descrivere le interazioni dei fenomeni naturali e delle attività umane con il clima. L'IGSM è progettato per simulare i cambiamenti ambientali globali che possono derivare dalle attività umane, le incertezze associate ai mutamenti previsti e gli effetti delle politiche proposte sui cambiamenti stessi (Sokolov *et al*., 2005). Cambiando uno dei fattori, è possibile osservare come potrebbe rispondere l'intero sistema. Questi modelli hanno gradi di complessità diversi a seconda del numero di fattori che vi sono stati inclusi. I modelli di valutazione di rischio (basati a volte sui risultati delle simulazioni o sull'analisi del ciclo vitale) mostrano il modo in cui un singolo evento, o il persistere di una certa condizione, possano aiutare a determinare quanto investire nella eliminazione o nella diminuzione del rischio. La valutazione del rischio è utilizzata per identificare le cause, la gestione e la rilevanza dei rischi rispetto al funzionamento di un sistema.

Verso un regime a bassa emissione di CO_2: la 'teoria del cuneo'

Gli approcci analitici possono suggerire il modo in cui un certo cambiamento in un regime energetico può influenzare le emissioni di GHG. D'altra parte, data la

rapidità dei cambiamenti climatici globali, l'intero compito di mantenerli sotto controllo appare scoraggiante. Il problema è individuare quali di questi approcci dovrebbero essere incoraggiati dagli interventi politici. Gli studiosi di Princeton Pacala e Socolow (2004) hanno riassunto un modo di affrontare il problema che risulta valido non tanto per le loro specifiche prescrizioni, quanto piuttosto perché la discussione nell'ambito dei parametri descritti permette di prendere in considerazione un'ampia gamma di prospettive sullo sviluppo sociale.

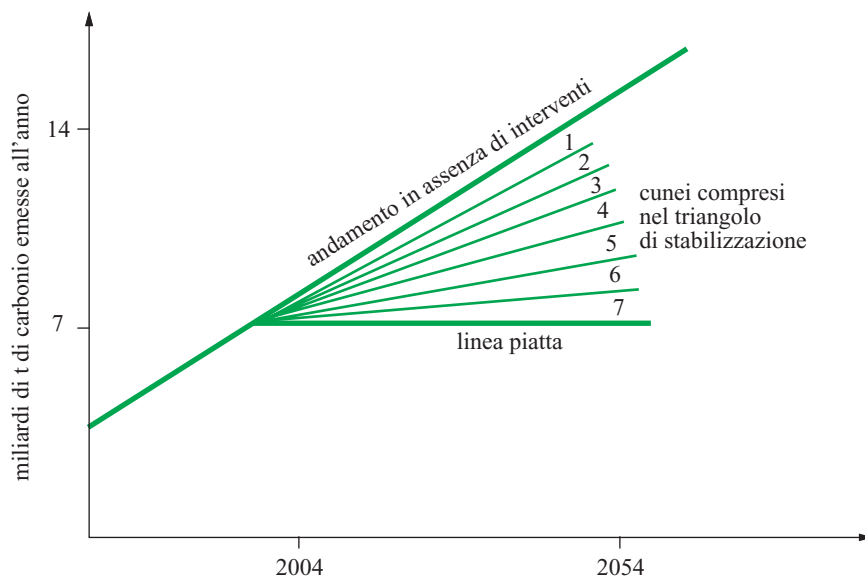
Questi autori sono partiti dalla previsione che nel 2005 il ritmo in crescita delle emissioni di CO_2 avrebbe raggiunto i sette miliardi di tonnellate. Di questo passo, se i protagonisti dell'economia globale mantenessero l'odierna domanda di energia BAU, questa quantità potrebbe raddoppiare entro il 2055, il che equivarrebbe a triplicare le emissioni di biossido di carbonio in atmosfera rispetto all'epoca preindustriale.

Per impedire la crescita di CO_2 atmosferico sarà necessario ridurne, a livello mondiale, l'output annuale di sette miliardi di tonnellate. Questo a sua volta richiederà il reperimento di energia alternativa a produzione nulla di CO_2, per compensare l'utilizzo dei combustibili fossili i quali, altrimenti, immetterebbero nell'atmosfera 175 miliardi di tonnellate di biossido di carbonio entro il 2050. In questo modo si appiattirebbe la curva in salita delle emissioni di CO_2 nell'atmosfera ai livelli del 2005. Considerata graficamente, la divergenza tra il rapido aumento delle emissioni di carbonio, se non viene preso alcun provvedimento, e la linea piatta che rappresenta l'arresto delle emissioni a sette miliardi di tonnellate all'anno, crea un triangolo. Pacala e Socolow (2004) lo dividono in sette 'cunei', ognuno dei quali rappresenta un settimo (un miliardo di tonnellate di CO_2 all'anno) dell'obiettivo: stabilizzazione delle emissioni (**fig. 13**). Pacala e Socolow si concentrano su un gruppo di quindici tecnologie e strategie di provata efficacia, in grado di contenere una parte significativa di un cuneo del triangolo. Queste rientrano nelle categorie generali di efficienza e conservazione, produzione di elettricità e carburanti da risorse rinnovabili, sostituzione dell'elettricità al posto di combustibili, aumento dei pozzi naturali di carbonio e, in una recente aggiunta alla teoria (Socolow, 2005), gestione del metano. Via via che nuove tecnologie e strategie progrediscono, la gamma di opzioni sufficientemente robuste per contribuire alla decarbonizzazione su ampia scala diverrà più ampia.

Si tratta di un approccio molto prudente, in quanto non ipotizza alcuna svolta tecnologica radicale e sceglie un intervallo temporale abbastanza lungo per poter ottenere differenze significative, ma abbastanza breve affinché i singoli individui possano considerarlo in termini realistici. Ancor più importante è il fatto che viene sottolineato un approccio a portfolio, in cui si combinano diverse opzioni, piuttosto che dipendere dall'unico 'proiettile d'argento' di una tecnologia energetica a emissioni nulle per risolvere il problema della riduzione di GHG. Tra gli altri aspetti importanti di un approccio a molte vie figurano: la creazione di infrastrutture adattabili ed elastiche, che non dipendono da una sola fonte energetica; la rilevanza delle differenze regionali; l'importanza vitale di evitare cambiamenti troppo improvvisi, in particolare per le economie dei paesi emergenti.

Il coinvolgimento integrato dei protagonisti

La determinazione della forma possibile di un futuro energetico sostenibile richiede il coinvolgimento di tutte le figure interessate, non solo perché il loro insieme è di importanza critica, ma perché ogni settore apporta elementi unici di comprensione del problema.

fig. 13. Teoria del triangolo e dei cunei di stabilizzazione (Pacala e Socolow, 2004).

Rappresentanti del mondo industriale, leader politici, gruppi non-profit e organizzazioni di cittadini, intellettuali, scienziati e ingegneri, tutti meritano di essere ascoltati con rispetto.

È interessante notare che perfino negli Stati Uniti, in cui l'attuale governo federale è restio a qualunque azione di promozione dell'energia sostenibile, o di incoraggiamento verso la tutela delle risorse, singoli stati, città e industrie stanno allestendo dei programmi per ridurre o controbilanciare le emissioni di GHG, seguendo la crescente consapevolezza del problema da parte dell'elettorato e dei consumatori. Nelle scuole, spesso le competenze in ambito scientifico e sociale vengono combinate in unità didattiche focalizzate sulla gestione dell'ambiente. Nella scuola secondaria, la consapevolezza ambientale fa parte di lezioni di argomento scientifico, ingegneristico, sociale e altro, spesso in risposta alla richiesta insistente degli studenti.

I laboratori universitari e governativi, negli Stati Uniti e altrove, portano avanti linee di ricerca su idee libere, che potrebbero produrre innovazioni fra decenni o incrementare l'efficienza di tecnologie già in uso. Questo è particolarmente evidente nel caso dell'energia solare e dell'idrogeno. Il ruolo delle discipline che si occupano dei meccanismi decisionali, in particolare nella giurisprudenza e nella politica, consiste in primo luogo nel mettere in grado i rappresentanti di diversi interessi di interagire più costruttivamente e, in secondo luogo, nell'escogitare sistemi di incentivazione per stimolare il passaggio a sistemi energetici sostenibili.

La sostenibilità è nello stesso tempo un fine e un mezzo. La ricerca sui processi decisionali procederà verso direzioni che non possiamo prevedere, come pure la ricerca di base scientifica e tecnologica. La ricerca di sistemi energetici sostenibili sarebbe diversa da qualunque altra impresa umana se non venissero compiuti errori, non venissero imboccati dei binari morti e non ci si esponesse a costi da pagare.

7.2.6 Conclusioni

L'impatto ambientale, locale e globale, non è il solo criterio sul quale i politici basano le scelte energetiche. La crescita della domanda, i problemi di approvvigionamento, lo sviluppo tecnologico e i problemi di sicurezza incidono pesantemente sul futuro energetico del mondo. Tra i fattori che determinano la domanda figurano non solo la crescita della popolazione, ma anche l'urbanizzazione e il PIL. L'offerta di energia dipende dall'innovazione tecnologica e dalla volontà di investire in infrastrutture e combustibili alternativi. Tra i problemi di sicurezza bisogna annoverare la competizione e la disuguale distribuzione delle fonti energetiche.

Una strada verso il raggiungimento degli obiettivi di sviluppo a breve termine consiste nell'uso più efficiente dei combustibili fossili e nell'affiancare sempre di più a essi fonti alternative. Durante i prossimi anni, la tecnologia ridurrà i costi di estrazione e di lavorazione delle risorse fossili di cui si conosce l'esistenza, ma il cui uso è attualmente troppo costoso.

Altre strade, ognuna comprendente un portfolio di tecnologie e di opzioni politiche, verranno escogitate attraverso l'analisi integrata di progetto, per soddisfare esigenze specifiche, in diversi ambiti di competenza. Alcune di queste strade, in particolare nel settore della mobilità, continueranno a dipendere in gran parte dai combustibili fossili, più a lungo di quanto succederà per utilizzi stanziali. Nel frattempo, il sequestro di CO_2, insieme alla maggiore efficienza, potrà ridurre l'impatto delle emissioni sul clima globale; le tecnologie per le energie rinnovabili verranno perfezionate e diventeranno economicamente più competitive; l'energia nucleare (fissione nel breve periodo e, forse, fusione a lungo termine) guadagnerà una grossa quota di mercato; la maggiore efficienza a tutti i livelli ridurrà inoltre il consumo di energia.

L'elettricità, che rappresenta già il principale vettore energetico, diventerà probabilmente ancor più importante in un futuro di 'energia pulita'. Il futuro dell'idrogeno è meno chiaro, dato il livello di innovazione e quello di adattamento necessari a integrarlo nel sistema energetico a costi competitivi. I combustibili alternativi per la produzione di energia verranno selezionati sulla base della domanda e delle risorse locali, in tutta la loro complessità. La gestione della domanda e quella dell'approvvigionamento energetico sono di pari importanza nell'allestimento di un ventaglio di tecnologie economicamente valide. A partire da queste alternative verrà identificata una molteplicità di percorsi, sulla base delle specifiche necessità locali, ognuno composto da una miscela originale di fonti e applicazioni energetiche tradizionali e nuove, che contribuiscano alla crescita della prosperità economica, a un ambiente basato sullo sviluppo sostenibile e a un governo democratico ovunque. Gli obiettivi principali sono: *a*) ridurre il consumo di risorse non rinnovabili; *b*) ridurre il degrado ambientale derivante da estrazione, distribuzione e utilizzo dell'energia; *c*) stabilizzare il contenuto di biossido di carbonio nell'atmosfera; *d*) fornire energia sicura, abbondante ed equamente distribuita in tutto il mondo.

Bibliografia generale

Gray P.E. *et al.* (1991) *Energy technology: problems and solutions*, in: Tester J.W. *et al.* (editors) *Energy and the environment in the 21st century. Proceedings of the conference held at the Massachusetts Institute of Technology*, Cambridge (MA), 26-28 March.

Bibliografia citata

Bandivadekar A.P., Heywood J.B. (2004) *Coordinated policy measures for reducing the fuel consumption of the US light-duty vehicle fleet*, Cambridge (MA), MIT Laboratory for Energy and the Environment.

Bauquis P.R. (2001) *A reappraisal of energy supply and demand in 2050*, «Oil & Gas Science and Technology», 56, 389-404.

BP (British Petroleum) (2005) *Statistical review of world energy 2005*, London, BP.

EIA (US Energy Information Administration) (2005) *International energy outlook 2005*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (US Energy Information Administration) (2006) *International energy annual 2004*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

Farrell A.E. *et al.* (2006) *Ethanol can contribute to energy and environmental goals*, «Science», 311, 506-508.

IEA (International Energy Agency) (2004) *World energy outlook*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001) *Climate change 2001: synthesis report. Summary for policy makers*, IPCC.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2005) *Special report on carbon dioxide capture and storage*, IPCC.

Koonin S. (2005) *Energy for the coming decades: trends and technologies*, Cambridge (MA), MIT Laboratory for Energy and the Environment.

MIT (Massachusetts Institute of Technology) - Nuclear Energy Study Advisor Committee (2003) *The future of nuclear power: an interdisciplinary MIT study*, Cambridge (MA), MIT.

Moreira N. (2005) *Growing expectations: new technologies could turn fuel into a bumper crop*, «Science News», 168.

Pacala S., Socolow R. (2004) *Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies*, «Science», 305, 968-972.

Socolow R. (2005) *Stabilization wedges: mitigation tools for the next half-century*, in: *Avoiding dangerous climate change. Proceedings of the symposium on stabilization of green house gases*, Exeter, 1-3 February.

Sokolov A.P. *et al.* (2005) *The MIT Integrated Global System Model (IGSM) version 2: model description and baseline evaluation*, Cambridge (MA), MIT Joint program on the science and policy of global change, Report 124.

Tertzakian P. (2006) *A thousand barrels a second: the coming oil break point and the challenges facing an energy dependent world*, New York, McGraw-Hill.

Tester J.W. *et al.* (2005) *Sustainable energy: choosing among options*, Cambridge (MA), MIT.

WCED (World Commission for Environment and Development) (1987) *Our common future*, Oxford, Oxford University Press.

Weiss M.A. *et al.* (2003) *Comparative assessment of fuel cell cars*, Cambridge (MA), MIT Laboratory for Energy and the Environment.

WMO (World Meteorological Organization) (2006) «World Meteorological Organization Greenhouse Gas Bulletin», 14 March.

Teresa L. Hill
David H. Marks
Jefferson W. Tester

Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, Massachusetts, USA

8

AUTOTRAZIONE

8.1

Motori alternativi a combustione interna

8.1.1 Introduzione

Principio di funzionamento

Un motore termico è una macchina che effettua la conversione di energia termica (calore) in energia meccanica (lavoro) seguendo una trasformazione ciclica, ovvero descrivendo un ciclo termodinamico. Il rendimento $\eta=L/Q$ del motore termico, rapporto tra lavoro prodotto L e calore fornito Q, risulta piuttosto basso: per esempio, nel caso di una turbina a gas per generazione di energia elettrica, il rendimento può aggirarsi attorno al 34%; l'energia inutilizzata è pertanto pari al 66%, cioè quasi il doppio del lavoro prodotto; inoltre tale energia viene dispersa nell'ambiente, mentre andrebbe recuperata, sia per motivi di risparmio energetico, sia per ragioni di salvaguardia ecologica.

Si ricorda, al riguardo, che il secondo principio della termodinamica pone come limite del rendimento di un motore termico il rendimento del ciclo di Carnot $\eta_{max}=1-T_i/T_s$ (due isoterme e due adiabatiche isentropiche; T_s è la temperatura superiore cui viene fornito il calore, T_i è la temperatura inferiore cui viene ceduto il calore; entrambe le temperature sono espresse in kelvin); ciò significa che un motore termico non può comunque convertire in lavoro tutta l'energia termica che gli è stata fornita. Si aggiunga che, a differenza di quanto avviene per il ciclo di Carnot che è un ciclo ideale chiuso (cioè, descritto sempre dallo stesso fluido), in un motore a combustione interna il fluido in evoluzione, dopo una serie di trasformazioni, viene restituito all'ambiente sotto forma di gas di scarico risultanti dalla combustione della miscela aria – combustibile; si parla in tal caso di ciclo reale aperto.

Il motore alternativo a combustione interna, in particolare, è un motore termico a combustione interna che fornisce lavoro a un albero attraverso la combustione discontinua del combustibile in una camera di lavoro (cilindro), il cui volume viene fatto variare per mezzo del moto di uno stantuffo, o pistone; il pistone scorre all'interno di un cilindro chiuso superiormente da una testata, o testa; l'energia liberata dalla combustione del fluido di lavoro, consistente in aria a cui viene aggiunto il combustibile, viene ceduta al pistone, il cui moto alternativo viene convertito, attraverso il meccanismo biella-manovella (**fig. 1**), nel moto rotatorio dell'albero motore, che è l'organo da cui viene prelevato il lavoro prodotto. La combustione avviene all'interno del fluido motore e quindi il fluido, una volta combusto, deve venire rinnovato attraverso un apparato di distribuzione (valvole e/o luci) capace di ricambiare periodicamente il fluido motore.

A seconda di come viene innescata la combustione allorché il pistone è prossimo alla testa del cilindro, si parla di motori ad accensione comandata e di motori ad

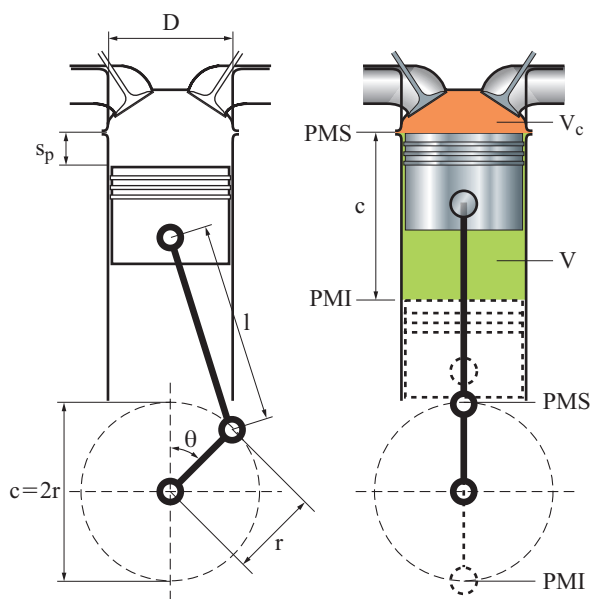



fig. 1. Manovellismo ordinario centrato.

accensione per compressione: nei motori ad accensione comandata l'accensione della carica aria-combustibile avviene grazie a una scintilla che, all'istante voluto, viene fatta scoccare fra due elettrodi; invece nei motori ad accensione per compressione si raggiungono nel cilindro pressioni e temperature talmente elevate da rendere possibile l'accensione spontanea del combustibile iniettato nella camera di combustione. Solitamente i motori ad accensione comandata aspirano all'interno del cilindro aria e combustibile, già miscelati fra loro, mentre nei motori ad accensione per compressione il combustibile viene iniettato nel cilindro pochi istanti prima che avvenga la combustione. Un'altra differenza sostanziale fra i due tipi di motori è insita nella soluzione adottata per la regolazione della potenza del motore: mentre nei motori ad accensione per compressione la potenza all'albero viene fatta variare agendo sulla quantità di combustibile iniettato, nei motori ad accensione comandata, dove il rapporto fra aria e combustibile rimane praticamente costante, esiste, nel condotto di aspirazione, una valvola (valvola a farfalla) a chiusura graduale che parzializza la miscela dando luogo a un minor riempimento dei cilindri e quindi a un minor lavoro.

Il fatto che la combustione si realizzi all'interno del cilindro porta da una parte a semplificazioni dovute all'assenza di scambiatori di calore, con il vantaggio di minori fonti di perdite, e dall'altra a limitazioni nella scelta dei combustibili, che non possono essere solidi e devono avere requisiti tali da realizzare la combustione nei modi e nei tempi voluti: i combustibili generalmente utilizzati sono la benzina nei motori ad accensione comandata e il gasolio in quelli ad accensione per compressione; non mancano inoltre complicazioni legate alla necessità di rinnovo del fluido di lavoro. Tuttavia nei motori alternativi la combustione può avvenire a temperature molto alte, perché di breve durata e perché le pareti del cilindro vengono raffreddate, oltre che da un apposito circuito (v. par. 8.1.2), dal nuovo fluido entrato; pertanto, quelle che potrebbero sembrare esigenze estremamente severe rappresentano al contrario le condizioni indispensabili perché questo tipo di macchina possa raggiungere rendimenti estremamente elevati, e ciò è tanto più rilevante se si pensa che questi rendimenti possono essere raggiunti anche da motori aventi potenze modeste.

Parametri geometrici e cinematici

Vengono riportati anzitutto i parametri che caratterizzano la geometria di un motore alternativo (v. ancora fig.1).

Punto Morto Superiore (PMS). Punto in cui il pistone si trova più vicino alla testa del cilindro.

Punto Morto Inferiore (PMI). Punto in cui il pistone si trova più lontano dalla testata che chiude superiormente il cilindro.

Alesaggio D. Diametro interno del cilindro in cui scorre il pistone.

Corsa c. Distanza percorsa dal pistone tra le posizioni di PMS e PMI; la corsa è uguale al doppio del raggio r della manovella $c=2r$.

Rapporto fra corsa c del pistone e alesaggio D del cilindro c/D (oppure il reciproco D/c). Valori tipici del rapporto D/c variano da 0,25 per i grandi motori marini lenti, a circa 1 per i motori di dimensioni piccole e medie, fino a 1,4 nei motori più piccoli per motocicli.

Rapporto Λ. Rapporto fra raggio della manovella e lunghezza della biella ($\Lambda=r/l$); oppure il suo reciproco l/r). Valori tipici del rapporto l/r variano da 3-4 nei motori di dimensioni piccole e medie fino a 6-9 nei grandi motori marini lenti.

Cilindrata unitaria V. Volume individuato dal pistone durante la corsa all'interno del cilindro; la cilindrata unitaria è uguale al prodotto della sezione trasversale del cilindro $A_p=(\pi D^2)/4$ per la corsa c:

$$V=A_pC=\frac{\pi D^2}{4}c$$

Cilindrata totale V_t. Cilindrata unitaria moltiplicata per il numero z di cilindri del motore $V_t=zV$; nel caso di un motore monocilindrico, la cilindrata unitaria coincide con la cilindrata totale. La cilindrata totale, o più semplicemente cilindrata, viene indicata con V allorché non esiste la possibilità di confonderla con la cilindrata unitaria.

Rapporto di compressione ε. Rapporto tra il valore massimo del volume del cilindro (pistone al PMI) e il valore minimo del volume del cilindro (pistone al PMS), detto volume di spazio morto V_c. Valori tipici del rapporto di compressione sono compresi tra 8 e 12 per motori ad accensione comandata, tra 16 e 22 per motori ad accensione per compressione:

$$\varepsilon=(V+V_c)/V_c=1+V/V_c$$

Vengono di seguito riportati i parametri che caratterizzano la cinematica di un motore alternativo.

Velocità di rotazione ω dell'albero motore. Velocità proporzionale al numero di giri n compiuti nell'unità di tempo, secondo la: $\omega=2\pi n$.

Angolo di manovella ϑ. Angolo descritto dalla rotazione della manovella a partire dalla posizione di PMS; è funzione della velocità angolare ω e del tempo t: $\omega=2\pi n$; $\vartheta=\omega t=2\pi nt$

Frequenza di ciclo. Parametro che tiene conto, mediante un fattore K, del fatto che il ciclo di lavoro si può compiere in uno o più giri dell'albero motore; K è uguale a 1 per i motori a due tempi (un tempo equivale a una corsa del pistone) che compiono un ciclo utile in un solo giro dell'albero motore ed è uguale a 2 per motori a quattro tempi che richiedono due giri dell'albero motore per completare il ciclo: frequenza di ciclo$=n/K$.

Spostamento del pistone s_p. Spazio percorso a partire dalla posizione di PMS; può essere espresso in funzione della corsa c, del rapporto Λ e dell'angolo di manovella ϑ:

$$s_p = (l+r) - (r\cos\theta + \sqrt{l^2 - r^2\text{sen}^2\theta}) =$$
$$= \frac{c}{2}\left(1+\frac{1}{\Lambda} - \cos\theta - \frac{1}{\Lambda}\sqrt{1-\Lambda^2\text{sen}^2\theta}\right)$$

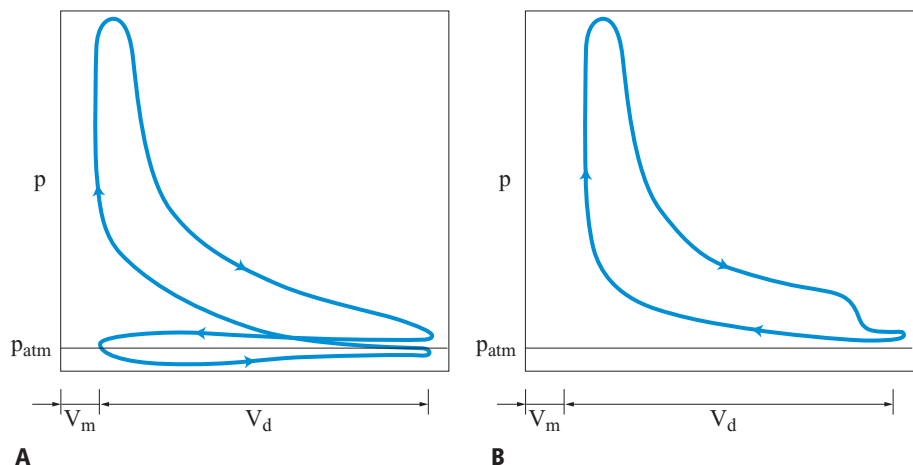
Velocità media del pistone v_m. Velocità media del pistone in un giro completo di albero motore, durante il quale il pistone stesso percorre uno spazio pari a due volte la corsa c; dalla velocità dipendono diversi fenomeni che caratterizzano il comportamento del motore: le perdite fluidodinamiche nel processo di sostituzione del fluido motore nel cilindro, le forze di inerzia agenti sulle diverse parti del motore, le perdite di energia legate al flusso di calore verso il sistema di raffreddamento; il valore di v_m è compreso tra 7 m/s (motori marini lenti) e 18 m/s (motori ad accensione comandata per vetture); si ha, $v_m = 2cn$.

Prestazioni

Le prestazioni di un motore vengono misurate montandolo in un apposito banco e collegandolo a un freno dinamometrico in grado di assorbire e dissipare l'energia meccanica prodotta, simulando il comportamento dell'utilizzatore, che può essere un mezzo di trasporto, un generatore elettrico, una macchina operatrice, ecc. Il freno misura il momento torcente o *coppia motrice effettiva M* resa disponibile all'albero in uscita dal motore. La *potenza effettiva* (utile) P del motore è data dal prodotto della coppia M per la velocità angolare ω rilevata nelle condizioni di prova: $P = \omega M = 2\pi nM$.

Di particolare interesse è il valore della densità di potenza, rapporto tra potenza utile P e cilindrata V, che è aumentato con l'evoluzione dei motori alternativi (*downsizing*) verso valori più elevati, favorendo al tempo stesso la riduzione del consumo di combustibile e delle emissioni.

Parallelamente alle misure di coppia e potenza effettuate al banco, si possono rilevare i valori della pressione p del gas nel cilindro, mediante un trasduttore di pressione affacciato sulla parete della camera di combustione, e il corrispondente volume istantaneo V disponibile nel cilindro per il fluido di lavoro funzione dell'angolo di manovella ϑ e dei parametri geometrici r e Λ (cfr. la relazione che definisce lo spostamento del pistone s_p). Si ottiene in questo modo il *ciclo indicato* (**fig. 2**), detto così perché i primi dispositivi per rilevarlo erano chiamati 'indicatori' dello stato del fluido nel cilindro. Integrando lungo la curva p-V si ottiene l'area racchiusa dal ciclo indicato, che rappresenta il lavoro indicato per ciclo, scambiato tra fluido di lavoro e pistone nei successivi processi di aspirazione dell'aria, compressione e combustione del combustibile miscelato con l'aria aspirata, oppure iniettato nel cilindro sul finire della corsa di compressione, espansione, scarico dei gas combusti. L'area è positiva se il ciclo è percorso in senso orario (il lavoro viene svolto dal fluido sul pistone), negativa se il ciclo è percorso in senso antiorario (il pistone esercita un lavoro sul sistema fluido). Nei diagrammi di fig. 2 sono riportati i cicli indicati di un motore a 4 tempi ad aspirazione naturale (fig. 2 A), e di un motore a 2 tempi (fig. 2 B). Il motore a 4 tempi richiede due giri dell'albero motore per effettuare un ciclo utile: un giro in cui descrive l'area superiore percorsa in senso orario e quindi positiva (ciclo motore: compressione-combustione-espansione) e un giro in cui descrive l'area più piccola in basso in senso antiorario e quindi negativa (ciclo di sostituzione del fluido nel motore a quattro tempi aspirato con espulsione dei gas di scarico e introduzione della nuova carica). Si osservi comunque che nel caso di motore a quattro tempi sovralimentato, anche il ciclo di sostituzione del fluido di lavoro dà normalmente un contributo positivo al lavoro indicato, perché la pressione di scarico è generalmente più bassa di quella di mandata del compressore. Il motore a 2 tempi compie un ciclo utile

fig. 2. Cicli indicati di motori aspirati (non sovralimentati): A, motore a 4 tempi; B, motore a 2 tempi.

in un solo giro dell'albero motore e i gas stessi vengono scambiati alla fine dell'espansione e all'inizio della corsa di compressione.

Il ciclo ideale del motore ad accensione comandata è il ciclo Otto, mentre quello del motore ad accensione per compressione è il ciclo Diesel. Come vedremo nel seguito, l'evoluzione tecnologica porta verso una convergenza tra i due modi con cui inizia la combustione ed è quindi opportuno basare ogni considerazione sul ciclo reale del motore, che è il ciclo indicato misurato al banco, piuttosto che sul ciclo ideale. Si passa dalle grandezze (lavoro, potenza, coppia, ecc.) indicate, rilevate sulla base del ciclo indicato, alle grandezze effettive, tenendo conto che una parte della potenza ceduta dal fluido di lavoro al pistone viene spesa per vincere l'attrito tra i principali accoppiamenti cinematici del motore (cuscinetti, pistone, ecc.) e per trascinare tutti gli accessori indispensabili al suo funzionamento. Il rapporto tra la potenza effettiva P del motore, cioè quella misurata al banco freno, e la potenza indicata P_i è il *rendimento organico* η_o ($\eta_o=P/P_i$). Questo rendimento diminuisce al crescere della velocità media del pistone e al ridursi del carico; valori tipici per un motore automobilistico funzionante a piena farfalla si aggirano attorno a 0,94 a velocità di 1.800-2.400 giri/min, diminuendo fino a 0,80 alla massima velocità di rotazione.

Durante le prove del motore al banco vengono misurate anche la *portata in massa di aria aspirata* $\dot{m}_a$ e la *portata di combustibile* $\dot{m}_f$, utilizzata per produrre la potenza effettiva P del motore. Il *rapporto aria-combustibile* $A/F=\dot{m}_a/\dot{m}_f$ caratterizza la combustione del motore in una determinata condizione di funzionamento e dipende, oltre che dal tipo di motore, dal tipo di combustibile, da come viene regolata la potenza e dal sistema di miscelazione aria-combustibile. Esso può assumere valori piuttosto diversi al variare delle condizioni di funzionamento del motore; può, per esempio, avere valori relativamente bassi di 13-14 nei motori ad accensione comandata e raggiungere valori fino a 70 e oltre nei motori ad accensione per compressione funzionanti a carico ridotto.

Le oscillazioni del rapporto aria-combustibile vengono rese più intuitive, confrontando il valore effettivo A/F con il rapporto stechiometrico $(A/F)_{st}$ con cui si realizza l'ossidazione completa del combustibile a biossido di carbonio (CO_2) e acqua (H_2O); posto $\lambda=(A/F)/(A/F)_{st}$, si osserva per λ un valore inferiore a 1 nel caso di miscele ricche di combustibile e un valore superiore a 1 per miscele povere di combustibile; preso, per esempio, un rapporto stechiometrico $(A/F)_{st}$ di 14,7, valore tipico per benzina e gasolio, $\lambda=0{,}90$ corrisponde a una miscela ricca con $A/F=13{,}3$, mentre $\lambda=5{,}0$ corrisponde a una miscela povera con $A/F=74$.

Il *consumo specifico di combustibile* $c_{sf}=\dot{m}_f/P$, rapporto tra la portata di combustibile $\dot{m}_f$ e la potenza effettiva P, è un indice dell'efficienza con cui il motore utilizza il combustibile per produrre energia meccanica. Anziché alla portata, si può fare riferimento all'energia convogliata dal combustibile moltiplicandone la portata per il suo potere calorifico inferiore H_i; il rapporto $c_{se}=\dot{m}_f H_i/P$ diviene allora il consumo specifico di energia per produrre l'unità di lavoro utile, mentre il suo reciproco $\eta=1/c_{se}=P/\dot{m}_f H_i$ costituisce il *rendimento* globale con cui il motore converte l'energia contenuta nel combustibile nel lavoro meccanico disponibile all'albero. La potenza del motore espressa in funzione del rendimento e della portata di combustibile diviene così $P=\eta\dot{m}_f H_i$. Il rendimento di un motore ad accensione comandata oscilla tra 0,30 e 0,40, mentre il rendimento di un motore ad accensione per compressione per trazione pesante può superare 0,50.

La quantità di aria fresca effettivamente aspirata in un ciclo dal motore, è diversa da quella che teoricamente dovrebbe riempire un volume pari alla cilindrata. Di questo tiene conto il rendimento volumetrico η_v, rapporto tra la massa di aria fresca m_a che viene effettivamente introdotta nei cilindri a ogni ciclo e la massa teorica di aria che dovrebbe riempire un volume V pari alla cilindrata totale del motore $m_{a,teorica}=\varrho_a V$ (ϱ_a è la massa volumica dell'aria alle condizioni di pressione e temperatura esistenti all'aspirazione); dalla definizione di rendimento volumetrico è possibile ricavare la portata d'aria che effettivamente alimenta il motore $\dot{m}_a=\eta_v\varrho_a V(n/K)$ (si ricorda che $K=1$ per motori a 2 tempi e che $K=2$ per motori a 4 tempi). Moltiplicando e dividendo la potenza effettiva ($P=\eta\dot{m}_f H_i$) per la portata d'aria m_a, e tenendo poi conto del rapporto aria-combustibile $(A/F)=\dot{m}_a/\dot{m}_f$ e dell'espressione della portata d'aria, si può adesso esprimere la potenza funzione del rapporto aria-combustibile A/F, della cilindrata V e del numero di giri nell'unità di tempo n:

$$P=\eta\eta_v\varrho_a\frac{H_i}{A/F}V\frac{n}{K}$$

Le prestazioni di un motore sono riassunte dalle *curve caratteristiche* (**fig. 3**) che forniscono l'andamento della potenza utile P, della coppia motrice M e del consumo specifico c_s, in funzione della velocità angolare dell'albero motore.

I valori di P e di M e c_s dipendono dalla posizione dell'organo di regolazione che modifica il grado di riempimento del cilindro nel caso del motore a ciclo Otto oppure la quantità di combustibile iniettato nel caso del motore Diesel; generalmente le curve caratteristiche sono quelle corrispondenti al carico massimo (prestazione limite fornita dal motore).

In un motore ad accensione comandata (fig. 3 A), la curva di potenza si presenta sempre crescente fino a un massimo (6.500 giri/min nel caso in figura); la coppia e il consumo specifico di combustibile presentano

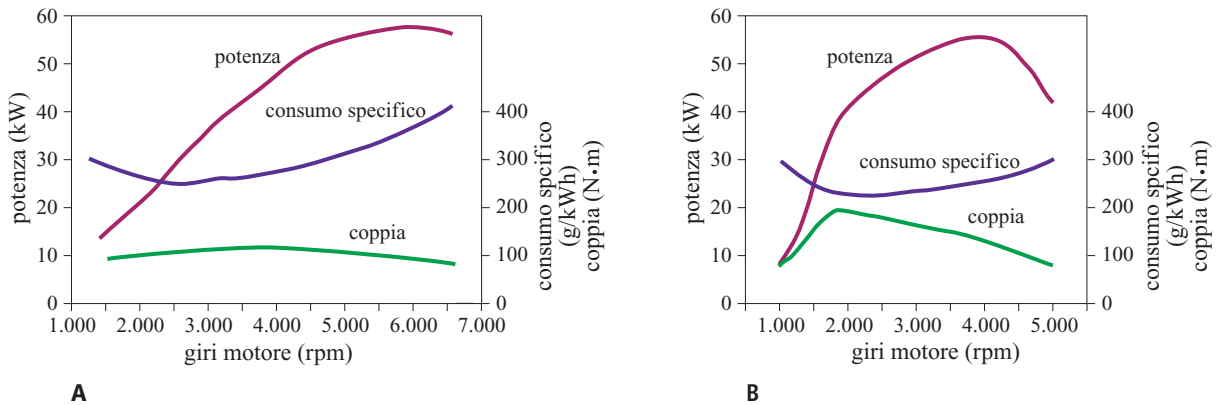



fig. 3. Curve caratteristiche: A, motore ad accensione comandata; B, motore ad accensione per compressione.

rispettivamente un punto di massimo (3.500 giri/min) e un punto di minimo (3.000 giri/min), a una velocità di rotazione del motore situata attorno alla metà della velocità di rotazione in corrispondenza della quale viene sviluppata la massima potenza; essendo la potenza *P* data dal prodotto della coppia *M* per la velocità angolare ω, si passa dalla curva di coppia a quella di potenza moltiplicando le ordinate della prima per le rispettive ascisse. Pertanto l'andamento dapprima rapidamente crescente e poi decrescente della curva di coppia spiega la forma della curva di potenza: inizialmente la coppia sale rapidamente e quindi la curva di potenza risulta molto inclinata; superato il valore di massima coppia, la potenza sale più lentamente fino al suo valore massimo in quanto la coppia inizia a diminuire mentre la velocità angolare del motore continua a crescere; dal punto di massima potenza in avanti la diminuzione della coppia è tale da non poter essere più compensata dall'aumento della velocità del motore. Il funzionamento del motore è di regola compreso tra un regime minimo e uno massimo: al di sotto di una velocità di rotazione minima l'alimentazione del motore diviene irregolare, la curva di coppia instabile e la lubrificazione idrodinamica degli accoppiamenti cinematici inefficace; al di sopra del regime massimo di utilizzo del motore, che cade normalmente in corrispondenza di quello di massima potenza, non si ottiene alcun guadagno dal punto di vista energetico poiché la potenza sviluppata in queste condizioni può essere ottenuta anche a velocità angolare più bassa con minori sollecitazioni meccaniche degli organi e un minor consumo specifico di combustibile.

Un andamento analogo a quello visto per il motore ad accensione comandata si ottiene nel caso di un motore ad accensione per compressione (fig. 3 B), anche se il regime di massima potenza (4.000 giri/min), è meno elevato soprattutto a causa delle maggiori masse degli organi in moto alternativo e l'intervallo tra la velocità di rotazione minima e quella massima, ossia il campo di impiego del motore, risulta meno ampio.

8.1.2 Architettura

Configurazioni

La struttura elementare è costituita dalla testa cilindro e dal cilindro con il pistone all'interno collegato all'albero del moto tramite la biella. La disposizione dei cilindri di un motore a più cilindri definisce la configurazione del motore; nel motore in linea i cilindri sono disposti su di un singolo piano, nel motore a V i cilindri sono disposti su due piani a forma di V, nel motore stellare i cilindri sono collocati in direzione radiale su uno o più piani, e infine nel motore piatto i cilindri sono contrapposti.

L'ordine di accensione definisce la successione con cui inizia la combustione nei vari cilindri e viene attuato tramite l'opportuno posizionamento e sfasamento angolare, per ogni singolo cilindro, delle manovelle dell'albero a gomiti e delle camme del comando valvole dell'albero a camme. La scelta dell'ordine di accensione è determinata dalla configurazione motore, dalla necessità di uniformità degli intervalli di accensione, dalle sollecitazioni e problematiche di lavorazione dell'albero a gomiti.

Forze di inerzia e azioni dei gas

Il sistema manovella-biella-pistone genera forze e coppie sia centrifughe sia alternative di inerzia. Le forze centrifughe sono dovute alla rotazione delle masse delle manovelle dell'albero motore e della parte delle bielle che a esse sono collegate: la frequenza è quella corrispondente alla rotazione dell'albero e vengono equilibrate mediante l'applicazione di contrappesi oppure, in motori a più cilindri, mediante un'adeguata disposizione delle manovelle. Un albero è equilibrato quando il suo baricentro cade sull'asse di rotazione e, per un numero di

manovelle maggiore di due, quando ammette un piano di simmetria perpendicolare all'asse di rotazione, rispetto al quale le manovelle risultino simmetriche in numero, forma e posizione.

Le forze alternative di inerzia sono causate dal movimento alternativo dei pistoni nei cilindri e di quella parte della massa delle bielle a essi collegata e si manifestano anche alle frequenze multiple di quella fondamentale, corrispondente alla rotazione motore. Accanto a tali forze viene a generarsi anche una coppia alternativa che si somma a quella dovuta alle combustioni. Le forze alternative di inerzia, in motori a più cilindri, si compongono in funzione dell'architettura e possono originare un momento in direzione perpendicolare all'asse dell'albero motore.

L'azione dei gas consiste in una forza sul pistone generata dalla combustione della miscela all'interno del cilindro; tale forza agisce sul manovellismo generando la coppia motrice. A causa della variazione della pressione all'interno dei cilindri la coppia erogata varia in funzione della posizione dell'albero motore; in **fig. 4** è riportato l'andamento della coppia dovuta alle azioni del gas e delle forze alternative di inerzia in un monocilindro. L'impiego di più cilindri ha la funzione di ridurre le variazioni della coppia; le fluttuazioni di coppia si manifestano con una fondamentale pari alla frequenza dei cicli del motore e con le armoniche successive. In un monocilindro a quattro tempi la fondamentale risulta pari alla metà della frequenza di rotazione (uno scoppio ogni due giri), mentre in un quattro cilindri la fondamentale è pari al doppio della frequenza di rotazione (uno scoppio ogni mezzo giro).

Le variazioni di velocità angolare corrispondenti alle variazioni di coppia, e le conseguenti azioni sulla trasmissione, vengono limitate sfruttando l'inerzia del volano motore e applicando un elemento di filtraggio costituito dal parastrappi (molla torsionale accoppiata alla frizione).

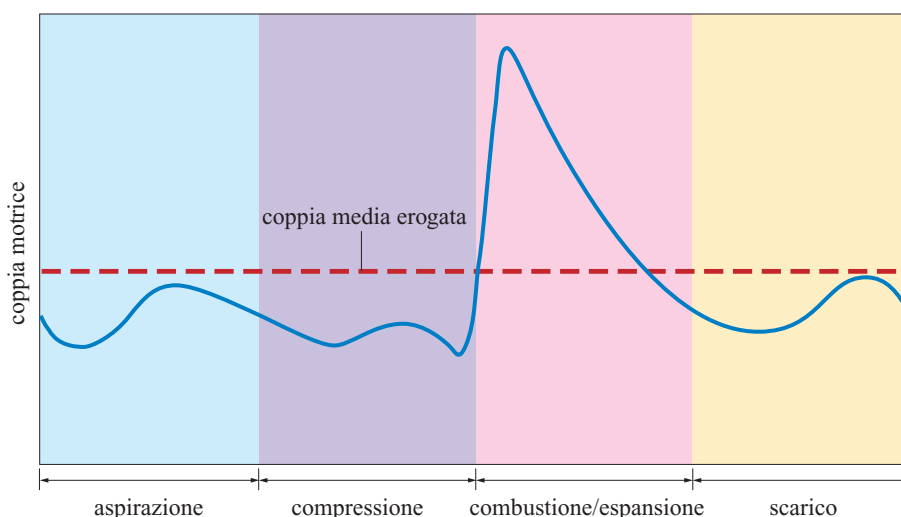
Caratteristiche di equilibratura delle varie disposizioni dei cilindri

Si prendono in esame le principali configurazioni di motore a più cilindri.

Motore 4 cilindri in linea. L'albero a gomiti è collocato su un solo piano con ordine di accensione 1-3-4-2 oppure 1-2-4-3. Non sono equilibrate le forze alternative del 2° ordine, che possono essere equilibrate con due alberi controrotanti al doppio della velocità motore: gli alberi sono collocati alla stessa altezza sul piano verticale dei cilindri e a uguale distanza da essi. Per un miglior comfort veicolo vengono generalmente equilibrati i motori a cilindrata uguale o superiore a 2.000 cm^3 che sono caratterizzati da forze di inerzia elevate.

Motore 4 cilindri piatto/boxer. È presente solamente una coppia non equilibrata del 2° ordine sul piano dei cilindri (coppia di imbardata). Altro innegabile pregio di questo motore è il modesto ingombro in altezza che consente bassi baricentri del veicolo; il maggiore svantaggio risiede invece nella complessità del progetto di aspirazione, di scarico e della relativa installazione a causa della elevata distanza tra le due teste motore e della ridotta distanza da terra.

Motore 5 cilindri in linea. Non sono equilibrate le coppie alternative del 1° e 2°ordine giacenti sul piano dei cilindri (coppie di beccheggio). L'equilibratura della coppia di beccheggio del 1° ordine può essere garantita da un albero controrotante in posizione libera, mentre la componente rotante della stessa coppia viene equilibrata sull'albero a gomiti congiuntamente alla coppia dovuta alle forze centrifughe. Generalmente si tralascia l'equilibratura della coppia del 2° ordine, anche se si riscontra essere molto elevata nella disposizione manovelle corrispondente all'ordine di accensione 1-2-4-5-3, mentre più modesta con l'ordine 1-5-4-3-2: in questa ultima configurazione è tuttavia molto più elevata quella del 1° ordine.

fig. 4. Andamento della coppia erogata da un motore monocilindrico.

Motore 6 cilindri in linea. L'albero a gomiti è disposto su 3 piani con sei manovelle sfalsate di 60° che garantiscono l'uniformità degli scoppi ogni 120° (1-5-3-6-2-4 o 1-2-4-6-5-3): il motore è perfettamente equilibrato; la lunghezza dell'albero a gomiti rende difficile l'installazione su vettura e critico il dimensionamento dell'albero alle sollecitazioni flessionali per potenze elevate.

Motore a 6 cilindri a V. L'albero a gomiti con 6 manovelle, sfalsate di 60°, consente la regolarità degli scoppi ogni 120° (1-5-3-6-2-4 o 1-2-4-6-5-3): la coppia libera del 1° ordine è equilibrabile tramite i contrappesi dell'albero a gomiti, mentre quella del 2° ordine, di entità non trascurabile, può essere equilibrata con albero controrotante posizionato nella V motore. La presenza di un braccio intermedio tra i perni di manovella di una stessa V, necessaria per consentire lo sfasamento di 60°, richiede una maggiore distanza tra i cilindri, con conseguente maggior ingombro longitudinale del motore.

Motore 6 cilindri a V 90°-30° crank offset. L'albero a gomiti con sei manovelle (quelle di una stessa V sono sfalsate di 30°) consente la regolarità degli scoppi ogni 120°; lo sfalsamento di soli 30° tra le manovelle permette l'eliminazione della maschetta tra i perni di una stessa V, con adeguato dimensionamento dei perni, e quindi un minor ingombro longitudinale del motore; delle due coppie libere del 1° e 2° ordine viene generalmente equilibrata la prima con albero rotante.

Motore 8 cilindri a V di 90°. L'albero a gomiti, disposto su due piani con 4 manovelle, una per entrambi i cilindri della stessa V, consente la regolarità degli scoppi ogni 90° (1-6-3-5-4-7-2-8 o 1-5-4-8-3-7-2): la coppia libera del 1° ordine, di notevole entità, può essere equilibrata con l'applicazione di contrappesi alle estremità dell'albero a gomiti. La perfetta equilibratura ottenibile ne privilegia l'applicazione per vetture di prestigio.

Motore 8 cilindri a V - albero piatto. L'albero a gomiti è disposto su di un piano con schema corrispondente a quello dei 4 cilindri in linea; dinamicamente è divisibile in due motori 4 cilindri e quindi le forze alternative del 1° ordine e quelle centrifughe sono equilibrate, mentre le forze alternative del 2° ordine generate dalle due bancate si sommano (con radice di 2) con risultante alternativa sul piano orizzontale. La ridotta contrappesatura, la semplicità costruttiva dell'albero (anche se più critico torsionalmente), le favorevoli condizioni fluidodinamiche (aspirazione e scarico tipo 4 cilindri) ne privilegiano l'utilizzo per motori economici o ad elevate prestazioni.

Struttura

Basamento

Il basamento del motore (**fig. 5**) comprende il blocco e la base. Il blocco è costituito da due 'piastre', una superiore e una inferiore, che formano un corpo unico con le parti esterne e le canne cilindro. La base è composta dalla 'gonna', che costituisce la parte esterna delle cartelle, le quali formano, con la gonna stessa, una struttura inscatolata aperta; sulle cartelle vengono fissati i cappelli di banco. Per garantire una maggiore rigidità strutturale la parte inferiore viene estesa oltre l'asse dell'albero (gonna lunga) oppure si configura una struttura inferiore, con taglio sull'asse, che include i cappelli inferiori (sottobasamento, *bedplate/ladder frame*).

Il basamento assolve alle seguenti funzioni: *a*) sopporta il trasferimento di forze dalla testa cilindri all'albero motore; *b*) contiene il complesso dell'albero a gomiti; *c*) incorpora le canne cilindri entro cui scorrono i pistoni; *d*) include le camere per la circolazione del fluido di raffreddamento, le camere a tenuta del lubrificante e i canali per l'alimentazione degli accoppiamenti a strisciamento; *e*) sopporta gli accessori motore tramite staffe di collegamento.

Le canne cilindro possono essere di due tipi. Sono integrali quando sono ricavate nella struttura; nel caso di basamento in alluminio richiedono un trattamento superficiale per migliorarne la resistenza all'usura. Sono riportate quando vengono inserite nel basamento in alluminio: sono generalmente in ghisa speciale oppure in alluminio per le applicazioni sportive; le canne in ghisa riportate possono essere 'a secco' (non lambite dal liquido) e posizionate durante la fusione del basamento o con inserimento forzato all'interno del cilindro precedentemente lavorato; oppure 'umide' quando la canna è lambita direttamente dal fluido refrigerante e la tenuta è garantita da anelli di gomma speciale (*o-ring*).

I materiali utilizzati per il basamento sono ghisa sferoidale o lamellare con contenuti di fosforo, manganese, cromo, nichel e silicio, oppure leghe primarie di alluminio con silicio del tipo AlSi9. Il basamento viene realizzato per fusione, in terra o in conchiglia per la ghisa e, generalmente, ad alta pressione per l'alluminio. La lavorazione meccanica del basamento comprende, in particolare, le seguenti operazioni: tornitura interna dei cilindri o delle sedi per l'alloggiamento delle canne; spianatura dei piani di interfacciamento con testa e coppa e per le superfici di appoggio di organi vari (pompe, coperchi, staffe); foratura e maschiatura per le sedi dei prigionieri di fissaggio testa al basamento; barenatura delle sedi dei cuscinetti di banco. Viene effettuato un trattamento superficiale delle canne integrali dei basamenti in alluminio con tecnica di codeposizione di un riporto metallico, a base di nickel, che ingloba materiale finissimo di elevata durezza e resistenza all'usura (carburo di silicio), oppure con tecnica di trattamento laser per l'indurimento superficiale in configurazioni complesse o dove è richiesta una grande precisione.

Le sollecitazioni in funzionamento sono generate dai seguenti fenomeni:

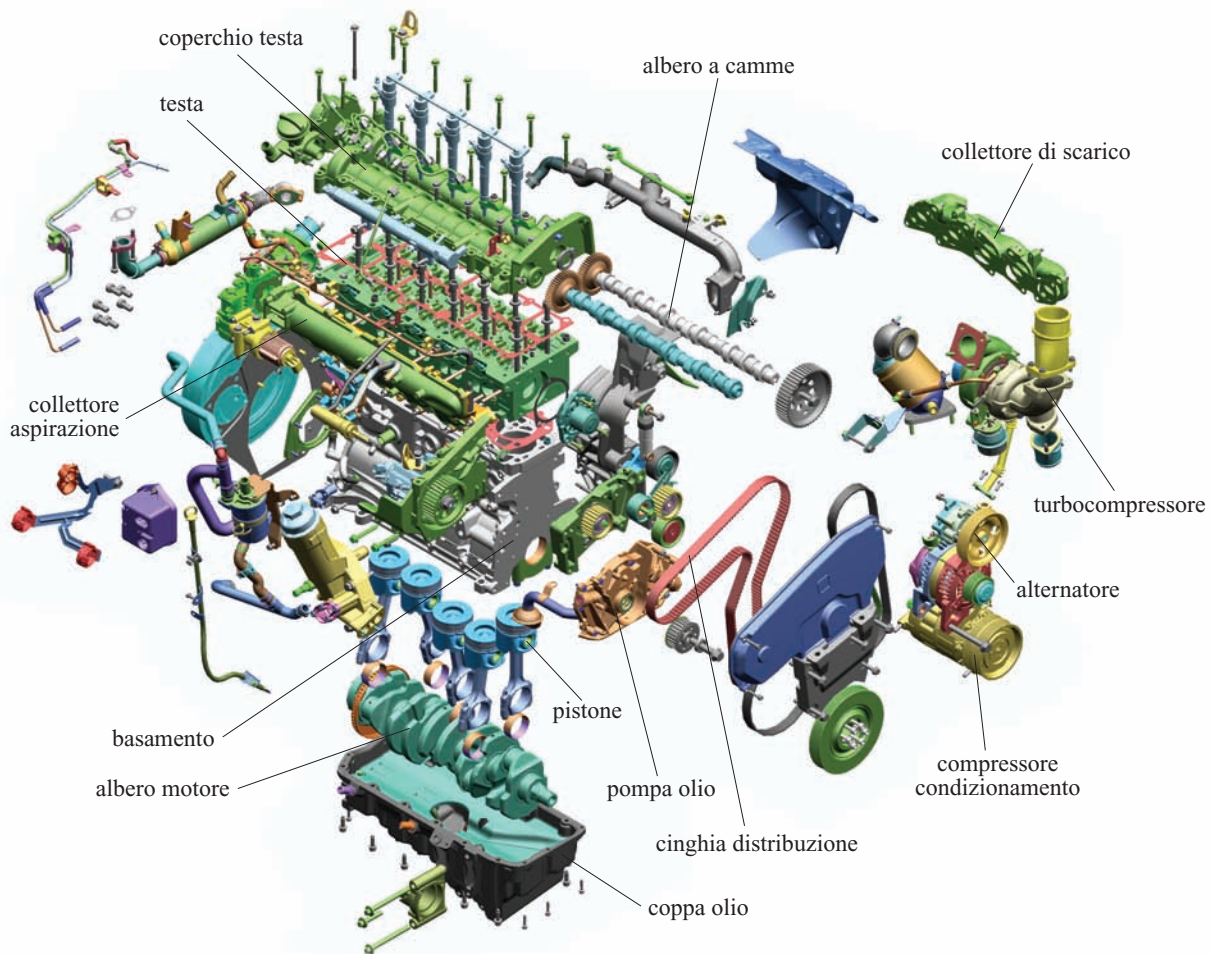



fig. 5. Esploso di motore a 5 cilindri in linea turbodiesel; in evidenza basamento, albero, testa e sovratesta, gruppo turbocompressore e sistema di comando accessori (per cortesia di Fiat).

- i carichi dinamici provenienti dal manovellismo provocano sollecitazioni di fatica nella struttura, in particolare nei supporti di banco;
- i carichi dinamici provenienti da eventuali contralberi di equilibratura provocano sollecitazioni di fatica, in particolare nei supporti dei contralberi;
- la spinta laterale sul pistone provoca fenomeni di usura;
- il serraggio delle viti di collegamento con la testa cilindro, tenuto conto dell'escursione dovuta alla variazione di temperatura, provoca la distorsione delle canne cilindro (con conseguenti usure e consumo olio anomali) e condiziona la distribuzione della pressione sulla guarnizione testa/basamento (con conseguenti fughe di gas e di liquido);
- il carico termico a regime e in transitorio dà luogo alla distorsione delle canne cilindri, a sovratensioni dovute a forti gradienti di temperatura, a decadimento delle proprietà meccaniche delle leghe leggere; è determinante, per contenere tali effetti, l'efficiente circolazione del liquido di raffreddamento.

Testa motore

La testa motore (v. ancora fig. 5) è una struttura molto complessa, all'interno della quale sono presenti i condotti di alimentazione dell'aria e di scarico dei gas, i meccanismi di comando delle valvole, i dispositivi di alimentazione del combustibile e quelli per l'accensione della miscela, i condotti e le camere per la circolazione del liquido refrigerante e dell'olio lubrificante.

Il collegamento con il basamento viene realizzato con viti o prigionieri, il cui posizionamento determina le sollecitazioni meccaniche. La tenuta tra testa e basamento è garantita da una guarnizione che ha il compito di evitare fughe di gas dalla camera di combustione verso i circuiti dell'acqua e dell'olio e viceversa e di evitare perdite di acqua e di olio verso l'esterno. La *guarnizione*, di spessore inferiore a 1,5 mm, viene realizzata in materiali fibrosi che includono una sottile matrice a struttura metallica per garantire una rigidezza sufficiente; il materiale fibroso è stato negli ultimi anni sostituito da strati metallici (da 1 a 4), preformati per conferire un'a-

deguata elasticità: la guarnizione deve infatti resistere a elevate temperature e pressioni e all'azione corrosiva di gas, acqua e olio e deve inoltre garantire il recupero delle dilatazioni termiche e delle deformazioni dovute alle pressioni di scoppio.

Riassumendo, la testa motore assolve le seguenti funzioni: *a*) sigillare la parte superiore del basamento e quindi dei cilindri, tramite l'interposizione di un'opportuna guarnizione; *b*) definire e contenere, con la parte superiore del pistone, la camera di combustione; *c*) incorporare i condotti e le valvole per lo scambio dei fluidi con il cilindro, gli iniettori del combustibile e le candele di accensione o le candelette di preriscaldamento; *d*) includere il sistema di comando delle valvole.

La testa viene realizzata per fusione in sabbia o in conchiglia. Il materiale utilizzato è una lega primaria di alluminio (AlSi9Mg) con eccellenti caratteristiche di colabilità e anticorrosione; in talune applicazioni è utilizzata la ghisa sferoidale. La lega di alluminio viene assoggettata a un trattamento di bonifica che garantisce un ottimo equilibrio tra caratteristiche di durezza e tenacia. La lavorazione meccanica della testa comprende, in particolare: spianatura dei piani di interfacciamento con il basamento (inferiore) e con il coperchio di chiusura o l'eventuale sovratesta (superiore); foratura per gli alloggiamenti delle valvole e delle sedi relative; foratura per la sede di iniettori, candele, ecc.; barenatura delle sedi di alloggiamento degli alberi a camme.

Le sollecitazioni durante il funzionamento sono generate dai seguenti fenomeni:

- i carichi dovuti alla pressione in camera di combustione provocano sollecitazioni di fatica nella struttura, in particolare nelle calotte delle camere di combustione affacciate verso il liquido di raffreddamento;
- i carichi dinamici causati dalla distribuzione provocano sollecitazioni di fatica, in particolare nei supporti dell'albero a camme;
- il serraggio delle viti di collegamento con il basamento provoca variazioni di distribuzione della pressione sulla guarnizione testa/basamento;
- i carichi statici dovuti all'interferenza di assemblaggio delle sedi e delle guide delle valvole danno luogo a distorsioni delle sedi stesse e a usure anomale;
- il carico termico a regime e in transitorio comporta sovratensioni dovute a forti gradienti di temperatura e decadimento delle proprietà meccaniche delle leghe leggere, determinanti per la circolazione del liquido refrigerante.

Albero motore

L'albero motore svolge una molteplicità di funzioni e presenta determinate proprietà per assicurare la trasmissione della coppia motrice: *a*) conversione della forza dovuta alla pressione generata dalla combustione dei gas (scoppio) in coppia motrice, grazie alla conversione del moto alternativo del pistone in moto rotatorio dell'albero stesso; *b*) resistenza meccanica alle sollecitazioni del manovellismo; *c*) interfacciamento con i cuscinetti; *d*) sigillatura del carter per il contenimento dell'olio lubrificante; *e*) azionamento degli organi ausiliari; *f*) rotazione con bassa dissipazione di energia; *g*) generazione di un campo di pressione idoneo alla sostentazione idrodinamica con scorrimento a basso attrito in condizioni di spessore di meato molto ridotto (uno strato molto piccolo di lubrificante); *h*) accoppiamento con frizione e cambio.

Gli alberi motore vengono ottenuti per stampaggio (da 2 a 4 passate, a seconda della configurazione e della dimensione). Dato l'elevato e complesso livello di sollecitazione (v. oltre), i materiali utilizzati debbono presentare elevate caratteristiche di resistenza, modulo elastico, tenacità e durezza; in genere vengono utilizzati acciai da nitrurazione (cromo-molibdeno-vanadio, 40CDV12), acciai da bonifica (cromo-molibdeno, nichelcromo-molibdeno, 40NiCrMo4), ghisa sferoidale nelle applicazioni meno sollecitate, e comunque con adeguato dimensionamento. Con riferimento a trattamenti e lavorazioni si ricordano in particolare: trattamento di normalizzazione per garantire l'omogeneità della struttura cristallina; trattamento di ricottura per una buona lavorabilità; fresatura laterale dei contrappesi; tornitura dei perni e foratura dei passaggi olio; tempra e rinvenimento (cementazione per gli acciai al carbonio); rettifica dei perni; rullatura delle zone di raccordo tra perni e spalle; equilibratura.

Le sollecitazioni durante il funzionamento sono generate dai seguenti fenomeni:

- i carichi dinamici provenienti dal manovellismo, dovuti cioè ai moti primari, sollecitano a fatica l'albero, in particolare i raggi di raccordo in corrispondenza dei perni di banco e di biella e delle forature necessarie all'adduzione di lubrificante verso i cuscinetti di banco e di biella;
- i carichi dinamici provenienti dai moti secondari, causati cioè dai giochi di funzionamento (albero-biella, albero-basamento), generano urti, vibrazioni, sovratensioni locali, usure anomale;
- l'elasticità degli elementi (albero, biella, supporti di banco), in presenza di carichi dinamici, provoca sovratensioni dovute a fenomeni di risonanza, a vibrazioni, a deformazione dei perni con possibile collasso del meato di lubrificante.

Si ricorda che il carico dinamico sull'albero risulta dalla combinazione delle forze dei gas e delle forze di inerzia. Al PMS, in fase di scoppio, la forza risultante verso l'albero è data dalla differenza tra la forza sul pistone dovuta allo scoppio e la forza di inerzia diretta in senso opposto, verso la testa motore; invece in fase di incrocio (fine scarico e inizio aspirazione), è presente solo questa ultima forza. Al PMI la forza di inerzia è diretta

verso l'albero motore. Per motori veloci la condizione più gravosa è in genere quella di fuori-giri, in cui il valore del carico oscilla tra quelli delle due forze di inerzia al PMS e al PMI, dirette in senso opposto. Sulla singola campata si sommano quindi momenti torcenti e flettenti che possono sollecitare in modo critico i raccordi dei perni di banco e di biella in prossimità della manovella, la mezzeria del perno di biella, la sezione critica di manovella.

Biella

La biella è assimilabile a un'asta che trasmette il moto tra pistone e albero motore: le sue due estremità sono rispettivamente dotate di moto alternativo (spinotto o piede di biella) e di moto rotatorio (bottone di manovella o testa di biella). La forma più comunemente adottata per il fusto è quella ad H con l'anima sul piano centrale di simmetria della biella, ortogonale agli assi dei cuscinetti; la biella va progettata riducendo il più possibile la massa (minime forze alterne e centrifughe) e la lunghezza (minime forze alterne del 2° ordine e forza trasversale sul cilindro con conseguente riduzione degli attriti).

Il piede di biella è accoppiato al pistone tramite lo spinotto, con l'interposizione di una boccola montata con interferenza, e alla cui lubrificazione provvede un foro che raccoglie parte dell'olio spruzzato sul cielo del pistone. La biella, una volta collegata al pistone, viene infilata nella canna dalla parte alta del basamento; la testa di biella viene quindi chiusa sul perno di manovella tramite un cappello, la cui chiusura avviene con viti o bulloni. Il serraggio deve essere sufficiente a contrastare il massimo carico di trazione della biella e deve inoltre essere adeguato a distribuire omogeneamente la pressione sui cuscinetti.

I materiali utilizzati per la biella sono la ghisa sferoidale o malleabile (con processo di fusione) nelle applicazioni meno sollecitate, e l'acciaio (processo di stampaggio); in tal caso si utilizzano in particolare acciai da bonifica o altamente legati. Le principali fasi del ciclo di lavorazione di una biella in acciaio comprendono: stampaggio in stampo preriscaldato; sbavatura; trattamento termico di normalizzazione e ricottura; sabbiatura o pallinatura per elevare la resistenza a fatica del materiale; fresatura, tornitura e foratura; trattamento termico di bonifica; rettifica delle superfici a bassa rugosità. Sempre più utilizzata è la tecnica della 'biella fratturata' che, tramite speciale attrezzatura e adeguato acciaio, consente di separare mediante frattura il fusto della biella dal cappello, forgiati inizialmente come un unico pezzo; la successiva ricomposizione all'assemblaggio, tramite l'unione delle scabrosità delle zone di frattura, garantisce una maggiore precisione di centraggio del cappello prima della chiusura e di circolarità della sede del cuscinetto.

Le più elevate sollecitazioni sono concentrate sugli occhi di biella e manovella e nella parte di fusto che vi si raccorda. La sollecitazione è sostanzialmente di fatica e varia tra la massima compressione (pressione dei gas al PMS a bassi giri, quando la forza di inerzia da sottrarre è modesta) e la massima trazione (forza di inerzia ad alti giri al PMS in fase di ricambio carica). Le sollecitazioni termiche e quelle dovute alle vibrazioni sono irrilevanti.

Pistone

Il pistone assolve a varie funzioni:

- trasmissione al manovellismo della forza dovuta alla pressione dei gas; le conseguenti sollecitazioni, termiche e meccaniche, sono molto complesse e condizionano l'altezza del pistone rispetto all'asse dello spinotto e la geometria della camera di combustione quando ricavata nel pistone stesso;
- trasmissione alla parete del cilindro della spinta laterale dovuta all'inclinazione della biella; tale funzione è critica anche tenuto conto dell'ambiente di lavoro; le deformazioni meccaniche e termiche di pistone e canna cilindro, tra loro differenziate, e la precarietà della lubrificazione, dovuta al moto alternativo e alla necessità di evitare il passaggio di olio verso la camera di combustione, rendono infatti l'accoppiamento molto critico e responsabile di una notevole perdita di lavoro per attrito;
- tenuta dei gas, delegata agli anelli di tenuta, e resa particolarmente difficile dalle condizioni ambientali alle quali gli anelli si trovano a lavorare e dalle deformazioni della canna cilindri; il problema è esaltato dalla necessità di limitare le dimensioni degli anelli stessi, in particolare l'altezza;
- definizione della camera di combustione, che in alcuni tipi di motore (in particolare, nella totalità dei motori Diesel a iniezione diretta), è ricavata nel cielo del pistone; il disegno della camera di combustione è in questi casi sempre un compromesso tra le esigenze del processo di combustione e quelle termostrutturali e di massa del pistone stesso;
- smaltimento del calore; un criterio di valutazione tradizionale del carico termico (e anche meccanico), cui è sottoposto il pistone, è legato al valore della potenza per unità di superficie, indipendentemente dal fatto che sulla potenza incida maggiormente il carico o la velocità angolare del motore; poiché la trasmissione di calore alle pareti ha luogo principalmente per convezione, particolarmente importante risulta il campo delle velocità del gas che si trova nella camera di combustione in prossimità della parete del pistone: condizioni particolarmente gravose, dal punto di vista termico, si realizzano in effetti nelle zone sottoposte a forte velocità dei gas, come, per esempio, al bordo della camera di combustione nel motore diesel a iniezione diretta.

Il disegno del pistone dipende da fattori termici e da fattori meccanici. Il raffreddamento avviene grazie alla cessione di calore alla canna dei cilindri; il flusso termico è localizzato negli anelli, soprattutto nel primo, e nella superficie del mantello del pistone in contatto con la canna del cilindro; l'elevata variazione di temperatura riscontrabile nel mantello al variare dell'altezza è uno dei fattori da cui dipende il disegno del profilo; è necessario assicurare, in condizioni di regime termico, il contenimento del gioco lungo tutto il mantello per garantire una corretta guida del pistone, un movimento il più possibile privo di urti e un corretto funzionamento degli anelli di tenuta; il mantello viene di conseguenza ad assumere una forma conica. Il corretto funzionamento del pistone impone quindi che il mantello sia lavorato con una ovalità tale che il diametro maggiore sia nel piano ortogonale all'asse dello spinotto, dove un gioco estremamente controllato deve garantire la guida corretta del pistone, riducendone al minimo i movimenti di serpeggiamento e rotazione. Il gioco maggiore nel piano dello spinotto consente le elevate dilatazioni che si verificano nella direzione di tale piano, ma deve comunque garantire una sufficiente guida del mantello in presenza di grandi variazioni di dimensioni e forma, che pistone e canna cilindro, spesso in modo differenziato, subiscono nei transitori termici e al variare di carico e regime motore. La messa a punto del profilo del mantello richiede in definitiva l'effettuazione di prove *ad hoc*, spesso reiterate più volte per definire, in base all'aspetto con cui si presenta il pistone dopo l'esecuzione di ogni prova, gli interventi da eseguire sui parametri della forma e sulle caratteristiche della segmentatura.

Il materiale del pistone deve presentare elevata resistenza statica e a fatica, particolarmente alle alte temperature, basso coefficiente di dilatazione termica, elevata conducibilità termica, elevate caratteristiche reologiche, in particolare in accoppiamento con il materiale della canna dei cilindri, ed elevata resistenza all'usura. Generalmente vengono utilizzate leghe di alluminio contenenti silicio, rame, magnesio (Al-Si-Mg e Al-Cu-Mg-Si). La ghisa viene utilizzata solo per motori Diesel industriali, dove la velocità di rotazione è molto modesta. Si utilizzano la fusione in conchiglia per le applicazioni di grande serie, per la maggiore economia, e lo stampaggio per le applicazioni con prestazioni molto elevate (maggiore resistenza dovuta ad assenza di porosità). Le lavorazioni sono molto complesse (rettifica, diamantatura) per la grande precisione richiesta.

Le sollecitazioni durante il funzionamento consistono in: *a*) carichi dinamici provenienti dal manovellismo che sollecitano a fatica il pistone, in particolare i supporti dello spinotto; *b*) carichi dovuti alla pressione in camera di combustione che sollecitano a fatica tutta la struttura; *c*) carichi dinamici dovuti ai moti secondari consentiti dai giochi di funzionamento (pistone-canna, *piston slap*), che generano urti, vibrazioni, sovratensioni locali, usure anomale; *d*) carico termico a regime e in transitorio che genera sovratensioni, dovute a forti gradienti di temperatura, decadimento delle proprietà meccaniche delle leghe leggere, distorsioni circonferenziali e assiali.

Distribuzione

La distribuzione, ovvero il comando delle valvole, ha il compito di consentire e di regolare il ricambio dei gas nel motore a combustione. Essa comprende le valvole di aspirazione e scarico, le molle che ne garantiscono la chiusura, i bicchierini o punterie, le aste e i bilancieri con adeguate soluzioni per la registrazione del gioco o per il recupero automatico, l'albero a camme (nel basamento o in testa) azionato dall'albero motore, il sistema di trasmissione.

La legge della distribuzione per l'ingresso della miscela o dell'aria comburente e l'uscita dal cilindro dei gas di scarico è caratterizzata da: *a*) alzata massima della valvola (da 8 a 11 mm), generalmente differenziata tra aspirazione e scarico; *b*) angolo di apertura della valvola ($>180°$ di rotazione del motore); *c*) legge di apertura e chiusura (andamento per raggiungere l'alzata massima e successivamente per azionare la chiusura); *d*) fasatura (anticipo) di inizio apertura, per la valvola di aspirazione rispetto al PMS, per quella di scarico rispetto al PMI. La fasatura (ritardo) di chiusura è determinata dall'angolo di apertura della valvola.

La legge del moto della valvola è caratterizzata da elevate accelerazioni in fase di apertura e di chiusura.

Sistemi ausiliari

Circuito di raffreddamento

Il compito fondamentale di questo circuito è il raffreddamento dei materiali in prossimità del processo di combustione con trasferimento del calore sottratto al circuito esterno al motore, garantendo un livello di temperatura dei materiali inferiore al limite strutturale e il più possibile costante al variare di carico e velocità angolare del motore.

Il circuito comprende la pompa del liquido refrigerante, il circuito vero e proprio, interno alla struttura del motore (testa e basamento), ricavato generalmente per fusione, e il termostato per la regolazione della temperatura.

All'interno del motore il circuito può essere caratterizzato da una configurazione in serie o in parallelo. Nel circuito in serie il flusso principale attraversa longitudinalmente prima il basamento motore e successivamente in senso opposto la testa dei cilindri; l'ingresso dell'acqua proveniente dalla pompa è possibile sia a livello del basamento sia a livello della testa dei cilindri; un flusso secondario ha luogo in senso verticale, a fianco di ciascun cilindro, con passaggio di fluido dal basamento alla testa dei cilindri, se la pompa dell'acqua è a

livello del basamento, o viceversa, se questa è a livello della testa dei cilindri; l'ingresso e l'uscita dell'acqua dal motore sono disposti dallo stesso lato del motore. Nel circuito in parallelo il flusso principale attraversa il motore longitudinalmente, sdoppiato fra la testa dei cilindri e il basamento del motore; il flusso principale viene integrato da un flusso secondario verticale che dal basamento del motore sale alla testa dei cilindri; l'ingresso e l'uscita dell'acqua sono da parti opposte del motore.

Circuito di lubrificazione

Le principali funzioni del circuito sono quelle di lubrificare e contribuire al raffreddamento dei componenti del motore, garantire una sufficiente portanza oleodinamica negli accoppiamenti in moto relativo, rimuovere le impurità, smorzare le vibrazioni.

Il circuito è composto da: pompa e filtro dell'olio; circuito di distribuzione ai vari accoppiamenti fra cui ha luogo attrito e ai componenti ad attuazione idraulica; eventuale radiatore di raffreddamento dell'olio e valvola termostatica.

Si ha lubrificazione per sbattimento negli accoppiamenti meno critici e lubrificazione forzata negli altri, dove la pompa dell'olio aspira olio dalla coppa e lo distribuisce in pressione tramite opportuno circuito. Nella lubrificazione forzata a recupero, o a coppa secca, il lubrificante è contenuto in un serbatoio da cui viene aspirato dalla pompa di mandata, mentre una o più pompe provvedono al recupero dalla coppa, che rimane asciutta, per inviarlo al serbatoio; la soluzione viene utilizzata in veicoli che hanno un impiego che rende difficile garantire il pescaggio dalla coppa in ogni condizione di marcia: veicoli fuoristrada per terreni scoscesi o veicoli sportivi ad alte prestazioni e quindi con elevate accelerazioni longitudinali e trasversali.

Impianto di ventilazione interna (blow by)

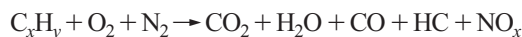
Questo impianto ha la funzione di trasferire all'aspirazione del motore i gas trafilati dalla camera di combustione attraverso gli anelli di tenuta del pistone, separandone il contenuto di lubrificante. È sostanzialmente composto da un circuito interno al motore con separatore di olio all'interno (labirinto) o all'esterno (ciclone) e da eventuali valvole di controllo e regolazione.

Non si fa qui cenno a progetto e funzione del circuito del radiatore, perché considerato parte esterna al motore, in quanto installato sul veicolo.

8.1.3 Combustione, emissioni e sistema di controllo

Generalità

La combustione è il processo con il quale l'energia chimica del combustibile è convertita in energia termica e successivamente in lavoro meccanico all'albero motore. La combustione è una reazione chimica molto complessa tra l'aria e il combustibile, che è costituito da un insieme di idrocarburi con strutture diverse e con percentuali molto variabili. Si può semplificare la reazione di combustione rappresentandola come segue:

$$C_xH_y + O_2 + N_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + CO + HC + NO_x$$

La combustione degli idrocarburi genera una catena di reazioni nella quale ogni sostanza passa attraverso un numero intermedio di stati prima di raggiungere la condizione finale. Se tutti gli idrocarburi del combustibile venissero bruciati, il prodotto finale sarebbe soltanto diossido di carbonio (CO_2) e vapor d'acqua (H_2O). Poiché è impossibile ottenere una combustione completa al 100%, i gas allo scarico contengono anche una varietà di altri prodotti, alcuni dei quali sono considerati inquinanti quali l'ossido, o monossido di carbonio (CO), gli idrocarburi incombusti (HC), gli ossidi di azoto (NO_x) e il particolato (PM, Particulate Matter).

Il monossido di carbonio è il prodotto di una combustione incompleta del carbonio contenuto negli idrocarburi del combustibile. In teoria, in presenza di ossigeno sufficiente alla combustione completa, λ è maggiore di 1 (miscela magra) e il monossido di carbonio dovrebbe essere completamente ossidato a diossido di carbonio e quindi assente nei gas di scarico. In pratica, invece, l'esperienza ha dimostrato che il monossido di carbonio si presenta nei gas di scarico con una concentrazione dell'ordine dell'1% in volume con miscela stechiometrica ($\lambda=1$), inferiore ma ancora rilevabile con miscele molto magre ($\lambda \gg 1$).

La maggior parte degli idrocarburi incombusti rilasciati nell'atmosfera dal veicolo proviene dal processo di combustione, il resto dall'evaporazione del combustibile e di altri componenti. La teoria più condivisa ne attribuisce la produzione a una incompleta propagazione della fiamma, causa lo spegnimento in corrispondenza delle pareti più fredde della camera di combustione (*wall quenching*) e delle zone più remote dal punto di inizio accensione quali gli spazi tra pistone e pareti del cilindro (*crevices*), ecc. Una buona parte di idrocarburi incombusti è anche generata da una combustione resa difficile dalla diluizione della carica fresca con gas residui o da un ciclo termodinamico a bassa temperatura, come avviene con la parzializzazione della carica (per la regolazione della potenza) nei motori a combustione per accensione e con l'elevata diluizione della carica da EGR (Exhaust Gas Recirculation) nei motori Diesel. I gas di scarico dei motori a benzina e Diesel contengono diverse centinaia di composti idrocarburici con atomi di carbonio da 1 a 9, e anche più. Alcuni di questi provengono invariati dal combustibile; nella maggior parte dei casi sono tuttavia prodotti di combustione, ognuno con una sua specifica temperatura di formazione.

Per quanto riguarda gli ossidi di azoto, a temperature molto elevate le molecole di azoto e ossigeno si dissociano nei relativi atomi e si combinano parzialmente formando monossido di azoto (NO). Il grado di dissociazione dipende dai valori di temperatura e pressione ed è accompagnato da un elevato consumo di energia. La concentrazione di NO allo scarico del motore a combustione interna è principalmente funzione della temperatura massima di combustione, del rapporto di miscela e del tempo disponibile per la reazione. Il monossido di azoto viene continuamente ossidato nelle fasi di espansione e scarico, trasformandosi in ossidi di azoto vari (NO_2, N_2O, N_2O_3, N_2O_4, ecc.). Successivamente il monossido di azoto raffreddandosi in atmosfera si trasforma rapidamente in NO_2.

Per quanto riguarda il particolato, le condizioni di combustione eterogenea, tipiche del motore Diesel (presenza contemporanea di miscela di gas, di vapori e di combustibile liquido), comportano una reazione chimica incompleta, che produce particelle solide e idrocarburi incombusti nei gas di scarico. Il fumo nero allo scarico è costituito da un aggregazione di particelle con un nucleo costituito da carbonio su cui sono adsorbiti composti organici solubili (SOF, Soluble Organic Fraction) provenienti dal combustibile e dal lubrificante motore. Le dimensioni di queste particelle spaziano in un ampio intervallo. Il limite superiore è normalmente considerato 10 μm ed è questo il significato che sta dietro al termine PM_{10}; solo poche particelle hanno infatti dimensioni maggiori. Le più piccole hanno dimensioni di pochi nanometri, mentre il 90% delle particelle ha dimensioni comprese tra 100 e 200 nm. La produzione di particolato, oltre che dai parametri di combustione, dipende ovviamente dal rapporto carbonio/idrogeno del combustibile e dal suo intervallo di distillazione.

Data la sostanziale differenza tra la combustione del motore ad accensione comandata (ciclo Otto) e quello ad accensione per compressione (ciclo Diesel), i relativi sistemi di controllo motore (v. oltre) vengono trattati separatamente.

Motore ad accensione comandata

Formazione miscela, accensione, combustione

Il processo di combustione è determinato dalla massa di aria intrappolata nei cilindri all'istante di chiusura delle valvole di aspirazione, dalla massa di combustibile presente allo stesso istante e dal momento in cui la scintilla, prodotta dalla candela, inizia l'accensione della miscela di aria e combustibile.

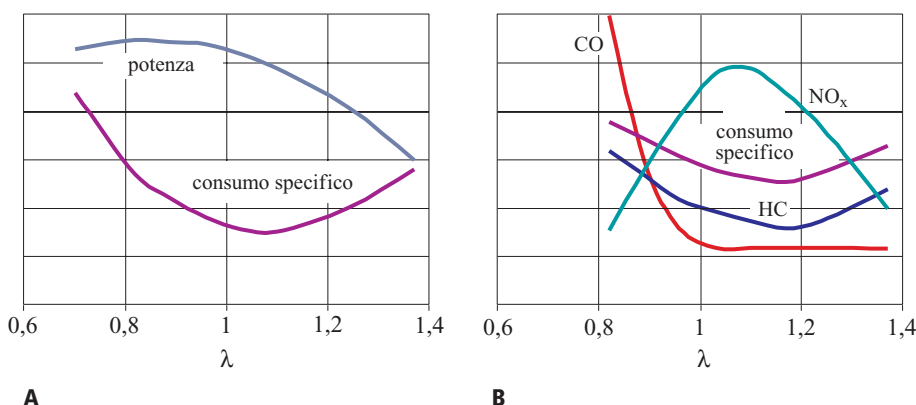
Con la terminologia sistema di controllo motore (*engine control or management system*) si intende l'insieme di quei dispositivi a cui è assegnata la gestione dei parametri che governano il processo di combustione e quindi l'erogazione di potenza, il consumo di combustibile e le emissioni allo scarico. La funzione primaria del sistema di gestione motore è quindi di: rilevare la massa d'aria richiamata dal comando pedale acceleratore-valvola a farfalla come 'richiesta di coppia' da parte dell'utente; calcolare e rendere disponibile la massa di combustibile per un adeguato rapporto di miscela; individuare l'angolo del motore al quale attuare l'accensione della miscela.

La *formazione della miscela aria-combustibile* può aver luogo all'esterno della camera di combustione o all'interno della stessa. Nel primo caso l'introduzione del combustibile viene effettuata nel condotto di aspirazione del motore; dispositivi tipici sono l'ormai superato carburatore e l'iniettore di benzina a monte della valvola di aspirazione (PFI, Port Fuel Injection). Nel secondo invece il combustibile viene iniettato all'interno della camera di combustione (GDI, Gasoline Direct Injection) e quindi la preparazione della miscela è delegata ai moti interni al cilindro, generati dalla geometria del condotto in corrispondenza del seggio valvola di aspirazione e dal movimento del pistone.

Il rapporto di miscela aria/benzina A/F teorico per completare una combustione ideale è pari, in massa, a 14,7, sono cioè necessari 14,7 kg di aria per bruciare 1 kg di combustibile; il rapporto A/F ha un impatto determinante sull'erogazione di potenza, sui consumi specifici, sulle emissioni allo scarico. A titolo di esempio in **fig. 6** sono riportati gli andamenti qualitativi delle prestazioni di un motore (potenza e consumo di combustibile) e degli inquinanti allo scarico (CO, HC e NO_x) al variare del rapporto λ: in piena ammissione (fig. 6 A), la potenza presenta un massimo per miscela tendenzialmente ricca ($\lambda<1$) mentre il consumo specifico presenta un minimo per miscele magre ($\lambda>1$); in fig. 6 B si osserva che le emissioni di NO_x sono massime per una miscela magra, per la quale le emissioni di HC (e di consumo specifico) sono minime.

L'obiettivo dei motori moderni è di operare in condizioni stechiometriche nel campo più ampio possibile; tale condizione è richiesta per ottimizzare i consumi specifici e soprattutto per garantire la massima efficienza (>98%) dei più recenti sistemi catalitici per l'abbattimento delle emissioni allo scarico. In pratica però l'ottimizzazione globale del funzionamento del motore richiede una miscela più ricca del valore teorico all'avviamento a freddo, nella zona di potenza massima e durante i transitori termici e dinamici. L'elevato grado di sofisticazione e di ottimizzazione dei motori moderni impone al sistema di formazione aria-benzina elevata precisione della quantità di combustibile introdotta, elevata atomizzazione dello stesso ed elevata omogeneizzazione della miscela.

Il *sistema di accensione* è responsabile, nell'istante definito, dell'accensione della miscela aria-benzina

fig. 6. Andamenti qualitativi al variare del rapporto lambda. A, prestazioni del motore (potenza e consumo di combustibile); B, inquinanti allo scarico (CO, HC e NO_x).

compressa; l'accensione è costituita da un breve arco tra gli elettrodi della candela e di fatto determina l'inizio del processo di combustione. La qualità della combustione è condizionata dalla fasatura di accensione, cioè dall'angolo di rotazione della manovella rispetto al PMS: una scadente accensione produce gas solo parzialmente combusti che completano la combustione nel catalizzatore con la possibilità di danneggiarlo, causa l'eccesso di calore prodotto localmente. La fasatura di accensione è un parametro fondamentale per la gestione del motore, in quanto condiziona prestazioni, consumi ed emissioni. La fasatura ottimale varia in funzione del progetto del motore, della sua cilindrata, degli obiettivi di progetto e, soprattutto, del punto di funzionamento del motore; la fasatura deve pertanto essere definita in modo da soddisfare la massima erogazione di potenza, i minimi consumi specifici, le minime emissioni di gas incombusti, e da prevenire fenomeni di detonazione. Si ricorda che la detonazione consiste nella combustione incontrollata e violenta di parte della miscela prima di essere raggiunta dal fronte di fiamma innescato dalla candela; la detonazione può essere interpretata come un processo di autocombustione generato dall'onda di pressione che anticipa il fronte di fiamma nelle zone più lontane dalla candela e produce incrementi locali di temperatura, con possibili preaccensioni, e incrementi locali di pressione, che si sovrappongono a quelli della combustione normale. Ad alti giri e carichi elevati la detonazione è difficilmente udibile e può portare rapidamente alla distruzione del motore per eccesso di sollecitazione termica e meccanica dei materiali, in particolare di pistone e guarnizione della testa. Per questo motivo in piena potenza la fasatura dell'accensione deve essere attuata con alta precisione.

Il *sistema di gestione del motore* è costituito dall'insieme dei dispositivi che forniscono il combustibile per la formazione della miscela e innescano l'accensione della stessa, garantendo una corretta operatività nell'ampio campo di funzionamento del motore termico. Si riportano di seguito gli elementi essenziali del sistema elementare originale (carburatore, bobina e spinterogeno) e del sistema attuale, piuttosto complesso, che, integrando tutte le funzioni, utilizza la tecnologia elettronica e continuerà a utilizzarne la naturale evoluzione. Si tralascia la descrizione delle molteplici soluzioni intermedie che, nell'arco di circa 30 anni, sono passate attraverso l'elettronica analogica per pervenire a quella digitale.

Sistema di gestione originale

Il *carburatore elementare* è un dispositivo molto semplice composto da: *a*) una vaschetta, dove il combustibile è mantenuto a livello costante, in ogni condizione di funzionamento, da una valvola comandata da un galleggiante; *b*) un diffusore, che ha il compito di generare, in corrispondenza dello spruzzatore, la depressione necessaria all'aspirazione del combustibile; *c*) uno spruzzatore per l'erogazione del combustibile, costituito da un getto calibrato; *d*) una valvola a farfalla, comandata dal pedale acceleratore e posta a valle del diffusore, con il compito di regolare la quantità di miscela da introdurre nei cilindri e quindi la potenza erogata.

Le portate Q di aria (o di combustibile) che attraversano il carburatore sono funzioni della sezione S del diffusore (o calibrata) e della differenza di pressione Δp secondo la relazione:

$$Q = K \cdot S \cdot v = K \cdot S \sqrt{\frac{2\Delta p}{\varrho}}$$

dove ϱ è la massa volumica dell'aria (o del combustibile) e K è il coefficiente di efflusso; al variare del salto di pressione il coefficiente di efflusso è praticamente costante per l'aria mentre è crescente per il combustibile, causa una legge di efflusso molto complessa dovuta alle modeste dimensioni del getto calibrato, dell'ordine di qualche millesimo di millimetro e quindi del tutto assimilabile a un capillare. La diversa variazione del coefficiente di efflusso tra aria e combustibile comporta l'impossibilità a mantenere un rapporto di miscela costante in un ampio campo di Δp e quindi di portate.

Il carburatore reale ha progressivamente raggiunto una complessità maggiore con l'aggiunta di circuiti e dispositivi separati per la gestione delle basse portate di miscela, per l'avviamento a freddo e per i transitori in

fase di accelerazione; ciononostante la precisione di erogazione e la flessibilità di controllo si sono dimostrate insufficienti a inseguire i continui inseverimenti della normativa sulle emissioni e a consentire l'ottimizzazione dei consumi di combustibile.

Il *sistema di accensione elementare* è costituito dalla candela, dalla bobina e dal distributore di accensione. Nella candela l'elevata tensione genera un arco elettrico tra gli elettrodi che accende la miscela compressa; la candela è composta da un isolatore ceramico che contiene gli elettrodi conduttori (centrale e di massa). La bobina opera sia come accumulatore di energia sia come trasformatore di tensione; l'alimentazione del circuito primario in corrente continua, da batteria o da alternatore, genera infatti un campo magnetico e l'interruzione provocata dal ruttore del distributore dell'alimentazione sull'avvolgimento primario all'istante di accensione induce nell'avvolgimento secondario il livello necessario di alta tensione, che viene trasmesso alla candela attraverso il distributore stesso. Il distributore distribuisce quindi gli impulsi di tensione alle candele dei vari cilindri secondo una successione stabilita; provvede inoltre a gestire l'istante di accensione mediante il regolatore.

Sistema attuale

Il *sistema a controllo elettronico* dell'ultima generazione integra le funzioni di gestione del combustibile e di accensione: è costituito da sensori che rilevano i parametri motore, da attuatori che comandano l'introduzione del combustibile e l'accensione della miscela e dalla centralina di controllo (**fig. 7**).

I *sensori* rilevano una grandezza motoristica (posizione del pedale, carico motore, temperatura, posizione e velocità angolare dell'albero, rapporto aria/combustibile, eventuale detonazione) e la trasformano in un segnale elettrico (tensione, corrente, resistenza, ecc.). La posizione del pedale dell'acceleratore viene interpretata dal sistema come richiesta di coppia da parte del conducente e quindi è convertita in segnale elettrico di ingresso alla centralina di controllo tramite un potenziometro. Il carico del motore (coppia effettivamente attuata) viene rilevato a partire dalla quantità di aria introdotta in ogni singolo cilindro; i due diversi criteri impiegati sono la misurazione diretta della massa di aria che attraversa il collettore di aspirazione tramite un dispositivo (debimetro) basato sul principio dell'anemometro a filo caldo, oppure quella indiretta tramite il calcolo della portata in base ad algoritmi che utilizzano la misura della pressione nel collettore di aspirazione. Per la misura della temperatura del fluido di raffreddamento del motore e dell'aria all'interno del collettore di aspirazione vengono utilizzati resistori del tipo NTC (Negative Temperature Coefficent). Il rilievo della posizione del pistone in ogni singolo cilindro serve ad attuare, con la corretta fasatura, i comandi di iniezione e di accensione: essendo il pistone, tramite la biella, connesso all'albero motore, un sensore di posizione angolare di quest'ultimo fornisce l'informazione richiesta; lo stesso sensore, rilevando la

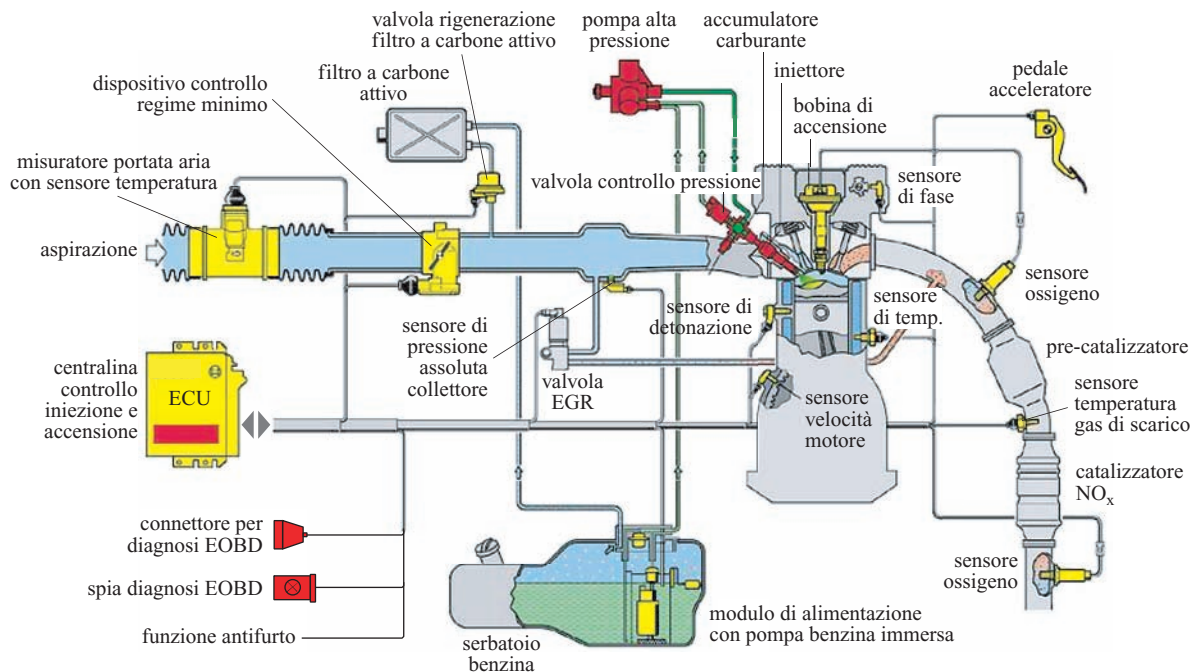
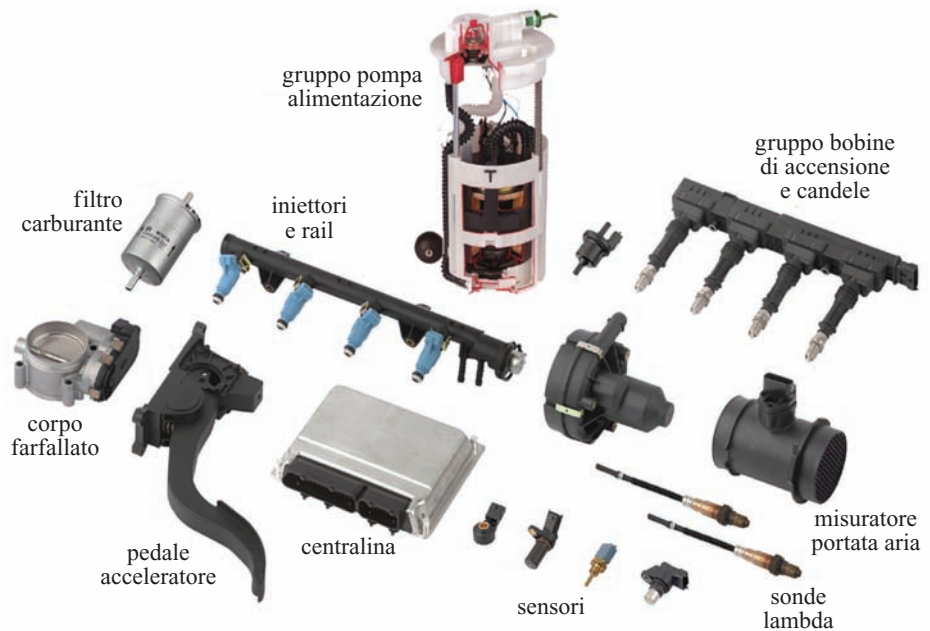



fig. 7. Schema completo del sistema di controllo di un motore ad accensione comandata che integra l'iniezione e l'accensione; in evidenza sensori e attuatori.
EOBD, European On Board Diagnosis; ECU, Electronic Control Unit (per cortesia di Bosch).

variazione nel tempo della posizione angolare dell'albero fornisce la misura della velocità di rotazione dell'albero motore. Per il rilievo viene utilizzato un sensore induttivo che si affaccia su una ruota calettata sull'albero motore, con 60 denti meno 2: la variazione di campo magnetico, dovuta al passaggio della ruota dentata di fronte al sensore, genera una tensione alternata la cui ampiezza è funzione della velocità di rotazione dell'albero motore, mentre i due denti mancanti inducono una discontinuità nel segnale, indicando così la posizione dell'albero per il cilindro n. 1; un sensore a effetto Hall, infine, identifica la posizione dell'albero a camme, che ruota a velocità pari a metà di quella dell'albero motore, indispensabile per riconoscere la corsa di compressione/accensione da quella di scarico, non distinguibile dalla sola posizione dell'albero motore. Per il rilievo del rapporto aria/combustibile, si utilizza un sensore di ossigeno collocato nel collettore di scarico e lambito dai gas di scarico. Il sensore (sonda lambda) è costituito da un corpo di ceramica (ossido di zirconio), sulle cui superfici interna (a contatto con l'atmosfera) ed esterna (a contatto con i gas di scarico) vengono depositati elettrodi di platino permeabili ai gas: la tensione generata è proporzionale al rapporto tra le pressioni parziali di ossigeno all'interno del sensore (ossigeno atmosferico) e all'esterno (ossigeno contenuto nei gas di scarico); la caratteristica essenziale di questo sensore è di presentare una forte discontinuità del segnale in tensione in presenza di valori di ossigeno corrispondenti a una miscela stechiometrica ($\lambda=1$, da cui deriva le denominazione del sensore). L'eventuale detonazione viene rilevata da un sensore di accelerazione fissato alla struttura del motore, che mette in evidenza il forte incremento di pressione locale all'interno del cilindro, e quindi la sollecitazione sulla struttura esterna, generato dalla combustione anomala di una parte della carica; il posizionamento sulla struttura motore deve consentire di discriminare correttamente le sollecitazioni indotte dalla detonazione da quelle di altra origine e di individuare anche il singolo cilindro coinvolto dal fenomeno; per questi motivi, motori pluricilindro o caratterizzati da elevate prestazioni dispongono di due o più sensori.

Gli *attuatori* del sistema comprendono l'iniettore per l'erogazione della quantità di combustibile definita all'istante voluto, la bobina di accensione per far scoccare la scintilla alla candela all'istante voluto e, infine, il dispositivo che agisce sulla valvola a farfalla. L'iniettore provvede a immettere il combustibile in quantità molto precisa per soddisfare il corretto rapporto lambda con la massa di aria racchiusa nei cilindri e per immetterlo all'istante ritenuto ottimale, specialmente per contenere le emissioni di incombusti; l'iniettore a comando elettromagnetico è costituito da un solenoide che avvolge un pistoncino con un ago all'estremità inferiore e in grado di muoversi con elevata precisione sotto l'impulso di corrente; in posizione di riposo l'ago mantiene chiusa la sede di efflusso del combustibile sotto l'azione di una molla di contrasto; l'eccitazione del solenoide solleva il pistone-ago di circa 100 μm scoprendo i fori di efflusso calibrati; la quantità di combustibile introdotta è definita dal tempo di apertura dell'iniettore, che è quindi la variabile gestita dal sistema di controllo, dalla sezione di efflusso e dal salto di pressione sull'iniettore. Il salto di pressione viene mantenuto costante da un regolatore di pressione a membrana installato su un collettore di combustibile per la distribuzione ai cilindri; un'elettropompa provvede a fornire una portata fino a oltre 50 cm^3/s a una pressione dell'ordine di 2,5-3,5 bar; una parte di questa portata viene riciclata all'interno del serbatoio per effetto della regolazione di pressione e per il raffreddamento del combustibile. Il sistema ad alta tensione per l'innesco dell'accensione include sempre la bobina che alimenta la candela; la bobina è concettualmente inalterata rispetto a quella del sistema originale, ma è industrialmente molto evoluta, con interruzione del primario e distribuzione della tensione attuati per via completamente elettronica; una moderna bobina è costituita da un singolo nucleo ferromagnetico, opportunamente configurato a circuito chiuso, e da un contenitore di materiale plastico; il circuito primario è direttamente avvolto sul nucleo e il secondario, opportunamente isolato, si trova all'esterno di questo. L'interruzione del primario viene pilotata da un circuito con transistor di potenza, che sostituisce il ruttore dello spinterogeno tradizionale; la distribuzione elettronica della tensione alle candele dei cilindri viene semplificata nei sistemi moderni dalla miniaturizzazione della bobina, che consente la soluzione di una bobina per cilindro, collocata direttamente sopra alla candela. L'attuatore della valvola a farfalla consiste in un motore elettrico in corrente continua che, tramite riduttore, agisce sul piattello della farfalla stessa. La 'farfalla motorizzata' disaccoppia quindi il movimento della farfalla di regolazione della potenza da quello del pedale dell'acceleratore: il conducente, agendo sul pedale, fa intervenire un potenziometro il cui segnale perviene alla centralina; quest'ultima regola la potenza inviando un comando al motore elettrico di azionamento della farfalla.

In **fig. 8** sono riportati i componenti del sistema di controllo del motore: il gruppo di iniettori con l'accumulatore (*rail*) di collegamento; il gruppo di bobine di accensione e di candele; il gruppo con pompa di alimentazione installato nel serbatoio combustibile; il filtro combustibile; la centralina elettronica; il misuratore di portata d'aria (debimetro); il pedale per il comando dell'acceleratore con potenziometro incorporato; la valvola a farfalla motorizzata per la regolazione della potenza; i sensori di temperatura, fase e velocità angolare dell'albero motore e detonazione; le sonde lambda, il compressore elettrico.

fig. 8. Componenti del sistema di controllo di un motore ad accensione comandata (per cortesia di Bosch).

La *centralina* (ECU, Electronic Control Unit) è il centro di calcolo e di controllo del sistema di gestione del motore; tramite algoritmi e software specifici elabora i segnali in entrata, provenienti dai sensori, e invia in uscita i segnali che comandano gli attuatori; all'interno vengono memorizzati sia programmi vari, sia dati di calibrazione specifici per l'accoppiamento motore-veicolo. La centralina è un contenitore metallico che incorpora una serie di circuiti stampati: un connettore a terminali multipli (fino a 88 e oltre) provvede al collegamento tra centralina e sensori, attuatori e alimentazione elettrica; amplificatori e stadi di potenza sono concentrati in una zona specifica, il cui progetto consente un adeguato smaltimento di calore.

La centralina, utilizzando i segnali dei sensori dei parametri del motore, calcola in tempo reale (qualche millesimo di secondo) la coppia richiesta, la corrispondente carica di aria fresca da introdurre nei cilindri, la conseguente quantità di combustibile, il corretto angolo di accensione. Oltre a queste funzioni base sono necessarie altre funzioni, molte delle quali a circuito chiuso, per far fronte alle ampie condizioni di impiego del motore e per ridurre le emissioni dei gas di scarico; tra le principali si ricordano:

- la gestione dell'avviamento del motore nelle varie condizioni ambientali, di temperatura e pressione; una quantità maggiore di combustibile è infatti necessaria per formare una pellicola (film) di combustibile sulle pareti fredde di condotti e cilindri; nelle stesse condizioni la fasatura di accensione deve essere ottimizzata a causa del modesto riempimento dei cilindri;
- il controllo delle fasi di accelerazione e decelerazione quando le variazioni di pressione nel collettore di aspirazione sono molto rapide e quindi anche lo spessore del film di combustibile sulle pareti è molto variabile; l'introduzione viene incrementata in accelerazione per evitare una miscela troppo magra, mentre viene interrotta in decelerazione per contenere le emissioni allo scarico e aumentare l'effetto del freno motore;
- il controllo del regime di minimo con l'obiettivo di mantenere costante il regime stesso al variare della temperatura del motore e della potenza assorbita dagli ausiliari;
- il controllo a circuito chiuso del valore di λ, che viene mantenuto nell'intorno di 1 (rapporto stechiometrico) per garantire la massima efficienza di conversione del catalizzatore a 3 vie per l'abbattimento delle emissioni allo scarico;
- il controllo del sistema di riduzione delle emissioni per evaporazione del combustibile, tramite il lavaggio della trappola di carbone attivo che provvede all'assorbimento;
- il controllo a circuito chiuso della detonazione in condizioni di piena potenza.

Sui motori più sofisticati vengono inoltre inserite altre funzioni supplementari per:

- il controllo del o dei variatori della fase di distribuzione per l'ottimizzazione di potenza, consumi ed emissioni;
- il controllo di dispositivi a lunghezza variabile nei collettori di aspirazione per l'ottimizzazione della coppia in un più ampio campo di giri;
- il controllo della sovralimentazione effettuata tramite turbocompressore;
- il controllo del ricircolo dei gas di scarico (EGR, v. oltre) per la riduzione delle emissioni di ossidi di azoto;

- il controllo dell'iniezione di aria secondaria allo scarico per la riduzione delle emissioni di idrocarburi incombusti nella fase di riscaldamento motore.

La centralina di controllo del motore può anche comunicare con altri sistemi di controllo elettronico delle funzioni del veicolo per le quali è richiesta una regolazione del motore (gestione della trasmissione, controllo della trazione, ecc.). Inoltre la legislazione europea sulle emissioni (EOBD, European On Board Diagnosis) richiede la diagnosi a bordo del veicolo di ogni eventuale anomalia di componenti e sistemi che possono alterare le emissioni; il microprocessore controlla quindi sistematicamente la funzionalità dei componenti e con strategie particolari anche l'efficienza del catalizzatore, segnalando al conducente i malfunzionamenti tramite l'accensione di una spia specifica.

Motore ad accensione per compressione (ciclo Diesel)

La regolazione della potenza del motore Diesel si effettua variando la quantità di combustibile introdotto nei cilindri, mentre la quantità di aria è sostanzialmente indipendente dal carico del motore. Il sistema di introduzione del combustibile ha pertanto un'influenza determinante sulla formazione della miscela e sul processo di combustione e di conseguenza su consumi, emissioni allo scarico e rumorosità del motore.

Il sistema di controllo del motore, meccanico o elettronico, deve soddisfare diverse esigenze:

- fornire con elevata precisione la quantità di combustibile richiesta da ogni cilindro in ogni ciclo in funzione del carico e della velocità angolare del motore (*dosatura*);
- garantire che l'introduzione inizi con un definito angolo di anticipo rispetto al PMS (*fasatura*); tale parametro condiziona la formazione della miscela e determina l'angolo di rotazione del motore al quale inizia la combustione: le migliori condizioni per emissioni e consumi si verificano per inizio di combustione in prossimità del PMS;
- gestire la *durata* di introduzione del combustibile; tale durata (angolo di rotazione del motore durante il quale l'iniettore rimane aperto) ha una notevole influenza sul processo di combustione; per ottimizzare emissioni e consumi la durata dell'iniezione varia in funzione delle condizioni di funzionamento del motore.

Sistema di iniezione

Il *sistema di controllo semplificato* è costituito dalla pompa di iniezione, dall'iniettore-polverizzatore e dal sistema di regolazione che, originariamente integrato con la pompa a controllo meccanico, si identifica attualmente con una centralina elettronica.

La *pompa di iniezione in linea* è composta da elementi pompanti (uno per ogni cilindro): ogni elemento pompante è formato da un cilindretto e da un pistoncino, comandato da un eccentrico che ne determina la legge del moto; i vari eccentrici sono calettati su un albero azionato dal motore; il pistoncino, oltre al moto alternativo, può ruotare grazie a una coppia ruota-asta dentata. Quando il pistoncino è al PMI i fori di alimentazione scoperti dal pistoncino stesso alimentano il cilindretto con combustibile a bassa pressione, inviato dal circuito della pompa; successivamente, in fase di salita, chiuse le luci di alimentazione, il pistoncino prima comprime il combustibile e poi dà luogo alla mandata verso l'iniettore, aprendo una valvola specifica; la mandata cessa quando un tratto dell'elica di regolazione, che si trova sulla superficie del pistoncino, ha superato e quindi scoperto il foro di alimentazione, per cui il combustibile può refluire verso l'aspirazione attraverso una scanalatura verticale del pistoncino stesso. La regolazione della quantità di combustibile è pertanto comandata dalla posizione angolare del pistoncino rispetto al cilindretto da cui dipendono la corsa utile e, quindi, il volume spostato prima di scoprire la luce di alimentazione e riflusso; l'asta dentata per la rotazione degli elementi pompanti è quindi l'organo di regolazione della mandata di combustibile e, di conseguenza, della potenza del motore. Un regolatore centrifugo originariamente, e un sistema elettronico attualmente, esercitano azioni addizionali ma necessarie quali la limitazione della velocità angolare massima, la variazione dell'introduzione in funzione della velocità angolare e della pressione atmosferica e anche la gestione dell'avviamento; per esercitare queste azioni il regolatore agisce sulla posizione iniziale dell'asta dentata. La fasatura di introduzione del combustibile viene gestita da un correttore di anticipo centrifugo inserito nella catena di trasmissione tra motore e pompa: l'albero a camme della pompa viene ruotato al crescere dei giri da masse centrifughe in senso opposto all'albero di comando.

La pompa di iniezione in linea ha avuto largo impiego sui motori commerciali di elevata cilindrata ed elevato numero di cilindri.

Prima dell'avvento del *common rail* (v. oltre), su motori per autovetture o per veicoli commerciali leggeri, nella fase di sviluppo del motore Diesel, è stata ampiamente utilizzata la *pompa rotativa*; questo tipo di pompa è caratterizzato da un solo elemento pompante per tutti i cilindri, e l'alimentazione a bassa pressione ha luogo grazie a una pompa a palette. L'elemento pompante sposta la quantità di combustibile durante la sua corsa assiale e contemporaneamente ruota per distribuirlo ai vari cilindri; quindi durante un ciclo l'elemento pompante esegue un numero di corse pari al numero dei cilindri che deve alimentare; la realizzazione meccanica è molto complessa e si basa sull'azionamento, da parte dell'albero della pompa, di un disco a camme cui è solidale l'elemento pompante. Le azioni addizionali

sono svolte da un regolatore meccanico, la fasatura da un regolatore idraulico.

L'*iniettore* è composto dal polverizzatore e dal corpo che lo contiene; il corpo ha anche la funzione di ingresso e contenimento del combustibile e, nella parte intermedia, di limitazione dell'alzata e di alloggiamento della molla di contrasto dell'ago del polverizzatore; nella parte inferiore il polverizzatore è formato dal corpo e dall'ago che scorre nella guida del corpo con gioco molto ridotto. La molla precaricata preme sull'ago, garantendo la tenuta tra la sua estremità e la sede conica del corpo. L'ago si solleva quando il precarico della molla viene contrastato dalla forza, dovuta alla pressione del combustibile, sulla superficie della sede dell'ago stesso: l'energia di pressione del combustibile viene trasformata in energia cinetica di un getto finemente nebulizzato. L'ago chiude nuovamente quando la forza dovuta alla pressione è sovrastata da quella della molla. Esistono diverse forme di sistema ago-polverizzatore con sostanziali variazioni sulle caratteristiche del getto (forma, penetrazione, orientamento e numero dei fori di efflusso); si passa da quello originario a *pintle* (pernetto), in cui l'ago, di forma cilindrica o conica, si estende all'interno dell'orifizio e la sezione di efflusso è quindi una corona circolare, a quello a *sac hole* (pozzetto), in cui l'ago termina in una camera molto piccola che contiene i fori di efflusso, ottenuti per lavorazione meccanica o, più recentemente, per elettroerosione.

In veicoli commerciali e in alcune autovetture è adottato l'*iniettore pompa* (*unit injector*), con iniettore e pompa formanti un unico corpo; in tal caso, nella testa motore, in corrispondenza a ogni cilindro deve essere installato un iniettore pompa: gli iniettori vengono comandati dall'albero a camme del motore, direttamente o tramite un bilanciere. La pressione di iniezione, fino a 2.000 bar nei sistemi moderni, viene generata al momento di ogni iniezione in ogni iniettore ed è funzione del numero di giri; il controllo elettronico, con l'aggiunta di una valvola solenoide, permette di aumentare la precisione e la flessibilità del sistema.

Nel sistema di iniezione ad accumulo, *common rail* (**fig. 9**), la generazione della pressione e l'iniezione avvengono separatamente: la pressione di iniezione viene generata indipendentemente dal regime del motore e dalla quantità di combustibile da iniettare; nell'accumulatore ad alta pressione (rail) il combustibile è sempre disponibile per l'iniezione, a una pressione variabile, a seconda delle condizioni di funzionamento, da un minimo a un massimo che può raggiungere 1.800-2.000 bar nei sistemi più evoluti. La quantità di combustibile da iniettare viene elaborata dalla centralina di controllo, tramite adeguate strategie software, in funzione della posi-

fig. 9. Sistema di iniezione common rail in un motore ad accensione per compressione.

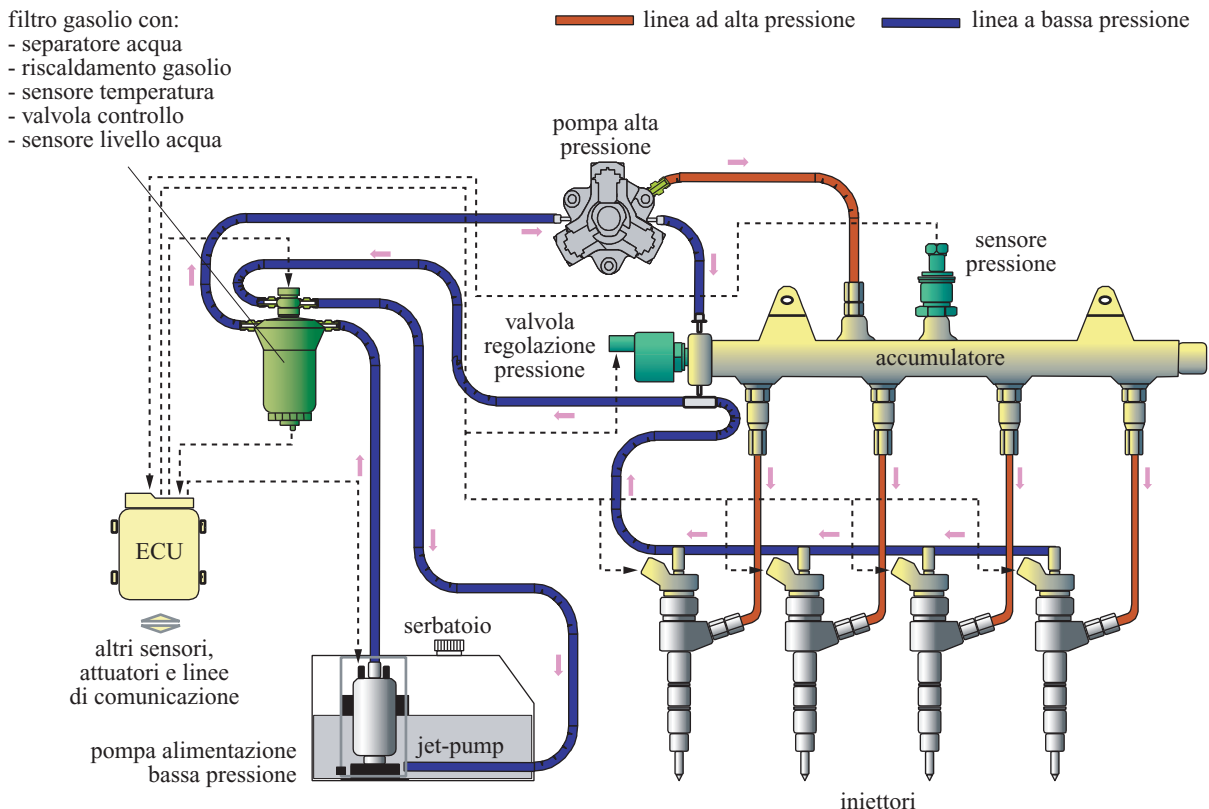
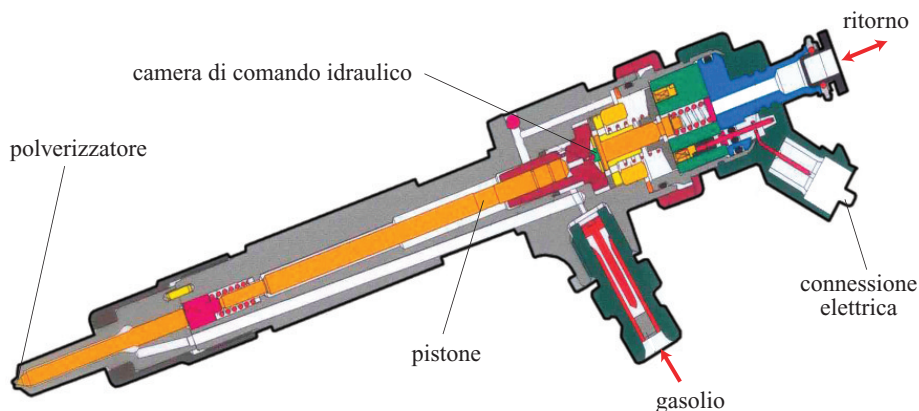



fig. 10. Iniettore del common rail con le tre parti principali: la valvola elettromagnetica, il sistema di comando servoidraulico e il polverizzatore con i fori di iniezione.

zione del pedale dell'acceleratore e del valore dei parametri di funzionamento del motore, rilevati dai sensori; la centralina trasmette l'opportuno comando alle valvole elettromagnetiche degli elettroiniettori, uno per ogni cilindro del motore. L'alta pressione viene generata da una pompa a pistoni, indipendente dal gruppo di iniezione, e azionata dal motore con rapporto di trasmissione fisso. Gli elettroiniettori, collegati all'accumulatore (rail) mediante tubazioni molto resistenti, sono costituiti essenzialmente da un polverizzatore e da una valvola elettromagnetica (**fig. 10**). La centralina di comando alimenta elettricamente le valvole elettromagnetiche e l'iniezione termina con l'interruzione dell'alimentazione stessa; la quantità di combustibile iniettata è proporzionale alla pressione del combustibile nel rail e alla durata di alimentazione della valvola elettromagnetica ed è indipendente dal regime del motore o della pompa; i brevi tempi di commutazione necessari sono realizzati tramite un adeguato circuito HW e SW che attua tensioni e correnti elevate. L'istante di inizio dell'iniezione in un cilindro viene sempre stabilito dalla centralina che riconosce il cilindro, e la relativa posizione del pistone, grazie ai segnali dei sensori delle posizioni dell'albero motore e dell'albero a camme. L'elevata precisione di iniezione e i rapidi tempi di attuazione consentono l'iniezione di quantità di combustibile molto piccole, per cui nei sistemi più evoluti si arriva a frazionare la quantità di combustibile necessaria al singolo cilindro in 3 e anche 5 iniezioni successive per lo stesso ciclo di combustione: pre-iniezione, iniezione principale e post-iniezione (iniezioni multiple - brevetto Fiat Multijet).

La piccola quantità della pre-iniezione (pochi mm^3) ha l'effetto di preparare la camera di combustione graduando quindi l'aumento di pressione e riducendo il ritardo di accensione dell'iniezione principale. Il beneficio si manifesta in una sostanziale riduzione del rumore di combustione e, a seconda dei regimi di funzionamento, anche in una riduzione dei consumi e delle emissioni. Con motore freddo due pre-iniezioni successive sono più efficaci per la riduzione del rumore. L'iniezione principale fornisce l'energia chimica da trasformare in lavoro meccanico sul pistone e quindi in coppia motrice. Il sistema common rail presenta il vantaggio di mantenere costante il valore di pressione a monte dell'iniettore durante tutta la fase di iniezione. La post-iniezione, sempre in quantità molto modeste, viene utilizzata per l'incremento di temperatura necessario ai vari sistemi di filtrazione durante la fase di rigenerazione (combustione del particolato, v. oltre): il combustibile non viene infatti bruciato ma evaporato dal calore residuo dei gas di scarico e quindi bruciato nella parte catalitica del sistema di scarico.

Il sistema common rail prevede anche un regolatore della pressione nell'accumulatore e un misuratore della portata dell'aria in ingresso al motore (debimetro) per una più accurata regolazione della miscela ai carichi parziali e, quindi, per la riduzione delle emissioni. Un circuito combustibile a bassa pressione, composto da serbatoio, pompa, prefiltro, tubazioni e filtro principale, alimenta l'ingresso della pompa che genera l'alta pressione. Il sistema common rail, introdotto sul mercato per la prima volta nel 1997, ha contribuito ad aumentare la presenza del motore Diesel a iniezione diretta sulle autovetture grazie proprio alla capacità di ridurre sostanzialmente rumore ed emissioni allo scarico. Il sistema è stato concepito dal Gruppo Fiat che nel 1994 ha venduto i brevetti alla società Bosch per lo sviluppo finale e l'industrializzazione.

Controllo delle emissioni

Motori ad accensione comandata

Dal primo regolamento applicato in Europa nel 1971 fino a prima dell'aggiornamento del reg. 15/04/1993, i limiti di emissione sono stati ridotti tramite interventi interni al motore: il più efficace, anche per il notevole beneficio sui consumi, è stato quello consistente nell'utilizzazione di miscele magre, da valori di $\lambda=0{,}8$-$0{,}9$ dell'inizio degli anni Settanta a valori di $\lambda=1{,}05$-$1{,}15$ dei primi anni Novanta. La gestione di miscele magre è stata

resa possibile dalle ottimizzazioni della camera di combustione e della relativa fluidodinamica ma soprattutto, come già detto, dalla progressiva evoluzione dei sistemi elettronici di controllo del motore, che hanno garantito la precisione e la flessibilità necessarie. Attraverso questo tipo di interventi si sono raggiunte sul ciclo ECE (Economic Commission for Europe) emissioni dell'ordine di 6,0-8,0 g/km per CO, di 1,0-2,0 g/km per HC, di 1,5-2,5 g/km per NO_x.

Il ciclo ECE di riferimento è un profilo velocità-tempo che rappresenta un percorso medio tipico delle condizioni di traffico urbano europeo; il percorso viene realizzato con vettura su un banco a rulli adeguato a misurare, con attrezzature sofisticate, la quantità di emissioni allo scarico; il consumo di combustibile viene calcolato in base ai valori di emissione rilevati.

La necessità di ridurre ulteriormente emissioni e consumi ha portato allo sviluppo di tecnologie esterne al motore che sono utilizzate in varie combinazioni a seconda della severità dei limiti da rispettare; tali tecnologie sono di seguito riassunte.

L'introduzione di *aria secondaria* all'interno del collettore di scarico, specie durante il transitorio di riscaldamento del motore, quando la miscela è povera di ossigeno, favorisce l'ossidazione di CO e HC contenuti nei gas di scarico, aumentandone la temperatura come conseguenza della reazione esotermica. L'intervento è utile per soddisfare i limiti molto severi di HC su vetture dotate di catalizzatore trivalente, in quanto ne abbrevia il tempo necessario al riscaldamento; la necessità di azionare una pompa per l'aria da introdurre comporta tuttavia una riduzione dei consumi tra 1 e 3%.

Con il *ricircolo dei gas di scarico* (EGR, Exhaust Gas Recirculation), una parte dei gas di scarico è introdotta in camera di combustione per ridurne il picco di temperatura da cui dipendono le emissioni di NO_x. Un accurato impiego di EGR può diminuire anche i consumi di combustibile, riducendo il lavoro di aspirazione della miscela fresca a carico parziale. L'EGR può essere attuato o con una valvola specifica esterna al motore o con adeguato utilizzo della fase di incrocio durante la distribuzione (valvole di aspirazione e scarico aperte contemporaneamente).

Il *convertitore catalitico* (**fig. 11**) è composto da un substrato monolitico, ceramico o metallico, impregnato di materiale catalitico (metalli nobili quali Pt, Rh e Pd), all'interno di un contenitore metallico inserito sulla linea di scarico del motore. L'efficienza di conversione, oltre che dalla formula chimica e dalla massa dei metalli nobili, è funzione della temperatura: fino a 200-250 °C è praticamente nulla; la temperatura ottimale di funzionamento, per conversione superiore al 95% e affidabilità nel tempo, è compresa tra 400 e 800 °C. Il catalizzatore è rapidamente avvelenato dal piombo, per cui il combustibile deve esserne assolutamente esente. L'installazione del convertitore in prossimità del motore ne riduce il tempo necessario al riscaldamento a partire dall'avviamento del motore, e ne anticipa quindi l'efficacia. La massima temperatura sopportabile senza danni è dell'ordine di 1.000 °C, per cui occorre predisporre il progetto e prevenire ogni malfunzionamento del controllo motore che porti ad anomali incrementi della temperatura interna del catalizzatore. Un catalizzatore ossidante in eccesso d'aria converte le emissioni di CO e HC, mentre un catalizzatore riducente in difetto d'aria riduce le emissioni di NO_x.

Il *catalizzatore trivalente* (*3-way catalyst*), con controllo a circuito chiuso pilotato dalla sonda lambda, è la soluzione più efficace di post-trattamento dei gas di scarico per abbattere definitivamente tutti gli inquinanti: CO, HC e NO_x; affinché il catalizzatore possa svolgere contemporaneamente le due funzioni antitetiche di ossidazione di CO e HC e riduzione di NO_x, deve operare in una finestra molto stretta di rapporto aria-combustibile ($l=1\pm0{,}005$), come indicato in **fig. 12**. Utilizzando tali tecnologie, le emissioni allo scarico dei veicoli leggeri sono state ridotte a livelli molto modesti: inferiori a 1 g/km di CO e a 0,1 g/km per HC e NO_x. Le emissioni dei veicoli dell'inizio del 21° secolo sono mediamente valutate pari al 2% di quelle dei veicoli della fine degli anni Sessanta, quando era ancora assente ogni regolamentazione. Un livello così modesto non concede molto

fig. 11. Convertitore catalitico di un motore ad accensione comandata: contenitore in acciaio sezionato per evidenziare il supporto ceramico con superficie a elevata porosità per la deposizione dell'elemento nobile catalizzante (per cortesia di Corning).

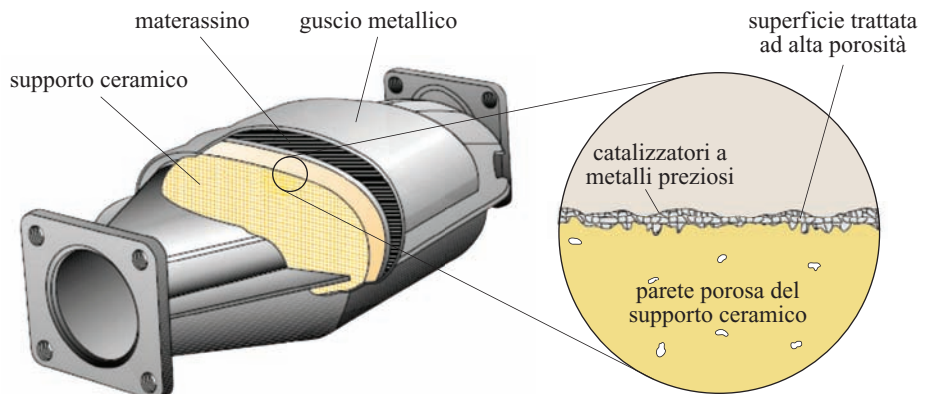
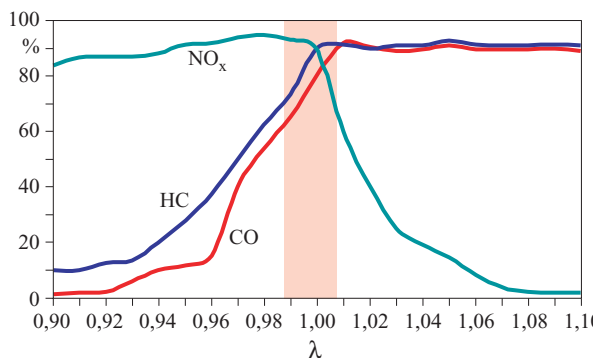



fig. 12. Efficienza di conversione di un catalizzatore a tre vie al variare del rapporto lambda.

spazio a ulteriori riduzioni: con motore e catalizzatore termicamente a regime, le emissioni sono prossime allo zero e di difficile misurazione; lo sforzo tecnologico è quindi concentrato sulla fase di riscaldamento, dopo l'avviamento, per ridurre le emissioni di base dal motore e accelerare la messa in efficienza del catalizzatore.

A tale fine l'*iniezione diretta di benzina*, in lenta ma progressiva introduzione sui motori, fornisce un contributo sia per il migliore controllo del combustibile iniettato, sia per la possibilità di effettuare, durante il riscaldamento, post-iniezioni minime in fase di scarico che, bruciando nel catalizzatore, ne anticipano il raggiungimento della piena efficienza.

Motori ad accensione per compressione

Una maggiore attenzione della regolamentazione in Europa sulle emissioni dei motori Diesel è iniziata più tardi, per la modesta percentuale di vetture circolanti e per favorirne la diffusione. Nel 1992 le emissioni degli autoveicoli Diesel erano comunque inferiori a 0,97 g/km per HC+NO_x, a 2,72 g/km per CO e a 0,14 g/km per il particolato (PM). Il regolamento Euro 4, applicato negli anni 2005-06, ha fissato tali livelli rispettivamente a 0,30, 0,50 e 0,025 g/km, con una limitazione per i soli NO_x a 0,25 g/km. Il rapido aumento del parco Diesel europeo, concentrato a fine anni Novanta con l'industrializzazione del common rail, ha indotto i legislatori a richiedere sforzi per un sostanziale allineamento con i limiti emissioni dei motori ad accensione comandata; infatti l'obiettivo futuro, da raggiungere progressivamente con passi intermedi per consentire un adeguato sviluppo della tecnologia necessaria, è stato definito con valori dell'ordine di 0,05 g/km per HC, 0,08 g/km per NO_x, 0,5 g/km per CO e 0,0025 g/km per il particolato.

Il processo di combustione di un motore Diesel è per sua natura critico nei confronti delle emissioni di NO_x e di particolato e, a causa dell'eccesso d'aria, non si può utilizzare un catalizzatore trivalente; pertanto la chiave per la riduzione delle emissioni è all'interno del motore e risiede nella ottimizzazione della formazione della miscela aria-combustibile e del processo di combustione. Quest'ultimo è determinato da parametri che sono fissi durante il funzionamento e da altri che sono variabili. I parametri fissi sono quelli costruttivi quali il rapporto di compressione, la cilindrata unitaria, la forma della camera di combustione, la posizione dell'iniettore e la geometria dell'iniettore (diametro e numero degli ugelli). I parametri variabili sono quelli che variano per la regolazione della potenza e l'ottimizzazione di emissioni e consumi quali il campo di moto dell'aria, il grado di sovralimentazione, la pressione di iniezione, la fasatura e la durata dell'iniezione, ecc. La maggior parte di questi parametri è gestita dal sistema di controllo del motore in funzione delle condizioni operative.

Anche per il motore Diesel sono utilizzate tecnologie esterne al motore per l'abbattimento degli inquinanti, che sono ormai parte integrante del sistema di controllo delle emissioni; tali tecnologie sono di seguito riassunti.

Il sistema EGR è il mezzo più efficace per abbattere le emissioni di NO_x. L'effetto della diluizione dell'aria fresca con i gas di scarico è, come per i motori ad accensione comandata, quello di ridurre la temperatura massima di combustione, da cui dipende la produzione degli NO_x. A carichi parziali il notevole eccesso di aria nella miscela consente diluizioni molto elevate con percentuali del 50-60%: tuttavia una percentuale di EGR troppo elevata produce incrementi di CO, HC e particolato a causa di una carenza di aria per la combustione del combustibile.

Il *catalizzatore ossidante*, ampiamente utilizzato grazie al naturale eccesso d'aria che favorisce l'ossidazione di CO e HC allo scarico, presenta anche il vantaggio di ossidare i composti idrocarburici associati al particolato.

L'eccesso di aria allo scarico rende complessa la riduzione degli ossidi di azoto, per cui sono in fase di sviluppo, con qualche parziale applicazione, soluzioni molto sofisticate del catalizzatore per NO_x basate su due linee principali: reazione selettiva (SCR, Selective Catalytic Reduction) e trappola per NO_x (*NO_x trap or storage*). Il *catalizzatore SCR* utilizza come agente riducente l'ammoniaca (NH_3) per ridurre gli ossidi di azoto a CO_2 e H_2O. Data la difficoltà di utilizzazione dell'ammoniaca sulle applicazioni mobili, un nuovo processo (Si-NO_x) è stato sviluppato da Siemens per produrre l'ammoniaca sul veicolo partendo dall'urea. La complicazione è insita nelle necessità di disporre di un sistema di dosaggio a bordo del veicolo, di evitare fughe di ammoniaca in atmosfera e di disporre di una rete di distribuzione dell'urea. La *trappola di NO_x* si basa su un principio comune a quello sviluppato per i motori ad accensione comandata a miscela magra. L'ossido di azoto, in condizioni normali di funzionamento con eccesso d'aria, viene inizialmente immagazzinato dal catalizzatore, a base di platino e di ossidi e solfati di bario, e successivamente

trasformato in nitrati. Tramite un processo di rigenerazione, pilotato dal sistema di controllo del motore, si arricchisce ($\lambda<1$) per un tempo discreto la miscela, in modo che i nitrati vengano convertiti in azoto e vapor d'acqua. Questa è la soluzione con il maggior potenziale per i mezzi mobili, anche se ulteriori sviluppi sono necessari per ampliare il campo di temperature per la conversione e migliorare quest'ultima in durata. Il catalizzatore è avvelenato dallo zolfo presente nel combustibile, che deve pertanto essere eliminato.

La *trappola di particolato* basa il suo funzionamento sul trattenimento meccanico delle particelle in un filtro a matrice porosa. Il continuo accumulo di particelle trattenute dal filtro produce un incremento della contropressione allo scarico, con forti penalizzazioni dei consumi e delle prestazioni del motore; è quindi necessario, prima che l'accumulo sia eccessivo, procedere a rigenerare la trappola bruciando le particelle accumulate; si tende a rigenerare quando il particolato è pari a circa 1 g. La combustione omogenea di queste particelle richiederebbe una temperatura troppo elevata, superiore a 600 °C; questa temperatura viene quindi ridotta a 350 °C tramite additivi nel combustibile, quali ferrocene o ossidi di cerio (*fuel additive filter*), o a 450 °C circa con un elemento catalitico costituito da metalli nobili inseriti nella matrice del filtro (*catalyzed soot filter*). La rigenerazione viene gestita dal sistema di controllo del motore con adeguate e sofisticate strategie per programmarne l'avvio e per attuarla con brevi post-iniezioni dopo il PMS, al fine di sfruttarne la reazione esotermica in fase di scarico dei gas combusti. L'efficacia della trappola di particolato è molto elevata, superiore al 90%, anche nei confronti del particolato sottile; rimane il problema del suo costo elevato, data la complessità della soluzione.

8.1.4 Evoluzione

Motore ad accessione comandata

Dopo più di un secolo di evoluzione, il motore ad accensione comandata ha raggiunto un alto livello tecnologico: la densità di potenza è ormai elevatissima poiché è utilizzato al massimo il potenziale del combustibile; le emissioni allo scarico, che agli inizi degli anni Settanta ne avevano messo in dubbio la durata, sono ormai quasi nulle grazie al catalizzatore trivalente e all'estrema precisione del controllo del rapporto di miscela.

Il punto debole rimane tuttavia il basso rendimento; sono quindi elevati i consumi di combustibile nelle condizioni di impiego parzializzato, lontane cioè dalla massima potenza erogabile, specie se confrontati con quelli del motore Diesel; tale differenza, dell'ordine del 15% in massa di combustibile, è principalmente dovuta alla parzializzazione della carica, come elemento di regolazione del carico del motore; la parzializzazione provocata dalla valvola a farfalla all'ingresso della linea di aspirazione costringe infatti il motore a compiere un lavoro negativo per immettere aria fresca all'interno dei cilindri; riduzione dei consumi significa inoltre riduzione delle emissioni di biossido di carbonio, che contribuisce all'effetto serra e che quindi ha un impatto energetico e ambientale.

Esistono tuttavia ancora per questo tipo di motore possibili sviluppi tecnologici dei quali si elencano di seguito le linee principali:

- *utilizzazione delle valvole di aspirazione per la regolazione del carico*, con eliminazione della farfalla (**fig. 13 A**); per il comando delle valvole si possono adottare soluzioni meccaniche, idrauliche, elettromeccaniche o una opportuna combinazione di

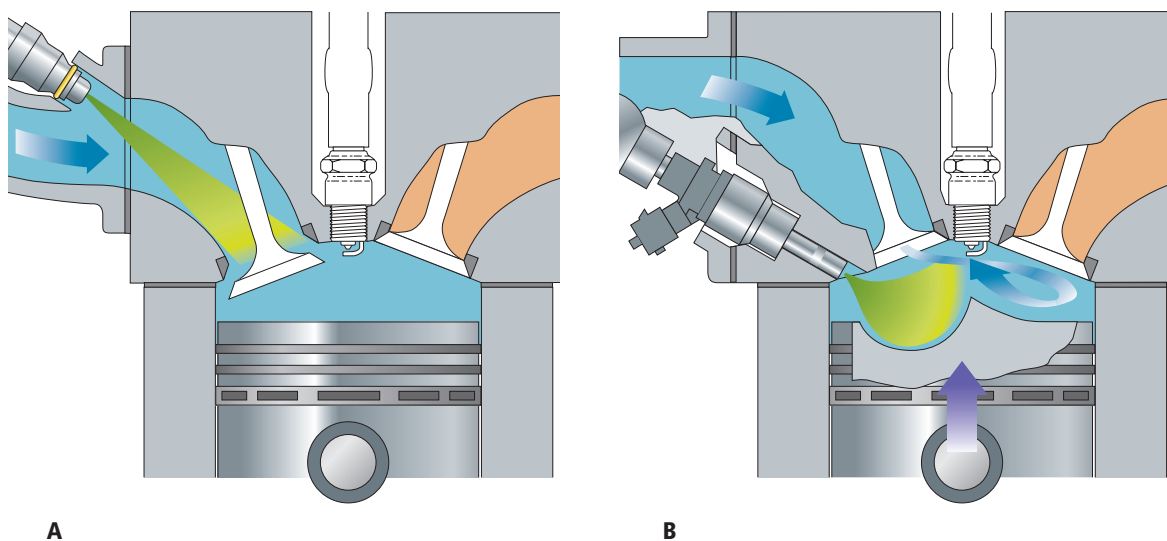



fig. 13. Prospettive dell'iniezione di benzina nei motori a benzina: A, iniezione nel condotto di aspirazione con eliminazione della valvola a farfalla; B, iniezione diretta all'interno della camera di combustione (per cortesia di Bosch).

queste; le varie soluzioni possono essere a diverso livello di complessità a seconda dei gradi di libertà richiesti, fino alla eliminazione degli alberi a camme come nel caso di attuazioni completamente idrauliche o elettromeccaniche;

- *diluizione della miscela* tramite aria o EGR, o un insieme delle due; nel primo caso si realizza una miscela magra mentre nel secondo il rapporto di miscela rimane stechiometrico; in entrambi i casi l'elevata diluizione riduce il grado di parzializzazione a parità di coppia all'albero motore e quindi il lavoro negativo per immettere la carica fresca; per garantire una sufficiente stabilità di combustione è necessario campo fluidodinamico adeguato all'interno del cilindro, in modo da concentrare attorno alla candela una quota parte della carica con maggior contenuto di combustibile (carica stratificata); la soluzione con miscela magra richiede l'utilizzazione di tecnologie catalitiche più complesse (trappola per NO_x), data l'impossibilità di utilizzare il catalizzatore trivalente per l'eccesso di contenuto di ossigeno nello scarico;
- tecnica del *downsizing*, con riduzione della cilindrata per accoppiamento del motore con un turbocompressore: ai bassi carichi (percorsi urbani), il minor consumo è dovuto al minor grado di parzializzazione della cilindrata, mentre l'aumento di densità della miscela dovuto al turbocompressore fornisce potenze superiori quando necessarie;
- *iniezione diretta di benzina* all'interno del cilindro (**fig. 13 B**), con sistemi a pressione nell'intorno dei 100 bar: sui motori di elevata cilindrata si può operare con miscela stratificata adeguando il moto della carica in ingresso e la geometria del pistone; dato anche il beneficio sul controllo delle emissioni (si riducono le superfici esposte al combustibile) e sulla detonazione (la vaporizzazione nel cilindro riduce la temperatura della carica), avrà un'ampia diffusione fino a sostituire progressivamente l'attuale iniezione indiretta nel condotto di aspirazione;
- *sistemi automatici di start-stop*, che consentono l'annullamento del consumo arrestando il motore nelle fasi di sosta dei percorsi urbani al regime minimo e riavviandolo con l'azionamento del pedale dell'acceleratore;
- *cambi automatici evoluti*, che possono realizzare strategie di utilizzazione delle marce orientate alla minimizzazione dei consumi.

La competitività sempre più accentuata tra i costruttori porterà a indirizzi differenziati tramite l'impiego di diverse combinazioni delle tecnologie indicate anche in funzione della tipologia del prodotto; tuttavia l'introduzione massiccia sul mercato di una nuova tecnologia potrà avvenire solo quando il valore per il cliente compenserà l'aumento di costo.

Un elemento comune di ulteriore sviluppo, già avviato, è inoltre la sostanziale riduzione degli attriti interni del motore; le linee principali di sviluppo in tale direzione consistono in nuovi materiali e trattamenti delle superfici di accoppiamento, contenute dimensioni delle stesse e lubrificanti a tribologia evoluta.

Motore ad accensione per compressione

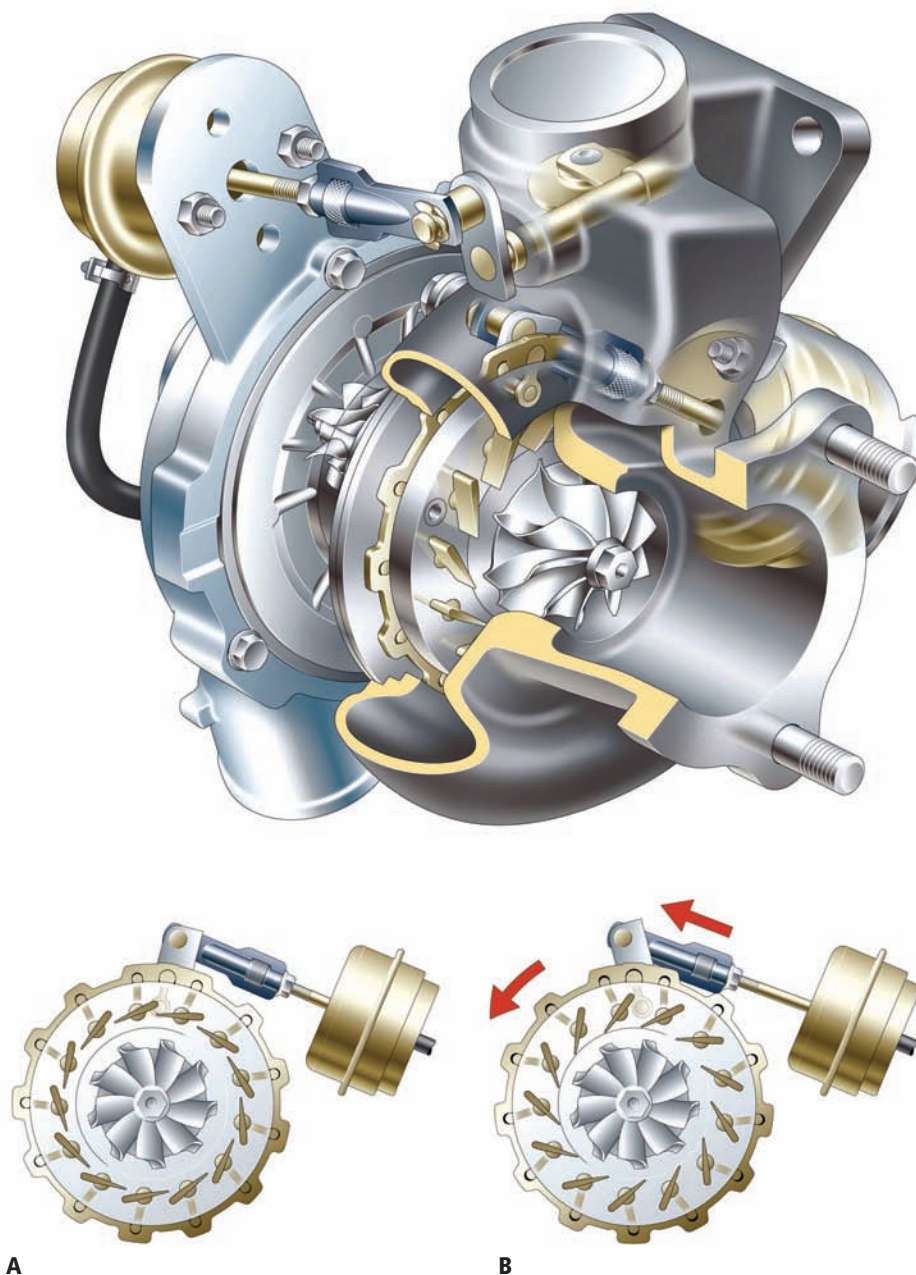
È stato abbandonato da tempo per l'elevato consumo di combustibile e le modeste prestazioni il motore Diesel a iniezione indiretta in una precamera; è stato invece realizzato, grazie ai sistemi di iniezione a controllo elettronico, un progresso notevole nel controllo della combustione dei motori Diesel a iniezione diretta (v. par. 8.1.3); tale controllo ha permesso non solo di ridurre gli inquinanti allo scarico, ma anche di aumentare la densità di potenza con un sostanziale aumento delle prestazioni e, in particolare, dei tempi di accelerazione del veicolo. Si deve soprattutto a quest'ultimo fattore, oltre che al ridotto consumo, la crescente penetrazione nel mercato di vetture con motore Diesel a iniezione diretta che, in alcuni paesi europei, ha superato quella delle vetture con motore ad accensione comandata.

Al contrario di quanto avviene per il motore ad accensione comandata, il cui problema principale consiste nel ridurre il consumo di combustibile senza compromettere il livello estremamente contenuto delle emissioni, nel caso del motore Diesel il primo obiettivo è quello di ridurre le emissioni mantenendo un rendimento molto elevato. Le emissioni più critiche del motore Diesel sono rappresentate dal particolato e dagli ossidi di azoto; gli interventi sul motore vanno pertanto esaminati alla luce della relazione che lega tra loro tali inquinanti; al diminuire infatti dell'uno quasi sempre aumenta l'altro e solo il passaggio da un certo livello tecnologico a un altro più evoluto consente la riduzione contemporanea di NO_x e particolato. Le tecnologie più efficaci nel ridurre le emissioni, senza penalizzare il consumo di combustibile, sono rappresentate da:

- interrefrigerazione, in grado di realizzare una differenza di temperatura tra l'aria che alimenta il motore e l'aria esterna di soli 20 °C contro i 40 °C del passato;
- sovralimentazione, realizzata con una turbina a geometria variabile (**fig. 14**), integrata mediante un unico controllo elettronico nel sistema di iniezione del combustibile, in grado di garantire un'elevata efficienza facendo variare l'angolo della palettatura del distributore in funzione della portata dei gas di scarico;
- sistema di iniezione common rail (v. par. 8.1.3) che, al contrario di quanto avveniva con la pompa multipla oppure con l'iniettore pompa, è in grado di disaccoppiare la generazione della pressione di iniezione dalla velocità di rotazione del motore; la pressione di iniezione arriva fino a 2.000 bar ed è possibile regolare la durata e il profilo dell'iniezione con

fig. 14. Turbina a geometria variabile per sovralimentazione di un motore Diesel. A, a carichi e velocità angolare del motore modesti le palette sono posizionate in modo da ridurre la sezione di passaggio; B, a carichi e velocità angolare del motore elevati le palette vengono progressivamente orientate nella direzione dell'aumento della sezione di passaggio (per cortesia di Volvo).

A

B

iniezioni multiple, comprese le post-iniezioni necessarie per sostenere il post-trattamento dei gas di scarico mediante catalizzatori;

- variazione dell'apertura delle valvole, già citata per il motore ad accensione comandata e applicata soprattutto nel motore Diesel per autovettura, che consente, insieme al controllo della quantità di combustibile, di gestire istante per istante e cilindro per cilindro il rapporto aria-combustibile *A/F*;
- testa cilindri a quattro valvole, che permette un notevole aumento del rendimento volumetrico (dal 10 al 20% a seconda della velocità di rotazione del motore), la riduzione del lavoro di pompaggio (fino al 50% alle alte velocità di rotazione) e l'adozione di un sistema di combustione 'centrale' per posizione dell'iniettore e della camera di combustione: il getto di combustibile, che risulta ancor più finemente suddiviso attraverso il maggior numero di fori del polverizzatore (fino a 8 nei motori per autovettura e 12 nei motori per autocarro) e il minor diametro (fino a 0,12 mm e fino a 0,06 mm con foratura laser) del polverizzatore, penetra uniformemente nella massa d'aria contenuta nel cilindro, migliorando l'utilizzazione dell'aria a tutte le velocità;
- disegno appropriato delle coppie a strisciamento per limitare il consumo di olio lubrificante, fonte anch'esso

di particolato; il consumo di olio tende a essere pari allo 0,06% del consumo di combustibile;

- uso di quantità elevate di EGR, preventivamente raffreddato, che sono tollerate dal motore a iniezione diretta;
- il motore turbocomposito (*turbocompound*), applicato ai motori Diesel per autocarro, consente un'ulteriore riduzione delle emissioni e del consumo di combustibile in quanto, a pari valore di emissioni e di consumo della soluzione senza turbina di potenza, l'aumento della potenza utile del motore si traduce in una riduzione dei corrispondenti valori specifici di emissioni e di consumo di combustibile.

I sistemi di post-trattamento (v. par. 8.1.3), consentono, mediante la trappola del particolato (DPF, Diesel Particulate Filter), di azzerare il particolato allo scarico sia nel motore Diesel per autovettura sia in quello per autocarro; l'evoluzione di questo sistema è verso DPF *close coupled*, situati cioè nel vano motore in modo da contenere tempo e consumo di combustibile necessari per la rigenerazione.

Rimane problematico, soprattutto al fine di garantirne una durata confrontabile con la vita del motore, il raggiungimento di bassi livelli di ossidi di azoto mediante l'impiego dei catalizzatori per NO_x. Nel caso dei motori Diesel per autocarro la tecnologia è quella della riduzione catalitica selettiva basata sull'ammoniaca ottenuta per decomposizione dell'urea; nel caso dei motori Diesel per autovettura la tecnologia è invece quella del catalizzatore ad adsorbimento degli ossidi di azoto in condizioni povere ($\lambda>1$) e rilascio/riduzione in condizioni stechiometriche o ricche ($\lambda<1$). È possibile anche l'integrazione dei due sistemi di abbattimento degli ossidi di azoto e del particolato in un unico sistema.

Bibliografia generale

Automative handbook (2000), Stuttgart, Bosh.

Bernard L. *et al.* (2003) *Fuel economy improvement potential of UNIAIR throttles technology*, «Associazione Tecnica dell'Automobile», 56, 40-77.

Cornetti G. (1989) *Macchine idrauliche*, Torino, Il Capitello.

Cornetti G. (1989) *Macchine termiche*, Torino, Il Capitello.

Fraidl G. *et al.* (2003) *The potential of next generation gasoline direct injection technology*, «Associazione Tecnica dell'Automobile», 56, 5-17.

Garro A. (1992) *Progettazione strutturale del motore*, Torino, Levrotto & Bella.

Hammer J. *et al.* (2004) *The evolution of common rail technology*, in: *The NOX and the PM emissions challenge. Proceedings of the international symposium on diesel engine*, Monopoli (Bari, Italy), October, Associazione Tecnica dell'Automobile, ATA Papers.

Imarisio R. *et al.* (2004) *Diesel strategies towards fuel neutral European Emission Standards*, in: *The NOX and the PM emissions challenge. Proceedings of the international symposium on diesel engine*, Monopoli (Bari, Italy), October, Associazione Tecnica dell'Automobile, ATA Papers.

Lake T. *et al.* (2004) *Turbocharging concept for downsized DI gasoline engines*, Society of Automative Engineers, SAE Technical Papers 2004-01-0036.

Sanguedolce A. *et al.* (2004) *FGP development of exhaust system with cathalised particulate filter for diesel passenger car application*, in: *The NOX and the PM emissions challenge. Proceedings of the international symposium on diesel engine*, Monopoli (Bari, Italy), October, Associazione Tecnica dell'Automobile, ATA Papers.

Alessandro Piccone
Giorgio Cornetti

Centro Ricerche FIAT
Orbassano, Torino, Italia

8.2

Sistemi a trazione ibrida

8.2.1 Introduzione

Nel 20° secolo, la grande disponibilità di petrolio, la relativa semplicità dei processi di raffinazione e di produzione dei carburanti e la facilità della loro distribuzione globale hanno favorito la diffusione di autoveicoli equipaggiati con motori a combustione interna. La concorrenza della trazione elettrica, presente già nei primi anni del secolo, è stata facilmente vinta dai motori a combustione interna, che sono stati protagonisti della motorizzazione di massa dell'intero pianeta.

All'inizio del 21° secolo assumono però importanza sempre maggiore le problematiche legate alla protezione ambientale e alle limitate risorse della Terra. Lo smog, il buco dell'ozono, l'effetto serra preoccupano l'opinione pubblica che avverte gli effetti di uno sviluppo energetico basato sullo sfruttamento di risorse non rinnovabili e sul deperimento della qualità dell'aria, del suolo e dell'acqua. Inoltre, le tensioni internazionali legate allo sfruttamento delle risorse petrolifere ancora disponibili hanno contribuito alla forte crescita del prezzo del petrolio.

I motori a combustione interna sono caratterizzati da scarsa efficienza, utilizzano combustibili fossili (le cui riserve sono destinate a esaurirsi), provocano inquinamento atmosferico, danno luogo a perdite nel suolo e nell'acqua in seguito allo stoccaggio. Si è così rivolta l'attenzione verso gli autoveicoli elettrici, capaci di assicurare la mobilità senza produrre direttamente emissioni nocive. Tuttavia i veicoli elettrici, che sembrano garantire il superamento dei problemi elencati, pur essendo ormai familiari all'opinione pubblica, sono ancora penalizzati da diverse limitazioni, in particolare il prezzo troppo alto, le prestazioni modeste, l'autonomia limitata.

Nel 2005 un'automobile con motore a combustione interna consuma la metà di combustibile e inquina cento volte meno di una vettura degli anni Settanta ed è in grado di garantire prestazioni migliori. Tuttavia, l'efficienza media di un motore a benzina non supera il 15%: il rimanente 85% è dissipato tra perdite termiche e aerodinamiche, attriti lungo la catena cinematica e di rotolamento degli pneumatici. Aggiungendo un motore elettrico a un sistema di trazione equipaggiato con un motore a combustione interna si ha un notevole miglioramento dell'efficienza complessiva. Si ottiene in questo modo un sistema a trazione ibrida, che consente di sfruttare il motore a combustione interna nelle condizioni di funzionamento a rendimento più elevato, minimizzandone l'utilizzazione nelle condizioni di basso carico.

In sintesi:

- il motore elettrico può sostituire del tutto o in parte il motore a combustione interna nelle condizioni di *stop and go* (guida in condizioni di traffico congestionato) e di carico ridotto;
- il motore elettrico può coadiuvare il motore a combustione interna in accelerazione, il che consente di utilizzare motori termici di dimensioni minori, intrinsecamente più efficienti date le minori perdite termiche e per attrito, senza alcuna riduzione delle prestazioni complessive;
- il motore elettrico può essere utilizzato per recuperare una parte dell'energia cinetica del veicolo in decelerazione (frenata rigenerativa), energia che altrimenti andrebbe dissipata per attrito e che viene viceversa convertita in energia elettrica;
- la potenza elettrica addizionale generata dal motore-generatore elettrico può essere utilizzata per sostituire, con componenti elettrici di elevata efficienza, ausiliari idraulici di bordo come la pompa del servosterzo o la pompa dell'acqua.

I vantaggi della tecnologia ibrida, già noti all'inizio del 20° secolo, sono diventati fruibili solo recentemente, con lo sviluppo di sistemi di controllo elettronici e di accumulatori di energia elettrica sofisticati e dal costo di produzione accettabile. Ciò può consentire la commercializzazione di veicoli su larga scala: i veicoli

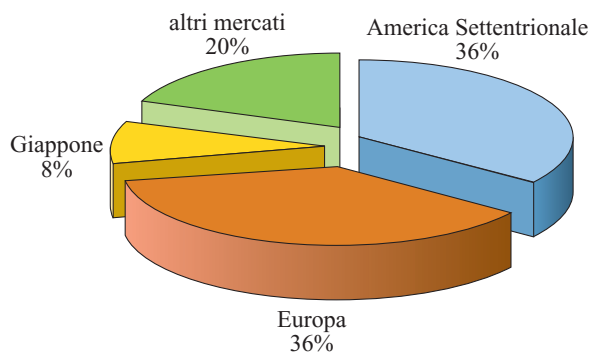



fig. 1. Parco circolante nelle diverse aree geografiche alla fine del 2003 (circa 695 milioni di veicoli).

ibridi-elettrici sono oggi disponibili sul mercato e sono in grado di ridurre in maniera consistente il consumo di carburante e l'impatto ambientale complessivo, senza un eccessivo aggravio dei costi.

8.2.2 Problematiche ambientali attuali e prospettive di soluzione

Parco automobilistico

L'automobile è parte integrante della società moderna e ha svolto un ruolo notevole nello sviluppo economico e industriale, ma anche nella vita quotidiana. L'Europa costituisce, al termine del 2003, l'area geopolitica con il maggior numero di veicoli circolanti, circa 254 milioni, seguita a breve distanza dall'America Settentrionale, circa 250 milioni, e quindi dal Giappone, con circa 55 milioni (**fig. 1**).

Nel decennio 1993-2002 il numero di veicoli immatricolati annualmente nel mercato globale è cresciuto in modo quasi lineare, passando all'incirca da 33 a 38 milioni (+15%); da sottolineare l'incremento percentuale del parco circolante dei principali paesi in via di sviluppo (India +7,6%, Cina +7,5%, Brasile +4,6%) tra il 2002 e il 2003.

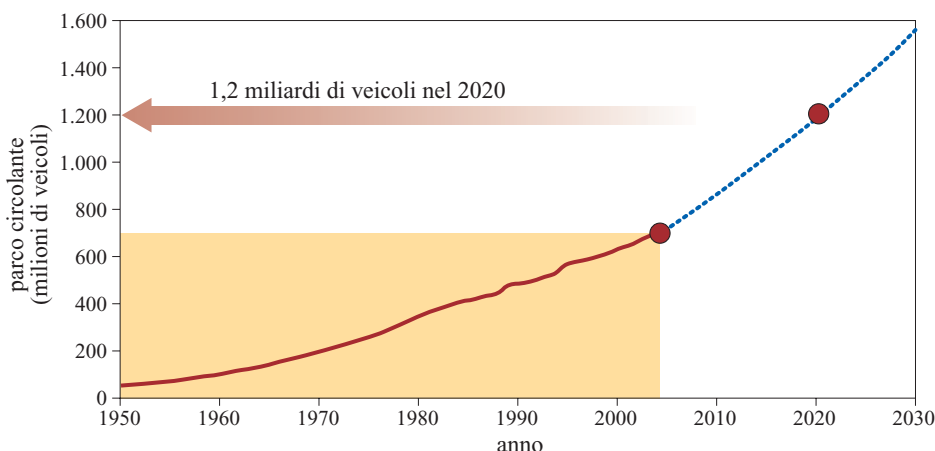
È prevedibile che la tendenza alla crescita sia confermata nei prossimi anni, con un incremento decisamente più marcato proprio per paesi come la Cina, in fortissima crescita economica e con una popolazione di oltre un miliardo di abitanti; come conseguenza, si stima che nel 2020 il parco circolante mondiale sarà di ben 1,2 miliardi di veicoli (**fig. 2**).

Conseguenze ambientali

L'aumento del parco circolante a livello globale, e più in generale il modello di sviluppo basato su cicli aperti (fluido in evoluzione restituito all'ambiente) e su produzione di energia in massima parte da combustibili fossili, pongono problemi rilevanti per quanto riguarda la qualità dell'aria, i cambiamenti climatici, una domanda di energia sempre crescente.

Da anni inoltre è in corso un processo di espansione dei paesi in via di sviluppo che, unitamente agli standard di vita sempre più elevati richiesti dagli abitanti dei paesi più ricchi, rischia di provocare un incremento incontrollato dell'inquinamento atmosferico e della produzione di gas serra (CO_2 in primis). Si aggiunga che le automobili rilasciano nell'atmosfera sostanze nocive all'ambiente e pericolose per la salute.

Le principali emissioni di inquinanti sono: *a*) il monossido di carbonio (CO), gas inodore e incolore, che si sostituisce all'ossigeno nell'emoglobina del sangue, con conseguenze letali se assunto in dosi elevate; *b*) gli ossidi di zolfo (SO_x), che provocano le cosiddette piogge acide; *c*) gli ossidi di azoto (NO_x) che, oltre a provocare piogge acide e danni all'apparato respiratorio, generano ozono, contribuendo allo smog fotochimico e al riscaldamento globale; *d*) gli idrocarburi incombusti (HC) che, oltre a essere agenti cancerogeni, contribuiscono alla formazione dello smog; *e*) il particolato (PM), che provoca gravi malattie polmonari e cardiovascolari.

fig. 2. Previsioni di crescita del parco circolante mondiale.

L'aumento del parco circolante si deve pertanto confrontare con l'esigenza non più eludibile di migliorare la qualità dell'aria, soprattutto nelle aree a più elevata concentrazione di attività umane (civili e industriali). In particolare preoccupa la prospettiva di un aumento esponenziale di automobili nei paesi di recente o prossima industrializzazione, come la Cina, dove le normative sulle emissioni di inquinanti sono assai meno restrittive rispetto all'America Settentrionale, all'Europa e al Giappone.

Oltre a rilasciare inquinanti, le automobili concorrono ad aumentare la concentrazione nell'atmosfera del biossido di carbonio (CO_2), che contribuisce per il 70% all'effetto serra (i contributi di CH_4 e N_2O sono pari al 25% e al 5% rispettivamente). Il CO_2 è essenzialmente prodotto dall'ossidazione di combustibili fossili come il carbone, i derivati del petrolio e il gas naturale. Un notevole contributo all'aumento della concentrazione di CO_2 nell'atmosfera è dato anche dalla deforestazione. Secondo dati aggiornati al 2000, il principale settore di generazione di CO_2 da attività umane è il settore della produzione di energia (43%), seguito dai trasporti (24%) e dall'industria (19%); all'interno del settore dei trasporti, l'autotrazione svolge un ruolo molto importante come indicato in **fig. 3**.

Un rapporto dell'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA, European Environment Agency), relativo al novembre 2004, fa il punto sull'emissione di CO_2 da parte dei paesi dell'Unione Europea. L'attuale scostamento del 2,1% rispetto all'obiettivo fissato dai 15 firmatari del Protocollo di Kyoto (progressiva riduzione delle emissioni di gas serra dell'8% rispetto al 1990 entro il 2010) è attribuito soprattutto all'aumento del trasporto su gomma, sia di passeggeri sia di merci, quantificato nel 20% nell'ultimo decennio del 20° secolo. Nel 2000 a causa di attività umane sono stati rilasciati nell'atmosfera 6 miliardi di tonnellate di CO_2.

Oggi nell'atmosfera vi è una concentrazione di CO_2 superiore del 31% rispetto a 250 anni fa, prima della rivoluzione industriale; agli attuali ritmi di sviluppo si prevede che entro la fine del 21° secolo questa concentrazione raddoppierà, raggiungendo 700 ppm.

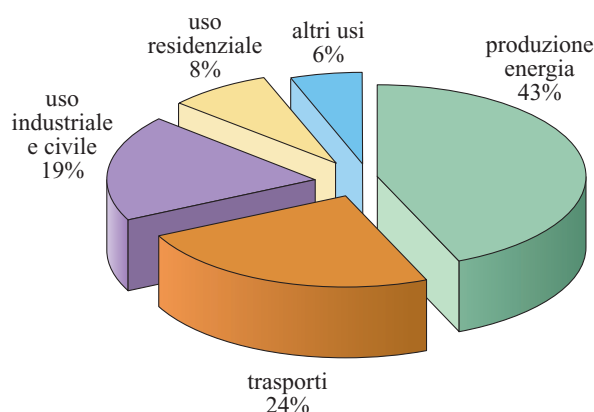



fig. 3. Emissioni globali di CO_2 per settori di utilizzazione di combustibili fossili (2000).

Di pari passo con l'incremento della concentrazione di gas serra nell'atmosfera, si registra un considerevole innalzamento della temperatura media della superficie terrestre. Il rapporto del 2001 dell'Intergovernmental Panel Climate Change (IPCC), gruppo di lavoro creato nel 1988 dalla World Meteorogical Organisation (WMO) e dal United Nations Environment Program (UNEP), per lo studio dei cambiamenti climatici e dei loro effetti, conferma il rapporto causa-effetto tra l'aumento delle emissioni di CO_2, CH_4 e N_2O e il riscaldamento globale.

In sintesi: *a*) negli ultimi 140 anni la temperatura media della superficie terrestre è cresciuta di circa 0,6 °C; *b*) dall'introduzione delle rilevazioni da satellite (1979), la suddetta temperatura è cresciuta in media di 0,15 °C ogni decennio; *c*) il decennio 1990-2000 è stato il più caldo di sempre e in particolare il 1998 ha fatto registrare le temperature medie più elevate; *d*) in media, tra il 1950 e il 1993, le temperature minime notturne sono aumentate di 0,2 °C ogni decennio.

Di seguito sono elencate le principali conseguenze del riscaldamento globale indicate dal rapporto dell'IPCC: *a*) estensione delle stagioni prive di brina e ghiaccio nelle regioni di latitudine medio-alta e diminuzione di circa il 10% della copertura nevosa a partire dalla fine degli anni Sessanta; *b*) evidente riduzione dell'estensione dei ghiacciai non polari dell'emisfero settentrionale; *c*) riduzione del 10-15% dell'estensione dei mari ghiacciati dell'emisfero settentrionale nel periodo primaverile ed estivo, a partire dal 1950, e riduzione del 40% dello spessore del ghiaccio dei mari artici nel periodo fine estate-autunno; *d*) incremento dello 0,5-1% per ogni decennio delle precipitazioni nelle regioni di medio-alta latitudine dell'emisfero settentrionale, con una maggior frequenza degli eventi di forte intensità; *e*) a partire dalla metà degli anni Settanta, incidenza sempre maggior del fenomeno detto El Niño nelle regioni tropicali, sub-tropicali e di media latitudine, con aumento delle temperature e delle precipitazioni di eccezionale intensità.

Di fronte alla questione ambientale e ai cambiamenti climatici, l'industria dell'automobile deve contribuire alla drastica riduzione dello sfruttamento di combustibili fossili e quindi delle emissioni di inquinanti e gas serra.

Dai veicoli convenzionali a quelli ibridi

Come già detto, per il 2020 si prevede un incremento del parco di veicoli circolanti sulle strade del pianeta di circa 500 milioni di unità. Rispetto a trenta anni fa le automobili inquinano cento volte di meno, ma dal momento che sono venti volte più numerose e percorrono in media un numero di chilometri dieci volte maggiore, l'impatto ambientale derivante non è diminuito, anzi è

raddoppiato. È dunque cruciale che le principali case costruttrici investano risorse importanti per raggiungere al più presto l'obiettivo finale: la produzione e la commercializzazione a costi industriali compatibili della *ultimate eco-car*, l'automobile a emissioni zero. La ricerca e lo sviluppo non si sono concentrati solo su un settore (negli anni Ottanta i veicoli elettrici furono a torto considerati una meta raggiungibile in tempi brevi), ma ha riguardato diversi tipi di motori, sia quelli a combustione interna (con alimentazione a benzina, a gasolio e a gas), sia quelli elettrici.

Lo sviluppo dei motori a benzina e diesel ha portato all'introduzione di tecnologie in grado di assicurare rendimenti sempre più elevati e livelli di emissioni sempre più ridotti (iniezione diretta, miscela magra, fasatura variabile delle valvole di aspirazione per i motori a benzina, iniezione diretta common-rail, filtri per intrappolamento del particolato per i motori diesel), ma ciò che più avvicina l'automobile di oggi all'automobile a emissioni zero è l'introduzione della tecnologia ibrida, ovvero l'utilizzazione in sinergia di due sistemi di trazione diversi (un motore a combustione interna e un motore elettrico) sul medesimo veicolo. A fronte di un costo di produzione maggiore, è possibile sfruttare al meglio le caratteristiche dei due sistemi, utilizzando il motore a combustione interna solo quando necessario e convertendo in energia elettrica una parte dell'energia cinetica in fase di decelerazione (v. par. 8.2.1). Il grafico in **fig. 4** mostra come la tecnologia ibrida sia oggi in grado di contribuire in maniera significativa alla riduzione delle emissioni di gas serra: se si considera il funzionamento globale (*from well to wheel*, dal pozzo alle ruote), la Nuova (NG, New Generation) Prius (v. par. 8.2.3) emette una quantità di CO_2 inferiore di oltre il 40% rispetto a un veicolo con motore a benzina (MT, Manual Transmission) di pari dimensioni, ma minore anche rispetto a un veicolo a motore diesel o addirittura FCHV (Fuel Cell Hybrid Vehicle), cioè a celle a combustibile (il 95% dell'idrogeno oggi in commercio viene prodotto utilizzando combustibili fossili). In attesa dell'arrivo dell'era dell'idrogeno, prevista non prima dei prossimi 20 anni, la tecnologia ibrida permette pertanto di fissare obiettivi ancora più ambiziosi: un terzo del CO_2 oggi prodotto da un veicolo a benzina.

L'obiettivo finale è il passaggio dai cicli energetici aperti (che finora hanno sempre sfruttato risorse limitate, come i combustibili fossili, e prodotto rifiuti nocivi per l'aria, il suolo e le acque del pianeta) a cicli chiusi. Al riguardo è ipotizzabile una *hydrogen plus electricity economy*, ovvero un'economia che, assumendo l'idrogeno come sorgente energetica primaria, avrà le seguenti caratteristiche: verrà utilizzata una risorsa largamente disponibile sul pianeta come l'acqua; dall'acqua verrà ottenuto l'idrogeno sfruttando la principale fonte di energia rinnovabile (quella solare, direttamente o attraverso l'utilizzo di biomasse); alla fine del ciclo verrà prodotta ancora acqua, e non rifiuti, scorie o emissioni nocive.

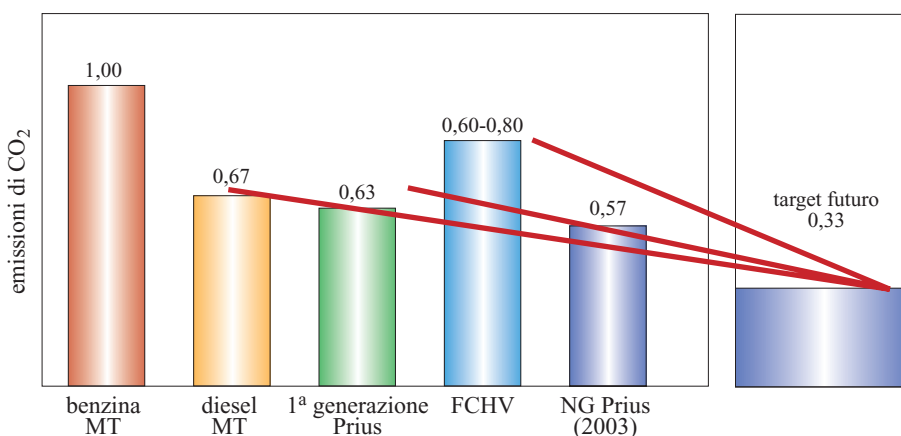
È pertanto prevedibile che le automobili del futuro possano avere una configurazione simile a quella degli attuali veicoli ibridi-elettrici e utilizzare un 'pacco' di celle a combustibile (*stack*), alimentate a idrogeno, in sinergia con un motore elettrico (in luogo dell'attuale motore a combustione interna). La commercializzazione su larga scala di veicoli con tecnologia ibrida potrà nel frattempo contribuire all'abbattimento dei costi di produzione dei componenti e dei sistemi di controllo più innovativi.

8.2.3 Veicoli ibridi-elettrici: cenni storici e situazione attuale

Primi veicoli ibridi-elettrici

Nel 1898 Justus Entz fu probabilmente il primo a costruire un veicolo ibrido-elettrico, dotato di un motore a combustione interna e di un motore elettrico, per Pope Manufacturing (Connecticut); il prototipo prese fuoco e la ditta abbandonò il progetto.

I primi veicoli ibridi-elettrici di serie furono costruiti in Europa nei primi del Novecento: Camille Jenatzy

fig. 4. Verso l'automobile a emissioni zero: confronto fra emissioni di CO_2 di un motore a benzina ed emissioni di altri motori (Fonte: Toyota Motor Corporation).

presentò un sistema ibrido in parallelo al Salone dell'auto di Parigi del 1901, con un motore termico da 4,4 kW e un motore-generatore elettrico da 10,3 kW; nel 1903 Lohner-Porsche realizzò un sistema ibrido in serie, con un motore termico da 14,7 kW che azionava, su ognuna delle ruote anteriori, un motore-generatore elettrico in corrente continua di 20,6 kW; pochi anni dopo Mercedes realizzò con Mixte un proprio veicolo ibrido-elettrico.

Nel 1917 una nota azienda di veicoli elettrici statunitense, Baker and Woods, sviluppò propri veicoli ibridi-elettrici.

Nei primi anni Trenta si interrompeva però la produzione degli ultimi veicoli ibridi-elettrici, mentre i motori a combustione interna prendevano definitivamente il sopravvento.

I vantaggi dei motori a combustione interna (alimentati con combustibili derivati dal petrolio) rispetto alla propulsione ibrida sono così riassumibili: 40 litri di benzina hanno una massa pari a circa 30 kg e sviluppano circa 350 kWh di energia termica, mentre una moderna batteria al piombo acido di eguale massa sviluppa 1,1 kWh di energia (quasi completamente convertibile, però, in lavoro motore); è più semplice lo schema costruttivo; sono più semplici il trasporto e la distribuzione dei carburanti.

I vantaggi della trazione ibrida rispetto ai motori a combustione interna sono così riassumibili: minima utilizzazione del motore a combustione interna ai bassi carichi; cooperazione del motore elettrico con quello a combustione interna in fase di accelerazione, con conseguente impiego di motori a combustione interna di dimensioni inferiori; utilizzo di un sistema *stop and go* con eliminazione del consumo di carburante al minimo; uso del motore elettrico per recuperare in decelerazione parte dell'energia frenante; sostituzione di dispositivi meccanici e idraulici di bordo con dispositivi elettrici più efficienti.

In definitiva, pur essendo l'efficienza media di un motore a combustione interna non superiore al 15%, il primo approccio alla tecnologia ibrida fallì per la mancanza di sistemi di controllo elettronici, l'eccessiva complessità, il peso e il costo.

Moderni veicoli ibridi-elettrici

Negli anni Sessanta, quando appaiono chiare le conseguenze ambientali di uno sviluppo fondato sullo sfruttamento dei combustibili fossili, si manifesta nuovamente l'interesse per i veicoli ibridi-elettrici. Inoltre, le crisi petrolifere del 1973 e del 1979 e le previsioni di ulteriori e sempre più gravi crisi future determinano le prime scelte politiche.

Il Congresso statunitense elabora la Energy Policy and Conservation Act (EPCA), che contiene i primi standard CAFE (Corporate Average Fuel Economy) sull'economia dei consumi: entro il 1985 le automobili dovrebbero dimezzare il consumo medio di carburante.

Negli stessi anni Toyota comincia a studiare la tecnologia ibrida applicata all'autotrazione, sviluppando i seguenti progetti: *a*) nel 1965 inizia lo studio di fattibilità di un sistema ibrido turbina a gas/motore elettrico; *b*) nel 1969 viene realizzato un autobus con questo sistema, senza peraltro che si abbia una commercializzazione su larga scala; *c*) nel 1975 la stessa tecnologia è applicata alla Toyota Century Hybrid; *d*) nel 1977 il sistema ibrido turbina a gas/motore elettrico è applicata alla Toyota Sport 800 *gas turbine hybrid*.

Il calo del prezzo del petrolio dei primi anni Ottanta frena gli investimenti dei principali costruttori e l'impegno dell'amministrazione statunitense. A partire dal 1987, il pubblico inizia a chiedere maggiori livelli di lusso, comfort e accessori per i nuovi autoveicoli e di conseguenza il livello medio di consumo torna a salire. La Prima Guerra del Golfo (1991) pone nuovamente al centro dell'attenzione sia la questione energetica, con la dipendenza dei maggiori paesi occidentali dal petrolio fornito dai produttori medio-orientali, sia la questione ambientale.

Nel 1993 l'amministrazione Clinton stipula un accordo con General Motors, Ford e Chrysler (PNGV, Partnership for a New Generation of Vehicles) per la realizzazione di un veicolo ibrido-elettrico rivoluzionario, la Supercar, in grado di percorrere 80 miglia consumando 1 gallone di carburante (circa 33 km/l). Il programma Supercar fallisce per l'arbitrarietà dell'obiettivo di percorrenza fissato e, pur fornendo un grande impulso alla ricerca di materiali e allo sviluppo dei sistemi ibridi, non si dimostra adatto a una produzione su larga scala.

Commercializzazione di veicoli ibridi-elettrici

All'inizio degli anni Novanta Toyota sviluppa in segreto un programma con l'obiettivo più realistico di 55 miglia/gallone (circa 23 km/l), realizzando un sistema ibrido con motore a benzina e motori-generatori elettrici separati.

Nel 1997 sempre Toyota lancia un piccolo autobus, il Coaster HV (Hybrid Vehicle), e la Prius, dotata del Toyota Hybrid System (THS), il primo veicolo ibrido-elettrico commercializzato su larga scala. Il veicolo presenta le seguenti caratteristiche: *a*) sistema ibrido misto (*strong hybrid*); *b*) motore di 1.500 cm^3 di cilindrata a ciclo Atkinson, con fasatura variabile, VVT-i (Variable Valve Timing-Intelligent); *c*) motore-generatore elettrico da 33 kW; *d*) accumulatori ai NiMH (Nickel-Metal-Hydride) da 273,6 V, 2 kWh di capacità e 49 kg di massa; *e*) consumo combinato di 51 miglia/gallone (circa 21 km/l); *f*) miglioramento dei consumi di carburante di circa l'80% rispetto al ciclo di guida cittadina EPA (Environmental Protection Agency) degli Stati Uniti, del 100% rispetto al ciclo di guida giapponese; *g*) cambio

CVT (Continuously Variable Trasmission, variazione continua di velocità); *h*) nessuna ricarica esterna.

Nel 1999 la Honda Insight è il primo veicolo ibrido-elettrico a essere commercializzato negli Stati Uniti; si riportano di seguito le caratteristiche: *a*) sistema ibrido in parallelo; *b*) motore di 1.000 cm^3 di cilindrata a benzina di tipo *lean burn* (combustione magra), con fasatura variabile, VTEC (Variable valve Timing with lift Electronic Control); *c*) motore-generatore elettrico DC-DC da 9,6 kW; *d*) accumulatori ai NiMH da 144 V, 1 kWh di capacità e 22 kg di massa; *e*) consumo combinato di 61 miglia/gallone (circa 25 km/l).

Nel 2000 la Prius viene lanciata negli Stati Uniti e in Europa.

Nel 2001 la tecnologia THS viene estesa a un modello 4×4 per il Giappone, la Estima Hybrid, con le seguenti caratteristiche: *a*) motore di 1.500 cm^3 di cilindrata, a benzina, a ciclo Atkinson, con VVT-i; *b*) motore-generatore elettrico da 13,2 kW per le ruote anteriori e motore elettrico da 17,6 kW per le ruote posteriori (funzionamento 4×4); *c*) prima applicazione al mondo della tecnologia *brake by wire* (sistema frenante a controllo elettronico), a un minivan (veicolo per 6-8 passeggeri); *d*) cambio CVT.

Nel 2001 Toyota introduce sulla berlina di lusso Crown il sistema *mild-hybrid* (trazione in parallelo senza modalità 'tutta elettrica'); la berlina con sistema THS-M è così caratterizzata: sistema ibrido in parallelo; motore di 1.500 cm^3 di cilindrata, a benzina, a iniezione diretta; piccolo motore-generatore elettrico da 3 kW.

Sempre nel 2001, Toyota utilizza la tecnologia THS sulla quarta versione del veicolo sperimentale a celle a combustibile, il FCHV-4. Nel 2002 inizia in Giappone e negli Stati Uniti una commercializzazione limitata della Sport Utility Toyota, con le seguenti caratteristiche: *a*) batterie/*fuel cell*; *b*) 90 kW di potenza; *c*) 260 Nm di coppia; *d*) 300 km di autonomia.

Nel 2003 Honda offre sulla Civic a richiesta la trazione ibrida, riproponendo il sistema IMA (Integrated Motor Assist) della Insight: con un sistema di chiusura di 3 valvole su 4 in decelerazione e in frenata, tali veicoli realizzano una riduzione del 50% degli attriti interni al motore termico.

Nel 2003 Toyota lancia sul mercato giapponese il secondo MPV (Multi-Purpose Vehicle, veicolo multiuso) ibrido-elettrico, l'Alphard HV, e la nuova Prius che presenta le seguenti caratteristiche: *a*) 530 brevetti depositati (contro i 300 del THS); *b*) motore-generatore elettrico da 50 kW, con la più alta densità di potenza (rapporto potenza-massa), al mondo); *c*) consumo combinato di 23 km/l; *d*) accumulatori ai NiMH da 201,6 V e 39 kg di massa; *e*) convertitore (*converter*) di potenza con alimentazione dei motori-generatori elettrici a 500 V; *f*) modalità di guida EV (Electric Vehicle), ovvero trazione tutta elettrica; *g*) sistema frenante *brake by wire*; *h*) compressore A/C (Air Conditioning) azionato elettricamente.

La nuova Prius è proclamata 'auto dell'anno' nel 2004 per l'America Settentrionale e nel 2005 per l'Europa.

A marzo 2005 è iniziata la produzione della Lexus RX400h, il primo SUV (Sport Utility Vehicle) al mondo equipaggiato con sistema a trazione ibrida. Nella RX400h viene realizzata l'applicazione del sistema Hybrid Synergy Drive a un veicolo con 4 ruote motrici; ciò costituisce un salto di qualità nell'offerta di veicoli ibridi-elettrici, dimostrando come si possano raggiungere livelli di economia di consumo e abbattimento delle emissioni allo scarico senza rinunciare a prestazioni di eccellenza, comfort e flessibilità di utilizzo, come indicato dai seguenti dati: *a*) motore-generatore elettrico per l'assale anteriore da 123 kW di potenza massima e 333 Nm di coppia massima; *b*) motore-generatore elettrico per l'assale posteriore da 50 kW di potenza massima e 130 Nm di coppia massima, per disporre di trazione integrale quando è necessario; *c*) motore a benzina V6 3.300 cm^3 di cilindrata, da 155 kW (per una potenza massima complessiva di 200 kW) e 288 Nm; *d*) accelerazione da 0 a 100 km/h in meno di 8 secondi; *e*) accumulatori ai NiMH da 288 V, in grado di erogare una potenza massima di 45 kW per 0,7 secondi; *f*) converter di potenza con alimentazione dei motori-generatori elettrici a 650 V; *g*) modalità di guida EV; *h*) sistema frenante *brake by wire*; *i*) compressore A/C di tipo elettrico.

Dopo l'11 settembre 2001 e la Seconda Guerra del Golfo, Ford e Nissan hanno acquistato da Toyota decine di brevetti per sviluppare propri veicoli ibridi-elettrici di serie.

8.2.4 Caratteristiche dei sistemi ibridi in uso

Tipi di sistemi ibridi

Sistemi ibridi in serie

Nel sistema ibrido in serie il motore termico è collegato a un generatore elettrico e la corrente generata alimenta un motore elettrico che fornisce trazione alle ruote o ricarica gli accumulatori. Questo tipo di veicolo può essere considerato un veicolo elettrico equipaggiato con un generatore, azionato da un motore termico (**fig. 5**). Il principale vantaggio di questo tipo di configurazione è che il motore termico può essere fatto funzionare nel regime più efficiente e può essere arrestato quando non ne è necessaria l'utilizzazione; la velocità di rotazione dell'albero quasi costante contribuisce a massimizzare l'economia dei consumi e ridurre le emissioni allo scarico. Dal momento che la conversione dell'energia meccanica erogata dal motore termico in energia elettrica per l'azionamento del motore elettrico crea

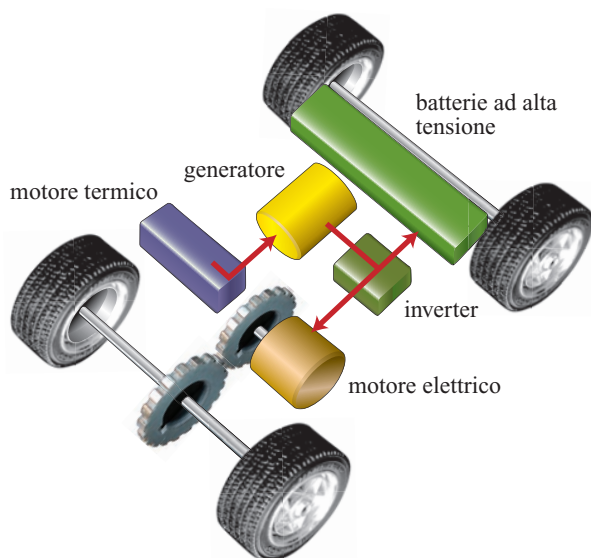



fig. 5. Sistema ibrido in serie.

significative inefficienze se il motore termico viene utilizzato come sorgente primaria di energia, i sistemi ibridi in serie di solito prevedono un motore termico di piccole dimensioni, che fornisce un surplus di potenza a un ‘pacco batterie’ di dimensioni rilevanti. Questa configurazione presenta in definitiva lo svantaggio di richiedere grandi accumulatori e di essere molto poco efficiente nelle condizioni di media e alta velocità, a causa delle perdite connesse alla conversione dell’energia meccanica in energia elettrica e alla ricarica e scarica degli accumulatori. Inoltre, in un sistema ibrido in serie non vi sono collegamenti meccanici tra il motore termico e le ruote, ovvero il motore termico non può fornire direttamente trazione al veicolo.

Sistemi ibridi in parallelo

Nel sistema ibrido in parallelo sia il motore termico sia il motore elettrico sono collegati direttamente alla trasmissione, per fornire trazione alle ruote. In tale sistema il motore elettrico può anche fungere da generatore, per ricaricare gli accumulatori quando il veicolo è in movimento (**fig. 6**). Il vantaggio principale di questa configurazione consiste nel poter utilizzare accumulatori di dimensioni relativamente ridotte. Il sistema ibrido *mild* (mite), con funzionamento in parallelo, ha un motore elettrico che non è però in grado nello stesso tempo di assistere il motore termico e di generare energia elettrica per gli accumulatori; in altre parole, un veicolo ibrido-elettrico in parallelo non può essere fatto funzionare solo dal motore elettrico. Inoltre, il sistema ibrido in parallelo è più complicato di un sistema in serie e presenta una serie di problematiche connesse all’integrazione dei due motori. Un sistema ibrido di tipo mild è utilizzato da Honda fin dal 1999 sui suoi modelli Insight e Civic Hybrid; il sistema è detto sistema IMA (Integrated Motor Assist). Sulla Insight, primo veicolo ibrido-elettrico commercializzato sul mercato statunitense, il motore elettrico è posto tra il motore a benzina a 3 cilindri (1.000 cm^3 di cilindrata) e il cambio manuale a 5 rapporti; il motore è un motore in corrente continua privo di spazzole (v. oltre) e ha un ingombro assiale di appena 60 mm, è collegato direttamente all’albero del motore termico ed eroga una potenza massima di 10 kW. Fornisce potenza addizionale al motore termico quando necessario, utilizza il recupero di energia cinetica in decelerazione e, quando non è richiesta trazione, funge da generatore per ricaricare gli accumulatori ai NiMH (120 celle da 1,2 V, tensione nominale di 144 V, massa complessiva di 22 kg). Lo stesso sistema IMA, abbinato a un cambio a variazione continua di velocità CVT, è stato poi adottato sulla Honda Civic Hybrid nel 2003. La Insight e la Civic Hybrid sono capaci di raggiungere eccellenti livelli di economia dei consumi, rispettivamente di 61 miglia/gallone (oltre 25 km/l) e 48 miglia/gallone (oltre 20 km/l) nel ciclo cittadino americano.

Sistemi ibridi Toyota THS e THS-II

Il sistema ibrido sviluppato da Toyota per la prima generazione di Prius (commercializzata in Giappone nel 1997) prende il nome di THS (Toyota Hybrid System) e consiste in un’evoluzione della configurazione di base dei sistemi ibridi in parallelo. Il sistema ibrido della Prius utilizza (v. par. 8.2.3): *a*) un motore termico a benzina di 1.500 cm^3 di cilindrata, ciclo Atkinson (elevata efficienza termica e prestazioni ridotte), con fasatura variabile delle valvole di aspirazione; *b*) un dispositivo di ripartizione della potenza (nella fattispecie una trasmissione epicicloidale); *c*) un motore-generatore elettrico

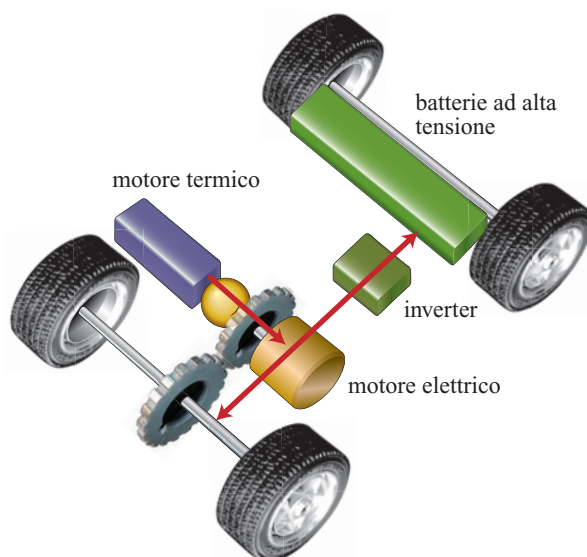



fig. 6. Sistema ibrido in parallelo.

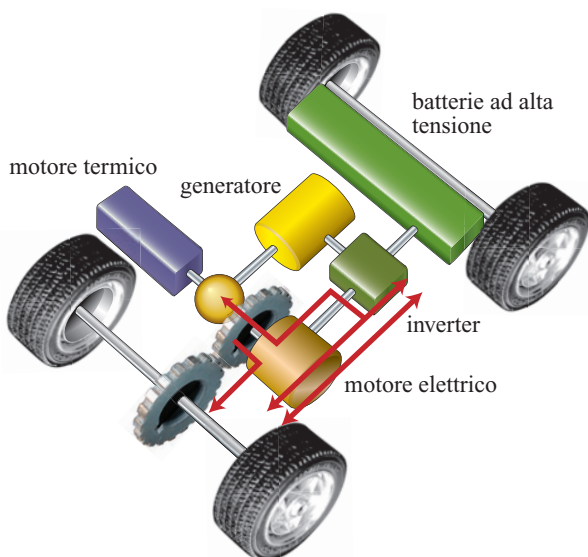
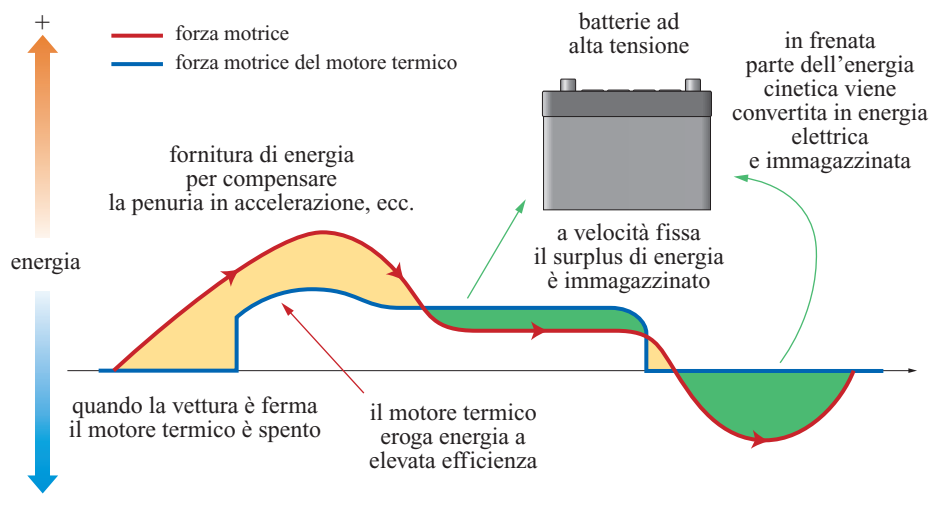



fig. 7. Sistemi ibridi Toyota THS e THS-II.

(MG1) per la ricarica degli accumulatori durante la marcia e in grado di riavviare il motore termico; *d*) un motore-generatore (MG2) per la trazione delle ruote anteriori e la frenata rigenerativa; *e*) un gruppo inverter per l'alimentazione in corrente alternata dei motori-generatori; *f*) accumulatori ai NiMH con una capacità di 2 kWh e una massa complessiva di 49 kg (38 moduli di 6 celle da 1,2 V ciascuna, tensione nominale di 273,6 V).

A fronte di una simile complessità costruttiva, il THS offre una notevole flessibilità di funzionamento e, utilizzando un cambio a variazione continua di velocità con controllo elettronico (E-CVT, Electronic Continuously Variable Trasmission), non richiede un gruppo frizione-cambio convenzionale (**fig. 7**). Il sistema prevede motori-generatori elettrici in corrente alternata (motori sincroni a magneti permanenti) e accumulatori ad alta tensione (ovviamente in continua) con converter di potenza per portare la tensione al livello desiderato e inverter per la conversione continua-alternata per l'alimentazione dei motori in corrente alternata, ovvero per convertire in continua l'energia elettrica in alternata prodotta dai motori-generatori e alimentare gli accumulatori; il motore elettrico del sistema può assicurare, in questo modo, la conversione in energia elettrica di una parte dell'energia cinetica da dissipare in decelerazione e in frenata. Il THS è un sistema ibrido completo, che combina i principali vantaggi dei sistemi ibridi in serie e in parallelo. La trazione può essere assicurata dal solo motore elettrico nelle condizioni di basso carico e di bassa velocità (purché lo stato di carica degli accumulatori sia sufficientemente elevato), mentre è previsto l'utilizzo combinato del motore termico e del motore elettrico nelle condizioni di carico e di velocità maggiori. Il THS seleziona in maniera automatica la combinazione ottimale di funzionamento dei due motori. In assenza di carico, il motore termico può essere avviato per ricaricare gli accumulatori attraverso il generatore (**fig. 8**). In sintesi, le funzioni primarie del THS introdotto sulla Prius sono lo *stop and go*, la frenata rigenerativa, l'assistenza al motore termico e la trazione 'tutta elettrica'.

Il THS non prevede la ricarica degli accumulatori attraverso la rete elettrica e dunque la Prius e gli altri veicoli ibridi-elettrici sviluppati da Toyota possono a tutti gli effetti essere definiti degli HEV-0 (veicoli ibridi-elettrici non dotati di autonomia significativa nella modalità di trazione tutta elettrica); uno dei principali vantaggi di questa configurazione è comunque costituito dalle dimensioni ridotte degli accumulatori ai NiMH, che consentono di utilizzare lo spazio disponibile essenzialmente per i passeggeri e per i bagagli. La Prius ha realizzato un eccellente livello di economia dei consumi, con ben 51 miglia/gallone (circa 21 km/l) nel ciclo combinato americano.

fig. 8. Funzionamento dei sistemi ibridi Toyota THS e THS-II alle diverse condizioni di carico.

La nuova Prius, commercializzata in Giappone e negli Stati Uniti nel settembre 2003 e in Europa all'inizio del 2004, utilizza il sistema THS-II (Hybrid Synergy Drive), ovvero un'evoluzione del THS, che prevede tra l'altro l'attivazione tramite pulsante di una modalità di trazione tutta elettrica (EV), sia pure per brevi percorrenze (2 km al massimo) e in determinate condizioni (accumulatori sufficientemente carichi, velocità massima del veicolo inferiore a 50 km/h, ecc.).

Rispetto al sistema THS della prima generazione di Prius, il THS-II ha introdotto, tra gli altri, i seguenti miglioramenti: *a*) accumulatori ai NiMH di ingombro e massa ridotti (solo 39 kg, il 14% in meno), capaci di una maggiore densità di potenza e con migliori caratteristiche di carica e scarica; *b*) gruppo inverter dotato di trasformatore di potenza per alimentare MG1 e MG2 a 500 V rispetto ai 273,6 V del modello precedente, il che consente di raggiungere una potenza motrice maggiore e di avere correnti di alimentazione minori (e quindi minori dispersioni di energia e maggiore efficienza) a parità di livello di potenza; *c*) motore elettrico (MG2) di potenza superiore del 50% (50 kW contro 33 kW), oggi con la densità di potenza maggiore sul mercato; *d*) motore elettrico con coppia superiore del 14% (400 Nm contro 350 Nm); *e*) maggiore capacità di ricarica del generatore elettrico (MG1); *f*) pulsante EV per l'attivazione della modalità di trazione tutta elettrica nelle condizioni già ricordate.

La configurazione più semplice per un sistema ibrido prevede il motore elettrico in linea con il motore termico; una prima possibile variazione rispetto a tale configurazione consiste nel fornire trazione a un assale con il motore termico convenzionale e all'altra coppia di ruote con un motore elettrico (o con una coppia di motori elettrici). Tale sistema prende il nome di ibrido parallelo *through the road* e ha il vantaggio principale di fornire una temporanea trazione integrale (part-time AWD, All Wheel Drive). La configurazione permette inoltre una maggiore flessibilità nella disposizione del motore elettrico; tuttavia, la funzione AWD è limitata all'energia disponibile negli accumulatori e il sistema comporta una notevole complessità costruttiva e costi rilevanti. La Toyota Estima Hybrid, commercializzata in Giappone nel 2001, è stata la prima vettura al mondo con sistema ibrido parallelo *through the road*, con assale anteriore dotato di un motore termico e di un motore-generatore elettrico e assale posteriore dotato di un secondo motore elettrico in grado di fornire una temporanea trazione 4×4. I motori-generatori elettrici della Estima Hybrid sono rispettivamente capaci di fornire potenze di 13 kW e di 18 kW e sono alimentati a 216 V. Il sistema elettronico di controllo può scegliere la combinazione ottimale dei motori-generatori e quale utilizzare per la ricarica degli accumulatori ai NiMH.

Con il lancio della Lexus RX400h si ha la prima applicazione del sistema Hybrid Synergy Drive a un SUV di lusso, realizzando così un inedito 4WD a controllo elettronico. La RX400h riprende la configurazione della Toyota Estima Hybrid, con un motore-generatore elettrico per ogni assale e un motore V6 a benzina di elevate prestazioni sull'assale anteriore. Le caratteristiche più importanti sono: *a*) trazione integrale nelle condizioni di guida in cui questa è necessaria; *b*) trazione puramente elettrica, quando l'efficienza del motore termico è bassa (se lo stato di carica degli accumulatori lo consente); *c*) ricarica degli accumulatori durante il funzionamento a carico medio-basso del motore termico; *d*) gestione elettronica integrata della dinamica del veicolo (VDIM, Vehicle Dynamics Integrated Management), con controllo del sistema frenante di tipo *brake by wire* (con frenata rigenerativa su entrambi gli assali), dello sterzo e di tutto il sistema ibrido THS-II.

Rispetto alla precedente Lexus RX300 e agli altri SUV 4WD, la RX400h dispone di una catena cinematica semplificata, priva di differenziale centrale e di albero di trasmissione (**fig. 9**). Rispetto alla nuova Prius, la RX400h prevede inoltre: *a*) alimentazione a 650 V, in alternata, dei due motori-generatori dell'assale anteriore e di quello dell'assale posteriore; *b*) accumulatori ai NiMH in grado di immagazzinare e fornire energia elettrica a una tensione di 288 V in continua (30 moduli costituiti ciascuno di 8 celle da 1,2 V), con una potenza massima di 45 kW·0,7 secondi; *c*) un motore-generatore elettrico per l'assale anteriore (MG2) con potenza massima di 123 kW a 4.500 giri/min e coppia massima di 333 Nm tra 0 e 1.500 giri/min; *d*) un motore-generatore elettrico per l'assale posteriore (MGR) con potenza massima di 50 kW tra 4.610 e 5.120 giri/min e coppia massima di 130 Nm tra 0 e 610 giri/min.

Il motore-generatore elettrico dell'assale posteriore della nuova RX400h viene utilizzato, insieme con il

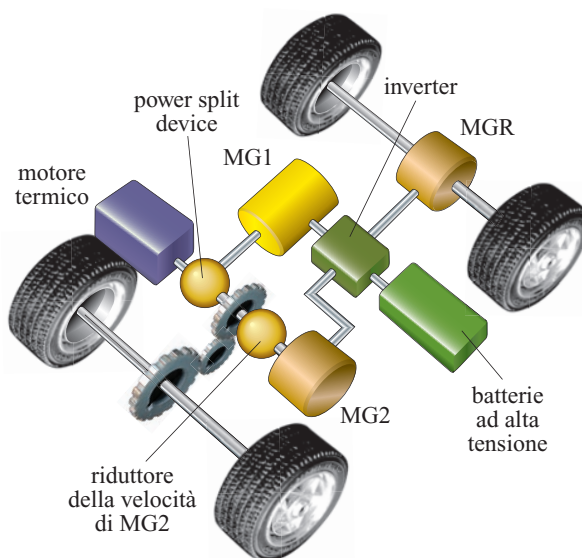



fig. 9. Sistema ibrido THS-II della Lexus RX400h.

motore-generatore dell'assale anteriore, nelle condizioni di ripartenza del veicolo da fermo a carico ridotto, retromarcia, accelerazione a pieno carico, decelerazione e frenata rigenerativa. Nelle normali condizioni di guida a medi carichi, il sistema ibrido della RX400h interrompe la trazione alle ruote posteriori per ottenere una maggiore economia dei consumi. Non appena però il veicolo viene condotto su superfici a bassa aderenza, o è soggetto a brusche accelerazioni, il sistema di controllo interviene e ripartisce la coppia motrice tra l'assale anteriore e quello posteriore, in modo da ottimizzare la trazione.

Altri tipi di sistemi ibridi

Una possibilità da prendere in esame, per quanto riguarda il funzionamento dei sistemi ibridi, è la ricarica degli accumulatori dall'esterno, tramite collegamento alla rete elettrica. Tale sistema prende il nome di *grid connected hybrid* e può essere adottato sia nella configurazione in serie sia in quella in parallelo. Il vantaggio di questo tipo di sistema è di consentire una rilevante autonomia di guida in modalità tutta elettrica, senza la necessità di avviare il motore termico. Lo svantaggio risiede nell'utilizzo di accumulatori di notevoli dimensioni, pesanti e costosi, oltre che nel lungo tempo di ricarica.

Componenti dei sistemi ibridi

Motore elettrico

Qualunque sia il sistema ibrido adottato, il motore elettrico è utilizzato, in particolare, per la trazione e per la frenata rigenerativa; sono quindi molto importanti l'efficienza e la caratteristica di coppia. Inoltre, se il motore elettrico è posizionato tra il motore termico e la trasmissione, assumono una notevole importanza anche la compattezza della struttura e la resistenza all'elevata temperatura. I motori elettrici sono di due tipi: motori a induzione con alimentazione in corrente alternata; motori a magneti permanenti con alimentazione in corrente continua, con avvolgimenti opportunamente disposti sullo statore.

Il motore in corrente alternata è più semplice ed economico, anche se motori elettrici privi di spazzole a magneti permanenti con alimentazione a corrente continua (BLDC, Brush Less Direct Current) sono più compatti e leggeri e inoltre dissipano più rapidamente il calore, a tutto vantaggio dell'efficienza; il costo del magnete (il più efficiente è realizzato con neodimio) rende però più costosi i motori in corrente continua.

Un altro fattore di notevole importanza è il valore della tensione di alimentazione del motore elettrico, da cui dipende la scelta degli accumulatori e dell'elettronica di potenza: una tensione di alimentazione maggiore consente di ridurre le intensità delle correnti in gioco, di utilizzare conduttori di sezione minore e di avere motori e inverter più efficienti; se poi il motore elettrico è posto tra il volano e la frizione, diventa importante avere un motore elettrico il più possibile compatto per ridurre la lunghezza complessiva motore-trasmissione; ciò è particolarmente importante nelle applicazioni con trazione anteriore e motore montato trasversalmente, dove la distanza tra le ruote è limitata. Per esempio la Honda Civic Hybrid utilizza un motore elettrico BLDC, dotato di avvolgimenti assai compatti, per economizzare lo spazio.

La Prius, fin dalla sua prima apparizione sul mercato, ha utilizzato due motori-generatori elettrici a magneti permanenti alimentati a corrente alternata, uno per la trazione delle ruote anteriori e il recupero di energia elettrica in decelerazione e in frenata (MG2), l'altro per l'avviamento del motore termico quando necessario e la ricarica degli accumulatori (MG1). Il motore-generatore MG2 è caratterizzato da potenza massima di 50 kW tra 1.200 e 1.540 giri/min e coppia massima di 400 Nm tra 0 e 1.200 giri/min.

Nella nuova Prius, la geometria di ciascun magnete permanente all'interno del rotore del motore MG2 è stata ottimizzata con configurazione a V; ciò ha permesso un notevole miglioramento delle caratteristiche di potenza e di coppia. È stata aumentata la robustezza del rotore di MG1 e ciò ha permesso di allargare il campo di funzionamento di MG1 da 6.500 giri/min a 10.000 giri/min, a tutto vantaggio della capacità di ricarica degli accumulatori. Per la gestione del motore MG2, è stato sviluppato un sistema di controllo delle condizioni di media velocità del motore, con aumento della coppia in queste condizioni fino al 30%. L'alimentazione ai motori-generatori elettrici MG1 e MG2 è assicurata da un cablaggio ad alta tensione ed elevata intensità di corrente, che collega gli accumulatori ai NiMH al gruppo inverter e questo a MG1 e MG2. Sono previste targhette di sicurezza che indicano la presenza di circuiti ad alta tensione e i pericoli connessi a operazioni improprie.

Accumulatori

Gli accumulatori sono la sorgente di energia elettrica primaria per i veicoli ibridi-elettrici. L'unica alternativa ragionevole sarebbe rappresentata dagli ultracapacitori, cioè da una versione a più elevata potenza ed energia specifica dei capacitori elettrolitici che immagazzinano energia sotto forma elettrostatica.

A meno che non sia richiesta un'autonomia significativa in modalità tutta elettrica (veicoli HEV-20, HEV-40 o HEV-60, ovvero veicoli ibridi-elettrici con autonomia di 20, 40 o 60 miglia senza utilizzare il motore termico), possono essere utilizzati accumulatori con specifiche relativamente modeste e di dimensioni contenute. Nelle applicazioni a veicoli HEV-0 (come la Prius), l'accumulatore fornisce l'energia accumulata per

assistere il motore termico in accelerazione e per la trazione nelle condizioni di basso carico e velocità ridotta e viene altresì utilizzato in fase di frenata rigenerativa. Tuttavia, per ottenere una sostanziale riduzione delle dimensioni del motore termico, il motore elettrico deve essere in grado di fornire almeno il 50% della coppia nelle condizioni di bassa velocità e almeno il 15% della potenza del motore termico. Di conseguenza, gli accumulatori per i veicoli ibridi-elettrici devono essere in grado di mettere a disposizione elevate potenze in accelerazione e assorbire rilevanti quantità di energia in decelerazione e in frenata.

Gli accumulatori sviluppati fino agli anni Novanta per i veicoli elettrici non sono adattabili ai veicoli ibridi-elettrici. Nuovi accumulatori sono stati progettati con l'obiettivo di fornire una maggiore densità di potenza (potenza erogata per l'unità di massa del pacco batterie), a scapito della densità di energia (energia immagazzinata per ogni kg del pacco batterie). Ovviamente, maggiore è la quantità di energia che si desidera immagazzinare all'interno degli accumulatori, più alti sono il loro costo e la loro massa. Gli ultracapacitori hanno una densità di potenza assai elevata, un'eccellente rapidità nel rilascio di potenza e garantiscono una notevole affidabilità e buone caratteristiche di raffreddamento; avendo però densità di energia molto bassa, non sono in grado di accumulare l'energia necessaria per assistere il motore termico in condizioni di carico elevato (per esempio, durante la guida in salita). Questo è il motivo per il quale i costruttori prendono in considerazione gli ultracapacitori solo per fornire una momentanea assistenza a veicoli con celle a combustibile.

Vengono di seguito esaminati i principali tipi di accumulatori utilizzati nei veicoli ibridi.

Accumulatori al piombo-acido. Rispetto agli altri tipi di accumulatori, quelli al piombo hanno un costo minore, un ciclo di vita più breve (intervallo di sostituzione circa ogni 4 anni, con conseguente aumento del costo effettivo del sistema) e una densità di energia relativamente bassa. Gli accumulatori al piombo sono stati finora sviluppati soprattutto per applicazioni con potenze elevate, con tecnologia di tipo VRLA (Valve Regulated Lead Acid, regolazione della pressione dell'elettrolita, leggermente superiore a quella atmosferica, tramite valvole) e in prospettiva dovrebbero essere utilizzati su alcuni veicoli ibridi-elettrici di potenza ridotta, a causa del loro basso costo.

Accumulatori ai nichel-metal-idruri (NiMH). La ricerca sugli accumulatori ai NiMH ha avuto inizio negli anni Settanta, allo scopo di immagazzinare idrogeno per gli accumulatori al nichel-idrogeno; oggi gli accumulatori al nichel-idrogeno vengono utilizzati solo per applicazioni satellitari, trattandosi di un sistema complesso dal costo molto elevato. Inizialmente le leghe a idruri metallici apparivano instabili e non in grado di garantire le prestazioni desiderate; a partire dalla fine degli anni Ottanta, sono stati compiuti importanti progressi. Il successo degli accumulatori ai NiMH risiede nella loro elevata densità di energia e nell'utilizzo di metalli ecocompatibili; gli accumulatori ai NiMH sono utilizzati su tutti i veicoli ibridi-elettrici già commercializzati (Toyota Prius, Honda Insight e Civic Hybrid, Lexus RX400h) e sono stati scelti da Ford e General Motors per i loro primi modelli con tecnologia ibrida. I principali vantaggi degli accumulatori ai NiMH sono: *a*) densità di energia più elevata del 40% rispetto a quella degli accumulatori al nichel-cadmio, con possibilità di migliorare ulteriormente le prestazioni; *b*) ciclo di vita superiore rispetto agli accumulatori al piombo acido; *c*) semplicità di stoccaggio e di trasporto; *d*) ecocompatibilità, in quanto contengono sostanze tossiche solo in piccola quantità.

Gli svantaggi degli accumulatori ai NiMH sono: *a*) costo più elevato; *b*) durata limitata se soggetti a cicli completi (da 0 a 100% dello stato di carica); *c*) limitata corrente di scarica, dal momento che carichi elevati riducono la durata degli accumulatori; i risultati migliori sono ottenuti con utilizzazione degli accumulatori stessi tra il 20 e il 50% della capacità; *d*) maggiore sviluppo di calore durante la fase di carica, con impossibilità di assorbire sovraccarichi; *e*) elevata corrente statica (perdita 'a riposo' in assenza di carichi esterni), riducibile con speciali additivi chimici a scapito della densità di energia; *f*) prestazioni ridotte a temperature elevate e a temperature particolarmente basse; *g*) necessità di funzionamento almeno una volta ogni tre mesi, per evitare la formazione di cristalli.

Sulla nuova Prius, come del resto sul modello precedente, non è prevista la possibilità di una ricarica esterna del pacco batterie; questo è costituito da 28 moduli di 6 celle da 1,2 V ciascuno, per una tensione continua nominale di 201,6 V e una massa complessiva di appena 39 kg. La precedente Prius invece prevedeva 38 moduli da 1,2 V, per una tensione nominale di 273,6 V. È stata dunque ottenuta una configurazione del pacco batterie più compatta. Inoltre, sulla nuova Prius le celle sono collegate su due punti (invece che su un solo punto) e ciò ha consentito di ridurre la resistenza interna degli accumulatori e quindi la corrente statica. Il controllo della temperatura del pacco batterie e dell'intensità delle correnti che fluiscono all'interno dello stesso è assicurato da un'apposita unità di controllo elettronica ECU (Electronic Control Unit), che gestisce il funzionamento della ventola di raffreddamento.

Accumulatori agli ioni di litio. Rispetto agli altri tipi di accumulatori, in particolare ai NiMH, si prospetta l'impiego di accumulatori a ioni di litio che hanno densità di energia e densità di potenza più elevate; inoltre, essi hanno migliori prestazioni a bassa temperatura e una minore corrente statica. Tuttavia, gli accumulatori agli ioni di litio necessitano di ulteriori sensibili

miglioramenti in termini di affidabilità e di costi per divenire competitivi nelle applicazioni sui veicoli ibridi-elettrici.

Elettronica di potenza

I motori elettrici alimentati con corrente continua utilizzano avvolgimenti opportuni e sono necessari moduli elettronici di commutazione per controllare il flusso di corrente su ciascun avvolgimento durante la rotazione del motore. Tali moduli devono essere in grado di commutare con grande rapidità correnti di elevata intensità e nello stesso tempo di controllare il verso e la fase della corrente stessa; ciò comporta la necessità di smaltire notevoli quantità di calore.

La dimensione e il costo dell'elettronica di potenza utilizzata su un moderno veicolo ibrido-elettrico sono cruciali, a causa dell'elevata densità di potenza richiesta e delle esigenze di raffreddamento. L'elettronica di potenza comprende anche un converter, per fornire un'alimentazione a 12 V all'impianto elettrico di bordo.

La nuova Prius ha introdotto significativi cambiamenti per il complessivo inverter:

- aggiunta di un converter di potenza (*boost converter*) per convertire i 201,6 V del pacco batterie nei 500 V di alimentazione dei motori MG1 e MG2; tale converter consiste in un modulo di potenza (IPM, Integrated Power Module), integrato con un transistor IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor), che esegue il controllo di commutazione, e in un reattore che immagazzina energia; utilizzando tali componenti, il converter amplifica la tensione per alimentare i motori MG1 e MG2. Quando i motori agiscono come generatori, l'inverter trasforma la corrente alternata da essi generata in corrente continua, che poi il converter porta a 201,6 V per ricaricare il pacco batterie;
- aggiunta di un inverter dedicato per l'alimentazione del compressore ad azionamento elettrico dell'A/C;
- integrazione dei circuiti a ponte per l'alimentazione dei motori MG1 e MG2 (ciascuno con 6 transistor di potenza) in un modulo di potenza per la trazione.

Sistema di raffreddamento

Sia il pacco batterie sia l'elettronica di potenza devono essere raffreddati, dal momento che la carica e la scarica degli accumulatori sviluppano calore e che temperature elevate fanno degradare le prestazioni e il ciclo di vita degli stessi accumulatori. Grazie alla minore quantità di calore sviluppata dall'elettronica di potenza di ultima generazione, sui veicoli ibridi-elettrici come la Toyota Prius è stato possibile integrare gli accumulatori e i circuiti di controllo in un unico complessivo, raffreddato ad aria con una soffiante dedicata. Ciò ha permesso sostanziali riduzioni dell'ingombro e della massa di tali componenti. Sulla nuova Prius è stato introdotto anche un circuito di raffreddamento ad acqua dedicato per il gruppo inverter, avente portata di oltre 10 l/min e capacità di 2,7 l.

Confronto dei veicoli ibridi con i veicoli con motori a combustione interna

Riduzione delle dimensioni del motore a combustione interna

Dal momento che la coppia e la potenza più elevate sono richieste in fase di accelerazione e nei tratti in salita e che è sufficiente una potenza minima per condurre il veicolo a una velocità costante su una strada piana, l'utilizzo di un motore elettrico consente di adottare un motore termico di dimensioni ridotte. Motori termici di minor cilindrata sono più efficienti a parità di carico, essendo caratterizzati da minori attriti interni, più elevati rendimenti volumetrici (minori perdite di pompaggio) e minori perdite di calore. Nel caso della Toyota Prius, primo veicolo ibrido-elettrico commercializzato al mondo, il motore termico adottato (1.500 cm^3 di cilindrata, ciclo Atkinson) è caratterizzato da potenza e coppia limitate (57 kW e 115 Nm). Nella nuova Prius, la presenza di un motore elettrico di elevate prestazioni, capace di erogare fino a 50 kW di potenza e 400 Nm di coppia a basso numero di giri, consente l'utilizzazione dello stesso motore termico.

Frenata rigenerativa

Nei veicoli convenzionali una quantità di energia rilevante viene persa durante la fase di decelerazione e in frenata. Tale energia è consumata soprattutto dal sistema frenante e dagli attriti interni del motore (attriti meccanici e perdite di pompaggio). In un veicolo ibrido-elettrico, invece, il motore elettrico viene utilizzato come generatore per recuperare l'energia suddetta e immagazzinarla negli accumulatori (utilizzazione del motore elettrico, normalmente utilizzato per la trazione, come generatore per ricaricare gli accumulatori). In pratica, una quota parte consistente della forza frenante viene ottenuta attraverso il freno elettrico del motore-generatore e ciò permette anche di limitare il consumo delle guarnizioni di attrito del sistema frenante (pastiglie dei freni).

Nella nuova Prius l'assale anteriore, su cui si trovano le ruote motrici, è connesso meccanicamente al motore-generatore MG2; durante una decelerazione o una frenata, le ruote motrici fanno ruotare il motore MG2 che funziona in tal caso come generatore. La frenata rigenerativa, controllata dal sistema di controllo, non si affida unicamente al sistema idraulico tradizionale per fornire la forza frenante richiesta dal conducente; di conseguenza, questo controllo minimizza la perdita di energia cinetica associata con la frenata tradizionale, recuperandone una parte e convertendola in energia elettrica.

La ripartizione della forza frenante tra frenata tradizionale e frenata rigenerativa varia in funzione della velocità del veicolo e del tempo: la forza frenante richiesta dal conducente, dopo un transitorio iniziale, viene fornita per la maggior parte attraverso forza frenante rigenerativa e solo in parte minore tramite forza frenante tradizionale. Sulla nuova Prius il sistema frenante a controllo elettronico *brake by wire* ha esteso efficacemente l'intervallo di utilizzo della frenata rigenerativa.

Spegnimento del motore termico al minimo

I sistemi ibridi prevedono lo spegnimento del motore termico in assenza di carico, in particolare quando il veicolo è fermo (funzione *stop and go*), il che consente di eliminare il consumo di carburante e le emissioni di inquinanti. Il motore elettrico ha una potenza sufficiente da riavviare, se necessario, il motore termico in appena 2 decimi di secondo, senza che il conducente avverta alcun inconveniente. Tale funzione (detta anche di *idle off*, via il minimo, ed equivalente allo *stop and go*) consente da sola una riduzione del consumo di carburante del 5-10%.

Efficienza termica del motore termico

L'integrazione del motore elettrico e del motore termico migliora in modo rilevante l'efficienza dello stesso motore termico nelle varie condizioni di guida. Per esempio, l'elevata coppia del motore elettrico consente al motore termico di lavorare a regimi più ridotti, e dunque in modo più efficiente, nella guida a velocità costante su strade a scorrimento veloce, e nello stesso tempo di disporre di accelerazioni adeguate in caso di necessità. Lo spunto assicurato dal motore elettrico consente anche di utilizzare soluzioni alternative per il motore termico; per esempio, sulla Prius il motore termico adotta un ciclo Atkinson in luogo del convenzionale ciclo Otto (**fig. 10**). Il ciclo Atkinson è caratterizzato da una elevata fase di espansione e una ridotta fase di compressione, ottenute grazie a un particolare manovellismo che consente anche di attuare i 4 tempi del motore con un solo giro dell'albero; il ciclo permette di estrarre una maggiore quantità di energia dal ciclo di combustione, grazie anche alle minori perdite di pompaggio e allo scarico; ciò va a scapito della coppia e della potenza erogate dal motore termico, ma risulta accettabile su un veicolo ibrido-elettrico, che può contare sull'assistenza del motore elettrico in fase di accelerazione.

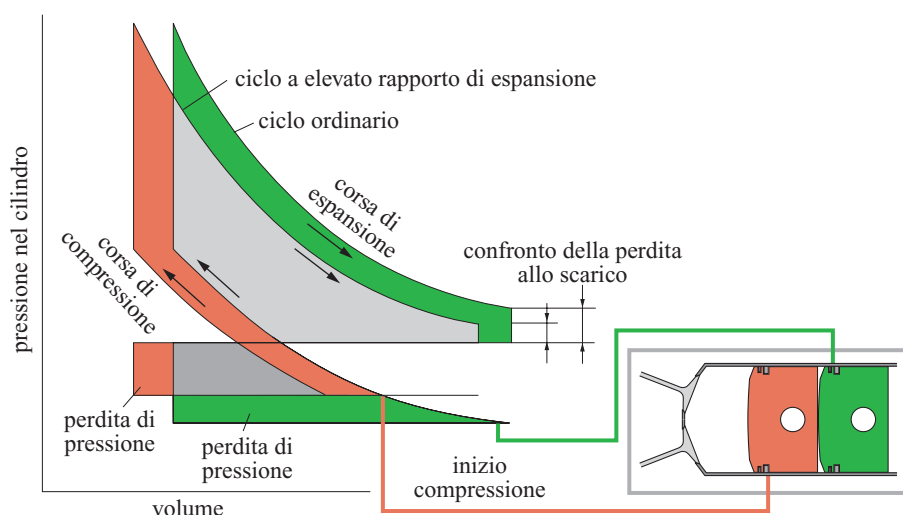
Ausiliari elettrici

In un veicolo ibrido-elettrico la disponibilità di una potenza elettrica addizionale consente di migliorare l'efficienza degli ausiliari del motore termico (compressore dell'A/C, pompa del servosterzo e pompa dell'acqua, ecc.), che normalmente sono azionati dall'albero del motore termico attraverso cinghie, ingranaggi o catene con efficienza meccanica assai bassa; inoltre la loro velocità dipende dalla velocità del motore termico. L'utilizzo di ausiliari di tipo elettrico consente una soluzione ben più efficiente, dal momento che essi possono essere azionati solo quando necessario e alla velocità ottimale, indipendentemente dalla velocità del motore termico.

Progetti

S'è detto che motori elettrici e accumulatori di dimensioni maggiori consentono di migliorare il processo di accelerazione, di ridurre le dimensioni dei motori termici, di rigenerare in modo ottimale la frenata, di utilizzare in modo più efficiente gli ausiliari. D'altro canto però accumulatori di elevate dimensioni sono assai costosi e un maggior peso di motori elettrici e accumulatori condiziona le prestazioni del veicolo.

Ciascun costruttore ha un progetto sul modo per bilanciare i vari fattori e il mercato deciderà quali saranno le scelte migliori; di seguito sono elencati i vari progetti di veicoli ibridi-elettrici.

fig. 10. Ciclo Atkinson a elevata espansione e ridotta compressione; confronto con ciclo Otto.

Sistema con starter-generatore integrato. Il progetto ibrido più semplice è quello con motorino di avviamento e generatore integrato, che prevede un motore elettrico di elevata potenza, in grado di arrestare e riavviare il motore termico quando necessario; il motore elettrico assicura inoltre potenza elettrica addizionale per gli ausiliari. Veicoli ibridi-elettrici di questo tipo sono relativamente poco costosi, ma consentono un'economia dei consumi piuttosto limitata, tra il 5 e il 10%.

Sistema ibrido permanente. Un sistema ibrido completo prevede l'utilizzazione di un motore elettrico, in grado di fornire trazione solo elettrica e attuare una frenata rigenerativa, oltre che di un pacco batterie ad alta tensione. Tale progetto è decisamente più costoso, ma consente di ridurre le dimensioni del motore termico e di integrare le funzioni del motore termico e di quello elettrico. Un veicolo ibrido-elettrico di questo tipo consente un'economia dei consumi dal 20 al 50%; se invece l'obiettivo principale sono le prestazioni, l'utilizzazione di un sistema ibrido completo e di un motore termico di dimensioni convenzionali consente di raggiungere valori di potenza e coppia mai raggiunti in passato.

Funzionamento tutto elettrico. Nel funzionamento in modalità tutta elettrica viene eliminato quanto più possibile il funzionamento del motore termico nelle condizioni in cui l'efficienza è più bassa (velocità inferiori a 25-30 km/h); estendere l'intervallo di funzionamento in modalità tutta elettrica comporta l'utilizzo di accumulatori di dimensioni maggiori, rinunciando così ai principali vantaggi dei veicoli ibridi-elettrici di tipo HEV-0 (ad autonomia nulla in modalità tutta elettrica) come la Prius, e cioè alle ridotte dimensioni degli accumulatori e allo spazio a bordo per passeggeri e bagagli.

Sistema ibrido con ricarica esterna. Con il progetto di accumulatori ricaricabili dalla rete elettrica, risultano elevati il costo e l'ingombro degli accumulatori stessi; tali fattori e la lunghezza del tempo di ricarica sembrano precludere la commercializzazione nel breve termine di una tale tipologia di veicoli ibridi-elettrici.

8.2.5 Pregi e difetti dei veicoli ibridi-elettrici

Pregi

Uno studio dell'Electric Power Research Institute (EPRI) del 2002 confronta i veicoli ibridi-elettrici di tipo HEV-0 (mancanza di autonomia in modalità tutta elettrica e impossibilità di ricaricare dalla rete elettrica gli accumulatori ai NiMH) con i convenzionali veicoli con motore a combustione interna. Tale studio evidenzia i vantaggi dei veicoli di tipo HEV-0: *a*) maggiore economia dei consumi; *b*) costo di manutenzione ridotto; *c*) maggiore autonomia; *d*) sostanziale riduzione delle emissioni degli inquinanti responsabili della formazione dello smog (NO_x e HC), dal 10% per una berlina compatta al 19% per un SUV; *e*) sostanziale riduzione delle emissioni di CO, dal 20% per una berlina compatta al 30% per un SUV; *f*) sostanziale riduzione delle emissioni di CO_2, almeno del 30%.

Difetti e ostacoli da rimuovere

Il principale ostacolo che si oppone alla diffusione dei veicoli ibridi-elettrici è il costo di produzione degli accumulatori, ovvero il costo dell'energia 'a bordo' che possa alimentare il propulsore elettrico nelle condizioni di marcia a emissioni zero. Nel 2000 un gruppo di esperti nel settore degli accumulatori (BTAP, Battery Technical Advisory Panel) ha calcolato un limite di 600-1.200 cicli di funzionamento per un pacco batterie ai NiMH sottoposto a cicli completi (0-100%) di carica e scarica. Il California Air Resources Board (ARB) ha stimato per gli stessi accumulatori una durata massima di soli 6 anni o 75.000 miglia, al massimo di 10 anni o 100.000 miglia, prima che si rendesse necessaria la sostituzione del pacco batterie completo.

Tali previsioni sono però state riviste da uno studio più recente, condotto dall'EPRI nel 2003; questo studio dell'EPRI, tra i primi ad analizzare il costo di veicoli ibridi-elettrici con accumulatori ai NiMH per il loro intero ciclo di vita, dimostra che questi accumulatori hanno compiuto notevoli passi avanti e sono già in grado di assicurare ottime prestazioni con una durata assai maggiore di quanto previsto in passato. Per esempio gli accumulatori originali ai NiMH del modello Full Electric del Rav4 EV, dopo 5 anni di esercizio reale, hanno viaggiato per oltre 100.000 miglia senza manifestare avarie e veicoli del genere sono progettati per durare almeno 130.000-150.000 miglia; questi risultati sono stati ottenuti con la prima generazione di accumulatori ai NiMH. Inoltre, prove di laboratorio hanno dimostrato per gli accumulatori ai NiMH una durata di circa 2.900 cicli tra l'80 e il 20% dello 'stato di carica'. Tali stime sono state confermate anche da studi di Ford Motor Corporation: un'utilizzazione degli accumulatori ai NiMH in un intervallo più ristretto dello stato di carica ne prolunga in maniera significativa la durata.

In sintesi, i risultati dello studio dell'EPRI sulle potenzialità degli accumulatori ai NiMH sono stati:

- maggiore durata (in termini di cicli di funzionamento); un solo pacco batterie per veicolo può durare per l'intera vita del veicolo (in prospettiva 130.000-150.000 miglia);
- i veicoli ibridi-elettrici (sia ad autonomia nulla come gli HEV-0, sia ad autonomia limitata come gli HEV-20 e simili) sono in grado di eguagliare i veicoli convenzionali in termini di costo per l'intero ciclo di vita (costo di acquisto, costo del carburante, costo di manutenzione);

- l'attuale commercializzazione di veicoli ibridi-elettrici di tipo HEV-0, con la previsione di una produzione superiore a un milione di unità entro il 2010, permetterà di abbattere i costi di produzione dei componenti a tecnologia avanzata, come i motori elettrici a elevata densità di potenza, parti diverse dell'elettronica di potenza (in particolare, gli inverter) e l'hardware;
- mentre in passato (fine anni Novanta) era stato fissato un obiettivo di 150 $/kWh per il costo degli accumulatori dei veicoli ibridi-elettrici, l'ultimo studio dell'EPRI conclude che tale limite può considerarsi tra 380 e i 471 $, grazie all'abbattimento del costo degli altri componenti ibridi (motori-generatori elettrici, elettronica di potenza, ecc.), dovuto alla diffusione degli HEV-0;
- i veicoli ibridi-elettrici consentono, a parità di costo per l'intero ciclo di vita rispetto ai veicoli convenzionali, una riduzione delle emissioni degli inquinanti e dei gas serra, oltre che del consumo di combustibili fossili.

8.2.6 Possibili sviluppi dei componenti dei veicoli ibridi-elettrici

Motore elettrico

Dal momento che il magnete permanente costituisce uno dei costi primari dei motori elettrici in uso sui veicoli ibridi-elettrici e che la relativa tecnologia è ormai matura, non si prevedono in tale settore grandi riduzioni di costo. Nei primi veicoli ibridi-elettrici si manifesta inoltre un costo addizionale per l'integrazione di tali motori su sistemi di nuova introduzione; questo costo è destinato a ridursi con la diffusione della tecnologia ibrida e con l'aumento dei volumi di produzione. Inoltre, potranno aversi ulteriori diminuzioni dei costi nel lungo periodo con l'introduzione di motori elettrici a commutazione della riluttanza che, rispetto ai motori in corrente continua privi di spazzole, offrono una buona efficienza con ingombro e costo accettabili.

Accumulatori

Nei veicoli ibridi-elettrici con motore a combustione interna in grado di ricaricare gli accumulatori durante la marcia, il pacco batterie non è di dimensioni tali da occupare lo spazio dei sedili posteriori e del vano bagagli. In prospettiva, se è sufficiente un numero limitato di celle, è ipotizzabile l'utilizzazione di accumulatori hi-tech, ai nichel-metal-idruri, agli ioni di litio e forse ai polimeri metallici di litio. Nel breve periodo gli accumulatori ai NiMH sembrano costituire la scelta vincente, per la più elevata densità di potenza, il più lungo ciclo di vita e la migliore risposta a brevi richieste di elevata potenza; tutto ciò malgrado il costo relativamente elevato e le specifiche di raffreddamento richieste. Per gli accumulatori agli ioni di litio sono necessari notevoli miglioramenti per quanto riguarda il ciclo di vita e il costo, prima dell'applicazione a veicoli ibridi-elettrici di larga commercializzazione; questo tipo di accumulatori potrebbe essere al limite utilizzato in applicazioni dove sono richieste elevate prestazioni a bassa temperatura.

Gli sforzi condotti dai consorzi europei e nordamericani dimostrano che anche gli accumulatori al piombo acido possono dimostrarsi competitivi per prezzo e prestazioni. Peraltro, i veicoli ibridi-elettrici utilizzano solo una parte dell'intervallo tra lo stato di carica massimo (100%) e minimo (0%) e ciò fornisce agli accumulatori al piombo acido la possibilità di raggiungere prestazioni accettabili a un costo ragionevole. Per competere con gli altri tipi di accumulatori, quelli al piombo acido dovranno estendere la propria durata di vita ad almeno 10 anni, visto che già oggi Honda e Toyota offrono rispettivamente 8 anni e 80.000/100.000 miglia di garanzia sulla Civic Hybrid e sulla Prius. Il consorzio ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium) ha in corso (2005) un programma di ricerca per lo sviluppo di accumulatori al piombo acido destinati a funzionare in condizioni di stato di carica parziale e in applicazioni su veicoli ibridi-elettrici. Un analogo consorzio europeo (EALABC, European Advanced Lead Acid Battery Consortium), comprendente anche Hawker Batteries, Provector, Università di Sheffield e Università di Warwick, prova a sostituire gli accumulatori della Honda Insight (la prima *mild hybrid* commercializzata su larga scala al mondo) con un pacco batterie al piombo acido: i 144 V del sistema hanno richiesto l'impiego di 72 celle, per una capacità totale degli accumulatori di 936 Wh. Tale sperimentazione dovrebbe portare a un miglioramento delle caratteristiche degli accumulatori al piombo acido, con l'obiettivo di ridurre il costo di produzione sotto i livelli previsti per gli altri tipi di accumulatori (ai nichel-metal-idruri e agli ioni di litio) nell'ipotesi di produzione superiore a 100.000 pezzi annui (costo di 300 $/kWh).

Una possibilità da mettere in pratica a lungo termine potrebbe essere quella di combinare un pacco batterie di dimensioni ridotte con un ultracapacitore, in grado di mettere a disposizione una densità di potenza assai elevata (ma con densità di energia ridotta). Tale soluzione permetterebbe di sfruttare lo spunto e la capacità rigenerativa dell'ultracapacitore e nello stesso tempo di utilizzare un pacco batterie di dimensioni assai ridotte (e di costo più contenuto). Al momento però resta da dimostrare che tale risparmio possa compensare il maggior costo per lo sviluppo e la produzione degli ultracapacitori.

General Motors ha annunciato l'utilizzazione di accumulatori al piombo acido sulla prossima linea di veicoli

ibridi-elettrici, a partire dal Saturn SUV (2005), dichiarando un costo del 25% inferiore rispetto agli accumulatori ai nichel-metal-idruri.

Elettronica di potenza

Come in tutte le altre applicazioni, i componenti elettronici adottati nel progetto dei veicoli ibridi-elettrici sono destinati a un miglioramento delle prestazioni e a una contrazione dei costi di produzione; in particolare, è auspicabile l'introduzione di componenti che richiedano un minor raffreddamento, offrano prestazioni più elevate e rendano possibili soluzioni più integrate e di minor ingombro. Si fa presente, al riguardo, che i sistemi ibridi dovranno sempre più consentire l'introduzione di componenti ausiliari di tipo elettrico, a sostituzione dei componenti meccanici e idraulici convenzionali; ciò consentirà di ridurre i costi e di offrire ai clienti una varietà di dispositivi sempre maggiore.

8.2.7 Il futuro del mercato dei veicoli ibridi-elettrici

Fattori di successo

Il successo dei veicoli ibridi-elettrici dipende da una serie di fattori, fra cui il prezzo, le prestazioni, il *cost of ownership*, la garanzia assicurata dai costruttori per i componenti ibridi.

Per quanto riguarda il prezzo, la tecnologia ibrida dovrà essere in grado di assicurare maggiori economie dei consumi e minori emissioni allo scarico; sarà tuttavia da verificare se i consumatori saranno disposti a pagare un prezzo un po' più elevato per contribuire allo sviluppo e alla diffusione di mezzi a minore impatto ambientale.

Dovrà quindi essere verificata la competitività della soluzione ibrida, soprattutto in termini di rapporto prestazioni/prezzo: la tecnologia ibrida, per raggiungere livelli di consumo ed emissioni ridotti, non sacrifica affatto ripresa e accelerazione. La sinergia tra motore a combustione interna e motore elettrico consente di disporre di una coppia straordinaria (per esempio, 478 Nm) a bassa velocità e di una potenza corrispondente di tutto rispetto (83 kW) nelle condizioni di carico e velocità elevate. Sul mercato nordamericano, in particolare, sembra importante l'estensione della tecnologia ibrida al settore dei SUV, in cui ha luogo circa il 40% delle vendite. I SUV ibridi-elettrici potrebbero portare a una riduzione significativa del consumo complessivo di petrolio e del rilascio di inquinanti.

Per quanto riguarda il *cost of ownership* (costo della proprietà), già oggi la Prius dimostra come la tecnologia ibrida non comporti per l'utente costi aggiuntivi in termini di manutenzione periodica, ordinaria e straordinaria; per esempio, sono necessarie solo 4,2 ore di manutenzione periodica nei primi 100.000 km di vita, con intervalli e interventi di manutenzione periodica in tutto e per tutto simili a quelli di un'utilitaria. Inoltre, il costruttore non prevede una durata limite per il funzionamento dei principali componenti del sistema ibrido, come gli accumulatori ai NiMH.

La garanzia è un elemento chiave per il successo dei veicoli ibridi-elettrici; la nuova Prius, per esempio, viene commercializzata sul mercato europeo con una garanzia di 8 anni o 160.000 km su tutti i componenti ibridi (accumulatori compresi), rispetto a una garanzia totale di 3 anni o 100.000 km sul resto della vettura.

Nuovi veicoli e prospettive del mercato

Nel 2002, i veicoli ibridi-elettrici messi in commercio sul mercato statunitense hanno raggiunto circa l'1% del totale dei veicoli venduti dalle case produttrici di 'ibridi', superando le 35.000 unità. Rispetto al 2001, l'incremento per tale genere di veicoli è stato del 77%. Secondo alcune analisi, i nuovi veicoli ibridi-elettrici dovranno essere appetibili per famiglie con figli, e dunque avere le caratteristiche dei SUV. Per questo motivo, i principali costruttori americani hanno annunciato il lancio sul mercato interno di una serie di SUV, la Dodge Ram Pickup di DaimlerChrysler (2005), la Escape SUV di Ford (2004), la Chevy Silverado pickup (2004), la GMC Sierra pickup (2004), la Saturn Vue SUV (2005) e la Chevrolet Tahoo SUV (2007), tutte di General Motors.

La Ford Escape Hybrid, in particolare, è il risultato dell'acquisizione da parte di Ford di una serie di importanti brevetti Toyota e della collaborazione della stessa Ford con Aisin (azienda giapponese con partecipazione di Toyota, che ha sviluppato per la Escape alcuni componenti ibridi). La Escape applica a un SUV di dimensioni ridotte i principi fondamentali del sistema Hybrid Synergy Drive della nuova Prius.

Si aggiunga, con riferimento agli esempi seguenti, che i veicoli ibridi-elettrici stanno ormai entrando nel settore delle vetture di lusso.

La Lexus RX400h, il cui lancio negli Stati Uniti è stato preceduto da oltre 10.000 ordini, rappresenta il primo SUV di lusso dotato di tecnologia ibrida e trazione integrale 'intelligente'.

Per il 2005, Toyota ha programmato di utilizzare la tecnologia ibrida della RX400h sull'Highlander Hybrid, un SUV con 7 posti capace di percorrere 27,6 miglia con un gallone di benzina (circa 11,5 km/l) nel ciclo combinato, per un'autonomia di quasi 1.000 km con un pieno.

Per la Mercedes Grand Sports Tourer, attesa nel 2005 sul mercato statunitense, è previsto un motore diesel V8 da 184 kW abbinato a un motore elettrico da 50 kW (potenza combinata 234 kW; coppia massima 860 Nm).

Porsche ha preso in esame la possibilità di utilizzare il sistema ibrido Toyota per la Cayenne.

In definitiva, la strada aperta dalle giapponesi Toyota e Honda è e sarà sempre più battuta dalla maggior parte

degli altri colossi automobilistici e il mercato americano è quello dove il lancio di nuovi veicoli ibridi-elettrici è più atteso.

Per quanto riguarda le prospettive, secondo uno studio del 2002-03 condotto da Autobytel (azienda attiva nel mercato automobilistico):

- il 90% dei potenziali clienti intervistati on-line avrebbe preso in considerazione l'ipotesi di acquistare un veicolo ibrido-elettrico se questo fosse stato offerto sullo stesso modello di vettura posseduta;
- solo il 16% dei potenziali clienti si è detto disposto a rinunciare a qualcosa in termini di potenza e accelerazione;
- solo il 36% si è detto fiducioso della possibilità dei veicoli ibridi-elettrici di eguagliare le prestazioni dei veicoli convenzionali a benzina;
- il 44% delle donne si è detto non molto informato riguardo la tecnologia ibrida, confessando di apprendere per la prima volta nel corso dell'intervista il significato della parola 'ibrido' applicata a un'automobile;
- il 31% degli uomini ha ammesso di avere una scarsa conoscenza della tecnologia ibrida;
- solo una minoranza degli intervistati (il 9% delle donne e il 13% degli uomini) ha ritenuto decisivi gli incentivi fiscali (1.500 $) per decidere di acquistare un veicolo ibrido-elettrico;
- il 43% delle donne e il 34% degli uomini si sono detti pronti a spendere 1.000-2.000 $ in più per l'acquisto di un veicolo ibrido-elettrico capace di consumare una minore quantità di carburante.

Dal momento che l'Unione Europea punta soprattutto alla riduzione del rilascio di CO_2, più che all'abbattimento delle emissioni degli NO_x, i costruttori europei (come Renault e Fiat), a differenza di quelli americani e giapponesi, prestano maggiore attenzione ai veicoli ibridi-elettrici di tipo mild. Secondo Frost & Sullivan, società di consulenza di crescita globale, i veicoli ibridi-elettrici sono destinati a guadagnare il 10% del mercato europeo entro il 2015, triplicando la propria penetrazione nel solo periodo 2010-15. Tutti concordano sul fatto che i costi dei sistemi ibridi dovranno diminuire con l'aumento del mercato; i costi minori attrarranno, di conseguenza, nuovi clienti ed è prevedibile, secondo altri studi, che i veicoli ibridi-elettrici raggiungano circa l'1% del mercato nel 2005, il 3% nel 2009 e il 5% nel 2013. Tuttavia, non è chiaro se la percentuale dei veicoli ibridi-elettrici si arresterà intorno al 5-10% del mercato, o se i costi diminuiranno ulteriormente, consentendo l'accesso a un mercato di massa. L'industria può fornire una spinta al mercato, producendo veicoli ibridi-elettrici rispondenti ai desideri dei potenziali clienti, ma i clienti non possono essere spinti a comprare prodotti che non desiderano. Programmi governativi dedicati a stimolare la domanda di veicoli ibridi-elettrici, fornendo incentivi ed educando i clienti a una sensibilità ambientale, potrebbero influenzare notevolmente il mercato dei veicoli ibridi-elettrici.

Bibliografia generale

APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici) (2003) *Annuario dei dati ambientali 2003*, Roma, APAT.

German J. (2004) *Hybrid electric vehicles*, in: Cleveland C.J. (editor in chief) *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.III.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001) *Climate change*, Genève, World Meteorological Organization.

Orecchini F., Naso V. (2003) *La società no oil: un nuovo sviluppo è possibile senza petrolio*, Milano, Orme.

Bibliografia citata

EPRI (Electric Power Research Institute) (2002) *Comparing the benefits and impacts of hybrid electric vehicle options for compact sedan and sport utility vehicles*, Palo Alto (CA), EPRI, Final Report.

EPRI (Electric Power Research Institute) (2003) *Advanced batteries for electric-drive vehicles: a tecnology and cost-effectiveness assessment for battery electric, power assist hybrid electric, and plug-in hybrid electric vehicles*, Palo Alto (CA), EPRI.

Jacopo D'Andria

Toyota Motor Italia
Roma, Italia

8.3

Le emissioni inquinanti derivanti dal trasporto

8.3.1 Inquinanti emessi dagli autoveicoli

Generalità sulle emissioni dai motori

Il rilascio di sostanze tossiche e di gas serra nei processi di combustione è un importante problema ambientale, particolarmente nelle aree urbane. Il funzionamento della grandissima maggioranza degli impianti fissi o mobili per generare calore e/o energia è basato sulla combustione di idrocarburi in aria. I prodotti di combustione tendono quindi a essere qualitativamente, almeno a grandi linee, gli stessi, sia che si tratti di bruciatori a fiamma stazionaria sia di motori a combustione interna, mentre le differenze quantitative sono notevoli.

I gruppi di inquinanti emessi in quantità maggiore e limitati dalle normative sono i seguenti:

- idrocarburi incombusti o parzialmente ossidati (HC), costituiti da quella parte del combustibile che non è bruciata o si è decomposta solo in parte;
- ossido di carbonio (CO) dovuto alla presenza di zone di combustione in difetto di ossigeno;
- ossidi di azoto (NO_x) derivanti da reazioni tra l'azoto e l'ossigeno dell'aria, reazioni che a temperatura ambiente sono del tutto trascurabili ma che divengono importanti alle alte temperature dovute alla combustione;
- particolato (PM, Particulate Matter), il cui principale costituente è la fuliggine, materiale ad altissimo contenuto di carbonio; sulle particelle di fuliggine vengono adsorbiti idrocarburi pesanti, tra cui gli IPA (v. oltre), e sostanze inorganiche, tra le quali i solfati provenienti dallo zolfo del combustibile. La formazione della fuliggine è dovuta a complesse reazioni di condensazione tra frammenti di molecole idrocarburiche. Tali reazioni sono favorite dalla presenza di zone povere di ossigeno (e quindi ricche di combustibile) nel volume di combustione, dovute essenzialmente alla imperfetta miscelazione tra l'aria e il combustibile prima della combustione.

Riguardo alle differenze quantitative, i motori a combustione interna, a differenza dei bruciatori a fiamma stazionaria, presentano le seguenti caratteristiche:

- comprimono la carica prima della combustione, raggiungendo temperature massime di combustione molto più alte e generando così una quantità molto maggiore di ossidi di azoto per kg di combustibile;
- lavorano con eccesso d'aria (e quindi con disponibilità di ossigeno) minore, dando luogo a una maggior quantità di ossido di carbonio per kg di combustibile;
- hanno geometrie di fiamma che presentano zone di spegnimento in genere più ampie, generando una maggior quantità di idrocarburi incombusti o parzialmente ossidati per kg di combustibile; gli HC contribuiscono notevolmente al contenuto atmosferico di composti organici volatili (VOC, Volatile Organic Compounds);
- rilasciano in atmosfera, nel caso dei combustibili più volatili (benzine), una quantità apprezzabile di HC che evaporano nel serbatoio, senza passare per la camera di combustione.

Analogamente ai bruciatori, i motori a combustione interna, soprattutto nel caso dei motori diesel e a iniezione diretta di benzina nei quali i tempi disponibili per la miscelazione tra l'aria e il combustibile sono estremamente ridotti, non riescono a miscelare perfettamente l'aria al combustibile prima della combustione; ciò dà luogo alla formazione di fuliggine, il principale costituente del particolato. In entrambi i casi, inoltre, il biossido di carbonio (CO_2) costituisce il principale prodotto di reazione, non nocivo come impatto diretto sulla salute, ma costituente importantissimo dei cosiddetti gas serra (v. cap. 10.2).

Gli effetti delle emissioni inquinanti sull'ambiente e sulla salute umana sono molteplici e molto complessi

ma, anche senza entrare nei dettagli, è necessario fare una distinzione molto generale tra inquinanti primari (che sono le sostanze nocive emesse direttamente dalla sorgente di inquinamento) e secondari (quelli che derivano dalle complesse reazioni chimiche che avvengono nell'atmosfera).

È necessario limitare le emissioni non soltanto delle sostanze che sono direttamente nocive alla salute o all'ambiente (inquinanti primari), ma anche di quelle che, reagendo nell'atmosfera, possono trasformarsi in altre sostanze (inquinanti secondari), delle quali sono dette precursori. Poiché nell'atmosfera confluiscono innumerevoli sostanze provenienti da svariate fonti, antropiche e non, e le reazioni chimiche che avvengono tra loro sono innumerevoli, risulterà evidente che la possibilità di formare inquinanti secondari è funzione di un grande numero di combinazioni.

Una caratteristica dei processi secondari è che essi avvengono su scale temporali e spaziali molto più grandi di quelle dei processi primari; le conseguenze della emissione di precursori in un dato luogo possono quindi manifestarsi altrove o comunque in una zona ampia, dove i precursori vengono trasportati dai venti mentre, lentamente, reagiscono formando gli inquinanti secondari. Si comprende dunque come la ricerca delle modalità più efficaci per ridurre e prevenire l'inquinamento atmosferico non possa prescindere da un approccio globale e integrato.

Gli inquinanti atmosferici ai quali si attribuisce maggiore impatto attualmente sono: l'ozono troposferico, i VOC e le particelle sospese.

L'ozono e le particelle sospese sono, in particolare, al centro dell'attenzione dei normatori europei, come si riscontra nei contenuti del programma CAFE (Clean Air For Europe). Si tratta di un'ampia analisi tecnica finalizzata allo sviluppo di una politica strategica per la protezione della salute umana e dell'ambiente dall'inquinamento, un esempio di attuazione di quell'approccio globale e integrato a cui si accenna sopra. L'ozono, inquinante secondario per eccellenza, è stato tra i primi a destare attenzione ed è tuttora tra i più rilevanti. Si forma dalla reazione degli NO_x con i VOC sotto l'azione della luce solare: NO_x e VOC sono dunque precursori dell'ozono.

Le particelle sospese sono di origine in parte primaria (a cui contribuisce molto il PM emesso dai motori e dai combustori, che ha quindi natura prevalentemente carboniosa) e in parte secondaria (dove predominano solfati e nitrati); spesso le particelle primarie fanno da nuclei di condensazione della componente secondaria.

Sulle particelle primarie vengono in genere adsorbite sostanze complesse, in buona parte costituite da IPA (Idrocarburi Polinucleari Aromatici).

Di seguito vengono dati brevi cenni sui VOC, sulle emissioni particellari e sugli IPA.

VOC

Le emissioni di VOC dai veicoli avvengono attraverso due percorsi:

- dallo scarico del motore, per incompleta combustione;
- dal sistema di alimentazione del carburante, per evaporazione verso l'atmosfera (emissioni evaporative).

VOC da incombusti

La presenza di idrocarburi incombusti allo scarico dei motori a combustione interna è dovuta a uno strato di spegnimento nelle pareti (relativamente fredde) del cilindro e in piccoli recessi della camera di combustione, in cui la fiamma non riesce a propagarsi; il combustibile non bruciato viene dapprima adsorbito sul film di lubrificante aderente alle pareti, da cui viene desorbito durante l'espansione, per poi uscire attraverso la valvola di scarico durante la corsa di scarico del pistone.

Nei motori diesel lo spegnimento alla parete ha meno importanza, mentre (soprattutto negli iniettori di vecchio disegno) ne ha il combustibile rimasto nelle piccole cavità dell'iniettore al termine dell'iniezione. La quantità di idrocarburi allo scarico dipende comunque dalla natura del combustibile e dalla tecnologia motoristica: numerosi studi in ambito europeo la valutano per il parco circolante, evidenziando l'efficacia di rimozione da parte dei sistemi di post-trattamento (Lange *et al*., 1997; Hall *et al*., 1998; Mann *et al*., 1998; ACEA, 1999, 2002; McArragher *et al*., 1999; DETR/SMMT/CONCAWE, 2001; Hall *et al*., 2001; Dartoy *et al*., 2002; Cuvelier *et al*., 2004; Thompson *et al.*, 2004).

VOC da evaporazione

Nelle emissioni evaporative di VOC incidono, oltre alle caratteristiche del veicolo e del combustibile, anche le condizioni ambientali (temperatura e umidità). Perdite di idrocarburi sono associate al rifornimento, al calore rilasciato dal motore e alla evaporazione durante il giorno. Le emissioni evaporative sono costituite da sostanze volatili di composizione simile a quella del carburante nel serbatoio, ovviamente con prevalenza delle frazioni più leggere. La natura più o meno volatile del carburante, descrivibile in termini di tensione di vapore e di curva di distillazione, influisce molto sulle quantità emesse.

Si distinguono (EPA, 2000, 2004): *a*) le emissioni in fase di rifornimento (durante il riempimento del serbatoio, i vapori saturi in esso contenuti vengono espulsi dall'immissione di carburante liquido ed escono in atmosfera); *b*) le emissioni diurne, determinate dalla evaporazione legata al ciclo termico notte-giorno (il carburante nel serbatoio del veicolo parcheggiato si contrae di notte e si espande di giorno, espellendo i vapori); *c*) le emissioni *hot soak*, determinate dal calore emesso dal motore dopo lo spegnimento (importanti soprattutto per i veicoli a carburatore); *d*) le emissioni *running*

(perdite dal serbatoio o da altre parti del veicolo durante la marcia del veicolo).

Il primo contributo è legato non tanto al veicolo quanto all'infrastruttura di distribuzione (viene risolto modificando la pistola del distributore e collegandola a un sistema di aspirazione e ricircolo dei vapori); il secondo e il terzo contributo sono ritenuti i più importanti.

La misura dei VOC viene eseguita nelle sale di prova emissioni, soprattutto con l'impiego di analizzatori di idrocarburi totali di tipo gascromatografico (GC-FID, Gas Chromatography - Flame Ionization Detector) ma anche con sistemi più sofisticati che permettono la quantificazione delle singole sostanze. Nell'ambito degli idrocarburi esaminati per classi (paraffine, olefine, aromatici) si annoverano anche prodotti ossigenati tipo aldeidi, chetoni e acidi organici. Per l'analisi di queste sostanze si utilizzano metodi sofisticati, tipicamente la cromatografia sia liquida sia gassosa, quest'ultima eventualmente accoppiata alla spettrometria di massa. L'interesse a identificare le singole specie ha almeno due ragioni:

- tra i VOC sono presenti sostanze intrinsecamente molto tossiche (che sono quindi, oltre che precursori d'ozono, importanti inquinanti primari) come il benzene, il butadiene e le aldeidi leggere. Il benzene è un pericoloso cancerogeno, associato all'insorgenza di forme leucemiche;
- i vari composti hanno diverse potenzialità per la formazione di ozono, cioè hanno reattività con gli NO_x molto diverse tra loro: a parità di HC totali emessi da un veicolo, piccole quantità di sostanze con grande reattività possono pesare più di grandi quantità di sostanze relativamente inerti. Per esempio, il metano è pochissimo reattivo, mentre le olefine (idrocarburi contenuti nel componente della benzina prodotto col processo di cracking catalitico) lo sono moltissimo.

Emissioni particellari

I termini 'particolato' e 'particelle' sono utilizzati per indicare le emissioni di materiale corpuscolare. La natura fisica di tali emissioni è descritta nel modo più generale dal termine aerosol, che designa una miscela di particelle liquide e/o solide sospese in un mazzo gassoso.

Il termine *particolato* si riferisce alla massa totale delle particelle sospese, o meglio di una parte di esse, quella che il sistema di campionamento riesce a raccogliere, ed è quindi determinata dalle caratteristiche o dai limiti di quest'ultimo. La normativa sulle emissioni definisce il particolato come tutto il materiale raccolto su un filtro standard, mantenuto a una temperatura inferiore a 52 °C, su cui viene fatta passare una miscela di aria e gas esausti campionata da un tunnel di diluizione. La procedura legislativa definisce in modo particolareggiato la metodologia di campionamento e le caratteristiche sia del tunnel di diluizione sia degli strumenti di misurazione. Il particolato così raccolto viene misurato in termini di massa totale; è espresso in g/km (di percorrenza) nel caso di misure su veicolo oppure in g/kWh nel caso di misure su motore.

Il termine *particelle* si riferisce alla componente corpuscolare dell'aerosol e designa tutte le proprietà che per essa si possono definire: numero totale, superficie totale, distribuzione granulometrica in numero o in massa. Tali informazioni sono di grande importanza poiché particelle di dimensioni diverse interagiscono in modo differente con l'apparato respiratorio umano. Negli ultimi anni l'attenzione si è focalizzata soprattutto sul numero e sulla distribuzione delle dimensioni delle particelle, pertanto le conoscenze in merito a questi aspetti sono maggiori (Kittelson *et al*., 1978; Kittelson, 2004).

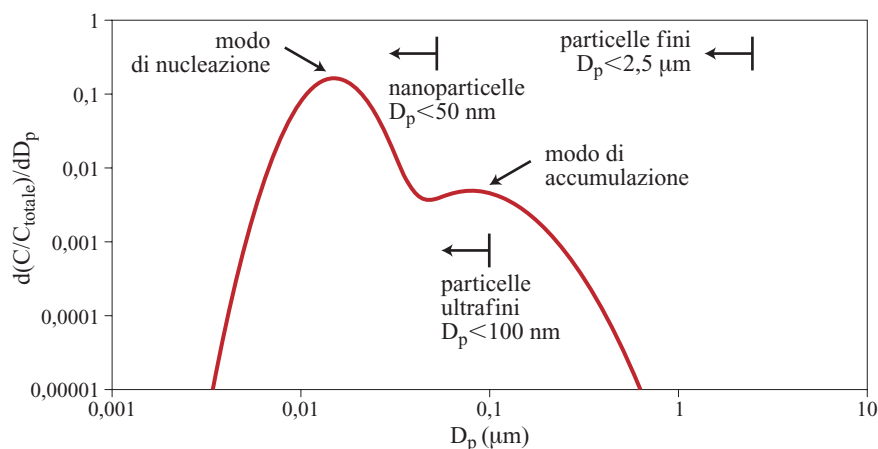
Le dimensioni delle particelle di un aerosol sono probabilmente il parametro più importante per caratterizzarne il comportamento. In generale, tali dimensioni variano entro un intervallo molto ampio; particelle di dimensioni molto diverse hanno un comportamento molto diverso, in quanto diversi sono i fenomeni ai quali sono soggette. Per esempio, particelle di dimensioni prossime a quelle molecolari sono soggette principalmente al moto browniano, mentre particelle più grandi sono soggette soprattutto alle forze di gravità e d'inerzia. Le particelle con diametro (D_p) superiore a 10 μm hanno limitata stabilità nell'atmosfera ma sono comunque importanti, in termini di conseguenze sulla salute, per le persone che lavorano in prossimità della loro sorgente.

Con il termine *ultrafine particles* si indicano di solito le particelle con diametro inferiore a 100 nm, mentre le particelle più piccole di 50 nm vengono indicate come *nanoparticles*.

Diversi studi sperimentali hanno messo in evidenza che la distribuzione granulometrica delle particelle nelle emissioni veicolari presenta generalmente due modi (o massimi relativi) principali (**fig. 1**). Le particelle che hanno un diametro tra 0,05 e 1,0 μm sono centrate intorno al cosiddetto *accumulation mode* (modo di accumulazione), corrispondente a un diametro medio geometrico pari a circa 100 nm (0,1 μm). In una seconda regione, centrata intorno al cosiddetto *nuclei mode* (modo di nucleazione) sono invece concentrate le particelle più piccole, aventi tipicamente un diametro compreso tra 0,005 e 0,05 μm.

Secondo le ipotesi più accreditate, le particelle del nuclei mode sarebbero generate da processi assai diversi rispetto a quelli che sono alla base della formazione delle particelle dell'accumulation mode. Infatti queste ultime si formerebbero già all'interno del cilindro durante la combustione, a seguito di processi di pirolisi e deidrogenazione nelle zone in cui la miscela è più ricca, e si accrescerebbero secondo lo schema della **fig. 2**.

Le analisi con metodi ottici, condotte su campioni di particolato raccolto su filtro, hanno mostrato che le particelle dell'accumulation mode sono prevalentemente

fig. 1. Distribuzione tipica della dimensione delle particelle emesse allo scarico di un motore diesel; *C* indica la concentrazione in numero delle particelle nei gas di scarico, D_p il diametro delle particelle.

costituite da agglomerati di particelle carboniose più piccole, aventi forma sferica e un diametro variabile fra 10 e 80 nm, le quali, agglomerandosi fra loro, danno origine a catene o a grappoli di forma varia. Su questi aggregati vengono adsorbiti idrocarburi pesanti che costituiscono il SOF (Soluble Organic Fraction), di cui fanno parte gli IPA (v. oltre) e goccioline di acido solforico che si formano per ossidazione dello zolfo del combustibile (**fig. 3**). Nel sistema di scarico e dopo essere stati emessi nell'atmosfera, questi agglomerati continuano a interagire fra loro (processi di agglomerazione e coagulazione) e con i gas esausti in fase vapore (processi di adsorbimento e condensazione).

Le particelle del nuclei mode si genererebbero invece, per la stragrande maggioranza, durante il processo di diluizione dei gas esausti con l'aria ambiente, attraverso il meccanismo della nucleazione omogenea, cioè a partire da un vapore. Gli studi più recenti hanno però messo in luce che la quantità di idrocarburi incombusti presente nei gas esausti non sarebbe sufficiente a giustificare la formazione, tramite il processo di nucleazione, di un numero di nanoparticelle così elevato, come quello osservato; la formazione delle nanoparticelle sarebbe invece innescata dalla nucleazione binaria di acido solforico e acqua, che porterebbe alla formazione di nuclei di dimensioni iniziali di circa 1 nm. Su questi nuclei verrebbero poi adsorbiti gli idrocarburi incombusti e quindi le particelle crescerebbero fino alle dimensioni tipicamente osservate (10-50 nm). Questa ipotesi sarebbe suffragata da recenti misurazioni eseguite con un nuovo strumento (*particle beam mass spectrometer*), che avrebbe dimostrato che le particelle attorno ai 25 nm sono principalmente composte da idrocarburi e acido solforico.

Nucleazione e adsorbimento sono processi competitivi. Una riduzione del numero di agglomerati carboniosi emessi favorisce probabilmente la formazione di particelle volatili attraverso la nucleazione omogenea, mentre una loro elevata concentrazione può bloccare tale processo. Attualmente la maggior parte delle nanoparticelle (D_p<50 nm) appare costituita da materiale volatile. Tuttavia, la riduzione delle emissioni di fuliggine potrebbe modificare tale situazione; infatti, le ceneri metalliche provenienti dal lubrificante, e/o da additivi a base di

fig. 2. Meccanismi di formazione e accrescimento delle particelle nel motore e nel sistema di campionamento.

A B

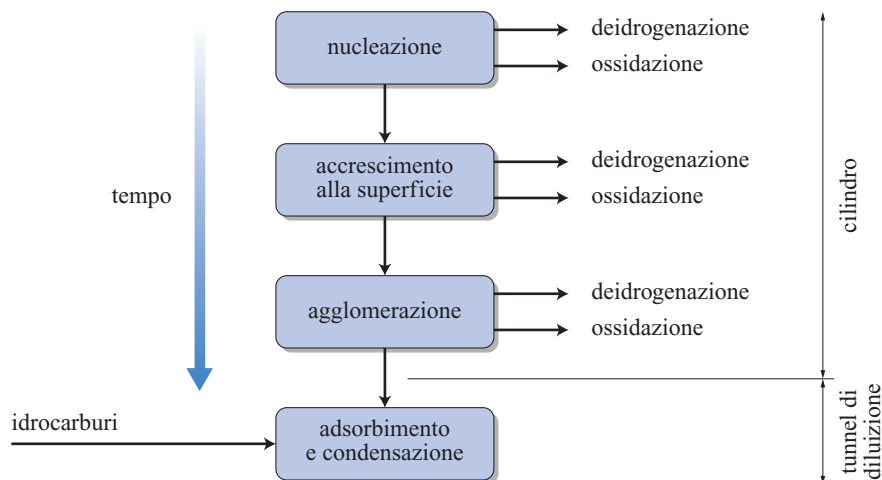
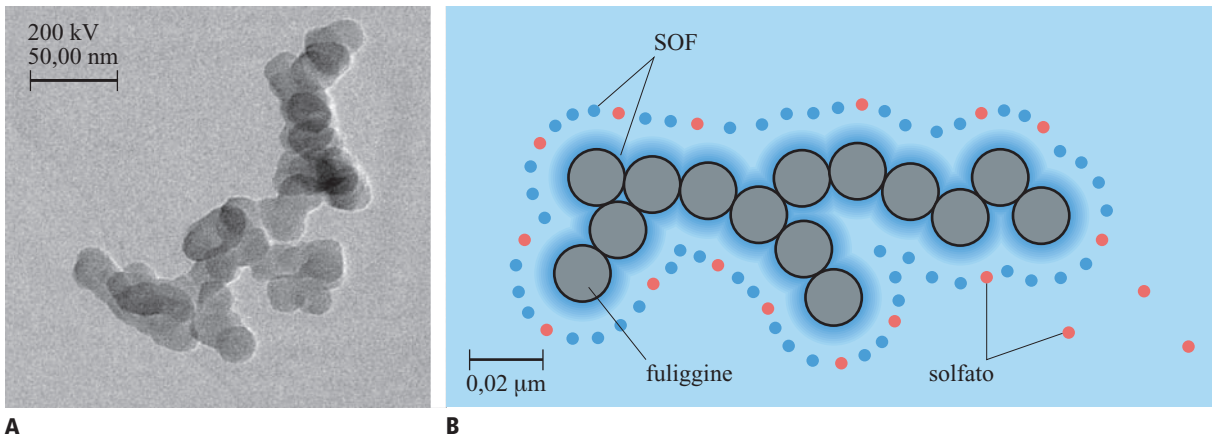



fig. 3. Esempio di particella composita (costituita da un grappolo di particelle elementari) allo scarico di un motore. A, fotografia al microscopio elettronico a scansione (SEM, Scanning Electron Microscope); B, schema.

metalli presenti nel combustibile, potrebbero divenire una frazione solida non trascurabile delle nanoparticelle nel momento in cui si riducessero notevolmente le particelle carboniose a cui esse in genere aderiscono.

Nella **tab. 1** sono riassunti i principali strumenti che possono essere impiegati per la misura delle dimensioni e/o di altre caratteristiche delle particelle, suddivisi in base al principio fisico che viene utilizzato; ciascuno strumento misura infatti una grandezza correlata alla dimensione quale la mobilità elettrica, il diametro aerodinamico, la mobilità inerziale, le emissioni fotoelettriche, ecc. Dal momento che strumenti diversi si basano spesso su principi diversi, i risultati in genere non possono essere comparati fra loro direttamente e comunque non senza cautela.

Impatto sulla salute

Mentre gli effetti sulla salute e sull'ambiente dei gas prodotti nella combustione sono noti da tempo, il dubbio, alimentato da recenti evidenze sperimentali, che la massa totale non sia un indice corretto e/o esauriente ai fini di una valutazione dell'impatto sulla salute umana del particolato emesso dagli autoveicoli, ha acceso un ampio dibattito su quali caratteristiche di tale inquinante siano le più significative e sulle modalità di misura delle stesse (Hayano *et al.*, 1985; Seaton *et al.*, 1995).

Permane incertezza sui meccanismi con cui le particelle interagiscono con i tessuti delle vie respiratorie. Per esempio, mentre in passato si riteneva che le particelle di fuliggine fossero inerti e che gli effetti tossici fossero dovuti alle sostanze su esse adsorbite (in particolare gli IPA) ai quali fanno da veicolo, più di recente è stata posta in evidenza l'esistenza di effetti tossici legati alla irritazione da parte di particelle che si ritenevano chimicamente e biologicamente inerti. Tuttavia, anche se incertezze di questo tipo non hanno ancora consentito l'individuazione di un insieme condiviso di caratteristiche che esprima il grado di rischio per la salute umana derivante dalle emissioni di particolato di un dato veicolo, alcune sperimentazioni hanno evidenziato che può essere insufficiente o addirittura fuorviante limitarsi alla misura della massa. Si è infatti riscontrato come una riduzione della massa totale emessa, che è quanto richiedono i nuovi e più stringenti limiti di emissione, spesso non sia accompagnata da una riduzione del numero delle particelle; al contrario, in alcuni casi sarebbe addirittura accompagnata da un aumento delle particelle più fini. Una spiegazione generalmente condivisa è che, poiché il miglioramento della miscelazione aria-combustibile ha ridotto il numero di particelle più grosse, si riduce anche la probabilità che quelle piccole si attacchino a esse e cessino di esistere come tali: in pratica le particelle piccole risultano tendenzialmente più 'longeve' ed escono dal tubo di scarico in numero maggiore.

IPA

Gli IPA sono idrocarburi ad alto peso molecolare costituiti da più anelli aromatici (ciascuno avente la struttura del benzene) uniti tra loro. Sono stati identificati più di cento diversi IPA, ma quelli maggiormente imputati di causare danni alla salute di uomini e animali sono meno di venti.

Di alcuni di questi si ha praticamente certezza che siano cancerogeni, mentre gli altri sono sospettati di esserlo. Il più noto dei primi è il benzo[*a*]pirene, costituito da cinque anelli aromatici, che è probabilmente il più esaminato negli studi come rappresentante di questa classe di inquinanti.

Questi idrocarburi sono difficili da misurare; la precisione di determinazione è relativamente bassa e quindi l'emissione di IPA non è stata e non è al momento oggetto di regolamentazione nell'omologazione dei veicoli e dei motori. Si può tuttavia a ragione ritenere che i miglioramenti ottenuti nella riduzione degli HC e del

tab. 1. Strumenti atti a caratterizzare le emissioni particellari

Strumenti	Parametro/grandezza misurata	Intervallo	Commenti
Strumenti a mobilità inerziale			
MOUDI (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor)	Diametro aerodinamico/massa vs. dimensione	0,056-10 µm	• Le misure non sono in tempo reale; le analisi gravimetriche e chimiche vengono eseguite dopo la raccolta del campione • Le basse pressioni possono causare l'evaporazione delle particelle volatili
Nano-MOUDI	Diametro aerodinamico/massa vs. dimensione	0,010-18 µm	• Gli stessi del MOUDI
ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)	Diametro aerodinamico/numero di particelle vs. dimensione	0,030-10 µm	• Le misure sono quasi in tempo reale, con un tempo di risoluzione tra 2 e 15 s • Lo strumento può misurare le concentrazioni ambiente, ma le basse pressioni possono causare l'evaporazione delle particelle volatili
Strumenti basati su mobilità elettrica			
EAA (Electrical Aerosol Analyzer)	Diametro equivalente di mobilità elettrica/numero di particelle vs. dimensione	0,003-1 µm	• Il tempo di risoluzione è tra 2 e 3 min e gli intervalli di dimensione sono 11 • Il risultato può non essere corretto quando le concentrazioni e le dimensioni cambiano durante la misura • Lo strumento è più sensibile a questi cambiamenti rispetto allo SMPS • Sono richieste grosse diluizioni (1.000:1) per evitare la saturazione dell'elettrometro • I risultati per diametri <10 nm sono ottenibili solo se il numero delle particelle è elevato, viste le grosse perdite per diffusione • È necessario usare un preclassificatore per rimuovere le particelle più grandi di 1,0 µm nelle misure di aerosol diesel
DMPS (Differential Mobility Particle Sizer)	Diametro equivalente di mobilità elettrica/numero di particelle vs. dimensione	0,01-0,5 µm	• I piccoli cambiamenti nel campo elettrico del DMPS permettono di campionare nell'intero intervallo in modo più lento del SMPS • Il risultato può non essere corretto quando le concentrazioni e le dimensioni cambiano durante la misura • È necessario usare un preclassificatore per rimuovere le particelle più grandi di 1,0 µm nelle misure di aerosol diesel
SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)	Diametro equivalente di mobilità elettrica/numero di particelle vs. dimensione	0,010-0,7 µm	• Il tempo di misura è di 2-4 min per intervalli di circa 100 canali e si può ridurre cambiando la velocità di variazione del campo elettrico del DMA • Il tempo di risoluzione è di pochi secondi per ogni singolo canale • Se si riduce il tempo di misura a 30 s, la bassa risoluzione può ridurre l'accuratezza dei risultati • Il risultato può non essere corretto quando le concentrazioni e le dimensioni cambiano durante la misura; pertanto è da usare in condizioni stazionarie • È necessario usare un preclassificatore per rimuovere le particelle più grandi di 1,0 µm nelle misure di aerosol diesel
Nano-DMA (Differential Mobility Analyzer)	Diametro equivalente di mobilità elettrica/numero di particelle vs. dimensione	3-50 nm	• Per campionare in tutto l'intervallo è richiesto un tempo di risoluzione di circa 10 s • Ancora in fase sperimentale
Strumenti vari			
PAS (Photoelectric Aerosol Sensor)	Area superficiale	<1 µm	• Il materiale condensato sulla superficie delle particelle può interferire con la misura • Le particelle con diametro >1 µm non sono campionate efficientemente
ATOFMS (Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer)	Diametro aerodinamico e composizione chimica	0,3-50 µm	• È possibile avere misure in tempo reale fino a 600 particelle al minuto
Epiphaniometer	Area superficiale	<0,7 µm	• Utilizza metodi radioattivi • Il tempo di risoluzione è tra 5 e 30 min, a seconda delle modalità di analisi usate • Per particelle tra 0,10-3 µm lo strumento deve essere calibrato appositamente
Diffusion battery	Mobilità diffusionale	0,01-0,5 µm	• Sono richiesti lunghi tempi di campionamento in condizioni stazionarie • Il risultato può non essere corretto quando le concentrazioni e le dimensioni cambiano durante la misura
CNC (Condensation Nuclei Counter)	Numero di particelle tramite metodi fotometrici	>3 nm	• Determina solo il numero delle particelle; è in genere utilizzato in combinazione con il DMA • La dimensione minima dipende dal *cut size* dello strumento
PBMS (Particle Beam Mass Spectrometer)			• Non si hanno informazioni dettagliate
Diffusion charger	Area superficiale	<1 µm	• Le particelle vengono caricate elettricamente attraverso una scarica a corona; la corrente misurata è proporzionale alla superficie totale delle particelle
NanoMet	Concentrazione per classe di dimensione/natura delle particelle (soot/droplets)	<1 µm	• Caratterizza le particelle direttamente allo scarico • Il tempo di risoluzione è di 0,1 s e si può campionare in un ampio intervallo di concentrazioni, che va dall'aria ambiente alle emissioni dei veicoli • Lo strumento distingue le particelle di diversa natura (particelle carboniose vs. particelle liquide)

particolato, soprattutto della sua parte semivolatile, riducano anche le emissioni di IPA.

Qualità dell'aria, inventari delle emissioni e contributo del traffico

Qualità dell'aria

La determinazione dei limiti alle emissioni è un processo composto che tiene conto di molti aspetti, non ultima la tecnologia disponibile; il punto di partenza e di arrivo è comunque la qualità dell'aria, che è funzione di un numero ancora maggiore di parametri. Tale qualità viene espressa in termini di concentrazione degli inquinanti nell'aria e i limiti di questa concentrazione vanno determinati in termini di effetti sulla salute e sull'ambiente; la loro determinazione implica lo sviluppo di una massa enorme di dati di natura medica e sugli ecosistemi. In Europa la legislazione sulla qualità dell'aria è stata impostata nella direttiva quadro 1996/62/CE e nelle successive.

Inventario delle emissioni

Il punto di partenza per ogni politica di intervento che si ponga come obiettivo il miglioramento della qualità dell'aria, come pure lo strumento principale per stabilire un collegamento tra la qualità dell'aria e i gas emessi, è l'inventario delle emissioni. Per inventario si intende una raccolta coerente di dati sulle quantità di inquinanti emesse, disaggregate per attività economica, unità territoriale, periodo di tempo, tipo di combustibile utilizzato, ecc.

L'inventario di riferimento in Europa, noto come CORINAIR (Ritter e Jol, 1998), è stato compilato per la prima volta nel 1985 all'interno del progetto CORINE (COoRdinated INformation on the Environment in the European community), promosso con la direttiva 1985/338/CEE. L'ultima versione della sua struttura risale al 1994, all'interno della quale il numero di inquinanti è stato ampliato a comprendere anche il PM10, i metalli pesanti (HM, Heavy Metal) e i composti organici persistenti (POP, Persistent Organic Pollutant). In CORINAIR le attività vengono concentrate in 11 gruppi o macrosettori. All'interno di ogni macrosettore, si distinguono ulteriormente settori e categorie (in tutto 260). Le sorgenti sono divise in diffuse, lineari e puntuali. Le prime rappresentano tutte quelle sorgenti non localizzate, che necessitano di un trattamento statistico per la stima delle emissioni. Le sorgenti lineari sono il riferimento per le emissioni da veicoli su strada, ferrovia, navigazione e aviazione. Per le sorgenti puntuali le emissioni stimate sono riferite a un singolo impianto in relazione alle caratteristiche, alle condizioni operative, alla dislocazione spaziale. Per quelle più rilevanti esistono dati precisi derivanti da censimenti delle emissioni mentre per le altre, e così anche per le sorgenti diffuse e lineari, si opera una stima attraverso specifici fattori emissivi. Il fattore emissivo relativo a una determinata sorgente è ottenuto dalla mediazione di numerosi dati misurati e da esso, in base all'attività produttiva annuale della sorgente, si ottiene il totale emesso (Bini *et al.*, 2001).

Contributo del traffico

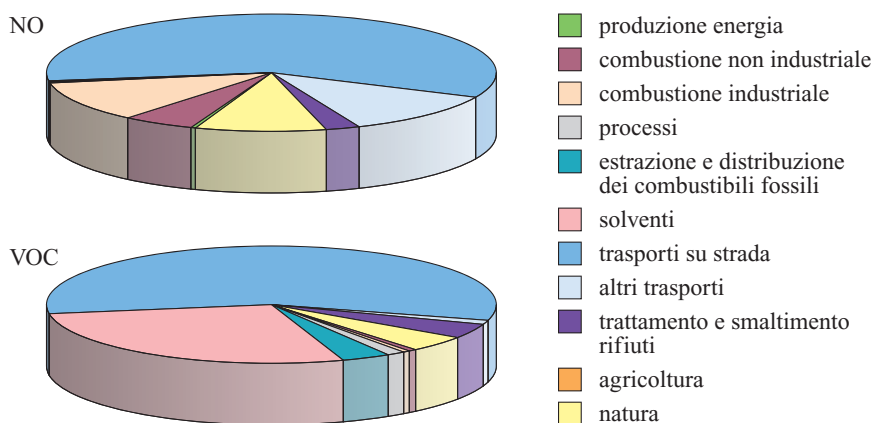
Il settore dei trasporti stradali contribuisce in maniera rilevante alle emissioni per alcuni inquinanti. A questa conclusione si arriva esaminando gli inventari delle emissioni di tutte le sorgenti emittenti in ambito europeo. La **fig. 4** mostra, come esempio, il contributo dei diversi settori alle emissioni totali di NO e di VOC su scala regionale (Angelino, 2003).

Le emissioni in atmosfera legate al traffico vengono stimate con la metodologia di riferimento della Agenzia per l'Ambiente Europea (EEA, European Environment Agency), denominata COPERT (COmputer Programme to calculate Emissions from Road Transport). L'inventario può quindi essere realizzato su scala europea, ma anche nazionale, regionale o locale. I dati necessari e l'approccio metodologico al calcolo delle emissioni da traffico si basano essenzialmente sulle flotte veicolari cioè il parco circolante, i consumi, i carburanti, le velocità di marcia e lo stato del motore. Il COPERT III (1999), utilizzato dai paesi dell'Unione Europea, considera 99 categorie di veicoli (tra autovetture, veicoli leggeri, pesanti, bus, motocicli e scooter) e 17 inquinanti (Saija

NO

VOC

produzione energia
combustione non industriale
combustione industriale
processi
estrazione e distribuzione dei combustibili fossili
solventi
trasporti su strada
altri trasporti
trattamento e smaltimento rifiuti
agricoltura
natura

fig. 4. Ripartizione per fonti del contributo alle emissioni totali di NO e VOC in Lombardia.

et al., 2000). Gli inventari delle emissioni considerano generalmente i seguenti inquinanti atmosferici: ossidi di zolfo (SO_x), ossidi di azoto (NO_x), composti organici volatili non metanici (NMVOC), metano (CH_4), monossido di carbonio (CO), biossido di carbonio (CO_2), ammoniaca (NH_3), protossido di azoto (N_2O). Sono ancora in corso elaborazioni per la stima delle emissioni di alcuni inquinanti, i cui dati preliminari sono stati ritenuti caratterizzati da un margine di incertezza troppo elevato e richiedono studi di dettaglio: Polveri Totali Sospese (PTS) o polveri con diametro inferiore a 10 μm (PM10), metalli pesanti (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se e Zn), composti organoclorurati appartenenti alla categoria dei POP (diossine, PCB, ecc.).

La suddivisione del parco veicolare è effettuata in riferimento alla normativa europea sulle emissioni dei veicoli. Per ciascuna combinazione, attraverso un database contenuto in COPERT, viene adottato un fattore di emissione f che, moltiplicato per un indicatore di attività I, fornisce la quantità emessa E. Nel caso dei veicoli l'emissione non resta però costante nel tempo, dipendendo dall'età del veicolo, oltre che dal tipo di guida, dal tragitto in cui si susseguono andamenti veloci e accelerazioni e diverse condizioni ambientali. I fattori di emissione, generalmente espressi in g/km o per unità di tempo, tengono conto della classe del veicolo, della temperatura del motore o della eventuale presenza di dispositivi di abbattimento, del tipo di tragitto.

A seconda del motore e del tipo di tragitto le emissioni sono distinte in: a freddo, durante la fase di riscaldamento del motore e dei dispositivi di abbattimento; a caldo, cioè a pieno regime sia del motore che dei sistemi di abbattimento; evaporative, derivanti dall'evaporazione del carburante (presenti quindi anche a veicolo fermo).

L'effetto del tipo di tragitto viene ricondotto a tre macrocategorie, essendo impossibile disporre della reale situazione: autostradale, con velocità elevate e con moto continuo; urbano, con velocità basse e fermate frequenti; extraurbano, intermedio tra i precedenti.

A questo approccio rispondono anche i test di omologazione delle emissioni, ai quali le vetture sono sottoposte prima dell'immissione sul mercato. Poiché è difficile disporre di informazioni sulle condizioni di traffico su scala nazionale, si utilizzano informazioni medie, sia sulle velocità sia sui chilometri percorsi per ogni categoria, mentre su scala locale (comune o provincia) è possibile unire le informazioni sulla rete stradale (vie, dimensioni, numero e tipologie di veicoli, condizioni cinematiche medie o in funzione dell'orario del giorno) con i fattori di emissione specifici di ciascuna classe, ottenendo un quadro di dettaglio anche disaggregato temporalmente. In questo modo è possibile pianificare interventi sia strutturali, sulla rete stradale, sia sulle flotte o sulle dinamiche del traffico.

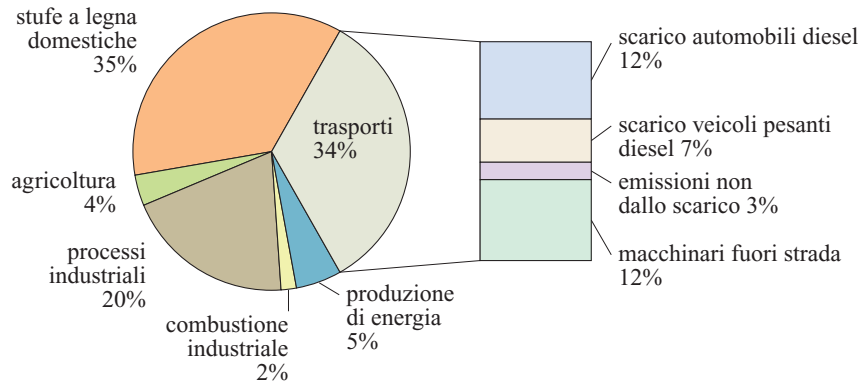
A livello tanto regionale quanto europeo le emissioni da traffico sono principalmente associate al trasporto su strada. Ogni 10 chilometri di spostamenti nell'UE, 8 sono percorsi in automobile e la metà di tutti questi tragitti non supera i 6 km. Dal 1970 a oggi si sono quasi triplicati i trasporti su strada. Il ritmo di crescita del numero dei veicoli è stato del 45% nell'ultimo decennio e ha portato a una densità in Europa pari a 1,9 abitanti per automobile contro 1,8 degli Stati Uniti, a fronte di una superficie circa 3 volte superiore. Tra l'altro il trasporto pubblico è in flessione ed è compensato da traffico di veicoli e moto o ciclomotori. Anche se i motori delle automobili in passato erano più inquinanti degli attuali, quanto abbiamo guadagnato riducendo le emissioni lo abbiamo perduto aumentando il numero di chilometri percorsi. In Italia, per esempio, si stima che nel 1997 provenivano dal macrosettore trasporti il 72% del monossido di carbonio, il 46% dei composti volatili, il 53% degli ossidi di azoto e il 24% del biossido di carbonio emessi nel corso dell'anno. Nelle aree densamente abitate, ove il traffico è elevato e sono invece trascurabili le emissioni industriali, tali percentuali aumentano e tendono a crescere ulteriormente. I composti organici volatili non metanici provenienti dai trasporti sono legati solo in parte ai chilometri percorsi: infatti circa il 27% è dovuto a emissioni evaporative, che si hanno dove i veicoli sostano, e il 20% circa proviene dai motoveicoli circolanti su percorsi urbani.

Data la complessità della struttura delle sorgenti, della descrizione della reattività nell'atmosfera e del trasporto degli inquinanti anche a lunga distanza, è stato necessario attivare azioni finalizzate da parte dell'Unione Europea. Tra i più recenti progetti figura il già menzionato CAFE (Amam *et al.*, 2004) che, attraverso modelli collegati, ha stimato l'effetto delle azioni già intraprese sulla qualità dell'aria di 10 città europee, prese a riferimento.

Secondo la baseline di scenario, pubblicata nell'ottobre 2004, una frazione significativa della popolazione europea è esposta a concentrazioni di particolato fine (PM10) che superano i limiti fissati per la protezione della salute umana. I dati sono ancora in quantità limitata per trarre conclusioni sulle tendenze, sia perché i monitoraggi sono iniziati nel 1997, sia perché le variazioni negli anni possono essere state influenzate da mutamenti nella copertura spaziale della rete di monitoraggio. Si stima comunque che un'aliquota compresa tra il 20 e il 40% della popolazione sia esposta a livelli superiori a 50 $\mu g/m^3$ di PM10 e che aree estese dell'UE sopportino livelli di ozono che provocano danni alla vegetazione o alla salute. I contributi delle diverse sorgenti al PM2,5 in Europa, secondo stime aggiornate al 2000, attribuiscono una quota non trascurabile al traffico diesel (pesante e leggero; **fig. 5**).

Per effetto delle restrizioni sulle emissioni e sui carburanti si prevede per il 2020 una riduzione dei livelli rispetto al 1995 per tutti gli inquinanti, tranne CO_2. Si considerano tuttora critici gli effetti del particolato fine e

fig. 5. Contributo alle emissioni primarie PM2,5 nell'UE dei 15 (2000).

stufe a legna domestiche 35%
trasporti 34%
agricoltura 4%
processi industriali 20%
combustione industriale 2%
produzione di energia 5%
scarico automobili diesel 12%
scarico veicoli pesanti diesel 7%
emissioni non dallo scarico 3%
macchinari fuori strada 12%

dei precursori dell'ozono (alcuni dei quali sono composti organici) che interagiscono nell'atmosfera e possono determinare un incremento dell'ozono nella troposfera.

La nuova direttiva quadro sulla gestione della qualità (d.m. n. 60/2002) dell'aria impone alle città obblighi severi di monitoraggio dei vari inquinanti, nonché il dovere di intervenire con piani di azione sul breve e sul lungo termine. Tra le opzioni offerte alle autorità urbane vi è il diritto a sospendere le attività, incluso il traffico, quando esiste un rischio per la salute e quindi intraprendere azioni correttive o limitative. In sintesi, l'inventario delle emissioni da un certo parco veicolare, e quindi il suo impatto sull'ambiente, dipende da due gruppi di fattori: i cosiddetti fattori di emissione dei veicoli, cioè la quantità di ciascun inquinante emesso dal singolo veicolo per ogni km percorso; l'entità del parco veicolare (numero di veicoli e loro distribuzione nelle varie classi) e il suo grado di utilizzazione (chilometri percorsi in media da ogni veicolo di ciascuna classe).

Lo sforzo delle normative per ridurre l'inventario emissivo è rivolto soprattutto a diminuire i fattori di emissione dei veicoli anche se, per non vanificare l'effetto dei miglioramenti ottenuti in questo ambito, è necessario agire, come già avviene, anche sul secondo gruppo di fattori. Ciò significa, in estrema sintesi, limitare la circolazione, un provvedimento di cui si cerca di contenere l'impatto e che in definitiva si può realizzare in modo armonico solo introducendo cambiamenti permanenti nella struttura della mobilità: un compito probabilmente più arduo di quello di ridurre i fattori di emissione. Nel seguito, con il termine emissioni si farà riferimento propriamente ai fattori di emissione.

Elementi che determinano i fattori di emissione dei veicoli

I fattori di emissione di un veicolo dipendono, a parità di condizioni di funzionamento, dalla qualità del combustibile, dalla tecnologia del veicolo e dal suo stato di manutenzione, che la normativa cerca di mantenere su un buon livello con il controllo sui mezzi circolanti.

Veicolo

Sebbene la qualità del combustibile possa dare un contributo importante alla riduzione delle emissioni, è l'evoluzione della tecnologia del veicolo (comprendente il motore e il sistema di post-trattamento) che ha consentito di ridurre di oltre due ordini di grandezza i limiti alle emissioni.

Vale la pena osservare, per quanto possa apparire ovvio, che nella introduzione di nuovi e più severi limiti alle emissioni non si può prescindere da ciò che può essere realizzato, e a quali costi, dalla tecnologia disponibile. Pur esistendo sempre una tensione tra il desiderio dei normatori di ridurre le emissioni e quello dell'industria di mettere sul mercato un prodotto ben sperimentato e a costi ragionevoli (al limite, di non essere messa fuori mercato dalla impossibilità di raggiungere i nuovi livelli), è chiaro che dietro a ogni inasprimento dei limiti devono essere disponibili soluzioni tecnologiche che ne permettano la realizzazione senza stravolgere il mercato.

Sono di seguito riassunte le innovazioni tecnologiche che hanno consentito le variazioni più consistenti nella riduzione delle emissioni (v. anche cap. 8.1). Pur presentando alcuni aspetti in comune, tali innovazioni sono molto diverse a seconda del tipo di motore, se ad accensione comandata (ciclo Otto convenzionale, ciclo Otto a iniezione diretta) o Diesel.

Motori a ciclo Otto convenzionali (con premiscelazione nel collettore di aspirazione)

In questo tipo di motori la combustione è praticamente al 100% di tipo premiscelato, per cui non vi è virtualmente produzione di particolato; vengono regolamentati quindi soprattutto CO, HC e NO_x.

Certamente l'evento qualitativamente più importante è stato l'introduzione del catalizzatore a tre vie, o trivalente, capace di ridurre contemporaneamente CO, HC e NO_x, promuovendo una serie di reazioni in cui CO e HC venivano ossidati dall'ossigeno contenuto negli NO_x e reciprocamente gli NO_x venivano ridotti dagli HC. Perché il catalizzatore a tre vie possa funzionare è necessario che la miscela aria-combustibile che entra nel motore

sia in rapporto stechiometrico, cioè non vi sia né più né meno aria di quanto chimicamente necessario a bruciare la benzina. Un tale requisito presuppone una dosatura della benzina non solo precisa, ma anche capace di adeguarsi prontamente alle variazioni di carico e velocità del motore, condizione realizzata con l'adozione della iniezione elettronica di benzina nel collettore di aspirazione del motore, abbinata alla misura continua del contenuto di ossigeno nei gas di scarico effettuata con la cosiddetta sonda lambda (la lettera greca lambda è il simbolo che nella tecnica si usa per indicare il rapporto aria-combustibile normalizzato). Il segnale proveniente dalla sonda viene utilizzato dalla centralina elettronica che controlla l'iniezione per correggere la quantità di benzina che viene iniettata e miscelata nell'aria aspirata dal motore, così che il rapporto aria-combustibile resti sempre prossimo a quello stechiometrico e il catalizzatore trivalente lavori sempre in modo ottimale.

In linea di principio questo sistema è quello usato tuttora, ma la ricerca ha migliorato notevolmente nel tempo le caratteristiche sia dei sistemi di iniezione sia del catalizzatore: un esempio molto importante è dato dall'aumento della capacità di immagazzinare ossigeno (OSC, Oxygen Storage Capacity) nei cicli in cui è presente un relativo eccesso d'aria per cederlo nei cicli in cui vi è difetto, compensando così le variazioni di regolazione che, anche se avvengono in un tempo pari a pochi cicli, non possono essere istantanee.

Un altro aspetto che è stato notevolmente migliorato riguarda il mancato funzionamento del catalizzatore al di sotto di una temperatura minima (cosiddetta di *light off*), che comportava all'avviamento del motore e nei minuti successivi, una produzione notevolissima di incombusti (promossi anche dal fatto che le pareti della camera di combustione sono fredde), mentre il catalizzatore, essendo anch'esso freddo, non era attivo. Il problema è stato risolto avvicinando il catalizzatore al collettore di scarico del motore e studiando adatte soluzioni per rendere il sistema in grado di sopportare le più elevate temperature cui è sottoposto a motore caldo e a pieno carico.

Motori a ciclo Otto a iniezione diretta

Nell'intento di abbassare il consumo di combustibile e di ottenere basse emissioni di incombusti, in anni recenti sono stati introdotti sistemi di combustione a benzina in cui l'iniezione, anziché nel collettore di aspirazione, avviene direttamente in camera di combustione. Questo consente tra l'altro (anche se non tutti i costruttori hanno sfruttato questa possibilità) di lavorare, almeno a carichi bassi, con un forte eccesso d'aria, con i risultati già citati: l'eccesso d'aria determina combustione completa, quindi bassi consumi e basse emissioni di HC e CO, ma in compenso dà luogo ad alte emissioni di NO_x. Tipicamente questi sistemi sono dotati quindi di un sistema catalitico che non è trivalente, ma è dedicato alla riduzione degli NO_x. La riduzione non avviene con continuità, come nel caso dei sistemi trivalenti: gli NO_x vengono accumulati chimicamente in una cosiddetta 'trappola di NO_x' e poi periodicamente ridotti (e la trappola viene quindi rigenerata) con iniezione di benzina in eccesso (come nei sistemi trivalenti, gli idrocarburi incombusti fanno da riducente per gli NO_x).

In questo tipo di motore il tempo per la miscelazione tra aria e combustibile è molto minore che nel caso dell'iniezione nel collettore di aspirazione, per cui, pur essendo la benzina molto volatile e quindi pronta a evaporare e miscelarsi, non si può evitare che una piccola parte della combustione avvenga in fiamma ricca, con la formazione di una quantità non trascurabile di fuliggine.

Motori a ciclo Diesel

Diversamente dal motore a ciclo Otto, il motore a ciclo Diesel lavora sempre in eccesso d'aria: viene aspirata una quantità più alta della quantità stechiometrica, poi quest'aria viene riscaldata per compressione e viene iniettato, direttamente in camera di combustione, il gasolio. Il tempo per la miscelazione è ridottissimo: i motori diesel hanno un tasso di combustione in fiamma di diffusione molto maggiore rispetto ai sistemi precedenti, per cui producono una quantità di fuliggine molto superiore. Su essi dunque, e sui veicoli da essi propulsi, devono essere limitate le emissioni, oltre che di HC, CO e NO_x, anche di particolato (PM). L'eccesso d'aria fa sì che HC e CO non siano un problema significativo per questo tipo di motore, ma, unito agli alti rapporti di compressione necessari alla combustione spontanea (che determina elevate temperature massime), rende invece particolarmente alte le emissioni di NO_x. Sfortunatamente, molti dei cambiamenti di regolazione del motore (per esempio ritardare l'iniezione, o abbassare la temperatura massima) che risultano benèfici per gli NO_x, determinano un aumento del PM e viceversa. Il miglioramento delle emissioni del motore diesel è legato quindi alla riduzione simultanea di questi due inquinanti, alla quale ci si riferisce come tradeoff NO_x-PM.

Per migliorare il tradeoff è necessario diminuire uno dei due inquinanti senza aumentare significativamente l'altro. Se, per esempio, la diminuzione di particolato ottenuta è sufficientemente minore del limite a cui si tende, è possibile ritarare il motore per avere una diminuzione di NO_x a spese di un aumento, entro i limiti, di PM.

I principali accorgimenti tecnologici che hanno permesso, ottimizzati insieme, un drastico miglioramento del particolato, sono indicati qui di seguito.

A livello del motore:

- primo tra tutti, l'aumento della pressione di iniezione, che ha permesso l'uso di iniettori a fori sempre più piccoli e numerosi e quindi un miglioramento sostanziale della atomizzazione del combustibile. Si è passati in meno di due decenni da sistemi con

pressioni di iniezione di poco più di 100 bar a sistemi common rail da oltre 1.600 bar;
- la possibilità di modulare l'iniezione con i sistemi a controllo elettronico (common rail e iniettore pompa elettronico);
- l'aumento di disponibilità di aria per la combustione attraverso l'uso sistematico della sovralimentazione a turbocompressore, la cui tecnologia è andata affinandosi e ha conosciuto un miglioramento significativo con l'adozione dei turbocompressori a geometria variabile, controllata elettronicamente dalla centralina del motore;
- la progettazione, molto sofisticata e basata su complessi modelli, della geometria del pistone e dei condotti di aspirazione, che ha permesso di accoppiare con grande efficacia il movimento dell'aria con la distribuzione degli spray di combustibile, ottimizzando la prontezza di miscelazione e minimizzando il tasso di fiamma di diffusione;
- la riduzione del consumo di lubrificante, attraverso l'accoppiamento pistone-cilindro e attraverso gli steli delle valvole di aspirazione.

A livello di post-trattamento:
- l'adozione del catalizzatore ossidante, normalmente presente in tutti i veicoli diesel leggeri, che riduce la parte semivolatile del PM. Poiché il catalizzatore ossidante promuove la formazione, in proporzione allo zolfo contenuto nel gasolio, di solfati (che contribuiscono al PM), sono stati studiati catalizzatori più selettivi che, a parità di efficienza, formassero meno solfati; tuttavia è stata soprattutto la diminuzione del tenore di zolfo del gasolio a permettere un sostanziale aumento dell'attività dei catalizzatori e quindi dell'efficienza di abbattimento;
- l'adozione delle trappole di particolato, che hanno permesso un vero salto di ordine di grandezza nell'abbattimento del PM. La ricerca sulle trappole è pluridecennale ma solo recentemente si sono risolti soddisfacentemente i problemi legati alla rigenerazione della trappola stessa, cioè alla combustione continua o periodica del particolato raccolto su di essa. Le soluzioni sono diverse ma tutte adottano sistemi catalitici che risultano in vario grado sensibili al tenore di zolfo del combustibile; alcuni sistemi non tollerano più di 10 ppm.

Si comprende come la diminuzione del tenore di zolfo sia un importante fattore enabling per i dispositivi di riduzione delle emissioni.

I principali accorgimenti tecnologici che hanno permesso la riduzione degli NO_x nei motori diesel sono:
- l'adozione del ricircolo dei gas di scarico, o EGR (Exhaust Gas Recirculation), nei veicoli leggeri e, più recentemente, anche in quelli pesanti. Attraverso una apposita valvola si preleva una porzione dei gas di scarico e la si miscela all'aria aspirata dal motore. I gas di scarico sono chimicamente inerti e non partecipano alla combustione (sono già combusti), ma costituiscono un supplemento di massa che assorbe parte del calore sviluppato dalla combustione senza contribuirvi, abbassando così la temperatura massima e riducendo la produzione di NO_x. L'EGR, come si comprende, riduce la quantità di aria disponibile per la combustione e ciò fa aumentare la produzione di PM. Gli accorgimenti per ridurre il PM e l'EGR vanno dunque ottimizzati insieme in modo che il tradeoff si situi sotto i limiti di norma;
- l'uso di catalizzatori de-NO_x che utilizzano il carburante come agente riducente. Questa possibilità sembrava promettente qualche anno fa ma non è molto usata; i catalizzatori in questione lavorano in un intervallo di temperatura limitato, che non copre bene tutte le condizioni di funzionamento del motore e richiedono un consumo supplementare di carburante come agente riducente. Alcuni recenti catalizzatori ossidanti per motori diesel sono formulati per dare una leggera capacità di riduzione degli NO_x, ma tale contributo è marginale;
- l'uso di SCR (Selective Catalytic Reduction) con urea. Si tratta di un sistema, molto efficace e ormai ben ingegnerizzato, in corso d'adozione da parte di diversi costruttori di veicoli pesanti e che consentirà loro di conformarsi ai limiti Euro 4. È costituito da un sistema catalitico che usa come agente riducente una soluzione di urea in acqua. Diversamente dai sistemi che usano, a questi fini, idrocarburi (cioè il carburante stesso), non fa aumentare i consumi di carburante, però presuppone l'esistenza di una infrastruttura di distribuzione dell'urea presso le stazioni di servizio. Sono perciò in corso iniziative congiunte tra costruttori e società petrolifere per rendere operativa in tempo utile tale infrastruttura.

Riduzione delle emissioni evaporative

Questa problematica è stata affrontata e risolta non permettendo ai vapori di benzina di sfiatare nell'atmosfera, bensì riciclandoli e facendoli adsorbire su carboni attivi contenuti in appositi dispositivi (*carbon canister*), dai quali vengono rilasciati per essere convogliati nell'aria aspirata dal motore e quindi utilizzati come carburante, del quale effettivamente costituiscono una parte. Il riciclo dei vapori quindi, oltre a diminuire i VOC emessi, fa diminuire il consumo di carburante.

Carburante

Parallelamente alla riduzione dei limiti alle emissioni, si sta verificando un inasprimento delle specifiche di legge relative alle caratteristiche dei carburanti che influiscono sul livello di emissioni. Per le benzine, tali caratteristiche sono: volatilità, contenuto di olefine, di aromatici e di benzene; per il gasolio: numero di cetano, temperatura finale

di distillazione, densità, contenuto di idrocarburi aromatici e poliaromatici; per entrambi: contenuto di zolfo.

L'influenza sulle emissioni in genere è diretta: aumentando o riducendo un dato parametro, si ha una certa diminuzione di uno o più inquinanti (effetto *enhancing*), ma nel caso del contenuto di zolfo è spesso assai più importante l'effetto indiretto (*enabling*): lo zolfo avvelena molti dei sistemi catalitici impiegati nei sistemi di post-trattamento e la sua riduzione rende possibile il funzionamento di dispositivi di abbattimento estremamente efficaci, che diversamente si danneggerebbero in tempi inaccettabilmente brevi.

Parametri della benzina che influiscono sulle emissioni

Volatilità e contenuto di olefine. Il maggior effetto della volatilità è quello sulle emissioni evaporative di autovetture dove non è installato il carbon canister: si sono osservate riduzioni dell'ordine del 30% per una diminuzione di 6-7 kPa della tensione di vapore (che per le benzine estive va da 45 a 60 kPa). Sui veicoli di nuova tecnologia, in assenza di malfunzionamenti l'effetto non è più rilevante. Le olefine non danno praticamente luogo a emissioni di HC allo scarico: proprio a causa della loro reattività, esse bruciano facilmente in camera di combustione e, se sopravvivono, vengono ossidate facilmente sul catalizzatore. Il problema sta invece nel fatto che le olefine, soprattutto le più leggere, possono entrare in atmosfera come emissioni evaporative, contribuendo notevolmente alla formazione di ozono.

Contenuto di benzene e aromatici. Diversi studi hanno cercato una correlazione tra le emissioni di benzene allo scarico e il contenuto di benzene e altri idrocarburi aromatici nelle benzine: il benzene allo scarico può derivare direttamente dal benzene contenuto nella benzina o dall'alterazione degli altri idrocarburi aromatici. L'espressione esatta di questa correlazione dipende molto dalla tecnologia del veicolo, ma in generale si può dire che, sulla quantità di benzene emessa allo scarico, il benzene presente nella benzina pesa, in proporzione, oltre 10 volte di più rispetto a quello proveniente dall'alterazione degli altri aromatici. Il contributo degli altri aromatici è tuttavia importante, perché la loro quantità è solitamente di un ordine di grandezza più alta di quella del benzene. La variazione di contenuto di aromatici non ha invece mostrato influenze significative sulle emissioni di 1,3-butadiene, formaldeide e acetaldeide.

Contenuto di zolfo. Il contenuto di zolfo nella benzina ha un effetto sulle emissioni essenzialmente per la sua capacità di avvelenare, sia pur in modo reversibile, i catalizzatori trivalenti. Tale effetto è stato studiato ampiamente nei programmi Auto-Oil americano (Auto/Oil AQIRP, Air Quality Improvement Research Programme) ed europeo. I dati degli Stati Uniti mostravano che ridurre lo zolfo nelle benzine da 500 a 50 ppm dava luogo a una diminuzione delle emissioni di CO e di HC di circa il 18%, mentre per gli NO_x si aveva una riduzione attorno all'8%. Nei dati europei (EPEFE, European Programme on Emissions Fuels and Engine technologies; EPEFE, 1995) il livello di zolfo preso in esame andava da 400 ppm a 20 ppm. I benefici erano dell'8-9% per CO e HC e attorno al 10% per gli NO_x.

Per quanto riguarda i VOC più tossici, l'emissione di benzene seguiva l'andamento degli HC totali, mentre formaldeide, acetaldeide e 1,3-butadiene apparivano insensibili alle variazioni di zolfo.

Parametri del gasolio che influiscono sulle emissioni

Numero di cetano. Il numero di cetano (n.c.) misura la prontezza del combustibile ad accendersi spontaneamente quando viene iniettato nell'aria, a circa 600 °C, che si trova nel cilindro del motore verso la fine della fase di compressione. Tra l'istante in cui comincia l'iniezione e l'accensione trascorre un certo intervallo di tempo, il cosiddetto ritardo all'accensione, che, *coeteris paribus*, dipende dalle caratteristiche fisiche (prontezza a evaporare) e chimiche (velocità delle reazioni di prefiamma) del combustibile, il cui insieme è misurato dal n.c. (a un n.c. più alto corrisponde un ritardo all'accensione più basso).

Un numero di cetano sufficientemente elevato è necessario per il buon funzionamento del motore, tuttavia è anche importante che il n.c. del combustibile non sia troppo diverso da quello assunto a base di progetto nello sviluppo del motore. Mentre un n.c. troppo basso, riducendo il tempo disponibile per la combustione, determina l'aumento del CO e degli HC, un n.c. troppo alto fa sì che la combustione cominci prima che la miscelazione tra aria e combustibile sia sufficiente, determinando un aumento della formazione di fuliggine e quindi di PM.

Temperatura finale di distillazione. La temperatura finale di distillazione del gasolio è legata alla dimensione delle molecole idrocarburiche più grosse e complesse presenti nel carburante (che sono le più difficili da ossidare e più facilmente danno luogo a fuliggine), per cui in generale la sua riduzione migliora tutte le emissioni di prodotti da combustione incompleta (HC, CO, PM).

Densità. La densità è correlata alla dimensione media delle molecole idrocarburiche e ha quindi un effetto simile a quello della temperatura finale di distillazione, ma occorre fare una precisazione importante. Come per il numero di cetano, è necessario che la densità del combustibile non sia troppo diversa da quella assunta a base di progetto nello sviluppo del motore. Poiché nei motori diesel la dosatura del carburante è fatta su base volumica, densità diverse significano masse di combustibile introdotte diverse, con effetti di alterazione del rapporto aria-combustibile (e quindi delle emissioni, soprattutto di PM) e della potenza. A tal proposito, la specifica sulla densità è una delle poche che prevede sia un valore massimo sia un valore minimo. Densità basse

riducono il particolato, ma possono comportare una perdita di potenza non tollerabile. Densità alte danno luogo a un aumento di potenza, ma possono comportare un aumento non tollerabile di particolato.

Contenuto di idrocarburi aromatici e poliaromatici. Gli idrocarburi aromatici, e ancor più i poliaromatici (IPA), sono i più difficili da ossidare e più facilmente rimangono incombusti e/o danno luogo a formazione di fuliggine e a prodotti di condensazione, sempre di natura aromatica, soprattutto IPA (sia quelli già presenti nel combustibile sia altri). A prescindere dal fatto che la loro presenza abbassa il numero di cetano e innalza la densità del combustibile, con gli effetti già esaminati, un maggior contenuto di aromatici e poliaromatici favorisce l'emissione di PM e di IPA allo scarico.

Contenuto di zolfo. Il contenuto di zolfo del gasolio è probabilmente uno dei parametri che ha subito la riduzione maggiore nel tempo: dagli anni Sessanta-Settanta, in cui il limite era 0,3% (3.000 ppm), al 2009, in cui sarà generalizzato quello di 10 ppm, la riduzione è stata pari a 300 volte. Lo zolfo contribuisce al particolato sotto forma di acido solforico e solfati: a parità di tenore di zolfo, la quantità prodotta è più alta se è favorita l'ossidazione del biossido di zolfo (principale prodotto di combustione dello zolfo) a triossido di zolfo. Ciò accade nei motori pesanti, che hanno in genere temperature più alte dei gas di scarico, e in presenza dei catalizzatori ossidanti usati per ridurre la parte semivolatile del particolato.

È stato già ricordato come, a mano a mano che il tenore di zolfo veniva ridotto, si sono potuti usare catalizzatori via via più attivi e più efficaci. La necessità di arrivare a livelli minori di 10 ppm è però legata all'introduzione di tecnologie di post-trattamento il cui sistema catalitico è estremamente sensibile allo zolfo, come le trappole di particolato a rigenerazione continua.

8.3.2 Carburanti a bassa emissività

La possibilità di impiegare nell'autotrazione carburanti formulati a partire da materie prime non petrolifere (e/o da processi diversi da quelli convenzionali di raffineria) ha ricevuto sempre grande attenzione, che è cresciuta ancor più negli ultimi decenni allo scopo di estendere e diversificare la disponibilità di carburante. Tale diversificazione è intesa sia in senso globale – per assicurare lo sviluppo futuro a fronte della prospettiva di un graduale esaurimento dei giacimenti di petrolio – sia per diminuire la dipendenza dal petrolio stesso da parte dei paesi che non vi hanno un facile accesso, dato che, come è ben noto, esso è concentrato in aree abbastanza ben delimitate del pianeta.

Queste motivazioni restano importanti ma, con il crescere della sensibilità alle tematiche ambientali, è diventato parimenti importante che questi carburanti alternativi siano non solo il più possibile intercambiabili dal punto di vista energetico con quelli convenzionali, ma che abbiano il vantaggio di essere, in qualche modo, più 'puliti'.

Probabilmente, nel passato tale potenzialità è apparsa più importante di quanto lo sia ai giorni nostri. A grandi linee, fin verso la fine degli anni Ottanta del 20° secolo, non si pensava che la tecnologia della combustione nei motori (v. cap. 8.1) avrebbe consentito – insieme con il miglioramento della qualità dei carburanti convenzionali – riduzioni delle emissioni paragonabili o superiori a quelle possibili con l'uso dei cosiddetti 'carburanti puliti', visti quindi come indispensabili per raggiungere tali livelli di riduzione. Ciò nonostante resta molto alto l'interesse per questo tipo di carburanti, soprattutto per quelli che sono (o possono essere) largamente disponibili.

Anche quando l'enfasi è rivolta alla necessità di sostituire il petrolio come fonte energetica e non tanto sugli aspetti ecologici, non si ammette comunque che il sostituto possa essere meno ecocompatibile di ciò che si sostituisce.

Carburanti a bassa emissività da petrolio e componenti 'puliti' per benzina e gasolio

GPL

Il GPL (Gas di Petrolio Liquefatto) è una miscela di propano e butano in diverse proporzioni. Anche se non può dirsi un vero carburante alternativo, poiché almeno in larga parte è un prodotto della lavorazione del petrolio, può dar luogo a emissioni più basse di quelle della benzina (perlomeno rispetto ai veicoli a benzina di generazione non recentissima).

Si ottiene dalla separazione del gas associato alla produzione di petrolio, dalla raffinazione del petrolio, oppure dalle frazioni più pesanti del gas naturale. È attraente come carburante per autotrazione perché può essere stoccato allo stato liquido (quindi con una densità energetica paragonabile a quella della benzina) e perché vaporizza più rapidamente della benzina (v. anche **tab. 4**, dove sono riportate le caratteristiche di massima del GPL). Esso ha pure un elevato numero d'ottano, che permetterebbe l'uso di motori ad alto rapporto di compressione con un aumento di rendimento rispetto alla benzina, ma tale vantaggio è per lo più virtuale, in quanto la rete di distribuzione, anche nei paesi in cui il GPL è più diffuso, è limitata e, per assicurare il rifornimento in ogni caso, i costruttori di autoveicoli non costruiscono motori funzionanti con il solo GPL. Sia che l'impianto a GPL venga applicato *a posteriori* a un veicolo progettato per essere alimentato a benzina, sia che il veicolo sia progettato *ad hoc*, il motore deve poter funzionare anche a benzina. Inoltre, il veicolo deve sempre essere dotato di due serbatoi, per la benzina e per il GPL, con riduzione dello spazio e del carico utile.

Il GPL viene considerato con interesse anche perché consente una riduzione delle emissioni e del rumore dei veicoli pesanti a motore diesel di vecchia generazione ma ancora lontani dal termine della loro vita utile, trasformandoli con kit opportuni.

I motori a GPL hanno seguito lo sviluppo dei motori a benzina, sulla cui tecnologia sono basati. Possiamo dire che negli ultimi trent'anni si sono avuti tre salti di generazione. Infatti si è passati dai kit per l'applicazione ai motori a carburatore, a quelli per l'applicazione ai motori a iniezione (senza catalizzatore), ai progetti che prevedono, come per i motori a benzina, l'uso di catalizzatori a tre vie (v. cap. 8.1). In futuro questa evoluzione dal kit di trasformazione ai veicoli progettati *ad hoc* per l'alimentazione a GPL continuerà, mantenendo tuttavia la possibilità di alimentazione a benzina.

Lo sviluppo previsto è contenuto: il GPL è destinato a restare un prodotto essenzialmente di nicchia. Si tratta, comunque, di una nicchia interessante: l'attività di ricerca e sviluppo delle aziende del settore continua, e si stanno svolgendo progetti dimostrativi in ambito europeo, soprattutto nei Paesi Bassi. La ricerca riguarda il processo di combustione, lo sviluppo di sistemi avanzati di iniezione sequenziale, lo sviluppo di kit di conversione per motori diesel pesanti, gli studi riguardanti la sicurezza nei parcheggi chiusi e nei tunnel. In Europa (in particolare nei Paesi Bassi e in Italia) vi è la maggiore concentrazione di aziende che producono impianti a GPL, con un livello tecnologico all'avanguardia.

Eteri come componenti per benzina

L'uso degli eteri nelle benzine risale agli anni Settanta quando, cominciando negli Stati Uniti, è stato avviato un rapido abbandono del piombo tetraetile – fino ad allora usato come efficacissimo antidetonante – sia per la sua tossicità intrinseca sia, soprattutto, perché incompatibile con i dispositivi catalitici usati sui moderni veicoli a benzina per ridurre le emissioni. Il piombo tetraetile, infatti, si deposita sui siti attivi del catalizzatore, danneggiandolo in maniera permanente.

Gli eteri, unendo un elevato numero d'ottano a una tossicità relativamente bassa, consentivano di compensare la perdita del numero di ottano legata all'eliminazione del piombo, senza dover aumentare troppo la severità del processo di reforming, che dà luogo alla formazione di idrocarburi aromatici aventi alto numero di ottano ma una più grande tossicità potenziale.

Inoltre, gli eteri – come anche gli alcoli – contenendo ossigeno, hanno un benefico effetto sulle emissioni, soprattutto quelle di monossido di carbonio (CO). Formulazioni ricche di ossigeno – conferito con l'uso di componenti ossigenati in genere, ma in pratica soprattutto con l'uso di MTBE (metil-*ter*-butiletere), un composto chimico risultante dalla sintesi del metanolo con l'isobutilene – sono state prescritte per la riduzione dell'inquinamento durante i mesi invernali in 41 città degli Stati Uniti a seguito del Clean Air Act Amendment del 1990 (Dartoy *et al.*, 2004)

Gli eteri, diversamente da altri composti ossigenati come gli alcoli, non danno problemi di alterazione delle caratteristiche di volatilità o di stabilità della miscela in presenza d'acqua, il che ne fa ottimi componenti per benzine. La **tab. 2** mette a confronto le proprietà salienti di alcuni eteri, di alcuni alcoli e il campo di variazione di tali proprietà per la benzina. Come risulta evidente dai dati in essa contenuti, i numeri d'ottano sono elevati per entrambe le classi di composti, ma gli alcoli hanno tensioni di vapore molto alte e cattiva tolleranza all'acqua. Tra gli eteri, si è affermato il MTBE, per l'ottimo bilanciamento tra proprietà, producibilità e costi di produzione. Esso, in questi anni, è stato di gran lunga il composto ossigenato alto-ottanico più utilizzato nella formulazione delle benzine.

Tuttavia, il cattivo stato di manutenzione di numerosi serbatoi delle stazioni di rifornimento negli Stati Uniti ha dato luogo a un preoccupante numero di casi di inquinamento della falda acquifera. Tale inquinamento, probabilmente esistente da tempo, è stato rivelato a causa dell'elevata solubilità in acqua del MTBE e della sua bassa biodegradabilità. Una particolarità del MTBE – nonostante la tossicità contenuta – è di essere rilevabile al gusto e all'olfatto a concentrazioni bassissime, di poche parti per milione, per cui l'inconveniente era molto facilmente avvertibile. Come si comprende, esso veniva percepito, più che come inquinamento del suolo da parte della benzina, come inquinamento dell'acqua da parte del MTBE.

Nel 1999 lo Stato della California ha deliberato di bandire gradualmente questo composto a cominciare dalla fine del 2003 (limite dello 0,6% al massimo, e riduzione graduale di tale limite negli anni successivi). Per il resto degli Stati Uniti, l'Environmental Protection Agency (EPA), ossia l'agenzia federale per la protezione dell'ambiente, ha assunto posizioni meno drastiche, ma la direzione degli interventi è la stessa: ridurre l'uso del MTBE e incoraggiare i composti ossigenati a esso alternativi, in particolare l'etanolo (Dartoy *et al.*, 2004). In Europa, invece, questo fenomeno non ha avuto luogo e quindi l'uso del MTBE non è messo in questione, anche se si ritiene che, alla lunga, l'orientamento statunitense verrà seguito pure nel nostro continente.

Carburanti a bassa emissività dalla filiera del gas naturale

Il Gas Naturale (GN) è una delle fonti energetiche più abbondanti. Si calcola che le sue riserve siano attorno a 150.000 miliardi di m^3, dello stesso ordine di grandezza, in termini di energia equivalente, di quelle del petrolio, attualmente stimate attorno a 1.500 miliardi di barili.

tab. 2. Confronto tra alcuni eteri e alcuni alcoli in termini delle proprietà salienti dei componenti per benzina

	Numero di ottano motore	Numero di ottano ricerca	Tensione di vapore Reid (kPa)	Temperatura ebollizione (°C)	Tolleranza all'acqua
Eteri					
MTBE	101	118	55	55	Eccellente
ETBE	102	118	28	72	Eccellente
TAME (*ter*-amilmetiletere)	99	109	10	86	Eccellente
Alcoli					
Metanolo	92	125	522	65	Molto scarsa
Etanolo	96	130	222	78	Molto scarsa
TBA (alcol *ter*-butilico)	95	105	62	71	Scarsa
Benzine	82-88	92-98	70-100	26-230	

Esso è costituito soprattutto da metano ed è sia un ottimo combustibile per applicazioni stazionarie (generazione di calore/energia per usi industriali e domestici), sia un ottimo carburante per i veicoli, in particolare per i motori ad accensione comandata.

Trattandosi di un gas, la sua trasportabilità è meno agevole di quella degli idrocarburi liquidi, sia nel caso del suo trasferimento dalle zone di produzione a quelle di utilizzazione, sia in quello dell'immagazzinamento a bordo dei veicoli. Per quanto riguarda il primo aspetto, la situazione ottimale si verifica quando il sito di produzione e le zone di consumo non distano molto (in pratica non molto più di 1.000 km); diversamente il trasporto diventa antieconomico (si parla in questo caso di 'gas remoto'). È in forte crescita la tecnologia di liquefazione del gas che dà luogo a quello che viene definito con la sigla GNL (Gas Naturale Liquefatto). Tale liquefazione può essere realizzata portando il gas al di sotto di −160 °C e, sebbene il processo sia costoso, esso risulta conveniente in molte circostanze, poiché il GNL ha una densità 600 volte più alta del GN gassoso e si presta a venir trasportato a grandi distanze soprattutto via mare, a livello intercontinentale. La liquefazione rappresenta una soluzione particolarmente conveniente quando l'area di produzione e quella di consumo non sono lontane dalla costa. Per esempio, è la soluzione d'elezione nel caso del Giappone, che riceve in questa forma più del 95% del GN che consuma.

Gas naturale

Il gas naturale e altre fonti di metano sono stati usati come carburanti per autotrazione a partire dagli anni Venti. Negli anni Cinquanta, l'Italia è stata il primo paese a registrare una significativa presenza di oltre 100.000 veicoli alimentati a gas naturale detti anche NGV (Natural Gas Vehicles). Nel 2004, nel mondo, erano censiti quasi 4 milioni di NGV, presenti soprattutto in Argentina, Brasile, Pakistan e Italia.

Tradizionalmente il gas naturale è stato usato come sostituto a minor prezzo della benzina. I paesi più attivi nel promuovere l'uso del metano in autotrazione sono quelli che cercano di ridurre la loro dipendenza dalle importazioni di petrolio, spesso mediante lo sfruttamento di proprie riserve di gas naturale (come, per esempio, Argentina ed Egitto). In molti casi, per agevolare la crescita del mercato, al metano per autotrazione è concesso un trattamento fiscale favorevole rispetto alla benzina e al gasolio.

Negli ultimi decenni il gas naturale per autotrazione ha assunto una importanza crescente come misura per ridurre le emissioni tossiche degli autoveicoli, costituite da precursori di ozono, particolato (PM, Particulate Matter) e altri composti tossici come il benzene, il toluene, l'1,3-butadiene, la formaldeide e l'acetaldeide.

Proprietà

Il gas naturale è composto prevalentemente da metano, con piccole quantità di idrocarburi superiori (etano, propano e butano) e di gas inerti (azoto e biossido di carbonio). La composizione varia notevolmente su scala internazionale e può variare perfino tra i diversi pozzi di uno stesso campo di estrazione.

Le proprietà rilevanti per l'uso come carburante per autotrazione sono: *a*) il contenuto energetico o potere calorifico; *b*) il potere antidetonante; *c*) il rapporto stechiometrico della miscela gas/aria; *d*) la tonalità termica (contenuto energetico della miscela gas/aria); *e*) il contenuto di

tab. 3. Specifiche ISO 11439

Componente	Tipo di gas	
	Secco*	Umido
Solfuro di idrogeno e altri solfuri solubili (mg/m^3)	≤23	≤23
Ossigeno (% volume)	≤1	≤1
Idrogeno (% volume)	≤2**	≤0,1
Biossido di carbonio (% volume)		≤4

* Per contenuto di vapor acqueo ≤32 mg/m^3
** Per bombole in acciaio con carico di rottura >950 MPa

umidità; *f*) il contenuto di zolfo; *g*) la densità. Tutte queste proprietà dipendono dalla composizione del gas naturale.

Esistono standard internazionali e nazionali che pongono alcuni vincoli alla composizione del gas naturale per autotrazione: ISO 11439 (**tab. 3**) e ISO 15403, nonché SAE J1616 negli Stati Uniti e AS 4564 in Australia.

Il gas naturale presenta ottime qualità motoristiche, in particolare l'elevato potere antidetonante e la grande facilità di carburazione che, anche nelle fasi di funzionamento a motore freddo, consente di non arricchire la miscela, a tutto vantaggio della riduzione delle emissioni nel traffico urbano dove i percorsi brevi e frequenti sono più numerosi.

Un confronto tra il gas naturale compresso, la benzina e il gasolio sulla base dei principali parametri che influenzano l'efficienza di combustione e la sicurezza dei carburanti è riportato nella **tab. 4**.

Il gas naturale presenta alcuni vantaggi peculiari rispetto ai carburanti liquidi impiegati nei veicoli, che si manifestano nella catena di utilizzazione a monte e a valle del distributore.

Nel primo caso:
- può essere usato direttamente nella sua forma naturale, con i normali trattamenti a bocca di pozzo, e

tab. 4. Principali caratteristiche dei combustibili per autotrazione

	GNL	GNC	Benzina	Gasolio	GPL (50% propano-50% butano)
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	45-49,8	45-49,8	44,0	42,7	44,5
Potere calorifico inferiore (MJ/m^3)		34-36			106,5
Potere calorifico inferiore (MJ/l)	18,5-20,5		32,1-33,8	34,6-36,7	25
Densità a 15 °C (kg/l; solo per il GNC, gassoso a 200 bar)	0,41	0,16-0,19	0,72-0,77	0,81-0,86	0,554
Densità relativa all'aria, allo stato gassoso o vapore		0,53-0,62	3,3	>4 (stima)	1,83
Limiti di infiammabilità (% volume in aria)		5,3-15	1-7,6	0,5-4,1	1,8-9,5
Limiti di detonabilità (% volume in aria)		6,3-13,5	1,1-3,3	–	propano: 2,2-9,5 butano: 1,8-8,4
Temperatura di autoaccensione (°C)		540	228	260	propano: 470 butano: 365
Punto di infiammabilità (flash point; °C)	−188		tra −40 e −38	>55	tra −187 e −138
Velocità di diffusione in aria (cm/s)		0,16	0,05	–	
Velocità di galleggiamento in aria (cm/s)		0,8-6	non galleggia	non galleggia	non galleggia
Temperatura di combustione adiabatica in aria (°C)		1.900	2.200	>2.200	2.000
Punto/intervallo di ebollizione (°C)		−160	30-210	150-380	tra −42 e −0,5
Capacità serbatoio auto per percorrenza di 500 km (l)	40	120	30	25	50
Capacità serbatoio bus per percorrenza di 500 km (l)	240	700	–	150	315

pertanto non necessita di raffinazione e nemmeno di additivazione;

- essendo trasportato attraverso metanodotti, offre un sistema distributivo continuo e affidabile, senza produrre alcun impatto sul traffico di superficie; a differenza dei prodotti petroliferi, non necessita di grandi depositi per lo stoccaggio;
- essendo allo stato gassoso, in caso di perdita da serbatoi interrati non contamina le falde acquifere, a differenza dei carburanti liquidi.

Nel secondo caso:

- non contiene componenti tossici, quali zolfo, benzene e altri aromatici, né reattivi precursori di ozono, quali le olefine;
- ha un elevato potere antidetonante (il numero di ottano viene generalmente stimato tra 120 e 130);
- essendo allo stato gassoso si miscela perfettamente con l'aria comburente e, a differenza dei carburanti liquidi, non necessita di arricchimento durante le partenze a freddo;
- non genera emissioni di vapore, perché i sistemi di gestione del carburante a bordo e a terra sono completamente ermetici.

Per quanto riguarda la sicurezza, il gas naturale ha una bassa reattività, quindi non è tossico, ed è più leggero dell'aria (v. ancora tab. 4). In caso di trafilamento, esso sfugge verso l'alto e si disperde rapidamente nell'aria, con una bassa probabilità di formazione di miscele combustibili. Per questo motivo, è ridotto il rischio di incidenti causati da scintille o fiamme libere nell'esercizio degli impianti di gas naturale (SNAM, 1999).

Negli studi comparati sulla sicurezza dei carburanti, il Gas Naturale Compresso (GNC) risulta generalmente più sicuro della benzina. Nel confronto con il gasolio diesel, l'analisi dei rischi è meno univoca e i giudizi sulla sicurezza variano da inferiore (Harvard Center for Risk Analysis, 2000; Modarres, 2002) a comparabile (NREL, 2000). Il gas naturale è senz'altro migliore del gasolio per quanto riguarda la contaminazione del suolo.

Il principale svantaggio intrinseco del gas naturale è la sua bassa densità energetica che, a parità di percorrenza, implica l'uso di serbatoi di stoccaggio a bordo molto più voluminosi rispetto ai carburanti liquidi (v. ancora tab. 4). Inoltre, a causa della loro diffusione relativamente bassa, i veicoli a gas naturale compresso non sempre godono di dispositivi di trattamento dei gas di scarico altrettanto efficienti e sofisticati dei veicoli alimentati a benzina o a gasolio.

In uno studio comparativo dei vari carburanti per autotrazione condotto dalla International Energy Agency (IEA, 1997), il consumo energetico su tutto il ciclo di vita del carburante (*well-to-wheel*) del GNC è inferiore a quello della benzina per i veicoli leggeri (**fig. 6**) e superiore a quello del gasolio diesel per veicoli sia leggeri sia pesanti (**fig. 7**). In ogni caso il GNC mostra un rendimento energetico migliore della maggior parte dei carburanti alternativi, incluso il biodiesel nel caso dei veicoli pesanti.

Le elaborazioni alla base dei diagrammi delle figg. 6 e 7 tengono conto delle caratteristiche medie dei cicli produttivi e distributivi dei carburanti e dei rendimenti medi dei veicoli in un contesto internazionale. Tali confronti possono variare significativamente in riferimento a particolari tipologie di veicoli oppure a specifiche zone geografiche. Per esempio, dove non sono in uso i minicompressori VRA (Vehicle Refuelling Appliances) che operano a bassissime pressioni di aspirazione, il consumo energetico attribuito al GNC è decisamente inferiore rispetto al caso studiato dalla IEA.

Tecnologia dei motori

Sviluppo tecnologio dei veicoli leggeri. Le prime automobili a GNC erano veicoli convertiti con sistemi bi-carburante (bi-fuel, benzina o gas naturale) puramente meccanici, adattatati alla presenza del carburatore.

diesel
biodiesel
GPL, campo
GPL, raffineria
GNC
metanolo, GN
metanolo, cellulosa
etanolo, cellulosa
etanolo, zucchero/amido
idrogeno
0 50 100 150 200 250 300 350
consumo di energia relativo (benzina=100)

fig. 6. Consumo energetico globale di vari combustibili rispetto alla benzina (benzina=100), per veicoli leggeri.

biodiesel
GPL, campo
GPL, raffineria
GNC
metanolo, GN
metanolo, cellulosa
etanolo, cellulosa
etanolo, zucchero/amido
0 50 100 150 200 250
consumo di energia relativo (gasolio=100)

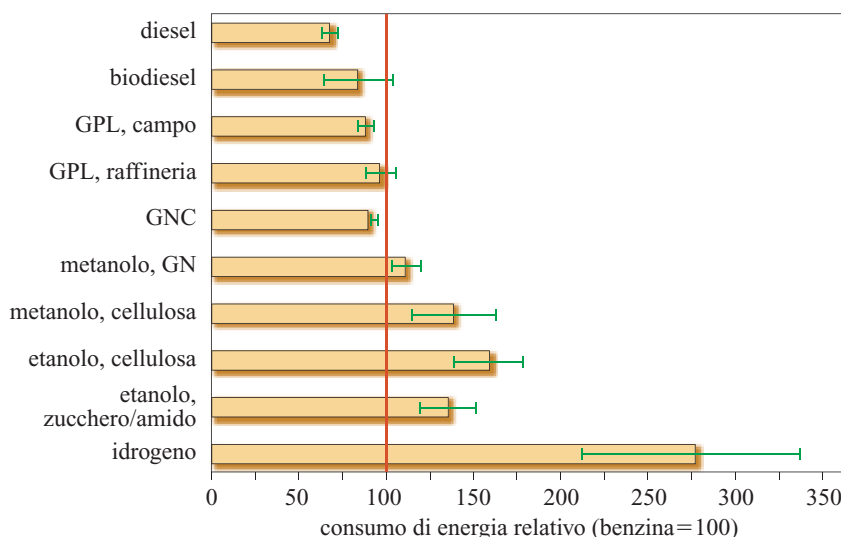
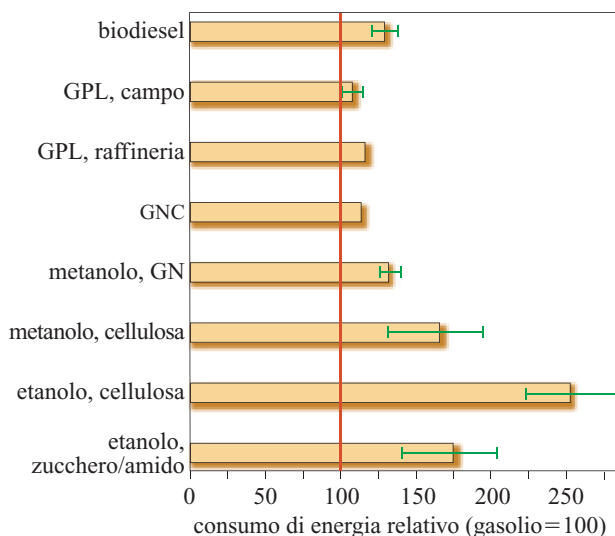



fig. 7. Consumo energetico globale di vari combustibili rispetto al gasolio (gasolio=100), per veicoli pesanti.

A partire dagli anni Novanta sono apparsi i motori a bi-carburante della prima generazione, basati su tecnologie di controllo della combustione operato da computer, generalmente derivate dai motori a benzina, a cui sono apportate solo le indispensabili modifiche al sistema di alimentazione e di regolazione. Grazie alle caratteristiche del gas naturale, questi veicoli rispettavano i limiti europei alle emissioni per l'anno 2000 (Euro 3) e consentivano una significativa riduzione delle emissioni di biossido di carbonio (circa 25%). Per contro, questi motori comportavano una perdita di potenza (circa 10%), dovuta alla perdita di carico in aspirazione (causata dalla presenza del diffusore) e al maggior volume occupato dal gas nella camera di combustione. A ciò si aggiungevano il maggior peso e il maggior volume occupato dalle bombole di gas rispetto ai serbatoi per carburanti liquidi.

Sono attualmente disponibili i motori della seconda generazione bi-carburante o dedicati (solo a gas naturale), che hanno tecnologie di controllo della combustione specifiche per il gas naturale, come, per esempio, l'iniezione gassosa *multipoint* sequenziale fasata (Guerra, 2002).

I prossimi motori dedicati a gas della terza generazione avranno nuove tecnologie oggi in fase di sviluppo, quali l'iniezione di gas a pressione variabile, i sensori di detonazione e le strategie di controllo per la gestione stechiometrica della miscela, che consentiranno di cogliere completamente i vantaggi potenziali, ambientali ed energetici del gas naturale.

Sviluppo tecnologico dei veicoli pesanti. I motori per autobus e per autocarri a ridotto impatto ambientale sono classificabili in base a due distinte soluzioni tecnologiche: a miscela magra (*lean burn*) e a miscela stechiometrica.

La prima consente una riduzione dei consumi ed è basata su un elevato eccesso d'aria, che generalmente tende a penalizzare le prestazioni. A ciò si pone rimedio con l'adozione della sovralimentazione. I motori a miscela magra, inoltre, richiedono lo sviluppo di sistemi di trattamento dei gas di scarico in grado di convertire gli ossidi di azoto anche in presenza di un eccesso d'aria.

La seconda migliora le prestazioni e permette l'uso dei normali catalizzatori a tre vie. Per contro, rispetto alla tecnologia a miscela magra, la riduzione dei consumi specifici richiede una maggiore attenzione progettuale per la taratura dei motori, cercando di ottenere un compromesso ottimale tra prestazioni e consumi.

Sistemi di post-trattamento dei gas di scarico. Come è noto, la molecola di metano è particolarmente stabile. Per ridurre le emissioni allo scarico di metano, i veicoli a GNC richiedono temperature del catalizzatore di circa 400-500 °C, significativamente più alte di quelle richieste per convertire gli altri idrocarburi normalmente presenti nei gas di scarico dei veicoli (circa 270-300 °C).

Come per i veicoli a benzina, anche per i NGV le altre emissioni regolamentate, oltre agli idrocarburi, sono gli ossidi di azoto (NO_x) e il CO.

Le maggiori temperature di attivazione (*light-off temperature*) dei catalizzatori per NGV comportano, a parità di altre condizioni, maggiori emissioni, perché gli inquinanti generati prima dell'attivazione del catalizzatore non vengono convertiti. Con i futuri inseverimenti degli standard di emissione, la riduzione degli NO_x diventerà una sfida tecnologica anche per i NGV.

I sistemi di post-trattamento avanzati per i NGV comprenderanno sia nuove formulazioni di catalizzatori – per esempio nuove combinazioni di metalli nobili, rivestimenti (*washcoat*) modificati per aumentare l'attività dei metalli nobili – caratterizzate da una maggiore attività per la conversione del metano, sia tecnologie in grado di ridurre il tempo di attivazione del catalizzatore, quali la localizzazione del catalizzatore vicino a fonti di calore del motore (*close-coupled catalyst*) o l'uso di fonti esterne di calore, come l'energia elettrica (*electrically heated catalyst*). Entrambe queste soluzioni richiedono una spiccata stabilità termica. I catalizzatori scaldati elettricamente, inoltre, richiedono una completa riprogettazione del sistema elettrico del veicolo. Un'altra soluzione allo studio consiste nell'inserimento, a monte del catalizzatore normale, di una piccola sezione aggiuntiva contenente un catalizzatore specifico per il metano. In futuro anche in Europa, come già avviene in America Settentrionale, l'eventuale adozione di standard relativi agli idrocarburi non metanici (NMHC, Non-Methane HydroCarbons) in sostituzione degli idrocarburi totali (THC, Total HydroCarbons) potrebbe togliere un po' di pressione allo sviluppo di costose tecnologie di controllo delle emissioni di metano dai NGV. Tuttavia, poiché l'adozione di uno standard

sui NMHC sarà probabilmente accompagnata dall'introduzione di uno standard sul metano, in considerazione del suo elevato potenziale come gas serra, gli sforzi di ricerca e sviluppo in questa direzione sono destinati a continuare (per i veicoli pesanti la distinzione tra i NMHC e il metano è stata introdotta negli standard europei già a partire dal 2000).

Stoccaggio a bordo di gas naturale compresso. Il gas naturale viene normalmente stoccato sui veicoli alla pressione di circa 210 bar, in bombole d'acciaio collaudate alla pressione di 300 bar, previste per resistere a pressioni fino a 450 bar e sottoposte a ispezione e collaudo ogni 5 anni.

Il regolamento europeo R110 riguardante i NGV di tipo OEM (Original Equipment Manufacturer, cioè quelli di fabbrica), approvato il 28/12/2000 e recepito in Italia con la circolare del Ministero dei Trasporti n. 90 del 31/1/2001, e il regolamento R115 riguardante i veicoli trasformati a GNC e GPL ammettono all'impiego sui NGV anche le bombole realizzate parzialmente o totalmente con materiali compositi. Per queste bombole il regolamento richiede un collaudo periodico ogni 3 anni (in futuro, probabilmente, ogni 4 anni).

Lo sviluppo di tecnologie innovative per lo stoccaggio a bordo del GNC – come, per esempio, le bombole in metallo avvolte con fibre ultraresistenti, i serbatoi completamente realizzati in materiali compositi e i serbatoi adsorbenti – si pone come obiettivi sia il conseguimento di una maggiore autonomia di percorso per ogni rifornimento, sia la riduzione dei volumi con conseguente minor impatto sull'architettura del veicolo, sia, infine, il contenimento dei costi rispetto ai serbatoi dei veicoli convenzionali.

Aspetti ambientali

A partire dagli anni Sessanta, nei paesi più sviluppati il gas naturale ha coperto quote di mercato crescenti dei fabbisogni energetici per impieghi di tipo stazionario (civili, industriali e del terziario), in virtù del beneficio ambientale derivante. Un beneficio ambientale analogo è potenzialmente conseguibile anche con l'impiego del gas naturale come carburante per autotrazione.

Veicoli leggeri. Il primo veicolo con motore a combustione interna a raggiungere il livello di emissioni NZEV (Near Zero Emission Vehicle) è stato la Honda Civic GX modello 2001, un NGV dedicato a gas naturale e commercializzato in California. Da allora, anche alcuni modelli di automobili a benzina hanno ottenuto tale riconoscimento. Essi, tuttavia, hanno richiesto l'impiego di sistemi di controllo delle emissioni molto più sofisticati e costosi rispetto ai NGV.

Con l'eccezione del monossido di carbonio, i NGV dedicati di ultima generazione hanno emissioni inferiori al livello EZEV (Equivalent Zero Emission Vehicle), cioè alle emissioni di una centrale elettrica europea associata alla carica della batteria di un veicolo puramente elettrico (**tab. 5**; Brachmann, 1998).

Se i sistemi di post-trattamento delle emissioni possono compensare le emissioni regolamentate dai motori alimentati a benzina, i NGV mantengono un vantaggio su quelle non regolamentate. Ciò è stato confermato recentemente in uno studio del TNO (Toegepast-Natuurweteuschappelijk Onderzoek, organizzazione olandese della ricerca scientifica applicata) che ha confrontato una serie di veicoli a benzina e GNC, costruiti in fabbrica originariamente a gas naturale, di livello Euro 3, secondo il ciclo Artemis urbano e misto urbano-extraurbano (**fig. 8**; Hendricksen *et al.*, 2003).

I NGV presentano migliori prestazioni ambientali rispetto ai veicoli a benzina, sia per quanto riguarda la formazione di ozono a livello del suolo, indicata dai due parametri POCP (Photochemical Ozone Creation Potential) e TOFP (Tropospheric Ozone Forming Potential), sia per le emissioni di aldeidi leggere, irritanti delle vie respiratorie, di benzene, di benzo[*a*]pirene e altri idrocarburi policiclici aromatici (PAH, Polyciclic Aromatic Hydrocarbons), considerati potenzialmente cancerogeni.

Nell'ambito del Gruppo sulle emissioni dei veicoli a motore (MVEG, Motor Vehicle Emission Group) della Commissione Europea, il Sottogruppo veicoli e motori a basso impatto ambientale (EEV, Enhanced Environmentally friendly Vehicles and engines) ha proposto uno standard di emissioni più severo degli attuali limiti Euro 5. Lo standard EEV non è vincolante, ma potrebbe essere usato dagli Stati membri come base per incentivi fiscali. Esso prevede una valutazione separata per NMHC e

tab. 5. Confronto delle emissioni (g/km, ciclo ECE/EUDC) di un NGV avanzato coi livelli di emissioni più severi

	NGV avanzato (Honda Civic GX)	EZEV (centrale elettrica europea equivalente a Electrical Vehicle)	EEV
CO	0,25	0,02	
THC	0,09	0,25	0,04*
NMHC			0,015**
CH_4			0,3**
NO_x	0,01	0,20	0,04
SO_2		0,44	
PM		0,01	0,008

* Opzione 1
** Opzione 2

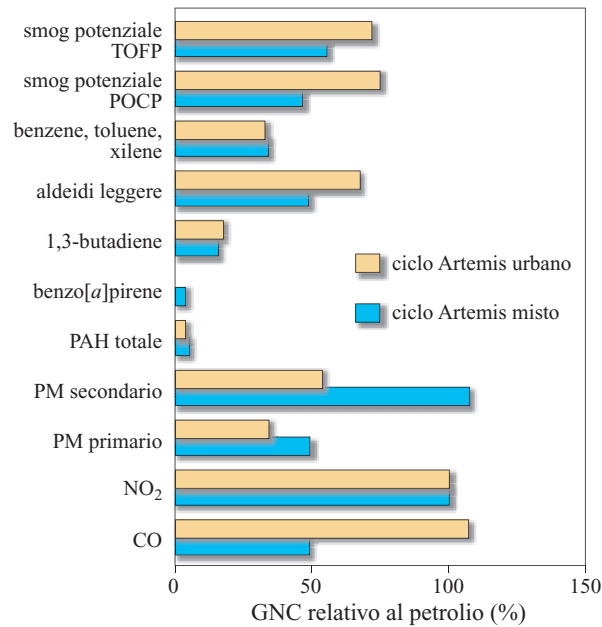



fig. 8. Confronto di varie emissioni non regolamentate di moderne (Euro 3) vetture per passeggeri alimentate con GNC o benzina (benzina=100%).

metano (v. ancora tab. 5). Un'automobile a GNC che soddisfa gli standard EEV avrebbe un'emissione di CO_2 equivalente (comprensiva del metano) di soli 90 g/km (Volpi, 1998), ben al di sotto dell'obiettivo dell'Unione Europea di 120 g/km per l'anno 2010 (European Commission, 1995) e leggermente inferiore anche al limite di 95 g/km per l'anno 2020 stimato da uno studio del 2003 (*FURORE* [...], 2003).

Veicoli pesanti. A partire dall'introduzione degli standard di emissioni Euro 3 nell'ottobre 2000, le emissioni per i motori a gas naturale sono basate unicamente sul ciclo di guida ETC (European Transient Cycle). Per i motori diesel con sistemi avanzati per il controllo delle emissioni, comprensivi di catalizzatori $DeNO_x$ e/o filtri per il particolato (DPF, Diesel Particulate Filter), gli standard di emissioni prevedono entrambi i cicli ETC ed ESC (European Steady-state Cycle). Infine, per i motori diesel convenzionali, inclusi quelli con iniezione elettronica del carburante, ricircolo dei gas esausti (EGR, Exhaust Gas Recycling) e catalizzatore ossidante, è previsto solo il ciclo ESC.

Oltre agli standard Euro 4 attualmente in vigore e ai limiti Euro 5, che a partire dal 1° ottobre 2008 ridurranno il limite per NO_x su entrambi i cicli ESC e ETC a 2,0 g/kWh, anche per i veicoli pesanti sono stati definiti degli standard EEV per classificare i veicoli a basso impatto ambientale (**tab. 6**).

I limiti EEV, benché prescindano dalla scelta del carburante, indicano il gas naturale come un probabile candidato, specialmente per gli autobus urbani. In effetti, la tecnologia degli autobus a gas naturale, sia a miscela magra sia a miscela stechiometrica, è già ora in grado di soddisfare gli standard EEV.

Vari studi sono stati condotti per confrontare le emissioni di autobus con diversi carburanti e/o tecnologie, sia su cicli di guida standard sia su cicli di guida reali (ARB, 2002; Peckham, 2002; Slodowke, 2003). In uno dei più recenti, il TNO ha confrontato autobus a GNC di livello Euro 3, sia a miscela magra sia stechiometrici, con autobus a GPL stechiometrici e con autobus diesel con e senza DPF (van Ling *et al.*, 2003). Sulla base dei risultati sintetizzati nella **tab. 7**, gli autori sono pervenuti alle seguenti conclusioni:

- i motori stechiometrici ($\lambda=1$, con catalizzatore a tre vie) alimentati a GPL e GNC presentano emissioni gassose molto basse. Entrambi i motori soddisfano gli standard EEV ed Euro 5 per il 2008;
- il motore a miscela magra alimentato a GNC ($\lambda>1$, con catalizzatore ossidante) presenta emissioni di NO_x superiori a quelle del motore a miscela stechiometrica. Tutte le altre emissioni sono molto basse;
- il motore diesel senza DPF presenta emissioni di NO_x e particolato molto superiori a quelle dei motori a miscela stechiometrica. Esso non soddisfa il limite Euro 3 per gli NO_x;

tab. 6. Limiti di emissioni per motori pesanti (g/kWh) nel ciclo ETC

	Euro 4 (2005)	EEV (2000)	Stato dell'arte dei bus GNC	
			Combustione magra	Combustione stechiometrica
CO	4,0	3,0	0,0	0,4
NMHC	0,55	0,4	0,0	0,0
CH_4	1,1	0,65	0,2	0,2
NO_x	3,5	2,0	3,9	1,6
PM	0,03	0,02	0,012	0,014

tab. 7. Confronto delle emissioni regolamentate e di NO_2 nei cicli ETC e DBTC (Dutch Bus Transient Cycle)

Tipo di motore	Priva del ciclo	NMHC (g/kWh)	CH_4 (g/kWh)	CO (g/kWh)	NO_x (g/kWh)	NO_2 (g/kWh)	PM (g/kWh)
GPL $\lambda=1$	ETC	0,0	0,0	1,8	0,1	0,0	0,009
	DBTC	0,0	0,0	0,1	0,6	0,0	0,007
GNC $\lambda=1$	ETC	0,0	0,2	0,4	1,6	0,4	0,014
	DBTC	0,0	0,1	0,1	2,0	0,0	0,015
GNC combustione magra	ETC	0,0	0,2	0,0	3,9	0,6	0,012
	DBTC	0,1	0,6	0,0	4,9	0,5	0,012
Diesel	ETC	0,3	0,0	2,5	5,6	0,5	0,109
	DBTC	0,3	0,0	2,2	6,4	0,4	0,114
Diesel+DPF	ETC	0,0	0,0	0,0	5,6	2,6	0,005
	DBTC	0,0	0,0	0,0	6,5	2,9	0,007
Limiti		0,0	Solo GNC				Diesel
Euro 3 - 2000	ETC	0,78	1,60	5,45	5,0		0,160
Euro 4 - 2005	ETC	0,55	1,10	4,00	3,5		0,030
Euro 5 - 2008	ETC	0,55	1,10	4,00	2,0		0,030
EEV 2000	ETC	0,40	0,65	3,00	2,00		0,020*

* Applicabile anche ai motori a gas

- il motore diesel con DPF catalitico presenta emissioni di particolato molto basse, confrontabili con quelle dei motori a gas. Tuttavia le emissioni di NO_x rimangono alte e superiori al limite Euro 3. Rispetto al motore diesel senza DPF, la presenza del DPF aumenta la percentuale di NO_2 sul totale NO_x ($=NO+NO_2$) dal 10 al 20%. Questo è un effetto indesiderato perché l'NO_2 è un gas altamente tossico (in particolare causa irritazioni alle vie respiratorie) ed è anche un gas serra con un potere specifico 310 volte superiore a quello del CO_2.

Ulteriori test sono stati effettuati sugli stessi motori e su un altro motore a miscela stechiometrica alimentato a GNC per determinare la distribuzione granulometrica delle particelle emesse durante il ciclo ESC, mediante la tecnica SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) con classificatore elettrostatico e contatore di particelle per condensazione CPC (Condensation Particle Counter).

I risultati, riportati nella **tab. 8**, conducono alle seguenti conclusioni:

- tutti i motori a gas e il motore diesel con DPF emettono un numero di particelle con dimensioni lineari maggiori di 50 nm, che è molto basso e di alcuni ordini di grandezza inferiore a quello del motore diesel senza DPF;
- mentre i motori a GPL e GNC emettono un numero basso di particelle in tutto l'intervallo granulometrico, il motore diesel con DPF emette un elevato numero di nanoparticelle (<50 nm). Ciò è dovuto alla formazione di solfati nel DPF catalitico, nonostante il tenore molto basso di zolfo nel gasolio (13 mg/kg).

Un altro studio significativo è stato condotto da VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskestus, centro finlandese di ricerche tecniche) su 7 autobus moderni, di cui 3 diesel e 4 alimentati a GNC, in cicli di guida reali rappresentativi della città di Braunschweig (Germania) e della contea statunitense Orange County (Nylund *et al.*, 2004). Alcuni autobus diesel erano equipaggiati con trappole di particolato di tipo CRT (Continuously Regenerated Trap), un dispositivo che riduce le emissioni di particolato in massa, numero di particelle PAH e aldeidi, a scapito di un aumento del consumo specifico di carburante e delle emissioni di NO_2. I risultati, sintetizzati nella **fig. 9**, indicano che la motorizzazione GNC a miscela magra di livello EEV è la soluzione migliore per tutti i parametri ambientali, a eccezione delle emissioni di CO_2. Gli attuali motori pesanti a GNC sono infatti motori ad

tab. 8. Numeri di particelle di granulometria <50 nm, >50 nm e totali tra 12 e 600 nm emessi da motori diesel e a gas

ESC 13-modi numero di particelle (numero/kWh)	Diesel Euro 3 290 mg/kg S (10^{14})	Diesel Euro 3 13 mg/kg S (10^{14})	Diesel+DPF Euro 3 13 mg/kg S (10^{14})	GPL $\lambda=1$ (10^{14})	GNC1 $\lambda=1$ (10^{14})	GNC combustione magra (10^{14})	GNC2 $\lambda=1$ (10^{14})
<50 nm	4,8	1,3	9	0,003	0,800	0,002	0,001
>50 nm	1,8	1,3	0,003	0,013	0,040	0,001	0,001
Totale	6,6	2,6	9	0,016	0,840	0,003	0,002
Massa del particolato ETC (g/kWh)	0,109	0,100	0,005	0,009	0,014	0,012	0,012

accensione comandata operanti secondo il ciclo Otto, che è intrinsecamente meno efficiente del ciclo Diesel. Questo svantaggio è in buona parte compensato dal più basso rapporto carbonio/idrogeno del metano rispetto al gasolio (1:4 contro 1:1,83).

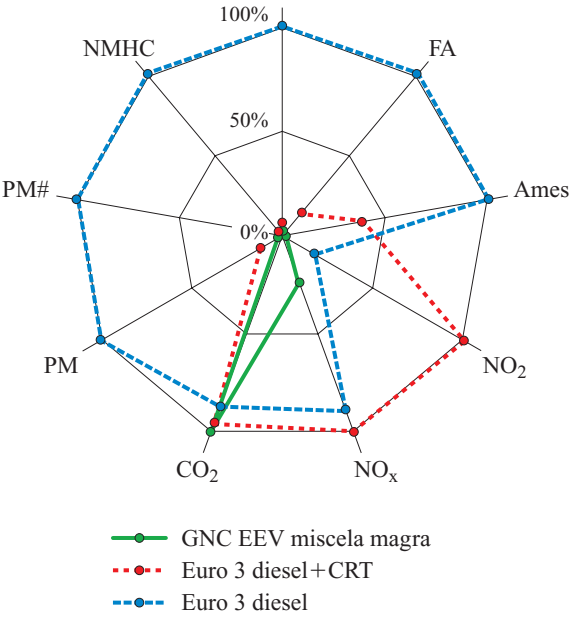
Analogamente al caso dei veicoli leggeri, in termini di emissioni regolamentate, gli autobus diesel possono raggiungere le stesse prestazioni ambientali degli autobus a GNC quando siano dotati di sofisticate tecnologie di controllo delle emissioni, quali CRT e trappole catalitiche o sistemi SCR (Selective Catalitic Reduction) per gli NO_x. Gli autobus a GNC manterrebbero presumibilmente un vantaggio in termini di emissioni non regolamentate, quali NO_2, PAH totali, PAH cancerogeni, mutagenicità (test di Ames) e aldeidi.

fig. 9. Confronto delle emissioni di motori diesel pesanti a livello Euro 3, diesel Euro 3 con CRT e motore a miscela magra alimentato a GNC a livello EEV. Ciclo Braunschweig. Risultato peggiore=100%. FA, formaldeide; Ames, test di mutagenicità; PM, massa di particelle del particolato; PM#, numero di particelle del particolato.

Metanolo

Il metanolo è ottenibile a partire dal gas naturale o dal carbone, in impianti di grande potenzialità. Come tutti gli alcoli contiene ossigeno, anzi è l'alcol che ne contiene di più; inoltre ha un potere antidetonante molto elevato. Esso, quindi, si presenta come un ottimo candidato per una utilizzazione da carburante per motori a ciclo Otto, e in passato è stato oggetto di numerosi studi per un suo impiego esclusivo oppure come componente di benzine.

Vi sono stati anche tentativi di applicazione del metanolo a motori a ciclo Diesel: la sua combustione priva di fuliggine si presentava molto attraente anche per questo uso, sebbene le caratteristiche di difficile autoaccensione, che, almeno in linea di principio, lo rendono un ottimo sostituto delle benzine, creino problemi ai motori diesel. Questi problemi sono stati risolti più o meno brillantemente con vari approcci, come l'aggiunta di additivi, l'uso in motori a due tempi a lavaggio controllato, i sistemi a doppia iniezione.

Tuttavia, nonostante le buone caratteristiche di base, il metanolo presenta alcuni inconvenienti che non ne hanno permesso la diffusione come carburante. In particolare, esso ha una tendenza molto accentuata a separarsi dagli idrocarburi anche in presenza di quantità estremamente piccole di acqua. Questo è un aspetto del tutto indesiderabile in un componente della benzina, in quanto nel circuito la possibilità di piccole contaminazioni con acqua è ineludibile, se non altro con quella che deriva dalla condensazione del vapor d'acqua contenuto nell'aria sovrastante il pelo libero del carburante nei serbatoi. L'uso di componenti in grado di mantenere il metanolo in fase idrocarburica anche in presenza di apprezzabili concentrazioni di acqua (*solutizer* a base di alcoli superiori C_3-C_6) si è rivelato non soddisfacente e/o non

economico. Il metanolo, inoltre, presenta una notevole aggressività nei confronti di diversi materiali: infatti corrode i metalli e altera le caratteristiche meccaniche o dimensionali degli elastomeri di cui sono costituiti molti elementi di tenuta (guarnizioni) nei motori. Infine, per ragioni di sicurezza di manipolazione, non può essere usato puro, in quanto la sua fiamma è praticamente invisibile (proprio per l'assenza di fuliggine) e l'innesco di un incendio potrebbe venir notato troppo tardi.

Dimetiletere

Il dimetiletere (DME) è ottenibile, come il metanolo, a partire dal gas naturale o dal carbone. L'interesse per l'utilizzazione di questa sostanza come carburante per autotrazione risale ai primi anni Novanta, quando alcuni ricercatori della società danese Haldor Topsøe e dell'Università Tecnica della Danimarca provarono il DME in un piccolo motore diesel per generazione elettrica, scoprendo così le sue eccellenti proprietà come carburante per motori a ciclo Diesel (Sorenson e Mikkelsen, 1995). Successivamente la stessa Haldor Topsøe, l'Amoco, la Navistar e l'AVL (Anstalt für Vebrennungskraftmachinen, Hans List), con il supporto dello statunitense DoE (Department of Energy), avviarono studi su motori sperimentali di cilindrata fino a 7,6 l, che dimostrarono la possibilità di ottenere livelli di emissioni ULEV (Ultra Low Emission Vehicle; Fleisch *et al.*, 1995). Da allora si sono succedute varie dimostrazioni su autobus e su autocarri sia in Europa sia in America Settentrionale (McCandless, 2003; Hansen *et al.*, 2000).

Proprietà

Proprietà generali. In condizioni ambientali standard il DME è gassoso e invisibile. Esso è più pesante dell'aria e quindi, in caso di fuga, si concentra sul pavimento di un locale. Sottoposto a una pressione di circa 5 bar, condensa. La sua tensione di vapore è simile a quella del GPL e perciò richiede lo stesso tipo di trattamento e di stoccaggio.

Aspetti ambientali, tossicologici e di sicurezza. Il DME non è tossico e infatti trova applicazione come propellente negli spray per uso cosmetico. Inoltre, non contribuisce alla distruzione dello strato di ozono stratosferico, non è corrosivo e non risulta classificato come composto cancerogeno negli archivi delle sostanze pericolose. Esso brucia in un ampio intervallo di rapporto aria/carburante producendo una fiamma blu visibile.

Proprietà specifiche per la combustione in motore. Il DME è caratterizzato da un alto numero di cetano e da una bassa temperatura di autoaccensione. Queste proprietà lo rendono un carburante ideale in motori ad accensione per compressione. La bassa densità allo stato liquido e il basso potere calorifico richiedono l'iniezione di maggiori volumi rispetto al gasolio. La sua rapida evaporazione, una volta iniettato in camera di combustione, e il breve ritardo di accensione fanno sì che la sua combustione sia particolarmente pulita e non generi fumi. Il DME non è compatibile con la maggior parte degli elastomeri, e ciò rende necessaria una scelta attenta dei materiali delle guarnizioni a contatto prolungato con esso.

Tecnologia dei motori

Un motore per DME è caratterizzato da un sistema di iniezione a pressione relativamente bassa. Ciò potrebbe comportare l'utilizzazione di motori più leggeri e meno costosi dei corrispondenti per gasolio. Le principali differenze tra un motore per DME e uno per gasolio riguardano il sistema di iniezione, che richiede: pressioni di iniezione comprese tra 200 e 300 bar, contro pressioni tra 500 e 1.500 bar per un moderno motore diesel a iniezione diretta; un particolare sistema di sigillatura attorno ai pistoni delle pompe di iniezione; l'aggiunta di opportuni additivi miglioratori delle proprietà lubrificanti, oppure l'uso di materiali idonei alle scarse proprietà lubrificanti del DME senza additivi.

Aspetti ambientali

Efficienza energetica ed emissioni di gas serra. L'efficienza energetica globale con il DME è inferiore a quella con gasolio diesel, soprattutto a causa delle perdite relativamente elevate di contenuto energetico nella sintesi del DME da gas naturale (circa 30%). Il recente studio promosso da Unione Europea, CONCAWE (CONservation of Clean Air and Water in Europe) ed EUCAR (EUropean Council for Automotive R&D) ha evidenziato che l'energia spesa 'dal pozzo al serbatoio' rappresenta solo il 13% dell'intero ciclo di vita per il gasolio, contro il 36% per il DME da gas naturale e il 53% per il DME da biomasse. Le emissioni di gas serra del DME da gas naturale risultano equivalenti a quelle del gasolio, ma, a differenza del gasolio, il DME può essere anche prodotto da fonti rinnovabili, e in questo caso il bilancio del CO_2 è particolarmente favorevole. Il confronto fra efficienza energetica ed emissioni GHG (Green House Gas; **fig. 10**) evidenzia come l'opzione DME da gas naturale non apporti alcun particolare vantaggio

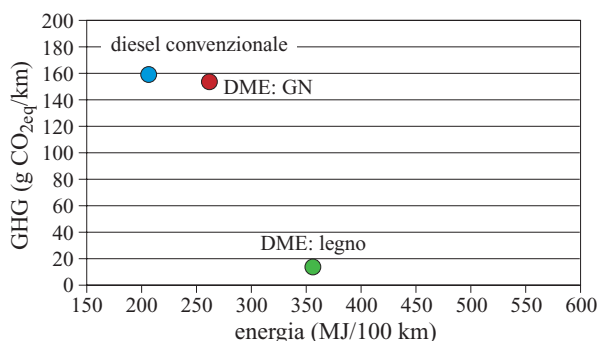



fig. 10. Richiesta energetica globale ed emissioni di gas serra (GHG).

tab. 9. Emissioni ottenute nel progetto dimostrativo Volvo e confronto con le specifiche europee. Valori in g/kWh sul ciclo ECE R49 a 13 modi

	NO_x	HC	CO	PM
Motore DME al banco	2,99	0,25	0,12	<0,02
Veicolo DME+cat. ossidante	3,3	0,25	0,03	n.d.
Limiti Euro 3 (2000)	4,90	0,77	2,80	0,11
Limiti Euro 4 (2005)	2,45	0,39	1,40	0,05

rispetto al riferimento convenzionale rappresentato dal gasolio diesel, mentre il DME da biomasse offre significativi vantaggi sul fronte delle emissioni GHG, ma al prezzo di consumi energetici decisamente superiori.

Emissioni regolamentate. Nell'ambito della dimostrazione dell'autobus Volvo con motore a 6 cilindri in linea da 9,6 l e iniettore prototipo tipo common rail sono stati ottenuti livelli di emissioni che soddisfacevano le specifiche Euro 3, ma non ancora quelle Euro 4 (**tab. 9**; Bio-DME Consortium, 2002; Hansen *et al.,* 2000).

Emissioni non regolamentate. Poiché il DME non contiene zolfo, non vi è la possibilità di formazione di biossido di zolfo (SO_2) nel processo di combustione, mentre la struttura molecolare del DME favorisce la formazione di formaldeide nel processo. La quantità effettiva di formaldeide emessa allo scarico è tuttavia controllata dal catalizzatore ossidante e può essere molto bassa, essendo l'efficienza di conversione della formaldeide relativamente elevata. A causa della struttura semplice del DME, le emissioni di idrocarburi aromatici, quali benzene, toluene, xileni e poliaromatici, sono molto basse e simili a quelle generate dal gas naturale e dal GPL (Rijkeboer *et al.*, 1994).

Prodotti GTL idrocarburici

Negli ultimi decenni si è sviluppato un notevole interesse per i processi e i prodotti GTL (Gas To Liquids), idrocarburi ottenuti per sintesi a partire dal gas naturale (v. cap. 2.6).

Essi sono i derivati del processo Fischer-Tropsch (FT), ideato in Germania negli anni Venti per sintetizzare benzina dal carbone e sviluppato poi nella Repubblica Sudafricana negli anni dell'apartheid per far fronte all'isolamento economico dovuto all'embargo promosso a suo tempo dall'Organizzazione delle Nazioni Unite (ONU).

Tra i prodotti di questi processi sono ovviamente importanti (anche se non sono gli unici) quelli utilizzabili come carburanti per autotrazione, che possiedono lo stesso intervallo di distillazione della benzina e del gasolio.

Nella loro composizione chimica prevalgono le paraffine lineari, caratterizzate da un basso numero di ottano e da un elevato numero di cetano: questa caratteristica rende tali componenti poco interessanti per la benzina ma ottimi per il gasolio, e pertanto si cerca di orientare il processo (o meglio, la parte di esso che determina la distribuzione delle rese tra prodotti leggeri e pesanti) a minimizzare la produzione del componente benzina.

Come viene indicato nella **tab. 10**, due ulteriori aspetti che caratterizzano molto positivamente questi prodotti dal punto di vista dell'impatto ambientale sono l'assenza di zolfo e di idrocarburi aromatici, che, in un modo o nell'altro, influenzano la tossicità delle emissioni dei motori (v. par. 8.3.1). Queste due caratteristiche sono molto positive sia per la riduzione delle emissioni in sé, sia per il buon funzionamento dei sistemi di post-trattamento (Alleman e McCormick, 2003).

L'insieme dei risultati tratti da prove su 24 diversi motori e veicoli (Alleman e McCormick, 2003), sia leggeri sia pesanti, dove il gasolio da FT è stato confrontato con un gasolio convenzionale americano (nr. 2 diesel) e con un gasolio a bassissimo tenore di zolfo (ULSD, Ultra Low Sulphur Diesel) mostra come l'uso del gasolio da FT porti, nella maggior parte dei casi, a miglioramenti apprezzabili sia in termini di NO_x (in media 13%) sia di particolato (in media 26%). Gli effetti sono da ascrivere soprattutto alla natura completamente paraffinica del

tab. 10. Confronto tra un gasolio convenzionale e uno da GTL in termini di alcune proprietà salienti

	Gasolio convenzionale	Gasolio GTL
Densità a 15 °C	0,82-0,45	0,77-0,79
Numero di cetano	50-55	oltre 70
Zolfo*	50 ppm	meno di 1 ppm
Aromatici totali	30-35	0,1-2,0
Idrogeno (% in peso)	13-13,5	14,5-15

* Specifica europea 2005

carburante, in quanto le paraffine, contrariamente agli aromatici, tendono meno a dar luogo a formazione di fuliggine e a prodotti di condensazione, come i PAH, che hanno natura aromatica. Esse, inoltre, hanno una temperatura di fiamma più bassa rispetto agli idrocarburi aromatici e quindi generano meno NO_x.

Il numero di cetano (n.c.) del gasolio da FT è molto più alto di quello di un gasolio convenzionale; questo non è un vantaggio di per sé, ma in quanto (v. par. 8.3.1) è importante che il n.c. del carburante non sia troppo diverso da quello con cui si è sviluppato il motore. Mentre un n.c. troppo basso, riducendo il tempo disponibile per la combustione, determina l'aumento del monossido di carbonio e degli idrocarburi, un n.c. troppo alto fa sì che la combustione cominci prima che la miscelazione tra aria e carburante sia sufficiente, determinando un aumento della formazione di fuliggine e quindi di particolato.

La densità, invece, è molto più bassa di quella di un gasolio convenzionale, e questo, pur non essendo un inconveniente ai fini delle emissioni, determina un calo di prestazioni del motore (il sistema di iniezione lavora su base volumetrica e una densità più bassa significa una diminuzione della massa di carburante iniettata).

Entrambe queste differenze fanno sì che il gasolio GTL puro non possa venir sfruttato al massimo delle sue potenzialità su motori che non vengano sviluppati, o almeno ritarati, per tenerne conto. Esperienze in questo senso hanno dato risultati molto positivi (May, 2003) ma è dubbio che tale ottimizzazione sia utilizzabile nella pratica, dato che non esiste una rete di distribuzione del prodotto puro.

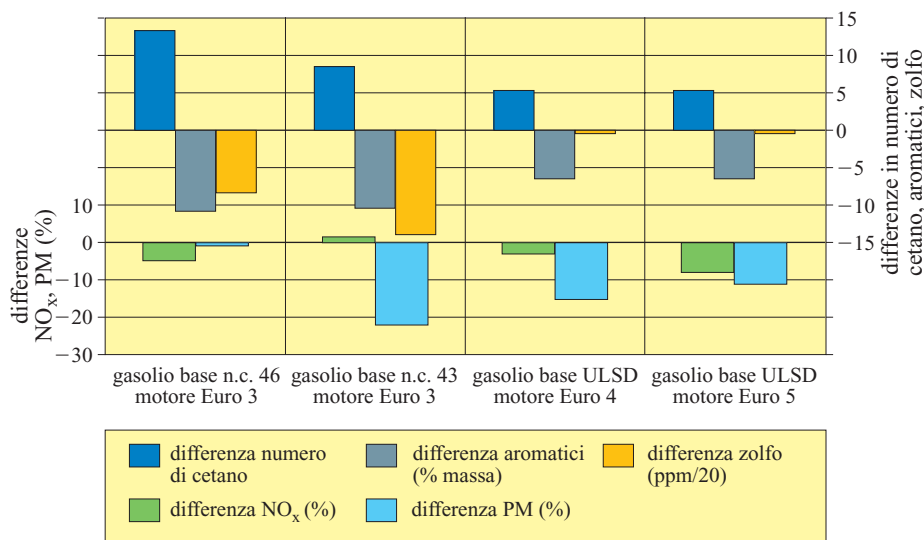
Come componente del gasolio convenzionale il gasolio GTL è comunque di notevole pregio, sia per migliorare un gasolio base di qualità insufficiente, sia per la formulazione di gasoli di qualità superiore. A questo proposito la **fig. 11** illustra qualche dato sui miglioramenti ottenibili su motori per veicoli medi e pesanti (Clark *et al.*, 2005).

In ogni gruppo le tre barre superiori misurano gli aumenti del n.c. e le diminuzioni del contenuto di aromatici e di zolfo conseguenti all'aggiunta del 30% di gasolio GTL a diversi gasoli base; le due inferiori, invece, rappresentano le risultanti variazioni percentuali delle emissioni di NO_x e di particolato. I primi due gruppi sono relativi all'aggiunta a gasoli di qualità bassa (caratterizzati da n.c. bassi) alimentando un motore Euro 3; il terzo e quarto gruppo sono relativi all'aggiunta a un ULSD, alimentando un motore Euro 4 e un motore Euro 5. I benefici, soprattutto sul particolato, sono visibili in tutte le modalità di utilizzazione del componente GTL. Sui veicoli leggeri i benefici sul particolato e sugli NO_x sono meno marcati, mentre sono forti quelli sul monossido di carbonio e sugli idrocarburi (che non sono tuttavia un problema per i motori Diesel).

I dati mostrano inoltre (Clark *et al.*, 2005; Schaberg *et al.*, 2005) che, ancor più rispetto ai motori pesanti, l'effetto dell'aggiunta di gasolio GTL è chiaramente non lineare: i benefici incrementali sono massimi a basse percentuali e apparirebbe non vantaggioso superare il 30-50%.

Biocarburanti

I biocarburanti (o biocombustibili) per autotrazione sono carburanti liquidi prodotti da materie prime rinnovabili. Infatti, a differenza dei carburanti tradizionali (benzina e gasolio Diesel) che si ottengono da materie prime fossili, essi sono derivati da biomasse di origine vegetale o animale, mediante processi industriali basati sulle operazioni unitarie tipiche della raffinazione e dell'industria chimica (macinazione, estrazione, filtrazione, distillazione, reazioni catalizzate e/o biocatalizzate).

fig. 11. Effetto dell'aggiunta di 30% di gasolio GTL sulle caratteristiche del gasolio e sulle emissioni di motori medio-pesanti (Clark *et al.*, 2005).

In accordo con la definizione, sono considerati biocarburanti:

- l'alcol etilico o etanolo, ottenuto per fermentazione degli zuccheri contenuti nelle biomasse (di qui il nome di *bioetanolo*);
- l'alcol metilico o metanolo, ottenuto per termodecomposizione del legno. Questo procedimento, con cui veniva prodotto l'alcol metilico (appunto chiamato *spirito di legno*) agli albori della chimica, è stato in seguito completamente soppiantato dal più efficiente processo di produzione da gas naturale o da carbone. Ricerche recenti per ottimizzare la produzione di metanolo da cellulosa hanno evidenziato come sia più conveniente utilizzare la stessa materia prima per ottenere invece il bioetanolo;
- gli esteri metilici o etilici degli acidi grassi di origine vegetale o animale. Sono miscele di sostanze con un numero di atomi di carbonio che varia da 15 fino a 24, con caratteristiche compatibili con i carburanti per motori diesel e in funzione della qualità degli oli e dei grassi di provenienza. Per questa ragione sono meglio noti come *biodiesel*.

L'uso di carburanti di origine vegetale nei motori a combustione interna risale ai primi anni del 20° secolo, ma il vero interesse è nato in tempi più recenti, sotto la spinta della tematica ambientale. I biocarburanti, infatti, in quanto fonti di energia rinnovabile, forniscono un contributo positivo al bilancio del CO_2 nell'atmosfera. Infatti, la maggior parte del CO_2 prodotto durante la combustione dei biocarburanti nel motore viene riutilizzata per la produzione delle biomasse da cui sono originati, secondo il ciclo riportato nella **fig. 12** (*Biofuels* [...], 2002).

Bioetanolo

Aspetti generali

Il bioetanolo è ottenuto per fermentazione di prodotti agricoli ricchi di carboidrati e di zuccheri, quali i cereali (mais, sorgo, frumento, orzo), le colture zuccherine (bietola e canna da zucchero), la frutta, le patate e le vinacce. Esso può essere prodotto anche a partire da biomasse cellulosiche, ovvero dalla gran parte dei prodotti o dei sottoprodotti delle coltivazioni, nel qual caso le biomasse vengono idrolizzate per produrre monosaccaridi che successivamente vengono fermentati.

L'uso dell'etanolo di origine vegetale per autotrazione fu promosso da Henry Ford nei primi anni del 20° secolo. Nel 1938, nel Kansas, si producevano 18 milioni di galloni/a (circa 54.000 t/a) di etanolo per autotrazione. L'interesse per l'etanolo diminuì dopo la Seconda Guerra Mondiale, a causa dell'enorme disponibilità di petrolio e di gas, ma vi fu una ripresa negli anni Settanta, a seguito della prima crisi petrolifera, e negli Stati Uniti, alla fine del decennio, diverse compagnie petrolifere misero in commercio benzina contenente il 10% di etanolo, il cosiddetto gasohol. Nello stesso periodo l'uso dell'etanolo fu incoraggiato anche in Brasile, dove tra il 1975 e il 1985 la produzione di canna da zucchero quadruplicò proprio per l'accresciuta produzione di bioetanolo. Più recentemente, l'approvazione da parte del Congresso degli Stati Uniti degli emendamenti al Clean Air Act (1990), che imponevano un contenuto minimo di ossigeno nelle benzine destinate alle aree metropolitane più inquinate, ha favorito l'uso di additivi ossigenati, all'inizio soprattutto MTBE ma ora sempre più etanolo.

Tecnologia di produzione

L'etanolo è prodotto dalla fermentazione di alcuni monosaccaridi (per esempio il glucosio), che sono contenuti nello zucchero (di canna o di barbabietola), nei carboidrati (amido) e nella cellulosa. Poiché è più facile convertire gli zuccheri e l'amido in glucosio, rispetto alla cellulosa, la maggior parte dell'etanolo prodotto nel mondo proviene dai primi, ricavati dai cereali e dalla canna da zucchero. Nel caso dei cereali, i sottoprodotti della lavorazione possono essere utilizzati nella produzione di mangimi, mentre in quello della canna

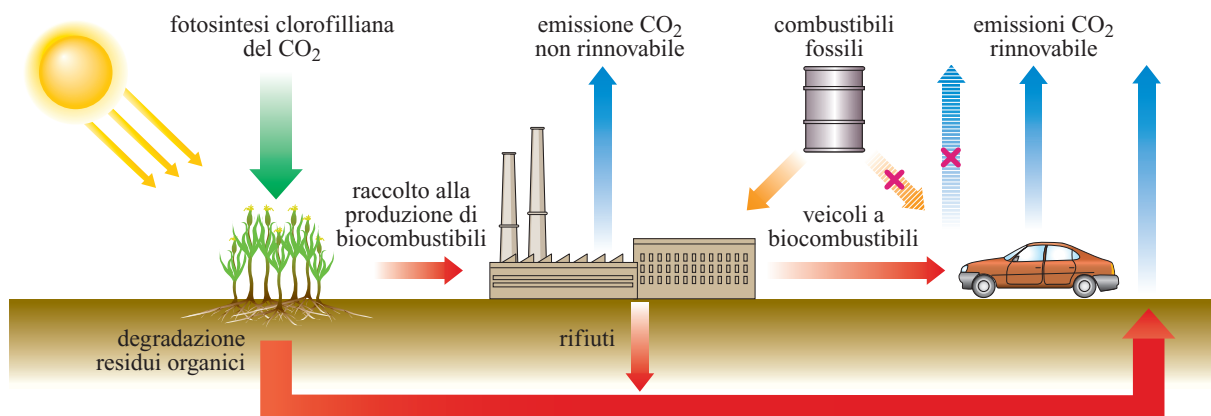



fig. 12. Biocombustibili e ciclo del carbonio.

da zucchero si ottiene un sottoprodotto, denominato ‘bagassa’, che può essere destinato alla produzione di energia termica.

Il processo a partire da cellulosa prevede uno stadio di idrolisi acida, per ottenere lo zucchero, seguito dalla fermentazione. Sono disponibili due tecnologie di idrolisi basate rispettivamente su acido solforico diluito e su quello concentrato, che presentano però alcune criticità legate alla corrosività dell’acido. L’idrolisi con acido concentrato ha una resa più elevata, ma pone anche un problema di recupero e di riciclo dell’acido stesso, operazioni che aggiungono complessità al processo, rendendolo di minor interesse rispetto a quello con acido diluito.

Un’alternativa promettente è l’idrolisi enzimatica (cellulasi) che, oltre a eliminare i problemi connessi con l’utilizzazione di acido solforico, permetterebbe di ridurre le temperature di esercizio, riducendo la degradazione termica degli zuccheri prodotti.

Esiste una larga varietà di materie prime disponibili per la produzione di bioetanolo (Kim e Dale, 2004); tra queste i più alti rendimenti sono ottenuti con la canna da zucchero e con i cereali, in particolare riso e mais.

L’utilizzazione della canna da zucchero per la produzione di etanolo ha avuto uno forte sviluppo in Brasile, dove nel 2002 la produzione di bioetanolo è stata di 12 miliardi di litri. Negli Stati Uniti la materia prima preferita è il mais: da questo cereale, nel 2001 sono stati prodotti 7 miliardi di litri di bioetanolo e nel 2003 la capacità disponibile ammontava a 13 miliardi di litri (Coelho e Goldemberg, 2004).

Il rendimento di bioetanolo a partire da cereali si aggira intorno al 35% (35 kg di etanolo, oppure 43 litri da 100 kg di cereali fermentati).

L’utilizzazione di biomasse cellulosiche, per esempio gli scarti di lavorazione della coltivazione dei cereali, presenta grandi potenzialità. Purtroppo, con gli attuali livelli tecnologici, pur utilizzando materie prime poco pregiate, la produzione di etanolo da cellulosa è ancora molto costosa (30-40% in più rispetto alla produzione da cereali e 45-55% rispetto alla canna da zucchero).

Bioetanolo come carburante

L’etanolo è un eccellente carburante, in quanto ha un numero di ottano (*research*=108,6; *motor*=89,7) superiore a quello della benzina. Può essere miscelato direttamente nella benzina senza particolari modifiche al motore oppure usato tal quale in motori dedicati. Per esempio, in Brasile l’etanolo è usato sia anidro in miscela con benzina dal 20 al 26%, sia nella forma idrata a 95,5°, quindi con un 4,5% di acqua (Coelho e Goldemberg, 2004). Con miscele superiori al 26%, possono insorgere problemi dovuti al potere solvente e corrosivo dell’alcol nei motori convenzionali. Le miscele vengono solitamente indicate con la sigla E seguita da un numero di due cifre che segnala la percentuale di etanolo (per esempio E10 identifica la miscela al 10%). La presenza di quantità anche minime di acqua nelle miscele può dare luogo a separazione di fase.

L’aggiunta di etanolo alla benzina ha un effetto paragonabile a quello di altri additivi ossigenati come il MTBE: si riduce sensibilmente l’emissione di idrocarburi incombusti e di monossido di carbonio. Per contro c’è un leggero aumento degli NO_x e delle aldeidi. Inoltre, a parità di benzina, la miscelazione con etanolo aumenta la tensione di vapore e quindi le emissioni di vapori. Le problematiche connesse con l’utilizzazione dell’etanolo possono essere risolte con la sua trasformazione in ETBE, che non ha problemi di volatilità o di miscibilità con la benzina.

Aspetti ambientali

La spinta più forte allo sviluppo dei biocombustibili è sempre stata quella di tipo ambientale, collegata alla necessità di individuare soluzioni praticabili per contenere l’inquinamento, soprattutto nelle grandi città, causato dai carburanti fossili usati per i trasporti.

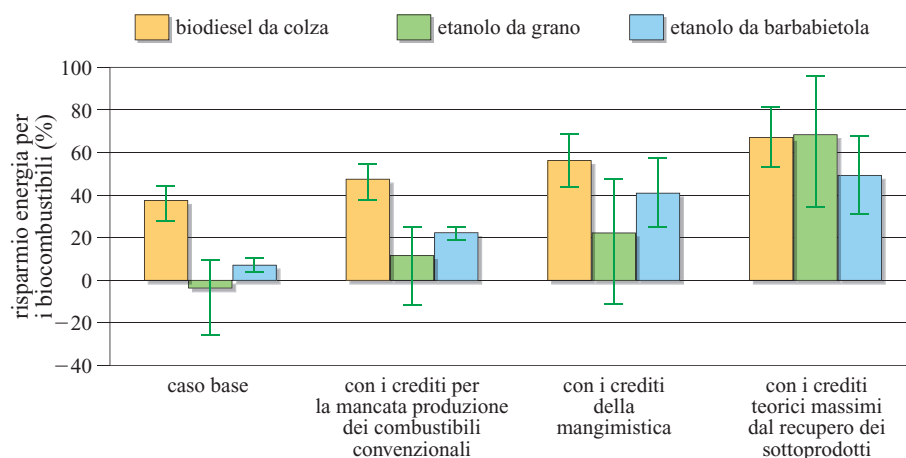
A livello locale l’utilizzazione dell’etanolo contribuisce effettivamente a una benefica riduzione delle emissioni di CO. Per quanto riguarda la riduzione delle emissioni di CO_2, questo effetto può essere valutato solo attraverso il bilancio energetico complessivo che tenga conto delle diverse fasi (agricola, trasformazione industriale, consumo finale). Per i risultati di bilanci condotti indipendentemente da diversi autori per il bioetanolo da mais vedi Shapouri *et al*., 2002. Il bilancio energetico è favorevole al bioetanolo quando l’energia netta è positiva. Come appare evidente, alcuni dati sono positivi e altri negativi, ma soprattutto variano in un intervallo ampio, indicativo della difficoltà di individuare e quantificare tutti gli aspetti del problema.

Un confronto tra il bilancio energetico del bioetanolo e del biodiesel (v. oltre) è riportato nella **fig. 13** (Armstrong *et al*., 2002). I crediti energetici vengono aggiunti progressivamente al caso-base senza crediti: risparmio energetico derivante dalla sostituzione del carburante convenzionale, valorizzazione del panello come mangime e utilizzazione delle biomasse di scarto come carburanti. Si evince come la produzione di bioetanolo dalla barbabietola da zucchero sia più conveniente di quella da grano, che mostra un bilancio energetico poco vantaggioso e piuttosto incerto in tutti i casi, come evidenziato dalle barre di errore, a meno di considerare valorizzabili tutte le biomasse di scarto (per esempio, la paglia). Quest’ultimo è uno scenario ritenuto improbabile.

Biodiesel

Aspetti generali

Il biodiesel è costituito da esteri metilici ed etilici di acidi grassi, prodotti attraverso una reazione di

fig. 13. Bilancio energetico per il bioetanolo e il biodiesel.

transesterificazione, un processo nel quale oli vegetali e animali sono fatti reagire con un eccesso di alcol, in presenza di un catalizzatore. Nella pratica industriale più consolidata, si usa prevalentemente alcol metilico.

Il prodotto finale è costituito da una miscela di 6 o 7 metilesteri, che contiene non meno del 10% di ossigeno e che può essere utilizzata come carburante per autotrazione, sia miscelata con gasolio sia tal quale. Il sottoprodotto che si ottiene dalla reazione di produzione è la glicerina (o glicerolo).

L'utilizzazione di oli vegetali nei motori con accensione spontanea risale allo stesso Rudolf Diesel che nel 1900 dimostrò la capacità del motore da lui realizzato di funzionare con olio di arachidi.

Negli anni Settanta, la crisi petrolifera riportò alla ribalta l'idea di utilizzare gli oli vegetali come carburanti diesel. Lo sforzo di ricerca coinvolse istituti di ricerca, stazioni del Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti, imprese agricole o costruttrici di mezzi di trasporto. Furono organizzati convegni internazionali, come il National Energy Symposium (Kansas City, 1980) e la International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels (Fargo, North Dakota, 1982). I dati discussi in questi ambiti furono concordi nel confermare come negative le esperienze di utilizzazione degli oli tal quali, per diverse ragioni, come la formazione di incrostazioni nella camera di scoppio, il bloccaggio degli iniettori, la diluizione del lubrificante e così via. Le ricerche si indirizzarono, quindi, verso la preparazione, a partire dagli oli vegetali, di esteri metilici o etilici e la loro utilizzazione nei motori diesel (Fedeli e Girelli, 2001).

Tecnologia di produzione

Sulla Terra esistono più di 4.000 specie di piante oleaginose, dalle quali è possibile produrre olio vegetale. Alberi come la palma e il cocco, oppure piante annuali come la soia, la colza e il girasole, vengono coltivate su milioni di ettari. Nel 1999 la superficie totale coltivata a oleaginose era di 172 milioni di ettari, con una produzione di circa 280 milioni di tonnellate e una resa media di 1,6 t/ha. Circa l'80% era rappresentato dalla soia, dal girasole e dalla colza (Riva *et al.*, 1999).

Le sostanze grasse sono presenti nei semi, accompagnate da una matrice proteica che le supporta. Scopo della tecnologia di estrazione è conseguire la separazione di questi componenti (grassi e proteine). I sistemi di estrazione sono di tipo meccanico (normalmente a pressione) oppure chimico (a solvente, di solito idrocarburico, ma anche solventi clorurati); nella pratica essi vengono utilizzati in maniera quasi sempre combinata. L'estrazione meccanica viene operata su semi contenenti materia grassa in percentuale superiore al 20% (come la colza e il girasole, che hanno contenuti iniziali di circa il 40%) e consente di arrivare fino a un tenore residuo del 10-15%. È a questo punto che, per ottenere tenori residui inferiori, si procede con l'estrazione chimica.

Il principale prodotto del processo è l'olio grezzo, mentre il residuo solido (panello o farina proteica) viene solitamente utilizzato nell'alimentazione animale, incidendo significativamente sull'economia della produzione. L'olio grezzo può essere successivamente raffinato allo scopo di correggerne l'acidità ed eliminare le impurezze e i pigmenti.

L'analisi quantitativa (bilancio di massa) dell'intero processo, calcolata per 1 tonnellata di semi di girasole, è la seguente (valori medi in base a un contenuto di olio del 42%; Riva *et al.*, 1999):

- prodotto principale: 420 kg di olio grezzo (390 kg di olio raffinato);
- sottoprodotto: 2,63 t di residui colturali, 580 kg di panello, 30 kg di residui di processo.

Considerando che la resa media in semi del girasole si aggira attorno alle 2,6 t/ha, risulta che la resa di olio raffinato è pari a circa 1 t/ha. Con la colza si ottiene all'incirca la stessa resa.

I componenti principali degli oli vegetali sono i gliceridi (esteri della glicerina) degli acidi grassi palmitico, stearico, oleico, linoleico, linolenico ed erucico.

Come già sottolineato, gli oli vegetali non sono adatti a essere utilizzati tal quali, anche a causa della loro elevata viscosità (70-80·10^{-2} St a 20 °C, contro 4-7·10^{-2} St del gasolio). Un netto miglioramento di questa caratteristica si ottiene con la reazione di transesterificazione, mediante la quale la glicerina viene sostituita da metanolo (oppure etanolo) ottenendo esteri metilici (oppure etilici) più leggeri rispetto all'olio di partenza. Esterificando con metanolo, circa il 5% del prodotto è di origine fossile (carbone, petrolio, gas naturale), mentre utilizzando bioetanolo il prodotto è esclusivamente di origine vegetale.

Per ottenere l'estere metilico oppure etilico, occorre trattare l'olio raffinato con l'alcol corrispondente e un catalizzatore basico (idrossido di potassio o di sodio o metilato di sodio). Per oli grezzi con acidità elevata, l'utilizzazione di catalizzatori basici porta alla formazione di saponi, che rendono difficoltose le successive separazioni. In questi casi si può utilizzare un catalizzatore acido (come l'acido solforico). Normalmente gli oli raffinati hanno una bassa acidità (acidi liberi inferiori allo 0,1%) e perciò si impiegano catalizzatori alcalini. Il prodotto finale ha una viscosità di circa 6-7·10^{-2} St a 20 °C.

Uno schema a blocchi del processo di produzione del biodiesel è riportato nella **fig. 14**. Il bilancio di massa semplificato dell'intero processo è il seguente: 1.000 kg di olio raffinato + 100 kg metanolo = 1.000 kg biodiesel + 100 kg glicerina.

Un bilancio più dettagliato dell'intero ciclo di produzione è riassunto nella **tab. 11** (Fedeli e Girelli, 2001), che riporta anche la quantità di reflui, tra i quali le acque di scarico con un alto contenuto salino. Al fine di ridurre questi scarichi, sono stati proposti alcuni processi di transesterificazione basati su catalizzatori eterogenei (ossido di zinco su allumina; Bray, 2003).

tab. 11. Dati nella produzione di 1.000 litri di esteri metilici da olio di colza

Materie prime	kg
Olio grezzo	1.017,11
Olio neutro	996,20
Seme	2.564,66
Metanolo	174,90
Soda	4,94
Acido solforico	6,46
Prodotti	**kg**
Farina proteica	1.492,40
Prodotto (l)	1.000,00
Gliceridi parziali nel prodotto	9,51
Metanolo nel prodotto	1,52
Glicerolo grezzo	91,25
Impurezze glicerolo	11,41
Metanolo da recuperare	62,74
Metanolo recuperato	60,84
Reflui	**kg**
Scarto	49,43
Solvente all'ambiente	5,27
Acque saponose	35,17
Perdite metanolo	1,90
Impurezze del prodotto	1,60

Gli oli di colza, di girasole e di soia sono quelli più interessanti economicamente. In un recente rapporto di SRI Consulting (Bray, 2003) si riporta una variabilità del costo delle materie prime tra 0,15 e 0,22 dollari/lb con conseguente valore di mercato del biodiesel compreso tra 1,55 e 2,07 dollari/gallone (0,41-0,55 dollari/l), da confrontare con un prezzo del gasolio diesel oscillante tra 0,78 e 0,94 dollari/gallone per lo stesso periodo (primo e terzo trimestre 2003).

Anche per il biodiesel il costo di produzione è tale da richiedere l'intervento dei governi, per promuoverne l'uso attraverso un sostegno finanziario. Negli Stati Uniti tra il

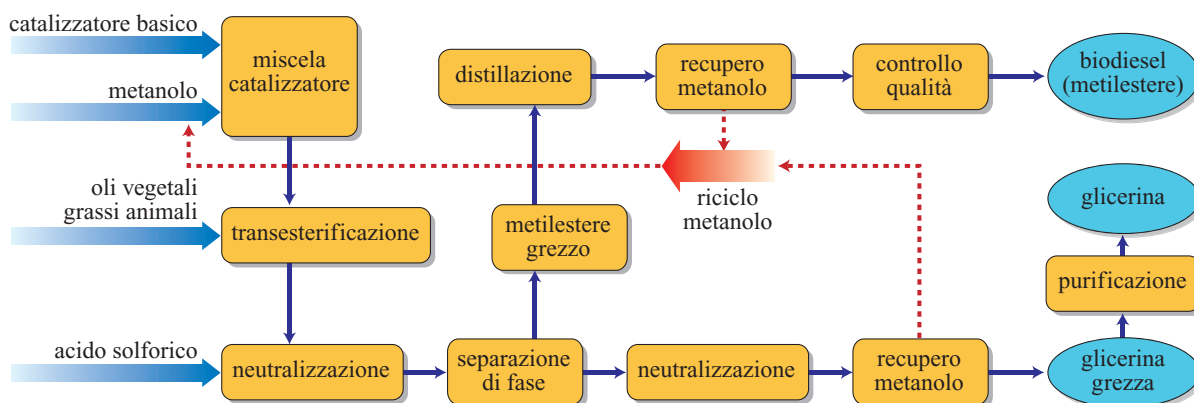



fig. 14. Schema a blocchi del processo produttivo del biodiesel.

2001 e il 2002 i contributi governativi ai produttori di biodiesel sono ammontati a circa 1,28 dollari/gallone.

Grazie agli aiuti fiscali, in Europa la produzione è cresciuta da 35.000 t nel 1992 a 2 milioni di t nel 2003: la **fig. 15** mostra la crescita delle produzioni per nazione.

Aspetti motoristici

Gli esteri degli oli vegetali possono essere utilizzati nei motori diesel senza particolari modifiche, se miscelati con il gasolio diesel fino al 20% (B20) o 30% (B30), o solamente con alcuni accorgimenti nel caso si utilizzi biodiesel puro (B100).

Compatibilità con i materiali. Utilizzando B20 non si riscontrano problemi di compatibilità con i materiali, ma un carburante con un elevato contenuto di esteri (più del 30%) causa inconvenienti alle guarnizioni in materiale polimerico degli iniettori, delle pompe, ecc. Per questa ragione nel caso dell'utilizzazione di B100 o di miscele ad alta percentuale di metilesteri, è consigliabile sostituire le guarnizioni con materiali compatibili, come i polimeri fluorurati.

Influenza sull'olio lubrificante. In tutti i test eseguiti si osserva una minore capacità lubrificante dell'olio, dovuta all'effetto diluente del metilestere; in pratica il biodiesel trafila dal cilindro, supera le fasce elastiche e diluisce l'olio lubrificante.

Problemi agli iniettori. Prove condotte presso l'Università dell'Idaho (Peterson *et al*., 1996) hanno dimostrato che gli iniettori si incrostano di più (2-3 volte) con il biodiesel che con il gasolio. Invece, alcuni problemi – aumento dell'acidità e del residuo carbonioso, minore stabilità all'ossidazione – sembrerebbero nascere a carico del biocarburante se sottoposto a condizioni estreme come quelle presenti nei sistemi di alimentazione common rail.

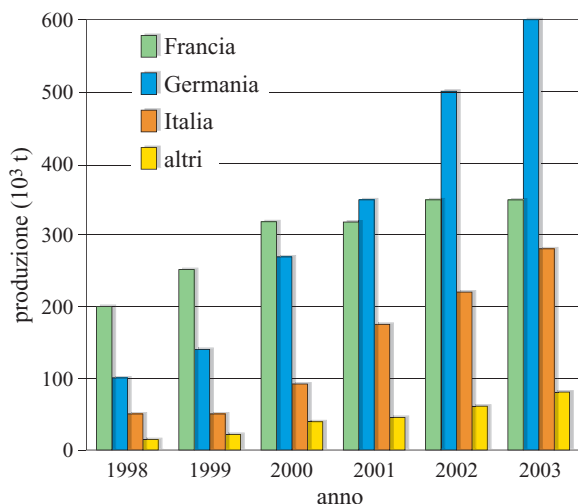



fig. 15. Crescita della produzione di biodiesel in Europa, suddivisa per nazioni.

Durata e performance del motore. Numerosi test hanno dimostrato che la durata di un motore alimentato a biodiesel non si discosta sensibilmente da quella di un motore a gasolio. Con il biodiesel aumentano i consumi specifici di circa il 10%, a causa del minore potere calorifico del metilestere. Infine l'uso di B100 può dare problemi nella stagione fredda dovuti alla minore scorrevolezza e alla più alta temperatura di intorbidamento. Non sembrano invece esserci problemi per le miscele B20.

Per il biodiesel sono stati definiti degli standard sia negli Stati Uniti (ASTM PS121) sia in Europa (EN 14214) che definiscono i requisiti merceologici.

Aspetti ambientali

Esistono due aspetti ambientali connessi all'utilizzazione del biodiesel. Il primo riguarda l'impatto sulle emissioni gassose, il secondo, invece, è relativo al bilancio energetico e a quello del CO_2.

Emissione gassose. Per quanto riguarda le emissioni al tubo di scarico, di seguito si riporta un breve confronto con il gasolio di origine minerale. A questo proposito sono disponibili diversi studi, che si riferiscono a diversi motori e carburanti. Le considerazioni che seguono, pertanto, sono relative a una media dei diversi dati riportati.

Il problema degli NO_x è il punto dolente del biodiesel. Mediamente l'aumento delle emissioni di questi ossidi è del 10-13% rispetto al gasolio se si usa B100, a causa dell'elevato contenuto di ossigeno. Le miscele causano un aumento minore della emissione di NO_x che si attesta attorno al 2-3% per il B20.

Gli idrocarburi incombusti HC emessi con il B100 sono mediamente inferiori del 15-20% rispetto a quelli prodotti dal gasolio, anche se i dati riportati in letteratura mostrano una elevata variabilità (dal 90% in meno al 10% in più). Quest'ultima aumenta quando si confrontano le miscele (B20 e B30). Le emissioni di CO sono mediamente inferiori del 40% per il B100 e del 15% per il B20 rispetto al gasolio.

L'analisi delle prestazioni rispetto alle emissioni di particolato è più articolata. In primo luogo la pericolosità del particolato non dipende solo dalle dimensioni ma anche dalla sua composizione. Sulle particelle solide è adsorbita una certa quantità di sostanze aromatiche che sono considerate più o meno cancerogene e mutagene. Il biodiesel, però, contenendo una minore percentuale di molecole aromatiche rispetto al gasolio, produce quantità inferiori di tali sostanze. Secondo alcuni studi, sembra che il particolato emesso dal biodiesel sia mediamente meno pericoloso rispetto a quello emesso dalla combustione del gasolio, poiché è costituito da particelle di dimensioni maggiori e quindi meno inalabili. In termini quantitativi il biodiesel produce meno particolato, nell'ordine di qualche punto percentuale in meno per le miscele B20 fino al 30-40% in meno per il B100.

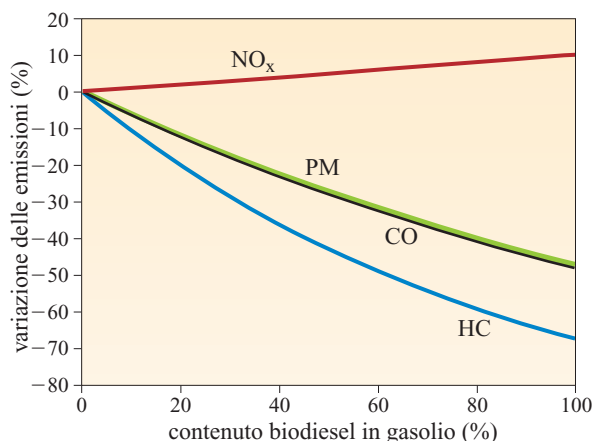



fig. 16. Variazione media delle emissioni regolamentate per effetto dell'utilizzazione del biodiesel.

Infine le emissione di SO_2 non costituiscono un problema, essendo il biodiesel totalmente privo di zolfo.

Questi dati sulle emissioni allo scarico trovano conferma anche in uno studio dell'EPA (2002), i cui risultati principali sono illustrati nella **fig. 16**.

Per tenere conto in modo corretto dell'impatto ambientale è necessario integrare le emissioni allo scarico con quelle di ogni fase del ciclo di vita (coltivazione, produzione dell'olio, produzione del biodiesel, trasporto e distribuzione).

In uno studio condotto nell'ambito di un progetto finanziato dalla Comunità Europea (Biofit, 2000), si è supposto che il biodiesel venga utilizzato come sostituto del gasolio in un'autovettura e il confronto finale è stato effettuato sulla base dell'unità di energia del carburante, in modo da tener conto del differente potere calorifico del metilestere e del gasolio (**fig. 17**).

Il primo dato da segnalare è l'emissione negativa di SO_2 prodotto dalla catena del biodiesel ricavato da olio di girasole, dovuta al fatto che il panello proteico sottoprodotto fornisce un sostituto alla farina di soia, per la mangimistica. Poiché la produzione di soia è molto più inquinante, in termini di SO_2 emesso, rispetto al girasole (meno per la colza), il risultato finale è un credito di SO_2 per il girasole. Come prevedibile il gasolio fossile emette in modo significativo più SO_2.

Per quanto riguarda le emissioni di CO, non risultano differenze sostanziali tra i tre carburanti. Questo significa che il vantaggio al tubo di scarico del biodiesel viene compensato da maggiori emissioni di CO nella fase di produzione. Situazione esattamente inversa, invece, si verifica per gli NO_x: punto dolente per il biodiesel per le emissioni al tubo di scarico, queste emissioni risultano confrontabili con quelle del gasolio fossile lungo tutta la catena.

Infine, mentre per il particolato e i composti organici volatili non metanici (NM-VOC, Non Methanic-Volatile Organic Compounds) non si evidenziano differenze significative, il gasolio fossile dà meno emissioni di CH_4 e N_2O.

Bilancio energetico e del CO_2. Il bilancio energetico del bioetanolo e del biodiesel riportato nella fig. 13 (Armstrong *et al.*, 2002), mostra dati sempre positivi per il biodiesel (metilestere da olio di colza), che consente un risparmio di energia del 56% se si considera anche il credito derivante dall'utilizzazione del panello per la mangimistica; il bilancio diventa ancora più favorevole se si valorizzano tutte le biomasse di scarto.

Il bilancio del CO_2 segue una logica simile a quello dell'energia. La **fig. 18** riassume i risultati, in termini di risparmio sulla emissione del CO_2, evidenziando come il biodiesel sia sempre migliore del bioetanolo. Comunque, benché il CO_2 rappresenti il principale gas serra in termini di volume, particolare attenzione deve essere rivolta anche all'N_2O, che ha un 'effetto serra' fino a 300 volte superiore al CO_2, per cui anche modesti volumi possono avere un impatto significativo. L'N_2O viene rilasciato dai campi coltivati in relazione all'uso

fig. 17. Confronto delle emissioni del ciclo di vita del biodiesel e del gasolio.

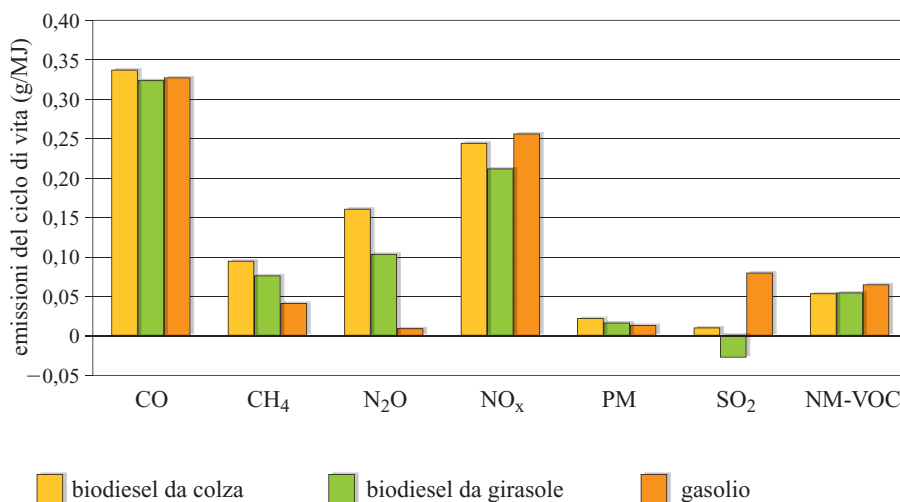
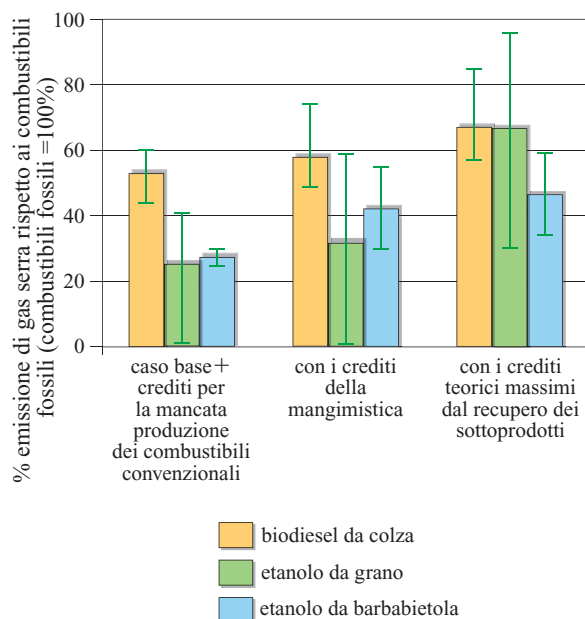



fig. 18. Riduzione delle emissioni di CO_2 per effetto della introduzione dei biocombustibili.

di fertilizzanti. Il bilancio positivo di oltre il 50% sul CO_2 può crollare a solo il 10% per effetto delle emissioni di N_2O (Armstrong *et al.*, 2002).

Idrogeno

Tra i carburanti puliti è doveroso menzionare l'idrogeno (v. anche capp. 4.2, 4.3 e 4.4). L'enorme interesse suscitato dall'idrogeno è dovuto al fatto che la sua combustione genera virtualmente solo vapor d'acqua, e quindi nei fumi di scarico non sono presenti sostanze tossiche né generatrici di effetto serra. Il suo impatto ambientale locale è quindi praticamente nullo. D'altra parte l'idrogeno non è presente in natura allo stato libero (è un vettore energetico, un modo di immagazzinare e trasportare l'energia, e non una fonte di energia), e quindi deve essere separato chimicamente dalle sostanze che lo contengono, come gli idrocarburi o l'acqua: nel processo viene fornita energia, che in parte viene immagazzinata nell'idrogeno stesso (che la restituisce nella combustione).

Il livello minimo in assoluto – attualmente non praticabile estensivamente per i costi di investimento proibitivi, legati anche alla bassa densità di energia della fonte – è probabilmente quello relativo all'ipotesi di ricavare l'idrogeno dall'elettrolisi dell'acqua usando energia elettrica da tecnologia fotovoltaica, quindi convertendo direttamente l'energia solare nell'energia dell'idrogeno.

Come carburante per autotrazione, l'idrogeno è stato da tempo sperimentato con successo nei motori a combustione interna (ICE, Internal Combustion Engine) ad accensione comandata ed è considerato il carburante di elezione per le celle a combustibile (FC, Fuel Cell) a membrana protonica.

Tale tipologia di FC è quella che, per le sue caratteristiche (bassa temperatura di funzionamento, alta densità energetica) appare oggi la più adatta per le applicazioni nell'autotrazione. Di seguito è illustrato in breve lo stato dell'arte dell'uso dell'idrogeno negli ICE.

Uso nei veicoli con motore a combustione interna

Usato nei motori, oltre ai vantaggi già ricordati sulle emissioni, l'idrogeno dà luogo a rendimenti energetici migliori del 20-25% rispetto a un motore a benzina, perché può bruciare in miscela magra (cioè miscelato a una quantità di aria superiore a quella strettamente necessaria alla combustione) e tollera rapporti di compressione più elevati.

D'altra parte, se viene bruciato in miscela stechiometrica (cioè miscelato alla quantità di aria esattamente necessaria alla combustione, corrispondente a 1 volume di ossigeno per ogni 2 volumi di idrogeno introdotti in camera di combustione), come avviene per la benzina nei motori convenzionali, la temperatura di combustione risulta molto alta e si generano quantità importanti di NO_x, che vanno abbattute con un sistema riducente che utilizza composti chimici normalmente non presenti nei gas di scarico (a differenza del caso della benzina, in cui questo ruolo è svolto dagli idrocarburi incombusti). Bruciato invece in miscela magra, l'emissione di NO_x diventa accettabile ma la potenza specifica del motore ne risulta sensibilmente ridotta.

Gli svantaggi riguardano soprattutto le difficoltà di manipolazione e di stoccaggio, anche e soprattutto a bordo del veicolo, sia che lo si comprima in bombole, sia che lo si mantenga liquido a bassa temperatura. Tali svantaggi non sono, ovviamente, specifici dei veicoli ICE, ma dei veicoli a idrogeno in generale, quindi anche quelli FC.

I principali ostacoli sono relativi ai problemi di sicurezza (in caso di perdite l'idrogeno diffonde molto rapidamente nell'aria, formando una miscela facilmente esplosiva) e alla densità di energia: il contenuto energetico per unità di volume dell'idrogeno liquido – la forma più densa di stoccaggio dell'idrogeno – è 3,5 volte inferiore a quello della benzina, il che comporta serbatoi piuttosto grandi e/o una autonomia ridotta.

I costruttori di autoveicoli più impegnati nello sviluppo di veicoli con motori a combustione interna a idrogeno sono BMW (Bayerische Motor Wagen) e Ford. BMW lavora da più di 20 anni sugli ICE a idrogeno e ritiene che i veicoli FC non potranno – in tempi anche relativamente lunghi – raggiungere i livelli di rapporto costo/prestazione dei veicoli ICE, per cui punta su questi ultimi e ha tuttora in prova numerosi prototipi. Uno

di questi, derivato dalla Serie 7, è un veicolo *dual fuel* che funziona sia con idrogeno sia con benzina, soluzione indispensabile finché le stazioni di rifornimento a idrogeno non saranno abbastanza diffuse.

Ford, che concepisce i veicoli ICE come tecnologia di passaggio, sta provando il suo prototipo P2000 a combustione molto magra (il rapporto aria/carburante è più del doppio di quello stechiometrico). Per recuperare potenza e migliorare ulteriormente il rendimento (che arriverebbe al 25% in più rispetto a quello di un veicolo convenzionale) sta considerando l'uso della sovralimentazione e di un sistema di abbattimento degli NO_x.

Data una sufficiente domanda, i veicoli con ICE a idrogeno, non costituendo un sostanziale salto tecnologico, potrebbero raggiungere in pochi anni la catena di montaggio. Tuttavia, le condizioni perché ci sia la domanda sono ovviamente un costo di acquisto e di esercizio comparabile a quello dei veicoli attuali e l'esistenza di una rete di distribuzione dell'idrogeno.

Bibliografia citata

ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) (1999) *ACEA programme on emissions of fine particles from passenger cars*, ACEA Report, December.

ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) (2002) *World-wide fuel charter*, December.

Alleman T.L., McCormick R.L. (2003) *Fischer-Tropsch diesel fuels. Properties and exhaust emissions. A literature review*, Society of Automotive Engineers Paper 2003-01-0763.

Amam M. *et al.* (2004) *Baseline scenarios for the CAFE (Clean Air For Europe) programme. Final report*, October, B4-3040/2002/340248/MAR/C1.

Angelino E. (2003) *Inventario delle emissioni 2003*, ARPA Regione Lombardia - Settore Aria - U.O. Modellistica, Milano.

ARB (Air Resources Board) (2002) *Study of CNG and diesel transit bus emissions*, ARB-California Environmental Protection Agency, April.

Armstrong A.P. *et al.* (2002) *Energy and greenhouse gas balance of biofuels for Europe: an update*, Bruxelles, CONCAWE Report 2/02.

Bini G. *et al.* (2001) *Linee guida agli inventari locali di emissioni in atmosfera*, Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, RTI CTN ACE 3/2001.

Bio-DME Consortium (2002) *The Bio-DME Project. Phase 1: Report to the Swedish National Energy Administration*, Non-confidential version, April.

Biofit (2000) *Bioenergy for Europe: which one fit best? A comparative analysis for the Community*, Fair Biofit project Final Report, CT 98 3832.

Biofuels. What are the real savings (2002), «CONCAWE Review», 11, 4.

Brachmann T. (1998) *The natural gas Honda Civic GX, an unique clean vehicle for today and the 21st century*, in: *Proceedings of the 6th International conference and exhibition for Natural Gas Vehicles*, Köln (Germany), 26-28 May, 111-116.

Bray R.G. (2003) *Biodiesel production via Axens' heterogeneous catalysis process*, Process Economics Program Review 2002-2005, SRI Consulting.

Clark H. *et al.* (2005) *Future fuels and lubricant base oils from shell Gas To Liquids (GTL) technology*, «SAE Transactions», 114, 1095-1110.

Coelho S.T., Goldemberg J. (2004) *Alternative transportation fuels: contemporary case studies*, in: Cleveland C.J. (editor in chief) *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.I, 67.

Cuvelier D.H. *et al.* (2004) *Evaluation of diesel fuel cetane and aromatics effects on emissions from euro-3 engines*, CONCAWE Report 04/02.

Dartoy J. *et al.* (2002) *Motor vehicle emission regulations and fuel specifications. Part 1: 2002/203 update*, CONCAWE Report 9/04.

Dartoy J. *et al.* (2004) *Motor vehicle emission regulations and fuel specifications. Part 1: 2002/2003 update*, CONCAWE Report 9/04.

DETR/SMMT/CONCAWE (2001) *Particulate research programme*, May.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2000) *Federal and California exhaust and evaporative emission standards for light-duty vehicles and light-duty trucks*, EPA 420-B-00-001, February.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2002) *A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions*, Draft Technical Report EPA 420-P-02-001, October.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2004) *Basic vaporative and crankcase emission rates for nonroad engine modelling*, EPA 420-P-04-012, April, NR-012b.

EPEFE (European Programme on Emissions, Fuels and Engine technologies) (1995) *Report on behalf of ACEA and EUROPIA*.

European Commission (1995) *A community strategy to reduce CO_2 emissions from passenger cars and improve fuel economy*, 20 December, COM (95) 689.

Fedeli E., Girelli A. (2001) *Gli oli vegetali come carburanti diesel*, «La Chimica e l'Industria», 83.

Fleisch T. *et al.* (1995) *A new clean diesel technology: demonstration of ULEV emissions on a navistar diesel engine fueled with dimethyl ether*, «SAE Transactions», 104, 42-53.

FURORE. R&D technology roadmap. Future road vehicle research (2003), Graz, AVL.

Guerra G. (2002) *Impianto a gas metano sequenziale fasato: analisi del prototipo di impianto costruito dalla Tartarini Auto*, «Auto Tecnica», 9, 120-126.

Hall D.E. *et al.* (1998) *A study of the number, size & mass of exhaust particles emitted from European diesel and gasoline vehicles under steady-state and European driving cycle conditions*, CONCAWE Report 98/51.

Hall D.E. *et al.* (2001) *Measurement of the number and mass weighted size distributions of exhaust particles emitted from european heavy duty engines*, CONCAWE Report 01/51.

Hansen K.F. *et al.* (2000) *Demonstration of a DME (Dimethyl Ether) fuelled city bus*, in: *Proceedings of the CEC/Society of Automotive Engineers Spring fuels & lubricants meeting*

and exposition, Paris (France), June, SAE Paper 2000-01-2005.

Harvard Center for Risk Analysis (2000) *Fueling heavy duty trucks: diesel or natural gas?*, «Risk in Perspective», 8, 1.

Hayano S. *et al.* (1985) *Formation of hazardous substances and mutagenicity of PAH produced during the combustion process in a diesel engine*, «Atmospheric Environment», 19, 1009-1015.

Hendriksen P. *et al.* (2003) *Evaluation of the environmental impact of modern passenger cars on petrol, diesel automotive LPG and CNG*, TNO Report 03.OR.VM.055.1/PHE.

IEA (International Energy Agency)/AFIS (Automotive Fuels Information Service) (1997) *The ultimate automotive fuel*, IEA-AFIS, December.

Kim S., Dale B.E. (2004) *Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues*, «Biomass and Bioenergy», 26, 361.

Kittelson D.B. (2004) *Ultrafine and nanoparticle emissions. An ongoing challenge*, in: *Diesel. What the future needs. Proceedings of the California and air pollution control officers association conference*, Los Angeles (CA), 27-28 January.

Kittelson D.B. *et al.* (1978) *Diesel exhaust particle size distributions-fuel and additive effects*, Society of Automotive Engineers, SAE Technical Paper 780787.

Lange W.W. *et al.* (1997) *Influence of fuel properties on exhaust emissions from advanced heavy-duty engines considering the effect of natural and additive enhanced cetane number*, in: *Proceedings of the Society of Automotive Engineers international Fall fuels and lubricants meeting and exposition*, October, Tulsa (OK), SAE Technical Paper 972894.

Ling J. van *et al.* (2003) *Comparison of particle size distribution and emissions from heavy duty diesel engines and gas engines for urban buses*, in: *Proceedings of the 12th International scientific symposium on transport and air pollution*, Avignon (France), 16-18 June.

McArragher J.S. *et al.* (1999) *Fuel quality, vehicle technology and their interactions*, CONCAWE Report 99/55.

McCandless J. (2003) *Status of AFFORHD*, in: *Proceedings of the 6th International Dimethyl ether Association meeting*, Phoenix (AZ), 13-14 November.

Mann N. *et al.* (1998) *Diesel fuel effects on emissions: towards a better understanding*, in: *Proceedings of the Society of Automotive Engineers international Fall fuels and lubricants meeting and exposition*, October, San Francisco (CA), SAE Technical Paper 982486.

May M. (2003) *Development and demonstration of Fischer-Tropsch fueled heavy-duty vehicles with control technologies for reduced diesel exhaust emissions*, in: *Proceedings of the 9th Diesel engine emissions reduction conference*, Newport (RI), 24-28 August.

Modarres M. (2002) *Comparative fire risks of CNG and diesel buses*, in: *Proceedings of the SAE international bus & trucks meeting & exposition*, Detroit (MI), 18-20 November.

NREL (National Renewable Energy Laboratory) (2000) *Natural gas buses: separating myth from fact*, «Clean Cities. Factsheet», May, NREL/FS-540-28377.

Nylund N.-O. *et al.* (2004) *Transit bus emission study. Comparisons of emissions from diesel and natural gas buses*, Technical Research Center of Finland, VTT Research Report PRO3/P5150/04.15.10.2004.

Peckham J. (2002) *ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel), particle filters 'do the right thing' by eliminating the most mutagenig PM-ultra-low sulfur diesel fuel; particulate matter*, «Diesel Fuel News», 10 June.

Peterson C.L. *et al.* (1996) *Engine performance and emissions with methyl and ethyl esters of rapeseed oil*, in: *Commercialization of biodiesel: environmental and health benefits. Proceedings of the conference*, Mammoth Hot Springs (WY), 21-22 May.

Rijkeboer R.C. *et al*. (1994) *Potential impact of four different car fuels on the Dutch environment*, «SAE Transactions», 103, 1005-1016.

Ritter M., Jol A. (1998) *Corinair 1994 inventory*, Copenhagen, European Environment Agency.

Riva G. *et al*. (1999) *Rapporto sul biodiesel*, Comitato Termotecnico Italiano.

Saija S. *et al.* (2000) *Le emissioni in atmosfera da trasporto stradale. I fattori di emissione medi per il parco circolante in Italia*, Roma, Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente.

Schaberg P. *et al.* (2005) *Emissions performance of GTL diesel fuel and blends with optimized engine calibration*, in: *Proceedings of the fuel and lubricants meeting and exhibition*, Rio de Janeiro, 11 May, SAE Paper 2005-01-2187.

Seaton A. *et al.* (1995) *Particulate air pollution and acute health effects*, «The Lancet», 345, 176-178.

Shapouri H. *et al.* (2002) *The energy balance of corn ethanol: an update*, US Department of Agriculture, Agricultural Economic Report 813.

Slodowke W. (2003) *School bus emission study*, in: *Proceedings of DEER 2003. 9th Diesel Engine Emissions Reduction conference*, 24-28 August, Newport (RI).

Snam (1999) *Stato dell'arte dell'uso del CNG per autotrazione*, in: *Giornata Eni su carburanti e qualità dell'aria*, IAFE, Castelgandolfo (Roma), 14 aprile.

Sorenson S.C., Mikkelsen S.E. (1995) *Performance and emissions of a 0,273 liter direct injection diesel engine fuelled with neat dimethyl ether*, SAE Paper 950064.

Thompson N. *et al.* (2004) *Fuel effects on regulated emissions from advanced diesel engines and vehicles*, in: *Proceedings of the Society of Automotive Engineers international Spring fuels and lubricants meeting and exhibition*, Toulouse (France), June, SAE Technical Paper 2004-01-1880.

Volpi E. (1998) *The potential of CNG engine technology for CO_2 and pollutants reduction*, in: *Proceedings of the International symposium on ultra low emissions technologies for urban transportation*, Ravello (Italy), 4-6 November, 45-65.

Fulvio Giavazzi
Patrizia Buttini
Carlo Perego
EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

8.4

Lubrificazione e lubrificanti

8.4.1 Introduzione

La lubrificazione è l'operazione mediante la quale, per interposizione di una sostanza con caratteristiche adatte, vengono ridotti l'attrito e l'usura tra le superfici a contatto di solidi in movimento relativo.

Attrito e usura sono, come è noto, fenomeni ben distinti. L'attrito è una forza resistente risultante dalla somma della forza necessaria per rompere le adesioni tra le microasperità superficiali e della forza di deformazione richiesta per incidere eventuali solcature quando i corpi solidi si muovono o tendono a muoversi l'uno sull'altro; a esso sono associati consumo di energia e produzione di calore. L'usura, invece, è un processo di perdita progressiva di materiale causato dal movimento delle superfici. Si può sviluppare per cause di natura diversa (per esempio, adesione e strappo delle asperità, abrasione, fatica, corrosione) che determinano, in ogni caso, modifiche della morfologia delle superfici, delle dimensioni e della massa dei corpi.

Non sempre è richiesto che attrito e usura siano ridotti insieme; talvolta può essere desiderabile ridurre l'usura e non l'attrito (per esempio, frizioni a bagno d'olio) oppure l'attrito e non l'usura (per esempio, rodaggio, operazioni di lucidatura e molatura), tuttavia in generale la loro riduzione è un'esigenza comune di molte applicazioni e la lubrificazione, nelle sue varie forme, costituisce il modo per ottenerla.

È comprensibile come la lubrificazione, per i fenomeni che coinvolge, possa avere un impatto rilevante sul comportamento dinamico delle macchine e dei sistemi meccanici. Se attuata correttamente, essa favorisce il loro buon funzionamento, migliorando il rendimento generale, riducendo l'energia dissipata e attenuando il logoramento dei componenti. Per contro una lubrificazione inadatta o assente può portare in breve tempo alla messa fuori uso di una macchina, con danni anche rilevanti.

A una lubrificazione ben orientata si accompagnano benefici economici significativi attraverso il risparmio di energia, la conservazione dei materiali e la riduzione degli interventi di manutenzione, con riflessi positivi anche sull'impatto ambientale. Si stima che la riduzione dell'attrito faccia diminuire approssimativamente del 4,5% il consumo totale di energia dei paesi industrializzati.

Anche se il processo è noto, in alcune sue pratiche elementari, fin dai tempi antichi, la nascita della moderna lubrificazione si fa risalire alla seconda metà del 19° secolo, sotto la spinta di una crescente industrializzazione, quando sono state definite le prime equazioni della lubrificazione idrodinamica. Da allora una quantità enorme di studi e applicazioni ha portato a un continuo chiarimento dei molteplici aspetti nei quali la lubrificazione si articola. Gli studi più recenti rivelano diverse aree ancora da investigare, con potenzialità applicative promettenti, e attestano che la ricerca nel campo della lubrificazione è tuttora viva e fiorente.

Modi di lubrificazione

Un metodo semplice per ridurre l'attrito e l'usura tra corpi contrapposti in movimento relativo è quello di interporre tra le superfici una sostanza che scorra più facilmente del solido sottostante. Questo può essere conseguito o mediante un film fluido capace di mantenere le superfici completamente separate, così da impedire il contatto tra le asperità, oppure mediante la formazione sulle superfici di una pellicola sottile, scorrevole e di elevata resistenza.

Ciò è quanto si può riscontrare nei tre modi fondamentali di lubrificazione che si possono presentare nei sistemi reali: a film fluido, limite e mista. I tre suddetti modi di lubrificazione, a cui corrispondono situazioni di attrito e usura ben distinguibili, vengono generalmente discriminati in base a un parametro guida noto come rapporto λ, definito dal rapporto tra lo spessore

del film o dello strato protettivo e la rugosità media delle superfici.

Lubrificazione a film fluido

La caratteristica principale di questo modo di lubrificazione è che le superfici sono separate da un fluido considerevolmente più spesso delle irregolarità superficiali e dei film protettivi che su di esse si possono formare per opera di reazioni chimiche. Lo spessore è tale da consentire al film di comportarsi come il *bulk* del fluido. La separazione delle superfici è realizzata per mezzo della pressione del fluido, la quale può essere generata internamente al contatto (idrodinamica e varianti), oppure prodotta esternamente a esso (idrostatica). L'attrito del contatto segue le leggi dell'attrito viscoso.

Nella lubrificazione idrodinamica (aerodinamica nel caso di gas) la pressione generata internamente al contatto è funzione delle caratteristiche geometriche, delle condizioni dinamiche e cinematiche del contatto e delle proprietà del lubrificante. Questa forma di lubrificazione si può incontrare in accoppiamenti meccanici caratterizzati da superfici conformi con gap decrescenti, quando sono sottoposti a una sufficiente velocità di scorrimento. Esempi di accoppiamenti reali che riproducono queste condizioni sono le coppie prismatiche (per esempio cuscinetti reggispinta) e le coppie rotoidali (per esempio cuscinetti cilindrici). Il parametro λ può assumere in questi casi valori variabili entro un intervallo compreso tra un minimo di 5 e un massimo di circa 100.

Nella lubrificazione elastoidrodinamica la pressione interna raggiunge localmente valori molto elevati, tali da provocare la deformazione elastica delle superfici. In tali condizioni il film fluido acquista maggiore stabilità, così da poter assicurare un basso attrito anche per spessori inferiori al film idrodinamico. In questo regime il parametro λ può assumere valori compresi tra 1 e 10. Condizioni elastoidrodinamiche si possono incontrare in accoppiamenti meccanici con superfici a geometrie tipicamente non conformi e soggette a movimenti che comprendono una significativa componente di rotolamento. A causa della limitatezza della zona del contatto, riconducibile, estremizzando, a un punto o a una linea, in questi contatti si sviluppano, sotto l'azione di carichi anche modesti, pressioni locali molto elevate, responsabili della deformazione elastica delle superfici. Ingranaggi, cuscinetti a rulli e a sfere e camme sono alcuni esempi di accoppiamenti reali che possono operare in questo regime.

Una forma di lubrificazione con pressione generata esternamente al contatto si presenta, invece, nella lubrificazione idrostatica (aerostatica nel caso di gas). In questo caso il fluido lubrificante è pompato nell'accoppiamento con una pressione già sufficiente a provocare il distacco delle superfici, condizione che può essere poi mantenuta anche in assenza di moto relativo. È questa

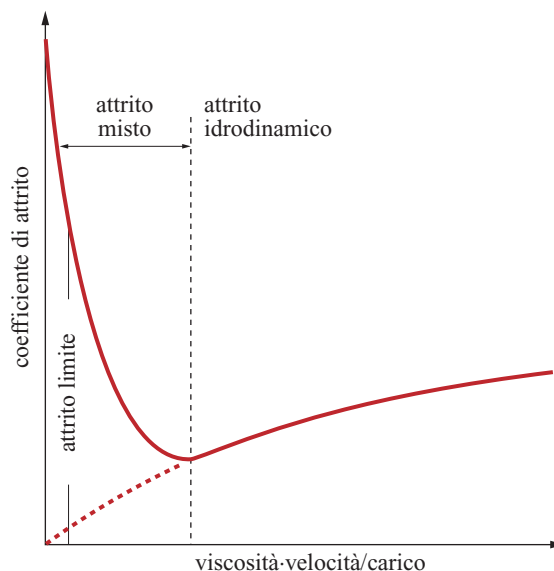



fig. 1. Coefficiente di attrito di un cuscinetto in funzione di variabili operative rilevanti (curva di Stribeck).

una modalità di lubrificazione riservata a situazioni particolari, spesso complessa e onerosa, che trova per esempio applicazione in sistemi lenti e pesanti, che non consentono di sfruttare effetti idrodinamici o che occorre salvaguardare da arresti indesiderati.

Lubrificazione limite

Costituisce la condizione opposta alla precedente per quanto riguarda la separazione delle superfici. In questo modo di lubrificazione l'attrito e l'usura sono determinati dalle proprietà del solido e degli strati superficiali con spessori di livello molecolare o poco più, che si formano per interazione del solido con il lubrificante o l'atmosfera circostante. L'attrito segue in molti casi leggi analoghe a quelle del contatto non lubrificato.

Ai fini della lubrificazione sono importanti le caratteristiche chimiche e chimico-fisiche del lubrificante, mentre le caratteristiche fisiche riferite al bulk del fluido hanno rilievo scarso o nullo.

È un modo di lubrificazione che si può incontrare in contatti di vario tipo, accomunati dalla prerogativa di operare in condizioni di carico elevato in rapporto alla velocità delle superfici.

Poiché lo spessore degli strati superficiali è piccolo a confronto con le rugosità delle superfici, in questo modo di lubrificazione il parametro λ assume valori inferiori all'unità.

Lubrificazione mista

Comprende entrambi i modi precedenti e si presenta quando nel contatto coesistono zone di stretto avvicinamento delle superfici, in cui l'attrito e l'usura sono

determinati dalle loro interazioni e dalla lubrificazione limite, insieme a zone in cui prevale una sostanziale azione di lubrificazione a film fluido. Quest'ultima è talvolta favorita da effetti idrodinamici originati da irregolarità locali (lubrificazione delle asperità).

L'influenza del lubrificante si manifesta sia mediante le proprietà fisiche di bulk, sia attraverso le interazioni chimiche con i solidi.

È un modo di lubrificazione alquanto diffuso, che si può incontrare in molti elementi di macchine come ingranaggi, cuscinetti a rulli e a sfere, e anche in cuscinetti piani convenzionali. Le condizioni operative che lo caratterizzano sono tali per cui lo spessore totale dei film limite e fluido supera le asperità superficiali di un fattore che può variare da 2 a 5 (in dipendenza anche dal tipo di finitura delle superfici).

Azione del lubrificante

Uno stesso accoppiamento meccanico può mutare il modo di lubrificazione in funzione delle condizioni operative. Il passaggio da un regime di lubrificazione a un altro è ben evidenziato nel diagramma di Stribeck (**fig. 1**), nel quale il coefficiente di attrito è riportato in funzione di un parametro adimensionale dato dal prodotto della viscosità per la velocità diviso il carico (forza per unità di lunghezza). Alla variazione del modo di lubrificazione si accompagnano possibilità di funzionamento diverse da parte del lubrificante.

In sistemi meccanici complessi uno stesso lubrificante, per svolgere efficacemente la sua funzione, è chiamato a mettere in atto modalità di azione adeguate al regime di lubrificazione in cui si trova di volta in volta a operare. Tali azioni fanno leva sostanzialmente su alcune sue proprietà fisiche di bulk e su alcune proprietà chimiche o chimico-fisiche.

Aspetti fisici

Nel regime idrodinamico il lubrificante contribuisce alla pressione interna del contatto mediante la viscosità, che determina anche l'attrito. Internamente a questi contatti si viene a sviluppare un gradiente di pressione, in conseguenza della necessità di mantenere una portata costante di fluido nel trascinamento attraverso sezioni decrescenti del meato (**figg. 2** e **3**). L'azione di questo gradiente è tale da ridurre la velocità del fluido in ingresso al meato, aumentare quella in uscita e opporsi nel contempo allo schiacciamento delle superfici. Le equazioni teoriche che descrivono questo comportamento sono state definite da Reynolds verso la fine del 19° secolo.

Sempre attraverso la sua viscosità il lubrificante può contribuire alla pressione del contatto anche attraverso un altro meccanismo, noto come *squeeze* (**fig. 4**), che si verifica quando il fluido viene intrappolato tra superfici in avvicinamento. In questo caso la viscosità determina la resistenza alla fuoriuscita del lubrificante dal

fig. 3. Pressione del lubrificante (p) in un cuscinetto.

fig. 2. Distribuzione della pressione (p) in un cuneo fisico.

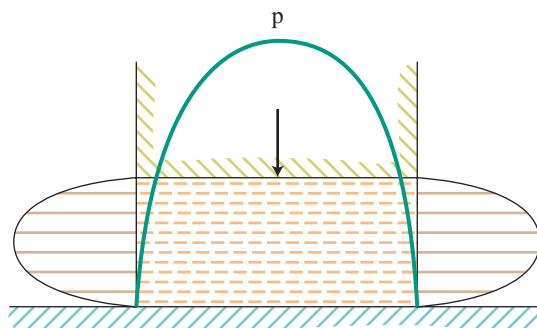



fig. 4. Distribuzione della pressione (p) di squeeze.

contatto, creando un effetto cuscinetto che si oppone all'avvicinamento delle superfici. Si genera così una pressione che acquista maggiore rilievo con film sottili ed è tenuta in particolare considerazione nella progettazione di cuscinetti a carico pulsante o per macchine alternative.

Per comprendere poi il contributo che il lubrificante apporta nella lubrificazione elastoidrodinamica (**fig. 5**), è necessario considerare due specifici fattori. Uno è che, per effetto della elevata pressione locale, il lubrificante, nel brevissimo tempo di transito nel contatto, aumenta fortemente la sua viscosità, arrivando ad assumere una istantanea consistenza vetrosa, che oppone una forte resistenza all'avvicinamento delle superfici. L'altro fattore è che la deformazione elastica presente in questa forma di lubrificazione, allargando l'area di sostegno, aumenta la capacità del lubrificante di non sfuggire e di resistere nella zona del contatto. Il risultato è che il film fluido, che assume un tipico profilo quasi parallelo, acquista stabilità e si mantiene integro fino a spessori molto bassi. In queste situazioni il contributo del lubrificante alla lubrificazione deriva non solo dalla viscosità, ma anche dalla relazione di dipendenza della viscosità dalla pressione. I fondamenti teorici della lubrificazione elastoidrodinamica posti da Ertel e Grubin nel corso degli anni Quaranta del 20° secolo hanno trovato nei decenni successivi vari sviluppi (Ertel 1939; Grubin e Vinogradova, 1949).

Un contributo particolare alla pressione nel contatto, di natura extraviscosa, può essere fornito da fluidi con proprietà viscoelastiche. Sotto l'azione di stress sufficientemente elevati si possono originare, con questi fluidi, sforzi normali di tipo elastico che si sommano agli effetti viscosi. La rilevanza che queste proprietà possono assumere per la lubrificazione è molto legata al contesto operativo.

Altri meccanismi mediante i quali i fluidi possono contribuire alla generazione di una pressione tra due superfici (cuneo di densità, cuneo di viscosità, espansione locale) sono di scarso impatto sulla lubrificazione.

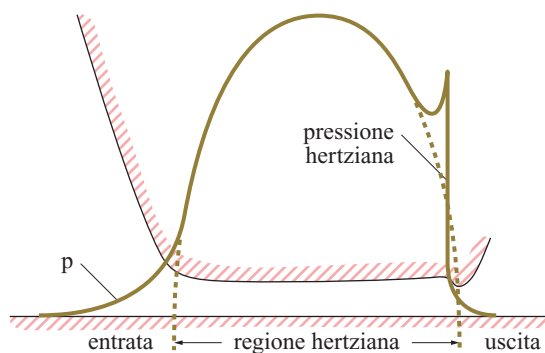



fig. 5. Pressione del lubrificante (*p*) in un contatto elastoidrodinamico.

Aspetti chimico–fisici e chimici

Intervengono in situazioni in cui le superfici sono poco distanziate e possono verificarsi contatti tra le asperità superficiali. In tali condizioni il lubrificante può intervenire nel processo di lubrificazione anche tramite sottili film superficiali, alla cui formazione esso può contribuire attraverso le proprietà chimiche o chimico-fisiche.

Questa azione del lubrificante può espletarsi mediante una varietà di meccanismi, talvolta alquanto complessi, che possono essere richiamati brevemente solo con le necessarie semplificazioni.

Strati superficiali di lubrificanti si possono formare per effetto delle forze di Van der Waals tra le molecole polari del lubrificante e le superfici solide. Si formano così degli strati ordinati costituiti da molecole ancorate con una estremità alle superfici (adsorbimento fisico), che possono scorrere facilmente tra loro. Tale proprietà (talvolta attribuita a una proprietà indicata come untuosità) è posseduta in maniera più o meno accentuata da tutti i lubrificanti liquidi, ma può essere esaltata con l'uso di specifici additivi. Questi sono costituiti da molecole a lunga catena, provviste di una testa polare (per esempio acidi grassi, esteri e ammidi) mediante la quale si ancorano per adsorbimento chimico con gli ossidi metallici delle superfici, mantenendo inalterata la restante parte della molecola. Ne derivano strati di elevato scorrimento che producono basso attrito (coefficiente di attrito 0,05-0,10), creando opposizione allo schiacciamento. La resistenza di questi strati è tuttavia limitata a valori bassi o moderati di carico e di temperatura.

Analoghi meccanismi di scorrimento a strati si possono incontrare anche con alcuni lubrificanti solidi. In questi casi però il basso attrito è legato alla facile sfaldabilità di alcuni piani del reticolo cristallino (per esempio grafite, solfuro di molibdeno, nitruro di boro e altri) o all'effetto di un profilo molecolare levigato (per esempio teflon, polietilene ad alta densità). Questi lubrificanti presentano in genere difficoltà per una forte adesione alla superficie del solido sottostante.

Film sottili più resistenti sono prodotti da alcuni additivi di comune impiego in oli e grassi lubrificanti, noti come antiusura. Si tratta di composti contenenti zolfo, fosforo e metalli, di stabilità termica limitata che, per effetto della temperatura originata dall'attrito, si decompongono formando sulle superfici una pellicola protettiva. Questa è generalmente costituita da materiale amorfo che, pur con qualche resistenza allo scorrimento (coefficiente di attrito 0,08-0,12), è comunque in grado di sostenere la lubrificazione fino a condizioni di temperatura e di carico di media entità.

Strati superficiali ancor più resistenti, in grado di funzionare in condizioni severe, si possono formare con lubrificanti contenenti additivi detti *per estreme pressioni* (Extreme Pressure, EP). La capacità di questi composti,

che contengono zolfo, cloro e fosforo, di consentire la lubrificazione in condizioni estreme, deriva dalla tendenza a reagire con il metallo delle superfici, per formare, alle elevate temperature del contatto, sali inorganici con elevati punti di fusione (600-700 °C).

Lubrificanti con diverso stato di aggregazione

I lubrificanti maggiormente utilizzati sono liquidi; non mancano tuttavia situazioni in cui può risultare conveniente l'impiego di lubrificanti che sfruttano proprietà legate a un diverso stato di aggregazione.

Lubrificanti gassosi

Sono i lubrificanti più semplici e di minor viscosità, che possono essere costituiti da gas di diverso tipo come aria, azoto, ossigeno, elio. L'ampio campo di temperatura in cui mantengono invariato lo stato di aggregazione e la loro elevata stabilità conferiscono a questi lubrificanti alcuni vantaggi rispetto a quelli liquidi. Possono essere applicati a temperature molto basse (alcuni gradi kelvin) o molto elevate (anche oltre 400-500 °C); inoltre non presentano rischi di contaminazione, caratteristica che li rende particolarmente interessanti per l'impiego nell'industria alimentare, farmaceutica ed elettronica.

La loro bassa viscosità, sensibilmente inferiore a quella dei liquidi, determina, nella lubrificazione aerostatica o aerodinamica, valori di attrito estremamente contenuti. L'impiego dei gas risulta particolarmente vantaggioso nella lubrificazione di cuscinetti ad alto numero di giri (superiori a 15.000 giri/min), ove possono operare senza problemi legati all'eccessiva produzione di calore. Inoltre poiché, diversamente dai liquidi, la loro viscosità aumenta con l'aumentare della temperatura, non perdono la capacità di sostenere il carico per surriscaldamento.

Alla bassa viscosità dei gas si accompagna anche una capacità portante piuttosto scarsa (nei cuscinetti aerodinamici non supera 0,7 kg/cm^2), aspetto che, quando necessario, viene migliorato in sede di progettazione con dimensioni dei cuscinetti significativamente più grandi di quelli per liquidi. A questo scopo vengono talvolta usati cuscinetti ibridi (aerodinamici/aerostatici misti), ove la capacità di sostenere il carico è generata, oltre che dal movimento delle superfici, anche dalla pressione con cui è fornito il gas.

Lubrificanti liquidi

Sono i lubrificanti di gran lunga più diffusi, che possono soddisfare le esigenze di moltissime applicazioni. Ciò è reso possibile dal fatto che possiedono proprietà grazie alle quali possono svolgere, in aggiunta alla funzione di lubrificare, anche una serie di altre desiderabili funzioni secondarie. Il loro impiego copre un intervallo di temperature che, considerando le diverse classi di prodotti, si estende da circa −60 a circa 250 °C.

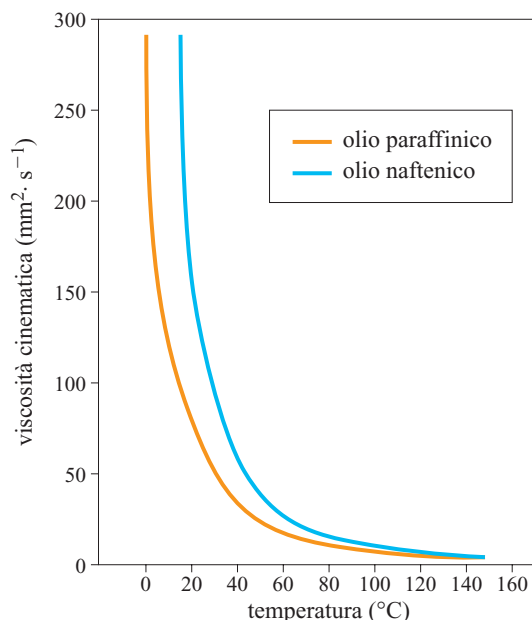



fig. 6. Diagramma viscosità-temperatura di lubrificanti liquidi.

Possono estrinsecare la loro funzione lubrificante in tutti i modi di lubrificazione: a film fluido, limite e mista.

Nella lubrificazione limite le prestazioni sono sostanzialmente determinate dalle proprietà chimiche e chimico-fisiche possedute naturalmente dai liquidi di base o, come avviene più frequentemente, conferite mediante l'aggiunta di specifici additivi. In tali condizioni, a seguito di reazioni chimiche talvolta complesse, questi lubrificanti formano sulle superfici una pellicola che costituisce l'ultima barriera per impedire il contatto tra i solidi. L'efficacia e la resistenza di tale barriera dipendono in grande misura dalla capacità dei componenti di sviluppare un'adeguata reattività in rapporto alla severità delle condizioni operative e di evitare nel contempo reazioni di competizione interna.

Nella lubrificazione a film fluido, invece, l'influenza che il lubrificante liquido esercita attraverso le proprietà reologiche appare più semplice. Un ruolo primario è svolto, in questo caso, dalla viscosità, che risente dell'azione di tre parametri fisici normalmente presenti nei contatti: temperatura, pressione e sforzo di taglio (*shear stress*). Di particolare rilievo per la lubrificazione è l'effetto della temperatura (**fig. 6**), al cui aumento corrisponde una riduzione di viscosità, con perdita di capacità di sostenere il carico e maggiori rischi di grippaggio. La pressione, invece, esercita sulla viscosità un effetto opposto (**fig. 7**), con conseguenze favorevoli per la lubrificazione, che sono maggiormente avvertite nei contatti elastoidrodinamici. Nei confronti dello shear stress poi, i lubrificanti liquidi presentano una risposta differenziata, in dipendenza dalle interazioni presenti tra

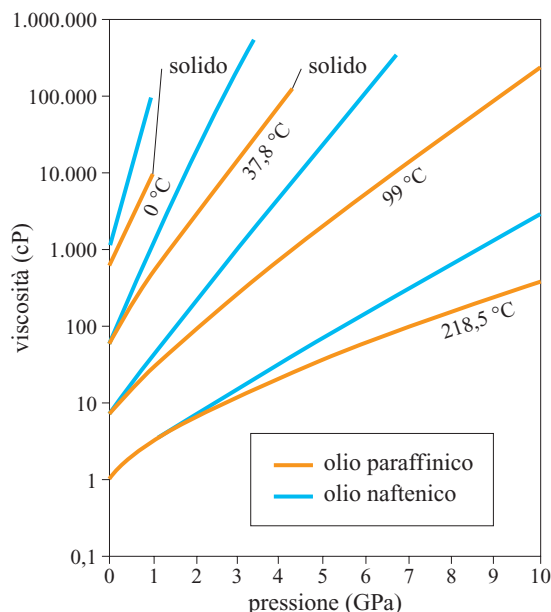
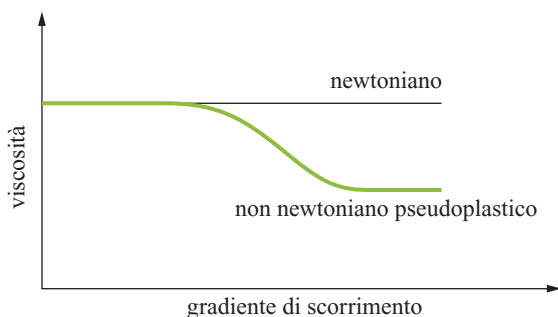



fig. 7. Diagramma viscosità-pressione di lubrificanti liquidi.

le molecole (**fig. 8**). Liquidi semplici, poco associati (per esempio oli base contenenti anche additivi di tipo semplice) presentano una viscosità insensibile allo shear stress (comportamento newtoniano), mentre liquidi associati o con altre significative interazioni molecolari (per esempio oli a bassa temperatura, oli contenenti polimeri modificatori di viscosità) hanno viscosità decrescenti con l'aumentare dello shear stress, secondo un tipico andamento a sigmoide (comportamento pseudoplastico); tale effetto, che determina una riduzione della capacità di sopportare il carico, si mantiene reversibile entro certi limiti di stress, superati i quali può diventare permanente. La dipendenza della viscosità dalle suddette variabili è definita da note relazioni matematiche.

L'importanza della viscosità per i lubrificanti liquidi è dimostrata dal fatto che questa proprietà è alla base di importanti sistemi di classificazione che consentono di individuare le caratteristiche viscosimetriche appropriate per l'utilizzo corretto dei lubrificanti in alcune applicazioni rilevanti (motori, trasmissioni, macchinari industriali).

Tra le funzioni secondarie che possono svolgere i lubrificanti liquidi hanno importanza anche l'asportazione di calore, la capacità di rimuovere e trasportare frammenti di usura o di contaminanti solidi e la preservazione dalla corrosione. La loro importanza emerge nella lubrificazione di macchine termiche, ove il calore generato dai processi termodinamici sovrasta quello prodotto dall'attrito. A questo riguardo sono esempi applicativi ben noti i sistemi a lubrificazione forzata presenti nei motori a combustione interna degli autoveicoli.

Altre caratteristiche secondarie basate sulle proprietà dei lubrificanti liquidi (per esempio compatibilità con dispositivi ausiliari antinquinamento, biodegradabilità, demulsività, ininfiammabilità, rigidità dielettrica, resistenza alle radiazioni) assumono rilievo per lo più in relazione ad applicazioni specifiche.

Un aspetto essenziale per il buon funzionamento dei lubrificanti liquidi riguarda il mantenimento delle prestazioni per il tempo richiesto. La capacità di questi lubrificanti di rispondere adeguatamente alle esigenze di durata nelle diverse applicazioni è primariamente determinata dalle loro caratteristiche di stabilità, sia chimica (inerzia termica, resistenza all'ossidazione e all'idrolisi, compatibilità con vari materiali) sia fisica (scarsa tendenza all'evaporazione e alla formazione di emulsioni e di dispersioni).

Un aspetto di importanza fondamentale per la tecnologia dei lubrificanti liquidi, che sta alla base di molteplici estensioni applicative, riguarda la possibilità di trattamento con additivi chimici. Molte delle proprietà di questi lubrificanti possono essere migliorate o impartite mediante additivi. Senza additivi la maggior parte delle moderne richieste di lubrificazione non potrebbe essere adeguatamente soddisfatta. La gamma dei composti disponibili a questo riguardo è piuttosto ampia, anche se le loro funzioni si riducono a un numero relativamente limitato. Tra le principali sono da ricordare: la riduzione dell'usura, il controllo dell'attrito, l'aumento della resistenza all'ossidazione, il contenimento della formazione di depositi sulle parti lubrificate, la minimizzazione della ruggine e della corrosione, la variazione della viscosità e la sua riduzione con la temperatura, il miglioramento dello scorrimento a freddo, l'abbassamento della tendenza alla schiuma.

L'ampia varietà delle proprietà esibite dai lubrificanti liquidi non basta, in molti casi, ad assicurare le prestazioni in servizio. In molte applicazioni, sia per l'autotrazione sia per il macchinario industriale, le prestazioni sono garantite solo dal superamento di specifici programmi di prove correlati con il reale servizio. Tali programmi, che spesso prevedono un consistente numero

fig. 8. Dipendenza della viscosità di lubrificanti liquidi dallo sforzo di taglio.

di prove, sono definiti nell'ambito di sistemi generali di classificazione prestazionale o di specifiche di singoli costruttori di hardware meccanico. Particolarmente impegnativi per livello di complessità, durata e costo, sono i programmi di prove motoristiche per la qualificazione di lubrificanti per i motori degli autoveicoli.

Per quanto riguarda l'origine dei lubrificanti liquidi, questi sono costituiti, per la maggioranza, da oli contenenti miscele di idrocarburi derivati dal petrolio, generalmente addizionati con opportuni additivi. La larga prevalenza di questi prodotti trova giustificazione nelle loro soddisfacenti prestazioni generali, nel costo relativamente contenuto e nella facile disponibilità. Per impieghi speciali o particolarmente esigenti, ove le necessità di servizio giustificano costi maggiori, possono essere preferiti oli di origine sintetica.

Infine è opportuno ricordare la flessibilità applicativa dei lubrificanti liquidi. Il fatto che questi prodotti possano sottostare a trattamenti di vario tipo (pompaggio, filtraggio, raffreddamento, nebulizzazione, ecc.), li rende adatti all'impiego in sistemi di lubrificazione diversi, tra i quali si possono citare, oltre ai già menzionati sistemi a lubrificazione forzata, i sistemi a bagno d'olio (per esempio ruote dentate a bassa velocità), i sistemi a nebbia d'olio (per esempio ingranaggi ad alta velocità) e i sistemi a sbattimento (per esempio motori lenti o a media velocità).

Lubrificanti semisolidi (grassi lubrificanti)

Sono prodotti solidi o semisolidi costituiti da una fase liquida, generalmente un olio lubrificante, e da una fase solida dispersa, con funzione ispessente.

L'agente ispessente serve a conferire la necessaria consistenza, proprietà grazie alla quale il grasso può rimanere da solo nell'organo da lubrificare senza necessità di dispositivi ausiliari, impedendo, se necessario, l'ingresso di sostanze dannose, come polvere e umidità, dall'ambiente circostante.

Come ispessenti si usano generalmente saponi di litio, sodio, calcio e alluminio. Il loro impiego è limitato dai cambiamenti di fase (fusioni) che si verificano alle diverse temperature. Per applicazioni ad alte temperature vengono usati ispessenti ad alto punto di fusione (saponi complessi, poliurea, bentone).

Di particolare rilievo per la lubrificazione sono le proprietà reologiche. Sotto questo punto di vista i grassi sono caratterizzati da un comportamento di tipo plastico, con viscosità che diminuisce con l'aumentare dello shear stress, una volta superata una soglia minima di sollecitazione. Possono essere sensibili, oltre che all'intensità della sollecitazione, anche alla sua durata, mostrando effetti dipendenti dal tempo (tixotropia).

Alla funzione lubrificante contribuisce in modo sostanziale la componente oleosa, costituita nella maggior parte dei casi da prodotti di origine petrolifera; per impieghi che si estendono nel campo delle basse e alte temperature e per applicazioni particolari vengono usati anche oli sintetici.

Come i lubrificanti liquidi anche i grassi possono contenere additivi capaci di impartire al prodotto proprietà speciali (per esempio antiusura, antiruggine, antiossidanti).

La principale utilizzazione dei grassi lubrificanti è nella lubrificazione di elementi di macchine come cuscinetti, ingranaggi e giunti, presenti in macchinari industriali, motori, macchine utensili e altro.

Lubrificanti solidi

Sono normalmente caratterizzati da una struttura dello strato superficiale costituita da aggregati lamellari che possono scorrere facilmente gli uni sugli altri (per esempio grafite, bisolfuro di molibdeno, azoturo di boro, ioduro di cadmio, borace, talco) o da conformazioni molecolari levigate (teflon, polietilene ad alta densità).

Vengono per lo più usati in condizioni in cui non è possibile usare oli o grassi lubrificanti, come per esempio sotto vuoto o a temperature molto elevate o in presenza di intense radiazioni. La loro efficienza può essere condizionata dalla difficoltà di mantenere uno strato sufficiente per la lubrificazione. La protezione dall'usura può talvolta risultare limitata, in conseguenza del fatto che la rottura del film non è autorigenerante, come succede, invece, con i lubrificanti liquidi. Dal punto di vista applicativo possono essere impiegati con modalità diverse, ognuna delle quali non è totalmente esente da problemi. Così, per esempio, possono essere usati in sospensione (problemi di stabilità), in paste (difficoltà di penetrazione in spazi ristretti), con pretrattamento dei materiali in forno ad alta temperatura (lo strato lubrificante, quando usurato, non può essere ricostituito).

8.4.2 Funzioni e prestazioni dei lubrificanti per autotrazione

Lubrificanti motore

Funzioni per motori a quattro tempi

La lubrificazione di questi motori avviene mediante un olio con caratteristiche specifiche, definito olio motore. Cambio e trasmissione hanno in genere una lubrificazione separata. Elementi importanti del circuito di lubrificazione di un motore a quattro tempi sono: la pompa di mandata che garantisce una portata di olio idonea, una valvola di regolazione che limita la pressione massima del circuito, il filtro che sottrae all'olio sia le particelle d'usura sia parte dei depositi che si formano per effetto della combustione. In casi particolari può essere presente anche un radiatore per il raffreddamento dell'olio. In motori sottoposti a forti sollecitazioni centrifughe,

come nel caso di motori per competizioni o aeronautici, l'olio è posto in appositi serbatoi dove viene ricondotto, dopo aver lubrificato i vari organi, mediante più pompe poste nel carter (motori a carter secco).

Per limitare al massimo il consumo di olio, i motori sono generalmente dotati di diversi dispositivi quali: fasce raschia-olio sui pistoni, tenute a labbro sull'albero motore, gommini sugli steli valvola, sistemi di separazione dell'olio dai gas di combustione che trafilano nel carter (blow-by).

All'olio motore sono affidate varie importanti funzioni e in particolare:

- assicurare in qualsiasi condizione di esercizio un adeguato film lubrificante sui vari accoppiamenti meccanici in movimento relativo, allo scopo di limitare la resistenza d'attrito e l'usura delle superfici;
- assicurare la pulizia del motore prevenendo la formazione di depositi e il loro accumulo in parti critiche;
- disperdere gli eventuali depositi formati e le particelle di usura, convogliandoli verso il filtro;
- proteggere le parti del motore dalla formazione di ruggine e dall'attacco chimico dei prodotti acidi derivanti dalla combustione;
- favorire la tenuta tra le fasce elastiche del pistone e la camicia del cilindro in modo da garantire il mantenimento del giusto rapporto di compressione ed evitare che i prodotti di combustione raggiungano l'olio nella coppa deteriorandolo precocemente;
- integrare il sistema di raffreddamento del motore in modo da mantenere la temperatura entro i limiti corrispondenti al corretto funzionamento;
- evitare la formazione di bolle e di schiuma nell'impianto di lubrificazione che possono rendere irregolare l'erogazione dell'olio agli organi da lubrificare;
- garantire per un adeguato periodo di esercizio le proprietà sopra descritte.

Le caratteristiche richieste vengono conferite sia attraverso l'impiego di basi lubrificanti adeguate, sia con l'impiego di opportuni additivi.

Funzioni per motori a due tempi

La tipologia dei motori a due tempi, così definiti perché operano con un ciclo composto da una fase utile e una di sostituzione della carica, è molto diversa in funzione dei campi di impiego. Si va infatti dai piccoli motori di ciclomotori, motoseghe e generatori portatili ai monumentali motori diesel marini che equipaggiano superpetroliere e navi portacontainer.

Nel caso dei piccoli motori a due tempi, il lubrificante (a perdere) è miscelato al carburante e deve assolvere ai seguenti compiti: garantire la pulizia del motore per prevenire la formazione di depositi (sulla candela per evitare mancate accensioni, sul pistone per garantirne la corretta tenuta, sulle luci di ammissione o di scarico per prevenire perdite di potenza dovute alla loro ostruzione); garantire la lubrificazione dei vari accoppiamenti e in particolare di quello pistone-cilindro e dei cuscinetti di banco e di biella.

Per quanto riguarda i grandi motori diesel a due tempi destinati all'uso marino bisogna considerare che essi richiedono l'impiego di due diversi lubrificanti. Il primo per la lubrificazione del manovellismo, cioè dei meccanismi che consentono la conversione del moto alternativo nel moto rotativo dell'albero motore, e il secondo per la lubrificazione (a perdere) dei cilindri. Mentre per il primo tipo di lubrificante non sono richieste proprietà speciali, nel caso del secondo la principale proprietà deve essere la capacità di neutralizzare i prodotti acidi della combustione, in quanto questi motori generalmente sono alimentati con carburanti a elevato contenuto di zolfo.

Classificazione viscosimetrica e specifiche prestazionali

La viscosità ha una influenza diretta su alcune prestazioni degli oli motore. La SAE (Society of Automotive Engineers) ha definito un sistema di classificazione degli oli motore (SAE J 300) secondo categorie basate su misure di viscosità a bassa e ad alta temperatura (**tab. 1**).

Le misure a bassa temperatura individuano gradazioni viscosimetriche contrassegnate da un numero con il suffisso W (Winter). Queste gradazioni classificano gli oli che consentono ai motori in buone condizioni di raggiungere la velocità di trascinamento minima per l'avviamento in un certo intervallo di temperatura. Quanto più è basso il grado W, tanto minore è la temperatura di avviamento. La viscosità che è correlata alla velocità di trascinamento è misurata con apposito viscosimetro denominato Cold Cranking Simulator (CCS).

Un lubrificante con la viscosità adatta per l'avviamento del motore può risultare poco pompabile, in quanto non arriva a lubrificare le diverse parti del motore nel tempo e nella quantità richiesti, con rischi di usura. Una sufficiente pompabilità dell'olio è assicurata da misurazioni eseguite mediante un particolare viscosimetro, denominato Mini-Rotary Viscometer (MRV).

Le gradazioni ad alta temperatura sono correlate con la lubrificazione del motore in condizioni di normale funzionamento e vengono definite sulla base di misure di viscosità cinematica a 100 °C e di viscosità dinamica a elevati gradienti di scorrimento (shear) a 150 °C.

Quando un lubrificante, per le sue caratteristiche di viscosità cinematica a 100 °C e di viscosità CCS, rientra nei gradi SAE X e nei gradi SAE Y W, può essere classificato come YW-X (per esempio 15W-40 se ha una viscosità a 100 °C compresa tra 12,5 e 16,3 $mm^2\,s^{-1}$, una viscosità a −20 °C inferiore a 7.000 mPa·s, una pompabilità a −25 °C e una viscosità ad alta temperatura e alto shear maggiore di 3,7 mPa·s). I lubrificanti che rispondono a tali caratteristiche si dicono multigradi e

tab. 1. Classificazione viscosimetrica degli oli motore (SAE J 300)

Gradi SAE	Avviamento		Pompabilità		Viscosità ad alta temperatura		
	Viscosità CCS max (cP)	Temperatura (°C)	Viscosità MRV max (cP)	Temperatura (°C)	Viscosità a 100 °C ($mm^2 \cdot s^{-1}$)		Viscosità a 150 °C e $10^6 s^{-1}$ (mPa·s)
					min.	max.	min
0W	6.200	−35	60.000	−40	3,8	–	
5W	6.600	−30	60.000	−35	3,8	–	
10W	7.000	−25	60.000	−30	4,1	–	
15W	7.000	−20	60.000	−25	5,6	–	
20W	9.500	−15	60.000	−20	5,6	–	
25W	13.000	−10	60.000	−15	9,3	–	
20	–	–	–	–	5,6	<9,3	2,6
30	–	–	–	–	9,3	<12,5	2,9
40	–	–	–	–	12,5	<16,3	2,9 (0W-40, 5W-40, 10W-40)
40	–	–	–	–	12,5	<16,3	3,7 (15W-40, 20W-40, 25W-40)
50	–	–	–	–	16,3	<21,9	3,7
60	–	–	–	–	21,9	<26,1	3,7

garantiscono prestazioni viscosimetriche soddisfacenti (avviamento a freddo e protezione ad alta temperatura) in un intervallo di temperature molto ampio.

In aggiunta alla classificazione viscosimetrica, gli oli motore devono rispondere a opportune specifiche prestazionali. Tali specifiche vengono richiamate dai costruttori nelle pubblicazioni tecniche (manuali, libretti di uso e manutenzione, ecc.) e riportate dai produttori di lubrificanti sulle confezioni e sulla documentazione tecnica. Ciò consente all'utilizzatore finale la scelta appropriata del lubrificante in funzione delle prescrizioni per il proprio macchinario e dell'offerta da parte dei produttori di lubrificante.

Ciascuna specifica prestazionale per gli oli motore contempla tipicamente più serie di valutazioni, di cui il nucleo fondamentale è costituito dalle cosiddette prove motoristiche che simulano l'esercizio.

Sistema di classificazione statunitense

Negli Stati Uniti la classificazione prestazionale dei lubrificanti è il risultato dell'attività comune di alcuni enti: l'ASTM (American Society for Testing and Materials), che cura i metodi e le procedure di prova; il SAE (Society of Automotive Engineers) e l'EMA (Engine Manufacturers Association), società di costruttori, che definiscono le esigenze delle nuove specifiche; l'API (American Petroleum Institute) che pubblica il sistema di classificazione; l'ACC (American Chemistry Council), organismo di categoria dei produttori di additivi. L'API ha anche l'importante compito di amministrare e rilasciare le licenze d'uso del marchio.

L'Engine Oil Licensing and Certification System (EOLCS) è un sistema di certificazione che descrive le regole da seguire per la qualificazione dei lubrificanti motore e gestisce il rilascio di marchi di conformità da apporre sulle confezioni: l'API Service Symbol Donut e il Certification Mark Starburst.

L'API pubblica sul proprio sito Internet la lista dei lubrificanti per i quali è stata rilasciata la licenza ad apporre il donut e/o lo starburst.

I livelli di prestazione API (API Service Categories) si dividono in livelli per motori a benzina e per motori diesel, contraddistinti rispettivamente dalla lettera S (da Service) e C (da Commercial), poichè tradizionalmente negli Stati Uniti i motori diesel trovano applicazione solo nei veicoli commerciali. Tali lettere sono seguite da una seconda lettera (per esempio, SL) progressiva in funzione delle successive riedizioni; per le categorie C diesel, può inoltre essere presente anche un numero che ne definisce la sfera applicativa.

In aggiunta e a complemento delle categorie di servizio, l'API definisce anche un livello prestazionale Energy Conserving. Per poter rivendicare tale livello, i lubrificanti devono dimostrare proprietà di risparmio di carburante in una prova motoristica a confronto con i risultati ottenuti alla stessa prova da un olio standard di riferimento. Secondo quanto riportato dall'API nell'EOLCS, l'impiego esteso di oli motore che soddisfano tale requisito dovrebbe portare un risparmio complessivo di carburante del parco circolante.

A completamento dell'EOLCS, l'API amministra un programma di monitoraggio dell'effettiva qualità dei lubrificanti immessi sul mercato che hanno riportato il donut.

Sistema di classificazione europeo

L'ACEA (Association des Constructeurs Européens de l'Automobile) pubblica le cosiddette sequenze lubrificanti, che riportano i livelli prestazionali di riferimento per motori a benzina e diesel sia leggeri sia pesanti. Le prime sequenze furono pubblicate nel 1996, ad aggiornamento delle precedenti sequenze CCMC (Comitato Costruttori del Mercato Comune), e vengono aggiornate con cadenza biennale.

Per quanto riguarda le regole di qualificazione, il sistema europeo, denominato EELQMS (European Engine Lubricants Quality Management System) si ispira all'API EOLCS. Al sistema europeo concorrono enti quali il CEC (Coordinating European Council), incaricato di sviluppare e catalogare i metodi di prova, l'ATIEL (Associazione Tecnica Industria Europea Lubrificanti) e l'ACC (American Chemistry Council).

L'ACEA non prevede un proprio marchio né gestisce un sistema di certificazioni. L'elenco degli operatori che ufficialmente, in adesione al sistema EELQMS, si impegnano a rispettarne le regole è pubblicato sul sito Internet dell'ATIEL.

Sistema di classificazione giapponese

I costruttori giapponesi si rifanno in generale alle specifiche americane o a quelle europee a seconda del mercato in cui operano.

Va per altro rilevato che in Giappone sono largamente diffusi i cosiddetti *genuine oils*, venduti dagli stessi costruttori. Le loro caratteristiche sono spesso definite in base a prove motoristiche sviluppate sempre dai costruttori.

Un particolare rilievo ha assunto la classificazione qualitativa JASO (Japanese Automotive Standardizing Organization) relativa agli oli per motoveicoli, che prevede livelli prestazionali per gli oli per motori a due e quattro tempi (rispettivamente FB, FC e FD, MA e MB). Il sistema relativo prevede la possibilità di registrazione con abilitazione a riportare un marchio sulle confezioni e la pubblicazione su sito Internet della lista degli oli registrati.

Specifiche dei costruttori

Molti costruttori prevedono il rilascio di approvazioni formali e la pubblicazione di liste di oli approvati. Ciascun costruttore ha normalmente una serie articolata di specifiche prestazionali, in funzione delle varie motorizzazioni e/o degli intervalli di sostituzione dell'olio.

Trend evolutivi degli oli motore

L'evoluzione degli oli motore segue di pari passo l'evoluzione motoristica ed è pertanto condizionata dal miglioramento delle prestazioni e dalla riduzione delle emissioni.

Riduzione del CO_2 (Protocollo di Kyoto)

Con il Protocollo di Kyoto i paesi industrializzati si impegnano a ridurre per il periodo 2008–12, il totale delle emissioni di gas a effetto serra (CO_2, metano, ossido di azoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi, esafluoro di zolfo; v. cap. 10.2) almeno del 5% rispetto ai livelli del 1990 nel settore dei trasporti. L'Unione Europea ha operato una strategia per ridurre le emissioni di CO_2 dalle autovetture nuove da 186 g/km a 120 g/km, al più tardi entro il 2012, in accordo con le associazioni dei costruttori di autoveicoli dell'Europa, del Giappone e della Corea del Sud.

Riduzione di emissioni degli inquinanti veicolari (normativa comunitaria)

Negli ultimi anni si è assistito a un crescente interesse nei confronti della problematica connessa al particolato emesso da autoveicoli (v. cap. 10.2), principalmente in seguito a una serie di studi tossicologici che individuano una relazione fra l'esposizione al particolato ambientale e gli effetti negativi sulla salute umana.

Un altro problema ambientale di recente attenzione che riguarda le aree urbane e fortemente industrializzate è rappresentato dallo smog fotochimico, un particolare tipo di inquinamento dell'aria che si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione.

L'evidenza degli effetti delle emissioni autoveicolari sull'ambiente e sulla salute umana ha suggerito l'introduzione di opportune normative per regolare le emissioni dei mezzi di trasporto che dipendono dal tipo di veicolo e dal carburante utilizzato.

Tutti i veicoli debbono essere attualmente omologati in base a normative comunitarie che prevedono limiti di emissione allo scarico che divengono sempre più restrittivi. I limiti EURO 4 si applicano dal 2005 ai veicoli di nuova omologazione e dal 2006 a tutti quelli di nuova immatricolazione.

Lubrificanti ed emissioni

L'olio lubrificante influenza le emissioni allo scarico in primo luogo attraverso la sua influenza sui consumi

di combustibile (fuel economy) per le ricadute dirette sui quantitativi di CO_2 emessi. Altre forme più dirette di contributo alle emissioni si hanno attraverso la quantità di olio che trafila verso la camera di combustione o direttamente allo scarico (comunemente indicata con il termine consumo d'olio), attraverso la sua possibilità e capacità di bruciare in camera di combustione stessa, attraverso i fenomeni di assorbimento e desorbimento del combustibile e infine più indirettamente attraverso l'impatto sui sistemi di post-trattamento dei gas di scarico.

Fuel economy

In un motore a combustione interna l'energia fornita dal carburante si distribuisce secondo uno schema tipico: circa il 15% della risorsa energetica del combustibile risulta effettivamente sfruttabile per il veicolo; circa il 30% viene dissipata nel raffreddamento dei cilindri; circa il 30% viene persa nello scarico dei gas esausti; circa il 25% viene assorbita dai fenomeni di attrito meccanico che si verificano negli accoppiamenti del motore.

L'attrito responsabile di tali riduzioni di efficienza si origina in differenti condizioni operative di carico, velocità e temperatura che determinano, nelle parti del motore interessate, combinazioni di lubrificazione idrodinamica, mista e limite.

Il lubrificante può esercitare un ruolo significativo nella limitazione di questi fenomeni contribuendo efficacemente alla cosiddetta fuel economy (FE), che rappresenta in campo motoristico il parametro di riferimento per la valutazione del risparmio energetico.

Due opzioni principali si offrono per la riduzione dell'attrito: la prima prevede l'utilizzo di oli fluidi (a bassa viscosità) quando prevale la lubrificazione a film fluido (tipica dei cuscinetti), con elevato spessore di film d'olio; la seconda l'impiego di additivi chimici, detti Friction Modifiers (FM), attivi nei regimi misti e limite (tipici della distribuzione), con film molecolari.

Nel primo caso la selezione delle basi lubrificanti risulta cruciale. Quali fattori rilevanti nei confronti dell'attrito emergono le caratteristiche reologiche: la viscosità cinematica, l'indice di viscosità, la viscosità HTHS (High Temperature High Shear, ad alta temperatura e alti shear), il coefficiente viscosità/pressione. Inoltre, soprattutto durante l'invecchiamento dell'olio, anche altre proprietà del fluido risultano significative: in particolare la volatilità e la stabilità termossidativa.

Nel secondo ambito invece, diventano fondamentali l'adozione di composti Friction Modifiers appropriati e il controllo delle interazioni additivo/additivo e additivo/sistema di basi.

Le determinazioni quantitative di FE sono di carattere comparativo rispetto a oli standard di qualità media e sono sensibili sia ai cicli di prova sia al tipo di motorizzazione utilizzato.

Negli Stati Uniti si attribuiscono riconoscimenti di eccellenza a lubrificanti che, su tutto il ciclo di vita, superano il 2% di risparmio di carburante, mentre in Europa la soglia di qualificazione per gli oli nuovi è posta al 2,5%. In particolari condizioni di esercizio (cicli urbani e bassa temperatura) tuttavia i lubrificanti fluidi, rispetto a tecnologie più tradizionali, possono raggiungere anche livelli di FE del 4-5%.

Consumo di olio

Il consumo di olio è da sempre oggetto di molta attenzione da parte degli utenti, ed è molto spesso considerato tra i principali parametri di giudizio della bontà di un prodotto. Ultimamente il consumo ha assunto un'importanza maggiore per le sue implicazioni sulle emissioni allo scarico.

Tralasciando le eventuali perdite dalle tenute verso l'esterno, che hanno ripercussioni ambientali ma non influenzano le emissioni allo scarico, esistono principalmente tre fonti di trafilamento dell'olio che ne determinano la presenza allo scarico: la prima fonte è costituita dalla zona delle valvole, la seconda dalla zona della segmentazione, la terza è legata alla eventuale presenza di organi ausiliari come il turbocompressore, ampiamente diffuso soprattutto nei motori diesel.

Il lubrificante, oltre a influenzare indirettamente il consumo di olio in funzione delle sue capacità di preservare nel tempo il buono stato del motore, ha un'azione più diretta sul fenomeno, legata alla sua volatilità e alle caratteristiche reologiche.

Effetto diretto sulle emissioni

Il lubrificante influenza tutte le emissioni regolamentate in quanto è in grado di contribuire alla frazione carboniosa del particolato (soot), alla frazione organica volatile/solubile (VOF/SOF, Volatile Organic Fraction/Soluble Organic Fraction) e agli idrocarburi incombusti o parzialmente combusti; attraverso la FE è inoltre in grado di influenzare le emissioni di NO_x e di CO_2.

Ovviamente il lubrificante condiziona lo stato del motore nel tempo, relativamente alla formazione di depositi e usura, e la sua capacità di contrastare tali fenomeni si traduce nella possibilità di mantenere il livello originario delle emissioni gassose e di particolato. Lo stesso invecchiamento dell'olio lubrificante può comportare effetti negativi sulle emissioni allo scarico. Anche la quantità di solfati presenti nel particolato dipende in qualche misura dal lubrificante; la presenza di composti dello zolfo nei lubrificanti contribuisce infatti alla presenza di solfati nelle emissioni, come è stato riscontrato utilizzando gasoli virtualmente privi di zolfo.

Diversi studi dimostrano che l'impiego di oli di più basso grado viscosimetrico SAE, rispetto alle gradazioni tradizionali, e di composizione sintetica può assicurare la riduzione contemporanea delle emissioni di

particolato e di NO_x. In alcuni casi è stato sperimentalmente dimostrato come autovetture diesel con livelli di emissioni di particolato e NO_x posizionati in prossimità dei limiti massimi siano rientrate agevolmente nei limiti ricorrendo all'impiego di oli fluidi sintetici.

La riduzione delle temperature allo scarico, conseguente alla diminuzione del consumo specifico reso possibile dall'uso di oli fluidi, può tuttavia avere influenza negativa sulla efficienza dei catalizzatori, soprattutto nella delicata fase di attivazione light-off degli stessi. L'ottimizzazione del motore in funzione delle caratteristiche reologiche dell'olio riveste particolare importanza alla luce dell'esigenza di mantenere l'efficienza dei sistemi di conversione catalitica.

Per finire la disamina degli effetti del lubrificante sulle emissioni si accenna al fatto che le caratteristiche sia chimiche sia fisiche dell'olio possono influire sulla solubilità e sulla diffusione del carburante nel lubrificante. Questo fenomeno regola la capacità dello spessore di film d'olio presente sulle pareti del cilindro di assorbire combustibile nella fase di compressione e rilasciarlo durante l'espansione, ove non ha più la possibilità di bruciare. Nei motori diesel il fenomeno può regolare anche la capacità del particolato di arricchirsi in combustibile incombusto.

Sebbene i moderni oli lubrificanti contengano concentrazioni di idrocarburi polinucleari aromatici (PNA, Polynuclear Aromatics hydrocarbons) molto basse, in esercizio essi possono assorbire PNA prodotti dalla combustione.

Effetto indiretto sulle emissioni

Recentemente l'associazione europea costruttori e alcune case automobilistiche che emanano specifiche sui lubrificanti hanno deliberato nuove categorie di lubrificanti con limiti chimici massimi su ceneri, zolfo e in alcuni casi fosforo, per tenere conto in primo luogo delle esigenze dei motori diesel dotati di filtri antiparticolato (DPF, Diesel Particulate Filters), ma anche di altri sistemi attuali e futuri.

La presenza di prodotti organometallici nel lubrificante è, come accennato in precedenza, responsabile della lenta, ma progressiva occlusione nel tempo dei DPF. La limitazione delle ceneri pone delle restrizioni su alcuni tipi di additivi come detergenti e antiusura che contengono composti organometallici. Tali richieste hanno originato ricerche verso componenti *ashless* di pari efficacia.

La riduzione delle ceneri si accompagna a quella di zolfo e fosforo, anche in considerazione del fatto che la sua limitazione provoca una automatica ripercussione sugli additivi organometallici contenenti questi ultimi elementi.

Lo zolfo è imputato soprattutto di ridurre l'efficacia delle trappole per NO_x, imponendone la più frequente rigenerazione, ma in realtà causa l'avvelenamento reversibile di tutti i tipi di catalizzatore.

La presenza dello zolfo nei lubrificanti di uso attuale deriva dal contributo delle basi, se di tipo minerale, e di alcuni dei componenti del pacchetto di additivi. Gli oli minerali o con minima presenza di basi sintetiche possono presentare un contenuto di zolfo fino a 7.000-8.000 ppm, mentre gli oli con basi totalmente sintetiche o non convenzionali possono presentare un tenore di 2.000-4.000 ppm. Si evidenzia pertanto l'importanza emergente della limitazione dello zolfo nei lubrificanti in presenza dei sistemi di post-trattamento dei gas di scarico che si rivelano sensibili all'avvelenamento da zolfo. Il primo passo in tal senso è chiaramente connesso all'impiego di basi lubrificanti prive di zolfo, il che emarginerà in un prossimo futuro le basi minerali tradizionali a vantaggio delle basi sintetiche e di quelle minerali soggette a trattamenti di hydrocracking e isomerizzazione. Un ulteriore contributo alla riduzione dello zolfo sarà però anche richiesto all'additivazione dell'olio, il che si traduce nella limitazione di impiego di una serie di additivi di diversa funzionalità (detergenti, antiusura, antiossidanti, antiattrito) contenenti zolfo.

L'unica fonte di fosforo è rappresentata dal lubrificante e più in particolare dagli additivi antiusura (ditiofosfati di zinco) in esso contenuto. Gli oli tradizionali presentano un contenuto di fosforo generalmente intorno a 1.000-1.200 ppm. Il problema dell'interferenza del fosforo sulla funzionalità dei sistemi catalitici di trattamento dei gas esausti è stato portato all'attenzione già da diversi anni ma la presenza di questo elemento è giustificata dal suo importante ruolo di antiusura. La limitazione di questo elemento pone la richiesta di additivi antiusura alternativi caratterizzati dalla assenza di fosforo e possibilmente di zolfo.

Evoluzione delle richieste prestazionali tradizionali

Il raggiungimento di proprietà di compatibilità nei confronti dei sistemi di post-trattamento dei gas di scarico deve coesistere sia con esigenze prestazionali tradizionali, sia con aspetti emergenti dalle più recenti evoluzioni tecnologiche dei motori.

Nel campo dei motori a benzina lo sviluppo di motori a iniezione diretta comporta come conseguenza una possibile maggiore contaminazione dell'olio da parte del combustibile, a causa del contatto diretto tra il carburante iniettato e lo spessore di film d'olio sulle pareti del cilindro. La fluidodinamica della camera di combustione sembra tuttavia avere un ruolo importante nel favorire od ostacolare il contatto oltre che nel determinare la corretta preparazione della miscela.

Un altro problema che sembra emergere relativamente a questa tipologia di motori è rappresentato dall'aumento dei depositi sulle valvole di aspirazione, sulle quali viene meno l'azione parzialmente dilavante operata

dall'iniezione di carburante verso le valvole stesse, che avviene invece nei motori a iniezione nel collettore. Poiché l'olio lubrificante che trafila lungo le valvole resta uno dei maggiori imputati della formazione dei depositi sulle stesse, aumentano le richieste da parte dei costruttori verso oli con un basso contributo ai depositi sulle valvole.

Nel campo dei motori diesel per autovetture si è assistito negli ultimi anni a una lievitazione della potenza specifica consentita dai nuovi impianti di iniezione ad alta pressione (*common rail* e iniettori-pompa). La maggiore potenza specifica implica un maggiore carico termico sul pistone, che a sua volta si traduce in una richiesta nei confronti dell'olio di migliori prestazioni antiossidanti e detergenti.

Le elevate pressioni di iniezione, accompagnate da una sovralimentazione spinta, hanno inoltre determinato un incremento delle sollecitazioni meccaniche sul pistone, sulle fasce elastiche e sui cuscinetti. Conseguentemente, all'olio vengono richieste migliore ottimizzazione delle caratteristiche reologiche reali (indice di viscosità, HTHS, coefficiente viscosità-pressione) e migliori proprietà antiusura.

Ai fini della riduzione delle emissioni di NO_x si è diffuso nei motori diesel e in alcuni motori a benzina l'impiego del ricircolo dei gas di scarico (EGR, Exhaust Gas Recirculation). Questa tecnica consiste nel prelevare una certa quantità di gas allo scarico reintroducendola nei cilindri insieme all'aria aspirata, la cui portata volumetrica risulta quindi ridotta di una quantità corrispondente alla portata di gas riciclato. L'effetto del ricircolo è quello di abbassare le temperature di picco in camera di combustione, con influenza diretta sulla produzione di NO_x. Tuttavia il gas ricircolato e aspirato nuovamente dal motore aumenta la contaminazione dell'olio lubrificante da parte di materiale carbonioso, di incombusti provenienti dal combustibile e di sostanze acide generate in camera di combustione. L'uso dell'EGR richiede pertanto una maggiore attenzione alle proprietà neutralizzanti e disperdenti del lubrificante.

La ricerca di un esasperato isolamento acustico del vano motore tende a ostacolare la perdita di calore verso l'esterno con un aumento generale delle temperature del motore. La conformazione aerodinamica delle vetture, con la ricerca del migliore coefficiente aerodinamico di resistenza all'avanzamento, ai fini della riduzione della potenza perduta per resistenza aerodinamica, non migliora la situazione termica gravosa dei motori. Le proprietà antiossidanti degli oli vengono anche in tal caso alla ribalta per la loro fondamentale importanza ai fini del mantenimento delle prestazioni del lubrificante nel tempo.

Parallelamente a tutto questo, la tendenza all'allungamento degli intervalli di manutenzione delle vetture spinge i costruttori a prolungare anche gli intervalli di cambio dell'olio. A tal fine diviene sempre più frequente la richiesta da parte di molti costruttori verso oli *long life*, cioè capaci di durare più a lungo di oli tradizionali. Il conferimento di proprietà long life porta naturalmente al rafforzamento di tutti gli aspetti prestazionali dell'olio stesso, il cui effetto viene valutato attraverso prove motoristiche normalizzate di maggiore severità.

Lubrificanti per la trasmissione

Funzioni dei lubrificanti per trasmissioni

Le caratteristiche dell'olio per gli apparati di trasmissione sono in parte diverse da quelle dell'olio motore in quanto non sono presenti le cause di contaminazione e le elevate temperature che si riscontrano nella applicazione di questi ultimi. Le loro funzioni possono così essere riassunte: formare anche nelle più severe condizioni di esercizio un film lubrificante tra i vari accoppiamenti in movimento relativo e in particolare tra le superfici dei denti degli ingranaggi; asportare il calore prodotto per attrito; proteggere le superfici metalliche dalla ossidazione.

La capacità dell'olio di sopportare i carichi è fondamentale, date le elevate pressioni che si generano tra i denti in presa degli ingranaggi. Tali pressioni e le conseguenti alte temperature locali possono rendere inadeguato il film solido che si forma in presenza di additivi antiusura; in questi casi è necessario l'impiego di particolari additivi detti per EP che sono in grado di reagire con le superfici stesse per formare composti che agiscono da lubrificanti solidi.

Classificazioni e specifiche prestazionali

Gli oli per trasmissione automobilistica comprendono gli oli per cambi e differenziali e gli oli per trasmissioni automatiche (ATF, Automatic Trasmission Fluids), questi ultimi largamente diffusi negli Stati Uniti ma relativamente poco presenti in Europa, con la sola eccezione dei moderni mezzi di trasporto pubblici.

Gli oli per cambi e differenziali rientrano nella più generale categoria degli oli per ingranaggi, di cui costituiscono uno dei casi più severi per il disegno (ingranaggi ipoidi), i carichi, le condizioni di temperatura in cui operano.

Come per gli oli motore, anche per gli oli per trasmissioni la SAE ha predisposto un sistema di classificazione viscosimetrica basato su misure a bassa e alta temperatura (SAE J 306) che servono da guida alla scelta del lubrificante in funzione delle condizioni ambientali e delle sollecitazioni termiche previste dall'impiego.

Le prestazioni degli oli per trasmissioni sono comunemente identificate dalla serie MIL-L-2105, definita da un apposito organismo militare statunitense, e dalle serie GL (Gear Lubricant) e MT (Manual Transmission), a cura dell'API. I costruttori europei si rifanno a specifiche API

integrate in molti casi da specifiche proprie. Tali specifiche sono mirate per ogni settore applicativo e richiedono differenti proprietà al lubrificante; da questo punto di vista, la caratteristica principale è il possesso o meno di proprietà EP.

Buona parte delle esigenze dei cambi automatici sono soddisfatte da fluidi per trasmissione automatica ATF. Le trasmissioni automatiche moderne richiedono oli in grado di assolvere a una serie complessa di compiti: essi infatti agiscono come convertitori di coppia, fluidi idraulici, oli per ingranaggi, fluidi per lo smaltimento del calore. La funzione principale rimane peraltro quella di fornire caratteristiche d'attrito adeguate al corretto funzionamento di un sistema di frizioni in bagno d'olio. Tale sistema è di norma costituito da una serie di piatti d'acciaio accoppiati a frizioni di refrattario, carta, grafite, bronzo, ecc.

Nel 1967 General Motors introdusse il marchio DEXRON: l'omologazione del prodotto era accompagnata dalla licenza d'uso del marchio sulla confezione. Da allora a oggi la specifica DEXRON si è progressivamente evoluta. Ford ha seguito la stessa strada con l'introduzione del proprio marchio MERCON.

Particolare rilievo, specie nel settore della trazione pesante e di off-highway (movimento terra, costruzioni, trattori, ecc.), rivestono le specifiche degli oli per trasmissione emesse dalla apposita divisione di General Motors e da Caterpillar.

Per la lubrificazione delle macchine agricole, a causa della presenza di organi meccanici particolari (quali i freni in bagno d'olio) e della necessità di unificare la lubrificazione di tali organi quanto più possibile, sono presenti lubrificanti specifici: oli destinati alla lubrificazione sia del motore sia degli organi ausiliari (STOU, Super Tractor Oil Universal); oli destinati alla lubrificazione dei soli organi ausiliari ma non a quella del motore (UTTO, Universal Tractor Trasmission Oil). Si tratta in genere di oli che rispondono alle specifiche dei principali costruttori di veicoli off-road (Deutz-Allis, J.I. Case, John Deere, Massey-Ferguson, ecc.) e che prevedono, oltre a vari requisiti reologici, prove d'usura, di corrosione e d'ossidazione, di compatibilità con gli elastomeri, di tolleranza all'acqua, e test su apparecchiature che simulano il reale esercizio.

Fluidi speciali

A completamento della gamma dei prodotti per autotrazione sono presenti altri fluidi, la cui funzione principale può essere o meno quella di lubrificare i componenti meccanici, dei quali si fa solo menzione. Si tratta di oli motore per rodaggio e protettivi, fluidi per sistemi frenanti e frizioni idrauliche, per sistemi idraulici centralizzati (CHF, Central Hydraulic Fluid), e per sistemi di raffreddamento. Per alcune applicazioni, infine (ingrassaggio, oli per sistemi di condizionamento) si fa impiego di prodotti *for life* di derivazione industriale.

8.4.3 Principali componenti dei lubrificanti per autotrazione

Oli base

Impiego degli oli base nei lubrificanti per autotrazione

Accanto agli oli base minerali, ottenuti dalla lavorazione del greggio, acquistano sempre maggior importanza le basi non convenzionali (NCBO, Non Conventional Base Oils) e quelle sintetiche così definite perché non derivano direttamente dalla lavorazione del greggio o perché si ottengono da processi di sintesi.

Oli base minerali e NCBO derivanti dalla lavorazione dei greggi petroliferi sono trattati nei capitoli 8.1 e 8.2 del II volume. Le basi sintetiche più largamente utilizzate nel settore dei lubrificanti per autotrazione sono: PAO (polialfaolefine, basi idrocarburiche da α-olefine idrogenate), PIO (poly internal olefins, poliolefine interne) basi idrocarburiche da olefine interne idrogenate), esteri. Altre basi sintetiche di uso più limitato sono: poliglicoli, polibuteni, aromatici alchilati.

La scelta della base o della miscela di basi è fondamentale perché, anche se molte proprietà del lubrificante vengono garantite da un'adeguata additivazione, la natura chimica della base può influenzare pesantemente alcune caratteristiche prestazionali del lubrificante.

Quindi, a seconda della base impiegata, si avranno effetti positivi o meno sia sulle caratteristiche chimico-fisiche e reologiche sia su quelle prestazionali del lubrificante finito.

Basi minerali

Le loro caratteristiche dipendono dalla composizione idrocarburica del greggio, nonché dalla severità del processo di estrazione e di deparaffinazione. Si possono comunque definire alcune caratteristiche generali, tipiche di questa tipologia di basi. La presenza di composti aromatici determina un buon potere solvente e una discreta resistenza all'ossidazione grazie ai composti solforati che fungono da antiossidanti naturali. Per contro, i composti aromatici possono dare luogo a prodotti di polimerizzazione che a lungo andare danno origine a depositi.

Le basi minerali presentano caratteristiche a freddo decisamente inferiori a quelle delle basi sintetiche a causa dell'elevato contenuto di *n*-paraffine, per cui consentono di formulare lubrificanti in gradazioni viscosimetriche non particolarmente fluide.

Infine esse presentano una volatilità superiore alle basi sintetiche che, unitamente alla degradazione causata dai

processi ossidativi, può contribuire a un più rapido deterioramento del lubrificante.

Basi minerali non convenzionali

I processi impiegati nella produzione delle basi non convenzionali consentono di raggiungere una composizione finale dei tagli relativamente indipendente dalle caratteristiche del greggio d'origine. Pertanto la qualità di questi oli base è superiore a quella degli oli base ottenuti dal ciclo tradizionale al solvente, rispetto ai quali offrono i seguenti vantaggi:

- volatilità inferiore a pari viscosità (minor consumo in esercizio);
- indice di viscosità superiore (intervallo di temperature d'impiego più ampio);
- miglior stabilità alla temperatura (vita utile più lunga);
- tenore di zolfo basso o trascurabile (elemento di sempre maggiore importanza per gli oli motore, a causa delle crescenti richieste di compatibilità con i dispositivi di trattamento dei gas di scarico).

Basi sintetiche

Le PAO costituiscono la classe di basi sintetiche maggiormente usate in autotrazione. Sono costituite da catene idrocarburiche sature a elevato grado di ramificazione. Presentano caratteristiche a freddo e volatilità molto migliori degli oli minerali derivati da processi di estrazione al solvente, hydrocracking o idroisomerizzazione.

Sono poco polari e di conseguenza hanno limitato potere solvente (solvency), che può andare a scapito della capacità di solubilizzazione degli additivi polari presenti nell'olio lubrificante e dei prodotti di ossidazione che si formano in esercizio.

Un'altra classe di basi sintetiche tipicamente usata in autotrazione è costituita dagli esteri; essi sono composti polari e per questo motivo vengono generalmente impiegati in miscela con le PAO. In funzione del tipo di acido e di alcol impiegati nella sintesi è possibile impartire alla base le caratteristiche reologiche e prestazionali desiderate. Grazie alla loro capacità lubrificante e, dove richiesto, all'elevata biodegradabilità, gli esteri trovano largo impiego negli oli per motori a due tempi.

Altre classi di basi sintetiche trovano impiego in settori della lubrificazione particolari.

Classificazione degli oli base (secondo API e ATIEL)

Sia API che ATIEL prevedono un criterio di classificazione degli oli base in relazione al contenuto di zolfo, di saturi e all'indice di viscosità (**tab. 2**).

tab. 2. Classificazione API e ATIEL degli oli base. Le regole di intercambiabilità nei lubrificanti finiti variano in base al gruppo di appartenenza

Gruppo	Saturi (% in peso)	Zolfo (% in peso)	Indice di Viscosità (IV)
I	<90	e/o $>0{,}03$	80-120
II	≥ 90	$\leq 0{,}03$	80-120
III	≥ 90	$\leq 0{,}03$	≥ 120
IV	PAO		
V	tutte le altre basi		
VI (*)	PIO		

(*) solo ATIEL.

Additivi

Il contenuto d'additivi nell'olio lubrificante va da poche parti per milione a vari punti percentuali e, in base alla funzione che tali prodotti devono svolgere, essi possono essere classificati in:

- sostanze che hanno come scopo il miglioramento delle caratteristiche intrinseche degli oli base (modificatori dell'indice di viscosità e miglioratori del punto di scorrimento);
- sostanze protettive del lubrificante (antiossidanti);
- sostanze che impartiscono nuove proprietà e proteggono le superfici metalliche del motore (detergenti, disperdenti, modificatori d'attrito, additivi antiusura-EP, antiruggine e inibitori di corrosione).

Modificatori dell'indice di viscosità

La viscosità è la principale proprietà fisica del lubrificante ed è una misura delle interazioni intermolecolari dell'olio e quindi della resistenza al suo scorrimento. All'aumentare della temperatura la viscosità del lubrificante tende a diminuire causando anche la diminuzione dello spessore del film lubrificante fra le parti in moto relativo. I modificatori dell'indice di viscosità (Viscosity Index Improvers, VII, o Viscosity Modifiers, VM) influenzano l'andamento viscosità-temperatura, rallentando la diminuzione della viscosità al crescere della temperatura grazie alle variazioni conformazionali che la loro struttura subisce in funzione della temperatura.

I modificatori dell'indice di viscosità sono polimeri a peso molecolare variabile appartenenti alle seguenti categorie principali:

- copolimeri etilene-propilene idrogenati (detti anche OCP, Olefin Co-Polymers);
- poliisopreni idrogenati che possono essere lineari, parzialmente ramificati o a stella;
- polimetacrilati (PMA PolyMathAcrylates) di alcoli a catena lunga variabile da C_{12} a C_{18}, lineare e/o parzialmente ramificata;

- copolimeri stirene-isoprene idrogenati, che possono essere lineari, parzialmente ramificati o a stella;
- poliisobuteni (PIB PolyIsoButenes).

A bassa temperatura, questi polimeri hanno una struttura raccolta che minimizza le interazioni con la base lubrificante; con l'aumentare della temperatura, il polimero aumenta le interazioni con la base, estende le sue catene e si espande, contrastando la diminuzione di viscosità della base.

Nella produzione dei VM il controllo del peso molecolare e della sua distribuzione rappresenta un elemento critico poiché questi parametri regolano due importanti caratteristiche del polimero come il potere ispessente e la stabilità al taglio meccanico.

Miglioratori del punto di scorrimento

Tali additivi (Pour Point Depressant, PPD) migliorano le caratteristiche di scorrimento a bassa temperatura del lubrificante. I tipi principali sono costituiti da polimetacrilati, copolimeri etilene-vinilacetato, polifumarati.

L'effetto dei PPD dipende largamente dalle caratteristiche delle basi impiegate e dalla loro concentrazione. Normalmente l'azione di tali additivi è più efficace nei confronti delle basi fluide (SN 80, SN 150). Ogni classe di PPD ha un limite d'efficacia: al di sopra di una certa percentuale cessa l'effetto sul punto di scorrimento (che in certi casi può peggiorare) e comincia a farsi sentire l'effetto ispessente. Le percentuali di trattamento tipiche variano tra lo 0,1 e l'1%.

Antiossidanti

L'ossidazione è il risultato dell'interazione dei componenti del lubrificante con l'ossigeno alle temperature d'esercizio del motore. Essa è la principale causa di degradazione dell'olio e porta alla formazione di specie acide che man mano aumentano di peso molecolare, dando origine a lacche e morchie che portano a un incremento di viscosità del lubrificante e formano depositi nelle zone fredde del motore.

La degradazione ossidativa del lubrificante avviene a causa di una serie complessa di reazioni radicaliche a catena, che viene contrastata con particolari additivi antiossidanti o inibitori d'ossidazione. Tali additivi da una parte interrompono le reazioni chimiche responsabili dei processi citati e dall'altra decompongono i primi prodotti di degradazione impedendone l'ulteriore evoluzione verso specie più dannose.

I tipi principali di questa classe di sostanze sono: ammine aromatiche alchilate, fenoli stericamente impediti, zinco dialchilditiofosfati, derivati dell'acido dialchilditiocarbammico.

Le ammine e i fenoli impediti agiscono come trappole di radicali (*radical scavenger*) trasformando i perossidi reattivi in specie inattive. Gli zincoditiofosfati, oltre ad agire con questi meccanismi, decompongono eteroliticamente gli idroperossidi (ROOH) disattivandoli.

Detergenti e disperdenti

Costituiscono due delle più importanti categorie di additivi degli oli motore e hanno la funzione di mantenere il motore pulito. Tale obiettivo viene perseguito cercando di ridurre la formazione dei depositi e di mantenere in sospensione quei prodotti insolubili che da essi derivano, contrastando la loro ulteriore aggregazione e adesione sulle superfici metalliche calde/fredde.

Detergenti metallici. Servono per neutralizzare i prodotti acidi derivanti dalla combustione (acidi organici e ossidi di zolfo), ridurre lacche e depositi nei pistoni e prevenire problemi alle fasce elastiche in condizioni severe di temperatura. Sono generalmente costituiti da dispersioni colloidali in basi lubrificanti di carbonato di metalli alcalini o alcalino-terrosi, stabilizzate da uno strato adsorbito di molecole surfattanti. Il nucleo carbonatico, tipicamente amorfo, rappresenta la riserva di basicità necessaria alla neutralizzazione dei composti acidi, mentre lo strato di tensioattivo è costituito da sali di acidi a catena oleofila sufficientemente lunga (sapone) per assicurare la stabilità del colloide. Le principali classi chimiche di detergenti metallici usualmente impiegate sono: solfonati, solfofenati, salicilati.

Il valore del numero di basicità (BN) determina le capacità neutralizzanti dell'additivo mentre il tenore di sapone determina la sua efficacia detergente vera e propria. A seconda dell'abilità neutralizzante del detergente si distinguono detergenti neutri ($BN \leq 25$) e sovrabasici ($BN > 25$). Nell'autotrazione si impiegano principalmente detergenti a base di metalli alcalino-terrosi e soprattutto quelli a base di calcio.

Disperdenti. Sono additivi fondamentali ai fini delle prestazioni, dato che controllano lo stato d'aggregazione di morchie e, nei motori diesel, della fuliggine; nel lubrificante costituiscono oltre il 50% dell'additivazione. Tra le tipologie molecolari più importanti si annoverano i derivati delle anidridi succiniche (succinimmidi, succinesteri, ecc.) di impiego diffusissimo e la cui sintesi è ormai documentata da più di 1.500 brevetti.

Anche i disperdenti sono costituiti da molecole anfifiliche nelle quali la porzione lipofilica è generalmente costituita da catene poliolefiniche (in genere poliisobutene) con peso molecolare variabile tra 700 e 3.000, mentre il gruppo polare è in genere il derivato di una poliammina o di un poliolo. Il legame tra queste due parti della molecola finale viene ottenuto mediante differenti reazioni chimiche. Le più importanti classi dei disperdenti sono: succinimmidi, esteri succinici, alchilfenolammine (basi di Mannich), disperdenti polimerici.

Fra tutte, le succinimmidi sono probabilmente la classe più importante e quella prodotta in maggiori volumi. Si preparano in due stadi: il primo consiste nel funzionalizzare la catena di un oligomero alchilico (poliolefine, preferibilmente poliisobutene) con anidride maleica

per dar luogo a una poliisobutilensuccinanidride (PIBSA), il secondo nel convertire la PIBSA nella polisobutilensuccinimmide finale (PIBSI) facendola reagire con una N-ammino-polialchilammina (per esempio esaetilene eptaammina, HEHA; tetraetilene penta-ammina, TEPA, ecc.).

Gli esteri succinici impiegati come disperdenti per i lubrificanti per autotrazione sono prodotti formati esterificando un derivato succinico di una poliolefina (analogo a quelli impiegati per le succinimmidi) con mono- o poli-alcoli (per esempio pentaeritritolo), in modo da produrre disperdenti con pesi molecolari in genere dello stesso ordine di grandezza di quelli delle succinimmidi.

Le alchilfenolammine sono costituite da fenoli poliisobutilenici (o polialchil-sostituiti) fatti reagire con polialchilenammine mediante formaldeide, attraverso la reazione di Mannich.

Modificatori di attrito

Tali additivi sono delle specie chimiche in grado d'influenzare il coefficiente di attrito in condizioni di lubrificazione limite. Possono essere costituiti da molecole organiche anfifiliche molto lunghe oppure da composti metallo-organici (in genere a base di molibdeno). La riduzione del coefficiente di attrito delle superfici avviene mediante formazione su di esse di film di molecole a elevata scorrevolezza (per esempio MoS_2 nel caso del ditiocarbammato di Mo).

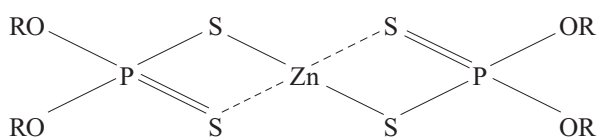
Additivi antiusura/EP

Sono additivi che vengono principalmente impiegati per ridurre l'usura in condizioni di lubrificazione limite. In condizioni di carico medio-alte o elevate (EP), reagiscono con le superfici metalliche formando strati tribochimici protettivi. Negli oli motore svolgono essenzialmente funzioni antiusura. Il ruolo EP, marginale, viene lasciato ai detergenti metallici.

La principale classe di antiusura è costituita dagli zincodialchilditiofosfati, la cui introduzione ha coinciso con il decollo della tecnologia di additivazione per lubrificanti. Si hanno inoltre antiusura a base di molibdeno (dialchilditiofosfati, ditiocarbammati), composti organici e detergenti metallici.

Negli oli per trasmissioni è diffuso l'utilizzo di additivi EP. Tra questi, i principali sono: solforizzati (antiusura/EP), composti zolfo-fosforo (antiusura/EP), paraffine clorurate (EP).

La struttura chimica dei ditiofosfati di zinco è così rappresentabile:

RO S S OR
P Zn P
RO S S OR

La parte alcossido (RO) deriva da un alcol primario a catena corta ($<C_6$) o a catena lunga (C_6-C_8) nei ditiofosfati primari o da un alcol secondario (C_3-C_3-C_6) nei ditiofosfati secondari, raramente da un alchilfenolo (ditiofosfati arilici).

Sono composti polari e per questo motivo vengono generalmente impiegati in miscela con le PAO. La stabilità termica aumenta nell'ordine: secondari, primari a catena corta, primari a catena lunga, acrilici, mentre l'efficacia antiusura varia nell'ordine inverso. L'additivo antiusura infatti funziona come tale perché, decomponendosi alle temperature di contatto metallo-metallo reagisce con le superfici e forma strati a basso coefficiente d'attrito. Come già detto, i ditiofosfati di zinco svolgono inoltre un'azione antiossidante molto efficace.

Attualmente, l'impiego dei ditiofosfati di zinco viene limitato poiché il fosforo in essi contenuto, rilasciato durante la parziale combustione del lubrificante, può interagire negativamente con i sistemi catalitici di trattamento dei gas esausti.

Anticorrosivi/antiruggine

Servono per proteggere le superfici metalliche del motore dalla corrosione e dagli agenti aggressivi generati durante la combustione (acqua, prodotti acidi, ossidanti, ecc.) o per protezione nel trasporto e nello stoccaggio. La loro azione si esplica grazie alla creazione di una barriera fisica, che essi stessi formano sulla superficie metallica, la quale impedisce l'attacco della superficie da parte degli agenti corrosivi.

I principali tipi sono: alcoli etossilati, acidi carbossilici a lunga catena, esteri fosforici, ammine, imidazoline e tioderivati.

Per la loro natura sono composti che possono dar luogo a fenomeni che si contrappongono ad altre classi di additivi (per esempio i ditiofosfati di zinco), con le quali spesso entrano in competizione per trattare le superfici metalliche, o che possono influenzare negativamente altre proprietà del mezzo nel quale operano (per esempio la demulsività). La presenza nel motore di superfici metalliche di varia natura, inoltre, spesso richiede l'impiego di miscele di diversi additivi anticorrosione.

8.4.4 Lubrificanti per l'industria

Classificazione

Per assicurare un'efficace lubrificazione è importante selezionare la corretta viscosità affinché si formi un film lubrificante in grado di separare le due superfici in contatto. In generale è necessaria un'elevata viscosità dell'olio in presenza di alti carichi e basse velocità; invece nel caso di velocità elevate, proprio per ridurre gli attriti, si utilizzano lubrificanti molto fluidi. È stato definito pertanto un sistema di classificazione viscosimetrica dei lubrificanti impiegati nell'industria.

tab. 3. Classificazione viscosimetrica dei fluidi lubrificanti industriali (ISO 3448)

Simbolo ISO	Viscosità media (cSt a 40 °C)	Intervallo di viscosità (cSt a 40 °C)	
		min.	max.
ISO VG 2	2,2	1,98	2,42
ISO VG 3	3,2	2,88	3,62
ISO VG 5	4,6	4,14	5,06
ISO VG 7	8,8	6,12	7,48
ISO VG 10	10	9,00	11,0
ISO VG 15	16	13,5	16,5
ISO VG 22	22	19,8	24,2
ISO VG 32	32	28,8	36,2
ISO VG 46	46	41,4	60,8
ISO VG 68	68	61,2	74,8
ISO VG 100	100	90	110
ISO VG 150	150	136	186
ISO VG 220	220	198	242
ISO VG 320	320	288	362
ISO VG 480	460	414	508
ISO VG 680	680	614	748
ISO VG 1000	1.000	900	1.100
ISO VG 1500	1.500	1.350	1.850

Esistono numerosi metodi per determinare la corretta viscosità di un olio in relazione agli accoppiamenti meccanici industriali: alcuni di questi sono normalizzati, altri sono stati sviluppati da costruttori come nel caso, per esempio, degli ingranaggi e dei cuscinetti.

Il loro scopo è quello di fornire, unitamente all'indice di viscosità (IV), una guida per la scelta del lubrificante più adatto all'applicazione.

In passato in Europa veniva utilizzata la viscosità Engler, mentre negli Stati Uniti si usava il sistema SUS. Oggi per gli oli per l'industria si è affermato il sistema ISO (International Standardization Organisation), che fa riferimento alla viscosità cinematica a 40 °C in mm^2/s (o centistoke, cSt). La temperatura di riferimento (40 °C) è stata scelta in modo da essere vicina sia alla media delle temperature d'esercizio, sia alle temperature di riferimento dei vecchi metodi di classificazione della viscosità dei lubrificanti. Le gradazioni standard previste, definite ISO VG (ISO Viscosity Grade), consentono di coprire tutte le esigenze pratiche di lubrificazione industriale (**tab. 3**).

Nella definizione di lubrificanti industriali ricadono numerosissimi prodotti con caratteristiche estremamente diverse tra loro nella composizione e destinati a molteplici e differenti applicazioni. Infatti, in questa categoria si possono individuare quattro tipologie fondamentali di prodotto: i fluidi lubrificanti industriali propriamente detti, i grassi lubrificanti, i prodotti per lavorazioni meccaniche e gli oli per applicazioni varie e di processo.

L'ISO ha effettuato una puntuale ed estesa classificazione dei lubrificanti industriali emettendo la classificazione standard ISO 6743-99 ove sono individuate 18 famiglie di prodotti, in funzione dell'applicazione, ognuna contraddistinta da una lettera dell'alfabeto (**tab. 4**). Si tratta di tutti i tipi di prodotti destinati alla lubrificazione del macchinario industriale, quali oli idraulici, oli per turbine, oli per compressori, oli per cuscinetti e oli per ingranaggi industriali.

Le caratteristiche rilevanti ai fini dell'applicazione sono: viscosità/indice di viscosità, punto di scorrimento, demulsività, proprietà antischiuma, trattenimento dell'aria, compatibilità con le guarnizioni, proprietà antiusura, proprietà antiruggine, stabilità all'ossidazione. Oltre a queste caratteristiche ve ne sono altre che tengono conto dell'impiego specifico a cui il prodotto è destinato. Tali caratteristiche sono determinate con modalità di prova elaborate da enti normatori internazionali; per la maggior parte si tratta di metodi ASTM (American Society for Testing and Materials).

Applicazioni

Turbine

Le diverse tipologie di applicazioni richiedono spesso prodotti specifici, come nel caso delle turbine. Infatti per queste sono necessarie particolari prestazioni in termini di stabilità chimica del prodotto. Nel caso delle turbine a vapore l'olio deve avere una spiccata capacità di separarsi dall'acqua che accidentalmente può contaminarlo, mentre per le turbine a gas si esaltano le proprietà di resistenza all'ossidazione. Per gli oli per turbine industriali a vapore e a gas si utilizzano in genere basi minerali speciali di qualità superiore a quella standard, mentre per le turbine a gas di tipo aeronautico vengono utilizzati oli sintetici, in genere esteri o polialfaolefine.

Cuscinetti

Una vasta parte delle applicazioni dei lubrificanti industriali riguarda la lubrificazione di cuscinetti volventi o radenti. Per questi casi si utilizzano oli appositamente formulati che non abbiano problemi di compatibilità con i materiali, possiedano una elevatissima stabilità termossidativa e nel contempo tengano conto delle particolari condizioni operative legate all'applicazione:

tab. 4. Classificazione dei lubrificanti industriali e dei fluidi correlati (ISO 6743-99)

Famiglia (lettera simbolo)	Applicazione
A	Sistemi a perdita
B	Sformanti
C	Ingranaggi
D	Compressori
E	Motori a combustione interna
F	Mandrini e fusi
G	Guide e slitte
H	Sistemi idraulici
M	Lavorazioni metalli
N	Dielettrici
P	Utensili pneumatici
Q	Diatermici
R	Protettivi temporanei
T	Turbine
U	Trattamenti termici
X	Applicazioni di grassi
Y	Altre applicazioni
Z	Macchine a vapore

si possono infatti citare gli oli per cuscinetti per laminatoi, contraddistinti da elevate viscosità ed elevate caratteristiche demulsive, e gli oli per cartiere, che possono essere di tipo minerale ma a volte sono di tipo sintetico (polialfaolefine o poliglicoli) per operare nelle parti calde delle macchine, o addirittura di tipo detergente-disperdente per mantenere in sospensione le fibre di carta che accidentalmente possono inquinarli.

Impianti idrostatici

In questa categoria, costituita essenzialmente da fluidi idraulici per comandi oleodinamici di macchine da cantiere, impianti industriali, ecc., si concentrano i maggiori volumi di lubrificanti industriali. Questi prodotti, oltre a soddisfare determinati requisiti chimico-fisici, devono anche superare prove al banco di tipo tribologico o su *rig test* che simulano l'impiego reale. Le specifiche del settore sono di enti (ISO, DIN BS, ecc.) o di costruttori di componenti o macchine (Eaton Vickers, Bosch Rexroth, Denison, ecc.).

Ingranaggi

I prodotti per la lubrificazione degli ingranaggi industriali sono formulati tenendo conto: del tipo d'ingranaggio (disegno/forma); della presenza di coperture o carter; delle pressioni specifiche; dell'area di contatto sui denti in presa; della velocità; del moto relativo (rotolamento o strisciamento); dei materiali. Per applicazioni particolarmente severe, si utilizzano lubrificanti EP a base di composti dello zolfo e del fosforo.

Compressori

La lubrificazione dei compressori costituisce un ampio settore con prodotti estremamente diversificati nella loro formulazione per tener conto sia del tipo di compressore sia della composizione chimica del gas da comprimere.

Nei compressori per aria alternativi, l'aria raggiunge, a seconda delle modalità operative, temperature anche attorno a 200 °C; in queste condizioni l'olio può dar origine a depositi sulle valvole e sulla parte superiore dei cilindri. È quindi importante che l'olio sia in grado di resistere all'ossidazione e che abbia una bassa tendenza a lasciare depositi. Nei compressori a vite, l'aria viene compressa per confinamento tra due viti incapsulate in un carter. In questo caso l'olio è immesso in grandi quantità e finemente nebulizzato nell'aria con la funzione sia di lubrificare sia di asportare il calore. Le temperature che si raggiungono sono più basse (100-120 °C), ma poiché il lubrificante è continuamente separato dall'aria e riutilizzato, gli si richiede una spiccata resistenza all'ossidazione.

In generale per la compressione di altri gas e dei gas frigorigeni nascono ulteriori problemi quali la miscibilità o immiscibilità a seconda delle modalità operative del circuito di lubrificazione, nonché problemi di stabilità chimica reciproca tra gas e lubrificante.

Nei compressori di tipo dinamico (centrifughi e assiali) i problemi di lubrificazione, salvo casi particolari di compatibilità con il gas, possono essere ricondotti a quelli delle turbine a vapore.

Guide e slitte

Sono organi meccanici diffusi praticamente in tutti i macchinari industriali. Particolare è la situazione delle macchine utensili dove, per raggiungere un'elevata precisione in produzione, i giochi tra slitta e guida devono essere estremamente limitati e occorre evitare le condizioni di lubrificazione idrodinamica che ridurrebbero la regolarità e l'uniformità del movimento delle slitte portautensili (o delle tavole portapezzo). Occorre cioè evitare il fenomeno dello *stick and slip* che è provocato dalla lacerazione del film lubrificante durante il movimento. All'atto di questa lacerazione, le superfici metalliche vengono a diretto contatto e l'attrito aumenta. Al momento in cui la potenza motrice vince questa resistenza

tab. 5. Consistenza e modalità di applicazione del grasso lubrificante

Numero NLGI	Penetrazione lavorata (dmm)	Consistenza	Modo di applicazione
000	445-475	fluido	sistemi centralizzati
00	400-430	fluido	sistemi centralizzati
0	355-385	semifluido	sistemi centralizzati
1	310-340	molto tenero	Ingrassatori a pistola e sistemi centralizzati
2	265-295	tenero	ingrassatori a pistola
3	220-250	bassa	ingrassatori a pressione
4	175-205	bassa	ingrassatori Stauffer
5	130-160	alta	grasso in pani
6	85-115	duro	grasso in pani

addizionale si ha un brusco aumento di velocità. Il ripetersi di questi rallentamenti e accelerazioni irregolari produce un movimento a sbalzi, che si ripercuote sull'utensile e quindi sulla finitura del pezzo in lavorazione. Per evitare l'inconveniente descritto si usano oli additivati con sostanze a elevata polarità che riducono il coefficiente di attrito statico, rendendo in tal modo regolare il movimento.

Grassi lubrificanti

Secondo la definizione fornita dall'ASTM, un grasso lubrificante è un prodotto da solido a semifluido costituito da un agente ispessente in un lubrificante liquido nel quale possono essere presenti altri ingredienti (additivi e lubrificanti solidi) che impartiscono proprietà speciali. Tale definizione stabilisce un concetto fondamentale, ossia il grasso non è un olio molto viscoso, ma un olio ispessito, un sistema multifase costituito da due componenti distinti: l'ispessente (agente addensante) e un olio fluido. In base a ciò, variando la percentuale di ispessente varia la consistenza del prodotto, che è codificata tramite numeri dalla statunitense NLGI (National Lubricating Grease Institute). Le differenti consistenze sono necessarie in funzione del tipo di applicazione e di erogazione del grasso, della posizione del pezzo da lubrificare e dell'efficienza delle tenute (**tab. 5**).

Per ottenere la consistenza voluta si utilizzano numerosi tipi di agenti ispessenti, le cui categorie principali sono costituite da saponi, saponi complessi, ispessenti organici e ispessenti inorganici.

I saponi sono ottenuti dalla saponificazione di un acido grasso con un metallo alcalino o alcalino-terroso. I grassi complessi sono ottenuti facendo reagire contemporaneamente un acido grasso e un secondo composto polare, chiamato agente complessante, con un componente basico. Tali grassi sono stati sviluppati in quanto consentono di operare a temperature più elevate rispetto ai saponi semplici.

Come ispessenti organici si intendono quelli a base di poliuree ottenute dalla reazione di isocianati e ammine. Essi presentano un'elevata stabilità nel tempo e pertanto sono utilizzati in componenti lubrificati a vita.

Come ispessenti inorganici, i più diffusi sono quelli al bentone ottenuti a partire da particolari argille: la bentonite e l'ettorite. Presentano la caratteristica di non avere un punto di fusione vero e proprio e per tale motivo si prestano a essere utilizzati in ampi intervalli di temperatura. Altra categoria sono gli ispessenti a base di silice. Infine si hanno anche i solfonati di calcio sovrabasici. Tale varietà d'ispessenti è motivata dal fatto che, oltre alle forti differenze di costo tra una tipologia e l'altra, cambiano anche le prestazioni (**tab. 6**).

L'olio base utilizzato nella formulazione di un grasso può essere di tipo minerale, vegetale o sintetico in funzione delle prestazioni attese e dell'applicazione.

I grassi, alla pari dei lubrificanti liquidi, vengono additivati per conferire loro particolari proprietà, quindi si utilizzano antiossidanti, antiusura, agenti EP, antiruggine, inibitori di corrosione, eccetera.

L'impiego dei grassi per la lubrificazione e per la protezione degli organi meccanici avviene in tutti quei casi in cui l'esiguità degli spazi o i problemi di tenuta non consentono l'impiego di lubrificanti liquidi. I grassi, in molte applicazioni, sono utilizzati a perdita (siderurgia, macchine continue di cartiere ecc.), ma in vari casi hanno

la funzione di lubrificare a vita un componente (cuscinetti volventi o piccoli riduttori).

Prodotti per lavorazioni meccaniche

Si tratta di una gamma molto ampia di prodotti che, sfruttando le proprietà intrinseche degli oli di lubrificare e di raffreddare, facilitano le lavorazioni meccaniche, le quali possono essere distinte in due categorie principali: per deformazione plastica e con asportazione di materiale.

Le lavorazioni per deformazione plastica consentono di ottenere pezzi della forma finale voluta agendo sui grezzi con azioni di deformazione. Tali lavorazioni possono essere eseguite a freddo o a caldo a seconda del tipo e dell'entità di deformazione che il pezzo deve subire.

Alcune di queste operazioni riguardano la lavorazione del metallo nel processo metallurgico (siderurgia) quali la laminazione, l'estrusione delle barre, la formatura dei tubi dal pieno fino alla trafilatura di fili. Altre operazioni di deformazione plastica sono volte all'ottenimento dei prodotti o dei componenti finiti, quali lo stampaggio, l'imbutitura, la piegatura, la punzonatura, ecc.

Nelle operazioni di deformazione plastica il requisito principale richiesto al lubrificante è la riduzione dell'attrito che ha una diretta influenza sulla vita dell'utensile, sul consumo di energia e sulla finitura delle superfici. Tuttavia è sempre necessario ottimizzare le prestazioni; per esempio in laminazione si cerca di ottenere un coefficiente d'attrito sufficientemente basso per garantire bassi consumi energetici, ma si devono evitare fenomeni di slittamento che impedirebbero la presa del materiale in entrata. Nelle lavorazioni a caldo, si sfrutta l'aumento della plasticità che si verifica nei metalli al crescere della temperatura senza peraltro raggiungere il punto di fusione.

Le lavorazioni con asportazione di materiale consistono nell'asportare dal pezzo grezzo in lavoro, mediante l'impiego di uno o più utensili, uno strato di metallo superficiale che si trasforma in truciolo. Queste lavorazioni si eseguono a freddo, cioè senza riscaldare preventivamente il metallo da lavorare.

Prodotti emulsionabili

I prodotti emulsionati con acqua sono utilizzati in quelle lavorazioni ove è necessario esaltare le capacità raffreddanti. Le tipologie utilizzate sono le più svariate, in considerazione del fatto che i materiali da lavorare hanno diverse caratteristiche meccaniche che ne influenzano la lavorabilità nonché la compatibilità (problemi di macchiatura), e le caratteristiche di lavorazione sono molteplici.

Le emulsioni utilizzate sono di solito del tipo olio/acqua; la loro formulazione è generalmente la seguente:

- un olio minerale preferibilmente a base naftenica o mista;
- sostanze emulsionanti (o emulganti), come le miscele di solfonati naturali o sintetici;
- sostanze stabilizzanti, come i composti alcolici, che contribuiscono a rendere più stabile il legame tra gli emulganti e l'olio;
- additivi antiruggine;
- sostanze batteriostatiche o battericide e contro la proliferazione fungina;

tab. 6. Proprietà dei grassi lubrificanti in funzione del tipo di ispessente (S=scarsa; D=discreta; B=buona; E=eccellente)

Proprietà	Sodio	Calcio convenzionale	Calcio anidro	Litio	Alluminio complesso	Calcio complesso	Litio complesso	Poliurea	Bentonite
Aspetto	Liscio, fibroso	Liscio, burroso	Liscio, burroso	Liscio, burroso	Liscio, burroso	Liscio, burroso	Liscio, burroso	Liscio, burroso	Liscio, burroso
Punto goccia (°C)	170	100	140	190	260+	260+	260+	240	infusibile
Max temperatura d'impiego (°C)	120	80	120	140	170	170	180	180	180+
Resistenza all'acqua	D-S	B-E	E	B	B-E	B-E	B	B-E	B
Stabilità ossidazione	D	S	B-E	B-E	B-E	D	B-E	B-E	B
Pompabilità	S-D	B-E	B	B	B	S	B-E	B-E	D

- eventuali additivi anticorrosivi (rame), antiusura ed EP;
- additivi antischiuma.

A seconda del tipo di olio e delle applicazioni, le percentuali di olio in acqua possono variare dall'1 al 25% per ottenere la giusta protezione contro la corrosione e per tenere conto della gravosità della lavorazione e del materiale.

Mescolando l'olio emulsionabile con acqua si ottengono emulsioni di aspetto differente a seconda dello stato di dispersione dell'olio, della sua concentrazione e del tipo di emulgatore. Generalmente per la preparazione degli oli emulsionabili destinati alle operazioni di taglio si impiegano emulgatori di tipo ionico, che conferiscono alle emulsioni una reazione leggermente basica (pH=8-9). Si tratta di emulsioni stabili in ambiente alcalino, che però perdono progressivamente la stabilità quando subiscono un inquinamento acido. La stabilità delle emulsioni è anche funzione delle caratteristiche delle acque, in particolare della loro durezza.

Prodotti sintetici

Si definiscono sintetici quei prodotti costituiti esclusivamente da soluzioni acquose di additivi anticorrosivi, untuosanti, antischiuma, battericidi. Tali prodotti sono impiegati per la preparazione di liquidi refrigeranti trasparenti destinati essenzialmente alle operazioni di finitura e super-finitura dei pezzi metallici, eseguite con utensili abrasivi come mole, pietre abrasive, eccetera.

Prodotti interi

Gli oli interi si impiegano nei casi in cui le proprietà lubrificanti sono più importanti dell'asportazione del calore. Questo avviene in alcune operazioni estremamente gravose, quali per esempio la foratura profonda. Gli oli da taglio interi sono costituiti da olio minerale con additivi EP e antiusura. In passato sono stati largamente impiegati come additivi EP quelli a base di cloro o di zolfo-cloro; oggi i prodotti a base di cloro sono stati abbandonati in molti paesi per ragioni prevalentemente ambientali.

Bibliografia generale

Booser E.R. (editor) (1983-1994) *CRC handbook of lubrication: theory and practice of tribology*, Boca Raton (FL), CRC Press, 3v.

Del Ross S. (1977) *I lubrificanti. Caratteristiche fisiche, chimiche e tecnologiche. Raffinazione additivi*, Milano, Etas.

Klamann D. (1984) *Lubricants and related products: synthesis, properties, applications, international standards*, Weinheim, Chemie.

Neale M.T. (1973) *Tribology handbook*, London, Butterworths.

Nortier R.M., Orszulik S.T. (1997) *Chemistry and technology of lubricants*, London, Blackie.

Bibliografia citata

Ertel A.M. (1939) *Hydrodynamic lubrication based on new principles*, «Akad. Nauk SSSR Prikadnaya Mathematica i Mekhanika», 3, 41-52.

Grubin A.N., Vinogradova I.E. (1949) *Investigation of the contact of machine components*, «Central Scientific Research Institute for Technology and Mechanical Engineering», 30.

Riccardo Maione

Eni - Divisione Refining & Marketing
Monterotondo, Roma, Italia

Luigi D'Elia

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

9

SOSTENIBILITÀ

9.1

L'industria del petrolio verso l'impatto zero

9.1.1 Introduzione

Nel corso degli ultimi decenni il comparto del petrolio e del gas naturale ha seguito un'evoluzione del rapporto industria-ambiente coerente con le linee di tendenza generali. Si è andata affermando una logica di prevenzione che ha integrato quella, insostituibile, di controllo rigoroso delle emissioni. In particolare, è maturata una visione della problematica ambientale estremamente cautelativa, enunciata, in modo sintetico ed efficace, dal concetto di 'scarico zero', in base al quale lo sviluppo della società industriale si può controllare al punto da consentire l'annullamento sia della quota non utilizzata di risorse prelevate dalla natura, sia di ogni ritorno alla natura stessa.

Sin dall'inizio il concetto e il relativo termine sono stati oggetto di discussione e interpretazione. È sempre stato chiaro che l'ottenimento dello scarico zero per tutti i tipi di rilasci ambientali di un processo, oltre a essere tecnicamente (termodinamicamente) impossibile, non è necessariamente la soluzione migliore per l'ambiente. È infatti dimostrabile che il raggiungimento di un ipotetico scarico zero comporterebbe quasi sempre un ulteriore consumo di risorse energetiche e materiali. Pertanto tale obiettivo è da intendere per il momento come una sfida e il concetto è stato riformulato in modo da sostituirlo con quello di sostenibilità: per qualsiasi sostanza rilasciata all'ambiente esiste un livello di soglia al disotto del quale l'effetto sull'ecosistema è nullo. Lo scarico zero è quindi divenuto molto più realisticamente l'impatto zero, in base al quale gli interventi di miglioramento in un processo produttivo devono essere finalizzati all'ottenimento, per ogni sostanza, di un rilascio al disotto di quel valore di soglia che separa la sostenibilità dalla non sostenibilità. La locuzione 'scarico zero' viene tuttavia ancora usata, soltanto con riferimento a sviluppi futuri, esclusivamente per indicare l'annullamento dei rifiuti liquidi, in particolare quello delle acque di rifiuto (Gallerani e Klink, 2000). Al contrario, la politica di impatto zero si riferisce oggi a tutti e tre i possibili mezzi ricettori, l'aria, il suolo (e le acque sotterranee) e le acque superficiali, in un'ottica di compatibilità con il contesto sociale ed economico. Secondo questa linea di tendenza operano ovviamente anche l'industria del petrolio e del gas e i settori a essa connessi che, per intrinseca struttura e per estensione geografica, interagiscono con l'ambiente a tutto tondo.

Il ciclo di produzione, trasformazione e impiego degli idrocarburi è composto da una serie di attività che sono classificabili in poche fasi: esplorazione, perforazione, produzione, prima lavorazione, trasporto, raffinazione (nel caso del petrolio), petrolchimica, distribuzione agli utilizzatori finali e utilizzazione. A queste, e in particolare per le installazioni di estrazione a mare (offshore), si è aggiunta negli ultimi anni la fase di smantellamento (*decommissioning*), attualmente oggetto di attenzione per le sue ricadute potenziali (per esempio, nel caso offshore sulla navigazione, sull'industria della pesca e sul turismo delle zone costiere). Inoltre, in un'ottica di gestione integrata del ciclo di vita (v. oltre) si considera anche la fase di costruzione degli impianti (*commissioning*), benché sia stato dimostrato che essa incide per meno del 2% sul totale degli impatti ambientali. Per tradizione e per precise motivazioni originate dalla struttura del mercato, le operazioni suddette sono raggruppate in due settori principali: l'upstream e il downstream. Per il petrolio, l'upstream comprende tutte le operazioni fino all'ingresso della raffineria, a partire dalla quale hanno inizio le attività di downstream, mentre per il gas naturale il confine tra i due settori è meno netto.

Per quanto riguarda l'interazione con l'ambiente, prescindendo quindi dagli aspetti sociali ed economici, al ciclo degli idrocarburi è normalmente associata un'immagine non positiva, secondo la quale lo sfruttamento delle risorse sottrae alla natura un patrimonio energetico accumulato nel corso di milioni di anni e lo esaurisce in

un limitato intervallo di tempo, immettendo nell'ambiente sostanze che ne possono compromettere gli equilibri. Per superare questo problema, i punti critici su cui si concentra l'attenzione dei portatori di interessi (*stakeholders*) sono sostanzialmente due: l'uso razionale delle risorse e la minimizzazione dei rilasci in qualsiasi forma essi si presentino. L'equilibrio cui mirare è rappresentato in modo schematico nella **fig. 1** (Sharp, 2003) nella quale la 'fabbrica verde' è posta al centro di un complesso equilibrio tra le attività produttive, economiche e sociali e l'ambiente circostante.

9.1.2 Ciclo del petrolio: l'upstream

Il ciclo del petrolio e quello del gas naturale sono schematizzati nella **fig. 2** dalla quale, per semplicità, sono escluse la petrolchimica e le altre utilizzazioni. In particolare è messo in evidenza l'upstream petrolifero, che comprende le operazioni di perforazione, produzione, prima lavorazione e trasporto che verranno di seguito esaminate singolarmente. Di norma, la fase di prima lavorazione è compresa in quella di produzione perché sempre effettuata a ridosso ('a bocca di') del pozzo. In questa trattazione, si preferisce tuttavia tenerle separate perché la lavorazione è fortemente dipendente dalla natura dell'olio estratto e i problemi ambientali che ne derivano sono di conseguenza molto diversi. Prima di affrontare le fasi di perforazione e produzione, è opportuno ricordare la fase di esplorazione preliminare che viene solitamente effettuata con tecniche, per così dire, non invasive. Tali tecniche (sismica, elettrica, gravimetrica, magnetica) possono differire fra loro a seconda che l'esplorazione avvenga in mare o a terra e sono tutte caratterizzate dal produrre impatti ambientali poco studiati e quindi non del tutto noti (Patin, 1999). Le tecniche sismica ed elettrica, la seconda molto meno comune della prima, si basano sull'emissione e sul rilevamento dell'eco di un'intensa onda elastica o elettromagnetica, della quale sono note alcune conseguenze ambientali sui mammiferi marini e sulla loro capacità di orientamento durante le migrazioni. L'elevata pressione (fino a 150 bar) associata alle onde elastiche emesse durante l'applicazione della tecnica sismica può provocare anche danni fisici, mentre i forti campi elettromagnetici associati alla seconda tecnica sembrano avere effetti sullo sviluppo delle uova. Le tecniche gravimetrica e magnetica hanno un minor impatto rispetto alle altre. L'uso razionale di tutte queste tecniche e l'affinamento delle capacità di rilevamento possono rappresentare l'unica strada valida per ridurne gli impatti che, comunque, sono tutti provocati per tempi estremamente limitati.

Perforazione e produzione

Nell'upstream le due fasi di perforazione e produzione sono quelle che maggiormente possono portare a forti impatti ambientali (Reis, 1996). Entrambe le operazioni generano una grande quantità di rilasci, la cui minimizzazione richiede la comprensione dei meccanismi che li generano. Nel corso della perforazione, operazione con la quale si realizza un pozzo nel suolo per permettere agli idrocarburi di fluire in superficie, il terreno

fig. 1. La filosofia della 'fabbrica verde'.

fig. 2. La filiera del gas naturale e del petrolio.

frantumato e rimosso viene portato in superficie da un fluido di opportune caratteristiche chimico-fisiche. Terreno e fluido formano il fango di perforazione che, una volta in superficie, viene sottoposto a separazione solido-liquido per recuperare il fluido e riutilizzarlo. I solidi risultanti, cioè i frammenti di terreno che hanno adsorbite sulla superficie tracce del fluido, vengono denominati cutting e costituiscono i rifiuti solidi generati in questa fase del ciclo. Per ridurre drasticamente la quantità di tali rifiuti, le moderne tecniche di perforazione prevedono la realizzazione di pozzi con un diametro significativamente minore rispetto al passato (tecniche cosiddette di *slim hole*).

Alla produzione di greggio e di gas naturale spesso è associata quella di acqua contenente vari contaminanti, quali gli idrocarburi disciolti e sospesi, i solidi disciolti e sospesi e, in tracce, le sostanze chimiche usate per effettuare l'operazione in maniera efficiente. Sia nella perforazione sia nella produzione vengono inoltre emesse in atmosfera grandi quantità di gas di diversa origine: gas naturale associato al petrolio, prodotti di combustione, emissioni dovute a fughe da organi di impianto ed emissioni generate durante le fasi di lavorazione del greggio e, infine, dal ripristino ambientale dei siti a giacimento esaurito.

Gestione dei rifiuti solidi

Trattamento dei fanghi di perforazione

I fluidi di perforazione possono essere a base acquosa o a base oleosa. Nel caso di matrice acquosa si impiegano attualmente nel fluido bariti a basso contenuto di metalli pesanti. I carichi ambientali derivano principalmente dagli agenti chimici utilizzati per il controllo della viscosità e della densità del fango di perforazione: disperdenti, inibitori di corrosione, biocidi, lubrificanti e altri prodotti. Nel caso di matrice oleosa si impiegano attualmente oli minerali di sintesi non tossici, mentre in passato si usava gasolio.

Generalmente, oltre ai composti organici aggiunti e ai solidi inerti derivanti dal suolo, gli elementi chimici presenti nei fluidi di perforazione sono: calcio, alluminio, magnesio, silicio, potassio, bario, cromo e cobalto, nichel, mercurio, rame, piombo, ferro, arsenico, sodio. Questi elementi, la cui origine può essere l'acqua, il greggio, il terreno frantumato o i prodotti chimici utilizzati per correggere le proprietà chimico-fisiche dei fluidi, sono o disciolti nel fluido di perforazione o adsorbiti sulla superficie dei cutting. In passato i fanghi a fine perforazione venivano accumulati in cumuli o lagune (*pits*) e lì abbandonati. Oggi, la tecnica dello stoccaggio in pit non viene più ritenuta conforme alle esigenze di tutela ambientale perché, anche se in tempi lunghi e quindi con bassi dosaggi, il pit riversa nell'ambiente, soprattutto nel terreno, e di conseguenza nelle falde acquifere, molti degli inquinanti trattenuti. Si è sempre più convinti della necessità di annullare completamente il rilascio nell'ambiente di sostanze pericolose, attraverso il massimo riciclo dei componenti del fango di perforazione e l'applicazione di tecniche di reiniezione in prossimità del pozzo di estrazione (EBRD, 2002).

Lo schema di **fig. 3** (Orszulik, 1997) descrive sommariamente la logica d'intervento utilizzata nel caso di fanghi di perforazione a base acquosa. Al ciclo di

fig. 3. Operazioni di riciclo dei fanghi di perforazione a base acquosa.

trattamento fanghi descritto in figura si possono aggiungere eventuali operazioni di inertizzazione chimica dei solidi in matrici cementizie per il successivo conferimento in discarica. Tali operazioni, solitamente utilizzate per i rifiuti solidi contenenti metalli pesanti, non sono facilmente applicabili su materiali intrisi di idrocarburi se non aumentando in modo non tollerabile i volumi dei rifiuti solidi finali. Le moderne tecnologie per il trattamento dei fanghi a base oleosa puntano a una netta separazione tra la fase organica e quella inorganica dei cutting, con il conseguente recupero, pressoché totale, della fase organica poi riciclata. Vi sono diverse tecniche per eseguire tale separazione, che vanno dall'uso di centrifughe verticali alla distillazione alla temperatura di 300-320 °C, al trattamento con ultrasuoni, al lavaggio con solventi con conseguente recupero dell'olio nuovamente utilizzabile per il confezionamento del fango di perforazione. Sono oggi allo studio tecniche più avanzate basate sul trattamento con CO_2 supercritico (al disopra di 73,8 bar e 35 °C) che sono prossime al raggiungimento della necessaria competitività economica (Saintpere, 2000; Sarbu, 2000). I cutting decontaminati, oltre a essere conferiti in discarica, possono trovare applicazioni (per esempio, in mare, nella fabbricazione di reef artificiali o di protezioni della costa o, anche onshore, nel condizionamento del suolo, nella copertura di discariche, nella costruzione di strade, nella fabbricazione di utensili ceramici) molto vicine all'impatto zero.

La reiniezione dei fanghi di perforazione è una soluzione gestionale alternativa a quella sopra accennata. Nel corso degli ultimi anni, proprio con l'intento di ridurre l'impatto ambientale, i fanghi oleosi (OBM, Oil Based drilling Mud) e quelli sintetici (SBM, Synthetic Based drilling Mud) sono stati progressivamente sostituiti da quelli acquosi (WBM, Water Based drilling Mud) che normalmente contengono additivi meno tossici (Wills, 2000). Per ridurre ulteriormente l'impatto, peraltro non ancora del tutto noto, sono state messe a punto diverse tecnologie per reiniettare e contenere i cutting in cavità sotterranee. In questo caso vengono effettuate ulteriori valutazioni ambientali per verificare la qualità dell'impatto: si controlla se la cavità sotterranea può considerarsi stagna e si calcolano le emissioni aggiuntive nell'atmosfera provenienti dal maggior consumo energetico richiesto dalla reiniezione (Norsok Standard, 1994).

L'allestimento di un campo di reiniezione è un'operazione costosa che prevede la realizzazione, in numero consistente, di collegamenti fra i vari pozzi e la cavità ospitante (Reddoch e Taylor, 1996). Prima di essere reiniettati i cutting possono essere sottoposti a trattamenti che ne migliorino le proprietà fluidodinamiche, quali la macinazione e l'ulteriore fluidificazione con l'aggiunta di opportuni additivi. L'iniezione avviene ad alta pressione (il cui valore dipendente dalla profondità della cavità) ottenuta utilizzando pompe particolari.

Decommissioning e ripristino dei siti

Un altro aspetto rilevante, da includere nel tema della gestione dei rifiuti solidi da attività di estrazione e produzione, è quello relativo al modo di smaltire o riciclare gli impianti a fine vita del giacimento, problema che ha attirato l'attenzione delle pubbliche amministrazioni. Soprattutto l'offshore è stato oggetto di convenzioni e accordi internazionali (Bemment, 2001) che sono culminati inizialmente nella convenzione denominata Law of the Seas (1982), firmata dai paesi aderenti alle Nazioni Unite. Successivamente sono stati definiti altri accordi locali, il più noto dei quali, che si riferisce al Nord-Est atlantico, è il risultato dell'OSPAR (Oslo and Paris Convention) del 1998. In base a tali accordi «ogni installazione che vada in disuso deve essere rimossa per garantire la sicurezza della navigazione», cioè la rimozione deve essere effettuata in piena sicurezza per l'ambiente marino circostante e vanno comunque esaminati nuovi possibili usi delle strutture o il riciclo dei materiali e dei componenti. Per esempio, le strutture di sostegno, cioè la parte sottomarina delle piattaforme, qualora abbiano una massa minore di 10.000 t, possono essere lasciate sul posto se sono in grado di funzionare come supporto per il reef marino. L'argomento non è di poco conto se si pensa che una piattaforma tipica contiene tutto l'equipaggiamento tecnico utilizzato per la perforazione, la produzione e il processamento degli idrocarburi, nonché le strutture di sostegno e di ancoraggio al fondo. Solo

le strutture di sostegno in acciaio (jacket) arrivano a pesare 40.000 t, cui se ne possono aggiungere altre 40.000 del ponte e altre ancora, fino a 70.000 t in cemento, per le fondazioni e altro (Osmundsen e Tveteras, 2000). Mentre il jacket e le fondazioni sono generalmente 'puliti', la parte del ponte può essere contaminata da sostanze pericolose e la rimozione o la riutilizzazione per altre attività devono essere precedute da una bonifica.

Le stesse considerazioni si applicano alle condotte (pipeline) che trasportano a terra gli idrocarburi prodotti dalla piattaforma o a quelle che effettuano un servizio analogo, come per esempio le tubazioni di trasporto dalle boe di scarico dalle petroliere fino alle raffinerie. Al fine di trovare la soluzione più sostenibile per l'ambiente viene generalmente avviato un processo di valutazione che prende in considerazione diverse opzioni tecnologiche (Prasthofer, 1997), come indicato in **fig. 4**. Le modalità di decommissioning applicate dipendono ovviamente dal tipo di scelta operata. In ogni caso, tutte le parti che sono entrate in contatto con sostanze pericolose, come le apparecchiature presenti sul ponte, sono sottoposte a bonifiche e i fluidi risultanti inviati al corretto smaltimento a terra. Le parti metalliche sono quindi smantellate e riciclate. Le tubazioni, le pompe e tutti gli organi di linea sono flussati con acqua, vapore o gas inerti, che vengono poi trattati. Le pipeline destinate a rimanere sul fondo, dopo la bonifica condotta in genere con acqua e agenti chimici in pressione, sono riempite con acqua di mare e sigillate, mentre quelle destinate alla rimozione vengono dapprima sottoposte a un trattamento (Culwell e McCarthy, 1997), nel corso del quale sostanze chimiche adatte vengono introdotte nella tubazione insieme al cosiddetto *pig*, un'apparecchiatura mobile capace di raschiare le superfici interne. Dopo il trattamento chimico e meccanico, le tubazioni vengono lavate con acqua in pressione.

Problemi analoghi si presentano per le installazioni di estrazione a terra, anche se le soluzioni a disposizione si riducono sostanzialmente a una: la totale rimozione delle apparecchiature e il ripristino del sito occupato (Perez, 1997). Per quanto riguarda la rimozione delle apparecchiature ci si avvale di tecniche ormai consolidate, mentre per il ripristino dei siti e, in particolare, per la bonifica dei suoli contaminati, accanto a tecnologie note e collaudate si assiste a un continuo sforzo di ricerca e messa a punto di nuove possibilità (McCarthy, 1997) fra le quali emergono quelle basate su processi biologici e pertanto ispirate all'impatto zero (Robertiello *et al.*, 2001).

Di seguito verranno menzionati gli investimenti delle compagnie petrolifere per il totale ripristino ambientale

smantellamento di installazioni in mare
apparecchiature e tubazioni di processamento dell'olio e del gas
invio a terra
manutenzione e riuso
riciclo delle parti in acciaio
conferimento a discarica
strutture del ponte e degli ancoraggi sul fondale
invio a terra
riciclo delle parti in acciaio
rifiuti a discarica
riutilizzazione in un nuovo sito di produzione in mare
smaltimento in acque profonde
conversione in scogliera artificiale sommersa
rimozione della sola parte emersa
sul posto dopo affondamento della parte emersa
unico pezzo in altro luogo
divisione e dispersione in altri luoghi

fig. 4. Opzioni tecnologiche per la rimozione o la riutilizzazione degli impianti di produzione petrolifera offshore.

dei siti dismessi che, spesso, perdono del tutto il ricordo dell'attività industriale pregressa. Si giunge infatti, non di rado, alla realizzazione di opere finali di riforestazione che hanno come risultato il miglioramento dell'habitat che caratterizza il sito. A sottolineare la politica di attenzione verso la gestione totale degli aspetti ambientali in fase di esplorazione si possono menzionare la progettazione e la realizzazione *ex novo* dei sistemi di raccolta e gestione dei rifiuti solidi in paesi in via di sviluppo che ne sono del tutto sprovvisti (Bell, 2005). Tutto ciò per avere la possibilità di smaltire, in modo rispettoso per l'ambiente, la modesta quantità di solidi provenienti dall'attività di perforazione anche di natura non pericolosa.

Gestione dei composti dello zolfo

Per ultima, non in ordine di importanza, occorre citare la principale fonte di generazione di solidi che possono divenire rifiuti nel caso in cui non se ne trovi un'adeguata collocazione commerciale.

Quando la concentrazione di composti dello zolfo (normalmente H_2S) nel gas associato supera i valori imposti dalle specifiche per il trasporto in pipeline, vengono costruiti impianti che trasformano tali composti in zolfo (S_8) solido. Le tecnologie disponibili per realizzare questi impianti sono molte (Eow, 2002) ma la più comune è il cosiddetto processo Claus seguito da trattamenti di finissaggio dei gas in uscita, capaci di ridurre ulteriormente le già contenute emissioni. In pratica, i moderni impianti di desolforazione sono in grado di assicurare abbattimenti dell'H_2S presente nel gas naturale nella misura del 99,9% e oltre. Lo zolfo solido prodotto, quando possibile, viene inviato, in forma liquida o granulare, a successive lavorazioni e, in caso contrario, immagazzinato nei siti di produzione del petrolio normalmente sotto forma di cumuli all'aperto, dove si raffredda e resta in attesa di una futura utilizzazione. La quantità di zolfo prodotto può essere notevole e giungere a qualche milione di tonnellate per anno (Ober, 2001). I conseguenti cumuli di zolfo hanno generalmente dimensioni ragguardevoli potendo formare, per esempio, parallelepipedi la cui base può raggiungere 1.500·750 m e la cui altezza può superare 20 m. Un campo con alta produttività può portare alla formazione di molti blocchi di questo tipo, che presentano problemi ambientali i più importanti dei quali sono costituiti dall'occupazione di suolo e dall'alterazione del paesaggio. Esistono inoltre sia rischi di acidificazione delle falde sotterranee, a causa della formazione di acido solforico dovuta a pioggia su cumuli scoperti, sia pericoli di emissione di SO_2 in caso di incendi fortuiti.

Infine, nei climi aridi, può assumere importanza la generazione dai cumuli di polveri che, trasportate dai venti, possono avere un impatto sui suoli o sugli organismi vegetali e animali. Il metodo che si ritiene più praticabile per eliminare il problema alla radice, e quindi approssimare la condizione di scarico zero, è quello di reiniettare i gas acidi estratti con il petrolio in via definitiva in strati profondi e segregati o nel giacimento, ai fini di agevolare l'estrazione dell'olio (tecnica di EOR, Enhanced Oil Recovery). La reiniezione del gas comporta una sua disidratazione e una compressione fino a pressioni che possono arrivare a svariate decine di MPa. In questo caso l'emissione di CO_2, NO_x e SO_x, derivanti dalla produzione dell'energia necessaria alla compressione, è ampiamente ricompensata dalla scomparsa totale dell'H_2S e quindi dello zolfo o, comunque, da una sua forte riduzione. Se la reiniezione non è praticabile, si può passare all'applicazione di tecniche, già disponibili, che permettono la realizzazione di forme di stoccaggio aventi minor impatto tramite un sostanziale isolamento del cumulo dall'ambiente circostante. In accordo con queste tecniche, lo stoccaggio dello zolfo viene realizzato su uno strato impermeabile che elimina il rischio del contatto diretto con il terreno e la percolazione di acque acide; il cumulo stesso può essere parzialmente interrato e coperto con materiali che evitino sia il contatto con l'acqua e l'aria sia la dispersione di polveri nell'ambiente. Queste tecniche hanno il vantaggio di conservare la disponibilità dello zolfo per impieghi futuri.

Per incrementare il tasso di impiego dello zolfo, evitando così la necessità di stoccaggi prolungati nel tempo, sono in fase di analisi di fattibilità processi che portino a usi alternativi alla produzione dei fertilizzanti, che resta comunque il più importante mercato finale di sbocco anche nel medio periodo. Fra questi assumono rilevanza quelli che, dopo opportuni processi di trasformazione, ne prevedono un'utilizzazione: *a*) nella realizzazione di materiale legante di aggregati e di filler di vari tipi come componenti strutturali per la costruzione di parti di edifici; *b*) nella realizzazione di pavimentazioni stradali; *c*) nell'incapsulamento di rifiuti pericolosi compresi i materiali radioattivi; *d*) nell'uso in ambienti particolarmente corrosivi; *e*) nella realizzazione di tubature per il trasporto di materiali abrasivi (Kislenko *et al.*, 2002). Tutti i processi che sono stati messi a punto per la modificazione delle proprietà dello zolfo, ai fini di una sua utilizzazione come legante in componenti strutturali, portano sostanzialmente a due tipi di materiali: il primo è un materiale chiamato zolfo-cemento, nel quale lo zolfo, dapprima modificato, sostituisce una parte del cemento; il secondo è un materiale chiamato zolfo-asfalto, nel quale lo zolfo sostituisce in parte il bitume. Entrambe le tecnologie hanno il doppio vantaggio potenziale di utilizzare un materiale che rischia di divenire un rifiuto e di risparmiare sulla produzione di materie prime, quali il cemento e il bitume, i cui cicli di vita sono fra i più importanti dal punto di vista ambientale. Per maggiori dettagli, relativi al ciclo dello zolfo nell'industria dell'olio e del gas, v. cap. 3.3.

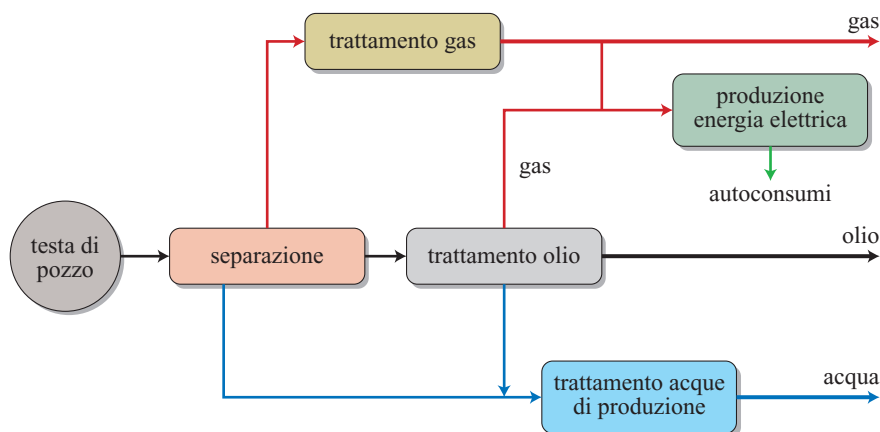
Trattamento degli effluenti liquidi

Il problema degli effluenti liquidi diviene rilevante durante la produzione quando, soprattutto nella fase di vita avanzata del pozzo, all'estrazione di olio e del gas naturale è associata quella di grandi quantità di acqua di diversa provenienza: l'acqua di formazione, l'acqua di iniezione e altre ancora. L'acqua di formazione, costituente le cosiddette acque di strato o acque di produzione, viene estratta insieme al petrolio; l'acqua di iniezione deriva invece dal ritorno in superficie insieme agli idrocarburi dell'acqua pompata nel pozzo per mantenere i valori di pressione a livelli adeguati. L'acqua estratta può raggiungere volumi considerevoli, fino all'ordine della decina di volte il volume di olio estratto (Orszulik, 1997). In accordo con i dati forniti dall'Istituto Americano per il Petrolio, nel 1995 sono stati prodotti negli Stati Uniti oltre 18 miliardi di barili di acque di produzione nelle sole operazioni onshore (Wakim, 1988). Stime più recenti (Khatib e Verbeek, 2003) indicano una quantità di acque di produzione, generate a livello mondiale nel 1997, pari a circa 77 miliardi di barili, corrispondente a un rapporto volumetrico acque/petrolio medio pari a 3:1. A titolo di esempio, la sola Norvegia scarica nel Mare del Nord circa 360 milioni di tonnellate di acque in un anno (Nova Scotia, 2004).

Le proprietà chimico-fisiche delle acque di produzione variano notevolmente in funzione dell'ubicazione geografica del giacimento, della conformazione geologica del sottosuolo, delle caratteristiche degli idrocarburi estratti e delle modalità operative di gestione del pozzo. Le loro caratteristiche e i loro quantitativi variano anche nel corso della vita del giacimento, specie se sono adottate tecniche di waterflooding (iniezione nella formazione di acqua supplementare). Gli idrocarburi e il contenuto di solidi disciolti/sospesi sono i costituenti che ricevono la maggiore attenzione nei trattamenti finalizzati al riciclo nel giacimento, allo smaltimento e alla depurazione/riutilizzazione. L'acqua di produzione, infatti, contiene molti composti organici e inorganici, alcuni dei quali sono tossici per l'uomo e l'ambiente, senza contare quelli che sono aggiunti per migliorare il processo estrattivo (inibitori di corrosione, biocidi, disemulsionanti, chiarificatori, flocculanti, ecc.).

Il controllo del tenore salino assume un ruolo critico nel caso di trattamenti finalizzati a una riutilizzazione in superficie, soprattutto per gli aspetti tecnico-economici dell'operazione, in quanto il costo della dissalazione è generalmente molto elevato. Le acque che derivano dalla produzione del gas sono di solito meno saline, ma hanno normalmente un contenuto più elevato di idrocarburi a basso peso molecolare e aromatici, come benzene, toluene, etilbenzene e xilene (BTEX), e sono circa 10 volte più tossiche di quelle derivanti dall'estrazione del greggio (Jacobs *et al.*, 1992). È evidente come un problema di questa vastità, soprattutto per l'offshore, richieda una sorveglianza e un controllo particolarmente attenti, per i quali sono stati resi disponibili strumenti molto efficienti (Johnsen *et al.*, 2004; Lystad e Nilssen, 2004). Essi includono l'applicazione di tecniche analitiche avanzate, analisi tossicologiche *in vivo* dei composti presenti e tecniche di previsione della dispersione/diffusione in mare delle sostanze pericolose contenute nelle acque eventualmente scaricate. L'insieme di questi strumenti diagnostici avanzati viene utilizzato sia per valutare la vastità della zona interessata sia per una previsione sull'esposizione reale degli organismi agli agenti tossici. Volendo ridurre l'impatto ambientale al minimo possibile, si agisce sia con tecniche di riduzione dell'acqua estratta che operano nel pozzo (per esempio, *bottomhole unloading*, *water drainge*, *watershut-off*, ecc.), sia con tecniche di reiniezione nel giacimento o negli strati profondi del sottosuolo. Stime eseguite negli Stati Uniti indicavano che nel 2000 il 92% del totale delle acque di produzione veniva reiniettato nel sottosuolo, di cui il 71% nel giacimento di origine e il 29% in strati profondi (API, 2000). Negli ultimi decenni, per i giacimenti a terra (onshore), si è intensificato lo sforzo di messa a punto di tecniche gestionali delle acque di produzione che ne prevedono una riutilizzazione di tipo civile e agricolo (Reis, 1996; Khatib e Verbeek, 2003). Per i giacimenti offshore, si mira a scaricare in mare acque non inquinate (Lystad e Nilssen, 2004) avendo come obiettivo l'impatto zero, in questo caso molto vicino all'interpretazione letterale di scarico zero (Argo Environmental Engineering, 2004; Sluijterman *et al.*, 2004; Tsang e Martin, 2004). In tutti i casi si tratta quindi di possedere sia adeguati strumenti per studiare la migliore soluzione possibile, sia tecnologie avanzate (BAT, Best Available Techniques) in grado di purificare l'acqua in modo efficace (Schreck, 2002).

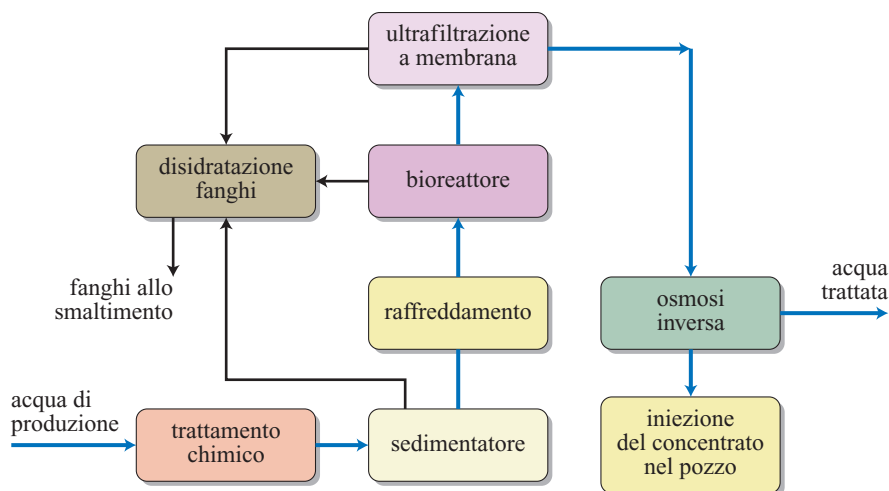
Le tecnologie di trattamento in grado di produrre acque riutilizzabili possono basarsi su diverse metodologie ma, per la maggior parte, si tratta di processi fisico-chimici quali il *freeze-thaw/evaporation*, soprattutto per le aree polari (Boysen *et al.*, 1996), l'elettrodialisi (Jackson e Myers, 2002), l'osmosi inversa (Tsang e Martin, 2004) e l'evaporazione multi-flash, in particolare per le aree desertiche (Sluijterman *et al.*, 2004). Oggi sono presi in considerazione, per impianti a terra, anche processi biologici che stanno registrando una crescente utilizzazione. I processi di trattamento vanno considerati nell'ambito delle operazioni generali di prima lavorazione del petrolio, esemplificata in **fig. 5**, per un greggio del tutto generico contenente gas naturale associato. Uno schema di processo misto per la depurazione delle acque di produzione, con operazioni di tipo biologico e chimico-fisico, è rappresentato in **fig. 6** (Tsang e Martin, 2004) e si riferisce al trattamento di 8.500 t/d di acqua per un campo da 50.000 bbl/d (circa 8.000 t/d). Il trattamento chimico che avviene, a 60-70 °C, con un'aggiunta di

fig. 5. Esempio di schema di processo a blocchi di un centro olio con recupero del gas associato.

calce o soda fino a ottenere un pH di circa 8, viene utilizzato per ridurre la durezza dell'acqua e far precipitare il biossido di silicio (80% di rimozione) e altri sali, producendo un fango che è inviato, previo ispessimento, a discarica. Il sedimentatore separa i solidi sospesi e l'acqua, dopo raffreddamento in torre fino a 35-40 °C, è inviata a un reattore biologico utilizzato per rimuovere gli idrocarburi, in forma sia emulsionata sia sospesa, i composti organici solubili e i solfuri. Il reattore biologico è seguito da operazioni di ultrafiltrazione e osmosi inversa che rimuovono la maggior parte dei sali residui con particolare riferimento al boro. L'efficienza di abbattimento degli inquinanti e i costi di questi processo sono elevati, ma la qualità dell'acqua in uscita è sempre idonea per scopi irrigui e può giungere sino alla potabilità.

Trattamento delle emissioni in atmosfera

Fra le varie cause ritenute responsabili dell'aumento della concentrazione dei gas serra nell'atmosfera viene considerata anche la produzione del petrolio e, in misura minore, quella del gas naturale. Per il petrolio le origini delle emissioni possono essere identificate, in ordine di importanza, nel *flaring* e nel *venting*, nelle combustioni usate per la produzione di energia da consumare *in loco* e infine nelle emissioni dovute a fughe incontrollate di carattere sia puntuale sia diffuso.

Il flaring è la combustione controllata del gas naturale associato al petrolio effettuata in torcia. Gli impatti ambientali di una torcia sono di tre tipi: rumore, luce e calore, gas di combustione. I gas di combustione sono essenzialmente costituiti da vapore acqueo, CO_2, gas naturale incombusto, CO, NO_x, SO_x e composti minori. Il gas naturale incombusto in uscita da una torcia può variare dal 6 all'1% della corrente inviata al flaring. Recentemente, la Environmental Protection Agency (EPA) statunitense indica nel 98% l'efficienza di combustione delle moderne torce da flaring in condizioni ideali di funzionamento (OGP, 2000). La quantità di gas bruciata al flaring (GAO, 2004) viene stimata nell'ordine di 100 milioni di m^3/a (pari al 2% del totale del gas naturale prodotto e utilizzato nel mondo). Il problema di una drastica riduzione del flaring non è mai stato affrontato incisivamente se non in alcune realtà, come per esempio la

fig. 6. Esempio di schema di processo a blocchi di trattamento delle acque di produzione.

Nigeria, la Libia e il Messico. Dal punto di vista ambientale, tuttavia, soprattutto dopo la firma del Protocollo di Kyoto, il flaring costituisce, senza ombra di dubbio, una questione di entità rilevante, anche se è destinato a una costante diminuzione nel tempo per le politiche di contenimento comunque messe in atto.

Il venting è il rilascio controllato di gas nell'atmosfera attraverso torce 'fredde'. Gli effluenti rilasciati possono essere costituiti principalmente da gas naturale, biossido di carbonio, idrocarburi a basso peso molecolare, azoto e vapor d'acqua. Il venting è spesso la migliore opzione industriale di smaltimento del gas associato al petrolio, soprattutto se tale gas è ricco di inerti come il biossido di carbonio e l'azoto. Dal punto di vista ambientale presenta i seguenti effetti: rumore, se il rilascio avviene ad alta pressione; inquinamento chimico dell'atmosfera che può causare effetto serra; formazione di smog fotochimico qualora sia nelle vicinanze di processi di combustione. Il volume delle correnti emesse con il venting è pari a circa l'1% del totale del gas naturale estratto e utilizzato nel mondo. Sebbene dal punto di vista energetico globale il flaring e il venting non abbiano una grande rilevanza, poiché sono concentrati in alcuni paesi (GAO, 2004), possono assumere oggi un certo rilievo come opportunità di sviluppo. Sulla riduzione del flaring e del venting si basano molti dei progetti CDM (Clean Development Mechanisms) previsti nel Protocollo di Kyoto e finanziati dalla World Bank nei paesi in via di sviluppo.

Le riduzioni delle emissioni in atmosfera possono basarsi o sulla reiniezione dei gas nel giacimento o meglio, dove possibile, sulla loro valorizzazione economica mediante processi nei quali essi vanno a sostituire altri vettori energetici più facilmente esportabili. La **fig. 7** mostra il panorama delle possibili alternative di valorizzazione del gas, potenzialmente utilizzabili in localizzazioni remote. Come si può notare, laddove non sia ipotizzabile la valorizzazione economica, che peraltro trova un nuovo impulso con l'approvazione del Protocollo di Kyoto, viene praticata la reiniezione dei gas. La reiniezione viene effettuata o nel reservoir, per aumentarne la pressione migliorando così lo sfruttamento del giacimento stesso (EOR), o in cavità/depositi sotterranei per creare uno stoccaggio di gas sfruttabile a lungo termine. In alternativa, il gas può essere sottoposto a processi di separazione che si concludono con la reiniezione dei composti che conferiscono acidità. Poiché, a causa del sempre maggiore sfruttamento delle risorse, si sta verificando la necessità di sfruttare anche giacimenti di gas contenenti alte percentuali di CO_2 e H_2S, la reiniezione può riferirsi al solo CO_2 o a un gas molto più ricco di H_2S rispetto a quello estratto.

Queste argomentazioni su flaring, venting o riutilizzazione del gas estratto sono valide anche per il metano associato a giacimenti di carbone; questo gas, noto come Coal Bed Methane (CBM), può essere estratto con l'iniezione di grandi quantità di acqua che a sua volta può essere recuperata e riutilizzata, previo trattamento, per scopi irrigui (Robinson e Bauder, 2001). Qualora nessuna

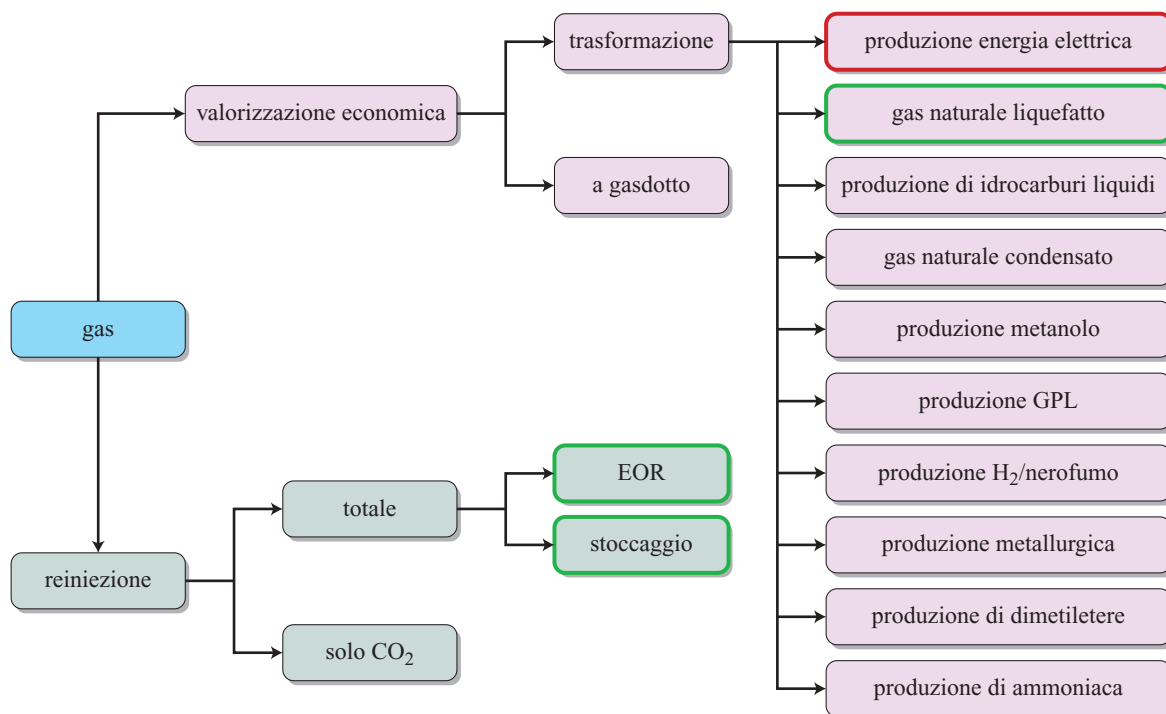



fig. 7. Tecnologie utilizzabili per la riduzione o l'eliminazione del flaring.

delle possibilità di valorizzazione indicate nella fig. 7 sia percorribile e si debba comunque smaltire il gas, è opportuno ricorrere al flaring operato nel modo più efficiente possibile per diminuire il rilascio di incombusti. Infatti il metano ha un potenziale effetto serra 21 volte maggiore rispetto a quello del CO_2. È inoltre opportuno ricordare che le combustioni imperfette immettono nell'atmosfera, oltre al metano, prodotti tossici quali il monossido di carbonio, la formaldeide e composti aromatici.

Considerata l'importanza della conoscenza dell'esatta composizione dei gas di combustione uscenti da una torcia da flaring, lo sforzo di ricerca attuale si sta orientando anche sulla messa a punto di tecniche analitiche avanzate per la misura diretta delle emissioni da torce e di modelli matematici per la loro contabilizzazione. Le tecniche diagnostiche più significative in questo campo, oltre al prelievo diretto di campioni per l'analisi dei fumi di combustione, sono quelle basate sulla misura remota delle emissioni tramite rilevazione degli spettri infrarossi emessi dai gas di combustione immediatamente al disopra della torcia. Inoltre, molte ricerche sono attualmente in corso per limitare le emissioni 'fuggitive' di gas, cioè le fughe non controllate da organi di linea quali valvole di sicurezza o di regolazione, pompe, compressori, flange e prese campione. Lo sforzo innovativo per la riduzione di questo tipo di emissioni si concentra essenzialmente sull'adozione di organi intrinsecamente sicuri (per esempio, pompe a doppia tenuta) oppure sull'inseverimento dei programmi di monitoraggio delle fughe e sulla frequenza di manutenzione periodica degli impianti. Anche in questo caso i nuovi metodi di misura e la relativa strumentazione sono ritenuti modi adeguati di prova per il rilevamento delle perdite e la misura dei vantaggi ottenuti a manutenzione eseguita. Un esempio di tali nuovi metodi è costituito dalle tecniche LDAR (Leak Detection And Repair).

Trasporto

Il trasporto del greggio può avvenire via nave o mediante pipeline terrestri e sottomarine. Entrambe le modalità di movimentazione sono caratterizzate da implicazioni ambientali riconducibili alle sole perdite involontarie o accidentali. Le possibili cause di perdita sono oggi severamente poste sotto controllo con l'ausilio di tecnologie avanzate, sia in fase di prevenzione sia in fase di intervento dopo una fuoriuscita accidentale. Le prime, in particolare, hanno l'obiettivo di avvicinare possibilmente allo zero l'impatto ambientale del trasporto di greggio e prodotti derivati (carburante per l'autotrazione, olio combustibile, *virgin naphtha*, prodotti petrolchimici, ecc.).

Trasporto via nave

È accertato che le perdite di greggio (*oil spill*) dovute a incidenti marittimi di grandi dimensioni non costituiscono la principale origine della presenza di idrocarburi in mare (Orszulik, 1997; Patin, 1999), sebbene questa sia comunemente associata a disastri occorsi a petroliere come, per esempio, il naufragio della Exxon Valdez avvenuto nel 1989 in Alaska. In quell'occasione, una grande quantità di greggio venne riversata in mare (EPA, 1989) e in poco tempo formò una chiazza la cui estensione raggiunse 6.000 km^2. L'impatto sull'ambiente fu rilevante e non è ancora stato né completamente superato, né interamente valutato. Nell'immaginario collettivo le fuoriuscite di greggio sono rimaste collegate al trasporto in mare via nave e sono ritenute responsabili di grandi disastri ecologici, che effettivamente si sono verificati.

In **fig. 8** sono raccolti i dati relativi alle perdite rilevanti di idrocarburi in mare dovute a incidenti di petroliere negli ultimi 35 anni (Patin, 2004). Nella realtà, gli sversamenti causati da piccoli incidenti operativi o dall'applicazione errata di pratiche gestionali codificate sono, in totale, quantitativamente più importanti. Considerati singolarmente, essi hanno però generalmente un impatto ambientale minore rispetto ai grandi incidenti che coinvolgono interi carichi, specie quando questi ultimi avvengono in vicinanza delle coste. Quando invece gli incidenti si verificano al largo, risultano spesso meno pericolosi per l'ambiente marino, poiché in mare aperto si innescano subito potenti meccanismi naturali di autodifesa che, soprattutto per prodotti non particolarmente tossici, riducono di molto le conseguenze sull'ambiente (Okland, 2000). I meccanismi naturali di autodifesa sono costituiti principalmente da: *a*) evaporazione delle frazioni volatili, che rimuove, in circa 10 giorni, gli alcani sotto C_{15} e i principali composti tossici quali benzene e toluene (Fingas, 1999; Zhu *et al*., 2001); *b*) azione disperdente ed emulsionante del moto ondoso, che facilita la dispersione e la successiva biodegradazione degli idrocarburi; *c*) fotossidazione degli stessi, con l'ossigeno dell'aria, catalizzata dalla radiazione solare (Zhu *et al*., 2001); *d*) affondamento delle frazioni più pesanti (Patin, 2004). Questi meccanismi agiscono in tempi relativamente lunghi e, se lo sversamento avviene in prossimità delle coste, non riescono a evitare che la chiazza raggiunga queste ultime e inquini le zone di risacca.

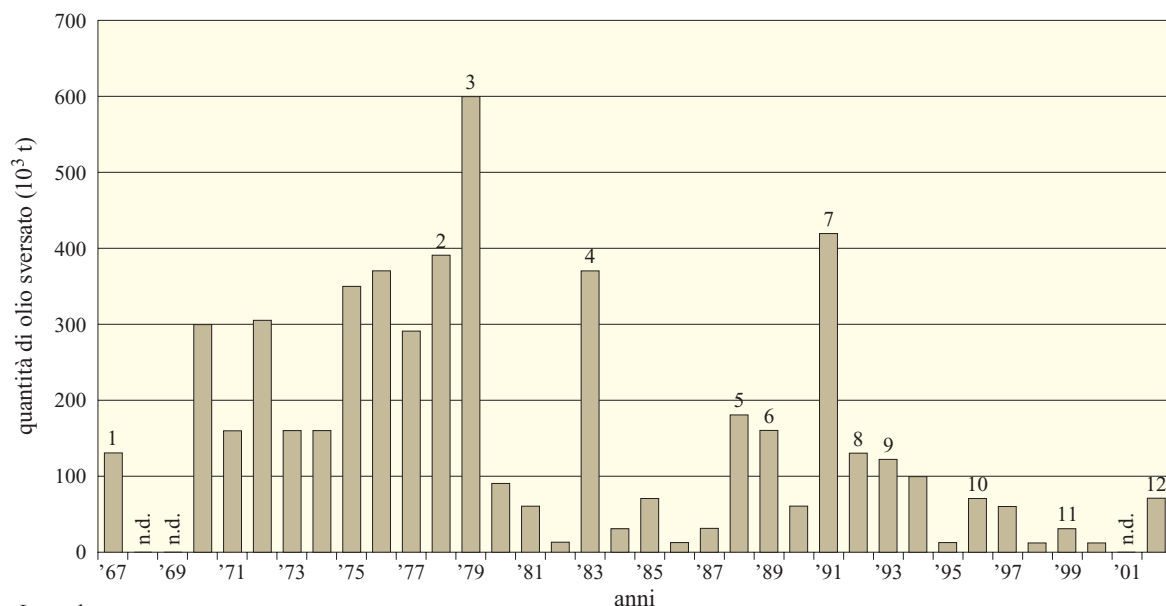
L'approccio utilizzato per approssimare l'impatto zero nella fase di trasporto via nave è costituito dalla prevenzione degli incidenti. Tale prevenzione è basata principalmente sulla progressiva sostituzione della flotta di petroliere con navi a doppio scafo e con un ponte aggiuntivo rispetto al passato, la predisposizione di serbatoi frazionati anziché di un'unica stiva, nonché l'utilizzazione di acciai speciali per la loro costruzione e di protezioni specifiche anticorrosione. Il primo approccio, il doppio scafo, è di gran lunga il più importante in ordine di applicazione. Questi provvedimenti, inizialmente proposti

Legenda
n.d. = dati non disponibili
1 Incidente della *Torrey Canyon* presso le Isole Scilly in Gran Bretagna (dato parziale). **2** Comprende l'incidente alla *Amoco Cadiz* al largo della Bretagna in Francia (223.000 t di olio in mare). **3** Comprende l'incidente alla *Atlantic Empress* al largo di Tobago (287.000 t di olio in mare). **4** Comprende l'incidente alla *Castillo de Bellver* a 64 km dalla Baia di Saldanha - Sudafrica (252.000 t di olio in mare). **5** Comprende l'incidente alla *Odyssey* a 1.175 km dalle coste della Nuova Scozia - Canada (132.000 t di olio in mare). **6** Comprende l'incidente alla *Exxon Valdez* sulle coste dello Stretto Prince William - Alaska (37.000 t di olio in mare). **7** Comprende gli incidenti della *Haven* nel golfo italiano di Genova (144.000 t di olio in mare) e della *ABT Summer* a 1.300 km dalle coste dell'Angola (260.000 t di olio in mare). **8** Comprende l'incidente alla *Aegean Sea* nel golfo spagnolo antistante al porto spagnolo della Coruña (74.000 t di olio in mare). **9** Comprende l'incidente alla *Braer* nelle Isole Shetland, in Gran Bretagna (85.000 t di olio in mare). **10** Comprende l'incidente della *Sea Empress* nella baia di Mill antistante al porto inglese di Milford Haven (72.000 t di olio in mare). **11** Incidente alla *Erika* (20.000 t di olio in mare). **12** Incidente alla *Prestige* 200 km al largo delle coste spagnole (70.000 t di olio in mare).

fig. 8. Quantità di petrolio sversate in mare a causa di incidenti rilevanti nel trasporto via nave.

dagli Stati Uniti in ambito IMO (International Maritime Organization), sono entrati in vigore in molti paesi del mondo e costituiscono la base delle legislazioni più avanzate. È il caso, per esempio, del Regolamento (CE) n. 1726/2003 che vieta l'accesso ai porti di navi cisterna a scafo singolo per portate lorde superiori alle 5.000 t e lo vieterà, dopo il 2008, anche a quelle con tonnellaggio inferiore (UP, 2004). Una volta avvenuto lo sversamento accidentale, le tecnologie disponibili per il risanamento ambientale delle fuoriuscite di greggio, valide anche nel caso di sversamenti di minore entità che si possono verificare durante le operazioni di scarico ai terminali di raffineria, sono basate su diverse strategie di intervento. Esse devono innanzi tutto limitare il più possibile il quantitativo di prodotto sversato che entra effettivamente in contatto prolungato con l'ambiente marino. Gli interventi devono realizzarsi quindi tempestivamente, prima che si sia verificata un'ampia dispersione della macchia, e sono normalmente effettuati tramite la posa sulla superficie marina di barriere galleggianti per il contenimento e l'isolamento della stessa (Hiltabrand e Roderick, 1999), che consentono una maggiore efficacia rispetto alla susseguente rimozione meccanica. La rimozione può essere eseguita mediante diversi tipi di apparecchiature (skimmer) e, nel caso di quantità limitate, può essere coadiuvata dall'uso di agenti gelificanti e/o adsorbenti, che portano alla formazione di una fase solida palabile. Se, per ragioni di forza maggiore (cattivo tempo, eccessiva lontananza dai porti, dispersione già in atto), l'intervento di decontaminazione non può essere tempestivo, ci si può avvalere di agenti in grado di aumentare la dispersione della fase oleosa per massimizzare la superficie esposta ai fenomeni degradativi e diminuire i rischi di formazione di emulsioni stabili (*chocolate-mousse*).

Oggi, nel caso la raccolta meccanica sia impossibile, si tende a privilegiare l'uso in mare aperto di disperdenti, che possono essere costituiti anche da prodotti originati da processi biologici, i quali risultano meno tossici dei disperdenti di sintesi e sono capaci di agire più velocemente (Crescenzi *et al.*, 1999). Nel caso di azioni mirate ad accelerare i processi di biodegradazione, si tende a privilegiare l'azione dei microrganismi autoctoni (Swannel e Daniel, 1999; Zhu *et al.*, 2001; EPA, 2004), stimolandone l'attività con l'aggiunta di sostanze nutritive oleofile contenenti azoto e fosforo (Olivieri *et al.*, 1978). Le tecniche di biostimolazione sono particolarmente adatte anche al trattamento della zona di risacca,

dopo la fase di raccolta meccanica della parte bituminosa degli idrocarburi e l'uso di adsorbenti per la rimozione dei composti liquidi (EPA, 2005). Per limitare le fuoriuscite di greggio derivanti da errate pratiche gestionali, occorre far applicare e migliorare le procedure già esistenti. Un esempio significativo è quello del lavaggio dei serbatoi delle navi cisterna; tale operazione è necessaria dopo un certo numero di viaggi, in quanto i serbatoi perdono progressivamente la loro capacità in seguito all'ispessimento dei residui sulle pareti. Ormai tutte le compagnie adottano la nota tecnica del *load on top* (Baiardi e Ghiribelli, 1987) che prevede lo stoccaggio delle acque di lavaggio e di zavorra in appositi serbatoi, dove si verifica la separazione per stratificazione. L'acqua del fondo veniva, nel passato, scaricata a mare, mentre ora è presa in carico dalle raffinerie che ricevono il greggio o da impianti esistenti in porti attrezzati. In questo modo si annulla praticamente lo scarico in mare di sostanze pericolose. Le acque di zavorra e le cosiddette 'acque chimiche', ognuna con un proprio percorso, entrano nel ciclo di depurazione della raffineria dopo che le componenti oleose sono state separate da quella acquosa.

Infine è necessario menzionare le questioni relative alla decontaminazione dei sedimenti, che costituiscono un problema specifico, noto e affrontato dall'industria petrolifera sin dalle fasi di estrazione offshore, ma che, nel caso delle fuoriuscite di greggio, sia in mare sia nelle acque dolci, assumono un rilievo peculiare. I sedimenti infatti, al contrario della colonna d'acqua che li sovrasta, sono caratterizzati da un ambiente anaerobico/tossico con un metabolismo microbico estremamente lento. Essi funzionano quindi come veri e propri agenti sequestranti degli inquinanti idrocarburici, che possono permanere nei fondali per tempi estremamente lunghi. Dal punto di vista tecnico e pratico, il problema della contaminazione dei sedimenti è forse quello più complesso da risolvere e di conseguenza è la fase della catena dell'olio e del gas più lontana dal traguardo dell'impatto zero. Negli ultimi venticinque anni l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) e molte agenzie nazionali dell'ambiente hanno proposto linee guida e supportato programmi di ricerca per minimizzare l'inquinamento dei sedimenti acquatici (Wenning, 2004). Riguardo al modo migliore di affrontare il problema, non si è ancora raggiunto un accordo in ambito scientifico, dato che le metodologie utilizzate per i suoli, a terra, si sono rivelate inadatte per il trattamento dei sedimenti, la cui biogeochimica è risultata notevolmente diversa. Nonostante ciò, il problema è affrontato in modo quanto più possibile razionale, mirando alla definizione di procedure standard per individuare la migliore tecnica di intervento (RTDF, 1996).

Trasporto via pipeline

Le tecnologie di trasporto del greggio e dei derivati del petrolio via pipeline sono ormai consolidate sulla base di esperienze di diversi decenni e continueranno a svilupparsi fino a quando ci sarà la necessità, e l'opportunità, di trasferire grandi quantità di prodotto. Ancora oggi, quando si presenta la possibilità, la pipeline viene preferita al trasporto via nave essenzialmente per due motivi: le quantità trasferibili con la pipeline sono molto superiori a quelle trasferibili via nave e l'impatto ambientale del trasporto marino è da considerarsi statisticamente più elevato e più difficile da affrontare (Ryder e Rapson, 1999). Inoltre, molto spesso, la pipeline è il percorso più breve per collegare il luogo di produzione a quello di raffinazione o di utilizzazione. Tuttavia, sia per la natura dei fluidi trasportati sia per la pipeline in sé, l'impatto ambientale di questo metodo di trasporto non è nullo; di conseguenza l'attenzione delle compagnie petrolifere è dedicata a minimizzarne l'entità.

Le pipeline di trasporto del greggio possono seguire percorsi assai differenziati e interagire con l'ambiente in vario modo: dalla modifica del paesaggio, all'impatto dovuto a perdite accidentali o di esercizio. Il primo tipo d'impatto si riferisce fondamentalmente alle pipeline onshore, il secondo alle strutture sia onshore sia offshore. Per quanto riguarda le pipeline offshore si può affermare (Patin, 1999) che esse sono il principale fattore di rischio ambientale per l'attività estrattiva in mare, a causa dei danni che possono riportare e che possono essere dovuti a difetti dei materiali o di costruzione (per esempio, le saldature), a corrosione, a movimenti del fondo marino e ad altri fattori di minore importanza (per esempio, la navigazione). I difetti dei materiali e delle saldature sono senz'altro la fonte di rischio maggiore. Tenendo presente che l'estensione attuale delle sealines per il trasporto di idrocarburi ha largamente superato 100.000 km (Patin, 2004), si può concretamente agire in via preventiva sui rischi di perdite sottoponendo i materiali prima e le saldature poi a verifiche tecniche, basate sull'utilizzazione di raggi X o di ultrasuoni. Altre misure preventive sono costituite dallo studio accurato dei fondali per l'individuazione del corridoio più adatto alla realizzazione della trincea ospitante, della posa e dell'ancoraggio.

Oggi si tende a ottimizzare le tecniche costruttive della trincea, per rendere minimo sia l'impatto finale sia quello delle operazioni di scavo, e a scegliere il periodo dei lavori in modo da non interferire con i cicli biologici della fauna marina. Durante l'esercizio, il tipo di impatto potenziale è rappresentato da una rottura, con conseguente fuoriuscita di greggio. Molte precauzioni vengono prese per evitare il verificarsi di rotture improvvise, quali il monitoraggio dell'integrità della pipeline (sorveglianza visiva remota con videocamere, applicazione di ultrasuoni, misura dello spessore delle tubazioni, protezione catodica, ecc.). Molta cura è inoltre dedicata alla programmazione delle manutenzioni ordinarie e straordinarie delle strutture. I dati statistici (Patin, 1999) mostrano

che tali misure sono adeguate e che in America Settentrionale e in Europa occidentale gli incidenti totali sono stimabili rispettivamente in circa $10 \cdot 10^{-4}$ e $6 \cdot 10^{-4}$ eventi per anno. Piani e dispositivi di emergenza sono comunque predisposti per limitare l'entità delle fuoriuscite di olio in caso di rottura, che in generale non possono superare 1.000-2.000 t, e per realizzare interventi simili a quelli già analizzati.

Nel caso di pipeline a terra è ormai uso comune eseguire una VIA (Valutazione di Impatto Ambientale) che individui preventivamente il tipo di impatto che la costruzione e l'esercizio possono causare, per programmarne così eventuali azioni di mitigazione (Cultural [...], 2003; IT Russia Services, 2004). L'entità delle perdite dalle pipeline a terra, per le maggiori dimensioni delle tubazioni, può essere più importante di quelle offshore, per cui sono impiegate tecniche di prevenzione e sorveglianza più sofisticate, quali l'applicazione del GIS (Geographical Information System) per la rilevazione di eventuali smottamenti, e metodologie avanzate di rilevamento delle perdite e di blocco del flusso in caso di incidente. Le eventuali perdite accidentali interessano l'atmosfera e il suolo circostante. Le tecnologie di 'rimedio' sono quelle previste per la bonifica dei suoli. Il decommissioning delle pipeline a terra prevede la rimozione totale delle tubazioni e delle opere di sostegno e il ripristino del paesaggio. Se le pratiche gestionali sopra indicate vengono regolarmente applicate, a esercizio ultimato la pipeline a terra non lascia traccia di sé.

9.1.3 Ciclo del petrolio: il downstream

Dal punto di vista economico e delle politiche industriali e, oggi, anche dal punto di vista ambientale, il downstream petrolifero non comprende più il solo comparto della raffinazione e della distribuzione dei vettori energetici primari e secondari, ma anche il settore della petrolchimica e quello della generazione di energia. Questi ultimi condizionano entrambi, infatti, le operazioni della raffineria, poiché richiedono continui adeguamenti delle specifiche dei prodotti di raffinazione (per esempio, il contenuto di zolfo nell'olio combustibile da bruciare nelle centrali di produzione di energia elettrica e vapore). Entrambi sono inoltre soggetti alle pressioni dovute all'upstream, che si trova a dover inventare nuovi modi di sfruttamento e di utilizzazione delle risorse gassose e petrolifere di minor pregio ed economicità. Con riferimento alle politiche di contenimento o annullamento degli impatti ambientali, i tre settori possono essere esaminati in forma separata anche se numerosi problemi, per esempio le emissioni fuggitive o il trattamento delle correnti acquose, hanno molti aspetti in comune. Di seguito sono trattati gli aspetti ambientali connessi con la raffinazione, la petrolchimica e la distribuzione dei prodotti petroliferi; per quanto riguarda gli impatti ambientali collegati alla distribuzione di energia, v. par. 9.1.4.

Raffinazione

Una volta che il petrolio è stato consegnato ai terminali di raffineria inizia il suo ciclo di trasformazione. La raffinazione consiste in una complessa serie di operazioni unitarie, che permettono di ottenere una vasta gamma di prodotti capaci di alimentare energeticamente una molteplicità di comparti, ormai anche con caratteristiche spiccate di ecocompatibilità di impiego. Una raffineria è quindi una fabbrica a elevata complessità, comunemente di grandi dimensioni per sfruttare le economie di scala, caratterizzata di norma dalla presenza di un elevato numero di sostanze che possono avere un impatto sull'ambiente. Si deve tener presente che, nella sola Europa occidentale, sono in esercizio circa 100 raffinerie (Amiry *et al.*, 1997) e che darne una descrizione dettagliata è un compito molto arduo, per la varietà delle operazioni unitarie utilizzate. Tutto ciò suggerisce una disamina che consideri la raffineria come un insieme chiuso (*black box*) del quale si possano studiare le entrate e le uscite in forma aggregata, secondo criteri semplificati raffigurabili come in **fig. 9**. In questo contesto, l'obiettivo dell'impatto ambientale zero si può concretizzare nel rendere massimi sia l'efficienza di trasformazione del greggio nei prodotti, sia il riciclo dell'acqua. È possibile così minimizzare l'entità degli effluenti liquidi e gassosi e la quantità dei rifiuti solidi generati. L'obiettivo dell'impatto ambientale zero deve essere infine perseguito anche rendendo minimo il numero delle fuoriuscite accidentali di prodotti e degli incidenti di rilievo.

Ciclo dell'acqua in raffineria

È proprio nella gestione delle acque che si sono registrati i primi tentativi di arrivare allo scarico zero e ancora oggi quando si parla di questo obiettivo è all'acqua che la maggior parte delle società operatrici e prestatrici di servizi fa riferimento. L'acqua utilizzata in raffineria, in coerenza con l'ubicazione degli impianti, può essere prevalentemente acqua di mare o acqua dolce ovvero una combinazione delle due. Di solito i consumi di acqua dolce sono minoritari. Il prelievo totale (consumo) si aggira normalmente intorno a 1,5 m^3 di acqua per tonnellata di greggio raffinato (Baiardi e Ghiribelli, 1987), in gran parte utilizzata per il raffreddamento degli impianti e per i condensatori della centrale termica produttrice dell'energia elettrica e del vapore per uso interno.

Nel caso frequentissimo di raffinerie posizionate sulla costa, la gestione dell'acqua di mare per il raffreddamento degli impianti e per i condensatori prevede un solo passaggio dell'acqua sul lato tubi degli scambiatori, per essere poi scaricata di nuovo in mare a temperatura e con

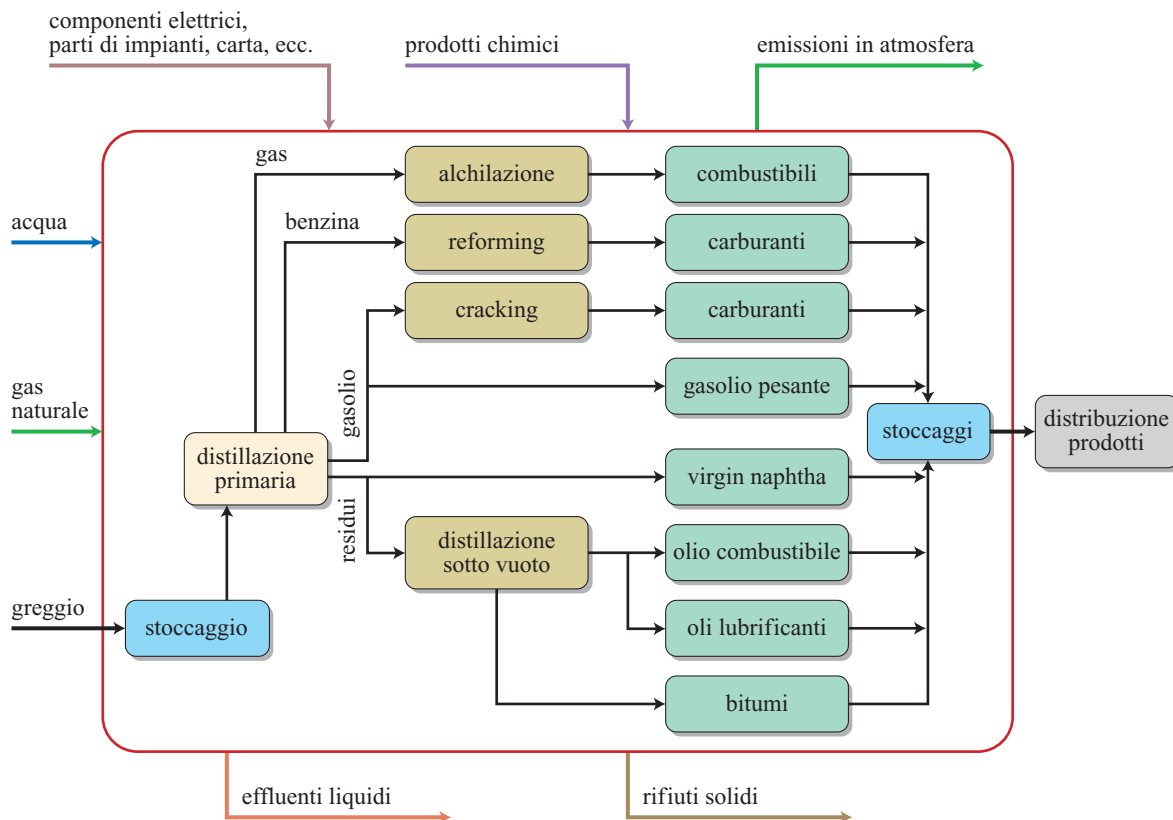
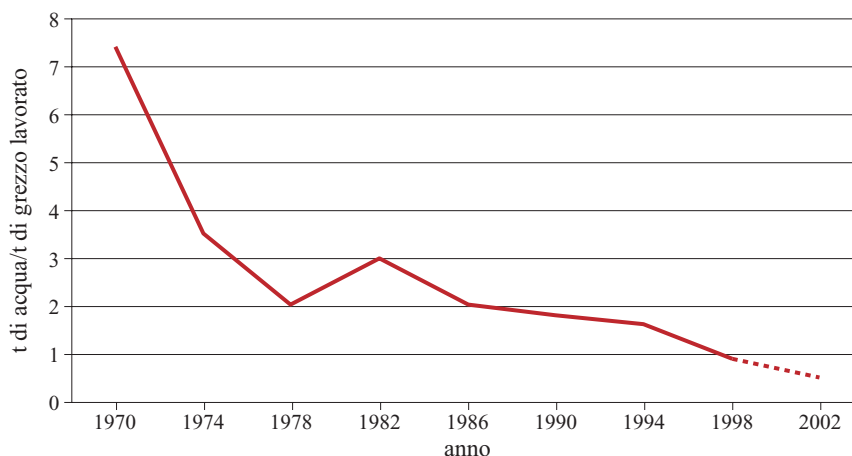



fig. 9. Schema generale di una raffineria e delle sue interazioni con l'ambiente.

concentrazioni degli eventuali inquinanti governate da precise specifiche di legge. L'aggiunta dei prodotti chimici utilizzati per prevenire lo sviluppo di colonie biologiche adese e di incrostazioni all'interno dei canali e degli scambiatori di calore (biofouling) è tenuta rigorosamente sotto controllo ed è soggetta a continui aggiornamenti ai fini di un miglioramento dell'impatto ambientale. Nel caso di impianti che, per far fronte alla scarsa disponibilità di acqua dolce, dissalano l'acqua di mare, la situazione si presenta leggermente diversa. Essi si trovano a utilizzare, come fluido di processo, grandi quantità di acqua dolce, fresca o dissalata, la cui gestione va ottimizzata sia per minimizzare la quantità di acqua prelevata, sia per abbattere i costi.

L'ingresso di acqua in una raffineria, ovunque localizzata, comprende inoltre la raccolta e il trattamento delle 'acque di prima pioggia' generate da tutte le superfici pavimentate e, come precedentemente riportato, delle

fig. 10. Consumi specifici di acqua in raffineria.

acque di zavorra e delle 'acque chimiche' delle petroliere. Nell'ambito di questa complessità è stato fatto molto, specie nel corso dell'ultimo ventennio, per migliorare le performance depurative e minimizzare i consumi. Per esempio, si calcola che, in Europa, dal 1990 al 1993 la quantità di oli scaricati nelle acque delle 95 principali raffinerie sia diminuita da 3.350 a circa 2.000 t, pur in presenza di forti aumenti della produzione (Amiry *et al.*, 1997). Negli ultimi anni, ai già presenti trattamenti *end-of-pipe* (metodi di disinquinamento delle acque già inquinate) si vanno aggiungendo pratiche gestionali che prevengono la formazione di effluenti acquosi. Si tende così a evitare il contatto fra correnti pulite e correnti inquinate; a controllare accuratamente le perdite e i trafilamenti dagli impianti; a trattare le acque acide per la presenza di solfuro di idrogeno con vapore che è poi riciclato nell'impianto zolfo; a sottoporre le salamoie dall'eventuale impianto di dissalazione a trattamento specifico prima dello scarico, ecc. Inoltre, dove possibile, le acque di raffreddamento sono inviate in torre e poi riciclate, con una forte diminuzione dei prelievi idrici netti. L'insieme di tutte queste azioni di gestione delle acque (*water management*) ha portato a una forte riduzione dei consumi di acqua in tutte le raffinerie delle compagnie petrolifere più rappresentative. In **fig. 10** sono riportati i dati relativi al trentennio 1970-2000 (Desiari, 2004). Ovviamente rimangono operanti tutti i processi di trattamento degli effluenti contaminati, in particolare da componenti oleose, che sono trattati, per esempio, con processi depurativi del tipo raffigurato in **fig. 11** (Amiry *et al.*, 1997) dove, per semplicità, non è rappresentata la parte del trattamento fanghi (v. oltre).

In tema di acque, il grado di integrazione di una raffineria con l'ambiente circostante, ai fini dell'ottimizzazione delle risorse e quindi di un impatto il più possibile prossimo allo zero, può spingersi oltre quanto finora detto. In **fig. 12** è riportato lo schema semplificato di un sistema di trattamento delle acque reflue di una raffineria integrato con il servizio idrico di un'area urbana.

Emissioni in atmosfera

Il settore delle emissioni di effluenti gassosi è quello nel quale si stanno concentrando i maggiori sforzi per la limitazione dell'impatto ambientale delle raffinerie. Mentre per le acque, infatti, può sempre essere possibile intervenire con la logica dell'end-of-pipe, spesso, per loro natura, sulle emissioni gassose può essere esercitata soltanto un'attività di prevenzione, essendo pochi i trattamenti delle correnti inquinate realizzabili. Le emissioni in atmosfera possono essere di due tipi: emissioni convogliate, controllate o non controllate, ed emissioni non convogliate. Le emissioni convogliate comprendono principalmente sia le emissioni ai camini e alle torce sia quelle dovute alla 'respirazione' dei serbatoi, mentre le emissioni non convogliate includono le emissioni fuggitive puntuali (da valvole, flange, tenute di pompe e compressori, prese campione, strumentazioni di misura, ecc.) o areali (vasche di disoleazione, lagune di raccolta, parchi serbatoi, impianti di trattamento degli effluenti, ecc.). Gli agenti inquinanti che sono associati a questi due tipi di emissioni sono molto diversi fra loro. La maggior parte delle emissioni convogliate consiste in fumi di combustione, trattati o non trattati, ed è quindi caratterizzata dalla presenza di vapor d'acqua, CO_2, CO, NO_x, SO_x , polveri sottili, tracce di sostanze organiche e di elementi metallici. In questo contesto è opportuno evidenziare che la quantità di greggio consumata attualmente per i processi di combustione interni alle moderne raffinerie può variare dal 4 al 10% della

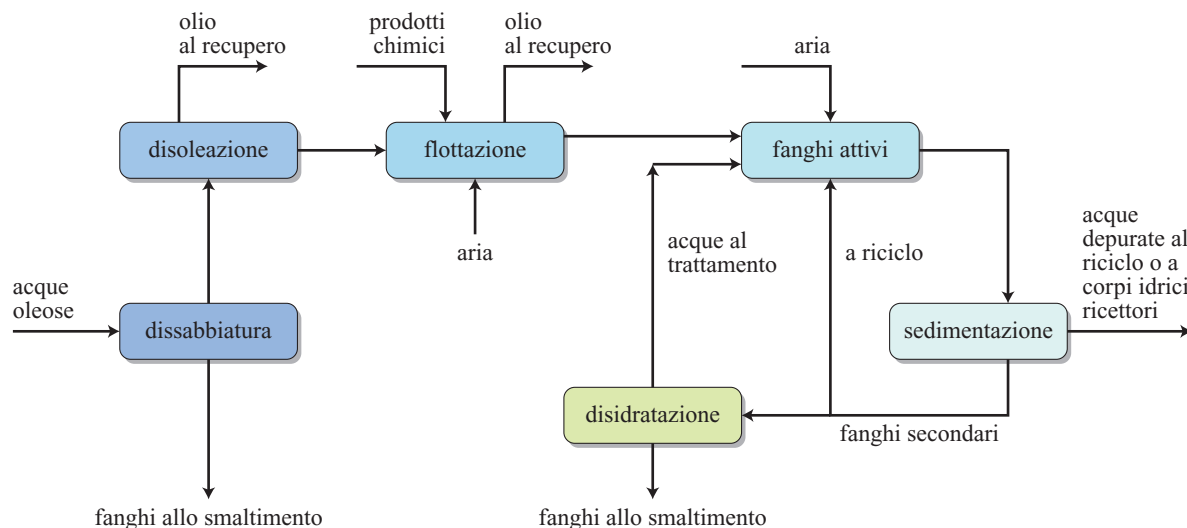



fig. 11. Rappresentazione generale del trattamento delle acque oleose in una raffineria.

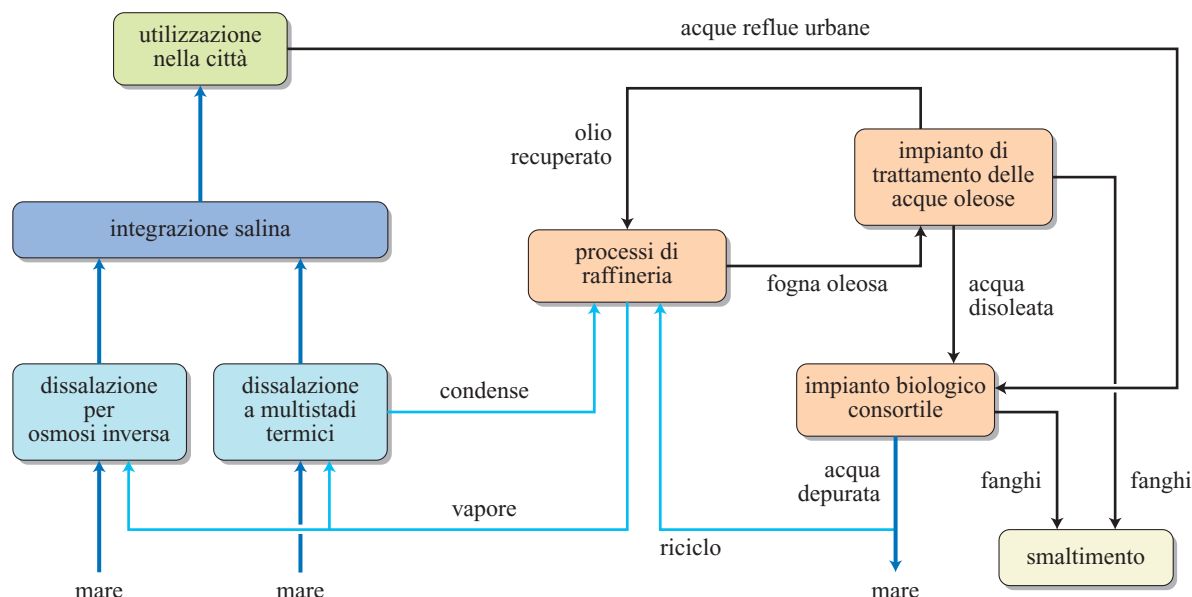



fig. 12. Esempio di integrazione raffineria-città per il ciclo delle acque.

carica iniziale, mentre nelle raffinerie di vecchia concezione poteva arrivare al 15%. Le emissioni non convogliate sono generalmente composte da idrocarburi alifatici a catena corta e dai componenti dei fluidi di processo con le tensioni di vapore più elevate. I due tipi di emissione sono pertanto affrontati in maniera del tutto diversa sia come filosofia portante sia come tecnica di prevezione/abbattimento.

Le sorgenti principali di emissioni convogliate (Amiry *et al.*, 1997) sono: gli impianti di desolforazione, le unità di cracking, l'impianto coke ove presente, i terminal di carico e scarico dei greggi e dei prodotti derivati, gli impianti di combustione veri e propri come i forni e le centrali elettriche, l'impianto di rigenerazione dei catalizzatori, le fiaccole per gli off-gas. Anche se la raffineria è sottoposta alla normativa più moderna, che regola le emissioni gassose in termini di impianto integrato, i controlli, le attività gestionali e l'applicazione delle tecniche di abbattimento sono spesso di tipo specifico.

È importante citare due metodologie molto avanzate di gestione e abbattimento delle emissioni: una riguardante le emissioni convogliate, l'altra quelle fuggitive. Nel primo caso si tratta di un processo di abbattimento degli NO_x e SO_x dai fumi di combustione, noto come SNOX; nel secondo caso si tratta di una metodologia di misura delle emissioni fuggitive che pone le condizioni per la programmazione di interventi, già citati, di LDAR degli impianti, al fine di rendere minime le perdite di prodotto. Il processo SNOX si basa su un trattamento catalitico dei gas in grado di rimuovere fino al 99% di SO_x, fino al 95% di NO_x e praticamente tutto il particolato contenuti nel gas (Schoubye, 2003). Lo zolfo viene recuperato come acido solforico concentrato, gli NO_x vengono ridotti a N_2 e le polveri sono raccolte e smaltite come rifiuti solidi. Il processo, che richiede un apporto di NH_3 necessario alla riduzione degli NO_x, è particolarmente adatto per il trattamento di gas con alte concentrazioni di SO_2, SO_3 e metalli pesanti come quelli che provengono dalla combustione di petcoke e residui asfaltenici, ed è pertanto un valido supporto allo sfruttamento totale della carica perché consente un recupero energetico elevato senza immissione di inquinanti nell'atmosfera.

La metodologia di misura e gestione delle emissioni fuggitive deriva da una norma messa a punto dall'Environmental Protection Agency (EPA, 1995) che prevede l'applicazione agli impianti di una procedura complessa ma scientificamente ben concepita. La norma suggerisce linee guida da seguire, dapprima per la valutazione delle emissioni fuggitive tramite una misura diretta, poi per la realizzazione di un programma cadenzato di manutenzione degli impianti. La misura diretta delle perdite va effettuata su tutti gli organi di linea presenti sull'impianto, con l'eccezione degli accoppiamenti flangiati per i quali è possibile selezionare un campione statistico limitato. La norma cita i possibili metodi di misura per valutare i coefficienti emissivi specifici da utilizzare in algoritmi matematici che consentono di calcolare le perdite complessive. Al termine di questa parte della procedura si ha un quadro realistico della situazione ed è possibile formulare un piano di interventi di riparazione fondato su ordini di priorità e su sequenze assegnate sulla scorta di dati di fatto e sull'importanza delle perdite registrate. In questo modo, in un lasso di tempo

che può oscillare dai quattro ai cinque anni, tutto l'impianto viene sottoposto a manutenzione ottenendo la minimizzazione delle emissioni.

La metodologia consigliata dall'EPA è attualmente in revisione perché ritenuta troppo onerosa (Feldman, 2005) ed è in corso la messa a punto di tecniche più agili di programmazione della manutenzione (Smart LDAR). Particolarmente interessanti, in questo contesto, sono gli sforzi che si stanno compiendo anche per la realizzazione di tecniche avanzate di misura e sorveglianza per la rilevazione e la valutazione delle perdite. È evidente che questa metodologia, passando attraverso l'esatta valutazione delle perdite e la manutenzione prioritaria dei punti dove si possono verificare i maggiori problemi, non solo contribuisce alla riduzione dell'impatto ambientale, ma porta anche a un recupero del prodotto e, in ultima analisi, a una maggiore efficienza energetica ed economica dei cicli industriali. È interessante osservare come la minimizzazione delle perdite incida anche sul miglioramento delle condizioni di sicurezza negli impianti conducendo, indirettamente, a una riduzione del peso ambientale totale (economico, sociale ed ecologico) dello stabilimento. Questo tipo di applicazione, oltre che nelle raffinerie, diviene di particolare rilievo nell'industria petrolchimica, dove il numero delle sostanze volatili è molto superiore e il problema della gestione dei Composti Organici Volatili (COV) è particolarmente avvertito dopo l'approvazione di norme restrittive di particolare severità in tutti i paesi industrializzati avanzati. Lo sviluppo della metodologia è accompagnato da quello di metodi di rilevamento delle perdite e di strumenti analitici innovativi in grado di percepire e quantificare anche le perdite fuggitive dovute alla respirazione dei serbatoi, che continuano a esistere, seppur in quantità ridotta, dopo l'adozione di strutture di stoccaggio a tetto galleggiante. Come ulteriore misura preventiva, i tetti galleggianti sono provvisti di doppia tenuta e le superfici esterne dei serbatoi vengono verniciate con materiali termoriflettenti che, diminuendo l'energia assorbita dalle pareti, riducono le temperature interne e, quindi, l'evaporazione.

Rifiuti solidi

I rifiuti solidi in raffineria (Amiry *et al*., 1997) sono costituiti essenzialmente dai fanghi oleosi (fanghi dal trattamento primario di acque oleose, fondami di serbatoio, melme acide) e dai fanghi biologici provenienti dagli impianti di trattamento delle acque (v. ancora fig. 11). A questi rifiuti vanno aggiunti materiali solidi di varia provenienza (residui di processo, carboni attivi esausti, isolanti, materiale elettrico, catalizzatori esausti, parti metalliche di impianto più o meno entrate in contatto con componenti pericolosi, vetri di laboratorio, ecc.) che, a seconda dei casi, possono risultare pesantemente inquinanti o essere, invece, non contaminati e immediatamente riciclabili. Fino agli anni Ottanta, la gestione dei rifiuti solidi della raffinazione e della petrolchimica era del tipo end-of-pipe (trattamento primario, stoccaggio provvisorio o definitivo nel sito, conferimento a discarica).

Attualmente vengono applicate, in quasi tutte le raffinerie, procedure che prevedono l'intervento di un certo numero di operazioni in sequenza, tutte finalizzate alla minimizzazione della generazione di rifiuti e, in ultima analisi, a rendere minimo l'impatto. Tali operazioni possono essere riassunte nel modo seguente (Australian Government, 2001): *a*) inventario e identificazione dei processi che producono rifiuti; *b*) identificazione delle opzioni tecnologiche di riduzione dei rifiuti prodotti; *c*) ricerca di mercato per individuare industrie esterne che possano riciclare i materiali; *d*) sviluppo di tecnologie di trattamento nel sito di produzione; *e*) valutazione economica delle alternative; *f*) identificazione di tecnologie in grado di minimizzare la produzione dei rifiuti; *g*) sviluppo di pratiche gestionali e addestramento del personale.

Dal punto di vista tecnologico e generale, escludendo l'esame dei processi miranti a cambiare la gamma attuale dei prodotti, si può affermare che, oltre a modifiche di processo finalizzate alla produzione minima di rifiuti, esistono tre strade seguite dalle raffinerie: il massimo riciclo interno, il massimo riciclo esterno, comprendente la restituzione di materiale esaurito ai fornitori, e lo smaltimento per i soli materiali giunti a fine vita. Si consideri per esempio la gestione dei fanghi che, dal punto di vista quantitativo, è senz'altro il problema di maggiore rilevanza nell'ambito della gestione dei rifiuti solidi di raffineria; si calcola infatti che vengano prodotti circa 0,3 kg di fango per tonnellata di greggio lavorato (Pappa *et al*., 2002). La minimizzazione di una tale quantità di rifiuti rappresenta un obiettivo primario della raffineria; a titolo di esempio, si cita un processo che opera sulla corrente di fanghi secondari in uscita dal sedimentatore, attualmente inviati alla disidratazione (v. ancora fig. 11). Tale processo prevede in sequenza: l'acidificazione del fango secondario, l'ispessimento per sedimentazione, l'idrolisi e la neutralizzazione delle correnti uscenti da questa sedimentazione, la centrifugazione del materiale idrolizzato e neutralizzato, seguita da digestione anaerobica del surnatante e da essiccamento del residuo solido. Dalla digestione anaerobica si ricava una corrente di biogas ricca di metano, mentre dall'essiccamento si ottiene un residuo solido con un potere calorifico inferiore pari a 3.800 kcal/kg, entrambi utilizzabili per produrre energia in raffineria (o, analogamente, in uno stabilimento petrolchimico). Il processo può permettere alla raffineria di ridurre di oltre il 70% la quantità di fanghi da conferire in discarica.

Per quanto riguarda la riduzione della produzione di rifiuti solidi, occorre citare anche alcune operazioni,

ormai standardizzate, che mostrano come l'industria del petrolio segua con attenzione l'evolversi delle tecnologie che possano migliorare il rapporto con l'ambiente. In questo contesto degno di nota è il fatto che, fra i trattamenti end-of-pipe, i processi di biodegradazione dei fanghi e dei suoli contaminati, quali la fermentazione e la digestione, il *landfarming* e il compostaggio (Amiry *et al.*, 1997), sono ormai applicati molto diffusamente. Possono essere ricordati anche i processi di valorizzazione dei materiali fuori del sito produttivo (quali l'utilizzazione dei fanghi essiccati nell'industria del cemento e la commercializzazione sia dei gessi o dell'acido solforico provenienti dal trattamento di correnti gassose contenenti SO_x sia dello zolfo proveniente dalla desolforazione) e i processi di riciclo dei catalizzatori esausti e delle sode spente.

Petrolchimica

A valle della raffinazione si colloca la petrolchimica che ne riceve i prodotti in un ciclo industriale integrato, spesso anche dal punto di vista logistico. Infatti non è raro che le raffinerie siano unite agli stabilimenti petrolchimici via pipeline. I processi impiegati nel ciclo petrolchimico classico danno origine per lo meno a 40 prodotti, per citare solo quelli più diffusi, e a un numero ancora più grande di altri composti chimici, per così dire ancillari (Baiardi e Ghiribelli, 1987). La maggior parte di tali processi dà luogo a emissioni in atmosfera, a effluenti liquidi e a rifiuti solidi, con implicazioni ambientali così complesse e importanti che l'Unione Europea ha ritenuto opportuno mettere a punto e pubblicare un BREF (v. par. 9.1.5) dedicato, nel quale vengono suggerite metodologie e tecniche per la riduzione degli impatti associati (European Commission, 2003). Particolare attenzione è dedicata al controllo delle emissioni in atmosfera che, a causa del maggior numero dei composti e della specifica maggiore tossicità, rappresentano un problema più rilevante per la petrolchimica di quanto non accada per le raffinerie. Le tecniche di rilevamento e riduzione delle emissioni fuggitive (non convogliate) adottate negli stabilimenti petrolchimici sono del tutto analoghe a quelle già descritte. Per quanto riguarda le emissioni convogliate invece, oltre alle tecniche già citate per il contenimento dei prodotti di combustione (NO_x, CO e SO_2) che rappresentano quantitativamente la componente maggiore, sono frequentemente impiegate tecniche di trattamento specifiche. Tra queste assumono particolare importanza l'adsorbimento su materiali selettivi, il lavaggio chimico in scrubber, l'incenerimento, l'ossidazione catalitica, la separazione con membrane e la criocondensazione.

Il BREF analizza anche il comparto acqua e la razionalizzazione dei consumi energetici, prendendo in considerazione le classi di composti più importanti (olefine, aromatici, composti ossigenati, composti azotati, composti alogenati); le tipologie degli effluenti liquidi e le tecniche di trattamento si presentano molto diversificate. I composti più frequentemente presenti nelle acque reflue sono una ventina e le conseguenti tecniche specifiche di abbattimento devono spesso essere inserite a monte del tipico processo di trattamento finale delle acque di scarico, come quello descritto in fig. 11. Tali tecniche di abbattimento vanno dai processi fisici (ultrafiltrazione, osmosi inversa, estrazione, adsorbimento, stripping, ecc.), a quelli chimici (ossidazione con ozono, con acqua ossigenata e con composti del cloro) fino a giungere, nei casi più difficili, all'incenerimento, che sembra rappresentare la tecnica più efficace e di più immediata applicazione.

Quanto detto si integra, in un contesto più generale, in una nuova politica verso la tutela dell'ambiente nota come *green chemistry*. Nata negli Stati Uniti nel 1990 con un atto dell'Environmental Protection Agency, la green chemistry detta le linee guida per ridurre il più possibile l'impatto ambientale determinato dall'industria chimica. L'EPA suggerisce in particolare l'attuazione di 12 linee operative: *a*) prevenire la generazione di rifiuti solidi; *b*) sviluppare e utilizzare prodotti chimici con tossicità prossima allo zero; *c*) sviluppare reazioni di sintesi chimica intrinsecamente meno pericolose; *d*) usare materiali ed energie rinnovabili; *e*) privilegiare l'impiego (ove possibile) della catalisi eterogenea; *f*) minimizzare o (meglio) evitare la formazione di derivati chimici inutilizzabili; *g*) massimizzare comunque i rendimenti; *h*) usare solventi e condizioni di reazione più sicuri; *i*) aumentare l'efficienza energetica; *l*) sviluppare prodotti degradabili dopo l'uso; *m*) prevenire l'inquinamento anziché realizzare processi di abbattimento dei contaminanti; *n*) minimizzare il rischio di incidenti. Questi principi si sono diffusi rapidamente e sono sostenuti da adeguate politiche di formazione e ricerca, da investimenti da parte dell'industria, dalla promulgazione di leggi e regolamenti da parte degli organismi pubblici, dall'attività delle Organizzazioni Non Governative (ONG) e, infine, da un'ampia circolazione delle informazioni.

Distribuzione

La distribuzione dei prodotti raffinati, immagazzinati nei serbatoi di raffineria, avviene tramite pipeline, nave, carri ferroviari muniti di appositi serbatoi e autobotti, che vengono caricati e scaricati su pontile o sotto pensilina. L'impatto ambientale maggiore deriva da sversamenti accidentali e da perdite fuggitive durante le operazioni di carico e scarico e, fortunatamente assai di rado, da incidenti di rilevante entità. Le cause degli eventi accidentali presentano frequenze medie di accadimento che vanno da 0,0001 eventi all'anno (rottura grave o eccessivo riempimento di un serbatoio, rottura di una tubazione) a 0,03 eventi all'anno (errore nelle operazioni di manutenzione), mentre le rotture delle manichette o di

un braccio di carico e scarico sono soggette a 0,0001 eventi all'anno. Questi incidenti possono portare, a seconda del prodotto in movimentazione, alla formazione di nubi esplosive o allo sversamento su terreno. Anche in assenza di un evento accidentale, se il serbatoio non è su terreno pavimentato, le piccole perdite che si verificano con continuità possono portare all'inquinamento della falda sotterranea. Tale evento può essere prevenuto con il monitoraggio continuo sia dello stato di integrità del serbatoio, sia del terreno sottostante. In ogni caso la pavimentazione e la costruzione di un bacino di contenimento della stessa capacità del serbatoio rendono oggi possibile un impatto zero nei confronti del suolo. Più difficile è l'annullamento dell'impatto visivo. Infatti, a causa delle forti oscillazioni della domanda, legate di solito a fattori stagionali, il parco serbatoi di una raffineria è sempre di vaste dimensioni e le tecniche di stoccaggio raramente consentono un piccolo impatto sul paesaggio come si otterrebbe, per esempio, realizzando depositi sotterranei in duomi salini.

A integrazione di quanto detto sul trasporto del greggio, è opportuno aggiungere qualche considerazione legata al fatto che i prodotti petroliferi derivati, e quelli petrolchimici, essendo normalmente caratterizzati da maggiore volatilità, possono portare a perdite maggiori e più pericolose in termini di rischio di esplosioni. A parte gli incidenti, per prevenire i quali si adottano misure di sicurezza sempre più stringenti, gli unici punti di rilievo per la localizzazione delle perdite fuggitive sono le operazioni di carico e scarico sia da pontile sia da pensilina. In queste installazioni i vapori dei prodotti che si formano nel corso dell'operazione vengono catturati da sistemi di captazione (tiri a vuoto) e fatti passare su filtri a carboni attivi che vanno sostituiti e rigenerati periodicamente.

9.1.4 Ciclo del gas naturale

Prendendo in esame tutto il comparto che va dall'estrazione dei vettori energetici primari alla petrolchimica e alla *power generation* (produzione di energia elettrica e di vapore), dopo il ciclo del petrolio è necessario analizzare anche quello del gas naturale. Non solo perché, come detto precedentemente, alla produzione di greggio è spesso associata quella di grandi quantità di gas che viene normalmente recuperato, portato a specifica e commercializzato, ma anche perché il gas sta conoscendo un sempre maggiore impiego negli usi industriali e civili. Nelle valutazioni ambientali, quali l'analisi del ciclo di vita, gli impatti ambientali derivanti dalla gestione del gas associato sono valutati nell'ambito del ciclo del petrolio prodotto e sovente costituiscono l'impatto principale del ciclo di cui si è parlato precedentemente. Come mostrato (v. ancora fig. 2), il ciclo del gas naturale si differenzia da quello del petrolio perché, una volta portato a specifica nei centri gas collocati a bocca di pozzo, esso è utilizzato direttamente, salvo qualche irrilevante correzione della composizione operata dalle aziende di distribuzione per obblighi contrattuali. Nella fase di estrazione e produzione le differenze con il ciclo del petrolio sono legate a fattori che, dal punto di vista economico e industriale, sono secondari ma che, dal punto di vista ambientale, meritano ulteriori considerazioni.

Esplorazione e produzione

La fase di esplorazione del gas non presenta, dal punto di vista degli impatti ambientali, differenze notevoli rispetto a quella analoga relativa al petrolio. Il gas naturale viene estratto o da giacimenti di solo gas o come gas associato al greggio. La fase di estrazione da giacimenti di solo gas non presenta problemi particolari, se non la possibilità che la corrente estratta contenga condensabili (acqua, gasolina) e incondensabili quali CO_2, H_2S e azoto che, per ragioni differenti, devono essere separati dal gas.

Lo sfruttamento dei giacimenti di gas naturale è sempre più intenso e con l'andar del tempo sono entrati in produzione giacimenti particolarmente ricchi di gas inerti, quali CO_2 e azoto (Rojey e Jaffret, 1997). Fatta eccezione per i gas prodotti in Europa, e in altri paesi storicamente produttori di questo vettore energetico, le concentrazioni di gas inerti possono essere notevoli, anche superiori al 50% (Gregory, 2004), con conseguenti grandi problemi tecnici ed economici di sfruttamento. Gli oneri derivanti dal trattamento possono essere così elevati che si tenta di ridurre, finora con frequente successo, il rischio di imbattersi in giacimenti di gas inerti sin dalle fasi di esplorazione (Worden *et al*., 1995; Oil Tracers, 2005). Tali gas, qualora presenti con concentrazioni superiori al 4-5%, sono rimossi (Air Products, 2005; BCCK Engineering, 2005; Nexant, 2005) e reimmessi in atmosfera se ricchi di azoto o nel giacimento se ricchi di CO_2. I componenti condensabili, come l'acqua e la frazione idrocarburica, vengono separati dal gas con semplici operazioni quali la separazione bifase o trifase (Rojey e Jaffret, 1997), ormai standardizzata, che viene effettuata in centri gas e presenta modesti consumi di energia. Il residuo di umidità viene eliminato dal gas con il tradizionale assorbimento su glicole etilenico, che è poi recuperato con operazioni termiche e mantenuto in circuiti chiusi con perdite minime verso l'ambiente. La frazione idrocarburica condensata viene utilizzata *in loco* per la produzione di vapore/elettricità o immessa in pipeline per la produzione di GPL o di distillati petroliferi. Per un approfondimento sull'abbattimento da gas acidi dell'H_2S mediante riduzione a zolfo elementare, v. cap. 3.3.

La spesa energetica più importante nei centri gas può essere dovuta ai compressori utilizzati per conferire al

gas estratto la pressione necessaria per il trasferimento. L'adozione di turbocompressori a doppia tenuta riduce in maniera considerevole sia tale consumo, sia le emissioni nell'atmosfera dovute alla combustione del gas. L'operazione di compressione può essere ripetuta all'uscita dal centro gas per alimentare la rete di trasporto ad alta pressione (attualmente circa 70 bar nelle reti principali, in un futuro non lontano fino a 120 bar). Qualche elemento di maggiore attenzione sulle ricadute ambientali può sorgere nei centri dove avviene la produzione di Gas Naturale Liquefatto (GNL). La produzione di GNL è in continuo aumento a causa della crescente distanza fra i giacimenti di gas e i luoghi dove viene utilizzato e del fatto che non tutti i siti possono essere collegati fra loro da pipeline. Essa avviene con tecnologie che prevedono bassissime temperature (quella di ebollizione del GNL è pari a −161,49 °C), ottenute anche attraverso l'evaporazione in cascata di composti quali il propano, l'etilene e il metano o altri processi di liquefazione (Rojey e Jaffret, 1997). Si può intuire che le perdite fuggitive da impianti di questo tipo possano essere non trascurabili e che l'attuale utilizzazione di circuiti ermeticamente chiusi sia quanto di meglio si possa concepire. Peraltro studi nel settore della produzione del GNL a bocca di pozzo portano alla valutazione di una perdita evaporativa e di un consumo energetico rispettivamente pari allo 0,1% e all'8-10% rispetto al totale del gas estratto. L'adozione di cicli refrigeranti ad alta efficienza energetica è quindi l'obiettivo attuale delle società produttrici del GNL.

Trasporto e distribuzione

Il trasporto del gas avviene o in forma gassosa compressa, via pipeline, o in forma liquida (GNL) via nave. Il trasporto via pipeline viene diviso convenzionalmente in due parti caratterizzate dalla pressione alla quale opera la linea: alta e medio-bassa. Generalmente la prima è applicata per il grande trasporto internazionale e per le dorsali nazionali e viene poi ridotta a valori medi (circa 20 bar) per l'alimentazione delle grandi utenze industriali (per esempio, le centrali di produzione di energia elettrica) e a valori bassi (fino a circa 2 bar) per l'alimentazione delle utenze civili. La pipeline è quindi composta da tre elementi sostanziali: il tubo, che può essere di grandi dimensioni (fino a 2,5 m di diametro), generalmente interrato, le stazioni di compressione (nelle grandi linee ad alta pressione ce ne può essere una ogni 100-150 km) e i punti di riduzione e regolazione della pressione (molto più numerosi).

Gli impatti ambientali di un certo rilievo, a parte gli incidenti per fortuna assai rari, sono di due tipi: emissioni in atmosfera per perdite incontrollate e rilascio di correnti acquose di raffreddamento da parte dei compressori delle stazioni di rilancio o di svuotamento periodico di acqua e/o gasolina depositate sul fondo della pipeline. I rifiuti solidi sono insignificanti e si riducono, in genere, alle parti di impianti dismessi che sono del tutto inerti e completamente riciclabili. Altri rifiuti liquidi, come gli oli di lubrificazione dei compressori, sono raccolti e avviati ai centri di riciclo degli oli usati. Le acque di raffreddamento sono sottoposte a controllo ed eventualmente disoleate. Le emissioni fuggitive dalle parti degli impianti che operano ad alta e media pressione provengono dalle tenute dei compressori, dagli organi di regolazione e controllo e da eventuali microfessure.

La pipeline è oggi sottoposta a continuo monitoraggio e i controlli della pressione sono così sensibili da fornire un allarme precoce delle perdite lungo la linea. Il risultato è facilmente riscontrabile: su una distanza di 2.000-4.000 km, meno dell'1% del gas trasportato viene perso nelle pipeline ad alta e media pressione. Le perdite sono tradizionalmente più elevate nella distribuzione a bassa pressione, dove le linee sono sottoposte a sollecitazioni esterne ben più elevate e sono frequentemente caratterizzate da una certa vetustà, soprattutto nelle reti di distribuzione cittadine. L'attuazione di nuove linee realizzate con materiali innovativi consente oggi di ridurre drasticamente le perdite. Per quanto riguarda il trasporto via nave del GNL, sono da sottolineare i progressi raggiunti nella costruzione dei serbatoi di contenimento, particolarmente curati e ingegnerizzati (Rojey e Jaffret, 1997), che riducono praticamente a zero la possibilità di incidenti dovuti allo stato di sollecitazione delle strutture contenenti il liquido sotto pressione.

Il GNL, giunto a destinazione sulla costa, viene o immagazzinato in appositi serbatoi o rigassificato mediante scambio termico con acqua di mare, con impatto ambientale vicino allo zero, o tramite processi, chiamati 'a fiamma immersa', che producono essenzialmente CO_2 di combustione. Il gas è poi immesso nel sistema di trasporto e di distribuzione. Al contrario di quanto avviene per i prodotti petroliferi liquidi, l'immagazzinamento temporaneo del gas destinato alla rete di distribuzione avviene comunemente in depositi sotterranei, generalmente giacimenti esauriti, cavità naturali o duomi salini, con impatto ambientale, anche visivo, molto limitato. Si può concludere che il gas naturale, oltre a essere caratterizzato intrinsecamente da impatti ambientali modesti, proprio per il ritardo con il quale il suo consumo si è diffuso ha potuto utilizzare tecniche moderne ed efficienti per la tutela dell'ambiente sin dall'inizio della sua espansione commerciale come fonte energetica.

Power generation

Il settore della *power generation*, ovvero della produzione di energia elettrica e di vapore, costituisce uno dei punti di arrivo delle catene di approvvigionamento dei vettori energetici primari (gas naturale, carbone) e secondari (olio combustibile, gasolio). Negli ultimi decenni, e oggi a maggior ragione, dopo la ratifica del Protocollo

di Kyoto, le prestazioni ambientali della power generation sono sottoposte a politiche di regolamentazione. I limiti emissivi imposti dalle leggi hanno ingenerato processi di ammodernamento tecnologico delle centrali di produzione e di adeguamento delle specifiche chimico-fisiche degli stessi vettori energetici, non tanto di quelli primari quanto di quelli secondari. D'altra parte il contributo delle fonti alternative è, anche in prospettiva, così contenuto che i miglioramenti ambientali nel settore possono essere realizzati solamente agendo sui fattori tecnologici e qualitativi della generazione termoelettrica. Di conseguenza la necessità di limitare le emissioni di SO_2 dalle centrali richiede l'utilizzazione di oli combustibili a basso contenuto di zolfo nonché di tecniche di trattamento dei fumi di combustione. Entrambe le strade sono seguite ma, come già sottolineato, la prima genera grandi quantità di zolfo solido mentre la seconda origina una quantità ancora maggiore di rifiuti o di materiali di difficile reimpiego. La conseguenza principale delle politiche ambientali applicate al settore della power generation, tuttavia, si sta rivelando la poderosa trasformazione industriale che vede, da una parte, l'aumento dell'utilizzazione di gas naturale e dall'altra, la diminuzione dell'olio combustibile che, a sua volta, costituisce il motore per le necessarie modifiche degli assetti di raffineria. Il fenomeno in atto è guidato anche dai notevoli progressi tecnologici, in termini di efficienza produttiva, che caratterizzano la filiera del gas naturale, con l'entrata in scena e lo sviluppo dei cicli combinati con turbina a gas (CCGT, Combined Cycle Gas Turbine) di ultima generazione. Ovviamente risulta fortemente stimolata la ricerca finalizzata allo sviluppo di tecnologie alternative basate sulle fonti rinnovabili, soprattutto i comparti eolico e solare, che in prospettiva potrebbero fornire quote non residuali della produzione.

Infine occorre evidenziare l'impegno con cui l'industria del petrolio e del gas sta tentando di coniugare l'incremento dell'efficienza energetica del proprio ciclo produttivo con il raggiungimento degli obiettivi di minimizzazione degli impatti ambientali. In questo contesto vanno inseriti: i processi di valorizzazione dei residui di raffineria, finalizzati a diminuire la frazione combusta nelle centrali interne e ad aumentare le quote di distillati da immettere sul mercato dell'autotrazione; i processi di miglioramento della qualità dei carburanti, miranti a diminuire le emissioni nocive dagli autoveicoli; i processi di gassificazione delle frazioni pesanti di raffineria, finalizzati alla produzione di gas di sintesi da utilizzare, in miscela con gas naturale nei moderni gruppi CCGT; i processi di trasformazione Gas To Liquid (GTL), che tendono a incrementare indirettamente le quote di gas naturale immesse sul mercato energetico. D'altra parte, il Protocollo di Kyoto, insieme a precise esigenze economiche indirizzano verso il settore della power generation gli sforzi di ammodernamento delle strutture tecnologiche. Anche per il comparto dei grandi impianti di combustione, cioè degli impianti coinvolti nella produzione di energia, la Commissione Europea ha prodotto un documento con l'indicazione delle migliori tecnologie attualmente disponibili per la massima riduzione degli impatti ambientali, derivanti dalle sempre maggiori efficienze di trasformazione energetica e dalle crescenti potenzialità delle tecnologie retrofit per il trattamento delle emissioni.

Si citano inoltre gli studi di sostenibilità tecnico-economico-ambientale di tecnologie per la cattura e la sequestrazione del CO_2 generato nelle combustioni.

9.1.5 Strumenti di lavoro disponibili per l'azzeramento dell'impatto ambientale

Il controllo e la gestione del ciclo del petrolio si estendono, ormai su scala globale, interessando tutte le fasi che vanno dall'esplorazione iniziale alla distribuzione e al consumo finale dei prodotti finiti. Sono in via di formazione nelle compagnie petrolifere figure professionali e direttive che hanno il compito non soltanto di pianificare e attuare piani gestionali per gli aspetti legati ai processi principali del ciclo, ma anche di sorvegliare i processi ancillari che possano essere significativi per le loro ricadute in termini ambientali. Il tutto sulla base di una logica globale che va sotto il nome di Life Cycle Management (LCM) e che si riallaccia alle tecniche di analisi del ciclo di vita (v. anche cap. 7.1). L'LCM introduce la possibilità e, nello stesso tempo, l'obbligo di inserire considerazioni di tipo ambientale avanzato in un contesto che finora si limitava ad analisi tecniche ed economiche (Pedersen, 2001). Tale nuova filosofia di approccio si basa sull'utilizzazione di avanzati strumenti tecnici e procedurali, di cui si citano di seguito i più significativi.

Certificazioni ambientali nel ciclo del petrolio e del gas

Gli strumenti procedurali per ottenere il controllo e la gestione dell'intero ciclo di vita di un prodotto si basano essenzialmente sulla messa a punto e l'applicazione di procedure che costringano gli organismi tecnici esecutori a muoversi entro ben codificati percorsi obbligati, continuamente monitorati e migliorati. L'obiettivo di queste procedure è il continuo incremento delle prestazioni ambientali dei siti nei quali si realizza il ciclo di vita del prodotto e delle prestazioni della stessa organizzazione cui è stato affidato questo compito. Queste metodologie, la cui adozione da parte dell'industria è, ovviamente, di carattere volontario, stanno avendo una larga diffusione. La loro applicazione, infatti, può portare all'ottenimento di certificazioni di carattere privato

come la ISO 14001 (UNI, 2004) o di carattere pubblico come l'europea EMAS (Environmental Management and Audit Scheme). Tali certificazioni non soltanto testimoniano l'attenzione dell'azienda verso le tematiche ambientali, ma possono portare consistenti benefici economici e di rapporto con i portatori di interessi. L'introduzione delle certificazioni ambientali nel ciclo del petrolio e del gas si traduce, nella pratica, nel controllo e nella gestione dell'uso delle risorse (energia, acqua, suolo) e dei rilasci ambientali (emissioni in atmosfera, generazione di rifiuti solidi, inquinamento idrico superficiale e sotterraneo). Il loro ottenimento e mantenimento costituisce quindi uno straordinario strumento formativo del personale impegnato nei siti produttivi sulle tematiche ambientali. Inoltre le certificazioni hanno il vantaggio di rendere più accettabile l'esistenza di industrie ritenute inquinanti, come quella del petrolio, anche in realtà territoriali potenzialmente molto ostili. Il raggiungimento dell'impatto zero diviene così una sfida e come tale accettata dall'industria.

Un passo in avanti ulteriore è stato fatto in Europa dove è stata approvata la direttiva comunitaria 96/61/CE – IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) che è stata poi recepita, con variazioni da paese a paese, dagli Stati membri. In relazione ai siti industriali, la direttiva pone le condizioni per un approccio integrato al tema del controllo e della gestione degli impatti ambientali, fornendo una serie di strumenti e fissando precisi adempimenti, dapprima per l'ottenimento e il rinnovo delle autorizzazioni all'esercizio e poi per il loro mantenimento. Sono inoltre fissate scadenze annuali di autodichiarazione delle prestazioni ambientali che possono essere sottoposte a verifica da parte degli organismi competenti. Il punto avanzato e qualificante della direttiva IPPC consiste nel fatto che il sito deve dimostrare di applicare, per le produzioni che lo interessano, le migliori tecniche disponibili sul mercato dal punto di vista ambientale (le BAT), la cui adozione è compatibile con la sostenibilità economica dell'impresa. Commissioni di esperti create allo scopo sono incaricate di mettere a punto documenti di riferimento, dei quali si è già fatto cenno, che, per ogni tipo di industria e di sito, elencano tali tecniche (BREF, BAT Reference Document). La raffineria è stata una delle prime tipologie di stabilimento industriale a essere affrontata e il relativo documento è ora disponibile (European Commission, 2001). Esso contiene suggerimenti riguardo alle migliori tecniche per tutte le operazioni unitarie di produzione analizzate, in modo che generino il minor impatto possibile, e capitoli specifici per il trattamento dei rilasci ambientali. L'approvazione di tale documento costituisce un elemento di passaggio fra la semplice procedura, formata da una sequenza di atti gestionali puramente formali, e l'approccio tecnico che invece si rivolge direttamente al problema fornendone una soluzione praticabile.

Pinch analysis

La *pinch analysis* è uno strumento analitico che, nato per ottimizzare gli scambi termici e il rapporto scambio termico/energia spesa (Giacobbe e Mosca, 2000), è stato poi velocemente esteso ad altri processi di ottimizzazione (Ozyurt *et al*., 2003; Pastorelli, 2004; American Process, 2005) e conseguentemente applicato anche nel comparto della raffinazione del petrolio (Telang *et al*., 1999; Gadalla *et al*., 2003; Air Liquide, 2005). Così, la pinch analysis è divenuta un mezzo di analisi tecnica propedeutico alla selezione delle BAT anche per l'industria petrolifera e fa parte di quel gruppo di strumenti (*ecotool*), basati o meno su software, che sono utilizzabili per analizzare e migliorare sia la prestazione ambientale dei processi, sia la loro stessa progettazione.

Partendo dall'analisi del processo e allestendone un modello (Geldermann *et al*., 2005), si individuano le BAT che possono essere adottate nelle varie operazioni unitarie presenti nel processo e si analizzano alla luce di diversi indicatori (energetici, ambientali, economici), giungendo a una loro graduatoria comparativa che viene poi sottoposta ad analisi di sensibilità. Sulla base di questi criteri si possono scegliere le BAT che costituiranno il nuovo processo per passare successivamente alla fase di realizzazione. All'interno di questo processo di ottimizzazione possono trovare applicazione tecniche di indagine di vario tipo ed essere utilizzati indicatori di prestazione che tengano conto dei più recenti progressi. La procedura esposta è eseguibile con l'aiuto di software specifici, la cui interfaccia è progettata per il continuo miglioramento dei processi. La pinch analysis permette quell'analisi integrata di processo alla quale tende la direttiva IPPC, avendo la potenzialità di esaminare come un insieme unico un sito industriale complesso, quale una raffineria di petrolio o un centro gas che debba processare un gas naturale ricco di gas inerti e acidi.

Sviluppi auspicabili

Gli sviluppi auspicabili per un ulteriore significativo avvicinamento all'impatto zero sono comuni a tutti i cicli industriali e pertanto validi anche per il ciclo del petrolio e del gas naturale. Infatti dopo la conclusione di una prima fase, caratterizzata da un avanzamento tecnologico dei processi esistenti per migliorarne soprattutto la performance economica, è attualmente in corso una seconda fase, caratterizzata dall'adozione di processi innovativi da un punto di vista ambientale e dall'ottimizzazione dei prodotti in chiave di ecocompatibilità. Deve al più presto iniziare il perseguimento di un nuovo modello produttivo che prevederà la progressiva riduzione dell'uso delle risorse di origine fossile e un sempre più consistente impiego di risorse rinnovabili. Tale nuovo modello produttivo includerà anche lo sviluppo di processi del tutto nuovi, soprattutto in termini di efficienza e di totale riciclo di elementi potenzialmente

inquinanti (Venselaar, 2000). In questo contesto è auspicabile la crescita della capacità di modellizzazione dei sistemi industriali complessi, in modo che essi possano essere effettivamente analizzati e migliorati con software tecnico-gestionali più potenti di quelli attuali. Si dovrebbe inoltre ampliare e portare a compimento la formazione di personale tecnico in grado di osservare, analizzare e gestire la catena del prodotto in un'ottica di *life cycle management* (Pedersen, 2001). All'interno di questo nuovo scenario è infine assolutamente necessaria una maggiore comprensione dei meccanismi di interazione fra le emissioni potenzialmente inquinanti e l'ambiente per giungere a una oggettiva quantificazione del danno e per poter agire conseguentemente con reale incisività. Fra le attività oggi in essere per soddisfare gli auspici sopra esposti merita menzione l'Energy Biodiversity Initiative, avviata da un gruppo formato da alcune importanti compagnie petrolifere e istituti specializzati di fama mondiale e coordinato dall'IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association), per lo studio dell'influenza dell'industria dell'olio e del gas sulla biodiversità dei diversi habitat interessati dalla presenza di siti industriali (IPIECA, 2003). L'individuazione di indicatori di habitat che permettano la quantificazione dell'eventuale danno biologico causato dall'esposizione a livelli misurati di agenti inquinanti è la frontiera verso la quale si sta muovendo l'industria del petrolio e la prova dell'affermarsi progressivo di una nuova mentalità sempre più attenta alla tutela dell'ambiente.

Bibliografia citata

Air Liquide (2005) *Boosting refinery profitability through hydrogen management technology*, Houston (TX), American Air Liquide.

Air Products (2005) *CO_2 removal*.

American Process (2005) *Energy targeting using pinch technology*.

Amiry H. *et al.* (1997) *Environmental management and technology in oil refineries*, in: Orszulik S.T. (edited by) *Environmental technology in the oil industry*, London, Blackie, 291- 329.

API (American Petroleum Institute) (2000) *Overview of exploration and production waste volumes and waste management practices in the United States*, prepared by ICF Consulting for API, Washington (D.C.), May.

Argo Environmental Engineering (2004) *Environmental improvement in produced water and waste water treatment technology*, «Exploration & Production: The Oil & Gas Review», July.

Australian Government - Department of the Environment and Heritage (2001) *Caltex refinery: Lytton, QLD. Cleaner production. Solid waste management*, DEH, June.

Baiardi G., Ghiribelli P. (1987) *Fonti di inquinamento ambientale*, Milano, Pirola, 295-349.

BCCK Engineering (2005) *Nitrogen rejection. Nitech process technology*.

Bell S. (2005) *Managing waste in Azerbaijan*, in: *Proceedings of the 67th Petroleum Environmental Research Forum*, London, 29-31 March.

Bemment R. (2001) *Decommissioning topic strategy*, Offshore Technology Report, Miadenhead (UK), 11-29.

Boysen J.E. *et al.* (1996) *Evaluation of the freeze-thaw/evaporation process for the treatment of produced water*, Gas Research Institute, GRI-97/0081, August.

Crescenzi F. *et al.* (1999) *Microbial degradation of biosurfactant disperse oil*, in: *Proceedings of the International oil spill conference*, Seattle (WA), 8-11 March, 1039-1042.

Cultural heritage and the BTC project (Turkey section) (2003), «EIA Review», October.

Culwell A.S., McCarthy J.C. (1997) *Pipeline and power cable decommissioning*, in: *Decommissioning and removal of oil and gas facilities offshore California: recent experiences and future deepwater challenges. Proceedings of the workshop*, Ventura (CA), 23-25 September, 66-73.

Desiari C. (2004) *La gestione delle risorse idriche negli impianti di raffinazione*, in: *Tecnologie sostenibili per la tutela dell'ambiente. Atti del convegno*, Roma, 25 febbraio.

EBRD (2002) *Project summary document*, SeverTEK project in Russia, EBRD 19677.

Eow J.S. (2002) *Recovery of sulfur from sour acid gas. A review of the technology*, «Environmental Progress», 21, 143-162.

EPA (US Environmental Protection Agency) (1989) *The Exxon Valdez oil spill: a report to the president (Executive summary)*, National Response Team, May.

EPA (US Environmental Protection Agency) (1995) *Protocol for equipment leak emission estimate*, EPA 453/R-95-017.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2004) *Oil program. Biological agents*.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2005) *Oil program. Sorbents*.

European Commission/IPPC (Integrated Pollution and Prevention Control) (2001) *Reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries*, December.

European Commission/IPPC (Integrated Pollution and Prevention Control) (2003) *Reference document on best available techniques in the large volume organic chemical industry*, May.

Feldman H. (2005) *Air toxics and emissions*, in: *Proceedings of the 67th Petroleum Environmental Research Forum meeting*, London (UK), 29-31 March.

Fingas M.F. (1999) *The evaporation of oil spills: development and implementation of new prediction methodology*, in: *Proceedings of the International oil spill conference*, Seattle (WA), 8-11 March, 281-287.

Gadalla M. *et al.* (2003) *Increase capacity and decrease energy for existing refinery distillation columns*, «CEP Magazine», 99, 44-50.

Gallerani A., Klink K. (2000) *Capsule report. Approaching zero discharge in surface finishing*, US Environmental Protection Agency, EPA/625/R-99/008.

GAO (US Government Accountability Office) (2004) *Natural gas flaring and venting. Opportunities to improve data and reduce emissions*, Washington (D.C.), GAO Report 04-809.

Geldermann J. *et al.* (2005) *Plant layout planning based on Multi Objective Pinch Analysis (MOPA)*, in: *Proceedings of the 12th SETAC Europe LCA case studies symposium*

and European meeting of the International Society for Industrial Ecology, Bologna (Italy), 12-13 January.

Giacobbe F., Mosca L. (2000) *Pinch analysis. Capital, energy, steam export and CO_2 emission targets of hydrogen production by steam reforming of hydrocarbons*, in: *Environmental integration in process design, revamping and operation plants. Proceedings of the workshop of EniTecnologie*, Monterotondo (Roma, Italy), 24 March.

Gregory J. (2004) *Development of Gorgon High: CO_2 gas field draws interest*, in: *High-CO_2 gasfield development and production. Society of Petroleum Engineers applied technology workshop*, Hanoi, September.

Hiltabrand R.R., Roderick G.S. (1999) *Fire resistant booms: from testing to operations*, in: *Proceedings of the International oil spill conference*, Seattle (WA), 8-11 March, 535-539.

IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association) (2003) *Joint IPIECA/OGP (International Association of Oil &Gas Producers) biodiversity workshop summary*, London, 3-4 June, Report IPIECA 346.

IT Russia Services (2004) *Environmental impact assessment of MunaiTas North West Pipeline Company CJSC (Republic of Kazakhstan), Executive Summary*, prepared for European bank for reconstruction and development.

Jackson L., Myers (2002) *Alternative use of produced water in aquaculture and hydroponic systems at Naval Petroleum Reserve N° 3*, in: *Proceedings of the Ground water protection produced water conference*, Colorado Springs (CO), 16-17 October.

Jacobs R.P.W.M. *et al.* (1992) *The composition of produced water from Shell operated oil and gas production in the North Sea*, in: Ray J.P., Englehart F.R. (edited by) *Produced water*, New York, Plenum Press.

Johnsen S. *et al.* (2004) *Environmental fate and effect of contaminants in produced water*, in: *Proceedings of the 7th Society of Petroleum Engineers international conference on health, safety and environment in oil and gas exploration and traduction*, Calgary (Canada), 29-31 March, SPE 86708.

Khatib Z., Verbeek P. (2003) *Water to value. Produced water management for sustainable field development of mature and green fields*, «Journal of Petroleum Technology», 1, 26-28.

Kislenko N.N. *et al.* (2002) *Production and consumption of sulphur in Russia. Future trends of new saleable products based on NG sulphur*, in: *Sulphur 2002. Proceedings of the international conference*, Wien, 26-31 October.

Lystad E., Nilssen I. (2004) *Monitoring and zero discharge*, in: *Proceedings of the 7th Society of Petroleum Engineers international conference on health, safety and environment in oil and gas exploration and traduction*, Calgary (Canada), 29-31 March, SPE 86799.

McCarthy J.C. (1997) *Site clearance and verification*, in: *Decommissioning and removal of oil and gas facilities offshore California: recent experiences and future deepwater challenges*. *Proceedings of the workshop*, Ventura (CA), 23-25 September, 74-82.

Nexant (2005) *Clean fossil. CO_2 separation by hydrate formation. Capturing carbon dioxide emissions. A technology challenge*.

Norsok Standard (1994) *Environmental care. Design principles*, Rev. 1 S-DP-003, December.

Nova Scotia (2004) *North Sea oil & gas and fisheries. North Sea delegation report*.

Ober J.A. (2001) *Sulphur*, in: US Department of Interior/US Geological Survey, *Minerals yearbook*, Washington (D.C.), Department of the Interior, 3v.; 75.1-75.12.

OGP (Oil and Gas Producers) (2000) *Flaring & venting in the oil & gas exploration & production industry*, International Association of Oil & Gas Producers, Report 2.79/288.

OilTracers (2005) *Evaluating the risk of encountering non-hydrocarbon gas contaminants (CO_2, N_2, H_2S) using gas geochemistry*.

Okland J.K. (2000) *Recovery of oil spills in marine arctic regions*, in: *Weathering processes of oil spills*, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim (Norway), January, 9 -15.

Olivieri R. *et al.* (1978) *Enhancement of microbial degradation of oil pollutants using liphophilic fertilizers*, «Marine Pollution Bulletin», 9, 217-220.

Orszulik S.T. (edited by) (1997) *Environmental technology in the oil industry*, London, Blackie.

Osmundsen P., Tveteras R. (2000) *Disposal of petroleum installations. Major policy issues*, CESifo Working Paper 280.

Ozyurt D.B. *et al.* (2003) *On-line optimization, energy analysis and environmental impact assessment of sulfuric acid catalyized alkylation process*, in: *Proceedings of the 6th Topical conference on refining processes*, New Orleans (LA), 30 March-3 April.

Pappa R. *et al.* (2002) *Obiettivo "fango zero"*, «T-Point», 4, 13-17.

Pastorelli G. (2004) *Risparmio idrico, riutilizzo e recupero delle acque nel settore industriale*, in: *Le buone pratiche nell'uso dell'acqua. Atti del convegno Acqualab*, Ferrara, 20 Maggio.

Patin S. (1999) *Environmental impact of the offshore oil and gas industry*, East Northport (NY), EcoMonitor Publishing, 60-63; 85-94.

Patin S. (2004) *Environmental impact of crude oil spills*, in: Cleveland C.J. (editor in chief), *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.I, 737-748.

Pedersen C.S. (2001) *What is new in LCM?, Introduction to the 1st International conference on life cycle management*, Copenhagen, 27-29 August.

Perez L.F. (1997) *Decommissioning of onshore facilities: technical issues*, in: *Decommissioning and removal of oil and gas facilities offshore California: recent experiences and future deepwater challenges. Proceedings of the workshop*, Ventura (CA), 23-25 September, 83-91.

Prasthofer P. (1997) *Offshore production facilities: decommissioning of topside production equipment*, in: *Decommissioning and removal of oil and gas facilities offshore California: recent experiences and future deepwater challenges. Proceedings of the workshop*, Ventura (CA), 23-25 September, 38-45.

Reddoch J., Taylor C. (1996) *Successful drill cuttings reinjection (CRI) case history with multiple producing wells on a subsea template utilizing low cost natural oil based mud*, in: *Proceedings of the International conference and exhibition of Mexico*, Villahermosa (Mexico), 5-7 March, SPE 35328.

Reis J.C. (1996) *Environmental control in petroleum engineering*, Houston (TX), Gulf, Chapter 2.

ROBERTIELLO A. *et al.* (2001) *La bonifica biologica di siti inquinati da idrocarburi*, Milano, Hoepli.

ROBINSON K., BAUDER J. (2001) *A novice's introduction to coal bed methane*, Bozeman (MT), Montana State University, The department of land resources and environmental sciences, Water quality & irrigation management, Position Paper.

ROJEY A., JAFFRET C. (1997) *Natural gas. Production processing transport*, Paris, Technip, Chapter 1; Chapter 7; Chapter 8.

RTDF (Remediation Technologies Development Forum) (1996) *Sediments remediation action team meeting summary*, Wilmington (DE), 31 July, RTDF.

RYDER A.A., RAPSON S.C. (1999) *Pipeline technology. Environmental technology in the oil industry*, London, Blackie; New York, Chapman & Hall, 247-290.

SAINTPERE S. (2000) *Supercritical CO_2 extraction applied to oily drilling cuttings*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Dallas (TX), 1-4 October, SPE 63126.

SARBU T. (2000) *Non fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO_2 down to low pressures*, «Nature», 405, 165-168.

SCHOUBYE P. (2003) *The SNOX process for PC boilers burning petcoke*, in: *Proceedings of the National annual Pittsburgh coal conference*, Pittsburgh (PA), 23-27 September.

SCHRECK F. (2002) *Multi-criteria decision aid as a tool in the management of produced water in the offshore oil industry*, Stockolm, Division of land and water resources engineering, Royal institute of technology, TRITA-LWR Master Thesis, 02-14.

SHARP (2003) *Manufacturing stage. Guidelines for promoting green factories*, Sharp Environmental Report, 31-38.

SLUIJTERMAN A.C. *et al*. (2004) *Opportunities for re-use of produced water around desert oil fields*, in: *Proceedings of the 11th Abu Dhabi international petroleum conference and exhibition*, Abu Dhabi, 10-13 October, SPE 88667.

SWANNEL R.P.J., DANIEL F. (1999) *Effect of dispersants on oil biodegradation under simulated marine conditions*, in: *Proceedings of the International oil spill conference*, Seattle (WA), 8-11 March, 169-176.

TELANG K.S. *et al*. (1999) *An advanced process analysis system for improving chemical and refinery processes*, «Computers and Chemicals Engineering», 23, 727-730.

TSANG P.B., MARTIN C.J. (2004) *Economic evaluation of treating oilfield produced water for potable use*, in: *Proceedings of the 11th Abu Dhabi International petroleum exhibition and conference*, Abu Dhabi, 10-13 October, SPE 86948.

UNI (Ente Nazionale Italiano di Unificazione) (2004) *Sistemi di gestione ambientale. Requisiti e guida per l'uso*, UNI EN ISO 14001; ICS13.020.10.

UP (Unione Petrolifera) (2004), «Notizie Statistiche Petrolifere», Febbraio.

VENSELAAR J. (2000) *Introduction on available and new tools for environmental integration in process design and operation of industrial plants*, in: *Environmental integration in process design, revamping and operation plants. Proceedings of the workshop of EniTecnologie*, Monterotondo (Roma, Italy), 24 March.

WAKIM P.G. (1988) *API 1985 production waste survey. Part II: Associated and other wastes. Statistical analysis and survey results*, API, Washington (D.C.), Internal Report, June.

WENNING R.J. (2004) *Thinking about sediment remediation in the US: top ten reasons why we are just thinking*, in: *Proceedings of the Annual international conference on soils, sediments and water*, Amherst (MA), University of Massachusetts, 18-21 October.

WILLS I. (2000) *Muddied waters*. *A survey of off-shore oilfield drilling wastes and disposal techniques to reduce the ecological impact of sea dumping*, study for Sakhalin Environment Watch, 25 May.

WORDEN R.H. *et al.* (1995) *Gas souring by reduction at 140°C*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 79, 854-863

ZHU X. *et al.* (2001) *Guidelines for the bioremediation of marine shorelines and freshwater wetlands*, US Environmental Protection Agency, Land remediation and pollution control division.

ANDREA ROBERTIELLO
ALBERTO TINTINELLI
EniTecnologie
Monterotondo, Roma, Italia

9.2

Sviluppo sostenibile nell'industria del petrolio e del gas

9.2.1 Definizione di sviluppo sostenibile

Al centro del concetto di sviluppo sostenibile vi è l'idea di assicurare una migliore qualità di vita per tutti, oggi e per le generazioni a venire. L'espressione *sviluppo sostenibile* deriva da un rapporto della Commissione delle Nazioni Unite su ambiente e sviluppo, nota anche come Commissione Brundtland. Essa definì lo sviluppo sostenibile come uno «sviluppo che soddisfa i bisogni del presente, senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare i propri» (WCED, 1987). Vent'anni dopo l'introduzione del termine, ogni organizzazione sembra avere una propria definizione di sostenibilità, sebbene molte definizioni condividano alcuni elementi ricorrenti. Nell'ambito dell'impresa, lo sviluppo sostenibile è spesso considerato sinonimo di assunzione di responsabilità societaria in termini sociali. In genere, con questa terminologia, si intende uno sviluppo che sfrutta e perturba il meno possibile la terra, l'acqua e l'aria.

In seguito al rapporto WCED, l'Assemblea Generale delle Nazioni Unite ha convocato la Conferenza su ambiente e sviluppo (UNCED, United Nations Conference on Environment and Development), nota come Earth Summit, tenutasi a Rio de Janeiro nel 1992. Lo scopo principale del summit consisteva nella definizione di uno sviluppo che supportasse la crescita socioeconomica, prevenisse il deterioramento dell'ambiente e ponesse le fondamenta per una cooperazione globale tra paesi industrializzati e paesi emergenti, sulla base di bisogni reciproci e interessi comuni, in modo da assicurare un futuro migliore al pianeta. Al summit i governi concordarono che l'attenzione all'ambiente e allo sviluppo avrebbe portato alla soddisfazione dei bisogni fondamentali, a un miglioramento generale degli standard di vita, a una migliore protezione e gestione degli ecosistemi e a un più sano e prospero futuro. Nessuna nazione può raggiungere questi obiettivi da sola; lo sviluppo sostenibile si persegue solamente mediante una cooperazione mondiale (United Nations, 1992a).

In uno studio più recente sulla sostenibilità, questa è stata descritta come una *triple bottom-line* che bilancia prosperità economica, qualità ambientale e giustizia sociale. Questo concetto ha riscosso consenso nel mondo industriale, tra le Organizzazioni Non Governative (ONG) e tra i governi, in quanto permette una certa flessibilità nel bilanciare i tre obiettivi, a seconda del livello di sviluppo sociale ed economico delle comunità (Elkington, 1997).

Lo sviluppo sostenibile appare come l'approccio migliore per affrontare il degrado dell'ambiente naturale. Esso è per natura un concetto interdisciplinare, basato su scienze fisiche e sociali, che coinvolge settori quali la tecnologia, l'amministrazione, la politica e la giurisprudenza. Secondo la Commissione Brundtland lo sviluppo sostenibile è inoltre un approccio dinamico «in cui lo sfruttamento delle risorse, l'orientamento degli investimenti e dell'avanzamento tecnologico e i cambiamenti istituzionali sono in armonia tra loro e promuovono le potenzialità attuali e future, per venire incontro ai bisogni e alle aspirazioni degli uomini».

Non deve sorprendere che l'interpretazione del concetto di sostenibilità vari da una disciplina all'altra. Gli ambientalisti si preoccupano della conservazione delle risorse naturali. Gli economisti si concentrano sull'efficienza economica, ossia sul valore sociale di un bene in rapporto alle risorse impiegate per la sua produzione. L'industria agricola punta all'autosufficienza alimentare e, nei casi più estremi, alla produzione di colture interamente biologiche. I sociologi cercano di preservare le culture, i valori e le istituzioni tradizionali e di promuovere l'uguaglianza, la giustizia e un sentimento di cittadinanza globale. Alcuni gruppi difensori dello sviluppo sostenibile hanno aggiunto obiettivi politici, a volte scarsamente o per nulla riconducibili al concetto originario (Scott, 2004). La maggior parte delle persone concorda

sul fatto che, sebbene non si possa essere sicuri riguardo alle prospettive future, un futuro sostenibile è certamente auspicabile.

Persino nel contesto più limitato dell'industria petrolifera e del gas il concetto di sostenibilità mantiene un significato molto ampio. Esso spazia da esplorazioni e perforazioni del terreno accettabili dal punto di vista ambientale, a uno sfruttamento più efficiente dei giacimenti di petrolio e di gas, fino alla raffinazione di combustibili ultrapuliti. Fra questi argomenti ve n'è una miriade di altri, tra i quali uno dei principali è il riscaldamento globale, comunemente attribuito all'emissione di gas di scarico dovuta ai combustibili fossili.

Il concetto di sviluppo sostenibile è stato portato avanti negli ultimi vent'anni da una serie di organizzazioni internazionali, come le Nazioni Unite, la Banca Mondiale e le ONG, che rappresentano gruppi ideologici diversi tra loro. Alcune di esse sono apertamente anticapitalistiche e antiglobalizzazione. Uno dei problemi principali, per chi non sia uno scienziato e si trovi a scegliere di sostenere o meno i programmi proposti dagli ambientalisti, è decidere a quale scienziato credere: a coloro che prevedono un disastro imminente che può essere prevenuto o a quelli che negano tale posizione. Il tono acceso dei dibattiti sullo sviluppo sostenibile può essere ben esemplificato dalle due fonti, tra le più famose e citate, riportate di seguito.

Nel suo libro L.R. Brown (2003), il fondatore dell'Earth Policy Institute, afferma che la nostra produzione economica è basata in parte sull'abbattimento degli alberi attuato con una velocità maggiore della loro ricrescita, sullo sfruttamento eccessivo dei terreni per il pascolo, con conseguente desertificazione, e delle falde acquifere, sul prosciugamento dei fiumi. La maggior parte del terreno agricolo è soggetta a un'erosione del suolo che supera la sua formazione privando il terreno della sua naturale fertilità. Peschiamo dagli oceani a un ritmo tale da non consentire ai pesci la normale riproduzione. Emettiamo nell'atmosfera una quantità di biossido di carbonio superiore a quella che può essere assorbita, dando luogo all'effetto serra. L'aumento dei livelli di CO_2 può produrre un incremento di temperatura, da qui alla fine del secolo, pari a quello che si è avuto dall'ultima glaciazione a oggi.

Nel suo libro W. Beckerman (1995), un ex membro della Royal Commission on Environmental Pollution di Oxford, sostiene invece che lo sviluppo sostenibile non sia un concetto razionale: non conoscendo quali saranno le inclinazioni e le preferenze delle popolazioni future, non possiamo prendere decisioni per loro. Lo sviluppo sostenibile è un concetto completamente amorfo e potrebbe essere utilizzato per giustificare qualunque tipo di politica. In ogni caso, poiché esso sembra aver catturato l'immaginazione degli intellettuali, proprio come i liberali sono stati costretti a entrare nel dibattito sullo stato sociale, sembra essere inevitabile il nostro coinvolgimento nel dibattito sulla sostenibilità.

Tra queste due prese di posizione estreme vi sono molte sfumature possibili. La maggior parte degli scienziati in genere concorda sul fatto che la produzione e in particolar modo l'utilizzazione del petrolio e del gas portano ad alcuni cambiamenti climatici, come per esempio il riscaldamento globale, che non sono reversibili nell'arco di una vita umana.

All'inizio del 21° secolo sono apparse diverse importanti pubblicazioni incentrate sulle cause, gli effetti e le dimensioni relative delle variazioni climatiche. I geoscienziati hanno compreso la fondamentale correlazione tra l'attività solare e il clima terrestre. Oltre al Sole, esistono molti fattori minori di cambiamento climatico di origine naturale, come le grandi eruzioni vulcaniche, gli impatti dei meteoriti, i cambiamenti nella circolazione oceanografica, le variazioni dell'orbita terrestre, il sollevamento tettonico e il relativo posizionamento dei continenti. Secondo gli scienziati della Terra è evidente che la variabilità del clima terrestre sia molto maggiore degli effetti indotti dall'uomo, e che non sia possibile controllare tale variabilità con la tecnologia attuale (Gerhard, 2004). I geoscienziati sostengono che uno dei concetti più difficilmente assimilabili dai mezzi di comunicazione e dai governi è il fatto che il clima terrestre è cambiato frequentemente nel recente passato, senza alcun contributo umano. Una nuova audace e controversa ipotesi suggerisce che le pratiche agricole dei nostri antenati abbiano dato il via al riscaldamento globale, migliaia di anni prima che cominciassimo a bruciare carbone e a guidare automobili (Ruddiman, 2005).

Lo sviluppo sostenibile è ovviamente molto più che la semplice preoccupazione per i cambiamenti climatici globali; esso include temi come l'accordo tra più persone per andare al lavoro usando, a turno, una sola automobile, la qualità dei prodotti, la riduzione degli sprechi e il risparmio energetico.

9.2.2 L'esigenza di uno sviluppo sostenibile

La soluzione non può che essere un cambiamento generale nelle abitudini e nelle aspettative future dell'intera società. Al giorno d'oggi, grazie alla comunicazione globale, ai media e a speciali gruppi di interesse impegnati nell'analisi meticolosa di ogni attività, tutte le grandi organizzazioni operano in una 'cultura del sospetto'. Dalle imprese, oltre ai normali obblighi finanziari, ci si attende una maggiore responsabilità nei confronti dell'impatto sociale e ambientale delle loro attività.

Per quanto riguarda l'industria petrolifera e del gas, tre fattori primari inducono all'attenzione verso le tematiche concernenti lo sviluppo sostenibile: l'aumento della

popolazione mondiale, l'esaurimento delle risorse naturali e l'impatto ambientale dell'uomo sulla Terra.

L'effetto di questi tre fattori diventa tanto più critico, quanto più si guarda al futuro. L'aumento della popolazione causa una serie di problemi come l'incremento della domanda di risorse naturali e il conseguente impoverimento, l'inquinamento di aria e acqua, i rischi maggiori per la salute, la deforestazione, i cambiamenti climatici globali e molti altri. L'attività dell'uomo è causa di rapidi cambiamenti sulla Terra a causa dell'accumulo di biossido di carbonio nell'aria e nell'acqua, di clorofluorocarburi, di pesticidi, polveri sottili e altri composti chimici, mentre diverse sostanze tossiche si accumulano nei tessuti degli organismi vicini al vertice della catena alimentare, noi compresi. Il riconoscimento di questi cambiamenti e del loro impatto sulla vita, la salute e il benessere degli uomini ha indotto la società a rivolgere l'attenzione verso la sostenibilità a livello globale.

Il caso seguente rappresenta un buon esempio: alla metà degli anni Novanta Shell Oil fu oggetto di una fortissima pressione per il tentativo di realizzare l'eliminazione in mare aperto della piattaforma di accumulo Brent Spar nel Mare del Nord, al largo della costa del Regno Unito. In seguito alla consultazione di esperti e membri del governo, la società scelse l'eliminazione in mare aperto come l'opzione migliore dal punto di vista ambientale. Nonostante il supporto dell'analisi scientifica, per molti tale scelta rappresentava la distruzione degli oceani a opera dell'uomo. Lo sdegno pubblico in tutta l'Europa fu tale che l'unica alternativa fu quella di adottare una soluzione differente (Cook, 2003).

Lo sviluppo sostenibile non si esaurisce in una semplice serie di regole e direttive, ma è piuttosto un processo continuo, fatto di lavoro e impegno per la formazione di una strategia commerciale che contribuisca al benessere del pianeta e della sua popolazione. Né può essere altrimenti. Uno degli ostacoli allo sviluppo di una gestione internazionale dei cambiamenti climatici è la paura che oggi i costi sarebbero eccessivi. Alcuni temono la perdita di posti di lavoro e si pensa che i paesi che prendono provvedimenti per primi siano poi meno competitivi rispetto agli altri. In realtà lo sviluppo sostenibile può essere anche una fonte di guadagno e si possono adottare soluzioni che non necessitano di investimenti. Per esempio, British Petroleum ha raggiunto l'obiettivo di portare le emissioni a un livello inferiore a quello del 1990, riuscendo in questo modo a risparmiare denaro – circa 600 milioni di dollari – in quanto la maggior parte dei provvedimenti presi comprendeva l'eliminazione di sprechi e di perdite. Il risultato è stato un aumento dei profitti (Lord Browne of Madingley, 2004).

Una domanda frequente è come possa l'industria far credere di perseguire lo sviluppo sostenibile quando la sua attività principale si basa sull'estrazione e la produzione di risorse non rinnovabili, come il petrolio o il gas naturale. Lo sviluppo sostenibile è il mezzo attraverso cui l'industria può giocare un ruolo positivo per la realizzazione di un mondo completamente sostenibile. Gli idrocarburi continueranno a fornire la maggior parte dell'energia mondiale per decenni e la tecnologia sta rendendo la loro applicazione sempre più efficiente. Le fonti energetiche rinnovabili stanno tuttavia diventando più competitive e il loro consumo è in aumento. L'industria fornisce un ponte verso un mondo nuovo, in cui le fonti alternative di energia possano diventare sempre più comuni.

9.2.3 Il principio di precauzione

Il *principio di precauzione* o *approccio di precauzione* è una risposta all'incertezza nell'affrontare situazioni rischiose per la salute o per l'ambiente. Esso implica un'azione volta a evitare un potenziale danno irreversibile, pur in mancanza di una certezza scientifica riguardo alla probabilità, all'entità o alla causa di tale pericolo.

Il principio di precauzione è uno standard sempre più diffuso nelle politiche ambientali, così come nella legislazione e nella gestione di tali tematiche, a livello locale, nazionale e internazionale, e trova applicazione in aree diverse come l'energia, l'inquinamento, il trattamento dei composti chimici tossici, la gestione della pesca, l'introduzione di specie sul territorio e molto altro. Esso deriva dalla nostra conoscenza incompleta della natura e delle complesse dinamiche del suo ecosistema. La precauzione implica, di fronte all'incertezza, un atteggiamento di attiva anticipazione del pericolo potenziale rappresentato da un uso delle risorse naturali che possa portare al degrado ambientale. In caso contrario, siamo destinati a subire le conseguenze del fatto di non aver adottato provvedimenti tecnicamente possibili.

Precauzione, prevenzione e valutazione sono i punti di partenza per un autentico sviluppo sostenibile; essi devono essere parte integrante nel disegno e nell'attuazione di ogni progetto di sviluppo. I responsabili dei progetti devono trasformare in prassi comune il fatto di prevedere e affrontare l'impatto ambientale delle loro iniziative. Le misure attuali di protezione dell'ambiente sono di tipo precauzionale; in molti casi, tuttavia, sono puramente palliative e spesso incompatibili con il concetto di sviluppo sostenibile, soprattutto in una prospettiva di lungo termine. I concetti di precauzione, prevenzione e valutazione sono difficili da far assimilare, in quanto spesso sono scollegati dalla realtà di ogni giorno e promettono benefici in un futuro più o meno lontano. È indispensabile che le aziende, le società e i paesi adottino queste tre parole d'ordine, in modo da trasformare lo sviluppo odierno in uno sviluppo sostenibile (Canada. Parliamentary Information and Research Service, 2002).

9.2.4 Attività industriali collegate allo sviluppo sostenibile

Esplorazione

Le immagini satellitari e le indagini aeromagnetiche possono individuare i giacimenti di petrolio e di gas in modo molto più rapido ed economico del rilevamento sul terreno. Poiché la superficie terrestre non viene toccata, il rilevamento a distanza minimizza inoltre l'impatto ambientale. Quando la raccolta di informazioni a terra è indispensabile, si utilizza la tecnologia sismica tridimensionale, spesso accoppiata con tecniche di visualizzazione sofisticate. Questi metodi permettono ai geologi una migliore localizzazione dei giacimenti, aumentando drasticamente la percentuale di successo nell'esplorazione, riducendo i costi di perforazione e minimizzando l'impatto ambientale. La pianificazione avanzata e le tecnologie sismiche tridimensionali a basso impatto, come i detonatori non esplosivi e i *backpack-sized equipments*, permettono un impatto quanto più localizzato possibile. Al giorno d'oggi un singolo geofisico è in grado di raccogliere e analizzare informazioni relative a un'area dieci volte maggiore che negli anni Ottanta. Dall'apertura del primo centro di visualizzazione tridimensionale, nel 1997, sono stati avviati oltre 125 centri in tutto il mondo. Il risultato è una riduzione sostanziale dei pozzi perforati a fronte di un aumento dei volumi di petrolio e di gas rinvenuti.

L'applicazione della tecnologia sismica 3D nel tempo (la cosiddetta tecnologia sismica 4D) è stata sperimentata per la prima volta durante gli anni Ottanta e si è sviluppata enormemente negli ultimi dieci anni. La tecnologia sismica 4D permette di ottimizzare le operazioni sul campo e di aumentare le percentuali di recupero nei giacimenti produttivi, riducendo allo stesso tempo l'impatto sul territorio (Lumley, 2001).

Perforazione: impatto sul territorio

Grazie agli sviluppi nel campo dell'informatica e dei sensori a fibra ottica, i perforatori possono oggi avere informazioni reali su ciò che avviene all'interno di un giacimento sotterraneo. I piccoli e leggeri sistemi a fibra ottica, capaci di sopportare temperature, pressioni e shock molto elevati, misurano e riportano le caratteristiche sotterranee, permettendo agli operatori di rispondere in tempo reale a eventuali variazioni di condizioni. Il monitoraggio è di inestimabile valore per guidare la perforazione direzionale, permettendo di perforare fino a 35 pozzi orizzontali in un campo di perforazione di soli 20 km^2. Queste innovazioni comportano vantaggi in termini sia di produttività sia di sicurezza e rispetto dell'ambiente.

Un'altra tecnica che sta modificando il metodo di esplorazione e di produzione è quella della perforazione di piccolo diametro, che comporta la trivellazione di fori con un diametro inferiore a 15 cm. La perforazione di piccolo diametro può essere impiegata per l'esplorazione preliminare di un terreno o per riaprire piccoli pozzi preesistenti, in modo da raggiungere riserve nuove in campi maturi. Se confrontata con la perforazione tradizionale, la perforazione di piccolo diametro permette di abbattere i costi, minimizzare l'impatto ambientale e ridurre gli sprechi, il rumore, l'impatto visivo, il consumo di carburante e le emissioni.

Un'ulteriore riduzione dell'impatto ambientale si può ottenere mediante la cosiddetta microperforazione con *coiled tubing*. L'uso della microelettronica per il controllo guidato e per la valutazione della formazione permetterà il sondaggio di obiettivi posti a una profondità tra 1.500 e 2.100 m, con fori di sonda del diametro di 5 cm. L'attrezzatura e l'equipaggiamento per la perforazione producono un impatto minore sul terreno, riducendo l'impatto ambientale e rendendo il sistema particolarmente vantaggioso per le aree più sensibili (DOE, 2004).

In alcune aree sensibili dal punto di vista ecologico, come il *permafrost* (strato compatto e particolarmente duro di terreno ghiacciato) in Alaska, è molto importante ridurre la dimensione dei campi di perforazione. I siti di perforazione e di produzione odierni hanno una dimensione pari al 20% di quelli di venti anni fa. L'utilizzazione di strade e isole temporanee di ghiaccio nei periodi invernali ha eliminato i costi della ghiaia. Alcune innovazioni, come la perforazione orizzontale, a lungo raggio o di piccolo diametro, hanno permesso la concentrazione di più pozzi in un'unica area, riducendo notevolmente i costi e l'impatto sul territorio.

Attualmente le dimensioni dei centri per la separazione di petrolio e di gas in Alaska sono pari a meno della metà rispetto a quelle dei centri costruiti precedentemente nella Prudhoe Bay. Un altro approccio utilizza per il trasporto veicoli fuoristrada dotati di grandi ruote a bassa pressione. Questi veicoli possono portare carichi pesanti attraverso la tundra, senza lasciare praticamente alcuna traccia. Inoltre queste operazioni di trasporto sono condotte in inverno, quando il suolo è ghiacciato e la fauna e la flora sono assenti.

Trattamento e smaltimento dei frammenti di roccia

Durante le operazioni di perforazione per il petrolio o per il gas naturale, vengono prodotte significative quantità di frammenti rocciosi. Questi sono rivestiti di un agente lubrificante noto come fango di perforazione. I fanghi di perforazione sono miscele complesse, composte da additivi chimici a base d'acqua o di olio, che prevengono il collasso dei pozzi durante le operazioni di rimozione dei frammenti. Nelle aree in cui le analisi dei rischi abbiano evidenziato una maggiore sensibilità ambientale, l'uso dei fanghi a base di olio è spesso minimizzato o abolito, a causa della loro potenziale pericolosità ambientale.

I frammenti e gli altri residui di perforazione vengono generalmente tritati finemente in presenza di acqua, in modo da ottenere lo *slurry*. Questo viene quindi trattato chimicamente e pompato ad alta pressione all'interno di fessure sotterranee, generate durante lo stesso processo di pompaggio. Le dimensioni del problema dello smaltimento dei residui sono confermate, per esempio, dai dati relativi alla produzione di frammenti sulla piattaforma continentale britannica del Mare del Nord, pari a 50.000 t/a (Page *et al.*, 2004). Verso la fine degli anni Ottanta si è iniziato a iniettare i frammenti e altri residui all'interno delle fratture sotterranee e sin dai primi anni Novanta questa tecnica era ormai impiegata in tutto il mondo come metodo di smaltimento economico e sicuro dal punto di vista ambientale.

Spesso una soluzione rispettosa dell'ambiente si può rivelare anche la più vantaggiosa dal punto di vista economico. Ne è un esempio la soluzione innovativa per lo smaltimento dei residui di perforazione adottata da British Petroleum in Columbia. I frammenti di roccia vengono infatti impiegati per la produzione di mattoni, utilizzati nell'edilizia. Ciascun pozzo produce frammenti a sufficienza per la fabbricazione di 700.000 mattoni. La produzione dei mattoni ha un costo uguale allo smaltimento dei rifiuti e il processo ha avuto un tale successo che British Petroleum sta pensando di commercializzarlo (Browne, 1997).

Trattamento delle acque

All'interno dei giacimenti, il petrolio e il gas naturale coesistono con grandi quantità di acqua, in genere molto più salina dell'acqua degli oceani. Con la maturazione di un giacimento e la riduzione della sua resa aumentano le percentuali di acqua che vengono pompate in superficie e alla fine la produzione di acqua supera quella di petrolio. In pratica, ciò implica la necessità di processi di separazione dell'acqua, di purificazione da tracce di petrolio e di reiniezione dell'acqua all'interno dei giacimenti. Questo processo, noto come flussaggio con acqua, spesso aumenta il recupero di petrolio dai giacimenti. Per lo smaltimento dell'acqua esistono regole e standard molto severi.

In futuro, la separazione dell'acqua direttamente all'interno dei giacimenti di gas o di petrolio potrebbe ridurre drasticamente le quantità di acqua estratta, permettendo di tagliare i costi operativi e diminuire la possibilità di contaminazione delle falde freatiche.

Ripristino del territorio, prevenzione e trattamento delle fuoriuscite di petrolio

La perforazione e la produzione di petrolio e di gas sono potenzialmente pericolose per l'ambiente. Una fuoriuscita accidentale di idrocarburi può danneggiare il suolo e le acque circostanti, comprese le falde acquifere, con eventuali seri problemi di contaminazione.

Nell'eventualità di una tale contaminazione, gli specialisti del settore hanno definito e messo in atto misure di prevenzione dell'inquinamento, controllando la maggior parte dei processi di pulizia. Il loro lavoro consiste nell'armonizzare le procedure con le regole vigenti, sovrintendere alle operazioni tecniche in modo da accertarsi che soddisfino gli standard di sicurezza nel rispetto dell'ambiente e rendere la zona contaminata di nuovo produttiva.

La prevenzione delle perdite è di vitale importanza per le industrie che si occupano della gestione dei gasdotti, degli oleodotti e del trasporto. L'industria petrolifera ha sviluppato e sperimentato procedure generali di emergenza, che assicurano un'immediata risposta per prevenire, mitigare e minimizzare l'impatto delle fuoriuscite di petrolio. Questi piani sono sufficientemente flessibili da fornire risposte appropriate alla natura dell'operazione, alle dimensioni dell'evento, al tipo di petrolio e alle differenze geografiche, climatiche e ambientali. Allo stesso tempo le varie opzioni di intervento sono pianificate in modo tale da integrare il più possibile le forze naturali.

Nella costruzione degli oleodotti oggi si utilizzano laser, robot, materiali altamente resistenti, immagini satellitari e computer ad alta velocità, per garantire sicurezza e affidabilità. Gli *smart pig* ad alta risoluzione ne sono un esempio. Questi apparecchi robotizzati si muovono all'interno delle condutture per individuare fenomeni di corrosione o altre anomalie, mediante l'uso di magneti o sensori ultrasonici. Il prossimo passo sarà la possibilità per questi pig di effettuare direttamente le riparazioni all'interno delle tubature.

Dagli anni Settanta il numero di grandi fuoriuscite di greggio dalle petroliere è significativamente diminuito. Le industrie petrolifere e navali hanno alzato gli standard relativi alla costruzione e all'impiego delle petroliere, alle prestazioni delle imbarcazioni e all'addestramento degli equipaggi, implementando standard internazionali per la gestione e la manutenzione delle flotte. Le imbarcazioni sono ispezionate regolarmente da organizzazioni internazionali e i dati delle ispezioni vengono raccolti in un sistema centralizzato.

Sebbene la frequenza delle grandi fuoriuscite di petrolio sia decisamente diminuita negli ultimi venti anni, ulteriori passi in avanti possono essere fatti solo mediante una più efficace cooperazione tra le industrie e i governi, in particolare per quanto riguarda la pianificazione delle procedure di emergenza. Ciononostante il pericolo di disastri ambientali rimane, a causa della sempre maggiore richiesta di petrolio e del conseguente aumento del traffico navale.

Negli Stati Uniti la legge prevede che, a partire dal 2015, solo le petroliere a doppio scafo avranno diritto di attracco nei porti. Le strutture a doppio scafo forniscono un'ulteriore garanzia contro le perdite di greggio.

Diversamente dalle altre imbarcazioni, questi doppi scafi inglobano il vano motore, lo spazio per i macchinari, i serbatoi per il carburante e le pompe di sentina, così come le pareti e il fondo delle imbarcazioni stesse. Le nuove petroliere a doppio scafo presentano molte innovazioni per proteggere l'ambiente e per aumentare la sicurezza, come motori a bassa emissione, un sistema speciale di zavorre e un sistema di protezione dello scafo che soddisfa e spesso supera le norme sulla sicurezza marina e le pratiche standard. Alcune organizzazioni internazionali responsabili nel settore, composte da 158 stati membri, hanno pianificato l'eliminazione della maggior parte delle petroliere a scafo singolo entro il 2015.

Trattamento dei rifiuti

I rifiuti hanno due conseguenze principali: l'inutile impoverimento delle risorse naturali e l'impatto ambientale delle procedure di smaltimento. I rifiuti derivati dal petrolio vengono in genere interrati in discariche o inceneriti. Nelle discariche, in caso di infiltrazioni, può avvenire la contaminazione delle falde freatiche. Inoltre vi è una sempre minore disponibilità di zone adatte allo scopo. D'altro canto l'incenerimento può produrre metalli pesanti e diossina, il che genera avversione verso tale processo in molti paesi. Le emissioni possono essere ridotte o eliminate con apparecchiature speciali, recuperando il calore prodotto per uso diretto o per la generazione di elettricità.

Tutti possiamo contribuire a ridurre i rifiuti: individui, aziende, governi e altre organizzazioni. Le soluzioni a lungo termine dipendono da politiche che promuovano e supportino la conservazione e il recupero dei materiali. Un ruolo importante è inoltre giocato dalle strategie innovative tese a rendere più efficiente l'utilizzo delle risorse sia nelle abitazioni sia nei luoghi di lavoro.

Smantellamento degli impianti

Lo smantellamento consiste nella rimozione delle strutture per la produzione di petrolio e di gas, una volta esaurita la loro utilità. Lo smantellamento e la rimozione delle strutture offshore è oggi una prassi comune. Le strutture più piccole vengono portate sulla costa, dove il 95% circa del materiale è impiegato nuovamente o riciclato; quelle più grandi, come le piattaforme di acciaio e di cemento, vengono portate a galla e trasportate sulla terraferma per essere a loro volta riciclate. Quando lo smantellamento e il riciclaggio non sono percorribili, tali strutture vengono impiegate per costruire scogliere artificiali. Questa soluzione è stata appoggiata dalle agenzie per la conservazione della natura e dalle ONG, con la supervisione di organismi di regolamentazione e il coinvolgimento dei dipartimenti ittici e di biologia. Studi sul campo hanno verificato i benefici delle scogliere artificiali sulla biodiversità marina e sulla pesca commerciale e ricreativa.

Nella maggior parte dei casi, lo smantellamento delle strutture onshore comprende la chiusura dei pozzi per evitare fuoriuscite di petrolio o di gas residui e la rimozione delle attrezzature e dei materiali di scarto. Gli impianti possono anche essere spostati in altre località o destinati a un uso differente, come strutture di appoggio per la navigazione, stazioni meteorologiche o centrali eoliche. È pratica comune prevedere le operazioni di ripristino del territorio fin dai primi stadi della progettazione di un impianto, a prescindere dal fatto che esso sorga in una foresta tropicale, nel Circolo Polare Artico o all'interno di una città. L'industria petrolifera ha sviluppato nuove tecniche di ripristino del territorio, molte delle quali sono state adottate dai governi.

Emissioni e combustione dei gas

Le industrie hanno particolarmente a cuore il problema delle emissioni di gas naturale, ossidi di zolfo (SO_x), ossidi di azoto (NO_x), monossido di carbonio e polveri sottili. È opinione condivisa che le emissioni di gas serra, tra i quali il biossido di carbonio e il metano, contribuiscano al cambiamento climatico globale.

Le emissioni gassose hanno un'influenza diretta sull'ambiente e sulla salute degli esseri umani. Il problema ha assunto dimensioni globali, ma è ragionevole affrontarlo alla radice, a livello locale. La maggior parte degli ossidi di zolfo e di azoto è prodotta dalle centrali a carbone. Nell'industria petrolifera le emissioni di ossidi sono principalmente dovute alle fonti prime di energia e agli impianti chimici e vengono generalmente ridotte mediante bruciatori o per mezzo di riduzione catalitica selettiva. Nel settore esplorativo e produttivo dell'industria petrolifera, le perdite accidentali dalle cisterne possono essere una rilevante fonte di emissioni gassose. Quando il greggio viene prodotto e processato attraverso separatori e/o trattato termicamente, vengono rimossi molti idrocarburi leggeri. Piccole perdite si possono verificare nel trasferimento del greggio in cisterne a pressione atmosferica.

Le unità di recupero del vapore (Vapour Recovery Units, VRU) possono catturare più del 95% delle emissioni di idrocarburi provenienti dalle cisterne di greggio. Oltre a ridurre le emissioni, il recupero del vapore ha il vantaggio economico di recuperare gas prezioso che può essere venduto o impiegato come combustibile per operazioni *in situ*. Durante le attività di esplorazione e di produzione avvengono necessariamente alcune emissioni di gas, che viene quindi combusto. Ciò avviene, come misura precauzionale, anche durante lo spegnimento di un impianto o quando non sono disponibili infrastrutture per la cattura e il trasporto del gas per la vendita.

I gas di scarico contengono quantità significative di metano, un gas serra circa 21 volte più potente del biossido di carbonio. La combustione di tale gas, sebbene non riduca le emissioni, ha il beneficio di convertire il

metano nel meno pericoloso biossido di carbonio. In mancanza di alternative migliori, la combustione dei gas naturali è preferibile alla loro emissione diretta anche dal punto di vista della sicurezza (Ritter *et al.*, 2003). Quando possibile, la combustione è sempre eliminata o ridotta mediante l'utilizzazione del gas in centrali energetiche o attraverso la sua reiniezione all'interno dei giacimenti.

Un ulteriore passo verso il gas naturale

Il gas naturale è il combustibile fossile più pulito. Per questo motivo, laddove possibile, le compagnie energetiche hanno aumentato l'uso del gas naturale per l'alimentazione degli impianti. Fortunatamente il gas naturale è più abbondante del petrolio, sebbene scarseggi nelle aree di maggiore utilizzazione. Attualmente sono in atto ingenti investimenti per liquefare il gas naturale alla sorgente e trasportarlo in fase liquida verso i mercati. Ciò comporta la costruzione di petroliere specializzate LNG (Liquefied Natural Gas) e terminali di scarico e rigassificazione in mare aperto.

Un'altra tecnologia prossima alla commercializzazione è la tecnologia GTL (Gas To Liquids). Il processo GTL converte il gas remoto in carburanti liquidi ultrapuliti per il trasporto; è possibile che in futuro si possa produrre metano a partire dai suoi idrati. In natura questi si trovano nelle aree di permafrost e negli oceani all'esterno delle piattaforme continentali in tutto il mondo. Le quantità di idrati di metano sono così ingenti che, in confronto, i depositi di gas naturale appaiono modesti. Tuttavia, la tecnologia attuale non permette ancora lo sfruttamento di queste risorse.

9.2.5 Gas serra e riscaldamento globale

Il cambiamento climatico globale è il problema più discusso in relazione allo sviluppo sostenibile e i combustibili fossili (carbone, petrolio e gas naturale) sono al centro del dibattito. I gas serra, come il vapor d'acqua, il biossido di carbonio e il metano, sono presenti naturalmente nell'atmosfera. Essi agiscono da isolanti termici, assorbendo le radiazioni infrarosse (circa 8-15 μm) emesse dalla superficie terrestre. Senza di essi la Terra sarebbe più fredda di 33 °C. In tal senso questi gas sono necessari per la sopravvivenza delle specie viventi. Il problema non è la loro presenza, ma la loro concentrazione; all'aumentare della loro concentrazione, infatti, la temperatura della superficie terrestre aumenta, portando al riscaldamento globale.

Gli effetti prevedibili del riscaldamento globale includono una maggiore frequenza delle condizioni meteorologiche estreme – siccità, ondate di calore, alluvioni, aumento del livello del mare – che potrebbero condizionare seriamente l'ambiente e la qualità di vita degli esseri umani. Le concentrazioni atmosferiche di questi gas sono aumentate da circa 280 ppm prima della rivoluzione industriale ai 370 ppm di oggi. Nello stesso periodo la temperatura della superficie terrestre è aumentata di circa 0,6 °C e l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ritiene che essa possa continuare a crescere, prevedendo aumenti di temperatura compresi tra 1,4 e 5,8 °C nel corso del 21° secolo (IPCC, 2001). L'IPCC è presieduto da scienziati governativi, ma coinvolge diverse centinaia di scienziati e ricercatori accademici. Esso ha il compito di elaborare le informazioni disponibili sul cambiamento climatico e sul riscaldamento globale.

L'aumento nella concentrazione dei gas serra viene attribuito ad alcune attività umane, tra cui l'impiego di combustibili fossili. Questo evidenzia il cosiddetto *paradosso energetico*: il fatto che un aumento del consumo energetico porti a un incremento delle emissioni di gas serra. La sfida che ci aspetta non è solo quella di comprendere i cambiamenti climatici, quanto piuttosto quella di trovare vie percorribili per la soluzione del paradosso energetico. Al momento non esiste alcuna formula magica in grado di rimpiazzare i combustibili fossili con fonti di energia rinnovabile e a emissione zero. Al contrario, la maggior parte delle previsioni indica che nei prossimi venti anni l'energia rinnovabile avrà un ruolo solo lievemente maggiore rispetto a oggi. Questo è principalmente dovuto a un rallentamento nello sviluppo del settore idroelettrico. Altre fonti rinnovabili forniranno il 3% dell'energia mondiale nel 2020, a meno che non si adottino misure speciali per stimolarne il consumo. Al summit di Johannesburg del 2002 sono falliti i tentativi di raggiungere un accordo su obiettivi molto più importanti e vincolanti per l'impiego di fonti energetiche rinnovabili.

Collegamento tra coalbed methane ed emissione di gas serra

Il *CoalBed Methane* (CBM) è una sorgente non convenzionale di metano intrappolato nei micropori e nelle microfratture all'interno dei giacimenti di carbone. Per ragioni di sicurezza, nelle miniere di carbone tale gas viene di norma fatto sfiatare nell'atmosfera. Poiché il metano è un gas serra 21 volte più potente del biossido di carbonio, il suo contributo al riscaldamento globale è enormemente elevato. Non solo è possibile impiegare come combustibile il metano recuperato da tali giacimenti, ma anche reiniettare il biossido di carbonio così prodotto negli strati del giacimento non sfruttabili, aumentando ulteriormente il recupero del metano.

Lo sfruttamento del CBM ha molti elementi in comune con la produzione di petrolio e di gas. Negli Stati Uniti il CBM contribuisce significativamente alla produzione totale di gas, rappresentando l'8% del totale, con un trend in crescita. Tale produzione rappresenta

una situazione singolare, in cui la produzione di energia contribuisce alla riduzione delle emissioni nocive per l'aria e all'aumento degli standard di sicurezza nelle attività minerarie.

Collegamento tra un migliore sfruttamento dei giacimenti di petrolio e gas e il confinamento geologico del CO_2

Il processo di estrazione di petrolio e di gas è spesso poco efficiente. In media, all'interno di un giacimento, solo un terzo del petrolio viene effettivamente recuperato; il resto viene abbandonato in quanto economicamente non accessibile.

Un'alternativa interessante è l'accoppiamento tra un più efficiente recupero di petrolio mediante l'impiego di CO_2 e lo smaltimento delle emissioni di questo gas. Tale alternativa offre l'opportunità di combinare due obiettivi primari: una maggiore efficienza nel recupero del petrolio e uno smaltimento sicuro del CO_2. In questa situazione di totale vantaggio, le compagnie petrolifere aumentano la resa di un giacimento e allo stesso tempo grandi quantità di gas serra vengono immagazzinate definitivamente nel sottosuolo per iniezione.

Un esempio è costituito dal più grande progetto di recupero assistito di petrolio mediante iniezione di CO_2 nel sottosuolo a Weyburn, in Canada. Fino a 2,7 milioni di m^3 al giorno di CO_2 provenienti da un impianto di gassificazione del carbone sono accumulati e trasportati a Weyburn attraverso un gasdotto di circa 30 km. Tale progetto prevede il recupero di 190 milioni di barili di petrolio mediante lo smaltimento di 14 milioni di tonnellate di CO_2. Il progetto è sviluppato da una collaborazione tra settore pubblico e privato, con il supporto di diversi paesi e dell'International Energy Agency (Adair, 2003).

Cogenerazione

Con il termine cogenerazione si intende la produzione di elettricità mediante l'utilizzazione del calore prodotto nei processi industriali o l'impiego, come fonte di riscaldamento, del vapore proveniente dalle centrali elettriche. La cogenerazione appare come una delle soluzioni più promettenti ed economiche al problema del cambiamento del clima. Un buon esempio è costituito dall'aumento del numero di unità di cogenerazione negli impianti per la produzione di vapore e nelle maggiori strutture industriali, come le raffinerie di petrolio. Le unità ricevono energia elettrica da una grande turbina alimentata in genere da gas naturale. I gas ad alta temperatura emessi dalla turbina possono essere impiegati per produrre vapore o acqua calda, che agiscono a loro volta come fonte di energia in nuovi processi, senza dover ricorrere a ulteriori carburanti. L'efficienza complessiva di questo processo può essere doppia rispetto alle soluzioni precedenti, in cui il petrolio e il gas venivano bruciati per produrre vapore e l'elettricità era acquistata presso compagnie esterne. Le unità di cogenerazione sono convenienti, consentono un risparmio energetico e riducono le emissioni di carbonio.

9.2.6 Biodiversità ed estinzione degli habitat

Il nostro pianeta si trova ad affrontare il problema dell'estinzione degli habitat naturali e della conseguente scomparsa delle specie vegetali e animali. Alcuni biologi temono l'inizio di una fase di estinzione causata dall'uomo, paragonabile alle estinzioni di massa causate dagli impatti di meteoriti durante le varie ere geologiche. Molte di queste specie a rischio trasformano materia ed energia attraverso i diversi anelli della catena alimentare; la perdita di alcune specie potrebbe condizionare alcune forme di vita superiore, tra cui l'uomo.

Piuttosto che focalizzarsi sulla protezione di una singola specie in pericolo, l'approccio moderno alla gestione della biodiversità consiste nel salvaguardare i processi che ne sono alla base. In pratica questo si traduce nella conservazione di grandi habitat naturali, in grado di ospitare interi ecosistemi, anche se magari in condizioni non ottimali. Sfortunatamente la gestione e il miglioramento di tali ecosistemi richiedono investimenti che pochi governi possono affrontare. Spesso inoltre mancano studi scientifici adeguati, il che rende l'avvio di tali progetti ancora più difficile.

L'industria petrolifera e del gas sta affrontando il tema della biodiversità e dell'estinzione degli habitat naturali in molti modi. Alcuni di questi sono: *a*) la riduzione dell'impatto sul territorio (per esempio mediante la trivellazione di più pozzi trasversali a partire da un unico sito); *b*) la minimizzazione del numero di alberi abbattuti (tramite la costruzione di oleodotti e gasdotti); *c*) la minimizzazione del pericolo di infestazione di nuove specie invasive (mediante processi di quarantena); *d*) lo sviluppo e l'applicazione di tecniche avanzate; *e*) la cooperazione con le organizzazioni preposte al monitoraggio del territorio.

9.2.7 Il ruolo della tecnologia e della ricerca e sviluppo

Nell'immaginario collettivo il processo di perforazione di un pozzo petrolifero è una questione riguardante operai sporchi di olio ed emulsioni di liquido dai pozzi, con annesse immagini di degrado. In realtà si tratta di un processo condotto con strumentazioni automatiche, rilevamento a distanza e sistemi di controllo avanzati. L'industria del petrolio e del gas investe moltissimo sull'elettronica, sull'information technology e sulla creatività.

I progressi nel campo della comunicazione permettono lo scambio immediato di informazioni, per esempio tra i lavoratori nel Golfo del Messico e il personale di una piattaforma al largo della costa occidentale africana, a più di 9.000 km di distanza. Al giorno d'oggi è possibile manovrare in tempo reale, da una distanza di 16 km, la punta di una trivella in un giacimento, per colpire un bersaglio delle dimensioni di un piatto da cucina (per le tecnologie all'avanguardia impiegate nell'esplorazione e nella perforazione, v. cap. 9.1).

Un esempio del ruolo della ricerca e sviluppo è lo sviluppo di particolari microbi in grado di ridurre le emissioni di metano, potente gas serra, prodotte dal bestiame. Mediante tecniche di sequenziamento simili a quelle utilizzate per lo studio del genoma umano, sono state scoperte 1.800 nuove specie di microbi, che potrebbero servire a tale scopo (Thompson, 2005). Scopo della ricerca è lo sviluppo di nuovi mangimi e l'identificazione di virus capaci di eliminare selettivamente i batteri metanigeni nel rumine degli animali. Il bestiame, che produce grandi quantità di metano, è responsabile da solo di più della metà delle emissioni totali di gas serra della Nuova Zelanda.

L'innovazione e la tecnologia sono i punti di forza per raggiungere alti livelli di sostenibilità a fronte delle limitate dimensioni terrestri, dell'aumento inesorabile della popolazione mondiale, dell'esigenza di migliorare gli standard di vita e di combattere la povertà. I progressi nei campi della ricerca di combustibili puliti, del riscaldamento globale, delle risorse alimentari e della salute dipendono in gran parte dall'innovazione e dallo sviluppo di nuove tecnologie. La direzione in cui ci porterà tale sviluppo non è né prevedibile né priva di rischi. La società globale deve determinare quali forme di innovazione adottare e quali usi della tecnologia siano accettabili; in breve, quale sia il giusto equilibrio tra benefici e rischi (Stigson, 2004). Un esempio è costituito dalla produzione di biossido di carbonio rispetto al cambiamento climatico globale. Sfortunatamente molti vedono la tecnologia come una causa e non come una soluzione ai problemi ambientali e allo sviluppo sostenibile.

Rispetto al ruolo della tecnologia nello sviluppo sostenibile, bisogna considerare anche le politiche di prevenzione. Per esempio, la riduzione drastica delle emissioni di biossido di carbonio andrebbe perseguita anche in assenza di dati scientifici completi? Un intervento del genere potrebbe richiedere costi spropositati e non necessari; d'altro canto però il riscaldamento globale potrebbe causare danni ambientali irreparabili. Alcuni pensano che lo sviluppo di misure urgenti per la prevenzione del riscaldamento globale non sia necessario, in quanto manca una conoscenza completa del problema. Altri sostengono che il mondo non può permettersi di aspettare tutte le risposte o la soluzione perfetta. Questa indecisione potrebbe minacciare il futuro delle prossime generazioni.

Il cambiamento del clima è un problema di lungo termine e necessita pertanto di una soluzione di lungo termine. La ricerca scientifica mirata alla comprensione dell'equilibrio climatico dovrebbe essere responsabilità dei governi, in quanto tali cambiamenti hanno un impatto diretto sull'intera società. Le imprese devono tuttavia partecipare alle attività di ricerca collegate al proprio business e a una migliore comprensione delle possibili strategie per la riduzione delle emissioni di CO_2.

9.2.8 Processi regolatori a livello aziendale, nazionale e globale

L'energia continuerà a essere una risorsa globale, soggetta a politiche internazionali e allo sviluppo economico. È pertanto compito dei governi nazionali e delle organizzazioni internazionali promulgare e applicare leggi che riguardino l'industria del petrolio e del gas e la sua gestione nei confronti dello sviluppo sostenibile.

Esistono molti modi in cui i governi e le imprese possono assumersi la responsabilità di assicurare che le operazioni industriali siano rispettose dell'ambiente e della popolazione. L'esperienza ci ha insegnato che l'idea di un singolo standard, da applicare ovunque e in tutte le situazioni, non è compatibile con la realtà e le esigenze delle industrie e della società. Per ottenere i risultati migliori è necessario utilizzare lo strumento o gli strumenti più adeguati a ogni circostanza. Una legislazione ottimale dovrebbe prendere in considerazione le grandi diversità nell'ecologia, nelle condizioni atmosferiche e nelle culture e abilità locali per determinare e far rispettare le regole. Tra le norme standard più comuni vi sono: le norme tecniche, le *best practices*, gli accordi volontari e le convenzioni, le norme relative ai rischi, le norme prescrittive e le politiche aziendali.

Il sistema legislativo più adeguato per una particolare area del pianeta è probabilmente una combinazione di alcuni degli strumenti precedenti. Casi diversi richiedono soluzioni differenti.

La formulazione di obiettivi propri è preferibile, per molti aspetti, a un regime prescrittivo; essa include, per esempio, la possibilità per un operatore di modificare i parametri di un processo massimizzando la resa e raggiungendo gli obiettivi fissati in un modo creativo e flessibile. La trasparenza è un prerequisito per la credibilità e l'affidabilità delle operazioni.

I regolamenti dovrebbero essere definiti a livello locale e nazionale, accogliendo i suggerimenti provenienti dal mondo industriale e globale. La dichiarazione di Rio de Janeiro sull'ambiente e lo sviluppo (United Nations, 1992b) lo spiega in modo esemplare: «Le norme ambientali, gli obiettivi aziendali e le priorità dovrebbero corrispondere al contesto ambientale e di sviluppo nel quale vengono

applicati. Le norme applicate da alcuni paesi possono risultare inappropriate e insostenibili in termini di costi economici e sociali in altri paesi, in particolare nei paesi in via di sviluppo».

Bibliografia citata

Adair R. (2003) *En Cana. The Weyburn CO_2 flood performance update*, in: *Proceedings of the CO_2 conference*, Midland (TX), 9-12 December.

Beckerman W. (1995) *Small is stupid: blowing the whistle on the greens*, London, Duckworth.

Brown L.R. (2003) *Plan B: rescuing a planet under stress and a civilization in trouble*, New York, Norton.

Browne J. (1997) *Science, technology and responsibility*, Speech at the Royal Society of London, London, 28 October.

Browne of Madingley, Lord J. (2004) *Squaring the circle: the role of energy in sustainable development*, 4th John Collier Memorial Lecture, «Process Safety and Environmental Protection», 82, 69-71.

Canada. Parliamentary Information and Research Service (2002) *Sustainable development: conditions, principles and issues*, BP-458E.

Cook L. (2003) *Sustainable development and corporate social responsibility in the energy industry*, Kansas City (KS), University of Kansas International Leadership Forum.

DOE (US Department of Energy) - Office of Fossil Energy (2004) *Microhole systems R&D*, DOE.

Elkington J. (1997) *Cannibals with forks the triple bottom line of 21st century business*, Oxford, Capstone.

Gerhard L.C. (2004) *Climate change: conflict of observational science, theory and politics*, «American Association of Petroleum Geologists. Bulletin», 88, 1211-1220.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001) *Third assessment report*, «Climate Change 2001. The Scientific Basis».

Lumley D. (2001) *Concept represents next wave in 4-D*, «The American Oil & Gas Reporter», January.

Page P. *et al.* (2004) *Options for the recycling of drill cuttings*, in: *Proceedings of the SPE/EPA/DOE exploration and production environmental conference*, San Antonio (TX), 10-12 March, SPE 80583.

Ritter K. *et al.* (2003) *Application of the American Petroleum Institute compendium to examine potential emission reduction opportunities for upstream operations*, in: *Proceedings of the SPE/EPA/DOE exploration and production environmental conference*, San Antonio (TX), 10-12 March, SPE 80576.

Ruddiman W. (2005) *How did humans first alter global climate?*, «Scientific American», 3, 46-53.

Scott C.E. (2004) *Sustainable development pros and cons*, «B Quest».

Stigson B. (2004) *Technology: a key tool for a sustainable future*, in: *Proceedings of the 2nd World Engineers' Convention*, Shanghai, 2-6 November.

Thompson M.J. (2005) *Engineering climate. How technology can help the planet*, «Technology Review», March, 22-23.

United Nations (1992a) *The Earth summit. United Nations Conference on Environment and Development (UNCED)*, Rio de Janeiro, 3-14 June.

United Nations (1992b) *Report of the United Nations Conference on Environment and Development (UNCED). Annexe 1: Rio Declaration on environment and development*, Rio de Janeiro, 3-14 June.

WCED (World Commission on Environment and Development) (1987) *Our common future*, Oxford, Oxford University Press.

George J. Stosur

Consulente scientifico

9.3

Cattura e stoccaggio di CO_2 prodotto dai combustibili fossili

9.3.1 Introduzione

Uno dei gas serra derivanti dall'attività dell'uomo è il CO_2, che proviene principalmente dalla combustione di combustibili fossili. Il tasso di emissione del CO_2 può essere ridotto in vari modi, uno dei quali consiste nel catturare il biossido di carbonio e stoccarlo lontano dall'atmosfera per un periodo di tempo molto lungo. Questa tecnica, chiamata cattura e stoccaggio del CO_2 (CCS, CO_2 Capture and Storage), è una applicazione innovativa di una tecnologia consolidata. Solo negli ultimi anni sono state riconosciute le sue potenzialità nei confronti del problema globale del cambiamento climatico. In questo capitolo vengono descritti la tecnologia e i caratteri salienti del suo possibile ruolo nella riduzione delle emissioni di gas serra.

Cambiamenti climatici

Ormai è comunemente accettato il fatto che si stanno verificando dei cambiamenti nel clima della Terra, che vengono attribuiti alle emissioni di gas serra derivanti dalle attività dell'uomo. Tra questi gas, quello che contribuisce maggiormente è il biossido di carbonio, che viene rilasciato dalla combustione dei combustibili fossili e della biomassa, e dal disboscamento. Le conseguenze finali del cambiamento climatico non si conoscono con certezza, sebbene siano stati formulati numerosi modelli matematici per esaminare questo problema molto complesso.

Riconoscendo le conseguenze potenzialmente dannose di un cambiamento climatico incontrollato, i paesi che hanno firmato la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sul cambiamento climatico hanno concordato che il suo obiettivo dovrebbe essere «la stabilizzazione delle concentrazioni di gas serra nell'atmosfera a un livello che prevenga una pericolosa interferenza di origine antropica con il sistema climatico». Tuttavia, non c'è un accordo sul livello da raggiungere per la stabilizzazione, né su quanto bisogna agire per raggiungere questa condizione.

In molti modelli, viene spesso presa in considerazione la stabilizzazione a un livello di 550 ppmv di CO_2-equivalente, che rappresenta un raddoppiamento della concentrazione di CO_2 rispetto al periodo preindustriale. Si stima che la realizzazione di una stabilizzazione a questo livello comporterebbe una riduzione delle emissioni globali del 75-85% rispetto agli attuali tassi, entro l'anno 2100. Concentrazioni più basse richiederebbero riduzioni ancora maggiori.

Per portare a termine tali riduzioni in maniera economicamente vantaggiosa sarà richiesta l'applicazione di un'ampia serie di provvedimenti. Le alternative tecnologiche attualmente disponibili per la stabilizzazione dei livelli di CO_2 nell'atmosfera includono: *a*) riduzione dei consumi energetici, aumentando l'efficienza della conversione e/o dell'utilizzazione dell'energia; *b*) passaggio a combustibili con minore contenuto in carbonio, per esempio gas naturale invece di carbone; *c*) aumento dell'impiego di fonti di energia rinnovabile o di energia nucleare, ciascuna delle quali emette infine una scarsa quantità netta di CO_2, oppure non ne emette affatto; *d*) sequestrazione del CO_2 dall'atmosfera aumentando la capacità di assimilazione biologica delle foreste e dei suoli, oppure catturando e immagazzinando il CO_2.

Ruolo dei combustibili fossili nel rifornimento energetico

All'inizio del 21° secolo, il consumo globale di energia ha continuato a crescere, così come ha fatto negli ultimi decenni del 20° secolo. I combustibili fossili forniscono attualmente l'86% dell'energia utilizzata in tutto il mondo (BP, 2003), contribuendo a circa il 75% delle emissioni di origine antropica di CO_2, mentre la rimanente parte proviene da fonti non energetiche, come la deforestazione. Attualmente le emissioni di CO_2 legate al consumo di combustibili fossili si aggirano intorno alle 25 Gt di CO_2/a.

Tra i combustibili fossili, il 45% dell'energia prodotta globalmente deriva dal petrolio, il 27% dal gas

naturale, il 28% dal carbone. Tra il 1995 e il 2001 le emissioni medie globali di biossido di carbonio crescevano a un tasso dell'1,4% all'anno, leggermente al di sopra del tasso di crescita del consumo di energia primaria (Watson *et al*., 2001). Nel 2001 i trenta paesi membri dell'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE) erano responsabili del 47% delle emissioni di CO_2 legate alla produzione e al consumo di energia, mentre le economie in transizione incidevano per il 14% e i paesi in via di sviluppo per il 39% (EIA, 2003).

Data l'importanza dei combustibili fossili nell'attuale rifornimento di energia e la previsione che si continuerà così nell'immediato futuro, e in vista delle minacce dei cambiamenti climatici, le modalità di utilizzo dei combustibili fossili senza necessariamente immettere in atmosfera grandi quantità di CO_2 sono assolutamente pertinenti al fine di garantire un'erogazione continua e affidabile di energia. Questo controllo delle emissioni dovrebbe essere raggiunto mediante la cattura e lo stoccaggio di CO_2 derivante dalla combustione dei combustibili fossili.

Cattura e stoccaggio di CO_2

In **fig. 1** vengono mostrati i componenti principali di un sistema di CCS per un impianto di generazione dell'energia elettrica. In questo caso la fonte di CO_2 è il flusso di gas di combustione. Uno stadio di separazione viene utilizzato per catturare il CO_2, che viene poi compresso per il trasporto a un sito di stoccaggio. Per ottenere una riduzione significativa nelle emissioni globali, la quantità di CO_2 che deve essere catturato e stoccato in tutto il mondo dovrebbe ammontare a diverse Gt di CO_2/a. Ciascuno degli stadi del processo verrà esaminato separatamente, dopo di che verranno discusse alcune questioni di carattere più generale.

9.3.2 Fonti di CO_2

Nozioni generali

Le emissioni antropiche di CO_2 provengono da vari settori dell'economia globale, come mostrato nella **tab. 1**.

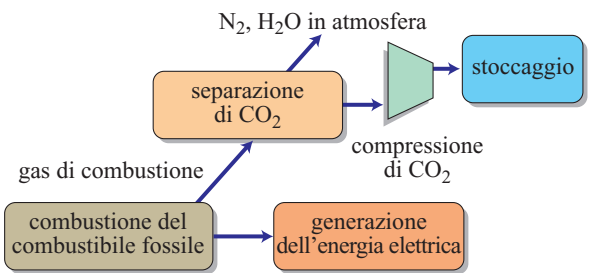



fig. 1. Componenti principali di un sistema di cattura e stoccaggio di CO_2.

tab. 1. Emissioni globali di CO_2 nel 2001, suddivise per settori, derivanti dalla combustione dei combustibili fossili (IEA, 2003)

Settore	Emissioni CO_2 (Mt/a)
Elettricità pubblica e produzione del calore	8.236
Altri produttori di elettricità	963
Altre industrie energetiche	1.228
Industrie manufatturiera ed edilizia	4.294
Trasporto (di cui su strada)	5.656 (4.208)
Altri settori (di cui residenziale)	3.307 (1.902)
Totale	23.684

Si può vedere che la produzione di energia elettrica è la maggiore fonte di emissioni. Le emissioni provenienti da questo settore si originano da grandi sorgenti puntiformi, aspetto altamente rilevante dal punto di vista economico per la cattura di CO_2. Tutte le componenti del sistema di CCS presentano diverse economie di scala: la cattura di CO_2 ha un costo minore per tonnellata di CO_2 per una grande centrale (che cattura milioni di tonnellate all'anno) rispetto a una centrale piccola (che cattura migliaia di tonnellate all'anno); le grandi condutture, che trasportano diversi milioni di tonnellate all'anno, trasferiscono ciascuna tonnellata di CO_2 a un costo molto inferiore rispetto a condutture più piccole; il costo di stoccaggio è condizionato in maniera analoga dalle dimensioni del serbatoio di stoccaggio.

Il CO_2 viene emesso anche da grandi sorgenti puntiformi nel settore delle altre industrie energetiche (che comprende le raffinerie di petrolio, l'industria dei combustibili solidi, l'estrazione del carbone, l'estrazione di olio e gas, e altre industrie che producono energia) e in alcune parti del settore industriale e delle costruzioni. Tuttavia, il settore con la più rapida crescita in termini di emissioni è quello dei trasporti. In antitesi con le centrali per la generazione dell'energia elettrica e l'industria pesante, le emissioni dovute ai trasporti provengono da una molteplicità di piccole fonti sparse e non sarebbe conveniente catturarle.

Un altro fattore altamente rilevante è la concentrazione di biossido di carbonio nel flusso di gas. Alte concentrazioni di CO_2 sono molto più facili da catturare e depurare rispetto a basse concentrazioni. In seguito, si discuterà su come ciò viene realizzato, ma la distinzione tra le concentrazioni disponibili di CO_2 nei diversi settori industriali è importante per capire come ci si deve dedicare

alla sua cattura. Nella **tab. 2** sono mostrati alcuni esempi di concentrazioni di CO_2 nei diversi tipi di impianti.

Produzione dell'energia elettrica

I combustibili fossili costituiscono la principale risorsa per la produzione di energia elettrica nella maggior parte dei paesi, tranne qualche eccezione degna di nota dove viene utilizzata l'energia nucleare (per esempio, la Francia) o l'energia idroelettrica (per esempio, la Norvegia). I combustibili fossili possono essere il carbone, polverizzato per facilitarne la combustione, o il gas naturale. Altri combustibili che possono essere utilizzati comprendono l'olio residuo, l'olio pesante e i materiali di scarto. In una centrale tipica, la combustione della carica genera una certa quantità di vapore, che viene poi espanso attraverso delle turbine connesse a un generatore. In una centrale moderna alimentata a gas, la combustione ha luogo in una turbina a gas accoppiata con un generatore, e il calore viene recuperato dai gas di scarico per azionare una turbina a vapore che integra la produzione di elettricità. Le emissioni che provengono da tali impianti ammontano a circa 750 g di CO_2/kWh per una centrale a carbone e 380 g di CO_2/kWh per una centrale a gas naturale. Sebbene le concentrazioni di CO_2 nei gas di scarico di una centrale elettrica siano basse, l'importanza di questo settore, in termini di emissioni globali, lo pone ai primi posti nell'elenco delle sorgenti di CO_2 da prendere in considerazione per il CCS.

tab. 2. Concentrazioni indicative di CO_2 nelle emissioni di gas da particolari unità in differenti impianti alimentati con combustibili fossili (Metz e Davidson, 2005)

	Concentrazione di CO_2 nell'emissione di gas di scarico (% in volume)
Elettricità e produzione del calore	
Generazione di corrente bruciando carbone polverizzato	12-14
Impianto IGCC alimentato a carbone	8-9
Ciclo combinato a gas naturale	3-4
Altre industrie energetiche	
Riscaldamento per combustione/raffinerie di petrolio	8
Produzione di idrogeno	15-100
Industria	
Ammoniaca	100
Industria dell'acciaio e del ferro	20-27
Fornace per cemento	14-33

Industria

L'uso industriale di energia è tanto diversificato quanto le industrie coinvolte. Le industrie che consumano molta energia, come quelle del cemento, dell'acciaio e del ferro, e le raffinerie di petrolio, possono rilasciare una quantità di CO_2 da un singolo sito pari a quella liberata da una centrale elettrica. In questi casi, la concentrazione di CO_2 nelle emissioni può essere più alta di quella di una centrale elettrica, rendendo quindi più facile la cattura. In questo modo, alcune industrie ad alto consumo potrebbero offrire opportunità per una più facile cattura di CO_2. Per la verità, i processi per la produzione di idrogeno e ammoniaca già rilasciano CO_2 in flussi ad alta concentrazione, rendendo questi processi potenzialmente interessanti come opportunità alternative per la cattura del biossido di carbonio. Le altre sorgenti industriali di CO_2 sono più esigue, il che le rende meno interessanti; in ogni caso vale la pena di osservare che il trattamento del gas naturale (un'applicazione attuale dei dispositivi di separazione di CO_2) già rilascia CO_2 in alta concentrazione, e quindi può rappresentare un'occasione alternativa di rifornimento di CO_2 per lo stoccaggio.

Altre sorgenti

Gli altri principali settori responsabili delle emissioni sono quelli dei trasporti e degli edifici. L'energia utilizzata negli edifici è fornita in parte sotto forma di elettricità, dunque è rilevante la possibilità di catturare il CO_2 nelle centrali elettriche in modo da ridurre le emissioni da questo settore. Tuttavia, molta dell'energia utilizzata negli edifici è fornita dalla combustione locale dei combustibili fossili che produce quantità relativamente piccole di CO_2 (per esempio, dell'ordine di 1 t CO_2/a da un'abitazione), le quali sarebbero veramente troppo ridotte per essere catturate in maniera economicamente vantaggiosa.

Il trasporto è la sorgente di emissioni globali in più rapida espansione. Ciascun veicolo emette solo 1 o 2 t/a di CO_2, che sarebbe una quantità molto piccola da catturare. In aggiunta, c'è il problema di avere a che fare con una sorgente in movimento; è stato suggerito, per venire incontro a questo problema, di stoccare il CO_2 a bordo dei veicoli, ma i volumi coinvolti e i requisiti di trattamento rendono questa opzione non fattibile.

Possibile scenario futuro: un vettore energetico privo di carbonio

Un possibile approccio alternativo per entrambe le sorgenti di CO_2 (edifici e trasporto) consiste nel fornire

un vettore di energia privo di carbonio, allontanando quindi l'esigenza di catturare piccole quantità di CO_2. Questo vettore di energia può essere l'elettricità o l'idrogeno. Con entrambi potrebbero esserci dei problemi riguardanti la semplicità di utilizzazione e i costi di gestione, nonché l'immagazzinamento a bordo nel caso dei veicoli. Gli automezzi a trasmissione potrebbero funzionare a elettricità, e questo può esser vero anche per i veicoli a idrogeno, se appropriate celle a combustione venissero sviluppate come sorgente di forza motrice. Diverse case costruttrici stanno pianificando anche veicoli con motore a combustione interna funzionanti a idrogeno, i quali hanno meno ostacoli tecnici da superare. Allo stato attuale non si sa se l'elettricità derivante dall'idrogeno verrà utilizzata come fonte di energia; in ogni caso, il CCS potrebbe rappresentare un importante contributo nella sua applicazione.

9.3.3 Metodi di cattura di CO_2

La combustione dei combustibili fossili rilascia nell'aria un gas contenente CO_2, N_2, vapor d'acqua, piccole quantità di O_2 e altri elementi. La **tab. 3** mostra degli esempi per impianto di generazione dell'energia elettrica. Escluso il CO_2, gli altri elementi non sono gas serra, e quindi non hanno bisogno di essere tenuti fuori dall'atmosfera. Alcuni di essi, principalmente ossidi di zolfo e azoto e particolati, sono già soggetti a controllo. L'elemento N_2 rappresenta la gran parte del volume del flusso di gas, il che rende antieconomico stoccare per intero il flusso di gas come sistema di protezione del clima.

Pertanto, per catturare il CO_2 è necessario separarlo dall'azoto. Esistono tre tipi generali di sistemi con cui il CO_2 può essere rimosso dal processo, e questi verranno di seguito descritti. In funzione del sistema utilizzato, la cattura può avvenire in ambiente ossidante o riducente, che influenzerà il processo di separazione prescelto. La separazione può essere fatta utilizzando delle procedure sviluppate per altre applicazioni. Il processo di separazione verrà descritto in seguito, dopo aver introdotto i tre principali sistemi di cattura. Convenzionalmente, nella valutazione di un processo, la compressione del CO_2 viene considerata nel processo di cattura. Gli esempi descritti in questo lavoro sono basati su applicazioni a centrali elettriche alimentate con combustibili fossili, sebbene un approccio simile possa essere utilizzato negli impianti di riscaldamento, nelle raffinerie o negli altoforni, ecc.

tab. 3. Elementi caratteristici dei gas di scarico derivanti dalla combustione dei combustibili fossili nelle centrali elettriche moderne (espressi in percentuale molare). Possono essere presenti anche piccole quantità di NO_x, Hg e particolati

Elemento	Carbone	Gas naturale
Ar	0,86%	0,89%
O_2	3,2%	12,3%
N_2	72,0%	74,5%
H_2O	10,1%	8,2%
CO_2	13,8%	4,1%
SO_2	0,1%	0%

I tre tipi di sistemi

Il sistema riconosciuto come il più facile per catturare il CO_2 consiste nel separarlo dal flusso di gas di combustione dopo che è avvenuta la combustione (v. ancora fig. 1). Diversamente, il problema dell'azoto può essere superato preparando il combustibile in ambiente privo di N_2 e separando il CO_2 in questo stadio: questa procedura è chiamata cattura precombustione. Una terza opzione consiste nell'evitare l'introduzione dell'azoto nel sistema di combustione, utilizzando nella combustione ossigeno invece di aria: questa tecnica viene chiamata in alcuni casi denitrogenazione, ma più frequentemente combustione *oxy-fuel*.

Cattura post-combustione

La separazione di CO_2 dal gas di combustione è stata applicata in (poche) centrali elettriche e in altri impianti per diversi decenni. È disponibile una serie di tecniche di separazione; attualmente, la più usata per separare il CO_2 dai gas di combustione e da altre correnti di gas è il lavaggio del flusso di gas con una soluzione di ammine. Per molti aspetti, la cattura post-combustione del CO_2 è analoga alla desolforazione dei gas di combustione (FGD, Flue Gas Desulphurization), tecnica ampiamente utilizzata nelle centrali elettriche alimentate a carbone e petrolio per ridurre le emissioni di SO_2. In linea di principio, la cattura post-combustione può essere adattata a impianti esistenti, ma in pratica la quantità extra di energia richiesta per il processo renderebbe l'impianto non competitivo, a meno che non si tratti di un impianto già ad alta efficienza, cosicché la principale applicazione prevista riguarda centrali elettriche progettate *ad hoc*.

La bassa concentrazione di CO_2 nel gas di combustione (3-14%) implica il trattamento di un grande volume di gas, il che comporta attrezzature molto grandi e costose. Un ulteriore svantaggio legato alla bassa concentrazione di CO_2 è che devono essere utilizzati solventi molto forti per catturare il CO_2, e la loro rigenerazione, per il rilascio di CO_2, richiede una grande quantità d'energia.

Cattura precombustione

Una via alternativa per aumentare la concentrazione di CO_2 consiste nel preparare il combustibile in modo tale che gli elementi che contengono carbonio possano essere rimossi prima della combustione. Questa è, di fatto, l'applicazione originaria per la quale è stata sviluppata, più di 60 anni fa, la cattura di CO_2 nella produzione di gas destinato ai consumatori e alle pubbliche strutture.

Il gas combustibile può essere preparato facendo reagire il combustibile con ossigeno e/o vapore per formare un gas di sintesi composto principalmente da monossido di carbonio e idrogeno. Il monossido di carbonio reagirebbe quindi con il vapore in un reattore catalitico (*shift converter*) per dare CO_2 e ulteriore idrogeno. Il CO_2 può essere così separato e l'idrogeno utilizzato come combustibile per le turbine a gas di centrali elettriche a ciclo combinato (o forse, in futuro, per le celle a combustione). Il gas combustibile si trova a pressioni elevate (per esempio, da 15 a 40 bar) con un livello medio di concentrazione di CO_2 (15-40%); entrambe queste caratteristiche rendono più facile la cattura di CO_2 rispetto al caso della post-combustione. La procedura è, in linea di principio, la stessa per il carbone, il petrolio o il gas naturale; tuttavia, nel caso del carbone e del petrolio viene utilizzato il processo di gassificazione per preparare il combustibile, mentre nel caso del gas naturale viene utilizzato il processo del reforming o dell'ossidazione parziale. Il grado di pulizia del gas prima della cattura è differente per i tre tipi di combustibile. La **fig. 2** mostra un diagramma semplificato di una centrale elettrica alimentata a carbone, dotata di un sistema di cattura precombustione di CO_2. Questo è molto simile al ciclo combinato integrato di gassificazione (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle), a cui viene aggiunto uno stadio di conversione (per convertire il CO in CO_2), seguito dalla separazione e compressione del CO_2.

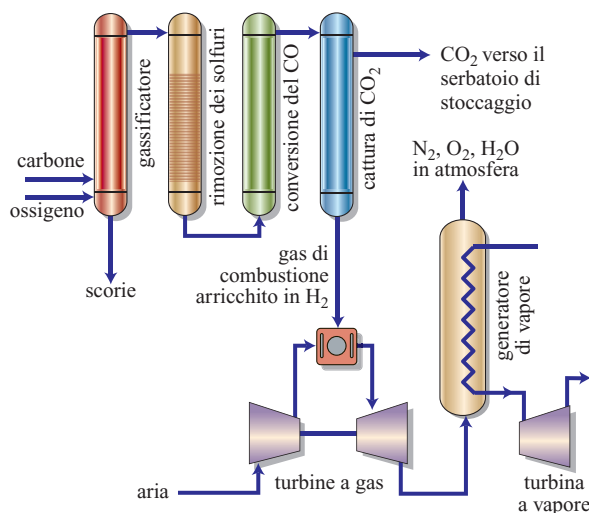



fig. 2. Diagramma schematico di una centrale alimentata a carbone dotata di un sistema di cattura precombustione del CO_2 (IEA GHG, 2001).

Sebbene la cattura precombustione implichi un cambiamento più radicale del progetto della centrale elettrica, la maggior parte della tecnologia è stata già sperimentata nella produzione di ammoniaca e in altri processi industriali. Uno degli aspetti innovativi è che il gas combustibile dovrebbe essere essenzialmente idrogeno. Si prevede che alla fine sarà possibile, con poche modifiche, bruciare idrogeno puro in una turbina a gas, ma questa, sebbene le case costruttrici abbiano sviluppato turbine capaci di bruciare combustibili ricchi in idrogeno con diverse proporzioni, non è una tecnologia sperimentata dal punto di vista commerciale.

Combustione oxy-fuel

La concentrazione di CO_2 nel flusso di gas è un fattore chiave che determina il costo del processo di cattura. Maggiore è la sua concentrazione, più semplice (e quindi economica) sarà la sua rimozione. La concentrazione del CO_2 può essere aumentata notevolmente utilizzando l'ossigeno invece dell'aria durante la combustione, sia in caldaie sia in turbine a gas. Se un combustibile fossile viene bruciato in ossigeno puro, la temperatura di combustione è molto alta, ma se qualche gas di combustione viene riciclato nel combustore, la temperatura può essere ridotta a un livello simile a quello in un combustore convenzionale. Dato che il flusso di gas di combustione è composto principalmente da CO_2 e acqua (vapore), il gas riciclato può essere arricchito sia in CO_2 sia in acqua. Entrambi i metodi hanno mostrato di limitare in maniera efficace la temperatura di combustione. È necessaria soltanto una semplice purificazione di CO_2 dopo la combustione. Lo svantaggio di questo approccio consiste nel fatto che la produzione di ossigeno è molto dispendiosa, in termini sia di costi capitali sia di consumo di energia.

Il grado d'interesse per questo processo varia con il tipo di combustibile e il tipo di impianto. Visto che gran parte dell'energia rilasciata nella combustione del gas naturale deriva, diversamente dal caso del carbonio, dall'ossidazione dell'idrogeno, una grande quantità di ossigeno puro fornito alla combustione non presenterebbe vantaggi in termini di produzione di CO_2 puro, rendendo la combustione oxy-fuel un metodo relativamente costoso per separare il CO_2 quando si usa gas naturale come combustibile. D'altra parte, l'uso del metodo oxy-fuel con il carbone (con il suo contenuto relativamente basso d'idrogeno) implica che molto più ossigeno è utilizzato per la produzione del CO_2, concorrendo quindi allo scopo di separare il CO_2. Tuttavia, la combustione del carbone viene di norma fatta in caldaie a basso rendimento termico, cosicché i vantaggi dei processi oxy-fuel su sistemi già consolidati tendono a essere limitati,

rendendo dunque difficilmente giustificabile la necessità di ricerca e sviluppo. Dato che la maggiore efficienza di un impianto a ciclo combinato (che si utilizzi gas o carbone) è basata sull'utilizzo delle turbine, non così facilmente adattabili alla combustione oxy-fuel a causa della variazione nella composizione del flusso di gas, ci sono stati meno progressi in questo ambito. Ciononostante, si sta attualmente testando un progetto che prevede l'utilizzo di turbine con una corrente riciclata ricca in acqua.

Una variante del processo oxy-fuel utilizza ossigeno fornito come ossido di metalli piuttosto che sotto forma di gas di ossigeno puro. Nella tecnica nota come Chemical Looping Combustion (CLC) il combustibile viene fatto reagire con ossido di metalli, di norma in un reattore a letto fluidizzato, quindi ossidando il combustibile e riducendo l'ossido di metalli. Il metallo deve essere quindi nuovamente ossidato con esposizione all'aria ad alta temperatura. Questo processo ha luogo in una coppia di reattori utilizzati alternativamente per ossidare il combustibile e riossidare il metallo. Il modello è stato realizzato in laboratorio. Uno dei potenziali fattori limitanti in questa tecnica è la durata delle particelle solide, ma recenti studi (Lyngfelt *et al*., 2005) hanno dimostrato che è possibile svolgere migliaia di cicli con nuovi materiali, suggerendo una potenziale applicazione futura. Se verrà sviluppata con successo, questa tecnica potrà consentire, al pari di altri processi oxy-fuel, la produzione di un flusso ad alta concentrazione di CO_2 senza ulteriore separazione, mentre si eliminerebbe la necessità di separazione in aria con le tecniche convenzionali.

Tecniche di separazione

In termini generali ci sono quattro tipi di tecniche di separazione che sono state sviluppate, o si stanno sviluppando, per separare il CO_2 dalla corrente di gas: adsorbimento a opera di solventi, adsorbimento a opera di sostanze solide, membrane e criogenia.

Adsorbimento con solventi

I solventi possono essere suddivisi in due classi, chimici e fisici, sebbene nella pratica ci siano delle miscele tra questi due tipi. I solventi chimici, come monoetanolammina (MEA), dietanolammina (DEA) e miscele brevettate, sono stati sviluppati dalle industrie chimiche e del petrolio per rimuovere il solfuro d'idrogeno e il CO_2 dalla corrente di gas. La corrente di gas contente CO_2 (ossia la corrente di gas di combustione nelle applicazioni post-combustione) passa attraverso una colonna di lavaggio, dove i solventi dissolvono una gran quantità di CO_2. La restante parte del getto di gas fuoriesce dalla colonna di lavaggio e finisce nell'atmosfera. Il solvente ricco in CO_2 viene quindi riscaldato, rilasciando CO_2 a elevata purezza, per essere poi riutilizzato in quanto privo di CO_2. Utilizzando MEA può essere raggiunta una rimozione fino al 98% del CO_2 con una purezza superiore al 99%. La **fig. 3** mostra un diagramma semplificato di una centrale elettrica a ciclo combinato a gas naturale con un sistema di cattura di CO_2 post-combustione. Metodi di separazione simili possono essere applicati anche a impianti di generazione di corrente alimentati a carbone, ma con l'aggiunta di alcuni trattamenti preliminari di pulitura dei gas di combustione.

L'energia richiesta per la rigenerazione del solvente è uno dei principali problemi legati all'utilizzo di questa tecnica di separazione, poiché può avere un impatto significativo sull'efficienza generale del sistema. I solventi ad ammine furono sviluppati originariamente per trattamenti in ambiente riducente; l'applicazione ai gas di combustione prodotti da centrali elettriche (ossia in ambiente ossidante) può portare alla loro degradazione, a meno che non vengano introdotti appropriati inibitori, i quali fanno lievitare i costi. Anche in questo caso si avrà una parziale degradazione del solvente, e lo smaltimento dei solventi di scarto può rappresentare un problema non indifferente.

Numerosi impianti utilizzano solventi ad ammine per catturare il CO_2 dalle correnti di gas di combustione; un esempio è rappresentato dalla centrale elettrica alimentata a carbone Warrior Run negli Stati Uniti, in cui 50.000 t/a di CO_2 vengono catturate e utilizzate nell'industria alimentare.

Il miglioramento dei solventi e il perfezionamento della progettazione delle colonne di lavaggio e dei rigeneratori dei solventi potrebbero ridurre le richieste di energia di almeno il 40% rispetto alle prestazioni attuali (Roberts *et al*., 2005). C'è un considerevole interesse

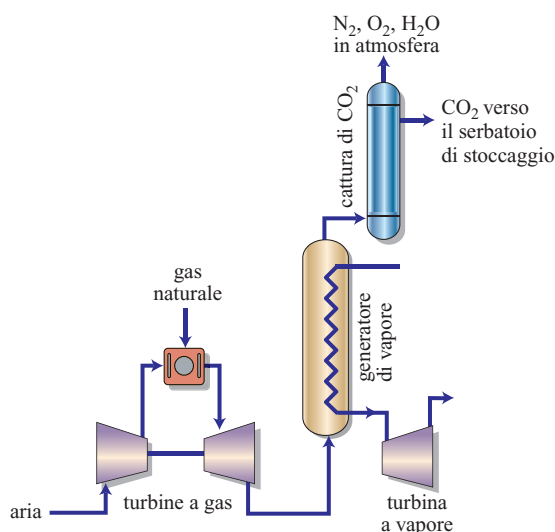



fig. 3. Diagramma schematico di una centrale con ciclo combinato con turbina a gas dotato di sistema di cattura post-combustione di CO_2 (IEA GHG, 2001).

nell'utilizzo delle ammine stearice, che vantano buone caratteristiche di adsorbimento e deadsorbimento.

La seconda classe di solventi, i solventi fisici, si affida all'adsorbimento fisico del CO_2 per catturare il gas; la rigenerazione è ottenuta riducendo la pressione, evitando dunque un elevato consumo di calore nei processi di lavaggio delle ammine. Questo rende l'utilizzazione dei solventi fisici, come il Selexol, la tecnica preferita in impianti che funzionano ad alte pressioni, come la corrente di gas di sintesi (syngas) generato da un gassificatore seguito da un convertitore di CO (v. ancora fig. 2), in cui la concentrazione di CO_2 sarebbe di circa il 35-40% a pressioni di 20 bar o più. Tuttavia, se da un lato il dispendio energetico della separazione con solventi fisici non è elevato tanto quanto quello della separazione con solventi chimici, dall'altro la depressurizzazione del solvente risulta ancora penalizzante dal punto di vista energetico. Il lavaggio di CO_2 con solventi fisici è una tecnica ben consolidata in ambito industriale.

Adsorbimento con sostanze solide

La separazione dei gas per adsorbimento su una sostanza solida, come la zeolite o il carbone attivo, è un'altra tecnica ben sperimentata. Infatti, essa viene utilizzata in ambito commerciale per purificare l'idrogeno e il gas naturale rimuovendo CO_2.

La miscela di gas circola attraverso un letto di riempimento costituito da particelle di adsorbente finché il gas prodotto non raggiunge una concentrazione di equilibrio, quando il letto ha adsorbito quanto più CO_2 possibile. Il solido adsorbente viene quindi rigenerato sia per riduzione della pressione (ossia PSA, Pressure Swing Adsorption) sia per aumento della temperatura (TSA, Temperature Swing Adsorption). La tecnologia PSA può essere utilizzata nelle applicazioni che fanno uso dei solventi fisici. Tuttavia, nelle applicazioni su impianti di generazione dell'energia elettrica, le tecnologie TSA sono economicamente più vantaggiose delle PSA. Per questo tipo di funzione la tecnologia TSA ha attrattive limitate perché, a parità di costi generali, la quantità di CO_2 che può rimuovere è considerevolmente inferiore rispetto a quella rimossa con i solventi chimici.

L'adsorbimento con sostanze solide non è sufficientemente attraente per una separazione su vasta scala del CO_2 dai gas di combustione, in quanto il rendimento e la selettività al CO_2 dei materiali disponibili sono bassi. Ciononostante, l'adsorbimento con sostanze solide potrebbe avere una funzione in combinazione con altre tecnologie di separazione.

Membrane

Le membrane per la separazione del gas permettono a un elemento della corrente di gas di passare attraverso una membrana più velocemente rispetto agli altri componenti. Ci sono differenti tipi di membrane di separazione del gas, che includono membrane di ceramica porosa, membrane al palladio, membrane polimeriche e zeoliti. Le membrane vengono già utilizzate per separare il CO_2 dal getto di gas naturale. Le membrane polimeriche potrebbero essere utilizzate per applicazioni a bassa temperatura, come la rimozione del CO_2 dalle correnti di gas di combustione. Le membrane di ceramica e al palladio possono essere più utili nelle applicazioni ad alta temperatura e/o alta pressione, che possono essere molto interessanti per la separazione di H_2 (per esempio, come parte di un processo di decarbonizzazione precombustione). Si stanno sperimentando alcuni processi innovativi con membrane di ceramica che permetterebbero la conduzione degli ioni dell'ossigeno ad alta temperatura (come anche il trasferimento di calore) con l'obiettivo di raggiungere un processo di combustione di tipo oxy-fuel (Sundkvist *et al.*, 2005).

Le membrane tipicamente non possono raggiungere elevati gradi di separazione, dunque sono generalmente necessari degli stadi multipli oppure una delle correnti prodotte deve essere riciclata. Questo porta a un incremento della complessità del processo, a un maggiore consumo di energia e a un aumento dei costi. Per produrre CO_2 estremamente puro possono essere necessarie diverse membrane con differenti caratteristiche. Un adattamento di questa tecnica consiste nell'utilizzare una membrana coadiuvata da solvente, sviluppata per combinare le migliori caratteristiche delle membrane e del lavaggio con solvente. È necessario un ulteriore lavoro per lo sviluppo delle membrane prima che esse possano essere utilizzate su vasta scala per la cattura di CO_2 nelle centrali di produzione dell'energia elettrica.

Criogenia

Un'altra tecnica consolidata, che utilizza la bassa temperatura per raffreddare e condensare il CO_2, può rappresentare un modo efficace di separare il biossido di carbonio. La separazione criogenica è ampiamente utilizzata in commercio per correnti che già possiedono alte concentrazioni di CO_2 (di norma superiori al 90%), ma non per correnti più diluite. Il maggiore svantaggio nella separazione criogenica è rappresentato dalla quantità di energia richiesta per fornire la refrigerazione, il che la rende una tecnica non appropriata per correnti di gas con basse concentrazioni di CO_2. Altri componenti del gas, come l'acqua, devono essere rimossi prima del raffreddamento della corrente di gas per evitare occlusioni. La separazione criogenica ha il vantaggio di permettere la produzione diretta di CO_2 allo stato liquido, necessario per alcune opzioni di trasporto, come quello via nave. La migliore applicazione della tecnica criogenica si ha con alte concentrazioni di CO_2 e gas ad alta pressione, come nei processi di cattura precombustione o nella combustione oxy-fuel.

Altri metodi di separazione

Altre idee sono state proposte per separare il CO_2 dalle correnti di gas, e alcune di queste sono in via di sviluppo:

- un metodo alternativo per rigenerare gli adsorbenti fa uso di un campo elettrico. L'adsorbimento per mezzo delle oscillazioni del campo elettrico fu sviluppato per la preparazione del combustibile nucleare ed è stato recentemente studiato per la cattura di CO_2;
- un'alternativa per separare il CO_2 mira invece a separare il carbonio sotto forma di sostanza allo stato solido. Questo processo è tecnicamente possibile ma, rispetto ai processi di combustione che generano CO_2, risente di un'intrinseca penalizzazione dal punto di vista energetico perché l'energia potenzialmente disponibile derivante dall'ossidazione del carbonio non viene sfruttata. In compenso, si pensava che la disponibilità di carbonio allo stato solido potesse fornire un prodotto di smercio, o che almeno potesse essere facilmente smaltito. Nella pratica, questi vantaggi non hanno concorso a rendere questa alternativa economicamente valida;
- reattori di nuova generazione per il reforming e il processo di gassificazione incorporano membrane per la rimozione di H_2 per migliorare la reazione; questo metodo è stato in fase di sviluppo per diversi anni ma non è stato ancora sufficientemente provato.

Cattura in un impianto che utilizza biomassa come combustibile

Da quando sono stati considerati la principale opzione per mitigare i cambiamenti climatici, la cattura e lo stoccaggio di CO_2 sono stati associati all'utilizzazione dei combustibili fossili. In linea di principio, è possibile catturare e stoccare il CO_2 da una centrale che utilizza la biomassa come biocombustibile per la produzione dell'energia elettrica. In questo contesto la cattura e lo stoccaggio di CO_2 possono potenzialmente far raggiungere la eliminazione totale delle emissioni di CO_2 nell'atmosfera, a patto che essi vengano considerati nell'intero ciclo di vita di produzione della biomassa, dello sfruttamento degli impianti, della cattura e dello stoccaggio di CO_2. Il modo più efficiente di utilizzare la biomassa per produrre energia elettrica sarebbe in un impianto di tipo BIGCC (Biomass Integrated Gasification Combined Cycle). Questa tecnologia è ancora in via di sviluppo, ma offre la prospettiva di un elevato rendimento rispetto a una combustione diretta. La cattura di CO_2 può essere incorporata in questo tipo di impianto analogamente a quanto avviene con un impianto di tipo IGCC, in special modo se il primo utilizza ossigeno per la gasificazione (Audus e Freund, 2005). L'impatto complessivo legato al funzionamento di questo impianto verrà discusso in seguito (v. par. 9.3.6).

Un modo più efficiente di utilizzare la biomassa consiste nel mescolare il biocombustibile con il combustibile fossile e utilizzarli in grandi impianti convenzionali dotati di sistemi di cattura e stoccaggio di CO_2. Tale metodo è particolarmente attraente per impianti di produzione dell'energia elettrica alimentati a carbone, in virtù delle loro grandi dimensioni e dei sistemi esistenti di trattamento del combustibile solido.

Fabbisogni energetici

La cattura di CO_2 comporta l'uso di energia, come nella compressione a 110 bar per il trasporto. Questa energia viene fornita, per esempio, dal vapore a bassa pressione per rigenerare i solventi o dall'elettricità per far funzionare il compressore. Di conseguenza, dalla centrale può essere distribuita una minore quantità di energia. L'ulteriore compressione di CO_2 per il trasporto e per l'iniezione nel serbatoio di stoccaggio può aggiungere una quantità significativa, seppur minore, alle emissioni prodotte (con una corrispondente leggera riduzione dell'efficienza del sistema). Al fine di comprendere l'effetto che questo comporta sull'economia dell'impianto, è necessario normalizzare a una produzione di riferimento, in modo tale che i costi e le emissioni associati al recupero del divario di produzione di energia elettrica o emissioni vengano opportunamente considerati. La convenzione è che, nel confronto di impianti con e senza sistema di cattura, la produzione nominale (per esempio, MW di elettricità) dovrebbe essere la stessa. Se questo non viene fatto, la comparazione può attribuire una convenienza a progetti con una produzione ridotta (dovuta alla cattura) perché è difficile calcolare una possibile produzione mancata. Di questa convenzione si tiene conto nella seguente discussione. Il risultato è che l'impianto con sistema di cattura di CO_2 sarà significativamente più esteso e costoso di un impianto senza sistema di cattura.

L'efficienza termica (espressa come percentuale del Low Heating Value, LHV) e le emissioni di impianti di produzione dell'energia elettrica (normalizzati a una produzione di 500 MW), con e senza sistema di cattura del CO_2, sono mostrati nella **tab. 4**. Con l'attuale tecnologia di cattura, la riduzione dell'80-85% delle emissioni diminuirebbe il rendimento dell'impianto di 6-10 punti percentuali rispetto a un impianto simile non dotato di sistema di cattura. La riduzione del rendimento è minore in un impianto con ciclo combinato a gas naturale (NGCC, Natural Gas Combined Cycle) rispetto a un impianto a carbone polverizzato e supercritico con sistema di desolforazione dei gas di combustione (PF, Pulverized Fuel +FGD, Flue Gas Desulphurization), principalmente perché deve essere catturato meno CO_2 per unità di elettricità prodotta. La penalizzazione in termini di rendimento derivante dalla cattura del CO_2 è minore in un impianto di tipo IGCC rispetto a un impianto a carbone polverizzato, perché il gas da separare è a più alta pressione, la

tab. 4. Efficienza termica ed emissioni di CO_2 da centrali elettriche con e senza sistema di cattura di CO_2 (Davison *et al.,* 2005; Roberts *et al.*, 2005)

	Efficienza (% LHV)	Emissioni CO_2 (g/kWh)
Impianti alimentati a carbone		
PF+FGD	44,0	743
con cattura	34,8	117
IGCC – alimentate a secco	43,1	763
con cattura	34,5	142
IGCC – alimentate con sospensioni di materiale solido	38,0	833
con cattura	31,5	152
Impianti alimentati a gas		
NGCC	55,6	379
con cattura (A)	47,4	66
senza cattura (B)	49,6	63

concentrazione di CO_2 nel flusso di gas è maggiore e una minore quantità di energia è necessaria per la rigenerazione del solvente. L'entità della penalizzazione in termini di energia dovuta alla cattura è una delle principali ragioni dell'interesse nello sviluppo di nuove tecnologie per la cattura del CO_2.

Dovrebbe essere notato che il confronto tra impianti simili con e senza sistema di cattura del CO_2, come detto sopra, è un modo conveniente per comprendere gli effetti della cattura su un particolare tipo di progettazione dell'impianto. Quando si considerano differenti metodi per ridurre le emissioni di gas serra in un impianto (piuttosto che ottimizzare la progettazione di un singolo impianto), risulta meno indicato fare confronti con un tipo di impianto simile (v. par. 9.3.6).

9.3.4 Trasporto di CO_2

Il serbatoio di stoccaggio può trovarsi a centinaia di chilometri lontano da dove il CO_2 viene catturato, dunque le condutture possono essere utilizzate per trasportarne grandi quantità. Comprimendo il CO_2 a oltre 70 bar di pressione esso passa in uno stato chiamato 'fase densa', in cui il volume viene ridotto a circa lo 0,2% del volume del gas a temperatura e pressione normali. In questo modo, condutture ad alta pressione possono trasportare enormi quantità di CO_2 utilizzando una tecnologia ben conosciuta e consolidata. Attualmente sono in funzione 2.500 km di tubature per il trasporto di CO_2 (prevalentemente negli Stati Uniti) con una capacità di 50 milioni di t/a di CO_2 (Gale e Davison, 2003). La dimensione di queste condutture è di norma compresa tra 300 e 750 mm di diametro. La più lunga, la tubazione Cortez, arriva a 808 km.

Queste condutture sono costruite in acciaio dolce. Poiché il CO_2, in presenza di acqua, può dar luogo alla formazione di acidi deboli, è necessario deidratarlo prima di introdurlo nella tubazione. Questa operazione non è complessa e, come risultato, il rischio di corrosione è esiguo. In alcuni casi non è possibile deidratare il gas, particolarmente laddove il CO_2 viene utilizzato in progetti di recupero assistito di olio, nel qual caso possono essere costruite brevi condutture in acciaio inossidabile.

Il costo di spostamento del CO_2 per mezzo di condutture è semplicemente funzione della distanza: approssimativamente può essere espresso come dollari/t per una specifica distanza. Il costo dipenderà anche dal tipo di terreno attraversato e, in particolare, dalla quantità di CO_2 che dovrà essere movimentata. La **fig. 4** mostra come il costo di trasporto del CO_2 in una conduttura vari in funzione della quantità coinvolta (il costo è indicato per differenti dimensioni della conduttura, ciascuna delle quali lavora a pieno carico). Nei primi progetti c'era una singola conduttura che connetteva l'impianto di cattura con il serbatoio di stoccaggio, così com'è attualmente la conduttura tra Beulah nel Nord Dakota, Stati Uniti, e Weyburn nel Saskatchewan, Canada. Tuttavia, se il CCS divenisse un sistema largamente utilizzato, probabilmente verrebbero costruite delle reti di condutture in modo da connettere molteplici sorgenti di CO_2 ai siti di stoccaggio. Queste reti migliorerebbero la flessibilità operativa e ridurrebbero i costi attraverso le economie di scala.

Un approccio alternativo in mare aperto consiste nell'utilizzazione di navi. Queste sarebbero le più appropriate per il trasporto di CO_2 su lunghe distanze (maggiori di 1.000-2.000 km). Attualmente, via nave vengono

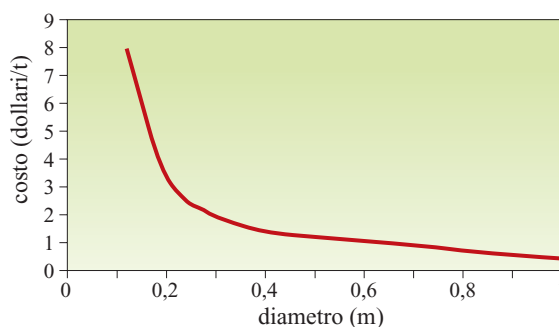



fig. 4. Costo di trasporto del CO_2 per mezzo di condutture su una distanza di 250 km in funzione del diametro della condotta (assumendo un utilizzo a pieno regime, conduttura a terra, pressione <140 bar).

trasportate piccole quantità di CO_2 (diverse migliaia di tonnellate). Si potrebbero anche costruire grandi navi cisterna, simili a quelle utilizzate comunemente per il trasporto di Gas di Petrolio Liquefatto (GPL). Potrebbero anche essere utilizzate navi fintanto che non venga costruita una rete di condutture, ma il rapporto costo/tonnellata sarebbe necessariamente maggiore di quello per la corrispondente conduttura.

L'ubicazione degli impianti di trasporto del CO_2 dovrebbe tenere conto del potenziale rischio legato al CO_2 stesso. Sebbene non sia pericoloso a basse concentrazioni (la concentrazione in atmosfera è di 360 ppm), ad alte concentrazioni il CO_2 è asfissiante. Poiché è più pesante dell'aria, tenderà ad accumularsi negli avvallamenti. Per minimizzare i rischi legati alla fuoriuscita, le condutture per il trasporto del CO_2 devono essere fatte passare lontano dai grandi centri abitati e dovrebbero essere adottate nel progetto delle misure cautelative, comprendenti valvole di arresto automatico con una spaziatura sufficiente a limitare la quantità di CO_2 rilasciata in caso di rottura. L'esperienza delle condutture esistenti indica che esse hanno un numero di incidenti simile alle condutture di gas naturale, ma senza le pericolose conseguenze di fuoriuscita di gas esplosivo (Gale e Davison, 2003).

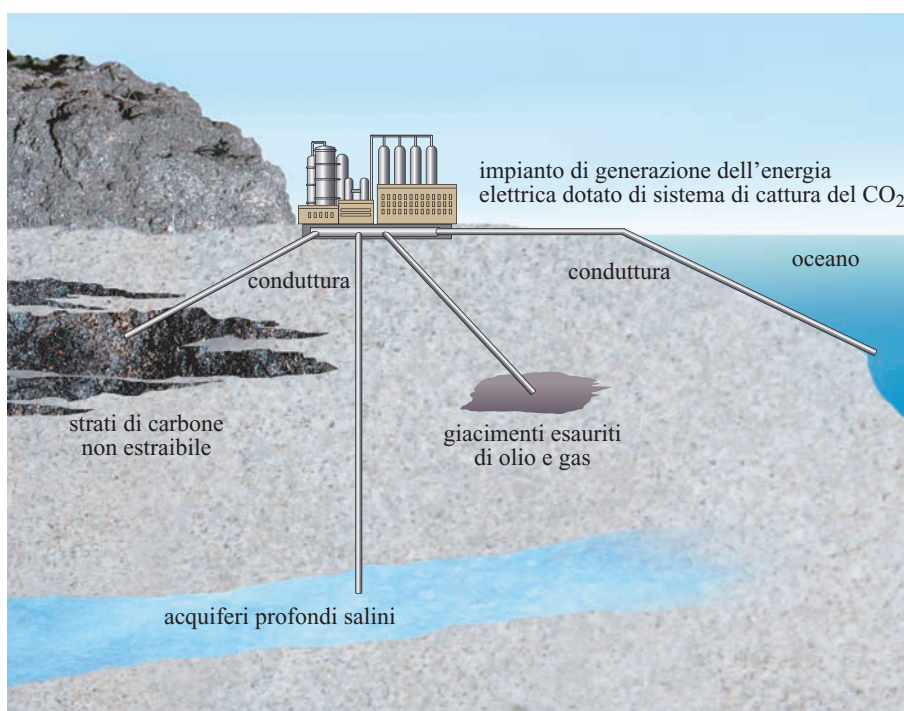
Uno stoccaggio intermedio del CO_2 può essere necessario per far fronte a un rifornimento variabile. Adottando delle tecnologie simili a quelle utilizzate per il gas naturale, l'etilene e il GPL, dovrebbero verificarsi pochi problemi.

Sono state suggerite altre alternative per il trasporto del CO_2, per esempio, renderlo una sostanza solida sotto forma di CO_2 idrato (un composto di CO_2 e acqua). Sebbene realizzabile, questo tipo di alternativa non sembra essere competitivo con le condutture per spedizioni su vasta scala. Anche mettere in conduttura l'intero flusso di gas di combustione (ossia senza nessuna separazione) è impraticabile a causa dei costi energetici necessari al pompaggio di una quantità così elevata di materiale su una qualsiasi distanza, senza parlare delle dimensioni del serbatoio di stoccaggio che sarebbero necessarie (McDonald *et al.*, 2005).

9.3.5 Stoccaggio di CO_2

Per una cattura del CO_2 in grado di modificare in maniera sostanziale le emissioni globali, i serbatoi di stoccaggio devono avere una capienza sufficiente a trattenere una frazione significativa delle emissioni globali di CO_2 (attualmente di circa 25 Gt/a). La valutazione di molte tra le opzioni disponibili indica che a tal fine solo determinati serbatoi naturali hanno una sufficiente capienza. Questi serbatoi naturali rientrano in due categorie: serbatoi associati a formazioni geologiche sepolte e serbatoi in mare profondo. In **fig. 5** sono illustrate le principali modalità di stoccaggio del CO_2.

Per renderne efficace lo stoccaggio contro i cambiamenti climatici, il CO_2 deve essere immagazzinato per diverse centinaia di migliaia di anni. Dunque il requisito fondamentale di ogni impianto di stoccaggio è che devono essere soddisfatte alcune condizioni, come la presenza di una barriera fisica, che garantiscano la

fig. 5. Principali opzioni per lo stoccaggio del CO_2 in giacimenti naturali (IEA GHG, 2001).

permanenza del CO_2 nel serbatoio. Lo stoccaggio del CO_2 deve avere inoltre un basso impatto ambientale, un costo contenuto ed essere conforme alle normative nazionali e internazionali.

Sono state proposte altre alternative per lo stoccaggio del CO_2, inclusa la possibilità di farne carbonati, il che avrebbe il vantaggio di rendere il CO_2 altamente stabile, oppure di stoccarlo sotto forma di ghiaccio secco in depositi artificiali. Queste tecniche verranno discusse brevemente di seguito.

Stoccaggio geologico in giacimenti esauriti di olio e gas

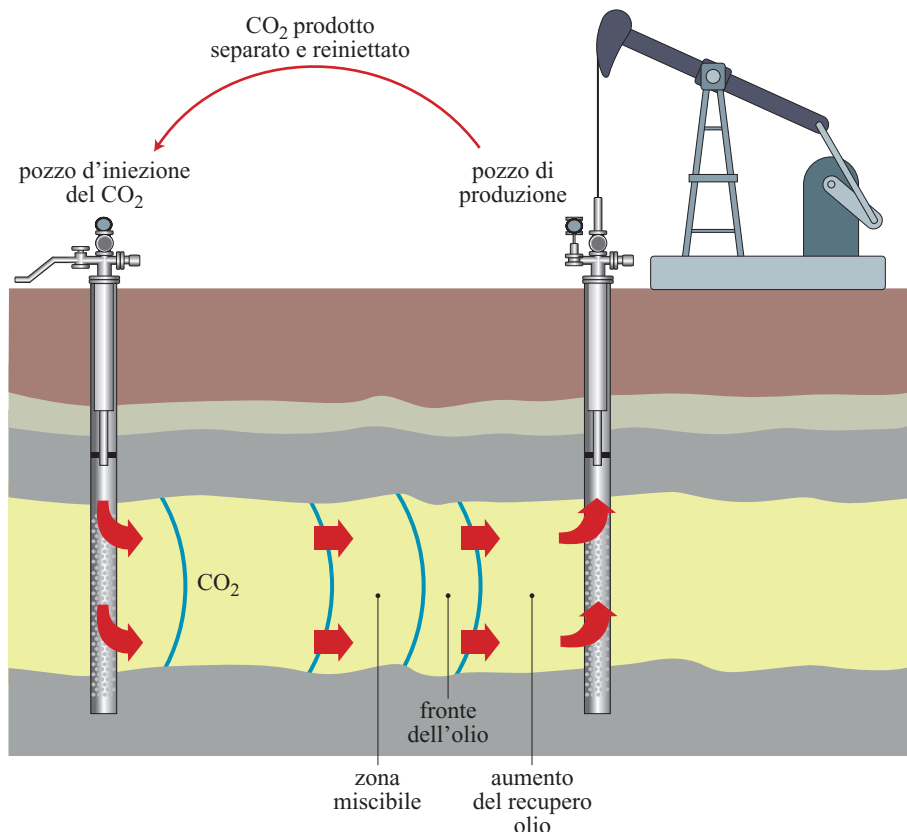
I giacimenti di olio e gas sono costituiti da rocce porose sormontate da rocce di copertura, che hanno spesso una forma a domo. A seguito di oltre un secolo di intenso sfruttamento petrolifero, molti campi di olio e gas si stanno avvicinando, da un punto di vista economico, alla fine della loro vita produttiva. Alcuni di questi giacimenti esauriti possono funzionare come siti per uno stoccaggio efficace del CO_2. Essi hanno una serie di caratteristiche particolarmente attrattive per questo scopo: *a*) bassi costi di esplorazione; *b*) i giacimenti sono trappole comprovate, che hanno ospitato liquidi e gas per milioni di anni; *c*) i giacimenti sono ben conosciuti dal punto di vista geologico; *d*) esiste il potenziale riutilizzo di alcune parti dell'impianto di produzione di idrocarburi per trasportare e iniettare il CO_2.

Tuttavia, durante l'utilizzazione dei giacimenti per la produzione di olio e gas, la roccia di copertura potrebbe essere stata danneggiata dall'iniezione di fluidi (inclusa la successiva iniezione di CO_2), oppure dalla perforazione attraverso la copertura per scopi di produzione. Fintanto che non viene certificata la sicurezza del serbatoio, la storia del giacimento può far crescere la preoccupazione circa la compromissione della sua integrità.

Lo stoccaggio nel sottosuolo in giacimenti naturali è stato per molti decenni parte integrante dell'industria del gas naturale (usando campi di gas o di olio esauriti, o gli acquiferi). Il gas naturale, abitualmente, viene iniettato, immagazzinato ed estratto da centinaia di campi di stoccaggio nel sottosuolo. Alcuni campi a gas esauriti possono essere facilmente adattati per lo stoccaggio del CO_2.

Aumento della produzione di olio e gas associato al CO_2

Nella maggior parte dei campi a olio solo una parte dell'olio originale viene recuperata usando metodi standard di estrazione petrolifera. L'iniezione di CO_2 all'interno di idonei giacimenti esauriti può far aumentare il recupero di olio del 10-15% dell'olio originariamente in posto. Questa tecnica, illustrata in **fig. 6**, è ormai affermata e viene chiamata Enhanced Oil Recovery (EOR). Se la tecnica viene usata in combinazione con lo stoccaggio di CO_2, la produzione aggiuntiva di olio può compensare in parte i costi di cattura e iniezione del CO_2.

fig. 6. Diagramma schematico rappresentante un piano di aumento del recupero d'olio utilizzando il CO_2 (IEA GHG, 2001).

Circa 33 milioni di tonnellate all'anno di CO_2 sono stati già utilizzati in più di 74 progetti EOR negli Stati Uniti. La maggior parte di questo CO_2 viene estratta dai giacimenti naturali, ma una parte viene catturata durante il processo di lavorazione del gas naturale e dalla produzione di ammoniaca. Ulteriori 6 milioni di tonnellate all'anno di CO_2 sono stati iniettati in Turchia come parte di un vasto progetto EOR con CO_2. L'utilizzazione di questa tecnica è iniziata negli anni Ottanta, ma più recentemente una progettazione più complessa di recupero assistito, che utilizza il biossido di carbonio catturato, è iniziata nel campo di olio di Weyburn nel Saskatchewan, Canada. Il CO_2 necessario in questo progetto viene catturato, secondo un vasto piano di gassificazione del carbone, nel Nord Dakota, Stati Uniti, e trasportato per 300 km tramite condutture prima di essere iniettato nel campo di Weyburn. Attualmente si stanno iniettando 5.000 t/d di CO_2, ma con un uso potenziale più elevato. Un programma intensivo di monitoraggio, successivo all'iniezione di CO_2, fornirà molte informazioni su questo metodo di stoccaggio (Wilson e Monea, 2004).

L'incremento della produzione di gas non può essere ottenuto allo stesso modo durante gli ultimi stadi della vita produttiva di un giacimento esaurito di gas, a causa del pericolo di contaminazione del gas con il CO_2. Tuttavia, nei primi stadi della vita di un giacimento di gas, il CO_2 può essere iniettato per mantenere la pressione di produzione, migliorando così il tasso di recupero del gas. Alla fine ci sarà la comparsa di CO_2 nel gas prodotto, il che aumenterà la necessità di separare i due fluidi. Il primo giacimento progettato con questo intento è il complesso In Salah in Algeria (Bishop *et al.*, 2005). In questo giacimento il CO_2 separato viene reiniettato in una parte del giacimento ben distante dai pozzi in produzione. Un esempio simile, ma più piccolo, è il giacimento in mare aperto K-12B nei Paesi Bassi (van der Meer *et al.*, 2005). Per un po' di tempo il CO_2 è stato separato dal getto di gas prodotto prima di immettere il gas sul mercato. La reiniezione è iniziata nel 2004 nell'ambito di un programma finalizzato alla comprensione del comportamento del CO_2 nel sottosuolo e dei metodi per monitorarlo.

Al fine di utilizzare i giacimenti di olio e gas per lo stoccaggio del CO_2 sarà necessario apportare alcuni cambiamenti nelle procedure operative correnti. Per esempio, se l'obiettivo passa dalla produzione di olio allo stoccaggio del CO_2, la quantità di CO_2 che deve essere iniettata e le operazioni sul giacimento saranno sostanzialmente differenti rispetto a un programma di recupero assistito. Infatti, in un progetto EOR l'operatore ha interesse a introdurre la minor quantità possibile di CO_2, mentre, se l'aumento del recupero è subordinato allo stoccaggio del CO_2, l'operatore desidera iniettare più CO_2 possibile. Un'altra differenza si ha in termini di proprietà del giacimento: la cessione della proprietà da un operatore autorizzato a un operatore interessato allo stoccaggio è, finora, una procedura non sperimentata. I giacimenti abbandonati contengono ancora una parte di olio e gas che potrebbe avere un potenziale valore economico se il prezzo dell'olio risalisse abbastanza o se le tecnologie EOR fossero perfezionate. Dunque sarebbe necessario responsabilizzare chi opera nello stoccaggio del CO_2 per assicurarsi che questo non venga rilasciato in futuro nell'atmosfera. Di tutti questi aspetti bisognerà tenere conto se si intende utilizzare i giacimenti esauriti di olio e gas per stoccare il CO_2.

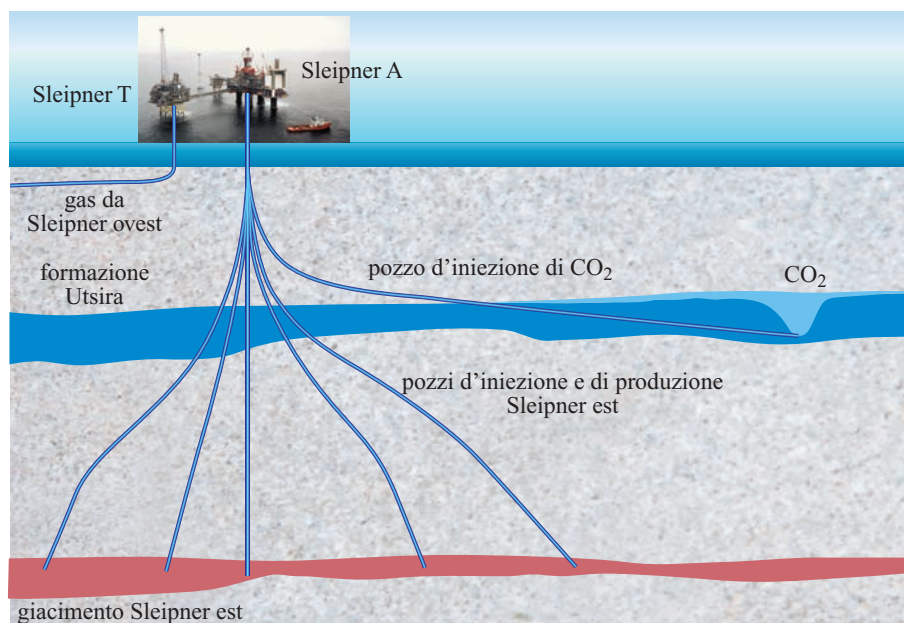
Una tecnica simile, che prevede l'incremento della produzione di metano da letti di carbone tramite CO_2, verrà descritta in seguito.

Stoccaggio geologico in giacimenti profondi di acque saline

Nel sottosuolo ci sono molti strati saturi d'acqua (acquiferi) che possono potenzialmente essere utilizzati per stoccare il CO_2. Gli acquiferi che si vorrebbero usare per questo scopo sono molto profondi, contengono acque saline e sono inadatti alla fornitura di acqua potabile. Per l'iniezione di CO_2 in serbatoi profondi contenenti acque saline ci si servirebbe di tecniche simili a quelle utilizzate per i giacimenti di olio e gas non più in uso.

Per lo stoccaggio del CO_2 in questi acquiferi deve esserci una roccia di copertura impermeabile sopra le rocce serbatoio che permetta di intrappolare il CO_2. Con il passare del tempo, una parte del CO_2 si dissolverà nell'acqua dell'acquifero. In funzione della natura della roccia, il CO_2 può reagire lentamente con i minerali e dare luogo alla formazione di carbonati, che in sostanza lo bloccherebbero in modo permanente.

Attualmente si sta iniettando quasi un milione di tonnellate all'anno di CO_2 in un giacimento profondo di acque saline nella formazione di Utsira, nel settore norvegese del Mare del Nord (**fig. 7**). Questa formazione, che si trova a una profondità di circa 800 m, è costituita da sabbie e ha una vasta estensione areale nel Mare del Nord. A queste profondità, il CO_2 si trova nella sua fase densa, ma è ancora meno denso dell'acqua di formazione. Così galleggia nella formazione al di sopra dell'acqua e al di sotto della roccia di copertura. In questo caso, il CO_2 deriva da un impianto per il trattamento del flusso di gas naturale prima della sua immissione sul mercato. Nelle normali pratiche industriali questo CO_2 dovrebbe essere disperso nell'atmosfera, invece lo si sta stoccando nel sottosuolo. Quando quest'iniezione ebbe luogo, nel 1996, fu il primo caso di stoccaggio di CO_2 in una formazione geologica con lo scopo di limitare l'emissione di gas serra, diventando di conseguenza il primo caso di stoccaggio di CO_2 nel sottosuolo monitorato su vasta scala (Baklid *et al.*, 1996). Altri giacimenti

fig. 7. Iniezione di CO_2 nel serbatoio profondo di acque saline di Utsira. Il CO_2 viene estratto dal gas naturale del giacimento Sleipner West prima che questo venga immesso sul mercato (per cortesia di Statoil).

di gas dove si sta applicando o si pensa di applicare tale tecnica sono quello di Snøvhit (Norvegia) e quello di Gorgon (Australia).

Stoccaggio geologico in letti di carbone non estraibile

Il CO_2 può essere iniettato in appropriati letti di carbone dove verrà adsorbito, in modo da essere bloccato permanentemente, a patto che il carbone non venga mai estratto. Nel mondo ci sono vaste riserve di carbone, ma solo una parte di queste può essere utilizzata per lo stoccaggio del CO_2, ovvero quelle che non verranno mai estratte.

Si ritiene generalmente che il CO_2 spiazzi il metano che risiede nel carbone, il quale può essere quindi catturato e utilizzato; questo meccanismo comporta l'incremento della produzione di metano da letti di carbone indotto dal CO_2 (**fig. 8**). Il carbone può adsorbire circa il doppio del volume di CO_2 rispetto al metano, sebbene questo rapporto vari in funzione del tipo di carbone e della sua posizione. Questa tecnica è attualmente agli inizi e una stima attendibile della quantità di metano che può essere recuperata non è ancora disponibile. La facilità con cui il CO_2 può essere iniettato all'interno del carbone sarà determinata, tra gli altri fattori, dalla permeabilità del carbone stesso. Sebbene il problema di carboni relativamente impermeabili possa essere superato fratturandoli idraulicamente, il costo da sostenere indicherebbe probabilmente che nell'economia dello stoccaggio potrebbe essere giustificato solo un piccolo miglioramento della permeabilità. Si potrebbe pensare che questo approccio porti a un incremento dell'emissione dei gas serra, ma se il metano recuperato fosse stato bruciato e il risultante CO_2 reiniettato, il letto di carbone garantirebbe ancora uno stoccaggio residuo del CO_2.

Attualmente, una notevole quantità di metano da carbone viene prodotta negli Stati Uniti e altrove, ma finora c'è stata solo una prova, su scala di produzione, di incremento della produzione associato al CO_2, che ha avuto luogo nella Allison Unit nel Nuovo Messico, Stati Uniti. In questo sito sono state iniettate più di 100.000 tonnellate di CO_2 in un periodo di tre anni. Per diversi anni, in Canada, l'Alberta Research Council ha condotto un test su un giacimento utilizzando varie misture di CO_2 e azoto; in Giappone è stata avviata un'iniezione sperimentale; una prova d'iniezione è inoltre iniziata in Polonia nel 2004 nell'ambito di un progetto finanziato dalla Commissione Europea.

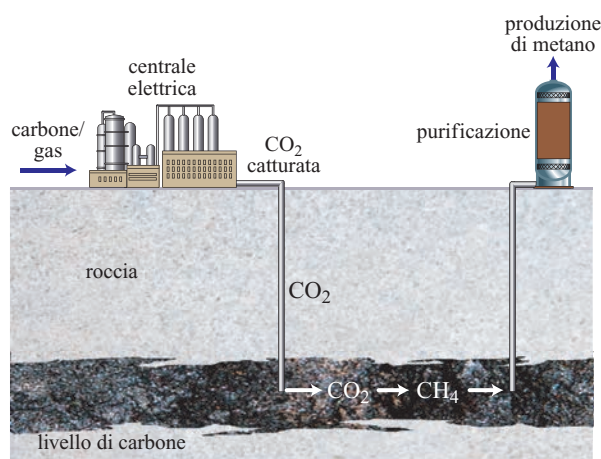



fig. 8. Aumento della produzione di metano da strati di carbone utilizzando CO_2 (IEA GHG, 2001).

Stoccaggio in oceano

Il più grande giacimento naturale di carbonio è l'oceano, il quale attualmente ne contiene circa 50 volte più dell'atmosfera. Il carbonio si trova principalmente in forma solida sotto forma di carbonati, comprendendo scheletri e gusci di esseri viventi marini.

Il CO_2 atmosferico viene continuamente scambiato con quello che si trova nell'oceano come parte di un ciclo naturale. Con l'aumento della concentrazione di CO_2 nell'atmosfera, causato dalle emissioni antropiche, c'è un flusso crescente di carbonio nell'oceano (che causa l'acidificazione dell'acqua di mare); gli oceani stanno assorbendo circa 7 Gt/a di CO_2 dall'atmosfera. Alla fine, una parte di questo carbonio è trasportata nelle profondità marine attraverso un meccanismo noto come 'pompa biologica' e lì verrà in parte trattenuta. In questo modo gli oceani giocano un ruolo fondamentale nel limitare il ritmo di incremento dei livelli di CO_2 atmosferico, trasportando il carbonio nelle profondità oceaniche, sebbene la velocità con cui questo processo ha luogo non sia sufficientemente alta per proteggere completamente l'atmosfera dall'aumento dei livelli di CO_2.

Si è sostenuto che l'iniezione diretta di CO_2 nelle profondità oceaniche possa essere un modo efficace per aumentare la velocità con cui il CO_2 antropico può raggiungere le profondità marine. Tuttavia, il CO_2 iniettato sarebbe in uno stato differente da quello prodotto dal pompaggio biologico, dunque il carbonio non sarebbe stoccato con sicurezza. Nonostante ciò, questo approccio può aiutare a tenere il CO_2 fuori dall'atmosfera per secoli, sebbene il tempo di ritenzione dipenderà dalla profondità di stoccaggio e dalla posizione geografica.

Un fattore chiave che influenza la realizzabilità di un progetto in questo campo è il possibile impatto ambientale dovuto al CO_2 iniettato. In particolare, il discioglimento del CO_2 negli oceani renderebbe l'acqua di mare più acida. Questo sarebbe un potenziale pericolo per la vita marina e forse anche per il ciclo vitale degli organismi marini. Di conseguenza è stato proposto un progetto per disperdere il CO_2 alle medie profondità (1.000-1.500 m), possibilmente da una nave in movimento. Questo limiterebbe il processo di acidificazione così da non presentare rischi per gli organismi marini, a eccezione, forse, delle aree in prossimità del punto d'iniezione. Tuttavia, non ci sarebbe una chiara procedura metodologica per rilevare direttamente il CO_2 trattenuto nell'oceano, il che può far nascere problemi sulla verifica delle quantità stoccate.

Un progetto alternativo prevede l'iniezione di CO_2 sul fondale marino a grandi profondità (maggiori di 3.000 m), laddove la sua densità sarebbe maggiore di quella dell'acqua circostante. Sulla superficie del CO_2 si formerebbe uno strato di CO_2 idrato che si dissolverebbe nelle acque marine circostanti. Il tasso di dissoluzione dipenderebbe, tra le altre cose, dal fatto che il CO_2 sia stato messo al sicuro in una depressione o sia esposto alle correnti oceaniche. Dunque, il fatto di iniettare il CO_2 in mare profondo non ne garantirebbe lo stoccaggio a vita, ma potrebbe essere in grado di trattenerlo per un tempo sufficientemente lungo da contribuire efficacemente alla mitigazione dei cambiamenti climatici.

Un aspetto chiave dello stoccaggio in oceano è il suo impatto ambientale; questo e il relativo stato giuridico verranno discussi di seguito. Poiché questa tecnica è ancora in una fase teorica ed è stata fatta pochissima ricerca sul campo, è improbabile che ve ne siano applicazioni in un futuro prossimo.

Altre opzioni di stoccaggio

Sono state proposte diverse altre opzioni per stoccare il CO_2 catturato. Un progetto consiste nel farlo reagire con sostanze minerali naturali, come il silicato di magnesio, per produrre carbonati che sarebbero stoccati permanentemente. Tuttavia, la quantità di minerali che dovrebbe essere estratta e stoccata sarebbe sostanzialmente maggiore della quantità di CO_2 e i costi sarebbero molto più elevati rispetto allo stoccaggio di CO_2 nella fase densa in giacimenti di olio e gas, negli acquiferi e negli strati di carbone. Un vantaggio di questa opzione è che il CO_2 sarebbe immobilizzato per tempi estremamente lunghi. In ogni modo, si sottolinea che questo risultato si ottiene anche iniettando CO_2 nel sottosuolo in giacimenti che contengono minerali in grado di reagire con esso.

Le cavità sotterranee, come le miniere scavate in domi salini, possono essere ideate per stoccare il CO_2. Queste cavità sono utilizzate per lo stoccaggio a breve termine del gas naturale e di specifici gas industriali, ma sarebbe necessario stoccare una quantità immensamente maggiore di CO_2 a tutela del clima, e la sfida più importante sarebbe l'escavazione di un numero sufficiente di cavità a una profondità idonea.

Il CO_2 in forma solida (ghiaccio secco) potrebbe essere stoccato anche in un magazzino appositamente progettato (verosimilmente sulla superficie terrestre). Questo avrebbe bisogno di essere isolato termicamente per minimizzare il trasferimento di calore e la perdita di CO_2 sotto forma di gas. Nessuna delle alternative proposte per lo stoccaggio di CO_2 è stata trovata economicamente competitiva rispetto all'iniezione in giacimenti naturali, descritta precedentemente.

Un'altra opzione consiste nell'utilizzare il CO_2 per preparare sostanze chimiche o altri prodotti. In questo modo si potrebbe rendere il CO_2 un prodotto con valore economico, contribuendo a compensare i costi della cattura. Questa opzione potrebbe offrire dei vantaggi rispetto ad altri modi di realizzare materiali simili, oppure potrebbe dar vita a un prodotto capace di sostituirne un altro la cui realizzazione causa una maggiore emissione di gas serra. Quando si considerano queste

tab. 5. Capacità globale dei serbatoi geologici a immagazzinare CO_2, confrontata con le emissioni globali stimate (IS92a) per 50 anni fino al 2050 (IEA GHG, 2001)

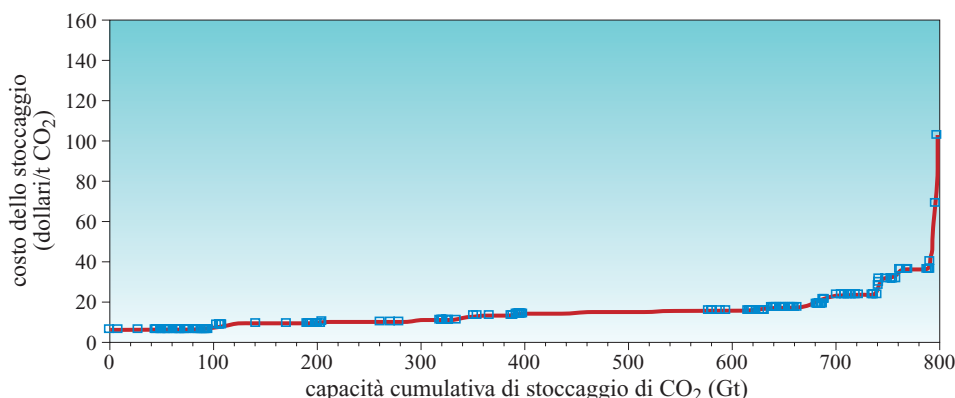
Opzioni di stoccaggio	Capacità globale	
	CO_2 (Gt)	Emissioni fino al 2050 (%)
Giacimenti di olio e gas esauriti	820	40
Giacimenti di acque saline profonde	400-10.000	20-500
Letti di carbone non estraibile	>15	>1

alternative nell'utilizzazione di CO_2 è importante riconoscere che, nella maggior parte dei casi, deve essere utilizzata dell'energia per convertire il CO_2 in un prodotto finito. L'utilizzazione dell'energia ha come conseguenza un'emissione di CO_2, così, a meno che le emissioni extra siano significativamente inferiori alla quantità di CO_2 catturato, applicando questa tecnica non ci sarebbero benefici per il clima. È stato suggerito che l'urea e il dimetilcarbonato, per esempio, potrebbero essere prodotti in questo modo. Tuttavia, la quantità totale di CO_2 che sarebbe utilizzata non è significativa in confronto ai bisogni globali di riduzione delle emissioni. Un altro esempio di opzione suggerita consiste nella sostituzione dei clorofluorocarburi con CO_2 nella pulitura a secco. I clorofluorocarburi sono gas serra, quindi sarebbe utile ridurne le emissioni; tuttavia si stanno già attuando provvedimenti per diminuire queste emissioni con altri mezzi, cosicché questa possibilità di sostituzione con CO_2 sta perdendo importanza.

Capacità di stoccaggio nei serbatoi geologici

Allo scopo di ridurre in maniera significativa l'estensione dei cambiamenti climatici sarà necessario, da ultimo, stoccare gigatonnellate di CO_2 ogni anno. Il potenziale globale di stoccaggio di CO_2 in strutture geologiche, stimato dall'IEA (International Energy Agency) GreenHouse Gas R&D Programme (IEA GHG, 2001), è mostrato in **tab. 5**. Questi numeri, in accordo con lo scenario di *business as usual* presentato dall'Intergovernmental Panel of Climate Change (scenario IS92a, uno dei sei pubblicati dall'IPCC nel 1995), possono essere paragonabili alle emissioni totali di CO_2 previste tra il 2000 e il 2050. Questo confronto mostra che il CCS è in grado di avere un impatto significativo sulle emissioni di CO_2. Le stime per i serbatoi in acquiferi profondi con alto contenuto di sale sono state fatte nei primi anni Novanta. Valutazioni più recenti indicano che la capacità di stoccaggio nei giacimenti geologici della sola Europa nordoccidentale può raggiungere le 800 Gt di CO_2 (la maggior parte in acquiferi profondi). Attualmente, si sta lavorando per migliorare l'accuratezza di queste stime.

La capacità di stoccaggio dipende da una serie di fattori, dunque i costi di iniezione e stoccaggio possono variare a seconda del tipo di serbatoio. Il costo dello stoccaggio è funzione della capacità cumulativa totale; un esempio è mostrato in **fig. 9** (a partire dal meno costoso). Il grafico mostra che c'è un'ampia capacità disponibile a costi più o meno simili; la stima dei massimi valori di capacità di stoccaggio usati in tab. 5 rappresenta il punto in cui la curva dei costi si impenna bruscamente verso l'alto (a circa 20 dollari/t). La curva costi-capacità per lo stoccaggio in giacimenti di olio esauriti ha una forma simile a questa, ma la curva per lo stoccaggio in strati di carbone non estraibile mostra un aumento dei costi più o meno monotono con la capacità (Freund,

fig. 9. Curva costi-capacità per lo stoccaggio di CO_2 in giacimenti esauriti di gas nel mondo (Freund, 2001).

2001). La capacità di stoccaggio a basso costo è molto minore rispetto a quanto potrebbe suggerire la disponibilità globale di carbone; questo si riflette nel valore della capacità riportato nella tab. 5.

9.3.6 Costi e benefici

Ciascuna delle parti di un sistema di CCS può essere esaminata singolarmente allo scopo di comprenderne i costi. Di conseguenza, il costo di cattura viene stimato separatamente dai costi di trasporto o stoccaggio (da notare, comunque, che la fase di cattura comprende la compressione iniziale del CO_2). Poiché la tecnologia si basa su voci conosciute, le stime dei costi possono essere ricavate con un'affidabilità relativamente alta, utilizzando le convenzionali procedure d'ingegneria chimica. Le stime rappresentative citate in letteratura hanno una accuratezza di circa il 25%; stime più raffinate sono raccomandate solo quando si stanno considerando progetti specifici. Per ogni valutazione, devono essere definite le condizioni rappresentative (per esempio, le dimensioni dell'impianto, la sua localizzazione, il costo del carburante, ecc.); inoltre, salvo ove diversamente dichiarato, quanto di seguito esposto è basato sui dati prodotti dall'IEA GreenHouse Gas R&D Programme, il quale ha stabilito una serie di condizioni per la valutazione che sono state virtualmente mantenute per più di 15 anni, permettendo il confronto dei dati ottenuti da una serie di studi. Altre fonti di informazione sarebbero egualmente rilevanti, ma l'utilizzo di una sola fonte permette un rapido confronto tra le differenti opzioni. I dati dei costi presentati in questo lavoro, che si riferiscono alla data rappresentativa del 2004, sono tratti principalmente da analisi svolte nei primi anni del 21° secolo.

Costi

Costi privati

I costi di possesso e funzionamento di un particolare impianto vengono qui riferiti come costi privati. Questi si differenziano dai costi esterni all'impianto, che sono quelli imposti alla società dall'impianto al di fuori del sistema di mercato. I costi esterni verranno discussi di seguito.

I principali esempi qui presentati si riferiscono alla produzione di energia elettrica, in quanto questo è realmente il più ampio settore che si può avvalere del sistema di CCS. Si consideri un impianto per la produzione di energia che abbia una produzione di 500 MW e sia operativo con un carico minimo di esercizio di 7.500 ore all'anno. Esso è collocato sulla costa dei Paesi Bassi. Tutti i costi sono scontati del 10%. I costi del carburante sono di 1,5 dollari/GJ per il carbone e di 3 dollari/GJ per il gas naturale.

Vengono qui considerati tre tipi di centrali elettriche: quelle operanti con PF+FGD, quelle con ciclo combinato a gas naturale NGCC (che utilizzano entrambe la cattura post-combustione del CO_2 con lavaggio in ammina) e quelle operanti con IGCC che utilizzano il carbone come combustibile con cattura pre-combustione e lavaggi con solvente fisico Selexol. Si può avere un'idea delle dimensioni di queste centrali considerando la quantità di CO_2 che viene stoccata: circa 2,2 milioni di t/a per l'impianto alimentato a gas e 3,3 milioni di t/a per gli impianti PF+FGD e IGCC. In questa trattazione non vengono fatte assunzioni riguardo specifiche ubicazioni dello stoccaggio, ma si assume che sia in posto una grande infrastruttura per il trasporto del CO_2, condivisa da impianti simili che producono CO_2.

I costi correnti, con e senza cattura di CO_2, per costruire centrali elettriche di tipo PF+FGD e IGCC sono mostrati nella **tab. 6**. Sono inclusi due differenti tipi di impianti IGCC che riflettono i due maggiori settori nello sviluppo di questa tecnologia: alimentati a secco e con sospensioni di materiale solido polverizzato in un liquido. La cattura del CO_2 aumenta il costo capitale dell'impianto PF+FGD (per una particolare produzione di energia elettrica) di circa il 40% e del 25-35% per l'impianto IGCC.

Informazioni simili sul costo di costruzione di un impianto NGCC sono mostrate in **tab. 7**, con e senza cattura post-combustione; le due varianti (A e B) mostrano la differenza tra le tecnologie offerte dalle due maggiori società che detengono i brevetti sulla tecnologia di lavaggio con solventi. Confrontata con un impianto senza cattura, l'aggiunta di un sistema di cattura del CO_2 aumenta di circa il 75% il costo capitale di un impianto con ciclo combinato a gas naturale.

L'impiego del sistema di cattura (con successivo stoccaggio) fa evitare l'emissione di 1,2 milioni di t/a di CO_2 nel caso di impianti NGCC e 2,7 milioni di t/a di CO_2 nel caso di impianti PF+FGD e IGCC.

I costi di trasporto e stoccaggio di CO_2 compresso sono bassi in confronto ai costi di cattura e compressione. Le condizioni locali imporranno quanto lontano dovrà essere trasportato il CO_2. Il costo per trasportare in condutture decine di milioni di tonnellate di CO_2 all'anno è di circa 1-3 dollari/t per una distanza di 250 km e dipende dal tipo di terreno che la condotta dovrà attraversare, sommato ai costi del tratto in mare aperto. Il trasporto in nave può essere competitivo se si movimentano grandi quantità di CO_2 per lunghe distanze.

Lo stoccaggio in acquiferi salati profondi e in giacimenti di olio e gas esauriti dovrebbe costare 1-3 dollari/t di CO_2, senza includere i costi del trasporto (Freund, 2001). In alcuni casi, per esempio nel recupero assistito, l'iniezione di CO_2 produrrà un profitto che potrà parzialmente compensare i costi di cattura e stoccaggio, ma

tab. 6. Costo di una centrale elettrica alimentata a carbone con e senza sistema di cattura di CO_2 e costo di generazione dell'elettricità (compresi il trasporto e lo stoccaggio del CO_2; Davison *et al*., 2005; Roberts *et al*., 2005)

	Costo capitale specifico della centrale (dollari/kWe)	Costo dell'elettricità (cents/kWh)*
Impianto alimentato a carbone		
PF+FGD	1.222	4,4
con cattura	1.755	6,9
IGCC – alimentato a secco	1.372**	4,8**
con cattura	1.860**	7,0**
IGCC – alimentato con sospensioni di materiale solido	1.187**	4,5**
con cattura	1.495**	6,3**

* Costo del combustibile = 1,5 dollari/GJ (LHV); 10% tasso di sconto; 85% fattore di carico; vita dell'impianto di 25 anni
** La stima dei costi da cui queste cifre sono state ricavate è stata eseguita in euro quando il tasso di cambio con il dollaro era vicino a 1:1, cosicché le cifre sopra indicate sono state convertite in dollari con un tasso 1:1

questo aspetto non verrà tenuto in considerazione in questa trattazione. Si presume che lo stoccaggio con altri metodi sia molto più dispendioso: per esempio, lo stoccaggio attraverso la formazione di carbonati può costare circa 80 dollari/t CO_2, esclusi i costi della cattura (Freund, 2001).

Per altri costi, comprendenti il monitoraggio e la verifica di stoccaggio del CO_2, ci si attende che siano trascurabili (meno di 1 dollaro/t CO_2 stoccato) per grandi quantità di CO_2 da stoccare.

Costi dell'elettricità

Nello stabilire quale sarebbe il costo di funzionamento di questi impianti, è fondamentale assicurarsi che la quantità di energia erogata dall'impianto sia la stessa di un impianto senza sistema di cattura. Questo permette di confrontare direttamente le due opzioni, così da chiarire l'entità dei costi aggiuntivi di cattura e stoccaggio del CO_2. Se l'energia erogata dai due tipi di impianti che si stanno confrontando non è la stessa, sarà necessario calcolare il costo che compensa questa differenza, come pure stimare le emissioni associate alla produzione aggiuntiva. Pertanto, se può sembrare in qualche modo artificiale stabilire i costi di impianti differenti in base alla comparabilità dell'energia erogata, questo è di fatto il modo più facile per eseguire stime accurate. Certamente, nelle applicazioni pratiche l'impianto dovrebbe essere progettato secondo una selezione ottimale dei componenti (per esempio, utilizzando turbine di dimensioni appropriate) e in base alle richieste di mercato del prodotto (per esempio, l'elettricità). Il costo di produzione dell'elettricità (o quale che sia il prodotto) per un impianto di questo tipo può essere stabilito con certezza, ma il costo per evitare le emissioni di CO_2 non è molto facile da stimare.

tab. 7. Costo di una centrale elettrica alimentata a gas con e senza sistema di cattura del CO_2 e costo di generazione dell'elettricità (compresi il trasporto e lo stoccaggio del CO_2; Roberts *et al*., 2005)

	Costo capitale specifico della centrale (dollari/kWe)	Costo dell'elettricità (cents/kWh)*
Impianto alimentato a gas		
NGCC	499	3,1
con cattura (A)	869	4,9
con cattura (B)	887	4,8

* Costo del combustibile = 3 dollari/GJ (LHV); 10% tasso di sconto; 85% fattore di carico; vita dell'impianto di 25 anni

Il costo di generazione dell'energia elettrica è mostrato nelle tabb. 6 e 7 e comprende una somma per il trasporto e lo stoccaggio pari a 8 dollari/t di CO_2. Un impianto di tipo PF+FGD senza cattura di CO_2 è più economico di un impianto IGCC (considerando la tecnologia corrente); se viene inclusa la cattura, il costo di generazione dell'energia elettrica diviene simile tra un impianto PF+FGD e un impianto IGCC alimentato a secco, mentre un impianto IGCC alimentato con sospensioni di materiale solido polverizzato è più economico. La **fig. 10** mostra la variazione nel costo di generazione dell'elettricità con la cattura e lo stoccaggio di CO_2 in funzione del costo del combustibile, per un impianto che produce 500 MW.

In **fig. 11** sono illustrate le principali voci che apportano costi addizionali nella cattura di CO_2 in un impianto di tipo NGCC. Il principale fattore di aumento del costo per la cattura del CO_2 è la quota extra di capitale investito. È da notare che anche la necessità di recuperare la diminuzione dell'energia erogata aumenta il costo capitale e richiede inoltre un consumo aggiuntivo di combustibile.

Costi di impianti CCS che utilizzano biocombustibile

Il costo dell'energia prodotta utilizzando un impianto di tipo BIGCC è più del doppio (di circa 16 centesimi/kWh) se il CO_2 viene catturato e stoccato nel sottosuolo piuttosto che rilasciato nell'atmosfera (Audus e Freund, 2005). Questa conclusione è la stessa, sia che l'impianto non sia connesso a una rete di condutture e il CO_2 sia stoccato nel sito della centrale, sia che l'impianto sia uno tra tanti, configurati in maniera tale che il CO_2 catturato possa essere trasmesso tramite condutture condivise a un grande serbatoio di stoccaggio comune. Questi costi sarebbero ridotti se tale tecnologia dovesse essere applicata in un paese in cui la produzione intensiva di biomassa sia stata destinata alla generazione di energia e di altri prodotti, abbassando così il costo della biomassa. Tuttavia, dovrebbe essere più attraente da un punto di vista finanziario costruire nuove centrali convenzionali alimentate a biocombustibile piuttosto che incorporare il CCS in un impianto alimentato a biocombustibile.

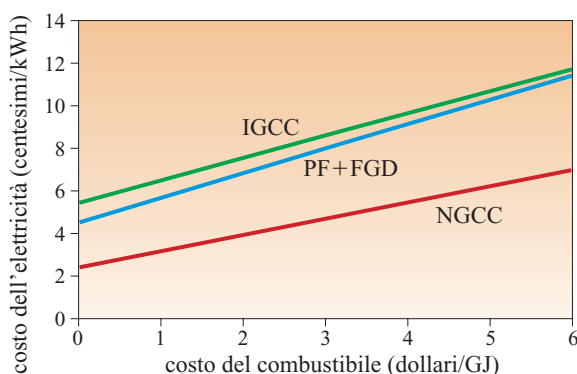



fig. 10. Costo di generazione dell'elettricità da una centrale fornita di un sistema di cattura del CO_2: effetto del costo del combustibile per l'impianto (compreso il costo del trasporto e dello stoccaggio pari a 8 dollari/t di CO_2 stoccato).

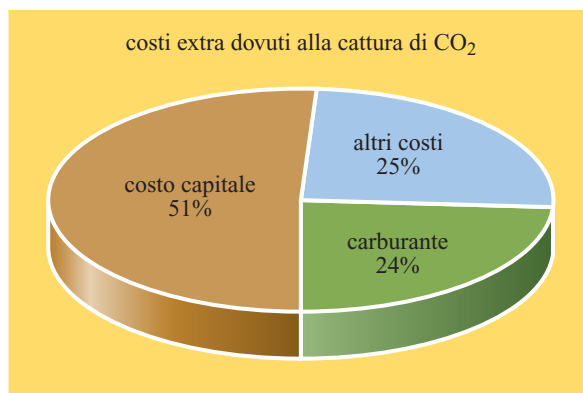



fig. 11. Principali voci che contribuiscono ad aumentare il costo di cattura del CO_2 in un impianto a ciclo combinato a gas naturale.

Costi esterni

Il concetto di costi esterni viene utilizzato per descrivere i costi derivanti da ciascuna attività umana quando il responsabile di questa attività non tiene pienamente conto dell'impatto delle sue azioni sugli altri. Per esempio, l'emissione di particolato inquinante da una caldaia può influire sulla salute dei lavoratori e delle altre persone nelle immediate vicinanze, ma questo non viene di norma considerato durante il processo decisionale riguardante gli investimenti privati sull'impianto e non c'è un mercato che stabilisca il valore di questi impatti. Questo fenomeno viene considerato esterno e i costi che esso impone vengono ascritti come costi esterni. Alcuni studi hanno applicato questo approccio nel considerare l'utilizzazione della cattura e stoccaggio di CO_2 (IEA GHG, 1996). Le conclusioni generali sono che i costi esterni di questi impianti dovrebbero essere esigui e che le decisioni di progettazione fatte sulla base dei costi privati non cambierebbero se le valutazioni fossero basate sui costi esterni.

Benefici

I potenziali benefici derivanti dall'utilizzazione di un sistema di CCS possono essere apprezzati in diversi modi, come verrà discusso di seguito, ma questi possono essere espressi solo in termini relativi. Ovviamente, in tutti i casi, tranne alcune eccezioni, l'introduzione nel processo di un sistema di CCS fa aumentare i costi di fabbricazione del prodotto finale e riduce l'efficienza con cui l'energia viene utilizzata nel processo. Dal momento in cui è generalmente accettato che l'obiettivo nello

sviluppo di un processo produttivo viene raggiunto riducendo i costi e aumentando l'efficienza, si ha la sensazione di andare nella direzione sbagliata: ossia, non ci sono benefici derivanti dal CCS.

Tuttavia, questa affermazione non tiene conto dei cambiamenti delle condizioni esterne laddove il problema dei cambiamenti climatici diviene, giorno dopo giorno, sempre più urgente. A un certo punto nel futuro diventerà necessario rendere effettiva una strategia efficace di mitigazione dei cambiamenti climatici. Le incertezze che riguardano questa esigenza si riferiscono a quando essa diventerà necessaria, a quanto dovranno essere ridotte le emissioni e a chi sarà coinvolto in questa azione. Allo stato attuale le risposte a queste domande non si conoscono. Una cosa chiara è che una strategia efficace di mitigazione dovrà prevedere numerosi provvedimenti, in altre parole uno specifico 'portfolio'. Il CCS potrebbe costituire con ragione un'importante parte del portfolio. Il beneficio che ne deriverà sarà la riduzione del costo necessario a raggiungere un determinato obiettivo di mitigazione delle emissioni. Un obiettivo spesso discusso è la stabilizzazione a 550 ppm della concentrazione di CO_2 nell'atmosfera (ossia il doppio rispetto ai livelli preindustriali). Gli studi che utilizzano modelli predittivi integrati suggeriscono che il costo per far fronte a questo obiettivo nel 21° secolo potrebbe essere inferiore del 30%, rispetto al raggiungimento dello stesso obiettivo senza l'utilizzo di un sistema CCS, se il sistema CCS venisse considerato nel portfolio (Edmonds *et al*., 2001). Questo significherebbe un beneficio di valore significativo.

Se è richiesto l'idrogeno come vettore d'energia, la produzione con combustibili fossili utilizzando un sistema di CCS sarebbe significativamente meno costosa rispetto al ricavare l'idrogeno da fonti rinnovabili di energia (Audus *et al*., 1996), dunque il costo risparmiato rappresenterebbe un beneficio.

Un sistema CCS offre altri potenziali benefici in confronto ad altre opzioni di mitigazione dei cambiamenti climatici: può essere implementato in un tempo relativamente breve su vasta scala (perché il suo utilizzo si basa su una tecnologia consolidata), e potrebbe funzionare su infrastrutture per la produzione di energia costruite in tutto il mondo sviluppato.

Opzioni a confronto

Un parametro di grande interesse nell'ambito della mitigazione dei cambiamenti climatici è il 'costo evitato': in altre parole, la spesa per una quantità unitaria di emissioni evitata grazie all'utilizzazione delle opzioni che si stanno considerando. Il contributo che il CCS esercita sulla riduzione delle emissioni deve essere espresso in termini di quantità di emissioni evitate, e non di quantità di CO_2 catturato, dal momento che quest'ultimo non tiene conto dell'energia utilizzata nel processo di cattura. Dovrebbe essere notato che il numero di tonnellate di CO_2 evitate non è lo stesso del numero di tonnellate di CO_2 trasportate o stoccate, che è il parametro che determina il costo di trasporto e d'iniezione.

Nel calcolare il costo delle emissioni evitate di CO_2 è utile confrontare differenti opzioni dotate di sistema di cattura con un impianto simile senza tale sistema. Tuttavia, questo non esprime con accuratezza il costo delle emissioni evitate in un impianto perché, per un determinato tipo di combustibile, possono esserci modi più economici di catturare il CO_2.

Un chiaro esempio di questo concetto può esser visto utilizzando i dati dei costi per un impianto a carbone mostrati nella tab. 6 e i dati di emissione di CO_2 in tab. 4. Da questi si può calcolare che il costo per evitare le emissioni di CO_2 in un impianto di tipo PF+FGD con un sistema di cattura è di 40 dollari/t di CO_2 evitato, mentre il valore corrispondente per un impianto di tipo IGCC è di 26-34 dollari/t di CO_2 evitato (per un impianto alimentato con sospensioni di materiale solido polverizzato o a secco, rispettivamente). In ciascuno di questi casi, il confronto è fatto con impianti simili senza sistema di cattura. In ogni caso, se si vuole considerare il modo più economico di generare elettricità senza cattura di CO_2, l'impianto di tipo PF+FGD offre il costo minore, e dunque dovrebbe essere preso come caso di riferimento per le analisi. Calcolando il costo in base al confronto tra l'impianto con sistema di cattura e l'alternativa più economica senza sistema di cattura, il costo delle emissioni evitate dell'impianto IGCC diviene pari a 32-40 dollari/t CO_2 evitato. Dunque, se si usa il concetto di costo evitato come riferimento, è fondamentale scegliere il caso di riferimento più appropriato per il confronto. Per evitare confusione, il modo migliore per esprimere i costi complessivi di tali impianti è di utilizzare una coppia di parametri, cioè il costo del prodotto (per esempio, dollari/MWh) e le emissioni specifiche (per esempio, t CO_2/MWh). Usando questi parametri, il costo delle emissioni evitate può essere calcolato con relativa facilità qualunque sia il caso di riferimento scelto. La somma risultante per un impianto di tipo NGCC, rispetto a un impianto simile senza sistema di cattura, è di 50 dollari/t di CO_2 evitato.

Sviluppi futuri

La tecnologia di base per il CCS è ben consolidata ed è stata oggetto di sviluppo per decenni. Ciononostante, questa nuova applicazione di cattura e stoccaggio del CO_2 sta stimolando nuovi sviluppi, sia progressivi (come il miglioramento dei solventi e un migliore sfruttamento del calore) sia innovativi (come metodi radicalmente differenti per produrre energia). Un lavoro per l'IEA GreenHouse Gas R&D Programme ha dimostrato che è possibile, per tali impianti, ridurre il costo per generare elettricità del 20% nel corso dei prossimi 20 anni, con significativi miglioramenti nell'efficienza energetica

(Davison *et al*., 2005). In precedenza, uno degli obiettivi dei progettisti sarebbe stato quello di minimizzare i costi di generazione dell'energia. Attualmente, con la richiesta aggiuntiva di ridurre le emissioni di gas serra, le soluzioni ottimali di un tempo possono non essere appropriate a lungo termine. Per esempio, si considerino i casi dei due tipi di gassificatori IGCC menzionati nelle tabb. 4 e 6. Il tipo alimentato a secco fornisce una maggiore efficienza del gassificatore alimentato con sospensioni di materiale solido polverizzato (43% contro 38%). Tuttavia, la differenza di rendimento tra i due tipi di impianti è minore se si include un sistema di cattura del CO_2. Allo stesso modo, gli specifici costi capitali aggiuntivi imposti dall'introduzione di un sistema di cattura sono minori nel caso di impianti alimentati con sospensioni di materiale solido polverizzato. Il risultato è che il costo dell'energia elettrica, molto simile nei due casi senza cattura (v. ancora tab. 6), è considerevolmente differente introducendo la cattura di CO_2, nel qual caso il sistema alimentato con sospensione di materiale solido polverizzato mostra costi più vantaggiosi. Questo suggerisce che il percorso ottimale di sviluppo non è l'ottimizzazione dell'impianto, ossia dotarlo di un sistema di cattura; invece, l'impianto nel complesso, incluso il sistema di cattura del CO_2, dovrebbe essere ottimizzato come un tutt'uno.

9.3.7 Impatto ambientale, rischi, aspetti legali e consenso pubblico

Impatto ambientale

Sebbene lo scopo del CCS sia la protezione del clima, esso potrebbe plausibilmente avere un impatto ambientale che ne diminuirebbe i benefici. Al fine di verificare questa eventualità, dovrebbe essere fatta un'analisi completa del ciclo di vita. Finora, sono state effettuate poche analisi di questo tipo. L'IEA GreenHouse Gas R&D Programme ha svolto, a metà degli anni Novanta, uno studio noto come 'ciclo completo del combustibile' (IEA GHG, 1996). Questo studio era mirato alla quantificazione delle emissioni in tutti gli stadi del processo e considerava le alterazioni risultanti dall'utilizzo di un dispositivo di CCS, ma alcuni aspetti d'impatto ambientale, come lo scarico nell'acqua e lo smaltimento di materiali solidi, non venivano presi in considerazione. Di seguito, viene discusso il progressivo impatto derivante dalla costruzione e dall'utilizzo di un impianto di CCS, esaminando separatamente ognuna delle tre parti che lo compongono.

Cattura. La cattura del CO_2 avrà, in termini generali, un impatto simile a quello prodotto da altri impianti chimici di simili proporzioni. Gli aspetti specifici dipenderanno dai tipi di dispositivi usati per la cattura. Si presume che i solventi amminici possano produrre flussi densi di materiale di scarto derivante dalla degradazione dei solventi; anche gli altri processi di separazione possono produrre flussi di materiale di scarto. Ci saranno inoltre emissioni residuali di CO_2 e di altri gas di combustione derivanti dal processo di combustione, acque di raffreddamento e/o getti d'aria di raffreddamento, emissioni residuali dal processo di cattura e infine l'impatto visivo dell'impianto ingrandito.

Trasporto. Il trasporto di CO_2, nella maggior parte dei casi verosimilmente attraverso tubazioni sotterranee, ha l'impatto maggiore durante la fase di costruzione dell'impianto; se necessario, verranno costruiti in superficie compressori messi in serie, cosicché ci potrebbero essere emissioni e un impatto visivo. In mare aperto, l'utilizzo di navi cisterna avrebbe un impatto molto maggiore, che comprende la costruzione di scali e di attrezzature temporanee di stoccaggio e le operazioni ivi condotte, come pure l'utilizzo del combustibile e le possibili fughe di gas durante le operazioni di carico e scarico. Ciononostante, ci si attende che, per molti aspetti, l'impatto ambientale della fase di trasporto sarà minore dell'impatto associato alla fase di cattura.

Stoccaggio. L'impatto dovuto allo stoccaggio del CO_2 dipende anche dal modo con cui esso viene effettuato. Nel caso di stoccaggio in strutture geologiche, ci saranno degli effetti negativi temporanei durante la perforazione dei pozzi d'iniezione, ma una volta terminata questa fase, ci si attende che le attrezzature di testa pozzo siano a basso impatto. Infatti, se il progetto Snøvhit con teste pozzo posizionate sul fondale marino avrà successo (Maldal e Tappel, 2004), altri progetti potrebbero utilizzare questa procedura, eliminando quindi ogni impatto visivo dovuto all'iniezione del CO_2 dalla superficie. L'iniezione di CO_2 associata a progetti di recupero assistito di olio produrrebbe un impatto maggiore, in particolare dovuto all'acqua prodotta ma verosimilmente anche a possibili emissioni non controllate. Una volta che il CO_2 è nella roccia serbatoio, si presume che una gran parte sarà trattenuta per migliaia di anni. Nel caso in cui si fossero verificate delle fughe iniziali, questo minerebbe alla base lo scopo principale di protezione del clima, e potrebbe danneggiare il ciclo vitale delle piante o anche degli animali, a seconda della località e dell'entità della perdita. Comunque, si presume che l'impatto ambientale legato all'iniezione per lo stoccaggio del CO_2 in strutture geologiche difficilmente possa essere maggiore dell'impatto legato al suo trasporto.

Stoccaggio in oceano. Per questo utilizzo, l'impatto ambientale è probabilmente l'unico grande impedimento. Si presume che l'iniezione di CO_2 in alte concentrazioni a profondità maggiori di 3.000 m possa influire significativamente sulla vita degli organismi marini. Esperimenti recenti hanno mostrato che i pesci possono nuotare lontano dalla sostanza iniettata, ma gli organismi

più piccoli, soprattutto immobili, subirebbero verosimilmente effetti molto negativi. Allo stato attuale, non è possibile fare delle previsioni sull'entità dell'impatto legato all'immissione di CO_2 in oceano, ma sarebbe necessaria un'attenta valutazione prima di ogni seria proposta di applicazione di questa metodologia. L'alternativa è disperdere il CO_2 in modo da non alterare troppo l'acidità delle acque marine a seguito dell'iniezione. Sebbene questo limiterebbe l'impatto (a eccezione delle immediate vicinanze del punto d'iniezione), si presume che a lungo termine l'acidità del mare tenderebbe ad aumentare con l'aumentare della quantità di CO_2 iniettato. Comunque, va sottolineato anche che il livello di acidità sta aumentando a causa dell'aumento del livello di CO_2 nell'atmosfera, e dunque ogni tentativo di confronto deve considerare cosa accadrebbe altrimenti. Ciononostante, altri metodi per ridurre i livelli di CO_2 nell'atmosfera (per esempio, utilizzando fonti alternative di energia) possono essere ancora più in grado di ridurre l'acidità degli oceani, cosicché l'iniezione (con dispersione) di CO_2 in oceano verosimilmente potrebbe avere un grado di impatto ambientale intermedio.

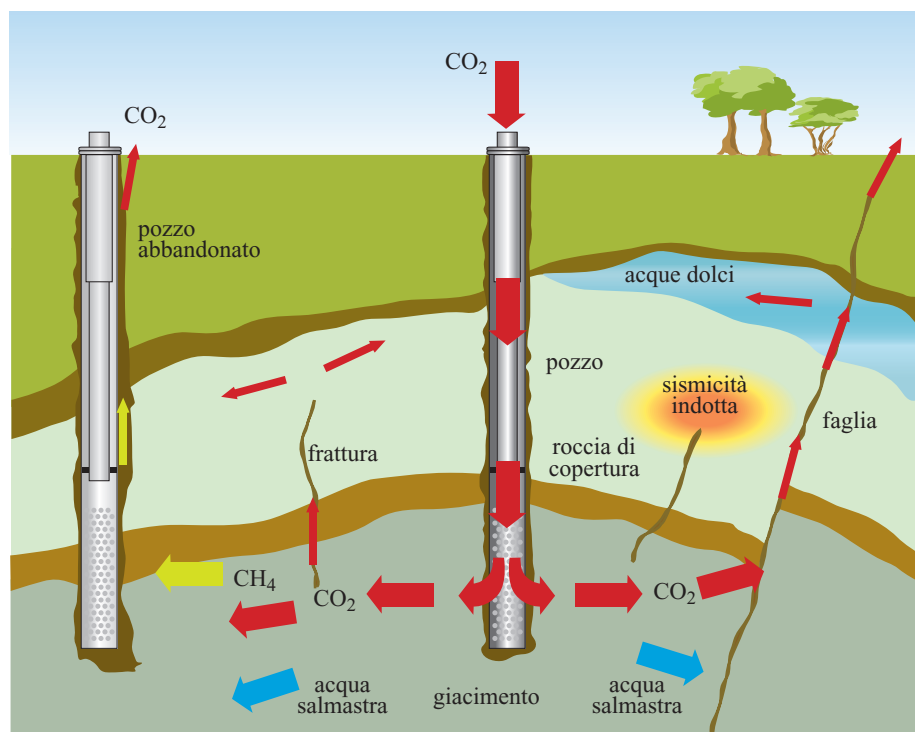
Stoccaggio con minerali carbonati. In questo caso, la sicurezza dello stoccaggio sarà molto elevata, tant'è che non ci dovrebbero essere pericoli di fughe di CO_2. Tuttavia, l'impatto ambientale più convenzionale potrebbe essere significativo, dal momento che la quantità di materiale che deve essere stoccata sarà maggiore della quantità di minerali estratti. Dunque, l'impatto legato al fatto di dover distribuire una quantità non indifferente di CO_2 potrebbe essere considerevole. Ci sono inoltre probabili impatti ambientali derivanti dall'estrazione e dal trattamento dei minerali su vasta scala, che includono emissioni in aria e in acqua, come pure la disponibilità dei reagenti utilizzati, sebbene questi non siano ancora sufficientemente comprovati.

Un aspetto intimamente legato a questo argomento è la sicurezza a lungo temine dello stoccaggio del CO_2 oppure, in altri termini, il dubbio che il CO_2 possa filtrare fuori dal serbatoio. Questo argomento verrà discusso separatamente perché, a causa dei lunghi tempi che possono essere implicati, non è facilmente inseribile in una stima convenzionale di impatto ambientale.

Sicurezza dello stoccaggio

Se il serbatoio di stoccaggio è selezionato e progettato nella giusta maniera, dovrebbero esserci minime possibilità di fuoriuscita del CO_2 iniettato. Questa discussione si concentra sullo stoccaggio in strutture geologiche, dal momento che lo stoccaggio sotto forma di carbonati dovrebbe essere sicuro per tempi lunghissimi, mentre lo stoccaggio in oceano è soggetto alle molte incertezze sopra descritte.

Come indicato in **fig. 12**, ci sono diversi percorsi attraverso i quali il CO_2 può fuoriuscire dal serbatoio geologico. Si ritiene che la via di fuoriuscita più probabile sia ubicata nelle vicinanze del pozzo di iniezione o di altri pozzi che perforano la roccia di copertura. Poiché il numero delle perforazioni è definito, queste dovrebbero essere facilmente localizzate e monitorate. Infatti, potrebbe

fig. 12. Possibili vie di fuga per il CO_2 da un serbatoio geologico (Damen *et al*., 2003).

essere installata una rete di stazioni di monitoraggio in prossimità dei pozzi in modo da dare l'allarme in caso di perdita di CO_2 dai pozzi. Perdite attraverso altri eventuali percorsi dovrebbero essere meno probabili, tuttavia potrebbero essere più difficili da monitorare.

Rischi

L'eventualità della fuoriuscita di CO_2 può essere studiata attraverso le procedure di valutazione del rischio stabilite in altri settori. Queste tecniche vengono utilizzate per stimare le possibilità di fuoriuscita e la probabilità di danneggiamento risultante; il prodotto di questi fattori fornisce una stima del rischio del progetto. Allo stato attuale, il lavoro sperimentale sta migliorando la comprensione dei fattori più importanti e la loro esatta quantificazione.

Nel trattamento di CO_2 l'attenzione si concentra principalmente fuori del confine dell'impianto di cattura. Data la potenziale pericolosità del CO_2 in concentrazioni significative, la progettazione e il posizionamento delle condutture devono tenere conto del potenziale rischio per la salute delle persone che lavorano nelle vicinanze. Per esempio, a intervalli regolari saranno necessarie valvole di arresto automatiche, e la loro spaziatura deve essere tale da limitare la quantità di CO_2 che può essere rilasciata nel caso di rottura delle condutture. Come già detto, le condutture per il trasporto del CO_2 sono soggette a rottura con frequenze simili a quelle delle condutture per il trasporto del gas naturale (la cui rottura può avere conseguenze molto più dannose).

Non ci si aspetta che un serbatoio di stoccaggio di natura geologica possa subire una rottura catastrofica. Sebbene ci siano finora pochi esempi pratici in atto, due molto simili aumentano la fiducia sulla ragionevolezza di questa opinione. Il primo esempio riguarda lo stoccaggio del gas naturale nei giacimenti di gas in disuso e negli acquiferi, attualmente praticato in modo diffuso in molti paesi. In queste tecniche, il gas viene regolarmente iniettato e allontanato (il che può dar luogo a tariffe più onerose di quelle che avrebbe lo stoccaggio del CO_2). Nonostante ci siano state alcune perdite associate a questo particolare tipo di stoccaggio, queste sembrano essere dovute a sovrapressurizzazione del serbatoio e alla mancata adesione al tipo di standard contemplati nello stoccaggio del CO_2.

Il secondo esempio riguarda l'esistenza di giacimenti di CO_2 di origine naturale. In alcune località il CO_2 di origine naturale è rimasto conservato in formazioni geologiche per decine di migliaia di anni o più. Di fatto, questi giacimenti forniscono la maggior parte del CO_2 utilizzato nei programmi di EOR. Questi giacimenti testimoniano la capacità delle rocce con caratteristiche appropriate di trattenere il CO_2. Se questa capacità può essere riprodotta in magazzini artificiali, questi possono immagazzinare CO_2 come misura preventiva di mitigazione dei cambiamenti climatici. In alcuni casi il CO_2 di origine naturale fuoriesce dai giacimenti, ma lentamente. Questi giacimenti non costituiscono ovviamente delle buone alternative per lo stoccaggio del CO_2, ma servono a dimostrare che persino i giacimenti con perdite non costituiscono necessariamente una minaccia per la vita dell'uomo o per l'ambiente locale, dal momento che gli abitanti di particolari aree (per esempio, in Italia e in Grecia) hanno imparato a vivere in prossimità di queste sorgenti naturali di CO_2 (Beaubien *et al*., 2005).

Aspetti legali

Sembrerebbe che la maggior parte degli aspetti del processo di CCS, riguardando principalmente la tecnologia esistente, non abbia caratteristiche di natura particolare in termini di legislazione. Fa eccezione l'iniezione di CO_2 in acque oceaniche e nei sottostanti fondali. Diverse convenzioni internazionali sembrano in apparenza regolamentare lo stoccaggio del CO_2 nei fondali. La più generale di queste è la Convenzione delle Nazioni Unite sulla legge del mare (UNCLOS, United Nations Convention on the Law Of the Sea) del 1982. Altre convenzioni più strettamente rilevanti includono la Convenzione di Londra sulla prevenzione dell'inquinamento marino del 1972 (con il suo Protocollo del 1996) e le convenzioni regionali collegate, come la Convenzione per la protezione dell'ambiente marino dell'Atlantico nordorientale (OSPAR, OSlo PARis). In aggiunta, ci sono convenzioni internazionali riguardanti la movimentazione di scorie nocive (per esempio, la Convenzione di Basilea del 1989) che possono, in linea di principio, interessare il trasporto di CO_2.

L'interpretazione di queste convenzioni dipende da una serie di punti, tra i quali: se l'attività è lo stoccaggio o la discarica; se può essere accettata, tranne che per i rifiuti derivanti dalle normali attività delle attrezzature in mare aperto; se particolari convenzioni regolamentano o meno i giacimenti sotto il fondo marino; se il CO_2 è considerato uno scarto e, in caso affermativo, se è nocivo; il modo di trasporto del CO_2 al sito di stoccaggio, ecc. Molti di questi punti sono attualmente sotto esame, ma ancora non è disponibile una loro valutazione finale.

Recentemente, uno specifico gruppo di giuristi e linguisti ha esaminato il significato della Convenzione OSPAR in merito allo stoccaggio del CO_2 sotto il fondale marino. Sebbene il testo riguardi il fondale marino (e alcune considerazioni non possano essere applicate ai giacimenti profondi al di sotto di esso), l'interpretazione della convenzione da parte dei suddetti specialisti sembra accettare che i suoi provvedimenti si applichino allo stoccaggio del CO_2 in strutture geologiche al di sotto del fondale marino. Le decisioni sull'interpretazione di questa convenzione spetteranno alle autorità competenti (ossia i governi nazionali), ma l'interpretazione del

testo della convenzione dovrebbe alla fine spettare alla Corte internazionale di giustizia.

Le implicazioni della Convenzione OSPAR sembrerebbero permettere l'iniezione di CO_2 in oceano o sotto i fondali oceanici per scopi sperimentali. Inoltre, sembrerebbe che la sua collocazione in aree marittime non sia proibita se viene fatta direttamente da terra attraverso una serie di condutture. L'approvazione dello stoccaggio in base alla Convenzione OSPAR sembra dipendere dal metodo e dallo scopo della collocazione del CO_2, piuttosto che dagli effetti che l'iniezione avrebbe sull'ambiente marino. Le conoscenze attuali sembrano indicare che l'iniezione di CO_2 per l'EOR non sarebbe proibita e che l'iniezione per stoccaggio sarebbe accettabile (se strettamente controllata) da fonti di CO_2 in mare aperto; viceversa non sarebbe permesso iniettare CO_2 derivante da sorgenti a terra.

Le decisioni prese nell'ambito della Convenzione OSPAR, sebbene questa riguardi solamente l'Atlantico nordorientale, potrebbero essere rilevanti per l'interpretazione di altre convenzioni, in base alla sua stretta relazione con la Convenzione di Londra e con le convenzioni regionali.

Per quanto concerne la parte a terra, una serie di regolamentazioni nazionali, leggi e standard darà origine a specifiche richieste in merito a tutti gli aspetti del processo di CCS. Gli standard nazionali e industriali in vigore che riguardano il CO_2 e il trasporto in condutture degli idrocarburi coprono tutte le questioni chiave di questi argomenti. Tali standard potrebbero formare la base per una regolamentazione internazionale sul trasporto del CO_2 in condutture. Inoltre, sono sotto esame delle proposte per sviluppare, in riferimento alle condutture, un unico sistema di standard internazionale per le operazioni in mare aperto e a terra.

Esistono pochi standard in relazione allo stoccaggio del CO_2 in serbatoi geologici. Le normative attualmente in vigore sono state sviluppate per venire incontro a bisogni locali, come quelle per lo smaltimento dei gas acidi in Canada. Le migliori procedure industriali sono in via di definizione in progetti pilota tuttora in atto. Poiché è stato riconosciuto che l'assenza di linee guida per lo stoccaggio di CO_2 costituirebbe un ostacolo al miglioramento di questa tecnologia, si sta attualmente considerando lo sviluppo di linee guida per stoccare CO_2 in strutture geologiche.

Nell'ambito della Convenzione OSPAR l'iniezione di CO_2 in oceano non è stata oggetto di dettagliata disamina come lo stoccaggio al di sotto dei fondali marini. Le decisioni riguardanti questo approccio cambieranno in base al fatto che l'iniezione in oceano sia considerata un'attività a cui si applicano le leggi nazionali (sarebbe il caso dei paesi nella zona economica esclusiva), oppure che l'iniezione sia fuori dalle giurisdizioni nazionali, nel qual caso ricadrebbe sotto le leggi internazionali. La Convenzione di Londra e il suo Protocollo del 1996 (quando entra in vigore) riguardano lo smaltimento delle scorie industriali in oceano e sembrano verosimilmente limitare l'iniezione diretta di CO_2 prevalentemente a scopi di ricerca.

Consenso pubblico

L'aspetto della legalità può influenzare il modo in cui la tecnologia del CCS viene percepita dal pubblico nella sua generalità ma, al momento in cui scriviamo, ben poco si sa circa la sua reazione sull'argomento. A causa della sua novità, in linea generale non si sa molto su questa tecnologia, con qualche notevole eccezione (per esempio, la Norvegia). In molti altri paesi si discute sempre più frequentemente di questa tecnologia sui mezzi di comunicazione, contribuendo ad aumentare le conoscenze del pubblico. A causa della natura non commerciale di questa applicazione, c'è poco incentivo da parte dell'industria a sondare la risposta del pubblico, cosicché questo aspetto è portato avanti da ricercatori in ambito accademico (Gough *et al.*, 2002). I risultati iniziali suggeriscono che potrebbe esserci un'approvazione del CCS da una parte del pubblico se la tecnologia fosse parte di una strategia integrata di mitigazione degli effetti dei cambiamenti climatici, sebbene alcune persone preferiscano altri metodi, come le fonti rinnovabili di energia.

9.3.8 Monitoraggio, verifica e richieste commerciali/regolatorie

Il sistema di CCS sarà monitorato per una serie di ragioni. In aggiunta alla normale procedura industriale di monitoraggio delle operazioni dell'impianto, la possibilità di rilevare possibili fuoriuscite è necessaria anche al fine di proteggere la salute delle persone che operano nelle vicinanze dell'installazione e le condizioni ambientali locali. Inoltre, il monitoraggio del CO_2 sarà richiesto nell'ambito dei programmi nazionali di gestione delle emissioni dei gas serra e, se adatto, allo scopo di raggiungere le assegnazioni delle emissioni nazionali. Per di più il monitoraggio sarà parte intrinseca di ogni piano di riduzione delle emissioni legate ad attività commerciali (ossia che rilasciano carbonio), le quali necessitano di verifiche sullo stoccaggio sicuro e protetto del CO_2.

Rilevazione di fughe

Ciascun impianto di trattamento del CO_2 sarà monitorato per ragioni operative, non da ultimo proteggere i lavoratori che vi operano. Allo stato attuale, questa è una pratica standard per ciascuna installazione di trattamento del CO_2. Per contro, le fughe di CO_2 dal serbatoio di stoccaggio, in particolare fughe lente che non

rappresentano pericolo per le persone o per le condizioni ambientali locali, presentano aspetti relativamente nuovi. Al fine di preservare i benefici derivanti dalla protezione del clima, il CO_2 deve restare nel serbatoio di stoccaggio per migliaia di anni. Si pensa che questo sia possibile in modo perfetto nel caso di stoccaggio in strutture geologiche. In alcuni giacimenti naturali il CO_2 è rimasto conservato per tempi geologici. Tuttavia, rilevare piccole fuoriuscite sulla scala di questi tempi richiederebbe l'acquisizione di dati misurati con grande precisione. In particolare, sarà necessario distinguere ogni fuga di CO_2 dal serbatoio di stoccaggio dai livelli delle emissioni naturali di fondo. Questo può esser fatto mediante l'analisi isotopica, sebbene essa possa essere utilizzata solo in specifiche località (ossia non per prospezioni su vaste aree). In alternativa, possono essere raccolti campioni sotto il livello del suolo dove le emissioni di fondo dovrebbero essere molto ridotte. Analogamente al processo di stoccaggio nel sottosuolo del gas naturale, il monitoraggio delle formazioni sovrastanti il serbatoio, come nel caso degli acquiferi profondi, viene utilizzato per rilevare l'aumento della concentrazione di gas. Un approccio simile può essere applicato allo stoccaggio del CO_2. Un'altra opzione consisterebbe nell'includere un tracciante nel CO_2, che renderebbe la rilevazione più accurata da parte dei dispositivi posti sul terreno.

Stima delle emissioni nazionali

Un punto chiave nell'ambito degli impegni mondiali mirati alla riduzione delle emissioni dei gas serra è un accordo internazionale che stabilisca i livelli di riduzione delle emissioni che devono essere raggiunti per una certa data. Il primo di questi accordi è il Protocollo di Kyoto nella Convenzione quadro delle Nazioni Unite sul cambiamento climatico, il quale è entrato in vigore il 16 febbraio 2005 con un accordo tra 128 Stati e organizzazioni regionali (da allora molti altri l'hanno ratificato). Le agenzie nazionali responsabili della divulgazione presso le autorità competenti sullo stato delle emissioni basano le loro informazioni su delle linee guida stabilite dall'IPCC.

Avendo convenuto sugli obiettivi di riduzione delle emissioni di CO_2, il Protocollo di Kyoto fornisce le basi per gli obiettivi nazionali e i provvedimenti atti a raggiungere questi obiettivi. Inoltre, mette i provvedimenti internazionali in condizione di ridurre le emissioni, introducendo tre tipi di provvedimenti, i cosiddetti 'meccanismi flessibili' chiamati: Emission trading, Joint implementation e Clean development mechanism. Nessuno di questi tiene conto in modo particolare del CCS e, per quello che si sa, i progetti di CCS potrebbero essere riconosciuti in ciascuno di questi meccanismi, sebbene, in ogni caso, debba essere fatto molto di più per stabilire le procedure e i protocolli necessari.

Monitoraggio per la compravendita delle quote emissioni

Le normative che regolano il meccanismo Emission trading (e gli altri meccanismi del Protocollo di Kyoto) impongono la necessità del monitoraggio. Le linee guida dell'IPCC stabiliscono come procedere. Sebbene non sia ancora chiaro se le linee guida dell'IPCC includano il CCS, si presume che possano essere adattate alla gestione della nuova alternativa. Può essere possibile accertare, per quanto riguarda il movimento del CO_2 nel sistema CCS, la quantità di CO_2 coinvolto nel processo, almeno tanto quanto vengono accertate, allo scopo di ridurne l'entità, le quantità di altre emissioni. I maggiori punti di discussione riguarderanno la definizione del livello di riferimento rispetto al quale potrebbero essere misurati la riduzione e il trattamento di ogni fuga di CO_2 dal serbatoio di stoccaggio.

Controllo dello stoccaggio di CO_2

Attualmente, il metodo più usato per stabilire la quantità di CO_2 contenuta in un serbatoio di stoccaggio geologico è la prospezione sismica del giacimento. Questa è stata utilizzata con successo nel progetto Sleipner, in cui la prospezione sismica è stata eseguita prima dell'iniezione di CO_2 (per stabilire il livello di riferimento) e per tre volte a partire da allora. Queste prospezioni hanno mostrato le dimensioni e la forma del volume di CO_2 iniettato. Tuttavia, la precisione della tecnica della prospezione sismica non è tanto accurata quanto la misura del CO_2 iniettato. Inoltre, col passare del tempo, il CO_2 si dissolverà nell'acqua contenuta nella formazione e infine reagirà con la roccia serbatoio così che ci sarà meno CO_2 rilevabile dalla prospezione sismica. Per entrambe queste ragioni sembra probabile che il controllo dello stoccaggio di CO_2 dipenderà dalla combinazione di una prospezione sismica e un'appropriata rilevazione delle perdite.

Aspetti commerciali

Dato che c'è un limite alle emissioni dei gas serra e che un'organizzazione commerciale desidera ridurre le emissioni in base alle proprie assegnazioni, il prezzo della riduzione dell'emissione può essere accolto come un'alternativa alla penalità che chi emette dovrebbe altrimenti pagare. Oppure, i crediti derivanti dalla riduzione delle emissioni possono essere acquistati presso un altro emittente (che è riuscito a ottenere riduzioni superiori rispetto alle proprie assegnazioni), o negoziati con altri paesi nell'ambito dei meccanismi flessibili. Alla fine, il costo della riduzione delle emissioni verrà sostenuto dai clienti o dai contribuenti.

Al momento in cui scriviamo, la compravendita delle emissioni di carbonio in Europa sta appena diventando operativa. Il costo corrente della riduzione delle emissioni (rappresentato dal costo recente di commercializzazione)

è di pochi euro per tonnellata di CO_2 non emessa in atmosfera. Queste commercializzazioni hanno luogo nell'ambito di una riduzione delle emissioni per l'intera economia europea che ammonta solo ad alcuni punti percentuali (ossia, a livelli coerenti con gli obiettivi europei stabiliti nel primo periodo di impegno del Protocollo di Kyoto). Questo è in contrasto con la riduzione delle emissioni di oltre il 70% che sarà probabilmente necessaria al fine di stabilizzare i livelli di CO_2 nell'atmosfera nel corso di questo secolo. Sebbene non si sappia qual è il livello che il costo di commercializzazione del carbonio raggiungerà in queste circostanze, sembra molto probabile che il valore dei crediti derivanti dalla riduzione delle emissioni aumenterà significativamente. In queste condizioni, il costo della cattura e stoccaggio di CO_2 potrebbe essere comparabile col valore dei crediti di riduzione delle emissioni.

L'industria è interessata ai modi di ridurre i costi per raggiungere riduzioni significative nelle emissioni. Diverse compagnie hanno studiato la tecnologia di CCS per vedere come può essere migliorata (Thomas e Benson, 2005). Questa attività è in via di sviluppo.

9.3.9 Conclusioni

Per essere un nuova tecnologia energetica, il sistema di cattura e stoccaggio del CO_2 ha progredito a velocità ragguardevole dai significativi studi preliminari di fattibilità e costi, fino a divenire materia concreta di discussione tra primi ministri, presidenti e vertici delle maggiori corporazioni. Il fatto che contemporaneamente la minaccia dei cambiamenti climatici sia stata considerata più seriamente ha fornito un supporto nell'esame di questa opzione, favorita inoltre dal crescente riconoscimento delle limitazioni di altre opzioni di mitigazione. Ciononostante, è probabile che la maggior parte delle alternative conosciute avrà un ruolo nella correzione dei cambiamenti climatici. La cattura e lo stoccaggio di CO_2 da soli potrebbero non risolvere il problema dei cambiamenti climatici. Dunque la soluzione ottimale consiste probabilmente nel coinvolgere un portfolio di alternative, i cui contenuti varieranno nelle differenti parti del mondo e cambieranno nel tempo. Tenuto conto che le sfide descritte in questo capitolo possono essere superate con successo, la tecnologia della cattura e stoccaggio di CO_2 gioca un ruolo non indifferente per contrastare il maggior problema ambientale che investe il 21° secolo: il cambiamento del clima.

Bibliografia citata

Audus H., Freund P. (2005) *Climate change mitigation by biomass gasification combined with CO_2 capture and storage*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

Audus H. *et al.* (1996) *Decarbonisation of fossil fuels: hydrogen as an energy carrier*, in: *Hydrogen '96. Proceedings of the 11th World hydrogen energy conference*, Stuttgart (Germany), 23-28 June.

Baklid A. *et al.* (1996) *Sleipner vest CO_2 disposal: CO_2 injection into a shallow underground aquifer*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition*, Denver (CO), 6-9 October, SPE 36600, 1-9.

Beaubien S.E. *et al.* (2005) *Potential hazards of CO_2 leakage in storage systems. Learning from natural systems*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

Bishop C. *et al.* (2005) *CO_2 storage at the In-Salah gas project, Algeria*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

BP (British Petroleum) (2003) *BP statistical review of world energy*, London, BP.

Damen K.J. *et al.* (2003) *Health, safety and environmental risks of underground CO_2 sequestration. Overview of mechanisms and current knowledge*, Utrecht (The Netherlands), Utrecht University, Department of Science, Technology and Society, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation.

Davison J. *et al.* (2005) *CO_2 capture in coal-based IGCC power plants*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

Edmonds J.A. *et al.* (2001) *The role of carbon management technologies in addressing atmospheric stabilization of greenhouse gases*, in: *GHGT-5. Proceedings of the 5th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Cairns (Australia), August 2000*, Sydney, CSIRO, 46-51.

EIA (US Energy Information Administration) (2003) *International energy annual 2001*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

Freund P. (2001) *Progress in understanding the potential role of CO_2 storage*, in: *GHGT-5. Proceedings of the 5th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Cairns (Australia), August 2000*, Sydney, CSIRO, 272-278.

Gale J., Davison J. (2003) *Transmission of CO_2. Safety and economic considerations*, in: *GHGT-6. Proceedings of the 6th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Kyoto, 1-4 October 2002*, Amsterdam, Elsevier, 517-522.

Gough C. *et al.* (2002) *Burying carbon under the sea: an initial exploration of public opinions*, «Energy & Environment», 13, 883-900.

IEA (International Energy Agency) (2003) *CO_2 emissions from fuel combustion 1971-2001*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency)/GHG (GreenHouse Gas) (1996) *Global warming damage and the benefits of mitigation*, Cheltenham (UK), IEA/GHG R&D Programme.

IEA (International Energy Agency)/GHG (GreenHouse Gas) (2001) *Putting carbon back in the ground*, Cheltenham (UK), IEA/GHG R&D Programme.

Lyngfelt A. *et al.* (2005) *The GRACE project. Development of oxygen carrier particles for chemical looping combustion. Design and operation of a 10kW chemical-looping combustor*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

McDonald D. *et al.* (2005) *Feasibility and advantages of co-capture and sequestration of CO_2 with other impurities from coal and heavy fuel-fired power plant flue gases*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

Maldal T., Tappel I.M. (2004) *CO_2 underground storage for Snøvhit gas field development*, «Energy», 29, 1403-1411.

Meer L.G.H. van der *et al.* (2005) *Re-injecting CO_2 into an offshore gas reservoir at a depth of nearly 4000m sub-sea*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

Metz B., Davidson O. (edited by) (2005) *Intergovernmental Panel on Climate Change special report on carbon dioxide capture and storage*, Cambridge, Cambridge University Press.

Roberts C.A. *et al.* (2005) *Potential for improvement in power generation with post-combustion capture of CO_2*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

Sundkvist S.G. *et al.* (2005) *AZEP gas turbine combined cycle power plants. Thermal optimization and LCA analysis*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies, Vancouver (Canada), 5-9 September 2004*, Amsterdam, Elsevier.

Thomas D., Benson S. (editors) (2005) *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations. Results from the CO_2 Capture Project*, Amsterdam, Elsevier, 2v.; v.I: *Capture and separation of carbon dioxide from combustion;* v.II: *Geologic storage of carbon dioxide with monitoring and verification*.

Watson R.T. *et al.* (2001) *Climate Change 2001. The 3rd assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, Cambridge University Press.

Wilson M., Monea M. (editors) (2004) *IEA GHG Weyburn CO_2 monitoring and storage project. Summary report 2000-2004*, Regina (Saskatchewan, Canada), University of Regina, Petroleum Technology Research Center.

Paul Freund

IEA Greenhouse Gas R&D Programme
Cheltenham, Regno Unito

9.4

Biofissazione di CO_2 fossile mediante microalghe per l'abbattimento dei gas serra

9.4.1 Introduzione

Il cambiamento globale del clima richiede sostanziali riduzioni delle emissioni di gas serra (GHG, GreenHouse Gas) derivanti da attività umane, in particolare del biossido di carbonio (CO_2) fossile, e anche un cambiamento nel modo di produrre e utilizzare le risorse energetiche. A causa delle quantità complessive su scala globale, della diversità e della distribuzione geografica delle fonti di CO_2 fossile, non è pensabile poter applicare una singola tecnologia per l'abattimento dei gas serra a ogni situazione, ma sarà necessaria una serie di tecnologie differenti, da usarsi singolarmente o in combinazione. Tra le opzioni di riduzione, le tecnologie per la cattura e la sequestrazione di biossido di carbonio impediscono che il CO_2 derivante dalla combustione di combustibili fossili si accumuli nell'atmosfera e consentono di continuare a usare i combustibili fossili da cui il mondo attualmente dipende in larga misura. La maggior parte di queste tecnologie di cattura e sequestrazione si basa sulla cattura del CO_2 fossile da punti di emissione fissi, come centrali elettriche o altre installazioni industriali, a cui fa seguito il suo stoccaggio di lungo termine in formazione geologiche, suoli o oceani, o il suo riutilizzo.

La biofissazione di CO_2 a opera di microalghe è una di queste tecnologie per l'abattimento dei gas serra. Essa si basa sull'uso dell'energia solare attraverso la fotosintesi per catturare e utilizzare correnti di CO_2 concentrato, prodotto da centrali elettriche o da altre fonti. Le microalghe sono microscopiche piante acquatiche (**fig. 1**) e, come per altre opzioni in cui si utilizzano biomasse, la diminuzione delle emissioni di gas serra mediante processi di biofissazione si ottiene dalla conversione e utilizzo della biomassa algale raccolta come biocombustibile rinnovabile in grado di sostituire i combustibili fossili, o ricavandone prodotti che richiedono un minor consumo di energia rispetto alle tecnologie convenzionali. I biocombustibili rinnovabili che si possono ottenere dalla biomassa algale comprendono metano, etanolo, biodiesel e idrogeno, mentre i prodotti che permettono di risparmiare energia includono fertilizzanti, biopolimeri, prodotti chimici e anche mangimi animali. La cattura e l'utilizzo del CO_2 da parte delle microalghe possono anche essere associati a servizi ambientali,

A B C

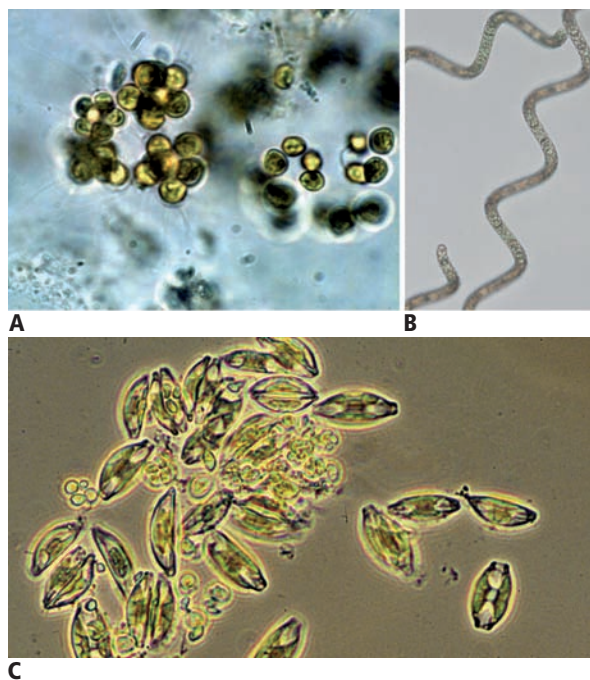



fig. 1. Microalghe coltivate attualmente a scopo commerciale o di potenziale interesse per l'abbattimento dei gas serra.
A, *Micractinium* sp. (alga verde), dominante nelle vasche per il trattamento delle acque relfue (per cortesia di EPA);
B, *Spirulina* (*Arthrospira*) *platensis*, microalga filamentosa prodotta come supplemento nutrizionale (per cortesia di UTEX);
C, *Navicula* sp. (diatomea), potenzialmente in grado di produrre oli (per cortesia degli Autori).

quali il trattamento delle acque reflue e il riciclaggio di nutrienti, il che, in confronto ai processi convenzionali, determina un ulteriore abbattimento dei gas serra grazie alla riduzione del consumo energetico. Rispetto alla produzione di biomassa con piante superiori, la caratteristica più importante dei processi basati su microalghe è la capacità di raggiungere elevate efficienze di conversione solare, riducendo in tal modo le necessità di superficie e di acqua, i due fattori che maggiormente limitano qualsiasi tecnologia basata sulla fotosintesi.

Il concetto di cattura del CO_2 e di produzione di biocombustibili rinnovabili mediante colture microalgali su vasta scala era già stato proposto mezzo secolo fa (Oswald e Golueke, 1960) ed è stato oggetto di estesa attività di ricerca e sviluppo, soprattutto negli Stati Uniti (Sheehan *et al*., 1998) e in Giappone (Hamasaki *et al*., 1994; Usui e Ikenouchi, 1997; Murakami e Ikenouchi, 1997). Attualmente le microalghe vengono prodotte a scopo commerciale per ottenere sostanze nutritive, sia in vasche all'aperto sia in fotobioreattori chiusi, utilizzando sia fonti di CO_2 concentrato sia gas di combustione, e vengono anche impiegate nei processi di trattamento delle acque reflue (**fig. 2**). Queste conoscenze pratiche forniscono la base per impiegare le colture intensive di microalghe nella riduzione dei gas serra. Lo schema generale di un processo di questo tipo è presentato in **fig. 3**, dove vengono riportati gli input, i vari processi e i prodotti descritti di seguito.

Per far progredire lo sviluppo e l'applicazione dei processi di biofissazione per opera di microalghe finalizzati alla produzione di energia rinnovabile e alla mitigazione dei gas serra, EniTecnologie e il National Energy Technology Laboratory del Dipartimento per l'Energia statunitense hanno organizzato l'International Network on Biofixation of CO_2 and GreenHouse Gas Abatement with Microalgae, che qui verrà chiamato 'Biofixation Network' (Benemann *et al*., 2001; Pedroni *et al*., 2001, 2002). Quest'iniziativa opera sotto l'egida del Programma

A

B

C

D

fig. 2. Sistemi per la produzione di microalghe.
A, vasca circolare all'aperto (1.000 m^2 circa), sistema di coltura intensiva per la produzione di *Chlorella*;
B, impianto per la produzione di *Spirulina* e *Haematococcus pluvialis* con vasche ad alta velocità agitate mediante ruote a pale;
C, sistema a fotobioreattore tubulare chiuso per la produzione di *Haematococcus pluvialis*;
D, bacini per il trattamento di acque reflue che comprendono vasche ad alta velocità (per cortesia degli Autori).

luce solare

O_2

FONTI DI CO_2 CONCENTRATE
- centrali, industrie
- altre fonti
- acqua-acque reflue
- nutrienti salini-rifiuti

COLTIVAZIONE INTENSIVA IN VASCHE ALL'APERTO
- raceway-type, senza rivestimento, poco profonde (< 40 cm)
- agitazione mediante ruote a pale
- stazioni di transfer della CO_2
- larga scala (> 1 ettaro)

RACCOLTA DELLA BIOMASSA
- bioflocculazione
- microfiltraggio
- altri?

SISTEMA DI INOCULO
- fotobioreattori chiusi e aperti

energia, CO_2

biomassa

ceppi di microalghe

biocombustibili, coprodotti, acqua rigenerata

PROCESSAMENTO
- conversione a biocombustibili/energia (fermentazioni, estrazioni)
- processamento a coprodotti (biopolimeri, mangimi, fertilizzanti, ammendanti del terreno, ecc.)

fig. 3. Schema del processo di biofissazione del CO_2 e della riduzione dei gas serra mediante microalghe.

GHG R&D dello IEA (International Energy Agency) e include tra i suoi membri compagnie del settore energetico, agenzie governative e altre organizzazioni che promuovono l'attività di ricerca e sviluppo in questo campo. Scopo del Biofixation Network è di costituire un forum che consenta ai partecipanti di condividere informazioni e competenze, coordinare e collaborare nelle attività di ricerca e sviluppo, preparare analisi tecno-economiche e di valutazione delle risorse, sviluppare e dimostrare, entro un decennio, il possibile utilizzo di processi pratici basati su microalghe nella riduzione di gas serra. Questo articolo descrive lo stato attuale della tecnologia basata su microalghe applicata alla riduzione dei gas serra e alcuni programmi di ricerca e sviluppo che si stanno realizzando nell'ambito del Network.

9.4.2 Fotosintesi, produttività delle microalghe e riduzione dei gas serra

I processi biologici di fotosintesi che fissano il CO_2 nella biomassa vegetale, la sua successiva conversione e il suo utilizzo come combustibile rinnovabile costituiscono una delle tecnologie più promettenti attualmente disponibili per la riduzione dei gas serra. Globalmente, la fotosintesi cattura una quantità di CO_2 che va ben oltre un ordine di grandezza rispetto a quella emessa dalla combustione di combustibili fossili, anche se sostanzialmente tutto questo carbonio viene riciclato nuovamente nell'atmosfera in poco tempo, da alcuni giorni a qualche anno. L'appropriazione e l'alterazione da parte dell'uomo degli ecosistemi e della produttività primaria, cioè del CO_2 fissato nella biomassa vegetale, superano già di gran lunga il nostro uso di combustibili fossili. Perciò, una gestione migliore della biosfera potrebbe ridurre notevolmente le emissioni di CO_2 fossile e di altri gas serra.

Parte del carbonio fissato mediante fotosintesi, per esempio, può accumularsi e rimanere a lungo nel terreno, o anche in superficie, come biomassa delle foreste. Pertanto incrementare questi processi di sequestrazione del carbonio rappresenta una strada importante per ridurre i gas serra. Un'ulteriore efficace via per ridurre i gas serra mediante fotosintesi è rappresentata dall'uso della biomassa come fonte di energia, o direttamente (mediante la combustione) o dopo averla convertita in carburanti gassosi o liquidi. I biocarburanti verrebbero ottenuti da rifiuti e da residui agricoli, forestali o di altre fonti, potrebbero essere coprodotti con alimenti, mangimi e prodotti forestali, oppure prodotti appositamente in aziende come le attuali piantagioni di zucchero di canna, di olio di palma e alberi o altre piante, nelle cosiddette fattorie energetiche. In molti paesi i biocarburanti rimangono un'importante fonte di energia, e certamente costituiscono una primaria fonte di energia per la maggior parte delle popolazioni più povere. L'aumento globale della produzione di biocarburanti e del loro utilizzo, senza incidere sulla produzione alimentare o su altre necessità umane ed evitando la distruzione degli ambienti naturali rimasti, costituisce una grande sfida tecnologica e sociale di questo secolo. Essa richiederà

una trasformazione su scala mondiale degli attuali metodi agricoli e forestali, affinché sia data priorità alla prevenzione di ulteriori perdite nette di carbonio dal suolo o dalla vegetazione, una delle fonti principali di CO_2 antropogenico nell'atmosfera seconda solo alla combustione di carburanti fossili.

La produzione di biomassa è sostanzialmente limitata dall'efficienza di conversione solare della fotosintesi. In teoria, e in laboratorio, la fotosintesi può essere un convertitore di energia solare altamente efficiente, considerando che un'efficienza massima di circa il 10% (massimo valore di conversione da solare a biomassa) è generalmente ritenuta il limite superiore. In laboratorio (cioè in condizioni di scarsa intensità luminosa) questa efficienza può essere effettivamente raggiunta con le colture di microalghe (Radmer e Kok, 1977). Di norma l'agricoltura opera con un'efficienza ben al di sotto dell'1% di radiazione incidente solare annua convertita in biomassa raccolta. Inoltre, nell'agricoltura convenzionale le immissioni di energia fossile (fertilizzanti, pesticidi, sostanze chimiche, combustibile, ecc.) possono notelvomente abbattere l'efficacia nella riduzione di CO_2 fossile mediante l'uso della biomassa come fonte energetica (Pimentel e Patzek, 2005). La sfida per la ricerca e sviluppo consiste nell'aumentare l'efficienza della fotosintesi nei sistemi di coltivazione all'aperto e nel minimizzare l'estensione dei terreni necessari (il cosiddetto impatto del processo sul territorio), riducendo contemporaneamente le richieste energetiche e aumentando così le potenzialità dei sistemi a biomassa di produrre biocombustibili, cibo, mangime e fibre, nonché di ridurre le emissioni complessive di gas serra.

Le microalghe, piante microscopiche che solitamente crescono in ambienti acquatici, marini, salmastri o d'acqua dolce, sono generalmente in grado di riprodursi molto rapidamente, spesso raddoppiando la loro massa nel giro di un giorno o anche di poche ore. Ne esistono molti tipi (comunemente chiamate, in base al colore dei loro pigmenti dominanti, alghe verdi, rosse, marroni o verdi-azzurre, etc.) con migliaia di specie note (v. ancora fig. 1 per alcuni esempi). Oltre che per l'ambiente acquatico e i tassi di crescita molto rapidi, la loro coltivazione differisce da quella delle piante superiori anche perché richiede una fonte concentrata di CO_2, come quella presente nei gas di combustione provenienti dalle centrali elettriche (5-15%), in quanto l'assorbimento di CO_2 dall'aria (0,04%) da parte delle colture algali sarebbe costoso e ne ridurrebbe di gran lunga la produttività. Dato che acqua e sostanze nutritive, compreso il CO_2, non sono fattori limitanti, e la rapida crescita permette una produzione continua, con tali colture si possono potenzialmente raggiungere efficienze di conversione solare (ovvero produttività della biomassa) molto più alte che con le piante superiori. Questo, e l'utilizzo diretto del CO_2 dei gas di combustione delle centrali elettriche, costituiscono il vantaggio e l'attrattiva fondamentali delle colture intensive di microalghe applicate alla riduzione dei gas serra. La sfida consiste nello sviluppo di processi per produrre biomassa microalgale che abbiano costi competitivi rispetto all'agricoltura e selvicoltura convenzionali, le quali attualmente sono in grado di produrre biomassa a costi notevolmente bassi (complessivamente ben al di sotto di 100 $/t di biomassa, ovvero inferiori a 5 $/GJ). Come si vedrà in seguito, per raggiungere l'obiettivo di una produzione di basso costo, gli attuali processi di coltivazione di biomassa microalgale devono essere semplificati e la produttività massimizzata per avvicinarsi il più possibile all'efficienza di conversione solare teorica del 10%. Tale è il principale obiettivo del Biofixation Network.

Come detto sopra, un vantaggio delle colture intensive di microalghe rispetto alle piante superiori è la velocità di crescita. Questo fattore riduce la notevole quantità di tempo necessaria alle piante superiori per crescere dal seme fino allo sviluppo completo, periodo durante il quale non intercettano tutta la luce solare. Inoltre, come già affermato, le microalghe non sono limitate da acqua, sostanze nutritive o CO_2, quest'ultimo fornito da una centrale elettrica o da fonti stazionarie simili. Perciò le microalghe possono operare più vicino al potenziale massimo della fotosintesi e, quindi, le loro colture intensive sono solitamente più produttive di quelle delle piante superiori. Benché dati attendibili su colture massive algali operate su larga scala siano scarsi e in molti casi la produttività sia limitata da altri fattori rispetto a quelli precedentemente menzionati (quali temperature sub-ottimali, instabilità delle colture, insufficiente miscelazione, eccessiva formazione di O_2, ecc.), le produttività massime ottenibili attraverso coltivazioni che utilizzano la luce solare possono essere stimate tra 50 e 70 t di biomassa organica secca per ettaro per anno (t/ha·a). Benché tali valori siano circa 10 volte superiori a quanto si ottiene per il raccolto cerealicolo negli Stati Uniti, in realtà non sono molto più alti di quanto già ottenuto con la coltura più produttiva in assoluto, la canna da zucchero, basata sulla produzione di biomassa dall'intera pianta (canna e foglie) in climi tropicali. Peraltro, questo rendimento rappresenta al massimo tra l'1 e il 2% dell'efficienza di conversione dell'energia solare totale, a seconda della localizzazione. Si tratta di una produttività modesta se confrontata con quella massima del 10% che può essere prevista basandosi su quanto ottenuto in laboratorio.

Quando la velocità di fotosintesi (misurata come assorbimento di CO_2 o produzione di O_2) a opera delle colture di microalghe viene misurata in laboratorio in funzione dell'intensità luminosa in esperimenti a breve termine con coltivazioni diluite, si nota un aumento lineare della velocità a basse intensità di luce, seguita però da un suo rapido rallentamento all'aumentare dell'intensità

luminosa oltre il 10-20% della luce solare piena. Come detto prima, a basse intensità di luce e quando tutti gli altri fattori sono sotto controllo, la fotosintesi è effettivamente piuttosto efficiente, avvicinandosi alla conversione teorica del 10% da luce solare a energia di biomassa (calcolata assumendo che il 45% della radiazione solare sia nella parte di spettro visibile o fotosinteticamente attivo). Ma a intensità di luce maggiore, la fotosintesi diminuisce la sua efficienza, e a intensità che corrispondono alla luce solare piena, le efficienze rilevate in misure a breve termine o anche in studi con colture di laboratorio continue a lungo termine, scendono al 2-3% nella conversione da luce a biomassa. Ciò è in linea con quanto osservato nelle colture intensive all'aperto, qualora si considerino la respirazione (soprattutto le perdite notturne) e altri limiti più o meno inevitabili delle coltivazioni all'aperto (temperatura, concentrazioni di O_2, riflessione delle superfici, ecc.). Questa caduta di efficienza a intensità di luce elevate, il cosiddetto 'effetto di saturazione della luce', si osserva anche con le piante superiori, ma è più pronunciato con le colture di microalghe ed è il maggior responsabile delle produttività più basse del previsto osservate con queste piante acquatiche.

La spiegazione dell'effetto di saturazione della luce si trova nella struttura dell'apparato fotosintetico: l'energia luminosa (fotoni) viene catturata da un assortimento di cosiddetti pigmenti antenna o captatori di luce, principalmente la clorofilla nelle piante superiori e nelle alghe verdi e altri pigmenti nelle alghe verdi-azzurre (cianobatteri), nelle alghe brune (diatomee) e nelle alghe rosse (v. ancora fig. 1). L'energia fotonica catturata da questi pigmenti antenna viene poi trasferita alle clorofille del cosiddetto centro di reazione, dove l'energia fotonica è convertita in energia chimica durante un processo a due fotosistemi. In primo luogo, il fotosistema II scinde l'acqua (producendo O_2) e gli elettroni sono trasferiti al fotosistema I, dove l'energia fotonica addizionale genera un forte agente riducente (la ferredoxina ridotta) ed energia metabolica (ATP). Questi sono poi utilizzati in una serie di reazioni enzimatiche di buio per fissare il CO_2 nei carboidrati. I carboidrati vengono poi utilizzati per sintetizzare proteine, lipidi, acidi nucleici e tutti i componenti cellulari, determinando crescita e moltiplicazione delle cellule microalgali. In questo processo, tanto maggiore è il numero di pigmenti antenna, quanti più fotoni possono essere catturati dalle cellule a basse intensità di luce. Tuttavia, a intensità di luce elevate, l'alto numero di tali pigmenti fa sì che vengano assorbiti più fotoni di quanti ne possano poi essere processati dai centri di reazione; questo eccesso di energia viene perso rapidamente, sotto forma di calore, o riemesso sotto forma di fluorescenza. Poiché le cellule microalgali, in natura e soprattutto nei sistemi colturali intensivi, si spostano frequentemente da zone molto illuminate ad altre poco illuminate e viceversa, non riescono ad aggiustare continuamente il loro contenuto di pigmenti antenna in modo ottimale, consentendo una più efficiente conversione di energia solare. La strategia evolutiva migliore per le microalghe è consistita nell'adattarsi alle basse intensità di luce, il che si traduce sempre nell'avere un elevato numero di pigmenti antenna, anche se, a maggiori intensità luminose, ciò comporta uno spreco di fotoni.

Semplificando, le cellule microalgali sono evolutivamente progettate per crescere con maggior efficienza a bassi livelli di luminosità dato che non fa grande differenza per le singole cellule (le unità di selezione evolutiva) l'essere inefficienti in piena luce perché la luce sprecata non sarebbe comunque utilizzata. In altre parole, le singole cellule che si trovano alla superficie della vasca, esposte alla luce solare piena, non vengono penalizzate per lo spreco di fotoni, pur riducendo l'illuminazione delle coorti sottostanti. Queste stesse cellule, tuttavia, hanno bisogno di catturare ogni fotone disponibile quando si trovano sul fondo della coltura dove saranno oscurate dalle cellule che si trovano sopra di loro. In effetti, si potrebbe anche argomentare che quelle in superficie traggano beneficio dal fatto di oscurare quelle sotto di loro, in quanto riducono in questo modo la crescita di cellule competitrici. Inoltre, quando le cellule si spostano nella colonna d'acqua dalle zone a maggior intensità luminosa verso quelle a minor intensità, qualsiasi intervallo di tempo impiegato ad adattarsi alla mutata intensità di luce viene sottratto alla crescita. In breve, le pressioni evolutive e la selezione hanno favorito fortemente un complesso di pigmenti antenna relativamente ampi negli apparati fiotosintetici delle microalghe, e questo è il principale fattore da considerare per la produttività relativamente bassa delle colture intensive algali, confrontata al loro potenziale. Questo spiega la bassa produttività delle colture intensive di alghe a elevata densità (quest'ultima caratteristica necessaria alla cattura di tutta la luce solare), in cui le cellule algali, con le grandi dimensioni delle loro antenne, catturano la maggior parte della luce solare in corrispondenza o vicino alla superficie della coltura, ma utilizzano solo una piccola frazione dei fotoni catturati sprecando il resto oscurando le cellule sottostanti.

Inoltre, elevate intensità di luce (uguali o vicine alla luce solare piena) risultano effettivamente inibenti e persino dannose per le cellule con antenne di grandi dimensioni, determinando il fenomeno della fotoinibizione, che si manifesta come una diminuzione nella velocità di fotosintesi durante l'esposizione delle cellule a elevate intensità luminose. Questo effetto realmente riduce la produttività complessiva (vale a dire l'efficienza) delle colture intensive di alghe anche più di quanto ci si aspetterebbe dal solo effetto di saturazione della luce. In effetti, cellule algali esposte a elevate intensità di luce per

periodi lunghi riducono le dimensioni delle loro antenne per evitare tali effetti inibitori, ma quando arrivano a farlo, il loro apparato fotosintetico è già stato danneggiato. In breve, la riduzione delle dimensioni dell'antenna risultante dalla fotoinibizione è subordinata, nelle singole cellule, alla massimizzazione delle sue dimensioni che risulta dall'effetto di saturazione della luce.

Riassumendo, grazie alla maggiore ampiezza delle antenne dell'apparato fotosintetico delle microalghe, la produttività delle colture intensive di alghe esposte alla luce è circa soltanto da un terzo a un quarto di quanto ci si aspetterebbe dagli esperimenti di laboratorio condotti a bassa intensità di luce. Nel corso degli anni sono state proposte diverse soluzioni per superare questo limite fondamentale alla produttività:

- agitare frequentemente le colture algali in modo che tutte le cellule si trovino spesso esposte al sole ('effetto luce intermittente');
- disperdere la luce solare nella coltura mediante prismi o, più recentemente, mediante fibre ottiche;
- usare colonne verticali o pannelli che non ricevano la luce solare piena come avviene in una vasca orizzontale;
- selezionare alghe con un basso contenuto di pigmenti antenna che non presentano l'effetto di saturazione della luce.

Ciascuno di questi approcci è stato oggetto di numerosi studi nel corso degli anni, come illustrato di seguito.

Agitazione rapida delle colture algali. L'agitazione rapida può essere usata per portare le cellule dentro e fuori le zone di luce in modo che i fotoni siano assorbiti alla velocità con cui potranno successivamente essere usati nelle reazioni di buio (il trasferimento più critico di elettroni tra i due fotosistemi). Questo consente di eliminare gli effetti di saturazione della luce e di fotoinibizione. Sfortunatamente la costante di tempo coinvolta, solo pochi millisecondi a elevata intensità luminosa seguiti da un periodo molto più lungo al buio ('effetto luce intermittente' per la prima volta descritto dettagliatamente da Kok, 1953), richiede un'agitazione così veloce che la necessità energetica diventerebbe proibitiva in ogni processo pratico. Benché nel corso degli ultimi cinquant'anni siano state effettuate molte ricerche sugli effetti delle fluttuazioni di luce, periodicità, modulazione, agitazione (sia organizzata sia casuale) ecc., i limiti pratici della coltura algale intensiva non permettono l'uso di un'agitazione rapida per superare la saturazione della luce. Gli effetti benefici spesso citati dell'agitazione rapida sulla produttività delle colture intensive possono essere attribuiti a effetti secondari, quali la riduzione della tensione di O_2, piuttosto che al superamento dell'effetto di saturazione della luce (Weissman *et al*., 1988).

Dispersione della luce solare tramite prismi o fibre ottiche. I bioreattori a fibre ottiche o altri sistemi (prismi, ecc.) che disperdono la luce nelle colture algali richiedono specchi concentratori per catturare la luce solare che devono essere grandi quanto i fotobioreattori stessi. Questi specchi avrebbero un costo altamente proibitivo, così come il costo e i significativi problemi (per esempio il *fouling*) inerenti a un sistema così complesso, rende questo approccio completamente inattuabile (v. par. 9.4.3).

Uso di colonne verticali o pannelli. I fotobioreattori verticali, benché molto più economici dei fotobioreattori a fibre ottiche, sono ancora troppo costosi rispetto ai più semplici sistemi di coltura intensiva (per esempio vasche), e in ogni caso troppo costosi per qualsiasi applicazione nella riduzione dei gas serra. Per esempio, per massimizzare l'efficienza di conversione solare con sistemi verticali, sarebbe necessario che l'area del fotobioreattore sia almeno di 3 m^2 per ogni m^2 di terreno (per consentire un'intercettazione più efficiente di tutta la luce solare).

Ceppi algali a basso contenuto di pigmento antenna. Le alghe con un contenuto di pigmenti antenna ridotto, come spiegato in precedenza, hanno uno svantaggio competitivo e quindi l'evoluzione le ha selezionate negativamente. Per questo non ci si aspetta di trovarle in natura e infatti non esistono (Kok, 1973). Tuttavia, come si è già detto, le microalghe possono adattare le dimensioni delle loro antenne in risposta alle condizioni ambientali ed è ora possibile creare in laboratorio quello che la natura ha evitato: mediante l'utilizzo delle biotecnologie si possono creare ceppi microalgali con un contenuto di pigmenti antenna permanentemente ridotto. Tali ceppi, anche se non sono competitivi in natura, avranno produttività maggiori nelle condizioni controllate delle colture intensive. Questa è stata proposta come la strategia più promettente per ottenere produttività elevate a basso costo (Benemann, 1989; Benemann e Oswald, 1996) e ha portato a investimenti nel settore di ricerca e sviluppo, sia in Giappone sia negli Stati Uniti, finalizzati alla selezione di ceppi a basso contenuto di pigmenti antenna (Nakajima e Ueda, 1997 e 2000; Neidhardt *et al*., 1998; Polle *et al*., 2000). Va sottolineato che ceppi mutanti con contenuto ridotto di pigmenti antenna dovrebbero essere in grado di superare contemporaneamente sia l'effetto di saturazione della luce sia quello di fotoinibizione, visto che entrambi sono dovuti all'elevato contenuto di pigmenti antenna dei ceppi microalgali naturali.

La ricerca per selezionare e produrre ceppi con contenuto ridotto di pigmenti antenna che possano essere coltivati intensivamente viene ora proseguita da uno specifico progetto nell'ambito del Microalgae Network (Polle *et al*., 2005). Lo scopo immediato di questa ricerca consiste nell'ottenere una produttività doppia rispetto a quella attuale con un'efficienza di conversione solare continuativa di circa il 3-5%, corrispondente a una produttività di 100-150 t/ha·a (a seconda della collocazione

geografica e della composizione della biomassa algale). Una produttività di questo ordine di grandezza è quella adeguata per poter applicare questi sistemi alla riduzione dei gas serra. In una fase successiva, dovrebbe essere possibile ottenere anche produttività superiori con vasche per colture intensive di alghe all'aperto. Queste alte produttività riducono l'impatto sul territorio e migliorano l'economia del processo, due fattori fondamentali nelle applicazioni per la riduzione dei gas serra.

Benché di fondamentale importanza, saturazione della luce e fotoinibizione non sono gli unici fenomeni che riducono ben al di sotto del massimo teorico la produttività di una coltura intensiva di alghe. La respirazione è un altro fattore importante, come verrà brevemente discusso in seguito, e anch'essa dovrà essere presa in considerazione nelle future applicazioni biotecnologiche per sviluppare ceppi migliorati. In conclusione, per ottenere un'elevata produttività in colture intensive di microalghe realizzate all'aperto è ancora necessaria parecchia attività di ricerca e sviluppo. Tuttavia, sono ormai disponibili gli strumenti biotecnologici per realizzare questo obiettivo e si può quindi realisticamente prevedere di ottenere produttività molto maggiori.

9.4.3 Sistemi di coltivazione di microalghe e cattura di CO_2

Anche prima di aver realizzato questi obiettivi di alta produttività, bisogna chiedersi come coltivare in modo intensivo le microalghe e catturare il CO_2 dai gas di combustione derivati da centrali elettriche a bassi costi. Fondamentalmente sono stati presi in considerazione due approcci differenti: le colture in vasche all'aperto e quelle in fotobioreattori chiusi. Anche le vasche ovviamente possono essere considerate dei fotobioreattori, ma qui si preferisce usare questo termine per indicare in modo specifico sistemi chiusi, in cui non vi sia scambio diretto di gas con l'atmosfera come nelle vasche all'aperto.

Vasche all'aperto

Le vasche per colture all'aperto possono essere di diversa foggia. La più semplice è una vasca in cui le microalghe crescono essenzialmente come fanno in natura, sospese nella colonna d'acqua e rimescolate solo dal vento. Benché molto usati nel trattamento delle acque reflue (fig. 2D) e anche in alcuni sistemi di produzione commerciale di microalghe, tali tipi di vasche non verranno ulteriormente presi in considerazione in questa sede perché presentano una produttività molto bassa. Ciò è dovuto almeno in parte alla carenza di CO_2, in quanto questi sistemi non ne prevedono l'apporto aggiuntivo dall'esterno. Per ottenere un'omogenea distribuzione del CO_2 è necessaria la presenza di un meccanismo di agitazione della vasca.

Uno dei primi sistemi all'aperto, con agitazione, per la coltura intensiva di alghe è stata una vasca a struttura circolare sviluppata in Giappone 50 anni fa per coltivare intensivamente *Chlorella* (Tamiya, 1957) e usata dagli anni Sessanta per la sua produzione commerciale (fig. 2A). Lo svantaggio principale di questo tipo di vasca è la sua limitata dimensione: a causa dell'agitazione non uniforme dovuta al meccanismo di spinta a perno centrale, non può superare 1.000 m^2. Inoltre, questo sistema di agitazione è costoso sia nella costruzione sia nell'operatività. In breve, il problema dell'agitazione e quello idraulico sono i principali fattori limitanti per la costruzione su larga scala di questi sistemi produttivi.

Agli inizi degli anni Cinquanta venne studiata per la prima volta in California la vasca aperta *raceway* (chiamata anche vasca ad alta velocità) applicata al trattamento di acque reflue. L'agitazione era ottenuta mediante una pompa di ricircolazione (Oswald e Golueke, 1960). A partire dai primi anni Sessanta, tali sistemi furono installati in diverse vasche per il trattamento di acque reflue in California (v. ancora fig. 2D), benché fossero usati anche altri sistemi di agitazione (per esempio, la pompa di Archimede). Negli stessi anni in Germania vennero introdotte le ruote a pale (*paddle wheel*) per agitare piccole vasche raceway per colture intensive di alghe e successivamente per sistemi pilota di trattamento di acque reflue (Benemann *et al*., 1980). Da allora questo assetto è il più diffuso nell'industria delle microalghe. Questo tipo di vasche viene usato estesamente nella produzione commerciale di *Spirulina* e *Dunaliella*, le principali specie di alghe attualmente prodotte su scala commerciale, e viene applicato anche nel trattamento di acque reflue (v. ancora figg. 2B e 2D). Le vasche raceway agitate con ruote a pale sono poco profonde (solitamente l'altezza del mezzo acquoso va da 20 a 30 cm) e una singola vasca può facilmente essere ampliata fino a diverse migliaia di metri quadrati e plausibilmente fino a diversi ettari.

Per vasche grandi occorrono ruote a pale grandi, per le quali può sembrare necessario un elevato apporto di energia. Tuttavia ciò non è vero poiché fintanto che le velocità di agitazione sono mantenute nell'intervallo di 20-30 cm/s, il consumo di energia per l'agitazione è modesto. Tuttavia, un'agitazione più lenta potrebbe determinare la sedimentazione delle alghe, così come un insufficiente rifornimento di CO_2. Poiché gli input d'energia aumentano in funzione del cubo della velocità di flusso, agitazioni più rapide consumerebbero troppa energia. Nei sistemi commerciali il CO_2 viene fornito alle vasche da fonti concentrate anche se, almeno in un caso, l'impianto per la produzione di microalghe è stato associato a una centrale elettrica di piccole dimensioni.

I due problemi principali sono come trasferire il CO_2 nella coltura in vasca e come impedire la perdita di CO_2 dalle vasche associata alla fuoriuscita di gas

nell'atmosfera. Il trasferimento di CO_2 è ottimizzato facendo gorgogliare il gas attraverso il liquido in un pozzetto posto poco a valle della ruota a pale. Per i gas di combustione da centrale elettrica, tipicamente all'8-13% di CO_2, è necessario trasferire grandi quantità di gas e per massimizzare l'assorbimento del CO_2 e ridurre il calo di pressione in corrispondenza dell'orifizio il pozzetto funziona meglio se viene operato controcorrente. Poiché le bolle salgono ad una velocità di 30 cm/s, simile alla velocità di flusso del liquido nella vasca, affinché il trasferimento sia efficiente il pozzetto non deve essere troppo profondo. Dovrebbe essere possibile un'efficienza di trasferimento dell'80-90% per i gas di combustione e una superiore al 90% se viene usato CO_2 puro. Una volta trasferito nella coltura in vasca, il CO_2, sotto forma di CO_2 disciolto e acido carbonico (che è in equilibrio con l'alcalinità del carbonato), tenderà a fuoriuscire nell'atmosfera dato che la sua concentrazione è maggiore nella vasca rispetto a quella esterna. I coefficienti di degassamento per le vasche possono essere calcolati e sono stati anche misurati, ma dipendono da molti fattori tra cui il coefficiente di scabrezza del fondo, le velocità di agitazione, la profondità, il pH, l'alcalinità ed eventualmente dalla coltura algale. Si possono contenere le perdite al di sotto del 10%, ma ciò richiede operazioni entro specifici intervalli di pH, alcalinità, velocità di agitazione, ecc.

L'energia richiesta per pompare i gas di combustione nelle vasche di alghe limita la distanza consentita tra la centrale elettrica e le vasche stesse, che devono essere collocate in prossimità l'una alle altre. Va poi sottolineato, riguardo ai gas di combustione delle centrali elettriche, che il CO_2 è usato dalle colture di microalghe solo durante le ore diurne e che in estate è utilizzato molto di più che in inverno, il che riduce l'utilizzazione massima annuale di CO_2 a circa un terzo, ossia considerevolmente meno, di quanto in complesso prodotto da una centrale elettrica a carico base stazionario.

Un elemento fondamentale è la capacità delle microalghe di crescere utilizzando direttamente il gas di combustione emesso da una centrale elettrica. La concentrazione di CO_2 ($CO_{2\,\text{disciolto}}$+acido carbonico) a cui le cellule algali sono effettivamente esposte nelle vasche è relativamente bassa, al massimo è al livello di quella dei gas di combustione (equivalente a meno del 10% di CO_2 in fase gassosa) e inoltre solo limitatamente nel tempo, perché il CO_2 viene consumato mano a mano che le alghe crescono nelle vasche. Inoltre, l'effetto del CO_2 sulle microalghe è modulato dal pH che dipende dall'alcalinità e dalle concentrazioni di biossido di carbonio. In sintesi, non c'è necessità di alghe che tollerino elevate concentrazioni di CO_2, che possano crescere in presenza di CO_2 puro (100%) o in condizioni di acidità (basso pH). Nel corso degli anni passati (a partire dagli anni Cinquanta) numerose ricerche, per lo più condotte in laboratorio (Olaizola, 2003 e bibliografia inclusa) ma anche, in misura minore, in colture all'aperto (Matsumoto *et al*., 1995; Pedroni *et al*., 2004) hanno dimostrato che è possibile coltivare efficacemente le microalghe utilizzando direttamente i gas di combustione.

La possibilità di eliminare insieme al CO_2 contaminanti aggiuntivi dai gas di combustione di centrali elettriche, in particolare NO_x e SO_x, costituisce un'opportunità per integrare lo smaltimento di questi gas con la produzione di microalghe. Nelle quantità in cui sono effettivamente assorbiti (in funzione dei coefficienti di trasferimento di massa del sistema di trasferimento del gas di combustione), questi contaminanti reagiscono in acqua producendo acidi diluiti che vengono neutralizzati dall'alcalinità del mezzo di coltura. Nel caso degli NO_x, sia NO sia NO_2 vengono utilizzati dalle microalghe (Negoro *et al*., 1993; Nagase *et al*., 2001) senza alcun cambiamento netto di alcalinità. Tuttavia gli NO_x forniscono solo una piccola percentuale dell'azoto necessario alle alghe. La neutralizzazione degli SO_x potrebbe essere un problema nel caso in cui le concentrazioni siano elevate, il riutilizzo dell'acqua massiccio e l'alcalinità un fattore limitante, rendendo necessaria l'aggiunta di una base (per es. NaOH o altra equivalente) alle vasche, procedura utilizzata anche in un convenzionale processo di smaltimento dei gas di combustione. La scarsa quantità di questi contaminanti rispetto al CO_2 fa si che non rappresentino un grosso problema, tuttavia il potenziale delle colture microalgali di contribuire a smaltire i gas di combustione è degno di essere considerato.

Un altro fattore da considerare è l'O_2 prodotto dalle colture di microalghe che si accumula nelle vasche a concentrazioni di molto superiori rispetto a quelle di saturazione dell'aria e che si dovrebbe disperdere nell'atmosfera per evitarne l'accumulo e il conseguente effetto inibitorio. Ciò si potrebbe ottenere mediante una stazione di sfiato a monte della ruota a pale e precedente alla stazione di carbonatazione. Durante la notte le colture di alghe respirano e utilizzano tutto l'O_2 disciolto e l'eventuale altro O_2 trasferito dall'atmosfera. Entrambi i fattori, alta concentrazione di O_2 durante il giorno e respirazione di notte, determinano una perdita potenzialmente significativa nella produzione giornaliera, ma sono stati abbastanza trascurati negli studi sulla coltivazione intensiva di alghe e richiedono ulteriori approfondimenti.

Il rifornimento, il trasferimento e l'utilizzo di CO_2 da gas di combustione sono elementi importanti nei costi complessivi di un processo di abbattimento dei gas serra basato su microalghe. Un'alternativa sarebbe catturare il CO_2 dai gas di combustione e concentrarlo in CO_2 puro al 100%, per poi rifornire la vasca di coltivazione. Ciò costerebbe decisamente meno che utilizzare il CO_2 dei gas di combustione, per via dei costi inferiori delle tubazioni e delle strutture di trasferimento. Inoltre, consentirebbe di

immagazzinare CO_2 durante la notte per poi utilizzarlo durante il giorno, con un incremento del fattore di utilizzazione complessivo. Tuttavia, anche considerando il costo di concentrare il CO_2 dalle centrali elettriche, nella maggior parte delle situazioni si continua a preferire l'utilizzo diretto dei gas di combustione. Benché i problemi relativi a rifornimento, trasferimento e utilizzo del CO_2 siano complessi e sia necessario ulteriore lavoro, la conclusione raggiunta in base ai dati sperimentali, all'analisi teorica e ai calcoli ingegneristici è che il rifornimento di CO_2 dal gas di combustione alle vasche all'aperto e il suo utilizzo non rappresenta un limite per le colture intensive di microalghe benché questi fattori riducano specifiche opzioni realizzative (Benemann *et al.*, 1982; Weissman e Goebel, 1987).

Un altro importante elemento nella progettazione strutturale ed economica delle colture in vasche all'aperto è il rivestimento delle vasche stesse che serve a impedire perdite d'acqua per percolazione, contaminazione della falda idrica, sospensione di detriti e consente la pulizia delle vasche. La maggior parte delle vasche per la produzione commerciale di microalghe è rivestita in plastica o in cemento. Tuttavia, gran parte di quelle per il trattamento di acque reflue è rivestita solo da argilla a basso costo, come lo sono le poche vasche di grandi dimensioni per la produzione di *Spirulina*. Un lavoro sperimentale che ha messo a confronto vasche rivestite in argilla con quelle rivestite in plastica (Weissman e Tillett, 1989) suggerisce che non vi sia molta differenza in prestazioni tra queste due opzioni, soprattutto per quanto riguarda la produttività, e che si potrebbero far funzionare vasche non rivestite con le velocità di miscelazione suggerite sopra (vale a dire da 20 a 30 cm/s circa). Per l'abbattimento di gas serra e la produzione di energia sono necessarie vasche a basso costo rivestite in argilla, perché il rivestimento in plastica, nella maggior parte dei casi, risulterebbe troppo oneroso, a meno di non combinarlo con il trattamento di acque reflue o con la produzione di coprodotti che abbiano un valore commerciale superiore a quello dei combustibili. Per far progredire lo sviluppo di tecnologie per la mitigazione dei gas serra basate sull'utilizzo di colture intensive di microalghe, le future ricerche devono prevedere la realizzazione di vasche di ampie dimensioni (superiori a 1 ha) rivestite in argilla.

Il costo capitale delle vasche ad alta velocità con agitazione mediante ruote a pale e rivestimento in argilla può essere stimato, molto approssimativamente, in 100.000 $/ha per sistemi su vasta scala (superiori a 100 ettari), comprendendo infrastrutture generali (acqua, energia e rifornimento di CO_2 per l'impianto), raccolta della biomassa e processamento. Questa stima si basa su molti presupposti favorevoli legati al sito e su una produttività media annua di 30 $g/m^2 \cdot d$ (110 $t/ha \cdot a$). Si tratta di un costo capitale iniziale oltre un ordine di grandezza più alto di quelli da affrontare per l'agricoltura o la silvicoltura tradizionali, anche per i sistemi che necessitano irrigazione. Perciò, neppure alte produttività riescono a recuperare investimenti di capitale così elevati. Anche i costi operativi per energia, nutrienti, mantenimento e gestione, compresi la raccolta e il processamento delle alghe (v. oltre), sono più elevati per le colture di microalghe che per le tipiche colture di piante da raccolto o di alberi. Perciò, complessivamente, l'aspetto economico della produzione di microalghe con questo tipo di vasche all'aperto non risulta molto vantaggioso in confronto ad altri processi biomassa-biocombustibili (v. par. 9.4.6).

Tuttavia, le microalghe possono essere coltivate utilizzando terreni, acque e altre risorse, compreso il CO_2 dei gas di combustione di centrali elettriche, che non sono adatti per l'agricoltura o la silvicoltura convenzionali. Paradossalmente, l'utilizzo di acqua da parte delle vasche di microalghe in realtà è inferiore a quello per l'agricoltura con piante superiori, in cui il consumo d'acqua, a causa dell'evapotraspirazione, è in funzione diretta della produttività. La biomassa di microalghe può inoltre essere convertita in combustibili liquidi e gassosi più facilmente della maggior parte di biomassa ottenuta da piante superiori. Al momento, l'applicazione a breve termine più plausibile delle microalghe nella riduzione dei gas serra è in combinazione con il trattamento di acque reflue o con applicazioni ambientali similari (v. par. 9.4.5).

Uno dei principali svantaggi delle vasche all'aperto è che la coltura di alghe può venire facilmente contaminata da specie algali invasive, animali che si nutrono di alghe e infezioni biologiche di vario tipo (batteri, protozoi, ecc.) il che provoca la perdita della coltura. Proprio questo tipo di eventi ha limitato fino a poco tempo fa la coltura intensiva di microalghe in vasche all'aperto a poche specie, in particolare *Spirulina* e *Dunaliella*. Queste alghe possono essere facilmente mantenute in vasche all'aperto come colture continue perché il loro terreno di coltura contiene elevate quantità di bicarbonato o di sale che sfavoriscono la crescita della maggior parte delle altre alghe o di microrganismi. Tuttavia, un mezzo così selettivo riduce anche la produttività di tali sistemi, rispetto a coltivazioni in mare o in acqua dolce. Altre microalghe coltivate a fini commerciali in vasche all'aperto, soprattutto *Chlorella* e *Haematococcus*, richiedono quantità relativamente grandi di inoculo iniziale prodotto in condizioni controllate in fotobioreattori chiusi. La quantità di produzione di inoculo richiesta è un fattore chiave, ma sembra non presentare un limitazione rilevante (Benemann, 2004).

Fotobioreattori chiusi

Esistono fotobioreattori chiusi di molte forme, in particolare tubolari e a lamina piana. I fotobioreattori chiusi sono caratterizzati dall'impedire lo scambio diretto di

gas con l'atmosfera e questa definizione include le vasche coperte, anche se ventilate. Queste vasche coperte sono state usate a scopo commerciale per coltivare *Chlorella* e *Spirulina* sia in impianti di grandi dimensioni sia per far partire le colture iniziali in località in cui le temperature erano troppo basse per consentire un rapido inizio della produzione in primavera. Come già detto, sono pochi i motivi per impiegare vasche raceway coperte o altri fotobioreattori chiusi nelle colture intensive di alghe al fine di ridurre i gas serra, se non quando si vogliano produrre gli inoculi.

I fotobioreattori chiusi, in particolare i sistemi tubulari ma anche quelli a lamina piana e altri modelli, sono recentemente molto utilizzati nelle applicazioni commerciali per l'ottenimento di prodotti ad alto valore aggiunto a partire dalle microalghe. In particolare, il carotenoide astaxantina (un agente colorante somministrato in acquacoltura nell'allevamento di salmoni), sintetizzato dalla microalga *Haematococcus pluvialis* (fig. 2C). Di fatto, i fotobioreattori chiusi sono stati l'elemento d'interesse principale della maggior parte delle attività di ricerca e sviluppo sulle microalghe negli ultimi due decenni. Sono stati studiati applicati alla riduzione dei gas serra durante gli anni Novanta in Giappone (Maeda *et al*., 1995; Usui e Ikenouchi, 1997) e più recentemente negli Stati Uniti (Bayless *et al*., 2001; Olaizola, 2003).

L'importanza principale dei fotobioreattori chiusi è rappresentata dalla loro supposta capacità di garantire produttività molto più alte di quelle che si ottengono in vasca aperta. Tuttavia non sono molti gli studi che hanno messo direttamente a confronto le performance dei fotobioreattori chiusi con quelle delle vasche all'aperto. Recentemente, una sperimentazione di questo tipo è stata condotta nel centro ricerche di Monterotondo (Roma) di EniTecnologie con fotobioreattori tubulari che operavano all'esterno a fianco di vasche aperte utilizzando un gas di combustione simulato (Pedroni *et al*., 2004). Nel complesso, entrambi i sistemi hanno mostrato produttività simili, espresse in grammi di biomassa secca prodotta per m^2 di superficie al giorno. Infatti, non esistono ragioni teoriche o pratiche convincenti per cui vasche aperte e fotobioreattori chiusi non debbano avere le stesse produttività se fatti funzionare nelle stesse condizioni. Una differenza è costituita dalla temperatura che durante il giorno è più alta nei sistemi chiusi di quanto non sia nelle vasche aperte. Tuttavia, questo può rappresentare tanto un problema quanto un vantaggio, poiché è necessario procedere al raffreddamento dei fotobioreattori nelle ore diurne mentre nelle vasche aperte è il raffreddamento per evaporazione che limita le temperature (eccetto che nelle zone eccezionalmente umide). Un'altra possibile differenza è che dai fotobioreattori chiusi c'è meno fuoriuscita, e quindi meno perdita, di CO_2, ma ciò comporta anche un accumulo molto maggiore di O_2 con inibizione della crescita algale. Lo scambio di gas è il fattore limitante nella progettazione e nel funzionamento di questi sistemi chiusi (Weissman *et al*., 1988) e proprio un'insufficiente capacità di scambio gassoso è stata la probabile causa del fallimento di diverse iniziative commerciali che utilizzavano i fotobioreattori per produzione di *Spirulina* e *Dunaliella*.

Il limite maggiore dei fotobioreattori chiusi è comunque il loro elevato costo capitale e operativo. La porzione in vetro (ovvero la copertura trasparente) rappresenta spesso solo una piccola parte del costo capitale complessivo, mentre il grosso è dovuto alle dimensioni unitarie relativamente piccole di tali sistemi, che possono raggiungere al massimo solo poche centinaia di metri quadrati, risultando quindi più piccole di oltre due ordini di grandezza rispetto alle dimensioni massime delle vasche all'aperto. Ciò significa che le apparecchiature di agitazione, gli scambiatori di gas, il rifornimento di nutrienti, i sistemi di raccolta e quelli di controllo devono essere tutti replicati e fatti funzionare centinaia di volte elevando i costi rispetto a un sistema costituito da un'unica vasca all'aperto. Il raffreddamento e la pulizia dei fotobioreattori chiusi rappresentano ulteriori e notevoli fattori di costo. I costi più bassi pubblicati per i fotobioreattori sono nell'ordine dei 50 \$/m^2 (Tredici, 1999), circa dieci volte maggiori di quelli per le vasche all'aperto (escludendo la raccolta della biomassa). Tuttavia, queste previsioni non considerano molte componenti importanti per cui le stime per i sistemi commerciali sono risultate molto più elevate, generalmente ben oltre 100 \$/m^2. In breve, in considerazione della mancanza di particolari vantaggi, dei molti limiti e, cosa più importante, dei loro costi elevati (oltre dieci volte maggiori di quelli delle vasche all'aperto), i fotobioreattori chiusi non sono utilizzabili per la produzione di biocarburanti da microalghe e per la riduzione dei gas serra e neanche per il trattamento di acque reflue. La concentrazione più alta di biomassa algale nei fotobioreattori chiusi, rispetto alle vasche all'aperto, riduce i costi di raccolta della biomassa (v. par. 9.4.4), ma questo ripaga solo in piccola parte i costi (di capitale e totali) molto più alti dei fotobioreattori chiusi rispetto a quelli delle vasche all'aperto.

Un vantaggio dei fotobioreattori chiusi in realtà esiste: essi consentono la coltivazione di ceppi algali che non sarebbero coltivabili in vasche all'aperto a causa di specie invasive o del sopravvento di altre specie di microalghe o di organismi che si cibano di alghe. Tuttavia, anche in questo caso il vantaggio dei fotobioreattori chiusi rispetto alle vasche all'aperto è inferiore a quanto si pensi generalmente: benché la contaminazione possa essere ritardata, prima o poi tali sistemi vengono contaminati da alghe invasive, rotiferi o altri organismi indesiderati. Per liberarsi da tali invasori è necessario ripulire e riavviare il sistema, il che non è sempre efficace e in generale è più complicato di quanto sia nelle vasche all'aperto.

I fotobioreattori chiusi però possono avere, e avranno, un ruolo importante nelle tecnologie per diminuire i gas serra: la produzione dell'inoculo microalgale richiesto per le colture operate in vasche all'aperto su larga scala. Nei siti di produzione di questi inoculi, i fotobioreattori chiusi non verranno fatti funzionare per ottenere la massima produttività, ma per massimizzare la velocità di crescita, in modo da consentire la rapida formazione della coltura in condizioni che minimizzino la contaminazione. L'abbondante preparazione di inoculi prodotti in condizioni controllate sarebbe un passaggio molto critico qualora si dovessero coltivare ceppi algali migliorati geneticamente, come quelli con un contenuto ridotto di pigmento antenna (v. sopra). Tali ceppi risulterebbero particolarmente suscettibili alla contaminazione e al sopravvento da parte di ceppi selvatici di microalghe e di altri fattori biologici. La crescita di un inoculo di questo tipo di ceppi, per sistemi di vasche all'aperto su vasta scala, verrebbe effettuata in una successione di fotobioreattori chiusi di grandezza crescente e a costo per unità d'area e complessità tecnica decrescenti: partendo dalle colture in laboratorio e procedendo aumentando progressivamente le dimensioni di circa dieci volte, da piccoli (da 1 a 10 m^2) fotobioreattori chiusi e sterili, fino a fotobioreattori chiusi sempre più grandi (da 100 a 1.000 m^2 fino anche a 10.000 m^2), ma progressivamente meno costosi (al m^2). I più grandi saranno vasche raceway rivestite internamente e probabilmente coperte, che producono l'inoculo finale usato poi per avviare le grandi vasche non rivestite all'aperto, precedentemente descritte. Considerando che per una coltura di laboratorio sono necessari da sei a nove stadi di incremento (da circa 20 a 30 generazioni, ovvero da due a tre settimane di crescita), la produzione di un tale inoculo rappresenterebbe il 5% o meno dei costi di produzione totali. La produzione dell'inoculo basata su una serie di fotobioreattori chiusi diverrà una componente fondamentale nello sviluppo di sistemi di coltura intensiva di alghe per ridurre i gas serra che facciano uso di vasche all'aperto, di ceppi di alghe geneticamente migliorati per alta produttività e altre caratteristiche desiderabili.

Va sottolineato che i fotobioreattori chiusi vengono spesso promossi come una tecnologia per la riduzione dei gas serra a prescindere. In Giappone, negli anni Novanta è stato condotto un imponente programma di ricerca e sviluppo per ridurre i gas serra che ha coinvolto oltre due dozzine di laboratori industriali ed è costato molte centinaia di milioni di dollari. Il suo principale obiettivo era lo sviluppo di fotobioreattori chiusi per la cattura di CO_2 da centrali elettriche (Usui e Ikenouchi, 1997). In particolare, questo programma puntava all'utilizzo di fotobioreattori a fibre ottiche, che erano state proposte come soluzione al problema della saturazione della luce (Karube *et al.*, 1992). Tuttavia, come si è notato in precedenza, questi sistemi richiedono l'utilizzo di grandi specchi concentratori, estremamente costosi, per catturare l'energia luminosa e trasferirla alle fibre ottiche, oltre a comportare altri problemi. Un progetto simile è stato condotto recentemente negli Stati Uniti (Bayless *et al.*, 2001) e ha anche ricevuto un'accoglienza favorevole sui giornali di divulgazione scientifica (Di Justo, 2005), essendo poi attuato con finalità commerciali per la cattura di CO_2 e la produzione di oli algali. Ciononostante, tali tecnologie non sono applicabili alla riduzione dei gas serra. Anche i più semplici fotobioreattori tubulari, benché molto più economici di quelli a fibre ottiche, costano sempre più delle vasche aperte di oltre un ordine di grandezza e non possono, come già detto, essere presi in considerazione per applicazioni tese a ridurre i gas serra se non per la produzione di inoculi. Ciononostante, diverse industrie private negli Stati Uniti sono impegnate in attività di ricerca e sviluppo in questo settore (Olaizola, 2003). Un'impresa di recente istituzione, affiliata al Massachusetts Institute of Technology (MIT), sta dimostrando l'utilizzo, nei pressi di una piccola centrale elettrica nel campus del MIT, di fotobioreattori di vetro a forma triangolare con colonna a bolle (Vunjack-Novakovic *et al.*, 2005. Sono progettati per catturare gli NO_x e SO_x, unitamente al CO_2, dai gas di combustione di una centrale elettrica allo scopo di produrre oli algali che possono essere convertiti in biodiesel. In questi reattori con colonna a bolle, tuttavia, i coefficienti di trasferimento di massa sono troppo bassi e/o le richieste energetiche sono troppo alte (Miyamoto *et al.*, 1988; Nagase *et al.*, 2001) per tale applicazione, anche volendo ignorare gli aspetti economici decisamente sfavorevoli e l'enorme numero di fotobioreattori che sarebbe necessario installare in pratica.

In conclusione, i fotobioreattori chiusi hanno un ruolo importante, quasi critico, nelle applicazioni delle tecnologie con microalghe per la riduzione dei gas serra a produzione dell'inoculo, in particolare per i ceppi di alghe selezionati per l'elevata produttività e altre caratteristiche favorevoli. Tuttavia, sono decisamente troppo costosi per quanto riguarda il costo sia capitale sia operativo, anche nelle condizioni più favorevoli e non forniscono alcun vantaggio decisivo rispetto alle vasche all'aperto. Dal momento che l'utilizzo dei fotobioreattori non può essere considerato l'approccio principale alla diminuzione dei gas serra mediante microalghe, nel resto di questo lavoro verranno prese in considerazione solo le colture in vasche all'aperto.

9.4.4 Raccolta delle microalghe e conversione in carburanti

Raccolta della biomassa microalgale

La coltivazione di ceppi microalgali ad alta produttività in vasche all'aperto utilizzando CO_2 da gas di com-

bustione provenienti da centrali elettriche o fonti simili è solo il primo passo in un processo di riduzione dei gas serra. La biomassa algale deve essere poi raccolta e convertita in un carburante rinnovabile, il cui utilizzo possa sostituire i carburanti fossili (v. ancora fig. 3).

La raccolta delle microalghe, cioè la concentrazione delle microscopiche cellule algali dalle soluzioni diluite contenute nelle vasche di coltura intensiva, rappresenta un passaggio fondamentale e un limite nei processi di produzione. Solitamente, la concentrazione della biomassa microalgale nelle vasche all'aperto è solo di poche centinaia di milligrammi per litro di biomassa secca e anche le colture con produttività molto elevata sono ben al di sotto di 1 g/l. La biomassa deve quindi essere concentrata di oltre 100 volte per raggiungere una densità sufficiente (almeno 50 g/l di biomassa e preferibilmente 100 g/l o oltre) a consentire il suo successivo processamento e conversione a biocombustibile. Negli anni sono stati sviluppati tre tipi principali di tecniche che verranno brevemente descritti di seguito: la centrifugazione, la filtrazione e la flocculazione, quest'ultima seguita da sedimentazione o da flottazione ad aria disciolta. Sono stati studiati anche molti altri approcci, come le separazioni magnetiche ad alto gradiente o lo sfruttamento della capacità di nuotare di alcune alghe, che però non si sono rivelati praticabili e pertanto non verranno ulteriormente esaminati.

La centrifugazione può essere utilizzata per la maggior parte dei tipi di alghe benché sia sconsigliabile per quelle con cellule molto fragili, come *Dunaliella*. Il problema principale sono i costi molto alti, sia d'acquisto sia operativi, delle centrifughe, ben oltre i 1.000 $/t (massa secca), troppo elevati per qualsiasi processo di riduzione dei gas serra e anche per lo smaltimento delle acque reflue. La centrifugazione può essere presa in considerazione in un passaggio di raccolta secondario o finale al fine di aumentare le concentrazioni della biomassa, per esempio, da 10-20 g/l a 100-200 g/l (massa secca) che, richiedendo il trattamento di una quantità molto più piccola di liquido, riduce i costi quasi in proporzione. Tale concentrazione secondaria è stata proposta in diversi studi di ingegneria economica, possibilmente in associazione all'estrazione di oli da biomasse algali con concentrazioni di olio particolarmente elevate (Benemann e Oswald, 1996).

La filtrazione viene usata in campo commerciale per raccogliere *Spirulina*, una specie microalgale filamentosa e questo processo risulta relativamente a basso costo usando i cosiddetti microfiltri: filtri rotanti con un controlavaggio, filtri inclinati o vibrofiltri. In ogni caso, la filtrazione è limitata a tipi di microalghe filamentose o che producono colonie di dimensioni tali da venir trattenute da filtri con pori superiori a 20 μm, mentre le microalghe unicellulari o che formano colonie più piccole (solitamente di dimensioni inferiori a 20 μm) non possono essere raccolte efficacemente con questi metodi. Infatti filtri con maglie più strette impediscono il flusso dell'acqua e si intasano rapidamente. La filtrazione richiede spesso anche un passaggio di concentrazione secondario, quale una filtropressa o una centrifugazione, prima dell'ulteriore processamento della biomassa. La filtrazione mediante menbrane (per es., *cross-flow filtration*) è un'altra possibilità vantaggiosa in alcune applicazioni, ma troppo costosa per quelle di riduzione di gas serra.

La flocculazione chimica, utilizzando calce, allume, cloruro di ferro e/o polielettroliti, è il metodo più generale e diffuso per raccogliere le microalghe, applicabile alla maggior parte dei ceppi. Essa sfrutta la carica negativa delle pareti cellulari che viene neutralizzata dall'agente flocculante consentendo la formazione di grandi fiocchi che poi vengono recuperati per sedimentazione o per flottazione ad aria disciolta. Quest'ultima opzione è quella generalmente preferita perché, anche se un po' più costosa, produce una biomassa più concentrata. La raccolta con flocculanti chimici è usata in numerosi impianti di smaltimento delle acque reflue e in quelli di produzione commerciale di *Dunaliella*. Tali processi sono, tuttavia, ancora piuttosto costosi, sia per i flocculanti sia per l'operatività, e non sarebbero applicabili in processi di riduzione dei gas serra a basso costo. Inoltre, il flocculante chimico può interferire nel processamento della biomassa, nella digestione anaerobica o nel riciclaggio dei nutrienti.

Molte microalghe, forse la maggior parte, sono in grado di bioflocculare. Questo fenomeno consiste nell'aggregazione spontanea delle cellule algali in grandi fiocchi che si depositano poi abbastanza rapidamente (in base alla legge di Stokes, secondo cui la velocità di caduta è in funzione del cubo del diametro del fiocco). Sfortunatamente, il processo di bioflocculazione non è ancora ben conosciuto: dipende dalla produzione, da parte delle cellule algali, di polimeri che fanno aggregare le cellule tra loro. Che cosa inneschi il fenomeno della bioflocculazione non è chiaro, ma viene spesso osservato in laboratorio, in natura e anche nelle vasche di trattamento delle acque reflue. Diversi fattori entrano in gioco: la specie di alga, persino il ceppo, e le condizioni ambientali; la scarsità di azoto e di altri nutrienti, infatti, è favorevole alla bioflocculazione. Mancano tuttavia informazioni e studi specifici. In uno studio condotto sul lungo periodo in vasche di trattamento di acque reflue su scala pilota, sono state utilizzate due vasche ad alta velocità di 1.000 m^2 e la coltura algale, dominata da *Micractinium* sp. (fig. 1A), veniva rimossa dalle vasche e lasciata riposare per 24 ore. A quel punto più del 90% delle cellule di almeno una delle due vasche era andato incontro a flocculazione spontanea (Benemann *et al*., 1980). Tuttavia, questo studio non ha mai avuto seguito e sono necessarie ulteriori ricerche per poter trasformare

questo fenomeno in una tecnologia affidabile ed efficace. La bioflocculazione seguita dalla sedimentazione per gravità (come operato nel processo a fanghi attivi nei convenzionali sistemi di trattamento delle acque reflue) è certamente l'opzione di raccolta a più basso costo e rappresenta il sistema preferenziale applicabile ai processi di riduzione dei gas serra con microalghe. Costituisce pertanto il riferimento per la maggior parte delle analisi tecno-economiche in questo campo (Benemann e Oswald, 1996), anche se non è ancora stata applicata in pratica.

In conclusione, la raccolta della biomassa microalgale a basso costo resta una grande sfida per il settore di ricerca e sviluppo. Senza questa tecnologia non è possibile raggiungere l'obiettivo di applicare questi sistemi biologici nella riduzione dei gas serra e neppure al trattamento delle acque reflue. Tuttavia, esiste sufficiente esperienza per suggerire che la bioflocculazione, magari in combinazione con la centrifugazione, possa raggiungere gli obiettivi di costo per la riduzione dei gas serra. L'ulteriore studio e lo sviluppo di questo processo rimangono un requisito fondamentale, unitamente alla produttività e alla coltivazione controllata di specifiche specie algali, nello sviluppo di una tecnologia per produrre le microalghe che risulti pratica e a basso costo.

Conversione della biomassa algale in carburanti

Il passaggio finale in un processo di riduzione dei gas serra basato sulle microalghe è la conversione della biomassa raccolta a carburante (v. ancora fig. 3). Questo è forse il passaggio meno difficile, almeno rispetto alle difficoltà più rilevanti collegate alla produzione di biomassa concentrata (vale a dire con un minimo di massa solida tra il 5 e il 10%), di elevata produttività e a basso costo. L'alto contenuto d'acqua della biomassa raccolta rende impraticabile l'essiccazione o qualsiasi processo di conversione termochimica (per esempio, combustione, gassificazione, pirolisi). L'essiccazione al sole è possibile in teoria, ma richiederebbe notevoli estensioni di terreno in più (circa il 5-10% dell'area della vasca), il rivestimento in plastica dei letti in essiccazione e attrezzature particolari che in pratica non risulterebbero economiche. Aspetto ancora più critico è l'elevato contenuto di azoto della biomassa algale che depone a sfavore di qualsiasi processamento termochimico, visto che ne risulterebbe un'inaccettabile produzione di NO_x e, cosa più importante, la perdita di questa risorsa nutritiva essenziale. Quindi, benché in alcuni progetti sia stato suggerito l'uso della biomassa di microalghe come combustibile solido, anche come diretto sostituto del carbone (Matsumoto *et al*., 1995), questa opzione non viene ritenuta né pratica né realizzabile. E neppure lo è quella di sottoporre a pirolisi la biomassa algale per produrre olio combustibile. Quindi, i processi di conversione a combustibile della biomassa microalgale si basano su processi biologici, in particolare fermentazioni per produrre metano o etanolo o il metabolismo delle alghe stesse per ottenere oli e idrocarburi, utilizzabili nella conversione a biodiesel e per sviluppare idrogeno. Queste possibilità verranno discusse qui di seguito.

Sono state condotte molte ricerche finalizzate alla produzione di metano (in realtà biogas con una composizione di circa 50:50 CH_4:CO_2) dalla biomassa algale. Queste attività sono soprattutto in relazione al lavoro sul trattamento di acque reflue usando le microalghe dal momento che la fermentazione per produrre metano (digestione anaerobica) è una tecnologia ampiamente praticata in quel campo ed è anche un mezzo potenzialmente a basso costo e con rendimenti elevati per recuperare energia dalla biomassa. La digestione anaerobica dei fanghi di acque reflue, sia quelli primari (acque di scarico sedimentate) sia quelli secondari (fanghi attivi sedimentati) viene effettuata negli impianti di trattamento in grandi contenitori d'acciaio o di cemento. Di solito, questi vengono mantenuti sotto agitazione mediante ricircolo di liquido o di gas, riscaldati a temperature mesofiliche (30-40 °C) o termofiliche (50-65 °C), con un carico solido solitamente tra il 5 e il 10% e velocità idraulica di diluizione da 15 a 25 giorni. Si tratta di una tecnologia consolidata basata sulla naturale decomposizione anaerobica della biomassa.

Tuttavia, nella digestione anaerobica della biomassa microalgale, appaiono evidenti due importanti questioni:

- molte microalghe, in particolare quelle verdi come *Scenedesmus* o *Micractinium*, che generalmente dominano nelle vasche ad alta velocità di trattamento delle acque reflue, sono piuttosto resistenti alle fermentazioni anaerobiche, il che implica basse rese e/o richiede tempi di fermentazione più lunghi;
- l'elevato contenuto di azoto della massa microalgale, solitamente l'8-10% del peso secco della materia organica, produce livelli molto alti di ammoniaca nel fermentatore, che provocano alla fine l'inibizione del processo e, quindi, bassi rendimenti in termini di metano prodotto, anche allungando i tempi di fermentazione.

Questi due fattori possono essere affrontati con strategie combinate di pretrattamento della biomassa (per esempio, trattamento termico), tempi di fermentazione più lunghi, adattamento della popolazione batterica a elevati livelli di ammoniaca e codigestione con biomassa contenente livelli di azoto inferiori. Le fermentazioni più lunghe richiedono fermentatori meno costosi e a questo scopo i reattori di terracotta coperti e rivestiti in plastica, già utilizzati nella digestione del concime animale, appaiono economici ed efficienti dal momento che il basso costo per unità di volume consente una ritenzione più lunga della biomassa. Un approccio complementare consiste nel coltivare biomassa algale a minor contenuto di azoto, che consente una maggiore digeribilità e un minor effetto

inibente dell'ammoniaca. D'altra parte, i cianobatteri come *Spirulina*, o le specie che fissano l'azoto, vengono facilmente fermentati a gas metano anche se, come già sottolineato, il loro elevato contenuto in azoto causa inibizione da ammoniaca. Come già dichiarato, a ciò si può ovviare aggiungendo rifiuti a basso tenore di azoto (rifiuti alimentari o residui agricoli), facendo adattare le colture batteriche, o, di nuovo, coltivando biomassa a basso tenore d'azoto. In conclusione, la produzione di metano dalla biomassa di microalghe è tecnicamente ed economicamente fattibile, ma richiede ancora un certo investimento nel settore della ricerca e sviluppo per migliorarne le rese e l'efficienza complessiva.

Rispetto alla digestione anaerobica, ben poco lavoro è stato fatto sulle fermentazioni a etanolo della biomassa algale. La ragione è che le fermentazioni a etanolo, solitamente ottenute con il lievito, sono limitate a zuccheri, amidi e carboidrati simili facilmente fermentabili. Tipicamente le microalghe contengono solo il 20% circa o meno di tali carboidrati, presenti sotto forma di amido nelle alghe verdi e di glicogeno nei cianobatteri. Affinché la produzione di etanolo sia praticabile, è necessaria una biomassa algale con un alto contenuto in carboidrati fermentabili, preferibilmente superiore al 60% del peso secco. Questo accumulo così elevato di amido o di glicogeno si osserva solo in condizioni di limitazione di azoto, in cui la crescita cellulare è ridotta e buona parte, o anche la maggior parte, del CO_2 fissato fotosinteticamente è immagazzinato sotto forma di riserve. Il problema è quindi se sia possibile ottimizzare un alto contenuto in carboidrati con un'elevata produttività (ovvero fissazione di CO_2) sfruttando la limitazione di azoto. In sintesi, da esperimenti di laboratorio condotti con colture *batch* per brevi periodi sembra che una riduzione del contenuto di azoto fino al 50% non riduca necessariamente la produttività in modo significativo. Infatti, poiché uno dei primi effetti della limitazione di azoto è la riduzione del contenuto di pigmento (come risulta evidente dallo scolorimento delle cellule), in condizioni di limitazione di azoto può anche essere possibile un aumento della produttività (si veda la discussione precedente sulla relazione tra pigmenti antenna e produttività). Queste osservazioni devono ancora essere dimostrate e applicate alle colture operate in vasca all'aperto. In conclusione, la limitazione di azoto è uno strumento fondamentale nella produzione di biomassa algale con elevato contenuto di carboidrati (o di oli, v. oltre) e nel possibile miglioramento delle modalità per raccoglierla e digerirla, come detto precedentemente.

Gli altri principali combustibili ottenibili dalle microalghe sono quelli che le alghe possono produrre da sé: oli, sia vegetali sia idrocarburi, quanto idrogeno. La produzione di idrogeno è stata trattata dettagliatamente in altra sede (v. cap. 4.3) e non sarà quindi ulteriormente discussa. La produzione di oli e idrocarburi combustibili a opera delle microalghe è stata un importante obiettivo delle attività di ricerca e sviluppo, in particolare nell'ambito dell'Aquatic Species Program sponsorizzato dal Department of Energy statunitense nel periodo 1980-95 (Sheehan *et al.*, 1998). L'interesse in questo campo risale agli anni Quaranta, quando si osservò che in condizioni particolari di limitazione di azoto alcune alghe verdi presentavano un contenuto molto alto di oli vegetali (trigliceridi) superiore al 50%, e talvolta anche all'80%, del peso secco totale della biomassa. Anche se alcuni dei valori più alti possono non essere credibili, certamente alcuni ceppi algali, soprattutto tra le alghe verdi e le diatomee, accumulano grandi quantitativi di trigliceridi di riserva, così come altre specie, o talvolta anche ceppi della stessa specie, accumulano amido.

Come nel caso della produzione di carboidrati, l'aspetto centrale è la relazione tra accumulo di oli e produttività. Anche qui, è possibile ottenere una produttività relativamente alta in laboratorio, ma solo in colture non continue (Tillett e Benemann, 1987) e l'ottenimento di questi risultati con colture intensive resta ancora da dimostrare. Inoltre, è importante sottolineare che l'immagazzinamento di carboidrati è metabolicamente più efficiente dell'immagazzinamento di trigliceridi e quindi preferibile. Tuttavia, la scelta tra alghe ricche in carboidrati fermentabili (per fermentazioni a etanolo) o in oli vegetali (per la conversione a biodiesel) è secondaria ai problemi di produttività, controllo delle colture e raccolta della biomassa. In ogni caso, entrambe le opzioni richiedono notevoli investimenti nel settore di ricerca e sviluppo.

Recentemente, le microalche sono state accreditate come fonti di olio ad alto rendimento, in grado di produrre centinaia di barili di biodiesel per ettaro all'anno (Huntley e Redalje, 2006). Tuttavia queste affermazioni devono essere ridimensionate essendo basate su errate proiezioni di produttività ipotetiche, e anche teoriche (per es., Benemann e Oswald, 1996). Assommando tali errori, nel citare studi poco credili e nel presentare analogie false con attività commerciali fallite, e inoltre proponendo i fotobioreattori come componenti maggiori o anche prevalenti in tali processi (Vunjak-Novakovic *et al.*, 2005), si giunge facilmente a sostenere che la produzione algale di biodiesel è prossima alla convenienza economica. Così, malgrado le molte attività commerciali in questo campo, tutte ammantate di grande secretezza ma in attesa di stupefacenti riduzioni dei costi e alti rendimenti, la produzione di biodiesel algale, al di fuori delle applicazioni per il trattamento delle acque reflue, richiede ancora un grande sforzo di lungo termine in ricerca e sviluppo, la cui riuscita non è poi così certa.

Un'interessante possibilità per la produzione di olio da parte delle microalghe è costituita dall'alga verde *Botryococcus braunii*, una specie che anche in normali condizioni di crescita (vale a dire senza limitazioni di

azoto) contiene fino al 50% in peso di idrocarburi puri (da 26 a 40 C circa e qualche insaturazione), una potenziale fonte di combustibili e lubrificanti particolari (Metzger e Largeau, 2005). Infatti, le fioriture naturali di queste alghe, che arrivavano a riva, in Australia venivano già usate un secolo fa come combustibile. Alcuni depositi di oli contengono idrocarburi derivati da molecole prodotte da queste alghe. Ceppi raccolti in luoghi diversi appartengono a tipi differenti, ciascuno caratterizzato dal suo corredo di molecole che sono state ampiamente studiate negli ultimi due decenni. Resta un mistero il perché questa specie produca, nell'ambito del suo normale metabolismo, quantità così elevate di idrocarburi che non vengono utilizzati come riserva di energia o di carbonio.

La coltura intensiva di queste alghe è stata proposta per la produzione su larga scala di combustibile rinnovabile (Benemann e Oswald, 1996), come quella immaginata dall'Aquatic Species Program statunitense. Eppure, i progressi nella coltura intensiva di *B. braunii* sono stati esigui se non nulli, soprattutto a causa della crescita molto lenta di queste specie, con tipici tassi di raddoppio da 3 a 7 giorni (rispetto a quelli di alcune ore di molte altre alghe). È plausibile che la ragione delle velocità di crescita lente sia la notevole quota di energia metabolica destinata alla produzione di idrocarburi in gran quantità. Ciò rende questa microalga non competitiva nelle colture intensive all'aperto, dato che altre specie, non altrettanto gravate da tale carico metabolico, crescono molto più in fretta, prevalendo presto nella vasca. Tuttavia, questo non impedisce necessariamente l'utilizzo di *B. braunii* in colture intensive per la riduzione dei gas serra. Come si è fatto notare in precedenza, si può ricorrere ai fotobioreattori chiusi per produrre l'inoculo necessario per le colture intensive in vasche all'aperto anche per ceppi che non siano molto competitivi fra quelli di tipo selvatico. Inoltre, una velocità di crescita massima bassa non è necessariamente correlata a una bassa produttività in vasche a elevata densità di alghe in cui la velocità di crescita è determinata dalla velocità di diluizione idraulica imposta, e non alla relativa velocità massima di divisione cellulare. La coltura intensiva di *B. braunii* costituisce un obiettivo a lungo termine della tecnologia che utilizza le microalghe per la produzione di combustibili rinnovabili e la riduzione dei gas serra.

In ogni caso, la sola produzione di combustibili rinnovabili dalla biomassa algale non si giustifica economicamente, almeno nell'immediato futuro, anche considerando i benefici derivanti dalla riduzione dei gas serra associati a tali processi e il recente aumento di costo dei combustibili fossili: la biomassa ottenuta da piante superiori è molto più economica. Infatti, la biomassa lignocellulosica è disponibile a molto meno di 100 $/t e amido o zuccheri costano poco più di 100 $/t mentre nella migliore delle ipotesi, nel breve o medio termine (vale a dire meno di 20 anni), la biomassa algale continuerà a costare molto di più, prima della conversione a combustibili. Perciò la produzione di combustibili rinnovabili dalle microalghe deve essere associata ad altri servizi ambientali quali coprocessi di trattamento delle acque reflue, o coproduzione di altri prodotti, come di seguito discusso.

9.4.5 Processi multiuso con microalghe per la riduzione dei gas serra

Trattamento di acque reflue urbane e utilizzo del CO_2

Negli Stati Uniti e in molte altre nazioni le acque reflue urbane sono spesso trattate con le cosiddette vasche di ossidazione. Si tratta di vasche relativamente profonde (meno di 60 cm), che non vengono agitate meccanicamente. Negli Stati Uniti, in effetti, il numero di impianti di trattamento delle acque reflue che utilizzano tali vasche con microalghe è superiore a quello degli impianti che utilizzano qualsiasi altra tecnologia. Tuttavia, la maggior parte di questi sistemi, se non tutti, sono di piccole dimensioni, tipicamente servono solo poche migliaia, o anche solo alcune centinaia, di persone e nell'insieme trattano soltanto una piccola frazione del totale delle acque reflue urbane. In queste vasche si effettua sia il processo primario di trattamento (decantazione dei materiali solidi) sia quello secondario (riduzione del fabbisogno biologico di O_2, Biological O_2 Demand, BOD). La funzione principale delle microalghe è la produzione dell'O_2 disciolto necessario ai batteri per decomporre i rifiuti organici. Nei trattamenti convenzionali di acque reflue, come i sistemi a fanghi attivi, a questo scopo si inietta aria nei rifiuti con dispendi energetici e costi significativi (circa 1 kWh di elettricità per chilo di O_2 trasferito). Approssimativamente, 1 kg di O_2 equivale a 1 kg di biomassa algale che produce, attraverso la digestione anaerobica, tanto combustibile rinnovabile quanto ne consuma il processo convenzionale a fanghi attivi. Semplificando, si può dire che il trattamento di acque reflue con microalghe produce la stessa quantità di combustibile rinnovabile di quella che un trattamento convenzionale di acque reflue consuma in combustibile fossile, con potenziale doppio di riduzione di gas serra: evitando l'uso di combustibili fossili e producendo combustibile rinnovabile che sostituisce combustibili fossili.

I processi avanzati per il trattamento delle acque reflue utilizzano vasche raceway con agitazione ad alta velocità che producono molta più biomassa algale per area unitaria e quindi anche più O_2 rispetto alle vasche convenzionali, consentendo in tal modo carichi maggiori (volume di acque reflue preso in carico per ettaro al giorno). Comunque, in entrambi i casi (vasche di ossidazione o vasche ad alta velocità), il fattore fondamentale resta

il costo elevato della raccolta della biomassa algale mediante flocculazione chimica, come già detto in precedenza. La raccolta mediante bioflocculazione sarebbe preferibile per via dei costi contenuti, ma ciò richiederà molto probabilmente lo sviluppo di tecniche per la coltura intensiva di specifici ceppi algali che siano in grado di bioflocculare bene nelle vasche per il trattamento di acque reflue, anche nel caso di vasche d'ossidazione ad alta velocità di scarico. Tale tecnica, finora ancora intentata, costituisce oggetto di ricerca futura. Inoltre, in queste vasche per il trattamento di acque reflue la produttività è limitata dalla mancanza di CO_2 che per il momento non è utilizzato in tali processi. Ciò rappresenta un'altra opportunità per ulteriori sviluppi tecnologici.

Dopo l'eliminazione dei solidi in sospensione e del BOD, l'eliminazione dei nutrienti (soprattutto N e P) per raggiungere il livello di trattamento terziario rappresenta sia una grande necessità sia anche una notevole potenzialità per le tecnologie che utilizzano le microalghe nel trattamento delle acque reflue. Questo perché la rimozione delle sostanze nutritive con le tecnologie convenzionali è molto costosa, e ad alto consumo energetico, mentre le microalghe possono eliminare i nutrienti a costi aggiuntivi relativamente bassi rispetto al solo trattamento secondario. Pertanto, la rimozione dei nutrienti richiede il rifornimento di CO_2 la cui carenza, a dire il vero, limita già il trattamento secondario. L'aggiunta di CO_2 migliorerebbe decisamente il processo di coltivazione algale nel trattamento delle acque reflue aumentando sia la produttività sia l'affidabilità del processo, consentendo la coltivazione di ceppi algali specifici e selezionati e, plausibilmente, un'efficace raccolta della biomassa attraverso la bioflocculazione. Poiché le alghe verrebbero fatte crescere al limite di azoto presente nelle acque reflue, verrebbe prodotta una biomassa algale relativamente povera in azoto che permetterebbe anche l'eliminazione di tutto il fosforo presente nelle acque reflue. Come discusso precedentemente, questa biomassa sarebbe inoltre ricca in carboidrati o forse anche in oli. Se questa biomassa fosse sottoposta a digestione anaerobica (fermentazioni a metano) e se il biogas prodotto fosse usato per generare elettricità, il gas di combustione fornirebbe tutto il CO_2 necessario, dal momento che le acque reflue contengono quantità di carbonio sufficienti a compensare eventuali perdite. Infatti, tale quantità di carbonio è accessibile in tipiche acque reflue provenienti da un simile processo tanto da consentire anche l'esportazione di considerevoli volumi di biocombustibili, come biocombustibili liquidi (per es., biodiesel o etanolo).

I due fattori principali da tener presente in questi processi sono la variabilità stagionale, in particolare della produttività, che incide sulla performance del trattamento delle acque reflue, la variabilità in nutrienti nelle acque reflue, cioè la quantità di azoto e fosforo, e il loro rapporto reciproco. I livelli di azoto e fosforo nella biomassa algale possono variare significativamente, più di tre volte per il fosforo (dallo 0,4 all'1,2%) e solo un po' meno per l'azoto (dal 4 al 10%), con possibili rapporti N:P stimati variare da circa 4 a oltre 20 volte. Questo è l'intervallo di valori di azoto e fosforo nella biomassa e dei rapporti reciproci che si ritiene consentano alte produttività, ma resta da determinare sperimentalmente quale sia l'intervallo effettivo. In ogni caso, un requisito importante di questi processi di trattamento delle acque reflue per eliminare i nutrienti è che consentono notevoli adattamenti sia alle variazioni stagionali della produttività sia alla composizione delle acque reflue.

Nel trattamento delle acque reflue con aggiunta di CO_2 sopra descritto i prodotti che si ottengono in uscita sono acqua rigenerata, biogas (metano) combustibile, eventualmente biodiesel o etanolo, e residui del fermentatore anaerobico. Questi ultimi possono essere utilizzati come fertilizzanti per terreni agricoli benché, se classificati come fanghi di depurazione, negli Stati Uniti non avrebbero i requisiti per essere considerati biofertilizzanti organici, il che invece ne determinerebbe un prezzo migliore. Le acque reflue urbane, a causa della loro variabilità e della potenziale presenza di contaminanti tossici, non consentono la produzione di coprodotti aggiuntivi, quali mangimi o biopolimeri. Ciononostante, si reputa che gli aspetti economici del trattamento delle acque reflue urbane mediante l'uso di vasche ad alta velocità siano favorevoli anche in confronto ai processi secondari convenzionali (vale a dire i fanghi attivi) e che possano essere ancor più vantaggiosi per il trattamento terziario (rimozione dei nutrienti; Eisenberg *et al*., 1981; Green *et al*., 1994). Comunque, devono ancora essere effettuati studi dettagliati sui costi ingegneristici per siti specifici allo scopo di quantificare l'entità di questi vantaggi. Inoltre, sono necessarie attività di ricerca e sviluppo per dimostrare l'effettiva possibilità di ottenere il trattamento terziario con un processo basato sulle microalghe che sia al contempo economico e ad alta produttività.

Il processo di trattamento delle acque reflue fertilizzato da CO_2 utilizzando vasche ad alta velocità consentirebbe di raggiungere il trattamento terziario con un impatto molto minore (in termini di necessità di terreno) rispetto alle attuali tecnologie a vasche convenzionali, che raggiungono al massimo solo i livelli di trattamento secondario. Con questi sistemi si potrebbero generare rese energetiche nette in uscita e un residuo ricco in nutrienti adatto come fertilizzante. Lo sviluppo di un tale processo rappresenta una delle maggiori priorità in questo settore.

Trattamento di acque reflue agricolo-industriali e riciclaggio dei nutrienti

Questi processi sono simili al trattamento delle acque reflue urbane descritto in precedenza: consistono infatti

nella coltivazione di microalghe in acque reflue agricole e industriali aventi un contenuto in nutrienti (N, P, ecc.) sufficiente a consentire il trattamento secondario (rimozione di BOD) e il trattamento terziario (rimozione dei nutrienti). La differenza principale è la natura dei rifiuti che rispetto alle acque reflue urbane sono generalmente più definiti, meno variabili e meno soggetti alla presenza di contaminanti tossici. Le acque reflue agricole hanno inoltre una marcata stagionalità, sono spesso in quantità inferiore e sono più disperse di quelle urbane. Inoltre il loro trattamento non è sempre una priorità. Tuttavia, con l'intensificazione dell'agricoltura (in particolare allevamenti suini e impianti lattiero-caseari su vasta scala che producono grandi volumi di rifiuti liquidi relativamente diluiti), il trattamento delle acque reflue delle stalle è diventato un problema importante e un'opportunità per applicare le tecnologie che utilizzano le microalghe per la rimozione dei nutrienti.

Un'applicazione correlata è il trattamento delle acque reflue in acquacoltura. Per esempio, nel Sud degli Stati Uniti diverse decine di migliaia di ettari di vasche di pesce gatto producono grandi quantità di rifiuti che vengono trattati *in situ* mediante intensa aerazione meccanica. Dal momento che questi sistemi di acquacoltura utilizzano già vasche per allevare il pesce, le vasche con alghe per il trattamento dei rifiuti costituiscono un'aggiunta relativamente semplice. Un processo di questo tipo (Partitioned Aquaculture System), che utilizza vasche raceway con miscelazione mediante ruote a pale, è stato sviluppato alla Clemson University, South Carolina (USA), per il trattamento e il ricircolo dell'acqua proveniente dalle vasche dei pesci (Brune *et al.*, 2003a). In questo processo, la densa coltura algale prodotta nelle vasche raceway viene indirizzata verso i recinti che contengono i pesci in modo da farle portare via i rifiuti e contemporaneamente fornire O_2 per i pesci. Questi a loro volta favoriscono, tramite la filtrazione branchiale, la flocculazione delle alghe e ne permettono la facile raccolta per sedimentazione. La mitigazione dei gas serra correlata al processo algale potrebbe maturare a seguito del consumo evitato di energia degli aeratori di superficie attualmente usati in questo tipo di industria e inoltre per l'ottenimento di biogas dalla biomassa algale raccolta. Questa può anche essere utilizzata per ridurre la quantità di mangime da dare ai pesci, migliorando ulteriormente l'economia del processo ma anche il bilancio dei gas serra, in quanto la produzione convenzionale dei mangimi per animali dà luogo a notevoli emissioni di tali gas. Un processo simile è attualmente oggetto di studio allo scopo di eliminare i nutrienti nel Salton Sea, in California (v. oltre).

Potenzialità anche maggiori dei rifiuti dell'acquacoltura le hanno i rifiuti animali, in particolare quelli provenienti da allevamenti di suini e da caseifici, alcuni dei quali producono correnti di rifiuti equivalenti, in termini di BOD e contenuto in nutrienti, a quelle generate da piccole cittadine. La permanenza di tali rifiuti in acqua e sul terreno è sempre più ristretta per il rischio di contaminazione delle falde idriche. D'altra parte, il loro spostamento dal sito di generazione è impraticabile data la loro natura diluita. Le vasche di microalghe possono essere utili per eliminare i nutrienti da queste acque reflue e per concentrarli in una biomassa che può poi essere trasportata in un sito più distante per applicazioni sul terreno, mentre al contempo si genera biocarburante e si abbattono le emissioni di gas serra. Come nel caso delle acque reflue urbane, anche il trattamento delle acque reflue di origine animale è limitato dalla disponibilità di CO_2. Il rifornimento di CO_2 incrementerebbe sia la produttività algale, sia l'efficacia del trattamento, consentendo probabilmente il controllo delle specie algali e la raccolta mediante bioflocculazione. Il controllo sulle specie algali permetterebbe inoltre di utilizzare la biomassa come mangime per gli animali, il che migliora l'economia di questi processi altrimenti meno vantaggiosi di quelli per il trattamento delle acque reflue urbane. Le alghe essiccate verrebbero usate come mangime di alta qualità per i polli, le alghe umide come nutrimento per i suini, mentre le alghe sotto forma di pellet possono acquisire valore quando addizionate ad alimenti per i ruminanti e utilizzati in acquacoltura. La pratica fattibilità di questo processo rimane tuttavia da dimostrare.

Produzione di biofertilizzanti

Una delle principali fonti di emissione di gas serra al mondo è la produzione di fertilizzanti azotati che utilizza combustibili fossili mediante il processo di Haber-Bosch. Negli Stati Uniti, dove a questo scopo si usa gas naturale, vengono emessi oltre 3 kg di CO_2 per ogni kg di fertilizzante azotato prodotto (West e Marland, 2002). In alcune nazioni, per esempio la Cina, come combustibile fossile si usa il carbone e le emissioni sono di conseguenza molto più alte. Benché i fertilizzanti fosfati richiedano poco combustibile fossile per l'estrazione e la successiva produzione, il trasporto può determinare emissioni totali pari a circa 1 kg di CO_2/kg di fosforo consegnato all'azienda agricola. Dato che nella biomassa algale N e P hanno un contenuto rispettivamente del 10 e dell'1%, ciò equivale ad abbattere circa 0,3 kg di CO_2/kg di biomassa algale se l'azoto e il fosforo di questa biomassa vengono riutilizzati in agricoltura. In confronto, la biomassa di microalghe (tipicamente al 45% di C) potrebbe abbattere circa 0,6 kg di CO_2 se venisse convertita a biogas e usata come combustibile rinnovabile in sostituzione del gas naturale fossile. Recuperando e utilizzando tali quantitativi di fertilizzanti nella biomassa di microalghe si potrebbe aumentare la riduzione dei gas serra del 50% o più. Inoltre, il valore economico di questi nutrienti e i benefici ambientali del loro recupero sarebbero equiparabili o superiori a quelli dei

biocarburanti. Perciò, il riutilizzo dei nutrienti dai processi di trattamento delle acque reflue di origine urbana o agricola sopra descritti rappresenta un obiettivo centrale per qualsiasi processo di abbattimento dei gas serra che utilizzi le microalghe.

Il problema è fare arrivare questi nutrienti alle colture, dopo la fermentazione a metano. Assumendo che vi sia un 10% di carica solida nel fermentatore anaerobico, il contenuto in azoto nell'effluente è solo l'1% in peso (la maggior parte di esso è sotto forma di ammoniaca) e il rimanente è per circa il 95% acqua. Ciò limita le possibili distanze di trasporto e richiede di integrare quanto più da vicino il trattamento delle acque reflue con le pratiche agricole. I sistemi di irrigazione offrono un metodo rapido per la distribuzione di questi fertilizzanti. Ovviamente, la concentrazione di azoto negli effluenti del fermentatore è diverse centinaia di volte più alta che nelle acque reflue municipali, e anche oltre dieci volte che in alcune acque reflue di origine animale, il che trasforma i processi di trattamento mediante microalghe in un efficiente meccanismo di concentrazione e recupero dei nutrienti. L'aggiunta di CO_2 in questi processi rende l'azoto il successivo nutriente limitante e assicura che l'azoto, o almeno la sua frazione biologicamente disponibile, sia di fatto completamente eliminato ottenendo un'acqua rigenerata di elevata qualità.

Il miliardo e più di metri cubi di acque di scolo di origine agricola che annualmente si riversa nel Salton Sea, nella California meridionale rappresenta un esempio pratico di applicazione su vasta scala delle vasche di microalghe nel recupero di nutrienti. Queste acque reflue contengono circa 1.000 t di fosforo (sotto forma di fosfati) e dieci volte tanto di azoto (per lo più nitrati). L'eliminazione dei nutrienti da queste acque di scolo mediante colture di microalghe eviterebbe l'eutrofizzazione del Salton Sea, producendo circa 100.000 t di biomassa algale. Assumendo una produttività annua di circa 100 t di biomassa secca/ha (l'obiettivo del Network), sarebbero necessari circa 1.000 ettari di vasche. Tale processo appare economicamente fattibile, poiché acqua, nutrienti e terreno sono gratuiti e le condizioni climatiche sono favorevoli (Benemann *et al*., 2002; Brune *et al*., 2003b). Si potrebbero prendere in considerazione altre opportunità per sistemi di recupero di nutrienti su vasta scala, ma in genere tali sistemi sono di dimensioni più modeste, al massimo da alcune decine a qualche centinaio di ettari.

In alcuni casi, l'eliminazione del fosforo è limitata dall'azoto presente nelle acque reflue. I cianobatteri eterocistici azoto-fissatori, quali *Anabaena* e *Nostoc* possono essere in alcuni casi utilizzati nello stadio finale di ripulitura per eliminare il fosforo (Weissman *et al.,* 1978). Questi cianobatteri sono anche stati proposti nella produzione di fertilizzanti (Benemann *et al*., 1980). Hanno una produttività di circa un terzo inferiore rispetto alle colture che non fissano l'azoto per via dell'elevata energia metabolica richiesta per questa reazione. Dati i livelli di emissione di CO_2 liberati durante la produzione di fertilizzanti azotati sintetici (discussi prima), la fissazione di azoto per produrre fertilizzanti e la fissazione di CO_2 per produrre carburanti sono più o meno equivalenti dal punto di vista dell'abbattimento dei gas serra. Gli aspetti economici relativi a questi processi di fissazione dell'azoto devono ancora essere valutati, ma il recente interesse per l'agricoltura biologica, che crea la domanda di fertilizzanti biologici a prezzi favorevoli, li rende di particolare interesse nell'immediato futuro. I costi in rapida ascesa dei fertilizzanti sintetici, che riflettono il prezzo in aumento dei combustibili fossili, rendono tali approcci interessanti anche nel lungo termine. Come già sottolineato in precedenza, la natura filamentosa dei cianobatteri eterocistici consente di raccoglierli facilmente mediante filtrazione. In teoria, la produzione di microalghe fissatrici di azoto come fertilizzanti potrebbe quindi risultare davvero a basso costo, in particolare per l'agricoltura irrigua e per le risaie, dove terreno, acqua e nutrienti sono già disponibili ed è solo necessaria una fonte di CO_2. È stato stimato che un ettaro di vasche algali potrebbe produrre fertilizzante azotato sufficiente per oltre 25 ettari coltivati a riso o a mais, oltre che a produrre biocarburanti per l'agricoltura o per uso locale.

La biomassa microalgale in grado di fissare azoto, cresciuta in vasche ad alta velocità, può anche essere applicata direttamente ai campi irrigati o, applicazione forse più promettente, come abbondante inoculo alle risaie dove ci si può aspettare che le microalghe si moltiplichino diverse volte *in situ* e producano abbondante fertilizzante azotato. Ciò consentirebbe un rapporto dimensionale tra risaia e vasca agale di oltre 100. Questa tecnologia deve ancora essere sviluppata, ma in teoria è piuttosto promettente. In passato si è tentato di inoculare dei campi di riso con cianobatteri azoto-fissatori, ma con scarso successo. Tuttavia, in quei casi le alghe venivano fatte crescere a distanza, essiccate e inoculate nei campi di riso solo in piccole quantità. Il processo proposto è molto diverso: prevede la produzione sul posto di biomassa algale in quantità relativamente abbondanti che consentono un massiccio inoculo di risaie con colture in attiva crescita.

In conclusione, il recupero e il riutilizzo di fertilizzante, e persino la sua produzione *de novo*, potrebbero diventare una delle principali applicazioni pratiche delle microalghe a livello globale e contribuire significativamente alla riduzione dei gas serra. Le applicazioni più immediate sarebbero probabilmente nella produzione di fertilizzanti di qualità per l'agricoltura biologica nei paesi sviluppati e nella fertilizzazione delle risaie in quelli in via di sviluppo. A lungo termine, i fertilizzanti da microalghe potrebbero svolgere un ruolo importante nel ciclo globale dell'azoto, che deve cambiare da processo a senso

unico che utilizza fertilizzanti sintetici, basati sui combustibili fossili, a un processo di riciclo di azoto e fosforo e di fissazione biologica dell'azoto.

Biopolimeri e altri coprodotti

Nei processi sopra descritti, i biocarburanti, il trattamento delle acque reflue, l'acqua rigenerata, i biofertilizzanti e in qualche modo i mangimi per animali sono i prodotti e i coprodotti da cui deriva la riduzione dei gas serra. Un'altra alternativa per ottenere la mitigazione dei gas serra è di combinare la produzione di biocarburanti mediante microalghe con coprodotti ad ampio mercato ed elevato valore economico (superiore a quello dei biocarburanti). Questo approccio è comparabile all'idea di bioraffineria per convertire amido e zuccheri, ottenuti da raccolti convenzionali, in prodotti che includono carburanti (per esempio, etanolo), mangimi e coprodotti di valore elevato quali l'acido polilattico, utilizzato per produrre un polimero biodegradabile. Ovviamente, va riconosciuto che i processi con microalghe non sono in grado di competere con quelli basati sulla conversione di zucchero o amido di piante a buon mercato, soprattutto canna e mais. Quindi l'utilizzo di microalghe deve generare coprodotti di valore elevato ottenuti dalle alghe tramite il loro stesso metabolismo, evitando il processamento e i passaggi fermentativi piuttosto costosi di una bioraffineria. L'altro requisito è che questi coprodotti devono avere mercati sufficientemente ampi da determinare una riduzione significativa dei gas serra. Tali prodotti non comprendono quelli forniti dalle microalghe per la nutrizione umana come i carotenoidi, il principale risultato della corrente tecnologia commerciale microalgale.

Possibili coprodotti sono le bioplastiche, soprattutto i polimeri di PHA (poliidrossialcanoato), già prodotti commercialmente mediante fermentazioni batteriche e che fungono da composti di riserva in molti batteri, tra cui i cianobatteri (Asada *et al.*, 1999). I cianobatteri contengono fino al 10% di PHB (poliidrossibutirrato) e dovrebbe essere possibile produrre cianobatteri in quantitativi molto maggiori e dotati di catene laterali modificate, più adatte per bioplastiche funzionali. Sono già stati citati precedentemente gli idrocarburi prodotti da *B. braunii* che potrebbero essere frazionati per dare lubrificanti di elevato valore, oltre al combustibile. Altri prodotti delle microalghe con un mercato considerevole sono i polisaccaridi usati come agenti flocculanti, emulsionanti o gelificanti da utilizzare in campo alimentare o industriale che vengono già prodotti su vasta scala dalle alghe marine. Ne sono un esempio le carragenine, prodotte anche da microalghe rosse, che sono state brevettate negli anni settanta per il recupero terziario di oli (Savins, 1978).

La sostituzione dei biopolimeri sintetici con prodotti derivati dalle microalghe potrebbe determinare una certa riduzione dei gas serra. Tuttavia, il principale beneficio di questi coprodotti sarebbe il miglioramento dell'economia complessiva di questi processi. Infatti, le bioplastiche e i polisaccaridi funzionali sarebbero stimati 1.000 $/t rispetto ai circa 100 $/t per la produzione di combustibile. Se anche una modesta frazione, per esempio il 20%, della biomassa algale rappresentasse il prodotto a più elevato valore, ciò giustificherebbe la produzione di biomassa algale, con biocombustibili ottenuti dalla biomassa residua. In questa discussione si è assunto implicitamente che la produzione della biomassa microalgale finalizzata esclusivamente alla generazione di biocarburanti non risulti economicamente competitiva e pertanto sia necessario associare applicazioni economicamente più convenienti come il trattamento di acque reflue o la produzione di mangimi, di biofertilizzanti o di biopolimeri. Ovviamente, tali processi multifunzionali restringerebbero la dimensione, lo scopo e le potenzialità complessive di riduzione dei gas serra da parte dei processi basati sulle microalghe. Pertanto, questo assunto di base viene trattato nella sezione seguente.

9.4.6 Aspetti economici e tematiche di ricerca e sviluppo

È stata precedentemente fatta una panoramica (v. par. 9.4.3) degli aspetti critici relativi all'ingegneria dei sistemi a vasche ad alta velocità agitati con ruote a pale, applicati alla produzione di biomassa microalgale. Si è affermato che il costo capitale e quello operativo di tali sistemi sarebbero proibitivi per la sola produzione di biocarburanti, con costi capitali stimati pari, o superiori, a 100.000 $/ha in base a precedenti analisi di costo (questi valori sono stati rivisti, aggiornati e ampliati più recentemente da Benemann e Oswald, 1996, e i costi in dollari sono stati aumentati di 1,4 punti per portarli al valore del dollaro nel 2005). Ciò supera di ben dieci volte i costi tipicamente riscontrati in agricoltura. In questo caso si trattava di un sistema a vasche non rivestite, su vasta scala, che produceva biomassa per ottenere oli (trigliceridi) utilizzando per il CO_2 gas di combustione ottenuto da una centrale elettrica e la bioflocculazione per la raccolta della biomassa seguita da centrifugazioni per estrarre gli oli. Era stata assunta una produttività di 110 t/ha·a per una biomassa con un molto elevato (60%) contenuto in oli (equivalente a circa 150 t/ha·a per una biomassa di composizione normale e a circa 200 t/ha·a per una biomassa ricca in carboidrati). Questa è la massima produttività che può ragionevolmente essere immaginata per un processo con microalghe basato sulle tecnologie disponibili e rientra in un fattore di circa due rispetto al massimo teorico.

Assumendo un costo capitale minimo del 20% all'anno, comprensivo di tasse e assicurazioni ma non della manutenzione, si ottiene un costo capitale di circa 100 $/t

per una biomassa ricca in carboidrati e quasi due volte tanto per una biomassa ricca in oli. I costi operativi sono stati stimati pari a circa 15.000 \$/ha (sempre considerando l'inflazione, unitamente a un piccolo credito per il metano che è un sottoprodotto derivato dalla digestione dei residui dopo l'estrazione degli oli). Ciò porta i costi per barile di olio algale grezzo estratto (prima di trasformarlo in biodiesel, adatto come combustibile veicolare) a circa 100 \$/bbl o, se si utilizza amido, a circa 200 \$/t di amido. Per quanto alti, questi costi non sono eccessivi alla luce degli attuali prezzi dell'energia e dei plausibili prezzi agricoli futuri. Queste stime sono ottimistiche e basate su molte assunzioni favorevoli, e piuttosto incerte. In ogni caso, lo sviluppo a lungo termine dei sistemi di produzione di microalghe specificamente, o esclusivamente, per biocarburanti richiederebbe un lungo periodo di ricerca e sviluppo e di esperienza in applicazioni in scala reale. Tali applicazioni possono essere rappresentate dal trattamento di acque reflue precedentemente descritto e possibilmente dalla coproduzione di prodotti ad alto valore.

Anche per raggiungere questi obiettivi a breve termine sono necessari notevoli investimenti nel settore ricerca e sviluppo, come già detto in precedenza e qui di seguito riassunto. Va notato che sostanzialmente le stesse tematiche di ricerca e sviluppo sono comuni a tutti i processi di riduzione delle emissioni sopra descritti (v. par. 9.4.5). Questi processi utilizzano lo stesso fondamentale processo di produzione: vasche ad alta velocità (raceway), agitate con ruote a pale, fertilizzate con CO_2 (proveniente dai gas di combustione) abbinati a processi a basso costo per la raccolta della biomassa algale (bioflocculazione o filtrazione) e la sua conversione a biocarburante (digestione anaerobica, estrazione degli oli, ecc.). Tutti condividono le stesse criticità teoriche e pratiche di ricerca e sviluppo: selezione e mantenimento dei ceppi, massimizzazione della produttività all'aperto, raccolta a basso costo della biomassa e processamento in biocarburanti e recupero di coprodotti. Inoltre, richiedono approfondimento ed esperienza gli aspetti ingegneristici, comuni a tutti, di costruzione e operatività delle vasche grandi (superiori a 1 ha) non rivestite che vanno correlati all'economia del processo e alle potenzialità di mitigazione dei gas serra. I limiti attuali sono dovuti al fatto che per questi processi multifunzionali sono stati effettuati solo pochi studi ingegneristici e di analisi economica che prevedano la quantificazione del loro potenziale e dei loro benefici in termini di riduzione dei gas serra. Questo potenziale risulterà limitato dalla disponibilità di terreno, acqua, infrastrutture e altri fattori. Anche questi aspetti relativi alle risorse richiedono ulteriori approfondimenti.

I processi generali di riduzione delle emissioni discussi in precedenza differiscono soprattutto per quanto riguarda le loro fonti di acqua e nutrienti e per i loro prodotti finali, in termini di biocarburanti e altri coprodotti (fertilizzanti, mangimi, acqua rigenerata, biopolimeri, ecc.). La rigenerazione dell'acqua merita particolare attenzione, in quanto costituisce un prodotto finale di valore. Per quanto concerne i biocarburanti, il metano (biogas) è probabilmente la scelta preferenziale tra i combustibili prodotti dai processi di trattamento delle acque reflue urbane e della maggior parte di quelle agricole. Tuttavia, dalla biomassa microalgale si possono ottenere altri biocarburanti, in particolare etanolo e biodiesel, che in alcuni casi possono essere preferibili in particolare perché come combustibili veicolari hanno maggior valore rispetto al biogas. Comunque, lo stesso biogas può essere ripulito (eliminando H_2S e CO_2) e compresso per essere utilizzato come combustibile veicolare. L'idrogeno costituisce un'opportunità a lungo termine (v. cap. 4.3). In ogni caso, esistono diverse possibilità per convertire la biomassa microalgale a biocarburante. La sfida maggiore rispetto alla produzione di biocarburanti è che la produzione di biomassa iniziale sia economicamente fattibile.

Per tutti i processi su vasta scala di produzione di microalghe a basso costo le tematiche fondamentali di ricerca e sviluppo sono la capacità di coltivare, con produttività elevate, ceppi algali selezionati in grandi vasche all'aperto e di raccogliere poi la biomassa a costi contenuti. Il controllo delle specie algali dovrebbe plausibilmente permettere di controllarne la produttività e la raccolta, il che rappresenta pertanto il prerequisito fondamentale per ciascuno di questi processi, e tutte le precedenti tematiche devono essere considerate insieme. L'unica modalità pratica per ottenere la coltivazione di massa di ceppi selezionati è attraverso l'uso di ceppi che si possano far crescere rapidamente in fotobioreattori chiusi di scala crescente (e complessità decrescente) per la produzione di quantità relativamente grandi di biomassa impiegata per inoculare le vasche di produzione. Pertanto un'attività fondamentale di ricerca e sviluppo è relativa all'isolamento, selezione e mantenimento di ceppi algali adatti per essere coltivati intensivamente in modo duraturo in vasche all'aperto. Tali ceppi dovrebbero possedere caratteristiche di rapidità di crescita (per la fase di produzione dell'inoculo), di elevata produttività (nelle vasche di produzione), di facilità di raccolta e di generazione di coprodotti allettanti dalla conversione della biomassa. È molto improbabile che in natura si trovino cotanti ceppi e infatti, come notato precedentemente, e paradossalmente, i ceppi ad alta produttività dovrebbero essere controselezionati dalla selezione naturale. Pertanto devono essere generati in laboratorio. Tuttavia, la coltivazione prolungata in laboratorio può risultare adattativa alle condizioni di laboratorio e far perdere le caratteristiche che rendono il ceppo idoneo alla coltura esterna; tale eventualità può essere scongiurata limitando il numero di generazioni algali mantenute in

laboratorio (Polle *et al.*, 2004). Va sottolineato che in questi processi di riduzione delle emissioni possono essere utilizzati sia ceppi di microalghe d'acqua dolce che d'acqua salmastra o salata (marina). I miglioramenti genetici dovrebbero essere ottenuti, per quanto possibile, con le classiche tecniche di mutagenesi e selezione, evitando così il problema di rilasciare nell'ambiente organismi geneticamente modificati. Tuttavia, in futuro, l'utilizzo delle moderne biotecnologie in campo genetico sarà inevitabile, per cui dovranno essere contemplate in qualsiasi progetto di ricerca e sviluppo. In breve, la selezione, il mantenimento e il miglioramento genetico delle specie algali per colture intensive a elevata produttività rappresentano il focus primario delle attività di ricerca e sviluppo in questo campo. Questo tipo di attività non può essere condotta solo in laboratorio, ma deve essere strettamente coordinata con quella relativa alle colture intensive operate all'aperto. Le attività di ricerca e sviluppo in corso sotto il patrocinio del Network precedentemente citato sono improntate esattamente su questa logica: coordinamento e integrazione tra le attività di laboratorio e quelle di campo, focalizzando gli sforzi sulle tematiche chiave, che includono in particolare il miglioramento genetico per l'alta produttività.

9.4.7 Potenzialità di mitigazione dei gas serra mediante processi che utilizzano microalghe

L'elemento fondamentale nell'analisi dei processi che utilizzano microalghe per l'abbattimento dei gas serra è la loro potenzialità nel ridurre globalmente le emissioni di CO_2 di origine fossile. Molte tecnologie sono al momento in competizione per prevalere tra le soluzioni proposte a tale problema, alcune promettendo di ridurre molto, se non la maggior parte, dell'enorme quantità di CO_2 fossile che si prevede verrà emesso nell'atmosfera da una popolazione umana sempre più numerosa e opulenta. Di fronte alla riduzione di emissioni di CO_2 dell'ordine dei trilioni di tonnellate che si prevede sia richiesta entro questo secolo per stabilizzarne la concentrazione nell'atmosfera, ci si chiede se sia utile sviluppare tecnologie che si presume ridurranno le emissioni di CO_2 fossile attese in percentuali piuttosto ridotte. Si prevede che la sequestrazione negli oceani e quella geologica abbiano ciascuna sufficiente capacità di immagazzinamento per contenere, teoricamente, tutto il CO_2 derivante dalla combustione dei combustibili fossili perdurante in un futuro indefinito. Alcune tecnologie per energie rinnovabili, per esempio quella eolica e quella fotovoltaica, sono pronte a diventare fonti primarie di energia. Le celle a combustibile a idrogeno promettono di incrementare molto l'efficienza di utilizzazione dell'energia e di consentire il proseguimento del trasporto veicolare personale di massa non regimentato. I biocarburanti – bioetanolo, biodiesel e biometano – potrebbero tutti generare notevoli quantità di energia rinnovabile, sia in singole nazioni sia considerando un aggregato globale. Quindi, forse, bisognerebbe rivolgere l'attenzione verso queste tecnologie di sequestrazione del carbonio su vasta scala e verso i processi di produzione di biocarburanti già disponibili, piuttosto che su opzioni a piccola scala, come il trattamento delle acque reflue, o di lungo termine a grande scala ma ad alto rischio, come la produzione di biodiesel algale.

In ogni caso tutte queste tecnologie, per quanto promettenti, devono ancora essere considerate incerte. Per esempio, dieci anni fa la sequestrazione negli oceani del CO_2 emesso da centrali elettriche venne ampiamente pubblicizzata come una soluzione al problema complessivo della riduzione delle emissioni. Tuttavia, i principali progetti in questo settore non vennero approvati a causa dell'opposizione da parte di gruppi ambientalisti o di altri gruppi di interesse e quindi anche la ricerca sulle tecnologie di sequestrazione in oceano si trova ora in grande ritardo. La sequestrazione geologica rappresenta oggi il principale focus dell'interesse nell'ambito delle tecnologie per la riduzione dei gas serra sulla base dell'enorme quantità di spazio geologico di immagazzinamento potenzialmente disponibile e dell'esperienza acquisita sulle formazioni geologiche e sulle tecnologie relative. Comunque, solo gli scenari più ottimistici prevedono la riduzione di una frazione più che modesta del CO_2 fossile totale globalmente richiesto. Le tecnologie per le energie rinnovabili, benché promettenti, non possono plausibilmente colmare la necessità di tutte le altre possibili e potenziali fonti di carburanti e di riduzione dei gas serra. Oltre alle enormi quantità di CO_2 coinvolte, il fatto che le sue fonti siano così diverse e geograficamente distribuite implica che non è praticamente possibile adottare un'unica tecnologia in ogni situazione. In breve, su scala globale, o anche solamente regionale, sarà necessario disporre di un portfolio di opzioni che comprendono tutte quelle fin qui citate, di modesta o ampia potenzialità, da utilizzarsi singolarmente o in combinazione.

La fotosintesi è certamente alla base di molti metodi per la cattura, l'immagazzinamento e l'utilizzazione del CO_2. La biofissazione del CO_2 mediante microalghe è solo uno dei molti sistemi basati sulla fotosintesi che saranno presi in considerazione per la riduzione delle emissioni. Altri, quali i raccolti annuali (fieno, frumento, canna da zucchero), gli alberi (pioppi, sicomori, eucalipti) e le piante acquatiche (alghe marine, piante palustri), per citarne alcuni, potrebbero anche contribuire all'abbattimento dei gas serra mediante la produzione di biocarburanti, essendo anche più importanti delle microalghe.

In questa competizione, le tecnologie con microalghe presentano diverse caratteristiche promettenti e uniche. Innanzitutto, come detto prima, offrono la possibilità di ottenere produttività molto alte. Le microalghe sono probabilmente i convertitori biologici solari più efficienti ed è probabile che i continui sforzi di ricerca e sviluppo riusciranno ampiamente a garantire una produttività anche maggiore in applicazioni pratiche. Un altro vantaggio delle microalghe è il loro brevissimo tempo di generazione (un giorno o meno) in coltura intensiva. Ciò ha diverse implicazioni in termini di rapida ripartenza dopo un fallimento (solo una settimana circa) e di produzione di inoculo. Il fallimento di un raccolto di piante superiori può costare la produzione di un anno, se il raccolto è annuale, o la perdita della produzione di oltre un decennio, se si tratta di una foresta. Le attività sulle microalghe consentono rapidi progressi di ricerca e sviluppo rispetto al ritmo molto più lento necessario per piante a raccolto annuale o per gli alberi. Le misure di produttività che richiederebbero anni o decenni con le piante superiori, con le microalghe possono essere effettuate in qualche mese. Inoltre, l'ambiente piuttosto uniforme e controllato delle vasche consente di trasferire rapidamente eventuali scoperte da una località all'altra, cosa non altrettanto facile con le piante superiori.

La singola caratteristica che sembra rendere le microalghe particolarmente adatte per l'abbattimento dei gas serra è la loro capacità di utilizzare direttamente il CO_2 in uscita dalle centrali elettriche. Bisogna riconoscere, tuttavia, che allo scopo di ridurre i gas serra non fa differenza se il CO_2 viene catturato dall'atmosfera o da una centrale elettrica, o da rifiuti, in quanto è la produzione di biocarburanti, e quindi il loro utilizzo in sostituzione dei carburanti fossili, che di fatto determina la mitigazione dei gas serra. Comunque, la cattura diretta del gas di combustione da una centrale elettrica permette produttività maggiori e, fattore altrettanto critico, un'efficienza nell'utilizzo dell'acqua molto maggiore rispetto alle piante superiori.

Forse l'attributo più importante delle microalghe nelle tecnologie per abbattere i gas serra è dato dalla possibilità di generare dalla loro biomassa dei biocombustibili rinnovabili e di combinare servizi ambientali quali il trattamento di acque reflue, il riciclaggio dei nutrienti, nonché la produzione di fertilizzanti azotati e altri coprodotti e servizi. Va riconosciuto che la maggior parte, se non tutti, i processi biologici per l'abbattimento dei gas serra è multifunzionale, con vari vantaggi ambientali ed economici associati e che la riduzione dei gas serra può ben essere considerata il minore dei vari benefici economici. Ciò è vero probabilmente tanto per i processi microalgali quanto, per esempio, per l'accumulo del carbonio nel terreno (Metting *et al*., 2001).

I molteplici vantaggi ambientali di un migliore trattamento delle acque reflue assicurano che tutte le attività correnti di ricerca e sviluppo porteranno a qualche risultato pratico, almeno nel breve termine (5-10 anni), nella riduzione dei gas serra. Nel medio periodo (10-15 anni), dovrebbe essere possibile produrre biopolimeri, lubrificanti e mangimi di alto valore come coprodotti della produzione di biocarburanti tramite microalghe. A lungo termine, l'obiettivo è quello di sviluppare una tecnologia di produzione di biomassa con microalghe che abbia costi abbastanza bassi e produttività abbastanza elevate da consentire la produzione di carburanti rinnovabili come principale, persino esclusivo, fine economico dell'intero processo. Benché realizzabile in teoria, in pratica sarà necessario risolvere molti problemi e questioni, come ampiamente discusso in precedenza, e quindi è meglio premunirsi da ogni previsione sul raggiungimento di tale obiettivo e su quanto grande possa essere l'impatto di tale tecnologia.

Seppure con tali cautele, è necessario quantificare almeno a grandi linee il contributo, su scala globale, delle tecnologie con microalghe nell'abbattimento dei gas serra. L'assunto fondamentale fatto in questa sede è che un obiettivo realistico delle attività di ricerca e sviluppo sia il raggiungimento e la realizzazione, in tempi medio-brevi, di una produttività della biomassa un po' al di sopra di 100 t/ha·a (corrispondente a una media giornaliera di circa 30 $g/m^2 \cdot d$) in colture intensive di alghe operate su scala annuale. Inoltre, si può stimare, molto grossolanamente, che il biocarburante prodotto da 1 t di biomassa algale possa abbattere circa 1 t di CO_2 (stima basata sul carburante prodotto). Quindi, sarebbero necessari 5 milioni di ettari di vasche algali per abbattere 0,5 Gt di CO_2, corrispondenti a circa l'1% del totale dei gas serra che in futuro si prevede sarà necessario mitigare ogni anno in base all'assunto che le attuali emissioni di combustibili fossili raddoppieranno in uno scenario invariato rispetto all'attuale.

Nel contesto globale, non si tratta di un'enorme estensione di terreno, almeno in confronto ad altre tecnologie solari o rinnovabili e di riduzione delle emissioni, soprattutto ad altri sistemi di produzione con biomasse. Una tale superficie, 5 milioni di ettari, sarebbe grosso modo in linea con le necessità per il trattamento delle acque reflue urbane per l'intera popolazione umana (considerando l'azoto come nutriente limitante). In realtà, solo una piccola proporzione della popolazione umana sarebbe plausibilmente servita da tali tecnologie a causa del clima, della disponibilità di terreno e di altre limitazioni. D'altra parte, il trattamento dei rifiuti zootecnici ha una potenzialità pratica maggiore, dal punto di vista economico, rispetto a quello delle acque reflue urbane, così come la coproduzione di prodotti quali fertilizzanti e mangimi. Una recente analisi ha calcolato il potenziale globale di reflui urbani e animali (bovini e suini) per la riduzione di gas serra basata su colture microalgali in circa 0,1 Gt di CO_2 fossile evitata annualmente.

Tale potenziale rappresenta circa l'1% delle riduzioni di emissioni richieste nel breve e nel medio termine per contribuire a stabilizzare le emissioni di gas serra. Si tratta di una previsione ragionevole e realistica per le tecnologie a microalghe, anche senza dover ricorrere a processi che producano solo biocarburanti, che sembra essere sufficiente a giustificare il supporto di significative attività di ricerca e sviluppo a favore delle tecnologie di biofissazione con microalghe.

Una tale previsione implica un'espansione di questa tecnologia di diverse migliaia di volte a partire dai soli 1.000 ettari circa delle vasche ad alta velocità agitate con ruote a pale che funzionano attualmente in tutto il mondo. Tuttavia, considerando che solo 25 anni fa non un singolo ettaro di questi sistemi veniva utilizzato per applicazioni pratiche, è possibile prevedere una rapida adozione di questa tecnologia qualora fosse in grado di fornire reali servizi alla società e agli individui.

Infine, la prospettiva qui presentata si basa su vasche per la produzione di microalghe associate a una centrale elettrica convenzionale, ovvero di ampie dimensioni, alimentata a combustibile fossile in modo da utilizzare i gas di combustione prodotti dalla centrale stessa. Tuttavia, una prospettiva altrettanto valida, e forse anche migliore, è quella di una piccola centrale elettrica associata a vasche di alghe, in altri termini, una centrale elettrica progettata per servire l'impianto algale. Forse ancora più appropriato è il modello in cui entrambe le attività sono parte di un unico sistema distribuito sul territorio per la fornitura di energia e di altri servizi ambientali, tra cui acqua, cibo e materiali. È chiaro che una considerevole domanda di produzione di elettricità mediante centrali elettriche centralizzate (per esempio, alimentate a carbone) e di produzione di biomassa algale non risultano effettivamente compatibili. La prospettiva di realizzare migliaia, o anche decine di migliaia, di ettari di vasche algali localizzate nei pressi di grandi centrali elettriche alimentate a carbone o a gas naturale sembra limitata. Negli Stati Uniti, dopo aver considerato sia le limitazioni geografiche sia la disponibilità di terreno nei pressi delle grandi centrali elettriche, ne rimane solo una manciata di dimensioni medio-grandi che possono plausibilmente essere identificate come adatte a ospitare sistemi algali su vasta scala (superiori a 1.000 ha; Benemann e Oswald, 1996). Tuttavia, esiste una potenzialità molto maggiore per centrali elettriche di più modeste dimensioni, mentre le potenzialità più grandi sarebbero per sistemi integrati di generazione di elettricità che utilizzano una moltiplicità di carburanti e rifiuti e che integrano i processi di produzione algale quale componente aggiuntiva, seppure importante. Benché la prospettiva di associare le vasche algali con le centrali elettriche continui a essere valida, necessita d'essere ampliata ulteriormente con l'associazione di centrali elettriche e sistemi di biofissazione algale che abbiano una maggiore gamma di dimensioni e applicazioni rispetto a quanto fatto finora.

In conclusione, è improbabile che la biofissazione con microalghe fornisca una tecnologia centralizzata, semplice e a buon mercato potenzialmente capace di abbattere molte Gt di gas serra in modo da consentire all'industria petrolifera di continuare a operare secondo il modello cosiddetto *business as usual*. Le microalghe possono svolgere un ruolo nella grande sfida in cui tutti dobbiamo urgentemente impegnarci: il tentativo di sviluppare e utilizzare tutte le possibili fonti energetiche rinnovabili, sia per le loro potenzialità di abbattimento dei gas serra sia per la loro capacità di sostituire i sempre più scarsi combustibili fossili liquidi e gassosi. Devono essere effettuate analisi comparative e valutazioni fondate sul buon senso per privilegiare, tra le opzioni tecnologiche in concorrenza e i progetti proposti, ciò che appare più ragionevole, senza limitare eccessivamente la ricerca di alternative.

La tecnologia delle microalghe, fornisce molti esempi passati e odierni, anche se non è l'unica, di tematica di ricerca e sviluppo che include molte ipotesi poco plausibili e attività male indirizzate. Questi esempi portano a grandi sprechi di denaro e, aspetto forse più dannoso, hanno messo in dubbio, e potrebbero farlo ancora, l'iniziativa *in toto*.

Il Microalgae Network è stato istituito proprio per correggere e prevenire, per quanto possibile, questi errori e per costituire un forum di esperti con una visione comune su quali siano i processi di biofissazione con microalghe più promettenti e praticabili per ridurre i gas serra e le attività di ricerca e sviluppo necessarie per attuarli.

Bibliografia citata

Asada Y. *et al.* (1999) *Photosynthetic accumulation of poly-(hydroxybutyrate) by cyanobacteria. The metabolism and potential for CO_2 recycling*, «International Journal of Biological Macromolecules», 25, 37- 42.

Bayless D.J. *et al.* (2001) *Enhanced practical photosynthetic CO_2 mitigation*, in: *Proceedings of the Annual international Pittsburgh coal conference*, Newcastle (Australia), 3-7 December, Paper 35-05.

Benemann J.R. (1989) *The future of microalgae biotechnology*, in: Cresswell R.C. *et al.* (edited by) *Algal and cyanobacterial biotechnology*, London, Longman, 317-337.

Benemann J.R. (2004) *Hydrogen and methane production by microalgae*, in: Richmond A. (edited by) *Handbook of microalgal culture. Biotechnology and applied phycology*, Oxford, Blackwell, 403-416.

Benemann J.R., Oswald W.J. (1996) *Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO_2 to biomass*, US Department of Energy, Final Report.

Benemann J.R. *et al.* (1980) *Development of microalgae harvesting and high rate pond technologies in California*,

in: Shelef G., Soeder C.J., *Algae biomass: production and use*, Amsterdam, Elsevier, 457-496.

Benemann J.R. *et al.* (1982) *Microalgae production of liquid fuels*, US Department of Energy, Final Report.

Benemann J.R. *et al.* (edited by) (2001) *EniTecnologie workshop on formation of an international network on biofixation of CO_2 and greenhouse gas abatement with microalgae*, Monterotondo (Roma, Italy), 22-23 January.

Benemann J.R. *et al.* (2002) *The controlled eutrophication process: using microalgae for CO_2 utilization and agricultural fertilizer recycling*, in: *GHGT-6. Proceedings of the 6th International conference on GreenHouse Gas control Technologies*, Kyoto, 1-4 October.

Brune D.E. *et al.* (2003a) *Intensification of pond aquaculture and high rate photosynthetic systems*, «Aquacultural Engineering», 28, 65-86.

Brune D.E. *et al.* (2003b) *The controlled eutrophication process for concentration and recovery of nitrogen and phosphorus from agricultural surface waters*, in: *Proceedings of the American Society of Agricultural and Biological Engineers annual meeting*, St. Joseph (MI), ASABE Paper 032308.

Di Justo P. (2005) *Blue-green acres. Fighting factory CO_2 emissions with Cyanobacteria*, «Scientific American», 293, 22-23.

Eisenberg D.M. *et al.* (1981) *Algal bioflocculation and energy conservation in microalgae sewage ponds*, «Bioengineering and Biotechnology», 11, 429-448.

Green F.B. *et al.* (1994) *Energetics of advanced integrated wastewater pond systems*, «Water Science and Technology», 30, 9-20.

Hamasaki A. *et al.* (1994) *Carbon dioxide fixation by microalgal photosynthesis using actual flue gas from a power plant*, «Applied Biochemistry and Biotechnology», 45/46, 799-809.

Huntley M.E, Redalje D.J. (2006) *CO_2 mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal*, «Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change», On line first, 22 May.

Karube I. *et al.* (1992) *Biotechnological reduction of CO_2 emissions*, «Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology», 46, 63-79.

Kok B. (1953) *Experiments on photosynthesis by Chlorella*, in: Burley J.S. (edited by) *Flashing light. Algal culture: from laboratory to pilot plant*, Washington (D.C.), Carnegie Institute of Washington, 63-75.

Kok B. (1973) *Photosynthesis*, in: *Proceedings of the Workshop on biosolar hydrogen conversion*, Bethesda (MD), 5-6 September, 22-30.

Maeda K. *et al.* (1995) *CO_2 fixation from the flue gas of coal fired thermal power plant by microalgae*, «Energy Conversion and Management», 36, 717-720.

Matsumoto H. *et al.* (1995) *Carbon dioxide fixation by microalgae photosynthesis using actual flue gas discharged from a boiler*, «Applied Biochemistry and Biotechnology», 51/52, 681-692.

Metting F.B. *et al.* (2001) *Science needs and new technology for increasing soil carbon sequestration*, «Climatic Change», 51, 11-34.

Metzger P., Largeau C. (2005) *Botryococcus braunii: a rich source for hydrocarbons and related ether lipids*, «Applied Microbiology and Biotechnology», 66, 486-496.

Miyamoto K. *et al.* (1988) *Vertical tubular photobioreactor: design and operation*, «Biotechnology Letters», 10, 703-710.

Murakami M., Ikenouchi M. (1997) *The biological CO_2 fixation and utilization by RITE (2). Screening and breeding of microalgae with high capability in fixing CO_2*, «Energy Conversion and Management», 38, S493-S497.

Nagase H. *et al.* (2001) *Uptake pathway and continuous removal of nitric oxide from flue gas using microalgae*, «Biochemical Engineering Journal», 7, 241-246.

Nakajima Y., Ueda R. (1997) *Improvement of photosynthesis in dense microalgal suspension by reducing light harvesting pigment*, «Journal of Applied Phycology», 10, 515-525.

Nakajima Y., Ueda R. (2000) *The effect of reducing light-harvesting pigment on marine microalgal productivity*, «Journal of Applied Phycology», 12, 285-290.

Negoro M. *et al.* (1993) *Carbon dioxide fixation by microalgae photosynthesis using actual flue gas discharged from a boiler*, «Applied Biochemistry and Biotechnology», 39/40, 643-653.

Neidhardt J. *et al.* (1998) *Photosytem II repair and chloroplast recovery from irradiance stress: relationship between chronic photoinhibition, light harvesting chlorophyll antenna size and photosynthetic productivity in Dunaliella salina (green algae)*, «Photosynthesis Research», 56, 175-184.

Olaizola M. (2003) *Microalgal removal of CO_2 from flue gases: changes in medium pH and flue gas composition do not appear to affect the photochemical yield of microalgal cultures*, «Biotechnology Bioprocess Engineering», 8, 360-373.

Oswald W.J., Golueke C.G. (1960) *The biological conversion of solar energy*, «Advances in Applied Microbiology», 11, 223-242.

Pedroni P.M. *et al.* (2001) *Proposal to establish an international network on biofixation of CO_2 and greenhouse gas abatement with microalgae*, in: *Proceedings of the 1st National conference on carbon sequestration of the US Department of Energy - National Energy Technology Laboratory*, Washington (D.C.), 14-17 May.

Pedroni P.M. *et al.* (2002) *International network on biofixation of CO_2 and greenhouse gas abatement with microalgae*, in: *GHGT-6. Proceedings of the 6th International conference on GreenHouse Gas control Technologies*, Kyoto, 1-4 October.

Pedroni P.M. *et al.* (2004) *EniTecnologie R&D project on microalgae biofixation of CO_2: outdoor comparative tests of biomass productivity using flue gas CO_2 from a NGCC power plant*, in: *GHGT-7. Proceedings of the 7th International conference on GreenHouse Gas control Technologies*, Vancouver (Canada), 5-9 September.

Pimentel D., Patzek T. W. (2005) *Ethanol production using corn, switchgrass and wood; biodiesel production using soybean and sunflower*, «Natural Resources Research», 14, 65-76.

Polle J.E.W. *et al.* (2000) *Photosynthetic apparatus organization and function in the wild type and a chlorophyll b-less mutant of Chlamydmonas reinhardtii. Dependence on carbon source*, «Planta», 211, 335-344.

Polle J.E.W. *et al.* (2004) *Microalgae culture maintenance for greenhouse gas abatement and other applications*, in: *Proceedings of the 10th International congress for culture collections*, Tsukuba (Japan).

Polle J.E.W. *et al.* (2005) *Genetic improvements for increasing solar energy conversion efficiency by microalgae cultures*, in: *Photosynthesis, fundamental aspects to global perspectives. Proceedings of the 13th International congress*

on photosynthesis, Montreal (Canada), 29 August-3 September 2004, 1063-1065.

Radmer R.J., Kok B. (1977) *Light conversion efficiency in photosynthesis*, in: Pirson A., Zimmermann M.H. (editors in chief) *Encyclopedia of plant physiology. New series*, Berlin, Springer, 1976-1977, 7v.; v.V: Trebst A., Avron M. (editors) *Photosynthesis*, 125-135.

Savins J.G. (1978) US Patent 4079544 to Mobil oil.

Sheehan J. *et al.* (1998) *A look back at the US Department of Energy's aquatic species program - Biodiesel from algae*, Golden (CO), National Renewable Energy Laboratory, July, NERL/TP 580-24190.

Tamiya H. (1957) *Mass culture of algae*, «Annual Review of Plant Physiology», 8, 309-334.

Tillett D.T., Benemann J.R. (1987) *Effects of fluctuation environments on the selection of high yielding microalgae*, Golden (CO), Solar Energy Research Institute, Final Report subcontract XK-4-04136-06.

Tredici M.R. (1999) *Bioreactors, photo*, in: Flickinger M.C., Drew S.W. (edited by) *Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis, bioseparation*, 395-419, New York, John Wiley, 5v.; v.I, 395-419.

Usui N., Ikenouchi M. (1997) *The biological CO_2 fixation and utilization project by RITE (1). Highly effective photobioreactor systems*, «Energy Conversion and Management», 38, S487-S492.

Vunjak-Novakovic G. *et al.* (2005) *Air-lift bioreactors for algal growth on flue gas: mathematical modeling and pilot-plant studies*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 44, 6154-6163.

Weissman J.C., Goebel R.P. (1987) *Design and analysis of microalgal open pond systems for the purpose of producing fuels*, Golden (CO), Solar Energy Research Institute, SERI/STR-231-2840.

Weissman J.C., Tillett D.T. (1989) *Design and operation of an outdoor microalgae test facility*, in: Bollmeier W.S., Sprague S. (editors) *Aquatic species program. Annual report*, Golden (CO), Solar Energy Research Institute, SERI/SP-231-3579, 41-58.

Weissman J.C. *et al.* (1978) *Cultivation of nitrogen fixing blue-green algae on ammonia depleted effluents from sewage oxidation ponds*, «Biotechnology and Bioengineering. Symposium», 8, 299-316.

Weissman J.C. *et al.* (1988) *Photobioreactor design: comparison of open ponds and tubular reactors*, «Biotechnology and Bioengineering», 31, 336-344.

West T.O., Marland G. (2002) *A synthesis of carbon sequestration, carbon emissions, and net carbon flux in agriculture: comparing tillage practices in the United States*, «Agriculture, Ecosystems and Environment», 91, 217-232.

John R. Benemann

International Network on Biofixation of CO_2 and Greenhouse Gas Abatement with Microalgae
Walnut Creek, California, USA

Paola Pedroni

Eni-Divisione E&P
San Donato Milanese, Milano, Italia

9.5

La biodiversità e il settore petrolifero

9.5.1 Introduzione

Il settore petrolifero opera in tutto il mondo, in ambienti di ogni tipo: dai mari caldi equatoriali a quelli freddi settentrionali, dalle foreste tropicali a quelle nordiche, comprese le zone più fredde e più aride della Terra. In ognuno di questi ambienti è presente una grande varietà di specie, di habitat e di ecosistemi: la biodiversità di un'area. Il modo di operare di una società petrolifera in rapporto all'ambiente locale, e il modo in cui essa interagisce con la biodiversità, non influiscono solo sui costi operativi immediati, ma si riflettono sull'andamento attuale e futuro dei suoi affari e, potenzialmente, sulla reputazione dell'intero settore (EBI, 2003).

La biodiversità è ovunque. È la varietà della vita sulla terra e comprende la diversità genetica all'interno delle specie, tra una specie e l'altra e la grande varietà di ecosistemi di cui esse fanno parte (Secreteriat of the Convention on Biological Diversity, 2003). Molte risorse naturali da cui dipendiamo, come le fonti di acqua potabile, il terreno fertile, il cibo, le piante che ci forniscono energia e legname, i principi attivi per le medicine, l'aria che respiriamo e l'impollinazione delle piante, sono prodotte dal buon funzionamento degli ecosistemi alla cui base vi è la diversità biologica. La capacità della biodiversità di fornire tali servizi naturali e di rigenerarsi dai danni subiti, siano essi naturali o causati dall'uomo, dipende dal grado di efficienza e di integrità degli ecosistemi. È possibile quindi utilizzare la biodiversità come strumento per valutarne lo stato e l'impatto prodotto su di essi dall'uomo. Vi sono chiari segnali del fatto che le attività umane stanno progressivamente minando l'integrità della biodiversità e la sua capacità di fornire quelle risorse ecologiche fondamentali da cui dipendono il benessere degli individui e l'economia (Thomas *et al.,* 2004).

Il riconoscimento delle pressioni esercitate sulla biodiversità è entrato a far parte dell'agenda politica all'inizio degli anni Novanta, con la firma, da parte di oltre 150 paesi, della Convenzione sulla Diversità Biologica (Convention on Biological Diversity, CBD). Tale situazione è destinata a continuare e probabilmente ad accentuarsi in futuro, dato che la necessità di uno sviluppo economico sostenibile diventerà sempre più pressante e si accrescerà ulteriormente la domanda di risorse naturali fondamentali (acqua potabile, aria pulita e terreno fertile) da parte di una popolazione in espansione. Una serie di importanti vertici internazionali (Secreteriat of the Convention on Biological Diversity, 2003; United Nations, 2003) e di convenzioni (**tab. 1**) ha confermato che la biodiversità rappresenta una delle cinque questioni fondamentali per il futuro del pianeta (acqua, energia, salute, cultura e biodiversità – tutte correlate tra loro). I governi, l'opinione pubblica e le organizzazioni non governative ritengono che le imprese debbano farsi carico delle conseguenze negative sulla biodiversità dovute alle loro attività. Ci si attende che le imprese rinuncino progressivamente alle attività che contribuiscono ad accelerare la perdita della biodiversità, sia grazie ad adeguate misure legislative, sia di propria iniziativa.

Minacce alla biodiversità: estensione temporale e spaziale dei cambiamenti

La biodiversità è dinamica. La biodiversità di una qualunque area – le specie, gli habitat e gli ecosistemi che la caratterizzano – si trova sempre in uno stato fluido, che può giungere fino all'estinzione. Nel corso del 20° secolo, tuttavia, le dinamiche, le cause e le scale dei cambiamenti si sono notevolmente alterate, al punto che gli attuali tassi di estinzione sono da 10 a 100 volte più alti dei precedenti (Stuart, 1999; Groombridge e Jenkins, 2000; Thomas *et al*., 2004), a causa principalmente dei cambiamenti legati allo sviluppo umano e all'industrializzazione (**tab. 2**). L'aspetto più preoccupante è che i cambiamenti si sono verificati in tutto il mondo, dai circoli polari ai tropici, nelle stesse aree in cui operano

tab. 1. Le cinque grandi convenzioni che si occupano della protezione della biodiversità

1. **Convenzione di Ramsar** (1971): fornisce una cornice di riferimento alle iniziative nazionali e alla cooperazione internazionale volta all'uso sostenibile e alla conservazione delle zone umide. Sottoscritta da 138 contraenti, copre circa 1.310 siti (110 milioni di ettari) (http://www.ramsar.org)

2. **World Heritage Convention, WHC** (1972): l'obiettivo è quello di individuare e conservare il patrimonio culturale e naturale del mondo. Copre 459 siti in 97 nazioni (http://whc.unesco.org)

3. **Convention on International Trade in Endangered Species of wild flora and fauna, CITES** (1975): è un'iniziativa di cooperazione sottoscritta da oltre 150 Stati allo scopo di prevenire la distruzione di specie causata dal commercio internazionale di piante e animali selvatici (http://www.cites.org)

4. **Convenzione sulle specie migratorie o Convenzione di Bonn** (1979): tutela la conservazione delle specie migratorie terrestri, marine e aviarie in tutto il mondo. Stabilisce la rigida protezione di alcune specie e le norme per la loro conservazione e gestione (http://unep.wcmc.org/cms)

5. **Convention on Biological Diversity, CBD** (1992): i tre obiettivi della convenzione sono la conservazione della diversità biologica, l'uso sostenibile dei suoi componenti e una ripartizione equa e ragionevole dei vantaggi derivanti dallo sfruttamento delle risorse genetiche. La CBD auspica l'adozione di un approccio olistico alla biodiversità, che deve essere tutelata nell'ecosistema, nelle specie e a livello genetico (http://www.biodiv.org)

tab. 2. Principali minacce alla biodiversità

Perdita di habitat: è causata dalla distruzione di habitat a scopi agricoli, di insediamento o di sfruttamento delle risorse, comprese l'industria e l'estrazione dell'acqua

Frammentazione: la riduzione delle dimensioni delle aree di habitat provoca il declino degli habitat stessi e delle loro popolazioni, rendendone più probabile l'estinzione

Inquinamento: dell'aria e dell'acqua, causa indebolimento degli ecosistemi, cambiamenti e distruzioni di specie

Specie alloctone: l'introduzione di specie dall'esterno minaccia molti ecosistemi in tutto il mondo e può causare l'estinzione delle specie preesistenti, laddove diventino dominanti le specie alloctone

Cambiamento climatico: i cambiamenti del clima stanno accelerando la velocità dei cambiamenti collegati ad altre minacce e diminuiscono la capacità degli ecosistemi di adattarsi in tempo. Una delle cause principali del cambiamento climatico è l'uso dei combustibili fossili

molte società petrolifere. In molti casi, la distruzione dell'habitat, causata dal disboscamento dei terreni destinati all'agricoltura per sostenere una popolazione in rapida crescita o per fornire materie prime all'industria, ha portato alla riduzione e all'estinzione di specie e al deterioramento degli ecosistemi che producono risorse ecologiche fondamentali. In conseguenza di ciò, si sono avuti altri cambiamenti, come la diminuzione della disponibilità e della qualità dell'acqua, l'aumento dell'erosione e la riduzione della fertilità del terreno, dovuti alla crescita dello sfruttamento di ecosistemi già indeboliti.

In breve, tutti gli ecosistemi del mondo si trovano oggi sotto pressione. I cambiamenti che hanno interessato le foreste sono particolarmente significativi. Il territorio coperto dalle foreste, pari attualmente a un quarto delle terre emerse, diminuisce ogni anno di una superficie grande come la Grecia (circa 132.000 km^2). La deforestazione di grandi estensioni di habitat provoca una crescente frammentazione delle aree rimanenti. Le singole popolazioni di piante e di animali rimangono progressivamente isolate e, una volta oltrepassata la soglia minima di individui necessari alla sopravvivenza della specie, si estinguono, con gravi conseguenze per la vitalità degli ecosistemi. Quando questo accade, occorre intervenire, affrontando spese per ridurre o riparare i danni causati, per esempio, ai rifornimenti idrici, al suolo che è stato eroso o alle zone umide che sono state inquinate. Ciò che un tempo era garantito, e che costava poco o nulla, comincia così a diventare un'importante voce di spesa, sia per gli individui sia per le imprese.

Proteggere la biodiversità: convenzioni internazionali, piani nazionali, legislazioni nazionali e misure locali

La preoccupazione per la scomparsa sempre più rapida di specie e di habitat si è riflessa nel moltiplicarsi di convenzioni e di accordi internazionali (v. ancora tab. 1). Convenzioni e accordi sono firmati e ratificati dai governi, ma i dettagli della loro applicazione sono stabiliti a livello nazionale da leggi e piani di attuazione. La maggior parte dei paesi ha completato o progettato i piani di azione e le linee strategiche nazionali per la biodiversità (National Biodiversity Strategies and Action Plans, NBSAP) secondo quanto stabilito dalla CBD. Il NBSAP

descrive il modo in cui una nazione intende assolvere agli obblighi previsti dalla CBD, le fasi, gli scopi e le strategie miranti alla conservazione della biodiversità, l'integrazione settoriale della conservazione della biodiversità, nonché una serie di tappe intermedie verificabili in vista del raggiungimento degli obiettivi della CBD e la loro integrazione in tutte le procedure interne, dal livello nazionale a quello locale.

L'Italia, per esempio, ha aderito a una serie di convenzioni e di accordi riguardanti gli ecosistemi terrestri e marittimi europei, nonché alle principali convenzioni (v. ancora tab. 1) relative alla biodiversità su scala globale, come la CBD. Il loro contenuto, più quello delle direttive europee, è stato trasferito nella legislazione nazionale e attuato attraverso una serie di organismi nazionali, regionali e locali responsabili della conservazione della biodiversità, nonché attraverso il sostegno delle organizzazioni locali di volontariato e dei portatori di interessi istituzionali, ivi comprese le autorità provinciali e municipali. L'Italia possiede un'estesa rete di siti denominata Natura 2000, creati in base alla direttiva Uccelli 1979/409/CEE e alla direttiva Habitat e Specie 1992/43/CEE. La creazione di questi siti, selezionati in base a criteri nazionali con il contributo di tutte le parti interessate, è affidata agli organismi locali, alle associazioni istituzionali e di volontariato e ai fruitori locali del territorio. Ciascun sito Natura 2000 è scelto sulla base di una valutazione dell'importanza (locale, regionale, nazionale e internazionale) delle diverse specie e dei diversi habitat in esso presenti. Il piano generale di gestione di un sito comprende piani specifici per la conservazione delle specie e degli habitat di maggiore importanza, che vengono formulati e attuati con la collaborazione di una pluralità di gruppi e di individui che operano insieme a livello locale, e si applicano anche alle attività nelle aree prive di protezione istituzionale.

Le industrie di ogni settore dovrebbero essere consapevoli del fatto che, per conservare l'efficienza funzionale delle risorse degli ecosistemi, non è sufficiente rispettare l'integrità delle aree designate, per quanto importanti, ma occorre operare con attenzione anche nelle altre. Circa il 13% delle terre emerse del mondo è classificato in una delle sei categorie di conservazione stabilite dalla World Conservation Union, o International Union for the Conservation of Nature and natural resources (IUCN) (UNEP/WCMC, 2003; **tab. 3**). Si passa dalle aree in cui è vietata la maggior parte delle attività umane o qualsiasi forma di sfruttamento industriale, a quelle che possiedono un valore prevalentemente culturale, frutto, almeno in parte, dell'azione diretta dell'uomo. Inoltre, esistono molte aree che non rientrano in nessuna delle sei categorie IUCN, ma che possiedono un alto valore di biodiversità, aree appartenenti a privati o gestite in modo da proteggerne la biodiversità anche in assenza di una designazione formale. Queste aree, che hanno in sé un grande valore ecologico e permettono di collegare tra loro porzioni più estese di habitat, sono di importanza cruciale per la conservazione di gran parte della biodiversità del mondo. Per ciascuna di esse è necessario formulare un piano che ne individui le caratteristiche fondamentali e stabilisca una serie di obiettivi ben definiti e di attività che ne garantiscano la conservazione. Tali attività possono andare dagli interventi minori, basati sul monitoraggio delle specie di importanza fondamentale per la conservazione della biodiversità, alla gestione diretta delle aree in cui la biodiversità, e con essa il funzionamento dell'ecosistema di base, richiedono misure più drastiche per essere mantenuti.

Rapporto tra biodiversità e sviluppo sostenibile

Con la ratifica della CBD, non solo si è riconosciuto che la biodiversità assicura l'efficienza delle risorse fornite dagli ecosistemi, valutate almeno 38.000 miliardi di dollari (Constanza *et al*., 1997), ma è stato anche stabilito che i benefici derivanti dall'uso di tali risorse dovrebbero essere ripartiti in modo equo. Il riconoscimento del principio della ridistribuzione degli utili e il valore sociale e spirituale attribuito alla biodiversità – comprendente il turismo ecologico, che fattura 260 miliardi di dollari l'anno – indicano chiaramente la dipendenza reciproca tra sviluppo sostenibile e biodiversità.

In altre parole, uno sviluppo umano sostenibile si basa su una disponibilità costante di risorse e richiede pertanto che la biodiversità, come le altre risorse naturali, sia utilizzata in modo e con un ritmo tali da non causarne, a lungo termine, il declino, per poter assicurare

tab. 3. Le categorie delle aree protette secondo la IUCN

I(a)	Riserva naturale protetta (scopi prevalentemente scientifici)
I(b)	Area allo stato naturale (conservazione dello stato naturale)
II	Parco nazionale (protezione dell'ecosistema e ricreazione)
III	Monumento nazionale (conservazione di particolari caratteristiche naturali)
IV	Area di gestione di habitat e specie (conservazione tramite intervento diretto)
V	Paesaggio terrestre o marino protetto (conservazione e ricreazione)
VI	Area protetta di gestione delle risorse (uso sostenibile delle risorse naturali)

alla generazione attuale e a quelle successive la possibilità di usufruirne. Dal punto di vista delle imprese, una tale prospettiva si presenta come la più razionale: sviluppando le risorse in modo sempre più efficiente è possibile prolungarne nel tempo la disponibilità, ridurne i costi e limitare gli impatti causati dalla loro estrazione o produzione. La creazione di mercati sostenibili è un elemento di fondamentale importanza per la realizzazione di un efficiente sviluppo sostenibile e presuppone un'adeguata disponibilità e una corretta gestione delle risorse. Per settori quali l'agricoltura, la pesca e la selvicoltura, lo sviluppo e l'uso sostenibile delle risorse dovrebbero rappresentare uno dei cardini del loro modello industriale, garantendo la disponibilità di risorse anche nel futuro. Per altri settori, compreso quello petrolifero, la sfida riguarda piuttosto il modo di condurre le operazioni, che non devono compromettere in misura significativa, o se possibile non compromettere in alcun modo, la biodiversità dell'area in cui si svolgono e la produzione di risorse da parte dell'ecosistema, che deve essere garantita anche in futuro. Questo principio si applica non solo all'estrazione, ma anche agli effetti derivanti dall'uso dei suoi prodotti. Nel caso dell'industria petrolifera, questo significa tener conto del suo potenziale contributo all'innalzamento della temperatura a livello mondiale.

Parti interessate ai problemi della biodiversità e più ampio contesto sociale

Per l'importanza fondamentale della biodiversità e delle risorse prodotte dagli ecosistemi per gli individui e per le imprese, tutti sono direttamente interessati alla sua conservazione: da coloro che vivono nei pressi o all'interno di una particolare risorsa o area, da cui possono ricavare cibo, acqua e terreno fertile; alle Organizzazioni Non Governative (ONG), che condividono le stesse preoccupazioni di fondo riguardo alla possibilità di conservare la biodiversità anche in futuro; ai diversi settori della pubblica amministrazione, incaricati di sviluppare e implementare le politiche e le leggi a sostegno della biodiversità, fino alle imprese e a tutti coloro che vi sono economicamente coinvolti. Sebbene ciascuno di questi attori abbia differenti valori e aspirazioni, tutti hanno interesse a una biodiversità vitale e della quale si faccia un uso sostenibile. L'esigenza di mantenere l'efficienza degli ecosistemi viene espressa in modo più chiaro da quei gruppi – di solito a basso reddito o a livello di sussistenza – che traggono i propri mezzi di sostentamento direttamente dalla biodiversità, attraverso l'agricoltura e la pesca. Per questi gruppi, troppo spesso poco ascoltati nelle discussioni sull'argomento, l'uso sostenibile delle risorse è un punto di importanza cruciale, sia sul piano economico sia su quello socioculturale, e non negoziabile. Per l'industria petrolifera, che opera in aree sempre più remote del pianeta dove domina l'economia di sussistenza, il coinvolgimento di tali gruppi, destinati a rimanere in quelle aree anche dopo la conclusione delle operazioni, rappresenta un impegno ineludibile. In questi casi, limitarsi a seguire le consuete procedure ufficiali di consultazione sarebbe insufficiente.

9.5.2 Biodiversità e industria petrolifera

Rapporto tra industria petrolifera e biodiversità

Sempre più spesso, le aree che offrono le migliori prospettive di sviluppo petrolifero sono anche zone molto importanti per la biodiversità (EBI, 2003). Come hanno dimostrato alcune recenti indagini (Grigg, 2004), nei

tab. 4. Possibili contributi alla conservazione della biodiversità (EBI, 2003)

Principali minacce alla biodiversità	Possibili meccanismi per favorire la conservazione della biodiversità
Mancanza di risorse per la gestione delle aree protette	• Contributi finanziari/istituzione di un fondo fiduciario per la gestione delle aree protette
Presenza di ecosistemi importanti, minacciati o non protetti nell'area della concessione	• Gestire la concessione come un'area protetta • Sponsorizzare una campagna per la protezione di aree con ecosistemi analoghi • Sostenere le misure di conservazione
Insufficiente capacità di affrontare o gestire la biodiversità da parte della pubblica amministrazione o della comunità scientifica	• Sostenere la ricerca e l'analisi scientifiche • Sostenere l'istruzione e la formazione di personale tecnico • Sostenere la creazione di capacità manageriali negli enti pubblici
Mancanza di consapevolezza o di interesse nell'opinione pubblica verso la difesa della biodiversità	• Sostenere l'educazione ambientale e la formazione di una coscienza ambientale • Sostenere la conservazione e lo sviluppo integrato della biodiversità

prossimi anni molti investimenti del settore petrolifero saranno effettuati in aree di grande interesse per quanto riguarda la biodiversità – protette o non protette. Oltre il 70% delle riserve di idrocarburi e 120 progetti già operativi si trovano nei paesi in via di sviluppo – in genere i più ricchi di biodiversità – contro il 21% registrato nel 1970 (Goldman Sachs, 2004). L'industria petrolifera non costituisce forse la principale minaccia per la biodiversità, ma può avere su di essa una lunga serie di effetti negativi, anche se, in alcuni casi, può fornire un valido contributo alla sua conservazione (EBI, 2003; IPIECA, 2003; **tab. 4**). La crescente domanda di energia prevista per i prossimi decenni sarà soddisfatta in massima parte dal petrolio e dal gas (Goldman Sachs, 2004) e occorrerà valutare, pianificare e ridurre al minimo il loro impatto sulla biodiversità.

Questa sovrapposizione tra biodiversità e bisogni energetici, e l'aspettativa sociale di usufruire di forniture petrolifere a basso costo, ma prodotte in modo compatibile con l'ambiente, hanno portato il settore petrolifero e le aspettative sociali riguardo alla biodiversità al centro dell'attenzione del mondo politico ed economico. Per esempio, nel 2004 il governo della Norvegia, uno dei più importanti paesi produttori di petrolio e di gas, ha dato corpo alle aspettative di uno sviluppo sostenibile emanando una severa legislazione a tutela della biodiversità, in ambiente sia marino sia terrestre. La normativa prevede l'applicazione del principio di precauzione e l'obbligo per chi inquina di risarcire i danni prodotti, oltre a sostegni economici a favore della biodiversità. Si prevede che l'obiettivo di porre termine alla perdita di biodiversità sarà raggiunto entro il 2010, attraverso una serie di tappe intermedie, strettamente regolamentate e monitorate.

Le attività di esplorazione petrolifera possono avere molti effetti potenzialmente negativi sugli ecosistemi, come la contaminazione del suolo, dell'aria e dell'acqua, la frammentazione e la trasformazione degli habitat, l'erosione e la deforestazione e il deposito dei sedimenti nei corsi d'acqua (**tab. 5**). Oltre a questi effetti, che possono danneggiare seriamente la biodiversità nell'area circostante, le operazioni petrolifere rischiano di esporre un'area ancora più vasta a una serie di impatti secondari. In molti casi, allo sfruttamento delle risorse petrolifere fanno seguito infatti altre forme di sviluppo economico e sociale, come l'immigrazione, la creazione di insediamenti umani, la conversione dei terreni all'agricoltura e la costruzione di infrastrutture, che possono avere effetti molto più estesi e duraturi dei danni, in genere rimediabili, causati dalle attività estrattive. A lungo termine possono verificarsi anche effetti terziari, come ulteriori cambiamenti collegati allo sviluppo, mutamenti climatici causati dalle emissioni di gas inquinanti e l'espansione di specie alloctone in ambienti già alterati, che contribuiscono a modificare la biodiversità con una velocità superiore a quella normalmente attesa (EBI, 2003).

Motivazioni economiche per l'impegno a favore della biodiversità

L'opinione pubblica manifesta in modo sempre più evidente la sua preoccupazione per la perdita della biodiversità, la necessità di uno sviluppo pienamente sostenibile e il ruolo delle imprese nel determinare i cambiamenti della biodiversità in atto. Ci si attende sempre di più che le imprese svolgano la loro parte nel ridurre gli impatti negativi sulla biodiversità e dimostrino di poter fornire prestazioni più efficienti e meno dannose per l'ambiente (Grigg, 2004; Grigg *et al*., 2004; ISIS, 2004). Il settore degli investimenti finanziari ha individuato nella biodiversità uno degli elementi che influiscono maggiormente sui risultati economici e sul rischio di investimento. Poiché, nel solo Regno Unito, questo settore gestisce capitali per alcune centinaia di miliardi di euro, ne consegue che un'efficiente gestione della biodiversità è un importante fattore di attrazione degli investimenti (Goldman Sachs, 2004; ISIS, 2004).

Dal momento che le preoccupazioni dell'opinione pubblica per le questioni del cambiamento climatico e della biodiversità, combinate ai temi della responsabilità sociale e della buona governabilità, sono entrate a far parte dei criteri di valutazione degli investimenti e delle prestazioni di un'impresa, si sono rafforzate di conseguenza le ragioni economiche a favore di un impegno attivo per la protezione della biodiversità (Halliday *et al.,* 2002; Goldman Sachs, 2004; Grigg *et al*., 2004; ISIS, 2004). Inoltre, riconoscere il cambiamento della biodiversità sta sollecitando in misura crescente molti governi a intervenire a livello politico e legislativo, con l'introduzione di specifiche imposte o di incentivi di mercato o, più comunemente, di un'apposita regolamentazione. In entrambi i casi, il risultato è stato quello di trasformare la biodiversità in un rischio potenzialmente rilevante per le imprese, di cui occorre tener conto nella valutazione del rischio di impresa. La valutazione del rischio viene effettuata principalmente su una base finanziaria, ma, se si considera che le imprese sono giudicate anche in base alla loro attenzione verso le questioni sociali e ambientali, appare evidente che le società che scelgono di integrare queste ultime nel proprio modello di impresa sono quelle che avranno le migliori prestazioni e otterranno il rating più alto (Halliday *et al*., 2002; Goldman Sachs, 2004). Le sei principali motivazioni che dovrebbero indurre le imprese a includere la protezione della biodiversità nel proprio modello di impresa sono elencate in **fig. 1**. Un'elevata prestazione operativa in una certa area assicura notevoli vantaggi, mentre la sua mancanza comporta sicuramente dei costi, che possono derivare da molte cause. Un punteggio molto basso segnala il fatto che una società è considerata poco attenta alla biodiversità, e che a causa di questa scarsa efficienza non gode di una buona reputazione e deve affrontare una serie di costi aggiuntivi.

tab. 5. Potenziali impatti sulla biodiversità nella fase di produzione del petrolio (EBI, 2003)

Fase del progetto	Tipo di attività	Potenziali impatti sulla biodiversità
Esplorazione: indagini sismiche, perforazioni, ecc.	**Terrestri** • Creazione delle vie di accesso (strisce di atterraggio, strade temporanee) • Realizzazione e gestione dei campi base e dei campi temporanei • Uso delle risorse (acqua, aggregato) • Immagazzinamento di carburanti • Disboscamento delle linee e collocamento dei geofoni • Perforazione dei fori di sparo • Uso di esplosivi • Chiusura dei fori di sparo, delle vasche dei fanghi, dei campi e delle infrastrutture di accesso • Spostamento dell'impianto di perforazione • Operazioni di perforazione • Collaudo/combustione alla torcia del pozzo	• Impatti sugli habitat e la flora a causa dell'occupazione del suolo • Disturbo della fauna • Rumori molesti per le popolazioni animali • Alterazione fisica del suolo e dei corsi d'acqua • Contaminazione del suolo e delle acque superficiali e sotterranee • Modifiche del paesaggio, impatto visivo
	Marine • Mobilizzazione e movimento delle navi • Emissioni e scarichi delle navi • Operazioni sismiche • Ancoraggio/appoggi della piattaforma di perforazione • Uso di sostanze chimiche • Scarico di fanghi e detriti • Rifornimento e trasporto del carburante • Rischi di eruzione	• Impatti sui pesci • Disturbo dei mammiferi marini • Alterazione del fondo e disturbo degli organismi bentonici • Contaminazioni del fondo • Impatti sugli uccelli marini, gli habitat costieri, ecc., nell'eventualità di una fuoriuscita di petrolio
Costruzione	**Terrestri** • Realizzazione e gestione dei cantieri • Creazione delle vie di accesso • Uso delle risorse (acqua, legname, aggregato) • Introduzione di impianti e macchinari pesanti • Movimenti di veicoli • Movimento terra, fondazioni, scavi • Immagazzinamento/uso di carburante e materiali da costruzione • Generazione di materiali di scarto	• Perdita temporanea e permanente di habitat e di popolazioni ecologiche costitutive a causa dell'occupazione temporanea o permanente del suolo • Erosione del terreno e riduzione della produttività • Contaminazione del suolo e delle acque superficiali e sotterranee • Danni al patrimonio culturale
	Marine • Mobilitazione e movimento delle navi • Emissioni e scarichi delle navi • Ancoraggio, piloni	• Alterazione del sedimento, disturbo della fauna bentonica e di altri organismi del fondo marino • Perdita di habitat sul fondo marino • Disturbo dei mammiferi marini
Operazione/produzione	**Terrestri** • Occupazione del suolo • Presenza visibile • Import/export di materiali e prodotti • Trasporto e immagazzinamento di prodotti, uso di sostanze chimiche e carburante • Accumulo di rifiuti solidi • Liquidi di scarico • Emissioni nell'atmosfera • Rumori • Luci	• Effetti a lungo termine sull'ambiente causati dalla perdita di superficie • Effetti sul paesaggio e la sua bellezza • Contaminazione delle acque di superficie e sotterranee • Effetti sulla qualità dell'acqua, sull'ambiente acquatico e sugli utilizzatori delle risorse naturali • Effetti sulla qualità dell'aria, sull'ambiente e sulla salute umana • Riscaldamento globale
	Marine • Occupazione diretta del suolo • Immagazzinamento, trasporto e uso di sostanze chimiche • Emissioni nell'atmosfera • Rumori, movimenti di navi ed elicotteri • Scarichi in mare • Rischio di fuoriuscite di petrolio • Luci	• Perdita di habitat sul fondo marino • Interruzione della pesca • Disturbo degli uccelli e dei mammiferi marini • Effetti sulla qualità dell'acqua e sull'ambiente marino • Effetti sulla qualità dell'aria e riscaldamento globale • Rischi per le risorse marine e costiere in caso di fuoriuscita

−		+
alto costo del capitale diffidenza degli investitori perdita di accesso al capitale	C	attrazione del capitale responsabile accesso al finanziamento pubblico
rapido ricambio del personale alti costi di formazione demoralizzazione del personale	H	diventare il datore di lavoro preferito personale motivato, aumento di produttività condivisione dei valori dell'azienda
riduzione della quota di mercato insoddisfazione della clientela rapido ricambio della clientela	A	accesso a nuovi mercati risposta alla domanda della clientela fidelizzazione della clientela
reputazione danneggiata perdita di valore del marchio	R	consolidamento del valore del marchio maggiori opportunità di marketing
perdita delle licenze operative pericolo di disastri naturali cause legali, stampa ostile, campagne di opposizione perdita di fiducia	M	ottenimento delle licenze operative anticipazione dei nuovi regolamenti conservazione delle risorse naturali vantaggio competitivo rafforzamento dei rapporti con le parti interessate
costi di bonifica, spese legali, multe, risarcimenti, riparazioni	S	maggiore efficienza nell'uso delle risorse minori costi operativi

fig. 1. Le principali motivazioni per un impegno a favore della biodiversità. *C*: capitale; *H*: capitale umano (human) e produttività; *A*: accesso ai mercati e crescita dei ricavi; *R*: reputazione e valore del marchio; *M*: gestione (management) del rischio e licenze operative; *S*: risparmio (savings) e uso efficiente delle risorse.

Un punteggio molto alto indica, al contrario, che la reputazione di una società è buona e che il suo comportamento nel campo della biodiversità è ben condotto ed efficiente. Le imprese di questo tipo non hanno difficoltà ad attirare i capitali e a ottenere concessioni per nuove aree e vengono favorite come operatori dai governi e dall'opinione pubblica.

Motivazioni finanziarie

Le valutazioni e gli screening di biodiversità sono ormai entrati a far parte delle procedure ordinarie seguite da molti organismi finanziari. La sezione della Banca Mondiale che si occupa del settore privato, la IFC (International Finance Corporation), seleziona tutti i potenziali investimenti (per un totale di 15-20 miliardi di dollari l'anno) tenendo conto degli impatti primari e secondari sulla biodiversità. Altre banche multilaterali, come la Banca Europea per la Ricostruzione e lo Sviluppo (BERS) e la Banca asiatica di sviluppo (Asian Development Bank, ADB), hanno adottato politiche per la biodiversità. Ventotto delle maggiori banche private mondiali, responsabili del finanziamento di quasi un terzo di tutti i progetti del mondo, hanno sottoscritto gli *Equator Principles* sull'investimento socialmente responsabile, che includono l'obbligo di effettuare valutazioni di biodiversità e l'aspettativa che tutti i progetti finanziati siano sviluppati in modo socialmente responsabile e basato su sani principi di gestione ambientale (Thomas, 2004).

Prestazioni insoddisfacenti nel campo della biodiversità possono compromettere l'accesso ad altre fonti di finanziamento, e in particolare a quelle rappresentate da gruppi di finanziatori indipendenti dotati di notevoli risorse economiche. Lo sviluppo di indici, come il Dow Jones Sustainability Index e il FTSE4Good, che includono le prestazioni nel campo della biodiversità tra gli elementi di valutazione della prestazione etica, ha avuto una notevole influenza sugli orientamenti dei responsabili dei fondi di investimento etici. Gruppi come F&C investments (che gestisce investimenti per 100 miliardi di euro) hanno classificato il settore petrolifero al quarto posto nella classifica dei 35 settori industriali responsabili del maggiore impatto sulla biodiversità (ISIS, 2004).

Controllo dei costi

La gestione della biodiversità riveste una notevole importanza anche al livello del singolo progetto di sviluppo petrolifero. Il modo in cui viene affrontata può avere conseguenze significative, inizialmente per il progetto stesso e in seguito per altri interessi dell'impresa. L'individuazione dei rischi per la biodiversità all'interno della valutazione di impatto ambientale e sociale (Environmental and Social Impact Assessment, ESIA) di un

progetto, il coinvolgimento nelle relative decisioni di tutte le parti interessate e la loro incorporazione nei sistemi aziendali, possono ridurre i rischi di costosi ritardi, le spese di gestione delle crisi, i conflitti con i portatori di interessi e il rischio di eventuali cause giudiziarie. La riduzione di tali rischi consente alle imprese di minimizzare i costi e di migliorare la propria reputazione, la cui perdita può essere pagata a caro prezzo. Secondo le stime di Interbrand e Citibank (EBI, 2003), il valore della reputazione di un'azienda equivale ai due terzi della sua capitalizzazione di mercato.

Accesso alle risorse e licenze operative

L'accesso futuro alle risorse è un elemento di primaria importanza per il settore petrolifero e, più in generale, per l'industria estrattiva. In entrambi i casi, una quota significativa delle risorse attuali e di quelle future è situata, almeno in parte, in aree molto importanti per la biodiversità. Considerando le iniziative assunte a livello nazionale e internazionale per ridurre le perdite di biodiversità, le società che possono dimostrare di essere impegnate a livello strategico e pratico a favore della biodiversità saranno favorite sia dai governi sia dai responsabili del finanziamento dei progetti. La continuità di accesso alle risorse richiede l'ottenimento di una licenza operativa. Le società che, nel corso delle operazioni precedenti, non hanno tenuto un comportamento adeguato nei loro rapporti con le parti interessate a livello nazionale e/o locale hanno buone possibilità di perdere la licenza in corso, di non riuscire a rinnovarla o di vedersi respingere in futuro le domande per nuove concessioni (EBI, 2003). Alcune iniziative di settore, come quelle dell'associazione internazionale degli Oil and Gas Producers (OGP) e dell'International Petroleum Industry Environmental Conservation Association (IPIECA), così come lo studio settoriale della ONG Energy and Biodiversity Initiative (EBI, 2003), puntano ad accrescere il livello qualitativo di base delle operazioni e a ridurne l'impatto sulla biodiversità.

Legislazione e responsabilità

Per le società che operano in modo efficace ed efficiente, i costi esterni aggiuntivi, i risarcimenti o la minaccia di interventi legislativi svolgono un ruolo secondario nelle attività operative. Tuttavia, poiché lo sfruttamento delle risorse naturali prodotte dalla biodiversità prosegue in modo non sostenibile, la legislazione in materia è destinata a subire importanti modifiche. Per esempio, la direttiva UE del 2004 sulla responsabilità, che dovrà essere attuata entro il 2007, dovrebbe consentire l'accertamento della responsabilità di azioni passate. Negli Stati Uniti, in Canada, in Australia, in Belgio e in Brasile esistono leggi che prevedono il pagamento di un'imposta per la biodiversità in cambio del permesso di effettuare operazioni potenzialmente dannose.

Risorse umane

Il personale di un'azienda e il capitale intellettuale che rappresenta sono una delle risorse più preziose di un'impresa. Secondo quanto dichiarato da numerosi dirigenti del settore, l'atteggiamento nei confronti della biodiversità adottato da un'impresa influisce sempre più profondamente sulle scelte dei potenziali dipendenti.

Reputazione

Ogni singolo fattore economico influisce sulla reputazione di un'impresa. La reputazione influisce a sua volta sull'efficienza, reale o percepita, di un'azienda, determinando la possibilità di accesso a una vasta gamma di risorse economiche, tra cui il terreno, le riserve di idrocarburi, il capitale finanziario e umano. Come mostra la fig. 1, le aziende ritenute capaci di riconoscere e affrontare efficacemente i problemi relativi alla biodiversità hanno maggiori possibilità di essere favorite nelle scelte dei governi, degli investitori, dei soci e dei potenziali dipendenti. Al contrario, una cattiva reputazione in questo campo può compromettere le prospettive di sviluppo di un'azienda, dal momento che governi, investitori, soci e potenziali dipendenti spesso devono rispondere alle pressioni dei gruppi preoccupati dalla scarsa efficienza di un'impresa.

Biodiversità e responsabilità di impresa

Il successo economico di un'impresa è legato alla sua capacità di affrontare efficacemente le questioni sociali e ambientali. Le aziende disposte a riconoscere l'impatto sociale e ambientale delle proprie attività e capaci di gestirlo in modo trasparente dimostrano di possedere un elevato senso di responsabilità di impresa (Corporate Responsibility, CR) e di saper rispettare i tre pilastri della sostenibilità: efficienza ambientale, sociale ed economica (la cosiddetta 'contabilità tripla'). La capacità di affrontare efficacemente i problemi della biodiversità rappresenta dunque una parte importante del modo in cui una società è giudicata, e influisce sulla sua valutazione e sulla percezione che se ne ha all'esterno (ISIS, 2004).

9.5.3 Rendere operativo l'impegno per la biodiversità del settore petrolifero

Individuazione dell'impatto sulla biodiversità lungo l'intero ciclo del progetto

Dal momento che il settore petrolifero ha un impatto sulla biodiversità, è importante tenerne conto nell'elaborazione dei sistemi operativi delle aziende e tradurre in pratica queste disposizioni lungo l'intero ciclo produttivo di un sito (**fig. 2**), dalla fase di valutazione che precede il rilascio della concessione, fino a quella di abbandono o dismissione e oltre.

ottenimento della concessione
scoperta di riserve commerciali
avvio della produzione
fine della produzione
completamento del ripristino

prima dell'appalto
esplorazione e stima
sviluppo
operazioni
abbandono

studi di valutazione del rischio
indagini sismiche e perforazioni
perforazione e costruzione
produzione, manutenzione e trasporto

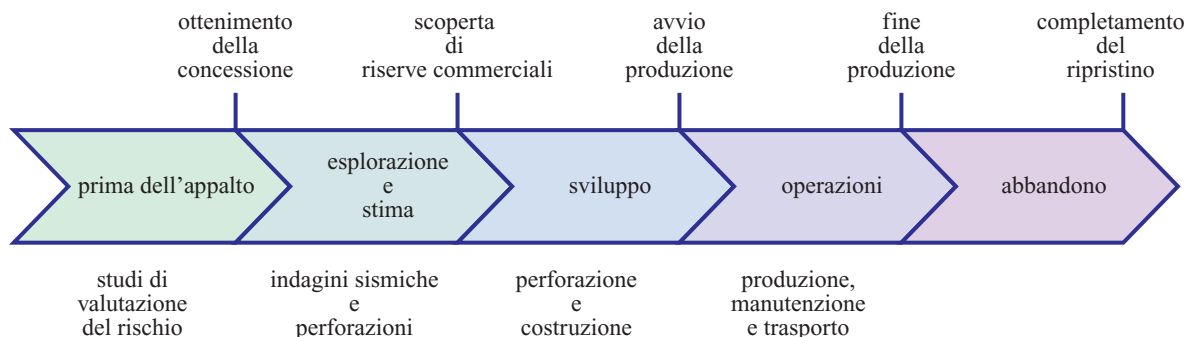



fig. 2. Il ciclo delle operazioni di esplorazione e produzione degli idrocarburi: gli impatti sulla biodiversità possono avvenire in tutte le fasi del ciclo.

La maggior parte delle grandi società che operano nel settore petrolifero affida il controllo delle tematiche ambientali a un sistema di gestione ambientale (Environmental Management System, EMS) o a un sistema integrato che gestisce contemporaneamente salute, sicurezza e ambiente (Health, Safety and Environmental Management System, HSEMS). Questi sistemi, tuttavia, così come il relativo processo ISO 14001 o le linee guida elaborate dall'Associazione internazionale dei produttori di petrolio e di gas, non coprono totalmente le problematiche connesse alla biodiversità. A questo scopo, è necessario un loro adattamento che, per alcune società, può avere inizio dalla formulazione di specifiche strategie di impresa, che consentano di incorporare la biodiversità nei principi che ne guidano l'azione (EBI, 2003; IPIECA, 2003).

Strategie per la biodiversità e piani di azione per la sua integrazione nei sistemi di impresa

È importante che la decisione di una società di impegnarsi a fondo nella conservazione della biodiversità sia accompagnata da una struttura di supporto ben definita e trasparente (BITC, 2005). Il primo passo è costituito in genere dall'assunzione pubblica di un impegno ufficiale a riconoscere e affrontare i problemi della biodiversità, approvato e sostenuto dal consiglio di amministrazione. Questa procedura è consigliabile sia per le società che, dai controlli effettuati, non risultino responsabili di gravi danni alla biodiversità – nel qual caso la politica e la strategia da adottare si limitano a tenere il problema sotto controllo – sia nei casi in cui dalle indagini emergano invece seri impatti sulla biodiversità. Questa assunzione di responsabilità viene poi tradotta in una strategia che definisce le fasi e i meccanismi attraverso cui la protezione della biodiversità sarà incorporata nel sistema di gestione dell'impresa.

Questo tipo di approccio comprende i seguenti elementi fondamentali.

Leadership e impegno. Le società che intendono rispondere efficacemente al problema della biodiversità devono nominare dirigenti o 'campioni' della biodiversità che operino a livello dirigenziale e operativo, sostenuti da un certo numero di quadri intermedi. L'esistenza di una leadership chiaramente riconosciuta e sostenuta è di importanza vitale.

Chiarezza degli obiettivi politici e strategici. Questi definiscono il ruolo potenziale, gli impatti sulla biodiversità e i vantaggi economici derivanti dall'impegno per la biodiversità, e sono perseguiti dai 'campioni' attraverso l'attuazione dei piani di azione.

Piani di azione. Dopo l'identificazione dei rischi per la biodiversità e l'adattamento dei sistemi di impresa, è necessario provvedere alla loro implementazione. Questo vale sia per il piano di azione elaborato da un'azienda in base alla sua strategia, sia, e soprattutto, per i piani di azione a livello operativo, dove la difesa della biodiversità è incorporata nel processo di assunzione delle decisioni pratiche lungo tutto il ciclo di uno specifico progetto, ivi compresa la fase preliminare di selezione del sito (v. ancora fig. 2).

Adattamento degli HSEMS alle esigenze della difesa della biodiversità. Una gestione efficiente della biodiversità richiede la sua piena incorporazione nei meccanismi dei sistemi di salvaguardia ambientale di una società, e in particolare nelle procedure di valutazione di impatto ambientale (Environmental Impact Assessment, EIA) o di valutazione di impatto ambientale e sociale (ESIA), contenute negli EMS e HSEMS.

Biodiversità e valutazioni di impatto

A causa degli stretti rapporti esistenti tra l'impatto ambientale e quello sociale, le imprese del settore ricorrono sempre più spesso alle procedure ESIA, che permettono anche una migliore gestione degli impatti secondari. Anche se rappresentano indubbiamente un progresso rispetto alle procedure EIA, più circoscritte, molte delle attuali procedure ESIA non tengono tuttavia conto in pieno di tutti gli aspetti della biodiversità, né indagano sugli impatti prodotti al di là di certi limiti di spazio o di tempo. In genere, gli effetti cumulativi sulla biodiversità

vengono ignorati, per quanto significativi possano risultare in alcuni casi. Per gestire in modo efficiente il problema della biodiversità, è necessario verificare periodicamente la procedura ESIA durante tutto il ciclo del progetto, per adattarla al mutare delle circostanze. La procedura ESIA, come qualunque altra componente del processo aziendale, richiede una continua revisione.

Una procedura ESIA efficiente è in grado di individuare i rischi effettivi o potenziali, ma non assicura di ridurli a un livello accettabile o ancora minore, né garantisce una gestione realmente efficace della biodiversità. Per aumentare la credibilità delle procedure EIA ed ESIA e garantirne la trasparenza e l'efficacia è opportuno che esse siano esaminate dalle diverse parti interessate. Questa apertura verso l'esterno permette di acquisire opinioni e giudizi basati su conoscenze specifiche. Le decisioni riguardanti le scelte operative, le misure di riduzione dell'impatto o le possibili alternative fanno parte del processo di valutazione del rischio di impresa.

Azzeramento e riduzione dell'impatto

Le procedure ESIA consentono di valutare gli impatti potenziali, ma spetta all'impresa, sulla base della politica dichiarata a favore della biodiversità, decidere se i rischi individuati in un particolare progetto siano tali da richiedere l'adozione di adeguate misure. Nei casi più gravi si può giungere alla decisione di non proseguire lo sfruttamento di una risorsa, passando attraverso una serie di opzioni di azzeramento e di riduzione dell'impatto. È indispensabile effettuare una valutazione completa del rischio, dal momento che le attività di riduzione dell'impatto comportano una notevole quantità di rischi potenziali per la reputazione di un'impresa, soprattutto di fronte al verificarsi di impatti secondari inattesi in seguito alla decisione di proseguire le operazioni. Per esempio, gli effetti secondari e inattesi, prodotti dall'utilizzo di una strada di accesso realizzata per la manutenzione di un oleodotto nel Parco Nazionale Laguna del Tigre, in Guatemala, hanno causato la deforestazione di una vasta area all'interno del parco. In Canada, l'oleodotto Norman Wells, che attraversa per 869 km i Territori del Nord-Ovest, è stato associato a gravi disturbi alle aree circostanti, in seguito alle modificazioni del terreno sopra e intorno alle condutture, che hanno consentito l'insediamento di 34 specie vegetali non autoctone, propagatesi in seguito nelle aree limitrofe (EBI, 2003). Entrambi i casi avrebbero potuto essere evitati con l'adozione di un'adeguata procedura ESIA e delle misure di riduzione di impatto individuate.

Per alcune località, come le aree di rilevante interesse per la biodiversità, individuate sin dalle prime fasi della procedura ESIA, la decisione di non operare può rivelarsi la più appropriata, sia per ragioni pratiche sia per i rischi di una possibile perdita di immagine. I casi di questo tipo comprendono le aree classificate a vari livelli tra quelle più ricche di biodiversità, ma anche aree che non figurano in alcun elenco ufficiale, o che sono importanti dal punto di vista culturale, oltre che naturale. Una decisione in questo senso eviterà all'azienda il danno rappresentato dall'interruzione delle operazioni in una fase successiva, con la conseguente perdita degli investimenti effettuati.

Quando viene deciso che un progetto può proseguire e che gli impatti primari (diretti, di solito limitati all'area immediatamente circostante) e secondari (indiretti, legati in genere ai cambiamenti infrastrutturali) saranno limitati, allora è possibile scegliere tra tre opzioni di base: azzeramento, riduzione o compensazione degli impatti. La scelta di quale opzione utilizzare può essere dettata dalla legge, derivare dal confronto con le diverse parti interessate o dalla collaborazione con le associazioni non governative o fare parte della politica operativa aziendale.

Azzeramento

Ogni qualvolta se ne presenti la possibilità, è preferibile evitare di operare in aree ricche di biodiversità. Vi sono vari modi di raggiungere questo obiettivo.

Innovazione tecnologica. È possibile localizzare le operazioni in aree prive di rischi di impatti diretti utilizzando tecnologie innovative come la perforazione direzionata.

Minimizzare gli impatti. Si possono utilizzare tecnologie di minimo impatto, per esempio servirsi di elicotteri per realizzare e gestire teste di pozzo miniaturizzate nelle aree sensibili, e contenere al minimo le dimensioni degli oleodotti, per non danneggiare l'habitat esistente e limitare l'accesso secondario.

Pianificazione dei tempi. Per evitare di causare disturbi alla biodiversità, può essere opportuno sospendere le operazioni in particolari periodi, per esempio durante la stagione delle migrazioni nelle aree attraversate dalle grandi rotte migratorie, o durante quella della riproduzione delle specie più importanti, oppure semplicemente in certe ore del giorno.

Cambiamenti nella cultura operativa. La cultura operativa di una società influisce sia sulle sue attività, sia su quelle delle ditte appaltatrici e fornitrici. L'adozione di un atteggiamento e di un comportamento pienamente consapevoli dell'importanza della biodiversità all'interno dei propri procedimenti e obiettivi operativi produrrà effetti significativi sulla capacità di un'azienda di migliorare i suoi risultati in questo campo e di azzerare o ridurre i potenziali impatti negativi della sua attività.

Adozione delle pratiche migliori come norme operative. Il continuo miglioramento degli approcci alla biodiversità a livello operativo richiede che la valutazione degli impatti potenziali e la loro successiva gestione siano effettuate servendosi dei migliori metodi disponibili, privilegiando le misure di riduzione del danno rispetto a quelle di recupero ambientale.

Dialogo tempestivo e continuo con le parti interessate. Un processo continuo di consultazione di tutte le parti interessate consente di individuare i possibili conflitti e di affrontarli prima che esplodano. Lo sfruttamento del campo gassifero di Tangguh, in Indonesia, da parte di BP (British Petroleum), coinvolge un'area ricca di specie endemiche che non sarebbe in grado di sopportare il verificarsi di impatti secondari sulla biodiversità. Avendo riconosciuto l'esistenza del problema, BP ha stabilito un dialogo con le amministrazioni locali e con le altre parti interessate per sviluppare una strategia in grado di sostenere la crescita economica al di fuori dell'area interessata dalle operazioni e di evitare impatti secondari su un ambiente fragile.

Riduzione

Una volta presa la decisione di operare in una certa area, l'obiettivo da perseguire diviene quello di ridurre al minimo gli impatti delle attività, o di correggerne gli effetti.

Riduzione al minimo delle aree impattate. Se si prevede che certe aree possano risultare danneggiate, allora è necessario porre in atto tempestivamente adeguati piani di prevenzione, a seconda degli impatti potenziali individuati dalla procedura ESIA.

Recupero ambientale. Nelle aree già impattate dovrebbero essere attuate delle misure di recupero strettamente monitorate, nel quadro delle disposizioni dello EMS, e in base alle opzioni concordate previste dal piano operativo del sito.

Compensazioni

Le misure di riduzione possono avere effetti limitati, almeno nel breve periodo. Sta emergendo quindi la tendenza a chiedere alle società interessate di sostenere la conservazione o la gestione di un'area con le stesse caratteristiche di habitat, situata nelle vicinanze o in un raggio più ampio, in modo da garantire la conservazione del suo valore dal punto di vista della biodiversità e degli usi sociali in generale (ten Kate *et al*., 2004).

Compensazioni di biodiversità. Verranno scelte in genere aree due o tre volte più ampie dell'area danneggiata e dotate di un habitat simile, selezionate e gestite in vista della difesa della biodiversità.

Compensazioni di recupero ambientale. Se nelle adiacenze del sito non esistono aree con le suddette caratteristiche, come nel caso dell'oleodotto Statoil nella parte tedesca del Waddensee, una società operante in un'area di alto valore ecologico può offrirsi di ripristinare le condizioni di biodiversità di una zona con ambiente degradato (EBI, 2003).

Sostegni alla gestione delle aree protette. In molti paesi ricchi di biodiversità, la gestione di una rete efficiente di aree di supporto della biodiversità, protette dalla legge o dall'iniziativa privata, può essere limitata dalla mancanza di fondi o di competenze. La conclusione di accordi o di alleanze con i gruppi che occupano tali aree può accrescere in modo significativo la loro capacità di gestirle ai fini della conservazione ambientale, oltre a consentire loro l'accesso a fonti aggiuntive di finanziamento, in grado di assicurarne la stabilità finanziaria a lungo termine. Per la società, i vantaggi sarebbero simili a quelli delle forme di compensazione diretta.

Collaborare per la difesa della biodiversità. Per molti operatori del settore petrolifero, la biodiversità rappresenta ancora un argomento o un problema relativamente nuovo. Per scegliere una delle opzioni cui abbiamo accennato, o per individuare e mettere in atto possibili alternative, l'aiuto fornito dagli specialisti della biodiversità, attraverso appositi accordi di collaborazione, può risultare prezioso. L'industria energetica ha molto da imparare dall'esperienza accumulata dagli specialisti del settore della biodiversità, che, a sua volta, può trarre vantaggio da una maggiore conoscenza della realtà industriale e dallo scambio di risorse per sviluppare la propria capacità di intervento. Sostenere il settore della biodiversità attraverso lo sviluppo di accordi di collaborazione mirati è una scelta vantaggiosa per tutti.

Raggiungere la leadership nella difesa della biodiversità e nei processi per la sua gestione positiva

Data la grande differenza di posizioni riguardo al riconoscimento e alla gestione della biodiversità esistente nel settore petrolifero (EBI, 2003), le società che per prime hanno compreso le ragioni economiche di farsi carico della biodiversità come rischio e come opportunità, oltre che come parte della strategia operativa, hanno raggiunto una posizione di leadership. Queste società:

- hanno chiare linee di indirizzo e sistemi che consentono di individuare e incorporare la biodiversità a livello operativo;
- presentano chiari quadri di riferimento per la ricerca delle possibili interferenze con la biodiversità in tutte le fasi della loro attività, dalle operazioni dirette, alla scelta dei fornitori e dei trasporti;
- hanno EMS e HSEMS adattati in modo da favorire i comportamenti a difesa della biodiversità in tutta l'azienda;
- dispongono di 'campioni' di grande valore, inseriti a ogni livello, dal consiglio di amministrazione in giù, per includere la difesa della biodiversità tra gli obiettivi strategici dell'azienda;
- includono la biodiversità nei rapporti sulle prestazioni a livello regionale e di progetto;
- includono la biodiversità a livello di progetto, come parte del piano operativo e anche attraverso piani di azione specifici per suoi particolari componenti;
- pubblicano rapporti sulle azioni intraprese a favore della biodiversità e sui loro risultati, piuttosto che

limitarsi a dichiarare che sono state adottate le misure necessarie;
- considerano la biodiversità come un campo in continua evoluzione, dal punto di vista della pratica e della teoria;
- adottano procedure ESIA allargate, che includono la biodiversità tra i rischi principali;
- collaborano con le associazioni non governative che si occupano della biodiversità, per favorire la ricerca e lo sviluppo delle procedure e diminuire i rischi di futuri impatti negativi;
- portano avanti iniziative a favore della biodiversità con una pluralità di portatori di interessi.

Raggiungere questi obiettivi non è impresa facile, soprattutto da quando le istituzioni e le organizzazioni di volontariato hanno iniziato ad analizzare e a mettere a confronto le dichiarazioni ufficiali con i risultati effettivamente conseguiti. Questo significa che il riconoscimento dei rischi legati alla biodiversità – rischi economici per l'impresa, e rischi ambientali a breve, medio e lungo termine dovuti all'attività industriale – deve essere accompagnato dall'adozione di misure concrete.

Una volta presa la decisione di sfruttare una certa risorsa, e dopo aver stabilito e valutato pienamente i rischi legati alla biodiversità (sul piano pratico, ma anche su quello della reputazione), l'approccio positivo alla biodiversità deve entrare a far parte della pianificazione operativa e delle procedure gestionali. Nel piano generale del sito, e all'interno del sistema di gestione ambientale, dovrebbe essere inserito uno specifico piano di azione per la biodiversità (Biodiversity Action Plan, BAP). Il BAP stabilisce la cornice di riferimento per la gestione della biodiversità, collocandola nell'ambito più vasto delle attività operative, e assicura al tempo stesso che la componente della biodiversità sia adeguatamente considerata e gestita, e agisca retroattivamente sul sistema di gestione flessibile impiegato in quel sito attraverso il processo di monitoraggio.

Sviluppo di un programma di monitoraggio della biodiversità: individuazione degli impatti e indicazione dei cambiamenti

Come si è già osservato, una delle principali caratteristiche di una procedura ESIA dovrebbe essere la capacità di individuare e stimare le situazioni che possono avere un impatto sulla biodiversità. Una volta deciso di procedere alla realizzazione di un progetto, tutti i potenziali impatti individuati dalla procedura ESIA e attraverso le consultazioni con le parti interessate devono essere affrontati, ridotti o azzerati. Se la procedura ESIA adottata è molto completa (quando cioè l'elaborazione dei piani è condotta nella sua interezza in collaborazione con le parti interessate, istituzionali e private, a livello locale, regionale e nazionale), sarà necessario affrontare una vasta gamma di impatti potenziali e di problematiche connesse, che comprendono gli effetti diretti, indiretti e sociali, in un ambito spaziale e temporale molto vasto, delle operazioni e richiedono l'impiego di un adeguato sistema di monitoraggio (**tab. 6**).

tab. 6. Processo di sviluppo e uso di un programma di monitoraggio della biodiversità

Fase 1.	*Svolgimento di una valutazione ambientale preliminare per individuare i possibili impatti delle operazioni petrolifere* Primari: perdita di habitat a causa della sottrazione di suolo Secondari: cambiamenti legati alla presenza delle operazioni Percepiti: cambiamenti non causati dalle operazioni, ma attribuiti ugualmente all'azienda
Fase 2.	*Definizione degli elementi sensibili da monitorare* Stabilire ciò che l'impresa deve conoscere riguardo all'impatto e alla sua gestione Sviluppare e poi mettere in ordine di priorità gli elementi sensibili in base alla loro importanza per l'impresa
Fase 3.	*Individuazione di indicatori specifici* Scelta degli indicatori di cambiamento e delle appropriate metodologie per i diversi elementi sensibili Le metodologie spiegano quali informazioni raccogliere e perché Gli indicatori e le metodologie forniscono le risposte ai problemi monitorati
Fase 4.	*Protocollo di monitoraggio* (documenta indicatori, metodologie e metodi di analisi dei dati) Consente la replica nel corso degli anni Contiene una giustificazione degli indicatori e delle metodologie scelte e della loro importanza per l'azienda In situazioni inedite, può sorgere la necessità di sviluppare nuovi protocolli sperimentali
Fase 5.	*Programma di monitoraggio finale* Problemi specifici, disposti in ordine di priorità, direttamente collegati ai principali rischi per l'azienda e per l'ambiente Raccolta di specifiche linee guida indicanti chi, quando e in che modo deve raccogliere i dati, e come questi ultimi devono essere analizzati e utilizzati dall'azienda
Fase 6.	*Gestione flessibile* Le informazioni fornite dal monitoraggio sono utilizzate all'interno di una gestione flessibile, modificando retroattivamente la prassi aziendale in quel sito, ma possono essere applicate anche ad altre situazioni operative

Il monitoraggio, annesso al sistema di gestione ambientale, serve a rilevare i cambiamenti, naturali o indotti dall'uomo, delle condizioni ambientali e a stabilire il raggiungimento degli obiettivi di gestione. Il monitoraggio della biodiversità deriva da domande puntuali: è progettato per rispondere a questioni specifiche, più che per registrare i cambiamenti di fondo nell'ambiente.

Dopo aver identificato le principali minacce o gli impatti potenziali attraverso una procedura ESIA ampliata, con i programmi di monitoraggio della biodiversità è possibile stabilire un esplicito collegamento tra la gestione ambientale e la necessità di individuare le tendenze al cambiamento dei principali elementi di biodiversità nell'area delle operazioni e di valutare l'impatto prodotto dalle attività industriali o le misure di mitigazione di tali tendenze.

Riferendosi a impatti potenziali già individuati, ed essendo progettato per rispondere a specifiche domande, il monitoraggio della biodiversità è in grado di fornire informazioni scientificamente attendibili a coloro che devono prendere le decisioni. Tali programmi possono stabilire delle soglie o dei limiti alla variazione, oltre i quali si deve intervenire con opportune misure (per esempio, la popolazione non deve scendere al di sotto del 90% del livello attuale).

Per essere efficacemente utilizzato all'interno di un programma di gestione flessibile, il monitoraggio della biodiversità deve essere accettato dall'impresa come impegno a lungo termine, adeguatamente finanziato e seguito con regolarità. Il monitoraggio deve essere istituzionalizzato a tutti i livelli e visto come un mezzo in grado di rispondere ai più importanti elementi o rischi di gestione ambientale.

Non esiste un piano di monitoraggio generico applicabile a ogni situazione; siti diversi richiedono il monitoraggio di elementi di sensitività diversi, scelti in base alla loro priorità e fattibilità. Per ogni problema da monitorare occorre selezionare un parametro, che può essere utilizzato come indicatore, e che rappresenta un surrogato o un sostituto dei processi più complessi alla base dei cambiamenti negli ecosistemi o in altri elementi della biodiversità. Gli indicatori permettono di ridurre il numero delle misurazioni necessarie, semplificando la raccolta di dati e la loro trasmissione all'EMS.

L'uso di questo metodo permette di individuare in minor tempo, prevedere, minimizzare e prevenire gli impatti, gestire le attività, sviluppare, controllare e perfezionare la prassi operativa e, se necessario, modificare gli indirizzi di fondo di un'impresa. L'adozione di una struttura di monitoraggio per riferire degli impatti ambientali permette poi alle parti interessate di essere rassicurate e di avere un'informazione trasparente sui progressi compiuti da un'azienda nel campo della difesa della biodiversità.

In molte località, la raccolta dei dati non è effettuata solo dall'operatore, ma anche con il contributo dei portatori di interessi locali, che consente di inserire i dati monitorati nel contesto dei cambiamenti locali e regionali. Ciò significa anche che, utilizzando metodi e tecniche standardizzati, i dati provenienti dai singoli siti possono contribuire alla realizzazione di programmi di monitoraggio più vasti, come quelli su scala nazionale riguardanti gli insetti e gli uccelli.

Casi di studio

Baia di Arcachon. Situata nel sud-ovest della Francia, è una laguna di 156 km^2 collegata con l'Oceano Atlantico. Circondata da foreste e dalla più ampia zona di dune sabbiose d'Europa, è un'area molto importante per la fauna selvatica (all'imboccatura della baia è stata creata una riserva per gli uccelli), la vita marina (che fornisce oltre 55 milioni di dollari di ricavi ogni anno) e le attività turistiche (con un fatturato di circa 200 milioni di dollari l'anno). La baia e l'area circostante ospitano anche tre campi petroliferi in attività, gestiti da Esso REP (Recherches et Exploitation Pétrolières). A causa dell'estrema sensibilità dell'area, Esso REP ha scelto di adottare standard operativi elevati, a cominciare dalle precauzioni tese a minimizzare gli effetti sulla vita selvatica delle indagini sismiche effettuate dal 1987 e tuttora in corso. L'elemento più importante da questo punto di vista è forse l'approfondito e continuo dialogo con una pluralità di parti interessate, dal governo centrale alle amministrazioni locali e agli stessi abitanti dell'area. La società ha atteso quattro anni il rilascio della prima licenza di esplorazione. A causa dell'estrema sensibilità dell'ambiente lagunare – la coltivazione della varietà locale di ostrica (*Ostrea edulis*) può avvenire solo in acque limpide – non sono state effettuate perforazioni nella baia e tutti gli scarti sono trasportati fino a un impianto di trattamento a 13 km di distanza. I pozzi sono raggruppati sulla terraferma, o realizzati sfruttando al massimo la tecnica della perforazione direzionata (con una deviazione orizzontale 3.500 a una profondità marina di 2.900 m) e le operazioni di reiniezione sono severamente controllate per impedire l'inquinamento della falda potabile. Le condotte provenienti dai pozzi attraversano molte aree sensibili dal punto di vista ambientale e per realizzarle, oltre all'uso di speciali tubazioni, si è fatto ricorso alla tecnica della perforazione orizzontale, per ridurre al minimo il disturbo ambientale. Il sistema di monitoraggio prevede l'uso di indicatori, scelti per segnalare in maniera tempestiva qualunque rischio di impatto ambientale (IPIECA, 2000).

Fronte frisone. È una zona di acque relativamente basse nel Mare del Nord, al largo delle coste olandesi. La combinazione di scarsa profondità, correnti variabili, abbondanza di nutrienti minerali e organici e di temperature dell'acqua relativamente miti rende quest'area marina particolarmente ricca di biodiversità. A 30-40 m di profondità, sul margine della piattaforma continentale

olandese, la biomassa della macrofauna è da quattro a dieci volte più abbondante, in queste acque ricche di plancton, di quella presente nelle acque situate più a nord o più a sud. Ciò si riflette nella quantità di pesci che vengono a nutrirsi o a deporre le uova in questa area, che a sua volta consente la sopravvivenza di una fitta popolazione di uccelli marini. L'area è anche estremamente ricca di riserve sottomarine di gas. La sfida che il progetto Nederlandse Aardolie Maatschappij BV (NAM), frutto di una *joint venture* tra Esso e Shell, dovette affrontare era quella di trovare il modo di sfruttare le riserve di gas, contenendo al massimo l'impatto sull'ambiente. Data l'elevata sensibilità di questa fascia relativamente stretta di mare, fu deciso di iniziare da una valutazione preliminare del rischio, da cui risultò che il periodo compreso tra ottobre e febbraio era quello in cui l'impatto delle perforazioni di prova sarebbe stato minore. Oltre a effettuare le prime perforazioni di prova nel suddetto periodo, fu deciso di trasportare sulla terraferma i fanghi di perforazione, piuttosto che disperderli in acqua. Fu inoltre previsto nel progetto che il monitoraggio dei possibili impatti delle operazioni fosse affidato a un'organizzazione indipendente per la ricerca marina (Netherlands Institute for Sea Research). I risultati di questa ricerca furono utilizzati per sviluppare un piano ambientale che avrebbe guidato in futuro le operazioni di perforazione nell'area (IPIECA, 2000). Il successo di questo approccio e delle operazioni nell'area ha consentito al progetto NAM di estendere nel 2004 la sua attività alla parte olandese del Waddensee, un'area di acque poco profonde al largo delle coste settentrionali dell'Olanda, di importanza internazionale per la conservazione degli uccelli e dei mammiferi marini.

Progetto Villano. Le foreste pluviali ecuadoriane, in cui vive forse il 10% di tutte le specie vegetali e animali conosciute, sono una delle aree del mondo più ricche di biodiversità e rappresentano senza dubbio un ambiente operativo particolarmente difficile per le attività di esplorazione e di sfruttamento delle risorse petrolifere. Il fatto di dover operare in un'area di foresta vergine, con i relativi rischi di impatto ambientale, ha posto seri problemi alla ARCO (Atlantic Richfield COmpany), la società responsabile del progetto Villano. Consapevole dei rischi di impatti primari e, soprattutto, secondari, collegati all'apertura di strade e oleodotti all'interno di foreste inaccessibili, ARCO effettuò una serie di valutazioni preliminari degli impatti sociali e ambientali. Sulla base dei risultati ottenuti, la società costruì una piattaforma di perforazione di 3,5 ettari e, dopo aver esaminato varie opzioni per ridurre al minimo gli effetti della presenza di un oleodotto, scelse di non aprire un passaggio di dimensioni standard (15-30 m di larghezza), ma di realizzarne uno molto più piccolo, lasciando sul posto gli alberi più grandi e senza distruggere la volta di copertura. Per ridurre i danni alle radici e i relativi fenomeni di erosione, le condutture furono collocate sopra il terreno, utilizzando tecnologie innovative. Dopo il completamento dell'oleodotto, tutti gli alberi abbattuti furono sostituiti con piante locali, appositamente coltivate. Inoltre, ARCO ha preso accordi con le comunità locali per impedire l'ingresso nella foresta nel punto in cui l'oleodotto lascia il terreno boscoso. Grazie ai contatti stabiliti con la comunità locale e con altri parti interessate, ARCO è anche riuscita ad assicurare adeguati vantaggi economici agli abitanti, senza compromettere la biodiversità dell'area (IPIECA, 2000).

Delta del Mahakam. I boschi di mangrovie stanno rapidamente scomparendo dalle coste dell'Indonesia, essendosi ridotti da 13 milioni di ettari a 2,6 milioni nel 20° secolo. Questo tipo di vegetazione fornisce riparo a un'ampia varietà di specie, soprattutto di pesci e di gamberi, oltre a svolgere una funzione vitale per la protezione delle coste. Il delta del Mahakam racchiude importanti riserve di petrolio e di gas e TotalFina, attraverso la sua affiliata Total Indonesie, una delle società appaltatrici del contratto di partecipazione alla produzione di Pertamina, è coinvolta nelle operazioni in questa area sin dal 1974. Per ridurre i potenziali impatti su un ecosistema di tale importanza, Total Indonesie conduce le sue operazioni all'interno di un sistema di gestione ambientale integrato, che comprende i permessi EIA già ottenuti, ma fornisce anche le informazioni necessarie allo svolgimento di nuove procedure ESIA, richieste dall'ampliamento dell'area delle operazioni. Grazie alle valutazioni di impatto sulla biodiversità effettuate in base all'EMS, Total Indonesie è in grado di monitorare adeguatamente e di comunicare all'esterno il livello delle proprie prestazioni, riguardo sia alle operazioni, sia ai loro effetti sulla conservazione della vitalità di un ecosistema da cui dipende il sostentamento di trenta villaggi. Ciò le è valso nel 1993 il conferimento del premio indonesiano Sahali per la protezione dell'ambiente (IPIECA, 2000).

Camisea. Negli anni Ottanta del 20° secolo, furono scoperti nella regione del basso Urubamba, nell'alta Amazzonia, due campi di gas naturale e di condensato di enormi dimensioni. La zona di Camisea (Perù), sebbene coperta in gran parte da foreste, ospita ben sei differenti gruppi etnici, in un ecosistema particolarmente delicato. Nel periodo 1996-99, Shell International e Mobil intrapresero un programma di esplorazione e di stima delle riserve, in base a un contratto biennale stipulato con il governo peruviano. Le procedure di base prevedevano lo svolgimento di una valutazione di rischio ambientale, che fu effettuata due anni prima della concessione della licenza e da cui emersero alcuni problemi potenzialmente molto delicati, relativi alle popolazioni indigene, alla biodiversità e alla prassi dell'industria petrolifera. Dopo lo svolgimento di una lunga serie di valutazioni di impatto ambientale e sociale, il governo peruviano autorizzò la costruzione di quattro pozzi di esplorazione e di una base di rifornimento, soggetti a

visite di controllo trimestrali effettuate da squadre di osservatori indipendenti, che comprendevano i rappresentanti delle diverse parti interessate. I partecipanti stabilirono una linea di base operativa per la difesa della biodiversità, attraverso i legami di Shell con la Smithsonian Institution di Washington. In seguito al fallimento dei tentativi di raggiungere un accordo con il governo peruviano sui termini operativi, le operazioni furono interrotte e fu attuato un piano di chiusura, comprendente lo smantellamento degli impianti e il rimboschimento dell'area. La valutazione del piano, e il rispetto degli accordi presi con le comunità locali, furono oggetto di una verifica indipendente. L'operazione Camisea fu intrapresa in un momento di grave imbarazzo di Shell, a causa delle critiche ricevute per lo smantellamento della piattaforma Brent Spar, nel Regno Unito, e per le sue operazioni in Nigeria. Per questa ragione, Shell volle che l'operazione Camisea fosse, e apparisse, trasparente e condotta secondo gli standard ambientali più elevati. La decisione di non operare senza la possibilità di rispettare tali standard rappresenta un importante precedente per altre operazioni nel settore petrolifero (IPIECA, 2000).

Bibliografia citata

BITC (Business In The Community) (2005) *Environment index 2004*, London, BITC.

Constanza R. *et al.* (1997) *The value of the world's ecosystem services and natural capital*, «Nature», 387, 253-260.

EBI (Energy & Biodiversity Initiative) (2003) *Integrating biodiversity conservation into oil and gas development*, Washington (D.C.), Conservation International.

Goldman Sachs (2004) *Global energy. Introducing the Goldman Sachs energy environmental and social index*, Goldman Sachs Global Investment Research, 24 February.

Grigg A. (2004) *Mainstreaming biodiversity into business*, in: Roe D. *et al.* (editors) *The millennium development goals and conservation. Managing nature's wealth for society's health*, London, International Institute for Environment and Development.

Grigg A. *et al*. (2004) *Protecting shareholder and natural value*, London, Insight Investment/Fauna & Flora International.

Groombridge B., Jenkins M.D. (2000) *Global biodiversity. Earth's living resources in the 21st century*, Cambridge, World Conservation Press.

Halliday C.O. *et al.* (2002) *Walking the talk. The business case for sustainable development*, Sheffield, Greenleaf; San Francisco (CA), Berrett-Koehler.

IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association) (2000) *A guide to biodiversity negotiations*, London, IPIECA.

IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association) (2003) *The oil and gas industry. Operating in sensitive environments*, London, IPIECA.

ISIS (2004) *Is biodiversity a material risk for companies?An assessment of the exposure of FISE sectors to biodiversity risk*, Edinburgh, ISIS Asset Management.

Secreteriat of the Convention on Biological Diversity (2003) *Handbook of the convention on biological diversity*, Montreal, Secretariat of the CBD.

Stuart S. (1999) *Species: unprecedented extinction rates and it's increasing*, IUCN Species survival programme, Gland (Switzerland), IUCN World Conservation Union.

ten Kate K. *et al.* (2004) *Biodiversity offsets. Views, experiences and the business case*, London, IUCN World Conservation Union/Insight Investments.

Thomas C. *et al.* (2004) *Extinction risk from climate change*, «Nature», 427, 145-148.

Thomas W.L. (2004) *Equator-risk and sustainability*, in: IPFA (International Project Finance Association) *Project finance international yearbook 2004*, London, IPFA.

UNEP (United Nations Environmental Program)/WCMC (World Conservation Monitoring Centre) (2003) *2003 United Nations list of protected areas*, Gland (Switzerland), IUCN World Conservation Union; Cambridge (UK), UNEP-WCMC.

United Nations (2003). *The road from Johannesburg. World summit on sustainable development. What was achieved and the way forward*, New York, UN.

Abigail Entwistle

Timothy Reed

Fauna & Flora International
Cambridge, Regno Unito

Paola Pedroni

Eni-Divisione E&P
San Donato Milanese, Milano, Italia

9.6

Industria chimica e sviluppo sostenibile

9.6.1 Sostenibilità

La problematica della sostenibilità ha ormai assunto rilevanza a livello mondiale da oltre 15 anni ed è stata l'oggetto di due summit internazionali di grande importanza (Earth Summit, Rio de Janeiro, 1992; World Summit on Sustainable Development, Johannesburg, 2002). Essa balzò all'attenzione dell'opinione pubblica mondiale nel 1987, con la presentazione da parte della World Commission on Environment and Development del rapporto *Our common future* (WCED, 1987). È in tale rapporto che si trova la definizione di sostenibilità spesso associata al nome del Primo ministro norvegese Gro Harlem Brundtland, presidente della Commissione, e che è ancora oggi la più comunemente citata: «sostenibilità è la capacità di soddisfare le esigenze della generazione attuale, preservando nel contempo la capacità delle generazioni future di soddisfare le loro necessità».

Gli aspetti più direttamente coinvolti nelle problematiche della sostenibilità riguardano la crescita della popolazione, la disponibilità del cibo per l'alimentazione, le problematiche energetiche, la distruzione delle risorse naturali, il cambiamento climatico globale, l'utilizzazione delle risorse idriche, la generazione e la disseminazione delle sostanze tossiche e dei rifiuti. Essi rappresentano delle vere e proprie sfide.

Sviluppo sostenibile e progresso tecnologico

Benché a prima vista una sostenibilità senza sviluppo possa apparire una soluzione relativamente semplice, tale opzione appare in realtà improponibile, in quanto a un esame più attento essa non può portare a quel grado di sostenibilità che vorrebbe invece garantire. È difficile per esempio non tenere in considerazione la già menzionata correlazione tra una crescita sostenibile della popolazione mondiale e un miglioramento della qualità della vita nelle nazioni in via di sviluppo. Il concetto di sostenibilità non può non risultare perciò inscindibilmente legato al concetto di sviluppo, coniugandosi nella ben nota espressione *sviluppo sostenibile*.

L'utilizzazione ai fini pratici della conoscenza scientifica attraverso l'impiego della tecnologia ha visto un'enorme crescita durante le varie rivoluzioni industriali che si sono succedute a partire dal 18° secolo, fino ad arrivare ai nostri tempi a una vera e propria esplosione dello sviluppo tecnologico. Accanto agli innegabili benefici, è così divenuta evidente tutta una serie di problemi conseguenti allo sfruttamento incontrollato delle risorse del pianeta e agli effetti prodotti sul clima, sull'ambiente e sull'uomo. Ne è derivata un'accresciuta sensibilità, sviluppatasi negli ultimi decenni, verso le tematiche di salvaguardia delle risorse ambientali. Ci si è resi conto che l'ambiente è diventata una risorsa critica, cioè, rara e preziosa e, in quanto tale, da proteggere, da difendere, da maneggiare e da conservare con cura.

Come i problemi, anche le soluzioni di tali problemi legati allo sviluppo dovranno provenire dalla conoscenza scientifica e dalla sua applicazione in nuove tecnologie rese disponibili.

Sistema industriale e sviluppo sostenibile

Per vincere la sfida della sostenibilità, occorre che le nuove tecnologie sviluppate grazie alla innovazione si inquadrino in un nuovo modello di progresso industriale che riesca a coniugare la crescita economica con la responsabilità sociale e ambientale. In realtà vi è oggi una crescente consapevolezza che molte delle preoccupazioni di natura non finanziaria legate alla problematica della sostenibilità hanno un impatto diretto sul valore a lungo termine per gli azionisti. Un numero crescente di grandi compagnie internazionali avverte la necessità di focalizzare la propria azione e costruire i propri rendiconti non solo sul profitto economico, ma anche sulla produzione (o minor distruzione) di valore ambientale e sociale. Questo approccio è comunemente noto come TBL (Triple Bottom Line): le tre linee, che rappresentano la

società, l'economia e l'ambiente, sono in continuo movimento a causa di cicli e contrasti economici, sociali e ambientali e si muovono indipendentemente l'una dall'altra creando zone di frizione da cui emergono conflitti (Elkington, 1997).

Un esempio significativo di questa nuova consapevolezza è rappresentato dal World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), fondato nel 1990, che riunisce oltre 150 primarie società di tutto il mondo, appartenenti a 34 paesi e presenti in oltre 20 settori industriali. Il WBCSD, in una serie di studi e manifesti pubblicati nel corso della sua attività, ha inteso e intende agire da catalizzatore verso uno sviluppo sostenibile e dimostrare che il mondo degli affari, in quanto utilizzatore primario di risorse naturali e di nuove tecnologie, ha molto da guadagnare dalla protezione dell'ecosistema globale (Schmidheiny, 1992). Azioni improntate alla sostenibilità possono direttamente contribuire sia al valore finanziario tangibile delle imprese favorendo la crescita, riducendo i costi e diminuendo i rischi, sia al miglioramento degli asset intangibili, come l'immagine, le relazioni strategiche, il capitale umano e l'innovazione.

Il sistema dei Dow Jones Sustainability World Indexes, creato nel 1999, che comprende oltre 300 società di 60 gruppi industriali in 34 nazioni diverse, con una capitalizzazione di mercato (febbraio 2004) di circa 6.500 miliardi di dollari, rappresenta il primo esempio di monitoraggio globale delle performance delle principali compagnie mondiali quotate che operano con attenzione alle problematiche della sostenibilità. Gli aspetti della sostenibilità vengono valutati secondo una serie di criteri che vanno dalla capacità di generare utili nel lungo periodo alla cultura del management e dell'organizzazione aziendale, dalla capacità di innovare i processi produttivi e i prodotti all'immagine e alla reputazione che l'azienda si è conquistata. Più in generale, quella che viene valutata è la capacità dell'azienda di creare valore per tutto l'insieme dei suoi stakeholder, i portatori di interessi, intesi in senso lato e progressivamente più ampio: gli azionisti, gli impiegati, i clienti, fino alla comunità locale e globale. Un'azienda leader nel settore della sostenibilità deve avere una strategia capace di integrare una reale ed efficace capacità di competere e di creare profitto con gli aspetti sociali, ambientali ed economici di lungo periodo. Deve generare prodotti e servizi innovativi, focalizzati su tecnologie e sistemi che utilizzino in modo efficace, efficiente ed economico anche nel lungo termine le risorse naturali, sociali e finanziarie globali. Deve perseguire una comunicazione corretta, aperta e trasparente verso gli azionisti e il pubblico e una politica leale nelle relazioni con i clienti.

Poiché la sostenibilità è una proprietà del sistema nella sua globalità, la riprogettazione del sistema industriale deve essere attuata in una prospettiva estremamente ampia, al di là del singolo processo preso in considerazione e anche al di là della singola azienda, nello stesso modo in cui l'analisi economica deve superare i concetti classici di costo e prestazione per includere la salvaguardia ambientale e socioeconomica (Bakshi e Fiksel, 2004). Una visione olistica dell'intero sistema è essenziale per comprendere e modellare le complesse interazioni tra industria, società ed ecosistema. Essa coinvolge l'intervento di discipline diverse, dalle discipline tecniche di riferimento quali l'ingegneria, la chimica e la biologia, alla medicina, l'economia, il diritto, l'etica e le scienze sociali. La progettazione di un sistema industriale sostenibile deve prendere sistematicamente in considerazione la sostenibilità relativa all'intero ciclo di vita del prodotto o del processo; produrre in maniera ecoefficiente, riducendo il più possibile l'impatto ambientale lasciato dall'attività produttiva; promuovere il passaggio da un modello lineare di sistema industriale a un modello ciclico che si avvicini ai flussi degli ecosistemi naturali, dove gli scarti hanno un valore come bionutrienti.

Naturalmente tutto questo dovrà avvenire per piccoli passi, e l'approccio alla sostenibilità industriale può essere considerato ancora largamente nella sua infanzia, ben lontano da quel ripensamento globale del modo comunemente accettato di 'fare business' che assume l'aspetto – così è stato definito – di una vera e propria 'distruzione creativa'. L'interpretazione più comune è a oggi quella che vede l'approccio a uno sviluppo sostenibile ristretto alla messa a punto di singoli processi valutati dal punto di vista tecnologico più ecocompatibili e quindi in grado di ottenere un maggior consenso. Si tratta di una interpretazione piuttosto limitativa, ben lontana dalla visione planetaria e multigenerazionale insita nella definizione di sostenibilità citata all'inizio e dall'impiego di tecniche di valutazione come un'approfondita analisi del ciclo di vita, ma, nonostante ciò, rappresenta un passo importante per avviare il percorso.

Misura della sostenibilità

Si è visto in precedenza come la sostenibilità si inquadri in uno spazio a tre dimensioni: ecologico, economico e sociale. Lo sviluppo sostenibile è quindi una ottimizzazione in queste tre dimensioni. Per passare dal piano della visione al piano operativo occorre disporre degli strumenti per quantificare la riduzione dell'impatto ambientale e il beneficio economico e sociale generato dalla transizione a un nuovo prodotto, processo o sistema.

L'aspetto sociale della sostenibilità è il più difficile da quantificare, e questa problematica risulta la meno definita. La quantificazione degli aspetti economici e ambientali è stata invece oggetto di un'attività significativa ed è generalmente nota come analisi della ecoefficienza. Il già citato WBCSD ha pubblicizzato nel corso della sua attività il concetto di ecoefficienza (WBCSD,

2000) incarnato nel principio delle 3 R: Ridurre, Riusare, Riciclare (Reduce, Reuse, Recycle), che intende coniugare l'aspetto ambientale e quello economico nella produzione economicamente percorribile di beni e servizi a ridotto impatto ecologico (*creating more value with less impact*). L'intento della ecoefficienza è quindi quello di massimizzare il valore minimizzando nel contempo l'impatto negativo sull'ambiente. Viene così definito un indice di ecoefficienza, che tiene conto degli aspetti economici ed ecologici:

$$\text{indice di ecoefficienza} = \frac{\text{valore del prodotto o servizio}}{\text{impatto ambientale}}$$

L'ecoefficienza può essere quantificata attraverso l'analisi di sette indicatori chiave: *a*) la riduzione dell'impiego delle materie prime; *b*) la riduzione dell'impiego di energia; *c*) la riduzione della dispersione di sostanze tossiche; *d*) il miglioramento della riciclabilità; *e*) la massimizzazione dell'uso sostenibile delle risorse; *f*) l'estensione della durata; *g*) la crescita delle prestazioni di servizio. Come detto, l'indice di ecoefficienza non tiene conto di tutti e tre i pilastri dello sviluppo sostenibile in quanto si basa sull'efficienza economica e ambientale e non tiene in considerazione gli aspetti sociali. Nondimeno, è un indicatore chiave per indirizzare le decisioni del mondo finanziario e governativo.

Gli strumenti più noti di quantificazione della ecoefficienza sono l'analisi del ciclo di vita (LCA, Life Cycle Assessment, per quanto riguarda la quantificazione degli aspetti di impatto ambientale, e l'analisi del costo totale (TCA, Total Cost Assessment) per quanto riguarda la quantificazione del valore. Nell'analisi del ciclo di vita tutti gli aspetti di impatto ambientale vengono presi in considerazione in maniera quantitativa mediante un esame 'dalla culla alla tomba' (*from cradle to grave*). Questo approccio tiene conto di tutto il ciclo di vita di un prodotto o sistema (e di ogni parte del relativo processo produttivo) dalle materie prime allo smaltimento finale, distribuzione, impiego, riutilizzo e riciclo inclusi. In tutti questi stadi vengono impiegati energia, materiali, acqua. Ogni stadio può generare rifiuti. Quando il prodotto diventa obsoleto esso può essere ripristinato, rifabbricato o riciclato. È da notare che si tratta di un approccio molto diverso da quello di dieci o venti anni fa, quando il solo interesse dei produttori e dei legislatori era rivolto agli scarti e rifiuti di produzione. L'impatto ambientale della produzione può in realtà non essere il più importante.

All'analisi LCA occorre poi associare un'analisi del costo totale (TCA), una metodologia di analisi finanziaria che integra l'analisi finanziaria convenzionale e associa un valore monetario agli impatti ambientali durante i singoli stadi del ciclo di vita. In questo modo l'analisi TCA evidenzia e tiene conto di tutta una serie di costi e risparmi che non vengono presi in considerazione in un approccio tradizionale, inclusi futuri costi contingenti associati a potenziali responsabilità e costi intangibili interni o esterni. Per una corretta analisi TCA sono oggi disponibili metodologie standardizzate sviluppate e implementate in software.

9.6.2 Sostenibilità nell'industria chimica

L'industria chimica ha un ruolo di estrema importanza nel settore industriale globale. Su scala mondiale essa produce un fatturato annuo superiore a 1.700 miliardi di euro, generando il 9% del commercio internazionale e dando lavoro a oltre 10 milioni di persone. Nella catena di generazione del valore l'industria chimica si pone a monte di molteplici settori quali l'edilizia, i trasporti, l'alimentare, la salute, la pulizia personale e domestica, l'abbigliamento, l'elettronica, ecc., fornendo intermedi per le industrie a valle e contribuendo anche direttamente a creare materiali per il mercato dei consumatori. Si può affermare che la società come la conosciamo e viviamo oggi non esisterebbe senza l'industria chimica.

A causa del suo carattere così strategico, collegato a molteplici settori vitali per la società odierna, e poiché si caratterizza come una industria manifatturiera che essenzialmente trasforma materie prime in prodotti, l'industria chimica è pienamente coinvolta nelle problematiche di sostenibilità industriale precedentemente delineate (Jenk *et al*., 2004). In effetti essa è stata ed è spesso considerata dall'opinione pubblica come uno dei maggiori responsabili delle problematiche di degrado ambientale e le conseguenze negative della produzione, della disseminazione e dell'uso dei prodotti chimici sono divenute oggetto di crescente preoccupazione sociale.

Proprio perché si colloca a monte di settori molteplici producendo sia intermedi industriali sia prodotti finali per il consumatore, l'industria chimica presenta una struttura assai variegata, che comprende settori che vanno dalla petrolchimica, al confine tra chimica e raffinazione, alla chimica di base per la produzione dei grandi intermedi industriali, ai prodotti inorganici e agli intermedi organici, ai polimeri, fino alle specialità della chimica fine, ai coloranti, ai farmaci e ai prodotti per l'agricoltura. Una realtà così variegata moltiplica evidentemente le problematiche poste dalla sostenibilità, ma al contempo esalta le opportunità di sviluppo che da esse possono derivare.

Queste problematiche possono essere così riassunte: inquinamento provocato dai processi e prodotti chimici; rischi generati dai prodotti chimici pericolosi; esaurimento delle fonti di materie prime (Mestres, 2004). Prodotti chimici vengono rilasciati nell'ambiente in modo più o meno continuo durante i processi produttivi come perdite dagli impianti, emissioni gassose, rifiuti inviati

a smaltimento o reflui acquosi. Una quota significativa dei prodotti finali dell'industria chimica è disseminata nell'ambiente, non solo dall'industria chimica che li ha creati ma anche dalle industrie che li impiegano nei vari settori applicativi e dai consumatori finali. Occorre inoltre sottolineare la differenza tra gli effetti negativi che derivano da prodotti inquinanti e quelli derivanti da prodotti pericolosi. Prodotti altamente tossici, infiammabili, esplosivi possono essere la causa di eventi drammatici che coinvolgono persone e cose in misura rilevante ma sempre su scala locale. I prodotti inquinanti sono certamente nocivi e pericolosi per l'ambiente e possono anche agire in modo particolarmente subdolo esplicando i loro effetti nel lungo periodo (effetti che non sono così facilmente e inequivocabilmente riconoscibili) e su scala globale. La prevenzione degli effetti dell'inquinamento e la protezione degli incidenti causati dal rilascio di prodotti chimici devono quindi essere tenute ben distinte. Il terzo problema identificato è legato all'impoverimento, o esaurimento, delle fonti delle materie prime utilizzate, siano esse di natura minerale o organica fossile, anche limitatamente a un ambito locale, con conseguenti modifiche dello scenario dei prezzi e del bilancio economico dell'attività produttiva e commerciale. Ciò indurrà allo sviluppo e all'utilizzazione di processi e prodotti nuovi oppure modificati, per consentire uno spostamento verso l'uso di fonti rinnovabili come materie prime.

Gli obiettivi che il sistema industriale chimico deve porsi a fronte di queste problematiche possono perciò essere così riassunti: *a*) riduzione dell'uso e della generazione di prodotti chimici inquinanti nei processi chimici; *b*) riduzione dell'uso di prodotti chimici pericolosi nei processi chimici; *c*) riduzione degli effetti nocivi dei prodotti finali; *d*) riduzione dell'uso delle materie prime scarse e non rinnovabili.

L'accresciuta urgenza delle problematiche coinvolte, unita a una consapevolezza e una sensibilità verso le medesime in continuo aumento, si è tradotta negli ultimi decenni nell'introduzione di normative intese a regolare in modo sempre più severo e stringente le procedure delle lavorazioni industriali e le caratteristiche dei prodotti utilizzati e messi in commercio, la qualità e quantità delle emissioni, dei reflui e dei rifiuti generati (Gaertner *et al*., 2003). Contemporaneamente, i produttori più reattivi e ricettivi, nell'ambito di politiche di *responsible care*, hanno subito risposto adottando volontariamente misure tecniche spesso anche più severe per il contenimento delle emissioni, il trattamento dei rifiuti e, ove possibile, il riciclo dei manufatti al termine del loro uso. I limiti di questo approccio, che possiamo definire (auto)regolamentato, sono evidenti. Innanzitutto esso risponde solo alle prime due categorie di problemi sopra delineati, legati all'inquinamento e alla sicurezza, senza affrontare per nulla il problema dell'esaurimento delle fonti di materie prime. Inoltre, partendo sostanzialmente dal presupposto di conservazione, per quanto possibile, dello *status quo* chimico esistente, non può che pervenire a miglioramenti il più delle volte parziali e limitati, a costo di spese spesso formidabili e largamente improduttive.

Non a caso tante polemiche ha suscitato, e tuttora suscita, la ventilata introduzione, nell'ambito della Unione Europea, del cosiddetto sistema REACH (Registration, Evaluation and Authorization of CHemicals), che, da un lato, a molti appare troppo ambizioso e complesso, e soprattutto troppo oneroso, se visto come un ulteriore e più avanzato tentativo di regolamentazione; dall'altro, invece, sembra troppo timido e insufficiente per contribuire a rappresentare quel vero e proprio salto di qualità atteso da più parti per la costruzione di una società industriale sostenibile. Il sistema REACH è stato delineato (2001) nel Libro Bianco della Commissione Europea che illustra la nuova strategia in materia di sostanze chimiche, con l'obiettivo di uno sviluppo sostenibile. La caratteristica essenziale del nuovo sistema consiste nel fatto che l'industria sarà chiamata ad assumere un ruolo attivo, e a sopportare i costi relativi, nel fornire informazioni essenziali per valutare la pericolosità dei propri prodotti, sia esistenti sia nuovi, assumendosene la responsabilità e l'onere della prova. In altre parole le imprese dovranno assumersi il compito di effettuare i test di caratterizzazione (proprietà fisiche, chimiche, tossicologiche, ecotossicologiche) dei prodotti e di fornire informazioni dettagliate a una banca dati centrale e agli utilizzatori a valle, compresi i consumatori. L'obiettivo è di completare questa operazione entro il 2012, cominciando dalle sostanze più diffuse o più pericolose (ma le tempistiche sono tuttora in discussione).

Green chemistry

Una soluzione più radicale ai problemi sopra esposti è costituita dall'impiego di processi intrinsecamente più puliti e di prodotti intrinsecamente più sicuri (Anastas e Williamson, 1998; Tundo *et al*., 2000). È noto che il rischio può essere definito come il prodotto del pericolo di un determinato agente, per esempio una sostanza chimica, per l'esposizione all'agente medesimo:

$$\text{rischio} = \text{pericolo} \times \text{esposizione}$$

L'approccio regolativo (*command and control*) dettato da leggi e regolamenti è essenzialmente rivolto a minimizzare il fattore esposizione, per esempio controllando le emissioni o imponendo l'uso di mezzi protettivi. Ma il rischio può essere ridotto in modo più radicale diminuendo, o eliminando, l'altro fattore dell'espressione, cioè il pericolo: se un agente non rappresenta un pericolo, non può ovviamente dare origine a un rischio significativo. Questo approccio innovativo è conosciuto con il nome di *green chemistry* (o chimica verde).

La green chemistry nasce da considerazioni semplici, come il fatto che è meglio evitare la formazione di rifiuti che doverli trattare e smaltire dopo che sono stati prodotti e che è meglio non usare prodotti e processi pericolosi o potenzialmente inquinanti che adottare onerose misure per contenere rischi ed emissioni. La strategia della green chemistry è focalizzata su concetti quali: *a*) eliminare l'uso di materie prime, intermedi e prodotti tossici e pericolosi; *b*) ridurre il più possibile la quantità e la pericolosità delle emissioni e dei rifiuti che fuoriescono dai processi produttivi, anche con il riutilizzo di eventuali sottoprodotti; *c*) ridurre il più possibile il consumo energetico; *d*) eliminare l'uso dei solventi, specialmente di quelli più dannosi per l'ambiente; *e*) incrementare l'impiego di materie prime rinnovabili.

La green chemistry denota un approccio essenzialmente innovativo, in quanto si propone di sfruttare la propensione all'innovazione che ha caratterizzato l'industria chimica fin dalle origini. Fare green chemistry significa essenzialmente usare la chimica per prevenire rischi e inquinamento. Oltre che innovativo, l'approccio della green chemistry è allo stesso tempo di carattere non regolativo e attento agli aspetti economici, nella consapevolezza che l'utilizzazione di nuovi processi che non devono sopportare, o subiscono in misura inferiore, il peso di costi associati a crescenti misure di sicurezza, di protezione dai rischi, di controllo delle emissioni e di smaltimento dei rifiuti, o che non sono legati all'impiego di materie prime in via di esaurimento, rappresenta, se correttamente progettato, un ottimo affare. È importante tenere presente che i vantaggi economici sono visti come la spinta principale alla sua affermazione.

I concetti fondanti della green chemistry sono stati codificati in 12 principi (Anastas e Warner, 1998), che identificano le principali linee guida in cui si inquadrano lo sviluppo e la definizione dei nuovi processi e prodotti puliti. Tra di essi si ritrovano concetti già ampiamente discussi in precedenza, a partire dal primo e fondamentale, che prescrive di evitare la formazione di rifiuti anziché doverli trattare e smaltire dopo che sono stati prodotti. Alla base sta il concetto che i parametri di giudizio di una nuova tecnologia chimica non si fermano alla resa di produzione e alle proprietà ed efficacia del prodotto o di un particolare reagente nelle applicazioni per cui è progettato, ma si deve considerare che la chimica che stiamo costruendo avrà un impatto sulla gente che verrà in contatto con i materiali prodotti e i processi produttivi utilizzati e sull'ambiente in cui essi saranno presenti. In altre parole la valutazione di un processo o prodotto non può non rientrare appieno in quelle metodologie allargate di valutazione della sostenibilità già in precedenza descritte, facendo cioè uso dei concetti di analisi del ciclo totale di vita (LCA) e di analisi del costo totale (TCA). Da questo punto di vista la green chemistry si inquadra, rappresentandone un aspetto, nel contesto della ecologia industriale, di cui utilizza strumenti e linee guida (Graedel, 1999). Ne emergono i seguenti obiettivi: *a*) adottare per prodotti e processi chimici una prospettiva di valutazione allargata all'intero ciclo di vita; *b*) tenere presente nella valutazione l'impatto ambientale delle attività dei propri fornitori e clienti; *c*) in caso di prodotti durevoli, tenere in considerazione anche la riciclabilità; *d*) nel caso di prodotti dissipativi (quelli che vengono consumati nell'esplicare la loro funzione d'uso), tenere in considerazione le fasi di distribuzione, disseminazione e uso, al pari della produzione; *e*) progettare sia processi che prodotti a basso impatto ambientale.

Nel quadro delle tecniche e strumenti generali di misura della sostenibilità sono stati sviluppati alcuni indicatori specifici (Curzons *et al*., 2001; Constable *et al*., 2002), illustrati in **tab. 1**.

Questi parametri non sono indirizzati alle grandi problematiche della sostenibilità globale e non intendono essere strumenti per la identificazione delle grandi strategie societarie. Essi sono piuttosto concepiti come ausili alla definizione delle politiche di ricerca e sviluppo, mirate alla creazione di nuovi processi e al miglioramento di quelli esistenti in un quadro di breve-medio periodo.

La resa efficace di massa (*effective mass yield*) misura in termini percentuali la proporzione della massa di

tab. 1. Parametri di misura della sostenibilità di un processo chimico

Indicatore	Definizione
Resa efficace di massa (%)	Massa di prodotto ×100/massa di materiali non benigni impiegati
Fattore E	Massa di rifiuti/massa di prodotto
Economia atomica (%)	Peso molecolare prodotto utile ×100/somma pesi molecolari reagenti
Intensità di massa	Massa totale usata nel processo/massa del prodotto
Efficienza sul carbonio (%)	Quantità di carbonio nel prodotto ×100/quantità di carbonio totale nei reagenti
Efficienza di massa della reazione (%)	Massa di prodotto ×100/massa dei reagenti

prodotto desiderato ottenuto rispetto alla massa di tutti i materiali non benigni coinvolti nella sua sintesi. Questo indicatore è assai interessante poiché pone l'enfasi sulla pericolosità dei reagenti, considerazione che è normalmente assente nella valutazione delle rese. Per benigni si intendono quei reagenti, solventi o sottoprodotti cui non sono associati rischi per la salute o l'ambiente. La definizione soffre di una ovvia mancanza di chiarezza, specie in casi di limitata pericolosità, e questo, unito al fatto che l'informazione relativa alla pericolosità non è sempre facilmente disponibile, rende spesso difficile l'utilizzazione di tale indicatore.

Il fattore E (*E-factor*) ha invece il dono della semplicità, focalizzandosi sulla produzione di rifiuti che si accompagna a una data quantità del prodotto desiderato (Sheldon, 2000). Il fattore E teorico, legato alla stechiometria della reazione, rappresenta ovviamente il valore minimo, mentre il valore reale, legato alla resa effettiva di reazione, sarà di norma largamente superiore in quanto la resa agisce sia sul numeratore, aumentandolo, sia sul denominatore, diminuendolo. È anche evidente che il metro di valutazione del fattore E può variare in misura sorprendente quando si passa dalla valutazione di un processo petrolchimico alla sintesi di un prodotto farmaceutico, come evidenziato in **tab. 2**: per un derivato petrolchimico prodotto in quantità dell'ordine di milioni di tonnellate il fattore E vale meno, anche molto meno di 0,1, mentre può superare il valore di 100 per un prodotto farmaceutico. Ciò è dovuto al fatto che nel settore farmaceutico di norma le vie di sintesi sono costituite da stadi plurimi e utilizzano reagenti in quantità stechiometriche (quelle prescritte dai rapporti molari tra i vari reagenti nella espressione di reazione) anziché catalitiche (significativamente inferiori alle precedenti, grazie al fatto che il catalizzatore, dopo aver interagito con i reagenti facilitando l'evento reattivo, è nuovamente utilizzato nel ciclo di reazione). Talvolta il fattore E viene moltiplicato per un quoziente di pericolosità ambientale (*unfriendliness quotient*), la cui definizione risente di una certa arbitrarietà, che vuole tenere conto della pericolosità dei rifiuti prodotti. Il risultato assume il nome di quoziente ambientale (EQ, Environmental Quotient).

L'economia atomica (AE, Atom Economy), altrimenti definita con i nomi di utilizzazione o efficienza atomica (*atom utilization*, *atom efficiency*), è un altro indicatore dal significato estremamente semplice e intuitivo, che indica quanta parte dei reagenti, sulla base della stechiometria della reazione, rimane nel prodotto desiderato (Trost, 1991). La definizione di economia atomica si basa sulla stechiometria ignorando volutamente la resa e l'eccesso di un reagente rispetto agli altri, così come la presenza di catalizzatori e solventi. Nel quadro del concetto di economia atomica un reagente è una sostanza che viene incorporata almeno in parte nel prodotto (o in un intermedio di reazione).

A differenza dell'economia atomica, l'intensità di massa (MI, Mass Intensity) considera non solo la stechiometria, ma anche la resa, i solventi e gli ausiliari impiegati in reazione e purificazione, cioè la massa totale impiegata nel processo, tranne quella dell'acqua, e la confronta con la massa di prodotto ottenuto. Tra intensità di massa e fattore E vale la relazione:

$$\text{fattore E} = \text{MI} - 1$$

(nella misura in cui solventi e ausiliari considerati costituiscono un rifiuto). Talvolta l'intensità di massa viene trasformata in produttività di massa, espressa in forma omogenea alla resa efficace e alla economia atomica:

$$\begin{matrix}\text{produttività}\\ \text{di massa}\end{matrix} = \frac{\text{massa del prodotto} \times 100}{\text{massa totale usata nel processo}} = \frac{100}{\text{MI}}$$

L'efficienza sul carbonio (CE, Carbon Efficiency) è la percentuale di carbonio nei reagenti che rimane nel prodotto. Essa tiene conto della resa e dei rapporti stechiometrici dei reagenti impiegati in reazione.

Infine, l'efficienza di massa della reazione (RME, Reaction Mass Efficiency) corrisponde all'economia atomica ma, come l'efficienza sul carbonio, include anch'essa nel calcolo la resa e i rapporti effettivi tra i reagenti. In buona sostanza essa rappresenta la percentuale in peso di prodotto ottenuto sul peso dei reagenti impiegati.

Vi è una differenza sostanziale tra gli indicatori di efficienza e gli indicatori di intensità o produttività, poiché questi ultimi tengono conto non solo dei reagenti ma di tutta la massa impiegata nel processo, evidenziando

tab. 2. Il fattore E nei vari segmenti dell'industria chimica (Sheldon, 2000)

Segmento industriale	Quantità prodotte nel mondo (t/a)	$kg_{rifiuti}/kg_{prodotto}$
Petrolchimica e raffinazione	10^6-10^8	<0,1
Chimica di base	10^4-10^6	<0,1-5
Chimica fine	10^2-10^4	5->50
Farmaceutica	10-10^3	25->100

in questo modo in particolare l'uso di solventi. In questo senso, e nella misura in cui i solventi e quant'altro impiegato nel processo costituiscono un rifiuto, sussiste un'affinità tra gli indicatori di intensità e il fattore E, legato a sua volta essenzialmente alla produzione di rifiuti.

Oltre a questi indicatori, più noti e più comunemente utilizzati, che si possono definire 'di massa', sono stati introdotti analoghi parametri di valutazione quantitativa sia in relazione all'aspetto energetico, come l'energia totale impiegata nel processo per la produzione di una unità ponderale di prodotto o, più in particolare, l'energia impiegata nel recupero dei solventi (anche in termini di gas serra, CO_2, equivalente) sia in relazione ad aspetti specifici legati ai rischi ambientali, come la produzione, per unità di prodotto, di materiali persistenti e in grado di provocare bioaccumulazione, o il contributo relativo del processo alla formazione fotochimica di ozono, per esempio:

$$\frac{\text{massa solv.} \times \text{POCP} \times \text{tensione di vapore}}{\text{massa prodotto} \times \text{POCP}_{toluene} \times \text{tensione di vapore}_{toluene}}$$

dove POCP è il potenziale di creazione dell'ozono fotochimico relativo al solvente impiegato.

L'impiego degli indicatori energetici mette in luce quanto gli aspetti di ingegneria e di processo siano importanti, al pari degli aspetti chimici, per la costruzione di una vera chimica sostenibile.

Strumenti per una chimica sostenibile

Si è visto come individuare gli obiettivi del sistema industriale per una chimica sostenibile faccia emergere la descrizione di un processo ideale, progettato per ottenere un prodotto sicuro e innocuo, che parte da materie prime non pericolose e non inquinanti, possibilmente rinnovabili, che non forma coprodotti o sottoprodotti, che presenta una bassa intensità energetica e che non richiede l'uso di solventi nella fase di reazione e nelle fasi di separazione e purificazione.

Un grande aiuto proviene dalla massa di informazioni disponibile sui rischi e la tossicità dei prodotti, così da poter valutare pienamente l'impatto positivo o negativo della chimica che si sta costruendo. Negli anni passati questa conoscenza non era così approfondita ed estesa e ciò può essere stato in parte la causa delle problematiche ambientali allora prodotte e della cattiva fama che l'industria chimica si è procurata. Di converso dalla attuale maggiore disponibilità di informazioni deriva una maggiore responsabilità per la comunità chimica.

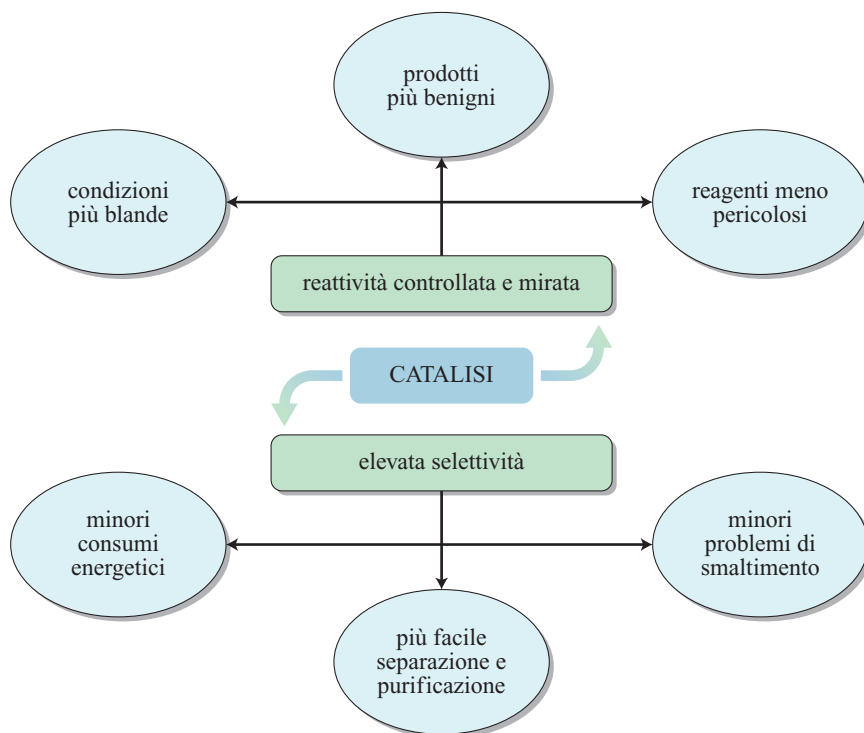
Tra i mezzi più potenti per concretizzare l'obiettivo di una chimica sostenibile un ruolo assolutamente predominante è occupato dalla catalisi, che a buon titolo è stata indicata come il pilastro portante di una chimica sostenibile (Anastas *et al*., 2001). La messa a punto di nuovi catalizzatori e sistemi catalitici consente di raggiungere simultaneamente il doppio obiettivo della salvaguardia ambientale e del beneficio economico. Parlando in generale, l'utilizzazione di un opportuno catalizzatore può rappresentare un potente strumento di sostenibilità nell'industria chimica in quanto consente di progettare e realizzare percorsi sintetici interamente nuovi, altrimenti impossibili o percorribili solo con efficienza minima o scarsa, puntati sugli obiettivi e con le caratteristiche di processo e prodotto che abbiamo prima individuato. La catalisi è in grado di fornire numerosi benefici, come illustrato in **fig. 1**.

Essa offre la chiave d'accesso a materie prime alternative, come quelle derivanti da fonti rinnovabili. Le reazioni possono essere condotte in condizioni più blande, che si accompagnano a minori problematiche di sicurezza e a una minore richiesta energetica. Possono essere utilizzati reagenti di per sé meno reattivi, che attraverso il catalizzatore vengono opportunamente attivati solo quando è necessario e in modo mirato e selettivo, risultando quindi intrinsecamente meno pericolosi e spesso meno tossici. Attraverso la catalisi è possibile non ricorrere a reagenti stechiometrici, tipicamente caratterizzati dalla formazione di coprodotti, spesso in forma di reflui inorganici, migliorando in questo modo l'economia atomica. Inoltre si può raggiungere una selettività più elevata verso il prodotto desiderato, con rese più alte e con riduzione dei sottoprodotti. La migliore selettività si traduce anche in una maggiore semplicità di separazione e purificazione, con risparmio energetico da un lato e riduzione dell'uso di solventi e agenti ausiliari dall'altro, e in una maggiore purezza del prodotto, le cui caratteristiche tossicologiche possono variare in modo significativo per l'assenza di impurezze tossiche anche in minima concentrazione.

Nella pratica industriale molti catalizzatori hanno una durata di utilizzazione estremamente elevata, anche per ragioni legate al loro costo, soprattutto nell'ambito delle grandi lavorazioni petrolchimiche e della chimica di base, cosicché il loro impiego non pone problemi significativi di smaltimento. Con l'impiego di catalizzatori eterogenei inoltre, molti dei quali particolarmente benigni dal punto di vista tossicologico e ambientale, risulta anche piuttosto semplice la separazione del catalizzatore dal prodotto di reazione.

A loro volta le biotecnologie sono considerate uno strumento estremamente promettente per il perseguimento della sostenibilità industriale (Webster *et al*., 1996), guadagnando terreno anche per la realizzazione di prodotti chimici di base (le cosiddette commodities), man mano che le nuove tecniche di manipolazione genetica ne moltiplicano le possibilità e viene superato lo scoglio economico che ne ha lungamente limitato l'applicazione al mondo farmaceutico e delle specialità. Questa applicazione delle biotecnologie sembra porre meno problemi all'opinione pubblica che non l'impiego in agricoltura.

fig. 1. La catalisi: uno degli strumenti più potenti per una chimica sostenibile.

prodotti più benigni
condizioni più blande
reagenti meno pericolosi
reattività controllata e mirata
CATALISI
elevata selettività
minori consumi energetici
minori problemi di smaltimento
più facile separazione e purificazione

Le biotecnologie aprono il campo all'utilizzazione delle biomasse (amido, cellulosa) e degli zuccheri da esse derivati come materie prime rinnovabili anche per la produzione chimica e non solo come vettori energetici. Nel concetto emergente di bioraffineria (v. oltre), le biomasse vengono usate per la produzione combinata di prodotti chimici a più o meno alto valore aggiunto insieme a vettori energetici, in maniera sostanzialmente analoga rispetto a quelle di una raffineria tradizionale che parte da combustibile/materia prima fossile. L'impiego delle biomasse consente di mitigare l'andamento del biossido di carbonio nell'atmosfera: poiché la biomassa usa CO_2 per la propria crescita attraverso la fotosintesi, il suo impiego come materia prima non dà origine a un incremento netto del contenuto di CO_2 nell'atmosfera quando i prodotti raggiungono il loro destino finale nell'ambiente.

Al di là delle produzioni convenzionali, nuove utilizzazioni delle biomasse sono rese possibili dall'intervento di microrganismi modificati ed enzimi che agiscono da biocatalizzatori e inducono specifiche trasformazioni chimiche. Attraverso tecniche di ingegneria metabolica si modifica il metabolismo normale di una cellula in modo che essa contribuisca alla produzione del prodotto chimico desiderato. Inoltre, tecniche innovative di ingegneria biochimica possono essere usate per una più efficace separazione dei prodotti.

La biotecnologia industriale (*white biotechnology*) non può certo essere considerata di per sé immune da problematiche di sostenibilità, legate da un lato alla generazione di fanghi e reflui acquosi da depurare dai potenziali inquinanti (fosfati, metalli pesanti), dall'altro agli elevati consumi energetici dovuti alla diluizione delle correnti di processo. Tuttavia l'uso preferenziale di materie prime rinnovabili, l'impiego e la generazione di substrati e prodotti largamente biodegradabili o riutilizzabili e scarsamente tossici, l'utilizzazione di procedimenti semplici, altamente selettivi e condotti in condizioni blande anche nella produzione di molecole complesse, il forte potenziale di innovazione ancora non sfruttato, fanno prevedere che essa assumerà una importanza sempre più rilevante nella riduzione del carico ambientale indotto dai processi chimici.

La *process intensification*, espressione intraducibile che grosso modo significa 'fare di più con meno' nell'ottica di una ottimizzazione dei processi industriali di produzione, venne concepita inizialmente come una strategia per ridurre in modo significativo le dimensioni degli impianti e quindi il capitale investito, e ben si adatta all'ideazione di processi di produzione sostenibile, caratterizzati da ottimizzazione dell'efficienza di massa, riduzione del consumo energetico, maggiore controllo e sicurezza, migliore qualità dei prodotti (Jenk *et al.*, 2004).

Il concetto alla base della process intensification sta nell'adeguamento del processo alla reazione e non viceversa, modulando le operazioni unitarie nel modo più consono alle caratteristiche chimico-fisiche dei singoli stadi di processo. Si mira anche a riunire, quando possibile, più operazioni in una sola apparecchiatura. Si

comprende quindi come la process intensification faccia largo uso dello sviluppo di idee innovative quali il reattore a membrana, il reattore scambiatore, i reattori a letto o a disco rotante, la distillazione reattiva e catalitica, i miscelatori statici ad alta efficienza, le apparecchiature microstrutturate (reattori, scambiatori, separatori, estrattori, ecc.). L'impiego di componenti microstrutturati, che possono oggi essere fabbricati a basso costo in una varietà di materiali metallici, polimerici e ceramici, consente il trasferimento di materia ed energia in maniera estremamente efficiente. Lo sviluppo industriale di apparecchiature microstrutturate non è pensato in termini di *scale-up* convenzionale, ma piuttosto secondo criteri biomimetici, attraverso la replica di migliaia di microstrutture assemblate e interconnesse in unità macroproduttive di larga scala, con l'ausilio di una progettazione integrata multiscala (*integrated multiscale design*).

Altri cavalli di battaglia legati alla process intensification sono i metodi alternativi di attivazione energetica come quelli della sonochimica, della fotochimica, quelli basati sull'impiego di microonde, ecc.

9.6.3 Aree di innovazione per una chimica sostenibile

Le aree in cui si opera per una chimica sostenibile sono numerose e possono essere suddivise in categorie. Adottiamo qui la distinzione più comunemente usata che fa riferimento alle componenti base di una reazione chimica (Anastas e Williamson, 1996): *a*) materie prime alternative; *b*) vie alternative di sintesi o reagenti alternativi; *c*) condizioni alternative di reazione; *d*) prodotti alternativi.

È chiaro che queste quattro componenti sono strettamente correlate tra loro e con gli obiettivi in modo variegato e complesso, a volte anche inestricabilmente. Una nuova via di sintesi primariamente mirata a migliorare la selettività o l'economia atomica, con riduzione dei sottoprodotti, attraverso per esempio un minor numero di stadi, potrà prevedere anche materie prime differenti, e condizioni di reazioni differenti, possibilmente più benigne, come il minor uso o l'assenza di solventi. Non è perciò facile inquadrare su basi oggettive un caso reale in una specifica categoria, salvo quando una delle componenti presenti una rilevanza talmente predominante da rendere la scelta semplice e per sé evidente.

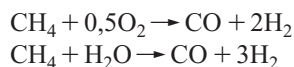
Materie prime alternative

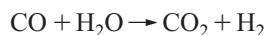
La ricerca di materie prime alternative ha lo scopo di impiegare materie prime più benigne, che siano rinnovabili o che riducano il rischio per l'uomo e per l'ambiente. In molti casi la selezione della materia prima può rappresentare un fattore di estrema importanza nel determinare l'impatto dell'attività sull'uomo e sull'ambiente.

La maggior parte delle produzioni chimiche deriva oggi direttamente o indirettamente dal petrolio. Nella scelta di materie prime alternative possiamo evidenziare alcuni filoni principali: *a*) l'impiego del gas naturale come fonte fossile primaria alternativa al petrolio; *b*) l'impiego di materie prime da fonti rinnovabili, di origine agricola e vegetale (biomasse); *c*) il reimpiego di sottoprodotti e scarti di produzione di altre lavorazioni o attività; *d*) il reimpiego del biossido di carbonio.

Gas naturale

L'impiego del gas naturale, il cui costituente principale è il metano, rappresenta una prima alternativa più sostenibile all'utilizzo del petrolio (Rostrup-Nielsen, 2004). Le riserve accertate di gas naturale ne garantiscono l'impiego per un periodo largamente maggiore. A partire dal gas naturale possono essere costruiti percorsi efficacemente integrati per la produzione diretta di energia termica ed elettrica e, attraverso processi di conversione diretta o indiretta, di altri combustibili sintetici e delle principali commodities dell'industria chimica. L'utilizzazione del gas naturale in turbine a gas in cicli combinati consente la generazione di energia elettrica con elevato rendimento. Processi di conversione diretta del metano sono oggetto di intensi studi, ma a tutt'oggi lo stadio chiave nell'utilizzazione del gas naturale rimane la produzione del gas di sintesi (syngas), una miscela di CO e H_2 ottenuta mediante ossidazione parziale (con ossigeno) o *steam reforming* (con vapor d'acqua):

$$CH_4 + 0{,}5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$
$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

Il gas di sintesi costituisce una fonte di idrogeno, anche attraverso la conversione del CO a CO_2 mediante il cosiddetto shift del gas d'acqua (WGS, Water Gas Shift):

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

o può essere convertito in combustibili liquidi sintetici come metanolo, dimetiletere o i carburanti sintetici (synfuel) per diesel e gli altri tagli idrocarburici ottenibili dalla reazione Fischer-Tropsch. Oltre a rendere più agevole lo sfruttamento del 'gas remoto', cioè i grandi giacimenti di gas naturale localizzati in zone lontane dalle aree sviluppate, grazie alla maggiore facilità di trasporto, questi combustibili sintetici contenenti ossigeno e privi (a differenza di molti tagli petroliferi) di contaminanti quali lo zolfo, sono caratterizzati da basse emissioni inquinanti in fase di impiego e rappresentano una valida risposta alle nuove esigenze e normative relative ai carburanti. Come il gas di sintesi, il metanolo è a sua volta un intermedio fondamentale e molto versatile: può essere trasformato su zeoliti acide in olefine

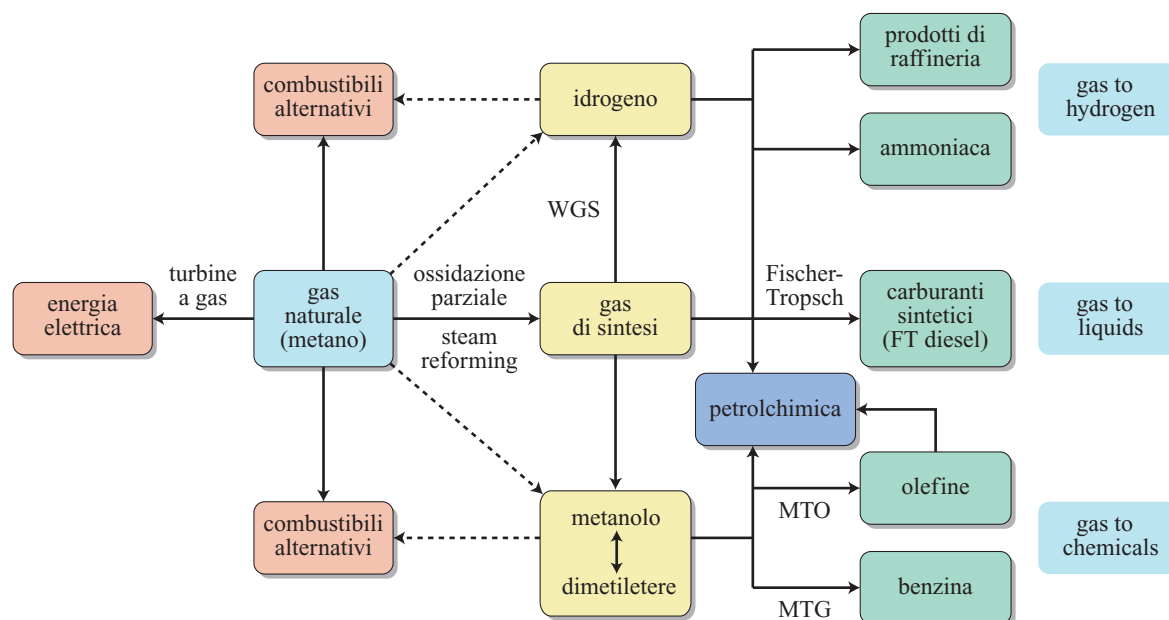



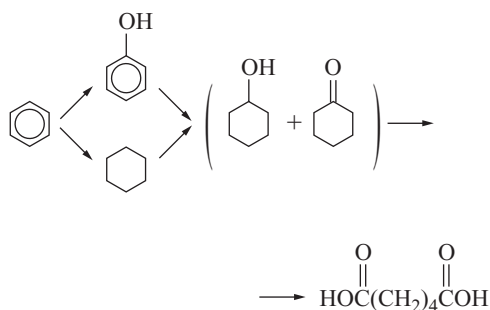
fig. 2. Impiego del gas naturale come materia prima alternativa.

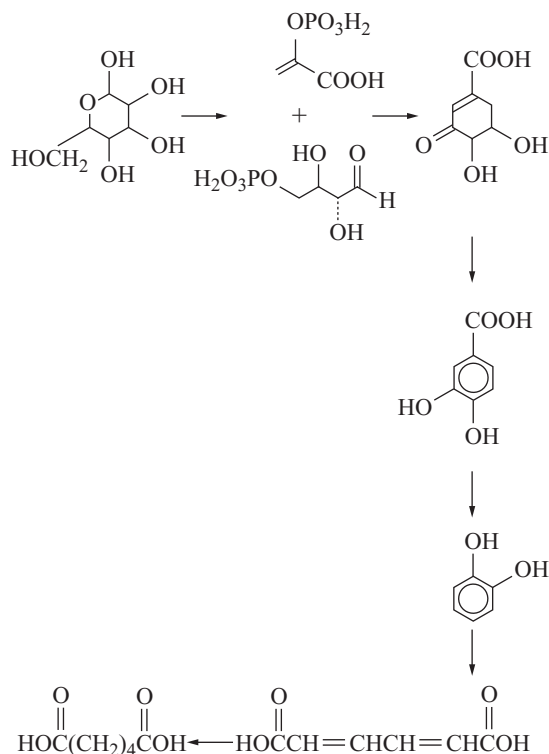
come etilene e propilene (processo MTO, Methanol To Olefins), ma anche in benzina (processo MTG, Methanol To Gasoline), oltre a essere il progenitore di altri importanti prodotti chimici di base, come per esempio la formaldeide e l'acido acetico. Una mappa delle molteplici possibilità di impiego del gas naturale come fonte alternativa è schematizzata in **fig. 2**.

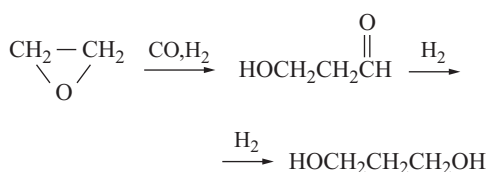
Biomasse

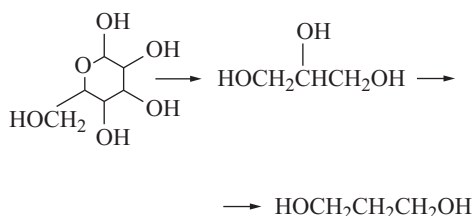
In generale le biomasse di origine vegetale possono rappresentare materie prime rinnovabili per tutta una serie di prodotti chimici ossigenati (si pensi *in primis* all'etanolo) ma anche per il metano o il gas di sintesi, attraverso i classici procedimenti di gassificazione, di fermentazione o di pirolisi ad alta temperatura, o attraverso nuovi procedimenti catalitici in corso di studio, per esempio mediante l'impiego di catalizzatori omogenei a base di metalli di transizione. In questa ottica l'impiego delle biomasse ben si integra con le potenzialità di utilizzazione del gas naturale come materia prima alternativa.

L'impiego di materie prime di origine vegetale costituisce a buon titolo il nocciolo duro della green chemistry, una sorta di rivoluzione verde che ne rappresenta il settore in più forte sviluppo (Stevens e Verhé, 2004). Tipici esempi dell'impiego di materie prime rinnovabili di origine agricola sono rappresentati dalla sostituzione di materie prime derivanti da fonti fossili con zuccheri (prodotti a partire da amido o cellulosa) o con oli e grassi, spesso, ma non sempre, attraverso l'utilizzazione di processi biosintetici. In taluni casi il prodotto che si ottiene dalle materie prime di origine vegetale è solo funzionalmente simile ma chimicamente diverso dal prodotto attualmente ottenuto da fonte petrolchimica: un esempio è il biodiesel, costituito da una miscela di esteri metilici di acidi grassi prodotta a partire da oli vegetali, utilizzato al posto o in miscela con il gasolio. In altri casi invece è possibile ottenere a partire da biomasse proprio gli stessi prodotti attualmente ottenuti da fonte petrolchimica. Accanto a produzioni ben consolidate, come quelle dell'etanolo/etilene e dell'acido acetico, il ventaglio dei prodotti ottenibili si va ampliando. L'acido adipico, per esempio, che è il principale intermedio per la produzione del nylon, viene tradizionalmente prodotto a partire da benzene, un derivato della raffinazione del petrolio:

$$\longrightarrow \mathrm{HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH}$$

Una materia prima alternativa potrebbe essere il glucosio, come è stato dimostrato in un percorso biosintetico che non esiste in natura, attraverso l'impiego di un biocatalizzatore microbico geneticamente modificato che trasforma il glucosio in acido muconico; quest'ultimo viene poi idrogenato ad acido adipico (Drats e Frost, 1998):

$$HOOC(CH_2)_4COOH \leftarrow HOOCCH{=}CHCH{=}CHCOOH$$

In questo percorso biosintetico può essere prodotto anche il pirocatecolo, un altro intermedio industriale di rilevante interesse. La biosintesi dell'acido adipico, eclatante e ampiamente citata, non rappresenta che una possibilità, dimostrata solo in laboratorio, e sussistono dubbi sulla effettiva compatibilità economica attuale di un tale percorso sintetico. Un caso analogo, ma che sembra presentare già oggi effettive potenzialità applicative, è rappresentato dalla sintesi del 1,3-propandiolo, un intermedio per un nuovo poliestere il cui sviluppo è stato finora ostacolato dall'eccessivo costo della produzione condotta per via tradizionale, che coinvolge tra l'altro la manipolazione di sostanze a elevata tossicità come l'ossido di etilene e l'acroleina:

$$CH_2{-}CH_2\,(O) \xrightarrow{CO,H_2} HOCH_2CH_2CHO \xrightarrow{H_2} \xrightarrow{H_2} HOCH_2CH_2CH_2OH$$

In questo caso la via biosintetica alternativa, che utilizza un batterio geneticamente modificato, consente la produzione di 1,3-propandiolo da glucosio a un costo di produzione più competitivo (Nakamura e Whited, 2003):

$$\text{glucosio} \longrightarrow HOCH_2CH(OH)CH_2OH \longrightarrow \longrightarrow HOCH_2CH_2CH_2OH$$

Impiego di sottoprodotti

L'utilizzazione di sottoprodotti e scarti di produzione di altre lavorazioni è una tematica di grande attualità ai fini di uno sviluppo sostenibile. Nel settore petrolifero e della raffinazione si assiste da un lato allo spostamento della domanda verso carburanti di qualità via via migliore, soggetti a specifiche sempre più severe, come quella riguardante la limitazione del contenuto di zolfo, in grado di garantire prestazioni superiori e minori emissioni inquinanti durante l'uso; dall'altro alla crescita dell'utilizzazione di greggi sempre più pesanti e di sabbie bituminose. Ne deriva un'aumentata disponibilità di frazioni idrocarburiche pesanti con ridotte ed economicamente sempre più svantaggiate possibilità di utilizzazione come oli combustibili, quando non sia addirittura necessario procedere a un loro oneroso smaltimento.

Al di là dei procedimenti tradizionali di upgrading, nuove tecnologie in fase di sviluppo sono in grado di offrire una migliore risposta a questi problemi. Per esempio mediante la tecnologia EST (Eni Slurry Technology; Panariti *et al.*, 2000), basata sull'idrogenazione in presenza di catalizzatori di molibdeno in slurry e attualmente alla scala di impianto dimostrativo, si ottiene la conversione pressoché completa di residui e di greggi pesanti non convenzionali in tagli idrocarburici di qualità più elevata (**fig. 3**).

A loro volta nuove tecnologie di desolforazione consentono la desolforazione esaustiva di distillati medi ad alto tenore di zolfo resistenti a trattamenti di HDS (Hydrodesulphurization) convenzionali, che non sarebbero altrimenti in grado di soddisfare le nuove specifiche relative al tenore di zolfo volte alla riduzione delle emissioni inquinanti, rendendone possibile l'impiego come carburanti pregiati (Song e Ma, 2003). La desolforazione può essere ottenuta per via ossidativa (ODS, Oxidative DeSulphurization) ossidando le componenti solforate con peracidi, con acqua ossigenata in presenza di ultrasuoni o con idroperossidi, generati convenientemente per trattamento con aria di opportuni tagli di raffineria: si ottengono così delle molecole solforate a polarità differenziata (solfoni) che possono essere agevolmente separate dal gasolio (processo ULSD, Ultra Low Sulphur Diesel; **fig. 4**). Anche procedimenti di biodesolforazione mediante ceppi batterici opportunamente potenziati allo scopo con tecniche di ingegneria genetica si stanno rivelando molto promettenti (D'Addario *et al.*, 2000).

Un altro processo di grande interesse attualmente in sviluppo riguarda la produzione con catalizzatore zeolitico di 2,6-dimetilnaftalene, intermedio chiave del PEN (polietilene naftalato), un poliestere a elevate prestazioni, a partire da tagli naftalenici di frazioni idrocarburiche pesanti a basso valore di origine petrolchimica o di raffineria (Millini *et al.*, 2003). Attraverso una serie di reazioni successive di alchilazione, dealchilazione e isomerizzazione e una cristallizzazione selettiva, il processo

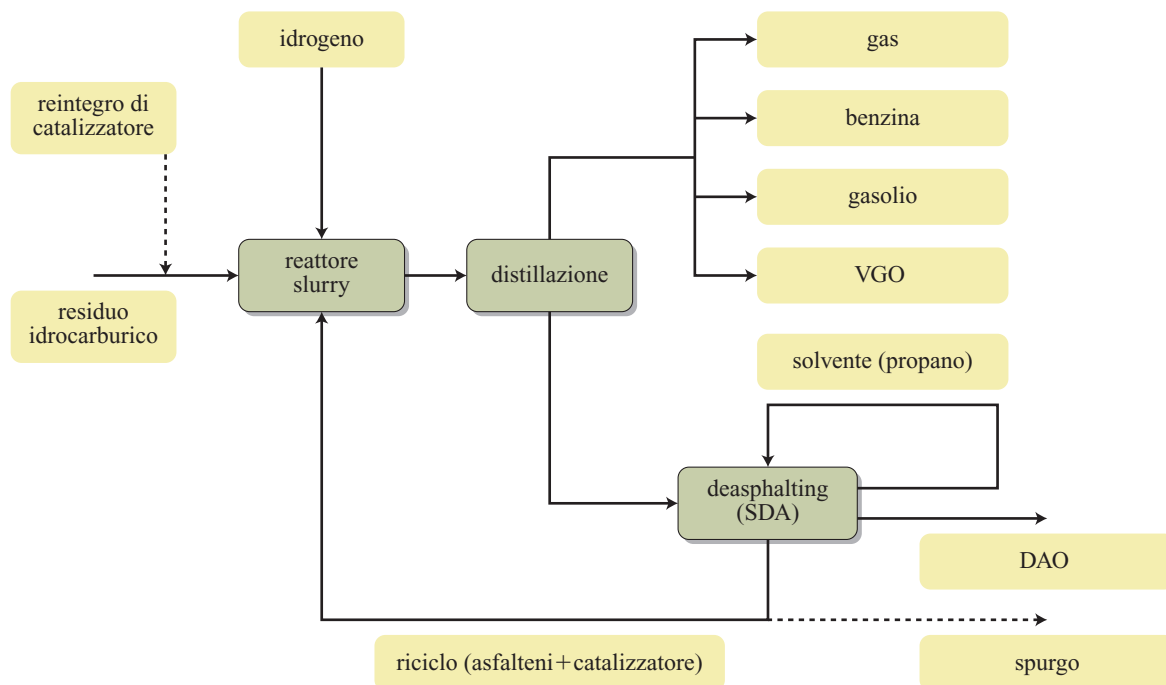



fig. 3. Il processo EST. DAO, DeAsphalted Oil; SDA, Solvent DeAsphalting; VGO, Vacuum Gas Oil.

consente la trasformazione praticamente quantitativa nel prodotto desiderato di tutti i composti a struttura naftalenica presenti nel materiale di partenza.

È anche possibile ottenere cariche pregiate per *steam cracking*, costituite da alcani lineari C_2-C_5, per la produzione di olefine leggere (etilene, propilene), processando con idrogeno in condizioni di cracking frazioni pesanti simili a quelle precedenti, ma anche le componenti meno pregiate della benzina di pirolisi a elevato contenuto di aromatici, che troveranno crescenti difficoltà di collocazione in vista della riduzione del contenuto di aromatici nelle benzine (Ringelhan *et al*., 2004).

Riutilizzazione di CO_2

La riutilizzazione del biossido di carbonio costituisce una problematica di tale attualità e importanza da poter essere considerata un vero e proprio filone a sé stante per quanto riguarda l'impiego di sottoprodotti come materie prime alternative (Aresta, 2003). La prima e principale opportunità di riutilizzazione di CO_2 è costituita in generale dall'impiego delle biomasse di origine vegetale (v. cap. 6.5) in quanto la biomassa attraverso la sintesi clorofilliana usa CO_2 per la propria crescita, consentendo l'instaurarsi di un ciclo virtuoso sostenibile a emissione nulla di CO_2.

Non mancano esempi importanti di utilizzazione di CO_2 già nell'ambito dei grandi processi classici della

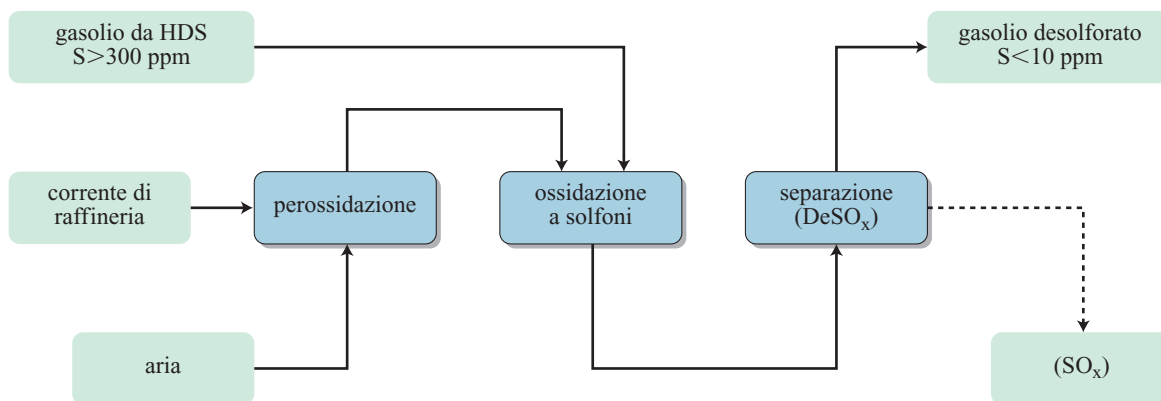
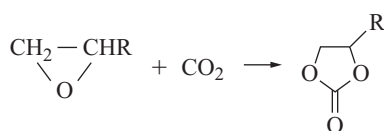
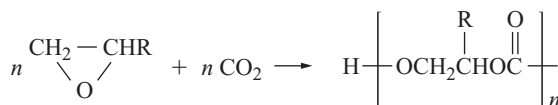



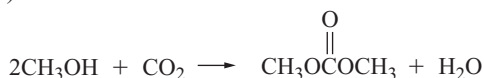
fig. 4. Il processo ULSD.

chimica industriale tradizionale. In realtà il biossido di carbonio viene da molti anni usato nella produzione di urea (impiegata come fertilizzante) e acido acetilsalicilico (più noto come aspirina), oltre a partecipare alla sintesi del metanolo e ad altri processi che coinvolgono gli equilibri degli ossidi di carbonio. Più recentemente a questi impieghi si è aggiunto quello di CO_2 per la sintesi dei carbonati organici, considerati, come si vedrà anche in seguito, pietre di costruzione di grande interesse per l'edificazione di una chimica sostenibile, grazie alle loro caratteristiche di benignità verso l'uomo e l'ambiente. Carbonati di alchilene (etilene, propilene) vengono prodotti industrialmente per reazione dei corrispondenti ossidi con CO_2:

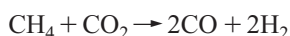
$$\underset{\text{O}}{CH_2-CHR} + CO_2 \longrightarrow \text{(carbonato ciclico: anello O–C(=O)–O con sostituente R)}$$

$R = H, CH_3, C_2H_5$

In presenza di un diverso sistema catalitico la reazione evolve verso la formazione di policarbonati alifatici ad alto peso molecolare, caratterizzati da elevata biodegradabilità. La stupefacente regolarità dell'alternanza dell'inserzione di unità epossido e CO_2 consente il raggiungimento di pesi molecolari estremamente elevati:

$$n\ \underset{\text{O}}{CH_2-CHR} + n\,CO_2 \longrightarrow H\left[OCH_2\overset{R}{C}HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n$$

L'omologa reazione tra CO_2 e alcoli porta alla formazione di carbonati alchilici. Così da metanolo e biossido di carbonio si può ottenere il dimetilcarbonato (DMC):

$$2CH_3OH + CO_2 \longrightarrow CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3 + H_2O$$

La fattibilità di questa reazione è stata recentemente dimostrata, ma non si è ancora pervenuti a un'applicazione industriale, principalmente a causa delle difficoltà legate all'equilibrio termodinamico sfavorevole. È invece in fase di sviluppo più avanzato la sintesi dei carbonati alchilici per reazione degli alcoli con l'urea, che rappresenta anch'essa una via (indiretta) di utilizzazione di CO_2 come materia prima.

Straordinario interesse presenta il reforming del metano con CO_2, il cosiddetto *dry reforming*, in quanto offre una strada per la conversione diretta di grandi quantità di CO_2 in gas di sintesi, anche se i benefici devono essere attentamente valutati alla luce del bilancio energetico globale, data la endotermicità della reazione:

$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2$$

Vie alternative di sintesi e reagenti alternativi

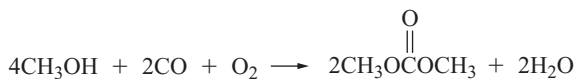
La messa a punto di nuove vie di sintesi e l'impiego di reagenti alternativi rappresentano sicuramente alcune tra le più interessanti aree di investigazione con l'obiettivo di soddisfare molti dei 12 principi della green chemistry. Una sintesi alternativa che comprenda un minor numero di passaggi è sicuramente un buon viatico verso una più elevata resa globale, con conseguente minor formazione di sottoprodotti e miglioramento del fattore E. Oppure una sintesi alternativa può prevedere lo sfruttamento di una reazione caratterizzata da una migliore efficienza atomica, per esempio, in particolare, uno stadio catalitico in sostituzione dell'uso di reagenti stechiometrici, causa di reflui e sottoprodotti. Infine, un primario filone di scelta di vie alternative riguarda la riduzione della pericolosità intrinseca per l'uomo e per l'ambiente dei reagenti coinvolti nel procedimento di sintesi.

Sostituzione di reagenti pericolosi

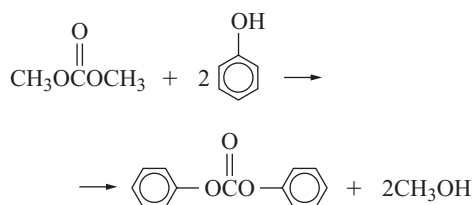
Sostanze di estrema tossicità e pericolosità ambientale sono largamente impiegate nell'industria chimica: un esempio particolarmente significativo riguarda l'uso del fosgene, un gas derivato del cloro, nella produzione su elevatissima scala di commodities come gli isocianati, intermedi per la produzione dei poliuretani, e i policarbonati, materiali polimerici di vasto impiego. La produzione di fosgene su scala mondiale può essere stimata nell'ordine di 6-7 milioni di t/a.

L'impiego degli esteri carbonici, quali il dimetilcarbonato (DMC) e i suoi omologhi, reagenti a bassa tossicità, consente non solo l'affrancamento dall'uso di questo prodotto estremamente tossico e pericoloso, ma anche dagli altri inconvenienti che l'uso del fosgene reca con sé: la dipendenza dal ciclo del cloro, l'impiego di solventi alogenati come il cloruro di metilene e i clorobenzeni, la formazione di sottoprodotti e reflui salini clorurati. La sostituzione nella pratica industriale dell'impiego del fosgene con quello dei carbonati organici, rappresenta indubbiamente uno dei successi della green chemistry, oltre che della ricerca del gruppo Eni, per molti anni in prima fila nel promuoverne l'utilizzazione industriale (Rivetti, 2000a, 2000b).

Poiché la produzione dei carbonati era essa stessa tradizionalmente legata all'uso del fosgene, è stato innanzitutto giocoforza mettere a punto vie di sintesi alternative che non ne prevedessero l'impiego (Delledonne *et al*., 2001). Tra le vie individuate, oltre a quelle a partire da CO_2 illustrate in precedenza, spicca per importanza industriale la carbonilazione ossidativa del metanolo a dimetilcarbonato, che utilizza monossido di carbonio e ossigeno e dà come coprodotto acqua:

$$4CH_3OH + 2CO + O_2 \longrightarrow 2CH_3OC(=O)OCH_3 + 2H_2O$$

Nel processo industrializzato da EniChem per la produzione del dimetilcarbonato la carbonilazione ossidativa è condotta sul metanolo liquido utilizzando alogenuri di rame come catalizzatori. In **fig. 5** è illustrato uno schema semplificato del processo.

Il dimetilcarbonato può poi essere facilmente trasformato nei suoi omologhi superiori mediante reazioni di transesterificazione. Così per esempio da dimetilcarbonato e fenolo si ottiene difenilcarbonato (DFC), più reattivo come agente carbonilante e quindi scelto come reagente di elezione in specifiche reazioni:

$$CH_3OC(=O)OCH_3 + 2\,C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5OC(=O)OC_6H_5 + 2CH_3OH$$

Quando un dialchil- o diarilcarbonato viene impiegato come agente carbonilante in sostituzione del fosgene, il gruppo carbonile ($-C{=}O$) viene incorporato nel substrato, mentre si libera l'alcol o il fenolo corrispondente al carbonato. È importante apprezzare come nella intera sequenza di reazioni coinvolte l'alcol o il fenolo di risulta possano venire riciclati alla sintesi del carbonato utilizzato come reagente. Ne deriva per le carbonilazioni condotte con carbonati organici un percorso di sintesi che consuma solo CO e O_2 (o CO_2) e dà come coprodotto solo acqua. Nella produzione dei policarbonati aromatici, per esempio, il difenilcarbonato, prodotto a partire da dimetilcarbonato, viene fatto reagire con bisfenolo A in massa fusa per produrre il policarbonato. Il metanolo coprodotto nella sintesi del difenilcarbonato può essere riciclato nella sintesi del DMC. Analogamente, il fenolo coprodotto nella sintesi del policarbonato viene riciclato alla sintesi del DFC (**fig. 6**). È anche interessante notare che l'intero ciclo rappresenta un brillante esempio di processo condotto in totale assenza di solventi. Questa via di sintesi ha assunto una notevole importanza industriale: attraverso di essa viene ottenuto circa un sesto della produzione mondiale di policarbonato.

In modo analogo, attraverso la produzione come intermedio del diallilcarbonato, è stata realizzata la sintesi senza fosgene del dietilenglicole bis(allilcarbonato), il monomero (commercialmente noto come CR-39 o RAV-7)

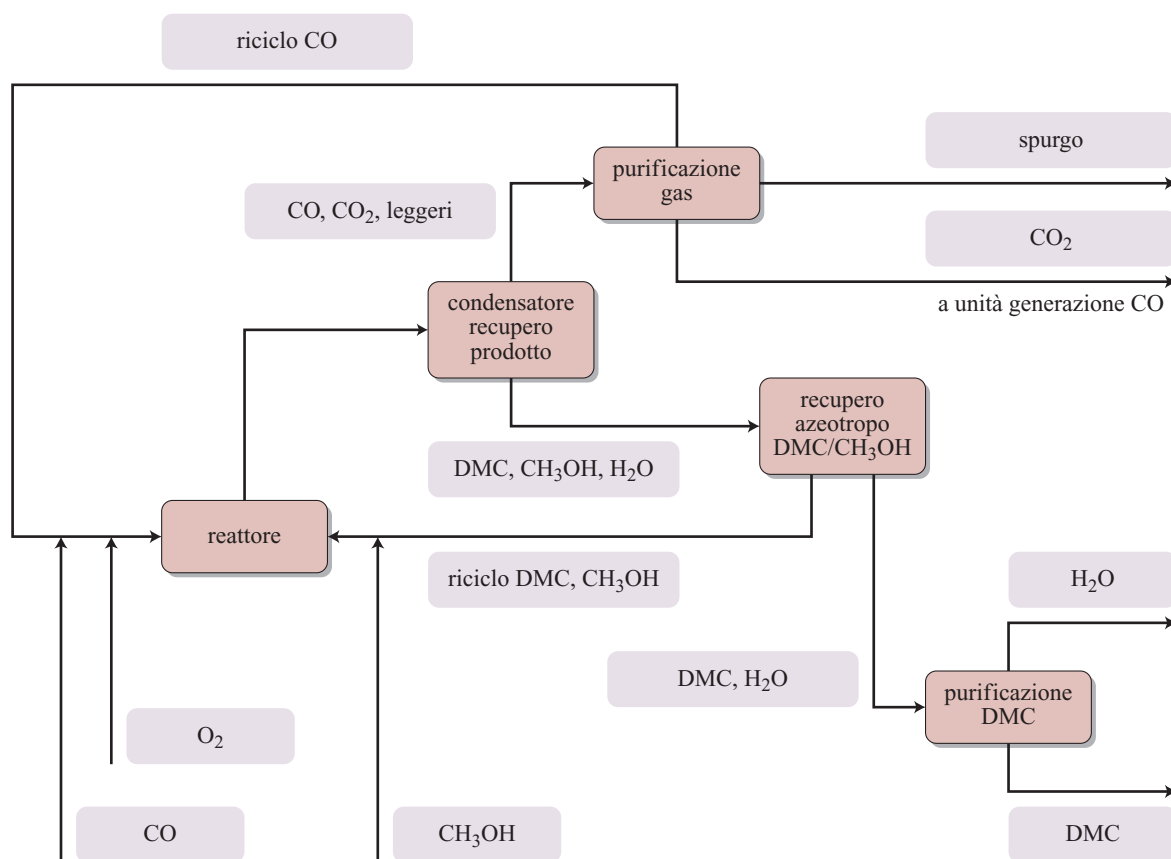



fig. 5. Il processo EniChem per la produzione del dimetilcarbonato (Rivetti e Delledonne, 2003).

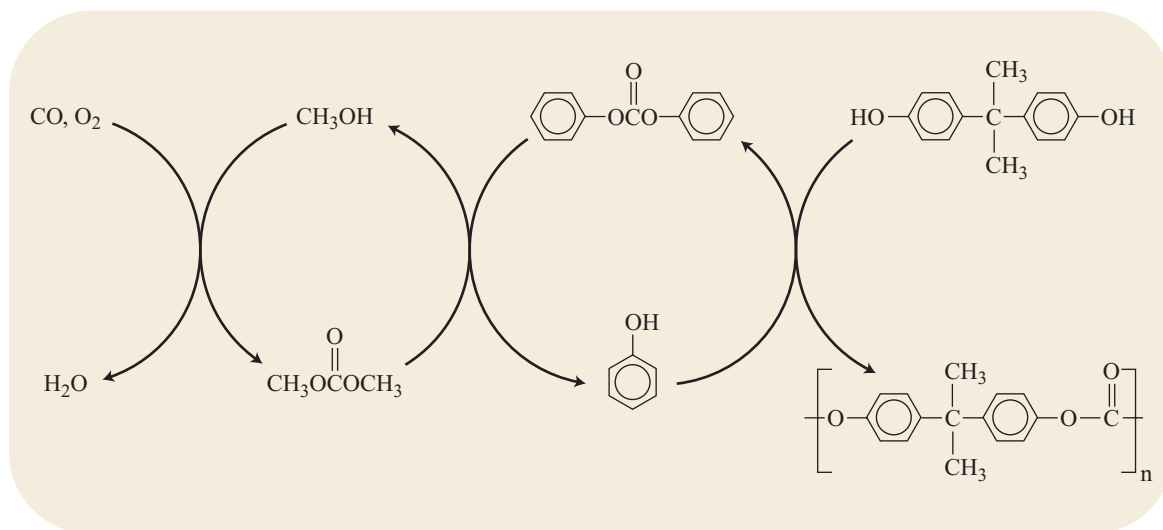



fig. 6. Produzione dei policarbonati aromatici senza uso del fosgene: polimerizzazione in massa fusa del bisfenolo A con il difenilcarbonato.

tradizionalmente più utilizzato nella produzione di lenti ottiche e oftalmiche di qualità (Romano *et al.*, 1985).

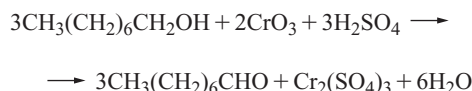
Il dimetilcarbonato, oltre a consentire di evitare l'impiego del fosgene nelle reazioni sopra accennate, è altresì una ottima alternativa all'impiego di altri reagenti estremamente tossici e inquinanti, quali il dimetilsolfato e il cloruro di metile, in reazioni di alchilazione: in questo modo è possibile metilare selettivamente eteroatomi (O, N, S) in ammine alifatiche e aromatiche, fenoli, solfuri, così come atomi di carbonio recanti idrogeni attivati in posizione α a nitrili, chetoni, esteri, solfoni, ecc.

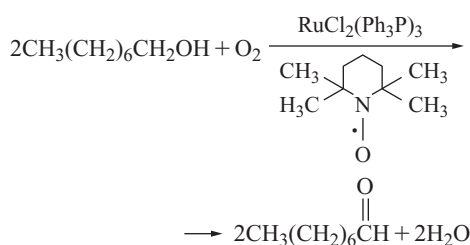
Sostituzione di reagenti stechiometrici

L'impiego dei carbonati organici rappresenta un esempio di successo del modo in cui reagenti di grande pericolosità possano essere sostituiti da reagenti più benigni che adempiano la stessa funzione. Altrettanto eclatante è l'eliminazione di reagenti stechiometrici, anch'essi spesso pericolosi e soprattutto causa di reflui, di sottoprodotti inquinanti e nel migliore dei casi di coprodotti, in favore di reazioni catalitiche caratterizzate da una migliore efficienza atomica. Gli esempi di questa tendenza, che testimonia la grande potenza della catalisi come strumento per una chimica più sostenibile, sono innumerevoli; di seguito ci si limiterà a citarne alcuni, scelti tra i più rappresentativi e di maggior interesse industriale.

Tipici reagenti stechiometrici cui sono associate caratteristiche di tossicità per l'uomo e problematiche di inquinamento ambientale sono quelli impiegati nelle ossidazioni con metalli (come i composti del cromo e del manganese) o, anche se in misura minore, con perossidi e peracidi organici.

Così le ossidazioni di alcoli ad aldeidi o a chetoni sono tuttora frequentemente condotte con cromo triossido o bicromato sodico o potassico in presenza di acido solforico, dando origine a reflui contenenti un metallo tossico, un acido e residui organici combinati insieme, che risultano assai impegnativi da smaltire. L'esempio qui riportato riguarda l'ossidazione dell'1-ottanolo a ottanale:

$$3CH_3(CH_2)_6CH_2OH + 2CrO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3(CH_2)_6CHO + Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Le stesse reazioni possono essere condotte con aria in presenza di una varietà di catalizzatori, come per esempio 2,2′,6,6′-tetrametilpiperidina-N-ossido (TEMPO) in combinazione con complessi di rutenio (Sheldon, 2000):

$$2CH_3(CH_2)_6CH_2OH + O_2 \xrightarrow[\text{TEMPO}]{RuCl_2(Ph_3P)_3} 2CH_3(CH_2)_6CH{=}O + 2H_2O$$

L'impiego di 4-idrossi-TEMPO come catalizzatore per la produzione di bisnoraldeide mediante ossidazione con ipoclorito di sodio del corrispondente alcol è stato la chiave di volta di una nuova e più benigna via di sintesi commerciale del progesterone (Hewitt, 1998). Questa via ha rimpiazzato un precedente processo basato sull'ossidazione dello stigmasterolo in due passaggi (ossidazione secondo Oppenhauer con alluminio *ter*-butossido e cicloesanone seguita da ozonolisi e riduzione con zinco/acido

acetico) riducendo i reflui acquosi di 5 volte e i reflui organici di 10 volte. La nuova via consente inoltre un utilizzo molto più efficace della materia prima di partenza:

steroli di soia

(100%) (15%)

OH

HO

cicloesanone $Al(OtBu)_3$

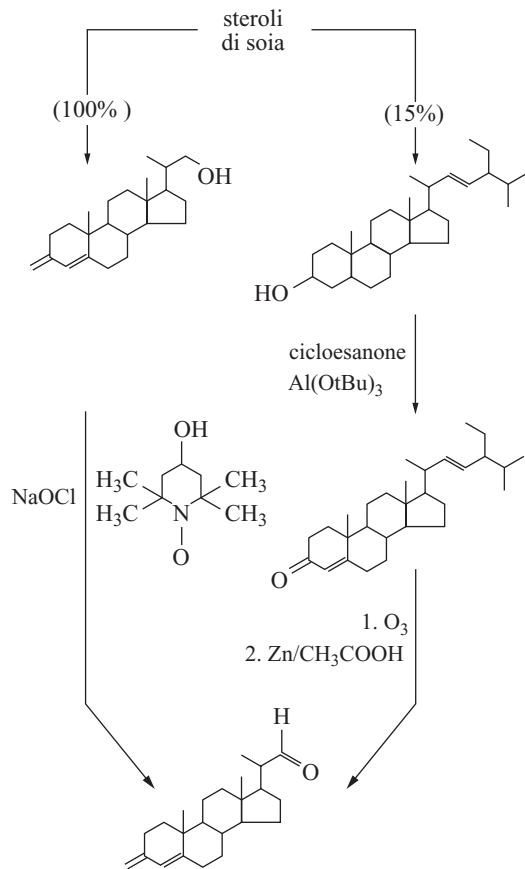
OH

NaOCl H_3C CH_3 H_3C N CH_3 O

O

1. O_3
2. Zn/CH_3COOH

H

O

Una via storica di preparazione industriale dell'idrochinone (1,4-didrossibenzene) consiste nell'ossidazione dell'anilina con biossido di manganese a dare chinone, seguita dalla riduzione con ferro di quest'ultimo. Il processo dava come coprodotto solfato d'ammonio e ossido di ferro in quantità stechiometrica sull'idrochinone e solfato di manganese in quantità pari ad addirittura quattro volte lo stechiometrico:

NH_2

2 + $4MnO_2 + 5H_2SO_4$ ⟶

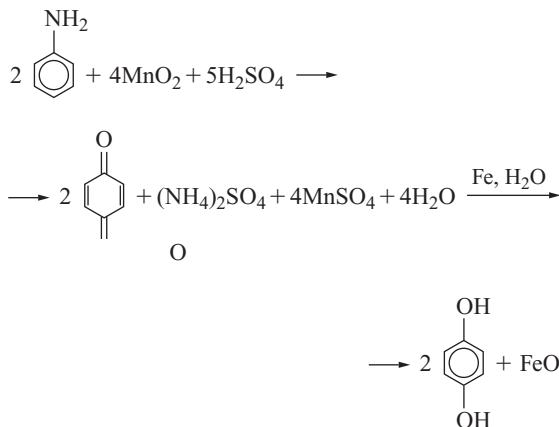
O

⟶ 2 + $(NH_4)_2SO_4 + 4MnSO_4 + 4H_2O$ $\xrightarrow{Fe,\ H_2O}$

O

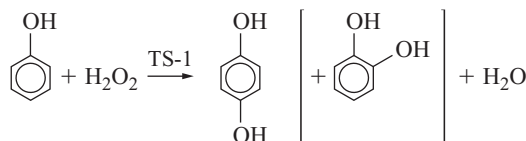
OH

⟶ 2 + FeO

OH

Lo stesso prodotto, insieme all'isomero 1,2 (pirocatecolo), può essere ottenuto direttamente a partire da fenolo senza impiego di metalli e senza significativa generazione di sottoprodotti inorganici usando come ossidante acqua ossigenata, che dà come coprodotto solo acqua:

OH OH OH

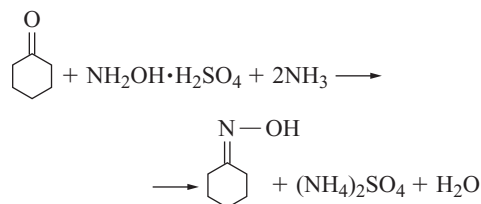
+ H_2O_2 $\xrightarrow{TS\text{-}1}$ [+ OH] + H_2O

OH

Questo processo ha rappresentato la prima applicazione industriale della titanio silicalite (TS-1), un catalizzatore della famiglia delle zeoliti a struttura MFI sintetizzato per la prima volta e sviluppato dai laboratori di ricerca del gruppo Eni come catalizzatore di ossidazione selettiva in numerose applicazioni (Perego *et al*., 2001). Tra le altre applicazioni successivamente sviluppate per la titanio silicalite va citata l'ammossimazione dei chetoni con NH_3 e H_2O_2, in particolare del cicloesanone a dare cicloesanonossima, intermedio nella produzione del Nylon 6, recentemente pervenuta anch'essa allo sfruttamento industriale (Petrini *et al*., 1996). La tecnologia convenzionale impiegata nella produzione della cicloesanonossima (processo Raschig) pone il problema di una elevata coproduzione di solfato ammonico (circa 2,8 kg/kg), che dà origine a onerose problematiche di smaltimento:

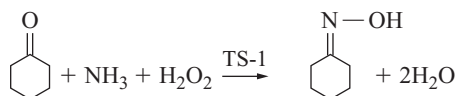
O

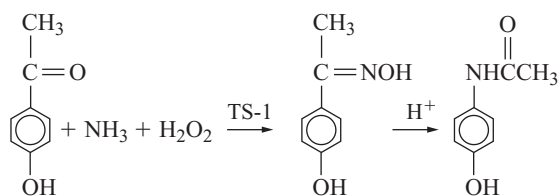
+ $NH_2OH{\cdot}H_2SO_4 + 2NH_3$ ⟶

N—OH

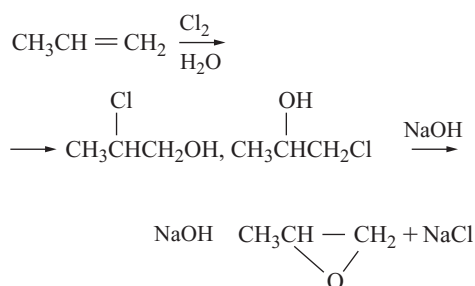
⟶ + $(NH_4)_2SO_4 + H_2O$

Inoltre essa è penalizzata dalla complessità del ciclo operativo, legata alla sintesi degli intermedi coinvolti, in particolare la idrossilammina, e alle materie prime inorganiche impiegate (il solfato di idrossilammina viene prodotto a partire da NH_3, CO_2 e SO_2), e dai conseguenti problemi di emissioni inquinanti (NO_x, SO_x). Il processo di ammossimazione ha rappresentato una innovazione radicale nel settore. Il termine ammossimazione vuole indicare che la produzione dell'ossima è condotta direttamente a partire da ammoniaca: infatti il processo è basato su una reazione catalitica tra cicloesanone, ammoniaca e acqua ossigenata, che elimina completamente da un lato le criticità legate alla produzione e all'impiego dell'idrossilammina e dall'altro la coproduzione di solfati:

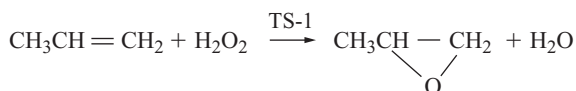
O N—OH

+ $NH_3 + H_2O_2$ $\xrightarrow{TS\text{-}1}$ + $2H_2O$

Un altro processo di ammossimazione catalizzata dalla titanio silicalite di notevole importanza industriale è utilizzato nella produzione del paracetamolo:

$$p\text{-}HOC_6H_4C(=O)CH_3 + NH_3 + H_2O_2 \xrightarrow{TS\text{-}1} p\text{-}HOC_6H_4C(=NOH)CH_3 \xrightarrow{H^+} p\text{-}HOC_6H_4NHC(=O)CH_3$$

Di estrema rilevanza sono poi i nuovi processi in sviluppo per la produzione dell'ossido di propilene e del fenolo. L'ossido di propilene è un intermedio base dell'industria chimica, utilizzato per produrre una lunga serie di altri prodotti e materiali, *in primis* i polieteri polioli destinati alla produzione di poliuretani. Nel processo convenzionale il propilene è fatto reagire con il cloro in soluzione acquosa, producendo una miscela di cloridrine, da cui si libera l'ossido di propilene per trattamento con calce o soda caustica:

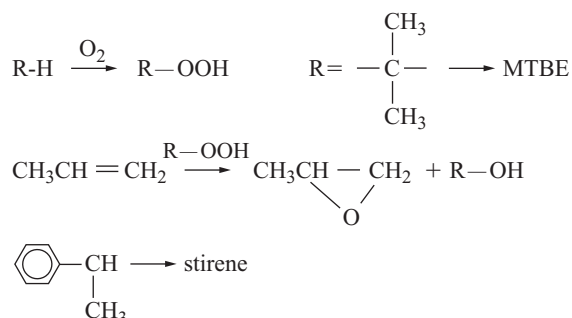
$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{Cl_2} CH_3CH(Cl)CH_2OH,\ CH_3CH(OH)CH_2Cl \xrightarrow{NaOH}$$

$$\xrightarrow{NaOH} CH_3CH-CH_2\ (\text{epossido, ponte }O) + NaCl$$

Il processo via cloridrina è gravato da una serie di problemi, con evidenti implicazioni di carattere ambientale, quali la formazione di sottoprodotti clorurati inorganici e organici. Si forma un refluo pari a circa 40 volte il volume di epossido prodotto, costituito da una soluzione diluita di cloruro di sodio o di calcio e da residui organici clorurati. Il processo di epossidazione del propilene con H_2O_2 catalizzata dalla titanio silicalite invece dà come coprodotto semplicemente acqua (Clerici *et al.*, 1991):

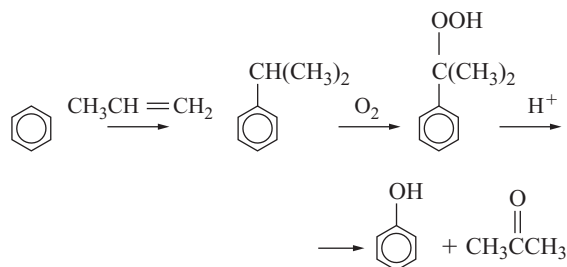
$$CH_3CH=CH_2 + H_2O_2 \xrightarrow{TS\text{-}1} CH_3CH-CH_2\ (\text{ponte }O) + H_2O$$

Esso rappresenta un miglioramento anche rispetto ai processi via idroperossidi, che danno come coprodotto stirene o MTBE (metil-*ter*-butiletere), in quanto permette di svincolarsi dalla necessità di collocare il coprodotto sul mercato o di riciclarlo:

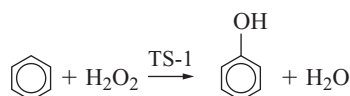
$$R\text{-}H \xrightarrow{O_2} R{-}OOH \qquad R = -C(CH_3)_2- \longrightarrow MTBE$$

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{R-OOH} CH_3CH-CH_2\ (\text{ponte }O) + R{-}OH$$

$$C_6H_5{-}CH(CH_3){-} \longrightarrow \text{stirene}$$

Problematiche analoghe, relative alla collocazione sul mercato dell'acetone coprodotto o al suo riciclo come agente alchilante del benzene, previa riduzione a isopropanolo, sono connesse al processo corrente di produzione del fenolo, via cumene (Girotti *et al.*, 2003):

$$C_6H_6 \xrightarrow{CH_3CH=CH_2} C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5C(CH_3)_2OOH \xrightarrow{H^+}$$

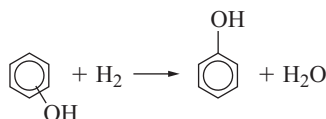
$$\longrightarrow C_6H_5OH + CH_3C(=O)CH_3$$

Anche in questo caso l'ossidazione diretta del benzene a fenolo con H_2O_2 catalizzata dalla titanio silicalite, attualmente in sviluppo, consente il superamento di questo problema (Balducci *et al.*, 2003):

$$C_6H_6 + H_2O_2 \xrightarrow{TS\text{-}1} C_6H_5OH + H_2O$$

Una via alternativa per la sintesi diretta del fenolo da benzene utilizza il protossido di azoto (N_2O) come ossidante e una zeolite ZSM-5 contenente ferro come catalizzatore (Panov, 2000):

$$C_6H_6 + N_2O \xrightarrow{Fe\text{-}zeolite} C_6H_5OH + N_2$$

Purtroppo il costo di una produzione *ad hoc* di N_2O è troppo elevato e l'unico scenario plausibile per l'applicazione di questo processo prevede il riutilizzo di N_2O sottoprodotto dagli impianti di produzione di acido adipico (intermedio del nylon).

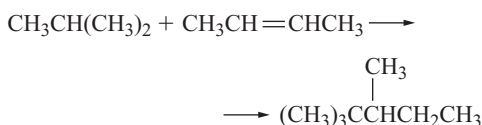
Potenzialmente assai interessante appare anche la sintesi del fenolo per idrodeossigenazione selettiva (HDO, Hydrodeoxygenation) di polifenoli come il catecolo, soprattutto nella prospettiva di una produzione di questi ultimi da materie prime rinnovabili come le biomasse lignocellulosiche:

$$C_6H_4(OH)_2 + H_2 \longrightarrow C_6H_5OH + H_2O$$

Nuovi catalizzatori

Un filone di grande interesse e che può vantare notevoli successi è rappresentato dalla sostituzione di catalizzatori che per la scarsa attività catalitica (o durata dell'attività catalitica) e/o per la difficoltà o impossibilità di separazione, purificazione e riciclo vengono impiegati in quantità massive e sono inoltre caratterizzati da elevata pericolosità per l'uomo e per l'ambiente. Appartengono

a questa categoria molti catalizzatori acidi di vasto impiego industriale come l'acido solforico, l'acido fluoridrico e il tricloruro di alluminio. Risultati eccezionali nel consentire la loro sostituzione sono stati ottenuti attraverso l'impiego di catalizzatori acidi solidi e in particolare delle zeoliti sintetiche, silico-alluminati facilmente ottenibili in forma acida dotati di strutture cristalline porose ordinate, che costituiscono matrici ideali per indirizzare, accelerare e rendere selettive reazioni chimiche. L'impiego delle zeoliti, in quanto catalizzatori eterogenei, minimizza le problematiche di separazione del catalizzatore dal mezzo e dai prodotti di reazione. Le zeoliti si configurano come solidi inerti dal punto di vista tossicologico e ambientale, esibiscono elevate attività catalitiche e, di norma, manifestano lunga durata e facile rigenerabilità, cosicché i problemi legati allo smaltimento risultano praticamente azzerati.

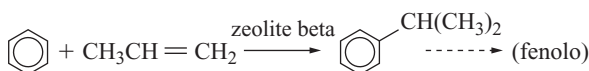
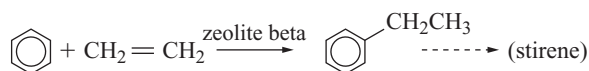
L'alchilazione è un processo di raffineria molto importante che consente di convertire isobutano e olefine C_3-C_5 in paraffine C_7-C_9 ramificate a elevato numero di ottano, ideali componenti per benzine:

$$CH_3CH(CH_3)_2 + CH_3CH{=}CHCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3C\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

Questa reazione è tradizionalmente catalizzata con acido solforico concentrato o con acido fluoridrico (HF), tra i quali la capacità produttiva installata si ripartisce in modo più o meno uguale. Si tratta di sostanze altamente corrosive che pongono rilevanti problematiche ambientali e di sicurezza in caso di spandimenti e disseminazione, oltre a generare grandi quantità di sottoprodotti inorganici (HF forma aerosol stabili a livello del terreno mentre nel caso dell'H_2SO_4 la produzione di acido spento da smaltire raggiunge 70-100 kg per tonnellata di alchilato).

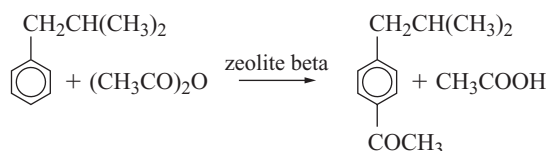
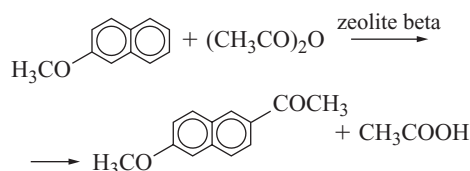
Sono oggi disponibili processi industriali di alchilazione competitivi con le tecnologie tradizionali, che utilizzano una varietà di catalizzatori acidi solidi, dalle zeoliti a pori larghi, con struttura di tipo Y, normalmente addizionate con metalli a funzionalità idrogenante, agli acidi di Lewis o protici come il tricloruro di alluminio o l'acido trifluorometansolfonico supportati su substrati porosi come l'allumina (Hommeltoft, 2001). L'uso di questi processi è in grado di eliminare molti se non tutti gli inconvenienti dei processi basati sugli acidi liquidi.

Le reazioni di Friedel-Crafts (dal nome dei loro scopritori), cioè le alchilazioni e acilazioni di aromatici condotte in presenza (prevalentemente) di tricloruro di alluminio ($AlCl_3$), costituiscono una classe di reazioni di grande importanza, che spaziano in ampi settori della chimica industriale, dalla petrolchimica alle produzioni di chimica fine e farmaceutica. L'impiego di $AlCl_3$ non è scevro da problemi. Nelle alchilazioni esso può essere usato in quantità catalitica ma non può venire recuperato al termine della reazione, cosicché lo spegnimento del catalizzatore con acqua dà origine a consistenti reflui liquidi e solidi contenenti alluminio e cloro. Ma è soprattutto nelle acilazioni, dove $AlCl_3$ deve essere addirittura impiegato in quantità superiore alla quantità stechiometrica, fino a due volte, che dopo lo spegnimento del catalizzatore la produzione di reflui assume proporzioni imponenti. L'uso delle zeoliti in sostituzione dei catalizzatori tradizionali di alchilazione dei composti aromatici è ormai una realtà ben consolidata e ampiamente diffusa nei grandi processi petrolchimici. Così, per esempio, il loro impiego è ormai prevalente nelle sintesi industriali dell'etilbenzene, intermedio di produzione dello stirene, e del cumene, intermedio di produzione del fenolo, in cui zeoliti a pori larghi, come per esempio la zeolite beta, hanno sostituito come catalizzatori di alchilazione del benzene con etilene e propilene rispettivamente il tricloruro di alluminio e l'acido fosforico (H_3PO_4) supportato su silice (Perego e Ingallina, 2002). In un impianto di etilbenzene della capacità di 500.000 t/a si evita così la produzione di un refluo acquoso di idrossido di alluminio dell'ordine di alcune migliaia di t/a, mentre nella produzione del cumene la generazione di sottoprodotti aromatici organici è diminuita di almeno 20 volte e la necessità di smaltimento periodico del catalizzatore in discarica è praticamente azzerata:

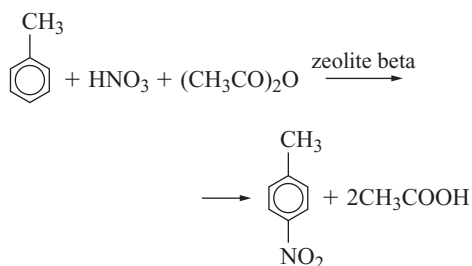
$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{zeolite beta}} C_6H_5CH_2CH_3 \dashrightarrow \text{(stirene)}$$

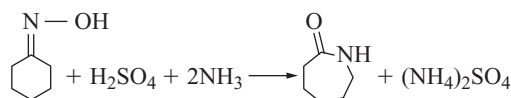
$$C_6H_6 + CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{zeolite beta}} C_6H_5CH(CH_3)_2 \dashrightarrow \text{(fenolo)}$$

Per quanto riguarda le reazioni di acilazione, l'impiego della zeolite beta consente, per esempio, di sostituire il tricloruro di alluminio o l'acido fluoridrico nella sintesi del 2-acetil-6-metossinaftalene, intermedio per la produzione del naproxen (il noto antipiretico, analgesico e antinfiammatorio non steroideo) e nella sintesi da isobutilbenzene del 4-isobutilacetofenone, intermedio dell'altrettanto noto ibuprofen (Andy *et al.*, 2000):

$$H_3CO{-}C_{10}H_7 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{zeolite beta}} H_3CO{-}C_{10}H_6{-}COCH_3 + CH_3COOH$$

$$C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{zeolite beta}} CH_3CO{-}C_6H_4{-}CH_2CH(CH_3)_2 + CH_3COOH$$

Come già accennato, si evita in questo modo l'impiego di una quantità più che stechiometrica di alluminio tricloruro, resa necessaria dalla forte complessazione di $AlCl_3$ con il composto carbonilico formatosi. Inoltre si evita il procedimento di successiva idrolisi necessario per decomporre questo complesso intermedio che genera grandi quantità di sottoprodotto inorganico ed è la causa di onerose procedure di separazione. A sua volta l'impiego di HF, estremamente tossico e corrosivo, richiede l'adozione di stringenti misure di sicurezza e di apparecchiature e materiali molto costosi. La zeolite beta è utilizzata come catalizzatore anche nella acilazione di altri eteri aromatici industrialmente importanti come l'anisolo (a *p*-metossiacetofenone) e il veratrolo. L'acilazione catalizzata dalla zeolite impiega anidride acetica come agente acilante in assenza di solvente e consente una resa superiore (da 85-90% a oltre 95%). Per contro il procedimento classico impiega cloruro di acetile in combinazione con più di un equivalente di $AlCl_3$ e un idrocarburo clorurato come solvente. Il nuovo processo quindi evita la generazione di acido cloridrico (HCl) derivante dall'impiego sia del tricloruro di alluminio che del cloruro di acetile (oltreché dalla sintesi di quest'ultimo). Il processo classico genera 4,5 kg di effluente acquoso per kg di prodotto, contenente composti dell'alluminio, HCl o suoi sali e residui di idrocarburi clorurati. L'alternativa catalitica genera solo 0,035 kg di refluo acquoso per kg di prodotto (cioè oltre 100 volte di meno) contenente meno dell'1% di organici, principalmente acido acetico. Il prodotto viene isolato per semplice filtrazione del catalizzatore, che è riciclabile, e distillazione, cosicché il numero delle operazioni unitarie si riduce da 12 a 2 (Sheldon, 2000).

Anche nelle reazioni di nitrazione degli aromatici, l'impiego come catalizzatori delle zeoliti, così come di altri acidi solidi (per esempio il Nafion, un polimero perfluorurato solfonato), costituisce una alternativa all'uso della miscela solfonitrica (HNO_3/H_2SO_4) tradizionalmente adottata. Oltre all'eliminazione dell'uso dell'acido solforico e ai conseguenti problemi di smaltimento, viene significativamente ridotta la formazione di prodotti polinitrati e in particolare con l'impiego della zeolite beta si ottiene una elevata selettività verso l'isomero para (Bernasconi *et al.*, 2004):

$$C_6H_5CH_3 + HNO_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\text{zeolite beta}} p\text{-}CH_3C_6H_4NO_2 + 2CH_3COOH$$

Infine uno degli esempi più eclatanti dell'impiego industriale di una zeolite come catalizzatore acido solido riguarda la sostituzione dell'oleum (una miscela di acido solforico concentrato e triossido di zolfo) impiegato in grande quantità nella trasposizione di Beckmann della cicloesanonossima a caprolattame (Ichihashi e Sato, 2001):

$$C_6H_{10}{=}N{-}OH + H_2SO_4 + 2NH_3 \longrightarrow C_6H_{11}NO + (NH_4)_2SO_4$$

La nuova reazione consente di evitare del tutto la coproduzione di 1,3-1,6 kg di solfato ammonico per kg di caprolattame prodotto, derivante dalla neutralizzazione dell'oleum:

$$C_6H_{10}{=}N{-}OH \xrightarrow{\text{silicalite MFI}} C_6H_{11}NO$$

L'accoppiamento del processo di ammossimazione del cicloesanone a cicloesanonossima visto in precedenza, con il nuovo processo di trasposizione catalitica ha aperto la strada a una produzione di caprolattame completamente svincolata dalla coproduzione di sali.

Sintesi a minor numero di stadi

In molti casi la messa a punto di una strategia alternativa di sintesi mira, oltre che allo sfruttamento di reazioni caratterizzate di per sé da una miglior efficienza atomica e dall'utilizzazione di reagenti meno pericolosi, alla riduzione del numero degli stadi necessari per ottenere il prodotto. Un minor numero di passaggi favorisce una resa globale più elevata e una riduzione della quantità di sottoprodotti.

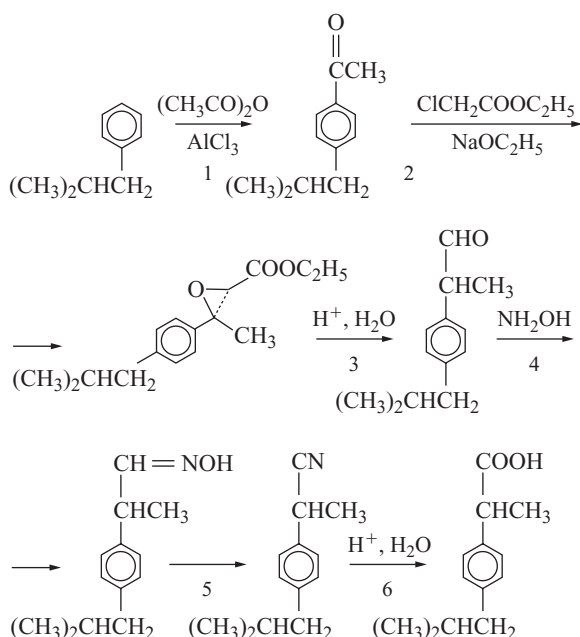
La ricerca di percorsi alternativi di sintesi ha condotto allo sviluppo di protocolli logici come base per programmi computerizzati, sulla scorta dell'osservazione che il numero di possibili vie di sintesi per molecole obiettivo di complessità anche modesta è di regola enorme (Hendrickson, 1996). È stato osservato che nell'ambito di questi programmi i criteri di selezione più affidabili della strategia sintetica sono quelli basati semplicemente sul numero degli stadi, poiché predire le rese risulta sovente così impreciso da risultare inutile. Le vie di sintesi migliori sono cioè di norma le più brevi.

Non è sorprendente che gli esempi più significativi di riduzione del numero di stadi in procedure sintetiche complesse si riscontrino soprattutto nel settore farmaceutico o comunque della chimica fine e secondaria. Si è già avuto modo di menzionare l'ibuprofen come uno dei più diffusi presidi farmaceutici tra gli antinfiammatori, antidolorifici e antipiretici. La sintesi tradizionale dell'ibuprofen richiede sei passaggi con impiego di grandi masse di solvente e di reagenti corrosivi, impiegati in quantità stechiometrica. Un calcolo dell'economia

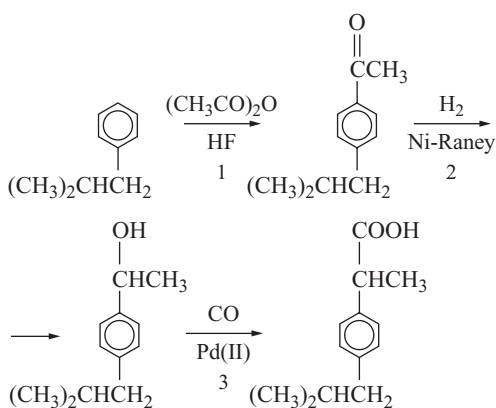
atomica indica che solo il 40% degli atomi presenti nelle materie prime è incorporato nel prodotto:

$$(CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[AlCl_3 \quad 1]{(CH_3CO)_2O} (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)CH_3 \xrightarrow[NaOC_2H_5 \quad 2]{ClCH_2COOC_2H_5}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}C(O)(CH_3)\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \xrightarrow[3]{H^+, H_2O} (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHCH_3\text{-}CHO \xrightarrow[4]{NH_2OH}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHCH_3\text{-}CH{=}NOH \xrightarrow[5]{} (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHCH_3\text{-}CN \xrightarrow[6]{H^+, H_2O} (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHCH_3\text{-}COOH$$

È stata messa a punto e utilizzata industrialmente (copre a oggi circa il 25% dell'intera produzione mondiale di ibuprofen) una nuova sintesi che prevede solo tre stadi, con raddoppio dell'efficienza atomica ad almeno 80% e conseguente significativa riduzione della quantità di sottoprodotti generati (Cann e Connelly, 2000):

$$(CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[HF \quad 1]{(CH_3CO)_2O} (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)CH_3 \xrightarrow[Ni\text{-}Raney \quad 2]{H_2}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHCH_3\text{-}OH \xrightarrow[Pd(II) \quad 3]{CO} (CH_3)_2CHCH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CHCH_3\text{-}COOH$$

La nuova sintesi, che nell'esercizio industriale attuale prevede tuttora l'impiego di HF come catalizzatore dello stadio di acilazione, potrà trarre ulteriore beneficio dall'utilizzo delle zeoliti descritto in precedenza. Un'altra sintesi alternativa, dimostrata valida fino alla scala pilota, per l'ibuprofen, così come per gli omologhi acidi arilpropionici ketoprofen e naproxen, sfrutta l'utilizzazione come reagente del dimetilcarbonato con rese che arrivano a superare il 99%. In modo analogo, sempre attraverso l'impiego del dimetilcarbonato è stata elaborata una strategia sintetica che consente la produzione dell'antibiotico ad ampio spettro ciprofloxacina impiegando tre stadi di reazione in meno rispetto alla via tradizionale (Rivetti, 2000b).

In generale sono numerosi e ampiamente riconosciuti gli esempi da parte dell'industria farmaceutica di produzioni di principi attivi che hanno beneficiato della definizione e dello sviluppo di strategie di sintesi alternative, caratterizzate da minore complessità, maggiore efficienza, eliminazione di reagenti e ausiliari tossici, riduzione dell'uso di solventi e della quantità di reflui generati (Dunn *et al.*, 2004).

Un ruolo di primaria importanza nella definizione di sintesi caratterizzate da minor complessità e maggiore efficienza è svolto da un lato dall'utilizzazione di processi biocatalitici e fermentativi, dall'altro dall'utilizzazione di catalizzatori chirali per la sintesi stereoselettiva dell'isomero desiderato (catalisi asimmetrica). Sono esempi ben noti a questo riguardo L-dopa, l-mentolo e (S)-metolachlor. Questi due aspetti si ritrovano spesso utilmente combinati nell'utilizzazione della catalisi enzimatica.

Condizioni alternative di processo

Le condizioni impiegate nei processi di sintesi dei prodotti chimici possono avere ricadute negative importanti in relazione all'impatto ambientale e alla sicurezza: rischi associati a drastiche condizioni di reazione, elevati consumi energetici, emissioni nocive. È noto che molti solventi (i cosiddetti VOC, Volatile Organic Compounds), impiegati nelle reazioni e nelle operazioni di separazione/purificazione, contribuiscono in misura sostanziale all'inquinamento dell'aria e delle acque. Esistono quindi ben fondate ragioni per le quali la ricerca di condizioni alternative di processo si è largamente indirizzata all'eliminazione dell'uso dei solventi o allo sviluppo dell'impiego di solventi alternativi benigni. Fa parte di questo filone lo studio delle reazioni in sistemi acquosi, bifasici (che includono, oltre ai tradizionali sistemi acquoso-organici, i liquidi ionici e i solventi perfluorurati) e supercritici, in particolare CO_2 supercritico. Un secondo filone della ricerca di condizioni alternative di processo riguarda gli sforzi di process intensification, già menzionata in precedenza, che include i metodi alternativi di attivazione energetica come l'impiego di ultrasuoni e di microonde e una maggior attenzione a sorgenti energetiche più classiche come quelle impiegate in fotochimica ed elettrochimica, con l'obiettivo di consentire l'utilizzazione di condizioni di reazione più blande e un'attivazione più selettiva. Spesso queste tecniche di attivazione non convenzionali risultano ideali per consentire di condurre le reazioni in assenza di solventi.

Solventi alternativi

La soluzione radicale ai problemi generati dall'impiego dei solventi è ovviamente costituita dalla loro completa eliminazione («il miglior solvente è quello che non

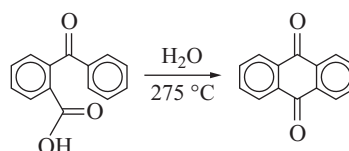
c'è»), con notevoli benefici anche dal punto di vista economico e di semplicità dei processi. Non a caso molti processi consolidati della grande industria chimica di base operano in assenza di solvente, generalmente in fase gassosa. Questa tendenza si è andata espandendo come ben testimoniano i recenti processi per la polimerizzazione dell'etilene e del propilene in reattore a letto fluido in fase gas o la polimerizzazione dell'ABS (Acrilonitrile Butadiene Stirene) in massa fluida.

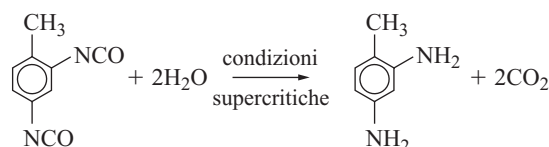
Ampio spazio esiste per la sostituzione dei solventi con altri meno tossici, volatili e infiammabili. Solventi clorurati, per esempio, possono venire sostituiti, per il lavaggio di superfici metalliche, da: *a*) esteri come gli esteri dibasici (una miscela di adipato, glutarato e succinato di metile); *b*) esteri metilici derivati da oli vegetali (impiegati anche come combustibili per autotrazione, il ben noto biodiesel); *c*) dibutilcarbonato; *d*) terpeni reperibili in natura (limonene); *e*) formulazioni a base acquosa contenenti tensioattivi. Vedremo in seguito il ruolo dell'acqua e del biossido di carbonio liquido o in condizioni supercritiche, solventi benigni per antonomasia, così come di altri solventi innovativi quali i liquidi ionici.

Questi sono solo alcuni esempi delle imponenti trasformazioni in corso nel settore dei solventi, che coinvolgono non solo il settore della produzione e della lavorazione ma anche e soprattutto la formulazione dei prodotti a disposizione del consumatore, dai prodotti per l'igiene personale e per la casa alle pitture e vernici (si pensi solo alle pitture a base acquosa).

Il solvente benigno ed economico per eccellenza è naturalmente l'acqua. Tuttavia l'acqua, nonostante sia il mezzo principe delle reazioni biochimiche nei sistemi viventi, è però tradizionalmente considerata un solvente di difficile impiego nelle reazioni chimiche. Molti reagenti e prodotti organici, così come molti catalizzatori omogenei a base di complessi di metalli di transizione, sono insolubili in acqua, anche se esistono notevoli e importanti eccezioni, e il recupero dei prodotti da soluzioni acquose è di norma particolarmente oneroso. Inoltre l'acqua può essere piuttosto reattiva verso le molecole organiche ed è in grado di inibire numerose reazioni. Ciononostante sono stati riportati esempi recenti in cui questa visione negativa tradizionale è stata completamente ribaltata, come nel caso dell'uso del mezzo acquoso nelle reazioni di Diels-Alder (Breslow, 1998) e nelle sintesi organometalliche di Barbier-Grignard (Li, 1998; Paquette, 1998), un gruppo di reazioni di notevole utilità sintetica, per esempio nella chimica dei carboidrati.

In condizioni vicine al punto critico (T=250-350 °C, P=5-10 MPa) le caratteristiche di solvenza dell'acqua diventano poi simili a quelle di solventi organici come l'alcol etilico o l'acetone. La sua costante dielettrica diminuisce da 80 a 20 e la sua densità da 1 a 0,7. Questo fa sì che quasi tutti i composti organici normalmente insolubili possano in queste condizioni essere disciolti e fatti reagire in fase omogenea in acqua, che diventa così un ottimo mezzo di reazione. L'abbassamento della temperatura e della pressione a fine reazione costituisce un semplice metodo di separazione a causa della diminuzione di solubilità indotta, che consente il facile recupero dei prodotti. Inoltre in queste condizioni l'acqua si dissocia sensibilmente consentendo di condurre reazioni acido o base catalizzate senza l'addizione effettiva di acidi o basi e senza la conseguente coproduzione di sali risultanti dalla loro neutralizzazione. Esempi dell'uso dell'acqua come solvente in condizioni vicine al punto critico sono classiche reazioni base catalizzate come la condensazione aldolica e di Claisen e la reazione di Cannizzaro e l'acilazione di Friedel-Crafts condotta senza l'impiego di acidi di Lewis come catalizzatori (Nolen *et al.*, 2003). Un esempio è la sintesi dell'antrachinone:

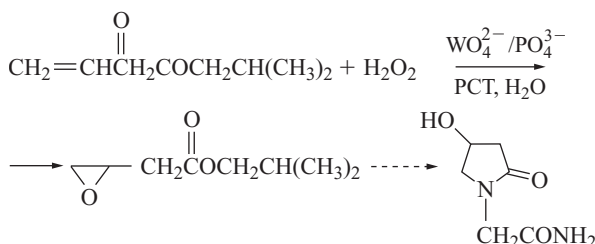
O O
H_2O
275 °C
O
OH O

L'uso dell'acqua in condizioni supercritiche (T>374 °C, P=22 MPa) è alla base di processi in cui l'acqua agisce sia come reagente sia come solvente per la distruzione di reflui organici mediante ossidazione totale, per l'ossidazione selettiva con ossigeno di alchilaromatici (come *p*-xilene ad acido tereftalico) con $MnBr_2$ come catalizzatore, che evita l'impiego di acido acetico come solvente, e infine per il riciclo di polimeri di condensazione come i poliuretani (PU) o il polietilenetereftalato (PET) attraverso la ritrasformazione nei monomeri di partenza. Quest'ultimo processo è applicato commercialmente per il recupero della toluendiammina da residui della produzione del TDI (toluendiisocianato):

CH_3 CH_3
NCO condizioni NH_2
+ $2H_2O$ → + $2CO_2$
supercritiche
NCO NH_2

L'individuazione di solventi alternativi è mirata, oltre che all'obiettivo dell'utilizzazione di solventi con caratteristiche di bassa tossicità verso l'uomo e l'ambiente, alla definizione di condizioni alternative di processo che consentano una facile riciclabilità dei reagenti, del catalizzatore e del solvente e una facile separazione del prodotto (Keim, 2003). In questa prospettiva un ruolo di crescente importanza è giocato dai processi multifase. I processi basati sulla catalisi in trasferimento di fase in ambiente bifasico eterogeneo acquoso-organico sono stati introdotti ormai da più di trent'anni e comprendono esempi consolidati di applicazione industriale. In questi processi la fase acquosa ha la funzione di riserva per la generazione di anioni inorganici od organici reattivi,

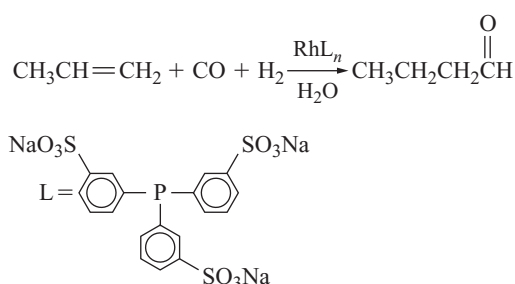
che migrano nella fase organica contenente il reagente e il catalizzatore, ove avviene la reazione (Makosza, 2000). Il catalizzatore (PCT, Phase Transfer Catalyst) è di norma un sale di ammonio o fosfonio quaternario che, in quanto fonte di cationi lipofili, è in grado di trasferire l'anione nella fase organica attraverso la formazione di una coppia ionica e di consentire così il decorso della reazione che altrimenti non potrebbe avvenire. L'utilizzazione di questo tipo di catalisi in sistema bifasico acquoso-organico evita la necessità di dover ricorrere all'impiego di solventi polari aprotici spesso tossici come la dimetilformammide (DMF) o il dimetilsolfossido (DMSO) e consente migliori rese, selettività e velocità di reazione.

Attraverso l'impiego della catalisi in trasferimento di fase sono state rese possibili ossidazioni selettive con acqua ossigenata in mezzo bifasico acquoso-organico, in cui l'attivazione dell'H_2O_2 è catalizzata da una miscela di anioni fosfato (o arseniato) e tungstato (Kozhevnikov, 1998). Questo metodo di ossidazione selettiva è stato applicato su scala commerciale per la produzione dell'1,2-epossidecano e del 3,4-epossibutirrato di isobutile, un intermedio chiave nella sintesi del farmaco nootropico Oxiracetam:

$$CH_2{=}CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2 + H_2O_2 \xrightarrow[PCT,\ H_2O]{WO_4^{2-}/PO_4^{3-}}$$

$$\longrightarrow \text{(epossido)}{-}CH_2COCH_2CH(CH_3)_2 \dashrightarrow \text{(4-idrossi-2-ossopirrolidina)}{-}N{-}CH_2CONH_2$$

Sull'onda dei successi della catalisi in trasferimento di fase, sono state condotte in sistema bifasico acquoso-organico reazioni catalizzate da complessi di metalli di transizione, in cui il catalizzatore risiede nella fase acquosa e in essa avviene la reazione. Una semplice separazione di fase è poi sufficiente per isolare il prodotto dal catalizzatore che può essere agevolmente riciclato. L'esempio più eclatante di questa metodica è la idroformilazione del propilene a butirraldeide (Kohlpaintner *et al.*, 2001). Il catalizzatore, un complesso fosfinico di rodio, è stato reso idrosolubile mediante l'inserimento di gruppi solfonici nel legante fosfinico:

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[H_2O]{RhL_n} CH_3CH_2CH_2CHO$$

$$L = P(C_6H_4SO_3Na)_3$$

Più recentemente sono stati sviluppati sistemi a base di solventi perfluorurati o altamente fluorurati (FBS, Fluorous Biphase Systems), che consentono di superare le limitazioni dei sistemi acquoso-organici, legate al fatto che la reazione deve necessariamente essere condotta in mezzo acquoso, mantenendone nel contempo le caratteristiche che li rendono attraenti dal punto di vista della sostenibilità, *in primis* la facile separazione dei prodotti (Horvath, 1998; Curran e Lee, 2001). I solventi di questo tipo sono generalmente non tossici e biologicamente compatibili. La loro miscibilità con prodotti e solventi organici può essere modulata in funzione della temperatura, cosicché in molti casi si possono ottenere soluzioni omogenee in fase di reazione e poi, mediante raffreddamento, provocare la smiscelamento in due fasi per agevolare la separazione del prodotto e riciclare il catalizzatore.

In virtù di prerogative analoghe, tra i solventi neoterici, è stato recentemente mostrato grande interesse per l'impiego dei liquidi ionici (Wilkes, 2002), anche se le loro caratteristiche di tossicità e di stabilità al riciclo e le problematiche relative al loro costo di produzione vengono tuttora dibattute. Un liquido ionico è un composto, generalmente un sale di un catione di ammonio o fosfonio quaternario con una varietà di anioni, che pur essendo di natura ionica si presenta liquido o basso-fondente a causa della dimensione degli ioni e della bassa simmetria molecolare (convenzionalmente un liquido ionico viene distinto da un sale fuso quando presenta un punto di fusione inferiore a 100 °C). Un materiale di questo tipo si presenta liquido in un campo di temperature che si può estendere fino a valori dell'ordine di 200 o anche 300 °C (per l'acqua tale campo è notoriamente di 100 °C). Liquidi ionici sono oggi disponibili commercialmente (**fig. 7**).

I liquidi ionici in quanto tali sono caratterizzati da tensione di vapore nulla e la loro struttura può essere disegnata in modo da conferire spiccate proprietà sia idrofiliche sia idrofobiche. Questa caratteristica può essere sfruttata per la generazione di sistemi bifasici sia nei confronti dell'acqua sia di fasi organiche apolari che favoriscono la separazione del prodotto di reazione.

L'impiego dei liquidi ionici è stato studiato in una grandissima varietà di reazioni, che includono tra gli esempi più significativi reazioni di Friedel-Crafts, idrogenazioni, ossidazioni, idroformilazioni, dimerizzazioni e oligomerizzazioni di olefine. In generale i liquidi ionici sciolgono molto bene la maggior parte dei complessi di metalli di transizione e possono perciò essere impiegati facilmente in catalisi omogenea. Altri sistemi solventi alternativi, come il biossido di carbonio o i solventi perfluorurati, soffrono spesso di una bassa solubilità dei complessi metallici e richiedono la sintesi di leganti specificamente progettati.

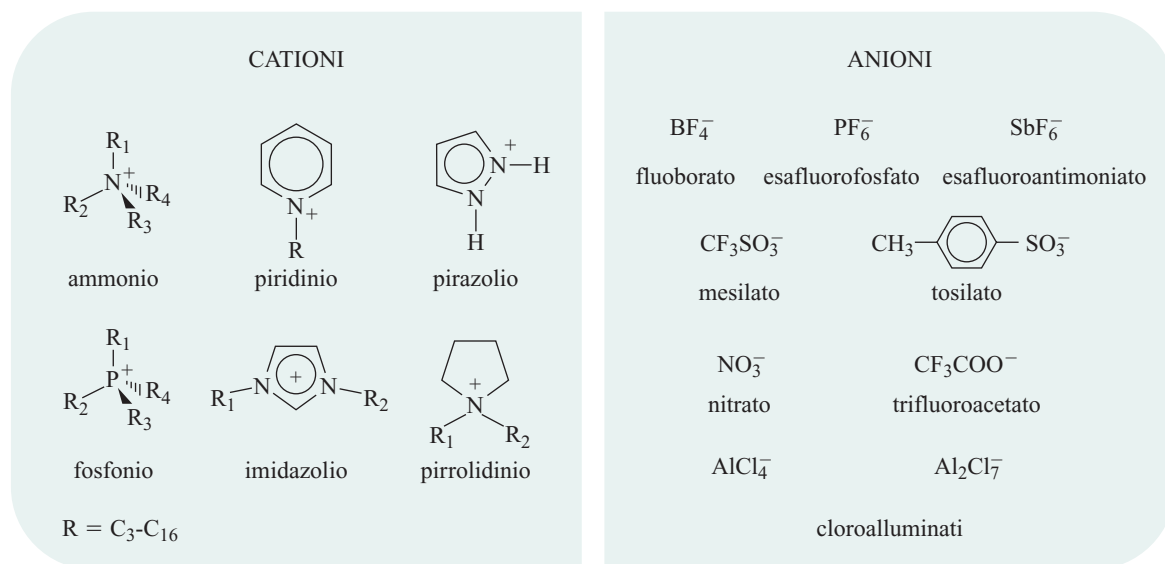



fig. 7. Liquidi ionici.

Negli anni Ottanta e primi anni Novanta un processo antesignano nello studio dell'impiego di liquidi ionici è stata la conversione del gas di sintesi in composti organici ossigenati come glicole etilenico, acido acetico, alcoli su un sistema catalitico fuso contenente rutenio in cui complessi di rutenio vengono dispersi insieme a cocatalizzatori in sali bassofondenti di ammonio e fosfonio quaternario. Più recentemente (Olivier, 1999) è stato sviluppato un processo di dimerizzazione di olefine leggere, come propilene e buteni, catalizzato da nichel condotto in doppia fase utilizzando un liquido ionico acido che agisce sia da solvente sia da cocatalizzatore (processo Difasol). Il catalizzatore cationico di nichel risulta stabilizzato nella fase ionica senza necessità di legandi addizionali, mentre i prodotti di reazione (olefine C_6-C_{10}) formano una seconda fase meno densa che viene agevolmente separata. In questo modo si hanno una più elevata attività del catalizzatore, un consumo di catalizzatore ridotto e una miglior selettività ai dimeri desiderati rispetto al processo tradizionale in fase omogenea (**fig. 8**).

In modo analogo l'isobutene può essere polimerizzato a poliisobutene ad alto peso molecolare in un liquido ionico acido come un alchilmetilimidazolio o N-alchilpiridinio cloroalluminato. La polimerizzazione in liquido ionico può offrire una serie di vantaggi rispetto al processo tradizionale che impiega alluminio tricloruro: il polimero forma uno strato separato e non necessita dei successivi lavaggi acquosi per la purificazione. Il catalizzatore può essere riciclato e le reazioni secondarie indesiderate, come l'isomerizzazione, sono tenute sono controllo senza necessità di uno spegnimento alcalino della reazione.

I processi descritti fanno uso di liquidi ionici in forma di cloroalluminati, con caratteristiche acide, i primi a essere utilizzati in reazioni di Friedel-Crafts e di di/oligo/polimerizzazione, alchilazione o isomerizzazione di olefine. Il successivo sviluppo di liquidi ionici neutri in forma di anioni BF_4^-, PF_6^-, ecc., ha reso possibile lo sfruttamento delle loro interessanti caratteristiche in altre reazioni delle olefine come le idrogenazioni, le idroformilazioni e le reazioni di Diels-Alder o come solventi di estrazione. Un esempio interessante riguarda l'eliminazione di composti contenenti S e N da benzine, gasoli e altri prodotti di raffineria per estrazione con liquidi ionici come 1-butil-3-metilimidazolio ottilsolfato che mostrano buone proprietà di estrazione anche di composti solforati difficili da eliminare mediante idrodesolforazione, come il dibenzotiofene e suoi alchilderivati (Esser *et al.*, 2004).

Anche l'uso del biossido di carbonio liquido o in condizioni supercritiche (T_c=31,1 °C, P_c=7,38 MPa) rappresenta un'alternativa all'impiego di solventi tradizionali (Aresta, 2003). Il biossido di carbonio è disponibile in grandi quantità, non è tossico, non è infiammabile ed è poco costoso. Le sue proprietà solventi possono essere opportunamente modulate variando la pressione di lavoro, cioè la densità, e influenzando in questo modo significativamente il parametro di solubilità. Ciononostante il CO_2 come solvente mantiene sempre un carattere eminentemente poco polare (le sue proprietà solventi possono essere assimilate a quelle di un idrocarburo come l'esano) e quindi non è in grado di dissolvere sali o polimeri fortemente polari e non è indicato per reazioni ioniche o catalizzate da catalizzatori ionici. In questi casi si ricorre all'uso di agenti di trasferimento di fase o legandi e controioni lipofilici. Un'altra limitazione può

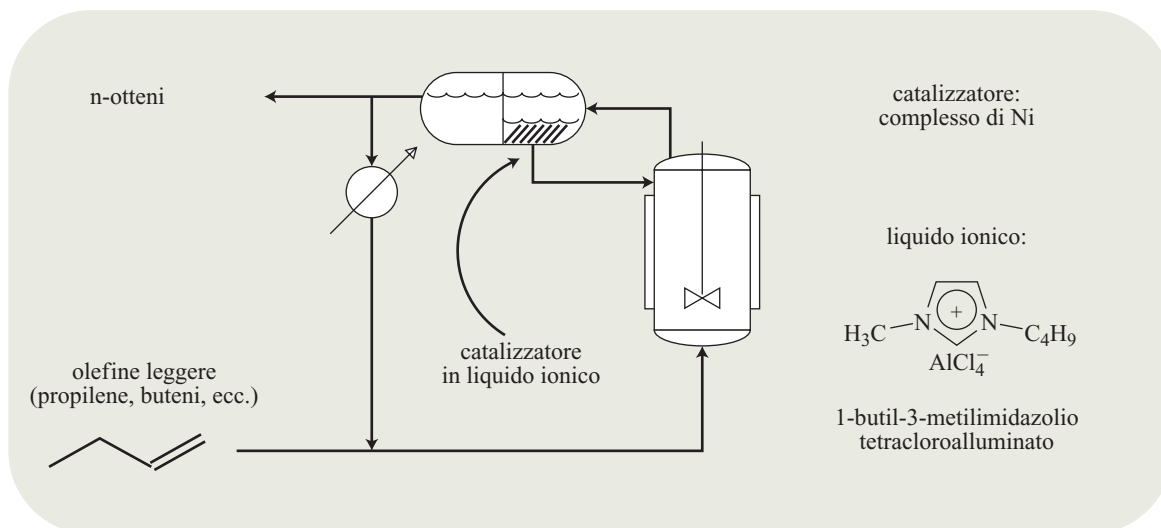



fig. 8. Il processo Difasol.

venire dal fatto che il biossido di carbonio è un elettrofilo a carattere debolmente acido ed è in grado di interagire con sostanze basiche. In pratica le reazioni più indicate sono quelle che coinvolgono gas poco solubili in solventi convenzionali, come l'idrogeno e l'ossigeno, sfruttandone la miscibilità completa con CO_2 in condizioni supercritiche e, nel caso dell'ossigeno, anche il fatto che, essendo la molecola di CO_2 al massimo stato di ossidazione, non può essere ulteriormente ossidata (Morgenstern *et al.*, 1996).

Un'applicazione industriale consolidata del biossido di carbonio in condizioni supercritiche (o liquido) è l'estrazione della caffeina (così come di altri principi attivi naturali e farmaceutici); applicazioni più recenti o in fase di precommercializzazione sono il lavaggio di parti metalliche, la verniciatura spray, la produzione di aerogeli di silice e di polveri fini, la deposizione di film sottili e il lavaggio a secco degli indumenti in sostituzione della trielina.

È stato annunciato, ma mancano conferme della realizzazione dell'impianto, l'impiego industriale del biossido di carbonio in condizioni supercritiche come solvente di reazione in sostituzione del freon nella polimerizzazione del tetrafluoroetilene. Più recentemente ne è iniziata l'utilizzazione in luogo dell'acetone in un impianto continuo multiscopo per l'idrogenazione dell'isoforone a trimetilcicloesanone con catalizzatori al palladio, dove garantisce conversione e selettività quantitative (Licence *et al.*, 2003).

Altre reazioni utilmente studiate in CO_2 supercritico sono le idroformilazioni, le eterificazioni ed esterificazioni, le reazioni di Friedel-Crafts e polimerizzazioni di varia natura in cui, al pari di quanto avviene per le estrazioni, si sfruttano la bassa viscosità, l'elevata diffusività e capacità di permeare il solido polimerico con plastificizzazione del polimero precipitato e la capacità di non lasciare residui di solvente nel polimero. Ciò si traduce in un miglioramento delle rese e dei pesi molecolari sia in reazioni di polimerizzazione radicalica che di policondensazione. Un esempio rilevante è l'impiego di CO_2 supercritico nella produzione dei policarbonati aromatici condotta in massa fusa o allo stato solido.

Il biossido di carbonio in condizioni supercritiche rappresenta un potenziale sostituto dei solventi organici nelle reazioni bifasiche con acqua, quali le reazioni in trasferimento di fase. Allo stesso modo, la combinazione di CO_2 supercritico e solventi (per)fluorurati o liquidi ionici può offrire vantaggi speciali: il solvente neoterico contiene il catalizzatore mentre i prodotti di reazione sono estratti in CO_2 supercritico.

Infine il biossido di carbonio in condizioni supercritiche può rappresentare un mezzo di reazione particolarmente vantaggioso quando serve anche da reagente, come nelle già menzionate sintesi di carbonati e policarbonati organici a partire da CO_2.

Metodi alternativi di attivazione

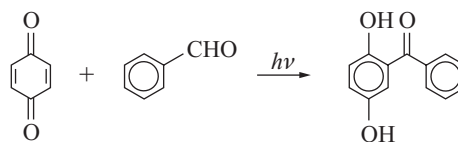
L'uso di metodi alternativi di attivazione delle reazioni chimiche, diversi dalla consueta somministrazione di calore o dall'uso di reagenti e catalizzatori tradizionali, è generalmente considerato uno strumento di chimica sostenibile con potenziale assai elevato, anche se non ancora adeguatamente studiato e sfruttato. Tra questi metodi di attivazione si possono citare da un lato metodiche piuttosto note e consolidate, come l'uso dell'elettricità (elettrochimica) e della luce (fotochimica); dall'altro tecniche emergenti di frontiera come l'uso delle microonde e degli ultrasuoni (sonochimica).

Tutte queste metodiche condividono alcune caratteristiche comuni che le rendono potenzialmente interessanti. Per esempio possono attivare molecole in modo estremamente specifico, facendo avvenire reazioni altrimenti impossibili, migliorando la selettività, consentendo l'uso di condizioni più blande di reazione; possono evitare l'impiego di reagenti e catalizzatori, eliminando problemi di separazione e di generazione di sottoprodotti; possono ridurre in modo sensibile i tempi di reazione. Si prestano particolarmente bene a reazioni in assenza di solventi o che utilizzano solventi nuovi o benigni come i liquidi ionici o l'acqua. Tuttavia gli aspetti economici e le difficoltà dello scale-up industriale, che presenta caratteristiche differenti rispetto allo scale-up dei processi convenzionali, sono stati spesso la causa di un sottoutilizzo delle tecniche di attivazione, anche le più consolidate.

Le tecniche elettrochimiche, per esempio, sono in grado di apportare molti benefici dal punto di vista della sostenibilità (Matthews, 2001). Gli elettrodi possono essere visti come dei catalizzatori eterogenei facilmente separabili dai prodotti di reazione. Gli elettroni possono essere considerati un reagente impiegabile con efficienza atomica 100% e in condizioni di impiego piuttosto blande. Le reazioni di ossidazione e riduzione, caratterizzate dalla cessione o dall'acquisto di elettroni da parte di una molecola, sono ideali per essere indotte anche dal solo passaggio di una corrente elettrica, senza necessità di reagenti aggiuntivi. Così l'elettricità può essere usata per sostituire reagenti stechiometrici tossici, come nelle ossidazioni tradizionalmente condotte con alogeni.

Un impiego su larga scala dell'elettrochimica dovrà necessariamente passare attraverso una riduzione sensibile e generalizzata del costo dell'energia elettrica. In uno scenario di questo genere si aprirebbero prospettive epocali per il riutilizzo del biossido di carbonio attraverso tecniche elettrochimiche, come nella sintesi del metanolo (Sánchez-Sánchez *et al*., 2001).

Anche la fotochimica fa balenare potenziali scenari legati all'utilizzazione della luce visibile come fonte energetica e di materiali, sulla scorta di processi mimetici della fotosintesi clorofilliana. Più concretamente, la luce è un sistema di attivazione che non lascia residui da rimuovere dopo la reazione. Essa è in grado di attivare le molecole in modo estremamente selettivo e di promuovere reattività differenti, tipicamente la reattività radicalica, e nuove reazioni, altrimenti molto difficili o addirittura impossibili, come certe isomerizzazioni e cicloaddizioni delle olefine che coinvolgono stati di transizione termicamente proibiti (Albini *et al*., 2000).

Anche l'attivazione dell'ossigeno molecolare è resa possibile in condizioni di gran lunga più blande e foriere di migliori selettività di reazione: è stato dimostrato che la fotoossidazione catalitica con ossigeno del cicloesano a cicloesanolo/one, importanti intermedi del nylon, in presenza di catalizzatori come il biossido di titanio, i poliossotungstati o le metalloporfirine, avviene a temperatura ambiente e pressione atmosferica. L'uso della luce visibile consente un'alternativa alle acilazioni di Friedel-Crafts con eliminazione dell'impiego di acidi di Lewis come $AlCl_3$:

Negli anni più recenti si è sviluppato un notevole interesse per tecniche di attivazione alternative quali quelle che utilizzano le microonde (in genere 2,45 GHz) e gli ultrasuoni (20 kHz-1 MHz), tecniche che a tutt'oggi possono essere considerate di frontiera e relativamente alle quali si dibatte circa la reale applicabilità industriale. L'impiego delle microonde consente in molti casi una netta riduzione dei tempi di reazione che risultano inferiori di 2-3 ordini di grandezza, e si accoppia molto bene con la conduzione delle reazioni in assenza di solvente, per esempio mescolando i reagenti allo stato solido, in acqua o in solventi neoterici come i liquidi ionici che, avendo una elevata costante dielettrica, sono molto sensibili alle microonde. Per le loro caratteristiche le microonde si stanno rivelando molto congeniali all'impiego nello screening veloce e per la definizione di protocolli sintetici nella sintesi parallela e combinatoriale per la costruzione di librerie, in particolare attraverso una molteplicità impressionante di sintesi condotte allo stato solido in assenza di solventi con reagenti e catalizzatori supportati su substrati come l'allumina, la silice o il polistirene (PS; Varma, 2001).

L'impiego degli ultrasuoni dà origine, in funzione delle potenze applicate, a effetti chimici e fisici legati ai fenomeni di cavitazione acustica, nell'interno e nell'intorno delle bolle che si formano. In condizione di sonicazione si possono così osservare frammentazioni omolitiche a specie radicaliche (sonolisi), generazione di stati eccitati e alterazione della solvatazione, così come miglioramenti del trasferimento di massa e degli effetti di trasferimento di fase. Ne possono derivare risultati benefici quali: *a*) la riduzione dei tempi di reazione; *b*) rese accresciute; *c*) più blande condizioni di reazione; *d*) cambiamento dei meccanismi di reazione con l'instaurarsi di reattività modificate o completamente diverse; *e*) aumentata efficienza delle reazioni condotte in acqua o in condizioni multifase.

Prodotti alternativi

Uno degli obiettivi fondamentali di una chimica sostenibile consiste nella progettazione e nello sviluppo di

prodotti, alternativi a quelli attualmente utilizzati, più sicuri e ambientalmente benigni, da produrre con processi 'puliti' che mettano a frutto i concetti visti in precedenza. Questo obiettivo è tanto ovvio quanto complesso e coinvolge in realtà aspetti che vanno ben oltre quelli più propriamente chimici per afferire a tutta la multiforme problematica di progettazione del prodotto: dagli aspetti di impatto ambientale e di sicurezza del materiale ai consumi energetici, all'efficienza prestazionale fino alle relazioni tra innovazione tecnica e cambiamento della catena di produzione e tra innovazione tecnica e cambiamento dei modelli di consumo. L'ambizioso obiettivo di progettare nuovi prodotti si traduce in prospettiva nella riprogettazione di un intero sistema industriale.

Si possono distinguere tre filoni principali, in parte correlati, attraverso cui si dipana la definizione di nuovi prodotti alternativi. Il primo riguarda prodotti caratterizzati da più bassa tossicità e pericolosità, senza che nel contempo ne risulti sacrificata l'efficacia funzionale. Il secondo aspetto è quello costituito dai nuovi prodotti derivanti da fonti rinnovabili, di norma di origine vegetale. Il terzo filone è quello più direttamente legato agli aspetti applicativi e riguarda lo sviluppo di prodotti dotati di prestazioni migliori e che possono quindi essere impiegati in minore quantità, che hanno maggiore durata, che richiedono minore manutenzione, oppure che sono in tutto o in parte riciclabili, con ovvie ricadute dal punto di vista dell'impatto verso l'ambiente.

Prodotti meno tossici

Un obiettivo primario per una chimica sostenibile è indirizzare la produzione verso prodotti che risultino meno tossici, meno pericolosi e a minore impatto sull'ambiente pur garantendo almeno le stesse prestazioni, in termini di funzionalità, dei prodotti che si propongono di sostituire. La necessità di spostarsi verso prodotti meno tossici e ambientalmente innocui è una tendenza consolidata da alcuni decenni, con innumerevoli esempi anche di grande rilevanza mediatica, come nel caso dei divieti all'impiego dei pesticidi clorurati (valga per tutti il DDT), dei PCB (policlorobifenili) e dei clorofluorocarburi. Questi sono tutti esempi in cui sostanze di largo impiego sono state messe al bando solo dopo il riconoscimento dei non previsti nefasti effetti ambientali che si sono rivelate in grado di provocare. L'obiettivo è ben più ambizioso e riguarda l'abilità di indirizzare fin dall'inizio la ricerca verso la progettazione e lo sviluppo di prodotti comparativamente benigni. La sfida è quella di ridurre gli effetti negativi di una molecola senza sacrificarne l'efficacia funzionale. In realtà in molti casi si rileva che la parte della molecola che fornisce l'attività desiderata è separata dalla parte responsabile della tossicità o delle proprietà pericolose, per cui è possibile ottenere una riduzione del rischio a parità di prestazioni modificando opportunamente la struttura molecolare nell'ambito della medesima classe di composti. Più in generale un'analisi della funzione che deve essere eseguita può consentire di ottenere una prestazione analoga impiegando composti di natura completamente diversa e scevri dei rischi che accompagnano il prodotto tradizionale. La progettazione di prodotti più sicuri, dunque, può essere condotta mediante strategie diverse, e la scelta dipende in misura essenziale dalla quantità di informazioni disponibili sul meccanismo di azione, sulle correlazioni attività-struttura e così via. Quando una riduzione intrinseca della pericolosità della molecola risulta difficoltosa, l'uso del prodotto può essere reso meno pericoloso riducendone la biodisponibilità. Per esempio in ambito biologico si possono modificare le caratteristiche di idrofilicità e lipofilicità o il volume molecolare, che spesso controllano la capacità di una sostanza di attraversare le membrane biologiche. In campo ambientale una modifica del tempo di vita o delle proprietà chimico-fisiche di un prodotto può evitare che esso raggiunga o stazioni per un tempo sufficiente nelle zone ove è effettivamente in grado di esplicare i suoi effetti nocivi, per esempio la stratosfera per le sostanze con elevato potenziale di riduzione dell'ozono (Anastas e Williamson, 1996).

L'obiettivo fondamentale di coniugare bassa pericolosità e tossicità con adeguate prestazioni è alla base anche delle idee esposte in precedenza trattando di reagenti, ausiliari e solventi impiegati nei processi industriali. Per quanto riguarda i prodotti finali destinati al consumo, questo obiettivo è stato perseguito soprattutto in settori industriali specifici come quello farmaceutico e nella produzione dei fitofarmaci, ma ha validità del tutto generale, in quanto esso viene seguito anche nell'ottenimento di altri prodotti di largo consumo, come pitture e vernici.

Nel campo dei fitofarmaci, per esempio, si assiste a uno spostamento graduale dall'impiego di prodotti inorganici contenenti arsenico, rame, piombo o zolfo o da prodotti organici clorurati a lunga persistenza nell'ambiente verso molecole, spesso reperibili in natura o biomimetiche come i piretroidi e i feromoni, con azione mirata verso gli organismi obiettivo ma innocui verso gli altri organismi e in grado di degradare a sottoprodotti innocui. Nel vasto panorama, un esempio recente: lo spinosad (spinosyn A/D), un insetticida di origine biologica con struttura chimica di lattone macrociclico, prodotto per fermentazione, attivo contro le larve di zanzara con alta selettività e bassa tossicità generale e che presenta un favorevole profilo ambientale (Sparks *et al*., 2001).

Nel campo dei biocidi si possono ritrovare esempi sorprendenti delle opportunità fornite dall'introduzione di prodotti alternativi. Ancora oggi il preservante per legno di più larga utilizzazione è costituito da una miscela di composti di rame, cromo e arsenico (CCA,

Chromated Copper Arsenate). Solo recentemente è iniziata l'introduzione di prodotti alternativi, come una formulazione a base di un complesso di rame bivalente e un composto di ammonio quaternario disciolti in ammoniaca o etanolammina, che eliminano le problematiche indotte dalla presenza dell'arsenico e del cromo esavalente (*Award* [...], 2002).

In realtà la problematica dell'eliminazione dai beni di consumo di metalli pesanti tossici e inquinanti è piuttosto generalizzata e trasversale a parecchi settori merceologici, come appunto quello delle pitture e vernici. Pigmenti a base di cromo, piombo e cadmio, come il piombo molibdato, il piombo cromato e il cadmio sulfoseleniuro, sono tradizionalmente usati per coprire la gamma di colori rosso, arancio e giallo. Essi possono essere validamente sostituiti, anche dal punto di vista economico, con coloranti azoici a bassa tossicità contenenti metalli alcalino-terrosi innocui come il calcio, lo stronzio e il bario, che possono essere impiegati senza problemi anche a contatto con cibi e bevande e in prodotti per la casa (Ritter, 2004). In modo analogo l'ittrio, un elemento più comune e molto meno tossico, può sostituire egregiamente il piombo come primer nella tecnologia di elettrodeposizione catodica (electrocoating) usata nella verniciatura degli autoveicoli per la protezione delle lamiere dalla corrosione (Cahn, 2002).

Prodotti alternativi da fonti rinnovabili

Lo sviluppo di nuovi prodotti alternativi derivanti da fonti rinnovabili rappresenta forse nel modo più genuino il vero nocciolo duro della 'rivoluzione verde' nella chimica (Stevens e Verhé, 2004). L'utilizzazione delle fonti rinnovabili è un aspetto che è stato già trattato in precedenza, sotto altra ottica, in relazione alle materie prime alternative. Da queste materie prime si possono più ambiziosamente trarre non solo i prodotti già consolidati della attuale filiera industriale ma anche prodotti completamente nuovi che, oltre alla loro derivazione da fonti rinnovabili, esibiscano altre caratteristiche benigne. La produzione di questi nuovi prodotti avviene spesso, ma non sempre, attraverso procedimenti biotecnologici e biocatalitici.

Un esempio molto noto e di grande rilievo è rappresentato dal cosiddetto biodiesel, carburante alternativo per motori a gasolio, costituito da una miscela di esteri metilici di acidi grassi prodotta per metanolisi a partire da trigliceridi come gli oli di soia, di colza, di palma o gli oli esausti alimentari (Knothe *et al.*, 2004). Il biodiesel migliora il potere lubrificante del carburante e, come la maggior parte dei carburanti ossigenati, è in grado di ridurre le emissioni derivanti dalla combustione. Gli esteri di acidi grassi trovano impiego anche come lubrificanti, oli da taglio e solventi.

In realtà sono oggi molto numerose le proposte per la valorizzazione di materie prime rinnovabili in materiali funzionali di nuova generazione. Tra questi spiccano i polimeri (Gross e Kalra, 2002): si tratta di un ritorno, in quanto prima dell'avvento dell'era del petrolio a buon prezzo e dell'introduzione dei polimeri sintetici, i polimeri derivanti da fonti rinnovabili venivano già ampiamente utilizzati. La produzione di bioplastiche a base di amido, un prodotto abbondantemente disponibile nel mais e in altre piante, è in costante crescita di mercato. Queste bioplastiche sono utilizzate specialmente in quelle specifiche applicazioni in cui è richiesta la biodegradabilità come caratteristica funzionale: borse e sacchetti compostabili per la raccolta differenziata del rifiuto alimentare, stoviglie 'usa e getta', materiali da imballaggio, prodotti per l'igiene personale, per l'agricoltura e per la vivaistica, ma stanno emergendo anche applicazioni a maggior contenuto tecnologico come l'impiego in pneumatici per autovetture (Bastioli, 2002). Polisaccaridi di origine vegetale (cellulose, pectine, gomma arabica), marina (alginati, agar), microbica (destrano, xantano, scleroglucano) o animale (chitosano, glicogeno) a causa delle loro buone proprietà di biocompatibilità, biodegradabilità e atossicità trovano un ampio prevedibile impiego nel settore medico-farmaceutico e cosmetico, ma anche in svariati altri settori industriali (Lapasin e Pricl, 1995).

Polimeri prodotti a partire da materie prime rinnovabili e introdotti recentemente sono l'acido polilattico (PLA) e il poliaspartato (TPA). L'acido lattico si ottiene dalla fermentazione degli zuccheri contenuti nella farina di mais e, dopo distillazione, viene trasformato prima nel lattide e poi nel polimero ad alto peso molecolare. L'acido polilattico è biodegradabile o riciclabile (per idrolisi si riottiene acido lattico) e viene impiegato nel settore delle fibre tessili e degli imballaggi (Vink *et al.*, 2003). Il poliaspartato è un nuovo biopolimero idrosolubile e biodegradabile sintetizzato a partire dall'acido L-aspartico, un amminoacido presente in natura. Il poliaspartato viene utilizzato in alternativa ai poliacrilati, che non sono biodegradabili, come anticorrosivo e disincrostante per le acque e come disperdente anticalcare in detergenza (Cann e Connelly, 2000).

È interessante notare come in un settore merceologicamente importante, come appunto quello dei tensioattivi per la detergenza, anche nella filiera industriale tradizionale la frazione idrofoba della molecola di tensioattivo trova in maggioranza origine da fonti rinnovabili (oli di palma o di cocco). Negli ultimi anni sono stati sviluppati tensioattivi nei quali anche la parte idrofila deriva da fonti rinnovabili, sostituendo i derivati etossilati, prodotti a partire da ossido di etilene, con derivati di zuccheri quali il saccarosio, il glucosio o il sorbitolo (von Rybinski e Hill, 1998). Si possono così ottenere tensioattivi sia non ionici sia anionici, funzionalizzando opportunamente la struttura del carboidrato.

Prodotti a migliore prestazione

Tra i materiali messi a disposizione dall'industria chimica risalta la predominante e crescente importanza dei polimeri, in applicazioni che possono di volta in volta avere carattere di vita lunga (come nelle costruzioni), media (autoveicoli) o breve (imballaggi). Tralasciando gli aspetti relativi ai processi di produzione, anch'essi di grande rilevanza, ogni miglioramento nelle caratteristiche meccaniche e applicative, nella durata, nella riciclabilità, nella facilità di smaltimento dei manufatti a base di materiali polimerici ha ricadute enormi sull'ecosistema. La crescente capacità di controllare la struttura molecolare dei polimeri e nuove tecnologie di produzione rendono possibile una continua espansione delle tipologie di polimeri prodotti per venire incontro in modo più mirato e puntuale alle esigenze del mercato, così da garantire la produzione di manufatti migliori (Romano e Garbassi, 2000): per esempio nuovi gradi di polietilene, il polimero più diffusamente utilizzato, ad alta densità (HDPE), caratterizzati da una distribuzione bimodale dei pesi molecolari, consentono una diminuzione dello spessore dei tubi in polietilene del 33%, con corrispondente risparmio di materiale. Spesso la maggiore versatilità delle tipologie disponibili favorisce la sostituzione di materiali ambientalmente più problematici: è il caso per esempio della sostituzione *in primis* del polivinilcloruro (PVC) e dei poliuretani (PU; **fig. 9**).

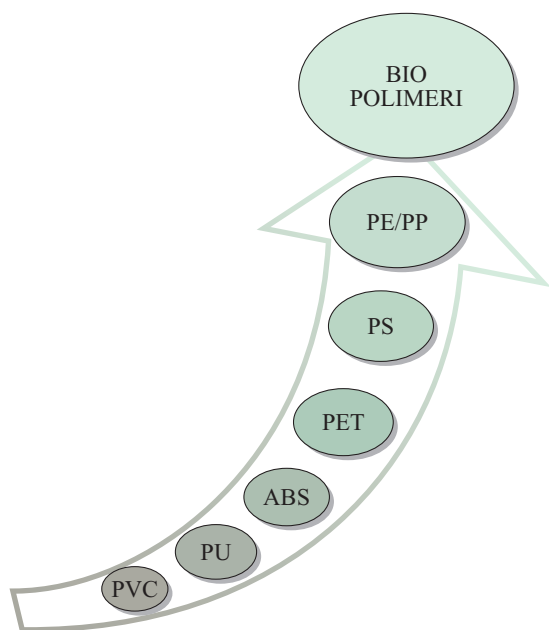
Le poliolefine (PE, polietilene; PP, polipropilene) presentano il grande vantaggio di essere costituite solo da carbonio e idrogeno e di essere prive di componenti aromatiche. Per le loro caratteristiche chimico-fisiche e applicative e per le loro tecnologie di produzione sono considerate tra le materie plastiche ambientalmente più compatibili. Così per esempio polietileni lineari a bassa densità (LLDPE) prodotti con catalizzatori metallocenici stanno erodendo il mercato del poliuretano e del PVC nel settore degli autoveicoli e nei rivestimenti di fondo delle moquette: in quest'ultima applicazione ciò consente, a differenza di prima, un agevole riciclo totale sia dello strato plastico inferiore che dello strato superiore in fibra di nylon, in quanto la poliolefina è compatibile con la depolimerizzazione del nylon a caprolattame monomero per la successiva riutilizzazione (Segars *et al*., 2003). Polipropilene rinforzato con fibra di vetro è in grado di competere dal punto di vista prestazionale con il PET e con il nylon. Il settore dei polimeri rinforzati è in piena evoluzione: l'impiego dei nanocompositi si preannuncia rivoluzionario e fa prevedere una ancor più marcata competizione tra i vari polimeri e materiali.

fig. 9. Polimeri e sostenibilità.

9.6.4 Verso il futuro

È stato ampiamente evidenziato come le fonti rinnovabili rappresentino una componente essenziale di uno sviluppo sostenibile. Produrre prodotti chimici da sorgenti rinnovabili non è in sé una idea nuova: infatti fino alla prima parte del 20° secolo la maggior parte dei prodotti chimici derivava da esse. Successivamente, a causa del travolgente sviluppo dell'industria petrolchimica nel corso del secolo, la situazione è mutata e oggi solo circa il 5% dei prodotti chimici deriva da fonti rinnovabili di origine biologica. Questa situazione pare destinata nuovamente a mutare per vari ordini di motivi (Wedin, 2004). Il primo è rappresentato dagli interrogativi circa la consistenza e la disponibilità delle riserve di petrolio ancora sfruttabili con i conseguenti effetti sui prezzi, anche in vista degli incrementi di consumo da parte dei paesi in sviluppo: è noto che alcune previsioni pongono il picco della produzione globale di petrolio tra il 2005 e il 2010. Il secondo riguarda la produzione di biossido di carbonio collegata all'impiego dei combustibili fossili e le dibattute problematiche conseguenti al mutamento accelerato osservato nella composizione dell'atmosfera. Infine, i recenti impressionanti sviluppi tecnici e scientifici della biotecnologia, dai nuovi enzimi alla biocatalisi, dalla genomica all'ingegneria metabolica, aprono prospettive del tutto nuove all'impiego di materie prime da fonti rinnovabili.

Bioraffineria

È nell'ambito di questa prevista futura crescita dell'impiego di materiali da fonti rinnovabili che emerge il concetto di bioraffineria (Realff e Abbas, 2004). Lo sviluppo del concetto di bioraffineria è collegato all'idea

che realizzare prodotti chimici e materiali a partire da fonti biologiche per sostituire prodotti di origine petrolchimica dovrà fare uso di concetti largamente analoghi a quelli che hanno condotto all'affermazione delle raffinerie tradizionali a partire dal petrolio grezzo, pur in presenza di inevitabili essenziali differenze.

È chiaro che non viene messa in discussione la possibilità di sostituire completamente il petrolio quale fonte principale di energia con le biomasse: il consumo di greggio per la produzione petrolchimica non supera il 3% del consumo totale e la sostituzione del combustibile fossile quale fonte energetica non potrà non prevedere il ricorso ad altre forme alternative di energia.

Un notevole aspetto dell'industria chimica tradizionale è rappresentato dal fatto che un'attenta programmazione e un'ottimale gestione dei materiali e dell'energia sono vitali per il successo e che la trasformazione in prodotti di valore della maggior parte possibile della materia prima è alla base dello sviluppo di nuove tecnologie di processo. La caratteristica essenziale delle raffinerie di petrolio è che esse gestiscono miscele complesse. In queste miscele sono comprese, insieme a quelle più utili, molecole che a prima vista appaiono inutili e indesiderabili e che attraverso processi opportuni, messi a punto nel corso dello sviluppo tecnologico, vengono valorizzate per ottenere prodotti utili per il mercato. Nella bioraffineria vediamo comparire lo stesso modello, accompagnato da alcuni aspetti specifici. Anche le materie prime di origine biologica (agricola) sono materiali complessi con componenti di utilizzazione non immediata. Sarà compito della bioraffineria trovare il modo di fare un uso il più possibile pregiato della maggior parte di queste materie prime rinnovabili.

Le operazioni per l'utilizzazione del petrolio e delle biomasse presentano aspetti sorprendentemente simili dal punto di vista concettuale. Esse comprendono: stabilizzazione e trasporto, separazione (si pensi alla distillazione), purificazione, decomposizione (un esempio è il cracking), trasformazione (come il reforming). Per la loro realizzazione una raffineria del petrolio si affida sostanzialmente ai principi della chimica o chimica-fisica, mentre la bioraffineria dovrà ricorrere anche alle tecniche agricole e biologiche.

Accanto a queste similitudini esistono delle differenze. Una caratteristica del combustibile fossile è quella di essere altamente localizzato e facilmente trasportabile perché caratterizzato da alta densità di utilizzazione. Ciò consente la realizzazione di relativamente pochi nodi di trasformazione, con conseguenti notevoli economie di scala in fase di processo. Le problematiche ambientali inerenti risultano concentrate e localizzate. Le masse di origine biologica al contrario sono di norma molto più diffuse sul territorio e il trasporto come tali a lunga distanza è sovente antieconomico, anche in relazione alle basse densità apparenti e all'elevato contenuto d'acqua. Inoltre la differenziazione già esistente all'origine nella pianta (foglie, semi, parte legnosa, ecc.) consente una separazione iniziale che sfrutta l'energia meccanica, anziché dover ricorrere a una separazione di fase o a livello molecolare che sfrutta energia termochimica come nel caso del petrolio. Si presenta dunque la prospettiva di una delocalizzazione diffusa degli impianti di trasformazione, almeno per quanto riguarda una prima fase di pretrattamento atto a rendere più economico e agevole il trasporto. Tale prospettiva appare ragionevole anche in considerazione delle minori problematiche ambientali coinvolte: eventuali materiali di scarto sono facilmente biodegrabili e una facile modalità di smaltimento è rappresentata dal reimpiego come nutrienti del suolo per contribuire a garantire il rinnovo delle fonti *in loco*. Economie di scala suggeriscono una concentrazione intermedia della biomassa in forma liquida per la spedizione a una bioraffineria centrale. La delocalizzazione diffusa degli impianti di trasformazione ha ovvie importanti implicazioni sociali.

Una volta portata a una concentrazione conveniente per le successive trasformazioni, la biomassa deve essere ricondotta a un numero limitato di intermedi (*building blocks*) da cui produrre i materiali di consumo. L'asse portante della raffineria petrolifera è la colonna di distillazione che separa gli idrocarburi presenti nel greggio, sostanzialmente contenenti carbonio e idrogeno, in base al numero di atomi di carbonio, da 3 a circa 20-30. Altre operazioni fisiche e chimiche, come l'estrazione, il cracking, ecc., consentono di focalizzare la produzione verso l'ottenimento degli intermedi più richiesti per la produzione dei prodotti e materiali desiderati (carburanti, solventi, etilene, propilene, aromatici, ecc.). In bioraffineria il campo dei numeri di atomi di carbonio è assai differente, e va da una frazione significativa centrata tra 5 e 7 atomi di carbonio (zuccheri semplici) a una frazione intermedia a base di zuccheri oligomeri fino a molecole contenenti centinaia di atomi di carbonio nella frazione denominata lignocellulosica (emicellulosa, cellulosa e lignina). Inoltre le biomasse contengono una significativa quantità di ossigeno e metalli alcalini nelle loro molecole. Queste diverse caratteristiche modificano e in parte complicano i percorsi sintetici verso la produzione dei prodotti industriali finali. Le operazioni di processo possono essere di natura biologica o di fermentazione chimica, combinate con processi estrattivi, termochimici e di idrolisi. Lo sviluppo delle bioraffinerie dovrà vedere la cooperazione di imprese operanti nel settore agricolo e nel settore chimico con il convolgimento di partner che dispongono del *know-how* relativo a biotecnologie innovative.

Lo sviluppo di processi più efficaci ed economici per il pretrattamento e la separazione dei principali componenti delle biomasse è il primo ed essenziale passo per un effettivo sviluppo delle bioraffinerie. Questi processi,

su cui si osserva oggi una concentrazione di sforzi, dovranno consentire l'utilizzazione di una eterogeneità di materiali lignocellulosici fibrosi e altri sottoprodotti di scarto di colture erbacee e arboree o forestali come melasse, gusci, steli, paglia, ramaglie, ecc., per esempio derivanti dalla lavorazione del mais, delle barbabietole, della soia, facilmente e ampiamente disponibili a bassissimo costo. Ci sono due tipi predominanti di biomasse, quelle costituite da amidi e quelle lignocellulosiche. Ambedue contengono polimeri degli zuccheri che devono essere ridotti alle loro componenti monomeriche prima di essere sottoposti ai processi di trasformazione chimica o fermentativa. Mentre la riduzione degli amidi a glucosio è relativamente agevole, il trattamento della cellulosa a dare zuccheri è assai più difficoltoso a causa della sua cristallinità, della resistenza all'idrolisi e della sua intima associazione con l'emicellulosa e la lignina attraverso legami covalenti.

Sviluppi molto promettenti a questo riguardo sembra riservare il trattamento mediante esplosione di vapore (*steam explosion*), per cui esiste in Italia uno dei più importanti impianti pilota (Zimbardi *et al.*, 2002). Questo processo sottopone il materiale lignocellulosico all'azione del vapor d'acqua saturo ad alta pressione (15-30 bar) e temperatura (180-230 °C) per un breve periodo (1-10 min), seguito da una rapida depressurizzazione alla pressione atmosferica che dà origine a una decompressione esplosiva con sfibramento della biomassa. Il trattamento permette una efficace separazione delle tre differenti frazioni costituenti la biomassa vegetale (emicellulosa, cellulosa e lignina). Altre strategie di degradazione dei materiali lignocellulosici sono rappresentate dall'idrolisi acida e dall'estrazione supercritica. Così separata e purificata, la cellulosa può essere più facilmente trasformata in zuccheri attraverso l'azione di opportuni microrganismi in grado di produrre enzimi (cellulasi) che idrolizzano e spezzano la cellulosa. Anche la lignina purificata può a sua volta costituire la materia prima per produrre una varietà di prodotti chimici attraverso trattamenti chimici più tradizionali.

Una volta pervenuti allo stadio di zuccheri, si passa allo stadio successivo che consiste nel convertirli nei prodotti desiderati, dai prodotti farmaceutici agli intermedi industriali, ai polimeri, ai solventi per arrivare fino ai combustibili (Lichtenthaler e Peters, 2004). Come la raffineria tradizionale, la bioraffineria dovrà essere in grado non solo di utilizzare tutta la materia prima a disposizione ma anche di trasformarla in quella miriade di prodotti, con un ventaglio di ampiezza di utilizzazione e di valore aggiunto estremamente diversificato, che è oggi prerogativa dell'industria petrolchimica. L'industria petrolchimica inizia con la raffineria che produce carburanti e si sviluppa fino alla chimica fine e secondaria e alla farmaceutica. Allo stesso modo la bioraffineria dovrà farsi carico delle più svariate produzioni. Per esempio l'etanolo, prodotto attraverso la tradizionale fermentazione del glucosio o attraverso processi fermentativi più innovativi che consentono l'utilizzazione di zuccheri derivati dalla lignocellulosa, rappresenta un ottimo carburante alternativo già oggi ampiamente utilizzato per autotrazione. Per fermentazione si possono anche ottenere fondamentali intermedi come l'acido acetico, l'acido lattico e l'acido succinico. L'acido acetico è già attualmente uno dei più importanti intermedi industriali. L'acido lattico è una base per la produzione di nuovi solventi (etile lattato) e biopolimeri (il già menzionato PLA, acido polilattico). Anche l'acido succinico è base di partenza per numerosi prodotti utili come solventi e intermedi per polimeri.

Si possono identificare fondamentalmente tre strategie per la sostituzione dei prodotti derivati dal petrolio con prodotti derivati dalle biomasse: la sostituzione diretta del prodotto di fonte petrolchimica con lo stesso prodotto derivato da biomassa (per esempio, etanolo, etilene, acido acetico); la sostituzione indiretta con un prodotto funzionalmente simile ma chimicamente diverso; la sostituzione con un prodotto intrinsecamente nuovo, per esempio un biopolimero degradabile al posto di un polimero di sintesi.

Questi percorsi di trasformazione propri della bioraffineria prevedono un ampio uso della biocatalisi attraverso lo sfruttamento dei recenti progressi della biotecnologia (Webster *et al*., 1996). Il termine biocatalisi si riferisce a una reazione chimica che è catalizzata o da un intero organismo vivente (come un microbo) o da un enzima specifico derivato da un organismo. È possibile, per esempio attraverso le tecniche di ingegneria metabolica (tecnica del DNA ricombinante), modificare parte del normale metabolismo di una cellula per orientarlo verso la produzione del prodotto di interesse. Esistono numerosi esempi, per ora per lo più limitati in pratica alla chimica delle specialità ma applicabili in prospettiva alla produzione di commodities, di prodotti ottenuti usando *Escherichia coli* o altri microrganismi opportunamente modificati. Alcuni esempi sono stati forniti in precedenza, relativamente all'utilizzazione di materie prime da fonti rinnovabili.

Il futuro riserva nuove eccitanti possibilità, come l'impiego degli enzimi estremofili, degli anticorpi catalitici e dei ribozimi. Gli enzimi estremofili sono enzimi in grado di agire in condizioni estreme come elevata temperatura, elevata concentrazione salina, condizioni supercritiche, solventi organici. Gli anticorpi catalitici, ottenuti iniettando in un animale un aptene (cioè una piccola molecola in grado di generare una risposta immunitaria quando viene attaccata a una proteina) che rappresenta un analogo dello stato di transizione della reazione desiderata, hanno proprietà catalitiche analoghe a quelle degli enzimi, ma possono essere generati e isolati nel giro di poche settimane. L'ambizioso obiettivo è lo sviluppo

di anticorpi in grado di catalizzare reazioni chimiche nuove, ignote alle loro controparti enzimatiche esistenti in natura. Infine i ribozimi sono acidi ribonucleici che, una volta opportunamente manipolati, si sono dimostrati in grado di assumere le funzioni tipiche degli enzimi proteici nella catalisi specifica di reazioni.

Un efficace scale-up dei processi biochimici rappresenta un ulteriore scoglio da superare per l'affermazione delle bioraffinerie. Per esempio molti processi fermentativi danno origine a soluzioni acquose diluite da cui recuperare i prodotti di interesse. Ciò richiede tecnologie di separazione e purificazione diverse da quelle più consolidate nell'industria petrolchimica, come l'impiego di membrane, di tecniche di estrazione liquido-liquido o di tecniche di elettrodialisi. Il problema dell'inibizione della reazione da parte del prodotto, che è all'origine della bassa concentrazione dei prodotti finali, può venire superato mettendo a punto tecniche di rimozione continua del prodotto stesso, in modo analogo a quanto si fa nelle reazioni caratterizzate da equilibrio termodinamico sfavorevole.

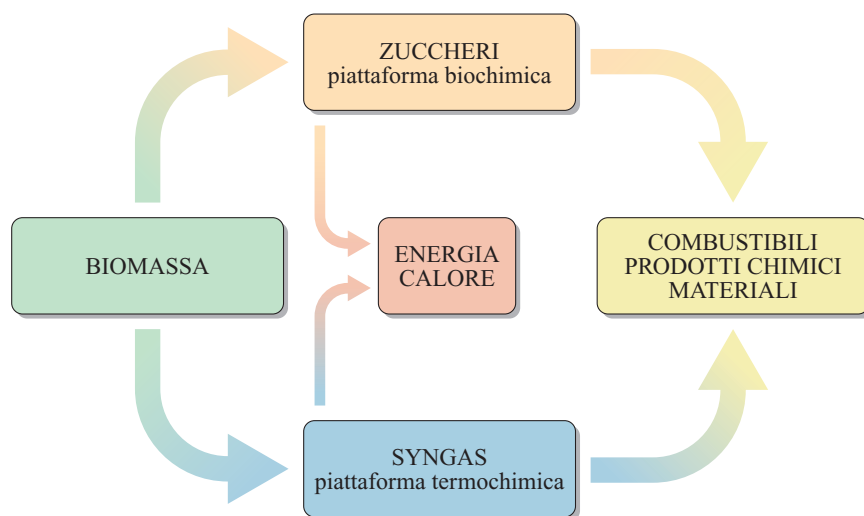
Al concetto di bioraffineria basato sull'impiego degli zuccheri (ma anche dei derivati fenolici della lignina e dei trigliceridi, si pensi al biodiesel) derivati dalle biomasse, che utilizza processi di conversione largamente biochimici, si affianca un concetto forse meno innovativo di bioraffineria basato su processi termochimici di gassificazione delle biomasse di partenza o dei sottoprodotti della loro conversione, seguita da operazioni e trattamenti convenzionali per la produzione di energia o di prodotti chimici derivati del gas di sintesi (**fig. 10**).

L'approccio industriale integrato (*clustering*) che caratterizza la bioraffineria e la accomuna alle raffinerie tradizionali, di conseguenza, non è solo alla base della produzione di una svariata serie di prodotti, che include combustibili, intermedi e specialità, ma anche di una produzione integrata di energia per la generazione, per esempio, di elettricità e calore di processo per autoconsumo o vendita, sempre nell'ottica della massimizzazione del valore da un lato, ma anche dell'azzeramento delle emissioni dall'altro (Gravitis *et al*., 2004).

Emissioni zero

La bioraffineria rappresenta una delle componenti fondamentali del concetto di sistema industriale a emissioni zero (*zero emissions*), che sostituisce il tradizionale modello industriale lineare in cui la produzione di rifiuti è considerata la norma, con un sistema integrato in cui ogni cosa trova la sua utilità (Pauli, 1998). Questo nuovo modello di sistema industriale evoca e emula i cicli sostenibili che si trovano in natura. Secondo il concetto di emissioni zero tutto ciò che entra in un processo di trasformazione industriale viene utilizzato nei prodotti finali o convertito in materia prima a valore aggiunto per altre industrie o processi. A questo scopo le industrie sono riorganizzate in cluster in modo tale che i rifiuti e i sottoprodotti di una industria sono compensati dalle materie prime richieste da un'altra industria, e la somma dei processi integrati non produce alcun rifiuto. L'impiego esaustivo delle materie prime, coniugato allo spostamento verso materie prime provenienti da fonti rinnovabili, ha il significato di ricondurre l'utilizzazione delle risorse mondiali verso livelli sostenibili. In un cluster integrato di bioraffineria anche la produzione e l'utilizzazione del biossido di carbonio, grazie alla fotosintesi, rappresentano un ciclo chiuso. Questo è uno dei vantaggi principali della bioraffineria in confronto all'impiego di materie prime di origine fossile.

Il concetto di sistema industriale a emissioni zero vuole accrescere la ecoefficienza non solo eliminando completamente rifiuti e sottoprodotti ma al tempo stesso massimizzando la produttività delle risorse. Esso intende rappresentare la terza fase storica del controllo e riduzione delle emissioni, dopo la prima fase caratterizzata

fig. 10. La bioraffineria.

da una gestione dei problemi di inquinamento successiva al loro verificarsi e la seconda fase caratterizzata dall'applicazione di strategie preventive per la riduzione delle emissioni e dei rischi ambientali.

Bibliografia citata

Albini A. *et al.* (2000) *Environment-friendly organic synthesis. The photochemical approach*, «Pure and Applied Chemistry», 72, 1321-1326.

Anastas P.T., Warner J.C. (1998) *Green chemistry. Theory and practice*, New York, Oxford University Press.

Anastas P.T., Williamson T.C. (1996) *Green chemistry. An overview*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Designing chemistry for the environment*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 1-17.

Anastas P.T., Williamson T.C. (1998) *Frontiers in green chemistry*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Frontiers in benign chemical syntheses and processes*, New York, Oxford University Press, 1-26.

Anastas P.T. *et al.* (2001) *Catalysis as a foundational pillar of green chemistry*, «Applied Catalysis A. General», 221, 3-13.

Andy P. *et al.* (2000) *Acylation of 2-methoxynaphthalene and isobutylbenzene over zeolite beta*, «Journal of Catalysis», 192, 215-223.

Aresta M. (edited by) (2003) *Carbon dioxide recovery and utilization*, Dordrecht, Kluwer.

Award for wood preservative (2002), «Pesticide Outlook», 13, 148.

Bakshi B.R., Fiksel J. (2004) *The quest for sustainability: challenges for process systems engineering*, «American Institute of Chemical Engineers», 49, 1350-1358.

Balducci L. *et al.* (2003) *Direct oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over a modified titanium silicalite*, «Angewandte Chemie International Edition», 42, 4937-4940.

Bastioli C. (2002) *Starch-based biodegradable products*, «Chimica Industriale», 84, 52-56.

Bernasconi S. *et al.* (2004) *Influence of the properties of zeolite BEA on its performance in the nitration of toluene and nitrotoluene*, «Journal of Catalysis», 224, 297-303.

Breslow R. (1998) *Water as a solvent for chemical reactions*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Frontiers in benign chemical syntheses and processes*, New York, Oxford University Press, 225-233.

Cahn R. (2002) *Red lead, white lead, or green?*, «Materials Today», 5, 13.

Cann M.C., Connelly M.E. (2000) *Real world cases in green chemistry*, Washington (D.C.), American Chemical Society.

Clerici M.G. *et al.* (1991) *Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite*, «Journal of Catalysis», 129, 159-167.

Constable D.J.C. *et al.* (2002) *Metrics to green chemistry. Which are the best?*, «Green Chemistry», 4, 521-527.

Curran D., Lee Z. (2001) *Fluorous techniques for the synthesis and separation of organic molecules*, «Green Chemistry», 3, G3-G7.

Curzons A.D. *et al.* (2001) *So you think your process is green, how do you know? Using principles of sustainability to determine what is green. A corporate perspective*, «Green Chemistry», 3, 1-6.

D'Addario E. *et al.* (2000) *Microbial desulfurization of petroleum derivatives*, in: Tundo P., Anastas P.T. (edited by) *Green chemistry. Challenging perspectives*, New York, Oxford University Press, 107-123.

Delledonne D. *et al.* (2001) *Developments in the production and application of dimethylcarbonate*, «Applied Catalysis A. General», 221, 241-251.

Drats K.M., Frost J.W. (1998) *Improving the environment through process changes and product substitutions*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Frontiers in benign chemical syntheses and processes*, New York, Oxford University Press, 150-165.

Dunn P.J. *et al.* (2004) *The development of an environmentally benign synthesis of sildenafil citrate (Viagra™) and its assessment by Green Chemistry metrics*, «Green Chemistry», 6, 43-48.

Elkington J. (1997) *Cannibals with forks: the triple bottom line of 21st century business*, Oxford, Capstone.

Esser J. *et al.* (2004) *Deep desulphurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids*, «Green Chemistry», 6, 316-322.

Gaertner S. *et al.* (2003) *Chemical safety in a vulnerable world*, «Angewandte Chemie. International Edition», 42, 4456-4469.

Girotti G. *et al.* (2003) *Alkylation of benzene with isopropanol: influence of physical state and water concentration on catalyst performances*, «Journal of Molecular Catalysis A. Chemical», 1, 204-205, 571-579.

Graedel T. (1999) *Green chemistry in an industrial ecology context*, «Green Chemistry», 1, G126-G128.

Gravitis J. *et al.* (2004) *Clustering of bio-products technologies for zero emissions and eco-efficiency*, «Industrial Crops and Products», 20, 169-180.

Gross R.A., Kalra B. (2002) *Biodegradable polymers for the environment*, «Science», 5582, 803-807.

Hendrickson J.B. (1996) *Teaching alternative syntheses: the SYNGEN program*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Designing chemistry for the environment*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 198-211.

Hewitt B.D. (1998) *Environmental improvements in the commercial synthesis of progesterone*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Frontiers in benign chemical syntheses and processes*, New York, Oxford University Press, 347-360.

Hommeltoft S.I. (2001) *Isobutane alkylation: recent developments and future perspectives*, «Applied Catalysis A. General», 221, 421-428.

Horvath I. T. (1998) *Fluorous biphase chemistry*, «Accounts of Chemical Research», 31, 641-650.

Ichihashi H., Sato H. (2001) *The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ε-caprolactam*, «Applied Catalysis A. General», 221, 359-366.

Jenk J.F. *et al.* (2004) *Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects*, «Green Chemistry», 6, 544-556.

KEIM W. (2003) *Multiphase catalysis and its potential in catalytic processes: the story of biphasic homogeneous catalysis*, «Green Chemistry», 5, 105-111.

KNOTHE G. *et al.* (2004) (editors) *The biodiesel handbook*, Champaign (IL), AOCS.

KOHLPAINTNER C.W. *et al.* (2001) *Aqueous biphasic catalysis: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo process*, «Applied Catalysis A. General», 221, 219-225.

KOZHEVNIKOV I.V. (1998) *Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions*, «Chemical Reviews», 98, 171-198.

LAPASIN R., PRICL S. (1995) *Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications*, London, Blackie.

LI C.J. (1998) *Water as a benign solvent for chemical syntheses*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Frontiers in benign chemical syntheses and processes*, New York, Oxford University Press, 234-249.

LICENCE P. *et al.* (2003) *Chemical reactions in supercritical carbon dioxide: from laboratory to commercial plant*, «Green Chemistry», 5, 99-104.

LICHTENTHALER F.W., PETERS S. (2004) *Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry*, «Comptes Rendus Chimie», 7, 65-90.

MAKOSZA M. (2000) *Phase transfer catalysis. A general green methodology in organic synthesis*, «Pure and Applied Chemistry», 72, 1399-1403.

MATTHEWS M.A. (2001) *Green electrochemistry: examples and challenges*, «Pure and Applied Chemistry», 73, 1305-1308.

MESTRES R. (2004) *A brief structured view of green chemistry issues*, «Green Chemistry», 6, G10-G12.

MILLINI R. *et al.* (2003) *A priori selection of shape-selective zeolite catalysts for the synthesis of 2,6-dimethylnaphthalene*, «Journal of Catalysis», 217, 298-309.

MORGENSTERN D.A. *et al.* (1996) *Supercritical carbon dioxide as a substitute solvent for chemical synthesis and catalysis*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Designing chemistry for the environment*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 132-151.

NAKAMURA C.E., WHITED G.M. (2003) *Metabolic engineering for the microbial production of 1,3-propanediol*, «Current Opinion in Biotechnology», 14, 454-459.

NOLEN S.A. *et al.* (2003) *The catalytic opportunities of near-critical water: a benign medium for conventional acid and base catalyzed condensations for organic synthesis*, «Green Chemistry», 5, 663-669.

OLIVIER H. (1999) *Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis*, «Journal of Molecular Catalysis A. Chemical», 146, 285-289.

PANARITI N. *et al.* (2000) *Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts*, «Applied Catalysis A. General», 203-222.

PANOV G.I. (2000) *Advances in oxidation catalysis: oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide*, «CATTECH», 4, 18-32.

PAQUETTE L.A. (1998) *Opportunities offered by indium-promoted carbon-carbon bond-forming reactions in water*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Frontiers in benign chemical syntheses and processes*, New York, Oxford University Press, 250-264.

PAULI G. (1998) *Zero emissions: the ultimate goal of cleaner production*, «Journal of Cleaner Production», 5, 109-113.

PEREGO C., INGALLINA P. (2002) *Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes*, «Catalysis Today», 73, 3-22.

PEREGO C. *et al.* (2001) *Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis*, «Applied Catalysis A. General», 221, 63-72.

PETRINI G. *et al.* (1996) *Caprolactam via ammoximation*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Designing chemistry for the environment*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 33-48.

REALFF M.J., ABBAS C. (2004) *Industrial symbiosis: refining the biorefinery*, «Journal of Industrial Ecology», 7, 5-9.

RINGELHAN C. *et al.* (2004) *Conversion of naphthenes to a high value steamcracker feedstock using H-ZSM-5 based catalysts in the second step of the ARINO® process*, «Catalysis Today», 97, 277-282.

RITTER S.K. (2004) *Green innovations*, «Chemical and Engineering News», 82, 25-30.

RIVETTI F. (2000a) *The role of dimethylcarbonate in the replacement of hazardous chemicals*, «Contes Rendus de l'Academie des Sciences», II C, 3, 497-503.

RIVETTI F. (2000b) *Dimethylcarbonate: an answer to the need for safe chemicals*, in: Tundo P., Anastas P.T. (edited by) *Green chemistry. Challenging perspectives*, New York, Oxford University Press, 201-219.

RIVETTI F., DELLEDONNE D. (2003) *Oxidative carbonylation (heterogeneous)*, in: Horváth I.T. (editor in chief) *Encyclopedia of catalysis*, Hoboken (NJ), John Wiley.

ROMANO U., GARBASSI F. (2000) *The environmental issue: a challenge for new generation polyolefins*, «Pure and Applied Chemistry», 72, 1383-2000.

ROMANO U. *et al.* (1985) *Dimethylcarbonate: a new building block for organic chemicals production*, «Quaderni dell'Ingegnere Chimico Italiano», 21, 6-11.

ROSTRUP-NIELSEN J.R. (2004) *Fuels and energy for the future: the role of catalysis*, «Catalysis Reviews. Science and Engineering», 46, 247-270.

RYBINSKI W. VON, HILL K. (1998) *Alkyl polyglycosides. Properties and applications of a new class of surfactants*, «Angewandte Chemie. International Edition», 37, 1328-1345.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ C.M. *et al.* (2001) *Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation*, «Pure and Applied Chemistry», 73, 1917-1927.

SCHMIDHEINY S. (1992) *Changing course: a global business perspective on development and the environment*, Cambridge (MA), MIT Press.

SEGARS J.W. *et al.* (2003) *EcoWorx, green engineering principles in practice*, «Environmental Science and Technology», 37, 5269-5277.

SHELDON R.A. (2000) *Atom efficiency and catalysis in organic synthesis*, «Pure and Applied Chemistry», 72, 1233-1246.

SONG C., MA X. (2003) *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and dearomatization*, «Applied Catalysis B. Environmental», 207-238.

SPARKS T.C. *et al.* (2001) *Natural products as insecticides: the biology, biochemistry and quantitative structure-activity relationships of spinosyns and spinosoids*, «Pest Management Science», 57, 896-905.

STEVENS C.V., VERHÉ R.G. (2004) (editors) *Renewable bioresources. Scope and modification for non-food applications*, Chichester, John Wiley.

Trost B.M. (1991) *The atom economy. A search for synthetic efficiency*, «Science», 254, 1471-1477.

Tundo P. *et al.* (2000) *Synthetic pathways and processes in green chemistry. Introductory overview*, «Pure and Applied Chemistry», 72, 1207-1228.

Varma R.S. (2001) *Solvent-free accelerated organic syntheses using microwaves*, «Pure and Applied Chemistry», 73, 193-198.

Vink E.T.H. *et al.* (2003) *Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production*, «Polymer Degradation and Stability», 80, 403-419.

WBCSD (World Business Council for Sustainable Development) (2000) *Eco-efficiency: creating more value with less impact*, Genève, WBCSD.

WCED (World Commission on Environment and Development) (1987) *Our common future. The World Commission on Environment and Development*, Oxford, Oxford University Press.

Webster L. C. *et al.* (1996) *Environmentally benign production of commodity chemicals through biotechnology*, in: Anastas P.T., Williamson T.C. (edited by) *Green chemistry. Designing chemistry for the environment*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 198-211.

Wedin R. (2004) *Chemistry on a high-carb diet*, «Chemistry», Spring, 23-27.

Wilkes J. S. (2002) *A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents*, «Green Chemistry», 4, 73-80.

Zimbardi F. *et al.* (2002) *Technoeconomic study on steam explosion application in biomass processing*, «Applied Biochemistry and Biotechnology», n.98-100, 89-100.

Ugo Romano

EniTecnologie
San Donato Milanese, Milano, Italia

Franco Rivetti

Polimeri Europa
Novara, Italia

10

AMBIENTE

10.1

Chimica dell'atmosfera

10.1.1 Introduzione

Negli ultimi anni una crescente preoccupazione sulle tematiche ambientali ha portato a focalizzare l'attenzione sulla qualità dell'aria atmosferica sia a livello della troposfera, ossia a partire dal suolo fino a un'altezza di circa 10 km, sia a livello della stratosfera, per il ben noto e preoccupante fenomeno della diminuzione della concentrazione dell'ozono e il conseguente assottigliamento dello strato protettivo nei confronti della radiazione ultravioletta. Tale interesse ha avuto come conseguenza lo sviluppo di una normativa specifica per l'ambiente del tutto assente fino alla metà del 20° secolo.

A livello europeo la legislazione definisce tramite Direttive i valori limite e gli obiettivi da raggiungere entro una determinata data (tra le Direttive attualmente in vigore ricordiamo la 96/62/CE, la 99/30/CE, la 2000/69/CE e la 2002/3/CE). Il recepimento da parte di ciascun paese membro fa sì che tali Direttive divengano leggi dello Stato. A livello internazionale sono state inoltre costituite commissioni che si sono occupate di problemi specifici e hanno provveduto alla stesura di protocolli di intesa (fra i più importanti il Protocollo di Ginevra del 1979, il Protocollo di Montreal del 1987 e il Protocollo di Kyoto del 1997, successivamente emendati) soggetti alla ratifica dei vari paesi. Si è cercato in tal modo di tenere conto dell'impossibilità di confinare entro uno Stato o un continente problematiche che investono inevitabilmente gli Stati limitrofi (il cosiddetto inquinamento transfrontaliero) o che, nel caso di fenomeni estremamente complessi quali per esempio i cambiamenti climatici o la diminuzione dell'ozono stratosferico, interessano su scala globale l'intero pianeta. In particolare questi ultimi due fenomeni sono stati e sono, attualmente soprattutto il primo, oggetto di studio da parte della comunità scientifica e di interesse da parte delle autorità preposte alla gestione dell'ambiente. Della diminuzione dell'ozono stratosferico si tratterà nel seguito, nell'ambito di una breve panoramica sulle complesse interazioni tra il 'recipiente' atmosfera e i composti di origine naturale e antropica che in essa vengono immessi, entrando in tal modo in un sistema complesso. La comprensione di tale sistema è possibile solo tenendo conto sia della chimica dei composti suddetti, sia dei fattori meteoclimatici che sono in grado di condizionarne la concentrazione, per esempio rendendone impossibile il rimescolamento e conseguentemente la loro dispersione (gli episodi di inversione termica sono infatti in stretta correlazione con quelli di inquinamento acuto).

Sono quattro i processi fondamentali alla base dei fenomeni di inquinamento: emissione, trasformazione, diffusione e trasporto, deposizione.

I primi due processi riguardano essenzialmente gli inquinanti definiti primari e cioè emessi direttamente come tali e che quindi possono subire trasformazioni e dare luogo agli inquinanti secondari (per esempio, biossido di azoto e ozono). Comune alle due classi di inquinanti è il successivo iter che dipende dal comportamento dinamico dei bassi strati dell'atmosfera, per quanto riguarda i meccanismi di trasporto e diffusione, ed è fortemente condizionato da esso oltre che da altri parametri meteoclimatici (come l'umidità relativa) per quanto riguarda i processi di rimozione mediante deposizione secca e umida.

Questo capitolo si occupa della chimica dei composti di maggiore interesse dal punto di vista ambientale (ossidi di azoto, biossido di zolfo, composti organici non metanici, ozono). In particolare verranno esaminate le reazioni che li caratterizzano sia in fase gassosa (reazioni omogenee) sia in fase acquosa (reazioni eterogenee): la presenza in atmosfera di acqua, in forme di aggregazione diverse, è importante nelle considerazioni generali sul comportamento di tali specie una volta immesse in atmosfera.

La conoscenza approfondita dell'insieme dei processi che governano i fenomeni di inquinamento risulta fondamentale sia per rendere possibile la previsione

dell'evoluzione di tali fenomeni a breve e lungo termine, sia per poter individuare e mettere in atto appropriate strategie di controllo.

10.1.2 Chimica dell'atmosfera in fase gassosa

L'apparente stabilità dell'atmosfera deriva dal fatto che essa si trova in uno stato stazionario e tale situazione si deve alla costanza relativa di immissioni (input) e fuoriuscite (output) che mediamente si bilanciano. Dal momento che la maggioranza delle sorgenti e dei 'pozzi' (sink) dei gas nell'atmosfera è il risultato di reazioni chimiche, la comprensione delle velocità di reazione in fase gassosa è molto importante. Tuttavia lo studio della cinetica chimica non è solo focalizzato sulle velocità di reazione, ma anche sulla determinazione dell'esatto meccanismo di reazione.

In questo paragrafo viene riportata una sintetica panoramica sulle reazioni dei principali inquinanti in fase gassosa. In particolare, in **fig. 1**, sono illustrate le reazioni a carico delle specie maggiormente coinvolte nella formazione di composti acidi in atmosfera.

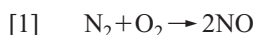
Ossidi di azoto

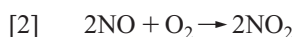
Per ossidi di azoto generalmente s'intende una miscela di monossido (il 95% del totale), biossido di azoto e tracce di ossido di diazoto (o protossido di azoto), di triossido, tetrossido e pentossido di azoto.

Il monossido è un inquinante primario incolore e inodore e si forma dalla combustione a circa 1.200 °C, mentre il biossido è un inquinante di colore rossastro con un odore forte e pungente, secondario in quanto non si forma direttamente dalla combustione (se non in una percentuale del 4-5%).

Di seguito si descrive la successione di reazioni che porta alla formazione degli ossidi di azoto.

Dalle combustioni si ottiene NO (inquinante primario) mediante la reazione:

[1] $N_2+O_2 \rightarrow 2NO$

che a sua volta può dare NO_2 (inquinante secondario) attraverso la reazione di ossidazione termica (non fotochimica):

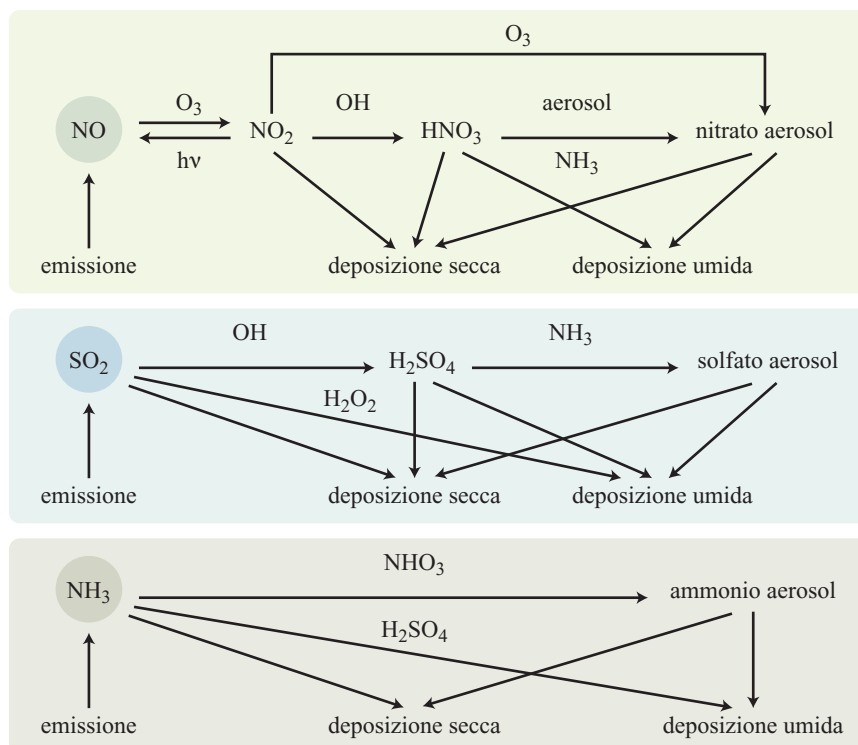
[2] $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

La reazione [2] è tuttavia di importanza minore in quanto troppo lenta alle normali concentrazioni di NO presenti in atmosfera.

La sua cinetica è del secondo ordine rispetto a NO e del primo ordine rispetto a O_2; pertanto, l'equazione cinetica è:

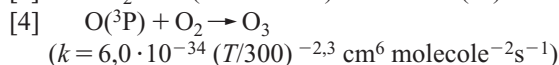
$$R = k\,[O_2]\,[NO]^2$$

dove R è la velocità di reazione e k è la costante di velocità (pari a $2{,}0 \cdot 10^{-38}$ cm^6 molecole^{-2} s^{-1}).

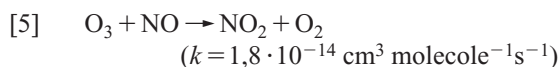
Il biossido di azoto non si ottiene soltanto come sopra indicato, ma la formazione viene innescata anche dalle radiazioni ultraviolette e dall'ozono troposferico.

fig. 1. Alcune reazioni che avvengono in atmosfera a carico di NO_x, SO_2 e NH_3 (specie maggiormente coinvolte nella formazione di composti acidi in atmosfera e nella successiva salificazione degli stessi).

Dalla fotolisi dell'NO_2 si ottiene l'ozono secondo le reazioni:

[3] $NO_2 + h\nu\ (\lambda \leqslant 430\ \text{nm}) \rightarrow NO + O(^3P)$

[4] $O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$
$(k = 6{,}0 \cdot 10^{-34}\ (T/300)^{-2{,}3}\ \text{cm}^6\ \text{molecole}^{-2}\text{s}^{-1})$

dove con $h\nu$ si indica la radiazione luminosa e con λ la relativa lunghezza d'onda.

La reazione tra l'ozono e il monossido di azoto dà quindi il biossido di azoto secondo la:

[5] $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$
$(k = 1{,}8 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^3\ \text{molecole}^{-1}\text{s}^{-1})$

Non vi è pertanto una perdita netta di ozono, in quanto la reazione di titolazione ne comporta una distruzione, ma nel contempo la reazione di fotolisi dell'NO_2 ne determina una reimmissione, per cui si può dedurre che le tre specie siano in realtà coinvolte in un equilibrio fotostazionario. La costante di velocità nei processi di decomposizione mediante fotolisi di una specie presente in tracce in atmosfera, le cui dimensioni sono l'inverso del tempo (s^{-1}), può essere definita in modo generale come:

[6] $$J = \int \sigma(\lambda)\varphi(\lambda)j(\lambda)d\lambda$$

dove $\sigma(\lambda)$ è la sezione d'urto di assorbimento, espressa in cm^2 molecole^{-1}, che è caratteristica per ogni specie chimica, mentre $\varphi(\lambda)$ rappresenta la resa quantica della reazione di fotolisi e infine $j(\lambda)$ è il flusso attinico (numero di fotoni$\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$, solitamente usata al posto di $I'_i = I'_r + I'_s + I'_d$) ossia la risultante delle componenti della radiazione solare incidente (I'_i) direttamente sulle masse d'aria, costituita da quella riflessa (I'_r), da quella diffusa (I'_s) e infine da quella che direttamente raggiunge la superficie terrestre (I'_d).

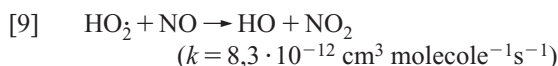
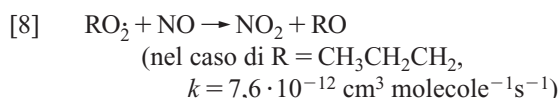
Ipotizzando l'assenza di composti organici in atmosfera, il rapporto tra le concentrazioni di O_3, NO e NO_2 a un tempo generico t in una massa d'aria dovrebbe essere una costante data dal rapporto tra J_{NO_2} (costante di velocità di fotolisi di NO_2) e k_{NO} (costante di velocità della reazione [5] dell'NO con l'ozono):

[7] $$[O_3] = \frac{J_{NO_2}[NO_2]}{k_{NO}[NO]}$$

La costante J_{NO_2} varia a seconda dell'inclinazione della radiazione luminosa solare e quindi il rapporto tra le concentrazioni cambia durante la giornata. Il valore medio di J_{NO_2} è pari a $0{,}75 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$ ovvero $0{,}533\ min^{-1}$.

La presenza di radicali $RO_2^{\cdot}$ e $HO_2^{\cdot}$, che si formano particolarmente nella stagione calda, favorisce le reazioni con il monossido di azoto ovvero:

[8] $RO_2^{\cdot} + NO \rightarrow NO_2 + RO$
(nel caso di $R = CH_3CH_2CH_2$,
$k = 7{,}6 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^3\ \text{molecole}^{-1}\text{s}^{-1}$)

[9] $HO_2^{\cdot} + NO \rightarrow HO + NO_2$
$(k = 8{,}3 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^3\ \text{molecole}^{-1}\text{s}^{-1})$

Pertanto, in queste condizioni, la reazione [5] viene ostacolata e l'O_3, non potendo reagire con NO, si accumula negli strati bassi dell'atmosfera.

Elevate concentrazioni di radicali liberi $RO_2^{\cdot}$ e $HO_2^{\cdot}$ in presenza di NO_2 danno origine agli idroperossidi alchilnitrati, ai perossiacilnitrati (PAN) e ai perossibenzoilnitrati (PBN).

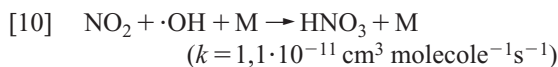
Il PAN è un gas che tende ad accumularsi in maniera persistente nelle zone più fredde della troposfera, per poi diffondere verso le zone più calde dando luogo alla formazione di radicali liberi e di NO_2, in quanto la costante di dissociazione dei PAN dipende fortemente dalla temperatura. Dalle linee guida della Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) si ricava che le medie annuali degli NO_x nelle città europee sono intorno a 40 $\mu g/m^3$ mentre nei paesi industrializzati variano tra 20 e 90 $\mu g/m^3$; il livello di fondo si aggira tra 1 e 9 $\mu g/m^3$.

Il biossido di azoto è più tossico rispetto al monossido. Per tale motivo quello monitorato per legge è l'NO_2 e non l'NO; valori di 13 ppm causano irritazione alle mucose del naso e degli occhi; inoltre l'esposizione per 30 minuti a concentrazioni di 560 $\mu g/m^3$ causa problemi alla funzione polmonare. L'OMS infatti raccomanda che non devono essere superati la concentrazione media oraria per l'NO_2 di 200 $\mu g/m^3$ e un valore limite di media annuale di 40 $\mu g/m^3$.

Come già visto, NO_2 è un inquinante che si genera principalmente in modo indiretto dall'NO emesso dai processi di combustione del carburante utilizzato nel trasporto stradale e viene perciò denominato 'inquinante da fonti mobili'. Lo si trova principalmente nei centri urbani ad alta densità di traffico in concomitanza con le ore di ingresso e di uscita dai luoghi di lavoro e dalle scuole ed è inoltre presente nei grandi parcheggi. Un'altra fonte di questa sostanza è rappresentata dai processi di combustione degli impianti civili e industriali.

Il biossido di azoto, oltre a essere dannoso per la salute umana, acidifica le piogge, deteriora i manufatti, corrode i metalli e danneggia la vegetazione.

Durante il giorno infatti si ha l'ossidazione di NO_2 ad acido nitrico per reazione con il radicale $\cdot OH$:

[10] $NO_2 + \cdot OH + M \rightarrow HNO_3 + M$
$(k = 1{,}1 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}^3\ \text{molecole}^{-1}\text{s}^{-1})$

dove M è un terzo corpo ossia una molecola (tipicamente N_2 o O_2) che ha il ruolo di rimuovere l'energia in eccesso mediante collisione e influenza in tal modo la cinetica della reazione stessa.

Tale reazione è lenta se paragonata allo scambio NO-NO_2: il tempo di vita medio degli NO_x è tipicamente di 1-2 giorni nella bassa troposfera a medie latitudini.

L'acido nitrico viene quindi depositato sulla superficie terrestre mediante diversi meccanismi.

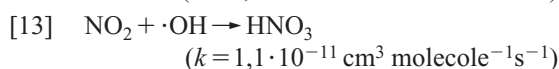
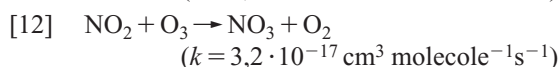
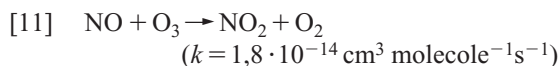
Il radicale NO_3 è particolarmente importante nella chimica dei composti organici nel periodo notturno, in quanto la sua vita media aumenta poiché non va incontro a fotodissociazione (come accade durante il giorno) e può quindi reagire con i composti organici volatili (VOC, Volatile Organic Compounds) ossidandoli rapidamente. La sua azione è simile a quella dell'$\cdot OH$ in periodo diurno.

Le reazioni che hanno luogo possono essere così raggruppabili:

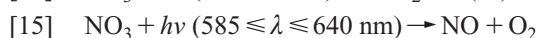
- reazioni di formazione

[11] $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ $(k = 1,8 \cdot 10^{-14}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

[12] $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ $(k = 3,2 \cdot 10^{-17}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

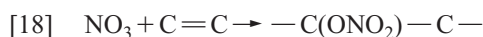
[13] $NO_2 + \cdot OH \rightarrow HNO_3$ $(k = 1,1 \cdot 10^{-11}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

- reazioni di fotodissociazione

[14] $NO_3 + h\nu\ (\lambda \leqslant 640\ nm) \rightarrow NO_2 + O(^3P)$

[15] $NO_3 + h\nu\ (585 \leqslant \lambda \leqslant 640\ nm) \rightarrow NO + O_2$

- reazioni con composti organici

[16] $NO_3 + RH \rightarrow HNO_3 + R$

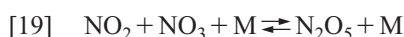
[17] $NO_3 + RCHO \rightarrow HNO_3 + RCO$

[18] $NO_3 + C{=}C \rightarrow -C(ONO_2)-C-$

Le reazioni di addizione agli alcheni (soprattutto i biogenici isoprene e monoterpeni) sono molto più veloci rispetto a quelle che si svolgono con gli alcani. Dalla reazione del nitrato con le olefine si formano inoltre radicali perossidici ($HO_2 + RO_2$) ed è stato dimostrato (Salisbury *et al.*, 2001) che l'NO_3 può essere importante nella loro formazione quanto l'O_3.

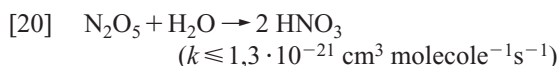
La formazione di acido nitrico dovuta alla reazione con gli idrocarburi contribuisce per circa il 15% all'acido nitrico in atmosfera. In considerazione delle concentrazioni medie di tali composti organici in atmosfera (in atmosfere urbane tipicamente inquinate gli alcani sono presenti in concentrazioni pari a circa 100 ppb, mentre formaldeide e acetaldeide sono presenti rispettivamente in concentrazioni pari a 20 ppb e 10 ppb) e delle costanti di velocità e considerando una concentrazione di NO_3 pari a 100 ppt, si ottiene una velocità di formazione netta globale di circa 0,3 ppb h^{-1}, mentre effettuando analoghe considerazioni con una concentrazione media di NO_2 pari a 50 ppb e di $\cdot OH$ pari a $1 \cdot 10^6\ cm^{-3}$ (proprie di un'atmosfera moderatamente inquinata) si ha una velocità di formazione pari a 2 ppb h^{-1}.

Il nitrato è dunque un sink per gli NO_x durante la notte e a sua volta può essere rimosso mediante diversi meccanismi coinvolgenti altri sink quali le reazioni con i composti organici o mediante la deposizione in aerosol e sul terreno (sink diretto). Si è infatti evidenziato che la vita media di NO_3 dipende dall'umidità relativa, diminuendo rapidamente a meno di 10 minuti a umidità relativa del 50% (Platt *et al.*, 1984). Ciò si deve verosimilmente all'interazione con l'acqua presente sulle superfici delle particelle presenti nell'ambiente.

In parte ciò può anche essere spiegato con la reazione del pentossido di azoto (N_2O_5) che rappresenta un sink indiretto per NO_3 e in presenza di acqua può reagire spostando l'equilibrio:

[19] $NO_2 + NO_3 + M \rightleftarrows N_2O_5 + M$

Per tale reazione la costante di equilibrio riportata in letteratura varia a temperatura ambiente di un fattore pari a 1,9 (da $1,8 \cdot 10^{-11}$ a $3,44 \cdot 10^{-11}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1}$).

L'N_2O_5 così ottenuto reagisce con l'acqua per dare acido nitrico:

[20] $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ HNO_3$ $(k \leqslant 1,3 \cdot 10^{-21}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

L'idrolisi omogenea rappresenta quindi una via di rimozione dell'NO_3 e al contempo una sorgente di acido nitrico: anche se la costante di velocità appare abbastanza bassa, tale reazione contribuisce in modo significativo alla formazione di acido nitrico anche in fase omogenea (0,3 ppb h^{-1} al 50% di umidità relativa) oltre che in fase eterogenea e in tal caso è significativamente più veloce.

In definitiva, le vie principali di formazione dell'acido nitrico sono la reazione tra NO_2 e $\cdot OH$, la formazione per reazione tra nitrato e composti organici e l'idrolisi di N_2O_5. L'acido nitrico ha una vita abbastanza lunga e quindi può essere il terminale di diverse reazioni a catena nella troposfera. Assorbe debolmente nella regione attinica e non dà quindi fotolisi, va incontro però a deposizione (secca e umida) e può reagire con radicale $\cdot OH$ e (anche se lentamente) con ammoniaca:

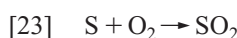
[21] $HNO_3 + \cdot OH \rightarrow H_2O + NO_3$

[22] $HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3$

Il nitrato di ammonio è dunque in equilibrio con le due specie in fase gassosa e tale equilibrio si ha sia per l'ammonio in fase solida (umidità relativa$<$62%) sia per la soluzione (umidità relativa$>$62%).

Biossido di zolfo (SO_2)

Il biossido di zolfo (SO_2) è un gas incolore dall'odore acre e pungente. Le sue emissioni sono dovute principalmente all'utilizzo di combustibili solidi e liquidi e sono direttamente correlate al loro contenuto di zolfo:

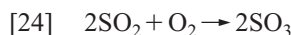
[23] $S + O_2 \rightarrow SO_2$

È pertanto un tipico inquinante delle aree industriali e urbane, in queste ultime soprattutto nel periodo invernale (per il riscaldamento domestico). Le concentrazioni naturali di SO_2 sono minori di 5 $\mu g/m^3$, quelle medie

annuali sono minori di 50 μg/m^3 e raramente le medie giornaliere superano 125 μg/m^3.

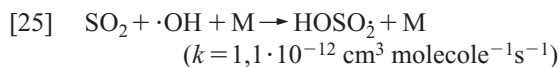
È utilizzato come 'tracciante' ovvero come indice globale di inquinamento atmosferico a causa della sua stabilità chimica in atmosfera.

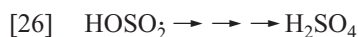
La maggior parte dell'SO_2 subisce trasformazioni chimiche prima di raggiungere il suolo; si hanno ossidazione a SO_3 e successiva idrolisi a H_2SO_4, le cui particelle assorbono altro SO_2, NH_3 e tracce di metalli tali da formare un aerosol particellato che, a seconda delle condizioni meteorologiche, può essere trasportato per centinaia di chilometri e raggiungere il suolo sotto forma di piogge acide.

La reazione di ossidazione dell'SO_2:

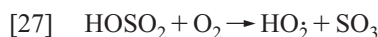
$$[24] \quad 2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

ha una velocità così bassa in assenza di catalizzatori che può essere completamente trascurata come sorgente di SO_3, così come non è importante la fotossidazione come meccanismo di reazione, in quanto se ogni molecola di SO_2^* allo stato eccitato fosse ossidata per reazione con O_2 o altre specie, il tempo di vita medio dell'SO_2 nella bassa troposfera sarebbe pari a 52 minuti e ciò non si verifica in realtà.

In ogni caso l'unico processo in fase gassosa veloce e abbastanza efficiente da dare conto della maggioranza dell'acido solforico presente nell'aerosol formato da processi in fase gassosa è la reazione dell'SO_2 con il radicale $\cdot OH$:

$$[25] \quad SO_2 + \cdot OH + M \rightarrow HOSO_2^{\cdot} + M \quad (k = 1{,}1 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^3\ \text{molecole}^{-1}\text{s}^{-1})$$

È noto che una frazione consistente del radicale $HOSO_2^{\cdot}$ si trasforma da ultimo in acido solforico, ma non sono ben noti le velocità di reazione e i prodotti intermedi; perciò talora la reazione viene indicata in modo generico con:

$$[26] \quad HOSO_2^{\cdot} \rightarrow \rightarrow \rightarrow H_2SO_4$$

Si è in ogni caso ipotizzato un meccanismo mediante il quale $\cdot OH$ viene rigenerato:

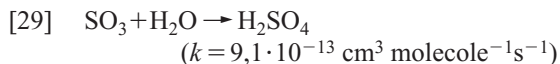
$$[27] \quad HOSO_2 + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + SO_3$$

$$[28] \quad HO_2^{\cdot} + NO \rightarrow NO_2 + OH$$

Tale meccanismo è stato ipotizzato da Calvert e Stockwell (1984) partendo dall'evidenza sperimentale che in una miscela fotossidante di HNO_2, NO, NO_2 e CO l'aggiunta anche di consistenti quantità di SO_2 non influenza la concentrazione di $\cdot OH$.

L'ossidazione di SO_2 mediante tale meccanismo mediata nelle 24 ore è del 16,4%; nel periodo invernale la velocità è minore per la minore concentrazione di $\cdot OH$.

Altre reazioni di ossidazione a carico di altre specie ossidanti quali $O(^3P)$, $HO_2^{\cdot}$, $CH_3O_2^{\cdot}$ sono caratterizzate da costanti di velocità più basse rispetto alla reazione con $\cdot OH$, che rimane la principale reazione di ossidazione a carico dell'SO_2 (le costanti di velocità sono rispettivamente $k = 5{,}7 \cdot 10^{-14}$; $k < 1 \cdot 10^{-18}$; $k < 1 \cdot 10^{-18}$).

I livelli di SO_2 sono in genere di molto superiori a quelli di SO_3 in quanto quest'ultimo, a contatto con il vapor d'acqua, dà origine alla seguente reazione, favorita inoltre dalla presenza di particolato e radiazione solare:

$$[29] \quad SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad (k = 9{,}1 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}^3\ \text{molecole}^{-1}\text{s}^{-1})$$

Naturalmente reazioni di ossidazione di SO_2 ad acido solforico di fondamentale importanza sono quelle che avvengono in fase acquosa all'interno delle goccioline d'acqua presenti in atmosfera che saranno trattate nel paragrafo relativo agli equilibri in soluzione.

Composti organici volatili non metanici (COVNM)

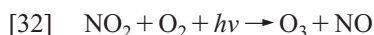
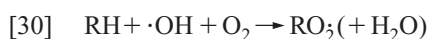
Il metano è il più abbondante idrocarburo presente nell'atmosfera terrestre e il più stabile rispetto all'attacco da parte dell'$\cdot OH$. Ciò significa che può essere trasportato lontano dalla sorgente prima di essere distrutto. In marcato contrasto, i terpeni sono altamente reattivi e hanno di conseguenza tempi di vita brevi. Esiste un'ampia varietà di idrocarburi emessi da sorgenti naturali, i cosiddetti idrocarburi biogenici (BNHC, Biogenic Non-Methane Hydrocarbons): si tratta di composti organici insaturi, emessi principalmente dalle piante, come l'isoprene e alcuni monoterpeni quali l'α-pinene, il β-pinene, il d-limonene, ecc.

Nell'aria delle città si trovano concentrazioni variabili (anche superiori a 1,0-2,0 mg/m^3) di idrocarburi diversi dal metano, mentre quest'ultimo può superare gli 1,5 mg/m^3.

Le reazioni più importanti nelle quali tali specie (RH) sono coinvolte sono quelle che portano alla formazione di ozono:

$$[30] \quad RH + \cdot OH + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}(+ H_2O)$$

$$[31] \quad RO_2^{\cdot} + NO \rightarrow RO + NO_2$$

$$[32] \quad NO_2 + O_2 + h\nu \rightarrow O_3 + NO$$

La quantità di ozono prodotta per mole di idrocarburo dipenderà perciò dalla sua concentrazione e dalla reattività con $\cdot OH$.

La reattività relativa della specie j in una miscela di i idrocarburi (HC) è perciò esprimibile come:

$$[33] \quad R_j = \frac{k_j[\text{HC}]_j}{\sum_i k_i[\text{HC}]_i}$$

Tenendo conto delle abbondanze tipiche di tali composti e delle loro reattività, si possono calcolare le velocità di degradazione.

In **tab. 1** sono, per esempio, riportate le velocità di rimozione di alcuni dei più abbondanti idrocarburi presenti in atmosfera.

In termini di velocità di degradazione gli alcheni hanno il più alto potenziale per la formazione di ozono,

tab. 1. Dati cinetici sulla rimozione di idrocarburi presenti in atmosfera a opera dei radicali ·OH

Composto	k a 298 K (10^{-12} cm^3, molec.$^{-1}$s^{-1})	Concentrazione (10^{10} molec. cm^{-3})	Velocità di rimozione (10^{-2}s^{-1})
Metano	0,0077	5.748,0	44,3
Toluene	6,4	12,1	77,4
Etilene	8,8	26,8	235,8
Acetilene	0,9	16,1	14,5
Benzene	1,0	5,3	5,3

seguiti dai composti aromatici, mentre gli alcani hanno il più basso potenziale di formazione.

L'ossidazione degli idrocarburi è correlata strettamente allo stato fotostazionario NO_x—O_3 descritto dalla relazione di Leighton: l'ossidazione dei VOC (**fig. 2**) da parte dell'·OH produce il radicale RO_2 che converte NO a NO_2 secondo la reazione già vista a proposito degli NO_x, senza implicare la contemporanea rimozione dell'O_3.

La concentrazione dell'ozono pertanto aumenterà, dando origine ad altri radicali ·OH e incrementando in tal modo la velocità alla quale i VOC vengono ossidati.

Per la massima produzione di O_3 è richiesto un opportuno rapporto tra le concentrazioni di NO_x e VOC: un difetto di NO_x ha come conseguenza un'insufficiente produzione di ·OH per dare luogo all'ossidazione dei VOC, un difetto di VOC non consente di avere le concentrazioni di RO_2 richiese per alterare in modo significativo lo stato fotostazionario.

La non linearità della formazione dell'ozono è stata dimostrata sperimentalmente da Kelly e Gunst (1990).

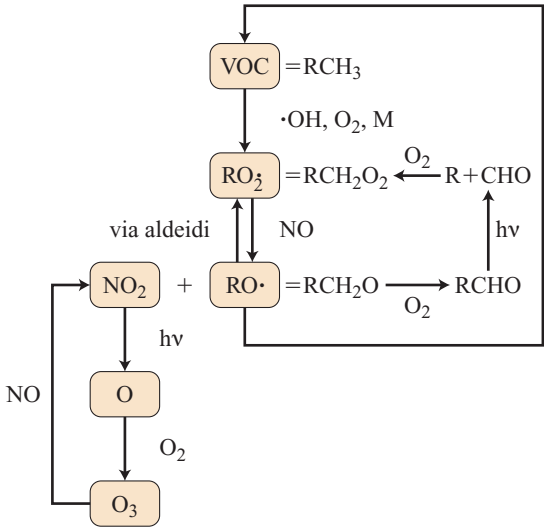



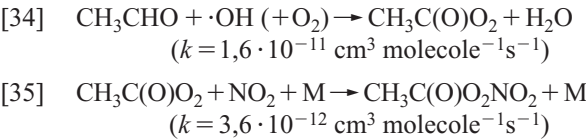
fig. 2. Diagramma schematico dell'ossidazione dei composti organici nella troposfera.

Effettuando una panoramica sulle principali reazioni delle diverse classi di composti organici si vede come le reazioni principali siano quelle con ·OH e NO_3, le cui costanti per i vari idrocarburi sono riportate in **tab. 2**.

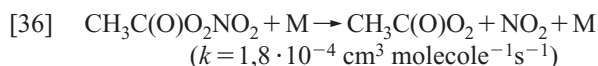
La chimica dei termini più alti tra gli alcani segue lo stesso meccanismo del metano: l'attacco dell'·OH avviene in modo preferenziale a formare il radicale alchilico più stabile, pertanto gli idrogeni terziari e secondari sono quelli che reagiscono più facilmente con l'·OH. La chimica degli alcheni di origine antropica segue un meccanismo simile a quello dell'isoprene biogenico: la reazione iniziale è l'addizione di ·OH seguita dall'addizione di O_2 a un alchilperossiradicale idrossisostituito, che a sua volta reagisce con NO o HO_2 a seconda che siano elevate o basse le concentrazioni di NO, rispettivamente.

L'ossidazione fotochimica dei composti carbonilici porta alla produzione di radicali perossiacetilici e dalle seguenti reazioni si ha la formazione del PAN ($CH_3C(O)O_2NO_2$):

[34] $$CH_3CHO + \cdot OH\ (+O_2) \rightarrow CH_3C(O)O_2 + H_2O \quad (k = 1{,}6 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{cm^3\ molecole^{-1} s^{-1}})$$

[35] $$CH_3C(O)O_2 + NO_2 + M \rightarrow CH_3C(O)O_2NO_2 + M \quad (k = 3{,}6 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{cm^3\ molecole^{-1} s^{-1}})$$

tab. 2. Costanti di velocità delle reazioni di ossidazione dei VOC

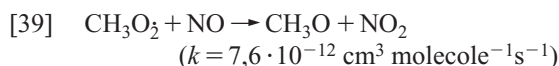
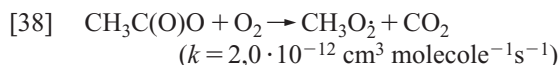
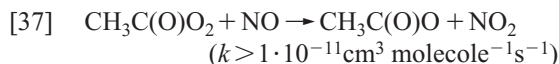
Composto	Concentrazione (ppb carbonio)	k_{OH}(10^{12}cm^3 molec.$^{-1}$s^{-1})	k_{NO_3}(10^{16}cm^3 molec.$^{-1}$s^{-1})
Isopentano	45,3	3,9	1,6
Toluene	33,8	5,96	0,3
Etilene	21,4	8,52	2,1
Acetilene	12,9	0,9	≤0,2
Benzene	12,6	1,23	0,2
Isoprene	–	101	5.900
α-pinene	–	53,7	58.000

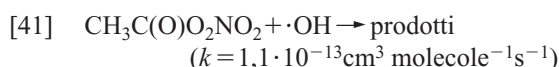
[36] $CH_3C(O)O_2NO_2 + M \rightarrow CH_3C(O)O_2 + NO_2 + M$
$(k = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

La formazione del PAN è un processo che pone fine alla propagazione a catena delle reazioni e che compete con la reazione del perossiradicale con NO:

[37] $CH_3C(O)O_2 + NO \rightarrow CH_3C(O)O + NO_2$
$(k > 1 \cdot 10^{-11} cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

[38] $CH_3C(O)O + O_2 \rightarrow CH_3O_2^{\cdot} + CO_2$
$(k = 2{,}0 \cdot 10^{-12}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

[39] $CH_3O_2^{\cdot} + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$
$(k = 7{,}6 \cdot 10^{-12}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

[40] $CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2^{\cdot}$
$(k = 1{,}9 \cdot 10^{-15}\ cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

La formazione del PAN è favorita da basse temperature e pressioni. La decomposizione termica è la più importante via di distruzione del PAN in prossimità della superficie terrestre, mentre al di sopra di circa 7 km si ha reazione con ·OH:

[41] $CH_3C(O)O_2NO_2 + \cdot OH \rightarrow$ prodotti
$(k = 1{,}1 \cdot 10^{-13} cm^3\ molecole^{-1}s^{-1})$

Così, se il PAN formato sale rapidamente nell'alta atmosfera, il suo tempo di vita aumenta e può costituire una fonte di NO_x mediante meccanismi di trasporto a lunga distanza.

Ozono e smog fotochimico

Per l'innesco di un processo di smog fotochimico è necessaria la presenza di luce solare, ossidi di azoto e composti organici volatili; inoltre, il processo è favorito da temperatura atmosferica elevata. Poiché gli ossidi di azoto e i composti organici volatili sono fra i componenti principali delle emissioni nelle aree urbane, le città poste nelle aree geografiche caratterizzate da radiazione solare intensa e temperatura elevata (come le aree mediterranee) sono candidati ideali allo sviluppo di episodi di inquinamento fotochimico intenso. Le conoscenze che è necessario acquisire per poter comprendere gli eventi di inquinamento secondario riguardano quindi i processi di trasformazione chimica e chimico-fisica degli inquinanti, i processi dinamici della bassa atmosfera (stabilità atmosferica, direzione e intensità del vento) e l'intensità della radiazione solare.

L'ozono è un ossidante fotochimico, come PAN, biossido di azoto e perossido di idrogeno: si tratta essenzialmente di inquinanti secondari formati nella troposfera mediante reazioni chimiche a partire da inquinanti primari (essenzialmente VOC e ossidi di azoto che sono perciò anche definiti precursori) in presenza di radiazione solare. Esso è naturalmente presente nella troposfera a concentrazioni che vanno da 20 a 80 ppb.

L'ozono ha un odore caratteristico e può causare grave irritazione delle vie respiratorie e degli occhi a concentrazioni che eccedano 200 ppb. È inoltre causa della degradazione ossidativa di alcuni materiali non biologici, in particolare elastomeri, fibre tessili e coloranti.

Infatti la presenza di soli sei elettroni nello strato di valenza dell'ossigeno gli conferisce caratteristiche elettrofile e quindi la tendenza a strappare gli elettroni da altre specie o a condividerli. È caratterizzato da un potenziale redox pari a 2,07 V in un sistema acquoso.

Le reazioni di formazione dell'ozono da parte degli ossidi di azoto e da parte degli idrocarburi sono già state riportate per esteso nel testo relativo a tali inquinanti.

Nella bassa atmosfera, l'ozono si forma dalla reazione dell'ossigeno atmosferico con l'ossigeno atomico prodotto dalla fotolisi del biossido di azoto; l'ozono formato viene a sua volta rimosso dal monossido di azoto, con nuova formazione di NO_2.

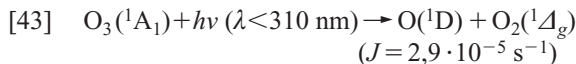
Nelle atmosfere non inquinate, ove non sono presenti altre specie chimiche in concentrazione apprezzabile, questa serie di reazioni costituisce un ciclo (ciclo fotostazionario dell'ozono) e non vi è alcuna possibilità di inquinamento fotochimico. Il passaggio fondamentale affinché l'atmosfera si possa arricchire di ozono e di altre specie fotossidanti (ovvero di specie chimiche ossidanti formate mediante reazioni chimiche che avvengono solo in presenza di luce) è costituito dalla formazione di NO_2 attraverso vie alternative, che non implicano la rimozione di ozono. L'identificazione delle vie di formazione di NO_2 costituisce quindi la chiave di volta per la comprensione dei processi fotochimici ossidativi.

La principale via alternativa per la formazione di NO_2 è costituita dall'ossidazione di NO a opera dei radicali perossido ($RO_2^{\cdot}$). Questi radicali liberi si formano dalla degradazione di molecole di idrocarburi volatili (RH) e dalla loro successiva reazione con l'ossigeno atmosferico. L'attacco agli idrocarburi volatili è dovuto alla presenza in atmosfera di altri radicali liberi, i radicali ossidrile ·OH: i processi che generano i radicali ossidrile sono dunque fondamentali per l'avvio dei processi di inquinamento fotochimico. La produzione di radicali ·OH è anch'essa fondamentalmente di tipo fotochimico, e i principali precursori sono l'acido nitroso, la formaldeide e lo stesso ozono. L'ozono, dunque, non è solo il prodotto quantitativamente più importante dei processi di inquinamento fotochimico, ma è anche parte del 'combustibile' che attiva il processo.

Infatti anche l'ozono, così come il biossido di azoto, va incontro a fotolisi e data l'energia di legame $O_2—O$ che è di soli 101 kJ mol^{-1} (cioè dell'ordine di 1 eV a molecola) ed essendo l'energia E di un fotone legata alla frequenza ν dalla relazione $E=h\nu$, è necessaria una radiazione di frequenza abbastanza bassa (comunque maggiore di $2{,}53 \cdot 10^{14}$ Hz, ovvero di lunghezza d'onda minore di 1.180 nm) per scindere il legame; gran parte dello spettro della radiazione solare ha quindi energia sufficiente per scindere il legame $O_2—O$:

[42] $O_3(^1A_1) + h\nu\,(\lambda < 1.180\ \text{nm}) \rightarrow O(^3P) + O_2(^3\Sigma_{g-})$
$(J = 4{,}2 \cdot 10^{-4}\ \text{s}^{-1})$

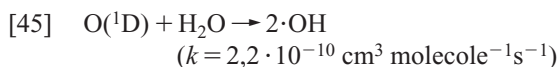
A lunghezze d'onda inferiori l'eccesso di energia del fotone può essere convertito in eccitazione elettronica dei prodotti:

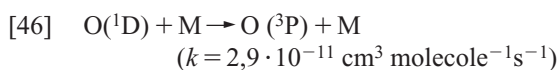
[43] $O_3(^1A_1) + h\nu\,(\lambda < 310\ \text{nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$
$(J = 2{,}9 \cdot 10^{-5}\ \text{s}^{-1})$

L'ossigeno molecolare elettronicamente eccitato $(^1\Delta_g)$ potrebbe essere un altro candidato come agente ossidante nella troposfera, in particolare di idrocarburi insaturi: le costanti di velocità per le reazioni con tali composti sono dell'ordine di 10^{-18} cm^3 molecole^{-1}s^{-1} e se paragonate con le costanti di velocità per le reazioni degli alcheni con ·OH e O_3 (rispettivamente dell'ordine di 10^{-12}, come riportato in tab. 1, e 10^{-18} cm^3 molecole^{-1}s^{-1}) portano a concludere che per avere un effetto significativo sulla chimica troposferica le concentrazioni di $O_2(^1\Delta_g)$ dovrebbero essere dello stesso ordine di grandezza dell'ozono o superiori a questo. Di fatto le concentrazioni di tale specie si aggirano intorno a 10 ppt.

Non essendo possibile la transizione:

[44] $O(^1D) \rightarrow O(^3P)$

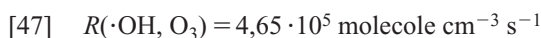
in quanto si tratta di una transizione di spin proibita, $O(^1D)$ può andare incontro a degradazione termica mediante trasferimento di energia per collisione o può reagire con altre specie, quali per esempio CH_4 o H_2O, estraendo un protone e dando origine in tal modo a radicali ·OH.

[45] $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\cdot OH$
$(k = 2{,}2 \cdot 10^{-10}$ cm^3 molecole^{-1}s$^{-1})$

Tale reazione è molto veloce e si verifica in competizione con la disattivazione dell'$O(^1D)$ da parte dell'aria (indicata con M):

[46] $O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$
$(k = 2{,}9 \cdot 10^{-11}$ cm^3 molecole^{-1}s$^{-1})$

In un'atmosfera caratterizzata da un'umidità relativa pari al 50% e a una temperatura di 298 K, circa il 10% dell'$O(^1D)$ prodotto reagisce con l'acqua per dare radicali ossidrilici.

Alle medie latitudini la principale sorgente di radicali ·OH risulta essere l'ozono, dati gli elevati livelli di concentrazione di questa specie che si aggirano intorno a 40 ppb, ossia $9{,}84 \cdot 10^{11}$ molecole cm^{-3}.

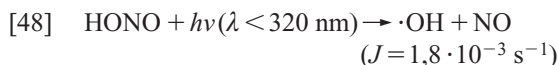
Infatti la velocità di produzione dei radicali ·OH dalla fotolisi dell'ozono, alle medie latitudini, è pari a:

[47] $R(\cdot OH, O_3) = 4{,}65 \cdot 10^5$ molecole cm^{-3} s^{-1}

Altre sorgenti di radicali ·OH sono costituite dalla fotolisi dell'acido nitroso, del perossido di idrogeno e della formaldeide.

L'acido nitroso e la formaldeide sono precursori di radicali ·OH, ma hanno a loro volta una via di formazione essenzialmente secondaria a partire da specie coinvolte nei processi fotochimici (biossido di azoto per l'acido nitroso e idrocarburi e radicali oppure ozono per la formaldeide).

Le reazioni di formazione di radicali ·OH a partire da acido nitroso e perossido di idrogeno sono le seguenti:

[48] $HONO + h\nu(\lambda < 320\ \text{nm}) \rightarrow \cdot OH + NO$
$(J = 1{,}8 \cdot 10^{-3}\ \text{s}^{-1})$

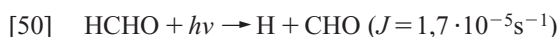
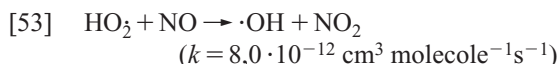
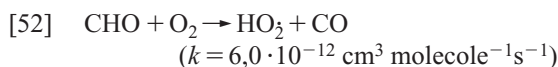
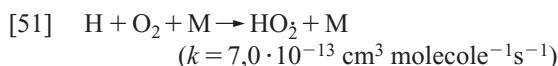
[49] $H_2O_2 + h\nu(\lambda < 360\ \text{nm}) \rightarrow 2\cdot OH$
$(J = 6{,}9 \cdot 10^{-6}\ \text{s}^{-1})$

Nel caso della formaldeide, il meccanismo predominante per $300 \leqslant \lambda \leqslant 320$ nm è:

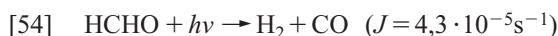
[50] $HCHO + h\nu \rightarrow H + CHO\ (J = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1})$

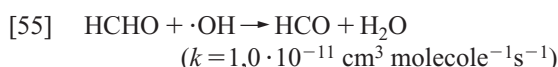
La successiva ossidazione porta alla formazione del radicale ·OH:

[51] $H + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\cdot} + M$
$(k = 7{,}0 \cdot 10^{-13}$ cm^3 molecole^{-1}s$^{-1})$

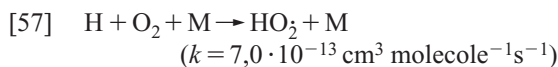
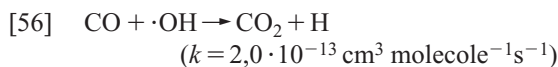
[52] $CHO + O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + CO$
$(k = 6{,}0 \cdot 10^{-12}$ cm^3 molecole^{-1}s$^{-1})$

[53] $HO_2^{\cdot} + NO \rightarrow \cdot OH + NO_2$
$(k = 8{,}0 \cdot 10^{-12}$ cm^3 molecole^{-1}s$^{-1})$

A lunghezze d'onda maggiori di 340 nm si ha invece preferenzialmente la dissociazione in prodotti relativamente stabili:

[54] $HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO\ \ (J = 4{,}3 \cdot 10^{-5}\text{s}^{-1})$

Crutzen (1988) ha stimato che in media il 50-60% della formaldeide segue il meccanismo precedente, il 20-25% segue invece il meccanismo che porta alla formazione di CHO e H e alle successive reazioni di ossidazione e il 20-30% reagisce direttamente con ·OH secondo la reazione:

[55] $HCHO + \cdot OH \rightarrow HCO + H_2O$
$(k = 1{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm^3 molecole^{-1}s$^{-1})$

Il radicale ·OH può anche dare luogo all'ossidazione del CO:

[56] $CO + \cdot OH \rightarrow CO_2 + H$
$(k = 2{,}0 \cdot 10^{-13}$ cm^3 molecole^{-1}s$^{-1})$

[57] $H + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\cdot} + M$
$(k = 7{,}0 \cdot 10^{-13}$ cm^3 molecole^{-1}s$^{-1})$

In presenza di una sorgente di NO si riotterrà quindi ·OH direttamente mediante la reazione di ossidazione vista a carico del radicale $HO_2^{\cdot}$ e indirettamente mediante fotolisi dell'ozono prodotto.

Mediante le reazioni che coinvolgono la formaldeide si ha anche la produzione di radicali idroperossido che sono tra le specie radicaliche fondamentali nei processi

di smog fotochimico insieme ai radicali ossidrilici e ai radicali alchilperossidici (formati, come visto in precedenza, dai composti organici).

C'è un'interconversione tra radicali ossidrilici e radicali idroperossido e la reazione chiave di tale processo è la seguente:

$$[58] \quad HO_2 + NO \rightarrow \cdot OH + NO_2$$

L'inquinamento fotochimico è dunque causato da una successione di reazioni interdipendenti (in alcuni casi vere e proprie reazioni a catena) che danno luogo a un processo che si autoalimenta; ciò permette di comprendere per quale motivo gli episodi acuti di smog fotochimico spesso persistano, con intensità crescente, per più giorni consecutivi.

Particolato atmosferico secondario

La formazione di aerosol in atmosfera ha un effetto importante sulla visibilità, sul clima e sui processi chimici che in essa avvengono; è inoltre di particolare interesse dal momento che la frazione più fine (con diametro aerodinamico inferiore a 2,5 μm) può penetrare negli alveoli polmonari e ha dunque un impatto diretto sulla salute umana.

Gli aerosol nella troposfera possono essere emessi direttamente (particolato primario) o formati in processi chimici (particolato secondario). Le sorgenti sono sia naturali sia antropiche e perciò la composizione di tale materiale è assai varia.

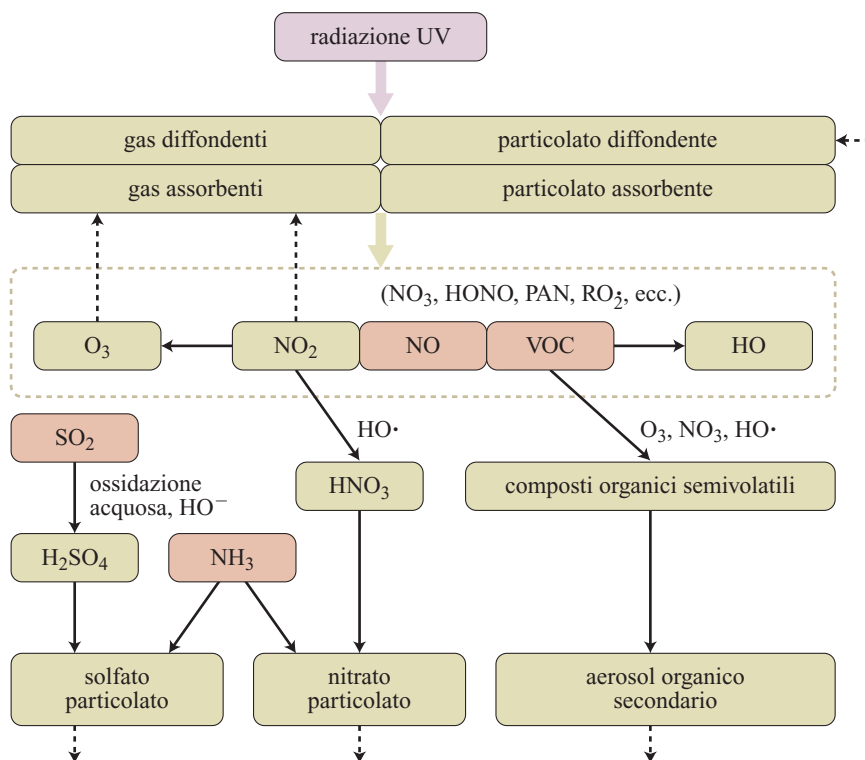
Le dimensioni delle particelle sono molto variabili sia per il particolato primario sia per il secondario e il diametro aerodinamico assume valori che vanno da 2 nm a oltre 10 μm.

Gli aerosol secondari sono generati dalla conversione gas-particella che segue la formazione, mediante processi ossidativi, di prodotti caratterizzati da una volatilità particolarmente bassa o da elevata solubilità. Dal momento che tali processi ossidativi sono spesso di natura fotochimica, l'aerosol che ne risulta può essere annoverato tra gli inquinanti fotochimici secondari.

L'aerosol secondario può essere generato o mediante condensazione su aerosol preesistenti o mediante nucleazione a formare *ex novo* particelle o goccioline sospese (Seinfeld, 1986; Clement e Ford, 1996). La molecola più importante che può dare luogo a nucleazione di nuove particelle è H_2SO_4.

In **fig. 3** sono riassunti i processi che avvengono in presenza di inquinanti primari e secondari e della radiazione UV: le interazioni tra quest'ultima e le particelle sono state in particolare oggetto di studi recenti (Kikas *et al.*, 2001) che hanno mostrato come la velocità di fotolisi di alcuni inquinanti (O_3, NO_2) dipenda dalla presenza di particelle che assorbono la radiazione UV (soprattutto carbonio elementare e aerosol di natura organica; Jacobson, 1999) o la diffondono (le proprietà ottiche delle particelle sono variabili con le dimensioni e strettamente connesse alla loro composizione chimica).

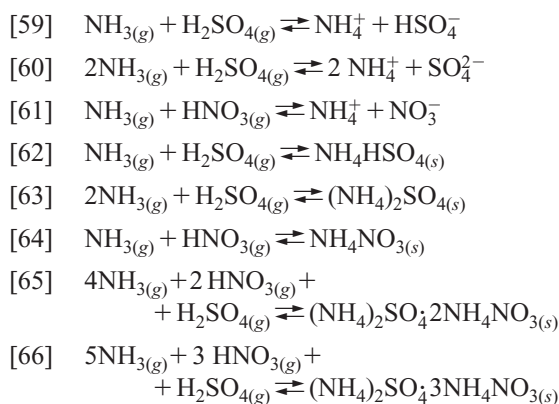
fig. 3. Ciclo a controreazione tra radiazione UV e materiale particolato.

radiazione UV
gas diffondenti
particolato diffondente
gas assorbenti
particolato assorbente
(NO_3, HONO, PAN, RO_2, ecc.)
O_3
NO_2
NO
VOC
HO
SO_2
HO·
O_3, NO_3, HO·
ossidazione acquosa, HO^-
HNO_3
composti organici semivolatili
H_2SO_4
NH_3
solfato particolato
nitrato particolato
aerosol organico secondario

Uno studio di Jacobson (1998) ha mostrato che i livelli di ozono a Los Angeles sono diminuiti del 5-8% a causa degli aerosol.

Wendisch e collaboratori (1996) hanno misurato il profilo verticale del particolato per calcolare il profilo verticale della velocità della reazione di fotolisi dell'NO_2.

Per quanto riguarda la composizione del particolato secondario, sono stati effettuati studi sfruttando le diverse proprietà ottiche (diffusione della luce, o *light scattering*) a umidità relative diverse delle specie di interesse, H_2SO_4 e $(NH_4)_2SO_4$.

È stato in tal modo dimostrato che il solfato di ammonio viene frequentemente osservato in campioni reali e c'è quindi sufficiente ammoniaca nell'aria ambiente per neutralizzare completamente l'acido solforico (Weiss *et al.*, 1977). Il solfato può essere tuttavia presente anche in altre forme tra le quali bisolfato di ammonio $(NH_4)_3H(SO_4)_2$; la formazione di sali misti con il nitrato è incerta, ma appare probabile alle condizioni atmosferiche normali.

Gli equilibri che caratterizzano miscele di solidi e soluzioni contenenti NH_4NO_3 o miscele di NH_4^+, NO_3^- e SO_4^{2-} in equilibrio con NH_3 e HNO_3 alle concentrazioni tipiche dell'atmosfera sono stati studiati e sono di seguito riportati:

[59] $NH_{3(g)} + H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons NH_4^+ + HSO_4^-$

[60] $2NH_{3(g)} + H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NH_4^+ + SO_4^{2-}$

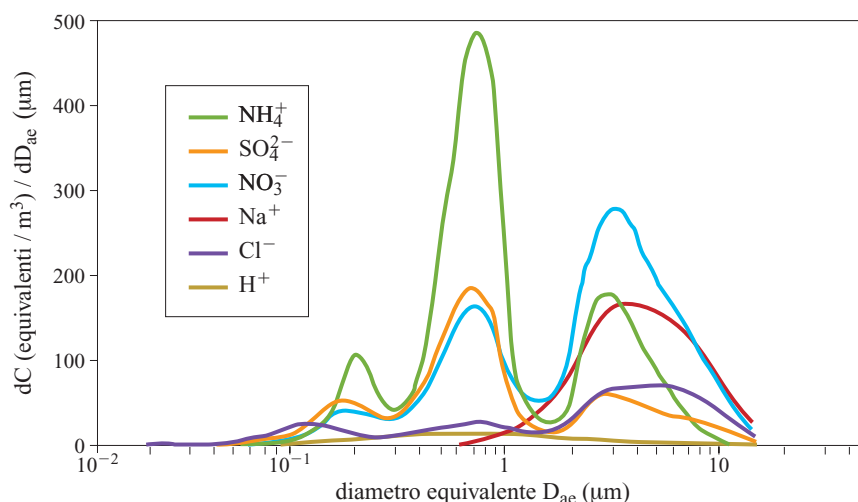
[61] $NH_{3(g)} + HNO_{3(g)} \rightleftharpoons NH_4^+ + NO_3^-$

[62] $NH_{3(g)} + H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons NH_4HSO_{4(s)}$

[63] $2NH_{3(g)} + H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_{4(s)}$

[64] $NH_{3(g)} + HNO_{3(g)} \rightleftharpoons NH_4NO_{3(s)}$

[65] $4NH_{3(g)} + 2\,HNO_{3(g)} + H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_{3(s)}$

[66] $5NH_{3(g)} + 3\,HNO_{3(g)} + H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_{3(s)}$

Nell'esame della composizione del particolato si nota la prevalenza di NH_4^+ e NO_3^- nella frazione di maggiori dimensioni (diametro compreso tra 0,1 e 1 μm); ciò si deve all'effetto Kelvin che consiste nell'instaurarsi di una maggiore pressione di vapore delle specie volatili NH_3 e HNO_3 sulle superfici fortemente curve. Questo comporta la volatilizzazione di NH_3 e HNO_3 dalle particelle più piccole e la condensazione nelle più grandi; tale fenomeno non si verifica nel caso del solfato che è scarsamente volatile.

In **fig. 4** è riportata la distribuzione delle varie specie presenti nel particolato in funzione del diametro equivalente delle particelle stesse. Altri componenti del materiale particellare sono i metalli e i composti organici.

La maggior parte del carbonio organico (OC) si trova nella frazione fine del particolato. L'OC deriva soprattutto dall'ossidazione di prodotti di combustione, quali i VOC, e dalla loro successiva condensazione, dissoluzione in fase acquosa, adsorbimento (soprattutto su particelle di carbonio elementare, EC) o absorbimento (Seigneur, 2001). L'OC ritrovato su particolato emesso da autoveicoli contiene più di 100 composti diversi, fra cui alcani, benzaldeidi e Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), particolarmente pericolosi per la salute umana (Rogge *et al.*, 1993).

I composti organici di maggiore interesse sanitario sono gli Idrocarburi Policiclici Aromatici: si formano da idrocarburi a bassa massa molecolare per pirosintesi a temperature superiori a 500 °C. Il risultato è la formazione di più anelli aromatici condensati in strutture molto stabili che nell'atmosfera, per effetto della radiazione solare, si possono trasformare producendo composti più pericolosi, come i nitro-IPA, per reazione con acido nitrico, e gli IPA ossidati, derivanti dalla reazione con l'ozono. L'IPA più citato è il benzo(a)pirene, che per attivazione metabolica diventa altamente cancerogeno. Alte concentrazioni di IPA sono presenti nella fuliggine generata dalla combustione di biomassa e carbone e dagli scarichi di mezzi diesel e a benzina.

fig. 4. Distribuzione della concentrazione di ioni rispetto al diametro equivalente.

10.1.3 Chimica dell'atmosfera in fase acquosa

Aspetti fondamentali

Il volume totale di acqua nell'atmosfera è stato stimato in circa $1,3 \cdot 10^{13}$ m^3; l'acqua è presente in varie forme: aerosol, nuvole, nebbia e pioggia.

Alle latitudini più settentrionali più del 30% della bassa troposfera è occupato da corpi nuvolosi. Il contenuto d'acqua di una nuvola è dell'ordine di 0,1-1 g m^{-3} e le dimensioni delle goccioline che la costituiscono dipendono dal tipo di nuvola; in generale il loro diametro è maggiore di 10 μm. La nebbia ha invece un più basso contenuto d'acqua, circa 0,1 g m^{-3}, e gocce di piccolo diametro.

L'aerosol acquoso in atmosfera è costituito da particelle dal diametro compreso in un ampio intervallo, in base al quale è classificato come frazione fine e grossolana. La frazione fine contiene acqua libera in diverse forme: soluzioni acquose diluite, soluzioni soprassature e film sottili su particelle insolubili.

Il volume delle gocce presenti nella nebbia e nelle nuvole è il mezzo liquido su cui avviene l'assorbimento di gas reattivi presenti in tracce, la maggioranza dei quali è altamente solubile in acqua.

Si può dunque verificare che le concentrazioni di alcune specie reattive in acqua siano più elevate rispetto all'aria circostante. Ciò in aggiunta alle elevate velocità di reazione di alcune specie in fase acquosa porta a concludere che le goccioline contenute in nebbie e nuvole possano essere reattori altamente efficienti per l'ossidazione di SO_2 , NO e NO_2.

Una parte importante della chimica dell'atmosfera è quella che si svolge su particelle o goccioline sospese. Le reazioni che avvengono sulla superficie o all'interno delle suddette particelle sono definite eterogenee: si svolgono all'interfaccia tra due fasi gas-liquido e gas-solido. Quelle che si verificano all'interno piuttosto che sulla superficie non sono eterogenee in senso stretto, ma possono essere considerate tali tenendo conto del volume d'aria contenente le particelle.

Il contenuto in acqua dell'atmosfera può essere espresso in termini di grammi (o di cm^3) d'acqua per m^3 d'aria o come frazione adimensionale di volume L (per esempio, m^3 d'acqua per m^3 d'aria). Valori di L in diverse forme di condensazione dell'acqua in atmosfera sono:

- nuvole, $L=10^{-7}$-10^{-6};
- nebbia, $L=5 \cdot 10^{-8}$-$5 \cdot 10^{-7}$;
- aerosol, $L=10^{-1}$-10^{-10}.

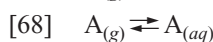
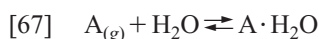
La penetrazione dei gas atmosferici all'interno delle goccioline sospese avviene nei seguenti stadi:

- trasporto delle specie gassose verso la superficie della goccia;
- assorbimento e trasporto attraverso l'interfaccia aria-goccia;
- trasporto nel volume della goccia;
- reazioni all'interno della goccia.

La solubilità dei gas in acqua è descritta dalla legge di Henry che afferma che all'equilibrio la pressione parziale di un gas su una soluzione contenente lo stesso gas è proporzionale alla sua concentrazione in soluzione.

L'assorbimento di una generica specie A in acqua può essere rappresentato dalle seguenti espressioni del tutto equivalenti:

[67] $A_{(g)} + H_2O \rightleftarrows A \cdot H_2O$

[68] $A_{(g)} \rightleftarrows A_{(aq)}$

L'equilibrio tra A in forma gassosa e la stessa specie in soluzione può essere espresso dalla costante di Henry K^H:

[69] $K^H = [A_{(aq)}]/p_A$

dove p_A è la pressione parziale di A in fase gassosa e $[A_{(aq)}]$ è la concentrazione di A in fase acquosa all'equilibrio. Le unità di misura della costante di Henry sono [mol l^{-1} bar^{-1}].

Valori tipici della costante di Henry per i gas atmosferici principali sono riportati in **tab. 3**.

Maggiore è il valore di questa costante, più solubile è il gas in fase acquosa; bisogna tuttavia tenere conto del fatto che alcuni gas reagiscono successivamente con l'acqua. La costante di Henry tiene conto solamente della solubilità (processo fisico) e non delle reazioni di idrolisi (processo chimico).

L'effetto degli equilibri in soluzione è quello di incrementare la quantità di gas che passa dalla fase gassosa in atmosfera alla fase liquida, rispetto a quanto previsto solo sulla base della legge di Henry.

Proprio in considerazione del rapido instaurarsi di equilibri acido-base si estende comunemente la legge di Henry mediante la definizione di una pseudocostante di Henry K^{H*} che tenga conto della totalità delle specie disciolte. Per esempio, nel caso di SO_2 si può definire:

[70] $$K^{H*}_{S(IV)} = \frac{[S(IV)]}{p_{SO_2}} = \frac{[SO_{2(aq)}] + [HSO_3^-]}{p_{SO_2}} = K^H_{SO_2}\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right)$$

tab. 3. Valori della costante di Henry per i principali gas atmosferici

Gas	K^H a 298 K (mol l^{-1} bar^{-1})
Ossigeno	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Ozono	$9,4 \cdot 10^{-3}$
Biossido di azoto	$1 \cdot 10^{-2}$
Biossido di carbonio	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Biossido di zolfo	1,24
Ammoniaca	62

dove K_1 *e* K_2 sono le costanti di prima e seconda dissociazione dell'acido solforoso.

Si osserva da tale relazione che il valore di K^{H*} dipende dal pH: la solubilità di SO_2 diminuisce al diminuire del pH.

Nonostante la sua elevata solubilità, il biossido di zolfo non si trova totalmente disciolto nelle minute goccioline d'acqua che formano una nuvola.

La distribuzione di una generica specie A tra fase gassosa e acquosa in una nuvola può essere espressa in termini del rapporto delle concentrazioni di A nelle due fasi per unità di volume d'aria:

$$[71] \quad \frac{\text{moli di A in soluzione per litro di aria}}{\text{moli di A in aria per litro di aria}} = \frac{K^H \cdot p_A \cdot L}{p_A / R \cdot T} = K^H \cdot R \cdot T \cdot L$$

La costante K^H viene indicata come K^{H*} se la specie partecipa a equilibri di dissociazione in soluzione.

Se $K^H \cdot R \cdot T \cdot L \ll 1$ o $K^H \ll 1/RTL$, la specie A è presente in modo predominante in fase gassosa, mentre accade il contrario se $K^H \gg 1/RTL$. Quindi se $L = 10^{-6}$, $1/RTL \simeq 4 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} bar^{-1}: se la costante di Henry per una specie è minore di $4 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} bar^{-1} essa sarà presente principalmente in fase gassosa.

Nel caso di pH 4 e di L pari a 10^{-6}, dato il valore di $K^H_{S(IV)} \simeq 10^2$ si ha $K^{H*}_{S(IV)} \ll 1/RTL$ e quindi l'SO_2 è presente principalmente come gas all'interno di una nuvola. Invece per una specie quale HNO_3 si ha $K^{H*} = 10^{10}$ e quindi questa specie sarà presente all'equilibrio praticamente interamente in soluzione. Anche H_2O_2 e NH_3 in ambiente acido si trovano in modo predominante in fase acquosa.

Gli equilibri relativi alle specie più importanti per la chimica dell'atmosfera in fase acquosa sono descrivibili nel modo seguente:

- biossido di carbonio

$$[72] \quad CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)}$$

$$[73] \quad H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HCO^-_{3\,(aq)}$$

$$[74] \quad HCO^-_{3\,(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$$

- biossido di zolfo

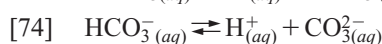
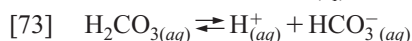
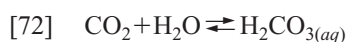
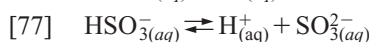
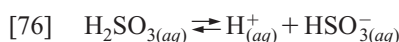
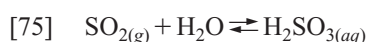
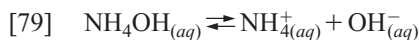
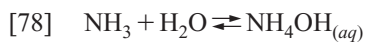
$$[75] \quad SO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_{3(aq)}$$

$$[76] \quad H_2SO_{3(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HSO^-_{3(aq)}$$

$$[77] \quad HSO^-_{3(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{3(aq)}$$

- ammoniaca

$$[78] \quad NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH_{(aq)}$$

$$[79] \quad NH_4OH_{(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

La costante di Henry K^H e le costanti di equilibrio per le reazioni in fase acquosa (K' e K'') sono riportate nella **tab. 4**.

Sia nel caso del biossido di zolfo sia in quello del biossido di carbonio, la costante della seconda dissociazione è molto più piccola di quella relativa alla prima dissociazione e quindi può essere trascurata a bassi valori di pH.

Il pH di una goccia d'acqua in equilibrio con il CO_2 atmosferico può essere determinato combinando le due costanti di equilibrio relative alla solubilizzazione e alla prima dissociazione:

$$[80] \quad [HCO^-_3] = K^H \cdot K' \cdot p_{CO_2} / [H^+]$$

Se l'unica sorgente di idrogenioni è la dissociazione del biossido di carbonio, allora $[HCO^-_3] = [H^+]$ e quindi:

$$[81] \quad [HCO^-_3] = [H^+] = (K^H \cdot K' \cdot p_{CO_2})^{1/2}$$

Considerando una pressione parziale di CO_2 pari a 340 ppm si ha un pH pari a 5,6. Questo è il pH delle precipitazioni in zone remote; la presenza anche di tracce di altri composti può avere effetto sull'acidità: SO_2 presente a un livello pari a $5 \cdot 10^{-9}$ bar porta a un pH della soluzione pari a 4,6.

Infatti, per una soluzione in equilibrio con SO_2 è possibile scrivere una relazione analoga a quella per il biossido di carbonio:

$$[82] \quad [HSO^-_3] = (K^H \cdot K' \cdot p_{SO_2})^{1/2}$$

Appare dunque evidente che concentrazioni anche basse di SO_2 hanno un profondo effetto sul pH nonostante la concentrazione di CO_2 in atmosfera sia molto più elevata: ciò si deve alla maggiore solubilità e costante di dissociazione del biossido di zolfo. Tali caratteristiche conferiscono a questa specie un maggior potere acidificante che può essere anche intensificato da reazioni concomitanti di ossidazione dello zolfo S(IV) → S(VI).

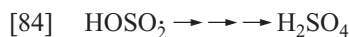
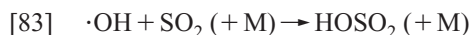
tab. 4. Valori della costante di Henry e delle costanti di equilibrio in fase acquosa per NH_3, SO_2 e CO_2

Gas	K^H a 288 K (mol l^{-1} bar^{-1})	K' (mol l^{-1})	K'' (mol l^{-1})
Ammoniaca	90	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	
Biossido di zolfo	5,4	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Biossido di carbonio	0,045	$3{,}8 \cdot 10^{-7}$	$3{,}7 \cdot 10^{-11}$

Ossidazione dello zolfo

L'ossidazione di SO_2 in fase gassosa avviene principalmente a opera del radicale ·OH:

[83] $\cdot OH + SO_2\ (+M) \rightarrow HOSO_2\ (+M)$

[84] $HOSO_2 \rightarrow \rightarrow \rightarrow H_2SO_4$

Il radicale ·OH si forma in atmosfera in presenza di miscele contenenti idrocarburi non metanici e NO_x per azione della radiazione solare e dà luogo, attraverso la formazione della specie radicalica di cui sopra, alla formazione di acido solforico. Riguardo al meccanismo attraverso il quale la specie radicalica formata dà luogo a H_2SO_4 ci sono diverse ipotesi (Benson, 1978; Calvert *et al.*, 1978; Davis *et al.*, 1979), perciò viene qui utilizzata la precedente scrittura semplificata.

L'ossidazione in fase gassosa a carico del radicale ·OH è caratterizzata da velocità di formazione maggiori dell'1% all'ora; studi condotti sia sul campo sia in laboratorio hanno registrato valori della velocità di conversione superiori a quelli prevedibili sulla base della sola chimica in fase gassosa.

Si arriva quindi alla conclusione che le reazioni in fase acquosa possono essere importanti sorgenti di solfato e in taluni casi anche più importanti di quelle in fase gassosa.

Quando SO_2 si discioglie in soluzione acquosa le tre specie risultanti, SO_2H_2O, HSO_3^- e SO_3^{2-} con S(IV), possono andare incontro a ossidazione a carico di diverse specie: ossigeno (catalizzata da ferro e manganese), ozono (meccanismo dominante a pH>5) e perossido di idrogeno (meccanismo dominante a pH<5).

In **fig. 5** sono schematizzati l'equilibrio di ripartizione e i successivi equilibri di ossidazione del biossido di zolfo.

I principali meccanismi di ossidazione sono:

- ozono

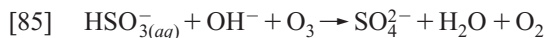
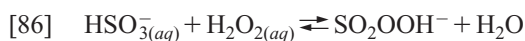
[85] $HSO^-_{3(aq)} + OH^- + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + O_2$

- perossido di idrogeno

[86] $HSO^-_{3(aq)} + H_2O_{2(aq)} \rightleftharpoons SO_2OOH^- + H_2O$

[87] $SO_2OOH^- + H^+ \rightarrow H_2SO_4$

- ossigeno

[88] $HSO^-_{3(aq)} + 1/2O_{2(aq)} \xrightarrow{Fe,\ Mn} SO^{2-}_{4(aq)} + H^+_{(aq)}$

L'ozono reagisce molto lentamente con SO_2 in fase gassosa, mentre la reazione è rapida in fase acquosa. Il meccanismo più probabile è quello ionico, riportato sopra, ipotizzato da Maahs (1983). Sono stati anche ipotizzati meccanismi radicalici il cui contributo all'ossidazione dello S(IV) non è quantificabile in modo certo. Essi possono avvenire attraverso un intermedio radicalico quale l'·OH (Hoignè e Bader, 1975; Penkett *et al.*, 1979):

[89] $HSO_3^- + \cdot OH \rightarrow H_2O + SO_3^-$

[90] $SO_3^- + O_2 \rightarrow SO_5^-$

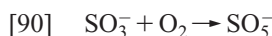
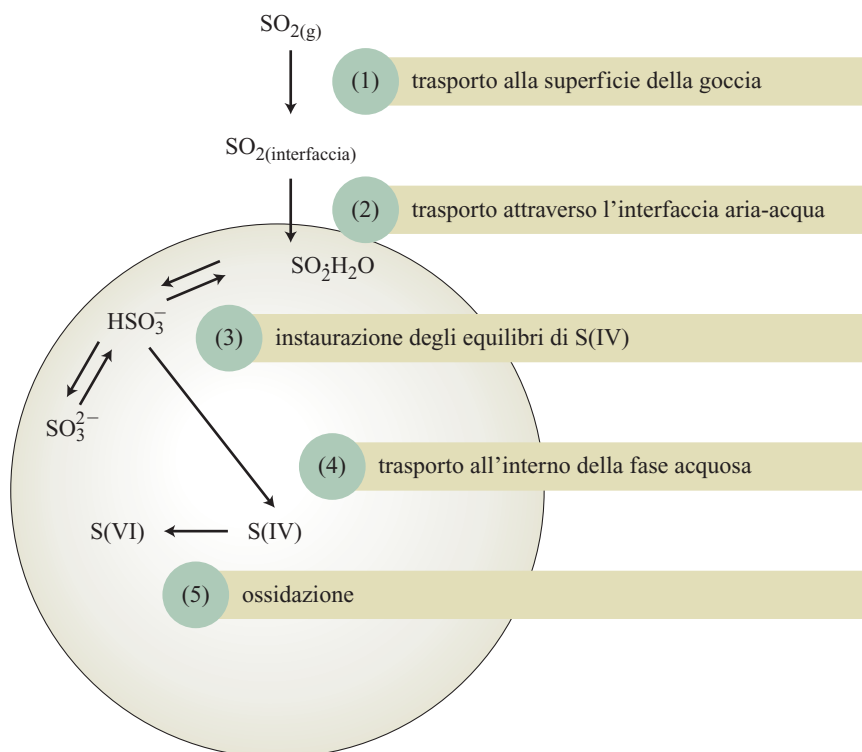
[91] $2SO_5^- \rightarrow SO_4^- + SO_4^{2-} + O_2$

L'ossidazione a carico dell'H_2O_2 è relativamente indipendente dal pH e ciò si deve al fatto che la costante di velocità per la reazione e la solubilità dello S(IV) mostrano

fig. 5. Equilibri di ripartizione e di ossidazione del biossido di zolfo.

andamenti opposti in relazione al pH. Le altre specie risentono in modo diverso delle variazioni di pH: nel caso dell'ozono la velocità di reazione aumenta di un ordine di grandezza passando da pH 1 a pH 3, mentre la reazione catalizzata dal ferro a carico dell'ossigeno aumenta di due ordini di grandezza. La dipendenza della velocità e della solubilità dello S(IV) dal pH fanno sì che la reazione con l'ozono sia importante solo a valori di $pH>5$.

In particolare sono state oggetto di studio le reazioni in fase acquosa catalizzate da metalli di transizione: i catalizzatori più importanti sono il ferro (nella forma Fe^{3+}) e il manganese (nella forma Mn^{2+}). Alcuni studi sono stati condotti sulla possibile azione catalitica da parte di altri metalli quali Cu^{2+} e Co^{2+}, tuttavia le reazioni catalizzate da questi ultimi sono caratterizzate da velocità di reazione molto basse nelle condizioni ambientali tipiche.

La velocità della reazione catalizzata dal Fe(III) dipende da diversi parametri, quali pH, forza ionica e temperatura, e risente della presenza di alcuni anioni (per esempio, SO_4^{2-}) e cationi (Mn^{2+}) in soluzione.

I meccanismi di queste reazioni sono stati a lungo discussi. Si è ipotizzato un meccanismo radicalico (Hoffmann e Boyce, 1983; Hoffmann e Jacob, 1984):

- iniziazione

[92] $M^{n+}+SO_3^{2-} \rightarrow M^{(n-1)+}+SO_3^-$

- propagazione

[93] $SO_3^- + O_2 \rightarrow SO_5^-$

[94] $SO_5^- + SO_3^{2-} \rightarrow SO_5^{2-} + SO_3^-$

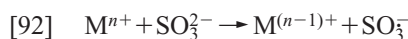
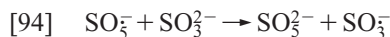
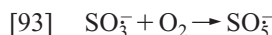
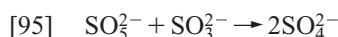
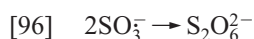
- ossidazione

[95] $SO_5^{2-} + SO_3^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$

- termine

[96] $2SO_3^- \rightarrow S_2O_6^{2-}$

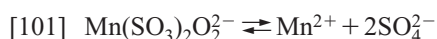
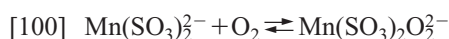
[97] $SO_3^- + SO_5^- \rightarrow S_2O_6^{2-} + O_2$

[98] $SO_5^- + SO_5^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + O_2$

Tale ipotesi è stata successivamente abbandonata perché in contrasto con l'ordine cinetico di reazione dei reagenti e sostituita da due meccanismi alternativi: di tipo ionico e fotochimico.

Il meccanismo ionico suggerito inizialmente da Bassett e Parker (1951) prevede preliminarmente la formazione di un complesso metallo-solfito e il successivo legame con ossigeno:

[99] $Mn^{2+}+2SO_3^{2-} \rightleftarrows Mn(SO_3)_2^{2-}$

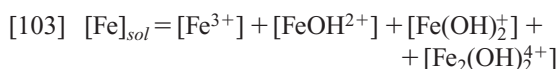
[100] $Mn(SO_3)_2^{2-} + O_2 \rightleftarrows Mn(SO_3)_2O_2^{2-}$

[101] $Mn(SO_3)_2O_2^{2-} \rightleftarrows Mn^{2+} + 2SO_4^{2-}$

I meccanismi anche parzialmente di tipo fotochimico sono stati ipotizzati in base all'osservazione (Lunak e Veprek-Siska, 1976) che l'ossidazione di S(IV) in sistemi acquosi omogenei per lunghezze d'onda maggiori di 300 nm non avviene a meno che non sia presente il Fe^{3+}. La fotossidazione è stata attribuita all'assorbimento di luce da parte di un complesso Fe^{3+}-S(IV).

Per quanto riguarda il ferro, esso è presente in soluzione in forma solubile e in forma solida:

[102] $[Fe]_{tot} = [Fe]_{sol} + [Fe(OH)_3]$

Il ferro solubile si trova in soluzione acquosa in varie forme ioniche:

[103] $[Fe]_{sol} = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe_2(OH)_2^{4+}]$

L'equilibrio tra ferro in forma solubile e ferro solido è il seguente:

[104] $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + 3H_2O$

Perciò le quantità relative delle diverse forme di ferro in soluzione acquosa sono fortemente influenzate dal pH. A valori di pH pari a 4,5, $[Fe^{3+}] \simeq 3 \cdot 10^{-11}$; al di sopra di questo valore di pH la forma solubile del ferro diminuisce in modo significativo.

Un altro catalizzatore di queste ossidazioni è il manganese: si è tentato di determinare quale sia tra i due metalli il principale responsabile dell'ossidazione di SO_2, ma finora non ne è stata chiarita la relativa importanza nella reazione.

Probabilmente si ha un'azione sinergica dei due catalizzatori: è stato osservato un aumento della velocità di reazione in presenza di entrambi gli ioni, superiore a quanto ci si potesse aspettare in base alla somma delle rispettive velocità di catalisi: la rimozione di S(IV) è circa 3-10 volte più veloce in caso di sinergia tra le due specie (Martin, 1984).

Nella **tab. 5** è quantificata la presenza di queste due specie nelle varie forme di condensazione dell'acqua in atmosfera.

L'effetto della temperatura per queste reazioni catalizzate è opposto rispetto alle altre reazioni di ossidazione: la formazione di solfato attraverso questi meccanismi diminuisce al diminuire della temperatura. Infatti

tab. 5. Concentrazioni (espresse come molarità, M) di ferro e manganese in varie matrici acquose presenti in atmosfera

Matrice acquosa	Mn	Fe
Foschia	10^{-7}-10^{-4}	10^{-4}-10^{-3}
Nuvole	10^{-8}-10^{-5}	10^{-7}-10^{-4}
Pioggia	10^{-8}-10^{-6}	10^{-8}-10^{-5}
Nebbia	10^{-7}-10^{-5}	10^{-6}-10^{-4}

la presenza dei catalizzatori non varia con la temperatura, come accade per le altre specie ossidanti che si trovano in forma gassosa, mentre le elevate energie di attivazione risentono di una diminuzione di temperatura.

L'ossidazione da parte di Mn^{2+} è influenzata in modo opposto dal pH rispetto a Fe^{3+}: mentre nel caso del ferro la velocità di reazione diminuisce al diminuire del pH nel range 0-4, l'opposto accade per il manganese nel range 0-3.

Nella **fig. 6** possiamo vedere quale sia l'effetto del pH per i vari tipi di ossidazione. Si osserva che il meccanismo dominante per la formazione di solfato a pH minori di 4-5 sia quello a carico del perossido di idrogeno. A pH$\geqslant$5 invece l'ossidazione da parte dell'ozono è 10 volte più veloce rispetto a quella con H_2O_2. L'ossidazione catalizzata dai metalli è importante a pH elevati. Se si assume all'interno di una nuvola un contenuto di acqua pari a 1 g m^{-3}, la velocità di ossidazione a carico di H_2O_2 supera il 100% all'ora, mentre le velocità di quelle catalizzate da ferro e manganese sono inferiori all'1% all'ora per pH$<$4,5.

Diverso è il potere ossidante degli ossidi di azoto nei confronti dello S(IV) a seconda della specie considerata. NO e HNO_3 danno reazioni troppo lente per contribuire in modo efficace all'ossidazione; HONO invece ha concentrazioni atmosferiche esigue (1-8 ppb) e, pur avendo una costante di Henry elevata (K^H=49 mol l^{-1} bar^{-1}), non raggiunge in soluzione concentrazioni tali da rappresentare un agente ossidante degno di nota.

NO_2, il cui coefficiente di Henry è $K^H=1\cdot10^{-2}$ mol l^{-1} bar^{-1}, è invece un gas relativamente insolubile; tuttavia è stato dimostrato (Schwartz, 1984) che le velocità di reazione di NO_2 con HSO_3^- e SO_3^{2-} sono abbastanza elevate da renderne significativa l'azione ossidante.

Inoltre è stato dimostrato che la reazione:

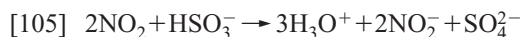
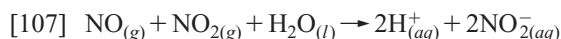
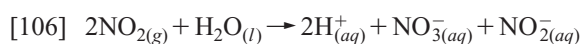
$$[105]\quad 2NO_2+HSO_3^- \rightarrow 3H_3O^+ +2NO_2^- +SO_4^{2-}$$

può essere sufficientemente rapida a valori elevati di pH (Lee e Schwartz, 1983; Lee, 1984).

fig. 6. Effetto del pH su varie reazioni di ossidazione dello zolfo(IV).

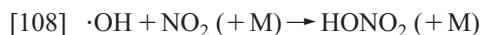
Ossidazione dell'azoto

Oltre all'ossidazione da S(IV) a S(VI) un'altra possibile ossidazione che ha come conseguenza l'acidificazione dell'acqua presente nelle nuvole o della pioggia è quella a carico di NO_2 e NO che danno origine ad acido nitrico e nitroso:

$$[106]\quad 2NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)} + NO^-_{2(aq)}$$

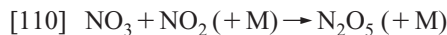
$$[107]\quad NO_{(g)} + NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2NO^-_{2(aq)}$$

Tali reazioni non danno tuttavia un significativo contributo all'acidificazione alle concentrazioni degli ossidi di azoto normalmente presenti in atmosfera: la prima delle due reazioni (Schwartz, 1984) è molto lenta e ciò si deve sia alla bassa solubilità di NO_2 sia alla dipendenza del secondo ordine della velocità di reazione dalla concentrazione di NO_2.

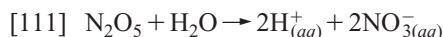
Il meccanismo di formazione di acido nitrico in aria rimane principalmente quello in fase gassosa a carico del radicale libero ·OH:

$$[108]\quad \cdot OH + NO_2\ (+M) \rightarrow HONO_2\ (+M)$$

Dall'analisi della composizione delle precipitazioni e delle circostanti masse d'aria si evidenzia tuttavia come anche l'ossidazione in fase acquosa produca significative quantità di acido nitrico nell'atmosfera (Lazrus *et al.*, 1983; Misra *et al.*, 1985).

Un meccanismo misto gas-liquido per la produzione di acido nitrico in goccioline è stato proposto da Heikes e Thompson (1983):

$$[109]\quad O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$$

$$[110]\quad NO_3 + NO_2\ (+M) \rightarrow N_2O_5\ (+M)$$

N_2O_5 generato in questo modo in fase gassosa può essere incorporato in goccioline o sulla superficie di aerosol acquosi e idrolizzarsi a HNO_3:

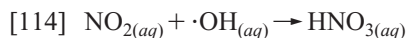
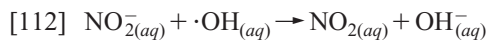
$$[111]\quad N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)}$$

Non è tuttavia possibile una valutazione definitiva del contributo di questo meccanismo alla concentrazione di HNO_3 nella fase liquida atmosferica.

Particolare attenzione è stata recentemente dedicata alle reazioni in fase acquosa che coinvolgono specie generate con meccanismo fotochimico: all'interno dei corpi nuvolosi può esserci infatti la luce necessaria per la produzione di radicali ossidrilici e idroperossidici.

I radicali ossidrilici reagiscono con gli ossidi di azoto a formare acido nitroso e nitrico:

[112] $NO^{-}_{2(aq)} + \cdot OH_{(aq)} \rightarrow NO_{2(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$

[113] $NO_{(aq)} + \cdot OH_{(aq)} \rightarrow HNO_{2(aq)}$

[114] $NO_{2(aq)} + \cdot OH_{(aq)} \rightarrow HNO_{3(aq)}$

Altre possibili reazioni che portano alla formazione di acido nitrico sono quelle ipotizzate da Heikes e Thompson (1983) e Platt *et al*. (1984): il radicale nitrato absorbito in soluzione viene idrolizzato a formare acido nitrico. Ciò può avvenire a partire dallo stesso radicale per estrazione di un atomo di idrogeno da un composto organico:

[115] $NO_3 + RH \rightarrow R\cdot + HNO_3$

Non sembra invece essere significativa la reazione con H_2O_2:

[116] $HONO + H_2O_2 \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$

perché è stato dimostrato (Lee, 1984) che tale reazione è troppo lenta.

In condizione di assenza di nubi e in presenza di radiazione solare, HNO_3 viene generato in fase gassosa dalla reazione di NO_2 con radicali $\cdot OH$ a una velocità di circa 20-30% all'ora, mentre H_2SO_4 è generato per questa via molto meno efficacemente. Viceversa in fase acquosa le reazioni di ossidazione che coinvolgono H_2O_2, O_3 e i catalizzatori metallici sono in grado di produrre H_2SO_4 in soluzione con velocità che possono raggiungere il 100% all'ora.

Le caratteristiche chimico-fisiche di queste due specie acide sono fondamentalmente diverse: l'acido nitrico è molto più volatile e tende a rimanere in atmosfera in forma gassosa, mentre l'acido solforico ha una pressione di vapore relativamente bassa ($<10^{-7}$ bar) e quindi tende a essere presente all'interno di particelle. Entrambi possono reagire con specie basiche. Tali reazioni avvengono essenzialmente con l'ammoniaca presente a formare nitrato di ammonio e solfato di ammonio:

[117] $HNO_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4NO_3$

[118] $H_2SO_4 + 2NH_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4$

Queste due specie sono la principale causa della diminuzione di visibilità in episodi di smog fotochimico.

Il nitrato di ammonio si trova in forma solida se la temperatura è minore di quella di deliquescenza; se l'umidità relativa è elevata, esso è presente in fase acquosa.

L'acido nitrico può comunque tornare in fase gassosa anche dopo aver formato i sali di ammonio.

Importanza degli equilibri in fase acquosa nella formazione di piogge acide

Formatisi in atmosfera mediante i meccanismi visti in fase acquosa e in fase gassosa, gli acidi esaminati possono essere depositati sulla superficie terrestre mediante due meccanismi principali: deposizione secca e deposizione umida.

Tale distinzione prende in esame la fase in cui si trova l'inquinante quando impatta sulla superficie: la deposizione secca riguarda gli inquinanti gassosi o le piccole particelle, la deposizione umida invece gli inquinanti presenti nelle goccioline all'interno di nebbie, nuvole, pioggia.

Occorre specificare che tale classificazione considera esclusivamente il meccanismo di trasporto, non la natura della superficie (se sia o meno umida o presenti un film liquido).

A causa della natura variabile delle precipitazioni è difficile stimare quantitativamente l'entità della deposizione umida di una specie inquinante.

La velocità di deposizione di un inquinante è data approssimativamente dal prodotto $\lambda \cdot C$, dove C è la concentrazione dell'inquinante e λ è il coefficiente di dilavamento proporzionale all'intensità della precipitazione stessa.

La deposizione secca è invece caratterizzata dalla velocità di deposizione V_g, definita come:

[119] $V_g = F/[S]$

dove F è il flusso della specie S verso la superficie e $[S]$ è la concentrazione della stessa specie a un'altezza di riferimento h.

Per quanto riguarda la deposizione umida a opera delle precipitazioni, il solfato e il nitrato portati sulle superfici esposte possono essere il risultato non solo delle reazioni di ossidazione all'interno della fase acquosa, ma anche dell'inclusione di particelle di aerosol contenenti tali specie all'interno della nuvola o del dilavamento delle particelle di aerosol al di sotto della nuvola stessa. Se predominano questi meccanismi di inclusione e dilavamento, l'acidificazione sarà controllata dai parametri che regolano la formazione di nitrati e solfati in fase gassosa: radiazione solare, concentrazione di NO_x e di idrocarburi.

Se invece prevale la formazione all'interno delle gocce mediante ossidazione di SO_2 e NO_2, i parametri che controllano l'acidità saranno le concentrazioni di ossidanti quali H_2O_2 e O_3.

Il raffronto tra la composizione dell'aerosol interstiziale (frazione dell'aerosol atmosferico che in presenza di un corpo nuvoloso rimane tal quale e non viene rimossa dalle gocce d'acqua presenti all'interno della nuvola) e quello delle nubi dà indicazioni circa la sorgente di acidità all'interno delle nuvole stesse. Daum e collaboratori (1983) hanno dimostrato che per gli aerosol interstiziali il rapporto $[H^+]/[NH_4^+]$ è minore di 1, viceversa gli aerosol contenuti nelle nuvole hanno un rapporto maggiore di 1.

A conclusioni simili sono giunti altri gruppi di ricerca (Lazrus *et al*., 1983; Harrison e Pio, 1983): la maggiore acidità dell'aerosol dei corpi nuvolosi rispetto a quella atmosferica circostante ben si accorda con i

meccanismi di formazione di specie acide in fase acquosa sinora trattati.

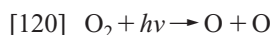
Si può concludere che la formazione di acido solforico all'interno dell'aerosol delle nubi dà il maggiore contributo alla formazione di solfato nelle piogge acide.

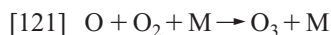
10.1.4 Diminuzione dell'ozono stratosferico

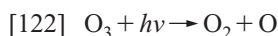
La stratosfera è la regione dell'atmosfera terrestre che si estende da circa 15 a 50 km al di sopra della troposfera. La temperatura si mantiene pressoché costante nello strato più basso, mentre tende ad aumentare gradualmente nella metà superiore. L'andamento della temperatura della stratosfera è modulato dalle variazioni della concentrazione di ozono all'interno di tale strato: le molecole di ozono, assorbendo la radiazione solare, nella banda dell'ultravioletto, convertono l'energia solare in energia cinetica contribuendo al riscaldamento della stratosfera.

La concentrazione media globale dell'ozono stratosferico varia in funzione dell'altezza, a 15 km di quota è dell'ordine di 0,5 parti per milione (ppm) in volume, intorno a 35 km aumenta fino a 8 ppm per poi decrescere fino a 3 ppm nella zona dell'alta stratosfera (45 km di quota). Lo spessore dello strato di ozono sovrastante una data regione geografica o il suo valore globale medio può essere convenzionalmente espresso in unità Dobson (Dobson Unit, DU), cioè con l'altezza in centesimi di mm che lo strato di ozono avrebbe se esso fosse l'unico componente atmosferico e si trovasse alla pressione di 1 bar e alla temperatura di 0 °C. Mediamente l'altezza dello strato di ozono può variare con la latitudine fra 250 e 400 DU; il suo valore medio globale è circa 300 DU.

La concentrazione di ozono nelle varie regioni della stratosfera è il risultato di un processo dinamico di formazione e distruzione. La formazione dell'ozono avviene a una altitudine di circa 30 km, dove la radiazione solare ultravioletta con una lunghezza d'onda inferiore a 242 nm lentamente dissocia le molecole di ossigeno in ossigeno atomico:

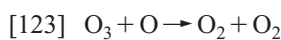
[120] $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$

Gli atomi di ossigeno rapidamente si combinano con ossigeno molecolare per formare ozono; in presenza di una terza molecola inerte, M, può avere luogo la reazione:

[121] $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

Le molecole di ozono a loro volta assorbono i fotoni ad alta energia, presenti nella radiazione solare, con lunghezze d'onda comprese fra 240 e 320 nm. Diretta conseguenza dell'assorbimento è la dissociazione dell'ozono in una molecola di ossigeno e un atomo di ossigeno eccitato, $O(^1D)$, secondo la reazione:

[122] $O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$

Tale processo di assorbimento fa sì che un'importante porzione della radiazione solare ultravioletta non raggiunga la superficie terrestre: ciò ha reso possibile lo sviluppo della vita sul nostro pianeta. La fotolisi dell'ozono non è un vero meccanismo di distruzione perché virtualmente tutti gli atomi di ossigeno che sono prodotti da questa reazione si combineranno rapidamente con le molecole di ossigeno per riformare ozono. Questo meccanismo determina la conversione dell'energia solare in energia termica, in particolare nella parte superiore della stratosfera. La presenza di ozono è quindi la causa dell'inversione di temperatura che caratterizza la fascia superiore della stratosfera.

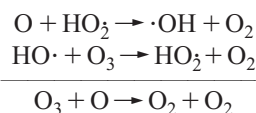
L'attuale distribuzione dell'ozono stratosferico è determinata in massima parte dai processi di trasporto. L'ozono è prodotto principalmente ai tropici a una quota tra 25 e 35 km ma, come risultato dei movimenti delle masse d'aria, le sue maggiori concentrazioni si trovano vicino ai poli a una quota di circa 15 km.

A bilanciare i processi di formazione dell'ozono (reazioni [120] e [121]) contribuiscono vari meccanismi di distruzione. Un esempio è fornito dalla reazione dell'ozono con gli atomi di ossigeno per produrre ossigeno molecolare:

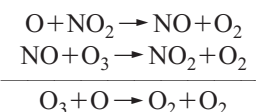
[123] $O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$

Le reazioni precedenti sono note come reazioni di Chapman e hanno fornito le basi per lo studio dell'ozono stratosferico. Lo schema di Chapman stima solo la perdita di ozono per distruzione naturale, non considerando il trasporto dell'ozono sulla superficie terrestre che contribuisce per un ulteriore 0,5%.

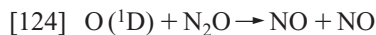
Circa il 10% dei processi di distruzione è da attribuirsi a cicli catalitici che coinvolgono specie contenenti idrogeno: atomi liberi di idrogeno (H), ossidrile (·OH), e idroperossido ($HO_2^{\cdot}$), danno infatti lo stesso risultato lo stesso della reazione [123].

Per esempio

$$\begin{array}{c} O + HO_2^{\cdot} \rightarrow \cdot OH + O_2 \\ HO\cdot + O_3 \rightarrow HO_2^{\cdot} + O_2 \\ \hline O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 \end{array}$$

Queste specie contenenti idrogeno si generano dalla reazione che normalmente avviene tra vapor d'acqua e metano e gli atomi di ossigeno eccitati $O(^1D)$ dalla fotolisi dell'ozono.

Un contributo importante, circa il 70%, nel processo di distruzione dell'ozono è fornito da un ciclo catalitico che coinvolge NO e NO_2, le cui reazioni principali sono:

$$\begin{array}{c} O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 \\ NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \\ \hline O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2 \end{array}$$

La principale sorgente di NO_x in stratosfera è fornita dalla ossidazione del protossido di azoto (N_2O), il quale è prodotto dai batteri nel suolo e nell'acqua. Anche se la maggior parte del protossido di azoto è convertita dalla luce ultravioletta in N_2 e O, circa l'1% reagisce con gli atomi eccitati di ossigeno, O (^{1}D), generati dall'azione della radiazione ultravioletta sull'ozono, per formare ossido di azoto e iniziare il ciclo:

[124] $O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$

Le molecole di NO_x, a loro volta, sono rimosse dalla formazione di acido nitrico (HNO_3) nella reazione $\cdot OH$-NO_2 che avviene nello strato più basso della stratosfera. I moti atmosferici veicolano l'acido nitrico verso la troposfera, dove viene rimosso dalle precipitazioni; allo stesso modo il protossido di azoto proveniente dalla troposfera viene trasportato verso l'alto dove viene distrutto.

La distruzione dell'ozono può essere catalizzata anche da sostanze diverse da HO_x e NO_x, in particolar modo da atomi di cloro (Cl), bromo (Br) e dai rispettivi ossidi (ClO e BrO).

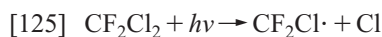
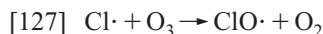
Nel 1930 ha avuto inizio la produzione industriale di clorofluorometani e clorofluoroetani, noti con il nome di freon, i quali hanno trovato largo uso come liquidi refrigeranti, solventi e propellenti nelle bombolette spray. Nel 1975 due ricercatori, F.S. Rowland e M.J. Molina, pubblicarono un articolo da cui risultava che nella stratosfera il freon può indurre reazioni radicaliche a catena, con effetti negativi sull'equilibrio naturale dell'ozono. Un esempio delle reazioni che avvengono è il seguente:

- stadio iniziale

[125] $CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl\cdot + Cl$

- stadio di propagazione

[126] $O + ClO\cdot \rightarrow Cl\cdot + O_2$

[127] $Cl\cdot + O_3 \rightarrow ClO\cdot + O_2$

Nello stadio iniziale la luce ultravioletta provoca la scissione omolitica di un legame C—Cl del freon. Il radicale cloro può far propagare una reazione a catena che porta alla distruzione delle molecole di ozono. Ancora nel 1976 uno studio della National Academy of Sciences (NRC, 1976) ha confermato le previsioni di Rowland e Molina e dal gennaio 1978 l'impiego di freon nelle bombole spray è stato vietato negli Stati Uniti.

I principali composti del cloro presenti nella troposfera (**tab. 6**) sono il cloruro di metile (CH_3Cl), in minima parte di origine industriale, i clorofluorometani di origine antropica, $CFCl_3$ (CFC-11) e CF_2Cl_2 (CFC-12), e il tetracloruro di carbonio (CCl_4), generato da sorgenti sia naturali che antropiche. Sorgenti antropiche di minore importanza includono tricloroetilene ($CCl_2{=}CHCl$) e le sostanze che lo hanno sostituito, metilcloroformio (CH_3CCl_3) e triclorotrifluoroetano ($C_2F_3Cl_3$), CFC-113.

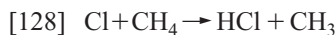
tab. 6. Composti alogenati presenti nella troposfera

Composto	Denominazione	Formula chimica
CFC-11	Triclorofluorometano	$CFCl_3$
CFC-12	Diclorofluorometano	CF_2Cl_2
CFC-113	Triclorotrifluoroetano	$C_2F_3Cl_3$
CFC-114	Diclorotetrafluoroetano	$C_2Cl_2F_4$
CFC-115	Cloropentafluoroetano	C_2ClF_5
Halon-1211	Bromoclorofluorometano	CF_2ClBr
Halon-1301	Bromotrifluorometano	CF_3Br

Dal punto di vista degli effetti sulla stratosfera le specie chiave sono i clorofluorocarburi $CFCl_3$ (CFC-11) e CF_2Cl_2 (CFC-12) le cui concentrazioni in atmosfera sono aumentate dal 1976 al 1981 rispettivamente del 37 e del 31%. Si ritiene che il tempo di residenza di CFC-11 e CFC-12 sia rispettivamente di circa 60 e 110 anni; misurazioni indicano un tempo di vita minimo per CFC-11 di 40 anni.

Dopo pochi anni dalla loro messa in commercio, questi composti del cloro si diffusero nella troposfera, e successivamente la loro concentrazione andò lentamente aumentando anche nella stratosfera. I clorofluorocarburi (CFC-11, CFC-12, CFC-113) sono composti altamente inerti nella troposfera e negli strati bassi della stratosfera ma, trasportati ad altitudini di 25-50 km, vengono decomposti dalla radiazione ultravioletta con lunghezza d'onda minore di circa 200 nm, con la conseguente formazione di atomi di cloro.

Gli atomi di cloro successivamente partecipano al ciclo catalitico del ClO_x. Questo ciclo può essere interrotto dalla conversione delle forme altamente reattive Cl e ClO in forme meno reattive che non distruggono l'ozono. Gli atomi di cloro sono resi inattivi dalla reazione con il metano per formare HCl:

[128] $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$

il quale agisce come riserva temporanea per le specie attive del cloro nella stratosfera. Gli atomi di cloro sono rigenerati dalla reazione fra HCl e radicali $\cdot OH$:

[129] $\cdot OH + HCl \rightarrow H_2O + Cl$

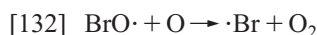
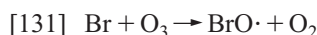
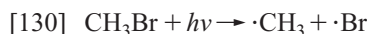
I processi di distruzione e di rigenerazione delle specie attive del cloro, ClO_x, possono avvenire più volte prima che il cloro sia totalmente rimosso dalla stratosfera. Il maggiore meccanismo di rimozione può essere identificato nel trasporto di HCl dalla stratosfera all'alta troposfera, da cui è rimosso per azione della pioggia, come avviene nel caso della rimozione dell'acido nitrico

dal ciclo degli NO_x. La scala temporale dal momento in cui i clorofluorocarburi vengono emessi a livello del suolo al momento in cui i loro atomi di cloro, sotto forma di HCl, vengono rimossi dall'atmosfera da parte della pioggia è dell'ordine di vari decenni, così che le variazioni nei flussi di emissione dei clorofluorocarburi si manifestano nella stratosfera dopo molti anni.

Le reazioni di distruzione dell'ozono possono essere catalizzate anche da atomi di bromo. Si ritiene che il bromo stratosferico sia attivo 50 volte in più del Cl nei processi che portano alla distruzione dell'ozono e che sia responsabile per il 20% del buco dell'ozono sull'Antartico e in proporzione maggiore nell'Artico. Il maggior veicolo di trasporto del bromo è il bromuro di metile (CH_3Br); la fotolisi di tale composto porta alla formazione del radicale Br, responsabile della demolizione dell'O_3:

[130] $CH_3Br + h\nu \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot Br$

[131] $Br + O_3 \rightarrow BrO\cdot + O_2$

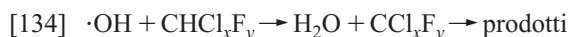
[132] $BrO\cdot + O \rightarrow \cdot Br + O_2$

Si conosce poco circa le sorgenti e il ciclo del bromuro di metile, a differenza di quanto accade per i clorofluorocarburi. Questo gas è utilizzato come fumigante per il trattamento antiparassitario del terreno e dei prodotti agricoli e come materia prima per prodotti di sintesi chimica. Le sorgenti sia naturali (individuabili in massima parte nella attività biologica marina; Lovelock, 1975) sia antropiche immettono nell'ambiente un quantitativo annuo pari a circa 100 kt. Considerando i flussi emissivi e un tempo di vita di circa 2 anni, la concentrazione media globale di bromuro di metile risulta essere dell'ordine di 10 ppt.

Un aspetto particolarmente interessante della chimica del bromo stratosferico è la possibile interazione sinergica tra il suo ciclo e quello del cloro, attraverso la reazione:

[133] $BrO + ClO \rightarrow Br + Cl + O_2$

Yung e collaboratori (1980) suggerirono che l'interazione tra ClO_x e BrO_x potrebbe determinare un aumento del processo di distruzione dell'ozono negli strati più bassi della stratosfera.

Al fine di sostituire i clorofluorocarburi sono state sintetizzate altre sostanze da utilizzare come agenti refrigeranti e come propellenti spray, gli idroclorofluorocarburi (HCFC) e gli idrofluorocarburi (HFC). La presenza di almeno un atomo di idrogeno in ciascuna molecola fa sì che essi vengano ossidati nella troposfera durante le reazioni con i radicali ·OH:

[134] $\cdot OH + CHCl_xF_y \rightarrow H_2O + CCl_xF_y \rightarrow$ prodotti

La presenza dell'idrogeno consente quindi una più veloce degradazione della sostanza in atmosfera e di conseguenza un minore impatto ambientale (gli HCFC e gli HFC non raggiungono la stratosfera).

Per confrontare gli effetti dannosi dei diversi clorofluorocarburi e delle sostanze che li hanno sostituiti, è stato introdotto il potenziale di deplezione dell'ozono (ODP, Ozone Depleting Potential). L'ODP per uno specifico alogenocarburo è definito come il rapporto tra la quantità di ozono stratosferico distrutto dall'emissione di 1 kg dello specifico composto e quella distrutta dall'emissione di 1 kg di CFC-11.

Il potenziale di deplezione dell'ozono di una sostanza fornisce quindi una misura dell'impatto (rispetto a quello del CFC-11, considerato il composto standard di riferimento al quale è stato assegnato un valore di ODP pari a 1,00) dell'emissione di 1 kg di quella sostanza in termini di distruzione dell'ozono stratosferico. Pertanto l'impatto di una sostanza sullo strato di ozono è dato dalla sua capacità di distruzione dell'ozono stesso e dall'ammontare delle sue emissioni totali. Nella **tab. 7** sono riportati i valori di ODP e i tempi di vita in atmosfera dei principali composti.

Altre reazioni possono avvenire in fase eterogenea sulla superficie delle particelle presenti nelle nubi stratosferiche polari (PSC, Polar Stratospheric Cloud), costituite da una miscela ghiacciata di acido nitrico e acqua che si genera a temperature inferiori a 195 K (−78 °C); tali nubi, di color madreperla, si possono osservare di frequente sopra l'Antartide. Sui cristalli ghiacciati si aggregano molecole di HCl che entrano a far parte della struttura cristallina e determinano la formazione di un catalizzatore in fase solida. Il catalizzatore reagisce con

tab. 7. Valori di ODP e tempi di vita dei principali composti alogenati presenti in atmosfera (WMO/United Nations Environment Programme, 1994)

Composto	ODP	Vita in atmosfera (anni)
CFC-11	1,00	60
CFC-12	0,82	110
CFC-113	0,90	90
CFC-114	0,85	200
CFC-115	0,4	400
HCFC-22	0,04	13,3
HCFC-123	0,014	1,4
Halon-1211	5,1	20
Halon-1301	12	85

il nitrato di cloro per liberare cloro allo stato gassoso, che si accumula nella stratosfera e prende parte al processo di distruzione dell'ozono:

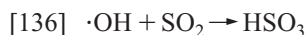
[135] $ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3$

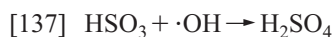
L'acido nitrico rimane legato alla superficie delle particelle e quindi reagisce con NO_2, il quale non è più in grado di neutralizzare ClO. In tal modo viene mantenuto costante il livello degli atomi di cloro attivi.

Alle basse temperature che si raggiungono nelle regioni polari antartiche è associata una condizione di bassa pressione che porta alla formazione di un vortice polare, che rimescola al suo interno troposfera e stratosfera, ma allo stesso tempo impedisce l'immissione di masse d'aria dall'esterno. Le stesse temperature favoriscono nella regione antartica la formazione delle PSC, fenomeno poco rilevante nelle zone artiche le cui le temperature sono superiori di circa 10-15 °C.

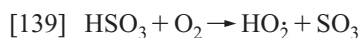
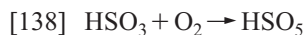
Sembra che le particelle di aerosol contenenti acido solforico possano offrire condizioni superficiali tali da accelerare il processo di distruzione dell'ozono. Ciò è stato evidenziato con chiarezza dopo elevate immissioni in stratosfera di composti dello zolfo in forma particellare e gassosa a opera di eruzioni vulcaniche esplosive (un esempio è l'eruzione del 1991 del vulcano Pinatubo, nelle Filippine).

L'immissione di grandi quantità di SO_2 porta alla formazione di aerosol attraverso la reazione:

[136] $\cdot OH + SO_2 \rightarrow HSO_3$

la quale potrebbe far diminuire considerevolmente le concentrazioni di radicali ·OH nella parte alta dell'atmosfera, con notevoli conseguenze. Le reazioni successive che coinvolgono HSO_3 non sono del tutto note, ma un possibile passo successivo potrebbe essere:

[137] $HSO_3 + \cdot OH \rightarrow H_2SO_4$

In alternativa si possono prendere in considerazioni altre due reazioni:

[138] $HSO_3 + O_2 \rightarrow HSO_5$

[139] $HSO_3 + O_2 \rightarrow HO_2 + SO_3$

L'ossidazione nella stratosfera dell'SO_2 di origine vulcanica avviene molto lentamente. L'acido solforico generato in questo modo può successivamente condensare sul vapor d'acqua presente in piccole quantità nella stratosfera per originare goccioline di aerosol.

I vulcani sono solo una delle sorgenti di zolfo in fase gassosa presenti nella stratosfera; un'altra, di origine biogenica, immette disolfuro di carbonio. I livelli di disolfuro di carbonio presenti nella stratosfera sono estremamente bassi, ma esso vi può essere trasferito attraverso la tropopausa, a differenza di quanto avviene per altri composti dello zolfo, come solfuro di idrogeno e biossido di zolfo, i quali sembrano essere troppo reattivi per lasciare la troposfera. Le alte concentrazioni di particolato contenente solfato (sia come SO_4^{2-} sia come H_2SO_4) sono messe in evidenza nella **fig. 7**.

Dal diagramma risulta che il solfuro di carbonile (OCS) ha un ruolo importante nella chimica dei composti dello zolfo presenti in atmosfera. Esso può essere ossidato ad acido solforico:

[140] $OCS + \cdot OH \rightarrow CO_2 + HS$

[141] $HS + \cdot OH \rightarrow SO + H_2$

[142] $SO + \cdot OH \rightarrow SO_2 + H$

È stato stimato che più del 50% del solfuro di carbonile presente in atmosfera è di origine antropica e viene immesso durante i processi di combustione e trattamento dei combustibili fossili.

Alcuni modelli suggeriscono che una delle maggiori conseguenze della perdita di ozono sarà un raffreddamento della parte più bassa della stratosfera. Si ritiene che esista un meccanismo di feedback positivo per il quale la perdita di ozono raffredda l'aria favorendo la formazione delle nubi polari stratosferiche che a loro volta contribuiscono alla diminuzione dei livelli di ozono. È evidente che la formazione delle PSC non è limitata ai vortici polari, ma può avvenire anche all'interno delle correnti a getto stratosferiche alle latitudini temperate. Da tutto ciò si può evincere che i processi eterogenei che coinvolgono aerosol contenenti particelle di ghiaccio, acido solforico e composti dello zolfo sono degli importanti componenti della chimica della stratosfera.

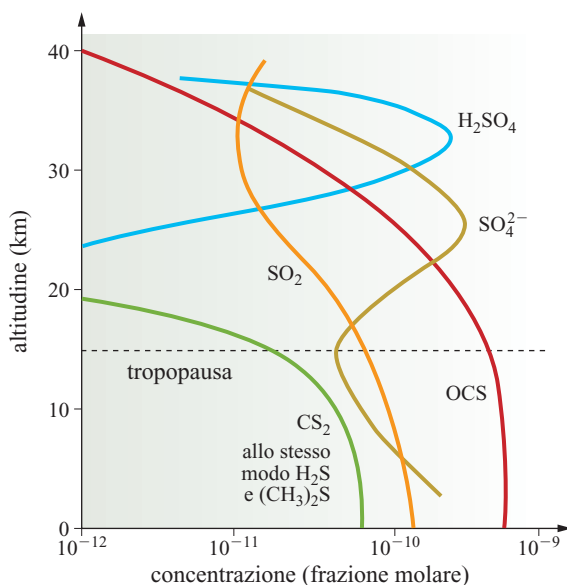



fig. 7. Concentrazione dei principali composti dello zolfo in funzione dell'altitudine.

Bibliografia citata

BASSETT H., PARKER W.G. (1951) *Oxidation of solfurous acid*, «Journal of the Chemical Society», 1540-1560.

BENSON S.W. (1978) *Thermochemistry and kinetics of sulfur containing molecules and radicals*, «Chemical Reviews», 78, 23.

CALVERT J.G., STOCKWELL W.R. (1984) *Mechanism and rates of the gas-phase oxidations of sulphur dioxide and nitrogen oxides in the atmosphere*, in: Calvert J.G. (editor) *SO_2, NO and NO_2 oxidation mechanisms. Atmospheric conditions*, Boston (MA), Butterworth.

CALVERT J.G. *et al.* (1978) *Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere*, «Atmospheric Environment», 12, 197-226.

CLEMENT C.F., FORD I.J. (1996) *Seasonal variation of aerosol particles*, «Journal of Aerosol Science», 27, 39-40.

CRUTZEN P.J. (1988) *Tropospheric ozone: an overview*, in: Isaksen I.S.A. (edited by) *Tropospheric ozone*, Dordrecht, Reidel, 3-32.

DAUM P.H. *et al.* (1983) *Studies of the gas- and aqueous-phase composition of stratiform clouds*, in: Pruppacher H.R. *et. al.* (coordinators) *Precipitation scavenging, dry deposition and resuspension. Proceedings of the 4th International conference, Santa Monica (CA), 29 November-3 December 1982*, New York, Elsevier, 2v.; v.II, 795-804.

DAVIS D.D. *et al.* (1979) *Sulfur dioxide oxidation via the hydroxil radical: atmospheric fate of HSOx radicals*, «Geophysical Research Letters», 6, 113-116.

HARRISON R.M., PIO C.A. (1983) *An investigation of the atmospheric nitric acid-ammonia-ammonium nitrate equilibrium relationship in a cool, humid climate*, «Tellus. Series B: Chemical and Physical Meteorology», 35B, 155-159.

HEIKES B.G., THOMPSON A.M. (1983) *Effects of heterogeneous processes on nitrogen trioxide, nitrous acid, and nitric acid chemistry in the troposphere*, «Journal of Geophysical Research. C: Oceans and Atmosphere», 88, 10883-10895.

HOFFMANN M.R., BOYCE S.D. (1983) *Atalytic autoxidation of aqueous sulfur dioxide in relationship to atmospheric system*, «Advances in Environmental Science and Technology», 12, 147-189.

HOFFMANN M.R., JACOB D.J. (1984) *Kinetics and mechanisms of catalytic oxidation of dissolved sulfur dioxide in aqueous solution: an application to nighttime fog chemistry*, in: Calvert J.G. (editor) *SO_2, NO and NO_2 oxidation mechanisms. Atmospheric considerations*, Boston (MA), Butterworth, 101-172.

HOIGNÈ J., BADER H. (1975) *Ozonation of water. Role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates*, «Science», 190, 782-784.

JACOBSON M.Z. (1998) *Studying the effects of aerosols on vertical photolysis rate coefficient and temperature*, «Journal of Geophysical Research. Atmospheres», 103, 10593-10604.

JACOBSON M.Z. (1999) *Isolating nitrated and aromatic aerosols and nitrated aromatic gases as sources of ultraviolet light absorption*, «Journal of Geophysical Research. Atmospheres», 104, 3527-3542.

KELLY N.A., GUNST R.F. (1990) *Response of ozone to changes in hydrocarbon and nitrogen oxide concentrations in outdoor smog chambers filled with Los Angeles air*, «Atmospheric Environment. Part A: General Topics», 24A, 2991-3005.

KIKAS U. *et al.* (2001) *A case study of the impact of boundary layer aerosol size distribution on the UV irradiance*, «Atmospheric Environment», 35, 5041-5051.

LAZRUS A.L. *et al.* (1983) *Acidity in air and water in a case of warm frontal precipitation*, «Atmospheric Environment», 17, 581-591.

LEE Y.-N. (1984) *Atmospheric aqueous-phase reactions of nitrogen species*, in: *Gas-liquid chemistry of natural waters*, Brookhaven (NY), Brookhaven National Laboratory, 2v.; v.I.

LEE Y.-N., SCHWARTZ S.E. (1983) *Kinetics of oxidation of aqueous sulfur (IV) by nitrogen dioxide*, in: Pruppacher H.R. *et al.* (coordinators) *Precipitation scavenging, dry deposition and resuspension. Proceedings of the 4th International conference, Santa Monica (CA), 29 November-3 December 1982*, New York, Elsevier, 2v.; v.I, 453-470.

LOVELOCK J.E. (1975) *Natural halocarbons in the air and in the sea*, «Nature», 256, 193-194.

LUNAK S., VEPREK-SISKA J. (1976) *Photochemical autooxidation of sodium sulfite catalysed by ferric ions*, «Collection of Czechoslovak Chemical Communications», 41, 3495-3503.

MAAHS H.G. (1983) *Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfur(IV) by ozone in aqueous solution with particular reference to sulfur dioxide conversion in nonurban tropospheric clouds*, «Journal of Geophysical Research», 88, 10721-10731.

MARTIN L.R. (1984) *Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solutions*, in: Calvert J.G. (editor) *SO_2, NO and NO_2 oxidation mechanisms. Atmospheric considerations*, Boston (MA), Butterworth, 63 -100.

MISRA P.K. *et al.* (1985) *Scavening rations of acidic pollutants and their use in long-range transport models*, «Atmospheric Environment», 19, 1471-1475.

NRC (US National Research Council) - Panel on Atmospheric Chemistry (1976) *Halocarbons. Effects on stratospheric ozone*, Washington (D.C.), National Academy of Sciences.

PENKETT S.A. *et al.* (1979) *The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidizing sulfur dioxide in cloud and rainwater*, «Atmospheric Environment», 13, 123-137.

PLATT U. *et al.* (1984) *Measurement of nitrate radical concentrations in continental air*, «Environmental Science and Technology», 18, 365-369.

ROGGE W.F. *et al.* (1993) *Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation*, «Atmospheric Environment. Part A: General Topics», 27A, 1309-1330.

ROWLAND F.S., MOLINA M.J. (1975) *Chlorofluoromethanes in the environment*, «Reviews of Geophysic and Space Physics», 13, 1-35.

SALISBURY G. *et al.* (2001) *Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer*, «Journal of Geophysical Research», 106, 12669-12688.

SCHWARTZ S.E. (1984) *Gas-aqueous reactions of sulfur and nitrogen oxides in liquid- water clouds*, in: Pruppacher H.R. *et al.* (coordinators) *Precipitation scavenging, dry deposition and resuspension. Proceedings of the 4th International conference, Santa Monica (CA), 29 November-3 December 1982*, New York, Elsevier, 2v.; v.I, 173-208.

SEIGNEUR C. (2001) *Current status of air quality models for particulate matter*, «Journal of the Air & Waste Management Association», 51, 1508-1521.

SEINFELD J.H. (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution,* New York, John Wiley.

WEISS R.E. *et al.* (1977) *Sulfate aerosol: its geographical extent in the Midwestern and Southern United States*, «Science», 195, 979-981.

WENDISCH M. *et al.* (1996) *Vertical profiles of aerosol and radiation and the influence of a temperature inversion: measurement and radiative transfer calculations*, «Journal of Applied Meteorology», 35, 1703-1715.

WMO (World Meteorological Organization)/UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (1994) *Scientific assessment of ozone depletion*, Genève, WMO, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report 37.

YUNG Y.L. *et al.* (1980) *Atmospheric bromine and ozone perturbations in the lower stratosphere*, «Journal of the Atmospheric Sciences», 37, 339-353.

IVO ALLEGRINI

Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto sull'Inquinamento Atmosferico
Monterotondo, Roma, Italia

10.2

Emissioni e controllo dei gas serra

10.2.1 Introduzione

La bassa atmosfera, o troposfera (lo strato fino a 25 km dalla superficie della Terra), è costituita da ossigeno e azoto e altri gas che rappresentano meno dell'1% in volume (escluso il vapor d'acqua) dell'aria. Tale frazione comprende il biossido di carbonio (0,035%), il metano (0,0017%), l'ozono (0,00006%) e altri gas in traccia, come il protossido d'azoto, gli ossidi dell'azoto (NO_x), gli idrocarburi alogenati, il monossido di carbonio e i composti organici volatili. Malgrado la loro scarsissima abbondanza, questi gas, i cosiddetti gas serra (GHG, GreenHouse Gas), svolgono un ruolo importante nella regolazione del bilancio energetico dell'atmosfera o del ciclo energetico che controlla il clima globale (Buchdahl, 1999).

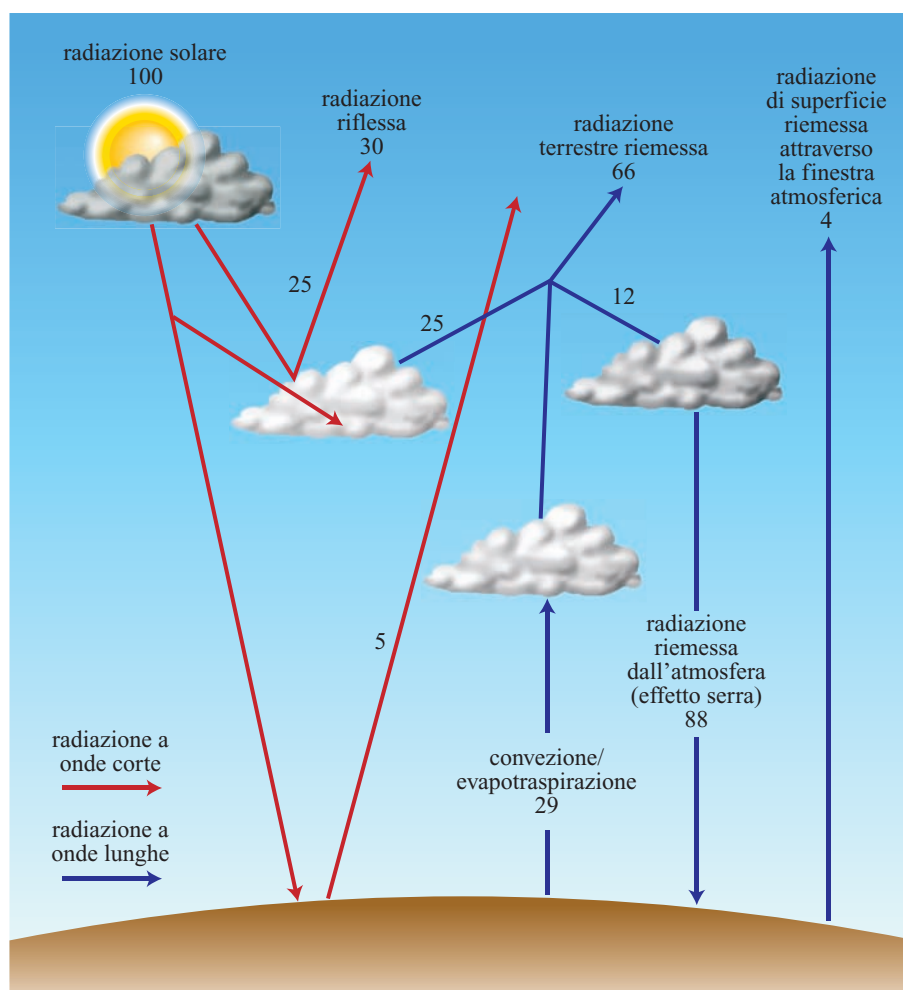
Bilancio energetico del sistema Terra-Sole ed effetto serra naturale

L'energia solare, prodotta dalle reazioni di fusione nucleare dell'idrogeno, viene irraggiata dalla superficie del Sole che ha una temperatura equivalente di circa 5800 K. La radiazione viene diffusa in tutte le direzioni e soltanto una frazione molto piccola dell'energia emessa dal Sole è intercettata dalla Terra (Critchfield, 1983). Di conseguenza, il flusso di energia incidente sull'atmosfera della Terra è di molti ordini di grandezza più piccolo di quello emesso dal Sole. Assumendo che sia il Sole sia la Terra si comportino come corpi neri, cioè perfettamente radianti, e differenziando la legge di Planck si arriva a una stima della temperatura effettiva della superficie terrestre pari a 255 K. Le lunghezze d'onda corrispondenti al massimo di energia emessa si trovano a circa 0,5 μm (parte visibile dello spettro) per il Sole e 10 μm (parte infrarossa dello spettro) per la Terra. È noto però che la temperatura globale media della Terra è pari a 288 K o 15 °C, cioè 33 K più calda di quanto stimato dal bilancio tra energia assorbita ed emessa. Ciò è dovuto alla presenza dei gas che compongono l'atmosfera terrestre. Infatti nell'atmosfera ha luogo un assorbimento significativo della radiazione ultravioletta (UV) proveniente dal Sole da parte dell'ozono e della radiazione infrarossa (IR) emessa dalla Terra da parte del vapor d'acqua, del biossido di carbonio e di altri gas presenti in traccia. L'assorbimento di radiazione infrarossa terrestre è particolarmente importante per il bilancio energetico dell'atmosfera della Terra (Campbell, 1986; Trenberth, 2004). Una piccola parte di questa radiazione è irraggiata nello spazio (generalmente ai livelli elevati e più freddi dell'atmosfera), ma la maggior parte è riflessa di nuovo verso la Terra. I GHG nell'atmosfera sono trasparenti alla radiazione solare incidente di piccola lunghezza d'onda, ma assorbono quella emessa dalla Terra, di lunghezza d'onda sensibilmente maggiore. La maggior parte dell'assorbimento di radiazione infrarossa avviene nella troposfera. L'effetto netto, conosciuto come effetto serra naturale, è che la Terra immagazzina più energia vicino alla superficie al confronto di quella che assorbirebbe in assenza di atmosfera, determinando appunto un livello di temperatura più elevato di circa 33 K. Malgrado l'assorbimento considerevole da parte di questi GHG, c'è una 'finestra atmosferica' attraverso cui la radiazione infrarossa terrestre può passare inalterata (Kemp, 1994). Ciò accade nell'intervallo tra 8 e 13 μm, la cui graduale chiusura è uno degli effetti delle emissioni antropiche dei GHG. Naturalmente, oltre ad assorbire la radiazione solare, i gas nell'atmosfera, insieme con gli aerosol, diffondono la radiazione (scattering). La diffusione della radiazione solare è anch'essa importantissima, in quanto può alterare il bilancio energetico generale dell'atmosfera. Le molecole, di piccole dimensioni rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, causano lo scattering in tutte le direzioni, secondo il fenomeno conosciuto come diffusione di Rayleigh. Aerosol le cui dimensioni siano paragonabili alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, provocano

la diffusione di Mie, che ha luogo principalmente nel verso opposto a quello della radiazione incidente. Si comprende quindi come la presenza di aerosol atmosferico possa interessare il bilancio energetico (Shine *et al*., 1996), e avere quindi effetti sul clima globale. La **fig. 1** mostra schematicamente i trasferimenti di energia tra la Terra e il Sole. Le radiazioni solari che arrivano nell'atmosfera (onde corte) sono in parte assorbite dai gas (per esempio dall'ozono), in parte diffuse e in parte riflesse nello spazio dalle nubi o dalla superficie terrestre. La parte più consistente è assorbita dalla superficie della Terra. La quantità di radiazione riflessa dipende da un fattore noto come albedo (o riflettività), che varia a seconda del tipo di superficie: per la Terra ha un valore medio globale di circa 0,30, cioè il 30% della radiazione solare ricevuta viene riflessa. La radiazione terrestre (onde lunghe) riemessa dalla superficie della Terra è per la maggior parte riassorbita dai GHG e soltanto una piccola parte fuoriesce attraverso la finestra atmosferica. Le radiazioni riemesse dall'atmosfera (GHG, nubi) sono rinviate alla superficie della Terra o rilasciate verso lo spazio.

Equilibri e flussi dei gas serra

Dalla conclusione dell'ultima glaciazione, che ha avuto luogo circa 7000-10.000 anni fa, fino alla metà del 18° secolo, i livelli dei GHG nell'atmosfera sono rimasti praticamente costanti. Dalla rivoluzione industriale, tuttavia, le concentrazioni della maggior parte dei principali GHG sono aumentate, in maggiore o minore misura. La conseguenza è stata un incremento dell'effetto serra, con riflessi sul clima. Maggiori sono le concentrazioni di GHG nell'atmosfera, maggiore è la radiazione uscente assorbita nella bassa atmosfera, con conseguente, presumibile aumento della temperatura in superficie. In ogni caso, essendo il sistema in equilibrio, i flussi energetici debbono essere bilanciati. Per l'atmosfera questo significa che le fonti di GHG devono essere compensate dai meccanismi di rimozione (sink) degli stessi. Il sistema biogeochimico globale, come il sistema clima, è in un equilibrio dinamico e i cambiamenti dei GHG introducono delle perturbazioni. Se la concentrazione di un particolare GHG nel sistema aumenta, la risposta sarà quella di aumentare i meccanismi di rimozione. Nel tempo il sistema biogeochimico globale ha cercato di contrastare

fig. 1. Trasferimenti di energia Sole-Terra (Buchdahl, 1999).

tab. 1. Contributi relativi al potenziale di riscaldamento globale

Gas	Tempo di residenza (anni)[a]	Indice di RIRF istantaneo	GWP Potenziale di riscaldamento globale[c]
CO_2	50-200[b]	1	1
CH_4	12	43	21[d]
N_2O	120	250	310[d]
CFC-11	60	15.000	3.400[e]
CFC-12	195	19.000	7.100[e]
HCFC-22	12	13.000	1.600[e]

[a] I tempi di residenza sono tratti da Houghton *et al.*, 1996.
[b] I tempi di residenza del CO_2 variano a seconda del metodo utilizzato per calcolare la cattura da parte degli oceani, in particolare se si utilizza, nel calcolo, la superficie di tutto l'oceano.
[c] I valori sono ottenuti per integrazione su un periodo di 100 anni.
[d] Valori tratti da «CO2/Climate Report», 1997.
[e] Valori tratti da «CO2/Climate Report», 1993. I valori si riferiscono all'effetto diretto; interazioni dei CFC con l'ozono nella bassa stratosfera possono ridurre l'entità della radiazione che arriva all'atmosfera, contribuendo al raffreddamento (in questo caso i GWP risulterebbero ridotti).

l'impatto indotto dalle attività umane. Attualmente, le fonti immettono nell'atmosfera quantità di GHG superiori a quelle che possono essere rimosse dai meccanismi naturali. Alle attuali concentrazioni atmosferiche tutte le specie di gas serra attenuano la radiazione IR. Ciascuno dei GHG contribuisce però al cambiamento climatico in misura diversa a seconda *a*) della sua concentrazione attuale e futura (alcuni composti già assorbono il 100% della radiazione, così che un eventuale ulteriore aumento di concentrazione non produrrà alcun effetto); *b*) della lunghezza d'onda alla quale avviene l'assorbimento (per esempio, nel caso in cui la regione di assorbimento sia la stessa di altri composti con assorbimento completo, ulteriori incrementi non avranno effetto, mentre se le specie in aumento assorbono nella 'regione finestra', si avranno effetti potenzialmente superiori); *c*) dell'entità dell'assorbimento; *d*) del tempo di permanenza nell'atmosfera.

Per tenere conto di tutti questi effetti sono stati sviluppati due indici: il RIRF (Relative Instantaneous Radiative Forcing), un indice che misura l'aumento dell'assorbimento della radiazione IR di un gas per incrementi unitari di concentrazione, e il GWP (Global Warming Potential), potenziale di riscaldamento globale, che è definito come:

$$[1] \qquad GWP = \int_0^t \frac{a_i(t) C_i}{a_c(t) C_c} dt$$

dove a_i è l'assorbimento istantaneo per incremento unitario di concentrazione del gas *i*-esimo, C_i è la sua concentrazione al tempo t, a_c è l'assorbimento analogo del biossido di carbonio e C_c la concentrazione del biossido di carbonio al tempo t. Il rapporto a_i/a_0, dove a_0 è l'assorbimento istantaneo al tempo t=0, è equivalente al RIRF. Espresso in questo modo il GWP fornisce, sul lungo termine, il contributo al riscaldamento di un qualunque gas rispetto al biossido di carbonio. Stime del potenziale di riscaldamento globale per i vari gas sono presentate in **tab. 1**.

Ciclo del carbonio

Il ciclo biogeochimico del carbonio (**fig. 2**), in cui questo elemento si presenta sotto forma di CO_2, carbonati

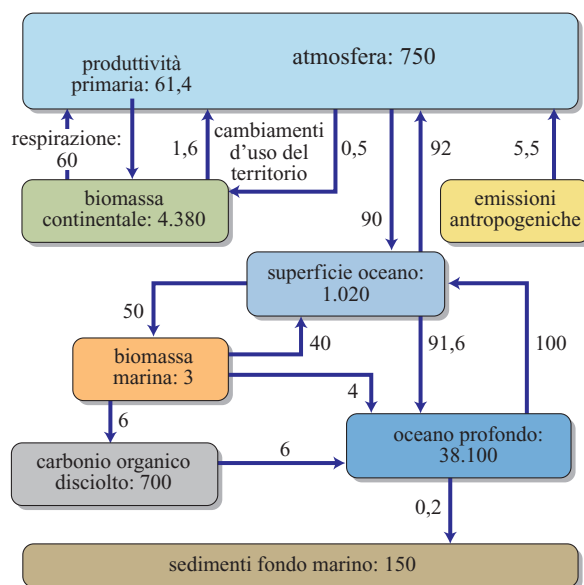



fig. 2. Ciclo globale del carbonio (Schimel *et al.*, 1996).

e sostanze organiche, interessa l'atmosfera, l'oceano, la terra e i vari organismi, e, su scale temporali geologiche, i sedimenti e le rocce (Butcher *et al.*, 1992). Il ciclo globale del carbonio, come altri cicli biogeochimici, è in equilibrio dinamico. L'atmosfera immagazzina circa 750 Gt (miliardi di tonnellate) di carbonio (sotto forma di CO_2). L'oceano profondo rappresenta un deposito enorme di carbonio, con 38.000 Gt, mentre la parte superficiale dell'oceano contiene approssimativamente 1.000 Gt (Schimel *et al.*, 1996). Le fonti di CO_2 atmosferico possono essere suddivise in due gruppi: naturali e antropogeniche. Le fonti naturali includono la respirazione degli animali – 60 Gt all'anno (Houghton *et al.*, 1994) – e la superficie dell'oceano – 90 Gt all'anno – (Schimel *et al.*, 1996). Le fonti antropiche includono essenzialmente la combustione di sostanze fossili (per autotrazione, produzione di energia elettrica, ecc.), la produzione di cemento e il cambio d'uso del territorio (principalmente disboscamento). La superficie dell'oceano inoltre svolge la funzione di abbattere il CO_2 atmosferico, con un ritmo annuale di rimozione di carbonio pari a 92 Gt. L'altro sistema di rimozione naturale è la fotosintesi, che sequestra il carbonio per 61,4 Gt ogni anno (Schimel *et al.*, 1996). La ricrescita delle foreste dell'emisfero settentrionale rappresenta un altro meccanismo di rimozione. In risposta alla perturbazione indotta dalle emissioni antropogeniche è in atto un processo di riaggiustamento e di conseguenza la concentrazione atmosferica di CO_2 è aumentata. Un semplice bilancio rivela uno squilibrio pari a 3,2 Gt di carbonio all'anno in più che entrano nell'atmosfera. Il conseguente accumulo di CO_2, riferito al tempo infinitesimo dt, può essere espresso dall'equazione:

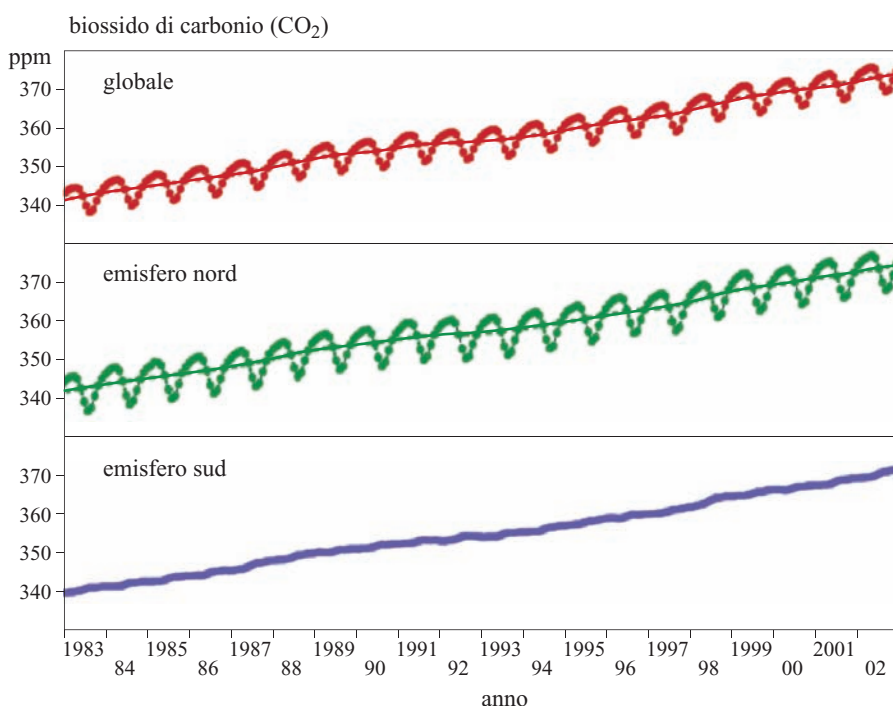
$$\frac{d(\Delta M)}{dt} = I + D_n - F - X \qquad [2]$$

dove ΔM è la variazione della massa di CO_2 presente nell'atmosfera, I le emissioni di CO_2 provenienti dalla combustione di sostanze fossili e dalla produzione di cemento, D_n le variazioni di CO_2 provocate dai cambiamenti di uso del territorio (disboscamento), F l'assorbimento netto oceanico di CO_2 e X l'assorbimento terrestre netto di CO_2; I, D_n, F e X sono espressi come massa di CO_2 nell'unità di tempo. Le stime dei valori attuali per le grandezze che figurano nell'equazione [2] sono state effettuate dall'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change; Houghton *et al.*, 1990; 1992; 1994). Grandi quantità di CO_2 sono scambiate nel ciclo globale del carbonio, che è accoppiato con il sistema del clima, su scale temporali stagionali, interannuali e decennali. La comprensione esatta del ciclo globale del carbonio è essenziale per la valutazione delle concentrazioni future di CO_2 nell'atmosfera.

Gas serra

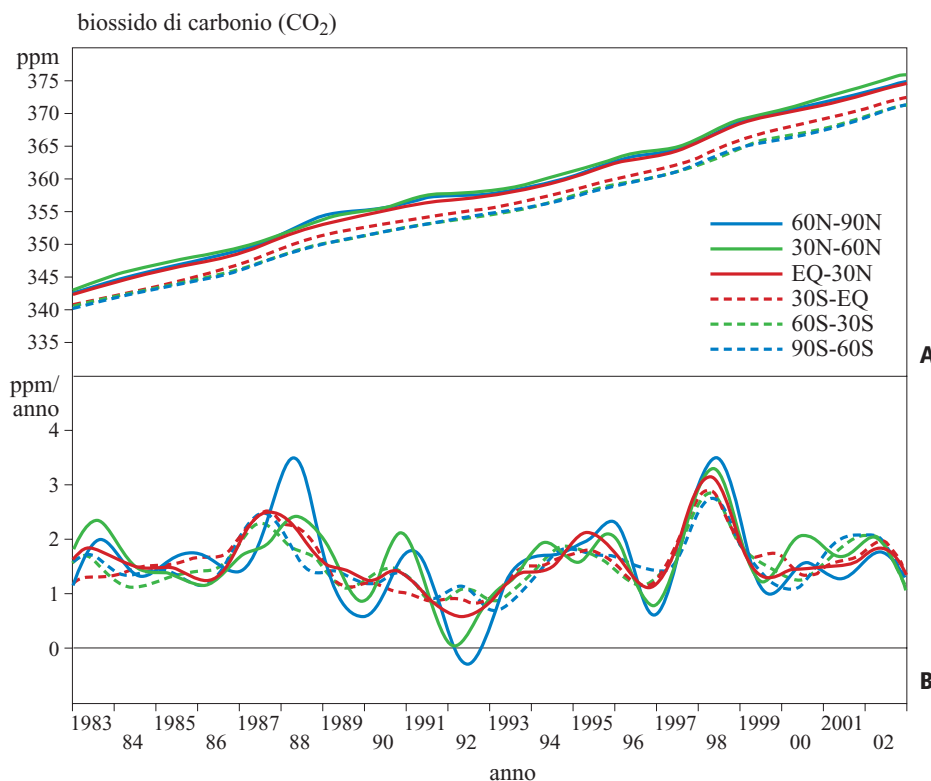
Biossido di carbonio

I dati del centro mondiale per i gas serra dell'organizzazione meteorologica mondiale (WMO WDCGG, World Data Centre for Greenhouse Gases World Meteorological Organization), raccolti da 102 stazioni (che misurano on line o off line, come la rete NOAA/CMDL,

fig. 3. Concentrazioni medie mensili di CO_2 e andamenti sul lungo periodo destagionalizzati dal 1983 al 2002 per il globo e i due emisferi (GAW DATA WDCGG, 2004).

National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring Diagnostic Laboratory) sparse ovunque nel mondo, indicano che le concentrazioni globali medie di CO_2 sono in aumento su base annuale, e crescenti da circa 280 ppm (parti per milione) nel periodo preindustriale (Houghton *et al.*, 2001) alla concentrazione media di circa 374 ppm nel 2002, con un aumento netto del 27%. Le concentrazioni sono aumentate soprattutto nell'emisfero settentrionale e alle medie latitudini, indicando l'associazione a sorgenti intense presenti in questo emisfero. Il tasso di accrescimento globale è 1,6 ppm/a in media per il periodo 1983-2001. Tuttavia, i tassi di accrescimento variano significativamente da un anno all'altro. Gli alti tassi di accrescimento nel 1983, nel 1987-88, nel 1994-95 e nel 1997-98 sono associati con gli eventi caldi di oscillazione di El Niño. L'evento anomalo di El Niño nel 1997-98 ha determinato gli incrementi del 1998 osservati in tutto il mondo. I tassi di accrescimento particolarmente bassi nel 1992, compresi i valori negativi per il Nord e le medie latitudini, sono stati causati dalle basse temperature determinate dall'eruzione del vulcano Pinatubo nel 1991 (GAW DATA WDGCG, 2004). La **fig. 3** mostra le concentrazioni medie mensili (linea spessa punteggiata) e destagionalizzate (linea continua), cioè ottenute eliminando l'effetto delle oscillazioni dovute alle stagioni, degli andamenti sul lungo periodo 1983-2002 globali e per ciascuno degli emisferi. La **fig. 4** mostra invece le tendenze destagionalizzate di lunga durata (fig. 4 A) e i tassi di crescita (fig. 4 B), per intervalli di 30° di latitudine. Il ciclo stagionale nel Nord riflette principalmente la variazione stagionale nell'assorbimento/emissione nella biosfera, mentre il ciclo del Sud risente delle variazioni determinate dalle masse oceaniche e dalla combustione della biomassa nella biosfera.

Metano

Il metano (CH_4) è il secondo gas in ordine di importanza ai fini dell'effetto serra. Nel periodo 1000-1800 a.C., la concentrazione di CH_4 era pari a circa 700 ppb (parti per miliardo), con più o meno 40 ppb di oscillazione dovute alle variazioni climatiche. L'aumento della concentrazione atmosferica del CH_4 dall'inizio del periodo industriale rappresenta il 20% della perturbazione totale nelle emissioni delle radiazioni (Houghton *et al.*, 2001). Il CH_4 atmosferico è prodotto principalmente per digestione anaerobica di materiale organico e nelle fasi di estrazione dei combustibili fossili. Il CH_4 è emesso sia dalle fonti naturali sia da quelle antropogeniche: le paludi, gli oceani, le discariche, le risaie, la fermentazione enterica, i gas di perforazione e la combustione della biomassa. Il CH_4 è rimosso dall'atmosfera per reazione con i radicali idrossilici presenti nella troposfera e nella stratosfera; per reazione con gli atomi del cloro e dell'ossigeno nello stato eccitato $O(^1D)$ nella stratosfera, prodotto dall'assorbimento di radiazione UV; oppure per assorbimento nel terreno. Il principale meccanismo di rimozione del metano atmosferico è

fig. 4. Andamenti sul lungo periodo destagionalizzati (A) e tassi di crescita (B) del CO_2 per intervalli di 30° di latitudine (GAW DATA WDCGG, 2004).

rappresentato dalle reazioni chimiche con i radicali idrossilici nella troposfera, ma questo processo naturale è influenzato dalle reazioni dei radicali idrossilici con altre emissioni antropogeniche, principalmente il monossido di carbonio (CO) e gli idrocarburi emessi dagli autoveicoli (Watson *et al.*, 1990). Le valutazioni attuali del processo di rimozione del metano (Prather *et al.*, 1996) si stimano intorno a 445 Mt/a. Tuttavia, vi sono incertezze notevoli riguardo alle fonti e alla rimozione, che devono ulteriormente essere ridotte per migliorare le valutazioni delle previsioni delle future concentrazioni atmosferiche del metano. Il tasso di accrescimento globale è 8 ppb/a in media per il periodo 1984-2001, ma i tassi mostrano una diminuzione a partire dagli anni Ottanta, quando si sono registrati valori negativi nelle latitudini nord e nel 1996, quando l'andamento crescente si è quasi arrestato in molte regioni. Tuttavia, entrambi gli emisferi hanno avvertito gli alti tassi di accrescimento nel 1998, causati da una temperatura media globale particolarmente alta, e le successive diminuzioni che hanno fatto registrare per la prima volta valori negativi nel 2000. Diversamente da quanto accade per il CO_2, le ampiezze del ciclo stagionale per il CH_4 sono elevate non soltanto nell'emisfero settentrionale ma anche nelle alte e medie latitudini dell'emisfero meridionale (GAW DATA WDCGG, 2004). Le **figg. 5** e **6** mostrano rispettivamente le concentrazioni medie mensili (linea tratteggiata sottile) e le tendenze destagionalizzate sul lungo periodo (linea in grassetto) dal 1983 a 2002, globali e per entrambi gli emisferi (v. ancora fig. 5), e le tendenze destagionalizzate sul lungo periodo (v. ancora fig. 6 A) e i tassi di accrescimento (v. ancora fig. 6 B) per intervalli di 30° di latitudine.

Protossido d'azoto

Il protossido d'azoto (N_2O) è un GHG con un tempo di permanenza nell'atmosfera di 114 anni. La concentrazione atmosferica di questo gas è aumentata costantemente da circa 270 ppb del periodo preindustriale ed è attualmente superiore del 16% rispetto ai livelli del 1750 (Houghton *et al.*, 2001). I terreni tropicali sono probabilmente la fonte più importante di N_2O nell'atmosfera (Prather *et al.*, 1996) ed è probabile che l'intensificazione dell'agricoltura sia causa di ulteriori aumenti (Matson e Vitousek, 1990). Secondo valutazioni dell'IPCC le emissioni di N_2O (Houghton *et al.*, 1994) dai terreni tropicali sono di 4 Mt/a (come azoto), di cui 75% dalle zone umide delle foreste e 25% dai deserti. Le fonti antropogeniche possono rappresentare circa il 40% delle emissioni totali (5,7 Mt/a) e includono i terreni coltivati e le fonti di combustione della biomassa e industriali (per esempio, produzione di nylon). Le emissioni totali attualmente sono stimate dell'ordine di 14,7 Mt/a ($\pm$3,5 Mt/a). I principali meccanismi di rimozione per N_2O sono la fotodissociazione stratosferica e la fotoossidazione, valutate a 12,3 Mt/a ($\pm$3,5 Mt/a). La **fig. 7** (GAW DATA WDCGG, 2004) espone le serie cronologiche mensili delle concentrazioni di N_2O nei due emisferi. L'aumento osservato nelle concentrazioni atmosferiche di N_2O attualmente implica che sia immesso nell'atmosfera un eccesso di 3,9 Mt/a. Le concentrazioni di N_2O sono attualmente dell'ordine di 310 ppb (Machida *et al.*, 1994).

fig. 5. Concentrazioni medie mensili di CH_4 (linea spessa) e andamenti sul lungo periodo destagionalizzati (linea continua) dal 1983 al 2002 per il globo e i due emisferi (GAW DATA WDCGG, 2004).

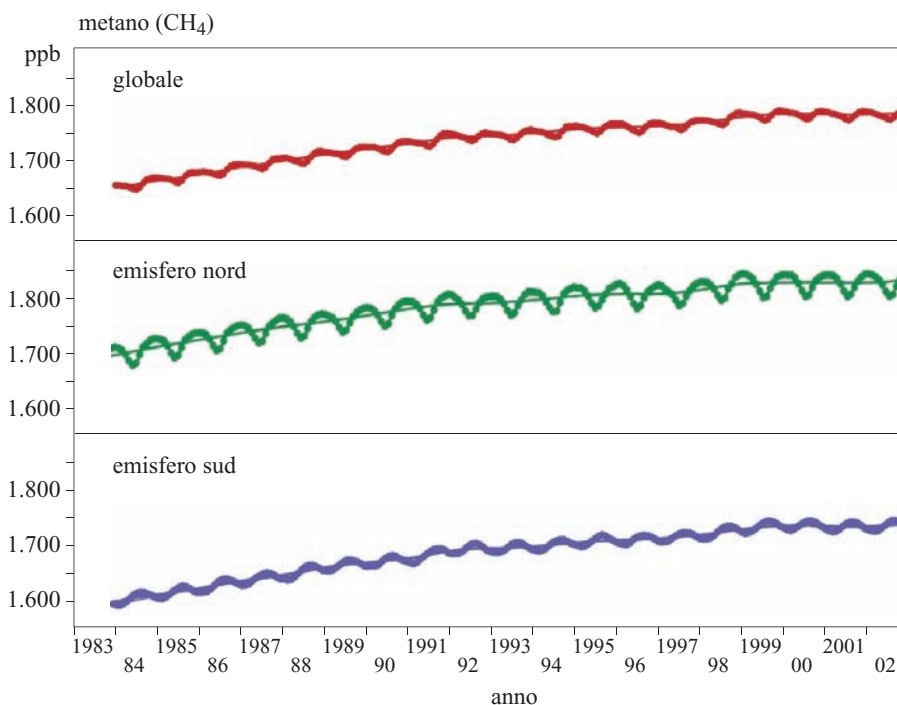
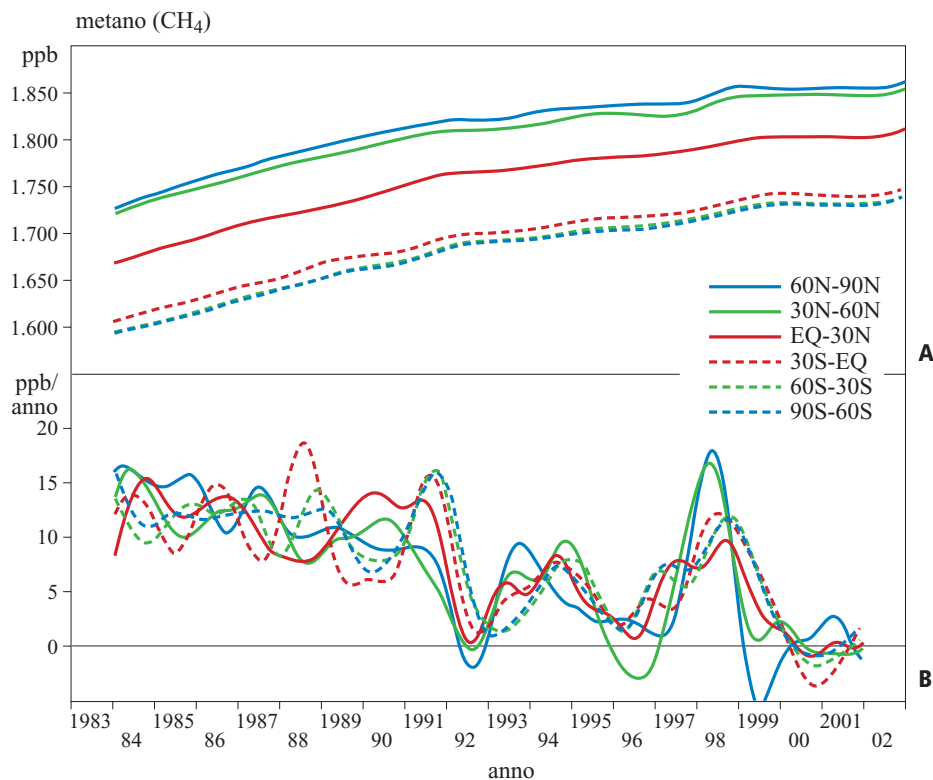
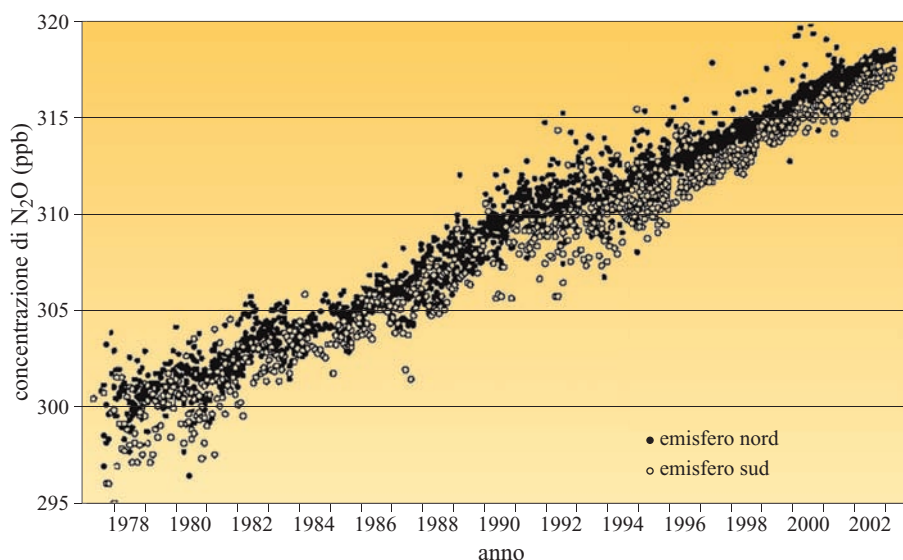



fig. 6. Andamenti sul lungo periodo destagionalizzati (A) e tassi di crescita (B) relativi al metano per intervalli di 30° di latitudine (GAW DATA WDCGG, 2004).

Idrocarburi alogenati

Con il termine generale di idrocarburi alogenati si intendono le sostanze carboniose che contengono uno o più alogeni: fluoro, cloro, bromo e iodio. I clorofluorocarburi (CFC) contengono il fluoro e il cloro ma non l'idrogeno, mentre gli idroclorofluorocarburi (HCFC) contengono anche l'idrogeno. Il tetracloruro di carbonio (CCl_4), il tricloroetano (CH_3CCl_3) e gli idrocarburi che contengono il bromo sono sostanze lesive dello strato di ozono. Una diminuzione dell'ozono stratosferico comporta il raffreddamento della bassa stratosfera. Tuttavia, l'aumento degli idrocarburi alogenati comporta una perturbazione positiva netta sul riscaldamento globale perché l'effetto di assorbimento della radiazione è maggiore del raffreddamento prodotto dal consumo dell'ozono stratosferico (WMO, 1999). I CFC sono dissociati principalmente tramite radiazione ultravioletta nella stratosfera e i loro tempi di vita sono generalmente lunghi (per esempio, circa 50 anni per CFC-11). HCFC e CH_3CCl_3, che contengono l'idrogeno, reagiscono con i radicali

fig. 7. Serie temporali delle concentrazioni medie mensili di N_2O.

idrossilici nella troposfera e hanno tempi di vita relativamente brevi (per esempio, circa 5 anni per CH_3CCl_3). I CFC e gli HCFC sono interamente prodotti in attività umane e non esistono in natura. Sono ampiamente usati come solventi nell'industria elettronica e come propellenti negli spray, nella fabbricazione delle schiume poliuretaniche, nei sistemi di condizionamento e refrigerazione. Grazie al Protocollo di Montreal (relativo alle sostanze che impoveriscono lo strato di ozono), la loro produzione e il loro impiego sono in via d'esaurimento. Di conseguenza, le concentrazioni globali di tutti i CFC sono attualmente quasi costanti o in lenta diminuzione in entrambi gli emisferi.

Le concentrazioni di HCFC-141b e HCFC-142b stanno invece aumentando linearmente.

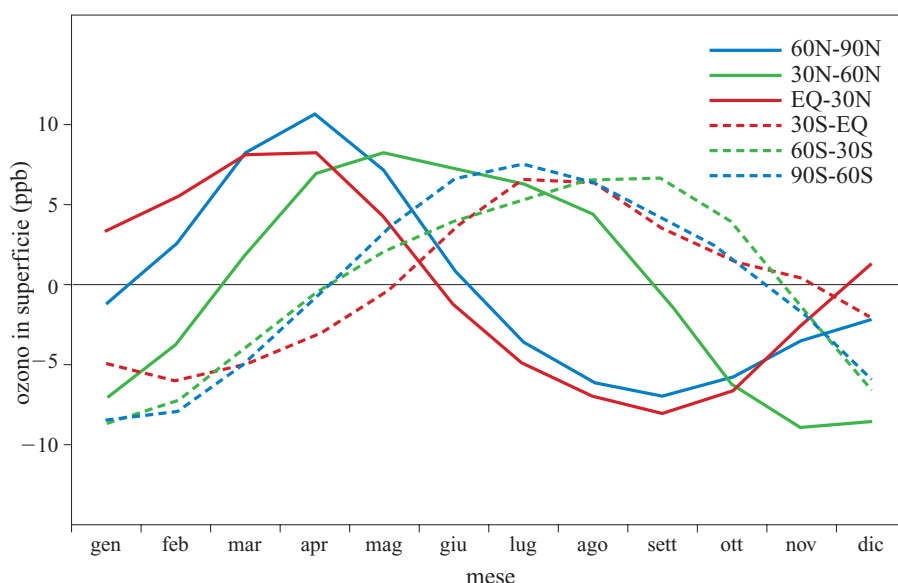
Confrontando i dati tra le stazioni, si nota che negli anni Ottanta le differenze di concentrazione fra i due emisferi erano elevate per tutti i composti tranne che per gli HCFC. Le differenze stanno tuttavia diminuendo, mentre l'aumento nella concentrazione di HCFC è il risultato del loro uso in sostituzione dei CFC.

Ozono

L'ozono (O_3) svolge un ruolo importante nell'atmosfera in quanto assorbe la radiazione UV nella stratosfera e la radiazione IR nella troposfera. Tuttavia, l'ozono differisce notevolmente da altri gas serra (quali CO_2, CH_4 e CFC) in quanto non ha sorgenti dirette, ma piuttosto è prodotto nell'atmosfera stessa. La sua concentrazione varia da 10 ppb nella troposfera a circa 10 ppm nella stratosfera. Contrariamente al CO_2, al CH_4 e ai CFC o agli altri alogenati che hanno concentrazioni relativamente uniformi, l'ozono presenta gradienti di concentrazione, anche verticali, all'interno della troposfera. L'ozono troposferico può provenire in piccola parte dalla stratosfera, mentre per la maggior parte viene prodotto chimicamente a causa di varie reazioni che coinvolgono precursori quali i composti organici volatili (VOC, Volatile Organic Compounds) e gli ossidi d'azoto, prevalentemente di origine antropica. L'ozono viene consumato in reazioni chimiche con monossido di azoto, con alcuni VOC e con i radicali idrossilici oppure per deposizione su superfici. Poiché le emissioni dei precursori, prevalentemente VOC, sono localizzate e i loro tempi di vita sono generalmente brevi, la distribuzione di ozono in superficie è localizzata e variabile nel tempo (fenomeni di smog fotochimico). La concentrazione di O_3 è variabile da una stazione di monitoraggio all'altra ed è in aumento dal periodo preindustriale (Houghton *et al.*, 2001). Poiché la variazione stagionale e annuale è notevole, è difficile prevedere una tendenza generale sul lungo periodo. La **fig. 8** (GAW DATA WDCGG, 2004) riporta gli andamenti stagionali di picco ogni 30° di latitudine, dopo sottrazione dei trend su lungo termine.

Materiale particellare e aerosol

Il materiale particellare (PM, Particulate Matter) e gli aerosol (materiale condensato disperso nell'aria) riflettono e assorbono la radiazione ricevuta, svolgendo un ruolo importante sui flussi di radiazioni scambiati dall'atmosfera. Essi sono prodotti direttamente o a seguito di reazioni chimiche, nei processi di combustione, sia da fonti naturali, per esempio biomasse, sia in processi industriali o in attività umane. Si è già accennato all'effetto di diffusione (scattering) della radiazione solare operato dagli aerosol. L'entità della diffusione dipende dalla natura chimica della sostanza particellare. Per esempio, le specie solforate, il nitrato di ammonio e le sostanze organiche condensate contribuiscono in misura differente alla diffusione. Per una corretta valutazione

fig. 8. Cicli stagionali mediati di picchi di O_3 per intervalli di 30° di latitudine dopo sottrazione degli andamenti sul lungo periodo (GAW DATA WDCGG, 2004).

dell'interazione degli aerosol con la radiazione è necessario conoscere le dimensioni e la composizione chimica del materiale particellare (vanLoon e Duffy, 2000). In effetti, le proprietà ottiche sono influenzate dalle dimensioni e dalla natura chimica delle sostanze, ma anche dalle loro caratteristiche igroscopiche. Benché sia ancora oggetto di discussione, il solfato è considerato la specie particellare più importante di cui tenere conto nei modelli di previsione. La concentrazione di nitrato di ammonio negli aerosol è presa in crescente considerazione, sia perché i dati disponibili circa le concentrazioni atmosferiche non sono noti con precisione (a causa di artefatti analitici dovuti alla sua volatilità), sia perché non sono chiari gli effetti legati alla composizione. La maggior parte degli studi su questo argomento trascura il contributo del nitrato, in quanto esso si trova nelle frazioni a diametri submicronici che dovrebbero avere effetti limitati sulla diffusione. Misure recenti delle concentrazioni nell'aerosol, condotte nei Paesi Bassi con tecniche di campionamento esenti da artefatti, portano alla conclusione che la concentrazione del nitrato nell'atmosfera è approssimativamente simile a quella del solfato e generalmente sottostimata (Khlystov, 1998).

Il nitrato di ammonio e il solfato sono anche sali igroscopici. L'assorbimento dell'acqua in condizioni di elevata umidità provoca lo sviluppo delle dimensioni del particolato, con conseguente aumento dell'effetto di scattering. L'igroscopicità delle particelle induce inoltre la formazione delle goccioline delle nubi che aggiungono due ulteriori effetti contrastanti provocando da un lato un aumento della riflettività, dall'altro un incremento dei tempi di permanenza delle nubi favorendo l'assorbimento della radiazione.

Le nubi infatti si formano su particelle, solubili in acqua, preesistenti agli aerosol (nuclei di condensazione della nube, CCN, Cloud Condensation Nuclei). Il numero di nuclei di condensazione controlla la concentrazione delle goccioline della nube. Particelle più piccole tendono ad aumentare il numero di goccioline della nube inibendo gli eventi di pioggia e aumentando il periodo di copertura del cielo, che impedisce l'ingresso della radiazione solare di piccola lunghezza d'onda. D'altra parte, l'assorbimento IR della nube aumenta l'effetto di GHG. Pertanto, l'effetto degli aerosol sul bilancio energetico della Terra è controverso. La presenza di aerosol può in effetti mascherare il riscaldamento prodotto dall'accumulo di GHG. Il riscaldamento globale potrebbe addirittura accelerare se saranno realizzate le riduzioni pianificate per il nitrato e il solfato, nell'ambito delle azioni di controllo delle piogge acide e dell'eutrofizzazione.

Vapor d'acqua

L'acqua è in grado di assorbire la radiazione IR ed esercita quindi un effetto serra naturale. Il vapor d'acqua è il principale gas serra nell'atmosfera, essendo responsabile di oltre il 60% del riscaldamento naturale (20,6 sul totale di 33 K). Mentre il contenuto di vapor d'acqua in aria è altamente variabile nel tempo e nello spazio, l'umidità relativa media globale è costante e pari a circa l'1%. Il ruolo dell'acqua nel futuro può però divenire critico. Infatti, in conseguenza del riscaldamento globale si prevede un aumento di evaporazione. Un aumento dell'umidità nell'atmosfera comporta un incremento dei flussi di deposizione umida (pioggia, neve e temporali), con conseguente modificazione dei cicli idrologici. Un maggiore contenuto di acqua nell'atmosfera può inoltre sia amplificare il riscaldamento tramite l'assorbimento della radiazione solare, sia portare a una riduzione del riscaldamento tramite l'aumento della riflessività. Inoltre, l'entità dei processi di evaporazione dalle terre emerse è prevista in aumento a seguito della costruzione di serbatoi di superficie e di bacini d'acqua o delle pratiche di irrigazione. Mentre il vapor d'acqua atmosferico contribuisce significativamente all'effetto serra naturale, l'effetto sul clima in conseguenza dell'aumento del contenuto di vapore si ritiene sia di qualche percento. Comunque, poiché il vapor d'acqua può causare sia il riscaldamento sia il raffreddamento, non è facile prevederne l'effetto netto sulla temperatura della Terra.

Mentre ci sono ampie prove, basate sui dati della rete di monitoraggio degli Stati Uniti (746 stazioni), dell'aumento del vapor d'acqua atmosferico in varie parti del mondo, gli elementi forniti dalla rete delle stazioni (190) dell'ex Unione Sovietica mostrano una tendenza alla diminuzione. Malgrado la problematica presenti ancora aspetti dibattuti, c'è un consenso generale nel ritenere che l'ulteriore incremento del contenuto d'acqua non sarà sufficiente per modificare ulteriormente il clima, mentre si ritiene possibile la modifica dei cicli idrologici regionali.

10.2.2 Fonti di emissione dei gas serra

I GHG vengono emessi da numerose fonti. La sorgente antropica più importante è associata alla produzione di energia e all'impiego di combustibili fossili nei trasporti, nelle attività industriali e nel riscaldamento, oltre che alle pratiche agricole. Ogni anno gli inventari internazionali delle emissioni vengono aggiornati e sono disponibili sui siti Internet degli enti preposti. Dietro ogni strategia di intervento e di valutazione delle emissioni c'è un inventario su scala sia locale sia globale. La situazione europea viene brevemente discussa di seguito come esempio del modo in cui, sulla base di queste informazioni, si possano intraprendere efficaci misure di controllo dei GHG. Nel 2001, il settore connesso con la produzione di energia rappresenta la più grande fonte di

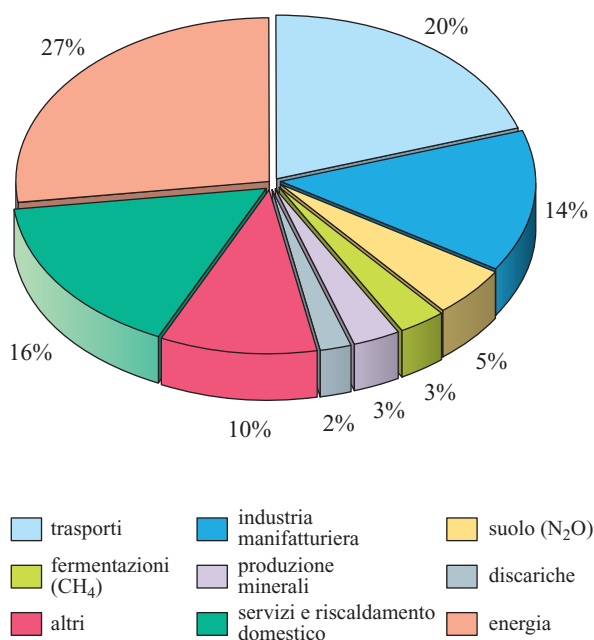



fig. 9. Contributo delle diverse fonti all'emissione di gas serra nel 2001 in Europa (EEA, 2004).

GHG (27% delle emissioni totali di GHG; **fig. 9** e **tab. 2**). In tale valutazione sono incluse le emissioni da combustibili fossili nella produzione dell'elettricità e del calore, nella produzione e raffinazione del petrolio, nella fabbricazione di combustibili solidi e nelle altre produzioni industriali di energia. La produzione di calore e di elettricità ammonta a circa l'85% delle emissioni da questo settore strategico, la raffinazione del petrolio a circa l'11%. Nei processi di combustione, i combustibili contenenti carbonio producono CO_2. Fra i combustibili fossili il carbone dà il contributo più grande in termini di CO_2 liberato per unità di energia prodotta, anche se i nuovi processi di combustione e le tecnologie emergenti aumentano l'efficienza permettendo una minore produzione di biossido di carbonio per unità di energia prodotta. Il gas naturale, tra i prodotti a base di carbonio, emette meno CO_2 per unità di energia prodotta rispetto al carbone o al petrolio, ma le eventuali perdite di CH_4 collegate all'attività mineraria di estrazione del carbone e ai pozzi di produzione di gas e/o le perdite durante il processo di separazione e il trasporto possono contribuire all'effetto serra, in quanto anche il metano è attivo come GHG.

tab. 2. Contributi alle emissioni di biossido di carbonio da fonti energetiche in Europa (EEA, 2004)

Stati membri	Emissioni di gas serra (Gg di CO_2 equivalenti)			Ripartizione delle emissioni nel 2001 (%)	Differenza 2000-2001		Differenza 1990-2001	
	1990	2000	2001		(Gg di CO_2 equivalenti)	(%)	(Gg di CO_2 equivalenti)	(%)
Germania	412.896	340.043	345.293	30,8	5.250	2	−67.604	−16
Regno Unito	228.090	190.184	199.229	17,8	9.045	5	−28.860	−13
Italia	138.957	157.835	155.279	13,9	−2.556	−2	16.322	12
Spagna	77.030	104.082	98.417	8,8	−5.666	−5	21.387	28
Paesi Bassi	51.305	61.222	64.776	5,8	3.553	6	13.471	26
Francia	67.636	63.694	57.487	5,1	−6.207	−10	−10.149	−15
Grecia	43.302	55.058	55.579	5,0	521	1	12.277	28
Finlandia	18.517	19.815	26.762	2,4	6.946	35	8.244	45
Belgio	28.572	27.482	26.669	2,4	−813	−3	−1.904	−7
Danimarca	26.202	25.121	26.375	2,4	1.254	5	173	1
Portogallo	16.199	21.280	21.953	2,0	672	3	5.754	36
Irlanda	11.057	16.016	17.145	1,5	1.128	7	6.087	55
Austria	13.225	12.236	14.375	1,3	2.139	17	1.150	9
Svezia	10.169	8.336	9.697	0,9	1.361	16	−473	−5
Lussemburgo	1.277	255	266	0,0	11	4	−1.011	−79
Totale UE a 15 membri	**1.144.434**	**1.102.660**	**1.119.301**	**100,0**	**16.641**	**2**	**–25.133**	**–2**

Le emissioni da trasporto, cioè la combustione di prodotti fossili per trasporti su strada, nell'aviazione civile, nelle ferrovie, nella navigazione e altre tipologie (CDIAC, 1993), sono la seconda sorgente in ordine di importanza nella contabilità dell'inventario europeo del CO_2. Nel 2001 il settore trasporti costituiva il 20% del totale di GHG. Il trasporto su strada è di gran lunga dominante, costituendo il 92% delle emissioni da trasporto sul totale del CO_2. L'aviazione è il sistema di trasporto con la crescita più veloce, mentre il trasporto ferroviario è quello in più rapida diminuzione. La **tab. 3** mostra le emissioni da traffico nei paesi dell'Unione Europea (dei 15), i cui andamenti riflettono il diverso sviluppo e le politiche attuate, così come l'effetto del parco circolante (RIVM, 2004). Per quanto riguarda il settore trasporti, l'Europa mira a ridurre ulteriormente le emissioni specifiche di CO_2 dai nuovi autoveicoli, con un aumento della loro efficienza. I produttori di tutto il mondo, con accordi volontari, hanno imposto per i loro veicoli valori massimi di emissione pari a 140 g/km di CO_2 nel 2008 (lo stesso valore nel 1995 era 168 g/km). Questo obiettivo può essere raggiunto tramite una riduzione delle quantità emesse su vetture sia a benzina sia diesel (l'efficienza nel diesel è migliore) e tramite uno spostamento della composizione del parco circolante dalla benzina verso il diesel.

Le emissioni di CO_2 dal settore dei servizi e del riscaldamento domestico sono la terza più grande fonte delle emissioni di GHG in Europa, con il 16% delle emissioni totali (2001). Questa categoria include le emissioni provenienti dal riscaldamento domestico, dai servizi (privati e pubblici), dalle piccole imprese e dal commercio agricolo (trasporto agricolo, compreso quello fuoristrada). Il riscaldamento rappresenta il 67% delle emissioni, i servizi e altre piccole imprese circa il 25%. L'uso dei combustibili fossili nell'industria manifatturiera è la quarta sorgente delle emissioni di GHG in Europa (14%). I combustibili fossili sono usati nelle industrie manifatturiere o come materiale di base nell'industria chimica (EEA, 2004).

Il suolo (terreno agricolo) è invece la più importante sorgente di emissioni di protossido d'azoto e contribuisce per una quota pari al 5% del totale. Queste emissioni sono generate dall'applicazione dei fertilizzanti azotati e dell'azoto organico da concime animale. La fermentazione enterica è la maggiore fonte di metano

tab. 3. Contributi alle emissioni di biossido di carbonio dalla fonte trasporto in Europa (EEA, 2004)

Stati membri	Emissioni di gas serra (Gg di CO_2 equivalenti)			Ripartizione delle emissioni nel 2001 (%)	Differenza 2000-2001		Differenza 1990-2001	
	1990	2000	2001		(Gg di CO_2 equivalenti)	(%)	(Gg di CO_2 equivalenti)	(%)
Germania	162.281	182.697	178.313	21,4	−4.384	−2	16.032	10
Francia	119.135	137.738	140.670	16,9	2.932	2	21.536	18
Italia	102.023	120.571	125.191	15,0	4.621	4	23.168	23
Regno Unito	116.753	124.218	123.165	14,8	−1.053	−1	6.413	5
Spagna	57.497	85.108	89.341	10,7	4.233	5	31.845	55
Paesi Bassi	29.122	35.212	35.068	4,3	396	1	6.487	22
Belgio	19.610	24.048	24.162	2,9	114	0	4.552	23
Grecia	18.039	21.678	22.448	2,7	770	4	4.409	24
Svezia	18.337	19.582	19.848	2,4	266	1	1.512	8
Portogallo	10.701	19.185	19.077	2,3	−108	−1	8.376	78
Austria	12.739	17.481	18.887	2,3	1.406	8	6.148	48
Finlandia	12.475	12.379	12.569	1,5	190	2	94	1
Danimarca	10.404	12.046	12.077	1,4	31	0	1.673	16
Irlanda	5.020	10.211	11.063	1,3	852	8	6.043	120
Lussemburgo	870	1.451	1.504	0,2	54	4	634	73
Totale UE a 15 membri	**695.003**	**823.606**	**833.925**	**100,0**	**10.319**	**1**	**138.922**	**20**

(3% delle emissioni totali di GHG). L'emissione di CH_4 è dovuta alla fermentazione anaerobica dei polisaccaridi e di altri componenti dell'alimentazione animale nell'apparato digerente (stomaco dei ruminanti) a opera di microrganismi. Un parametro correlato alle emissioni di CH_4 da fermentazione enterica è il numero di animali. Fra il 1990 e il 2001, in Europa le emissioni sono diminuite del 9%.

Le emissioni di CO_2 dai processi industriali associati al settore minerario (produzione del cemento, della calce, del calcare e della dolomite, produzione e uso della cenere di soda, pavimentazioni con asfalto, produzione di minerali) apportano un ulteriore 3% delle emissioni totali. Il 2% delle emissioni è associato alle discariche di rifiuti solidi. La fermentazione anaerobica dei residui carboniosi biodegradabili produce metano; si sviluppa altresì CO_2 per concorrenti processi aerobici. Tra le 60 categorie restanti (specificate nei protocolli di inventario), quelle che contribuiscono al bilancio con più dell'1% comprendono le emissioni dell'industria chimica (1,2%), in particolare quelle legate alla produzione dell'acido adipico (fabbricazione di nylon, prodotti plastici e lubrificanti) e dell'acido nitrico (intermedio nella produzione dei fertilizzanti), che comunque sono in diminuzione, e le emissioni di CH_4 determinate dalle pratiche di concimazione (1,1%). Queste ultime sono prodotte dalla decomposizione di concime in condizioni anaerobiche. Le maggiori sorgenti di emissione sono localizzabili negli stabilimenti lattiero-caseari e foraggieri, nelle aziende avicole e di allevamento suino, dove il concime è immagazzinato tipicamente in grandi mucchi o in vasche di raccolta (Houghton *et al.*, 1997).

Gli idrocarburi alogenati attualmente rappresentano lo 0,8% delle emissioni totali di GHG in Europa. L'emissione di HCFC è determinata dal loro utilizzo in sostituzione dei CFC, il cui uso è in via di eliminazione, in impianti di refrigerazione e aria condizionata, come propellenti per aerosol e nella produzione di materiali per isolamenti termici. Le emissioni di N_2O da trasporto rappresentano lo 0,6% delle emissioni totali dei GHG nell'Unione Europea. La fonte più importante di N_2O da trasporto è rappresentata dai veicoli a benzina dotati di convertitori catalitici. Le emissioni di N_2O sono prevalentemente prodotte durante la fase di preriscaldamento del catalizzatore. Se quest'ultimo degrada o invecchia, si ha un aumento della durata della fase di preriscaldamento, con conseguente incremento delle emissioni. Le misure delle emissioni sulle vetture a benzina dotate di catalizzatori a tre vie della prima generazione hanno rilevato un aumento notevole delle emissioni di N_2O rispetto ai veicoli senza catalizzatore, un inconveniente che sembra in via di soluzione con l'introduzione di nuove formulazioni catalitiche (EC, 2000).

10.2.3 Tecniche di misura dei gas serra in aria ambiente

Il monitoraggio e il controllo dei GHG in aria ambiente sono possibili da molti anni. Di seguito sono descritte le tecniche tradizionali; attualmente si possono usare metodologie più evolute, incluse le osservazioni da satellite (WMO, 2001).

Biossido di carbonio

Le misure di CO_2 possono essere effettuate con campionamenti d'aria di durata generalmente settimanale, in contenitori d'acciaio da 2 litri. Il campione raccolto viene quindi analizzato con un analizzatore infrarosso (NDIR, Non Dispersive InfraRed). Il vapor d'acqua che interferisce nella misura viene eliminato con una trappola fredda (a -60 °C) o, in alternativa, rimuovendo l'acqua per adsorbimento selettivo durante la misura. I sistemi vengono calibrati usando miscele di CO_2/aria, tarate a 2 livelli. La concentrazione di questi campioni di riferimento viene tarata periodicamente con campioni secondari (generati cioè dalle miscele standard primarie) ad almeno tre livelli ogni 10 giorni. I campioni secondari sono verificati ogni 6 mesi con campioni primari di CO_2 in aria.

Ozono

Il metodo per l'analisi dell'ozono e la relativa calibrazione strumentale sono stati recentemente standardizzati nell'Unione Europea. Il metodo di analisi di riferimento è fotometrico e si basa sull'assorbimento della radiazione UV (in accordo con la norma dell'International Organization for Standardization, ISO 13964).

Per la calibrazione si utilizza un fotometro UV di riferimento (ISO 13964, VDI 2468, B1.6). La direttiva europea sull'ozono cita esplicitamente questo metodo di calibrazione. Il fotometro serve a generare concentrazioni stabili e riproducibili con le quali tarare gli strumenti, in quanto non è possibile preparare standard primari di ozono con altri metodi.

Le misure delle concentrazioni di ozono nell'atmosfera sono attualmente condotte con analizzatori fotometrici del tipo di quelli descritti nella norma di riferimento. La linea di prelievo del campione deve avere una lunghezza determinata ed essere costituita da un tubo di Teflon, per evitare perdite sulle pareti dovute all'elevata reattività di questa specie. La linea è riscaldata per evitare che avvengano condensazioni di acqua o congelamenti. Lo strumento è dotato di filtri in Teflon per il particolato (come del resto tutti gli analizzatori per l'ambiente atmosferico), che vanno sostituiti mensilmente. I controlli della portata di aspirazione del campione e del gas di riferimento devono essere effettuati automaticamente ogni 24 ore e registrati. Il sistema di monitoraggio dell'ozono deve essere calibrato ogni due

mesi mediante un campione che ne permetta la riferibilità a uno standard primario.

Idrocarburi alogenati

La tecnica di misura per CFC e HCFC, considerando che la loro concentrazione media atmosferica varia da 1 a 600 ppt (parti per trilione in volume), richiede metodi di analisi molto sensibili. La preconcentrazione avviene nella fase di campionamento ed è generalmente effettuata con trappole ad adsorbimento, raffreddate per effetto Peltier. Successivamente, i composti vengono desorbiti termicamente in un gascromatografo abbinato a uno spettrometro di massa (GC-MS).

Composti organici volatili

La gascromatografia con rivelatore basato sulla ionizzazione di fiamma (FID, Flame Ionization Detector) viene anche applicata per la misura dei VOC, incluso il metano. Utilizzando una colonna per la separazione è possibile analizzare separatamente il totale dei VOC (THC, Total HydroCarbons) e il metano e ricavare per differenza i Non Methane Hydrocarbons (NMHC), cioè gli idrocarburi non metanici. Strumenti basati su questo principio e rispondenti alle caratteristiche descritte nelle normative costituiscono il metodo di riferimento per THC/NMHC e metano in tutto il mondo. Le prestazioni della strumentazione analitica sono indicate nelle norme in vigore.

Protossido d'azoto

La tecnica di misura del N_2O prevede un prelievo (settimanale), generalmente effettuato con contenitori pressurizzati a 2,8-3,0 bar. L'analisi è effettuata mediante un gascromatografo con rivelazione a cattura di elettroni (ECD, Electron Capture Detector).

Materiale particellare

Il metodo gravimetrico è il metodo di riferimento per la misura della concentrazione atmosferica del materiale particellare. I filtri, di efficienza di intrappolamento superiore al 99%, arricchiscono il particolato atmosferico che viene aspirato attraverso di essi con pompe di caratteristiche opportune. La determinazione della pesata in condizioni di riferimento (sono previste condizioni rigorosamente controllate di umidità e temperatura prima e dopo il prelievo) permette di valutare le differenze di peso da associare al volume normalizzato prelevato. Il metodo prevede misure giornaliere e su questa base è fissato uno degli standard di qualità dell'aria. L'inclusione di dispositivi di selezione della granulometria sarà necessaria quando entreranno in vigore obiettivi di qualità per PM2,5 e PM10 (cioè per il particolato fine con diametro delle particelle inferiore a 2,5 o a 10 μm). Anche in questo caso esistono norme internazionali (UNI EN 12341) che descrivono il procedimento di campionamento e di analisi del particolato oltre che i sistemi per dimostrare l'equivalenza di eventuali altri metodi. Attraverso la certificazione di istituti preposti si possono utilizzare, soprattutto nelle reti di monitoraggio, analizzatori in continuo certificati, come per esempio quello, basato su un metodo EPA, costituito da una microbilancia in cui un elemento oscillante cambia la propria frequenza di oscillazione in presenza del particolato (TEOM, Tapered Element Oscillating Microbalance), oppure contatori beta, in cui si rileva la variazione dell'assorbimento della radiazione (beta) dovuta al particolato. Altri metodi di misura della distribuzione granulometrica e i contatori del numero di particelle sono discussi nei capitoli relativi alle emissioni di particolato dovute al traffico, in quanto studiati per le applicazioni agli autoveicoli. Con questi dispositivi è possibile ottenere una comprensione più profonda sulla distribuzione, per ampiezza e numero, delle specie in forma di aerosol nell'atmosfera. Per la maggior parte, i metodi e le tecniche analitiche descritti sono fissati da standard internazionali (ISO) e sono diffusamente applicati in tutto il mondo al fine di avere, soprattutto per i GHG, dati confrontabili su scala mondiale.

10.2.4 Tecniche di misura dei gas serra nelle emissioni

La misura delle concentrazioni di gas serra allo scarico non è un requisito collegato a leggi né in Europa né negli Stati Uniti. Al momento, infatti, il problema dei gas serra viene affrontato con stime delle quantità emesse basate su calcoli e fattori di emissione; esistono comunque metodi di misura riconosciuti dagli organismi internazionali.

Per la maggior parte le tecniche di misura dei GHG in aria ambiente descritte in precedenza sono adatte anche per le emissioni ma, al contrario di quanto avviene nel settore dell'energia così come nelle fonti mobili, per i quali sono stati sviluppati e applicati sistemi di misura in continuo delle emissioni (CEM, Continuous Emission Monitoring) o altre tecniche, la loro applicazione al monitoraggio di GHG è finora abbastanza rara. La misura del CO_2 al camino viene talvolta eseguita in continuo con la finalità di controllare il processo di combustione.

I sistemi di monitoraggio in continuo per applicazioni al camino devono essere in generale provvisti di certificazione e rispondere a precise specifiche funzionali e costruttive (talvolta incluse nella legislazione). Metodi standard o riconosciuti in sede internazionale vengono continuamente sviluppati. In sede EPA o ISO sono disponibili metodi per la misura di gas serra nelle emissioni, anche se spesso le norme locali possono non riconoscerli (per esempio, il metodo per il particolato PM2,5 in Europa).

Le norme attuali richiedono, per la maggior parte delle sostanze inquinanti emesse ai camini e oggetto di normativa, prelievi e analisi almeno annuali. A oggi sono pochi i camini dotati di sistemi di monitoraggio in linea, capaci di misurare i GHG (CO_2 o CH_4), principalmente a causa dell'assenza di vincoli legislativi. Gli strumenti basati sull'infrarosso anche di spettroscopia FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) sono in grado di misurare le emissioni da processi di combustione, incluse quelle di CO_2 e metano. Esistono invece metodi di analisi riconosciuti, prevalentemente di fonte EPA o ISO, per applicazioni fuori linea, per la maggior parte delle specie di interesse. A differenza di quanto avviene negli Stati Uniti, non esiste fino a oggi in Europa una metodologia ufficialmente riconosciuta per la misura del materiale particellare in linea e con selezione della granulometria o del diametro aerodinamico (PM2,5 o PM10). Un metodo completamente differente di misura del particolato, in termini di dimensione e numero di particelle, e che opera in continuo, è invece in fase di avanzata sperimentazione per le fonti mobili, dove viene utilizzato, per ora, a scopo di ricerca. Anche nel caso delle fonti mobili la valutazione del biossido di carbonio, del metano o del protossido di azoto non è per ora obbligatoria, ma questi dati vengono acquisiti per scopi di ricerca. Sistemi gascromatografici dotati di FID sono utilizzati per la determinazione on line del metano con lo stesso principio usato per l'aria ambiente; accoppiati invece a rivelatori a cattura di elettroni ECD sono utilizzati per la misura dell'N_2O che, comunque, può essere misurato anche mediante spettroscopia IR. Per CO_2 e CO sono utilizzati comunemente analizzatori IR.

Tra le fonti di emissioni significative di GHG ci sono le combustioni in torcia, tipiche degli impianti di estrazione degli idrocarburi, delle raffinerie e degli impianti petrolchimici (secondo le stime Eni, circa il 30% delle emissioni totali di GHG). La misura dei GHG da questo tipo di sorgente è particolarmente critica. Infatti, i metodi classici sono influenzati dalle difficoltà pratiche, legate soprattutto a problemi di sicurezza dovuti alla natura dei sistemi con fiamma. La natura variabile della torcia e delle condizioni al contorno, sia di tipo meteorologico sia di gestione dell'impianto, può influenzare le quantità realmente emesse dalle torce. Attualmente i valori di emissione annuali vengono calcolati, principalmente per il CO_2, usando un valore di efficienza (98%) stabilito sulla base di sperimentazioni condotte negli anni Ottanta. Tra i parametri che influenzano l'efficienza di combustione delle torce vi è per esempio la velocità del vento alla bocca, il tipo di gas, ecc. Una metodologia analitica in grado di determinare la composizione reale dei gas emessi durante il funzionamento delle torce è stata recentemente messa a punto con l'utilizzo di tecniche remote, basate sulla spettroscopia infrarossa (FTIR remote sensing).

Una volta consolidati i fattori di emissione di CO_2, CO, CH_4 e NO_x, anche in funzione dei parametri meteorologici, oppure una volta consolidato un modello in grado di prevedere le emissioni in funzione di queste variabili o ancora quando saranno messi a punto strumenti di misura delle quantità emesse, sarà possibile effettuare una valutazione e una gestione più accurate di questo tipo di emissioni. La disponibilità di dati sperimentali accurati è vitale proprio nei settori in cui la valutazione dell'emissione è influenzata da grandi incertezze. Un sistema di misura accurato e validato permetterebbe di garantire i valori di emissione calcolati per questi sistemi. In ambito internazionale è infatti necessario certificare le proprie emissioni (soprattutto ai fini del commercio internazionale delle emissioni). Come è noto, la certificazione prevede che un organismo terzo, o indipendente, verifichi la trasparenza e la correttezza del procedimento usato per il calcolo delle emissioni e la coerenza rispetto a quanto dichiarato; la certificazione può includere o meno dati sperimentali di conferma. Una metodologia analitica internazionalmente riconosciuta può dimostrare che i calcoli effettuati rispondono a quantità effettivamente misurate. Per la misura del biossido di carbonio nei camini e nelle emissioni è in corso di elaborazione in Europa una nuova normativa. Ai fini della certificazione delle emissioni dei GHG e delle relative stime delle quantità emesse è necessaria una caratterizzazione chimica del combustibile.

10.2.5 Strategie per il controllo dei gas serra

I meccanismi di controllo e di riduzione delle emissioni di GHG costituiscono un problema globale, che per sua natura necessita di azioni concordate su larga scala. Il fatto che i problemi ambientali siano causati dall'uso dei combustibili fossili e che le emissioni di CO_2 siano di fatto correlate allo sviluppo economico induce ulteriori problemi. I fattori che influenzano l'emissione di CO_2 sono evidenti nell'identità di Kaya (Hoffert e Caldeira, 2004), formula che illustra il problema di ridurre le emissioni nella prospettiva di mantenere uno sviluppo economico. L'identità esprime il tasso dell'emissione del carbonio, C, come il prodotto della popolazione (N) per il prodotto interno lordo *pro capite*, GDP/N, per l'intensità di energia primaria, E/GDP, e per il fattore C/E dell'emissione del carbonio:

$$[3] \qquad C = N \times \frac{GDP}{N} \times \frac{E}{GDP} \times \frac{C}{E}$$

Pochi governi intervengono nello sviluppo della popolazione della loro nazione, mentre lo sviluppo economico è dovunque in crescita. Ciò significa che i due

primi termini sono in qualche modo esclusi dall'utilizzo ai fini delle riduzioni delle emissioni. La stabilizzazione del clima su scala globale è dunque un obiettivo il cui raggiungimento presenta diverse difficoltà. Poiché, infatti, lo sviluppo economico può impedire l'applicazione delle misure nei diversi paesi, si è reso necessario stabilire delle basi comuni per le azioni da intraprendere. Queste basi comuni vengono poste in alcuni specifici protocolli (protocollo di Montreal, EMEP – European Monitoring and Evaluation Program – Protocollo di Kyoto, ecc.). Il costo degli interventi necessari è in continua crescita e di conseguenza è assolutamente necessario disporre di una conoscenza su base scientifica del rapporto di causa-effetto sull'emissione. Tuttavia i rapporti di causa-effetto sono molto complessi e richiedono l'uso di modelli. Com'è noto, la bontà dei risultati dei modelli è legata alla qualità dei dati di input, in questo caso della intensità delle sorgenti e dei meccanismi di rimozione dei GHG dall'atmosfera (sink). Le sorgenti e i sink in realtà sono affetti da notevoli incertezze (per esempio, legati al ruolo della vegetazione e del terreno). A complicare la gestione e il controllo dei GHG è il fatto che l'aumento delle concentrazioni di CO_2 è stato sinora determinato dai paesi sviluppati, mentre gli effetti sono prevalentemente sofferti nei paesi in via di sviluppo.

Tutte le comunità scientifiche mondiali concordano comunque sulla necessità di stabilizzare le concentrazioni atmosferiche di CO_2 a un valore intorno a 550 ppm (**fig. 10**). Secondo i calcoli (Houghton *et al.*, 2001) si prevede che tale valore sarà raggiunto nel 2020. Al raddoppiarsi della concentrazione atmosferica di CO_2 è associato un aumento nella temperatura superficiale della Terra che si presume essere nell'intervallo di 1,5-4,4 °C. I costi dei programmi di riduzione delle emissioni di CO_2 risultano così elevati che un certo numero di paesi non ha ancora ratificato (2005) il Protocollo di Kyoto. La caratteristica principale del Protocollo è quella di stabilire obblighi di controllo e riduzione sulle emissioni dei GHG per le principali economie del mondo, che lo hanno sottoscritto con la ratifica. Gli impegni del Protocollo variano da una nazione all'altra. Le nazioni sono, infatti, raggruppate negli allegati del Protocollo come paesi sviluppati (Unione Europea, Giappone, Canada, Stati Uniti e Australia, Russia) e paesi in via di sviluppo o altri paesi (Opec, Cina, India). Gli obiettivi vincolanti (assegnati) variano da −8 a +10% rispetto ai livelli del 1990 delle emissioni individuali dei paesi sviluppati. Altri obiettivi obbligatori saranno stabiliti a partire dal 2012. Queste ulteriori riduzioni delle emissioni devono essere negoziate in anticipo e l'Unione Europea è già direttamente coinvolta. Per compensare gli obblighi posti dagli obiettivi di riduzione, l'accordo offre in cambio una flessibilità sulle modalità e sui luoghi con i quali raggiungere tali obiettivi. Per esempio, si possono parzialmente compensare le proprie emissioni tramite la riforestazione, che riduce il CO_2 nell'atmosfera, sia nel proprio paese sia fuori. Oppure, si possono finanziare progetti stranieri che procurano tagli delle emissioni di GHG. Si tratta dei cosiddetti meccanismi flessibili. Il Protocollo di Kyoto ha aperto strade innovative definendo tre meccanismi di flessibilità (JI, CDM, IET, v. oltre) per abbassare i costi di realizzazione degli obiettivi di riduzione delle emissioni. Questi meccanismi permettono ai diversi paesi di accedere a occasioni economicamente vantaggiose per ridurre le emissioni o rimuovere il carbonio dall'atmosfera, nel proprio o in altri paesi. Il principio che permette questa flessibilità è che, mentre il costo di riduzione delle emissioni varia considerevolmente da regione a regione, il beneficio per

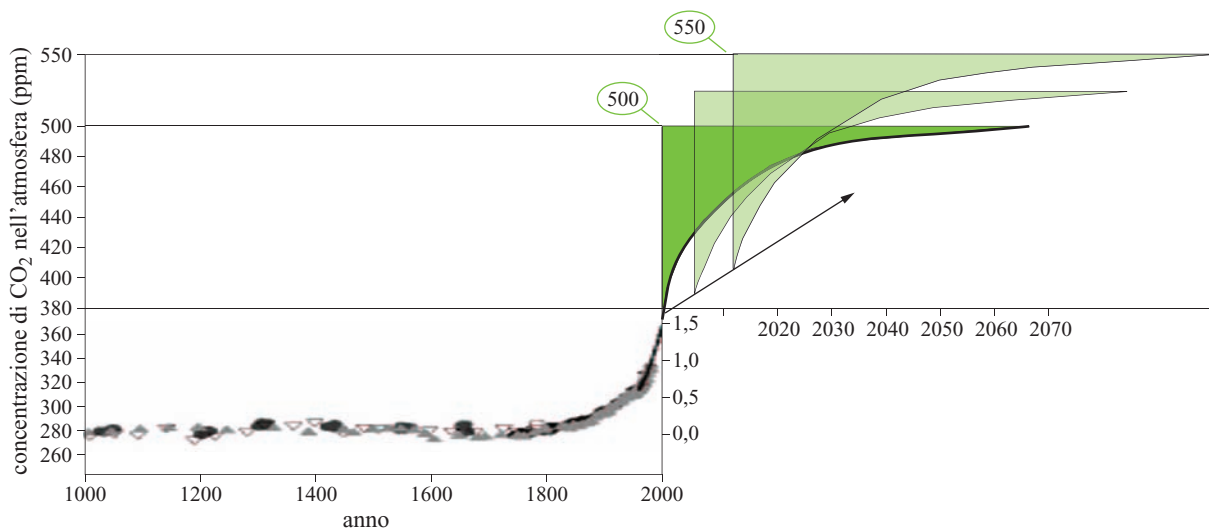



fig. 10. Proiezioni dell'andamento del CO_2 atmosferico.

l'atmosfera è lo stesso, dovunque l'azione sia intrapresa. L'attivazione di questi meccanismi però richiede l'organizzazione di un sistema di valutazione, approvazione e controllo in grado di accertare la loro integrità e coerenza. La preoccupazione del Protocollo è quella di fare sì che i paesi non acquistino crediti di riduzione o scambi di emissioni fittizi che ne vanificherebbero gli obiettivi ambientali.

Il continuo processo di negoziazione del Protocollo mira a progettare un sistema che realizzi la massima redditività dei meccanismi, garantendone l'integrità e l'equità ambientali. Tra le modalità possibili c'è la cosiddetta esecuzione congiunta (JI, Joint Implementation) che consiste in programmi, previsti all'interno del Protocollo stesso, che permettono ai paesi industrializzati di ottenere parte delle proprie riduzioni di GHG finanziando progetti che riducono tali gas in altri paesi industrializzati. I governi sponsor riceveranno crediti che possono essere applicati ai loro obiettivi; le nazioni ospitanti il progetto guadagneranno l'investimento straniero e la tecnologia avanzata (ma non crediti per le proprie emissioni, che dovranno comunque raggiungere gli obiettivi imposti). Il sistema presenta il vantaggio di flessibilità e di efficienza. Si pensa così di ottenere maggiori riduzioni a costi inferiori. Per procedere con questa tipologia di progetti, i paesi industrializzati devono soddisfare alcuni requisiti, tra cui la disponibilità di inventari accurati delle emissioni dei GHG e di meccanismi di registrazioni dettagliate delle unità emesse e dei crediti, requisito condiviso dalle procedure del commercio internazionale delle emissioni (IET, International Emission Trading) nel mercato del carbonio. Se questi requisiti sono soddisfatti, i paesi possono attivare i progetti e ricevere i crediti a partire dal 2008. Nel caso in cui qualcuno dei paesi industrializzati non avesse ancora formalizzato il sistema di registrazione o di inventario dei GHG, potrebbe attivare questo tipo di progetti con una modalità alternativa sottoponendosi a un maggiore controllo internazionale. Il controllo può essere assegnato a organismi privati, che si accerteranno dell'efficacia reale della riduzione delle emissioni e le certificheranno. Attraverso il meccanismo della JI un paese guadagna crediti di riduzione dell'emissioni (ERU, Emission Reduction Units) che possono essere usati per il raggiungimento dei propri obiettivi. La sostituzione della centrale elettrica a carbone con una centrale elettrica a ciclo combinato più efficiente può costituire un progetto di JI. Si pensa che la maggior parte di questi progetti possa interessare i paesi con le economie in transizione dell'Europa orientale. I progetti di JI devono avere l'approvazione di tutte le parti in causa e devono condurre a riduzioni o rimozioni dell'emissione supplementari rispetto a quanto previsto. I progetti che coinvolgono l'uso del suolo (Land Use, LU) o il cambio di destinazione dell'uso del suolo (LUC, Land Use Change) e le attività di silvicoltura o forestazione (LUCF, Land Use Change or Forestry) in quanto sistemi di rimozione del CO_2, possono interessare attività JI. I progetti possono essere stati attivati prima ma i crediti saranno disponibili solo dopo il 2008. Secondo la prima modalità, descritta in precedenza, un paese ospitante un progetto di JI può applicare regole e procedure proprie alla selezione dei progetti e alla valutazione delle riduzioni delle emissioni associate. Con la seconda procedura il paese ospite è sorvegliato da un apposito comitato. Può accadere, comunque, che un paese decida di percorrere questa modalità alternativa pur avendo soddisfatto i requisiti previsti dal Protocollo, se il credito guadagnato è più alto secondo i calcoli effettuati con la procedura di verifica internazionale. I cosiddetti meccanismi puliti di sviluppo (CDM, Clean Development Mechanisms) sono simili ai progetti di JI e portano a riduzioni certificate dell'emissione (CER, Certified Emission Reductions) mediante attività di progetto che riducono le emissioni in paesi diversi da quelli indicati nell'allegato I del Protocollo di Kyoto. I CER generati da tali attività di progetto possono essere usati dai paesi dell'allegato I per il raggiungimento delle riduzioni di emissioni previste nel Protocollo. Un progetto CDM può consistere, per esempio, in un progetto di elettrificazione di una zona rurale con i pannelli solari o nell'installazione di caldaie più efficienti dal punto di vista energetico. Le attività di progetto di CDM devono avere l'approvazione di tutte le parti in causa e delle organizzazioni nazionali individuate, devono ridurre le emissioni al di sotto di quelle che si sarebbero avute in assenza dell'attività di progetto e sono sorvegliate da un consiglio esecutivo. È tuttora in corso una discussione se includere le attività di rimboschimento tra i progetti CDM. I limiti sulle emissioni di GHG regolate dal protocollo di Kyoto in qualche modo assegnano un valore monetario comune all'atmosfera della Terra. In realtà le nazioni che hanno contribuito per la maggior parte al riscaldamento globale si sono avvantaggiate economicamente, mentre non sono state giudicate proporzionalmente responsabili per i danni causati all'ambiente dalle loro emissioni.

Il Protocollo permetterà anche che i paesi che vantano crediti in termini di unità di emissioni possano vendere questa eccedenza ai paesi che sono al di sopra dei loro obiettivi. Questo costituirà il cosiddetto mercato del carbonio, dal momento che il biossido di carbonio sarà il gas più ampiamente prodotto tra i GHG e gli altri gas saranno contabilizzati come equivalenti di biossido di carbonio. I paesi che non saranno in grado di mantenere i loro impegni potranno acquistare la conformità, ma a un prezzo determinato dal mercato. Più elevato sarà il prezzo, maggiori saranno la pressione esercitata verso la ricerca di usi più efficienti dell'energia e la promozione e lo sviluppo delle fonti alternative di energia

con bassi livelli di emissioni. Realizzare un mercato azionario globale, dove le unità delle emissioni sono scambiate, è semplice nel concetto, ma richiede l'attivazione di un sistema complesso. I particolari del funzionamento di questo sistema di Emission Trading non sono stati specificati nel Protocollo e in vari incontri sono state affrontate trattative supplementari (accordi di Marrakesh e COP, Conferences Of Parties). Le difficoltà sono evidenti: le emissioni reali dei paesi devono essere controllate e garantite e devono esistere una registrazione e un controllo trasparente degli scambi. Di conseguenza devono essere stabilite sia le modalità di registrazione degli scambi delle emissioni delle varie nazioni, sia le procedure di contabilizzazione delle emissioni e deve essere costituito un gruppo di revisori esperti per sorvegliare la conformità. Le emissioni scambiate saranno anche costituite dai crediti acquisiti con i progetti JI o CDM. Questi crediti potranno essere comprati e venduti o accantonati per usi futuri. Alcuni sistemi nazionali di registrazione sono già operativi nei paesi che intendono capitalizzare le riduzioni delle emissioni già compiute. Mercati del carbonio minori si stanno attivando in Europa e da parte di altri gruppi di paesi, per collegarsi successivamente con il mercato globale, una volta diventato operativo. Il Protocollo di Kyoto e le azioni relative sono stati intrapresi per ridurre l'effetto delle emissioni di CO_2 sul clima, ma senza trascurare il settore dei trasporti. A questo riguardo è noto che il 25 % di CO_2 generato dai trasporti non è raggiunto dalle politiche correnti nell'Unione Europea, in particolare le emissioni dall'aviazione internazionale e dal trasporto marittimo, che hanno avuto considerevole sviluppo tra il 1993 e il 2001. La deregulation e i cosiddetti cieli aperti, le alleanze tra linee aeree e la riduzione significativa delle tasse aeroportuali, insieme all'aumento delle compagnie a basso costo, hanno generato un aumento di questa fonte di emissioni del CO_2. In Europa si sta riflettendo anche sui possibili interventi in questo settore.

Bibliografia citata

Buchdahl J.M. (1999) *Global climate change student guide. A review of contemporary and prehistoric global climate change*, Manchester, Manchester Metropolitan University, Atmospheric Research and Information Centre.

Butcher S.S. *et al.* (edited by) (1992) *Global biogeochemical cycles*, London, Academic Press.

Campbell I.M. (1986) *Energy and the atmosphere: a physical-chemical approach*, Chichester, John Wiley.

CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Centre) (1993) *Trends '91, '93. A compendium of data on global change*, Oak Ridge (TN), Oak Ridge National Laboratory.

«CO_2/Climate Report» (1993), Special Issue.

«CO_2/Climate Report» (1997), Issue 97-1.

Critchfield H.J. (1983) *General climatology*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.

EC (European Community) (2000) *Economic evaluation of emissions reductions in the transport sector of the EU. Economic evaluation of sectoral emission reduction objectives for climate change*, Contribution to a study for the European Commission Environment DG by Ecofys Energy and Environment, AEA Technology Environment and the National Technical University of Athens, Final Report, December.

EEA (European Environmental Agency) (2004) *Analysis of greenhouse gases emission trends and projections in Europe 2003*, EEA, Technical Report 4.

GAW DATA WDCGG (2004) *Greenhouse gases and other atmospheric gases*, March, v.IV, Report 28.

Hoffert M.I., Caldeira K. (2004) *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.I.

Houghton J.T. *et al.* (edited by) (1990) *Climate change. The Intergovernmental Panel on Climate Change scientific assessment*, IPCC, Cambridge, Cambridge University Press.

Houghton J.T. *et al.* (edited by) (1992) *Climate change 1992. The supplementary report to the Intergovernmental Panel on Climate Change scientific assessment*, IPCC, Cambridge, Cambridge University Press.

Houghton J.T. *et al.* (edited by) (1994) *Climate change 1994. Radiative forcing of climate change, and an evaluation of the Intergovernmental Panel on Climate Change IS92 emission scenarios*, IPCC, Cambridge, Cambridge University Press.

Houghton J.T. *et al.* (edited by) (1996) *Climate change 1995. The science of climate change*, Cambridge, Cambridge University Press.

Houghton J.T. *et al.* (edited by) (1997) *An introduction to simple climate models used in the Intergovernmental Panel on Climate Change second assessment report*, IPCC, Cambridge, Cambridge University Press.

Houghton J.T. *et al.* (edited by) (2001) *Climate change 2001. The scientific basis*, IPCC, Cambridge, Cambridge University Press.

Kemp D.D. (1994) *Global environmental issues: a climatological approach*, London, Routledge.

Khlystov A. (1998) *Cloud forming properties of ambient aerosol in the Netherlands and resultant shortwave radiative forcing of climate*, Wageningen, University of Wageningen, Department of Agricultural Sciences.

Loon G.W. van, Duffy S.J. (2000) *Environmental chemistry: a global perspective*, New York, Oxford University Press.

Machida T. *et al.* (1994) *Atmospheric methane and nitrous oxide concentrations during the last 250 years deduced from H15 Ice Core, Antarctica. Proceedings of the International symposium on global cycles of atmospheric greenhouse gases*, Sendai (Japan), 7-10 March, 113-116.

Matson P., Vitousek P. (1990) *Ecosystems approach to a global nitrous oxide budget*, «Bioscience», 40, 667-672.

Prather M. *et al.* (1996) *Other trace gases and atmospheric chemistry*, in: Houghton J.T. *et al.* (edited by) *Climate change 1995. The science of climate change*, Cambridge, Cambridge University Press, 73-126.

RIVM (Rijks Instituut voor Volksgezondheld en Milieu) (2004) *Outstanding environmental issues. A review of the EU's environmental agenda*, Bilthoven (The Netherlands), RIVM.

Schimel D. *et al.* (1996) *CO_2 and the carbon cycle*, in: Houghton J.T. *et al.* (edited by) *Climate change 1995. The*

science of climate change, Cambridge, Cambridge University Press, 35-71.

Shine K.P. *et al.* (1996) *Radiative forcing*, in: Houghton J.T. *et al.* (edited by) *Climate change 1995. The science of climate change*, Cambridge, Cambridge University Press, 163-203.

Trenberth K.E. (2004) *Encyclopedia of energy*, Amsterdam, Elsevier, 6v.; v.I.

Watson R.T. *et al.* (1990) *Greenhouse gases and aerosols*, in: Houghton J.T. *et al.* (edited by) *Climate change. The Intergovernmental Panel on Climate Change scientific assessment*, IPCC, Cambridge, Cambridge University Press, 1-40.

WMO (World Meteorological Organization) (1999) *Scientific assessment of ozone depletion: 1998. Executive summary*, WMO Global Ozone Research Monitoring Project, Report 44.

WMO (World Meteorological Organization) (2001) *Global atmosphere watch. Measurements guide*, WMO, July, Report 143.

Ivo Allegrini

Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto sull'Inquinamento Atmosferico
Monterotondo, Roma, Italia

Patrizia Buttini

EniTecnologie
Monterotondo, Roma, Italia

10.3

Fenomeni di inquinamento in suoli e acque, monitoraggio e analisi di rischio

10.3.1 Introduzione

Il suolo e le acque sotterranee formano un sistema di estrema complessità, soprattutto a causa dell'eterogeneità della struttura del sottosuolo, dovuta sia alla naturale presenza e sovrapposizione di complesse e diverse formazioni geologiche, sia alle modificazioni derivanti da insediamenti umani agricoli, civili o industriali. Questa complessità si riflette nel comportamento e nell'evoluzione di una contaminazione del suolo, che determinano, a loro volta, l'impatto reale che tale contaminazione avrà sull'ambiente, in termini di estensione spaziale, di persistenza temporale, di possibilità che essa arrivi a minacciare la salute dell'uomo o dell'ecosistema.

Tra le molteplici vie che possono essere seguite da un contaminante rilasciato nel suolo, la più rilevante è senza dubbio quella che lo porta alla falda acquifera, sia per il valore che ha in sé la falda come risorsa idrica, sia perché una falda mobile può propagare l'inquinamento a grandi distanze. Nel contempo, l'interazione chimico-fisica con il suolo e il forte adsorbimento in esso degli inquinanti rendono lentissimi i fenomeni di diluizione e di smaltimento: l'acqua piovana e la stessa acqua di falda, pur trasportando la contaminazione, non riescono a 'lavare' il suolo. È questo doppio aspetto di propagazione e di persistenza che permette a certi inquinamenti del suolo di espandersi e di perdurare anche per decine di anni dopo la cessazione della causa che li ha provocati, e che costituisce la specificità delle problematiche del suolo, peculiari rispetto a quanto solitamente accade nell'atmosfera o in ambiente acquatico.

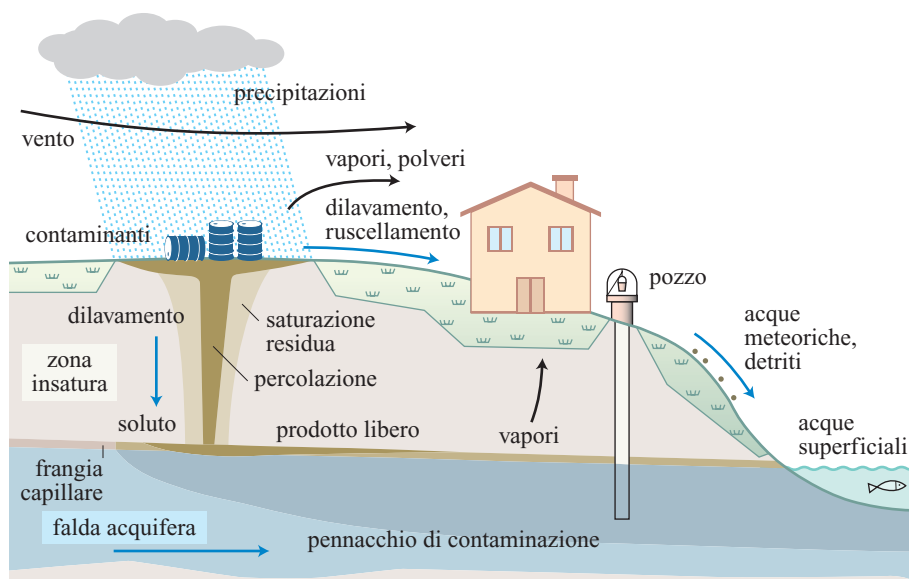
L'andamento di questi e di altri fenomeni importanti, come la biodisponibilità, l'accumulo negli organismi viventi e la biodegradabilità, dipende, spesso in maniera marcata, dalla concomitanza di diversi fattori idrogeologici, pedologici, fisici, chimici, microbiologici, meteorologici, oltre che dalla qualità e quantità dei contaminanti. La raccolta in campo di tali dati con il dovuto dettaglio non rappresenta che il primo passo, cui deve far seguito l'interpretazione delle misure attraverso elaborazioni modellistiche, per ottenere un quadro più completo dell'estensione dell'inquinamento, la previsione della sua evoluzione e una stima più corretta del suo impatto ambientale.

10.3.2 Migrazione e trasformazione degli idrocarburi nell'ambiente

Gli inquinanti rilasciati nell'ambiente vanno incontro a una serie di fenomeni di migrazione e di trasformazione, la cui comprensione è essenziale prima di tutto per poter valutare l'estensione spaziale e temporale della contaminazione e il suo possibile impatto sull'ambiente, quindi, se necessario, per progettare e mettere in atto efficaci opere di contenimento o di bonifica.

I fenomeni di migrazione degli inquinanti a partire dal luogo e dal mezzo (suolo, atmosfera, acque) in cui vengono rilasciati sono in genere assai complessi e dipendono sia dalle proprietà chimico-fisiche delle sostanze coinvolte nell'inquinamento, sia dalle proprietà idrogeologiche, meteorologiche ed ecologiche del sito. La situazione è particolarmente intricata quando il suolo è contaminato da miscele complesse e poco solubili, come i prodotti petroliferi che, insieme all'acqua e agli altri componenti del suolo, danno origine a un sistema a molte fasi e a molti componenti.

La **fig. 1** mostra, in forma schematica, le principali vie di migrazione percorribili da un contaminante rilasciato sulla superficie del suolo. Le sostanze inquinanti possono diffondersi dal luogo del rilascio muovendosi in superficie con l'acqua piovana, disciolte in essa o trascinate insieme ai detriti; verso l'atmosfera,

fig. 1. Schema delle principali vie di migrazione percorribili da un contaminante rilasciato sulla superficie del suolo.

per volatilizzazione diretta o portate dal vento con la polvere; verso il sottosuolo, dilavate dall'acqua piovana o, se in forma fluida, percolando direttamente verso il basso; con la falda acquifera, trascinate o disciolte in essa.

La via di migrazione nel sottosuolo è di gran lunga la più complessa, per l'eterogeneità delle condizioni che vi si possono trovare e per la varietà dei fenomeni che vi possono avvenire sia durante il cammino verso la falda, sia nel successivo trasporto nella zona satura d'acqua. La via sotterranea è anche la più importante, in genere, per la persistenza temporale che ci si può attendere dalle sostanze assorbite al suolo e per la grande estensione spaziale che può assumere l'inquinamento quando sia trasportato da una falda mobile.

Infiltrazione nel suolo, dilavamento, percolazione

Il meccanismo più generale di infiltrazione nel suolo dei contaminanti rilasciati sulla sua superficie agisce attraverso le acque meteoriche, che dilavano i contaminanti e si infiltrano nel terreno, portando nel sottosuolo e verso la falda i contaminanti disciolti.

I contaminanti fluidi, e in particolare quelli immiscibili con l'acqua come gli idrocarburi (indicati con l'acronimo NAPL, Non-Aqueous Phase Liquids), possono invece muoversi direttamente percolando verso il basso attraverso i pori della zona insatura. La zona insatura (vadosa) si trova al di sopra di quella satura d'acqua, cioè della falda acquifera; tra le due zone si trova la frangia capillare, che ha un contenuto di acqua intermedio. Il comportamento dei NAPL dipende, tra l'altro, dalla loro densità: per la maggior parte, i prodotti petroliferi sono meno densi dell'acqua e vengono definiti LNAPL (Light NAPL); altri prodotti, come per esempio alcuni degli oli combustibili pesanti e i derivati alogenati, sono più densi (DNAPL, Dense NAPL).

Durante la percolazione nella zona insatura, i NAPL vengono in parte trattenuti dal suolo, cui aderiscono per fenomeni di tensione superficiale. Se la quantità è sufficiente, i NAPL possono in forma fluida raggiungere la zona satura. Una volta arrivati in vicinanza della frangia capillare, i LNAPL si espandono orizzontalmente, con una piccola penetrazione al di sotto del livello di falda, e vengono lentamente trascinati da essa. I DNAPL possono invece affondare, penetrando nella zona satura e muovendosi verso il fondo.

Sia i NAPL trattenuti dalle particelle del suolo (saturazione residua) sia quelli a contatto con la falda verranno poi dilavati dall'acqua piovana e di falda, che determineranno una lenta e continua dissoluzione di alcuni dei componenti portando alla contaminazione dell'acquifero, mentre i costituenti volatili potranno muoversi nella fase gassosa presente negli interstizi del suolo insaturo. A causa di questo complesso di processi fisici e chimici, nel tempo i NAPL si arricchiscono nelle componenti meno solubili e meno volatili, cioè nelle frazioni più pesanti.

Partizione nel suolo

Nel suolo, ogni specie chimica tende a ripartirsi tra le varie fasi del sistema. Secondo la schematizzazione più semplice, un singolo contaminante, quando è in bassa concentrazione, può essere presente disciolto nell'acqua dei pori o in vapore nell'aria dei pori o adsorbito alle particelle del suolo. Le concentrazioni in queste tre fasi sono grossolanamente proporzionali alla concentrazione totale e sono regolate da coefficienti di partizione dettati dall'equilibrio termodinamico.

A grandi concentrazioni, il contaminante può invece essere contenuto anche puro, in fase libera. In queste condizioni le concentrazioni nell'acqua e nell'aria

dei pori raggiungono la solubilità e la tensione di vapore della sostanza, rispettivamente. La concentrazione cui questo avviene è detta concentrazione di saturazione del contaminante nel suolo, al di là della quale la quantità di sostanza che può muoversi evaporando o sciogliendosi nell'acqua non aumenta più proporzionalmente alla quantità totale. Ciò da un lato impedisce che l'impatto sull'ambiente cresca indefinitamente con la concentrazione, ma dall'altro rende più persistente la contaminazione.

Quanto è stato appena detto per una singola specie vale anche per le miscele, cosa molto più frequente nel caso dei prodotti petroliferi, con la differenza che in questo caso è necessario tener conto della legge di Raoult, per cui la solubilità e la tensione di vapore di ogni specie si abbassano proporzionalmente alla frazione molare della specie nella miscela, rendendo meno mobile il contaminante (ma, naturalmente, ci sono più contaminanti che possono muoversi).

Particolarmente importante, tra le fasi, è quella adsorbita al suolo che, tranne che per le specie più solubili, contiene la maggior parte della sostanza quando non è presente la fase libera. La quantità adsorbita è determinata dalla costante di partizione k_d, che fissa il rapporto tra la concentrazione adsorbita e quella in soluzione secondo una schematizzazione lineare dell'equilibrio di adsorbimento. Per le sostanze organiche non polari, la maggior parte del potere adsorbente del suolo è dovuta al suo contenuto di carbonio organico, mentre per quelle inorganiche e per i metalli è l'interazione con i minerali, spesso dipendente dal pH, a dominare.

La tendenza a evaporare dal suolo è invece indicata dal valore della costante di Henry, che dà il rapporto, all'equilibrio, tra la concentrazione della sostanza nell'aria dei pori e quella contenuta nell'acqua dei pori del suolo.

Diffusione, trasporto con la falda, dispersione

I movimenti e la migrazione di un contaminante nel suolo sono dovuti a due tipi di fenomeni: quelli microscopici di diffusione molecolare e quelli macroscopici che seguono le leggi dell'idrodinamica.

La diffusione, dovuta al movimento termico erratico delle singole molecole, fa sì che un contaminante tenda a riempire tutto lo spazio a sua disposizione, muovendosi dalle aree di maggiore a quelle di minore concentrazione, e più in generale permette il raggiungimento degli equilibri chimici e di partizione delle specie fra le varie fasi.

La diffusione segue leggi relativamente semplici: il tempo medio impiegato da una molecola per coprire una certa distanza è proporzionale, attraverso un coefficiente di diffusione, al quadrato della distanza stessa, e questo fa sì che essa sia importante soltanto per la migrazione su distanze brevi. Il coefficiente di diffusione di una molecola dipende sia dalle sue proprietà sia, soprattutto, dal mezzo in cui la diffusione avviene. I numeri tipici per i coefficienti di diffusione in gas sono intorno a 10^{-5} m^2/s, quelli nell'acqua sono molto più bassi, intorno a 10^{-9} m^2/s. In un mezzo poroso come il suolo, questi coefficienti si abbassano, ma non di molto, e dipendono poco dalla grandezza dei pori, a differenza di quanto avviene per i fenomeni di scorrimento dei fluidi.

Più complessi sono invece i movimenti macroscopici, regolati dalle leggi dell'idrodinamica, in cui il fluido si muove sotto l'azione di forze esterne come la gravità; tali movimenti sono regolati dalle interazioni con il suolo e dai fenomeni di percolazione, adesione al terreno, capillarità, convezione termica, advezione. Questi fenomeni dipendono dalle proprietà del fluido, in particolare da viscosità, densità, tensione superficiale, e da quelle del suolo, quali morfologia, composizione, porosità, contenuto d'acqua, temperatura.

Il meccanismo più importante di migrazione a lungo raggio di un contaminante è il suo trasporto per advezione, disciolto nella falda. L'advezione è lo scorrimento dell'acqua di falda, con il contaminante in essa disciolto, che avviene in risposta alla gravità seguendo i gradienti idraulici, cioè le differenze di livello nelle falde libere (freatiche) e le differenze di pressione nelle falde confinate (artesiane). Oltre che dalla grandezza dei gradienti idraulici, la velocità di scorrimento dipende dalla natura del suolo stesso e, soprattutto, dal diametro dei suoi pori.

Il contaminante disciolto si muove con l'acqua di falda, ma il suo avanzamento non può essere uniforme, su piccola scala, a causa della struttura porosa della falda, che costringe le particelle di fluido a percorrere cammini diversi e con velocità diverse per seguire i pori del suolo. Su scala maggiore, poi, parti diverse del fluido che avanza possono incontrare zone di diversa conformazione, che ne rendono ancora più ineguale il moto. Questi fenomeni, uniti alla diffusione molecolare, danno luogo alla dispersione idrodinamica, che sparpaglia il contaminante anche nelle direzioni perpendicolari a quella media di avanzamento, diluendo e allargando lentamente il pennacchio (*plume*) di contaminazione.

Fatto ancora più importante, il moto del contaminante può essere molto più lento di quello dell'acqua, per effetto dell'adsorbimento al suolo, che trattiene il contaminante e non gli permette di avanzare fino a che non si sia adsorbita la quantità che compete all'equilibrio di partizione. Il rallentamento è tanto maggiore quanto meno la specie è solubile. Si ha quindi una specie di cromatografia delle specie disciolte, che cambia la composizione del pennacchio di inquinamento a mano a mano che esso avanza. Solamente i componenti più solubili hanno la possibilità di allontanarsi molto dal sito dove è avvenuto il rilascio dei contaminanti. Ci saranno quindi più

pennacchi, virtualmente uno per ogni specie chimica, di diversa lunghezza, che si dipartono dalla fonte dell'inquinamento.

A questi moti macroscopici dell'acqua e dei contaminanti si accompagna la diffusione, importante soprattutto per i vapori delle sostanze volatili per i quali rappresenta l'unico meccanismo di migrazione (la convezione termica di solito è trascurabile), che può portarli ad arrivare alla superficie del suolo e a disperdersi nell'atmosfera.

Trasporto in acque superficiali

I contaminanti possono arrivare alle acque di superficie dalle acque di falda o per vie superficiali (per deposizione dall'atmosfera o trasportati dall'acqua piovana, direttamente o con i detriti); naturalmente possono anche arrivare direttamente, e in massa, da scarichi di reflui o da incidenti. Il mare, poi, spesso costituisce il recettore finale dei reflui derivanti da attività antropiche, sia indirettamente attraverso i suoi tributari, sia direttamente, in prossimità di insediamenti industriali costieri e di postazioni offshore.

Mentre lo scambio con la falda interessa in prevalenza le specie più solubili e meno adsorbibili al suolo, dalle vie superficiali può derivare uno spettro molto più ampio di contaminanti. Rispetto alle acque sotterranee, nelle acque superficiali i meccanismi di trasporto sono in genere più veloci, non soltanto in mare o in corsi d'acqua mobili, ma anche in laghi e stagni, per effetto dei movimenti convettivi che portano a un'efficace dispersione e a un rapido raggiungimento degli equilibri di partizione. Mentre i contaminanti più solubili si disperdono e si diluiscono nella massa dell'acqua, quelli più volatili tendono a evaporare rapidamente verso l'atmosfera, una volta giunti in prossimità della superficie dell'acqua.

Di particolare rilevanza per le acque superficiali e per i loro ecosistemi è il possibile accumulo di metalli pesanti e di molecole poco solubili e poco volatili, come gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e alcuni pesticidi, che possono efficacemente essere assorbiti dagli organismi e dal materiale organico presente nelle particelle in sospensione e nei sedimenti.

Trasformazione chimica e biochimica

L'avanzamento del pennacchio di contaminazione nella falda è di regola accompagnato da una diminuzione della sua concentrazione (attenuazione naturale), se non altro per cause fisiche: la dispersione e, per i contaminanti volatili, la lenta evaporazione attraverso il suolo insaturo verso l'atmosfera. A queste cause fisiche si accompagnano processi chimici di trasformazione e degradazione, che diventano dominanti nella parte più avanzata del pennacchio, dove la dispersione è relativamente più lenta.

Per le specie organiche sono particolarmente importanti i processi mediati dai microrganismi naturalmente presenti nel suolo o nella falda, che possono utilizzare i composti organici e in particolare gli idrocarburi come fonte di energia o di carbonio, trasformandoli in altre specie chimiche, spesso fino alla loro completa mineralizzazione per dare CO_2 e acqua. Si può anzi dire che la biodegradazione naturale è il processo che limita l'espandersi dei pennacchi di idrocarburi nella maggior parte dei casi.

La struttura e il chimismo della falda sono essenziali in questo processo, sia per permettere l'instaurarsi e il proliferare di comunità microbiche adatte, sia per fornire gli accettori e i donatori di elettroni necessari alle trasformazioni ossido-riduttive. Nel cammino di un pennacchio di idrocarburi vengono in genere consumati più o meno completamente gli accettori di elettroni, principalmente l'ossigeno disciolto, ma anche gli ioni nitrato, solfato, Fe(III), mentre possono comparire metano, ammoniaca, solfuri, Fe(II) e, naturalmente, CO_2. La reazione biochimica più efficiente, l'ossidazione aerobica, è limitata, per gran parte del cammino del pennacchio, dalla quantità di ossigeno disciolto che può trovarsi nella falda, e che può essere rimpiazzato soltanto attraverso lenti processi di diffusione dall'atmosfera. Sicché quando, lontano dalla sorgente, la concentrazione degli idrocarburi è diminuita abbastanza da rendere questo ossigeno stechiometricamente sufficiente, il processo aerobico ai bordi del pennacchio mette rapidamente fine al suo ulteriore avanzamento e lo fa anzi arretrare, se nel frattempo la sorgente della contaminazione è stata rimossa.

La buona biodegradabilità degli idrocarburi fa sì che l'estensione dei pennacchi di contaminazione da BTEX (benzene, toluene, etilbenzene, xileni), derivanti dalle perdite dei serbatoi interrati, sia nella quasi totalità dei casi limitata a qualche centinaio di metri: il 95% non supera i 150 m, secondo statistiche basate su centinaia di casi (Shih *et al.*, 2004), mentre più lontano arrivano le contaminazioni da specie solubili meno degradabili, come il MTBE (metil-*ter*-butiletere). I solventi clorurati, ancora meno degradabili, possono invece dare pennacchi ben più lunghi: 500 m in media, ma talvolta anche più di 2 km (McNab *et al.*, 1999).

10.3.3 Caratteristiche ambientali dei principali gruppi di inquinanti

L'impatto di un contaminante sull'ambiente dipende dalle sue proprietà chimico-fisiche oltre che, ovviamente, dalla sua tossicità. La mobilità nel terreno è un fattore importante per determinare il tipo di pericolosità: i composti più mobili rappresentano in genere un pericolo maggiore

per la falda acquifera, quelli meno mobili danno un pericolo più localizzato, ma anche più persistente.

Tra le proprietà chimico-fisiche di un contaminante, quella ambientalmente più rilevante è senz'altro la sua solubilità in acqua. Da essa dipende non soltanto la mobilità del contaminante, ma anche la sua biodisponibilità che, se da un lato gli consente di interagire con gli organismi viventi danneggiandoli, dall'altro permette a opportuni microrganismi di metabolizzarlo e distruggerlo.

Proprietà chimico-fisiche

In un inquinamento da prodotti petroliferi sono in genere presenti centinaia di molecole diverse, per la maggior parte idrocarburi alifatici saturi, con percentuali variabili di aromatici di varia complessità e peso molecolare, dai BTEX della benzina agli IPA dei prodotti più pesanti. Oltre agli idrocarburi, possono avere rilevanza ambientale anche gli additivi e le impurezze: nelle benzine gli alchili di piombo, gli eteri come l'MTBE, l'etilene dicloruro o dibromuro; composti polari con zolfo e metalli negli oli lubrificanti; le impurezze di metalli pesanti derivanti dal greggio.

Nella valutazione di un fenomeno di inquinamento complesso non è possibile seguire la sorte di ogni singolo componente. Si possono però individuare andamenti regolari delle proprietà in classi omogenee di composti. In generale, con il crescere del numero degli atomi di carbonio si osservano una tensione di vapore più bassa, una densità più elevata, una maggiore adesione alle particelle del suolo, una minore mobilità e solubilità in acqua. A parità di peso molecolare, gli idrocarburi aromatici sono molto più solubili e mobili degli alcani.

Le miscele di idrocarburi vengono pertanto schematizzate come se fossero composte da un certo numero di composti fittizi, i TPH (Total Petroleum Hydrocarbons), che hanno le proprietà corrispondenti a quelle medie di frazioni opportunamente scelte di idrocarburi. Un modo per suddividere i TPH è presentato nella **tab. 1** (TPHCWG, 1997), insieme alle proprietà che più ne influenzano la mobilità nel sottosuolo. Nelle caratterizzazioni analitiche spesso si usano suddivisioni molto meno dettagliate, anche soltanto in TPH leggeri (fino a 12 atomi di carbonio) e pesanti (oltre).

Proprietà tossicologiche

La tossicità a lungo termine dei singoli inquinanti è riportata in database che riassumono, sulla base di

tab. 1. Suddivisione dei TPH e proprietà che ne determinano la mobilità nel sottosuolo (TPHCWG, 1997)

	Frazione	Punto di ebollizione (°C)	Numero di atomi di C equivalente	Peso molecolare (g/mol)	Solubilità (mg/l)	Tensione di vapore (Pa)	Costante di Henry*	K_{OC}** ([mg/kg]/[mg/l])
ALIFATICI	C_5-C_6	51	6	81	36	$3,6\cdot10^4$	33	790
	$>C_6$-C_8	96	7	100	5,4	6.400	50	4.000
	$>C_8$-C_{10}	150	9	130	0,43	640	80	$3,2\cdot10^4$
	$>C_{10}$-C_{12}	200	11	160	0,034	64	120	$2,5\cdot10^5$
	$>C_{12}$-C_{16}	260	14	200	$7,6\cdot10^{-4}$	4,8	520	$5,0\cdot10^6$
	$>C_{16}$-C_{21}	320	19	270	$2,5\cdot10^{-6}$	0,11	4.900	$6,3\cdot10^8$
AROMATICI	C_5-C_7	80	7	78	1.800	$1,3\cdot10^4$	0,23	79
	$>C_7$-C_8	110	8	92	520	3.900	0,27	250
	$>C_8$-C_{10}	150	9	120	65	640	0,48	1.600
	$>C_{10}$-C_{12}	200	11	130	25	64	0,14	2.500
	$>C_{12}$-C_{16}	260	14	150	5,8	4,8	0,053	5.000
	$>C_{16}$-C_{21}	320	19	190	0,65	0,11	0,013	$1,6\cdot10^4$
	$>C_{21}$-C_{35}	340	28	240	$6,6\cdot10^{-3}$	$4,4\cdot10^{-5}$	$6,7\cdot10^{-4}$	$1,3\cdot10^5$

* Unità adimensionali: g/cm^3 di aria, g/cm^3 di acqua
** K_{OC}: coefficiente di partizione carbonio organico/acqua

sperimentazioni in laboratorio o di evidenze epidemiologiche, ciò che è noto sugli effetti delle singole sostanze e forniscono, quando possibile, coefficienti che consentono di calcolare il probabile danno in seguito all'esposizione a una certa dose. La fonte più autorevole in questo senso è l'Integrated Risk Information System (IRIS) dell'Environmental Protection Agency (EPA) statunitense. In genere, i possibili effetti nocivi vengono divisi in due grandi categorie: i danni cancerogeni o mutageni da un lato e quelli di tipo diverso dall'altro.

Per le sostanze non cancerogene, si assume che l'effetto sulla salute sia a soglia: al di sotto di certe dosi il possibile danno diventa rapidamente nullo. Da questo valore di soglia, misurato o stimato per ogni contaminante, si ricava, con fattori di sicurezza che tengono conto anche dell'affidabilità dei dati, qual è la dose giornaliera per unità di peso corporeo che assunta per lunghi periodi certamente non causerà danno. Questa dose tollerabile (RfD, Reference Dose) viene quindi espressa, per esempio, in milligrammi di sostanza per chilogrammo di peso corporeo per giorno.

Per gli agenti cancerogeni, invece, il modello è diverso: non c'è un valore di soglia cui riferirsi, e più che di danno si parla di probabilità. Si assume cioè che una certa dose di sostanza possa causare un tumore con una probabilità proporzionale, per piccole quantità, alla dose stessa. Il potenziale cancerogeno (CSF, Cancer Slope Factor) di una sostanza viene quindi espresso come rischio che essa causi un tumore nel corso di tutta la vita (convenzionalmente 70 anni), per unità di assunzione giornaliera e per unità di peso corporeo.

A differenza di quanto si può fare con le proprietà chimico-fisiche, la tossicità delle varie molecole è molto meno schematizzabile con un andamento regolare. Per descrivere e valutare un inquinamento complesso, quindi, si segue la sorte di un certo numero di contaminanti indicatori (*chemicals of concern*), scelti tra i più rilevanti dal punto di vista dell'impatto, come rappresentativi della tossicità delle varie classi di composti, oltre che delle loro proprietà chimico-fisiche.

Di solito la mobilità e la tossicità relativamente basse degli alcani fanno concentrare l'attenzione su aromatici ed eventuali additivi. Generalmente per i prodotti più leggeri (benzine), i contaminanti considerati sono principalmente i BTEX e gli additivi, mentre per i più pesanti si guarda agli IPA. I prodotti di medio peso molecolare (cherosene e *jet fuel*) possono contenere sia BTEX sia IPA. Tra gli aromatici, il benzene è un cancerogeno accertato, mentre alcuni IPA più pesanti, come il benzo[*a*]pirene, sono sospettati di alta cancerogenicità.

Fra i derivati, i clorurati sono tra le specie che più spesso si trovano nelle acque di falda (EPA, 1999a); molti, tra cui tricloroetilene e tetracloroetilene, sono anche classificati come possibili cancerogeni. Negli inquinamenti di siti industriali sono spesso presenti anche metalli pesanti, che derivano sia dai processi di lavorazione, sia dalle impurezze presenti nelle materie prime: tra i più rilevanti, mercurio, arsenico, cadmio, piombo, cromo.

Le proprietà più rilevanti dal punto di vista ambientale di alcune specie rappresentative sono riportate nella **tab. 2**.

10.3.4 Caratterizzazione e monitoraggio dell'inquinamento di un sito

In un sistema eterogeneo come quello sotterraneo, anche le indagini per conoscere lo stato di contaminazione del suolo e delle acque costituiscono un problema tutt'altro che semplice, specialmente quando si tratti dell'inquinamento di un grande sito industriale. L'eterogeneità, sia su piccola sia su grande scala, può riguardare non soltanto le proprietà del sito, ma anche le sorgenti delle contaminazioni, che possono derivare da smaltimento o stoccaggio improprio di rifiuti e di residui, da perdite di impianti e serbatoi, da eventi accidentali. Uno scenario di questo tipo impone quindi di infittire e moltiplicare i punti di prelievo e le misure in fase di caratterizzazione, per poi individuare le stazioni rilevanti e i parametri analitici, abiotici e biologici, da utilizzare come indicatori nella successiva fase di monitoraggio.

La caratterizzazione dettagliata della contaminazione di un sito di grandi dimensioni può implicare migliaia di campionamenti di acqua e di suolo e decine di migliaia di determinazioni analitiche. Ciononostante, dal complesso delle misure non è sempre facile ricavare un quadro coerente sulla natura e sull'estensione della contaminazione, sia per l'obiettiva complessità della situazione, sia perché le procedure di campionamento e di indagine sono piuttosto rigide e dettate più da prescrizioni di legge che da intenti conoscitivi. L'imposizione di precise regole è del resto quasi inevitabile, vista l'entità dei contrastanti interessi che entrano nella caratterizzazione e, soprattutto, nelle conseguenti decisioni sulla necessità di eventuali risanamenti.

Alla fase di caratterizzazione di un sito può seguire il suo monitoraggio, cioè il rilevamento ripetuto periodicamente, effettuato utilizzando metodi replicabili e strumenti analitici idonei a generare risultati comparabili a distanza di tempo. La natura spazio-temporale di tali indagini permette di rilevare e predire i cambiamenti che avvengono nell'ambiente, consentendo di comprendere lo stato di salute e il funzionamento dell'ecosistema del sito, nonché l'impatto che su di esso possono avere le attività in corso, e di intervenire quando necessario.

tab. 2. Proprietà chimico-fisiche e tossicologiche di alcune specie rappresentative di contaminanti di origine industriale (TNRCC, 2005; per i dati tossicologici EPA, 2005a)

	UNITÀ	BENZENE	TOLUENE	NAFTALENE	BENZO[*a*]-PIRENE	MTBE	TRICLORO-ETILENE	ARSENICO	MERCURIO (a pH=4,9)
Peso molecolare	g/mol	78,1	92,1	128,2	252,3	88,2	131,4	74,9	200,6
Coefficiente di diffusione in aria	cm^2/s	0,088	0,087	0,059	0,043	0,079	0,079		0,031
Coefficiente di diffusione in acqua	cm^2/s	$9,8\cdot10^{-6}$	$8,6\cdot10^{-6}$	$7,5\cdot10^{-6}$	$9,0\cdot10^{-6}$	$8,0\cdot10^{-6}$	$9,1\cdot10^{-6}$		$6,3\cdot10^{-6}$
Solubilità in acqua	mg/l	1.800	530	31	$1,6\cdot10^{-3}$	$4,8\cdot10^{4}$	1.100		0,030
Costante di Henry	-	0,23	0,28	0,02	$4,7\cdot10^{-5}$	0,024	0,43		0,47
Tensione di vapore	Pa	$1,3\cdot10^{4}$	3.700	120	$6,5\cdot10^{-7}$	$3,3\cdot10^{4}$	$5,4\cdot10^{4}$		0,17
Coefficienti di partizione: K_{OC}, K_D	$(g/g)/(g/cm^3)$	66	141	1.600	$9,6\cdot10^{5}$	14	93	25	0,040
Reference dose per ingestione	mg/kg/d	$3,0\cdot10^{-3}$	0,2	0,02		0,01*	$6,0\cdot10^{-3}$**	$3,0\cdot10^{-4}$	$3,0\cdot10^{-4}$ (per $HgCl_2$)
Reference dose per inalazione	mg/kg/d	$8,6\cdot10^{-3}$	0,11	$8,6\cdot10^{-4}$		0,86			$8,6\cdot10^{-5}$
Potenziale cancerogeno per ingestione	$(mg/kg/d)^{-1}$	0,055			7,3	$1,8\cdot10^{-3}$*	0,011**	1,5	
Potenziale cancerogeno per inalazione	$(mg/kg/d)^{-1}$	0,027			3,1**	$9,1\cdot10^{-4}$*	$6,0\cdot10^{-3}$**	15	

K_{OC}, K_D: coefficienti di partizione tra sostanza adsorbita al carbonio organico (per gli organici, K_{OC}) o al suolo (per gli inorganici, K_D) e sostanza disciolta in acqua; dati in g adsorbiti/g di carbonio o di suolo (K_{OC}), g di soluto/cm^3 di acqua (K_D)
* OEHHA (1999)
** EPA (2005b)

Raccolta dei dati storici e preliminari, modello concettuale

In un sito industriale di grandi dimensioni può trovarsi un accumulo di contaminazioni originatesi nel corso di decenni di attività diverse. Il primo passo della caratterizzazione è quindi un'indagine che ricostruisca la storia e la localizzazione delle attività svolte nel sito: processi produttivi, procedure di trasporto, carico, scarico e stoccaggio, materiali impiegati e prodotti, reti di distribuzioni e fognature, raccolta di rifiuti, eventuali perdite o incidenti già noti.

Queste notizie, unite a topografia, idrologia e idrogeologia del sito e delle sue vicinanze, concorrono a formulare un primo modello concettuale del sito, che definisce diversi parametri: *a*) la localizzazione delle possibili fonti, passate e presenti, di inquinamento; *b*) la loro composizione chimica; *c*) le possibili vie di migrazione, in relazione alle acque sotterranee e superficiali e alla meteorologia del sito; *d*) la vicinanza di ambienti naturali, di pozzi e di attività umane.

Il quadro ottenuto dalle indagini preliminari è la base per la formulazione del piano di caratterizzazione, che viene definito in stretto accordo con l'autorità e che deve delineare l'idrogeologia del sito e quantificare l'estensione della contaminazione del suolo e delle acque sotterranee (Unichim, 2004).

Dati chimici e idrogeologici

Le indagini debbono fornire un quadro tridimensionale delle contaminazioni con il dovuto dettaglio, con campionamenti estesi a tutto il sito e a più profondità; i loro risultati saranno la base per stabilire, sempre in accordo con l'autorità, il piano di bonifica o di messa in sicurezza del sito (Davini, 2003).

La scelta dell'ubicazione dei punti di campionamento può essere mirata a verificare le ipotesi del modello concettuale, se le informazioni sulle sorgenti dell'inquinamento sono abbastanza precise. Nel caso di siti di grandi dimensioni o in assenza di informazioni sicure, si procede invece a un campionamento statistico, sulla base di una griglia regolare o casuale di punti, con un passo medio di 25-100 m per il suolo e di 100-150 m per l'acqua di falda.

I campionamenti di suolo vengono eseguiti mediante carotaggi estesi in profondità, di regola, fino a trovare uno strato impermeabile; per i campionamenti d'acqua si installano pozzi piezometrici. Il numero dei prelievi a varie profondità dipende dalla complessità geologica del

sito (tipicamente ne vengono eseguiti tre). Molte cautele sono necessarie sia nel prelievo sia nella conservazione dei campioni, per assicurare che non vengano contaminati e per evitare la perdita delle specie volatili.

Le analisi chimiche possono essere molto dettagliate e sofisticate: la **tab. 3** riporta un esempio, tratto da un caso reale, di lista delle specie ricercate nell'acqua di falda di un sito petrolifero, con i relativi limiti di rivelazione: TPH, metalli, monoaromatici, MTBE, IPA, fenoli, organoalogenati. Tipicamente, le specie organiche si misurano con tecniche avanzate di gascromatografia associata a spettrometria di massa, i metalli con spettroscopie ottiche e di massa su plasmi. I metodi analitici usati per ogni gruppo assicurano un limite di rivelazione almeno dieci volte più basso, in genere, delle concentrazioni limite previste dalla legge.

tab. 3. Esempio di lista delle specie ricercate nell'acqua di falda di un sito petrolifero e relativi limiti di rivelazione (da un caso reale)

ANALITA	LIMITE ANALITICO (μg/l)	ANALITA	LIMITE ANALITICO (μg/l)	ANALITA	LIMITE ANALITICO (μg/l)
ione idronio (pH)	–	fluorene	0,005	clorometano	0,05
TOC	–	fenantrene	0,005	diclorometano	0,05
cianuri liberi	5	antracene	0,005	triclorometano	0,05
TPH C<12	2	fluorantene	0,005	cloruro di vinile	0,05
TPH C_{12}-C_{25}	10	benzo[*a*]antracene	0,005	1,2-dicloroetano	0,05
TPH C>25	10	benzo[*a*]pirene	0,005	1,1-dicloroetilene	0,05
cromo VI	1	benzo[*b*]fluorantene	0,005	1,2-dicloropropano	0,05
cadmio	0,02	benzo[*k*]fluorantene	0,005	1,1,2-tricloroetano	0,05
cromo totale	0,04	benzo[*g*,*h*,*i*]perilene	0,005	tricloroetilene	0,05
piombo	0,01	crisene	0,005	1,2,3-tricloropropano	0,05
zinco	0,07	dibenzo[*a*]pirene	0,005	1,1,2,2-tetracloroetano	0,05
rame	0,004	dibenzo[*a*,*h*]antracene	0,005	tetracloroetilene	0,05
vanadio	0,006	indenopirene	0,005	esaclorobutadiene	0,05
mercurio	0,2	pirene	0,005	1,1-dicloroetano	0,05
selenio	1,5	metilfenolo (*o*-, *m*-, *p*-)	0,1	1,2-dicloroetilene	0,05
arsenico	0,02	fenolo	0,1	tribromometano	0,05
benzene	0,01	2,4-dimetilfenolo	0,1	1,2-dibromoetano	0,05
etilbenzene	0,01	4-cloro-3-metilfenolo	0,1	dibromoclorometano	0,05
stirene	0,01	4-nitrofenolo	0,1	bromodiclorometano	0,05
toluene	0,01	2,4-dinitrofenolo	0,1	clorobenzene	0,05
o-xilene	0,01	2-metil-4,6-dinitrofenolo	0,1	1,2-diclorobenzene	0,05
m-xilene	0,01	2-clorofenolo	0,1	1,4-diclorobenzene	0,05
p-xilene	0,01	2,4-diclorofenolo	0,1	1,2,4-triclorobenzene	0,05
MTBE	0,1	2,4,6-triclorofenolo	0,1	1,2,4,5-tetraclorobenzene	0,1
naftalene	0,005	pentaclorofenolo	0,1	pentaclorobenzene	0,1
acenaftilene	0,005	PCB totali	0,005	esaclorobenzene	0,1
acenaftene	0,005				

TOC, Total Organic Carbon; PCB, bifenili policlorurati

I carotaggi e i piezometri si usano anche per caratterizzare la pedologia e la geologia del sito e dell'acquifero. L'esame delle carote consente di classificare la litologia dei vari strati incontrati in profondità e di identificare eventuali materiali di riporto o derivanti da rifiuti. Dai piezometri si ricava l'altezza dell'acqua di falda, il cui andamento in tutto il sito consente di delineare la direzione del moto della falda, moto che può poi essere precisato da misure di permeabilità dell'acquifero, fino a ricostruire l'andamento dei flussi di falda in tutto il sito e l'estensione del pennacchio di contaminazione.

Oltre alle analisi dei contaminanti, altri parametri chimici possono dare indicazioni sull'evoluzione della contaminazione nel suo complesso. Particolarmente importanti sono quelli che danno indicazioni, indirette ma molto significative, sull'attività biodegradativa, attraverso la misura dello stato di anossia del suolo e della distribuzione di accettori/donatori di elettroni: ossigeno, biossido di carbonio, metano, nitrati, ammoniaca, solfati, solfuri, Fe(III), Fe(II). L'individuazione di alterazioni nella distribuzione di queste specie lungo un pennacchio di idrocarburi consente di ricavare un quadro piuttosto affidabile delle reazioni di trasformazione in atto.

Il monitoraggio e la previsione dell'evoluzione dell'inquinamento sono tanto importanti che la Monitored Natural Attenuation (MNA) viene considerata una vera e propria tecnica di risanamento (EPA, 1999b; ASTM, 2004a), che può essere applicata invece di altri metodi più 'attivi', purché si possa affidabilmente dimostrare che, una volta rimossa la sorgente della contaminazione, i meccanismi naturali di attenuazione dell'inquinamento (diluizione, biodegradazione, adsorbimento, dispersione, evaporazione, immobilizzazione, trasformazione dei contaminanti) porteranno in tempi ragionevoli al risanamento del sito. La MNA comporta innanzitutto un'accurata e dettagliata caratterizzazione di tutto il sito, in particolare della chimica e dell'idrogeologia, in modo da sapere con esattezza dove sono, in che direzione si muovono e come si stanno trasformando i contaminanti; il passo successivo è dare inizio a un monitoraggio a lungo termine per validare le previsioni e per intervenire attivamente se l'evoluzione, deviando dalle previsioni, giunge a minacciare obiettivi sensibili. L'ambito più tipico di applicazione della MNA sta nel controllo dei pennacchi di inquinanti nella falda, in particolare di BTEX, a distanza dalla sorgente.

Dati biologici e biomonitoraggio

Il quadro di riferimento ambientale che descrive lo stato di salute e il grado di contaminazione di un sito è completo quando le rilevazioni dei parametri abiotici, naturali e associati alle attività antropiche vengono integrate dalla caratterizzazione di quelli biologici. L'identificazione e la quantificazione delle principali classi di microrganismi presenti in un sito contaminato, sia esso terrestre o acquatico, consentono da un lato di predisporre interventi volti a promuovere la loro proliferazione, in modo da ridurre i tempi della degradazione naturale degli inquinanti; dall'altro permettono di selezionare i micorganismi con caratteristiche idonee per essere utilizzati come indicatori nella fase di monitoraggio, perché la loro presenza è associata a quella di un determinato inquinante o, al contrario, perché è indicativa dello stato di salute dell'ecosistema e quindi è associata all'assenza di fenomeni di inquinamento.

Il monitoraggio basato sull'uso di indicatori biologici consente una valutazione *in vivo* dell'impatto ambientale delle attività antropiche e fa uso di tali bioindicatori come misura di processi più complessi che stanno alla base dei cambiamenti ambientali a livello di ecosistema. La legislazione si orienta sempre più verso l'utilizzazione, quali bioindicatori del rischio ambientale, degli organismi naturali che popolano il sito, dei quali si determina la distribuzione spazio-temporale qualitativa e quantitativa. Tali ecosistemi tendono infatti a essere dominati da quei (micro)organismi in grado di sopravvivere in presenza delle sostanze inquinanti o di utilizzarle come substrato di crescita grazie all'attivazione di meccanismi di difesa e di specifiche vie metaboliche degradative. Come risultato, queste comunità sono tipicamente meno differenziate rispetto a quelle non perturbate. Questo tipo di analisi, integrato da valutazioni ecotossicologiche, rappresenta un valido strumento diagnostico dello stato di salute dell'ecosistema e del suo grado di inquinamento, e concorre alla definizione di criteri di valutazione della qualità ambientale sito-specifici.

Le specie batteriche vengono utilizzate comunemente come organismi bioindicatori della qualità ambientale, ma la loro applicazione in tecniche basate sull'uso di marcatori biologici (biomarker) per il rilevamento di fenomeni di inquinamento di origine industriale è relativamente recente. Nel caso dei microrganismi, il marcatore biologico è rappresentato da una caratteristica biochimica, fisiologica o genetica distintiva di un gruppo o di una singola specie batterica che viene utilizzata per rilevarne specificatamente la presenza in un determinato contesto ecologico. Rispetto agli organismi superiori, i microrganismi come bioindicatori hanno il vantaggio di essere ubiquitari e di fornire una risposta rapida sulla perturbazione dell'ecosistema con metodologia più semplice e veloce. L'utilizzazione di bioindicatori genetici per l'analisi della diversità delle comunità batteriche rappresenta uno strumento molto sensibile, altamente identificativo delle specie presenti, e quindi in grado di dare un'immagine completa e reale della comunità naturale e di come questa si modifichi in risposta a fenomeni di inquinamento. Queste tecniche sono in rapida

evoluzione e promettono di essere presto automatizzabili, diminuendo così tempi e costi. Fra i limiti è necessario segnalare che l'utilizzazione di microrganismi come bioindicatori non consente di valutare il bioaccumulo degli inquinanti nella catena trofica e quindi di predirne gli effetti sull'uomo, ma calcola soltanto i loro effetti ambientali.

La diversità batterica in natura è molto elevata: in un grammo di suolo o di sedimento possono coesistere circa 10^9 cellule, rappresentanti di decine di migliaia di specie diverse, mentre un millilitro di acqua di mare contiene in media 10^6 cellule, appartenenti a circa 150 specie differenti. L'analisi della diversità batterica di un determinato sito, sia terrestre sia acquatico, e la quantificazione delle principali classi di microrganismi che compongono la comunità naturale possono avvenire con metodi coltura-dipendenti o coltura-indipendenti. I metodi coltura-dipendenti, tradizionalmente utilizzati per la caratterizzazione delle popolazioni microbiche naturali, si basano sull'uso di terreni di coltura elettivi o selettivi per l'isolamento, a partire dai campioni ambientali e in differenti condizioni di incubazione, di colonie batteriche distinte in gruppi fisiologici. A ciò fa seguito l'enumerazione delle colonie che sono cresciute. Dato che di recente è stato dimostrato che solamente una bassissima percentuale dei microrganismi presenti in natura (circa l'1%) è coltivabile in laboratorio, i metodi coltura-dipendenti sono stati affiancati da tecniche che sono in grado di analizzare i campioni direttamente prelevati dall'ambiente, fornendo così un'immagine più vicina alla realtà naturale.

La scelta di come analizzare la diversità batterica e di quali componenti quantificare si basa sui dati di caratterizzazione chimico-fisica del sito determinati in precedenza e sul tipo di inquinamento presente, e viene effettuata in modo che la presenza dei batteri possa essere correlata con i parametri chimici relativi a elementi quali carbonio, azoto, fosforo e zolfo.

Nel caso di suoli, acque o sedimenti e in presenza di situazioni di inquinamento da TPH (aromatici e alifatici), fenoli, cloro-organici e metalli pesanti, la caratterizzazione biologica mediante metodi coltura-dipendenti generalmente prevede l'isolamento e la quantificazione di classi batteriche quali gli eterotrofi totali (aerobi e anaerobi), che forniscono una stima del totale delle cellule batteriche presenti nel sito, gli idrocarburo(gasolio)-ossidanti, i solfato- e i nitrato-riduttori, quali microrganismi potenzialmente associati alla tipologia di inquinanti presenti. I metodi coltura-indipendenti possono integrare e completare la caratterizzazione microbiologica classica fornendo l'analisi qualitativa e quantitativa della comunità batterica naturale in termini di cellule batteriche totali, batteri idrocarburo-ossidanti (distinti in degradatori di aromatici e alifatici), alchilfenolo-degradatori, metallo-tolleranti, dealo-riduttori e solfato-riduttori. Tale analisi ne rivela la presenza, direttamente e in modo specifico, nei campioni ambientali mediante l'uso di sonde geniche marcate (per esempio, rendendole fluorescenti) che individuano regioni di DNA più o meno conservate nel corso dell'evoluzione dei geni che codificano le subunità dell'RNA ribosomiale.

Un esempio di applicazione in fase di sviluppo, che si basa sull'utilizzazione di indicatori batterici identificati mediante biomarker genetici, è rappresentato dal biomonitoraggio di ecosistemi marini in prossimità di insediamenti industriali costieri e di postazioni operative offshore. L'analisi *in situ* della diversità della comunità batterica marina, sia nella colonna d'acqua sia nei sedimenti, è stata effettuata mediante l'impiego di sonde geniche fluorescenti, al fine di verificare come la struttura di tale comunità si sia modificata nel tempo rispetto a quella di un ecosistema marino non perturbato e di identificare (gruppi di) microrganismi che si correlano specificatamente a componenti potenzialmente dannose dei fattori di stress ambientali di interesse.

10.3.5 Modellizzazione del trasporto degli inquinanti

Diversi tipi di modelli e di software sono usati per interpretare e prevedere la migrazione e l'evoluzione di un inquinante nei vari comparti ambientali. La scelta di quale modello applicare dipende sia dalla quantità di dati a disposizione, sia dallo scopo da perseguire: *a*) costruire un quadro il più possibile accurato della distribuzione dei contaminanti, integrando i dati chimici e idrogeologici acquisiti in campo; *b*) prevedere la loro probabile evoluzione futura o, al contrario, ricostruire il loro percorso per individuarne l'origine; *c*) progettare opere di risanamento o di contenimento prevedendone gli effetti; *d*) valutare il rischio effettivo che l'inquinamento pone per l'uomo e per l'ecosistema.

Modelli matematici

Dal punto di vista matematico, i fenomeni che riguardano la migrazione dei contaminanti nel sottosuolo si possono dividere in due grandi categorie: quelli che interessano le specie in forma di soluto o di vapore, che si muovono per diffusione molecolare o per advezione-dispersione con l'acqua di falda; e quelli che riguardano il NAPL libero, percolazione, trascinamento da parte della falda, capillarità. Le due categorie hanno diversa complessità: la prima si basa sull'equazione differenziale alle derivate parziali advettiva-dispersiva, che presenta analogie con le equazioni di trasmissione del calore e con quelle del trasporto elettronico; la seconda richiede l'applicazione della meccanica dei fluidi in un sistema in cui sono essenziali i fenomeni interfacciali tra NAPL,

acqua, aria e suolo, con forti dipendenze dei fenomeni, tra l'altro, dalla natura e dalla geometria delle particelle del suolo.

In genere, soltanto per la prima categoria di fenomeni è possibile, in casi semplici e idealizzati, risolvere analiticamente le equazioni, di solito con geometrie unidimensionali e con meccanismi di interazione lineari o linearizzati. In questi casi si possono così avere equazioni esplicite, che permettono di razionalizzare il comportamento degli inquinanti nelle varie situazioni e di dare regole generali molto meglio di quanto non si riesca a fare con le soluzioni numeriche. Si possono avere soluzioni analitiche che, oltre all'advezione e alla dispersione/diffusione, contemplano anche l'adsorbimento da parte del suolo (van Genuchten e Alves, 1982) e reazioni chimiche come la degradazione con cinetica del primo ordine o limitata da accettori di elettroni (Domenico, 1987; Newell *et al.*, 1997).

Modelli numerici

La complessità e l'eterogeneità dei siti reali costringe invece il più delle volte ad affidarsi, per la soluzione delle equazioni, a modelli e software numerici, che danno modo di costruire una raffigurazione dettagliata di siti complessi.

Esistono quindi numerosi software numerici, di varia natura e complessità: il catalogo REM (Register of Ecological Models) ne descrive circa 650. Alcuni si occupano di singoli aspetti, per esempio la lisciviazione verso la falda o la migrazione dei vapori nella zona insatura, o la biodegradazione, o il dimensionamento di certe opere di risanamento. Altri forniscono descrizioni più globali del sito, dall'elaborazione dei dati sperimentali con tecniche geostatistiche per ricostruire e rappresentare graficamente la distribuzione della contaminazione, al vero e proprio calcolo delle equazioni che regolano il moto e la chimica della falda e dei contaminanti. Particolarmente complessa è la simulazione di tutte le fasi del sottosuolo, ivi incluso il NAPL libero percolante e quello galleggiante sulla falda.

Il modello più usato per simulare il movimento della falda e dei contaminanti in essa disciolti è Modflow (McDonald e Harbaugh, 1988) con i programmi a esso associati, principalmente RT3D (Clement, 1997). Modflow permette di costruire un modello tridimensionale di un sottosuolo complesso. I livelli e i moti delle falde si calcolano risolvendo equazioni differenziali basate sulla legge di Darcy, dopo aver specificato le proprietà del sottosuolo, gli apporti o i prelievi esterni (meteorologia, pozzi) e le opportune condizioni al contorno (altezze, flussi della falda, corsi d'acqua). Al moto dell'acqua si accoppiano poi con RT3D equazioni di trasporto diffusivo/dispersivo delle specie disciolte e altre equazioni che descrivono l'interazione dei contaminanti con il suolo ed eventuali reazioni chimiche. Vari meccanismi, con velocità di reazione finita o infinita, possono essere simulati sia per l'adsorbimento (lineare, di Langmuir, di Freundlich) sia per la degradazione chimica e biologica (aerobica o anaerobica), con o senza modelli di evoluzione batterica. Nella **fig. 2** è rappresentato un esempio di uso di Modflow nella progettazione di un'opera di risanamento in un sito, per calcolare il flusso delle acque di falda.

fig. 2. Simulazione di una barriera permeabile reattiva (PRB, Permeable Reactive Barrier) inserita in una trincea drenante: linee di flusso della falda calcolate con Modflow.

Una categoria di modelli a parte è costituita da quelli per la valutazione del rischio (*risk assessment*), che intendono arrivare oltre, fino a stimare quantitativamente l'effettivo impatto dell'inquinamento sulla salute dell'uomo e sull'ambiente, integrando i modelli di trasporto con scenari e modelli tossicologici. L'importanza di questi modelli, al di là delle incertezze nei metodi e nei dati necessari per il calcolo, sta nel fatto che i loro risultati in molti paesi hanno valore legale nel decidere se un sito sia da considerarsi contaminato.

Mentre esistono software che, in linea di principio, sono concepiti per simulare situazioni di quasi qualsiasi complessità, nella pratica il loro uso è spesso limitato dalla qualità e dal dettaglio dei dati chimici e idrogeologici sul sito necessari in ingresso.

10.3.6 Valutazione dell'inquinamento di un sito: analisi del rischio

Criteri di valutazione

La conoscenza della quantità e della distribuzione degli inquinanti in un sito non basta per prendere decisioni sul

suo eventuale risanamento. È infatti necessario un criterio quantitativo che stabilisca se le concentrazioni trovate siano accettabili e, nel caso contrario, di quanto esse vadano ridotte con interventi di bonifica. L'adozione, da parte delle leggi, di criteri scientificamente ben fondati è essenziale per usare al meglio le risorse disponibili per eliminare gli inquinamenti che possono essere più dannosi per l'uomo e per l'ambiente.

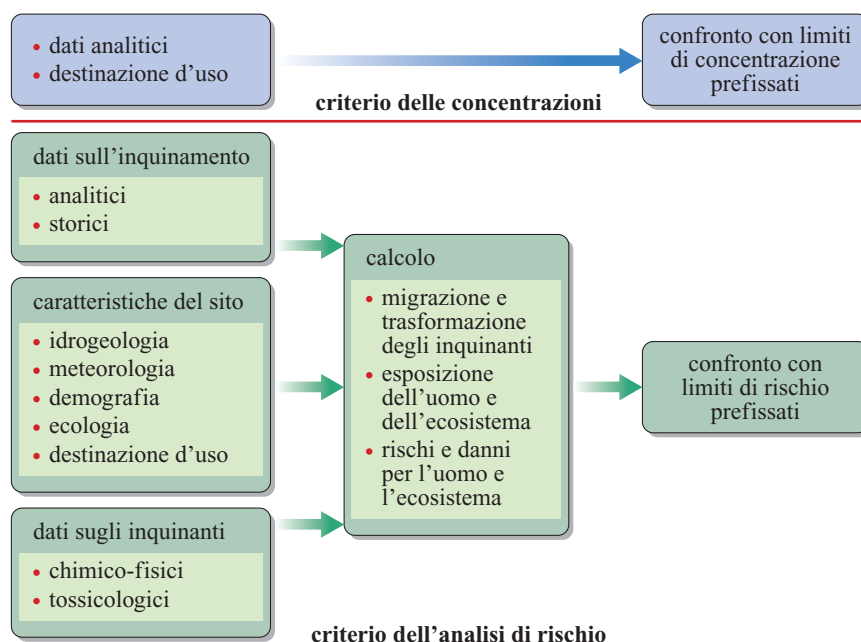
L'approccio, ovviamente desiderabile, di tendere al ripristino completo del sito riportando le concentrazioni dei vari contaminanti a zero (cioè ai limiti di rivelabilità analitica) o ai livelli di fondo preesistenti, può essere molto costoso o addirittura impossibile.

L'altra possibilità è quella di valutare la contaminazione sulla base del suo possibile impatto sulla salute umana, sull'ecosistema e sulla funzionalità del suolo. Tale valutazione può essere affrontata in modi diversi, grossolanamente classificabili in due categorie: quella delle concentrazioni-limite tabellari e quella del calcolo del rischio, riconducibili storicamente all'approccio 'lista olandese' e all'approccio 'americano', rispettivamente (Visser, 1993).

Secondo i metodi tabellari, è il confronto diretto delle concentrazioni presenti sul sito con quelle riportate in apposite liste (la più nota è appunto quella olandese) a decidere le azioni da compiere sul sito stesso. Nei metodi di analisi di rischio, invece, i limiti da rispettare vengono desunti da un calcolo specifico dei possibili danni, compiuto in base alle caratteristiche del sito. In **fig. 3** viene mostrato schematicamente un raffronto fra i due diversi metodi. In realtà il confine tra metodi tabellari e metodi di rischio non è così netto, a patto che i valori tabellari siano anch'essi basati su criteri di valutazione dell'impatto dei contaminanti, e non, per esempio, sul ritorno alle concentrazioni di fondo. La differenza è che nelle tabelle i valori sono calcolati una volta per tutte, sulla base di scenari fissi estremamente cautelativi, in modo da determinare standard di concentrazione adatti per qualsiasi situazione, mentre nei metodi di analisi di rischio il calcolo è specifico del sito e tiene conto delle caratteristiche specifiche di quel particolare sito, dei suoi dintorni e dello scenario previsto per il suo uso.

L'analisi si svolge idealmente attraverso più fasi successive:

- raccolta dei dati relativi al sito e alle sue vicinanze: dati analitici (natura, quantità e distribuzione spaziale delle sostanze inquinanti); dati idrogeologici, topologici, meteorologici; dati umani e ambientali (demografia, ecologia, destinazione d'uso attuale, futura o possibile);
- elaborazione modellistica dei dati, a sua volta divisa in due stadi: definizione del trasporto degli inquinanti, cioè dell'andamento spaziale e temporale delle loro concentrazioni; sulla base di questo, calcolo della prevedibile esposizione a essi delle specie viventi, umane e non. In questa fase si usano modelli che descrivono sia le migrazioni e le trasformazioni degli inquinanti, sia le vie con cui essi possono giungere in contatto ed essere assorbiti dai componenti sensibili dell'ambiente;
- calcolo del rischio cui la salute dell'uomo e dell'ambiente è sottoposta a causa dell'esistenza del sito inquinato, che si realizza applicando, alle esposizioni calcolate, i fattori tossicologici relativi alle varie sostanze pericolose presenti. Le sostanze

fig. 3. Confronto schematico fra metodo tabellare e metodo di analisi del rischio nella valutazione della contaminazione di un sito.

cancerogene si distinguono da quelle che non lo sono per il tipo di rischio (probabilistico anziché di soglia), che impone normalmente una maggiore severità dei limiti;
- confronto dei dati ottenuti con i limiti di rischio previsti dalle normative, sulla base del quale vengono decise infine le azioni da compiere sul sito: dichiarare il sito non pericoloso, oppure fare altre indagini, risanare (e fino a che punto), isolare il sito, limitarne l'uso temporaneamente o definitivamente, e così via.

La procedura fornisce come risultato finale una serie di concentrazioni da rispettare, ma, a differenza di quanto avviene nei metodi basati sulle concentrazioni ammissibili prefissate, i limiti sono specifici del sito e possono quindi essere anche notevolmente diversi dai valori tabellari.

Un processo di valutazione del rischio completo e accurato può essere complesso e costoso. Nonostante ciò, è possibile che il suo esito sia incerto e fortemente dipendente dai dati e dai modelli usati. Le difficoltà e le incertezze possono riguardare tutte le fasi della valutazione, per la limitata disponibilità dei dati analitici, geologici e ambientali, per la complessità dei modelli e degli scenari che è necessario considerare per ottenere risultati realistici, per l'incertezza e talvolta la non disponibilità dei dati tossicologici.

Per questi motivi, sono state ideate procedure che permettono la valutazione del rischio per gradi, partendo da dati sommari e da modelli semplici e raffinando via via l'analisi se ve ne è la necessità. Molti metodi di valutazione hanno carattere esplicitamente preliminare e, per questo motivo, forniscono stime volutamente cautelative, attribuendo i valori peggiori alle grandezze di cui non si hanno stime o misure affidabili. Se, anche con la valutazione cautelativa, nessun inquinante eccede i limiti di rischio, si possono interrompere le indagini. Se non è così, si può indagare più a fondo, usando modelli più realistici o misurando direttamente le grandezze che l'analisi preliminare ha mostrato essere quelle che più influiscono sul risultato. Quando, infine, si ritiene che l'analisi sia ragionevolmente accurata, si deve agire di conseguenza, ricorrendo a opere di risanamento, isolamento o altro se qualche inquinante eccede i limiti di rischio.

Valutazione del rischio per la salute umana

Naturalmente la prima preoccupazione nel caso di un inquinamento è legata ai suoi possibili effetti sulla salute di quanti possono frequentare il sito e le sue vicinanze e riportarne danno. Si parla qui di effetti cronici, derivanti cioè da esposizioni prolungate a piccole dosi di inquinanti, piuttosto che di effetti acuti dovuti a esposizioni accidentali e isolate a grosse quantità immediatamente nocive.

Vengono utilizzati modelli di comportamento di varie tipologie di persone per calcolare l'esposizione. A seconda dei casi, può trattarsi di residenti adulti o bambini, di lavoratori al chiuso o all'aperto (in particolare quelli addetti all'edilizia, che movimentano terra). In questi modelli si quantifica per esempio quante ore la persona trascorre nel sito all'aperto, quante al chiuso, quanta acqua beve, quanta aria respira in un giorno, quanta terra può accidentalmente ingerire, ecc. Si arriva così a calcolare la dose assunta mediata su un lungo periodo di tempo (da decine di anni a tutta la vita, per danni cronici) e, applicando i coefficienti tossicologici dei vari inquinanti presenti, ai rischi sanitari a loro associati, rischi che vanno confrontati con quelli massimi ammessi dalle norme, per decidere se e quali inquinanti eccedano i limiti.

Per le sostanze non cancerogene, per le quali si assume che l'effetto sulla salute sia a soglia, le dosi trovate si confrontano direttamente con i valori delle tabelle tossicologiche, che indicano, con la *reference dose*, qual è la dose tollerabile per ciascun inquinante.

Per gli agenti cancerogeni, invece, non esiste una soglia con cui confrontare la dose trovata. Le procedure di valutazione forniscono come risultato la probabilità (dose · *slope factor*) che una persona, rimanendo a lungo in contatto con il sito (30-70 anni a seconda dei casi), contragga un cancro a causa dei contaminanti presenti. Ciò pone il problema, sia concettuale sia pratico, di stabilire quale sia il rischio tollerabile. Generalmente si assume che 10^{-6}, cioè una probabilità su un milione, rappresenti un valore trascurabile. In effetti, se lo si confronta con un rischio molto più familiare, 10^{-6} è circa 10.000 volte inferiore alla probabilità media di morire per un incidente stradale in Europa o in America Settentrionale (UNECE, 2003). Spesso, quindi, questo numero viene usato come livello preliminare nella fase di screening di un sito. Quanto debba essere il numero finale da rispettare è invece meno definito (Malander, 1997): in genere, le norme indicano un intervallo compreso fra 10^{-4} e 10^{-6}.

Procedura RBCA-ASTM

La più nota e autorevole procedura per l'analisi del rischio è quella contenuta nella norma americana RBCA (Risk-Based Corrective Action, detta talvolta anche *Rebecca*), emessa dall'American Society for Testing and Materials dapprima per trattare i casi di inquinamento da idrocarburi (ASTM, 1995), specialmente quelli derivanti dalle perdite da serbatoi interrati, poi come procedura generale (ASTM, 2004b).

I procedimenti suggeriti da RBCA per il calcolo dei livelli ammissibili di inquinanti nelle matrici ambientali considerate (suolo superficiale, sottosuolo, falda acquifera e aria) si basano su una serie di modelli per calcolare la ripartizione e il trasporto/attenuazione degli inquinanti fra le stesse matrici ambientali. Ai risultati

di questi calcoli si applicano poi, per ogni via di esposizione e per ciascun inquinante potenzialmente pericoloso, modelli che determinano, in base alla destinazione d'uso (residenziale o industriale/commerciale), l'assunzione di inquinante (per inalazione, ingestione o contatto dermico) da parte degli individui che frequentano il sito o le sue vicinanze. L'applicazione dei parametri tossicologici a queste quantità determina l'entità del rischio cui è sottoposto l'individuo. Dal confronto dei risultati con i rischi accettabili, infine, si ricava a ritroso quale livello di inquinante è lecito avere nel suolo, nell'aria o nell'acqua.

Nella **fig. 4** vengono mostrate schematicamente le vie di migrazione e di esposizione considerate da RBCA. Tra queste vie, quella che impone di solito i limiti più severi è data dall'infiltrazione dei contaminanti trasportati dalle acque meteoriche percolanti verso le acque sotterranee. La contaminazione che ne risulta dipende da molti fattori, quali l'intensità e la periodicità delle precipitazioni, la permeabilità e la capacità di assorbimento del suolo, la profondità, lo spessore e la velocità dell'acqua di falda. Il conseguente rischio dipende poi da quanto la falda è accessibile e utilizzabile per uso potabile, domestico, industriale, irriguo, ecc. Tutti questi fattori possono dare forti differenze nella valutazione delle concentrazioni ammissibili tra un sito e un altro. Per sostanze poco solubili e fortemente assorbite dal suolo, come gli IPA o in genere i composti organici pesanti non polari, il fattore predominante consiste invece più spesso nel contatto diretto con il suolo superficiale e nella sua inalazione o ingestione, soprattutto da parte di bambini, in siti residenziali o destinati ad attività ricreative.

La valutazione secondo RBCA può essere condotta a tre livelli progressivi di approfondimento (Tier 1, 2, 3), che forniscono risultati via via più specifici e meno cautelativi. Alla fine di ogni livello di valutazione, se il risultato indica un rischio tollerabile, si può uscire dal procedimento e il sito è considerato pulito, altrimenti si continua per vedere se la valutazione più precisa e specifica del successivo livello consente di rientrare nei limiti.

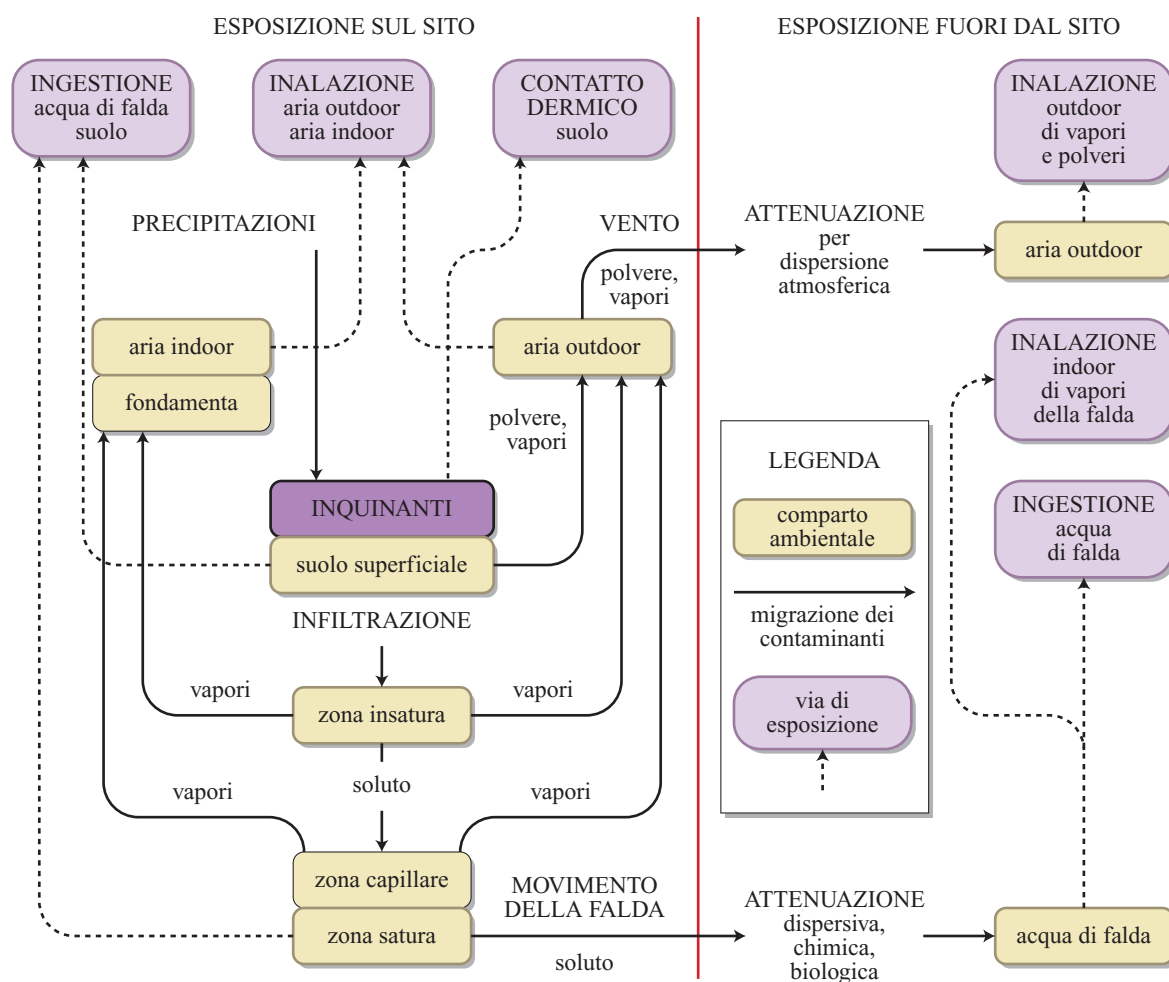



fig. 4. Vie di migrazione e di esposizione considerate dalla procedura RBCA per l'analisi del rischio.

Il primo livello usa per il calcolo parametri generici suggeriti da RBCA, scelti in modo da dare risultati cautelativi per un generico sito, e porta alla determinazione dei livelli preliminari ammissibili, non specifici (RBSL, Risk-Based Screening Levels, Tier 1). Il secondo livello usa parametri idrogeologici, meteorologici e di scenario specifici del sito e permette di arrivare a una prima stima dei SSTL (Site-Specific Target Levels, Tier 2) ossia i livelli specifici, ma ancora cautelativi, da rispettare per avere un rischio accettabile sul sito o in punti di esposizione limitrofi (per esempio, in un pozzo posto a una certa distanza dal sito). Per questi due livelli, RBCA fornisce esplicitamente i modelli e le equazioni da usare. Il terzo livello è il più laborioso e può richiedere l'acquisizione di una grande mole di dati e l'uso di complessi modelli di trasporto per descrivere più dettagliatamente il cammino degli inquinanti, in modo da arrivare a un'accurata e realistica valutazione del rischio. Per il Tier 3, RBCA dà le norme generali e indica quali misure sul sito e quali tipi di modelli di trasporto possono essere usati.

Per il calcolo dei primi due livelli di RBCA è disponibile anche un software (GSI, 2003). Tra i numerosi altri modelli e software con impostazione simile, va segnalato RISC (Spence e Walden, 2001), sviluppato da British Petroleum, che è più completo per quel che riguarda le vie di esposizione: per esempio, considera anche il rischio derivante dal consumo di prodotti ortofrutticoli coltivati sul sito o dall'uso di acqua inquinata per il nuoto o per l'igiene. Altri software, come per esempio il DSS dell'American Petroleum Institute (API), permettono invece l'uso di più accurati modelli di trasporto che si avvicinano al Tier 3. Anche il CONCAWE (CONservation of Clean Air and Water in Europe), l'associazione fra le società petrolifere europee che si occupa della protezione ambientale, ha sviluppato una propria procedura di valutazione del rischio (CONCAWE, 2003) che si ispira molto strettamente a RBCA.

Valutazione del rischio nelle norme legislative

Negli Stati Uniti l'approccio della valutazione di rischio, specialmente dopo l'introduzione di RBCA, ha permesso una rapida chiusura di molti procedimenti su siti a basso rischio (EPA, 2000). Sia l'EPA sia agenzie regionali e statali hanno adottato, con le opportune modificazioni e integrazioni, procedure molto simili a quelle di RBCA. L'EPA ha compilato delle tabelle di SSL (Soil Screening Levels) corrispondenti ai livelli RBSL del Tier 1 di RBCA per i contaminanti più comuni (EPA, 2002). Per ogni contaminante, vengono dati i livelli di concentrazione al di sotto dei quali il sito può considerarsi pulito, diversi per i diversi possibili bersagli da proteggere e per le differenti possibili vie di esposizione. Per la protezione delle acque sotterranee, vengono dati due valori diversi, a seconda della vulnerabilità della falda. Le tabelle servono però solamente per la fase preliminare, di screening, appunto. Se i loro valori vengono superati, con le stesse regole ed equazioni si prosegue l'analisi con parametri specifici del sito. Oltre alle equazioni, vengono anche forniti i parametri chimico-fisici e tossicologici necessari per un centinaio di sostanze. Liste più estese di limiti e di parametri sono state compilate da altre agenzie pubbliche americane: il RAIS (Risk Assessment Information System), per esempio, riporta i parametri per circa 700 composti; l'agenzia ambientale del Texas (TNRCC, Texas Natural Resource Conservation Commission), oltre a fornire i parametri, dà anche i PCL (Protective Concentration Limits, analoghi agli SSL); entrambe le liste sono in rete e vengono frequentemente aggiornate.

Valutazione del rischio ecologico

Fin qui si è parlato di rischio per la salute dell'uomo. Tuttavia una valutazione completa di un inquinamento non può non includere anche gli impatti, a breve e a lungo periodo, che esso può avere sull'ecosistema circostante. Per la stima di questi effetti si stanno perciò sviluppando procedure analoghe a quelle in uso per la salute umana.

Il processo di valutazione del rischio ecologico (ERA, Ecological Risk Assessment) è ben più complesso di quello che riguarda la salute umana, nel quale è da proteggere una singola specie che ha vie di contatto con l'ambiente ben note, limitate e controllate. Nel caso dell'ecosistema si devono invece considerare tutti i differenti organismi che lo popolano, dagli unicellulari alle piante superiori e ai mammiferi, dai terricoli agli acquatici e ai volatili, che interagiscono con gli inquinanti e tra di loro. Anche se volessimo proteggere soltanto un numero limitato di specie, si dovrebbe in ogni caso tener conto di tutte le ramificazioni della loro catena trofica.

I vari schemi di principio proposti per l'analisi del rischio ecologico dalle varie agenzie ambientali hanno in genere una struttura a più fasi che parte dalla definizione della destinazione d'uso del sito e dall'individuazione dei valori da proteggere (funzionalità del suolo, habitat sul sito o nelle vicinanze, acque superficiali, ecc.), per arrivare a valutazioni dapprima qualitative e generiche e poi via via più approfondite e sito-specifiche sullo stato di rischio per l'ecosistema e sulle eventuali azioni di risanamento necessarie.

Essenziale è la definizione del modello concettuale del sito, che deve descrivere tutti gli aspetti del sito e dei suoi dintorni che possono essere rilevanti per i vari habitat possibili. Per facilitare il compito, le agenzie per l'ambiente di vari paesi hanno perciò predisposto questionari piuttosto dettagliati, sulla base dei quali si può cominciare l'analisi.

La logica generale con cui si procede è quella di confrontare la concentrazione degli inquinanti presenti nel

sito, risultante dai dati e dai modelli, spesso chiamata PEC (Predicted Environmental Concentration), con la concentrazione che presumibilmente non causerà effetti dannosi (PNEC, Predicted No Effect Concentration). Se i dati di letteratura sono sufficienti, la PNEC viene calcolata da quantità tossicologiche relative a organismi scelti come indicatori. In genere, vengono usate quantità come LOAEC (Lowest Observed Adverse Effect Concentration), NOAEC (No Observed AEC), EC_x (Effective Concentration), LC_x (Lethal Concentration), dove x è la percentuale di organismi su cui si è registrato un effetto tossico o letale, rispettivamente. A questi parametri vengono applicati fattori di sicurezza che dipendono anche da quanto il dato di letteratura è affidabile e pertinente. Se non esistono dati appropriati, essi vengono desunti da modelli o estrapolati da casi simili. L'EPA mantiene un estesissimo database consultabile in rete (Ecotox) che riporta in dettaglio quanto è sperimentalmente noto sui numerosi possibili effetti delle diverse sostanze sui vari organismi.

Una tra le proprietà più importanti da valutare in un sito è la biodisponibilità dei vari contaminanti, che il suolo può fortemente influenzare, principalmente attraverso la sua capacità di adsorbire i contaminanti stessi, limitandone il rilascio verso l'acqua interstiziale e la cinetica di assorbimento da parte degli organismi. Cruciali sono il pH e il contenuto di carbonio organico del terreno, ma hanno importanza anche la struttura e la composizione del suolo (o del sedimento, nel caso di habitat acquatici).

Oltre a queste valutazioni possono essere necessarie misure dirette sul sito, volte sia a validare i modelli sia ad acquisire parametri sito-specifici. Come già detto a proposito del biomonitoraggio, è possibile utilizzare organismi opportunamente selezionati nel sito come bioindicatori per ottenere una valutazione *in vivo* del rischio ambientale e dei complessi processi che stanno alla base delle alterazioni dell'ecosistema.

A differenza di quanto avviene per il rischio umano, che ha procedure di calcolo abbastanza ben delineate e accettate, l'estrema complessità dell'ecosistema e la questionabilità dei dati disponibili raramente consentono di sviluppare la valutazione ERA al di là di una valutazione qualitativa e di un confronto con livelli generici, molto cautelativi, di screening. L'EPA (2003) ha pubblicato una guida per il calcolo di livelli ecologici di screening per il suolo e la sta via via applicando per ricavare gli eco-SSL di una serie di metalli e di sostanze organiche che frequentemente minacciano l'ecosistema, tra cui IPA e pesticidi.

Bibliografia citata

ASTM (American Society for Testing and Materials) (1995) *E1739-95 standard guide for risk-based corrective action applied to petroleum release sites*, West Conshohocken (PA), ASTM.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2004a) *E1943-98 standard guide for remediation of ground water by natural attenuation at petroleum release sites*, West Conshohocken (PA), ASTM.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2004b) *E2081-00e1 standard guide for risk-based corrective action*, West Conshohocken (PA), ASTM International.

Clement T.P. (1997) *RT3D. A modular computer code for simulating reactive multispecies transport in 3-dimensional groundwater aquifers*, Richland (WA), Pacific Northwest National Laboratory.

CONCAWE (2003) *European oil industry guideline for risk-based assessment of contaminated sites (revised)*, Report 3/03, Bruxelles, CONCAWE.

Davini E. (2003) *I metodi di monitoraggio e la pianificazione della bonifica*, in: EniTecnologie, Eni Corporate University (a cura di) *La bonifica biologica di siti inquinati da idrocarburi*, Milano, Hoepli, 31.

Domenico P.A. (1987) *An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species*, «Journal of Hydrology», 91, 49-58.

EPA (US Environmental Protection Agency) - Office of ground water and drinking water (1999a) *A review of contaminant occurrence in public water systems*, EPA 816-R-99-006.

EPA (US Environmental Protection Agency) (1999b) *Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites*, EPA.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2000) *Risk-based decision-making performance assessment study*, «RBDM Performance Assessment Bulletin», 2, 1-11.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2002) *Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites*, OSWER 9355.4-24.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2003) *Guidance for developing ecological soil screening levels*, OSWER Directive 9285.7-55.

EPA (US Environmental Protection Agency) (2005a) IRIS, Integrated Risk Information System.

EPA (Environmental Protection Agency) (2005b) NCEA, National Center for Environmental Assessment.

Genuchten M.T. van, Alves W.J. (1982) *Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation*, Washington (D.C.), US Agricultural Research Service.

GSI (Groundwater Service Inc.) (2003) *RBCA tool kit for chemical releases*, Houston (TX), GSI.

McDonald M.G., Harbaugh A.W. (1988) *Modular three-dimensional finite-difference groundwater flow model*, in: *Techniques of investigation of the US Geological Survey*, US Government printing office, 6, Chapter 1.

McNab W.W. *et al.* (1999) *Historical case analysis of chlorinated volatile organic compound plumes,* Livermore (CA), Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-AR-133361.

Malander M. (1997) *Selection of carcinogenic target risk levels for soil and groundwater remediation*, PIRI Issue Papers; EPA 510-R-97-001.

Newell C.J. *et al.* (1997) *BIOSCREEN. Natural attenuation decision support system*, EPA.

OEHHA (Office of Environmental Health Hazard Assessment) (1999) *Public health goal for mtbe in drinking water*, California Environmental Protection Agency.

SHIH T.T. *et al*. (2004) *Evaluation of the impact of fuel hydrocarbons and oxygenates on groundwater resources*, «Environmental Science and Technology», 38, 42-48.

SPENCE R., WALDEN T. (2001) *RISC. Risk-Integrated Software for Clean-ups, ver.4.0, User's manual*, Sunbury (UK), BP Oil International.

TNRCC (Texas National Resource Conservation Commission) (2005) Texas Risk Reduction Program.

TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group) (1997) *Selection of representative tph fractions based on fate and transport considerations*, TPHCWG series, Amherst (MA), Amherst Scientific Publishers, 3v.; v.II.

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe) (2003) *Trends in Europe and North America. The statistical yearbook of the Economic Commission for Europe 2003*, UNECE.

UNICHIM (2004) *Suoli e falde contaminati. Campionamento e analisi*, Manuale 196/2004, Parte II, Milano, Unichim.

VISSER W.F.J. (1993) *Contaminated land policies in some industrialized countries*, The Hague (The Netherlands), Technical Soil Protection Committee.

GIOVANNI GRILLO

EniTecnologie
Monterotondo, Roma, Italia

PAOLA PEDRONI

Eni-Divisione E&P
San Donato Milanese, Milano, Italia

ECONOMIA E POLITICA DEGLI IDROCARBURI

1.1

La teoria economica delle risorse naturali esauribili

1.1.1 Introduzione

Nel momento in cui l'economia mondiale sente il vincolo, spesso forte, di alcune risorse naturali e materie prime, anche per la travolgente crescita di vari paesi emergenti, e in cui urge ampliare rapidamente le risorse per garantirsi la loro continua disponibilità, il contributo della teoria economica, anche attraverso un riesame storico, è importante sia per interpretare e prevedere la realtà, sia per individuare le politiche economiche.

La teoria economica delle risorse naturali è però contraddittoria, malgrado i problemi delle risorse scarse (di cui quelle naturali sono la categoria più ovvia) siano rimasti per secoli al centro dell'analisi. La causa principale di ciò è stato uno sfasamento della analisi economica rispetto alla storia-realtà economica, causato dall'attenzione non costante per un fenomeno cruciale nell'effettiva dinamica dei sistemi economici: quello dell'antagonismo-coesistenza tra la *scarsità* delle risorse naturali e la *producibilità* delle merci; questa relazione è intermediata dal progresso scientifico-tecnologico che nel lungo termine ha sempre ridotto l'antagonismo superando, almeno fino a ora, le scarsità.

Nel lungo periodo la distinzione tra risorse naturali esauribili e rinnovabili è stata labile, in quanto tutte, attraverso i processi di sostituzione, sono state rinnovate e ampliate. Le scarsità sono quindi sempre state di tipo relativo, non assoluto.

La teoria economica delle risorse naturali può essere sintetizzata raggruppandola in tre filoni: quello su producibilità e scarsità della dinamica classica; quello su scarsità generali e naturali dei marginalisti e neoclassici; quello della dinamica senza e con scarsità naturali dei macroeconomisti, degli strutturalisti e degli stilizzatori empirici.

Con questa impostazione, che è nostra e non trova univoca codificazione nella teoria, esamineremo gli elementi essenziali di ogni approccio con particolare attenzione ai suoi primi esponenti. La letteratura su questi temi è illimitata, ma a nostro avviso il problema centrale non è cambiato: quale sia l'influenza della scarsità delle risorse naturali sui processi di crescita. Si tratta, perciò, di un'impostazione angolata del tema, che dunque non attua una rassegna completa dello stesso.

Il nostro punto di partenza temporale è la seconda metà del Settecento, anche se trascureremo contributi come quello dei fisiocratici che, nello stesso periodo, elaborarono una teoria della produzione basata sul sovrappiù che si genera in agricoltura.

In questo riesame seguiremo anche da vicino nostri precedenti lavori (Quadrio Curzio e Pellizzari, 1981; Quadrio Curzio, 1997 e 1998).

1.1.2 Producibilità e scarsità: la dinamica classica

Dal 1776 al 1871 vige il dominio intellettuale degli economisti classici, Adam Smith, Thomas R. Malthus, David Ricardo, John Stuart Mill. La loro teoria conteneva un grande disegno in cui, senza molti dettagli, trovavano posto alcuni principi cardine per la riflessione successiva sulla dinamica con risorse naturali. Riepilogando:

- il principio che l'esistenza di un *prodotto netto* e la sua accumulazione sono condizioni necessarie per la crescita dei sistemi economici. Tale crescita sarà tanto più intensa e continua, quanto maggiore sarà il progresso, che, a sua volta, dipende dall'abilità, dalla destrezza, dal discernimento del lavoro. Così Smith (1776) insisteva sulla capacità creativa dell'uomo, sulla *producibilità pressoché illimitata* di merci e mezzi di produzione;
- il principio che tra crescita della popolazione e crescita dei prodotti alimentari esiste un divario strutturale, sicché crescendo la prima secondo una progressione geometrica sempre più s'allontana dalla

seconda che segue una progressione aritmetica. Così Malthus (1798) introduceva una *scarsità assoluta* delle risorse naturali agricole, prospettando un tragico destino alla dinamica dei sistemi economici e all'umanità;

- il principio che nella dinamica dei sistemi economici il vincolo continuo delle risorse naturali limitate avrebbe potuto rallentare o addirittura arrestare, in uno stato stazionario, la crescita, se il progresso tecnico non fosse stato sufficientemente intenso. Così Ricardo (1817) introduceva una *scarsità relativa* delle risorse naturali, il cui utilizzo sarebbe avvenuto secondo un ordinamento di decrescente qualità su cui il progresso tecnico poteva ben operare allentando i vincoli della scarsità stessa. A questo principio cardine della teoria ricardiana fanno da corollario altri quattro principii: *a*) la rendita è quella parte del prodotto netto imputabile alla risorsa naturale in virtù dei «poteri originari ed indistruttibili» che essa apporta al processo produttivo. Essa emerge non appena la scarsità della risorsa condiziona la produzione e cresce nel processo dinamico che accentua la scarsità medesima; *b*) il prezzo del prodotto generato dalla risorsa naturale (ovvero, per riferirsi al contesto ricardiano, il prezzo del grano prodotto dalla terra) varia anch'esso col grado di scarsità da cui discende il ricorso a risorse via via meno produttive o a metodi di produzione via via più costosi sulla stessa risorsa. E così anche il livello dei prezzi cambia con la dinamica dell'economia, crescendo con la scarsità; *c*) la razionalità nell'uso di risorse scarse implica che esse siano utilizzate in ordine di qualità e quindi produttività decrescente. Da qui discende il principio dei rendimenti decrescenti; *d*) tra materie prime e merci prodotte vi è una relazione di interdipendenza.
- il principio dell'inevitabilità e della desiderabilità dello stato stazionario in quanto il progresso tecnico può solo ritardare il momento in cui l'economia raggiunge tale stato. Così secondo Mill (1848), una condizione di stazionarietà non è negativa, ma può rappresentare un equilibrio ideale, favorendo progressi morali e sociali. Un'assenza nella crescita della popolazione e della ricchezza non va intesa come assenza di miglioramento. Considerando il possibile impatto sulle bellezze della terra di una crescita quantitativa, Mill auspica che gli uomini prediligano una condizione di stazionarietà ancora prima di esservi costretti dall'esaurirsi delle risorse in relazione alla crescita della popolazione.

In conclusione, Ricardo fu il più vicino al paradigma antagonismo-coesistenza. Ridimensionato l'estremismo malthusiano, rivisto l'ottimismo smithiano, egli avrebbe potuto ricondurre l'essenza del funzionamento dinamico dei sistemi economici al paradigma tra scarsità e producibilità, ammettendo un processo di crescita continua sia pure con fasi di rallentamento. Purtroppo egli non seppe sfruttare appieno la concezione di scarsità relativa contenuta nella sua teoria e, sottovalutando il progresso tecnico, finì per prevedere l'avvento dello stato stazionario senza crescita.

Tale è il disegno dei classici, per molti aspetti solo abbozzato ma comunque grandioso, sui principii di creazione del prodotto sociale, sulla sua distribuzione tra salari, profitti e rendite, sulla sua ripartizione tra consumi e investimenti, dai quali ultimi dipende la crescita nel tempo della ricchezza delle nazioni.

Saranno i contributi di economisti successivi a svilupparne alcune parti e ad abbandonarne altre che il discernimento del poi valuterà d'estrema importanza.

Nel riprendere questa analisi faremo una selezione molto forte riferendoci solo agli economisti secondo noi più innovativi.

1.1.3 Dalle scarsità naturali a quelle generali: marginalisti e neoclassici

La teoria marginalista, che dal 1871 al 1936 si è imposta come dominante, e la teoria neoclassica, che alla prima segue, si basano sul binomio scambio-scarsità: date le risorse scarse, e date le preferenze individuali, ogni problema economico si risolve nell'impiego efficiente di tali risorse e nello scambio fra gli individui che posseggono le risorse stesse.

Malgrado le differenze tra i vari economisti delle due citate scuole e la semplificazione unificante, reputiamo che si arrivi a una teoria generale della scarsità statica relativa a tutti i fattori produttivi: terra, lavoro, capitale.

Ben si comprende così perché perdano un'identità specifica i problemi delle risorse naturali, che diventano momenti particolari della teoria generale della scarsità e della produttività marginale; e perché risulti centrale lo studio delle condizioni che consentono l'uso migliore delle risorse, non solo quelle naturali, che in un contesto statico vincolano produzione e consumo. In una situazione in cui tutti i fattori produttivi sono scarsi, il ruolo della terra nel processo di accumulazione, e più in generale delle risorse naturali nei processi di crescita, non richiede un'analisi specifica. Tuttavia anche in questa linea di analisi vi sono specifici contributi sulle risorse naturali, benché queste non siano poste su un piano di rilevanza come cofondanti una teoria generale.

Risorse energetiche, uso intensivo-estensivo, limiti allo sviluppo

Il primo contributo da menzionare è quello di William Stanley Jevons (1865), considerato anche uno degli anticipatori del marginalismo. Egli profetizza la fine della supremazia industriale inglese per il rapido

sfruttamento e il progressivo impoverimento delle miniere con una perdita di competitività e di sviluppo rispetto ad altri paesi più dotati di risorse naturali. Jevons ritiene che un aumento dell'efficienza energetica nell'uso del carbone non possa evitare la stagnazione in quanto non si rifletterebbe in una maggior conservazione, ma comporterebbe un ampliamento della scala di produzione e perciò un maggior consumo. Il progresso tecnico favorirebbe in definitiva un uso meno intensivo del carbone più che compensato da quello estensivo. Jevons sottovaluta quindi le potenzialità del progresso tecnico nel ricercare e sviluppare fonti energetiche alternative, ma il suo lavoro pionieristico evidenzia un problema tuttora rilevante a proposito dei limiti imposti allo sviluppo di un paese dalla disponibilità di risorse energetiche.

Utilizzo delle risorse naturali e benessere sociale

Il secondo contributo, considerato caposaldo di tutti quelli successivi, è di Harold Hotelling (1931). Nel suo famoso articolo Hotelling si propone di determinare il tasso di sfruttamento che consente al proprietario della risorsa esauribile di massimizzare i profitti ottenibili. Poiché lo stock di risorsa è limitato, un aumento dello sfruttamento attuale implica una riduzione dello sfruttamento futuro; per massimizzare il profitto, in condizioni di concorrenza perfetta, il valore attuale del prezzo della risorsa in ogni periodo, al netto dei costi di estrazione, deve essere lo stesso; in caso contrario sarebbe possibile incrementare il profitto modificando lo sfruttamento nei diversi periodi. Con costi d'estrazione nulli, la risorsa deve essere sfruttata in modo tale da consentire una crescita del prezzo al tasso di interesse. Con questo risultato, noto come *regola di Hotelling*, il possesso di una risorsa esauribile è equiparato al possesso di qualunque attività finanziaria.

Hotelling dimostra che lo sfruttamento concorrenziale risulta anche socialmente ottimo: il tasso di sfruttamento di una miniera che massimizza i profitti ottenibili consente anche la massimizzazione del valore sociale della risorsa stessa, mentre il regime di monopolio determina un tasso di sfruttamento inferiore a quello socialmente desiderabile. È importante tuttavia osservare che l'efficienza del tasso di sfruttamento in condizioni concorrenziali è stata dimostrata da Hotelling considerando il benessere sociale in funzione del consumo di risorsa e scontando i benefici derivanti dai consumi futuri, ma questa procedura potrebbe essere fortemente criticata per il differente peso dato alle generazioni.

Risorse non rinnovabili: vincoli alla crescita e progresso tecnico

Il lavoro di Hotelling ha influenzato una vastissima letteratura, soprattutto negli anni Settanta, quando la crisi energetica è apparsa nella sua gravità. Nell'ambito di questa letteratura, riconducibile ai modelli aggregati di crescita neoclassici, è possibile distinguere due filoni: uno riguardante le risorse rinnovabili e l'altro quelle non rinnovabili. Sia le risorse rinnovabili che quelle non rinnovabili possono esaurirsi, ma, mentre le prime possono rigenerarsi e perciò possono diminuire, aumentare o restare costanti a seconda delle interazioni tra sfruttamento e capacità naturale di rigenerazione, le seconde sono in ammontare dato e il processo di rigenerazione artificiale o riciclaggio, quando possibile, è condizionato dai costi e dalla tecnologia.

Nel seguito limiteremo la nostra analisi ai contributi inerenti le risorse non rinnovabili. Non essendo possibile esporre i singoli lavori, ne richiameremo le caratteristiche principali. Tali contributi, spesso piuttosto complessi sotto il profilo formale, presentano similarità in relazione alle tecniche utilizzate, prevalentemente la teoria del controllo ottimale, e alle problematiche affrontate. Queste riguardano sia il problema di come sfruttare le risorse nel modo migliore, compatibilmente con i vincoli posti dallo stock di risorsa, dalla dimensione della forza lavoro e dalla tecnologia disponibile, sia il problema di verificare se la loro limitata disponibilità possa essere un vincolo alla crescita potenziale.

Poiché il continuo sfruttamento delle risorse non rinnovabili non può che comportarne l'esaurimento, diventa rilevante prevedere se l'attività economica sia comunque sostenibile, e quindi se un certo livello di consumo *pro capite* possa essere mantenuto (Stiglitz, 1974). Le risorse non rinnovabili sono un vincolo quando sono essenziali per la produzione; tuttavia questo vincolo può essere allentato dal progresso tecnico, che può influire sia sul minor consumo di risorsa esauribile, sia sulle possibilità di riciclaggio, allungando il periodo di sfruttamento della risorsa esauribile; ma soprattutto può consentire la sostituzione di queste risorse con altre disponibili attualmente o in futuro.

Il progresso tecnico risulta così cruciale per contrastare i vincoli derivanti dalle risorse non rinnovabili e diventa fondamentale per indagare i fattori che stimolano l'avanzamento tecnologico. Benché in alcuni lavori si ipotizzi che il progresso tecnico sia esogeno, non comporti costi, proceda con regolarità, nei contributi più realistici il progresso tecnico dipende da una serie di decisioni (ricerca, investimento, ecc.) che non possono essere assunte esogene.

Tuttavia, nonostante l'inevitabile incertezza riguardo al ruolo della tecnologia nell'affrancarci dalle risorse non rinnovabili, molti contributi sono caratterizzati da una visione ottimistica sulla capacità inventiva dell'uomo e quindi sono indirizzati a determinare regole di gestione delle risorse non rinnovabili, tali da garantire che la riduzione del loro stock venga compensata da un incremento di investimenti in capitale prodotto dall'uomo, al fine di assicurare che un certo livello di produzione e di consumo possa comunque essere mantenuto.

Risorse non rinnovabili e sfruttamento ottimo

Lo sfruttamento ottimo delle risorse non rinnovabili può essere definito in funzione di obiettivi sia sociali, sia privati.

Lo sfruttamento socialmente ottimo deve portare alla situazione più desiderabile per la società e quindi richiede di definire i fattori che influiscono sul benessere sociale. In queste analisi il problema più rilevante deriva dal fatto che il termine benessere sociale è fortemente dibattuto. Riconoscendo che il benessere sociale dipende dalla disponibilità di beni e servizi, ma anche dalla loro distribuzione, la sua valutazione comporta un giudizio di valore riguardo la distribuzione ottimale sia all'interno di una generazione, sia tra diverse generazioni, ponendo anche il problema di quale intervallo temporale risulti opportuno considerare.

Due particolari concezioni di benessere sono state frequentemente utilizzate nell'ambito della letteratura sullo sfruttamento socialmente ottimo: la concezione utilitaristica (Dasgupta e Heal, 1974), secondo la quale il benessere sociale è massimo quando è massima la somma delle utilità dovute al consumo delle diverse generazioni, con ricorso anche allo sconto dell'utilità delle generazioni future, pratica da alcuni giustificata in base all'incertezza, ma fortemente criticata da altri per il differente peso dato alle generazioni; la concezione paritaria (Solow, 1974b), ispirata alle regole di giustizia distributiva sostenute da John Rawls (1971), secondo la quale la traiettoria ottimale deve eguagliare il benessere delle diverse generazioni al massimo livello possibile. Valutando il benessere sociale in base al consumo *pro capite*, il benessere è massimo solo se il consumo *pro capite* è massimo e costante nel tempo. Concezioni così differenti di benessere sociale influiscono in modo determinante sulla definizione della politica ottima di sfruttamento.

I lavori volti a determinare la traiettoria di sfruttamento ottima per chi possiede la risorsa pongono generalmente come obiettivo la massimizzazione dei profitti ottenibili dallo sfruttamento. Poiché il tasso di sfruttamento determinato in questo modo potrebbe essere differente da quello socialmente desiderabile, sono state sviluppate analisi sulle politiche da adottare al fine di eliminare le divergenze e consentire uno sfruttamento delle risorse compatibile con la massimizzazione del benessere sociale.

Anche in relazione alla determinazione del tasso di sfruttamento ottimo dal punto di vista privato si pone il problema dell'arco temporale più idoneo da considerare per il proprietario della risorsa, pur non esistendo i problemi di giustizia distributiva richiamati in precedenza. Poiché i profitti ottenibili dipendono dalla relazione tra prezzo della risorsa e costi di sfruttamento, nell'ambito di questa letteratura vengono indagati i fattori che influiscono sulle precedenti variabili. In particolare si è cercato di: *a*) determinare la traiettoria di sfruttamento, e quindi la dinamica del prezzo, con riferimento a differenti regimi di mercato; *b*) analizzare come si modifica la traiettoria ottimale considerando le possibili sostituzioni della risorsa esauribile con altre risorse sia esauribili, sia riproducibili; *c*) analizzare le possibilità di riciclaggio e il relativo costo; *d*) analizzare le possibili variazioni delle tecniche di estrazione, dei costi di sfruttamento, dei prezzi di eventuali sostituti, nella stima delle riserve, nel saggio di interesse, nella dinamica demografica. La varietà dei casi non consente di presentare un'analisi dettagliata, anche se sembra utile richiamare alcuni risultati con riferimento a ipotesi particolari, evidenziando le condizioni che si devono verificare lungo una traiettoria ottimale di sfruttamento.

Sfruttamento delle risorse non rinnovabili e dinamica del prezzo e della royalty: un modello semplificato

Una risorsa non rinnovabile differisce da un bene normale per il fatto che non è producibile ed è disponibile in quantità limitata. Lo sfruttamento presente ha quindi un costo opportunità, dato dal beneficio dell'utilizzazione della risorsa nel periodo futuro piuttosto che nel periodo attuale. Questo costo opportunità, denominato anche royalty, deve essere considerato nelle decisioni di sfruttamento e spiega la differenza tra la normale condizione di efficienza nell'uso delle risorse producibili, che implica l'uguaglianza tra prezzo e costo marginale di produzione, e nell'impiego delle risorse esauribili, che devono avere un prezzo maggiore del costo marginale di sfruttamento e in particolare uguale al costo di sfruttamento più il costo opportunità.

Un'ulteriore condizione d'efficienza nello sfruttamento delle risorse esauribili riguarda la variazione della royalty e del prezzo nel tempo. Nel caso di costi di sfruttamento nulli, il prezzo di un'unità di risorsa estratta, o di superficie, coincide con il prezzo di un'unità di risorsa nella terra, cioè con la royalty, e, come già evidenziato da Hotelling, entrambi devono crescere al tasso di interesse. Il possessore della risorsa, anche se decide di non sfruttarla, ha quindi una rendita dovuta al fatto che il valore della risorsa non estratta cresce al tasso di interesse.

Anche nel caso in cui il costo marginale di sfruttamento sia costante, la royalty cresce al tasso di interesse; per quanto riguarda il prezzo, poiché questo è dato dalla somma della royalty e del costo marginale di sfruttamento, il suo andamento dipende dal peso delle due precedenti componenti. Se il valore della royalty è inizialmente basso, e questo si verifica quando è elevata la quantità di risorsa disponibile e quindi non è molto incisivo il fatto che la risorsa sia esauribile, il prezzo della risorsa, che dipende essenzialmente dal costo marginale di estrazione supposto costante, cresce a un saggio inferiore al tasso di interesse. Con il passare del tempo,

però, dato che la royalty cresce al saggio di interesse, essa incide via via di più sul prezzo di superficie della risorsa che tende ad aumentare praticamente al saggio di interesse.

Esiste tuttavia un limite alla crescita del prezzo che dipende dalla massima disponibilità marginale a pagare per la risorsa esauribile; in molti lavori tale limite è rappresentato dal prezzo di un sostituto. Nei modelli più semplici lo sfruttamento ottimo deve comportare una crescita del prezzo tale da annullare la domanda proprio nel momento in cui la risorsa è esaurita, decretando semplicemente la fine dell'era di quella risorsa (Solow, 1974a). Nel caso in cui esistano sostituti attualmente non competitivi, lo sfruttamento ottimo deve comportare una crescita del prezzo tale da consentire l'uso di altre risorse, prima non utilizzate, e la risorsa deve essere esaurita nel momento in cui diventa economicamente possibile l'impiego del sostituto. Nel caso in cui attualmente non esistano sostituti, lo sfruttamento ottimo deve comportare una crescita del prezzo tale da incentivare sia una maggior efficienza nell'utilizzo della risorsa, sia maggiori investimenti per la ricerca di risorse alternative.

Risorse non rinnovabili: scarsità ed efficienza

Il precedente schema di analisi è stato utilizzato per indagare come si dovrebbe modificare la traiettoria di sfruttamento, considerando che lo sfruttamento delle risorse esauribili inizia dai giacimenti migliori e più facilmente accessibili, con effetti sulla dinamica dei costi di estrazione, e che la conoscenza dello stock di risorsa è limitata, ma può essere migliorata dalle attività di esplorazione e di ricerca.

Ulteriori cambiamenti nei parametri rilevanti e nelle funzioni sono stati introdotti in successivi modelli al fine di rendere l'analisi dello sfruttamento delle risorse non rinnovabili maggiormente aderente alla realtà. Tuttavia, nonostante le innovazioni introdotte, i contributi appartenenti a questo filone di ricerca sembrano maggiormente indirizzati ad analizzare i problemi posti dalle scarsità delle risorse naturali in termini di efficienza, piuttosto che in termini di vincoli alla crescita.

1.1.4 Dinamica senza e con scarsità naturali: macroeconomisti, strutturalisti, stilizzatori

Poiché la teoria economica non procede mai in modo lineare, spesso su un medesimo problema si affiancano teorie antagoniste o compatibili o complementari. Così negli anni Quaranta del 20° secolo, mentre i neoclassici proseguono la loro analisi, emergono con successo teorie di impostazione classica interessate ai fenomeni dinamici dei sistemi economici. Questo interesse non era mai scomparso, come dimostra per tutti Joseph Alfred Schumpeter che già nel 1911 elaborò una teoria dinamica poi sviluppata nei successivi decenni. Fu però probabilmente l'opera di John Maynard Keynes (1936) a riproporre un'impostazione macroeconomica connessa ai classici (Pasinetti, 1977). Divenne anche evidente in quegli anni che da più di un secolo nell'economia dei paesi industrializzati il progresso tecnico era continuo, con ampliamenti di capacità produttiva attraverso l'accumulazione.

Prendiamo in esame alcuni esponenti di questa impostazione, suddividendoli in: macroeconomisti, strutturalisti ottimisti e strutturalisti realisti, stilizzatori empirici.

Macroeconomisti

Roy Forbes Harrod (1939 e 1948) esamina l'accumulazione del capitale, la dinamica della forza lavoro e il progresso tecnico. Quanto alle risorse naturali e alla terra, dopo aver in sintesi riesposto la teoria classica, egli accetta la sua impostazione della forza motrice dovuta all'accumulazione, ma la critica per vari aspetti abbandonandone due: la dinamica della popolazione, che per Harrod diventa esogena, e la dinamica dei rendimenti decrescenti della terra, che egli considera quantitativamente trascurabile e tale da non attribuire un ruolo alle risorse naturali nella teoria dinamica.

Nella linea macrodinamica neoclassica, Robert Solow (1956) assume che non ci siano risorse scarse non aumentabili, affermando che l'introduzione di un fattore terra scarso porterebbe, com'è ovvio, a rendimenti decrescenti ricardiani. In definitiva, in questi filoni di ripresa dell'analisi dinamica vi è una sottovalutazione delle risorse scarse, come risulta anche da importanti rassegne di teorie della crescita (Hahn e Matthews, 1965).

Strutturalisti ottimisti

Gli strutturalisti ottimisti elaborano modelli multisettoriali. Il primo, in ordine di tempo, nel 1937 è John von Neumann (1945-1946), che affronta il problema della crescita massima e a cui, pur con molti importanti elementi di differenza, si può ricollegare l'impostazione delle interdipendenze industriali di Wassily Leontief (1941 e 1953). Su queste linee proseguono altri economisti, tra cui Luigi Lodovico Pasinetti (1965 e 1981).

Per von Neumann i beni sono prodotti non solo da *fattori naturali di produzione* ma soprattutto da essi stessi, il che significa che i fattori naturali di produzione, incluso il lavoro, non pongono problemi alla crescita. Viene dunque esclusa la natura di vincolo di scala dei fattori naturali di produzione, pur riconoscendo il loro ruolo nella produzione.

Leontief è più cauto, anche se poi, sebbene consideri nella sua trattazione teorico-empirica tutti i settori che lavorano materie prime, non esamina i vincoli di scala che le risorse naturali pongono al sistema produttivo. Al proposito egli scrive: «invisibili in tutte queste tavole, ma

sempre presenti come [...] insieme aggiuntivo di fattori che determinano la capacità produttiva di questo paese [gli USA] e in particolare il suo vantaggio comparato a fronte del resto del mondo, sono le risorse naturali [...] La mancanza di informazioni quantitative sistematiche analoghe a quelle raccolte, [...] che si riferiscono al capitale e al lavoro, ci impedisce di introdurre esplicitamente questo importante argomento nella presente analisi preliminare» (Leontief, 1953).

Pasinetti è un altro economista che ha elaborato modelli multisettoriali, ma non ha considerato le risorse naturali e i vincoli che le stesse pongono alla dinamica. Egli ha considerato invece l'accumulazione, il progresso tecnico, la distribuzione del reddito, il capitale umano.

Le precedenti teorie strutturali sono contributi molto rilevanti per comprendere la dinamica, le tecnologie, il progresso tecnico, l'accumulazione. Si collocano però all'estremo opposto dell'impostazione marginalista, passando dalla scarsità statica generale alla producibilità dinamica assoluta e trascurando la scarsità dinamica relativa nella quale le risorse naturali contano. Il ritorno ai classici è stato dunque più *smithiano* che *ricardiano*. Del binomio scarsità-producibilità si è privilegiata la seconda nella convinzione, spesso implicita, che il progresso tecnico e la rapida crescita delle economie industrializzate possano eliminare i vincoli delle risorse. Dunque vi è in questi autori un fondamentale ottimismo.

Strutturalisti realisti

Una teoria strutturale che riprende invece il ruolo della terra e delle materie prime è quella di Piero Sraffa (1960), già elaborata negli anni Trenta. Essa si occupa soprattutto delle relazioni tra distribuzione del reddito (salari, profitti, rendite), prezzi delle merci e delle materie prime, scelta delle tecniche di produzione in un contesto uniperiodale.

Questa teoria, da alcuni denominata neoricardiana, non ha dedicato molto spazio alle risorse naturali, ma ha ripreso dai classici alcune categorie importanti dando impulso a successive teorie con risorse naturali che per l'analisi dinamica hanno anche utilizzato varianti dei modelli multisettoriali alla von Neumann e alla Leontief. Ci riferiamo in particolare alla impostazione introdotta da Alberto Quadrio Curzio (1967) e proseguita in lavori di vari autori (per una rassegna: Quadrio Curzio *et al.*, 1996; Quadrio Curzio, 1997), tra cui quello di Quadrio Curzio e Fausta Pellizzari (1981 e 1996), che incorpora tutti i precedenti contributi, affrontando anche ulteriori problemi, dove si tratta di risorse naturali e materie prime nelle teorie multisettoriali della produzione, sia uniperiodali, sia dinamiche. Con semplificazioni analitiche si considerano due blocchi di settori produttivi: nel primo blocco ciascun comparto produce un singolo bene con l'impiego di merci-mezzi di produzione prodotti; nel secondo vi sono quei settori che impiegano anche mezzi di produzione non prodotti, cioè risorse naturali (tipica la terra) e che generano materie prime (tipico il grano), usate come mezzi di produzione anche nel primo blocco di settori.

Non si considera quindi il caso isolato di una risorsa naturale, ma si guarda all'interdipendenza produttiva di tutta un'economia, ai prezzi e alla distribuzione del reddito. Su tale base le categorie centrali della teoria sono quattro.

Risorse naturali e materie prime. La più ovvia distinzione è tra quelle riproducibili e quelle non riproducibili, che non sempre è cruciale quando si tenga conto delle sostituibilità di lungo periodo legate al progresso tecnico. In altri termini non si può ridurre tutto al confronto tra la terra e le materie prime agricole (rinnovabili), da un lato, e giacimenti minerari (esauribili), dall'altro.

In un contesto uniperiodale la differenza tra riproducibilità e non riproducibilità perde di rilievo. Un giacimento minerario, misurato in unità di capienza o di superficie per unità di materia prima prodotta, entra nella produzione di questa così come la terra per il grano. Inoltre sono di norma in attività più giacimenti per la limitata capacità d'estrazione di ognuno di essi, per data unità di tempo, rispetto al livello della produzione richiesta. Questo è anche il caso di terre di diversa qualità.

In un contesto dinamico di lungo periodo tutte le risorse naturali sono risultate storicamente riproducibili, in quanto il progresso scientifico-tecnico ha sempre spostato in avanti i vincoli di scarsità, sia pure con rallentamenti nella crescita e con complessi meccanismi di sostituzione. Per questo la distinzione tra riproducibili e non riproducibili nel lungo periodo non è, storicamente, cruciale.

Rendita intensiva e rendita estensiva. La rendita è coessenziale alle risorse naturali ed è la parte di prodotto netto nazionale imputabile alle risorse scarse. Due sono i tipi di rendita della risorsa naturale scarsa più noti: intensiva ed estensiva. Limitandoci a quella estensiva, che può anche incorporare quella intensiva, essa compare quando sono in attività due o più risorse naturali di diversa qualità, ciascuna producente un'omogenea materia prima.

Con l'analisi della rendita si stabiliscono due ordini tra le risorse naturali scarse: l'ordine di efficienza e l'ordine di redditività. Il primo dipende dai costi per unità di prodotto e dalla produzione per ettaro ed è quello da seguire nel porre in attività le terre. Il secondo spiega come si comportano le rendite sui processi già in attività, quando cresce il livello di attività del sistema economico mediante l'aumento nel numero dei processi con terra operanti.

Tecniche e tecnologie composte. Le tecniche sono caratterizzate da una molteplicità di settori interdipendenti, ciascuno dei quali utilizza una risorsa naturale e produce una materia prima che entra direttamente o

indirettamente nella produzione di tutte le altre merci. Le tecnologie sono invece *n* tecniche in attività, in quanto ognuna ha una scala massima di produzione delimitata dalla scarsità della risorsa naturale usata.

Da ciò discende anche l'analisi delle modificazioni che la tecnologia subisce nella dinamica per la presenza di risorse naturali e mezzi di produzione non prodotti. In base a uno schema a tecnologie composte, nel quale esiste una molteplicità di tecniche ciascuna delle quali si caratterizza per una risorsa naturale o mezzo di produzione non prodotto, si analizza la *composizione* di queste tecniche nei processi di accumulazione e di crescita. Ciò comporta una complessa analisi degli ordini di efficienza (dinamico-fisico, dinamico-valori e dinamico prezzi-distribuzione) tra le tecniche e quindi della loro successione di attivazione nell'accumulazione e nella dinamica. Ne seguono varie dinamiche non proporzionali per la differente struttura delle tecnologie con diversa rilevanza dei residui di produzione che non possono essere accumulati.

Progresso tecnico-tecnologico. La scarsità tecnologica è inversamente correlata al progresso tecnico. Viene individuata una serie complessa di progressi tecnici (strutturale, naturale, lineare, assoluto, relativo) poiché nel modello a tecnologie composte tale progresso può essere classificato solo con riferimento a numerose variabili. La distinzione tra progresso inerente una tecnica e quello inerente una tecnologia permette di valutare le interrelazioni tra progresso tecnico e tecnologico e di determinare le conseguenze degli stessi sulla capacità di accumulazione e di crescita del sistema economico e sull'allentamento dei vincoli posti dai mezzi di produzione non prodotti.

In definitiva questa analisi strutturale, anche se certamente schematica e incompleta, ci sembra abbia elementi di realismo, tenendo conto dei vincoli di scarsità delle risorse naturali, ma anche, sia pure sommariamente nella classificazione di diverse tipologie di progresso tecnico, della realtà storica. Non va dimenticato, infatti, che nella stessa i vincoli delle risorse naturali sono stati sempre superati nel lungo periodo.

Stilizzatori empirici

Questa denominazione raggruppa un insieme di analisi diverse che hanno in comune metodi stilizzati storici o quantitativi molto importanti per ridurre il divario fra l'astrazione della teoria pura e la descrizione completa dei fenomeni. Si è così costruita una semiteoria di grande rilievo che ha dato importanti risultati e complementi della teoria pura.

La prima linea di ricerca che ci interessa è quella storico-quantitativa sulla crescita e sullo sviluppo che riprende forza proprio negli anni Trenta del 20° secolo con i contributi fondamentali di Simon Kuznets (Kuznets, 1990).

Kuznets ritiene che si debba riportare l'attenzione sulle dinamiche di lungo periodo, come avevano fatto gli economisti classici, e su quelle secolari su cui si collocano i cicli di più breve periodo. L'approccio storico-quantitativo è esteso da Kuznets, nelle moltissime opere successive, ad altri temi centrali dello sviluppo, quali: *a*) le relazioni tra gli andamenti demografici e lo sviluppo economico; *b*) l'influenza delle innovazioni tecnologiche; *c*) le trasformazioni strutturali; *d*) le tendenze storiche della diseguaglianza dei redditi; *e*) l'accumulazione del capitale; *f*) la limitata diffusione internazionale dello sviluppo.

La complessità dello sviluppo emerge dunque da questa teoria storico-quantitativa che tratta di risorse naturali e ambiente quando: esamina le trasformazioni strutturali dell'economia e dell'agricoltura; esamina l'accumulazione del capitale; analizza le innovazioni tecnologiche e il rilievo di quelle sull'energia e i materiali industriali; analizza l'impatto delle innovazioni sull'ambiente.

In via di sintesi reputiamo si possa affermare che Kuznets è ottimista sulle capacità della tecnologia di rispondere, attraverso meccanismi di adattamento, anche agli effetti negativi sull'ambiente che essa può inizialmente indurre.

L'altra linea teorica analitico-quantitativa che ci interessa è quella di Leontief (1977) applicata alle risorse naturali. Questo contributo di Leontief, è bene ricordarlo, è stato da alcuni incluso in quel filone di grandi modelli di previsione globali che prendono avvio negli anni Settanta del 20° secolo. L'accostamento non ci convince non solo perché, mentre Leontief si fonda sulla teoria economica, i modelli globali sono previsioni senza teoria, ma anche perché Leontief in qualche misura reagisce ai modelli globali che avanzarono previsioni molto pessimistiche circa l'esaurimento delle risorse naturali e i rischi di un collasso dell'economia mondiale, sostenendo così una concezione di scarsità assoluta delle risorse naturali da cui discesero proposte per raggiungere una generica condizione di stabilità ecologica ed economica, una specie di stato stazionario (Meadows *et al*., 1972).

Leontief elabora un modello dell'economia mondiale basato sulla teoria economica input-output che giunge a conclusioni di scarsità relative delle risorse naturali-materie prime. Tale modello si compone di vari sottomodelli input-output collegati e relativi ad altrettante regioni nel mondo, per le quali vengono analizzate le interrelazioni tra la produzione e i consumi di merci e servizi e quello delle risorse naturali. La conclusione di Leontief è molto simile a quella di Kuznets e può essere riassunta così: «I limiti principali a una sostenuta crescita economica e a uno sviluppo accelerato sono politici, sociali e istituzionali piuttosto che materiali. Non esiste alcuna insormontabile barriera materiale che possa ostacolare nel 20° secolo lo sviluppo accelerato delle regioni in via di sviluppo» (Leontief *et al*., 1977).

Un nuovo interesse per i modelli di impostazione globale si è sviluppato con le preoccupazioni ambientali, quando queste, negli ultimi anni, sono state percepite quali pericoli di natura sistemica globale. Accanto alla crescente produzione di modelli ecologici globali, in particolare quelli del clima, e di grandi modelli multidisciplinari sulle interazioni ad ampia scala tra sistemi ecologici e sociali, si è assistito anche a una ripresa di modellistiche globali nella tradizione degli anni Settanta del 20° secolo, che abbiamo citato ma non approfondiremo, o a esse assimilabili.

In conclusione, sembra che continui a presentarsi un'antitesi tra l'approccio che tratta di limiti globali e scarsità assolute e quello che tratta invece di scarsità relative. Il divario dipende dalla diversa valutazione dei possibili impatti dell'innovazione e del meccanismo di sua generazione che appare ancora l'elemento di maggiore divisione delle due impostazioni, anche nella loro versione più recente orientata all'ambiente.

Bibliografia citata

Dasgupta P.S., Heal G. (1974) *The optimal depletion of exhaustible resources*, «The Review of Economic Studies», 41: Special volume for the Symposium on the economics of exhaustible resources, 3-28.

Hahn F.H., Matthews R.C.O. (1965) *The theory of economic growth: a survey*, in: American Economic Association-Royal Economic Society, *Surveys of economic theory*, London, Macmillan, 1965-1966, 3v.; v.II.

Harrod R.F. (1939) *An essay in dynamic theory*, «The Economic Journal», 49.

Harrod R.F. (1948) *Towards a dynamic economics*, London, Macmillan.

Hotelling H. (1931) *The economics of exhaustible resources*, «The Journal of Political Economy», 39, 137-175.

Jevons W.S. (1865) *The coal question: an inquiry concerning the progress of the nation, and the probable exhaustion of our coal-mines*, London, Macmillan.

Keynes J.M. (1936) *General theory of employment interest and money*, London, Macmillan.

Kuznets S. (1990) *Popolazione, tecnologia, sviluppo*, Bologna, Il Mulino.

Leontief W. (1941) *The structure of the American economy, 1919-1929*, Cambridge (MA), Harvard University Press.

Leontief W. (1951) *The structure of the American economy, 1919-1939*, New York, Oxford University Press.

Leontief W. (1953) *Domestic production and foreign trade. The American capital position re-examined*, «Proceedings of the American Philosophical Society», 97, 332-339.

Leontief W. *et al*. (1977) *The future of the world economy*, New York, Oxford University Press.

Malthus R. (1798) *An essay on the principle of population*, London, Johnson.

Meadows D.H. *et al*. (1972) *The limits to growth. The first report to the Club of Rome*, New York, Universe Book.

Mill J.S. (1848) *The principles of political economy with some of their applications to social philosophy,* London, Parker.

Neumann J. von (1945-1946) *A model of general economic equilibrium*, «The Review of Economic Studies», 13.

Pasinetti L. (1965) *A new theoretical approach to the problems of economic growth*, Città del Vaticano, Pontificiae Academiae Scientiarum Scripta Varia.

Pasinetti L. (1977) *Dalla dinamica classica alla dinamica keynesiana*, in: *Sviluppo Economico e distribuzione del reddito: saggi di teoria economica*, Bologna, Il Mulino.

Pasinetti L. (1981) *Structural change and economic growth*, Cambridge, Cambridge University Press.

Quadrio Curzio A. (1967) *Rendita e distribuzione in un modello economico plurisettoriale*, Milano, Giuffré.

Quadrio Curzio A. (1997) *Rendita*, in: *Enciclopedia delle Scienze Sociali Treccani*, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana Treccani, 1991-2001, 9v.; v.VII, 395-407.

Quadrio Curzio A. (1998) *Risorse e rendita: un contributo teorico con premesse storiche*, «Il Risparmio», 3, 417-441.

Quadrio Curzio A., Pellizzari F. (1981) *La teoria economica delle risorse naturali: una storia sofferta e imbarazzante ma aristocratica e creativa*, «Energia», 2, 14-29.

Quadrio Curzio A., Pellizzari F. (1996) *Risorse, tecnologie, rendita*, Bologna, Il Mulino.

Quadrio Curzio A. *et al.* (1996) *Materie prime*, in: *Enciclopedia delle Scienze Sociali Treccani*, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana Treccani, 1991-2001, 9v.; v.V, 559-575.

Rawls J. (1971) *A theory of justice*, Cambridge (MA), Harvard University Press.

Ricardo D. (1817) *On the principles of political economy and taxation*, London, John Murray.

Schumpeter J.A. (1949) *The theory of economic development*, Cambridge (MA), Harvard University Press.

Smith A. (1904) *An inquiry into the nature and causes of the wealth of nations*, London, Methuen, 2v.

Solow R.M. (1956) *A contribution to the theory of economic growth*, «Quarterly Journal of Economics», 70, 65-94.

Solow R.M. (1974a) *The economic of resources or the resources of economics*, «The American Economic Review», 64, 1-14.

Solow R.M. (1974b) *Intergenerational equity and exhaustible resources*, «The Review of Economic Studies», 41: Special volume for the Symposium on the economics of exhaustible resources, 29-45.

Sraffa P. (1960) *Produzione di merci a mezzo di merci*, Torino, Einaudi.

Stiglitz J.E. (1974) *Growth with exhaustible natural resources: efficient and optimal growth paths*, «The Review of Economic Studies», 41: Special volume for the Symposium on the economics of exhaustible resources, 123-137.

Alberto Quadrio Curzio

Fausta Pellizzari

Roberto Zoboli

Università Cattolica del Sacro Cuore di Milano
Milano, Italia

1.2

Innovazione tecnologica, scarsità relativa, investimenti

1.2.1 Innovazione ed efficienza d'uso delle risorse: fatti stilizzati

Sul piano empirico, l'operare dell'innovazione tecnologica per l'uso e lo stoccaggio delle risorse viene generalmente rappresentato attraverso indicatori di intensità o efficienza, che esprimono l'evoluzione dell'uso delle risorse in rapporto a variabili quali popolazione e PIL. L'evoluzione temporale di tali indicatori tende a segnalare un disaccoppiamento, vale a dire una decrescente intensità di energia/emissioni dell'attività economica, ossia una crescente efficienza/produttività nell'uso delle risorse.

Tali regolarità hanno porttato alla definizione di fatti stilizzati sulle relazioni tra efficienza e crescita economica che sono noti come *curve di Kuznets ambientali* (Stern, 2004), a causa della loro somiglianza con le regolarità individuate da Simon Kuznets (1955) nelle relazioni di lungo periodo tra crescita economica e distribuzione del reddito.

L'importanza di tali indicatori risiede altresì nel fatto che organismi internazionali e alcune istituzioni nazionali li utilizzano anche per valutare l'efficacia delle politiche energetico-ambientali e delle strategie di sostenibilità (IEA, 1997, 2001a,b; OECD, 2002; DEFRA/DTI, 2003; EEA, 2003).

Inoltre, alcuni paesi tendono ad adottare target di intensità/efficienza per importanti politiche, ad esempio il target di intensità di emissioni in rapporto al PIL, adottato dagli Stati Uniti nella propria politica del clima in alternativa al target sui livelli di emissione adottato dal Protocollo di Kyoto.

Le interpretazioni economiche dei meccanismi di innovazione sottostanti i progressi sintetizzati dagli indicatori di efficienza rimangono comunque aperte e complesse, proprio mentre cresce la domanda di ulteriori sostanziali progressi nell'efficienza stessa. In questo capitolo si indagherà sulle evidenze empiriche nella dinamica di medio e lungo periodo di questi indicatori e ne sarà discusso il loro significato; verranno sviluppate alcune analisi sul possibile ruolo dei fattori economici, in particolare i prezzi e i mercati delle risorse, e di quelli istituzionali, in particolare le politiche del clima, nell'innescare e sostenere progressi di efficienza d'uso delle risorse energetiche.

Indicatori di disaccoppiamento e curve di Kuznets ambientali: significato e limiti

Facendo riferimento a uno schema di tipo $I=P\cdot A\cdot T$,[1] l'impatto totale (per es., il consumo di energia) rappresentato dalla variabile I, può essere espresso come il risultato (assunto moltiplicativo) degli impatti della popolazione P, della *affluence* A, ossia del livello di sviluppo misurato dal PIL *pro capite*, e dell'impatto per unità di attività economica, vale a dire I/PIL, come indicatore della tecnologia del sistema, T. In tale formulazione, il modello è un'identità contabile, utile per analisi di scomposizione del ruolo relativo di P, A, e T per l'evoluzione di I nel tempo o per il suo diverso livello tra paesi.

Il significato di P e A come fattori, generalmente crescenti, di pressione sugli impatti è immediato, mentre T è un indicatore di intensità, che misura quante 'unità di impatto' sono richieste da un sistema economico (o da un settore) per produrre un'unità (un euro) di PIL. È quindi un coefficiente tecnico che, se riferito al sistema, rappresenta l'efficienza di quest'ultimo nell'utilizzo di una data risorsa ed esprime lo stato medio della tecnologia. Se T decresce nel tempo indica un guadagno di efficienza, e può essere direttamente considerato come un indicatore di disaccoppiamento tra attività economica e uso delle risorse.

[1] A partire dalla formulazione di Ehrlich (1971), molte varianti dello schema sono state utilizzate per studiare la dinamica delle risorse globali, in particolare in relazione alla popolazione.

In uno schema di tipo *IPAT*, tre aspetti dell'analisi di disaccoppiamento e delle curve di Kuznets emergono con chiarezza. Innanzitutto, guardare solo alla dinamica di *T* può dare indicazioni fuorvianti sul ruolo risolutivo dell'innovazione tecnologica per i problemi delle risorse. La diminuzione di *T* può essere forte, ma *I* può essere stabile o aumentare se la crescente efficienza non è sufficiente a compensare l'effetto di scala determinato dall'aumento di *P* e di *A*. Può verificarsi anche il contrario in fasi in cui la debolezza della crescita economica (diminuzione di *A*) comporta una diminuzione di *I* ma non di *T*, come è accaduto nell'Europa dell'Est e in Russia all'avvio della 'transizione al mercato' negli anni Novanta. Quindi, una diminuzione di *I* è sempre un segnale positivo per le risorse, ma può non essere il risultato di un guadagno strutturale di efficienza specifica nell'uso delle risorse (cioè in *T*), mentre una diminuzione di *T* indica sempre un guadagno strutturale di efficienza, ma non significa necessariamente che l'utilizzo totale delle risorse (cioè *I*) sia in diminuzione. L'ambiguo significato delle diminuzioni di *T* è rilevante nel caso delle emissioni globali di gas serra, per le quali *T* diminuisce (aumenta l'efficienza) ma *I* continua ad aumentare. Per esempio la politica del clima degli Stati Uniti adotta un target sull'intensità di emissioni del PIL, cioè un target su *T*, a differenza del target sul livello di emissioni, cioè *I*, adottato dal Protocollo di Kyoto, ma una politica efficace per la diminuzione di *T* non garantirà anche la diminuzione di *I*, cioè la variabile più importante dal punto di vista ambientale.

In secondo luogo, anche se una riduzione di *T* indica che qualcosa di positivo avviene nel sistema, essa deve essere spiegata in termini tecnologici ed economici. Nello schema *IPAT*, si assume che le variabili *P*, *A* e *T* siano indipendenti tra loro. In realtà, la dinamica dei sistemi economici mostra che le tre variabili sono interdipendenti, attraverso un insieme di causazioni dirette e indirette e, nel medio-lungo periodo, di retroazioni dinamiche. Per esempio, l'evidenza suggerisce che la dinamica della popolazione (*P*) dipende in parte dalla dinamica del reddito *pro capite* (*A*) e, in un certo grado, viceversa.[2] Relazioni e retroazioni simili emergono anche per *T*, la cui dinamica può dipendere dal PIL (*pro capite*) e viceversa, se *T* è riferito a una risorsa chiave come l'energia. Inoltre, la dinamica di *I* stesso può influenzare quella di *T*, se la scarsità segnalata dall'impatto stimola, attraverso i mercati (prezzi relativi) o le politiche, processi di invenzione, innovazione tecnologica, diffusione di tecnologie che si riflettono in efficienza specifica per l'uso della risorsa. In pratica, una diminuzione di *T* riflette una complessa combinazione di micro e macro processi economici e tecnologici, inclusi feedback dinamici, che sono di natura eterogenea, non deterministica e parzialmente endogena, sulla cui spiegazione ci soffermeremo nel resto di questa analisi.

In terzo luogo, le curve di Kuznets ambientali (EKC, Environmental Kuznets Curves) riguardano esattamente alcune delle relazioni che abbiamo ora segnalato, per esempio, tra *I* e PIL o tra *T* e PIL (*pro capite*), ma, sebbene possano fornire regolarità empiriche di grande interesse euristico, esse non esauriscono il problema di una soddisfacente spiegazione economica. L'ipotesi suggerita dalle EKC è, in breve, che una relazione a U rovesciata tra consumo di risorse e PIL *pro capite* può essere documentata per un certo numero di risorse, inquinanti e fonti di energia. Il consumo (di energia) o le emissioni (di inquinanti) dapprima crescono in corrispondenza di livelli di sviluppo economico relativamente bassi, poiché prevale un effetto di scala determinato da *P* e *A*, e quindi tendono a diminuire in modo più o meno proporzionale a più elevati livelli di sviluppo economico, disaccoppiandosi dal PIL *pro capite*, per il prevalere di un effetto di efficienza determinato da *T*.[3] In modo simile al suo riferimento kuznetsiano per la distribuzione del reddito, l'ipotesi non deriva da un modello teorico, ma da una intuizione originata e supportata dall'indagine empirica. Solo recentemente alcuni contributi hanno cercato di collocare l'ipotesi EKC in modelli formalizzati (Andreoni e Levinson, 2001; Chimeli e Braden, 2005).

Non siamo interessati in questa sede alla formalizzazione teorica e alle diverse formulazioni delle EKC. Notiamo solamente che se la formulazione riguarda una relazione tra *I* e PIL (*pro capite*), allora l'analisi delle EKC fornisce le stesse informazioni dell'analisi di *T*. Inoltre, se vi è una formulazione EKC tra *I* e PIL (*pro capite*), occorre che ve ne sia una anche tra *T* e PIL, poiché *P* e PIL sono, con qualche eccezione, sempre crescenti nel medio-lungo periodo, e quindi deve esservi stato disaccoppiamento a qualche livello del PIL. Invece, se vi è una formulazione delle EKC tra *T* e PIL (*pro capite*), non necessariamente ve n'è una tra *I* e PIL, poiché *P* e PIL possono avere spinto *I* più di quanto la diminuzione di *T* è stata capace di compensare. È questo il caso, per esempio, delle emissioni globali di CO_2 (v. oltre).

Il limite principale rimane che, individuando solo il PIL (*pro capite*) come principale variabile esplicativa, l'analisi delle EKC soffre delle stesse limitazioni dell'analisi del disaccoppiamento, o di *T*, ma con un rischio addizionale. L'evidenza empirica derivante dalle EKC potrebbe infatti fornire la fuorviante indicazione che una

---

[2] Per un rassegna delle differenti posizioni degli economisti circa l'effetto positivo o negativo della popolazione sulla crescita economica: Zoboli, 1996.

[3] Per una presentazione delle EKC con una discussione delle principali ipotesi ed evidenze empiriche: De Bruyn *et al*., 1998. Estese rassegne della letteratura sono presentate in: Dasgupta *et al*., 2002; Dinda, 2004; Stern, 2004.

rapida crescita verso livelli elevati di PIL *pro capite* conduce automaticamente all'efficienza nell'uso delle risorse, e quindi la migliore politica per ridurre l'impatto sull'ambiente è la crescita economica. Tuttavia, lo schema *IPAT* indica che la crescita del PIL (*pro capite*) comporta, di per se stessa, un effetto di scala sul consumo di risorse e sulle emissioni per ogni livello di T e P.

In generale, solo se l'effetto negativo della crescita del PIL (*pro capite*) su T è stabilmente più elevato del suo effetto positivo su I, il processo di crescita economica può condurre a una diminuzione assoluta di I, assumendo come dato l'effetto della crescita di popolazione.[4] Ciò è di rilievo per il consumo di energia e le emissioni di gas serra a livello globale, in presenza di una rapida crescita di popolazione e reddito nei paesi in via di sviluppo. L'elasticità negativa di T rispetto alla crescita del PIL *pro capite* dovrebbe essere molto elevata nel prossimo futuro, data l'esperienza di un T stazionario o addirittura crescente in molti di questi paesi, al fine di evitare una possibile *catastrofe di scala* dovuta alla dinamica del reddito e della popolazione. In definitiva, anche se la relazione tra crescita economica ed efficienza è un importante fatto stilizzato, la crescita economica rimane solo una spiegazione implicita dell'efficienza ambientale e non elimina la necessità di esplicite strategie di miglioramento di T attraverso specifiche innovazioni.

Tendenza degli indicatori e analisi empiriche

Gli indicatori di intensità/efficienza energetica e di emissioni da fonti energetiche (ovvero T nello schema precedente) sono monitorati da anni da diversi organismi internazionali (come la IEA, International Energy Agency), agenzie nazionali (come il DOE, Department of Energy, statunitense) e altre fonti. Le tendenze che emergono sono, a fronte di un consumo di energia in continuo aumento, quelle di una intensità energetica sul PIL (fonti primarie) ancora crescente solo nei paesi a basso sviluppo ma in rapida crescita, e decrescente invece nella generalità degli altri paesi.

In prospettiva storica, il consumo di energia primaria per unità di PIL era già decrescente alla fine del 19° secolo nel Regno Unito, e dagli anni Venti e Trenta del 20° secolo negli Stati Uniti, in Germania e in Francia. Nel caso dell'Italia, il ritardo di industrializzazione ha condotto a una intensità energetica sul PIL crescente, anche se strutturalmente bassa rispetto ad altri paesi, fino agli anni Cinquanta e quindi a un'intensità decrescente da allora a oggi. A partire dagli anni Settanta, in concomitanza con gli *oil shocks*, tali tendenze si sono ulteriormente rafforzate e diffuse a tutti i paesi avanzati. In Germania, per esempio, il PIL reale è cresciuto del 50% tra il 1970 e i primi anni Novanta, mentre il consumo di energia primaria è rimasto pressoché costante.

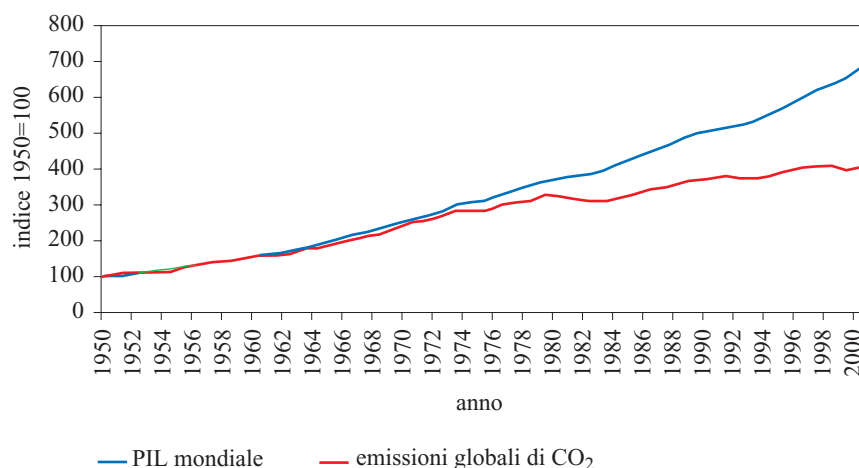
Il declino delle intensità energetiche per le fonti primarie coinvolge da tempo anche numerosi paesi in via di sviluppo ancora nelle prime fasi di industrializzazione. In Cina, per esempio, nonostante una formidabile crescita della domanda di energia, le riforme della fine degli anni Settanta, orientate verso un aumento dei prezzi energetici, hanno condotto l'intensità energetica del prodotto nazionale a diminuire del 50% tra il 1980 e la fine degli anni Novanta (Zhang, 2000).

Numerosi lavori hanno indagato i fattori generali e specifici della diminuzione nel tempo delle intensità energetiche. In generale, la diminuzione nei singoli paesi avanzati è da attribuire alla combinazione di: cambiamenti del mix settoriale della struttura produttiva, in particolare un peso relativo decrescente di settori intensivi di energia, che riflette anche il mutamento nella divisione del lavoro tra paesi su scala globale; sostituzione tra fonti e cambiamento del mix energetico con effetti di maggior rendimento economico per un dato consumo energetico complessivo; innovazioni tecnologiche specifiche di risparmio ed efficienza energetica.

Il declino dell'intensità energetica dell'output ha comportato una parallela diminuzione dell'intensità di emissioni di CO_2 in rapporto al PIL, che è stata amplificata da una *decarbonizzazione* del consumo di energia con il passaggio continuo a fonti con minori emissioni specifiche. Negli Stati Uniti, l'intensità di carbonio del consumo di energia primaria è diminuito dello 0,25% annuo dal 1800, mentre la corrispondente diminuzione è stata dello 0,3% su scala globale dal 1850 (Gruebler *et al.*, 1999).

Tali processi di efficienza si sono accentuati decisamente dopo gli anni Settanta, quando il forte aumento dei prezzi, determinando una diffusa percezione di scarsità energetica, ha portato all'adozione di strategie tecnologiche e di politiche favorevoli al risparmio di energia (Martin, 1990; Casler e Afrasiabi, 1993; Rosenberg, 1994, 1996). In alcuni casi, la decrescente intensità e la maggiore efficienza energetica derivano da innovazioni non specifiche, come il cambiamento del regime dei materiali in alcuni settori che, attraverso la leggerezza e la dematerializzazione, comporta minori fabbisogni energetici a parità di funzione. A tale riguardo, sviluppi simili verso una maggiore efficienza d'uso in rapporto al PIL si sono manifestati per la maggior parte dei materiali industriali. Nel caso dei minerali e dei metalli, per esempio, per i quali storicamente coesistevano materiali con intensità d'uso crescenti e decrescenti rispetto al PIL, gli anni Settanta hanno rappresentato un punto di svolta e il declino dell'intensità d'uso

[4] Più precisamente, se $I=f(P,A,T)$, dove A è un indicatore di sviluppo economico, con $\partial I/\partial A$, $\partial I/\partial P$, $\partial I/\partial T>0$, e $T=g(A)$, con $dT/dA<0$, allora la derivata totale di I rispetto ad A sarà negativa se $\partial I/\partial A<\partial I/\partial T\cdot dT/dA$, ovvero se l'effetto diretto positivo di A su I è minore dell'effetto negativo di A su T, dato l'effetto di T su I.

fig. 1. Dinamica del PIL reale mondiale e delle emissioni di CO_2 da fonti fossili.

su scala globale si è esteso a quasi tutti i metalli (Tilton, 1989; Considine, 1991; Labson e Cropton, 1993; Fortis, 1994). Verso la fine degli anni Novanta vi è stato un rallentamento del declino dell'intensità energetica in numerosi paesi, riconducibile in prima approssimazione al declino dei prezzi reali delle fonti fossili, ma senza un rovesciamento delle tendenze di fondo verso una maggiore efficienza (v. oltre).

Anche se tali evidenze stimolano l'idea che esista una curva di Kuznets per l'energia, le analisi sulle EKC sono state indirizzate soprattutto alle emissioni inquinanti e all'effetto serra, in connessione con le politiche per il cambiamento climatico. Le prime ricerche sulle relazioni tra emissioni atmosferiche e reddito, in cerca di una curva di Kuznets, sono dei primi anni Novanta (Holtz-Eakin e Selden, 1992; Ten Kate, 1993; Grossman e Krueger, 1994; Selden e Song, 1994). Sono seguiti numerosi lavori che hanno dibattuto gli aspetti statistico-econometrici e di interpretazione economica delle curve di Kuznets ambientali (Yandle *et al.*, 2002), mettendo progressivamente in discussione la solidità delle evidenze empiriche.[5]

Nel caso delle emissioni di CO_2 da fonti fossili, le tendenze di disaccoppiamento derivanti dallo sviluppo economico sono state studiate per molti singoli paesi e su scala globale, fornendo tuttavia risultati non univoci a causa del ridotto orizzonte temporale considerato, o del fatto che si tratta di dati *cross country* per un numero limitato di anni. Una prospettiva di lungo o lunghissimo periodo, come quella presentata nella **fig. 1**, offre invece indicazioni chiare, almeno su scala globale. Essa mostra che le emissioni di CO_2 da fonti fossili sono disaccoppiate dal PIL globale a partire dagli anni Settanta, riflettendo i cambiamenti strutturali avvenuti per l'energia. Le emissioni continuano tuttavia a crescere e si tratta quindi di un 'disaccoppiamento relativo', vale a dire una diminuzione di intensità invece che una diminuzione assoluta, a causa dell'operare degli altri macrofattori, cioè popolazione e reddito reale *pro capite*, che l'aumento di efficienza non riesce a compensare. Seppure in modo differenziato, è quello che sta accadendo nella maggior parte dei singoli paesi.

Le **figg. 2** e **3** mostrano gli stessi fenomeni in una prospettiva di lunghissimo periodo, dal 1870 al 2000, in termini di curve di Kuznets.[6] Le emissioni continuano a crescere all'aumentare del PIL reale mondiale, seppure in modo decrescente, e quindi non esiste una curva di Kuznets per i livelli di emissione. Tale curva sembra esistere invece per l'intensità di emissione che presenta un andamento approssimativamente a U rovesciata rispetto al PIL reale, come predetto dalla teoria. Se l'efficienza rappresenta lo stato della tecnologia, le innovazioni e i cambiamenti strutturali dei sistemi economici hanno avuto negli ultimi cinquanta anni effetti continui e potenti, ma questi ultimi sono ancora inadeguati rispetto alla domanda di innovazione necessaria alla stabilizzazione o alla diminuzione delle emissioni.

---

[5] Per alcuni fenomeni ambientali, come la produzione di rifiuti, non vi è evidenza di progressi in linea con una curva di Kuznets (Mazzanti e Zoboli, 2005a).

[6] Nelle figg. 2 e 3, i dati sulle emissioni da fonti fossili sono quelli prodotti dal CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center). I dati sul PIL sono tratti dal database dell'OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). I dati resi disponibili dall'OECD sul PIL reale mondiale sono stime puntuali di Angus Maddison per gli anni 1870, 1900, 1913 e serie temporali dal 1950 al 2000. I dati negli intervalli 1871-1899 e 1901-1912 sono nostre estrapolazioni basate sull'assunzione di un tasso annuo di crescita medio costante tra i due anni disponibili. I dati per il periodo 1914-1949, data l'instabilità dell'economia mondiale nel periodo e quindi il non realismo di un tasso di crescita costante, sono nostre stime. È stato in tal sede assunto che il PIL mondiale sia proporzionale, in ogni anno dell'intervallo, al PIL totale di un insieme di 44 paesi nel database di Maddison che rappresentano il 68% del PIL mondiale nel 1913 e il 71% nel 1950. Si noti che gli stessi paesi, tra cui tutti i maggiori industrializzati, rappresentano tra il 68% e il 71% del PIL mondiale anche per tutto il periodo 1950-2000.

1.2.2 I meccanismi dell'innovazione tecnologica per l'energia e l'ambiente

Le tendenze degli indicatori sopra considerati segnalano l'operare dell'innovazione per le risorse naturali, ma offrono una spiegazione solo implicita dei meccanismi con cui l'innovazione stessa emerge e opera. Se, da un lato, anche l'innovazione per l'energia e le emissioni risponde ai normali meccanismi dell'innovazione (Malerba, 2000), dall'altro lato essa riguarda l'uso di risorse scarse, e risponde quindi al modello di *scarsità innovativa* delineato nel cap. 1.2. In particolare, essa è influenzata da: *a*) segnali specifici di scarsità relativa emergenti dai mercati e dai prezzi che possono condurre a innovazioni; *b*) le numerose politiche pubbliche adottate da tutti i paesi per questi settori; *c*) dinamiche macroeconomiche e cambiamenti strutturali dei sistemi economici; *d*) innovazioni generali in altri campi. A loro volta, i processi innovativi per le risorse influenzano, in qualche misura, tutti questi ambiti.

Sul ruolo dei mercati e prezzi nell'innovazione è in corso una riscoperta dell'ipotesi di *innovazione indotta*, originariamente formulata da John Hicks negli anni Trenta in ambito di macrodinamica economica.[7] In breve, essa suggerisce che un cambiamento dei prezzi relativi dei fattori produttivi tende a generare innovazione tecnologica che riduce l'uso del fattore produttivo il cui prezzo è cresciuto rispetto a quello degli altri fattori.

Si tratta di un'ipotesi che conduce a risultati non dissimili da quelli dei modelli multisettoriali di rendita, crescita e distribuzione del reddito illustrati nel cap. 1.2, sebbene le variabili di quantità assumano un ruolo centrale nella dinamica teorizzata da questi ultimi (Quadrio Curzio e Pellizzari, 1996, 1999). L'ipotesi hicksiana di innovazione indotta ha avuto in passato numerosi sviluppi teorici e applicativi (Ruttan e Hayami, 1985; Kemp, 1997; Ruttan, 2002; Mazzanti e Zoboli, 2005b, 2006) ed

[7] Più esattamente l'ipotesi hicksiana si riferisce alla *invenzione indotta* (Hicks, 1985).

fig. 2. Emissioni mondiali di CO_2 da fonti fossili in relazione al livello del PIL mondiale tra il 1870 e il 2000.

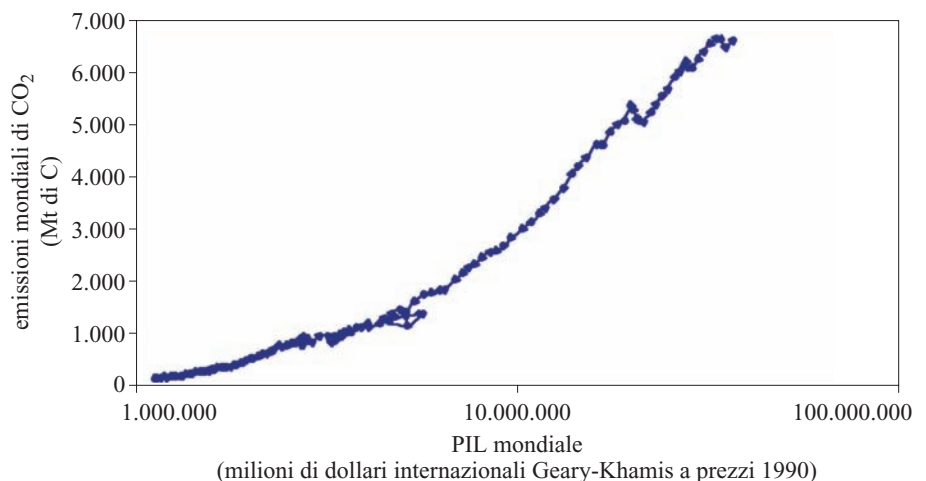
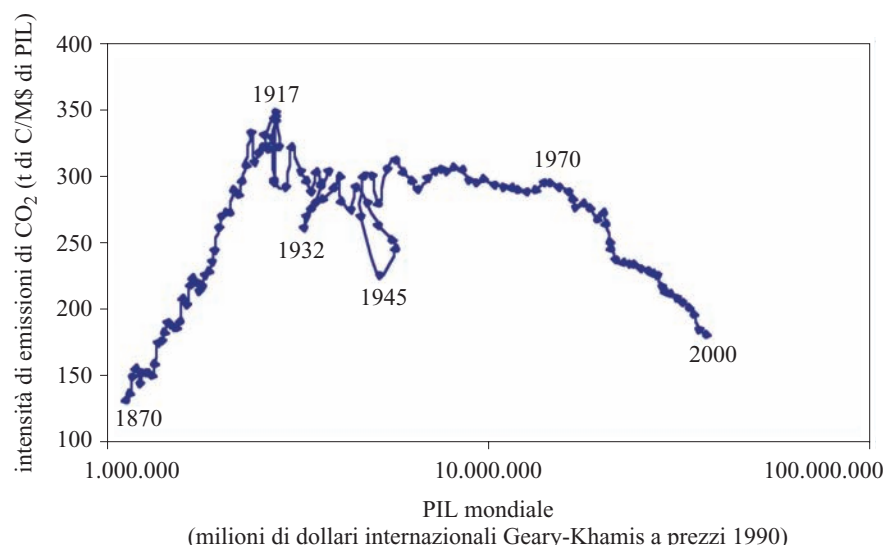



fig. 3. Intensità di emissioni di CO_2 da fonti fossili in relazione al livello del PIL mondiale tra il 1870 e il 2000.

è riproposta da numerosi recenti modelli di *innovazione endogena* applicati a energia e politiche del clima (Carraro *et al.*, 2003).

Svilupperemo nel seguito due specifici ambiti di possibile validità delle ipotesi di innovazione indotta: il ruolo dei prezzi per l'efficienza energetica e il ruolo delle politiche pubbliche (in particolare quelle per il cambiamento climatico) per l'efficienza di emissioni.

Prezzi relativi e innovazione tecnologica

Gli eccezionali aumenti dei prezzi di energia e materie prime degli anni Settanta hanno avuto effetti nello stimolare sia cambiamenti strutturali delle economie, sia processi innovativi di carattere sistemico con rilievo sull'efficienza complessiva di uso delle risorse, sia specifiche innovazioni indotte volte a risparmiare le risorse che i mercati segnalavano come scarse (Quadrio Curzio, 1983; Sylos Labini, 1984; Quadrio Curzio *et al.*, 1994; Mokyr, 1995; Quadrio Curzio e Zoboli, 1995a,b; Rosenberg, 1996; Quadrio Curzio e Zoboli, 1997; Popp, 2002).

L'interpretazione dei prezzi relativi dell'energia come principale stimolo all'innovazione sembra tuttavia indebolita da quanto accaduto nel corso degli ultimi due decenni, quando una caduta dei prezzi reali dell'energia, dopo la metà degli anni Ottanta, non ha causato un processo inverso di innovazioni che sostituiscono energia, divenuta meno scarsa, ad altri fattori produttivi. Sempre utilizzando indicatori generali, la **fig. 4** mostra come il forte incremento dei prezzi verificatosi negli anni Settanta abbia determinato un declino dell'intensità delle emissioni di CO_2 da fonti fossili, strettamente collegate al consumo di energia primaria, ma mostra anche come la caduta successiva dei prezzi reali non abbia cambiato il trend declinante, che prosegue.

Anche se tale andamento può essere influenzato da aspettative sulle politiche per il clima, l'inerzia tendenziale dell'efficienza è troppo forte per non avere spiegazioni più strutturali. Mentre infatti in una visione di economia neoclassica tale assenza di simmetria giocherebbe contro un ruolo decisivo dei prezzi relativi, in una visione di dinamica strutturale ed evoluzionista essa può essere un importante suggerimento circa la natura dei processi di innovazione indotta in presenza di capitale fisso.

La maggior parte delle innovazioni che risparmiano energia e materie prime sono incorporate in beni capitali di media e lunga durata (per esempio, impianti industriali, automobili e abitazioni), e ciò può spiegare sia una certa lentezza nell'adozione e diffusione di soluzioni di efficienza energetica già disponibili, sia la scarsa reversibilità per un lungo tempo dei guadagni di efficienza acquisiti.

Analizzando i meccanismi di efficienza energetica nel lungo periodo, Rosenberg (1994) suggerisce che, nonostante la sostituibilità tra diverse fonti energetiche possa essere alta e sia possibile risparmiare energia senza cambiamenti rilevanti dei processi e prodotti, il raggiungimento di maggiore efficienza richiede sempre

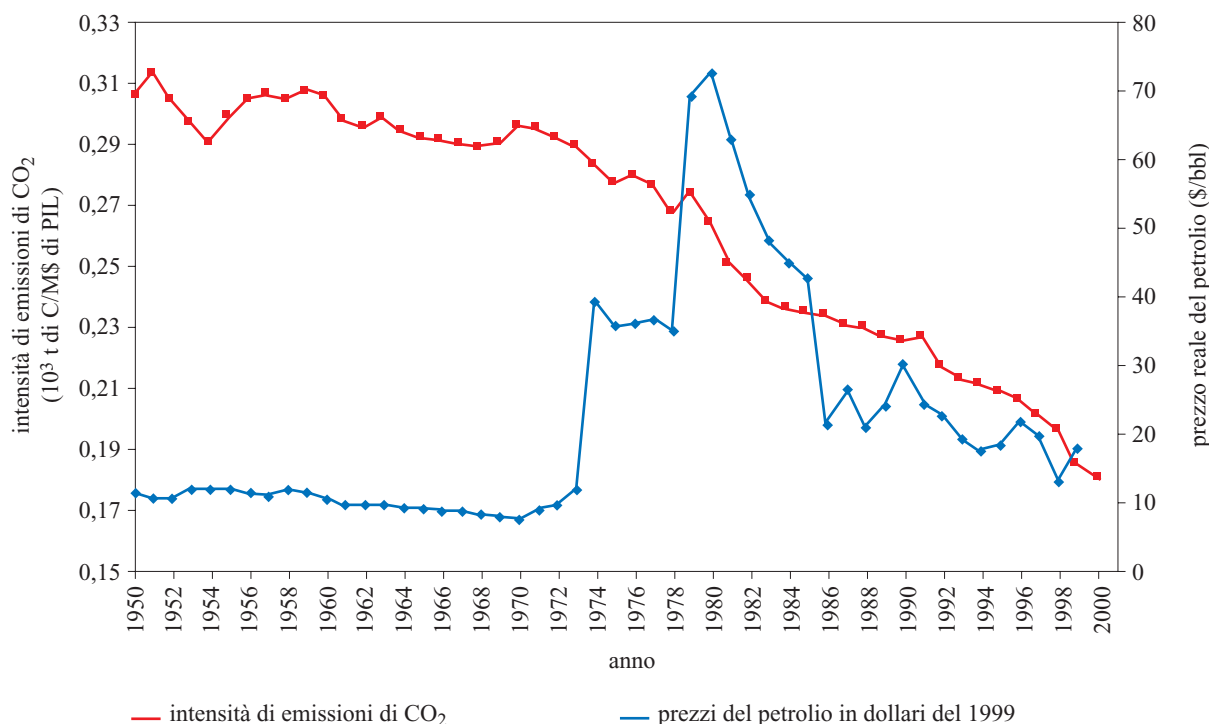



fig. 4. Prezzi reali dell'energia e intensità di emissioni di CO_2 tra il 1950 e il 2000.

qualche investimento in capitale. Di conseguenza, l'efficienza tende ad avere tempi lenti anche se le tecnologie di risparmio sono disponibili e anche se i mercati e i prezzi stanno esercitando forti stimoli di risparmio. La ragione è che tali tecnologie, sebbene soddisfino il criterio di abbassare i costi specifici degli input energetici, non abbassano i costi totali perché comportano costi di investimento. Solo quando si è in prossimità di cicli di rinnovo del capitale e/o quando i prezzi dell'energia sono estremamente alti, e attesi così per lungo tempo, l'adozione di tali tecnologie sarà favorevole in termini di costi totali.

Meccanismi di questo tipo si manifestano con grande complessità nel settore dell'edilizia i cui consumi energetici rappresentano circa il 40% del totale dell'Unione Europea (UE). In tale settore, l'adozione di tecnologie disponibili potrebbe portare alla riduzione di un quinto del consumo di energia rispetto ai livelli attuali.[8] Tuttavia, le variabili che guidano le decisioni di investimento in efficienza energetica in edilizia sono molto numerose, i soggetti che prendono tali decisioni sono eterogenei e vi è difficoltà di misurazione dell'efficienza rispetto ad altri settori. Per le nuove costruzioni, la decisione di incorporare efficienza energetica è presa dal costruttore o dal proprietario. In entrambi i casi, il problema economico fondamentale è far riconoscere al mercato, attraverso il valore incrementale dell'immobile, il proprio investimento in efficienza che determina un più basso consumo e un risparmio di costi lungo la vita utile dell'immobile stesso.

L'investimento in retrofitting costituisce un problema sostanzialmente diverso dal punto di vista economico, poiché riguarda la scelta del tempo in cui fare l'investimento, nel caso valga la pena farlo. In generale, nell'investimento in questione, i prezzi attuali dell'energia sono più importanti di quelli attesi per il futuro, poiché essi influenzano il costo totale nel possibile tempo di non adozione, che è quello più vicino al presente e quindi più pesato essendo i costi in valore attuale. L'aspetto interessante dei costi di adozione di retrofitting è che, se sono attesi decrescenti nel futuro a un tasso adeguato, l'adozione si rinvierà al futuro. Quindi, anche se il valore attuale dei risparmi di energia attesi è superiore al costo di adozione presente, cioè il beneficio netto è positivo, la tecnologia può non essere adottata se c'è innovazione tecnologica continua e abbastanza rapida, o se sono attesi degli incentivi pubblici futuri (che riducono il costo di adozione) maggiori di quelli presenti (Jaffe e Stavins, 1994).

Questo esempio mostra anche come le aspettative sui prezzi possano avere un ruolo rilevante per la sostituzione di capitali con altri che incorporano maggiore efficienza. Anche se tali aspettative si rivelassero sbagliate *a posteriori*, con un risparmio di costi inferiore a quello atteso a causa di prezzi declinanti, una volta raggiunta una maggiore efficienza è comunque più costoso tornare a una minore efficienza che mantenere quella acquisita, poiché l'energia risparmiata ha comunque un valore positivo, a prescindere dal suo prezzo. Se forti aumenti dei prezzi hanno indotto investimenti in capitali che incorporano efficienza, il cambiamento che produce minori segnali di scarsità (cioè una diminuzione dei prezzi) può rallentare l'adozione e la diffusione di tecnologie efficienti, ma difficilmente può portare all'indietro verso minore efficienza. Ciò vale a maggior ragione per cambiamenti, come quelli avvenuti dopo gli anni Settanta, che hanno radicalmente riconfigurato i sistemi tecnologici ed economici avanzati. In particolare, sono i capitali di più lunga durata e più interconnessi attraverso i sistemi infrastrutturali a mostrare la maggiore inerzia in termini di efficienza (Gruebler *et al.*, 1999). Nel determinare l'inerzia, e quindi anche la scarsa reversibilità dei miglioramenti di efficienza, vanno aggiunti i processi cumulativi di apprendimento associati all'ampliamento del mercato delle nuove tecnologie, che riducono i loro costi e ne consolidano i ritorni economici positivi, anche con rovesciamenti dei prezzi relativi.

Gli investimenti espliciti in ricerca e sviluppo e nuove innovazioni seguono percorsi simili. Solo in condizioni stabilmente favorevoli, per esempio aumenti dei prezzi dell'energia ritenuti duraturi, si mette in moto il processo di investimento in ricerca e sviluppo fino allo stadio commerciale delle nuove tecnologie e, quindi, un processo di diffusione che, come per la generalità delle tecnologie, è graduale secondo modelli di tipo logistico (decollo, maturità, saturazione e declino). In questo modo, i prezzi relativi dell'energia possono operare, nella terminologia di Rosenberg, come *focusing device*, meccanismi di puntamento delle aree di ricerca e sviluppo e innovazione di maggior valore. Salvo condizioni estreme di cambiamento delle variabili, ogni cluster di innovazioni tende a partire dagli standard di efficienza precedenti e a innalzarli, anche per effetto di trascinamento di programmi di ricerca e sviluppo, come per esempio quelli della ricerca europea, che sono di lunga durata e non rispondono subito a cambiamenti delle variabili economiche. È piuttosto nei nuovi programmi di ricerca e innovazione che entra lo stato attuale dei mercati dell'energia, determinando un diverso grado di priorità nell'allocazione delle risorse finanziarie, come è evidente per la storia di scarsa attenzione ai programmi sull'energia da fonti rinnovabili con bassi prezzi del petrolio (prescindendo dalle pressioni ambientali).

Tale interpretazione degli effetti irreversibili e delle inerzie innovative associate a forti o non momentanei

[8] Ciò equivarrebbe a un risparmio del 10% delle importazioni nette di prodotti petroliferi e a una riduzione di emissioni di gas serra pari al 20% dell'impegno della UE nell'ambito del Protocollo di Kyoto.

cambiamenti dei prezzi relativi è sostenuta anche dall'evidenza su trend storici dei prezzi in termini reali. Sebbene il dibattito sembri ancora aperto, vi è crescente evidenza in favore di trend secolari declinanti, o non crescenti, dei prezzi reali della maggior parte delle materie prime e delle fonti energetiche. Contrariamente all'ipotesi di una crescente scarsità di risorse, il declino dei prezzi reali nel lungo periodo suggerisce una relativa abbondanza. Quest'ultima, combinata con guadagni continui di efficienza d'uso, può sostenere l'ipotesi di una dinamica tecnologica unidirezionale del tipo descritto. Infatti, forti segnali di scarsità, attraverso fasi di alti prezzi reali, inducono aumenti di efficienza, mentre il successivo declino dei prezzi reali non stimola un aumento delle intensità d'uso di energia e materiali, dati i meccanismi di inerzia del capitale fisso e dei programmi di investimento in innovazione. L'efficienza tende quindi a muoversi unidirezionalmente verso la parte bassa più avanzata della curva di Kuznets, secondo meccanismi simili a quelli suggeriti dalle teorie degli stadi della crescita, delle onde lunghe, dell'alternanza tra tecnologie dominanti (Vasco, 1987; Rostow, 1990; Marchetti, 1991; Gruebler *et al*., 1999).

Meccanismi paralleli di innovazione efficiente operano anche per l'offerta di risorse. L'offerta di energia e materie prime, pure con prezzi reali declinanti, continua a crescere sostenuta dal bisogno di compensare con più alte quantità i prezzi in declino e dalle innovazioni che riducono i costi di estrazione e permettono quindi di mantenere le rendite dei produttori. Il ruolo delle innovazioni *cost saving* per il mantenimento di alta offerta nel settore petrolifero è del resto noto (IEA, 2001b).

In altri termini, i prezzi relativi dell'energia e dei materiali possono operare come stimoli iniziali di processi dinamici di lunga durata che comportano cambiamenti dei sistemi tecnologici e produttivi tali da mutare definitivamente le condizioni di partenza, tanto che successivi cambiamenti inversi dei prezzi relativi non hanno effetto simmetrico rispetto a quello degli aumenti. La particolare intensità dei cambiamenti dei prezzi negli anni Settanta può contribuire a spiegare sia l'accelerata diminuzione tendenziale delle intensità energetiche, sia la loro scarsa reattività al declino dei prezzi reali degli anni Ottanta e Novanta. Quest'ultimo tuttavia ha decelerato i processi di innovazione per l'efficienza e ciò rappresenta un'importante questione per le politiche energetiche e per quelle del cambiamento climatico.

Politiche del clima e innovazione tecnologica

I cambiamenti dei prezzi relativi non possono costituire la spiegazione unica delle innovazioni osservabili. Le risorse e l'ambiente sono infatti oggetto di numerose politiche pubbliche che influenzano i prezzi stessi, le quantità offerte e domandate, gli investimenti in ricerca e sviluppo e altre variabili.

In particolare, le politiche fiscali e di regolazione hanno svolto tradizionalmente un grande ruolo nel filtrare i cambiamenti dei prezzi energetici, mutandoli sia in senso amplificativo, sia in senso compensativo. Inoltre, i livelli medi e la struttura dei prezzi dell'energia sono molto differenziati nei diversi paesi, essendo i prodotti energetici soggetti a una varietà di interventi fiscali che non trova riscontro in altri settori. Poiché la domanda di energia è relativamente inelastica nel breve periodo, lo scopo prevalente della tassazione energetica è il gettito. Tuttavia, la struttura e il livello dei prezzi modificati dal carico fiscale possono avere oggettivamente effetti incentivanti su risparmio e tecnologie efficienti nel medio-lungo periodo, oppure, nel caso opposto, possono operare come sussidio implicito che incentiva stabilmente un elevato consumo. Negli ultimi anni, l'emergere delle preoccupazioni collegate al clima si è manifestato con l'introduzione di strumenti di fiscalità energetico-ambientale (CET, Carbon-Energy Tax) in vari paesi europei. In tal modo, le politiche possono introdurre segnali di scarsità che, nel caso di risorse ambientali come il clima, il mercato non può dare e possono quindi incentivare anche l'innovazione tecnologica.

In realtà, l'attuale dibattito vede posizioni diverse sugli impatti economici e tecnologici delle politiche energetico-ambientali (Jaffe *et al*., 2003). Da un lato, l'ipotesi della *perdita di produttività/competitività* sostiene che: le politiche di risparmio energetico e riduzione delle emissioni creano dei costi di opportunità per il sistema produttivo; tali politiche deprimono la crescita e la competitività dei paesi più ambientalmente avanzati; le innovazioni per adempiere alle politiche spiazzano l'innovazione in altre e più produttive aree tecnologiche. Dall'altro lato, l'*ipotesi di Porter* (Porter e van der Linde, 1995) afferma che: gli investimenti indotti dalle politiche energetico-ambientali non spiazzano altri investimenti; le innovazioni ottenute compensano pienamente i costi sostenuti riducendo i costi di compliance; gli investimenti in innovazione ambientale possono generare dei vantaggi competitivi per le tecnologie e i prodotti delle imprese che li intraprendono.

In sostanza, l'intero dibattito ruota intorno al fatto che le politiche energetico-ambientali stimolino o meno l'innovazione, che quest'ultima sia economicamente vantaggiosa in termini di costi netti sociali e che possa generare nuove aree di mercato per gli investitori.

Anche se su ciò permangono aree di consenso e di dissenso, il dibattito di policy degli anni Ottanta e Novanta ha focalizzato l'attenzione sui costi e gli effetti di innovazione (vale a dire sulla efficienza dinamica) degli obiettivi e degli strumenti delle politiche. La teoria e le evidenze empiriche suggeriscono che gli strumenti economici sono di minor costo sociale rispetto agli strumenti tradizionali (limitazioni quantitative, standard, controlli, ecc.) e possono essere più efficaci nello stimolare

innovazione. Nel caso dell'energia e del clima, ciò ha portato dapprima alle proposte di utilizzare la tassazione ambientale dell'energia attraverso la CET e, in seguito, alle proposte di creare mercati dei permessi commerciabili di emissioni (ET, Emissions Trading).

Le proposte di CET in Europa risalgono agli anni Ottanta e hanno trovato una ferma resistenza da parte di alcuni paesi e attori economici, basata sulla tesi della perdita di produttività/competitività. Esse sono state accantonate dopo che, alla Conferenza di Rio del 1992, la proposta europea di una *carbon tax* globale non ha avuto seguito per la resistenza americana. Alcuni paesi europei hanno tuttavia dato luogo a esperienze di CET nazionali. Le analisi *ex post* del loro impatto sono scarse, in contrasto con l'enorme numero di simulazioni *ex ante* delle CET sul sistema economico e tecnologico, e poco dicono sugli effetti di innovazione nella pratica (Baranzini *et a*l., 2000; Mazzanti e Zoboli, 2000). In generale, emerge che l'effetto dello strumento è stato principalmente quello di una correzione del complesso sistema di tassazione energetica, con esiti incerti, probabilmente trascurabili, sia sull'innovazione indotta che sulla competitività.

Con il Protocollo di Kyoto, l'accento si è spostato sull'altro principale strumento economico in politica ambientale, vale a dire la creazione di mercati dei permessi negoziabili (nelle due principali forme, *cap and trade* e *baseline and credit*). Inizialmente proposti dagli Stati Uniti sulla scorta delle numerose applicazioni nazionali agli inquinanti atmosferici, tali strumenti sono divenuti caratterizzanti per il Protocollo di Kyoto e hanno generato un ampio dibattito ancora aperto. Con la mancata ratifica statunitense del Protocollo nel 2001, la UE ha preso la testa nello sviluppo di tali strumenti, dando luogo all'European Union Emissions Trading Scheme (EU ETS), lo schema di emission trading europeo per la CO_2 (direttiva 2003/87/EC). La connessa 'direttiva Linking' consente l'utilizzo di crediti di biossido di carbonio derivanti da *Joint Implementation* (investimenti nei paesi di cui all'Allegato I, cioè in paesi industrializzati e in transizione) e *Clean Development Mechanism* (investimenti nei paesi non inclusi nell'Allegato I, cioè in paesi in via di sviluppo) da parte degli operatori dell'EU ETS.

Lo schema europeo, avviato nel 2005, coinvolge circa 12.000 imprese dei settori caratterizzati dalle emissioni più intense (dalla produzione di energia termoelettrica fino all'industria cartaria) che producono il 40% circa delle emissioni totali dell'Unione, e rappresenta la maggiore esperienza di mercato dei permessi di emissione esistente al mondo. Con l'EU ETS decolla il finora piccolo mercato mondiale della CO_2, che genera un prezzo per essa e quindi un costo di opportunità delle emissioni. Quest'ultimo rende vantaggiosa l'adozione di tecnologie di abbattimento o innovazioni che risparmiano energia ed emissioni.

Anche in tali applicazioni degli strumenti di Kyoto l'innovazione attesa indotta assume un ruolo centrale sia per la riduzione dei costi di raggiungimento degli obiettivi di Kyoto (**tab. 1**), sia per un possibile ruolo dell'Europa nel fornire tecnologie efficienti al mercato mondiale.

In generale, ci si attende che l'EU ETS sia costo-efficace poiché comporta riduzioni di costi (questi ultimi rappresentati da perdite di PIL) rispetto ad altri strumenti di politica energetica per gli stessi obiettivi. Tuttavia non

tab. 1. Costo del Protocollo di Kyoto: valori (%) del PIL rispetto allo scenario di riferimento con e senza innovazione indotta (Criqui e Kitous, 2003)

Paesi	Kyoto (ET e strumenti flessibili) senza innovazione indotta		Kyoto (ET e strumenti flessibili) con innovazione indotta	
	2010	2015	2010	2015
Australia	−0,18	−0,55	−0,15	−0,37
Giappone	−0,15	−0,25	−0,11	−0,19
Unione Europea	−0,25	−0,44	−0,21	−0,36
Europa dell'Est e Federazione Russa	0,34	1,73	0,09	1,11
Altri paesi Allegato I	−0,52	−0,87	−0,42	−0,69
Stati Uniti	−0,03	−0,05	−0,01	−0,03
Paesi non Allegato I	0,00	0,01	0,00	0,00
Totale mondiale	−0,14	−0,18	−0,12	−0,16

è certo come e in che modo produca elevati incentivi all'innovazione. Il compito di allocare le quote di emissione è stato lasciato ai singoli paesi della UE, seppure con approvazione della commissione. I paesi hanno attuato le allocazioni, in generale, in modo non particolarmente restrittivo, cioè a basso costo per le industrie nazionali (in linea con l'ipotesi della perdita di produttività/competitività), e con allocazioni discrezionali tra i settori nazionali coinvolti.

Il risultato è una certa abbondanza globale di quote rispetto al *sentiero di Kyoto* che, combinata in prospettiva con un flusso di crediti di carbonio a basso costo da paesi in via di sviluppo (direttiva Linking) e da Est Europa/Russia (cosiddetta *hot air*), prospetta un mercato a bassi prezzi della CO_2 (da 6 a 15 €/tCO_2eq secondo le simulazioni[9]). Tali bassi prezzi non possono stimolare importanti innovazioni di riduzione delle emissioni, poiché inducono gli operatori a porsi sul mercato come acquirenti di riduzioni realizzate da altri a un costo minore rispetto a quello dei propri abbattimenti. Ciò induce a prospettare che i principali effetti innovativi possano limitarsi a processi di adozione di tecnologie esistenti e alla loro diffusione, anche a livello internazionale attraverso investimenti in *joint implementation* e *clean development mechanism*. Solo quando le opportunità di riduzione a basso costo saranno esaurite allora i prezzi della CO_2 potranno crescere e segnalare scarsità, inducendo impulsi innovativi più forti.

È perciò incerto se e quanto lo sviluppo del mercato dei permessi indurrà innovazioni per l'energia e l'ambiente in Europa, anche rispetto agli Stati Uniti, il cui programma per il clima è esplicitamente rivolto ai programmi tecnologici e agli obiettivi di intensità di emissioni, sebbene questi ultimi siano poco impegnativi e quindi, di per sé, poco incentivanti.

L'importanza delle capacità di *incentivo dinamico* delle politiche energia-clima è sottolineata dai numerosi modelli di analisi degli impatti di Kyoto che adottano ipotesi di 'innovazione endogena'. Tali modelli sottolineano tuttavia le numerose difficoltà di comprendere i meccanismi effettivi dell'innovazione (Carraro *et al*., 2003). Per questo motivo, se gli strumenti delle politiche non sono sufficienti a generare le innovazioni necessarie, dovrebbero essere attuate nuove esplicite politiche di ricerca e sviluppo per energia e clima o essere potenziati i consistenti programmi di ricerca già in campo nella ricerca europea e nazionale (Popp, 2004).

Da questo punto di vista, è da notare che energia e ambiente assumono già un certo peso diretto nei programmi di ricerca dell'Unione Europea, in particolare attraverso un budget specifico di 4,8 miliardi di euro (10% del totale) nel VII Programma Quadro per la ricerca, e possono ricevere importanti influenze da altre aree di innovazione, per esempio i materiali e le nanotecnologie. Rappresentano inoltre una componente di un certo rilievo nel Programma Nazionale della Ricerca 2005-2007, lanciato recentemente in Italia.

La possibilità che l'innovazione per energia-ambiente possa avere un ruolo nella Strategia di Lisbona per l'innovatività dell'economia dell'Unione è d'altro canto segnalata dal lancio dell'Environmental Technologies Action Plan (ETAP). L'ETAP è stato adottato dal Consiglio Europeo del marzo 2004 (European Commission, 2005) e sposa chiaramente una prospettiva che abbiamo definito ipotesi di Porter, quando sottolinea che: *a*) le tecnologie cosiddette ambientali occupano oltre 2 milioni di persone nell'UE; *b*) l'impatto delle politiche ambientali sull'occupazione è neutrale o positivo; *c*) gli effetti negativi di competitività delle politiche di controllo dell'inquinamento sono limitati; *d*) le innovazioni ambientali possono generare opportunità di mercato internazionale, dato il crescente coinvolgimento dei grandi paesi in rapida crescita, come la Cina, nelle politiche globali energia-ambiente, in particolare nel dopo-Kyoto.

Bibliografia citata

Andreoni J., Levinson A. (2001) *The simple analytics of the Environmental Kuznets Curve*, «Journal of Public Economics», 80, 269-286.

Baranzini A. *et al.* (2000) *A future for carbon taxes*, «Ecological Economics», 32, 395-412.

Carraro C. *et al.* (2003) *Endogenous technical change in environmental macroeconomics*, «Resource and Energy Economics», 25, 1-10.

Casler S.D., Afrasiabi A. (1993) *Input composition and the energy-output ratio*, «Structural Change and Economic Dynamics», 4, 267-277.

Chimeli A., Braden J. (2005) *Total factor productivity and the Environmental Kuznets Curve*, «Journal of Environmental Economics and Management», 49, 366-380.

Considine T.J. (1991) *Economic and technological determinants of material intensity of use*, «Land Economics», 67, 99-115.

Criqui P., Kitous A. (2003) *Kyoto protocol implementation: impact JI and CDM credits to the European emission allowance trading scheme*, Bruxelles, Directorate General Environment of the European Commission.

Dasgupta P.S. *et al.* (2002) *Confronting the Environmental Kuznets Curve*, «Journal of Economic Perspectives», 16, 147-168.

De Bruyn S. *et al*. (1998) *Economic growth and emissions: reconsidering the empirical basis of EKC*, «Ecological Economics», 25, 161-175.

DEFRA (UK Department for Environment Food and Rural Affairs)/DTI (UK Department of Trade and Industry) (2003) *Sustainable consumption and production indicators*, London, DEFRA.

Dinda S. (2004) *Environmental Kuznets Curve Hypothesis: A Survey*, «Ecological Economics», 49, 431-455.

[9] tCO_2eq: tonnellate di biossido di carbonio equivalente.

EEA (European Environment Agency) (2003) *Europe's environment. The third assessment*, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities, EEA Report 10.

Ehrlich P.R. (1971) *The population bomb*, London, Ballantine.

European Commission (2005) *Report on the implementation of the environmental technologies action plan in 2004*, 27 January, COM2005.

Fortis M. (1994) *Economic growth and the intensity of use of industrial materials*, in: Quadrio Curzio A. *et al.* (editors) *Innovation resources and economic growth*, Berlin, Springer.

Grossman G.M., Krueger A.B. (1994) *Economic growth and the environment*, NBER (National Bureau of Economic Research), Working Papers 4634.

Gruebler A. *et al.* (1999) *Dynamics of energy technologies and global change*, «Energy Policy», 27, 247-280.

Hicks J. (1985) *Methods of dynamic economics*, Oxford, Claredon.

Holtz-Eakin D., Selden T.M. (1992) *Stoking the fires? CO2 emissions and economic growth*, NBER (National Bureau of Economic Research), Working Papers 4248.

IEA (International Energy Agency) (1997) *Indicators of energy use and efficiency*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2001a) *Energy indicators and sustainable development*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2001b) *World energy outlook. Assessing today's supplies to fuel tomorrow's growth*.

Jaffe A.B., Stavins R.N. (1994) *The energy paradox and the diffusion of conservation technology*, «Resource and Energy Economics», 16, 91-122.

Jaffe A.B. *et al.* (2003) *Technological change and the environment*, in: Mäler K.-G., Vincent J.R. (edited by) *Handbook of environmental economics.* Amsterdam, Elsevier, 3v.; v.I: *Environmental degradation and institutional*.

Kemp R. (1997) *Environmental policy and technical change: a comparison of the technological impact of policy instruments*, Cheltenham, Elgar.

Kuznets S. (1955) *Economic growth and income inequality*, «The American Economic Review», 45, 1-28.

Labson B.S., Cropton P.L. (1993) *Common trends in economic activity and metals demand: cointegration and the intensity of use debate*, «Journal of Environmental Economics and Management», 25, 147-161.

Malerba F. (a cura di) (2000) *Economia dell'innovazione*, Roma, Carocci.

Marchetti C. (1991) *The future*, International Institute for Applied Systems Analysis, RP-91-5, May.

Martin J.M. (1990) *Energy and technological change. Lessons from the last fifteen years*, «Science, Technology and Industry Review», July.

Mazzanti M., Zoboli R. (2000) *The application of carbon-energy tax in Italy and other European countries*, in: Confindustria-IPA-IRS, *Rapporto energia*, Roma.

Mazzanti M., Zoboli R. (2005a) *Delinking and Environmental Kuznets Curves for waste indicators in Europe*, «Environmental Sciences», December, 409-425.

Mazzanti M., Zoboli R. (2005b) *The drivers of environmental innovation in local manufacturing systems*, «Economia Politica», 3, 399-438.

Mazzanti M., Zoboli R. (2006) *Economic instruments and induced innovation. The European policies on end-of-life vehicles*, «Ecological Economics», 58, 318-337.

Mokyr J. (1995) *Environmental crises and technological change*, in: Quadrio Curzio A., Zoboli R. (editors) *Science, economics, and technology for the environment*, Milano, Cariplo Foundation for Scientific Research.

OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) (2002) *Indicators to measure decoupling of environmental pressure from economic growth*, Paris, OECD.

Popp D. (2002) *Induced innovation and energy prices*, «The American Economic Review», 92, 160-180.

Popp D. (2004) *R&D subsidies and climate policy: is there a "free lunch"?*, National Bureau of Economic Research, Working Papers 10880.

Porter M.E., Linde C. van der (1995) *Towards a new conception of the environment-competitiveness relationships*, «Journal of Economic Perspectives», 9, 97-118.

Quadrio Curzio A. (1983) *Primary commodity prices, exhaustible resources and international monetary relations: alternative explanations*, in: *Distribution, effective demand and international economic relations. Proceedings of a conference held by the Centro di studi economici avanzati, Trieste*, London, MacMillan.

Quadrio Curzio A., Pellizzari F. (1996) *Risorse, tecnologie, rendita*, Bologna, Il Mulino.

Quadrio Curzio A., Pellizzari F. (1999) *Rents, resources, technology*, Berlin, Springer.

Quadrio Curzio A., Zoboli R. (a cura di) (1995a) *Ambiente e dinamica globale. Scienza, economia e tecnologie a confronto*, Bologna, Il Mulino.

Quadrio Curzio A., Zoboli R. (editors) (1995b) *Science, economics and technology for the environment*, Milano, Quaderni della Fondazione Cariplo per la Ricerca Scientifica.

Quadrio Curzio A., Zoboli, R. (1997) *The costs of sustainability*, in: *The 50th anniversary of the United Nations and the Italian contribution toward the realization of the "Earth Charter". Proceedings of the conference*, Rome (Italy), Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, May 1996.

Quadrio Curzio A. *et al.* (editors) (1994) *Innovation, resources and economic growth*, Berlin, Springer.

Rosenberg N. (1994) *Energy efficient technologies, past and future perspectives*, in: Quadrio Curzio A. *et al.* (editors) *Innovation, resources and economic growth*, Berlin, Springer.

Rosenberg N. (1996) *The impact of technological change on resources for growing population*, in: Colombo B. *et al.* (editors) *Resources and population*, Oxford, Claredon.

Rostow W.W. (1990) *Theorists of economic growth from David Hume to the present with a perspective on the next century*, New York, Oxford University Press.

Ruttan V.W. (2002) *Sources of technical change: induced innovation, evolutionary theory and path dependance*, in: Gruebler A. *et al.* (editors) *Technological change and the environment*, Washington (D.C.), Resources for the Future, 9-39.

Ruttan V.W., Hayami Y. (1985) *Agricultural development: an international perspective*, Baltimore (MD), The Johns Hopkins University Press.

Selden D.H., Song D. (1994) *Environmental quality and development: is there a Kuznets curve for air pollution emission?*, «Journal of Environmental Economics and Management», 27.

Stern D. (2004) *The rise and fall of the Environmental Kuznets Curve*, «World Development», 32, 1419-1439.

Sylos Labini P. (1984) *The forces of economic growth and decline*, Cambridge (MA), MIT Press.

Ten Kate A. (1993) *Industrial development and environment in Mexico*, The World Bank, Washington (D.C), Policy Research Working Papers 1125.

Tilton J.E. (1989) *The new view on minerals and economic growth*, «The Economic Record», 65, 265-278.

Vasco T. (editor) (1987) *The long-wave debate*, Berlin, Springer.

Yandle B. *et al.* (2002) *The Environmental Kuznets Curve. A primer*, Bozeman (MT), PERC Research Study 02-01.

Zhang Z. (2000) *Decoupling China's carbon emissions increase from economic growth: an economic analysis and policy implications*, «World Development», 28, 739-752.

Zoboli R. (1996) *Technology and changing population structure: environmental implications for the advanced countries*, «Dynamis-Quaderni», 6.

Alberto Quadrio Curzio

Fausta Pellizzari

Roberto Zoboli

Università Cattolica del Sacro Cuore di Milano
Milano, Italia

1.3

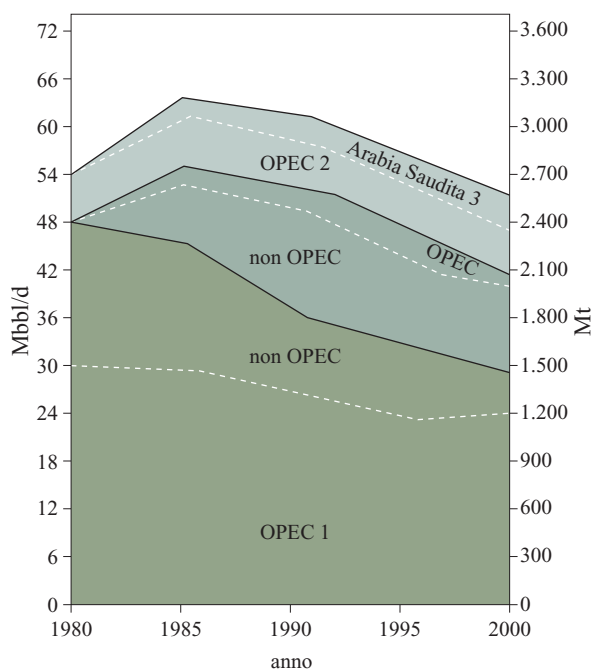
Riserve e risorse

1.3.1 Petrolio

Scoperta e rivalutazione delle riserve a oggi

La disponibilità potenziale di petrolio nel futuro è stata per lungo tempo una questione critica, tanto per l'industria quanto per i decisori politici (Williamson, 1963). Fin quando il petrolio è rimasto una fonte energetica relativamente marginale, con un utilizzo significativo ristretto a un numero relativamente piccolo di paesi (principalmente gli Stati Uniti), come si è effettivamente verificato fino alla Seconda Guerra Mondiale, il timore di una scarsità globale non costituiva un problema concreto. La preoccupazione di quei pochi paesi che prima del 1939 consumavano soprattutto petrolio era da ricondurre a una scarsità percepita degli approvvigionamenti interni.

Dopo il 1945, tuttavia, in un contesto in cui il petrolio stava rapidamente diventando la più importante fonte dei fabbisogni energetici globali (arrivando a soddisfare oltre la metà del consumo complessivo mondiale di energia nel 1958), si fece largo la percezione comune che il mondo sarebbe stato incapace di continuare a consumare petrolio per il resto del 20° secolo (Odell, 1963).

Questa opinione si rafforzò negli anni Sessanta a seguito di un'espansione del consumo di petrolio a un tasso annuo superiore al 7%, e fu fortemente sostenuta, agli inizi degli anni Settanta, in un articolo nientemeno che del primo geologo della British Petroleum (Warman, 1972). Nonostante la validità di base dell'analisi che aveva condotto a questo risultato fosse stata messa in discussione (Odell, 1973), il pessimismo sulle prospettive future del petrolio persisteva. Questo pessimismo venne infine espresso con maggiore incisività e in modo più conciso in uno studio, pubblicato in seguito con grande enfasi dalla British Petroleum, con il titolo di *Oil crisis… again?* (BP, 1979). Quello studio intendeva dimostrare che la produzione mondiale di petrolio (al di fuori del blocco sovietico) avrebbe inevitabilmente raggiunto un picco nel 1985, a soli sei anni dalla pubblicazione, come mostrato in **fig. 1**. Altre imprese e istituzioni che si occupavano di previsioni energetiche ritenevano che il punto di svolta del consumo mondiale di petrolio si sarebbe verificato verso la fine degli anni Novanta o all'inizio del 21° secolo (Grenon, 1979). In quel periodo, non meno di dodici studi con una visione pessimistica

1. Arabia Saudita 8,5 Mbbl/d, Iran 4 Mbbl/d, altri in base ai correnti valori limite di conservazione

2. Arabia Saudita 12 Mbbl/d, altri + 2,8 Mbbl/d

3. Arabia Saudita 14-16 Mbbl/d

produzione libera

possibili scoperte e sviluppi futuri

accertate e probabili

fig. 1. Previsione dello sfruttamento del petrolio (BP, 1979).

sulle prospettive del petrolio vennero analizzati nel dettaglio in un progetto di ricerca condotto dal Centre for International Energy Studies presso l'Erasmus University di Rotterdam (Odell e Rosing, 1980). Il progetto dimostrava che i timori circa una imminente scarsità a breve termine del petrolio si fondavano su parametri del tutto inadeguati, quali l'idea di un mondo completamente esplorato dal punto di vista petrolifero e l'idea di un mondo in cui 'la fine della storia' era ritenuta ormai raggiunta grazie ai processi di crescita della conoscenza e di avanzamento tecnologico nell'industria petrolifera. Inoltre, queste convinzioni assolute sul versante dell'offerta si combinavano poi con altre convinzioni assolute, quali l'assurdo concetto che il petrolio fosse caratterizzato da un'offerta perfettamente anelastica alla curva dei prezzi.

Inutile a dirsi, gli sviluppi del mondo reale presto minarono tutti gli aspetti di queste ipotesi allarmanti. Nel 1979, la crescita della domanda di petrolio arrivò a una battuta d'arresto contestualmente al pieno dispiegarsi dell'impatto della prima crisi petrolifera del 1973-74.

In seguito, nell'ambito della seconda crisi petrolifera del 1979-80, la domanda di petrolio scese anno dopo anno fino a toccare un minimo nel 1983 (quando risultò inferiore di oltre il 10% al suo picco storico del 1979). Ci vollero poi nove anni, fino al 1992, prima che il consumo mondiale di petrolio tornasse al livello del 1979. In seguito, persino durante gli ultimi otto anni del 20° secolo, l'incremento della domanda di petrolio rimase relativamente debole, con una crescita di appena l'11% (un tasso medio annuo dell'1,2%), e nei 21 anni successivi al 1979 dell'11,2% soltanto (ovvero lo 0,5% annuo). Il consumo cumulato di petrolio negli ultimi trent'anni del 20° secolo è stato di circa 90 Gtep, contro le 250 Gtep così fiduciosamente previste dall'industria nei primi anni Settanta (Warman, 1972).

Sul versante dell'offerta, la crescita delle riserve di petrolio convenzionale derivante da nuove scoperte (e, in misura anche più importante, dall'apprezzamento delle riserve di giacimenti scoperti da tempo) è stata superiore alla quantità di petrolio consumato (**tab. 1**). Dal 1971 al 2004, alle riserve provate si sono aggiunti quasi 1.350 Gbbl di petrolio (184 Gtep). Nello stesso periodo, sono stati consumati solo 785 Gbbl (107 Gtep).

A partire da questi dati, si può parlare di un mondo che negli ultimi trentaquattro anni sta 'annegando' nel petrolio invece di 'esserne a corto', come tanto diffusamente previsto negli anni Settanta e altrettanto di recente percepito (Laherrère, 2003).

Alla fine dell'anno 2000, utilizzato come base per studiare gli scenari petroliferi futuri del 21° secolo, 1.028 Gbbl (140 Gtep) di riserve accertate erano disponibili per la produzione. Si trattava di un volume sufficiente a soddisfare non solo la domanda del 2001 di 26,3 Gbbl (3,6 Gtep), ma anche a sostenere per altri 36 anni il consumo di petrolio al medesimo livello di produzione annuale. Se anche il consumo di petrolio crescesse a un tasso annuo del 2%, a partire dall'anno base 2000, le riserve già scoperte potrebbero teoricamente soddisfare i consumi di petrolio dei primi venticinque anni del 21° secolo.

Possiamo, tuttavia, predire con fiducia che il volume di riserve accertate dichiarato nel 2000 continuerà a subire revisioni al rialzo. Siffatte rivalutazioni sono, in verità, il risultato di un processo lungo e continuo, basato, in primo luogo, su frequenti rivalutazioni del potenziale dei giacimenti, in secondo luogo, su un miglioramento perfettamente normale delle conoscenze geologiche come conseguenza dell'esperienza produttiva che ha portato all'estensione dei giacimenti e, in terzo luogo, sul miglioramento dei tassi di recupero del petrolio presente in un giacimento, a seguito di significativi progressi nelle tecnologie produttive (Meyer e Olson, 1981; Odell, 1994; Smith e Robinson, 1997; McCabe, 1998).

La **fig. 2** rappresenta una visione cauta della probabile rivalutazione delle riserve di petrolio accertate nel 2000, dove viene indicata una crescita delle riserve al 2020 (senza alcuna nuova scoperta) di circa 350 Gbbl (47,7 Gtep). Questa quantità è sufficiente a estendere la disponibilità di petrolio estraibile dai giacimenti mondiali attualmente esplorati e scoperti (ma non ancora sviluppati) di un ammontare equivalente a circa 13 anni di produzione corrispondente al livello del 2000 (Shell International Petroleum Company, 2001).

In effetti, si può sostenere con vigore che le tecnologie avanzate attualmente in uso per definire o ridefinire la dimensione e le caratteristiche dei giacimenti petroliferi (soprattutto attraverso la cosiddetta metodologia della sismica 4D, per mezzo della quale si possono simulare le qualità dinamiche e il comportamento di un giacimento in produzione), da un lato, e le nuove tecniche di produzione recentemente sviluppate (in primo luogo, la perforazione orizzontale e i metodi avanzati di recupero del petrolio), dall'altro, aggiungono una nuova dimensione significativa alle prospettive di rafforzamento delle potenzialità dei giacimenti esistenti di produrre petrolio addizionale.

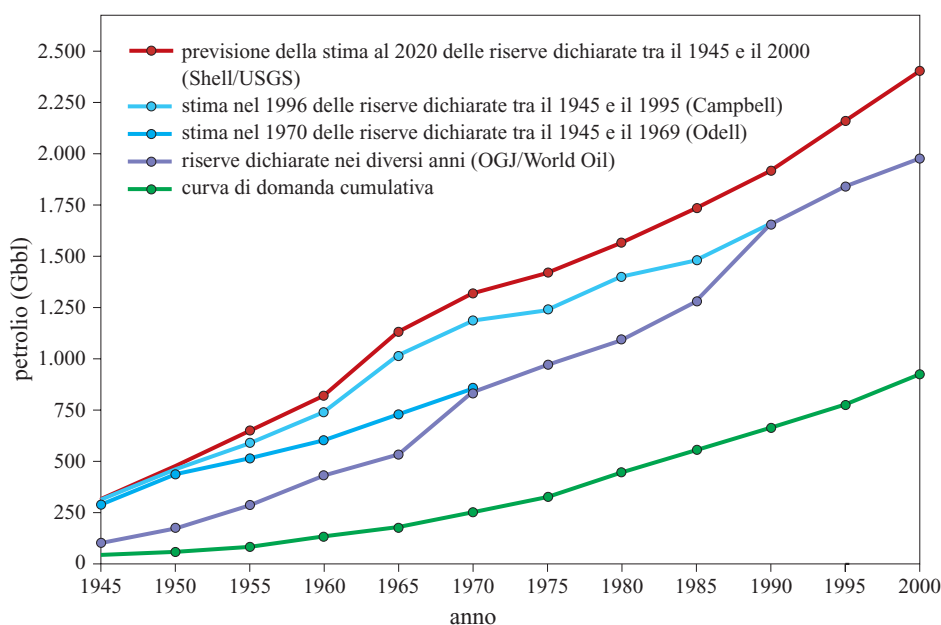
Fino a oggi, tuttavia, gli ingenti investimenti in queste nuove tecnologie sono stati ristretti soprattutto alle aree produttrici di petrolio dell'America Settentrionale e del Mare del Nord. Questi investimenti hanno evidenziato un significativo successo, misurato in termini di produzione incrementale di petrolio già raggiunta, e di potenziale produttivo per il futuro che non sarebbe stato in altri modi possibile (Smith e Robinson, 1997).

L'applicazione di queste tecnologie in altre parti del mondo è solo una questione di tempo necessario per creare, in primo luogo, la domanda di petrolio addizionale e, in secondo luogo, le condizioni politico-economiche in cui gli investimenti delle compagnie in possesso di

tab. 1. Sviluppo delle riserve di petrolio convenzionale (1971-2004)

	Riserve provate a inizio anno (Gbbl)	Produzione di petrolio dell'anno (Gbbl)	Addizioni lorde alle riserve (Gbbl)	Incremento netto o calo delle riserve (Gbbl)	Rapporto riserve/ produzione (a)
1971	521	18,4	38	20	28,3
1972	542	19,4	54	35	27,9
1973	577	21,2	35	14	27,2
1974	591	21,2	32	11	27,9
1975	602	20,2	31	11	29,2
1976	613	21,9	4	−18	28,0
1977	595	22,6	16	−7	26,3
1978	588	22,9	45	22	25,7
1979	610	23,7	22	−2	25,7
1980	608	22,8	34	11	26,7
1981	619	21,3	67	46	29,1
1982	665	20,1	30	10	33,1
1983	675	20,0	21	1	33,8
1984	676	21,1	44	23	32,0
1985	699	20,5	30	9	34,1
1986	708	21,4	67	45	33,1
1987	753	21,9	129	107	34,4
1988	860	22,8	83	60	37,7
1989	920	23,5	87	63	39,1
1990	983	23,8	26	2	41,3
1991	985	23,7	65	41	41,6
1992	1.026	23,9	46	22	43,3
1993	1.048	23,7	31	7	44,0
1994	1.055	23,8	29	5	44,3
1995	1.060	24,1	48	24	43,0
1996	1.084	24,7	40	14	44,9
1997	1.098	24,4	−67	−93	45,0
1998	1.005	26,0	31	6	38,7
1999	1.011	25,5	31	4	39,6
2000	1.015	26,5	40	13	38,3
2001	1.028	26,3	39	13	39,1
2002	1.030	26,2	28	2	39,3
2003	1.036	27,3	33	6	37,9
2004	1.062	28,3	54	26	37,5
Totale	27.948	785	1.343	553	

Fonte: Gli sviluppi delle riserve di petrolio convenzionale derivano dai rapporti annuali sulle riserve petrolifere mondiali in «Oil & Gas Journal» (1970-2004); «World Oil» (1971-2005); *De Golyer* [...] (1975-1983). I dati sulla produzione sono tratti da BP (1971-2005).

fig. 2. Stima delle riserve accertate di petrolio convenzionale rispetto alla domanda cumulativa (1945- 2000).

rilevanti competenze tecniche possano essere realizzati. Quanto detto ha una validità generale ma, nello specifico, è importante soprattutto per le due regioni petrolifere più ricche del mondo, vale a dire il Medio Oriente e le Repubbliche dell'ex Unione Sovietica.

In Medio Oriente, negli anni Settanta e Ottanta, l'impatto della nazionalizzazione delle compagnie petrolifere operanti nella maggior parte degli Stati della regione, combinato con le successive limitazioni finanziarie, gestionali e/o tecniche subite da gran parte degli enti statali nell'intraprendere le necessarie attività di esplorazione e sfruttamento, ha comportato l'attuale obsolescenza di gran parte dell'industria dell'upstream petrolifero nella più importante regione di produzione petrolifera mondiale. Tuttavia, si sta progressivamente affermando il riconoscimento della necessità di un cambiamento radicale cosicché sono oggi in corso accordi volti ad assicurare l'espansione dell'industria. Quando, nel primo decennio del 21° secolo, le *joint ventures* proposte e quelle potenziali tra alcune compagnie petrolifere internazionali e varie imprese pubbliche in Iran, Kuwait, Arabia Saudita, Iraq e altri paesi della regione diventeranno operative, queste porteranno a un significativo aumento delle riserve dell'area e della sua produzione potenziale (Odell, 1997; Centre for Global Energy Studies, 2001; Baqui e Saleri, 2004).

Analogamente, le industrie petrolifere della Russia e delle altre Repubbliche dell'ex Unione Sovietica attendono l'applicazione di nuove tecnologie e metodologie attraverso forme di *joint ventures* con compagnie petrolifere internazionali finanziariamente in grado di intraprendere i lavori.

Man mano che tali *joint ventures* vengono realizzate, la produttività delle industrie petrolifere di paesi come Russia, Ucraina, Azerbaigian, Kazakhstan e Turkmenistan subirà probabilmente un cambiamento radicale (Khartukov, 1997; Krylov *et al.*, 1998; Considine e Kerr, 2002). In effetti, nel 2004, le riserve accertate di questi paesi sono già cresciute di oltre il 50% rispetto ai loro livelli di un decennio prima.

In parte, sono proprio queste componenti politiche ed economiche nell'evoluzione delle prospettive del petrolio mondiale a indebolire significativamente la validità degli sforzi di coloro che ritengono imminente una crisi dell'offerta petrolifera (Campbell, 1997, 2003; Laherrère, 1997, 2003; Campbell e Laherrère, 1998).

Costoro, come nel caso dei loro predecessori Warman (1972) e Hols (1972) negli anni Settanta, non tengono conto, nella loro previsione di un picco della produzione petrolifera mondiale nel breve termine, delle dinamiche dei processi con i quali le riserve e la produzione di petrolio evolvono e, allo stesso modo, non considerano il ruolo centrale svolto dai fattori economici e da quelli politici nell'equilibrare i mercati (Lynch, 1999).

Simili allarmismi irrazionali riguardo a una prevista scarsità di petrolio all'inizio del 21° secolo dovrebbero quindi essere ignorati, soprattutto se si ricordano gli enormi costi che, in precedenza, la condivisione dei pronostici riguardanti la scarsità di petrolio tra i diversi responsabili delle politiche economiche ed energetiche aveva imposto negli anni Settanta all'economia mondiale (Adelman, 1993; Odell, 2001-2002a). Quell'episodio fu in larga parte responsabile non solo di prezzi del petrolio molto più alti e dei problemi sociali ed economici che questi causarono, ma anche dell'elevatissimo ammontare di investimenti economicamente non realizzabili che vennero effettuati in sistemi di produzione di energia alternativa e nello sfruttamento di riserve energetiche a più

alto costo (McCabe, 1998; Odell, 1998). Allo stato attuale, il mondo non può assolutamente permettersi di ripetere quell'insieme di eventi quasi disastroso. In effetti, le riserve petrolifere mondiali già accertate (e i processi attraverso i quali evolvono) eliminano esse stesse qualsiasi vincolo significativo verso l'alto sullo sviluppo della produzione per i primi 25 anni del 21° secolo, supponendo il mantenimento di una escursione minima dei prezzi nel primo quarto di secolo a un livello di circa 18-22 dollari al barile (in dollari del 2000), come avvenuto per gran parte dei vent'anni successivi al collasso dei prezzi del 1986. Al contrario, nei primi vent'anni del 21° secolo, ogni vincolo verso l'alto sull'offerta verrà probabilmente imposto dal persistere di una crescita della domanda relativamente lenta che, come descritto sopra, è continuata negli ultimi vent'anni.

La domanda di petrolio, in particolare, sarà limitata dalla crescente concorrenza del gas naturale, che dovrà fronteggiare in diversi mercati in gran parte del mondo fino al 2020.

Oltre tale data (e quindi anche al di là dell'importanza delle riserve attualmente accertate e della loro rivalutazione dinamica, basata sulla crescita della conoscenza e sui progressi tecnologici), occorre considerare la più incerta questione riguardante la dimensione della base di risorse ultime di petrolio e del loro sfruttamento futuro. Questo aspetto è stato descritto come «l'ignoto, l'inconoscibile e l'irrilevante» (Adelman, 1993), una definizione che in termini puramente economici è del tutto appropriata. In un mercato competitivo con diversi attori attivi, ciò che viene chiesto viene offerto (prodotto) purché il prezzo sia sufficientemente alto da sostenere le attività economiche in maniera redditizia.

Inoltre, la domanda deve anche essere anticipata dagli investimenti realizzati nella ricerca e nello sviluppo delle riserve, in modo che, considerato il lungo tempo che intercorre tra queste due fasi, il mercato possa essere servito. Come descritto sopra, negli ultimi trent'anni l'industria ha risposto esattamente in questo modo, nonostante il pessimismo che caratterizzava le previsioni di lungo termine del petrolio nei primi anni Settanta. Questa reazione ha fatto sì che negli ultimi anni Ottanta il rapporto riserve/produzione fosse di circa 40 anni, come evidenziato in tab. 1.

In questo contesto, non sorprende che ci sia stato solamente un anno a partire dal 1979 in cui le attività di esplorazione e sviluppo dell'industria non hanno consentito la piena ricostituzione dello stock di riserve, vale a dire il 1997. Questo fu l'anno in cui le dichiarazioni relative alle riserve fatte da un certo numero di paesi vennero ridimensionate dal «World Oil» a causa di dubbi riguardanti la recuperabilità del petrolio in un contesto di marcata flessione delle quotazioni. Ciò indica chiaramente che il normale processo economico di ricostituzione delle riserve sta funzionando in modo efficace. Qualsiasi preoccupazione seria relativa al tasso di conversione delle risorse petrolifere mondiali in riserve sarebbe giustificato solo nel caso in cui per diversi anni consecutivi (diciamo un minimo di cinque o sei) la produzione annuale eccedesse gli incrementi annui lordi delle riserve.

C'è un argomento, più recentemente addotto da Campbell (1997), secondo il quale gli incrementi annuali delle riserve (che comprendono sia le nuove scoperte sia la rivalutazione delle riserve dei giacimenti già scoperti) non dovrebbero essere considerati nel rimpiazzo o nella ricostituzione dello stock di riserve. Tale ricostituzione dovrebbe, secondo Campbell, tener conto solo delle scoperte di quelle del tutto nuove, mentre gli incrementi che provengono dalla rivalutazione di scoperte precedenti dovrebbero essere retrodatate all'anno di scoperta del giacimento considerato. Ma questo non è un argomento solido.

Per quanto riguarda l'economia del petrolio, il 'perché e il per come' dello sviluppo delle riserve sono irrilevanti. Sono la loro consistenza e la loro dichiarata disponibilità a soddisfare il mercato in un determinato momento temporale a risultare essenziali in termini di equilibrio tra offerta futura e domanda futura. Quanto detto rende non valida, ai fini di una previsione dell'offerta, la natura delle serie storiche elaborate da Campbell (1997), nelle quali i dati sugli incrementi delle riserve da giacimenti già scoperti sono retrodatati all'anno di scoperta.

In base a questo procedimento, i giacimenti scoperti più di recente hanno avuto meno tempo per essere sottoposti al normale processo di rivalutazione rispetto ai giacimenti scoperti diversi anni (o addirittura decenni) prima, cosicché il confronto tra le riserve recuperabili nei campi scoperti da lungo tempo e quelle nei campi scoperti di recente perde di validità. Retrodatare le riserve col senno di poi, tenendo in considerazione lo sviluppo recente delle tecnologie per la valutazione e il loro recupero, e i significativi cambiamenti che hanno interessato i costi di produzione e i prezzi di mercato, è semplicemente inappropriato ai fini di una moderna valutazione economica dello sfruttamento petrolifero. Rende il passato più attraente di quanto in realtà non fosse per gli operatori economici dell'epoca, mentre il presente risulta essere meno interessante.

Per esempio, come viene evidenziato in fig. 2, le prospettive per l'industria nel 1950 dipendevano dall'esistenza, allora indicata, di circa 125 miliardi di barili di riserve accertate residue, in un momento in cui quasi 65 miliardi di barili erano già stati consumati, così che il volume delle riserve dichiarato all'epoca sembrava essere relativamente contenuto rispetto al tasso annuo di utilizzo, pari in quel periodo a 8 miliardi di barili. Ma venti anni più tardi, nel 1970, venne dimostrato che nei giacimenti scoperti al 1950 esistevano quasi 375 miliardi di barili di petrolio recuperabile residuo.

In seguito, passati altri vent'anni, fino al 1990, il grafico mostra che le riserve ancora da recuperare

dall'insieme dei giacimenti del 1950 erano ulteriormente aumentate di 50 miliardi di barili circa. In questo modo, la temuta incombente scarsità di petrolio avanzata da alcuni pessimisti negli anni Cinquanta, sostenuta sulla base dell'argomentazione che «circa la metà delle riserve petrolifere mondiali conosciute era già stata utilizzata» risultava completamente priva di fondamento (Odell, 1963).

Più di recente, con il riemergere nel 1995 dell'attuale allarmismo riguardo alla scarsità di petrolio (Campbell e Laherrère, 1998), venne argomentato dai nuovi 'Geremia' che circa 1.000 miliardi di barili (13,5 Gtep) di riserve accertate residue erano in grado di sostenere la crescita della produzione solo per altri quattro o cinque anni, in quanto da quel momento «metà del petrolio mondiale sarebbe stato consumato», così che le esili ipotesi di Hubbert, vale a dire che la produzione avrebbe dovuto cominciare a diminuire una volta che il 50% del petrolio conosciuto fosse stato consumato, sarebbero divenute applicabili (Deffeyes, 2001; Holtberg e Hirsch, 2003). Ma ciò non si è verificato, semplicemente perché si sapeva già che le riserve accertate dichiarate nel 1995 erano state significativamente sottostimate. Adesso si sa che i 1.060 miliardi di barili di riserve dichiarati nel 1995 erano prossimi ai 1.250, anche se il processo di rivalutazione delle riserve dichiarate al 1995 non è affatto concluso. Come mostrato in fig. 2, l'ultima rivalutazione delle riserve dichiarate nel 1995 sarà probabilmente superiore di 330 miliardi di barili nel 2020.

Ora che l'importanza della revisione, su un lungo periodo di tempo, delle riserve già scoperte è stata così chiaramente dimostrata, si può capire con chiarezza il motivo per cui il pessimismo dei decenni precedenti sul futuro del petrolio fosse totalmente ingiustificato. Oggi si stima che le riserve residue economicamente producibili dichiarate nel 1970, pari a circa 520 miliardi di barili, eccedano tale volume per oltre 300 miliardi di barili (v. ancora fig. 2). L'ammissione, nel 1970, dell'importanza del fenomeno della rivalutazione delle riserve provate avrebbe eliminato il pessimismo così ampiamente esternato (Odell, 1973); avrebbe potuto, a dire il vero, perfino impedire lo shock dei prezzi del petrolio del 1973-74 e, di conseguenza, tutto l'insieme di avverse conseguenze per l'industria petrolifera internazionale in particolare, e per l'economia mondiale in generale.

L'elevata probabilità che, al 2020, venga dimostrato che gli oltre 1.050 miliardi di barili di riserve provate dichiarati nel 2000 siano superiori ai 1.450 miliardi (come risultato dei fattori sopra enunciati) è un input altamente significativo per la valutazione delle prospettive dell'industria del petrolio convenzionale in un orizzonte temporale di un ventennio. Ancora più importante è il fatto che, anche senza alcuna ulteriore scoperta, il picco della produzione annuale di petrolio convenzionale non si verificherà nel decennio corrente (come minacciato da Campbell, 1997) per ragioni connesse all'offerta; a meno che non si verifichi un collasso dei prezzi del petrolio tale da inficiare attività di produzione altrimenti profittevoli. In realtà è più probabile che possa essere il calo della domanda a determinare un prematuro picco della produzione mondiale di petrolio.

Tuttavia, indipendentemente da quanto siano abbondanti le riserve di petrolio convenzionale residue dichiarate allo stato attuale (dopo aver tenuto in debito conto la loro futura rivalutazione), queste ancora consentono una crescita della produzione solo per un periodo futuro limitato, vale a dire fino all'anno in cui una domanda stabilmente crescente avrà eroso il 50-60% circa delle riserve calcolate e aggiornate di giacimenti già scoperti. Da ultimo, quando verrà raggiunta questa fase nell'evoluzione dell'industria mondiale del petrolio convenzionale, le riserve residue dovranno indubbiamente essere 'risparmiate' per servire il mercato nel successivo periodo di produzione calante. Con circa 1.000 miliardi di barili di petrolio consumati nel 2004, quasi il 41% delle riserve mondiali attualmente accertate e riviste al rialzo è già stato estratto.

Senza ulteriori scoperte, quasi il 48% sarà stato consumato entro il 2010 e circa il 68% entro il 2020, assumendo in questo periodo un tasso di incremento medio annuo dei consumi dell'1,5%. Pertanto, senza un processo continuo di scoperta di giacimenti, la produzione di petrolio convenzionale raggiungerebbe il picco a metà del secondo decennio del 21° secolo.

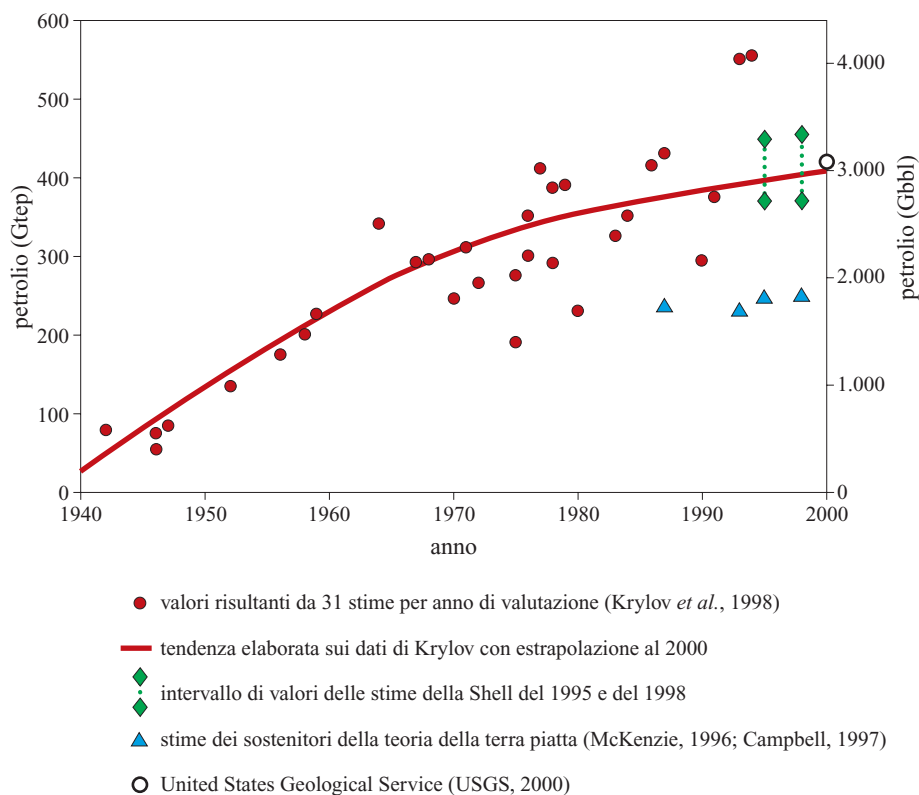
In altre parole, in termini non strettamente economici, in base ai quali il riconoscimento di una ormai prossima scarsità relativa porterebbe a un aumento di lungo periodo del prezzo di offerta e a una conseguente contrazione della domanda, le continue scoperte di nuovi giacimenti sono essenziali per garantire all'industria la capacità di sostenere un livello crescente di produzione mondiale a partire dal 2015. Queste prospettive sono analizzate nel seguito del capitolo.

Lo sfruttamento delle risorse ultime di petrolio convenzionale, 1940-2140

Come evidenziato in **fig. 3**, a partire dagli anni Quaranta si sono susseguite numerose stime relative all'ammontare di petrolio ultimo recuperabile. Nel 1940, si riteneva che il mondo avesse meno di 100 Gtep (733 miliardi di barili). Le stime delle risorse crebbero rapidamente alla fine degli anni Quaranta e per tutti gli anni Cinquanta e Sessanta in quanto l'industria petrolifera mondiale si espandeva non solo geograficamente, ma aumentava anche l'intensità del suo sviluppo.

Riguardo a questo ultimo aspetto, lo sviluppo più significativo si ebbe, naturalmente, in Medio Oriente, che venne esplorato su larga scala per la prima volta in

fig. 3. Valutazioni delle riserve petrolifere mondiali iniziali nel corso del tempo.

valori risultanti da 31 stime per anno di valutazione (Krylov *et al.*, 1998)
tendenza elaborata sui dati di Krylov con estrapolazione al 2000
intervallo di valori delle stime della Shell del 1995 e del 1998
stime dei sostenitori della teoria della terra piatta (McKenzie, 1996; Campbell, 1997)
United States Geological Service (USGS, 2000)

quel periodo. Nel 1970, le stime sulle risorse ultime di petrolio a livello mondiale si erano stabilizzate intorno ai 300 Gtep (2.200 miliardi di barili), suscitando così un serio timore di scarsità in un contesto in cui era opinione largamente diffusa che questo dato rappresentasse la verità assoluta circa la futura disponibilità di petrolio (Warman, 1972), benché questa fosse una visione di limitate prospettive messa in discussione da altri osservatori (Odell, 1973; Styrikovich, 1977; Odell e Rosing, 1980).

Tuttavia, a partire da quel momento, la crescita rapida della domanda di petrolio, dal 1950 al 1973 (mediamente del 7,5% l'anno), diminuì drasticamente e in modo così significativo da mettere in secondo piano la necessità, precedentemente percepita, di grandi volumi di approvvigionamenti futuri. Nel frattempo l'interesse sull'ammontare delle riserve ultime del Medio Oriente si affievolì in seguito alla nazionalizzazione delle compagnie petrolifere internazionali in numerosi paesi della regione. Si accrebbe invece l'interesse per una più intensa valutazione della ricchezza petrolifera in altre parti del mondo, sia nei paesi industrializzati sia in quelli in via di sviluppo (Odell, 1981).

Come ulteriormente indicato in fig. 3, le stime sulle riserve ultime recuperabili raggiungono oggi un livello ancora più alto (oltre 500 Gtep), anche se quattro recenti valutazioni restano al di sotto di 300 Gtep. Queste ultime forniscono una visione prospettica del tutto singolare, dato che un ammontare totale di 280 Gtep di petrolio è già stato prodotto o dichiarato come accertato.

Gli osservatori (definiti come *Flat earthers*, sostenitori della teoria della terra piatta nella legenda della fig. 3) responsabili di queste previsioni stanno, in sostanza, semplicemente riproponendo la screditata credenza nella proverbiale 'fine della storia' in voga negli anni Settanta, quando si pensava che quasi tutto il petrolio del mondo fosse già stato scoperto. Non ci sono, affermano costoro, altre regioni al mondo con un grande potenziale che non siano state esplorate; né intravedono una qualsiasi probabilità per l'industria petrolifera di incrementare in modo costante, attraverso continui progressi tecnologici, il tasso percentuale di estrazione del petrolio dai giacimenti conosciuti.

Questi pareri possono essere sintetizzati nella proverbiale 'teoria della terra piatta' in cui le scienze e le tecnologie utilizzate nelle scoperta, nello sviluppo e nello sfruttamento del petrolio sono giunte ai limiti di quel mondo e stanno quasi per sprofondare nell'oblio (Hiller, 1997; Campbell e Laherrère, 1998; Deffeyes, 2001). È inconcepibile che tale ipotesi possa risultare corretta, data l'assenza totale non solo di indicatori della cessazione delle attività di ricerca e di esplorazione dell'industria petrolifera (Downey *et al.*, 2001), ma anche di indicatori economici criticamente importanti che emergerebbero in un contesto di imminente scarsità di petrolio nel breve termine, vale a dire un incremento a lungo termine del prezzo reale della materia prima (Adelman, 1993; Lynch, 1999).

Tuttavia, riferendosi ancora alla fig. 3, si può vedere come tutte le stime elaborate a partire dal 1980 (con

la sola eccezione delle quatto previsioni dei sostenitori della teoria della 'terra piatta'), si attestino ben al di sopra dei 300 Gtep (2.200 miliardi di barili), mentre quattro sono superiori ai 400 Gtep (3.000 miliardi di barili). Quest'ultima cifra era già il valore centrale dell'intervallo presentato nel 1995 dalla Shell nelle sue valutazioni sulle ultime riserve mondiali di petrolio convenzionale (Shell International Petroleum Company, 1995).

Ovviamente questa valutazione includeva il petrolio che all'epoca era già stato consumato (105 Gtep) e quello già accertato (146 Gtep). La Shell stimava altri «500-1.000 miliardi di barili (70-140 Gtep) di petrolio ancora da scoprire, più ulteriori 400-500 miliardi di barili (55-70 Gtep) che si prevedeva di recuperare dai giacimenti già noti attraverso una più estesa applicazione delle attuali e delle nuove tecnologie» (Shell International Petroleum Company, 1995). Questo fa sì che il range delle riserve ultime recuperabili arrivi a 2.700-3.300 miliardi di barili (365-450 Gtep). Le più recenti analisi della Shell del 1998 e del 2001 hanno sostanzialmente confermato le sue precedenti valutazioni sulle riserve ultime, mentre il Servizio Geologico degli Stati Uniti (Unites States Geological Service) nel suo voluminoso studio intitolato *World petroleum assessment*, che ha coinvolto in diversi anni di lavoro numerosissimi geologi, ha definito un valore medio della base di risorse petrolifere mondiali di 3.003 miliardi di barili (420 Gtep) (USGS, 2000; Groenveld *et al.*, 2002).

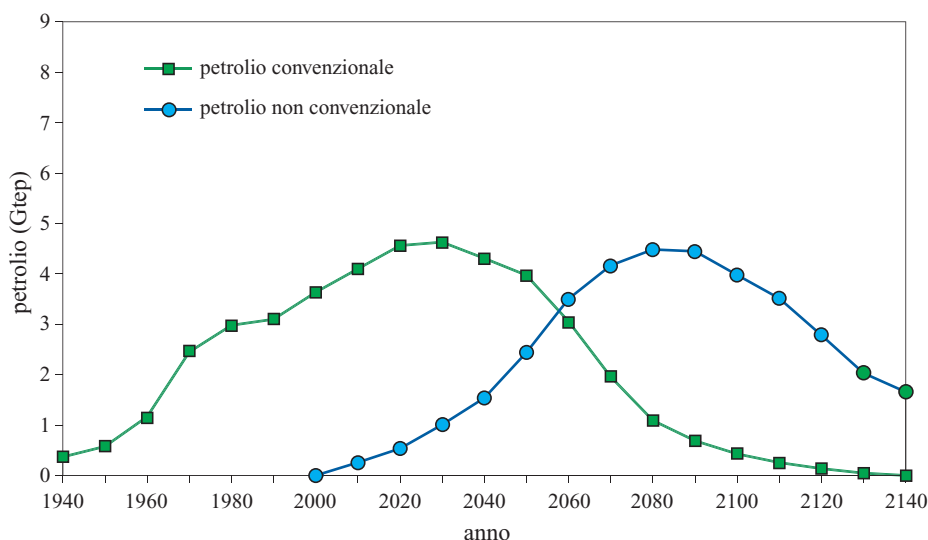
In generale, il punto medio delle stime della Shell così come quello definito dalla valutazione dell'USGS, e il punto medio calcolato tra la più alta e la più bassa di tutte le altre stime indicate nella fig. 3, è poco al di sopra dei 410 Gtep (approssimativamente 3.000 miliardi di barili). Questo era anche il valore medio dei volumi ultimi recuperabili a livello mondiale di petrolio convenzionale, che emergeva dalle analisi sul futuro del petrolio realizzate dall'autore del presente articolo assieme ai suoi colleghi della Erasmus University di Rotterdam nei primi anni Ottanta (Odell e Rosing, 1980).

Questo dato fornisce dunque una stima generalmente e ampiamente condivisa sulla quale poter costruire una curva di sfruttamento del petrolio convenzionale del pianeta. Questa curva è evidenziata in **fig. 4** per il periodo compreso tra il 1940 (quando furono prodotti solo 0,34 Gtep di petrolio convenzionale) e il 2140, quando il fatidico 'ultimo' barile conveniente da produrre starà per essere estratto. Il grafico mostra un picco di produzione nel 2030 di 4,6 Gtep, rispetto alle circa 3,8 Gtep del 2004.

È così dimostrato che l'ulteriore espansione della produzione di petrolio convenzionale ha ancora davanti a sé venticinque anni. A quella data, la produzione raggiungerà il picco toccando un livello superiore del 20% agli attuali livelli di produzione. Ciò tiene conto di un tasso di crescita medio annuo delle estrazioni pari a circa l'1,2% fino al 2020 e, successivamente, di un suo rallentamento graduale nel successivo decennio fino al raggiungimento del picco produttivo nel 2030.

Le risorse petrolifere non convenzionali fanno il loro definitivo ingresso sul mercato

Trent'anni non costituiscono affatto un orizzonte di lungo termine per il futuro del petrolio; nè il tasso annuo di crescita della produzione in precedenza indicato è molto diverso da quello registrato negli ultimi trent'anni. Tuttavia, il futuro del petrolio da adesso al 2030, e anche oltre, non dipenderà solamente dall'espansione della produzione proveniente dalla base di risorse di petrolio convenzionale descritte e discusse sopra, ma coinvolgerà anche la produzione di volumi significativi del cosiddetto 'petrolio non convenzionale', che può essere semplicemente definito come quel petrolio che deve essere ricavato da luoghi diversi dai giacimenti profondi, nei quali il petrolio si presenta in forma liquida, con una viscosità tale da renderne possibile la

fig. 4. Curve di produzione di petrolio convenzionale e non convenzionale (1940-2140).

fuoriuscita o il pompaggio in superficie (Martinez e McMichael, 1997; Meyer, 1997). In termini geologici e chimici, la distinzione tra petrolio convenzionale e petrolio non convenzionale non è affatto assoluta. In verità, gran parte di quest'ultimo è stata ottenuta dal primo per degradazione, con significativi cambiamenti nella composizione chimica del petrolio e, di conseguenza, anche nelle sue proprietà fisiche.

Inoltre, fintantoché l'interesse da un punto di vista economico per il petrolio non convenzionale riflette la capacità di ricavarne dei prodotti petroliferi utili (o dei sostituti molto simili a questi), non è strettamente necessario operare una distinzione tra petrolio convenzionale e non convenzionale. La disponibilità di prodotti ottenuti da quest'ultimo per servire i mercati petroliferi può essere vista come parte di un *continuum* di un processo di produzione del petrolio a lunghissimo termine.

In effetti essa non si differenzia rispetto ai modi in cui la produzione si è sviluppata nel passato, come, per esempio, nei seguenti sviluppi: nell'estrazione di greggi più pesanti da giacimenti convenzionali quando i miglioramenti della tecnologia hanno reso economicamente conveniente la loro produzione e raffinazione; nella conquista di giacimenti petroliferi in mare aperto, come nel Golfo del Messico, per integrare la produzione domestica del mercato statunitense che prima proveniva dai giacimenti su terraferma del Texas, della Louisiana e di altri Stati; nell'evoluzione della produzione di petrolio offshore del Mare del Nord per sostituire gli approvvigionamenti provenienti da altre parti del mondo e destinati ai mercati europei.

Questi cambiamenti relativamente recenti nei modelli di approvvigionamento sono avvenuti senza 'rotture' nell'ambito del continuo processo tecnologico dell'industria e della sua capacità di organizzare e finanziare lo sviluppo di nuove fonti di offerta (Odell, 1998). La maggior parte dei consumatori di petrolio non si è minimamente accorta di questi cambiamenti nella provenienza delle loro forniture. Lo stesso accadrà anche per il futuro passaggio alla produzione di petrolio non convenzionale.

È interessante rilevare che l'unico organismo dell'ONU che si occupa di petrolio *per se*, vale a dire l'UN Institute for Training and Research Centre for Heavy Crude and Tar Sands (UNITAR), è incerto circa la linea di demarcazione tecnica tra petrolio convenzionale e non convenzionale. L'importanza di questo fatto è ulteriormente accentuata dall'ubicazione (o forse è addirittura una funzione della stessa) dell'UNITAR nell'Alberta, in Canada, dove l'ultracinquantennale industria petrolifera convenzionale è stata oggi integrata dalle operazioni commerciali più grandi al mondo per il recupero di petrolio non convenzionale (dalle *tar sands* di Athabasca). Queste stanno già producendo 500.000 barili al giorno di prodotti petroliferi e 500.000 di bitume (Meyer e Olsen, 1998; Verbicky, 1998; NEB, 2000; Williams, 2003). Inoltre, la maggior parte di queste operazioni viene condotta da compagnie le cui attività principali in altre zone del Canada e in altri paesi sono connesse alla produzione di petrolio convenzionale (e gas).

Un analogo processo di diversificazione da parte di compagnie omologhe è in corso anche in Venezuela, dove, negli ultimi anni, l'esperienza dell'industria statale è stata estesa dalla produzione di greggi pesanti a una prima produzione delle riserve presenti nella vasta fascia petrolifera del fiume Orinoco nella forma detta *orimulsion*, che richiede una diversa e innovativa tecnologia (Aalund, 1998). In altri termini, un equivalente processo senza 'rotture' nell'industria petrolifera venezuelana ha effettivamente già portato alla base iniziale di diversificazione dell'industria petrolifera tradizionale del paese verso la produzione di petrolio non convenzionale (Williams, 2003).

Le *tar sands* di Athabasca e la fascia petrolifera della regione dell'Orinoco sono ovviamente nuove fonti di petrolio non convenzionale, con le quali si può cominciare a integrare l'offerta di petrolio convenzionale.

Le stime del petrolio presente nelle due aree sono prudenzialmente valutate in 4.000 miliardi di barili, dei quali fino al 15% potrebbe essere estratto con la tecnologia attuale. Questo volume di petrolio non convenzionale recuperabile corrisponde già al 40-67% delle stime della Shell riguardanti gli incrementi attesi alle riserve mondiali di petrolio convenzionale. Ancora più significativo è il fatto che non meno di 178 miliardi di barili di petrolio non convenzionale nel Canada occidentale sono stati formalmente dichiarati riserve accertate nel 2002, il che comporta che il Canada oggi sia secondo solo all'Arabia Saudita in termini di ricchezza petrolifera.

L'aumento della conoscenza e il miglioramento tecnologico hanno già portato alla riduzione di oltre il 50% dei costi reali della produzione di petrolio non convenzionale. Così (in un contesto di prezzi in termini reali del petrolio, rimasti durante la prima decade del 21° secolo su livelli stabili o superiori rispetto a quelli della fine del 20° secolo) per il 2010 saranno in corso sviluppi su vastissima scala in Canada e in Venezuela. Sono inoltre noti rilevanti casi di petrolio non convenzionale in numerosi paesi, tra i quali il Brasile, la Cina, l'ex Unione Sovietica, l'India, il Madagascar, gli Stati Uniti e la Repubblica Democratica del Congo. Il loro sfruttamento non solo richiede condizioni in grado di attrarre ingenti capitali da investire e un'elevata esperienza tecnica, ma implica anche che vi sia un'effettiva necessità di tali sviluppi relativi al petrolio non convenzionale, allo scopo di soddisfare la domanda mondiale o regionale/nazionale.

Tuttavia, la perdurante assenza di una motivazione sufficientemente forte per effettuare una valutazione esaustiva e sistematica delle riserve ultime recuperabili di petrolio non convenzionale, in un contesto in cui le

forniture di petrolio convenzionale sono sufficienti a soddisfare una domanda che cresce lentamente fino al 2020, fa necessariamente venir meno l'utilità di tentare di definire la base di risorse mondiali non convenzionali in termini di riserve provate, probabili e di altro tipo.

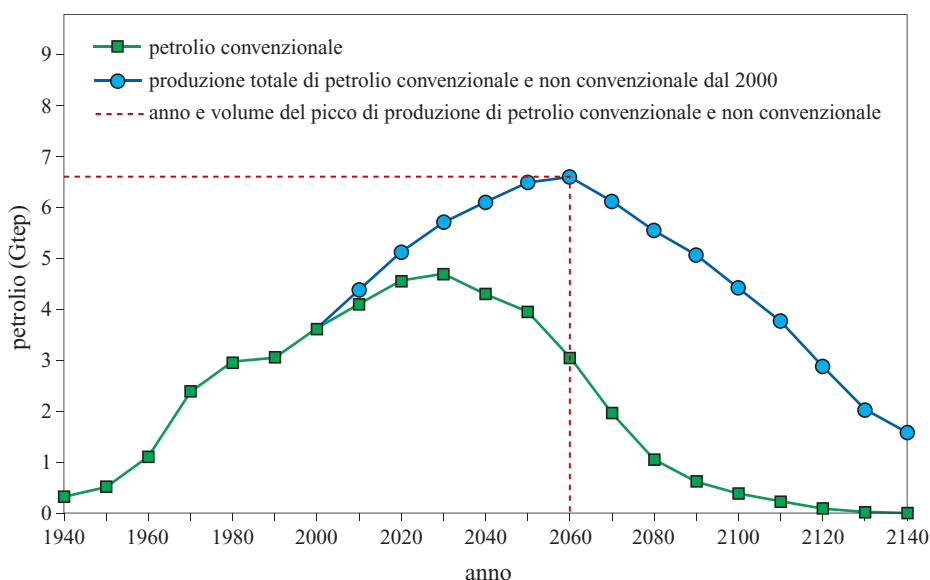
Questa è la base più efficace sulla quale potrebbe essere costruita una curva di produzione potenziale di questo tipo di petrolio nel 21° secolo. In sua assenza, il meglio che possiamo fare è considerare deliberatamente una disponibilità futura contenuta di petrolio non convenzionale e, su questa, definire una curva di sfruttamento a partire dal 2000. Tale esercizio viene mostrato in fig. 4, dove si assume una base totale di risorse ultime recuperabili di petrolio non convenzionale pari a 3.000 miliardi di barili (400 Gtep). La curva che deriva da questo volume di risorse mostra una lenta crescita fino a un picco di produzione di 4,4 Gtep nel 2080: una produzione a quella data che è approssimativamente dello stesso ordine di grandezza (4,6 Gtep) del picco di produzione di petrolio convenzionale di circa cinquant'anni prima.

Per concludere, come mostrato in **fig. 5**, quando la curva di sfruttamento del petrolio non convenzionale è sommata a quella del petrolio convenzionale, allora si vede che, in primo luogo, l'offerta non convenzionale prende il sopravvento nella curva di produzione globale dopo il 2020 e che, in secondo luogo, essa spinge in avanti di altri trent'anni il picco di produzione totale, vale a dire fino al 2060, quando il livello della produzione mondiale di petrolio raggiungerà le 6,6 Gtep, quasi due volte quello attuale. Da quel momento in poi, questa produzione aggregata di petrolio convenzionale e non convenzionale entrerà in un lungo periodo di declino. Ciò nonostante, nel 2100 la somma delle produzioni di petrolio convenzionale e non convenzionale sosterrà ancora un'industria petrolifera di dimensioni maggiori del 28% circa di quella del 2000.

In altre parole, siamo fiduciosi nel ritenere che grandi volumi di petrolio continueranno a essere offerti sul mercato energetico globale durante tutto il 21° secolo, ma l'espansione dell'industria probabilmente si arresterà intorno al 2060. Successivamente, considerate le stime fatte sulla disponibilità delle riserve, seguirà inevitabilmente un lento declino. Sembra più probabile, tuttavia, che questa limitazione dal lato della produzione rientrerà nell'ambito di un declino ben più marcato, causato dalla caduta della domanda di petrolio, in quanto il gas naturale e le fonti rinnovabili lo sostituiranno in un sempre maggior numero di usi finali.

L'offerta di petrolio, come sopra analizzata, è stata formalmente divisa nelle sue componenti convenzionale e non convenzionale. Abbiamo tuttavia precedentemente sostenuto che il petrolio verrà comunque fornito ai consumatori senza uno specifico riferimento alla sua origine. A dire il vero, la provenienza del petrolio disponibile cambierà da momento a momento e da luogo a luogo, e dipenderà da tutti quei fattori che ciascuno dei diversi fornitori di petrolio deve tenere in considerazione nel determinare i suoi programmi alla luce di circostanze in evoluzione.

Come mostrato in fig. 5, gli approvvigionamenti di petrolio convenzionale e non convenzionale possono essere visti come complementari per tutto il 21° secolo, ma soprattutto dopo il 2030, quando la produzione di petrolio non convenzionale crescerà fino a superare 1 Gtep l'anno (equivalente approssimativamente a 20 Mbbl/d). Sarà tuttavia solo negli anni Cinquanta del 21° secolo che il petrolio non convenzionale diverrà la componente più importante dell'offerta totale di petrolio.

fig. 5. Complementarietà delle produzioni di petrolio convenzionale e non convenzionale (1940-2140).

tab. 2. Contributo del petrolio all'offerta totale di idrocarburi (2000-2050 e 2100)

	Offerta totale di idrocarburi (Gtep)	Offerta totale di petrolio (Gtep)	Quota del petrolio sul totale (%)
2000	5,8	3,7	63,8
2010	7,1	4,3	60,6
2020	8,6	5,1	59,3
2030	10,5	5,6	53,3
2040	12,5	6,2	49,6
2050	14,1	6,5	46,1
2100	15,5	4,5	29,0

Ciononostante, nel corso dell'intero secolo, il contributo del petrolio all'offerta totale di idrocarburi scenderà progressivamente passando da una quota del 63,8% del 2000, ad appena il 29% nel 2100 (**tab. 2**). Ciò rifletterà in parte una riduzione della base di risorse, ma, per una parte più preponderante, è più probabile che ciò indichi un calo della domanda in quanto l'industria mondiale degli idrocarburi volgerà la sua attenzione (e dedicherà la maggior parte dei suoi investimenti) verso la produzione di gas naturale, sia per ragioni prettamente economiche sia per motivi ambientali. In tali circostanze, il mondo non esaurirà il petrolio né perderà la capacità di espandere la produzione oltre i limiti sopra indicati.

Questa fonte potrebbe, al contrario, essere estromessa dal mercato per via dell'accresciuta concorrenza da parte del gas, così che, come mostra la **fig. 6**, il contributo di quest'ultimo all'approvvigionamento globale di idrocarburi supererà già verso la fine degli anni Trenta del 21° secolo quello del petrolio. Subito dopo il 2060, come viene mostrato in **tab. 3** e in **fig. 7**, la quota del petrolio sull'offerta mondiale cumulativa di idrocarburi del 21° secolo sarà scesa al di sotto del 50%.

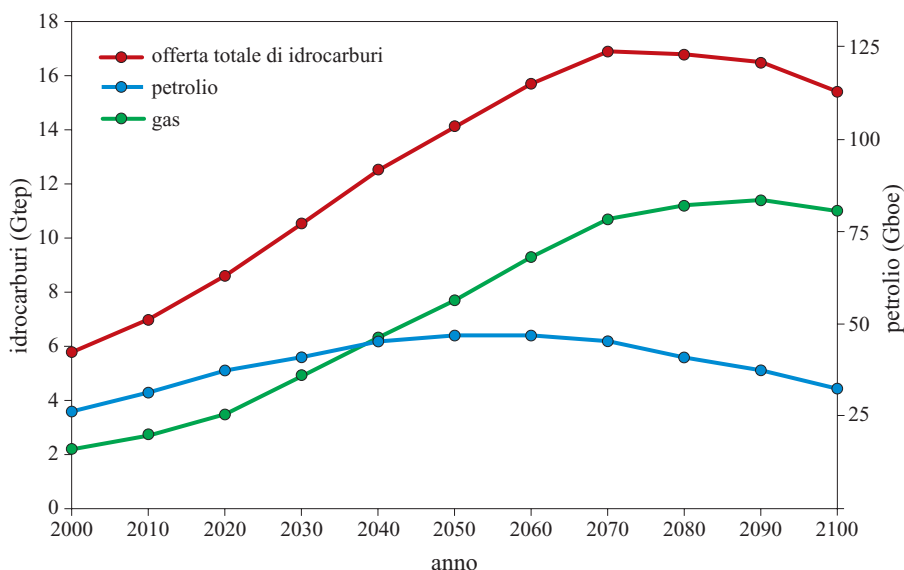
1.3.2 Gas naturale

Abbondanza di risorse

Dopo numerose previsioni errate dalla metà degli anni Settanta all'inizio degli anni Novanta, relative ad una importante espansione del gas naturale a breve termine, la produzione mondiale di gas naturale è davvero entrata in un periodo di espansione continua e significativa, per ragioni di carattere sia geopolitico sia ambientale (vale a dire, rispettivamente, la diversificazione per affrancarsi dalla dipendenza energetica dal petrolio del Medio Oriente e le ridotte emissioni di CO_2 rispetto ad altri combustibili che contengono carbonio).

A dire il vero, nell'ultimo decennio del 20° secolo, la produzione mondiale di gas (e il consumo) è cresciuta quasi del 50%, più velocemente di quella dell'energia nel suo complesso, nonostante un tasso medio annuo di crescita di appena il 2,1%. Nei primi 5 anni del 21° secolo, il tasso di crescita è aumentato al 2,5% l'anno. Questo sviluppo sembra alla fine smentire le opinioni precedenti, ben definite e ampiamente condivise, secondo le quali la base di risorse di gas naturale e/o i mercati energetici che il gas potrebbe servire sono troppo limitati per rendere possibile la sua affermazione come terza significativa fonte energetica insieme al carbone e al petrolio (Marchetti, 1978; IGU, 1997; Odell, 1998).

Così, nel 2000, il gas contribuiva per quasi il 24% al consumo energetico globale: circa il 2,5% in meno della quota del carbone. Le aspettative di una sua continua espansione in termini assoluti e relativi sono adesso

fig. 6. Offerta di petrolio e gas nel 21° secolo.

tab. 3. Contributi cumulativi di petrolio e gas naturale all'offerta di energia nel 21° secolo

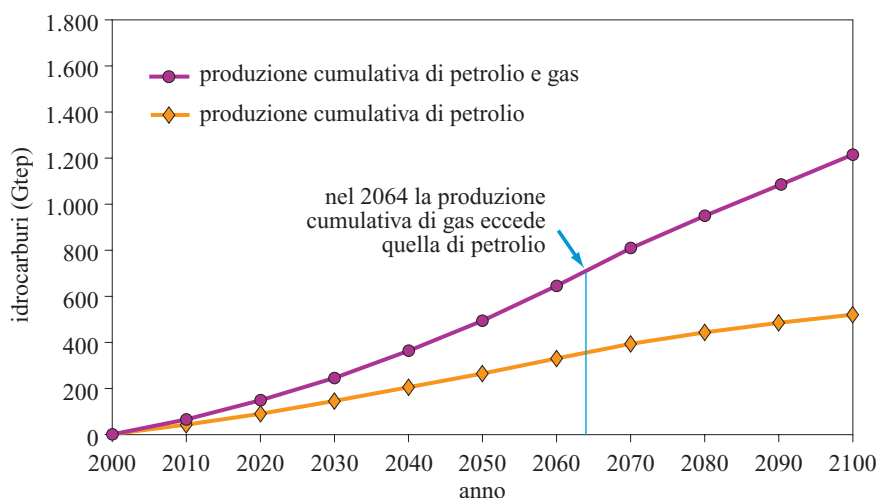
Periodo	Petrolio e gas accumulati (Gtep)	Petrolio accumulato (Gtep)	Quota del petrolio sul totale accumulato (%)	Quota del petrolio nei decenni indicati (%)
1860-2000	**176**	**120**	**68,2**	–
2001-2010	65	40	61,5	61,5 (01-10)
2001-2020	150	91	60,7	60,5 (11-20)
2001-2030	245	145	59,0	56,2 (21-30)
2001-2040	365	206	56,5	51,6 (31-40)
2001-2050	495	266	53,7	46,3 (41-50)
2001-2060	645	330	51,1	42,7 (51-60)
2001- 2070	810	393	48,5	38,3 (61-70)
2001-2080	950	443	46,6	34,9 (71-80)
2001-2090	1.085	485	44,7	32,0 (81-90)
2001-2100	1.215	522	42,9	28,0 (91-00)

generalmente condivise (Odell, 1998; Shell International Petroleum Company, 2001; *Natural gas* [...], 2002; *New hydrocarbon* [...], 2002; Adelman e Lynch, 2003).

Unitamente alla crescita della domanda si è verificata una crescita anche più rapida delle riserve accertate, da 57 Gtep nel 1975 a circa 160 nel 2004. Tenuto conto di una produzione di circa 49 Gtep nello stesso periodo, questo significa che in trent'anni le riserve scoperte sono più che triplicate. Il rapporto riserve/produzione (basato su una produzione annua corrente di circa 2,4 Gtep) è cresciuto, nel medesimo periodo, da 34 a 67 anni. La produzione di gas è cresciuta in tutte le maggiori regioni eccetto che nelle Repubbliche dell'ex Unione Sovietica, così come le riserve accertate residue sono aumentate ovunque tranne che nell'America Settentrionale. In breve, tutti i principali indicatori segnalano l'espansione del gas come un fatto normale, con una solida aspettativa che il processo continuerà (Thackeray, 2002; IGU, 2003a).

La preoccupazione riguardo alla futura disponibilità di gas a livello globale non è ancora diventata una questione significativa (Delahaye e Grenon, 1983), in acceso contrasto con le numerose preoccupazioni percepite in passato circa l'adeguatezza delle risorse petrolifere mondiali (si veda sopra). Di recente, tuttavia, sono emersi timori riguardo alla continuità delle disponibilità di approvvigionamento in tre regioni, vale a dire Stati Uniti, Europa occidentale e Repubbliche dell'ex Unione Sovietica.

Negli Stati Uniti questi timori hanno una qualche giustificazione, data la maturità dell'industria (nata nei primi anni del 20° secolo) e il basso rapporto riserve/

fig. 7. Produzione cumulativa di petrolio e gas nel 21° secolo.

produzione (leggermente al di sotto dei 10 anni) con cui l'industria ha operato per quasi 20 anni. La recente rivalutazione delle vecchie aree di produzione del gas e le nuove scoperte di riserve soprattutto in mare aperto hanno, tuttavia, convertito l'iniziale pessimismo in un moderato ottimismo per la continua crescita sia delle riserve che della produzione annuale (*Natural gas* [...], 2002).

In effetti, l'attuale livello della produzione si sta riavvicinando al precedente record storico, toccato oltre 30 anni fa, nel 1972. Tuttavia, il paese deve attualmente importare oltre 100 miliardi di m^3 (90 Mtep) al fine di soddisfare una domanda in rapida crescita (nonostante dal 1990 i prezzi del gas siano più che triplicati). Le implicazioni che ne derivano sul futuro dell'industria del gas statunitense nel 21° secolo sono discusse nel cap. 9.2.

Nell'Europa occidentale, i ricorrenti timori di scarsità di gas vennero presi in considerazione così seriamente nella seconda metà degli anni Settanta (in un momento in cui la produzione interna era agli inizi) che la Commissione Europea pose dei limiti all'uso del gas per la generazione elettrica. Allo stesso tempo i Paesi Bassi, che all'epoca erano il primo produttore di gas in Europa, proibirono qualsiasi esportazione addizionale. Più tardi, anche Regno Unito e Norvegia ridussero deliberatamente la produzione. Tuttavia i timori erano completamente irrazionali, dato che si basavano su assunzioni non corrette, quali, in primo luogo, che l'offerta di gas fosse anelastica al prezzo e, secondariamente, che le riserve provate interne, basate su uno sfruttamento molto limitato delle province potenzialmente ricche di gas dell'Europa nordoccidentale, esaurissero completamente il quadro delle possibilità future dell'offerta. In realtà, erano la limitatezza della domanda e le inappropriate politiche governative che, rendendo gli investimenti per lo sviluppo dell'upstream non interessanti e non remunerativi, inibivano l'esplorazione e lo sfruttamento del gas (Odell, 1988). La congiuntura e le prospettive hanno avuto, tuttavia, un'inversione di tendenza a partire dal 1990, con un risultante incremento della produzione dell'Europa occidentale superiore al 50%. Ciononostante, persiste la tendenza per i paesi interessati (eccetto la Norvegia) a fornire una valutazione prudente delle riserve e prospettive, cosa che induce i responsabili delle decisioni di politica energetica a considerare poco saggia un'elevata dipendenza dal gas (Odell, 1995, 2001-2002b).

Un elemento degno di nota nell'ambito della situazione politico-economica profondamente cambiata, a seguito del collasso dell'Unione Sovietica, è stato il mantenimento delle dichiarazioni circa le riserve accertate di gas naturale nelle Repubbliche dell'ex Unione Sovietica, e segnatamente in Russia, le cui riserve costituiscono oltre l'80% del totale dell'area. Questo ammontare di riserve è stato raggiunto nonostante i traumi politici ed economici che hanno interessato i nuovi paesi indipendenti dell'ex Unione Sovietica, e il contestuale calo della loro domanda interna di gas naturale (da 666 miliardi di m^3 nel 1991 a un minimo di 464 miliardi di m^3 nel 1999), come conseguenza di tali problemi. Il rapporto riserve/produzione per l'ex Unione Sovietica nel suo complesso è ora superiore ai 77 anni, ben oltre la media mondiale di 67 anni.

Dati questi scenari, nel 2000, dei tre mercati mondiali più importanti relativamente a produzione e consumo, si può dire che il gas naturale, in una valutazione del suo futuro di lungo termine, svolgerà il suo ruolo nel 21° secolo partendo da una base molto più favorevole di quella del petrolio. Le riserve mondiali accertate di gas, semplicemente in base a quanto dichiarato (ma senza tenere in considerazione l'inevitabile apprezzamento che emergerà dal continuo sviluppo dell'industria), potrebbero consentire un incremento della produzione mondiale di circa il 3% l'anno per oltre 25 anni. Anche così, circa un terzo delle riserve attualmente accertate rimarrebbe ancora inutilizzato al 2030.

Qualche anno prima di quella data, ovviamente, la capacità continua di crescere della produzione convenzionale di gas dipenderà dalle riserve addizionali che sono state nel frattempo scoperte, ma questa è già una prospettiva certa (Cornot-Gandolphe, 1995; USGS, 2000).

In effetti, sono ampiamente e generalmente attesi ampi volumi di riserve incrementali in quanto la maggior parte delle aree di produzione del gas esistenti sono state sviluppate relativamente di recente, e quindi restano aree in cui continui investimenti addizionali in esplorazione e produzione rimarrebbero relativamente a basso costo. Esistono, inoltre, altre grandi regioni potenzialmente produttive, sia in terraferma sia in mare aperto, ancora interamente o quasi del tutto inesplorate. L'attuale range di stime di gas convenzionale recuperabile, riportato in **tab. 4**, mostra che 238 Gtep sono state consumate o classificate come riserve provate agli inizi del 2005, e che sono previste altre 198-303 Gtep di riserve addizionali. Per alcune regioni, si tratta di valutazioni «estremamente prudenti», così che «le riserve addizionali potrebbero eccedere il totale mostrato in tabella» (IGU, 2003b). In realtà, lo United States Geological Survey nella sua recente ed esaustiva valutazione su scala mondiale delle residue risorse convenzionali di gas naturale ancora non scoperte è arrivato a un valore medio di quasi 400 Gtep (USGS, 2000).

Nel disegnare una curva di produzione mondiale per lo sfruttamento dei volumi di gas indicati (**fig. 8**), devono pertanto essere fatte due assunzioni:

- in primo luogo, che l'offerta di gas aumenterà a un tasso tale da garantire che il tasso di crescita combinato del consumo di idrocarburi (petrolio e gas) verrà soddisfatto. Ciò richiederà un tasso di incremento dell'offerta di gas superiore al 2% l'anno per la prima metà del secolo, e successivamente un tasso di crescita progressivamente più basso fino al 2140;

tab. 4. Riserve e risorse mondiali di gas convenzionale, per area e per percentuale di sfruttamento al 2005 (Gtep)

Area	Produzione	Riserve provate	Stime delle riserve addizionali	Riserve ultime recuperabili	Percentuale di esaurimento delle riserve
America Settentrionale	28,8	6,9	30-52	66-88	da 32,6 a 43,6
America Centrale e Meridionale	3,6	6,4	7-22	17-32	da 11,3 a 21,1
Europa (esclusa ex URSS)	8,8	4,7	5-14	18-28	da 31.4 a 48,9
Repubbliche ex URSS	20,1	52,5	96-110	168-183	da 10,9 a 12,0
Medio Oriente	5,2	65,5	29-50	100-121	da 4,3 a 5,2
Africa	2,8	12,7	5-14	21-30	da 9,3 a 13,3
Asia-Pacifico (esclusa ex URSS)	5,2	12,8	26-41	44-59	da 8,8 a 11,8
Totale	76,5	161,5	198-303	436-540	da 14,2 a 17,7

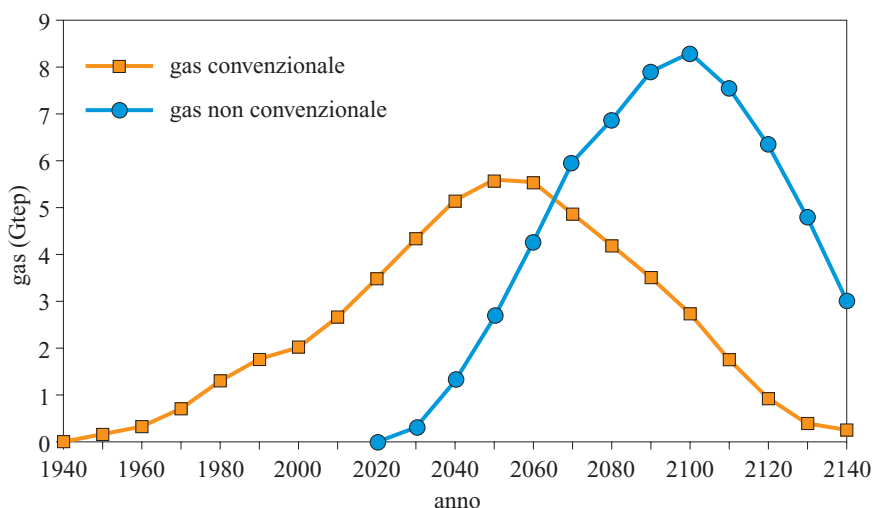
Fonte: WEC/IIASA, 1995; Rogner, 1996; BP, 2001; IGU, 2003b.

- in secondo luogo, che la curva di crescita del gas naturale convenzionale persisterà fino a che si arriverà a utilizzare circa il 40% del valore centrale dell'intervallo delle risorse ultime recuperabili, vale a dire entro la fine degli anni Trenta del 21° secolo. Successivamente, la pendenza della curva diminuirà gradualmente sotto la pressione di una crescente riduzione delle riserve, fino al raggiungimento del picco di produzione di gas convenzionale negli anni Cinquanta del 21° secolo.

A quella data, delle 480 Gtep (valore medio dell'intervallo mostrato in tab. 4) di riserve mondiali ultime recuperabili di gas convenzionale ne saranno state consumate circa 240. Come mostrato in fig. 8, inizia in quel momento il declino della curva e al 2100 l'offerta di gas convenzionale sarà scesa a meno della metà del picco raggiunto nella metà del 21°secolo. Alla fine del secolo, la base di risorse ultime così come attualmente definita risulterà consumata per circa il 90%.

Dati i risultati di queste valutazioni sulle prospettive future di offerta di gas naturale convenzionale è evidente che il mantenimento di una crescente disponibilità di idrocarburi per tutta la seconda metà del 21° secolo dipenderà dallo sfruttamento delle risorse di gas non convenzionali (Delahaye e Grenon, 1983).

La disponibilità potenziale di queste ultime, anche nel recente passato, è stata solo limitatamente valutata, così limitatamente, a dire il vero, che non figuravano affatto nella presentazione dell'IGU (International Gas Union) del 1997 in materia di prospettive mondiali del gas (IGU, 1997), eccetto che per una non specificata componente nei dati riguardanti le riserve di gas dell'America Settentrionale

fig. 8. Curve di produzione di gas convenzionale e non convenzionale (1940-2140).

(e pertanto inclusa come elemento non conosciuto nel dato sulle riserve addizionali di gas per quella regione in tab. 4). Per la maggior parte del resto del mondo, il potenziale di recupero del gas dai luoghi non convenzionali (vale a dire il metano associato al carbone, il gas da formazioni compatte, da scisti bituminosi e quello rimanente *in situ* dopo la produzione convenzionale) non è ancora diventato una questione rilevante per via della vastità delle risorse residue di gas convenzionale rispetto ai livelli di domanda attesi nella prima metà del 21° secolo.

Esistono pertanto solo dati ipotetici sulla base mondiale di risorse non convenzionali di gas. Un siffatto insieme di dati è stato estrapolato dall'approfondito studio condotto dall'IIASA (International Institute for Applied Systems Analysis) di Vienna nella metà degli anni Novanta, intitolato *Global energy perspectives to 2050 and beyond* (WEC/IIASA, 1995). Questo indicava un range di risorse potenzialmente recuperabili di 779-948 Gtep, di cui 138 già note e considerate tecnicamente ed economicamente recuperabili. Come mostra la **tab. 5**, le risorse di gas non convenzionale sono geograficamente distribuite in tutti i continenti del mondo (eccetto l'Antartide che non è incluso nell'analisi).

tab. 5. Risorse mondiali di gas non convenzionale per area (Gtep)

Area	Metano associato al carbone, gas da formazioni compatte, da scisti bituminosi e residui da produzione convenzionale	Idrati* e gas geopressurizzati
America Settentrionale	210-230	6.089
America Centrale e Meridionale	87-95	4.567
Europa (esclusa ex URSS)	32-40	761
Repubbliche ex URSS	139-181	4.186
Medio Oriente	86-112	190
Africa	27-32	381
Asia-Pacifico (esclusa ex URSS)	198-258	2.474
Totale	779-948	18.647

* Una più recente valutazione (Cherkashov e Soloviev, 2002) stima le risorse mondiali di idrati potenzialmente recuperabili corrispondente a un livello pari all'8-10% del totale stimato in questa colonna, ma non viene fornita una ripartizione regionale.
Fonte: Rogner, 1996.

Lo studio conteneva anche stime di possibili risorse di gas negli idrati, con dati regionali e globali, come ancora evidenziato in tab. 5. Queste cifre sono enormi (rispetto alle altre risorse di gas non convenzionale, e in misura ancora maggiore rispetto alle prospettive del gas convenzionale), ma sono state successivamente contestate (USGS, 2001; Cherkashov e Soloviev, 2002). Maggiore attenzione è riservata nel prosieguo del presente lavoro allo sfruttamento di queste risorse in futuro.

Produzione potenziale

Allo scopo di costruire un modello di curva di offerta del 21° secolo, viene stabilito che la produzione di gas non convenzionale si avvierà nel momento in cui (attorno al 2020) quella di gas convenzionale potrebbe richiedere qualche integrazione, così da ottenere una disponibilità di gas sufficiente a sostenere un tasso annuo di crescita dell'offerta complessiva di idrocarburi più o meno pari al 2%. Si noti che questa è una visione pessimistica relativamente al momento in cui si comincerà a consumare gas non convenzionale, dato che negli Stati Uniti ne sono già stati estratti volumi significativi, soprattutto da depositi carboniferi (*Gas* [...], 2003), riflettendo il fatto che più del 24% dell'attuale consumo di gas a livello mondiale è concentrato in quel paese.

Tuttavia, l'ammontare globale di gas non convenzionale che verrà prodotto nel breve-medio termine sembra essere con buone probabilità contenuto, a causa della concorrenza esercitata dalla produzione di gas convenzionale a più basso costo. È pertanto probabile che bisognerà attendere il secondo quarto del 21° secolo prima che la produzione di gas non convenzionale sia grande abbastanza da incidere in modo significativo sulla forma delle curve di produzione riportate nella fig. 8 e nella **fig. 9**. È tuttavia ragionevole assumere che una volta che la tecnologia di produzione di gas dai depositi carboniferi e da altri luoghi non convenzionali sarà stata perfezionata negli Stati Uniti, si diffonderà rapidamente nelle altre aree che dispongono di un potenziale significativo (USGS, 2001; *Coal bed* [...], 2003). Questo sviluppo porterà, da quel momento in poi, a una rapida espansione della produzione, ipotizzando che la domanda di gas naturale continui a crescere (come abbiamo previsto) e che i prezzi dell'energia rimangano alti abbastanza da giustificare l'investimento richiesto (come abbiamo sostenuto). Questo processo di crescente sfruttamento intensivo ed estensivo di gas non convenzionale comincerà, riteniamo, negli anni Venti del 21° secolo (prima negli Stati Uniti e in Cina).

Come mostra la fig. 9, il gas non convenzionale, nell'intervallo compreso tra il 2020 e il 2050, integrerà l'offerta di gas convenzionale il cui tasso di crescita andrà progressivamente rallentando. Dopo il 2050, quando gli

fig. 9. Complementarietà delle produzioni di gas convenzionale e non convenzionale (1940-2140).

approvvigionamenti di gas convenzionale cominceranno a scendere, le riserve non convenzionali e la loro produzione potenziale saranno diventate abbastanza consistenti da consentire alla produzione complessiva di gas di continuare a crescere. Pertanto, si prevede che il gas non convenzionale diventerà la componente prevalente dell'offerta complessiva a metà degli anni Sessanta del 21° secolo.

Assumendo che le ultime riserve recuperabili di gas non convenzionale ammontino a 650 Gtep, il che equivale all'80% del limite inferiore di 780 Gtep dell'intervallo di risorse definito dall'IIASA (come viene mostrato in tab. 5), ed escludendo in questo modo qualsiasi recupero di gas da gas geopressurizzato e dagli idrati, allora la produzione raggiungerà un 'inevitabile' picco verso la fine del 21° secolo (v. ancora fig. 8), quando la sua offerta cumulata raggiungerà circa le 340 Gtep; questo ammontare corrisponde al 50% del livello definito delle ultime riserve recuperabili.

Al contempo, come mostrato in fig. 9, anche il picco della produzione totale di gas convenzionale e non convenzionale si verificherà nel 2090, con una produzione cumulata nel periodo 2001-90 di circa 650 Gtep. Tuttavia, più di 50 anni prima di tale data, nel 2030, il contributo annuo del gas all'offerta mondiale di energia supererà quello del petrolio, come mostrato in fig. 6; mentre entro il 2064 il consumo cumulato di gas eccederà quello di petrolio (v. ancora fig. 7).

Di maggiore importanza, tuttavia, è la persistente capacità del gas naturale di sostenere fino al 2080 l'incremento annuo dell'offerta di idrocarburi richiesto dal tasso di crescita della domanda di energia, previsto per quella data in calo. Pertanto non esiste una significativa reale inadeguatezza della disponibilità di idrocarburi a soddisfare la domanda complessiva, eccetto forse nell'ultimo decennio del secolo con il declino, dopo il 2090, del picco produttivo di gas naturale (v. ancora fig. 9). Anche ciò potrebbe essere evitato, tuttavia, data la probabilità che si rendano disponibili quantità addizionali di gas nella seconda metà del secolo con l'avvio dello sfruttamento degli idrati (Lowrie e Max, 1999; *Gas* [...], 2000). Una simile nuova fonte di approvvigionamento sarebbe tuttavia ben poca cosa rispetto alle 18.647 Gtep di queste risorse indicate in tab. 5. Anche un ammontare compreso tra 1.600 e 2.000 Gtep, indicato da recenti stime, più basse del 90%, delle riserve sfruttabili di gas da idrati (Cherkashov e Soloviev, 2002) sarebbe solo limitatamente utilizzato, a integrazione del gas prodotto da fonti convenzionali e da altre fonti non convenzionali, da una domanda di questo tipo di gas che alla fine del 21° secolo è appena superiore ai 350 Gtep.

Ulteriori 50 anni o più di continui progressi scientifici e di affinamento delle capacità ingegneristiche per la produzione di gas da idrati (Carroll, 2003) sembrerebbero costituire un arco di tempo più che sufficiente per consentire a una piccola parte delle 70 regioni del mondo che possiedono questo potenziale energetico sul fondo del mare (Cherkashov e Soloviev, 2002) di sfruttarlo a livello commerciale, colmando così il deficit di offerta di idrocarburi della fine del 21° secolo, rivelato dalle summenzionate analisi.

Il gas naturale: una fonte a ridotto impatto ambientale

A differenza del petrolio, la produzione e il trasporto di gas non hanno causato problemi ambientali

in termini di effetti dannosi sulle condizioni paesaggistiche e marittime. Le esplosioni e i conseguenti incendi costituiscono ovviamente un pericolo per la vita, ma non si sono verificati di frequente. Mentre un aumento della produzione e del consumo di gas convenzionale a un livello pari a circa tre volte quello attuale accentuerebbe i problemi di cui sopra, appare improbabile che ciò produca ripercussioni sugli approvvigionamenti tramite gasdotti, eccetto che su base temporanea e in particolari luoghi.

Una maggiore preoccupazione proviene tuttavia dalla rapida crescita odierna del commercio internazionale di gas allo stato liquefatto (GNL, Gas Naturale Liquefatto), trasportato attraverso l'utilizzo di navi metaniere che solcano gli oceani. Simili movimenti e i relativi impianti di liquefazione/carico e scarico/rigassificazione sono inevitabilmente più pericolosi e necessiteranno di essere più strettamente monitorati e regolati di pari passo con l'espansione dei volumi. I movimenti annui correnti sono inferiori alle 0,15 Gtep (rispetto alle 0,4 Gtep del gas trasportato a mezzo di gasdotti), ma si prevede che questi aumenteranno di circa tre volte entro il 2025, e nell'ultimo decennio del 21° secolo potrebbero rappresentare più del 10% degli approvvigionamenti annui previsti di gas naturale, pari a circa 10 Gtep, richiesti dai mercati mondiali (Quinn, 2000; Jensen, 2003).

Nonostante il crescente uso a livello mondiale di energia contenente carbonio nel 21° secolo, l'enorme

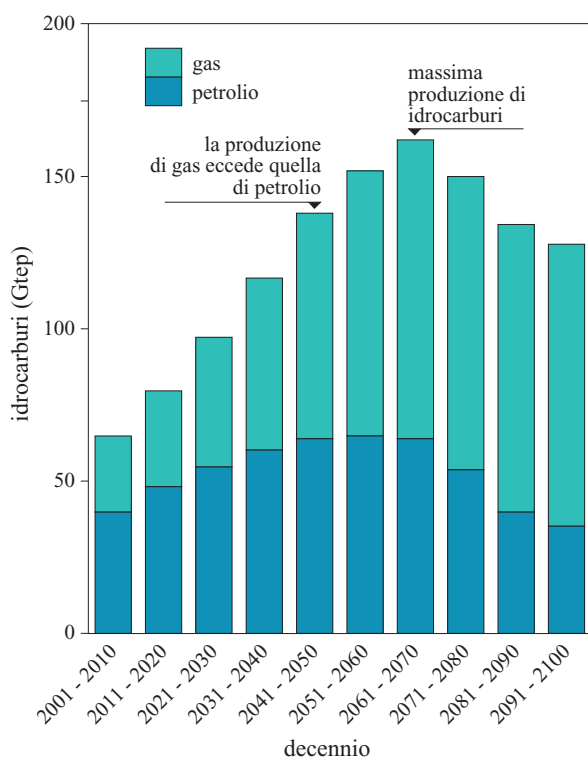
fig. 10. Offerta di petrolio e gas nel 21° secolo, per decenni.

sostituzione di carbone e petrolio con il gas naturale limiterà il tasso di crescita delle emissioni di CO_2 di origine entropogenica di uno stimato 15% circa, rispetto alle emissioni che si sarebbero verificate se i contributi percentuali dei tre combustibili sull'offerta totale di energia fossero rimasti uguali all'anno 2000. Questa riduzione percentuale delle emissioni di CO_2 che deriva dal mutamento del mix di combustibili contenenti carbonio verrà, inoltre, ulteriormente accresciuta dai sempre più attesi e riusciti processi di cattura del CO_2, tesi a non permetterne la dispersione nell'atmosfera (Freund, 2002; Torp, 2002; Moritis, 2003). Di conseguenza, sembra poco probabile che le complessive emissioni di CO_2 derivanti dall'uso di energia contenente carbonio nel 2100 risulteranno di molto superiori al doppio del loro livello del 2000.

Le più basse emissioni di CO_2 prodotte dal gas per unità di energia consumata rispetto al carbone e al petrolio rendono il gas il combustibile preferito (EIA, 1994; Gregory e Rogner, 1998; Freund, 2002; *Natural gas* [...], 2002; *New hydrocarbon* [...], 2002; Jean-Baptiste e Ducroux, 2003).

Pertanto, la maggior parte dei paesi industrializzati ha già dichiarato un grande incremento del consumo di gas, come principale mezzo attraverso il quale poter soddisfare i propri obiettivi di più basse emissioni sulla base dei vincoli imposti dal Protocollo di Kyoto. Anche molti paesi in via di sviluppo considerano il maggiore impiego di gas come il principale strumento non solo per rendere le loro città più pulite, ma anche per ottenere una più generosa assistenza nello sviluppo in cambio di più basse emissioni di CO_2 (Bartsch e Müller, 2000; IEA, 2002; Paik, 2002; Chow, 2003).

Le implicazioni per il 21° secolo di questa preferenza stabilmente crescente per il gas naturale (perfino superiore a quella per il petrolio) sono mostrate in **fig. 10**. L'offerta di gas supera quella di petrolio negli anni Quaranta e nell'ultimo decennio del secolo rappresenta circa il 73% dell'offerta mondiale di idrocarburi. Tuttavia, il metano stesso è un gas a effetto serra che, quando viene rilasciato nell'atmosfera, è circa quattro volte più dannoso del CO_2 su base unitaria, generando pertanto preoccupazioni circa il suo contributo al cambiamento climatico e all'aumento dei livelli del mare.

Volumi significativi di gas possono essere dispersi nell'atmosfera durante le operazioni di produzione, mentre le perdite dai gasdotti sono un grave problema in alcuni paesi, principalmente nelle Repubbliche dell'ex Unione Sovietica (Van de Vate, 1997). Sistemi ingegneristici più efficaci e sistemi operativi migliori saranno sempre più necessari in quanto i volumi dell'offerta di gas aumenteranno di oltre 5 volte nel corso del secolo, soprattutto poiché gran parte di questo incremento deriverà da produzione e trasporto di gas in paesi senza una grande e consolidata esperienza industriale, per esempio, in America Latina e nelle regioni dell'Asia-Pacifico. Non

raggiungere standard abbastanza elevati nel prevenire le emissioni di metano potrebbe, a tempo debito, produrre un vincolo istituzionale sulla produzione di gas, l'impatto del quale potrebbe anche diventare grande abbastanza da attenuare l'andamento crescente della curva di offerta mostrata in fig. 9.

Solo in circostanze estreme, tuttavia, è possibile considerare seriamente un vincolo ambientale sulla produzione e sul consumo di gas, come nel caso invece del carbone e del petrolio.

Bibliografia citata

Aalund L.R. (1998) *Technology and money unlocking vast Orinoco reserves*, «Oil & Gas Journal», October, 49-72.

Adelman M.A. (1993) *The economics of petroleum supply. Papers*, Cambridge (MA), MIT Press.

Adelman M.A., Lynch M.C. (2003) *Natural gas supply to 2100*, Hoersholm, International Gas Union.

Baqui M., Saleri N. (2004) *Fifty-year crude oil supply scenarios*, Washington (D.C.), CSIS.

Bartsch U., Müller B. (2000) *Fossil fuels in changing climate. Impacts of the Kyoto Protocol and developing country partecipation*, Oxford, Oxford University Press.

BP (British Petroleum) (1979) *Oil crisis… again?*, London, BP Policy Review Unit.

BP (British Petroleum) (1971-2005) *Statistical review of world energy*, London, BP.

Campbell C.J. (1997) *The coming oil crisis*, Brentwood, Multi-Science Publishing.

Campbell C.J. (2003) *The essence of oil and gas depletion*, Brentwood, Multi-Science Publishing.

Campbell C.J., Laherrère J.H. (1998) *The end of cheap oil*, «Scientific American», March, 78-83.

Carroll J.J. (2003) *Natural gas hydrates. A guide to engineers*, Amsterdam-London, Gulf.

Centre for Global Energy Studies (2001) *Oil potential in the Middle East*, London, Centre for Global Energy Studies.

Cherkashov G.A., Soloviev V.A. (2002) *Economic use of hydrates: dream or reality*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.I, 253-262.

Chow C. (editor) (2003) *Themes in current Asian energy*, «Energy Policy», Special Issue, 31.

Coal-bed methane creeps up the alternatives chart (2003), «Gas Matters», August, 15-21.

Considine J.I., Kerr W.A. (2002) *The Russian oil economy*, Cheltenham, Elgar.

Cornot-Gandolphe S. (1995) *Changes in world natural gas reserves and resources*, «Energy Exploration and Exploitation», 13, 3-18.

Deffeyes K.S. (2001) *Hubbert's peak. The impending world oil shortage*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

De Golyer & MacNaughton's annual survey of the oil industry (1975-1983).

Delahaye C., Grenon M. (edited by) (1983) *Conventional and unconventional world natural gas resources*, Laxenburg (Austria), International Institute for Applied Analysis.

Downey M.W. *et al.* (edited by) (2001) *Petroleum provinces of the 21st century*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

EIA (US Energy Information Administration) (1994) *Energy use and carbon emissions: some international comparisons*, Washington (D.C.), US Government Printing Office.

Freund P. (2002) *Technology for avoiding CO_2 emissions*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.V, 11-21.

Gas hydrates (2000), «Energy Exploration and Exploitation», 21, 227-267.

Gas in the US (2003), «Oil & Gas Journal», 101, 19.

Gregory K., Rogner H.-H. (1998) *Energy resources and conversion technologies for the 21st century*, «Adaptation Strategies for Global Change», 3, 171-230.

Grenon M. (editor) (1979) *Methods and models for assessing energy resources. Proceedings of the 1st International Institute for Applied Systems Analysis on energy resources, May 20-21*, Oxford, Pergamon Press.

Groenveld M.J. *et al.* (2002) *Will the carbon age terminate before the depletion of resources?*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.I, 133-147.

Hiller K. (1997) *Future world oil supplies. Possibilities and constraints*, «Energy Exploration and Exploitation», 15, 127-136.

Hols A. (1972) *Future energy supplies to the Free World*, in: *Selected papers presented at the International Oil Symposium*, London, 16-27 October, 1-24.

Holtberg P., Hirsch R. (2003) *Can we identify limits to worldwide energy resources?*, «Oil & Gas Journal», 101, 20-26.

IEA (International Energy Agency) (2002) *World energy outlook to 2030*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IGU (International Gas Union) (1997) *World gas prospects: strategies and economics*, in: *Proceedings of the 20th World Gas Conference*, Copenhagen, June.

IGU (International Gas Union) (2003a) *Catalysing an eco-responsible future*, in: *Proceedings of the 22nd World Gas Conference*, Tokyo, 1-5 June.

IGU (International Gas Union) (2003b) *Proceedings of the 22nd World Gas Conference*, Tokyo, 1-5 June.

Jean-Baptiste P., Ducroux R. (2003) *Energy policy and climate change*, «Energy Policy», 31, 155-166.

Jensen J.T. (2003) *The LNG revolution*, «The Energy Journal», 24, 1-46.

Khartukov E.M. (1997) *The control of Russia's oil*, «Energy Exploration and Exploitation», 15, 117-125.

Krylov N.A. *et al.* (1998) *Exploration concepts for the next century*, in: *Proceedings of the 15th World Petroleum Congress*, Beijing, October 1997.

Laherrère J.H. (1997) *Production, decline and peak reveal true reserves figures*, «World Oil», December, 77-83.

Laherrère J.H. (2003) *Future of oil supplies*, «Energy Exploration and Exploitation», 21, 227-267.

Lowrie A., Max M.D. (1999) *The extraordinary promise and challenge of gas hydrates*, «World Oil», September, 49-55.

Lynch M.C. (1999) *The wolf at the door or crying wolf? Fears about the next oil crisis*, in: Moroney J.R. (editor) *Fuels for the future*, Stamford (CT), JAI Press, 117-142.

McCabe P.J. (1998) *Energy resources: cornucopia or empty barrel*, «American Association of Petroleum Geosciences Bulletin», 82, 2110-2134.

McKenzie J.J. (1996) *Oil as a finite resource. When is global production likely to peak?*, Washington (D.C.), World Resources Institute.

Marchetti C. (1978) *Energy systems: the broader context*, Laxenburg (Austria), International Institute for Applied Systems Analysis.

Martinez A.R., McMichael C.L. (1997) *Classification of petroleum reserves*, in: *Proceedings of the 15th World Petroleum Congress*, Beijing, October, 209-219.

Meyer R.F. (1997) *World heavy crude resources*, in: *Proceedings of the 15th World Petroleum Congress*, Beijing, October.

Meyer R.F., Olsen D.K. (editors) (1998) *Heavy oil: a major energy source for the 21st century*, in: *Proceedings of the 7th UNITAR International conference on heavy crude and tar sands*, Beijing, 27-30 October.

Meyer R.F., Olson J.C. (editors) (1981) *Long-term energy resources*, Boston (MA)-London, Pitman.

Moritis G. (2003) *CO_2 sequestration adds new dimension to oil and gas production*, «Gas Journal», 101, 39-44.

Natural gas: clean energy serving society for half-a-century (2002), in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, Block 3, Forum 1.

NEB (Canada National Energy Board) (2000) *Canada's oil sands. A supply and market outlook to 2015*, Calgary (Canada), NEB.

New hydrocarbon provinces of the 21st century (2002), in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, Block 1, Forum 2.

Odell P.R. (1963) *The economic geography of oil*, London, Bell.

Odell P.R. (1973) *The future of oil: a rejoinder*, «Geographical Journal», 139, 436-454.

Odell P.R. (1981) *Prospects for and problems of the development of oil and gas in developing countries*, «National Resources Forum», 5, 317-326.

Odell P.R. (1988) *The West European gas market. The current position and alternative prospects*, «Energy Policy», 16, 480-493.

Odell P.R. (1994) *World oil resources, reserves and production*, «The Energy Journal», 89-114.

Odell P.R. (1995) *The cost of longer-run gas supply to Europe*, «Energy Studies Review», 7, 94-108.

Odell P.R. (1997) *The global oil industry. The location of production. Middle East domination or regionalization?*, «Regional Studies», 31, 311-322.

Odell P.R. (1998) *Oil and gas reserves. Retrospect and prospect*, «Energy Exploration and Exploitation», 16, 117-124.

Odell P.R. (2001-2002a) *Oil and gas. Crises and controversies, 1961-2000*, Brentwood, Multi-Science Publishing, 2v.; v.I.

Odell P.R. (2001-2002b) *Oil and gas. Crises and controversies, 1961-2000*, Brentwood, Multi-Science Publishing, 2v.; v.II.

Odell P.R., Rosing K.E. (1980) *The future of oil. A simulation study of the inter-relationships of resources, reserves and use, 1980-2080*, London, Kogan Page.

«Oil & Gas Journal» (1970-2004).

Paik K.-W. (2002) *Natural gas expansion in China*, «Geopolitics of Energy», 24.

Quinn A.C. (2000) *Long-term LNG contracts to opportunity markets*, in: *Proceeding of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.IV, 185-192.

Rogner H.H. (1996) *An assessment of world hydrocarbon resources*, IIASA, May, WP-96-56.

Shell International Petroleum Company (1995) *Energy in profile*, London, Shell IPC.

Shell International Petroleum Company (2001) *Energy needs, choices and possibilities: global scenarios to 2050*, London, Shell IPC.

Smith N., Robinson G.H. (1997) *Technology pushes reserves crunch date back in time*, «Oil & Gas Journal», April, 43-50.

Styrikovich M.A. (1977) *The long-range energy perspective*, «Natural Resources Forum», 1, 252-263.

Thackeray F. (2002) *The promise of gas-to-liquids technology*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress Report*, London, ISC, 176-183.

Torp T.A. (2002) *Carbon sequestration: a case study*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress Report*, London, ICS, 156-159.

USGS (US Geological Survey) (2000) *World petroleum assessment 2000. Description and results*, Reston (VA), Government Printing Office.

USGS (US Geological Survey) (2001) *Natural gas hydrates. Vast resources, uncertain future*, Reston (VA), Government Printing Office.

Vate J. van de (1997) *Comparison of energy sources in terms of their full energy chain emission factors of greenhouse gases*, «Energy Policy», 25, 1-6.

Verbicky E. (1998) *Oilsands: a growing and viable alternative to conventional oil*, «Petroleum Economist», 65, 21-23.

Warman H.R. (1972) *The future of oil*, «Geographical Journal», 138, 287-297.

WEC (World Energy Council)/IIASA (International Institute for Applied Systems Analysis) (1995) *Global energy perspectives to 2050 and beyond*, London, WEC.

Williams B. (2003) *Heavy hydrocarbons to play a key role in future energy supply*, «Oil & Gas Journal», 101, 20-27.

Williamson H.F. (1963) *The American petroleum industry. The age of energy, 1899-1959*, Evanston (IL), North Western University Press.

«World Oil» (1971-2005).

Peter R. Odell
Erasmus University
Rotterdam, Paesi Bassi

1.4

Gli effetti macroeconomici degli shock petroliferi

1.4.1 Breve introduzione a un soggetto controverso

Fin dall'embargo petrolifero proclamato dall'Organizzazione dei paesi esportatori di petrolio (OPEC, Organization of Petroleum Exporting Countries) nel 1973, i rapidi e imprevisti aumenti dei prezzi del petrolio sono stati oggetto di grande interesse, sia per gli economisti sia per i non esperti. Data l'enorme portata delle recessioni nazionali verificatesi negli anni Settanta, la controversia circa le determinanti macroeconomiche degli shock petroliferi potrebbe destare stupore: perché si dovrebbe dubitare della capacità degli shock petroliferi di determinare le grandi variazioni del PIL (Prodotto Interno Lordo) effettivamente osservate in così tanti paesi?

Verosimilmente il principale fondamento di tale dibattito sta nella scarsa incidenza sul PIL che il petrolio e i suoi stretti sostituti rivestivano nella maggior parte dei casi: dall'1,5% al 3% prima dei fatti del 1973. Esperti macroeconomisti mettono in dubbio il fatto che gli effetti osservati potessero essere originati da shock che, per quanto rilevanti, riguardassero una così ridotta porzione dell'economia. In secondo luogo, quanto accaduto nel 1973 non poteva essere considerato in sé come un puro caso di studio, in ragione del concomitante emergere di una pluralità di altri importanti fattori. L'economia mondiale era appena uscita dal regime di tasso di cambio fisso sancito dagli accordi di Bretton Woods. Ai tempi dello shock del 1973, alcuni paesi, fra cui gli Stati Uniti, erano sull'orlo della recessione; negli Stati Uniti, in particolare, proprio in quel periodo si verificò una stretta della politica monetaria. Separare questi effetti e determinare il peso degli shock petroliferi sulle variazioni del PIL, sul tasso di disoccupazione e sugli altri indicatori della recessione dopo il 1973 è stato tecnicamente difficile; le potenziali interpretazioni del ruolo del petrolio sono state viste come importanti argomenti di vari programmi dottrinali, che spaziano dai mutamenti dei paradigmi fondamentali della macroeconomia fino agli ordini del giorno meramente politici. La validità tecnica di molti studi è stata offuscata dalla limitata capacità di gestire sufficienti variabili per verificare ipotesi specifiche, mentre i risultati econometrici sono stati filtrati sia dai forti preconcetti circa il funzionamento del mondo, sia dal desiderio altrettanto forte di come si sarebbe voluto che questo funzionasse. In terzo luogo, alcuni importanti paesi industrializzati furono colpiti dallo shock del 1973 meno duramente di altri, e ciò ha reso più difficile all'analisi econometrica fornire spiegazioni pienamente soddisfacenti. Questi fattori hanno contribuito quindi ad alimentare venticinque anni di intensa ricerca e di vigorose polemiche circa la capacità degli shock petroliferi di causare recessioni macroeconomiche.

Nel 1983 James Hamilton ha identificato un rapporto di causalità di Granger fra i prezzi del petrolio e il PIL negli Stati Uniti, per l'intero periodo compreso fra la Seconda Guerra Mondiale e gli eventi del 1979-80 connessi alla Rivoluzione iraniana e allo scoppio del conflitto fra Iran e Iraq (Hamilton, 1983). L'autore ha evidenziato come i prezzi del petrolio fossero aumentati rapidamente prima di ogni recessione che ha colpito gli Stati Uniti nel dopoguerra. Parecchi anni più tardi McMillin e Parker (1994) hanno notato come il calo dei prezzi del petrolio, legato alla scoperta di nuovi giacimenti e allo sviluppo di nuove tecniche di estrazione e raffinazione durante le decadi fra la Prima e la Seconda Guerra Mondiale, aveva contribuito positivamente alla crescita economica, persino durante il difficile decennio degli anni Trenta. Benché lo studio di Hamilton sia risultato più determinante, il combinarsi di entrambi gli studi ha fornito una chiara evidenza della capacità dei prezzi del petrolio di influenzare le variabili macroeconomiche già quasi sessanta anni prima dell'embargo dell'OPEC.

Nel 1989 sono apparsi due importanti studi riguardanti l'analisi economica degli shock petroliferi, giunti però a conclusioni diametralmente opposte. Douglas

Bohi ha pubblicato una monografia, relativa agli shock petroliferi del 1973-74 e del 1979-80 in Giappone e negli Stati Uniti, dalla quale non emerge alcun legame tra le variazioni di prezzo del petrolio e l'occupazione nei settori produttivi considerati a un livello di disaggregazione a tre cifre del sistema Standard Industrial Classification (SIC): da ciò è scaturita la conclusione che le recessioni che ne seguirono erano da attribuirsi alla politica monetaria restrittiva piuttosto che agli shock petroliferi (Bohi, 1989). Knut Anton Mork ha esaminato alcuni aspetti rimasti insoluti nello studio di Hamilton del 1983, mettendo in luce un indebolimento della relazione tra prezzi del petrolio e PIL nel corso degli anni Settanta (Mork, 1989). Sulla base di dati supplementari relativi alla mancata risposta al crollo dei prezzi del petrolio del 1986, Mork ha osservato che gli aumenti del prezzo del petrolio sembrano aver ostacolato la crescita economica ma anche che le diminuzioni di prezzo non sembrano aver stimolato la crescita, almeno nel secondo dopoguerra. Mork ha introdotto quindi il concetto degli effetti asimmetrici dei prezzi del petrolio, con differenti variabili associate agli aumenti e alle diminuzioni dei prezzi. Queste variabili asimmetriche avrebbero permesso di identificare una relazione stabile tra i prezzi del petrolio e il PIL per tutto il dopoguerra. L'ipotesi degli effetti macroeconomici asimmetrici rispetto alle variazioni dei prezzi del petrolio è stata ampiamente accettata sin dalla pubblicazione del lavoro di Mork nel 1989, ma il dibattito circa la stabilità delle relazioni tra prezzi del petrolio e PIL non è giunto a conclusioni soddisfacenti per tutti, specialmente durante gli anni Novanta.

Una delle conseguenze degli effetti asimmetrici dei prezzi del petrolio è che tutte le variazioni impreviste di prezzo, che si tratti di aumenti o riduzioni, possono avere effetti negativi per l'economia. La dispersione di Lilien (1982) o l'ipotesi degli shock settoriali sono strumenti in grado di tenere conto di questo comportamento dei prezzi e Gilbert e Mork (1986) hanno offerto una spiegazione preliminare di tale fenomeno seguendo una simile impostazione. Gli effetti asimmetrici consentono di spiegare la mancata reazione positiva delle economie mondiali al crollo dei prezzi del petrolio del 1986.

1.4.2 Meccanismi di trasmissione degli shock petroliferi dalla microeconomia alla macroeconomia

Durante gli anni Novanta, in seguito alla sfida lanciata da Bohi e all'identificazione della relazione asimmetrica da parte di Mork, la ricerca si è concentrata sui meccanismi di trasmissione attraverso cui gli shock petroliferi provocano, o contribuiscono a provocare, recessioni macroeconomiche. Diversi e importanti meccanismi possibili di trasmissione sono stati identificati e, in diversa misura, studiati: *a*) il mercato del lavoro; *b*) l'uso dei beni strumentali; *c*) l'andamento dei tassi d'interesse; *d*) l'incertezza e il blocco degli investimenti; *e*) le ipotesi di shock settoriali. Questi meccanismi non devono necessariamente escludersi a vicenda.

Il mercato del lavoro. L'analisi dei meccanismi legati al mercato del lavoro ha fatto ricorso al concetto dei canali aggregati e allocativi: i primi riguardano il tradizionale meccanismo macroeconomico dei potenziali effetti sull'output, sui trasferimenti del reddito e sulla rigidità dei salari; i secondi sono relativi alla corrispondenza tra il livello di impiego degli input desiderati dalle imprese e quello effettivamente utlizzato. Lo studio dei mercati del lavoro ha mostrato che un dato livello di disoccupazione è la risultante di ben più ampi fenomeni di creazione e distruzione di posti di lavoro, non essendo altro che un risultato netto il tasso di disoccupazione osservato. Davis e Haltiwanger (2001) hanno trovato che gli shock petroliferi causano più distruzione che creazione di posti di lavoro in quasi ogni settore industriale, con un ordine di grandezza pari a circa il doppio di quello provocato dagli shock monetari. L'effetto riallocativo dello shock determinato dall'OPEC dal terzo trimestre del 1973 al quarto trimestre del 1974 ha interessato circa l'11% dell'occupazione totale manifatturiera degli Stati Uniti nei quindici trimestri successivi a quell'evento. Essi hanno individuato gran parte di tale riallocazione nell'ambito di settori industriali disaggregati a quattro cifre, il che suggerisce che la ricerca di Bohi abbia esaminato gli effetti sull'occupazione a un livello troppo alto di aggregazione industriale per trovare gli effetti degli shock petroliferi.

Keane e Prasad (1996) hanno scoperto che negli Stati Uniti gli aumenti di prezzo del petrolio hanno ridotto i salari reali di tutti i lavoratori, ma hanno incrementato i salari relativi di quelli qualificati. Essi hanno trovato, inoltre, che le variazioni di prezzo del petrolio non hanno indotto uno spostamento del lavoro verso i settori che hanno fatto registrare un incremento relativo dei salari. È possibile che gli shock petroliferi cambino le tecnologie ottimali impiegate nelle industrie in modo da distruggere parte delle abilità meno tangibili dei lavoratori, inducendoli a cercare impiego in industrie che richiedono abilità inferiori all'apparente livello di capitale umano. Parte del capitale umano dei lavoratori può essere specifico per un'industria; così la separazione diviene un fattore di mobilità verso il basso, almeno nel breve termine. Lo stesso studio suggerisce che il lavoro qualificato può essere un sostituto dell'energia in molti settori industriali.

L'uso di beni strumentali. Questo canale non è stato oggetto, finora, di studi empirici; tuttavia Finn (2000) ha sviluppato un modello relativamente aggregato in cui gli aumenti di prezzo del petrolio deprimono il prodotto marginale futuro del capitale e ciò a sua volta riduce gli investimenti e lo stock di capitale futuro. Gli aumenti

del prezzo del petrolio possono avere così effetti di lunga durata sull'output.

L'andamento dei tassi di interesse. Parecchi studi hanno dimostrato che i tassi di interesse reagiscono agli aumenti di prezzo del petrolio (Ferderer, 1996; Hooker, 1996, 1999; Balke *et al.*, 2002). Il lavoro di Balke ha individuato reazioni asimmetriche dei tassi di interesse a breve e a lungo termine per distinguere shock petroliferi positivi e negativi e ha trovato prove dell'esistenza di una preferenza nel differenziale d'interesse tra i *commercial papers* da quattro a sei mesi e i buoni del Tesoro a sei mesi. Questa relazione suggerisce un desiderio di sicurezza qualora gli incrementi dei prezzi del petrolio accrescano l'incertezza nell'economia.

L'incertezza e il blocco degli investimenti. Bernanke (1983) ha sviluppato un modello d'investimento non reversibile in cui un aumento del prezzo del petrolio accresce le incertezze e induce le imprese a rinviare l'investimento fino a che queste incertezze scompaiono. Questo modello non è stato applicato agli effetti macroeconomici degli shock petroliferi, anche se un certo numero di autori ha alluso alla possibilità che tale effetto fosse a fondamento dei fenomeni da essi osservati.

Gli shock settoriali. L'ipotesi di shock settoriali (Lilien, 1982; Hamilton, 1988), conosciuta anche come l'ipotesi di dispersione dell'occupazione, presuppone che uno shock con effetti differenziati sui diversi settori abbia un maggior impatto sulla disoccupazione aggregata. Al crescere della dispersione degli shock settoriali aumenta la necessaria riallocazione della forza lavoro e ciò comporta un tasso di disoccupazione complessivo più elevato. Gli effetti riallocativi di qualunque shock di prezzo, positivo o negativo, possono causare incrementi nella creazione o nella distruzione di posti di lavoro e, con il trascorrere del tempo necessario affinché le risorse vengano riassorbite altrove, possono portare a un aumento dell'occupazione aggregata.

Loungani (1986) ha dato una dimostrazione della possibilità che gli shock petroliferi possano essere eventi settoriali dispersi di questo tipo. Altri ricercatori (Keane e Prasad, 1996; Carruth *et al.*, 1998; Davis e Haltiwanger, 2001) hanno apportato parziale sostegno a quest'interpretazione sull'influenza degli shock petroliferi.

1.4.3 La politica monetaria nei confronti degli shock petroliferi

L'iniziale scetticismo circa il fatto che il petrolio potesse essere così influente da determinare le recessioni verificatesi a seguito degli shock ha condotto a un certo numero di studi che hanno cercato di separare gli effetti degli shock petroliferi da quelli degli shock di politica monetaria concomitanti degli episodi del 1973-74, del 1979-80 e del 1990-91. Il numero ridotto di osservazioni, così come la complessità delle interazioni economiche specificate nei modelli econometrici, hanno reso difficoltoso l'ottenimento di risultati univoci. Nel 1997 Bernanke ha sostenuto che gli shock di politica monetaria fossero la causa principale delle recessioni del 1974-75, del 1982 e del 1991 e che gli shock petroliferi immediatamente precedenti avessero soltanto un'influenza marginale (Bernanke *et al.*, 1997). Tale studio, basato su un modello di autoregressione vettoriale (VAR, Vector AutoRegression), richiedeva una specificazione sul modo in cui operano i mercati dei capitali privati; Hamilton e Herrera (2004) hanno riesaminato il modello di Bernanke scoprendo che i risultati previsti dal modello stesso implicano che la Federal Reserve avrebbe dovuto diminuire il tasso sui *federal funds* di 900 punti base e che gli investitori privati avrebbero dovuto sopravvalutare il tasso sui fondi per ben trentasei mesi di fila. Tenendo conto di una politica monetaria più plausibile, Hamilton e Herrera hanno concluso che la politica monetaria può fare poco per attenuare gli effetti degli shock petroliferi.

L'ipotesi alternativa, secondo cui la politica monetaria avrebbe risposto in modo sistematico agli shock petroliferi e che essa, e non l'incremento di prezzo del petrolio, sarebbe la causa delle recessioni sorte in seguito a tali shock, viene talvolta chiamata ipotesi sistematica di politica monetaria. Hooker (2000) ha però rilevato che il tasso sui federal funds è diventato meno sensibile alle variazioni di prezzo del petrolio proprio quando, in base all'ipotesi monetaria sistematica, sarebbe dovuto diventare più sensibile.

In conclusione, le prove attualmente disponibili suggeriscono che le recessioni seguite agli shock petroliferi nel quarto di secolo appena concluso erano dovute agli shock in sé, piuttosto che alla politica monetaria.

1.4.4 Cosa determina uno shock petrolifero?

L'analisi degli shock petroliferi è iniziata dallo studio di una singola variabile di prezzo del petrolio utilizzata nelle regressioni per stimare gli effetti simmetrici delle variazioni di prezzo del petrolio. L'approccio asimmetrico di Mork (1989) ha utilizzato variabili diverse per gli aumenti e per le riduzioni del prezzo del petrolio. Questa impostazione ha permesso di stabilire una relazione stabile fra gli shock petroliferi e il PIL per l'intero periodo che va dal dopoguerra alla fine degli anni Ottanta ma, a partire dalla metà degli anni Novanta, e per i periodi di osservazione successivi, tale relazione ha cominciato a perdere di significatività. Si è allora riconosciuto che il termine 'shock' implicasse non semplicemente una variazione, bensì una variazione inaspettata dei prezzi del petrolio e che la misura di un vero shock

poteva essere di gran lunga più complicata rispetto a quella implicita nel metodo della variabile asimmetrica del prezzo del petrolio.

Nel 1995 per la prima volta è stata sviluppata una misurazione del prezzo del petrolio che tenesse conto del fattore sorpresa presente in una data variazione dei prezzi (Lee *et al.*, 1995). Tale misura divide la variazione in ogni periodo per un indice di volatilità recente dei prezzi del petrolio. Hamilton (2001) ha mostrato che la misura dello shock petrolifero contenuta in tale studio è in grado di creare una relazione stabile fra i prezzi del petrolio e il PIL per l'intero periodo dal dopoguerra fino agli anni Novanta.

Hamilton (1996) ha introdotto il concetto di aumento netto del prezzo del petrolio (NOPI, Net Oil Price Increase), con una variabile che considera soltanto le variazioni positive di entità maggiore rispetto all'anno precedente. Il metodo NOPI su base annuale ha portato a un rapporto stabile tra prezzi del petrolio e PIL fino alla data di pubblicazione dello studio ma le successive analisi che hanno utilizzato il concetto di NOPI hanno rivelato che, con l'estensione del periodo di riferimento da uno a tre anni, si rafforza la stabilità della relazione tra prezzi del petrolio e PIL. La misurazione triennale del NOPI identifica come shock un aumento del prezzo del petrolio soltanto quando questo supera il prezzo più elevato osservato nei tre anni precedenti e la dimensione dello shock è data semplicemente dal rapporto percentuale fra tale eccedenza e il picco del triennio precedente. Hamilton (2003), riconoscendo la simultaneità tra l'offerta di petrolio e il prezzo, ha sperimentato una misura fisica dell'interruzione delle forniture di petrolio, con risultati abbastanza simili a quelli ottenuti con la misura triennale della variabile NOPI.

1.4.5 L'econometria degli shock petroliferi

Le prime analisi econometriche degli shock petroliferi si fondavano su stime di regressione basate sul metodo dei minimi quadrati ordinari, generalmente aumentati da aggiustamenti di autocorrelazione. Queste analisi erano di norma stime strutturali, da cui le elasticità potevano essere prontamente calcolate. Hamilton (1983) ha introdotto per questo tipo di analisi la tecnica più avanzata dell'autoregressione vettoriale, maggiormente indicata per lo studio delle serie storiche in cui vengono raccolti i dati macroeconomici e da allora la maggior parte delle analisi ha fatto ricorso a tali metodologie (nelle analisi macroeconomiche dei prezzi del petrolio sono stati utilizzati anche modelli di correzione di errore, un'altra tecnica per le serie storiche). A causa della struttura dei ritardi dei modelli di autoregressione i coefficienti di regressione non possono essere interpretati come elasticità. Tecnicamente le elasticità parziali della variabile dipendente rispetto alla variabile indipendente sono date dai coefficienti della funzione di risposta a impulso (IFR, Impulse Response Function) calcolati dal modello autoregressivo e la somma di tali coefficienti a intervalli ritardati potrebbe essere interpretata come un'approssimazione dell'elasticità (del PIL ai prezzi del petrolio); tuttavia i risultati del calcolo della IFR dipendono dal metodo di triangolarizzazione del modello di autoregressione, e ciò implica un elemento di arbitrarietà per le stime difficile da valutare (Hamilton, 1994).

Mentre l'analisi degli shock petroliferi si è orientata verso i meccanismi che traducono le variazioni dei prezzi in ampie e sostenute variazioni di output e di occupazione, l'econometria basata sulle serie storiche non è stata in grado di verificare ulteriormente le ipotesi strutturali. Le approssimazioni strutturali effettuate con i metodi di autoregressione vettoriale sono basate su metodi di triangolarizzazione che implicano una relazione di causalità ma i risultati sono sensibili all'ordinamento delle variabili. I valori dei coefficienti non sono direttamente identificabili con quelli ottenuti nei modelli economici strutturali e l'interpretazione delle funzioni di risposta d'impulso può non riflettere necessariamente solo gli effetti di una variabile di interesse. Questo è un ambito nel quale, per le prossime decadi, ci si attendono miglioramenti nell'applicazione. Allo stato attuale, la verifica di modelli ipotetici delle relazioni strutturali, come quelle che possono essere effettuate con dati trasversali, non sono un aspetto di primario interesse per lo studio macroeconomico degli shock petroliferi.

1.4.6 Evidenze empiriche non statunitensi

Gran parte delle valutazioni empiriche degli effetti degli shock petroliferi sulle performance dell'economia nel suo complesso sono state calcolate con dati relativi agli Stati Uniti. Tuttavia un certo numero di lavori sono stati inizialmente condotti con dati non statunitensi e una ricerca che prende in esame i paesi europei è stata pubblicata recentemente. Burbidge e Harrison (1984) hanno usato un metodo di autoregressione vettoriale con variazione simmetrica dei prezzi del petrolio per confrontare le reazioni di Stati Uniti, Regno Unito, Canada, Giappone e Germania in seguito agli shock petroliferi del 1973 e del 1979-80. Gli autori giungono alla conclusione che gli shock petroliferi hanno riguardato tutti questi paesi ma che il Giappone è stato colpito molto più duramente dallo shock 1979-80 che non da quello del 1973.

Mork, sulla base della specificazione degli effetti asimmetrici dei prezzi del petrolio da lui stesso proposta già nel 1989, ha effettuato una stima di autoregressione vettoriale per sette paesi dell'Organizzazione per

la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE) dal 1967 al 1992 (Mork *et al.*, 1994). Francia, Regno Unito, Repubblica Federale di Germania, Canada e Giappone hanno evidenziato un modello di risposta temporale assai simile a quello degli Stati Uniti ma non la Norvegia che, essendo un importante produttore di petrolio, ha mostrato una risposta positiva agli shock petroliferi.

Parecchi studi europei sono apparsi di recente. Con riferimento a variabili simmetriche per le variazioni di prezzo del petrolio durante il periodo 1989-99, Papapetrou (2001) ha utilizzato le funzioni di risposta a impulso per calcolare gli effetti che le variazioni del prezzo del petrolio hanno generato sulla produzione industriale (−0,027) e sull'occupazione (−0,008) in Grecia. Questi impatti relativamente ridotti non erano riferiti al periodo dei grandi shock petroliferi degli anni Settanta; tuttavia i prezzi del petrolio influivano ancora per circa il 20% sugli errori di previsione per la produzione industriale e intorno al 10-20% per l'occupazione; valori, questi, decisamente maggiori di quelli attribuibili all'impatto dei tassi di interesse. Cuñado *et al.* (2003) hanno usato un metodo di autoregressione vettoriale per studiare quattordici paesi europei, confrontando i risultati delle diverse variabili associate alle variazioni dei prezzi del petrolio. Le specificazioni di Hamilton (NOPI) e di Mork indicano effetti significativi degli shock petroliferi in undici casi, mentre il metodo condizionato dalla varianza in tredici casi (Lee *et al.*, 1995); gli effetti negativi di uno shock petrolifero sulla produzione industriale hanno raggiunto normalmente il picco dopo circa sei trimestri e la ripresa è sopraggiunta dopo dieci-dodici trimestri. Nel 2003 è stato simulato un modello di ciclo reale congiunturale, simile a quanto fatto da Finn (2000), per studiare gli effetti degli shock petroliferi sull'economia spagnola (Miguel *et al.*, 2003). Tale studio ha dato risalto alla dipendenza da variabili esogene dei tassi di interesse nell'economia spagnola, una differenza importante rispetto agli Stati Uniti, e ha stabilito che gli shock petroliferi potrebbero aver determinato il 60% delle fluttuazioni della congiuntura economica dal 1970 al 1998.

Bachman e Jacquet (1998), in un lavoro non pubblicato condotto per l'Office of the Strategic Petroleum Reserve del Department of Energy statunitense, hanno effettuato un'analisi di autoregressione vettoriale degli shock petroliferi su quindici paesi sviluppati e in via di sviluppo nell'area del Pacifico: Stati Uniti, Canada, Messico, Cile, Australia, Giappone, Filippine, Indonesia, Singapore, Hong Kong, Malaysia, Thailandia, Taiwan, Corea del Sud e Cina. La gran parte di questi paesi sono stati analizzati solo in pochi altri studi. Gli autori hanno utilizzato le variabili asimmetriche di Mork ai prezzi del petrolio e hanno trovato, per molti di questi paesi, correlazioni negative col PIL nei primi e secondi anni successivi sia agli aumenti dei prezzi del petrolio del 100% sia alle diminuzioni del 50%.

1.4.7 L'impatto macroeconomico dei prezzi del petrolio

La più recente stima per gli Stati Uniti basata sul metodo dei minimi quadrati ordinari (OLS, Ordinary Least Square) dell'elasticità del PIL rispetto al prezzo del petrolio ottenuta senza ricorrere al metodo di autoregressione vettoriale è quella di Mory (1993) ed è pari a −0,055. Questo valore è molto prossimo alla somma dei coefficienti ritardati del prezzo del petrolio stimati con il metodo di autoregressione vettoriale (Mork *et al.*, 1994) per gli Stati Uniti e che risulta pari a −0,054; tuttavia la componente dei coefficienti ritardati nel denominatore dei coefficienti riportati è sconosciuta. Questo valore non deve necessariamente essere una valutazione certa dell'effetto degli shock petroliferi sul PIL degli Stati Uniti. Nello studio di Mork sono riportate le stime di autoregressione del rapporto tra prezzi del petrolio e PIL per circa 12 paesi OCSE, e la somma dei coefficienti ritardati del prezzo del petrolio varia considerevolmente da paese a paese. Comunque, a causa della costruzione di tali coefficienti, sarebbe azzardato trarre conclusioni dal confronto diretto dei loro valori. La somma dei coefficienti di risposta a impulso di Hamilton e Herrera (2004), calcolata per quarantadue mesi negli Stati Uniti utilizzando per misurare lo shock il metodo NOPI su base annuale, è −0,055. La somma dei coefficienti di risposta a impulso per otto trimestri in Hamilton (2003), calcolata per gli Stati Uniti per il 1997-98, è −0,116 usando il NOPI su base triennale e −0,535 usando il metodo sviluppato da Lee nel 1995 per la misurazione dell'effetto sorpresa associato alle variazioni di prezzo del petrolio (Lee *et al.*, 1995). Pertanto, il NOPI su base triennale restituisce una reazione considerevole del PIL quando il picco di prezzo del petrolio del triennio precedente viene oltrepassato. Gli studi europei mostrano una gamma omogenea di reazioni, ma evidenziano anche una certa variabilità in considerazione delle differenti strutture industriali e delle diverse politiche monetarie.

Enti governativi e agenzie quali il Fondo Monetario Internazionale (FMI) e l'OCSE non di rado forniscono stime dell'elasticità del PIL rispetto ai prezzi del petrolio che sono, di fatto, il risultato di simulazioni. Tali risultati oscillano fra −0,002 e −0,01. Questi valori non devono essere presi seriamente. I grandi modelli di simulazione non fanno ricorso a variabili asimmetriche per le variazioni dei prezzi del petrolio, né effettuano misurazioni dell'effetto sorpresa associato ad alcune di esse. Questi modelli inoltre considerano il petrolio come un semplice input nelle funzioni di produzione in modo che esso non risulta distinguibile da altri prodotti come il caffé o lo zucchero. Nessuno degli elementi che la ricerca ha individuato come plausibili meccanismi di trasmissione delle variazioni di prezzo del petrolio a variazioni sproporzionate del PIL è presente in questi modelli (Jones *et al.*, 2004)

Raymond e Rich (1997), utilizzando un modello a cambiamento di regime, offrono prova del fatto che gli shock petroliferi sembrano non indurre un'economia a passare da una fase di crescita a una di recessione. Tuttavia, hanno trovato significative prove statistiche del fatto che il valore NOPI degli shock petroliferi abbia un forte effetto depressivo sul tasso di incremento del PIL nei periodi di bassa crescita economica. Questi risultati sono in linea con le osservazioni più episodiche effettuate in occasione dei grandi shock petroliferi verificatisi nell'ultimo quarto del ventesimo secolo, quando le economie si trovavano sull'orlo di una possibile recessione oppure stavano effettivamente entrando in una fase recessiva che, in mancanza degli shock petroliferi, avrebbe potuto essere più contenuta.

In conclusione, sembra che gli shock petroliferi non siano stati la causa scatenante delle recessioni più recenti (potrebbero aver innescato quelle precedenti), ma che abbiano contribuito a trasformare un rallentamento iniziale dell'economia in una recessione vera e propria.

Bibliografia citata

Bachman D., Jacquet P. (1998) *Macroeconomic response to oil price shocks in Pacific rim economies*, Eddystone (PA), Wharton Economic Forecasting Associates, July.

Balke N.S. *et al.* (2002) *Oil price shocks and the U.S. economy. Where does the asymmetry originate?*, «The Energy Journal», 23, 27-52.

Bernanke B.S. (1983) *Irreversibility, uncertainty, and cyclical investment*, «Quarterly Journal of Economics», 98, 85-106.

Bernanke B.S. *et al*. (1997) *Systematic monetary policy and the effects of oil price shocks*, «Brookings Papers on Economic Activity», 1, 91-142.

Bohi D.R. (1989) *Energy price shocks and macroeconomic performance*, Washington (D.C.), Resources for the Future.

Burbidge J., Harrison A. (1984) *Testing for the effects of oil-price rises using vector autoregression*, «International Economic Review», 25, 459-484.

Carruth A.A. *et al*. (1998) *Unemployment equilibria and input prices. Theory and evidence from the United States*, «Review of Economics and Statistics», 80, 621-628.

Cuñado J. *et al*. (2003) *Do oil price shocks matter? Evidence for some European countries*, «Energy Economics», 25, 137-154.

Davis S. J., Haltiwanger J. (2001) *Sectoral job creation and destruction response to oil price changes*, «Journal of Monetary Economics», 48, 465-512.

Ferderer J.P. (1996) *Oil price volatility and the macroeconomy. A solution to the asymmetry puzzle*, «Journal of Macroeconomics», 18, 1-26.

Finn M.G. (2000) *Perfect competition and the effects of energy price increases on economic activity*, «Journal of Money, Credit and Banking», 32, 400-416.

Gilbert R.J., Mork K.A. (1986) *Efficient pricing during oil supply disruptions*, «The Energy Journal», 7, 51-68.

Hamilton J.D. (1983) *Oil and the macroeconomy since World War II*, «Journal of Political Economy», 91, 228-248.

Hamilton J.D. (1988) *A neoclassical model of unemployment and the business cycle*, «Journal of Political Economy», 96, 593-617.

Hamilton J.D. (1994) *Time series analysis*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

Hamilton J.D. (1996) *This is what happened to the oil price-macroeconomy relationship*, «Journal of Monetary Economics», 38, 215-220.

Hamilton J.D. (2001) *A parametric approach to flexible nonlinear inference*, «Econometrica», 69, 537-573.

Hamilton J.D. (2003) *What is an oil shock?*, «Journal of Econometrics», 113, 363-398.

Hamilton J.D., Herrera A.M. (2004) *Oil shocks and aggregate macroeconomic behaviour. The role of monetary policy*, «Journal of Money, Credit and Banking», 36, 265-286.

Hooker M.A. (1996) *What happened to the oil price-macroeconomy relationship?*, «Journal of Monetary Economics», 38, 195-213.

Hooker M.A. (1999) *Oil and the macroeconomy revisited*, Washington (D.C.), Mimeo, Federal Reserve Board, August.

Hooker M.A. (2000) *Are oil shocks inflationary? Asymmetric and nonlinear specifications versus changes in regime*, Washington (D.C.), Mimeo, Federal Reserve Board, August.

Jones D.W. *et al.* (2004) *Oil price shocks and the macroeconomy. What has been learned since 1996*, «The Energy Journal», 25, 1-32.

Keane M.P., Prasad E.S. (1996) *The employment and wage effects of oil price changes: a sectoral analysis*, «Review of Economics and Statistics», 78, 389-400.

Lee K. *et al*. (1995) *Oil shocks and the macroeconomy: the role of price variability*, «The Energy Journal», 16, 39-56.

Lilien D. (1982) *Sectoral shifts and cyclical unemployment*, «Journal of Political Economy», 90, 777-793.

Loungani P. (1986) *Oil price shocks and the dispersion hypothesis*, «Review of Economics and Statistics», 68, 536-539.

McMillin W.D., Parker R.E. (1994) *An empirical analysis of oil price shocks in the interwar period*, «Economic Inquiry», 32, 486-497.

Miguel C. de *et al.* (2003) *Oil price shocks and aggregate fluctuations*, «The Energy Journal», 24, 47-61.

Mork K.A. (1989) *Oil and the macroeconomy when prices go up and down: an extension of Hamilton's results*, «Journal of Political Economy», 97, 740-744.

Mork K.A. *et al.* (1994) *Macroeconomic responses to oil price increases and decreases in seven OECD countries*, «The Energy Journal», 15, 19-35.

Mory J.F. (1993) *Oil prices and economic activity. Is the relationship symmetric?*, «The Energy Journal», 14, 151-161.

Papapetrou E. (2001) *Oil price shocks, stock market, economic activity and employment in Greece*, «Energy Economics», 23, 511-532.

Raymond J.E., Rich R.W. (1997) *Oil and the macroeconomy: a Markov state-switching approach*, «Journal of Money, Credit and Banking», 29, 193-213; Erratum, 22, 555.

Donald W. Jones

RCF Economic and Financial Consulting
Chicago, Illinois, USA

2.1

Profilo storico. La domanda di petrolio e di prodotti petroliferi

2.1.1 Rassegna degli utilizzi petroliferi nel mondo

Storia della domanda di petrolio

Il greggio vanta una lunga storia di impieghi. I primi utilizzatori lo raccoglievano dagli accumuli affiorati dal sottosuolo o lo prelevavano sul pelo dell'acqua usando delle spugne. Già 5.000 anni fa Sumeri, Assiri e Babilonesi raccoglievano il bitume, una sostanza nera e appiccicosa residuata dall'evaporazione delle frazioni più leggere del petrolio e scavavano le rocce asfaltiche per usarle come materiale da costruzione. Si pensa che, prima del crollo, le mura di Gerico fossero calafatate e che le sue strade fossero pavimentate con bitume o asfalto legato con fibra e sabbia. La prima rudimentale industria petrolchimica usava il petrolio anche per fare vernici e repellenti per insetti e roditori. Pare che l'arca di Noè e il cesto di Mosè fossero stati impermeabilizzati con prodotti petroliferi. Le torce intinte nel bitume splendevano di più e, secondo ipotesi non verificate, pare che gli Egizi utilizzassero preparati a base di petrolio per mummificare i Faraoni.

Oltre che nell'industria, il petrolio era però usato anche nel settore dei servizi. Tra le scorte di farmaci che i medici avevano a disposizione vi erano prodotti a base di petrolio che essi applicavano come balsamo per fermare le emorragie e come linimento per dare sollievo ad arti colpiti da gotta e reumatismi e a muscoli indolenziti. Impastato con lo zolfo, il bitume diventava un unguento per le piaghe, mescolato alla birra invece era un tonico salutare per curare la tosse, la diarrea e altri disturbi. Si usava anche nei riti magici per scacciare gli spiriti maligni. Il petrolio si rivelava utile anche nel settore residenziale. Gli antichi Cinesi, che lo usavano per lampade e fornelli, avevano anche avviato rudimentali perforazioni con tubi di bambù e miglioravano la qualità del prodotto estratto filtrandolo con stracci o sabbia.

Il petrolio aveva anche impieghi militari. Sebbene gli antichi «non galleggiassero verso la vittoria su un mare di petrolio» (Lord Curzon, in Yeomans, 2005), come fecero le truppe alleate nella Seconda Guerra Mondiale, i Cinesi lo usavano per lucidare spade e armature, gli Assiri per lubrificare le ruote dei loro temibili carri da guerra e, più tardi, Greci e Troiani lo avrebbero versato in mare e incendiato per fermare le rispettive navi.

La maggiore abbondanza di legno, pietra e marmo finì comunque per far dimenticare a Greci e Romani gran parte delle tecnologie di costruzione con il bitume elaborate in Medio Oriente. Questo può essere considerato un precoce esempio di sostituzione delle risorse scarse con risorse più abbondanti.

Pare che la distillazione del greggio, che consiste nel riscaldarlo per separare e prelevare i prodotti che hanno diverse temperature di ebollizione, fosse stata inventata ad Alessandria intorno al 100 a.C. Dalla distillazione si ricavò il fuoco greco. Questa nuova utile arma, ottenuta dalla miscelazione di prodotti petroliferi con ingredienti ora sconosciuti, s'incendiava se inumidita. Dal 7° secolo in poi i Bizantini avrebbero immesso la miscela nelle tubature, l'avrebbero scagliata sulla punta delle frecce o ne avrebbero fatto delle granate a mano da lanciare sulle navi nemiche.

Si dice che anche i Mongoli avessero usato frecce incendiarie intinte nel petrolio nella loro implacabile cavalcata alla conquista dell'Asia centrale e del Medio Oriente fino alle porte dell'Europa. Già dal 9° secolo a.C. in Birmania si estraevano prodotti petroliferi per consolidare gli edifici, per calafatare le barche e per illuminare. Qualche secolo più tardi Marco Polo nelle sue cronache da Baku raccontò di affioramenti di petrolio, immangiabile, ma buono da bruciare e per curare i cammelli dalla rogna. Per merito suo e di altri viaggiatori, tra cui i crociati, l'Europa occidentale del 1300 riprese la conoscenza della distillazione praticata da Arabi e Persiani.

Nel nuovo mondo, gli Inglesi trovarono l'asfalto a Trinidad e i conquistatori spagnoli a Cuba ed entrambi cominciarono a usarlo per impermeabilizzare le navi. Gli europei scoprirono che i Maya usavano il petrolio sia nei riti religiosi sia nella vita quotidiana per ungere il corpo dei loro sacerdoti e per alimentare fuochi sacri e profani. Gli Aztechi inventarono un modo per trasformare queste sostanze vischiose in gomme da masticare e dentifrici, mentre gli Inca distillavano il bitume per farne prodotti medicinali. Nell'America Settentrionale i cacciatori appresero le proprietà medicamentose del petrolio dagli indigeni, che lo assumevano come elisir e lo applicavano localmente per proteggere la pelle dal sole, dal vento e dalla pioggia.

I primordi della moderna industria petrolifera sono localizzabili nell'Europa orientale, nella Galizia austro-ungarica e in Romania. Il petrolio, che sgorgava da pozzi scavati a mano, veniva raffinato per ricavarne cherosene, scoperto autonomamente negli anni Cinquanta del 19° sec. anche da Abraham Gesner negli Stati Uniti e da James Young in Scozia. Il cherosene veniva bruciato in una lampada, inventata nello stesso periodo dal farmacista polacco Ignacy Lukasiewicz.

Nel 1859, grazie a una tecnologia di trivellazione già utilizzata per estrarre acqua salmastra, il petrolio fu trovato in Pennsylvania a circa 20 metri di profondità. Altre scoperte si susseguirono a partire dal 1873 negli Stati Uniti e a Baku, e dal 1885 nelle Indie orientali olandesi. Il procedimento di distillazione del cherosene, l'invenzione della lampada a petrolio e la tecnica di trivellazione, che moltiplicò le scoperte di petrolio nel sottosuolo, portarono i prodotti petroliferi (ma soprattutto il cherosene) a diventare beni primari di livello mondiale. Nella straordinaria epoca dell'illuminazione dal 1859 fino al volgere del secolo, il cherosene distillato dal petrolio prese rapidamente a rimpiazzare e poi superare quello derivato dal carbone e il più costoso olio di balena. John D. Rockefeller e altri regalavano le lampade per poter vendere i loro prodotti, dimostrando l'importanza dei beni complementari nell'utilizzo dei prodotti petroliferi. Ancora oggi, i prodotti petroliferi impiegati per scopi energetici sono usati in combinazione con beni capitali complementari: li bruciamo nei veicoli per autotrazione, nei focolari per scaldare le nostre case o nelle caldaie per produrre acqua calda o vapore (per ottenere calore di processo o per generare elettricità) e nelle turbine per far funzionare i nostri reattori e i generatori elettrici.

In questo modo il consumo di petrolio si è evoluto man mano che crescevano i suoi impieghi ed esso sostituiva o veniva sostituito da altri prodotti. La **fig. 1** mostra l'evoluzione dei consumi di petrolio e di altri prodotti energetici a partire dal 1850. Inizialmente il petrolio non compariva nemmeno sullo 'schermo radar' delle risorse energetiche, dove erano invece presenti il carbone e il legno. Il cherosene era il prodotto petrolifero di gran lunga più importante: alla metà degli anni Ottanta del 19° secolo il petrolio deteneva ancora una piccola quota dei consumi energetici totali e Standard Oil, all'epoca il più grande raffinatore mondiale, destinava oltre l'80% del barile di greggio alla produzione di cherosene. Tuttavia nel 1879, con l'invenzione della lampadina da parte di Thomas Edison e con la diffusione della produzione di elettricità, l'illuminazione elettrica cominciò a intaccare il mercato del cherosene. A tutt'oggi, comunque, la sostituzione non è ancora stata definitivamente completata, se si considera che sul pianeta vi sono ancora due miliardi di persone che non hanno accesso all'elettricità e usano cherosene e biocombustibili per l'illuminazione. Al volgere del secolo solo il 60% del barile lavorato da Standard Oil diventava cherosene, mentre passavano dal 5% a oltre il 25% oli combustibili e lubrificanti, che oliavano e alimentavano i motori dell'industrializzazione nel mondo occidentale.

fig. 1. Consumi energetici mondiali per tipo di combustibile nel periodo 1850-2002 (Grübler, 1998; EIA, 2005). Una tonnellata di petrolio corrisponde a 7-8 barili a seconda della densità del greggio.

Ma altre rivoluzioni tecnologiche dovevano avere effetti irreversibili sulle tabelle di programmazione delle raffinerie. Nel 1876 Nikolaus von Otto metteva a punto il primo vero motore a scoppio a 4 tempi, nel 1885 Daimler e Benz inventavano la prima automobile dotata di motore a scoppio e Rudolf Diesel produceva, nel 1895, il primo motore diesel, che conobbe un'enorme diffusione dapprima nel trasporto marittimo e poi sugli autocarri. Ford montò sulle sue automobili motori a benzina e introdusse nel 1913 la catena di montaggio per farne un prodotto accessibile al mercato di massa. I veicoli privati si diffusero rapidamente: negli Stati Uniti le auto iscritte al pubblico registro passarono da 8.000 nel 1900 a oltre 4 milioni nei ruggenti anni Venti. Nello stesso periodo le auto registrate in Europa si avvicinarono a 750.000, mentre America Meridionale e Asia, partiti un po' in ritardo, toccavano rispettivamente le 50.000 e 75.000 unità.

Con la Prima Guerra Mondiale, il petrolio divenne un bene strategico usato per alimentare e lubrificare i motori a combustione interna utilizzati per aria, per terra, sopra e anche sotto il mare. Veicoli a benzina normale spostavano truppe e rifornimenti. Aeroplani alimentati con benzine avio ad alto numero di ottano furono usati prima per la ricognizione, poi per i combattimenti aerei e per i bombardamenti. Furono messi a punto carri armati con motori diesel. Anche i sottomarini alleati montavano motori diesel che consentivano loro una maggiore autonomia rispetto agli *U-boats* tedeschi alimentati a carbone. Le marine militari e le flotte mercantili passarono dal vapore al diesel. Nel 1918 la domanda stimata di petrolio per gli impieghi militari alleati in Europa si aggirava tra 700.000 e un milione di barili al mese, coperta per l'80% dalla produzione statunitense. Nel primo dopoguerra la mobilità individuale continuò a crescere, soprattutto negli Stati Uniti.

Il 20° secolo si caratterizzava sempre più come il secolo dei viaggi in un pianeta divenuto sempre più piccolo, grazie alla propulsione fornita dai prodotti petroliferi. Nel 1929 negli Stati Uniti si contava un'auto ogni 5 persone, ogni 30 in Francia e Inghilterra, ogni 700 in Giappone e ogni 6.130 in Unione Sovietica. All'epoca negli Stati Uniti l'85% del barile di petrolio era destinato a benzina e oli combustibili.

Negli Stati Uniti l'aviazione commerciale ebbe inizio nel 1913 e nel 1916 nel Regno Unito. Con la fine della guerra, l'eccedenza di aerei militari pose le basi per il decollo del settore commerciale privato. Il primo volo di linea internazionale ebbe luogo tra Londra e Parigi nel 1919. Francia, Paesi Bassi, Giappone, Germania e Italia presto seguirono con i collegamenti nazionali, istituiti rispettivamente nel 1918, 1919, 1922, 1925 e 1926. Dopo la Rivoluzione russa, i governanti sovietici, convinti che l'aereo fosse il modo migliore per collegare un paese con dodici fusi orari, avviarono nel 1921 le prime rotte civili. Nel 1924 per collegare l'Impero britannico fu costituita l'Imperial Airways, antesignana di British Airways. I primi voli commerciali con l'India furono istituiti nel 1929 e consentirono di ridurre i tempi di viaggio da tre settimane a una sola. Nel 1939 prese avvio il primo regolare servizio di volo passeggeri tra le due sponde dell'Atlantico.

Nonostante il declino dei primi anni Trenta provocato dalla grande depressione (a dimostrazione dell'influenza che il reddito o le attività economiche esercitano sulla domanda di petrolio), i consumi petroliferi presto ripresero ad aumentare, sorpassando il consumo di legna da ardere durante quel difficile decennio.

Nella Seconda Guerra Mondiale il petrolio costituì la linfa vitale degli eserciti moderni in misura ben più ampia di quanto non fosse già accaduto nel primo conflitto. Durante il secondo conflitto mondiale una divisione militare media dell'esercito alleato doveva avere carburante per un equipaggiamento di 187.000 cavalli vapore, contro i soli 4.000 cavalli vapore di cui era dotata una divisione media della Prima Guerra Mondiale. Dato ancor più sorprendente, i consumi giornalieri di benzina dell'aeronautica statunitense in Europa occidentale durante le fasi più intense della guerra superavano l'intero quantitativo di benzina spedito in Europa per tutti gli impieghi durante il periodo dal 1914 al 1918.

Nonostante la cessazione delle ostilità nel 1945 e la disgregazione degli imperi nel dopoguerra, i consumi petroliferi continuarono a crescere senza dare segni di rallentamento. La fig. 1 indica anche il decollo dei consumi petroliferi mondiali nel periodo tra il 1947 e l'embargo arabo del 1973, con un incremento medio annuo superiore al 7%. Il cherosene, un tempo il prodotto più pregiato, era sceso a meno del 7% del barile. I bunkeraggi marittimi, costituiti da oli combustibili e in parte da cherosene, salivano all'8% mano a mano che le flotte si convertivano ai prodotti petroliferi come opzione preferita. Nel 1950 le benzine per autotrazione e avio e gli oli combustibili costituivano circa l'85% del barile.

La Seconda Guerra Mondiale aveva brevemente interrotto la crescita del parco auto civili e dei voli commerciali, ma nel dopoguerra si verificò ancora una volta la conversione di parte degli aeromobili militari (adesso a reazione) agli usi civili. Gli aerei a reazione (jet) potevano volare più alti e più veloci ed erano più comodi dei vecchi aeroplani a elica. La compagnia aerea Pan Am iniziò i suoi leggendari voli commerciali intorno al mondo nel 1959, quando i jet incrociavano i cieli del pianeta collegando i continenti. A metà degli anni Settanta, 60 compagnie aeree in tutto il mondo adottavano i Boeing 727 e la percorrenza dei voli di linea era passata dai 21 miliardi di chilometri del 1948 a 576 miliardi di chilometri. Nello stesso periodo il mondo dell'automobile mostrò una crescita non altrettanto spettacolare ma pur sempre significativa, con il parco autovetture del pianeta passato dai circa 43 milioni nel 1948 a 260 milioni.

Di conseguenza i prodotti petroliferi per impieghi energetici quintuplicarono tra il 1948 e il 1974. Partito da una quota molto modesta, il carburante per turboreattori o *jet fuel* faceva segnare l'incremento maggiore e gli oli combustibili guadagnavano in termini relativi sulle quote di benzina e cherosene, aumentando l'importanza dell'olio combustibile nella produzione elettrica, nell'industria e nell'autotrazione diesel su gomma e su rotaia. Nel 1974 circa un quarto dell'elettricità mondiale veniva generata dal petrolio.

Questi cambiamenti dei consumi totali e delle relative quote per prodotto erano dovuti a diversi fattori, tra cui l'incremento del reddito a livello mondiale, che in quel periodo fu in media del 5% annuo, e la diminuzione del prezzo reale del petrolio. La **fig. 2** mostra i prezzi reali del petrolio negli Stati Uniti a partire dal 1861

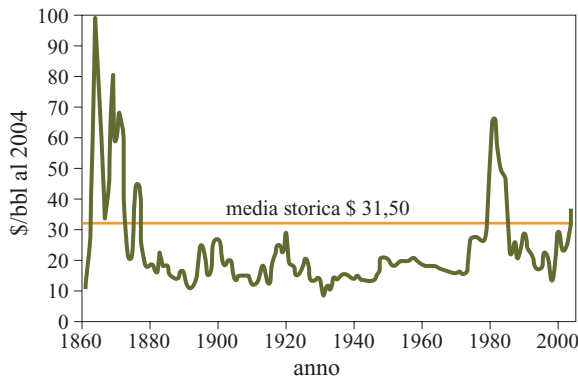



fig. 2. Prezzi del petrolio negli Stati Uniti nel periodo 1861-2004 (API, 1971; US Department of Commerce, 1975; EIA, 2004a; CEA, 1929-2004).

accanto alla media storica di 31,50 dollari dal 1860 al 2004. In generale, i prezzi del petrolio diminuirono in termini reali dal 1948 al 1973, anche a fronte di una crescita notevole dei consumi. Tuttavia, con le impennate dei prezzi seguite all'embargo arabo del 1973 e alla Rivoluzione iraniana del 1978 questo andamento cambiò radicalmente. I consumi di prodotti petroliferi diminuirono nel loro complesso, per poi riprendere ad aumentare, ma con tassi medi di crescita assai più lenti, intorno all'1% annuo. I prezzi raggiunsero il picco in termini reali nel 1981 evidenziando successivamente una tendenza al ribasso, con il drastico crollo del 1986, fino alla ripresa del 1998 per sorpassare nuovamente la media storica solo nel 2004.

Nel 2002 il mix del barile di idrocarburi era nuovamente cambiato. L'olio pesante, il cherosene avio per motori non a reazione, il carburante per bunkeraggi marittimi erano ora diminuiti, rispetto ai livelli del 1974, in termini assoluti e relativi, mentre gli altri prodotti reclamavano una quota più ampia del barile. A fronte dell'ampia gamma di combustibili disponibili per generare vapore (carbone, gas, nucleare, idroelettrico, eolico), il consumo di petrolio nella produzione di energia elettrica fu colpito in modo particolarmente duro. Il consumo di prodotti petroliferi destinati alla generazione elettrica scese in termini assoluti facendo diminuire la relativa quota del barile da circa il 12% del 1973 al 6% del 2002. Per parte loro, anche i clienti industriali avevano trovato sostituti del petrolio da bruciare nelle loro caldaie e aumentarono solo leggermente i consumi di petrolio, diminuendo di conseguenza la loro quota sul barile. A fare la parte del leone nei decenni successivi all'embargo arabo è stato invece il settore dei trasporti, con una crescita media di circa il 2,3% annuo per tutto questo periodo.

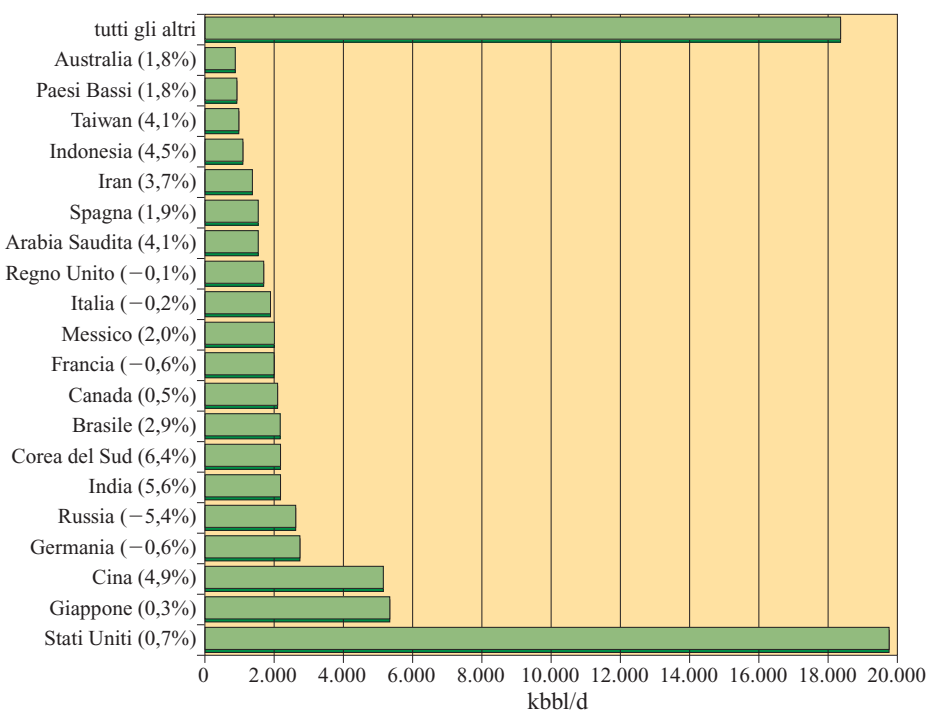
I bilanci della domanda petrolifera mondiale per grandi regioni

Il greggio ha percorso molta strada dai tempi lontani di Babilonia, Cina ed Egitto. Alcuni dei suoi impieghi, come l'allontanamento degli spiriti maligni e la mummificazione dei Faraoni, sono stati del tutto abbandonati. Altri, come l'illuminazione, la lubrificazione e la medicina, esistono tuttora, ma detengono una quota modesta del barile mondiale. Le lampade a cherosene ancora illuminano le case di molti dei poveri del mondo e l'asfalto tuttora pavimenta le nostre strade e i nostri aeroporti e fornisce materiali di copertura per tetti e pavimentazioni. Prodotti ingrassanti e lubrificanti da taglio derivati dal petrolio sono tuttora in uso, non più solo nelle attività di taglio e di macinatura, ma anche per elettrodomestici, motori e locomotori. Sono ora i nuovi impieghi a dominare il barile: è il settore dei trasporti a reclamare oltre la metà del petrolio consumato nel mondo. Il petrolio fa muovere i nostri treni, i nostri aerei, le nostre navi, nonché auto, motocicli, fuoristrada, camion, autoarticolati, autobus e trattori. Il petrolio riscalda le nostre case e i nostri palazzi e produce il calore di processo necessario per inscatolare gli alimenti, fabbricare la carta, il cemento e altri prodotti.

Esiste anche un'ampia gamma di impieghi del petrolio diversi dall'energia. Dagli anni Venti naphtha e distillati forniscono le cariche per l'industria petrolchimica. Per esempio, circa la metà dell'etilene prodotto nel mondo, per peso il maggiore composto chimico organico di base, si ricava da un combustibile derivato dal petrolio, per lo più la naphtha. Tra i prodotti fabbricati con l'etilene vi sono le materie plastiche, i materiali da imballaggio, gli antigelivi, i detergenti e le fibre sintetiche. Un'altra importante sostanza chimica di base, il butadiene, è usato nella produzione di gomma sintetica e tappeti. La paraffina derivata dal petrolio serve per fare caramelle, candele, lucidi, imballi, cosmetici, medicinali e prodotti per toilette. Il coke da petrolio è usato nei prodotti in carbonio e grafite e per elettrodi e anodi.

Il livello e l'incremento dei consumi petroliferi variano notevolmente da paese a paese. I venti maggiori consumatori di petrolio, elencati nella **fig. 3**, assorbono circa il 75% della produzione mondiale. Gli Stati Uniti sono di gran lunga i maggiori consumatori, seguiti da Giappone e Cina. Corea del Sud, India e Cina hanno evidenziato i più rapidi tassi di crescita del periodo al punto che, se tutti questi paesi continueranno a crescere agli stessi ritmi, la Cina potrebbe superare gli Stati Uniti in poco più di 30 anni, la Corea in circa 40 e l'India in 45 anni circa. All'altro estremo dello spettro, il consumo di petrolio è diminuito in diversi paesi, soprattutto in Russia e nella Germania unita.

Le variazioni dei consumi petroliferi sono indotte da due fattori principali. Primo, i consumi petroliferi sono legati al livello dell'attività economica. La rapida crescita dei consumi di Cina e India riflette gli alti tassi di crescita economica di questi paesi nello stesso periodo. Il crollo del comunismo in Russia ha portato con sé la caduta verticale del reddito e, di conseguenza, anche dei

fig. 3. Consumi di prodotti petroliferi dei venti maggiori consumatori e tassi di crescita medi annui di tali consumi in percentuale e calcolati dal 1980 al 2002, a eccezione della Russia la cui media si riferisce al periodo 1992-2002 (EIA, 2004a).

consumi petroliferi. L'unificazione della Germania orientale e occidentale è stato un processo doloroso che ha comportato un declino del reddito e la caduta dei consumi complessivi di petrolio ed energia. Si evidenzia ancora una volta il legame tra l'attività economica e i consumi petroliferi. Il livello di sviluppo economico può anche incidere sui consumi di petrolio, il cui tasso di incremento a livello nazionale tende a stabilizzarsi e a declinare nelle economie mature, riflettendo spesso gli effetti di saturazione e le conversioni strutturali delle stesse verso settori a minore intensità di petrolio.

Il secondo fattore principale di modifica dei consumi petroliferi è la scelta del consumatore. Solitamente i consumatori decidono di sostituire un prodotto quando ne trovano uno meno costoso, migliore o percepito come più sicuro. Francia, Italia e Regno Unito hanno evidenziato questo effetto di sostituzione. I tre paesi hanno conosciuto una modesta crescita dei consumi energetici complessivi negli ultimi venti anni, ma con un declino dei consumi petroliferi dovuto alla conversione ad altre tecnologie e combustibili nella produzione elettrica. La Francia ha puntato massicciamente sul nucleare, mentre l'Italia e il Regno Unito hanno rispettivamente sostituito il petrolio con il gas importato da Russia e Algeria e con il gas di produzione nazionale e il nucleare.

In Europa orientale e nell'ex Unione Sovietica i consumi di petrolio tra il 1980 e il 2003 sono scesi di oltre 5 milioni di barili al giorno. Lo stesso periodo ha visto comunque crescere i consumi mondiali, arrivati a quasi 17 milioni di barili al giorno. La quota dell'incremento netto registrato è attribuibile per circa due terzi a Cina, Stati Uniti, Corea del Sud, India e Brasile e per un 20% al Medio Oriente.

L'eterogeneità dei modelli di crescita è visibile anche nell'uso complessivo dell'energia. La **tab. 1** indica i consumi energetici totali convertiti in milioni di barili al giorno di petrolio equivalente (Mbde), e la quota da ciascuna fonte di energia primaria. Complessivamente il petrolio costituisce poco meno del 40% dei consumi mondiali di energia per uso commerciale; carbone e gas naturale raggiungono ciascuno quasi un quarto del totale mentre nucleare e idroelettrico, con quote pressoché equivalenti, totalizzano insieme circa un ottavo dei consumi totali.

Le quote dell'America Settentrionale si avvicinano alle medie mondiali, mentre tra le altre regioni emergono forti variazioni. Il Medio Oriente, potendo contare sui cospicui approvvigionamenti regionali, ricava dal petrolio oltre la metà del suo fabbisogno di energia commerciale e gran parte del resto dal gas naturale. Nell'America Centrale e Meridionale la scarsità di carbone e l'ampia disponibilità di risorse idroelettriche fanno sì che si utilizzino poco carbone o nucleare e più petrolio ed energia idroelettrica. L'Europa occidentale conta la più alta percentuale di nucleare e una quota assai più bassa di carbone rispetto ai valori medi. L'Europa orientale e l'ex Unione Sovietica consumano la più alta quota di gas e la più bassa quota di petrolio per il fatto di avere le forniture di gas russo sulla soglia di casa. L'Africa ha una quota modestissima di nucleare, una quota di gas naturale leggermente inferiore rispetto alle medie, e percentuali più ampie di petrolio e di carbone. Quanto ai

tab. 1. Consumi complessivi di energia commerciale e quote per fonte e per grandi regioni al 2002 (EIA, 2004b)

Regione	Petrolio	Carbone	Gas naturale	Nucleare	Idroelettrico	Altre fonti rinnovabili*	Totale Mbde
Totale mondiale	39,0%	24,0%	23,1%	6,6%	6,5%	0,8%	193
America Settentrionale	40,9%	21,0%	24,1%	7,8%	5,2%	1,1%	54
America Centrale e Meridionale	50,5%	3,7%	18,1%	1,0%	25,5%	1,1%	10
Europa occidentale	42,2%	14,0%	22,5%	12,8%	7,1%	1,4%	34
Europa orientale ed ex Unione Sovietica	20,9%	21,1%	46,3%	6,3%	5,4%	0,1%	25
Medio Oriente	55,1%	1,4%	42,4%	0,0%	1,0%	0,0%	9
Africa	42,9%	29,1%	20,6%	0,9%	6,4%	0,1%	6
Paesi asiatici e oceaniani non OCSE	35,5%	46,9%	9,3%	2,2%	5,7%	0,4%	42
Paesi asiatici e oceaniani OCSE	45,9%	24,1%	13,9%	10,6%	4,3%	1,2%	13

* Produzione elettrica da altre fonti rinnovabili (geotermica, solare, eolica e biomassa)

paesi asiatici e oceaniani, quelli non appartenenti all'OCSE (l'Organizzazione mondiale per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico), tra cui dominano Cina e India, detengono la quota più alta di carbone, mentre quelli aderenti all'OCSE (Giappone, Nuova Zelanda, Taiwan, Corea del Sud, Australia) consumano più petrolio e nucleare e meno gas della media mondiale.

Il ricorso al petrolio dipende dalla disponibilità degli altri combustibili per i diversi settori dell'economia e varia da regione a regione e da paese a paese. Si stima che nel mondo circa il 58% del barile sia utilizzato dai trasporti, che rappresentano la quota d'impiego più ampia per tutte le regioni, variando da un massimo di circa il 76% nell'America Settentrionale fino a un minimo del 42% in Medio Oriente. Il settore industriale, con il 16%, è il secondo per importanza, seguito dalla produzione elettrica con una quota di circa la metà. La quota dell'industria, tuttavia, supera il 20% in Medio Oriente, nei paesi asiatici non OCSE e nei paesi OCSE dell'Asia-Oceania, ma è inferiore al 15% nei paesi OCSE dell'America Settentrionale e in Africa. La quota della produzione elettrica è la più bassa nei paesi OCSE dell'Europa (circa 5%) e la più alta nel Medio Oriente (circa il 25%).

I dati sono quasi completamente categorizzati per i paesi OCSE, dove solo una modesta quota non è specificata. I paesi OCSE dell'America Settentrionale assegnano solo il 9% dei propri consumi ai settori commerciale, pubblico e agricolo, mentre i paesi OCSE dell'Asia-Oceania attribuiscono quasi il 19% agli stessi settori.

È evidente che, parallelamente al variare degli impieghi del petrolio, variano anche i prodotti petroliferi specifici usati nelle diverse regioni. La benzina detiene la più ampia quota del barile a livello mondiale e nella maggior parte delle regioni, escluse Europa occidentale, Medio Oriente, Cina, India e Asia-Oceania. In tre di queste regioni (Europa occidentale, India e Asia-Oceania) il gasolio diesel detiene la percentuale maggiore.

Non è casuale che in queste tre regioni i prezzi della benzina siano mediamente di 30 dollari al barile più alti rispetto al diesel. Queste ampie differenze, di cui alla **tab. 2**, sono in gran parte un artificio della struttura fiscale. Dai prezzi all'ingrosso delle forniture ai porti di New York, ARA (Amsterdam, Rotterdam o Anversa) e Singapore si può vedere che i prezzi di benzina e gasolio sono abbastanza simili tra le regioni. Tuttavia, i prezzi al consumo finale, tasse comprese, variano significativamente. Oneri fiscali e, a volte, sovvenzioni sono i principali fattori di differenziazione dei prezzi. La benzina in particolare è pesantemente tassata, soprattutto in Europa occidentale e in Asia.

Dal confronto tra Stati Uniti e Canada si nota che quest'ultimo ha prezzi più alti per benzina al dettaglio con minori livelli di consumo, mentre i prezzi e le quote di consumo di gasolio sono maggiori rispetto agli Stati Uniti, dato il clima più rigido e la minore densità demografica che incoraggia il consumo di gasolio per riscaldamento nonostante il prezzo più alto. Queste differenze climatiche possono produrre effetti regionali, ma anche stagionali. Il Medio Oriente, disponendo in abbondanza di petrolio a basso costo, consuma molto olio pesante per produrre elettricità. Con il 98% di abitazioni dotate di energia elettrica, la Cina ha un fabbisogno assai minore

tab. 2. Rassegna mondiale dei prezzi, relativi al 2002-2003, di alcuni prodotti petroliferi scelti, tasse comprese (i prezzi sono espressi in dollari al barile; EIA, 2004b)

Regione/paese	Benzina	Gasolio diesel	Combustibili per uso domestico			Combustibili industriali	
			Gasolio	Cherosene	GPL	Gasolio	Olio combustibile pesante
	Prezzi al consumo*						
Porto di New York	35,48	–	36,16	–	–	36,16	29,13
ARA	33,19	–	34,12	–	–	34,12	26,36
Singapore	32,10	–	31,70	–	–	31,70	26,33
America Settentrionale	Prezzi al dettaglio**						
Canada	94,11	60,25	71,95	–	–	47,21	36,73
Messico	96,96	71,71	–	–	–	42,93	13,77
Stati Uniti	69,30	62,50	55,99	50,82	24,11	40,45	31,67
America Centrale e Meridionale	Prezzi al dettaglio**						
Argentina	95,13	67,77	32,38	62,54	56,81	–	–
Brasile	102,35	63,85	16,91	24,36	115,43	–	–
Colombia	69,26	35,66	25,65	41,37	46,12	–	–
Costa Rica	96,43	67,41	25,86	67,12	130,86	–	–
Cuba	79,51	43,47	27,97	13,44	43,53	–	–
Ecuador	81,65	42,72	29,75	–	19,14	–	–
Perù	125,41	84,60	36,46	83,16	164,57	–	–
Uruguay	131,63	61,16	21,41	66,65	109,74	–	–
Venezuela	6,85	4,12	4,12	9,74	21,72	–	–
Europa occidentale	Prezzi al dettaglio**						
Francia	198,87	151,47	76,90	–	–	63,04	44,26
Germania	184,41	145,38	76,21	–	–	58,16	37,90
Italia	185,30	155,84	153,90	–	–	128,27	41,64
Paesi Bassi	211,59	143,79	110,76	–	–	–	40,91
Norvegia	223,99	198,12	128,56	–	–	103,70	78,06
Spagna	144,19	125,65	73,81	–	–	63,64	43,69
Svezia	186,95	155,60	136,30	–	–	56,12	–
Svizzera	162,12	175,15	56,67	–	–	46,70	34,94
Turchia	175,61	137,64	127,51	–	–	–	43,52
Regno Unito	207,89	199,98	52,65	–	–	50,46	39,71
Europa orientale ed ex Unione Sovietica	Prezzi al dettaglio**						
Repubblica Ceca	154,04	121,92	68,48	–		48,22	25,71
Ungheria	171,75	153,55	–	–	–	153,58	36,26
Polonia	148,26	118,67	71,60	–	–	56,94	25,71
Romania	97,29	76,46		–	–	–	–
Medio Oriente	Prezzi al dettaglio**						
Iran	14,26	2,90	1,55	2,90	–	–	–
Kuwait	32,58	28,63	9,54	28,63	–	–	–
Arabia Saudita	38,21	15,70	6,38	18,48	–	–	–
Emirati Arabi Uniti	42,86	40,00	24,40	44,28	–	–	7,00
Africa	Prezzi al dettaglio**						
Algeria	27,92	26,93	19,70	10,07	–	–	–
Nigeria	34,28	34,28	15,82	31,64	–	–	–
Sudafrica	59,14	52,62	–	–	–	–	–
Estremo oriente e Oceania	Prezzi al dettaglio**						
Australia	69,15	91,36	–	–	–	–	–
Cina	55,64	50,87	–	–	–	–	–
Hong Kong	228,50	128,82	–	97,64	110,20	98,67	–
India	104,92	72,33	–	–	–	53,75	37,63
Indonesia	28,46	30,36	21,00	28,00	–	6,40	–
Giappone	141,24	112,01	63,02	–	–	45,12	46,56
Corea del Sud	175,55	72,65	86,54	–	–	86,66	49,70
Taiwan	97,00	66,79	–	–	–	36,37	30,77
Tailandia	57,23	52,46	60,12	–	–	–	37,19

* I prezzi al consumo sono per la benzina normale
** I prezzi al dettaglio sono per la benzina super

di cherosene per illuminazione rispetto all'India dove il solo 43% delle abitazioni è elettrificato, a dimostrazione dell'effetto significativo che politica e infrastrutture possono avere sul settore energetico.

2.1.2 I problemi teorici nella costruzione del modello della domanda energetica

Nel paragrafo precedente sono state illustrate le modifiche subite dalla domanda di prodotti petroliferi nel tempo e le sue variazioni a livello globale. In questo paragrafo si continueranno a costruire modelli economici per spiegare il diverso andamento dei consumi dei prodotti petroliferi, per prevedere le variazioni e i cambiamenti futuri e per valutare gli effetti delle politiche. Per ciascuno dei prodotti e degli impieghi sopra descritti, le decisioni di base riguardano la quantità di energia da consumare e la forma prescelta.

I consumatori usano energia per i prodotti finali che consumano, mentre tutti gli altri settori usano l'energia come bene intermedio o come fattore di produzione. Nel primo caso si parla di domanda finale e nel secondo di domanda di fattore. Questo paragrafo illustra alcuni semplici modelli di ottimizzazione per organizzare il nostro pensiero su come prendere le decisioni ottimali riguardo sia la domanda dei consumatori finali sia la domanda di fattori intermedi nei settori industriale, commerciale, pubblico e della produzione elettrica.

La domanda residenziale o dei consumatori

Le famiglie dovrebbero scegliere, entro una serie di propri limiti, il paniere di beni che massimizza la loro soddisfazione. In un mondo statico dove i consumatori possono scegliere tra n beni, gli economisti rappresentano la soddisfazione mediante una funzione di utilità

$$U\,(X_1, X_2, \ldots, X_i, \ldots, X_n, Env)$$

Qui il termine generico X_i rappresenta il consumo del bene i-esimo ed Env rappresenta altri fattori ambientali come le nostre preferenze, le infrastrutture e le condizioni meteorologiche. Ora può sembrare strano rappresentare la felicità degli individui attraverso una funzione. Questa formula, tuttavia, non è così strana come potrebbe apparire a prima vista. Ognuno di noi ha delle preferenze e predilige alcuni beni rispetto ad altri e alcuni pacchetti di prodotti piuttosto che altri. Per esempio, potreste preferire un'auto Lamborghini invece di una Ford. Sulla base di alcune premesse abbastanza ragionevoli, possiamo rappresentare preferenze di questo tipo con una funzione.

I reali valori numerici assunti dalla funzione non sono importanti a condizione che essa classifichi correttamente le nostre preferenze rispetto alla gamma dei beni considerati. Così voi sapete di preferire la Lamborghini, ma forse non correrete a comprarne una perché potreste avere vincoli di reddito. Nella nostra ottimizzazione dobbiamo considerare questo vincolo. Per semplificare il più possibile il problema, supponiamo che i consumatori spendano interamente il loro reddito. La cifra spesa dal consumatore per il bene i-esimo è il prezzo del bene i-esimo (P_i) moltiplicato per la quantità consumata del bene i-esimo (X_i) uguale a $P_i X_i$. La cifra spesa per tutti i beni è la somma delle cifre spese per ciascun bene uguale a:

$$Y = P_1 X_1 + P_2 X_2 + \ldots + P_n X_n = \sum_{i=1}^{n} P_i X_i$$

I consumatori vogliono scegliere le quantità dei beni n per massimizzare la propria utilità entro i propri vincoli di budget. Per mantenere il nostro problema iniziale nei termini più semplici possibili, mettiamo tutti i beni energetici in un unico prodotto chiamato E con un prezzo P_E e raccogliamo in un unico gruppo N tutti gli altri beni non energetici con un prezzo P_N. P_E e P_N non sono influenzati dai consumatori, ma sono determinati dal mercato. Negli studi che prendono in esame la domanda energetica aggregata, si usa come prezzo la media ponderata dei prezzi P_{E_i} di tutti i beni energetici j:

$$P_E = \sum_{i=1}^{j} \alpha_i P_{E_i}$$

I coefficienti riferiti a ciascuno dei prezzi sono di solito la quota di spesa o il contenuto energetico. Per esempio, la spesa complessiva per l'energia consumata è $\sum_{i=1}^{j} P_{E_i} E_i$, laddove P_{E_i} è il prezzo del prodotto energetico i-esimo ed E_i è il consumo del prodotto energetico i-esimo. Pertanto se α_i fosse la quota di spesa relativa al prodotto energetico i-esimo, essa sarebbe uguale al costo del prodotto energetico i-esimo fratto il costo di tutti i prodotti energetici uguale a:

$$P_{E_i} E_i / \sum_{i=1}^{j} P_{E_i} E_i$$

Se come coefficienti si usassero le quote del contenuto energetico, allora:

$$\alpha_i = E_i / \sum_{i=1}^{j} E_i$$

dove E_i è il contenuto energetico del prodotto energetico i-esimo misurato in chilocalorie, chilojoule o Btu (British thermal unit). Turvey e Nobay (1965) dimostrano che le quote di spesa sono l'opzione teorica preferita per fissare i coefficienti. Un indice simile dovrebbe essere creato per i beni non energetici. Di solito gli studi ricorrono all'indice dei prezzi al consumo, al deflatore del PIL o ad altri indici ufficiali già disponibili per i beni non energetici.

L'obiettivo del consumatore è dunque di massimizzare l'utilità:

$$U = U(E, N)$$

entro i limiti del suo budget:

$$P_E E + P_N N = Y$$

Per massimizzare rispetto a un vincolo, bisogna eseguire dei calcoli. Applicando la tecnica del moltiplicatore di Lagrange, ottimizziamo la funzione con il vincolo inserito come segue:

$$[1] \qquad \Im = U(E,N) + \lambda(Y - P_E E - P_N N)$$

Prendendo la derivata parziale ∂ dell'equazione [1] rispetto a E, N e λ si ottengono le nostre condizioni del primo ordine per le equazioni [2], [3] e [4], rispettivamente:

$$[2] \qquad \Im_E = {}^{\partial U}\!/_{\partial E} - \lambda P_E = 0$$

$$[3] \qquad \Im_N = {}^{\partial U}\!/_{\partial N} - \lambda P_N = 0$$

$$[4] \qquad \Im_\lambda = Y - P_E E + P_N N = 0$$

Possiamo risolvere queste funzioni per E e per N. In base ad alcune premesse abbastanza ragionevoli, la soluzione delle funzioni sopra descritte è rappresentata da un valore massimo che indichiamo aggiungendo un asterisco (*). Le soluzioni generali delle nostre variabili di scelta sarebbero:

$$[5] \qquad E^* = D_E(P_E, P_N, Y)$$

$$[6] \qquad N^* = D_N(P_E, P_N, Y)$$

Queste soluzioni sono da interpretare come funzioni della domanda del consumatore in quanto rappresentano i consumi ottimali, dati il loro prezzo, i prezzi degli altri beni e il reddito. La forma di questa funzione risulterebbe dalle preferenze e dalle tecnologie che attengono all'impiego dei prodotti. In realtà, noi non ci limitiamo a consumare due beni, bensì molti altri. Il problema potrebbe essere facilmente modificato per includere j prodotti energetici separati (E_i per $i=1,..., j$), altri k beni separati (N_i per $i=1,\ldots, k$) e m variabili ambientali separate (Env_i per $i=1,\ldots, m$), ottenendo le equazioni di domanda $j+k$ come segue:

$$[7] \qquad E_i^* = D_{E_i}(P_{E_1}, \ldots, P_{E_j}, P_{N_1}, \ldots, P_{N_k}, Env_1, \ldots, Env_m, Y)$$

$$[8] \qquad N_i^* = D_{N_i}(P_{E_1}, \ldots, P_{E_j}, P_{N_1}, \ldots, P_{N_k}, Env_1, \ldots, Env_m, Y)$$

Qualora uno dei beni corrisponda a una quantità fissa nel breve termine, si può inserire la quantità invece del prezzo. Supponiamo, per esempio, che una delle equazioni appena esaminate sia la domanda di benzina. Poiché nel mondo esiste un'enorme quantità di veicoli con un tasso di rottamazione uguale o inferiore al 7%, si può presumere che più consumatori prendano le loro decisioni in base all'auto che già possiedono, piuttosto che in base al prezzo delle automobili.

La domanda di fattore dei settori industriale, commerciale e della produzione elettrica

La domanda di energia da parte delle imprese è strumentale alla produzione di beni e servizi da rivendere. Supponiamo che un'impresa venda il bene Z. Per produrre Z, essa ha bisogno di fattori energetici (E) e non energetici (N). Limitiamoci ancora una volta a due fattori per mantenere il problema al livello più semplice possibile, pur consentendo un certo grado di scelta. La tecnologia per produrre Z con E e N è rappresentata da una funzione di produzione $Z=Z(E,N)$. I produttori conoscono il prezzo unitario dei propri prodotti (P_Z) e il prezzo unitario dei propri fattori (P_E e P_N). Si presume inoltre che i mercati dei prodotti e dei fattori siano competitivi, implicando con ciò il fatto che il produttore deve confrontarsi con i prezzi e non con le funzioni di domanda, per quanto riguarda i prodotti, e con le funzioni di offerta, per quanto riguarda i fattori. L'obiettivo del produttore è di massimizzare i profitti ovvero:

$$[9] \qquad \pi = P_Z Z(N, E) - P_N N - P_E E$$

Si noti in questo caso che i produttori possono impiegare più fattori per aumentare la produzione e non occorre inserire vincoli di reddito come invece nel caso dei consumatori. Il produttore sceglie la quantità di fattori E e N necessari per produrre e queste scelte determinano la quantità di prodotti fabbricati. Assumendo la derivata parziale di [9] rispetto a E e N, le nostre condizioni del primo ordine per ottimizzare l'equazione [9], sono date rispettivamente dalle equazioni [10] e [11]:

$$[10] \qquad \pi_E = P_Z {}^{\partial Z}\!/_{\partial E} - P_E = 0$$

$$[11] \qquad \pi_N = P_Z {}^{\partial Z}\!/_{\partial N} - P_N = 0$$

Ancora sulla base di alcune premesse abbastanza ragionevoli, le soluzioni alle equazioni [10] e [11] rappresentano un massimo. Indicando le soluzioni con un asterisco (*), possiamo scriverle in nota generale come:

$$[12] \qquad E^* = D_E(P_E, P_N, P_Z)$$

$$[13] \qquad N^* = D_N(P_E, P_N, P_Z)$$

Sostituendo nella funzione di produzione i consumi ottimali di energia e di fattori non energetici, si ottiene la produzione o l'offerta dei prodotti:

$$[14] \qquad Z^* = S_Z(P_E, P_N, P_Z)$$

Le equazioni [12] e [13] rappresentano la domanda dei fattori energetici e non energetici, mentre l'equazione [14] rappresenta l'offerta dei beni prodotti. Pertanto, se questa ottimizzazione fosse attribuita a un produttore di cemento, l'equazione [12] rappresenterebbe la domanda di energia necessaria per produrre il cemento, l'equazione [13] la domanda dei fattori non energetici e l'equazione [14] l'offerta di cemento.

Per generalizzare il modello industriale a j input energetici, a k input non energetici, a m variabili ambientali e a n prodotti, si dovranno aggiungere le rispettive variabili alle equazioni di domanda di $j+k$ fattori e all'offerta di n prodotti:

$$[15] \quad E_i^* = D_{E_i}(P_{E_1}, \ldots, P_{E_j}, P_{N_1}, \ldots, P_{N_k}, Env_1, \ldots \ldots, Env_m, P_{Z_1}, \ldots, P_{Z_n}) \qquad i=1, \ldots, j$$

$$[16] \quad N_i^* = D_{N_i}(P_{E_1}, \ldots, P_{E_j}, P_{N_1}, \ldots, P_{N_k}, Env_1, \ldots \ldots, Env_m, P_{Z_1}, \ldots, P_{Z_n}) \qquad i=1, \ldots, k$$

$$[17] \quad Z_i^* = S_{Z_i}(P_{E_1}, \ldots, P_{E_j}, P_{N_1}, \ldots, P_{N_k}, Env_1, \ldots \ldots, Env_m, P_{Z_1}, \ldots, P_{Z_n}) \qquad i=1, \ldots, n$$

Se uno dei fattori è fisso nel breve periodo (di solito un qualche bene capitale), invece del prezzo si prende la quantità del bene capitale esistente. A volte, si inserisce la quantità di prodotto (Z_i) più che il suo prezzo (P_{Z_i}). Ciò avviene soprattutto quando si stima la domanda di energia o di prodotti energetici per un dato settore economico o per l'intera economia. Se la domanda è riferita al settore industriale, si può inserire il valore aggiunto invece del prezzo del prodotto, mentre se la domanda è riferita a tutta l'economia, si può includere una variabile riferita all'attività economica come il Prodotto Interno Lordo (PIL).

2.1.3 Domanda e offerta influenzano il prezzo di mercato

La domanda

I consumatori e i produttori di energia interagiscono nel mercato dei prodotti energetici sul quale si determina il prezzo. Il paragrafo precedente ha indicato le variabili che ragionevolmente ci si aspetta di trovare nelle nostre equazioni della domanda. Ci si attende, in particolare, che la quantità acquistata di un prodotto energetico (E_d), per esempio, la benzina, sia influenzata da un dato insieme di prezzi: *a*) il suo prezzo (P_E); *b*) il prezzo dei beni surrogati come il carburante diesel (P_{sb}); *c*) il prezzo dei beni complementari come le automobili (P_{cm}); *d*) il prezzo del prodotto (P_Z) per i produttori o il reddito (Y) per i consumatori; *e*) le variabili ambientali come l'efficienza tecnologica dei veicoli misurata dai chilometri percorsi per litro di carburante (T), la politica energetica data dalle tasse sulla benzina o dai regolamenti sull'efficienza delle auto (P_{cyd}), e dalle condizioni climatiche (W). La domanda complessiva di mercato (E_d) sarà influenzata anche dal numero di acquirenti *(#buy)*. Possiamo pertanto scrivere la domanda del mercato come:

$$[18] \quad E_d = D_d(P_E -, P_{sb} +, P_{cm} -, P_y \text{ o } Y +/-, T +/-, P_{cyd} +/-, W +, \#buy +)$$

I segni a destra delle variabili indicano l'effetto positivo (+), negativo(−) o incerto (+/−) di ciascuna di esse sugli acquisti di benzina. Per esempio, il prezzo stesso del bene ha un effetto negativo.

Pertanto, quando il prezzo della benzina sale (P_E), il volume della domanda diminuisce. In alternativa, se il prezzo di un bene succedaneo come il carburante diesel (P_{sb}) scende, al momento dell'acquisto di un'auto nuova gli automobilisti possono decidere di passare a un veicolo diesel e ciò fa scendere il consumo della benzina. La diminuzione del prezzo di beni complementari (P_{cm}), come l'automobile, può indurre la gente ad acquistare un maggior numero di veicoli o veicoli con cilindrata più elevata, incrementando l'acquisto di benzina. Un reddito più elevato può favorire un aumento dei consumi di benzina, poiché la gente usa di più l'auto e acquista vetture più grandi. Tuttavia per alcuni prodotti energetici, come il cherosene da illuminazione, un reddito più alto può implicare il passaggio all'elettricità con conseguente riduzione del consumo di cherosene. Pertanto, il segno della variabile reddito dipende dalla classificazione del bene come normale o inferiore. Il segno della variabile tecnologica e politica è incerto e dipende dagli effetti delle medesime. L'incremento dell'efficienza dei veicoli può ridurre i consumi di benzina, mentre la diffusione dei veicoli SUV (Sport Utility Vehicle) a bassa efficienza può incrementarli. Anche il bel tempo e il numero degli automobilisti possono avere un effetto positivo sui consumi.

Se assumiamo come costanti tutte le variabili e modifichiamo solo il prezzo, avremo quello che gli economisti chiamano una curva di domanda che mostra le quantità di energia consumate (E) rispetto a prezzi diversi (P_E; **fig. 4**).

Se modifichiamo altre variabili ma non il prezzo, l'intera curva di domanda si sposta. A titolo di esempio, nella **fig. 5** si indica con D_{E_1} un incremento della domanda che può essere riconducibile all'aumento di prezzo di un bene succedaneo, alla diminuzione di prezzo di un bene complementare, all'incremento del reddito per un bene normale o alla sua contrazione per un bene inferiore. D_{E_2} indica invece la flessione della domanda imputabile alla diminuzione di prezzo di un bene succedaneo, all'aumento del prezzo di un bene complementare, alla riduzione del reddito per un bene normale o al suo incremento per un bene inferiore.

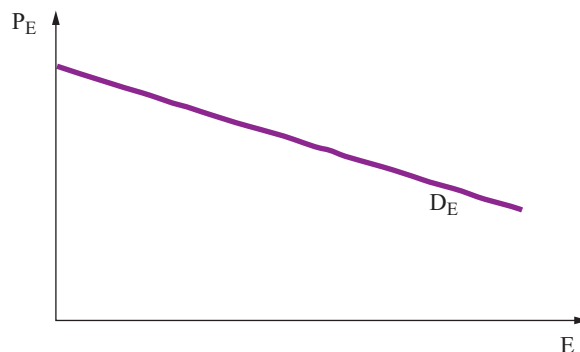



fig. 4. Domanda (D_E) per prodotto energetico E.

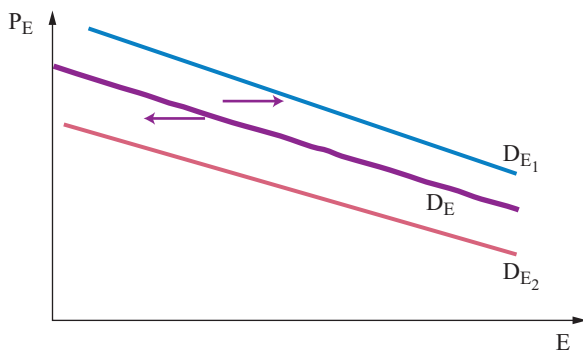



fig. 5. Spostamenti della domanda (D_E) per prodotto energetico E.

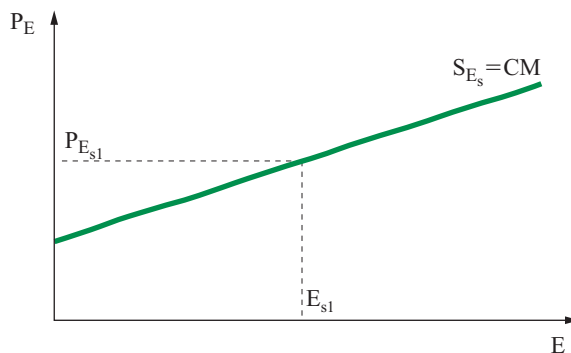



fig. 6. Il costo marginale è la curva dell'offerta.

L'offerta

Nel paragrafo 2.1.2, abbiamo derivato un'equazione di offerta (Z^*) come funzione dei prezzi dei fattori e della produzione. A partire da tale funzione, per qualsiasi insieme dato di prezzi e di variabili ambientali, possiamo determinare la quantità di produzione ottenuta. Poniamo che E_s sia uguale a Z^* derivato da quell'equazione: per ogni livello di produzione (E_s), possiamo tornare indietro e determinare il costo totale della produzione (TC) e sviluppare una funzione del costo totale $TC_E = TC(E_s)$. I profitti sono dati dal prezzo moltiplicato per la produzione meno i costi totali, ovvero:

$$[19] \quad P_{E_s}E_s - TC(E_s)$$

La massimizzazione dei profitti fornisce in questo contesto alcuni spunti interessanti per capire come i produttori dovrebbero agire. Supponendo che il produttore non possa influire sul prezzo, possiamo ottimizzare in relazione a E_s prendendo la derivata parziale dell'equazione [19] rispetto a E_s per ottenere:

$$[20] \quad P_{E_s} - \partial TC/\partial E_s = 0$$

ovvero:

$$[21] \quad P_{E_s} = \partial TC/\partial E_s$$

Il secondo termine delle equazioni precedenti $\partial TC/\partial E_s$ indica come i costi si modificano al variare della produzione: si ha quello che viene chiamato costo marginale (CM). Ci attendiamo che la curva del costo marginale, che è funzione della produzione di energia, si inclini verso l'alto o che, quando produciamo più energia, il CM o costo dell'ultima unità prodotta sia più alto, come indicato nella **fig. 6**.

Supponiamo che il prezzo sia $P_{E_{s1}}$. In questo modo si realizza un profitto per tutte le unità fino a E_{s1}, essendo il prezzo superiore al costo marginale di tutte le unità. Continuare a produrre oltre E_{s1}, comporta una diminuzione dei profitti, poiché il costo marginale diventa superiore al prezzo. Pertanto, qualunque sia il prezzo di mercato, il produttore di energia dovrebbe fissare il prezzo uguale al costo marginale. La curva dell'offerta è rappresentata dalla curva del costo marginale.

Ritornando alla curva di offerta data dall'equazione [17], osserviamo anche che il costo marginale, ovvero l'offerta di produzione, è funzione dei prezzi della produzione e dei fattori nonché delle variabili ambientali. Rappresentiamo pertanto l'offerta di un prodotto energetico (E_s) come funzione del prezzo del prodotto (P_E), per esempio la benzina, e i prezzi dei fattori di produzione (P_f) quali il greggio, il costo del lavoro nelle raffinerie, delle torri di distillazione e di altro capitale, e dei catalizzatori. Altri prezzi comprendono il prezzo di beni simili o surrogati (P_{sb}) che potrebbero essere prodotti al posto della benzina, come il carburante diesel o l'olio combustibile e il prezzo dei sottoprodotti o dei beni complementari alla benzina (P_{cm}), come il propilene che è un sottoprodotto del processo di cracking catalitico per ottenere la benzina e che trova utilizzo come carica petrolchimica.

Tra le variabili ambientali vi sono: la tecnologia di raffinazione e i mutamenti tecnologici relativi all'offerta; le politiche dei governi tra cui le restrizioni a favore dell'ambiente che rendono la benzina più costosa (P_{cys}); il numero dei venditori (*#sell*).

$$[22] \quad E_s = f(P_E+, P_f-, P_{sb}-, P_{cm}+, T+/-, P_{cys}+/-, \#sell+)$$

Di nuovo, i segni (+e−) a destra delle variabili indicano l'effetto positivo o negativo di ciascuna di esse sulla produzione di benzina. Se la curva del costo marginale si inclina verso l'alto, l'incremento del prezzo (P_E) farà aumentare la produzione; l'aumento del costo dei fattori di produzione (P_f) farà salire il costo della benzina e diminuire la quantità prodotta. L'aumento del prezzo dei beni succedanei o simili (P_{sb}) che si possono produrre limiterà la produzione di benzina, che sarà invece favorita dall'incremento del prezzo di un sottoprodotto (P_{cm}). I progressi tecnologici che riducono i costi di produzione della benzina dovrebbero fare aumentare la produzione, mentre quelli che riducono i costi di altri beni

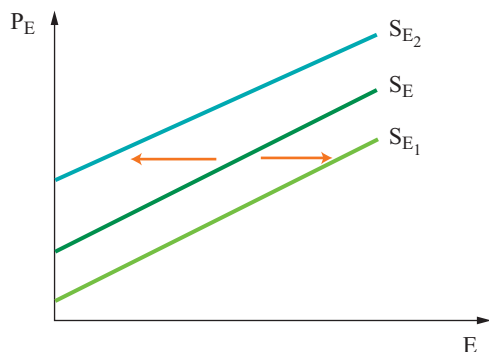



fig. 7. Spostamenti della curva dell'offerta di energia.

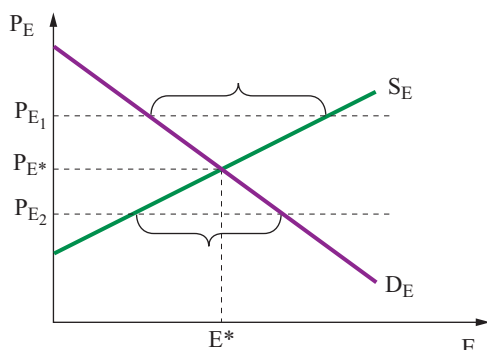



fig. 8. Prezzo e quantità di equilibrio.

simili dovrebbero diminuirla. L'effetto delle politiche governative dipende dal tipo di intervento. L'approvazione di leggi volte a migliorare la sicurezza delle raffinerie o a limitare l'uso di metil-*ter*-butiletere (MTBE, un composto chimico che aumenta il numero di ottani della benzina) farà aumentare i costi della benzina riducendo la produzione. Le politiche che hanno incoraggiato la ricerca e lo sviluppo dei processi di raffineria fanno aumentare la produzione; il maggior numero di produttori aumenterà la produzione totale a qualsiasi prezzo.

Quando altre variabili oltre il proprio prezzo si modificano nella fig. 6, l'intera curva di offerta dell'energia si sposta, come si vede nella **fig. 7**. Per esempio, la fig. 7 indica con S_{E_1} un aumento dell'offerta, che potrebbe essere indotto dalla diminuzione del prezzo di un fattore di produzione, dalla diminuzione del prezzo di un bene simile o dall'aumento del prezzo di un sottoprodotto, e con S_{E_2} una diminuzione dell'offerta, che potrebbe essere causata dall'aumento del prezzo di un fattore di produzione o di un bene simile oppure dalla diminuzione del prezzo di un sottoprodotto.

Prezzo e quantità di equilibrio

Nella **fig. 8** è possibile mantenere costanti tutte le variabili, tranne il prezzo e la quantità, e mettere insieme la domanda e l'offerta riportate nelle figg. 4 e 6. In questo modello, domanda e offerta insieme determineranno il prezzo di mercato.

Se in questo mercato il prezzo si stabilisse al livello P_{E_1}, i venditori sarebbero disposti a vendere più di quanto gli acquirenti sarebbero disposti a comprare. La quantità in eccesso farebbe abbassare i prezzi finché il mercato non raggiunge l'equilibrio nel punto P_{E^*}.

Viceversa, se il prezzo fosse P_{E_2}, gli acquirenti vorrebbero comprare più di quanto i venditori sarebbero disposti a vendere. I venditori farebbero aumentare il prezzo fino al punto di equilibrio del mercato P_{E^*}. Nel punto di equilibrio, sia gli acquirenti sia i venditori sono disposti rispettivamente a comprare e a vendere la quantità E^*.

Le modifiche ad altre variabili sposterebbero la domanda o l'offerta determinando la variazione dei prezzi e delle quantità di equilibrio, come si vede nelle **figg. 9** e **10**. Rappresentiamo, per esempio, nella fig. 9, il mercato del gasolio. L'aumento del prezzo del gas naturale (un bene succedaneo) fa salire la domanda di gasolio fino a D_{E_1}, provocando un incremento del prezzo a P_{E_1} e della quantità a E_1. L'aumento di prezzo dei forni a gasolio (un bene complementare) comporta una riduzione della domanda di gasolio fino a D_{E_2}, provocando una diminuzione del prezzo a P_{E_2} e della quantità a E_2.

Viceversa, la variazione delle variabili relative all'offerta può spostare l'intera equazione di offerta. La diminuzione del prezzo del greggio (un fattore di produzione)

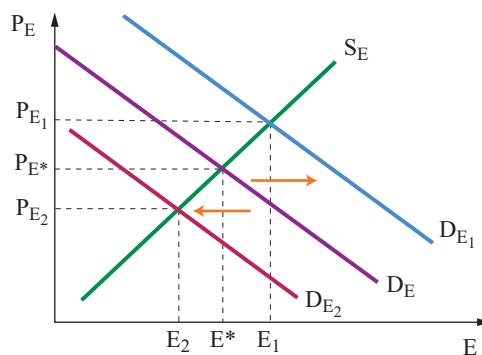



fig. 9. Aumenti e diminuzioni della domanda.

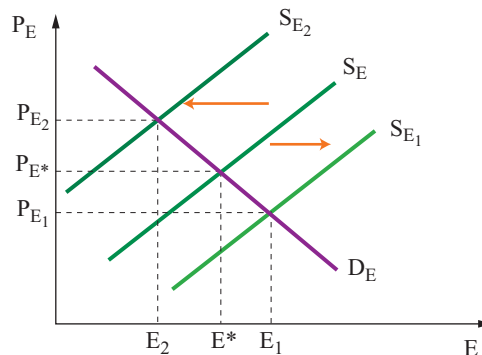



fig. 10. Aumenti e diminuzioni dell'offerta.

fa aumentare l'offerta di gasolio a S_{E_1} (fig. 10), diminuendo il prezzo del gasolio a P_{E_1} e aumentando le vendite di gasolio a E_1. L'aumento del prezzo della benzina (bene che si può produrre in alternativa) fa diminuire l'offerta di gasolio aumentandone il prezzo a P_{E_2} e riducendone la quantità a E_2.

In tutte le analisi precedenti, produttori e consumatori non avevano alcun potere di mercato ed era il mercato a stabilire i prezzi. Nell'industria petrolifera, tuttavia, vi sono alcuni 'grandi attori' che hanno detenuto il potere di mercato e sono riusciti a influenzare il prezzo. Per esempio, l'OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries), che secondo alcune stime possiede circa tre quarti delle riserve petrolifere mondiali residue, stabilisce quote produttive per fare aumentare i prezzi del petrolio. Un mercato dove il potere si concentra fortemente dal lato del venditore è assimilabile a un mercato con un unico venditore e viene definito monopolio, mentre il venditore viene definito monopolista. Il monopolista sceglierà il punto sulla curva di domanda che massimizza i suoi introiti complessivi. La **fig. 11** mostra come il potere di mercato accresce i profitti.

In un mercato competitivo, la curva del costo marginale coincide con la curva di offerta. Il prezzo si determina laddove la curva di offerta o del costo marginale incrocia la curva di domanda al prezzo P_{E*} e alla quantità $E*$. I profitti economici sono tutti quei profitti addizionali oltre il costo di produzione. Poiché il produttore ottiene P_{E*} per ogni unità e il costo di quella unità si misura sul costo marginale, l'area dei profitti economici, o degli extra profitti è quella compresa tra P_{E*} e la curva del costo marginale fino a $E*$, ovvero l'area $P_{E*}ac$ in fig. 11. Osserviamo ora cosa accade se il monopolista aumenta il prezzo a P_{Emp}. I profitti economici ($abdP_{Emp}$) risultano ora maggiori di prima. Pertanto in un mercato in cui aumentano i prezzi si presume che si sia verificato un incremento del potere di monopolio.

Viceversa, il potere di mercato detenuto dal compratore avrebbe l'effetto opposto sul prezzo, poiché gli acquirenti desidererebbero pagare un prezzo più basso. Per esempio, quando le grandi multinazionali giunsero per la prima volta in Medio Oriente per negoziare le concessioni petrolifere, spesso detenevano il potere di mercato. Possiamo immaginarci la curva di domanda di queste multinazionali come il loro beneficio marginale in quanto compratori. Se le compagnie fossero disposte a pagare un dato prezzo per una data quantità di petrolio, dovrebbero aver valutato quella quantità almeno a quel prezzo. La differenza tra quello che le compagnie pagano per il bene e il valore che a esso attribuiscono si definisce rendita del consumatore. L'acquirente che detiene il potere di mercato sceglierà un punto sulla curva di offerta, per massimizzare il valore o la rendita del consumatore dei propri acquisti. Il mercato dove il potere si concentra massimamente dal lato del compratore avrebbe un unico compratore e viene chiamato monopsonio (o monopolio unilaterale della domanda) e l'acquirente monopsonista.

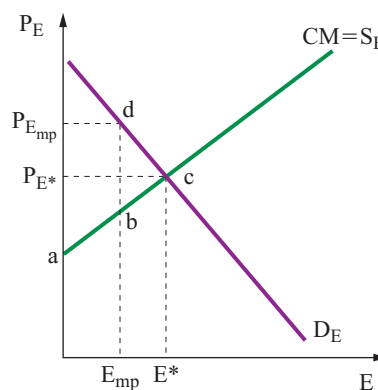



fig. 11. Il potere di monopolio fa aumentare i prezzi di mercato.

La **fig. 12** spiega come il monopsonista userebbe il proprio potere per massimizzare la rendita del consumatore quando acquista in un mercato concorrenziale. Se i venditori sono in concorrenza, la curva del costo marginale coincide con la curva di offerta. Se anche i compratori sono in concorrenza, il prezzo e la quantità di mercato sarebbero P_{E*} ed $E*$ e la rendita del compratore o del consumatore sarebbe $P_{E*}ca$. Tuttavia, il monopsonista può scegliere qualsiasi punto lungo la curva di offerta. Se il monopsonista compra E_{ms} pagando $P_{E_{ms}}$, la rendita del consumatore corrisponderebbe all'area più ampia $P_{E_{ms}}bda$. Ci attenderemmo pertanto che l'aumento del potere di monopsonio sul mercato provochi l'abbassamento dei prezzi.

2.1.4 L'elasticità della domanda e sue applicazioni

Spesso, al fine di formulare programmi e politiche energetiche, è necessario valutare in quale misura i volumi

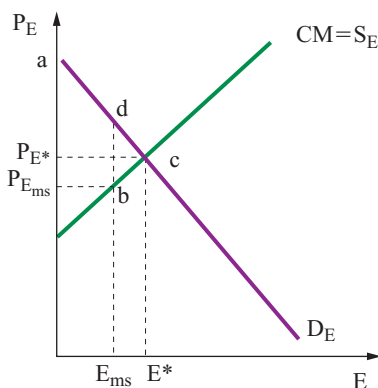



fig. 12. Il monopsonio abbassa il prezzo di mercato.

della domanda e dell'offerta risultino sensibili ai prezzi e/o ad altre variabili. Per esempio, se la domanda e l'offerta di petrolio sono fortemente reattive al prezzo, sarà sufficiente solo una modesta variazione dei prezzi ($\Delta P=P_t-P_{t-1}$) per ripristinare l'equilibrio dopo che uno shock dal lato della domanda o dell'offerta abbia colpito il mercato petrolifero. Se la domanda di benzina in Asia è molto sensibile alla crescita del reddito e questo subisce una netta caduta (come è accaduto alla fine degli anni Novanta con la crisi economica asiatica) o un netto aumento (come si è verificato prima e dopo la crisi), vi saranno grandi ripercussioni sui consumi di benzina e, di conseguenza, un robusto effetto sui consumi di petrolio. I leader dell'OPEC vorranno esaminare con attenzione le variazioni del reddito nei paesi asiatici per determinare la capacità produttiva di petrolio richiesta. Per misurare tale reattività, gli economisti ricorrono all'elasticità. Per esempio, l'elasticità della domanda al prezzo (ε_d) è la variazione percentuale della quantità di energia consumata divisa per la variazione percentuale del prezzo. La scriviamo così:

$$[23] \quad \varepsilon_d=\frac{\text{variazione \% della quantità}}{\text{variazione \% del prezzo}}=\frac{\frac{\Delta E}{E}}{\frac{\Delta P}{P}}$$

Possiamo riscrivere l'elasticità come:

$$[24] \quad \varepsilon_d=\frac{\Delta E\cdot P}{\Delta P\cdot E}$$

Applicando il calcolo infinitesimale e assumendo variazioni molto piccole di prezzo oppure prendendo il limite per ΔP tendente a zero, possiamo riscrivere l'elasticità in termini di derivate parziali come:

$$[25] \quad \varepsilon_d=\frac{\partial E\cdot P}{\partial P\cdot E}$$

Un altro modo comune per scrivere l'elasticità, facilmente verificabile con il calcolo infinitesimale, è:

$$[26] \quad \varepsilon_d=\frac{\partial \ln E}{\partial \ln P}$$

Utilizzando l'equazione [23], si vede facilmente che se l'elasticità di prezzo è $-0,5$ e il prezzo aumenta del 100%, la quantità richiesta scende del 50% poiché:

$$[27] \quad \Delta E/E=\varepsilon_d(\Delta P/P)=-0,5\cdot 100\%=-50\%$$

Se l'elasticità della domanda è inferiore a -1, la quantità richiesta reagisce con una variazione percentuale più ampia rispetto alla variazione percentuale del prezzo e si dice che la domanda è elastica rispetto al prezzo. Se l'elasticità della domanda è compresa tra -1 e 0, la quantità richiesta reagisce con una variazione percentuale minore di quella del prezzo e si dice che la domanda è anelastica rispetto al prezzo.

Le elasticità della domanda rispetto al prezzo mostrano come i consumatori di energia reagiscono al prezzo e inoltre forniscono informazioni importanti sulla relazione tra le variazioni di prezzo e i ricavi complessivi ottenuti dalla vendita dei beni. Sappiamo che il ricavo complessivo corrisponde al prezzo moltiplicato per la quantità venduta e l'elasticità della domanda è data dall'equazione [23].

Supponiamo che questa elasticità per l'olio combustibile residuo utilizzato nella produzione elettrica sia uguale a -2. Se il prezzo diminuisce del 10%, la quantità richiesta aumenta di $\Delta E/E=\varepsilon_d(\Delta P/P)=-2(-10\%)=20\%$. Un calo pari al 10% del prezzo provoca una diminuzione dei ricavi, ma l'incremento del 20% della quantità venduta li fa aumentare. Poiché il numeratore o l'effetto quantità è maggiore, i ricavi complessivi aumentano.

Lo stesso effetto si può osservare per diverse elasticità nella **tab. 3**. Quando il prezzo diminuisce da 50 a 45 (una riduzione del 10% con un'elasticità pari a -2), la quantità richiesta aumenta del 20%, a 9,6. I ricavi aumentano da 400 a 432. Viceversa, se la domanda è anelastica con un'elasticità pari a $-0,5$, una riduzione di prezzo del 10% aumenta la quantità solo del 5% e i ricavi scendono a 378.

Le elasticità della domanda possono essere usate anche per mostrare in quale misura l'interruzione delle forniture modifichi il prezzo. Per esempio, le forniture di petrolio furono interrotte nel 1956 con la presa del Canale di Suez da parte degli Egiziani, nel 1973 con i tagli alla produzione operati dagli Arabi per mettere in atto l'embargo contro gli Stati Uniti e i Paesi Bassi responsabili di aver appoggiato Israele e, di nuovo, nel 1978 in seguito alla Rivoluzione Iraniana. Possiamo usare le elasticità per misurare la variazione dei prezzi determinata da tali episodi. Sappiamo che:

$$[28] \quad \varepsilon_d=(\Delta E/E)/(\Delta P/P)$$

quindi:

$$[29] \quad (\Delta P/P)=(\Delta E/E)/\varepsilon_d$$

Con la Rivoluzione iraniana, tra il settembre 1978 e il gennaio 1979 la produzione dell'Iran diminuì passando da circa 6 milioni di barili al giorno a meno di un milione di barili al giorno. Poiché gli altri produttori

tab. 3. Relazione tra elasticità e ricavi

Elasticità	Prezzo	Quantità	Ricavi (prezzo · quantità)
−2	50	8	400
	45	9,6	432
−0,5	50	8	400
	45	8,4	378

riuscirono a supplire solo in parte a questo calo produttivo, la produzione petrolifera mondiale scese dai circa 62,5 milioni di barili al giorno del settembre 1978 ai circa 60 milioni di barili al giorno del gennaio 1979, con una diminuzione di circa il 4%. Se l'elasticità della domanda rispetto al prezzo nel breve periodo è −0,05, l'equazione [29] mostra che la variazione di prezzo necessaria per ridurre la domanda della suddetta quantità risulterebbe:

[30] $(\Delta P/P)=(-4\%)/(-0{,}05)=80\%$

Nel settembre del 1978 i prezzi nominali del petrolio si aggiravano sui 14,50 dollari al barile. Un aumento dell'80% li avrebbe fatti salire a 1,8·14,5=26,10 dollari. Nonostante i prezzi non passassero immediatamente a 26,10 dollari a causa dei contratti in corso, nel novembre del 1979 i prezzi nominali del petrolio avevano superato i 26 dollari.

L'elasticità della domanda rispetto al reddito (ε_y), che indica la reattività delle vendite alla variazione del reddito, è:

[31] $$\varepsilon_y=\frac{\text{variazione \% della quantità}}{\text{variazione \% del reddito}}=\frac{\dfrac{\Delta E}{E}}{\dfrac{\Delta Y}{Y}}$$

Se $\varepsilon_y>1$, la domanda è elastica rispetto al reddito e si tratta di un bene di lusso. Per esempio, le domande di viaggi aerei e di carburante per turboreattori tendono a configurarsi come domanda di beni di lusso. Per un bene di lusso, le vendite crescono a un tasso percentuale più alto del reddito.

Se $0<\varepsilon_y<1$, la domanda è anelastica rispetto al reddito e le vendite crescono a un tasso percentuale più basso rispetto al reddito. Gli studi suggeriscono che la domanda di gasolio per riscaldamento nei paesi industrializzati può essere anelastica rispetto al reddito con un'elasticità rispetto al reddito intorno allo 0,5. Quando $\varepsilon_y>0$, si tratta di un bene normale, mentre se $\varepsilon_y<0$, si tratta di un bene inferiore. Per esempio, il cherosene per illuminazione è un bene di classe inferiore. Infatti, man mano che il loro reddito aumenta, i consumatori dei paesi in via di sviluppo che hanno accesso alla rete elettrica passano dal cherosene all'elettricità.

L'elasticità incrociata della domanda rispetto al prezzo ε_{cross} indica in qual modo la quantità richiesta di un bene si modifica rispetto al prezzo di un altro bene (P_o), ovvero:

[32] $$\varepsilon_{cross}=\frac{\text{variazione \% della quantità}}{\text{variazione \% del prezzo di un altro bene}}=\frac{\dfrac{\Delta E}{E}}{\dfrac{\Delta P_o}{P_o}}$$

Per esempio, se l'elasticità incrociata rispetto al prezzo della domanda di benzina e rispetto al prezzo del carburante diesel è di 0,5, allora $\Delta E/E=0{,}5(\Delta P_o/P_o)$. Se il prezzo del carburante diesel sale del 10%, l'incremento percentuale della domanda di benzina risulta $\Delta E/E=0{,}5(\Delta P_o/P_o)=0{,}5(10\%)=5\%$. Un valore positivo dell'elasticità incrociata rispetto al prezzo indica che, relativamente alla domanda, due beni sono succedanei: quando il prezzo di un prodotto sale, noi lo sostituiamo aumentando il consumo dell'altro bene. Tuttavia, se l'elasticità incrociata della domanda di oli combustibili residui rispetto al prezzo delle caldaie a olio combustibile è −1,2 e se il prezzo di queste caldaie scende del 20%, la variazione percentuale della domanda di olio combustibile risulta $\Delta E/E=-1{,}2(-20\%)=24\%$. Il segno negativo dell'elasticità incrociata della domanda rispetto al prezzo indica che i due beni sono complementari: se il prezzo di uno dei due beni diminuisce, i consumatori utilizzeranno quantità maggiori sia di quel bene sia del bene a esso complementare.

Il periodo di tempo sul quale si misurano le elasticità della domanda influenza la dimensione dell'elasticità. Nel breve periodo, poniamo un anno, se il prezzo della benzina sale, la gente può essere indotta a usare meno le auto. Tuttavia, nel lungo periodo, quando è possibile il pieno adeguamento all'aumento di prezzo, i consumatori saranno propensi ad acquistare auto più efficienti o, addirittura, a trasferirsi per ridurre le proprie percorrenze. Pertanto i consumatori mostrano maggiore reattività al prezzo e al reddito nel lungo piuttosto che nel breve periodo.

2.1.5 Stime econometriche dei modelli della domanda di energia

Le elasticità della domanda sono molto utili per le previsioni e per l'analisi delle politiche, e forse per questo motivo l'energia e i prodotti energetici sono stati sottoposti a una quantità di studi relativi alla domanda superiore a qualsiasi altro bene e fattore. Per stimare le elasticità della domanda si raccolgono i dati effettivi sulla quantità richiesta e sulle variabili che la influenzerebbero. Le funzioni sono dunque selezionate e adattate ai dati reali applicando le tecniche statistiche e da queste stime è possibile ricavare le elasticità della domanda.

A partire dal 1973, ma anche prima, sono stati realizzati numerosi studi sulla domanda energetica a vari livelli di aggregazione, coprendo diversi periodi di tempo e utilizzando diversi modelli per tutti i tipi di prodotti energetici. Questi modelli trovano una varietà di utilizzi che includono le previsioni, l'analisi delle politiche, la valutazione delle modifiche strutturali e la comprensione dei processi di aggiustamento. Può essere opportuno avvalersi di modelli diversi, date le risorse a disposizione, i dati utilizzabili e le finalità proprie di ciascun modello.

Questo paragrafo illustra la varietà dei modelli più conosciuti che hanno trovato applicazione nella stima della domanda.

Modelli a equazione singola

I modelli più elementari hanno una sola equazione, il che li rende semplici e senza troppe pretese in termini di requisiti di dati. Per dare un'idea immediata di cosa sia la stima econometrica della domanda di energia prendiamo il più semplice dei modelli con equazioni, un modello statico che adatta la quantità del prodotto energetico (E) al prezzo del combustibile (P). Se si assume che nessun'altra variabile sulla destra dell'equazione cambi, la quantità richiesta può essere rappresentata unicamente in funzione del prezzo, date le T osservazioni. Pertanto:

[33] $$E_t = \beta_0 + \beta_1 P_t$$

dove E_t è la quantità richiesta nel periodo di tempo t, P_t è il prezzo nel periodo di tempo t, e β_0 e β_1 sono costanti per tutti i t=1, …, T.

In questa equazione, E_t è definita la variabile dipendente e P_t la variabile indipendente. Le osservazioni su E_t e P_t sono usate per stimare β_0 e β_1. Se i due punti dati *a* e *b* si trovano sulla curva di domanda, rappresentata dalla linea retta nella **fig. 13**, potremmo connetterli e ottenere le stime di β_0 e β_1 nell'equazione [33].

Nella fig. 13 le osservazioni su *a* e *b* ricadono sulla curva di domanda rendendo gli errori uguali a zero. Generalmente, tuttavia, i nostri punti dati non giacciono esattamente sulla curva reale di domanda, ma errori casuali per ciascun periodo (ε_t) potrebbero porre il consumatore fuori dalla sua funzione di domanda, facendo sì che per ottenere il consumo effettivo (E_t) occorra aggiungere alla domanda un termine di errore, come viene evidenziato da tutte le altre osservazioni che cadono fuori dalla curva di domanda della fig. 13. Le osservazioni che si collocano a destra della curva di domanda rappresentano errori positivi, quelle che si collocano a sinistra errori negativi. Kennedy (2003) fornisce tre ragioni per spiegare questi errori: l'omissione di eventi accidentali come una guerra, condizioni meteorologiche insolite o cambiamenti transitori del gusto non considerati nella funzione; errori di misurazione delle variabili che si verificano per il fatto che i dati sono generalmente raccolti da governi e da imprese, utilizzando indagini svolte solo su una quota della popolazione; la casualità del comportamento umano che nessuna variabile riesce a catturare (per esempio, a volte si ha voglia di prendere l'auto per andare al centro commerciale, a volte invece no).

P
a
b
$E_t=\beta_0+\beta_1P_t$
Q

fig. 13. La stima della domanda sulla base di dati mondiali reali.

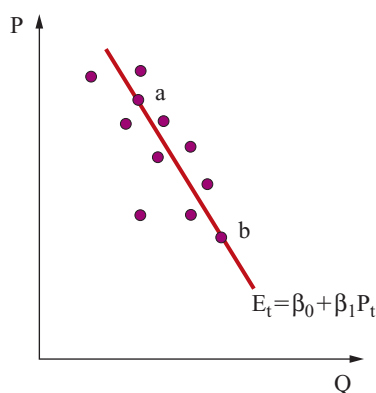
Sebbene tutte le variabili che influiscono sistematicamente sulla domanda dovrebbero essere inserite, spesso non riusciamo a includere l'infinità di eventi casuali che influiscono sul consumo di petrolio. Non tutto è perduto però se gli effetti di questi errori mediamente si azzerano (ovvero in media gli errori positivi vengono compensati dagli errori negativi), oppure se questi errori non sono correlati alle variabili esplicative del lato destro dell'equazione.

Possiamo, pertanto, ancora ricavare stime di β_0 e β_1 mediamente buone, che ci consentono di procedere all'analisi statistica. L'econometria ci aiuta ad applicare correttamente l'analisi statistica per stimare i modelli economici e a utilizzare tali modelli per trarre conclusioni e previsioni.

Un criterio econometrico frequentemente usato per scegliere gli estimatori è quello di minimizzare la somma dei quadrati degli errori misurati dallo scarto tra la linea stimata e i punti osservati. Questa metodologia viene definita regressione lineare o metodo dei minimi quadrati (OLS, Ordinary Least Squares). Per un'interpretazione corretta dei risultati, si può fare riferimento alla teoria econometrica in Pindyck e Rubinfeld (1998) o ad altri testi di econometria.

Nella pratica, il modello di domanda più semplice è generalmente un modello statico che adatta la quantità di prodotto energetico (E) al prezzo del carburante (P) e a un certo livello di reddito (Y):

[34] $$E = \beta_0 + \beta_1 P + \beta_2 Y$$

Gli altri prezzi sono rappresentati in questo contesto mediante un indice prezzi usato come deflatore per trasformare il prezzo dell'energia e il reddito in prezzi reali. Questi modelli possono essere resi più complicati aggiungendo altre variabili, come mostrato nell'equazione [18], per rappresentare le tendenze demografiche, le condizioni meteorologiche, i prezzi dei carburanti concorrenti e i prezzi dei beni complementari. Per ricavare delle buone stime da questi modelli, dobbiamo inserire tutte le variabili importanti che incidono sui consumi di petrolio e che nel campione si sono modificate. Se tralasciamo le variabili che si sono modificate,

le nostre stime dell'elasticità risulteranno probabilmente sbagliate. Per esempio, supponiamo che l'equazione [34] sia la domanda di benzina e che noi omettiamo il reddito, adattando il modello con solo prezzi e quantità ai dati riferiti all'intervallo dal 1975 al 2005. Scopriremo che la nostra elasticità rispetto al prezzo è positiva, ovvero che il prezzo e il consumo della benzina aumentano. Questo risultato deriva probabilmente dalla variabile reddito che è stata omessa. Ovvero, l'incremento del reddito nel tempo ha stimolato il consumo di benzina che è stato erroneamente attribuito all'aumento del prezzo. Pertanto, se si usa una stima econometrica della domanda, bisogna assicurarsi che l'equazione comprenda tutte le variabili importanti che influiscono sulla domanda, a meno che le variabili mancanti non siano variate nel campione o non siano correlate alle variabili di destra inserite nel modello.

Al modello statico semplice potremmo aggiungere una misura che indichi lo stock di apparecchi o impianti che utilizzano energia (*Sk*):

[35] $$E = \beta_0 + \beta_1 P + \beta_2 Y + \beta_3 Sk$$

Questi modelli, che comprendono lo stock di attrezzature che utilizzano energia, tenderanno a catturare gli aggiustamenti della domanda energetica nel breve periodo, dato lo stock.

Nei modelli che utilizzano una sola equazione, la distinzione tra breve e lungo periodo è effettuata generalmente in tre modi. Il primo modo si riferisce al tipo di dati. Se i dati disponibili rappresentano un numero di entità economiche o di regioni in un unico punto nel tempo, abbiamo dati cross-sezionali (i consumi di benzina in 32 paesi nel 2005 sarebbero dati cross-sezionali). Se invece i dati sono relativi a un'unica entità economica riferita a diversi periodi di tempo, abbiamo i dati di una serie temporale (i consumi italiani di benzina dal 1980 al 2005 possono rappresentare una serie temporale). Se abbiamo dati che rappresentano un certo numero di entità economiche o di aree riferiti a una serie di periodi temporali, avremo serie temporali cross-sezionali anche note come *dati panel* (i consumi di benzina in 32 paesi negli anni 1980-2005 sarebbero dati panel). I dati cross-sezionali consentono di misurare in modo particolare gli aggiustamenti di lungo periodo, soprattutto se i prezzi e i redditi delle sezioni incrociate presentano differenze molto forti. Per esempio, supponiamo di utilizzare una sezione incrociata di paesi al 2005 per stimare la domanda di benzina. La sezione comprende i prezzi bassi degli Stati del Golfo e i prezzi alti dei paesi europei. I cittadini del Golfo hanno adeguato nel lungo periodo il parco auto e gli stili di guida ai loro livelli di reddito e ai prezzi bassi e gli europei hanno fatto altrettanto, ma con i prezzi alti. La regressione dovrebbe pertanto cogliere queste differenze di lungo periodo.

Il vantaggio della maggiore variazione del prezzo e del reddito nelle sezioni incrociate presenta due aspetti negativi. In primo luogo potrebbe accadere di catturare le distorsioni locazionali con industrie ad alta intensità energetica che si localizzano in aree con energia a basso costo. Di conseguenza, per la domanda industriale o per altro tipo di domanda trasferibile, le elasticità di prezzo potrebbero prevedere una riduzione troppo ampia dei consumi energetici se i prezzi in tutte le aree dovessero crescere simultaneamente. Una seconda distorsione potrebbe risultare da altre variabili, non incluse nel modello, che influenzano la domanda energetica. Se esse sono collegate al prezzo o al reddito, i loro effetti saranno attribuiti al prezzo e al reddito, con il segno della distorsione che rimane incerto e dipendente dal rapporto tra le variabili incluse e quelle escluse. Hartman (1979) ritiene che proprio a causa di queste differenze locazionali e strutturali, i dati cross-sezionali sovrastimano le elasticità soprattutto rispetto al prezzo.

Le serie temporali, in particolare quelle brevi, presentano maggiori probabilità di cogliere gli effetti nel breve periodo. Lo svantaggio delle serie temporali brevi consiste nelle variazioni spesso inadeguate delle variabili o nella scarsità delle osservazioni. Serie temporali più lunghe possono fornire maggiori variazioni nelle variabili e un numero più elevato di osservazioni, ma possono anche essere soggette a modifiche strutturali.

Secondo queste interpretazioni, nelle migliori circostanze, il metodo delle serie temporali cross-section (CT, Cross-section Time-series) ci consentirebbe di ottenere maggiore variazione su una quantità assai più vasta di dati, andando a misurare alcuni mix degli effetti di breve e di lungo periodo. Tuttavia, il nostro metodo CT presenta anche i potenziali svantaggi di entrambe le categorie di dati.

I dati possono essere ulteriormente divisi per periodicità. I dati annuali sono quelli di gran lunga più usati. I dati trimestrali e mensili possono ampliare moltissimo la dimensione del campione. Tuttavia, molte serie non sono poi così frequentemente disponibili e vi sono anche aspetti stagionali da tenere in considerazione. La gente usa di più l'auto nelle belle giornate, ma nei giorni freddi consuma più energia per riscaldamento.

Un secondo modo per distinguere gli effetti di lungo periodo dal breve utilizzando i dati CT viene descritto in Baltagi e Griffin (1983). Utilizzando questa metodologia, l'equazione base di stima è:

[36] $$E_{it} = \beta_0 + \beta_1 P_{it} + \beta_2 Y_{it}$$

La variazione da paese a paese (cross-nazionale) sarà associata al lungo periodo e ottenuta con la regressione della media della quantità di ciascun paese ($E_i = \Sigma_{t=1}^{T} E_{it}/T$) sulla media dei prezzi ($P_i = \Sigma_{t=1}^{T} P_{it}/T$) e del reddito ($Y_i = \Sigma_{t=1}^{T} Y_{it}/T$) di ciascun paese e sulla media di qualunque altra variabile del modello, ovvero:

[37] $E_i = \beta_0 + \beta_1 P_i + \beta_2 Y_i$

La variazione interna a un paese sarà associata al breve periodo e sarà catturata da una regressione a valori riuniti dove i consumi e le variabili esplicative di ciascun paese sono deviate dalle loro rispettive medie, ovvero:

[38] $(E_{it} - E_i) = \beta_1 (P_{it} - P_i) + \beta_2 (Y_{it} - Y_i)$

La terza tecnica, che è anche la più diffusa, per separare gli effetti di breve e di lungo periodo sui modelli a equazione singola consiste nel rendere il modello dinamico aggiungendo a esso valori ritardati. Il modo più semplice e comune per farlo è di aggiungere una variabile endogena ritardata (E_{t-1}). Il modello endogeno ritardato, chiamato anche aggiustamento di stock, aggiustamento parziale, aspettative adattive, modello di Koyck o modello geometrico ritardato, è:

[39] $E_t = \beta_0 + \beta_1 P_t + \beta_2 Y_t + \beta_3 E_{t-1}$

In questo modello β_3 è compreso tra 0 e 1. Pertanto, l'effetto di una variazione di prezzo nel periodo corrente è β_2, il suo effetto, scorrendo di un periodo, è $\beta_2\beta_3$, di due periodi è $\beta_2\beta_3^2$, ecc. L'effetto totale di lungo periodo si calcola con una certa facilità essendo $\beta_2/(1-\beta_3)$. Il vantaggio di questo modello consiste nella sua semplicità e flessibilità d'uso con un parametro di forma del ritardo chiaramente intuitivo. Al modificarsi del prezzo o del reddito, l'effetto immediato è il più ampio mentre le variazioni diventano geometricamente più piccole, quanto più ci si allontana nel tempo. Gli svantaggi includono una forma piuttosto restrittiva di rappresentazione del ritardo che è forzatamente lo stesso sia per il reddito, sia per il prezzo. Inoltre, le variabili endogene ritardate spesso si muovono insieme alle altre variabili. Questo effetto, chiamato multicollinearità, può rendere difficile ottenere stime molto precise dei coefficienti del modello.

Esistono forme più flessibili che nidificano il modello endogeno ritardato in una forma che consente anche un ritardo a V invertito. Con un parametro di forma del ritardo a V invertito le variazioni del reddito o del prezzo hanno un effetto modesto nell'immediato, ma con il tempo i consumatori aumentano gradualmente l'adattamento per poi altrettanto gradualmente diminuirlo. Le due procedure standard per farlo sono:

[40] $E_t = \beta_0 + \beta_1 P_t + \beta_2 P_{t-1} + \delta_1 Y_t + \delta_2 Y_{t-1} + \sigma E_{t-1}$

e:

[41] $E_t = \beta_0 + \beta_1 P_t + \delta_1 Y_t + \sigma_1 E_{t-1} + \sigma_2 E_{t-2}$

Sebbene questi ritardi siano meno restrittivi del modello endogeno ritardato, sembrano avere una tendenza ancor più forte verso la multicollinearità.

Un modo più generale per costruire un modello dinamico semplice è quello di inserire i ritardi su alcune o su tutte le variabili indipendenti. Questi modelli saranno chiamati modelli con ritardo distribuito e possono essere rappresentati nel seguente modo:

[42] $E_t = \beta_0 + \sum_{i=1}^{m} = \beta_i P_{t-i} + \sum_{i=1}^{n} \delta_i Y_{t-i}$

Qui m è uguale al numero dei ritardi sul prezzo e n è uguale al numero di ritardi sul reddito. Questo modello ha il vantaggio di essere flessibile e di consentire ritardi diversi su variabili diverse. In pratica, tuttavia, la presenza di multicollinearità tra le variabili nel tempo può essere talmente forte da impedire al modello di fornire stime precise dei parametri individuali.

Quando si stimano i modelli econometrici, una maggiore dimensione del campione fornisce maggiori informazioni e può probabilmente migliorare le nostre stime avvicinandole di più ai veri parametri. Tuttavia per stimare più parametri occorrono più informazioni, il che può peggiorare le stime. La dimensione del campione meno il numero dei parametri stimati si definisce grado di libertà. Poiché l'ampliamento del campione o la diminuzione del numero dei parametri dovrebbe migliorare le stime, a condizione che tutte le variabili necessarie siano inserite, i modelli con più gradi di libertà dovrebbero fornire stime più accurate. Se riteniamo che l'aggiustamento possa avvenire su dieci periodi, potremmo includere valori di ritardo per dieci periodi senza vincoli. Ciò, tuttavia, esaurirebbe rapidamente il nostro campione. Per far fronte ai problemi della multicollinearità e alla perdita di gradi di libertà, delle volte i ritardi sono rappresentati in forma polinomiale. Tale modello viene definito modello polinomiale di distribuzione del ritardo.

I modelli appena descritti presumono che i β siano gli stessi, a prescindere dall'aumento o dalla diminuzione del reddito. Tuttavia a volte è lecito supporre che i consumatori rispondano più all'aumento che alla diminuzione di queste variabili. In tal caso, si possono utilizzare i modelli asimmetrici come quelli analizzati in Gately (1993).

Modelli a equazione multipla

A partire dai modelli statici e dinamici a equazione singola, i ricercatori sono passati a specificazioni comportamentali più sofisticate che richiedono modelli a equazione multipla (già esaminati con maggiore ampiezza in Dahl, 2005). Si riportano di seguito quattro tipi di tali modelli.

Un gruppo di modelli che riscuote molto successo è quello che indaga sulla sostituzione tra combustibili utilizzando un qualche tipo di equazione delle quote di energia, come il modello translog e logit, oppure altri sistemi di equazioni, come il modello generalizzato di Leontief. Forme flessibili funzionali sono state popolarissime in questo ambito poiché pongono meno restrizioni alla forma della funzione e presentano una minore probabilità di

forzare la funzione entro una forma sbagliata che fornisce cattive stime dell'elasticità. Questi modelli sono stati usati per indagare questioni come quella della sostituzione della domanda complessiva di energia con altri fattori (come il lavoro) e quella della scelta tra i prodotti energetici. Questo approccio offre il vantaggio di inserire nel modello le restrizioni *cross-equation* implicate dalla teoria del produttore o del consumatore.

Un altro tipo di sistema simultaneo comprende i modelli strutturali con equazioni che descrivono sia l'uso dello stock di apparecchiature che utilizzano energia, sia le decisioni di acquisto dello stesso stock. I modelli di questo tipo sono sempre più diffusi, dopo che gli studi sui consumi familiari hanno iniziato a fornire dati relativi agli elettrodomestici e alla scelta del combustibile.

I modelli con sistema di spesa considerano simultaneamente le spese per i beni da parte dei consumatori e consentono anche di introdurre nelle equazioni stimate le restrizioni implicite nella teoria del consumatore.

Infine ci sono modelli con sistemi realmente simultanei che rappresentano un mercato particolare. In questi modelli, la domanda e l'offerta sono stimate simultaneamente o almeno la domanda viene stimata utilizzando variabili tratte dall'equazione dell'offerta. Sebbene la maggior parte dei modelli di domanda siano stimati con un riferimento molto fuggevole all'offerta, vi sono alcuni modelli che considerano più esplicitamente il lato dell'offerta.

Le questioni econometriche

Per quanto molti modelli econometrici di domanda ignorino l'offerta, sappiamo che i prezzi sui mercati sono generalmente determinati dall'interazione tra domanda e offerta, e che un gran numero di variabili influenzano le equazioni di domanda e offerta. Per considerare i problemi che possono insorgere se si ignora l'offerta, consideriamo la **fig. 14**, che rappresenta il mercato della benzina in periodi diversi. Nel tempo si modificano sia la domanda sia l'offerta. In ogni panel l'intersezione tra domanda e offerta a diversi equilibri del mercato crea un punto dati; nella fig. 14 A se si sposta solo la curva di offerta e si introduce una linea che attraversa i tre punti dati, stimeremo l'equazione della domanda. Nella fig. 14 B se si sposta solo la curva di domanda e facciamo passare una linea che attraversa i tre punti dati, otterremo la stima dell'equazione di offerta. Nella fig. 14 C se le curve di domanda e di offerta si spostano entrambe e adattiamo una linea per i nove punti dati, non otterremo né la curva di domanda né quella di offerta.

Pertanto nel valutare i modelli di domanda dobbiamo determinare se una curva di domanda è stata stimata come nella fig. 14A. Il termine statistico per stabilire se realmente abbiamo una curva di domanda è identificazione; le proprietà matematiche per identificare una curva di domanda si possono trovare in Pindyck e Rubinfeld (1998).

Anche quando il problema dell'identificazione sia stato adeguatamente affrontato, la distorsione simultanea di sistema è un secondo problema che si può incontrare nell'ambito dell'uso dei sistemi simultanei e che si presenta in modo più sottile e difficile da capire. Supponiamo che nella **fig. 15** D e S siano le relative curve di domanda e di offerta. Supponiamo anche che $D+\varepsilon_t$ sia la funzione di domanda quando l'errore è positivo e che $D-\varepsilon_t$ sia la curva di domanda quando l'errore è negativo. Si noti che un errore positivo fa salire il prezzo e uno negativo lo fa abbassare. Pertanto una variabile esplicativa del lato destro non è indipendente dall'errore.

fig. 14. Le variazioni della domanda e dell'offerta nel tempo.

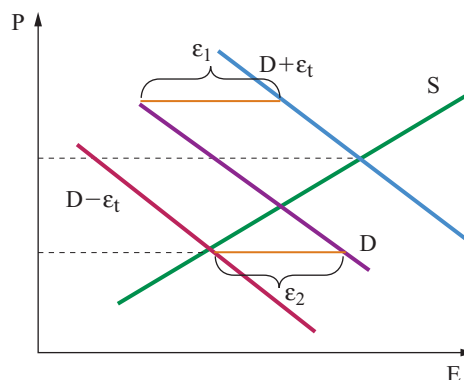



fig. 15. Prezzo ed errore correlati nella domanda.

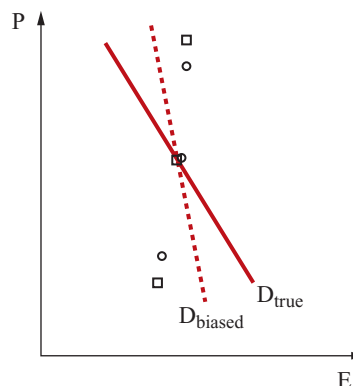



fig. 16. Osservazioni quando prezzo ed errori non sono indipendenti.

Osserviamo ora come questa relazione tra errori e prezzo influisce sulle stime della domanda. Nella **fig. 16**, la linea continua è la vera curva di domanda (D_{true}) e i cerchietti sono le osservazioni quando gli errori e i prezzi non sono correlati. Se comunque esistesse una relazione positiva tra prezzo ed errore, gli errori positivi porterebbero a prezzi più alti, mentre quelli negativi porterebbero a prezzi più bassi, come mostrano le osservazioni rappresentate dai quadratini. Sempre nella figura si può notare che la linea stimata (D_{biased}) sarebbe più ripida di quella vera. Kmenta (1997) dimostra a livello matematico che le stime di regressione che tracciano una linea passante attraverso i quadratini daranno luogo a equazioni di domanda in media meno elastiche o più ripide (come mostra la linea tratteggiata) dell'equazione vera. Pertanto, un altro problema da considerare nello stimare le curve di domanda è la distorsione simultanea di sistema. Esistono per fortuna dei modi per risolvere la questione: il metodo più semplice con una sola equazione utilizza la procedura delle variabili strumentali (IV, Instrumental Variables) o dei minimi quadrati a due stadi (2SLS, two Stage Least Square). Gli strumenti, che devono essere esogeni o indipendenti dall'errore, sono usati per creare una nuova variabile del prezzo stimato in una prima regressione. La nuova variabile di prezzo viene poi usata in una seconda regressione. Questa metodologia e altri metodi più complicati per risolvere le distorsioni di sistema si trovano, tra i molti testi di econometria, in Pindyck e Rubinfeld (1998).

Il metodo OLS trova ampia applicazione nell'analisi della domanda. Questa non è, tuttavia, la metodologia più adatta quando il prezzo è influenzato dall'errore; ci si deve quindi chiedere se mai sia appropriato utilizzare il metodo OLS per stimare la domanda.

Si osservi nella **fig. 17** che, quando l'offerta è perfettamente elastica, gli errori nell'equazione della domanda non influiscono sull'offerta. Pertanto, quando la domanda è identificata, il metodo OLS risulta adeguato. Vi sono molti casi in cui l'offerta è perfettamente elastica oppure gli spostamenti della domanda non influenzano il prezzo. Se i consumatori rappresentano una parte modesta del mercato, difficilmente gli spostamenti della loro domanda avranno conseguenze sui prezzi. Pertanto, eventi come la visita della nonna o i turni straordinari temporaneamente effettuati dalla piccola azienda che vanno ad aumentare la domanda di gasolio da riscaldamento non influiranno sui prezzi di quest'ultimo. Anche un singolo stato, provincia o paese (se non di grandi dimensioni) può non incidere sul prezzo del gasolio, che è fortemente influenzato dai mercati globali.

fig. 17. Quando usare il metodo OLS per stimare la domanda.

Se i governi regolano il prezzo, come spesso hanno fatto nel settore elettrico, spostamenti casuali della domanda non avranno possibilità di variare il prezzo e il metodo OLS risulta appropriato.

Infine, poiché la curva dell'offerta è la curva marginale in un mercato competitivo, se i costi marginali sono piatti, l'offerta sarà perfettamente elastica e il metodo OLS è adeguato.

2.1.6 Le fonti dei dati internazionali

Per stimare le funzioni della domanda a livello statistico, è necessario disporre dei dati mondiali reali sul consumo di prodotti energetici e sulle variabili che influiscono sui consumi di energia, quali il prezzo e l'attività economica. La maggior parte dei governi ha uffici statistici che raccolgono regolarmente una molteplicità di dati sull'economia nazionale in relazione: agli aspetti sociali (che includono salute, demografia, istruzione e ambiente); alla situazione generale economica e finanziaria (produzione aggregata, consumi, investimenti, commercio, prezzi, tassi di interesse, bilanci pubblici, offerta di moneta, dati bancari e infrastrutture); ai mercati energetici. Questi ultimi comprendono i consumi, la produzione, la commercializzazione, la trasformazione, i prezzi e gli impatti ambientali per una vasta gamma di prodotti energetici, nonché infrastrutture come strade, veicoli e, a volte, anche lo stock di attrezzature.

I dati di solito sono riportati a livello aggregato. Talvolta, essi sono scomposti per suddivisioni territoriali come stati o province oppure per i maggiori settori di consumo (residenziale, industriale, commerciale, della produzione elettrica e dei trasporti) o, infine, a livello ancora più disaggregato, per settore industriale o perfino per singole famiglie e imprese.

Le organizzazioni internazionali possono fare una collazione delle informazioni in dati CT per tempo e paese. Per esempio l'Organizzazione delle Nazioni Unite (ONU), che conta 191 paesi membri, raccoglie una moltitudine di dati dagli enti statistici nazionali e può costituire una buona fonte se occorrono dati cross-sezionali o CT per stimare la domanda. L'insieme di dati più completo è il database comune delle Nazioni Unite (United

Nations Common Data Base, UNCDB), disponibile solo online e su abbonamento. Esso raccoglie ora 430 serie fornite da quaranta fonti di dati internazionali per tutti i paesi e per tutte le aree disponibili. Tutte le fonti, tranne tre, provengono dai dipartimenti delle Nazioni Unite o dalle sue agenzie specializzate o affiliate. Nella dimostrazione online gratuita è possibile osservare le serie e le fonti per un dato numero di anni. Vi sono molte serie che possono essere interessanti per i ricercatori che intendono stimare la domanda a livello aggregato, compresa la produzione di energia e la tipologia dei consumi quali: *a*) l'uso del combustibile bunker; *b*) le esportazioni e le importazioni di energia e le variazioni delle scorte; *c*) le emissioni di CO_2; *d*) i veicoli a motore in uso; *e*) la movimentazione di merci e passeggeri su rotaia; *f*) il trasporto aereo di passeggeri e merci; *g*) gli indici aggregati dei prezzi; *h*) il valore aggiunto dei maggiori settori industriali; *i*) il prodotto interno lordo; *j*) i consumi. Poiché questo database fornisce le fonti originali, potrebbe rappresentare il punto di partenza per reperire altri documenti delle Nazioni Unite. Una breve descrizione di tutte le pubblicazioni dei dati ONU, con il relativo database online, è disponibile sul sito istituzionale dell'Organizzazione. L'ONU potrebbe essere anche un buon punto di partenza per avviare la ricerca dei dati nazionali, in quanto fornisce il link agli uffici centrali di statistica di quasi i tre quarti dei paesi membri.

Alcune pubblicazioni ONU sono specificamente dedicate ai consumi e alla produzione di energia e ai flussi commerciali per paese, continente e fonte energetica, biomassa compresa. Dal 1984, viene pubblicato l'annuario *Energy statistic yearbook*, preceduto dallo *Yearbook of world energy statistics*, pubblicato dal 1981 al 1983, e dal *World energy supplies*, uscito la prima volta nel 1952 e poi con edizioni annuali dal 1959 al 1979. Dal 1982 la pubblicazione pressoché biennale di *Energy balances and electricity profiles* mostra la produzione di energia, la conversione e i consumi dei vari combustibili usati in una selezione di paesi in via di sviluppo e la produzione termoelettrica per tipo di combustibile.

Due agenzie specializzate dell'ONU, la Banca Mondiale e il Fondo Monetario Internazionale (FMI), pubblicano rispettivamente il *World Bank development indicators* e l'*International financial statistics*. Entrambe le pubblicazioni contengono una moltitudine di dati economici, finanziari e sociali, comprese alcune serie dedicate all'energia. Le versioni su CD-ROM e online contengono informazioni che per alcune serie risalgono, rispettivamente, al 1960 e al 1948.

Anche l'OCSE, cui aderiscono 30 paesi in prevalenza ricchi, raccoglie una vasta quantità di informazioni. Sul suo sito web si trovano i link a un numero ancor più ampio di fonti dati di tutto il mondo, comprese le banche centrali e gli uffici di statistica. Al momento i link a fonti statistiche per argomento sono reperibili cliccando su *statistics* nella copertina del sito istituzionale dell'OCSE.

Seguendo questi link si possono trovare brevi descrizioni delle fonti con dati liberamente accessibili. L'International Energy Agency (IEA) è il serbatoio OCSE di un'ampia varietà di dati energetici. L'ultima edizione di due delle sue pubblicazioni, *Key energy statistics* ed *Energy balances*, è ora disponibile online. I dati di prezzo sono assai meno abbondanti di quelli quantitativi, ma l'*Energy prices and taxes*, che IEA pubblica trimestralmente dal 1984, con dati per i paesi OCSE fino al 1978, rappresenta una risorsa preziosa.

L'Energy Information Administration (EIA) del Dipartimento statunitense per l'energia è una ricca fonte di dati per gli Stati Uniti, disponibili gratuitamente online, ma cura anche tre pubblicazioni annuali con dati internazionali. Dal 1979 l'*International energy annual* fornisce informazioni, suddivise per paese, su consumi energetici; produzione di petrolio, carbone, gas naturale ed elettricità primaria; offerta di petrolio e di prodotti, importazioni, esportazioni, prezzi e consumi; popolazione, PIL ed emissioni di CO_2 da combustibili fossili. In precedenza vi era l'*International petroleum annual* (IPA), pubblicato dal 1967 al 1978. I dati forniti dall'IPA riguardavano quasi esclusivamente il petrolio ed erano stati pubblicati sotto altre forme dal governo degli Stati Uniti fin dal 1949.

L'*International energy outlook* dell'EIA statunitense contiene i dati storici di riferimento e le previsioni fino al 2025 su produzione e consumi di carbone, petrolio, gas naturale, elettricità ed emissioni di CO_2 per le grandi regioni mondiali, e per i paesi, le industrie e i settori principali, oltre a diversi scenari sul prezzo del petrolio e sulla crescita del reddito mondiale. L'*International petroleum monthly*, pubblicato dall'EIA a partire dal 1989, contiene dati mensili utili per seguire in parallelo la produzione e il mercato mondiale del petrolio, compresi i dati sui condensati e sui liquidi da gas naturale per i maggiori produttori petroliferi; l'informazione globale sulla domanda e l'offerta di petrolio, incluse le scorte e le importazioni dei paesi OCSE.

Il settore trasporti assorbe oltre il 60% dei prodotti petroliferi mondiali e oltre il 20% della domanda energetica globale. Pertanto i suoi impieghi e le infrastrutture sono componenti importanti della domanda di petrolio e di energia. La maggiore fonte di dati internazionali sui transiti autostradali suddivisi per paese è l'International Road Federation. Essa pubblica dal 1958 *World road statistics*, che offre ampie informazioni sui chilometri per tipo di strade, sulle spese stradali e sui pedaggi per gli utilizzatori. Vi si trovano anche informazioni sulla produzione di autoveicoli, comprese esportazioni, importazioni e registrazioni, e sul traffico stradale, sull'uso dei carburanti, sugli incidenti e sulla tassazione dei carburanti. La pubblicazione, che è la fonte delle

statistiche stradali per molte delle altre pubblicazioni internazionali già ricordate, può essere ordinata online. Dai primi anni Novanta i prezzi della benzina e del diesel di numerosi paesi sono pubblicati su *Fuel prices and taxation*, edito da German Technical Cooperation.

I governi non sono l'unica fonte delle statistiche internazionali. Dal 1952 British Petroleum raccoglie dati sull'energia nella sua *Statistical review of world energy*. Disponibile gratuitamente online, questa rivista contiene dati su produzione, consumi e riserve di carbone, petrolio e gas naturale per sessantacinque economie nazionali, insieme ai principali movimenti commerciali. Essa fornisce anche informazioni sul consumo di energia nucleare e idroelettrica e limitate indicazioni sui prezzi di petrolio e gas naturale. Altri database sono disponibili anche presso società di informazioni private, come Platts, il cui osservatorio dei prezzi del petrolio e dei prodotti raccoglie e pubblica dal 1952 i dati su *Platt's oil price handbook and oilmanac*. Informazioni sui diversi servizi offerti in relazione ai prezzi sono ora disponibili sul relativo sito web.

Il *Journal of energy literature* pubblica spesso articoli che indicano le fonti dati dei vari prodotti energetici. Ulteriori informazioni aggiornate sulle fonti dei dati e sui link si trovano sulla rete.

2.1.7 Rassegna delle elasticità della domanda per prodotto, regione e settori

Le elasticità della domanda dei carburanti

Il settore trasporti consuma la quota più ampia di petrolio nel mondo (stimata intorno al 60%) e la sua domanda di prodotti petroliferi è probabilmente la più studiata tra quelle di tutti gli altri prodotti petroliferi. Il transito autostradale consuma la più ampia quota dei carburanti, tra i quali la benzina è il prodotto dominante, seguita dal gasolio diesel con piccole quantità di GPL. In una recente analisi della domanda di carburanti per i trasporti su strada (Goodwin *et al.*, 2004) sono presi in considerazione 69 studi della domanda di trasporto autostradale. Come già nelle precedenti ricerche, gli autori, pur evidenziando consistenti variazioni della domanda di carburante per i trasporti autostradali, giungono ad alcune conclusioni generali sulla sua elasticità. I risultati della ricerca per modelli di stima sia di breve sia di lungo periodo si basano per lo più sui paesi OCSE. L'elasticità della domanda di carburante per il trasporto rispetto al prezzo risulta essere −0,25 nel breve periodo (ovvero un anno) e −0,64 nel lungo periodo, mentre l'elasticità rispetto al reddito risulta essere 0,39 e 1,08, rispettivamente nel breve e nel lungo periodo. Oltre la metà dell'adeguamento dell'elasticità rispetto al prezzo deriva da modifiche all'efficienza dei veicoli, mentre oltre metà dell'adeguamento dell'elasticità rispetto al reddito è dovuta alla variazione delle percorrenze chilometriche. Gli studi che includono il diesel consumato in autostrada mostrano una più bassa elasticità rispetto al prezzo.

Poiché i dati riportati in **tab. 4** aggregano studi su benzina, carburante diesel e il transito autostradale complessivo e contengono poche informazioni sui paesi non OCSE, sono stati inseriti e riassunti in essa anche i dati riassuntivi provenienti da 76 studi sulla domanda di petrolio o di prodotti, pubblicati a partire dal 1990. I valori medi e mediani sono stati calcolati per tutte le categorie di carburanti qui riportate. I valori mediani, nella tab. 4, tendono a essere un po' meno elastici e a comportarsi meglio. Le categorie con le stime dei paesi OCSE e non OCSE sono elencate per prime, consentendo il confronto delle elasticità tra paesi più ricchi e paesi più poveri.

La benzina

Si stima che il consumo di benzina rappresenti poco meno della metà di tutto il consumo di carburante per il trasporto nel mondo. L'evidenza dei dati suggerisce che la domanda sia anelastica rispetto al prezzo, con un'elasticità mediana nei paesi OCSE più ricchi pari a −0,22 nel breve periodo e a −0,80 nel lungo periodo. L'elasticità mediana rispetto al reddito è pari a 0,25 nel breve periodo, con un valore leggermente elastico di 1,07 nel lungo periodo, facendo ritenere che, a parità di tutte le altre condizioni, la domanda di benzina cresca poco più rapidamente del reddito. Nei paesi non OCSE la domanda di benzina è probabilmente un po' meno elastica rispetto al prezzo. Fenomeno alquanto sorprendente, l'elasticità mediana rispetto al reddito fa pensare che la domanda sia leggermente inferiore a uno oppure che in quei paesi il consumo della benzina aumenti con un ritmo leggermente più lento del reddito.

I consumi di benzina possono modificarsi perché la gente percorre distanze più lunghe o più corte, misurate in miglia o chilometri o perché compra veicoli più o meno efficienti. Sei studi condotti su paesi OCSE analizzano come si modificano le percorrenze dei veicoli a benzina in risposta a variazioni di prezzo e di reddito. Le elasticità mediane indicano che circa la metà dell'aggiustamento al prezzo nel breve periodo deriva dalla variazione delle distanze percorse, cui si deve invece un quarto dell'aggiustamento nel lungo periodo. Gli studi suggeriscono anche che circa l'80% dell'aggiustamento al reddito nel breve periodo deriva dalla variazione delle distanze percorse, ma solo circa il 40% dell'aggiustamento di lungo periodo deriva dalla variazione delle percorrenze.

Il carburante diesel

Si stima che la domanda di diesel costituisca un terzo dei consumi mondiali complessivi di carburanti per il

tab. 4. Elasticità mediane della domanda di carburante ricavate dallo studio dei principali prodotti petroliferi per i paesi OCSE e non OCSE

OCSE						non OCSE					
Prodotto	N. studi	Elasticità rispetto al prezzo		Elasticità rispetto al reddito		Prodotto	N. studi	Elasticità rispetto al prezzo		Elasticità rispetto al reddito	
		breve periodo	lungo periodo	breve periodo	lungo periodo			breve periodo	lungo periodo	breve periodo	lungo periodo
Benzina	10	−0,22	−0,80	0,25	1,07	Benzina	12	−0,13	−0,51	0,12	0,84
n. stime		175	233	174	220	n. stime		69	70	71	105
Diesel	3	−0,10	−0,29	0,48	1,16	Diesel	9	0,10	−0,38	0,23	1,36
n. stime	7		7	6	14	n. stime		25	25	25	44
Carburante trasporto autostradale	7	−0,14	−0,44	0,48	1,37	Carburante per trasporto autostradale	1	−0,25	−0,69	0,33	0,98
n. stime		25	24	23	23	n. stime		2	2	2	2
Olio combustibile pesante	7	−0,15	−1,13	−0,05	0,00	Olio combustibile pesante	5	−0,23	−0,60	0,25	1,13
n. stime		13	15	7	13	n. stime		13	13	13	39
Prodotti petroliferi*	6	−0,06	−0,24	0,21	1,68	Prodotti petroliferi*	4	−0,03	−0,08	0,38	0,96
n. stime		41	38	17	14	n. stime		21	21	27	26
Prodotti petroliferi**	2	−0,57	−0,91	0,67	3,99	Prodotti petroliferi**	2	−0,12	−0,52	0,92	0,66
n. stime		18	6	12	6	n. stime		1	21	1	21
GPL	2	−0,28	−0,63	0,12	0,52	GPL	4	−0,23	−0,55	0,12	1,13
n. stime		3	2	3	3	n. stime		14	13	14	46
Cherosene non jet fuel	1	−0,02	−0,06	0,25	0,66	Cherosene non jet fuel	7	−0,08	−0,10	0,21	0,40
n. stime		1	1	1	1	n. stime		35	23	24	60
						Jet fuel	3	−0,20	−0,43	0,19	1,15
						n. stime		8	8	8	40
Miglia o chilometri percorsi	9	−0,10	−0,23	0,21	0,43						
n. stime		14	19	15	15						
Olio combustibile leggero***	4	−0,04	−0,27	0,04	0,42						
n. stime		14	15	12	14						
Prodotti petroliferi per uso industriale	8	−0,24	−0,62	0,23	0,54						
n. stime		17	18	8	8						
Prodotti petroliferi per uso residenziale	5	−0,10	−0,17	0,10	0,15						
n. stime		26	26	24	24						
Prodotti petroliferi per uso commerciale	3	−0,46	−0,72	0,56	0,78						
n. stime		4	4	4	4						
Prodotti petroliferi per trasporto	3	−0,02	−0,29	0,47	1,05						
n. stime		21	27	10	16						
Prodotti petroliferi non per trasporto	3	−0,11	−0,76	0,22	1,09						
n. stime		15	18	7	12						

* Prezzo riferito al greggio
** Prezzo tasse incluse
*** Consumi residenziali e industriali

trasporto. Sebbene una quota del carburante diesel sia destinata anche alle automobili, soprattutto laddove le tasse sulla benzina sono molto più alte di quelle sul diesel, sono i grandi automezzi per il movimento delle merci e per il trasporto collettivo delle persone a consumare quantità assai più consistenti. I valori mediani sembrano indicare per il diesel elasticità nei confronti del prezzo leggermente inferiori ed elasticità nei confronti del reddito leggermente superiori rispetto alla benzina. Alcuni studi mettono insieme benzina e diesel nella categoria del cosiddetto carburante autostradale. Questi studi confermano in generale i risultati degli studi separati, ma suggeriscono un'elasticità rispetto al reddito della domanda complessiva di carburante per uso autostradale nei paesi OCSE inaspettatamente elevata (pari a 1,37). Due studi considerano la domanda totale di petrolio adibito al trasporto, comprendendovi la benzina, il carburante diesel, il GPL, il jet fuel e i bunkeraggi internazionali. Queste ultime tre categorie costituiscono circa un quinto dei consumi mondiali di carburanti per il trasporto. I valori mediani dei carburanti complessivamente consumati in questo settore sono simili a quelli del diesel, ma mostrano un'elasticità rispetto al reddito forse leggermente inferiore.

Le elasticità della domanda di oli combustibili pesanti

L'olio combustibile pesante, chiamato anche olio residuo, viene preso in esame dagli studi sulla domanda nei paesi OCSE e non OCSE. La sua quota sul barile mondiale è ora solo intorno al 10%, di cui circa un quarto è usato come combustibile nella propulsione delle grandi navi, un po' meno nel settore industriale e la gran parte della quota restante è destinata alla produzione elettrica. I risultati di questi studi sono assai più irregolari di quelli dei carburanti per trasporto (riflettendo forse gli utilizzi di gran lunga più diversificati dell'olio combustibile pesante). In area OCSE l'elasticità rispetto al prezzo nel lungo periodo può essere superiore a 1 in valore assoluto, ma le elasticità rispetto al reddito sono positive in alcuni paesi e negative in altri, variando da $-2{,}25$ a $+2{,}35$. Le prove che indicano un'elasticità rispetto al reddito superiore a 1 sono più forti nei paesi non OCSE.

Tuttavia la gamma delle elasticità è tanto ampia da lasciare poca fiducia nei valori di categoria di queste stime, mediani o aritmetici che siano. Dahl (1993) aveva riscontrato la stessa dicotomia con stime di elasticità più stabili per i carburanti usati nei trasporti ed elasticità più irregolari per gli oli combustibili.

Le elasticità della domanda aggregata di petrolio

Alcuni studi stimano le elasticità della domanda aggregata di petrolio. La maggior parte di questi usa come variabile il prezzo mondiale del greggio espresso in dollari. Questi studi suggeriscono un'elasticità di lungo periodo rispetto al prezzo inferiore a $-0{,}25$ sia nei paesi OCSE sia in quelli non OCSE, e un'elasticità rispetto al reddito considerevolmente maggiore di 1 nei primi e minore di 1 nei secondi. Poiché la domanda di petrolio deriva dalla domanda di prodotti petroliferi, i consumatori reagiscono al prezzo dei prodotti petroliferi. Pertanto alcuni studi utilizzano i prezzi dei prodotti petroliferi nelle equazioni della domanda.

La domanda è quattro volte più elastica se si usano i prezzi dei prodotti petroliferi al posto di quelli del greggio. La maggiore elasticità rispetto al prezzo dei prodotti piuttosto che a quello del greggio non deve sorprendere, dato che la variazione dei prezzi del greggio si traduce in una variazione percentuale assai più contenuta dei prezzi dei prodotti. Se i prezzi dei prodotti e del greggio sono strettamente correlati, si possono usare sia gli uni sia gli altri per misurare accuratamente la risposta dei consumatori. Tuttavia, considerando le tasse elevate sui prodotti petroliferi, che possono variare per esigenze ambientali e fiscali, le modifiche dei tassi di cambio tra il dollaro e le altre valute e altri vincoli di prezzo (come i fondi di stabilizzazione del prezzo del petrolio), può accadere che i prezzi locali dei prodotti petroliferi e il prezzo mondiale del greggio non si muovano in modo sistematico. In questo caso le stime derivate dai prezzi del petrolio non rifletteranno esattamente la vera risposta del consumatore. Inoltre, le elasticità rispetto al reddito stimate per i paesi OCSE sono incredibilmente elevate, soprattutto quando si usano i prezzi dei prodotti petroliferi, il che ne riduce fortemente l'attendibilità.

Le elasticità della domanda di GPL e di cherosene

Il GPL è una miscela a combustione pulita di idrocarburi a catena corta, per lo più propano e butano. Alcuni studi prendono in esame la domanda di GPL nei paesi OCSE, dove l'industria è il maggior consumatore con una quota di circa la metà, il trasporto ne assorbe più o meno il 10% e i settori agricolo, commerciale e residenziale ne utilizzano il resto. Altri studi analizzano la domanda dei paesi non OCSE dove si ritiene che circa il 40% sia usato dall'industria, poco meno del 10% dai trasporti e il resto non è specificato, ma si presume che un'ampia quota sia consumata per cucinare e per il riscaldamento. I valori mediani inducono a pensare che l'elasticità rispetto al prezzo sia simile tra paesi OCSE e non OCSE, ma la domanda non OCSE potrebbe presentare un'elasticità rispetto al reddito maggiore del doppio nel lungo periodo.

Nei paesi OCSE i tre quarti del cherosene sono indicati come jet fuel. La maggior parte della quota restante viene consumata dal settore residenziale e commerciale, con tutta probabilità come combustibile da riscaldamento. Nei paesi non OCSE meno del 60% dei consumi sono per il jet fuel, ma l'IEA non è in grado di definire gli impieghi del restante 40%. Si ritiene, tuttavia, che nei

paesi più poveri questa quota sia in gran parte usata per il riscaldamento e per l'illuminazione. I valori mediani dimostrano che la domanda di cherosene per usi diversi dall'aviazione è fortemente anelastica rispetto al prezzo sia nei paesi ricchi sia in quelli poveri con elasticità rispetto al reddito decisamente inferiori a uno. In molti dei paesi più poveri, l'elasticità rispetto al reddito è negativa, il che porta a classificare il cherosene come prodotto di classe inferiore. Pertanto, quando le famiglie diventano più ricche abbandonano l'illuminazione a cherosene e passano alla luce elettrica, che costituisce una scelta più desiderabile. Alcuni studi prendono in considerazione anche la domanda di jet fuel nei paesi non OCSE. I valori mediani di lungo periodo sono anelastici rispetto al prezzo ed elastici rispetto al reddito e non sono troppo diversi dalla domanda di carburanti per il transito autostradale.

La domanda di olio combustibile leggero in area OCSE

Nell'area OCSE circa un terzo dell'olio combustibile leggero non utilizzato come carburante diesel è destinato al settore residenziale, mentre la quota restante si divide abbastanza equamente tra settore industriale, commerciale e agricolo. Vi sono cinque studi che stimano le diverse domande di olio combustibile leggero, dei quali uno prende in esame i consumi aggregati, tre i consumi residenziali e un altro ancora i consumi industriali. Essendo simili, i valori mediani di queste tre categorie sono stati combinati in un'unica categoria di olio combustibile. Si suppone che una parte consistente di questo combustibile sia destinato probabilmente al riscaldamento in tutti i settori tranne che nell'agricoltura e che la domanda sia relativamente poco reattiva al prezzo e al reddito.

I consumi di prodotti petroliferi suddivisi per i principali settori in area OCSE

Circa il 15% del consumo di petrolio nei paesi OCSE è destinato a usi industriali diversi dai trasporti. Il 40% di questa quota è dato dalla naphtha impiegata principalmente come carica petrolchimica. Il GPL e l'olio combustibile residuo, usati soprattutto per il riscaldamento degli spazi e come calore di processo, ammontano a circa il 20%, mentre il gasolio ha una quota leggermente inferiore. Sette studi prendono in esame i consumi di prodotti petroliferi nel comparto industriale dei paesi OCSE. Prezzo e reddito sono anelastici nel breve e nel lungo periodo, con valori mediani assai prossimi a quelli del GPL nei paesi OCSE. Le elasticità rispetto al reddito sono notevolmente inferiori a quelle dei carburanti usati per i trasporti e un po' più piccole di quelle dell'olio combustibile leggero nel settore industriale.

Solo poco più del 5% del petrolio in area OCSE viene destinato al settore residenziale. Quasi il 60% di questo consumo è rappresentato dal gasolio, un altro quarto dal GPL e poco meno dal cherosene, con una modesta quantità di olio combustibile residuo. Cinque studi prendono in esame il consumo complessivo di petrolio nel settore residenziale. I valori mediani fanno pensare che il settore residenziale sia il meno reattivo alla variazione di prezzi e reddito, con tutte le elasticità mediane sotto allo 0,2 in valore assoluto. Una quota leggermente più ampia di petrolio in area OCSE viene consumata dal settore pubblico e commerciale. Circa i due terzi sono rappresentati dal gasolio, seguiti, in ordine di utilizzo, dal cherosene e dal GPL, con una modesta quantità di olio residuo. Tre studi hanno preso in considerazione i consumi petroliferi complessivi del settore commerciale. Le elasticità mediane indicano una maggiore reattività del settore commerciale al prezzo e al reddito rispetto ai settori industriale o residenziale. La domanda è anelastica rispetto al reddito, ma le elasticità di prezzo competono con quelle della benzina. Tre studi prendono in esame le domande di petrolio per i combustibili per usi diversi dal trasporto. I valori mediani suggeriscono che la domanda diversa dal trasporto è maggiormente elastica nei confronti del prezzo nel lungo periodo, rispetto ai carburanti con una elasticità al reddito simile nel lungo periodo. Tuttavia questi risultati più aggregati per il petrolio non destinato al trasporto non sono compatibili con tutte le domande OCSE più disaggregate di combustibili non usati per i trasporti, che nel lungo periodo indicano tutte elasticità della domanda rispetto al reddito inferiori a 1 ed elasticità rispetto al prezzo inferiori a $-0,76$.

Bibliografia generale

DAHL C.A. (2004) *International energy markets. Understanding pricing, policies, and profits*, Tulsa (OK), Pennwell.

FRANKEL P. (1946) *Essentials of petroleum. A key to oil economics*, London, Chapman & Hall.

IEA (International Energy Agency) (1998) *Key world energy statistics from the IEA*, Paris, IEA.

IEA (International Energy Agency) (2002) *Key world energy statistics from the IEA*, Paris, IEA.

IEA (International Energy Agency) (2002) *World energy outlook 2002*, Paris, IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *Energy balances of non-OECD countries, 2001-2002*, Paris, IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *Energy balances of OECD countries, 2001-2002*, Paris, IEA.

MITCHELL B.R. (1981) *European historical statistics 1750-1975*, London, Macmillan.

MITCHELL B.R. (1998) *International historical statistics. The Americas 1750-1993*, London, Macmillan.

MITCHELL B.R. (1998) *International historical statistics. Africa, Asia, and Oceania, 1750-1993*, London, Macmillan.

NAKAMURA D.N. (2005) *Global ethylene producers add 2 million tpy of capacity in 2004*, «Oil and Gas Journal», 103, 47-53.

RAO P., MILLER R.L. (1971) *Applied econometrics*, Belmont (CA), Wadsworth.

United Nations-Department of Economic and Social Affairs -Statistical Office (1976) *World energy supplies, 1950-1974*, New York, United Nations.

United Nations-Department of International Economic and Social Affairs- Statistical Office (1976) *Energy statistics yearbook,* New York, United Nations.

United Nations-Statistical Office (1948, 1961, 1971, 1981, 1991, 2001) *Statistical yearbook*, New York, United Nations.

Williamson H.F., Daum A.R. (1959) *The American petroleum industry*, Evanston (IL), Northwestern University Press, 2v.

Yergin D. (1991) *The prize. The epic quest for oil, money, and power*, New York, Simon & Schuster.

Bibliografia citata

API (1971) *Petroleum facts and figures*, Dallas (TX), API.

Baltagi B.H., Griffin J.M. (1983) *Gasoline demand in the OECD. An application of pooling and testing procedures*, «European Economic Review», 22, 117-137.

CEA (US Council of Economic Advisers) (1929-2004) *Economic report of the president*, Washington (D.C.), US Government Printing Office.

Dahl C. (1993) *A survey of energy demand elasticities in support of the development of the NEMS*, Mineral Economic Program, Colorado School of Mines, US Department of Energy contract De-AP01-93EI23499.

Dahl C. (2005) *A survey update of energy demand elasticities*, Working Paper, Mineral Economic Program, Colorado School of Mines, Golden (CO).

EIA (US Energy Information Administration) (2004a) *Annual energy review*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (US Energy Information Administration) (2004b) *International energy annual 2002*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (US Energy Information Administration) (2005) *International energy annual 2003*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

Gately D. (1993) *Oil demands in the US and Japan. Why the demand reductions caused by the price increases of the 1970's won't be reversed by the price declines of the 1980's*, «Japan and the World Economy», 5, 295-319.

Goodwin P.B. *et al.* (2004) *Elasticities of road traffic and fuel consumption with respect to price and income. A review*, «Transport Reviews», 24, 375-392.

Grübler A. (1998) *Technology and global change*, Cambridge, Cambridge University Press.

Hartman R.S. (1979) *Frontiers in energy demand modeling*, «Annual Review of Energy», 4, 433-466.

Kennedy P. (2003) *A guide to econometrics*, Cambridge (MA), MIT Press.

Kmenta J. (1997) *Elements of econometrics*, Ann Arbor (MI), University of Michigan Press.

Pindyck R.S., Rubinfeld D.L. (1998) *Econometric models and economic forecasts*, Boston (MA), Irwin-McGraw-Hill.

Turvey R., Nobay A.R. (1965) *On measuring energy consumption*, «The Economic Journal», 75, 787-793.

US Department of Commerce - Census Bureau (1975) *Historical statistics of the United States, colonial times to 1970*, Washington (D.C.), US Department of Commerce - Census Bureau.

Yeomans M. (2005) *Crude politics: the United States, China and the race for oil security*, «The Atlantic Monthly», 295, 48-49.

Carol Dahl

CSM/IFP Petroleum Economics and Management
Division of Economics and Business
Colorado School of Mines
Illinois St. Golden, Colorado, USA

2.2

Condizioni di base della produzione di petrolio e funzioni di costo di breve e lungo periodo

Il petrolio e il gas naturale sono minerali fluidi che si trovano in giacimenti sotterranei. Per individuare il giacimento, perforarlo e valutarne i dati, così da decretare il successo o il fallimento dell'impresa, servono investimenti. In caso di successo occorrono altri investimenti per installare gli impianti necessari per far fluire in superficie gli idrocarburi e avviarli a un oleodotto/gasdotto o a un terminal di attracco delle navi cisterna: è convenzionale e corretto fermare la trattazione a questo punto.[1]

Il profitto relativo a ogni investimento in produzione differirà enormemente a seconda dei progetti. In quasi tutti i paesi (e in parte negli Stati Uniti negli ultimi decenni), la ricchezza del sottosuolo è di proprietà dei governi nazionali. Sia nelle fasi progettuali iniziali sia in quelle successive, la ripartizione proposta del profitto tra lo Stato proprietario e la compagnia che investe deve essere condivisa da entrambe le parti. Dal momento che le relazioni tra compagnia e Stato sono importanti, se non decisive, nel determinare l'avvio dell'investimento e il suo flusso continuativo, si dovrà dedicare grande attenzione a questi investimenti.

Se accettato da ambedue le parti, l'investimento genererà un flusso di petrolio e gas che decresce progressivamente in funzione del calo della pressione naturale del giacimento e dell'aumento del suo contenuto di acqua. Se non si realizzano nuovi investimenti, a partire da un determinato momento e per ogni unità produttiva, la produzione declinerà in proporzioni pressappoco costanti fino alla chiusura del pozzo.

Più nello specifico, negli Stati Uniti il tasso annuo di declino è pari a circa il 10% della produzione. A questo tasso, la produzione si dimezza ogni sette anni; la produzione di greggio negli Stati Uniti raggiunse il picco di circa 9 milioni bbl/d nel 1972. In assenza di nuovi investimenti, il livello attuale sarebbe inferiore ai 300 mila bbl/d, mentre è in realtà sceso a circa 5,8 milioni bbl/d. Questo significa che quasi il 95% della produzione corrente di greggio degli Stati Uniti proviene da investimenti realizzati a partire dal 1972. Nel Medio Oriente il tasso di declino è solo del 4% circa. All'interno di quest'area, l'Arabia Saudita raggiunse il picco prossimo ai 10 milioni bbl/d nel 1980, che è quasi lo stesso livello della produzione attuale. Quindi, circa il 64% della produzione corrente deriva da investimenti realizzati dopo il 1980. Nel caso del Venezuela, il tasso di esaurimento è stato per lungo tempo leggermente superiore al 20%. In Iran, durante la metà del 2005, una fonte indiretta riporta un tasso di declino dell'8% nei campi a terra (onshore) e del 13% nei giacimenti in mare aperto (offshore). Indipendentemente dal tasso di esaurimento, l'industria petrolifera continua costantemente a investire e a installare nuova capacità, anche per produrre lo stesso ammontare. Essa esiste perché investe: senza investimenti cesserebbe presto di esistere.

2.2.1 Introduzione

Il significato di 'capacità'

Richiamando l'attenzione sul declino costante e sul rimpiazzo dei giacimenti esistenti, risulta ovvio che la capacità non è una specie di confine insormontabile che nessun produttore può superare. Nel breve periodo, la capacità può essere leggermente incrementata, ma solo a un più alto prezzo di vendita, necessario a coprire il più elevato costo marginale, con una riduzione dei periodi di non utilizzo delle infrastrutture esistenti e con l'entrata in esercizio di impianti sempre più costosi. Possono inoltre essere messi in produzione alcuni pozzi dai costi relativamente elevati (che potrebbero essere definiti pozzi 'mai e poi mai'), soprattutto per via del timore da parte degli operatori che i prezzi possano scendere molto

[1] Questo saggio si basa sul testo di Adelman (1995) e su altri lavori citati.

rapidamente. Tuttavia, anche con simili eccezioni, un dato aumento di capacità diventa sempre più costoso. Il che significa che la pendenza della curva di offerta diventa sempre più ripida fino a diventare verticale.

Come sempre, tener conto del trascorrere del tempo complica la situazione. La capacità è ovunque un 'obiettivo dinamico' guidato dal profitto. Una capacità statica o perfino declinante non è mai sintomatica di esaurimento del petrolio. In un'industria concorrenziale, essa significa un minor numero di luoghi da perforare al fine di creare capacità in modo profittevole al prezzo corrente. Se tali siti diminuiscono persistentemente di numero, allora diminuiranno non solo gli incrementi annuali di capacità, ma alla fine la stessa capacità totale. Prima del 1900, il calo della produzione ha interessato diversi paesi all'interno degli Stati Uniti; prima del 2000, ciò si è verificato nella maggior parte dell'area statunitense.

La produzione di petrolio è *allineata alla capacità* quando si ha una piena utilizzazione di quest'ultima in tutte le aree. Gli impianti di perforazione devono essere affittati (o costruiti) in anticipo, la manodopera assunta e addestrata, e così via. La fortuna gioca un ruolo, così come gli errori. Quindi, ogni tanto ci si deve attendere un temporaneo eccesso di capacità in qualunque determinato luogo. Tuttavia un persistente eccesso di capacità anno dopo anno diventa un onere, che richiede spiegazioni sul perché la capacità sia intenzionalmente tenuta fuori dal mercato. Come ogni altro vincolo, è un segnale di monopolio (vale a dire la concorrenza dominata da un solo individuo o gruppo).

Un gruppo che coopera evita di accrescere la capacità anche quando il valore della nuova produzione eccede di molto il costo dell'investimento necessario per l'espansione. Se una maggiore produzione da parte del gruppo abbassasse il prezzo di mercato, il risultato sarebbe non un profitto ma una perdita dovuta all'espansione di capacità, indipendentemente da quanto economicamente questa possa essere realizzata. Negli Stati Uniti, il sistema del contenimento (*pro-rationing*) della domanda di mercato prevalso nel periodo 1934-70 costituiva una sorta di monopolio da parte di pochi Stati, specialmente del Texas. Pertanto, venivano calcolate e pubblicate stime del surplus di capacità e delle relative variazioni: queste, da molto tempo, tuttavia, hanno smesso di comparire perché l'eccesso di capacità è scomparso.

La storia recente mette in luce l'importanza di questa mancanza di eccesso di capacità. Nel 2004 e nel 2005 la capacità di produrre Arabian Heavy e altri greggi simili non venne conteggiata come capacità in quanto questi greggi venivano offerti ma non richiesti. La capacità di produrre greggio pesante non era in eccesso: ufficialmente non esisteva. Tuttavia questa omissione non considera l'elemento prezzo. I greggi pesanti venivano offerti, ma con uno sconto troppo piccolo per poter attirare acquirenti. Questa condizione cambiò decisamente nel novembre 2004, quando i greggi pesanti vennero quotati con uno sconto molto maggiore che stimolò la richiesta degli stessi da parte delle raffinerie.

La produzione mondiale limitata dal monopolio

La rigidità del monopolio, che si manifesta con un enorme eccesso di capacità, ha operato nel mercato mondiale per molti anni. Nel corso del 2004, le vendite dei paesi membri dell'OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries) sul mercato mondiale sono state inferiori a quelle del 1974. Sempre nel 2004, nonostante essi abbiano prodotto circa lo stesso ammontare di 29 milioni bbl/d, la quantità consumata internamente è aumentata da 1,7 a 7,4 milioni bbl/d. La quota destinata al consumo domestico non aveva alcun rapporto con il mercato mondiale o con il prezzo. Nei trent'anni considerati, le vendite non-OPEC sono pressoché raddoppiate.

In una fase di crescita dell'industria, le minori vendite OPEC, che provengono dalle aree a più basso costo, hanno senso solo se i paesi membri agiscono come un monopolio. Se ciascun paese preferisse tenere sotto terra le sue enormi risorse, potrebbe agire individualmente senza alcun bisogno di un'azione di gruppo. Le loro azioni dipenderebbero dai loro tassi di sconto individuali sui guadagni futuri.

Tra l'altro, è importante notare che questi tassi di sconto interni devono essere più alti di quelli dei possessori privati; la loro ricchezza nazionale, costituita in prevalenza da petrolio, non è diversificata. Ogni nazione OPEC fronteggia pericoli non prevedibili di violenza interna ed esterna, molto più grandi rispetto a quelli cui sono soggetti i privati. Di conseguenza, se tali paesi agissero individualmente, non rallenterebbero la produzione, bensì la accelererebbero.

Dal 1973 in poi, l'incremento relativamente ampio di prezzo non è stato graduale, né avrebbe potuto esserlo. A ogni aumento delle quotazioni, il gruppo ha dovuto formulare aspettative su come i consumatori avrebbero reagito e con quale rapidità. A partire dal 1999, si sono ripetutamente sforzati di monitorare il mercato. I loro annunciati obiettivi di prezzo aumentarono da 18-21 a 23-25 dollari al barile, fino a raggiungere un livello superiore ai 30 dollari, e così via. Tuttavia, ciò che conta di più sono le loro azioni. In particolare, i membri OPEC hanno ripetutamente tagliato la produzione o le quote, per ripristinarle solo alla fine dell'anno (tranne che nell'ultima parte del 2004); fatta eccezione per quel lasso di tempo, ritenevano che il petrolio fosse troppo abbondante. Hanno quindi ridotto la loro produzione abbassando le quote oppure tramite strumenti meno formali. Per es., nel tentativo di spiegare gli attuali alti prezzi è sbagliato dare tutte le responsabilità alla forte domanda della Cina, nonostante la precisione dei dati statistici cinesi, in quanto la decisione dell'OPEC aveva già tenuto conto della forte crescita dei consumi del paese.

In qualsiasi momento, paesi come l'Arabia Saudita o il Kuwait avrebbero potuto annunciare investimenti per accrescere la capacità e vendere una quantità di output maggiore con consegna differita (vale a dire con consegna nel momento in cui la nuova capacità diventava operativa). Questa maggiore produzione avrebbe abbassato immediatamente il livello dei prezzi, ma non in modo omogeneo. Dal momento che il prezzo agisce continuamente in modo retroattivo, tale azione avrebbe abbassato anche il prezzo corrente. Tuttavia, una simile manovra individuale di aumento della produzione da parte di qualsiasi grande produttore OPEC significherebbe un processo decisionale del singolo, in contrasto con quello del gruppo, che di conseguenza porrebbe fine al cartello. Non si possono accusare i monopolisti di agire da monopolisti.

Le scorte, il loro secolare andamento e la politica recente

La stagionalità delle scorte petrolifere ha carattere secolare. Le scorte di prodotti (e in minor misura quelle di greggio) calano ogni primavera, tra il picco di consumi invernali di olio combustibile e il picco di domanda della stagione estiva legato al maggior utilizzo delle automobili. Detenere scorte, specialmente di prodotti, consente di soddisfare i picchi di consumo in modo molto più economico rispetto alla costituzione di un eccesso di capacità di raffinazione, prima di prodotti pesanti e poi di prodotti leggeri. Tuttavia i decisori OPEC erano costretti a tenere ben presente i prezzi sapendo che 'un po' più di un po' significa troppo'.

Il crollo dei prezzi del 1985 insegnò ai paesi OPEC che un piccolo eccesso di scorte nel secondo trimestre aveva portato a una piccola riduzione di prezzo, che si era poi rivelata incontrollabile. Alla fine, questo piccolo eccesso di scorte spinse i prezzi a livelli bassissimi, perché solo un accordo di gruppo avrebbe potuto sostenerli. Durante il grande rialzo delle quotazioni cominciato nel marzo del 1999, la paura diventò quasi un'ossessione. Nel dicembre 2004, avendo dimostrato per un intero anno di non tollerare alcun eccesso di capacità, decisero per un altro taglio delle quote nel trimestre primaverile. Tuttavia, l'annuncio anticipato del taglio generò nell'immediato un nuovo rialzo dei prezzi, ma questa volta l'aumento non era il benvenuto. È perfino possibile che esso abbia compromesso la ripresa economica, in particolare in Europa. Questa analisi si ferma alla metà del 2005, senza alcuna pretesa di prevedere l'evolvere della situazione. Tuttavia il concetto è chiarissimo: il mercato non è definito dalla domanda o dall'offerta, ma dalla politica del gruppo.

'Devono investire di più'

Qualcuno ha esortato (o addirittura implorato) sia le compagnie private, sia le nazioni OPEC a investire in misura maggiore. Questi appelli vengono sistematicamente ignorati. Dopo tutto, gli investitori cercano di preservare e aumentare il profitto; ma le regole sono diverse per chi compete rispetto a chi coopera. Per ogni determinato progetto, un nuovo investimento finisce quando chi opera in regime di concorrenza calcola che un investimento addizionale costerà di più del valore di mercato del barile di petrolio incrementale che può essere ottenuto. Tuttavia, il valore del petrolio è diverso a seconda che si operi in regime di concorrenza o di monopolio. Chi opera in un mercato concorrenziale è guidato dal prezzo, in quanto un aumento dell'offerta da parte di un operatore non è sufficiente a influenzarlo. In altre parole, l'operatore che agisce in regime di concorrenza è trattenuto dall'investire di più a causa dei costi crescenti, sia nel breve sia nel lungo termine.

2.2.2 Petrolio e gas: un'industria di costi crescenti

Questo concetto non significa che i costi sono stati o saranno crescenti nel tempo, argomento a sé stante che non verrà trattato in questa sede, ma che in ogni determinato momento all'interno di un settore che opera in condizioni di concorrenza, e subordinatamente alle conoscenze disponibili in quel momento, una produzione maggiore può essere raggiunta solo a un costo più alto.

In un mercato concorrenziale, un operatore investe fino a quando il costo arriva a eguagliare il prezzo. Al contrario, i membri di un gruppo che opera in regime di monopolio si asterranno dall'effettuare un investimento addizionale anche quando il suo costo rappresenta solo una piccola parte del prezzo corrente del petrolio, perché una maggiore produzione da parte dell'intero gruppo abbasserebbe quel prezzo in modo potenzialmente significativo. In breve, il gruppo deve prendere in considerazione non il prezzo del nuovo petrolio estratto, ma il suo *ricavo marginale*. Una maggiore quantità di petrolio venduta a un prezzo più basso probabilmente implica un ricavo marginale negativo. In altre parole, e in termini grafici, la curva di offerta dell'industria che opera in condizioni di concorrenza è crescente in funzione del prezzo, in modo che, più questi aumenta, maggiore è l'offerta; per contro, la curva di offerta dell'industria che opera in regime di monopolio è decrescente in funzione del prezzo in quanto un incremento di quest'ultimo riduce la domanda, abbassando di conseguenza la produzione.

Confusione riguardo al costo marginale

L'aumento della produzione fino al punto in cui il prezzo uguaglia il costo marginale non determina una perdita nel mercato concorrenziale. In un'industria caratterizzata da costi crescenti, il costo marginale eccede sempre il costo medio, eccetto in presenza di fluttuazioni

casuali. Il tipico errore che si commette è considerare il costo marginale come parte del costo totale; invece, il costo marginale è la variazione del costo totale indotta da una maggiore o minore produzione.

I costi sommersi (*sunk costs*), laddove effettivamente esistono, indicano la presenza di un errore, vale a dire di un investimento considerato profittevole che si rivela non esserlo. Anche in questo caso, la perdita non è totale e non risulta necessariamente rovinosa, in quanto l'operatore ha l'alternativa di posticipare la produzione a un momento più propizio.

Calcolo semplificato del costo per barile

Sia K la spesa di investimento necessaria e Q la capacità incrementale che ne deriva. La frazione K/Q, investimento per unità incrementale di produzione, varia da paese a paese. È un valore medio e definisce i paesi ad 'alto costo' e a 'basso costo', senza dar conto della variazione all'interno dei singoli paesi. Se possibile, si può anche ripartire l'investimento nelle sue componenti e scrivere la frazione in modo più preciso come segue:

[1] $$\text{Costo} = (\text{K/Q})\,(i + a + c)$$

La spesa per il nuovo investimento K è divisa per la nuova produzione Q e la frazione è ripartita nelle componenti della spesa per tutta la durata del nuovo progetto di sviluppo. Tutte le lettere all'interno delle parentesi sono espresse in percentuale annua. Il fattore i riflette il tasso di rendimento dell'investimento in sviluppo (al netto della scoperta, che viene trattata a breve). Il fattore a rappresenta il tasso di declino dei giacimenti che contengono il nuovo petrolio. Il costo operativo o corrente è c. Questo è un costo corrente variabile, ma è una funzione dell'investimento. Il valore iniziale di c è per convenzione il 5% dell'investimento. Tuttavia, questo valore è soggetto nel tempo a un'energica forza al rialzo e a una più debole forza al ribasso. Quando la produzione cala, il costo unitario aumenta (per es., negli Stati Uniti i costi variabili raddoppiano pressappoco ogni sette anni). Il costo crescente viene anche scontato, sebbene a un tasso molto più basso del tasso di sviluppo i. Dal momento che esiste un rischio relativamente basso sul tasso che deve essere pagato per coprire le spese correnti, l'effetto dello sconto è minore.

Si adotteranno qui di seguito tre valori convenzionali lasciando che sia il lettore a sostituire a ogni elemento il suo valore. Il tasso di rendimento sullo sviluppo i è il 12%, il tasso di declino a è assunto pari al 10% (troppo alto al di fuori degli Stati Uniti) e il costo operativo aggiustato c è pari all'8%. Questo ultimo tasso è molto più alto, come ovvio, del tasso iniziale del 5%, poiché riflette sia il tasso di declino sia il tasso di sconto secondario.

Per ogni mille dollari per barile al giorno di capacità, il costo incrementale per barile è circa 82 centesimi. Se, per es., l'investimento è del valore di 25.000 dollari bbl/d e $(a+i+c)=0{,}30$, allora il ricavo annuale necessario per consentire un rendimento minimo accettabile del 30% è di 7.500 dollari. Dividendo questo ammontare per 365 si ottiene il costo al barile per 20,55 dollari.

La scoperta come attività economica

In teoria, una compagnia può investire nello sviluppo e non nell'esplorazione di nuovi giacimenti. Di fatto, quasi tutte le compagnie petrolifere svolgono entrambe queste attività, il cui confine non è chiaro per tre ordini di ragioni. Primo, alcune delle informazioni usate per scoprire nuovi giacimenti sono ricavate dallo sviluppo di quelli esistenti. Secondo, una compagnia petrolifera deve continuamente considerare le prospettive sia di scoperta sia di sviluppo e classificarle in modo da decidere quali siano meritevoli di investimento. Terzo, il processo di valutazione si colloca sul confine tra le due attività, in quanto è teso sia a stimare il rendimento di un investimento in esplorazione appena realizzato, sia a valutare se sia profittevole sviluppare una scoperta.

Effettuando le perforazioni intorno o all'interno di un giacimento esistente e procedendo per tentativi ed errori, gli operatori acquisiscono sempre più elementi sulla geologia locale procedendo per tentativi ed errori. Il fatto che venga lasciato nel terreno il doppio di quanto viene prodotto è un chiaro indicatore dell'elasticità e mutevolezza della linea di demarcazione tra quanto prodotto e quanto non prodotto. È utile saperne di più su questo confine: tuttavia la conoscenza costa denaro e, di conseguenza, gli esperti dello sviluppo devono esercitare anche attività esplorativa al fine di ottenere il massimo dalla loro specializzazione. L'industria è una vasta rete di ricerca per gli investimenti in scoperta e sviluppo, con il profitto di ciascun settore che rappresenta il costo opportunità di tutti gli altri. L'esplorazione e lo sviluppo sono un insieme di progetti che raramente vengono realizzati completamente nei tempi e nei costi previsti.

Alcuni governi consentono un'attività di esplorazione relativamente libera, per poi vendere, o assegnare, i diritti di sviluppo. Chi cerca il petrolio può avere molte idee riguardo ai luoghi in cui si trovano buoni giacimenti. Può anche ritenere che poche buone idee non solo compensino quelle cattive ma consentano addirittura, in una visione complessiva, un rendimento più alto relativamente a qualsiasi investimento in esplorazione. Lo sviluppo non è un'attività sicura: se lo fosse, la mancanza di rischio consentirebbe solo un tasso di rendimento a rischio zero. Molti pozzi di sviluppo sono buchi improduttivi. Tuttavia, anche considerando la definizione più restrittiva di sviluppo, il livello del tasso di rendimento sulle attività di esplorazione è più alto di quello connesso allo sviluppo, anche considerando la definizione più restrittiva di sviluppo, a causa della maggiore variabilità dei risultati dell'attivita espolaritiva.

Nel quadro sopra ipotizzato, si considererà un rendimento netto sull'investimento complessivo in scoperta e sviluppo, non del 12% ma possibilmente superiore al 18%. Le spese operative restano uguali, così come il tasso di declino naturale di ogni pozzo in fase di maturità. Il tasso di rendimento totale sul mix scoperta+sviluppo+produzione è ora il 36%: un costo incrementale di 24,66 dollari al barile, vale a dire 98 centesimi per ogni mille dollari di spese in conto capitale per barili al giorno. In questo modo si assume che l'insieme esplorazione+sviluppo dovrebbe richiedere circa un 10% in più dello sviluppo considerato singolarmente. Questo ammontare è un valore medio; la scoperta da sola richiederebbe un più alto tasso di rendimento per essere praticabile.

Ovviamente, questo schema presuppone che i diritti all'esplorazione includano anche quelli allo sviluppo, in modo che l'operatore possa considerare congiuntamente le due attività. Tuttavia, il differenziale di rischio crea un incentivo per il proprietario a violare il contratto o a dargli nuove interpretazioni. Negli anni Settanta, l'Iraq assegnò diritti di esplorazione a tre compagnie petrolifere: una francese, una brasiliana e una russa. Successivamente, ciascuna delle tre compagnie scoprì un nuovo giacimento. Il governo di Saddam Hussein sottrasse a ognuna il ritrovamento affidandone lo sviluppo alla sua compagnia di Stato. Questa azione venne ricordata nel 1990, quando l'Iraq cercò capitali sul mercato internazionale ma non ne ottenne alcuno. Contrariato, Saddam Hussein passò dal ruolo di accanito sostenitore delle quote OPEC a quello di ladro. Infine, invase il Kuwait.

Un esempio di disaccordo leale sono stati i negoziati del 2002-03 tra l'Arabia Saudita e diverse compagnie internazionali. Le compagnie cercavano di avere dei tassi di rendimento che tenessero conto del rischio di esplorazione-sviluppo. Il governo saudita era invece poco propenso a concederli qualora non ne fosse conseguita una scoperta col relativo sviluppo. Le parti rimasero sulle loro posizioni e convennero di restare in disaccordo sulla portata del nuovo investimento e di conseguenza sulle relative condizioni.

Le leggende sui 'costi di ritrovamento'

L'esplorazione ha alimentato due leggende riguardo alle operazioni petrolifere: i costi sommersi e i tempi lunghissimi che intercorrerebbero tra la scoperta e la profittabilità. Nell'esplorazione, i costi sommersi per barile non esistono in quanto non ci sono costi di ritrovamento del petrolio per barile. Un costo per barile ha un numeratore e un denominatore, ed esiste quando c'è una relazione causale tra il numeratore (il denaro speso) e il denominatore (la nuova capacità di produrre petrolio o le riserve, che verranno trattate successivamente). Non esiste un modo per associare un incremento di nuova capacità a una corrispondente spesa in un dato periodo di tempo in qualsiasi area, tanto meno in un momento e in un luogo definiti con precisione. In qualunque terreno, redditizio o meno che sia, non esiste il costo del ritrovamento di un barile di petrolio. Esiste solo una probabilità con la quale l'operatore può o meno rischiare un determinato investimento.

L'investimento unitario in esplorazione non è un costo sommerso in quanto non è un tipo di costo unitario. L'investimento in esplorazione è l'acquisizione di opzioni a svolgere attività di sviluppo, la maggior parte delle quali sono destinate a essere pressoché senza valore. Il successo o il fallimento nell'acquisto di un particolare insieme di opzioni dipende da quanto sono profittevoli gli investimenti in sviluppo che ne conseguono.[2] Non ci sono costi di esplorazione per barile, e sicuramente nell'industria petrolifera sarebbe tutto molto più semplice se fosse vero il contrario.

2.2.3 L'esplorazione come fonte permanente di disaccordo tra compagnie e governi

La natura probabilistica dell'esplorazione sarà sempre la questione più difficile nei rapporti tra un paese ospite e una compagnia petrolifera, specialmente se estera. In prospettiva, prima di perforare, la compagnia di esplorazione offre solo il valore medio di quello che si aspetta di realizzare su un intero portafoglio di progetti. Se non trova nulla, il denaro è perso e tutto finisce qui. Se quello che trova è considerato prossimo al valore medio, verrà sviluppato. La controversia si apre se la compagnia che attua l'esplorazione trova qualcosa che ha un valore maggiore di quanto originariamente convenuto in termini di valore medio. Una ricca scoperta significa un proprietario non contento. Il governo ospite si sente imbrogliato o leso e pensa al valore, maggiore di quello iniziale, che l'operatore può ora permettersi di offrire. Inoltre, il governo e la compagnia probabilmente non saranno d'accordo sulle stime dei futuri profitti.

L'importanza delle tasse non è una questione che si risolve subito e in via definitiva. Al contrario, il governo può, in pratica se non in teoria, cambiare le regole fiscali perfino quando queste sono state precedentemente convenute. Prezzi più alti invitano a incrementare le tasse. Un governo determinato ad avere più entrate può agire in questo modo in quanto dispone del potere per farlo.

---

[2] Una volta ritenevo che più indipendenza tra le opzioni fosse meglio in quanto riduceva la variabilità del portafoglio e aumentava il valore medio. Non è così. Smith e Thompson (2005) hanno recentemente dimostrato che l'interdipendenza può aumentare il valore attuale; l'operatore può più velocemente abbandonare una cattiva prospettiva.

Un più alto prezzo di mercato, pertanto, non comporterà un immediato aumento dell'investimento nella produzione petrolifera, anzi può addirittura diminuirlo. Talvolta, si è detto che gli incrementi di prezzo verificatisi dopo il 1973, non influirono sugli investimenti per un certo periodo di tempo, fino alle scoperte in Alaska, nel Mare del Nord e in Messico. Di fatto, l'investimento in queste aree era già stato assegnato allo sviluppo prima del 1973. Il ritardo negli investimenti, causato da sfavorevoli aspettative fiscali, può anche spiegare il motivo per cui gli aumenti di prezzo dopo il 1999 non hanno stimolato, così come si presentano nei dati statistici, alcuna grande ondata di investimenti.

Benché chi scrive non sia d'accordo con quanto segue, alcuni ipotizzano che le compagnie petrolifere siano timide e stupide. Tuttavia la convinzione che il mercato petrolifero sia qualcosa di imperfetto non trova fondamento, in quanto non è vero che sussiste una mancanza di capacità di previsione dei prezzi. Le vendite delle riserve di greggio rappresentano una vendita differita e la stampa specializzata dimostra che, per almeno mezzo secolo, le riserve in situ sono state di norma vendute.

L'investimento in ricerca e sviluppo: il grande sconosciuto dal 1985

Fino a circa il 1985, la frazione K/Q avrebbe potuto essere calcolata per quasi tutti i paesi produttori. Il numeratore includeva le spese sia di esplorazione sia di sviluppo e quindi superava l'investimento unitario totale in sviluppo per unità. Le sottodivisioni (i fattori all'interno della parentesi nell'equazione [1]) qualche volta erano disponibili, anche se non di norma. Tuttavia, una volta conosciuto il rapporto K/Q si poteva effettuare il confronto tra il costo medio di un paese e quello di un altro. Tenuto conto dell'inflazione, i numeri, per quanto si sa, possono ancora essere attendibili.[3] In realtà, non possiamo saperlo, perché i dati di base, il nuovo investimento petrolifero per paese (K) e la nuova capacità per paese (Q), non sono più di pubblico dominio. Tant'è che le informazioni sulla maggior parte della produzione mondiale sono divenute obsolete o sono scomparse completamente; per es., i dati sulla produzione giacimento per giacimento del Medio Oriente hanno cessato di esistere, così come quelli di altre aree.

Il gas naturale in termini di 'petrolio equivalente'

A peggiorare la situazione è la crescente importanza del gas naturale. Il gas è spesso espresso in 'barili di petrolio equivalente', usualmente convertiti a 5.500-6.000 piedi cubi per barile. Tuttavia, non esiste il petrolio equivalente. Può avere un senso calcolare i barili di petrolio equivalente in un dato punto del bruciatore in un determinato momento, ma il nostro obiettivo è la relazione tra i valori a bocca di pozzo. Tra l'estrazione dal pozzo e l'utilizzo finale c'è il trasporto via tubo (oleodotto/gasdotto) o per mezzo di navi cisterna, che per il gas è molto più costoso rispetto al petrolio in termini di unità di calore. L'aggravio di costo varia in funzione della distanza, e quindi è diverso per ogni bocca di pozzo. Il costo cambia anche nel corso del tempo e non ci si può esimere dalla necessità di misurare la produzione di petrolio separatamente da quella di gas. Una volta il gas influenzava relativamente poco i dati di prezzo e capacità; oggi è uno dei principali elementi in grado di minare l'attendibilità dei dati, a meno che non venga considerato separatamente.

Per misurare le riserve di petrolio e gas prima che si decida se investire, occorre considerare cosa avverrà per rendere l'investimento conveniente o meno. Quindi le riserve devono essere calcolate prima che venga presa qualsiasi decisione di investimento. I testi di ingegneria del petrolio spiegano quali tipi di dati siano necessari e come vengano usati per prevedere un flusso di petrolio e/o di gas declinante. Le riserve sono semplicemente la somma della produzione totale futura stimata. Ovviamente quest'ultima dipende dal tempo, che deve essere calcolato in anticipo, per tenere conto di quando la produzione non sarà più profittevole e dovrà cessare. Nel caso più semplice, la produzione scende secondo una percentuale costante a in modo che $Q_t = aQ_{t-1}$. Quindi R è la somma cumulata di Q che è pari a: $R=\int_0^T Q_t\, dt$. I valori limite sono $R=Q/a$ e quindi $a=Q/R$. Nella pratica, R viene ridotto per assegnare una fine temporale al flusso di produzione annuale. In altri termini, le riserve sono la somma totale di tutto il petrolio che deve essere prodotto e finanziato dal nuovo investimento. La decisione di investire è la decisione di creare nuove 'riserve provate'.

Il concetto di riserve provate come somma totale di tutto il petrolio producibile grazie agli investimenti realizzati è imperativo negli Stati Uniti. Si legge di frequente che questo requisito è un vecchio retaggio della

[3] Il costo in Iraq è circa di 3 dollari al barile. Il Ministero per la Pianificazione *ad interim* del governo iracheno «ha preparato un piano di medio termine per portare la produzione a 3,5 milioni bbl/d entro la fine del 2007. Le spese stimate per mantenere e aumentare la produzione si aggirano sui 4 miliardi di dollari» («The Wall Street Journal», 2004). Per un periodo di tre anni assumiamo un tasso di declino del 4%, indubbiamente troppo basso se si pensa alla distruzione causata da tre guerre e da 13 anni di sanzioni. Si supponga di azzerare questa perdita di capacità. Quindi la perdita normale nel corso di tre anni è 0,3 milioni bbl/d e il punto di partenza della produzione è di 2,2 milioni bbl/d. L'incremento netto va da 2,2 a 3,5 milioni bbl/d, vale a dire 1,3 milioni bbl/d. Se questo incremento costa 4 miliardi di dollari, l'investimento è di 3.077 dollari per un barile giornaliero incrementale di capacità produttiva. Se si considera l'investimento come parte di un grande sforzo di scoperta-sviluppo, e gli viene assegnato un rendimento netto del 15%, il rendimento lordo è del 33% e il totale combinato è: (3.100 dollari$\times$0,33)/365=2,80 dollari al barile.

Securities and Exchange Commission a partire dal 1978. Di fatto, questo concetto risale al 1918 per il petrolio e al 1946 per il gas. Nell'intervallo intercorso tra queste date e il 1980, negli Stati Uniti le riserve venivano calcolate dalle commissioni industriali locali e aggregate dall'American Petroleum Institute o dall'American Gas Association al fine di ottenere i totali a livello federale e per ogni singolo Stato. Questa procedura garantiva una valutazione continua a livello locale da parte di persone che lavoravano nello stesso ambito territoriale. I membri delle commissioni giuravano di non rivelare a nessuno i dettagli del loro calcolo, neanche alle loro stesse compagnie. Non c'è traccia della violazione di questo giuramento.

Il quoziente Q/R e il tasso di declino osservato sono abbastanza stabili nell'America Settentrionale. In altre regioni (con l'eccezione del Medio Oriente), variano tra l'1% e il 2% in un senso o nell'altro per ogni dato anno, secondo quanto riportato in letteratura. Questa stabilità non è casuale e il tasso di declino è parte integrante del processo di massimizzazione. La produzione proveniente da ciascun giacimento potrebbe essere prolungata all'infinito da un investimento in sviluppo molto piccolo e il tasso di declino avvicinarsi allo zero; ma un più grande investimento e un più alto tasso di declino migliorerebbero notevolmente il tasso di rendimento. Tuttavia, il miglioramento scompare rapidamente quando uno dei due subisce una accelerazione. In qualche punto dell'intervallo c'è un tasso di rendimento massimo. Esiste una complessa interazione tra investimento e costo. Pochi giacimenti dell'America Settentrionale producono più del 20% delle loro riserve in un dato anno (si veda oltre).

Tutto ciò introduce non un errore ma un margine di incertezza. Per ciascuna data compagnia petrolifera, o per qualsiasi gruppo di compagnie, le riserve provate (R) sono la somma di ciò che verrà prodotto dagli impianti correntemente in funzione e pagato in contanti o tramite debiti. Vi è inoltre una certa produzione che deve ancora essere prodotta dagli impianti programmati, che non è ancora disponibile e che non è ancora stata pagata. Il valore di questa produzione futura si avvicina a un massimo (vale a dire il valore di un'opzione sulla stessa). Ciò significa che, nel breve termine, il valore (cioè il prezzo) della produzione addizionale è noto con una certa esattezza e si ha una conoscenza leggermente migliore anche dell'investimento necessario. Il valore di questo petrolio non ancora prodotto e quindi ancora nel terreno è il valore della produzione attesa meno l'investimento necessario per produrla. Si consideri ora la futura produzione incrementale, sulla quale si hanno minori conoscenze riguardo sia al suo prezzo, sia al valore dell'investimento necessario per produrla. In tal modo il concetto di riserve provate è stato esteso a quello di 'riserve probabili' (vale a dire riserve che devono ancora essere provate).

Un primo importante esempio risale al 1944 quando la DeGolyer e MacNaughton (D&M), una società internazionale di consulenza in campo petrolifero, stimò che le riserve del Medio Oriente ammontavano a 16 miliardi di barili, più 5 miliardi di riserve probabili. Trent'anni più tardi, nel 1975, questi stessi giacimenti (vale a dire i giacimenti del Medio Oriente scoperti prima del 1944) avevano già prodotto 45 miliardi di barili e si stimava che il loro ammontare di riserve provate fosse pari a 75 miliardi (questi dati una volta erano pubblici, ora non più). Nessuno ha deriso quelle stime, né avrebbe dovuto farlo. Gli ingegneri della D&M stimarono le riserve provate e quelle probabili sulla base dei dati di cui potevano allora disporre. Al crescere della conoscenza, sono aumentate anche le stime delle riserve.

Indipendentemente dall'utilizzo del concetto di riserve provate, la sola stima pubblicata a livello mondiale è quella dell'United States Geological Survey (Servizio geologico degli Stati Uniti). Tuttavia, tutte queste stime richiedono una continua revisione. Non sono quindi paragonabili con la produzione e la capacità conosciuta o stimata al tempo presente, ma con quella che esisterà quando le conoscenze attuali saranno meglio applicate e quando il progresso integrerà la conoscenza esistente.

Il flusso degli investimenti destinati allo sviluppo di petrolio e gas genera uno stock conosciuto di riserve provate più un insieme di opzioni. Alcune di queste opzioni sono già state ritenute meritevoli di un primo sviluppo in riserve. Il loro valore di mercato è il valore attuale di questa produzione attesa meno l'investimento necessario per svilupparla. Da questo punto di vista, le opzioni vanno da quei giacimenti già individuati, e che presto verranno sviluppati in riserve provate, a un insieme di riserve meno certe, fino a quelle numerose e perdenti scommesse che non avranno seguito. Questi sono tutti processi in divenire.

La produzione di petrolio e gas è un processo di conoscenza crescente. Una parte di questa è il lento risultato delle esperienze cumulate di sviluppo e produzione, e una parte riguarda la diffusione di nuove idee nell'ambito della produzione di idrocarburi. La storia dell'esplorazione/sviluppo in mare aperto offre diversi esempi di entrambi i tipi di conoscenza. Nel 1950, lo sviluppo in mare aperto era pari a zero. Nel 1975, i pozzi avevano raggiunto un'asintotica profondità di circa 1.000 piedi. Il limite era determinato dal fabbisogno di acciaio delle piattaforme offshore che aumentava al quadrato della profondità dell'acqua. Nel 2000, la profondità dei pozzi in mare aperto aveva raggiunto i 10.000 piedi. Il vincolo posto dall'acciaio non è stato eliminato ma aggirato tramite il posizionamento diretto dei pozzi sul fondo del mare.

Per concludere la discussione circa le riserve provate e probabili, si può volgere l'attenzione alle 'riserve ultime'. Il concetto di riserve ultime esprime l'ammontare

di petrolio presente nel terreno che non può essere accresciuto in quanto è definito dalla natura. Le riserve ultime si riducono costantemente per via della produzione. La stima delle riserve ultime è una previsione di tutto il petrolio che resta ancora da produrre e da consumare. Per conoscere le riserve ultime, si dovrebbero conoscere tutta la futura scienza, tutta la futura tecnologia e tutto quel bagaglio di nozioni pratiche che non assurge né alla dignità di scienza né a quella di tecnologia. Non basta conoscere tutto riguardo alla produzione di petrolio e gas, ma occorre anche avere una conoscenza completa sul loro consumo; questa conoscenza determina l'ammontare da richiedere e da produrre. Poiché tutte queste conoscenze non si raggiungeranno mai, le riserve ultime resteranno per sempre sconosciute.

Il concetto è semplice, ma di difficile comprensione. Non ha senso dire che «c'è più [o meno] petrolio di quello che pensi, qualsiasi cosa tu pensi». Le discussioni circa l'avarizia o la generosità della natura sono altrettanto inutili, in quanto non sono basate su alcuna evidenza concreta, né per definizione possono esserlo. Non ci sono e non ci possono essere dati sulle riserve ultime. Le valutazioni possono ingannare chi fa una stima o almeno confortarlo nella sua ignoranza. Le stime del picco di produzione sono fattibili solo se chi fa la stima ha una conoscenza completa. Se una persona conoscesse la quantità totale di petrolio esistente oggi nella Terra, la struttura dei costi e i prezzi per generare quello che verrà un giorno prodotto, allora quell'individuo potrebbe ripartire questa valutazione tra il passato conosciuto e il futuro atteso. Una conoscenza illusoria del futuro è di conforto a quelli che non conoscono il passato. E tale è anche il perfezionamento della grafica computerizzata per calcolare l'anno della scomparsa delle riserve ultime.

Il 'vecchio paradigma'

Da quando i minerali vennero estratti per la prima volta, la politica è stata guidata dalla paura, ovvero da quello che viene definito vecchio paradigma. Poiché la crosta terrestre è definita, anche l'ammontare totale di minerale in essa contenuto è predeterminato. Dal momento che «di questa roba non se ne fa più, essa è destinata a diventare scarsa e quindi sempre più preziosa nel tempo».

Questo fatto è stato lungamente dato per scontato. Per qualche motivo, tuttavia, non è andata così. Per es., il Rapporto sui Limiti dello Sviluppo del 1972 prevedeva che il rame si sarebbe completamente esaurito entro l'anno 2000. Osservando il mercato, non lo si sarebbe mai sospettato, ma questo paradigma avrebbe dovuto spingere in alto i prezzi di tutti i tipi di minerali. Tuttavia, l'analisi più recente non è riuscita a dimostrare un qualsivoglia disegno pervasivo nei prezzi dei minerali.[4] Questi sarebbero dovuti aumentare nel lungo termine, mentre la maggior parte di essi sono scesi. A dire il vero, c'è un'omissione in questi dati di prezzo. I movimenti del prezzo dei minerali sono determinati non solo dall'esaurimento dei minerali stessi, ma anche dal costo di estrazione (vale a dire il costo degli input correnti di tutti gli altri fattori). Alcuni di questi costi di estrazione sono stati influenzati dai miglioramenti generali di produttività e tenderebbero quindi ad abbassare il costo totale del minerale e il suo prezzo. Ciò vale per tutti i tipi di minerali? Considerando l'indipendenza dei prezzi di diversi minerali, questo dato deve essere spiegato, il che non è stato fatto.

Una soluzione generale esiste. La nozione di ammontare finito di un dato minerale detenuto dal totale dei produttori è stata adottata in economia da Harold Hotelling. Egli dimostrò che per una 'risorsa esauribile', il valore unitario dello stock di risorsa presente nel terreno doveva aumentare al tasso di sconto applicato su tutte le altre risorse impiegate nella produzione del minerale. Di conseguenza, i successivi valori più alti sarebbero stati attualizzati allo stesso tasso al quale i prezzi stavano aumentando.[5] L'arbitraggio garantirebbe che il valore attuale di tutte le unità di stock, sviluppate e non, sia uguale. Un'unità ancora nel terreno dovrebbe avere lo stesso valore di un'unità disponibile per la vendita immediata. Questo concetto è noto come *principio di valutazione di Hotelling* e rappresenta l'essenza della sua teoria.

Questo è stato un risultato nuovo e importante, in quanto ha condotto a un'ipotesi dimostrabile. Negli Stati Uniti, ogni anno, vengono venduti molti 'pacchetti' di riserve. Nell'ambito petrolifero, gli ingegneri e gli investitori interessati hanno creato un mercato attivo e ben informato. Una regola da tempo definita e continuamente verificata è stata (ed è ancora) che il valore di un barile *in situ* è 1/3 del prezzo spot (Bradley e Gipson, 1987). Questo valore dovrebbe salire alla metà del prezzo spot, includendo nel prezzo la quota del valore delle vendite corrisposta ai proprietari e ad altri soggetti sotto forma di royalty. Tuttavia, anche con questo aggiustamento, il valore medio osservato delle riserve per ogni anno era solo circa la metà del prezzo spot (vale a dire la metà del previsto). Inoltre, il valore di un barile nel terreno non dovrebbe avere alcuna relazione col tasso al quale è stato estratto, per la stessa ragione di base: il valore più basso di un flusso di introiti ottenuto dall'attualizzazione verrebbe esattamente compensato dai guadagni correlati a un apprezzamento automatico del valore delle attività sotto terra. Questa era un'ulteriore oggettiva smentita,

---

[4] Si veda Tilton, 2003; in particolare l'appendice scritta da Peter Howie.

[5] Si veda Dasgupta e Heal, 1979, p. 156. In questo lavoro, l'equazione 6.5 afferma che il prezzo a bocca di pozzo aumenta secondo il tasso di interesse: «Non sarebbe una esagerazione considerarlo come il principio fondamentale delle risorse esauribili». Lo chiamano *principio di Hotelling*.

perché se le cose stessero così, significherebbe che le prime estrazioni avrebbero un valore maggiore di quelle successive. Il che sarebbe in contraddizione con il principio secondo il quale il tempo di estrazione non varia con il valore del barile.

Campbell G. Watkins dimostrò che per le riserve del Canada questa regola della metà del prezzo era valida. Più tardi lui e Morris Adelman dimostrarono che era valida anche per le riserve degli Stati Uniti. In modo continuo dal 1946 al 1986, il prezzo spot non scese al di sotto del valore medio delle riserve più una deviazione standard dal valore delle riserve. Quasi per ciascun anno, il prezzo spot è stato superiore al valore medio della riserva di due deviazioni standard.[6]

Dal 1982 al 2003, periodo durante il quale i dati sul valore delle riserve venivano stimati con il metodo della regressione lineare (ed erano molto più attendibili), il prezzo spot in ogni anno non mancò di eccedere il valore della riserva più almeno un errore standard. Di fatto, in quasi tutti gli anni, eccedeva il prezzo della riserva più due errori standard. Ovviamente, questa relazione si adegua ogni anno per via delle fluttuazioni del prezzo spot.

Di conseguenza, la teoria di Hotelling non fu rifiutata o discreditata. Al contrario, la teoria ha una sua coerenza interna e questo è il massimo che ci si può attendere da una teoria. La teoria di Hotelling ha posto le condizioni per la verifica dell'assunto secondo cui l'industria considera le riserve come uno stock decrescente in termini quantitativi e crescente in termini di valore unitario. Poiché la teoria è solida, essa può essere ed è stata usata per dimostrare questo assunto, che non aveva mai avuto conferma.

2.2.4 Conclusioni

Le caratteristiche intrinseche della produzione di petrolio

Le particolari caratteristiche di base della produzione di petrolio e di gas fanno sì che non ci sia alcun periodo di sovra/sotto-produzione. Ovviamente, le erronee previsioni sull'entità della domanda potrebbero creare un eccesso di capacità. Qualche volta ciò si verifica per una commodity venduta in mercati concorrenziali, dove la produzione si adatta a qualsiasi variazione di prezzo e dove il prezzo fa coincidere nel breve termine domanda e offerta. In un simile mercato, la capacità a più alto costo non viene inizialmente utilizzata, specialmente quando il suo output non va definitivamente perso. Da quello che si è visto e cercato di spiegare, è vero esattamente il contrario; la capacità ad alto costo si è continuamente espansa nel corso dei decenni, mentre quella a basso costo occasionalmente si contrae ed è più o meno costante, perfino per periodi di tempo relativamente lunghi.

La capacità in eccesso era importante nell'industria monopolizzata degli Stati Uniti. Tuttavia, tale eccesso scomparve dopo il 1970 quando le massicce importazioni statunitensi su larga scala furono finalmente liberate dai controlli. Da quel momento in poi, l'eccesso di capacità è un fatto sconosciuto all'industria mondiale, tranne che tra i paesi produttori OPEC, ulteriore oggettiva prova del comportamento monopolistico dell'OPEC.

La quota non OPEC, che oggi è prossima ai 2/3 delle vendite mondiali di petrolio, non ha mai riportato alcun eccesso di capacità, né questo è atteso. Come sempre, solo la quota sotto monopolio è caratterizzata da eccesso. L'industria è prigioniera degli investimenti passati, incapace di aggiustare l'eccesso di capacità in assenza di un lungo periodo per assorbirlo. Il che potrebbe, ovviamente, verificarsi in modo casuale. Tuttavia un tasso di declino dei giacimenti di circa il 7% (senza tener conto dell'ammortamento dell'impianto) lo rende altamente improbabile; il tasso di declino non è così alto per ragioni casuali. Piuttosto, è una risposta razionale alle leggi fisiche di base. A parità di condizioni, investire di più per un più alto tasso di declino e un più veloce rendimento è la soluzione migliore al fine di rendere la produzione più conveniente. Inoltre, questa risposta rende anche la produzione più costosa. Non si può continuare per lungo tempo a far salire la curva produzione-riserve prima di raggiungere il punto di massimo rendimento netto, che fissa il tasso di declino osservato.

Il ruolo dello Stato

Come fede combattente, il socialismo è morto molto tempo prima della sua scomparsa ufficiale nel 1990. Eppure, la maggior parte del petrolio mondiale è ancora prodotto dalle compagnie nazionali, in gran parte, ma non del tutto, nei paesi OPEC. Questo per via di alcune ragioni di base nessuna delle quali è destinata a scomparire presto:

- per un'impresa petrolifera privata che opera in un paese produttore sarebbe difficile allineare la sua voce a quella dell'OPEC. Più nello specifico, queste imprese potrebbero essere favorite da tagli della produzione nazionale allo scopo di aumentare i prezzi, ma avrebbero molti validi motivi per trasferire questo onere su altre compagnie simili;
- esiste una forte convinzione che la ricchezza del sottosuolo debba essere sviluppata dal suo proprietario, vale a dire da chi governa. Il concetto che il proprietario sia mediocre nello sviluppo e povero nella scoperta è relativamente poco importante, specialmente quando i costi sono molto bassi. Dopo tutto, la produzione media del pozzo è alta, i tassi di declino sono

[6] Si veda Adelman e Watkins, 2003; in particolare l'appendice che include i risultati per il 2003.

bassi e i vecchi giacimenti durano per decenni, come accade in Medio Oriente;

- non si può dimenticare che ci sono le liquidazioni, le tangenti e i posti di lavoro. C'è anche una *strategia*, cioè la convinzione che l'accesso o i diritti di proprietà sulla superficie petrolifera o sulle riserve conferiscano alcuni vantaggi ai proprietari o alle loro nazioni. Negli anni Settanta, i governi di Francia e Giappone fecero grandi investimenti per ragioni di strategia. Cinquant'anni dopo, i principali strateghi sono Cina e India. Essi raggiungeranno lo stesso risultato;
- nel corso del tempo l'importanza degli introiti petroliferi per queste società è cresciuta e non diminuita. La produzione di petrolio rappresenta poco meno della metà del PIL, ma nelle statistiche nazionali sul reddito si assume che i settori che forniscono l'industria petrolifera, così come i percettori del reddito petrolifero netto, siano di fatto indipendenti dagli introiti petroliferi. Sono considerati separatamente dal petrolio, ma non possono esistere senza. La prima Guerra del Golfo ne fu un brutale esempio a spese dell'Iraq. Il 1990 fu un anno relativamente normale per l'esportazione di petrolio; per contro, nel 1991 non ci furono esportazioni. Il PIL iracheno scese dell'86%: un'approssimativa ma valida misura dell'importanza del petrolio per le nazioni OPEC;
- infine, nei paesi del Medio Oriente si registra un considerevole aumento demografico. Questo aumento viene qualche volta interpretato come necessità di maggiori entrate petrolifere, ma questa interpretazione confonde l'impiego del reddito con la capacità di ottenerlo. Più alto è il valore del petrolio, maggiore sarà l'incentivo a combattere per il suo possesso tra le regioni di un paese.

Condizioni di base della produzione di petrolio e gas

Si è analizzata la relazione tra condizioni fisiche di base della produzione di petrolio e gas e il loro comportamento nel mercato. L'industria è limitata da tali condizioni in quanto queste sono necessarie ma non sufficienti per determinare il suo funzionamento economico. Non c'è nulla riguardo a queste condizioni fisiche che sia incoerente con un'industria basata sulle regole ordinarie del comportamento concorrenziale, sia nel breve sia nel lungo termine.

Per quanto riguarda il 21° secolo, l'ignoranza riguardo ai costi di base/fondamentali cresce continuamente assieme alla fiducia in ciò che non è conosciuto o che a volte non può essere conosciuto, come le 'riserve ultime'. La volatilità delle quotazioni petrolifere, specialmente le due grandi impennate cominciate nel 1973 e nel 1999, non può essere spiegata dalle condizioni di base, né può dire se i prezzi si manterranno o meno sul livello corrente nel lungo periodo. Questo livello può solo spiegarsi col fatto che le nazioni OPEC costituiscono in realtà un monopolio. Tuttavia, non c'è nulla di inerente alle condizioni di base che certifichi se questa situazione sia o meno destinata a protrarsi nel tempo.

Bibliografia citata

Adelman M.A. (1995) *The genie out of the bottle. World oil since 1970*, Cambridge (MA)-London, MIT Press.

Adelman M.A., Watkins C.G. (2003) *Oil and natural gas reserve prices 1982-2002: implications for depletion and investment cost*, MIT-CEEPR Paper 03-016 WP.

Bradley H.B. (editor in chief) (1987) *Petroleum engineering handbook*, Richardson (TX), Society of Petroleum Engineers.

Dasgupta P.S., Heal G.M. (1979) *Economic theory and exhaustible resources*, Cambridge, Cambridge University Press.

Smith J.L., Thompson R. (2005) *Diversification and the value of exploration portfolios*, MIT-CEEPR Paper 05-007 WP.

«The Wall Street Journal» (2004), 11 December.

Tilton J.E. (2003) *On borrowed time? Assessing the threat of mineral depletion*, Washington (D.C.), Resources for the Future.

Morris A. Adelman

Department of Economics
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, Massachusetts, USA

2.3

Analisi della struttura e delle funzioni di costo nel trasporto e nella raffinazione di petrolio

2.3.1. Il trasporto petrolifero

Le diverse modalità di trasporto

È sufficiente osservare una mappa geografica che mostra dove si situano i paesi produttori e quelli consumatori di petrolio per rendersi conto di quanto siano enormi le quantità di questa fonte energetica che devono essere trasportate su lunghe distanze (**fig. 1**).

Le aree di produzione petrolifera sono nella maggior parte dei casi molto lontane dai paesi industrializzati, cioè dai principali consumatori di petrolio. Nel 2003, circa 2,3 miliardi di tonnellate di greggio e di prodotti raffinati sono stati trasportati su lunghe distanze. Il greggio costituisce il 78% di tale quantità, e questo enorme volume cresce costantemente (+19% dal 1996, +7% dal 2000) in funzione dell'aumento del consumo mondiale di petrolio. In breve, quasi la metà di tutto il greggio prodotto nel mondo viene trasportato su lunghissime distanze (**tab. 1**).

Un esame del trasporto marittimo di idrocarburi sul totale del commercio marittimo mondiale rivela come il

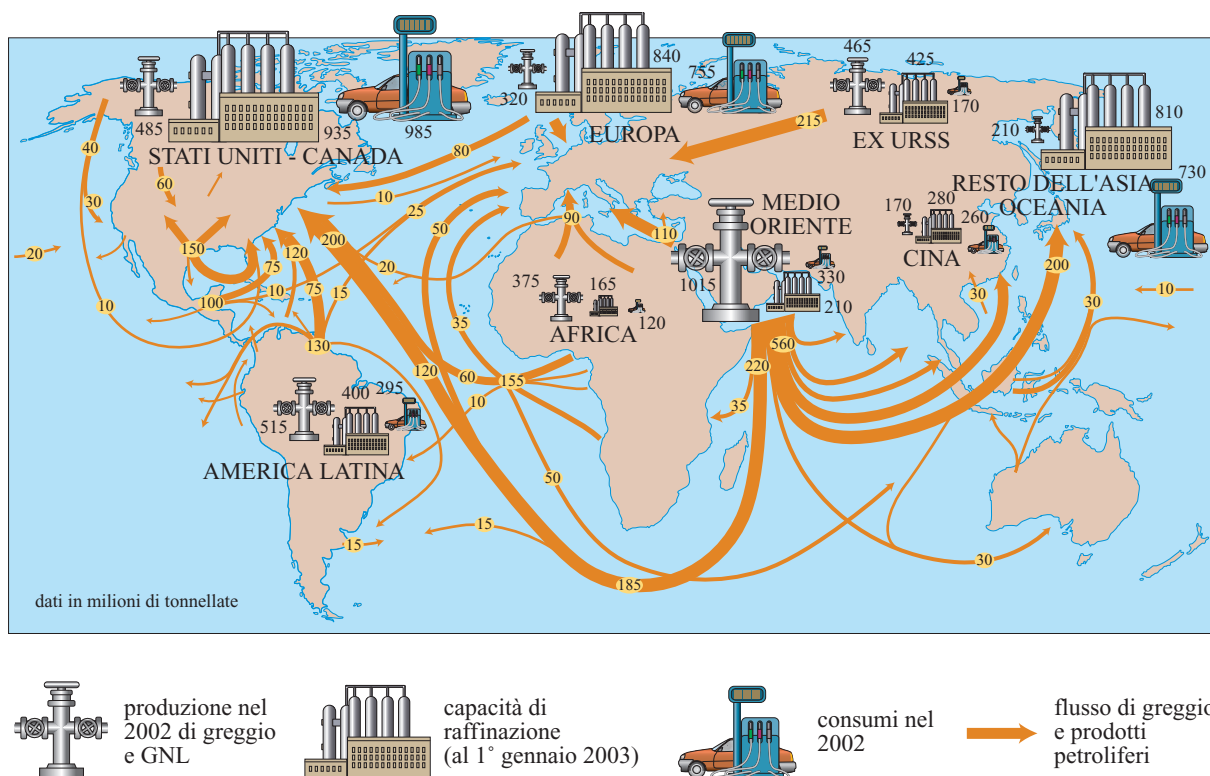



fig. 1. Il petrolio nel mondo (2002).

tab. 1. Importazioni ed esportazioni di petrolio
(Commercio petrolifero 2002 in milioni di tonnellate)

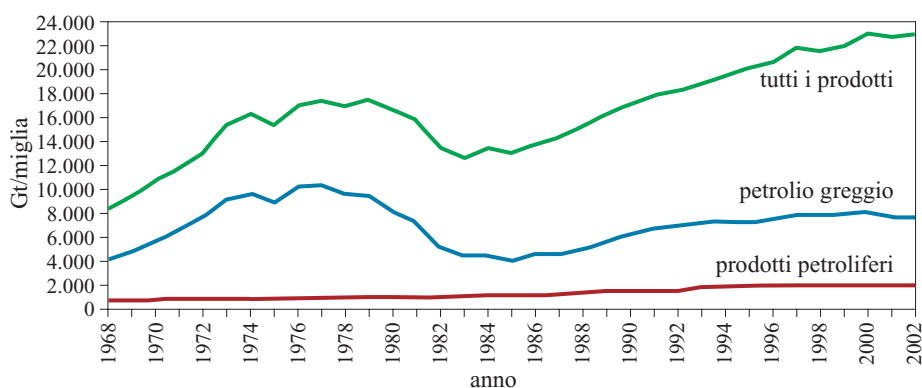
Da \ A	Stati Uniti	Canada	America Latina	Europa	Africa	Cina	Giappone	Altri Asia	Resto del mondo	Totale
Stati Uniti	–	4,9	15,9	10,7	0,5	1,1	4,0	5,2	1,0	43,3
Canada	95,5	–	0,2	0,5	–	–	0,2	0,1	0,2	96,7
America Latina	195,4	6,4	8,4	23,2	0,6	0,9	0,9	7,6	4,7	248,1
Europa occidentale	57,0	24,6	3,5	–	10,0	3,6	0,7	5,4	2,3	107,1
CSI	9,8	–	7,4	214,6	0,5	8,1	1,2	10,4	2,5	254,5
Medio Oriente	114,7	6,9	14,5	161,1	36,9	38,9	195,4	324,1	3,2	895,7
Nord Africa	13,6	5,1	6,2	87,3	4,0	0,3	3,6	5,7	–	125,8
Africa occidentale	55,5	1,0	9,9	35,2	2,7	9,5	3,8	38,3	–	155,9
Altri Africa	–	–	–	–	–	6,4	1,5	0,8	–	8,7
Australasia	2,9	–	–	–	–	1,6	4,4	11,6	0,3	20,8
Cina	1,3	–	0,5	0,3	–	–	4,1	10,3	–	16,5
Giappone	0,3	–	–	0,1	–	1,6	–	2,2	0,6	4,8
Altri Asia Pacifico	8,3	0,1	–	4,5	0,3	28,4	28,3	32,0	–	101,9
Altri non identificati	6,7	2,5	–	49,9	–	–	2,4	1,3	–	61,8
Totale	561,0	50,5	66,5	587,4	55,5	100,4	250,5	455,0	14,8	2.151,6*

* 10 milioni di tonnellate non imputate.

petrolio costituisca una significativa, anche se decrescente, quota del commercio complessivo. Allo stato attuale rappresenta il 30% del totale delle tonnellate per miglia coperte (**fig. 2**).

Il petrolio è un liquido inquinante e dai vapori combustibili; il suo trasporto presenta quindi alcuni problemi. Quando viene effettuato per mare, richiede l'utilizzo di navi speciali. Gli oleodotti possono eliminare la necessità di ricorrere alla via marittima, ma implicano investimenti elevati e costi di manutenzione che si giustificano solo in presenza di un traffico consistente e duraturo.

Entrambe le forme di trasporto (nave cisterna o condotta) presentano vantaggi e svantaggi. La sicurezza e l'ambiente stanno acquisendo oggi un'importanza sempre maggiore e sono i principali criteri in base ai quali

fig. 2. Commercio marittimo mondiale.

vengono misurati siffatti pro e contro. Il trasporto per mezzo di condotte è chiaramente più sicuro, sebbene gli oleodotti possano rompersi o essere sabotati. Negli ultimi anni sono stati compiuti numerosi progressi nella sicurezza del trasporto marittimo; malgrado questi miglioramenti, rimane sempre il fatto che un singolo incidente a una nave cisterna, con il conseguente inquinamento che produce, è sufficiente a dare un'immagine estremamente negativa del trasporto via mare di idrocarburi. Fortunatamente, simili incidenti sono estremamente rari in proporzione al volume di traffico (**tab. 2**).

In ogni caso, la maggior parte degli acquirenti di greggio non ha possibilità di scegliere la modalità di trasporto, che è sin da subito determinata dalle infrastrutture di approvvigionamento esistenti. Il trasporto via mare è il metodo meno costoso, più flessibile e più comune (oltre a essere, in molti casi, la sola possibilità praticabile). Il petrolio prodotto nel Mare del Nord e nella maggior parte dei paesi africani e degli Stati del Medio Oriente viene trasportato via mare.

In alcuni casi, tuttavia, l'acquirente può scegliere tra un trasporto esclusivamente via mare e una combinazione mare-oleodotto. Per es., il greggio saudita può essere trasportato in Europa utilizzando petroliere che circumnavigano l'Africa passando per il Capo di Buona Speranza, oppure attraverso l'oleodotto egiziano denominato Sumed, che collega il Mar Rosso al Mediterraneo.

La Russia, un altro grande esportatore di greggio, fa ricorso sia a una combinazione di trasporti via mare e tramite oleodotti, come nel caso delle rotte che partono dal Baltico e dal Mare del Nord, sia all'utilizzo esclusivo di condotte, come nel caso dell'oleodotto Druzhba che attraversa l'Europa centrale e orientale in direzione dell'ex Repubblica Tedesca dell'Est (Deutsche Demokratische Republik, DDR).

Si può citare, come ulteriore esempio, il caso di una raffineria nella regione di Stuttgart nella Germania del sud che ha a sua disposizione tre oleodotti per pompare greggio dai porti del Mediterraneo: la condotta sud-europea (Fos-Strasburgo-Germania), il TAL (linea transalpina, Trieste-Austria-Baviera), il CEL (linea centro-europea, Genova-Germania del sud).

Diversi paesi il cui consumo di petrolio ha raggiunto un livello apprezzabile hanno sviluppato proprie raffinerie in grado di soddisfare gran parte dei fabbisogni locali. Pertanto, e nonostante l'esistenza in paesi come l'Arabia Saudita e il Venezuela di enormi raffinerie costruite per alimentare l'esportazione di prodotti raffinati, il trasporto di questi ultimi su distanze considerevoli è relativamente trascurabile rispetto al trasporto di greggio. Tuttavia, a causa degli squilibri regionali tra offerta e domanda (disparità che stanno diventando sempre più accentuate con l'aumento delle importazioni da parte degli Stati Uniti e della Cina), il trasporto di prodotti raffinati rimane ancora significativo: nel 2003 quest'ultimo (che utilizza navi più piccole delle petroliere usate per trasportare il greggio) rappresentava il 22% del trasporto totale di petrolio, pari a quasi 500 milioni di tonnellate.

I prodotti raffinati vengono generalmente trasportati su distanze più brevi rispetto al greggio, ma la dispersione geografica dei consumatori finali e la diversità dei prodotti trasportati creano problemi specifici: per es., le cisterne delle navi devono essere sottoposte a lavaggio a ogni cambio di carico e le navi o gli oleodotti costruiti appositamente per trasportare prodotti raffinati non sempre possono essere utilizzati. Per di più, gli oleodotti che trasportano prodotti raffinati sono relativamente rari, in gran parte concentrati negli Stati Uniti e, in misura minore, in Europa. Anche i mercati la cui importanza in termini di quantità consumata è molto piccola, richiedono prodotti raffinati in tutte le loro differenti forme: solidi (bitume), liquidi (oli combustibili, benzine) e gassosi (gas di petrolio liquefatto, GPL). Ciascuno di questi prodotti deve conformarsi a certi standard e a caratteristiche specifiche, e il rischio di contaminazione esclude la possibilità del trasporto e dello stoccaggio di diverse linee di prodotti nel medesimo serbatoio.

tab. 2. Confronto navi cisterna-oleodotti

	Navi cisterna	Oleodotti
Investimenti	Limitati	Consistenti (implicazioni geopolitiche)
Costi operativi	Pianificati, negoziabili	Bassi
Flessibilità	Molto flessibili	Non flessibili
Volumi trattati	100-400 mila t per carico	Da 10 a 100 milioni t/anno
Tempo di implementazione	2-3 anni	Lungo o molto lungo
Sicurezza ambientale	Miglioramenti in corso (impatto in termini di immagine)	Molto buona

Oltre alle navi e agli oleodotti, i mezzi più comunemente usati per trasportare prodotti raffinati sono le chiatte, i carri cisterna e le autocisterne; questi ultimi due sono gli unici mezzi con cui i prodotti sono direttamente portati al consumatore finale.

Il trasporto marittimo

I diversi tipi di navi utilizzate

Per il trasporto di petrolio, si utilizzano tre principali tipologie di navi, classificate secondo la loro portata lorda in tonnellate (*deadweight tonnage*, dwt), vale a dire secondo l'ammontare di carico utile che la nave può imbarcare in aggiunta al combustibile e agli altri rifornimenti a essa necessari. A queste tre principali categorie si possono aggiungere le più grandi tra tutte le superpetroliere, le Ultra Large Crude Carriers (ULCCs), e le navi Panamax, per un totale di cinque categorie:

- ULCCs con una dwt compresa tra 325.000 e 600.000 tpl (attualmente pochissime di queste gigantesche navi sono attive);
- Very Large Crude Carriers (VLCCs), con una dwt di oltre 160.000 tpl: queste vengono utilizzate sulle rotte che vanno dal Golfo Persico in direzione ovest verso i Caribi, gli Stati Uniti e l'Europa, e in direzione est verso l'Asia orientale e sudorientale (Giappone, Corea e Singapore). Le petroliere VLCC più grandi vengono utilizzate per rifornire i paesi europei e gli Stati Uniti. Quando sono prive di carico, queste navi possono transitare per il Canale di Suez;
- Suezmax, con una dwt compresa tra 100.000 e 160.000 tpl; è una nave appositamente progettata per transitare, quando è carica, nel Canale di Suez. Le Suezmax vengono anche utilizzate per trasportare il greggio dall'Africa occidentale verso i Caribi, gli Stati Uniti e l'Europa;
- Aframax, con una dwt compresa tra 80.000 e 100.000 tpl; si tratta di cisterne utilizzate per il traffico a dimensione regionale (Mare del Nord, Mediterraneo, Caribi/USA). Sono le petroliere di dimensione più grande tra quelle che possono entrare nei porti americani a pieno carico;
- Panamax, con una dwt di 60.000 tpl o inferiore; queste navi sono utilizzate solo su certe rotte. La loro taglia ne consente l'utilizzo lungo il Canale di Panama (che serve alcune rotte quali California-Golfo del Messico o costa pacifica del Sudamerica-coste orientali statunitensi).

La capacità della flotta cisterniera petrolifera mondiale ha raggiunto il suo picco con dwt complessiva di circa 330 milioni tpl alla fine degli anni Settanta, prima di scendere al di sotto dei 250 milioni con il controshock petrolifero del 1986. Da quel momento in poi è cresciuta stabilmente raggiungendo quasi i 300 milioni tpl nel 2004. Le richieste di trasporto in termini di entità di naviglio variano in linea con la domanda mondiale di petrolio, mentre l'emergere di una produzione al di fuori del cartello OPEC (Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio) in regioni più vicine ai mercati di consumo ha contribuito a ridurle. Un rallentamento della domanda può costringere gli armatori a mettere in disarmo gran parte delle loro petroliere più grandi, come accadde agli inizi degli anni Ottanta quando le tariffe per il noleggio erano talmente basse che i proprietari delle navi non erano in grado utilizzare remunerativamente le proprie flotte. La crescita economica verificatasi a partire dal 2000, specialmente in Asia, ha stimolato una rinnovata domanda di servizi di trasporto marittimi.

La maggior parte (due terzi) della flotta cisterniera mondiale è di proprietà di società armatoriali indipendenti, mentre la quota restante (un terzo) appartiene alle stesse compagnie petrolifere; tra queste, il naviglio di proprietà delle compagnie di Stato è cresciuto a scapito di quello posseduto dalle major. La flotta è costituita principalmente da grandi petroliere ed è attualmente sottoposta a un processo di ammodernamento dovuto alle nuove normative in materia di sicurezza.

I diversi tipi di servizio di trasporto via nave

Esistono tre tipologie di contratto di noleggio:

- noleggio a scafo nudo: la petroliera viene messa, per un determinato periodo di tempo, a disposizione del noleggiatore, il quale sostiene sia i costi di armamento, sia quelli operativi. Il noleggio (corrisposto mensilmente) riflette il capitale investito nella petroliera. I noleggi a scafo nudo sono pertanto simili ad accordi di leasing, e generalmente includono un'opzione di acquisto;
- noleggio a tempo: la nave viene messa a disposizione del noleggiatore per un certo periodo di tempo (che può variare dai sei mesi a diversi anni), mentre i costi operativi vengono sostenuti dal proprietario della nave;
- noleggio a viaggio (*spot*): l'armatore concorda di trasportare un carico da un determinato porto a un altro e calcola il noleggio per tonnellata trasportata, accollandosi tutti i costi. Questo tipo di contratto può riguardare anche viaggi consecutivi su uno stesso itinerario. La forma di accordo a viaggi consecutivi era praticamente inconcepibile all'inizio degli anni Settanta, oggi invece è quella più frequente.

Il costo del trasporto marittimo

Per gli armatori, i costi per tonnellata trasportata sono un elemento chiave, in quanto se operano a lungo al di sotto di una certa soglia di ricavo devono disarmare parte della propria flotta. Questi costi includono due componenti: l'ammortamento delle petroliere, che è connesso ai costi di investimento, e i costi operativi, che comprendono le tasse portuali e il costo per il combustibile.

L'ammortamento delle petroliere. Il prezzo delle navi cisterna dipende in parte dai costi di costruzione e in parte dall'equilibrio di mercato. Mentre l'aspettativa di vita di una petroliera è teoricamente abbastanza lunga, in diversi paesi l'ammortamento legale è di otto anni. Inoltre, l'aspettativa di vita di una petroliera si riduce in conseguenza della rapida obsolescenza dovuta al progresso tecnologico e all'inasprimento delle norme di sicurezza.

Nel corso degli anni Sessanta, i costi di costruzione crollarono principalmente a causa del trend imposto dalla competitività dei cantieri navali giapponesi in termini di riduzione dei consumi d'acciaio, più elevata produttività, con tempi di costruzione ridotti, nuove tecnologie e altro. Ma mentre in questi ambiti il progresso è continuato, a partire da quel periodo i costi hanno iniziato a crescere in conseguenza delle norme di costruzione sempre più restrittive.

Per una VLCC a doppio scafo con capacità di carico in dwt di 280.000 tpl, il prezzo nel 2005 si aggirava intorno ai 300 dollari per tpl. I costi di costruzione per tpl diminuiscono se la dwt è superiore a 200.000 tpl; una petroliera con dwt di appena 80.000 tpl, per es., costa circa 500 dollari per tpl. I costi per la realizzazione dello scafo aumentano in misura proporzionalmente inferiore alla crescita del tonnellaggio. Quelli relativi all'apparato propulsivo sono rapportati alla potenza, che a sua volta è funzione della radice quadrata del tonnellaggio. Per dwt superiori a 200.000 tpl, i costi per tpl variano leggermente al variare della capacità di carico, in quanto vi sono pochi bacini di carenaggio sufficientemente grandi da ospitare petroliere di forte taglia, che necessitano anche di un doppio sistema di propulsione.

Dal momento che la flotta petrolifera si trova periodicamente in condizioni di sovra-capacità, il mercato delle petroliere di seconda mano è molto attivo. I prezzi e gli ammortamenti contabili relativi alle nuove petroliere vengono espressi in dollari per tonnellata di portata lorda; ovviamente dipendono anche dall'età e dallo stato della nave, come pure dalle condizioni di mercato.

Il limite inferiore di prezzo sul mercato di seconda mano è il prezzo di rottamazione, cioè il valore al quale le navi vengono vendute per essere avviate alla demolizione, operazione che avviene in cantieri appositamente predisposti.

I costi di esercizio. La maggior parte dei costi operativi è indipendente dal viaggio; tra questi, l'ammortamento della nave, i costi del capitale, gli oneri di riparazione, manutenzione e collaudo possono essere tutti accollati a una specifica nave, mentre le spese generali della compagnia sono più difficili da ripartire tra le singole unità della sua flotta. Altre componenti del costo operativo, invece, dipendono dal viaggio: gli stipendi con i relativi oneri di previdenza sociale per l'equipaggio e i costi di approvvigionamento aumentano all'aumentare della lunghezza del viaggio; le tasse portuali, quelle per il transito nei canali e gli oneri per il pilotaggio e il rimorchio dipendono dal percorso; il consumo di combustibili per la propulsione o *bunker* (olio combustibile, diesel) e di lubrificanti dipende dalla distanza nonché dalla dimensione e dalla velocità della nave.

Il consumo di olio combustibile, aumenta molto al crescere della velocità di crociera e può essere espresso in funzione di tale parametro; per la gran parte degli altri costi, invece, il costo per tonnellata è tanto più basso quanto maggiore è la velocità (e più rapido il viaggio). I prezzi per tonnellata del bunker dipendono dal porto di rifornimento e dagli accordi di approvvigionamento.

Gli oneri portuali e quelli per il transito nei canali sono costituiti da costi fissi rapportati al tonnellaggio. Gli oneri portuali variano significativamente da uno scalo all'altro. I principali canali utilizzati dalle petroliere sono quelli di Suez, Panama e Kiel (che serve il mercato del Mar Baltico). Le autorità del canale pubblicano le tariffe di transito a intervalli regolari (solitamente una volta all'anno).

I costi del personale sono diminuiti considerevolmente negli ultimi anni in seguito a un ridimensionamento della consistenza dell'equipaggio: quest'ultimo, tuttavia, non può essere ulteriormente ridotto per ragioni di sicurezza (e più grande è la nave, maggiore è il livello di sicurezza richiesto). Le petroliere devono anche sottoporsi alla manutenzione portuale, i cui costi possono aumentare molto se l'equipaggio risulta troppo esiguo per svolgere le attività di manutenzione quando la nave è in mare. Le petroliere con dwt superiore a 100.000 tpl hanno equipaggi di circa 30 persone. I costi totali del personale dipendono anche dalla nazionalità dell'equipaggio e dal paese in cui la nave è registrata: i costi di previdenza sociale, per es., sono molto più alti per le petroliere registrate in Europa e in Nordamerica piuttosto che per quelle iscritte altrove.

Vi sono poi le spese di controstallia, ovvero le sanzioni per aver ecceduto nei tempi di imbarco/sbarco rispetto a quanto pattuito; queste spese possono aggiungersi ai dazi portuali nei terminali petroliferi particolarmente congestionati che di conseguenza assegnano alle petroliere un periodo limitato per il carico e lo scarico. Tali costi, espressi in dollari per giorno in eccesso rispetto al limite contrattuale, possono risultare significativi.

È difficile fornire precise indicazioni sui costi di trasporto per capacità di carico espressa in tonnellate, in quanto questi dipendono da un elevato numero di fattori. Possiamo tuttavia assegnare in modo approssimativo delle percentuali alle principali voci di costo operativo per le petroliere (**fig. 3**). Possiamo anche confrontare i costi operativi giornalieri per diversi tipi di nave e tracciarne gli andamenti recenti; nei primi anni del decennio corrente, questi costi variano tra i 6.000 dollari al giorno per una nave di grandi dimensioni (dwt di 80.000

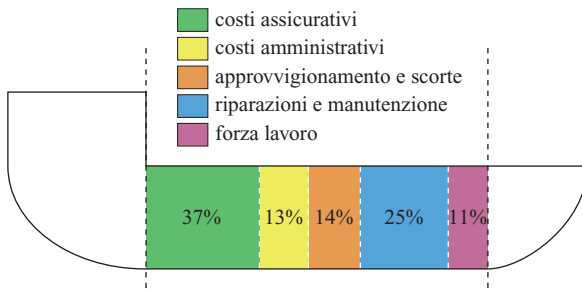



fig. 3. Ripartizione dei costi operativi della categoria VLCC.

tpl) che trasporta prodotti raffinati e gli oltre 11.000 dollari al giorno per una VLCC.

Il prezzo del trasporto via mare

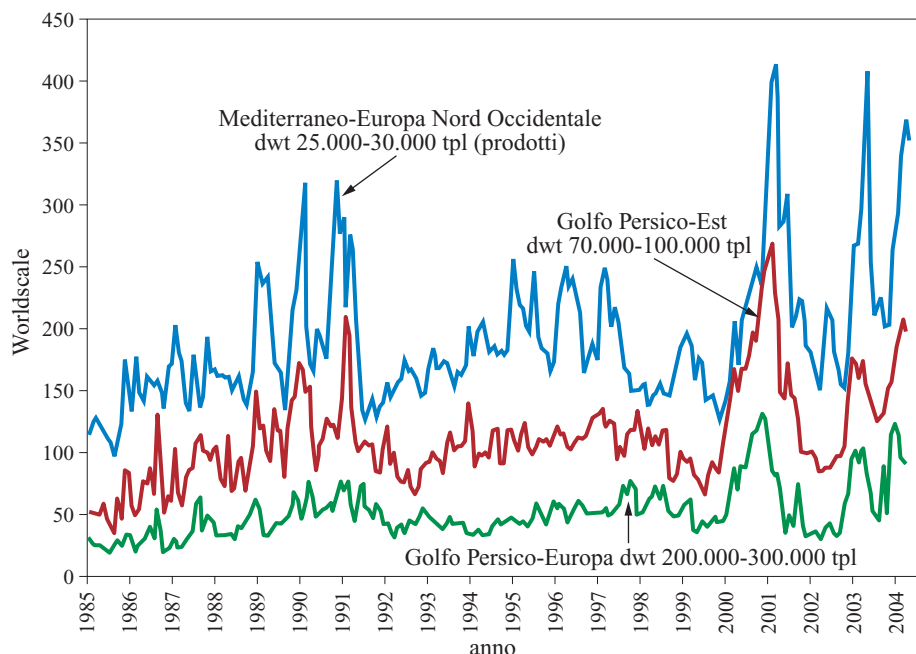
Questo è il prezzo per il trasporto pagato dall'acquirente del carico e il suo ammontare è generalmente negoziato tra il noleggiatore e l'armatore. Come in ogni mercato, i prezzi del trasporto petrolifero variano a seconda della domanda e dell'offerta e possono oscillare in modo significativo, fino a divergere talvolta in modo considerevole dai costi reali. La definizione delle tariffe per viaggi singoli avviene secondo un meccanismo di libero mercato nel quale la legge della domanda e dell'offerta ha carta bianca. Le trattative avvengono tramite l'intermediazione di società di brokeraggio, gran parte delle quali ha sede a Londra e a New York.

Tra tutti i differenti indici utilizzati per la pattuizione dei noli a viaggio e di quelli a tempo, quello maggiormente utilizzato è il cosiddetto Worldscale; questo indice viene rivisto regolarmente (di solito il 1° gennaio di ogni anno) dalla Worldscale Association con sede a Londra, in relazione alle variazioni registrate di costi, come quelli per i bunker e per le tasse portuali. Esso fornisce i prezzi nominali di trasporto per ogni possibile rotta tra un porto di carico petrolifero e un porto di scarico.

La tariffa Worldscale pubblicata (tariffa base o livello 100, indicata con WS-100) rappresenta il tipico costo di trasporto per un dato viaggio. Essa viene espressa in dollari per tonnellata con riferimento a una nave con una dwt di 75.000 tpl, che naviga a pieno carico alla velocità di 14 nodi, nel viaggio di andata e ritorno tra il porto di carico e quello di scarico e che opera in condizioni standard di portata, velocità, consumo e tempo trascorso nei porti di scalo.

Se l'armatore e il noleggiatore pattuiscono un prezzo pari a Worldscale 85, ciò significa che l'onere del viaggio per il noleggiatore è pari all'85% della tariffa base. Per es., nel 2003 la tariffa base per un viaggio tra Quoin Island e Augusta passando per il Capo di Buona Speranza era stata definita in 18,24 dollari per tonnellata metrica; nell'ipotesi sopraindicata il costo sarebbe quindi stato di 15,50 dollari per tonnellata metrica. La tariffa base per lo stesso viaggio passando via Suez era invece di appena 7,60 dollari, anche se a essa si doveva aggiungere l'onere per il transito nel Canale di Suez.

I prezzi di trasporto espressi come percentuale del Worldscale variano ovviamente in modo considerevole in relazione alla dimensione della nave utilizzata e quindi all'ammontare di carico trasportato. Per le petroliere della taglia VLCC, i tassi di norma sono rimasti molto

fig. 4. Noli per viaggi singoli.

al di sotto del Worldscale 100 fino ai primi anni del decennio corrente; dalla fine del 2004, tuttavia, hanno raggiunto il 200 per cento. I tassi relativi alle petroliere di piccole dimensioni che trasportano prodotti raffinati possono arrivare al 300% o al 400% della tariffa nominale.

I prezzi per il servizio di trasporto con viaggio singolo sono molto volatili, poiché risultano estremamente sensibili alle fluttuazioni dell'offerta e della domanda (**fig. 4**). Essi sono suscettibili alle variazioni stagionali e sono anche influenzati dal verificarsi (o dall'anticipazione) di altri fenomeni: guerre, tensioni politiche, variazioni nei prezzi del greggio, nuove normative. I prezzi per il servizio di trasporto a tempo sono invece meno volatili.

Le transazioni relative al servizio di trasporto vengono svolte dai broker, i cui compiti comprendono l'obbligo di assicurare trasparenza negli accordi. I prezzi medi del servizio di trasporto, espressi come percentuale dell'indice Worldscale, vengono regolarmente pubblicati da diversi organismi.

Quando avviano una trattativa, gli armatori devono confrontare il prezzo del nolo con i loro costi operativi e di capitale, i quali sono direttamente proporzionali al tempo di impiego della nave e possono quindi essere espressi in dollari per giorno; essi vengono misurati rispetto al Rendimento Netto Giornaliero (Daily Net Return, DNR) che esprime il margine giornaliero sui costi variabili (**fig. 5**). In caso di nolo a viaggio, i costi variabili si riferiscono alle spese per i bunker, alle tasse portuali e così via che sono, va tenuto presente, pagate dall'armatore.

Riguardo allo stesso livello di nolo, il DNR può variare considerevolmente in quanto la sua entità non dipende solo dai costi dei combustibili per la propulsione ma anche dall'età della nave, visto che una petroliera nuova consuma molto meno di una vecchia. Se un accordo di noleggio consente un DNR più alto della somma dei costi giornalieri (costi operativi più costi relativi al capitale), la differenza costituisce il profitto dell'armatore.

Prezzi e costi del trasporto

Dagli anni Novanta, i margini, definiti come sopra, hanno spesso riportato valori negativi, il che significa che i costi di trasporto sono stati generalmente più alti dei prezzi dei noli. Mentre i costi sono relativamente stabili, i prezzi dei noli dipendono dalle condizioni di mercato e variano in modo considerevole.

Lo stesso mercato è ugualmente volatile e ha riportato significative variazioni dall'inizio del decennio in corso; oggi è prevalentemente un mercato del venditore, caratterizzato dalla presenza di diverse petroliere in disarmo in seguito all'introduzione di drastiche misure di sicurezza, da poche navi nuove e da un traffico in crescita; inoltre, i prezzi dei noli sono in media più alti di quelli degli anni Novanta. Con un forte aumento della domanda di petrolio e un conseguente aumento del traffico marittimo, i prezzi dei noli nel 2004 sono stati più alti di quanto non lo siano stati per diversi anni: la tariffa media per le VLCCs era pari a Worldscale 150. Nel 2005, l'introduzione di nuove petroliere ha attenuato la domanda di navi cisterna e ha quindi ridotto il prezzo dei noli.

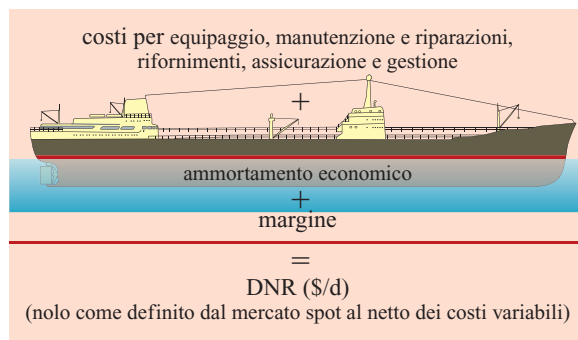



fig. 5. Rendimento netto giornaliero: il margine per l'armatore.

Il trasporto per mezzo di condotte

Quadro generale

L'uso delle condotte per trasportare idrocarburi in forma liquida e gassosa è stato adottato per la prima volta su scala significativa negli Stati Uniti, ma è adesso di uso comune a livello mondiale. La lunghezza complessiva della rete mondiale di linee principali (vale a dire le condotte che non includono le tubazioni per la raccolta e i sistemi per lo stoccaggio e la distribuzione finale), supera di molto gli 1,2 milioni di km. I gasdotti contano per circa la metà di questa lunghezza.

Le principali condotte, tra le molte attive su scala mondiale, sono:

- negli Stati Uniti, l'oleodotto Trans-Alaska per il trasporto del greggio, che collega i giacimenti petroliferi di Prudhoe Bay alle coste del Pacifico, e l'oleodotto Capline, che corre quasi parallelo alla riva orientale del Mississippi;
- sempre negli Stati Uniti, tre grandi condotte trasportano prodotti raffinati: Plantation, Colonial ed Explorer;
- in Canada, i tre principali oleodotti per il trasporto del greggio sono l'Interprovincial, che collega Edmonton a Toronto, la Mackenzie Valley e il Kitimat-Edmonton;
- nell'Europa dell'Est, la rete di condotte russa è gestita dalla Transneft, una compagnia di Stato che detiene il monopolio sulle condotte per il trasporto del greggio. Attraverso la sua sussidiaria Transnefteproduct, essa detiene anche il monopolio della rete di tubazioni per il trasporto dei prodotti raffinati. Gli oleodotti

per il trasporto di greggio collegano gli Urali all'Europa centrale ed orientale (il sistema Druzhba), a Novorossijsk sul Mar Nero e a Primorsk sul Baltico. Il terminale di Ventspils in Lettonia, che una volta era lo sbocco di una grande condotta, non viene usato da tempo dalla Transneft. Nella stessa regione possiamo anche menzionare la rete che si estende dall'Europa orientale alla Russia, che collega le raffinerie della Siberia ad Angarsk, e l'oleodotto del Consorzio Petrolifero del Caspio (CPC), che collega il Kazakhstan a Novorossijsk attraverso la Russia. In questa regione ci sono poche tubazioni per il trasporto di prodotti raffinati: tra le più importanti di questa categoria ricordiamo la condotta Samara-Briansk-Leninvaros (Ungheria) e un'altra che serve il Baltico (il sistema Transnefteproduct);
- nell'Europa occidentale, i principali oleodotti per il trasporto di greggio includono il sistema nord-sud che collega i porti del Mare del Nord alla Germania e al Belgio, e il sistema sud-nord che collega i porti del Mediterraneo all'Europa centrale (Oleodotto sud-europeo, TAL e CEL). L'Europa occidentale ha anche qualche grande oleodotto che trasporta prodotti raffinati, come il sistema Trapil in Francia, l'oleodotto Mediterraneo-Rhone, la condotta Rotterdam-Venlo-Ludwigshafen, nonché la rete spagnola;
- nel Medio Oriente, i principali oleodotti per il trasporto di greggio sono la Tapline che congiunge Abqaiq e Sidon (in parte chiusa), l'oleodotto Kirkuk-Tripoli (chiuso), l'oleodotto Sumed (che consente il trasporto del petrolio dagli Stati del Golfo al Mediterraneo senza passare per il Canale di Suez) e l'oleodotto Abqaiq-Yanbu in Arabia Saudita. La maggior parte delle condotte che partono da Iraq e Arabia Saudita sono state chiuse per ragioni politiche in quanto costituiscono un facile bersaglio per i sabotatori.

I principali vincoli nel trasporto per mezzo di condotte

Gli oleodotti operano congiuntamente al trasporto marittimo, come ulteriore anello della catena di distribuzione del greggio. Sono relativamente poche le condotte che collegano direttamente il luogo di produzione alla raffineria e, come si è visto sopra, gli oleodotti che trasportano prodotti raffinati sono relativamente rari tranne che negli Stati Uniti, dove sono stati utilizzati per la prima volta intorno agli anni Trenta. Abbiamo anche comparato i vantaggi e gli svantaggi degli oleodotti con il trasporto per mezzo di petroliere.

In questa sede, un'importante considerazione riguarda il concetto di 'capacità' che nel trasporto di idrocarburi per mezzo di tubature non è un parametro preciso, in quanto dipende da diversi fattori, come la viscosità del prodotto che deve essere pompato. La capacità iniziale può essere considerevolmente aumentata installando successivamente degli impianti di pompaggio secondari.

I vantaggi principali delle condotte rispetto ad altre modalità di trasporto petrolifero (navigazione costiera con navi cisterna di piccole dimensioni, navigazione fluviale, uso della ferrovia e della strada) riguardano i bassi costi operativi, la possibilità di effettuare dei percorsi diretti e l'immunità dalle condizioni climatiche. In contropartita, le tubazioni richiedono forti investimenti con enormi infrastrutture da realizzare da parte delle compagnie petrolifere e implicano una totale assenza di flessibilità nel loro utilizzo.

Pertanto, quali sono i principali vincoli tecnici e operativi nel trasporto per mezzo di condotte?

Nel caso del greggio, i principali vincoli sono quelli imposti dal raffinatore.

Conservazione della qualità del greggio durante il trasporto. Il rischio di contaminazione, per quanto minore per il greggio rispetto ai prodotti raffinati, è senza dubbio reale. Le diverse qualità di greggio possono mescolarsi nella fase di stoccaggio presso il terminale prima del pompaggio; inoltre, il rischio di contaminazione è presente anche nell'oleodotto stesso se lungo di esso si alternano varie tipologie di materia prima. Questo problema non si presenta quando l'intero sistema per lo stoccaggio e il trasporto tramite condotta interessa solo una qualità di greggio, che di fatto è già il più delle volte una miscela di qualità specifiche; per es., questo è il caso dell'Urals Blend che viene estratto in Russia e pompato attraverso l'oleodotto di Druzhba.

Conservazione della quantità. Essa richiede accurati e affidabili metodi di misurazione presso il terminale a monte, la raffineria di destinazione e i terminali a valle. I massimi tassi di perdita ammissibili sono stabiliti contrattualmente. Salvo gravi incidenti all'oleodotto, la maggior parte delle perdite si verifica durante lo stoccaggio.

Vincoli logistici e di sequenza con cui le cariche discontinue vengono immesse nella condotta. Un esempio di tali vincoli è quello riguardante la Societé du Pipeline Sud Européen (SPLSE) che impiega in media 15 giorni per pompare un carico discontinuo di petrolio dal Mediterraneo (Lavera) a Karlsruhe. I prodotti raffinati vengono solitamente movimentati attraverso tubazioni multiprodotto di diametro più piccolo rispetto a quelle utilizzate per il greggio. Queste condotte sono capaci di trasportare praticamente ogni tipo di prodotto raffinato (incluso, a certe condizioni, il GPL), con l'importante eccezione dei combustibili pesanti. Nella rara eventualità che viaggino via tubo, i combustibili pesanti sono movimentati solo per brevi distanze e, di norma, attraverso condotte speciali che vengono scaldate a una temperatura di circa 90° C.

In Europa, le tubazioni per il trasporto di prodotti raffinati hanno un diametro di 32″ e pompano 15 milioni di tonnellate l'anno. La capacità di una condotta dipende non solo dal suo diametro ma anche dalla viscosità del prodotto che deve essere trasportato e dalla potenza delle stazioni di pompaggio; per es., usando lo stesso impianto, una data condotta può pompare una quantità doppia sia di petrolio sia di combustibile liquido.

Nei casi più comuni, quando due o anche tre prodotti leggeri raffinati (benzina, kerosene, carburante per turboreattori e diesel) viaggiano sulla stessa condotta, ciascuno di essi viene immesso in modo discontinuo secondo alcune procedure che regolano, per es., la sequenza con la quale vengono pompati. Poiché i prodotti raffinati devono soddisfare caratteristiche specifiche (densità, contenuto di zolfo e di acqua), occorre che siano prese precauzioni per prevenire la contaminazione nei punti di interfaccia. I prodotti contaminati possono essere rimandati alle raffinerie per la rigenerazione oppure possono essere mescolati con un prodotto finito di qualità inferiore.

I costi di trasporto per mezzo di oleodotti

Contrariamente alla situazione esaminata in precedenza e riguardante il trasporto marittimo, la movimentazione per mezzo di condotte rende difficile operare una distinzione tra il prezzo del servizio di trasporto, o tariffa di trasporto, e il suo costo effettivo. Nel caso del greggio, le imprese che svolgono attività di produzione e raffinazione sono nella maggioranza dei casi le proprietarie delle condotte. Tuttavia, esistono delle eccezioni come l'oleodotto Sumed che collega il Mar Rosso al Mediterraneo e gli oleodotti di proprietà statale dei paesi produttori o esportatori di petrolio.

Nonostante tali eccezioni, la gestione degli oleodotti può essere vista come un'attività finalizzata a generare un profitto non tanto a favore delle imprese che sorvegliano tali infrastrutture, quanto ad assicurare la profittabilità delle attività collegate a monte e a valle.

I costi del trasporto di petrolio tramite oleodotto si possono suddividere in due componenti principali: l'ammortamento dell'investimento e i costi operativi.

Le spese di investimento e il loro ammortamento. L'installazione di una condotta implica un'intera serie di operazioni fondamentalmente semplici; tuttavia, queste devono essere prudentemente pianificate e definite nella loro sequenza per procedere abbastanza velocemente in modo da evitare l'accumulo di perniciose spese in conto capitale.

L'investimento comprende i materiali, l'installazione delle tubazioni, il pagamento dei diritti di transito, la liquidazione dei danni ai proprietari del terreno, la creazione di stazioni di pompaggio più altre spese varie. In alcuni casi include anche i costi per il terminale di stoccaggio collegato alla linea.

I periodi di ammortamento di questi impianti sono variabili. La tubazione viene generalmente ammortizzata in 20-25 anni. Il deterioramento effettivo della condotta avviene però in tempi molto più lunghi, grazie a taluni metodi anticorrosione molto efficaci come la protezione catodica. Per le pompe e i dispositivi di misurazione il periodo di ammortamento è abbastanza rapido a causa del progresso tecnologico e della modernizzazione che ne consegue.

I costi di esercizio. Oltre ai costi fissi quali l'ammortamento e le spese finanziarie, dobbiamo anche considerare i costi che derivano dalla manutenzione delle condotte. Comunque, i costi operativi come quelli del personale non sono veramente di natura variabile in quanto, a meno che la condotta non venga chiusa per lunghi periodi, i membri dello staff restano sempre occupati. Questi costi tendono a variare in funzione della capacità installata della condotta piuttosto che della effettiva quantità di idrocarburi immessa nella stessa.

Malgrado le tubazioni richiedano poca manodopera, il personale è altamente specializzato e pertanto costoso. L'automazione e la gestione a distanza vengono sfruttate a pieno nel tentativo di ridurre il costo del lavoro.

Le spese per l'energia possono rappresentare oltre un terzo dei costi operativi. Questa percentuale dipende dal numero delle stazioni di pompaggio, vale a dire dalla portata della tubazione e dalle caratteristiche geologiche dell'area in cui queste sono immesse. L'utilizzo di energia per tonnellata movimentata varia con il quadrato della quantità inviata nella condotta. Il consumo aumenta nelle aree in cui i balzi altimetrici sono significativi (regioni montuose, aree di destinazione con un'altitudine più elevata rispetto al punto di partenza e così via) e quando, per una data quantità immessa, il prodotto che deve essere trasportato presenta una maggiore viscosità.

Le condotte moderne non richiedono praticamente manutenzione. Tuttavia, maggiore è l'automazione della linea, più alti sono i costi di manutenzione per le stazioni di pompaggio e per gli apparecchi di misurazione. Tra le altre voci di costo, possiamo anche citare i costi assicurativi, le spese d'amministrazione e i costi per il noleggio.

Le tariffe

Anche se le tariffe proposte (o imposte) dalle imprese che gestiscono gli oleodotti tengono conto dei costi classificati come fissi (ammortamento del capitale, spese per il personale e la manutenzione) e come variabili (soprattutto l'energia), esse includono anche fattori di natura commerciale. La componente commerciale dipende dai vantaggi localizzativi di cui godono le condotte petrolifere, vale a dire dal risparmio che possono offrire rispetto al trasporto marittimo. L'oleodotto Sumed, per es., consente di sopperire alla necessità di effettuare un lungo e costoso viaggio intorno al continente africano con navi cisterna troppo grandi per accedere al Canale di Suez (**tab. 3**).

tab. 3. Costi del trasporto per mezzo di condotte

Costi di costruzione (spese di investimento)	
Tubazioni, valvole, apparecchiatura per le tubazioni Costo di installazione	Base: 5 €/pollice/m
Acquisizione dei diritti di transito, liquidazioni ai proprietari del terreno, rimborso danni Verifiche e controlli	15 €/m
Stazioni di pompaggio	Da 1 a 5 milioni di euro
Terminali	Da 2 a 4 milioni di euro
Costi di esercizio	
Stipendi e retribuzioni, costi energetici, manutenzione Altri oneri: affitti, telecomunicazioni, assicurazione, spese generali	

Le altre forme di trasporto

Tutti gli altri mezzi di trasporto di idrocarburi liquidi – cabotaggio (navigazione costiera commerciale), navigazione interna e trasporto su ferrovie e su strada – riguardano quasi esclusivamente i prodotti raffinati, anche se ci sono alcune eccezioni come la Russia, dove volumi consistenti di greggio vengono trasportati per mezzo di ferrovie.

La **tab. 4** fornisce un confronto tra quattro metodi di trasporto di prodotti raffinati e indica gli elementi di costo nonché i vincoli di ciascuno.

Il cabotaggio (navigazione costiera commerciale)

È difficile distinguere chiaramente tra cabotaggio e traffico marittimo in generale. La definizione di cabotaggio (commercio o trasporto in acque costiere) e la sua etimologia (navigazione da capo a capo) indicano il traffico costiero di breve distanza. Come il termine suggerisce, il cabotaggio avviene generalmente in prossimità della costa o all'interno delle acque territoriali di un paese e va visto in contrapposizione ai viaggi lunghi (vale a dire in mare aperto). Il ruolo svolto dal cabotaggio varia con la geografia regionale.

La navigazione di cabotaggio avviene soprattutto per il trasporto di prodotti raffinati in paesi con linee costiere eccezionalmente irregolari. Essa è pertanto altamente utilizzata come mezzo di distribuzione in Giappone e nelle Filippine, mentre negli Stati Uniti è scarsamente utilizzata fuori dal Golfo del Messico e dalla costa orientale.

La situazione in Europa si colloca tra questi due estremi. Diverse aree risultano particolarmente adatte a questo tipo di trasporto: i Pirenei, diverse regioni italiane, la costa della Dalmazia e le raffinerie della zona di Amsterdam-Rotterdam-Anversa (ARA), l'ultima delle quali serve principalmente i porti della Germania, del Regno Unito e della Francia.

Le navi cisterna in servizio di cabotaggio sono in grado di trasportare tutti i tipi di prodotti raffinati, dal GPL ai bitumi; si tratta di navi appositamente predisposte per imbarcare carichi specifici. Alcune di queste unità sono petroliere multiprodotto, con cisterne separate per accomodare i diversi prodotti raffinati. Le compagnie petrolifere sono spesso proprietarie delle loro flotte costiere e noleggiano il tonnellaggio loro mancante da imprese di navigazione specializzate. Le navi per traffico costiero variano, per quanto riguarda la taglia, da poche migliaia a decine di migliaia di tonnellate.

Le tariffe di trasporto per il cabotaggio internazionale sono tra le più alte dell'indice Worldscale. Come spesso avviene per il cabotaggio nazionale, diversi paesi richiedono navi immatricolate presso registri nazionali e le tariffe praticate per i servizi di cabotaggio variano in modo significativo in base alla regolarità del traffico.

Trasporto tramite navigazione interna

Nel trasporto fluviale, più lenti sono i viaggi con le chiatte più basso è il costo del trasporto: il consumo di combustibile è estremamente sensibile alla velocità. La navigazione interna è pertanto perfettamente adatta al trasporto di prodotti pesanti che non richiedono una movimentazione speciale e che hanno un valore scarsamente influenzato da fattori legati al tempo. L'efficienza in termini di costo è quindi maggiore nel caso di trasporto di prodotti poco costosi. La navigazione interna è ideale, per es., per il trasporto di olio combustibile quando si considera una distanza significativa. Poiché è meno vantaggiosa per il trasporto di prodotti bianchi, sta diventando sempre meno significativa anche se la capacità globale di stoccaggio è ubicata per i due terzi presso i corsi d'acqua.

Le navi utilizzate su canali e fiumi variano per dimensione dalle chiatte autopropellenti con portata compresa tra 300 e 1.500 tonnellate ai grandi convogli a spinta

del Mississipi che possono raggiungere le 40.000 tonnellate; chiatte da 5.000 tonnellate fanno servizio di linea sul Reno tra Rotterdam e Basilea. In Europa, la navigazione interna raggiunge la sua massima intensità sul Reno, lungo il quale le chiatte trasportano approvvigionamenti destinati alla Germania, al nord-est della Francia e alla Svizzera. In ogni caso il traffico sul Reno, e quindi l'approvvigionamento di tutte le regioni che serve, è condizionato dalle fluttuazioni del livello delle acque.

Il trasporto ferroviario

Il trasporto ferroviario rimane la principale via di fornitura di depositi non connessi alla fonte di produzione per mezzo di una rete di oleodotti o attraverso il trasporto via mare o tramite corsi d'acqua. Nonostante il fatto che le compagnie ferroviarie offrano tariffe ridotte, il treno resta in generale un modo di trasporto costoso. Confrontato con altre modalità di trasporto di grandi quantitativi, esso risulta costoso soprattutto in Europa, e in qualche modo è più competitivo in Canada e Russia dove le tariffe sono significativamente più basse; in Russia, di fatto, una consistente proporzione di prodotti raffinati viene trasportata su ferrovia.

In Europa, i treni più lunghi possono trasportare fino a 2.500 tonnellate, mentre certi prodotti come il GPL e i lubrificanti possono essere spediti in vagoni singoli di volume compreso tra i 30 e gli 80 m^3. Il prezzo dipende in larga misura dai volumi che devono essere trasportati e una volta che il tonnellaggio raggiunge livelli significativi la costruzione di un oleodotto diventa conveniente.

Il trasporto su strada

Quasi tutta la distribuzione finale di prodotti raffinati avviene su strada, così come gran parte del trasporto tra le raffinerie e i depositi. La maggior parte dei prodotti pesanti (come bitume e olio combustibile) che non possono, salvo speciali circostanze, essere trasportati per mezzo di oleodotti, viaggiano su strada. Le autocisterne sono ideali per trasportare piccoli volumi verso quasi tutte le destinazioni, il che le rende una modalità di trasporto estremamente flessibile.

Il trasporto su strada include anche il rifornimento dei venditori al dettaglio come stazioni di servizio e pompe di benzina, e la consegna di combustibile per uso domestico ai consumatori finali attraverso piccoli camion attrezzati con misuratori del carico pompato.

tab. 4. Confronto dei metodi di trasporto

	Strada	Treno	Fiume	Oleodotto
Investimenti	Bassi a livello unitario, alti nel complesso	Moderati a livello unitario, alti nel complesso	Alti a livello unitario se viene richiesta una significativa efficienza di costo (imbarcazione a spinta)	Molto alti e da realizzare in breve tempo
Costi delle infrastrutture	–	Principalmente sostenuti dallo Stato	Oneri di pedaggio	Alti e interamente sostenuti dalla compagnia
Costi del personale	Molto alti	Abbastanza alti	Alti per le chiatte auto-propellenti, bassi per le imbarcazioni a spinta	Bassi (personale altamente specializzato ma in numero ridotto)
Costi di manutenzione	Molto alti	Alti tranne quando i volumi giustificano impianti collettivi e l'automazione		Molto bassi
Costi del ritorno	Ritorno a carico vuoto	Ritorno a carico vuoto	Ritorno senza carico	Non c'è il ritorno
Caratteristiche della rotta	Viaggio di sola andata, tutte le rotte percorribili; gli ostacoli naturali impongono deviazioni significative	Rete ferroviaria abbastanza capillare e limitata da ostacoli naturali	Laddove esistono, si tratta delle rotte più tortuose	Viaggiano sulle rotte più dirette
Condizioni climatiche durante il trasporto	Molto sensibile	Non molto sensibile	Sensibile	Nessuna influenza
Flessibilità nell'uso	Molto alta	Molto limitata	Molto limitata	Nulla

Nel caso di trasporto di grandi volumi, il mezzo più usato è l'autocisterna semiarticolata con una capacità di 40 tonnellate. Si tratta di camion che coprono in media i 100.000 km l'anno, costano più di 120.000 dollari e che di norma sono di proprietà di speciali imprese di trasporto. Quanto al trasporto finale, questo viene generalmente effettuato tramite autocisterne con una capacità di 20 tonnellate o, in certe regioni, anche meno.

2.3.2 La raffinazione petrolifera

Inquadramento tecnico

Introduzione

Per l'industria petrolifera, la raffinazione rappresenta un anello vitale della filiera produttiva. Di fatto, nessuno consuma petrolio allo stato grezzo; si consumano solo prodotti raffinati, impiegati nei trasporti, negli usi industriali e domestici e nel settore petrolchimico. Benzina, diesel e olio combustibile sono i prodotti maggiormente richiesti. La crescita più rapida dei consumi riguarda il carburante per turboreattori e il diesel; è invece in calo il consumo di olio combustibile. Il consumo mondiale di prodotti raffinati, incluso il combustibile di raffineria, supera i 3,6 miliardi di tonnellate l'anno, equivalenti a 80 milioni di barili al giorno. Secondo i dati dell'Agenzia Internazionale per l'Energia, nel 1973 il consumo annuale era di appena 2,75 miliardi di tonnellate. Il fine dell'attività di raffinazione è quello di trasformare i diversi tipi di greggio in prodotti finiti che soddisfino alcune caratteristiche precise (**fig. 6**).

Date le finalità del presente lavoro, non verranno presi in esame gli impianti di ultima generazione, il cui compito non è tanto quello di ottenere prodotti finiti, quanto quello di trasformare il greggio ultrapesante nei cosiddetti greggi sintetici utilizzando unità di conversione. Il greggio sintetico che ne deriva è di qualità molto più elevata ed è pertanto più facile da commercializzare. Alcuni impianti di questo tipo si trovano in Venezuela.

La raffinazione del petrolio, vale a dire la trasformazione del petrolio greggio in prodotti finiti, era in passato un'attività abbastanza immediata: per separare le frazioni utili come i lubrificanti era sufficiente un semplice processo di distillazione. Nel 1863, la costruzione a Boston della prima unità al mondo di distillazione segnò la nascita della moderna industria di raffinazione. Lo scopo di quell'unità era produrre olio per illuminazione, il solo prodotto petrolifero allora consumato. La successiva invenzione dell'automobile stimolò una rapida espansione della domanda di benzina e diesel. Emersero, allo stesso tempo, nuove tecniche di raffinazione, come la distillazione continua e il processo di cracking termico; a queste fecero seguito il reforming termico e successivamente, subito prima della Seconda Guerra Mondiale, fu introdotta la catalisi nei processi di trasformazione.

Attualmente, le principali operazioni di raffinazione rientrano in quattro categorie: *a*) separazione del greggio in vari tagli o frazioni; *b*) miglioramento delle qualità di alcune frazioni; *c*) trasformazione delle frazioni pesanti in frazioni più leggere (conversione); *d*) preparazione finale di prodotti finiti attraverso la miscelazione (*blending*) (**fig. 7**).

Le raffinerie si compongono di un certo numero di parti distinte: *a*) l'impianto di lavorazione vero e proprio, dove il greggio viene suddiviso in tagli, alcuni dei quali vengono valorizzati e quelli pesanti vengono convertiti in frazioni più leggere; *b*) gli impianti ausiliari, vale a dire strutture che producono l'energia necessaria per il funzionamento dei processi di raffinazione (combustibile, elettricità, vapore, ecc.); *c*) i serbatoi di stoccaggio; *d*) le infrastrutture di ricezione e distribuzione e le unità di miscelazione.

Gli impianti di lavorazione

Ogni tipo di greggio esistente sul mercato è unico, in quanto dipende dal giacimento di origine. I greggi più comuni hanno una densità compresa tra 0,8 g/cm^3, vale a dire 45° API, e 1,0 g/cm^3, ovvero 10° API (i gradi API, American Petroleum Institute, costituiscono un'unità di

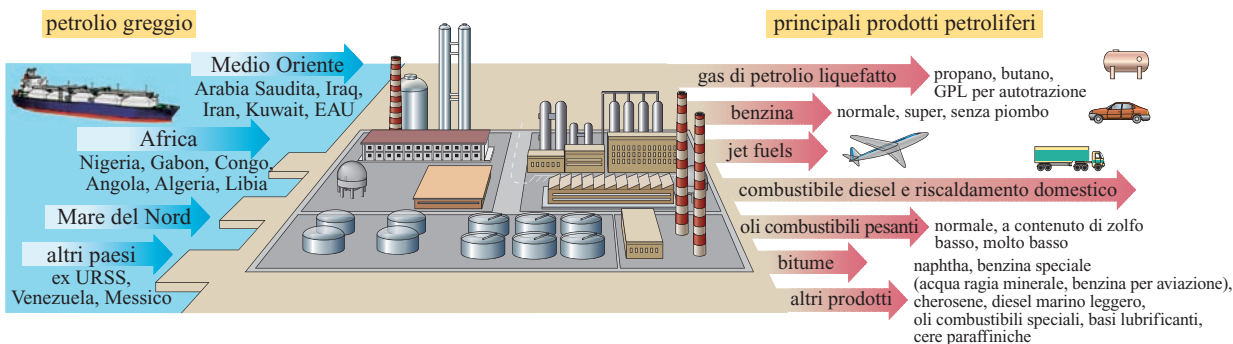



fig. 6. Obiettivo della raffinazione.

misura standard della densità del greggio). Dai greggi leggeri si ottengono maggiori quantità di prodotti leggeri (carburanti per autotrazione), mentre da quelli pesanti vengono prodotte frazioni più pesanti come l'olio combustibile pesante.

La distillazione atmosferica o *topping* suddivide il greggio nei differenti tagli che vanno dalle frazioni più leggere al gasolio, al kerosene, alla benzina e infine al residuo atmosferico. Generalmente, nella condizione in cui si trovano a seguito del processo di distillazione atmosferica, questi tagli non possono essere utilizzati senza essere sottoposti a ulteriore lavorazione. Per es., il residuo atmosferico viene normalmente trattato in una torre di frazionamento sotto vuoto (*vacuum*) per separare una frazione leggera (gasolio da vuoto) e una frazione pesante (residuo da vuoto). Il primo può essere successivamente utilizzato come carica per la produzione di tagli più leggeri attraverso processi come il cracking catalitico, mentre il secondo può fungere da base per la produzione di bitume o di olio combustibile. In modo analogo, dal momento che il numero di ottano contenuto nella benzina pesante che si ottiene da questa fase del ciclo di raffinazione è troppo basso affinché la stessa possa essere usata come base per produrre benzina per autotrazione, questa viene ulteriormente lavorata in un'unità di reforming catalitico. Un altro processo ugualmente volto ad aumentare il numero di ottano (di benzina a elevata densità) è l'isomerizzazione.

Ulteriori processi di lavorazione finalizzati a eliminare il contenuto di zolfo dai prodotti raffinati sono oggi sempre più richiesti. I combustibili devono quindi soddisfare norme estremamente restrittive circa il contenuto di zolfo (in Europa, 50 ppm per benzina e diesel a partire dal 2005; negli Stati Uniti, 30 ppm per gli stessi prodotti a partire dal 2006). La maggior parte dei tagli viene pertanto lavorata in unità di idrodesolforazione.

fig. 7. Principi fondamentali della raffinazione.

Gran parte dei moderni impianti di raffinazione includono anche unità di conversione, nelle quali le molecole di idrocarburi costituenti le frazioni pesanti vengono spezzate al fine di ottenere molecole più leggere. Tra i vari processi di cracking, possiamo distinguere le seguenti tipologie: il cracking termico (processo di *viscosity breaking*, vale a dire di riduzione della viscosità della carica e processo di *coking* applicato al residuo da vuoto); il cracking catalitico (all'interno del quale il processo più comune è il cracking catalitico a letto fluido o FCC); il cracking idrogenante (*hydrocracking*), con il quale in uno o più processi catalitici il gasolio da vuoto viene trattato in presenza di idrogeno ad alta pressione.

La sequenza delle operazioni di raffinazione dipende in gran parte dal tipo di greggio che deve essere lavorato e dalle richieste del mercato in termini di prodotti finiti (volume e qualità). Per es., il processo FCC è più adatto per produrre cariche per le benzine, mentre l'hydrocracking è ideale per produrre diesel di alta qualità e, in alcuni casi, carburante per turboreattori.

Fluidi ausiliari, stoccaggio, miscelazione e distribuzione

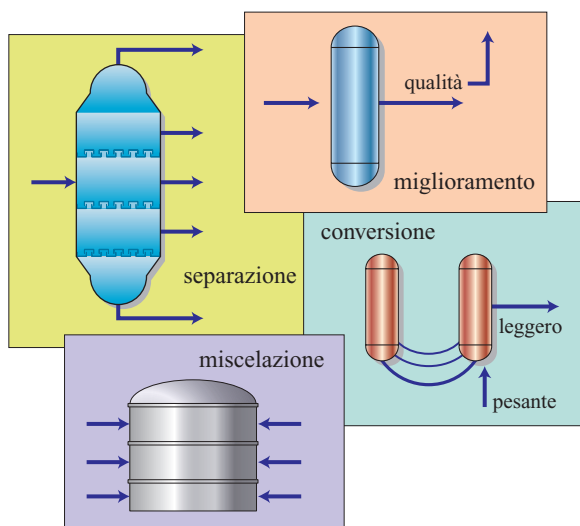
Negli impianti di raffinazione si produce una grande quantità di fluidi ausiliari quali il combustibile, l'elettricità, il vapore, l'aria compressa e l'acqua da raffreddamento. In diversi casi, tuttavia, le raffinerie devono importare dalla rete di distribuzione parte dell'energia elettrica di cui necessitano.

I prodotti finali si ottengono tramite miscelazione dei prodotti intermedi e semilavorati (che vengono anche denominati basi) provenienti direttamente dalle unità di raffinazione. Le miscele sono calibrate al fine di soddisfare le specifiche e la domanda di prodotti commerciali.

Le aree di stoccaggio occupano uno spazio significativo: alcuni serbatoi possono contenere oltre 100.000 m^3 di petrolio. I serbatoi utilizzati per lo stoccaggio dei prodotti finali sono invece più piccoli. Le raffinerie devono anche essere dotate di strutture per la ricezione del greggio e la distribuzione dei prodotti.

Gli impianti di raffinazione: tipologie

Le raffinerie possono essere classificate in tre categorie, in base al loro livello di complessità:

- *topping* o raffinerie con schema impiantistico semplice, costituite essenzialmente da torri di frazionamento atmosferico come pure, nella maggior parte dei casi, da un'unità di reforming catalitico e da unità di desolforazione per i distillati medi;
- le cosiddette raffinerie complesse, che sono anche dotate di unità di conversione (**fig. 8**) in cui avvengono processi che, in base alla natura, variano dal cracking catalitico a letto fluido al cracking idrogenante e

al cracking termico che riduce la viscosità della carica (*visbreaking*);
- le cosiddette raffinerie ultra-complesse, che si caratterizzano oltre che per la presenza di impianti di conversione standard anche per gli impianti di conversione profonda capaci di lavorare direttamente i residui al fine di ottenere prodotti commerciabili (prodotti raffinati leggeri, gas, elettricità e così via). Le raffinerie ultra-complesse sono ancora piuttosto rare, a meno che non si facciano rientrare in questa categoria i semplici processi di coking. Negli Stati Uniti esiste un certo numero di raffinerie ultra-complesse, appositamente progettate per lavorare i greggi pesanti.

I fattori economici

La situazione mondiale dell'industria di raffinazione

Nel 2004, la capacità globale di raffinazione, espressa in termini di capacità di distillazione atmosferica, era nell'ordine di 4,1 miliardi di tonnellate l'anno, vale a dire circa 82 milioni di barili al giorno. Nel 1950, era di poco superiore a 1 miliardo di tonnellate, ma da quel momento in poi crebbe velocemente raggiungendo nel 1980 il livello medio di 4 miliardi. L'apparente stagnazione della capacità tra il 1980 e il 2004 nasconde il fatto che la stessa era effettivamente scesa al di sotto dei 3,6 miliardi di tonnellate nel 1985, a seguito della seconda crisi energetica, per poi aumentare di nuovo solo dopo l'improvviso crollo delle quotazioni petrolifere nel 1986 (**fig. 9**).

Questa apparente stabilità in termini di capacità globale che si manifesta a partire dal 1980 cela anche alcune significative differenze geografiche. In termini approssimativi, possiamo dire che la capacità del Nordamerica (che continua a essere l'area di raffinazione più importante a livello mondiale) è rimasta praticamente invariata dal 1980, mentre, nello stesso periodo, quella dell'Europa occidentale si è ridotta del 30 per cento. La maggior parte delle nuove raffinerie è stata costruita in Medio Oriente e in Asia; inoltre, i progetti per la costruzione di nuovi impianti di raffinazione si concentrano soprattutto in Asia.

Nel complesso, si contano poco più di 700 raffinerie in tutto il mondo. La capacità media di una raffineria è quindi nell'ordine di 6 milioni di tonnellate l'anno, vale a dire 120.000 barili al giorno. Tuttavia, le raffinerie più grandi possono lavorare ogni anno oltre 25 milioni di tonnellate (500.000 barili al giorno); molti piccoli impianti di raffinazione con una capacità corrispondente a 1 milione di tonnellate l'anno si localizzano invece nei paesi produttori di petrolio come gli Stati Uniti e nei paesi che presentano basso consumo.

Questa espansione della capacità di raffinazione è stata accompagnata da una proliferazione perfino più rapida della capacità di lavorazione secondaria (processi di reforming, cracking, ecc.) nel tentativo di aumentare le rese e di migliorare la qualità dei distillati leggeri e medi (carburanti), e di ridurre simultaneamente la produzione di combustibili pesanti, per i quali si è registrato un crollo della domanda.

La vera sfida che l'industria di raffinazione deve affrontare è come adeguarsi ai cambiamenti che interessano il mercato. Mentre il declino della domanda di olio combustibile pesante e la robusta crescita del consumo di carburanti non sono fenomeni nuovi, alcuni recenti sviluppi riguardanti i requisiti di qualità dei prodotti hanno avuto un impatto significativo sulla raffinazione. Tra questi:
- l'eliminazione del piombo dalla benzina: l'indice di ottano è un indicatore chiave della qualità della benzina in quanto indica la resistenza del carburante

fig. 8. Schema di raffinazione con conversione. HCO (Heavy Cycle Oil); LCO (Light Cycle Oil).

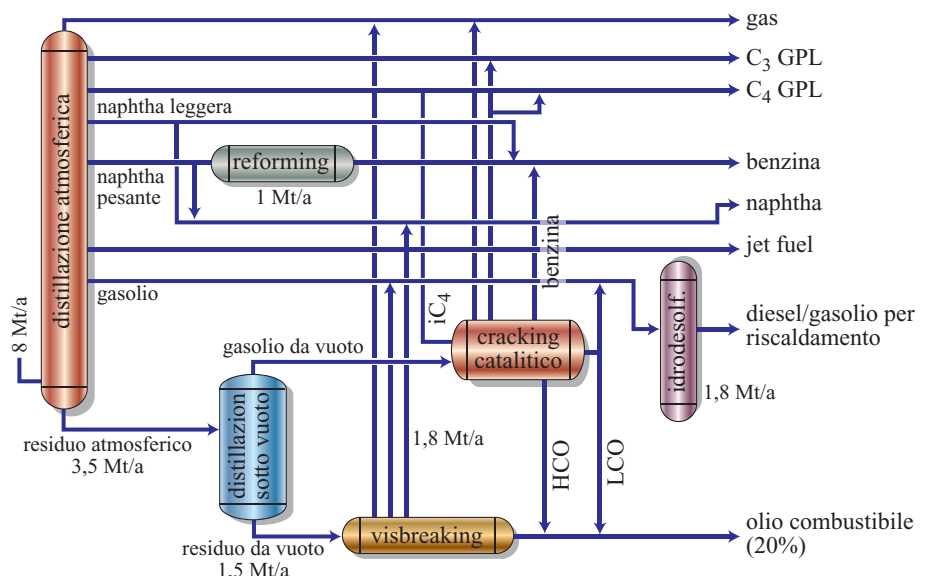
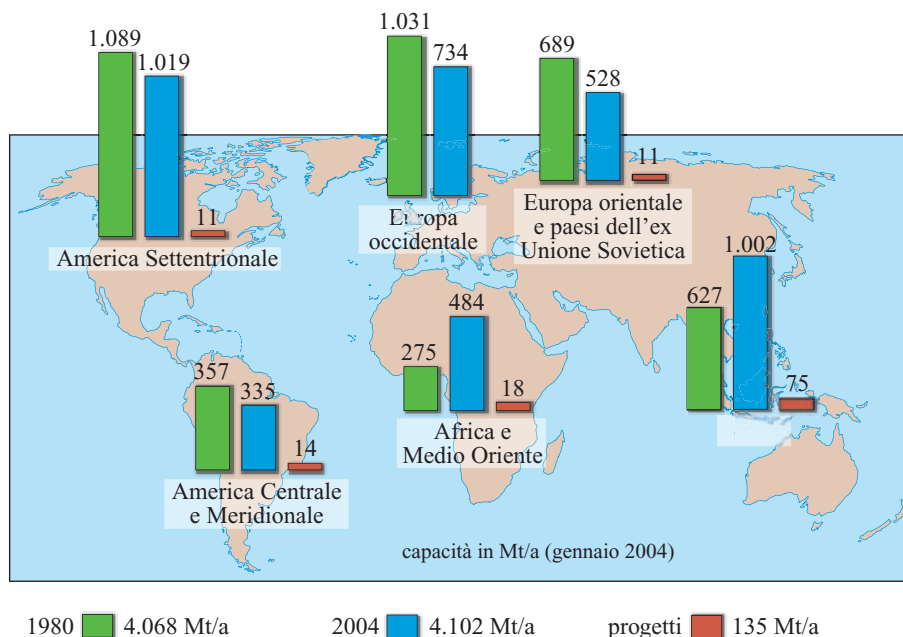



fig. 9. Capacità di raffinazione nel 1980 e nel 2004 e progetti.

1980 4.068 Mt/a 2004 4.102 Mt/a progetti 135 Mt/a

all'autocombustione, il fenomeno che causa la detonazione nei motori a scoppio. Quanto è maggiore l'indice di ottano, tanto più elevata è la resistenza alla detonazione. Per aumentare il numero di ottano, si aggiungevano tradizionalmente miscele di piombo alla benzina. Il divieto di utilizzo del piombo ha portato all'introduzione di nuove tecniche di lavorazione volte a produrre benzine ad alto numero di ottano, ma prive di piombo;

- la riduzione del contenuto di solfuri dei carburanti (benzine e distillati medi), conseguita attraverso la costruzione di unità di desolforazione e la conversione degli impianti esistenti;
- l'introduzione di nuove restrizioni sulla qualità dei carburanti, come le limitazioni sul contenuto di composti olefinici e di aromatici, che ha comportato la necessità per i raffinatori di ripensare i tradizionali processi di produzione.

I costi di raffinazione

Gli investimenti

La costruzione di una nuova raffineria è un'operazione lunga, costosa e complessa. Intercorrono circa tre anni tra la decisione di costruire l'impianto di raffinazione e la sua messa in attività; questo periodo è preceduto da mesi, se non anni, di ricerca preliminare. L'ammontare dell'investimento necessario per la costruzione di una raffineria dipende principalmente dalla dimensione, dalla complessità e dalla localizzazione della stessa.

La dimensione e la complessità. Si stima che, in generale, costruire una raffineria in Europa con una capacità di 160.000 barili al giorno (8 milioni di tonnellate l'anno), dotata di unità di cracking catalitico, termico e di produzione della benzina costi circa 1,5 miliardi di dollari. Tale costo potrebbe aumentare in modo significativo se si aggiungono le nuove normative antiinquinamento eccezionalmente restrittive, riguardanti non solo gli spazi immediatamente circostanti la raffineria (rifiuti) ma anche la qualità dei prodotti.

Nel caso di una raffineria leggermente più piccola (5 milioni di tonnellate l'anno) e meno complessa (distillazione atmosferica con reforming catalitico e impianti di desolforazione), il costo risulterebbe meno della metà di quello dell'impianto di raffinazione più grande appena esaminato. Per contro, una raffineria dotata di un'unità di conversione profonda, come il coking a letto fluido con gassificazione del coke o del residuo del cracking idrogenante, costerebbe almeno 1 miliardo di dollari in più (**tab. 5**) rispetto a una raffineria dotata di un impianto di conversione convenzionale (per es., FCC).

Complessità a parte, la dimensione dell'impianto genera alcune significative economie di scala: se si raddoppia la carica trasformata da un reattore, la quantità di acciaio necessaria per la costruzione dello stesso (e dunque il suo costo) aumenta approssimativamente di appena due terzi (infatti, la quantità di acciaio necessaria è proporzionale alla superficie del reattore, che aumenta con il quadrato delle dimensioni; il volume aumenta invece con il cubo delle dimensioni). Queste economie di scala, tuttavia, non possono superare i limiti di dimensione di alcune unità. La capacità massima di un'unità di distillazione atmosferica sarà, per es., prossima ai 12 milioni di tonnellate l'anno; di conseguenza, le raffinerie

con capacità più elevate avranno due colonne di distillazione atmosferica.

La localizzazione. I costi di trasporto e di assemblaggio degli impianti e dei macchinari di una raffineria sono elementi significativi dei costi totali di costruzione. Una raffineria realizzata a grande distanza dagli stabilimenti che producono i suoi principali componenti (colonne, reattori, ecc.) sarà quindi più costosa rispetto a un'identica raffineria costruita vicino agli stessi (come accade nei principali paesi industrializzati). La scarsità di risorse umane qualificate a livello locale implica poi la necessità di inviare sul posto tecnici esterni, e questo anche ha un significativo impatto sui costi. Infine, condizioni climatiche rigide (come in Siberia o nell'estremità settentrionale del Nordamerica) possono accrescere i costi per le attrezzature dell'impianto di raffinazione.

Altri fattori. Poiché le aree esterne destinate ai servizi ausiliari (produzione di fluidi ausiliari, terminali per lo stoccaggio, aree di carico e scarico) possono contribuire per oltre la metà ai costi di investimento di un impianto di raffinazione semplice, la configurazione della raffineria ha un impatto importante sull'ammontare dell'investimento stesso. Per es., l'autonomia in termini di energia elettrica (acquistata dalla rete di distribuzione o prodotta localmente) e la dimensione del parco serbatoi di stoccaggio, così come la dimensione delle aree di carico e scarico e i metodi impiegati per tali operazioni sono tutti elementi che influenzano i costi. In alcuni casi, la raffineria può essere progettata per trattare greggi speciali come il greggio solforoso, e ciò incrementa in modo significativo i costi del reattore.

La ripartizione dei costi

I costi vengono tradizionalmente suddivisi in costi variabili, che sono direttamente proporzionali all'ammontare di greggio lavorato, costi fissi espliciti, che sono indipendenti dal processo di lavorazione, e costi del capitale.

I costi variabili. Questi costi includono il prezzo di prodotti chimici e dei catalizzatori e le spese finanziarie associate all'immobilizzazione del greggio e dei prodotti durante le fasi di produzione e stoccaggio.

A partire dalla scomparsa virtuale del piombo tetraetile, che inizialmente veniva usato come additivo, i costi variabili relativi ai prodotti chimici sono risultati contenuti. Tuttavia, altri additivi vengono aggiunti in misura crescente ai prodotti raffinati per migliorare le loro caratteristiche (ma questo non sempre si verifica a livello di raffineria).

I catalizzatori vengono utilizzati in diversi processi di raffinazione come il reforming, il cracking, l'isomerizzazione, l'alchilazione e l'idrodesolforazione. Quando vengono utilizzati nel reforming, essi contengono metalli preziosi e il loro prezzo può raggiungere diverse centinaia di dollari per kg o anche di più. Il catalizzatore viene perciò rigenerato (in modo continuo, nelle unità di lavorazione più nuove), e alla fine del ciclo di lavorazione i metalli preziosi vengono recuperati e riutilizzati. Nel cracking catalitico, tuttavia, il catalizzatore consumato viene continuamente rimosso dall'unità e ne viene introdotto uno nuovo. I costi totali del catalizzatore possono arrivare a diversi dollari per tonnellata di greggio lavorato.

Per evidenziare i costi di immobilizzazione, si può osservare una tipica raffineria europea che lavora greggio proveniente dal Medio Oriente. Occorrono 40 giorni per il trasporto del greggio alla raffineria; prima di essere lavorato, il petrolio greggio viene stoccato per diverse settimane per consentire alle impurità di fuoriuscire e assicurare che non si verifichino cali delle giacenze e che sia soddisfatto l'ammontare di scorte di emergenza legalmente imposto. Il processo di lavorazione è rapido, ma, a seguito dello stesso, i prodotti finiti vengono immagazzinati per qualche settimana. In generale, possono passare settimane o anche mesi tra l'acquisto del greggio e la vendita dei prodotti da questo ottenuti.

tab. 5. Costi di investimento di una raffineria (milioni di dollari)

	Raffineria semplice 5 Mt/anno	Raffineria complessa 8 Mt/anno	Raffineria ultra-complessa 8 Mt/anno
Unità di lavorazione (escluso il cracking)	230	360	360
Processi di cracking (FCC, Alchilazione, visbreaking)	–	375	375
Processo di conversione profonda	–	–	700
Servizi ausiliari (unità di produzione di fluidi ausiliari, terminali di stoccaggio, mezzi per la navigazione marittima)	550	740	1.020
Totale	780	1.475	2.455

Nello stesso tempo, il costo del greggio, già pagato ma dal quale non è stato ancora realizzato alcun valore, deve essere coperto: per es., ricorrendo al prestito. I costi di immobilizzazione possono pertanto essere superiori ai 2 dollari per tonnellata di greggio lavorato.

I costi fissi espliciti. Questi includono i costi per il personale e i costi per la manutenzione, i costi assicurativi, gli oneri e le spese generali; tutte voci sulle quali le quantità raffinate incidono in misura limitata.

I costi per il personale sono indipendenti dal fatto che la raffineria operi o meno a pieno regime. Il numero di occupati in un impianto di raffinazione varia molto. Una raffineria semplice impiegherà un minimo di 200-250 persone. Tuttavia il numero degli occupati dipende molto più dalla complessità della raffineria che dalla sua dimensione. In Europa, una raffineria mediamente complessa e di grandi dimensioni può impiegare anche più di 1.000 persone. Esistono poi altri fattori che possono portare a un aumento del fabbisogno di personale, come la presenza di tante piccole unità all'interno della stessa raffineria o l'esistenza di un'ampia struttura che si occupa di servizi sociali (come nelle raffinerie dell'ex URSS).

I costi di manutenzione sono più o meno proporzionali all'investimento iniziale e possono rappresentare una percentuale annua compresa tra il 3 e il 4% dell'investimento stesso.

Le spese generali includono oneri, costi assicurativi e spese operative di vario genere.

I costi del capitale (recupero e rendimenti). Il capitale deve essere comunque recuperato, indipendentemente dal fatto che si tratti del costo di investimento iniziale di una nuova raffineria, dei costi di ammodernamento di una struttura già esistente o di quelli per la costruzione di un nuovo impianto all'interno di una raffineria esistente. Esso, inoltre, deve generare anche un'entrata. Se un investimento viene interamente finanziato mediante un prestito, i corrispondenti costi del capitale incorporano rimborsi e interessi su base annua. Se si ricorre interamente all'autofinanziamento, il raffinatore deve recuperare il capitale investito e generare un ricavo.

Tornando all'esempio della raffineria con una capacità annua di 8 milioni di tonnellate e del valore di 1,5 miliardi di dollari, immaginiamo che il capitale investito venga interamente finanziato con un prestito da rimborsare in 10 anni con un tasso di interesse dell'8 per cento: il costo medio annuo sarà di circa 200 milioni di dollari per i primi 10 anni di vita della raffineria, poi nullo negli anni successivi. Questo dato si suddivide nel seguente modo: capitale + interesse + (con la raffineria che lavora a pieno regime) un costo di 25 dollari per tonnellata di greggio lavorato.

I costi totali e i fattori connessi. I costi di raffinazione dipendono, come abbiamo visto, da una grande quantità di elementi, il che rende complicata l'elaborazione di accurate stime di costo. I costi fissi possono incidere fino all'80% del costo totale di lavorazione di ogni tonnellata di greggio. Di questi costi fissi, i costi del capitale sono particolarmente significativi. Ciò significa che i costi totali possono variare enormemente a seconda che il costo dell'impianto sia stato o meno completamente coperto.

Se consideriamo una nuova raffineria dotata di un impianto di conversione convenzionale come descritto sopra, i costi totali per tonnellata di greggio lavorato sono nell'ordine di 35 dollari o più, a condizione che essa stia operando al suo massimo livello di capacità pari a 8 milioni di tonnellate l'anno. Ovviamente, i costi per tonnellata aumentano in modo significativo se la raffineria sta lavorando molto al di sotto della sua capacità.

Se, d'altro canto, si considera l'esempio di un impianto di raffinazione il cui investimento sia stato in gran parte recuperato (come nel caso della maggior parte delle raffinerie che operano nelle principali regioni di raffinazione), i costi sono molto più bassi, perfino pari a 15 dollari per tonnellata. Ma questi raffinatori sono comunque soggetti alle necessarie spese per gli investimenti in ammodernamenti, anche se volti unicamente a migliorare la qualità dei loro prodotti o a ridurre l'impatto ambientale della raffineria.

Questi costi, espressi in tonnellate o in barili di greggio lavorato, sono confrontabili con margini di raffinazione realizzati dagli operatori (margini che variano in base alle condizioni di mercato).

Oltre ai costi del capitale, altri fattori ricoprono un ruolo più o meno significativo; primo tra questi è il tasso di utilizzo della capacità. In una raffineria che opera al 66% della sua capacità, i costi fissi unitari di lavorazione sono il 50% più alti di quelli di una raffineria che opera a pieno regime. In teoria, pertanto, è nell'interesse della raffineria operare al più alto livello possibile di capacità. La realtà può divergere dalla teoria nel caso in cui una produzione in eccesso in una data area di raffinazione inondi il mercato con conseguente flessione dei margini conseguiti; in questa situazione, è possibile che l'interesse della raffineria sia quello di ridurre, almeno temporaneamente, il tasso di utilizzo della sua capacità.

Come abbiamo visto, in base alla legge delle economie di scala, più grande è la raffineria più piccolo è l'investimento unitario e, di conseguenza, più bassi sono i costi del capitale. Inoltre, per un dato tasso di capacità operativa, più grande è la raffineria più bassi sono i costi unitari di lavorazione al netto del capitale investito. La dimensione della raffineria ha una scarsa connessione con i costi del personale e con le spese generali, e i costi di manutenzione aumentano in misura proporzionalmente inferiore agli incrementi dimensionali; da qui, il concetto di soglia minima del rapporto costo-efficacia che, per la distillazione atmosferica, è nell'ordine di 5 milioni di

tonnellate l'anno (100.000 barili al giorno). Se si escludono alcuni casi molto speciali, oggi non esistono raffinerie più piccole.

La complessità e la localizzazione della raffineria influenzano non solo i costi del capitale investito ma anche i costi collegati alle risorse umane, alle operazioni di manutenzione e altri elementi. Come potremo notare nelle pagine successive, le raffinerie complesse, rispetto alle raffinerie semplici, sono in grado di ottenere margini più elevati grazie ai quali possono coprire i loro più alti costi di raffinazione.

I margini di raffinazione

Definizioni

Il *margine (lordo) di raffinazione* per ogni tonnellata di greggio lavorato è la differenza tra il valore franco fabbrica (*ex-works*) dei prodotti ottenuti dal processo di raffinazione e il costo del greggio che viene immesso nella raffineria (input di raffineria); il valore di realizzo dei prodotti si calcola moltiplicando il loro prezzo per le rispettive rese, che variano da una raffineria all'altra.

Il *margine netto* è uguale al margine lordo meno i costi variabili, che includono i prodotti chimici, i catalizzatori e gli oneri di trasporto connessi all'immobilizzazione, specialmente allo stoccaggio, di greggio e prodotti.

Per raggiungere il punto di pareggio, il margine lordo deve coprire i costi totali di lavorazione; in altri termini, il margine netto deve coprire i costi fissi di raffineria, vale a dire tutti i costi espliciti e i costi del capitale. Il risultato operativo è quindi uguale al margine netto meno i costi fissi.

Dovremmo notare che il valore realizzato sui prodotti prende in considerazione la produzione netta (cioè venduta) della raffineria, vale a dire quella che resta una volta sottratti i consumi interni dei gas di raffineria e di olio combustibile da parte degli impianti ausiliari. Questi consumi non sono trascurabili: in una raffineria dotata di un impianto di conversione convenzionale, rappresentano circa il 5-6% del greggio lavorato. Ai fini della presente esposizione, anche se classificati come costi variabili, questi consumi non verranno inclusi nei costi di lavorazione da confrontare con i margini.

I margini per una tipica raffineria, noti come *indicatori di margine*, vengono pubblicati dalle compagnie petrolifere e dalla stampa commerciale. In Europa, gli indicatori di margine fanno riferimento in genere a una raffineria immaginaria localizzata a Rotterdam e che opera in un ambiente altamente competitivo.

È anche possibile calcolare un *margine unitario*, equivalente alla differenza tra il valore dei prodotti ottenuti da una determinata unità di raffinazione e quello delle materie prime. A differenza dei prodotti finiti, le materie prime e i prodotti intermedi non hanno alcun valore di mercato. Possiamo tuttavia valutarne il prezzo sulla base dei loro potenziali usi; per fare ciò, si ricorre a un costo opportunità, ossia al prezzo che la materia prima o il prodotto avrebbero se venissero utilizzati per un uso alternativo rispetto a quello corrente.

I margini unitari sono di grande interesse per i raffinatori in quanto indicano quali unità sono profittevoli, quali devono lavorare al massimo della capacità e quali dovrebbero lavorare a intensità ridotta. Tuttavia, questi imperativi economici spesso non sono praticabili a causa dell'esistenza di vincoli tecnici.

I fattori che influenzano i margini

Il margine lordo conseguito da una raffineria dipende essenzialmente dal suo grado di complessità. Un impianto di raffinazione dotato di unità di cracking per basi di benzine a elevato numero di ottano produce prodotti più leggeri (carburanti) che soddisfano caratteristiche estremamente restrittive e che hanno un elevato valore di mercato.

Inoltre, una raffineria sofisticata può trattare molto più rapidamente greggi pesanti o ricchi di zolfo, utilizzando il suo impianto di conversione al massimo della capacità. Rispetto alle qualità più leggere e più dolci, questi greggi presentano differenziali di prezzo spesso significativi che aumentano ulteriormente in presenza di più elevate quotazioni petrolifere.

Un margine migliore non significa necessariamente un maggiore profitto, in quanto i costi di una raffineria complessa sono più alti di quelli una raffineria semplice. In realtà, i margini conseguiti sono talvolta considerevolmente più alti dei margini pubblicati. Sono diverse le ragioni alla base di questa circostanza. I margini pubblicati si riferiscono solamente ai prodotti principali (come carburanti per autotrazione e olio combustibile), ma non a prodotti speciali (oli, bitumi, GPL, prodotti petrolchimici e così via) che sono spesso più redditizi dei primi. Per es., oli stoccati, ottenuti attraverso processi di raffinazione sempre più complessi, e in alcuni casi anche quelli finiti, offrono generalmente rendimenti allettanti. Qualche raffineria sfrutta questa situazione a suo vantaggio producendo per mercati di nicchia. Analogamente, una raffineria che fa parte di un complesso petrolchimico può, meglio di altre, valorizzare certi tagli (naphtha, ecc.) e beneficiare dei più bassi costi delle materie prime.

Più in generale, laddove le raffinerie godono di una posizione geografica favorevole, i prezzi (perfino quelli dei prodotti principali) sono spesso più alti di quelli applicati per calcolare l'indicatore di margine: una raffineria localizzata nell'entroterra, e per di più in una regione di importazione petrolifera, venderà i suoi prodotti a prezzi maggiori rispetto a quelli dati dagli indici internazionali (Rotterdam, Golfo statunitense, Singapore, ecc.).

Le variazioni nei margini

Fino a metà degli anni Settanta, i margini sono rimasti su livelli abbastanza soddisfacenti per l'industria di raffinazione. Il crescente consumo di prodotti raffinati assicurava margini in grado di coprire i costi marginali di lungo periodo, incluso il recupero del capitale investito e la sua remunerazione. La principale preoccupazione per le compagnie petrolifere (e per molti Governi) era come soddisfare la domanda. Nei maggiori paesi europei, ciò implicava la costruzione ogni anno di una nuova raffineria o l'installazione di nuova capacità per un ammontare equivalente a quello di un nuovo impianto.

Per tutto il decennio, i margini di una raffineria tipica rimasero in media sui 2 dollari al barile. Se consideriamo l'erosione del potere di acquisto della moneta, questo dato corrisponderebbe a circa 7 dollari al barile in valuta corrente.

Nel decennio successivo, tuttavia, la situazione mutò drasticamente e i margini crollarono in modo pressoché indiscriminato. I rialzi delle quotazioni petrolifere nel 1973 (a seguito della Guerra dello Yom Kippur) e nel 1979-80 (con la rivoluzione iraniana) determinarono un rallentamento dei consumi e successivamente una loro flessione. Le enormi eccedenze di olio combustibile dovute al declino della domanda e alla mancanza di capacità di conversione ebbero l'effetto di ampliare il divario tra i prezzi di questo prodotto, che erano già molto bassi, e quelli dei prodotti leggeri.

Allo stesso tempo, la capacità di raffinazione cominciò a superare l'offerta in modo significativo, specialmente in Europa e negli Stati Uniti. Questo eccesso di capacità ebbe due conseguenze: dal momento che i costi marginali di lavorazione per barile erano molto bassi, sempre più raffinatori cominciarono a lavorare quantità crescenti di greggio aumentando così il surplus di prodotti (un guadagno di breve termine con conseguenze di lungo termine). Il risultato finale fu un crollo dei margini.

Poiché, in condizione di eccesso di capacità, i costi totali di raffineria dovevano essere ripartiti su una quantità di prodotto di gran lunga superiore al volume ottimale, i costi unitari aumentarono in modo significativo. Questo *effetto a forbice*, che si verificò congiuntamente alla stagnazione della domanda nel periodo 1980-85, si tradusse in una bassa profittabilità che costrinse i raffinatori a ridurre la loro capacità. Negli Stati Uniti, questa riduzione si verificò rapidamente e in misura relativamente limitata; tuttavia, con la ristrutturazione dell'industria di raffinazione, vennero chiuse molte raffinerie piccole e indipendenti. In Europa, essa si verificò più tardi ma con un effetto molto più drastico: su 150 raffinerie, ne vennero chiuse circa 50. Inoltre, molte delle raffinerie sopravvissute videro la loro capacità di distillazione ridursi drasticamente a seguito della chiusura degli impianti più vecchi; in alcuni casi, avvenne anche la conversione degli impianti di distillazione in unità di visbreaking. In Giappone, la ristrutturazione fu di portata più limitata in quanto il paese era un grande importatore di prodotti (soprattutto da Singapore e dal Golfo Persico) e non aveva problemi di eccesso di capacità.

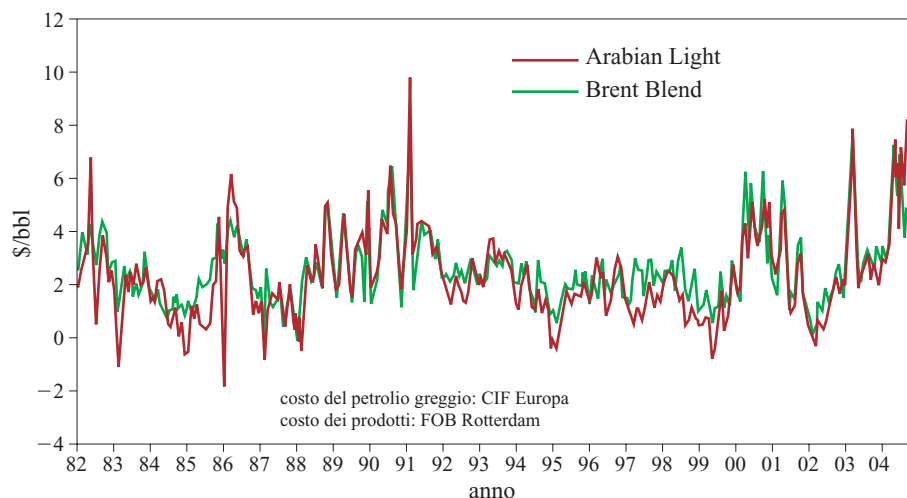
Questo impulso a ridurre la capacità terminò intorno al 1985, in corrispondenza del contro-shock petrolifero (con la politica delle quote produttive adottata dall'OPEC e con i prezzi del greggio basati su accordi netbacks). Il brusco crollo delle quotazioni del greggio che derivò da tali politiche rilanciò il consumo di prodotti, stimolato anche dalla nuova domanda delle economie emergenti. La caduta del valore del dollaro fu un altro fattore che favorì, allo stesso tempo, tale inversione.

In quel periodo la situazione risultava opposta rispetto a quella delle crisi degli anni Settanta. I margini aumentarono fino alla fine degli anni Ottanta, raggiungendo livelli che, per la prima volta in un decennio, risultavano pienamente soddisfacenti per tutti gli operatori. Durante gli anni Novanta, i margini rimasero su livelli moderati, non superiori a qualche dollaro al barile, molto al di sotto dei costi totali di una nuova raffineria. Ciò avvenne per una serie di ragioni: da un lato, in questo periodo, il consumo mondiale di prodotti raffinati preso nel suo complesso crebbe molto lentamente (1-2% l'anno); dall'altro, i tassi di utilizzo della capacità di raffinazione, sempre un elemento chiave per gli andamenti del margine, rimasero bassi, nonostante un loro aumento verso la fine del decennio.

Mentre la capacità si era significativamente ridotta nella maggior parte delle aree (con l'importante eccezione dell'ex Unione Sovietica, che proprio alla vigilia della sua scomparsa e in seguito al conseguente crollo della domanda si trovò con un enorme eccesso di capacità che, perfino oggi, non è ancora stato completamente assorbito), lo squilibrio tra struttura dell'offerta delle raffinerie e struttura della domanda dell'economia persistette per anni. Nei loro sforzi di ridurre gli eccessi di olio combustibile associati alla mancanza di capacità di conversione, alcuni raffinatori si trovarono costretti a tagliare la loro produzione.

In questa sede vale la pena notare un fattore aggravante nei periodi di eccesso di capacità: la capacità di raffinazione effettiva è spesso superiore a quella pubblicata o dichiarata. Ciò per più ragioni:

- alcuni indicatori sottostimano la capacità effettiva, e diversi paesi prendono in considerazione solo la capacità di distillazione necessaria per approvvigionare le unità di cracking. Nell'ex Unione Sovietica, la capacità effettiva della maggior parte di queste unità era molto al di sopra della capacità di progetto;
- la capacità non utilizzata può essere velocemente riattivata;
- grandi progressi sono stati compiuti riguardo ai tempi di interruzione delle raffinerie per le attività di

fig. 10. Margine lordo di raffinazione (raffinazione con cracking – Europa nordoccidentale)

manutenzione. Gli intervalli tra le interruzioni sono passati da due o tre anni a cinque anni; ciò significa che una raffineria può adesso operare per più del 95% del tempo;

- il fenomeno noto come aumento strisciante di capacità degli impianti esistenti (*capacity creep*), vale a dire la tendenza ad aumentare la capacità rispetto a quella inizialmente progettata, dovuta ai limitati investimenti da parte dei raffinatori in certe unità (rimozione dei colli di bottiglia). Questo aumento non è ancora stato considerato nelle stime;

Fino a oggi, nel corso del decennio corrente la situazione è cambiata da un anno all'altro: l'aumento significativo dei margini nel 2000 fu seguito da una flessione nel 2001, che si accentuò nel 2002; a partire dal 2003, si verificò un netto miglioramento con margini che raggiunsero livelli elevati.

La ragione di questo aumento dei margini è dovuta alla significativa crescita della domanda mondiale guidata principalmente dagli Stati Uniti e da alcune economie emergenti come la Cina. Questo incremento del consumo è anche la causa di un tasso di utilizzo della capacità da parte delle raffinerie estremamente alto in diverse regioni. Non è un'esagerazione parlare di saturazione nel settore della raffinazione, specialmente nelle unità di conversione; gli Stati Uniti sono il paese che maggiormente risente di questo fenomeno. La capacità di raffinazione mondiale, con l'esclusione del persistente eccesso di capacità dell'ex Unione Sovietica (che è attualmente nell'ordine di 3 milioni di barili al giorno), può essere

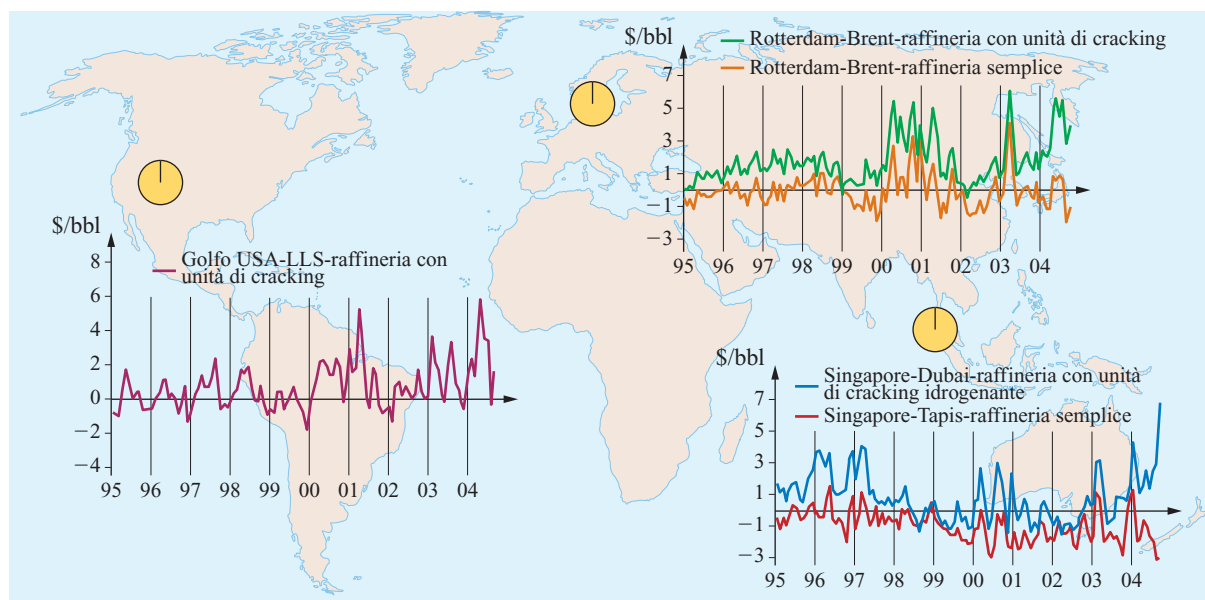



fig. 11. Evoluzione dei margini netti di raffinazione. Nelle legende: centro di raffinazione, tipo di greggio, tipo di raffineria. LLS=Light Louisiana Sweet.

stimata in poco meno di 81 milioni di barili al giorno. Secondo l'Agenzia Internazionale per l'Energia, la produzione globale di greggio e di frazioni liquide del gas naturale ha raggiunto un simile livello nel 2004, portandosi leggermente al di sopra degli 81 milioni di barili al giorno (un equilibrio precario che illustra perfettamente la tensione che oggi stringe il mercato petrolifero).

Inoltre, i principali consumatori di petrolio, come gli Stati Uniti e l'Europa (**figg. 10** e **11**), stanno diventando sempre più dipendenti dalle importazioni per soddisfare le loro domande di prodotti petroliferi (il Giappone è sempre stato un grande importatore).

I margini per regione

Negli Stati Uniti, i margini variano enormemente da una regione all'altra, ma in generale sono tuttora molto più alti di quelli europei. I margini più bassi sono quelli ottenuti dalle raffinerie complesse del tipo FCC nella regione del Golfo del Messico. Questa è un'area altamente competitiva e a elevato tasso di importazione, nella quale i margini vengono influenzati dai prodotti raffinati che arrivano principalmente dall'Europa e dal Sudamerica. I margini sono molto più elevati negli Stati centro-occidentali e ancora di più in California, in parte a causa del miglior equilibrio esistente tra offerta e domanda e in parte per via dei prezzi più alti dei prodotti. Le caratteristiche a cui deve conformarsi il carburante per autotrazione in California (in base alle normative introdotte dal California Air Resource Board, CARB) sono più stringenti di quelle imposte a livello federale, e ciò si riflette nei prezzi. Nelle zone di raffinazione come il Golfo del Messico e la California, dove molte raffinerie sono dotate di impianti per il trattamento di greggi pesanti, i raffinatori possono godere di margini particolarmente elevati quando il differenziale di prezzo tra greggi pesanti e leggeri si amplia in modo significativo. È quanto si è verificato nel 2003.

In Asia, la situazione è stata favorevole fino a metà del 1997. I margini hanno raggiunto più volte i 3-4 dollari al barile grazie a una forte domanda e alle misure protezionistiche adottate in alcuni mercati. Gravi insufficienze nella capacità di raffinazione hanno fatto dell'Asia un grande importatore, soprattutto dal Medio Oriente. I margini sono crollati nel 1997 a seguito della crisi economica che coinvolse la regione e per via della simultanea introduzione di una nuova e significativa capacità di raffinazione.

In Europa, i margini di una tipica raffineria complessa localizzata a Rotterdam sono rimasti estremamente bassi durante gli anni Novanta (nell'ordine di 1 o 2 dollari al barile) ma hanno recuperato terreno a partire dall'inizio del decennio in corso.

Bibliografia generale

FAVENNEC J.-P. (sous la coordination de) (1998) *Exploitation et gestion de la raffinerie*, in: *Le raffinage du pétrole*, Paris, Technip, 1994-1999, 5v.; v.V.

MASSERON J. (1991) *L'économie des hydrocarbures*, Paris, Technip.

OLIVIER APPERT
JEAN-PIERRE FAVENNEC
Centre for Economics and Management
IFP School
Rueil-Malmaison, Francia

2.4

Gli economics di base del gas metano

2.4.1 Introduzione

Nel corso degli ultimi decenni in quasi tutte le aree del mondo i consumi di gas naturale sono cresciuti a un tasso notevolmente superiore a quello dei consumi di energia primaria nel loro complesso (**tab. 1**). A livello mondiale la crescita nel periodo 1974-2004 si è mantenuta su un valore medio annuo del 2,7%, rispetto all'1,9% dell'energia primaria, con un aumento dell'incidenza sui consumi primari totali dal 19 al 24%.

In alcuni paesi e aree del mondo, tuttavia, la disparità tra le crescite è stata molto maggiore. Particolarmente impressionante è la rapida crescita avvenuta in Africa e Asia, con tassi medi annui prossimi al 10% lungo l'intero trentennio, comunque allineata al forte sviluppo dei consumi di energia primaria nel complesso di queste aree. Altrettanto forte è stata la crescita del gas naturale in Giappone e Oceania, che, sovrapposta a uno sviluppo molto più contenuto dei consumi primari totali, ha portato nel periodo considerato a un aumento di 5 volte nell'incidenza del gas naturale. Anche l'Europa si distingue per una crescita dei consumi di gas molto più forte rispetto all'energia primaria (2,9% contro 0,7%), quasi raddoppiando l'incidenza nel corso del periodo. Fa storia a sé il caso della Russia e degli altri paesi dell'ex Unione Sovietica, nei quali il crollo del 35% nei consumi complessivi di energia, a seguito del collasso dell'URSS, si è riflesso in un calo del solo 15% nei consumi di gas naturale. Inoltre, la ripresa dei consumi in quest'area dopo il 1997 è stata significativamente più

tab. 1. Contributo del gas naturale alla copertura dei fabbisogni energetici primari nelle diverse aree del mondo nel periodo 1974-2004 (BP, 2005)

Aree mondiali	Crescita media annuale (%)			Incidenza sui consumi primari totali (%)			
	Gas naturale	Energia primaria*	Rapporto	1974	1984	1994	2004
Stati Uniti e Canada	0,4	1,1	0,4	30,4	25,8	26,5	25,1
Giappone e Oceania	7,1	1,5	4,6	2,8	10,5	12,8	13,8
Europa	2,9	0,7	4,0	12,5	16,0	18,6	23,8
Russia e altri paesi ex URSS	2,9	0,2	16,0	23,4	35,3	48,5	52,9
Asia	9,3	5,4	1,7	3,1	5,1	7,1	9,5
Medio Oriente	8,3	5,4	1,5	18,8	22,9	32,9	41,9
Africa	9,9	4,1	2,4	3,9	13,1	16,0	19,8
America Latina	5,2	3,4	1,5	14,2	18,5	17,6	23,8
Mondo	2,7	1,9	1,4	18,8	20,8	22,6	23,7

* È esclusa l'energia primaria non commerciale.

sostenuta per il gas naturale, che oggi copre oltre il 50% del fabbisogno di energia primaria.

Consistenti aumenti dell'incidenza del gas naturale nel corso degli ultimi tre decenni sono stati registrati in tutte le aree e praticamente tutti i paesi del mondo a eccezione degli Stati Uniti e del Canada, dove tuttavia i livelli di penetrazione erano già elevati (30%) all'inizio del periodo preso in esame. Questa straordinaria crescita è attribuibile soprattutto alla facilità e versatilità d'uso del gas naturale e alla sua maggiore compatibilità ambientale, caratteristiche che hanno decisamente favorito questa fonte rispetto alle fonti fossili solide e liquide. Essa, inoltre, è stata resa possibile dal rapido aumento delle riserve accertate di gas naturale e dalla realizzazione di opportuni sistemi di trasporto, stoccaggio e distribuzione.

Nel capitolo vengono esaminate innanzitutto le principali forme di utilizzo del gas naturale e dei processi di sostituzione che hanno portato questa fonte a primeggiare in molti settori e paesi nel corso degli ultimi decenni. In questo ambito saranno approfondite alcune tematiche, quali la più marcata stagionalità dei consumi e la scarsa sensibilità ai prezzi che in certa misura distinguono il gas naturale dalle altre principali fonti concorrenti. Proseguiremo poi con l'analisi dell'entità delle risorse, la descrizione del ciclo del gas naturale e la disamina delle principali problematiche sul lato dell'offerta che riguardano soprattutto la dislocazione e lo sviluppo delle risorse e i relativamente più elevati costi del trasporto, stoccaggio e distribuzione. Infine, concluderemo con un esame del commercio internazionale di gas e un approfondimento dell'industria del gas naturale liquefatto, il settore più dinamico per gli approvvigionamenti futuri.

2.4.2 Domanda di gas naturale

A livello mondiale, il consumo di gas naturale è concentrato nel settore degli usi finali, che rappresentavano il 50% dei consumi totali nel 2002, l'anno più recente per il quale sono disponibili dati omogenei sui consumi settoriali per tutte le aree mondiali.[1] Seguiva il settore della generazione elettrica con poco più del 32%, mentre il rimanente 18% era destinato ad altri usi del settore energetico. I consumi finali erano suddivisi quasi equamente tra il settore civile e il settore industriale, rispettivamente 52% e 48%, mentre appena lo 0,3% andava al settore dei trasporti.

Funzioni d'uso e processi di sostituzione

Quadro degli usi e penetrazione dei fabbisogni

L'esame più approfondito dei consumi settoriali mondiali (**tab. 2**)[2] evidenzia l'importanza della cogenerazione (produzione combinata di elettricità e calore) che rappresentava il 37% dei consumi di gas per la generazione elettrica nel 2002. Tra gli altri usi del settore energetico

tab. 2. Consumo mondiale di gas nei principali settori di utilizzo nel 2002 (elaborazioni su dati IEA, *Natural gas information*, 2004)

Settori di utilizzo	Consumo (Gm^3)
Generazione elettrica	**854,8**
da impianti elettrici	542,2
da cogeneratori	312,6
Altri usi del settore energetico	**458,0**
produzione di idrocarburi	234,0
teleriscaldamento	108,0
trasporto via tubo	67,5
distribuzione finale	26,0
altro	22,5
Usi finali	**1.321,7**
Industria e agricoltura	***628,5***
chimica e petrolchimica	261,7
altra industria pesante*	208,7
industria leggera**	133,1
altre attività industriali***	25,0
Usi civili	***689,2***
commercio e servizi	184,8
domestico	504,4
Trasporto	***4,0***
Totale	**2.634,5**

* Include metalli ferrosi e non, minerali non metalliferi, carta e cartone. ** Include alimentari, tessili, meccanica e mezzi di trasporto, legno e mobili, ecc. *** Include agricoltura, edilizia ed estrattiva.

[1] Il quadro di riferimento per le statistiche sulla domanda, offerta e prezzi del gas naturale (e delle altre fonti di energia) è quello dell'IEA (International Energy Agency). Queste statistiche sono state in parte integrate con i dati pubblicati annualmente da CEDIGAZ (Centre International d'Information sur le Gaz naturel et tous Hydrocarbures Gazeux, 1997-2004) e da BP (British Petroleum, 2005) e con i dati disponibili nelle banche dati dell'EIA (Energy Information Administration) degli Stati Uniti d'America. I dati dell'IEA sono di fonte governativa; i dati di CEDIGAZ e di BP sono prevalentemente di fonte industriale. In realtà, ciascuna di queste fonti fa riferimento alle altre e le differenze risultano prevalentemente sull'utilizzo di convenzioni diverse. Le stesse fonti sono citate anche dal World Energy Council (2001).

[2] In questo capitolo viene utilizzato come unità di misura del gas naturale il metro cubo misurato a 15 °C e a 760 mm di Hg con contenuto calorico superiore pari a 9.150 kcal/m^3. Tale valore rappresenta la media degli ultimi anni a livello mondiale. Come noto, il contenuto energetico del gas naturale varia apprezzabilmente da giacimento a giacimento con scarti anche dell'ordine dell'1-2% rispetto ai valori mediati a livello mondiale. Il contenuto è anche cambiato nel tempo; mediato a livello mondiale, il potere calorifico superiore al consumo è passato da 9.008 kcal/m^3 nel 1978 a 9.161 nel 2001. Varia anche significativamente tra la produzione e il consumo; per esempio, a livello mondiale, il potere calorifico superiore alla produzione nel 2001 era 9.252 kcal/m^3.

tab. 3. Incidenza del gas naturale nei consumi di energia nei principali settori e aree mondiali nel 2002 (elaborazioni su dati IEA, *Natural gas information*, 2004)

Aree mondiali	Generazione elettrica e cogenerazione (%)	Altri usi del settore energetico (%)	Usi finali (%)				Totale (%)
			Industria e agricoltura	Trasporto persone e merci	Usi civili e altro	Totale	
Stati Uniti e Canada	14,0	54,4	39,2	0,1	74,8	28,3	23,1
Giappone e Oceania	19,9	3,5	15,2	0,1	21,9	11,2	14,7
Europa	12,3	31,3	36,7	0,1	51,1	28,0	21,4
Russia e altri paesi ex URSS	40,1	62,8	52,2	0,2	70,6	49,3	48,1
Asia	9,0	12,8	10,0	0,1	3,5	5,2	7,2
Medio Oriente	46,0	68,4	37,6	0,0	42,2	28,0	37,6
Africa	23,7	17,5	17,8	0,0	2,9	5,3	10,6
America Latina	14,7	48,9	25,2	1,4	12,7	13,1	17,5
Mondo	17,3	37,5	27,4	0,2	28,8	19,5	20,3

domina il consumo per la produzione di idrocarburi, che, assieme ai consumi delle centrali di spinta per il trasporto via condotta e per la distribuzione finale di gas, copre oltre il 70% dei consumi di questo comparto.

Nel settore degli usi finali assume massima rilevanza il consumo per usi domestici con il 38% del totale, che riflette la convenienza del gas naturale per la cottura dei cibi e il riscaldamento di ambienti domestici, nonostante gli elevati costi della distribuzione locale. A questo riguardo si evidenzia la maggiore importanza dei consumi nella chimica e in altri settori manifatturieri pesanti rispetto alla manifatturiera leggera, che risente di costi di distribuzione più elevati, attribuibili alla maggiore dispersione territoriale delle produzioni alimentari, tessili e meccaniche e alla minore dimensione dei fabbisogni unitari di questi settori.

Una disamina del contributo del gas naturale alla copertura dei fabbisogni energetici settoriali viene proposta nella **tab. 3**, articolata con riferimento alle otto grandi aree mondiali già introdotte nella tab. 1. Se tale suddivisione del mondo è dovuta prima di tutto alla disponibilità di dati statistici organizzati, essa appare comunque adeguata ai fini di questa analisi in quanto individua aree di relativa omogeneità dei principali fattori di sostituzione sul lato della domanda e offerta di energia.[3] Una maggiore risoluzione a livello di singoli paesi darebbe certamente una percezione più precisa e tangibile dello sviluppo del gas naturale nelle varie realtà locali, ma, data la molteplicità dei casi, apparirebbe nel complesso frammentaria e parziale e non faciliterebbe una visione di insieme. Tale suddivisione si rivela peraltro opportuna anche per l'esame dell'offerta e delle altre componenti del ciclo del gas naturale trattate in altre parti di questo capitolo.

A livello mondiale la tab. 3 evidenzia un grado di penetrazione crescente da un minimo di appena lo 0,2% nei trasporti di persone e merci, del 17% nella generazione elettrica,[4] del 27% nell'industria e del 29% negli usi civili per arrivare a un massimo del 38% negli altri

[3] Per questioni di omogeneità economica, energetica, storica e culturale, la definizione delle aree mondiali utilizzata non è del tutto allineata con quella dell'IEA, la quale privilegia, oltre alla contiguità o vicinanza geografica, anche le affinità istituzionali, politiche e commerciali. Le differenze riguardano sostanzialmente Corea del Sud, Messico e Turchia che in questo capitolo vengono incorporati, rispettivamente, in Asia, America Latina e Medio Oriente. Nella ripartizione dell'IEA, invece, la Corea del Sud viene inserita nell'area Asia-Pacifico, assieme a Giappone, Australia e Nuova Zelanda; il Messico nell'America Settentrionale, assieme a Stati Uniti e Canada; la Turchia in Europa. L'analisi ha anche richiesto la riclassificazione (dove possibile) dei paesi baltici che nelle serie storiche originarie dell'IEA vengono inclusi nella regione ex URSS, mentre in questo capitolo fanno parte dell'Europa. Le rimanenti repubbliche sono comprese nell'area Russia e altri paesi ex sovietici. Solo la definizione dell'Africa è identica a quella dell'IEA. In ogni caso, le differenze tra le due classificazioni sono relativamente piccole e non tali da modificare l'esposizione delle caratteristiche del settore del gas naturale.

[4] Per quanto riguarda la generazione termonucleare, idroelettrica, geotermica e da altre fonti rinnovabili non combustibili (se non altrimenti specificato), viene utilizzata la convenzione che attribuisce un rendimento uguale a quello medio della generazione termoelettrica sostituita. Pertanto, i dati riportati sulla generazione elettrica da combustibili non fossili risultano significativamente diversi da quelli forniti dalle statistiche dell'IEA che invece assumono un rendimento pari a 100% per l'energia idroelettrica, 33% per l'energia nucleare, 10% per l'energia geotermica; in termini calorici, rispettivamente: 860; 2.600 e 8.600 kcal/kWh.

usi del settore energetico. I dati riportati rilevano come il grado di penetrazione nei diversi settori varia marcatamente tra le singole aree, talvolta di più di un ordine di grandezza rispetto al valore medio mondiale. Alla base di questa forte variabilità giocano fattori fondamentali che possono riassumersi in: *a*) livello di sviluppo economico, demografico e urbano; *b*) disponibilità e sfruttamento di risorse di idrocarburi; *c*) convenienza di fonti energetiche alternative; *d*) presenza di infrastrutture di approvvigionamento e trasporto e di reti di distribuzione del gas naturale; *e*) condizioni climatiche; *f*) politiche energetiche e ambientali.

Non sorprende, per esempio, che la penetrazione sia elevata in tutti i settori nelle aree con un buon livello di sviluppo economico, dotate di ampie riserve ed esportatrici nette di gas naturale (Russia e altri paesi ex URSS, Medio Oriente). Evidenziano un elevato grado di penetrazione del gas naturale anche le aree importatrici nette con risorse relativamente scarse o in calo, quando hanno un elevato livello di sviluppo economico e di urbanizzazione, disponendo di sistemi di trasporto e distribuzione da molti decenni (Stati Uniti e Canada, Europa). In queste aree, la penetrazione nel settore della generazione elettrica è tuttavia inferiore per via della concorrenza di altre fonti, soprattutto del carbone e dell'energia nucleare.

Viceversa, l'incidenza risulta piuttosto bassa, anche nel settore civile e nell'industria, in aree caratterizzate da un forte grado di sviluppo economico e urbano, ma con elevati costi di approvvigionamento (Giappone e Oceania, rappresentata sul lato domanda soprattutto dal Giappone). La penetrazione è particolarmente bassa nelle aree con livelli inferiori o intermedi di sviluppo economico e carenti di sistemi logistici di trasporto e distribuzione, particolarmente quando non sono dotate di ampie risorse di gas naturale (Asia). Ma anche in aree provviste di significative risorse l'incidenza del gas naturale può risultare relativamente bassa per via di un insufficiente grado di sviluppo delle infrastrutture di trasporto e distribuzione, nonché della concorrenza da altre fonti primarie come il carbone e l'energia idroelettrica (Africa e America Latina).

Dinamica storica

La ripartizione degli usi del gas naturale tra i principali settori è molto cambiata nel corso degli ultimi decenni, come evidenziato nella **tab. 4**. A livello mondiale è aumentato notevolmente il peso della generazione elettrica ed è per riflesso calato il peso degli usi finali industriali, mentre sono rimasti pressoché costanti gli usi civili e gli altri usi del settore energetico. All'inizio del periodo gli usi industriali rappresentavano il 35% dei consumi totali di gas, rispetto al 22% della generazione elettrica, al 27% degli usi civili e al 16% degli altri usi del settore energetico. Nel 2002 le incidenze erano sostanzialmente ribaltate con la generazione elettrica che incideva per il 36%, gli usi civili per il 26% e gli usi industriali per il 23%.

L'andamento a livello mondiale nasconde e compensa dinamiche assai divaricate nelle singole regioni geografiche e riflette soprattutto l'evoluzione nelle principali aree di consumo, Stati Uniti e Canada, Europa, Russia e altri paesi ex URSS che insieme contribuivano per il 94% ai consumi mondiali di gas nel 1971 e per il 74% nel 2002.

Tuttavia, il calo storico dell'incidenza degli usi industriali e il forte aumento della generazione elettrica è comune, in misura minore o maggiore, a tutte le otto regioni a eccezione dell'Africa. Ciò trova una naturale spiegazione nel più elevato costo della generazione elettrica a base di gas naturale rispetto al petrolio fino ai primi anni Settanta, cui si aggiunge la scelta politica in molti paesi, soprattutto europei, di conservare il gas, meno inquinante del petrolio e del carbone, per gli usi più nobili individuati nell'industria, come la sintesi chimica, nel settore domestico e commerciale. Il gas si è diffuso con priorità nel settore industriale, data la maggior concentrazione territoriale dei consumi e il conseguente minor costo di fornitura. Le grandi fabbriche erano spesso raggiungibili con brevi allacciamenti alle reti di trasporto regionale e nazionale,[5] mentre la fornitura al settore domestico e commerciale richiedeva la creazione di reti di distribuzione capillari nel sottosuolo cittadino e nelle periferie urbane.

Al contrario, l'andamento dei consumi del settore civile risulta molto diverso a seconda della regione. L'incidenza di questo settore nei consumi totali di gas naturale è rimasta praticamente invariata, seppure con leggere oscillazioni, negli Stati Uniti e Canada e in America Latina, ed è solo leggermente calato in Giappone e Oceania. Nelle altre regioni è aumentata in modo più o meno marcato, soprattutto nelle regioni meno sviluppate dell'Africa, Asia e Medio Oriente, dove, partendo da valori molto bassi, è praticamente triplicata nel corso del trentennio. Comunque, è solo negli Stati Uniti e Canada e in Europa che il grado di penetrazione è molto forte superando il 35%, mentre nelle altre regioni ha raggiunto valori tra 10 e 20%.

Gli altri usi energetici evidenziano stabilità o calo in quasi tutte le regioni, legati alla diminuita importanza del settore di produzione e trasporto degli idrocarburi rispetto agli altri usi. Significativo a questo riguardo è l'elevata quota di gas dedicata a questo settore in Africa nel 1971 (66%), che riflette il regime di produzione di gas algerino e libico destinato in questo periodo quasi interamente alle esportazioni. Un andamento decisamente in

[5] In molti paesi le prime reti di trasporto sono state pianificate soprattutto in funzione delle grandi concentrazioni di consumo del settore industriale.

tab. 4. Ripartizione dei consumi mondiali di gas naturale per settore d'uso nel periodo 1971-2002 (elaborazioni su dati IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali e anni	Consumo totale (Gm^3)	Ripartizione tra gli usi (%)				
		Generazione elettrica e cogenerazione	Altri usi del settore energetico	Industria e agricoltura	Usi civili e altro	Totale
Stati Uniti e Canada						
1971	666	17,4	16,7	32,1	33,8	100,0
1981	615	17,0	13,7	33,5	35,7	100,0
1991	625	20,1	16,4	26,6	37,0	100,0
2002	741	25,4	12,8	27,1	34,7	100,0
Giappone e Oceania						
1971	6	31,3	0,6	47,4	20,7	100,0
1981	39	59,7	2,9	20,4	17,1	100,0
1991	78	61,3	3,6	18,0	17,1	100,0
2002	115	58,9	3,9	20,0	17,2	100,0
Europa						
1971	147	19,2	10,1	43,0	27,7	100,0
1981	314	15,0	11,3	39,5	34,1	100,0
1991	399	16,6	16,8	30,5	36,0	100,0
2002	526	25,1	11,0	27,0	37,0	100,0
Russia e altri paesi ex URSS						
1971	233	36,5	16,5	36,2	10,8	100,0
1981	402	36,7	13,3	36,4	13,7	100,0
1991	709	52,4	7,9	26,2	13,5	100,0
2002	586	52,8	12,0	13,8	21,4	100,0
Asia						
1971	10	18,9	32,1	44,7	4,3	100,0
1981	31	13,9	29,9	49,0	7,2	100,0
1991	98	28,3	29,9	33,5	8,4	100,0
2002	239	41,2	19,4	27,1	12,3	100,0
Medio Oriente						
1971	21	6,3	25,5	61,1	7,1	100,0
1981	41	38,9	23,4	29,8	7,9	100,0
1991	114	28,2	32,9	24,7	14,2	100,0
2002	233	36,4	19,1	22,6	22,0	100,0
Africa						
1971	3	15,5	66,1	15,0	3,4	100,0
1981	18	33,2	43,8	20,2	2,8	100,0
1991	43	31,1	43,2	21,4	4,3	100,0
2002	73	45,8	22,9	19,6	11,7	100,0
America Latina						
1971	28	25,5	24,9	41,0	8,6	100,0
1981	64	20,5	23,3	49,6	6,6	100,0
1991	91	24,2	25,6	41,4	8,8	100,0
2002	151	29,9	32,2	29,1	8,8	100,0
Mondo						
1971	1.114	21,7	16,3	35,3	26,6	100,0
1981	1.524	23,7	14,2	35,9	26,1	100,0
1991	2.157	32,7	15,6	27,6	24,0	100,0
2002	2.664	36,0	14,4	23,4	26,2	100,0

crescita si è verificato invece nell'area Giappone e Oceania e in America Latina, legato allo sviluppo delle risorse di gas naturale in Australia, Argentina, Bolivia, Messico e, ultimamente, Trinidad e Tobago.

Fattori di sostituzione

Nel corso degli ultimi decenni il gas naturale ha trovato ampi spazi per nuove applicazioni, soprattutto nelle aree caratterizzate da economie meno sviluppate, spinto anche dalla crescita dei fabbisogni di energia e dalle limitazioni nel potenziale delle fonti tradizionali (petrolio e carbone).

La crescita più veloce rispetto alla maggior parte delle fonti alternative ha dato luogo a una significativa, spesso vigorosa, penetrazione che appare come una sostituzione delle fonti che avrebbero altrimenti svolto lo stesso ruolo. Per una migliore comprensione dei fattori di sostituzione che hanno variamente favorito la crescita del gas naturale rispetto alle fonti alternative è utile ripercorrere la dinamica storica della penetrazione nelle varie regioni mondiali nei tre principali settori d'uso: la generazione elettrica e gli usi finali industriali e civili.[6]

Penetrazione negli usi industriali

L'industria è il settore nel quale storicamente il gas naturale si è affermato per primo in tutte le aree del mondo e praticamente in tutti i paesi. È infatti nei grandi impianti a elevato consumo di energia localizzati in aree prossime ai giacimenti che il gas naturale raggiunge la sua massima convenienza, in quanto è sufficiente l'estensione di una condotta, senza la necessità di realizzare reti di distribuzione sul territorio. Come si rileva dalla **tab. 5** già all'inizio degli anni Ottanta il gas naturale copriva oltre il 20% dei consumi finali dell'industria in tutte le aree più industrializzate, a esclusione del Giappone e Oceania e di due delle quattro aree meno sviluppate (Medio Oriente e America Latina).

Le condizioni favorevoli allo sviluppo precoce del gas naturale, prima dello sviluppo dei grandi sistemi di trasporto internazionale, non sono evidentemente uniformi all'interno delle grandi aree in cui è stato suddiviso il mondo ai fini di questa analisi. All'inizio degli anni Ottanta, in Europa, il gas naturale copriva il 40% dei consumi finali industriali nei Paesi Bassi e il 25% in Italia, ma meno del 10% in Svizzera e in Svezia. Analogamente, la relativamente elevata diffusione del gas naturale nel settore industriale dell'America Latina riflette soprattutto il rapporto di risorse esistente in Argentina, Messico e Venezuela.

L'Asia, se si esclude l'Indonesia e qualche altro paese del Sudest asiatico, non dispone di ingenti risorse di gas naturale e la sostituzione del carbone e del petrolio è arrivata in tempi molto più recenti. Un contesto analogo si presenta nel Giappone e Oceania, area caratterizzata da apprezzabili risorse di gas solo in Australia ma dominata dai fabbisogni energetici del Giappone, peraltro raggiungibile solo via mare con tecnologie che erano di recente sviluppo nei primi anni Ottanta.[7] Il continente africano include paesi (Algeria e Nigeria) con notevoli risorse di gas naturale e altri (Sudafrica e Zimbabwe) con ingenti giacimenti di carbone, nonché altri ancora che, non avendo significative risorse, fanno uso prevalente di combustibili vegetali locali nelle piccole e medie industrie e prodotti petroliferi nei maggiori impianti.

La grande convenienza del gas naturale nel settore industriale, anche nei paesi sprovvisti di significative risorse o lontani dai maggiori giacimenti mondiali, risulta chiara dal ragguardevole tasso di penetrazione evidenziato nel Giappone e Oceania e in Asia dal 1980 in poi. Viceversa in Africa tale penetrazione riflette prevalentemente il processo di industrializzazione avviato soprattutto in alcuni paesi nordafricani e in Nigeria. Dopo le crisi petrolifere degli anni Settanta e la crescente attenzione verso l'ambiente, quasi tutti i paesi europei hanno adottato politiche energetiche a favore dello sviluppo del gas naturale nella maggior parte degli usi.

Tuttavia, anche a causa della notevole incidenza raggiunta, fin dagli anni Ottanta in diverse aree e in alcuni paesi gli usi del gas naturale nell'industria hanno a loro volta subito una parziale sostituzione a favore di altre fonti di energia. Nel Medio Oriente, per via della mancanza di infrastrutture di trasporto e distribuzione, il gas naturale non è riuscito a mantenere nell'ultimo decennio il passo della forte crescita dei fabbisogni e ha ceduto terreno ai prodotti petroliferi. Il calo nell'area Stati Uniti e Canada, avvenuto negli anni Settanta e Ottanta, riflette il declino dell'industria del gas naturale negli Stati Uniti fino al compimento delle riforme del settore nei primi anni Novanta.[8]

Il calo evidenziato in Russia e negli altri paesi ex URSS è più complesso da interpretare per via dei fenomeni sconvolgenti che hanno accompagnato il crollo dell'economia sovietica. Il decremento dell'incidenza del gas naturale nel settore industriale è avvenuto in parallelo a una ripresa dell'incidenza del carbone, caso praticamente unico a livello mondiale, e a un significativo

[6] Il consumo di gas naturale nel settore degli altri usi energetici risulta correlato soprattutto con la produzione di idrocarburi e non risente di significativi effetti di sostituzione con altre fonti, pertanto non viene più considerato in questo ambito. Analogamente, si tralascia l'esame più particolareggiato degli usi del gas naturale nel settore dei trasporti, dove è oggi quasi ovunque trascurabile e dipende in via determinante dalle politiche di appoggio dei singoli paesi in attesa di progressi tecnologici, per esempio nel campo delle celle combustibili.

[7] Il trasporto di gas naturale liquefatto è iniziato nel 1964 e nel 1980 rappresentava il 15% del commercio internazionale di gas.

[8] Deregolamentazione della produzione negli anni Ottanta e del trasporto e distribuzione tra il 1985 e il 1992.

tab. 5. Penetrazione del gas naturale negli usi finali dell'industria nel periodo 1980-2002 (elaborazioni su dati IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali e anni	Consumo totale (Mtep)	Ripartizione tra fonti (%)					
		Carbone e derivati	Prodotti petroliferi	Gas naturale	Rinnovabili	Energia elettrica	Totale
Stati Uniti e Canada							
1980	500	10,5	29,9	34,1	10,3	15,2	100,0
1990	437	10,9	23,5	32,9	12,3	20,4	100,0
2002	432	6,4	25,1	36,3	9,7	22,4	100,0
Giappone e Oceania							
1980	132	17,9	48,8	5,2	4,2	24,0	100,0
1990	148	16,2	45,2	8,0	4,4	26,1	100,0
2002	164	15,1	41,5	12,2	3,6	27,6	100,0
Europa							
1980	476	17,7	34,2	23,2	8,2	16,8	100,0
1990	422	17,6	26,1	26,4	8,0	21,9	100,0
2002	392	9,2	28,4	29,8	7,0	25,6	100,0
Russia e altri paesi ex URSS							
1980	446	13,5	19,4	28,8	25,9	12,5	100,0
1990	455	8,6	15,9	39,4	21,2	15,0	100,0
2002	212	11,9	10,8	31,4	28,2	17,7	100,0
Asia							
1980	292	58,3	21,3	4,6	5,7	10,0	100,0
1990	453	54,6	19,9	6,3	6,9	12,2	100,0
2002	647	36,2	26,9	8,4	9,5	19,0	100,0
Medio Oriente							
1980	42	7,9	61,5	23,7	0,3	6,6	100,0
1990	63	7,7	44,7	38,6	0,4	8,6	100,0
2002	117	6,8	46,2	37,1	0,3	9,7	100,0
Africa							
1980	62	27,0	20,3	4,8	34,2	13,6	100,0
1990	76	21,3	18,8	10,8	33,5	15,6	100,0
2002	82	17,7	18,2	15,4	28,7	20,1	100,0
America Latina							
1980	116	5,1	34,3	20,7	28,1	11,8	100,0
1990	149	5,6	28,4	20,8	30,6	14,7	100,0
2002	167	6,1	29,8	21,8	22,0	20,2	100,0
Mondo							
1980	2.066	20,2	29,2	22,6	13,6	14,4	100,0
1990	2.203	21,0	23,9	24,4	13,3	17,4	100,0
2002	2.213	17,2	27,3	22,9	11,6	21,0	100,0

aumento delle fonti rinnovabili, che in questa regione si identificano quasi esclusivamente con il calore prodotto in centrali di cogenerazione o di teleriscaldamento. L'effetto complessivo del declino descritto è che per il mondo nel suo complesso il gas naturale sembra retrocedere nell'ultimo decennio a favore dei prodotti petroliferi, ma soprattutto dell'energia elettrica la cui penetrazione negli usi del settore industriale risulta comunque molto più vigorosa di quella del gas naturale, seppure a livelli più bassi.

Penetrazione negli usi civili

Gli usi civili del gas naturale si sono sviluppati con notevole ritardo rispetto al settore industriale, principalmente per via degli elevati costi di realizzazione e dei lunghi tempi di diffusione delle reti di distribuzione necessarie per convogliarlo dalle grandi reti di trasporto e dai giacimenti agli utenti finali (case, negozi, edifici pubblici, ecc.). Infatti, è solo negli Stati Uniti e Canada che l'incidenza del gas nel settore civile supera il 20% nel 1980 (**tab. 6**). L'Europa e la Russia e gli altri paesi già

tab. 6. Penetrazione del gas naturale negli usi finali civili nel periodo 1980-2002 (elaborazioni su dati IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali e anni	Consumo totale (Mtep)	Ripartizione tra fonti (%)					
		Carbone e derivati	Prodotti petroliferi	Gas naturale	Rinnovabili	Energia elettrica	Totale
Stati Uniti e Canada							
1980	433	1,9	23,5	43,3	2,6	28,8	100,0
1990	450	2,1	16,4	40,9	2,0	38,6	100,0
2002	515	0,5	12,0	40,9	1,5	45,1	100,0
Giappone e Oceania							
1980	71	0,7	55,8	12,1	1,9	29,7	100,0
1990	100	1,1	44,5	12,9	1,6	40,0	100,0
2002	139	0,2	43,3	12,8	2,7	41,0	100,0
Europa							
1980	453	15,5	38,3	19,9	9,4	17,0	100,0
1990	461	11,0	25,3	26,0	14,4	23,3	100,0
2002	480	2,7	22,4	33,4	13,4	28,0	100,0
Russia e altri paesi ex URSS							
1980	266	25,3	27,1	19,7	20,2	7,8	100,0
1990	339	15,5	22,3	27,2	25,7	9,3	100,0
2002	276	3,7	9,9	37,5	36,8	12,1	100,0
Asia							
1980	579	16,1	6,7	0,3	74,5	2,4	100,0
1990	742	18,6	8,5	0,9	67,1	4,9	100,0
2002	866	8,8	14,2	3,1	62,4	11,5	100,0
Medio Oriente							
1980	31	5,9	55,9	9,2	12,0	17,0	100,0
1990	79	3,8	52,3	17,0	8,2	18,7	100,0
2002	133	1,0	36,2	31,7	6,3	24,8	100,0
Africa							
1980	146	1,9	7,8	0,3	86,6	3,4	100,0
1990	196	1,5	8,1	0,7	84,6	5,1	100,0
2002	260	1,1	9,8	2,7	80,4	6,0	100,0
America Latina							
1980	91	0,2	33,9	4,2	48,4	13,3	100,0
1990	101	0,2	34,6	7,1	37,1	21,0	100,0
2002	122	0,1	32,8	9,1	29,8	28,3	100,0
Mondo							
1980	2.070	11,8	23,4	16,8	34,5	13,5	100,0
1990	2.468	10,5	18,8	17,7	35,3	17,6	100,0
2002	2.791	3,8	17,7	20,8	34,8	22,9	100,0

appartenenti all'Unione Sovietica sfiorano questa quota nel 1980 e la superano rapidamente negli anni successivi, mentre la forte penetrazione del gas, superiore al 40%, raggiunta negli Stati Uniti e Canada, è destinata a calare negli anni successivi, incalzata dalla più rapida crescita dell'energia elettrica.

A parte questa regione, dove il gas naturale sembra essere prossimo alla saturazione, il resto del mondo mostra un imponente grado di penetrazione a scapito di tutte le altre fonti a esclusione dell'energia elettrica. Caso eccezionale è il Medio Oriente, dove l'incidenza è aumentata dal 10 al 30% in appena due decenni. Ma anche le altre aree meno sviluppate del mondo (Africa, America Latina e Asia) promettono un rapidissimo tasso di penetrazione in parallelo alla realizzazione delle reti di distribuzione urbane.

Nelle aree più sviluppate l'ulteriore dinamica di penetrazione si misura con il calo dei derivati del petrolio, le principali fonti concorrenti negli usi civili, e con la più rapida crescita dell'energia elettrica. Nelle aree meno

sviluppate dell'Asia, Africa e America Latina, la principale fonte in declino nel settore degli usi civili è rappresentata dai combustibili vegetali, in quanto i prodotti petroliferi mantengono un importante ascendente sul gas naturale fuori delle aree urbanizzate non ancora raggiunte dalle reti di distribuzione. In queste regioni del mondo va sottolineata la forte dinamica demografica che si riflette nella migrazione verso le città. Infatti, le reti di distribuzione si estendono principalmente nelle capitali e nei grandi centri urbani, mentre gli allacciamenti dei centri urbani minori vengono sviluppati con notevole ritardo, a meno che non si trovino in prossimità delle dorsali di trasporto.

Un caso particolare riguarda l'area Giappone e Oceania, dove il grado di penetrazione del gas naturale negli usi civili è rimasto stabile attorno al 12% negli ultimi due decenni. In questa area gli elevati costi di approvvigionamento del gas naturale in Giappone, che domina i consumi di questa regione, hanno ridotto la convenienza rispetto ai prodotti petroliferi sostitutivi e gli usi nel settore civile sono quasi esclusivamente concentrati nelle vicinanze delle centrali a gas a loro volta localizzate in prossimità dei terminali di rigassificazione.

Negli Stati Uniti e Canada, nel Giappone e Oceania e in Europa gli usi civili sono concentrati nel settore domestico (rispettivamente 70%, 69% e 83%). I dati disponibili per le altre aree del mondo indicano una maggiore concentrazione (mediamente attorno al 40-50%) nel settore commerciale e pubblico legata ai minori fabbisogni di riscaldamento di ambienti per via del clima più favorevole (nella maggior parte dei paesi dell'Asia, Medio Oriente, Africa e di molti paesi dell'America Latina) oppure della forte diffusione del teleriscaldamento (in Russia e negli altri paesi ex URSS). In questi paesi i consumi del settore domestico si concentrano negli usi di cucina, spesso troppo bassi per giustificare la costruzione delle reti di distribuzione capillari.

Penetrazione nella generazione elettrica

La generazione elettrica è il settore ove maggiore è stata la penetrazione del gas naturale nel corso degli ultimi due decenni (**tab. 7**). A livello mondiale la sua incidenza, in termini di input di energia primaria al processo di generazione, è aumentata da meno del 12% a oltre il 17%. Seppure il fenomeno sia generalizzato, il grado e la dinamica di penetrazione si presentano assai variegati in funzione della convenienza relativa delle risorse alternative disponibili e delle politiche energetiche adottate nei vari paesi.

Storicamente, un elevato ricorso al gas naturale nella generazione elettrica si presenta solo nel Medio Oriente e in Russia e negli altri paesi ex URSS, le aree che detengono le maggiori risorse di questa fonte. In Russia e nella maggior parte dei paesi ex URSS il gas naturale ha rapidamente soppiantato il petrolio e anche il carbone e oggi domina il settore della generazione elettrica con il 40% degli input totali. Nel Medio Oriente il gas naturale ha superato il petrolio a metà degli anni Novanta e probabilmente raggiungerebbe oggi il 60% degli input totali se non fosse per il contributo del carbone alla generazione elettrica in Turchia e in Israele.[9]

All'inizio degli anni Ottanta, a parte queste due aree, solo negli Stati Uniti e Canada e nel Giappone e Oceania risultava una incidenza del gas naturale maggiore del 10%. Negli Stati Uniti la generazione elettrica a base di gas naturale era importante solo negli Stati dotati di significative riserve rispetto al carbone (Texas, Louisiana, ecc.); la riduzione dell'incidenza nel decennio degli anni Ottanta riflette il calo della produzione di gas fino al compimento della riforma del settore. Dalla seconda metà degli anni Settanta il Giappone ha adottato una politica di diversificazione mirata a estromettere il petrolio a favore di tutte le altre fonti, incluso il carbone. La generazione elettrica del Giappone e Oceania nel suo insieme continua tuttavia a essere dominata da questa fonte per il contributo dell'Australia, dove il carbone rappresenta quasi l'80% dell'input alla generazione elettrica; la quota del gas naturale è allineata con quella dell'energia nucleare (prodotta esclusivamente in Giappone).

Il destino del gas nella generazione elettrica dell'Africa è segnato dalla dicotomia tra Nord e Sud, dotati rispettivamente di ampie risorse di gas e di carbone. La relativa robustezza del carbone riflette l'importanza dell'economia sudafricana per la regione africana nel suo complesso, mentre l'incursione del gas naturale riflette la forte crescita delle economie nordafricane, della Nigeria e di pochi altri paesi. In quest'area resiste anche la generazione da petrolio che risulta più conveniente (almeno nel breve termine) della trasmissione elettrica verso piccoli centri distaccati in aree rurali. Condizioni analoghe emergono anche in Asia, con paesi dotati in prevalenza di risorse di carbone (Cina e India) e altri di idrocarburi (Indonesia, Malaysia, Thailandia). A parte i paesi del Giappone e Oceania, questa è l'unica area caratterizzata da una crescente incidenza della generazione da carbone, che oggi copre oltre il 60% degli input totali. In confronto, nonostante la rapida penetrazione, il gas naturale copre attualmente meno del 10% del totale.

Il decorso nell'area europea riflette il coacervo delle scelte di politiche energetiche effettuate nei vari paesi più della convenienza economica delle fonti. Importante, sotto questo aspetto, è il ruolo svolto dall'energia nucleare che nei due decenni considerati ha triplicato la sua incidenza negli input primari alla generazione. Questa sostituzione è avvenuta non solo a scapito del petrolio, peraltro poco importante già nel 1980, ma anche del

[9] Nel caso di Israele per condizioni politiche più che per motivi di convenienza economica.

tab. 7. Penetrazione del gas naturale nella generazione elettrica nel periodo 1980-2002 (elaborazioni su dati IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali e anni	Consumo totale (Gm^3)	Ripartizione tra fonti (%)					
		Carbone	Petrolio	Gas naturale	Nucleare	Rinnovabili	Totale
Stati Uniti e Canada							
1980	656	46,8	9,7	13,3	11,0	19,2	100,0
1990	879	46,4	3,5	10,4	18,9	20,8	100,0
2002	1.177	44,5	3,0	14,0	19,7	18,8	100,0
Giappone e Oceania							
1980	158	19,5	38,9	11,0	11,9	18,7	100,0
1990	213	25,4	23,1	17,2	19,7	14,6	100,0
2002	281	36,7	9,6	19,9	21,9	11,9	100,0
Europa							
1980	585	44,2	15,6	6,2	10,4	23,5	100,0
1990	760	35,7	7,6	7,0	26,9	22,8	100,0
2002	828	29,4	4,9	12,3	29,0	24,5	100,0
Russia e altri paesi ex URSS							
1980	428	32,4	25,1	22,7	5,6	14,3	100,0
1990	592	24,1	11,5	38,7	12,2	13,5	100,0
2002	444	21,1	3,7	40,1	17,9	17,2	100,0
Asia							
1980	205	46,1	25,4	1,5	2,3	24,8	100,0
1990	410	55,3	11,7	4,5	6,6	21,9	100,0
2002	878	61,9	6,0	9,0	6,6	16,5	100,0
Medio Oriente							
1980	26	0,0	61,6	28,2	0,0	10,2	100,0
1990	53	4,5	47,8	41,4	0,0	6,3	100,0
2002	152	11,2	36,9	46,0	0,0	6,0	100,0
Africa							
1980	52	51,8	14,5	7,8	0,0	25,8	100,0
1990	77	51,1	14,6	14,5	2,7	17,2	100,0
2002	117	44,8	10,4	23,7	2,5	18,6	100,0
America Latina							
1980	114	2,1	25,0	9,2	0,7	63,1	100,0
1990	170	3,4	17,2	9,9	2,1	67,4	100,0
2002	255	4,5	16,1	14,7	3,0	61,7	100,0
Mondo							
1980	2.224	38,6	19,2	11,8	8,2	22,2	100,0
1990	3.154	36,5	10,1	15,2	16,4	21,8	100,0
2002	4.132	38,5	6,8	17,3	16,5	21,0	100,0

carbone e ha certamente rallentato la crescita del gas naturale che rimane penultima con appena il 12% del totale nel 2002. A tale riguardo si ricorda la posizione della Commissione Europea che ancora negli ultimi anni Ottanta sconsigliava l'uso del gas naturale nella generazione elettrica riservandolo agli usi civili e industriali.

L'America Latina è l'unica regione dove la generazione elettrica è dominata dall'energia rinnovabile (essenzialmente idroelettrica). La mancanza di infrastrutture per il trasporto del gas ha circoscritto l'uso di questa fonte nella generazione elettrica ai paesi detentori delle principali risorse (Argentina, Bolivia e Venezuela), mentre l'energia idroelettrica è ben distribuita nell'insieme dell'area. È peraltro significativo che nella Colombia, paese esportatore di carbone, l'energia termoelettrica viene generata prevalentemente a partire dal gas naturale e non dal carbone. Analogamente ad altre regioni meno sviluppate, l'uso del petrolio per la generazione elettrica continua a essere importante perché permette di raggiungere anche le aree rurali con impianti di piccole

dimensioni, senza la necessità di costruire grandi reti di trasmissione elettrica.

Stagionalità dei consumi

La domanda di energia è per sua natura stagionale. Essa varia a seconda della stagione e del mese in funzione di fattori climatici, economici e sociali che caratterizzano il paese. Il consumo delle diverse forme di energia evidenzia spesso una stagionalità ancora maggiore, in relazione alla disponibilità delle fonti e di vincoli tecnici alla loro produzione e trasporto.[10] Il gas naturale si distingue dalle altre fonti fossili per la più marcata variazione stagionale della domanda, legata alla particolare combinazione dei fabbisogni settoriali, e al più elevato costo di gestione della stagionalità rispetto a fonti sostitutive, come i derivati del petrolio. In quanto inscindibili, verranno affrontati entrambi questi aspetti.

Stagionalità e fabbisogni settoriali

L'andamento stagionale dei consumi di gas naturale varia marcatamente da paese a paese in funzione degli usi settoriali, soprattutto la produzione di calore per il riscaldamento ambienti, la generazione elettrica, l'estrazione di idrocarburi. Esso varia nel tempo in funzione della diversa crescita degli usi settoriali. Nell'analisi che segue, la stagionalità viene esaminata con riferimento all'escursione dei fabbisogni, definita come rapporto tra consumo mensile massimo e minimo osservati nel corso di un periodo di tempo. L'andamento dei consumi nei mesi intermedi può essere significativo per la gestione tecnica dell'offerta, che tuttavia non è argomento di questo capitolo.[11] La **tab. 8** riporta il valore dell'escursione media negli anni 2001-04 per tutti i paesi appartenenti all'IEA[12] messi in ordine decrescente, assieme alla ripartizione settoriale dei consumi di gas nel periodo 2001-02, ultimi anni per i quali sono disponibili dati uniformi.

L'escursione tende a crescere con l'incidenza dei consumi nel settore civile e nel teleriscaldamento, il quale è comunque legato in parte prevalente al fabbisogno di riscaldamento nel settore civile. Infatti, l'unica differenza è che nel primo il riscaldamento viene effettuato mediante combustione in caldaie distribuite presso l'utente finale, mentre nel secondo viene effettuato in grandi impianti centralizzati con distribuzione del calore prodotto, talvolta mediante la produzione combinata di energia elettrica. Contribuisce all'escursione anche il consumo per usi industriali, particolarmente quando questi sono concentrati nei settori leggeri (meccanica, tessili, alimentari) per i quali il riscaldamento degli ambienti di lavoro rappresenta spesso una parte molto significativa dei consumi finali.

Viceversa, i consumi per la generazione elettrica e per gli usi del settore energetico (prevalentemente per la produzione e trasporto di idrocarburi) sono generalmente meglio distribuiti nel corso dell'anno e tendono ad appiattire il ciclo stagionale dei consumi. A diminuire l'escursione contribuisce inoltre il consumo di gas nell'industria pesante, i cui fabbisogni riflettono soprattutto gli usi di processo, che sono in genere relativamente stabili nel corso dell'anno. I dati riportati nella tabella raggruppano i paesi dell'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) in tre tipologie di stagionalità in relazione alla distribuzione dei consumi di gas tra i principali settori,[13] distinguendo tra paesi che hanno un'incidenza dei consumi legati al riscaldamento degli ambienti (usi civili, teleriscaldamento e usi industriali leggeri) indicativamente: superiore al 70% con escursione maggiore di 4; tra 50 e 70% con escursione tra 2 e 4; inferiore al 50% con escursione inferiore a 2.

La **fig. 1** riassume quanto detto per l'aggregato dei paesi compresi nei tre raggruppamenti. A livello complessivo i paesi con escursione forte evidenziano un rapporto di 6 volte tra il consumo mensile minimo e massimo, i paesi con escursione intermedia di circa 3 volte e i paesi con escursione debole di poco più del 30%. La figura evidenzia altresì l'importanza assai maggiore a livello mondiale dei regimi a escursione debole e intermedia rispetto ai regimi a escursione forte; il consumo annuale medio dei relativi paesi nel periodo 2001-04 era, rispettivamente, 74, 339 e 898 miliardi di m^3.

Gestione della stagionalità

È solo nel caso dell'energia elettrica che i costi di immagazzinamento (in batterie, impianti di pompaggio, ecc.) sono talmente elevati che la produzione è

[10] Emblematico è il caso dell'energia idroelettrica e di altre fonti rinnovabili la cui disponibilità dipende dalle condizioni climatiche. La maggiore presenza di fonti rinnovabili in certi periodi dell'anno può indurre un significativo andamento stagionale nell'utilizzo di fonti fossili e di altre fonti non rinnovabili in certi settori, soprattutto nella generazione elettrica.

[11] Per esempio, può essere critica la gestione degli stoccaggi se il freddo invernale si protrae più del previsto.

[12] Viene esclusa solo la Repubblica Slovacca per la quale i dati dell'IEA sono disponibili solo a partire dalla seconda metà del 2004. Non sono disponibili raccolte organizzate dei consumi mensili per i paesi non appartenenti all'IEA. Tuttavia, le indicazioni riportate possono ritenersi valide in via generale, fatte le dovute eccezioni per quei paesi senza forti variazioni climatiche per i quali il consumo di gas è relativamente stabile nel corso dell'anno.

[13] Fa eccezione solo la Norvegia (non riportata nella tab. 8) che ha un'escursione media pari a 8,5 ma un'incidenza dei consumi stagionali di appena lo 0,4%. I consumi di gas naturale di questo paese sono concentrati nella produzione di idrocarburi (86%) e il gas naturale è quasi interamente esportato (il 99% se si escludono i consumi per la produzione). L'elevata escursione media è legata al regime di produzione che tende il più possibile a seguire il fabbisogno dei paesi importatori, generalmente caratterizzati da un'elevata stagionalità.

tab. 8. Stagionalità in funzione dei consumi settoriali negli anni 2001-04 nei paesi OCSE (elaborazioni su dati IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Paesi	Escursione media*	Incidenza (%)		Incidenza dei consumi settoriali di gas (%)						
		Consumi stabili*	Consumi stagionali***	Settore energetico	Generazione elettrica****	Teleriscaldamento****	Industria pesante	Industria leggera	Usi civili	Totale
Paesi con stagionalità marcata										
Francia	4,9	28,6	71,4	1,0	2,0	5,9	25,6	13,8	51,6	100,0
Repubblica Ceca	4,8	27,0	73,0	1,4	2,1	16,3	23,5	9,5	47,2	100,0
Svizzera	4,3	23,7	76,3	0,0	1,8	5,9	22,0	8,8	61,6	100,0
Svezia	4,2	29,1	70,9	0,2	0,4	37,3	28,6	15,1	18,4	100,0
Ungheria	4,1	25,5	74,5	1,8	13,4	15,0	10,3	7,3	52,2	100,0
Paesi con stagionalità intermedia										
Germania	3,2	38,3	61,7	1,5	15,2	5,0	21,7	7,4	49,3	100,0
Austria	3,2	48,6	51,4	7,7	17,0	16,8	23,8	5,4	29,3	100,0
Danimarca	2,9	36,1	63,9	13,1	16,6	33,4	6,5	10,6	19,9	100,0
Corea del Sud	2,8	35,9	64,1	0,0	25,5	10,8	10,4	6,6	46,7	100,0
Italia	2,7	41,9	58,1	0,5	21,7	10,1	19,7	10,9	37,1	100,0
Paesi Bassi	2,4	31,7	68,3	4,1	20,6	10,9	6,9	14,3	43,1	100,0
Lussemburgo	2,4	37,4	62,6	0,0	19,4	4,7	18,0	30,5	27,5	100,0
Regno Unito	2,3	46,3	53,7	8,3	26,7	4,2	11,4	5,6	43,9	100,0
Polonia	2,3	41,6	58,4	8,5	0,8	7,5	32,3	6,0	45,0	100,0
Finlandia	2,3	44,8	55,2	6,9	14,6	50,6	23,3	2,7	1,9	100,0
Belgio	2,2	49,3	50,7	0,4	13,2	9,4	35,7	2,7	38,6	100,0
Paesi con stagionalità debole										
Canada	1,9	50,4	49,6	20,2	10,0	1,4	20,2	11,5	36,8	100,0
Grecia	1,8	92,3	7,7	1,8	74,4	1,2	16,1	5,2	1,3	100,0
Stati Uniti	1,8	51,3	48,7	8,5	21,8	6,2	21,0	6,5	35,9	100,0
Turchia	1,7	62,2	37,8	0,5	51,4	13,9	10,3	2,1	21,8	100,0
Australia	1,6	73,4	26,6	15,1	24,9	3,4	33,4	4,6	18,5	100,0
Portogallo	1,6	73,1	26,9	0,0	46,8	8,0	26,4	9,5	9,4	100,0
Spagna	1,6	55,5	44,5	0,1	10,5	10,2	45,0	16,0	18,3	100,0
Irlanda	1,5	71,1	28,9	0,0	53,0	1,8	18,2	5,3	21,8	100,0
Nuova Zelanda	1,4	81,5	18,5	2,5	40,1	1,7	38,9	9,0	7,8	100,0
Giappone	1,3	75,9	24,1	0,5	66,8	0,3	8,7	5,0	18,7	100,0
Messico	1,2	95,6	4,4	35,5	39,1	0,0	21,0	2,2	2,2	100,0

* Valore medio del rapporto tra consumo mensile massimo e minimo osservati negli anni 2001-04.
** Si riferiscono ai consumi del settore energetico, della generazione elettrica e dell'industria pesante.
*** Si riferiscono ai consumi del teleriscaldamento, dell'industria leggera e del settore civile.
**** Nel caso di impianti di cogenerazione il consumo di gas è stato ripartito tra generazione elettrica e teleriscaldamento in proporzione alla produzione di energia elettrica e calore.

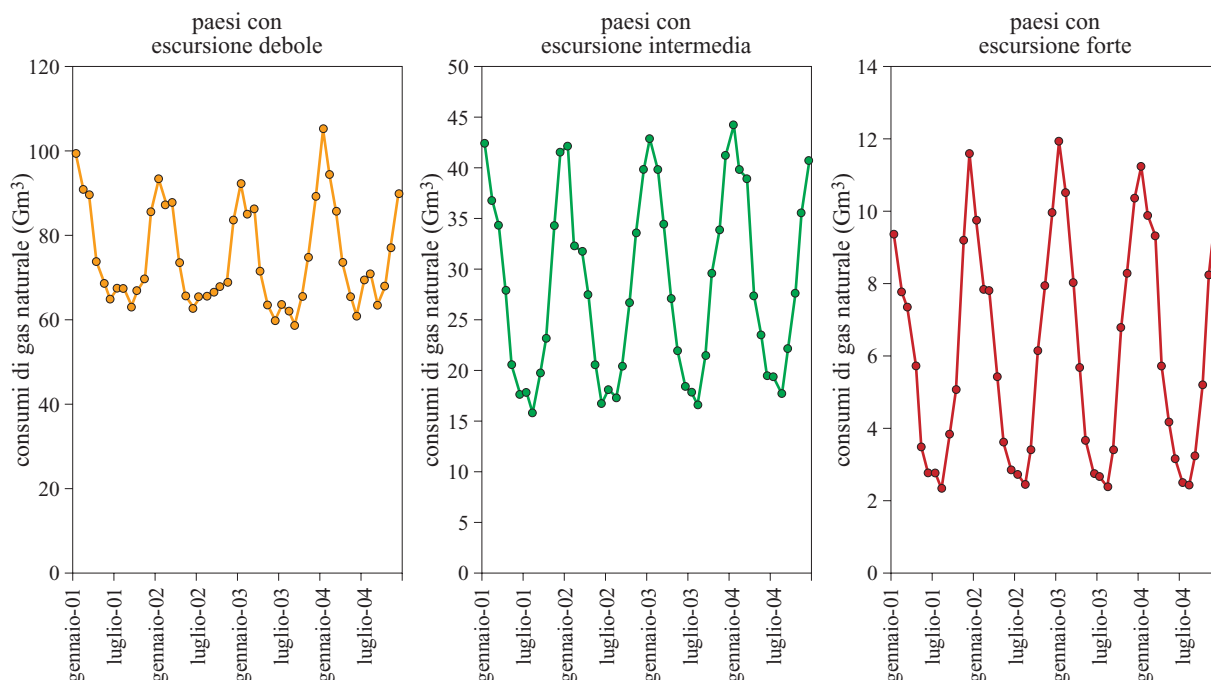



fig. 1. Andamento mensile dei consumi di gas naturale nei paesi dell'OCSE aggregati per entità dell'escursione stagionale (2001-04).

quasi esclusivamente in ogni momento identica alla domanda. Per le altre fonti di energia questi costi tendono a essere molto più bassi e la produzione può anticipare il consumo di diverse settimane o anche di mesi. Le discrepanze tra produzione e consumo vengono gestite sfruttando opportunamente i vari buffer[14] del ciclo produttivo (processi intermedi e depositi) che di fatto agiscono come regolatori dei flussi dalla produzione al consumo finale. Nel caso del petrolio essi sono rappresentati dal trasporto via oleodotto o a mezzo petroliera, dai depositi di greggio nei porti, negli scali ferroviari e in raffineria, dal processo di raffinazione e dai depositi di raffinati sia in raffineria sia nei nodi di trasporto terrestre e marittimo e, infine, presso l'utente finale.

Tanto per il petrolio quanto per il gas naturale, la geologia e le caratteristiche di porosità degli strati geologici limitano le possibilità di modulazione della produzione in funzione della domanda ai casi in cui la produzione può essere distribuita tra numerosi giacimenti; nel caso del gas associato, inoltre, la produzione è spesso determinata da quella del petrolio, a meno di non praticare la reiniezione, che comporta un aumento dei costi, o di bruciare il gas in eccesso in atmosfera, con conseguente inquinamento e spreco di risorse. Dopo l'estrazione dal giacimento il gas naturale non richiede raffinazione ma solo purificazione ed essiccazione, trattamenti a processo continuo che non interrompono il flusso del gas.

Anche le fasi di trasporto e distribuzione locale non ammettono significative flessibilità per la mancanza di reali buffer. Non è in genere economico dimensionare le infrastrutture di trasporto a valle della produzione per le capacità di picco richieste solo per pochi mesi all'anno. Nel caso del trasporto via tubo e della distribuzione locale le possibilità di modulazione sono limitate dalla potenza delle centrali di spinta e dalle dimensioni, lunghezza e pressioni critiche delle condotte.[15] L'utilizzo dei terminali di liquefazione e di rigassificazione come depositi è vincolato ai tempi tra due carichi (tipicamente qualche settimana) e in genere permette solo la gestione dei picchi giornalieri nel paese importatore. Il gas naturale in transito sulle navi metaniere rappresenta in un dato momento meno di 1 miliardo di m^3 di gas a livello mondiale. Infine, data la bassa densità energetica del gas, lo stoccaggio in serbatoi cittadini ha un costo per unità di

[14] Un buffer è un mezzo che funziona da cuscinetto o tampone con il fine di separare processi consecutivi con caratteristiche dinamiche non coincidenti.

[15] Il gas contenuto in un dato istante in un tipico metanodotto internazionale (lunghezza 1.000 km, diametro 40 pollici, pressione 100 bar) è dell'ordine di 60-100 milioni di m^3, misurato in condizioni standard di temperatura e pressione. Variazioni nella pressione del gas di qualche atmosfera permettono una certa flessibilità di modulazione (la cosiddetta *line-pack*), che è tuttavia disponibile solo per periodi brevi, generalmente inferiori alla giornata, e limitata a poche decine di milioni di m^3.

tab. 9. Modulazione degli approvvigionamenti e capacità di stoccaggio negli anni 2001-04 nei paesi OCSE (elaborazioni su dati IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Paesi	Escursione media	Capacità di modulazione degli approvvigionamenti* (%)	Working gas/ fabbisogno annuo (%)
Messico	1,2	100,0	0,0
Giappone	1,3	100,0	0,0
Nuova Zelanda	1,4	100,0	0,0
Irlanda	1,5	100,0	0,0
Portogallo	1,6	100,0	0,0
Australia	1,6	100,0	5,8
Turchia	1,7	100,0	9,2
Grecia	1,8	100,0	0,0
Finlandia	2,3	100,0	0,0
Lussemburgo	2,4	100,0	0,0
Paesi Bassi	2,4	100,0	4,9
Svezia	4,2	100,0	0,0
Svizzera	4,3	100,0	0,0
Norvegia	8,5	100,0	0,0
Regno Unito	2,3	100,0	3,6
Spagna	1,6	91,7	9,1
Corea del Sud	2,8	66,7	0,0
Belgio	2,2	58,3	4,2
Danimarca	2,9	58,3	13,7
Canada	1,9	58,3	19,4
Polonia	2,3	33,3	11,5
Stati Uniti	1,8	33,3	19,5
Italia	2,7	25,0	16,6
Austria	3,2	16,7	35,2
Germania	3,2	16,7	19,7
Ungheria	4,1	16,7	23,3
Francia	4,9	16,7	22,4
Repubblica Ceca	4,8	8,3	21,9

* La capacità di modulazione degli approvvigionamenti viene calcolata come frazione dei mesi dell'anno in cui la differenza tra consumi e approvvigionamenti è inferiore al 10%.

energia molto elevato e quello presso l'utenza finale decisamente proibitivo.[16]

La possibilità di gestire la stagionalità dei fabbisogni mediante la modulazione mensile degli approvvigionamenti diminuisce drasticamente con l'escursione annua dei fabbisogni, come evidenziato nella **tab. 9**. Infatti, gli unici paesi per i quali il rapporto tra approvvigionamenti (produzione + importazioni nette) e consumo è prossimo o uguale a 1 in tutti i mesi dell'anno sono quelli con: escursione bassa (paesi con consumi concentrati

[16] I prodotti petroliferi allo stato liquido hanno un contenuto calorico per unità di volume circa 1.000 volte maggiore del gas naturale allo stato gassoso in condizioni standard di temperatura e pressione. Il gasolio, per es., ha un potere calorifico inferiore intorno a 8,7 Gcal/m^3 rispetto a 8,25 Mcal/m^3 del metano.

nella generazione elettrica o nel settore energetico); prelievi che hanno scarsa incidenza sulle portate delle grandi reti di trasporto internazionale anche nei periodi di massima escursione (Finlandia, Lussemburgo, Svezia, Svizzera);[17] molteplici giacimenti di gas naturale il cui sfruttamento è complessivamente flessibile rispetto a variazioni della domanda (Norvegia, Regno Unito, Paesi Bassi).

Per gli altri paesi si delinea la necessità di ricorrere allo stoccaggio di gas (*working gas*), nel corso dei mesi di basso fabbisogno, in quantità sufficienti da soddisfare la richiesta, durante i mesi di alto consumo, che non può essere coperta dai prelievi dalle reti di trasporto o dai giacimenti. La relazione inversa tra grado di copertura del fabbisogno con i soli approvvigionamenti e disponibilità di stoccaggio viene chiaramente evidenziata nella **fig. 2**.

Elasticità di breve e lungo termine

Il sistema del gas naturale è caratterizzato da infrastrutture fisse o poco mutevoli nel breve termine che determinano forti limitazioni nell'adattabilità dei consumi a variazioni nelle condizioni al contorno. Gli elevati costi di investimento e i lunghi tempi di costruzione delle reti di trasporto e distribuzione limitano le possibilità di sollecito aumento dei consumi a seguito di riduzioni nel prezzo del gas naturale, mentre incrementi sostenuti nel prezzo si riflettono in un contestuale calo dei consumi solo nel caso in cui siano installati (o rapidamente installabili) impianti azionati da fonti energetiche alternative con prezzi relativi più convenienti, a meno di non rinunciare a una parte del servizio energetico. La sensibilità dei consumi a variazioni di prezzo risulta, tuttavia, sostanzialmente diversa nella generazione elettrica, nell'industria e negli usi civili.

Nel *settore della generazione elettrica* il consumo di gas tende a essere relativamente elastico al prezzo. In genere, le imprese elettriche dispongono di più impianti di generazione a base di tipologie e fonti energetiche diverse con il fine di minimizzare i costi (o massimizzare i guadagni) in funzione della domanda di energia, della sua variazione oraria, dei costi specifici di generazione e dei prezzi di vendita. A livello di paese (ma anche di impresa, se questa ha impianti sufficientemente diversificati) un significativo aumento nel prezzo relativo del gas provoca in genere un consistente calo nei consumi a favore di fonti alternative.[18] Analogamente, se è disponibile sufficiente capacità di generazione a base di gas, un calo nel prezzo si rispecchia in un aumento dei consumi. Variazioni nel prezzo del gas si riflettono anche sui costi e prezzi dell'elettricità, determinando anche per questa via un effetto sui consumi nel breve termine; più manifestamente nei paesi dotati di borse elettriche.

Nel *settore industriale* la sostituibilità tra le fonti nel breve termine è di norma meno pronunciata. Diversamente dal settore elettrico non vi sono in genere motivi economici determinanti per mantenere più tipologie di impianto basate su fonti alternative all'interno di un medesimo stabilimento. Dati gli elevati costi, le imprese si premuniscono con impianti ridondanti solo quando la continuità delle forniture è assolutamente critica per l'integrità dei macchinari e dei processi industriali. La maggior parte delle imprese non risponde nel breve termine ad aumenti di prezzo quando questi possono essere ribaltati sui prodotti, oppure si adegua a essi con migliorie al funzionamento degli impianti o restrizione dei consumi laddove questi ultimi non influenzino significativamente il processo industriale; per esempio, risparmiando sul riscaldamento degli ambienti o riducendo nei limiti di tolleranza la temperatura di processo. Viceversa un calo nel prezzo può riflettersi in una maggiore disinvoltura nell'uso del gas con sprechi e aumento dei consumi.

La sensibilità a variazioni di prezzo del gas naturale è ancora più ridotta nel *settore civile*, soprattutto negli usi domestici, sia per la bassa o nulla propensione a installare impianti alternativi, sia per la scarsa percezione del prezzo da parte dei conduttori degli impianti. A differenza delle imprese industriali dove il prezzo dell'energia viene seguito con sollecitudine giorno per giorno dagli uffici incaricati, soprattutto nel caso di produzioni energivore, nel settore domestico e del commercio delle piccole imprese le variazioni di prezzo vengono spesso rilevate solo sulla bolletta con diversi mesi di ritardo.

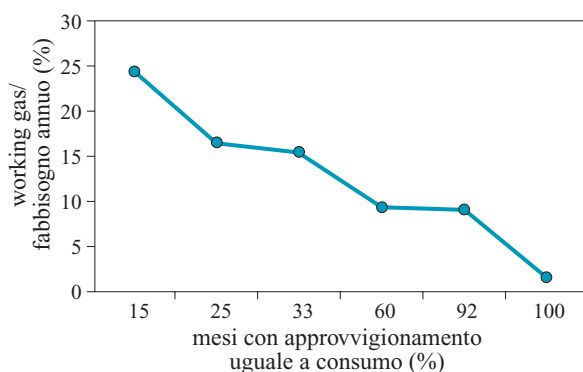



fig. 2. Modulazione degli approvvigionamenti e capacità di stoccaggio di gas naturale nei paesi dell'OCSE (2001-04). I paesi sono raggruppati per percentuale di mesi con consumo mensile pari o prossimo all'approvvigionamento mensile (produzione+importazioni).

[17] La variazione massima mensile del fabbisogno di gas della Svizzera nel periodo 2001-04 (circa 340 milioni di m^3) corrisponde, per esempio, a una variazione di appena lo 0,2% della portata media complessiva dei metanodotti di adduzione di gas verso questo paese.

[18] Vi sono evidentemente ripercussioni anche su altre fonti di generazione (idroelettrico, nucleare, ecc.), ma i segmenti di mercato sono in larga misura distinti e l'effetto principale si concentra nel settore termoelettrico a base di fonti fossili.

tab. 10. Elasticità per settore d'uso nel periodo 1978-2002
(elaborazioni su dati IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Variabile e settore	Elasticità	R multiplo	R al quadrato	Statistica F	Statistica T
Prezzo assoluto					
Usi civili	−0,542	0,813	0,687	37,961	−4,155
Industria	−0,689	0,742	0,610	45,899	−5,046
Generazione elettrica	−0,610	0,684	0,535	20,024	−4,302
Prezzo relativo					
Usi civili	−0,231	0,850	0,734	45,641	−1,672
Industria	−0,295	0,871	0,776	188,107	−3,651
Generazione elettrica	−0,363	0,652	0,445	11,351	−2,380
PIL pro capite					
Usi civili	1,241	0,847	0,738	75,701	7,368
Industria	1,095	0,812	0,699	67,529	7,420
Generazione elettrica	1,278	0,822	0,693	43,496	6,035

Inoltre, in molte giurisdizioni i meccanismi di regolazione tendono ad attenuare le variazioni di prezzo distribuendole su periodi relativamente lunghi, in tal modo alterando la capacità di risposta dei consumatori. Su tempi più lunghi dell'ordine dell'anno il settore civile tende comunque a reagire con riduzioni dei consumi meno essenziali: per esempio, riducendo le perdite di calore e la temperatura degli ambienti interni.

L'analisi econometrica conferma la minore importanza di variazioni contingenti di prezzo nel determinare l'evoluzione della domanda di gas rispetto a variabili infrastrutturali che esprimono lo sviluppo dei sistemi energetici nel lungo termine. Le **tabb. 10** e **11** riportano i risultati statistici ottenuti con specificazioni econometriche di tipo logaritmico che rapportano i consumi all'evoluzione del prezzo e del PIL pro capite (assunto quale indicatore di sviluppo delle infrastrutture) negli Stati Uniti, nel Giappone e nei paesi dell'Unione Europea appartenenti all'OCSE. Per questi paesi l'IEA pubblica dati annuali uniformi e paragonabili relativi a un periodo di un quarto di secolo (1978-2002), sufficientemente lungo da permettere una valutazione statisticamente significativa.[19]

L'esame si concentra sull'elasticità dei consumi nei tre settori indicati (usi civili, industria, generazione elettrica) e nelle tre aree (Stati Uniti, Unione Europea a 15, Giappone) rispetto a tre variabili: prezzo assoluto del gas riferito all'anno base 1978; prezzo relativo rispetto alle fonti fossili sostitutive; sviluppo del PIL pro capite. Le prime due variabili possono considerarsi di breve termine, dato che il prezzo muta di anno in anno, in un tempo troppo breve per un significativo adeguamento delle infrastrutture. Il terzo parametro varia lentamente nel tempo ed è inequivocabilmente di lungo termine. Le fonti energetiche alternative usate nel confronto variano evidentemente con il settore. Nel settore civile sono state usate l'energia elettrica e il gasolio; nel settore industriale il gasolio, l'olio combustibile e il carbone; nel settore della generazione elettrica l'olio combustibile e il carbone. Per non appesantire eccessivamente l'analisi le tabelle riportano solo le medie aritmetiche dei valori relativi ai settori (o ai paesi) inclusi nel campione.

I risultati riportati nella tab. 10, riferiti alle medie per settore ottenute aggregando su tutti i paesi, indicano elasticità al prezzo significative e confermano valori più contenuti negli usi civili rispetto all'industria e alla generazione elettrica; l'industria evidenzia l'elasticità maggiore rispetto al prezzo assoluto e, come prevedibile, la generazione elettrica quella maggiore rispetto al prezzo relativo. In tutti e tre i settori è evidente una maggiore sensibilità all'evoluzione del prezzo del gas in termini assoluti, anziché in termini relativi rispetto alle fonti sostitutive, che conferma la relativamente scarsa propensione al mantenimento di impianti plurimi a base di fonti fossili alternative. Tuttavia, il rapporto tra le due elasticità è apprezzabilmente più elevato nel settore della generazione elettrica (0,59 contro 0,42). L'elasticità dei consumi al PIL pro capite risulta apprezzabilmente superiore a 1 in tutti e tre i settori. La minore sensibilità dell'industria probabilmente riflette l'uso mediamente più diffuso in questo settore e la minore dipendenza dallo sviluppo delle infrastrutture di distribuzione.

La tab. 11, riferita ai risultati per area geografica ottenuti aggregando su tutti i settori d'uso, evidenzia le forti differenze tra Stati Uniti, Europa e Giappone che esprimono soprattutto la diversa maturità degli usi del gas

[19] Per una valutazione della bontà dei risultati riportati nelle tabelle si può fare riferimento a una distribuzione normale, 22 gradi di libertà (24 osservazioni annue meno due variabili di regressione) e un grado di significatività del 5%, per i quali i valori critici della statistica F e T a due code sono, rispettivamente, 8,65 e 2,07.

tab. 11. Elasticità per area geografica nel periodo 1978-2002
(elaborazioni su dati IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Variabile e area	Elasticità	R multiplo	R al quadrato	Statistica F	Statistica T
Prezzo assoluto					
Stati Uniti	−0,289	0,687	0,501	12,179	−2,947
Paesi europei OCSE	−0,600	0,864	0,754	46,734	−6,369
Giappone	−0,928	0,824	0,707	50,174	−5,242
Prezzo relativo					
Stati Uniti	−0,073	0,686	0,493	14,852	−0,829
Paesi europei OCSE	−0,469	0,863	0,754	88,805	−3,526
Giappone	−0,463	0,849	0,743	48,835	−5,448
PIL pro capite					
Stati Uniti	0,147	0,699	0,519	13,377	2,443
Paesi europei OCSE	1,416	0,897	0,811	72,714	8,510
Giappone	1,806	0,874	0,789	94,834	8,978

naturale. Negli Stati Uniti, la bassa elasticità al prezzo, soprattutto in termini relativi,[20] riflette la diffusione avanzata nella maggior parte degli usi e l'assuefazione pluridecennale. In Giappone, l'elevata elasticità, soprattutto al prezzo assoluto, riflette il costo storicamente molto elevato del gas naturale importato come GNL (Gas Naturale Liquefatto) e utilizzato prevalentemente nella generazione elettrica. Come atteso, l'Unione Europea si trova in una posizione intermedia rispetto a variazioni nel prezzo assoluto, mentre la più forte elasticità al prezzo relativo è una conseguenza della maggiore sostituibilità nel settore della generazione elettrica rispetto al Giappone. Negli Stati Uniti, la bassissima elasticità di lungo termine (rispetto al PIL pro capite) riflette la diffusione praticamente ubiqua delle infrastrutture di distribuzione; all'altro estremo, nel caso del Giappone, l'elevatissima elasticità riflette la scarsa diffusione del gas negli usi industriali e soprattutto civili (v. sopra). Tale elasticità risulta relativamente elevata anche per l'Unione Europea, seppure più bassa che in Giappone, per via della relativamente scarsa o intermedia diffusione degli usi del gas in molti paesi membri.

2.4.3 Offerta di gas naturale

La filiera metanifera

Dagli anni Ottanta in poi la regolamentazione del settore del gas naturale ha operato profonde modifiche nell'ossatura, organizzazione e disciplina dell'industria con la separazione delle fasi in monopolio da quelle soggette alla concorrenza e la nascita della nuova figura del grossista-venditore.[21]

Questi cambiamenti, se hanno modificato il modo di operare delle imprese, non hanno significativamente alterato le caratteristiche tecniche della filiera del gas naturale la cui articolazione operativa può ancora essere convenientemente discussa con riferimento alle quattro principali fasi: produzione; trasporto internazionale; stoccaggio; trasporto interno e distribuzione finale. L'enfasi di questo paragrafo è sulla natura tecnica delle attività industriali, sulle infrastrutture, sugli operatori, sui collegamenti tra le varie componenti del sistema gas.

Produzione

La produzione di gas naturale occupava circa 700 mila persone a livello mondiale nel 2004. Si tratta di una stima indicativa ottenuta ripartendo l'occupazione nel settore degli idrocarburi in base al contenuto energetico del petrolio e del gas naturale prodotto, dato che notoriamente le attività di esplorazione e sviluppo sono in buona parte comuni fino all'estrazione e raccolta sul campo, prima dell'immissione nella rete di trasporto verso i mercati finali. Tale stima si riferisce a tutte le attività dell'upstream.[22]

[20] Tuttavia, va segnalato che nel caso del prezzo relativo, la significatività della statistica T è inferiore al valore critico.

[21] Questa rivoluzione si è manifestata dapprima a macchia di leopardo in vari paesi del mondo (Stati Uniti, Regno Unito, Australia, Nuova Zelanda, Argentina e Cile), ma poi si è estesa rapidamente a una moltitudine di altre aree (Unione Europea, Turchia, Giappone e diversi paesi asiatici) ed è in fase di avvio anche in Russia e in alcuni paesi dell'Africa (Algeria, Repubblica Sudafricana, ecc.).

[22] Tra queste le principali sono: stipula dei contratti, studi e ricerche geologiche e geofisiche, prospezione su campo con rilevamenti sismici, elaborazione dei dati e valutazione dei giacimenti, perforazione dei pozzi esplorativi con verifica del modello geologico del sottosuolo, perforazione dei pozzi di sviluppo, gestione degli appalti esterni, allestimento dei pozzi produttivi, coltivazione dei giacimenti, attività commerciali e amministrative.

tab. 12. Numero medio settimanale di impianti di perforazione in funzione nel 2004 (elaborazioni su statistiche di Baker Hughes, 2005)

Aree mondiali	Utilizzo per tema		Utilizzo per fonte			Totale impianti
	Terraferma	Fuori costa	Pozzi di petrolio	Pozzi di gas	Pozzi misti	
Stati Uniti e Canada	1.456	101	256	1.300	2	1.557
Giappone e Oceania	14	7	9	7	6	22
Europa	29	41	49	18	3	70
Russia e altri paesi ex URSS	328	5	228	106	0	334
Asia	96	79	126	47	2	176
Medio Oriente	196	34	183	47	0	230
Africa	34	14	46	2	1	48
America Latina	225	66	216	68	6	290
Mondo	2.378	347	1.113	1.595	20	2.727

Il numero di produttori può stimarsi in diverse migliaia a livello mondiale, ma non più di qualche centinaio è impegnato nell'intero ciclo dall'esplorazione e sviluppo fino alla coltivazione dei giacimenti. Infatti, la maggior parte ha una produzione inferiore a 100 milioni di m^3 e la parte numericamente maggiore è costituita da minuscoli esercizi a conduzione spesso familiare.[23] Il settore è comunque piuttosto concentrato, in linea con l'elevato impegno di capitale che lo caratterizza. Le 15 maggiori imprese con produzione annua superiore a 30 miliardi di m^3 rappresentavano il 47% della produzione mondiale nel 2004; aggiungendo le successive 50 imprese medio-grandi con produzione maggiore di 3 miliardi di m^3 si arriva a coprire il 64% della produzione mondiale. Le stesse 65 imprese rappresentavano quasi il 70% delle riserve provate di gas naturale nel mondo.

A questi operatori sono da aggiungere diverse centinaia di società di servizi impegnate in attività che vanno dalla prospezione e valutazione geofisica e sismica, alla perforazione di pozzi su terraferma, all'operazione di piattaforme in ambiente marino. Negli ultimi due decenni, per migliorare l'efficienza operativa e ridurre i costi, la maggior parte delle multinazionali e anche molte imprese statali hanno adottato modelli di gestione basati sull'appalto a società esterne delle attività più specialistiche, riservando all'interno le attività di gestione ordinaria e strategica.

Emblematico è il caso delle società che offrono servizi di perforazione dei pozzi e di noleggio delle piattaforme per le operazioni in mare, dove operano circa 50 imprese a livello mondiale. Si tratta di un'attività molto variabile nel tempo in funzione soprattutto del prezzo del petrolio che segue con circa un anno di ritardo. Il costo di investimento è dell'ordine di 10 milioni di dollari per un impianto di perforazione su terraferma e tra 50 e 500 milioni di dollari per una piattaforma marina.[24] Il costo del servizio si aggira, rispettivamente, sui 10.000 e 60.000 dollari al giorno in periodi alti. La gestione delle attività attraverso appalti esterni è evidentemente avvantaggiata dal fatto che le società di servizi possono contare su un utilizzo assai maggiore delle attrezzature e praticamente non esistono imprese sul mercato che effettuano perforazioni con attrezzature di proprietà.

Nel 2004 erano mediamente operativi 2.730 impianti di perforazione a livello mondiale, di cui quasi il 60% nei soli Stati Uniti e Canada (**tab. 12**). Sempre a livello mondiale, l'87% degli impianti ha operato su terraferma e il 58% in giacimenti con prevalenza di gas. L'utilizzo degli impianti è tuttavia molto diverso a seconda della regione e riflette la consistenza e ubicazione delle risorse. Negli Stati Uniti e Canada il 6% degli impianti

[23] La maggior parte di questi piccolissimi produttori si trovano negli Stati Uniti dove sfruttano le risorse residuali rimaste nei cosiddetti *stripper wells*. Si tratta di pozzi trasferiti dalle compagnie a privati quando raggiungono livelli produttivi troppo bassi (in genere inferiori a 1.700 m^3/d). Secondo la IOGCC (Interstate Oil & Gas Compact Commission, 2005), negli Stati Uniti vi sono 272.000 pozzi di questo tipo. Con una produzione media di circa 440 m^3/d di gas naturale, forniscono complessivamente circa 44 miliardi di m^3/a o il 7% della produzione totale degli Stati Uniti nel 2004.

[24] La cifra di 500 milioni di dollari si riferisce alla piattaforma *Petronius*, la più grande in assoluto, alta 640 m dalla base alla cima della torre e pesante 43.000 t.

tab. 13. Estrazione delle frazioni liquide del gas naturale nel 2004 (*Worldwide* [...], 2005)

Aree mondiali	Numero di impianti	Capacità (Gm³/d)	Capacità media (Gm³/d)	Quantità lavorata (Gm³/d)	Frazione trattata (%)	Produzione di liquidi (Ml/d)	Contenuto energetico (% del gas grezzo)
Stati Uniti e Canada	1.501	3.477	2,3	2.119	85,8	397	14,5
Giappone e Oceania	8	151	18,9	106	87,8	45	33,7
Europa	51	690	13,5	278	26,7	37	3,2
Russia e altri paesi ex URSS	32	79	2,5	40	1,8	38	1,6
Asia	50	508	10,2	429	48,1	57	5,7
Medio Oriente	72	824	11,4	582	51,2	283	22,4
Africa	22	489	22,2	273	32,7	64	6,9
America Latina	81	528	6,5	386	51,9	106	12,9
Mondo	1.817	6.746	3,7	4.213	44,5	1.027	9,8

è stato utilizzato fuori costa, contro il 21% nel resto del mondo. Analogamente, la ripartizione tra petrolio e gas è molto diversa: negli Stati Uniti e Canada l'83% delle perforazioni è stato effettuato in giacimenti di gas, contro appena il 25% nel resto del mondo. Dai dati disponibili per il 2004 si può stimare una produttività media di 1,5 pozzi al mese per impianto di perforazione, equivalente a circa 20 giorni tra due successive perforazioni (inclusi i tempi di transito e allestimento). Ma la produttività varia significativamente con le condizioni al contorno. Nel 2004 l'elevato prezzo del petrolio ha indotto un forte incremento di pozzi di sviluppo (92% del totale), che richiedono più tempo dei pozzi esplorativi.

Dopo l'estrazione il gas viene in genere sottoposto a trattamenti di essiccazione, rimozione di impurità e separazione di idrocarburi liquidi e solidi. Riveste particolare rilevanza il trattamento per il recupero degli idrocarburi diversi dal metano, che nel 2004 contribuivano con quasi il 10% al contenuto energetico del gas grezzo prodotto a livello mondiale e anche molto di più in alcune aree del mondo, soprattutto nel Medio Oriente e in Giappone e Oceania (**tab. 13**). I prodotti chimicamente puri che accompagnano il metano consistono principalmente di etano, propano e butano, ma oltre la metà del prodotto è composto di naphtha utilizzata nella sintesi chimica, benzina naturale e altre miscele.

Oltre il 50% della capacità di estrazione delle frazioni liquide si trova negli Stati Uniti e Canada, ma nell'ultimo decennio è cresciuta rapidamente la capacità installata in Medio Oriente. Inoltre, con la stasi nella produzione, l'estrazione di liquidi negli Stati Uniti è calata al 38% del totale mondiale. La percentuale di gas trattato per il recupero degli idrocarburi di peso molecolare superiore varia notevolmente in funzione della quantità e del valore di mercato dei prodotti estratti, nonché delle norme ambientali e delle specifiche dei mercati a valle.

Un ultimo aspetto relativo alla fase di produzione riguarda la conversione in liquidi mediante sintesi chimica del gas estratto, effettuata presso i giacimenti per ridurre i costi di trasporto. Sia i paesi produttori, sia i consumatori hanno interesse a sviluppare i cosiddetti Gas-To-Liquids (GTL): i paesi produttori quando non hanno sbocchi di mercato per il loro gas, con il fine di ridurre l'inquinamento ambientale derivante dalla combustione o rilascio di gas associato in atmosfera (caso della Nigeria) o come rimedio al previsto esaurimento delle risorse di petrolio (caso del Qatar); i paesi importatori con il fine di diversificare i propri approvvigionamenti di energia rispetto ai tradizionali fornitori del Medio Oriente.

Le tecnologie per la conversione in liquidi del gas naturale sono ancora allo stadio di sviluppo. Il processo è il classico *steam reforming* con la produzione di idrogeno e monossido di carbonio (Syngas), seguito da sintesi catalitica (Fischer-Tropsch). I principali prodotti sono: soprattutto gasolio (50-80% del totale, praticamente esente da zolfo e aromatici poli-nucleari); gas liquefatti, naphtha, lubrificanti e cere di vario tipo (0-30%). Attualmente è in funzione un impianto pilota (in Malaysia) e due impianti sono in costruzione (in Qatar e Nigeria). Inoltre, sono allo studio circa 50 progetti con una capacità complessiva di conversione pari a circa 130 miliardi di m³/a.[25]

[25] Le principali compagnie impegnate nello sviluppo di GTL sono Sasol, Shell, ExxonMobil, BP e ChevronTexaco.

tab. 14. Commercio internazionale di gas nel periodo 1965-2004 (CEDIGAZ, 1997-2004)

Anno	Gas esportato (Gm^3)				Totale gas commercializzato (Gm^3)	Incidenza esportazioni (%)
	Via condotta	Con nave metaniera	Totale	Incidenza nave (%)		
1965	22,5	0,7	23,2	3,0	750	3,1
1970	42,9	2,7	45,6	5,9	1.040	4,4
1975	112,3	13,1	125,4	10,4	1.264	9,9
1980	169,6	31,3	201,0	15,6	1.519	13,2
1985	178,0	50,9	228,9	22,2	1.742	13,1
1990	235,3	72,1	307,4	23,5	2.068	14,9
1995	304,5	93,4	397,9	23,5	2.204	18,1
2000	400,9	139,3	540,2	25,8	2.490	21,7
2004	502,1	178,0	680,0	26,2	2.763	24,6

L'esportazione è riferita al paese di produzione. Tuttavia, i dati riportati non includono il commercio all'interno dell'area ex sovietica. Il gas prodotto è al netto delle reiniezioni e delle altre perdite in fase di estrazione.

Trasporto internazionale

La maggior parte del gas prodotto a livello mondiale viene consumato nel paese di origine. Nel 2004 poco più di un quarto della produzione netta di gas naturale veniva avviata a luoghi di consumo esterni ai confini nazionali.[26] Tale quota è tuttavia cresciuta molto rapidamente da livelli pressoché trascurabili negli anni Sessanta, come si rileva dalla **tab. 14**, che distingue anche il ruolo svolto dal trasporto che viene effettuato mediante condotta e quello via nave. Entrambe queste forme di trasporto hanno caratteristiche di infrastrutture essenziali con forti elementi di monopolio e sono solo marginalmente interessate da forme di regolazione.[27] Le imprese che svolgono il trasporto internazionale sono in genere di proprietà delle compagnie statali e/o di compagnie multinazionali che operano nell'upstream o di imprese di trasporto nazionale con impegni storici di fornitura nel loro paese.[28]

Trasporto via condotta

Nel dopoguerra la tecnologia di trasporto via tubo ha avuto notevoli sviluppi, legati sia alla resistenza dei materiali a elevate pressioni e temperature estreme, sia alla capacità dei compressori che hanno determinato aumenti di efficienza e riduzione dei costi. Almeno fino alla metà degli anni Sessanta la crescita delle esportazioni è legata alla costruzione di metanodotti internazionali; in parallelo aumentano anche le distanze di trasporto all'interno dei paesi di grandi dimensioni. A livello mondiale la distanza media di trasporto si triplicava; da circa 300 km nel 1950 a quasi 1.000 km nel 1970.

La crescita del trasporto via tubo in questo primo periodo è legata essenzialmente alle esportazioni di gas canadese verso gli Stati Uniti e di gas russo all'interno dell'Unione Sovietica. Negli anni Settanta inizia l'esportazione di gas olandese[29] e di gas russo verso l'Europa, mentre in America Latina hanno avvio le prime iniziative di esportazione di gas boliviano.[30] Ma è a partire dagli anni Ottanta che si costruiscono le maggiori reti di trasporto internazionale, legate inizialmente allo sfruttamento delle risorse del Mare del Nord e alle esportazioni di gas algerino e di gas messicano. Dagli anni Novanta si contano poi numerose iniziative di esportazione via gasdotto da paesi dell'Asia e dell'America Latina e, negli ultimi anni, anche del Medio Oriente.

Nel 2004 erano in funzione 52 metanodotti per il trasporto internazionale di gas, con una capacità totale di

[26] Le analoghe quote per il petrolio erano circa 50% per il greggio e semilavorati e 35% per i prodotti petroliferi.

[27] In relazione ai nuovi investimenti, per es., le direttive europee impongono l'accesso a terzi per una frazione della capacità di importazione e per un numero limitato di anni.

[28] In termini di proprietà delle infrastrutture per le importazioni nei paesi europei, le più importanti sono Gasunie, Gazprom, Eni, E.On Ruhrgas, ExxonMobil, NNPC, OMV, Shell International, Sonatrach.

[29] Le esportazioni di gas olandese hanno subito un brusco calo dopo il 1980, quando il governo dei Paesi Bassi adottò una politica di risparmio delle proprie risorse per il futuro.

[30] Mediante il gasdotto Yabog (Yacuiba, Rio Grande), peraltro di capacità molto limitata, costruito originariamente per l'esportazione di gas boliviano in Argentina. Attualmente il flusso di gas è invertito.

tab. 15. Caratteristiche dei sistemi di trasporto internazionale via condotta in funzione nel 2004 (CEDIGAZ, 2004)

Area di produzione	Numero di condotte	Età media* (a)	Lunghezza** (km)	Capacità (Gm^3/a)	Capacità media (Gm^3/a)	Esportazioni (Gm^3)
Stati Uniti e Canada	9	28,3	11.854	129,3	14,4	121,8
Giappone e Oceania	0	–	0	0,0	0,0	0,0
Europa	17	12,1	8.381	223,4	13,1	154,2
Russia e altri paesi ex URSS	10	22,2	9.188	183,3	18,3	153,6
Asia	3	13,0	1.515	15,3	5,1	15,3
Medio Oriente	1	5,2	1.300	17,0	17,0	4,8
Africa	4	10,9	6.436	43,0	10,8	36,7
America Latina	8	11,5	6.157	71,9	9,0	15,7
Mondo	52	17,6	44.831	683,2	13,1	502,1

* Media ponderata con la capacità. ** La lunghezza delle condotte è riferita alle aree mondiali in corrispondenza al paese esportatore. Le distanze si intendono dal giacimento nel paese produttore alla frontiera del paese importatore.

quasi 700 miliardi di m^3/a, sfruttata al 72% in questo anno (**tab. 15**). Le caratteristiche dei metanodotti internazionali sono estremamente variabili. La lunghezza media è di 860 km, ma varia da un minimo di 120 km (il gasdotto HAG tra Ungheria e Austria) a un massimo di 3.750 km per i gasdotti russi, per un totale complessivo di circa 45.000 km. La capacità media è di 13,1 miliardi m^3/a, ma varia da meno di 1 miliardo m^3/a fino a quasi 80 miliardi. Anche il diametro medio è molto variabile in funzione della capacità di trasporto, della lunghezza e in parte anche della potenza dei compressori; da valori minimi di 20 pollici a valori massimi di 56 pollici nel caso del nuovo metanodotto per il trasporto di gas russo dalla penisola di Yamal.

L'occupazione in fase operativa è legata soprattutto al numero di compressori che richiedono continua manutenzione e sono in genere installati a distanze di 150-200 km. Per l'insieme dei metanodotti internazionali si può stimare un'occupazione diretta complessivamente dell'ordine di 3.000 tecnici, dedicati essenzialmente in attività di manutenzione e controllo operativo.

Trasporto via nave

Un importante impulso allo sviluppo del commercio internazionale è venuto con la tecnologia del trasporto criogenico che ha permesso di superare gli ostacoli tecnici ed economici posti dai lunghi percorsi marittimi e ha ridotto i rischi insiti nelle interconnessioni fisse, contribuendo alla promozione della concorrenza. Il trasporto di gas naturale liquefatto è in genere competitivo rispetto all'alternativa del trasporto via tubo su distanze superiori a 3-4.000 km, cifre che sono tuttavia molto sensibili al tipo di percorso.[31] Introdotto negli anni Sessanta, il GNL ha rapidamente conquistato importanti quote di mercato, in particolare nel corso degli anni Ottanta, aumentando la sua incidenza nel trasporto internazionale di gas dal 4% nel 1970 al 15% nel 1990 (tab. 14).

La tecnologia del GNL apre il mercato del Giappone e di altri paesi dell'Estremo Oriente, i cui consumi aumentano a ritmi vertiginosi; parallelamente permette lo sfruttamento di vasti giacimenti in paesi che non hanno altri sbocchi per le loro risorse e dove il potenziale di consumo locale è limitato nel breve termine (Algeria, Indonesia, Qatar) o rallentato dalla concorrenza di altre fonti (Australia). Nel 1980 quasi il 60% delle esportazioni via GNL era di provenienza asiatica (Brunei e Indonesia) e destinato al mercato giapponese. Le esportazioni dall'Africa (Algeria e Libia) erano rivolte essenzialmente ai mercati europeo e americano. È in questi anni che ha inizio la rapida crescita delle esportazioni di GNL dal Medio Oriente e dall'Australia destinate quasi interamente ai mercati dell'Estremo Oriente, mentre l'aggiunta della produzione nigeriana dà un nuovo impulso alle esportazioni africane dirette in prevalenza (90%) all'Europa. Le esportazioni di GNL dall'America Latina iniziano solo alla fine degli anni Novanta e sono dirette prevalentemente a soddisfare il crescente deficit produttivo americano.

Sia sotto un profilo tecnologico che logistico, il ciclo del GNL è notevolmente più complesso del trasporto

[31] Soprattutto, nel caso di metanodotti sottomarini.

con metanodotto. Esso coinvolge i metanodotti dai campi produttivi nel paese esportatore, gli impianti di liquefazione, i porti di imbarco e sbarco, le navi metaniere, gli impianti di rigassificazione e i metanodotti per il collegamento con la rete di trasporto nel paese importatore. La complessità del sistema si riflette anche nel personale occupato. A livello mondiale, la catena dal terminale di liquefazione al terminale di rigassificazione attivava nel 2004 un totale di circa 20.000 occupati, contro 3.000 per il trasporto via tubo. Rapportati ai quantitativi di gas movimentati, il trasporto internazionale di 1 miliardo di m^3/a di gas richiedeva mediamente circa 6 occupati via metanodotto rispetto a 110 occupati via metaniera.

La **tab. 16** riporta le principali caratteristiche del sistema mondiale di trasporto del GNL con uno spaccato per grandi aree. Si evidenzia, in primo luogo, un utilizzo molto più elevato della capacità dei terminali di liquefazione rispetto agli impianti di rigassificazione (88% contro 41% a livello mondiale nel 2004). Escludendo l'America Latina, dove attualmente opera un solo impianto di rigassificazione (Repubblica Dominicana) avviato nel 2004, il valore medio mondiale è influenzato dalla bassissima utilizzazione della capacità in Giappone e in Asia (soprattutto Corea del Sud), ampliata per motivi di sicurezza e per la necessità di modulazione dei carichi di picco in mancanza di stoccaggi sotterranei. La tabella evidenzia anche le forti differenze nelle frequenze di viaggio delle metaniere in funzione delle distanze e della capacità delle metaniere. Nel 2004 le metaniere provenienti dall'Africa, dirette prevalentemente in Europa, hanno effettuato mediamente 25 viaggi con carichi medi di 89.000 m^3. Le metaniere provenienti dal Medio Oriente, dirette prevalentemente in Estremo Oriente, hanno effettuato appena 9 viaggi con carichi medi di 135.000 m^3.

I dati riportati nella tabella riflettono anche la spinta a favore di economie di scala per ridurre gli elevati costi della catena di trasporto. La capacità dei treni di liquefazione è infatti triplicata dagli anni Settanta agli attuali 3 Mt annue di GNL, quasi 4 Gm^3 di gas.[32] Correlata a questo aumento è la sensibile crescita nella capacità dei serbatoi nelle aree con più recente sviluppo di impianti di liquefazione: 120.000 m^3 di gas liquefatto per treno di liquefazione in America Latina (Trinidad e Tobago) contro 49.000 come media per l'Africa. Un riscontro simile, seppure meno marcato, si ha nel caso degli impianti di rigassificazione con un visibile aumento della capacità media dei vaporizzatori e dei serbatoi nelle aree di sbarco del gas di più recente sviluppo.[33] Analogamente, la correlazione inversa tra età e capacità media delle navi metaniere nelle diverse aree riflette il forte aumento della capacità nel tempo: da 30-50.000 m^3 di GNL negli anni Settanta a 150.000 e oltre negli anni più recenti.[34]

Stoccaggio sotterraneo

Lo stoccaggio stagionale di gas avviene prevalentemente in formazioni geologiche sotterranee. Esistono due specie principali di stoccaggio sotterraneo: in substrato poroso (giacimenti esausti e acquiferi) e in cavità o in caverna (in strutture saline impermeabili). La maggior parte della capacità di stoccaggio è contenuta in giacimenti esausti, seguiti da acquiferi e da caverne saline, raramente in formazioni rocciose o in miniere abbandonate.

La **tab. 17** riporta la distribuzione degli stoccaggi sotterranei nelle principali aree mondiali, assieme alle loro caratteristiche operative. Gli stoccaggi sono concentrati nelle aree con forti escursioni stagionali dei consumi (v. sopra) e sono totalmente assenti in tre delle otto aree considerate. La maggior parte degli stoccaggi sotterranei sono di proprietà delle società di trasporto o di distribuzione e la loro gestione viene effettuata in modo congiunto e in via integrata con le attività di trasporto. L'attività di stoccaggio è divisibile in più impianti e può essere svolta in libera concorrenza; non è in genere necessario un obbligo di separazione legale o proprietaria dalle altre attività della filiera del gas. È solo in casi di elevata concentrazione degli stoccaggi in un solo operatore che essi assumono le caratteristiche di infrastruttura essenziale e monopolio di fatto, richiedendo pertanto di essere regolate.[35] In base ai dati disponibili per le poche società dedicate esclusivamente allo stoccaggio, il personale operativo può essere stimato nell'ordine di 15.000 unità a livello mondiale.

La tab. 17 evidenzia il working gas (la riserva attiva) che può normalmente essere erogata per la modulazione della domanda e per usi minerari. In diversi paesi (tra cui Francia e Italia) una parte significativa di questo gas viene mantenuto per legge come riserva strategica, per sopperire alla temporanea indisponibilità di una o più forniture (importazione, produzione nazionale) o nel caso di una domanda eccezionalmente elevata (inverni molto rigidi). Il rimanente gas (quasi il 50% a livello mondiale) non può in genere essere erogato senza compromettere la funzionalità dello stoccaggio; noto come *cushion gas*, serve per fornire la spinta di base in fase di erogazione.

---

[32] Un m^3 di gas naturale in fase liquida equivale a 615 m^3 in forma gassosa. Una t di GNL equivale a 1.317,8 m^3 di gas naturale in fase gassosa.

[33] Si discosta il Giappone che utilizza gli impianti di rigassificazione per lo stoccaggio del gas. I più recenti serbatoi installati in questo paese hanno una capacità di 200 mila m^3 di GNL.

[34] L'iniziale sviluppo delle esportazioni di GNL dall'Algeria e dall'Alaska si riflette nelle capacità medie molto più basse per gli Stati Uniti e per l'Africa. Sono mediamente piuttosto antiche anche le metaniere non impegnate su specifiche rotte che trovano ancora opportunità di sfruttamento economico solo nel commercio spot.

[35] Allo stato attuale, vengono regolate praticamente solo in Italia, Regno Unito e Stati Uniti.

tab. 16. Caratteristiche del ciclo del GNL nel 2004 (CEDIGAZ, 2004; IEA, *Natural gas information*, 2004)

Aree mondiali (impianti di liquefazione)	Porti	Terminali	Treni di liquefazione	Capacità di stoccaggio* (Mm³)	Capacità di liquefazione (Gm³/a)	Volume liquefatto** (Gm³)	Utilizzo della capacità (%)	Capacità per treno	
								Liquefazione (Mm³/a)	Stoccaggio (10³ m³/a)
Stati Uniti e Canada	1	1	2	0,1	1,9	1,7	88,4	1,0	54,0
Giappone e Oceania	1	1	3	0,3	15,4	12,2	79,0	5,1	86,7
Europa	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Russia e altri paesi ex URSS	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Asia	4	11	25	1,9	79,2	70,7	89,2	3,2	75,7
Medio Oriente	3	5	10	1,1	42,3	40,5	95,6	4,2	110,0
Africa	5	6	27	1,3	48,9	39,0	79,7	1,8	49,2
America Latina	1	1	3	0,4	15,0	14,0	93,3	5,0	120,0
Mondo	15	25	70	5,1	202,7	178,0	87,8	2,9	72,1

Aree mondiali (impianti di rigassificazione)	Porti	Terminali	Linee di vaporizzazione	Capacità di stoccaggio* (Mm³)	Capacità di rigassificazione (Gm³/a)	Volume rigassificato** (Gm³)	Utilizzo della capacità (%)	Capacità per linea	
								Vaporizzazione (Mm³/a)	Stoccaggio (10³ m³/a)
Stati Uniti e Canada	5	5	28	1,2	30,5	19,2	62,8	1.089	41,1
Giappone e Oceania	14	25	219	13,9	242,7	77,0	31,7	1.108	63,6
Europa	10	10	57	2,1	61,2	35,8	58,4	1.074	36,9
Russia e altri paesi ex URSS	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Asia	6	5	74	4,1	96,5	41,7	43,2	1.304	55,0
Medio Oriente	1	1	7	0,3	6,3	4,3	67,8	900	36,4
Africa	–	–	–	–	–	–	–	–	–
America Latina	1	1	2	0,2	2,5	0,2	7,2	1.250	80,0
Mondo	37	47	387	21,7	439,7	178,0	40,5	1.136	56,0

Aree mondiali (Flotta metaniera)***	Navi	Età media ponderata (a)	Capacità (10³ m³ di GNL)	Capacità media (10³ m³ di GNL)	Frequenza annua dei viaggi
Stati Uniti e Canada	4	21,4	291	76	8,4
Giappone e Oceania	9	13,4	1.189	127	14,8
Europa	–	–	–	–	–
Russia e altri paesi ex URSS	–	–	–	–	–
Asia	53	20,0	6.063	114	16,9
Medio Oriente	46	10,7	6.265	135	9,4
Africa	25	27,6	2.235	89	25,3
America Latina	10	3,0	1.383	135	14,7
Altro****	22	28,4	2.131	96	14,8
Mondo	170	17,2	19.556	115	14,8

* Riferita a gas in fase liquida. ** Riferito a gas in condizioni standard. *** L'area si riferisce al paese produttore. **** Riferito alla quota parte di navi non impegnate su specifiche rotte, che effettuano carichi a breve e spot.

tab. 17. Caratteristiche delle infrastrutture di stoccaggio sotterraneo a inizio 2004 (CEDIGAZ, 2004; IEA, *Natural gas information*, 2004)

Aree mondiali	Giacimenti esausti	Acquiferi	Formazioni saline	Altro	Totale	Capacità (Gm^3)			Working gas per impianto (Mm^3)	Erogazione massima (Mm^3/d)
						Cushion gas	Working gas	Totale		
Stati Uniti e Canada	359	40	31	3	433	146	130	276	300	2.640
Giappone e Oceania	4	0	0	1	5	1	1	2	262	20
Europa	56	22	27	4	109	78	69	147	635	1.435
Russia e altri paesi ex URSS	34	12	1	0	47	72	121	193	2.574	769
Asia	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Medio Oriente	2	0	0	0	2	2	2	4	950	15
Africa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
America Latina	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mondo	455	74	59	8	596	299	324	623	543	4.880

Tipicamente, gli stoccaggi sotterranei vengono riempiti nei mesi in cui il consumo è minimo e svuotati nei mesi in cui è massimo (rispettivamente, estate e inverno nell'emisfero boreale). Tuttavia in tempi recenti, con la liberalizzazione del mercato del gas, è aumentata in alcuni paesi (Regno Unito e Stati Uniti) la frequenza del ciclo di riempimento e svuotamento degli stoccaggi per sfruttare le opportunità di prezzo tra acquisto e vendita, utilizzandoli a tutti gli effetti come parcheggio per il gas. La flessibilità ad aumenti di frequenza dipende dall'erogazione massima dello stoccaggio e dalla capacità di immissione. Mentre la prima è prevalentemente funzione delle caratteristiche naturali dello stoccaggio (permeabilità e rigidità della formazione geologica), della quantità di cushion gas e della pressione (generalmente inferiore a 150 bar), la seconda dipende dalla capacità dei compressori. L'erogazione naturale decresce con il progressivo svuotamento fino ad annullarsi quando rimane solo cushion gas. Verso la fine del ciclo naturale, aumenti di erogazione per sopperire a eventuali punte richiedono l'utilizzo di pompe.

Lo stoccaggio di breve termine con funzione di copertura delle punte giornaliere (*peak shaving*) può essere svolto anche dai serbatoi degli impianti di rigassificazione di GNL, che talvolta raggiungono dimensioni ragguardevoli dell'ordine di 100 milioni di m^3 di gas a condizioni standard. Tuttavia, seppure localmente importanti (per esempio, nel Regno Unito e in Giappone), risulta nel complesso marginale il ruolo svolto da questi impianti. Per la modulazione giornaliera e oraria possono svolgere funzioni di stoccaggio di breve periodo anche i gasdotti di trasporto e distribuzione locale, quando le immissioni superano i prelievi. Tuttavia, nelle maggiori reti di trasporto il cosiddetto line-pack di norma non supera la decina di milioni di metri cubi nell'arco della giornata (indicativamente il 5% della quantità di gas contenuta nelle condotte). Infine, sono ancora diffusi in molte parti del mondo i tradizionali gasometri, utilizzati per la gestione delle punte locali.

La **tab. 18** illustra le caratteristiche distintive delle tre principali tipologie di stoccaggio sotterraneo, che riguardano: la capacità totale; il volume di working gas; la pressione ed erogazione massima; il numero di pozzi; la durata, ottenuta dividendo il volume di working gas con l'erogazione massima. Le caratteristiche dei singoli impianti sono estremamente variabili da un impianto all'altro, anche per la loro parziale interdipendenza; per esempio, l'erogazione massima dipende dalla pressione e dal numero di pozzi, nonché dalla quota di cushion gas. I dati riportati hanno pertanto un valore solo rappresentativo che evidenzia soprattutto le principali differenze tra le tre categorie di stoccaggio.

Giacimenti esausti

I giacimenti esausti sono la forma più comune di stoccaggio sotterraneo per l'ampia disponibilità e il minore costo di sviluppo. Le loro ubicazioni e caratteristiche geologiche possono essere facilmente individuate in base ai dati raccolti nella precedente fase di sfruttamento delle risorse e la fase di preparazione del campo in genere non richiede più di un paio di anni.

L'opportunità di convertire un giacimento in stoccaggio dipende da tre principali fattori: la massima pressione consentita dalla formazione geologica, che determina la capacità in termini di volume; la quantità di cushion gas necessaria per fornire la spinta di base in

tab. 18. Caratteristiche tecniche degli stoccaggi sotterranei: valori rappresentativi a livello mondiale (UNECE, 1999)

Caratteristiche	Giacimenti esausti	Acquiferi	Caverne di sale
Profondità (m)	1.270	900	1.260
Pressione (bar)	134	90	150
Capacità totale (Mm^3)	1.760	930	550
Working gas (%)	49	42	70
Erogazione massima (Mm^3/d)	14	6	18
Numero di pozzi	32	19	11
Durata (d)	64	66	22

fase di utilizzo; le caratteristiche di porosità del sedimento roccioso che influenza l'erogazione massima.

La principale voce di investimento riguarda i pozzi che devono essere perforati per raggiungere l'erogazione di progetto; quest'ultimo può essere 10-20 volte maggiore del flusso in fase di estrazione del gas dal giacimento.

Acquiferi

Diversamente dai giacimenti esausti non sono generalmente note né l'ubicazione né le caratteristiche degli acquiferi. Pertanto, è necessaria una fase propedeutica di ricerca dei siti e di analisi sismiche e perforazioni per determinare il profilo geologico, che aumenta notevolmente i costi. La definizione della capacità potenziale richiede di determinare la porosità e le caratteristiche di tenuta della roccia a elevate pressioni. Dopo che è stata appurata l'adeguatezza della conversione in stoccaggio è necessario predisporre la formazione per la custodia del gas e la sua immissione ed erogazione, attività che richiede mediamente circa 4 anni ma anche di più. Rispetto a un giacimento esausto contribuiscono ad aumentare i costi di sviluppo anche il collegamento con la rete di trasporto del gas per la carica di cushion gas, assente negli acquiferi, e gli impianti di disidratazione, dato che il gas stoccato è solitamente saturo di vapore acqueo.

Caverne di sale

Le caverne di sale dispongono di alcune caratteristiche che le rendono ideali per lo stoccaggio di gas naturale. Allo stesso tempo, non sono ben distribuite in natura e sono molto costose da sviluppare, con investimenti due o tre volte maggiori a parità di capacità di stoccaggio. Le caverne di sale sono praticamente impermeabili al gas che pertanto non filtra nell'atmosfera, ma la loro preparazione richiede la rimozione del sale mediante lisciviazione con acqua, processo che dura diversi anni ed è in genere caratterizzato da elevati costi per evitare l'inquinamento dei terreni circostanti. Data la rigidità e bassa permeabilità delle pareti, le caverne di sale richiedono relativamente poco cushion gas (appena il 30% del volume totale) che, in caso di emergenza, può essere totalmente estratto senza compromettere la funzionalità dell'impianto.

Le stesse caratteristiche permettono di raggiungere un'elevata erogazione. Le formazioni di sale spesso raggiungono anche 10 km di profondità, ma gli stoccaggi non vanno in genere oltre 1-2 km, in quanto a profondità maggiori le condizioni di temperatura e pressione rendono il sale fluido e difficile da evacuare. I migliori stoccaggi in caverna hanno una forma sferica od ovale con assi che raggiungono anche un paio di km, ma, a seconda del tipo di formazione geologica, possono essere larghi e piatti anziché profondi e stretti. Inoltre, la dimensione è determinata dalle esigenze di durata e dal livello di erogazione e può essere più conveniente sviluppare in un certo sito più stoccaggi di dimensioni medie anziché uno grande.

Trasporto interno e distribuzione locale

Il trasporto interno e la distribuzione locale assicurano il trasferimento del gas fino agli utenti finali. Nella maggior parte dei paesi grandi consumatori di gas le due attività vengono svolte da imprese distinte: le società di trasporto eseguono la movimentazione di grandi volumi di gas, generalmente su lunghe distanze; le società di distribuzione locale si occupano del frazionamento e inoltro finale di gas su distanze relativamente brevi. Comunque il confine tra le due fasi è alquanto labile, dato che le forniture ai grandi consumatori (centrali elettriche e molti impianti industriali), considerati i grandi volumi implicati e la pressione elevata, vengono in genere effettuate nella fase di trasporto. Inoltre, in alcuni paesi industriali (per esempio, Regno Unito e Francia) e in quasi tutti i paesi in via di sviluppo, trasporto e distribuzione vengono effettuati dalla stessa impresa.

Una distinzione concreta tra trasporto e distribuzione locale può essere effettuata solo in base alle caratteristiche fisiche delle due attività, specificamente la pressione di trasporto e il diametro dei tubi utilizzati. Il termine trasporto viene generalmente applicato alla trasmissione di grandi volumi di gas dai punti di origine (bocca di pozzo o terminale di importazione) ai punti di consegna (centrale elettrica, impianto industriale, rete di distribuzione locale), normalmente effettuato a pressioni superiori a 15 bar e in condotte di diametro tra 20 e 40 pollici. Nei paesi di maggiori dimensioni si distingue anche fra trasporto nazionale a pressioni superiori a 40-50 bar fino a oltre 80 bar, essenzialmente per la trasmissione di grandi volumi indistinti, e trasporto

regionale a pressioni inferiori per la consegna finale. La pressione e la dimensione delle condotte sono commisurate ai volumi di gas che devono essere movimentati e ai tempi di trasmissione, a loro turno dettati dal flusso in entrata e dalle distanze di trasporto.[36]

La capacità di trasporto aumenta in modo non lineare con la pressione di esercizio[37] ed è determinata dalle caratteristiche tecnologiche (qualità degli acciai e tipo di lavorazione) e da fenomeni di natura fisica. Lungo il percorso il flusso del gas rallenta per via dell'energia dissipata a causa dell'attrito viscoso tra le molecole del gas e la parete interna della condotta. Il mantenimento del flusso nelle condotte di trasporto richiede la compressione a intervalli regolari, quando la pressione scende sotto un valore critico per la rete, in genere attorno a 55-60 bar. Nelle reti a configurazione prevalentemente lineare i compressori sono distanziati a intervalli di 100-200 km; nelle reti magliate si ragiona in termini di un compressore ogni 10-20.000 km^2.

Vengono usati generalmente compressori centrifughi, azionati da turbine a gas che funzionano in modo simile a quello delle turbine impiegate in aeronautica. Le turbine sono di varia potenza, a seconda del servizio richiesto, generalmente tra 10-30 MW. Prima della compressione il gas viene filtrato per rimuovere le eventuali impurità (polvere, acqua, idrocarburi liquidi, ecc.), che altrimenti comprometterebbero il funzionamento del compressore e l'integrità delle condotte (nelle quali il gas può raggiungere velocità non lontane da quelle del suono). In uscita, il gas è più caldo che all'ingresso e, all'occorrenza, viene raffreddato in appositi scambiatori di calore per evitare danni alle condotte e al loro rivestimento.

La consegna dal sistema di trasporto alle reti di distribuzione locale avviene generalmente a pressioni attorno a 15 bar, più raramente anche a pressioni superiori o inferiori (24, 12 o 5 bar a seconda dei casi). La distribuzione finale nelle reti cittadine viene effettuata in una gamma alquanto ampia di pressioni, a seconda delle caratteristiche dell'utenza. Gli impianti di prima riduzione della pressione alimentano reti di distribuzione in media pressione nelle quali si operano riduzioni successive (a 0,5 bar e 100 mbar) fino all'alimentazione degli utenti domestici, effettuata generalmente con pressione compresa fra 20 mbar e 40 mbar.[38] Contemporaneamente diminuisce il diametro delle condotte da 10-12 pollici per i maggiori utenti fino a 2-3 pollici per gli utenti finali domestici.

L'interconnessione fra i sistemi di scala aggregata e di scala locale avviene tipicamente con impianti automatici di regolazione della pressione e richiede lo stretto coordinamento fra tutte le parti (immissioni, stazioni di compressione, prelievi, eventuali lavori di manutenzione o di ampliamento, ecc.), realizzato mediante centrali di dispacciamento. Tale attività, consistente in un sistema di controllo con telemisura e telecomando, consente di intervenire con grande tempestività e viene svolta lungo tutta la catena di trasporto, dalle interconnessioni delle reti nazionali con le reti internazionali fino ai collegamenti con i grandi utenti finali e con le reti locali, le quali a loro volta operano sistemi di dispacciamento su scala locale.

L'entità e lo sviluppo delle infrastrutture di trasporto e distribuzione nelle principali aree mondiali sono riportati nella **tab. 19** in termini di chilometri di condotte nel periodo dal 1970 fino al 2003. Le condotte di trasporto riportate includono anche i metanodotti internazionali, ma il loro contributo non è rilevante (meno del 5%), a eccezione dell'Africa (35%), dove i gasdotti di esportazione svolgono un ruolo dominante nell'economia energetica, e dell'America Latina (14%). In ogni caso, non è possibile identificare un confine preciso tra gasdotti per il trasporto nazionale e gasdotti per il trasporto internazionale in quanto questi ultimi servono spesso anche per la trasmissione a livello nazionale.

Nel 2003 le reti di trasporto avevano raggiunto un'estensione complessiva di circa 1,2 milioni di km a livello mondiale, contro 5,1 milioni delle reti di distribuzione. La tab. 19 evidenzia la più rapida crescita delle reti di distribuzione rispetto alle reti di trasporto in quasi tutte le aree del mondo. A livello mondiale il rapporto è aumentato regolarmente da 2,5 nel 1970 a 4,4 nel 2003. Le differenze riscontrate tra le singole aree riflettono prevalentemente il diverso peso degli usi settoriali, la capillarità delle reti di distribuzione e le distanze di trasporto. Le maggiori distanze di trasporto caratteristiche dell'America Settentrionale risultano in un rapporto molto superiore per l'Europa, nonostante un grado di diffusione assai simile delle reti di distribuzione. All'altro estremo, l'Africa con una scarsa diffusione degli usi domestici e lunghe distanze di trasporto (legate anche al commercio internazionale) ha un rapporto di poco superiore a 2.

In quest'ottica appaiono alquanto anomale le aree del Giappone e Oceania e dell'Asia, peraltro le uniche ad avere evidenziato un rapporto tra estensione delle reti di distribuzione e di trasporto calante nel tempo. Entrambe queste aree importano la maggior parte del gas nella forma di GNL e hanno privilegiato gli usi del gas naturale per

---

[36] Negli Stati Uniti, il trasporto dai maggiori giacimenti localizzati nel Sud fino alle principali aree di consumo nel Nord-Est del paese richiede diversi giorni. Nella maggior parte dei paesi europei il trasporto dai punti di ingresso al confine nazionale non richiede in genere più di un giorno.

[37] A parità di caduta di pressione, la capacità di un metanodotto è proporzionale al diametro del tubo elevato a una potenza di circa 2,5.

[38] Tradizionalmente e per maggiore sinteticità e chiarezza, le pressioni sono sempre riferite alla pressione atmosferica. Per esempio, una pressione di 20 mbar significa 1,020 bar.

tab. 19. Sviluppo delle reti (10^3 km) di trasporto e distribuzione nel mondo negli anni 1970-2003 (CEDIGAZ, 1997-2004; IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali e reti	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2003
Trasporto								
Stati Uniti e Canada	448	464	475	493	500	500	507	510
Giappone e Oceania	2	4	7	10	13	15	17	20
Europa	91	122	155	190	214	230	249	262
Russia e altri paesi ex URSS	68	95	132	175	203	205	215	227
Asia	3	5	6	9	15	23	32	44
Medio Oriente	2	3	7	9	12	17	22	28
Africa	2	3	5	7	9	13	18	23
America Latina	13	17	21	32	35	37	44	47
Mondo	628	715	808	925	1.000	1.039	1.104	1.161
Distribuzione								
Stati Uniti e Canada	1.013	1.110	1.215	1.338	1.516	1.697	1.777	1.908
Giappone e Oceania	48	65	86	95	118	125	125	133
Europa	373	476	602	677	921	1.203	1.407	1.571
Russia e altri paesi ex URSS	63	105	136	183	290	550	647	886
Asia	53	84	104	124	174	210	254	304
Medio Oriente	2	2	5	13	29	49	71	108
Africa	2	4	6	9	18	28	36	51
America Latina	12	17	26	39	59	106	124	166
Mondo	1.565	1.863	2.179	2.479	3.125	3.966	4.441	5.128
Rapporto distribuzione/trasporto								
Stati Uniti e Canada	2,3	2,4	2,6	2,7	3,0	3,4	3,5	3,7
Giappone e Oceania	28,8	17,0	13,0	9,7	9,3	8,4	7,3	6,8
Europa	4,1	3,9	3,9	3,6	4,3	5,2	5,7	6,0
Russia e altri paesi ex URSS	0,9	1,1	1,0	1,1	1,4	2,7	3,0	3,9
Asia	20,7	16,2	16,5	14,0	11,7	9,1	7,9	6,9
Medio Oriente	0,7	0,7	0,7	1,5	2,4	3,0	3,2	3,9
Africa	1,3	1,3	1,2	1,2	1,9	2,1	1,9	2,2
America Latina	0,9	1,0	1,2	1,2	1,7	2,9	2,8	3,5
Mondo	2,5	2,6	2,7	2,7	3,1	3,8	4,0	4,4

la generazione elettrica in prossimità dei terminali (pertanto con brevi distanze di trasporto), sviluppando gli usi civili e industriali solo in prossimità delle centrali.

Il sistema appena descritto coinvolge in tutto il mondo circa 350 imprese di trasporto, di cui circa 225 nei soli Stati Uniti.[39] Statistiche internazionali sulla distribuzione sono frammentarie e valutazioni al riguardo possono essere solo approssimative per via dell'enorme varietà di situazioni locali. Per es., lo Stato della California con una popolazione di 35 milioni ha 8 distributori di gas, mentre la Georgia con una popolazione poco superiore agli 8 milioni ne ha più di 70. Analogamente in Europa, Italia e Germania hanno centinaia di distributori locali, mentre i Paesi Bassi ne possiedono solo 12 e il Regno Unito nessuno. Ragionando sommariamente sul campione internazionale disponibile e sui consumi settoriali nelle varie aree mondiali si arriva a una stima attorno a 3.000 società di distribuzione locale in tutto il mondo, di cui circa un terzo negli Stati Uniti. Molto spesso queste società sono integrate orizzontalmente in altri settori di pubblica utilità come l'energia elettrica, l'acqua e i rifiuti urbani. Sono di proprietà sia pubblica sia privata con una forte tendenza alla privatizzazione (almeno parziale) in quasi tutti i paesi.

Le attività di gestione delle reti hanno un tasso di occupazione tipicamente elevato, soprattutto per le reti di distribuzione. Con la progressiva separazione tra attività di rete e di commercializzazione, con la maggiore efficienza indotta dalla regolamentazione delle reti e con l'affidamento a terzi della misura dei contatori e lo sviluppo della telemisura, l'occupazione del settore dovrebbe diminuire in modo consistente. Attualmente, si può

[39] Si tratta di 25 compagnie per il trasporto interstatale (regolate a livello federale) e attorno a 200 compagnie per il trasporto all'interno dei singoli Stati (regolate dalle autorità statali).

tab. 20. Occupazione nel trasporto e distribuzione del gas nel 2003
(valori stimati in base a dati CEDIGAZ, 2004; Eurogas, 2005; imprese varie)

Aree mondiali	Occupazione (10^3)			Utenze (10^6)	Utenze per occupato	km di condotta per occupato	
	Trasporto	Distribuzione	Totale			Trasporto	Distribuzione
Stati Uniti e Canada	22	505	527	170,5	323	22,8	3,8
Giappone e Oceania	3	21	24	22,5	919	6,2	6,3
Europa	15	313	328	123,3	376	17,3	5,0
Russia e altri paesi ex URSS	14	222	236	109,8	465	16,4	4,0
Asia	5	52	57	45,3	792	8,5	5,9
Medio Oriente	4	25	29	46,2	1.603	6,8	4,4
Africa	3	14	17	12,7	746	7,0	3,7
America Latina	5	39	44	27,2	616	9,1	4,3
Mondo	72	1.191	1.263	557,6	441	16,1	4,3

stimare un'occupazione a livello mondiale di poco più di 70.000 persone nel trasporto e di quasi 1,2 milioni nel settore della distribuzione, cifre che in parte includono anche gli occupati nella commercializzazione del gas in quei paesi dove non è ancora stata effettuata la separazione tra attività di rete e di vendita. Questo personale va commisurato con un numero di utenti che a livello mondiale può essere stimato in oltre 550 milioni, di cui la stragrande maggioranza nel settore domestico e del piccolo commercio. Dai dati riportati nella **tab. 20** si evince un numero medio di circa 440 utenti per occupato, ma tale numero è molto variabile in funzione della distribuzione settoriale delle utenze.[40]

Lo sviluppo delle riserve e delle risorse

Negli Stati Uniti lo sfruttamento a fini energetici del gas naturale è iniziato oltre un secolo addietro, ma per molti decenni questa fonte è rimasta il parente povero del petrolio per via della sua composizione fisica, caratterizzata da un bassissimo contenuto energetico per unità di volume e dalla dipendenza da infrastrutture fisse per il trasporto e distribuzione. Una parte rilevante delle risorse è stata scoperta accidentalmente nel corso di attività di esplorazione e sviluppo nel settore petrolifero. Considerato più un inconveniente che una risorsa, le scoperte spesso non venivano nemmeno registrate e sono state riesumate soltanto in tempi più recenti.

Gas associato e non

Si stima che circa il 35% delle risorse note negli anni Settanta erano di gas associato (CEDIGAZ, 1997-2004, anno 2000), cioè di gas disciolto nel petrolio o che riempiva le cavità sopra i giacimenti di petrolio e che inevitabilmente fuoriusciva con l'estrazione di questo. L'elevato costo dell'utilizzo a valle non giustificava il recupero, se non in relazione a particolari attività locali, soprattutto nell'industria. Prima della grande crisi degli anni Trenta è solo negli Stati Uniti che ha luogo un consistente sviluppo della produzione di gas[41] per l'alimentazione di usi urbani in sostituzione del gas di città, precedentemente prodotto dal carbone.

Almeno fino alla metà del secolo scorso il gas associato nei giacimenti di petrolio e senza valore economico veniva bruciato a bocca di pozzo, contribuendo all'inquinamento e (inconsapevolmente a quell'epoca) alla produzione di gas serra. Negli Stati Uniti una norma del 1947 proibiva la produzione di petrolio senza il recupero e trattamento del gas associato, ma nel resto del mondo oltre il 30% della produzione grezza di gas naturale continuava a essere bruciata in atmosfera, con punte anche molto superiori in alcuni paesi come l'Arabia Saudita.[42] Negli anni Cinquanta (prevalentemente negli Stati Uniti) si diffonde la reiniezione in giacimento per migliorare il tasso di recupero del petrolio e una parte viene utilizzata

[40] Non sorprendentemente il numero di utenti per occupato è minore nelle aree in cui predomina il settore domestico, dove sono più importanti gli usi di riscaldamento invernale.

[41] La maggior parte delle risorse note negli Stati Uniti a quell'epoca era di gas associato.

[42] Si stima che dall'inizio dello sfruttamento delle risorse oltre 15 mila miliardi di m^3 di gas naturale (quasi il 5% delle risorse originarie attualmente note) siano stati dispersi in questo modo.

tab. 21. Bilancio della produzione lorda* di gas naturale nel periodo 1960-2004 (CEDIGAZ, 1997-2004; IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Anno	Produzione lorda	Reiniettata in giacimento	Bruciata o rilasciata in atmosfera	Autoconsumi e altri usi**	Produzione commercializzata***
Quantità (Gm³)					
1960	614	72	76	20	446
1970	1.330	85	161	45	1.040
1975	1.567	78	173	52	1.264
1980	1.854	113	164	59	1.519
1985	2.105	171	103	88	1.742
1990	2.524	235	110	110	2.068
1995	2.730	306	103	117	2.204
2000	3.073	346	95	142	2.490
2004	3.428	408	94	164	2.763
Incidenza (%)					
1960	100,0	11,8	12,4	3,3	72,6
1970	100,0	6,4	12,1	3,3	78,2
1975	100,0	5,0	11,1	3,3	80,6
1980	100,0	6,1	8,8	3,2	81,9
1985	100,0	8,1	4,9	4,2	82,8
1990	100,0	9,3	4,4	4,4	82,0
1995	100,0	11,2	3,8	4,3	80,7
2000	100,0	11,3	3,1	4,6	81,0
2004	100,3	11,9	2,7	4,8	80,8

* Corrisponde alla produzione totale in forma grezza prima di combustione o rilascio in atmosfera, reiniezione, trattamento e autoconsumi. Le perdite nella fase di trattamento riguardano la purificazione ed estrazione di frazioni liquide (GPL - Gas di Petrolio Liquefatto, benzine e altri condensati). ** Riguardano i consumi per le operazioni degli impianti di trattamento e altri impianti. *** Il gas viene immesso nei gasdotti diretti ai mercati ed è soggetto a ulteriori perdite (non incluse nella tabella) nei gasdotti e autoconsumi delle centrali di spinta prima di essere consumato nei settori di utilizzo intermedio o finale.

nelle operazioni di campo, inclusa la generazione elettrica. Negli ultimi anni nuove opportunità si propongono attraverso l'utilizzo di tecnologie per la conversione in liquidi che, seppure costosi, hanno costi di trasporto molto più contenuti.

Negli anni Settanta, i forti aumenti di prezzo del petrolio rivalutano le risorse di gas naturale come sostituto del petrolio in molti usi e aumenta l'attenzione dei paesi produttori per il recupero di gas associato dai giacimenti di petrolio e per lo sviluppo delle risorse di gas non associato. Diversi paesi produttori del Medio Oriente avviano industrie locali basate sul gas naturale, soprattutto nel settore petrolchimico, utilizzano il gas per la generazione elettrica e anche nel settore domestico. Nascono numerosi grandi progetti di esportazione via tubo e decolla il trasporto internazionale di gas naturale liquefatto.

Tuttavia, la perdita di gas è ancora rilevante in molti paesi produttori, soprattutto per la mancanza di alternative economiche per il loro utilizzo e in quanto la reiniezione rappresenta comunque un costo. A livello mondiale il tasso di commercializzazione della produzione grezza è aumentato da una media del 73% negli anni Sessanta per stabilizzarsi a valori prossimi all'82% negli anni Ottanta, prima di calare leggermente a partire dagli anni Novanta. All'aumento nel tasso di commercializzazione fino alla fine degli anni Ottanta corrisponde una forte diminuzione dell'incidenza del gas associato bruciato o rilasciato in atmosfera e un aumento del gas reiniettato in giacimento (**tab. 21**), ma anche un consistente calo dell'incidenza del gas associato nella produzione totale, diminuito da valori superiori al 40% negli anni Sessanta a valori prossimi al 20% alla fine degli anni Ottanta, soprattutto grazie al crescente apporto di gas russo alla produzione mondiale.[43]

La stabilizzazione e il leggero calo del tasso di commercializzazione a partire dagli anni Novanta sono dovuti essenzialmente al crescente contributo di aree produttrici con prevalenti riserve di gas associato, soprattutto

[43] Oltre il 99% del gas estratto dai giacimenti russi è non associato. Per contro, quasi il 50% dell'intera produzione di gas degli Stati Uniti dall'inizio dello sfruttamento alla fine del secolo scorso è stata di tipo associato.

tab. 22. Bilancio della produzione di gas naturale (Gm^3) nelle aree mondiali nel 2004 (CEDIGAZ, 1997-2004; IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali	Produzione lorda	Reiniettata in giacimento	Bruciata o rilasciata in atmosfera	Autoconsumi e altri usi	Produzione commercializzata
Stati Uniti e Canada	861	108	4	34	715
Giappone e Oceania	45	1	0	5	39
Europa	384	36	5	14	329
Russia e altri paesi ex URSS	817	0	11	13	793
Asia	339	7	7	37	288
Medio Oriente	417	93	12	32	280
Africa	319	110	45	16	148
America Latina	246	52	10	13	171
Mondo	3.428	408	94	164	2.763

in Africa, America Latina e Medio Oriente. Nelle prime due aree il gas associato rappresenta oltre il 50% delle riserve provate, mentre nella terza poco meno del 50%. Ha contribuito al calo anche la crescente quantità utilizzata per il trattamento del gas consistente in essiccazione, purificazione ed estrazione di frazioni liquide (gas di petrolio liquefatti, benzine e altri condensati), inclusa nella tab. 21 sotto la voce *Autoconsumi e altri usi*.

Nel complesso, le riserve di gas associato rappresentano oggi circa il 25% delle riserve provate totali.[44] Tale valore è molto calato dai valori prossimi al 35% degli anni Settanta, grazie a investimenti in aree più favorevoli alla presenza di giacimenti di gas non associato. Ma, come già indicato, oramai da più di un decennio la produzione cresce più velocemente nelle aree dotate di risorse di gas associato.[45] Questo si riflette nel bilancio per grandi regioni mondiali, riportato nella **tab. 22** per l'anno 2004, dalla quale emerge che nell'anno in questione i paesi dell'Africa, dell'America Latina e del Medio Oriente contribuivano per il 64% al gas bruciato, rilasciato in atmosfera o reiniettato a livello mondiale, a fronte di un contributo alla produzione lorda complessiva di appena il 29%.

Le riserve provate

È a partire dagli anni Settanta, con la rivalutazione economica del gas naturale, che inizia il rapido aumento delle riserve provate (**fig. 3**). Nel 1960 esse ammontavano al 40% di quelle di petrolio. Tra il 1960 e il 1985 sono aumentate di 5,5 volte rispetto a 2,5 volte per il petrolio, rappresentando in termini energetici circa l'86% di queste ultime. La crescita relativa è rallentata nel decennio successivo per via della forte rivalutazione delle riserve di petrolio avvenuta nella seconda metà degli anni Ottanta, ma ha poi ripreso con rinnovato vigore e dal 2000 in poi le riserve provate di gas naturale risultano superiori a quelle di petrolio.[46]

L'indicatore più eloquente della consistenza delle risorse è fornito dal rapporto tra riserve e produzione

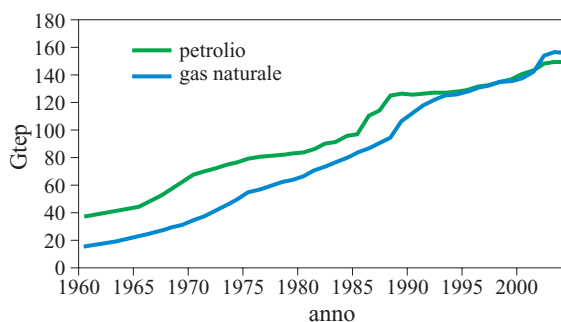



fig. 3. Riserve provate mondiali di gas naturale e petrolio nel periodo 1960-2004.

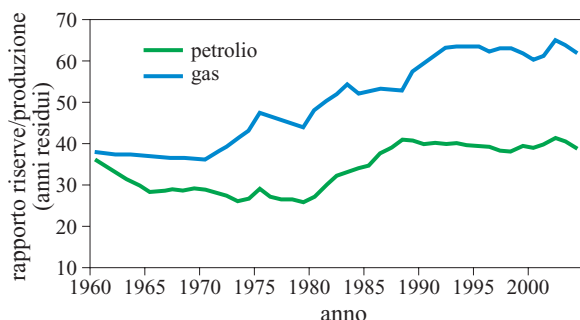
[44] Una stima indicativa dell'incidenza del gas associato nelle riserve provate nelle aree mondiali è: Stati Uniti e Canada 11%; Giappone e Oceania 4%; Europa 16%; Russia e altri paesi ex URSS 1%; Asia 9%; Medio Oriente 42%; Africa 55%; America Latina 52% (CEDIGAZ, 1997-2004).

[45] Noto è il caso della Nigeria dove tra il 50 e il 70% del gas associato viene ancora bruciato in atmosfera. Infatti, il mercato locale è molto limitato ed è solo con l'esportazione di gas liquefatto e la conversione in GTL che questo gas può essere valorizzato.

[46] I dati sulle riserve provate variano significativamente da fonte a fonte e soprattutto nel tempo. La presente valutazione offre un tentativo di riconciliazione delle tre principali fonti storiche: CEDIGAZ, «Oil & Gas Journal», *BP statistical review of world energy*.

(R/P), che corrisponde al numero rimanente di anni di produzione nell'ipotesi di invarianza nel tempo sia delle riserve, sia della produzione. A livello mondiale si notano significative divergenze tra il petrolio e il gas naturale che indicano una crescente longevità delle risorse rimanenti di quest'ultimo (**fig. 4**). Nel corso dei due decenni fino alla fine degli anni Settanta il rapporto R/P del petrolio è calato da 36 a 27 anni, contro un aumento per il gas naturale da 38 a 45 anni. Nel corso degli anni Ottanta, nel nuovo contesto emerso dopo le crisi energetiche del precedente decennio, il contenimento e la sostituzione dei consumi di petrolio nonché la rivalutazione delle riserve effettuata dalle compagnie hanno determinato un nuovo aumento del rapporto R/P a circa 40 anni. Alla fine degli anni Ottanta il rapporto per il gas naturale sfiorava 60 anni e continuava ancora ad aumentare ma a tassi più ridotti per via della forte dinamica dei consumi, nonostante la crescita delle riserve provate, e sembra essersi stabilizzato attorno ai 65 anni all'inizio del nuovo secolo. Invece per il petrolio il rapporto R/P si è apparentemente stabilizzato attorno a un valore di 40 anni già a partire dagli anni Novanta.

L'andamento a livello mondiale nasconde forti diversità tra le principali aree che riflettono le differenze sia nelle risorse di gas naturale, sia nella dinamica produttiva (**tab. 23**). Due aree, il Medio Oriente e il Giappone e Oceania, evidenziano un rapporto R/P superiore a 100 anni nel 2004; la prima in crescita, la seconda in calo. Due aree, Africa e Russia e altri paesi ex URSS, avevano nel 2004 un rapporto R/P tra 50 e 100 anni, entrambe in calo. America Latina e Asia evidenziano un rapporto in calo, ma ancora superiore a 40 anni, mentre in Europa il rapporto si mantiene da tempo di poco superiore a 20 anni. Più preoccupante la situazione negli Stati Uniti e Canada, dove il rapporto R/P è oramai ridotto a valori medi attorno a 10 anni, al di sotto del quale lo sfruttamento delle risorse diventa inefficiente e in genere dannoso per i giacimenti.

L'incremento delle risorse è avvenuto in parte molto significativa nei giacimenti fuori costa, anche in funzione della disponibilità di nuove tecnologie per l'esplorazione e lo sviluppo in ambiente marino. Dato il maggiore costo di sviluppo, il loro contributo alle riserve provate totali risulta in genere determinante nelle aree a più avanzato sfruttamento delle risorse (negli Stati Uniti e Canada e in Europa). Ma, come evidenziato nella **tab. 24**, la loro incidenza sulle riserve totali è cresciuta in modo vistoso in tutte le aree a eccezione dell'America Latina, dove le riserve fuori costa erano già prevalenti negli anni Settanta, e della Russia e altri paesi ex URSS, caratterizzata da ingenti risorse su terraferma e da un bassissimo rapporto tra linea costiera e superficie terrestre.[47] La produzione del gas fuori costa nelle varie aree mondiali riflette da vicino la consistenza delle risorse, come evidenziato nella **tab. 25**. A eccezione degli Stati Uniti e Canada, dell'Europa e dell'America Latina, il rapporto R/P relativo alle risorse fuori costa risulta maggiore, in alcune aree assai maggiore, del rapporto relativo alle risorse su terraferma (77 contro 65 anni a livello mondiale).

Più significativo per una valutazione della dinamica di crescita delle riserve è l'*aggiunta alle riserve* in un dato anno, in quanto elimina l'effetto della diversa dinamica di crescita dei consumi. L'aggiunta alle riserve, calcolata sommando la produzione dell'anno alla differenza tra le riserve provate alla fine e all'inizio dell'anno,[48] viene riportata nella **tab. 26** relativamente ai due periodi 1970-89 e 1990-2004 e alle principali aree mondiali. I dati riportati evidenziano una sostanziale parità dell'aggiunta alle riserve di petrolio e di gas a livello mondiale negli anni considerati. Tuttavia, mentre l'aggiunta annua alle riserve di gas naturale è leggermente aumentata tra i due periodi (0,8%), l'aggiunta annua alle riserve di petrolio è significativamente diminuita (−12%).

Inoltre per quanto riguarda il gas naturale emergono notevoli differenze tra le diverse aree mondiali, che evidenziano l'estrema sensibilità dell'aggiunta alle riserve dei vari fattori in gioco. Tra questi vi è soprattutto lo sviluppo della tecnologia che ha aperto nuove prospettive per le risorse fuori costa e a grandi profondità sotto il livello del mare. Si nota, in particolare, una quadruplicazione delle aggiunte tra i due periodi nel Giappone e Oceania (essenzialmente in Australia) e un aumento molto consistente in Africa e Medio Oriente. L'incremento è ancora positivo negli Stati Uniti e Canada e in Asia, ma scende al di sotto della media mondiale in Europa e, soprattutto, in America Latina e nella Russia e negli altri paesi ex URSS, dove è praticamente dimezzato.

fig. 4. Rapporto riserve/produzione a livello mondiale nel periodo 1960-2004.

[47] I dati sulle riserve fuori costa devono ritenersi alquanto approssimativi per via del rapido sviluppo tecnologico che ha indotto una continua revisione delle valutazioni.

[48] Le riserve provate fanno in genere riferimento al 31 dicembre o (alternativamente) al 1° gennaio di un dato anno. In ogni caso, le riserve all'inizio dell'anno sono equivalenti alle riserve esistenti alla fine dell'anno precedente.

tab. 23. Riserve, produzione e loro rapporto (R/P) nel mondo negli anni 1970-2004 (CEDIGAZ, 1997-2004; IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali e riserve	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2004
Riserve provate (Tm^3)								
Stati Uniti e Canada	9,4	8,5	8,0	8,4	7,5	6,5	6,2	7,0
Giappone e Oceania	0,1	0,2	0,2	0,7	1,0	1,6	2,7	4,0
Europa	4,1	4,5	4,5	6,2	6,0	6,9	7,6	6,9
Russia e altri paesi ex URSS	12,1	23,7	31,0	37,5	52,0	58,2	56,9	56,3
Asia	1,5	3,1	4,6	6,3	9,6	11,5	12,1	12,3
Medio Oriente	6,6	15,3	18,5	25,8	37,8	44,6	53,9	71,6
Africa	3,8	5,2	5,7	5,9	8,5	9,9	11,0	13,8
America Latina	1,9	2,4	4,4	5,4	6,9	7,8	7,7	7,8
Mondo	39,4	63,1	76,9	96,3	129,3	147,1	158,2	179,8
Produzione (Gm^3)								
Stati Uniti e Canada	651,8	619,7	624,4	548,0	611,7	685,3	722,6	715,0
Giappone e Oceania	1,8	6,6	13,0	17,6	25,2	33,6	36,6	39,3
Europa	115,9	223,4	248,7	252,7	237,2	271,3	302,9	328,5
Russia e altri paesi ex URSS	198,0	289,3	434,8	643,0	814,6	705,2	723,1	792,9
Asia	15,2	30,7	61,1	92,1	123,8	176,9	235,5	287,7
Medio Oriente	19,5	37,6	44,1	64,0	99,9	146,9	207,0	280,1
Africa	3,4	12,5	27,2	51,3	70,9	85,1	127,8	148,3
America Latina	34,5	43,7	65,5	73,5	85,0	99,6	134,9	171,2
Mondo	1.040,1	1.263,5	1.518,8	1.742,2	2.068,3	2.203,9	2.490,3	2.763,0
Rapporto R/P								
Stati Uniti e Canada	14,5	13,8	12,8	15,3	12,2	9,5	8,6	9,8
Giappone e Oceania	42,1	33,2	15,0	40,6	40,0	47,4	72,6	102,7
Europa	35,0	20,3	18,1	24,7	25,5	25,6	25,1	21,2
Russia e altri paesi ex URSS	61,0	81,9	71,3	58,3	63,8	82,5	78,7	71,0
Asia	97,1	102,4	75,3	68,5	77,2	65,2	51,5	42,8
Medio Oriente	339,4	407,5	420,1	403,8	378,7	303,9	260,3	255,5
Africa	1.127,6	419,4	208,9	114,8	119,7	116,1	86,3	93,4
America Latina	54,3	53,8	66,5	74,0	81,4	78,3	57,4	45,4
Mondo	37,9	49,9	50,6	55,3	62,5	66,7	63,5	65,1

Le risorse

Le *riserve provate* vengono determinate in base alle conoscenze disponibili sulle riserve localizzate in giacimenti noti,[49] per i quali vi è una buona certezza di produrre gas nel contesto tecnologico ed economico riferito al periodo della valutazione. Una valutazione delle potenzialità future del gas naturale non può prescindere da una breve analisi delle riserve probabili e delle risorse potenziali. Le *riserve probabili* corrispondono alle riserve aggiuntive che dovrebbero ragionevolmente rendersi disponibili per la produzione nei giacimenti noti in funzione dello sviluppo tecnologico e della cresciuta conoscenza dei campi, nell'ipotesi di condizioni economiche adeguate allo sfruttamento. Le *risorse potenziali* sono quelle risorse desumibili solo attraverso conoscenze geologiche e per le quali non esistono dati oltre a quelli estrapolabili dai giacimenti nelle aree confinanti o in altre aree con analoghe caratteristiche.

Le norme in vigore nella maggior parte dei paesi obbligano gli operatori a dichiarare le riserve provate nei giacimenti di loro competenza. La valutazione delle riserve probabili è basata sia sui dati provenienti dall'industria petrolifera, sia sulle analisi comparate con analoghe province geologiche. La stima dell'entità delle risorse potenziali è basata essenzialmente su analisi geologiche. Mentre le riserve provate vengono definite in relazione a un dato momento storico, quelle probabili e le risorse potenziali fanno riferimento a un periodo di qualche decennio nel corso del quale hanno una buona possibilità di essere aggiunte alle riserve provate.

I dati sulle riserve probabili e sulle risorse potenziali discussi nel seguito sono elaborati dalle valutazioni

[49] Per giacimento noto si intende un giacimento opportunamente conosciuto attraverso analisi sismiche e perforazioni, eventualmente anche in fase di produzione.

tab. 24. Riserve fuori costa nel periodo 1970-2004
(CEDIGAZ, 1997-2004; IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali e riserve	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2004
Riserve fuori costa (Tm^3)								
Stati Uniti e Canada	1,1	1,3	1,5	1,5	1,6	1,3	1,2	1,3
Giappone e Oceania	0,0	0,0	0,1	0,6	0,7	0,9	1,6	2,7
Europa	0,9	1,4	2,1	3,0	3,5	4,2	5,2	5,0
Russia e altri paesi ex URSS	0,2	0,3	0,5	0,7	1,7	3,1	3,6	4,2
Asia	0,3	0,8	1,8	2,6	4,7	7,7	8,4	8,7
Medio Oriente	1,2	2,9	6,6	9,8	13,4	16,3	24,0	29,3
Africa	0,2	0,3	0,6	0,8	1,2	1,8	2,2	3,0
America Latina	0,7	1,0	1,6	1,8	1,7	1,8	2,1	1,8
Mondo	4,4	8,1	14,9	20,8	28,4	37,1	48,2	56,1
Riserve totali (Tm^3)								
Stati Uniti e Canada	9,4	8,5	8,0	8,4	7,5	6,5	6,2	7,0
Giappone e Oceania	0,1	0,2	0,2	0,7	1,0	1,6	2,7	4,0
Europa	4,1	4,5	4,5	6,2	6,0	6,9	7,6	6,9
Russia e altri paesi ex URSS	12,1	23,7	31,0	37,5	52,0	58,2	56,9	56,3
Asia	1,5	3,1	4,6	6,3	9,6	11,5	12,1	12,3
Medio Oriente	6,6	15,3	18,5	25,8	37,8	44,6	53,9	71,6
Africa	3,8	5,2	5,7	5,9	8,5	9,9	11,0	13,8
America Latina	1,9	2,4	4,4	5,4	6,9	7,8	7,7	7,8
Mondo	39,4	63,1	76,9	96,3	129,3	147,1	158,2	179,8
Incidenza (%)								
Stati Uniti e Canada	11,1	15,4	19,1	18,2	20,8	19,1	18,9	18,5
Giappone e Oceania	11,6	18,1	70,5	79,4	69,7	59,1	61,2	67,0
Europa	22,2	31,6	47,3	48,6	58,2	60,5	67,8	72,0
Russia e altri paesi ex URSS	1,2	1,2	1,6	1,8	3,2	5,3	6,3	7,5
Asia	19,8	23,9	39,4	40,5	49,5	66,4	69,0	71,0
Medio Oriente	18,1	19,0	35,7	38,0	35,3	36,5	44,5	41,0
Africa	3,9	6,0	10,9	13,0	13,5	18,2	20,0	22,0
America Latina	34,7	44,3	35,8	33,8	25,0	23,1	27,3	23,0
Mondo	11,2	12,8	19,4	21,6	22,0	25,2	30,5	31,2

della US Geological Survey (USGS), organo tra i più qualificati del settore.[50] L'USGS effettua valutazioni periodiche delle risorse di idrocarburi a livello mondiale dal 1984 per il petrolio e dal 1987 per il gas naturale.[51] Nell'ultimo aggiornamento le risorse sono state stimate in base alle informazioni raccolte per 270 province geologiche distribuite in 96 paesi, riferite a formazioni del sottosuolo con contenuti di idrocarburi maggiori di una soglia che a seconda dell'area esaminata varia tra 1 e 20 milioni di bbl equivalenti di petrolio (0,1 e 2 miliardi di m^3 di gas). Le valutazioni dell'USGS sono limitate al gas contenuto in giacimenti convenzionali di idrocarburi ed escludono le vaste quantità di metano intrappolato negli scisti carboniferi (*coalbed methane*), negli strati di permafrost nelle zone subartiche (Siberia e Alaska) e in fondo agli oceani, in quanto poco note e difficilmente sfruttabili nei prossimi 30 anni.

I dati riportati nella **tab. 27** indicano che a livello mondiale erano state prodotte alla fine del 2004 poco più del 14% delle risorse totali di gas naturale (inclusi i liquidi del gas), il 33% erano ancora disponibili nella forma di riserve provate e il 19% come riserve probabili sviluppabili nei giacimenti noti.

Le risorse potenziali desumibili dalle informazioni geologiche rappresentavano il rimanente 33% delle risorse originarie. La distribuzione mondiale delle riserve

[50] Diversamente dal World Energy Council (2001) e da altri organismi internazionali che pubblicano esclusivamente i dati sulle riserve provate, l'USGS è specializzato nella valutazione delle riserve probabili e delle risorse potenziali.

[51] Precisamente cinque valutazioni per il petrolio e quattro per il gas naturale. L'ultimo aggiornamento USGS (2003) evidenzia separatamente anche le stime per i liquidi del gas naturale. Il lavoro di analisi è molto esteso, coinvolgendo una quarantina di esperti per un periodo di 3-5 anni.

tab. 25. Produzione fuori costa nel mondo negli anni 1970-2004 (CEDIGAZ, 1997-2004; IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004)

Aree mondiali e produzione	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2004
Produzione fuori costa (Gm^3)								
Stati Uniti e Canada	91,1	120,2	159,7	131,4	157,2	161,9	172,9	173,7
Giappone e Oceania	0,0	1,6	3,2	5,7	8,9	14,0	15,9	17,8
Europa	15,9	45,2	84,1	98,7	113,8	156,9	204,8	241,1
Russia e altri paesi ex URSS	3,5	8,0	12,7	15,9	10,9	6,5	5,2	4,8
Asia	0,0	8,1	16,5	36,5	50,2	76,5	116,6	141,9
Medio Oriente	1,0	2,0	8,5	12,3	19,0	35,8	51,2	66,9
Africa	0,1	0,2	1,3	3,6	3,9	4,4	11,6	12,6
America Latina	10,0	11,0	16,5	20,4	28,2	39,3	50,6	71,4
Mondo	121,6	196,3	302,5	324,5	392,1	495,3	628,7	730,2
Incidenza sulla produzione totale (%)								
Stati Uniti e Canada	14,0	19,4	25,6	24,0	25,7	23,6	23,9	24,3
Giappone e Oceania	0,0	24,9	24,8	32,2	35,5	41,6	43,4	45,3
Europa	13,7	20,2	33,8	39,1	48,0	57,8	67,6	73,4
Russia e altri paesi ex URSS	1,8	2,8	2,9	2,5	1,3	0,9	0,7	0,6
Asia	0,0	26,2	27,0	39,7	40,5	43,3	49,5	49,3
Medio Oriente	5,1	5,3	19,3	19,2	19,0	24,4	24,7	23,9
Africa	2,9	1,6	4,8	7,0	5,5	5,2	9,0	8,5
America Latina	29,0	25,2	25,2	27,8	33,2	39,5	37,5	41,7
Mondo	11,7	15,5	19,9	18,6	19,0	22,5	25,3	26,4
Rapporto R/P								
Stati Uniti e Canada	11,5	10,9	9,6	11,6	9,9	7,7	6,9	7,5
Giappone e Oceania	–	24,1	42,6	100,0	78,4	67,4	106,3	152,0
Europa	56,6	31,7	25,3	30,7	30,9	26,8	25,6	20,7
Russia e altri paesi ex URSS	42,9	35,1	38,5	42,4	151,8	476,9	705,9	887,7
Asia	–	93,4	110,1	69,9	94,3	100,1	77,2	61,6
Medio Oriente	1.200,0	1.457,8	777,2	798,5	703,0	455,3	502,9	438,2
Africa	1.500,0	1.580,9	478,1	211,9	294,9	409,1	210,5	241,7
America Latina	65,0	94,8	94,5	90,1	61,5	45,8	43,7	25,0
Mondo	36,2	41,2	49,2	64,0	72,4	74,8	79,7	76,9

probabili e delle risorse potenziali non è molto dissimile da quella delle riserve provate. Tuttavia, come pare logico, è evidente una maggiore concentrazione delle risorse potenziali rispetto alle riserve provate e probabili nelle aree a più avanzato sfruttamento.

Il grado di sfruttamento delle risorse originarie è molto variabile tra le aree passando da valori inferiori al 5% in Medio Oriente, Africa e Giappone e Oceania a oltre il 20% in Europa e al 50% negli Stati Uniti e Canada. Le riserve provate rappresentavano nel 2004 il 33% delle risorse originarie totali e il 39% delle risorse rimanenti a livello mondiale. La tab. 27 rileva una notevole disparità tra le aree in termini di grado di sviluppo delle risorse originarie; infatti, le riserve provate rappresentavano circa il 20% delle risorse originarie rimanenti in America Latina e in Europa, contro valori del 40% e oltre nelle altre aree. È molto significativa la consistenza delle riserve probabili; a livello mondiale la crescita delle riserve nel corso dei prossimi due o tre decenni nei giacimenti noti (le riserve probabili) corrisponde a poco meno del 60% delle riserve provate alla fine del 2004. A questo riguardo, è interessante osservare che tale crescita è molto maggiore nelle aree a più avanzato sfruttamento, dove è anche migliore la conoscenza del sottosuolo: circa il 180% negli Stati Uniti e Canada, il 150% in Europa e il 95% in America Latina, contro il 60% in Russia e altri paesi ex URSS e meno del 40% nelle rimanenti aree.

A livello mondiale le risorse potenziali sono distribuite in parti quasi uguali tra giacimenti fuori costa (offshore) e su terraferma (onshore), ma la distribuzione varia notevolmente tra le aree (**tab. 28**). Il fuori costa rappresenta oltre il 90% delle risorse in Giappone e Oceania e in Europa e meno del 20% nel Medio Oriente. Circa il 75% delle risorse potenziali sarebbero sotto forma di gas non associato. La prevalenza di gas non associato si conferma in tutte le aree e rappresenta un significativo ribaltamento

tab. 26. Aggiunta annua alle riserve provate di gas e petrolio nel periodo1970-2004 (BP, 2005)

	1970-2004	1970-1989	1990-2004	Rapporto
Gas (Gm³)				
Stati Uniti e Canada	522	466	593	1,27
Giappone e Oceania	125	55	214	3,89
Europa	305	334	268	0,80
Russia e altri paesi ex URSS	1.711	2.180	1.117	0,51
Asia	397	392	404	1,03
Medio Oriente	1.838	1.483	2.288	1,54
Africa	324	239	432	1,80
America Latina	233	287	165	0,58
Mondo	5.456	5.436	5.481	1,01
Petrolio (Gm³)				
Mondo	5.433	5.778	5.111	0,88

rispetto alle riserve provate e alla produzione storica, caratterizzate spesso da un'assai maggiore incidenza di gas associato. Interessante notare anche la forte disparità tra le riserve fuori costa potenziali rispetto a quelle provate (tab. 24): in Russia e negli altri paesi ex URSS, per esempio, le riserve fuori costa rappresentano il 7,5% delle riserve provate totali, ma il 60% delle riserve potenziali. Infine, la tab. 28 evidenzia l'importanza dei gas liquidi che rappresentano il 18% delle risorse potenziali a livello mondiale; solo gli Stati Uniti e Canada avrebbero un contributo di gas liquidi inferiore al 10%.

Le stime dell'USGS condotte nei vari anni evidenziano una continua rivalutazione delle risorse potenziali che in parte ricalca quella delle riserve provate esaminata in precedenza. Un confronto tra le stime successive è possibile escludendo le riserve probabili in quanto queste non sono state prese in considerazione nelle valutazioni precedenti al 2000. La **tab. 29** evidenzia un aumento delle risorse potenziali del 40% tra la valutazione del 1987 e quella del 2000, contro l'85% circa delle riserve provate. La rilevante differenza è attribuibile al forte salto delle riserve provate tra il 1987 e il 1994, mentre l'aumento tra le ultime due valutazioni è quasi identico (25%). Oltre alla consistenza complessiva delle risorse, la tab. 29 riporta l'incremento tra il 1994 e il 2004 suddiviso per area geografica. Il confronto evidenzia una notevole disparità nelle rivalutazioni delle risorse potenziali con incrementi molto forti in alcune aree (Medio Oriente[52] e Stati Uniti e Canada) e quasi nulli o addirittura negativi in altre (Russia e altri paesi ex URSS).

Il divario geografico

Si è già accennato al forte aumento tra gli anni Cinquanta e Settanta della distanza media di trasporto del gas dai giacimenti produttivi ai punti d'uso finale. Sebbene fossero già in uso metanodotti da 2.000 km e oltre prima del 1960,[53] il gas veniva prodotto e utilizzato quasi interamente

[52] Molto evidente è la fortissima rivalutazione delle riserve provate del Medio Oriente, che rappresentano oltre il 70% dell'incremento, dovuta quasi interamente alla rivalutazione delle riserve del Qatar.

[53] Tuttavia, solo i metanodotti della Transcanadian per il trasporto dai giacimenti dell'Alberta e della British Columbia verso l'Oregon e la California, costruiti nel 1957 e 1958, contemplavano anche il trasporto internazionale.

tab. 27. Consistenza delle risorse di gas naturale (Tm³) nel mondo a fine 2004 (USGS, 2003)

Aree mondiali	Produzione cumulata	Riserve provate	Riserve probabili	Risorse potenziali	Risorse originarie
Stati Uniti e Canada	37,4	7,0	12,7	16,9	74,0
Giappone e Oceania	0,5	4,0	1,6	4,1	10,3
Europa	8,5	6,9	10,5	13,7	39,5
Russia e altri paesi ex URSS	18,0	56,3	35,3	52,0	161,5
Asia	4,5	12,3	7,4	13,1	37,4
Medio Oriente	3,7	71,6	23,3	48,0	146,6
Africa	1,8	13,8	5,5	12,4	33,6
America Latina	3,4	7,8	7,3	18,9	37,3
Mondo	77,7	179,8	103,6	179,1	540,3

Le riserve probabili e le risorse potenziali corrispondono alle valutazioni dell'USGS. La produzione cumulata e le riserve provate sono aggiornate al 2004 con dati di fonte IEA, 1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004.

tab. 28. Distribuzione delle risorse potenziali (Tm^3) per tipologia di risorsa (USGS, 2003)

Aree mondiali	Ubicazione		Tipo di giacimento		Tipo di gas		Totale
	Terraferma	Fuori costa	Gas associato	Gas non associato	Gas naturale	Gas liquidi	
Stati Uniti e Canada	12,0	4,9	5,5	11,4	15,5	1,4	16,9
Giappone e Oceania	0,1	4,0	0,5	3,6	3,2	0,9	4,1
Europa	1,2	12,4	1,8	11,9	11,0	2,6	13,7
Russia e altri paesi ex URSS	21,1	30,9	9,8	42,2	44,1	7,8	52,0
Asia	6,8	6,4	2,4	10,7	11,3	1,8	13,1
Medio Oriente	39,3	8,7	10,6	37,4	36,5	11,6	48,0
Africa	4,7	7,7	6,1	6,3	10,0	2,4	12,4
America Latina	5,4	13,4	7,1	11,8	15,4	3,5	18,9
Mondo	90,6	88,5	43,7	135,4	147,1	32,1	179,1

entro i confini nazionali ed è solo dopo il 1970, con il crescente commercio internazionale, che la percorrenza media supera i 1.000 km a livello mondiale. Nel corso degli ultimi tre decenni, l'aumento dei fabbisogni in un numero crescente di paesi a fronte di una forte concentrazione delle risorse provate in limitate aree del mondo, ha portato a un crescente squilibrio geografico tra domanda e offerta e a un rapido aumento delle distanze di trasporto.

Il divario tra consumo, produzione e riserve, già evidenziato a livello di macroaree, è ancora più marcato per i singoli paesi all'interno delle diverse aree (**tab. 30**) e non può che crescere nel corso dei prossimi decenni. Per una valutazione della dinamica della logistica del gas naturale si fa qui riferimento allo scenario di domanda e offerta dell'IEA utilizzato come base per le più recenti previsioni di investimenti al 2030 (IEA, 2003a). Tali previsioni evidenziano la nascita di numerose nuove direttrici di trasporto tra paesi produttori e paesi consumatori sia mediante metanodotto, sia nave metaniera. In molti casi, le barriere naturali nella forma di catene montagnose e la

tab. 29. Rivalutazione storica delle risorse di gas naturale (Tm^3) nel periodo 1987-2004 (USGS, 2003)

	Produzione cumulata	Riserve provate	Risorse potenziali	Totale risorse
Anno della valutazione USGS				
1987	29,1	96,3	128,8	254,2
1991	39,6	110,6	135,4	285,6
1994	43,4	142,9	143,5	329,8
2000	77,7	179,8	179,1	436,7
Variazione 1994-2004				
Stati Uniti e Canada	10,3	0,6	18,5	29,4
Giappone e Oceania	0,5	2,5	0,6	3,7
Europa	4,3	0,2	2,2	6,7
Russia e altri paesi ex URSS	11,1	–0,8	–9,7	0,6
Asia	3,0	2,2	1,3	6,5
Medio Oriente	2,6	26,5	12,5	41,6
Africa	1,6	4,8	2,0	8,3
America Latina	1,8	0,2	8,0	10,0
Mondo	35,2	36,1	35,6	106,9

Sono escluse le riserve probabili in quanto non valutate dall'USGS prima del 2000. Produzione cumulata e riserve provate del 2004 sono aggiornate con dati di fonte IEA (1960-2004; 1971-1987; 1989-2001; 1996-2004; 2001-2004). Per le risorse potenziali la variazione si riferisce al periodo 1994-2000.

tab. 30. Riserve, produzione e consumo per area e paese nel 2004 (BP, 2005)

Aree mondiali	Riserve provate (Gm^3)	Produzione (Gm^3)	Consumo (Gm^3)	Grado di autonomia* (%)	Riserve/ produzione	Riserve/ consumo
Stati Uniti e Canada	**6.896**	**725,7**	**736,2**	**98,6**	**9,5**	**9,4**
Stati Uniti	5.293	542,9	646,7	83,9	9,7	8,2
Canada	1.603	182,8	89,5	204,2	8,8	17,9
Giappone e Oceania	**2.539**	**41,6**	**100,3**	**41,5**	**61,0**	**25,3**
Australia	2.462	35,2	24,5	143,7	70,0	100,5
Giappone	40	2,8	72,2	3,9	14,2	0,6
Nuova Zelanda	37	3,6	3,6	100,0	10,3	10,3
Europa	**5.565**	**307,5**	**493,1**	**62,4**	**18,1**	**11,3**
Norvegia	2.461	78,5	4,6	1.706,5	31,4	535,0
Paesi Bassi	1.492	68,8	43,5	158,2	21,7	34,3
Regno Unito	590	95,9	98,0	97,9	6,2	6,0
Romania	305	13,2	18,8	70,2	23,1	16,2
Germania	207	16,4	85,9	19,1	12,6	2,4
Italia	188	13,0	73,3	17,7	14,5	2,6
Polonia	116	4,4	13,2	33,3	26,4	8,8
Danimarca	94	9,4	5,4	174,1	10,0	17,4
Ungheria	34	2,9	13,0	22,6	11,6	2,6
Irlanda	20	0,7	4,1	16,4	29,7	4,9
Austria	15	2,1	9,5	22,0	7,2	1,6
Slovacchia	15	0,2	6,8	2,9	76,5	2,2
Francia	14	1,6	44,7	3,5	8,9	0,3
Altri paesi	14	0,4	72,3	0,6	34,5	0,2
Russia e altri paesi ex URSS	**58.235**	**740,9**	**561,3**	**132,0**	**78,6**	**103,8**
Russia	48.000	589,1	402,1	146,5	81,5	119,4
Kazakhstan	3.000	18,5	15,2	121,7	162,2	197,4
Turkmenistan	2.900	54,6	15,5	352,3	53,1	187,1
Uzbekistan	1.860	55,8	49,3	113,2	33,3	37,7
Azerbaigian	1.370	4,6	8,5	54,1	297,8	161,2
Ucraina	1.105	18,3	70,7	25,9	60,4	15,6
Altri paesi	454	11	32	34,6	40,7	14,1
Asia	**11.781**	**287,6**	**274,4**	**104,8**	**41,0**	**42,9**
Indonesia	2.557	73,3	33,7	217,5	34,9	75,9
Malaysia	2.464	53,9	33,2	162,3	45,7	74,2
Cina	2.229	40,8	39,0	104,6	54,6	57,2
India	854	29,4	32,1	91,6	29,0	26,6
Pakistan	790	23,2	25,7	90,3	34,1	30,7
Birmania-Myanmar	445	7,4	1,3	586,8	60,1	352,9
Bangladesh	436	13,2	13,2	100,0	33,0	33,0
Thailandia	430	20,3	28,7	70,7	21,2	15,0
Brunei	345	12,1	2,3	536,3	28,5	152,9
Vietnam	235	4,2	3,3	126,1	56,0	70,5
Filippine	107	2,1	2,5	83,8	51,0	42,8
Altri paesi	889	7,7	59,5	68,3	192,7	82,5
Medio Oriente	**72.723**	**283,1**	**288,3**	**98,2**	**256,9**	**252,2**
Iran	27.570	85,5	87,1	98,2	322,5	316,5
Qatar	25.783	39,2	15,1	259,6	657,7	1.707,5
Arabia Saudita	6.754	64,0	64,0	100,0	105,5	105,5
Emirati Arabi Uniti	6.060	45,8	39,6	115,7	132,3	153,0
Iraq	3.113	2,5	2,5	100,0	1.225,6	1.225,1
Kuwait	1.572	9,7	9,7	100,0	162,1	162,1
Oman	990	17,6	8,8	199,0	56,3	111,9
Yemen	478	0,0	0,0	–	–	–
Siria	250	5,2	5,9	88,9	48,1	42,7
Altri paesi	153	13,6	55,6	24,4	11,3	2,8
Africa	**13.942**	**145,1**	**82,6**	**175,7**	**96,1**	**168,8**
Nigeria	4.997	20,6	7,7	268,0	242,6	650,1
Algeria	4.545	82,0	21,2	386,8	55,4	214,4
Egitto	1.725	26,8	25,7	104,3	64,4	67,1
Libia	1.491	7,0	6,3	111,4	213,0	237,3
Altri paesi	1.184	8,7	21,7	40,1	136,1	54,6
America Latina	**7.509**	**169,3**	**180,6**	**93,7**	**44,4**	**41,6**
Venezuela	4.219	28,1	28,1	100,0	150,1	150,1
Bolivia	782	8,5	2,4	356,7	92,0	328,2
Argentina	613	44,9	37,9	118,5	13,7	16,2
Trinidad e Tobago	588	27,7	12,0	230,2	21,2	48,9
Messico	421	37,1	48,2	77,0	11,3	8,7
Perù	247	0,9	0,9	95,3	287,9	274,4
Brasile	245	11,1	18,9	58,7	22,1	13,0
Colombia	114	6,4	6,3	101,6	17,8	18,1
Cile	108	2,1	8,3	25,6	50,8	13,0
Altri paesi	172	2,5	17,6	14,2	68,8	9,8
Mondo	**179.190**	**2.700,8**	**2.716,8**	**99,4**	**66,3**	**66,0**

* Grado di autonomia calcolato come produzione/consumo.

tab. 31. Percorrenza media del gas naturale da origine a destinazione per area di importazione (IEA, *Natural gas information*, 2004)

Trasporto e aree mondiali di importazione	Quantità importate (Gm^3)			Distanza media (km)		
	1983	2004	2030	1983	2004	2030
Metanodotto						
Stati Uniti e Canada	22	111	104	1.441	1.525	1.427
Giappone e Oceania	–	–	8	–	–	1.794
Europa	120	323	486	1.653	1.754	1.883
Russia e altri paesi ex URSS	84	115	145	1.763	1.794	1.850
Asia	–	15	67	–	540	2.237
Medio Oriente	–	25	50	–	947	700
Africa	–	1	15	–	90	2.500
America Latina	2	27	70	2.970	1.065	1.300
Mondo	227	617	944	1.685	1.623	1.756
Metaniera						
Stati Uniti e Canada	3	18	365	6.130	5.105	9.660
Giappone e Oceania	26	77	132	5.335	6.195	7.142
Europa	13	36	257	1.875	3.979	5.783
Russia e altri paesi ex URSS	–	–	–	–	–	–
Asia	–	42	120	–	5.553	4.366
Medio Oriente	–	4	9	–	4.484	2.750
Africa	–	–	–	–	–	–
America Latina	–	1	7	–	760	2.300
Mondo	43	178	890	4.343	5.419	7.323
Totale						
Stati Uniti e Canada	25	129	468	2.065	2.037	7.839
Giappone e Oceania	26	77	140	5.335	6.195	6.837
Europa	133	358	743	1.675	1.976	3.233
Russia e altri paesi ex URSS	84	115	145	1.763	1.794	1.850
Asia	–	57	187	–	4.210	3.606
Medio Oriente	–	30	59	–	1.456	1.013
Africa	–	1	15	–	90	2.500
America Latina	2	28	77	2.970	1.056	1.391
Mondo	270	795	1.834	2.106	2.473	4.457

Le distanze sono riferite ai singoli paesi importatori. I dati riportati sono stati elaborati includendo le importazioni e il trasporto tra i paesi interni all'area, anche per le repubbliche dell'ex URSS.

presenza di oceani privilegiano il trasporto in forma liquefatta, il cui contributo è previsto raddoppiare a quasi il 50% del trasporto totale nell'orizzonte temporale indicato.

Una quantificazione della dinamica attesa nel trasporto internazionale viene confrontata con l'evoluzione storica nelle **tabb. 31** e **32** riferite, rispettivamente, alle aree di importazione e di esportazione.[54] I dati riportati evidenziano un quasi raddoppio della distanza media di trasporto da circa 2.500 a 4.500 km nel periodo considerato, che riflette sia il crescente ruolo del GNL, sia il potenziamento dei flussi di lungo corso (soprattutto verso l'area degli Stati Uniti e Canada) e le maggiori distanze di trasporto sulle nuove rotte marittime (dall'America Latina e dal Medio Oriente).

Dal lato delle importazioni, si segnalano il forte contributo degli Stati Uniti e Canada e dell'Europa all'incremento della domanda di trasporto internazionale, ciascuna delle due aree con oltre un terzo dell'incremento totale, seguite a distanza dall'Asia. Per le importazioni via GNL risulta sempre decisivo il contributo degli Stati Uniti e Canada, con il 50% dell'incremento totale, determinato dalle crescenti limitazioni delle tradizionali importazioni terrestri dal Canada. Dal lato delle esportazioni, appare in tutta chiarezza il crescente ruolo

[54] I dati sulle quantità riportati in queste tabelle non coincidono sempre con le previsioni dell'IEA, in quanto, con l'intento di offrire una più completa visione del trasporto via gasdotto, includono il contributo del trasporto internazionale all'interno delle macroaree. Le principali differenze riguardano il trasporto internazionale all'interno dei paesi dell'ex URSS.

tab. 32. Percorrenza media del gas naturale da origine a destinazione per area di esportazione (IEA, 2003b)

Trasporto e aree mondiali di esportazione	Quantità esportate (Gm³)			Distanza media (km)		
	1983	2004	2030	1983	2004	2030
Metanodotto						
Stati Uniti e Canada	20	122	95	1.525	1.416	1.525
Giappone e Oceania	–	–	–	–	–	–
Europa	60	154	120	323	461	461
Russia e altri paesi ex URSS	139	269	422	2.308	2.430	2.199
Asia	–	15	22	–	540	1.685
Medio Oriente	2	5	91	490	675	1.769
Africa	2	37	116	2.028	1.882	2.059
America Latina	4	16	79	1.837	1.583	1.195
Mondo	227	617	944	1.685	1.623	1.756
Metaniera						
Stati Uniti e Canada	1	2	–	5.686	5.686	–
Giappone e Oceania	–	12	100	–	7.177	5.573
Europa	–	–	6	–	–	6.877
Russia e altri paesi ex URSS	–	–	22	–	–	9.867
Asia	23	71	131	4.959	4.569	10.206
Medio Oriente	3	40	332	8.522	8.544	9.150
Africa	16	39	198	2.736	3.975	4.784
America Latina	0	14	101	–	3.134	3.732
Mondo	43	178	890	4.343	5.419	7.323
Totale						
Stati Uniti e Canada	21	123	95	1.797	1.474	1.525
Giappone e Oceania	–	12	100	–	7.177	5.573
Europa	60	154	126	323	461	766
Russia e altri paesi ex URSS	139	269	444	2.308	2.430	2.579
Asia	23	86	153	4.959	3.854	8.980
Medio Oriente	5	45	423	4.952	7.716	7.570
Africa	19	76	314	2.652	2.960	3.777
America Latina	4	30	179	1.837	2.313	2.619
Mondo	270	795	1.834	2.106	2.473	4.457

Le distanze sono riferite ai singoli paesi esportatori. I dati riportati sono stati elaborati includendo le esportazioni e il trasporto tra i paesi interni all'area, anche per le repubbliche dell'ex URSS.

del Medio Oriente seguito dall'Africa: insieme contribuiscono per quasi due terzi all'incremento nel commercio internazionale; ma è significativo in termini relativi anche l'apporto dell'America Latina, oltre che del Giappone e Oceania (Australia), che ricorrono alla tecnologia del GNL.

2.4.4 Funzione di produzione e analisi dei costi

I principali elementi del ciclo produttivo del gas naturale sono stati illustrati precedentemente. In questo paragrafo si affrontano gli aspetti economici con l'obiettivo di arrivare a una stima dei costi della fornitura di gas naturale nelle principali aree mondiali. Il punto di partenza è la già citata analisi degli investimenti pubblicata dall'IEA nel 2003, che rappresenta la più recente e autorevole analisi di respiro mondiale in questo settore. Tale studio, riferito al periodo fino al 2030, è rivolto all'analisi degli investimenti in funzione dello sviluppo della domanda di energia, delle caratteristiche economiche delle riserve nelle varie aree del mondo e dell'evoluzione tecnologica nelle tecniche di produzione e di trasporto (IEA, 2003b).

Nel seguito vengono sinteticamente illustrate le principali ipotesi dietro le previsioni di investimento dell'IEA ed esaminati i principali risultati. Il paragrafo si conclude con alcune considerazioni sul contributo dei costi degli altri fattori di produzione (diversi dal capitale), per arrivare a una valutazione complessiva del costo del gas naturale all'utente finale nella prospettiva del prossimo quarto di secolo.

Lo scenario degli investimenti

Come già accennato, lo scenario dell'IEA fa riferimento alle previsioni di domanda formulate nel World

Energy Outlook del 2002. Alla luce degli avvenimenti successivi alle elaborazioni dell'IEA, alcune ipotesi possono apparire alquanto superate o comunque discutibili;[55] tuttavia, non tanto da modificare sostanzialmente i risultati complessivi. Le ipotesi dell'IEA fanno riferimento a cinque principali componenti: esplorazione e sviluppo; trasporto via nave metaniera; trasporto via metanodotto; distribuzione locale e stoccaggio sotterraneo.

Esplorazione e sviluppo

La nuova capacità produttiva necessaria a livello mondiale per rimpiazzare i giacimenti che verranno esauriti nel corso del trentennio (2000-30) è oltre due volte maggiore dell'incremento dei fabbisogni tra l'inizio e la fine del periodo. Nuovi sviluppi nelle tecniche sismiche con l'utilizzo di sensori sotterranei, l'applicazione diffusa della perforazione orizzontale e l'utilizzo di pompe multifase in ambiente marino, soprattutto nelle acque profonde oltre i 1.500 m, permetteranno ulteriori miglioramenti nell'individuazione delle caratteristiche dei giacimenti e un tasso di successo crescente.[56]

Sebbene sia previsto un forte aumento delle perforazioni in aree caratterizzate da costi inferiori (Medio Oriente e Africa), i costi unitari tenderanno ad aumentare a livello mondiale per via dello sviluppo di giacimenti più piccoli e marginali in molte aree del mondo (Stati Uniti e Canada, Europa) e del crescente contributo di giacimenti fuori costa. Inoltre, in molte aree, il recupero avanzato delle risorse mediante processi termici, chimici e biologici tenderà ad aumentare i costi unitari. Infine, in molte aree, la qualità inferiore delle riserve si rifletterà in un aumento dei costi di investimento in impianti di trattamento del gas prodotto.

Trasporto via nave metaniera

La crescente importanza del Medio Oriente e dell'Africa, come aree esportatrici verso l'Europa e l'America Settentrionale, favorirà lo sviluppo della tecnologia del trasporto del GNL, il cui contributo al commercio internazionale aumenterà di sei volte, avvicinandosi a quello del trasporto via metanodotto nell'orizzonte del 2030, in tal modo consentendo un significativo incremento nell'utilizzo della capacità di liquefazione. In parallelo, la crescente sicurezza nelle fonti di approvvigionamento di GNL e l'accresciuto ruolo del commercio internazionale permetteranno un forte aumento nell'utilizzo della capacità di rigassificazione.[57]

Lo sviluppo tecnologico nelle tecniche di liquefazione e refrigerazione contribuirà alla riduzione del costo unitario del trasporto via GNL, seppure meno che negli anni passati.[58] Economie di scala continueranno a ridurre i costi nei vari comparti del ciclo del GNL: nei terminali di liquefazione, attraverso un aumento della capacità dei treni e del numero di treni per terminale;[59] nei terminali di rigassificazione, mediante un aumento nella capacità dei vaporizzatori e nella dimensione dei serbatoi; nelle navi metaniere, con un aumento del numero di celle frigorifere.[60] Il crescente ricorso a impianti di liquefazione e di rigassificazione ubicati fuori costa si riflette in costi di costruzione confrontabili o inferiori a quelli su terraferma in quanto indipendenti dalle attività portuali e meno invise all'opinione pubblica.

Trasporto via metanodotto

La capacità di trasporto via metanodotto aumenterà soprattutto in relazione allo sviluppo dei fabbisogni in aree relativamente nuove (Asia e America Latina). L'incremento più veloce è previsto per i flussi di esportazione da paesi produttori a paesi consumatori (Russia e altri paesi ex URSS verso Europa e Asia; tra paesi dell'America Latina), ma è forte anche per le linee di trasporto ad alta pressione all'interno dei paesi di nuova metanizzazione. L'utilizzo di materiali più resistenti permetterà ulteriori aumenti del diametro, della pressione e della capacità di trasporto a parità di lunghezza di metanodotto, con un significativo effetto di riduzione nel costo del trasporto su lunghe distanze. Tuttavia, l'elevato contributo e il crescente costo unitario del lavoro (la principale componente del costo di investimento dei metanodotti su terraferma) tenderà a contenere la diminuzione nel costo unitario.[61]

---

[55] Appaiono sottovalutati, per esempio, i flussi di esportazione dalla Russia verso gli Stati Uniti. In modo analogo sembra troppo bassa la crescita della capacità di trasporto e distribuzione, come anche dello stoccaggio, in Giappone.

[56] Negli ultimi due decenni il tasso di successo delle perforazioni a livello mondiale è aumentato da valori attorno a 83% a circa 93%; ulteriori aumenti saranno pertanto limitati.

[57] Come già indicato, l'attuale basso tasso di utilizzo a livello mondiale (40%) è imputabile essenzialmente al Giappone, dove la capacità di utilizzo supera di poco il 30%.

[58] I primi progetti consumavano il 15-20% del gas immesso nella fase di liquefazione; negli impianti di ultima concezione l'autoconsumo incluso nei contratti è stato dimezzato a 8-10%.

[59] Nel decennio trascorso dai primi anni Novanta, la capacità dei nuovi terminali è più che triplicata, da 2 a 7 milioni di t/a di GNL.

[60] Sono in fase di progettazione navi da 200 e 250.000 m^3 di GNL, dimensioni che vanno confrontate con la dimensione media dell'attuale flotta a livello mondiale (115.000 m^3), delle navi più grandi attualmente in uso (137.000 m^3) e di quelle in costruzione (145.000 m^3).

[61] Il contributo del costo del lavoro è assai variabile tra paesi e aree mondiali. Per esempio, negli Stati Uniti il costo medio di investimento dei metanodotti su terraferma è aumentato da 470.000 a 760.000 dollari/km tra il 1990 e il 2000, essenzialmente in relazione all'aumento del costo del lavoro che oggi incide per circa il 50% sul costo unitario totale. In Cina e altri paesi in via di sviluppo, il costo del lavoro contribuisce attualmente attorno al 10% del costo totale, ma dovrebbe aumentare in modo significativo nel futuro.

È previsto un incremento molto forte per i metanodotti sottomarini, sia per l'esportazione (tra i paesi dell'Asia e dal Medio Oriente verso Europa) sia per lo sfruttamento dei giacimenti fuori costa. Tuttavia, lo sviluppo tecnologico nei materiali e nelle tecniche di posa sul fondo marino continuerà a ridurre il costo di investimento dei metanodotti marini in modo consistente.[62]

Distribuzione locale

La crescita del fabbisogno a livello mondiale sarà concentrata nel settore della generazione elettrica, che normalmente richiede allacciamenti diretti alle linee di trasporto per via delle elevate pressioni coinvolte. Nei paesi di nuovo sviluppo degli usi del gas naturale (soprattutto Africa, Asia e molte parti dell'America Latina) le condizioni climatiche relativamente favorevoli sono spesso tali da escludere il ricorso diffuso al riscaldamento invernale e, pertanto, tali da ridurre la convenienza della costruzione di reti capillari per la fornitura del settore domestico (e commerciale). In questi paesi gli investimenti nelle reti di distribuzione locale saranno rivolti prevalentemente al settore industriale, con costi unitari inferiori.

Lo sviluppo tecnologico non dovrebbe incidere significativamente sull'evoluzione del costo unitario delle reti di distribuzione; tuttavia, il costo di investimento sarà assai differenziato tra aree del mondo e singoli paesi in funzione dello sviluppo del costo del lavoro e del tipo prevalente di fornitura (domestico e commerciale rispetto a termoelettrico e industriale).[63]

Stoccaggio sotterraneo

La crescita della capacità di stoccaggio sotterraneo sarà concentrata nei paesi con inverni freddi che richiedono la modulazione stagionale della domanda. Uno sviluppo consistente è previsto anche in alcuni paesi esportatori (soprattutto nel caso di gas associato) e nei paesi di transito. La costruzione di nuova capacità di stoccaggio riceverà impulsi anche dalla liberalizzazione dei mercati del gas che favorisce il commercio a breve con parcheggio del gas negli stoccaggi per cogliere le opportunità di arbitraggio. L'effetto dello sviluppo tecnologico nel settore degli idrocarburi sui costi di investimento in capacità di stoccaggio tenderà a essere contrastato da regolamenti ambientali e di sicurezza più restrittivi nella maggior parte del mondo e non sono previste significative variazioni nei costi unitari.

I costi di approvvigionamento nell'orizzonte del 2030

I risultati dello studio dell'IEA sono sintetizzati nella **tab. 33**, con riferimento a tutte le principali componenti di costo e in termini di tre fondamentali parametri: l'incremento di capacità delle varie componenti del sistema di approvvigionamento mondiale tra il 2000 e il 2030; i relativi investimenti; gli investimenti unitari.

I risultati complessivi indicano che il 55% degli investimenti a livello mondiale sono necessari per lo sviluppo della capacità produttiva. Il trasporto via metanodotto richiede il 18% degli investimenti globali contro appena l'8% del trasporto via nave (comprensivo di navi metaniere e di impianti di liquefazione e rigassificazione), nonostante la crescita molto più forte di quest'ultimo.[64] La distribuzione locale contribuisce con il 16% e lo stoccaggio con il 3% del totale. Tali valori variano significativamente tra le aree in funzione soprattutto dei costi di investimento in esplorazione e sviluppo delle risorse e in infrastrutture di trasporto, che tuttavia hanno spesso effetti contrapposti.

I dati più interessanti riguardano gli investimenti unitari che risultano estremamente diversificati tra le aree. L'investimento unitario complessivo lungo tutta la catena del gas naturale varia da un minimo di 235.000 dollari/Mm^3 l'anno in Medio Oriente a un massimo di 1.369.000 dollari/Mm^3 l'anno negli Stati Uniti e Canada. Anche qui la principale differenza è attribuibile ai costi di esplorazione e sviluppo che variano da un minimo di 220.000 dollari/Mm^3 l'anno in Medio Oriente e 335.000 dollari/Mm^3 l'anno in Africa, a un massimo di 4.600.000 dollari/Mm^3 l'anno in Europa. Le significative differenze tra le aree nei costi unitari di distribuzione locale riflettono quanto già detto sulla maggiore concentrazione degli investimenti a favore del settore industriale (anziché domestico) nelle aree con inverni relativamente caldi.

Il costo di approvvigionamento riportato nella **tab. 34** è stato stimato dalle previsioni di investimento dell'IEA, considerando gli ammortamenti, i costi operativi (materiali e lavoro) e i consumi e perdite di gas naturale, presenti in quasi tutte le fasi del ciclo.[65] I dati riportati sono valori medi centrati sull'anno 2030 e riflettono i costi sostenuti lungo tutta la catena del gas naturale.[66]

---

[62] I dati disponibili per gli Stati Uniti indicano un dimezzamento dei costi unitari (da 1.800.000 a 900.000 dollari/km) tra il 1990 e il 2000; il contributo del lavoro è calato da circa 850 a 400.000 dollari/km, mentre il contributo dei materiali è calato da circa 600 a 200.000 dollari/km.

[63] Il contributo del costo del lavoro aumenta inversamente rispetto alla dimensione delle tubature ed è pertanto significativamente maggiore per le reti rivolte al settore domestico e commerciale.

[64] L'incremento di capacità è simile per entrambe le forme di trasporto (circa 900 Gm^3/a tra il 2000 e il 2030), ma occorre tenere presente i maggiori investimenti di rimpiazzo dei metanodotti dovuti all'età, soprattutto nelle aree di sviluppo più antico (Stati Uniti e Canada, Russia e altri paesi ex URSS, Europa).

[65] Utilizzando parametri in uso diffuso per le analisi di prefattibilità nell'industria del gas.

tab. 33. Investimenti in capacità di approvvigionamento di gas naturale nel periodo 2000-30 (IEA, 2003b)

Variabili e aree mondiali	Esplorazione e sviluppo	Liquefazione	Rigassificazione	Trasmissione	Distribuzione	Stoccaggio	Trasporto marittimo**	Totale
Incremento di capacità (Gm^3)*								
Stati Uniti e Canada	124	0	420	216	827	80	0	624
Giappone e Oceania	84	90	56	13	14	6	75	312
Europa	55	6	268	139	693	84	5	418
Russia e altri paesi ex URSS	500	22	0	167	535	129	18	669
Asia	478	82	139	119	827	30	69	797
Medio Oriente	638	335	5	95	202	19	280	1.276
Africa	459	192	0	66	57	2	160	813
America Latina	429	107	0	88	356	6	89	632
Mondo	2.767	834	888	903	3.510	356	697	5.542
Investimenti totali (10^9 $)								
Stati Uniti e Canada	509	0	32	118	182	13	0	854
Giappone e Oceania	47	12	7	15	13	2	7	103
Europa	252	1	19	83	113	23	1	491
Russia e altri paesi ex URSS	271	3	0	117	50	39	2	481
Asia	200	11	8	76	74	10	7	386
Medio Oriente	139	47	0	65	15	5	28	299
Africa	153	27	0	33	3	0	16	232
America Latina	159	14	0	51	40	2	8	275
Mondo	1.730	115	66	558	489	94	68	3.120
Investimento unitario medio (10^3 $/$Mm^3$ · a oppure 10^3 $/km)								
Stati Uniti e Canada	4.105	–	76	546	220	163	–	1.369
Giappone e Oceania	560	133	123	1.112	953	299	94	330
Europa	4.595	167	70	597	163	274	118	1.173
Russia e altri paesi ex URSS	542	136	–	703	93	298	96	719
Asia	418	134	59	642	89	340	95	484
Medio Oriente	218	140	74	688	74	273	99	235
Africa	333	141	–	500	53	–	99	285
America Latina	371	131	–	575	113	319	93	434
Mondo	625	138	75	618	139	263	98	563

* Trasmissione e distribuzione sono espresse in 10^3 km. ** Il trasporto marittimo è allocato tra le aree in proporzione alla capacità (o investimento) in terminali di liquefazione.

Il costo all'utente finale distingue tra gas prodotto e consumato all'interno del paese, gas importato via metanodotto e gas importato via GNL. Il costo tiene conto della matrice dei flussi internazionali individuata dall'IEA. Tuttavia, mentre l'IEA considera solo i flussi tra le aree mondiali, le stime riportate nella tab. 34 tengono conto anche dei flussi tra paesi all'interno delle singole aree.[67]

I risultati riportati nella tabella individuano un costo medio al 2030 di 1,7 dollari/MBtu a livello mondiale. Tale costo è riferito all'utente finale ed è assai differenziato tra aree mondiali, sia in funzione dei costi di produzione e fornitura interna, sia del diverso contributo della produzione interna e delle importazioni. Esso, infatti, passa da un valore minimo di 1,0 dollari/MBtu in Medio Oriente e in Russia e negli altri paesi ex URSS a valori massimi di 2,0 e 2,6 dollari/MBtu, rispettivamente, in Europa e negli Stati Uniti e Canada. Questi

[66] Le valutazioni riportate sono inevitabilmente sensibili ai parametri usati per la stima dei costi operativi, ma non troppo. Per esempio, un aumento generalizzato del periodo di ammortamento del 10% aumenta il costi di approvvigionamento del 5%, mentre una riduzione del 10% nei consumi e perdite di gas naturale diminuisce il costo di appena il 2%.

[67] Le differenze più sostanziali riguardano i flussi all'interno dell'Europa, dei paesi ex sovietici e dell'Asia.

tab. 34. Costo unitario medio all'utenza finale per forma di approvvigionamento nel 2030 (IEA, 2003b)

Aree mondiali	Approvvigionamenti (Gm^3)				Costo medio ($\$/10^3$)				Costo medio totale ($/MBtu)
	Interno	Importazione		Totale	Interno	Importazione		Totale	
		Via tubo	Via GNL			Via tubo	Via GNL		
Stati Uniti e Canada	768	98	248	1.114	97	71	55	85	2,6
Giappone e Oceania	93	5	108	206	40	31	51	46	1,4
Europa	314	410	181	905	101	45	54	66	2,0
Russia e altri paesi ex URSS	739	127	0	867	33	32	0	33	1,0
Asia	547	49	91	686	43	31	62	45	1,4
Medio Oriente	377	40	7	424	32	21	49	31	1,0
Africa	186	10	0	197	41	40	0	41	1,2
America Latina	368	54	5	427	47	36	60	46	1,4
Mondo	3.391	794	640	4.825	58	43	55	55	1,7

Le importazioni sono comprensive dei flussi tra paesi inclusi nella stessa area.

risultati, per il modo come sono stati ottenuti, riflettono solo i costi produttivi e non includono un margine economico nelle varie fasi di attività. I prezzi effettivi che si determinano sul mercato riflettono le condizioni di mercato del greggio, dei prodotti petroliferi e di altre fonti di energia con le quali il gas naturale è in concorrenza, nonché i meccanismi di indicizzazione stabiliti nei contratti di fornitura. Per un confronto, si può fare riferimento al prezzo medio del gas importato negli Stati Uniti e Canada, in Europa e in Giappone e Oceania che, come media del 2003, era pari rispettivamente a: 5,0; 3,9 e 4,8 dollari/MBtu.

La **tab. 35** evidenzia il contributo rilevante degli ammortamenti sul costo totale di approvvigionamento del gas naturale all'utente finale. Per l'intera catena ammonta al 50% a livello mondiale, variando da un minimo del 43% negli Stati Uniti e Canada a un massimo del 55% in Africa. La variazione molto più forte per le singole componenti della catena riflette il diverso contributo e costo del lavoro e dei materiali oltre che dei consumi e perdite di gas naturale nelle diverse aree del mondo. In particolare, si passa da un minimo del 23% per la distribuzione negli Stati Uniti e Canada a un massimo del 61% per l'esplorazione e sviluppo in Asia. A livello mondiale l'incidenza più elevata dei costi di ammortamento è nell'esplorazione e sviluppo con il 56% e la trasmissione con il 55%. Seguono la rigassificazione con il 48%, la liquefazione con il 47% e lo stoccaggio con il 44%. Il trasporto marittimo e la distribuzione hanno un'incidenza più bassa, attorno al 30%, sia per il maggiore contributo del fattore lavoro, sia per il consumo di materiali, incluso il gas naturale stesso.

2.4.5 Da mercati regionali a mercati globali

Definizione di mercato globale

Un mercato è globale quando è ovunque possibile acquistare la merce prodotta in qualsiasi parte del mondo e in qualsiasi momento, per qualsiasi quantità e durata, in base al prezzo che si forma dal libero equilibrio tra domanda e offerta a livello globale. Un mercato non è globale quando, in base a differenze di qualità del prodotto, viene segmentato da vincoli nei sistemi di trasporto o da ostacoli di natura commerciale, normativa o fiscale.

Nel caso del petrolio, la facilità di trasporto marittimo tra le diverse regioni del mondo ha permesso dagli inizi un'elevata flessibilità dei flussi tra origine e destinazione. Esistono per il petrolio e i derivati petroliferi contratti a più lungo termine, ma dalla metà degli anni Ottanta in genere si acquistano carichi di petroliere a prezzi spot definiti sui mercati internazionali (New York Mercantile Exchange o NYMEX e International Petroleum EXchange o IPE). Nel caso del petrolio i prezzi CIF (Cost, Insurance and Freight) nelle diverse parti del mondo sono correlati e le differenze di prezzo riflettono essenzialmente differenze di qualità (**tab. 36**).

Il gas naturale è quotato sulle borse merci (Henry Hub negli Stati Uniti, National Balancing Point nel Regno Unito, Zeebrugge in Belgio), ma a prezzi che hanno solo applicazione regionale o locale dato che generalmente non esistono le infrastrutture adatte a gestire i trasporti interregionali in tempo reale. Occorrerebbe prenotarle o costruirle in genere con anni di anticipo. La mancanza

tab. 35. Incidenza degli ammortamenti sul costo di approvvigionamento (IEA, 2003b)

Aree mondiali	Esplorazione e sviluppo	Liquefazione	Rigassificazione	Trasmissione	Distribuzione	Stoccaggio	Trasporto marittimo	Totale
Stati Uniti e Canada	49	–	46	53	23	38	–	43
Giappone e Oceania	55	45	50	54	35	51	36	50
Europa	52	46	47	53	26	41	32	45
Russia e altri paesi ex URSS	57	47	–	52	29	45	30	53
Asia	61	48	50	55	32	48	33	53
Medio Oriente	58	47	48	56	30	46	28	51
Africa	58	47	–	58	30	–	31	55
America Latina	51	43	–	50	25	39	30	46
Mondo	56	47	48	55	29	44	32	50

di adeguate infrastrutture di trasporto impedisce la formazione di un prezzo che rifletta l'equilibrio tra domanda e offerta a livello globale, in quanto limita la libera determinazione dei flussi tra origine e destinazione del gas. I prezzi del gas nelle principali regioni del mondo sono molto meno correlati rispetto a quelli del petrolio, soprattutto per quanto riguarda la variazione mensile (tab. 36).

Regioni di mercato attuali

Attualmente si delineano tre grandi mercati regionali del gas distinti da diversi meccanismi di formazione del prezzo di fornitura: nel mercato statunitense domina il cosiddetto *gas to gas competition*, con i prezzi indicizzati all'Henry Hub che rispecchiano l'equilibrio tra domanda e offerta e sono pertanto altamente volatili; nel mercato giapponese continuano a dominare contratti *take or pay*, mirati a garantire la sicurezza e continuità delle forniture, con rigide formule di prezzo, indicizzate a un paniere di prodotti petroliferi; nel mercato europeo prevalgono contratti indicizzati di lungo termine, ma le maggiori possibilità di rinegoziazione e la deregolamentazione in atto stanno progressivamente facilitando la concorrenza e incidendo sulla formazione del prezzo, seppure in forma ancora limitata.

tab. 36. Correlazione del prezzo medio CIF e delle sue variazioni nelle principali aree di importazione (elaborazioni su statistiche IEA riferite al periodo gennaio 1993-giugno 2005)

	Gas naturale	Petrolio
Valore mensile (%)		
Stati Uniti ed UE-15	76,1	99,5
Stati Uniti e Giappone	76,3	98,5
UE-15 e Giappone	86,2	98,4
Variazione mensile (%)		
Stati Uniti ed UE-15	25,9	92,4
Stati Uniti e Giappone	7,6	58,5
UE-15 e Giappone	36,4	42,0

Ruolo del GNL

La globalizzazione del mercato del gas naturale viene in genere associata allo sviluppo del GNL, in quanto non dipende da infrastrutture che vincolano origine e destinazione del gas in modo rigido, come nel caso dei metanodotti. La globalizzazione sarebbe possibile anche nel caso del trasporto via tubo, purché vi fosse la possibilità tecnica e commerciale di dirottare il gas tra i diversi tratti dell'infrastruttura. Una rete estremamente magliata, come quella europea o americana, permette la formazione di un mercato solo a livello regionale, dato che non esiste una sufficiente capacità di trasporto tra le regioni mondiali. Tuttavia, il mercato europeo non può essere considerato un vero mercato regionale fino a quando continua a essere segmentato a livello di paese da contratti take or pay, clausole di destinazione, formule di indicizzazione dei prezzi e altri vincoli che sacrificano il libero gioco del mercato.

Nel caso del GNL, i costi di trasporto incidono in maniera significativa sul prezzo finale e la vicinanza tra paese produttore e paese consumatore costituisce un vantaggio strategico ai fini della conclusione di un contratto. Attualmente, i principali flussi di trasporto individuano due mercati regionali del GNL: il bacino dell'Asia-Pacifico, che ruota attorno ai fornitori indonesiani, malesi e australiani; il bacino Atlantico, che coinvolge i produttori dell'Africa settentrionale e dell'America Latina.

I flussi dal Medio Oriente verso l'Asia, l'Europa e gli Stati Uniti sono assimilabili a entrambi questi bacini e attualmente non costituiscono un mercato a parte.

Evoluzione dei progetti di GNL

I progetti di GNL avevano originariamente, e tuttora in buona parte hanno, una struttura integrata dalla produzione alla liquefazione, al trasporto marittimo, fino alla rigassificazione, con la commercializzazione in base a contratti CIF. L'esigenza di condivisione del rischio ha in genere portato a forme distinte di compartecipazione per le fasi a monte (upstream, liquefazione e stoccaggio, trasporto e commercializzazione), corrispondenti alla vendita del GNL, e per le fasi a valle (stoccaggio e rigassificazione, distribuzione e vendita al mercato finale), corrispondenti all'acquisto.

In questa logica riveste particolare importanza la struttura di partecipazione della fase a monte. Liquefazione e stoccaggio vengono tipicamente gestite in *joint venture* tra le imprese di produzione (imprese statali dei paesi produttori, compagnie petrolifere internazionali), le imprese acquirenti del prodotto e le società finanziarie. Il trasporto viene affidato a una compagnia marittima commerciale solitamente partecipata dagli stessi soggetti che operano nella fase di liquefazione.

Negli anni Novanta sono emersi diversi progetti parzialmente non integrati caratterizzati dalla separazione della fase di trasporto marittimo da quella di produzione e liquefazione, con l'acquisto del GNL in base a contratti FOB (Free On Board). Lo svincolo della fase di trasporto marittimo permetteva una maggiore flessibilità e maggiori opportunità per i paesi consumatori le cui società entravano nella proprietà e gestione delle metaniere. Talvolta queste società ottenevano una partecipazione minoritaria nei progetti di sviluppo upstream, al fine di aumentare la sicurezza degli approvvigionamenti e avere un maggiore controllo sui prezzi. In parallelo, le compagnie petrolifere entravano anche nella proprietà delle fasi di trasporto marittimo e di rigassificazione.

Più recentemente è stata colta l'opportunità di un maggiore coinvolgimento delle compagnie indipendenti nella proprietà delle imprese marittime, in modo svincolato da specifiche catene di approvvigionamento, sostanzialmente per il rifornimento di un mercato spot o comunque di breve termine. Tenendo fede alle previsioni di forte sviluppo del mercato del GNL, alcune compagnie indipendenti hanno addirittura sottoscritto contratti di acquisto senza una precisa collocazione sul mercato (Wood, 2005). Gli ultimi sviluppi indicano la possibilità di estensione del *modello di tolling* agli impianti di liquefazione con la separazione della produzione dalla liquefazione. Tuttavia, è anche vero che queste aperture verso un mercato liberalizzato vengono in parte contrastate dall'esigenza di garantire il ritorno degli investimenti per i finanziatori.[68]

Nonostante la crescente flessibilità del mercato del GNL, è difficile che impianti merchant possano affermarsi in tempi brevi. Infatti, rimane a tutt'oggi elemento critico per la realizzazione di un progetto di liquefazione la partecipazione contrattuale di acquirenti vincolati con contratti take or pay, almeno per una parte della produzione totale.

Surplus di capacità e mercati spot

Nel corso dell'ultimo decennio, il bacino dell'Atlantico è stato interessato da una crescente flessibilità indotta dagli elevati prezzi del gas venduto sul mercato statunitense (dopo il 2000) e dal processo di liberalizzazione avviato in Europa (dal 1998). Gli impianti di rigassificazione, localizzati sulla costa atlantica degli Stati Uniti, dopo quasi un ventennio di letargo hanno ripreso a funzionare a pieno regime; tuttavia non più esclusivamente in base a contratti di lungo termine, ma in base a contratti a breve termine e vendite spot che fanno riferimento al prezzo determinato all'Henry Hub. Questa logica si è riversata anche sul mercato europeo che ha visto un crescente flusso verso gli Stati Uniti di carichi di GNL originariamente destinati ai paesi europei (soprattutto Spagna) a partire dal 2001.

Mentre nel bacino dell'Atlantico l'attenzione è andata rivolgendosi sempre di più al livello dei prezzi, nel bacino del Pacifico la dipendenza quasi esclusiva dal GNL ha continuato a favorire i contratti take or pay di lungo periodo, per questioni legate alla sicurezza e affidabilità delle forniture. Ma anche in questo mercato hanno iniziato a fare breccia vendite spot e a breve termine, indotte da situazioni contingenti (come il temporaneo arresto dell'impianto di Arun in Indonesia), che hanno comunque mostrato il pregio di dimostrare l'effettiva sostenibilità di forme di approvvigionamento più flessibili di quelle tradizionali. Le utility giapponesi, proprietarie della maggior parte dei terminali di rigassificazione, stanno da qualche anno premendo per una maggiore flessibilità contrattuale, orientata da una parte a salvaguardare la remunerabilità degli investimenti e la sicurezza delle forniture e dall'altra a bilanciare le fluttuazioni nella domanda, mediante ricorso a un mix di forniture di breve, media e lunga durata. Alcuni fornitori asiatici e australiani hanno mostrato una maggiore disposizione a muoversi verso contratti take or pay di minore durata (5 anni contro i due decenni dei contratti tradizionali).[69]

---

[68] Si veda, per esempio, la deroga della Federal Energy Regulatory Commission, FERC, all'accesso a terzi per l'impianto statunitense di Hackberry al fine di incoraggiare gli investimenti in rigassificazione (FERC, 2002).

[69] Significativo a questo riguardo è il contratto tra la malese MLNG Tiga e alcune utility giapponesi, che prevede una fornitura rigida di lungo periodo per il 60% dei quantitativi e contratti annuali per il restante 40%.

L'incremento di contratti di breve termine e di vendite spot è dovuto a elementi sia congiunturali (crisi asiatica del 1999, arresto di impianti di liquefazione, interruzione di impianti nucleari in Giappone, forte aumento dei prezzi negli Stati Uniti), sia strutturali (surplus di capacità di liquefazione e di rigassificazione, maggiore flessibilità commerciale in Europa con l'eliminazione progressiva delle clausole di destinazione). Si è già accennato al crescente divario tra la capacità degli impianti e l'effettivo utilizzo (tab. 16). Nel caso della liquefazione, il surplus di capacità era di circa 25 Gm^3 nel 2004. Nel caso della rigassificazione il surplus 250 Gm^3 è concentrato in Giappone, ma è significativo anche in altre aree.

Nel complesso si osserva come la quota di mercato spot e di breve termine sul mercato totale del GNL è passata dall'1% nel 1992 a circa il 9% nel 2004. La forte crescita negli ultimi anni è stata determinata essenzialmente dal mercato americano, dove le forniture spot hanno rappresentato circa il 50% degli acquisti spot mondiali nel 2001 e il 90% nel 2004.[70]

L'evoluzione verso un mercato globale

Se tra il 1950 e il 1980 il mercato è passato da nazionale a regionale, è quasi certo che entro il 2030 si evolverà verso un mercato globale. Tale evoluzione dipende in via fondamentale dallo sviluppo del commercio internazionale di gas nella forma liquefatta. Per la nascita di un vero mercato globale del GNL è tuttavia necessaria una progressiva convergenza delle logiche commerciali nei tre grandi mercati regionali. Nell'area Giappone e Oceania, in Asia e in Europa occorre una maggiore flessibilità nei meccanismi di prezzo; negli Stati Uniti un maggiore affidamento a contratti di lungo termine potrebbe facilitare la realizzazione dei terminali di importazione.

Il previsto surplus di capacità nella catena del GNL dovrebbe facilitare un maggiore grado di liberalizzazione del commercio del GNL con la creazione di un mercato globale nel corso dei prossimi due decenni. Gli attuali piani di espansione indicano un continuo divario tra domanda e offerta di capacità di liquefazione e rigassificazione, anche se non così consistente come nel passato. Inoltre, nel futuro è prevedibile una crescente capacità di trasporto marittimo svincolata da specifici contratti di approvvigionamento e da forniture di lungo periodo.[71]

Nel complesso pare evidente che nel prossimo decennio la flessibilità contrattuale diventerà sempre più l'elemento strategico per catturare nuove quote di mercato, sotto la spinta della crescente importanza del mercato statunitense. Al riguardo, è significativo lo sviluppo previsto per nuovi impianti di rigassificazione sulla costa pacifica che dovrebbero trasmettere tale dinamica al bacino dell'Asia e del Giappone e Oceania.[72]

L'arbitraggio delle forniture sarà determinato dalla necessità dei paesi produttori di sfruttare la capacità dei loro impianti e dei differenziali di prezzo tra i diversi mercati, soprattutto rispetto a quello americano, come del resto si è visto negli ultimi anni con carichi di GNL dirottati dai porti europei verso gli Stati Uniti e con l'aumento dei prezzi al terminale di Zeebrugge, che rappresenta il principale hub del GNL in Europa. Non è esente da questa dinamica anche l'Australia che sta potenziando i suoi terminali di liquefazione con particolare interesse al mercato statunitense.

Se la globalizzazione dipende dallo sviluppo del GNL, essa non è limitata al GNL. Infatti, la crescente concorrenza da parte del GNL tenderà a estendere la globalizzazione anche al commercio via condotta.

Bibliografia citata

BAKER HUGHES (2005) *BHI International rig count*, Baker Hughes.

BP (British Petroleum) (2005) *BP statistical review of world energy*, London, BP.

CEDIGAZ (Centre International d'Information sur le Gaz naturel et tous Hydrocarbures Gazeux) (1997-2004) *Natural gas in the world*, Rueil-Malmaison, CEDIGAZ.

CEDIGAZ (Centre International d'Information sur le Gaz naturel et tous Hydrocarbures Gazeux) (2004) *LNG trade and infrastructures*, Rueil-Malmaison, Institut Français du Pétrole.

EUROGAS (2005) *Annual report 2004-05*, Eurogas.

FERC (US Federal Energy Regulatory Commission) (2002) *Hackberry LNG Terminal, L.L.C.: preliminary determination on non-environmental issues*, FERC Order 3049, 18 December.

IEA (International Energy Agency) (1960-2004) *Energy balances of OECD countries*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (1971-1987) *World energy statistics and balances*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (1989-2001) *Energy balances of non-OECD countries*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

---

[70] Le forniture di breve termine rappresentavano il 64% delle importazioni di GNL negli Stati Uniti nel 2001 e il 71% nel 2004 (CEDIGAZ, 2004).

[71] Malpensa (2002) nota che già nel 2000 BP aveva ordinato tre navi metaniere di grandi dimensioni (con un'opzione per la costruzione di altre due), senza che fosse definita né la provenienza del GNL né il mercato di sbocco. Nel 2004 erano in varie fasi di costruzione 15 metaniere slegate da specifici accordi di fornitura.

[72] Alla fine del 2004 erano programmati 6 impianti di rigassificazione sulla costa pacifica per una capacità annua di circa 50 Gm^3. Tali impianti corrispondono a un 15% dell'intera capacità di rigassificazione attualmente in funzione o in varie fasi di costruzione o pianificazione negli Stati Uniti.

IEA (International Energy Agency) (1996-2004) *Natural gas information*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2001-2004) *Monthly natural gas survey*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2003a) *World energy outlook 2002*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2003b) *World energy investment outlook 2003*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IOGCC (Interstate Oil & Gas Compact Commission) (2005) *Marginal oil and natural gas. American energy for the american dream*, 2005 Report.

Malpensa M. (2002) *Il mercato LNG: la nuova frontiera*, «Energia», 23, 60-73.

UNECE (United Nations Economic Commission for Europe) (1999) *Study on underground gas storage in Europe and central Asia*, New York, United Nations.

USGS (United States Geological Survey) (2003) *World petroleum assessment 2000. Description and results*, Reston (VA), USGS.

WEC (World Energy Council) (2001) *Survey of energy resources*, London, WEC.

Worldwide gas processing survey (2005), «Oil & Gas Journal».

Wood D. (2005) *Where we are: relationships, contracts evolve along the supply chain*, «Oil & Gas Journal», 103, 54-59.

Oliviero Bernardini

Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas
Milano, Italia

2.5

Il commercio internazionale e l'industria del GNL

Il gas naturale è stato, sino a tempi recenti, un combustibile essenzialmente regionale. Sino all'inizio degli anni Novanta, il commercio internazionale di gas naturale era in larga misura limitato alle principali reti di gasdotti nordamericani, europei e russi. Un commercio di Gas Naturale Liquefatto (GNL) di modeste dimensioni, seppure in crescita, riforniva i mercati dell'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) nell'Asia orientale, in Europa e in Nordamerica. Tuttavia, vi era una scarsa interazione tra i diversi mercati regionali: l'idea di un 'mercato mondiale del gas', analogo al florido 'mercato mondiale del petrolio' era quasi inconcepibile.

Questa realtà sta cambiando. Con lo sviluppo della tecnologia a ciclo combinato alimentato a gas naturale (CCGT, Combined Cycle Gas Turbine) il gas è diventato il combustibile privilegiato per la produzione di energia elettrica, stimolando l'interesse mondiale per l'acquisto di forniture di gas. Ciò ha trasformato in importatori le regioni povere di gas e ha altresì messo sotto pressione i tradizionali paesi fornitori del Nordamerica e dell'Europa, costringendoli a guardare più lontano per soddisfare il loro crescente fabbisogno. I progressi tecnologici relativi alle modalità di trasporto di gas naturale via gasdotto e di GLN hanno ridotto i costi di trasferimento su lunghe distanze; allo stesso tempo, le possibilità di scoprire nuovi giacimenti di petrolio appaiono sempre più limitate. Di conseguenza, le compagnie petrolifere internazionali hanno deciso di investire nella 'monetizzazione delle risorse di gas inutilizzate'.

2.5.1 Il commercio del gas

Tradizionalmente, i maggiori importatori sono stati i principali paesi industrializzati dell'OCSE. Nella **tab. 1** sono elencati i primi nove importatori di gas nel 2003; vengono anche indicati i quantitativi che arrivano via gasdotto e sotto forma di GNL, nonché l'incidenza percentuale di tali importazioni sul quantitativo totale di gas che arriva ai mercati del paese. Un cambiamento dei mercati determina una variazione nell'andamento delle importazioni. Il Regno Unito, che per molti anni ha avuto un surplus di gas, si è trovato costretto a importarne quote significative, in quanto la sua produzione nel Mare del Nord comincia a declinare, mentre il suo fabbisogno è in aumento. Né l'India né la Cina hanno importato gas prima del 2004, ma si prevede che ne diventeranno grandi importatori.

I principali esportatori hanno da sempre avuto riserve di gas abbondanti rispetto al fabbisogno. La **tab. 2** elenca gli undici paesi esportatori più importanti nel 2003, indicando le quote esportate via gasdotto e sotto forma di GNL, nonché l'incidenza percentuale di tali esportazioni sulla produzione totale. Molti degli Stati che figurano in questo elenco dispongono ancora di un significativo surplus di riserve da destinare all'esportazione e saranno i principali protagonisti dell'espansione del commercio di gas. Il Canada, che è stato il principale fornitore oltre frontiera degli Stati Uniti, costituisce un'eccezione, in quanto non è riuscito a tenere il passo con la domanda del Nordamerica; vi sono forti dubbi sulla sua capacità d'aumentare le esportazioni in misura significativa.

Nel 2003, quasi il 60% della produzione petrolifera mondiale era destinato al commercio internazionale, perlopiù attraverso il trasporto su navi petroliere. Per contro, solo il 21% della produzione mondiale di gas attraversava un confine internazionale. Tuttavia, questa percentuale rappresenta un significativo incremento rispetto a quella del 1978, quando solo l'11% del gas prodotto era destinato al commercio internazionale, mentre il commercio internazionale di petrolio riguardava il 54% della produzione. La **fig. 1** illustra l'incidenza percentuale della produzione di gas e petrolio sul commercio internazionale, indicando le quote trasportate via gasdotto e sotto forma di GNL.

tab. 1. Principali paesi importatori di gas (2003)

	Importazioni nette via gasdotto	Importazioni nette di GNL	Totale importazioni nette	Forniture totali di gas	Incidenza % delle importazioni sulle forniture
Stati Uniti	81,8	12,7	94,5	644,0	14,7%
Germania	76,4	0,0	76,4	94,1	81,2%
Giappone	0,0	79,8	79,8	82,5	96,7%
Italia	55,9	5,5	61,4	69,6	88,3%
Francia	31,8	9,9	41,7	43,5	95,9%
Corea del Sud	0,0	26,2	26,2	26,2	100,0%
Spagna	8,7	15,0	23,7	24,2	97,9%
Turchia	16,2	5,0	21,2	21,6	98,1%
Belgio/Lussemburgo	14,3	3,2	17,4	17,4	100,0%

I costi di trasporto del gas

A causa della sua bassa densità, il gas naturale comporta costi di stoccaggio e di trasporto maggiori di quelli del petrolio e del carbone; il gas (per parafrasare una descrizione dei vini regionali francesi) ‘non viaggia bene’. Nella **fig. 2** sono messi a confronto i costi di trasporto del gas, del petrolio e del carbone in funzione della distanza. Per il gas, inoltre, tali costi sono particolarmente sensibili alle economie di scala. I gasdotti di grande diametro e gli impianti di GNL di grosse dimensioni minimizzano i costi sulla lunga distanza, ma potrebbero fornire volumi superiori alla capacità di assorbimento immediato del mercato di destinazione. È quasi sempre meno costoso trasportare petrolio mediante petroliere che non attraverso oleodotti. Il trasporto del gas pone però problemi più complessi: su distanze brevi, quello via gasdotto è, di solito, più economico rispetto a quello di GNL effettuato su navi metaniere, che richiede

tab. 2. Principali paesi esportatori di gas (2003)

	Esportazioni nette via gasdotto	Esportazioni GNL	Totale esportazioni nette	Forniture totali gas	Incidenza % esportazioni sulle forniture
Russia	131,8	0,0	131,8	578,6	22,8%
Canada	90,8	0,0	90,8	180,5	50,3%
Norvegia	68,4	0,0	68,4	73,4	93,1%
Algeria	33,1	28,0	61,1	82,8	73,8%
Indonesia	3,7	35,7	39,4	72,6	54,3%
Paesi Bassi	29,2	0,0	29,2	58,3	50,2%
Malesia	1,6	23,4	25,0	53,4	46,8%
Qatar	0,0	19,2	19,2	30,8	62,3%
Trinidad e Tobago	0,0	11,9	11,9	24,8	48,0%
Nigeria	0,0	11,8	11,8	19,2	61,4%
Australia	0,0	10,5	10,5	33,2	31,7%

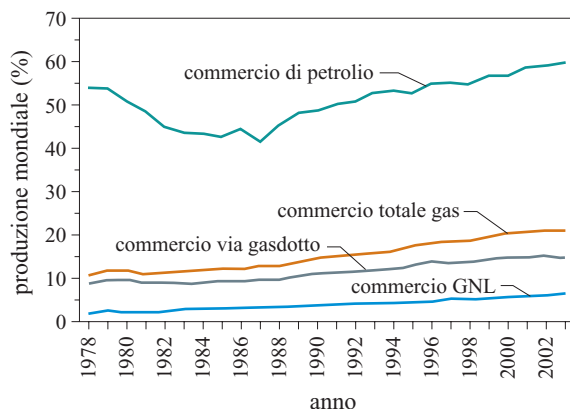
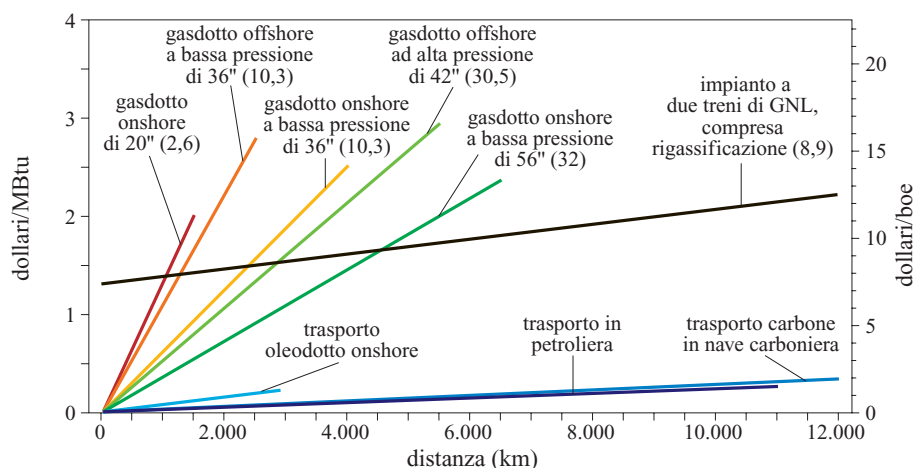



fig. 1. Incidenza percentuale della produzione di gas e petrolio sul commercio internazionale.

costosi processi di liquefazione e di rigassificazione, a prescindere dalla distanza del luogo di destinazione. Pertanto, se ne deduce che i costi del trasporto a lunga distanza di GNL (una volta liquefatto) risultano inferiori rispetto a quelli via gasdotto, mentre il trasferimento a breve raggio di GNL è, in genere, più costoso di quello effettuato via gasdotto.

A causa dei vincoli imposti dalla tecnologia dei gasdotti offshore, i trasporti di gas via mare avvenivano, inizialmente, soprattutto sotto forma di GNL. Le prime esportazioni di gas dall'Africa del nord verso la Francia, l'Italia e la Spagna, per es., furono fatte sotto forma di GNL, dato che all'epoca non esisteva la tecnologia necessaria per costruire gasdotti nelle acque profonde del Mediterraneo. Tuttavia, quando ciò è divenuto possibile, nel 1981, con la posa del gasdotto Transmediterraneo, che collega l'Algeria all'Italia attraverso la Tunisia, nel commercio marittimo il trasporto di gas naturale via gasdotto è diventato competitivo con quello di GNL. Dopo l'inaugurazione del primo sistema transmediterraneo, le espansioni del commercio dall'Algeria all'Italia, alla Spagna e al Portogallo sono state tutte via gasdotto.

Tipi di commercio regionale

Nelle sue fasi iniziali, il commercio internazionale di gas nell'America Settentrionale e in Europa avveniva, di solito, via gasdotto fra i paesi vicini (per es., dal Canada agli Stati Uniti o dai Paesi Bassi alla Germania). Con la crescita dei mercati e con l'aumento delle tasse sui rifornimenti, il commercio a lungo raggio, come quello di GNL o di gas naturale via gasdotto dall'Africa del nord all'Europa occidentale, hanno acquistato un'importanza crescente.

L'Agenzia Internazionale per l'Energia (AIE) definisce questi scambi «commercio interregionale», per distinguerli dai flussi su distanze più brevi, che generalmente caratterizzano il «commercio intraregionale». Anche se non tutto il commercio interregionale è costituito da trasporti a lungo raggio, la distinzione adottata è un utile modo di considerare la tendenza all'affermarsi di un commercio internazionale di gas naturale su distanze più lunghe. L'AIE ha definito le 'regioni' in questione in alcune delle sue pubblicazioni, per es. nel *World energy outlook 2004*. Con lievi modifiche, il presente contributo analizza le tendenze del commercio internazionale prendendo come riferimento le regioni individuate dall'AIE, ossia: Europa dell'OCSE, America Settentrionale dell'OCSE, Nordest asiatico, Economie in transizione, Africa, Sudest asiatico (incluse Australasia e Asia del sud), Medio Oriente e America Latina. Altre due importanti regioni, Cina e India, sono rimaste escluse dal commercio internazionale fino alle prime esportazioni di GNL in India nel 2004, ma si prevede che diventeranno in futuro importatori di grande rilievo.

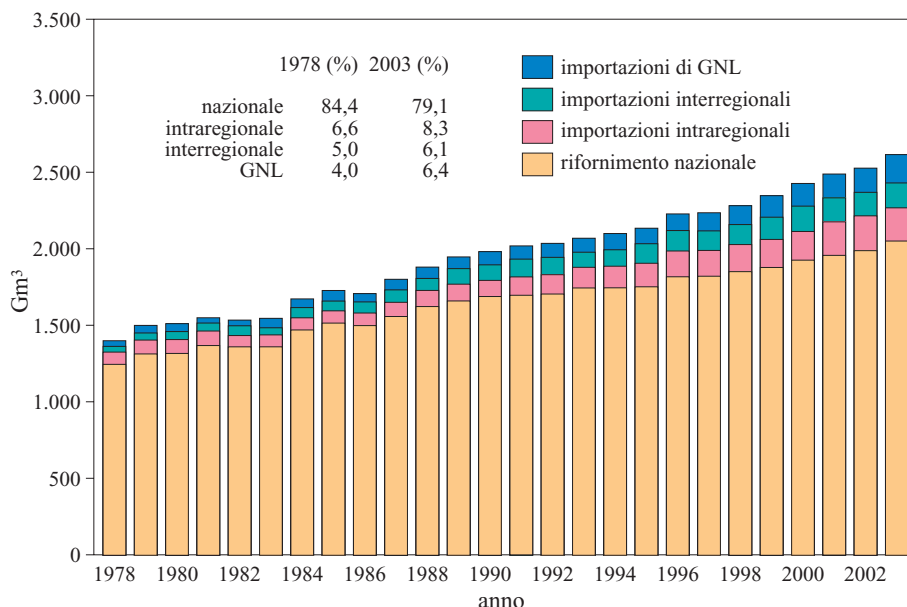
La **fig. 3** illustra lo sviluppo del commercio internazionale di gas tra il 1978 e il 2003. Nel 1978, l'84,4% dei rifornimenti era destinato ai consumi interni del paese produttore, ma tale percentuale è scesa al 79,1% nel 2003. Il commercio intraregionale è aumentato dal 6,6% del 1978 all'8,3% del 2003, con un tasso di crescita del 4% annuo nell'arco di tempo considerato; i movimenti di gas interregionali, sia sotto forma di GNL sia via gasdotto,

fig. 2. Esempio illustrativo dei costi di trasporto di gas, petrolio e carbone, che mostra i costi più elevati e gli effetti di scala del gas (tra parentesi è indicata la capacità di trasporto del gas espressa in Gm^3).

fig. 3. Fonti dei rifornimenti mondiali di gas (1978-2003).

	1978 (%)	2003 (%)
nazionale	84,4	79,1
intraregionale	6,6	8,3
interregionale	5,0	6,1
GNL	4,0	6,4

importazioni di GNL
importazioni interregionali
importazioni intraregionali
rifornimento nazionale

Gm³ ; anno

hanno avuto un incremento più rapido, con un tasso di oltre il 10% annuo.

America Settentrionale

Le industrie del gas nelle tre principali regioni importatrici dell'OCSE (America Settentrionale, Europa e Asia dell'Est) si sono sviluppate in modo molto diverso. L'America Settentrionale, con le ingenti risorse di gas degli Stati Uniti e del Canada, è diventata un sistema regionale quasi autosufficiente. Nel corso del tempo, la produzione nazionale di gas degli Stati Uniti non è più riuscita a soddisfare appieno la crescita del fabbisogno, sicché il paese si è trovato a dipendere sempre più dai surplus canadesi. Nel 2003, tuttavia, il commercio intraregionale, principalmente dal Canada agli Stati Uniti, rappresentava solo l'11,4% dei rifornimenti nordamericani.

La liberalizzazione e la ristrutturazione dell'industria del gas nell'America Settentrionale, avvenuta tra la fine degli anni Settanta e l'inizio degli anni Ottanta, rappresentarono la risposta a un fallimentare esperimento di controllo dei prezzi alla fonte, condotto sia negli Stati Uniti sia in Canada. L'abbandono del sistema dei prezzi controllati e la liberalizzazione dell'accesso al sistema del gas si ebbe dopo il cospicuo aumento dei prezzi energetici mondiali provocato dagli shock petroliferi dei primi anni Settanta. Essi determinarono un notevole aumento dei prezzi nell'America Settentrionale e una conseguente contrazione della domanda, tali da creare una 'bolla di gas' con una ridondanza di offerta per un esteso periodo di tempo. Ciò favorì la concorrenza dei prezzi e, di conseguenza, si arrivò all'impossibilità di vendere nei mercati nordamericani GNL a prezzo regolamentato. La bolla di gas indotta dalla regolamentazione è stata la principale causa della diminuzione del gas fornito dell'America Settentrionale all'inizio degli anni Ottanta.

Gli scambi di GNL hanno rappresentato l'unico commercio interregionale dell'America Settentrionale. Le esportazioni si sono basate su un piccolo impianto di liquefazione (1,3 milioni di tonnellate) situato nella Baia di Cook (Alaska), che cominciò a esportare verso il Giappone nel 1969. Nel 1972, con la costruzione del primo di quattro terminali di ricezione di GNL, prese avvio il commercio di GNL con l'Algeria. Tuttavia, una controversia sui prezzi con l'Algeria, associata alla ristrutturazione dell'industria del gas dell'America Settentrionale che rese invendibile il gas di prezzo più elevato, causò una drastica riduzione delle importazioni di GNL. Per un certo periodo di tempo, tutti i terminali statunitensi vennero chiusi (due di essi per oltre 20 anni); con la rinascita dell'interesse per le importazioni nordamericane di GNL, tutti e quattro sono diventati nuovamente operativi e si è attuata, o è in progetto, una loro espansione. Inoltre, sono stati proposti numerosi progetti per nuovi terminali di importazione, alcuni dei quali hanno superato la fase di approvazione.

Nordest asiatico

Lo sviluppo dell'industria del gas naturale nel Nordest asiatico ha seguito un percorso molto diverso. Il Giappone e Taiwan hanno una produzione nazionale piuttosto limitata, mentre la Corea del Sud è del tutto priva di queste risorse, pertanto l'industria del gas sviluppatasi nella regione è basata quasi interamente su GNL importato: nel 2003, il 97,4% del consumo di gas nei tre paesi sopra citati era basato su GNL di importazione. Così, mentre l'America Settentrionale può essere considerata ampiamente autosufficiente, il Nordest

asiatico dipende quasi interamente dal commercio interregionale.

Le prime importazioni in questo mercato furono inaugurate, nel 1969, dal contratto di fornitura dell'Alaska con le compagnie giapponesi Tokyo Electric e Tokyo Gas. Nel 1973, il Giappone iniziò a importare gas dal Brunei e, nel 1977, seguirono altre importazioni dall'Indonesia e da Abu Dhabi. Dopo il Giappone, ai paesi importatori si aggiunsero la Corea del Sud (1986) e Taiwan (1990). Ancora nel 1996, le importazioni di GNL di questi tre paesi rappresentavano il 78% del totale mondiale.

Tra il 1977 e il 1994, le importazioni dall'Alaska e da Abu Dhabi hanno rappresentato gli unici rifornimenti di gas provenienti dall'esterno della regione Asia-Pacifico. Successivamente, con un'espansione delle importazioni provenienti da Abu Dhabi (1994) e grazie all'avvio di alcuni progetti nel Qatar (1997) e nell'Oman (2000), il gas mediorientale ha acquistato un ruolo più importante nel mercato del Nordest asiatico.

Europa

Se l'America Settentrionale costituisce un sistema quasi interamente autosufficiente e il Nordest asiatico dipende quasi campletamente dal commercio interregionale, in Europa la domanda di gas si è sviluppata in modo assai più complesso. Secondo la definizione dell'AIE, l'Europa dell'OCSE include alcuni paesi dell'Europa orientale: Repubblica Ceca, Ungheria, Polonia e Repubblica Slovacca. Secondo questa visione allargata, all'interno dell'Europa occidentale confluiscono tre modelli regionali di distribuzione del gas che per un certo tempo sono stati separati e in larga misura isolati: quello dell'Europa continentale, del Regno Unito e della Russia.

Fatta eccezione per piccoli commerci di frontiera nel Mare del Nord con la Norvegia e i Paesi Bassi, il Regno Unito è stato autosufficiente fino al 1998, quando entrò in funzione il gasdotto Interconnector, che lo metteva in collegamento con il Belgio. All'inizio, l'Interconnector fu utilizzato soprattutto per esportare nel continente europeo il surplus britannico del Mare del Nord. Successivamente, è diventato un gasdotto di bilanciamento stagionale: esporta nel continente in estate e importa nel Regno Unito in inverno, per coprire il picco della domanda che si verifica nella stagione fredda. Poiché il Regno Unito dipende in misura crescente dalle importazioni, l'Interconnector può essere utilizzato per integrare i rifornimenti in diminuzione del Mare del Nord. Analogamente, se i volumi di GNL previsti dai contratti di fornitura eccedono il fabbisogno del paese, il gasdotto può essere usato per dirottare il surplus di gas verso l'Europa. Il mercato britannico, pertanto, è integrato con la rete continentale.

I paesi dell'Europa orientale entrati a far parte dell'Europa dell'OCSE erano originariamente riforniti esclusivamente dalla rete sovietica, che includeva anche la Finlandia, la maggior parte dell'Austria e la Turchia. Anche per questi Stati la realtà sta cambiando, per effetto della progressiva integrazione fra le reti europea ed ex sovietica. Tutti i paesi dell'OCSE collegati in passato esclusivamente alla rete sovietica, hanno diversificato le loro fonti di approvvigionamento, fatta eccezione per la Repubblica Slovacca.

Dal 1978 al 2003, la quota di mercato dei rifornimenti interni all'Europa dell'OCSE è scesa dal 58 al 37%; anche la percentuale dei rifornimenti intraregionali è diminuita dal 24 al 22%. Gli approvvigionamenti interregionali via gasdotto e sotto forma di GNL hanno conosciuto l'incremento più rapido. Di conseguenza, l'incidenza dei rifornimenti provenienti dai paesi esterni all'Europa dell'OCSE rispetto alle importazioni totali di gas è passata dal 17 al 41%.

All'inizio del secondo dopoguerra, l'Italia era un importante produttore di gas e anche molti altri paesi continentali, come la Germania e la Francia, avevano una modesta produzione di gas; tuttavia, un'importante rete continentale ha cominciato a formarsi solo dopo la scoperta e lo sviluppo dell'immenso giacimento di Groningen, nei Paesi Bassi, all'inizio degli anni Sessanta. Il gas di Groningen ha un alto tenore di azoto; le prime esportazioni in Belgio, Francia e Germania furono effettuate attraverso un sistema a basso potere calorifico. I Paesi Bassi per molti anni hanno importato gas a potere calorifico più elevato e hanno altresì un sistema del gas maggiormente articolato.

Le prime scoperte in Norvegia furono quelle di gas associato nel giacimento di Ekofisk, agli inizi degli anni Settanta. Le esportazioni nel continente europeo iniziarono nel 1977 e furono dirette in Germania; le successive scoperte di gas nella porzione norvegese del Mare del Nord, incluso il giacimento gigante di Troll, furono anch'esse destinate al continente europeo. Esistono, in totale, cinque gasdotti marini separati che servono la Germania, il Belgio e la Francia. I Paesi Bassi e la Norvegia, insieme al Regno Unito e alla Danimarca, che esportano modeste quantità, sono state le principali fonti di rifornimento di tutto il gas intraregionale nell'Europa dell'OCSE.

L'importante espansione della rete russa nell'Europa occidentale (inclusi i rifornimenti provenienti dall'Ucraina e dal Turkmenistan) si ebbe nel 1973-74, quando i gasdotti che collegano la Germania e l'Italia consentirono di esportare il gas degli immensi giacimenti della Siberia occidentale. Successivamente, la quota russa del mercato dell'Europa OCSE è aumentata in modo considerevole, passando dal 13%, nel 1978, a quasi il 27%, nel 1999. In seguito, un aumento delle importazioni di GNL ha ridotto leggermente la percentuale russa che, nel 2003, restava peraltro attestata sul 25%.

L'Algeria ha iniziato, nel 1964, a esportare GNL in Europa con spedizioni dirette verso la Francia e il Regno

Unito. Il mercato si è poi esteso al Belgio e alla Spagna e, assai più tardi, a Grecia, Portogallo e Turchia. Con la costruzione del gasdotto Transmediterraneo, nel 1981, l'Italia si è aggiunta all'elenco degli importatori di gas dall'Algeria. Nel 1996, quando è stato completato il gasdotto del Maghreb, che arriva in Spagna e in Portogallo, l'Algeria ha aggiunto una seconda linea transmediterranea di collegamento con l'Europa.

Se in Europa fanno la parte del leone nel commercio internazionale (intra- e interregionale) Paesi Bassi, Norvegia, ex Unione Sovietica e Algeria, crescente importanza ha acquistato il GNL proveniente da altri fornitori. La Libia si è inserita, nel 1971, nella lista dei paesi esportatori di GNL, grazie ai progetti per il rifornimento dell'Italia e della Spagna avviati in quell'anno. Con il rapido incremento del commercio di GNL, anche Nigeria, Trinidad e Tobago, Egitto e Qatar sono diventati paesi esportatori con contratti europei a lungo termine, mentre altri esportatori di GNL hanno fornito volumi a breve termine. Nonostante l'aumento delle esportazioni norvegesi, i quantitativi a livello interregionale hanno avuto un incremento più rapido e sono arrivati a rappresentare il 67% del commercio internazionale globale.

Altri mercati

Tradizionalmente, il commercio internazionale di gas è stato dominato dai paesi collegati alle reti di gasdotti nordamericana, europea e russa, nonché dalle importazioni di GNL del Nordest asiatico. Il resto del commercio internazionale ha avuto carattere diffuso. Per molti anni, la Bolivia ha esportato gas in Argentina, ma gli approvvigionamenti sono terminati nel 2000. Nello stesso anno, la Bolivia ha cominciato a esportare gas in Brasile attraverso il gasdotto Bolivia-Brasile, ma il volume delle esportazioni iniziali è rimasto molto al di sotto delle aspettative. L'Argentina ha esportato gas in Cile, Brasile e Uruguay.

Un commercio diffuso si è avuto anche nel Medio Oriente. L'Afghanistan ha esportato gas in Russia sino alla fine degli anni Ottanta e l'Iraq in Kuwait fino alla Guerra del Golfo nel 1990. Prima della Rivoluzione iraniana, l'Iran esportava gas in Russia e, nel 2001, hanno preso avvio i rifornimenti alla Turchia. L'Iran importa anche piccole quantità di gas dal Turkmenistan ed è inoltre attivamente impegnato nel progetto di un gasdotto di collegamento con l'India attraverso il Pakistan, ma i progressi in questa direzione sono stati rallentati dalle tensioni tra i due paesi asiatici.

Nel Sudest asiatico, le esportazioni via gasdotto dal Myanmar alla Thailandia sono iniziate nel 2000; Singapore ha avviato le prime importazioni di gas dalla Malaysia nel 1992 e dall'Indonesia nel 2001.

Previsioni

Nel *World energy outlook 2004*, l'AIE indica le sue previsioni per il commercio interregionale di gas sino al 2030. Le stime indicano che l'Europa dell'OCSE, dove nel 2003 era concentrato il 63% del commercio interregionale mondiale di gas (il 21% del quale sotto forma di GNL), avrà nel 2030 il più alto tasso di crescita degli scambi. Tuttavia, la quota europea del mercato interregionale mondiale scenderà al 52% e l'America Settentrionale, l'India e la Cina si affermeranno come paesi importatori. L'AIE non fornisce stime relative all'incidenza del GNL rispetto agli approvvigionamenti via gasdotto. In Europa, la Libia si aggiungerà agli esportatori via gasdotto grazie alla sua nuova linea Greenstream, che la collega a Italia; Russia e Algeria continueranno a competere per il mercato degli approvvigionamenti via gasdotto. Tuttavia, per il GNL si prevede una crescita più rapida. Il contributo nordamericano alla crescita del commercio interregionale (con tutta probabilità esclusivamente sotto forma di GNL) sarà secondo solo a quello dell'Europa.

Il previsto rallentamento della crescita dei mercati del Nordest asiatico (le stime dell'AIE sono state rettificate per includere Taiwan) significa che il contributo della regione al commercio interregionale globale passerà dal 37 al 20%. Mentre in Giappone e in Corea è in fase di studio l'approvvigionamento via gasdotto, si prevede che la crescita delle importazioni continuerà sotto forma di GNL.

Sia l'India sia la Cina si stanno aggiungendo all'elenco dei paesi importatori: l'India già a partire dal 2004, con i terminali di recezione di Daheej per il gas proveniente dal Qatar, e la Cina nel 2006, con il terminale di Guandong per il gas australiano. Una serie di difficoltà politiche ha bloccato i progetti di un collegamento via gasdotto dell'India con l'Afghanistan e l'Iran attraverso il Pakistan e con il Bangladesh. Fino a quando questi problemi politici non saranno risolti, si prevede che il mercato interregionale in tale paese sarà dominato dal GNL.

In Cina sono in fase di studio sia importazioni di GNL sia la costruzione di un gasdotto per l'importazione di gas dal giacimento di Kovytka, nella Siberia orientale, o da Sakhalin. Il modo in cui, alla fine, si svilupperà il bilancio degli approvvigionamenti dipenderà, in parte, dalla risposta dei mercati all'introduzione di un gas nazionale più costoso, per effetto dell'ambizioso gasdotto che attraversa il paese da Ovest a Est, dalla Cina occidentale a Shangai.

Secondo le stime dell'AIE, relative alle esportazioni interregionali, nel 2030 il Medioriente e l'Africa saranno i protagonisti dell'espansione dell'offerta. Nel 2003, il contributo congiunto delle due regioni al commercio di gas ammontava al 33%, ma si prevede che salirà al 55% nel 2030. Le esportazioni mediorientali avverranno prevalentemente sotto forma di GNL. Mentre è probabile che nell'Africa del nord le esportazioni via gasdotto avranno un predominio ancora più marcato, le esportazioni dalla

Nigeria e da altri paesi dell'Africa occidentale saranno probabilmente sotto forma di GNL.

Tra il 2003 e il 2030, le economie in transizione vedranno diminuire la quota delle esportazioni dal 39 al 23%. La principale area di rifornimento della Russia, nella Siberia occidentale, è arrivata alla maturità, in quanto i grandi giacimenti di Urengoi, Yamburg e Medvezhye si avviano al declino. L'espansione dipende in larga misura dai progetti di sviluppo dell'immenso giacimento di Shtokman, nel Mare di Barent, e dei giacimenti nella Penisola di Yamal. A oriente, Sakhalin si avvia a diventare un'importante fonte di esportazioni di gas sotto forma di GNL (e forse via gasdotto), mentre il giacimento di Kovytka, nella Siberia orientale, è il principale candidato per le esportazioni via gasdotto dirette verso la Cina.

Vi sarà un'ulteriore crescita delle esportazioni di gas nel Sudest asiatico, in particolare dall'Australia, e anche dall'America Latina, principalmente sotto forma di GNL.

2.5.2 Economie di scala e costi di trasporto

Tecnologia e costi dei gasdotti

L'energia utilizzata per il trasporto di gas in un gasdotto serve non solo per compensare la dissipazione dovuta all'attrito, come accade per il petrolio, ma anche per conservare la densità del fluido nella condotta. In caso di eccessiva distanza fra le stazioni di compressione, le perdite di pressione dovute all'attrito determinano un'espansione del gas, a detrimento della capacità di trasporto della condotta. L'intervallo tra le stazioni di compressione ha, quindi, un'importanza cruciale. Il calo di pressione ottimale nei gasdotti convenzionali si aggira intorno al 30%; oltre questa soglia si rende necessario riportare la pressione ai livelli di esercizio. La configurazione idealizzata di un gasdotto a bassa pressione tradizionale è illustrata nella **fig. 4**. Nell'esempio le stazioni di compressione sono poste a una distanza di circa 120 km.

I gasdotti traggono significativi vantaggi dalle economie di scala. Di conseguenza, nella loro progettazione si preferisce dare alle condotte le dimensioni massime consentite dalle condizioni di mercato, al fine di minimizzare i costi di trasporto. I mercati, però, non sono statici, bensì tendono a crescere. Un gasdotto progettato per un determinato livello di flusso sarà spesso sottoutilizzato inizialmente, durante il primo periodo di *build-up*, ossia di avviamento del mercato, quando i flussi sono al di sotto di quelli ottimali. Un gasdotto di questo tipo viene definito 'sottoalimentato'. Ne risulta un aumento del costo unitario di trasporto, in quanto la capacità del gasdotto non è pienamente utilizzata.

In alcune fasi della crescita del mercato, gli operatori si trovano a dover fronteggiare richieste di flussi superiori al livello ottimale. Prima di investire nell'espansione della capacità della condotta possono decidere di aumentare la compressione per 'stiparvi' una maggiore quantità di gas. Tuttavia questa 'sovralimentazione' diventa anch'essa una scelta antieconomica, nella misura in cui i livelli di flusso non aumentano tanto da compensare i maggiori costi comportati da pressioni più elevate.

Nella **fig. 5** sono illustrati i costi di due gasdotti di 1.000 km (con un diametro rispettivamente di 30" e di 36") a vari livelli di flusso. È evidente come l'efficacia dei costi aumenti quando ci si avvicina a valori di utilizzo ottimali e diminuisca quando la condotta deve essere sovralimentata per incrementare ulteriormente i tenori di flusso. Nel progettare un sistema per un nuovo mercato, gli operatori devono decidere quali sono le dimensioni ottimali in rapporto alla crescita attesa del mercato. Se si scelgono condotte di diametro troppo piccolo si rischia di essere costretti in seguito a costose espansioni; se il diametro è eccessivamente grande si

fig. 4. Condizioni di esercizio ottimale di un gasdotto: effetti di un aumento della compressione per ottimizzare i flussi.

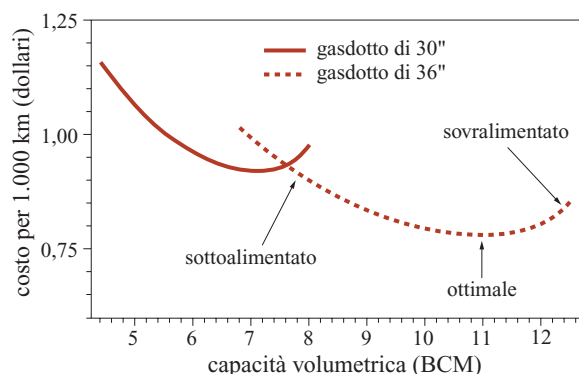



fig. 5. Comparazione tra capacità volumetrica e costi di trasporto per un gasdotto di 1.000 km, 1.000 psi.

corre il pericolo di andare incontro a periodi prolungati di sottoutilizzo del gasdotto.

I nuovi gasdotti hanno perlopiù caratteristiche atte a soddisfare le esigenze di un mercato significativamente più vasto di quanto non fosse all'inizio. Il sistema più comunemente utilizzato per contenere i costi è quello di dilazionare l'investimento in alcune delle stazioni di compressione, fino a quando la crescita del mercato non imponga di ristabilire i livelli di esercizio preventivati. Durante le fasi iniziali, quando i flussi sono ridotti, le perdite di pressione dovute all'attrito sono abbastanza contenute, tanto da consentire al sistema di operare efficacemente con un numero minore di stazioni (**fig. 6**). In un mercato in crescita, una volta raggiunti i limitati incrementi di capacità ottenibili attraverso l'aumento della compressione, è necessario procedere all'espansione fisica del gasdotto. Tali espansioni vengono realizzate alternando il 'raddoppio' delle linee esistenti all'aggiunta di altre stazioni di compressione. Nel primo caso, si procede a raddoppiare le condotte tra le stazioni di compressione, creandone due tratti dove prima ne esisteva uno solo. Con questo sistema, la riduzione delle perdite nelle condotte raddoppiate consente al gas di immettersi nei compressori della stazione più vicina con una pressione sufficiente a riportare la pressione di esercizio ai livelli preventivati, anche se la stazione non può raggiungere un indice di compressione altrettanto elevato quanto quello che può avere con i flussi preventivati dal progetto originario. Questo sistema è illustrato nella **fig. 7**.

fig. 6. Condizioni di funzionamento di un gasdotto omettendo una stazione di compressione nella fase di build-up del mercato.

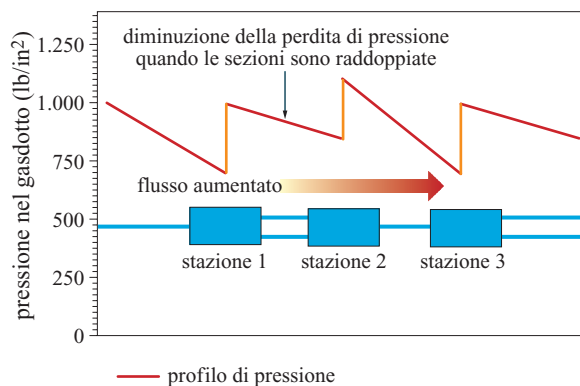



fig. 7. Condizioni di funzionamento di un gasdotto quando vengono raddoppiate le condotte tra le stazioni per aumentare la capacità.

Il passo successivo al raddoppio delle condotte è, di solito, l'aumento della compressione di determinate stazioni, in modo d'accrescere la capacità di flusso. A un certo punto del processo di raddoppiamento delle condotte e di aumento della compressione, il gasdotto diventa a tutti gli effetti raddoppiato. Vi sono diversi esempi di gasdotti multipli in alcuni dei sistemi più vecchi degli Stati Uniti: in un caso troviamo addirittura ben nove condotte parallele in un'unica località. A volte, l'esistenza di condotte parallele consente al sistema di separare gas di diversa qualità, ove ciò presenti dei vantaggi.

I gasdotti ad alta pressione

Uno dei più importanti sviluppi tecnologici degli anni Novanta è stato l'impiego di leghe speciali d'acciaio che hanno consentito la costruzione di gasdotti ad alta pressione. Quelli tradizionali, messi in posa onshore in America Settentrionale e in Europa, erano soltanto di 1.220 psi; negli anni Novanta, però, sono stati costruiti diversi gasdotti con pressioni di valori compresi tra 2.200 e 2.800 psi. Le pressioni elevate sono utili per i gasdotti a lunga distanza, in particolare per quelli marini. Per es., i gasdotti del Mare del Nord che collegano il giacimento norvegese di Troll con il continente europeo sono tutti ad alta pressione.

I gasdotti ad alta pressione sono vantaggiosi per il trasporto del gas destinato alle centrali elettriche alimentate a gas. I tradizionali gasdotti a bassa pressione potrebbero avere problemi nella gestione dei flussi transitori là dove i generatori di energia sono dispacciati come carichi intermedi o di picco, mentre quelli ad alta pressione hanno un maggiore *line-pack* e possono assorbire più facilmente la variabilità dei carichi transitori. Questa è una delle ragioni che hanno determinato la costruzione del gasdotto marino di Yacheng, che collega l'isola di Hainan, in Cina, a Hong Kong, entrato in esercizio nel 1996.

La crescente tendenza all'esplorazione e alla produzione offshore di gas naturale richiede un uso più intensivo di gasdotti marini. Ciò vale, in particolare, per il Mare del Nord, il Golfo del Messico, l'Africa occidentale e il Sudest asiatico. Inoltre, in alcuni casi (ne sono esempi i gasdotti transmediterranei che collegano l'Africa settentrionale all'Europa meridionale) i gasdotti marini offrono un'alternativa in grado di competere con il processo di liquefazione e di trasporto del gas sotto forma di GNL.

La necessità d'allestire stazioni di compressione per assicurare flussi ottimali costituisce una grande sfida per i gasdotti marini. Su brevi distanze, come è stato il caso della maggior parte delle piattaforme di produzione del Golfo del Messico, la compressione sulla piattaforma di produzione è sufficiente per l'invio del gas a una stazione di compressione sulla terraferma. Per distanze più lunghe, tuttavia, come succede sempre più di frequente nel Mare del Nord, potrebbe essere necessario aggiungere una piattaforma *riser*, cioè 'di risalita', sulla quale viene collocata una stazione di compressione intermedia che aumenta la pressione del gas: esse però accrescono in modo significativo i costi del sistema.

Il primo trasporto di gas dalla porzione norvegese del Mare del Nord verso il continente europeo ha riguardato il gas associato proveniente dal giacimento di Ekofisk a Emden (Germania). Fu utilizzato un gasdotto lungo 440 km e di 36" di diametro, dotato di due piattaforme riser, distanti circa 145 km. Alcuni giacimenti satelliti della stessa area utilizzavano la piattaforma Ekofisk per aumentare la compressione; quando l'esplorazione si spinse più a nord, anche altri giacimenti utilizzarono il complesso di Ekofisk come stazione di compressione.

Uno dei vantaggi dei gasdotti ad alta pressione nelle tratte marine è quello di ridurre la necessità di stazioni di compressione intermedie. I gasdotti progettati per collegare l'Europa continentale con il giacimento norvegese di Troll sono ad alta pressione. Per es., il sistema Franpipe con un diametro di 42" trasporta il gas da una piattaforma riser centrale nel Mare del Nord a Dunquerque (Francia), coprendo una distanza di 840 km, senza che sia necessaria un'altra riser.

La **fig. 8** chiarisce i vantaggi dell'alta pressione, utilizzando come modello un gasdotto che copre una distanza equivalente a quella del sistema Franpipe nel Mare del Nord (850 km), progettato per 15 miliardi di metri cubi (Gm^3). Se il gasdotto fosse stato realizzato con la vecchia tecnologia a bassa pressione, sarebbe stato necessario costruire piattaforme di risalita e raddoppiare le condotte per convogliare tali volumi. Con un sistema ad alta pressione, la spesa di capitale (CAPEX, CAPtital EXpenditure) totale è significativamente inferiore e la tariffa che ne deriva è più bassa del 36% rispetto a quella che si sarebbe avuta con un sistema a bassa pressione.

Tendenze dei costi di costruzione dei gasdotti

L'introduzione di gasdotti ad alta pressione ha comportato una significativa riduzione dei costi laddove tale tecnologia risultava applicabile (il sistema dell'alta pressione potrebbe non essere indicato per gasdotti di piccole dimensioni o su brevi distanze o ancora per gasdotti interconnessi con una rete a bassa pressione). Tuttavia, alla riduzione dei costi si è associato un significativo mutamento nella tipologia delle condotte. Nei casi in cui vengono utilizzate quelle di tipo standard, potrebbe darsi un aggravio delle spese, in quanto sono aumentati i costi di manodopera e dei materiali.

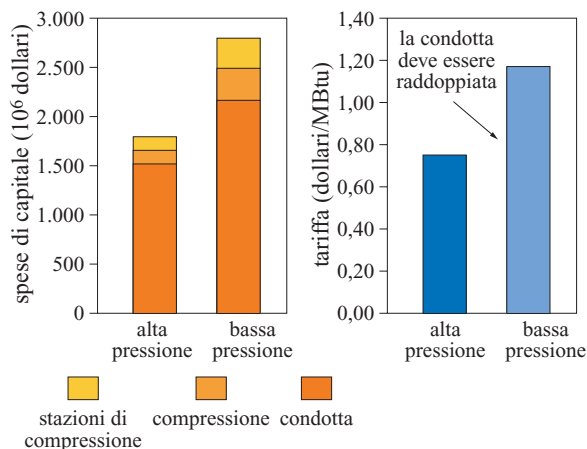



fig. 8. Costi illustrativi di un gasdotto marino: confronto tra un nuovo gasdotto ad alta pressione e un vecchio gasdotto a bassa pressione con piattaforme di compressione riser.

L'onere economico dei singoli gasdotti varia significativamente a seconda del progetto, anche quando le condotte utilizzate sono dello stesso tipo, in ragione di una serie di fattori: differenze di terreno, grado di urbanizzazione, vincoli di legge e costo locale del lavoro. Pertanto, poiché il numero di progetti realizzati annualmente è limitato, risulta difficile avere un campione abbastanza ampio che consenta di stabilire le tendenze dei costi.

Una serie temporale di dati relativi ai costi di costruzione dei gasdotti è pubblicata nel numero annuale *Pipeline economics* dell'«Oil & Gas Journal», che presenta una sintesi dei costi di costruzione dei gasdotti negli Stati Uniti, suddivisi in base al diametro, alla lunghezza e a quattro elementi che incidono sul costo: diritto di transito, materiali, lavoro e costi vari. Per quanto limitato ai progetti statunitensi, il campione è sufficientemente ampio da dare un'idea delle tendenze dei costi e delle loro variazioni tra progetti analoghi.

I costi dei progetti analoghi subiscono notevoli variazioni anche nel corso di uno stesso anno. Per es., l'indagine relativa al 2005, prende in esame dodici diversi progetti di gasdotti con diametro di 36". Il costo medio è risultato di 1,15 milioni di dollari per chilometro, ma con un campo di variazione compreso tra 2,19 (massimo) e 0,72 (minimo) milioni di dollari. In generale, si sono registrati costi superiori per i gasdotti di minor lunghezza o per quelli localizzati in aree altamente urbanizzate, come gli Stati Uniti nord-orientali. I sei gasdotti superiori a 50 km di lunghezza e

situati al di fuori del nordest urbanizzato avevano un campo di variazione più ridotto: da un massimo di 1,11 a un minimo di 0,72 milioni di dollari per km, con una media di 0,88 milioni.

Una serie temporale sui costi dei gasdotti tratta dalla rilevazione dell'«Oil & Gas Journal» indica che vi è stata una certa tendenza all'aumento dei costi per progetti similari. La **fig. 9** mostra un indice relativo ai costi di un gasdotto con 36" di diametro e alla potenza del compressore: nel periodo di 14 anni preso in esame, la potenza del compressore tende ad aumentare solo del 17%, mentre i costi del gasdotto tendono a un incremento del 155%. Determinate caratteristiche del mercato nordamericano potrebbero far sì che in questa serie temporale gli incrementi dei costi risultino sovrastimati rispetto alle tendenze registrate in altri mercati. La crescita della domanda nel nordest degli Stati Uniti, un'area fortemente urbanizzata e quindi con costi elevati, ha imposto numerose espansioni più brevi e costose, mediante la moltiplicazione delle condotte. Inoltre, la cosiddetta 'sindrome del vicinato' (nota come *Not-In My-Back-Yard*, NIMBY), ossia l'ostilità della popolazione della zona prescelta nei confronti dell'installazione dell'impianto, ha reso più lungo e complicato il processo di approvazione per la posa di nuovi gasdotti. Nei mercati in cui le regolamentazioni sono meno severe, vengono a mancare alcuni dei fattori che causano alcuni di questi incrementi dei costi.

Tuttavia, il brusco aumento del prezzo dell'acciaio, verificatosi a metà del 2000, associato alla straordinaria espansione della domanda cinese, ha influito pesantemente sui costi dei gasdotti. Poiché il costo dell'acciaio rappresenta dal 20 al 30% dei costi dei gasdotti di grande diametro, qualsiasi significativo incremento nel prezzo dell'acciaio ha un impatto notevole sui costi da sostenere per la loro costruzione. L'impatto è maggiore per i gasdotti più piccoli, in quanto la capacità di quelli di maggiori dimensioni aumenta più rapidamente del contenuto in acciaio della condotta.

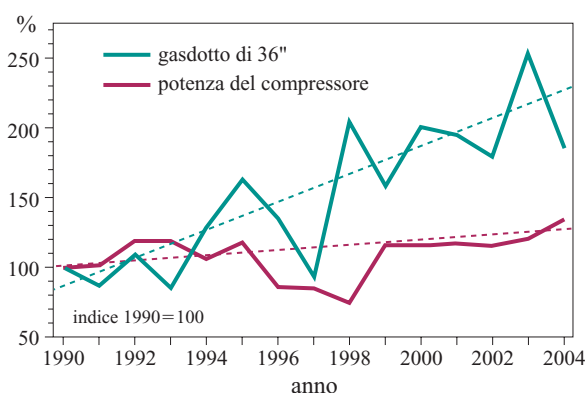



fig. 9. Tendenze nei costi di costruzione dei gasdotti (diametro di 36" e potenza del compressore).

Tecnologia dei gasdotti in acque profonde

Uno dei progressi più significativi compiuti nella tecnologia dei gasdotti è la possibilità di posa delle condotte in acque profonde. Quando cominciarono le prime esportazioni di gas dall'Algeria all'Europa mediterranea, non vi era la capacità tecnica che consentisse la posa nella fossa marina che separa la Tunisia dalla Sicilia o il Marocco dalla Spagna. Di conseguenza, le prime esportazioni avvennero sotto forma di GNL, anche se il trasporto a breve raggio di GNL è svantaggioso dal punto di vista economico, a prescindere dalla distanza, per via dei costi del processo di liquefazione e rigassificazione.

Il problema della posa delle condotte in acque profonde fu risolto per la prima volta nel 1983, con la costruzione del gasdotto Transmediterraneo che collega l'Algeria all'Italia passando per la Tunisia. Il gasdotto attraversa una fossa marina profonda 600 m, posta tra la Tunisia e la Sicilia. Grazie a questa innovazione, tutte le espansioni delle esportazioni di gas dall'Algeria all'Italia o alla Spagna sono state via gasdotto, anziché sotto forma di GNL.

Uno degli elementi chiave della nuova tecnologia è la messa a punto di nuove tecniche per la posa delle condotte in acque profonde. Nella tradizionale 'posa a S' le condotte vengono saldate orizzontalmente sul ponte della nave. La configurazione a 'S' è dovuta al fatto che le tubazioni sono sospese orizzontalmente sulla rampa di varo; vengono poi fatte scivolare sul fondo del mare e, infine, sistemate nuovamente in posizione orizzontale. Per far sì che le condotte non si deformino, occorre evitare angoli bruschi; inoltre, la distanza del tubo inclinato tra il bordo della nave e il fondo del mare deve essere notevole.

Una più innovativa tecnologia, introdotta per prima dalla Saipem, affiliata dell'Eni, è detta 'posa a J'. In questo caso, la condotta è tenuta in posizione verticale per la saldatura a bordo della nave; poi è fatta scivolare verticalmente sul fondo del mare, in modo tale da ridurre al minimo la distanza tra l'estremità del tubo tenuto in tensione sul bordo della nave e quella sul fondo. Se in questa posizione la saldatura pone alcuni problemi, tale tecnica permette però di raggiungere grandi profondità, senza sottoporre la condotta a sollecitazioni dannose.

Quando fu realizzato il sistema transmediterraneo divenne chiaro che i minori costi rendevano più conveniente il trasporto via gasdotto, anziché sotto forma di GNL per la distanza più breve sino all'Italia. Tuttavia, sia il GNL sia i gasdotti hanno subito, nel corso del tempo, variazioni dei costi in rapporto al miglioramento delle tecnologie. Per il GNL, hanno avuto grande importanza le riduzioni dei costi del processo di liquefazione e delle metaniere. Per quanto riguarda il processo di liquefazione, i miglioramenti più importanti hanno riguardato la scala dei treni di liquefazione. Se in passato il tipo di turbine utilizzato limitava la portata

dei treni a 2 milioni di tonnellate, le dimensioni sono notevolmente aumentate, consentendo di realizzare migliori economie di scala. Lo sviluppo più significativo per gli impianti di liquefazione si è avuto nel 1999, con la costruzione a Trinidad e Tobago del primo treno che superava il limite dei 2 milioni di tonnellate e con il conseguente avvio del proliferare di treni di grandi dimensioni. Quelli da 4 milioni di tonnellate sono diventati la norma e il Qatar ha in progetto treni da 7,8 milioni di tonnellate.

La riduzione dei costi delle metaniere è dovuta assai più alla concorrenza tra i cantieri che non a mutamenti di dimensioni o di struttura. Per un certo tempo, i cantieri giapponesi hanno dominato il mercato delle metaniere, ma negli anni Novanta la concorrenza di quelli coreani ha dato avvio a un'ondata di riduzione dei prezzi.

I minori costi nella costruzione dei gasdotti sono stati soprattutto l'effetto dei progressi tecnologici che hanno reso possibili, per es., i gasdotti ad alta pressione e la posa delle condotte in acque profonde. Tuttavia, questi miglioramenti sono controbilanciati, in parte, dall'aumento dei costi di materiale e manodopera.

L'idea che il trasporto transmediterraneo via gasdotto fosse più economico di quello in metaniera sotto forma di GNL è stata valida, probabilmente, fino alla fine degli anni Novanta. Dalla metà del 2000, però, la superiorità del trasporto via gasdotto non è più così netta. La **fig. 10** pone a confronto, per gli anni 1997 (pre-Trinidad e Tobago) e 2005, i costi del trasporto del gas naturale via gasdotto con i costi di quello che avviene sotto forma di GNL dall'Algeria all'Italia. Il trasferimento via gasdotto risultava l'alternativa più economica nel 1997, ma nel 2005 il GNL risulta vincente. Come si evince dalla figura, il GNL ha beneficiato della tendenza alla riduzione dei costi, ma l'uso di gasdotti dello stesso tipo nei due periodi esaminati dà luogo a un incremento dei costi (intorno al 25%) dovuto all'aumento dei costi di materiali e manodopera.

È difficile effettuare una comparazione diretta tra le economie dei due sistemi di trasporto del gas. Il gasdotto considerato nella fig. 10 è destinato al trasporto di gas fino a Roma (anche se il sistema transmediterraneo si spinge più a nord) e lungo la strada rifornisce la Sicilia e l'Italia del sud. L'impianto di GNL utilizzato per il confronto è limitato al trasporto di GNL rigassificato al terminale di La Spezia, vicino a Genova, senza ulteriori distribuzioni intermedie. Di conseguenza, le due destinazioni non sono strettamente comparabili. Inoltre, il sistema transmediterraneo ha conosciuto significative espansioni nel 1996, che hanno creato un certo potenziale di economia di scala rispetto al gasdotto originario di dimensioni minori.

Il confronto dei costi di trasporto attraverso il Mediterraneo fino alla Spagna evidenzia un chiaro vantaggio economico del trasporto via gasdotto. Anche il gasdotto del Maghreb, collegato alla Spagna, fu terminato nel 1996. Nonostante l'aumento dei costi dei gasdotti e la diminuzione di quelli del GNL, l'alternativa del trasporto via gasdotto risulta vantaggiosa in entrambi i casi.

La tecnologia delle condotte in acque profonde ha aperto nuove possibilità, un tempo precluse, per il trasporto via gasdotto. La Norvegia non era in grado di far arrivare il gas del Mare del Nord nel proprio territorio a causa della presenza della fossa marina che separa il continente dalla piattaforma del Mare del Nord. Nel 1985, la Statoil riuscì per la prima volta ad attraversare la fossa con il gasdotto Statpipe, facendo arrivare il gas dalla piattaforma di Statfjord, a Karsto, sulla terraferma, per poi inviarlo, attraverso la fossa, alle piattaforme di compressione del Mare del Nord.

Tuttavia, il più ambizioso sistema di trasmissione in acque profonde è il gasdotto Blue Stream, che attraversa il Mar Nero dalla Russia alla Turchia. Entrato in esercizio nel 2003, esso è lungo 374 km; è di proprietà dell'Eni e della Gazprom e raggiunge la profondità di 2.150 m. A tali profondità, occorre prestare attenzione alle eventuali tensioni esterne cui è sottoposta la condotta, che potrebbero causarne l'implosione. A 2.150 m la pressione supera le 3.100 psi. Di conseguenza, il Blue Stream è progettato per sostenere 5.150 psi e ha una pressione di esercizio di quasi 3.700 psi.

fig. 10. Costi illustrativi del trasporto di gas dall'Algeria (Hassi R'Mel) all'Italia. Le stime assumono un gasdotto di dimensioni standard, impianti di GNL a due treni, costi di produzione correnti e un fattore di carico del gasdotto del 90%.

gasdotti onshore

Gm^3
42" alta pressione, 30,2
36" alta pressione, 20,5
30" alta pressione, 13,6
42" bassa pressione, 12,9
36" bassa pressione, 8,8
30" bassa pressione, 5,9

gasdotti offshore

Gm^3
42" alta pressione, 28,0
36" alta pressione, 19,0
30" alta pressione, 12,7
42" bassa pressione, 12,9
36" bassa pressione, 8,8
30" bassa pressione, 5,9

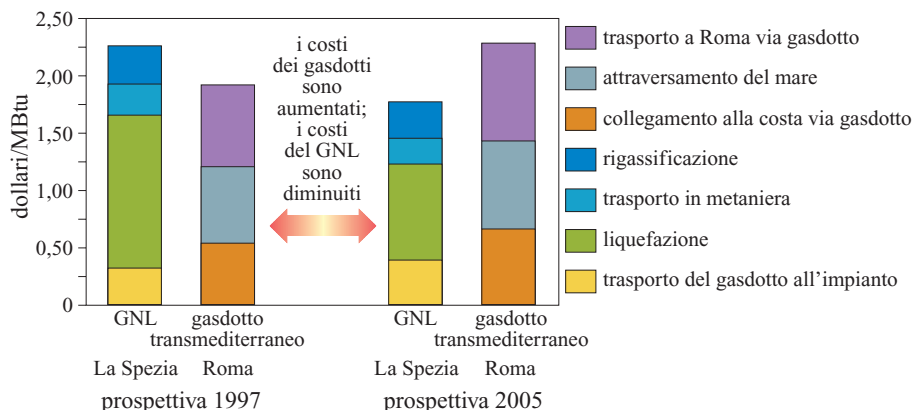
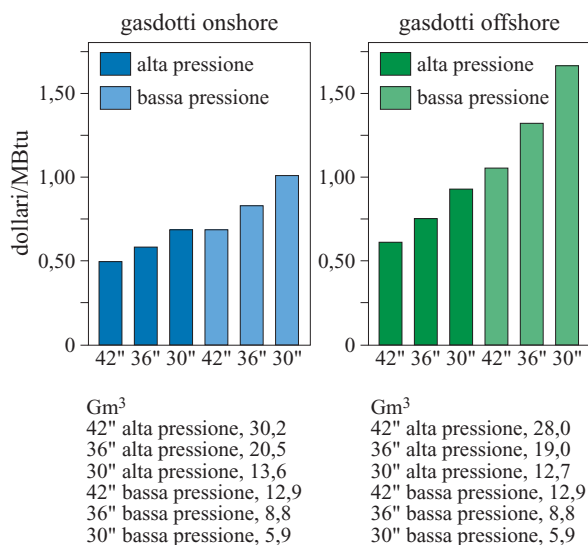



fig. 11. Costi illustrativi del trasporto di gas via gadotto su una distanza di 1.000 km (capacità volumetrica in Gm^3).

Grande interesse hanno suscitato i miglioramenti tecnologici (e la riduzione dei costi) del GNL. Ma grazie alla tecnologia delle condotte sottomarine i gasdotti possono competere con il GNL per i trasporti marittimi.

Economie di scala nei gasdotti

I gasdotti consentono significative economie di scala: mentre i costi di costruzione di quelli realizzati sulla terraferma sono proporzionali al diametro delle condotte, la capacità di portata è più strettamente associata alla sezione delle tubature, che è una funzione del quadrato del diametro. Così, raddoppiando il diametro di un gasdotto onshore si ottiene una capacità quattro volte superiore a quella di un gasdotto di diametro inferiore. Le comparazioni nel caso dei gasdotti sottomarini sono meno semplici, ma le economie di scala sono importanti anche per essi.

La **fig. 11** confronta i costi di trasporto del gas relativi a gasdotti onshore e offshore di differenti dimensioni, su una distanza di 1.000 km. Nel caso dei gasdotti onshore, un aumento delle dimensioni delle condotte da 30" a 42" riduce i costi del 32%; se il gasdotto di 42" viene convertito in un sistema ad alta pressione, la diminuzione del costo totale arriva al 51%. Per i gasdotti offshore, i risparmi associati all'aumento delle dimensioni sono ancora maggiori: un gasdotto di 42" comporta un risparmio del 37% rispetto a quello di 30" e del 63% se il gasdotto di 42" è ad alta pressione.

Il 'tiro alla fune' tra economie di scala dei gasdotti e dimensioni del mercato

Al fine di minimizzare i costi, nella costruzione di un gasdotto è preferibile utilizzare condotte per quanto possibile di grandi dimensioni. Tuttavia, molti mercati non sono abbastanza grandi da poter assorbire maggiori volumi e si ha pertanto una sorta di 'tiro alla fune' tra dimensioni del mercato e dimensioni ottimali del gasdotto.

Il GNL ha il vantaggio che i maggiori volumi resi possibili da treni di liquefazione su scala mondiale possono essere distribuiti a terminali più piccoli in diversi mercati, evitando così il sovraccarico di un singolo terminale. D'altro canto, i terminali di GNL sono localizzati sulle coste e il GNL rigassificato deve essere trasportato via gasdotto se è destinato a mercati dell'entroterra. Così i paesi con elevate concentrazioni urbane sulla costa, come Giappone, Corea e Taiwan, sono adatti all'approvvigionamento sotto forma di GNL, mentre le vaste e popolose regioni di paesi come la Cina o l'India devono essere rifornite via gasdotto, anche se il gas proviene da terminali di GNL sulla costa.

È difficile stabilire in che misura l'approvvigionamento via gasdotto risulti economicamente vantaggioso nei diversi paesi, ma si può avere un'idea del problema delle economie di scala confrontando le dimensioni di diversi mercati nazionali. La **fig. 12** offre una comparazione di questo tipo: essa si avvale di serie storiche relative a un gruppo di grandi paesi che utilizzano o hanno in progetto di utilizzare l'approvvigionamento via gasdotto, al fine di definire un 'indice delle dimensioni del mercato del gas'. L'indice considera l'incremento dell'utilizzo di gas per il consumo finale (esclusa la produzione di energia elettrica) nel quinquennio 1998-2002, aggiungendo la quantità supplementare di gas che si renderebbe necessaria se il 25% di tutta la

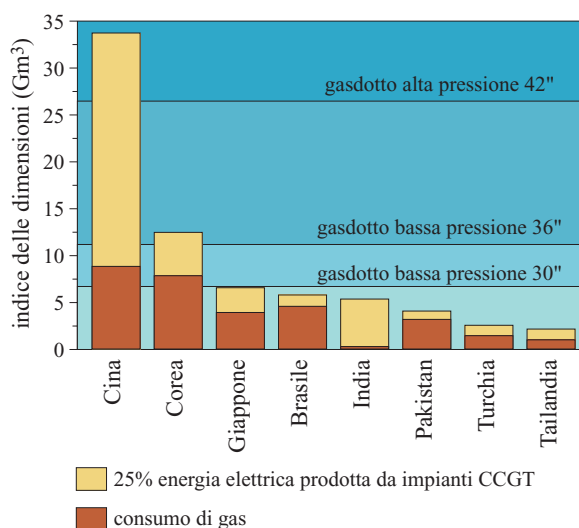



fig. 12. Indice delle dimensioni del mercato del gas per alcuni paesi importatori di gas rispetto alle capacità di trasporto via gasdotto.

produzione incrementale di energia elettrica in unità CCGT fosse alimentata a gas naturale in centrali a ciclo combinato. Da ciò si possono dedurre le dimensioni ottimali del mercato che chi sviluppa il progetto potrebbe aver sperato di rifornire nei diversi paesi.

La fig. 12 indica, inoltre, la capacità volumetrica di un gasdotto ad alta pressione di 42", nonché quella di gasdotti a bassa pressione di 36" e 30". Il grafico non tiene conto di variabili quali le differenze nel consumo locale o le importazioni di GNL. Esso, però, mette in luce come le dimensioni di alcuni di questi mercati siano inadeguate alla capacità volumetrica dei gasdotti e in che misura lo sviluppo di un mercato della produzione di energia elettrica giustifichi la scelta di gasdotti di grande diametro.

Per il mercato della Cina, che ha l’indice più elevato, è di importanza cruciale l’incremento dell’impiego di gas naturale nella produzione di energia elettrica. L’ambizioso gasdotto, lungo 4.200 km, che si sviluppa lungo la direttrice da Ovest a Est, dal Bacino di Tarim a Shangai, ha una capacità volumetrica di 12 Gm^3, notevolmente inferiore rispetto a quella che potrebbe offrire un gasdotto ad alta pressione con diametro di 42". Tuttavia, il costo del gas trasportato via gasdotto è assai più elevato di quello del carbone nel mercato regionale.

Sebbene la Corea abbia un mercato del gas assai più modesto di quello del Giappone (26,9 Gm^3 nel 2003, rispetto ai 76,5 del Giappone), essa ha un indice più elevato in ragione di un tasso di crescita più rapido. Fino alla metà del 2000, sia il Giappone sia la Corea, hanno importato gas esclusivamente sotto forma di GNL, sebbene entrambi avessero preso in seria considerazione l’alternativa dell’approvvigionamento via gasdotto. Tuttavia, la concorrenza tra GNL e approvvigionamento via gasdotto nel mercato del gas in espansione rende ancora più difficile giustificare la costruzione di gasdotti di grande diametro. Nel caso del Giappone, l’approvvigionamento via gasdotto è ulteriormente complicato dalla mancanza nel paese di una rete nazionale di distribuzione: la sua industria del gas si è sviluppata in regioni isolate, attorno ai terminali di importazione di GNL. Poiché i costi della costruzione di un gasdotto in Giappone sono assai alti, ne derivano seri ostacoli all’alternativa dell’approvvigionamento via gasdotto.

La domanda attesa di energia termica in Brasile è stata uno dei principali motivi per la costruzione del gasdotto lungo 3.415 km, ed entrato in funzione nel 1999, che collega il paese alla Bolivia. Il gasdotto ha una capacità volumetrica di 11 Gm^3, ma nel 2003 i volumi effettivi sono stati di appena 4,9 Gm^3. La difficoltà di costruire nuove centrali elettriche alimentate a gas (con uno status di *must run*, ossia il cui funzionamento è essenziale per il servizio elettrico), a fronte della pesante dipendenza del Brasile dall’energia idroelettrica, e i problemi di svalutazione della moneta hanno costituito un ostacolo per il raggiungimento dei livelli di esercizio preventivati.

La fig. 12 evidenzia anche come l’attesa espansione della domanda di gas in India sarà in gran parte legata alla produzione di energia elettrica. A causa delle difficoltà politiche connesse all’importazione di gas dall’Iran o dal Turkmenistan via Pakistan o ancora dal Bangladesh, le prime importazioni di gas sono avvenute sotto forma di GNL. Mentre i progetti di gasdotti restano in discussione, una divisione del mercato tra GNL e approvvigionamenti via gasdotto complicherà il problema di scala per i gasdotti.

2.5.3 Contratti internazionali

I termini dei contratti internazionali per la fornitura di gas

Sia i gasdotti sia gli impianti di GNL sono progetti ad alta intensità di capitale e possono comportare significativi rischi finanziari per gli investitori. Non sorprende pertanto che gli investimenti in gasdotti e in impianti di GNL si siano basati tradizionalmente su contratti a lungo termine tra venditori e compratori, intesi come strumento di condivisione dei rischi. Il fondamentale modello di riferimento per tali accordi è il Contratto di Compravendita.

Malgrado alcune differenze, i termini e le condizioni per le transazioni di GNL e di gas via gasdotto sono per la maggior parte simili. I contratti possono essere lunghi pagine e pagine, ma generalmente definiscono i seguenti punti: *a*) termine; *b*) quantità; *c*) tassi di prelievo; *d*) obblighi relativi ai volumi; *e*) fonte di approvvigionamento; *f*) punto di consegna e trasporto; *g*) qualità del gas e altre caratteristiche tecniche; *h*) prezzo; *i*) cause di forza maggiore; *j*) risoluzione delle controversie.

Termine

Questa parte del contratto ne definisce la durata e specifica le scadenze delle consegne iniziali. I primi contratti avevano una durata perlomeno ventennale e non erano insoliti i contratti di venticinque e trent’anni. Dopo la ristrutturazione dell’industria del gas nell’America Settentrionale, in Gran Bretagna e, in maniera crescente, nel continente europeo, vi sono state pressioni per abbreviare i contratti. Ciò vale, in particolare, per i contratti relativi all’approvvigionamento via gasdotto e, solo in misura minore, per quelli di fornitura di GNL. Il contratto specifica, di solito, un livello minimo di prelievo, ma poiché la maggior parte dei clienti ha bisogno di un certo tempo per arrivare ai livelli di domanda di mercato pianificati, vi si prevede anche una fase di *build-up*, ossia di ‘avvicinamento graduale’, durante la quale si possono effettuare prelievi inferiori.

La liberalizzazione dei mercati del gas ha portato allo sviluppo di scambi a breve termine e su mercati spot. Nei mercati liberalizzati dell'America Settentrionale e del Regno Unito (e in misura crescente nel resto dell'Europa), l'accesso 'aperto' o 'a terzi' (TPA, Third Party Access) è imposto per legge. Il modello tradizionale, in cui il cliente doveva acquistare contemporaneamente gas e trasporto, è stato eliminato ed è divenuto possibile comprare il gas e provvedere separatamente al trasporto. Dacché il gas è diventato un bene commerciabile in questi mercati, il mercato spot si è affermato come la forma predominante di commercializzazione del gas.

Nelle prime fasi della liberalizzazione, vi è stato un eccesso di capacità inutilizzata della rete ed era facile disporre di una capacità a breve termine per i movimenti di gas. Negli Stati Uniti, la capacità delle condotte è stabilita su una base mensile, durante la cosiddetta *bid week* (settimana di offerta). In un periodo di surplus di capacità, non vi era bisogno di contratti a lungo termine. Tuttavia, quando si rese necessaria l'espansione delle infrastrutture, gli investitori richiesero delle garanzie per la copertura del servizio del debito. Nei contratti di trasporto del gas è stata quindi inserita una clausola *ship or pay*. Vari clienti potenziali possono fare un'offerta per una capacità ampliata nel corso di una 'stagione aperta' e i trasportatori vincitori sottoscrivono un'obbligazione di pagamento a lungo termine, assai simile ai vecchi contratti a lungo termine. La durata può essere inferiore, ma in ogni caso abbastanza lunga da assicurare la copertura del servizio del debito.

Il commercio a breve termine si è sviluppato anche per il GNL, tuttavia ha un'incidenza assai minore rispetto a quella che ha per le forniture via gasdotto. Nel 2004, il volume degli scambi a breve termine di GNL era pari a meno del 12% del commercio totale e nessun nuovo impianto di GNL è stato inaugurato senza che almeno una parte della produzione fosse ancorata a contratti a lungo termine. Di conseguenza, questa tipologia di contratto, che ha perso importanza per gli approvvigionamenti via gasdotto, rimarrà probabilmente la base del commercio di GNL.

Quantitativi e tassi di prelievo

I contratti di fornitura di GNL e via gasdotto specificano, normalmente, un volume minimo, definito quantitativo annuo contrattuale (ACQ, Annual Contract Quantity). Al fine di consentire ai clienti di arrivare a ottemperare gli obblighi contrattuali, la maggior parte dei contratti prevede una fase di build-up, ossia di avvicinamento graduale al volume traguardo, nella quale è consentito il prelievo di volumi inferiori al quantitativo annuo previsto dal contratto. Possono anche esservi clausole che prevedono una certa flessibilità dei quantitativi annuali contrattuali e, in alcuni casi, una variabilità stagionale.

Data l'importanza di programmare gli invii delle metaniere per un utilizzo ottimale dell'impianto, i contratti per il GNL prevedono una programmazione delle consegne che fissa le scadenze annuali della consegna e della ricezione dei carichi.

Nel caso dei gasdotti, le capacità sono misurate, in genere, su base giornaliera e molti contratti specificano pertanto una quantità massima giornaliera (MDQ, Maximum Daily Quantity), oltre alla quantità annua. Le esigenze dei clienti di solito mutano nell'arco delle ventiquattr'ore, ma per i carichi dei gasdotti tradizionali queste variazioni possono essere fronteggiate con il cosiddetto *line-pack,* ossia lo stoccaggio del gas mediante compressione nelle reti di trasporto e di distribuzione. Tuttavia, quando i carichi intragiornalieri subiscono variazioni eccessive, ne può risultare compromessa la capacità dei gasdotti di convogliare i volumi previsti, cosicché la maggior parte dei contratti pone dei limiti sui flussi orari. Per es., per alcuni gasdotti del nordest degli Stati Uniti, dove predominano i carichi stagionali dovuti all'uso degli impianti di riscaldamento, viene utilizzata la 'regola del 6%'. Essa prevede che gli utenti, in una qualsiasi ora del giorno, non possano prelevare più del 6% della loro quantità massima giornaliera, il che equivale a un fattore di capacità giornaliera del 70%, sulla base dell'erogazione oraria di punta.

Tale clausola si è dimostrata particolarmente importante alla luce del crescente impiego di gas naturale per le centrali elettriche a ciclo combinato o con turbine a combustione (CT, Combustion Turbine). Si tratta di impianti che, quando devono coprire una domanda intermedia o di punta, possono impoverire notevolmente le riserve di rete. Alcuni dei gasdotti più recenti destinati a questi tipi di carichi utilizzano un sistema ad alta pressione per massimizzare le riserve di rete.

Poiché i gasdotti sono il veicolo finale per la consegna del gas agli utenti, essi costituiscono l'elemento di collegamento tra le attività di stoccaggio e l'utilizzo finale; per far fronte alle irregolarità della domanda, molti gasdotti prevedono una qualche forma di servizio stagionale, di stoccaggio o di punta.

Obblighi relativi al volume

Nei contratti tradizionali il principio di condivisione del rischio è enunciato come segue: l'acquirente si assume quello associato al volume, mentre il venditore si fa carico di quello legato al prezzo. L'obbligo dell'acquirente di solito prende, normalmente, la forma di una clausola *take or pay* (prendere o pagare), in base alla quale egli è obbligato a pagare un volume minimo di gas al livello di prezzo specificato dal contratto, indipendentemente dal ritiro effettivo della merce. Per i contratti relativi al GNL, l'entità di tale volume è pari al 90% della quantità annua contrattuale, anche se le pressioni degli acquirenti a favore di una maggiore flessibilità hanno

portato, in alcuni casi, a una riduzione del volume minimo. I contratti possono includere le clausole di make-up, ossia di compensazione, che consentono all'acquirente di ritirare in un determinato anno le quantità pagate, ma non prelevate. In alcuni casi, tali clausole prevedono il pagamento di una penale.

I contratti per le forniture via gasdotto, spesso destinati a una domanda di carattere più stagionale o variabile (e di frequente associate ad attività di stoccaggio) possono essere più flessibili. Per essi è anche prevista la possibilità di utilizzare, al posto della clausola *take or pay*, la clausola *minimum bill* (addebito minimo), in base alla quale la somma che deve essere pagata per il periodo viene stabilita moltiplicando per il prezzo il volume minimo di prelievo richiesto.

Fonte di approvvigionamento

I gasdotti e gli impianti di GNL necessitano di riserve di gas sufficienti ad assicurare i livelli di consegna previsti dal contratto per tutta la durata di quest'ultimo. Per gli impianti di GNL è prassi comune destinare una specifica riserva accertata di gas naturale all'esecuzione del contratto, in modo da garantire il programma di consegne previsto. Poiché i giacimenti di gas maturi vanno incontro a un depauperamento, si rende necessario, di solito, impegnare quantitativi di gas superiori al volume totale contrattuale. Per es., per garantire le forniture stabilite da un contratto ventennale potrebbe essere necessario vincolare per ventotto anni una riserva alla produzione dei volumi minimi previsti dal contratto.

Nel caso del gas naturale, l'esplorazione consente di aggiungere nuovi giacimenti a un bacino di produzione, e dunque è possibile evitare la rigida destinazione di specifiche riserve all'esecuzione del contratto. In tali casi, la società fornitrice si impegna (warrant) a rispettare gli obblighi di consegna del gas per tutta la durata del contratto, anche se non può specificare la fonte da cui proviene. Questo tipo di warrant è molto comune nel mercato del gas dell'America Settentrionale, anche se talvolta vi sono stati alcuni fallimenti ben pubblicizzati.

Punto di consegna e trasporto

I contratti specificano il punto in cui il titolo passa dal venditore al compratore. Per i gasdotti, si tratta, normalmente, dei punti di misurazione, mentre per i contratti di GNL le alternative più comuni sono le consegne franco a bordo (FOB, Free On Board)) o *ex ship*. Le consegne FOB avvengono nella flangia di carico che collega la metaniera all'impianto di liquefazione, mentre le consegne ex ship avvengono nella flangia di scarico che collega la nave al terminale di ricezione.

Proprietari delle metaniere possono essere i venditori, i compratori o soggetti terzi. In caso di consegne FOB, la metaniera può essere di proprietà dell'acquirente o di terzi, mentre nelle consegne *ex ship* essa può appartenere al venditore o a terzi. Il contratto contiene, generalmente, l'indicazione di chi deve sostenere i costi di trasporto extra non previsti, dovuti, per es., a ritardi o a un eccesso di *boil-off*, cioè d'evaporazione, nella metaniera.

La maggior parte dei contratti tradizionali includeva clausole di destinazione, che limitavano le possibilità dell'acquirente di rivendere il gas a lui specificamente destinato nel contratto stesso. Il legislatore ha però ritenuto tali clausole restrittive della libertà di mercato e sono state gradualmente eliminate in molti contratti.

Un'altra questione controversa per i contratti che non hanno restrizioni di destinazione riguarda le modalità di spartizione tra il governo e le società fornitrici degli eventuali profitti supplementari, nel caso in cui i carichi di GNL siano reindirizzati verso mercati più vantaggiosi. Particolarmente spinosa è stata la diatriba fra il governo di Trinidad e Tobago e i produttori di GNL che effettuavano operazioni di arbitraggio nell'Atlantico.

Qualità e altre clausole tecniche

I contratti precisano le procedure da seguire per misurare e controllare il gas consegnato sotto forma di GNL o trasportato via gasdotto; essi contengono, inoltre, clausole relative ai requisiti di qualità del gas applicabili alle consegne di GNL o al trasporto via gasdotto. Le clausole qualitative possono limitarsi a indicare la gamma ammessa di valori calorifici del gas o possono essere più dettagliate in merito alla composizione chimica.

Il problema della qualità ha assunto grande importanza nel commercio di GNL. I primi contratti che venivano stipulati erano destinati, di solito, a un singolo cliente o a un gruppo di clienti, i cui sistemi erano progettati in base alle specifiche di qualità del gas che avrebbero ricevuto. Tuttavia, con l'affermarsi di una flessibilità assai maggiore negli scambi, i carichi cominciano a essere dirottati di frequente verso clienti i cui rifornimenti originari erano di qualità diversa.

Il problema è particolarmente grave per il GNL, in quanto i mercati dell'America Settentrionale e di gran parte dell'Europa sono abituati a forniture via gasdotto di qualità relativamente pura (alto tenore di metano, concentrazioni relativamente basse di idrocarburi superiori). Tuttavia, molti esportatori di GNL non trovano mercato per i liquidi di gas e lasciano una parte consistente degli idrocarburi più pesanti, come l'etano e il propano, nel flusso di gas. Ne scaturisce un gas con un potere calorifico superiore che potrebbe causare problemi di intercambiabilità in alcuni mercati. È possibile modificare questi gas 'caldi' miscelando azoto o aria, o anche estraendo liquidi, ma questo resta un problema per molti terminali di ricezione. La qualità del gas è diventata un tema di grande importanza ed è allo studio di alcune commissioni dell'industria.

L'Europa ha avuto tradizionalmente un problema di qualità del gas per i suoi gasdotti, in quanto il gas di

Groningen, esportato dai Paesi Bassi ha un alto tenore di azoto e, di conseguenza, un basso potere calorifico. Pertanto, la Gasunie dei Paesi Bassi ha due sistemi di esportazione: il sistema di Groningen, a basso potere calorifico, e un sistema più comune, ad alto potere calorifico.

Prezzo

Se nei contratti a lungo termine l'acquirente deve assumersi il rischio del volume, il venditore si accolla quello delle variazioni di prezzo in un mercato concorrenziale delle fonti energetiche. All'interno del contratto, le parti contraenti concordano solitamente un 'prezzo di base', il quale tiene conto della concorrenzialità del gas di quel dato progetto nel mercato obiettivo al momento della stipula dell'accordo. Per le fluttuazioni dei prezzi nel mercato energetico si utilizza, in genere, una clausola di adeguamento o di indicizzazione del prezzo, che ha come riferimento la serie dei prezzi riportata da una fonte trasparente e affidabile. Gli aggiornamenti di questa serie possono essere costanti, ma è prassi comune fare la media in un certo arco di tempo, per esempio trimestralmente, e procedere all'adeguamento dei prezzi a tale scadenza.

Quando il gas fu introdotto per la prima volta nella maggior parte dei mercati, si trovò a competere con altri combustibili, come il petrolio e il carbone. Poiché inizialmente il gas era distribuito da società gestite dallo Stato o da imprese di utilità pubblica regolamentate, il prezzo non era comunemente determinato dal libero mercato. Così, la prassi dominante fino a poco tempo fa nella maggior parte dei mercati è stata quella di indicizzare il prezzo del gas a quello di altri combustibili. Il combustibile di riferimento della clausola di indicizzazione varia notevolmente nelle diverse regioni.

In Europa, dove i contratti di fornitura via gasdotto coprono la quota più rilevante dei volumi importati, il combustibile di riferimento è stato qualche miscela di olio combustibile distillato e residuo. Le quotazioni ufficiali di quest'olio combustibile possono riguardare i porti dell'America Settentrionale o del Mediterraneo oppure le chiatte sul Reno, a seconda di quanto detta il mercato, ma devono avere due caratteristiche: essere assolutamente affidabili e avere una storia consolidata, in modo da poter essere considerate anche per il futuro un punto di riferimento sicuro per la determinazione dei prezzi, come era nelle intenzioni originarie dei contraenti.

La prassi d'indicizzazione del prezzo del gas in Asia è alquanto diversa. Nei mercati del Giappone, paese in cui prima dell'introduzione del GNL il gas era scarsamente utilizzato e non esisteva una concorrenza tra combustibili, si è scelto, inizialmente, come prezzo di riferimento quello del greggio giapponese, una strada che è stata seguita anche da altri mercati del Nordest asiatico. Il prezzo di riferimento per la maggior parte dei contratti è il Japanese Customs Clearing, noto anche come Japanese Crude Cocktail (JCC), ossia il prezzo composito mensile (espresso in dollari per barile) di tutto il greggio importato in Giappone.

In alcuni periodi degli anni Novanta e dei primi anni Duemila, il prezzo del petrolio è stato molto volatile e, di conseguenza, in alcuni casi, ha reso volatile anche il prezzo del gas indicizzato alle quotazioni del petrolio. Un crollo dei prezzi del petrolio, per es., può mettere a rischio un importante progetto di GNL. Alcuni contratti hanno cercato pertanto di limitare il rischio di volatilità, introducendo un 'prezzo minimo'; esso viene introdotto quando le quotazioni del petrolio raggiungono determinate soglie, al fine di limitare la caduta del prezzo indicizzato a quello del petrolio. Il ricorso al prezzo minimo tutela il venditore, ma non il compratore, cosicché in alcuni contratti, per salvaguardare la simmetria, viene utilizzata una curva a S che fissa dei limiti prestabiliti ai movimenti al rialzo e al ribasso del prezzo contrattuale del gas.

In tema di determinazione del prezzo del gas, in America Settentrionale si è intrapresa una strada completamente diversa da quella seguita dall'Europa o dall'Asia. Sia gli Stati Uniti sia il Canada hanno mantenuto fino alla fine degli anni Settanta i controlli alla fonte sul prezzo del gas naturale, cosicché la clausola di indicizzazione dei contratti a lungo termine non ha trovato applicazione. Nel corso degli anni Settanta, divenne evidente che i prezzi controllati alla fonte creavano scarsità di gas indotta dalla regolamentazione. Di conseguenza, i governi di entrambi i paesi li abolirono, considerandoli un esperimento fallito e optarono per una determinazione dei prezzi di mercato del gas basata sulla concorrenza. L'idea che a fissare i prezzi del gas debba essere la competizione *gas to gas*, ossia l'instaurazione di un mercato concorrenziale del gas, ha reso obsoleta la clausola di indicizzazione alle quotazioni del petrolio.

In America Settentrionale si è sviluppato un sistema di hub, ovvero punti di snodo tra gasdotti appartenenti a diversi sistemi di trasmissione e centri di scambio nei quali è possibile negoziare gas naturale, capacità di trasporto e stoccaggio. Il principale punto di riferimento è lo Henry Hub, nella Louisiana meridionale, punto d'interconnessione di numerosi grandi gasdotti. In America Settentrionale, il sistema dei prezzi si basa sulle quotazioni dell'Henry Hub e i prezzi negli altri hub sono correlati a esse attraverso differenziali di prezzo chiamati 'differenziali di base'; essi equivalgono, approssimativamente, ai costi di trasporto del gas dall'Henry Hub al mercato in questione, sebbene tali costi possano variare a seconda delle condizioni del mercato. Le quotazioni presso Henry Hub riguardano transazioni fisiche; esso è anche il punto di riferimento per i future del gas scambiati sulla Borsa di New York (NYMEX, New York Mercantile Exchange).

Per le importazioni di GNL, vi sono pressioni affinché in America Settentrionale vengano adottate clausole di indicizzazione al prezzo del gas, anziché a quello del petrolio, utilizzando come riferimento le quotazioni dell'Henry Hub. L'indicizzazione al prezzo del gas, tuttavia, cambia leggermente i termini della condivisione del rischio dei tradizionali contratti a lungo termine: tale indicizzazione, infatti, intende riflettere l'andamento del mercato concorrenziale del gas anziché quello del petrolio, ma ha indebolito l'assunzione di rischio da parte dell'acquirente. In un contratto legato al mercato spot di Henry Hub un compratore può facilmente rivendere un carico di GNL al prezzo di mercato, con un bassissimo margine di rischio relativo al volume. Così, nel caso dell'indicizzazione al prezzo del gas, il rischio migra a monte, verso i produttori e, di conseguenza, si afferma tra i venditori la tendenza a stipulare contratti con i propri affiliati commerciali: si attua, quindi, un'integrazione a valle.

L'India e la Cina, tra gli ultimi arrivati nel commercio di GNL, hanno cercato di svincolarsi dalla rigida indicizzazione al prezzo del greggio che prevale in altre regioni asiatiche. Un contratto cinese per una fornitura australiana riduceva notevolmente il tasso di variazione del prezzo del gas per una data variazione del prezzo del petrolio. Lo stesso accadeva per due contratti stipulati dall'India, nel 2004, per l'importazione di gas dal Qatar. Uno di questi contratti indiani includeva una moratoria di cinque anni sull'indicizzazione al prezzo del petrolio. Inoltre, anche se in Europa esiste ancora una congrua porzione di contratti con clausola di indicizzazione alle quotazioni del petrolio, si è affermato l'uso di 'clausole di rinegoziazione del prezzo': esse, in certe circostanze, consentono di modificare la clausola di indicizzazione qualora, in futuro, un altro metodo di determinazione del prezzo dovesse meglio rispondere alle originarie intenzioni di compratori e venditori. Tali clausole consentirebbero ai contratti di passare a prezzi indicizzati alle quotazioni del gas presso determinati hub come, per es., il National Balancing Point (NBP) nel Regno Unito o lo hub alla frontiera tra Germania e Paesi Bassi, e di diventare affidabili punti di riferimento per il prezzo.

Mentre il gas naturale è acquistato a prezzi fissati contrattualmente, per il gas rivenduto dalla rete si applicano tariffe pubbliche. Laddove la ristrutturazione dell'industria ha separato le transazioni di gas dalle transazioni di capacità, nella maggior parte dei casi il trasporto è ancora soggetto a tariffe.

Un ultimo gruppo di termini contrattuali nel settore del prezzo riguarda le procedure di fatturazione e di pagamento. Sebbene queste siano relativamente semplici, vi sono stati parecchi casi in cui la scarsa chiarezza sul funzionamento della clausola di indicizzazione nei contratti per il GNL ha provocato una discrepanza tra il prezzo fatturato dai venditori e quello pagato dai compratori, fino a quando queste controversie sono state risolte.

Cause di forza maggiore

La clausola delle cause di forza maggiore assume importanza in tutti i contratti a lungo termine e copre le calamità impreviste che possono colpire l'offerta o la domanda del gas sotto contratto. È particolarmente importante che questa clausola sia scritta in modo chiaro, al fine di evitare qualunque ambiguità sugli eventi che essa copre.

Risoluzione delle controversie

I contratti devono specificare il sistema normativo al quale ci si dovrà appellare in caso di controversia. Di solito, si cerca di far riferimento a un sistema neutrale rispetto agli interessi delle parti. Tutti i contratti, inoltre, prevedono un qualche meccanismo di risoluzione delle controversie che possono insorgere nell'interpretazione dei termini del contratto; si tratta, generalmente, di una procedura di arbitrato. Il contratto può indicare un metodo di designazione degli arbitri o può deferire le controversie a un'organizzazione internazionale, come la Camera internazionale di commercio o la Commissione per il diritto commerciale internazionale delle Nazioni Unite.

2.5.4 L'industria del GNL

Data la sua bassa densità, il gas naturale comporta maggiori costi di stoccaggio e di trasporto rispetto al petrolio e al carbone. Prima dello sviluppo della tecnologia del GNL il trasporto via mare, che è alla base del commercio internazionale di petrolio, era precluso al gas, che restava essenzialmente un combustibile regionale. Lo sviluppo del GNL ha permesso il trasporto in metaniere e, a seguito dei miglioramenti tecnologici e dell'abbassamento dei costi, il gas si sta rapidamente affermando come merce di scambio internazionale.

Tecnologia e struttura dei costi degli elementi fondamentali

Il processo di liquefazione raffredda il gas naturale a temperature criogeniche (circa −162° C), e lo trasforma in un liquido a pressione atmosferica con un volume pari a 1/600 di quello del combustile quando ha forma gassosa. Il gas, quindi, può essere immagazzinato in serbatoi di stoccaggio coibentati o caricato su speciali metaniere criogeniche per il trasporto in mare. Spesso, il GNL è usato per creare una riserva di gas naturale, onde far fronte ai picchi stagionali della domanda (il cosiddetto *peakshaving* o 'livellamento del picco'), ma il principale motivo di interesse del GNL è la possibilità che esso offre di trasportare gas per il commercio internazionale.

Un progetto di GNL rappresenta una catena di investimenti di capitale interrelati, formata da quattro (talvolta cinque) anelli: *a*) lo sviluppo del giacimento; *b*) in alcuni casi un gasdotto di collegamento tra la costa e

l'entroterra; *c*) l'impianto di liquefazione; *d*) il trasporto in metaniere; *e*) il terminale di ricezione/rigassificazione. Ognuno di questi elementi è ad alta intensità di capitale. Per i nuovi progetti, l'investimento comporta, di solito, un caricamento iniziale. Poiché gli utili cominciano ad affluire solo quando il progetto è terminato, interruzioni e ritardi in qualunque punto della catena si ripercuotono negativamente sul recupero del capitale e il tasso di rendimento interno del progetto (IRR, Internal Rate of Return).

La **fig. 13** illustra il bilancio delle spese di capitale e i margini di utile di un ipotetico progetto di GNL, che utilizza una fonte *greenfield* (ossia nuova, mai sfruttata in precedenza) dell'Africa occidentale, la quale rifornisce un terminale di rigassificazione italiano e destinata a due treni di 4 milioni di tonnellate. Nell'esempio, la spesa di capitale totale è di 5,0 miliardi di dollari e richiederebbe un margine di guadagno di 2,70 dollari per coprire i costi e avere un utile sul capitale investito; inoltre, il 66% delle spese di capitale è localizzato nel paese ospite, il 10% in Italia e il restante 24% è richiesto dalle metaniere.

Lo sfruttamento di un giacimento comporta spese di esplorazione e di produzione: la trivellazione di pozzi di produzione (comprese le piattaforme di produzione per i giacimenti offshore), il trattamento del gas del giacimento e la realizzazione di un sistema di raccolta per trasportare il gas all'impianto o a un gasdotto per l'ulteriore trasporto. In genere, i progetti di GNL sono di grandi dimensioni per trarre vantaggio dalle economie di scala e, di conseguenza, richiedono riserve di gas abbastanza abbondanti ed economiche, capaci di alimentare un impianto di liquefazione per tutto il periodo in cui esso è attivo. I fornitori tendono a mantenere livelli di produttività del giacimento sufficienti a sostenere la piena operatività dell'impianto per vent'anni. A fronte dell'esaurimento del giacimento, si rendono necessarie riserve che eccedono in misura significativa il volume da consegnare in esecuzione del contratto. Ciò potrebbe significare, per es., che saranno necessari ventotto anni di riserve per rispettare l'impegno di fornitura di un contratto ventennale.

L'esigenza di un cospicuo quantitativo di riserve di qualità tende a restringere la localizzazione degli impianti di GNL nelle aree in cui vi è un giacimento gigante o un gruppo di giacimenti più piccoli in grado di alimentare l'impianto. Giacimenti sparsi e di piccole dimensioni possono essere utilizzati come 'satelliti' di quello o di quelli che alimentano l'impianto, ma essi, di norma, non verranno utilizzati per giustificare la costruzione di un nuovo impianto. La scelta della riserva di gas da vincolare all'esecuzione del contratto di fornitura può essere definito un processo di 'selezione dei frutti migliori'. Ciò implica un possibile deterioramento della vitalità economica delle riserve, in quanto le esportazioni intaccano la riserva di base di un paese, talvolta controbilanciando, in parte, il risparmio derivante dall'espansione degli impianti.

Si ritiene, di norma, che il gas associato bruciato in torcia non abbia alcun valore e quindi sia adatto ad alimentare un impianto di liquefazione, anche se spesso i giacimento di gas non associato altamente produttivi sono fonti di rifornimento migliori rispetto al gas bruciato. Quest'ultimo, si trova frequentemente a bassa pressione in aree sparse e di dimensioni ridotte e, di conseguenza, occorrono notevoli spese per accumularlo e arrivare a comprimerlo per trasportarlo all'impianto. D'altro canto, i giacimenti di gas condensato (che contengono liquidi di gas sotto forma di greggio leggero di alta qualità) hanno spesso un grande valore, in quanto i ricavi derivanti dalla vendita dei liquidi contribuiscono in misura significativa all'economia del progetto.

Sebbene spesso sia possibile trasportare direttamente il gas dal sistema di raccolta all'impianto di liquefazione, talvolta la produzione dei giacimenti ubicati nell'entroterra deve essere trasportata via gasdotto alla costa per la liquefazione. Ciò è accaduto, per es., sia in Algeria sia in Libia; anche i progetti per l'esportazione di gas da Sakhalin e dalla Bolivia presuppongono il trasporto via gasdotto. Si vengono così ad aggiungere i costi del gasdotto e ciò costituisce un problema per un processo in cui i volumi finali consegnati al cliente risultano ridotti dal combustibile consumato nel processo di lavorazione, dal fenomeno del *boil-off* nelle metaniere e, infine, dal combustibile richiesto dalla rigassificazione.

Esistono vari processi di liquefazione, ma tutti si basano sulla compressione del gas e sul successivo

	spese di capitale (dollari·10^9)	margine (dollari)
sviluppo del giacimento (varia)	1,6	0,80
liquefazione	1,7	0,97
metaniere (da 10 a 180 milioni di dollari l'una)	1,2	0,60
rigassificazione (varia)	0,5	0,33
totale	5,0	2,70

fig. 13. Elementi di un sistema di base di fornitura di GNL: due nuovi treni di 4,0 Mt e 3.400 miglia nautiche (approssimativamente la distanza dalla Nigeria all'Italia) richiedono circa 12 Tft^3 di riserve per un contratto di fornitura ventennale.

raffreddamento per espansione attraverso una valvola (l’effetto Joule-Thompson usato nella refrigerazione). Le dimensioni di un singolo modulo di liquefazione (il ‘treno’ o linea di liquefazione) dipendono dalla tecnologia dei compressori. Sino agli anni Novanta, le dimensioni del treno erano limitate a circa 2 milioni di tonnellate e spesso un nuovo impianto richiedeva tre treni per risultare economico. Comunque, i miglioramenti dei compressori hanno reso possibili treni molto più grandi: alla fine del 2004, quello di maggiori dimensioni in esercizio era di 5 milioni di tonnellate, ma i piani di espansione del Qatar prevedono treni che arrivano a 7,8 milioni di tonnellate. I treni più grandi beneficiano delle economie di scala ed è oggi possibile giustificare la costruzione di un impianto greenfield, con un unico treno di dimensioni maggiori.

Le navi metaniere possono essere di diverso tipo, ma tutte hanno uno scafo esterno e un sistema interno coibentato per contenere il liquido. Le metaniere criogeniche sono assai più costose delle petroliere, sia per la bassa densità del prodotto sia perché devono essere coibentate e richiedono l’uso di leghe adatte a temperature estremamente basse. Il numero e le dimensioni delle navi metaniere dipendono dal volume degli scambi. Se per i primi trasporti transmediterranei dall’Algeria e dalla Libia verso l’Europa meridionale venivano utilizzate navi di piccole dimensioni, per trasporti a lungo raggio sono adatte metaniere più grandi, cosicché le dimensioni sono progressivamente aumentate.

La capacità delle navi metaniere è espressa in metri cubi di liquido. Alla fine del 2004, la nave più grande in servizio aveva una capacità di 145.000 m^3; una metaniera di queste dimensioni può trasportare circa 85 milioni di m^3 di gas a viaggio. I piani di espansione del Qatar contemplano la possibilità di navi che arrivano a una capacità di 250.000 m^3.

L’anello finale della catena del GNL è il terminale di rigassificazione, che riceve il GNL, lo immagazzina in serbatoi criogenici sino a quando è necessario e poi lo rigassifica perché possa essere immesso nella rete di gasdotti per gli ulteriori trasporti. I terminali di rigassificazione usano sistemi alimentati a gas o ad acqua marina: quelli alimentati ad acqua marina sono più costosi da costruire, ma hanno costi di esercizio inferiori, e quindi sono utilizzati per produzioni atte a coprire il carico di base; le unità alimentate a gas hanno costi di esercizio superiori, ma sono adatte nei casi in cui si rende necessario coprire picchi elevati di domanda.

Storia del commercio mondiale di GNL

La prima spedizione di GNL su navi metaniere avvenne nel 1958: partì da Lake Charles, in Louisiana, e arrivò all’Isola di Canvey, nel Regno Unito, a bordo di una nave sperimentale, il Methane Pioneer. A essa fece seguito, nel 1964, il primo trasporto commerciale (il progetto Camel) con la spedizione di gas algerino al Regno Unito e alla Francia. Nel 1969, furono avviati altri traffici: un’altra spedizione dall’Algeria alla Francia, una dalla Libia all’Italia e alla Spagna, e una dalla Baia di Cook al Giappone; quest’ultimo fu il primo progetto nel bacino del Pacifico.

Mentre le prime spedizioni dall’Algeria erano trasporti relativamente a breve raggio verso l’Europa, gli Stati Uniti entrarono nel mercato nel 1972, quando cominciarono gli invii di GNL per un piccolo progetto della Distrigas (Cabot) a Everett, in Massacchusetts. Nel 1978, iniziarono le spedizioni per i contratti di fornitura assai più importanti, dalla società El Paso Natural Gas alla Columbia Gas per Cove Point (Maryland) e dalla Southern Natural Gas a Elba Island (Georgia). Seguì, nel 1982, l’avvio del progetto Trunkline per Lake Charles.

Lo sviluppo dei primi progetti statunitensi avvenne in un periodo di cambiamenti senza precedenti nei mercati energetici internazionali, tra cui i due shock petroliferi, le numerose nazionalizzazioni delle aree date in concessione alle società petrolifere internazionali nei paesi dell’OPEC (l'organizzazione dei paesi esportatori di petrolio) e la ristrutturazione dell’industria del gas nordamericana. Mentre le importazioni di GNL in Europa continuarono ad aumentare, il commercio in America Settentrionale arrivò quasi al collasso, compromettendo l’attesa crescita nel bacino dell’Atlantico. Il commercio di GNL nell’area del Pacifico ebbe inizio con leggero ritardo rispetto ai tempi in cui si era sviluppato nel bacino dell’Atlantico: le spedizioni dalla Baia di Cook verso il Giappone si ebbero nel 1969; nel 1973, seguirono quelle dal Brunei al Giappone. Tuttavia, dopo il notevole attenuarsi dell’interesse per il GNL nell’Atlantico, il Pacifico cominciò ad assumere un ruolo più importante quando Corea e Taiwan si aggiunsero al Giappone come paesi importatori. Tra il 1975 e il 1996, la domanda della regione Asia-Pacifico è aumentata di una media di 3,3 Gm^3 all’anno (circa 2,4 milioni di tonnellate, un quantitativo di poco superiore alla capacità dei treni di GNL utilizzati all’epoca). Per contro, la domanda europea e statunitense è aumentata solo di 0,76 Gm^3. Dal 1996, i mercati del bacino atlantico hanno cominciato a decollare: la crescita media è stata di 4,0 Gm^3 all’anno, mentre quella asiatica si è attestata sui 4,2 Gm^3. Questi quantitativi equivalgono all’incirca alla capacità di un treno più moderno di 3 milioni di tonnellate.

I principali fornitori dei mercati in crescita del Nordest asiatico erano i paesi della regione Asia-Pacifico: Indonesia, Malaysia, Australia e Brunei. Il primo progetto mediorientale fu avviato ad Abu Dhabi, nel 1977, ma non vi furono significative espansioni sino alla fine degli anni Novanta, con l’espansione di Abu Dhabi e l’avvio dei nuovi grandi progetti nel Qatar e nell’Oman. Per contro, la lenta crescita iniziale dei mercati europei e statunitensi limitò i fornitori del bacino atlantico

all'Algeria e alla Libia. Con l'entrata in esercizio degli impianti di liquefazione di Trinidad e Tobago e Nigeria, nel 1999, l'offerta di quest'area sta conoscendo una rapida crescita.

Il rinnovato interesse per il GNL è dovuto a una serie di fattori: *a*) l'impiego delle nuove centrali a ciclo combinato per la produzione dell'energia elettrica; *b*) una riduzione dei costi dovuta ai progressi tecnologici, che hanno reso vantaggiosi commerci in precedenza antieconomici; *c*) le preoccupazioni ambientali; *d*) la conversione all'uso del gas da parte di paesi 'poveri di gas'; *e*) i problemi posti dai rifornimenti tradizionali e la necessità di diversificare l'offerta a fronte della crescita della domanda; *f*) il fenomeno del gas 'abbandonato'.

Le centrali elettriche a ciclo combinato. L'efficienza termica delle tradizionali caldaie a vapore per la generazione di energia elettrica è termodinamicamente limitata al 38% circa. Se, però, si aggiunge una turbina a gas ad alta temperatura, si recuperano i gas scaricati dalla turbina in un generatore di vapore e si utilizza l'energia ceduta dai gas nel generatore per produrre vapore; la combinazione dei due cicli a vapore e a gas (un'unità a 'ciclo combinato') può raggiungere efficienze termiche vicine al 60%. Inoltre, queste unità hanno costi di capitale relativamente bassi, posseggono dimensioni più piccole e maneggevoli e hanno un *lead-time* pianificabile a breve termine. Le turbine sono simili a quelle dei jet, pertanto il combustibile deve essere gas naturale o un prodotto distillato di altissima qualità. Le unità a ciclo combinato alimentate a gas si sono affermate come sistemi privilegiati per la produzione d'energia elettrica nei mercati dell'elettricità di tutto il mondo.

Tecnologia. La tecnologia ha reso possibile progettare impianti di liquefazione e navi metaniere di nuova concezione che consentono una notevole riduzione dei costi. Di conseguenza, il commercio di GNL non è più economicamente svantaggioso. La riduzione dei costi di liquefazione è dovuta a una serie di fattori. Con l'intensificarsi dell'attività e il moltiplicarsi dei costruttori, gli impianti hanno beneficiato di una maggiore concorrenza e di una più elevata produttività. La maturazione dell'industria, con la diversificazione delle fonti di rifornimento, ha portato ad allentare i requisiti eccessivamente rigorosi e/o sovrabbondanti imposti agli impianti (il cosiddetto *gold plating*) per garantirne l'affidabilità. Significativi miglioramenti sono derivati dalle accresciute dimensioni degli impianti e dalle economie di scala che ne derivano; un'espansione attraverso un moderno treno di liquefazione di 4 milioni di tonnellate può ridurre i costi di liquefazione di circa il 38% rispetto ai costi comportati dai treni di 1,8 tonnellate, ossia le dimensioni medie raggiunte negli anni Ottanta. Ciò viene illustrato nella **fig. 14**.

fig. 14. Riduzione dei costi di un impianto di liquefazione di GNL: comparazione tra il costo medio per tonnellata di capacità degli impianti costruiti tra il 1980 e il 1990 e i costi degli attuali treni di maggiori dimensioni.

Anche i costi delle navi metaniere sono stati abbattuti, probabilmente in ragione di un incremento dell'attività e della concorrenza tra i cantieri che ne consegue. Le accresciute dimensioni delle metaniere ne hanno anche migliorato l'economicità, sebbene i miglioramenti di scala non siano altrettanto marcati, in quanto gli incrementi delle dimensioni sono stati meno significativi. Una metaniera di 138.000 m^3 potrebbe probabilmente ridurre i costi di capitale al m^3 di circa il 3% rispetto alle metaniere di 125.000 m^3, utilizzate all'inizio degli anni Novanta. Le conseguenze sui costi di trasporto sono illustrate nella **fig. 15**, con l'esempio di una spedizione dall'Algeria alla costa del Golfo statunitense.

Ambiente. Le preoccupazioni ambientali stimolano, ovviamente, l'interesse nei confronti del gas naturale. Il gas liquefatto è privo di zolfo e di materiale particolato ed è altresì preferibile al carbone e al petrolio per quanto riguarda l'effetto di riscaldamento del globo. Il gas ha un maggior rapporto idrogeno/carbonio e dunque minimizza le emissioni di CO_2, ma la maggiore efficienza termica delle unità a ciclo combinato alimentate a gas richiede meno combustibile fossile per MWh prodotto. Al confronto con le caldaie alimentate a carbone, le unità a ciclo combinato alimentate a gas possono ridurre le emissioni di CO_2 di circa il 40%. Anche calcolando i quantitativi di CO_2 sviluppati nel processo di liquefazione, trasporto e rigassificazione del GNL, la riduzione delle emissioni resta al 26%.

L'interesse dei paesi 'poveri di gas'. Giappone, Corea e Taiwan, che hanno risorse di gas assai limitate, sono stati il fulcro del commercio di GNL, sin dall'inizio degli anni Settanta. Alcuni dei paesi poveri di gas che si affacciano sul mercato hanno optato per le unità a

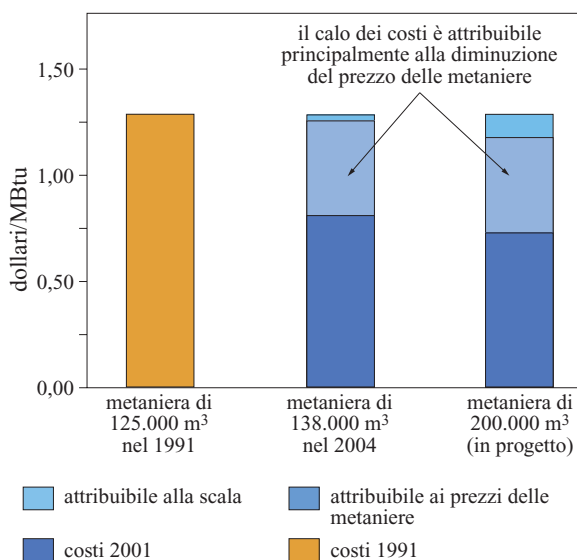



fig. 15. Riduzione dei costi delle navi metaniere: confronto tra i costi di una spedizione Algeria - costa statunitense del Golfo del Messico nel 1991 e nel 2004, con metaniere di 125.000 m^3 e moderne metaniere di maggiori dimensioni.

ciclo combinato per la produzione di energia elettrica, diventando così nuovi importanti mercati obiettivo per le importazioni di GNL. India, Cina e Turchia sono i principali paesi di questo gruppo.

Le preoccupazioni per i rifornimenti. In alcuni paesi con importanti industrie del gas cresce l'interesse per il GNL a fronte dei problemi posti dai rifornimenti tradizionali o al fine di una diversificazione dei fornitori. È questo il caso del Regno Unito e degli Stati Uniti. La fiducia dell'America Settentrionale nell'autosufficienza del paese è crollata a seguito dello 'shock del gas' del 2000. Il Regno Unito, fino al 1998, è stato un esportatore netto: esportava verso il continente europeo attraverso il gasdotto Interconnector, che collega Bacton (Regno Unito) con Zeebrugge (Belgio); con la crescita dei mercati e l'imminente declino della produzione del Mare del Nord, esso è stato, però, costretto a ricorrere a importazioni di GNL per integrare le proprie forniture nazionali. Con una motivazione diversa, la Spagna ha cercato di diversificare i fornitori rappresentati, sino ad allora, da un unico paese, l'Algeria, incrementando le importazioni di GNL.

Il gas 'abbandonato'. Un altro fattore che ha contribuito ad accrescere l'interesse per il GNL è l'emergere del problema del 'gas abbandonato'. Tradizionalmente, le società che cercavano petrolio nelle aree date loro in concessione internazionale hanno sempre considerato una scoperta di gas come un 'buco nell'acqua' e rinunciavano a ogni ulteriore sforzo nell'area; ma dacché in molte aree si riducono progressivamente le possibilità di effettuare significative scoperte di petrolio, mentre le scoperte di gas si vanno moltiplicando, le società sono molto più interessate allo sviluppo del gas.

Il ruolo dei contratti a lungo termine nelle vendite tradizionali di GNL

I principali anelli della tradizionale catena di un progetto di GNL (sviluppo del giacimento, liquefazione, trasporto in navi metaniere, ricezione e rigassificazione) sono stati considerati, per lungo tempo, interdipendenti, in quanto gli inceppamenti in uno qualsiasi di questi elementi della filiera inficia il funzionamento e la remuneratività degli altri. Poiché i progetti di GNL sono, di solito, iniziative internazionali, le varie attività della filiera sono soggette a normative e regolamentazioni differenti. Le attività di produzione e liquefazione sono disciplinate dal sistema fiscale e giuridico del paese produttore, mentre la rigassificazione dipende dalle norme del paese consumatore. Le navi metaniere operano in una sorta di 'terra di nessuno' internazionale. Il fatto che le operazioni siano soggette a differenti sistemi di regolamentazione complica la struttura dell'impresa economica e introduce un elemento di rischio politico.

La **fig. 16** illustra un bilancio rappresentativo delle spese di capitale riferito a vari progetti di GNL destinati al mercato nordamericano. Nell'esempio, solo una piccola parte delle spese di capitale (dal 9 al 13%) è investita nel paese destinatario; la maggior parte (dal 51 al 70%) è investita in quello produttore. Se ne deduce l'importanza cruciale delle negoziazioni svolte nel paese

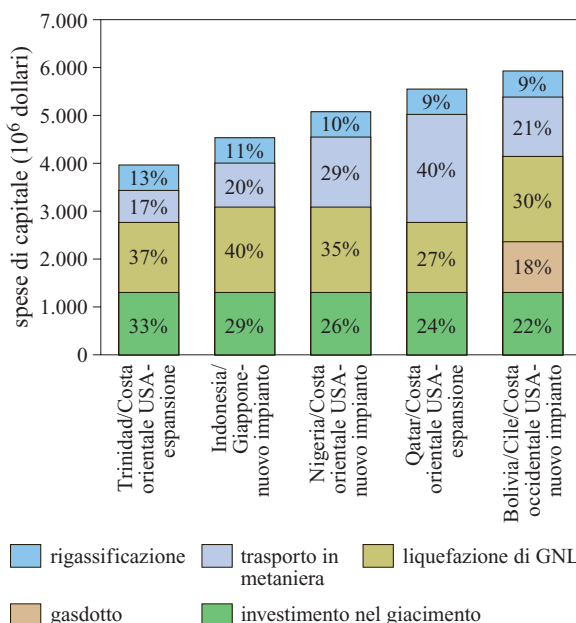



fig. 16. Profili illustrativi delle spese di capitale per alcuni progetti di GNL, con due treni di 3,3 Mt e un investimento annuale nel giacimento di 3,85 dollari/MBtu.

destinato a ospitare l'impianto per lo sviluppo di un progetto. Le spese per il trasporto in metaniera variano a seconda della distanza. La rotta a lungo raggio Qatar/costa orientale degli Stati Uniti ha la percentuale più alta (41%) delle spese di capitale.

I tradizionali progetti di produzione di GNL erano strutturati in modo da assicurare la condivisione del rischio tra le parti. Il fulcro del progetto era il contratto a lungo termine tra compratore e venditore di GNL, noto come Accordo di Compravendita (SPA, Sale and Purchase Agreement). La durata dei primi contratti era tipicamente ventennale, ma non erano rari quelli a più lungo termine. Il punto di consegna poteva essere franco a bordo (FOB) o *ex ship*, a seconda di quale delle parti si assumeva la responsabilità del trasporto in metaniera, ma in entrambi i casi la ricezione e il terminale di rigassificazione erano a valle del punto di consegna e, quindi, al di fuori del raggio d'azione del contratto. Le metaniere potevano essere di proprietà del compratore, del venditore, oppure appartenere ad armatori indipendenti ed erano, in genere, specificamente adibite a questo tipo di trasporto, di norma per tutta la durata del contratto.

La logica di condivisione del rischio alla base del contratto era incarnata dalla frase «l'acquirente assume il rischio relativo al volume e il venditore il rischio relativo al prezzo». Per il rischio relativo al volume si utilizzava la cosiddetta clausola *take or pay*, la quale assicura un livello minimo di prelievo da parte dell'acquirente, mentre per il rischio relativo al prezzo si utilizzava una clausola di indicizzazione, in virtù della quale si trasferisce al venditore la responsabilità delle fluttuazioni del prezzo. Nei primi contratti il combustibile concorrente era considerato il petrolio, non il gas, e di conseguenza il 'rischio delle variazioni di prezzo' nella clausola di indicizzazione era definito principalmente in riferimento al petrolio, un sistema che persiste ancora oggi in alcuni mercati.

I termini contrattuali che impegnavano acquirenti e venditori consentivano a progetti di GNL di ottenere condizioni di finanziamento favorevoli, con un rapporto capitale di prestito/capitale di rischio e un costo del capitale più simili a quelli del finanziamento di un'impresa di servizio pubblico che non a quelli degli investimenti in società di capitali. Nel modello originario del progetto di sviluppo del GNL, quasi tutti i compratori erano governi di grandi paesi o affiliate commerciali di imprese di pubblica utilità nei paesi dell'OCSE.

Il fatto che gli acquirenti fossero imprese di pubblica utilità regolamentate o monopoli di Stato consentiva loro di far ricadere parte del rischio di mercato sugli utenti finali. Una volta che il contratto veniva approvato dagli organi di controllo o dalle autorità di governo, i termini relativi al prezzo e al volume contribuivano alla determinazione della tariffa di rivendita regolamentata; al finanziamento provvedevano gli utenti finali. Poiché l'affidabilità creditizia dell'acquirente era data generalmente per scontata, i progetti di GNL potevano ottenere termini di finanziamento favorevoli, con un rapporto capitale di prestito/capitale di rischio e un costo del capitale più simili a quelli del finanziamento di un'impresa di servizio pubblico che non a quelli degli investimenti in società di capitali.

La situazione tuttavia è mutata. L'interesse per il GNL si è esteso a compratori minori, per es. progetti indipendenti per la produzione di energia elettrica, la cui affidabilità creditizia non è indiscussa. Inoltre, a seguito della ristrutturazione dell'industria del gas spesso il compratore non è più in condizione di scaricare parte del rischio contrattuale sugli utenti finali. Di conseguenza, i rischi finanziari dei progetti sono spesso inferiori a quelli che caratterizzavano l'industria nei primi tempi e gli acquirenti potrebbero avere meno possibilità di ottenere termini di finanziamento favorevoli.

Gli investimenti nel settore della liquefazione compiuti nel paese produttore si basavano, normalmente, su importanti scoperte di gas. La maggior parte dei progetti è stata avviata da compagnie che avevano in concessione i diritti d'esplorazione e i giacimenti scoperti erano dedicati all'esecuzione del contratto per garantire una fornitura affidabile per tutta la durata del progetto.

Nella maggior parte dei casi, i progetti erano imprese in partecipazione di varie società, unite da un 'accordo tra azionisti' o da un 'accordo di impresa in partecipazione', a seconda della natura della concessione, in cui uno dei membri del gruppo fungeva da operatore. A causa di questa struttura, le compagnie del gas operavano come azionisti di una società, invece che come entità societarie indipendenti e concorrenziali. Pertanto, la commercializzazione era effettuata, di solito, dall'impresa in partecipazione anziché dai singoli soci: era un sistema che riduceva il numero degli operatori di mercato concorrenti. La concorrenza esisteva, ma tra i progetti e non tra i singoli partecipanti all'impresa.

L'Accordo di Compravendita prevedeva un sistema in cui le singole transazioni commerciali erano sostanzialmente autosufficienti, con un determinato impianto di liquefazione come fonte del GNL e navi metaniere dedicate al trasporto tra quel determinato impianto e il suo luogo di destinazione. Data la natura bilaterale degli scambi, non era necessario progettare le navi metaniere in modo da assicurarne una flessibilità d'uso che consentisse di adibirle al servizio presso altri porti; inoltre, la questione dei gas qualitativamente intercambiabili era in larga misura ignorata. L'intercambiabilità dei gas è diventata, invece, una questione importante, in particolare negli Stati Uniti e nel Regno Unito, in quanto l'industria ristrutturata del GNL implica una maggiore flessibilità di destinazione.

L'obbligo relativo al volume nei contratti a lungo termine era espresso dalla clausola *take-or-pay* e, di norma,

imponeva al compratore di prelevare un volume minimo pari al 90% del quantitativo annuale previsto dal contratto. Il contratto mirava ad assicurare la copertura del servizio del debito sul finanziamento e quindi, idealmente, avrebbe dovuto fornire un flusso di cassa costante durante il periodo di validità del contratto. Tuttavia, i mercati reali raramente si conformano al modello ideale. Perlopiù i mercati crescono in misura tale che un dato volume modulato sulla domanda corrente diventa inadeguato a soddisfare la domanda futura. Di conseguenza, la maggior parte dei contratti prevede un volume minimo di prelievo (*plateau*) e un periodo di *ramp up*, ossia di crescita, per consentire al cliente di arrivare ad assorbire il volume contrattuale. I mercati possono anche avere spiccate oscillazioni stagionali se una parte significativa del carico è legata alle variazioni meteorologiche. Inoltre, anche le incertezze del mercato relativamente ai cicli economici determinano una variabilità della domanda.

Nel corso del tempo, compratori e venditori hanno trovato vari sistemi per adattare le rigide strutture del contratto alla realtà concreta di un mercato notevolmente incerto. Assai prima che la ristrutturazione dell'industria del gas nell'America Settentrionale e nel Regno Unito creasse attivi mercati spot del gas, i compratori e i venditori di GNL (per mutuo accordo) utilizzavano mercati a breve termine per adeguare alle loro esigenze i termini del contratto. Queste transazioni, che non hanno mai avuto grande incidenza sugli scambi globali di GNL, erano concordate bilateralmente ed erano chiamate 'transazioni a breve termine', anziché 'transazioni spot'. Questo mercato a breve termine ha avuto tra i suoi partecipanti più attivi Kogas (Corea del Sud). Il suo mercato stagionale mal si adattava al vincolo del 90% imposto tipicamente dalla clausola *take-or-pay* e ha fatto ricorso in misura massiccia al mercato a breve termine per fronteggiare i picchi della domanda.

Nel contratto tradizionale, le metaniere erano dedicate a una transazione specifica. Anche se poteva verificarsi un surplus di capacità delle navi, in caso di prelievo da parte dei compratori del minimo contrattuale, era difficile riprogrammare le destinazioni delle metaniere in surplus, in quanto esse erano tecnicamente vincolate al trasporto della merce al compratore a discrezione di quest'ultimo. Poiché per un nuovo contratto si ordinavano nuove metaniere, accadeva talvolta che alcune navi diventate eccedenti rispetto al fabbisogno restassero inutilizzate. Negli anni Settanta alcune metaniere ordinate originariamente per esportare GNL dall'Algeria agli Stati Uniti e per il progetto PacIndonesia, che prevedeva il trasporto dall'Indonesia alla costa occidentale degli Stati Uniti, sono rimaste inattive per quindici anni o più, quando tali rotte commerciali sono state abbandonate.

La maggior parte dei contratti includeva altresì una 'clausola di destinazione', che limitava la facoltà del compratore di rivendere per proprio conto gli eventuali quantitativi acquistati in surplus rispetto al suo fabbisogno, riservando qualsivoglia margine di guadagno sulla rivendita al venditore.

La ristrutturazione dell'industria del gas: una sfida al sistema tradizionale

Il modello teorico per la ristrutturazione della industria del gas (e dell'energia elettrica) rappresenta una sfida significativa a questa forma di relazioni commerciali altamente strutturata e avversa al rischio. Il processo di ristrutturazione (che gli Stati Uniti, il Canada e il Regno Unito sono stati i primi ad avviare) parte dal presupposto che la forma tradizionale di monopolio statale o di impresa di pubblica utilità regolamentata nel settore del gas e dell'elettricità sia inefficiente. Un sistema basato sulla concorrenza è intrinsecamente adatto a garantire ai consumatori prezzi inferiori e servizi migliori, in quanto prevede un mercato concorrenziale del gas in cui il prezzo è fissato dall'incontro della domanda e dell'offerta.

Tuttavia, poiché le fonti di rifornimento del gas sono, di consueto, geograficamente distanti dai luoghi del consumo finale, il modello prevede anche un mercato concorrenziale del trasporto in un sistema aperto o accessibile a terzi. Nel caso del GNL, la 'filiera' dell'industria del GNL viene ricostruita con criteri di efficienza mediante offerte concorrenziali e indipendenti in ciascuno degli anelli della catena, le cui attività sono svincolate da quelle degli altri. Poiché molte decisioni di mercato implicano sfasamenti temporali tra gli obiettivi di profitto dei venditori e quelli dei compratori e, nel frattempo, si registra una volatilità dei prezzi, è anche previsto un sistema di 'gestione del rischio di prezzo', in virtù dello sviluppo di diversi tipi di derivati finanziari: contratti future, opzioni e swap.

L'industria ristrutturata dell'America Settentrionale e del Regno Unito è caratterizzata da una significativa incidenza di compravendite spot, con prezzi spesso molto volatili. I pochi contratti a lungo termine residui hanno una durata relativamente più breve. Per la determinazione dei prezzi si fa riferimento a un indicatore del mercato del gas, in quanto l'indicizzazione alle quotazioni del petrolio non è un buon indice di riferimento del valore gas in un mercato concorrenziale *gas to gas*. Il fatto che il prezzo sia legato al mercato destituisce di valore il tradizionale contratto *take or pay*.

I prezzi del gas in punti di riferimento come lo Henry Hub (Stati Uniti) o il National Balancing Point (Regno Unito) sono pubblicati in bollettini specializzati che forniscono agli operatori informazioni sull'andamento del mercato. Le quotazioni meno liquide presso altri hub consentono di stabilire 'differenziali di base' per collegare i prezzi in altri mercati al prezzo di riferimento. Sebbene si siano verificati alcuni abusi nelle rilevazioni dei prezzi pubblicate nei bollettini specializzati, il mercato

dei future (come la quotazione Henry Hub nella Borsa di New York) fornisce un'informazione trasparente per la gestione del rischio. Si possono effettuare transazioni anche sulla capacità di trasporto, oltre che sulla merce stessa.

Le industrie del gas ristrutturate dell'America Settentrionale e dell'Europa si differenziano dal mercato tradizionale soprattutto per la scomparsa del contratto a lungo termine come modello fondamentale delle transazioni. Pertanto, quando si valutano le prospettive di un mercato globale del gas, il problema centrale è la sopravvivenza dell'Accordo di Compravendita e la forma che eventualmente assumerà all'interno di un'industria del GNL ristrutturata.

L'affermarsi di una nuova struttura di mercato

Il mercato a breve termine del GNL, per quasi un decennio assai modesto, ha successivamente conosciuto una rapida crescita. Ancora nel 1997, le transazioni a breve termine rappresentavano appena l'1,5% del commercio internazionale di GNL. Nei cinque anni successivi, il volume delle transazioni a breve termine è aumentato di sette volte e, nel 2003, rappresentava l'8,9% del commercio internazionale.

Negli anni Ottanta per il GNL si sono verificate notevoli eccedenze di capacità rispetto alla domanda, in larga misura in conseguenza delle controversie in merito alla determinazione del prezzo tra l'Algeria e i suoi clienti. Tuttavia, l'inflessibilità dei legami commerciali rendeva difficile prendere in considerazione transazioni a breve termine di una certa entità. Già all'inizio degli anni Novanta, il problema dell'eccedenza di capacità ha cominciato a ripresentarsi e si è andato sviluppando un consistente mercato a breve termine.

Eccedenze a breve termine cominciarono a comparire a est di Suez all'inizio degli anni Novanta, a seguito di incrementi di capacità di oltre otto milioni di tonnellate nel Sudest asiatico, quando sia l'Indonesia sia la Malaysia aggiunsero treni di espansione. Oltre a ciò, nello stesso decennio, si ebbe anche il rallentamento dei mercati asiatici, nonché l'affermarsi di una nuova capacità di esportazione dal Qatar e dall'Oman nel Golfo. Tuttavia, le ulteriori espansioni nell'area mediorientale registrate nel 1999 (al pari della comparsa di Trinidad e Tobago e della Nigeria nel bacino atlantico) sembrano aver istituzionalizzato le capacità eccedenti.

Con l'allentarsi delle rigidità associate al contratto di vecchio tipo, maggiori volumi sono diventati disponibili per transazioni a breve termine e sul mercato spot. I volumi flessibili possono avere diverse origini. Gran parte di essi deriva dall'asimmetria tra l'espansione di un impianto dedicato e la crescita del mercato del cliente. I contratti a lungo termine prevedono, in genere, un periodo di *ramp-up*, per consentire al cliente di arrivare ai regimi di prelievo previsti dal contratto e i volumi che ne derivano vengono utilizzati in misura crescente per alimentare il mercato a breve termine. A causa del maturare dell'industria del gas, molti contratti a lungo termine giungono alla scadenza, cosicché i venditori possono rinnovare l'accordo originario oppure immettere sul mercato i volumi per transazioni più flessibili. L'espansione degli impianti esistenti (il cosiddetto *debottlenecking*) crea una capacità che è già stata finanziata dal contratto originario.

Al crescere della competitività del mercato del gas, le società sembrano privilegiare i progetti in cui una parte della produzione è 'scoperta'. Poiché la maggiore preoccupazione del venditore è il pagamento degli interessi mentre è ancora in essere l'obbligazione sul prestito, è possibile, in misura crescente, adattare la durata del contratto al periodo più breve della restituzione del capitale; questo consente al venditore maggiore libertà nel collocare volumi sul mercato a breve termine.

Se volumi di *ramp-up* sono sempre esistiti, la loro disponibilità per le transazioni a breve termine è piuttosto recente. Poiché essi diventano disponibili quando la capacità del progetto è attivata, possono essere messi sul mercato rapidamente, senza dover attendere complesse negoziazioni tra compratore e venditore. L'effettiva capacità di *ramp-up* potenzialmente disponibile per i mercati a breve termine è maggiore della sua concreta utilizzazione per transazioni a breve termine.

Non sorprende che in un mercato con oltre quarant'anni di storia alle spalle e imperniato su contratti ventennali, molti dei primi contratti siano giunti a scadenza. Nella maggior parte dei casi, tali contratti sono stati rinnovati, spesso con il cliente originario, ma in termini rinegoziati.

Nel nuovo e più flessibile mercato del GNL, è poco probabile che i contratti in scadenza siano rinnovati al compratore originario senza che siano state apportate sostanziali modifiche. Alcuni volumi potranno essere ripresi dai venditori per essere immessi nel mercato a breve termine, ma spesso molti dei rapporti contrattuali verranno conservati, seppure con termini modificati.

I volumi che lo scadere dei contratti rende disponibili per una rinegoziazione compaiono lentamente in quanto la maggioranza di tali contratti è a lungo termine. Quelli più recenti hanno, in genere, una durata minore, ma ci vorrà un certo tempo prima che scadano. I nuovi contratti possono avere una durata di 15 anni, anche se nel caso di alcune estensioni o espansioni i termini sono pure più brevi.

I contratti in scadenza sono più numerosi nel bacino del Pacifico, dove si è verificata la gran parte della prima crescita del mercato di GNL. L'Indonesia e l'Australia sono diventate particolarmente vulnerabili. Nel caso dell'Indonesia, il declino dell'impianto di Arun (Sumatra occidentale) complica il processo di esaurimento dei contratti a lungo termine. Le forniture di gas di Arun sono

in uno stadio avanzato di esaurimento; la ribellione separatista nella provincia di Aceh non incentiva a tenere l'impianto in esercizio ricorrendo a gas proveniente da altre fonti. Nondimeno, l'Indonesia cerca ancora di compensare le perdite con espansioni in altre località, in particolare con il progetto Tangghu.

Il ritmo rallentato con cui i contratti giungono alla scadenza e possono essere rinnovati non preclude necessariamente una rinegoziazione anticipata degli stessi. Una situazione in cui i venditori cercano mercati più estesi e i compratori vogliono termini contrattuali più flessibili offre importanti incentivi reciproci per riaprire alcuni di questi contratti prima del termine. Tuttavia, è probabile che queste rinegoziazioni anticipate portino a impegnare volumi maggiori, sebbene flessibili, anziché determinare un'immissione dei volumi contrattuali nel mercato spot.

La flessibilità dei volumi si deve anche all'aumento di capacità dovuto all'espansione degli impianti, che ha contribuito a un incremento di capacità del 18%. Poiché i contratti originari finanziavano l'impianto, la capacità espansa è in larga misura priva di costi per i venditori. Tale capacità potrebbe essere prontamente trasferita al portafoglio di volumi a breve termine del fornitore destinati al mercato spot, ma gran parte della nuova capacità (in particolare nel bacino del Pacifico) finisce per essere anch'essa vincolata da contratti a lungo termine, spesso nell'ambito di una rinegoziazione del contratto originario.

Il rallentamento verificatosi nel mercato del Pacifico ha intensificato la concorrenza tra vari potenziali progetti, ulteriormente acuita dalla tendenza a creare treni di dimensioni più grandi. In passato, la concomitanza di crescita del mercato e treni di minori dimensioni poteva giustificare più facilmente le espansioni. Via via è andato aumentando il tempo necessario per mettere insieme una domanda sufficiente a giustificare la realizzazione di nuove infrastrutture potenziate. Di conseguenza, progetti concorrenti spesso trovano difficile giustificare un'espansione utilizzando la vecchia copertura contrattuale riferita a un periodo precedente. A fronte della concorrenza di altri progetti nella stessa situazione, gli operatori tendono ad avviare un nuovo progetto con una copertura contrattuale che sarebbe stata stimata prudente in passato. Pertanto, un maggior numero di volumi nei nuovi progetti risulta 'svincolato', ossia non coperto da contratti a lungo termine.

Le navi metaniere erano tradizionalmente dedicate a rotte commerciali specifiche. In ragione dell'obbligo contrattuale di consegnare il quantitativo massimo concordato a discrezione dell'acquirente, la nave non era disponibile per altri carichi, nemmeno quando il compratore riduceva la domanda. La manutenzione delle metaniere perlopiù era programmata nei periodi in cui si prevedeva un basso livello di domanda, ma anche così era inevitabile un certo grado di inutilizzo delle navi.

La destinazione di nuove navi a nuovi contratti comportava una scarsa flessibilità della flotta. Era assai difficile che le navi metaniere rimaste inutilizzate per qualche motivo fossero noleggiate per trasporti alternativi; solitamente esse erano messe in cantiere. Tra la fine degli anni Settanta e l'inizio degli anni Ottanta, molti commerci per i quali erano state ordinate le metaniere non si sono concretizzati o sono cessati dopo un breve periodo. Ne sono esempi il fallimento del progetto della PacIndonesia, per l'esportazione di gas dall'Indonesia verso la California, e le esportazioni di GNL Algeria/Stati Uniti a Cove Point, Elba Island e Lake Charles, che cessarono dopo meno di due anni. Inoltre, per due metaniere che erano state costruite per fini speculativi non furono mai stipulati contratti di fornitura. Complessivamente, 15 navi vennero messe in cantiere a seguito di queste vicende. Sei di esse furono demolite, mentre le altre nove rimasero inattive (alcune per oltre vent' anni) prima di essere riadattate a un nuovo mercato più flessibile. La **fig. 17** presenta un profilo storico della capacità e dell'utilizzo delle navi metaniere.

La prassi di riservare le metaniere alle forniture sotto contratto comporta il rischio di una programmazione inefficiente della flotta. Per es., è possibile prevedere spedizioni incrociate, quando le navi adibite al trasporto su una determinata rotta si incrociano in direzioni opposte. In questo caso, un accordo di scambio potrebbe ridurre i costi di trasporto. Per fare un esempio concreto, la ConocoPhillips considerò, a un certo punto, la possibilità di inviare il gas del suo giacimento di Bayu Undan, nel Mare di Timor in un eventuale terminale della Bassa California (attraverso un impianto di liquefazione localizzato a Darwin, in Australia). La ConocoPhillips è comproprietaria dell'impianto di GNL della Baia di Cook che serve il mercato giapponese. Se l'iniziativa avesse dovuto essere realizzata in base alle vecchie regole

[1] Quindici navi costruite per commerci falliti o per fini speculativi

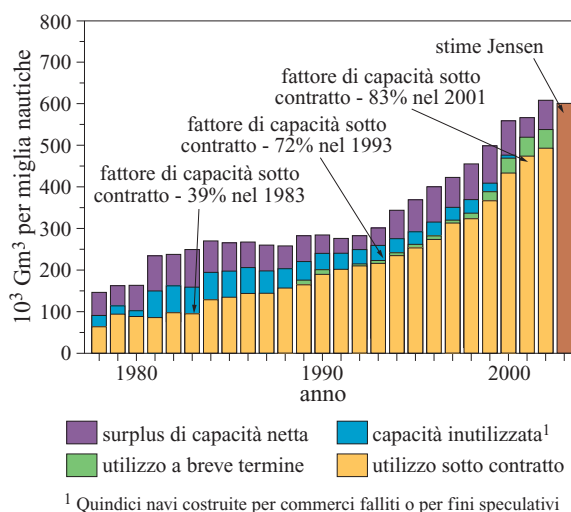



fig. 17. Confronto tra capacità e domanda di metaniere.

che imponevano di riservare una data metaniera a una rotta specifica, il trasporto incrociato Alaska/Giappone e Bayu Undan/Messico avrebbe dovuto coprire una distanza complessiva di 10.547 miglia nautiche. Tuttavia, se fosse stato possibile effettuare un accordo flessibile di scambio Alaska/Bassa California e Darwin/Giappone, la distanza complessiva sarebbe stata più che dimezzata (5.055 miglia nautiche). La questione delle spedizioni incrociate è stata trascurata, ma con la crescente dispersione geografica delle fonti di rifornimento e dei mercati è destinata probabilmente ad acquistare maggiore importanza.

All'inizio si riteneva che le metaniere destinate al trasporto di GNL avessero vita breve e quindi non sarebbero durate oltre la scadenza del contratto originario; se il contratto fosse stato rinnovato si sarebbe reso necessario ordinare nuove navi. Nel corso del tempo, si è invece riconosciuto che le metaniere possono essere utilizzate per oltre quarant'anni e non devono essere sostituite quando il contratto viene prorogato.

In molti casi, le metaniere ancora funzionanti restano inutilizzate quando il rinnovo di un contratto richiede nuove navi. Tuttavia, numerose metaniere usate sono utilizzate proficuamente per commerci a breve termine. Creare una capacità di riserva nelle nuove metaniere comporta dei costi, ma molte di queste navi di seconda mano possono effettuare trasporti a tariffe di noleggio relativamente basse.

La fig. 17 mostra ancora come resti un'eccedenza di capacità in grado di sostenere un cospicuo volume di transazioni sul mercato a breve termine. Tuttavia, non è chiaro a quale livello di utilizzo della capacità il mercato diventi 'stretto'. I dati pubblicati alla fine 2002, facevano riferimento ai mercati stretti delle navi metaniere in conseguenza di una serie di turbolenze nel mercato della regione Asia-Pacifico. Tuttavia, il fattore di capacità media per i volumi contrattati in quell'anno era appena dell'81%.

Ovviamente, è difficile evitare che parte della capacità resti inutilizzata. Una metaniera temporaneamente inutilizzata in un dato servizio di fornitura spesso non può essere dirottata verso altre destinazioni in questo periodo di inattività. Nei casi in cui l'utilizzazione della nave è a discrezione dell'acquirente, questi potrebbe non trovare alcuna convenienza a disimpegnarla temporaneamente.

Nei contratti flessibili si tende a eliminare o ridurre le restrizioni della clausola di destinazione, dando così al compratore la possibilità di realizzare utili dirottando il proprio surplus sul mercato a breve termine. Resta da vedere in che misura questa tendenza influenzerà il limite pratico sui fattori di capacità delle navi. Alcuni elementi inducono a ritenere che gli investitori sono inclini a speculare sulla capacità di nuove metaniere per il commercio sul mercato a breve termine. Accade di frequente che vengano ordinate nuove navi non destinate a un particolare commercio e che sembrano acquistate per scopi speculativi. Se le metaniere di seconda mano appaiono i candidati più ovvi per transazioni spot di tipo speculativo, data la limitata esposizione economica che un investimento di questo tipo comporta, la situazione è più ambigua quando si tratta di navi nuove. Alcuni commercianti di gas nordamericani ordinarono metaniere per fini speculativi prima che si verificassero problemi finanziari in questo settore. Alcune di queste ordinazioni vennero cancellate, ma è di pubblico dominio che tutte le grandi società di GNL come British Gas, British Petroleum e Shell hanno ordinato navi metaniere non destinate a uno specifico servizio di fornitura. Tuttavia, la crescente tendenza delle grandi società verso un'integrazione a valle, con la stipula di contratti con i propri affiliati commerciali, rende incerto il confine tra appalto e commercio delle navi. Una metaniera ordinata per un servizio di navetta tra diversi impianti di liquefazione e di ricezione, controllati dalle grandi società, potrebbe non rientrare nella definizione tradizionale di commercio 'dedicato', ma sarebbe egualmente difficile classificarla come 'speculazione'.

Nei mercati ristrutturati dell'America Settentrionale e in misura crescente in Europa, le società utilizzano derivati finanziari per la gestione del rischio di prezzo. Negli Stati Uniti, il mercato dei future nella Borsa di New York ha avuto grande successo e costituisce un potenziale modello per la gestione del rischio nel settore del gas in altri paesi. Esso ha fornito uno strumento molto liquido per la copertura delle transazioni a breve termine nel mercato del gas statunitense e ha altresì consentito alle società di stabilizzare utili e remuneratività quando la volatilità del mercato provoca inaccettabili fluttuazioni. Inoltre, il mercato dei future ha consentito a compratori e venditori di utilizzare i prezzi di mercato correnti come punto di riferimento per le transazioni fisiche future.

Nel settore del GNL, il mercato dei future consente di compensare l'occasionale irregolarità nelle forniture. Una transazione per il trasporto di GNL mediorientale verso la costa statunitense del Golfo del Messico può essere ancorata al prezzo di mercato corrente, anche se la nave metaniera può impiegare tre settimane per consegnare il carico.

La maggior parte dell'attività nel NYMEX è concentrata nel breve termine e la liquidità del mercato scema notevolmente per transazioni con scadenza a due anni. Di conseguenza, è sempre più difficile coprire i rischi delle variazioni di prezzo per transazioni di volumi con scadenze in un futuro molto distante.

Alcuni fervidi sostenitori dell'uso dei derivati finanziari hanno affermato che questi potrebbero essere impiegati in ultimo come strumenti di copertura del rischio per investimenti multimiliardari in GNL, sostituendo la

forma del contratto a lungo termine per la gestione del rischio del progetto. L'idea, assai controversa al momento della sua affermazione, ha perso molta della sua credibilità. I mercati dei future dipendono fortemente dagli speculatori, che tendono ad agire come controparti delle attività di copertura delle società. Tuttavia, il loro interesse scema per transazioni a lungo termine. Per periodi contrattuali più lunghi il mercato utilizza gli swap *over the counter*, per i quali le società commerciali specializzate e le banche di investimento agiscono da controparti. La Enron, per es., era una multinazionale specializzata in swap a lungo termine del gas. Una delle principali conseguenze della bancarotta della società è stata l'inadempienza di numerosi contratti a lungo termine e ciò ha danneggiato quanti si erano rivolti a essa per la copertura del rischio.

Il tracollo delle società commerciali ha notevolmente cambiato le prospettive della gestione del rischio a lungo termine. Poiché alcune delle società coinvolte avevano un ruolo guida nell'impegnativo progetto di sviluppare il mercato dei derivati a lungo termine, i loro problemi (e in alcuni casi la cessazione completa dell'attività) ha drasticamente ridotto il numero degli attori disposti ad assumere tale rischio.

Una delle caratteristiche di questo nuovo mercato di GNL è l'emergere degli autocontratti. Il contrasto tra due modelli strutturali dell'industria internazionale del GNL (il modello basato sul tradizionale contratto a lungo termine e avverso al rischio e il modello del libero mercato) ha spostato in modo significativo la distribuzione dei rischi e dei guadagni tra le parti, con modalità non ancora pienamente comprese. Il contratto a lungo termine dava ai venditori la garanzia di avere sbocchi commerciali sicuri senza bisogno di attuare un'integrazione a valle, come ha fatto tradizionalmente l'industria petrolifera.

Tuttavia nei mercati ristrutturati, come quelli degli Stati Uniti e del Regno Unito, sembra sempre più difficile trovare acquirenti in grado di adempiere l'impegno relativo al volume del tradizionale contratto *take or pay*. In questi mercati, i compratori spesso cercano di minimizzare il rischio indicizzando il prezzo a un indicatore del mercato del gas, in quanto potrebbe essere molto difficile vendere gas indicizzato alle quotazioni del petrolio in un mercato concorrenziale del gas; i clienti vincolati, inoltre, sono in ampia misura scomparsi. Per contro, un obbligo di volume associato a un indicatore del mercato concorrenziale del gas consente al compratore di rivendere sul mercato i volumi in surplus con pochissime perdite rispetto a quanto è obbligato a pagare dalla clausola di indicizzazione. Di conseguenza, una porzione significativa del rischio di mercato è migrata a monte. A fronte dei rischi politici e di mercato derivanti dagli investimenti in GNL, l'integrazione a valle e la creazione di un portafoglio diversificato di fonti di rifornimento potrebbero essere una buona strategia d'investimento per i produttori.

Un problema è costituito dal fatto che il prezzo della diversificazione (ossia la partecipazione a diversi mercati con un portafoglio diversificato di fonti di rifornimento) è talmente elevato che poche società possono permetterselo. Ciò tende a favorire le grandi società che dispongono di ingenti capitali, ma lascia spazio anche a operatori di nicchia, in grado di focalizzarsi su una situazione specifica che sono in grado di controllare.

L'integrazione nell'industria del GNL ha anche un altro aspetto. Per i compratori che esercitano ancora un qualche controllo sui propri mercati, la possibilità d'acquistare una posizione a monte nella produzione (considerata di solito l'anello più remunerativo della filiera) offre un sistema d'integrazione a monte. La Kogas, in Corea, è stata uno dei primi compratori ad acquistare una partecipazione a monte ottenendo una cointeressenza nel progetto Rasgas 1 nel Qatar. La stessa strada è stata seguita dalla Chinese National Offhsore Oil Company (CNOOC), che ha comprato una partecipazione nel progetto della Piattaforma nordoccidentale australiana, nell'ambito del contratto di acquisto con la Provincia di Guangdong, e ha negoziato una posizione analoga nel progetto indonesiano per il terminale di Tangguh della BP, in cambio del contratto per il terminale della Provincia di Fujian.

La Tokyo Electric e la Tokyo Gas, per citare altri due esempi, hanno acquistato una partecipazione nel progetto per lo sfruttamento del giacimento di Bayu Undan nel Mare di Timor. Significativamente, la ConocoPhillips (la società venditrice per il giacimento di Bayu Undan) ha ribaltato il proprio ruolo acquistando una posizione per lo sfruttamento del giacimento di North Field nel Qatar, in cambio di un contratto di fornitura della Qatargas per il mercato statunitense. In questo caso, ConocoPhillips offre l'accesso al mercato statunitense attraverso la sua affiliata commerciale negli Stati Uniti.

Determinazione del prezzo, costi di trasporto e netback del GNL

Il prezzo al quale il GNL può essere venduto vantaggiosamente viene spesso calcolato tenendo conto dei costi di sfruttamento del giacimento, liquefazione, trasporto in cisterne e rigassificazione. Questo approccio è definito determinazione del prezzo in base al principio del 'costo del servizio', in quanto presuppone che i prezzi siano pilotati dai costi.

Non è questo, però, il modo in cui funziona la determinazione del prezzo del GNL e del gas naturale trasportato via gasdotto in un mercato concorrenziale. Il gas è un bene interscambiabile: il suo valore proveniente da due diverse fonti resta uguale a prescindere dalle eventuali differenze nelle strutture dei costi sostenuti dai fornitori. Dopo i fallimentari esperimenti con i prezzi

controllati alla fonte basati sul principio del costo del servizio, sia gli Stati Uniti sia il Canada hanno scelto, negli anni Settanta, una strada diversa, optando per un sistema in cui è la concorrenza sul mercato a determinare i prezzi.

Il meccanismo di determinazione del prezzo che consente al venditore di fissare per la sua produzione un prezzo che ne rispecchi il valore di mercato (al netto dei costi di trasporto) è detto *netback*. La **fig. 18** illustra la differenza tra il prezzo basato sul principio del costo del servizio e il netback, prendendo come esempio un ipotetico progetto di GNL per il trasporto di gas nella sezione statunitense della costa del Golfo da un impianto di liquefazione a 6.200 miglia nautiche di distanza (grosso modo la distanza dalla Nigeria). Se il costo alla fonte del fornitore è di 0,80 dollari, egli potrebbe giustificare il suo progetto in base al principio del costo del servizio qualora il prezzo del GNL rigassificato fosse fissato a 3,26 dollari. Se egli fosse soggetto alle regolamentazioni delle imprese di pubblica utilità, questo è il prezzo che potrebbe praticare. Tuttavia, in un mercato concorrenziale in cui il prezzo è di 4 dollari, il suo netback è di 1,42 dollari, di molto superiore a 0,80 dollari che avrebbe ricevuto in base al principio del costo del servizio, il che gli consente di trattenere una certa rendita economica.

Per molti anni, i mercati mondiali del gas erano costituiti da una serie di scambi bilaterali di gas trasportato via gasdotto o di GNL, isolati e scarsamente interrelati. Le rigidità del contratto a lungo termine, caratterizzato dall'interdipendenza tra fonti di rifornimento, trasporto

fig. 18. Confronto tra la determinazione del prezzo del GNL in base al principio del costo del servizio e del netback, in un ipotetico trasporto di GNL negli USA. Si assumono un costo alla fonte di 0,80 dollari, due treni di 3,3 Mt, un nuovo impianto, una distanza di 6.200 miglia nautiche dalla costa statunitense del Golfo del Messico, un prezzo di mercato di 4 dollari.

in metaniere e terminali di ricezione, rendevano difficili transazioni a breve termine o spot. Il commercio di gas naturale via gasdotto, in ragione del rigido collegamento fisico tra fonti e mercati era, se possibile, ancora più vincolato alla dimensione regionale. Di conseguenza, il commercio internazionale di gas operava all'interno di una serie di mercati regionali isolati e scarsamente o niente affatto interrelati.

Questi rigidi modelli cominciarono ad allentarsi negli anni Novanta, quando le eccedenze di GNL sul mercato dell'Asia-Pacifico e la presenza di una capacità non impegnata del terminale ricevente (specialmente negli Stati Uniti) resero possibili transazioni a breve termine. Sebbene rappresentassero una percentuale ancora ridotta del commercio internazionale globale, queste transazioni a breve termine cominciarono a creare collegamenti pilotati dal prezzo al di fuori dei tradizionali mercati ristretti di tipo regionale. Cominciava così a emergere un 'mercato mondiale del gas'.

Tuttavia, il mercato mondiale del gas non può avere le stesse caratteristiche del mercato mondiale del petrolio, assai più flessibile. Gli elevati costi di trasporto del GNL continuano a preservare dalla concorrenza interregionale determinati collegamenti regionali di offerta e domanda. Quando si verifica un surplus di capacità negli impianti di liquefazione e nelle metaniere, i fornitori potrebbero essere pronti a competere in mercati distanti. A tal fine, tuttavia, dovrebbero essere disposti a operare con un costo marginale, recuperando meno degli utili attesi sul capitale investito.

Considerando le possibili esportazioni di GNL verso la costa occidentale dell'America Settentrionale, incluse quelle dalle regioni occidentali dell'America Meridionale, se ne deduce che solo per Trinidad e Tobago, nel bacino dell'Atlantico, i costi di trasporto di GNL verso gli Stati Uniti sono inferiori a quelli del trasporto in Europa. Per il Medio Oriente, i costi di trasporto verso l'Europa meridionale (Spagna) sono inferiori a quelli verso il Giappone, ma i costi di trasporto nell'Europa settentrionale (Belgio) sono pressoché identici. Non sorprende che per le forniture provenienti dal bacino del Pacifico orientale i costi di trasporto verso la costa occidentale siano inferiori a quelli del trasporto nel Nordest asiatico, ma le forniture asiatiche sono più vicine al Giappone.

È evidente come carichi spot geograficamente distanti possano competere pressoché ovunque nel mondo su una base di costi diretti nei periodi in cui vi è un surplus di capacità, ma subiscano una notevole penalizzazione in termini di costo quando i fornitori cercano di recuperare integralmente i costi pieni sostenuti in un mercato stretto.

Gli elevati costi di trasporto verso mercati più distanti, come la costa statunitense del Golfo del Messico o il Nordest asiatico, sono parzialmente compensati dal fatto che in tali mercati il GNL tende ad avere un prezzo di

sbarco più alto, in particolare se il Medio Oriente è destinato a diventare la fonte marginale di GNL per i mercati mondiali. Negli Stati Uniti, Henry Hub è diventato il punto di riferimento del prezzo per i mercati del gas statunitensi. I prezzi in altri mercati regionali sono riferiti ai prezzi nell'Henry Hub in virtù di differenziali di base, che tendono a riflettere i costi di trasporto dall'Henry Hub al mercato in questione. I differenziali di base effettivi possono essere superiori o inferiori a quelli che potrebbero comportare i costi di trasporto, a seconda della relativa forza o debolezza di tale mercato.

Se il Medio Oriente si accinge effettivamente a diventare il fornitore marginale di GNL per i mercati mondiali, è possibile immaginare un sistema di differenziali di base che riflettano i costi di trasporto del GNL dal Medio Oriente ai terminali dei vari mercati. La **fig. 19** illustra come potrebbero configurarsi questi differenziali di base, assumendo costi di trasporto in tipiche metaniere di 138.000 m^3.

Il Qatar ha valutato l'opportunità di utilizzare treni di liquefazione di GNL e metaniere più grandi per minimizzare i costi di trasporto in mercati distanti. Se il Qatar dovesse rifornire la sezione statunitense della costa del Golfo con contratti a lungo termine, servendosi di metaniere dedicate di maggiori dimensioni, ciò tenderebbe a ridurre il differenziale di base per quel mercato. La fig. 19 mostra anche come l'uso di metaniere da 200.000 m^3 ridurrebbe i differenziali di base di circa 0,14 dollari.

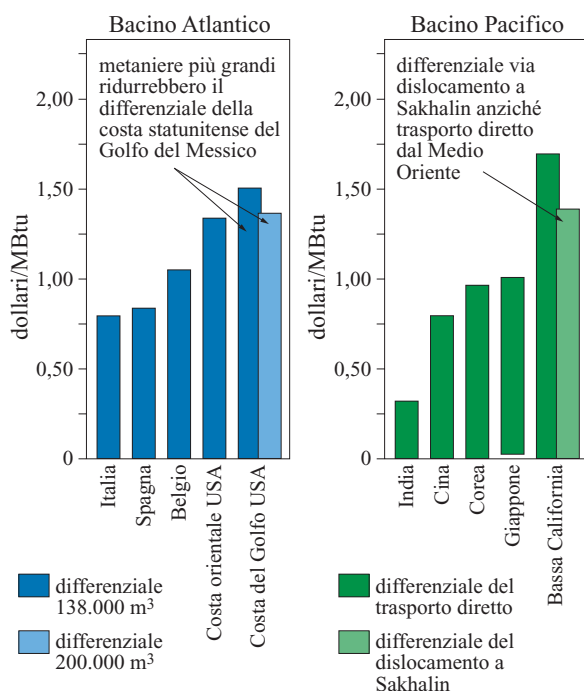



fig. 19. Differenziali di base per un hub di GNL localizzato nel Medio Oriente, con trasporto in metaniere di 138.000 m^3.

Non esistono ancora terminali di ricezione nella costa occidentale statunitense o messicana, ma sono attivamente allo studio diverse proposte. Il differenziale di base della costa occidentale degli Stati Uniti non potrà probabilmente essere stabilito facendo riferimento a viaggi che provengono dal Medio Oriente, in quanto numerosi fornitori del bacino del Pacifico che riforniscono il Nordest asiatico sarebbero in grado di effettuare spedizioni di GNL in quel mercato a un prezzo inferiore rispetto a quello praticato dal Qatar. La fig. 19 offre una comparazione tra il differenziale che si avrebbe se il gas fosse trasportato direttamente dal Qatar e il differenziale che si avrebbe dislocando il gas di Sakhalin dal Giappone alla Bassa California. Se Sakhalin accettasse dalla Bassa California lo stesso netback che otterrebbe in parità con spedizioni dal Medio Oriente al Giappone, ciò potrebbe ridurre di 0,31 dollari il differenziale di base della spedizione diretta nella costa occidentale statunitense.

L'affermarsi di operazioni di arbitraggio per collegare i prezzi tra regioni

Una parte importante di questo nuovo modello del commercio è l'affermarsi dell' arbitraggio tra mercati. L'arbitraggio consente alla società commerciale di dirottare i carichi verso quei mercati che offrono i netback più alti. Tuttavia, per poter effettuare operazioni di arbitraggio occorre un surplus di capacità delle metaniere e dei terminali di ricezione che consenta di sfruttare le opportunità di mercato quando si presentano. Parte della capacità eccedente è il risultato del normale squilibrio tra offerta e domanda, che può essere utilizzato, quando disponibile, per ricercare i netback più convenienti.

La lunghezza media del viaggio di una nave metaniera per volumi a breve termine è di solito notevolmente superiore a quella di un viaggio associato a un contratto di fornitura a lungo termine. Ciò indica l'importanza della capacità eccedente delle metaniere per il raggiungimento di mercati che potrebbe risultare difficile servire economicamente sulla base di contratti a lungo termine. Tuttavia, le società possono scegliere di creare una capacità eccedente di metaniere e terminali al fine di trarre vantaggio da operazioni di arbitraggio, sebbene la creazione deliberata di un surplus di capacità non sia priva di costi. Creare un'eccedenza di capacità produttiva annua del 25% significa aumentare di circa il 10% i costi della rigassificazione.

La creazione di un surplus di capacità nella liquefazione o nelle metaniere attraverso l'acquisto di nuove infrastrutture è notevolmente più costosa. Un surplus di capacità del 25% può far aumentare di circa il 22% i costi di liquefazione e di circa il 21% il costo delle metaniere. Nel caso delle navi, tuttavia, per il commercio a breve termine si tende a utilizzare metaniere usate che non sono più adibite al servizio originario. In questo caso, i costi possono essere notevolmente ridotti rispetto a quelli

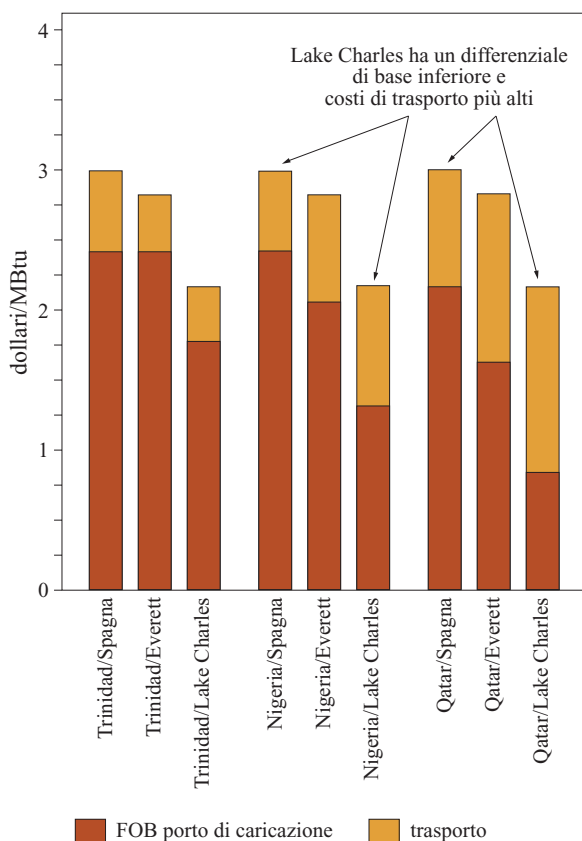



fig. 20. Netback per i porti di carico di Trinidad e Tobago, Nigeria e Qatar da terminali in Spagna e Stati Uniti, assumendo che l'operazione di arbitraggio avvenga tra il prezzo ex ship di 3 dollari di una consegna da Trinidad a Huelva, in Spagna, e quello di una consegna da Trinidad a Everett, Massachusetts.

di un investimento fatto per aumentare la capacità produttiva di navi nuove.

Il teatro privilegiato delle operazioni di arbitraggio interregionali è stato, tradizionalmente, il bacino dell'Atlantico, dove i principali fornitori sono stati Trinidad e Tobago e Nigeria e i mercati di destinazione Stati Uniti ed Europa (principalmente la Spagna). Il gas viene indirizzato verso il mercato che offre i migliori netback e i flussi si spostano di conseguenza. Un altro tipo di arbitraggio si è sviluppato tra i mercati del Nordest asiatico e quelli del bacino dell'Atlantico, con spedizioni di gas dal Medio Oriente. I fornitori mediorientali, in primo luogo il Qatar, sono in una posizione tale da poter esportare il gas in Asia o nella regione atlantica a seconda della convenienza del mercato.

La **fig. 20** illustra il funzionamento di questo tipo di arbitraggio utilizzando come esempio una delle operazioni più diffuse nel bacino dell'Atlantico. Nell'esempio si assume un esportatore di Trinidad e Tobago, per il quale sia indifferente esportare a Huelva, in Spagna, o a Everett, sulla costa orientale degli Stati Uniti, in quanto i netback sono uguali in entrambi i mercati. Il fornitore in questione avrà a Huelva un prezzo ex ship di 3 dollari; il netback a Everett sarà invece di 2,82 dollari (un prezzo inferiore compensato dai minori costi di trasporto).

Lake Charles, nella sezione statunitense della costa del Golfo, presenta due svantaggi rispetto a Everett: ha un differenziale di base inferiore su Henry Hub ed è più lontano dalle fonti di rifornimento di GNL. Pertanto, in questo caso, per l'esportatore di Trinidad e Tobago può essere indifferente la scelta tra Huelva o Everett, ma entrambe offrono netback superiori rispetto a Lake Charles.

Quando l'arbitraggio è effettuato tra Everett e Huelva, sia la Nigeria sia il Qatar riceveranno in Spagna netback più alti di quelli che possono realizzare a Everett o Lake Charles. Quando i prezzi fluttuano sulle due sponde dell'Atlantico, i punti di bilanciamento dell'arbitraggio si spostano con essi e le spedizioni di GNL tendono a indirizzarsi verso i mercati che offrono i netback migliori.

I prezzi hanno subito notevoli fluttuazioni sulle due sponde dell'Atlantico, offrendo ampie opportunità di arbitraggio. La **fig. 21** presenta una comparazione dei netback in alcuni mercati, dal 2000 al 2004. Poiché i costi di trasporto da Trinidad e Tobago e dalla Nigeria alla Spagna sono pressoché identici, i netback dei due mercati per i fornitori sono simili. Trinidad e Tobago è avvantaggiato per il trasporto a Lake Charles e quindi dovrebbe avere un netback più alto rispetto alla Nigeria. I netback illustrati

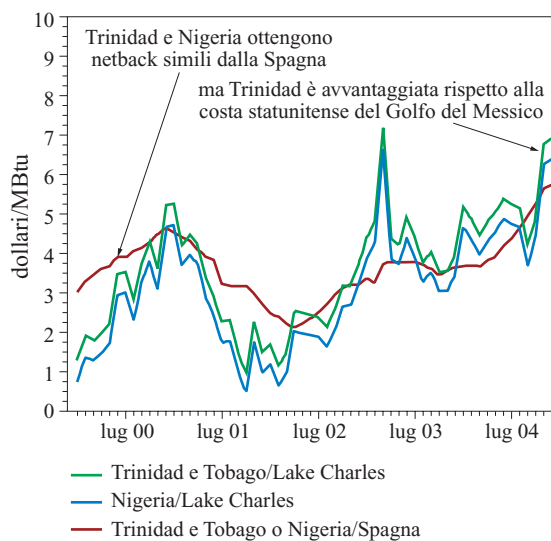



fig. 21. Esempi di netback per alcune operazioni di arbitraggio nel Bacino Atlantico, ottenuti da Trinidad e Tobago e Nigeria in Spagna e costa statunitense del Golfo del Messico. I prezzi statunitensi sono prezzi di mercato; i prezzi spagnoli sono prezzi di importazione e comprendono importazioni con termini contrattuali relativamente stabili.

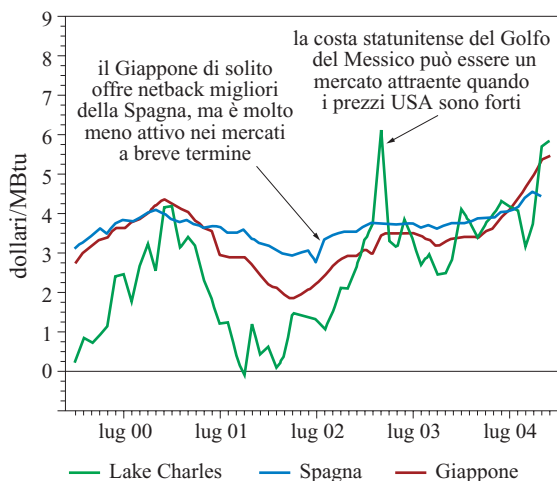



fig. 22. Netback realizzati dal Medio Oriente nella costa statunitense del Golfo del Messico, in Spagna e Giappone, e relative opportunità di arbitraggio. I prezzi USA sono prezzi di mercato; i prezzi spagnoli e giapponesi sono prezzi di importazione e comprendono importazioni con termini contrattuali relativamente stabili.

nella fig. 21 sono calcolati assumendo un trasporto in metaniera con quote di capacità di trasporto pienamente allocate. In periodi di eccedenza di capacità, le quote saranno scontate, spostando il punto di equilibrio dell'arbitraggio verso fonti di rifornimento più distanti.

L'assenza di terminali di GNL sulla costa orientale del Pacifico ha impedito lo sviluppo in quest'area di operazioni di arbitraggio analoghe a quelle praticate nel bacino dell'Atlantico. Tuttavia, sia questo bacino sia quello del Pacifico sono collegati attraverso il Medio Oriente, che può agire come 'fornitore oscillante' dell'Asia e dell'Atlantico. Ciò è illustrato nella **fig. 22**, che mostra i netback realizzati dal Qatar nella costa statunitense del Golfo del Messico, in Spagna e in Giappone.

I dati relativi ai prezzi del Giappone, come quelli della Spagna, riguardano tutte le importazioni di GNL e quindi tengono conto dell'effetto stabilizzante delle forniture vincolate a contratti di lungo periodo. Quando i prezzi statunitensi sono stati forti, hanno offerto i migliori netback al Medio Oriente. Il Giappone offre, di solito, migliori netback rispetto alla Spagna, ma poiché ha un mercato a breve termine assai più limitato il commercio dei volumi mediorientali tende a focalizzarsi in Europa.

Gli attivi sforzi per installare terminali di GNL sulla costa occidentale degli Stati Uniti e in Messico, sia per i mercati messicani sia per l'approvvigionamento della California, aprono la possibilità di effettuare operazioni di arbitraggio anche nel bacino del Pacifico, analogamente a quanto avviene in quello Atlantico, anche se, per varie ragioni, i due mercati saranno diversi. I differenziali di base del GNL saranno basati sul dislocamento dei rifornimenti provenienti dalla regione Asia-Pacifico nel Nordest asiatico, anziché sul trasporto diretto dal Medio Oriente. Per es., un dislocamento a Sakhalin (che ha un costo di 0,31 dollari inferiore rispetto a una spedizione diretta dal Medio Oriente) è stato utilizzato nella fig. 19 per stabilire il differenziale di base per la Bassa California, relativamente al Medio Oriente. Inoltre, le distanze sono maggiori per l'abbinamento fonte della costa del Pacifico/mercato, con il risultato che occorre una capacità di metaniere assai maggiore per trarre vantaggio da una situazione di arbitraggio. Per es., il trasporto di GNL da Bontang all'Indonesia richiederà il doppio delle metaniere necessarie per il trasporto di una identica quantità alla costa occidentale dell'America Settentrionale.

James T. Jensen
Jensen Associates
Weston, Massachusetts, USA

3.1

Politiche petrolifere tra Stato e mercato

3.1.1 Petrolio ed economia: un nesso imprescindibile

Gli Stati moderni hanno da sempre considerato il petrolio, e l'energia in genere, come un bene del tutto specifico nel complessivo panorama delle attività economiche. La rilevanza che il suo crescente impiego assumeva nello sviluppo delle economie, nella distribuzione della ricchezza all'interno dei e tra i paesi consumatori, così come tra questi e i paesi produttori, nei rapporti di forza internazionali e sulla sicurezza nazionale, nei processi di trasformazione sociale, ha indotto negli Stati il convincimento che le scelte in tale materia non potessero essere interamente delegate ai meccanismi di mercato, alle grandi corporazioni che ne avevano il controllo, agli Stati produttori da cui si dipendeva, agli organismi internazionali.

Ragione e obiettivo delle politiche pubbliche in campo energetico (convenzionalmente indicate come politiche energetiche) era, sotto il profilo formale, la salvaguardia degli interessi superiori che le classi governative (ma talora gli stessi privati) reputavano potessero essere individuati e tutelati solo dagli Stati. Un convincimento che nasce e si consolida alla fine dell'Ottocento, nei circoli militari prima ancora che nelle élite governative, sul presupposto che il nuovo ordine internazionale che andava a prefigurarsi, l'ascesa o il declino delle potenze, dipendessero, più che in passato, dalla forza della sua base industriale. Un paese con centinaia di milioni di contadini non avrebbe contato militarmente rispetto a chi poteva disporre di ampie disponibilità di carbone, acciaio, ferro. Su questo si basava la supremazia, non solo economica (Wright, 1990), che gli Stati Uniti d'America andavano acquisendo sui paesi europei.

Nel 1901 lo storico britannico Leo Amery ammoniva che le potenze vincenti saranno quelle che avranno la base industriale più grande; coloro che possederanno la potenza industriale e il potere dell'invenzione e della scienza saranno in grado di sconfiggere gli altri. «Le vicende del successivo mezzo secolo avrebbero confermato queste previsioni. [….] Per merito della scienza e della tecnologia la produttività industriale divenne una componente ancora più essenziale della potenza di una nazione. Alterazioni nei contributi internazionali alla produzione industriale si rifletterono sui cambiamenti internazionali a livello di potenza militare e di influenza diplomatica» (Kennedy, 1987).

Nella correlazione tra scienza, tecnologia e industria, l'energia era una variabile cruciale. Il petrolio più delle altre fonti; il suo valore d'uso (misurato dal costo opportunità del non disporne) era notevolmente superiore al prezzo pagato e al peso specifico che aveva nella formazione del reddito. Lo straordinario ciclo di innovazioni tecnico-scientifiche che si era manifestato a cavallo tra Ottocento e Novecento[1] aveva rafforzato la biunivoca correlazione tra progresso economico e domanda di energia commerciale[2] avviatasi con la Rivoluzione Industriale. Di tale ciclo, il petrolio era elemento imprescindibile, così da divenire fattore obbligato nelle funzioni di produzione e trasversale a ogni altra attività. Storia economica e storia energetica evidenziano che la diffusione delle grandi innovazioni ha sempre richiesto, ed è stata resa possibile da, nuovi modi di impiego di fonti di energia note anche da lunghissimo tempo, derivandone, ogni volta, un punto di rottura verso l'alto delle traiettorie di sviluppo (Clô, 1993).

---

[1] Tra esse: lampada a filamenti (Swan ed Edison, nel 1880), motore a scoppio (Benz, nel 1885), processo elettrolitico di produzione dell'alluminio (Hall e Héroult, nel 1886), primo volo (fratelli Wright, nel 1903), gomma sintetica (Hofmann, nel 1909), sintesi dell'ammoniaca (Haber e Bosch, nel 1913).

[2] Come *energie commerciali* si intendono le fonti di energia che entrano in una qualsiasi transazione di mercato. Tra le energie non commerciali sono comprese, in particolare, le biomasse diverse da quelle industrialmente prodotte e commercializzate.

tab. 1. Sviluppo dell'economia mondiale in relazione al petrolio (1900-2004)

Anno	Reddito* (10^{12} dollari al 2001)	Consumo energia** (Mtep)	Consumo petrolio		Popolazione (10^9)	Reddito pro capite (10^{12} dollari al 2001)	Consumo energia pro capite (tep)	Consumo petrolio pro capite (tep)	Consumo energia per unità di reddito (tep/dollari al 2001)
			(Mtep)	(%)					
1900	1,09	0,55	0,02	3	1,60	0,68	0,34	0,01	0,50
1950	6,70	1,85	0,52	28	2,52	2,66	0,73	0,21	0,28
1960	10,70	3,01	1,07	36	3,02	3,54	1,00	0,35	0,28
1970	17,50	5,02	2,25	45	3,70	4,73	1,36	0,61	0,29
1980	25,30	6,64	2,97	45	4,44	5,70	1,50	0,67	0,26
1990	34,20	8,12	3,14	39	5,29	6,47	1,53	0,59	0,24
2000	46,00	9,08	3,54	39	6,08	7,57	1,49	0,58	0,20
2004	50,09	10,22	3,77	37	6,38	7,85	1,60	0,59	0,20

* PIL globale.
** Energia commerciale.
Fonti: Reddito 1900 e 2004: nostre stime da fonti varie; 1950-2000: Worldwatch Institute (2003). Energia e petrolio 1900-1960: Cipolla (1977); 1970-2004: BP (2005). Popolazione 1900-1990: Livi Bacci (1998); 2000: Worldwatch Institute (2003); 2004: nostre stime.

Sono sempre state le specificità qualitative delle diverse fonti a guidarne i processi di sostituzione e a determinare, in ogni fase storica, la supremazia di una di esse sulle altre, indipendentemente dalla loro abbondanza e dai prezzi relativi.[3] È grazie al petrolio che l'economia mondiale conosce nel secolo scorso la sua più straordinaria fase espansiva (**tab. 1**), con un aumento del reddito reale, come misurato dal PIL globale, di circa 47 volte, di 12 volte del PIL *pro capite*, di 4 volte della popolazione. Una crescita che spiega l'80-90% dell'aumento dei consumi di energia di circa 19 volte, per circa la metà trainato da quelli di petrolio. Sebbene le sue prime applicazioni risalgano alla seconda metà dell'Ottocento, è solo con il nuovo secolo che la penetrazione del petrolio nei bilanci energetici dei paesi più avanzati diviene significativa, lungo un profilo di crescita dei consumi – secondo la legge del raddoppio ogni dieci anni proposta dal francese Ailleret (1963) – che vede aumentare il consumo di petrolio tra il 1910 e il 1950 fino a circa 500 milioni di tonnellate. La stabilità dei suoi prezzi nominali, intorno a 1,80 $/bbl, e il calo di quelli reali, che le grandi compagnie petrolifere (*majors*)[4] sono in grado di assicurare,[5] favoriscono un ulteriore balzo dei consumi di 5 volte a 2,3 miliardi di tonnellate nel 1970. Forte di una crescente competitività, il petrolio diviene la prima fonte di energia, detronizzando definitivamente la secolare supremazia del carbone.

La grave recessione delle economie e i profondi processi di aggiustamento che seguono l'imprevisto, ma non imprevedibile, incremento di oltre 9 volte dei prezzi reali del petrolio (**fig. 1**),[6] fino a punte di 40 $/bbl nel 1980 (a seguito, ma non solo a causa, delle due crisi petrolifere del 1973-74 e 1979-80), producono un momentaneo

[3] Se così non fosse, il carbone avrebbe mantenuto sempre una posizione dominante, data la sua maggiore abbondanza fisica e i suoi prezzi minori. Così accadde all'inizio del Medioevo, quando il mulino ad acqua si diffuse con grande rapidità in tutta Europa; ancora cinque secoli dopo, quando l'impiego dell'energia idraulica per l'azionamento di macchine si estese a un gran numero di processi produttivi; e ancora dalla seconda metà del Settecento quando si avviò l'era del carbone, «elemento strategico del sorgere della civiltà industriale» (Cipolla, 1977) che rese pienamente evidente l'essenzialità dell'energia per la crescita delle economie.

[4] Con *majors* si fa riferimento alle sette grandi imprese petrolifere che dominarono il mercato petrolifero internazionale (al di fuori degli Stati Uniti e dell'Unione Sovietica) sino alla fine degli anni Settanta: Standard Oil of New Jersey, fondata da David Rockefeller nel 1870 (poi Exxon, dal 1998 Exxon-Mobil); Royal Dutch Shell, costituita nel 1907 dalla fusione dell'olandese Royal Dutch con la britannica Shell Transport; British Petroleum (BP), costituita nel 1901 con il nome Anglo-Persian Oil Company; Gulf Oil, sorta nel 1907 e assorbita nel 1994 dalla Chevron; Chevron, prima Standard Oil of California, sorta nel 1911 dallo smembramento della Standard, così come la Mobil Oil; Texaco, sorta all'inizio del secolo scorso.

[5] I prezzi medi di listino (*posted price*) del greggio Arabian Light (preso a riferimento per la fissazione dei greggi quotati nell'emisfero orientale) si aggirarono, tra il 1950 e il 1970, su 1,75-1,80 $/bbl, con punte di 2,10 dopo la crisi di Suez del 1956.

[6] I prezzi medi dell'Arabian Light passarono da 1,80 $/bbl del 1970 a 35,9 nel 1980, pari a circa 100 dollari a moneta 2004.

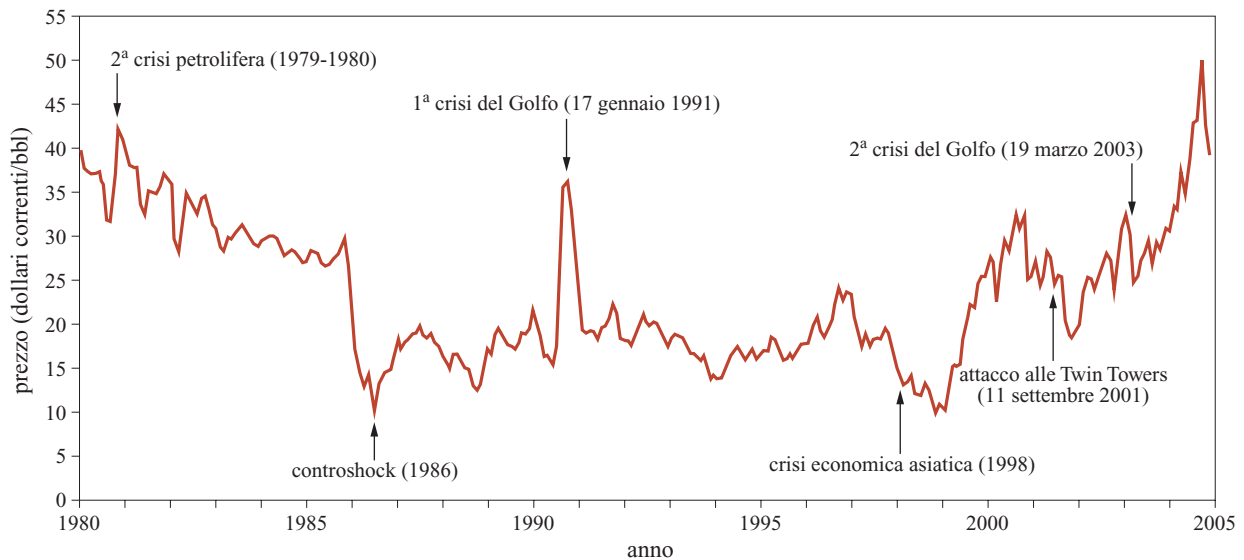



fig. 1. Andamento dei prezzi internazionali del petrolio.

punto di discontinuità nel profilo di crescita dei consumi, quale effetto combinato di forti miglioramenti nell'efficienza d'uso dell'energia, mutamenti nei mix produttivi, sostituzione dell'olio con carbone, nucleare, gas naturale. Un calo concentrato soprattutto nei paesi membri dell'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries), che quasi ne dimezzano la produzione. Il pendolo del mercato avrebbe, tuttavia, ripreso a giocare a favore del petrolio: per il combinarsi del controshock dei prezzi del 1986[7] con una sempre più sostenuta crescita delle economie, specie di quelle in via di sviluppo, e l'avvio di una nuova fase espansiva dei suoi consumi si è arrivati a nuovi massimi nel 2004 pari a 4,2 Gt (circa 1 Gt in più del precedente record del 1979).

Questa crescita della domanda, scontrandosi con una sostanziale saturazione della capacità produttiva disponibile (*spare capacity*)[8] e con le gravi tensioni politiche internazionali seguite al tragico attacco alle Twin Towers di New York dell'11 settembre 2001, ha finito per ripercuotersi sui prezzi del petrolio, con un loro aumento tra 1999 e 2004 di oltre il 100%, a valori medi prossimi ai 40 $/bbl e previsioni che taluni spingono a oltre 100 dollari.[9] Questa crescita (Clô, 2004b,c), imprevista, ma ancora una volta non imprevedibile, ha fatto svanire l'illusione che il petrolio fosse destinato a contare sempre meno sulle sorti delle economie mondiali. Così non è stato, ove si consideri che, per la quarta volta negli ultimi tre decenni (**fig. 2**), la crescita dei prezzi del greggio ha preceduto o ha coinciso con una prolungata fase di stagnazione delle economie, mentre i recenti forti rialzi ne minacciano la ripresa.

Così verosimilmente non sarà in futuro, ove si ponga attenzione ai recenti e condivisi scenari energetici (IEA, 2004b) che proiettano una crescita esponenziale della domanda di energia; ne deriva, dato lo stato delle tecnologie e la ridotta accettabilità sociale del nucleare e del carbone, una parallela crescita della domanda di petrolio, che si prevede rimarrà prima fonte di energia. Come assicurare, in uno scenario politico internazionale divenuto dopo l'11 settembre 2001 molto più instabile e incerto, un armonico sviluppo degli ingenti investimenti[10] che si stimano necessari a garantire un pieno equilibrio tra domanda potenziale e offerta incrementale è la grande e complessa sfida che sta di fronte ai governi del mondo. All'inizio del 21° secolo in termini non diversi da quanto accadeva all'inizio del 20°. Una sfida da cui dipendono le sorti dell'economia ma, ancor prima, la sopravvivenza di una larga parte della popolazione mondiale.[11]

---

[7] A minimi nel 1986 sotto i 10 $/bbl e a valori medi negli anni Novanta di 15-16 $ correnti, salvo le punte oltre i 35 che si ebbero nella Prima Guerra del Golfo del 1991 e i minimi a 10 $ che seguirono la crisi economica asiatica del 1998.

[8] Con *spare capacity* si intende la capacità produttiva attivabile nel brevissimo termine e sostenibile nel tempo senza produrre alcuna sorta di danno alla potenzialità estrattiva dei giacimenti.

[9] La previsione è condivisa da diversi analisti; da ultimo dalla banca d'affari Goldman Sachs nel rapporto *US Energy: Oil* del marzo 2005.

[10] L'IEA prevede un fabbisogno di investimenti nell'industria petrolifera mondiale di 3.000 miliardi di dollari, nel periodo 2002-2030, pari a circa 105 miliardi di dollari l'anno (IEA, 2004b).

[11] La popolazione mondiale priva di energia elettrica ammontava nel 2002 a circa 1,5 miliardi di persone, mentre quella che non disponeva di alcuna fonte commerciale ammontava a 2,6 miliardi.

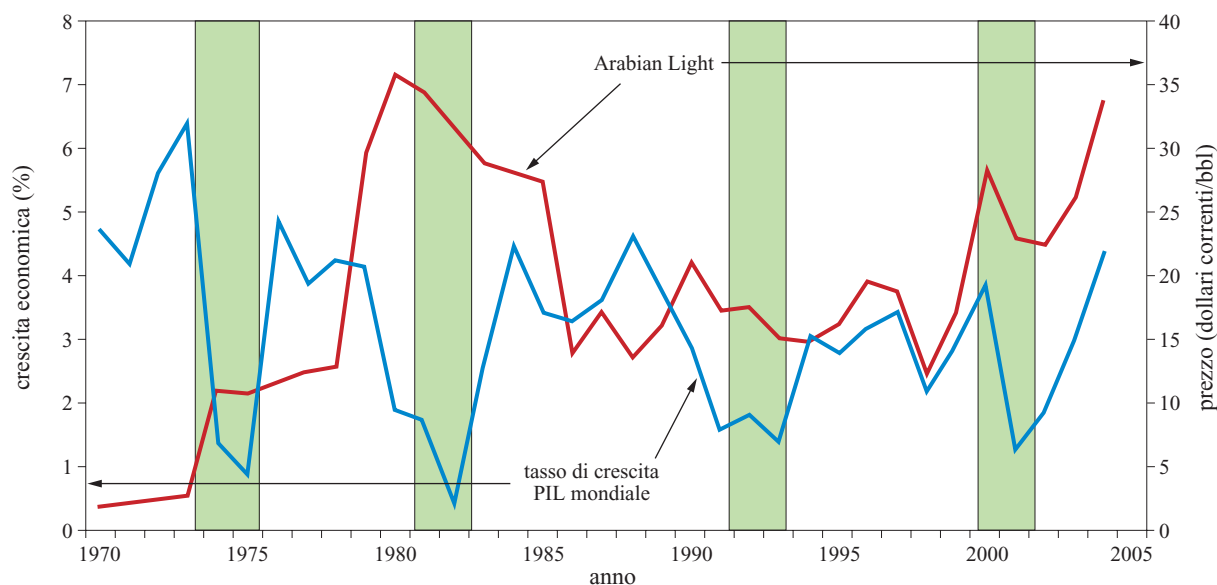



fig. 2. Prezzo del petrolio e crescita economica mondiale.

3.1.2 Petrolio e politica: le lezioni della storia

Non si avrebbe una chiara visione dello svolgersi nel secolo scorso delle vicende sui mercati del petrolio, sia internazionali sia interne ai singoli paesi, e delle ragioni che vi hanno motivato l'intrusione degli Stati, se si volgesse l'attenzione solo alla stretta correlazione tra petrolio e progresso economico e si escludessero quelle ragioni della politica che vi hanno, invece, svolto da sempre un ruolo di primaria rilevanza. Con il petrolio, lo sviluppo economico, prima quasi interamente basato sugli utilizzi di carbone di origine interna, si disgiunge dalla proprietà della fonte di energia di cui più abbisogna e su cui incardina il suo futuro. La distribuzione geografica della domanda di petrolio tende progressivamente a divaricarsi dalla distribuzione geografica dell'offerta, con la prima concentrata in America Settentrionale, Europa, Giappone, e successivamente altri paesi asiatici, e la seconda in Medio Oriente, Africa settentrionale, America Meridionale, Unione Sovietica (poi Russia).

I paesi che dominano sul piano industriale divengono sempre più dipendenti dall'estero sul piano energetico, derivandone rischi e situazioni di vulnerabilità economica e politica. Con il petrolio l'energia cessa di essere fatto prevalentemente economico per divenire motivo e arena di scontro politico tra gli Stati importatori, tra questi e gli Stati esportatori, tra imprese e Stati. La posta in gioco è alta: acquisire il diretto controllo delle risorse petrolifere, accrescere la sicurezza dei rifornimenti, consolidare la propria forza nei confronti di altri paesi, accaparrarsi la rendita mineraria. Per comprendere appieno le dinamiche dei mercati, i processi di sostituzione tra le fonti di energia, l'evolversi dei loro prezzi relativi, l'allocazione geografica degli investimenti, non si può prescindere dalle valenze politiche in essi sempre presenti, anche se sarebbe altrettanto erroneo ricondurvi ogni tipo di spiegazione. Allo stesso modo, queste valenze hanno sempre condizionato le politiche internazionali e militari delle grandi potenze, segnatamente di quella statunitense.

Di tali valenze era già consapevole nel 1912 la Germania, seconda potenza industriale, quando, per il tramite della Deutsche Bank, già interessata alla costruzione di un collegamento ferroviario con Baghdad, acquistò il 25% della Turkish Petroleum Company,[12] titolare di permessi di ricerca e sfruttamento del petrolio nei territori di Mossul e Baghdad. Ne era consapevole la Russia che, dalla fine dell'Ottocento, si adoperò per attrarre capitali esteri al fine di sviluppare le risorse petrolifere scoperte nel Caucaso (Baku), arrivando a produrre nel 1900 circa la metà della produzione mondiale. Ma, ancor più, ne era consapevole Winston Churchill, quando il 17 luglio 1913, in un dibattito alla Camera dei Comuni sull'Ammiragliato britannico di cui era Primo Lord, sostenne con forza la criticità che la questione petrolifera avrebbe sempre più assunto per la Marina britannica[13] e per la sopravvivenza della stessa nazione: «Se non disporremo di petrolio non potremo disporre di grano,

[12] Altri azionisti erano la Royal Dutch Shell con il 25% e la Anglo-Persian Oil Company con il 50%.

[13] Nel 1913 la Marina britannica aveva già riconvertito il 45% della sua flotta dal carbone di produzione interna alla naphtha derivata da petrolio di importazione, acquisendo, quanto a velocità, un decisivo vantaggio sulla flotta tedesca.

cotone e mille e una materia prima necessarie alla preservazione della forza economica della Gran Bretagna» (Ferrier, 1982). Constatando come (già allora) «il mercato aperto del petrolio stia divenendo una aperta beffa» dichiarò ancora: «la nostra politica di lungo termine è che l'Ammiragliato divenga proprietario diretto e produttore indipendente dei suoi propri approvvigionamenti di petrolio» (Murat, 1969). Questo attraverso tre linee di azione: costituendo una scorta strategica di petrolio, capace di fronteggiare fabbisogni in tempi di guerra e oscillazioni dei prezzi in tempi di pace; acquisendo direttamente petrolio sui mercati internazionali, quando particolarmente conveniente; acquisendo il diretto e pieno controllo di compagnie petrolifere.

Il discorso di Churchill ebbe un enorme impatto sui quotidiani inglesi e sull'intera opinione pubblica e produsse, soprattutto, l'effetto di accelerare il piano di entrata nell'industria petrolifera che il governo aveva già abbozzato. Ciò che avverrà un anno dopo con l'acquisto da parte del Tesoro britannico (attraverso un aumento di capitale di 2 milioni di sterline di allora) della quota di maggioranza dell'Anglo-Persian Oil Company (dal 1935 Anglo-Iranian Oil Company, dal 1954 British Petroleum), compagnia petrolifera costituita nel 1909 dal ricco diplomatico britannico William Knox D'Arcy, che deteneva in un'unica concessione, della durata di 60 anni, rilasciata dallo Scià di Persia, ogni diritto di ricerca, estrazione, esportazione di petrolio nei 4/5 dell'Iran (1,2 milioni di km^2).[14] Non privo di significato è il fatto che l'atto con cui il Parlamento britannico ratificava i patti societari che conferivano al governo una sorta di *golden share*, ricevesse l'autorizzazione reale solo sei giorni prima dello scoppio, nell'agosto 1914, della Prima Guerra Mondiale (Longrigg, 1968). Questo evento dimostra come l'estraneità al mondo del petrolio, l'affidare gli approvvigionamenti alla sola iniziativa privata estera, il non disporre di una propria industria o di strumenti di regolazione dei mercati interni avrebbero significato per ogni Stato, nelle condizioni dei mercati petroliferi di allora, sottostare alla volontà altrui (compagnie estere o loro governi d'origine) rinunciando a essere un'autonoma potenza industriale. A patirne le conseguenze fu soprattutto la Francia, ma fu una condizione comune a tutti. Quinto paese manifatturiero, privo di petrolio, lo Stato francese aveva affidato i suoi (peraltro ridotti) fabbisogni solo alla compagnia statunitense Standard Oil of New Jersey, seguendo una politica quasi liberista, salvo taluni e limitati interventi nei domini fiscale e doganale.[15] Entrata in guerra, la Francia si trovò alla fine del 1917 nella necessità di chiedere soccorso agli Stati Uniti, perché senza più scorte di petrolio, nell'impossibilità di trovare naviglio per alimentare i propri fabbisogni militari (avendo la Gran Bretagna requisito le navi battenti bandiera inglese di cui si avvaleva), con prezzi del greggio sospinti dalla speculazione a livelli stratosferici. Da qui, la forzata necessità del governo francese di avocare a sé ogni decisione in materia petrolifera, con la creazione di un gran numero di organismi pubblici[16] e l'introduzione di un sistema di vincoli che prefigurava di fatto un *monopole d'État*, con lo Stato in posizione di acquirente unico, perché di fronte agli interessi del paese: «qualsiasi considerazione di interesse privato deve sparire»[17] (Murat, 1969). La nascita in Francia, sulla scia della tradizione colbertista,[18] del modello di governo dell'industria petrolifera più dirigista dell'intero Occidente era conseguenza non solo del regime di guerra ma, ancor più, dell'uso del petrolio come arma di pressione politica da parte degli Stati Uniti, con le severe condizioni imposte all'alleato francese per soddisfarne la richiesta di soccorso anche in occasione di successive crisi internazionali.[19] Un'intrusione negli affari interni che la Francia non avrebbe inteso più subire né dai suoi tradizionali alleati occidentali né tanto meno da altri paesi. Come sarebbe accaduto nell'ottobre 1973 quando il mercato internazionale fu sconvolto dall'embargo petrolifero dei paesi arabi.

La drastica decisione presa negli anni Settanta dal governo di Jacques Chirac, con il sostegno dell'intero paese, di lanciare il più grande piano di costruzione di

---

[14] L'accordo col Tesoro britannico assicurava alla società una notevole iniezione di liquidità e uno sbocco nel lungo termine di olio combustibile alla Royal Navy. Dal canto suo, il governo, oltre a vedere assicurate le forniture alla flotta, assumeva un ruolo fondamentale nell'area mediorientale garantendo tutta la sua protezione politica all'espansione dell'Anglo-Persian. Nei suoi confronti il governo si riservava solo il diritto di nomina di due membri del Consiglio di Amministrazione, impegnandosi a non interferire in alcun modo nelle decisioni aziendali. Questo principio è stato riaffermato e sempre rispettato dai successivi governi. Fino al 1964 il Tesoro ha mantenuto la maggioranza assoluta delle azioni della British Petroleum, sino al 1983 quella di controllo, e solo nel 1987 si è avuta la sua definitiva privatizzazione, con il mantenimento in capo al governo, in una prima fase, di alcuni poteri speciali oggi eliminati.

[15] Una prima legge doganale fu adottata in Francia addirittura nel 1864 a protezione delle poche e piccole raffinerie interne, protezione che fu abbandonata nel 1903.

[16] Uno dei più rilevanti fu l'Office National des Combustibles Liquides (ONCL), istituito il 10 gennaio 1925 e dal 1939 sostituito dalla Direction des Carburants.

[17] Dichiarazione del ministro francese degli approvvigionamenti M. Clémentel.

[18] Jean-Baptiste Colbert (1619-1683), Primo Ministro del Re Luigi XIV, perseguì politiche mercantili di sostegno all'industria manifatturiera e alla costruzione di infrastrutture (soprattutto strade, vie fluviali e flotta navale) per l'affermazione della politica di potenza francese in Europa.

[19] Nel 1941 Stati Uniti e Gran Bretagna tagliarono i rifornimenti di petrolio al Giappone per attenuarne le azioni aggressive contro la Cina. Nel 1956, durante la prima crisi di Suez, gli Stati Uniti subordinarono l'aiuto richiesto da Francia e Gran Bretagna alla loro promessa di evacuare la Zona del Canale entro la fine dell'anno (Murat, 1969).

centrali nucleari[20] (oltre 50 nell'arco di poco più di due decenni), per azzerare ogni impiego di petrolio nella generazione elettrica, col sostegno di copiosi e non ancora esauriti aiuti pubblici, non derivava dalla presunta convenienza economica del nucleare rispetto al petrolio, ma dalla volontà di rendere il paese del tutto indipendente nella fonte energetica, l'elettricità, da cui più sarebbe dipeso il futuro progresso economico. Una scelta politica ancor prima che economica.

In Europa le politiche petrolifere sono nate proprio dalle esperienze della Prima Guerra Mondiale e dagli scontri internazionali che ne seguirono per il controllo delle risorse mediorientali. Sono nate come esigenza e volontà di difesa nazionale: bene pubblico cui solo lo Stato avrebbe potuto provvedere.[21] Un convincimento che si sarebbe fortemente radicato nelle istituzioni governative, diplomatiche e militari. È maturata da allora in Europa una volontà generale dei governi e dei parlamenti di intervenire negli affari petroliferi, sottraendone (del tutto o in parte) il controllo all'iniziativa privata, limitando il ruolo dei meccanismi di mercato e le possibili ingerenze esterne. Da qui, la scelta di fondo che l'energia dovesse considerarsi dominio assoluto e parte integrante delle sovranità nazionali, tale da non potersi lasciare all'arbitrio altrui o da essere ceduta a ordinamenti sovranazionali. Questo sarebbe accaduto nella lunga e incompiuta marcia verso un mercato e una politica unica europea: obiettivi conseguiti dalla maggior parte dei paesi per la moneta,[22] ma non ancora per l'energia. Sulle ragioni di cooperazione che il carbone aveva consentito, sino a pervenire a una politica comune nell'ambito della Comunità Europea del Carbone e dell'Acciaio (CECA),[23] avrebbero prevalso, con il petrolio, scontri di interessi tali da impedire ogni politica comune.

3.1.3 La filosofia dell'intervento pubblico

Dall'essenzialità del petrolio sul piano economico e dalla sua strategicità su quello politico trae origine una filosofia dell'intervento pubblico nell'industria petrolifera che ha pochi paragoni in altri settori.[24] Un intervento che si avvia dagli anni Venti del Novecento, lungo una parabola ascendente che conobbe il suo apice all'indomani delle crisi petrolifere degli anni Settanta per poi mutare di segno, quando, qui come altrove, si avviarono processi di riforma in senso liberale che portarono alla rinuncia dello Stato a esercitare poteri coercitivi ove mercato e concorrenza si riteneva (a torto o a ragione) potessero dispiegarsi compiutamente. Un intervento che ha caratterizzato la generalità dei paesi consumatori, anche quelli di forte tradizione liberale, con il ricorso a strumenti diversi a seconda del loro specifico contesto energetico, istituzionale, sociale. Regolamentazione dei mercati, tariffe doganali, diritti esclusivi, proprietà pubblica, protezione, sussidi, prezzi amministrati, politiche fiscali sono alcuni dei molti modi in cui nel tempo si sono espresse le politiche energetiche, derivandone alterazioni delle strutture di mercato, sia interne sia internazionali; restrizioni nei gradi di libertà delle imprese; condizionamenti delle loro strategie, comportamenti, risultati.

Altrettanto articolati erano gli obiettivi che tali politiche intendevano perseguire: *a*) alterare le convenienze di mercato delle diverse fonti di energia per orientare le decisioni degli agenti economici verso mix ritenuti più affidabili; *b*) favorire la penetrazione di interessi imprenditoriali verso paesi esteri ove si dischiudevano maggiori potenzialità produttive; *c*) rafforzare l'industria nazionale, là ove quella estera privata era ritenuta insufficiente e inidonea a garantire una piena tutela degli interessi nazionali; *d*) impedire alle grandi imprese di sfruttare posizioni dominanti nei mercati interni;[25] *e*) rafforzare la continuità e l'affidabilità dei rifornimenti con scorte strategiche e investimenti; *f*) adottare normative ambientali finalizzate a contenere i costi sociali connessi alla produzione e all'impiego delle fonti energetiche.

---

[20] In cinque contratti tra il 1974 e il 1980 furono ordinati 32 reattori da 900 MW e 16 reattori da 1.300 MW; 6 altri reattori, di cui 4 da 1.300 MW e 2 da 1.450 MW, furono ordinati tra il 1983 e il 1986. L'obiettivo fissato nel 1974 di una capacità nucleare di 45.000 MW fu raggiunto 13 anni dopo, nel 1987. Nel 2004 erano operativi 56 reattori per una potenza complessiva di 63.000 MW, con un contributo alla complessiva produzione elettrica prossimo all'80% e un'esportazione di circa 60 miliardi kWh.

[21] Con beni pubblici (*public goods*) si intendono quei beni consumati dalla collettività e non solo da singoli individui, caratterizzati da assenza di escludibilità (una volta prodotti è impossibile escludere qualcuno dalla loro utilizzazione, ad esempio la pubblica illuminazione) e da indivisibilità (la quantità minima prodotta non può essere acquistata dal singolo consumatore, ad esempio la difesa nazionale). Secondo Mittra *et al*. (1995): «Non c'è dubbio che l'offerta di energia sia un bene pubblico. A livello individuale, l'accesso e la previsione di un minimo livello di offerta di energia è un'esigenza basilare [...]. Il mercato può farlo ma a un prezzo che non può essere affrontato da tutti».

[22] Dal 1° gennaio 2002 in 12 dei 15 paesi (allora) aderenti all'Unione Europea è stato introdotto l'euro come moneta unica (non vi hanno aderito Gran Bretagna, Svezia, Danimarca).

[23] Istituita a Parigi il 18 aprile 1951 ed entrata in vigore il 23 luglio 1952.

[24] L'unico altro settore comparabile è quello dell'agricoltura.

[25] La posizione dominante (concetto centrale della legislazione e della politica antitrust europea) è espressione del potere di mercato che un'impresa detiene nel mercato rilevante entro cui opera, potere che individua la capacità delle imprese di fissare prezzi superiori a quelli che si avrebbero in condizioni di concorrenza perfetta, così garantendosi profitti superiori a quelli ritenuti normali con una perdita di benessere per la società nel suo insieme.

Le politiche nazionali hanno svolto un ruolo determinante nelle dinamiche interne ai singoli mercati e, in misura crescente, su quelle dei mercati internazionali, in ragione della loro sempre più stretta interdipendenza. Tuttavia di ciò le politiche nazionali hanno avuto poca considerazione, così che le azioni individuali sono prevalse su quelle cooperative, con benefici inferiori (e costi superiori) a quelli altrimenti possibili ed esiti combinati spesso distanti da quelli attesi. Il riferimento più emblematico è dato dalla positiva correlazione che è sempre intercorsa (e tuttora intercorre) tra importazioni statunitensi di petrolio e prezzi internazionali di quest'ultimo, cioè tra le politiche interne che influivano sulle prime e le ricadute che ne derivavano sui mercati esteri. Tutte le fasi di rialzo dei prezzi internazionali che si sono susseguite nell'ultimo mezzo secolo sono sempre state causate o accompagnate da aumenti delle importazioni statunitensi (e viceversa). Il rigido controllo dei prezzi del petrolio prodotto negli Stati Uniti fu, per esempio, la principale causa del triplicare delle importazioni di greggio negli anni Settanta[26] e non l'ultima causa del balzo dei prezzi che si registrò durante le crisi di quegli anni. Similmente, la successiva maggior produzione interna e l'Energy Policy and Conservation Act 1975, che introdusse misure di riduzione della domanda, a partire dai nuovi standard per le automobili con il Corporate Average Fuel Economy (CAFE), favorirono il calo delle importazioni e il successivo controshock dei prezzi.

A condizionare le dinamiche dei mercati internazionali, accanto alle politiche dei paesi consumatori, un'importanza sempre maggiore avrebbero poi assunto le politiche dei paesi produttori. Politiche volte per lo più a dispiegare quel diritto alla sovranità sullo sfruttamento delle risorse naturali che le Nazioni Unite avevano solennemente riconosciuto nel 1966.[27] Un obiettivo che avrebbe richiesto, come condizione necessaria, ma non sufficiente, una profonda revisione del sistema di concessioni che aveva consentito alle grandi compagnie occidentali, grazie alla protezione politica dei loro governi d'origine, di assumere un pieno e incontrastato controllo sulle loro risorse interne (Verdross, 1964; Cattan, 1967a,b; Rouhani, 1970). Le concessioni, più si accresceva negli Stati produttori la voglia di indipendenza, più erano percepite come odiosi strumenti di «trasferimento a terzi soggetti della propria sovranità nazionale» (Sutowo, 1962) e come il segno più evidente dello sfruttamento da parte delle compagnie e dei loro paesi d'origine. Verso il superamento di queste relazioni contrattuali, «più imposte che negoziate» (El-Sayed, 1967), verso un riequilibrio del *balance of power* tra Nord e Sud del mondo e il superamento del dominante ordine petrolifero internazionale, verso lo sviluppo di un'industria nazionale attenta alle loro esigenze di crescita interna, si sarebbe proiettata l'azione dell'OPEC, costituita a Baghdad il 14 settembre 1960 tra i principali paesi produttori.[28]

Di seguito circoscriveremo l'analisi alle politiche pubbliche, non ambientali, dei paesi consumatori aderenti all'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE),[29] paesi che più hanno contribuito alla crescita della domanda mondiale di petrolio, rappresentandone fino ai primi anni Settanta il 70% (**tab. 2**), e la cui importanza, pur attenuata nei numeri per il sempre maggior peso assunto dai paesi dell'area asiatica, non sarà in futuro inferiore al passato. La capacità di garantire una piena adeguatezza dei flussi di offerta del petrolio rispetto ai livelli attesi di domanda, le strategie di investimento delle imprese, le dinamiche dei prezzi del petrolio dipenderanno, infatti, dall'evoluzione delle politiche pubbliche comparate dei vecchi e dei nuovi paesi consumatori. Tali politiche evidenziano una marcata asimmetria tra la filosofia del mercato verso cui si sono andati orientando i governi occidentali e la filosofia dell'intervento pubblico che ispira i nuovi consumatori, similmente a quanto accadeva un tempo per i primi.

Similarità degli obiettivi

Analizzando l'evolversi delle politiche dei paesi consumatori, quattro sono le conclusioni che emergono: *a*) similarità e convergenza delle motivazioni che ne stavano alla base e degli obiettivi che si riproponevano di raggiungere; *b*) diversità del mix di strumenti di cui si sono avvalse nei singoli paesi; *c*) divergenza, se non scontro, di interessi nel loro dispiegarsi; *d*) loro discontinuità nel tempo lungo tendenze, peraltro, sostanzialmente similari.

Iniziamo dagli obiettivi. Se è pur vero che la base razionale e la motivazione tradizionalmente addotta a sostegno delle politiche petrolifere è stata la correzione dei cosiddetti fallimenti del mercato (*market failures*), là ove si reputava che il mercato non fosse spontaneamente in grado di conseguire un'efficiente allocazione

---

[26] Dai 3,2 Mbbl/d del 1970 ai 6,0 del 1973, agli 8-9 degli anni 1977-79.

[27] Nella risoluzione n. 2158/1966 (Permanent Sovereignty over Natural Resources) delle Nazioni Unite si affermava (al punto 1): «l'inalienabile diritto di tutti i paesi a esercitare una sovranità permanente sullo sfruttamento delle loro risorse naturali nell'interesse dello sviluppo nazionale» e (al punto 5) «ad assicurarsi e aumentare la partecipazione nel controllo di imprese completamente o parzialmente a controllo estero e accrescere la loro quota in termini di vantaggi e profitti generati, su basi eque».

[28] I paesi fondatori dell'OPEC furono 5: Arabia Saudita, Iraq, Iran, Venezuela, Kuwait. A essi, nel tempo, se ne sono aggiunti altri 8: Qatar (1961), Libia (1962), Indonesia (1962), Emirati Arabi Uniti (1967), Algeria (1969), Nigeria (1971), Gabon (1973), Ecuador (1973); gli ultimi due, peraltro, successivamente ne sono usciti.

[29] Costituita a Parigi nel 1961 tra i paesi dell'Europa occidentale, gli Stati Uniti, il Canada e il Giappone.

tab. 2. Domanda di petrolio nel mondo (Mbbl/d)

Aree	1950	1960	1970	2002	2010	2020	2030	2030/2002 (%)
America Settentrionale	6,9	10,6	16,2	22,6	25,5	28,7	31,0	+37
Europa occidentale	1,0	3,8	8,8	14,5	15,3	16,3	16,6	+14
Area del Pacifico	0,4	1,1	8,2	8,4	8,9	9,4	9,5	+13
OCSE	**8,3**	**15,5**	**33,2**	**45,5**	**49,7**	**54,4**	**57,1**	**+26**
Russia	–	2,4	5,3	4,7	5,5	6,5	7,6	+62
Cina	–	0,2	0,6	5,2	7,9	10,6	13,3	+155
India	–	–	–	2,5	3,4	4,5	5,6	+124
Non OCSE	**2,4**	**5,8**	**13,2**	**28,6**	**37,5**	**48,8**	**60,4**	**+111**
Mondo*	10,7	21,3	46,4	77,0	90,4	106,7	121,3	+58
Domanda di energia	37,0	60,0	100,0	217,2	256,1	302,5	346,2	+59
Energia da petrolio (%)	29,0	35,5	46,4	35,5	35,3	35,3	35,0	−0,5

* Dal 2002 il dato comprende bunker e variazioni scorte non imputati alle singole aree.
Fonti: 1950-70: Clô (2000); 2002-30: IEA (2004b).

delle risorse, è altrettanto vero che l'analisi dei singoli provvedimenti evidenzia come esse abbiano risposto non di rado a una specifica domanda di protezione da parte di particolari e ben organizzati gruppi di interesse privati (Stigler, 1971). Sia la teoria dell'interesse pubblico (specie in Europa) sia quella dell'interesse privato (specie negli Stati Uniti) trovano, quindi, riscontro empirico nelle politiche petrolifere, anche se è difficile discernere quale delle due abbia svolto, di volta in volta, un maggior ruolo.

I principali fallimenti[30] che nel tempo sono stati portati a sostegno delle politiche petrolifere, in modo veritiero o strumentale, possono sintetizzarsi in quattro tipologie:

- rafforzare la sicurezza nazionale nel convincimento che il mercato non tenga conto delle esternalità negative[31], e relativi costi sociali, connessi con l'uso del petrolio, derivandone, di conseguenza, un eccesso di domanda; un sovrasfruttamento delle risorse petrolifere (per chi ne dispone); un eccesso di importazioni (per chi è costretto a ricorrervi); un minore sviluppo delle altre fonti di energia. Similmente: contrastare rischi di crisi politiche internazionali causate dal ricorso dei paesi esportatori (nessuno escluso) all'utilizzo del petrolio come arma di pressione politica, con effetti di shock su prezzi e quantità. Ancora: evitare i costi politici internazionali indotti dalla dipendenza dalle importazioni e la limitazione di sovranità che ne potevano conseguire. Se gli Stati Uniti si fossero trovati nel 1986 a dipendere dalla Libia, ebbe ad affermare James Schlesinger, già Segretario alla Difesa e all'Energia, non avrebbero potuto applicarle sanzioni economiche e bombardare Tripoli e Bengasi per il sostegno dato al terrorismo internazionale. Egualmente per il successivo embargo nei confronti dell'Iran (Kohl, 1991);
- evitare scarsità fisiche di petrolio per l'intrinseca incapacità dei meccanismi concorrenziali, e dei relativi sistemi di prezzo, a 'scontare' ogni futura esigenza o accadimento e per la ritrosia degli investitori privati a sobbarcarsi ingenti investimenti a elevata rischiosità e redditività differita nel tempo. In una logica privatistica e concorrenziale le scelte di investimento si orientano preferibilmente verso le soluzioni tecnologiche a più bassi costi di capitale, più rapida realizzazione, minori tempi di ritorno. Il comportamento delle imprese sarebbe condizionato da un'ottica di *short-termism*. Il mix di investimenti difficilmente potrebbe coincidere con quello socialmente desiderabile. Le fluttuazioni dei prezzi determinano, poi, sostituzioni tra le fonti talora indipendenti dai tempi di maturazione degli investimenti

[30] Si prescinde qui dai fallimenti riconducibili a esternalità ambientali di cui si tratta nel cap. 3.3.

[31] Il termine *esternalità* sta a indicare costi e benefici della produzione e uso di un bene di cui i prezzi di mercato non tengono compiutamente conto. Ne deriva una perdita di efficienza, nel senso che una riallocazione delle risorse consentirebbe un più alto livello di benessere.

tab. 3. Crisi petrolifere a confronto

Date	Denominazione	Durata (d)	Calo offerta*		Variazione prezzi** (%)	
			(Mbbl/d)	(%)	a 60 d	a 90 d
26/7/1956-7/3/1957	Crisi di Suez	240	2,0	11,4	0	0
5/6/1967-10/6/1967	Guerra dei Sei Giorni	6	2,0	5,0	0	0
5/10/1973-22/10/1973	Guerra del Kippur	15	1,6	2,8	+153	+235
1/9/1978-31/3/1979	Crisi iraniana	212	3,7	6,9	+20	+169***
2/8/1990-28/2/1991	Prima Guerra del Golfo	210	4,9	9,2	+136	+98
19/3/2003-1/5/2003	Seconda Guerra del Golfo	14	2,0	2,6	−18	−9

* Esclusi paesi a economia pianificata. ** Posted Price Arabian Light per 1956 e 1967; valorizzazione su prezzi prodotti Rotterdam per 1973 e 1979; Brent Dated per 1990 e 2003. *** Variazione dicembre 1978-dicembre 1980.

sostenuti, dalla disponibilità relativa delle fonti, dai loro costi di sviluppo nel lungo termine. Lungi dall'essere il prezzo più basso, il prezzo ideale è quello che assicura gli investimenti necessari a produrre la quantità di energia sufficiente a soddisfare i consumi nel lungo periodo, in un mix di fonti socialmente desiderabile, ma del mondo e del mercato del petrolio tutto può dirsi tranne che sia ideale;
- attenuare l'instabilità e l'imprevedibilità dei prezzi del petrolio che sono sempre state associate alle fasi più concorrenziali dei mercati: per gli opposti effetti negativi che ne sarebbero derivati sulle economie, a fronte di loro repentini aumenti, o sugli investimenti e sulla futura offerta, a fronte di loro repentine riduzioni. In assenza di una qualche forma di coordinamento delle decisioni, l'industria è *not self-adjusting*; non è in grado, cioè, di raggiungere spontaneamente (attraverso il servomeccanismo dei prezzi) una posizione di stabile equilibrio dei mercati, con inevitabile succedersi di situazioni di *oversupply* o deficit e conseguente instabilità dei prezzi. Ha scritto Paul Frankel: «Il problema del petrolio è che ce n'è sempre o troppo o troppo poco» (Frankel, 1946);
- controbilanciare l'elevato potere di mercato delle grandi imprese, che un tempo dominavano la scena internazionale e la struttura dei mercati interni europei e giapponese, o quello dei paesi esportatori che, per il tramite dell'OPEC, controllano quasi interamente l'offerta marginale del petrolio, con il potere, quindi, di condizionare l'andamento dei suoi prezzi sui mercati internazionali, senza peraltro fissarli direttamente.

L'importanza relativa di questi fallimenti e, quindi, la direzione e l'intensità delle politiche pubbliche di risposta sono variate nel tempo in funzione di più fattori: le crisi internazionali; l'evoluzione della struttura del mercato internazionale, con il passaggio dalla lunga fase del dominio oligopolistico delle major al prevalere di condizioni di relativa concorrenza, certo non perfetta; le ideologie e le politiche dominanti. Tra tutti i fallimenti, quello che ha dominato l'agenda dei governi è stato quello della sicurezza nazionale o della sicurezza degli approvvigionamenti (poter far conto su un flusso regolare di petrolio a prezzi equi lungo tutta la catena petrolifera, mettendosi al riparo dalle crisi politiche che si sono succedute dal secondo dopoguerra con frequenza quasi decennale; **tab. 3**). Una scarsità di offerta determina due generi di costi che l'intervento pubblico potrebbe ridurre rispetto ai meccanismi di mercato: uno associato al trasferimento di ricchezza dovuto alle importazioni di petrolio[32] e l'altro alla riallocazione delle risorse conseguente a uno shock dei prezzi. L'intervento pubblico nel mercato può contenerli entrambi, incrementando l'offerta con scorte strategiche, così da ridurre le importazioni e contenere l'effetto prezzi, e/o riducendo la domanda (con imposte al consumo o sulle importazioni) e quindi le importazioni (Bohi e Toman, 1986).

Diversità degli strumenti

A una similarità delle motivazioni e degli obiettivi delle politiche petrolifere si è contrapposta una diversità degli strumenti con cui sono stati perseguiti in ogni paese, per due ordini di ragioni.

[32] «Una riduzione della domanda aggregata in generale ridurrà il prezzo di mercato a beneficio di tutti i consumatori interni, benché non rientrino nel calcolo decisionale dell'acquirente individuale i benefici dei prezzi più bassi pagati da altri. […] Una decisione collettiva sul volume delle importazioni, che prenda in considerazione i benefici addizionali di una domanda più contenuta, a fronte della decisione individuale ridurrà il volume di importazioni ed eserciterà una pressione al ribasso sul prezzo mondiale rispetto a quanto avverrebbe in mancanza di un intervento» (Bohi e Toman, 1986).

In primo luogo, vale evidenziare come assetti organizzativi, leggi, ordinamenti giuridici della regolazione energetica si sono consolidati in ciascun paese in funzione delle prevalenti tradizioni istituzionali (centralismo, federalismo, localismo); delle specificità dei singoli mercati (estensione, distribuzione territoriale, densità dei consumi); degli squilibri sociali, economici, territoriali; delle culture economiche e politiche (statalismo e liberismo); della robustezza e vitalità del capitalismo privato; infine, delle finalità di interesse generale (e relativi obblighi che ne discendevano) che ogni Stato riteneva dovessero essere connesse al tema energetico (servizi pubblici, servizio universale).

In secondo luogo, la posizione di forza o di debolezza in cui ciascun paese è venuto a trovarsi nei confronti della questione petrolifera, risultava da tre principali indicatori (**tab. 4**): quota del petrolio sui consumi di energia, che esprimeva lo stadio di sviluppo di ogni paese, la disponibilità interna di petrolio o di altre fonti di energia e la dotazione impiantistica prevalente; dipendenza estera dei consumi di energia, espressione della vulnerabilità complessiva del paese; dipendenza estera dei consumi di petrolio, indicatore di sintesi della forza o debolezza del paese verso il petrolio. Due le conclusioni che emergono dal confronto tra i paesi: la posizione privilegiata degli Stati Uniti nei confronti dell'Europa e del Giappone, in forza di una dipendenza dalle forniture estere di petrolio inferiore alla loro sino a 10 volte; la sensibile differenziazione all'interno dell'Europa, con alcuni paesi in posizione privilegiata, come Gran Bretagna, Paesi Bassi, Germania, mentre altri, come Francia, Spagna, e soprattutto Italia, risultano nettamente più sfavoriti.

tab. 4. Grado di dipendenza dall'estero (%) per energia e petrolio (1952-2002)

		1952	1960	1970	1980	1990	2000	2002
STATI UNITI	Energia	0	6	7	14	14	27	27
	Petrolio	12	16	21	38	44	59	60
	Petrolio/Energia	37	46	45	44	40	39	39
GIAPPONE	Energia	2	42	85	88	83	80	81
	Petrolio	100	98	100	100	100	100	100
	Petrolio/Energia	8	34	72	68	57	50	49
EUROPA*	Energia	17	35	59	52	46	48	49
	Petrolio	88	92	97	84	78	72	74
	Petrolio/Energia	11	33	57	51	41	41	40
GRAN BRETAGNA	Energia	0	28	51	2	2	−17	−14
	Petrolio	100	100	100	0	−15	−57	−54
	Petrolio/Energia	10	28	49	41	39	36	35
FRANCIA	Energia	29	43	68	73	51	49	49
	Petrolio	97	93	97	98	96	98	98
	Petrolio/Energia	16	36	61	56	38	34	34
GERMANIA	Energia	1	12	43	48	48	61	61
	Petrolio	56	82	94	96	96	97	97
	Petrolio/Energia	3	22	45	41	36	38	37
ITALIA	Energia	46	65	82	86	83	84	85
	Petrolio	99	90	98	98	95	95	94
	Petrolio/Energia	23	52	75	69	59	51	51
OCSE**	Energia	6	17	29	29	25	28	28
	Petrolio	27	41	59	57	51	52	53
	Petrolio/Energia	26	40	50	48	42	41	41
CINA***	Energia	2	1	0	−2	−1	4	2
	Petrolio	72	33	7	−14	−20	29	33
	Petrolio/Energia	3	4	11	16	13	20	20
RUSSIA***	Energia	0	−10	−14	−20	−21	−37	−45
	Petrolio	5	−28	−37	−39	−40	−117	−152
	Petrolio/Energia	20	27	35	39	30	20	20

Petrolio/Energia: incidenza del consumo di petrolio sul consumo di energia. * A 15 paesi eccetto per il 1952: CEE a 6 paesi. ** Per gli anni 1952, 1960, 1970 nostre stime da fonti varie. *** Per il 1960 dati del 1962; per il 1970 dati del 1971.
Fonti: IEA (2004a); eccetto per il 1952 e Cina, Russia 1962: Ippolito (1969).

Scontro di interessi

Le diversità strutturali dei singoli paesi spiegano, da un lato, la specificità dei percorsi delle loro politiche e, dall'altro, lo scontro di interessi che ha attraversato i loro rapporti impedendo di pervenire, se non raramente, ad azioni concertate di carattere bilaterale o multilaterale, anche in presenza di gravi crisi internazionali. Scontro di interessi, in particolare, tra paesi costretti all'importazione di petrolio e paesi che ne disponevano ampiamente, con l'obiettivo dei primi di minimizzarne le quotazioni e quello (pur non dichiarato) dei secondi di massimizzarle (o impedirne la caduta) per sostenere le loro produzioni interne, anche a costo di pesanti costi macroeconomici.

Un conflitto che si è palesato appieno tra Stati Uniti, da un lato, ed Europa e Giappone, dall'altro, durante le crisi degli anni Settanta, che alcuni studiosi (Blair, 1977) sostennero essere state addirittura favorite, o almeno non osteggiate, dalle compagnie petrolifere e dagli stessi Stati Uniti: l'aumento dei prezzi internazionali era infatti funzionale non solo alle casse delle prime, ma anche all'esigenza americana di aumentare l'altrimenti declinante produzione interna e attenuare, in tal modo, una dipendenza dall'estero che si proiettava a livelli «incompatibili con la sicurezza nazionale», come sostenne con forza *The oil import question: a report on the relationship of oil import to the national security*, predisposto da George Shultz per il Presidente Richard Nixon (1968-74)[33] nel febbraio 1970 (Clô, 2000). Ancora più esplicito fu il National Petroleum Council che, a fine 1972, dichiarò che per accrescere la produzione statunitense e ridurre le importazioni era necessario un aumento dei prezzi interni del petrolio e, quindi, di quelli sui mercati internazionali, per impedirne la convenienza, compreso (almeno) tra il 60 e il 125% (NPC, 1972). Sei mesi dopo, il 18 aprile 1973, Nixon affermava in un drammatico *Energy message* al paese che negli anni immediatamente a venire «dobbiamo prepararci ad affrontare occasionali scarsità di energia e un qualche aumento dei prezzi dell'energia». A quel profetico ammonimento, come a quello di James Akins, del Dipartimento di Stato, in un articolo su *Foreign Affairs* sempre dell'aprile 1973 (dal significativo titolo *The oil crisis. This time the wolf is here*; Akins, 1973), pochi prestarono attenzione, perché in tale direzione si sviluppò la situazione.[34]

Interessi non meno configgenti separavano i paesi europei. La Gran Bretagna, per esempio, ha sempre considerato le risorse interne di petrolio e metano come un bene nazionale da doversi sfruttare con politiche interne che, a iniziare dal Continental Shelf Act 1964 e dall'United Kingdom Offshore Oil and Gas Policy del 1974 (Cmnd 5696), dovevano essere finalizzate a favorire «gli interessi britannici […] destinandone le vendite soprattutto all'industria nazionale» e il «raggiungimento di un'autosufficienza petrolifera per ragioni di bilancia dei pagamenti e di sicurezza nazionale» (UK Department of Energy, 1976). Politiche non scevre da venature anticoncorrenziali e indifferenti a ogni comune interesse europeo. Non priva di interesse è, al riguardo, la decisione del Primo Ministro Margaret Thatcher di avvalersi dei suoi poteri speciali (*golden share*) nella cessione della partecipazione nella BP per bloccare l'entrata di interessi arabi, a suo dire incompatibili con la difesa di quelli britannici.

Non meno significativo è, infine, il caso dei Paesi Bassi che, all'indomani dell'esplodere della prima crisi del 1973, avevano chiesto soccorso ai partner europei perché colpiti (insieme agli Stati Uniti) dall'embargo decretato dai paesi arabi OPEC aderenti all'Organization of Arab Petroleum Exporting Countries (OAPEC) per il sostegno dato a Israele. Tale aiuto non fu concesso, per le preoccupazioni della Francia e della Gran Bretagna di suscitare le reazioni negative dei paesi arabi, per l'indifferenza degli altri otto paesi allora membri della Comunità Europea,[35] per lo scarso, se non nullo, potere dei suoi organismi, del tutto inermi e incapaci di giocare un qualsiasi ruolo nello svolgimento della crisi. Una solidarietà, quindi, ancora minore di quella, pur non priva di costi, assicurata dagli Stati Uniti alla Francia nel 1917.

3.1.4 La politica petrolifera statunitense

Da Harry S. Truman (1944-52) a George W. Bush (2000-04; 2004-) non vi è Presidente degli Stati Uniti che non abbia formalmente adottato una sua politica energetica nazionale, finalizzata, ogni volta, a risolvere le ragioni di criticità che la dipendenza dal petrolio poneva al paese.[36] Sicurezza e indipendenza nazionale erano le parole d'ordine più frequenti con un duplice scopo: acqui-

---

[33] Gli anni dei mandati presidenziali fanno riferimento alle date delle elezioni e non dell'inizio dell'incarico, che avviene normalmente il 20 gennaio dell'anno successivo.

[34] Tra 1977 e 1983 le importazioni si ridussero da 8,6 a 4,3 Mbbl/d.

[35] Ai sei Stati che avevano costituito la Comunità Europea nel 1957 (Francia, Germania, Italia, Belgio, Lussemburgo, Paesi Bassi) si erano aggiunti dal 1°gennaio 1973 Danimarca, Irlanda, Gran Bretagna.

[36] Così è accaduto con Truman nel National Security Resources Board del 1947 e nella Paley Commission del 1950-52; Eisenhower (1952-60) nel Cabinet Advisory Committee on Energy Supplies and Resources Policy del 1955; Kennedy (1960-63) nel National Fuels and Energy Study del 1961; Johnson (1963-68) nel Resources Policy for a Great Society del 1964; Nixon nel Project Independence del 1974; Ford (1974-76) nel testo Omnibus Energy Independence Act del 1975; Carter (1976-80) nel National Energy Plan del 1977; Reagan (1980-88) nell'Energy Security Report del 1987; Bush (1988-92) nel National Energy Strategy del 1991; Bush (George W. jr.) nell'US National Energy Policy and Global Energy Security del 2001.

sire il controllo delle risorse petrolifere e assicurare la stabilità politica dei paesi produttori ove si andavano registrando le maggiori scoperte, verso cui si proiettava l'azione delle major statunitensi e dai quali gli Stati Uniti sarebbero dovuti inevitabilmente dipendere; proteggere le risorse e l'industria petrolifera nazionale dalla concorrenza internazionale e dalla stessa concorrenza interna. Verso tali obiettivi avrebbero operato la politica estera e la politica interna, in modo reciprocamente funzionale, perché più la seconda si sarebbe dimostrata inadeguata a fronteggiare gli squilibri interni (con il conseguente ricorso alle importazioni) più alla prima sarebbe stato richiesto di porvi rimedio. Politiche che operavano poi secondo opposte filosofie. Liberista quella estera, con la richiesta di Washington alle altre potenze di riconoscere alle imprese statunitensi libertà di entrata nelle nuove aree estrattive, in applicazione del principio dell'*open door*[37], e ai paesi consumatori di non ostacolarne la libertà di manovra nei loro mercati finali. Dirigista quella interna, con il ricorso a ogni strumento protezionistico e la negazione di ogni parvenza di libero mercato e concorrenza, con costi largamente superiori ai benefici attesi e conseguiti. Esaminiamole, di seguito, separatamente.

Dallo scontro delle diplomazie al nuovo ordine internazionale

Due erano le vie, tra loro correlate, per acquisire il controllo diretto delle risorse petrolifere estere, specie in Medio Oriente. Da un lato, rafforzare l'influenza politica verso i governi locali, definendone, al contempo, la ripartizione con le altre potenze occidentali, specie la Gran Bretagna. Dall'altro, assicurare alle major statunitensi l'entrata nei consorzi petroliferi che là detenevano concessioni (quasi) esclusive. Quel che in Europa era già accaduto quando alla Conferenza di San Remo (24 aprile 1920) era stata riconosciuta alla Francia, come risarcimento bellico, la partecipazione del 23,75% nella Turkish Petroleum Company (dal 1928, Iraq Petroleum Consortium) requisita alla Germania. Partecipazione che il governo francese avrebbe, poi, conferito alla Compagnie Française des Pétroles (CFP), società mista appositamente costituita nel 1924.

Lo scontro tra le diplomazie occidentali per spartirsi le aree di influenza politica ebbe il suo apice alla fine della Seconda Guerra Mondiale e vide direttamente coinvolti Franklin Delano Roosevelt (1932-44) e Winston Churchill. La proposta degli Stati Uniti di spartizione del Medio Oriente, con l'Arabia Saudita sotto la loro influenza, portò alla firma, nell'agosto 1944, dell'Anglo-American Petroleum Agreement, cartello intergovernativo che avrebbe dovuto definire le rispettive aree di influenza fissando, al contempo, le modalità di gestione dell'offerta di petrolio sui mercati internazionali e la sua allocazione tra i diversi paesi importatori.[38] Nel febbraio 1945, sulla nave americana *Quincy*, ancorata nel Grande Lago Amaro, Roosevelt incontrò il potente sovrano saudita Ibn Saud, ottenendo il consenso alla sua proposta. La morte di lì a poco del Presidente Roosevelt e la contrarietà del successore Truman a dar seguito all'accordo con gli Inglesi, ne decretarono la fine, ma non impedirono agli Stati Uniti di conseguire una piena egemonia sull'industria petrolifera e sul Medio Oriente.[39] Nel 1948 le cinque principali compagnie petrolifere statunitensi controllavano il 50% di tutte le riserve mondiali[40], contro il 10% nel 1940. L'affermazione e la forza della supremazia degli Stati Uniti avrebbero poggiato da lì in poi su due assi privilegiati. Il primo con le compagnie statunitensi cui era assegnato il compito primario di gestire, nel modo quanto più economico, l'allocazione del petrolio tra le nazioni occidentali, sotto l'assunzione «che le compagnie erano strumenti della politica estera americana e che gli interessi delle compagnie erano sostanzialmente identici agli interessi nazionali degli Stati Uniti», come concluderà nel 1975 la Commissione Church (US Senate, 1975). La proiezione internazionale delle grandi major poggiava, in sostanza, sul rapporto 'simbiotico' che esse sempre mantenevano con i loro governi di origine, a cui assicuravano certezza nei rifornimenti esteri traendone, in cambio, motivo di espansione e di protezione dei propri interessi esteri,[41] come ripetutamente si sarebbe verificato nel mezzo secolo a venire. Il secondo asse era con l'Arabia Saudita, a cui Washington avrebbe garantito una difesa dell'integrità territoriale da ogni minaccia esterna (e interna), in cambio del suo impegno a garantire un flusso sicuro di petrolio a prezzi contenuti, non solo al mercato statunitense, di cui pure è sempre stato primo o secondo fornitore. Un

---

[37] Il principio dell'*open door* indicava politiche mirate a garantire uguali diritti commerciali in territori stranieri. Fu inizialmente proposto dagli Stati Uniti alla fine del 19° secolo a Gran Bretagna, Germania, Russia, Giappone, Francia, Italia nel tentativo di contemperare i diversi interessi e le rispettive sfere di influenza in Cina.

[38] Quel che doveva avvenire tenendo conto di diversi fattori, tra cui «riserve disponibili, solida pratica ingegneristica, fattori economici pertinenti, nonché l'interesse dei paesi produttori e consumatori [...] con un occhio alla piena soddisfazione della domanda in espansione» (Yergin, 1991).

[39] Nel 1948 gli Stati Uniti producevano 275 Mt su un totale mondiale (esclusa l'URSS) di 435. In Europa la penetrazione delle imprese statunitensi venne facilitata dal Piano Marshall, anche nei paesi che proteggevano le industrie nazionali (Francia, Italia, Spagna e Belgio).

[40] Al di fuori degli Stati Uniti e dei paesi sovietici.

[41] Quel che accadrà, per esempio, nel 1951, quando il governo iraniano di Mossadeq nazionalizzerà l'Anglo-Iranian Oil Company, dovendo però, due anni dopo, soccombere, con il colpo di Stato che porterà sul trono Reza Pahlevi, data l'impossibilità di collocare sui mercati esteri un solo barile di petrolio per il boicottaggio opposto dalle potenze occidentali (Odell, 1986).

impegno che coincideva con l'interesse dei Sauditi a massimizzare nel lungo termine il valore delle loro immani risorse petrolifere (1/5 di quelle mondiali)[42], peraltro unica loro fonte di reddito. Su questa *special relationship* si è sempre retto l'equilibrio, anche economico, del mercato petrolifero internazionale.

La più forte manifestazione dell'interesse strategico degli Stati Uniti verso Riyadh si è palesata ai primi di agosto del 1990 con l'impiego di 400.000 uomini e un dispiegamento di forze mai visto dal 1945, all'indomani dell'invasione irachena del Kuwait. Intervento teso a riportarvi la legalità violata ma, insieme, a impedire le mire espansionistiche di Saddam Hussein verso l'Arabia Saudita, con il rischio che assumesse un incontrastato dominio sulle risorse del Medio Oriente. Da allora, gli Stati Uniti hanno assicurato la tutela delle acque del Golfo Persico, nel 2004 pattugliate da trenta navi, «quasi il doppio di quelle impegnate negli anni Ottanta, quando le operazioni militari per proteggere il petrolio costarono ai contribuenti americani 4-5 $/bbl» (Barnes *et al*., 2005). Un costo in parte ripagato dall'Arabia Saudita che «guadagna circa 1 $ di meno sulle vendite agli Stati Uniti rispetto alla vendita a paesi europei ed estasiatici. Tale sconto si traduce in un sussidio ai consumatori nordamericani che ammonta a 620 milioni di dollari l'anno» (Morse e Richard, 2002).

Sulle relazioni politiche tra le potenze occidentali, sul rapporto simbiotico tra queste potenze e le principali compagnie petrolifere internazionali, sulle relazioni contrattuali (concessioni) con i paesi produttori, sul coordinamento oligopolistico tra i consorzi petroliferi grazie alla fitta rete di rapporti societari (*interlocking directorates*) che legava le major, si sarebbe edificato l'ordine petrolifero internazionale che avrebbe governato l'industria e il mercato mondiale dall'inizio degli anni Cinquanta alla fine di quelli Settanta. Un ordine che avrebbe assicurato, agli Stati Uniti come all'Europa (pur se da questa mai riconosciuto), stabilità dei mercati e dei prezzi, certezze alle imprese, sviluppo degli investimenti. Un ordine che poggiava, tuttavia, su un equilibrio politico diseguale che non avrebbe retto alle grandi trasformazioni che andavano maturando nei paesi produttori e negli stessi paesi occidentali.

La regolazione interna

La politica statunitense verso l'industria petrolifera, dopo mezzo secolo di benevola negligenza nei confronti del capitalismo 'selvaggio' dei primi avventurieri, conobbe la sua prima forte manifestazione nel 1911 nella causa del governo contro la Standard Oil Company,[43] quando la Corte Suprema ordinò, in prima applicazione dello Sherman Act 1890, lo smembramento della holding del New Jersey in 33 compagnie, perché con «atti intimidatori aveva acquistato il controllo delle azioni di oltre 70 società petrolifere al fine di monopolizzare il commercio» (Singer, 2002). Quella decisione, destinata a cambiare la storia dell'industria petrolifera non solo statunitense, non avrebbe, tuttavia, avviato una fase liberista, ma oltre mezzo secolo di assoluto dirigismo, con una stratificazione di regolamentazioni legislative e amministrative, federali e statali, che avrebbe spento in quel mercato ogni traccia di concorrenza. Tra le politiche che più vi avrebbero contribuito, vi erano il controllo della produzione di petrolio, il contingentamento delle importazioni, gli incentivi fiscali alle imprese.

Controllo della produzione (prorationing)

Diritti di estrazione del petrolio, spettanti ai proprietari terrieri, e diritti di proprietà, che la *law of capture* assegnava ai proprietari quando il petrolio era portato in superficie, motivano negli Stati Uniti la forte presenza dei produttori e l'impossibilità di pervenire a una qualsiasi forma di coordinamento delle loro decisioni. Sin dalle origini dell'industria si erano levate proteste e allarmi per il carattere 'predatorio' che l'estrazione di greggio andava assumendo e per le forti oscillazioni dei prezzi che impedivano all'industria una qualsiasi prospettiva di stabilità e sviluppo. Nel 1869 si era già costituita un'associazione dei produttori di petrolio in Pennsylvania, che si proponeva una gestione coordinata dei flussi di produzione entro i limiti della domanda effettiva. Fu un fallimento. A queste preoccupazioni, se ne aggiunsero altre, avanzate dai movimenti conservazionisti, che denunciavano gli sprechi derivanti dall'eccessivo sfruttamento dei giacimenti petroliferi interni e i danni che ne sarebbero potuti derivare per una ricchezza della nazione essenziale e irriproducibile quale il petrolio. Una filosofia che finiva per coincidere esattamente con le finalità di stabilizzazione dei mercati (e dei prezzi) invano perseguite dai produttori. Gli Stati federati presero ad applicarla. La politica di *prorationing* cominciò a essere applicata nel 1915 in Oklahoma, poi in misura più pregnante in Texas nel 1931, quando il Governatore Ross Sterling decise la chiusura dei pozzi di fronte allo «stato insurrezionale e di aperta ribellione» esploso dopo il crollo dei prezzi a 13 cent al barile (Yergin, 1991). Guidati dalla Texas Railroad Commission, gli Stati produttori presero a introdurre meccanismi di restrizione della produzione di petrolio, di fatto estesa a tutto il paese da Roosevelt con il Connally Hot Oil Act 1935, che proibiva vendite intra-Stati in violazione delle loro restrizioni interne. L'amministrazione centrale veniva, in tal modo, a svolgere una funzione di coordinamento e di

[42] All'inizio del 2005 le riserve provate dell'Arabia Saudita ammontavano a 259 Mbbl su un totale del Medio Oriente di 729 (35%) e di quelle mondiali di 1.277 Mbbl (20%) (*Worldwide* […], 2005).

[43] *Standard Oil Company* v. *United States* (1911), Supreme Court of the United States, 221 US 1.

controllo dell'offerta del tutto simmetrica a quella che le principali compagnie petrolifere cercavano di realizzare sui mercati internazionali.

Quel che i produttori statunitensi non erano stati in grado di ottenere con mezzi privati, lo avrebbero conseguito attraverso i poteri imperativi della legge (esattamente come recita la teoria dell'interesse privato), inaugurando una lunga consuetudine di buoni rapporti tra lobby petrolifera e amministrazione che tuttora perdura[44] (Bradley, 1996). La politica di prorationing si articolava in una fittissima e complicatissima serie di regolamenti statali e federali finalizzata a evitare anche minime eccedenze d'offerta, così da impedire pressioni al ribasso dei prezzi.[45] Come affermerà nel 1952 la Federal Trade Commission, «in sé e per sé, nessuno di questi elementi poteva definirsi strumento risolutivo di controllo dell'industria; ma nell'insieme essi formavano un modello perfetto di controllo monopolistico sulla produzione di petrolio e sulla sua distribuzione e in definitiva sul prezzo pagato dal pubblico» (FTC, 1952). Le conseguenze furono: un aumento dei prezzi, per la restrizione dell'offerta a livelli allineati alla domanda, e un aumento dei costi di estrazione, perché a soffrirne erano soprattutto i giacimenti a maggior produttività e minor costo (Kahn, 1964). Non meno rilevanti furono le conseguenze sulle strategie delle major: impossibilitate a sviluppare le loro riserve interne e allettate dalla maggior redditività di quelle estere, spostarono il baricentro della loro attività nelle più promettenti aree del Medio Oriente. Si determinarono così le premesse per una riduzione delle riserve americane e l'impossibilità a tenere il passo con la forte crescita dei consumi interni. Esattamente l'opposto di quel che l'amministrazione voleva conseguire.

Contingentamento delle importazioni

Fin dal 1932, il Federal Oil Conservation Board aveva sostenuto che il contingentamento delle importazioni doveva costituire lo strumento essenziale per il controllo dell'offerta interna. L'idea fu poi accantonata in seguito alla scoperta di nuovi giacimenti in Texas, che aveva consentito di mantenere un saldo positivo nel commercio estero di petrolio. La vasta disponibilità di risorse estere a basso costo, combinata con le restrizioni interne, fu, tuttavia, un potente incentivo a ricercare greggio all'estero, per poi importarlo negli Stati Uniti, ove i prezzi erano mantenuti artificialmente elevati da quelle stesse restrizioni. Nel 1948 gli Stati Uniti divennero così un importatore netto di petrolio. La rapida crescita delle importazioni spinse il Congresso a conferire al Presidente Dwight D. Eisenhower, con il Trade Agreements Extension Act 1955, il potere di contingentarle se esse avessero superato soglie (*peril points*) tali da esporre il paese a «rischi inaccettabili per la sicurezza» (API, 1992); ciò che avvenne alla fine di quello stesso anno con l'introduzione di controlli volontari delle importazioni da parte delle imprese.

I risultati del tutto deludenti,[46] la prima crisi di Suez del 1956 e le forti pressioni degli ambienti della Difesa convinsero il Presidente Eisenhower a promulgare il 10 marzo 1959 l'ordinanza *Mandatory quotas on oil imports*, che contingentava le importazioni per «proteggere la sicurezza nazionale», al grido di «drain American first!». L'esito fu di innalzare i prezzi finali del petrolio, con un onere per i consumatori americani valutato in 5-6 miliardi di dollari l'anno (API, 1992), senza, tuttavia, riuscire ad accrescere le riserve e la produzione interna, per la preferenza delle imprese a investire nelle più redditizie attività estere.[47] Per soddisfare la crescente domanda, agli Stati Uniti non rimase che ricorrere ai mercati esteri, rendendo il contingentamento superato dai fatti, così da spingere il Presidente Richard Nixon ad abolirlo ufficialmente nell'agosto del 1973, pochi mesi prima che le truppe egiziane invadessero Israele, dando il via alla prima crisi petrolifera.

Incentivi fiscali alle imprese petrolifere

Si trattò di misure tese a rafforzare la sicurezza nazionale, ridurre i rischi minerari, assicurare condizioni di neutralità alle industrie ad alta intensità di capitale ed evitare doppie tassazioni per le imprese che operavano all'estero. Due erano gli strumenti utilizzati: la *depletion allowance*, esenzione dalle imposte di una loro percentuale

---

[44] Il Presidente George Bush operò all'inizio come petroliere in Texas. Il figlio George Bush jr. è stato eletto nel 2000 con il supporto delle imprese petrolifere da cui proveniva il suo vice, Dick Cheney, Presidente della Halliburton, una delle prime società al mondo di servizi alle imprese petrolifere.

[45] Questo controllo avveniva attraverso il contingentamento dei giorni in cui era consentita la produzione, modulandoli di anno in anno in funzione dei fabbisogni. Nello Stato del Texas, area tra le più ricche di petrolio, la produzione era, per esempio, consentita nel 1952 per 261 giorni, che scesero a 194 durante la lieve recessione economica del 1954, a 122 nel 1958 dopo la riapertura del Canale di Suez, a un minimo di 97 giorni nel 1962. Il controllo della produzione era poi differenziato tra i diversi giacimenti, colpendo soprattutto quelli a maggior produttività e a minor costo, mentre quelli marginali erano del tutto esentati.

[46] Le imprese convennero 'volontariamente' di accettare le quote stabilite dall'Oil Import Administration. Non esistendo, però, nel *voluntary programme* alcuna restrizione sulle importazioni di semilavorati e derivati del petrolio, esse si limitarono a sostituire il greggio con questi ultimi, così che le importazioni nette raddoppiarono da 0,88 Mbbl/d del 1955 a 1,6 del 1959.

[47] Il *mandatory programme* prevedeva un tetto all'importazione di greggio e derivati pari al 9% della domanda prevista. La scappatoia dell'importazione di semilavorati fu eliminata, non potendo ogni compagnia importare più del 10% della sua quota nella forma di semilavorati. Così congegnata, tuttavia, la formula del 9% della domanda consentì alle importazioni di aumentare più rapidamente della produzione interna. Dal 1963 il programma fu modificato: il tetto fu calcolato sulla produzione interna e non sulla domanda.

[48] Sino al 1965 del 27,5%, poi ridotta al 22% con il Tax Reform Act del 1969.

fissa[48] sui redditi derivati dalla produzione di petrolio per compensare le imprese dei rischi minerari e rafforzarne l'autofinanziamento nel rimpiazzo delle riserve;[49] e il *foreign tax credit*, previsto fin dal Revenue Act 1918, che consentiva alle imprese di considerare le imposte pagate all'estero come credito d'imposta per quelle dovute al paese d'origine. Questa misura avrebbe permesso alle imprese statunitensi di accogliere le richieste dei paesi produttori di aumentare la loro partecipazione ai profitti (*income taxes*) senza subirne alcun aggravio, perché il più che avrebbero loro versato sarebbe stato versato in meno al Tesoro statunitense. Le compagnie accontentavano il paese produttore senza modificare la propria posizione. La politica degli incentivi fiscali è stata uno degli assi portanti della regolazione statunitense (orientata, da sempre, a sostenere la produzione più che a contenere la domanda), modulata nel tempo in funzione anticiclica, cioè attenuata in periodi di alti prezzi e alti profitti, come con il Tax Reduction Act del 1975[50] e con la Windfall Profits Tax del 1980[51], e accentuata in situazioni opposte, come fecero Ronald Reagan nel 1987 e George Bush senior nel 1990, approvando costosi incentivi alla produzione (1991-95: 2,5 miliardi di dollari) e respingendo, al contempo, simmetrici disincentivi fiscali ai consumi, come ampiamente accadeva in Europa.

Rispetto agli obiettivi attesi, la politica di regolazione statunitense ha ottenuto poco a un costo altissimo: «per sei decenni, fino al 1980, il mercato del petrolio nordamericano è stato controllato da una forma di regolamento governativo dopo l'altra. In altre parole abbiamo avuto una politica di sicurezza energetica dopo l'altra, di norma allo scopo di proteggere l'industria nazionale dalle importazioni. Nessuna di tali politiche ha contribuito in alcun modo sostanziale alla sicurezza nazionale, ma tutte hanno lasciato uno strascico di sprechi e inefficienza» (Bohi, 1993). Nulla hanno potuto, poi, queste politiche di fronte al declino naturale delle riserve petrolifere e alla impossibilità di tutti i Presidenti (a qualunque parte politica appartenessero) di superare le resistenze sociali allo sfruttamento dell'Arctic National Wildlife Refuge (Alaska) o alla liberalizzazione della Federal Outer Continental Shelf.[52] Dunque, dopo un secolo di continua ascesa, la produzione di petrolio negli Stati Uniti ha raggiunto nel 1970 il suo massimo storico di 11,3 bbl/d,[53] per poi conoscere, nel 2004, un irreversibile declino a livelli di 7,7 bbl/d, come nel 1955. Nello stesso periodo, le importazioni sono all'incirca triplicate, superando nel 2004 i 10 Mbbl/d, il 60% di tutti i consumi interni.

3.1.5 Le politiche pubbliche europee

Le politiche petrolifere nei paesi europei si avviano, come detto, all'indomani della Prima Guerra Mondiale, quando a dominare era il carbone; l'estensione del mercato petrolifero è ancora esigua, e già saldamente nelle mani forti delle major internazionali; l'industria petrolifera interna arretrata; la dotazione impiantistica finale inidonea a sostenere la penetrazione del petrolio. Molteplici i loro obiettivi: *a*) incentivare la ricerca e lo sviluppo di risorse interne; *b*) controbilanciare il potere dominante delle grandi compagnie petrolifere; *c*) favorire la crescita di un'industria nazionale, senza impedire la necessaria entrata delle imprese estere che controllavano le fonti di approvvigionamento; *d*) accelerare la penetrazione del petrolio, senza troppo danneggiare un'industria del carbone che ancora nel 1950 contava circa 1,8 milioni di occupati; *e*) tassare le fonti di energia per condizionarne le convenienze e rafforzare le bisognose casse pubbliche, senza incidere sull'inflazione e sulla competitività delle imprese. Pur nella loro diversità, le politiche europee poggiano su due linee. Una indiretta, basata sulla regolazione interna dei mercati; l'altra diretta, con le imprese petrolifere nazionali, private o pubbliche che fossero. Due linee tra loro inversamente correlate: più forte era la presenza delle imprese minore sarebbe stata la regolazione interna, e viceversa.

La regolazione interna

Su un piano generale, le politiche di regolazione interna potevano comprendersi tra due posizioni estreme. Da un lato, un controllo pubblico stringente nei paesi deboli, privi di risorse interne, di petrolio o di altre fonti; senza

[49] Per il modo in cui era strutturata, si configurava come una vera e propria agevolazione tributaria. La *depletion allowance* è un sussidio proporzionale al valore del petrolio prodotto. Ne derivava un incentivo alle imprese a produrre, a ogni livello di prezzo, più di quanto fosse altrimenti conveniente. Tale risultato, opposto a quello che si otteneva con il contingentamento della produzione, era accentuato dalla facoltà concessa alle imprese di dedurre dal reddito tutti i costi intangibili di perforazione e coltivazione, altrove ammortizzati al pari di quelli tangibili.

[50] Con il Tax Reduction Act, il Congresso statunitense parve imboccare la via di un certo ridimensionamento dei privilegi fiscali di cui avevano goduto le compagnie petrolifere per 57 anni. La *depletion allowance* fu abrogata per le maggiori compagnie e furono posti limiti anche per le piccole compagnie, mentre il *depletion rate* fu ridotto al 15%. Al tempo stesso, furono adottate misure per impedire che le *intangible drilling expenses* sostenute all'estero potessero compensare, ai fini fiscali, il reddito prodotto all'interno. Infine, il *foreign tax credit* fu in una certa misura ridotto.

[51] Aliquota fiscale del 30% per i pozzi in produzione dal 1979 o prima, e sino al 70% per le altre produzioni in funzione della loro tipologia e di quella del produttore.

[52] Il governo federale controlla circa 1/3 del territorio del paese e circa il 98% di tutte le aree offshore potenzialmente sfruttabili per attività petrolifere. Nell'insieme di queste aree si presume sia l'85% delle riserve di petrolio non scoperto e il 40% del gas naturale non scoperto.

[53] Inclusi *natural gas liquids*.

una robusta industria nazionale; ridotta, e talora nulla, influenza politica nelle aree petrolifere; necessità di dipendere massicciamente dalle major internazionali. Dall'altro lato, politiche di (relativa e apparente) astensione liberale nei paesi forti, beneficiari di una o più di queste condizioni. Al primo gruppo potevano ascriversi Francia, Italia, Spagna, Austria, con forte dipendenza dal petrolio, (quasi) totale dipendenza dall'estero, scarse risorse carbonifere interne. Al secondo gruppo, *in primis* la Gran Bretagna, con immani risorse, prima di carbone poi di idrocarburi, forte influenza politica in Medio Oriente, presenza dominante della BP e della Royal Dutch Shell, e i Paesi Bassi, anch'essi beneficiari dell'attività di quest'ultima. Germania e Belgio erano in posizione intermedia, relativamente liberisti nel petrolio perché molto protezionisti nel carbone, con sussidi, agevolazioni fiscali, dazi tali da annullare ogni differenziale di costo sul petrolio e carbone importati.[54]

Patria dell'interventismo pubblico più severo e organico nell'industria petrolifera fu, senza dubbio, la Francia, attraverso un sistema che faceva perno, da un lato, sulla puntuale programmazione centralizzata delle esigenze del paese nel breve e lungo termine e, dall'altro, sul *régime d'importation du pétrole* introdotto con la legge quadro 30 marzo 1928, che prevedeva un regime di *monopole délégué* allo Stato col potere, a sua volta, di delegare alle imprese, attraverso complesse e discrezionali autorizzazioni, diritti di importazione, di raffinazione, di distribuzione del petrolio. Un sistema con cui si sostituiva «al contingentamento delle importazioni imposte dalla potenza dei *trusts* un contingentamento imposto dallo Stato» (Murat, 1969). Fino agli anni Ottanta, sotto la minaccia, più virtuale che reale, di un mancato rinnovo delle autorizzazioni (Martin, 1992), il governo ha imposto alle imprese, a seconda delle circostanze, ogni sorta d'obbligo. In particolare: *a*) utilizzo di naviglio battente bandiera francese; *b*) scorte d'obbligo; *c*) diversificazione geopolitica delle importazioni; *d*) *contrats d'intérêt national*, per l'importazione e la raffinazione di greggi 'preferenziali', specie dall'Iraq e dall'Algeria (che negli anni Sessanta arriverà a rappresentare oltre 1/3 delle importazioni); *e*) *accords francs-pétrole* per alleggerire l'esborso di valuta statunitense, con petrolio pagato per il 60% in dollari e per il 40% in franchi da versare su un conto corrente particolare e da destinare ad acquisti dalla Francia; *f*) controllo delle imprese francesi di una capacità produttiva (almeno) pari al consumo nazionale.

Non dissimile dalla legge francese del 1928, è il r.d.l. n. 1741/1933 (Disciplina dell'importazione, della lavorazione, del deposito e della distribuzione degli olii minerali e dei carburanti), che introduceva un regime di licenza per l'importazione di petrolio, poi abolito nel primo dopoguerra, e di concessione per la costruzione di raffinerie, che nella pratica postbellica non pose, tuttavia, alcun limite alla loro (fin troppo esasperata) realizzazione. La regolazione interna italiana non ebbe, tuttavia, il ruolo di quella francese: per la debolezza dell'amministrazione centrale e la scelta politica di delegare di fatto all'azienda di Stato i ruoli sia di programmatore del sistema che di suo primo approvvigionatore. Ruoli che non avrebbero, tuttavia, in alcun modo precluso alle imprese estere di entrare in gran numero nel nostro paese (Bruni e Colitti, 1967; Torrani, 1982).

Le imprese di Stato

Nelle politiche europee l'intervento diretto degli Stati, la proprietà pubblica, ha avuto un ruolo non meno importante di quello indiretto. A guardare i risultati raggiunti, ha rappresentato, anzi, la forma di regolazione che ha conseguito i maggiori successi. Francia, Italia e Spagna difficilmente avrebbero potuto disporre di grandi imprese petrolifere (nel 2005 rispettivamente la quarta, la settima e l'ottava al mondo) se alla loro origine non vi fosse stata l'iniziativa pubblica. Per contro, nei paesi, come la Germania, ove ciò non è avvenuto o è avvenuto in forma più blanda, non si è sviluppata alcuna consistente industria petrolifera nazionale. In Gran Bretagna la proprietà pubblica è stata marginale, non per scelta ideologica, ma per la rassicurante presenza sul suo territorio di due delle sette principali compagnie petrolifere. Prova ne è che negli altri comparti energetici, ove la presenza privata non aveva conseguito comparabili risultati, la proprietà pubblica è stata dominante dopo le nazionalizzazioni degli anni Quaranta del carbone (National Coal Board), dell'elettricità (British Electricity Authority)[55], del metano (Gas Council, dal 1972 British Gas Corporation). Prova ne è, soprattutto, il fatto che alla proprietà pubblica la Gran Bretagna avrebbe fatto ricorso anche in campo petrolifero quando si è trattato di tutelare i suoi interessi nazionali nel Mare del Nord, con la costituzione della British National Oil Corporation (1975), coinvolta nelle attività di esplorazione, sviluppo, produzione di petrolio e operatore commerciale cui spettava il diritto al 51% di tutto il greggio estratto. Una posizione più radicale di quella che i paesi produttori stavano trattando con le major petrolifere, incontrando una fiera resistenza anche da parte di quelle britanniche.

Pur nella specificità delle singole situazioni, l'origine delle imprese pubbliche in Europa è similare e riconducibile a tre ragioni: correggere i fallimenti del mercato

---

[54] In Germania, la produzione carbonifera conobbe il suo picco alla metà degli anni Cinquanta con un'occupazione di 600.000 unità, scesa alla metà degli anni Novanta a circa 100.000 unità. Nel 1990 i sussidi ammontavano ancora a circa 11 miliardi di marchi tedeschi, finanziati fino al 1995 con un prelievo fiscale del 7-8% sui prezzi dell'elettricità (Jochem *et al*., 1996).

[55] Divenuta nel 1955 Central Electricity Authority e divisa nel 1957 in Electricity Council e Central Electricity Generating Board.

del petrolio, soprattutto in tema di sicurezza nazionale; assolvere finalità antimonopolistiche e controbilanciare il potere privato delle principali compagnie petrolifere; sopperire alla scarsa propensione dei capitali privati a impegnarsi in un'industria caratterizzata da elevati investimenti, alta rischiosità, orizzonti di lungo periodo, redditività differita. La costituzione nel 1926 da parte dello Stato italiano dell'Agip fu, per esempio, conseguenza diretta del disinteresse che, nei fatti, il capitale privato nazionale aveva dimostrato verso l'attività mineraria, nonostante i generosissimi sussidi pubblici riconosciuti con legge del 1912, che si spingevano fino alla fornitura gratuita dei macchinari. Sussidi che Luigi Einaudi arriverà a chiosare come «trivellazioni nelle casse dello Stato».

Dalle ceneri postbelliche dell'Agip nascerà, con la l. n. 136/1953, l'Eni, presieduto da Enrico Mattei sino alla sua improvvisa morte il 26 ottobre 1962. L'Eni nacque dopo una lunghissima battaglia parlamentare ed uno scontro politico che perdurava dal 1945, da quando Mattei era stato nominato Commissario Straordinario dell'Agip, col compito di liquidarla e privatizzarla (Clô, 2004a). La ragione della costituzione dell'Eni fu soprattutto quella di dotare il paese di una robusta impresa nazionale, che consentisse di attenuarne l'endemica scarsità e onerosità degli approvvigionamenti di energia, e di superare il cronico ritardo tecnologico che l'Italia aveva accumulato; anche in questo caso con l'obiettivo di ridurre la distanza che separava l'Italia dagli altri paesi industrialmente più avanzati, che sulla disponibilità di petrolio a basso costo andavano costruendo il loro futuro di sviluppo.[56] La legge istitutiva assegnava, in particolare, all'Eni un diritto esclusivo di sfruttamento delle risorse petrolifere della Val Padana (che allora si reputavano, tra mille diatribe, di grande entità) e i seguenti specifici compiti: «promuovere ed attuare iniziative di interesse nazionale nel campo degli idrocarburi e dei vapori naturali […], della chimica e della ricerca, produzione, rigenerazione e vendita dei combustibili nucleari nonché nel settore minerario attinente a questa attività» (art. 1) e «svolgere attività di lavorazione, di trasformazione, utilizzazione e commercio di idrocarburi e di vapori naturali» (art. 2).

L'altra più importante esperienza europea di proprietà pubblica si è avuta in Francia con una duplice formula. La prima è stata la partecipazione minoritaria (ma influente) dello Stato al capitale di società miste, a iniziare dalla Compagnie Française des Pétroles (CFP),[57] inclusa, di fatto, per strategie e per ruolo, nel ristretto club delle major internazionali; operante dal 1955 col marchio Total, ha assunto nel 1985 la denominazione Total CFP e nel 1991 quella definitiva di Total. La seconda formula è stata la creazione di società pubbliche (operanti in un regime di diritto privato) con specifiche finalità in uno o più segmenti della filiera petrolifera,[58] che per la maggior parte sono confluite nel 1965 nell'ELF-ERAP che, dopo essersi fusa nel 1970 con ANTAR e nel 1975 con la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, è arrivata a detenere un 25% del mercato francese, fino a fondersi nel 2003 con la Total (che nel 1999 aveva, a sua volta, acquisito la belga Fina) per formare il Gruppo Total, quarta impresa petrolifera al mondo. Altre imprese di Stato, di minore rilevanza, sarebbero state costituite: in Spagna, CAMPSA (1927) e Hispanoil (1965, dal 1986 Repsol); in Austria, OMV (1956); in Germania, VEBA (1929), interamente controllata dallo Stato sino al 1965, poi al 36%; in Giappone, Japan National Oil Company (1967).

Le imprese petrolifere di Stato, nelle condizioni storiche in cui si avviò la loro esperienza, hanno rappresentato uno strumento fondamentale nello sviluppo dell'industria petrolifera europea. Non solo per aver realizzato una larga parte delle infrastrutture necessarie ad accelerare la penetrazione del petrolio, ma anche per la loro strategia competitiva nei confronti delle dominanti major (in assenza d'ogni parvenza di politiche e organismi antitrust) e per l'impronta pubblicistica che ne modellava le politiche. Impronta che ha consentito progetti industriali difficilmente realizzabili in contesti privatistici e che le successive convenienze di mercato avrebbero dimostrato di grande lungimiranza. Si pensi, su tutti, alla metanizzazione dell'Italia, avviata dalla Società NAzionale Metanodotti (SNAM) sin dalla sua costituzione nel 1941 (da parte dell'Agip), con la costruzione, nell'arco di un solo decennio, di una rete di metanodotti di oltre 3.000 km che triplicano a circa 9.000 nel 1970, o ai grandi e tecnologicamente avanzati progetti di importazione del gas metano da grandi distanze (Algeria, Russia, Paesi Bassi), avviati negli anni Sessanta. Intuizioni imprenditoriali che solo alcuni decenni dopo anche le grandi imprese private internazionali avrebbero preso a realizzare.

Il ruolo delle imprese pubbliche europee fu non meno rilevante sul piano internazionale, per le strategie di attacco alle altrimenti insormontabili barriere all'entrata nell'acquisizione di titoli minerari all'estero. Strategie che puntavano al superamento delle tradizionali relazioni contrattuali che avevano sin lì regolato i rapporti tra imprese e paesi produttori. L'innovazione di maggior

---

[56] Per una disamina delle origini dell'Eni e un'analisi statistica dei suoi primi 50 anni di attività si rinvia a Clô (2004a).

[57] Inizialmente la partecipazione pubblica era al 25%, poi innalzata dal 1928 al 35% con diritto di voto al 40%. Tra le molte altre: la Société des Transports Pétroliers par Pipeline (TRAPIL) e la Société Française des Transports Pétroliers (SFTP).

[58] Sviluppo dei bacini scoperti in Aquitania per la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine fondata nel 1944; ricerca mineraria nei territori francesi per il Bureau de Recherche Pétrolière (BRP) costituito nel 1945.

rilevanza fu l'accordo di compartecipazione concluso nel 1957 tra la National Iranian Oil Company e l'Agip italiana, che prevedeva la costituzione di una società (la Société Irano-Italienne des Pétroles) su basi politiche, giuridiche, economiche paritetiche. Quell'accordo e altri che seguirono, da parte di altre imprese pubbliche europee come ELF-ERAP e Hispanoil, non avrebbero dato agli azionisti grandi soddisfazioni, ma avrebbero cambiato il corso della storia del petrolio.

Regolazione interna e concorrenza esterna

L'intervento pubblico, nonostante l'intensità della regolazione e la vastità della proprietà pubblica, non ha precluso i meccanismi del mercato e della concorrenza nell'Europa del petrolio, per il semplice quanto determinante fatto che tali meccanismi muovevano dall'*interfuel competition* del petrolio al carbone. Questa concorrenza esterna, più che le connotazioni strutturali interne, avrebbe condizionato la dinamica dei prezzi. Le politiche pubbliche non solo non la impedirono, ma la assecondarono: accelerando la riconversione delle loro economie al petrolio; irrobustendo le infrastrutture petrolifere; rifiutando di proteggere le immani risorse interne di carbone. Una politica più liberista di quel che possa apparire specie nel confronto con gli Stati Uniti. Vediamone in sintesi le ragioni.

Fino al 1950 il consumo di petrolio restò per i 2/3 circoscritto agli Stati Uniti. In Europa era ancora dominante l'uso del carbone, per lo più di produzione interna. In quel contesto, il prezzo del petrolio assumeva uno scarso rilievo. Anche un suo forte calo non avrebbe avuto effetti di rialzo dei consumi. Il quadro cambiò quando si manifestò con chiarezza il nesso petrolio-sviluppo, vennero meno le preoccupazioni sulla sua scarsità e si evidenziarono le difficoltà di un consistente sviluppo del carbone. Le major impostarono, da lì, una strategia di attacco al carbone europeo volta a massimizzare la penetrazione del petrolio nei tempi più rapidi. Il mercato europeo (con quello giapponese) era, infatti, l'unico mercato in grado di assorbire produzioni incrementali del Medio Oriente, stante la sostanziale chiusura di quello statunitense, e di consentire un pieno sfruttamento delle crescenti economie di scala nel trasporto e nella raffinazione. Offerta crescente e costi decrescenti avrebbero sostenuto una strategia d'attacco imperniata sul fattore prezzo.

La sostituzione del petrolio al carbone non era, poi, la risultante di un meccanico e trasparente processo di competizione. Vi giocavano, infatti, un ruolo determinante le diverse regole entro cui operavano l'industria petrolifera e quella carbonifera. Se era pur vero, infatti, che in taluni circoli governativi rimaneva il convincimento che l'Europa dovesse preservare, per ragioni politiche, un'elevata produzione interna di carbone, come accadeva negli Stati Uniti, di fatto non si concretizzò alcuna azione di rilancio della sua produzione (Ippolito, 1969). Con la diffusione della nuova filosofia del petrolio abbondante a bassi prezzi iniziò, anzi, il suo irreversibile declino. Tra 1950 e 1970 la produzione di carbone si ridusse di 2 volte e l'occupazione di 3 volte, mentre ovunque si chiudevano miniere. E nell'economia del carbone ogni chiusura è irreversibile. Quella che per due secoli fu la gloria dell'economia europea diveniva solo ragione di preoccupazione sociale.

La CECA (Comunità Europea del Carbone e dell'Acciaio), nel timore di un ritorno dell'industria del carbone alle pratiche monopolistiche prebelliche (cartello della Ruhr) ne impose, dietro pressione degli Stati Uniti, una rigida regolamentazione su tre principali punti: livellamento verso il basso dei prezzi del carbone in tutti i paesi, indipendentemente dalle sue diversità di costo e dalle specifiche situazioni concorrenziali verso i prodotti petroliferi concorrenti; obbligo della non-discriminazione dei prezzi e della pubblicità dei listini; divieto di una qualsiasi forma di accordo o di concentrazione tra le imprese, all'opposto di quel che si osservava, e si consentiva, invece alle principali compagnie petrolifere. Dunque sussistevano obblighi che negavano alle miniere di carbone i benefici di una economia di mercato, consentiti ai concorrenti petroliferi, imponendone solo i costi.

Per contro, non esisteva alcun tipo di regolamentazione e impedimento all'entrata delle imprese petrolifere, semplicemente perché non se ne poteva fare a meno. La loro strategia di penetrazione si imperniava su due linee fondamentali: politica di raffinazione e politica dei prezzi. La tipologia degli investimenti e la programmazione dei cicli di raffinazione vennero impostate in modo da massimizzare la resa in prodotti pesanti, direttamente concorrenti con il carbone, e limitare la resa in prodotti leggeri destinati ai consumi non sostituibili con altra fonte (trasporti e petrolchimica). La politica dei prezzi praticata dalle imprese era strumentale e complementare alla politica delle quantità, nel comune obiettivo di massimizzare la penetrazione del petrolio attraverso la concorrenza al carbone.

Nonostante la similarità dei costi del petrolio nei paesi europei, i prezzi dei suoi derivati vennero differenziati in ciascun mercato in funzione dei costi dei prodotti concorrenti, delle effettive possibilità di sostituzione, dell'elasticità della domanda ai prezzi. I prezzi dell'olio combustibile (ove più consistenti erano le possibilità di penetrazione) vennero, così, quotati a livelli inferiori a quelli del carbone per tipologia di utenza, mentre quelli della benzina, non soggetta a concorrenza, vennero fissati in regime di quasi monopolio. Là dove minori erano i prezzi dell'olio combustibile, maggiori sarebbero stati quelli della benzina, e viceversa, affinché la redditività aggregata non avesse a soffrirne.

Dalla metà degli anni Cinquanta, dietro la pressione di una crescente concorrenza internazionale, i prezzi

dell'olio combustibile iniziarono a diminuire, con ulteriore peggioramento della competitività del carbone e gravi crisi finanziarie delle imprese carbonifere. Il suo vantaggio di prezzo sull'olio combustibile, che era arrivato al 40%, si capovolse, con differenziali, nel 1960, dal 20 al 100%. L'unica possibilità di riequilibrare il rapporto tra i prezzi avrebbe potuto risiedere nella politica fiscale o in un protezionismo simile a quello adottato negli Stati Uniti. Ma questo non avvenne. La politica fiscale si adattò ovunque alla strategia dei prezzi delle compagnie petrolifere, colpendo pesantemente le frazioni leggere (benzina) e in minima misura le frazioni pesanti (olio combustibile).

Nel 1970, la conquista del mercato europeo da parte delle major poteva dirsi compiuta. Parallelamente, la dipendenza energetica dall'estero balzava a circa il 60% dall'11% del 1950. Tutto ciò era (forse) inevitabile, perché i vantaggi economici del passaggio al petrolio erano indiscutibili. Ma le implicazioni politiche non erano da meno, anche se di esse i governi nazionali e gli organismi comunitari non si preoccuparono granché. La questione energetica avrebbe assunto connotazioni molto diverse rispetto al passato. Mentre, infatti, l'Europa del carbone era un fatto essenzialmente interno al Vecchio Continente, quella del petrolio aveva dimensione e rilevanza tutta intercontinentale. Da fattore aggregante, l'energia sarebbe divenuta ragione di dialettica tra gli Stati europei, con l'impossibilità di pervenire a una qualsiasi politica comune, rimanendo l'energia dominio delle sovranità nazionali.

Di non minore interesse è l'analisi comparata delle politiche dell'Europa e degli Stati Uniti. Al protezionismo statunitense si contrapponeva, infatti, il liberismo europeo verso le importazioni di petrolio, a scapito delle risorse interne di carbone. Ai costi addizionali che l'economia statunitense doveva sopportare si contrapponevano simmetrici vantaggi per quella europea. Inconsapevolmente, gli Stati Uniti venivano a sovvenzionare l'Europa: con la rinuncia a importare greggio a basso costo e i conseguenti eccesso di offerta e prezzi calanti. A questo, si aggiungeva l''ombrello protettivo' che la *spare capacity* americana era in grado di assicurare al resto dell'Occidente, consentendo di fronteggiare situazioni di crisi internazionale, come nel 1956 e nel 1967.

3.1.6 Apice e declino delle politiche pubbliche

La moderna storia dell'industria energetica conobbe negli anni Settanta un punto di svolta e di discontinuità. Non che prima non si fossero verificati accadimenti tali da correggere gli andamenti tendenziali, come a cavallo dei due secoli con l'affermarsi delle grandi innovazioni tecnologiche legate all'uso del petrolio e dell'elettricità, ma il loro esito combinato era stato, comunque, di favorire un'armonica crescita dei sistemi energetici che si sarebbe arrestata solo a fronte della Seconda Guerra Mondiale. Superata questa, gli aggregati reali avrebbero ripreso a espandersi a ritmi ancor più sostenuti di prima. Il circolo virtuoso si interruppe con le crisi petrolifere degli anni Settanta. Crisi che avrebbero concorso a produrre effetti dirompenti: sull'economia mondiale, con la prima grave recessione dal dopoguerra e il superamento dei modelli di organizzazione produttiva sin lì dominanti; sulla struttura del mercato petrolifero internazionale, con l'estromissione delle compagnie petrolifere dalle tradizionali aree di produzione e il venir meno del coordinamento oligopolistico che aveva assicurato crescita e stabilità ai mercati, con l'affermarsi di una piena concorrenza come meccanismo di formazione dei prezzi del petrolio; infine, ma non ultimo, effetti dirompenti sul *world oil power* con l'evoluzione verso un «un nuovo ordine internazionale, un gioco a somma zero che coinvolgerebbe una completa ridistribuzione della ricchezza dal Nord al Sud e una riduzione della statura internazionale degli Stati Uniti e degli altri maggiori paesi industrializzati» (Stanislaw e Yergin, 1993).

Crisi petrolifere e crisi economiche

Le crisi petrolifere evidenziarono, al contempo, la centralità che il petrolio aveva nello sviluppo delle società moderne e la vulnerabilità che per loro ne conseguiva. L'evidenza statistica conferma l'ipotesi di una loro stretta relazione causale con le recessioni che colpirono l'economia mondiale. I paesi industrializzati conoscono una drastica riduzione dei tassi di crescita a valori prossimi allo zero o addirittura negativi, come non accadeva dal dopoguerra.[59] La caduta è stata immediata negli Stati Uniti, in Giappone e nel Regno Unito con valori già negativi nel 1974 e più ritardata, ma più consistente, negli altri paesi. La ripresa è avvenuta poi a tassi molto inferiori rispetto a quelli precedenti le crisi. L'irrompere, inatteso e violento, del secondo shock ha riportato le economie in una stagnazione meno generalizzata (il Giappone ne sarà relativamente indenne) e meno intensa, ma molto più prolungata nel tempo.

Le recessioni differivano da quelle precedenti per l'intensità e per il loro combinarsi con una inflazione mai osservata dal periodo bellico. Con la prima crisi, essa conobbe un balzo sino a 5 volte, da livelli nel 1972 compresi tra il 3% degli Stati Uniti e il 7% della Gran Bretagna a livelli nel 1974-75 tra il 10% degli Stati Uniti e il 18-20% di Giappone, Italia e Gran Bretagna. La Germania fu l'unico paese che ne restò indenne, con tassi

[59] La caduta è particolarmente violenta dopo il primo shock, quando si passa da livelli di crescita del PIL del 5-6% nel 1972-73 per i paesi OCSE a un modesto +0,5% nel 1974 e a una contrazione dello 0,3% nel 1975.

prossimi al 6%. La severa risposta delle politiche economiche occidentali consentì di allentare la corsa dei prezzi e i meccanismi di attivazione endogena che la alimentavano, riportandola sotto controllo, anche se a livelli superiori a quelli pre-crisi. Risultati ben presto cancellati dal secondo shock, con tassi di inflazione che nella maggior parte dei paesi (Stati Uniti, Francia, Gran Bretagna, Italia) giunsero prossimi o superiori a quelli a due cifre che si erano toccati nel periodo 1974-75. A rimanerne indenni furono Giappone e Germania a motivo, rispettivamente, del rigido blocco salariale imposto nel 1979 e della rigida politica monetaria della Bundesbank.

Altra variabile critica fu la disoccupazione. Irrilevante in Giappone, Francia, Germania, Gran Bretagna e su tassi non lontani da quelli fisiologici negli Stati Uniti e in Italia, essa conobbe nell'arco di un decennio (1973-83) una crescita ininterrotta (a parte il caso del Giappone) a livelli, in termini di forza lavoro, compresi tra l'8 e l'11%, i più alti dai tempi della Grande Depressione. In soli tre anni (1973-76) il numero di disoccupati crebbe nei paesi OCSE del 65% (18,5 milioni di unità). Parallelamente, la dinamica della produttività del lavoro si dimezzò, originando una profonda riorganizzazione dei processi produttivi, con ulteriore espulsione di forza lavoro e minori capacità di assorbimento delle nuove unità che si affacciavano sul mercato del lavoro. Nel 1982 si contavano nei paesi OCSE 30 milioni di disoccupati: 3 volte quelli di dieci anni prima. L'ultimo, ma forse più avvertito, fattore di squilibrio nell'area OCSE lo si ebbe sui saldi delle partite correnti delle bilance dei pagamenti, che da positivi divennero negativi per circa 70 miliardi di dollari nel 1980. Un peggioramento tutto sommato contenuto (ove si consideri che la fattura petrolifera era aumentata di 8 volte a 290 miliardi di dollari) ma che sollevò lo spettro di patologiche crisi nei conti con l'estero e della loro finanziabilità.

Al di là della similarità di direzione in cui si sono mossi gli indicatori macroeconomici nei diversi paesi, importanti distinzioni nelle singole situazioni e nei singoli indicatori confortano l'opinione che la variabile energetica non sia stata l'unica a generare quelle severe recessioni. Così la Germania ha saputo, dopo entrambi gli shock, evitare un'alta inflazione, il Giappone un'alta disoccupazione, mentre la Gran Bretagna ha fallito su entrambi i fronti. Diversità, queste, riconducibili non solo al grado di dipendenza dei singoli paesi dai mercati petroliferi (giacché, se così fosse stato, Giappone e Gran Bretagna avrebbero dovuto registrare performance opposte a quelle osservate) ma anche ad altri fattori, quali: *a*) le politiche economiche perseguite dai diversi paesi prima e in risposta alle crisi; *b*) le loro specificità istituzionali, specie in tema di relazioni industriali e di meccanismi di indicizzazione prezzi-salari; *c*) l'entità degli incrementi dei prezzi energetici subiti da ciascun paese; *d*) la capacità di risposta di ogni paese in funzione della struttura dei sistemi energetici, della disponibilità di risorse interne, dell'efficacia delle politiche pubbliche di risposta. Nella generale convinzione dei governi quelle crisi costituivano, comunque, la prima ragione di quella che Eckstein definì la grande recessione. «La crisi energetica fu la singola principale causa. Senza di essa, l'economia mondiale avrebbe sofferto solo un leggero rallentamento nel 1974 e avrebbe visto il 1975 come primo anno di ripresa. Ma quando la crisi energetica si innestò su una situazione economica già altamente vulnerabile fu sufficiente a capovolgere l'inizio di una ripresa nella più severa recessione del dopoguerra» (Eckstein, 1978).

La difficile via della cooperazione internazionale

Nella percezione generale, le crisi assumevano una connotazione non solo economica, finendo per essere assimilate a immani calamità naturali e alla definitiva fine di un'epoca, anche per la generale convinzione che l'impennata dei prezzi fosse destinata a perdurare nel tempo (e del resto le illusioni alimentate dopo il 1973 erano ben presto svanite) con livelli che si proiettavano a 100 $/bbl e oltre. A tale percezione concorrevano poi le ragioni della politica. Le crisi vennero vissute e interpretate come una minaccia alla sicurezza politica e alla solidità economica dell'Occidente, «l'equivalente morale di una guerra», come ebbe enfaticamente a dire il Presidente statunitense Jimmy Carter, per quattro principali ragioni: *a*) il convincimento che l'aumento dei prezzi avesse motivazioni essenzialmente politiche e su questo terreno dovesse trovare adeguate risposte; *b*) che a determinarlo non fossero state le forze di mercato, ma l'OPEC, vista, insieme, come coalizione politica antioccidentale e come cartello economico; *c*) che la forzata estromissione delle major dai paesi OPEC avesse fatto venir meno il principale strumento di mediazione dei contrapposti interessi dei paesi produttori e consumatori; *d*) che il mutamento nell'*international balance of power* rafforzasse l'Unione Sovietica, per la sua più che piena autosufficienza energetica e per il supporto politico-militare fornito ai paesi più radicali dell'area mediorientale (Levy, 1974), come era accaduto con Egitto e Siria nella Guerra del Kippur.

Da questi convincimenti, radicati soprattutto nell'amministrazione statunitense, traevano motivazione le politiche di risposta dei paesi occidentali, orientate, sul piano interno, a ridurre la dipendenza dal petrolio di importazione OPEC e, su quello internazionale, ad attivare una cooperazione tesa a evitare che la via delle relazioni bilaterali, perseguita con determinazione dalla Francia sulla scia degli *special arrangements* che aveva maturato col mondo arabo (Odell, 1986), finisse per rafforzare la posizione contrattuale dell'OPEC. Alfiere di una strategia multilaterale di contrapposizione frontale tra i due blocchi fu il Segretario di Stato statunitense Henry Kissinger che, partendo dal presupposto che «le nostre

economie e il nostro benessere sono oggi ostaggio di decisioni assunte da altri paesi, che la crisi energetica ha ipotecato la nostra economia e sottoposto la nostra politica estera a incredibili pressioni [...], indebolito le democrazie industriali e minato l'unità politica a base della sicurezza delle nazioni libere» (Kissinger, 1982), propugnava la costituzione di un organismo che coordinasse le politiche interne e l'azione internazionale dei paesi industriali.

Questo organismo, l'Agenzia Internazionale dell'Energia (International Energy Agency, IEA), sorse a Parigi il 15 novembre 1974, su iniziativa dell'OCSE (e come sua agenzia autonoma), e nel tempo vi aderirono 26 paesi.[60] Fino al 1992 la Francia rifiutò di farvi parte. Anche se le intenzioni iniziali erano di avviare «un Programma Energetico Internazionale per la cooperazione nel campo dell'energia», con «sviluppo e realizzazione di una cooperazione a lungo termine per ridurre la dipendenza dalle importazioni di petrolio, inclusi conservazione dell'energia, sviluppo di fonti di energia alternative, ricerca e sviluppo nel campo energetico […], promozione di rapporti di cooperazione con paesi produttori di petrolio e con altri paesi consumatori, specie quelli in via di sviluppo»,[61] nei fatti il campo di azione dell'Agenzia sarebbe rimasto circoscritto alla mera, e invero mai applicata, gestione delle emergenze petrolifere per *supply disruptions*, con l'adozione di misure di riduzione della domanda e di un *oil-sharing plan* che fosse in grado di ripartire gli ammanchi in modo egualitario, attingendo alle scorte obbligatorie imposte ai singoli paesi membri nella misura di 60 giorni di importazioni nette.

Sebbene tra i paesi membri dell'IEA andasse maturando il convincimento che una più forte azione cooperativa di risposta, anche anticipata, alle crisi avrebbe avuto più benefici (e meno costi) rispetto ad azioni indipendenti e non coordinate, nei fatti non si è mai pervenuti a un simile risultato (Bohi e Toman, 1986), come dimostrano le crisi che si sono succedute dagli anni Settanta. Suo malgrado, l'IEA non è mai riuscita a divenire strumento di una sostanziale ed efficace cooperazione internazionale, non andando oltre un pur lodevole impegno di monitoraggio dei mercati, di audit delle politiche energetiche nazionali, di stimolo ai governi, di elaborazione di scenari previsionali. Anche in occasione della Prima Guerra del Golfo del 1990, della Seconda Guerra del Golfo del 2003, e delle gravi tensioni di prezzo del 2004-05, la sua azione non ha avuto un significativo rilievo, limitandosi a un'applicazione formale delle regole pattuite (rilascio delle scorte solo in caso di dimostrata scarsità di greggio, peraltro mai accaduta) senza riuscire a incidere sull'aspetto più critico di tali crisi, lo shock dei prezzi, cui anche un parziale (e forse solo annunciato) ricorso alle scorte avrebbe potuto porre un freno.

Le crisi petrolifere che si sono succedute hanno significato ed evidenziato una progressiva internazionalizzazione dei problemi energetici: per il crescente numero di paesi, consumatori e produttori, che vi erano coinvolti; per la globalizzazione dei mercati accentuata dallo sviluppo delle contrattazioni finanziarie; per la molto maggiore dimensione, 3-4 volte, delle quantità fisiche interessate. Tutti elementi che hanno ridotto l'efficacia e accresciuto il costo delle risposte individuali, ma di cui le politiche nazionali poco hanno tenuto conto, pur nell'evidenza della loro incapacità a fronteggiare e condizionare le situazioni di crisi che le dominanti forze di mercato andavano e vanno ponendo sia ai paesi consumatori sia a quelli produttori.

Politiche pubbliche e processi di aggiustamento

Sul piano interno le politiche pubbliche, pur con intensità diversa nei singoli paesi, sono ricorse all'intero strumentario di cui disponevano al fine di ridurre la dipendenza dal petrolio di importazione, specie di provenienza OPEC. Le principali linee di azione sono state: riduzione dei consumi (a parità di reddito), incentivi e sussidi alle produzioni interne, diversificazione delle fonti. Già il giovane Churchill sosteneva che «quanto al petrolio, la sicurezza e la certezza risiedono nella varietà, e in null'altro» (*The real* […], 2005). Una strategia di diversificazione su un duplice versante: della provenienza geopolitica delle fonti, specie riguardo al petrolio, e della loro struttura, nel convincimento, in entrambi i casi, che vi fossero «buone ragioni sia teoriche che pratiche per ritenere che un mercato privato non potesse provvedervi adeguatamente» (Helm, 1993). Affermava nel 1980 il Commissariat Général du Plan francese: «Vi sono dei campi dove le sole forze del mercato e della concorrenza non sembrano così forti da mobilitare velocemente, come sarebbe augurabile, delle azioni individuali facendole convergere nell'interesse collettivo».[62]

A questa linea è ascrivibile, in particolare, l'aumento di 35 volte della produzione nucleare tra 1970 e 1990, a 600 Mtep, che avrebbe quasi totalmente spiazzato, in Europa (Italia esclusa), negli Stati Uniti, in Giappone, l'impiego di olio combustibile nella generazione elettrica. Una sostituzione largamente riconducibile alle favorevoli condizioni consentite dalla regolazione pubblica attraverso aiuti di Stato, tariffe *cost plus* che garantivano alle imprese elettriche un pieno recupero dei costi, assetti monopolistici che davano loro certezza di domanda e di pieno utilizzo delle centrali. L'essenzialità della

[60] All'IEA partecipano 23 paesi membri dell'OCSE. Inizialmente non vi aderirono Francia e Finlandia, che entrarono nel 1992.

[61] Art. 6 della Decisione del Consiglio OCSE che portò alla costituzione dell'IEA.

[62] L'affermazione è contenuta nel documento di programmazione energetica al 1990 predisposto nel 1980 per il governo francese dal titolo *La relève du pétrole* (Commissariat Général du Plan, 1980).

regolazione pubblica (e la sussistenza, quindi, di ragioni di fallimento del mercato) è dimostrata dal fatto che, venute meno quelle condizioni, in un contesto di mercato divenuto concorrenziale e privato, nessuna centrale nucleare sarebbe stata in seguito realizzata. Un nucleare messo fuori mercato dalle ragioni dell'economia prima ancora che da quelle ambientali (Clô, 2005).

Rendere conto di tutti i provvedimenti pubblici adottati in risposta alle crisi è al di fuori della portata di questo scritto, data la loro vastità e l'impossibilità a discernere quanto dei processi di aggiustamento poi osservati fosse loro merito o, più verosimilmente, merito delle virtù del mercato. Difficoltà accentuata dalla loro frequente contraddittorietà per gli obiettivi contrastanti che intendevano perseguire: attenuare gli effetti sociali delle crisi, favorire gli investimenti di riconversione dei sistemi energetici, contenere i consumi e rimpinguare le esangui finanze pubbliche. Negli Stati Uniti, per esempio, il Presidente Nixon aveva deciso nell'agosto 1971, con l'Executive Order 11615, il blocco dei prezzi petroliferi, che confermò approvando *price ceilings* alla produzione interna, con l'Emergency Petroleum Allocation Act 1973, associati a complicatissimi sistemi di allocazione del petrolio tra le diverse raffinerie e a rigidi controlli dei prezzi finali, a livelli inferiori a quelli internazionali. L'insieme di questi provvedimenti avrebbe prodotto paradossali effetti: sostenere la domanda, penalizzare la produzione interna, incentivare le importazioni, al di là di ogni retorica sulla sicurezza nazionale.[63] Non meno fallimentare fu la politica fiscale britannica nei primi anni di sfruttamento dei giacimenti del Mare del Nord, con una *corporation tax* marginale che nel 1982 era arrivata ad assorbire il 90% della differenza ricavi/costi, suscitando la minaccia delle imprese petrolifere di abbandonare ogni esplorazione di nuove aree. Minaccia superata dalla riforma fiscale del 1983, pur rimanendo la Gran Bretagna uno dei paesi più a rischio per le compagnie petrolifere (Surrey, 1987).

Meccanismi di mercato e politiche pubbliche, per quanto virtuose, avrebbero, comunque, dispiegato i loro effetti, generando un drastico aggiustamento dei sistemi energetici e dei modi di produzione ai nuovi prezzi relativi dell'energia (verso gli altri beni) e del petrolio (verso le altre fonti), dal lato sia della domanda sia dell'offerta. La domanda di energia, dopo l'ininterrotta crescita osservata dal dopoguerra, conobbe, dapprima, una leggera contrazione e, quindi, una stabilizzazione, nonostante la ripresa delle economie. La sua efficienza d'uso (unità di energia per unità di output reale) conobbe un miglioramento strutturale sino al 35% nelle industrie, per l'effetto prezzi ma anche per le politiche pubbliche poste in essere: fissazione di standard di efficienza, incentivi fiscali al risparmio energetico, politiche fiscali disincentivanti il consumo.[64]

Ancor più dirompente fu l'aggiustamento della sola domanda di petrolio, su cui più si addensavano gli effetti combinati (prezzo, reddito, sostituzione)[65] dei suoi nuovi prezzi relativi. Dopo una crescita pur rallentata negli anni Settanta, essa crollò nella prima metà degli anni Ottanta di un ammontare pari all'intero consumo del Giappone. L'illusione che aveva alimentato l'azione dei paesi OPEC, che i consumatori non disponessero di alcun potere di mercato, si sarebbe rapidamente, e per loro amaramente, vanificata. Un crollo accentuato in Europa e Giappone (ma non negli Stati Uniti) dalla 'vorace' politica fiscale. Tra il 1970 e il 1990 (**tab. 5**), il prelievo fiscale per ogni barile di petrolio consumato è aumentato in Europa di 7 volte, a 56 dollari, contro i 25 ricavati dai paesi produttori. Pari, rispettivamente, al 58% e al 26% del prezzo finale. Secondo Jean-Marie Chevalier, il prelievo fiscale dei paesi consumatori è ammontato nei primi anni Duemila a 1.000 miliardi di euro, pari ai 2/3 del complessivo surplus petrolifero, differenza tra ricavi e costi della vendita finale di petrolio nel mondo (Chevalier, 2004).

Non meno formidabile è stato l'aggiustamento nella distribuzione geopolitica dell'offerta di petrolio. Gli investimenti finalizzati a espandere la produzione di greggio hanno conosciuto, dopo un decennio di stagnazione, un'esponenziale crescita nei 16 anni compresi tra il 1970 e il 1986 di circa 1.700 miliardi di dollari costanti, oltre 2 volte quelli nei precedenti 20 anni (Clô, 2000). La loro distribuzione geografica è stata opposta a quella suggerita dalla teoria ricardiana (sfruttamento successivo delle terre in relazione inversa alla loro produttività), non dirigendosi, infatti, verso le aree dove maggiori erano le probabilità di successo, minori i costi, maggiore la redditività, ma dove le imprese operavano con minori rischi politici. Una scelta quasi obbligata, data la loro estromissione dai paesi OPEC, ma che comportava nondimeno un grande spreco di risorse economiche.[66] Quegli

---

[63] Secondo Joseph P. Kalt, della Harvard University, gli *oil price and allocation controls* avrebbero causato un aumento netto delle importazioni statunitensi di 2,5 Mbbl/d (Kalt, 1981).

[64] Particolarmente significative le azioni adottate dalla Francia: con l'istituzione nel 1974 dell'Agence pour les Economies d'Energie, confluita nel 1982 nell'Agence Française de la Maîtrise de l'Energie (AFME; Finon, 1996). In Germania tra il 1973 e il 1988 sono stati erogati 13 miliardi di marchi di sussidi per accrescere l'efficienza energetica, con un risparmio calcolato in 31 Mtep (43 considerando anche l'effetto prezzi).

[65] Con effetto prezzi si intende la riduzione della domanda in risposta al solo aumento dei prezzi reali del petrolio; con effetto reddito quella riconducibile alla conseguente contrazione del reddito; con effetto sostituzione il calo della domanda conseguente alla sua sostituzione con altre fonti di energia.

[66] I 3/4 degli investimenti minerari si rivolgevano alle aree economicamente marginali del Nordamerica e dell'Europa settentrionale, depositarie di appena l'8% delle riserve provate, contro una quantità di nemmeno 1/6 nei paesi OPEC, che controllavano il 77% delle riserve, con *finding costs* 10-15 volte inferiori (Desprairies *et al*., 1984).

tab. 5. Struttura del prezzo del barile nei paesi europei (1961-2005)

Anno	Ricavi paesi produttori		Imposte paesi europei		Costi e margini imprese		Prezzo finale	
	($/bbl)	(%)	($/bbl)	(%)	($/bbl)	(%)	($/bbl)	(%)
1961	1	6	7	52	6	42	14	100
1970	1	6	8	57	5	37	14	100
1975	10	30	15	45	8	25	33	100
1980	33	51	22	34	10	15	65	100
1985	33	46	28	39	11	15	72	100
1990	25	26	56	58	15	16	96	100
1995	20	18	78	69	15	13	113	100
2000	29	23	80	64	17	13	126	100
2005	45	30	82	55	23	15	150	100

Fonti: 1961-75: «Petroleum Intelligence Weekly» del 16 maggio 1977; 1980-2005: nostre elaborazioni.

investimenti avrebbero consentito produzioni incrementali in nuove aree petrolifere, come Mare del Nord e Alaska, in vecchie aree, come il Messico, e in una pluralità di ritrovamenti marginali divenuti convenienti ai nuovi livelli di prezzo, scalzando la produzione OPEC sino a dimezzarla in pochi anni a un minimo di 16 Mbbl/d nel 1986, dando così origine al controshock dei prezzi.

Dai fallimenti del mercato al mercato

I processi di aggiustamento sortirono effetti strutturali molto consistenti nei bilanci energetici di Europa e Giappone, molto meno in quello degli Stati Uniti, e speculari effetti nei rispettivi indici di vulnerabilità energetica (tab. 4). Tra il 1970 e il 1990, la quota del petrolio sui consumi di energia si ridusse di 5 punti negli Stati Uniti contro i 15-16 di Europa e Giappone; la dipendenza estera negli usi di petrolio si ridusse di 19 punti in Europa, restò costante in Giappone, aumentò negli Stati Uniti di 23 punti; la dipendenza estera dei complessivi usi di energia si ridusse di 13 punti in Europa, di 2 punti in Giappone, mentre raddoppiò negli Stati Uniti, a livelli, comunque, di molto inferiori a quelli delle altre aree. Queste tendenze si consolidarono nel decennio successivo e nei primi anni Duemila, con leggeri miglioramenti nei bilanci di Europa e Giappone, e ulteriori peggioramenti in quello degli Stati Uniti.

Il drastico calo della domanda mondiale di petrolio e la contrazione ancor più consistente della produzione OPEC causarono, come detto, un controshock dei prezzi, alla metà del 1986, sotto i 10 $/bbl e una loro successiva ripresa a valori nominali oscillanti fino alla fine degli anni Novanta tra 15 e 17 dollari: la metà dei precedenti massimi e pari, in termini reali, ai livelli precrisi. A favorire il raggiungimento di questa nuova posizione di equilibrio dei mercati concorsero, da un lato, le innovazioni tecnologiche, specie nella fase mineraria, con sensibili riduzioni dei costi di produzione e dei correlati *breakevens*; dall'altro, il ricostituirsi di un rassicurante margine di capacità inutilizzata di petrolio[67] e, quindi, di una flessibilità operativa negli scambi internazionali, che avrebbe consentito di fronteggiare rinnovate tensioni nell'area mediorientale, a iniziare dalla cruenta guerra tra Iraq e Iran durata ben otto anni (1980-88), che non impattarono minimamente sui prezzi di mercato del petrolio.

Il ritorno a una fase strutturale di bassi prezzi, il miglioramento dei conti energetici, l'allontanarsi delle cupe profezie sulla scarsità delle risorse petrolifere ebbero l'effetto di estromettere la questione petrolifera dall'attenzione generale e dalle priorità dei governi, nell'illusorio convincimento che le ragioni all'origine delle crisi fossero strutturalmente venute meno. La difesa della sicurezza nazionale, a motivo anche dello sgretolarsi dell'Unione Sovietica (1989), perse molta della sua valenza politica, pur continuando, per inerzia, a essere evocata nei documenti governativi e negli innumerevoli, quanto scarsamente significativi, Libri verdi dell'Unione Europea (CEC, 1984, 1995, 2000a, 2000b). Emblematico fu il caso degli Stati Uniti. I rapporti per il Presidente Ronald Reagan elaborati dal Department of

[67] Il tasso di utilizzo di quella OPEC si ridusse di oltre 20 punti, fino al 60%, tra il 1975 e il 1985.

Energy (1987) e dal Department of Commerce (1988), pur evidenziando i rischi della ripresa delle importazioni di petrolio sulla sicurezza nazionale, giunsero alla conclusione che: «non è necessario prendere alcun provvedimento per correggere le importazioni di petrolio» (Kohl, 1991). Anche per l'inefficacia delle precedenti azioni. «Alle crisi energetiche degli anni Settanta si deve una lezione che non andrebbe persa, ovvero quale sia il danno che deriva dagli improvvidi interventi dei responsabili politici governativi. Fin qui, se si computano gli errori del mercato a fronte di quelli della pianificazione a vincere è il mercato» (Bohi, 1993).

È in questo contesto che cominciò a diffondersi il convincimento, dapprima negli Stati Uniti poi in Europa e Giappone, che anche in campo energetico il mercato e la concorrenza potessero operare meglio dello Stato, che l'energia (*commodities* o servizi) non presentasse alcuna ragione di specificità, che compito dell'intervento pubblico fosse quello di garantire la miglior funzionalità dei mercati e, tutt'al più, di regolamentare la difesa dell'ambiente. Nell'agenda dei governi la questione energetica fu soppiantata, di fatto, dalla correlata questione ambientale. La rivincita delle idee liberali su quelle keynesiane, che si era consolidata dalla fine degli anni Settanta con le concomitanti vittorie elettorali di Margaret Thatcher in Gran Bretagna (1979) e di Ronald Reagan negli Stati Uniti (1980), investì appieno l'industria energetica alla pari delle altre industrie. L'idea di fondo, non priva di riscontri empirici, era che i fallimenti dello Stato fossero peggio dei fallimenti del mercato che si intendevano evitare. All'illimitata fiducia sulla lungimiranza degli Stati si veniva così a sostituire l'idea che i mercati, pur nella loro imperfezione, fossero un buon sistema per organizzare l'attività economica, mentre i governi potevano, tutt'al più, migliorarne talvolta i risultati.

Nel caso dell'energia, critiche e strali si levarono verso le inefficienze della proprietà pubblica; verso gli assetti monopolistici nelle attività ove mercato e concorrenza avrebbero potuto operare, come nella generazione elettrica o nella vendita del gas (direttive 1996/92/CE, 1998/30/CE, 2003/54/CE, 2003/55/CE); verso i danni di una regolazione pubblica che aveva avvilito ogni iniziativa privata. Il nuovo assetto del mercato petrolifero internazionale (divenuto globale con prezzi fissati in modo trasparente da libere ed efficienti contrattazioni) contribuiva, inoltre, a rendere anacronistiche e difficilmente perseguibili le politiche nazionali d'un tempo, senza, peraltro, che maturassero sul piano internazionale le condizioni politiche di un diverso e comune agire. Verso tale esito concorrevano, infine, i processi di liberalizzazione economica internazionale e la rinnovata spinta all'integrazione europea, con l'Atto Unico Europeo (L'Aia, 17 febbraio 1986), il Trattato sull'Unione Europea (Maastricht, 7 febbraio 1992), l'avvio del Mercato Unico Europeo (1° gennaio 1993), il Trattato di Amsterdam (2 ottobre 1997). Tre le scelte fondamentali: il progressivo passaggio a politiche sopranazionali in ambiti prima soggetti alla regolazione nazionale; la creazione di un mercato unico, inteso come spazio senza frontiere interne; l'affermazione del principio della concorrenza come suo principio fondante.

La nuova filosofia del mercato avrebbe spinto i paesi consumatori a smantellare l'intero strumentario di cui si erano avvalsi; ad azzerare ogni forma di intervento e ogni approccio programmatico; a rafforzare la funzionalità dei mercati, nel convincimento che il petrolio non manifestasse alcun elemento di specificità rispetto a ogni altra commodity e che il mercato, in sostanza, fosse in grado di per sé di dare soddisfazione a ogni interesse generale. Una scelta tanto più forte, e per certi versi coraggiosa, quanto più la ripresa dei consumi di petrolio e la forte crescita di quelli di gas naturale prospettavano, in entrambi i casi, una loro sempre maggiore dipendenza dalle importazioni.

Questa nuova filosofia del mercato si sarebbe concretizzata lungo linee convergenti:

- deregolamentazione (*deregulation*) dei mercati con l'eliminazione di ogni impedimento alla libertà d'impresa (tra cui: controlli dei prezzi, vincoli autorizzativi, intralci agli interscambi, tariffe doganali). La decisione più significativa fu, senza dubbio, quella del Parlamento francese di liberalizzare il settore petrolifero con la l. n. 1443/1992. Quella più importante fu la liberalizzazione dei prezzi negli Stati Uniti avviata dal Presidente Carter alla fine del 1979 e ultimata dal Presidente Reagan nel 1981;
- eliminazione o attenuazione degli interventi distorcenti la concorrenza, quali sussidi e aiuti di Stato, se non autorizzati da Bruxelles (nel 2000 i sussidi al carbone ammontavano ancora a circa 7 miliardi di euro; EC, 2002);
- tutela della concorrenza affidata ad apposite autorità indipendenti di regolazione;
- relativamente all'Europa, privatizzazione delle imprese pubbliche: della BP in Gran Bretagna (iniziata nel 1977, ultimata nel 1987); della CFP-Total (1986-96) e dell'ELF-Aquitaine (1986-96) in Francia; della Repsol in Spagna (1989-97); della VEBA in Germania (1987); della OMV in Austria (nel 1987, mantenendo lo Stato ancora il 31,5% del capitale); dell'Eni in Italia (avviata nel 1995 con lo Stato che deteneva nel 2004 ancora una posizione di controllo con il 30%);
- generale abbandono (a parte gli Stati Uniti) delle relazioni bilaterali che nel tempo i paesi consumatori avevano intrecciato con i paesi produttori/esportatori, in un momento in cui le esigenze d'una più intensa cooperazione avrebbero, semmai, richiesto un loro rafforzamento.

Al progressivo svuotamento in Europa delle politiche energetiche nazionali non avrebbe corrisposto la parallela affermazione di una politica energetica europea, se non per le connesse questioni ambientali, specie all'indomani del Protocollo di Kyoto.[68] I tentativi della Commissione di Bruxelles di rafforzare i suoi poteri e il ruolo della Comunità in materia di energia in occasione della firma dell'Atto Unico del 1986 o dei Trattati del 1992 e del 1997 non sortirono alcun esito, preferendo i governi mantenere una piena (ancorché ormai marginale) autonomia decisionale.[69] Pur priva di poteri formali, la Commissione ha tentato di rafforzare il suo ruolo attraverso il coordinamento e il monitoraggio delle politiche nazionali (in modo non dissimile da quanto svolto dall'IEA di Parigi), la proposizione di obiettivi di razionalizzazione dei consumi, diversificazione delle fonti, riduzione della dipendenza energetica. Obiettivi, però, che si mantenevano a livello di mera enunciazione e auspicio, senza che fossero individuati i modi attraverso cui raggiungerli. Solo nel campo delle risorse rinnovabili, perché direttamente correlate alla questione ambientale, l'Unione Europea ha acquisito un potere deliberativo fissando obiettivi quantitativi per il loro sviluppo (direttiva 2001/77/CE).

La filosofia del mercato fu fatta propria dalla generalità dei tradizionali paesi consumatori, ma non dai paesi in via di industrializzazione (a partire da quelli asiatici, come Cina, India, Corea del Sud, Taiwan, Thailandia)[70] che andavano assumendo un sempre maggior ruolo nei mercati internazionali degli idrocarburi, data l'impossibilità delle loro produzioni di soddisfare una domanda in esponenziale crescita.[71] È interessante, anzi, osservare come tali paesi abbiano adottato politiche energetiche vicine a quelle passate dei paesi occidentali, per ragioni sostanzialmente simili: *a*) tutela della sicurezza e dello sviluppo economico nazionale, minimizzando i rischi, politici ed economici, derivanti da una crescente dipendenza da forniture estere. Politiche che, sul piano interno, muovendo da una puntuale programmazione delle necessità di sviluppo di lungo termine, si articolano in una severa regolazione dei mercati interni; *b*) una quasi esclusiva presenza di imprese pubbliche nazionali; *c*) una ridotta apertura ai capitali esteri; *d*) un forte sostegno pubblico agli investimenti in impianti e infrastrutture. Del tutto complementare la loro azione politica sul piano internazionale, attraverso accordi politici coi paesi produttori per lo sfruttamento congiunto di risorse di petrolio, gas metano, e altre fonti; sostegno alla realizzazione delle grandi infrastrutture, specie di trasporto del petrolio e del gas; *partnership* con imprese e governi esteri; stretto coordinamento delle strategie delle imprese nazionali finalizzate alle priorità programmatiche fissate dai governi centrali.

La forte asimmetria tra le politiche *market-oriented* dei paesi occidentali e le politiche dirigiste dei paesi asiatici non presenterebbe, di per sé, ragioni di particolare interesse e preoccupazione se le condizioni dei mercati internazionali, sia del petrolio sia del gas naturale, non avessero ripreso a manifestare dai primi anni Duemila elementi di criticità riguardo all'adeguatezza dell'offerta di petrolio a soddisfare la prevista forte crescita della domanda. Elementi che portano a non escludere il rischio di una contrapposizione di interessi tra Occidente e Oriente per il controllo di risorse che si proiettano come relativamente scarse. Uno scontro non dissimile (ma certo più gravido di rischi) da quello osservato un secolo fa tra le diplomazie occidentali.

Alla fine dell'Ottocento l'intero Occidente poteva, infatti, far conto sulle abbondanti riserve di petrolio degli Stati Uniti e sull'influenza politica sulle maggiori aree esportatrici. Condizioni, l'una e l'altra, venute progressivamente meno. Dei 36 miliardi di t di riserve che gli Stati Uniti vantavano nel 1860 ne rimanevano infatti, al 2004, poco meno di 3, con una produzione annua di 0,5. Un orizzonte di vita, allo stato delle cose, di appena 6 anni. Da primo produttore, gli Stati Uniti sono divenuti primo importatore. Da questo capovolgimento di cose e dal parallelo irrompere sulla scena petrolifera internazionale dei maggiori paesi asiatici, discendono rischi di tensioni per il controllo delle risorse petrolifere. «L'energia è un gioco capitale, il cui possesso è questione di sopravvivenza […]. Il controllo delle risorse petrolifere diviene naturalmente oggetto dei rapporti di forza nell'arena internazionale» (Paris, 2005).

All'alba del 21° secolo questo è vero per gli Stati Uniti non meno che per la Cina. Importatrice netta di petrolio dalla metà degli anni Novanta, essa è divenuta in un decennio secondo paese consumatore al mondo. Ogni barile in più consumato all'interno si traduce in un barile in più importato dall'estero. Per la Cina la questione energetica

---

[68] L'Unione Europea ha ratificato il Protocollo di Kyoto il 31 maggio 2002 e, indipendentemente dalla sua entrata in vigore, ha adottato il 13 ottobre 2003 la direttiva 2003/87/CE che ha introdotto il Sistema per lo scambio delle quote di emissioni dei gas a effetto serra, entrata in vigore il 1° gennaio 2005. Il 16 febbraio 2005 è entrato il vigore il Protocollo dopo aver raggiunto la necessaria adesione di paesi che rappresentavano il 55% delle complessive emissioni di gas serra.

[69] In occasione della firma dell'Atto Unico i governi sottoscrissero una dichiarazione che stabiliva che le nuove regole ambientali non avrebbero ridotto la loro autonomia nel decidere lo sviluppo dei settori energetici, mentre nel Trattato sull'Unione gli Stati membri hanno fissato il principio dell'unanimità sulle decisioni riguardanti regole ambientali che avevano effetti sul settore energetico (McGowan, 1996).

[70] Insieme, questi cinque paesi consumavano, nel 2003, 12,5 Mbbl/d su una domanda globale di circa 78 Mbbl/d, pari al 16%.

[71] Le previsioni al 2030 dell'IEA proiettano per Cina e India un aumento dei consumi di petrolio di 11,2 Mbbl/d su un aumento complessivo della domanda mondiale di 44 Mbbl/d, con una incidenza di circa il 25%.

(e in particolare quella petrolifera) è divenuta questione tutta politica che investe direttamente la sua sicurezza nazionale. Non privo di interesse è il fatto che rischi in tal senso siano ravvisati dalle autorità cinesi (così come accadde per la Francia o la Gran Bretagna un secolo fa), soprattutto verso i rifornimenti via mare di petrolio, per l'80% veicolato attraverso gli stretti di Malacca largamente soggetti ad atti di terrorismo o di pirateria. Da qui, l'urgenza per la Cina di realizzare alternative di rifornimento attraverso sistemi di oleodotti in provenienza da ogni possibile area di rifornimento (*Head* […], 2004; *China* […], 2005).

3.1.7 Petrolio, conflitti sociali, crisi delle politiche

A determinare la rinuncia e la ritirata delle politiche energetiche ha anche contribuito la loro crescente inefficacia. Fino agli anni Settanta il tema del petrolio, e dell'energia in genere, fu prioritario nelle agende degli Stati, ma sostanzialmente estraneo al pubblico interesse, tranne che in occasione delle più acute crisi internazionali. Ogni scelta rimaneva interna alle istituzioni governative, alle cancellerie, alla comunità degli affari, non incontrando particolari vincoli esterni nelle opinioni pubbliche, nelle comunità locali, nei gruppi politici. Le politiche pubbliche, al di là dei risultati poi effettivamente conseguiti, erano facili da realizzarsi, perché potevano agire sostanzialmente indisturbate. Scoprire petrolio o metano, attrarre gli investitori, costruire oleodotti o raffinerie, disporre dei derivati del petrolio erano fatti vissuti e percepiti positivamente dall'intera comunità, perché condizione necessaria del maggior benessere che investiva strati sempre più vasti della popolazione. Una conquista sociale per cui valeva la pena battersi. I primi movimenti a sfondo ambientalista, come quello conservazionista di Gifford Pinchot e Theodore Roosevelt negli Stati Uniti dei primi del Novecento o gli studi pionieristici di William Kapp (1950) sull'*environmental crisis* rimanevano fenomeni politicamente e intellettualmente circoscritti.

La situazione mutò drasticamente e in modo irreversibile con le crisi degli anni Settanta. Lo shock nelle opinioni pubbliche, nelle classi politiche, nei movimenti d'opinione nel vedere il proprio futuro alla mercé di paesi stranieri ostili, di scoprirsi vulnerabili a incontrollabili fattori esogeni, di veder messo a rischio il benessere acquisito, produsse effetti dirompenti. Quelle crisi rappresentarono, in particolare, un punto di discontinuità nelle politiche energetiche, producendo una paradossale conseguenza: evidenziarne a tutti la necessità e ridurne, al contempo, l'efficacia. I motivi erano di varia natura. Vi era, in primo luogo, il fatto che esse colpivano le varie fasce di reddito in modo diseguale, a detrimento di quelle meno abbienti.[72] Ogni rimedio acuiva tali sperequazioni e suscitava dure opposizioni. Diversi erano, in secondo luogo, gli effetti nelle varie aree geografiche, con acerrimi conflitti tra quelle che avrebbero dovuto porvi rimedio aumentando la loro produzione interna e quelle che ne avrebbero beneficiato senza alcun costo sociale; tra quelle, come il Texas, che auspicavano rialzi dei prezzi del greggio per incentivare gli investimenti e chi vi si opponeva dovendolo solo acquistare. Da cui il motto dei Texani: «Lasciamo i bastardi al freddo e al buio» (Landsberg, 1981).

A queste motivazioni si aggiungeva, poi, la terza e più importante: l'irrompere nella questione energetica di tematiche ambientali, sociali, politiche che andavano ben oltre i problemi strettamente energetici. Ogni possibile scelta avrebbe originato infinite e irrisolvibili controversie, in un inestricabile groviglio di ideologie, fatti, interpretazioni, col risultato di lasciare, ogni volta, le cose al punto in cui erano. A innescarle aveva contribuito soprattutto il nuovo ciclo di apocalittiche predizioni avviato dai primi studi di modellistica globale del Club di Roma.[73] Sia il lavoro *World dynamics* (Forrester, 1971) sia l'ancor più celebre *The limits to growth* (Meadows *et al*., 1972) prospettavano un catastrofico declino per l'umanità, per gli insormontabili limiti che sarebbero derivati dall'imminente «esaurimento delle risorse», «esplodere di guerre, epidemie, tensioni sociali», «incontrollabile declino del livello di popolazione e del sistema industriale». L'impennata dei prezzi del petrolio veniva interpretata come il primo manifestarsi di queste nefaste profezie e non già come momentanea insufficienza della sua capacità produttiva. Che la situazione sia andata poi diversamente, come illustrano i dati riportati nella tab.1, in questa sede assume secondaria rilevanza, perché fu proprio quel tipo di percezione collettiva delle crisi a condizionare gli scontri sul che fare. Con la diffusa convinzione che si imponesse un drastico ripensamento della tradizionale visione del rapporto tra benessere ed energia (Shurr, 1978), attraverso una profonda modifica dei modelli di vita, come predicava Ivan Illich con l'invocazione a rinunciare «ai veicoli a motore col ricorso alla sola bicicletta» (1978).

La questione energetica, intrecciandosi con ciascuno di questi problemi, finiva per costituire opportunità, pretesto, arena per infiniti e irrisolvibili scontri tra opposte coalizioni, opposte *Weltanschauung*, opposti e sottostanti sistemi di valore (Landsberg, 1981). La visione

[72] Le differenze quantitative nei consumi energetici dei gruppi ad alto e basso reddito risultano, infatti, molto meno rilevanti delle differenze monetarie di reddito. Ciò è rafforzato dal fatto che a bassi livelli di reddito, la domanda di energia presenta un'elasticità ai prezzi estremamente bassa.

[73] Organizzazione culturale privata a carattere internazionale costituitasi a Roma nel 1968.

delle cose si frammentava nella diversa percezione che ogni protagonista ne aveva: «la posizione di ognuno dipende da dove si trova» (Darmstadter *et al.*, 1983). A una visione espansionistica delle economie (nell'assunzione che una maggior crescita avrebbe migliorato il benessere e che si dovesse garantire la più ampia e conveniente offerta di energia) si contrapponeva una visione conservazionista di stampo maltusiano, che rifiutava la logica della crescita al fine di preservare le scarse risorse naturali, arrestare il degrado della qualità della vita, salvare l'umanità da imminenti tragedie.[74] Da qui, lo scontro tra chi propugnava logiche dell'offerta e chi logiche della domanda di energia; tra chi riteneva ineliminabile il ricorso alle fonti fossili e chi mitizzava le fonti rinnovabili; tra chi sosteneva i grandi impianti e chi le piccole produzioni distribuite; infine tra chi propugnava una programmazione energetica e chi il decentramento delle decisioni alle mille periferie dei paesi.

Questi sentimenti anti-crescita e anti-energia, a cui, peraltro, non corrispondevano in alcun modo coerenti disponibilità a rinunciarvi, alimentavano poi sentimenti di ostilità verso le grandi imprese riportando l'orologio agli attacchi contro i *robber barons* di fine Ottocento. Pur pretendendo tutti di disporre dell'energia richiesta, nessuno era disposto (secondo l'imperante slogan «Dietro casa mia no!») a sopportarne gli inevitabili oneri sociali. Un solo esempio: tra il 1976 e il 2005 non è stata costruita negli Stati Uniti una sola raffineria, nonostante i consumi di benzina siano aumentati del 45%. La ricerca del consenso diveniva prioritaria su ogni altra esigenza, a fronte di conflitti sociali che si accentuavano quanto più le crisi producevano i loro perniciosi effetti. La capacità delle politiche di conseguire le loro 'parole d'ordine' progressivamente si riduceva nel paralizzante conflitto tra centro e periferia, territorio e territorio, consumatori e produttori, produttori e produttori. Scriveva la statunitense National Academy of Sciences: «La politica energetica coinvolge larghissime componenti politiche e sociali con un elemento irriducibile di conflittualità di valori e di interessi politici che non possono essere risolti se non nell'arena politica» (Landsberg, 1981); ma le politiche si sarebbero dimostrate incapaci e impotenti a risolverli, lasciando di fatto ogni decisione ai mercati.

3.1.8 Politica e mercato: quale equilibrio?

Il ritorno a condizioni di abbondanza d'offerta e di bassi prezzi del petrolio aveva motivato, come detto, l'illusione che le politiche energetiche avessero perso ogni ragion d'essere, se non quella di ritrarsi e rendere i mercati ancor più liberi ed efficienti. Quell'illusione è svanista all'inizio del nuovo millennio per ragioni, insieme, politiche ed economiche. È svanita per ragioni politiche, la mattina dell'11 settembre 2001 con l'attacco terroristico alle Twin Towers di New York, anche se nessuna (apparente) connessione diretta vi era tra quel tragico evento e il petrolio,[75] e con le successive reazioni americane: la guerra al terrorismo, l'intervento militare prima in Afghanistan poi in Iraq, la messa in discussione della tradizionale alleanza con l'Arabia Saudita (Barnes *et al.*, 2005). È svanita per ragioni economiche, con le rinnovate tensioni dalla seconda metà del 2003 nei mercati petroliferi internazionali con prezzi che raddoppiano in un anno a valori di oltre 50 dollari al barile. Una crisi di prezzo che ha riportato il petrolio al centro della scena economica e dell'interesse delle opinioni pubbliche, dei governi, delle banche centrali, come non accadeva dall'inizio degli anni Ottanta.

Una crisi, insieme, congiunturale e strutturale. Congiunturale, per il combinarsi delle acute e prolungate tensioni politiche in Medio Oriente con una straordinaria crescita della domanda internazionale,[76] trainata dalla Cina e, ancora una volta, dagli Stati Uniti. Ha scritto Peter Odell: «Il mondo sta ancora correndo dietro al petrolio invece di sfuggirlo…» (*Anarchy* […], 2004), come puntualmente si è ripreso, invece, a sostenere. Strutturale, per la saturazione della capacità produttiva disponibile di petrolio (*spare capacity*),[77] in grado di rispondere nell'immediato a incrementi di domanda o a interruzioni d'offerta, con una duplice conseguenza: il quasi azzeramento dei margini di flessibilità nei flussi internazionali di petrolio e la concentrazione della capacità disponibile nei paesi OPEC del Golfo Persico e specificamente in Arabia Saudita. Conseguenze che hanno consentito all'OPEC di riassumere una posizione di leadership nell'offerta incrementale[78] di petrolio e di condizionare la dinamica dei prezzi attraverso la sua regolazione.

Ragioni politiche ed economiche hanno riproposto all'attenzione generale la questione della vulnerabilità delle economie a rischi di interruzioni delle forniture

[74] «Qualunque struttura sociale si disintegra al di là di una certa soglia di consumo di energia», scriveva Ivan Illich (1973) pochi mesi prima dell'esplodere della crisi dell'ottobre 1973.

[75] Se non il fatto che 15 dei 19 attentatori fossero di nazionalità saudita e che l'Arabia Saudita avesse sostenuto finanziariamente gruppi terroristici anti-Israele e movimenti islamici dell'Asia centrale (Barnes *et al.*, 2005).

[76] Dopo 2 anni (2001-02) di sostanziale stabilità, la domanda ha segnato un balzo di circa 1,9 Mbbl/d nel 2003 (+2,4%) e di 2,7 nel 2004 (+3,4%) a un totale di 82,5.

[77] In soli due anni la *spare capacity* si è quasi azzerata, passando da poco meno del 6% nel 2002 a valori a fine 2004 intorno al 2% (dopo aver toccato a settembre lo 0,6%): il livello più basso degli ultimi 30 anni.

[78] Tra 1985 e 2003 ogni 10 barili in più di domanda (in valore assoluto 20 Mbbl, pari a 2,5 volte l'intera produzione annua dell'Arabia Saudita), 7 sono stati soddisfatti da produzioni OPEC, prevalentemente di origine mediorientale.

di petrolio e di shock dei suoi prezzi, in condizioni peggiori e diverse dal passato. Primo, per il mutato assetto del mercato petrolifero internazionale, divenuto globale, concorrenziale, instabile, condizionato dalle dominanti transazioni finanziarie[79] e dalle intenzioni speculative che le guidano. Secondo, per il 'ritrarsi' delle politiche energetiche, come sperimentato nella recente crisi dalla totale assenza di ogni risposta attraverso un aumento dell'offerta (con prelievi dalle pur ingenti scorte) o misure di contenimento della domanda. Terzo, perché il baricentro del mercato si è andato progressivamente spostando verso Oriente,[80] così che sono le dinamiche (e le decisioni politiche) di quei paesi che lo condizionano più di quelle interne ai paesi occidentali. Quarto, per l'attenuarsi o il venir meno delle soluzioni che avevano favorito l'uscita dalle precedenti crisi: aumento della produzione interna di petrolio, sviluppo del nucleare, maggiore ricorso al carbone. Quinto, per l'inadeguatezza delle politiche nazionali ad affrontare questioni che manifestano connotazioni vieppiù sovranazionali e le gravi difficoltà, per contro, a pervenire a efficaci politiche sovranazionali, come accaduto nel caso della fallita Carta europea dell'energia (1991) che avrebbe dovuto fissare una sorta di codice di comportamento nella collaborazione tra paesi occidentali e paesi ex sovietici (Romoli, 1991). Gli stessi sforzi degli organismi comunitari di avviare politiche di cooperazione con i paesi esportatori di petrolio o di gas non hanno sortito sinora risultati di una qualche significatività pratica.[81]

La sfida principale che il mondo deve affrontare è come soddisfare la sua futura 'fame' di petrolio, con una domanda che si prevede crescere del 60%, tra 2002 e 2030, fino a raggiungere 121 Mbbl/d. Un aumento pari a 1,3 volte la complessiva produzione dei paesi OPEC del 2004.[82] Per vincere tale sfida sarà necessario un tempo non breve e due prioritarie condizioni. La prima è l'urgente necessità (dati i tempi degli investimenti) di approntare nuova capacità produttiva di petrolio. Le potenzialità minerarie non mancano, anche se non può sottacersi il fatto che dell'iniziale dotazione di riserve provate di un secolo e mezzo fa (276 Gt) poco più della metà è già stata consumata, principalmente nella seconda metà del 20° secolo. Il problema è come rendere accessibili (Adelman, 2004) le riserve residue di petrolio convenzionale (o quelle di petrolio non convenzionale) attraverso coerenti decisioni di investimento. Decisioni che, tuttavia, tardano a realizzarsi per la minor propensione a investire da parte delle imprese, nonostante gli straordinari profitti consentiti dagli elevati prezzi di mercato.[83]

Questo vuoto di investimenti è motivato da crescenti incertezze connaturate al business petrolifero, dalle tensioni politiche e dalle difficoltà di accesso ai paesi produttori,[84] dai costi e rischi crescenti nelle nuove aree di frontiera e dai lunghi tempi di realizzazione degli investimenti, a cui si è aggiunta una nuova e più critica ragione: il prevalere nella filosofia e nelle strategie delle imprese occidentali di logiche decisionali più finanziarie che industriali, orientate più al breve che al lungo termine. Il combinarsi di bassi investimenti con il graduale declino della produzione di petrolio in un crescente numero di giacimenti maturi (18 paesi, tra cui Stati Uniti e Gran Bretagna,[85] hanno superato il loro picco di produzione), con la sempre maggiore difficoltà a scoprire nuovi campi, motiva l'incapacità della maggior parte delle grandi imprese di rimpiazzare la produzione corrente. Le logiche di mercato appaiono, in conclusione, inadeguate e lontane dal poter assicurare un futuro soddisfacente equilibrio tra offerta e domanda di petrolio. I mercati sembrano, in sostanza, manifestare ragioni di fallimento.

La seconda condizione per superare la sfida della fame di petrolio è che si creino le condizioni politiche per un ritorno delle imprese occidentali nei paesi produttori, specie del Medio Oriente, necessitando il mondo intero di quel petrolio in una misura pari al 75% di tutta

---

[79] I volumi di transazioni giornaliere sul Nimex del greggio West Texas Intermediate, su cui prezzano i greggi dell'emisfero occidentale, hanno raggiunto nella media del 2004 la soglia dei 200 Mbbl/d, 250 volte superiore alla relativa produzione fisica, di appena 0,8 milioni.

[80] Con un aumento in pochi anni della quota dell'area asiatica di 7 punti, al 29%, della domanda mondiale di petrolio: sostanzialmente pari a quella nordamericana e di molto superiore a quella europea.

[81] Dall'ottobre 2000 è stato avviato un dialogo energetico tra Unione Europea e Russia finalizzato principalmente all'individuazione di infrastrutture di reciproco interesse; nel gennaio 2004 sono stati avviati negoziati sul commercio di materiali nucleari sempre con la Russia; nel maggio 2003 la Commissione Europea ha pubblicato una comunicazione sulla politica energetica verso i paesi vicini (EC, 2003); la cooperazione energetica tra Europa e paesi del Mediterraneo, lanciata a Barcellona nel 1995, ha conosciuto una ripresa di interesse nel 2003 con due conferenze ministeriali: una tenutasi a maggio ad Atene e l'altra a Roma a dicembre. Un dialogo tra paesi produttori e paesi consumatori di petrolio fu avviato, infine, nel 1991 e ribattezzato nel 1999 International Energy Forum; dal 2000 si è dato una segreteria permanente con sede a Riyadh.

[82] Nel 2004 la produzione OPEC è ammontata complessivamente a 33,6 Mbbl/d.

[83] Misurata dal rapporto investimenti/fatturato, la propensione a investire si è ridotta dal 20% negli anni 1995-2000 al 15-16%, il più basso livello dalla fine degli anni Ottanta. Secondo l'IEA gli investimenti correnti sono inferiori a quelli necessari a soddisfare la domanda attesa per il 2030 (*Energy* […], 2005).

[84] Anche per il controproducente embargo americano verso Iraq, Iran, Libia. Nel caso della Libia l'embargo è stato tolto dagli Stati Uniti il 23 aprile 2004.

[85] La produzione di petrolio e metano si è ridotta tra il 1999 e il 2004 del 20% (petrolio: −30%) con la previsione di un ulteriore forte calo nei prossimi anni. Dal 2005 la Gran Bretagna è divenuta importatrice netta di metano e si prevede lo diventerà anche per il petrolio dal 2009 (*UK* […], 2005).

la domanda incrementale.[86] Un rientro motivato anche dalle crescenti difficoltà che quei paesi vanno incontrando nello sviluppo della loro capacità produttiva e dalle crescenti esigenze di finanziamento dei loro budget pubblici.[87] La conclusione è che mai come in questo momento le esigenze della cooperazione, della stabilità, della pace si imporrebbero come necessarie. Ma mai come in questa fase della nostra storia esse sono messe a repentaglio. È necessaria la cooperazione tra paesi produttori e paesi consumatori, ma, non meno importante, anche tra vecchi paesi consumatori e tra questi e i nuovi paesi consumatori. Sarebbe già molto che gli uni e gli altri ne prendessero piena consapevolezza, onde evitare che la ricerca della sicurezza delle forniture energetiche rischi di divenire, come sta accadendo, ragione di confronto e scontro internazionale. L'evolversi delle vicende sulla scena petrolifera mondiale ha riproposto, in sostanza, la necessità che la politica riprenda a fare la sua parte: nella consapevolezza che in campo energetico il mercato non è tutto.

Le condizioni strutturali che avevano favorito e reso conveniente il passaggio al mercato (*in primis* surplus d'offerta di idrocarburi ed eccesso di capacità di generazione elettrica) stanno venendo meno, così da riproporre, in uno scenario energetico segnato da rinnovate tensioni, preoccupazioni anche nei paesi che più degli altri vi avevano fatto affidamento. Le non escludibili ragioni di fallimenti del mercato richiedono che, accanto ai suoi meccanismi allocativi, l'intervento degli Stati riassuma un suo ruolo, pur se in forme e con strumenti innovativi rispetto al passato, col ricorso a più rigorose politiche interne nel governo della domanda, un'intensificazione dell'attività di ricerca e sviluppo nel petrolio non convenzionale e nelle fonti rinnovabili, uno stretto coordinamento internazionale delle politiche nazionali, una politica di cooperazione con i paesi produttori/esportatori. Politica internazionale, politica ambientale, politica energetica devono essere finalizzate a perseguire obiettivi di sicurezza, stabilità, convenienza: oggi non meno di ieri anche se in forme diverse da ieri.

Bibliografia generale

Barnett A. (1994) *Privatising European energy*, London, Financial Times Energy Publishing.

CEC (Commission of the European Communities) (1988) *The internal energy market*, Bruxelles.

CEC (Commission of the European Communities) (1988) *The main findings of the Commission's review of member states' energy policies*, Bruxelles.

Clô A., Prodi R. (1975) *The oil crisis in perspective: Europe*, «Daedalus», 104, 179-202.

Darmstadter J. (1978) *Economic growth and energy conservation and international lessons*, Washington (D.C.), Resources for the Future, 154.

IP (Institute of Petroleum) (1989) *1992. The Single European Act, the business implications for downstream oil and gas*, London, IP.

Landsberg H. (edited by) (1993) *Making national energy policy*, Washington (D.C.), Resources for the Future.

Lyons P.K. (1992) *EC energy policy*, London, Financial Times Business Information.

Lyons P.K. (1998) *EU energy policies towards the 21st century*, Surrey, EC Inform.

Mitchell J. (1998) *Companies in a world of conflict*, London, Earthscan.

Parlamento e Consiglio dell'Unione Europea (1996) *Direttiva 96/92/CE. Norme comuni per il mercato interno dell'energia elettrica*, Bruxelles, 19 dicembre.

Parlamento e Consiglio dell'Unione Europea (1998) *Direttiva 98/30/CE. Norme comuni per il mercato interno del gas naturale*, Bruxelles, 22 giugno.

Parlamento e Consiglio dell'Unione Europea (2001) *Direttiva 2001/77/CE. Promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell'elettricità*, Bruxelles, 27 settembre.

Parlamento e Consiglio dell'Unione Europea (2003) *Direttiva 2003/54/CE. Norme comuni per il mercato interno dell'energia elettrica e che abroga la direttiva 96/92/CE,* 26 giugno, Bruxelles.

Parlamento e Consiglio dell'Unione Europea (2003) *Direttiva 2003/55/CE. Norme comuni per il mercato interno del gas naturale e che abroga la Direttiva 98/30/CE*, Bruxelles, 26 giugno.

Bibliografia citata

Adelman M.A. (2004) *The real oil problem*, «Regulation», 27, 16-21.

Ailleret P. (1963) *Énergétique, les besoins d'énergie*, Paris, Eyrolles.

Akins J. (1973) *The oil crisis. This time the wolf is here*, «Foreign Affairs», April, 462-490.

Anarchy in the oil market cannot be avoided (2004), «Financial Times», 14 May.

API (American Petroleum Institute) (1992) *Petroleum and public policy: the post-world war II experience*, Washington (D.C.), February, Discussion Paper 071.

Barnes J. *et al.* (2005) *Geopolitica del petrolio russo e politica estera Americana*, «Energia», 1, 10-19.

Blair J.M. (1977) *The control of oil*, London, Mcmillan.

Bohi D.R. (1993) *Searching for consensus on energy security policy*, in: Landsberg H.H. (edited by) *Making national energy policy*, Washington (D.C.), Resources for the Future, 41-59.

Bohi D.R., Toman M.A. (1986) *International cooperation for energy security*, «Annual Review of Energy», 11, 187-207.

[86] Dai 19,0 Mbbl/d del 2002 ai 37,4 del 2020 ai 51,8 del 2030.

[87] Si rammenti che tra il 1980 e il 2000 la popolazione dei paesi OPEC è aumentata del 60%, passando da 326 a 524 milioni di persone, con la prospettiva di raddoppiare entro il 2030.

BP (British Petroleum) (2005) *BP statistical review of world energy*, BP.

Bradley R.L. (1996) *Oil, gas & government. The U.S. experience*, Lanham (MD), Rowman & Littlefield.

Bruni L., Colitti M. (1967) *La politica petrolifera italiana*, Roma, Giuffrè.

Cattan H. (1967a) *Evolution of oil concessions in the Middle East and North Africa*, New York, Dobbs Ferry.

Cattan H. (1967b) *The law of oil concessions in the Middle East and North Africa*, New York, Oceania.

CEC (Commission of the European Communities) (1984) *The application of the Community's energy pricing principles in member states*, Bruxelles.

CEC (Commission of the European Communities) (1995) *For a European energy policy*, Bruxelles.

CEC (Commission of the European Communities) (2000a) *Green Paper on greenhouse gas emissions trading within the European Union*, Bruxelles.

CEC (Commission of the European Communities) (2000b) *Green Paper. Towards a European strategy for the security of energy supply,* Bruxelles.

Chevalier J.M. (2004) *Les grandes batailles de l'énergie. Petit traite d'une economie violente*, Paris, Gallimard.

China wants more pipelines for improved oil import security (2005), «Oil & Gas Journal», 3 January.

Cipolla C.M. (1977) *Uomini, tecniche, economie*, Milano, Feltrinelli.

Clô A. (1993) *Energia, fonti di*, in: *Enciclopedia delle scienze sociali*, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana, 1991-2001, 9v.; v.III, 570-585.

Clô A. (2000) *Economia e politica del petrolio*, Bologna, Compositori.

Clô A. (a cura di) (2004a) *ENI 1953-2003*, Bologna, Compositori.

Clô A. (2004b) *La calda estate 2004 del mercato petrolifero*, «Energia», 3, 2-7.

Clô A. (2004c) *La nuova crisi petrolifera: quale chiave di lettura?*, «Energia», 2, 12-27.

Clô A. (2005) *Corsi e ricorsi del nucleare in Italia*, «Energia», 1, 2-9.

Commissariat général du plan, France (1980) *Energie et matières premières. La relève du pétrole. Préparation du 8ème plan 1981-1985. Rapport de la Commission*, Paris, La documentation française.

Darmstadter J. *et al.* (1983) *Energy today and tomorrow. Living with uncertainty*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Desprairies P.C. *et al*. (1984) *La mobilisation progressive de ressources pétrolières, facteur de hausse modérée des prix*, «Revue de l'Energie», 367, 627-642.

EC (European Commission) (2002) *Inventory of public aid granted to different energy sources*, Commission Staff Working Paper SEC 1275.

EC (European Commission) (2003) *Communication on the development of energy policy for the enlarged European Union, its neighbours and partner countries*, Bruxelles, 13 May, COM 262.

Eckstein O. (1978) *The great recession*, Amsterdam, North Holland.

El-Sayed M. (1967) *L'organisation des pays exportateurs de pétrole. Étude d'une organisation internationale pour la défense des interêts privé des États*, Paris, Librairie générale de droit et de jurisprudence.

Energy investment warning (2005), «Financial Times», 4 May.

Ferrier R.W. (1982) *The developing years, 1901-1932*, in: *The history of the British Petroleum Company*, Cambridge (MA), Cambridge University Press,1982- , 3v.; v.I.

Finon D. (1996) *French energy policy: the effectiveness and limitations of Colbertism*, in: McGowan F. (edited by) *European energy policies in a changing environment*, Heidelberg, Physica, 21-56.

Forrester J. (1971) *World dynamics*, Cambridge (MA), MIT Press.

Frankel P.H. (1946) *Essentials of petroleum. A key to oil economic*s, London, Frank Cass, 67.

FTC (Federal Trade Commission) (1952) *Staff report: the international petroleum cartel*, Washington (D.C.), US Government Printing Office.

Goldman Sachs Group (2005) *US energy: oil*, Goldman Sachs Global Investment Research, 30 March.

Head to head in the quest for national energy security (2004) «Financial Times», 17 November.

Helm D.R. (1993) *Energy policy and market doctrine,* «The Political Quarterly», 64, 410-419.

IEA (International Energy Agency) (2004a) *Energy balances of OECD countries*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004b) *World energy outlook 2004*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Illich I. (1973) *Energie, vitesse et justice social*, «Le Monde», 5 Juin.

Illich I. (1978) *Toward a history of needs*, New York, Pantheon Books.

Ippolito M. (1969) *Contribution a l'étude du problème énergétique communautaire*, Paris, Pichon et Durand-Auzias.

Jochem E. *et al.* (1996) *German energy policy in transition*, in: McGowan F. (edited by) *European energy policies in a changing environment*, Heidelberg, Physica, 57-87.

Kahn A.E. (1964) *The depletion allowance in the context of cartelization*, «American Economic Review», 54, 286-314.

Kalt J.P. (1981) *The economics and politics of oil price regulation in the post-embargo era*, Cambridge (MA), MIT Press.

Kapp K.W. (1950) *The social costs of private entreprise*, Cambridge (MA), Harvard University Press.

Kennedy P. (1987) *The rise and fall of the great powers*, New York, Random House.

Kissinger H.A. (1982) *Foreword*, in: Ebinger C.K. *et al*. (editors) *The critical link. Energy and national security in the 1980s: a report of the energy, natural resources and security studies division*, Cambridge (MA), Ballinger.

Kohl W.L. (1991) *Oil and U.S. National Security*, in: Kohl W.L. (edited by) *After the oil price collapse, Opec, the United States and the world oil market*, Baltimore (MD), The Johns Hopkins University Press, 149-175.

Landsberg H. (1981) *Il gioco delle politiche energetiche negli Stati Uniti*, «Energia», 2, 2-11.

Levy W.J. (1974) *World oil cooperation or international caos*, «Foreign Affairs», July, 691-713.

Livi Bacci M.L. (1998) *Storia minima della popolazione del mondo*, Bologna, Il Mulino.

Longrigg S.H. (1968) *Oil in the Middle East*, London, Oxford University Press.

Martin J.M. (1992) *Économie et politique de l'énergie*, Paris, Armand Colin.

McGowan F. (edited by) (1996) *European energy policies in a changing environment*, Heidelberg, Physica.

Meadows D. *et al.* (1972) *The limits to growth. The first report for the Club of Rome*, New York, Universe Book.

Mittra B. *et al*. (1995) *European energy. Balancing markets and policy*, «Energy Policy», 23, 689-701.

Morse E.L., Richard J. (2002) *The battle for energy dominance*, «Foreign Affairs», April/March, 21.

Murat D. (1969) *L'intervention de l'État dans le secteur pétrolier en France*, Paris, Technip.

NPC (National Petroleum Council) (1972) *U.S. energy outlook. An initial appraisal 1971-1985*, Washington (D.C.), December.

Odell P.R. (1986) *Oil and world power*, London, Penguin.

Paris H. (2005) *La guerre du pétrole*, «Géostratégiques» , 6, 45-57.

«Petroleum Intelligence Weekly» (2005), 16 March.

Romoli A. (1991) *Dalla 'Carta europea dell'energia' a una 'Comunità asiatica dell'energia'*, «Energia», 4, 74-77.

Rouhani R. (1970) *Concession agreements. Survey and future trends*, in: *Proceedings of OPEC seminar*, Wien.

Shurr S.H. (1978) *Energy, economic growth, and human welfare*, «EPRI Journal», May, 14-18.

Singer J.W. (2002) *Broken trusts. The Texas attorney general versus the oil industry 1889-1910*, College Station (TX), A&M University Press.

Stanislaw J., Yergin D. (1993) *Oil: reopening the door*, «Foreign Affairs», 9-10, 81-93.

Stigler G. (1971) *The theory of economic regulation*, «Bell Journal of Economics and Management Science», 2, 3-21.

Surrey J. (1987) *British oil policy*, in: Ayoub A., Percebois J., *Pétrole, marchés et stratégies,* Paris, Economica, 225-239.

Sutowo I. (1962) *The role of oil in the national life*, Djakarta, Hong Bon.

The real trouble with oil (2005), «The Economist», 30 April.

Torrani P.G. (1982) *Codice dell'Energia*, *raccolta sistematica della legislazione*, Milano, Franco Angeli.

UK Department of Energy (1976) *Serving the offshore industry*, London, HMSO.

UK prepares for the day th oil runs out (2005), «Financial Times», 27 May.

US Senate - Committee on Foreign Relations (1975) *Multinational oil corporations and U.S. foreign policy*, Washington (D.C.), US Government Printing Office, 14.

Verdross A. (1964) *Quasi international agreements and international economic transactions*, in: *The yearbook of world affairs*, London, Institute of world affairs, 230-249.

Worldwatch Institute (2003) *Vital signs 2003*, New York, W.W. Norton.

Worldwide look at the reserves and production (2005), «Oil & Gas Journal», 19 December.

Wright G. (1990) *The origins of American industrial success 1879-1940*, «The American Economic Review», September, 651-668.

Yergin D. (1991) *The prize, the epic quest for oil, money, power*, New York, Simon & Schuster.

Alberto Clô

Dipartimento di Scienze Economiche
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

L'Autore ringrazia Patrizia Bassani, Massimo Ponzellini, Antonello Pugliese, Angelo Tantazzi e Daniela Viglione per gli utili e puntuali suggerimenti forniti, e Teresa Barbera e Lisa Orlandi per la preziosa assistenza nella raccolta dei dati e della bibliografia.

3.2

Urbanizzazione e consumo di energia

L'urbanizzazione consiste in un fenomeno ben più ampio rispetto al semplice trasferimento della popolazione dalla campagna alle città. In un paese prettamente rurale le città non esistono, pertanto devono essere costruite, stravolgendo lo stile di vita di coloro che abitano le campagne.

Una volta completata la transizione, i residenti in città hanno la possibilità di utilizzare molta più energia di quanto non facessero nelle campagne, attingendo inoltre a diverse tipologie di fonti. I paesi dell'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE) attualmente industrializzati hanno generalmente compiuto questa transizione nell'arco di circa un secolo o un secolo e mezzo ma i paesi in via di sviluppo del secondo dopoguerra stanno completando tale transizione in tempi molto più ridotti.

L'urbanizzazione e l'industrializzazione dei paesi sviluppati non sono assolutamente state graduali o indolori, ma la simultaneità fra lo sviluppo di tecnologie ad alta intensità di energia e la rilocazione delle popolazioni ha comportato un maggior grado di interattività fra i due processi.

Invece i paesi in via di sviluppo che hanno avviato tale transizione dopo la Seconda Guerra Mondiale devono spesso ricorrere ad avanzate tecnologie ad alto consumo energetico, quali i sistemi interregionali di trasporto, accanto alle tecnologie pre-industriali in agricoltura e nella manifattura, con effetti sulle economie e sulle società che differiscono dall'esperienza osservata nei paesi attualmente industrializzati.

Le risultanze del confronto fra quanto è accaduto nei paesi industrializzati e quanto è stato osservato dalla recente esperienza dei paesi in via di sviluppo a partire dal dopoguerra verranno di seguito utilizzate per comprendere in che modo l'urbanizzazione possa influire sui consumi di energia e come la continua urbanizzazione del mondo probabilmente finirà per alterare l'uso dell'energia nel suo complesso.

3.2.1 Urbanizzazione ed effetti sull'agricoltura

La diminuzione dei lavoratori agricoli, verificatasi durante il processo di urbanizzazione dell'Occidente nel 19° secolo, richiedeva che la forza lavoro rimasta nelle campagne producesse più di quanto non facesse in precedenza. Di fatto, sono stati gli aumenti della produttività agricola ad aver spinto la popolazione lontano dai poderi e verso le città piuttosto che il contrario. In ogni modo, l'urbanizzazione richiede un incremento della produttività agricola che, dal 20° secolo in poi, ha implicato processi di meccanizzazione e un maggior ricorso all'uso di energia in agricoltura. I terreni resi disponibili dalla mancata necessità di dover foraggiare gli animali da traino incrementavano la capacità produttiva del settore agricolo, in aggiunta agli aumenti nelle rese per ettaro o per lavoratore. Il passaggio dagli animali da traino all'uso dell'energia ha implicato, in sostituzione del letame, l'impiego di fertilizzanti chimici (derivati dal petrolio) per i quali spesso era necessaria l'irrigazione pompata, con conseguente fabbisogno di combustibile liquido o di elettricità.

Nel quarto di secolo che seguì la Seconda Guerra Mondiale, la composizione dell'energia impiegata in agricoltura a Taiwan, inizialmente fornita per il 67% dall'uomo e per il 33% dagli animali, era così cambiata: 35% fornita dall'uomo, 5% fornita dagli animali, 60% di origine meccanica. All'inizio degli anni Settanta, durante la cosiddetta *rivoluzione verde*, quasi il 17% delle importazioni petrolifere dell'India è andato a rifornire i trattori impiegati in agricoltura.

Durante il 19° secolo il commercio internazionale di prodotti alimentari ha comportato un aumento della produttività agricola in paesi che non stavano necessariamente attraversando un'altrettanto sostenuta industrializzazione. Nel 20° secolo, specialmente durante gli anni che seguirono la Seconda Guerra Mondiale, fra i principali

esportatori agricoli figuravano alcuni dei paesi altamente urbanizzati e industrializzati come gli Stati Uniti e l'Australia. Con l'inizio del 21° secolo alcuni fra i paesi più poveri, specialmente nell'Africa subsahariana, potrebbero conoscere un'urbanizzazione sostenuta associata a un basso incremento della produttività agricola; tuttavia, la disponibilità di divise estere per gli acquisti internazionali di cibo rimarrà un problema.

3.2.2 Dall'agricoltura all'industria

Benché nei paesi attualmente in via di sviluppo i servizi svolgano un ruolo maggiore rispetto all'industria di quanto non accadesse nel 19° e all'inizio del 20° secolo, lo spostamento dall'agricoltura implicherà il trasferimento di gran parte della forza lavoro verso l'industria. In India, lo spostamento di lavoratori dall'agricoltura tradizionale verso il settore manifatturiero a più bassa intensità energetica, cioè il tessile, ha quadruplicato il fabbisogno energetico per lavoratore trasferito.

Anche l'industria tradizionale, concentratasi nelle città dove la forza lavoro può essere riunita in aree più piccole, utilizza più energia per lavoratore e per unità di output rispetto all'agricoltura. Con l'avvio dei processi di modernizzazione, la quota di metalli nell'industria è aumentata, in parte a causa dei cambiamenti nei prodotti fabbricati e in parte a causa del rimpiazzo di pezzi in legno e cuoio con componenti di metallo. Di recente la plastica ha fatto il suo ingresso, sotto forma di prodotti finiti e di apparecchiature industriali. I metalli e la plastica sono materiali che richiedono un'alta intensità energetica.

La produzione industriale, con la sua più ampia gamma di input e procedure, e con una maggiore e più concentrata forza lavoro, richiede più affidabilità circa la disponibilità di tutti questi input. Mentre i combustibili tradizionali, quali la legna da ardere e il carbone di legna, possono assicurare calore all'industria, i combustibili fossili e l'elettricità, in particolare, rappresentano fonti di energia più affidabili. Inoltre, i prodotti di maggior qualità possono richiedere processi produttivi con una più uniforme erogazione di energia, come quella fornita dall'elettricità.

3.2.3 La costruzione delle città

Nelle società tradizionali i materiali da costruzione tendono a riflettere le risorse locali. Benché i materiali disponibili localmente continuino a essere utilizzati nell'edilizia urbana, i materiali più industrializzati, dai mattoni al legno pretagliato, tendono a essere utilizzati nelle città piuttosto che nelle strutture rurali. Inoltre, i fabbricati industriali privati e le strutture pubbliche, di norma assenti o quantomeno limitati nelle zone rurali a causa della loro dimensione, necessitano di materiali più robusti, e questi sono a loro volta prodotti industriali che richiedono l'impiego di energia per essere fabbricati. I ponti e le strade pavimentate costituiscono le tipiche infrastrutture urbane assenti nei paesi e nei villaggi rurali. La produzione dei materiali da costruzione impiega quantità di energia considerevolmente maggiori rispetto al loro assemblaggio nel processo di costruzione.

L'esperienza indiana alla fine degli anni Settanta indica come il settore edile richiedesse soltanto 2.087 kcal per rupia di output, mentre la produzione del cemento raggiungeva 15.344 kcal e quella di ferro e acciaio arrivava a 8.757 kcal. Le altre produzioni industriali presentavano invece una minor intensità energetica: 4.552 kcal per i metalli non ferrosi e 2.708 kcal per i prodotti chimici. I dati relativi alle Filippine a partire dai primi anni Ottanta mostrano un simile schema di intensità energetica: la produzione di cemento del valore di un peso filippino richiede una quantità di energia quattro volte superiore a quella necessaria alla produzione di metalli di base e sessanta volte maggiore di quella richiesta per la produzione agricola.

3.2.4 La concentrazione delle popolazioni

La concentrazione di popolazione nelle città provoca dei cambiamenti rispetto alla vita rurale soprattutto per i motivi elencati di seguito: radunare grandi proporzioni di popolazione di un paese nelle città permette di aumentare la scala produttiva, ma richiede un certo numero di attività che hanno invece un peso secondario nella vita economica delle popolazioni rurali; dal momento che le popolazioni urbane producono poco o nulla del proprio fabbisogno alimentare, tali prodotti devono essere trasportati verso le città, spesso su lunghe distanze; le infrastrutture pubbliche e private necessarie per mantenere grandi concentrazioni di persone in salute e al sicuro richiedono energia per essere costruite e per funzionare; la gamma di attività quotidiane delle persone che vivono a stretto contatto tra di loro cambia rispetto a quelle cui si sarebbero dedicati come gente di campagna; la densità influisce sulla praticabilità di determinate scelte di combustibile.

Scala di produzione. Una caratteristica importante dell'industrializzazione è l'emergere di una più grande varietà di prodotti specializzati. La concentrazione della forza lavoro nelle città permette ai produttori specializzati di trovare gli operai con le abilità richieste, rendendo vantaggiosa la costruzione di attrezzature specializzate per il loro impiego. Tuttavia, riunire forza lavoro nelle città richiede spesso energia per i trasporti che non era necessaria nella produzione rurale e inoltre le merci

specializzate devono essere vendute su un più ampio raggio. I dati circa la produzione di cemento in Turchia indicano che l'espansione dell'area di mercato da 6 a 190 km riduce i costi del lavoro e di immobilizzo per unità di output del 60%, ma aumenta quelli di trasporto di 16 volte e quelli per il prodotto consegnato di circa il 50%.

Il fabbisogno di combustibile dell'industria su grande scala è considerevole e immagazzinare tale combustibile richiede spazio. I terreni urbani hanno un valore molto maggiore rispetto a quelli rurali, implicandone un uso più accorto. Passare dal carbone di legna al carbone o all'olio combustibile determina un risparmio sui costi del terreno per l'industria urbana, e fornisce energia più affidabile. Più compatti, i combustibili a elevata BTU (British Thermal Unit) possono essere trasportati su distanze più lunghe rispetto alle tradizionali biomasse combustibili e il loro trasporto richiede di norma l'uso di combustibili fossili.

Distribuzione dei beni alimentari. Nelle società tradizionali i coltivatori consumano la gran parte delle derrate agricole che producono e producono molto di ciò che consumano. L'urbanizzazione, con le incrementate rese agricole necessarie per sostenerla, modifica questa situazione. Maggiori derrate vengono trasportate su distanze più lunghe, e gran parte di esse necessitano di trattamenti per poter affrontare il viaggio. A metà degli anni Sessanta, gli Stati Uniti impiegavano il 7% dei consumi nazionali di energia per il trattamento degli alimenti e il 2% per il relativo trasporto. Alla metà degli anni Settanta, l'India e il Pakistan dedicavano da un terzo alla metà della percentuale statunitense destinata alla lavorazione dei prodotti alimentari e circa due terzi della quota di energia usata negli Stati Uniti per il trasporto delle derrate alimentari. In quel periodo, l'urbanizzazione era molto più bassa in India e in Pakistan che non negli Stati Uniti e il loro consumo di energia per dollaro di PIL era notevolmente inferiore. Questi dati forniscono un'indicazione su quanto fosse ancora lunga la strada da percorrere per i due paesi sud-asiatici nello sviluppo dei consumi di energia.

Infrastrutture. Si è già accennato alla questione della costruzione di infrastrutture. Una volta costruite, le infrastrutture devono essere tenute in esercizio e richiedono manutenzione. Le concentrazioni di popolazione sono soggette a devastanti diffusioni di malattie, come riscoprirono le città emergenti del 19° secolo. Il trattamento delle acque e la raccolta dei rifiuti sono due importanti fattori di risanamento necessari per rendere vivibili le città moderne. Malgrado la limitata copertura di tali servizi in molte delle città nei paesi in via di sviluppo, queste attività, insieme all'illuminazione comunale, possono coprire fino al 5-6% dei consumi privati totali di combustibile nelle città del Terzo Mondo, a giudicare dalle esperienze osservate a Città di Messico, Nairobi e Calcutta a metà degli anni Settanta.

Vita domestica. L'uso che le famiglie fanno dell'energia è importante nei paesi in via di sviluppo, poiché esse rappresentano dal 40 al 90% dei consumi nazionali.

Le famiglie rurali producono presso le loro abitazioni molte delle merci e molti dei servizi acquistati da famiglie urbane in condizioni analoghe. La cottura, la preparazione degli alimenti lontano dalle abitazioni, il lavaggio degli abiti richiedono generalmente meno combustibile quando sono effettuati al di fuori dell'ambito domestico, mentre altre attività come la tessitura e il cucito tendono a utilizzare combustibile che non sarebbe necessario nella produzione domestica.

La differenza più significativa fra l'uso rurale e quello urbano dell'energia da parte delle famiglie si ha nel trasporto delle persone. I coltivatori possono dedicare da un quarto a un terzo del loro tempo nel muoversi da e verso i campi, ma generalmente camminano o utilizzano animali. In città i pendolari, persino quelli con i redditi più bassi, tendono ad utilizzare mezzi di trasporto che consumano combustibile. Anche ammettendo che una parte della popolazione cammini o usi la bicicletta, il trasporto può coprire dal 25 al 60% dell'energia totale consumata dalle famiglie nei paesi in via di sviluppo.

Densità e scelta dei combustibili. Le città del Terzo Mondo sono spesso servite da fornitori di legna su scala industriale che effettuano le loro consegne con camion alimentati a benzina o diesel. Tuttavia, le densità residenziali delle città favoriscono l'uso di combustibili più compatti rispetto alle biomasse usate dalle famiglie rurali. L'evidenza osservata a Hong Kong negli anni Settanta indica che un aumento dell'1% nella densità demografica in un distretto, a parità di reddito, riduce la quota di legna da ardere e di carbone di legna nel consumo di energia delle famiglie dello 0,25%, con un contestuale aumento della quota di cherosene.

La densità della popolazione urbana riduce inoltre i costi di trasmissione e di distribuzione dell'elettricità rispetto a quelli sostenuti nelle zone rurali. Questo effetto porta a un incremento dei consumi di elettricità.

3.2.5 Incrementi di reddito

Sebbene l'urbanizzazione possa temporaneamente ripercuotersi in modo pesante su vari indicatori di salute, come è accaduto durante il 19° secolo, a lungo andare con lo sviluppo si ha un aumento dei redditi reali. È stato stimato che l'elasticità della domanda residenziale di energia rispetto al reddito possa variare entro valori compresi tra 0,5 e più di 1 in un certo numero di paesi in via di sviluppo in America Latina, Asia e Africa. L'incremento di reddito favorisce anche l'acquisto di prodotti che per funzionare consumano energia, da frigoriferi e lavatrici a forni a microonde e tostapane. Nella misura in cui questi prodotti vengono realizzati internamente,

l'aumento nella domanda di energia delle famiglie si rifletterà in una maggior domanda di energia da parte dell'industria.

L'incremento dei redditi spinge le famiglie ad abbandonare le fonti energetiche scomode e sporche, quali le biomasse, in favore di fonti moderne più pulite e facili da utilizzare. I dati relativi a Hong Kong indicano un'elasticità della quota del budget familiare destinata ai combustibili moderni rispetto al reddito pari a 1,17. Questi nuovi combustibili possono essere utilizzati più efficientemente di quelli tradizionali, che tenderebbero a rallentare la crescita dei consumi aggregati di energia. Tuttavia alcune tradizioni culinarie, come la cottura alla griglia, considerano il cherosene e l'energia elettrica solo dei modesti sostituti del legno o del carbone di legno.

3.2.6 Il passaggio dall'energia tradizionale a quella moderna

In base alle risorse di cui disponevano, alcuni paesi della prima industrializzazione hanno fatto ricorso ad enormi quantità di biomasse combustibili, specialmente legno. La legna è stata utilizzata dall'industria per fornire calore ai processi di manifattura e dalle famiglie per la cottura, il lavaggio e il riscaldamento domestico. Il disboscamento causato dallo sfruttamento della legna come combustibile è stato un fenomeno diffuso e di ampie proporzioni in alcune zone degli Stati Uniti durante la metà e le ultime decadi del 19° secolo. I dati aggregati sulla crescita delle fonti moderne di energia negli Stati Uniti, per gran parte combustibili fossili, dalla metà del 19° alla metà del 20° secolo, danno l'impressione che i consumi di energia siano aumentati di circa un fattore 3 per dollaro di PIL e di quasi un fattore 25 a livello *pro capite*. Sommando a questi consumi quelli dell'energia proveniente dalla legna, quell'impressione iniziale cambia drasticamente. I consumi di energia per dollaro di PIL sono aumentati di circa il 20% fra il 1880 ed il 1920 e da allora fino alla metà del secolo si sono ridotti a circa il 75% del livello raggiunto nel 1880: l'uso di energia *pro capite* risulta invece aumentato di un fattore prossimo a 3 e non di 25 volte.

I dati suggeriscono che il Regno Unito, a partire dal 18° secolo, non ha alimentato i consumi industriali e domestici di energia solo con il carbone, come comunemente si crede, ma ha fatto ricorso, per i consumi domestici, a una considerevole proporzione di combustibili da biomasse, dal legno alla torba, fino al 19° secolo inoltrato. La crescita nel Regno Unito di fonti energetiche moderne porta a una sovrastima dell'effettiva crescita dei suoi consumi energetici, anche se in misura inferiore rispetto agli Stati Uniti che hanno grande disponibilità di legno.

Con il procedere dell'urbanizzazione e dell'industrializzazione dei paesi in via di sviluppo (e non tutta l'industrializzazione avrà luogo nelle aree urbane) le moderne fonti di energia prenderanno il posto di quelle tradizionali. Quindi, focalizzare l'attenzione solo sulla crescita delle nuove forme di energia porterebbe a sovrastimare l'effettivo incremento dei consumi di energia.

3.2.7 Conclusioni: le implicazioni energetiche dell'urbanizzazione

I singoli effetti osservati e occasionalmente misurati in precedenza sono difficili da aggregare in un semplice indicatore che misuri quanto l'urbanizzazione influisca sui consumi energetici di un paese. Per valutare l'effetto aggregato dell'urbanizzazione su tali consumi, Donald Jones ha analizzato i dati riguardanti cinquantanove paesi in via di sviluppo relativi al 1980, e Jyoti Parikh e Vibhooti Shukla hanno preso in esame i dati riguardanti settantotto paesi in via di sviluppo e industrializzati riferiti a intervalli compresi fra il 1967 e il 1985. Malgrado alcune differenze nei dati e nei metodi statistici utilizzati, sia Jones che Parikh e Shukla hanno ottenuto risultati sostanzialmente simili. Entrambi gli studi hanno considerato costanti gli effetti di altri fattori ritenuti potenzialmente in grado di influire sui consumi di energia, quali il reddito o PIL *pro capite*, il livello di industrializzazione, la densità demografica e i prezzi dell'energia che i consumatori si trovano a dover pagare nei diversi paesi. Nel suo studio Jones ha considerato separatamente le fonti energetiche moderne (combustibili fossili ed elettricità), quelle tradizionali (biomasse ed energie animate) e il totale delle fonti energetiche, mentre Parikh e Shukla hanno preso in considerazione l'energia totale (la somma delle fonti moderne e tradizionali di energia).

Jones ha utilizzato il PIL misurato in Parità del Potere di Acquisto (PPA) per correggere le differenze dei prezzi nei prodotti non commerciabili, che sono più bassi nei paesi a basso reddito. Parikh e Shukla hanno usato il PIL a prezzi correnti ottenuti dalla conversione diretta dei tassi di cambio. La misurazione in PPA aumenta il reddito attribuito ai paesi a basso reddito rispetto a quello dei paesi a reddito elevato; pertanto i consumi di energia saranno più sensibili al PIL misurato in PPA rispetto a quello ottenuto dalla conversione dei tassi di cambio, dal momento che, in un'analisi *cross-country*, una data variazione del consumo di energia sarà associata ad un intervallo di reddito più ampio se misurato in termini di conversione di tasso di cambio invece che in Parità del Potere di Acquisto. Entrambi i metodi sono validi, ma è necessario tener presente le differenze nella loro misura quando si confrontano risultati basati su diversi metodi.

La misura totale dell'energia calcolata da Parikh e Shukla, una volta comparata fra paesi con diverso grado di sviluppo, mescolerà le sostituzioni di fonti energetiche moderne e tradizionali facendo risultare l'insieme delle fonti energetiche meno sensibile delle sole fonti moderne alle variazioni del reddito, dell'urbanizzazione o di altri indici di sviluppo. Inoltre non esiste una sola misura corretta dei consumi di energia, e le differenti misure portano a risultati in qualche modo differenti.

L'elasticità dei consumi totali di energia per unità di PIL rispetto all'urbanizzazione (ovvero la variazione percentuale dell'energia associata a un aumento di un punto percentuale della popolazione del paese residente nelle città) è stata valutata da Jones per l'anno 1980 pari a 0,35. L'elasticità dei consumi da fonti moderne di energia per unità di PIL rispetto all'urbanizzazione è risultata per lo stesso anno pari a 0,47. Le elasticità *pro capite* relative alle fonti energetiche moderne e a quelle totali sono risultate pari rispettivamente a 0,35 e 0,30. Le elasticità rispetto alle fonti energetiche tradizionali, invece, sia in termini *pro capite* che per dollaro di PIL, non sono risultate significativamente diverse da zero. Parikh e Shukla hanno trovato per l'elasticità dell'energia totale *pro capite* rispetto all'urbanizzazione un valore, 0,47, sostanzialmente identico a quello calcolato da Jones per l'elasticità delle fonti moderne di energia per dollaro di PIL. I diversi metodi di misurazione del PIL sono probabilmente la principale causa dello scostamento tra queste valutazioni.

Le elasticità rispetto all'urbanizzazione sono state stimate per valutare gli effetti del PIL *pro capite*, del livello di industrializzazione e, in alcuni casi, della densità demografica. Le stime di Jones per l'elasticità rispetto al PIL dei consumi riguardanti le fonti energetiche totali e quelle moderne risultano pari a 1,10 per dollaro di PIL e 0,95 a livello *pro capite*, mentre la valutazione di Parikh e Shukla delle fonti energetiche totali per dollaro di PIL ottenuta con conversione dei tassi di cambio è di 0,47. L'elasticità rispetto al PIL delle fonti energetiche tradizionali è statisticamente nulla. L'elasticità rispetto all'industrializzazione per dollaro di PIL è 1,08 per le fonti energetiche moderne, ma zero per quelle tradizionali. Misurata in termini *pro capite*, essa risulta 0,83 per le fonti energetiche moderne e assume valori negativi (−0,67) per quelle tradizionali. L'elasticità rispetto alla quota agricola del PIL calcolata da Parikh e Shukla è −0,69. Queste valutazioni della sensibilità dei consumi di energia all'urbanizzazione sono state generate con i dati raccolti prima del 1985. Le stime effettuate per questa voce, basate su dati aggiornati al 2000 per ottantaquattro paesi in via di sviluppo o di recente industrializzazione, indicano una sostanziale coerenza con i primi risultati. Con il PIL misurato in PPA, l'elasticità rispetto all'urbanizzazione dell'energia moderna per dollaro di PIL risulta pari a 0,36. L'elasticità rispetto al PIL è 0,50 e quella rispetto all'industrializzazione 0,47.

In prospettiva, le Nazioni Unite prevedono che l'urbanizzazione nel mondo aumenterà fra il 2000 e il 2030 solamente di circa il 40%. Se il PIL *pro capite* e il livello di industrializzazione dovessero rimanere invariati, cosa che non accadrà, l'elasticità rispetto all'urbanizzazione stimata da Parikh e Shukla suggerisce che i consumi totali di energia *pro capite* aumenteranno del 19%. L'elasticità rispetto all'urbanizzazione *pro capite* di Jones indicherebbe un aumento del 12% solo per le fonti moderne di energia. Nel 2000 l'urbanizzazione in Cina e India ha raggiunto il 32% e il 28% delle rispettive popolazioni, e in entrambi i casi tali quote potrebbero, in teoria, aumentare dal 50 al 100% nei prossimi 30 anni, con un potenziale incremento dei consumi di energia *pro capite* o per dollaro di PIL di quei due paesi del 50%. Anche ridimensionando questi valori, le stime che tengano conto di cambiamenti su periodi più lunghi portano a ritenere che la continua urbanizzazione sarà un importante fattore di crescita dei consumi di energia nel secolo in corso.

Bibliografia generale

JONES D.W. (1989) *Urbanization and energy use in economic development*, Oak Ridge (TN), Oak Ridge National Laboratory, ORNL-6432.

JONES D.W. (1989) *Urbanization and energy use in economic development*, «The Energy Journal», 10, 29-44.

JONES D.W. (1989) *Energy implications of urbanization in the Third World*, in: Lundqvist L. *et al*. (editors) *Spatial energy analysis. Models for strategic decisions in an urban and regional context*, Aldershot, Avebury, 49-69.

JONES D.W. (1991) *How urbanization affects energy use in developing countries*, «Energy Policy», 19, 621-630.

JONES D.W. (1994) *Energy use and fuel substitution: lessons learned and applications to developing countries*, in: Bentley W.R., Gowen M.M. (editors) *Forest resources and wood-based biomass energy as rural development assets*, New Delhi, Oxford & IBH, 69-104.

PARIKH J., SHUKLA V. (1995) *Urbanization, energy use and greenhouse effects in economic development: results from a cross-national study of developing countries*, «Global Environmental Change», 5, 87-103.

DONALD W. JONES

RCF Economic and Financial Consulting
Chicago, Illinois, USA

3.3

Le esternalità ambientali

3.3.1 Concetto di esternalità

Il forte incremento dei consumi energetici associato alla crescita delle economie ha comportato, negli ultimi decenni, l'intensificarsi degli impatti ambientali locali e il manifestarsi di cambiamenti dell'ambiente su scala globale. Intorno a questo tema si è sviluppato un esteso corpo di letteratura che, in parte, poggia sulla precedente riflessione economica in materia di effetti esterni. Tale letteratura concerne sia aspetti positivi (ciò che è), sia normativi (ciò che deve essere). In questa sede si tratteranno soprattutto i primi. In particolare, l'obiettivo di queste pagine è l'illustrazione dei seguenti aspetti: *a*) il concetto di esternalità; *b*) il ruolo svolto dal petrolio e dal gas nel generare esternalità nelle diverse fasi della filiera produttiva e negli impieghi; *c*) i problemi associati alla valutazione monetaria delle esternalità; *d*) le peculiarità di un'esternalità globale di grande rilevanza quale il cambiamento climatico.

Per esternalità s'intende un effetto esercitato dall'azione di un agente, per es. attraverso la produzione o il consumo di un bene, su un altro agente. Un caso classico è quello del fumo di sigaretta. L'agente A fuma una sigaretta (azione dalla quale trae piacere), ma la sua azione genera un impatto negativo sull'agente B, che non tollera il fumo. In altri termini, nella funzione di utilità di B compare una variabile (la sigaretta) che è sotto il controllo dell'agente A, il cui valore è deciso dall'agente A, senza tener conto dell'effetto su B, e la cui crescita distrugge l'utilità dell'agente B. In questo caso si parla di esternalità negativa.[1] Altre condizioni di esternalità negativa evidenziate dalla letteratura sono: che l'esternalità sia un effetto non intenzionale di un'attività comunque legittima (Mishan, 1971); che l'agente che causa il danno non compensi il danneggiato (Baumol e Oates, 1988).

Per completezza, occorre dire che vi sono anche casi di esternalità positive. Per es., se interpretiamo A e B come due vicini di casa, e assumiamo che A possieda un giardino adiacente alla casa di B e da essa visibile, allora siamo di fronte a un'esternalità positiva: l'utilità di B cresce come effetto della crescita della qualità del giardino di A, una variabile che non è sotto il controllo di B.

Sono possibili inoltre casi di funzioni di utilità che incorporano, senza possibilità di controllo da parte dell'agente, variabili presenti in funzioni di produzione di altri agenti: una persona che vive in prossimità di una centrale elettrica a forte impatto inquinante è danneggiata dalla bassa qualità dell'aria conseguente alle emissioni dell'impianto.

Sebbene questa definizione possa apparire semplice e univoca, e sebbene il concetto di esternalità venga studiato dal tempo di Alfred Marshall, uno dei padri della teoria economica, esso è caratterizzato da notevoli ambiguità. Tibor Scitovsky, in un famoso articolo sull'argomento (Scitovsky, 1954), lo definisce uno dei concetti più elusivi della teoria economica. In particolare, tale ambiguità concerne la distinzione tra esternalità tecnologiche ed esternalità pecuniarie (Viner, 1931). I due esempi della sigaretta e del giardino costituiscono casi di esternalità tecnologiche, ovvero di effetti esterni che si realizzano indipendentemente dai meccanismi di mercato. Al contrario, le esternalità pecuniarie sono una conseguenza del funzionamento del mercato e si realizzano in virtù di variazioni dei prezzi; generalmente, esse si riferiscono a variazioni dei prezzi degli input produttivi utilizzati da un'impresa, conseguenti a una variazione dell'output di

[1] In termini più rigorosi, possiamo dire che la funzione di utilità dell'agente B incorpora una variabile (la sigaretta), che non è sotto il suo dominio, quanto, piuttosto, sotto il dominio dell'agente A: $U_A=f(X_a, S_a)$; $U_B=f(X_b, S_a)$. L'utilità dell'agente A (U_A) dipende da X_a, un certo paniere di beni consumati da A, e da S_a, il numero di sigarette consumate da A; l'utilità dell'agente B (U_B) è funzione del paniere di beni consumati da B (X_b) e di S_a, il consumo di sigarette di A. La funzione U_A è crescente rispetto a X_a e S_a, la funzione U_B è crescente rispetto a X_b e decrescente rispetto a S_a.

un'altra impresa. Per es., un produttore tessile, che insedia una nuova attività produttiva in un'area in cui vi è piena occupazione, causa una crescita del costo del lavoro in quell'area, arrecando un danno economico alle altre imprese presenti nello stesso territorio. Analogamente, l'insediamento di un vasto centro direzionale in un'area può causare la crescita dei prezzi degli immobili presenti in quel territorio, arrecando vantaggi economici ai proprietari di case (esternalità pecuniaria positiva) e svantaggi economici a coloro che intendono comprare o prendere in affitto una casa (esternalità pecuniaria negativa). Le esternalità pecuniarie sono state al centro di un ampio dibattito nella teoria economica che si è essenzialmente concentrato sull'opportunità di un intervento pubblico finalizzato a controllarle, come pure sul loro funzionamento in un contesto statico oppure dinamico.

Con il diffondersi dell'industrializzazione e il conseguente manifestarsi dei problemi ambientali, le esternalità tecnologiche (in particolare quelle negative) hanno assunto una crescente importanza. È a esse che d'ora in avanti si farà riferimento. La letteratura ne individua almeno due tipi: private (esauribili) e pubbliche (non esauribili). Nel secondo caso, il consumo dell'esternalità da parte di alcuni agenti non influenza il consumo di altri agenti. L'inquinamento dell'aria ne è un chiaro esempio: il fatto che un agente respiri aria sporca non riduce la disponibilità della stessa per altri agenti. Ciò rappresenta, nello stesso tempo, un caso di esternalità e uno di bene pubblico[2] (l'aria). Un *oil spill* in mare rappresenta invece un esempio di esternalità esauribile: il paese B sarà indenne dall'*oil spill* grazie al fatto che l'olio, spostato dalle correnti marine, s'indirizza verso il paese A. La differenza, tuttavia, è elusiva, in quanto, rispetto agli abitanti del paese A, l'esternalità torna ad avere natura di bene pubblico. Come evidenziato da Bator (1958), molte esternalità hanno natura di bene pubblico.

Un terzo tipo di esternalità è quella da congestione (per es., traffico automobilistico), nella quale gli agenti sono nello stesso tempo danneggianti e danneggiati. Nel caso in cui il danno si scarichi direttamente sull'ambiente e solo indirettamente coinvolga l'uomo, si può parlare di esternalità ambientale (per es., acidificazione delle foreste). Essa, in relazione alla scala geografica prescelta, può avere carattere locale (per es., elevate concentrazioni di particolati in una città), regionale (per es., piogge acide) o globale (per es., riscaldamento globale). L'ampiezza della scala è rilevante poiché la sua estensione comporta spesso il crescere dell'incertezza scientifica intorno al fenomeno e della complessità negoziale associata agli accordi internazionali necessari per fronteggiare il problema. È proprio il manifestarsi delle esternalità ambientali di carattere globale ad aver dato un forte impulso al concetto di sviluppo sostenibile.

Secondo la definizione del Rapporto Brundtland (WCED, 1987), per sviluppo sostenibile s'intende uno sviluppo che soddisfi i bisogni delle generazioni presenti senza compromettere le possibilità delle generazioni future di soddisfare i propri. Pur nella sua concisione, tale definizione esprime un concetto alquanto complesso; cruciali, in esso, sono le due idee di equità intergenerazionale ed equità intragenerazionale: affinché vi sia sostenibilità, occorre che non solo le generazioni future possano realizzare i propri obiettivi, ma anche che quelle presenti, in particolare quelle appartenenti ai paesi poveri, possano soddisfare i propri bisogni.

Pertanto, la protezione dell'ambiente e lo sviluppo armonico dei paesi poveri costituiscono i due cardini dell'idea di sostenibilità: la riflessione sulla reale possibilità di coesistenza tra questi due obiettivi costituisce un tema di grande interesse. Numerosi autori hanno esplorato il tema della sostenibilità da diversi punti di vista. Una distinzione di rilievo è quella tra sostenibilità forte e sostenibilità debole: la prima richiede la costanza nel tempo dello stock di capitale naturale, mentre la seconda (Solow, 1986), meno stringente, si riferisce alla costanza dell'insieme di capitale naturale e capitale generato dall'uomo, ammettendo pertanto la possibilità che quest'ultimo (per es., strade o fabbriche) rimpiazzi nel tempo il capitale naturale. La costanza nel tempo del capitale naturale è, secondo alcuni autori (Pearce *et al.*, 1990), la condizione chiave della sostenibilità, senza la quale verrebbero a mancare i suoi contenuti elementari (per es., crescita del reddito *pro capite*, miglioramento dei livelli di nutrizione, salute ed educazione).

Dal punto di vista economico, le esternalità rappresentano una forma di fallimento del mercato, ovvero esistono in quanto non vi è un mercato che, assegnando a esse un prezzo, realizzi un'allocazione ottimale delle risorse. Con riferimento all'esempio della centrale elettrica sopra citato, esiste un'esternalità in quanto il costo sociale dell'inquinamento non è contabilizzato in alcun modo. In altri termini, in condizioni di assenza di intervento da parte del regolatore, il produttore di energia elettrica non paga per l'inquinamento associato alla sua produzione. Più in generale, non vi è un mercato che rilevi il costo sociale dell'inquinamento (**fig. 1**). La curva BMP rappresenta i Benefici Marginali Privati, ovvero i profitti marginali del produttore associati alla produzione elettrica (kWh). La curva CME esprime il Costo Marginale Esterno associato ai kWh prodotti. Qualora si assumesse che l'ambiente presenti una certa capacità di assimilazione dell'inquinamento, la curva CME potrebbe partire da un punto alla destra dell'origine. La curva BMP

[2] Per bene pubblico s'intende un bene caratterizzato da non rivalità e non escludibilità. In altri termini, il consumo di un agente non riduce il consumo degli altri agenti (non rivalità) e non è possibile escludere alcun agente dal consumo del bene (non escludibilità). Quale esempio di bene pubblico puro si pensi all'illuminazione delle città.

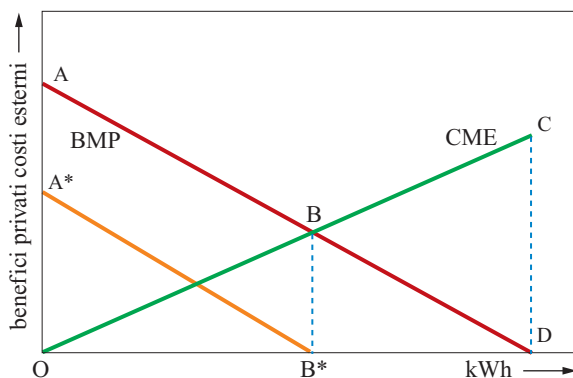



fig. 1. Livello ottimo di esternalità e tassa pigouviana.

sintetizza la differenza tra prezzo di mercato del kWh e costi marginali necessari per produrlo. Assumendo che siamo in concorrenza perfetta (che il prezzo del kWh sia costante e sia un dato per il produttore) e che i costi marginali siano crescenti, all'aumentare dei kWh i profitti marginali decrescono. Al contrario, l'esternalità marginale, che ricade su quanti subiscono l'impatto della centrale elettrica, cresce all'aumentare della produzione elettrica. Qui, implicitamente, si sta assumendo che l'esternalità sia monetizzata, ovvero che l'impatto ambientale sia tradotto in un valore monetario. Si tratta di un'operazione complessa che ha un ruolo cruciale nel contesto del controllo delle esternalità (v. oltre).

Nella fig.1 si può vedere inoltre come, in assenza di controllo da parte del regolatore, il produttore spinga la sua produzione fino al punto D, in corrispondenza del quale i suoi profitti marginali sono nulli e i suoi profitti totali sono pari all'area AOD. A tale livello produttivo corrisponde un'esternalità marginale pari a CD e un'esternalità totale pari all'area OCD. In altri termini, il libero mercato porta a un punto non Pareto ottimo, nel quale il benessere della collettività non è massimizzato.

Alla destra di B*, infatti, i costi dell'esternalità marginale sono superiori ai benefici marginali privati, ovvero il benessere privato generato dalla produzione elettrica è più che compensato dai danni ambientali; la situazione opposta si ha alla sinistra di B*, dove l'esternalità marginale è inferiore ai profitti marginali. B*, pertanto, rappresenta il punto in cui il benessere della collettività è massimizzato: per raggiungerlo occorre eliminare l'esternalità BB*DC; l'esternalità residua OBB* rappresenta il livello ottimo di inquinamento.

È possibile dimostrare che in B*, punto in cui i benefici marginali privati sono uguali all'esternalità marginale, il prezzo del bene elettricità incorpora sia il costo privato sia il danno esterno. In altri termini, spostandosi da D a B*, si passa da una situazione di mercato concorrenziale tradizionale (prezzo = costo marginale privato) a una in cui il fallimento del mercato è corretto (prezzo = costo marginale privato + costo marginale esterno).

A livello di mercato, e riferendosi a una situazione generica di equilibrio parziale, ciò è illustrato nella **fig. 2**: l'internalizzazione dell'esternalità implica il passaggio dal punto C al punto A, con conseguente riduzione della quantità prodotta (OB*) e aumento del prezzo (OA'). Se, da un lato, tale passaggio comporta una perdita di surplus pari ad ABC, dall'altro implica una riduzione di danno ambientale pari ad ABCD, e pertanto un guadagno netto (ADC). In B* si ha il massimo benessere sociale (OAE) e il livello ottimo di inquinamento (OBA).

3.3.2 Regolazione o mercato?

L'incorporazione dei costi esterni nel prezzo dei beni costituisce l'oggetto della politica ambientale. Essa può essere realizzata essenzialmente in due modi: attraverso una strategia di comando e controllo, ossia ricorrendo a standard ambientali che vietano il superamento del punto B* (v. ancora fig. 1), pena il pagamento di una multa; oppure, attraverso gli strumenti economici di controllo dell'inquinamento (tasse pigouviane, permessi negoziabili d'inquinamento) che, non punitivi, sfruttano la razionalità degli agenti per portarli nel punto di esternalità ottima. Arthur Cecil Pigou (1920), per es., ha ipotizzato di far pagare al produttore una tassa che abbassi i suoi benefici marginali in una misura che li rende nulli in corrispondenza di B*, inducendo così il produttore a fermare la produzione in corrispondenza dell'esternalità ottima. Questa idea è alla base della tassazione energetico-ambientale (tasse sulle emissioni, *carbon tax*, tasse sul contenuto energetico dei combustibili, ecc.).

Tanto l'approccio di comando e controllo quanto gli strumenti economici sono tesi a internalizzare l'esternalità, ovvero a farne ricadere il costo sull'inquinatore. Tali strategie tendono ad applicare il principio dell'inquinatore pagatore (PPP, Polluter Pays Principle). Naturalmente,

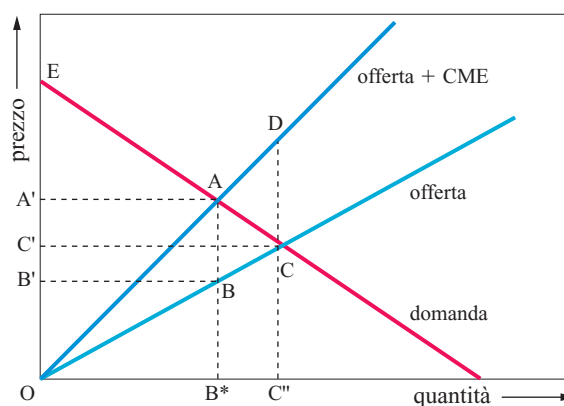



fig. 2. Esternalità e prezzo.

l'applicazione di tale principio non esclude che l'inquinatore possa trasferire ad altri agenti, per es. al consumatore, i costi dell'inquinamento.

Pertanto, più in generale, per internalizzazione dell'esternalità s'intende la sua considerazione all'interno del sistema economico, attraverso forme di regolazione o di negoziazione privata tra danneggianti e danneggiati. È quest'ultima la soluzione proposta da Ronald Coase (1960), il quale ha sostenuto che il controllo delle esternalità da parte del regolatore è superfluo, in quanto i fallimenti di mercato si verificano perché non sono stati assegnati i diritti di proprietà, ossia i diritti all'uso dell'ambiente, ai diversi agenti. Nella visione di Coase, qualora i diritti di proprietà spettassero al danneggiante, oppure al danneggiato, tra i due agenti sarebbe possibile una contrattazione, con conseguente compensazione, generalmente monetaria, che li porterebbe verso il livello di esternalità ottimo. Ciò è vero indipendentemente da chi possiede i diritti di proprietà (il danneggiante o il danneggiato). In tal caso, le forze di mercato, senza l'intervento dell'autorità pubblica, risolverebbero il problema dell'inquinamento.

In altre parole, la contrattazione proposta da Coase rappresenta una forma di mercato nella quale il bene esternalità può essere scambiato. È ovvio che l'esistenza diffusa di esternalità nelle nostre società confuta, in certa misura, il teorema di Coase: spesso la contrattazione non si realizza, non solo a ragione della mancata assegnazione dei diritti di proprietà, ma per alcuni ostacoli che la vanificano. Tra questi si ricordano i costi di transazione associati alla contrattazione (per es., costi di acquisizione dell'informazione, costi di negoziazione, costi di controllo del rispetto dell'accordo) che, spesso molto alti, la rendono non conveniente.

Altre volte, invece, la contrattazione non si realizza perché gli agenti sono al tempo stesso danneggianti e danneggiati. Ciò accade, come si è visto, nel caso dell'inquinamento da traffico, insieme generato e subito dall'automobilista. Oppure nel caso di sovrasfruttamento di una risorsa naturale a libero accesso, come è il mare: al di là di un certo limite, i pescatori sono, nello stesso tempo, avvantaggiati (maggiori ricavi) e svantaggiati (sovrasfruttamento ed esaurimento del pesce) dalla propria attività di pesca. In tal caso, una forma di autoregolazione da parte dei pescatori potrebbe rappresentare la soluzione del problema, se non fosse per la possibilità di comportamento strategico e di *free riding* da parte di alcuni agenti. Il *free rider* persegue il proprio interesse ai danni degli altri agenti e, pertanto, rappresenta un ostacolo classico alla corretta gestione dei beni pubblici.

3.3.3 Esternalità da petrolio e gas

Un esame completo delle esternalità associate al petrolio e al gas dovrebbe tener conto dell'intera vita di questi due combustibili, includendo anche le fasi di esplorazione e di chiusura degli impianti. Sinteticamente, si considerano di seguito le fasi che hanno maggiore impatto sull'ambiente: perforazione, produzione e trattamento, trasporto, utilizzo dei combustibili negli usi finali e nelle industrie energetiche.

Perforazione

Le esternalità di questa fase concernono prevalentemente l'immissione nell'ambiente di un volume di rifiuti a essa funzionali. Si tratta di circa 4.000-8.000 m^3 di materiale, ogni 1.000 m perforati, che contengono: *a*) detriti di perforazione asportati dal fondo del pozzo (*cuttings*); *b*) fanghi di perforazione esausti che, composti da acqua, olio o polimero e stabilizzatori (lubrificanti, tensioattivi), vengono utilizzati per il raffreddamento e la lubrificazione delle trivelle, nonché per la cattura dei detriti di perforazione; *c*) acque impure, a basso carico inquinante (pioggia e acque di lavaggio impianto); *d*) acque associate al processo di disidratazione dei fanghi precedente lo smaltimento degli stessi; *e*) fluidi a elevato carico inquinante (oli esausti e acidi spenti); *f*) emissioni gassose derivanti dal gasolio la cui combustione consente il funzionamento dell'impianto.

Considerata la notevole mole di sostanze immesse nell'ambiente, gli impianti di perforazione sono dotati di sistemi di trattamento e di smaltimento dei rifiuti. Per es., i fanghi di perforazione, prodotti in misura di circa 1.300 m^3 per 1.000 m perforati, sono prima depositati nel bacino di accumulo temporaneo e poi disidratati e depurati. Analogamente, i fluidi a elevato carico inquinante sono conservati nel bacino fluidi speciali prima di essere smaltiti conformemente alla legislazione specifica.

Tra i rifiuti della fase di perforazione particolarmente nocivi per l'ambiente vanno citati il solfato di bario (barite), utilizzato come materiale di appesantimento e contenente impurità di metalli pesanti, e il cromo, presente negli additivi fluidificanti.

L'impermeabilizzazione del suolo, per mezzo di geomembrane oppure di bentonite naturale, rappresenta la difesa tradizionale contro la penetrazione dei fluidi inquinanti nelle falde acquifere.

Problemi maggiori pone la perforazione offshore, a ragione dei limiti, variabili nelle diverse aree geografiche, posti allo scarico in mare dei fluidi oleosi e dei detriti di perforazione.

Produzione e trattamento

L'estrazione di petrolio e gas naturale comporta anche il prelievo involontario di notevoli volumi di acqua. Questa può essere presente nelle formazioni geologiche che intrappolano gli idrocarburi (acque di strato), può separarsi durante la formazione degli idrocarburi (acque di formazione), oppure essere reiniettata nel giacimento con la finalità di mantenerne la pressione elevata (acque

di processo). Tali acque possono contenere diversi tipi di impurità: metalli pesanti (per es., piombo e mercurio), sali inorganici (per es., nitrati e solfiti), idrocarburi aromatici (per es., benzene), fenoli, additivi chimici usati nella fase di trattamento degli idrocarburi (per es., antischiuma). La tendenza attuale è quella di reiniettare nel sottosuolo le acque di produzione, a ragione degli elevati costi di trattamento che occorrerebbe sostenere se si volesse scaricarle in corpi idrici di superficie.

Nelle fasi di produzione e trattamento, inoltre, si sprigionano nell'aria emissioni prodotte dalla combustione di torcia (*gas flaring*) e dalle lavorazioni (*gas venting*). Le emissioni da flaring coinvolgono prevalentemente H_2O e CO_2, mentre quelle da venting CO_2, CH_4, COV (Composti Organici Volatili).

Tra le opzioni per contenere tali emissioni vi sono la prevenzione e l'ottimizzazione delle operazioni oppure, *ex post*, la reiniezione dei gas nel giacimento o il loro utilizzo come fonte di energia. L'H_2S (solfuro di idrogeno), in particolare, rappresenta un problema tipico dell'industria petrolifera, a ragione sia dell'impatto sull'uomo e sull'ambiente sia dei volumi, che possono essere notevoli.

Trasporto

Oltre alle emissioni fuggitive, prevalentemente di metano, legate alle perdite che occorrono nelle condotte (*pipelines*), un particolare ruolo tra le esternalità della fase di trasporto degli idrocarburi è svolto dagli sversamenti petroliferi (*oil spills*), soprattutto a ragione della possibile dimensione di tali eventi e dell'impatto emotivo che essi suscitano nell'opinione pubblica. Per sversamento petrolifero s'intende il rilascio involontario di petrolio, o di prodotti petroliferi, in mare oppure in acque dolci. Gli sversamenti possono essere originati da petroliere oppure da depositi, raffinerie, oleodotti. Generalmente, una volta sversato, il petrolio galleggia sulle acque formando una chiazza che, con il passar del tempo, diventa sempre più sottile. La diffusione dello sversamento è piuttosto veloce e cresce al diminuire della densità del petrolio e all'aumentare della temperatura. Quando lo sversamento si verifica in un fiume, il petrolio può affondare, a ragione della minore densità delle acque dolci rispetto a quelle marine. In relazione all'ampiezza dello sversamento e alle condizioni dei mari e dei venti, l'impatto sull'ecosistema può essere poco significativo o disastroso, soprattutto per animali e uccelli marini.

Anche la tipologia di petrolio influenza l'impatto sull'ambiente: gli oli più leggeri, molto volatili, evaporano in un paio di giorni ma hanno un elevato potere di penetrazione nelle sabbie; quelli più pesanti, invece, hanno una bassa o nulla capacità di evaporazione e un ridotto potere di penetrazione nelle sabbie.

Il volume complessivo di olio riversato nell'ambiente dalla somma dei piccoli sversamenti è assai superiore rispetto ai grandi sversamenti (rispettivamente, il 90% e il 10% del totale); tuttavia, questi ultimi sono caratterizzati da un impatto emotivo più forte.[3] I piccoli sversamenti hanno diverse origini: per es., possono derivare dalle ordinarie operazioni delle navi, dalla perforazione petrolifera offshore, dalla dispersione nell'ambiente dell'olio usato nei motori delle auto. A livello mondiale, rispetto agli sversamenti totali, il trasporto del greggio incide per circa il 13%, l'attività di estrazione petrolifera per il 2%, mentre gli sversamenti legati alle attività di consumo di petrolio e quelli derivanti dalle infiltrazioni naturali dal fondo degli oceani hanno un'incidenza, rispettivamente, del 38% e del 47% (NRC, 2003).

La dimensione dello sversamento non deve essere confusa con la gravità del danno: talvolta, anche se lo sversamento è ingente, il danno ambientale può essere limitato dal fatto che l'incidente si verifica in mare aperto, lontano dalle coste.

Uno dei più grandi disastri ambientali da *oil spill*, forse il maggiore, fu quello che vide coinvolta la petroliera statunitense *Exxon Valdez* e che ebbe un impatto catastrofico sulle coste dell'Alaska, un fragile ecosistema ricco di vita.

Usi finali e industrie energetiche

Al di là degli effetti inquinanti che si generano nelle fasi di perforazione, produzione e trattamento, trasporto, la componente più cospicua dell'impatto ambientale del petrolio e del gas è legata all'uso finale del petrolio e del gas e alle industrie energetiche (settore elettrico e raffinerie). Ciò dipende dalla grande diffusione di queste due fonti, che vengono utilizzate in tutti i settori economici. In particolare, a livello locale e regionale, assume rilievo l'inquinamento associato alla combustione del petrolio e del gas, che esercita un forte impatto sulla salute umana, sui raccolti agricoli, sui materiali e sulle foreste.

Per quanto concerne l'impatto sulla salute umana, occorre distinguere i danni acuti da quelli cronici: i primi sono associati a un incremento dell'inquinamento di breve periodo (per es., qualche giorno); i secondi, invece, sono legati a un'esposizione di lungo periodo e possono manifestarsi anche dopo anni. In entrambi i casi, svolgono un ruolo importante le polveri, il biossido di zolfo e gli ossidi di azoto, l'ozono troposferico, il monossido di carbonio e i COV.

---

[3] Tra i maggiori *oil spills* si ricordano quelli che coinvolsero le seguenti imbarcazioni: *Exxon Valdez* (statunitense), 1989: 39.000 t di petrolio sversato sulle coste dell'Alaska; *Khark 5* (iraniana), 1989: 80.000 t di petrolio sulle coste del Marocco; *Haven* (cipriota), 1991: 144.000 t di olio pesante nel Golfo di Genova; *Aegean Sea* (greca), 1992: 73.500 t nella baia di La Coruña (Spagna); *Braer* (liberiana), 1993: 84.000 t a sud delle isole Shetland; *Erika* (maltese), 1999: 20.000 t lungo le coste della Bretagna; *Prestige* (Bahama), 2002: 63.000 t lungo le coste della Galizia.

Polveri

Le Polveri Totali Sospese (PTS), a volte indicate anche come particolati, sono particelle solide o liquide il cui diametro può variare tra 100 μm e 0,005 μm. Quelle associate al ciclo del petrolio e del gas sono prodotte dal traffico e dalla combustione in impianti industriali oppure dalla generazione elettrica, attraverso l'emissione di particolati primari e/o la successiva formazione di solfati (dal biossido di zolfo) oppure di nitrati (dagli ossidi di azoto) che svolgono il ruolo di precursori dei particolati.

Le polveri colpiscono principalmente l'apparato respiratorio, stazionando nel naso, nella gola e nei bronchioli, oppure raggiungendo gli alveoli polmonari. In quest'ultimo caso, vi è possibilità di assorbimento da parte del sangue, aspetto che ne accresce la pericolosità.[4]

Biossido di zolfo e ossidi di azoto

Il biossido di zolfo (SO_2) deriva dai processi di combustione delle fonti fossili contenenti zolfo. Sebbene il petrolio e, ancor più, il gas abbiano un ruolo più modesto di quello del carbone, essi contribuiscono ad aumentare il livello di tali emissioni. Il biossido di zolfo viene prodotto soprattutto dalla generazione elettrica, dalle raffinerie, dall'industria siderurgica, dagli impianti di riscaldamento a gasolio, dai motori diesel. Irritante e di odore pungente, il biossido di zolfo ha un impatto negativo sulla salute umana, in particolare sull'apparato respiratorio.

Nel breve periodo, alte concentrazioni di biossido di zolfo possono causare irritazioni agli occhi e alle vie aeree superiori; nel lungo periodo, il biossido, specialmente se combinato a elevati livelli di PM10, può causare deficit respiratori, indebolimento della funzionalità polmonare e delle difese immunitarie. Esso inoltre contribuisce alla formazione dei particolati, essendo un loro precursore.

Gli ossidi di azoto (NO_x), in particolare il monossido (NO) e il biossido (NO_2), costituiscono inquinanti dell'atmosfera che si originano nei processi di combustione, soprattutto in quelli a elevata temperatura (centrali elettriche, impianti di combustione, motori a benzina e diesel). Il biossido di azoto contribuisce anche alla formazione dello smog fotochimico.

Gli effetti degli ossidi di azoto sulla salute umana sono analoghi a quelli del biossido di zolfo, colpendo prevalentemente l'apparato respiratorio (asma, bronchite, enfisema polmonare). Gli NO_x sono nocivi anche per le piante, causando la caduta delle foglie.

Il biossido di zolfo, e più in generale gli ossidi di zolfo (SO_x), l'ammoniaca (NH_3) e gli ossidi di azoto (NO_x) svolgono un ruolo importante nel fenomeno delle piogge acide. Immessi nell'atmosfera, gli ossidi entrano in contatto con l'acqua generando una serie di acidi (solforoso, solforico, nitroso, nitrico, carbonico) che riducono il pH, rendendo le precipitazioni atmosferiche acide. Le deposizioni acide possono avvenire in forma umida (pioggia, neve), oppure secca. In questo secondo caso, il fenomeno dell'acidificazione ha luogo al suolo, dopo che le particelle inquinanti si sono depositate sul terreno.

Le piogge acide causano, in primo luogo, danni alle foreste, riducendone la capacità di fotosintesi ed erodendo le foglie degli alberi. Sono interessati dal fenomeno delle piogge acide diversi paesi, la Germania, il Regno Unito, i paesi scandinavi, gli Stati Uniti e il Canada orientali. In Italia si stima che esse abbiano danneggiato circa il 10% del patrimonio boschivo. Le precipitazioni acide danneggiano anche gli edifici (corrosione dei monumenti), la salute umana (danni all'apparato respiratorio e a quello circolatorio) e la fauna. A proposito di quest'ultima, particolarmente colpiti sono i pesci che vivono nei fiumi e nei laghi acidificati i quali, quando il pH delle acque si abbassa intorno al valore 4,5, muoiono.

Infine, le piogge acide rendono maggiormente solubili elementi come l'alluminio, il nichel, il piombo e il cadmio che, penetrando nei terreni, accedono alla catena alimentare, arrecando danni alla salute degli animali e dell'uomo. Poiché si formano nell'atmosfera, le particelle acide possono essere trasportate dai venti a distanza di oltre mille chilometri e, pertanto, può non esservi coincidenza tra il luogo di emissione degli ossidi e il luogo in cui avviene la precipitazione.

Le piogge acide rappresentano quindi un tipico fenomeno di esternalità transfrontaliera, caratteristica che ne rende difficile il controllo, a ragione sia del coinvolgimento di più paesi, sia dell'incertezza intrinseca nel fenomeno di trasporto delle sostanze inquinanti nell'atmosfera.

I limiti alle concentrazioni di biossido di zolfo e di biossido di azoto tendono a essere più rigidi nell'Unione Europea che negli Stati Uniti, anche se questi ultimi si caratterizzano per una maggiore severità negli standard

---

[4] Convenzionalmente, ci si riferisce alle polveri inalabili, ossia ai particolati di dimensione inferiore a 10 μm (PM10, Particulate Matter), per i quali l'Unione Europea (European Council, 1999) ha definito, a partire dal 2005, i seguenti standard: media annua, 40 $\mu g/m^3$; media giornaliera nelle 24 ore, 50 $\mu g/m^3$; numero di superamenti dello standard giornaliero in un anno, 35. Obiettivi indicativi, a partire dal 2010, sono, rispettivamente, 20 $\mu g/m^3$, 50 $\mu g/m^3$ e 7. Secondo la EEA (EEA, 2002), nell'Unione Europea (con 15 paesi membri), il PM10 (particolati primari e precursori secondari) è prodotto per circa il 50% dal trasporto su strada e dalle industrie energetiche ed è caratterizzato da un trend sensibilmente decrescente. Una minore, ma crescente, attenzione è posta alle polveri respirabili (PM2,5) che, di più piccole dimensioni del PM10, possono penetrare fino agli alveoli polmonari. I numerosi studi dose-risposta effettuati per valutare la relazione PM10/mortalità, pur non convergendo su un risultato univoco, suggeriscono che un aumento di 10 $\mu g/m^3$ causa una crescita della mortalità giornaliera compresa tra lo 0,5% e l'1,5%. Nelle otto maggiori città italiane la concentrazione di PM10 superiore a 30 $\mu g/m^3$ determinerebbe circa 3.500 morti l'anno (WHOE, 2002).

tab. 1. Confronto tra standard di qualità dell'aria nell'Unione Europea e negli Stati Uniti (Hayward, 2004)

	Standard (μg/m^3)		Superamento dello standard (giorni/anno)	
	UE	USA	UE	USA
Ozono (8 h)	120	157	<26	<1
PM10 (24 h)	50	150	<35	<1
PM2,5 (media annuale)	nessuno	15	n.d.	<1
SO_2 (24 h)	125	365	<4	<1
NO_2 (media annuale)	40	100	nessuno	<1
NO_2 (1 h)	200	nessuno	<20	non disponibile
CO (8 h)	10	10	nessuno	<1

di superamento del limite (**tab. 1**). In entrambe le aree, in particolare in Europa, si sono registrate significative riduzioni delle emissioni sia di ossidi di azoto sia di biossido di zolfo (**tab. 2**). Tali riduzioni sono dovute, per il biossido di zolfo, alla crescente utilizzazione del gas naturale nelle industrie energetiche e nel settore residenziale a spese del carbone e del petrolio; per gli NO_x, invece, le riduzioni sono l'effetto di abbattimenti realizzati nel settore dei trasporti e nelle centrali elettriche.

In parte i decrementi delle emissioni sono stati indotti da politiche di controllo avviate nelle diverse aree. In Europa, alcuni paesi (tra cui Svezia, Norvegia e Danimarca) hanno avviato forme di controllo del livello di SO_2 e degli NO_x basate sulla tassazione, mentre negli Stati Uniti il regolatore ha adottato programmi specifici (per es., Acid Rain Programme; Ozone Transport Commission, OTC; REgional CLean Air Incentives Market, RECLAIM), basati su permessi di inquinamento negoziabili, per controllare sia le emissioni di biossido di zolfo sia di ossidi di azoto.

Ozono troposferico

L'ozono (O_3) presente nella stratosfera (la fascia alta dell'atmosfera) svolge una funzione essenziale per l'uomo, poiché scherma le radiazioni ultraviolette del Sole. Al contrario, a livelli più bassi, nella troposfera, l'ozono ha un effetto nocivo. Esso è un inquinante secondario, che si forma a seguito di reazioni chimiche che coinvolgono, come precursori, il biossido di azoto (NO_2), il monossido di carbonio (CO), il metano (CH_4) e i Composti Organici Volatili Non Metanici (COVNM).

Le reazioni fotochimiche che danno luogo all'ozono sono influenzate dalla luce solare e dalla temperatura dell'aria. La concentrazione dell'ozono, pertanto, tende ad avere un andamento stagionale e orario, ossia cresce nei mesi estivi e, nel corso del giorno, raggiunge i valori più elevati nelle ore più calde, tra la fine della mattina e il primo pomeriggio, specialmente in presenza di bassa velocità del vento. L'ozono, a elevate concentrazioni, danneggia il sistema respiratorio, irritando naso, gola e provocando difficoltà di respirazione, soprattutto in soggetti già affetti da patologie respiratorie (polmonite, bronchite cronica, asma). Esso esercita inoltre un'azione degradante sui monumenti e sugli edifici, e ha un impatto

tab. 2. Riduzione delle emissioni nelle aree europee nel periodo 1980-2000 (EMEP, 2004)

Paesi	SO_2 (%)	NO_x (%)
Repubblica Ceca, Ungheria, Polonia, Slovacchia	−73	−42
Austria, Svizzera, Germania	−89	−49
Estonia, Lettonia, Lituania, Russia (parte europea)	−73	+21
Danimarca, Finlandia, Islanda, Norvegia, Svezia	−87	−21
Belgio, Lussemburgo, Paesi Bassi, Irlanda, Regno Unito	−76	−36
Francia, Grecia, Italia, Portogallo, Spagna	−62	−4
Albania, Armenia, Bielorussia, Bosnia ed Erzegovina, Bulgaria, Croazia, Cipro, Georgia, Kazakhstan, Moldova, Romania, Slovenia, Macedonia, Turchia, Ucraina, Iugoslavia	−40	−26
Totale Europa	−67	−24

negativo sulle piante, limitandone la crescita e procurando, a elevate concentrazioni, necrosi delle foglie.

Monossido di carbonio e COV

I trasporti e, in misura minore, l'industria della siderurgia, della raffinazione e della carta sono tra le cause principali di emissione di monossido di carbonio (CO), un inquinante altamente nocivo che, legandosi all'emoglobina naturalmente presente nel sangue, forma la carbossiemoglobina, riducendo così la capacità del sangue di trasportare ossigeno alle cellule del corpo.

Gli effetti maggiori sulla salute dell'uomo dipendono dal livello di concentrazione del CO assorbito e vanno da cefalea, vertigini, nausea, spossatezza, a incontinenza urinaria e fecale, perdita di memoria, danni neurologici fino alla morte (concentrazioni superiori a 500 $\mu g/m^3$). Sia nell'Unione Europea sia negli Stati Uniti è previsto uno standard di 10 $\mu g/m^3$ nelle 8 ore.

Tra gli inquinanti prodotti dai trasporti e dai processi industriali vi sono anche i COVNM, che includono etano, propano, butano. In generale, i COV possono essere idrocarburi alifatici o aromatici. Tra questi ultimi è incluso il benzene, sostanza liquida e incolore che può essere assorbita dall'uomo sia per via orale sia per inalazione ed è cancerogena. I COV contribuiscono anche al fenomeno dello smog fotochimico che genera ozono.

Un quadro sintetico (riguardante l'Italia) degli inquinanti associati a ciascuna fase del ciclo del gas e del petrolio finalizzati alla generazione elettrica è proposto nelle **tabb. 3** e **4**.

3.3.4 Valutazione delle esternalità

La definizione di un livello di inquinamento ottimale, che possa rappresentare un obiettivo per il regolatore, è legata alla possibilità di confrontare i benefici dell'attività inquinante con i costi dell'inquinamento (v. ancora fig. 1). Peraltro, la monetizzazione del danno ambientale costituisce un'operazione di notevole complessità.

Disponibilità a pagare e disponibilità ad accettare una compensazione

I due concetti che misurano in termini monetari il danno ambientale sono quelli di Disponibilità A Pagare (DAP), per evitare un danno ambientale, e Disponibilità ad Accettare una Compensazione (DAC), per un danno ambientale subito. In termini più rigorosi, si tratta delle misure hicksiane del *surplus del consumatore* (ossia la differenza tra il prezzo che un consumatore sarebbe disposto a pagare per comprare una determinata quantità di un bene e quello effettivamente pagato), che fanno riferimento ai concetti di variazione compensativa e variazione equivalente. La prima rappresenta la somma di denaro che, sottratta all'agente, previene il verificarsi di un danno ambientale nel futuro (DAP); la seconda, invece, rappresenta l'ammontare di denaro che deve essere dato all'agente per compensarlo della perdita di benessere subita a seguito di un danno ambientale (DAC).

Numerosi studi, sia empirici sia teorici (Bishop e Heberlein, 1979; Hanemann, 1991; Shogren *et al*., 1994), mostrano come queste due misure non siano equivalenti, essendo la prima più elevata della seconda. David Brookshire e Don Coursey (1987) hanno evidenziato come la differenza tra DAC e DAP possa essere notevole (tra 2,4 e 61 volte), mentre John Horowitz e Kenneth McConnell (2002) hanno rilevato come il rapporto DAC/DAP sia più alto per i beni pubblici rispetto a quelli privati.

All'origine della divergenza tra DAC e DAP vi sono ragioni che appartengono sia alla sfera dell'economia sia a quella della psicologia. Tra le prime, va citato il ruolo dell'effetto reddito e dell'effetto sostituzione, la

tab. 3. Ciclo del gas in Italia, emissioni nell'aria (g/kWh) (FEEM, 1997)

Inquinante	Perforazione	Produzione e trattamento	Trasporto	Generazione elettrica	Totale
SO_2	tr	tr	tr	tr	tr
NO_x	0,0031	0,010	0,011	0,44	0,46
CO	tr	0,0049	0,0043	0,22	0,23
CO_2	0,20	8,42	1,73	432,9	443,3
PTS	tr	tr	tr	tr	tr
COV	nq	nq	tr	0,038	0,038
CH_4	tr	tr	0,15	0,029	0,18
N_2O	nq	nq	nq	0,003	0,003

tr, trascurabile; nq, non quantificato

tab. 4. Ciclo del petrolio in Italia, emissioni nell'aria (g/kWh) (FEEM, 1997)

Inquinante	Perforazione e produzione	Trasporto greggio	Raffinazione	Trasporto olio combustibile	Generazione elettrica	Totale
SO_2	0,0045	0,04	0,17	0,83	1,12	2,16
NO_x	0,0034	0,04	0,067	0,32	0,56	0,99
CO	nq	nq	0,006	tr	0,084	0,090
CO_2	5,93	3,0	35,7	35,1	693,2	772,9
PTS	tr	tr	0,0088	0,025	0,14	0,17
COV	0,013	nq	0,046	1,39	0,028	1,48
CH_4	0,021	tr	0,0022	tr	0,018	0,041
N_2O	nq	nq	nq	nq	0,002	0,002

tr, trascurabile; nq, non quantificato

possibilità di un atteggiamento di protesta verso il pagamento di una somma di denaro per un danno subito (Mitchell e Carson, 1989) e il fatto che la DAP, al contrario della DAC, sia limitata da un vincolo di bilancio. Tra le seconde, si ricordano la teoria della dissonanza cognitiva e la *prospect theory* di Daniel Kahneman e Amos Tversky (1979), che mostrano come gli agenti abbiano, nel dominio dei guadagni, comportamenti diversi rispetto al dominio delle perdite: alla perdita di un bene è annesso un valore maggiore del guadagno derivante dall'acquisto del medesimo bene.

Sul piano operativo, la possibilità di valori di DAC molto elevati, e conseguentemente di compensazioni monetarie per danni ambientali eccessivamente onerose per le imprese, ha indotto studiosi prestigiosi, quali i due Nobel per l'economia Kenneth Arrow e Robert Solow, a suggerire l'utilizzo della DAP nella monetizzazione delle esternalità (NOAA, 1993).

Valore economico totale

La disponibilità a pagare per proteggere un bene ambientale (per es., un parco naturale) da possibili danni riflette il Valore Economico Totale (VET) del bene stesso. Il VET è la somma di tre valori: valore d'uso, valore d'opzione, valore di esistenza.

Il primo si riferisce all'uso corrente del bene (per es., raccolta della legna), il secondo a un uso potenziale che potrà esservi nel futuro (per es., visitare il parco tra dieci anni), il terzo alla disponibilità a pagare per la semplice esistenza del bene, indipendentemente da qualsiasi uso, presente e futuro.

La considerazione del valore d'opzione e, ancor più, di quello di esistenza pone numerosi problemi, concettuali e operativi. Sul concetto di valore di opzione, e su quello più sottile di quasi-opzione (il valore dell'informazione resa disponibile dalla preservazione di una risorsa naturale), esiste un'ampia letteratura che si è concentrata tanto sulle condizioni della sua esistenza e sul ruolo dell'incertezza, quanto sulla questione del suo segno, positivo o negativo (Freeman, 1993).

Per quanto concerne il valore di esistenza (Krutilla, 1967), mentre secondo alcuni autori (Pearce e Turner, 1990) esso avrebbe origine in un atteggiamento altruista da parte degli agenti e sarebbe un concetto pregno di significato, secondo altri (Cummings e Harrison, 1995; Weikard, 2002) si tratterebbe invece di un concetto debole sul piano operativo e inutile. Tale opposizione di opinioni ha grande rilevanza a ragione delle implicazioni operative: la contabilizzazione, o meno, del valore di esistenza può alterare in modo significativo la valutazione monetaria di un danno ambientale.

A tale proposito, un caso paradigmatico è quello dell'incidente ambientale di cui fu protagonista la petroliera *Exxon Valdez*, che nel 1989 riversò sulle coste dell'Alaska circa 257.000 barili di greggio. Nella contabilizzazione del danno ambientale si tenne conto anche del valore di esistenza, scelta che concorse a originare un dibattito, scientifico oltre che legale, tra la compagnia Exxon, lo Stato dell'Alaska e il governo degli Stati Uniti. In particolare, il concetto di valore di esistenza e la possibilità di una sua misurazione vennero attaccati in uno studio sponsorizzato dalla stessa Exxon (Desvouges *et al*., 1993), che costituisce un punto di riferimento della letteratura sull'argomento.

Altro nodo critico nella monetizzazione dei danni ambientali è quello concernente l'operazione di sconto, che tende ad assegnare un peso minore ai danni che si verificheranno nel futuro rispetto a quelli che occorrono nel presente. In altri termini, l'estensione della tradizionale operazione di sconto al campo ambientale costituisce un'implicita discriminazione delle generazioni future e, quindi, una negazione del concetto di sviluppo sostenibile.

Questi limiti sono stati segnalati, in periodi diversi, da numerosi studiosi che hanno posto in discussione le

due fonti dell'operazione di sconto: la preferenza temporale e il costo di opportunità sociale. Circa la prima, che sintetizza la preferenza assegnata dagli agenti al consumo di un bene oggi piuttosto che nel futuro, alcuni autori (Pigou, 1920; Strotz, 1956) hanno messo in evidenza l'irrazionalità dell'impazienza da cui ha origine tale preferenza temporale. Circa la seconda fonte, che riflette la produttività del capitale nel tempo, alcuni studiosi hanno criticato l'assunzione implicita che i rendimenti originati dall'investimento di un certo capitale siano totalmente reinvestiti di periodo in periodo e non consumati (Parfit, 1983).

L'ampiezza della letteratura critica sul tasso sociale di sconto, arricchita da interventi ora molto forti (Cowen e Parfit, 1992), ora più moderati (Markandya e Pearce, 1991), riflette la complessità della questione e il ruolo centrale dell'operazione di sconto nel contesto del dibattito ambientale.

Tecniche di valutazione

Al di là dei problemi teorici illustrati (valore di opzione, valore di esistenza, tasso di sconto), la monetizzazione dei danni ambientali è caratterizzata da notevoli difficoltà di misurazione. Le tecniche di valutazione disponibili sono essenzialmente tre: i prezzi edonici, i costi di viaggio, la valutazione contingente.

Le prime due monetizzano il valore dell'ambiente, per il quale non vi è un mercato di riferimento, facendo ricorso a un mercato surrogato. Nel caso dei prezzi edonici il mercato è quello immobiliare. L'idea su cui si basa questa tecnica è che, a parità di condizioni, il prezzo degli immobili tende a crescere al migliorare della qualità ambientale, e pertanto la riflette. La clausola a parità di condizioni è di estrema importanza poiché il valore di mercato degli immobili risente, oltre che della qualità ambientale, di altre classi di variabili: proprietà (caratteristiche e dimensione delle abitazioni); vicinato (caratteristiche del quartiere, disponibilità di servizi); accesso (disponibilità di mezzi di trasporto, qualità dei collegamenti con il centro cittadino). Pertanto in alcuni casi, come nelle aree metropolitane, può accadere che il prezzo degli immobili sia alto nonostante la bassa qualità ambientale; al contrario, in aree rurali caratterizzate da elevata qualità ambientale esso può essere basso. Ciò accade a ragione dell'influenza che altre variabili, non ambientali, esercitano sul prezzo delle case.

La tecnica dei prezzi edonici consiste in stime di carattere statistico che cercano di valutare in che misura ciascuna variabile, e quindi anche quelle ambientali, influisca sul prezzo degli immobili. Come oggetto d'indagine si può considerare la serie storica del prezzo degli immobili di un'area, oppure ci si può riferire ai prezzi di più aree nel medesimo anno (*cross section*). In tal modo, dato un certo parco immobiliare, spiegando in che misura la variazione del suo valore monetario complessivo dipenda dalla qualità dell'ambiente, si perverrà alla monetizzazione del valore d'uso dell'ambiente. Naturalmente, si tratta di esercizi piuttosto complessi che ereditano tutti i problemi tecnici dell'indagine statistica, tra cui la possibilità di correlazione tra variabili esplicative e/o di omissione di variabili rilevanti. Inoltre, la possibile imperfezione del mercato immobiliare, la bassa mobilità degli agenti e l'imperfetta informazione circa i danni ambientali possono inficiare in modo significativo la monetizzazione della qualità ambientale. L'affidabilità della tecnica dei prezzi edonici crescerebbe, invece, qualora la variazione del prezzo delle case fosse legata al verificarsi di un preciso evento di carattere ambientale (per es., danni a un litorale in seguito a un *oil spill*).

Analoga a quella dei prezzi edonici è la tecnica dei costi di viaggio che, impiegata soprattutto per la valutazione di luoghi di ricreazione (per es., parchi), utilizza come mercato surrogato le spese sostenute dagli agenti per raggiungere tali luoghi. Tra le difficoltà insite in tale tecnica occorre segnalare: ostacoli statistici (legati sia alla disomogeneità dei dati rilevati, sia alla stima di essi); individuazione delle classi di spese di viaggio da considerare (per es., carburante, pedaggi stradali, deterioramento auto, assicurazione auto); monetizzazione del costo opportunità del tempo libero speso per la visita al luogo oggetto di valutazione; individuazione dei viaggiatori fittizi per i quali la visita non è l'obiettivo principale.

La terza tecnica, quella della valutazione contingente, si differenzia dalle altre due in quanto non fa ricorso a un mercato surrogato, ma deriva il valore del bene ambientale attraverso un'intervista. Si tratta di una tecnica caratterizzata da una grande flessibilità che consente di valutare numerose classi di beni e di danni ambientali, riuscendo a catturare non solo i valori di uso corrente, ma anche il valore di opzione e quello di esistenza. Essa è stata anche utilizzata, soprattutto nei paesi in via di industrializzazione, per la valutazione dei beni e delle infrastrutture pubbliche (per es., fognature, servizio raccolta rifiuti, acqua potabile), mentre nei paesi industrializzati è stata impiegata principalmente nella valutazione di beni ambientali e di politiche a favore dell'ambiente.

Il questionario viene somministrato in intervista diretta, oppure, più raramente, via posta o telefono. Esso si compone, tradizionalmente, di tre sezioni: una introduttiva, con informazioni e domande sulle attitudini ambientali del rispondente; una centrale, in cui si pone la domanda sulla DAP per un certo bene; una conclusiva, con domande sulle caratteristiche sociodemografiche del rispondente. La domanda sulla DAP può essere posta attraverso: *a*) domanda aperta; *b*) *bidding game*, ossia gioco al rialzo o al ribasso, partendo da un valore di DAP proposto dall'intervistatore che l'intervistato può accettare, nel qual caso seguirà un rialzo, o rifiutare, nel qual caso seguirà un ribasso; *c*) carte, quando il rispondente

sceglie tra diversi valori monetari di riferimento indicati su una carta, alcuni dei quali riportano quanto l'intervistato già paga per alcuni servizi pubblici; *d*) *take it or leave it*, in cui il rispondente deve scegliere se accettare (take) o rifiutare (leave) un prezzo estratto a sorte da un insieme di prezzi precedentemente definiti.

Tra i limiti intrinseci della valutazione contingente vi è, in primo luogo, l'ipoteticità, ossia il fatto che l'intervista non dà luogo a pagamenti reali (Seip e Strand, 1992). In secondo luogo, può esservi un problema informativo dato che l'intervistato in molti casi non ha una conoscenza diretta del bene (per es., nella valutazione di una politica pubblica oppure di una specie minacciata da estinzione). Più in generale, la tecnica della valutazione contingente è ostacolata da possibili distorsioni delle quali le più importanti sono (Mitchell e Carson, 1989):

- la distorsione strategica, legata ai fenomeni del *free riding* (dichiarazione di una DAP più bassa di quella vera, nell'aspettativa che altri intervistati paghino per il bene proposto) e dell'*overpledging* (dichiarazione di una DAP più alta di quella vera al fine di influenzare positivamente l'offerta per il bene valutato, nella convinzione che non vi sia una relazione tra quanto dichiarato e l'eventuale futuro pagamento reale);
- la distorsione da punto di partenza, ossia la possibilità che i valori di DAP dichiarati possano essere condizionati dai valori proposti nel *bidding game*;
- la distorsione da veicolo di pagamento, ovvero la probabilità di una risposta di protesta (DAP più bassa di quella vera) associata a uno strumento di pagamento (per es., tassa) che invece dovrebbe essere neutrale;
- la distorsione da vincolo di bilancio, ossia la possibilità che il rispondente esprima la propria DAP facendo riferimento non alle proprie condizioni economiche ma a un vincolo di bilancio ipotetico;
- la distorsione parte/tutto (fenomeno dell'*embedding*), ossia la possibilità di ampie variazioni nella DAP dichiarata a seconda che il bene sia valutato isolatamente oppure come parte di un insieme più ampio di beni;
- la distorsione da simbolicità, ossia la possibilità che il bene specifico oggetto di valutazione sia percepito dal rispondente come un simbolo dell'ambiente in generale, dando luogo a valutazioni eccessivamente elevate.

Ciascuna di queste distorsioni può comportare, rispetto alla DAP, errori sistematici (non validità) e/o errori casuali (non affidabilità). La possibilità di errori invalidanti, congiuntamente all'episodio della *Exxon Valdez*, ha posto la valutazione contingente al centro di un ampio dibattito (Hausman, 1993; Bjornstad e Kahn, 1996) dai risvolti fortemente operativi, tanto da indurre la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, 1993) degli Stati Uniti a istituire un gruppo di studio (NOAA Panel) incaricato di definire linee guida sulla valutazione contingente.

Tra i suggerimenti del NOAA Panel vanno ricordati: *a*) l'intervista diretta, svolta da un intervistatore; *b*) un pre-test, che precede il survey vero e proprio, finalizzato a individuare possibili effetti indotti dall'intervistatore o dall'uso di fotografie; *c*) l'esecuzione delle interviste in periodi di tempo distanti dall'evento che ha causato il danno, al fine di mitigare l'influenza di reazioni emotive negli intervistati; *d*) l'opportunità di ricordare al rispondente l'esistenza di beni sostituti; *e*) la produzione, da parte del governo federale, di survey e valori standard di riferimento, in particolare per gli *oil spills*, che possano essere adottati come riferimento per successivi studi di valutazione contingente.

Nell'ambito della letteratura sulla valutazione dei danni ambientali va ricordato l'approccio dose/risposta che, pur non pervenendo a un'effettiva monetizzazione del danno, ambisce a definire in che misura una certa quantità di inquinante (dose) ha effetto sulla salute umana (risposta), in termini di mortalità e morbilità. Definito tale effetto, la monetizzazione del danno alla salute umana e della morte costituisce un ulteriore, complesso esercizio che, coinvolgendo concetti quali VSL (Value of Statistical Life) e YOLL (Years Of Life Lost), necessariamente si svolge su un piano nel quale sono implicati anche i valori morali e, più in generale, l'etica.

In tale contesto, ExternE (Externality from Energy) certamente rappresenta un punto di riferimento della letteratura sulla valutazione dei danni ambientali originati dall'energia. ExternE è un progetto di ricerca della Commissione Europea (European Commission 1995a,b, 1999a,b, 2003) finalizzato a monetizzare le esternalità originate dall'uso dell'energia. Lo studio è caratterizzato da notevole estensione e complessità e, partendo da una metodologia comune, perviene alla monetizzazione delle esternalità dei diversi combustibili a livello di singolo paese europeo. Un possibile sentiero d'impatto degli inquinanti (*impact pathway*) adottato da ExternE è illustrato nella **fig. 3**, che offre un quadro sintetico della valutazione delle esternalità ambientali, mostrando i diversi e numerosi nodi critici del percorso che va dall'emissione inquinante al danno ambientale monetizzato.

Ciascun nodo è oggetto di analisi quantitative, spesso modellistiche, e ciò conferma quanto l'operazione di monetizzazione delle esternalità rappresenti un esercizio complesso, soggetto a notevoli incertezze. I valori che emergono dalla monetizzazione, pertanto, devono necessariamente essere interpretati come un riferimento orientativo. Nella **tab. 5** si riportano, per la produzione elettrica di diversi paesi, le esternalità monetizzate associate alle diverse fonti energetiche: il danno ambientale associato al ciclo del gas e a quello del petrolio è compreso, rispettivamente, tra 1-4 e 3-11 centesimi di euro per kWh, valori più bassi del danno da carbone ma, con l'eccezione della torba, più alti rispetto alle altre fonti energetiche. Per quanto concerne il trasporto

emissione

trasporto e chimica atmosferica

input al suolo e alle falde acquifere (terra e acqua)

effetti sul suolo e sulle falde acquifere (per es. pH dell'acqua)

effetto su flora e fauna

perdite di benessere
(perdite commerciali, costi di mitigazione,
valori di ricreazione, valore d'esistenza)

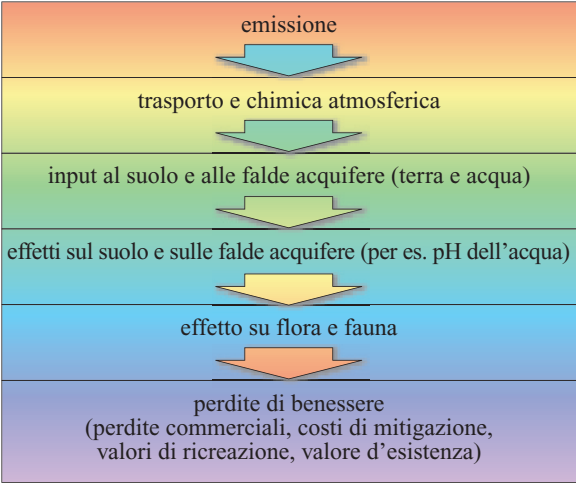



fig. 3. Dall'emissione ai costi ambientali (adattato da European Commission, 1999a).

passeggeri, includendo nell'esternalità da emissioni nell'atmosfera anche il costo di produzione del veicolo e del combustibile, il valore dei danni nel ciclo urbano varia in relazione alla città e al combustibile utilizzato (European Commission, 2003): per le auto a benzina, esso è compreso tra circa 0,8 €/100 pkm[5] (Helsinki) e 1,7 €/100 pkm (Bruxelles); per le auto a gasolio, tra circa 1,3 €/100 pkm (Helsinki) e 5 €/100 pkm (Atene).

3.3.5 Cambiamento climatico

Nel contesto delle esternalità nella filiera del gas e del petrolio, assume una particolare rilevanza il cambiamento climatico, ossia la variazione del clima attribuibile all'influenza umana sulla composizione dell'atmosfera. Tale influenza accrescerebbe l'effetto serra naturale che, indotto da alcuni gas serra presenti nell'atmosfera (biossido di carbonio, vapor acqueo, metano, ossido di azoto e ozono), rende possibile la vita sulla Terra, mantenendo la temperatura del pianeta circa 30 °C più elevata di quanto sarebbe senza di essi. In particolare, l'uomo, attraverso le sue attività, soprattutto quelle che comportano la combustione di fonti fossili, intensificherebbe l'effetto serra naturale, causando il cosiddetto riscaldamento globale (*global warming*).

[5] Passeggeri per chilometro (pkm) è l'unità di misura della domanda di trasporto; indica il percorso di un viaggiatore per km, calcolato come sommatoria dei prodotti del numero dei passeggeri trasportati per le relative percorrenze.

tab. 5. Esternalità (inclusi cambiamento climatico, salute pubblica, occupazione, danni ai materiali) della produzione elettrica per diversi combustibili (cent €/kWh) (European Commission, 2003)

Paese	Carbone e lignite	Torba	Petrolio	Gas	Nucleare	Biomassa	Idroelettrico	Solare	Eolico
Austria				1-3		2-3	0,1		
Belgio	4-15			1-2	0,5				
Danimarca	4-7			2-3		1			0,1
Finlandia	2-4	2-5				1			
Francia	7-10		8-11	2-4	0,3	1	1		
Germania	3-6		5-8	1-2	0,2	3		0,6	0,05
Grecia	5-8		3-5	1		0-0,08	1		0,25
Irlanda	6-8	3-4							
Italia			3-6	2-3			0,3		
Norvegia				1-2		0,2	0,2		0-0,25
Paesi Bassi	3-4			1-2	0,7	0,5			
Portogallo	4-7			1-2		1-2	0,03		
Regno Unito	4-7		3-5	1-2	0,25	1			0,15
Spagna	5-8			1-2		3-5*			0,2
Svezia	2-4					0,3	0-0,07		

* biomassa bruciata insieme a lignite

Il petrolio e il gas, insieme al carbone, bruciando emettono biossido di carbonio (CO_2), principale responsabile del riscaldamento globale. I gas serra hanno diverso potenziale di cambiamento climatico (Global Warming Potential, GWP): il CO_2, per es., ha un GWP pari a 1, il metano (CH_4) pari a 21 e il protossido di azoto (o monossido di diazoto, N_2O) pari a 310. Pertanto, il CO_2 svolge un ruolo primario a ragione dei notevoli e crescenti volumi globali emessi (nel 2002, +53,8% rispetto al 1973) come effetto di consumi di energia crescenti (nel 2002, +69,5% rispetto al 1973). Carbone, petrolio e gas hanno coefficienti di emissione di biossido di carbonio decrescenti: rispettivamente, 4,11 (antracite); 3,07 (greggio); 2,35 (gas naturale secco).

Nonostante il consenso sull'esistenza del riscaldamento globale indotto dall'uomo sia cresciuto negli ultimi 15 anni, il dibattito sul cambiamento climatico è ancora vivo. Tra gli argomenti in discussione meritano di esserne citati almeno tre: la rilevazione della temperatura; il ruolo della radiazione cosmica e del Sole; la relazione tra emissioni antropogene di gas serra prodotte e temperatura.

Quanto al primo tema, occorre segnalare come la temperatura terrestre possa essere misurata in modi alternativi: sul suolo terrestre, con palloni radiosonde, per mezzo dei satelliti. Le temperature rilevate sul suolo terrestre, la cui serie storica ha origine nel 1856, indicano un aumento della temperatura media terrestre compreso nell'intervallo 0,4-0,8 °C. Rilevazioni più recenti, con i palloni (dal 1957) e con i satelliti (dal 1979), contraddicono, in certa misura, quelle a terra. A proposito del secondo tema, alcuni studiosi (Fastrup *et al.*, 2000) hanno sottolineato come la crescita della temperatura potrebbe essere l'effetto di una minore nuvolosità, a sua volta determinata da un flusso di radiazione cosmica indebolito in seguito alle naturali variazioni dell'attività solare. Relativamente al terzo tema, vi è incertezza sia sul ruolo degli oceani nell'assorbire il biossido di carbonio, sia sul ruolo degli aerosol nel processo di condensazione del vapor acqueo e, quindi, di formazione delle nubi, elemento che, riflettendo la luce solare nello spazio, influenza il clima.

Infine, va citata la difficoltà insita nella previsione degli effetti di un possibile incremento della temperatura sull'innalzamento del livello dei mari, sulla piovosità, sulle variazioni climatiche regionali, sulle produzioni agricole, sull'ecosistema e, in generale, sulla società e sull'economia.

L'esistenza di un consenso scientifico circa l'ipotesi del riscaldamento globale è stata contestata da due dichiarazioni (Lipsia, novembre 1995; Bonn, novembre 1997), firmate da un centinaio di scienziati, che sottolineano come le rilevazioni dai satelliti non evidenzino una crescita della temperatura. La notevole incertezza intrinseca nel fenomeno del cambiamento climatico è riconosciuta anche dall'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), un organismo governativo istituito nel 1988 dall'UNEP (United Nations Environment Programme) e dal WMO (World Meteorological Organization), il quale comunque ritiene che vi sia una robusta evidenza scientifica del ruolo predominante delle attività antropogene nella crescita della temperatura degli ultimi cinquanta anni. Nel suo terzo rapporto sul clima (Watson, 2001), l'IPCC prevede nel 2100 un aumento della temperatura tra 1,4 e 5,8 °C e un incremento del livello dei mari nell'intervallo 0,09-0,9 metri. Ciò dipenderebbe dall'accresciuta concentrazione di biossido di carbonio nell'atmosfera, che passerebbe, nel 2100, a 540-970 ppm, contro 280 ppm dell'era preindustriale e 368 ppm dell'anno 2000. Proprio l'incertezza connessa al cambiamento climatico induce a ritenere che vi sia spazio per l'attuazione del principio precauzionale, secondo il quale, in presenza di minacce di danni irreversibili all'ambiente, la mancanza di una completa certezza scientifica non dovrebbe essere utilizzata come una ragione per posporre interventi preventivi.

Confluito nel principio 15 della Dichiarazione di Rio de Janeiro, uno dei prodotti della Conferenza delle Nazioni Unite del 1992 sull'ambiente e sullo sviluppo (UNCED, United Nations Conference on Environment and Development), l'approccio precauzionale ha svolto un ruolo importante nella Convenzione Quadro sul Cambiamento Climatico (UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change), il trattato internazionale che, entrato in vigore nel marzo del 1994, ha originato tre anni più tardi, nel dicembre 1997, il Protocollo di Kyoto. Il Protocollo definisce, infatti, limiti legalmente vincolanti alle emissioni dei gas serra dei paesi inclusi nell'Allegato I, ossia dei paesi industrializzati dell'Europa, del Nordamerica e dell'area del Pacifico. La rilevanza del Protocollo sta nel fatto che esso, vincolando in primo luogo il biossido di carbonio, coinvolge i processi di combustione delle fonti fossili e, pertanto, ha un impatto diretto su tutti i settori dell'economia.

Bibliografia citata

Bator F.M. (1958) *The anatomy of market failure*, «Quarterly Journal of Economics», 72, 351-379.

Baumol W.J., Oates W.E. (1988) *The theory of environmental policy*, Cambridge, Cambridge University Press.

Bishop R.C., Heberlein T.A. (1979) *Measuring values of extra-market goods: are indirect measures biased?*, «American Journal of Agricultural Economics», 61, 926-930.

Bjornstad D.J., Kahn J.R. (1996) *The contingent valuation of environmental resources: methodological issues and research needs*, Cheltenham (UK) - Brookfield (VT) - Edward Elgar.

Brookshire D.S., Coursey D.L. (1987) *Measuring the value of a public good: an empirical comparison of elicitation procedures*, «American Economic Review», 77, 554-566.

COASE R.H. (1960) *The problem of social cost*, «Journal of Law and Economics», 3, 1-44.

COWEN T., PARFIT D. (1992) *Against the social discount rate*, in: Laslett P., Fishkin J. (editors) *Philosophy, politics, and society. Series 6: Justice between age groups and generation*, New Haven (CT), Yale University Press, 144-161.

CUMMINGS R.G., HARRISON G.W. (1995) *The measurement and decomposition of non use values. Critical review*, «Environmental and Resources Economics», 5, 225-247.

DESVOUGES W.H. *et al.* (1993) *Measuring natural resource damages with contingent valuation: tests of validity and reliability*, in: Hausman J.A. (edited by) *Contingent valuation. A critical assessment*, Amsterdam, North-Holland.

EEA (European Environment Agency) (2002) *Emission of atmospheric pollutants in Europe 1990-1999*, Copenhagen, EEA; Luxembourg, Office for official publications of the European Communities.

EMEP (Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe) (2004) *EMEP assessment report. Part I: European perspective*, Oslo, Norwegian Meteorological Institute.

EUROPEAN COMMISSION (1995a) *ExternE - Externalities of energy*, v.2: *Methodology*, Bruxelles, European Commission.

EUROPEAN COMMISSION (1995b) *ExternE - Externalities of energy*, v.4: *Oil & Gas*, Bruxelles, European Commission.

EUROPEAN COMMISSION (1999a) *ExternE - Externalities of energy*, v.7: *Methodology 1998 update*, Bruxelles, European Commission.

EUROPEAN COMMISSION (1999b) *ExternE - Externalities of energy*, v.10: *National implementation*, Bruxelles, European Commission.

EUROPEAN COMMISSION - Directorate General for Research (2003) *External costs. Research results on socio-environmental damages due to electricity and transport*, Luxembourg, Office for official publications of the European Communities.

EUROPEAN COUNCIL (1999) *Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air*, «Official Journal of the European Communities», 29 June, 41-46.

FASTRUP B. *et al.* (2000) *Cloud proposal. A study of the link between cosmic rays and clouds with a cloud chamber at the CERN Ps*, CERN/SPSC 2000-021 SPSC/P317.

FEEM (Fondazione Eni Enrico Mattei) (1997) *ExternE National implementation. Italy*, Bruxelles, European Commission, Final report to European Commission, contract JOS3-CT95-0010.

FREEMAN A.M. III (1993) *The measurement of environmental and resource values: theory and methods*, Washington (D.C.), Resources for the Future.

HANEMANN M.W. (1991) *Willingness to pay and willingness to accept: how much can they differ?*, «American Economic Review», 81, 635-647.

HAUSMAN J.A. (edited by) (1993) *Contingent valuation. A critical assessment*, Amsterdam, North-Holland.

HAYWARD S.F. (2004) *Index of leading environmental indicators*, San Francisco (CA), Pacific Research Institute.

HOROWITZ J.K. MCCONNELL K.E. (2002) *A review of WTA/WTP studies*, «Journal of Environmental Economics and Management», 44, 426-447.

KAHNEMAN D., TVERSKY A. (1979) *Prospect theory: an analysis of decisions under risk*, «Econometrica», 47, 263-291.

KRUTILLA J. (1967) *Conservation reconsidered*, «American Economic Review», 57, 777-786.

MARKANDYA A., PEARCE D. (1991) *Development, the environment, and the social rate of discount*, The World Bank Research Observer, v.6, 137-152.

MISHAN E.J (1971) *The postwar literature on externalities: an interpretative essay*, «Journal of Economic Literature», 9, 1-28.

MITCHELL R.C., CARSON R.T. (1989) *Using surveys to value public goods: the contingent valuation method*, Washington (D.C.), Resources for the Future.

NOAA (US National Oceanic and Atmospheric Administration) (1993) *Report of the NOAA panel on contingent valuation*, «Federal Register», 58, 4602-4614.

NRC (US National Research Council) - Committee on oil in the sea: inputs, fates and effects (2003) *Oil in the sea III: inputs, fates and effects*, Washington (D.C.), The National Academy Press.

OATES W.E. (edited by) (1994) *The economics of the environment*, Aldershot, Elgar.

PARFIT D. (1983) *Energy policy and further future: the social discount rate*, in: McLean D., Brown P. (edited by), *Energy and the future*, Totowa (NJ), Rowman and Littlefield.

PEARCE D.W., TURNER R.K. (1990) *Economics of natural resources and the environment*, New York, Harvester Wheatsheaf.

PEARCE D.W. *et al.* (1990) *Sustainable development. Economics and environment in the third world*, Aldershot, Elgar.

PIGOU A. (1920) *The economics of welfare*, London, Macmillan.

SCITOVSKY T. (1954) *Two concepts of external economies*, «The Journal of Political Economy», 62, 143-151.

SEIP K., STRAND J. (1992) *Willingness to pay for environmental goods in Norway: a contingent valuation study with real payment*, «Environmental and Resource Economics», 2, 91-106.

SHOGREN J.F. *et al.* (1994) *Resolving differences in willingness to pay and willingness to accept*, «American Economic Review», 84, 255-270.

SOLOW R. (1986) *On the intergenerational allocation of natural resources*, «Scandinavian Journal of Economics», 88, 141-149.

STROTZ R. (1956) *Myopia and inconsistency in dynamic utility maximisation*, «Review of Economic Studies», 23, 165-180.

VINER J. (1931) *Cost curves and supply curves*, Wien, Springer.

WATSON R.T. *et al.* (edited by) (2001) *Climate change 2001. Synthesis report*, Cambridge-New York, Cambridge University Press.

WCED (World Commission on Environment and Development) (1987) *Our common future*, New York, Oxford University Press.

WEIKARD H.P. (2002) *The existence value does not exist and non-use values are useless*, in: *Proceedings of the European Public Choice Society annual meeting*, Belgirate (Lago Maggiore, Italy), 4-7 April.

WHOE (World Health Organization Europe) (2002) *Health impact assessment of air pollution in the eight major Italian cities*, WHOE.

ENZO DI GIULIO

Eni Corporate University - Scuola Enrico Mattei
San Donato Milanese, Milano, Italia

4.1

Strutture del mercato e politiche dei prezzi nell'industria del petrolio e del gas: il caso del petrolio

4.1.1 Introduzione

Il prezzo del greggio e i sistemi usati per determinarlo sono stati oggetto di costante interesse quantomeno a partire dalla fine della Seconda Guerra Mondiale. A seguito della sconfitta delle forze dell'Asse nel 1945, il controllo del petrolio mondiale passò a sette grandi società petrolifere integrate. I prezzi imposti da queste società sui prodotti destinati alle nazioni in via di ricostruzione dopo le distruzioni della guerra scontentarono molti governi (Adelman, 1972; Levy, 1982; Skeet, 1989). L'interesse per i prezzi del greggio aumentò enormemente quando questi quadruplicarono, il petrolio iniziò a scarseggiare e i paesi esportatori cominciarono a esercitare un ruolo dominante sul mercato dopo la Guerra del Kippur e l'embargo arabo del 1973.

Nei successivi quarant'anni il prezzo del greggio ha continuato a essere al centro dell'attenzione anche quando il mercato petrolifero è cambiato, trasformandosi da mercato dominato da un «cartello improvvisato» (Adelman, 1993) in un autentico mercato dei beni in cui i prezzi sono 'scoperti' attraverso gli scambi nei mercati organizzati dei future e nei mercati meno formali *over-the-counter*. Durante questi anni, un gruppo di produttori di petrolio ha cercato di influenzare i prezzi, a volte con successo a volte senza riuscirvi.

In questo contributo ricostruiremo le teorie formulate per spiegare il modo in cui si determina il prezzo del petrolio, mettendole a confronto con gli sviluppi effettivi del mercato. Da questo confronto risulta che tali teorie, elaborate quasi sempre per spiegare eventi passati, non sono in grado di offrire previsioni attendibili per il futuro.

Esamineremo innanzitutto alcune teorie economiche relative al modo in cui vengono fissati i prezzi del petrolio. Nel corso di mezzo secolo tali teorie sono diventate sempre più complesse, ma tutte, dalle più semplici alle più sofisticate, presentano una caratteristica in comune: danno luogo a previsioni pessimistiche.

Nel paragrafo successivo esamineremo le teorie del coordinamento oligopolistico e dei prezzi amministrati. Le spiegazioni proposte dagli economisti comportamentisti si basano sulla comprensione della struttura del mercato più che su rigorosi modelli teorici. A volte questo approccio ha dato risultati migliori, ma neppure le sue previsioni si sono dimostrate valide. La difficoltà di prevedere l'andamento dei prezzi del petrolio deriva dalla trasformazione del petrolio in un bene economico. I teorici che formulano complessi modelli oligopolistici per spiegare la determinazione del prezzo del petrolio trascurano invariabilmente il fatto che i prezzi del greggio sono determinati da un rapporto di arbitraggio tra il greggio e i prodotti derivati. La natura eterogenea del greggio, la dispersione geografica delle riserve, i mutamenti della domanda relativa dei prodotti petroliferi e la mancanza di una completa integrazione verticale rendono quasi impossibile un controllo costante dei prezzi del greggio. Di fatto, i tentativi di controllare i mercati sono destinati a sicuro fallimento quando la capacità eccedente si esaurisce in un qualche punto della catena distributiva.

Esamineremo, infine, il modo in cui l'OPEC ha reagito al mutare delle condizioni e l'influenza che l'Organizzazione ha avuto sull'andamento dei prezzi.

4.1.2 Le teorie economiche sulla determinazione dei prezzi nell'industria petrolifera

Esiste una vasta letteratura sul modo in cui vengono determinati i prezzi del petrolio, ma gran parte degli studi ha perso ogni valore non appena pubblicati. Gli economisti negli ultimi quarant'anni hanno proposto vari modelli di determinazione del prezzo del petrolio, mostrando in che modo un cartello petrolifero dovrebbe allocare la

produzione. Questi modelli saranno sintetizzati di seguito. La nostra analisi però non comincerà con i lavori pubblicati dopo l'embargo del 1973, bensì con un testo apparso 27 anni prima.

Le prime teorie sulla determinazione del prezzo del petrolio

Fu Frankel a individuare il problema fondamentale dei produttori di petrolio: l'abbondanza. Egli mostrò come l'industria petrolifera si sia in genere trovata in una situazione in cui l'offerta di petrolio sul mercato è superiore alla domanda. Frankel riconobbe inoltre un fatto che sfuggì alla maggior parte degli economisti dei trent'anni successivi, e cioè che l'industria ha bisogno di controllare sia il volume della produzione di greggio, sia la costruzione di raffinerie: «Le grandi società, come abbiamo visto ripetutamente, desiderano sempre una certa stabilità del mercato. In questo particolare caso la desiderano più che mai, in quanto sanno che improvvise impennate del flusso di produzione creano condizioni favorevoli al proliferare nelle vicinanze dei giacimenti di piccole raffinerie, pronte a cogliere al volo l'occasione che si offre dove e quando le raffinerie locali abbassino alcuni prezzi al di sotto della media nazionale» (Frankel, 1946).

Frankel accenna all'esistenza di una fondamentale relazione di arbitraggio alla base dell'economia del petrolio: il legame tra il valore dei prodotti petroliferi per i compratori e i prezzi che le raffinerie sono disposte a pagare per il greggio. In un mercato concorrenziale, le raffinerie non dovrebbero essere disposte a pagare per un barile di greggio più di quanto potrebbero ricavare dal valore dei prodotti derivati dal greggio e venduti all'ingrosso (Adelman, 1972).[1]

Frankel sottolineava come sia nell'interesse delle multinazionali impedire che siano costruite e messe in funzione troppe raffinerie. Ciò comporterebbe infatti una diminuzione dei prezzi del prodotto e di conseguenza una diminuzione del prezzo che i raffinatori sono disposti a pagare per il greggio. Frankel osservava inoltre come una certa forma di controllo sulla produzione di greggio sia necessaria al fine di limitare la potenziale caduta dei prezzi del petrolio qualora l'offerta da parte dei raffinatori mondiali sia superiore alla domanda attuale ai prezzi correnti. Prima della Seconda Guerra Mondiale, notava Frankel, le grandi multinazionali del petrolio (Standard Oil of New Jersey, Shell e British Petroleum) erano state le grandi livellatrici del mercato: «Il controllo pressoché totale di giacimenti cruciali come quelli del Venezuela, della Persia e dell'Iraq rese loro possibile aprire e chiudere i rubinetti della produzione a seconda delle richieste del mercato» (Frankel, 1946).

Con grande lungimiranza, Frankel previde già nel 1944 la necessità di un accordo mondiale sul petrolio. Osservando che alcune delle potenze vittoriose avevano proposto di creare un cartello del petrolio, Frankel suggeriva in sostanza un accordo tra produttori e consumatori per mantenere relativamente stabile il prezzo del petrolio. Nel 1944 Gran Bretagna e Stati Uniti stipularono un accordo di questo tipo (che secondo alcuni potrebbe considerarsi un accordo di cartello), contenente il seguente paragrafo: «I Governi degli Stati Uniti e del Regno Unito riconoscono che i rifornimenti di petrolio devono essere assicurati dalle varie aree produttrici del mondo, tenendo in debita considerazione fattori quali le riserve disponibili, l'esistenza di pratiche ingegneristiche consolidate, i fattori economici rilevanti nonché gli interessi dei paesi produttori e consumatori, e con l'obiettivo di soddisfare pienamente una domanda in espansione» (Frankel, 1946).

L'idea proposta non era molto diversa da quella avanzata da John Maynard Keynes per stabilizzare il prezzo di vari beni nel secondo dopoguerra. Keynes era interessato alle piccole oscillazioni di breve periodo dei prezzi e ai cicli economici. Egli suggerì di creare delle scorte cuscinetto gestite da una organizzazione internazionale che avrebbe messo sul mercato i beni qualora i prezzi fossero saliti al di sopra di un determinato livello, e li avrebbe invece acquistati dai produttori qualora i prezzi fossero scesi al di sotto di un'altra soglia prestabilita. Keynes proponeva di finanziare questi stock di riserve attraverso un'unione creditizia internazionale, con caratteristiche simili a quelle del Fondo Monetario Internazionale (fondato due anni dopo la proposta di Keynes; McNicol, 1978). Il Presidente Franklin D. Roosevelt si oppose all'idea di un programma di stabilizzazione (Frankel, 1946).

Il periodo tra la fine della guerra e il 1960 fu caratterizzato da una diminuzione dei prezzi reali del petrolio a seguito delle scoperte di nuovi giacimenti in paesi come la Libia e l'Algeria. Il calo del prezzo indusse nel 1960 un gruppo di grandi nazioni produttrici a formare l'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (Organization of Petroleum Exporting Countries, OPEC). Come spiegava Levy, lo scopo dei paesi che aderirono all'OPEC era quello «di avere voce in capitolo e possibilmente di acquistare anche il controllo sui prezzi registrati del

[1] Thomas (1982) offre una spiegazione dettagliata dei meccanismi di calcolo: il prezzo che un raffinatore sarebbe disposto a pagare per un barile è definito *netback* (prezzo al netto dei costi di lavorazione e di trasporto). I *netbacks* sono calcolati in base al valore dei prodotti derivati da un barile di greggio, che si ottiene moltiplicando la quota percentuale di ciascun prodotto per il prezzo a pronti di tale prodotto e poi sottraendo i costi di raffinazione e di trasporto. Se un barile di petrolio produce due derivati, A e B, mescolati fisicamente nella proporzione di 66% per A e 33% per B, si dovrebbe moltiplicare il prezzo di A per 66 e aggiungervi il prezzo di B moltiplicato per 33.

petrolio greggio» (Levy, 1982).[2] Le nazioni dell'OPEC, affermava Levy, cercavano di creare un sistema di «razionamento proporzionale» (*prorationing*)[3] della produzione per aumentare i prezzi e incrementare i propri redditi. Questi controlli, sosteneva Levy, erano sconsigliabili e non necessari. In un paragrafo singolarmente profetico egli scriveva: «Il petrolio differisce notevolmente da altri beni primari in circolazione sul mercato internazionale, nel caso dei quali la produzione, i prezzi e l'occupazione sono incorsi in vistose oscillazioni nel giro di brevi periodi. Il petrolio, per contro, ha conosciuto una rapida e costante crescita della domanda e prezzi relativamente stabili, contribuendo in modo determinante ai profitti dei paesi produttori. Per tutte queste ragioni, e data anche la difficoltà di risolvere una serie di questioni politiche, è improbabile che nel prossimo futuro possa istituirsi uno schema di razionamento proporzionale efficace» (Levy, 1982).

Levy e la maggior parte degli autori che scriveva intorno agli anni Sessanta sembravano certi che gli sforzi dei produttori di petrolio per controllare il mercato e imporre prezzi più alti erano destinati al fallimento; avevano ragione. Adelman (1972) stima che i prezzi prevalenti sul mercato diminuirono sino al 1969. Tuttavia, non vi era una causa chiara di questo fenomeno. I mercati sembravano essere diventati più competitivi con l'ingresso di nuovi paesi produttori come la Libia, e anche i costi sembravano in diminuzione. Ad eccezione di Adelman, comunque, nessuno cercò di spiegare la caduta dei prezzi. Secondo questo autore, il ribasso era dovuto all'ingresso sul mercato di produttori a basso costo. I prezzi scesero fino a quando i produttori in questione non decisero di limitare la produzione e di far aumentare i prezzi: «Dalla Seconda Guerra Mondiale al 1973 la crescita della produzione in nuove aree produttrici di petrolio a basso costo superò di gran lunga quella verificatasi nelle aree ad alto costo. Ecco come un sistema concorrenziale agisce per risparmiare risorse. Poi accadde il contrario. I produttori a costo più basso (i membri dell'OPEC) ridussero investimenti e produzione, producendo solo i quantitativi che potevano vendere a prezzi correnti» (Adelman, 1995).

Adelman osservava, inoltre, che il comportamento delle nazioni produttrici smentiva molte teorie economiche. In particolare, i paesi produttori a suo avviso avrebbero alti tassi di sconto e dovrebbero quindi cercare una gratificazione immediata sotto forma di un aumento del profitto massimizzando la produzione. Egli concludeva mestamente: «Non c'è modo di spiegare l'innalzamento dei prezzi chiamando in causa l'aumento della domanda, l'offerta insufficiente, i mutamenti del tasso di sconto, o gli obiettivi politici. L'unica spiegazione sensata è che i venditori hanno raggiunto un qualche grado di controllo del mercato: hanno instaurato un monopolio» (Adelman, 1995).

Modelli di ottimizzazione della determinazione del prezzo del petrolio

Fu l'incremento dei prezzi nel 1973 ad attirare l'attenzione sul mercato petrolifero con il conseguente proliferare di studi che si proponevano di spiegare l'approccio dell'OPEC o le strategie che, secondo gli autori, l'OPEC avrebbe dovuto mettere in atto.

I primi tentativi di utilizzare la teoria economica per prevedere l'andamento dei prezzi del petrolio dopo l'escalation del 1973-74 applicavano al fenomeno la teoria classica del monopolio. Pindyck (1978) sviluppò un modello del prezzo ottimale nel quale i paesi dell'OPEC stabiliscono un piano dei prezzi che ottimizza i profitti attualizzati su un arco temporale dilatato. Nel modello di Pindyck il cartello si trova di fronte a una domanda netta di petrolio data dalla differenza tra una funzione di domanda dinamica per il consumo globale e una funzione di offerta dinamica per la 'frangia competitiva' (costituita dai paesi che non fanno parte dell'OPEC e che chiameremo d'ora in poi produttori non OPEC). La traiettoria ottimale dei prezzi nel tempo è determinata come somma dei profitti attualizzati. Il modello di Pindyck mette in luce i problemi connessi al tentativo di ottimizzare i prezzi. I risultati sono notevolmente influenzati dal tasso di sconto dei profitti. La previsione dei prezzi dipende chiaramente dal livello delle riserve. Nel modello di Pindyck si assume che le riserve siano note in anticipo, ma è evidente che ciò non accade in realtà. Esso offre anche una descrizione approssimativa del comportamento dell'OPEC.

Hnyilicza e Pindyck (1976) in un successivo articolo (di fatto pubblicato prima dell'articolo di Pindyck discusso sopra) esaminano il comportamento di mercato di un cartello a due parti. Gli autori analizzano un modello in cui il cartello è composto da due gruppi di membri: un gruppo di paesi risparmiatori (*saver*) e un gruppo di paesi spenditori (*spender*), che hanno cioè maggiore capacità d'investimento.[4] I paesi *saver* in questo modello avranno tassi di sconto inferiori e probabilmente riserve maggiori delle nazioni *spender*. Come nel modello proposto da Pindyck nel 1978, i due

[2] L'articolo fu pubblicato originariamente in «The Economist» del 19 agosto 1961 con il titolo *World oil in transition*.

[3] L'espressione «razionamento proporzionale» fu coniata negli anni Trenta, quando alcuni Stati degli Stati Uniti introdussero un sistema di regolamentazioni per il risparmio petrolifero. I produttori erano tenuti a ridurre la produzione di petrolio al di sotto della loro capacità per diminuire l'offerta sul mercato e stabilizzare di conseguenza i prezzi. La produzione era razionata da un'autorità governativa, nel senso che ai produttori era consentito estrarre solo una frazione della loro capacità produttiva di petrolio (Lovejoy e Homan, 1967).

[4] Nel primo gruppo i due autori includevano Arabia Saudita, Libia, Iraq, Abu Dhabi, Kuwait e Qatar, mentre classificavano come *spender* Iran, Venezuela, Indonesia, Algeria, Nigeria ed Ecuador.

autori calcolano le traiettorie ottimali dei prezzi, arrivando alla conclusione che saranno assai simili a quelle previste dal modello monopolistico se le quote di produzione sono fisse. I risultati cambiano, però, al variare delle quote. Hnyilicza e Pindyck concludono con la seguente osservazione straordinariamente profetica: «Al fine di predire la reazione del cartello ai futuri tagli della produzione [richiesti dai membri del cartello per raggiungere una determinata traiettoria dei prezzi] è essenziale tener conto del fatto che il cartello è formato da produttori con interessi in certa misura differenti» (Hnyilicza e Pindyck, 1976).

Eckbo (1975) offrì una variante del modello di Hnyilicza e Pindyck in cui il percorso ottimale dei prezzi è calcolato considerando l'OPEC un monopolista tipico. Tuttavia, l'approccio di Eckbo si differenzia dal precedente i quanto egli divide l'OPEC in tre gruppi: quello dei massimizzatori del prezzo (per es. Iran, Venezuela, Algeria), una frangia espansionistica (costituita dalle nazioni che hanno bisogno di un maggior reddito e quindi vogliono aumentare la produzione), ossia Indonesia, Nigeria, Iraq ed Ecuador, e il nocciolo duro (per es. Arabia Saudita, Kuwait, Libia). Eliminando l'offerta dei primi due gruppi, lo studioso calcola una traiettoria dei prezzi per i membri del nocciolo duro. I prezzi ottimali per paesi come l'Arabia Saudita, che hanno risorse cospicue e tassi di sconto inferiori, saranno inferiori a quelli dei paesi del primo o del secondo gruppo.

Basandosi sull'esperienza dei successivi otto anni, in cui si ebbe il secondo incremento del prezzo del petrolio, e riconoscendo l'insuccesso dei modelli di ottimizzazione del tipo di quello formulato da Pindyck, Teece offrì un modello alternativo. A suo avviso «i modelli che assimilano l'OPEC a un classico cartello che massimizza la ricchezza, caratterizzato da ampie collusioni e comportamenti coordinati, si sono rivelati insoddisfacenti» (Teece, 1982). Nel modello alternativo proposto da Teece alcuni membri chiave dell'OPEC determinano il volume della produzione petrolifera sulla base delle proprie necessità di bilancio. Il modello prevede che queste nazioni diminuiranno la produzione quando i prezzi aumentano al fine di conservare riserve per il futuro. Per alcuni paesi dell'OPEC viene quindi prevista una «curva dell'offerta inclinata negativamente». Per suffragare la sua teoria Teece fa riferimento alle politiche di produzione di vari Stati dell'OPEC dal 1970 al 1980, osservando che le nazioni identificate come membri chiave non hanno violato le quote loro assegnate quando se ne è presentata l'opportunità. Inoltre, afferma Teece, questi paesi hanno tenuto riserve maggiori, pur avendo costi di produzione inferiori.[5]

Analizzando i vari tentativi di individuare le strategie ottimali dei prezzi del petrolio, Moran dal canto suo arriva alla conclusione che i modelli di ottimizzazione o di massimizzazione della ricchezza per spiegare l'aumento del prezzo del petrolio sono irrealistici: «L'applicabilità di questi modelli al mondo reale dipende dalla capacità dei membri coinvolti che perseguono il proprio interesse di identificare le traiettorie della produzione e dei prezzi che renderebbero controproducenti le loro attività» (Moran, 1982). Più specificamente, Moran osserva che la strategia dei prezzi bassi raccomandata dai modelli di ottimizzazione per l'Arabia Saudita potrebbe creare enormi pressioni sul paese in questione da parte dei paesi che mirano a prezzi più alti. Sebbene Moran non lo dica esplicitamente, uno di questi paesi era l'Iran, che sino al 1979 era militarmente in grado di minacciare l'Arabia Saudita. La contrattazione politica, secondo Moran, è un fattore altrettanto importante quanto l'ottimizzazione nella determinazione dei prezzi.

Tuttavia prima di abbandonare totalmente l'assunto che i prezzi del petrolio siano fissati mediante un qualche tipo di processo di ottimizzazione, bisognerebbe considerare i fattori che i modelli discussi in precedenza hanno trascurato. Due sono di evidenza immediata: i modelli di ottimizzazione non tengono conto in primo luogo del fattore di incertezza e in secondo luogo delle variazioni delle scorte. Inoltre, tali modelli trascurano l'importanza di fattori quali la dispersione geografica dei produttori e l'eterogeneità del petrolio grezzo.

L'incapacità di tener conto dei fattori di incertezza si rivela una carenza fondamentale di quasi tutti i modelli che si prefiggono di indicare la strategia ottimale dei prezzi per i paesi esportatori di petrolio. Nella maggior parte dei casi, essi assumono come costanti fattori quali la domanda, la produzione dei paesi che non fanno parte del cartello, le riserve e la stabilità politica delle nazioni del cartello e degli altri paesi. Di fatto, è possibile mettere in discussione ciascuno di questi assunti.

Il grado maggiore di incertezza riguarda il livello della domanda. Nel modello proposto da Pindyck (1978) e Hnyilicza e Pindyck (1976) la domanda globale è sensibile all'andamento dei prezzi. Di conseguenza, un aumento del prezzo nei loro modelli di ottimizzazione comporta una riduzione del consumo, che induce i produttori a diminuire la produzione. Ammettere che la domanda sia influenzata dal prezzo è un buon punto di partenza. Tuttavia la domanda globale di petrolio è influenzata da almeno altri due fattori: il livello dell'attività economica e la possibilità che il petrolio sia sostituito da fonti energetiche alternative (compreso il risparmio). Nessun modello tiene conto di questi fattori di incertezza.

[5] Sotto molti aspetti, i paesi che hanno i costi di produzione più bassi sarebbero i produttori dominanti in termini di quota di mercato in un classico cartello che massimizza la ricchezza.

A distanza di 30 anni, comunque, gli economisti devono prendere atto del fatto che l'attività economica e l'uso di carburanti sostituitivi hanno avuto un ruolo importante nel determinare i prezzi del petrolio. Per es., il consumo globale di petrolio al di fuori dell'ex Unione Sovietica è diminuito in termini assoluti dal 1979 al 1984 ed è tornato ai livelli del 1979 solo nel 1989. Il calo del consumo fu determinato in larga misura dall'adozione di politiche monetarie estremamente restrittive da parte dell'US Federal Reserve Board (Fed). Le politiche della Fed portarono a una recessione e a una riduzione del consumo petrolifero. La domanda di petrolio fu influenzata negativamente anche dall'attuazione di una serie di programmi di risparmio energetico nelle nazioni industrializzate. Qualsiasi cartello che cerchi di ottimizzare i prezzi deve perlomeno ri-ottimizzare di frequente i propri modelli.

Un secondo fattore di incertezza riguarda le riserve che si ritiene siano disponibili per il mercato possedute dai paesi del cartello e dai produttori della frangia competitiva. Nel loro articolo del 1976, Hnyilicza e Pindyck osservavano che i mutamenti nel livello delle riserve influenzavano i loro risultati. Tuttavia, né loro né altri analisti, come Eckbo, previdero il radicale cambiamento verificatosi nelle riserve o nella tecnologia tra la metà degli anni Settanta e l'inizio del 21° secolo. Come ha ribadito ripetutamente Adelman (1995), il livello delle riserve non è costante, ma aumenta col migliorare delle tecnologie. Le previsioni di un esaurimento della risorsa formulate di frequente in passato si sono invariabilmente rivelate erronee.

Un terzo fattore di incertezza che i modelli di ottimizzazione non considerano (e non possono considerare) è costituito dai mutamenti della situazione politica sia nei paesi produttori, sia nei paesi consumatori. Nessuno dei modelli proposti negli anni Settanta previde i mutamenti politici che si verificarono in Iran, né il crollo dell'Unione Sovietica. Eppure entrambi gli eventi ebbero un impatto enorme sui mercati petroliferi mondiali.

Nel migliore dei casi, i modelli di ottimizzazione sono utilizzabili solo a patto che i membri del cartello sottopongano a frequenti revisioni la strategia ottimale indicata per tener conto delle incertezze relative alla domanda, alle riserve e ai mutamenti politici. Un altro difetto dei modelli di ottimizzazione dei prezzi è che essi non tengono conto dei livelli delle scorte. Gli economisti hanno da tempo riconosciuto che le scorte hanno un ruolo essenziale nel determinare i livelli e le traiettorie dei prezzi. Il rapporto tra prezzi e livelli delle scorte fu analizzato già nel 1949 da Working. Williams (2001) afferma che il tipo di relazione stabilita per la prima volta da Working si può riscontrare per qualsiasi tipo di bene e Verleger (1990) ha quantificato per primo questa relazione per il petrolio.

Un importante studio di Williams e Wright evidenzia le complicazioni che incontrano modelli di ottimizzazione quando si tiene conto del livello delle scorte. I due autori esaminano i problemi delle autorità politiche qualora cerchino di stabilizzare, non di ottimizzare, il prezzo di un bene quando i livelli di offerta e domanda sono incerti e il bene in questione può essere accantonato in scorte. Essi dimostrano che le scorte si esauriranno con probabilità 1 e che quando le scorte si esauriscono i prezzi salgono a livelli estremamente alti, se non all'infinito (Williams e Wright, 1991).

Molti dei risultati presentati da Williams e Wright possono essere applicati alla determinazione della strategia del cartello e all'ottimizzazione dei prezzi del petrolio semplicemente cambiando la funzione obiettivo da ottimizzare. Il caso considerato dai due autori è quello di un mercato in cui le autorità ottimizzano il benessere congiunto di produttori e consumatori. Operando una semplice sostituzione con una funzione di ottimizzazione utilizzata da Pindyck o da Hnyilicza e Pindyck si avrà una soluzione per il cartello. Questo modello non produrrà una funzione uniforme del prezzo, ma indicherà deviazioni periodiche a seconda che le scorte diminuiscano o diventino eccedenti a seguito di una caduta della domanda. Un andamento simile si è potuto osservare nei mercati petroliferi per buona parte degli ultimi trent'anni.

Infine, i modelli di ottimizzazione non tengono conto della dispersione geografica né della natura eterogenea del petrolio grezzo, di cui esistono varietà di diversa qualità. Tuttavia, le differenze geografiche e qualitative imprimono al mercato distorsioni che complicano il processo di ottimizzazione, in particolare per il fatto che le varietà di greggio qualitativamente migliori e più vicine al mercato di solito sono prodotte dai paesi del cartello che hanno maggiori probabilità di disattendere gli accordi stipulati.

La Nigeria, per es., rientra nella categoria che Eckbo definisce frangia espansionista, oltre a produrre una varietà di greggio leggero di alta qualità che può essere fatto arrivare ai raffinatori statunitensi ed europei in tempi più brevi rispetto al petrolio di qualità inferiore del Medio Oriente. Ciò consente alla Nigeria di ricavare maggior valore aggiunto dal suo petrolio e costituisce un incentivo per il paese a violare gli accordi relativi alle quote di produzione stipulati con gli altri paesi dell'Organizzazione.

Un altro esempio è costituito dal Venezuela. Questo paese è ancora più vicino della Nigeria agli Stati Uniti, ma il suo greggio è qualitativamente inferiore a quasi tutti gli altri per la sua pesantezza e l'alto tenore di zolfo. A partire dal 1985, il Venezuela ha cercato di ovviare a questo problema qualitativo acquistando raffinerie dagli Stati Uniti e modificandole con un impianto speciale per la lavorazione del suo greggio pesante. Prima dell'elezione del presidente Chavez i dirigenti dell'industria petrolifera venezuelana affermavano che queste raffinerie

consentivano loro di aumentare la produzione ignorando le quote imposte dall'OPEC.[6]

In teoria, il cartello potrebbe superare gli ostacoli rappresentati dalla dispersione geografica e dalla natura eterogenea del greggio, ma nella pratica essi appaiono insormontabili. Come osserva Moran, la realtà della politica e dei rapporti tra gli uomini rende impossibile questo obiettivo, e ciò spiega il fallimento dei modelli di ottimizzazione. Il problema è stato descritto in modo particolarmente pregnante da Adelman nel suo articolo del 1980 *The clumsy cartel* (Adelman, 1993), in cui spiegava che in periodi di capacità eccedente l'Organizzazione subiva il peso negativo delle pressioni da parte degli altri membri. Poiché l'Arabia Saudita stava organizzando un cartello con strumenti grossolani Adelman così si esprimeva: «Non sono in grado di indicare il livello del prezzo di monopolio ottimale nel lungo periodo. Se mai si avesse sentore che il cartello vi si avvicina, ciò costituirebbe per esso un pericolo reale. Senza grandi margini per aumentare i prezzi al consumatore, una tariffa *ad valorem* sul petrolio risulterebbe in una deduzione dai profitti del cartello. Al limite, il flusso di petrodollari potrebbe essere interamente dirottato verso i governi dei paesi consumatori» (Adelman, 1993).

Altre teorie per la determinazione dei prezzi del petrolio

I modelli di ottimizzazione presentano il vantaggio di offrire una spiegazione semplice e unitaria del modo in cui sono determinati i prezzi. Tuttavia presentano uno svantaggio: non funzionano! L'insuccesso dei modelli di ottimizzazione ha indotto gli economisti a cercare approcci meno eleganti ma più efficaci per prevedere il modo in cui vengono determinati i prezzi del petrolio. Queste analisi di solito si focalizzano sulle decisioni di produzione adottate dall'OPEC, assumendo implicitamente che l'organizzazione cerchi indirettamente di stabilire i prezzi, ma riconoscendo nello stesso tempo le incertezze del mercato. Questo approccio rappresenta un significativo passaggio dal piano della pura teoria a quello della realtà.

L'approccio adottato dai realisti può essere analizzato attraverso una comparazione con il problema del monopolio nei termini in cui è formulato dalla teoria economica. Nei modelli teorici, i produttori determineranno una sequenza di prezzi (P_t) e di quantità (Q_t) che devono essere prodotte dai singoli membri nel tempo affinché tutti i membri del cartello massimizzino il valore attualizzato dei loro profitti, dati i differenti tassi di sconto dei paesi del cartello, la domanda totale, le riserve e la produzione attesa dei paesi non OPEC. I realisti, d'altro canto, assumono che i membri del cartello cercheranno di stabilire la produzione e di osservare l'andamento dei prezzi, cambiando le quote di produzione dei singoli membri quando i prezzi osservati si discostano dall'obiettivo desiderato. Questo approccio elimina la necessità di prendere in considerazione le differenze geografiche e qualitative menzionate in precedenza, e riconosce altresì la necessità di frequenti adeguamenti della strategia.

Griffin (1985) ha esaminato empiricamente quattro ipotesi alternative per spiegare il comportamento dell'OPEC nella determinazione dei prezzi. Utilizzando i dati relativi alla produzione dei singoli paesi, egli ha cercato di stabilire se le nazioni seguissero: *a*) un approccio basato sulle quote di mercato; *b*) un modello concorrenziale; *c*) un modello basato sui diritti di proprietà;[7] *d*) un modello di massimizzazione delle entrate. Griffin trovò che tutti i modelli, tranne quello delle quote di mercato, non si adattavano alla maggioranza dei membri dell'OPEC. Il modello delle quote di mercato per contro era valido per dieci degli undici membri.

Teece, Sunding e Mosakowski (1993), pur apprezzando l'approccio di Griffin, obiettarono che i risultati dipendono dalla specificazione empirica del modello. Come riferisce Gately (1984), una ricerca inedita di Jones, che estendeva l'insieme dei dati, arrivava alla conclusione che il modello delle quote di mercato era in grado, nonostante tutto, di spiegare in modo migliore il comportamento del mercato petrolifero. Gately cita anche una ricerca di Moran, secondo il quale il mercato petrolifero si sarebbe trovato in una fase di transizione. L'OPEC aveva ereditato una situazione in cui le società petrolifere multinazionali avevano messo a punto meccanismi di controllo «sovranazionali» per poi «distruggerli sistematicamente». In questo sistema sopranazionale, le società multinazionali (in particolare i proprietari dell'Aramco) operavano con un sistema di votazione a maggioranza qualificata che impediva a qualunque membro di aumentare la produzione (Gately, 1984).

Gately paragona la situazione dell'OPEC a quella dei giocatori di fronte al dilemma del prigioniero. Ogni membro dell'OPEC trae vantaggio se tutti gli altri rispettano i livelli di produzione definiti di comune accordo, così come tutti i prigionieri traggono vantaggio se nessuno di essi coopera con le autorità. Se però un numero sufficiente di paesi dell'OPEC superasse le quote stabilite, sarebbe più vantaggioso per tutti non rispettare gli accordi. Questa probabilità è peraltro ridotta dal fatto che si

[6] In un'intervista rilasciata al *Weekly Petroleum Argus* il 15 dicembre 1997 un anonimo portavoce del Governo dichiarò: «Per anni si è parlato di quote, ma ogni paese dell'OPEC fa quello che gli pare. Piuttosto che continuare questo gioco dobbiamo stabilire una nuova agenda». Secondo quanto riferiva l'*Argus*, il Venezuela produceva 3,3 miliardi di barili al giorno, nonostante la sua quota fosse di 2,5 milioni di barili.

[7] Il modello si propone di stabilire se la quota di produzione di un paese produttore in termini di percentuale del prodotto nazionale aumenti al crescere della produzione.

gioca più di una volta e i giocatori finiscono per imparare a conoscere il comportamento delle controparti.

Smith (2002) esamina l'evoluzione dell'andamento dei prezzi e il comportamento dei membri dell'OPEC. Analizzando i test di verifica delle ipotesi alternative sulla struttura del mercato, lo studioso arriva alla conclusione che nessuna di esse è soddisfacente. Il mercato del petrolio, a suo avviso, non è un mercato concorrenziale, né presenta le caratteristiche dei modelli standard sviluppati dagli economisti, quale può essere un oligopolio o un monopolio di Stackelberg o di Cournot. Servendosi di ingegnosi e potenti test statistici, Smith arriva alla conclusione che la produzione petrolifera dell'OPEC è stata dominata da un cartello burocratico e che non vi sono elementi sufficienti per suffragare l'ipotesi che l'Arabia Saudita abbia avuto il ruolo di produttore dominante all'interno del cartello.

Il concetto di cartello burocratico introdotto da Smith per caratterizzare l'OPEC costituisce un nuovo, stimolante punto di partenza. Come spiega lo stesso Smith: «Anziché un cartello privo di attriti tra i suoi membri, immaginiamo un sindacato di produttori collusi che devono sostenere l'onere dei costi di transazione, ossia un cartello burocratico. In questo modello, le difficoltà di raggiungere il consenso su eventuali proposte di cambiamenti della produzione (e della conseguente redistribuzione dei profitti) costituisce un costo supplementare. Tali costi di transazione potrebbero avere maggior peso di qualsivoglia beneficio raggiunto mediante una riallocazione della produzione, a meno che la riallocazione proposta non sia sostanziale e si preveda durevole. Inoltre, è probabile che i costi del raggiungimento del consenso siano maggiori quando gli adeguamenti proposti sono di tipo compensativo anziché andare in direzioni parallele» (Smith, 2002).

Smith verifica tale ipotesi esaminando la frequenza con cui i paesi dell'OPEC modificano la propria produzione per compensare i cambiamenti di quella di altri paesi membri e per controbilanciare le oscillazioni della produzione dei paesi non OPEC. A suo avviso, è improbabile che un cartello burocratico attui molte modifiche tra i propri membri, mentre reagirebbe a eventuali mutamenti da parte dei paesi non OPEC. «Molti shock temporanei che potrebbero indurre i membri di un cartello privo di attriti a modificare i livelli di produzione saranno a buon diritto ignorati fino a quando non si accumulano raggiungendo un livello tale da giustificare il costo di una decisione cooperativa di modificare lo *status quo*» (Smith, 2002). I calcoli di Smith confermano questo risultato, ed egli conclude: «L'OPEC è molto più che un oligopolio non cooperativo, ma molto meno di un cartello concorde. È necessario respingere con fermezza tutte le spiegazioni tradizionali del comportamento dell'OPEC (come il modello competitivo, di Cournot, dell'azienda dominante, ecc.) tranne l'ipotesi che l'OPEC agisca come un cartello burocratico, ossia come un'impresa cooperativa gravata dai costi di ottenere il consenso tra i membri, e quindi parzialmente ostacolata nel perseguimento del bene comune» (Smith, 2002).

Chi ha seguito attentamente gli sviluppi intervenuti nei mercati petroliferi mondiali negli ultimi trent'anni concorderà con questa analisi, ma troverà inverosimile la conclusione relativa al ruolo dell'Arabia Saudita. Secondo Smith: «Non vi sono elementi sufficienti per suffragare l'ipotesi che l'Arabia Saudita abbia avuto il ruolo di produttore dominante all'interno del cartello, sebbene tale possibilità non possa essere formalmente esclusa. Se l'Arabia Saudita ha effettivamente svolto tale ruolo, si può perlomeno affermare che non lo ha fatto con sufficiente vigore o costanza da risultare evidente nei dati» (Smith, 2002).

Questa conclusione è palesemente errata. Di fatto, sebbene infrequenti, le azioni dell'Arabia Saudita hanno esercitato un'enorme influenza sull'evoluzione dei prezzi del petrolio dopo il 1973, in particolare a partire dal 1980. In realtà esiste una correlazione precisa tra i cambiamenti nelle politiche petrolifere dell'Arabia Saudita e i mutamenti chiave nei regimi dei prezzi. Dal 1973 al 1985 i paesi esportatori di petrolio seguivano la prassi dei prezzi registrati o ufficiali per il greggio. Tranne che nei periodi di perturbazioni nel mercato (come ciò che si verificò nel 1979 in concomitanza con il crollo della produzione iraniana), i membri dell'organizzazione in genere stabilivano prezzi ufficiali del petrolio nell'ambito dei loro incontri ufficiali.

Nel tentativo di sostenere questo sistema dei prezzi registrati, tra il 1981 e il 1985 l'Arabia Saudita concesse quote di mercato ad altri produttori. In questo periodo, la produzione saudita diminuì da oltre 10 milioni di barili al giorno a 2,3 milioni di barili al giorno, mentre il contributo del paese alla produzione totale dell'OPEC scese dal 42% al 16%.[8]

Nel 1985, l'Arabia Saudita abbandonò unilateralmente la politica dei prezzi registrati e offrì petrolio agli acquirenti sulla base del principio *to arrive*, cioè da concordare.[9] Il paese adottò questo sistema per recuperare parte della quota di mercato che aveva perduto quando non era riuscito a ottenere la cooperazione degli altri membri OPEC per diminuire la produzione. Questa decisione portò a un crollo dei prezzi, che in sei mesi passarono da oltre 30$ a meno di 10$ al barile.

Quando i prezzi scesero a meno di 10$ al barile all'inizio del 1999, l'Arabia Saudita costrinse altri paesi dell'OPEC a ridurre la produzione: «Non v'è dubbio che

[8] Il declino della produzione saudita i termini di quota di produzione OPEC in questi anni sembra contraddire l'idea di Smith secondo cui i membri di un cartello burocratico in genere non modificano la propria produzione per compensare i mutamenti nella produzione degli altri paesi membri.

[9] *To arrive pricing* è un'espressione gergale usata nel mercato delle merci (Williams, 1986).

Riyadh architettò l'accordo per la riduzione della produzione, raggiunse un'intesa con l'Iran, e persuase gli altri ad accettare. Ma per sicurezza, il Ministro del Petrolio Ali Naimi lasciò intendere che l'alternativa, e cioè che Riyadh aprisse semplicemente il rubinetto, non era una vuota minaccia. Si avviò un'intensa attività diplomatica quando il principe Abdullah in persona si rivolse ai membri del Gulf Cooperation Council in occasione dell'inaugurazione del giacimento di Shaybah, e contribuì a far sottoscrivere il patto alla maggior parte dei membri dell'OPEC, nonché al Messico, alla Norvegia e all'Oman» (*Saudi* […], 1999).

La cooperazione forzata (frutto di un ricatto) degli altri paesi dell'OPEC e di tre paesi produttori al di fuori dell'organizzazione, che accettarono una riduzione della produzione del 10%, è una prova definitiva del fatto che l'Arabia Saudita ha dominato il mercato mondiale del petrolio in momenti cruciali.

Il successo dell'intervento saudita emerge chiaramente dai dati relativi ai prezzi. Da un'analisi dei movimenti giornalieri dei prezzi del petrolio dal 1985 al 2003, risulta che dal 1985 al marzo del 1999 i prezzi ufficiali del WTI e del Brent hanno seguito un processo di regressione verso la media senza scostamenti. Il greggio WTI regredì verso una media di 18,84$ al barile, il Brent verso una media di 17,10$. A seguito dell'intervento dell'Arabia Saudita, il processo si è interrotto e i prezzi sono rimasti ben al di sopra dei due range di deviazione standard stabiliti nello studio in questione (Verleger, 2001). La conclusione che i prezzi del petrolio nel periodo in esame avevano registrato una regressione verso una media confermava altri risultati pubblicati da Dixit e Pindyck (1994).

L'interpretazione del comportamento dell'OPEC offerta da Smith, quindi, sembra essere la spiegazione migliore del modo in cui sono fissati i prezzi del petrolio, con una eccezione. Secondo Smith, i membri dell'OPEC cooperano in un cartello burocratico in cui vengono fissate periodicamente le quote di produzione e gli adeguamenti di tali quote sono relativamente costosi per i partecipanti. La produzione totale dell'Organizzazione è stabilita in modo tale da raggiungere nel tempo il livello dei prezzi desiderato.

Questa soluzione cooperativa funziona con l'acquiescenza dell'Arabia Saudita. Tuttavia, in almeno due occasioni i Sauditi sono intervenuti sul mercato quando il patto non raggiungeva obiettivi consoni con i loro interessi.

4.1.3 La trasformazione dell'industria petrolifera: dal coordinamento ai mercati dei beni

Nei trentacinque anni intercorsi tra il 1970 e il 2005, il mercato petrolifero mondiale si è trasformato, passando dalla relativa stabilità creata dalle società petrolifere multinazionali costituite in cartello, secondo la definizione di Blair (1976) allo status di un mercato dei beni in cui grandi istituzioni finanziarie, fondi di investimento e speculatori hanno voce in capitolo nella determinazione dei prezzi non meno dei consumatori, dei raffinatori e dei membri dell'OPEC. All'inizio del 21° secolo il ruolo dei produttori di petrolio, compreso l'OPEC, è diminuito d'importanza. Riducendo la produzione, l'OPEC potrebbe riuscire a sostenere i prezzi molto al di sopra del valore d'equilibrio di lungo periodo. Tuttavia l'OPEC e altri produttori hanno rifiutato di intraprendere passi per impedire ai prezzi di lievitare oltre tale livello. Di conseguenza, si è avuto un aumento del prezzo del petrolio che ha molte delle caratteristiche di una bolla speculativa.

La trasformazione ebbe inizio con la nazionalizzazione delle attività produttive possedute teoricamente dalle multinazionali che le avevano sviluppate.[10] Le grandi multinazionali avevano lavorato gran parte delle riserve mondiali prima della metà degli anni Sessanta, operando spesso in consorzi che producevano congiuntamente il petrolio estratto da un determinato paese. Per es., secondo i calcoli di Adelman (1972) nel 1950 le sette società producevano essenzialmente il 100% del petrolio estratto al di fuori dell'America del Nord e dell'Unione Sovietica. La quota controllata da queste società scese al 70% nella prima metà del 1969. Nella maggior parte dei paesi la produzione era gestita da una società operativa posseduta congiuntamente dalle multinazionali che avevano concessioni in quel paese. Per es., Esso, Chevron, Texaco e Mobil possedevano l'Aramco, la società che operava in Arabia Saudita, mentre BP e Gulf possedevano congiuntamente la società che operava in Kuwait.

Secondo Blair (1976) le regole stabilite dalle società per operare nei singoli paesi crearono un autentico, classico cartello attraverso un sistema di accordi restrittivi. I possessori di una data concessione avrebbero stabilito congiuntamente la produzione totale di un paese e a ogni azienda sarebbe stata assegnata una quota basata sulla sua proprietà. Ai membri era vietato estrarre quantitativi di petrolio superiori alla quota loro assegnata, oppure dovevano pagare un premio proibitivo per ogni

[10] Molti studiosi (tra cui Blair, 1976) concordano nel ritenere che il controllo del mercato avveniva attraverso le concessioni cedute alle sette grandi multinazionali del petrolio: Standard Oil of New Jersey (Exxon o Esso), Standard Oil of California (Chevron), Royal Dutch Shell (Shell Transport and Trading), Mobil, Gulf, British Petroleum (BT) e Texaco. Adelman (1972) ne aggiungeva una ottava, la Company National Francais (Total). Secondo alcuni studiosi dopo il 1973 un certo numero di società minori come Atlanic Richfield (Arco), Occidental, Standard Oil of Indiana (Amoco), Elf, Sun e Petrofina raggiunsero il rango delle major.

quantitativo extra. Adelman (1972) fornisce maggiori dettagli sull'Arabia Saudita, affermando che non vi erano sanzioni per chi estraeva quantitativi inferiori alla quota assegnata, mentre l'estrazione di un quantitativo superiore veniva multata.

Blair afferma che si verificava una situazione di controllo sulla produzione mondiale totale di petrolio in quanto ciascuna delle otto società operava in diversi paesi, creando una vera e propria rete attraverso cui i partecipanti potevano scambiare informazioni sull'offerta e sulla domanda. Di fatto, questa comunicazione mantenne i prezzi al di sopra dei costi, e ben al di sopra del livello che Blair riteneva avrebbe prevalso in condizioni di libero mercato. È questo il meccanismo che secondo Levy portò alla creazione di prezzi stabili (v. sopra). I dati relativi al mercato indicano che tale metodo stabilizzò i prezzi, conservando domanda e offerta in equilibrio. Come spiegava Adelman: «I governi sono meno in grado delle società di far funzionare con successo un cartello. Non solo non hanno l'esperienza delle aziende, ma mancano loro anche i contatti intersocietari a due livelli: quello della produzione e delle vendite del greggio (le *joint ventures*) e quello dei mercati del prodotto raffinato» (Adelman, 1972).

La nazionalizzazione degli interessi posseduti dalle multinazionali mise fine a questo fattore di stabilizzazione. A partire dalla metà degli anni Settanta, e soprattutto dopo il 1979, il freno alla produzione mondiale che in passato aveva garantito l'equilibrio tra domanda e offerta venne a mancare. I membri dell'OPEC cercarono di sostituire la struttura creata dalle società multinazionali con accordi per limitare la produzione. Per un certo periodo, questo tentativo ebbe successo. I paesi esportatori avrebbero offerto rifornimenti principalmente alle aziende che in passato avevano posseduto concessioni a prezzi ufficiali o con sconti sui prezzi ufficiali e, in generale, le società avrebbero acquistato il petrolio.

Fadhil Al-Chalabi, vicesegretario dell'OPEC dal 1978 al 1989, spiegava che a partire dal 1973 l'OPEC stabilì un prezzo di base o di riferimento. Il meccanismo di determinazione dei prezzi dell'OPEC sino alla fine del 1985 consistette nel fissare un prezzo minimo per il greggio di riferimento (sino ad allora l'Arabian Light 34° API ex Ras Tanura, chiamato il greggio di mercato dell'OPEC), al di sotto del quale nessun paese membro avrebbe dovuto vendere il suo greggio. Tale prezzo fu definito prezzo ufficiale di vendita, in base al quale erano fissati i prezzi di altri tipi di greggio, tenendo conto del valore relativo delle diverse varietà basato sulle differenze di qualità e provenienza geografica (Al-Chalabi, 1991).

Il sistema restò in funzione sino al 1985. Tuttavia, durante i 12 anni in cui i membri vi aderirono, ebbe scarso successo. Durante la recessione subito dopo il 1973, e nei quattro anni e mezzo successivi, molti paesi OPEC ebbero difficoltà a vendere il loro petrolio, in quanto il rallentamento dell'economia ridusse la domanda globale. Al-Chalabi (1982) descrive la confusione che regnò tra il 1978 e il 1981, quando il sistema dei prezzi ufficiali divenne sostanzialmente irrilevante a seguito del crollo della produzione iraniana e lo scoppio della guerra tra Iran e Iraq. In questo secondo periodo, alcuni paesi approfittarono della rigidità dei mercati petroliferi mondiali per aumentare i prezzi ben al di là del prezzo di mercato teorico fissato dall'OPEC. Una serie di burrascose riunioni intercorsero tra i membri dell'organizzazione tra il 1980 e il 1982, quando i prezzi salirono da 15$ a 40$ al barile. Durante e dopo questi incontri, l'Arabia Saudita cercò di attuare un programma di moderazione dei prezzi, mentre altri membri continuarono a perseguire prezzi più elevati. Quando i prezzi arrivarono al massimo, l'Arabia Saudita fissò un prezzo di 32$ a barile, mentre l'Iran fissò un prezzo di 37$ a barile.

I prezzi elevati, associati allo sforzo della Federal Riserve di arrestare l'inflazione globale, determinarono un calo dell'attività economica e della domanda mondiale di petrolio. Il tasso di crescita mondiale del PIL, che si era attestato su una media del 3,5% tra il 1975 e il 1980, scese all'1,6% nel 1981 e allo 0% nel 1982. La stessa tendenza si registrò nel consumo mondiale di petrolio. Dal 1975 al 1980 il consumo di petrolio al di fuori dell'ex Unione Sovietica aumentò a un tasso del 2%. Nei due anni successivi il consumo diminuì a un tasso superiore al 3% annuo.

Il calo della domanda mondiale mise sotto pressione l'OPEC. Nel 1982 i paesi si accordarono nuovamente per unificare i loro prezzi attorno a un unico prezzo di mercato. Nello stesso tempo, decisero di diminuire la produzione nel tentativo di ridurre la spinta al ribasso. Al-Chalabi così descrive le misure adottate dall'organizzazione: «Poiché il mercato continuava a deteriorarsi, la politica di difesa dei prezzi impose all'OPEC di ridurre con successo il suo tetto di produzione da 18 Mb/g del marzo 1982 a 17,5 Mb/g nel 1983 e poi a 16 Mb/g nell'ottobre del 1984» (Al-Chalabi, 1982).

L'ex vicesegretario generale dell'OPEC spiega che questi tagli crearono delle tensioni all'interno dell'Organizzazione e alcuni membri rifiutarono di aderirvi. Nel tentativo di ripristinare l'accordo, l'Arabia Saudita accettò il ruolo di produttore calmieratore (*swing producer*). Come scrive Al-Chalabi: «Quando l'OPEC concordò un tetto globale di 17,4 Mb/g nell'accordo menzionato (riunione dell'OPEC del marzo 1983), all'Arabia Saudita non venne assegnata una quota specifica come era stato fatto per tutti gli altri paesi membri, le cui quote nazionali totali ammontavano a 12,5 Mb/g. La differenza di 5 Mb/g tra il tetto di produzione complessivo dell'OPEC pari a 17,5 Mb/g e il totale della produzione di questi dodici paesi (12,5 Mb/g) fu considerata una produzione oscillante da assegnare all'Arabia Saudita,

che avrebbe provveduto ad aumentarla o a diminuirla a seconda degli sviluppi del mercato e nei limiti del tetto globale della produzione OPEC» (Al-Chalabi, 1982).

L'accordo fallì in quanto la diminuzione della domanda per il petrolio dell'OPEC costrinse l'Arabia Saudita a ridurre la propria produzione da 6 milioni di barili al giorno del 1983 a meno di 2,5 milioni di barili al giorno nell'estate del 1985. Quando gli altri paesi dell'OPEC rifiutarono di negoziare quote di produzione per ripartirsi l'onere del declino della domanda, l'Arabia Saudita scelse unilateralmente di adottare un nuovo sistema dei prezzi basato sulle quotazioni dei prodotti derivati dal greggio.[11] Il mutamento di strategia dell'Arabia Saudita permise una ripresa delle vendite, ma determinò un crollo dei prezzi. L'OPEC abbandonò definitivamente il sistema dei prezzi ufficiali in favore di un programma di tetti di produzione mirati a raggiungere il livello dei prezzi desiderato.

Tra i principali fattori che contribuirono al crollo dei prezzi del 1985-86 vi furono lo sviluppo di giacimenti di petrolio greggio nel Mare del Nord e la decisione del Governo britannico di adottare politiche atte a costringere i produttori a condurre transazioni a pronti. Il petrolio fu scoperto nel Mare del Nord nel 1969 e la produzione cominciò negli anni Settanta. I giacimenti si trovavano per la maggior parte in territori appartenenti al Regno Unito e alla Norvegia (Mabro *et al*., 1986). I due paesi svilupparono i loro giacimenti in modo diverso. Entrambi si affidarono principalmente a grandi multinazionali del petrolio private, ma crearono anche società nazionali per sovrintendere e in alcuni casi controllare la produzione. La Norvegia creò Statoil, mentre il Regno Unito creò la BNOC (British National Oil Company). I ruoli assegnati a queste compagnie nondimeno erano molto diversi. La Statoil divenne una società come le altre e non ha rilevanza ai fini del nostro discorso. La BNOC, invece, ebbe un ruolo determinante nell'evoluzione del mercato petrolifero.

Il Parlamento britannico creò la BNOC nel 1975, dopo che le società multinazionali rifiutarono di cooperare con il Regno Unito dirottando rifornimenti in questo paese durante la crisi del 1973. Mabro *et al.* spiegano che la BNOC fu creata per assicurare il controllo del governo sulla disponibilità del proprio petrolio nei momenti di emergenza. La BNOC ricevette o acquistò interessi nella maggior parte dei giacimenti. Quando questi entrarono in funzione, la BNOC incassò parte della produzione. La società dovette vendere immediatamente il suo petrolio in quanto non disponeva di impianti di stoccaggio. Inizialmente, vendette il petrolio con contratti a termine. Come riferiscono Mabro *et al.*, la BNOC fissò i prezzi ai livelli ufficiali dell'OPEC, soprattutto durante il periodo tra l'inizio della produzione e l'ottobre del 1984. All'epoca la BNOC non riuscì a vendere il proprio petrolio, in quanto questi livelli erano superiori ai prezzi a pronti. Nel marzo del 1982, all'inizio del 1983 e nell'ottobre del 1984 la società dovette vendere alcuni cargo al prezzo a pronti inferiore, mettendo in crisi la struttura dei prezzi a termine stabilita dall'OPEC.[12]

La BNOC esercitò un'altra influenza destabilizzatrice sul mercato mondiale del petrolio, che fu probabilmente più seria delle occasionali vendite a pronti di alcuni cargo. Sotto il regime fiscale adottato dal governo britannico, le società produttrici venivano tassate in base al prezzo di vendita del petrolio. Quando i prezzi aumentarono, aumentarono anche le aliquote di imposta, diventando di fatto meccanismi di appropriazione di rendita. A un certo punto, i tassi marginali raggiunsero il 75%, e per un certo periodo le imposizioni fiscali si basarono sul prezzo ufficiale della BNOC se le società sceglievano di raffinare questo petrolio nei loro impianti, mentre le tasse sul petrolio venduto a terzi erano calcolate sul prezzo ricevuto (Horsnell e Mabro, 1993). Di conseguenza, una società come la Shell era soggetta a una tassa marginale di oltre il 100% se il petrolio proveniente dai giacimenti di sua proprietà era lavorato in una raffineria Shell quando i prezzi a pronti del greggio erano inferiori ai prezzi della BNOC.[13]

---

[11] Il sistema era detto *netback pricing* (prezzo al netto dei costi di lavorazione). L'acquirente di un barile di greggio dell'Arabia Saudita pagava letteralmente un prezzo legato al valore dei prodotti raffinati dal greggio al momento in cui era stato venduto il petrolio. Così se un raffinatore riceveva 30$ per la benzina e i prodotti della distillazione ricavati da un barile di Arabian Light, pagava all'Arabia Saudita 30$. Se il raffinatore riceveva 10$ per i suoi prodotti, pagava all'Arabia Saudita 10$. Il sistema trasferiva tutti i rischi associati al mutamento dei prezzi al produttore (l'Arabia Saudita), rovesciando una tradizione che sussisteva da almeno 100 anni. Prima dell'introduzione del netback, i raffinatori acquistavano il greggio a un prezzo fisso, sperando di vendere i loro distillati a un prezzo sufficientemente elevato da coprire i costi sostenuti. Di fatto, tuttavia, gli studi economici dimostrano che tra i prodotti e il greggio esiste un arbitraggio. Verleger (1982) ha quantificato tale arbitraggio. Nel 1985 gli acquirenti rifiutarono di comprare il greggio saudita in quanto il paese insisteva nel chiedere un prezzo molto superiore al valore dei prodotti derivati, dato che non volevano o non potevano permettersi perdite finanziarie. Gli acquisti ripresero quando l'Arabia Saudita passò al sistema del netback, che eliminava il rischio di perdite.

[12] Il *Petroleum Intelligence Weekly* (1° marzo 1982) riferiva che i compratori facevano pressioni sulla BNOC perché abbassasse i prezzi al di sotto dei livelli ufficiali dell'OPEC. L'articolo spiegava che la BNOC non trovava compratori per i suoi 1,1 milioni di barili di petrolio ed era esposta alla concorrenza di un crescente mercato a pronti per il greggio del Mare del Nord. Il governo britannico rifiutò inoltre di diminuire la produzione (cosa che avrebbe ridotto il rifornimento di petrolio alla BNOC), in quanto le entrate derivate dalle vendite del petrolio erano necessarie per raggiungere gli obiettivi di bilancio del governo.

[13] Se per es. il prezzo a pronti era di 30$ al barile e il prezzo della BNOC di 34$, alla Shell sarebbe stata imposta una tassa aggiuntiva di 3$ al barile se raffinava il petrolio prodotto dai suoi giacimenti del Mare del Nord nelle proprie raffinerie.

Le società naturalmente cercarono di evitare la tassazione vendendo la loro produzione sul mercato a pronti quando i prezzi a pronti erano inferiori al prezzo di riferimento della tassazione. In questo modo crearono un vasto mercato a pronti molto liquido per il petrolio là dove in precedenza non ne era esistito alcuno (Verleger, 1987).

I mutamenti introdotti nel sistema fiscale dopo il 1984 incentivarono ancor di più le società a collocare la produzione sul mercato a pronti, scardinando ulteriormente il sistema integrato che per decenni era stato utilizzato per controllare i prezzi. In particolare, la tassa imposta dal Regno Unito diede un enorme incentivo alla vendita del greggio sul mercato a pronti. L'Oil Taxation Office (OTO) determinava il valore prevalente del greggio che una società integrata tratteneva per raffinarlo nei propri impianti, consentendo invece alle aziende di prendere le vendite effettuate nell'arco di un periodo di trenta giorni come prezzo di riferimento per un cargo venduto a terzi. Questo sistema incentivò le società a optare per transazioni con contratti forward ogniqualvolta il livello del prezzo globale diminuiva.

Secondo i dati riportati da Mabro *et al.* (1986), il numero di transazioni di questo tipo passò da 450 nei primi tre mesi del 1984 a oltre 1.200 negli ultimi mesi del 1985. Molte di queste transazioni erano operazioni di compravendita fittizia, in cui la società A vendeva a B, che poi vendeva alla società C. Quest'ultima avrebbe poi rivenduto alla società A, cosicché alla fine la società A raffinava il petrolio prodotto nei suoi giacimenti ma evitava un'imposta elevata.[14]

In base ai calcoli di Horsnell e Mabro (1993) il numero di transazioni raggiunse un picco di 2.400 nei primi mesi del 1987, quando il Governo britannico decise di cambiare il regime fiscale. Tuttavia il cambiamento arrivò troppo tardi per salvare un sistema ufficiale dei prezzi. La creazione di un mercato a pronti visibile rendeva impossibile per i paesi produttori come l'Arabia Saudita chiedere che i compratori pagassero il petrolio a un prezzo notevolmente diverso da quello concorrenziale praticato dai venditori sul mercato a pronti. Come afferma Verleger (1987), il petrolio era diventato un bene economico.

4.1.4 Il petrolio come bene economico: le politiche dell'OPEC e la dinamica dei prezzi

Il petrolio greggio e i suoi derivati sono sempre stati prodotti o merci nell'accezione comune del termine. Tuttavia, né il greggio né i derivati del greggio potevano essere classificati come beni economici prima del 1986.

Come spiega Verleger (1987), un bene può essere definito bene economico solo se soddisfa le seguenti condizioni: *a*) devono esistere molti produttori; *b*) devono esistere molti compratori; *c*) il bene fisico deve essere omogeneo; *d*) il bene deve muoversi liberamente sul mercato; *e*) è preferibile che sia conservabile; *f*) non vi deve essere un controllo monopolisitico della produzione né un controllo monopsonico sulla domanda.

Il petrolio soddisfaceva tutte le condizioni tranne l'ultima. Tuttavia, come osservavano Adelman (1972) e Blair (1976), le principali multinazionali petrolifere controllarono i termini delle vendite e il flusso di petrolio al mercato fino a quando le loro attività non vennero nazionalizzate nei paesi produttori. Una volta eliminate queste società, il controllo del mercato venne a mancare e il petrolio divenne un bene economico.

L'introduzione del meccanismo di fissazione dei prezzi noto come *netback* e l'affermarsi del petrolio come bene economico hanno trasformato definitivamente il mercato petrolifero. Prima di questa svolta avvenuta nel 1986 l'OPEC aveva insistito nel fissare un prezzo ufficiale e quote di produzione per i singoli membri dell'organizzazione. Dopo il 1986, l'OPEC abbandonò ogni tentativo di imporre prezzi ufficiali, dirigendo i propri sforzi sulla gestione della produzione e delle scorte per raggiungere un determinato prezzo.

Il mutamento di strategia fu reso necessario dall'incapacità del cartello di conservare la stabilità dei prezzi durante la prima metà del decennio e dalla crescente dipendenza dalle multinazionali petrolifere per creare scorte non necessarie quando l'organizzazione non era in grado di adeguare la produzione per garantire l'equilibrio tra domanda e offerta ai livelli del prezzo ufficiale. Per es., quando nel 1985 comparvero i prezzi a pronti, le società multinazionali rifiutarono di estrarre greggio dai giacimenti nigeriani ai prezzi ufficiali. Altri membri dell'OPEC cercarono di costringere le multinazionali a comprare il petrolio dalla Nigeria, ma senza successo.

Infine, i paesi esportatori dovettero abbandonare i contratti a prezzi fissi, per adottare formule di indicizzazione ai prezzi dei principali mercati internazionali di materie prime. I prezzi del petrolio venduto agli Stati Uniti avevano come greggio di riferimento il West Texas Intermediate (WTI), smerciato nel New York Mercantile Exchange (NYMEX). I prezzi del greggio venduto all'Europa dall'OPEC o da altri paesi, come la Russia, avevano come greggio di riferimento il Brent, prodotto nel Mare del Nord e ampiamente smerciato. I prezzi del petrolio venduto ai paesi asiatici avevano in genere come greggio di riferimento il Dubai o l'Oman, venduti nei mercati a pronti del Medio Oriente.

[14] Mabro *et al.* (1986) offrono un'interessante descrizione del modo in cui funziona questo tipo di vendita fittizia, noto come *daisy chain*. Essi forniscono anche un calcolo matematico dei guadagni ottenuti aggirando le tasse.

I fattori chiave che hanno contribuito al mutamento definitivo dell'approccio dell'OPEC alla fissazione dei prezzi del petrolio sono stati la perdita di fiducia nell'organizzazione, il declino della domanda per la produzione OPEC, che costrinse l'organizzazione a utilizzare meno della metà della sua capacità produttiva, la disponibilità di varietà di greggio non OPEC assai simili a quelle prodotte dai membri più vulnerabili dell'organizzazione e l'affermarsi di un premio temporale per i greggi cosiddetti *short haul*, che richiedono cioè trasporti a breve distanza. Questi fattori hanno costretto l'OPEC ad adottare metodi di marketing più trasparenti.

La perdita di fiducia nella capacità dell'OPEC di sostenere i suoi prezzi ufficiali è stato senza dubbio il principale fattore che ha indotto il cartello ad abbandonare il tentativo di imporre prezzi di questo tipo. Dal 1973 alla metà del 1985, i membri dell'OPEC attuarono una politica aggressiva per conservare un sistema di prezzi ufficiali o registrati simile a quello adottato dalle principali società petrolifere dalla fine della Seconda Guerra Mondiale alla nazionalizzazione delle loro attività nei paesi dell'OPEC. Dopo il crollo del prezzi nel 1986, i paesi esportatori fecero uno sforzo disperato per ripristinare prezzi ufficiali. Nel corso di un incontro tenuto nel dicembre del 1986 le 13 nazioni concordarono il ritorno a un sistema di prezzi fissi (*OPEC wins* […], 1986).

Il tentativo fallì nel giro di un anno, in quanto i compratori non credevano che i paesi membri avrebbero modificato la produzione per mantenere i prezzi di mercato in linea con quelli ufficiali che l'OPEC cercava di imporre. Questa mancanza di fiducia impedì ai compratori di accumulare scorte da utilizzare in caso di insufficienza dell'offerta. Storicamente, le società petrolifere avevano seguito la prassi di tenere ingenti scorte. Dai dati pubblicati dalla IEA nel 1990 risulta che le società operanti nelle nazioni appartenenti all'OCSE avevano avuto scorte in grado di soddisfare la domanda per almeno 90 giorni. Il crollo dei prezzi mutò questa prassi. Ritenendo che l'OPEC fosse incapace di sostenere i prezzi, le società petrolifere diminuirono radicalmente le scorte. Come si può osservare dai dati pubblicati dalla IEA nel 1990, dal 1981 al 1988 il periodo di copertura del fabbisogno assicurato dalle scorte scese da 83 giorni a 66 giorni.

La riduzione delle scorte fu fatta dai compratori, principalmente raffinatori, che avevano subito grosse perdite con gli acquisti di greggio. Per es., i raffinatori statunitensi che avevano acquistato greggio Arabic Light nel gennaio e nel febbraio del 1987 avrebbero perso almeno 1$ a barile, in quanto i derivati prodotti non erano in grado di coprire il prezzo ufficiale (*Updated* […], 1987; *The key* […], 1988). I compratori diminuirono gli acquisti e ridussero le scorte, mentre un tempo avrebbero tollerato tali perdite confidando nel fatto che l'OPEC avrebbe ovviato al problema diminuendo la produzione.

La tendenza dei compratori a ridurre l'acquisto e il possesso di scorte nel 1987 fu senza dubbio incoraggiata dalla consapevolezza che i paesi OPEC avevano una cospicua capacità eccedente ed erano gravati da seri problemi finanziari. La capacità eccedente creava infatti una situazione economica tale da incoraggiare i membri dell'OPEC a produrre più della quota loro assegnata. Molti si comportarono esattamente in questo modo. La spinta a una sovrapproduzione fu rafforzata dalla diminuzione del prezzo del petrolio, che dal 1984 al 1986 passò da 40$ al barile a poco meno di 10$, indebolendo la situazione finanziaria di tutti i paesi dell'OPEC.

A un certo punto, la produzione dell'OPEC diminuì fin quasi al 50% della capacità. Nel dicembre del 1986 la produzione dell'OPEC era di 17,5 milioni di barili al giorno, mentre la capacità produttiva era di 27,5 milioni di barili al giorno (*OPEC production* […], 1986). La produzione toccò il livello più basso nel marzo del 1987, con 15 milioni di barili al giorno, il 54% della capacità. I compratori avevano ottime ragioni per acquistare solo i quantitativi di cui avevano bisogno, e così fecero.

Il terzo fattore che vanificò lo sforzo dell'OPEC di tornare al sistema dei prezzi fissi fu la disponibilità di varietà di greggio non OPEC simili a quelle prodotte dai membri più vulnerabili dell'organizzazione. L'anello debole della catena per l'OPEC era la Nigeria. Alla fine degli anni Ottanta, la situazione finanziaria del paese era precaria (non era molto migliore anche nel 2005) e il governo tanto debole da subire un colpo di stato militare. La posizione della nazione sul mercato petrolifero mondiale fu ulteriormente indebolita dalla disponibilità (su mercati trasparenti e competitivi) del petrolio del Mare del Nord, molto simile a quello prodotto dalla Nigeria (leggero e a basso tenore di zolfo).

Il governo nigeriano non poteva mettere sul mercato la sua produzione al prezzo ufficiale quando i compratori potevano vedere in tempo reale le quotazioni di varietà di greggio equivalenti attraverso un sistema elettronico di monitoraggio del mercato. Invariabilmente, il petrolio nigeriano risultava o troppo a buon mercato o troppo caro (*Nigeria* […], 1987). La soluzione della Nigeria fu quella di adottare un sistema dei prezzi indicizzati al mercato. Il governo accettò di abbassare i prezzi praticati ai compratori ogniqualvolta il prezzo di mercato scendeva al di sotto del prezzo ufficiale per garantire loro un profitto di almeno 1$ al barile (*Government* […], 1987).

Nel corso del 1988 altri paesi esportatori di petrolio seguirono l'esempio della Nigeria, sebbene all'inizio vi fu palesemente una grande varietà di strategie. Gradualmente, il mercato mondiale stabilì una serie di formule dei prezzi indicizzate alle quotazioni delle principali varietà di greggio vendute sul mercato mondiale: Brent, Dubai e WTI. Come osservano Horsnell e Mabro: «L'adozione di formule dei prezzi indicizzati al mercato si affermò quindi come l'unica alternativa possibile

allo screditato sistema del prezzo amministrato e al disastroso esperimento del *netback*» (Horsnell e Mabro, 1993).

Secondo Horsnell e Mabro, il sistema delle formule di indicizzazione dei prezzi fu adottato per i seguenti motivi: sollevare i paesi esportatori dall'onere di scoprire il prezzo economico del petrolio; garantire che l'esportatore applicasse prezzi che riflettevano l'andamento del livello generale delle quotazioni del petrolio sul mercato mondiale; assicurare la competitività del greggio esportato da un paese rispetto ad altri sostituti a disposizione del compratore.

La formula del prezzo era piuttosto semplice. Il prezzo di un greggio di esportazione, supponiamo l'Arabian Heavy dell'Arabia Saudita (PE), era determinato in base alla quotazione di mercato di un greggio di riferimento, poniamo WTI (PWTI), sottraendo o aggiungendo un differenziale, D:

$$\mathrm{PE} = \mathrm{PWTI} \pm \mathrm{D}$$

I paesi esportatori fissarono formule differenti per lo stesso greggio a seconda dei mercati di destinazione. Per es., il prezzo dell'Arabian Light era indicizzato al WTI se destinato agli Stati Uniti, al Brent se destinato all'Europa e al Dubai se esportato in Asia. Ciò portò a una situazione in cui i prezzi dello stesso greggio variavano notevolmente da un mercato all'altro. Il prezzo dell'Arabian Light spedito franco a bordo nel gennaio 1989 dall'Arabia Saudita costava 17,65$ al barile se la destinazione era l'Asia, 18,44$ se il paese destinatario erano gli Stati Uniti e 18,32$ se era esportato in Europa (*Updated* […], 1990). L'Arabia Saudita poté conservare questa discriminazione dei prezzi in quanto i compratori si impegnavano per contratto a portare il petrolio verso destinazioni specifiche.

L'adozione di formule che indicizzavano i prezzi del greggio OPEC a indicatori di mercato consentiva ai compratori una copertura dei rischi connessi alle variazioni di prezzo della merce acquistata. Un compratore che acquistava petrolio dall'Arabia Saudita a un prezzo indicizzato al WTI poteva vendere future sul WTI per tutelarsi dal rischio di una diminuzione del prezzo nel periodo in cui il petrolio era in transito.

L'introduzione delle formule di indicizzazione risolveva i problemi creati dalle differenze tra prezzi a termine e condizioni di mercato. I compratori non si trovavano più di fronte a prezzi a termine che non avevano nessun rapporto con il valore di mercato del greggio. Inoltre, collegando i prezzi a mercati liquidi di beni, i paesi esportatori offrivano ai compratori uno strumento di copertura del rischio. Il sistema si è dimostrato così efficace che è rimasto il principale strumento di commercializzazione del greggio per almeno vent'anni.

La diminuzione dei livelli delle scorte alterò il tradizionale rapporto tra varietà di greggio analoghe prodotte in località differenti. Gli economisti sanno da tempo che quando le scorte sono scarse i compratori sono disposti a pagare per rifornimenti immediati un prezzo maggiore di quello che sarebbero disposti a pagare quando le scorte sono abbondanti. È questo il comportamento seguito dai mercati petroliferi a fronte di una diminuzione delle scorte. Per es., quando le scorte diminuirono, il greggio del Mare del Nord per i raffinatori valeva più di quello nigeriano.[15] Alcuni paesi produttori dell'OPEC, in particolare nell'area dell'Atlantico (Nigeria, Algeria, Libia) trovarono compratori disposti a pagare il loro greggio più di quello di analoga qualità prodotto nel Medio Oriente. In certi periodi, la differenza superava i 2$ al barile.

Le fluttuazioni di questi sovrapprezzi resero impossibile conservare un sistema di prezzi a termine fissi o registrati. I mutamenti delle condizioni di mercato misero i membri dell'OPEC nell'impossibilità di fissare un sistema equo e permanente di differenziali di prezzo basati solo sulle differenze qualitative delle varietà di greggio.

L'OPEC affrontò il problema modificando molte delle formule utilizzate per determinare i prezzi. Così il prezzo del greggio era stabilito al momento dell'arrivo a destinazione e non quando era caricato su una nave cisterna. In base a questo meccanismo di differimento della fissazione dei prezzi, il prezzo di un cargo di greggio saudita che arriva a una raffineria di Houston è determinato lo stesso giorno (detto *pricing day*) in cui viene determinato il prezzo di un cargo di greggio che arriva da un paese più vicino, come la Nigeria o il Venezuela. Per es., la formula per l'Arabian Light (PAL) spedito dall'Arabia Saudita agli Stati Uniti nell'estate del 1989 era:

$$\mathrm{PAL}_t = \sum_{t=35}^{45} (\mathrm{PANS}_t)/10 - \$1{,}05$$

vale a dire, il prezzo dell'Arabian Light caricato il 1° settembre 1989 era determinato dalla media dei prezzi a pronti quotati sul mercato per il greggio Alaskan North Slope[16] nel Golfo del Messico tra il 5 e il 14 ottobre 1989. L'adozione di questo meccanismo di differimento della fissazione dei prezzi rese i paesi dell'OPEC competitivi con gli altri paesi esportatori.

---

[15] La differenza di valore varia al variare del deporto (la differenza tra il prezzo per una consegna differita e il prezzo per una consegna odierna). Quanto maggiore è il deporto, tanto maggiore sarà il valore del greggio *short haul* rispetto a quello del greggio localizzato in aree più distanti.

[16] L'Arabia Saudita inizialmente stabilì i prezzi del greggio utilizzando come riferimento il prezzo a pronti dell'Alaskan North Slope (ANS) inviato nel Golfo del Messico, in quanto l'ANS era simile al greggio saudita ed era venduto nel Golfo. Tuttavia, la produzione di ANS diminuì nel corso del tempo e dopo il 1994 esso non fu più venduto né esportato nel Golfo del Messico, e fu sostituito dal WTI nella formula per l'Arabian Light.

L'adozione delle formule di indicizzazione dei prezzi risolveva il problema delle differenze di distribuzione geografica e della concorrenza tra i paesi membri dell'OPEC, ma non ripristinò il potere di mercato dell'organizzazione. I paesi esportatori persero gran parte del loro controllo sul mercato globale del petrolio dopo il crollo dei prezzi del 1986. Tra questa data e il marzo 1999, i prezzi nominali ebbero una fascia di fluttuazione relativamente ristretta, attestandosi su una media di circa 15$ al barile. I prezzi aumentarono per breve tempo al di sopra di tale fascia nel 1990, quando l'Iraq invase il Kuwait. Tra le cause scatenanti dell'attacco militare vi fu l'abbassamento dei prezzi del petrolio determinato dalla decisione del Kuwait di non rispettare l'accordo di diminuire la produzione stipulato con altri membri dell'OPEC.

Negli anni Novanta i membri dell'OPEC cercarono senza molto successo di attuare tagli alla produzione per far salire i prezzi. Si indissero incontri e si stipularono accordi, ma l'effetto fu trascurabile. Tale fallimento si dovette in parte all'aumento della produzione dei paesi non OPEC. Tuttavia, la responsabilità fu in gran parte dell'OPEC stessa. La produzione e le vendite dell'organizzazione aumentarono di oltre il 20% dal 1991 al 1998, allorché i prezzi scesero del 20%.

L'andamento della produzione e dei prezzi in questo periodo sembra confermare la tesi generale di Smith, secondo la quale l'OPEC agisce come un «cartello burocratico, ossia come un'impresa cooperativa gravata dai costi del raggiungimento del consenso tra i suoi membri, e quindi parzialmente ostacolata nel perseguimento del bene comune» (Smith, 2002). L'andamento dei prezzi e della produzione sembra altresì confermare la sua già citata osservazione, secondo cui «nulla sembra dimostrare che l'Arabia Saudita abbia avuto il ruolo di produttore leader o dominante all'interno del cartello, sebbene tale possibilità non possa essere formalmente esclusa» (Smith, 2002).

Nel marzo del 1999 l'OPEC divenne un'organizzazione dominata da un solo paese. Fu allora che l'Arabia Saudita abbandonò il ruolo passivo descritto da Smith e assunse il controllo, convincendo altri paesi esportatori di petrolio a diminuire la produzione. Per sostenere la richiesta di tagli coordinati della produzione da parte dei membri dell'OPEC e di altri paesi esportatori di petrolio, l'Arabia Saudita ricorse all'esplicita minaccia di aumentare la produzione e di far abbassare i prezzi portandoli a 5$ al barile o ancora meno se tale richiesta fosse stata rifiutata.

La mossa saudita giunse in un momento in cui il prezzo a pronti del petrolio era sceso a livelli estremamente bassi. Il WTI era venduto a circa 10$ al barile, mentre il Brent scese per un breve periodo a 9,80$ al barile. Per un paio di mesi il petrolio saudita fu venduto a un prezzo medio inferiore ai 9$ al barile (*Saudi* […], 1999). L'eccessiva diminuzione dei prezzi creò gravi difficoltà al paese e lo indusse a mutare la sua strategia in vari modi. In primo luogo, l'Arabia Saudita abbandonò la scelta seguita per molto tempo di mantenere la propria produzione petrolifera al di sopra di otto milioni di barili al giorno. In secondo luogo, il Governò differì un progetto di costituire una quota di mercato. Infine, assunse un ruolo attivo all'interno dell'OPEC, minacciando gli altri produttori di aumentare la propria produzione a 12 milioni di barili al giorno se gli altri non avessero ridotto notevolmente la loro.

Il *Petroleum Intelligence Weekly* descriveva l'esplicita minaccia saudita nei termini citati sopra, e aggiungeva: «La riduzione sorprendentemente cospicua di 2 milioni di barili a giorno e il fermo sostegno dell'Iran dovrebbero assicurare che, anche in caso di scarsa obbedienza da parte di altri, quantitativi significativi di petrolio sarebbero sottratti al bilancio globale» (*Saudi* […], 1999).

La minaccia dell'Arabia Saudita sortì il suo scopo. Con grande sorpresa di molti critici dell'OPEC, l'accordo sulle quote stabilite nel marzo del 1999 fu sostanzialmente rispettato. E con grande sconcerto di molti analisti, i prezzi a pronti salirono del 150% in quell'anno, raggiungendo 25$ al barile (per il Brent).

Forte di questo successo, Ali Naimi convinse i membri dell'OPEC a tenere sotto stretto controllo le scorte nei paesi consumatori. Negli incontri avvenuti tra la fine del 1999 e il marzo 2005, l'OPEC ha sottoposto a revisione l'equilibrio globale di domanda e offerta e i livelli delle scorte nei paesi consumatori. Dopo di allora, i membri dell'OPEC hanno quasi sempre discusso i livelli globali delle scorte nel contesto delle loro decisioni di aumentare o diminuire la produzione.

La decisione dell'OPEC di seguire le indicazioni saudite sulle scorte ha originato una situazione che ha provocato un aumento quasi sempre costante, e talvolta esplosivo, dei prezzi a pronti del petrolio. Aumentando i prezzi al disopra dei costi di produzione, l'OPEC ha funzionato per la prima volta come un autentico cartello dominato da un unico paese.

4.1.5 Conclusione

In questo contributo abbiamo analizzato l'evoluzione dei prezzi del petrolio dagli anni Sessanta al 2005, nonché il susseguirsi di tentativi più o meno riusciti di mantenere i prezzi a livelli artificialmente alti. Dalla fine della Seconda Guerra Mondiale al 1973, i prezzi del petrolio furono mantenuti artificialmente al di sopra dei costi di produzione attraverso accordi congiunti di produzione tra un piccolo gruppo di società multinazionali. Dal 1973 al 1986 i paesi esportatori di petrolio riuscirono ancora meglio delle multinazionali a mantenere i prezzi superiori ai costi.

I livelli dei prezzi in questo secondo periodo erano scelti dai produttori più o meno *ad hoc*. Essi non seguivano i modelli di ottimizzazione proposti dagli economisti, ma sembravano stabilire i prezzi in modo disordinato e irregolare.

Gli sforzi per mantenere artificialmente alti i prezzi, tuttavia, fallirono nel 1986, quando la comparsa di nuove istituzioni operanti come mercati organizzati dei beni e la diminuzione della domanda annullarono il controllo dei produttori sul mercato petrolifero. Le nuove istituzioni costrinsero i produttori di petrolio ad abbandonare il sistema dei prezzi ufficiali in favore di un sistema di indicizzazione dei prezzi a quelli di mercato.

In questa situazione, i produttori lottarono per riconquistare il controllo del mercato, ma vi riuscirono solo nel 1999, quando l'Arabia Saudita cominciò a imporre decisioni relative ai quantitativi di petrolio venduti dai paesi esportatori.

Bibliografia generale

Adelman M.A. (1982) *OPEC as a cartel*, in: Griffin J.M., Teece D.J. (editors) *OPEC behaviour and world oil prices*, London, Allen & Unwin, 37-60.

Cremer J., Weitzman M.L. (1976) *OPEC and the monopoly price of world oil*, «European Economic Review», 8, 155-164.

Gately D. (1984) *A ten-year retrospective on OPEC and the world oil market*, «Journal of Economic Literature», 22, 1100-1114.

Gately D. (1989) *Do oil markets work? Is OPEC dead?*, «Annual Review of Energy», 14, 110.

Griffin J.M., Teece D.J. (1982) *Conclusions*, in: Griffin J.M., Teece D.J. (editors) *OPEC behaviour and world oil prices*, London, Allen & Unwin, 207-219.

Keynes J.M. (1942) *The international control of raw materials*, «Journal of International Economics», 4, 299-315.

McKie-Mason J.K., Pindyck R.S. (1987) *Cartel theory and cartel experience, international minerals markets*, in: Gordon R.L. *et al.* (edited by) *Energy, markets, and regulation. Essays in honour of M.A. Adelman*, Cambridge (MA), MIT Press.

Moran T. (1982) *Managing an oligopoly of would-be sovereigns: the dynamics of joint control and self control in the international oil industry past, present, and future*, «International Organization», 41, 575-607.

Teece D.J. (1982) *A behavioural analysis of OPEC: an economic and political synthesis*, «Journal of Business Administration», 13, 127-159.

Teece D.J. (1983) *Assessing OPEC's pricing policies*, «California Management Review», 26, 69-87.

Verleger P.K. Jr. (1982) *Oil markets in turmoil*, Cambridge (MA), Ballinger.

Bibliografia citata

Adelman M.A. (1972) *The world petroleum market*, Baltimore (MD), The Johns Hopkins University Press.

Adelman M.A. (1993) *The economics of petroleum supply. Papers by M.A. Adelman, 1962-1993*, Cambridge (MA), MIT Press.

Adelman M.A. (1995) *The genie out of the bottle: world oil since 1970*, Cambridge (MA), MIT Press.

Al-Chalabi F.J. (1982) *A second oil crisis? A producer's view of the oil developments of 1979*, in: Kohl W.L. (edited by) *After the second oil crisis. Energy policies in Europe, America and Japan*, Lexington (MA), Lexington Books, 1-22.

Al-Chalabi F.J. (1991) *The world oil price collapse of 1986: causes and implications for the future of OPEC*, in: Kohl W.L. (edited by) *After the oil price collapse, OPEC, the United States and the world on market*, Baltimore (MD), The Johns Hopkins University Press, 1-27.

Blair J.M. (1976) *The control of oil*, New York, Pantheon Books.

Dixit A.K., Pindyck R.S. (1994) *Investment under uncertainty*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

Eckbo P.L. (1975) *OPEC and the experience of previous international commodity cartels*, Cambridge (MA), MIT Press.

Eckbo P.L. (1976) *The future of world oil*, Cambridge (MA), Ballinger.

Frankel P.H. (1946) *Essentials of petroleum, a key to oil economics*, London, Chapman & Hall.

Gately D. (1984) *Modelling OPEC behaviour*, in: Waverman L., Watkins C. (editors) *Adapting to changing energy prices. Proceedings of the 1981 International Association of Energy Economists conference*, Cambridge (MA), Oelgaschlager, Gunn & Hain, 31-56.

Government offers new terms (1987), «The Petroleum Economist», March, 88.

Griffin J.M. (1985) *OPEC behaviour: a test of alternative hypotheses*, «American Economic Review», 75, 954-963.

Hnyilicza E., Pindyck R.S. (1976) *Pricing policies for a two-part exhaustible resource cartel*, «European Economic Review», 8, 139-154.

Horsnell P., Mabro R. (1993) *Oil markets and prices: the brent market and the formation of world oil prices*, Oxford, Oxford University Press.

Levy W.J. (1961) *World oil in transition*, «The Economist», 19 August.

Levy W.J. (1982) *Oil strategy and politics, 1941-1981*, Boulder (CO), Westview.

Lovejoy W.F., Homan P.T. (1967) *Economic aspects of oil conservation regulation*, Baltimore (MD), The Johns Hopkins University Press.

Mabro R. *et al.* (1986) *The market for North Sea crude oil*, Oxford, Oxford University Press.

McNicol D. (1978) *Commodity agreements and price stabilization: a policy analysis*, Lexington (MA), Lexington Books.

Moran T. (1982) *Modelling OPEC behaviour: economic and political alternatives*, in: Griffin J.M., Teece D.J. (editors) *OPEC behaviour and world oil prices*, London, Allen & Unwin, 94-130.

Nigeria: new terms leading to contract difficulties (1987), «The Petroleum Economist», February, 71.

OPEC production is inching above its ceiling (1986), «Petroleum Intelligence Weekly», 15 December, 7.

OPEC wins a round but marketplace will decide the outcome (1986), «Petroleum Intelligence Weekly», 29 December, 3.

«Petroleum Intelligence Weekly» (1982), 1 March.

Pindyck R.S. (1978) *Gains to producers from the cartelization of exhaustible resources*, «Review of Economics & Statistics», 60, 238-251.

Saudis leave no doubt: $18 to $20 oil is the goal (1999), «Petroleum Intelligence Weekly», 22 March, 5.

Skeet I. (1989) *Paul Frankel. Common carrier of common sense. A selection of his writings 1946-1988*, Oxford, Oxford University Press.

Smith J.L. (2002) *Inscrutable OPEC? Behavioural tests of the cartel hypothesis*, Dallas (TX), Southern Methodist University, Working paper.

Teece D.J. (1982) *OPEC behaviour: an alternative view*, in: Griffin J., Teece D.J. (editors) *OPEC behaviour and world oil prices*, London, Allen & Unwin, 64-93.

Teece D.J. *et al.* (1993) *Natural resource cartels*, in: Kneese A.V., Sweeney J.L. (editors) *Handbook of natural resource and energy economics*, Amsterdam, Elsevier, 3v.; v.III, 1131-1166.

The key to unlocking oil market trends (1988), «Petroleum Intelligence Weekly», 5 September, 9.

Thomas M. (1982) *The ABCs of measuring oil market price trends*, in: Verleger P.K. Jr., *Oil markets in turmoil*, Cambridge (MA), Ballinger, Appendix I.

Updated price scorecard for world crudes (1987), «Petroleum Intelligence Weekly», 10 August, 1.

Updated price scorecard for key world crudes (1990), «Petroleum Intelligence Weekly», Special supplemental issue, 30 April, 2.

Verleger P.K. Jr. (1982) *The determinants of official OPEC crude prices*, «Review of Economics & Statistics», 64, 177-182.

Verleger P.K. Jr. (1987) *The evolution of oil as a commodity*, in: Gordon R.L. *et al*. (editors) *Energy, markets, and regulation*, Cambridge (MA), MIT Press.

Verleger P.K. Jr. (1990) *Understanding the 1990 oil crisis*, «The Energy Journal», 11, 15-33.

Verleger P.K. Jr. (2001) *Expert Report of Dr. Philip K. Verleger, Jr. Prewitt Enterprises, Inc. et al. vs. Organization of the Petroleum Exporting Countries (CV-00-W-0865-S)*, US District Court for the Northern District of Alabama, Southern Division, 12 January.

«Weekly Petroleum Argus» (1997), 15 December, p. 7.

Williams J.C. (1986) *The economic function of futures markets*, Cambridge, Cambridge University Press.

Williams J.C. (2001) *Commodity futures and options*, in: Gardner B.L., Rausser G.C. (editors), *Handbook of agricultural economics*, New York, Elsevier, 2v.; v.I, 746-816.

Williams J.C., Wright B.D. (1991) *Storage and commodity markets*, Cambridge, Cambridge University Press.

Working H. (1949) *The theory of the price of storage*, «American Economic Review», 39, 1254-1262.

Philip K. Verleger Jr.

PK Verleger
Aspen, Colorado, USA

4.2

La gestione dell'incertezza e del rischio

4.2.1 Introduzione

La crescita della domanda energetica da parte del mondo industrializzato e dei paesi emergenti pone a tutti gli operatori dei vari settori energetici una serie di sfide assai rilevanti per la gestione della volatilità del rischio di prezzo. Le necessità di consegna in varie parti del mondo, le varie tipologie di prodotti energetici, il bisogno di far fronte a impegni rilevanti con scadenze protratte molto in avanti nel tempo generano negli operatori esigenze sempre più pressanti di tutela da perdite in conto capitale, derivanti da oscillazioni eccessive del prezzo degli stessi prodotti energetici. Pertanto, essenzialmente per esigenze di copertura, si sono sviluppati strumenti e mercati di titoli derivati[1] applicati ai prodotti energetici, primo fra tutti il petrolio. Infatti, dopo il primo shock petrolifero del 1973, che ha rappresentato un punto di svolta nella gestione degli approvvigionamenti petroliferi, gli operatori hanno iniziato a utilizzare progressivamente sempre di più gli strumenti di copertura del rischio di prezzo a termine. Tuttavia è solo con gli anni Ottanta che i primi contratti standardizzati di *futures* sul petrolio vedono la luce su mercati organizzati. Prima di allora, infatti, tutte le operazioni di copertura erano essenzialmente di tipo Over The Counter (OTC), cioè al di fuori di una piattaforma di scambi organizzati.

La progressiva finanziarizzazione delle transazioni energetiche che si è sviluppata lungo tutto il corso degli anni Ottanta e Novanta ha posto, comunque, numerosi interrogativi. Per loro stessa natura, i titoli derivati creano un nuovo mercato che sottopone il prezzo registrato sul mercato spot[2] a ulteriori tensioni. Se, infatti, in assenza di titoli derivati il prezzo del petrolio reagisce, per es., solo a impulsi e a notizie di natura prevalentemente reale, in presenza di un mercato di derivati esso reagirà anche in funzione delle oscillazioni presenti in questo. Pertanto, al fine di realizzare coperture su maggiori fluttuazioni, ciò richiamerà un utilizzo ancora più massiccio dei derivati, che a loro volta continuano a influenzare il mercato spot.

È chiaro da queste considerazioni che un utilizzo massiccio dei titoli derivati è un elemento autoalimentante, dato il sempre maggior bisogno di procedere a ulteriori coperture. Sebbene, dunque, i derivati assolvano a una funzione essenziale (quale è appunto quella di garantire un livello di copertura adeguata), il loro continuo utilizzo può generare conseguenze non facilmente controllabili. In effetti, la crescita evidente del mercato dei derivati, cui si è assistito nel corso degli ultimi anni, ha aumentato la volatilità dei prezzi spot e quindi la creazione di strumenti finanziari sempre più sofisticati volti a realizzare coperture di prezzo. Tutto ciò ha contribuito a rendere sempre più diffuso l'utilizzo di strumenti finanziari sui mercati energetici, suscitando indubbi vantaggi per gli operatori esposti ai rischi di prezzo, ma anche motivi aggiuntivi di incertezza, dal momento che il mercato spot diviene in questo modo altamente volatile. Infatti, la presenza sempre maggiore di derivati sul mercato tende progressivamente a sganciare le dinamiche di prezzo da quelle che sono le fluttuazioni dovute a fattori di natura squisitamente reale e ciò rende i mercati energetici dipendenti da fattori di natura speculativa, dal momento che l'utilizzo dei derivati è spesso determinato anche da esigenze di pura speculazione da parte degli operatori.

Va ricordato che le condizioni di base esterne con cui le imprese petrolifere hanno dovuto storicamente

[1] Per derivato si intende genericamente un particolare contratto o tipologia di investimento finanziario il cui valore nel tempo è derivato dal valore di un'altra (o di altre) attività, come per es. azioni, obbligazioni o titoli a reddito fisso.

[2] Per mercato spot si intende un luogo di scambio (fisico o virtuale) di beni o attività finanziarie in cui lo scambio del bene o dell'attività avviene quasi contestualmente all'istante in cui il prezzo è stato determinato, o con modalità prefissate dalle regole del mercato, comunque entro uno spazio di tempo limitato a distanza dal momento della fissazione del prezzo.

confrontarsi sono rappresentate da elevata incertezza e instabilità. Il governo di queste due condizioni ha da sempre costituito l'obiettivo primario delle grandi imprese petrolifere (le *majors*). Nel corso degli anni 1950-70 tale obiettivo è stato raggiunto attraverso un elevato grado di integrazione verticale e di concentrazione industriale. La crisi degli anni Settanta – che ha provocato un grado forzato di disintegrazione verticale, l'estromissione delle imprese dalle principali aree di produzione, la riduzione a 1/6 del grado di controllo dell'offerta – ha costretto le imprese a individuare altri strumenti atti alla copertura del rischio e dell'instabilità connessa agli investimenti in campo petrolifero o, più in generale, energetico. L'elevata volatilità, la crescita del rischio, la maggiore flessibilità operativa e decisionale hanno spinto alla ricerca di nuovi metodi di contrattazione, fino alla creazione di mercati di strumenti derivati: il New York Mercantile EXchange (NYMEX), mercato a termine regolato nato a New York nel 1983 e avente come riferimento il greggio West Texas Intermediate (WTI); l'International Petroleum Exchange (IPE), mercato non regolamentato con consegna differita sorto a Londra nel 1980 e avente come oggetto il Brent del Mare del Nord.

Il successo di tali mercati è documentabile. Si pensi soltanto alle transazioni che oggi sono aumentate di 200 volte rispetto al dato iniziale e ai prezzi che essi determinano oramai punto di riferimento consolidato per il mercato fisico. Nel 2004 il NYMEX ha movimentato contratti giornalieri di greggio pari a $212 \cdot 10^6$ bbl/d, con punte superiori a 250, cioè 2,6 volte l'intera produzione petrolifera mondiale e 265 volte quella fisica di riferimento, con un controvalore giornaliero di 9 miliardi di dollari e annuale di 2.000 miliardi di dollari. Se a tali valori si aggiungono le transazioni sui prodotti petroliferi e sul gas metano, si raggiungono volumi almeno doppi rispetto a quelli citati.

Da ciò emerge chiaramente come la creazione di strumenti derivati abbia inteso salvaguardare (seppure in modo imperfetto) l'industria petrolifera dalle oscillazioni eccessive del prezzo del petrolio, da quelle forme di mercato e da quella logica oligopolistica che hanno determinato la forte crescita degli investimenti dell'industria petrolifera tra gli anni Cinquanta e gli anni Settanta del secolo scorso. La nascita e lo sviluppo di mercati di titoli derivati sempre più sofisticati hanno consentito di attuare coperture non solo rispetto alle oscillazioni del prezzo, ma anche ad altre tipologie di rischio (per es., politico) nei confronti delle quali in passato si agiva con logiche più relazionali e bilaterali. Tutto ciò comporta alcuni indubbi effetti positivi: la presenza di un mercato dei derivati molto attivo, per es., genera importanti convergenze dei prezzi spot con quelli future, migliorando l'efficienza informativa del mercato poiché le fluttuazioni del future consentono importanti informazioni sul prezzo spot.

Sul mercato degli idrocarburi dominano, tra i contratti dei derivati, future e opzioni. Le ragioni per cui si utilizzano contratti derivati (forward, future, swap e opzioni) sono fondamentalmente quattro: *a*) copertura da rischio di prezzo (*hedging*); *b*) copertura da eccessiva volatilità del prezzo del bene oggetto del contratto; *c*) attività di trading legata alla prospettiva di ottenere un profitto puro; *d*) sfruttamento delle possibilità di arbitraggio dovute a eventuali differenziali di prezzo tra diversi contratti. Si noti che la copertura cui si fa riferimento è relativa sia ai livelli del prezzo del bene sottostante, sia alla volatilità degli stessi. È infatti ragionevole attendersi che ciascun operatore desideri tutelarsi contro le oscillazioni di prezzo e contro i livelli eccessivamente alti o bassi dello stesso, a seconda degli obiettivi e della posizione da esso assunta sul mercato (se in vendita o in acquisto). Inoltre, anche il ruolo assunto nei confronti del mercato fisico (se acquirente o venditore netto di merce) determina in modo cruciale la tipologia del derivato da acquistare o da vendere, al fine di coprirsi contro oscillazioni avverse del prezzo del bene.

Il presente lavoro esaminerà dapprima il ruolo dei contratti a termine (forward e future) e successivamente quello delle opzioni. Saranno poi analizzate alcune tipologie di strumenti OTC (swap, opzioni OTC, contratti per differenza, spread) e, infine, gli Exchange For Physicals (EFP).

4.2.2 Forward e future

Forward

Un contratto forward rappresenta un accordo di acquisto o vendita di una merce, una valuta o un titolo (azione o obbligazione) a un prezzo predeterminato, in corrispondenza di una data futura. Il mercato spot è per definizione il mercato a consegna immediata, dove a fronte della chiusura del contratto si realizza immediatamente (o con le modalità previste nel contratto) la consegna fisica del bene o del titolo oggetto dello scambio.

In generale, i contratti forward sono costruiti in modo da essere a valore attuale pari a zero (*zero present value*). Ciò implica che alla data di scadenza del contratto non vi siano obbligazioni pendenti su una controparte o l'altra. Un classico esempio dell'utilizzo di tali contratti riguarda il caso di una raffineria che acquista il petrolio per poi rivendere i prodotti della raffinazione (benzina, cherosene o altro). Se, per semplicità, supponiamo che il prezzo del bene finale (per es., gasolio da riscaldamento) sia predeterminato in modo esogeno, è evidente che tale impresa vorrà minimizzare il rischio di prezzo riguardante i propri acquisti di petrolio. In questo caso, l'utilizzo combinato di vari contratti forward del petrolio permetterà di bloccare il prezzo di acquisto, minimizzando l'esposizione al rischio per questa impresa.

Per fissare le idee, sia T l'istante temporale in cui il contratto forward ha la sua scadenza, mentre P_T sia il prezzo spot del petrolio valevole al tempo T. Indichiamo invece con $F_{t+T/t}$ il prezzo forward stabilito al tempo t con $t<T$: in pratica, $F_{t+T/t}$ indica il prezzo di un contratto forward fissato al tempo t con scadenza in T, utilizzando tutta l'informazione possibile nell'istante t-esimo. Supponiamo allora che il prodotto della raffinazione sia venduto a un prezzo pari a B. Quando l'impresa si impegna a fornire sul mercato in T un quantitativo di prodotto unitario al prezzo B, se la materia prima (il petrolio) sarà acquistata al prezzo P_T, ciò implicherà che il flusso di cassa atteso sarà $B-P_T$: esso sarà positivo se $B>P_T$, viceversa l'impresa incorrerà in una perdita. Al fine di evitare la perdita, l'impresa potrà trovare conveniente sottoscrivere un contratto del tipo: acquisto oggi un'unità di petrolio a un prezzo forward $F_{t+T/t}$ fissato al tempo t, con consegna in T, e vendo al tempo T la stessa quantità sul mercato spot al prezzo P_T. Il *cash flow* (flusso di cassa) di questa operazione è dato da: $P_T - F_{t+T/t}$. L'operazione ora descritta garantisce una copertura rappresentata dalla vendita di contratti sul mercato spot coperta dall'acquisto sul mercato forward.

Il cash flow complessivo è dato da:

$$B - P_T + P_T - F_{t+T/t} = B - F_{t+T/t}$$

Ciò vuol dire che il combinato delle due operazioni (la vendita di B e l'acquisto di P_T, più la vendita di P_T e l'acquisto di $F_{t+T/t}$ è equivalente all'acquisto al tempo t di un determinato quantitativo di petrolio al prezzo forward $F_{t+T/t}$ da utilizzarsi per la produzione del bene raffinato (**fig. 1**). Il cash flow derivante dalla vendita di B dopo aver pagato P_T è indicato dalla retta AA, mentre il cash flow derivante dall'operazione di copertura è rappresentato dalla retta HH. Il cash flow complessivo è indicato dalla differenza $B-F_{t+T/t}$. La profittabilità dell'operazione è immediatamente verificabile con certezza già al tempo t (l'istante iniziale): infatti se il prezzo forward $F_{t+T/t}$ è inferiore al ricavato della vendita del prodotto raffinato al prezzo B, l'impresa guadagnerà dall'operazione di copertura nella misura di $B-F_{t+T/t}$. Al contrario, se $B<F_{t+T/t}$ l'impresa subirà una perdita, e quindi preferirà accettare di acquistare il petrolio direttamente sul mercato spot nell'istante T. Va sottolineato che l'entità dei guadagni e delle perdite ora descritti è determinata con certezza nell'istante iniziale t-esimo, e non vi è bisogno di attendere il periodo T-esimo per verificarla.

fig. 1. Struttura dei pagamenti per un forward.

Come si può arguire in base all'esempio precedente, i prezzi forward sono un importante veicolo di informazione riguardo a una molteplicità di aspetti. In primo luogo, essi sono uno strumento rivelatore della profittabilità di una data operazione imprenditoriale. Inoltre, essi sono in grado di veicolare informazioni relative all'andamento della domanda di mercato. In questo senso, dunque, tali contratti forniscono indicazioni importanti sull'andamento futuro della domanda, permettendo anche di attuare una serie di politiche di pianificazione degli investimenti.

La caratteristica fondamentale dei contratti forward risiede nel fatto che essi sono prevalentemente contratti di natura bilaterale: le parti si accordano su quantità e data di consegna del bene in base alle loro esigenze di copertura. Per questa ragione, tali contratti non sono standardizzati (riguardo alle caratteristiche del bene, al luogo di consegna e altro) e non sono quotati su mercati organizzati. Inoltre, è anche possibile costruire contratti forward *ad hoc*, sulla base delle specifiche esigenze delle parti, al fine di costruire l'esatto hedging in relazione al caso specifico in esame. Ciò, comunque, non implica necessariamente che non sia possibile determinare una standardizzazione anche per i contratti forward. Nel mercato petrolifero, per es., esiste uno standard di contratti forward per 500.000 barili e possono variare soltanto il luogo di consegna, la scadenza e le caratteristiche fisiche del bene oggetto del contratto.

Il prezzo determinato per il contratto forward (e così anche per il future, come vedremo meglio in seguito) può essere molto diverso dal prezzo relativo all'attività di riferimento. Tuttavia, all'approssimarsi della data di scadenza del contratto i due prezzi dovranno necessariamente convergere. Il differenziale di prezzo esistente tra un contratto forward e un future a esso analogo, è spesso oggetto di un'attività di arbitraggio esistente tra i due mercati. Pertanto, tramite l'acquisto di un contratto e la vendita di un altro si giunge progressivamente alla riduzione della differenza tra i due prezzi, che nella pratica quotidiana non è mai superiore a frazioni molto piccole.

I contratti forward possono assumere diverse connotazioni a seconda che siano più o meno legati all'effettiva consegna fisica del bene oggetto del contratto. In particolare, si parte da forward che prevedono sempre una consegna fisica del bene, per cui essi rappresentano una semplice estensione di un contratto spot, per arrivare a contratti essenzialmente di natura speculativa come i cosiddetti *forward paper contracts*. Questi ultimi sono

contratti forward standardizzati che, per loro natura, non trovano spazio sul mercato dei future, pur offrendo i medesimi benefici. In particolare, i forward paper contracts prevedono una definizione della qualità del prodotto, nonché i termini per la consegna dello stesso.

Future

Come già ricordato sopra, la principale differenza con il mercato dei forward riguarda la standardizzazione del contratto. I future sono quotati su mercati organizzati e sono determinati in base a caratteristiche standard. In primo luogo, il taglio di un contratto future è inferiore al corrispondente forward. Sul mercato petrolifero, per es., il taglio medio del contratto è di 1.000 barili o 100 tonnellate. Altra distinzione essenziale tra future e forward riguarda la struttura del flusso di cassa: con un contratto di future il guadagno o la perdita viene pagata su base giornaliera, mentre nel caso di un forward essa è registrata alla scadenza del periodo contrattuale in un'unica soluzione. L'accesso al mercato di future è consentito a operatori specializzati che abbiano preventivamente depositato fondi sufficienti su conti da accreditarsi/addebitarsi in caso di guadagni/perdite. Il cosiddetto *marking to market*, infatti, è quella procedura che permette al broker o alla *clearing house* (stanza di compensazione) di accreditare/addebitare su base giornaliera le posizioni dei partecipanti al mercato. Se il prezzo dei future cresce in relazione al giorno precedente, la *clearing house* preleva fondi dai conti che detengono posizioni in vendita (*short*) e accredita quelle con posizioni in acquisto (*long*). Il contrario accade se il prezzo diminuisce. La *clearing house* è un servizio svolto dal mercato o da un'impresa partecipata da tutti i componenti del mercato.

I contratti di future e di forward concedono al detentore il diritto e l'obbligo di acquisto o di vendita. A differenza di altri contratti di titoli derivati (per es., le opzioni), il detentore di un contratto di future deve portarlo a termine, pena il pagamento di penali.

La principale motivazione alla base del ricorso ai future consiste nella possibilità che essi danno di definire una serie di meccanismi di copertura adeguati alla circostanza desiderata dall'operatore/investitore. Concretamente, la copertura consiste nell'assunzione di una posizione esattamente opposta a quella considerata sul mercato spot o fisico: in questo modo, ogni perdita registratasi sul mercato fisico può venir compensata da un guadagno sul mercato di future. È molto difficile determinare una copertura perfetta dal momento che nella definizione di un contratto di future entrano in gioco numerose variabili. Tuttavia, un uso adeguato dei future consente la costruzione di coperture al riparo da spiacevoli fluttuazioni dei prezzi.

Possiamo distinguere due tipologie di copertura: *short hedging* e *long hedging*. Uno *short hedge* si adotta quando un soggetto (impegnatosi nell'acquisto di un determinato quantitativo di un dato bene) decide di vendere (posizione corta o short) un certo numero di contratti di future. Un *long hedge* si assume quando un operatore (impegnatosi nella vendita di un quantitativo di un dato bene) per coprirsi dalle fluttuazioni di prezzo decide di acquistare (posizione lunga o long) un certo numero di contratti di future.

Una componente importante dei contratti di future è costituita dalla cosiddetta base. La base è definita come la differenza esistente tra il prezzo spot S_t al tempo t dell'attività oggetto di copertura (per es., il petrolio) e F_t, il prezzo del future da utilizzarsi nell'operazione di hedging:

$$B_t = S_t - F_t$$

Se il mercato dei future è efficiente, ciò implica che all'approssimarsi della scadenza del contratto, il prezzo del future si avvicina a quello spot, per cui (se l'attività del sottostante il future è la stessa che deve essere coperta) la base è nulla. Se la variazione del prezzo spot è superiore a quella del future, cioè se $S_t > F_t$, allora la base aumenta, per cui si parlerà di rafforzamento della base. Se, invece, $S_t < F_t$, si avrà indebolimento della base.

Consideriamo ora alcuni esempi, utili alla comprensione di quanto ora esposto.

Short hedge

L'impresa Delta acquista un cargo con 500.000 barili di petrolio al prezzo di 60 $/bbl il giorno 2 ottobre 2006. Il prezzo del future sul petrolio è pari a 60,55 $/bbl. Per coprirsi dal rischio di prezzo, Delta decide di vendere alcuni future. Cinque giorni dopo, il 7 ottobre 2006, Delta vende il carico per 59,40 $/bbl e riacquista i future, che ora vengono scambiati al prezzo di 59,80 $/bbl. Vediamo ora le implicazioni di tale situazione in termini di guadagni/perdite (**tab. 1**). La posizione netta diviene: $-0{,}60+0{,}75=0{,}15$ $/bbl, ovvero in questo caso, in seguito all'operazione di copertura, l'impresa ha ottenuto 15 centesimi di profitto. Tuttavia, se il prezzo del future in data 2 ottobre fosse stato 60,35 $/bbl, il risultato netto delle due operazioni (sul fisico e sul future) sarebbe stata una perdita netta di 5 centesimi/bbl, comunque inferiore alle perdita di 60 centesimi/bbl che si sarebbe verificata in assenza di una qualunque operazione di copertura.

Questo semplice esempio mostra che l'utilizzo di future non migliora necessariamente la posizione finanziaria complessiva, dal momento che è possibile anche attendersi perdite da tali operazioni, le quali, tuttavia, sono comunque inferiori a quelle che si possono subire in assenza di un meccanismo di copertura. Pertanto, il future ha il merito di riuscire ad attenuare il rischio, il che, in taluni casi, può apportare vantaggi consistenti agli operatori.

tab. 1. Copertura short hedge

Data	Mercato fisico ($/bbl)	Mercato future ($/bbl)
2/10/2006	Acquisto a 60,00	Vendo a 60,55
7/10/2006	Vendo a 59,40	Acquisto a 59,80
	Perdita $= -60{,}00 + 59{,}40 = -0{,}60$	Guadagno $= 60{,}55 - 59{,}80 = +0{,}75$

Long hedge

Consideriamo ora che l'impresa Delta si sia impegnata l'1 settembre 2006 nella vendita di un quantitativo di petrolio sul mercato fisico, per es. per un prezzo pari a 50 $/bbl con consegna 1 novembre 2006. Tuttavia, essa ha il timore che nel frattempo il prezzo aumenti e non può acquistare oggi il quantitativo necessario, dal momento che la propria capacità di stoccaggio è esaurita. Per tutelarsi da oscillazioni di prezzo, l'impresa dovrà acquistare future, che saranno poi rivenduti sul mercato fisico al momento dell'esecuzione del contratto, al fine di chiudere la posizione. Il complesso dei profitti e delle perdite è rappresentato nella **tab. 2**.

Come si può vedere il costo netto dell'acquisto di petrolio è pari a 500.000−40.000=460.000 $. In questo modo, il costo dell'operazione è minimo in confronto ai guadagni che è possibile ottenere. L'esempio qui presentato mostra un guadagno dall'operazione di copertura: non è detto che si possa realizzare tale guadagno in tutti i casi, dal momento che ciò dipende dai prezzi dei future. Anche nel caso di un'eventuale perdita, il vantaggio principale da questo tipo di operazione riguarda la fissazione del prezzo netto di scambio del bene alla scadenza del contratto.

Tailing the hedge

Un aspetto degno di particolare nota riguarda l'ammontare di contratti di future necessario per la chiusura o la copertura del contratto. Infatti, a differenza del contratto forward, il future richiede quello che viene chiamato *tailing*, ovvero il quantitativo di contratti di future necessario per effettuare la copertura. In generale, è possibile effettuare il cosiddetto *tailing the hedge* utilizzando un numero di contratti di future inferiore a quello che sarebbe necessario utilizzando contratti di tipo forward, dato che nel contratto di future si considera anche il tasso di interesse guadagnato nell'operazione *marking to market*. Tecnicamente, dunque, il meccanismo tailing the hedge implica che se un soggetto intende coprirsi dalle oscillazioni di prezzo su 100 unità di merce sul mercato fisico, potrà utilizzare un quantitativo di contratti di future inferiore a 100 unità.

Per comprendere le implicazioni di quanto ora esposto, consideriamo la relazione esistente tra prezzi spot e future, come descritta dalla seguente equazione:

$$[1] \quad F_{t+T/t} = S_t(1+r)^T$$

con $F_{t+T/t}$, prezzo del future per un bene da consegnare dopo T periodi, determinato in data t; S_t, prezzo spot del bene al tempo t; r, tasso di rendimento su di una attività priva di rischio con scadenza T periodi.

La medesima equazione in tempo continuo può essere espressa come:

$$[2] \quad F = Se^{r(T-t)}$$

Si noti che la [1] e la [2] devono valere con segno di eguaglianza, al fine di evitare manovre speculative di arbitraggio. Per es., se il tasso di interesse è pari al 2% (su base annua) e il prezzo spot del petrolio al tempo t è pari a 50 $/bbl, il prezzo del future a un anno è dato da: $F_{t+T/t} = 50 \times 1{,}02 = 51$ $/bbl. Ciò implica che con un barile di petrolio, la posizione può essere coperta tramite la vendita di meno di un gallone di petrolio in termini di future. Per comprenderne il motivo, supponiamo di voler coprire 100 barili sul mercato spot, il cui costo equivale a 100×50=5.000 $. Quanti barili di petrolio future sono necessari per coprirci da oscillazioni di prezzo? Ovvero, il nostro compito è individuare quel numero di barili di petrolio future pari a n tale per cui, in base alla [1] o alla [2], si abbia: $n \times 51 = 100 \times 50$. Il risultato è pari

tab. 2. Copertura long hedge

Data	Mercato fisico ($/bbl)	Mercato future ($/bbl)
1/9/2006	–	Acquisto 10 future con scadenza 1/11/2006 a 45=450.000
1/11/2006	Acquisto 10.000 barili a 50=500.000	Vendo 10 future l'1/11/2006 a 49=490.000
	Spesa complessiva	Guadagno=40.000

a: $n=100\times(50/51)=98{,}03$. Dunque, per coprire 100 barili di petrolio spot, sono necessari solo 98,03 barili di petrolio future, al prezzo indicato. Questo esempio verifica una copertura cosiddetta perfetta, nel senso che il valore attuale di tale contratto è nullo.

Tuttavia, la procedura di tailing the hedge non deve necessariamente garantire un valore attuale pari a zero nei contratti di copertura. Ciò accade se, successivamente alla stesura dei contratti, il prezzo spot del petrolio si modifica. Evidentemente, il contratto di acquisto o vendita dei future rimane siglato e deve essere onorato alla scadenza, ma il suo valore cambia al mutare del prezzo spot del petrolio che ha motivato l'operatore a utilizzare proprio quel meccanismo di copertura.

Convenience yield

Le considerazioni sopra riportate sono valide per tutti quei contratti (di natura finanziaria o non) che hanno come sottostante un titolo o un bene di investimento, come, per es., l'oro. In realtà, molti beni possono essere immagazzinati a spese di alcuni costi, chiamati appunto costi di storage o di stoccaggio. Inoltre, alcuni beni implicano notevoli vantaggi semplicemente per il loro possesso: per es., il mantenimento di un dato stock di petrolio o di gas naturale produce valore di per sé, giacché il detentore di tale bene non necessita di approvvigionarsene sul mercato al momento del bisogno. Tale rendimento implicito è chiamato per l'appunto *convenience yield*.

La presenza dei costi di stoccaggio e del convenience yield non è indifferente per la determinazione del prezzo del future e dei rapporti di copertura. Per essere più precisi, il convenience yield non influenza il calcolo dei rapporti di copertura[3] soltanto nel caso (molto particolare) in cui la scadenza dell'obbligazione futura rispetto alla quale ci si vuole coprire coincida esattamente con lo strumento contrattuale (future o forward) utilizzato per la copertura stessa.

La logica sottostante il convenience yield è facilmente rinvenibile se si riflette sul fatto che anziché acquistare un dato quantitativo di petrolio da immagazzinare, è sempre possibile utilizzare il medesimo ammontare di denaro in una forma di investimento alternativa. Tuttavia, se non si pensasse di stoccare quantitativi sufficienti di merce (in relazione alle necessità future), sarebbe poi necessario andare sul mercato per approvvigionarsene, con un'evidente crescita dei costi di transazione. Il convenience yield esprime proprio un risparmio netto sui costi di transazione, al netto del mancato guadagno in termini di tasso di interesse perso dall'investire in un'altra attività finanziaria.

Nella pratica, il convenience yield e gli *storage costs* non sono facilmente osservabili, per cui in letteratura si fa spesso riferimento a un convenience yield netto, dato dalla differenza tra il Valore Attuale (VA) del convenience yield (lordo) e il VA dei costi di stoccaggio:

$$\text{convenience yield (netto)} = \text{VA (convenience yield)} - \text{VA (costi di stoccaggio)}.$$

Possiamo ora integrare la formula di valutazione del future con il calcolo dei costi di stoccaggio del convenience yield:

$$\text{prezzo del future}/(1+r) = \text{prezzo spot} - \text{convenience yield netto}$$

La relazione esistente tra convenience yield e prezzo del future è allora data da:

$$[3] \qquad (1+y_t)F_{t+T/t} = (S_t + K_t)\,(1+r_t)$$

dove K_t indica il valore attuale dei costi di stoccaggio, mentre y_t indica il convenience yield. Se invece il convenience yield è inteso in forma netta, allora la formula precedente diventa:

$$[4] \qquad F_{t+T/t} = S_t(1+r_t)/(1+y_t)$$

In regime di capitalizzazione continua, possiamo riscrivere la formula precedente come segue:

$$[5] \qquad F_t = S_t e^{(r-y)(T-t)}$$

dove, naturalmente, r è il tasso di interesse istantaneo su un'attività priva di rischio e y indica il convenience yield istantaneo.

Dunque, dato F_0 come il prezzo del future in assenza di convenience yield, la relazione esistente tra F_0 e il prezzo $F_{t+T/t}$ in presenza di convenience yield è data da:

$$[6] \qquad F_{t+T/t} = F_0/(1+y_t)$$

Evidentemente, la presenza del convenience yield modifica radicalmente i rapporti di copertura. Infatti, in questo contesto, il quantitativo di future da vendere per coprirsi rispetto a una data quantità spot di bene è dato da:

$$[7] \qquad S/F = (1+y)/(1+r)$$

Un problema fondamentale dei rapporti di copertura è quello di dover fronteggiare rischi per scadenze molto dilazionate nel tempo. Se il convenience yield si mantiene costante, è possibile determinare un meccanismo di hedging perfetto. Se, invece, il convenience yield non è costante, e il prezzo future è positivamente correlato con il prezzo spot, è possibile determinare una copertura quasi perfetta. Infine, se la correlazione tra il prezzo spot e il prezzo future è scarsa (o lontana da uno), il *perfect hedging* rimane di difficile realizzazione.

Per fornire l'intuizione di tale ragionamento, consideriamo un semplice esempio. Supponiamo che il convenience yield netto sia pari a $y=1{,}5\%$. In questo caso,

[3] Si rammenta che il rapporto di copertura indica il numero di contratti di future necessario per coprirsi su di un mercato spot rispetto a una unità di merce.

l'impegno di acquistare un barile di petrolio a un anno è equivalente (in termini di rischio) a comprare 1/1,015 barili di petrolio oggi. Allo stesso modo, l'impegno di acquistare un barile di petrolio tra dieci anni è equivalente – in termini di rischio – a comprare $1/1{,}015^{10}$ barili di petrolio oggi. Pertanto, possiamo coprire l'obbligo di acquistare un barile di petrolio da qui a dieci anni, attraverso la vendita di un contratto forward di durata di un anno. Il quantitativo di contratti future da vendere tra un anno è dato dal rapporto $(1/1{,}015^{10})/(1/1{,}015)=1/1{,}015^{9}$.

Con il trascorrere del tempo, è necessario procedere a un ricambio (*roll-over*) dei contratti al fine di mantenere la posizione di lungo termine perfettamente coperta. Infatti, allo scadere dell'anno successivo, il quantitativo di contratti di future da vendere al fine di mantenere la posizione coperta, sarà dato da $(1/1{,}015^{9})/(1/1{,}015)= =1/1{,}015^{8}$.

Vendendo un numero di contratti pari a $1/1{,}015^{8}$, la posizione si mantiene coperta senza alcun rischio. È facile immaginare che con il trascorrere del tempo, il numero di contratti future da dover vendere aumenta fino ad arrivare al periodo terminale dell'obbligazione (quando cioè la scadenza dello spot coincide con quella del future) in cui il numero dei contratti future da scambiare (per mantenere la copertura) è esattamente pari al numero di contratti spot.

4.2.3 Opzioni

Le opzioni sono uno strumento derivato estremamente importante e flessibile che viene utilizzato sia per attività di tipo puramente speculativo, sia per interventi di copertura di posizioni.

Seppur sinteticamente cercheremo di offrire un'idea del ruolo delle opzioni nel complesso meccanismo di hedging da utilizzarsi sui mercati dell'energia. A tutt'oggi, contratti di opzione sono stati emessi solo sul mercato petrolifero, ma non su quello del gas. La prima opzione sul petrolio è stata scambiata sull'IPE nel 1983, mentre nel 1986 il NYMEX ha lanciato un contratto di opzione sul WTI. Da allora in poi, l'utilizzo delle opzioni è stato progressivamente sempre più intenso.

Generalità

Le opzioni si dividono in due categorie: *call* e *put*. L'opzione call assegna il diritto a chi la possiede di acquistare una determinata attività (un titolo o una merce) a un determinato prezzo (*strike price*). L'opzione put assegna il diritto al detentore di vendere una determinata attività a un prezzo prefissato.

Un'ulteriore distinzione riguarda il periodo nel quale l'opzione può essere esercitata: a tale proposito si distinguono le opzioni europee da quelle di tipo americano. Le opzioni europee possono essere esercitate esclusivamente alla scadenza, mentre quelle americane possono essere esercitate in qualunque momento. Ovviamente, nel caso di acquisto di un'opzione call, il guadagno per il detentore cresce al crescere del prezzo dell'attività sottostante. Invece, se il prezzo del sottostante è inferiore allo strike price, il valore dell'opzione è zero e il costo per il soggetto è pari soltanto al prezzo pagato per acquistare l'opzione. Quindi, potenzialmente, i guadagni per il detentore dell'opzione possono essere elevatissimi. Lo stesso accade per il detentore di un'opzione di tipo put: se il prezzo del sottostante è inferiore allo strike price, la convenienza a esercitare l'opzione è massima e il detentore può guadagnare la differenza tra lo strike price e il prezzo effettivo.

Nel mercato dei forward e dei future, l'acquirente e il venditore del contratto sono esposti a un rischio di prezzo simmetrico per entrambi. Non è così per il mercato delle opzioni, in cui l'acquirente e il venditore hanno un'esposizione al rischio altamente differente. In generale un'opzione call è acquistata in previsione di una crescita dei prezzi, mentre un'opzione put è acquistata in previsione di un calo dei prezzi o di un livello stazionario degli stessi.

Il valore intrinseco dell'opzione è definito come la differenza tra il prezzo dell'attività sottostante e lo strike price. L'acquirente dell'opzione paga un premio (o il prezzo dell'opzione) al venditore (o sottoscrittore) per il diritto di detenere l'opzione a quel dato strike. Un'opzione assume valore in funzione (tra le altre variabili) del tempo che intercorre tra l'acquisto e la data di scadenza dell'opzione stessa. Pertanto, il detentore dell'opzione fronteggia tre alternative: esercitare l'opzione (alla scadenza, se si tratta di opzione europea; in ogni istante, se l'opzione è di tipo americano); vendere l'opzione, liquidando così la posizione; lasciar scadere l'opzione stessa.

L'opzione assegna la possibilità di proteggersi da fluttuazioni avverse del prezzo del bene sottostante, che, si noti, può essere un contratto di future o un prezzo spot.

Un riassunto degli obblighi e dei diritti cui le opzioni danno luogo può essere rappresentato nel modo seguente.

Opzione call. Il compratore ha il diritto di acquistare un titolo (future o spot) al prezzo predeterminato nel contratto in corrispondenza esatta di una determinata scadenza o prima; aspettativa-guida: prezzi del sottostante in rialzo. Il venditore ha l'obbligo di vendere il sottostante a un prezzo predeterminato e al momento deciso dal compratore (alla data di scadenza o prima); aspettativa-guida: prezzi decrescenti del sottostante o costanti.

Opzione put. Il compratore ha il diritto di vendere un titolo (future o spot) al prezzo predeterminato nel contratto in corrispondenza esatta di una determinata scadenza o prima; aspettativa-guida: prezzi del sottostante in calo. Il venditore ha l'obbligo di acquistare il sottostante a un prezzo predeterminato e al momento deciso

dal compratore (alla data di scadenza o prima); aspettativa-guida: prezzi crescenti del sottostante o costanti.

Il prezzo di un'opzione dipende da quattro variabili fondamentali: *a*) il prezzo dell'attività sottostante (spot o future); *b*) il tempo rimanente alla scadenza; *c*) la volatilità dell'attività sottostante; *d*) i tassi di interesse di un'attività priva di rischio.

La relazione esistente tra il prezzo del sottostante e quello dell'opzione produce una serie di informazioni molto importanti che attribuiscono all'opzione la caratteristica di essere: *at-the-money*; *in-the-money*; *out-of-the-money*. Un'opzione è definita at-the-money quando lo strike price (*K*, d'ora in avanti) è esattamente identico al prezzo del sottostante (*S*); un'opzione è definita in-the-money quando – nel caso di un'opzione call (put) – il prezzo del sottostante è superiore (inferiore) allo strike price. Evidentemente, un'opzione in-the-money ha un valore intrinseco positivo. Infine, un'opzione è di tipo out-of-the-money se il prezzo del sottostante è inferiore allo strike nel caso di una call, o superiore a esso nel caso di una put.

In generale, il premio (o prezzo) di un'opzione è almeno pari al suo valore intrinseco.[4] Il valore alla scadenza (o *time value*) è dato dalla differenza tra il premio (o prezzo) e il valore intrinseco dell'opzione. Tale termine indica l'ammontare di denaro che gli investitori sono disposti a pagare per l'opzione al di sopra del suo valore intrinseco. Il time value di un'opzione si riduce all'approssimarsi della data di scadenza dell'opzione stessa, dati tutti gli altri elementi. Ciò perché con l'avvicinarsi della scadenza, c'è meno spazio per variazioni delle quotazioni di mercato del sottostante.

Un elemento importante nella valutazione delle opzioni è la volatilità del termine sottostante. Se, infatti, il mercato del sottostante è altamente volatile, il premio per le opzioni aumenta, dal momento che la probabilità che l'opzione raggiunga la sua posizione in-the-money aumenta. Pertanto, esiste una correlazione positiva tra volatilità e prezzo delle opzioni. Il calcolo della volatilità può essere effettuato semplicemente valutando i dati storici del sottostante a disposizione. La volatilità storica può rappresentare un punto di partenza per cercare di inferire la volatilità futura del prezzo del sottostante.

Il ruolo dell'*implied volatility* è certamente cruciale nella definizione di scambi di opzioni. L'implied volatility indica l'aspettativa della volatilità futura che è presente nel prezzo dell'opzione corrente. Essa indica l'aspettativa che il mercato si forma riguardo alla volatilità futura sulla base del prezzo corrente dell'opzione. L'implied volatility non è semplice da calcolare, dal momento che richiede un calcolo preventivo del prezzo dell'opzione attraverso un modello di prezzo. Di norma, infatti, attraverso la formula di Black e Scholes (1973), si calcola il prezzo dell'opzione e, da questa, si rinviene il valore dell'implied volatility intrinseca in essa.

Infine, il tasso di interesse per un'attività priva di rischio assume nel calcolo del prezzo delle opzioni un ruolo del tutto analogo a quello assunto nella determinazione del prezzo di altri titoli derivati, dal momento che rappresenta una misura del costo-opportunità dell'investimento in attività alternative all'opzione stessa. Una variazione dei tassi di interesse di mercato comporta una diversa valutazione dei flussi di cassa futuri attesi generati dall'opzione, e quindi implica un prezzo dell'opzione diverso. Consideriamo alcuni semplici esempi.

Acquisto di un'opzione call

Consideriamo un'opzione sull'acquisto di un dato quantitativo di petrolio il cui strike price sia pari a 50 $/bbl. Il prezzo di tale opzione sul mercato è fissato a 0,5 $/bbl. Tale opzione assegna il diritto di acquistare un barile di petrolio al prezzo di 50 $. Se il prezzo del petrolio sale a 55 $/bbl, alla scadenza del contratto l'opzione assume un valore intrinseco positivo (e quindi viene definita in-the-money) e sarà sicuramente esercitata. In questo caso, il valore intrinseco dell'opzione è pari a 5 $/bbl, dato dalla differenza tra il prezzo del bene e lo strike price. Il profitto netto di tale operazione è pari alla differenza tra il valore intrinseco dell'opzione e il suo prezzo di acquisto: $5-0{,}5=4{,}5$ $/bbl.

Come appare dalla **fig. 2**, al crescere del prezzo del petrolio, aumenta il valore della call. Viceversa, se il prezzo spot del petrolio cala, il valore intrinseco dell'opzione diviene nullo e quindi non vi sarebbe mai la convenienza a esercitarla (out-of-the-money).

Acquisto di un'opzione put

Consideriamo ora il caso di un'opzione di tipo put, avente le medesime caratteristiche della call presa in considerazione nell'esempio precedente (ovvero, strike price pari a 50 $/bbl). Se il prezzo del petrolio scende a 45 $/bbl, il detentore dell'opzione la eserciterà immediatamente e il suo guadagno sarà pari a $50-45-0{,}5=4{,}5$ $/bbl. In questo caso, infatti, sarà più conveniente vendere con uno *strike price* pari a 50 piuttosto che vincolarsi a una vendita sul mercato al prezzo di 45 $/bbl. Viceversa, se il prezzo spot sale a 52 $/bbl, il valore dell'opzione diverrebbe nullo e non vi sarebbe più la convenienza a esercitarla. La struttura dei payoff è rappresentata nella **fig. 3**.

L'analisi dei guadagni e delle perdite ora descritta è valida se il punto di vista considerato è quello dell'acquirente dell'opzione. Se invece adottassimo la prospettiva del venditore, tutti i payoff andrebbero esattamente rovesciati: per cui, laddove un acquirente dell'opzione

[4] Ricordiamo che il valore intrinseco di un'opzione è definito come la differenza tra il prezzo dell'attività sottostante e lo strike price.

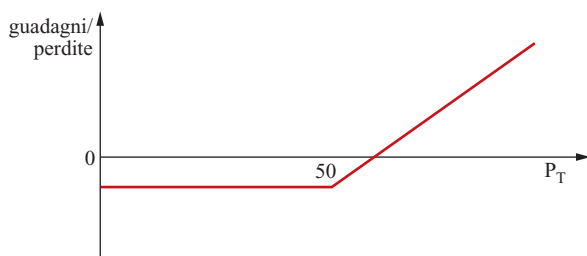



fig. 2. Struttura dei pagamenti per una opzione call.

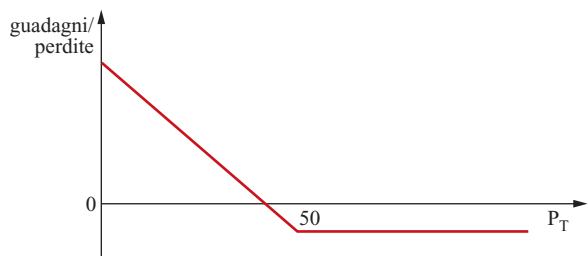



fig. 3. Struttura dei pagamenti per un'opzione put.

ha un guadagno, il venditore della medesima opzione subisce una perdita (Hull, 2002).

Per loro stessa natura, le opzioni rappresentano una scommessa sull'andamento futuro del titolo o del bene che rappresenta il sottostante. Come dimostrano gli esempi sopra riportati, è chiaro che i guadagni possono essere veramente notevoli. Per questa caratteristica, le opzioni ben si prestano alla creazione di contratti sintetici di copertura.

Contratti sintetici

Le opzioni possono essere utilizzate per costruire un titolo (o una posizione) equivalente (in termini di flusso di cassa) a un forward o a un future. Per es., una posizione lunga su un contratto forward è ottenuta in modo equivalente attraverso il simultaneo acquisto di una call e vendita di una put, entrambe scritte sul medesimo strike price e con la medesima scadenza contrattuale. L'operazione può essere rappresentata come segue:[5]

$$+\text{forward} = +\text{call} - \text{put}$$

Tale tipo di contratto è definito come long forward sintetico (*synthetic long forward*).

Ipotizziamo ancora che lo strike price sia pari a 50 $/bbl per l'acquisto di un determinato quantitativo di petrolio e che sia la call sia la put abbiano un prezzo pari a 0,5 $/bbl. In questo caso, i guadagni e le perdite dell'operazione di cui sopra sono riportati qui di seguito: acquisto di una call (strike price 50 $/bbl) = −0,5; vendita di una una put (strike price 50 $/bbl) = +0,5; costo complessivo = 0.

Se il prezzo spot del petrolio sale a 55 $/bbl, la call ha un valore intrinseco pari a 5, ma la put non ha alcun valore (e quindi non sarà mai esercitata). Il profitto in tal caso è pari a 5−0 = 5 $/bbl. Viceversa, se il prezzo scende a 45 $/bbl, la call non ha alcun valore, ma il valore della put è pari −5 $/bbl. Tale combinazione presenta la medesima struttura di perdite e guadagni di una posizione lunga su future, con un prezzo pari a 50 $/bbl, dal momento che è come vincolare le fluttuazioni del prezzo del petrolio precisamente a questo valore.

Un caso simile può essere analizzato, considerando una posizione short nel forward: tale posizione è equivalente al simultaneo acquisto di una put e vendita di una call, emesse sullo stesso strike price e sulla stessa scadenza. Ovvero:

$$+\text{forward} = -\text{call} + \text{put}$$

Se utilizziamo gli stessi dati dell'esempio precedente, vediamo che anche in questo caso il costo netto dell'operazione è pari a zero e il vantaggio che se ne ricava (a parte l'eventuale plusvalenza) riguarda la possibilità di fissare le transazioni sul sottostante, in funzione di un dato prezzo prefissato. Seguendo il medesimo schema adottato in precedenza, abbiamo che: acquisto di una put (strike price 50 $/bbl) = −0,5; vendita di una call (strike price 50 $/bbl) = +0,5; costo complessivo = 0.

Pertanto, se il prezzo scende a 45 $/bbl, la put non ha un valore intrinseco pari a 5, mentre la call non ha alcun valore (e non sarà esercitata). Il profitto derivante da tale operazione è pari a: 5−0 = 5 $/bbl.

Se i prezzi dovessero salire a 55 $/bbl, allora la put non sarebbe mai esercitata e la call avrebbe un valore intrinseco pari a −5 $/bbl.

Grazie a questa flessibilità garantita dalle opzioni, è possibile replicare le caratteristiche di rischio/rendimento di un'opzione call e di una put, attraverso una combinazione appropriata di contratti di forward e di future. Per es., l'acquisto di una put e una posizione lunga sul forward è equivalente all'acquisto di una call:

$$+\text{call} = +\text{forward} - \text{put}$$

Ciò è ulteriormente equivalente all'operazione di vendita del forward compensata dall'acquisto di una put e dalla vendita di una call:

$$-\text{forward} = -\text{call} + \text{put}$$

Tutte le varianti or ora discusse, sono rese possibili grazie alla cosiddetta *put-call parity*. Dalle relazioni precedenti risulta infatti che:

$$P = F - C$$
$$-C = -P - F$$

[5] Il segno + davanti al nome di un'attività indica una posizione in acquisto di quella attività. Il segno −, invece, ne indica la vendita.

dove *P* indica il prezzo di una put, *F* il prezzo di un forward e *C* il prezzo di una call. La validità di tale equazione è garantita dall'attività di arbitraggio che può essere realizzata al fine di sfruttare il cosiddetto *mispricing* tra le diverse forme di attività. Infatti, se diverse combinazioni di contratti di opzioni possono essere utilizzate per replicare il flusso di cassa garantito da forward e future, allora l'attività di arbitraggio contribuirà al mantenimento di un corretto equilibrio di prezzo tra le varie attività.

Alcuni esempi di coperture

Vediamo ora alcuni esempi di strategie di copertura che possono essere realizzati attraverso l'utilizzo delle opzioni. Iniziamo con la strategia dal lato del produttore.

Il produttore

Supponiamo che il prezzo del petrolio sia pari a 58 $/bbl. Il produttore si attende che la fluttuazione dei prezzi sia tra i 55 $/bbl e i 63 $/bbl, per cui cercherà di garantirsi una copertura per evitare le possibili perdite derivanti da un prezzo inferiore ai 55 $/bbl. Un possibile meccanismo di hedging può essere realizzato attraverso l'acquisto di una put con strike price 55 $/bbl e la vendita di una call con strike price 63 $/bbl. Se le due opzioni sono scambiate sul mercato al medesimo prezzo (per es., a 0,4 $/bbl), il costo netto di transazione derivante da tale operazione è pari a zero. Il costo può diventare positivo se il prezzo delle due opzioni differisce, ma ciò, comunque, non va a inficiare la validità del meccanismo di copertura utilizzato. Proseguendo nel nostro esempio, se il prezzo del petrolio sale sopra 63 $/bbl, il detentore della call eserciterà immediatamente l'opzione e il produttore potrà vendere il petrolio a 63 $/bbl. In questo modo, il prezzo del petrolio in vendita rimane bloccato a un valore di 63 $/bbl.

L'acquirente

Consideriamo una linea aerea che necessiti di acquistare carburante per i vettori. Immaginiamo che l'impresa desideri coprirsi sul prezzo del petrolio. Se il prezzo del petrolio spot è pari a 60 $/bbl, l'impresa vuole assicurarsi contro l'eventualità che i prezzi salgano oltre i 70 $/bbl. A tale scopo, essa può acquistare una call con strike price 70 $/bbl, al costo di 1 $. L'acquisto della call può essere finanziato attraverso la vendita di una put con strike price pari a 50 $/bbl al prezzo di 1,25. Il costo netto di tale transazione è pari a $-1+1{,}25=+0{,}25$ $. Se il prezzo spot del petrolio sale al di sopra di 70 $/bbl, allora l'azienda eserciterà la call, riuscendo così a effettuare i propri acquisti a un prezzo non superiore a 70 $/bbl. Se invece il prezzo spot del petrolio scende al di sotto di 50 $/bbl, allora sarà conveniente esercitare l'opzione put e l'impresa si troverà ad acquistare il petrolio per 50 $/bbl. In base a questo esempio, l'impresa riesce a vincolare le fluttuazioni del prezzo della materia prima all'interno di un intervallo specifico.

Alcune coperture specifiche

Le opzioni possono essere combinate per determinare la copertura ottimale per esigenze specifiche. In particolare, il simultaneo acquisto e vendita di call e put può essere uno strumento utile per coprirsi da oscillazioni del prezzo del sottostante. L'acquisto di una put e di una call allo stesso strike price è chiamato *straddle*. Se invece la call ha uno strike price più elevato della put, allora tale contratto è definito *strangle*.

I guadagni e le perdite di uno strangle sono rappresentati nella **fig. 4**, dove abbiamo supposto che lo strike price della put sia 45 $/bbl, mentre quello della call sia 50 $/bbl. Se consideriamo la vendita simultanea di una call e di una put, otteniamo la posizione definita short strangle. In particolare, se la call ha uno strike price (50 $/bbl) più elevato della put (45 $/bbl), lo short strangle è rappresentabile come si può vedere nella **fig. 5**.

Call spreads

Alcune procedure di copertura prevedono l'acquisto di una call e la vendita di un'altra call con uno strike price più elevato della prima. In generale, tale tipo di combinazione è desiderato quando gli operatori si attendono che i prezzi di mercato del sottostante siano in aumento. Tale strumento implica il pagamento di un premio dal momento che l'opzione che viene venduta ha usualmente il prezzo più vicino a quello di mercato. La struttura dei payoff è rappresentata nella **fig. 6**, nella quale abbiamo supposto che la call in acquisto abbia uno strike price pari a 45 $/bbl, mentre per quella in vendita esso sia pari a 50 $/bbl.

In questo modo il trader limita il proprio profitto, in base alla differenza dei due strike price. La rinuncia a un maggior profitto è qui compensata da una minore esposizione alla volatilità futura, dal momento che le due opzioni hanno la stessa scadenza e la stessa volatilità. Il profitto massimo ottenibile è pari alla differenza tra i due strike price e il premio netto pagato.

Put spreads

I *put spreads* si definiscono come la combinazione di due attività, quali l'acquisto di un'opzione put e la simultanea vendita di un'altra opzione put con strike price più basso della precedente. Si tratta del medesimo

guadagni/
perdite
0
45
50
P_T

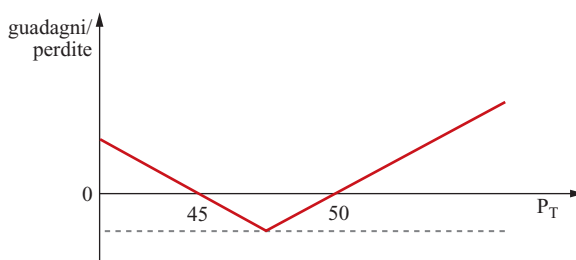



fig. 4. Struttura dei pagamenti per uno strangle.

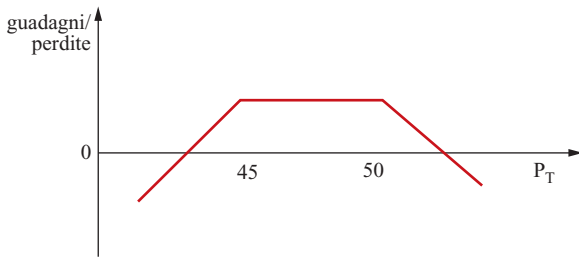



fig. 5. Struttura dei pagamenti per uno short strangle.

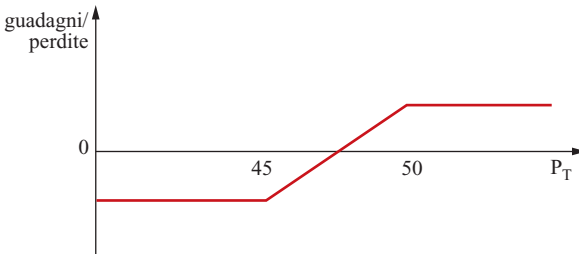



fig. 6. Struttura dei pagamenti per un call spread.

caso esaminato in precedenza per le opzioni di tipo call. Per brevità, non analizziamo nel dettaglio questo caso, ma rinviamo il lettore ad alcuni dei testi fondamentali in materia (Hull, 2002).

Fence e collar

Come abbiamo visto in precedenza, l'acquisto e la vendita di put e di call può contribuire a bloccare il prezzo del sottostante in un determinato intervallo. I fence e i collar rappresentano la combinazione di diverse strategie di acquisto e vendita di opzioni di tipo call e/o put al fine di bloccare la fluttuazione del prezzo del sottostante all'interno di uno specifico intervallo di tempo. Anche in questo caso, rinviamo il lettore interessato a letture più specialistiche e operative dal punto di vista delle posizioni di trading (Hull, 2002).

Altre strategie

Un'altra strategia, meno comune della precedente, che il mercato ha elaborato per utilizzare le opzioni al fine di garantire una ampia flessibilità nei meccanismi di copertura, è quella rappresentata dai cosiddetti *calendar spreads*. Attraverso tale strumento si può procedere all'acquisto di un'opzione in un dato momento (per es., un mese prefissato) e alla vendita di un'altra opzione emessa con il medesimo strike price in un periodo (mese) differente. In tal modo, gli operatori cercano di avvantaggiarsi della differenza esistente tra la volatilità nei due istanti diversi e del periodo di tempo intercorrente tra di essi.

Quando, invece, un'opzione è venduta e un'altra con uno strike price più elevato è acquistata, si ha un *backspread*. Con tale procedura gli operatori cercano di garantirsi un guadagno elevato in un mercato con valori del sottostante previsti al rialzo. Allo stesso modo, un *put ratio backspread* implica la vendita di una put con uno strike price più elevato e l'acquisto di un quantitativo maggiore di put con uno strike price inferiore, al fine di aumentare la profittabilità in previsione di un calo dei prezzi del bene sottostante.

In generale, tali strumenti si utilizzano quando ci sono aspettative ragionevolmente fondate intorno all'andamento futuro del prezzo dell'attività sottostante.

I trader di opzioni, poi, adottano ulteriori combinazioni di opzioni in acquisto e/o in vendita, in modo da trarre il massimo vantaggio dai differenziali di prezzo. Un cenno veloce lo meritano le *butterflies*, che si realizzano tramite l'acquisto di una call con strike price, per es., pari a x, unitamente alla vendita di 2 opzioni call con strike price pari a y, insieme a un successivo acquisto di un'altra call con strike price pari a z. La relazione tra gli strike price è: $x<y<z$. In generale, y è molto vicino al prezzo di mercato del sottostante.

Evidentemente, è possibile concepire altre combinazioni e i trader sono continuamente alla ricerca di strumenti sempre più sofisticati, ottenuti attraverso diverse combinazioni dei prezzi di vari titoli derivati. Tuttavia, tali pratiche, pur comuni sui mercati finanziari altamente specializzati, non sono per nulla frequenti su mercati aventi come sottostante merci. È comunque ragionevole attendersi che, al crescere del grado di sofisticazione del mercato petrolifero e del progressivo ampliamento delle transazioni finanziarie, tali pratiche si diffondano anche su di esso e ad altri prodotti energetici per i quali già esiste un mercato di derivati.

Delta hedging

Il *delta hedging* è una pratica di copertura tramite opzioni, molto importante nell'ambito dell'attività di trading. Il delta indica la variazione del prezzo dell'opzione in risposta alla variazione del prezzo dell'attività sottostante. Concretamente, il delta è un indice di reattività e indica di quanto reagisce il prezzo dell'opzione per una variazione unitaria del prezzo dell'attività sottostante. Si noti che il delta può anche essere calcolato in relazione alla variazione del prezzo di un future, quando l'opzione ha come sottostante un future. In linea teorica, il delta di un'opzione at-the-money è pari a 0,5: questo implica che se il prezzo del titolo sottostante varia di un dato importo, per es. x, il prezzo dell'opzione varia in misura pari al 50% di quel dato importo. Un'opzione largamente in-the-money ha un delta che si avvicina a 1, mentre un'opzione out-of-the-money ha un delta pari a zero: ciò indica che la variazione del prezzo del sottostante non ha alcuna influenza sul prezzo dell'opzione.

Quando si utilizzano le opzioni per operazioni di copertura, il delta fornisce indicazioni relative alla quantità

di contratti del sottostante che è necessario acquistare e/o vendere per mantenere coperta la posizione. La variazione del prezzo del titolo (o della merce) modifica il delta stesso e, quindi, di conseguenza, modifica il numero di titoli in acquisto o in vendita.

Supponiamo, per es., che il delta di un'opzione call su di un future sul petrolio sia pari a 0,7. Supponiamo, inoltre, che il prezzo dell'opzione sia pari a 8 $/bbl, mentre il prezzo del sottostante (in questo caso un barile di petrolio Brent) sia pari a 40 $/bbl. Consideriamo ora un soggetto che ha venduto 1.000 contratti call per acquistare 200 barili di petrolio. Tale posizione potrebbe essere coperta tramite l'acquisto di $0{,}7\times200=140$ barili di petrolio. In tal modo, il guadagno o la perdita delle due operazioni tenderà a compensarsi. Infatti, se il prezzo del petrolio sale di 5 $/bbl, dai 140 barili acquistati si ricava un guadagno pari a $5\times140=700$, ma il prezzo dell'opzione sale di $0{,}7\times5=3{,}5$ $/bbl, comportando una perdita sulle opzioni cedute. In questo modo, l'investitore perde $700\Delta P$, quando il prezzo del petrolio varia nella misura pari a delta. In genere, il delta sul sottostante è sempre pari a 1, per definizione, e quindi la posizione lunga sui 140 barili di petrolio ha un delta pari a 700. Pertanto, il delta complessivo su tutta l'operazione è nullo, quindi si definisce la posizione di copertura così realizzata come neutrale rispetto al delta.

Il delta può subire delle variazioni in seguito al mutare del prezzo delle azioni. Ciò comporta un ribilanciamento della posizione per non modificare il grado di copertura. Infatti, in seguito alla crescita di 5 $/bbl, il delta si porta a 0,75, per cui, al fine di mantenere il medesimo grado di copertura sarà necessario acquistare altri $0{,}05\times200=10$ barili di petrolio.

Il ruolo del delta nella determinazione del prezzo delle opzioni è stato introdotto per la prima volta da Black and Scholes (1973). Va rilevato che il delta hedging rappresenta solo uno dei possibili metodi di copertura, ancorché il più diffuso. È infatti possibile costruire strategie di hedging alternative a partire da indici che determinano variazioni nella volatilità del titolo sottostante (*vega hedging*) e altri indicatori più sofisticati. Tali approcci sono prevalentemente utilizzati su mercati in cui il sottostante è un'attività finanziaria (azioni o obbligazioni), piuttosto che una merce, anche se la progressiva crescita dell'utilizzo delle opzioni sul mercato del petrolio potrebbe far intravedere un potenziale successo nel futuro.

4.2.4 Strumenti OTC

Gli strumenti di tipo OTC sono derivati appositamente predisposti per la realizzazione di attività di copertura e/o speculazione rispondenti a specifiche esigenze di investitori, trader o imprese. Pertanto, data la loro specificità, gli OTC non sono generalmente scambiati su mercati organizzati, ma il loro prezzo viene determinato in seguito a transazioni bilaterali.

In generale, tutti gli strumenti finanziari studiati in precedenza possono avere la loro versione OTC. Ciò è soprattutto rilevante in presenza di contratti su quantità e caratteristiche del sottostante non standardizzati o non facilmente standardizzabili. Tuttavia, esistono alcune tipologie di derivati definibili quasi esclusivamente come strumenti OTC: tra queste vi sono gli swap. Di seguito analizzeremo anche il ruolo delle opzioni OTC e altri contratti specifici, quali, per es., i contratti per differenza e gli *exchange for physicals*.

Swap

Gli swap assolvono un ruolo estremamente importante nell'ambito dei derivati petroliferi. Infatti, tale tipologia contrattuale consente la perfetta copertura, dal momento che essi possono essere direttamente determinati e modificati sulla base di esigenze specifiche delle controparti. Pertanto, gli swap sono uno strumento assolutamente flessibile che ben si inserisce tra le altre tipologie di derivati comunemente utilizzati sul mercato petrolifero.

Il contratto di swap è una transazione esclusivamente finanziaria attraverso cui due controparti si accordano per lo scambio di denaro in corrispondenza di specifiche date future, in base a una determinata formula di prezzo. Con tale contratto l'utilizzatore dello swap (avverso al rischio) si garantisce un prezzo fisso per un dato asset lungo un prefissato arco di tempo. Il contratto così stipulato permette al sottoscrittore di scambiare una serie di pagamenti determinati in base alle oscillazioni del prezzo della merce oggetto del contratto, contro un pagamento in base a un prezzo fisso, in modo da eliminare i rischi dovuti a una fluttuazione eccessiva dei prezzi.

Sostanzialmente, i vantaggi relativi agli swap sono di due tipi: in primo luogo, essi sono transazioni puramente finanziarie che possono essere scambiate senza alcun tipo di rischio connesso alla consegna fisica del bene, dovuto, per es., alla differente qualità del bene, ai suoi termini di consegna e altro. In secondo luogo, tali contratti possono essere scambiati in corrispondenza di una data futura, dal momento che non sono vincolati nell'orizzonte temporale dei future e delle opzioni. Nonostante questi aspetti positivi, tuttavia, il mercato degli swap su petrolio o su idrocarburi in generale non si è sviluppato nella medesima misura in cui ciò è accaduto per le opzioni e i future. Questo è dovuto fondamentalmente alle difficoltà di negoziazione che spesso l'utilizzo di tali strumenti implica. Cionondimeno, gli swap rappresentano uno strumento indubitabilmente molto importante per la realizzazione di meccanismi di copertura.

Tecnicamente lo swap può essere applicato a ogni attività, dal momento che lo scambio fisico della merce

o dell'attività non forma in alcun modo oggetto di negoziazione contrattuale.

Esistono diverse tipologie di contratti swap. Il più comune è il *fixed for floating*, in cui il sottoscrittore del contratto (soggetto A) si impegna ad acquistare (o vendere) un quantitativo del titolo (o della merce) oggetto del contratto dall'utilizzatore dello swap (soggetto B), a un prezzo fisso, lungo un dato periodo di tempo. Di contro, il soggetto B si impegna a vendere (o acquistare) la medesima quantità a un prezzo flessibile, lungo il medesimo arco di tempo. In quest'ultimo caso, il prezzo flessibile di riferimento viene fissato dalle due parti in base a una data formula di prezzo, eventualmente indicizzata a specifici indicatori.

Da ciò si ricava che lo swap coinvolge due transazioni di tipo nozionale, senza necessariamente alcun correlato con lo scambio fisico della merce. È proprio la presenza simultanea di tali transazioni che permette l'assenza di uno scambio fisico del bene oggetto del contratto. A titolo di esempio, consideriamo il ruolo di un acquirente di petrolio (un'industria di raffinazione) che, per il timore di una crescita dei prezzi, decide di utilizzare un contratto swap per fissare il prezzo dei propri acquisti. La transazione finanziaria sottostante il contratto prevede che il soggetto acquirente acquisti un determinato quantitativo di barili di una particolare qualità, a un determinato prezzo fisso, contrattualmente stabilito, e rivenda la medesima quantità e qualità di prodotto in corrispondenza delle stesse scadenze, a un prezzo di mercato flessibile, determinato in base a una formula contrattuale.

Se il prezzo flessibile supera quello fisso, l'intermediario finanziario che ha emesso lo swap paga la differenza all'acquirente; viceversa, se il prezzo flessibile è inferiore al prezzo fisso, sarà invece l'acquirente a corrispondere la differenza all'intermediario finanziario. Il risultato netto di tale operazione comporta che il soggetto in acquisto si trova a dover pagare un prezzo fisso. In definitiva, i guadagni che l'utilizzatore di tale contratto potrà realizzare saranno compensati dalle perdite che questi potrà eventualmente subire nel momento in cui dovrà acquistare sul mercato quantitativi di petrolio a un prezzo fluttuante.

Per meglio illustrare tale esempio, consideriamo alcuni valori numerici. Supponiamo che una compagnia aerea intenda acquistare un dato quantitativo di cherosene per tutto il corso del 2006. L'azienda (soggetto A) intende attuare una strategia di copertura per ridurre al minimo il rischio di dover sopportare rialzi improvvisi del prezzo del cherosene. A tale scopo, il soggetto A intende fissare il prezzo del cherosene a 450 $/t (FOB, Free On Board, Rotterdam), per tutto il corso del 2006. Il quantitativo desiderato di cherosene è pari a 4.000 tonnellate.

La struttura del contratto di swap che potrebbe avvantaggiare il soggetto A è la seguente:

- l'impresa A acquista 4.000 t di cherosene al prezzo di 450 $/t dal soggetto B (*swap dealer*), per un periodo contrattuale vincolato a tutto il 2006;
- l'impresa A si impegna a rivendere la medesima quantità al soggetto B a un prezzo spot fluttuante basato sulla media trimestrale del prezzo del cherosene, fissato sul mercato di Rotterdam;
- i pagamenti sono effettuati trimestralmente sulla base della differenza tra il prezzo fisso di 450 $/t e il valore dell'indice di prezzo considerato poc'anzi; se il prezzo medio è superiore a 450 $/t, l'impresa B corrisponde la differenza ad A, viceversa accade se il prezzo medio è inferiore a 450$/t.

Nella **tab. 3** è rappresentata sinteticamente la struttura dei pagamenti, con un riassunto delle entrate e delle uscite dovute allo swap. Ricordiamo che il soggetto B vende ad A in ogni trimestre 1.000 t di cherosene a un prezzo flessibile, ma acquista lo stesso quantitativo a un prezzo fisso. La differenza tra i due è un guadagno (se positiva) o una perdita (se negativa).

Nella **tab. 4** vediamo che gli acquisti effettuati al prezzo fisso vengono (nella maggioranza dei casi) più che compensati dai guadagni derivanti dalle vendite al prezzo fluttuante. Si noti che per la natura del contratto, l'unico flusso di denaro che circola è dato dai pagamenti

tab. 3. Struttura dei pagamenti per uno swap

Periodo	Prezzo cherosene ($/t)	Prezzo fisso ($/t)	Quantità (t)	Differenza ($/t)	Pagamenti (ricavi/perdite swap)
2006Q1	451,35	450	1.000	1,35	1.350
2006Q2	448,22	450	1.000	−1,78	−1.780
2006Q3	453,75	450	1.000	3,75	3.750
2006Q4	452,63	450	1.000	2,63	2.630
Totale	451,48	450	4.000	1,48	5.950

tab. 4. Costi e ricavi di un'operazione di swap

Periodo	Prezzo cherosene ($/t)	Prezzo fisso ($/t)	Quantità (t)	Ricavi vendita a B	Costi acquisto
2006Q1	451,35	450	1.000	451.350	450.000
2006Q2	448,22	450	1.000	448.220	450.000
2006Q3	453,75	450	1.000	453.750	450.000
2006Q4	452,63	450	1.000	452.630	450.000
Totale	451,48	450	4.000	1.805.950	1.800.000

netti derivanti dalla differenza tra il prezzo fisso e quello flessibile. La natura della transazione rappresentata in questo esempio mostra la presenza di un profitto per il soggetto A. Ciò, evidentemente, dipende dall'andamento dei prezzi flessibili. Il risultato netto di tale operazione consiste nel rendere il flusso di cassa in uscita per l'acquisto di carburante un costo fisso per l'impresa A.

Come appare intuibile dalle considerazioni precedenti, i contratti di swap sono molto flessibili, dato che non prevedono vincoli sulle scadenze temporali dei pagamenti, che possono essere predeterminati dalle parti. Tali contratti sono spesso utilizzati come copertura verso oscillazioni di prezzo di merci per le quali non vengono scambiati contratti derivati di tipo standard (future). Per il mercato petrolifero, come base per la determinazione del prezzo fluttuante vengono utilizzate le quotazioni riportate su provider internazionali come Platt's o Argus.

Il prezzo di un contratto swap dipende da tre fattori fondamentali: il costo di copertura della posizione; il rating dell'utilizzatore dello swap; il margine richiesto dall'intermediario che emette il contratto. Tra i fattori menzionati, il ruolo di gran lunga più importante è svolto dal costo di copertura della posizione, che dipende interamente dalla struttura per scadenza dei future o dei forward, spesso utilizzati in operazioni di copertura su attività simili a quelle previste dal contratto in essere. Infatti, il contratto di swap può essere sinteticamente creato (o replicato) attraverso un appropriato portafoglio di contratti di future equivalenti in volume, quantità e qualità (della merce oggetto di scambio), da vendere o acquistare in corrispondenza di ciascuna scadenza contrattuale.

Opzioni OTC

Nella pratica esistono diversi contratti di tipo swap particolarmente complessi che possono essere assimilati a contratti di opzione. Questa specifica categoria di opzioni (OTC) può essere costruita sulla base delle esigenze delle controparti al fine di creare dei limiti superiori o inferiori ai prezzi di determinate attività, con l'obiettivo di limitare l'esposizione al rischio di prezzo. Non esiste una definizione precisa e univocamente accettata di un'opzione di tipo OTC, dal momento che sul mercato esiste una grande varietà di tipologie che possono essere adottate. Tuttavia, sui mercati dell'energia la forma più comune di tali opzioni è chiamata *Average Price Option* (APO), o opzione asiatica, per distinguerla dalle opzioni americana ed europea.

Esattamente come le opzioni scambiate su mercati organizzati, le opzioni di tipo OTC attribuiscono all'acquirente il diritto, ma non l'obbligo, di acquistare (nel caso di una call) o di vendere (nel caso di una put) il bene sottostante a un prezzo predeterminato in cambio di un premio pagato al momento dell'acquisto dell'opzione. All'atto dell'esercizio, invece di convertire l'opzione in un contratto di tipo future, un'opzione di tipo OTC è convertita in un pagamento monetario che va dal sottoscrittore al detentore dell'opzione. Dunque, tali tipi di contratti sono puramente finanziari e come gli swap non possono essere utilizzati per prendere impegni su una consegna fisica del bene sottostante il contratto.

Le opzioni OTC presentano alcune differenze importanti rispetto ai tradizionali contratti di opzione. In generale, un'opzione OTC di tipo call è spesso chiamata *price cap*, mentre una di tipo put è chiamata *price floor*. Inoltre, tali opzioni possono essere esercitate solo alla data di scadenza e solo se il prezzo medio è superiore o inferiore al prezzo pattuito. Ciò le distingue da quelle europee che possono essere esercitate sono se il prezzo di mercato è superiore allo strike price alla data di scadenza dell'opzione, oppure dalle opzioni americane che possono essere esercitate in ogni istante durante la vita dell'opzione stessa. Infine, le opzioni OTC vengono automaticamente esercitate alla scadenza se sono in-the-money. L'opzione OTC in genere copre un periodo di tempo più lungo rispetto a un contratto di future. A parte queste caratteristiche, le opzioni OTC sono del tutto simili a quelle scambiate comunemente sui mercati, per quanto concerne la struttura di esposizione al rischio da parte del sottoscrittore e dell'acquirente dell'opzione.

Price cap

Per comprendere come la stesura di un price cap funzioni, immaginiamo che l'acquirente del diritto di opzione abbia l'obiettivo di tutelarsi rispetto a fluttuazioni del prezzo, volendo fissare un limite superiore (*cap*) al prezzo del petrolio o di un carburante (per es., cherosene per aerei). L'accordo basato sull'OTC prevede che l'intermediario finanziario (colui che sottoscrive o vende l'opzione) paghi all'acquirente dell'opzione la differenza tra il price cap e la media del prezzo del bene sottostante, calcolata in ciascuno dei futuri tre mesi in cui il prezzo di mercato mensile è risultato superiore a quello pattuito nel price cap. L'acquirente dell'opzione in cambio si impegna a corrispondere al sottoscrittore dell'opzione un premio per la medesima quantità di carburante, calcolata a un prezzo prefissato.

Il prezzo di mercato del sottostante è spesso determinato in base alla media dei prezzi giornalieri pubblicati da un provider informativo universalmente accettato (per es., Platt's). L'opzione è automaticamente esercitata alla scadenza se il prezzo di mercato medio è superiore al livello pattuito per il price cap. Il contratto viene regolato alla fine di ogni mese (esattamente come accade per gli swap) e il sottoscrittore corrisponde all'acquirente la differenza tra il prezzo prefissato e la media del prezzo flessibile (calcolata come sopra). Se invece la media dei prezzi del sottostante rimane inferiore al livello pattuito del price cap, non è dovuto alcun pagamento intermedio.

In generale, il prezzo di un'opzione OTC del tipo descritto è determinato sulla base della formula di Black e Scholes (1973). Tuttavia, è evidente che un contratto di opzioni OTC può essere replicato attraverso la costruzione appropriata di un portafoglio di future e di contratti di opzione non-OTC. Così, ciascun partecipante al mercato ha la facoltà di osservare e verificare attraverso opportune operazioni di arbitraggio la correttezza dei prezzi proposti.

Consideriamo, per es., una compagnia aerea che ritenga di utilizzare opzioni di tipo OTC al fine di limitare la sua esposizione alle fluttuazioni del cherosene. Per fissare i prezzi dei propri viaggi essa ottiene la quotazione di tre tipi di contratti: contratto di swap semplice (*plain vanilla*), price cap, *price collar*. Vediamo in cosa essi consistano e quale di questi sia più conveniente per l'azienda ai fini della copertura per il prezzo del cherosene.

Plain vanilla. Tale tipo di contratto è il classico fixed for floating swap, già descritto in precedenza. Se il prezzo spot del cherosene è più elevato del prezzo fisso stabilito contrattualmente, la compagnia aerea riceverà un pagamento cash eguale alla differenza tra il prezzo spot e la media mensile delle quotazioni Platt's. Se il prezzo risulta invece inferiore, l'azienda dovrà a sua volta un pagamento al sottoscrittore del future.

Price cap. Un metodo alternativo di copertura è l'acquisto di un price cap. In tal modo, l'impresa si copre fissando un prezzo massimo per il carburante lungo tutto l'arco di tempo della transazione. Tale procedura è una vera e propria opzione. Il suo costo dipende in modo cruciale da quanto lontano dal tetto di prezzo (il price cap) viene fissato lo strike price. In pratica così si determina di quanto l'opzione si trovi nella posizione di essere out-of-the-money. Se il prezzo medio del carburante è inferiore al tetto prefissato nell'accordo, l'aerolinea non dovrà pagare nulla al fornitore del contratto di swap e comprerà il suo carburante sul mercato al prezzo spot (in questo caso inferiore). Tuttavia, se il prezzo medio risulta essere superiore a quello stabilito, l'impresa riceverà un pagamento mensile dal sottoscrittore dell'accordo di swap pari alla differenza tra il price cap e la media mensile del prezzo CIF (Cost, Insurance and Freight) sul carburante per aerei, stabilita in base alle quotazioni Platt's. Attraverso questo pagamento, l'impresa riesce a compensare il maggiore prezzo che intercorre sul mercato.

Price collar. Un'alternativa più semplice è rappresentata dal collar. Tale procedura permette di fissare il prezzo minimo e il prezzo massimo. Evidentemente questo minimizza l'esposizione al rischio nel senso che evita fluttuazioni del prezzo sia verso l'alto, sia verso il basso, facendo sì che l'impresa di aerolinee sia sottoposta al rischio soltanto all'interno di un determinato intervallo.

Contratti per differenza

Tutti i contratti swap sono, tecnicamente parlando, contratti per differenza, dal momento che al centro del contratto vi è un pagamento monetario definito compiutamente da una differenza tra due prezzi. In realtà, nell'industria dell'energia, e in particolare in quella del petrolio, con l'espressione contratti per differenza o Contracts For Difference (CFD) si intende una tipologia molto specifica di contratti.

Il prezzo della maggior parte dei contratti di acquisto/vendita di petrolio è determinato sulla base del prezzo del Brent. Ciò rende quindi difficile l'utilizzo del Brent come mezzo di copertura, quando il suo prezzo si muove indipendentemente dal prezzo forward. A tale proposito, i CFD servono proprio a creare un mezzo per coprire il differenziale di prezzo esistente tra il Brent spot e il primo mese del future sul Brent stesso (altresì chiamato future sulla prima posizione).

I CFD sono di norma redatti settimanalmente, per cui sono quotati sulla base di sei settimane in anticipo, sebbene sul mercato esistano *market makers* disponibili a quotare contratti anche con scadenza ulteriore. Consideriamo, per es., il caso dell'impresa A che è pronta ad acquistare un carico di Arabian Light con prezzo determinato sulla base delle quotazioni settimanali del Brent come riportato dal Platt's, per il periodo 12-16 settembre

2005. Oggi è il 5 settembre. Nel contratto si stabilisce che le quotazioni del Platt's debbano essere aumentate di 50 centesimi di dollaro. L'impresa A decide poi di vendere lo stesso carico, utilizzando le quotazioni del future sul Brent prima posizione (con scadenza fine ottobre dato che è il future di novembre) maggiorate di 40 centesimi. Concretamente, l'impresa A non è esposta a nessun rischio di prezzo, dal momento che sia in acquisto sia in vendita, gli oneri sono predeterminati, ma è esposta al differenziale di prezzo tra il Brent spot e quello di novembre. Infatti, se il prezzo spot cresce a un livello superiore a quello del forward, il profitto ricavato da questa transazione potrebbe tramutarsi in una perdita. Per evitare ciò l'impresa A utilizza un CFD per bloccare il differenziale di prezzo.

Supponiamo (per concretizzare il nostro esempio) che la quotazione spot del Brent sia situata a uno sconto di 20 centesimi rispetto al Brent su novembre, che viene venduto a 60$/bbl. Dunque: l'impresa A acquista il Brent al prezzo stabilito dal future su novembre, con uno sconto di 20 centesimi, cioè al prezzo di 59,80 $/bbl e vende il future su novembre a 60$/bbl. Si noti che il prezzo spot definito per la settimana 12-16 settembre 2005 è per definizione incerto al momento della fissazione del contratto in data 5 settembre.

Quindi: prezzo effettivo di acquisto=dated Brent+50 centesimi=(novembre brent−20 centesimi)+50 centesimi=novembre brent+30 centesimi; prezzo di vendita=novembre brent+40 centesimi; guadagno=10 centesimi.

Consideriamo ora che la settimana 12-16 settembre sia arrivata. Il carico di Arabian Light viene prezzato come mostrato in **tab. 5**, utilizzando le quotazioni del Platt's.

Per chiudere la posizione, l'impresa A vende il dated Brent al prezzo medio e acquista il Brent su novembre alla media.

Quindi, si ha:

- CFD: acquistato dated a 59,80 $/bbl; venduto novembre a 60,00 $/bbl; venduto dated a 60,74 $/bbl; acquistato dated a 60,75 $/bbl; guadagno: 0,94 $/bbl; perdita: −0,75 $/bbl;
- scambio fisico: acquistato a 60,74+0,50=61,24 $/bbl; venduto a 60,75+0,40=61,15 $/bbl; perdita: −0,09 $/bbl.

Quindi, al netto: 0,94−0,75−0,09=0,1 $/bbl, che equivale ai dieci centesimi di sconto discusso in precedenza.

In questo caso, dall'interazione tra la transazione finanziaria e quella sul fisico, si ottiene un profitto positivo. Tuttavia, se il mercato avesse avuto un andamento diverso, si sarebbe potuta registrare una perdita sul CFD e un guadagno sul fisico, senza comunque modificare il guadagno di 10 centesimi che è stato bloccato in precedenza.

tab. 5. Prezzo del carico di Arabian Light (12-16 settembre 2005)

	Novembre	Dated
12/9	60,40	60,35
13/9	60,75	60,65
14/9	60,70	60,85
15/9	60,90	61,00
16/9	61,00	60,85
Media	60,75	60,74

Spread

Le posizioni spread sono un modo alternativo di utilizzare i future. Nonostante la notevole vastità di tipologie di spread, tutti condividono due importanti caratteristiche: la prima riguarda il fatto che per realizzare uno spread sono necessarie almeno due posizioni su future, che devono essere mantenute simultaneamente. La seconda caratteristica concerne la possibilità di prevedere la variazione di prezzo in una o due delle posizioni considerate, per cui la profittabilità dell'operazione di spread è in funzione della variazione di prezzo di una delle due posizioni di future aperte.

Esistono almeno tre tipologie di spread comunemente utilizzate sui mercati dell'energia: *crack spread*, *spark spread* e *frac spread*. Riguardo allo spark spread e al frac spread, va rilevato che si tratta di contratti prevalentemente utilizzati nelle coperture incrociate tra quotazioni di energia elettrica e gas naturale impiegato nella sua generazione. Il frac spread è prevalentemente utilizzato nella copertura parziale tra estrazione di gas naturale e generazione di gas propano. Sostanzialmente, l'operazione è molto simile allo spread utilizzato nel caso della raffinazione di petrolio frazionato nei vari prodotti derivati della raffinazione (crack spread). In questo caso, però esso è quotato in termini di valori di calore prodotto (Btu). Poiché non vi sono differenze sostanziali tra frac spread, spark spread e crack spread (a parte per le specifiche tecniche dovute alla tipologia di prodotto), ci concentriamo su quello più comunemente utilizzato: il crack spread.

Crack spread

Una raffineria di petrolio è esposta al rischio su due fronti diversi: da un lato, alle fluttuazioni della materia prima (il petrolio); dall'altro, al mercato del prodotto finito (benzina e altro). Dato che in genere i prodotti della raffinazione hanno prezzi stabili, i rischi di rialzo del prezzo del petrolio sono molto alti per l'impresa. Pertanto, potrebbe divenire conveniente per quest'ultima coprirsi direttamente sui margini di raffinazione.

Il margine di raffinazione teorico è dato dal valore combinato di alcuni prodotti (gasolio, benzina, gasolio da riscaldamento), confrontato con il prezzo del greggio. Siccome il greggio è quotato in dollari al barile, ma i prodotti sono quotati in centesimi al gallone, il loro prezzo deve essere convertito in dollari al barile per poter effettuare un confronto omogeneo: a tale scopo, è sufficiente moltiplicare per 42 i centesimi al gallone (dal momento che in un barile ci sono 42 galloni). Per dare un esempio di come si può calcolare il margine, basiamoci su due barili di petrolio e un contratto di gasolio per autotrazione e uno per gasolio da riscaldamento. Assumiamo i seguenti costi: 1,5 $/gallone, 1,52 $/gallone e 60 $/bbl rispettivamente per il gasolio da riscaldamento, il gasolio per autotrazione e il petrolio; dunque: 1,5 $/gallone×42=63 $/barile di gasolio da riscaldamento; 1,52 $/gallone×42=63,84 $/barile di gasolio da autotrazione.

La somma della vendita dei due prodotti risulta essere pari a 126,84 $. L'acquisto di due barili di petrolio costa all'impresa: 60×2=120 $. Il margine complessivo è: 126,84−120=6,84 $, il margine unitario per prodotto è: 6,84/2=3,42 $/barile.

Se la raffineria si aspetta che i prezzi del petrolio rimangano stabili o crescenti, sarà conveniente acquistare future su petrolio e vendere future su gasolio: questo si traduce nel vendere il crack. Viceversa, acquistare il crack significa comprare future su gasolio e vendere future su petrolio. Una volta che l'impresa ha deciso se acquistare o vendere il crack, non deve più preoccuparsi delle variazioni assolute dei prezzi dei beni.

Vediamo ora un semplice esempio sulla fissazione dei margini di raffinazione attraverso l'uso di crack spread. In settembre una raffineria si propone di revisionare la propria strategia di acquisto di petrolio greggio, nonché i margini di raffinazione per il periodo invernale. A tale proposito, l'impresa cercherà di determinare una strategia di copertura con gli spread al fine di fissare i margini di raffinazione. Il 20 settembre lo spread tra la quotazione di dicembre del greggio (60 $/bbl) e il gasolio da riscaldamento in gennaio (1,5 $/gallone, equivalente a 63 $/bbl) è positivo e pari a 3 $/bbl. Dunque, l'impresa vende lo spread dicembre/gennaio tra crudo e gasolio da riscaldamento, fissandolo a 3 $/bbl. In novembre l'impresa acquista il petrolio per dar luogo alla raffinazione. Il future sul greggio è pari 62 $/bbl in novembre, di 2 $/bbl superiore alla posizione originaria, mentre il gasolio da riscaldamento ha un prezzo di 1,52 $/gallone, equivalente a 63,84 $/bbl. Ora il margine è 63,84−62=1,84 $/bbl: senza copertura, questo sarebbe il margine effettivo, inferiore a quello previsto originariamente (3 $/bbl).

Per vedere come agisce la copertura si faccia riferimento alla **tab. 6** (le perdite sono riportate tra parentesi). Si nota immediatamente che, se l'impresa non avesse utilizzato la copertura combinata di acquisto/vendita di future, il suo margine sarebbe stato di 1,84 $/bbl, invece di 3 $/bbl, come originariamente previsto.

Sono possibili ulteriori varianti del caso ora esaminato, per es. considerando obbligazioni di pagamento a intervalli irregolari o prefissati. Tuttavia, la dinamica del processo di copertura non cambia.

4.2.5. Exchange for physicals

In generale, gli strumenti considerati (in particolare i future) sono legati prevalentemente a motivazioni di copertura o di speculazione finanziaria. Ne esistono però alcuni specifici per transazioni relative a scambi di natura fisica: gli *Exchange For Physicals* (EFP). Con gli EFP due controparti scambiano le coperture ottenute attraverso i future con delle posizioni fisiche a esse equivalenti.

La caratteristica di maggiore interesse degli EFP consiste nel fatto che essi garantiscono una separazione della prezzatura dei contratti dalle condizioni di offerta fisica. Il prezzo è usualmente determinato in base a un contratto di future predeterminato. In generale, gli EFP sono normalmente registrati[6] nel giorno previsto per il trasferimento fisico del bene (oppure in sua prossimità). Il prezzo cui il contratto viene registrato è quello del future che è utilizzato come base del contratto. Il prezzo contrattuale viene rivelato al mercato soltanto dopo che l'esecuzione del contratto ha già avuto luogo. Per es., sul NYMEX la registrazione avviene il giorno dopo la scadenza del contratto.

Il volume di scambio è fissato contrattualmente, anche se un certo margine di tolleranza per i volumi pattuiti è previsto (va ricordato che l'entità di eventuali scostamenti dai volumi contrattualmente determinati deve essere esplicitamente previsto nel contratto). Poiché non sempre le caratteristiche del prodotto (per es., il petrolio) combaciano esattamente con quelle del future, le parti trovano spesso utile accordarsi su una serie di differenziali compensativi. Tali differenziali sono quotati pubblicamente e sono normalmente pattuiti nell'immediata vicinanza della scadenza del contratto (alla consegna del bene fisico), generalmente utilizzando una media dei differenziali pubblicati per alcuni giorni.

Una volta stabilito il contratto, le parti possono utilizzare il mercato dei future a seconda delle proprie esigenze. Allo scadere del contratto le parti comunicano ai broker i termini dello stesso (numero di lotti e prezzo) da registrare e pubblicare. Il prezzo così concluso è utilizzato per chiudere sia la posizione sui future, sia quella sul fisico.

[6] In questo contesto per registrazione si intende l'esecuzione fisica del contratto.

tab. 6. Struttura dei pagamenti di un crack spread

Data	Pagamenti	Scambi finanziari sui future	Effetti finanziari per contante	Future
settembre		vendo crack spread		
		acquisto greggio		(60 $/bbl)
		vendo gasolio a 1,5 $/gallone		63 $/bbl
		netto		3 $/bbl
novembre	acquisto greggio a 62 $/bbl		(62 $/bbl)	
	vendo gasolio a 1,52 $/gallone		63,84 $/bbl	
	netto		1,84 $/bbl	
		acquisto crack spread		
		vendo greggio		62 $/bbl
		compro gasolio a 1,52 $/gallone		(63,84 $/bbl)
		netto		(1,84 $/bbl)
	Margine di raffinazione senza copertura		1,84 $/bbl	
	Margine di raffinazione netto finale con copertura			3 $

Il momento della registrazione di un contratto EFP è il solo caso in cui sia possibile scambiare future senza un'asta pubblica, dal momento che solo la quantità e il mese di trading sono rivelati al mercato, ma del prezzo deve essere informata la clearing house. Bisogna ricordare che gli EFP sono essenzialmente transazioni di tipo fisico, per cui solo la parte relativa alla contrattazione dei future viene garantita dalla clearing house.

Consideriamo ora un esempio. Ipotizziamo che l'impresa X venda 500.000 barili di Arabian Light all'impresa Y, utilizzando come benchmark di prezzo il Brent di ottobre. Il contratto EFP deve essere registrato il 10 di settembre con un prezzo corrispondente a quello fissato il giorno prima, mentre il differenziale è quello determinato dal mercato il giorno 10 settembre stesso. L'impresa X apre una posizione corta al prezzo medio di 61,25 $/bbl, mentre l'impresa Y apre una posizione lunga al prezzo medio di 60,00 $/bbl. Il prezzo sul mercato il giorno 9 settembre è 60,15 $/bbl e il differenziale sul giorno 10 settembre è pari a 20 centesimi di sconto. In **tab. 7** è mostrato il profilo dei flussi di cassa.

Si può notare che sia l'acquirente sia il venditore hanno un prezzo netto delle loro posizioni con 15 centesimi di sconto. È altresì possibile rilevare che la registrazione del contratto di fatto apre una posizione di future per l'acquirente e il venditore utilizzata per fissare il proprio prezzo di acquisto e/o di vendita.

4.2.6 Conclusioni

L'analisi delle varie tipologie di strumenti derivati ha posto in evidenza alcuni aspetti fondamentali. In primo luogo, appare chiaro che i derivati sono anzitutto uno strumento atto a tutelare soggetti che hanno contratto obbligazioni specifiche, per via delle caratteristiche della

tab. 7. Esempio di EFP

	Impresa X ($/bbl)	Impresa Y ($/bbl)
Short futures	61,25	
Long futures		60,00
Prezzo EFP	60,15	60,15
Guadagno su vendita future	1,10	
Guadagno su acquisto future		0,15
Vendita a Y	60,00	
Acquisto da X		60,00
Prezzo netto di vendita	61,10	
Prezzo netto di acquisto		59,85

loro attività, al fine di evitare perdite in conto capitale derivanti da eccessive oscillazioni di prezzo. Da questo punto di vista, dunque, l'utilizzo dei derivati nella gestione del rischio e dell'incertezza appare come essenziale e cruciale tanto da poter affermare che essi rappresentano uno strumento assai versatile ed efficace per tutti i tipi di copertura (breve, medio e lungo termine).

Tuttavia, proprio per la loro versatilità, i derivati possono anche rappresentare un utile strumento di speculazione e di guadagno per i trader. Pertanto, la crescita impressionante di questi strumenti nel corso degli ultimi anni e il contemporaneo aumento della volatilità di tutti i mercati dei prodotti energetici pongono alcuni interrogativi sulle conseguenze negative di un loro utilizzo eccessivo. Infatti, i fondamentali (reali) alla base dei prezzi dei mercati dell'energia sono resi pressoché irrilevanti ai fini di una corretta determinazione del prezzo di petrolio e gas naturale. Ciò avviene perché le esigenze di copertura e speculazione sono diventate così importanti che solo una piccola parte dei contratti derivati viene portata all'effettiva regolazione fisica: se si pensa a future e forward, per es., meno dell'1% dei contratti stipulati al NYMEX sullo *sweet crude oil* viene effettivamente regolato.

Cionondimeno, il ruolo dei derivati nell'ambito dell'industria dell'energia è destinato ad aumentare, vista l'importanza che tali strumenti assumono nei processi di copertura per una vasta gamma di operatori in crescita: gruppi industriali, impianti di generazione di energia elettrica, ecc. Ciò che rende un mercato di derivati sicuro, in realtà, è la presenza di autorità di controllo che siano vigili nell'esaminare eventuali turbative di mercato e crescita eccessiva di esposizione verso strumenti particolari, da parte di soggetti specifici. Fino a questo momento, però, solo gli Stati Uniti hanno mostrato una propensione per l'utilizzo e lo sviluppo dei mezzi finanziari (con tutte le sue conseguenze e sfaccettature) senza pari nel mondo. Tuttavia, al fine di generare risparmi nella gestione dell'energia è facilmente prevedibile che anche in Europa (magari a seguito di processi graduali di liberalizzazione dei mercati) nascano occasioni di maggior ricorso a tali strumenti. È altresì importante che si crei una cultura dell'utilizzo dei derivati che sia lontana dalle esigenze della speculazione pura, ma vicina a quelle del mercato fisico, da cui, in ultima analisi, tali strumenti provengono. Si sottolinea, infine, l'importanza delle autorità di vigilanza nel coordinamento sopranazionale del controllo sugli emittenti di derivati e sui trader, al fine di prevenire e scongiurare crisi finanziarie che (ove accadano) rischiano di creare seri problemi anche alle transazioni di natura reale, rendendo quindi scarsamente profittevole ogni attività di investimento, che è alla base dello sviluppo dei mercati dell'energia.

Bibliografia generale

Grinblatt M., Titman S. (2002) *Financial markets and corporate strategy*, Boston (MA), McGraw-Hill.

Walls D.W. (1995) *An econometric analysis of the market for natural gas futures*, «Energy Journal», 16, 71-84.

Bibliografia citata

Black F., M. Scholes (1973) *The pricing of options and corporate liabilities*, «Journal of Political Economy», 81, 637-654.

Hull J.H. (2002) *Options, futures, and other derivatives*, Upper Saddle River (NJ), Prentice-Hall.

Massimiliano Marzo

Dipartimento di Scienze Economiche
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

5.1

Gli attori e l'assetto dell'industria petrolifera dalle origini alle grandi crisi degli anni Settanta

5.1.1 Gli attori

Imprese, Stati produttori, Stati consumatori, organizzazioni internazionali sono le categorie di attori che hanno segnato la storia dell'industria petrolifera mondiale. Struttura del mercato, strategie aziendali, politiche pubbliche, dinamiche di prezzo sono la risultante nel tempo della complessa interazione di questi attori, delle ragioni di conflitto/cooperazione prevalenti in ogni fase storica, delle relazioni contrattuali attraverso cui trovavano composizione, della catena di reazioni-controreazioni cui davano luogo. Questo processo interattivo è stato (ed è) per sua natura complesso in ragione della pluralità e disomogeneità degli interessi in gioco.

Analizzeremo dapprima (par. 5.1.1) la natura e il ruolo svolto da ogni categoria di attori, per soffermarci successivamente sull'evoluzione dell'industria petrolifera dalle sue origini nella seconda metà del 19° secolo (par. 5.1.2) sino alle grandi crisi che negli anni Settanta ne hanno segnato un profondo punto di discontinuità storica (parr. 5.1.3-5.1.5).

Le imprese petrolifere

La tradizionale distinzione nel mondo delle imprese petrolifere è tra le grandi imprese, che hanno fatto, nel bene o nel male, la storia dell'industria dall'inizio del Novecento, e quelle di minore dimensione, che si sono affacciate sulla scena mezzo secolo dopo. Questa distinzione, ancora sostanzialmente vera nella sua sostanza economica, ha perso molta della sua significatività sotto il profilo dei rapporti di potere di mercato, dacché i paesi produttori hanno assunto dagli anni Settanta il pieno controllo dello sfruttamento delle loro risorse minerarie. Essa, tuttavia, è utile per comprendere le cose del passato.

Con *grandi imprese internazionali* o *majors* – o, ancora, 'sette sorelle' secondo la dizione attribuita a Enrico Mattei, Presidente dell'Eni (1953-62) – si fa riferimento a:

- Exxon: prima Standard Oil Company of New Jersey (1899), derivata dalla Standard Oil Trust costituita nel 1882 da John Davidson Rockefeller (1839-1937) associando una pluralità di imprese alla Standard Oil of Ohio, da lui fondata nel 1870;
- Royal Dutch-Shell: nata nel 1907 dalla fusione, artefice Henri Deterding, dell'olandese Royal Dutch Petroleum Company con l'inglese Shell Transport and Trading Company, divenute holding finanziarie rispettivamente con il 60 e 40% del capitale;
- British Petroleum Company (BP): interamente inglese, prima Anglo-Persian Oil Company, costituita nel 1909 dal diplomatico britannico William Knox D'Arcy, che aveva ottenuto dallo Shah di Persia nel 1901 una concessione relativa all'intero paese; controllata dal 1914 dal governo inglese (Ferrier, 1982);
- Gulf Oil Corporation: costituita nel 1907, sulla scia delle prime scoperte petrolifere nel Texas, dalla ricca famiglia Mellon, magnati dell'alluminio; acquisita nel 1984 dalla Chevron;
- Chevron, prima Standard Oil Company of CALifornia (SOCAL): sorta nel 1911 dallo smembramento della Standard Oil Trust;
- Mobil Oil: prima Standard Oil Company of New York-Vacuum Oil Company, sorta nel 1911 dallo smembramento della Standard e assorbita dalla Exxon nel dicembre 1999;
- The Texas Corporation (Texaco): americana, fondata da Joe Cullinanin agli inizi del 20° secolo e assorbita nel 2001 dalla Chevron.

A queste sette major è normalmente associata, per omogeneità di ruoli e per tradizione storica, l'impresa pubblica francese Compagnie Française des Pétroles (CFP), costituita nel 1924 per subentrare agli interessi tedeschi nell'Impero Ottomano.

Caratteristiche comuni di queste imprese erano: *a*) lunga tradizione ed esperienza professionale; *b*) grande

tab. 1. Ascesa e declino delle major: produzione e riserve di petrolio[1] (Mbbl/d)

Imprese	1949	1960	1970[2]	1980[3]	1990	1995	2000	2005
Exxon	1,3	2,5	6,1	4,0	1,7	1,7	2,6	2,6
Gulf Oil[4]	0,5	1,6	3,2	1,2	–	–	–	–
Chevron	0,4	1,0	2,6	3,0	0,9	1,0	1,2	1,7
Texas Oil[5]	0,5	1,4	3,2	3,3	0,8	0,8	0,8	–
Mobil Oil[6]	0,3	0,8	2,1	2,0	0,9	0,8	–	–
Royal Dutch-Shell	0,9	2,0	5,1	3,7	1,9	2,2	2,3	2,1
British Petroleum	0,7	1,5	4,0	2,4	1,3	1,2	1,9	2,6
Total[7]	0,0	n.d.	1,2	1,3	0,5	0,8	1,4	1,7
Produzione major[8]	4,6	10,8	27,5	20,9	8,0	8,5	10,2	10,7
Produzione mondiale[9]	8,5	18,7	40,3	48,7	51,1	57,8	63,7	65,6
Quota major (%)	54,1	57,8	68,2	42,9	15,7	14,7	16,0	16,3
Riserve major	**50,7**	**n.d.**	**n.d.**	**n.d.**	**35,9**	**33,8**	**45,0**	**42,2**
Riserve mondiali[10] (Gbbl)	**78**	**260**	**471**	**555**	**918**	**940**	**1.003**	**1.062**
Quota major (%)	65,0	n.d.	n.d.	n.d.	3,9	3,6	4,5	4,0

[1] Comprende condensati e *natural gas liquids* e petrolio non convenzionale.
[2] Comprende acquisti a lungo termine e *overlifting* sui *partecipation agreements*.
[3] Comprendono *equity crude* e *buy-back crude*.
[4] Acquisita da Chevron nel 1984.
[5] Fusa con Chevron nel 2001.
[6] Fusa con Exxon nel 1999.
[7] Inizialmente marchio di CFP, dal 1995 Total CFP, nel 1999 si è fusa con Fina e nel 2000 con Elf.
[8] I dati includono le fusioni e acquisizioni dall'anno in cui sono effettuate.
[9] Esclusi paesi una volta a economia pianificata (ex URSS, Cina).
[10] Esclusi paesi una volta a economia pianificata (ex URSS, Cina). Dati a fine anno.
Fonti: 1949, FTC (1952); 1960-70, bilanci aziendali; 1980-95, «Energia»; 2000-05, «Petroleum Intelligence Weekly». Produzione mondiale: 1960, API (1992); 1970-2004, BP. Riserve: 1960-95, API (1992); 2000-04, BP.

dimensione (assoluta e relativa); *c*) alto grado di diversificazione geografica e produttiva; *d*) elevato e bilanciato grado di integrazione verticale; *e*) elevato grado di integrazione orizzontale nel controllo delle riserve minerarie a più basso costo; *f*) carattere prettamente privatistico della loro gestione, cui non facevano eccezione la BP e la CFP, nonostante il loro capitale fosse in gran parte di proprietà pubblica.

Queste caratteristiche si traducevano in ragioni di vantaggio competitivo delle major tale da consentire loro il dominio pressoché assoluto sulla scena internazionale sino alla fine degli anni Settanta (Penrose, 1968). Da allora, le cose sono radicalmente cambiate, con un crollo del loro grado di controllo della produzione mondiale di petrolio da quasi il 70% nel 1970 a poco più del 16% nel 2005 (**tab. 1**).

La forza di queste grandi compagnie, la loro capacità di generare ricchezza, la loro leadership tecnologica, industriale, commerciale nello sviluppo degli idrocarburi non si sono però affatto attenuate: a dimostrazione del fatto che regimi concorrenziali, come l'attuale, possono soddisfare obiettivi di crescita e di generazione di valore ancor meglio di quanto poté il passato assetto quasi monopolistico.

Secondo Paul Frankel, uno dei maggiori economisti petroliferi, «nonostante sia diminuito, il ruolo delle maggiori compagnie petrolifere non è estinto. […] Per usare i termini del famoso detto di Lenin, esse hanno perso le 'alture dominanti' ma controllano ancora il traffico nelle pianure, per la loro predominante posizione nei trasporti, nella raffinazione e nella vendita dei prodotti petroliferi» (Frankel, 1982). A riprova, basti un dato: nel 2004 i ricavi congiunti di Exxon e BP hanno superato del 60% quelli di tutti i paesi aderenti all'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries).[1]

[1] In particolare, ExxonMobil ha realizzato ricavi per 264 miliardi di dollari e BP per 285, contro un introito globale dei paesi OPEC di 346,5 miliardi.

La seconda categoria di imprese è costituita da quelle che sono solite definirsi come indipendenti, perché estranee al club delle major, con: *a*) una dimensione relativamente molto più ridotta; *b*) strategie di entrata e competitive tipiche dei *newcomers*; *c*) un assetto organizzativo parzialmente integrato e in genere sbilanciato nelle fasi downstream; *d*) una diversificazione geografica e produttiva più contenuta e una vocazione d'assieme spesso tipicamente nazionale. In questa categoria possono farsi rientrare la maggioranza delle imprese statunitensi, solo in parte ancora operanti, come Phillips Petroleum, Occidental, Conoco, Atlantic Richfield, Amerada Hess, Standard Oil of Indiana, Continental Oil Cy (Conoco), Amoco, Sun Oil, Marathon, Murphy, Union Oil, Getty Oil, e alcune imprese europee, come la Petrofina, o asiatiche, come la Japanese Arabian Oil Company.

Un'ultima categoria è rappresentata dalle imprese pubbliche, strumento primo degli Stati consumatori per perseguire finalità di interesse nazionale che si presumeva gli interessi privati non fossero in grado di garantire spontaneamente, quali: acquisire il controllo di risorse petrolifere; contrastare il dominio delle major; consolidare un'industria nazionale nell'intero ciclo petrolifero. Questa fu la missione assegnata a imprese come l'Eni, costituito in Italia nel 1953; l'Elf-Erap, costituita in Francia nel 1964; l'Hispanoil, in Spagna, nel 1965; Petrobras, in Brasile, nel 1953. La rilevanza di queste imprese fu soprattutto nel tipo di strategia competitiva nei confronti delle major e nell'impronta pubblicistica che informò il loro comportamento. Questa connotazione ha segnato la storia e la strategia delle imprese pubbliche nei primi decenni della loro attività, mentre oggi, con l'avvio e il consolidarsi dei loro processi di privatizzazione, non sussistono differenze sostanziali rispetto alle politiche delle altre imprese, anche nei casi in cui il loro controllo formale è rimasto in mani pubbliche.

La vocazione pubblicistica non può dirsi, invece, venuta meno per le imprese controllate dai paesi produttori-esportatori (normalmente indicate come *national oil companies*), la cui centralità nelle loro economie interne e nell'industria petrolifera mondiale è andata progressivamente aumentando quanto più quei paesi assumevano il pieno controllo delle loro risorse minerarie. La costituzione di tali imprese, a partire dagli anni Cinquanta, traeva origine da più esigenze, quali: acquisire una diretta esperienza negli idrocarburi, così da poter soppiantare nel tempo le imprese estere; diversificare la struttura delle loro economie avviando un processo di industrializzazione nei settori a valle dell'estrazione (raffinazione, petrolchimica, chimica); sviluppare la distribuzione interna di idrocarburi a sostegno dello sviluppo economico.

La prima importante impresa pubblica è del 1951 in Iran, la National Iranian Oil Company (NIOC), cui fa seguito nel 1960 in Venezuela la Corporación Venezolana del Petróleo (oggi PDVSA); nel 1962, in Indonesia, la Permina, la Pertamina e la Parmigan; nel 1962, nel Kuwait, la Kuwait Petroleum Company e nel 1964, in Arabia Saudita, la Petromina (poi confluita nell'attuale Aramco). Dagli anni Ottanta queste imprese, e altre nel frattempo costituite, a partire da quelle russe e cinesi, divengono le nuove major della produzione petrolifera, soppiantando di gran lunga quelle di un tempo. Le national oil companies di maggiore rilevanza (**tab. 2**) controllavano nel 2004 su scala mondiale il 45% della produzione e il 68,8% delle riserve provate.

Vi è, infine, un'ultima categoria di agenti economici, di cui un tempo si faceva scarsa menzione perché marginali e ininfluenti sulle dinamiche di mercato. Si fa in particolare riferimento a: imprese minori, che operano in singole fasi della filiera petrolifera, in singoli paesi o in ristrette nicchie di mercato, con posizioni competitive localmente rilevanti; *traders* e *brokers* che operano nella commercializzazione del greggio e dei derivati; investitori e istituzioni finanziarie. L'insieme di questi agenti, la vera e propria 'mano invisibile del mercato', ha assunto dagli anni Ottanta, con la disintegrazione verticale delle grandi imprese e con l'istituzione e il consolidamento dei grandi mercati organizzati (*futures exchanges*), segnatamente quelli di New York (New York Mercantile EXchange, NYMEX) e di Londra (inizialmente International Petroleum Exchange assorbito dal 2001 dall'Intercontinental Exchange), un ruolo fondamentale nel decidere le dinamiche del mercato petrolifero internazionale. È questa grande moltitudine di operatori commerciali e finanziari (*hedge funds*, banche d'affari, fondi pensione, ecc.) che quotidianamente fa i prezzi del petrolio greggio e derivati negoziando sul solo mercato di New York contratti per lo più finanziari di greggio West Texas Intermediate (WTI) sino a 300 milioni di barili (contro una produzione fisica inferiore al milione e una mondiale prossima nel 2005 a 81 milioni).

Gli Stati

Di questa categoria di attori non meriterebbe dar troppo conto se il loro ruolo si fosse limitato a quello normalmente svolto verso settori ritenuti strategici per le sorti delle economie. Le cose cambiano quando a ciò si aggiungano, come nel caso del petrolio e del metano, ragioni d'ordine politico che hanno spinto gli Stati ad adottare politiche di intervento tali da condizionare pesantemente la struttura delle industrie, i comportamenti delle imprese e i loro risultati. Ciò è avvenuto, nella generalità dei paesi consumatori, con: *a*) alterazioni delle convenienze di mercato per orientare le scelte dei consumatori o dei produttori verso finalità che si reputava i mercati non fossero in grado di raggiungere (*market failures*); *b*) facilitando l'entrata in paesi esteri delle imprese nazionali, assicurando loro protezione politica; *c*) condizionando i flussi di importazione da paesi che si reputavano

tab. 2. Le compagnie di Stato dei paesi produttori di petrolio (2004)

Compagnia di Stato	Paese	Quota Stato (%)	Produzione petrolio (Mbbl/d)	Riserve petrolio (Mbbl)	Ricavi (10^9 $)
Saudi Aramco	Arabia Saudita	100	9,83	262.700	122
National Iranian Oil	Iran	100	4,08	132.500	33
Pemex	Messico	100	3,75	14.803	70
PDVSA	Venezuela	100	2,60	77.140	68
Kuwait Petroleum	Kuwait	100	2,42	89.397	25
Petrochina[1]	Cina	90	2,12	11.019	47
Iraq National Oil	Iraq	100	2,03	115.000	12
Lukoil[1]	Russia		1,74	15.972	34
Yukos	Russia	73	1,71	12.581	15
Sonatrach	Algeria	100	1,70	10.986	34
Petrobras[1]	Brasile	32	1,65	9.945	40
NNPC	Nigeria	100	1,51	21.180	22
Adnoc	Emirati Arabi Uniti	100	1,36	52.616	17
Totale compagnie Stato			36,5	825.839	539
Totale mondiale			81,1	1.200.700	
Quota compagnie Stato (%)			45,0	68,8	

[1] Impresa quotata.
Fonte: «Petroleum Intelligence Weekly, Special Supplement Issue» (2005).

più affidabili; *d*) regolamentando l'operato delle imprese, sì da prevenire posizioni di dominio; *e*) perseguendo condizioni di sicurezza negli approvvigionamenti. Sul versante dei paesi produttori, le politiche hanno inteso, invece: *a*) sostenere lo sviluppo di industrie nazionali; *b*) condizionare l'operato di quelle estere; *c*) appropriarsi della più larga parte della rendita mineraria; *d*) intervenire talora sulle imprese e sulle correnti di traffico per esercitare pressioni politiche sui loro paesi d'origine o sui paesi consumatori.

In questo capitolo non si parlerà delle politiche pubbliche di entrambe le categorie di paesi, ma tre sono i fatti che qui interessa sottolineare: nel tempo l'azione degli Stati è risultata molto differenziata, per intensità e direzione, così da non potersi sempre considerare come determinante prioritaria delle dinamiche di mercato; al di là di una certa genericità di intenti, sono sempre esistite forti diversità di interessi all'interno dei due aggregati di paesi; tutto ciò non consente di far riferimento alla loro azione come a un tutt'uno decisionale, se non in circoscritte e rare occasioni. A ben vedere, la dialettica, se non il conflitto degli interessi, ha il più delle volte caratterizzato i rapporti all'interno degli Stati consumatori e di quelli produttori e quindi, a maggior ragione, tra l'uno e l'altro insieme di paesi.

Le ragioni di questi conflitti originano dalle diversità strutturali dei singoli paesi. Sul versante dei paesi consumatori: tra quelli costretti a importare petrolio o metano e quelli che beneficiavano di ampie produzioni interne (da sempre gli Stati Uniti, più di recente il Nord Europa), con l'interesse dei primi a minimizzarne i prezzi e dei secondi a evitare che i loro livelli eccessivamente bassi penalizzassero l'offerta interna. Sul versante dei paesi produttori: tra quelli che volgevano la maggior parte della loro produzione all'esportazione e quelli che ne assorbivano all'interno una consistente quantità, e, ancora, tra quelli che disponevano di grandi riserve petrolifere (solo parzialmente sfruttate) e quelli con un orizzonte di loro esaurimento relativamente ravvicinato. A tale distinzione la natura ha voluto che si sommasse un diverso grado di assorbimento della rendita da idrocarburi: relativamente basso per i paesi con grandi riserve

(cosiddetti *low absorbers*) ed esorbitante per i paesi con minori riserve (*high absorbers*). Situazioni che individuano diverse, se non opposte, 'funzioni obiettivo', con l'interesse dei primi (segnatamente della dominante Arabia Saudita) a proiettare nel lungo periodo lo sfruttamento e la leadership energetica del petrolio (con dinamiche di prezzo che ne assicurino la competitività rispetto alle fonti concorrenti) e l'interesse dei secondi a massimizzare nel breve i ricavi petroliferi (con prezzi il più possibile elevati).

Gli organismi internazionali

Vi è, infine, una terza categoria di attori della scena petrolifera, gli organismi internazionali, il cui ruolo è stato senza dubbio di minore rilevanza rispetto a quello svolto da imprese e Stati, ma che in determinate situazioni storiche ha assunto un rilievo non marginale. Rilievo non riconducibile a una capacità decisionale di tali organismi distinta da quella dei paesi membri, ma espressione piuttosto della loro disponibilità ad addivenire a politiche comuni o convergenti. Più la cooperazione tra i paesi, consumatori o produttori, ha fatto premio sulle divisioni interne, più si è accresciuto il ruolo di tali organismi, mentre il contrario è accaduto quando le ragioni di scontro hanno avuto la meglio.

Tra gli organismi che hanno assunto maggiore rilievo vi è, dal lato dei paesi consumatori, la Comunità Economica Europea (CEE), costituita col Trattato di Roma del 25 marzo 1957. L'energia ha sempre rappresentato un campo di cruciale interesse nel percorso dell'integrazione europea, come testimoniato dall'istituzione, contemporaneamente alla nascita della CEE, della Comunità Europea dell'Energia Atomica (CEEA) o Euratom e della Comunità Europea del Carbone e dell'Acciaio (CECA) con il Trattato di Parigi del 18 aprile 1951, anche se il suo carattere strategico avrebbe finito per mantenere tale materia nell'ambito della stretta sovranità nazionale dei singoli paesi. Di particolare rilievo è anche l'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE), costituita nel 1961 tra i paesi industrializzati, che ha assunto una speciale importanza in campo energetico a partire dal 1974 quando, nel suo ambito, è stata costituita l'International Energy Agency (IEA), che avrebbe dovuto costituire l'organismo da contrapporre, a seguito della grande crisi del 1973-74, al temuto cartello dei paesi produttori. Una intenzione (forse) non inutilmente rimasta sulla carta.

Il principale organismo internazionale dei paesi produttori è l'OPEC (**tab. 3**), costituito a Baghdad il 14 settembre 1960 da Iraq, Iran, Venezuela, Arabia Saudita e Kuwait, con possibilità di aderirvi per ogni paese che manifestasse un'esportazione sostanzialmente netta di greggio. I principali obiettivi, fissati nel suo Statuto, erano: *a*) coordinare e unificare le politiche petrolifere dei paesi membri; *b*) determinare i mezzi migliori per salvaguardare gli interessi dei paesi sia individualmente sia collettivamente; *c*) assicurare la stabilità dei prezzi nei mercati internazionali eliminando dannose fluttuazioni; *d*) assicurare un costante reddito ai paesi produttori, nonché un'efficiente, economica e regolare offerta di petrolio alle nazioni consumatrici e un'equa redditività all'industria petrolifera.

La nascita dell'OPEC, che è avvenuta nella più assoluta indifferenza del mondo occidentale, aggregando e omogeneizzando le politiche dei maggiori Stati produttori, avrebbe accelerato il processo di cambiamento dei rapporti di forza con le imprese petrolifere (e con i loro paesi d'origine) verso una progressiva riduzione delle posizioni di dominio che i capitali esteri avevano colà acquisito. A ranghi completi, l'OPEC avrebbe rappresentato all'inizio degli anni Settanta oltre la metà della produzione mondiale di petrolio. Ciò di cui, improvvisamente e amaramente, il mondo occidentale avrebbe preso coscienza.

Altro organismo internazionale tra i paesi produttori è l'Organization of Arab Petroleum Exporting Countries (OAPEC) fondata il 9 gennaio 1968 a Beirut da tre paesi arabi (allora tutti moderati), Kuwait, Libia, Arabia Saudita, con sede nello stato del Kuwait e aperta ai paesi arabi ove il petrolio costituisce la principale e basilare fonte di entrata a livello nazionale. L'OAPEC è un'organizzazione regionale intergovernativa finalizzata allo sviluppo di una industria petrolifera integrata attraverso la cooperazione tra i suoi Stati membri che, dal 1982, ammontano a undici. Ai tre paesi fondatori si sono aggiunti: Algeria, Qatar, Bahrain, Emirati Arabi Uniti (1970), Egitto (1973), Iraq e Siria (1972), Tunisia (1982), poi sospesa nel 1986 (Tétreault, 1981).

5.1.2 Dai pionieri alla grande industria statunitense

Nello sviluppo storico dell'industria petrolifera è possibile distinguere una prima fase, collocabile grosso modo tra il 1859, in cui convenzionalmente se ne data la nascita col famoso pozzo perforato quell'anno dal Colonnello Edwin L. Drake a Titusville (Pennsylvania), e la fine del Novecento. Una fase in cui l'industria conosce il suo decollo, pur rimanendo un fatto tutto interno agli Stati Uniti e marginale anche nel contesto energetico di quel paese.[2] Quella prima fase assumerà, comunque, un grande rilievo per più ragioni. Primo, perché consentì di evidenziare la questione centrale che avrebbe sempre attraversato il mercato del petrolio: come conciliare concorrenza,

[2] Ritrovamenti di petrolio erano avvenuti undici anni prima nell'area caspica nelle vicinanze di Baku a opera di F.N. Semyenov. Statistiche sulla produzione di greggio in Romania sono rintracciabili sin dal 1854 (Campbell, 2005).

tab. 3. I paesi membri dell'OPEC dalla nascita dell'organizzazione al 2006 (dati del 2004)

Paesi	Anno adesione	Riserve (Gbbl)	Produzione		Popolazione (10^6)	PIL (10^9 $)	PIL (dollari pro capite)
			(Mbbl/d)	(%)			
Algeria	1969	11	1,3	4,4	32	84	2.623
Indonesia	1962	4	1,1	3,7	215	256	1.187
Iran[1]	1960	133	3,8	12,8	68	169	2.480
Iraq[1]	1960	115	2,1	7,1	26	23	891
Kuwait[1]	1960	102	2,3	7,8	3	52	19.587
Libia	1962	39	1,6	5,4	6	29	5.013
Nigeria	1971	36	2,4	8,1	130	71	549
Qatar	1961	15	0,8	2,7	1	28	45.953
Arabia Saudita[1]	1960	264	8,9	30,1	23	249	10.677
Emirati Arabi Uniti	1967	98	2,3	7,8	3	103	32.235
Venezuela[1]	1960	80	3,0	10,1	26	106	4.050
Ecuador[2]	1973	5	0,5		13	30	2.302
Gabon[2]	1975	2	0,2		1	6	4.711
Totale OPEC[3]		897	29,6	100	533	1.170	2.196
Totale mondiale		1.144	70,6		6.381	53.424	8.373
Quota OPEC (%)		78,4	41,9		8,4	2,2	

[1] Paese fondatore (14 settembre 1960).
[2] Ecuador e Gabon sono usciti, rispettivamente, il 31 dicembre 1992 e il 1° gennaio 1995.
[3] Non comprende Ecuador e Gabon.
Fonti: OPEC (2004). Ecuador e Gabon: per riserve e produzione, BP (2005); per popolazione, PIL e PIL *pro capite*, United Nations Statistical Division.

stabilità e crescita. Secondo, perché è in quegli anni che sorge e si consolida la Standard Oil of New Jersey di J. D. Rockefeller, simbolo del *big business* americano e *first mover* non solo dell'industria petrolifera, ma, nel parere di Alfred Chandler, che questo concetto ha coniato, dell'intera industria moderna (Chandler, 1994), essendo stata la prima impresa ad aver basato la sua efficienza e il suo vantaggio competitivo sul triplice investimento della produzione, distribuzione e management. Terzo, perché è in quegli anni che tendono a delinearsi le dinamiche tecnologiche e le strategie organizzative che segneranno l'assetto organizzativo del settore.

Il consumo di petrolio rappresenta nell'America del 1870 meno dell'1% del bilancio energetico e appena il 4% nel 1900. A frenarne la penetrazione non era tanto la particolare dotazione impiantistica del tempo, ma soprattutto i costi elevati di trasporto (ferroviario) e le forti oscillazioni dei suoi prezzi correnti: dai 16 dollari al barile del 1859 ai 9,25 del 1860, ai 0,49 del 1861, a 1 dollaro del 1862 fino agli 11 dollari del dicembre 1864. A fronte di oscillazioni così clamorose, è comprensibile che già nel 1869 si fosse costituita in Pennsylvania un'Associazione dei Produttori di Petrolio, che si proponeva di proteggere gli interessi dei proprietari dei pozzi, con l'obiettivo di contenere l'instabilità dei prezzi, governando la produzione entro i limiti della domanda effettiva. In generale, l'incentivo alla formazione di un simile accordo era l'entrata in produzione di nuovi ricchi giacimenti, che sconvolgeva ogni volta il precedente precario equilibrio di mercato. Si levavano allora pressanti richieste di limitazione delle perforazioni, e persino di parziale chiusura dei pozzi produttivi, da parte dei proprietari di quelli più vecchi, non in grado di sopportare prezzi troppo bassi.

Secondo Paul Frankel (1946) la causa di queste perenni difficoltà andava individuata in tre fattori: la crescita esponenziale del mercato (se la domanda fosse stata stabile, l'offerta avrebbe trovato spontaneamente il suo

naturale equilibrio); l'assoluta imprevedibilità dell'offerta incrementale indotta dai continui nuovi ritrovamenti; l'interesse delle imprese a massimizzare la produzione per rientrare dei copiosi investimenti sostenuti. Ne derivavano situazioni di sovrainvestimento ed eccessi di capacità produttiva che, associati ai bassi costi marginali di produzione, in assoluto e in rapporto agli alti costi fissi, avrebbero inevitabilmente condotto a una concorrenza distruttrice sui prezzi, come ripetutamente accadeva. L'alternativa era una qualche forma di accordo collusivo che limitasse l'offerta e consentisse la formazione di un prezzo accettabile. Le prime esperienze in tal senso furono ispirate dal desiderio di stabilizzare il mercato, piuttosto che dal tentativo di spingere i prezzi verso l'alto, anche se è difficile tracciare una linea netta tra le due politiche, coincidendo spesso i loro risultati.

L'esito di quei tentativi fu, tuttavia, insoddisfacente, perché tanto maggiore era il prezzo, tanto maggiore era la tentazione a 'scartellare' incrementando la propria offerta. Chi lo faceva per primo poteva beneficiare di prezzi elevati, maggiori vendite e maggiori profitti. La debolezza di tali intese sta proprio nel fatto che mentre richiedono il consenso di una vasta maggioranza dei produttori, possono essere distrutte dalla defezione di un'esigua minoranza. L'opinione di Frankel è che «un'associazione di diretti concorrenti, con uguali opportunità, può rimanere in piedi per un certo periodo, ma comunque non durerà a lungo, perché, per quanto possa apparire paradossale, gli interessi dei partecipanti sono a tal punto identici che nel lungo periodo non possono essere compatibili» (Frankel, 1946).

L'impossibilità a pervenire a forme di coordinamento dell'offerta era, *in primis*, riconducibile alla sua elevata dispersione in un gran numero di imprese, conseguenza, a sua volta, dell'assetto dei diritti di proprietà che governavano lo sfruttamento delle risorse petrolifere negli Stati Uniti. In particolare due. Primo: il diritto di estrazione del greggio doveva essere negoziato con i singoli proprietari dei fondi, derivandone un gran numero di imprese di piccola/media dimensione. Secondo: la *law of capture* che riconosceva il diritto di proprietà del petrolio estratto al proprietario del terreno ove era portato in superficie, indipendentemente dalla sua specifica localizzazione sotterranea (Penrose 1968). Ogni giacimento poteva, quindi, riguardare più proprietari e ogni produttore era incentivato a estrarre il greggio prima possibile per impedire agli altri di 'catturarlo' in modo opportunistico.[3]

Pensare di assumere una posizione dominante con il controllo della polverizzata attività estrattiva era una strategia impercorribile. Il giovane Rockefeller era ben consapevole di questo fatto, convinto che tale risultato potesse conseguirsi assumendo il controllo non già di tutte le fasi produttive del ciclo petrolifero, e tanto meno di quella estrattiva, ma solo di quelle strategicamente più rilevanti. Egli concentrò, così, tutte le sue risorse dapprima nella raffinazione, quindi nei trasporti, ottenendo a fine secolo un controllo quasi monopolistico dell'industria. Nella raffinazione raggiunse una posizione dominante sfruttando per primo i vantaggi competitivi delle economie di scala: con costi di raffinazione ridotti alla metà rispetto ai maggiori produttori, la Standard era in grado di sbaragliare la concorrenza e disporre di una potente arma di negoziazione nei confronti delle ferrovie per conseguire riduzioni di costo anche nel trasporto. «Maggiore è il volume delle spedizioni maggiore è lo sconto. È proprio il *throughput* senza precedenti della Standard Oil Alliance che porta alla riduzione delle tariffe e non viceversa. Nell'aprile del 1868 sono le società ferroviarie a cercare il ventottenne imprenditore della raffinazione» (Chandler, 1994). Bassi costi di trasporto e di raffinazione e alti volumi danno alla Standard, divenuta federazione di cinque petrolieri, un progressivo vantaggio competitivo.[4]

Sarà un'altra grande innovazione tecnologica a imprimere all'industria una connotazione ancor più concentrata, riducendo i costi e le pressioni concorrenziali: l'introduzione nel 1878 degli oleodotti per il trasporto del greggio su lunga distanza.[5] Questo investimento consentiva di abbattere i costi di trasporto di tre volte (da 1,5 a 0,45 dollari al gallone) e di disporre di vaste aree di deposito, assicurando alle raffinerie un più elevato e costante flusso di greggio. A questa rivoluzione tecnologica, la Standard, trasformata nel 1882 in Oil Trust,[6] fece seguire quella, non meno importante, di tipo organizzativo interno, realizzando una vasta rete di distribuzione e marketing a livello nazionale e internazionale, così che il volume delle vendite potesse tenere il passo con l'inusitato volume delle lavorazioni. Ciò venne

[3] Ancora alla metà degli anni Sessanta si potevano contare 16.500 imprese nel settore dell'estrazione di petrolio e gas, di cui 9.500 nel solo settore del petrolio.

[4] La Standard scambiò le azioni dei singoli aderenti, che sotto il profilo giuridico restarono indipendenti, con quelle di oltre 30 società di raffinazione: da ciò ne risultò una struttura finanziaria interdipendente che forniva lo strumento regolatore dei prezzi consentendone una relativa riduzione dell'instabilità, che rimase però negli anni Settanta del 18° secolo in una banda di oscillazione annua maggiore del 30%.

[5] Anche se la loro prima costruzione risale alla Tide Water Oil Company (associazione di produttori di greggio), è la Standard a comprenderne appieno i potenziali vantaggi, impegnando nella costruzione di una propria rete di oleodotti 30 milioni di dollari (su un patrimonio societario di 3 milioni).

[6] Con la forma giuridica del *trust*, gli azionisti che vi si associavano conservavano la proprietà dei loro titoli, ma riconoscevano al trust i loro diritti di voto. Rockefeller poteva in tal modo controllare un gran numero di imprese di trasporto, raffinazione, distribuzione, accrescendo il suo potere con costi fortemente contenuti. La Standard versò in media ai suoi azionisti il 19% di interessi annuali sui capitali investiti tra 1882 e 1892 (Durand, 1962).

realizzato centralizzando gli approvvigionamenti di greggio per la gran parte da produttori esterni, investendo nelle risorse umane, per meglio amministrare strutture ampliate, e predisponendo l'organizzazione per coordinare e controllare le nuove attività funzionali.

Il vantaggio competitivo della Standard non si basava, quindi, solo sui minori costi, ma sulla maggiore efficienza funzionale e strategica. Quel modello organizzativo sarebbe divenuto riferimento di tutto l'oligopolio internazionale. Verso la fine del secolo, quando le società associate alla Standard Oil Trust passano sotto il controllo della nuova holding Standard Oil Company of New Yersey, essa domina il mercato statunitense con prezzi che registrano una relativa stabilizzazione in un range di valori da cinquanta centesimi a un dollaro a barile.

5.1.3 Da industria statunitense a industria mondiale

Il progressivo aumento della domanda anche al di fuori degli Stati Uniti, l'entrata sul mercato delle aree mediorientali, la costituzione di tutte le major, il sorgere di un mercato internazionale articolato in grandi mercati regionali (dagli Stati Uniti all'Europa, dalla Russia all'Asia) diedero l'avvio a una seconda fase che possiamo collocare tra l'inizio del Novecento e la fine degli anni Trenta (Yergin, 1991). Essa segna un duplice passaggio: dal decollo allo sviluppo dell'industria petrolifera e da fenomeno americano a fenomeno mondiale. Al primo contribuì soprattutto lo straordinario succedersi di invenzioni e innovazioni della fine dell'Ottocento.[7] Al secondo le grandi scoperte di petrolio al di fuori degli Stati Uniti, il diffondersi delle innovazioni in Europa, l'entrata sulla scena della maggior parte degli attori che abbiamo sopra elencato.

A favorire e accelerare questa trasformazione è un fatto di traumatica rilevanza. Nel 1911, nella causa del governo degli Stati Uniti contro la Standard Oil, la Corte Suprema ordina, per la prima applicazione dello Sherman Act del 1890, lo scioglimento della holding del New Jersey perché «con atti intimidatori aveva acquistato il controllo delle azioni di oltre 70 società petrolifere al fine di monopolizzarne il commercio».[8] A seguito di quell'ingiunzione, la Standard distribuì le sue azioni pro-quota ai suoi azionisti, smembrandosi in 33 compagnie (tra queste una sarebbe rimasta la Standard Oil of New Jersey). Quella pur traumatica decisione avrebbe, ironicamente, rafforzato l'industria petrolifera americana, perché le straordinarie opportunità di crescita che si dischiudevano a livello mondiale non avrebbero potuto essere pienamente colte da un'unica monolitica organizzazione.

Gli anni Venti conoscono, anche per quella decisione, la trasformazione dell'industria petrolifera americana da quasi monopolio a oligopolio, il che rendeva, da un lato, difficoltosa ogni strategia collusiva interna (dopo la dura lezione dell'Antitrust) e imponeva, dall'altro, ai suoi vecchi e nuovi membri innovative strategie di crescita. Due strategie, in particolare, si sarebbero affermate come vincenti: l'integrazione verticale e l'internazionalizzazione. Major e indipendenti prendono a costruire raffinerie e reti di distribuzione in Europa, cercando di accaparrarsi le aree in Medio Oriente ove si prospettavano le maggiori potenzialità produttive. La competizione si sposta a livello internazionale. Tutta la seconda fase potrebbe riassumersi nella lunga marcia delle major per assumere un forte controllo dell'offerta di petrolio mondiale (al di fuori degli Stati Uniti ed ex paesi a economia pianificata). L'obiettivo non era diverso da quello che aveva mosso i first movers nella fase americana: assicurare condizioni di stabilità ai mercati (specie dal lato dei prezzi) per consentire un ordinato sviluppo degli investimenti e dell'industria nel suo assieme. Diversi erano, invece, i presupposti istituzionali da cui quella strategia muoveva e gli strumenti di cui si sarebbe avvalsa.

Su scala internazionale non era, infatti, condizione sufficiente né possibile assumere il controllo delle fasi di trasporto o di raffinazione, come aveva fatto Rockefeller negli Stati Uniti, per assumere il controllo dell'intero mercato. La fase strategica più rilevante era, in questo caso, l'offerta di greggio, dispersa in un ampio e crescente numero di paesi di enorme estensione geografica. La possibilità di conseguire tale obiettivo era legata a due condizioni: l'affermarsi di diritti di proprietà che consentisse loro il più ampio controllo delle riserve e la più ampia autonomia decisionale; l'adozione, nel rapporto tra le imprese, di strumenti di coordinamento oligopolistico che prevenissero ogni forma di competizione e consentissero uno stretto adeguamento dell'offerta alla domanda, così da rendere implicitamente possibile un diretto controllo dei prezzi. La prima condizione avrebbe trovato adeguata risposta nello strumento delle concessioni; la seconda in quello dei consorzi.

Le concessioni

Le concessioni furono lo strumento giuridico di regolazione delle relazioni contrattuali tra Stati produttori e imprese estere sino alla fine degli anni Settanta. Attraverso di esse, le imprese venivano a godere di una sorta

[7] In particolare: le prime automobili con motori a scoppio (Benz nel 1885), la nascita della Ford Company (1902), il primo volo dei fratelli Wright (1903), la prima produzione del modello T della Ford (1907) con volumi che raggiungono in pochi anni (1911) le 650.000 unità, l'invenzione della gomma sintetica (Hoffman nel 1909).

[8] La causa in questione giunge al termine di un lungo contenzioso avviatosi nel Texas nel 1889, ancor prima della promulgazione dello Sherman Act (Singer, 2002).

di diritto reale su una certa superficie dello Stato concedente, che consentiva loro di ricercare, estrarre, vendere qualsiasi quantità di petrolio (a qualsiasi prezzo) che fosse stato scoperto, in cambio di una controprestazione di carattere finanziario.[9] Sotto il profilo giuridico, le concessioni assumevano una natura contrattuale privatistica (El Sayed, 1967), accanto a elementi di diritto pubblicistico derivanti dalla particolarità del loro oggetto e dall'interesse collettivo cui avrebbero dovuto mirare. Da qui, la grande controversia tra i giuristi (Verdross, 1964; Cattan, 1967a, 1967b; Rouhani, 1970) sulla loro natura giuridica che vedeva contrapposti coloro che ne sottolineavano la valenza pubblicistica, così assoggettandole al diritto interno degli Stati ospiti, e coloro che le consideravano *quasi international agreements*, soggetti al diritto internazionale e alla regola giuridica *pacta sunt servanda*.

Un'interpretazione questa che non dispiaceva alle imprese, visti i vantaggi e la libertà di azione che le concessioni assicuravano loro, grazie alla subordinazione politica degli Stati alle potenze occidentali e alla loro (quasi) assoluta ignoranza di ogni argomento trattato nelle concessioni.[10] Questo spiega perché le concessioni sarebbero state considerate, più si accresceva nei paesi produttori la voglia di indipendenza, come strumenti primi dello sfruttamento cui si ritenevano soggetti da parte delle imprese e degli Stati occidentali. E in effetti nessuno avrebbe potuto negare come le prime concessioni fossero «più imposte che negoziate» (El Sayed, 1967). Come ebbe a scrivere un politico indonesiano, esse erano sempre più viste come strumenti di «trasferimento della sovranità nazionale» a terzi soggetti (Sutowo, 1967) e, allo stesso tempo, esse costituirono un modello di riferimento per le concessioni rilasciate in seguito così che «la loro somiglianza fu eguagliata solamente dalla loro semplicità» (Cattan, 1967a). Negli interessi delle imprese, le concessioni assolvevano a tre compiti: massimizzavano la loro autonomia decisionale relegando gli Stati a meri percettori di rendite; assicuravano condizioni di certezza sul futuro, impedendo che i termini delle concessioni potessero unilateralmente essere rivisti dagli Stati; bloccavano o controllavano fortemente la possibile entrata di newcomer.

I consorzi

Se i rapporti con gli Stati erano regolati tramite le concessione, quelli tra le imprese lo sarebbero stati attraverso i consorzi.[11] Il primo che vede unite major americane ed europee è l'Iraq Petroleum Company (IPC), sorto nel 1928 dalla Turkish Petroleum Company con l'entrata nella compagine azionaria della Standard Oil of New Jersey (11,75%) e della Mobil (11,75%) accanto a BP (23,75%), Royal Dutch Shell (23,75%), CFP (23,75%) e Mr. Gulbenkian, un influente uomo d'affari di origine armena (5%). L'IPC è importante per più motivi: segna la definitiva affermazione della presenza americana nelle aree mediorientali, contro le resistenze sino allora opposte dagli Inglesi; rappresenta il modello di riferimento dei consorzi che in seguito verranno costituiti in tutte le aree petrolifere dalle major; costituisce il caso più eclatante di «controllo congiunto [dell'offerta] attraverso la comune proprietà. Attraverso i suoi meccanismi le major erano efficacemente in grado di restringere la concorrenza» (FTC, 1952). L'analisi dell'IPC consente di puntualizzare i modi attraverso cui operava questo strumento di coordinamento oligopolistico, validi per tutti gli altri consorzi che si costituiranno in Arabia Saudita, Iran, Kuwait, coprendo la quasi totalità del Medio Oriente.

La struttura azionaria dei principali consorzi che operavano in Medio Oriente era così articolata:

- Arabian American Oil Cy (Aramco), detentrice in Arabia Saudita di una concessione di 440.000 miglia quadrate, assegnata in origine (1933) per 66 anni alla Standard Oil of California, e controllata congiuntamente da Standard Oil of California (30%), Texaco (30%), Standard Oil of New Jersey (30%), Socony-Vacuum Oil Co. (10%);
- Iranian Consortium, costituito nel 1953, titolare della concessione rilasciata nel 1901 all'Anglo Persian Oil Co. Ltd, poi Anglo Iranian Oil Co., rivista nel 1933 per un periodo di 60 anni, congiuntamente controllata da British Petroleum (40%), Shell (14%), Mobil, Gulf, Esso, Texaco, Standard of California (7% ciascuna), CFP (6%), Iricon (sette imprese minori americane; 5%);
- Kuwait Oil Co. Ltd, titolare di una concessione di 75 anni rilasciata nel 1934 relativa all'intero territorio kuwaitiano, congiuntamente controllata da Anglo Iranian Oil Co. (50%), Gulf Exploration Co. (50%).

Lo schema di attività elaborato per l'IPC era, come detto, base di riferimento per gli altri consorzi. L'IPC

---

[9] Le concessioni definivano: la superficie interessata all'attività delle imprese, in genere relativa alla gran parte o addirittura alla totalità del territorio dello Stato; la sua durata, in genere compresa tra 60 e 75 anni; gli introiti finanziari che lo Stato avrebbe dovuto percepire come proprietario delle risorse (una *royalty* commisurata alla quantità venduta) e come autorità fiscale (una *income tax* commisurata ai profitti conseguiti), il tutto sulla base di un rendiconto annuale delle compagnie su cui gli Stati non erano assolutamente in grado di svolgere alcun controllo (Mikdashi, 1966, 1972).

[10] In diritto civile si sarebbe potuto affermare l'esistenza di un vizio di volontà, per la mancanza in uno dei contraenti di ogni cognizione della realtà, anche se in una prospettiva storica non si può negare come quegli accordi abbiano svolto un ruolo determinante nell'assicurare lo sviluppo di una risorsa che si sarebbe dimostrata essenziale anche alle loro economie.

[11] Ciò non portava necessariamente a simmetriche collaborazioni nella raffinazione o nel marketing, ove anzi si lasciava ai partner una maggior possibilità di competere.

non operava come entità imprenditoriale indipendente. «La sua politica e la sua gestione erano piuttosto finalizzate a servire i comuni interessi delle major che ne detenevano la maggioranza» (FTC, 1952). Una sorta di «confraternita di mercanti di petrolio», come la definì il suo managing director. La sua funzione era, essenzialmente, di gestire congiuntamente la produzione di greggio e distribuirla pro-quota tra i suoi azionisti. I suoi profitti erano mantenuti a un livello irrisorio, per la pratica a fissare prezzi di trasferimento inferiori a quelli di mercato. Altra funzione era quella di controllare l'offerta di petrolio, sia corrente sia potenziale, che avrebbe potuto derivare da nuove concessioni assegnate agli stessi partner dell'IPC o ad altre imprese. Per prevenire questa concorrenza potenziale, i soci dell'IPC sottoscrissero il Red Line Agreement che impediva loro di competere per ottenere concessioni in un'area che includeva la maggior parte del vecchio Impero Ottomano. In pratica, l'IPC costituiva una protezione per impedire iniziative autonome delle compagnie consorziate (o d'altri) all'interno dell'immensa Red Line Area.

Non meno interessante è l'autocontrollo che l'IPC esercitava sulla propria offerta per impedire il minimo formarsi di eccedenze sul mercato. Sebbene tra la concessione originaria, ottenuta il 24 marzo 1931 (relativa a tutta la parte orientale del paese), quella ottenuta nel 1932 (che si estendeva ai territori a ovest del Tigri) e quella ottenuta nel 1938 dalla controllata Bassorah Petroleum Company (relativa all'area meridionale), l'IPC controllasse l'intero territorio iracheno, di fatto il consorzio limitò le sue ricerche e la sua produzione a giacimenti che ne interessavano meno dell'1% della superficie.[12] Fin dall'inizio della sua attività, l'IPC soffocò di fatto la produzione irachena e nelle regioni adiacenti, preoccupandosi di celare la sua condotta al governo nel timore di un ridimensionamento della concessione o di un suo trasferimento a società indipendenti, affamate di greggio e ansiose di massimizzare la produzione. In conclusione la creazione dell'IPC, come degli altri consorzi, consentiva di: *a*) regolamentare l'entrata delle nuove produzioni sui mercati in linea con l'espansione attesa della domanda; *b*) ridurre la concorrenza che si sarebbe altrimenti osservata con effetti negativi sui prezzi; *c*) restringere la concorrenza potenziale di nuovi entranti; *d*) risolvere in modo strutturale conflitti di interessi tra le major altrimenti non risolvibili.

I cartelli: l'infruttuosa ma utile esperienza del 1928

Anche se concessioni e consorzi risalgono agli anni Venti, è solo molto più tardi che la loro importanza si esprimerà appieno. L'uno e l'altro strumento costituivano l'ingegnosa risposta strutturale di lungo termine delle major alle dinamiche di mercato che andavano palesandosi con continue rivalità tra produttori, momentanee alleanze e armistizi, intrighi d'ogni genere, continue interferenze dei governi, frequenti guerre di prezzo. Quella più significativa esplode con incredibile virulenza tra Royal Dutch Shell e Standard Oil of New Jersey in India nel 1926-27. Espropriata di talune proprietà dal governo sovietico nel 1918, la Shell aveva continuato ad acquistare greggio da quel paese per destinarlo al mercato indiano, come faceva la Standard. Per forzare il governo a riconoscerle un indennizzo, la Shell interruppe nel 1926 ogni acquisto dall'URSS chiedendo alla Standard di fare altrettanto, nonostante questa non disponesse di alternative di rifornimento. Di fronte alla scelta tra rafforzare la posizione contrattuale della Shell, ribadendo principi del diritto internazionale che altri paesi avrebbero potuto violare, e riconoscerle la leadership nel mercato indiano (indebolendo la propria posizione competitiva) la Standard non esitò a sacrificare la prima opzione continuando ad acquistare greggio sovietico.

Il 10 settembre 1927 si ebbe la violenta reazione della Shell, che, nel giro di pochi giorni, scatenò una guerra dei prezzi diffusasi in tutti i mercati di consumo. Alla dura risposta della Standard sul mercato indiano, la Shell rispose, infatti, con riduzioni su quello americano, cui la Standard replicò con simmetrici tagli in Europa. La violenza dello scontro mise in chiaro come l'espansione dei consumi, l'entrata di nuove imprese e l'incremento dell'offerta rischiassero di compromettere un ordinato sviluppo dei mercati. Tutto ciò in presenza di processi concorrenziali ove l'uguaglianza delle forze avrebbe impedito a ciascuno di uscire vincitore. Era giunto il momento per adoperarsi affinché ciò non accadesse più.

Il primo, e rimasto più celebre, accordo di cartello fu sottoscritto il 27 settembre 1928 nel castello di Achnacarry, ove Sir John Cadman (capo dell'Anglo-Persian Company) e Mr. Walter C. Teagle (capo della Standard Oil of New Jersey) erano ospiti di Lady e Sir Deterding (capo della Shell). Anche se la prima ragione della visita, ebbe candidamente a dichiarare Teagle, era una simpatica battuta di caccia, si finì inevitabilmente per affrontare i temi più critici dell'industria petrolifera internazionale. In un documento sottoscritto dai tre di 17 pagine, dal semplice titolo *Pool association* ma poi noto come *Achnacarry agreement*, vennero fissati principi e strumenti di una cooperazione tra le imprese che ponesse fine alla «eccessiva competizione che si è tradotta nell'attuale tremenda sovrapproduzione. [...] L'effetto è stato una competizione distruttiva più che costruttiva,

[12] Le ragioni di tale condotta si comprendono alla luce del fatto che durante la Grande Depressione del 1929 l'offerta di petrolio eccedeva la domanda in misura rilevante e le compagnie temevano che una produzione più consistente in Iraq potesse spingerne il prezzo a livelli ancora più bassi. Furono allora applicate tattiche dilatorie non solo nelle attività di perforazione e di estrazione, ma anche nei negoziati sui diritti di passaggio degli oleodotti.

con l'esito di aumentare i costi operativi. L'industria petrolifera non ha consentito negli ultimi anni ritorni sugli investimenti idonei ad assolvere le responsabilità che in futuro le competono nell'interesse generale e sembrerebbe impossibile che possa farlo, a meno che non ci sia un cambiamento nelle condizioni attuali. Riconoscendo tutto ciò, devono essere effettuate economie di costo, eliminati gli sprechi, ridotte le duplicazioni di investimenti in infrastrutture» (FTC, 1952).

Come il monopolio, anche i cartelli soffrono di falsi miti. Primo fra tutti quello secondo il quale essi sono unicamente finalizzati a imporre più alti prezzi per realizzare più alti profitti. Sebbene questi possano essere i naturali propositi, vi possono essere altri obiettivi, quali: la stabilizzazione dei prezzi, della produzione e dei profitti; la protezione dei capitali investiti; la difesa da rischi di concorrenza distruttiva, i cui effetti negativi non avrebbero ricadute solo sui produttori.[13] Senza dubbio la denominazione di 'cartello' va assegnata a pieno titolo a quello sottoscritto nel 1928, anche se sul suo ruolo e sui suoi effetti vi è molta incertezza, nonostante il fiume di pagine scritte al riguardo (specie dopo la minuziosa indagine della Federal Trade Commission nel 1952). Benché vi aderisse la maggior parte delle major, a esso infatti sfuggivano taluni competitori potenziali: minoritari nella globalità dell'industria, ma significativi nei singoli mercati. A causa di queste limitazioni, l'importanza dell'accordo è da valutarsi soprattutto nei principi, negli obiettivi e nelle procedure di stabilizzazione del mercato che fissò, più che nei risultati che seppe conseguire.

Quanto ai principi, si sosteneva la necessità di: *a*) accettare e mantenere le quote di mercato detenute da ogni membro al momento della formazione del cartello, da cui la denominazione di '*as is agreement of 1928*'; *b*) rendere disponibili ai concorrenti le infrastrutture esistenti a condizioni favorevoli, ma non a meno del costo sostenuto; *c*) potenziare le infrastrutture solo nella misura necessaria a fronteggiare nuovi consumi; *d*) mantenere per ogni area produttiva i vantaggi economici che le derivavano dalla sua localizzazione; *e*) prevenire ogni surplus d'offerta. Nonostante la sostanziale adesione fornita dalle major, l'accordo non raggiunse i suoi intendimenti, come dimostra la perdurante instabilità dei prezzi lungo tutti gli anni Trenta.[14] L'esperienza del cartello di Achnacarry fu infelice, ma comunque non inutile, perché indicò con chiarezza che la stabilizzazione dei mercati attraverso accordi di tal tipo era fisiologicamente impossibile, anche in presenza di un elevato grado di adesioni e di lealtà da parte dei maggiori operatori. Altre vie, più strutturali e perciò meno aleatorie, si sarebbero dovute seguire.

Concentrazione e coordinamento

Dalla fine degli anni Trenta la via degli accordi di cartello fu definitivamente abbandonata. Eppure è da allora e fino all'inizio degli anni Settanta che l'industria petrolifera conosce, in quella che può indicarsi come la sua terza fase, il periodo di maggior stabilità dei prezzi e insieme di maggior crescita. Nel trentennio compreso tra 1940 e 1970, per quasi vent'anni si registrò una sostanziale stabilità dei prezzi nominali (con variazioni comprese in un range del ±5%), mentre oscillazioni si ebbero solo in concomitanza con eventi eccezionali (Seconda Guerra Mondiale, Crisi di Suez del 1956-57, Guerra dei Sei Giorni del 1967). In questa fase i prezzi restano tra 1,5 e 2 dollari al barile: fatto straordinario se si pensa che contemporaneamente la domanda era aumentata di un fattore 8, giungendo a circa 3 miliardi di tonnellate, e l'offerta mediorientale di 70 volte, salendo a oltre un miliardo di tonnellate.

Come può motivarsi questo risultato, dopo mezzo secolo di instabilità?

La risposta può essere individuata nell'assetto strutturale che l'industria andava assumendo sotto il controllo delle major e nell'assetto organizzativo che esse si davano al loro interno e nei loro rapporti (**fig. 1**). Alla fine degli anni Quaranta, le major controllavano l'82% di tutte le riserve provate di petrolio al di fuori degli Stati Uniti e del blocco sovietico, l'86% della produzione, il 77% della capacità di raffinazione (**tab. 4**). Questi elevati indici di concentrazione non valgono di per sé a spiegare quel che accadde in quegli anni, se non si ponesse attenzione agli altri aspetti strutturali, quali: *a*) la struttura fortemente integrata delle major, in senso sia verticale sia orizzontale; *b*) lo stretto coordinamento delle loro scelte operative e strategiche, specie nell'upstream;

---

[13] Ciò è vero al punto che la necessità di accordi di cartello interviene specie quando un'industria attraversa fasi recessive o eccessi di offerta con prezzi cedenti. Mentre non è affatto vero il contrario: che prezzi in crescita siano da imputarsi a manovre di cartello, anche là dove esistano forme associative che a tali pratiche potrebbero assimilarsi. A ben vedere, quando i fondamentali di mercato giustificano impennate dei prezzi, un intervento dei cartelli appare del tutto inutile, ovvero può esserlo nel senso di rallentare o addirittura arrestare la corsa dei prezzi.

[14] È un fatto essenziale dell'economia dei cartelli che anche piccole frange di operatori a essi esterni possano vanificare gli sforzi di chi vi partecipa, potendo oltretutto beneficiare della loro azione. Né a ridimensionare tale minaccia valsero le acquisizioni di tali indipendenti da parte delle major, come la stessa clausola '*as is*' raccomandava. La condotta verso le imprese indipendenti fu condizionata, da un lato, dalla consapevolezza che se non ammesse all'accordo avrebbero potuto rispondere tagliando i prezzi; dall'altro, si riconosceva che, se ammesse, avrebbe dovuto essere assegnata loro una precisa quota di mercato, che veniva così sottratta al controllo delle major. Furono poi fissate regole precise per disciplinare le forniture di greggio ai raffinatori indipendenti da parte delle major, in modo da impedire che essi potessero costituire uno sbocco di mercato per i piccoli produttori di greggio e per prevenire altre possibili situazioni destabilizzanti.

fig. 1. Compagnie internazionali: proprietà congiunta di sussidiarie e affiliate in Medio Oriente (secondo la miglior informazione disponibile nel gennaio 1950) (FTC, 1952).

Standard Oil Company of California
The Texas Company
Socony-Vacuum Oil Company
50% The Bahrein Petroleum Company 50%
50% California Texas Corporation 50%
50% 50%
100% Far Eastern Petroleum Company
Texas Exploration Company 100%
Mediterranean Refining Company
50%
50% California Standard Exploration Company
50% 50%
South Mediterranean Oilfields
30%
30% Arabian American Oil Company 10%
30%
30%
30% Trans-Arabian Pipeline Company 10%
30%
Anglo-Iranian Oil Company
Royal Dutch-Shell Group
Standard Oil Company (New Jersey)
100%
D'Arcy Exploration Company
100%
Anglosaxon Petroleum Company
14,4%
60,9% Middle East Pipelines 24,7%
50%
Near East Development Corporation 50%
23,75%
23,75% Iraq Petroleum Company[1] 23,75%
23,75%
23,75% Basras Petroleum Company[1] 23,75%
23,75%
23,75% Mosul Petroleum Company[1] 23,75%
23,75%
23,75% Petroleum Concessions[1] 23,75%
50% Consolidated Petroleum Company 50%
50% Company (Egypt)[2] 50%
50% Consolidated Refineries 50%
Gulf Oil Corporation
sconosciuto The Anglo-Egyptian Oilfields sconosciuto
100%
Gulf Exploration Company
50%
50% Kuwait Oil Company

[1] Le rimanenti partecipazioni sono così suddivise: Compagnie Française du Pétrole, 23,75%; Partecipations and Investiments, 5%.
[2] Il nome di questa compagnia di esplorazione e produzione è sconosciuto.

tab. 4. Il dominio delle major (1949)[1]

	Riserve		Produzione		Capacità di raffinazione	
	(Gbbl)	(% tot.)	(Mbbl/d)	(% tot.)	(Mbbl/d)	(% tot.)
Stati Uniti	9,4	33,6	1,6	31,5	3,0	44,4
Resto del mondo[2]	41,3	82,1	3,0	85,7	3,1	77,3
Mondo[2]	**50,7**	**65,0**	**4,6**	**54,6**	**6,1**	**56,7**

[1] I dati assoluti sono relativi alle sette major; quelli percentuali ne rappresentano il rapporto sul totale di ogni area.
[2] Esclusi i paesi a economia pianificata.
Fonte: FTC (1952).

c) il restringimento della concorrenza e del mercato come sistema di fissazione dei prezzi; *d*) la predeterminazione delle quotazioni in via amministrativa, sia a monte (greggio) sia a valle (prodotti) del ciclo petrolifero. Su questi cardini poggiava l'edificio organizzativo che non ha avuto altrove paragoni e che, al di là di ogni pregiudizio ideologico, ha nei fatti consentito all'economia occidentale di disporre di una risorsa essenziale in tempi e in modi altrimenti forse impossibili.

Integrazione verticale

L'industria petrolifera ha rappresentato uno dei principali casi di riferimento della teoria dell'integrazione verticale, sia perché è stata una delle prime industrie a darsi un assetto organizzativo di tal tipo, sia per l'ampia gamma dei settori produttivi che erano coinvolti, sia infine per la grande dimensione e per la connotazione multinazionale delle imprese petrolifere. Il dibattito teorico sull'integrazione verticale si è articolato fra chi ne ha enfatizzato i miglioramenti di efficienza che potevano derivarne e chi ha lamentato le limitazioni alla concorrenza che avrebbe inevitabilmente prodotto.[15] Miglioramenti di efficienza potevano conseguirsi, in particolare, su due versanti: attraverso la riduzione dei costi di transazione (Williamson, 1971) e attraverso i vantaggi informativi (Adelman, 1955), riconducibili, rispettivamente, all'incertezza dell'ambiente entro cui le imprese operavano e all'interdipendenza operativa tra le diverse fasi del ciclo petrolifero.

Il combinarsi di elevata incertezza ed elevata aleatorietà degli investimenti, imprescindibili condizioni di base dell'economia del petrolio, fa sì che solo le imprese che riescono a produrre flussi di reddito elevati e stabili nel tempo siano in grado di alimentare flussi di investimento idonei ad assicurare un adeguato rimpiazzo delle riserve sfruttate e a espandere la capacità secondo le esigenze della domanda. Solo in condizione di certezza si possono rischiare grandi capitali, generalmente di tasca propria. Le maggiori imprese hanno teso, così, a operare in tutte le fasi della catena del valore per far sì che i rischi a monte non costituissero elemento determinante dell'intero business e per evitare che risultati positivi nella più rischiosa e costosa ricerca petrolifera fossero frustrati da difficoltà di vendita del prodotto.

Chi estraeva greggio si premuniva, pertanto, di costruire le raffinerie per trasformarlo e le reti per distribuirlo. Nelle fasi del decollo e dello sviluppo non si poneva, nella realtà delle cose, l'alternativa tra gerarchia (integrazione) e mercato, giacché questo era tutto da creare. Frankel sottolinea che fin dalle sue prime fasi l'industria petrolifera è stata «dominata da chi era in grado di controllare le fasi di produzione e di commercializzazione su scala sufficientemente ampia da poter fare uso di sistemi di trasporto superiori, e così migliorare il proprio *standing* a spese dei concorrenti» (Frankel, 1946). Nell'industria petrolifera le relazioni tra ciascuno stadio e quello successivo sono particolarmente strette, date le caratteristiche dimensionali e la specializzazione degli impianti. «Il raffinatore aspira ad avere un suo mercato di sbocco assicurato, e il distributore vuole contare su una certa continuità dei rifornimenti; a entrambi è quindi necessario un flusso costante per operare in modo efficiente […] e questo genera un elevato livello di reciproca interdipendenza, imposta dai fatti».[16] Sono quindi due i vantaggi dell'integrazione: sbocchi di mercato assicurati per il raffinatore e forniture assicurate

[15] Esaminando l'evoluzione del grado di integrazione nell'industria petrolifera sembra trovare conferma il modello proposto da G.J. Stigler (1951) e K. Harrigan (1983), secondo cui l'alta rischiosità e gli alti costi di transazione che si riscontrano nella fase del decollo e dello sviluppo di un'industria, quando la ridotta estensione dei mercati non consente il pieno utilizzo degli investimenti, rendono conveniente la via dell'integrazione, favorendo la formazione di tipi di mercato quasi monopolistici. Nelle fasi di maturità, la specializzazione produttiva rende invece conveniente l'uscita dai segmenti con rendimenti crescenti e la riduzione dei *sunk costs*, sostituendo relazioni contrattuali a quelle gerarchiche. Da ciò ne derivano assetti più concorrenziali.

[16] Dichiarazione del Presidente della Standard Oil of New Jersey (TNEC, 1939).

per il distributore e vantaggio di poter compensare la profittabilità della produzione, della raffinazione e della commercializzazione. Un'impresa impegnata in tutte le fasi dell'industria ha prospettive di sopravvivenza economica migliori rispetto a quelle che operano solo su uno o due livelli.[17]

Il secondo incentivo all'integrazione è dato dall'alto grado di interdipendenza operativa nell'industria associato all'alta variabilità dell'ambiente esterno, con la necessità di adattamenti frequenti e difficilmente prevedibili. In simili condizioni, l'integrazione consente vantaggi d'efficienza rispetto a un'organizzazione a stadi separati.[18] I costi che si ottengono con il considerare unitariamente l'intero business sono inferiori a quelli derivanti dalla sommatoria delle ottimizzazioni parziali delle singole fasi. L'integrazione verticale consente di programmare meglio l'entità, la localizzazione, la tipologia degli investimenti rispetto alle esigenze di lungo periodo, ma anche di assicurarne nel breve uno sfruttamento congiunto migliore di quello altrimenti conseguibile attraverso contratti complessi e incompleti. Le economie di coordinamento consentivano, in conclusione, maggiore efficienza, minori costi, maggiore competitività, migliore allocazione delle risorse (Cross, 1953; McLean e Haigh, 1954; Melvin *et al.*, 1959).

Alle buone ragioni dell'efficienza vengono contrapposte quelle meno buone della restrizione alla concorrenza. Secondo Joe Bain, «l'integrazione che va al di là di strette ragioni tecnologiche ha certamente origini monopolistiche». È questo il caso dell'industria petrolifera. Indipendentemente dalle intenzioni, l'esito dell'elevata integrazione verticale e orizzontale è stato di: innalzare barriere all'entrata difficilmente superabili, specie nell'accesso alle risorse petrolifere, conferendo così un elevato potere di mercato a poche grandi multinazionali nell'intera catena del valore; restringere l'entità delle libere transazioni commerciali nei mercati, sostituendo di fatto gli scambi (e i prezzi) di mercato con trasferimenti interni alle imprese; ridurre gli spazi di concorrenza all'interno di ogni fase produttiva e nei loro rapporti. I vantaggi competitivi che l'integrazione conferiva alle imprese così strutturate facevano sì che «una volta stabilita, la struttura concentrata e integrata del mercato finisse per perpetuarsi» (Adelman, 1983). L'esiguità dei mercati intermedi finiva per non offrire garanzie di sbocco o di acquisto a imprese che avessero operato in una sola fase produttiva. L'integrazione diveniva così una scelta inevitabile, come forma di autodifesa dall'azione dei concorrenti già integrati (De Chazeau e Kahn, 1959), innalzando in tal modo le barriere all'entrata come doveva contestualmente avvenire in più fasi produttive.[19]

Gli effetti dell'integrazione verticale non avrebbero potuto essere rilevanti se essa non si fosse intrecciata con la strategia di integrazione orizzontale perseguita dalle major attraverso la loro crescita interna, l'acquisizione di imprese minori, la costituzione di consorzi. Il problema più critico che si poneva alle major nell'immediato dopoguerra era come assicurare che le imponenti riserve di greggio da poco scoperte nelle nuove regioni petrolifere (specie in Medio Oriente) finissero in mani forti, quelle delle compagnie che già avevano sbocchi di mercato, e non sotto il controllo di altre compagnie che avrebbero potuto tagliare i prezzi pur di vendere questo petrolio. «L'ovvia soluzione fu quella di unirsi in una sorta di matrimonio poligamo, o almeno in rispettabili *liaisons* di lunga durata, attraverso la proprietà congiunta delle compagnie operative e i contratti di fornitura a lungo termine» (Penrose, 1971). L'integrazione rafforzava, in ultima analisi, la capacità di controllo di ogni eccesso di capacità produttiva. «L'impresa integrata sopportava un maggior onere in termini di costi fissi per avvantaggiarsi di minori costi medi di produzione e di una maggiore certezza. Perdeva flessibilità

---

[17] Blair ribadisce che «la chiave per ridurre l'incertezza e conseguire una certa profittabilità era un flusso ininterrotto di greggio, attraverso la raffinazione fino al consumatore finale. Nella misura in cui il controllo su uno qualunque degli stadi downstream si fosse trovato in mani altrui, il flusso poteva infatti essere interrotto, e quindi la produzione di greggio si sarebbe trovata senza sbocco, con conseguenze immaginabili sui profitti» (Blair, 1977). Questi vantaggi economici sono sostenuti con particolare vigore dalle stesse compagnie petrolifere. Significativa la testimonianza nel 1975 di W.T. Slick, vicepresidente senior della Exxon, davanti al Sottocomitato per Antitrust e Monopolio del Senato degli Stati Uniti: «L'integrazione verticale è una forma efficiente di organizzazione industriale, utilizzata comunemente da molte compagnie in molti settori di attività. Essa consente infatti di affrontare meglio le incertezze dell'ambiente economico, in quanto assicura affidabilità dei rifornimenti, qualità del prodotto, prezzo e servizio. Essa consente anche un migliore coordinamento delle aspettative e delle attività di stadi di produzione con grado elevato di interdipendenza e, pertanto, rende possibile il contenimento delle scorte e del capitale circolante. L'integrazione verticale migliora altresì l'accesso di una compagnia al mercato dei capitali: il costo del capitale è più basso a motivo del minore rischio, ma anche per la possibilità di comunicare agli investitori l'intero quadro degli investimenti interdipendenti».

[18] La sola interdipendenza non costituisce, sotto questo profilo, un incentivo sufficiente all'integrazione, poiché a essa potrebbe ovviarsi tramite adeguate forme contrattuali, che però in un ambiente altamente variabile diverrebbero assai complesse e onerose, comportando costi di transazione e di rinegoziazione superiori a quelli dell'integrazione (Williamson, 1971).

[19] «L'impresa verticalmente integrata che è in grado di conseguire un monopolio in una fase dell'industria può estendere il suo potere nelle altre fasi o industrie sussidiarie, ove la concorrenza avrebbe potuto altrimenti sopravvivere. Un'impresa integrata può essere più abile nel discriminare tra diversi acquirenti aumentando i suoi profitti o rafforzando il suo potere di monopolio. Infine può, in periodi di scarsità, usare il controllo della risorsa scarsa per eliminare o impedire la crescita di indipendenti» (Machlup e Taber, 1960).

nel processo […] in cambio di una naturale preferenza per la stabilità di mercato» (Caves, 1977).

Il coordinamento operativo

Aspetto centrale della configurazione strutturale realizzata dalle major era il controllo dell'offerta di greggio che si articolava lungo due assi portanti: la predeterminazione dell'offerta e la concentrazione delle decisioni in un ristretto numero di persone. Il controllo dell'offerta mirava a governarne il flusso globale in modo da calibrarne la crescita esattamente in linea con quella predeterminata della domanda. I risultati furono sorprendenti. La sola produzione mediorientale aumentò di 40 volte tra 1945 e 1970 senza che i prezzi subissero significative variazioni. L'amministrazione congiunta dell'offerta avveniva, dapprima, fissandone la crescita annua sulla base delle stime di domanda che fluivano a ritroso nei circuiti integrati delle major e, successivamente, ripartendola tra i paesi di cui si aveva il controllo in funzione di valutazioni economiche (costi) e politiche, privilegiando quei paesi, come Iran e Arabia Saudita, più vicini alle potenze occidentali e meno soggetti all'influenza comunista.

La capacità delle major di bilanciare domanda/offerta (nel tempo e nello spazio) non avrebbe potuto esprimersi nel modo osservato se non avesse potuto far conto su un altro fondamentale strumento operativo: l'intreccio di responsabilità che guidavano e legavano i diversi consorzi. Ogni major controllava una piramide di sussidiarie e affiliate alla cui proprietà partecipava almeno un'altra major. Questi incroci azionari erano rilevanti soprattutto nelle fasi upstream, anche se non mancavano casi in cui si spingevano sino alla distribuzione dei prodotti finiti.[20] La fitta rete di rapporti societari si accompagnava a una concentrazione del potere decisionale nelle mani di un ristretto numero di persone facilitando l'adozione di una politica comune tra le holding di primo grado, la piena informazione su quel che i concorrenti intendevano fare, il controllo del rispetto delle regole comuni da parte dei singoli membri del club. Questa concentrazione costituiva, nell'attività quotidiana, lo strumento più importante di coordinamento tra le imprese. Nel 1950 il potere decisionale di tutta l'attività in Medio Oriente era concentrato in 28 persone (**fig. 2**).

Le politiche di prezzo

Uno dei nostri intenti è di cogliere le connessioni funzionali che intercorrono nelle diverse fasi storiche tra struttura dell'industria e politiche di fissazione dei prezzi. Fino alla Seconda Guerra Mondiale, gli Stati Uniti, e in particolare il Texas, erano il maggior produttore ed esportatore mondiale di petrolio. Era evidente che i prezzi praticati nel Golfo del Messico avrebbero finito per costituire il *marker price* per tutti gli altri greggi. Venne così adottata dalla generalità delle imprese, prima all'interno dell'Accordo di cartello del 1928 e poi nella comune prassi commerciale, la cosiddetta tecnica del punto base singolo (*basing point system*), secondo la quale «un certo luogo di produzione viene accettato come punto base di comune accordo, e tutti i prezzi vengono determinati in base al prezzo di fabbrica ufficiale di quel luogo più il costo di trasporto a destinazione» (Scherer, 1985).

Tutti i venditori si comportavano, in sostanza, come se il greggio provenisse da una singola località: nella fattispecie dal Golfo del Messico, da cui la denominazione di sistema *Gulf Plus*. Se la spedizione avveniva da altro centro di produzione, il prezzo al porto di sbarco era comunque uguale a quello del greggio della stessa qualità proveniente dal Golfo del Messico, in modo indipendente dai rispettivi costi di produzione e trasporto. Per il consumatore sarebbe stato indifferente acquistare da un fornitore o dall'altro, mentre i fornitori avrebbero sopportato una perdita (o lucrato un guadagno) nel caso in cui il porto di sbarco fosse stato nella realtà a una distanza superiore (inferiore) a quella calcolata rispetto al Golfo del Messico.

Durante la Seconda Guerra Mondiale, il petrolio divenne elemento di strategica importanza, il che spinse tutti i governi belligeranti a intervenire direttamente nel mercato petrolifero. Le proteste delle marine britannica e americana per gli alti prezzi praticati dall'Anglo Iranian Oil Company (già Anglo Persian) e dall'Aramco alle due flotte, portarono a un'importante modifica del sistema Gulf Plus: la fissazione di un secondo punto-base nel Golfo Persico. In effetti, il prezzo di base restava quello del Golfo del Messico cui si aggiungeva l'effettivo costo di trasporto al porto di sbarco. Tutti i paesi a est dell'Italia si rifornivano, così, più vantaggiosamente in Medio Oriente, mentre quelli a ovest trovavano più conveniente rifornirsi negli Stati Uniti. Nel 1944 l'Italia si poneva come linea di indifferenza: ove i prezzi CIF (Cost Insurance Freight) del Golfo del Messico e del Golfo Persico si equivalevano. Con l'aumento negli anni successivi delle esportazioni mediorientali questa linea di indifferenza venne spostata verso est, collocandosi nel 1949 a New York. La semplice relazione che fissava i prezzi in ogni parte del mondo era allora la seguente:

$$P + T = X + TR$$

dove P è il prezzo di vendita FOB (Free On Board) nel Texas, T il costo di trasporto dal Texas alla costa orientale degli Stati Uniti (New York), TR il costo di trasporto dalla costa est al punto di sbarco, X il prezzo di vendita FOB del greggio considerato.

Il prezzo d'esportazione di un greggio saudita, per esempio, era così uguale al prezzo del greggio texano a

---

[20] Come nel caso della Caltex, joint venture tra Standard of California e Texaco nella distribuzione dei carburanti.

compagnie petrolifere internazionali

The Texas Company
Standard Oil Company of California
Standard Oil Company (New Jersey)
Socony-Vacuum Oil Company
Anglo-Iranian Oil Company
Royal Dutch-Shell Group
Gulf Oil Corporation

direttori comuni

A.C. Long
W.S.S. Rodgers
H.T. Klein
H.D. Collier
R.G. Follis
B.W. Letcher
S.P. Coleman
Orville Harden
J.R. Suman
B.B. Howard
C.L. Harding
B.B. Jennings
Sir William Fraser
B.R. Jackson
E.H.O. Elkington
N.A. Gass
F.G.C. Morris
J.A. Jameson
Sir Hubert Heath Eves
F.J. Hopwood
J.W. Boyle
J.W. Platt
J.H. Loudon
G. Lengh-Jones
Sir P. Waley Cohen
Sir Fredrick Godber
C.W. Hamilton
W.B. Pyron

holding e compagnie operative nel Medio Oriente

Arabian American Oil Company
Trans-Arabian Pipeline Company
Near East Development Corporation
Iraq Petroleum Company
Middle East Pipelines
Consolidated Refineries
Consolidated Petroleum Company
The Anglo-Egyptian Oilfields
Kuwait Oil Company

fig. 2. Presenze incrociate nei consigli di amministrazione nelle compagnie petrolifere del Medio Oriente (FTC, 1952).

New York meno il costo di trasporto da qui al mercato di destinazione (**tab. 5**).

I prezzi dei greggi mediorientali cominciarono a essere ufficialmente fissati (*posted*) a partire dal 1950. Da allora le prassi informali seguite con il sistema del punto base furono rese esplicite attraverso la fissazione di prezzi di listino fino al 1959,[21] quando quel sistema venne eliminato con il contingentamento delle importazioni negli Stati Uniti e la chiusura, di fatto, del mercato americano. Anche se la stabilità dei prezzi doveva primariamente ricondursi alle condizioni strutturali dell'industria che avevano generato il basing point system, non vi è dubbio che un qualche merito questo metodo lo aveva. In particolare: consentiva di governare la concorrenza riducendo la formazione del prezzo all'applicazione di una formula di grande semplicità; risolveva le altrimenti

[21] La loro fissazione ufficiale fu iniziata da Socony-Mobil per la vendita del greggio FOB Ras Tanura; in capo a poco tempo, le altre major pubblicarono i prezzi di listino. La decisione della Mobil era strettamente collegata alla revisione degli accordi di partecipazione dell'Arabia Saudita ai profitti dell'Aramco, che richiedeva una pubblicizzazione dei prezzi di cessione del greggio.

tab. 5. Basing point system dei prezzi del petrolio nel 1949
(parità Stati Uniti orientali; dollari correnti al barile)

	Stati Uniti West Texas (36 °API)	Venezuela Oficina (36 °API)	Arabia Saudita Ras Tanura (34 °API)
Prezzo FOB	2,75	2,65	1,75
Nolo	0,25	0,24	1,10
Differenziale qualità	–	–	0,04
Diritti dogana	–	0,11	0,11
Basing point price	**3,00**	**3,00**	**3,00**

enormi difficoltà a fronteggiare la differenziazione qualitativa e spaziale dei greggi che si aveva col progressivo aumento dei punti geografici di produzione ed esportazione.[22]

Il maggior problema che le imprese dovevano affrontare era, infatti, come raggiungere la stabilità dei prezzi a fronte di flussi incrementali di offerta con costi inferiori sino a 20 volte a quelli statunitensi. Anche a causa del razionamento (*prorationing*) della produzione interna, i prezzi americani si mantenevano, infatti, su livelli artificialmente elevati. Senza una qualche forma di controllo dei prezzi internazionali, tale da sostenerli al livello di quelli americani, la produzione americana sarebbe stata spiazzata dalle importazioni. In alternativa all'introduzione di misure protezionistiche del mercato americano, si preferì stabilire un *modus vivendi* con i concorrenti sui mercati esteri: condividendo una politica dei prezzi che basava le quotazioni mondiali a partire da quelle interne del Texas. Il risultato fu una sorta di 'invisibile recinto' intorno al mercato americano, edificato dalla deliberata politica dei grandi produttori all'estero, in assenza del quale i prezzi petroliferi sarebbero stati quasi certamente più bassi (Blair, 1977).

Il significato dei posted prices

I *posted prices* del greggio hanno ricoperto un ruolo ben diverso dall'accezione comune di prezzo quale «valore di un bene espresso in termini monetari». È opportuno definirne il significato e la natura. Particolarmente interessante è l'analisi dell'economista inglese Edith Penrose, che ridimensiona le argomentazioni di chi ha interpretato l'elevata profittabilità del petrolio mediorientale come la rendita lucrata dai produttori a basso costo o come extra profitto di monopolio realizzato dalle major, che avrebbero mantenuto elevati i prezzi per proteggere i loro investimenti nell'emisfero occidentale da un'espansione troppo rapida del petrolio mediorientale. Penrose critica anche coloro che hanno interpretato il declino relativo dei prezzi mediorientali come prova di un'effettiva concorrenza tra le fonti di offerta ad alto e basso costo.

Se, da un lato, si deve riconoscere che vi è una parte di verità in ciascuno di questi argomenti, è anche vero che essi «attribuiscono troppa importanza al prezzo del greggio in sé come fonte di profitto per le compagnie e come determinante della competizione tra greggi a basso e alto costo. […] Il prezzo di mercato del greggio aveva relativamente poca importanza per la profittabilità delle major, semplicemente perché esse vendevano pochissimo petrolio sul mercato libero» (Penrose, 1971). Anche se i prezzi erano definiti come «l'indicazione ufficiale del prezzo al quale un produttore di petrolio è disposto a vendere», in effetti la maggior parte del greggio era utilizzato direttamente dalle stesse compagnie. Le vendite costituivano, in sostanza, trasferimenti interni a ogni major oppure vendite marginali ad altre compagnie integrate sulla base di contratti a lungo termine, a prezzi speciali. È vero che le compagnie esponevano profitti elevati nelle loro attività in Medio Oriente, ma ciò accadeva perché avevano scelto di valutare il petrolio che utilizzavano come se lo avessero effettivamente venduto alle loro raffinerie.

Si tratta a questo punto di chiarire perché le compagnie attribuissero la quota maggiore dei loro profitti alla fase di produzione. Da un punto di vista generale, in un'impresa integrata il costo totale unitario è pari alla somma dei costi sostenuti a ogni stadio di produzione. Un profitto si palesa solo quando i ricavi superano questi costi. Se, a ogni stadio, il prodotto è trasferito a quello successivo al suo costo, nessun profitto compare fino alla vendita finale. Dal punto di vista economico, vi sono circostanze che possono indurre un'impresa integrata a esporre un profitto (o una perdita) in corrispondenza di uno specifico stadio delle sue operazioni. Se l'impresa opera in un solo paese, e sotto un'unica autorità fiscale, fa relativamente poca differenza dove essa decida di esporre i profitti; ma fa sicuramente differenza se l'impresa opera in più paesi. È questo il caso dell'industria petrolifera. Le compagnie collocavano i profitti a monte perché avevano convenienza a farlo sia sotto il profilo fiscale, sia sotto quello della concorrenza. Le sussidiarie

[22] Valgono qui le considerazioni di Scherer sugli effetti di questa tecnica di fissazione dei prezzi: «Se ogni venditore applicasse le proprie condizioni di prezzo autonomamente e in modo non sistematico per le migliaia di forniture in corso, quasi sicuramente si troverebbe a praticare prezzi più bassi dei rivali per qualche fornitura, con il rischio di innescare operazioni di rappresaglia sui prezzi stessi. Invece, la normale adesione alla formula del punto base elimina di fatto la discrezionalità e l'incertezza e, se ogni impresa sta al gioco e applica le regole, la stessa concorrenza di prezzo viene eliminata» (Scherer, 1985).

mediorientali vendevano praticamente tutto il greggio che producevano alle loro azioniste, le major, valutandolo al posted price, ben superiore al costo di produzione, conseguendo un elevato profitto. Sia che lo utilizzassero direttamente sia che lo vendessero ad altre major, si assumeva che tutti i trasferimenti avessero luogo al posted price e tutti i profitti venivano attribuiti alla fase di produzione. Le motivazioni erano: vendere greggio agli outsider non integrati al prezzo più elevato possibile, annullandone così la capacità concorrenziale sul mercato dei prodotti; massimizzare il reddito per la possibilità consentita alle imprese americane, tramite la *depletion allowance*, di sottrarre dall'imposizione fiscale interna il 27,5% del reddito lordo realizzato nella fase estrattiva; consentire, in conseguenza di ciò, di far partecipare ai profitti i paesi produttori senza costi aggiuntivi, essendo la fiscalità loro riconosciuta detratta da quella da versare al Tesoro statunitense.[23] Un aumento del posted price significava maggiori imposte ai governi dei paesi produttori e minori al paese d'origine.

La conclusione è che per circa un quindicennio, dopo la fine della Seconda Guerra Mondiale, non accadde nulla che potesse disturbare la struttura dei prezzi o alterare la struttura amministrativa dell'industria che ne era all'origine. Le compagnie avevano stabilito un *modus vivendi* che permetteva loro una coesistenza non turbolenta, mentre le relazioni con i governi dei paesi produttori erano gioco forza amichevoli data la loro soggezione politica rispetto ai governi occidentali. Più in generale, la struttura dell'industria, concentrata e verticalmente integrata, aveva reso la concorrenza dei prezzi molto improbabile così che i loro livelli si mantenevano elevati rispetto ai costi, ma non al punto da compromettere la più piena competitività del petrolio rispetto alla fonte dominante, il carbone, che doveva andare a sostituire. È per tutte queste ragioni che questo periodo fu definito, sia pure con eccessiva enfasi, il 'decennio dorato' dell'industria petrolifera (Frankel, 1962).

5.1.4 Un periodo eccezionale

L'edificio organizzativo sapientemente costruito dalle major avrebbe assicurato tra il 1950 e il 1970 una stabilità dei prezzi nominali del petrolio come mai si era osservata prima e come mai si osserverà dopo. È pur vero che il loro significato economico era condizionato dalla loro natura di prezzi amministrati e non già derivanti dall'interagire del libero gioco delle forze di mercato. Ma questo era esattamente il risultato che le grandi imprese si ripromettevano: governare i prezzi attraverso il controllo dei flussi reali, così da assicurare loro quella stabilità che si reputava necessaria a un armonico sviluppo dell'industria. Il quadro di certezze entro cui le imprese operavano consentiva loro di svolgere quella funzione primaria di programmazione congiunta degli investimenti nell'intera catena del valore dell'industria, che esse ritenevano irrealizzabile in un contesto concorrenziale. La stabilità dei prezzi era un risultato tanto più sorprendente se si considerano i grandi fenomeni che si osservano nel periodo, a iniziare dall'aumento di circa 5 volte della domanda di petrolio conseguente al raddoppio del reddito individuale, per passare poi alla detronizzazione del carbone, alla penetrazione di beni durevoli di consumo, fino allo sviluppo altrettanto rapido della petrolchimica (**tab. 6**).

L'aumento dell'estensione del mercato costituiva, peraltro, un forte incentivo all'entrata sul mercato di nuove imprese per l'alta redditività che si registrava. A rafforzare la pressione concorrenziale giocava lo spostamento del baricentro della produzione mondiale dalle aree ad alto costo dell'America Settentrionale a quelle a basso costo del Medio Oriente e del Nord Africa. Nel 1950 i giacimenti americani e della zona dei Caraibi coprivano ancora il 70% dell'offerta mondiale; nel 1970 i pesi relativi si erano drasticamente modificati in conseguenza dell'aumento di otto volte della produzione mediorientale contro il solo raddoppio di quella nordamericana. Non vi è anno che non veda l'entrata sul mercato di nuovi greggi in grandi quantità. A Iran, Iraq, Arabia Saudita, Kuwait si aggiungono Algeria, Nigeria, Qatar, Emirati Arabi. La sfida che le major si trovavano a fronteggiare era come governare questo immane flusso di nuovo petrolio senza che ne derivassero scosse sui mercati.

Tre erano le forme di pressione concorrenziale sui prezzi che bisognava contenere: una economica, per l'entrata sul mercato di greggi più convenienti; una spaziale, per la frammentazione delle aree geografiche di loro provenienza; una qualitativa, per la diversa qualità dei greggi. Alla luce di questi fenomeni, assume ancor maggiore rilevanza il fatto che i prezzi si siano mantenuti stabili. Sarà questo, tuttavia, un periodo eccezionale. Sotto il velo della stabilità andavano, infatti, maturando processi evolutivi che avrebbero progressivamente vanificato le condizioni istituzionali su cui essa poggiava. Tra

[23] Il combinarsi della regola del *profit sharing 50-50%*, della depletion allowance e di elevati posted prices del greggio ha eliminato le passività fiscali delle compagnie americane nei confronti del loro paese d'origine, e collocato le major in una posizione molto migliore di quella che avrebbero avuto se i loro profitti fossero stati esposti a uno stadio successivo di attività. Di fatto, alcune compagnie riuscirono in questo modo a non pagare alcuna imposta al Tesoro statunitense, mentre i pagamenti ai paesi produttori non implicavano alcun costo addizionale. D'altra parte, il sistema utilizzato per riconoscere ai paesi produttori una quota dei profitti realizzati era tale da attribuire ai governi di questi paesi un interesse diretto alle variazioni del prezzo del greggio. Dal loro punto di vista, il sistema descritto era infatti accettabile finché i posted prices non diminuivano. Proprio per questo, tale sistema introdusse un potente incentivo politico a mantenerne elevato il livello.

tab. 6. Produzione e raffinazione del petrolio per grandi aree (Mbbl/d)

	1900		1920		1940		1950		1960		1970	
Aree e paesi	P	R	P	R	P	R	P	R	P	R	P	R
Stati Uniti	0,2	n.d.	1,2	–	3,8	4,5	5,9	6,5	8,0	10,4	11,3	13,3
Medio Oriente	–	–	–	–	0,3	0,4	1,8	0,9	5,2	1,5	13,9	2,8
Nord Africa	–	–	–	–	–	–	–	–	0,3	0,1	6,2	0,9
America Latina	–	–	0,4	–	0,9	0,8	2,0	1,3	3,8	2,7	5,3	4,8
Europa occidentale	–	–	–	–	–	0,5	0,1	1,0	0,3	4,5	0,4	20,0
Europa orientale	0,2	0,1	0,1	–	0,7	0,9	0,9	1,1	3,3	3,4	7,6	8,1
Altri paesi	–	–	0,2	–	0,2	0,6	0,2	0,9	1,1	2,8	3,8	3,2
Totale mondiale	**0,4**	**n.d.**	**1,9**	**–**	**5,9**	**7,7**	**10,9**	**11,7**	**22,0**	**25,4**	**48,5**	**53,1**

P: produzione; R: raffinazione; n.d.: non disponibile.
Fonte: Clô (2000).

questi, due assunsero un'importanza particolare: l'entrata sul mercato di newcomer indipendenti, a basso grado di integrazione verticale e contenuta dimensione; il progressivo rafforzamento, grazie soprattutto all'OPEC, dell'azione degli Stati produttori per accrescere il controllo sullo sfruttamento delle loro risorse.

Nuovi entranti nel mercato del petrolio

Per valutare gli effetti dell'entrata di nuove imprese è opportuno considerare separatamente le fasi di produzione e di raffinazione del petrolio. Sebbene le imprese definite all'inizio come indipendenti abbiano giocato un ruolo non secondario sin dall'inizio del secolo scorso, è solo dagli anni Cinquanta che la loro presenza tende ad affermarsi sui mercati internazionali. A incentivarla sono gli extra profitti conseguibili e l'aumento della domanda. A favorirla il sostegno politico dei governi d'origine, l'assegnazione di nuove aree minerarie in vecchi e nuovi paesi produttori, la rinuncia a talune aree marginali da parte dei vecchi concessionari. L'entrata avvenne attraverso allargamenti dei gruppi di controllo dei consorzi già costituiti, ma in generale con la formazione di nuovi consorzi estranei alle major; l'assegnazione di concessioni individuali; la costituzione di joint venture con imprese locali. Nel 1946 operavano in Medio Oriente meno di 10 compagnie; nel 1956 erano salite a 19; nel 1970 a 81. Con questo allargamento si avviò un processo concorrenziale che avrebbe prodotto esiti rilevanti di diversa natura. In particolare, quello di modificare le condizioni di base del processo negoziale tra imprese e Stati ospiti, spostando i rapporti di forza a favore di questi ultimi (**tab. 7**).

Prima di affrontare questi aspetti d'ordine politico è opportuno esaminare quelli d'ordine economico che ai primi dettero motivazione e forza. L'entrata di nuove imprese ebbe come immediato effetto quello di accelerare lo sviluppo di nuove aree produttive. Grandi giacimenti vengono scoperti e avviati in produzione in Algeria (dal 1955 a opera quasi esclusivamente di imprese francesi), in Libia (Oasis Group nel 1956), in Nigeria e negli Emirati Arabi. Negli anni 1960-1970 le riserve (nel mondo non comunista) aumentano di 41 miliardi di tonnellate, di cui 32 in Medio Oriente e Nord Africa contro 4,5 negli Stati Uniti. I costi delle nuove riserve si aggirano sui 0,15 $/t in Medio Oriente e Africa, contro 1,4 negli Stati Uniti e 3,0 in Europa.

Una parte consistente di questa offerta addizionale è controllata dai newcomer ed è esterna ai circuiti integrati delle major. La difficoltà a collocarla sul mercato americano (per il contingentamento delle importazioni) li costringeva a riversarla sul mercato europeo e giapponese, generando un eccesso di offerta e una pressione al

tab. 7. Controllo del mercato per categorie di imprese

	1950		1973	
	(Mt)	(%)	(Mt)	(%)
Sette major	280	95	1.550	84
Indipendenti[1]	14	5	191	10
Pubbliche[2]	2	–	110	6
Totale	**296**	**100**	**1.851**	**100**

[1] Amoco, Atlantic Richfield, Conoco, Marathon, Phillips, Sun, Unocal.
[2] CFP, Elf, Eni, Fina.

ribasso dei prezzi nelle pur marginali transazioni libere. Le limitate risorse finanziarie dei nuovi entranti non consentivano loro di ritardare lo sfruttamento dei giacimenti o adeguarne il flusso d'offerta alle dinamiche effettive della domanda. Da qui, l'interesse a far affluire il più rapidamente e nella maggior misura possibile il loro greggio sul mercato, così da generare fondi idonei a far fronte al servizio del debito e a recuperare i costi sostenuti. Via via che si sviluppava un mercato libero del greggio si riduceva l'efficacia del controllo dell'offerta da parte delle major. All'effetto depressivo sui prezzi si aggiungeva quello sui costi fiscali riconosciuti ai paesi produttori. La necessità dei newcomer di garantirsi aree di ricerca differenziate (per ridurre il rischio degli investimenti) li spingeva, infatti, a offrire ai paesi produttori condizioni contrattuali assai più vantaggiose di quelle sino ad allora riconosciute dalle major. Una forma di concorrenza che si sarebbe dimostrata ancor più rilevante di quella sui prezzi.

Ad accelerare questo processo contribuirono in larga misura le imprese pubbliche che andavano costituendosi nei paesi sia produttori sia consumatori e gli accordi che esse conclusero a partire dalla seconda metà degli anni Cinquanta. Quello storicamente più rilevante fu l'accordo di co-partecipazione del 1957 tra National Iranian Oil Company e Agip (Gruppo Eni) di Enrico Mattei. Per la prima volta si costituiva una società paritetica, la Société Irano-Italienne des Pétroles, su basi politiche, economiche e giuridiche radicalmente diverse da quelle che avevano regolato le tradizionali concessioni. Che un'impresa non primaria come l'Agip fosse in grado di garantire condizioni di gran lunga migliori di quelle sino allora assicurate dalle major – in termini di profit-sharing, di partecipazione agli investimenti, di controllo sulla destinazione dei profitti – non poteva non generare effetti sull'insieme dei rapporti contrattuali in essere. Quell'accordo paritetico non dette ai suoi azionisti grandi soddisfazioni economiche, ma di certo cambiò il corso della storia delle relazioni tra Stati ospiti e imprese estere (Clô, 2004).

L'entrata di nuove imprese muta radicalmente i termini del *bargaining process* tra società estere e Stati produttori, a cui concorreva l'entrata diretta di questi ultimi nell'industria petrolifera. Era evidente, infatti, che l'assegnazione a terzi di diritti di proprietà per lo sfruttamento delle risorse interne sarebbe potuta avvenire solo qualora ciò si fosse dimostrato più conveniente rispetto alla gestione diretta da parte degli Stati. Queste modificazioni non si sarebbero riverberate immediatamente sull'intera struttura dei contratti in essere, ma ne avviarono un inarrestabile processo di revisione. Anche un piccolo miglioramento che i governi erano in grado di spuntare nel rilascio di nuove concessioni (in uno stesso paese o in altri paesi) determinava un'immediata critica verso le vecchie concessioni e una crescente spinta politica per una loro revisione.

Alle pressioni concorrenziali nelle fasi a monte, si aggiunsero quelle nelle fasi a valle. Con l'aumento della domanda, la capacità di raffinazione conosce tra gli anni Cinquanta e gli anni Settanta una espansione di quattro volte (tab. 6). La localizzazione delle raffinerie tende a spostarsi progressivamente verso le aree di consumo sia per il minor costo di trasporto del greggio rispetto ai suoi derivati, sia per contenere il ruolo politico dei paesi produttori, sia infine per risparmiare valuta pregiata e incentivare il processo di ricostruzione industriale postbellico. La geografia dell'industria di raffinazione registra una radicale rivoluzione. Mentre nel 1940 il 70% della capacità (al di fuori degli Stati Uniti e dell'impero sovietico) è dislocato presso i giacimenti di petrolio, nel 1960 essa è ridotta al 25% e nel 1970 a poco più del 10%. Parallelamente, la capacità nelle aree di consumo aumentava dal 30 al 65 all'80%, con la quota residua localizzata in aree intermedie tra centri di produzione e di consumo.

Crescita e rilocalizzazione delle raffinerie si accompagnano a una riduzione del grado di controllo delle major. Nuovi operatori indipendenti entrano nel mercato, allettati dalle aspettative di buoni profitti e dall'accresciuta disponibilità di greggio sui mercati liberi. Costretti dalla bassa integrazione ad approvvigionarsi, ma anche a vendere, con contratti a breve termine, contribuiscono ad alimentare la dinamica concorrenziale che, in presenza di un'eccedenza d'offerta, non poteva che favorire una depressione dei prezzi. A tale risultato contribuiva anche la ricomparsa del petrolio sovietico sui mercati internazionali. Prima della Seconda Guerra Mondiale, il petrolio era una voce fondamentale nelle esportazioni sovietiche, pur se con limitata incidenza sul mercato internazionale. Nonostante il gigantesco sforzo di industrializzazione, l'industria petrolifera sovietica si era sviluppata con estrema lentezza, sì che il crescente fabbisogno energetico interno era per lo più soddisfatto dalle abbondanti risorse carbonifere. Furono le particolari esigenze belliche a imprimere un decisivo impulso al suo sviluppo (Durand, 1962). Le esportazioni (necessarie ad aumentare gli introiti in valuta forte) aumentarono di sei volte negli anni Cinquanta, anche se raggiunsero appena il 2,7% del commercio internazionale di greggio e derivati (0,24 su 8,8 Mbbl).

La questione centrale era rappresentata soprattutto dalla politica dei prezzi praticata dall'URSS. Il costo medio del suo petrolio (per quanto poco noto e indagato) era di per sé relativamente basso e, dato che la quasi totalità della produzione si dirigeva verso il mercato interno, il costo marginale per esportarlo era ancora inferiore. I Sovietici erano quindi in posizione di relativo vantaggio per intraprendere una concorrenza di prezzo, anche se «non vi era alcuna evidenza che i Russi vendessero a prezzi non collegati ai costi o ricorressero a pratiche di *dumping* per creare disordine nel mercato mondiale per

scopi politici» (Adelman, 1972), come strumentalmente accusavano le maggiori potenze occidentali.

Si era in piena guerra fredda, così che la politica commerciale sovietica era vista in chiave squisitamente politica. In un allarmato editoriale, «The Economist» del 19 agosto 1961 affermava che i «Sovietici considerano e usano il petrolio come strumento della loro politica» volta a far dipendere sempre più l'Occidente dalle loro forniture, ad apparire come il campione delle nazioni sottosviluppate, vendendo loro il petrolio a minori prezzi, nonché a deteriorare i rapporti tra imprese occidentali. Si accusavano in sostanza i Sovietici – al di là di ogni dato fattuale –, di ricorrere alla più abominevole delle pratiche capitalistiche: vendere a prezzi di dumping per conquistare il mercato occidentale ed eliminare i concorrenti, per poi rialzare i prezzi.

In tali argomenti vi era molto di propaganda, ma erano quelli i sentimenti dominanti che spiegano la violenta reazione alla decisione di Enrico Mattei di sottoscrivere con l'URSS nel 1958 un consistente contratto di acquisto di petrolio.[24] Un contratto di portata storica, sia perché il primo di lungo termine tra uno Stato produttore e uno consumatore, per il tramite delle rispettive imprese pubbliche, sia perché rilevante nelle importazioni italiane (circa il 15%), sia perché prevedeva che il pagamento da parte italiana avvenisse attraverso permute con prodotti italiani, per lo più realizzati da società dello stesso Gruppo Eni. La decisione di Mattei fu d'altronde dettata dalla necessità di acquisire forniture di petrolio a buon prezzo, stante il rifiuto delle major a riconoscergli un qualsiasi spazio di azione nelle aree sotto il loro controllo. Una decisione, la sua, che certo rafforzò il fastidio e l'avversione verso di lui dei 'grandi' del petrolio (Frankel, 1966).

Prezzi amministrati e prezzi di mercato

Il combinarsi dei processi evolutivi sopra esaminati ha come effetto di ridurre il grado di coordinamento oligopolistico e di controllo degli scambi da parte delle major petrolifere. Come sempre accade nel mercato del petrolio, gli esiti di tale mutamento si sarebbero avvertiti compiutamente solo molto in là nel tempo, ma per comprenderli appieno è opportuno esaminarli dall'origine. Tre in particolare assumono importanza: la nascita di un mercato libero del greggio al di fuori dei circuiti integrati delle major; i diversi criteri di formazione dei prezzi e la diversa dinamica nell'uno e nell'altro sottoinsieme di scambi; il crescente ruolo degli Stati produttori. Esaminiamoli separatamente.

Anche nei momenti in cui massimo fu il grado di controllo del mercato da parte delle major, scambi di greggio intervenivano tra di esse o con operatori non integrati, in misura peraltro marginale rispetto alla complessiva offerta internazionale. Il grado di integrazione verticale e di bilanciamento disponibilità/fabbisogni non poteva risultare sempre perfetto, così che in ogni momento e per ogni impresa vi erano quantità di greggio in eccesso o mancanti. Vi erano imprese, come la RD Shell, strutturalmente 'corte' o, come la Gulf e la BP, 'lunghe' di greggio. Il riequilibrio delle posizioni avveniva attraverso contratti a lungo termine con quantità prefissate e ancorate ai prezzi di listino. Anche queste transazioni, quindi, non erano governate dal libero gioco delle forze di mercato, che operavano solo su partite marginali, poco significative, nei prezzi che esprimevano, dell'intero mercato del petrolio.

È proprio su questo mercato libero, denominato *spot* perché fatto di singole transazioni a breve, che tende a riversarsi la maggior parte dell'offerta incrementale di greggio estranea ai circuiti integrati delle major. Nasce un vero e proprio mercato libero con quantità minoritarie sul complesso delle transazioni commerciali, ma di non secondaria rilevanza sull'effettivo equilibrio domanda/offerta. La sua natura di mercato residuale finiva per riflettersi sulle relative quotazioni, che rappresentavano comunque le uniche informazioni sulle condizioni di mercato. A operarvi erano principalmente imprese indipendenti o parzialmente integrate, intermediari commerciali, major per i quantitativi che necessitavano al loro bilanciamento, raffinatori non integrati (specie quelli che possedevano raffinerie intermedie *export oriented*) e distributori non integrati.

Le pressioni concorrenziali che si accompagnarono alla nascita del mercato libero, anche a motivo dell'eccesso di offerta, determinarono prezzi di mercato sempre inferiori ai posted prices fissati dalle major. La loro fissazione avveniva prendendo a riferimento la struttura (quantità, qualità, localizzazione) di questi ultimi, su cui veniva riconosciuto uno sconto percentuale (**tab. 8**). Sino al 1956-57 le due serie di prezzi corrono quasi parallele. La pressione al ribasso dei prezzi è contenuta nei primi anni Cinquanta dalla Guerra di Corea (1950-53), dalla scomparsa delle esportazioni iraniane che fa seguito alla nazionalizzazione di Mossadeq (1951-54) e dalla Crisi di Suez (1956-57). Venuti meno questi fattori eccezionali, la divaricazione tra prezzi di listino e prezzi di mercato tende dal 1958 ad accrescersi con sconti percentuali che superano dalla metà degli anni Sessanta i 25 punti percentuali.

---

[24] Nella generalità dei paesi occidentali vi era un embargo petrolifero verso l'URSS di fatto o legale. In una significativa testimonianza, Lord Kearton ha affermato che quando, alla fine degli anni Cinquanta, tentò di concludere un conveniente contratto di importazione di petrolio tra la società chimica inglese Courtaulds e l'URSS fu violentemente frenato dal Ministro degli Esteri: «Mi fu detto categoricamente che non era immaginabile alcuna situazione in cui fosse possibile dare l'approvazione. […] Quello che allora era il Segretario permanente mi disse preoccupato che per qualsiasi importazione di questo tipo si sarebbe dovuti passare sul suo cadavere» (Kearton, 1985).

tab. 8. Prezzi di listino, prezzi di mercato, costi fiscali dell'Arabian Light ($/bbl)

Anno	Prezzo di listino (A)	Prezzo di mercato (B)	Differenza percentuale (B/A)	Costi fiscali (C)	Incidenza % della fiscalità (C/A)
1950	1,75	1,71	−2,3	n.d.	n.d.
1951	1,75	1,71	−2,3	n.d.	n.d.
1952	1,75	1,71	−2,3	0,52	30,0
1953	1,93	1,93	–	0,75	38,9
1954	1,93	1,93	–	0,85	44,0
1955	1,93	1,93	–	0,82	42,5
1956	1,93	1,93	–	0,83	43,0
1957	2,01	1,90	−5,5	0,88	43,8
1958	2,08	1,85	−11,0	0,88	42,3
1959	1,93	1,70	−12,0	0,76	39,4
1960	1,80	1,53	−17,7	0,75	41,7
1961	1,80	1,45	−19,5	0,75	41,7
1962	1,80	1,42	−21,1	0,76	42,2
1963	1,80	1,40	−22,2	0,79	43,9
1964	1,80	1,33	−26,1	0,82	45,5
1965	1,80	1,33	−26,1	0,83	46,1
1966	1,80	1,33	−26,1	0,83	46,1
1967	1,80	1,33	−26,1	0,85	47,2
1968	1,80	1,27-1,40	−22-−29	0,88	48,9
1969	1,80	1,25-1,38	−23-−30	0,87	48,3
1970	1,80	1,35	−25	0,88	48,9
1971	2,13	1,78	−22	1,27	59,6
1972	2,48	2,29	−7,7	1,44	58,1

Medie annue. n.d.: non disponibile.
Fonti: prezzo di mercato: 1950-67, Jenkins (1989); 1968-71, Clô e Peredo (1972). Costi fiscali: Rifaï (1974).

Di fronte alla concorrenza del mercato libero, le major adottano dapprima una strategia di risposta ritoccando verso il basso i loro prezzi di listino. In seguito, anche per le dure reazioni dei paesi produttori, manterranno costanti i posted prices, applicando su di essi sconti inferiori a quelli riconosciuti sullo *spot market*. Dalla seconda metà degli anni Cinquanta, il mercato mondiale del petrolio può schematizzarsi in tre sottomercati: mercato statunitense, chiuso al suo interno e con prezzi superiori a quelli internazionali; mercato sovietico (URSS e paesi satelliti), anch'esso isolato dal resto del mondo, se non per i flussi netti di esportazione; mercato internazionale, ripartibile a sua volta nel mercato amministrato dalle major che rappresentava l'85-90% delle complessive transazioni, e nel mercato libero o spot market, attraverso cui transitava l'altro 10-15%.

Fenomeni non dissimili da quelli esaminati per il mercato del greggio si osservano per il mercato dei suoi derivati, ove l'allargamento delle transazioni libere, unitamente al maggior numero di operatori, determina il formarsi di un mercato libero alimentato giornalmente da transazioni spot. Dalla fine degli anni Cinquanta, queste

vengono quotidianamente prezzate nella newsletter *Platt's Oilgram Price Service* edita dalla McGraw Hill di New York. Anche se era vero che le quantità che si riversavano sul mercato libero dei prodotti erano marginali sul complesso dei consumi finali (non più del 5-10%), le quotazioni praticate erano le uniche informazioni indicatrici delle disponibilità dei consumatori a pagare e in quali quantità. Un mercato certo imperfetto, ma l'unico che potesse dirsi tale.

Nascita dell'OPEC

La reazione alla concorrenza dei newcomer più che dalle major venne dai paesi produttori. Il calo dei posted prices si traduceva, infatti, in un calo delle rendite petrolifere su cui reggevano quasi interamente le loro economie. Ciò avveniva senza che gli Stati ospiti fossero minimamente coinvolti nei processi decisori delle imprese, mentre una responsabilità non lieve nel favorire le spinte competitive sul mercato stava nella disomogeneità delle loro politiche fiscali. Mentre infatti nella gran parte del Medio Oriente le imposte percepite dagli Stati erano calcolate sui prezzi di listino, nei nuovi Stati produttori (come Libia o Nigeria) erano calcolate sui prezzi effettivamente realizzati sul mercato. Questa disparità aveva aiutato i newcomer nella loro entrata nel mercato (e forse in buona parte fu da essi voluta). Facendo scivolare i prezzi verso il basso per far concorrenza alle major, essi vedevano ridursi proporzionalmente i costi fiscali, mentre lo stesso non poteva immediatamente dirsi per le vecchie imprese.

Anche se le ragioni di malessere degli Stati produttori verso le major datavano da molto tempo e andavano ben al di là della questione prezzi, il loro calo accelerò il cammino degli Stati verso la ricerca di politiche comuni e verso una revisione delle relazioni contrattuali con le imprese. La creazione dell'OPEC nel settembre del 1960 fu un atto politico collettivo deciso dai suoi fondatori per porre fine, nell'immediato, alla libertà assoluta delle imprese di fissare i prezzi. Fin dalle sue prime risoluzioni l'OPEC ribadiva che alle compagnie non doveva essere permesso di intraprendere qualunque riduzione di prezzo senza una preventiva consultazione con gli Stati interessati. Per quanto timido, fu questo il primo tentativo nella storia delle relazioni economiche internazionali di affermare il «diritto inalienabile di sovranità degli Stati sulle proprie risorse naturali» (Al Chalabi, 1980).

Le linee fondamentali dell'azione dell'OPEC in tema di prezzi furono due: da un lato, bloccarne la caduta attraverso una revisione della politica fiscale; dall'altro, pervenire a un'armonizzazione delle normative fiscali, eliminando le dannose diversità del passato. La duplice azione seppe conseguire i risultati attesi, o almeno permise che le dinamiche di mercato non si ripercuotessero negativamente sulle rendite petrolifere dei paesi membri. Il congelamento dei posted prices tramutò infatti le imposte sul reddito in imposte indirette (centesimi per barile). Come ogni altra imposta di tal tipo, esse erano trattate come un costo e divennero una base minima dei prezzi. Nessuna impresa sarebbe potuta scendere al di sotto della somma delle imposte più i costi di produzione per barile: il cosiddetto *tax-paid cost*. L'unificazione dei regimi fiscali e il fatto che il tax-paid cost divenisse più o meno uniforme e fisso in quasi tutti i paesi, contribuì a frenare l'entrata di potenziali newcomer, a contenere l'offerta corrente dai produttori esistenti e a stabilizzare i prezzi di mercato. La politica fiscale in Medio Oriente giocò, in sostanza, a favore dell'assetto non concorrenziale del mercato petrolifero.

5.1.5 Verso nuovi equilibri

Gli anni Cinquanta-Settanta conoscono il massimo dominio delle major ma, insieme, il graduale manifestarsi di processi evolutivi che avrebbero portato al suo superamento. Il mondo intero beneficiò in quegli anni della straordinaria, e mai più verificatasi, stabilità dei mercati petroliferi, in termini di piena aderenza dell'offerta alla crescente domanda; della flessibilità dei flussi commerciali tale da fronteggiare con immediatezza, e senza contraccolpi sui prezzi, ogni tensione politica; di riduzioni dei prezzi reali del petrolio a beneficio dello sviluppo economico mondiale. Le condizioni istituzionali che garantirono quella stabilità vennero progressivamente meno per ragioni economiche e politiche. L'effetto combinato fu la riduzione della redditività delle imprese, la contrazione degli investimenti nell'intero ciclo petrolifero, l'azzerarsi della *spare capacity* che aveva assicurato prezzi decrescenti e sicurezza degli approvvigionamenti, favorendo dall'inizio degli anni Settanta il passaggio da un mercato del compratore a un mercato del venditore.

Maggiori imposte versate ai paesi produttori e minori prezzi non erano un viatico per la profittabilità delle imprese. Innovazioni tecnologiche ed economie di scala, sospinte dalla sempre più acuta concorrenza, avevano consentito alle imprese fino alla metà degli anni Sessanta di mantenere un livello di profittabilità accettabile pur se decrescente. In seguito, la capacità di generare risorse adeguate a finanziare il loro futuro declinò drasticamente.[25] Di grande rilevanza fu poi la strategia delle major di disimpegnarsi gradualmente dal Medio Oriente orientando gli investimenti verso nuove e molto più costose aree. Una strategia maturata nella consapevolezza che il corso della storia avrebbe inevitabilmente

[25] Il tasso di redditività delle major da livelli nel 1956-57 prossimi al 19% passò al 13-14% negli anni 1958-63 e a valori intorno all'11% nei restanti anni Sessanta (PIRINC, 1971).

portato al superamento dell'equilibrio diseguale nei rapporti di forza con i paesi produttori su cui avevano basato la loro fortuna e costruito il loro dominio in quelle aree.

Da qui, la loro decisione di costruirsi altrove una base mineraria che potesse rappresentare nel lungo termine una valida, ancorché più limitata, alternativa alle riserve di cui avevano sin lì potuto disporre. È dalla metà degli anni Sessanta che iniziano così le straordinarie avventure dell'Alaska e del Mare del Nord, un tempo impensabili.[26] La possibilità di sfruttare appieno quei nuovi ritrovamenti richiedeva, tuttavia, come inevitabile un miglioramento dei margini di profittabilità e quindi dei prezzi di mercato, dal momento che quelli correnti non avrebbero potuto sostenere costi di produzione sino a cinque volte superiori.

Pressioni della domanda e dei costi, calo degli investimenti, azzeramento della spare capacity avrebbero determinato, combinandosi ai processi di affrancamento dei paesi produttori dalle società estere, le grandi crisi petrolifere degli anni Settanta, quella conseguente alla Guerra dello Yom Kippur dell'ottobre 1973[27] e quella in Iran a seguito della destituzione dello Scià Reza Pahlevi e la salita al potere dell'Ayatollah Ruhollah Khomeini nel novembre 1978, con un balzo dei prezzi correnti da valori inferiori ai 2,5 dollari al barile nel 1972 a punte di circa 36 dollari nel 1980 (90 a prezzi 2006). Crisi che segnarono un punto di discontinuità storica nell'evoluzione dell'industria petrolifera mondiale, con la disgregazione dell'edificio organizzativo che le grandi major avevano saputo costruire e la piena affermazione del mercato e della concorrenza come modelli di fissazione dei prezzi e allocazione delle risorse.

Se è innegabile che le crisi petrolifere trovassero la loro motivazione contingente nell'esaurirsi dei margini di flessibilità operativa prima consentiti dall'eccesso di capacità produttiva e dal non casuale combinarsi col riacutizzarsi di tensioni politiche in Medio Oriente, è altrettanto vero che il loro esito complessivo (soprattutto sui prezzi) era riconducibile alle modifiche che parallelamente si erano andate consolidando nella struttura dell'industria petrolifera, con l'estromissione forzosa delle compagnie petrolifere occidentali dalle ormai dominanti aree petrolifere del Medio Oriente, del Nord Africa, dell'America Latina. Il vecchio ordine che le major avevano saputo assicurare nei mercati internazionali non era rimpiazzato da un nuovo ordine ma da «una situazione di confusione che porta celermente verso uno stato di caos generale» (Frankel, 1980). Le condizioni di instabilità e incertezza sperimentate nelle prime fasi storiche dell'industria petrolifera avrebbero ripreso a dominare. «Se la tradizionale compattezza della curva dei prezzi del greggio era un segno dell'ordine globale usato (dalle major, ndr) per predominare, l'attuale caotico, irrazionale, capriccioso comportamento del prezzo è la conseguenza di una situazione disordinata» (Frankel, 1980). Una profezia, quella di Frankel, che si sarebbe avverata almeno sino ai primi del 2000.

A una convergenza di interessi tra grandi imprese e tra queste e i paesi produttori (non sul piano politico, ma su quello economico di controllo del mercato) si sostituivano, da parte di tutti i partecipanti al «nuovo gioco petrolifero», come lo definì Jean-Marie Chevalier nel 1973, comportamenti conflittuali incapaci di poter generare una qualsiasi parvenza di stabilità. Se la sostanziale invarianza dei prezzi del petrolio negli anni Cinquanta-Settanta era il segno più evidente dell'ordine internazionale assicurato dalle major, «l'attuale caotico, irrazionale e capriccioso comportamento del prezzo è la conseguenza di una situazione disordinata nella quale nessuna forza in campo (nemmeno, si badi bene, l'OPEC) è in grado di imporsi alle altre sì da ricreare una nuova situazione di equilibrio e stabilità» (Chevalier, 1973).

Cambiamenti esogeni all'industria petrolifera e cambiamenti endogeni di risposta delle imprese hanno sortito, quale effetto combinato, l'assoluto dominio della concorrenza e del mercato nella formazione dei prezzi del petrolio, dei suoi derivati, delle altre fonti energetiche a esso correlate, a iniziare dal gas naturale. Il moltiplicarsi dei soggetti che quotidianamente si confrontano sul mercato, il venir meno di ogni relazione contrattuale di lungo periodo nei flussi commerciali, la destrutturazione organizzativa dei grandi gruppi hanno fatto sì che le quotazioni giornaliere dei cento e più greggi trattati siano interamente demandate al libero gioco della domanda e dell'offerta, esasperato, nelle sempre più frequenti situazioni di tensione geopolitica, dall'imperante e incontrastata (e forse incontrastabile) speculazione finanziaria.

Il prevalere della concorrenza e del mercato se è valso a sottrarre ai venditori il potere di fissazione dei prezzi, ne ha (ri)creato nondimeno le condizioni della più assoluta imprevedibilità e volatilità, con effetti di riverbero sulla rischiosità e onerosità degli investimenti. Come nei primi decenni del secolo scorso, incertezza e volatilità dei corsi petroliferi dominano la scena internazionale. Ciò di cui il mondo intero ha preso piena consapevolezza con l'esplodere della nuova crisi che dall'inizio del 21° secolo sta attraversando l'intera scena energetica mondiale, con prezzi del petrolio (e del gas naturale a

[26] Nel periodo 1958-70 le spese di esplorazione ammontano a 15 miliardi di dollari correnti. Di questi solo il 3,5% è localizzato in Medio Oriente, il 55% negli Stati Uniti, il 7% in Europa. Il costo di ritrovamento di un barile è di 20 centesimi di dollaro in Europa, 17 negli Stati Uniti, 0,25 nel Medio Oriente (Roushdi, 1972).

[27] La crisi si avvia con l'esplodere della guerra arabo-israeliana dopo l'invasione di Israele da parte di Egitto e Siria nella ricorrenza dello Yom Kippur (festa ebraica di espiazione) il 6 ottobre 1973.

esso correlato) balzati dai minimi di 10 dollari al barile del 1998 a punte nel 2006 prossime ai 75 dollari: non lontani (a moneta costante) da quelle che si toccarono con la seconda crisi petrolifera.

Una crisi per parecchi versi molto più complessa di quelle superate con successo in passato. La grande sfida che sta di fronte al mondo intero, oggi come ieri, è come assicurare, in uno scenario internazionale sempre più incerto e instabile, un armonico sviluppo degli ingenti investimenti necessari a garantire l'equilibrio tra domanda potenziale e offerta incrementale di energia. Dalla capacità di darvi adeguate risposte dipenderanno le future sorti dell'economia mondiale, gli equilibri politici internazionali, la sostenibilità ambientale del pianeta e, non ultimo, il miglioramento delle condizioni di vita di una larga parte della popolazione mondiale.

Bibliografia citata

ADELMAN M.A. (1955) *Concept and statistical measure of vertical integration*, in: *Business concentration and public policy. A report of the National Bureau of Economic Research*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

ADELMAN M.A. (1972) *The world petroleum market*, Baltimore (MD), The Johns Hopkins University Press.

ADELMAN M.A. (1983) *The multinationals in the world oil market: 1970s and 1980s*, in: Kindleberger C.P., Andretsch D.B. (edited by) *The multinational corporation in the 1980s*, Cambridge (MA), MIT Press.

AL CHALABI F. (1980) *OPEC and the international oil industry: a changing structure*, Oxford, Oxford University Press.

API (American Petroleum Institute) (1992) *Basic petroleum data book*, London, API.

BLAIR J.M. (1977) *The control of oil*, London, Mcmillan.

BP (British Petroleum) (1970-2005) *BP statistical review of world energy*, London, BP.

CAMPBELL C.J. (2005) *Oil crisis*, Brentwood, Multi-Science Publishing.

CATTAN H. (1967a) *Evolution of oil concessions in the Middle East and North Africa*, Dobs Ferry (NY), Oceana.

CATTAN H. (1967b) *The law of oil concessions in the Middle East and North Africa*, Dobs Ferry (NY), Oceana.

CAVES R.E. (1977) *American industry: structure, conduct, performance*, London, Prentice Hall.

CHANDLER A.D. (1994) *Dimensione e diversificazione. Le dinamiche del capitalismo industriale*, Bologna, Il Mulino.

CHEVALIER J.M. (1973) *La nuova strategia del petrolio*, Milano, Il Formichiere.

CLÔ A. (2000) *Economia e politica del petrolio*, Bologna, Compositori.

CLÔ A. (a cura di) (2004) *Eni: 1953-2003,* Bologna, Compositori.

CLÔ A., PEREDO ROMAN H. (1972) *Le rendite differenziali nel mercato petrolifero internazionale*, «Economia Internazionale delle Fonti di Energia», 2, 77-125.

CROSS J.S. (1953) *Vertical integration in the oil industry*, «Harvard Business Review», 31, 69-77.

DE CHAZEAU M.G., KAHN A.E. (1959) *Integration and competition in the petroleum industry*, New Haven (CT), Yale University Press.

DURAND D. (1962) *La politique pétrolière internationale*, Paris, Presses Universitaires de France.

EL SAYED M. (1967) *L'organisation des pays exportateurs du pétrole. Étude d'une organisation internationale pour la défense des interêts privés des états*, Paris, Librairie générale de droîts et de jurisprudence.

«Energia», (1980-2005).

FERRIER R.W. (1982) *The developing years, 1901-1932*, in: Bamberg J. (editor) *The history of the British Petroleum Company*, Cambridge, Cambridge University Press, 3v.; v.I.

FRANKEL P.H. (1946) *Essentials of petroleum. A key to oil economic*s, London, Chapman and Hall.

FRANKEL P.H. (1962) *Oil: the facts of life*, London, Weidenfeld and Nicolson.

FRANKEL P.H. (1966) *Mattei: oil and power politics*, London, Faber and Faber.

FRANKEL P.H. (1980) *Il mercato internazionale del petrolio: dall'ordine all'anarchia*, «Il Mulino», 1, 20-27.

FRANKEL P.H. (1982) *L' influenza del neo-liberalismo sui mercati energetici e sulla strategia delle compagnie petrolifere e dei governi*, «Energia», 2, 6-13.

FTC (US Federal Trade Commission) (1952) *The international petroleum cartel. Staff report to the Federal State Commission. US Senate*, Washington (D.C.), US Government Printing Office.

HARRIGAN K.R. (1983) *Strategies for vertical integration*, Toronto, Lexington Books.

JENKINS G. (1989) *Oil economists' handbook*, London, Elsevier.

KEARTON C.F. (1985) *The oil industry. Some personal recollections and opinions*, in: Hawdon D. (editor) *The changing structure of the world oil industry*, London, Croom Helm, 1-17.

MACHLUP F., TABER M. (1960) *Bilateral monopoly, successive monopoly, and vertical integration*, «Economica», 27.

MCLEAN J.G, HAIGH R.W. (1954) *The growth of integrated oil companies*, Boston (MA), Harvard University Press.

MELVIN G. *et al.* (1959) *Integration and competition in the petroleum industry*, New Haven (CT), Yale University Press.

MIKDASHI Z. (1966) *A financial analysis of Middle Eastern oil concessions: 1901-1965*, New York, Praeger.

MIKDASHI Z. (1972) *A financial analysis of Middle Eastern oil concessions*, London, Allen & Unwin.

OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) (2004) *Annual statistical bulletin*.

PENROSE E.T. (1968) *The large international firm in developing countries. The petroleum industry*, London, Allen and Unwin.

PENROSE E.T. (1971) *Monopoly and competition in the international petroleum industry*, in: Penrose E.T. *The growth of firms, Middle East oil, and other essays*, London, Frank Cass, 151-177.

«Petroleum Intelligence Weekly», (2000-2005).

«Petroleum Intelligence Weekly. Special Supplement Issue», (2005).

PIRINC (Petroleum Industry Research foundation INC.) (1971) *Oil consumers and the recent tax increases in foreign producing countries*, New York, PIRINC.

Rifaï T. (1974) *Le prix du pétrole. Économie de marché ou stratégie de puissance*, Paris, Technip.

Rouhani R. (1970) *Concession agreements: survey and future trends*, in: *Proceedings of the OPEC seminar*, Wien.

Roushdi M.H. (1972) *The proper concept of direct relations*, in: *8th Arab Petroleum Congress*, organized by the Secretariat General of the League of Arab States, Alger, 28 May-3 June.

Scherer F.M. (1985) *Economia industriale*, Milano, Unicopli.

Singer J.W. (2002) *Broken trusts. The Texas Attorney General versus the oil industry, 1889-1909*, College Station (TX), Texas A&M University Press.

Stigler G.J. (1951) *The division of labor is limited by the extension of the market*, «The Journal of Political Economy», 59, 185-193.

Sutowo I. (1967) *The role of oil in the national life*, Djakarta, P.N. Permina.

Tétreault M.A. (1981) *The organization of Arab petroleum exporting countries. History, policies and prospects*, London, Greenwood.

TNEC (US Temporary National Economic Committee) (1939) *Investigation of concentration of economic power*, Washington (D.C.), Monograph n.39-4.

Verdross A. (1964) *Quasi international agreements and international economic transactions*, «The Yearbook of World Affairs», 230-249.

Williamson O.E. (1971) *The vertical integration of production: market failure consideration*, «American Economic Review», 61, 112-123.

Yergin D. (1991) *The prize: the epic quest for oil, money and power*, New York, Simon & Schuster.

Alberto Clô

Dipartimento di Scienze Economiche
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

5.2

Le strategie delle compagnie petrolifere dal 1970 a oggi

A partire dal 1970, l'industria mondiale del petrolio e del gas è stata trasformata da una serie di enormi cambiamenti che hanno interessato il contesto economico, politico e tecnologico. L'adattamento a queste forze esterne ha comportato mutamenti di rilievo nelle strategie delle imprese operanti nel settore degli idrocarburi. L'impatto di questi mutamenti risulta evidente se si confrontano le principali imprese dell'industria nel 1970 e nel 2004 (**tab. 1**). Nel 1970, dominavano le *Sette Sorelle*,[1] le più importanti compagnie petrolifere statunitensi ed europee, pioniere nello sviluppo dell'industria per gran parte del 20° secolo. Cinque di queste erano americane: Exxon (allora Standard Oil New Jersey), Mobil, Chevron (allora Standard Oil California), Texaco e Gulf Oil; le restanti due europee: Royal Dutch/Shell Group, *joint venture* anglo-olandese, e British Petroleum (BP). Il dominio statunitense nella classifica delle principali imprese petrolifere si estendeva anche oltre le Sette Sorelle: 12 delle 20 più grandi compagnie petrolifere avevano sede negli Stati Uniti. È degno di nota il fatto che tutte le compagnie non statunitensi (eccetto Royal Dutch/Shell Group, PetroFina e Nippon Oil) fossero completamente o parzialmente di proprietà pubblica. Tutte le principali imprese nel 1970 erano verticalmente integrate e caratterizzate da una distribuzione internazionale delle loro attività. Faceva eccezione la Nippon Oil le cui principali attività erano concentrate nelle fasi a valle del ciclo petrolifero e localizzate all'interno del Giappone.

Nel 2004, le Sette Sorelle erano diventate quattro: ExxonMobil, Royal Dutch/Shell Group, BP e ChevronTexaco. A queste si erano aggiunte la Total (che si era fusa con Elf Aquitaine e PetroFina) e la ConocoPhillips, arrivando così a creare un gruppo leader costituito da 6 *supermajors*. Tuttavia, nonostante il persistente dominio da parte di un piccolo gruppo di major localizzate in Occidente e integrate, la lista delle prime 20 imprese nel 2004 era profondamente diversa da quella di 35 anni prima. Il cambiamento più importante è stato l'ampliamento della varietà internazionale delle principali imprese. Le nuove entrate nelle fila delle più grandi compagnie del petrolio e del gas erano soprattutto imprese di Stato localizzate nei principali paesi produttori di petrolio (Pemex in Messico, Statoil in Norvegia, PDVSA in Venezuela, Gazprom in Russia) o nei maggiori paesi consumatori (China Petroleum & Chemical e PetroChina in Cina, SK Corporation nella Corea del Sud e Indian Oil in India). A dire il vero, il nostro elenco sottostima grossolanamente l'importanza delle compagnie petrolifere nazionali di diversi paesi produttori che non pubblicano i loro conti finanziari. Facendo una stima delle loro entrate, Saudi Aramco e National Iranian Oil Corporation verrebbero certamente incluse nella lista del 2004 delle prime 20 imprese.

5.2.1 Le forze che guidano i cambiamenti nell'industria

Fattori politici

Il fattore più importante che ha causato un cambiamento nella struttura dell'industria e nelle strategie delle imprese petrolifere e del gas è stato il mutamento del quadro politico internazionale. La fine degli anni Sessanta e l'inizio degli anni Settanta hanno visto la crescente presa di coscienza da parte dei paesi produttori di petrolio del potere economico e politico loro conferito dal fatto di possedere riserve petrolifere. Sebbene l'Organizzazione dei paesi esportatori di petrolio (OPEC) sia stata fondata nel 1960, sono state le rinegoziazioni delle concessioni petrolifere da parte della Libia nel 1970 e dell'Iran nel 1971, seguite dalla guerra arabo-israeliana

[1] Il termine *Sette Sorelle* è stato coniato da Enrico Mattei, il fondatore della compagnia energetica italiana Eni, ed è stato poi divulgato da Anthony Sampson con il suo libro *The Seven Sisters* (1975).

tab. 1. Le prime 20 compagnie petrolifere e del gas classificate in base alle vendite negli anni 1970 e 2004

Compagnia	Vendite nel 2004 (10^9 $)	Compagnia	Vendite nel 1970 (10^9 $)
BP (Regno Unito)	285,1	Exxon (Stati Uniti)	16,6
Royal Dutch/Shell Group (Paesi Bassi/Regno Unito)	265,2	Royal Dutch/Shell Group (Paesi Bassi/Regno Unito)	10,8
ExxonMobil (Stati Uniti)	264,0	Mobil (Stati Uniti)	7,3
ChevronTexaco (Stati Uniti)	142,9	Texaco (Stati Uniti)	6,3
Total (Francia)	131,6	Gulf Oil (Stati Uniti)	5,4
ConocoPhillips (Stati Uniti)	118,7	Chevron (Stati Uniti)	4,2
Eni (Italia)	79,3	British Petroleum (Regno Unito)	4,1
Pemex (Messico)	70,0	Amoco (Stati Uniti)	3,7
Valero Energy (Stati Uniti)	54,6	Atlantic Richfield (Stati Uniti)	2,7
Statoil (Norvegia)	50,1	Phillips Petroleum (Stati Uniti)	2,3
China Petroleum & Chemical (Cina)	49,8	Sun Oil (Stati Uniti)	1,9
Repsol-YPF (Spagna)	48,0	Eni (Italia)	1,8
Marathon Oil (Stati Uniti)	45,1	Unocal (Stati Uniti)	1,8
PDVSA (Venezuela)	42,6*	Elf Aquitaine (Francia)	1,5
PetroChina (Cina)	36,7	PetroFina (Belgio)	1,3
SK Corp (Corea del Sud)	33,8	Continental Oil (Stati Uniti)	1,3
Petrobras (Brasile)	33,1	Getty Oil (Stati Uniti)	1,2
Nippon Oil (Giappone)	30,4	Nippon Oil (Giappone)	1,0
Gazprom (Russia)	28,9	Total** (Francia)	0,9
Indian Oil (India)	26,1	Petrobras (Brasile)	0,9

* Valore stimato.
** La Total allora era chiamata Compagnie Française des Pétroles.
Fonti: Rapporti annuali delle compagnie; «Fortune» e «Forbes», 1970 e 2004.

del 1973, a porre le condizioni per l'aumento dei prezzi del petrolio attuato dall'OPEC nel 1973-1974.

Il potere e la determinazione dei paesi produttori di petrolio si sono anche manifestati attraverso un più aggressivo approccio nei confronti delle major petrolifere internazionali. Dal 1960 in poi (ancora prima nel caso dell'Iran), molti paesi produttori hanno nazionalizzato nei settori del petrolio e del gas le società controllate dalle imprese straniere e quelle in regime di joint venture localizzate all'interno dei loro confini, dando così vita a compagnie statali responsabili dello sfruttamento delle riserve nazionali di idrocarburi e della conclusione di accordi con le compagnie petrolifere occidentali (**tab. 2**). Il desiderio dei paesi produttori di appropriarsi di una quota maggiore del valore delle loro risorse petrolifere non è stato altro che una manifestazione della volontà politica e degli obiettivi di sviluppo economico dei paesi in via di sviluppo e dei paesi non allineati. Parimenti, i nuovi paesi produttori di petrolio del mondo industrializzato (in particolare Norvegia e Regno Unito) hanno voluto massimizzare a beneficio di se stessi lo sfruttamento delle loro riserve. La messa all'asta delle licenze di esplorazione e produzione, gli accordi di partecipazione e nuove tasse sul petrolio non erano azioni limitate ai soli paesi politicamente aggressivi dell'OPEC. Alcuni dei tentativi più ambiziosi e incisivi da parte dei paesi produttori di appropriarsi degli introiti derivanti dalle loro risorse petrolifere sono stati realizzati dai governi norvegese e britannico in relazione allo sfruttamento del petrolio del Mare del Nord.

tab. 2. La costituzione di imprese petrolifere nazionali da parte dei paesi OPEC (Tetreault, 1985)

Paese	Compagnia	Data della costituzione
Algeria	SONATRACH	1963
Ecuador	CEPE	1972
Gabon	PetroGab	1979
Indonesia	Pertamina	1971
Iran	National Iranian Oil Corp.	1951
Iraq	Iraqi National Oil Corp.	1964
Kuwait	Kuwait Petroleum Corp.	1976
Libia	NOC	1968-1970
Nigeria	Nigerian National Petroleum Corp.	1977
Qatar	QGPC	1974
Arabia Saudita*	Petromin	1962
Emirati Arabi Uniti	ADNOC	1971
Venezuela	PDVSA	1975

* Nel 1974 il governo saudita ha acquisito la maggioranza di Aramco che nel 1988 è stata rinominata Saudi Aramco.

Tuttavia, la nuova forza dell'OPEC ha fatto ben poco per assicurare la stabilità dei prezzi. Uno dei problemi cruciali del periodo 1970-2005 è stata la maggiore volatilità del prezzo del greggio. Se il primo shock petrolifero è stato il frutto del potere dell'OPEC, il secondo, che è seguito alla rivoluzione iraniana del 1979, ha dimostrato la forza del mercato mondiale nel rispondere a cambiamenti nell'offerta globale. Dall'inizio degli anni Ottanta, il greggio ha toccato i minimi di 8 dollari al barile nel 1986 e di 10 dollari nel 1998, e i massimi di 31 dollari nel 1990 (in seguito all'invasione del Kuwait) e di 60 dollari nel 2005 (Verleger, 1991).

Il secondo fattore politico di cambiamento è stato il crollo del comunismo e l'ondata di liberalizzazioni che ha aperto agli investimenti esteri molti grandi paesi produttori di petrolio, ha portato alla privatizzazione di diverse compagnie prima pubbliche e ha incoraggiato all'internazionalizzazione diverse imprese energetiche sostanzialmente imperniate sulla realtà nazionale.

Concorrenza

La crescente competizione nell'ambito dell'industria petrolifera è stata resa evidente dal declino della supremazia delle principali compagnie petrolifere durante il periodo considerato. Fino all'inizio degli anni Settanta, l'industria petrolifera mondiale era dominata da un piccolo gruppo di grandi compagnie integrate, le sopra menzionate Sette Sorelle. L'esiguità di questo gruppo e lo stretto legame che lo caratterizzava (quattro sorelle erano ex membri della Standard Oil Trust) avevano incoraggiato un 'deliberato parallelismo' nel loro comportamento concorrenziale. Dopo il 1970, le Sette Sorelle hanno perso la loro posizione dominante all'interno dell'industria: durante il periodo 1973-1987, la loro quota sulla produzione mondiale di greggio scese dal 29,3% al 7,1% e la loro quota sulla capacità di raffinazione mondiale dal 25,5% al 17% (Verleger, 1991). Questo declino è stato il risultato di due fattori chiave. Primo, la nazionalizzazione di una larga parte delle attività petrolifere delle major a partire dal 1972. Secondo, l'espansione di operatori più piccoli, tra cui le imprese di Stato dei paesi produttori (alcune formatesi dalla nazionalizzazione delle attività petrolifere delle major) e le compagnie petrolifere originariamente localizzate nei propri territori nazionali (per esempio, Elf Aquitaine, Nippon Oil, Neste e Repsol) che sono cresciute a livello internazionale. Ne è derivata una riduzione del potere economico e politico delle major petrolifere.

Le pressioni concorrenziali sono state esacerbate dall'emergere di un eccesso di capacità. I due shock petroliferi hanno depresso la domanda di prodotti petroliferi incentivando il risparmio energetico e la sostituzione del petrolio con fonti alternative. L'intensità petrolifera dell'economia statunitense[2] si è dimezzata tra il 1970 e il 1990. Dal lato dell'offerta, la capacità produttiva di

[2] Misurata rispetto al PIL ed espressa in Btu (British thermal units)/PIL in dollari a prezzi costanti.

greggio a livello mondiale è cresciuta in ragione dei maggiori sforzi nelle esplorazioni e delle nuove tecniche di esplorazione e produzione. L'eccesso di capacità di raffinazione è stato poi aggravato dagli investimenti realizzati dai molti paesi produttori di petrolio. Il risultato è stato un eccesso di capacità in ogni fase della catena del valore dell'industria.

Tecnologia

Le sfide fisiche poste dall'esplorazione e dalla produzione (E&P) offshore e dal trasporto del gas naturale verso i paesi consumatori; gli incentivi economici all'utilizzo di greggi pesanti e alla loro conversione in distillati più leggeri; le possibilità tecnologiche rese disponibili dai progressi della scienza e della tecnologia informatica hanno determinato una innovazione senza precedenti nella tecnologia petrolifera. La complessità e i costi delle nuove tecnologie hanno avuto diverse implicazioni, tra cui l'esternalizzazione di diverse attività tecniche da parte delle principali imprese di petrolio e gas. All'inizio del 21° secolo, alcuni dei più importanti attori dell'industria sono divenute le compagnie di ingegneristica e parapetrolifere (fornitura di servizi integrati all'industria petrolifera) come Schlumberger, Halliburton, Baker Hughes e Kerr McGee.

I costi di investimento dei principali progetti sono cresciuti enormemente. Sviluppare un grande giacimento di petrolio o di gas, costruire un oleodotto, una raffineria o un grande impianto di liquefazione del gas naturale richiede spese di investimento dell'ordine di diversi miliardi di dollari. Inevitabilmente, sono divenute sempre più importanti le joint ventures e altre forme di collaborazione.

5.2.2 Le major del petrolio e del gas: il modello tradizionale

Nel 1970, le principali compagnie petrolifere avevano raggiunto una configurazione di strategia, struttura e sistemi di gestione che, per la maggior parte di loro, era il risultato di oltre mezzo secolo di sviluppo. In termini di strategia, le caratteristiche principali delle major erano la grande dimensione, l'integrazione verticale e la presenza a livello mondiale. Nonostante le diverse attività originarie delle compagnie – la Exxon (come la Standard Oil) aveva le sue radici nella raffinazione, la Shell nel trasporto e nel commercio, Royal Dutch, Texaco e BP nell'E&P – le loro strategie convergevano verso un modello di business comune. Erano tutte verticalmente integrate dalla fase iniziale di esplorazione fino alla vendita al dettaglio dei prodotti raffinati. La logica centrale che le guidava era quella di limitare il rischio massimizzando l'autosufficienza (in questo modo le attività a valle garantivano sbocchi sicuri ai rischiosi investimenti delle compagnie nelle fasi di esplorazione e sviluppo). Anche la maggior parte delle fasi intermedie veniva gestita dall'interno: le compagnie provvedevano alla maggior parte dei loro servizi ingegneristici e parapetroliferi ed erano alcune delle più grandi proprietarie mondiali di navi. Tutte le major avevano poi avviato importanti attività petrolchimiche.

Le economie di scala, combinate all'integrazione verticale e all'espansione internazionale, consentivano alle major petrolifere di essere tra le più grandi corporazioni industriali a livello mondiale. Nel 1970, sette delle venti maggiori compagnie statunitensi (classificate in base alle vendite) erano imprese petrolifere, la più alta rappresentanza di settore rispetto a qualsiasi altra industria. Ancora, durante gli anni Settanta, le major raggiunsero la loro massima dimensione in termini di numero di occupati; dalla fine di quel decennio, invece, questo numero ha cominciato a scendere (**tab. 3**).

Una caratteristica chiave dell'organizzazione delle imprese era il loro alto grado di centralizzazione decisionale, insolito per compagnie della loro dimensione e diversità di prodotti e attività. Tutte avevano strutture divisionali, di norma basate su una combinazione di tre dimensioni: aree geografiche, funzioni, gruppi di prodotti. Tuttavia, rispetto ad altre corporazioni industriali, erano state più lente nell'adottare strutture multidivisionali (Chandler, 1962) e hanno continuato a mantenere una proporzione insolita di poteri decisionali presso la sede centrale.

La concentrazione del potere nelle mani di pochi rifletteva l'alta interdipendenza delle attività delle compagnie petrolifere. Il tradizionale modello multidivisionale, con la caratteristica separazione dei poteri decisionali strategici da quelli operativi, non era applicabile alle principali compagnie petrolifere a causa della stretta interrelazione sia in senso verticale, tra le loro principali attività (esplorazione, produzione, raffinazione e distribuzione/marketing), sia in senso orizzontale, tra i loro diversi prodotti finali. Sebbene la maggioranza delle imprese avesse adottato una struttura divisionale per regioni, a livello geografico il decentramento era limitato dalla necessità di coordinare i flussi di greggio dai paesi produttori con le attività a valle nei paesi consumatori. Queste esigenze di coordinamento avevano portato le major petrolifere a sviluppare sistemi economici di pianificazione amministrativa altamente sofisticati. Invece di decentralizzare la gestione operativa a livello divisionale, la sede centrale dell'impresa era responsabile non solo delle decisioni strategiche e dell'allocazione delle risorse, ma anche della pianificazione operativa.

Il modello di pianificazione amministrativa che caratterizzava le major petrolifere enfatizzava il ruolo del management nell'ottimizzare il coordinamento all'interno di un sistema essenzialmente chiuso. Un'elevata integrazione verticale teneva al riparo le imprese petrolifere dalla

tab. 3. L'occupazione nelle compagnie petrolifere in diversi anni (numero di occupati)

	1970	1980	1985	1990	2000	2004
Exxon	143.000	176.615	146.000	104.000	106.000*	85.800*
Mobil	75.600	81.500	71.100	67.300	–	–
Royal Dutch/Shell Group	158.000	161.000	142.000	137.000	128.000	114.500
BP	105.000	118.200	129.450	116.750	112.150**	102.900**
Amoco	47.551	56.401	48.545	54.524	–	–
Atlantic Richfield (Arco)	31.300	53.400	31.300	27.300	–	–
Eni	76.000	128.000	129.000	82.700	80.178	70.948
Texaco	73.734	66.745	54.481	39.199	19.011	–
Chevron	44.610	40.218	60.845	54.208	36.490	67.569***

* ExxonMobil.
** Comprende Amoco e Arco.
*** ChevronTexaco.
Fonte: Rapporti annuali delle compagnie; «Fortune Global 500», 1970-2004.

volatilità e dall'incertezza dei mercati intermedi. Questo isolamento dall'incertezza del mercato richiamava il tema centrale del testo di J.K. Galbraith, *The new industrial state* (1968): dove gli investimenti di capitale sono ingenti e di lunga durata, le grandi compagnie integrate e competitive che esercitano un significativo potere di mercato forniscono un isolamento dai rischi insiti nella concorrenza e nella instabilità dei mercati. La gestione di queste organizzazioni è tecnocratica, richiede capacità di previsione, pianificazione e coordinamento supportate da sofisticati sistemi di informazione e da processi decisionali basati sulla scientificità.

Il problema per le compagnie petrolifere, evidenziato nella teoria di Galbraith, consisteva nel fatto che queste non erano capaci di sopprimere e controllare le forze di mercato che i loro sistemi amministrativi avrebbero dovuto sostituire. A seguito della maggiore concorrenza e volatilità del mercato, e dei grandi shock economici e politici, la struttura e i sistemi di gestione delle corporate petrolifere venivano sottoposti a sforzi sempre maggiori. L'aumentata turbolenza dell'ambiente esterno rendeva la centralizzazione dei poteri decisionali sempre più inefficiente: i sistemi gerarchici fronteggiavano un sovraccarico di informazioni e i tempi di reazione della struttura organizzativa erano troppo lenti per soddisfare le esigenze di efficienza dinamica richieste da ambienti esterni in rapido mutamento.

Questo portò alla ricerca di strutture e sistemi capaci di rispondere velocemente al cambiamento esterno, di incoraggiare la ricerca imprenditoriale del profitto, ma che allo stesso tempo avrebbero consentito di pianificare e investire nello sviluppo a lungo termine.

5.2.3 La diversificazione e la ricerca delle riserve (1974-1984)

Il primo shock petrolifero del 1973-1974 aveva indebolito il modello di pianificazione amministrativa delle major in due modi. Primo, esse avevano perso il loro tradizionale controllo del mercato a vantaggio di un nuovo protagonista: l'OPEC. Secondo, non possedevano più gran parte delle loro riserve di idrocarburi a seguito dei processi di nazionalizzazione attuati dai governi dei paesi produttori. Le loro risposte al nuovo contesto economico in cui si trovavano a operare sono state, inizialmente, quella di mantenere le strutture verticalmente integrate cercando riserve in nuove aree geografiche e, successivamente, quella di tentare di crescere attraverso la diversificazione (Grant e Cibin, 1996).

La ricerca del petrolio

Il nuovo status di acquirenti di petrolio aveva alimentato nelle major la determinazione a mantenere un alto grado di integrazione verticale. Durante la seconda metà degli anni Settanta, gli investimenti nelle fasi a monte erano cresciuti in modo sostanziale, specialmente nei giacimenti petroliferi politicamente sicuri del Mare del Nord e del North Slope in Alaska. L'esplorazione fu sviluppata in entrambe le succitate regioni petrolifere mature ed estese a comprendere regioni di 'frontiera': principalmente il Mare d'Irlanda, il Mar Cinese Meridionale, il Golfo del Messico, l'offshore dell'Africa occidentale e l'offshore tra l'Indonesia e la costa nord-occidentale dell'Australia. La **tab. 4** mostra la crescita degli investimenti nell'upstream dopo gli shock petroliferi del

tab. 4. Media annua delle spese per investimenti nell'industria del petrolio e del gas sostenute dalle imprese selezionate, 1970-2004 (10^6 \$)

		1970-1973	1974-1978	1979-1982	1983-1986	1987-1990	1991-1994	1995-1999	2000-2004
Exxon*	upstream	981	3.040	6.371	6.955	4.870	6.322	8.016	10.005
	downstream	897	1.114	1.365	1.264	1.438	1.660	2.664	2.508
Mobil*	upstream	426	863	2.106	1.548	1.208	1.214	–	–
	downstream	557	502	832	811	726	1.104	–	–
Shell	upstream	470	1.477	4.507	4.052	3.215	4.677	6.377	8.516
	downstream	1.083	1.006	2.296	1.541	2.486	2.551	2.614	3.108
BP**	upstream	306	780	3.387	2.974	2.401	3.620	4.998	10.118
	downstream	430	422	696	961	886	937	1.421	4.830
Amoco**	upstream	595	1.206	2.258	2.567	2.390	2.956	–	–
	downstream	242	289	563	542	451	548	–	–
Arco**	upstream	232	678	2.210	2.877	1.559	2.380	–	–
	downstream	267	591	433	286	556	545	–	–
Chevron***	upstream	302	889	2.560	2.712	1.805	1.663	3.386	6.505
	downstream	413	678	1.132	803	731	662	908	1.180
Texaco***	upstream	673	927	1.560	1.467	1.295	1.544	2.318	–
	downstream	433	416	567	826	604	588	864	–
Eni	upstream	332	981	2.104	2.150	2.531	2.431	2.992	4.808
	downstream	145	246	368	260	628	501	544	596

* Dati consolidati di ExxonMobil dopo il 1995.
** Dati consolidati di BP, Amoco e Arco dopo il 1995.
*** Dati consolidati di Chevron e Texaco dopo il 1999.
Fonte: Conti finanziari delle compagnie.

1973-1974 e del 1979-1980. I maggiori investimenti nelle fasi a monte erano in parte responsabili della convergenza delle compagnie verso una più omogenea espansione internazionale delle loro attività. L'espansione degli investimenti in America Settentrionale era una priorità strategica per le due compagnie petrolifere europee, mentre le imprese fortemente incentrate sugli Stati Uniti, principalmente Amoco e Atlantic Richfield, hanno sempre di più cercato il petrolio oltreoceano.

Tuttavia, nonostante l'accresciuta attività di esplorazione e le grandi scoperte nel Mare del Nord, in Alaska e altrove, non si poteva più recuperare la situazione pre-1973. Nel 1975, le major internazionali del petrolio e del gas soddisfacevano meno della metà del proprio fabbisogno complessivo di greggio tramite le loro stesse riserve; il resto veniva acquistato dalle compagnie nazionali di produzione dotate di un potere sino ad allora sconosciuto.

Diversificazione

Una domanda di greggio e di prodotti petroliferi pressoché piatta e l'emergere di un eccesso di capacità in quasi tutte le fasi della catena del valore delle compagnie erano conseguenza del drastico aumento dei prezzi del petrolio e del ristagno dell'economia globale avvenuto tra la fine degli anni Settanta e l'inizio degli anni Ottanta. Tuttavia, le major petrolifere erano rimaste improntate alla crescita e, incentivate dai consistenti flussi di cassa generati dal rialzo dei prezzi del petrolio, si erano orientate verso la diversificazione come strumento di crescita preferenziale.

Nel 1970, quasi tutte le compagnie si concentravano su tre attività: petrolio, gas e petrolchimica. Nel 1984, percorsi molto simili di diversificazione le avevano orientate verso fonti energetiche alternative (principalmente carbone, ma anche energia solare, nucleare, e idrocarburi non convenzionali come sabbie e argille bituminose) e verso i minerali come metalli non ferrosi, fosfati, zolfo e cemento. Altre aree di diversificazione erano prevalentemente una conseguenza del desiderio di sfruttare le risorse tecnologiche e le capacità gestionali sviluppate internamente: a titolo di esempio, la produzione di cibo per animali da parte di BP e Amoco; l'attività nel segmento dei detergenti della Shell; la generazione elettrica per Exxon e Texaco. Amoco, Atlantic Richfield, BP, Exxon, Shell e Texaco avevano creato società di *venture capital* col fine di portare sul mercato le tecnologie sviluppate internamente e di acquisire nuove piccole compagnie *technology-based*. Non poche compagnie si

erano poi diversificate in modo più ampio: Exxon e BP nella tecnologia informatica, Mobil nella distribuzione (Montgomery Ward) e nel *packaging*. La **tab. 5** mostra il processo di diversificazione di alcune delle principali major del petrolio e del gas.

5.2.4 La ristrutturazione interna per conseguire efficienza e flessibilità (1985-1994)

Il cambiamento degli obiettivi di impresa

Durante gli anni Ottanta, le principali compagnie del petrolio e del gas sono state sottoposte a crescenti pressioni. Dopo aver raggiunto un picco nel 1981, i prezzi del petrolio avevano seguito un brusco trend di ribasso e, parallelamente, erano scesi anche i profitti dell'industria (Al-Chalabi, 1991).

Tra il 1985 e il 1994, pressoché tutte le major avevano annunciato consistenti iniziative di ristrutturazione che includevano estesi disinvestimenti di attività, riduzione della forza lavoro, riformulazione delle proprie strategie operative. Un elemento scatenante era stato il precipitoso declino dei prezzi del petrolio nel 1986, quando l'incremento produttivo dell'Arabia Saudita si tradusse in un calo delle quotazioni al di sotto dei 9 dollari al barile. Questo aveva indotto le principali compagnie petrolifere a mettere in discussione le proprie strategie e strutture organizzative.

Alla base di questi processi di ristrutturazione vi era l'affermazione della capacità da parte delle imprese di creare profitto e della creazione di valore per gli azionisti come obiettivi primari. Negli anni Settanta, le dichiarazioni degli obiettivi aziendali avevano sottolineato l'importanza della crescita e degli obiettivi operativi, come il rimpiazzo delle riserve, l'espansione geografica, il miglioramento dell'efficienza e il progresso tecnologico. Negli anni Ottanta, questi obiettivi sono diventati secondari rispetto al profitto e al ritorno per gli azionisti. Erano tipiche le seguenti dichiarazioni:

- «Il nostro primo obiettivo è quello di migliorare il valore dei vostri investimenti sia nel breve che nel lungo termine» (Mobil, 1987);
- «Il nostro scopo negli ultimi anni è stato e rimane quello di massimizzare il profitto delle nostre attività» (BP, 1988);
- «Noi siamo fortemente consapevoli che vi aspettate di ricevere un ritorno pienamente competitivo sui vostri investimenti [….] ed è quello che intendiamo darvi. La nostra regola [….] è diventare non solo una delle compagnie più ammirate nel mondo dell'industria ma anche una delle più apprezzate dagli azionisti» (Texaco, 1989);
- «La compagnia attribuisce la massima priorità al miglioramento dei risultati finanziari e al rendimento degli investimenti dei suoi azionisti» (Chevron, 1989).

La ricerca di maggiori introiti per gli azionisti è stato il filo conduttore sotteso ai cambiamenti strategici e organizzativi del periodo 1985-1994. Un'evidente indicazione del riorientamento degli obiettivi di impresa dalla crescita alla creazione del valore per gli azionisti è stata l'introduzione del riacquisto di azioni, finalizzato a incrementare gli utili per azione attraverso la riduzione del numero delle azioni in circolazione. In questo, come in altri aspetti del processo di ristrutturazione in corso, Exxon è stato il leader: solo tra il 1984 e il 1986 ha speso 6 miliardi di dollari in riacquisto di azioni proprie. Anche tutte le altre major si sono mosse in modo analogo: invece di destinare il denaro liquido in eccesso in investimenti diversificati, lo restituivano ai loro azionisti.

Dalla diversificazione alla rifocalizzazione

L'aspetto più evidente del cambiamento strategico durante la metà e la fine degli anni Ottanta è stato la sempre più diffusa dismissione delle attività che esulavano dal *core business* delle imprese. Nel 1990, le principali compagnie petrolifere avevano pressoché interamente eliminato le attività in cui si erano diversificate nel periodo precedente. Le prime a essere abbandonate sono state le diversificazioni non correlate, quasi tutte risultate senza successo, come l'attività della Exxon Office System, l'incursione della Mobil nella grande distribuzione, l'avventura di BP nel software e nelle telecomunicazioni; perfino Eni, di gran lunga la più diversificata tra le principali compagnie del petrolio e del gas, cominciava a eliminare alcune delle attività che esulavano dal core business.

Successivamente si è verificata la dismissione di quasi tutte le iniziative più significative di diversificazione nei settori correlati. In particolare, le principali compagnie hanno liquidato le loro controllate dedite all'estrazione dei metalli. All'inizio degli anni Novanta, solo la Shell aveva conservato una controllata di questo tipo (vendette la Billiton nel 1993). Nel 1994, la sola major alla quale rimanevano ancora interessi sostanziali al di fuori dell'energia e della chimica era la Elf Aquitaine con le sue attività nel settore benessere ed estetica (prodotti farmaceutici e cosmetici). Alcune compagnie si erano spinte anche oltre nella loro determinazione di rifocalizzarsi sul core business (Arco e Texaco avevano eliminato la maggior parte delle loro attività chimiche sollevando la questione se il legame tecnico tra raffinazione del petrolio e petrolchimica fosse di per sé sufficiente a giustificare il continuo coinvolgimento nella chimica da parte delle major).

Le imprese avevano ridefinito i loro obiettivi anche in relazione alla distribuzione geografica delle loro attività. A valle, tutte le imprese avevano circoscritto la loro presenza a livello geografico. Nel 1990, nessuna delle

tab. 5. La diversificazione attuata da Shell, Exxon, Mobil e BP (1974-1984)

ROYAL DUTCH/SHELL GROUP	
1974	Acquisizione di NV Billiton, compagnia di esplorazione e produzione di metalli e minerali
1975	Realizzazione di investimenti aggiuntivi in reattori nucleari refrigerati a gas
1976	Acquisizione di carbone via mare per 123 milioni di dollari
	Costruzione di un impianto di gassificazione del carbone in Germania
	Costituzione della Scallop Coal a New York dedita al commercio di carbone
1977	Acquisizione di Crows Nest Industries (produttore di carbone)
1979	Investimenti in silvicoltura in Nuova Zelanda e Cile
EXXON	
1975	Costituzione della Exxon Nuclear International
1977	Costituzione della Exxon Minerals USA e della Exxon Minerals International
1979	Acquisizione di Reliance Electric Co., per 1,2 miliardi di dollari
1980	Costituzione di Exxon Office Systems ed Exxon Information Systems
1981	Avvio di un progetto di generazione elettrica a Hong Kong del valore di 2,5 miliardi di dollari
	Acquisizione del 16% della American Solar King (energia solare)
1984	Avviamento della produzione di carbone a Cerrejon, in Colombia
MOBIL	
1974	Acquisizione, per 883 milioni di dollari, della Marcor, che controllava la casa madre della Montgomery Ward (*retail*) e Container Corp.
1975	Investimenti nell'estrazione di carbone e nel settore immobiliare
1977	Acquisizione di Mt. Olive e Staunton Coal Company per 47,5 milioni di dollari
1978	Acquisizione di W.F. Hall Printing per 50,5 milioni di dollari
	Acquisizione di Electro-Phos Corporation (raffinazione del fosforo) e di Rexene Styrenics
	Investimenti nell'immobiliare a Hong Kong
1980	Acquisizione di compagnie che producono materie plastiche, fosforo, fertilizzanti
	Investimenti in energie alternative come metanolo (Nuova Zelanda), impianti per la lavorazione delle argille bituminose (Utah), impianti di trattamento dell'uranio (Stati Uniti) e impianti coal-to-liquids (Kentucky)
1982	Costituzione della Mobil Diversified Businesses dedita alle attività diverse dal petrolio e dalla chimica
1983	Avviamento di progetti sul carbone in Australia e Indonesia
	Acquisizione di Baggies, compagnia che produce borse di plastica, dalla Colgate-Palmolive
1984	Acquisizione dell'attività della DuPont nel *can coating* (rivestimento di lamiera per imballaggi, barattoli e tubi)
BRITISH PETROLEUM	
1976	Costituzione della BP Nutrition Ltd (proteine e cibo per animali)
	Costituzione della Sonarmarine Ltd (rilevamenti topografici sott'acqua)
1977	Acquisizione del 50% della Clutha Development (estrazione di carbone in Australia)
1978	Acquisizione della R. McBride Ltd (ingegneristica e costruzioni)
	Acquisizione della Bakelite Xylonite Ltd (materie plastiche) dalla Union Carbide
1979	Acquisizione del 25% di Ruhrgas (raffinazione e distribuzione del gas in Germania)
1980	Acquisizione della Selection Trust Ltd (compagnia finanziaria con interessi nell'estrazione di metalli)
1981	Acquisizione della Systems Control Inc. (sistemi informatici)
	Acquisizione della Kennecott Corp. per 1,77 milioni di dollari (attraverso la Sohio)
	Acquisizione della Verdugt NV (chimica delle specialità)
	Costituzione della BP Detergents International
	Acquisizione del 49% della Brascan Resoursos (stagno)
	Acquisizione del 49% del progetto Olympic Dam (estrazione di metalli in Australia)
	Partecipazione al 49% della Mercury Communications (telecomunicazioni)
1983	Acquisizione della NANTA (compagnia spagnola produttrice di cibo per animali)
1984	Acquisizione della NORIA/UFAC (compagnia francese produttrice di cibo per animali)
	Costituzione della BP Energy Management (sistemi di gestione dell'energia)

Fonte: Rapporti annuali delle compagnie.

compagnie operava sul mercato dei 50 Stati degli USA, e la maggior parte aveva rifocalizzato le operazioni in Europa, venendo via dai paesi in cui la loro quota di mercato era inferiore al 10%. Una tendenza simile si era verificata anche nell'upstream. Alla fine degli anni Ottanta e all'inizio degli anni Novanta, la maggior parte delle compagnie aveva ridotto il numero di paesi in cui svolgeva attività di esplorazione e produzione al fine di ottenere migliori economie dall'uso delle infrastrutture e della conoscenza.

La descrizione dell'approccio utilizzato da Chevron in questo processo di rifocalizzazione è esemplare: «Abbiamo osservato con occhio critico il dispiegamento delle nostre attività per definire quanto ognuna di esse si inserisca adeguatamente all'interno del piano strategico dell'impresa. Come risultato, abbiamo eliminato diverse aree geografiche e attività al fine di concentrare le nostre risorse laddove esiste un vantaggio competitivo. E questo processo sta continuando. Adesso stiamo vendendo attività nella chimica agricola, nel campo dei fertilizzanti e in alcune attività commerciali legate ai minerali. Negli Stati Uniti sono stati venduti siti di produzione marginale per il valore di circa 400 milioni di dollari e pianifichiamo di continuare a venderne nel 1991» (Chevron, 1990).

Tutte le strategie delle compagnie sono state guidate sempre più da rigorose analisi finanziarie sui ritorni del capitale e sull'impatto in termini di ricchezza per gli azionisti. La BP ha descritto il suo approccio flessibile alla gestione di portafoglio con l'espressione *active asset management*. L'ex Amministratore delegato, Peter Walters, si è espresso a questo proposito nel seguente modo: «Noi cerchiamo di assicurare che le nostre operazioni soddisfino pienamente i criteri di eccellenza selettiva: ciò significa essere tra i migliori; e di *massa critica*, che significa avere una dimensione sufficiente per competere con successo sul mercato […]. All'interno dei nostri criteri strategici, riesaminiamo continuamente tutte le attività della BP, sia quelle basate sugli idrocarburi sia quelle di altro genere. Se per qualsiasi motivo alcune operazioni valgono di più per gli altri che per noi, o se non rispondono più pienamente ai nostri requisiti ed evidenziano scarse prospettive di riuscirvi in futuro, siamo pronti a ritirarci da esse o a venderle. *Active asset management* è un'efficace espressione che sintetizza questa strategia» (BP, 1988).

La vendita da parte di BP delle attività nel segmento dei minerali ha spiegato la nuova impostazione adottata: «Questi grandi sviluppi aumenteranno e proteggeranno il valore della vostra impresa aiutando BP a rifocalizzarsi in modo crescente sul suo business principale o *core business* […] Perché stiamo abbandonando questa attività considerati i buoni profitti generati da BP Minerals? [...] Avendo acquisito, alimentato e sviluppato il business dei minerali per diversi anni, abbiamo previsto in futuro un incremento dei prezzi delle *commodities*. Ciò nonostante stiamo ricevendo da RTZ, in contropartita alla cessione di BP Minerals, un valore netto che, riteniamo, confermi le nostre aspettative di positivo andamento delle future entrate. Non solo stiamo ottenendo un buon prezzo, ma stiamo altresì accumulando denaro da investire in migliori opportunità in altre aree d'affari» (BP, 1988).

La ricerca di efficienza

Il riorientamento delle strategie verso la creazione di valore per gli azionisti ha accentuato l'importanza dell'efficienza in termini di costi. Exxon è stata la più esplicita nell'esprimere la sua intenzione di diventare la «più competitiva in termini di efficienza in tutti i nostri business: nel petrolio, nel gas, nella chimica e in ogni altra attività» (Exxon, 1983).

Tradizionalmente, quando si parlava di efficienza si faceva riferimento all'efficienza *statica*: per esempio, lo sfruttamento delle economie di scala nelle raffinerie, nelle navi, nella rete di distribuzione e in altri impianti indivisibili, assieme alla pianificazione operativa dei flussi di prodotto per ottimizzare la programmazione delle raffinerie e minimizzare le scorte e i costi di trasporto. In condizioni di mercato instabili, l'efficienza *dinamica* è diventata sempre più importante: adeguare la capacità alla domanda, adeguare il mix di input e di output in relazione al mutamento dei differenziali di prezzo, e in generale minimizzare i costi massimizzando la flessibilità e la capacità di risposta. Le misure di riduzione dei costi includevano:

- l'adeguamento della capacità attraverso la chiusura delle raffinerie, della capacità di stoccaggio e delle stazioni di rifornimento al dettaglio, nonché la vendita e rottamazione di navi cisterna (**tab. 6**);
- la riduzione dei costi in eccesso, specialmente in termini di tagli a livello di quadri intermedi e di attività della sede centrale. Diverse compagnie hanno attuato una riduzione degli impiegati a livello di gruppo. Alla BP tagli di oltre 2.500 impiegati della sede centrale ridussero il personale da 3.000 a 380 (in aggiunta, 700 posti di lavoro nei servizi aziendali sono stati trasferiti fuori dalla sede principale). In tutto sono stati soppressi 1.150 posti di lavoro a livello di gruppo. Presso la sede centrale di Exxon, il personale è stato ridotto da 1.500 a 300 unità. Questi tagli erano spesso accompagnati dal trasferimento delle sedi centrali delle imprese: la Exxon si è spostata da New York a Dallas, in Texas; la Mobil da New York a Fairfax, in Virginia; la BP si è trasferita due volte all'interno di Londra, mentre la Shell ha venduto più della metà del suo Shell Centre londinese;
- lo sviluppo e l'applicazione di tecnologie miranti a ridurre i costi. Nonostante la crescente parsimonia negli investimenti di capitale, si è verificato un sostanziale

tab. 6. Riduzione di capacità da parte delle compagnie petrolifere negli anni Ottanta (Cibin e Grant, 1996)

	Variazione nella capacità di raffinazione operativa*	Variazione nella portata lorda della flotta cisterniera*	Variazione nel numero dei punti vendita al dettaglio*
Exxon (1982-1987)	−28%	−58%	−24%
Royal Dutch/Shell Group (1981-1986)	−33%	−54%**	−16%
BP (1982-1986)	−27%	−63%	−18%
Mobil (1986-1988)	+1%	−18%	−30%
Texaco (1986-1989)	−36%	−12%	−65%***
Chevron (1986-1989)	−33%	−28%	−28%
Amoco (1986-1990)	−5%	−21%	−19%
Arco (1985-1987)	−63%	+13%	−55%

* I dati indicano le variazioni nella capacità di raffinazione avvenute tra l'inizio del primo anno menzionato e la fine del secondo anno menzionato.
** Variazione nel numero di navi.
*** Solo nell'America Settentrionale.

aumento delle spese per lo sviluppo e l'acquisizione di nuove tecnologie in grado di ridurre i costi di capitale e aumentare l'efficienza operativa. Le analisi sismiche e la modellistica dei giacimenti realizzate dai computer, le piattaforme di perforazione leggere, le nuove tecniche di perforazione (compresa la perforazione orizzontale e direzionata) e il miglioramento delle tecniche di recupero dei campi hanno sostanzialmente ridotto i costi di rimpiazzo delle riserve durante gli anni Ottanta e i primi anni Novanta;
- la crescente flessibilità e capacità di risposta è stata un'altra fonte di vantaggio di costo. La flessibilità includeva miglioramenti tecnici nella raffinazione e l'outsourcing di molte attività e funzioni.

Allineare la strategia commerciale con le risorse e le competenze

Le accresciute pressioni concorrenziali e una maggiore attenzione al profitto hanno incoraggiato un significativo riorientamento delle basi su cui poggiava la strategia aziendale. Piuttosto che imitare le iniziative strategiche altrui, l'accento si è spostato verso la ricerca di un vantaggio competitivo che, inevitabilmente, comportasse la messa a frutto da parte delle imprese delle loro risorse e capacità distintive.

Esempi di sfruttamento di risorse e capacità distintive sono i seguenti:

- la Mobil ha combinato il suo forte orientamento al marketing con le sue tradizionali risorse tecniche nel campo dei lubrificanti per svilupparne un business su scala mondiale. Nel suo segmento petrolchimico, ha sfruttato le competenze nel marketing e nella gestione del prodotto per integrarsi a valle nella produzione di prodotti di plastica;
- mentre la maggior parte delle major stava vendendo i giacimenti maturi localizzati negli Stati Uniti, i progressi della Texaco nel settore delle avanzate tecnologie di recupero l'hanno indotta a focalizzarsi sul loro sfruttamento;
- l'Arco ha utilizzato i suoi due punti di forza del petrolio a basso costo dell'Alaska e del forte orientamento al marketing per aumentare la sua quota di mercato sulla costa occidentale degli Stati Uniti, attraverso una strategia di vendita al dettaglio basata sulla leadership di prezzo nel segmento della benzina e sulla differenziazione attraverso l'offerta di un'ampia gamma di prodotti e di servizi di ristorazione *fast food* presso le sue stazioni di servizio;
- la Exxon ha puntato sulle sue enormi forze finanziarie e ingegneristiche;
- l'Eni ha utilizzato la sua esperienza nella gestione delle relazioni in situazioni politiche complesse per negoziare accordi con i paesi del Nord Africa, con l'Unione Sovietica prima e con gli Stati post-sovietici poi; nonché, fondandosi sulle sue competenze nel settore del gas naturale, per dar vita a una major operante nel mercato del gas, verticalmente integrata;
- la BP, con la sua lunga tradizione di scopritrice di 'elefanti' (giacimenti di grandissime dimensioni), si è focalizzata sull'esplorazione di nuovi grandi giacimenti in regioni di frontiera, oltre che sulla sua vocazione di innovatore strategico, ovvero di pioniera nell'identificare e nell'avviare grandi cambiamenti strategici nell'industria petrolifera.

5.2.5 Cambiamenti nella struttura organizzativa

I cambiamenti a livello di strategia sono stati accompagnati da cambiamenti nella struttura organizzativa. I principali cambiamenti nella struttura organizzativa e nei sistemi di gestione nel periodo considerato sono stati i seguenti.

Cambiamenti nella struttura divisionale. I cambiamenti delle compagnie nelle strutture divisionali sono stati di due tipi: 1) si sono sempre più spostate da una struttura divisionale basata sulle aree geografiche a una basata sui settori; 2) hanno ridotto il numero delle divisioni facenti capo direttamente alla sede centrale. Nel 1991, il modello organizzativo predominante prevedeva una grande centrale direzionale e tre divisioni operative principali: upstream, downstream, chimica. Tuttavia, all'interno del nostro modello tipico esistevano diverse varianti: Exxon manteneva una struttura geografica con Exxon USA distinta da Exxon International e da Imperial Oil of Canada; anche la struttura di Texaco era in parte geografica; mentre la Royal Dutch/Shell Group (composta da oltre 200 sussidiarie nazionali) costituiva un esempio unico di massima decentralizzazione.

La tendenza delle compagnie a riorganizzarsi in un minor numero di divisioni era il risultato della dismissione delle attività diversificate avvenuta tra il 1985 e il 1990, del trasferimento di diverse funzioni di servizio e di coordinamento dalla sede centrale al livello divisionale, e del desiderio di ridurre le spese amministrative generali laddove possibile. Il passaggio da una struttura divisionale geograficamente definita a una struttura divisionale definita intorno a gruppi di prodotti è coerente con le tendenze osservate in altre diversificate compagnie multinazionali (Stopford e Wells, 1972).

Deintegrazione verticale. Le strutture centralizzate tradizionali delle compagnie erano una conseguenza dell'integrazione verticale: fino a quando produzione di greggio, trasporto, raffinazione e distribuzione necessitavano di essere coordinate, la sede centrale manteneva un ruolo importante nella pianificazione operativa. Con lo sviluppo di mercati efficienti del greggio e dei prodotti petroliferi, e con la maggiore volatilità all'interno di essi, i costi di transazione connessi all'uso dei mercati diminuivano, mentre i costi del trasferimento interno aumentavano. La Shell fu la prima impresa a sollevare le proprie raffinerie dall'obbligo di acquistare greggio all'interno del gruppo. Tra il 1984 e il 1988, tutti i componenti il nostro modello avevano riconosciuto autonomia operativa alle loro divisioni a monte e a valle, e impostato le transazioni interne sulla base delle condizioni e del prezzo prevalenti. Le divisioni a monte erano incentivate a vendere petrolio a qualsiasi cliente offrisse il prezzo migliore, mentre quelle a valle erano incentivate ad acquistarlo dalle fonti a più basso costo.

A metà degli anni Ottanta, le major petrolifere stavano emergendo come principali attori nei mercati a pronti e a termine del greggio e dei prodotti raffinati; tutte avevano costituito divisioni dedite al commercio petrolifero, la cui funzione era quella di soddisfare le necessità di transazione delle divisioni di produzione e lavorazione, e di scambiare in modo profittevole il petrolio sui mercati. Del greggio totale acquistato da Shell International Trading Group nel 1994, il 65% proveniva dall'esterno del gruppo Shell e il 45% delle vendite era rivolto a terzi. Texaco Trading and Transportation non solo soddisfaceva i bisogni interni di Texaco ma si impegnava anche in consistenti scambi con terzi e nel 1988 acquistava il 9% di tutto il greggio prodotto negli Stati Uniti.

La nuova logica era stata chiaramente espressa da BP: «Una caratteristica importante dell'industria petrolifera negli ultimi anni è stata la tendenza alla deintegrazione, vale a dire la separazione delle fasi a monte di produzione del greggio da quelle a valle di raffinazione e marketing. In questo modo ogni parte del business petrolifero è in grado di autosostenersi, il che consente di misurarne la performance in base al valore dei suoi prodotti sul mercato internazionale. Ne è conseguito lo sviluppo all'interno dell'industria di un quadro molto più chiaro dei costi e della profittabilità reale delle operazioni petrolifere a valle» (BP, 1983).

Cambiamenti nei sistemi di gestione. Nuove strategie e nuove strutture implicavano anche mutamenti nei sistemi con cui le compagnie venivano gestite. In particolare:

- le principali major smantellarono i loro sistemi di pianificazione aziendale centralizzati, basati sulle previsioni, a favore di approcci meno formali e più concentrati sui risultati per elaborare una strategia via via più focalizzata sul business delle singole divisioni. Questi cambiamenti comportavano l'eliminazione o il ridimensionamento dei dipartimenti aziendali di pianificazione e il trasferimento di responsabilità di elaborazione strategica a livello di dirigenti operativi;
- una minore integrazione verticale permetteva un maggiore *decentramento* dei processi decisionali. Il decentramento comportava il trasferimento del potere decisionale dai livelli direzionali ai livelli divisionali e dalle divisioni alle singole unità operative. Gli obiettivi erano velocizzare il processo decisionale, incoraggiare l'imprenditorialità e l'iniziativa, ridurre i costi;
- il decentramento del processo decisionale comportava la riduzione dei livelli gerarchici (*destrutturazione*). Alla Texaco, il numero di livelli gerarchici tra l'amministratore delegato i supervisori di prima linea venne ridotto da 14 nel 1987 a 6 o 7 nel 1990. L'Amministratore delegato raccontava: «Dalla ristrutturazione della Texaco sta emergendo una nuova dinamica

compagnia. Negli uffici e sul campo, il personale della Texaco è impegnato nella sfida di produrre risultati, di essere creativo, di diventare imprenditore nel vero senso della parola. E queste persone stanno rispondendo. Lavorando in una compagnia decentrata, le persone capaci e motivate che operano nell'attività di prima linea della Texaco si stanno assumendo consapevolmente quei rischi calcolati che conducono a una maggiore redditività» (Texaco, 1988). All'Amoco il decentramento è stato ancora più radicale: le principali divisioni dell'impresa (upstream, downstream, chimica) sono state suddivise in 17 unità distinte, ciascuna delle quali riferisce direttamente alla sede centrale;

- tutte le compagnie hanno attribuito maggiore importanza al controllo budgetario e ai risultati economici di breve e medio termine (*controllo finanziario e gestione dei risultati*). Questo rifletteva l'accresciuta priorità data alla profittabilità e alla responsabilità finanziaria di ciascuna divisione e unità operativa, e trovava sostegno nel crescente ricorso a premi collegati al profitto e all'uso di *stock options* per incentivare i dirigenti. In questo modo, Texaco identificava se stessa come «un'attività imprenditoriale orientata al profitto». La sua nuova struttura decentrata consentiva di monitorare mensilmente ogni divisione con «gli utili rivisti alla fine di ogni anno». Un analista ha così commentato: «Gli impiegati della Texaco sono incoraggiati a cambiare la loro mentalità burocratica, tipica delle grandi compagnie petrolifere, e ad assumere il rischio come farebbe un imprenditore» (*Texaco* [...], 1989). Una maggiore responsabilità finanziaria significava anche una maggiore pressione sui manager affinché conseguissero obiettivi di profitto impegnativi. Come ha osservato Eugene McBarayer, Presidente della Exxon Chemical: «Sento di avere un cappio al collo. Se non rendo, manderanno qualcun altro al posto mio che lo farà»[3].

5.2.6 Il consolidamento: l'ondata delle fusioni (1995-2002)

Le fusioni e le acquisizioni prima del 1998

Le fusioni e le acquisizioni hanno rappresentato per lungo tempo una caratteristica centrale delle strategie aziendali delle principali major operanti nel mercato del petrolio e del gas. Molte di queste sono state create attraverso fusioni: la Mobil è nata dalla fusione della Standard Oil of New York (Socony) con la Vacuum Oil Company; l'Atlantic Richfield fu costituita a seguito della fusione della Richfield Oil Corporation e della Atlantic Refining Company; Eni è stata creata dalla fusione di Agip, Snam e di diverse altre compagnie energetiche italiane; la Royal Dutch/Shell Group era una joint venture tra la Royal Dutch Petroleum e la Shell.

Durante la fine degli anni Settanta e negli anni Ottanta, le major usavano le acquisizioni come strumento di diversificazione in un certo numero di nuovi settori industriali. Dalla metà degli anni Ottanta, le acquisizioni erano principalmente orizzontali, vale a dire che gli obiettivi dell'acquisizione erano prevalentemente altre compagnie operanti nel settore degli idrocarburi, e i motivi che vi stavano alla base erano soprattutto la costituzione di massa critica nei mercati esistenti, l'espansione del campo geografico di azione, e l'acquisizione di riserve di idrocarburi. Significative acquisizioni sono state: *a*) l'acquisizione della Gulf Oil da parte della Chevron (1984); *b*) l'acquisizione della Getty Oil da parte della Texaco (1984); *c*) l'acquisizione da parte della BP e della Royal Dutch/Shell Group delle azioni circolanti delle loro affiliate statunitensi, Sohio (1987) e Shell Oil (1984), rispettivamente; *d*) l'acquisizione da parte della BP della Lear Petroleum e della Britoil nel 1988 e della Burmah Oil nel 1989; *e*) l'acquisizione della Dome Petroleum (1987) da parte di Amoco.

La creazione delle supermajor

Durante la metà degli anni Novanta, capacità in eccesso e bassi margini di profitto stavano esercitando pressioni per la realizzazione di fusioni nel downstream. Nell'ottobre del 1996, Shell, Texaco e Star Enterprise (una joint venture tra Texaco e Saudi Aramco) annunciarono la fusione delle loro attività di downstream all'interno degli Stati Uniti al fine di creare la più grande compagnia americana dedita alla raffinazione e al marketing. Pressioni simili erano evidenti anche in Europa dove BP e Mobil fusero le loro attività a valle in una singola joint venture.

Tuttavia, l'evento scatenante che innescò fusioni e acquisizioni su più vasta scala fu la fusione di BP con Amoco (cui ha fatto velocemente seguito l'acquisizione di Arco, una delle più piccole tra le major internazionali). Le manovre della BP segnarono l'inizio di una straordinaria ondata di fusioni e acquisizioni in tutto il settore, in conseguenza della quale si ebbe il più intenso periodo di concentrazione dell'industria degli idrocarburi mai verificatosi dai tempi della crescita della Standard Oil negli anni Ottanta.

Nell'ambito della nuova ondata, l'annuncio più significativo fu quello dell'accordo di fusione tra Exxon e Mobil verso la fine del 1998. È stata la più grande fusione della storia e ha portato alla creazione della corporation industriale più grande del mondo. Era una chiara indicazione per le altre principali compagnie del

---

[3] Per ulteriori approfondimenti sulla politica di ristrutturazione delle major, si veda Cibin e Grant, 1996.

tab. 7. Le principali fusioni e acquisizioni nell'industria del petrolio e del gas, 1998-2002 (acquisizioni solo di compagnie che superano 1 miliardo $)

Principali compagnie del petrolio e del gas, 1995	Ricavi nel 1995 (10^9 $)	Data della fusione	Principali compagnie del petrolio e del gas, 2002	Ricavi nel 2002 (10^9 $)
Exxon Mobil	123,92 75,37	 1999	ExxonMobil Corp.	182,47
Royal Dutch/Shell Group Enterprise Oil	109,87 1,18	 2002	Royal Dutch/Shell Group	179,43
British Petroleum Amoco Arco	56,00 28,34 15,82	 1998 2000	BP Amoco	178,72
Chevron Texaco	31,32 35,55	 2001	ChevronTexaco	92,04
Total PetroFina Elf Aquitaine	27,70 – –	 1999 2000	Total	96,94
Conoco Philips Petroleum Tosco	14,70 13,37 –	 2002 2001	ConocoPhillips	58,38
Eni	35,92		Eni	46,33
Repsol YPF	20,96 4,97	 1999	Repsol-YPF	34,50

Fonte: Rapporti annuali delle compagnie.

petrolio e del gas che le fusioni si stavano distinguendo in due categorie: le supermajor rappresentate da ExxonMobil, BP-Amoco-Arco e Royal Dutch/Shell Group, e le altre (**tab. 7**).

I vantaggi della dimensione

Mentre i mercati azionari premiavano queste fusioni e acquisizioni con più alti quozienti di valutazione, la portata dei reali vantaggi economici non era chiara. La motivazione primaria sembrava essere il desiderio di crescita, soprattutto quando i bassi prezzi del petrolio riducevano le entrate[4].

Appena iniziata, l'ondata di fusioni venne sostenuta dal timore delle compagnie di essere relegate allo status di appartenenti al 'secondo gruppo' all'interno dell'industria. La reazione positiva del mercato azionario alle fusioni era sorprendente, poiché secondo studi applicati ad altre industrie, soltanto una ristretta minoranza delle fusioni raggiungeva risultati concreti, come una maggiore produttività, più alti profitti o un più alto prezzo delle azioni, nel lungo termine. La risposta risiede negli enormi costi di capitale e negli enormi rischi associati all'esplorazione e alla produzione di petrolio: solo imprese ad alta capitalizzazione possono sperare di prosperare, in quanto sono grandi abbastanza da potersi permettere di spendere tempo e denaro e di assumersi il rischio insito in questo mercato aleatorio. Poiché la posta in gioco è così alta, trovare il giacimento di grandissime dimensioni ('elefante') è diventata l'ossessione dell'industria.

Le argomentazioni a favore della dimensione sono state trattate da Thierry Desmarest, Presidente della Total e artefice della fusione con PetroFina e Elf Aquitaine, come segue: «In futuro, le più grandi compagnie petrolifere e del gas saranno quelle maggiormente in grado di soddisfare con successo i bisogni dell'industria. Sarà la significativa dimensione che darà loro:

- la necessaria forza finanziaria per portare a termine grandi progetti;
- il controllo di tecnologie d'avanguardia e di abilità manageriali distintive;
- un adeguato potere di negoziazione con i governi;
- l'indispensabile buona elasticità e flessibilità ai cambiamenti ambientali;
- la pazienza e una visione di lungo termine per sviluppare grandi progetti che richiederanno importanti progressi nella tecnologia o nello sviluppo del mercato» (Desmarest, 2002).

[4] Nel dicembre del 1998, i prezzi scesero al di sotto dei 10 dollari al barile.

tab. 8. Le maggiori compagnie del petrolio e del gas quotate in Borsa, 2004 (classificate in base al valore del mercato azionario, 10^9 \$)

Compagnia	Paese	Vendite	Profitti	Attivo	Capitalizzazione di Borsa
Exxon Mobil	Stati Uniti	263,99	25,33	195,26	405,25
BP	Regno Unito	285,06	15,73	191,11	231,88
Royal Dutch/Shell Group	Paesi Bassi/Regno Unito	265,19	18,54	193,83	221,49
Total	Francia	131,64	8,84	98,69	151,13
ChevronTexaco	Stati Uniti	142,90	13,33	93,21	131,52
PetroChina	Cina	36,70	8,41	64,23	111,03
Eni	Italia	79,31	9,89	82,25	104,71
ConocoPhillips	Stati Uniti	118,72	8,13	92,86	76,54
Gazprom	Russia	28,88	5,84	90,29	69,90
Petrobras	Brasile	33,11	6,15	46,43	48,38
China Petroleum & Chemical	Cina	49,75	2,61	48,16	44,97
Schlumberger	Paesi Bassi	11,61	1,22	16,04	44,42
Statoil Group	Norvegia	50,06	4,11	40,91	39,44
Repsol-YPF	Spagna	48,00	2,54	46,68	33,32
EnCana	Canada	10,93	2,52	24,11	30,75
Surgutneftegas Oil	Russia	7,67	0,66	18,32	29,76
Lukoil Holding	Russia	23,14	3,87	26,46	28,52
Oil & Natural Gas	India	9,78	2,16	19,18	27,86
BG Group	Regno Unito	7,83	1,74	16,49	27,80
Occidental Petroleum	Stati Uniti	11,51	2,57	21,39	27,74
CNOOC	Honk Kong/Cina	4,96	1,40	8,88	23,83
Devon Energy	Stati Uniti	9,19	2,19	29,74	22,65
Apache	Stati Uniti	5,33	1,67	15,50	20,59
Halliburton	Stati Uniti	20,47	0,98	15,80	19,41
Burlington Resources	Stati Uniti	5,62	1,53	15,74	19,25

Fonte: «Fortune», 2004; Hoovers.com.

Desmarest ha addotto i seguenti esempi di crescente dimensione dei progetti che venivano intrapresi dalla Total: *a*) il giacimento di Elgin Franklin nel Mare del Nord per il valore di 2,5 miliardi di dollari; *b*) il progetto Sincor da 4,3 miliardi di dollari in Venezuela per convertire greggio molto pesante in greggio sintetico a basso contenuto di zolfo; *c*) il progetto da 2,6 miliardi di dollari del giacimento Girassol nell'offshore dell'Angola a una profondità d'acqua di 1.350 metri; *d*) lo sviluppo del giacimento di gas South Pars in Iran per il valore di 2 miliardi di dollari.

Egli ha anche parlato della capacità di distribuire i rischi intraprendendo grandi progetti multipli in differenti regioni del mondo. In questo modo, relativamente al Gas Naturale Liquefatto (GNL), la Total ha investito in cinque impianti localizzati in Indonesia, Nigeria, Qatar e Abu Dhabi. Un altro vantaggio della grande dimensione è rappresentato dalle maggiori opportunità di apprendimento che derivano dal perseguire progetti multipli. Più progetti di uno stesso tipo una compagnia intraprende (per esempio, la perforazione in mare aperto nel

Mare del Nord, nel Golfo del Messico e nell'offshore dell'Africa occidentale), maggiori sono le opportunità di imparare, innovare e di condividere le pratiche migliori. La maggiore dimensione e il maggior rischio associati ai grandi progetti realizzati nell'upstream sono evidenti nell'esperienza della Shell con il suo immenso progetto gas offshore Sakhalin-2, al largo delle coste della Siberia. Al 2005, il costo stimato del progetto era salito a 20 miliardi di dollari, con uno sforamento dei costi di 10 miliardi di dollari (*Shell* [...], 2005).

In generale, tuttavia, l'evidenza di significative economie di scala associate al fatto di essere una supermajor piuttosto che una major è difficile da trovare. Nelle fasi a valle, ci sono significativi vantaggi di costo e di potere di mercato associati alla quota di mercato detenuta nei singoli mercati nazionali e regionali, ma poche economie di scala a livello globale. Nelle fasi a monte, la dimensione aumenta il potere contrattuale e permette di diversificare il rischio, ma le principali economie di scala riguardano soprattutto l'utilizzo delle infrastrutture che è specifico di particolari regioni o bacini di idrocarburi.

5.2.7 L'attuale orientamento strategico

Le compagnie del petrolio e del gas nel 2005

Le **tabb. 8** e **9** mostrano i principali attori mondiali nel settore degli idrocarburi rispettivamente al 2004 e al 2003. La tab. 8 classifica le più grandi compagnie quotate in Borsa. Tuttavia, è importante notare che alcune delle più grandi e importanti compagnie operanti nei mercati del petrolio e del gas a livello mondiale sono compagnie di produzione di proprietà statale. Molte di queste non pubblicano esaustivamente i loro conti, ma la loro importanza è evidente dai dati operativi. La tab. 9

tab. 9. Le prime 20 compagnie del petrolio e del gas classificate in base alle riserve (2003)

Compagnia	Paese	Proprietà statale (%)	Riserve (10^9 $/bbl)
Saudi Aramco	Arabia Saudita	100	249
NIOC	Iran	100	126
INOC	Iraq	100	115
KPC	Kuwait	100	99
PDVSA	Venezuela	100	78
Adnoc	Emirati Arabi Uniti	100	55
Libya NOC	Libia	100	23
NNPC	Nigeria	100	21
Pemex	Messico	100	16
Lukoil	Russia	8	16
Gazprom	Russia	73	14
Exxon Mobil	Stati Uniti	0	13
Yukos	Russia	*	12
PetroChina	Cina	90	11
Qatar Petroleum	Qatar	100	11
Sonatrach	Algeria	100	11
BP	Regno Unito	0	10
Petrobras	Brasile	32	10
Chevron	Stati Uniti	0	9
Total	Francia	0	7

* Yukos è controllata dallo Stato dal 2005.
Fonte: «Petroleum Intelligence Weekly», 2003.

riporta le più grandi compagnie a livello mondiale in termini di riserve; la maggioranza sono imprese petrolifere nazionali di proprietà pubblica (National Oil Companies, NOCs). Sebbene ExxonMobil, Shell e BP siano tra le più grandi corporazioni mondiali, in termini di riserve (e anche di produzione di greggio) esse sono schiacciate dalle principali NOCs: le riserve della ExxonMobil sono circa 1/10 di quelle della National Iranian Oil Company e inferiori a quelli di Pemex, la compagnia petrolifera nazionale del Messico.

La presenza di due tipologie di imprese tra loro molto diverse nel settore del petrolio e del gas risulta in quello che «The Economist» descrive come «il paradosso di base» del business petrolifero: «Il petrolio è la sola industria in cui gli asset più grandi e migliori (in questo caso le riserve di petrolio e gas) non sono nelle mani delle imprese più efficienti e ad alta capitalizzazione (le major occidentali), ma delle compagnie petrolifere nazionali. I due terzi delle riserve mondiali di petrolio sono localizzate nel Golfo Persico, dove le imprese estere non sono nella maggior parte dei casi benvenute. Exxon può detenere la più alta valutazione azionaria tra le imprese quotate ma è schiacciata dalla Aramco, compagnia saudita non quotata, le cui riserve di petrolio sono 20 volte più grandi e non accessibili per gli stranieri». Come vedremo, questa asimmetria sta al centro delle difficoltà strategiche che affrontano le major del petrolio e del gas.

Come indicato nella tab. 8, le major internazionali e le compagnie petrolifere nazionali non sono gli unici significativi attori dell'industria petrolifera mondiale. Una caratteristica chiave dell'evoluzione dell'industria dai giorni del dominio delle Sette Sorelle è stata la crescente diversità nelle tipologie di imprese che la compongono. Le compagnie indipendenti che operano nelle fasi a monte – come Apache, Devon Energy e Burlington Resources – hanno conquistato un ruolo sempre più importante. Molte di queste sono state pionieristiche nello scoprire e sviluppare riserve di petrolio e di gas in regioni di frontiera. La specializzazione verticale è anche evidente in altre fasi della catena del valore. Schlumberger e Halliburton sono specializzate nella fornitura di tecnologie e di servizi parapetroliferi, specialmente perforazioni, rivolti alle compagnie di petrolio e gas. Gli specialisti delle fasi a valle (raffinatori e distributori) tendono a essere più piccoli e attivi ciascuno in un'area circoscritta.

Altri nuovi attori sulla scena internazionale sono le compagnie che operano nelle fasi a valle della filiera del gas. Nonostante la bancarotta della sciagurata Enron, un certo numero di altre imprese di marketing e distribuzione del gas (in particolare British Gas, Gaz de France ed Eon) si sono integrate a monte nell'esplorazione e produzione e si sono anche espanse a livello internazionale. La **fig. 1** mostra i principali gruppi strategici di diverse tipologie di compagnie che caratterizzano l'industria del petrolio e del gas in relazione al loro posizionamento in termini di integrazione verticale ed estensione geografica delle loro attività. In questo modo, mentre le supermajor hanno attività che vanno dall'esplorazione alla vendita al dettaglio e sono presenti a

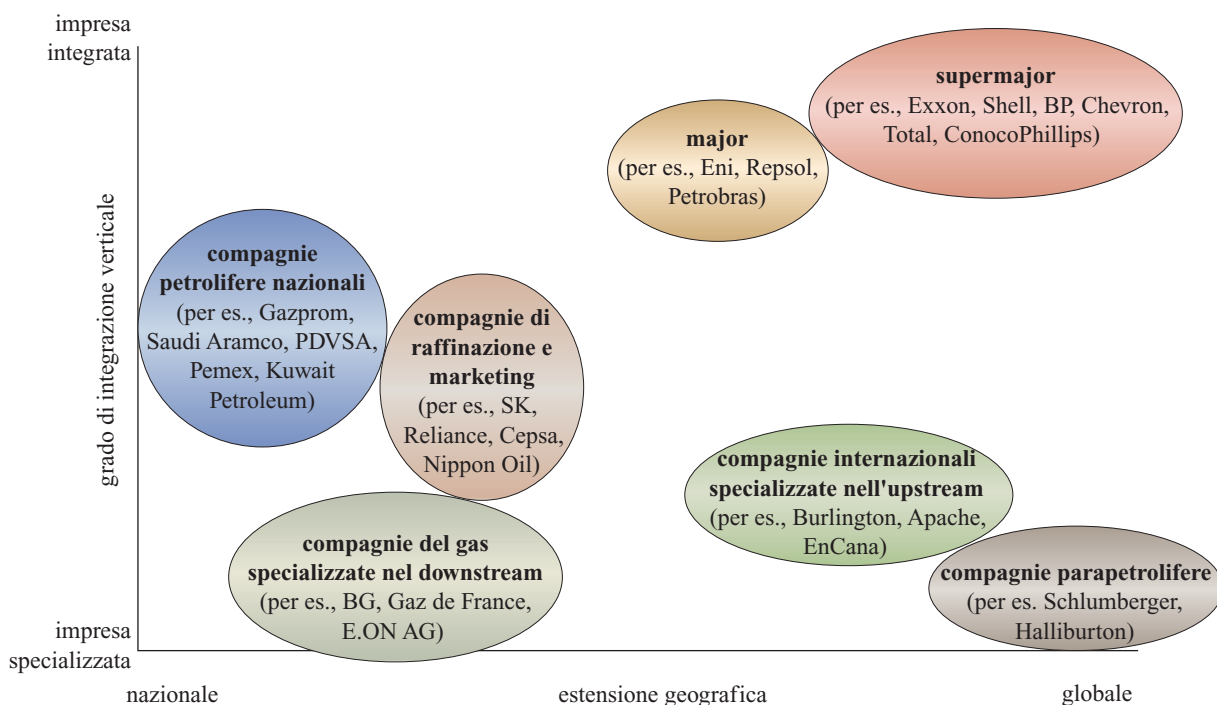



fig. 1. Gruppi strategici dell'industria mondiale del petrolio e del gas.

livello mondiale, altre compagnie operano solo in poche fasi della catena del valore e sono concentrate principalmente in un solo paese.

La performance d'impresa

Una delle caratteristiche principali dell'industria del petrolio e del gas è stata la sua forte performance finanziaria. Nel periodo 2002-2004, l'industria è stata particolarmente profittevole, con la maggior parte delle major che ha riportato un ritorno sul capitale netto più che doppio rispetto al loro costo del capitale (**tab. 10**).

La recente redditività delle compagnie petrolifere è stata sicuramente il risultato degli alti prezzi del petrolio e del gas. Tuttavia, se osserviamo la performance finanziaria dell'industria negli ultimi 20 anni, troviamo che la profittabilità (che la si misuri in termini di rendimento sul capitale netto, ritorno sul capitale impiegato o reddito operativo rispetto al fatturato) è stata notevolmente al di sopra della media rispetto agli altri settori industriali. Si deve alle strategie delle compagnie se dalla metà degli anni Ottanta i loro profitti nella maggior parte dei casi sono rimasti positivi anche durante periodi di bassi prezzi del petrolio (per esempio, alla fine degli anni Novanta). Questo mette in evidenza l'efficacia dei processi di ristrutturazione, del ridimensionamento, delle nuove tecnologie nel taglio dei costi e nella rifocalizzazione delle compagnie attorno alle loro attività più profittevoli.

Fonti primarie di profittabilità sono state l'esplorazione e la produzione (alti prezzi del petrolio nel periodo 2003-2005 hanno ulteriormente gonfiato gli alti ritorni tradizionalmente associati alle attività a monte). Per contro, le attività a valle non sono state redditizie per gran parte degli ultimi 30 anni (risultato dell'eccesso di capacità e di una feroce concorrenza tra commodities). Nel periodo 2000-2005, le condizioni economiche del settore downstream si sono trasformate: la carenza di capacità di raffinazione a livello mondiale ha spinto in alto i margini della raffinazione, mentre le stazioni di servizio specializzate nella vendita al dettaglio si sono sempre più trasformate in negozi di alimentari e casalinghi che offrono un'ampia gamma di beni e servizi.

Le strategie attuali

Il settore del petrolio e del gas è una delle poche industrie in cui i principali prodotti offerti sono rimasti di fatto immutati per molti decenni. La concorrenza si gioca, quindi, sull'accesso alle risorse e sul raggiungimento dell'efficienza nell'estrazione, nel trasporto, nella lavorazione e nella distribuzione. Le priorità strategiche delle major sono rimaste in gran parte le stesse negli ultimi 20 anni e sono state comuni a tutte le maggiori imprese. In particolare, è la principale linea guida sottostante alle strategie aziendali (la ricerca delle riserve di idrocarburi) a rimanere invariata.

Tuttavia, mentre l'obiettivo strategico primario resta lo stesso, il modo in cui viene perseguito è cambiato. La crescente importanza del gas, le relazioni con i paesi produttori e con le loro compagnie petrolifere nazionali, il mutamento delle basi del vantaggio competitivo, il crescente ruolo della tecnologia e di altre forme di conoscenza sono tutti elementi che hanno influenzato le strategie delle compagnie. Vengono di seguito indicate alcune delle principali tendenze osservate nelle strategie delle major petrolifere.

La ricerca delle riserve

L'aumento dei prezzi del petrolio a partire dal 2000 ha fatto rivivere la secolare paura dell'esaurimento delle riserve mondiali di petrolio. Nel 2004, l'Agenzia Internazionale per l'Energia (AIE) ha stimato un fabbisogno mondiale di investimenti pari a 3.000 miliardi di dollari per i successivi 25 anni al fine di soddisfare l'attesa domanda petrolifera globale. Circa la metà della nuova

tab. 10. Risultati finanziari delle major internazionali del petrolio e del gas (2002-2004)

Compagnia	Vendite (10^9 $)			Reddito netto (10^9 $)			Ritorno sul capitale netto (media in %)
	2004	2003	2002	2004	2003	2002	
BP	285,1						
ExxonMobil	270,8	213,2	182,5	25,33	21,51	11,46	21,1
Royal Dutch/Shell	268,7	201,7	179,4	18,18	12,61	9,58	18,0
Total	152,6	131,6	107,7	11,96	9,07	6,25	23,4
Chevron	148,0	112,9	92,0	13,33	7,23	1,13	17,7
ConocoPhillips	121,7	99,5	58,4	8,13	4,74	−0,30	10,9
Eni	74,2	64,7	50,3	9,05	7,74	5,49	21,7

Fonte: Rapporti annuali delle compagnie.

produzione dovrebbe provenire dalle riserve esistenti; la restante da un recupero intensivo dei giacimenti, dalle nuove scoperte e dalle fonti non convenzionali. Per le major, la difficoltà principale risiede nel fatto che gran parte della loro produzione proviene dai grandi giacimenti del Nordamerica (principalmente Alaska e Golfo del Messico) e del Mare del Nord. Questi residui della prima grande ondata di esplorazione nei paesi non OPEC si stanno assottigliando.

Come risultato, le principali compagnie stanno cercando altre fonti di approvvigionamento non OPEC come l'Africa Occidentale, il Caspio, la Russia e le acque profonde del Brasile. Le loro più grandi speranze tuttavia sono riposte nella Russia, che ha aperto la porta all'investimento privato nel settore petrolifero sotto Boris El'tsin, riportando un incremento in investimenti e produzione. Tuttavia, lo sfruttamento di queste fonti di petrolio è difficile sia per le difficoltà tecniche che comporta, sia per la minore predisposizione dei paesi menzionati ad aprirsi agli investitori occidentali: il governo russo, per esempio, ha proibito una partecipazione straniera di maggioranza in molte nuove concessioni di risorse naturali.

Anche altri paesi produttori di petrolio, OPEC e non OPEC, sono diventati meno accessibili alle major occidentali. Dopo i processi internazionali di liberalizzazione degli anni Ottanta e Novanta, i paesi dell'America Latina e del Medio Oriente hanno posto crescenti restrizioni alle compagnie energetiche estere. Siamo in un periodo di rinnovato 'nazionalismo delle risorse' da parte dei paesi produttori.

Un altro aspetto del nazionalismo delle risorse è il ruolo internazionale crescente delle compagnie petrolifere nazionali. Durante gli anni Ottanta, Saudi Aramco, Kuwait Petroleum e PDVSA hanno operato nel settore downstream negli Stati Uniti e in Europa. Negli anni recenti, le compagnie petrolifere e del gas di Russia, India e Cina sono diventate attori internazionali di primo piano. Con l'aiuto delle compagnie parapetrolifere come Halliburton e Schlumberger, le NOCs hanno accesso alle moderne tecnologie e sono meno interessate a instaurare partnership con le major occidentali. In misura sempre maggiore, stanno concorrendo con le major del petrolio e del gas per le concessioni d'oltreoceano. La battaglia per l'acquisizione di Unocal tra Chevron e CNOOC nel 2005 ha illustrato questa tendenza.

Le strategie per lo sviluppo del settore del gas naturale

Un'altra grande area di crescita per le major è il gas naturale. Per la maggior parte del 20° secolo, il gas era considerato inutile e veniva sprecato più che sfruttato. «Trovi gas una volta e sei perdonato; lo trovi due volte e sei licenziato», citava un vecchio adagio dell'industria. Dagli anni Ottanta in avanti, il gas è diventato sempre più importante per le principali compagnie petrolifere. Nel 1982 il consumo di gas (espresso in barili equivalenti di petrolio) ammontava al 15,8% del consumo di petrolio; nel 1992 era salito al 56,9%; mentre nel 2002 ha raggiunto il 74%. I vantaggi del gas risiedono nel costo (storicamente è almeno il 30% più economico del petrolio), nel suo migliore impatto ambientale e nella sua disponibilità. Se il 20° secolo era l'età del petrolio, il 21° secolo è stato definito da alcuni osservatori come l'era del gas. La più rapida fonte di consumo che ha determinato la crescita della domanda è stata la veloce espansione nella costruzione di impianti di generazione elettrica alimentati a gas tra il 1990 e il 2002.

La difficoltà per le major petrolifere è quella di convogliare il gas naturale fino al consumatore. Il gas è molto più difficile da trasportare del petrolio; deve essere trasportato o tramite pipeline o liquefatto e i costi capitali dello sfruttamento dei giacimenti di gas che sono distanti dai principali mercati sono immensi. Tra il 2000 e il 2005 sono stati avviati diversi progetti di costruzione di grandi gasdotti: le condotte Bluestream e Greenstream di Eni che trasportano il gas dalla Russia e dalla Libia; i 3.300 km della pipeline Nabucco che porterà il gas dal Caspio all'Europa centrale; i 5.000 km del progetto di pipeline in Alaska. Ingenti investimenti in impianti di liquefazione del gas sono stati fatti in Qatar, Nigeria, Indonesia e in diversi altri paesi. Poiché il gas è meno trasportabile del petrolio, i mercati internazionali per il gas non si sono sviluppati quanto quelli petroliferi. La conseguenza è stata che le strategie di integrazione verticale sono state molto diverse per il petrolio e per il gas.

Le strategie di integrazione verticale

Come già notato nel paragrafo 5.2.5, un elemento cruciale delle strategie delle major petrolifere durante gli anni Ottanta e Novanta è stato lo smantellamento delle strutture verticalmente integrate che avevano rappresentato il cardine del loro modello organizzativo tradizionale. Due aspetti erano alla base della deintegrazione verticale: 1) le compagnie avevano eliminato sempre più lo stretto legame operativo tra le loro attività verticalmente collegate; 2) erano diventate sempre più selettive nella scelta delle fasi della filiera produttiva in cui operare. In questo modo, la maggior parte delle compagnie affidava a terzi i servizi parapetroliferi, il trasporto marittimo, la tecnologia informatica e diverse avevano liquidato le loro attività nella chimica. Ciononostante, tutte le major mantenevano la loro presenza nell'esplorazione, produzione, raffinazione e marketing (anche se l'enfasi era sempre più spostata sulle attività di upstream e poco si fece per assicurare una stretta coordinazione tra attività di upstream e di downstream).

La debole integrazione verticale nel settore petrolifero non era adatta a gestire le attività delle major nel settore del gas. L'efficace sfruttamento delle loro riserve di gas nelle fasi a monte richiedeva investimenti in trasporto,

stoccaggio, liquefazione, distribuzione e marketing. Il cresciuto coinvolgimento nelle attività a valle fu facilitato dalla liberalizzazione dei mercati all'ingrosso e al dettaglio del gas durante gli anni Novanta. Shell, Exxon, Mobil e Total ebbero un ruolo di primo piano nell'inventare strategie sul gas verticalmente integrate, sebbene nessuna di esse avesse raggiunto lo stesso grado di integrazione a valle dell'Eni, che era un caso unico tra le major, poiché sin dalla sua fondazione era più orientata sul gas che sul petrolio.

L'integrazione verticale nel settore del gas naturale portò le imprese a guardare oltre lo sfruttamento in senso stretto del gas. Nel 2005 le principali compagnie petrolifere erano tutte importanti attori nella generazione elettrica. Per esempio, alla fine del 2004, la ExxonMobil possedeva una capacità di generazione pari a 3.700 MW e aveva investito nelle sue attività elettriche circa 2 miliardi di dollari. Anche per la Shell la generazione e la vendita di elettricità erano state attività in crescita, sebbene nell'aprile 2005 abbia annunciato la vendita della sua Intergen, joint venture nella generazione elettrica con la Bechtel, a un gruppo finanziario privato.

La gestione della tecnologia e delle conoscenze

La ricerca di riserve ha portato le major petrolifere nell'Artico e nelle profondità dell'oceano; ha incoraggiato le compagnie a sviluppare tecniche avanzate di estrazione al fine di allungare la vita dei giacimenti ormai maturi; ha spinto verso la produzione di greggi sintetici ottenuti da greggio pesante e solforoso, da carbone, e da sabbie e scisti bituminosi; ha tenuto alto l'impegno nelle tecnologie gas-to-liquids per produrre benzina da gas naturale.

Il risultato è stato una maggiore dipendenza delle compagnie dalla tecnologia. Tuttavia, i notevoli miglioramenti nell'efficienza e nelle capacità delle major del petrolio e del gas non sono semplicemente il frutto dell'applicazione di conoscenze scientifiche scaturite dalla ricerca di laboratorio. Le accresciute capacità tecniche e operative delle imprese sono il risultato della maggiore attenzione, non solo alla conoscenza scientifica, ma alla conoscenza più in generale.

Nel 2005, tutte le principali compagnie occidentali hanno adottato alcuni appositi programmi di gestione della conoscenza. L'entusiasmo delle compagnie verso la gestione della conoscenza è il risultato del riconoscimento che le attività del petrolio e del gas sono basate sulla conoscenza e che il vantaggio competitivo dipende dalla capacità dell'impresa di sfruttare il suo bagaglio cognitivo in modo più efficace dei suoi concorrenti. Alcuni dei più straordinari progressi nella gestione delle conoscenze si sono avuti nella tecnologia informatica. La tecnologia web, l'informatizzazione diffusa, le connessioni internet/intranet hanno trasformato la collaborazione e i processi decisionali dell'industria, specie nelle fasi a monte. Le compagnie parapetrolifere (specialmente Schlumberger e Halliburton) sono state all'avanguardia nell'applicare avanzati sistemi di gestione di database, software interattivi e modelli di simulazione avanzati nelle attività di esplorazione e produzione (perforazione in particolare). Tuttavia, le più grandi difficoltà nella gestione della conoscenza basata sulla tecnologia riguardano il fattore umano. L'ammontare di dati generati e la sofisticazione del software per analizzarli supera le capacità umane di interpretarli. Tentativi di fare a meno dell'interfaccia umana usando l'intelligenza artificiale ('perforazione intelligente', 'campi petroliferi intelligenti') sono stati deludenti. Quindi, l'impulso chiave agli attuali sviluppi consiste nel migliorare l'interazione tra le persone e l'informazione attraverso la progettazione di portali avanzati, migliori motori di ricerca, una maggiore standardizzazione, la riprogettazione sistematica e un miglioramento della qualità dell'informazione.

I tentativi di migliorare la condivisione e l'utilizzo di tacite conoscenze empiriche sono stati ben più importanti della gestione dell'informazione. Le *Comunità di Pratica*, gruppi informali di dipendenti che svolgono mansioni affini o che sono impegnati in attività similari e condividono il loro know-how aiutandosi nella soluzione dei problemi, si sono rivelati di grande utilità. Più in generale, le major hanno conseguito considerevoli risparmi in termini di costi e di tempo quando hanno facilitato la condivisione delle conoscenze dei singoli.

L'incentivare la condivisione e l'utilizzo della conoscenza può richiedere significativi cambiamenti nel modo in cui le imprese sono organizzate e gestite. Sotto la Presidenza di John Browne, la BP si è spinta oltre qualsiasi altra compagnia del petrolio e del gas nel fare dell'apprendimento organizzativo il tema centrale della propria strategia aziendale: «L'apprendimento è il cuore della capacità della compagnia di adattarsi ad un ambiente che muta rapidamente. È la chiave per essere capaci sia di identificare opportunità che gli altri possono non scorgere, sia di sfruttare queste opportunità pienamente e velocemente. Questo significa che al fine di generare un valore aggiunto per gli azionisti, una compagnia deve apprendere più dei suoi rivali e applicare quella conoscenza in tutte le sue attività più velocemente e in maniera più ampia di quanto non facciano loro. Dal nostro punto di vista, chiunque all'interno dell'organizzazione non è direttamente responsabile della realizzazione del profitto dovrebbe essere coinvolto nella creazione e diffusione delle conoscenze che l'impresa può usare per generare profitto» (Browne e Prokesh, 1997).

Gli elementi chiave su cui poggia la creazione da parte di BP di un'organizzazione basata sull'apprendimento sono stati tre:

- *gruppi virtuali*: Collaborativa condivisione delle conoscenze tra dipendenti con interessi affini all'interno dell'impresa;

- *assistenza reciproca*: incontri e seminari dove i dipendenti che non sono direttamente coinvolti in un progetto si riuniscono per rivedere le procedure, risolvere i problemi e suggerire ulteriori aree di indagine;
- *revisioni a posteriori*: procedura adottata dall'esercito statunitense che comporta la discussione e revisione dei successi e dei fallimenti di un progetto nell'ottica di trarre conclusioni da applicare ai progetti futuri.

5.2.8 Adattarsi a un futuro incerto

Il passato insegna che le major del petrolio e del gas attuano i cambiamenti in modo più veloce ed efficace quando sono sotto pressione, in particolare quando i loro utili sono inficiati dalla caduta dei prezzi dell'energia. Uno dei pericoli della congiuntura attuale caratterizzata da alti prezzi e ampi margini è che fornisce poco stimolo al cambiamento.

Eppure, le major affrontano tremende incertezze circa i loro ruoli futuri. Qualunque sia il futuro andamento dei prezzi del petrolio, la realtà è che le imprese dipendono per la loro sopravvivenza dal ritrovamento di nuove riserve di petrolio. Date le difficoltà di rimpiazzare le riserve non OPEC, è inevitabile che i paesi OPEC conteranno per una quota crescente della produzione mondiale. In questi paesi, la presenza delle compagnie petrolifere nazionali limita l'accesso delle major occidentali alle riserve petrolifere. Anche in alcuni dei principali paesi produttori non OPEC, Russia in particolare, la tendenza è verso il protezionismo e la creazione di 'campioni nazionali' come Gazprom. Stessa situazione per Cina e India, paesi importanti perché potenzialmente rappresentano i due più grandi consumatori mondiali di energia, che sembrano favorire lo sviluppo di compagnie energetiche nazionali.

Una strada da seguire per le principali compagnie occidentali è concentrarsi sempre di più sul gas naturale, settore ad alta intensità tecnologica e di capitale che conferisce loro un vantaggio rispetto alle NOCs. Un esempio di progetto grande e complesso in cui le compagnie occidentali possono offrire le necessarie risorse e competenze finanziarie, tecnologiche e geopolitiche è il progetto Sakhalin-2 guidato dalla Shell. Esso include lo sviluppo di un giacimento di gas sotto il mare della Russia, la liquefazione del gas, poi il trasporto via nave del GNL verso Giappone e Cina. Il GNL verrà anche trasportato in California attraverso un nuovo terminale di rigassificazione del GNL collocato in Messico.

Seguendo una logica simile, un altro approccio per le major potrebbe essere quello di ridefinire i loro rapporti con le NOCs, per esempio intervenendo sempre più come partner aventi il ruolo primario di fornire esperienza tecnica e commerciale e di offrire l'accesso ai mercati occidentali. Tuttavia, rappresenta un problema il fatto che le major del petrolio e del gas abbiano in maniera sempre crescente affidato a terzi la tecnologia, specialmente nelle fasi a monte. Come risultato, i leader della tecnologia in esplorazione e produzione e le compagnie di servizi parapetroliferi, Schlumberger in particolare, hanno preso il sopravvento in questo campo. Nel corso degli ultimi dieci anni si è contratta la spesa delle principali compagnie per la ricerca e lo sviluppo, espressa in termini di percentuale sulle vendite. L'attività di ricerca e sviluppo della Shell è scesa da 701 milioni di dollari nel 1998 a 553 milioni di dollari nel 2004. Il che significa un calo delle spese per la ricerca e lo sviluppo espresse in percentuale sulle vendite dallo 0,58% allo 0,21%. Quindi, uno dei rischi principali che le major si trovano ad affrontare è quello di essere scavalcate; la naturale combinazione di risorse e competenze complementari vede, da un lato, le NOCs, con le loro vaste riserve di idrocarburi e, dall'altro, le compagnie parapetrolifere con la loro esperienza tecnica. È probabile che, al fine di ottenere l'accesso alle riserve di petrolio dei paesi produttori, le major dovranno sempre di più creare partnership con le NOCs e rimettersi a schemi di sviluppo integrati e di ampio respiro che combinino trasporto, lavorazione, petrolchimica ed energia elettrica.

Bibliografia citata

Al-Chalabi F.J. (1991) *The world oil price collapse of 1986*, in: Kohl W.L. (edited by) *After the world oil price collapse. OPEC, the United States, and the world oil market*, Baltimore (MD), Johns Hopkins University Press.

BP (British Petroleum) (1983) *Annual report and accounts*, London, BP.

BP (British Petroleum) (1988) *Annual report and accounts*, London, BP.

Browne J., Prokesh S. (1997) *Unleashing the power of organizational learning. An interview with British Petroleum's John Browne*, «Harvard Business Review», September.

Chandler D.A. Jr. (1962) *Strategy and structures: chapters in the history of the industrial enterprise*, Cambridge (MA), MIT Press.

Chevron (1989) *Annual report*, San Francisco (CA), Chevron.

Chevron (1990) *Annual report*, San Francisco (CA), Chevron.

Cibin R., Grant R.M. (1996) *Restructuring among the world's leading oil companies, 1980-1992*, «British Journal of Management», 7, 283-307.

Desmarest T. (2002) *Size is key to profitability*, «Petroleum Review», March, 12-14.

Exxon (1983) *Annual report*, New York, Exxon.

«Forbes» (1970; 2004).

«Fortune» (1970; 2004).

«Fortune Global 500» (1970-2004).

Galbraith J.K. (1968) *The new industrial state*, New York, New American Library.

Grant M., Cibin R. (1996) *Strategy, structure and market turbulence: the international oil majors, 1970-1991*, «Scandinavian Journal of Management», 12, 165-188.

MOBIL (1987) *Annual report*, New York, Mobil oil corporation.

«Petroleum Intelligence Weekly» (2003).

SAMPSON A. (1975), *The seven sisters: the great oil companies and the world they made*, New York, Viking.

Shell admits impact of Sakhalin-2 overruns (2005), «Financial Times», 15 July, 1.

STOPFORD J.M., WELLS L.T. (1972) *Managing the multinational enterprise: organization of the firm and ownership of the subsidiaries*, London, Longman.

TETREAULT M.A. (1985) *Revolution in the world petroleum market*, Westport (CT), Quorum.

TEXACO (1988) *Annual report*, White Plains (NY), Texaco.

TEXACO (1989) *Annual report*, White Plains (NY), Texaco.

Texaco alters exploration and production (1989), «Wall Street Journal», 8 March, B3.

VERLEGER P.K. (1991) *Structural change in the 1980s*, in: Kohl W.L. (edited by) *After the oil price collapse. OPEC, the United States and the world oil market*, Baltimore (MD), Johns Hopkins University Press.

ROBERT GRANT

Georgetown University
Washington, D.C., USA

6.1

Aspetti economici

6.1.1 I segmenti del settore del gas

Parlare di settore del gas può essere leggermente azzardato, perché in realtà il termine cela una articolazione assai complessa, in senso non solo tecnico ma anche economico. Infatti all'interno della filiera del gas sono presenti numerosi segmenti, ciascuno dei quali si presta a una diversa analisi economica. Mercati (almeno potenzialmente) concorrenziali coesistono con la presenza di monopoli naturali; mercati di carattere locale si affiancano ad altri nei quali la dimensione internazionale (in senso economico, ma anche politico) è prevalente, e così via. Pur rinviando gli approfondimenti e le opportune puntualizzazioni ad altri contributi contenuti in quest'opera, può essere utile dare ordine concettuale alle problematiche presenti nel settore, in modo da chiarire quale sia l'ambito della regolamentazione (o più in generale dell'intervento pubblico) in questa filiera.

Procedendo da monte a valle del settore, ovvero dalla materia prima al consumatore finale, è opportuno far partire l'analisi dal segmento dell'approvvigionamento.

L'approvvigionamento

Come è noto, il gas viene estratto e non può essere invece prodotto, se non in misura limitatissima, e quindi la fonte pressoché unica è quella che fa riferimento ai giacimenti di gas naturale, presenti in diverse parti del mondo (nell'Europa occidentale, principalmente nel Mare del Nord e in Olanda, con quantitativi minori in Italia). Ciò comporta che il segmento a monte (upstream) di questa filiera, quello dell'approvvigionamento, si presenta come un mercato intrinsecamente e inevitabilmente internazionale.

Mentre la nozione di globalizzazione è spesso associata a quella di accesa competizione economica, nel caso del gas la limitata diffusione geografica della fonte primaria e le decisioni politiche dei paesi che la controllano determinano e limitano le possibilità della concorrenza. In effetti, si potrebbe pensare che la diffusione dei giacimenti favorisca un facile ingresso delle imprese nel settore e consenta quindi una forte competizione nei mercati all'ingrosso del gas.

In realtà, almeno due fattori si frappongono a questo risultato. In primo luogo, anche se la presenza dei giacimenti è in genere nota, la ricerca di nuovi siti risulta un'attività relativamente rischiosa, anche perché la loro dimensione e l'effettiva accessibilità risultano conosciute (almeno parzialmente) solo dopo una serie di attività preliminari, di per sé comunque costose. Ciò comporta che solo soggetti dotati di ingenti risorse finanziarie, in grado di contare su di un portafoglio di possibili siti, possono intraprendere tale attività, e questa situazione genera economie di scala che si riflettono in una certa fisiologica concentrazione dell'offerta. Inoltre, lo sfruttamento delle risorse del sottosuolo è ovunque sottoposto a regimi restrittivi e a una presenza pubblica diretta o indiretta che a sua volta condiziona pesantemente l'assetto di mercato. Solo poche imprese, spesso di proprietà pubblica, sono titolate a effettuare tale attività; ciò è stato senza dubbio vero nel passato, determinando il consolidamento di posizioni dominanti che neanche i recenti processi di liberalizzazione in Europa hanno saputo rimuovere in profondità.

Tali fattori hanno fatto sì che oggi il segmento upstream di questa filiera risulti estremamente concentrato e caratterizzato da una presenza pubblica diffusa. Va poi tenuto presente che il trasporto del gas naturale in forma liquida (che potrebbe favorire una certa concorrenza nella fase di approvvigionamento), risulta ancora poco utilizzato sia per le difficoltà legate alla costruzione di impianti di liquefazione e rigassificazione, sia per i tempi e i costi legati al trasporto su nave, con la conseguenza che questa tecnologia è competitiva solo su distanze elevatissime e/o ove il trasporto tramite gasdotto non risulti fattibile. Di fatto, la vera concorrenza tra imprese di approvvigionamento può avvenire

solo laddove sono presenti le infrastrutture per il trasporto del gas, e ciò naturalmente restringe lo spazio competitivo per ogni data area geografica. Pertanto, la scarsità di imprese concorrenti viene acuita dalla scarsità delle (costose) infrastrutture, necessarie per far competere effettivamente tutti i soggetti: alla concentrazione su scala globale si somma quindi la difficoltà di far sì che almeno le (poche) imprese esistenti possano competere sui vari mercati.

In molti casi, per ragioni esaminate in altre sezioni di quest'opera, il numero delle imprese può risultare limitato anche sul lato della domanda. In parte ciò può derivare da 'monopoli di reazione', in parte (e si tratta dell'altra faccia della stessa medaglia) dal fatto che, a fronte di una forte presenza pubblica sul lato dell'offerta, ve ne sia un'altra altrettanto forte su quello della domanda. Per tali ragioni, i rapporti commerciali a livello internazionale poggiano su strutture di mercato fortemente politicizzate, simili a monopoli bilaterali. Inoltre, come appena ricordato, per consentire l'incontro tra domanda e offerta è necessaria la costruzione di infrastrutture (gasdotti o impianti di liquefazione e di rigassificazione) che oltre a essere estremamente costose sono (almeno nel caso dei gasdotti) anche idiosincratiche, nel senso che la loro utilità dipende dalla specifica relazione che lega i soggetti contraenti. Tutto ciò non rappresenta certo una premessa favorevole allo sviluppo della concorrenza su questi mercati.

I rischi e l'elevato importo di investimenti che legano in modo molto specifico i soggetti contraenti spiegano la presenza, nel segmento di mercato dell'approvvigionamento, di forme contrattuali piuttosto (anche se non interamente) peculiari del settore del gas. La principale tipologia contrattuale, su cui vale la pena di soffermare l'attenzione, è nota come contratto *take or pay*, e si caratterizza per la presenza di un quantitativo minimo di gas[1] che l'acquirente si impegna a pagare ogni anno per un elevato numero di anni (i contratti di questo tipo sono spesso trentennali), indipendentemente dal ritiro effettivo di tale ammontare. Il pagamento corrispondente (in genere predeterminato con meccanismi di indicizzazione) si configura quindi per l'acquirente come un costo fisso, spesso di proporzioni ingenti. Oltre a tale quantitativo, l'acquirente può ritirare quantità ulteriori di gas a un prezzo predeterminato, o calcolato con una formula nota *a priori*, spesso legata al prezzo a pronti del gas che si stabilisce al momento del ritiro.

Tipiche di questo contratto sono poi la clausola cosiddetta di *make up*, che consente di ritirare in un anno successivo una parte del quantitativo minimo che l'acquirente ha deciso di non ritirare in un determinato anno, e la clausola di *carry forward*, che viceversa consente di anticipare il ritiro di quantitativi previsti per gli anni successivi a condizioni largamente predeterminate.

Questa struttura contrattuale consente quindi al proprietario del gas alla sorgente di evitare il rischio che il gas non trovi un acquirente finale. Tale rischio ricade interamente (per l'ammontare minimo contrattuale) sull'acquirente, il quale dovrà a sua volta tutelarsi in modo opportuno nei suoi rapporti con il mercato finale. Si noti che, se il pagamento legato al quantitativo minimo fosse predeterminato senza meccanismi di indicizzazione, l'acquirente, attraverso tale contratto, potrebbe coprirsi dal rischio connesso alle variazioni di prezzo; se invece il pagamento è indicizzato, l'acquirente viene esposto anche a possibili aumenti di prezzo, con un rischio che varia a seconda dei meccanismi di indicizzazione effettivamente introdotti.

La giustificazione (teorica, ma non solo[2]) di questa struttura contrattuale è riconducibile alla presenza di investimenti idiosincratici sostenuti dal proprietario del gas alla sorgente, il quale per vendere il gas deve talvolta costruire gasdotti, cioè infrastrutture specificamente dedicate alle transazioni con acquirenti specifici. A tale giustificazione, che non risulta del tutto infondata, si può però obiettare che il costo dell'infrastruttura potrebbe essere sostenuto dall'acquirente, oppure potrebbe essere ripartito opportunamente tra le due parti del contratto, configurandosi comunque come una forma di quasi-integrazione, per il tramite di accordi altamente complessi che legano le parti e limitano il loro ricorso al mercato. La forma di ripartizione del rischio contemplata da questo tipo di contratto sembra allora riconducibile soprattutto al potere contrattuale relativo delle parti, ove il proprietario del gas ha in genere la possibilità di imporre condizioni che l'acquirente può essere costretto ad accettare (ciò può valere anche in senso contrario, nel caso in cui ci si trovi in una situazione di mercato del compratore e non, come in genere avviene, del venditore).

In un mercato come quello dell'approvvigionamento di gas, caratterizzato da situazioni di estrema rigidità nelle infrastrutture, risulta particolarmente utile raggiungere una maggiore flessibilità attraverso strumenti che consentono un più agevole bilanciamento della domanda e dell'offerta, al fine di promuovere una situazione di equilibrio effettivo. La presenza di un operatore neutrale all'interno dei processi di scambio è allora da ritenersi assai desiderabile qualora offra la possibilità di rinegoziare un contratto di lungo periodo (come un contratto di tipo take or pay) trasformandolo in una sequenza di contratti a breve: è questo il caso in cui viene esplicitamente prevista la figura di un gestore indipendente, in grado di offrire alle parti condizioni di servizio trasparenti.

[1] Questo quantitativo è tipicamente stato dell'ordine del 70-80% del quantitativo massimo annuale.

[2] Per una rassegna della letteratura teorica a riguardo e del dibattito di policy si rinvia a Creti e Villeneuve, 2004.

Tra i servizi offerti da un tale soggetto possono essere fatti rientrare vari esempi, che vanno dalla basilare funzione di stoccaggio fino ai più moderni sistemi di commercio *on line*. La tipologia di servizi che ha raggiunto il maggior successo sia nella pratica degli scambi, sia nelle proposte di revisione dell'attuale struttura del mercato è il cosiddetto *hub*, che cerca di riprodurre nel settore del gas le condizioni di una borsa merci replicandone i potenziali vantaggi, quali, per esempio, la possibilità di fare acquisti e vendite a pronti (*spot*) allo scopo di compensare in qualche misura la limitata disponibilità di stoccaggio.

Il commercio all'ingrosso di gas avviene dunque tramite contratti bilaterali, ma può anche appoggiarsi ai suddetti hub. Questi sono in genere centri di scambio organizzati che associano a contrattazioni finanziarie spot anche un punto di consegna fisica della merce. La presenza di mercati organizzati di questo genere, riferiti alle transazioni fisiche vere e proprie oppure a quelle puramente finanziarie, presenta l'evidente vantaggio di consentire agli operatori di effettuare operazioni di copertura (*hedging*) del rischio legato alle oscillazioni dei prezzi nel caso in cui le quantità acquistate tramite contratti a prezzo predeterminato non soddisfino pienamente le esigenze dei clienti che si vogliono rifornire. Inoltre, nel caso di contratti di lungo periodo indicizzati, la presenza di centri di scambio organizzati consente agli operatori di disporre di un punto di riferimento (idealmente) trasparente e non manipolabile al quale ancorare eventuali meccanismi di indicizzazione.

Gli hub possono essere virtuali oppure fisici. Un hub virtuale è un mercato (anche telematico) nel quale operatori che hanno la disponibilità di gas (tramite controllo di giacimenti oppure attraverso contratti di acquisto) lo cedono a coloro che hanno (o contano di avere) la possibilità di venderlo a loro volta (ovvero l'intenzione di consumarlo direttamente). Una funzione di questo genere lascia aperta la questione della consegna fisica del gas, il che non è certo un aspetto banale, considerata la limitata disponibilità di infrastrutture di trasporto e la difficoltà di accedere alle stesse. Questo problema non sussiste invece (o può essere gestito in modo molto più diretto) negli hub fisici, generalmente collocati in prossimità dei principali nodi di interconnessione tra le reti di trasporto e dotati di impianti di stoccaggio assai consistenti, che cercano di garantire non solo la copertura finanziaria ma anche la consegna del bene oggetto della transazione.

Nel mercato del gas, pertanto, sussiste un'importante distinzione fra le tipologie di servizi offerti: da un lato si hanno i servizi accessori ai mercati virtuali, dall'altro i servizi che tradizionalmente si accompagnano al mercato fisico del gas, con la figura dell'hub a fare da collante tra le due parti.

I servizi virtuali possono essere di diversi tipi:

- *peaking*, servizio di vendita a breve termine al quale si ricorre per fare fronte a fluttuazioni improvvise della domanda;
- *gas sales*, servizio di vendita di gas offerto anche quando le contrattazioni negli hub sono svolte telematicamente;
- *title transfer*, trasferimento della titolarità di uno specifico pacchetto gas, con transazioni anche esclusivamente telematiche;
- *electronic trading*, servizio tramite cui acquirenti e venditori possono connettersi direttamente all'hub facilitando la negoziazione diretta;
- servizi finanziari, offerti con la costruzione di indici di prezzo e la predisposizione di prodotti derivati predefiniti, con i quali viene stimolata la liquidità negli scambi e aumentata la copertura del rischio per gli operatori;
- servizi di supporto, offerti ai partecipanti alle attività dell'hub, quali servizi amministrativi, servizi di *risk management*, consulenza e attività di *clearing house*.

I servizi correlati al mercato fisico del gas offerti presso gli hub consistono generalmente in attività di trasporto e soprattutto di stoccaggio, e presentano la caratteristica di essere legati a quelli normalmente connessi all'utilizzo tradizionale delle infrastrutture per periodi di tempo più brevi. I principali sono quelli indicati di seguito:

- *wheeling*, servizio di trasporto tra gasdotti correlati attraverso lo stesso hub;
- *parking*, servizio di stoccaggio a breve termine di gas naturale;
- *loaning*, servizio di stoccaggio a breve in cui, a differenza del servizio di parking, l'hub anticipa modiche quantità di gas che successivamente verranno restituite;
- bilanciamento, accordo a breve per fare fronte a temporanee situazioni in cui si verifica uno squilibrio, spesso offerto insieme al parking e al loaning;
- stoccaggio, servizio di tipo tradizionale offerto a medio e lungo termine;
- compressione, servizio che si rende necessario per effettuare trasferimenti tra gasdotti eserciti a diversa pressione e che in alcuni casi viene offerto separatamente dal servizio di trasporto;
- trasferimento *hub-to-hub*, servizio di scambio tra diversi centri di mercato in cui si ha il prelievo in un hub dopo l'immissione effettuata su un altro.

Gli ultimi decenni sono stati caratterizzati da uno sviluppo dimensionale e numerico degli hub (si pensi, per esempio, all'accordo stipulato nel 2005 tra APEx, Endex e Fluxys per sviluppare un hub all'avanguardia a Zeebrugge in Belgio). È da rilevare come ciò sia avvenuto non tanto sotto l'impulso delle autorità di regolamentazione, quanto, soprattutto, su iniziativa delle

compagnie private di trasporto del gas naturale. Sebbene tali iniziative non abbiano sempre prodotto i risultati desiderati (sia a causa della difficoltà di ottenere la liquidità necessaria ad alimentare il mercato, sia per la tendenza radicata a mantenere segrete le informazioni di mercato), è indubbio che le prospettive offerte dallo sviluppo del mercato in generale e degli hub in particolare siano considerate dalla maggior parte degli addetti ai lavori estremamente allettanti.

Le infrastrutture

Come si è già detto, per collegare domanda e offerta di gas sono necessarie grandi infrastrutture, e queste possono essere ricondotte a tre tipologie principali: due riguardanti le reti di grande trasporto e una relativa alle attività di stoccaggio.

La prima tipologia infrastrutturale è riferita alla rete di gasdotti che collegano i giacimenti ai consumatori finali. Si tratta delle grandi reti, opportunamente magliate, nelle quali il gas viene trasportato grazie alla pressione mantenuta da appositi dispositivi. Si è quindi in presenza di una rete (ad alta o bassa pressione) che rappresenta un tipico elemento di monopolio naturale. Quale sia il confine tra rete nazionale di trasporto[3] e rete locale di distribuzione è per altro in buona misura arbitrario.[4]

La seconda tipologia riguarda le strutture di rigassificazione (alle quali devono corrispondere impianti di liquefazione nei paesi di origine) che in numerosi paesi rappresentano un'alternativa ai collegamenti diretti ai giacimenti. Tramite queste strutture, il gas viene liquefatto all'origine, immesso in navi e infine scaricato in forma liquida presso gli impianti di rigassificazione, generalmente collocati in prossimità delle coste. Gli impianti di rigassificazione rappresentano quindi un'alternativa ai grandi gasdotti internazionali, anche se a loro volta richiedono una connessione alle reti di gasdotti interne ai diversi paesi.

Gli impianti di rigassificazione sono tipicamente di grandi dimensioni e generano quindi significative economie di scala. Inoltre, la necessità di costruirli in vicinanza della costa acuisce i problemi ambientali che sorgono con la costruzione di grandi strutture industriali: ciò comporta che il numero dei rigassificatori risulta limitato (anche se crescente) e che la costruzione di nuovi impianti sia spesso considerata indesiderabile, almeno dal punto di vista ambientale.[5] Per tali ragioni, questi impianti, pur non essendo classificabili in senso stretto come elementi di monopolio naturale, sono considerati quanto meno *essential facility*, e potrebbero quindi essere soggetti a un regime di accesso regolamentato simile a quello adottato (come si vedrà in seguito) per le grandi reti di trasporto.

Un ragionamento simile vale per il terzo tipo di infrastrutture presente nel settore, ovvero gli impianti di stoccaggio. Come è noto, il gas può essere immagazzinato, anche se a condizioni e in siti particolari, e ciò è essenziale per consentire a un fornitore di servire la sua clientela: infatti la domanda varia continuamente in funzione del prelievo dei consumatori, determinando oscillazioni non prevedibili con precisione assoluta. È dunque indispensabile la disponibilità di siti nei quali il fornitore possa immagazzinare il gas e immetterlo poi nella rete quando viene richiesto. La necessità di modulare l'offerta riguarda non solo le oscillazioni di breve periodo, ma anche le necessità di più lungo periodo, come, per esempio, la costituzione di scorte che consentano di dare sicurezza e continuità alle forniture di un paese, cosa quanto mai opportuna considerata la limitatezza del numero dei punti di prelievo e la collocazione di gran parte dei giacimenti fuori dai confini di una nazione.

I siti dedicati allo stoccaggio devono avere caratteristiche geofisiche estremamente precise e sono quindi presenti in numero estremamente limitato. Anche queste sono strutture essenziali all'accesso al mercato, e quindi allo sviluppo della concorrenza, e presentano pertanto uno status di essential facility, con le già ricordate caratterizzazioni riguardanti le condizioni di accesso.

Va tra l'altro sottolineato che i siti di stoccaggio sono senza dubbio più essenziali degli impianti di rigassificazione. È infatti inconcepibile il funzionamento del settore del gas senza strutture di stoccaggio a disposizione di chi debba rifornire la clientela finale, mentre, al contrario, l'assenza (o la non disponibilità) di impianti di rigassificazione è del tutto possibile. In Italia, per esempio, al 2005 era presente un solo impianto predisposto per questa attività. Una regolamentazione che garantisca

---

[3] È appena il caso di ricordare come in realtà, al fine dello sviluppo della concorrenza in un paese, rilevino in misura estrema anche le reti di trasporto internazionali, che, nel particolare caso italiano, costituiscono un collo di bottiglia di estrema importanza. Il nodo principale a riguardo è che non risulta chiaro quale autorità possa avere giurisdizione su tali reti, con la conseguenza che spesso queste sono prive di un'efficace regolazione.

[4] Ciò è vero in tutti i settori a rete, ove la distinzione tra il livello locale e il livello nazionale è lasciata a determinazioni puntuali senza che i criteri siano del tutto ovvi. Nel settore elettrico italiano la definizione della rete di trasmissione nazionale è data per via normativa, mentre nel settore del gas tale distinzione ancora manca, il che aumenta l'arbitrarietà della situazione.

[5] Ovviamente a riguardo si enfatizza uno dei tanti conflitti tra obiettivi di politica della concorrenza e di politica energetica, da un lato, e obiettivi di politica ambientale, dall'altro. Mentre sotto il primo profilo la creazione di rigassificatori potrebbe essere estremamente desiderabile, sotto il secondo profilo, soprattutto dal punto di vista delle comunità locali, la situazione è opposta. Un altro modo di leggere la situazione potrebbe essere quello di sottolineare come in realtà spesso interessi particolari possano frapporsi al perseguimento di interessi dell'intera comunità.

l'accesso a tutti i soggetti è dunque indispensabile per le strutture di stoccaggio, ma non per gli impianti di rigassificazione. La qualificazione di questi ultimi come essential facility è quindi una determinazione chiaramente pro-concorrenziale e non corrisponde a una esigenza di carattere puramente tecnico.

La vendita

Nel settore del gas, il rapporto con il cliente finale può essere visto come un segmento autonomo di creazione di valore, concettualmente separato da quello delle infrastrutture e dell'approvvigionamento all'ingrosso. Tra l'altro, la relazione tra questi diversi segmenti è assai stretta: da un lato, per vendere il gas agli utenti finali è necessario che questi siano allacciati a una rete di gasdotti di distribuzione; dall'altro, è fin troppo ovvio che per vendere il gas occorre averne la disponibilità, e ciò significa poter acquistare il gas all'ingrosso per poi rivenderlo al dettaglio. A sua volta ciò richiede un contratto diretto con chi abbia i giacimenti di gas (o chi utilizzi gli impianti di rigassificazione), oppure che chi dispone della fornitura all'ingrosso di gas sia interessato a venderlo a terzi invece che intervenire direttamente sul mercato finale.

Data la natura del gas, la relazione che si stabilisce tra venditore e utenza finale è di natura prettamente finanziaria. Il bene in questione, seppure non omogeneo all'origine del processo, lo diviene alla fine, dopo essere stato immesso nei gasdotti in condizioni del tutto standardizzate, o quanto meno alla fine del processo presenta caratteristiche calorifiche che possono essere misurate e valutate in modo da consentire contratti del tutto standard. Inoltre, una volta immesso nella rete, il gas si mescola ad altre forniture di gas di provenienza diversa, e ciò avviene in modi non agevoli da prevedere e misurare, cosicché chi preleva gas dalla rete non può sapere con certezza da quale operatore sia stato immesso. Pertanto, con riferimento alla vendita di gas, si parla non tanto della consegna fisica di determinate quantità, quanto, piuttosto, di un rapporto contrattuale tra chi preleva un determinato quantitativo di gas dalla rete e chi è pronto a reimmettere nella rete la medesima quantità di gas. Tali condizioni contrattuali riguardano soprattutto il prezzo, ma possono includere anche una serie di servizi post-vendita o modalità di gestione dell'efficienza energetica.

Va considerato poi che, almeno per i piccoli clienti, esistono legami potenzialmente importanti tra l'acquisto del gas e l'acquisto di altri servizi di pubblica utilità. La vendita di gas, che implica, come si è già detto, una relazione soprattutto di carattere finanziario, può essere legata in vari modi alla vendita di elettricità, acqua o altro nel quadro di una strategia multiservizio (detta anche di *multi utility*). Ciò rinvia allora al tema di eventuali legami tra il settore del gas e altri settori. I legami tecnologici risultano essere abbastanza deboli (le reti hanno natura diversa, anche se la manutenzione delle stesse potrebbe trarre beneficio da una diversificazione delle imprese che vi operano), mentre quelli commerciali sembrano assumere maggiore spessore, con una serie di implicazioni riguardanti la regolamentazione antitrust (Polo e Scarpa, 2003a).

6.1.2 La ridefinizione dei confini del monopolio

Nel settore del gas esistono ottime motivazioni che giustificano un'integrazione verticale delle filiere, ma vi sono ragioni altrettanto valide per ritenere opportuna una separazione dei diversi segmenti. Quando si parla di separazione (o, nel gergo delle direttive europee del settore energetico, *unbundling*) si possono in realtà evocare diverse modalità, con implicazioni differenti, che assumono una rilevanza particolare soprattutto nel momento in cui qualcuna di queste attività viene gestita in regime di monopolio o costituisce un collo di bottiglia nel sistema, tanto da essere qualificata come essential facility.

Un primo tipo di separazione richiede una contabilità separata per le diverse attività. Con la separazione contabile, anche se la direzione strategica e organizzativa delle varie attività resta affidata agli stessi soggetti, è possibile mantenere un quadro distinto dei costi imputabili ai diversi segmenti di attività. Un secondo tipo di separazione (detta legale) richiede invece che attività diverse rimangano in capo a entità legalmente distinte (diverse società), in modo che la separazione contabile non resti un fatto puramente formale, e che quindi risulti più difficilmente aggirabile. Inoltre, la presenza di società differenti e (come si auspica) di responsabilità manageriali distinte, potrebbe assicurare anche una gestione separata delle varie linee di business e impedire quindi che la gestione di una attività risulti finalizzata alla massimizzazione dei profitti congiunti.

Tale obiettivo può essere in realtà conseguito in modo convincente solo in presenza di una separazione proprietaria tra le diverse attività, in modo che esse facciano riferimento a gruppi di azionisti differenti e con interessi disgiunti. Solo questo sembra essere l'assetto societario in grado di assicurare il fine ultimo della separazione tra attività, vale a dire una gestione del tutto indipendente del segmento che opera in condizioni di monopolio. Come rovescio della medaglia, la separazione comporta la mancanza di coordinamento delle azioni intraprese dai gestori delle diverse attività. Se questa mancanza di coordinamento implica l'assenza di collusione, è anche vero che può produrre alcune inefficienze gestionali con implicazioni potenzialmente rilevanti, soprattutto in settori delicati quali quelli energetici.

Il tema della separazione tra attività si lega poi all'esigenza di generare livelli di investimento ottimali (il

cosiddetto problema di *hold up*) in situazioni nelle quali chi investe non ha accesso diretto alla clientela, se non appoggiandosi a una rete il cui ingresso dipende dal modo in cui sono disegnate le regole di mercato. A riguardo, va rilevato come l'integrazione verticale tra chi possiede la rete e chi la usa per vendere il gas ha effetti positivi sugli investimenti dell'impresa integrata, ma effetti negativi rispetto ad altre imprese che usino (o desiderino usare) la rete per vendere il loro gas in concorrenza con il proprietario della rete stessa. In questo senso, il problema di hold up viene superato se oltre all'integrazione verticale vi è anche integrazione orizzontale e quindi la rete viene utilizzata solo dal suo proprietario. Allo stesso modo, il problema non sembra pressante in presenza di totale separazione verticale della rete, nel senso che in questo caso il gestore della rete risulta neutrale rispetto alla concorrenza. Forme ibride, che vedano il proprietario/gestore della rete integrato verticalmente con uno dei concorrenti nella vendita, sono quelle meno in grado di garantire chi effettua gli investimenti.

6.1.3 Le scelte strutturali e i driver del cambiamento

In presenza di effetti potenzialmente contrastanti, non stupisce constatare che diversi paesi abbiano effettuato scelte differenti, e che queste scelte abbiano avuto una loro evoluzione nel tempo, a seconda del peso che le diverse questioni hanno assunto in diversi periodi. Storicamente, il settore del gas è stato caratterizzato da importanti posizioni di monopolio verticalmente integrato, ed è allora particolarmente interessante esaminare le principali esperienze che prima di altre hanno cercato di introdurre elementi di concorrenza nel settore, aprendo in tal modo la strada alle successive riforme nell'Unione Europea.

L'evoluzione del settore del gas negli Stati Uniti

La situazione del settore del gas negli Stati Uniti dell'Ottocento va analizzata tenendo ben presente il clima che in quegli anni si respirava a livello di scuole di pensiero economico. La Costituzione americana fu scritta quando le teorie del *laissez faire* di ispirazione smithiana si stavano affermando in tutto il loro vigore innovativo: tuttavia, nonostante il predominio culturale di tali teorie, il settore venne organizzato secondo principi assai differenti. Infatti, le prime compagnie attive nel mercato del gas in quel periodo necessitavano di ingenti investimenti di capitale per la costruzione di impianti per la lavorazione della materia prima e per la creazione di una rete capillare di gasdotti: si rese quindi necessaria la cessione di licenze di vendita in esclusiva al fine di remunerare il rischio di investimento (considerato elevato) nel settore. I primi elementi di monopolio erano quindi legati alla copertura del pesante rischio imprenditoriale.

Il settore conobbe una rapida crescita verso la metà del 19° secolo: le compagnie che vi operavano cominciarono a essere considerate buone opportunità di investimento, e la licenza di vendita in esclusiva venne considerata un fattore decisivo per il reperimento dei capitali. Gli organismi governativi, comunque, cominciarono a convincersi che la tipologia di mercato delineatasi necessitava dello sviluppo di una proprietà municipale oppure dell'imposizione di regolamenti sulle compagnie private, in quanto la situazione dal punto di vista del consumatore era considerata inutilmente onerosa.

I primi tentativi di regolazione furono generalmente piuttosto inefficaci, malgrado la creazione di numerose agenzie (il Massachusetts Board of Gas Commissioners, istituito nel 1885, fu la prima agenzia statale) con il potere di regolare, tramite leggi e regolamenti, l'operato delle compagnie attive nel settore del gas e in quello nuovo dell'energia elettrica, al fine di salvaguardare l'interesse pubblico: ciononostante dal 1907 in poi tutti gli Stati dell'Unione cominciarono a dotarsi di commissioni di controllo (Busby, 1999).

Alla fine della Seconda Guerra Mondiale il mercato del gas naturale conobbe un ulteriore, rapidissimo sviluppo, dovuto alla sopravvenuta disponibilità di giacimenti nel nordest degli Stati Uniti, nonché alla crescita del reddito nella stessa area: la domanda divenne così sostenuta da poter essere soddisfatta solo con la costruzione e la messa in opera di nuovi gasdotti. Lo scopo che si prefiggevano questi primi tentativi di regolamentazione del mercato del gas era duplice: da un lato, si voleva garantire agli utenti finali il rispetto di determinati standard qualitativi commisurati alle tariffe richieste; dall'altro, si cercava di consentire agli investitori di ricevere profitti equi per i loro servizi. I driver del cambiamento furono l'ampia disponibilità del prodotto dal lato dell'offerta, la crescente pressione dal lato della domanda verso prezzi più ragionevoli e una più diffusa disponibilità del bene.

Oltre al livello statale, ove si contavano diverse iniziative ai fini della regolamentazione, assunse poi particolare importanza la presenza di controlli federali, attuati dalla Commissione Federale per l'Energia (FPC, Federal Power Commission) costituita nel 1920 con il compito specifico di regolare l'attività dei gasdotti che attraversavano più Stati. Il fine di questi controlli era di regolamentare il flusso di gas naturale e di fissare prezzi e tariffe. A tal fine, alla FPC fu consentita la facoltà di porre il veto sui contratti di trasporto e approvvigionamento, di assegnare licenze di vendita a imprese private e di disciplinare le modalità attraverso cui la vendita stessa si sarebbe dovuta svolgere. La Commissione poteva poi richiedere alle imprese attive nel settore rendiconti periodici delle attività con lo scopo di

monitorare lo sviluppo del mercato e, *last but not least*, preservare le riserve di gas naturale ponendo un tetto ai prelievi annui possibili.

Nel 1938, la legge sul gas naturale (Natural Gas Act) trasformò la FPC (il cui potere formale era in realtà assai limitato, e i cui interventi si scontravano pertanto con numerose obiezioni) in un organismo dotato di maggiori poteri, la Federal Energy Regulation Commission (FERC), a cui furono infatti attribuiti alcuni compiti specifici quali:

- regolare il flusso del gas fra Stati differenti;
- fissare i tassi e le tariffe e approvare i contratti per il trasporto del gas naturale;
- rilasciare i certificati (per le imprese richiedenti) che affermassero la pubblica utilità del servizio offerto e consentissero quindi alle imprese di usufruire di gasdotti interstatali, richiedendo però che le compagnie operanti si impegnassero a offrire il gas naturale e i servizi correlati alle giurisdizioni locali dei territori attraversati da questi gasdotti;
- predisporre un sistema comune di contabilizzazione per le compagnie operanti su gasdotti che attraversavano più Stati, al fine di poter controllare più agevolmente l'operato delle stesse;
- richiedere rapporti periodici (come condizione per consentire alle imprese operative di proseguire l'attività) al fine di monitorare l'amministrazione del servizio di trasporto attraverso i gasdotti;
- offrire un'attività consultiva di supporto, volta a garantire il mantenimento delle riserve di gas naturale.

La FERC assunse quasi tutte le mansioni più rilevanti della FPC e inoltre, forte dei maggiori poteri di cui era stata dotata, richiese ben presto che i proprietari di gasdotti consentissero il trasporto, sulle loro linee, di gas proveniente anche da differenti fonti (realizzando così una forma di *third party access*), promuovendo un notevole cambiamento nelle relazioni venditore-acquirente che si erano venute a consolidare in passato. Le compagnie operanti nel settore del gas naturale sono state in seguito sottoposte a ulteriori controlli, quali:

- controlli di carattere ambientale, stabiliti con il Clean Air Act, volti a preservare l'aria da un eccessivo inquinamento;
- controlli municipali, o a carattere locale, in base ai quali i privilegi di franchigia devono sottostare ai regolamenti promulgati nelle loro aree di esercizio, solitamente gravati dalla presenza di una tassa;
- controlli da parte di commissioni regolatorie statali, con poteri simili a quelli dei controlli federali, ma solitamente rivolti a situazioni straordinarie in cui la supervisione garantita dalla giurisdizione federale non è sufficiente;
- controlli di sicurezza, volti ad assicurare il pieno rispetto delle norme riguardanti le attività inerenti al commercio del gas naturale;
- controlli volti ad assicurare il rispetto della normativa antitrust, invocata in presenza di posizioni dominanti e di comportamenti volti a limitare l'ingresso e l'attività di nuovi operatori.

Il mercato americano del gas naturale, considerata anche la particolare configurazione politica di tipo federalista degli Stati Uniti, risulta quindi caratterizzato da una regolamentazione assai articolata e complessa. La struttura piramidale di questi controlli dovrebbe comunque garantire un certo grado di compenetrazione fra i vari organismi deputati a garantire l'equità e l'efficienza delle operazioni poste in essere, e prevenire l'insorgere di situazioni negative quali l'emergere di posizioni dominanti e di intese tra imprese che potrebbero pregiudicare il funzionamento del libero mercato.

Il livello di regolazione federale, anche se importante, non presenta peraltro un peso tale da comportare interventi strutturali Stato per Stato, cosicché la varietà degli assetti scelti in diverse parti degli Stati Uniti è notevole. Proprio la struttura federale e la grande autonomia degli Stati rendono possibili situazioni molto differenziate, cosa, come si vedrà, non dissimile da quanto si verifica anche nell'Unione Europea.

La riforma nel Regno Unito

La privatizzazione del settore del gas ebbe luogo nel Regno Unito nel 1986 e fu caratterizzata da una grande velocità nello svolgimento delle operazioni previste, al punto che la rapidità con la quale queste ultime vennero realizzate fu oggetto di critiche da parte di enti quali l'Energy Committee, di società private di consulenza e di osservatori indipendenti. Il Governo inglese cedette l'industria del gas per intero, senza i frazionamenti effettuati nel settore elettrico e senza applicare efficaci regolamentazioni o limitazioni ai comportamenti delle imprese già presenti sul mercato (*incumbent*). Si trattò della seconda (e ultima) industria statale a essere venduta come se si trattasse di un'impresa singola (due anni dopo la privatizzazione di British Telecom) e senza porre in essere misure pro-competitive di alcun tipo.

L'industria britannica del gas era stata inizialmente nazionalizzata nel 1949, agglomerando in un'unica impresa statale una pluralità di compagnie private a livello locale: dal 1949 al 1972 gli enti strutturati su base regionale, su cui era stata organizzata la nuova entità, furono sottoposti alla regolamentazione governativa con l'obiettivo di stabilire prezzi, investimenti e politiche finanziarie. Nel 1972, con l'immissione sul mercato del gas proveniente dal Mare del Nord, fu decisa la fusione di tutti gli enti in un unico organismo, denominato British Gas corporation (BG), con una caratterizzazione più marcatamente imprenditoriale che ben si adattava alla duplice funzione che gli era richiesta, quella cioè di svolgere il ruolo di importatore e distributore di gas per il paese. Nei primissimi giorni della nazionalizzazione, il settore

del gas si trovò a competere con il mercato del carbone (una fonte energetica che allora risultava decisamente più economica) e con la novità (per quel periodo) rappresentata dall'energia elettrica. Nonostante la spinta concorrenziale di queste fonti energetiche, ci furono due fattori che contribuirono in maniera decisiva alla profittabilità del settore del gas: la possibilità di creare con la nazionalizzazione una struttura di trasporto unica ed efficace in grado di abbattere i costi e il fatto che, grazie alle politiche governative, furono introdotti ulteriori sistemi di controllo dei costi in fase di produzione e di trasporto (Waddams Price, 1997).

Le forme di controllo del prezzo applicate in quegli anni dal governo possono essere viste come interventi sul costo marginale, anche se suscitarono molte polemiche in quanto era opinione comune che stabilire con certezza un prezzo equo quando il margine di guadagno è incerto presentasse una certa difficoltà. Comunque, il monopolio della distribuzione garantiva un abbattimento dei costi che risultava abbastanza in contrasto con la crescita del prezzo del gas dovuta all'adozione della politica del costo marginale. Uno degli aspetti più importanti nell'adozione del prezzo risiedeva nella definizione di un cosiddetto 'premio di mercato': gli utenti, con l'esclusione dei grandi gruppi industriali, dovevano pagare una cifra maggiore di quanto sarebbe stato imputabile all'effettivo utilizzo o costo dell'energia.

Inoltre l'industria del gas patì in maniera considerevole la dicotomia fra il desiderio governativo di non imporre un sistema di leggi troppo dettagliato e la sua politica di intervento anche in settori più ristretti. Come per tutte le industrie nazionalizzate, infatti, anche nel settore del gas il prezzo applicato fu tenuto forzatamente basso dai due schieramenti che si avvicendavano al governo (conservatori e laburisti) allo scopo di contenere i rischi di una crescita dell'inflazione. Ciò nonostante, nel 1980, le stesse politiche di controllo dei prezzi portarono (per certi versi paradossalmente) a un aumento dei prezzi a seguito di due azioni che causarono una grossa sofferenza al settore.

La prima di queste fu l'imposizione di un aumento dei prezzi al consumo per uso domestico pari a circa il 30% per un periodo di tre anni a partire dal 1980, mentre la seconda consisteva nel ribasso del prezzo applicato ai piccolissimi consumatori e a coloro che invece avessero superato una determinata soglia di consumo: è facile intuire come questa seconda manovra, in realtà, aiutasse soprattutto i grossi consumatori, e per tale motivo venne a lungo considerata ingiustificata e politicamente inappropriata. Entrambi gli esempi sono emblematici del tipo di manovre applicate dai governi succedutisi in quel periodo, manovre improntate a un controllo molto fine dei prezzi e che lasciavano poco spazio all'azione dei meccanismi di mercato per il perseguimento dell'efficienza.

I driver del cambiamento: il ritorno al privato

All'inizio degli anni Ottanta, alcune forze politiche iniziarono a premere per un ritorno al privato dell'industria del gas sulla base di forti motivazioni, la più immediata delle quali riguardava lo stato finanziario in cui si trovava il settore dopo la nazionalizzazione, giudicato quantomeno imbarazzante. Questa richiesta nasceva anche come reazione agli aumenti del prezzo del gas giudicato esoso agli occhi dell'opinione pubblica (va ricordato che poco prima era stato deciso un aumento del prezzo del gas per uso domestico di circa il 30% nell'arco di tre anni): in effetti i governi che si erano succeduti e i vertici della BG si trovavano in difficoltà nel definire una politica dei prezzi che doveva fronteggiare un duplice problema.

Da un lato, infatti, c'era la necessità di realizzare dei profitti in un settore estremamente promettente (vista soprattutto l'apertura dei nuovi giacimenti ma in contrasto con l'obbligo di non praticare prezzi di monopolio) e comunque di evitare le perdite legate all'amministrazione pubblica del mercato del gas. Una manovra riparatoria fu tentata con l'introduzione dei cosiddetti *scarcity premiums*, ossia di una imposta giustificata dallo sfruttamento e dall'utilizzo di una risorsa comunque non rinnovabile quale il gas: non sorprende il fatto che questo tentativo fu da molti giudicato inopportuno e intempestivo. Dall'altro lato, ciò che comunque urtava maggiormente l'opinione pubblica, era che un'impresa potenzialmente redditizia come la British Gas fosse in realtà incapace di sviluppare efficaci politiche di sfruttamento dei giacimenti del Mare del Nord. Mentre le relazioni annuali della British Gas evidenziavano la necessità di nuovi maggiori investimenti, in realtà si cercava di rendere la società autosufficiente e autonoma da stanziamenti governativi, magari lesinando sui finanziamenti necessari.

Una grossa parte di responsabilità per la presenza di queste contraddizioni, che generavano una situazione caotica e ingestibile, fu attribuita all'allora responsabile del settore, Dennis Rooke. La prima proposta per un ritorno alla gestione tramite un'impresa privata fu avanzata nel 1980, con il suggerimento (allora in via quasi informale) che la British Gas dovesse essere venduta: la proposta, però, ottenne la ferma opposizione sia del management sia dei lavoratori.

La proposta divenne più credibile quando fu inserita nel programma di privatizzazioni del Governo inglese, il più vasto e radicale mai realizzato da un paese europeo, e in particolare dopo che, nel 1984, fu avviata la privatizzazione di British Telecom, la prima grande *public utility* venduta a privati. Va tuttavia tenuto conto delle differenze intrinseche alle due imprese in esame: il settore delle telecomunicazioni, infatti, è soggetto a rapidi sviluppi tecnologici che consentono l'ingresso di diversi concorrenti, e la competizione anche in questo senso

rende poco necessaria la presenza (dominante) di un'impresa pubblica, che, anzi, può essere vista come un freno al progresso tecnologico. Ciò non vale per il mercato del gas, dove invece un ruolo chiave per il mantenimento di posizioni monopolistiche è svolto dall'utilizzo in via esclusiva della rete di gasdotti: solo nel 1982, infatti, l'Oil and Gas Act rese possibile l'utilizzo dei gasdotti (di proprietà della British Gas) anche a potenziali competitori, sebbene la stessa BG mantenesse ancora un potere sufficiente a scoraggiare l'ingresso nel mercato di qualsiasi compagnia privata.

La privatizzazione

La privatizzazione del settore fu comunque annunciata nel maggio 1985, generando un susseguirsi di eventi definito frenetico dalla stessa opinione pubblica inglese. Il motivo di maggior rilievo alla base della privatizzazione fu l'incapacità del Governo inglese di vendere con la rapidità desiderata la totalità della compagnia aerea British Airways: avendone previsto gli introiti nel bilancio dell'anno, e non riuscendo invece a procedere nella direzione preventivata, il Governo si trovò improvvisamente nella necessità di reperire un candidato alternativo per generare le entrate mancanti. La necessità di fondi e l'esigenza di reperirli rapidamente furono quindi i due fattori cruciali alla base della decisione di privatizzare il settore del gas: al fine di rendere più appetibile l'acquisto (in quanto la redditività del settore non era delle migliori) il Governo assunse un'ottica piuttosto cinica, rinunciando a tutelare in via preventiva il prezzo di vendita del gas e sacrificando così gli interessi dei consumatori sull'altare di una necessità di cassa immediata.

Il settore del gas, precedente la privatizzazione, era organizzato su dodici aree regionali: un organismo centrale (il Consiglio) gestiva l'intera rete nazionale lasciando le strutture regionali al management locale, cosicché i clienti finali continuavano a pagare il prezzo fissato dagli amministratori d'area, anche se questi erano comunque tenuti a seguire le direttive (entro determinati parametri di variabilità) imposte dal Governo. L'intento iniziale era quindi quello di mantenere pubblico l'organismo centrale (o al limite privatizzarlo attraverso la creazione di una compagnia sottoposta a regolamentazione) e di privatizzare le strutture regionali. Questa separazione del sistema di approvvigionamento da quello di distribuzione avrebbe reso possibile lo sviluppo del mercato nel settore del gas, fornendo grossi incentivi di profitto (con gasdotti comuni resi disponibili alle compagnie private sulla stessa base finanziaria) grazie agli scambi fra le nuove imprese che operavano sul mercato del gas nel Mare del Nord.[6]

Questa impostazione contrastava però con l'operato della British Gas, assai restia a fornire alle autorità di regolamentazione qualsiasi tipo di informazione sul prezzo di acquisto del gas. Il management della BG sembrava interessato soprattutto a mantenere intatta la propria posizione di egemonia anche a scapito degli interessi della nazione: Dennis Rooke (il *chief executive officier* di allora) chiarì che avrebbe cooperato solo se la compagnia fosse stata interamente venduta ed egli avesse potuto mantenere il controllo totale sulla stessa. Il risultato di questo contrasto di interessi fu la vendita della compagnia statale nella sua interezza, con l'unica eccezione di alcuni giacimenti offshore venduti separatamente. Il fallimento del tentativo di dividere l'industria del gas in segmenti separati creò notevoli problemi alle autorità di regolazione, sia perché si prevedeva che alcune aree del business sarebbero rimaste prive di regolamentazione, sia perché una struttura così integrata in senso orizzontale e verticale avrebbe reso notevolmente complesso il lavoro di regolazione.

La decisione presa dal Governo implicava che solo il 60% dei ricavi sarebbe stato soggetto a regolazione, con una distinzione fra le tariffe applicate agli utenti con consumi inferiori a 25.000 m^3 di gas all'anno (*regulated tariff*) e i contratti stabiliti volta per volta per i grandi utenti industriali. Pertanto, mentre le utenze domestiche e le piccole imprese erano protette dalla regolamentazione, i grossi gruppi industriali continuavano a usufruire di specifiche politiche di prezzo senza che alle autorità di regolazione fosse fornita alcuna conoscenza delle dinamiche sottostanti la determinazione del prezzo di vendita: era quindi facile intuire la presenza di un monopolio destinato a durare nel tempo.

In generale si può affermare che la privatizzazione del settore del gas sia stato un tentativo frettoloso del governo inglese per tappare un buco creatosi nei conti del bilancio pubblico, e che si sia tradotta in un'estrazione del surplus massimo dei consumatori e in un notevole profitto per le nuove imprese del settore a fronte di una apparente incapacità (anche strutturale) da parte delle autorità di regolamentazione di stabilire un efficiente sistema giuridico di tutela.

La regolazione

I dettagli della regolazione furono pubblicati nel dicembre 1985, con la formula stabilita per controllare i prezzi (il classico RPI-*x*, almeno come impianto di base[7]), ampiamente dibattuta sia a causa della sua complessità, sia per il ritardo con cui venne proposta. La tariffa applicata nel settore del gas era una tariffa uniforme,

[6] Sul disegno complessivo del sistema e sul delicato equilibrio tra concorrenza e regolazione, si rinvia, per esempio, a Waddams Price, 1994 e 1997.

[7] RPI (Retail Price Index) è il tasso di crescita dei prezzi al consumo (tasso di inflazione); *x* è il tasso di crescita di una variabile esogena (per esempio, il tasso di crescita della produttività) che l'autorità di regolamentazione fissa per un certo numero di anni.

suddivisa in mercati separati (regionali), e non prevedeva, contrariamente a quanto era avvenuto per le tariffe della British Telecom, una discriminazione di prezzo per fasce di utenze o per cicli stagionali. Oltre a questo, un altro problema consisteva nel fatto che una buona parte della materia prima veniva acquistata dai giacimenti nel Mare del Nord, i cui prezzi erano soggetti a notevole variabilità e, almeno in apparenza, completamente fuori dal controllo della British Gas. La formula applicata, in ogni caso, comprendeva anche due fattori aggiuntivi. Un fattore *K* (di difficile interpretazione effettiva) faceva riferimento alla previsione dei consumi futuri nell'anno e serviva a consentire l'aumento dei prezzi oltre il *price cap* di base; inoltre, un fattore *Y* rifletteva l'andamento dei prezzi del gas estratto dal Mare del Nord (e rappresentava quindi un fattore di *pass through*).

I compiti dell'autorità di regolamentazione, comunque, non si limitavano alla determinazione del price cap, con la distinzione fra costi di acquisto e altri, ma comprendevano anche azioni finalizzate a incoraggiare la competitività all'interno di questo nuovo mercato; tale compito era supportato anche dall'operato dell'organismo responsabile per il controllo delle fusioni e della formazione di monopoli tra imprese, il Monopolies and Mergers Commission (MMC). Entrambi gli organismi, vista la presenza di un monopolio e la relativa assenza di regolazione, svolgevano nel settore del gas un ruolo assai più prominente rispetto ad altri settori di mercato, anche se, ironia della sorte, è stata la discriminazione di prezzo in settori non regolati ad attirare l'attenzione di un ente come l'MMC. Questo organismo stabilì la presenza di un monopolio e l'esistenza di un abuso di potere di mercato: i rimedi che vennero adottati per correggere tali distorsioni del mercato includevano la pubblicazione periodica di informative contenenti i prezzi non negoziabili per i contratti e tariffe specifiche da applicare al settore del trasporto del gas, riservando comunque un 10% dei possibili nuovi clienti alle imprese entranti.

Gli avvenimenti successivi, con lo scorporo della rete di trasporto nazionale dalla British Gas e la successiva fusione con la rete di trasmissione elettrica, appartengono alla cronaca. La lezione che si può trarre dal caso inglese è quindi duplice. Riguardo alla transizione (cioè il passaggio dal settore pubblico a quello privato) si deve sottolineare come le decisioni prese vadano considerate all'interno del quadro macroeconomico e di politica di bilancio pubblico che si era creato in Gran Bretagna nella prima metà degli anni Ottanta. Riguardo invece all'assetto a regime (dopo la privatizzazione), il caso inglese ha evidenziato una capacità di correggere il tiro rispetto agli errori iniziali, anche se chiaramente lo scorporo di un ramo d'azienda da un'impresa già quotata sul mercato azionario è assai più problematico di qualunque intervento effettuato prima della privatizzazione.

6.1.4 La struttura e la regolazione possibili nell'industria del gas

Come si è visto, anche i paesi che spesso vengono indicati come i paladini della concorrenza e come casi esemplari nel campo della liberalizzazione hanno optato per strutture differenti, e in diverse fasi storiche hanno visto prevalere posizioni di volta in volta più o meno orientate al monopolio, alla concorrenza e a forme più o meno dirette di intervento pubblico. Le strade rivelatesi possibili e percorribili sembrano allora essere tante, e occorre quindi valutarne vantaggi e svantaggi, senza pregiudizi. Con riferimento agli assetti strutturali, le questioni principali riguardano da un lato le relazioni verticali tra imprese operanti in segmenti differenti e dall'altro l'assetto orizzontale, ovvero il livello di concentrazione all'interno di ciascun segmento.

Una strada possibile è quella del monopolio verticalmente integrato. Probabilmente si tratta di una opzione anche troppo estrema, che infatti nella maggior parte dei casi è temperata dalla presenza di una frangia di imprese, quanto meno nel segmento a valle. Gli elementi che invece nella maggior parte dei casi restano integrati tra loro, e la cui separazione incontra sempre le maggiori resistenze, sono l'approvvigionamento e la rete di trasporto.

È possibile la separazione verticale totale? E quali pro e contro possono identificarsi? Da un lato, si deve sottolineare come dal punto di vista tecnico i problemi di coordinamento verticale siano assai limitati (almeno nella fase di maturità del settore); al contrario del settore elettrico ove la non immagazzinabilità del bene rende difficoltoso l'equilibrio istantaneo tra domanda e offerta, nel settore del gas, la possibilità di stoccare il prodotto facilita la distribuzione e quindi il coordinamento delle diverse fasi del settore.

Le argomentazioni più comuni che vengono avanzate in difesa dell'integrazione tra approvvigionamento, proprietà e gestione delle reti e vendita finale sono due: la necessità di tutelare gli investimenti sia nell'upstream, sia nelle reti, e i contratti take or pay.

Tali argomentazioni possono essere analizzate separatamente. L'attività di ricerca e la coltivazione dei giacimenti di gas comportano investimenti con costi fissi elevati e non recuperabili, la cui protezione risulta indubbiamente rispondente all'interesse pubblico. D'altra parte, la limitatezza delle risorse disponibili a livello mondiale conferisce a chi è in grado di vendere il gas all'ingrosso un potere di mercato tale da compensare in misura più che proporzionale gli investimenti effettuati e il rischio a essi associato. In ogni caso, le incertezze riguardanti la vendita del gas sui mercati mondiali non sembrano tali da mettere in dubbio la redditività degli investimenti in questo segmento. La rischiosità delle attività

di ricerca non sembra quindi giustificare la necessità di un'integrazione verticale.

È evidente, peraltro, che una volta individuato un giacimento risultano necessari ulteriori investimenti in infrastrutture che possono riguardare la costruzione di un impianto di liquefazione per la vendita di gas naturale liquido, oppure quella di un gasdotto. La scelta dell'una o dell'altra infrastruttura (che non sempre sono entrambe plausibili, in quanto contano molto anche elementi quali la posizione del giacimento) è rilevante dato che mentre la vendita di gas in forma liquida garantisce grande flessibilità di destinazione del gas, la costruzione di un gasdotto vincola in larga parte il giacimento a un determinato mercato (o a un insieme di mercati).

Nel caso in cui risulti necessario costruire un gasdotto che connetta il giacimento a un dato luogo di vendita, è opportuno precisare, ai fini di una maggiore chiarezza, quali siano le parti in causa e quale tipo di integrazione sia in discussione. Da un lato vi è l'operatore, che sfrutta il giacimento (di solito il proprietario o il concessionario, a seconda dell'assetto istituzionale che può variare da paese a paese), e dall'altro l'importatore, che acquista il gas all'origine per rivenderlo sul mercato finale; per connettere le due parti occorre il gasdotto, la cui costruzione potrebbe essere finanziata sia da una delle due parti, sia dalle due parti congiuntamente, sia da un terzo. L'importatore deve poi rivolgersi al mercato finale, e l'interrogativo effettivo è se questi possa essere garantito attraverso un'integrazione verticale con i soggetti che trasportano e distribuiscono il gas.

La costruzione di un gasdotto comporta un costo ingente e piuttosto specifico. In realtà, quale sia la specificità (o idiosincraticità) di questo investimento dipende molto dalla struttura della clientela; se il punto d'arrivo del gasdotto è un solo e specifico cliente, l'idiosincraticità risulterà molto elevata; se invece si tratta di un hub al quale si possono approvvigionare una moltitudine di clienti, il rischio associato all'investimento si riduce notevolmente. Quindi, una prima ragione per favorire la costituzione di hub è proprio la possibilità di ridurre una parte del rischio connesso alla costruzione di gasdotti. Infatti, il tradizionale collegamento da un giacimento a un cliente finale attraverso un gasdotto lega fortemente le due parti; se tuttavia il collegamento sfociasse in un hub, il gas potrebbe essere ceduto a un grande numero di potenziali acquirenti, con la conseguenza che la redditività dell'investimento connesso alla costruzione del gasdotto sarebbe gravata solo da un normale rischio di mercato, e non dipenderebbe dalle decisioni di un solo cliente.

Dunque, sembra effettivamente opportuno garantire a chi finanzia la costruzione del gasdotto una protezione particolare sul mercato di arrivo se si è in presenza di due circostanze congiunte: la necessità di ammortizzare gli investimenti e la limitatezza della domanda a cui tali investimenti si rivolgono.

Diverso, invece, è il caso di investimenti già effettuati nel passato, che risultano dunque ammortizzati da un utilizzo decennale delle relative strutture e dalle remunerazioni connesse a tale utilizzo; diverso è anche il caso di investimenti finalizzati a collegare il sito di origine del gas a un centro di scambio organizzato. L'eredità del passato deve quindi essere valutata con attenzione e cautela: in particolare, investimenti connessi a infrastrutture costruite decenni prima, con costi ampiamente coperti, non sembrano richiedere una particolare protezione, che invece risulta più ragionevole per i nuovi investimenti, come riconosciuto anche dalla normativa comunitaria e nazionale.

Riguardo all'ampiezza del mercato, rimangono valide le raccomandazione di Adam Smith circa la relazione tra specializzazione del lavoro e ampiezza del mercato. Se nel passato, con relazioni tipicamente di tipo *one-to-one*, la costruzione di nuovi gasdotti poteva essere legittimamente soggetta a speciali protezioni, oggi sembra molto più sensato pensare a connessioni che non si limitino a un unico mercato ma che siano rivolte a centri di scambio cui il possessore del gas possa rivolgersi trovando di fronte a sé un ampio portafoglio di clienti potenziali. L'allargamento del mercato consente allora di considerare plausibile una separazione di funzioni tra chi importa il gas e chi lo vende poi sul mercato finale, dal momento che la remunerazione non dipende dall'eventuale recesso di un singolo cliente.

La possibilità che questa modalità di organizzazione del mercato non garantisca più la copertura dei costi fissi potrebbe sorgere solo in presenza di una competizione all'interno di un hub talmente accesa da compromettere i margini dei venditori. Tale possibilità appare però attualmente del tutto remota.

Una seconda argomentazione a favore della integrazione tra chi importa e chi rivende il gas sul mercato nazionale fa riferimento ai contratti take or pay, che obbligano gli importatori ad acquistare determinati quantitativi di gas ogni anno, indipendentemente dal fatto che questo sia effettivamente ritirato e venduto (a condizioni remunerative). In effetti, la presenza di una clausola che impone all'importatore un costo fisso elevato fa gravare sui suoi conti un rischio non trascurabile.

Questa circostanza, tuttavia, non giustifica la ragione per cui si rende necessaria la presenza dello stesso soggetto sia sul mercato all'ingrosso, sia su quello al dettaglio. Infatti il problema dell'importatore è ottenere un ricavo congruo, e il modo più naturale per assicurare ciò è la vendita contrattualizzata del gas: che ciò avvenga in un mercato al dettaglio o in un mercato all'ingrosso non fa alcuna differenza. La chiave del problema, allora, può risiedere nella capacità di organizzare un mercato all'ingrosso non penalizzante (sufficientemente tutelato da

consentire la copertura dei costi fissi) e non certo nel precludere interamente l'ingresso di potenziali concorrenti nel mercato al dettaglio.

Con quale fondamento poi l'argomentazione a favore dell'integrazione tra importatore e rivenditore (già di per sé debole) venga utilizzata anche per sostenere la desiderabilità di ricomprendere nella stessa impresa anche la rete di trasporto (integrando quindi importazione, trasporto, vendita), resta difficile da capire. La separazione delle infrastrutture (da assoggettare a tariffe regolate e quindi garantite) dalle attività commerciali che si svolgono lungo la rete non sembra creare alcuna seria conseguenza né sullo sviluppo delle infrastrutture, che dipenderebbe dalla regolazione, né sullo sviluppo degli approvvigionamenti, la cui remunerazione dipende dalla organizzazione dei mercati e non dalla possibilità di negare ai rivali l'accesso alla rete.

Va considerato poi che la separazione tra il segmento upstream (ove i contratti take or pay sono assai comuni) e quello a valle ha profonde e negative conseguenze sulla possibile concorrenza proprio in quest'ultimo segmento. È da rilevare, infatti, che chi è dotato di tali contratti dispone di un elevato quantitativo di gas a un costo marginale pari a zero, e rappresenta pertanto un concorrente potenzialmente molto aggressivo sul mercato finale. Ciò, però, difficilmente comporta ricadute positive sui consumatori in quanto un potenziale entrante, per evitare la possibilità di una guerra di prezzo, eviterà di sfidare un rivale pericolosamente aggressivo quale è il titolare di contratti take or pay e quindi la presenza di un tale soggetto ne scoraggerà l'entrata. Se poi l'entrata si verificasse comunque, la teoria economica suggerisce che le imprese, sempre al fine di evitare una pericolosissima guerra di prezzo, cercheranno di segmentare il mercato, evitando di presentare offerte ai clienti già serviti dal rivale (ciò nel caso in cui il mercato è decentrato, ovvero se la maggior parte del gas viene scambiato tramite contratti bilaterali; Polo e Scarpa, 2003b). Si rischia quindi che, anche in presenza di una pluralità di soggetti offerenti, il prezzo finisca per restare elevato.

Inoltre, con riferimento al precedente ragionamento circa la concorrenza possibile nel settore, gli hub sono ritenuti desiderabili anche dalle autorità di regolamentazione del mercato, e sono infatti visti come strutture capaci di favorire la trasparenza del settore, svincolando gli acquirenti (o rivenditori al dettaglio) da contratti di lungo periodo (tipicamente, gravati di clausole take or pay) con i pochi operatori capaci di operare nel segmento upstream. L'idea in questa prospettiva è di spingere chi abbia contratti di approvvigionamento a vendere il suo gas al mercato (quindi in forma anonima e in competizione con altri operatori nazionali e internazionali che abbiano disponibilità di gas) anziché tramite contratti bilaterali. In tal modo, si cerca di conseguire un duplice risultato: da un lato, costringere le imprese con disponibilità di gas all'ingrosso a competere per raggiungere gli stessi clienti (il mercato nel suo complesso), evitando di spartirsi il mercato tramite contratti bilaterali con clienti finali, sui quali spesso la concorrenza è assai limitata; dall'altro, far sì che gli operatori che acquistano dall'hub si trovino davanti lo stesso prezzo e non contratti take or pay, che tipicamente inducono a competere in modo assai blando contro i rivali.

Ovviamente, resta poi da verificare che la maggiore concorrenza attivabile in un hub (al quale possono arrivare offerte da diversi operatori anche basati in diversi paesi) sia effettivamente capace di generare prezzi minori di quelli che le imprese dotate di contratti take or pay possono praticare al di fuori di un mercato organizzato. Tuttavia la maggiore trasparenza assicurata da un tale mercato per ciò che riguarda la formazione dei prezzi all'ingrosso viene vista dalle autorità di regolazione come un vantaggio in sé potenzialmente considerevole.

Va infine rilevato che la presenza di integrazione verticale comporta una serie di conseguenze negative sulle condizioni di concorrenza che si stabiliscono nel segmento della vendita finale. Infatti, ben difficilmente si può competere in modo efficace senza disporre di gas a condizioni competitive e dovendo passare attraverso una rete non gestita in condizioni di assoluta neutralità. Purtroppo la condizione di accesso di terzi alla rete, Third Party Access (TPA), in base alla quale il proprietario/gestore della rete è tenuto a concedere l'accesso a produttori/venditori che debbano consegnare il gas a clienti finali, pur risultando un principio importante, potrebbe rappresentare una scatola vuota se non corredata delle necessarie garanzie (di prezzo e non solo) rispetto ai potenziali entranti.

Inoltre, il contratto regolatorio, di solito contenuto nel codice di rete, non è quasi mai un contratto perfettamente completo, e si tratta quindi di comprendere a chi spetti il diritto di intervenire nei casi non coperti (in modo privo di ambiguità) dal contratto. Per tale ragione, la figura del gestore della rete di trasporto risulta importante: la sua neutralità nei casi dubbi rappresenta un'importante garanzia per i potenziali entranti, mentre la sua assenza costituisce un elemento di ostacolo alla liberalizzazione del mercato.

6.1.5 La riforma della regolazione nell'Unione Europea

Nella seconda metà degli anni Novanta, la Commissione Europea ha avviato una politica di liberalizzazione delle principali public utilities quali elettricità, gas e telecomunicazioni, definendo le principali regole attraverso l'emanazione di diverse direttive. In questo ambito, ai diversi paesi membri veniva richiesto di definire le rispettive politiche di liberalizzazione nazionali. La

principale direttiva per il settore gas, la 1998/30/CE,[8] fissava il termine per il completamento delle liberalizzazioni nell'agosto 2000.

Il primo dei problemi affrontati a livello europeo[9] riguardava la creazione di un terreno competitivo equo tra le imprese incumbent, che dominavano i rispettivi mercati nazionali, e i potenziali entranti. Gli assetti competitivi che si potevano individuare interessavano i mercati della produzione e della vendita; restava però il problema della rete infrastrutturale di collegamento tra i due mercati, caratterizzata da una forte presenza monopolistica.

Il principio generale che la direttiva 1998/30/CE ha promosso è quello relativo al TPA, secondo il quale l'accesso alla rete viene consentito sulla base di tariffe non discriminatorie e commisurate al costo del servizio. La determinazione di tali tariffe poteva poi essere affidata, a seconda delle decisioni di ciascuno Stato membro, alla regolazione pubblica oppure alla libera negoziazione tra le parti. La successiva direttiva 2003/55/CE[10] ha tuttavia eliminato l'opzione di accesso negoziato alla rete, dato che l'esperienza (soprattutto tedesca) ha evidenziato come questa risulti troppo vulnerabile ad abusi da parte dell'operatore di rete (in genere un'impresa verticalmente integrata).

L'accesso a terzi può essere negato in due circostanze specifiche. In primo luogo, è stata introdotta una condizione tecnica sulla congestione, tale per cui, se la rete ha raggiunto il suo limite di capacità, si può fare eccezione al principio di TPA. Questa eccezione risulta particolarmente rilevante se si tiene conto che i gasdotti internazionali sono stati in genere costruiti come parte di un programma di fornitura di gas a lungo termine, nell'ambito del quale la capacità di trasporto è stata stabilita in base alla quantità contrattualizzata dall'incumbent. Di conseguenza, anche a fronte di una previsione di crescita del mercato finale, la capacità di importazione risulta spesso limitata dalle caratteristiche tecniche dei gasdotti internazionali. In secondo luogo, il gestore ha la possibilità di negare l'accesso alla rete a nuovi entranti se ciò crea problemi finanziari alle imprese incumbent a causa degli obblighi derivanti da contratti take or pay negoziati prima dell'entrata in vigore della direttiva. In questa situazione particolare, il solo principio di accesso di terzi alla rete sarebbe stato chiaramente insufficiente a impedire che un incumbent bloccasse il mercato, pertanto è stato introdotto un secondo principio di trasparenza e di separazione (unbundling) delle attività che si svolgono in condizioni di concorrenza da quelle offerte in regime di monopolio.

A tale fine, è stato ritenuto essenziale garantire una trasparenza nei conti (e nei costi) delle imprese operanti in diversi segmenti della filiera (separazione contabile). Riguardo più in particolare alla contabilità, per garantire la chiarezza e l'ottemperanza del principio di trasparenza, la Direttiva ha stabilito che: le imprese del gas naturale verticalmente integrate mantengano distinte in conti separati, nella loro contabilità interna, le attività di trasporto, quelle di stoccaggio e quelle di distribuzione; le imprese che svolgono ulteriori attività in settori diversi da quello del gas mantengano per tali attività conti distinti, come se queste ultime venissero svolte da imprese differenti.

È importante notare come la direttiva del 1998 richiedesse esplicitamente che la contabilità interna fosse tenuta con un conto economico e uno stato patrimoniale differenti per ogni tipologia di attività (fra quelle viste in precedenza) svolta. Al di là della semplice separazione contabile, i diversi paesi erano liberi di decidere autonomamente se optare o meno per soluzioni più radicali e capaci di tutelare meglio i nuovi concorrenti. Nel 2003, sulla base dei primi anni di esperienza di liberalizzazione del settore, la nuova direttiva ha stabilito la separazione societaria (*legal unbundling*) come standard minimo di relazione tra imprese operanti in diversi segmenti dell'attività. La semplice separazione contabile, che pure era stata scelta da molti paesi in difesa dei maggiori operatori nazionali, è stata quindi ritenuta insufficiente.

Un ulteriore caposaldo della direttiva del 1998 è l'apertura della domanda e la nozione di cliente idoneo, cioè del cliente che per dimensioni o caratteristiche è in grado di stipulare contratti di acquisto con qualunque fornitore. Questi clienti erano identificati in coloro il cui livello di consumo annuale risultasse superiore a una certa soglia, ma allo stesso tempo veniva fissata una tempistica per la progressiva diminuzione della suddetta soglia in vista di una crescente estensione dell'area del mercato libero.

Con la direttiva del 1998 venivano considerati come clienti idonei e pertanto liberi di scegliere il loro fornitore, di concludere contratti di fornitura di gas e di utilizzare la rete per trasportarlo, tutti i produttori di elettricità da gas naturale e tutti gli altri clienti finali il cui consumo di gas fosse superiore a 25 milioni di m^3/anno. La soglia veniva abbassata a 15 milioni dopo 5 anni dall'entrata in vigore e a 5 dopo 10 anni. In via di principio, i cogeneratori a gas naturale sono stati considerati produttori di elettricità e quindi clienti idonei di diritto, a prescindere dalla propria quota di consumo di gas; tuttavia gli Stati membri, allo scopo di assicurare l'equilibrio del mercato dell'energia elettrica, hanno facoltà di introdurre

[8] Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio del 22 giugno 1998 relativa a norme comuni per il mercato interno del gas naturale.

[9] Per una trattazione più ampia di queste tematiche, si veda Polo e Scarpa, 2003c.

[10] Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio del 26 giugno 2003 relativa a norme comuni per il mercato interno del gas naturale e all'abrogazione della direttiva del 1998.

tab. 1. Piani nazionali di liberalizzazione al 2002 (European Commission, 2003)

Stato	Accesso di terzi alla rete			Unbundling	Apertura della domanda	
	Fissazione del prezzo di accesso	Risoluzione dei conflitti	Tipo di regolazione		Clienti idonei al 2000 (%)	Apertura completa (anno)
Austria	Negoziato	Regolato	Ex post	Contabile	49	2001
Belgio	Regolato	Regolato	Ex ante	Societario	59	2005
Danimarca	Regolato	Regolato	Ex post	Societario	30	Imprecisato
Finlandia	Regolato	Regolato	Ex post	Proprietario	90	2003
Francia	Imprecisato	Imprecisato	Ex ante	Contabile	20	Imprecisato
Germania	Negoziato	Antitrust	Ex post	Contabile	100	2000
Grecia	Imprecisato	Imprecisato	Ex ante	Imprecisato	Imprecisato	Imprecisato
Irlanda	Ministero	Ministero	Ex ante	Societario	75	2005
Italia	Regolato	Regolato	Ex ante	Societario	65	2003
Lussemburgo	Ministero	Ministero	Ex ante	Contabile	51	2007
Paesi Bassi	Negoziato	Regolato	Ex ante	Contabile	45	2004
Portogallo	Imprecisato	Imprecisato	Ex ante	Imprecisato	Imprecisato	Imprecisato
Regno Unito	Regolato	Regolato	Ex ante	Proprietario	100	1998
Spagna	Ministero	Ministero	Ex ante	Societario	72	2003
Svezia	Regolato	Regolato	Ex post	Contabile	47	2006

una soglia specifica per gli impianti dei cogeneratori, che non può superare il livello previsto per gli altri clienti finali (inizialmente 25 milioni di m^3). Tutti i distributori sono considerati clienti idonei per la quota parte dei consumi del mercato libero che riforniscono. In ogni caso gli Stati membri fanno in modo che la definizione di cliente idoneo dia luogo a un'apertura del mercato del gas per una quota minima pari al 20%. Cinque anni dopo l'entrata in vigore della direttiva 1998/30/CE, la percentuale doveva essere portata al 28% del totale del consumo annuale di gas nel mercato nazionale e al 33% dello stesso 10 anni dopo l'entrata in vigore della Direttiva.

La direttiva del 2003 ha comportato un'importante accelerazione del processo di apertura del mercato del gas, imponendo la libertà di scelta alle utenze non domestiche entro luglio 2004 e alle utenze anche domestiche entro luglio 2007 (e quindi al 100% del mercato). In realtà, quest'ultimo passo difficilmente avrà un impatto importante sul mercato, poiché la dimensione dei clienti domestici è talmente ridotta da non giustificare, con ogni probabilità, una concorrenza particolarmente agguerrita tra i fornitori.

L'assetto istituzionale del settore è di norma lasciato alle decisioni dei paesi membri, anche se la direttiva del 2003 ha poi sancito che ogni paese deve creare un'autorità indipendente di regolazione specifica per il settore. Si deve peraltro sottolineare come *indipendente* significhi indipendente dagli interessi dell'industria e non necessariamente dal potere esecutivo, che in molti paesi manterrà il controllo diretto del settore. La presenza di diverse situazioni, tra le quali quella italiana, ove lo Stato mantiene il controllo della principale impresa, rende meno ovvia l'interpretazione della norma, anche se in genere è implicitamente assunto che un organismo pubblico sia per definizione al di sopra delle parti. Ciò purtroppo implica che in diversi paesi il governo controlli sia la principale impresa, sia l'organismo che sovrintende alle attività del settore.

Gli aspetti controversi e tuttora aperti sono diversi. Finora, le direttive hanno puntato soprattutto all'eliminazione dei principali elementi strutturali che avrebbero impedito ai nuovi entranti di affacciarsi sul mercato. Peraltro, da qui a consentire effettivamente che si sviluppi una concorrenza su base anche lontanamente paritaria, il passo è chiaramente assai lungo, soprattutto in considerazione del punto di partenza che vede in quasi tutti i paesi europei la presenza dominante di un'impresa.

I piani di recepimento a livello nazionale

Nell'ambito dei confini tracciati dalle direttive comunitarie, i paesi hanno poi effettuato scelte differenti rispetto alla liberalizzazione del mercato, e il quadro che emerge risulta piuttosto eterogeneo. Nella **tab. 1** si riassumono alcune caratteristiche dei piani nazionali di liberalizzazione adottati in vari paesi con riferimento ai principali aspetti della riforma, quali l'accesso di terzi alla rete, la separazione tra attività effettuate in regime di monopolio e attività in concorrenza, e l'apertura della domanda. Il riferimento è ai primi anni dall'entrata in vigore della direttiva del 1998, anziché a quelli più recenti, poiché proprio nella fase di transizione si sono determinati gli aspetti critici degli assetti di mercato.

Dalla tab. 1 si rileva in particolare come solo una minoranza di paesi abbia optato per una separazione effettiva, di tipo proprietario, mentre due dei paesi maggiori, Francia e Germania, si caratterizzano per una separazione solo contabile e uno di essi, la Francia, non ha ancora stabilito la data di apertura completa della domanda. In realtà, questi interventi non sembrano aver favorito un effettivo processo di apertura del mercato, soprattutto a causa dell'assenza di misure volte a bilanciare meglio la posizione competitiva delle imprese, le quali presentavano importantissime asimmetrie in termini dimensionali, di potenzialità strategica, nonché di rapporti sia con le fonti di approvvigionamento sia con i clienti finali.

La **tab. 2**, sempre basata su dati della Commissione Europea, mostra come in realtà, nei primi anni del processo di riforma, la situazione risulti nella maggior parte dei casi assai simile a quella precedente la riforma stessa, con livelli di concentrazione elevatissimi, sia nel mercato all'ingrosso, sia in quello al dettaglio. In essa vengono inoltre riportati alcuni dati sulla performance di mercato, quali la percentuale di grandi clienti che è passata a un nuovo fornitore, la percentuale di gas disponibile attraverso l'accesso di terzi alle reti di altri soggetti e il prezzo medio per diverse categorie di clienti.

La prima di queste variabili, il passaggio a nuovi fornitori, è utilizzata molto di frequente dai *policy makers* come indicatore dell'efficacia della concorrenza, ma il suo senso resta piuttosto oscuro, poiché in realtà l'efficacia della concorrenza non può essere misurata da quanto spesso i clienti cambiano fornitore, ma da come cambiano le condizioni alle quali essi riescono a rifornirsi (da un fornitore nuovo o meno). Il fatto che le cifre riportate siano assai piccole viene interpretato come indice della lentezza dello sviluppo della concorrenza nel settore, e in tal senso il caso dell'Italia sembrerebbe relativamente confortante; si tratta però di un'indicazione che si presta a essere riconsiderata a un esame più attento, come si vedrà in seguito.

Il prezzo sembrerebbe rappresentare invece un indicatore assai più importante, anche se si deve considerare che la concorrenza e la liberalizzazione rendono meno significativi questi dati, in quanto, mentre in un mercato regolato i prezzi sono pubblici, in un mercato liberalizzato si hanno solo stime, talvolta molto approssimative,

tab. 2. Sviluppo del mercato concorrenziale in Europa al 2002 (European Commission, 2003)

Stato	Gas trasportato con TPA (%)	Tasso di switching dei grandi clienti (%)	Prezzo finale medio a luglio 2001 (€/MWh)		Rapporto di concentrazione (HHI)* upstream
			Grandi clienti	Piccoli clienti	
Austria	<5	<5	22	n.d.	7.598
Belgio	<2	<5	21	39	10.000
Danimarca	0	0	19	40	2.841
Francia	3	10-20	19	41	5.932
Germania	2	<5	27	43	2.405
Irlanda	25	20-30	21	32	5.883
Italia	16	10-20	25	46	4.916
Paesi Bassi	17	>30	24	29	2.634
Regno Unito	100	90	20	30	894
Spagna	7	5-10	20	48	9.761
Svezia	0	<5	24	43	10.000

* Indice di Herfindahl-Hirschman.

tab. 3. Variabilità dei prezzi del gas nei maggiori paesi dell'Unione Europea (media europea = 100) (European Commission, 2003)

	Grandi utenti (420.000 GJ/a)		Piccoli utenti (84 GJ/a)	
	Gen '95	Lug '01	Gen '95	Lug '01
Germania	130	110	108	107
Italia	97	108	117	114
Spagna	93	88	129	118
Francia	83	87	108	101
Regno Unito	63	85	85	74

dei prezzi praticati dalle imprese. Comunque, anche se in misura non eccessiva, emergono alcuni significativi elementi di differenziazione da paese a paese, sebbene nel complesso non risulti del tutto agevole individuare differenze rilevanti e sistematiche tra paesi che hanno optato per una struttura maggiormente concorrenziale e paesi in cui, invece, le ragioni dell'incumbent sembrano avere prevalso. Ciò è particolarmente vero per la situazione britannica, che riflette un decennio di esperienza nel campo della liberalizzazione. Anche se i prezzi del Regno Unito risultano mediamente più bassi rispetto agli altri paesi, quelli praticati nei confronti dei grandi clienti non sembrano discostarsi dai prezzi applicati alla stessa clientela in paesi meno avanzati nel processo di privatizzazione, quali Francia, Danimarca, Belgio e Spagna.

La **tab. 3** mostra la variazione dei prezzi nei maggiori paesi dell'Unione Europea rispetto alla media europea (posta sempre pari a 100) tra il 1995 e il 2001 (European Commission, 2003). In particolare, si può riscontrare come la Germania si collochi al di sopra della media europea, anche se ha ridotto il suo livello relativo, in particolare per quanto riguarda la fascia dei grandi consumatori. In Italia, i prezzi del gas riferiti ai grandi consumatori hanno fatto registrare un netto aumento (in rapporto alla media europea), mentre lo stesso non si osserva per i piccoli consumatori.

Più in generale, sembrerebbe che per i grandi consumatori di gas il processo di riforma avviato attorno alla direttiva del 1998 abbia condotto a una certa convergenza dei prezzi, mentre un fenomeno analogo non abbia avuto luogo per i piccoli consumatori. In altri termini, nei segmenti in cui la concorrenza funziona in modo efficace (grande utenza) si può constatare, sia pure tra molte contraddizioni, una certa affermazione del mercato sulla quale la legge del prezzo unico sembra avere avuto una qualche influenza almeno tendenziale. Viceversa, laddove prevale la regolazione (piccoli utenti, che anche se teoricamente contendibili risultano in realtà ben poco appetibili per i venditori di gas) il processo di creazione di una logica unitaria nella formazione dei prezzi appare inevitabilmente molto più lento.

Si può quindi concludere che le politiche di liberalizzazione nell'Unione Europea a seguito della direttiva del 1998 sono risultate piuttosto limitate, e in realtà sembrano essersi arrestate al primo stadio, quello della creazione di un terreno competitivo equo, senza giungere a prevedere, se non in rari casi, interventi più radicali volti a incidere effettivamente sulla struttura del mercato. Inoltre, le situazioni nazionali risultano ampiamente differenziate e il motivo è da ricercarsi nella logica sottostante le decisioni prese nei diversi paesi.

Un primo tentativo di spiegazione dei risultati ancora limitati delle politiche di liberalizzazione viene ricondotto alla minore apertura al mercato nei paesi che dipendono

tab. 4. Consumi e approvvigionamenti di gas naturale in Europa prima della liberalizzazione (IEA, 2002)

	Belgio (1999)	Finlandia (1997)	Francia (1998)	Germania (1996)	Italia (1997)	Paesi Bassi (1998)	Regno Unito (1990)	Spagna (1998)	Svezia (1998)
Consumi (10^9 m^3)	15,6	3,59	37,18	89,56	57,98	49,61	58,31	12,71	0,86
Approvvigionamenti (10^9 m^3)	15,80	3,58	37,45	102,34	58,36	87,65	56,90	13,31	0,90
Produzione interna	0	0	2,26	22,78	19,27	80,44	49,67	0,11	0
Importazioni	15,80	3,58	35,19	79,56	39,09	7,21	7,23	13,20	0,90
Quota produzione interna (%)	0	0	6	22	33	92	87	1	0
Quota importazioni (%)	100	100	94	78	67	8	13	99	100
Esportazioni (10^9 m^3)	0	0	0,81	3,6	0,04	38,89	0	0	0

maggiormente dalle importazioni. I sostenitori di questa linea interpretativa enfatizzano il fatto che la disponibilità di gas nazionale sia il naturale fattore facilitante della liberalizzazione, e che i paesi che hanno adottato le politiche meno favorevoli allo sviluppo della concorrenza nel mercato sarebbero in realtà quelli che dipendono maggiormente dalle importazioni. Sarebbe infatti proprio la preoccupazione legata alla sicurezza degli approvvigionamenti di gas naturale a spiegare e forse giustificare un atteggiamento di maggiore cautela nei confronti della liberalizzazione del mercato.

La **tab. 4** evidenzia la situazione di alcuni dei principali paesi europei agli albori del processo di liberalizzazione (che nel Regno Unito, come già detto, ha avuto una tempistica molto anticipata rispetto al resto dell'Unione). Si può osservare che paesi simili in termini di dipendenza dalle importazioni quali Belgio, Francia e Spagna in realtà hanno effettuato scelte assai diverse, alcune delle quali (Belgio e Spagna) decisamente più coraggiose di quanto questa linea interpretativa lasci supporre. Analogamente, paesi quasi autonomi quali Paesi Bassi e Regno Unito hanno seguito strade significativamente differenti, con un'apertura più pronunciata nel Regno Unito e assai più prudente nel caso Paesi Bassi.

Una seconda linea interpretativa potrebbe invece far risalire le spinte alla liberalizzazione alla rilevanza del gas quale fonte energetica. Se un paese dipende in modo molto rilevante da tale input, è ragionevole attendersi un orientamento più favorevole alla liberalizzazione dato che questo dovrebbe consentire prezzi più bassi. Nella **tab. 5** sono riportati alcuni dati riguardanti l'importanza del gas quale fonte energetica in diversi paesi dell'Unione Europea. I dati sono espressi come tasso di incidenza del gas sul totale dell'energia primaria offerta (TPES, Total Primary Energy Supply). Le indicazioni non risultano del tutto univoche anche se danno qualche (timida) indicazione a proposito. Un'eccezione rilevante è quella olandese, paese che dipende in misura massima dal gas, ma che sembra avere preferito una struttura di mercato con uno spazio più limitato per la concorrenza. A parte ciò, il paese che ha liberalizzato meno è la Francia, ove effettivamente il gas non sembra ricoprire un ruolo centrale come altrove, mentre Regno Unito, Belgio e Italia hanno mostrato da subito, ben prima della direttiva del 2003, un orientamento di maggiore apertura (come, per esempio, l'applicazione del principio di TPA regolato e una separazione almeno societaria del gestore del trasporto) a fronte di una maggiore dipendenza dal gas nei consumi energetici.

A commento di questi dati si deve peraltro sottolineare come la concorrenza e l'apertura del mercato non siano l'unico modo per mantenere i prezzi sotto controllo. Alcuni paesi, infatti, hanno preferito puntare sul campione nazionale, anche a fronte di un tasso di penetrazione elevato del gas nei consumi energetici. In ogni caso, sembra che le spinte dei consumatori (soprattutto quelli più grandi) abbiano svolto un ruolo significativo nei processi di apertura dei mercati.

6.1.6 La regolazione in Italia prima della riforma

Il caso della liberalizzazione del mercato italiano assume particolare interesse per le valutazioni, spesso di segno opposto, che suscita tra gli osservatori. Mentre per alcuni si tratta di una riforma coraggiosa, presa in una situazione difficile, per altri si tratta invece di una sostanziale difesa dello *status quo*. Per comprendere la questione occorre ricordare che il gas naturale è una delle fonti energetiche fondamentali per l'Italia; nel 1997, al gas naturale erano imputabili il 55% dei consumi di energia del settore civile, il 42% dei consumi del settore industriale e il 24% di quello elettrico, dato, quest'ultimo, in continua crescita poiché la quasi totalità dei nuovi progetti di impianti di generazione si basano su impianti che bruciano gas naturale. Precedentemente alla riforma, il servizio del gas si caratterizzava per una forte concentrazione delle fasi di approvvigionamento e trasporto e per un grande frazionamento della distribuzione nella quale prevalevano condizioni di monopolio locale.

Nel 1997 secondo l'Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas (AEEG, 1998), quasi il 90% della produzione nazionale era assicurato dall'Agip, che dall'anno successivo sarebbe stata incorporata nella società Eni. Il 94% delle importazioni era basato sui contratti della Snam, di proprietà per il 99,9% dell'Eni. Il rimanente 6% era dell'Enel, che deteneva contratti per circa 7,5 Gm³/a. La

tab. 5. Tasso di incidenza del gas sul totale dell'energia primaria offerta in Europa prima della liberalizzazione

	Belgio (1999)	Finlandia (1997)	Francia (1998)	Germania (1996)	Italia (1997)	Paesi Bassi (1998)	Regno Unito (1990)	Spagna (1998)	Svezia (1998)
Gas (Mtep)	13,33	2,91	33,40	75,24	47,47	34,94	47,19	11,61	0,71
TPES (Mtep)	58,55	33,07	254,41	351,28	163,32	74,26	212,41	112,78	50,78
Incidenza gas (%)	22,8	8,8	13,1	21,4	29,1	47,1	22,2	10,3	1,4

Snam, oltre a gestire la quasi totalità delle importazioni, era anche la società proprietaria di tutte le infrastrutture per l'importazione, il dispacciamento e il trasporto interno grazie a una quota del 96% dei servizi di distribuzione primaria ad alta pressione. Attraverso l'Agip, poi, l'Eni disponeva dei servizi di stoccaggio e modulazione sul territorio nazionale nella loro quasi totalità. La Snam deteneva inoltre il 41% delle azioni di Italgas: operava nel settore della distribuzione attraverso reti locali anche mediante il controllo o la partecipazione maggioritaria di dieci aziende di distribuzione, realizzando circa il 30% delle vendite a bassa pressione. Al gruppo Eni facevano quindi capo il 73% della distribuzione primaria rivolta a grandi clienti industriali, il 67% di quella riferita ai generatori di elettricità e il 33% della distribuzione secondaria.[11]

La base per la determinazione del prezzo finale era tradizionalmente il costo dell'approvvigionamento, ma i contratti nazionali di importazione non sono mai stati pubblici; anzi, per molti anni sono stati coperti dal segreto di Stato, a motivo dell'estrema delicatezza delle relazioni tra un'impresa pubblica statale italiana e analoghe controparti estere.[12] Bisogna poi ricordare che le clausole riguardanti le oscillazioni minime erano definite in base a una formula di take or pay che vincolava l'acquirente a una soglia minima: in caso di mancato acquisto del minimo prestabilito la somma pattuita doveva essere comunque corrisposta.

Il prezzo di vendita all'ingrosso veniva fissato partendo da un costo CIF (Cost Insurance and Freight, comprensivo cioè dei costi di trasporto fino alla frontiera del paese fornitore), aggiornato mediante un meccanismo di indicizzazione.[13] Dall'impresa a monte, il gas poteva fluire a distributori rivolti alla clientela civile oppure direttamente a grandi clienti, e in questo caso si parlava di distribuzione primaria. La tariffa per la vendita alle aziende di distribuzione del gas derivava da accordi tra la Snam e le aziende stesse, ed era soggetta a un regime di sorveglianza da parte del Comitato Interministeriale dei Prezzi (CIP): si trattava dunque di un prezzo 'in libertà vigilata'. Per i grandi clienti, il prezzo veniva invece determinato sulla base di un processo di contrattazione collettiva che coinvolgeva fornitori e consumatori ed era rivisto su base pluriennale. I prezzi erano indicizzati alle quotazioni dei prodotti petroliferi e sottoposti a un regime di sorveglianza introdotto da una delibera del Comitato Interministeriale per la Programmazione Economica (CIPE).

È importante notare come i prezzi così determinati non fossero tuttavia commisurati agli effettivi costi di trasporto all'utenza finale. Nel caso in cui il trasporto fosse effettuato da aziende differenti dalla Snam il prezzo restava invariato, e la Snam riconosceva al distributore finale il costo di trasporto. Lo strumento della contrattazione collettiva limitava le possibilità di abuso da parte della Snam, ma non assicurava l'efficienza dei prezzi concordati: problemi di trasparenza derivavano soprattutto dall'incertezza riguardante il prezzo pattuito nei contratti di acquisto del gas naturale e sui criteri di ripartizione dei costi stabiliti dalla Snam nella negoziazione dei prezzi di vendita. Inoltre, i distributori non erano incentivati a esercitare pressioni sulla Snam allo scopo di ottenere condizioni di prezzo più favorevoli, in quanto potevano traslare i costi di acquisto della materia prima sul prezzo finale e avvantaggiarsi dello sviluppo del mercato da loro stessi servito dovuto al vantaggio fiscale a favore del mercato del gas civile. È da queste premesse che si sviluppa la riforma tariffaria.

Le tariffe del gas praticate alla piccola utenza finale, soggette a un regime di prezzi amministrati, erano differenziate in base al tipo di cliente, distinguendosi infatti in tariffe per forniture al settore civile e ad altri settori. Le forniture al settore civile si distinguevano a loro volta fra: *a*) usi domestici, quali utilizzo per la cucina, produzione di acqua calda, riscaldamento individuale o centralizzato; *b*) usi commerciali; *c*) usi artigianali; *d*) enti pubblici; *e*) imprese con consumi inferiori a 200.000 m^3 annui.

Una caratteristica importante di tali tariffe era la struttura regressiva e la loro suddivisione in base agli usi. In un certo senso, la struttura regressiva del prezzo cercava di riflettere il costo del servizio, in quanto quest'ultimo diminuisce al crescere della dimensione del cliente stesso. Inoltre, tale struttura era funzionale a favorire un maggior utilizzo del gas naturale, premiando le utenze di maggiori dimensioni.

6.1.7 La riforma della regolazione in Italia

Il profondo cambiamento nella regolazione in Italia ha avuto luogo durante gli anni Novanta, prima con la

[11] Per un quadro generale della regolamentazione e della concorrenza nel settore negli anni precedenti la riforma: Clô, 1992; Amman, 1996.

[12] Per quanto riguarda i loro tratti più generali, tali contratti contenevano comunque alcuni elementi considerati non negoziabili e alcuni parzialmente modificabili. I principali elementi vincolanti erano il volume da acquistare e la durata del contratto, mentre i principali elementi rinegoziabili erano le condizioni di prelievo e il prezzo di vendita. I contratti stabilivano infatti oscillazioni prestabilite della quantità attorno a un valore di regime, a cui si arrivava dopo un periodo di build up della durata di quattro anni.

[13] Il prezzo risentiva comunque del costo del trasporto internazionale e di importanti fattori esterni, quali le previsioni sull'andamento del prezzo del greggio, i prezzi di fonti energetiche alternative, l'andamento dei mercati energetici e l'evoluzione dei consumi di gas nel paese importatore. Altri fattori comunque rilevanti per il prezzo finale erano poi i tempi per la frequenza di aggiornamento del prezzo e del ritardo di indicizzazione, e per finire l'indicazione dell'intervallo previsto per la ricontrattazione degli accordi.

istituzione della Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas (AEEG) con la l. n. 481/1995 e poi con il recepimento della direttiva europea sul gas, che ha avuto luogo con il d. lgs. n. 164/2000, spesso citato come decreto Letta dal nome del Ministro dell'Industria di quel periodo.

Il primo atto precede quindi le spinte europee (almeno i passi formali di tale processo) e anticipa in qualche misura alcune delle indicazioni che sono poi emerse nella seconda direttiva europea sul gas, emanata nel 2003. La legge che istituisce l'Autorità indipendente le attribuisce anche un potere non consueto nel quadro europeo, ove molte autorità hanno ruolo solo consultivo. La l. n. 481/1995 istituisce e definisce le competenze dell'AEEG, la quale, pur dovendo operare all'interno di un quadro strutturale di mercato dato dalle decisioni del Parlamento, è dotata del potere di fissare le tariffe e di controllare lo sviluppo della concorrenza nei due mercati a essa assegnati. Anche se la legge stessa indica come tale potere debba essere esercitato all'interno di indirizzi dettati dall'esecutivo per finalità di carattere generale, e successivi interventi legislativi hanno rafforzato e ampliato le competenze governative, la determinazione delle tariffe compete interamente alla AEEG, la quale deve tuttavia rispettare alcuni criteri: il primo è quello della trasparenza nell'identificazione degli elementi che compongono la tariffa finale; il secondo riguarda l'orientamento della tariffa ai costi del servizio, pur nel rispetto del vincolo di economicità (ovvero, redditività) delle imprese del settore. Inoltre, a norma di legge la dinamica dei prezzi deve essere determinata sulla base di un sistema di price cap del tipo RPI-*x*.

Le prime riforme tariffarie vengono effettuate su questa base e precedono quindi la direttiva 1998/30/CE, anche se di fatto ne anticipano lo spirito, che era ovviamente già noto almeno nelle sue grandi linee già negli anni precedenti. Il recepimento della direttiva 1998/30/CE rappresenta per altro (pur con tutti i suoi limiti, evidenti fin dall'inizio,[14] ma poi rivelatisi ancora più evidenti sulla base dell'esperienza) un secondo punto fondamentale di frattura con il passato. Per comprendere meglio il senso della revisione tariffaria è allora opportuno considerarla congiuntamente a quella più strutturale, seguita al recepimento della direttiva del 1998.

Il nuovo assetto del settore del gas

Il piano italiano per la liberalizzazione del settore del gas è stato approvato nel 2000 dopo un lungo dibattito, reso assai complesso sia dalla posizione dominante del gruppo Eni, sia dal fatto che dalla metà degli anni Novanta l'Eni era stata collocata sul mercato azionario e oltre il 60% delle sue azioni era in mano di investitori privati, mentre il Ministero del Tesoro manteneva, e tuttora pare non intenzionato a cedere, una quota sufficiente a garantire il controllo dell'impresa. I tratti principali del decreto di recepimento della direttiva europea (d. lgs. n. 164/2000) sono i seguenti:

- «Le attività di importazione, esportazione, trasporto e dispacciamento, distribuzione e vendita di gas naturale, in qualunque sua forma e comunque utilizzato, sono libere», anche se possono necessitare di un'autorizzazione;
- le attività di trasporto e distribuzione sono attività libere, ma con la limitazione dell'obbligo di consentire a terzi l'accesso alle reti. Il principio di TPA è stato tradotto in tariffe determinate dal regolatore (e non lasciate alla libera contrattazione tra le parti). L'accesso può essere negato solo in caso di congestione della rete o se l'operatore che venisse spiazzato dalla nuova richiesta di accesso possa incorrere in gravi difficoltà economiche e finanziarie a causa di obblighi di tipo take or pay contratti precedentemente all'entrata in vigore della direttiva 1998/30/CE;
- il principio di separazione è stato attuato con la separazione societaria tra le attività effettuate all'interno del gruppo Eni: il trasporto e lo stoccaggio sono gestiti da imprese del gruppo appositamente create (Snam Rete Gas e Stogit, rispettivamente). Distribuzione locale e vendita non possono essere condotte tramite un'unica società, e lo stesso vale per la produzione e l'import di gas. Si noti che questo non era obbligatorio dopo la prima direttiva del 1998, e lo sarebbe diventato solo dopo la seconda direttiva sul gas, nel 2003;
- il decreto Letta ha poi introdotto delle limitazioni sia all'ingrosso, sia al dettaglio, note come tetti antitrust nel periodo iniziale della liberalizzazione. A partire dal gennaio del 2002 nessun operatore può far entrare nella rete di gasdotti nazionale più del 75% dell'offerta totale di gas; è previsto che questa soglia scenda del 2% all'anno fino al 2010, anno in cui il valore della soglia sarà del 61%. Inoltre, nel periodo compreso tra gennaio 2003 e dicembre 2010 nessuna impresa può vendere più del 50% del gas ai clienti finali. Ciò implica che, se non interverranno nuovi provvedimenti a riguardo, a partire dal 2010 questi tetti saranno eliminati e ogni impresa sarà libera di competere e ottenere qualunque quota di mercato;
- dal gennaio 2003 tutti i clienti (incluse le utenze domestiche) sono idonei a cercare un loro fornitore;
- le tariffe per i clienti non idonei (fino al 2003) e per le attività di trasporto, distribuzione e stoccaggio sono determinate dall'AEEG secondo criteri di non discriminazione e livelli tariffari *cost reflective*. Il Ministero delle Attività Produttive mantiene numerose competenze su molte questioni specifiche e detta annualmente le linee generali al cui interno

[14] Critiche di diverso tipo si potevano riscontrare, per esempio, in: Polo e Scarpa, 2000; Clô, 2002.

l'Autorità fissa le sue tariffe. In realtà, come si vedrà, a partire dal 2003 l'AEEG indica alcune opzioni tariffarie che i venditori devono comunque offrire ai clienti domestici.

È utile commentare brevemente questo piano di liberalizzazione, confrontandolo poi sia con i requisiti minimi della direttiva 1998/30/CE, sia con l'impostazione seguita in settori analoghi.

Come è stato rilevato anche dall'Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas, l'elevata integrazione verticale nell'ambito dello stesso gruppo societario (Eni), il cui processo di privatizzazione era stato anteposto alla liberalizzazione del mercato, costituiva un ostacolo significativo allo sviluppo della concorrenza nel settore. In questa situazione, limitarsi a dare applicazione ai contenuti minimi delle disposizioni comunitarie non sarebbe stato sufficiente a perseguire gli obiettivi della stessa direttiva.

In particolare, in mancanza di una riserva legale in capo alla Snam, l'identificazione dei clienti idonei limitatamente alle due categorie previste dalla Direttiva (gli impianti per la produzione di energia elettrica che utilizzano il gas naturale, indipendentemente dal livello di consumo annuo, e i clienti finali i cui consumi annui siano stati superiori a 25 milioni di metri cubi per sito di prelievo) avrebbe di fatto ridotto la dimensione del mercato a cui potevano accedere i concorrenti di Snam, e se non accompagnata da altre misure, avrebbe lasciato pressoché inalterata la posizione di quest'ultima impresa nel mercato vincolato. In questa prospettiva, sarebbe stato anzitutto auspicabile circoscrivere alle sole attività caratterizzate da un monopolio naturale, ossia il trasporto e la distribuzione di gas naturale e l'utilizzo degli stoccaggi, forme di intervento di regolamentazione che potessero garantire l'esplicarsi di una effettiva concorrenza nel mercato a valle della distribuzione secondaria e della vendita del gas naturale.

È corretto allora concludere (come fece l'AEEG) che la tutela degli interessi generali avrebbe dovuto essere perseguita, da un lato, con la definizione di una soglia di clienti idonei piuttosto elevata e, dall'altro, mediante una separazione netta delle attività in monopolio naturale (rete di trasporto, stoccaggio, distribuzione) da quelle che potevano essere svolte in condizioni concorrenziali (approvvigionamento, vendita ai clienti idonei). Simili misure sarebbero state funzionali alla prevenzione di eventuali abusi a danno dei concorrenti e dei consumatori.

Purtroppo, la separazione si è fermata a livello societario, senza che si prevedesse una separazione proprietaria. Avere mantenuto la proprietà e la gestione delle strutture di trasporto e stoccaggio all'interno dello stesso gruppo industriale che dominava produzione, import e vendita è risultato particolarmente discutibile in considerazione delle eccezioni al principio del TPA precedentemente ricordate. In particolare, il fatto che una di queste eccezioni abbia riguardato una valutazione, da parte del gestore della rete, dell'eventuale difficoltà finanziaria di un'impresa upstream vincolata a contratti take or pay, risulta piuttosto problematico. Il timore da parte dei potenziali concorrenti che tale clausola avrebbe potuto essere invocata allo scopo di garantire comunque l'accesso privilegiato a imprese dello stesso gruppo del gestore della rete, costituiva una minaccia credibile alla competizione. Si noti che l'Eni è titolare della maggior parte dei contratti take or pay riferiti all'Italia ed è quindi la principale potenziale beneficiaria di questa clausola.

I tetti antitrust sono stati visti come un modo per ridurre il potere di mercato dell'impresa dominante, ma costituiscono in realtà delle armi assai spuntate. In primo luogo, questi limiti spingono le imprese a competere meno vigorosamente, dato che esiste comunque un tetto al numero di consumatori che possono conquistare. In secondo luogo i tetti non costituiscono per l'Eni un obbligo di cedere contratti take or pay, ma semplicemente di cedere (nel periodo nel quale i tetti sono in vigore) il gas che l'Eni (e solo Eni) è stata in grado di portare al confine italiano. Infine, la norma non ha previsto alcuna modalità particolare per la cessione di tale gas, che è venduto sulla base di contratti annuali a soggetti di volta in volta individuati dal venditore, i quali possono ritrovarsi privati del gas l'anno successivo. In mancanza di procedure a evidenza pubblica non sussiste quindi alcuna garanzia di lungo periodo per i soggetti che ricevono il gas dall'Eni, se non quella di continuare a godere del favore del venditore. Queste non sono certo condizioni in grado di creare un ambiente favorevole alla concorrenza.

D'altra parte occorre riconoscere che la tempistica per l'apertura del mercato finale in Italia è stata particolarmente rapida, anche se purtroppo la limitata disponibilità della materia prima per i potenziali venditori ha limitato grandemente gli effetti di diminuzione dei prezzi che venivano auspicati. Sebbene il mercato finale risulti più frazionato rispetto a qualche anno fa, grazie ai tetti antitrust, in realtà non si è verificata l'attesa riduzione del livello dei prezzi.

Un ultimo aspetto che conviene richiamare è il fatto che l'attività della rete non è affidata a un soggetto centrale incaricato dello sviluppo della rete e che quindi svolge un ruolo di coordinamento generale del sistema nazionale del gas. Questa scelta, che per certi versi si limita a ratificare semplicemente la situazione precedente, per altri è coraggiosa poiché consente di coinvolgere soggetti diversi nel finanziamento di nuovi punti di entrata attraverso lo strumento delle *merchant (pipe)lines* e di lasciare quindi molto spazio all'iniziativa privata. L'altro lato della medaglia è che lo sviluppo del sistema avviene senza attenzione per l'interesse complessivo e che, in assenza di un governo centrale del sistema, gli

investimenti restano legati solo a contratti a lungo termine senza un collegamento con mercati organizzati.

La revisione tariffaria

La revisione tariffaria introdotta dalla AEEG a partire dalla delibera n. 41/1998 si basa su alcuni principi cardine che provengono dalla maturazione delle riflessioni a riguardo sia in sede comunitaria, sia in sede nazionale. I principi fondamentali sono quelli di trasparenza e di orientamento al costo. Il legame esplicito della dinamica del prezzo a un sistema di RPI-*x* avverrà in un secondo momento, una volta effettuati i primi passi nella direzione della necessaria trasparenza. Da questo principio discende l'idea che il prezzo finale debba indicare con chiarezza quale parte del prezzo remunera ogni determinata attività. A fronte di un'articolazione del servizio di fornitura del gas in diverse fasi, tra loro logicamente e tecnicamente distinte, si ritiene necessario chiarire all'utente finale quale sia l'origine di quanto va a pagare. Ciò comporta sia conseguenze strutturali sull'unbundling, sia conseguenze in termini tariffari, in quanto ogni fase vede ora imputato un ricavo preciso, determinato dal regolatore ove sussistano le condizioni di monopolio, o dal processo concorrenziale ove questo risulti possibile.

Un secondo principio generale di orientamento al costo molto semplicemente individua nel costo di effettuazione del servizio o di cessione del bene la base per la determinazione della remunerazione di una data attività regolata. L'applicazione di questo semplice principio richiede quindi, cosa tutt'altro che banale, che si cerchi di individuare il costo dei servizi resi in regime di monopolio e che il prezzo pagato dal consumatore si avvicini al costo sostenuto dalle imprese.

Al fine di comprendere la ratio della nuova tariffazione è allora necessario scomporre il servizio offerto nelle sue fasi e attività. Più precisamente, con riferimento all'articolazione del settore del gas, si possono individuare i seguenti momenti:

- la fase di approvvigionamento (importazione o produzione nazionale);
- la fase di trasporto, che definisce la movimentazione del gas sulle lunghe distanze con gasdotti ad alta pressione o, nel caso di gas liquefatto, con l'utilizzo di apposite navi criogeniche e successiva rigassificazione in appositi terminali;
- la fase di vettoriamento, consistente nel trasporto effettuato dall'operatore di rete per conto di fornitori terzi, ovvero esterni al gruppo Eni. Questa fase può riguardare tre tipi di attività e soggetti: il trasporto sulla rete della Snam (la creazione di Snam Rete Gas avvenne solo successivamente dal momento che la quotazione risale al 2001) di gas importato sulla base di contratti di terzi (quali Enel); il trasporto sulla medesima rete di gas appartenente a produttori nazionali diversi dall'Agip; la trasmissione di gas attraverso le reti di aziende di distribuzione cittadina a grandi industrie e complessi ospedalieri inseriti nel contesto urbano;
- la fase di stoccaggio, al cui interno si distinguono: lo stoccaggio minerario, necessario per consentire lo svolgimento ottimale della coltivazione di giacimenti di gas naturale nel territorio italiano; lo stoccaggio *di modulazione* od operativo, consistente nell'accumulare scorte di gas per fare fronte a variazioni improvvise della domanda su diversi intervalli temporali; lo stoccaggio strategico, volto a prevenire possibili cadute o interruzioni del flusso di fornitura sia interna sia estera;
- la fase di distribuzione, distinta in primaria (rivolta a utenze finali e intermedie) e secondaria (rivolta ai settori civili, alle piccole imprese e al terziario);
- la fase di vendita, comprende le operazioni di allacciamento, trasmissione fisica del gas, misurazione del consumo, fatturazione ed esazione.

A titolo indicativo, va rilevato che la tariffa finale media per un piccolo cliente risulta composta per circa il 20% dal costo del gas all'ingrosso, per un terzo dai costi fissi di trasporto, distribuzione e stoccaggio, e per la parte rimanente (circa il 45% del prezzo finale lordo) da imposte nazionali e locali.

Sotto il profilo della tariffazione in Italia, l'approvvigionamento e il trasporto internazionale sono accorpati nella remunerazione della materia prima, che quindi risulta comprensiva sia dei costi di produzione (o di acquisto dai proprietari dei giacimenti), sia di eventuali costi che si devono sopportare per trasportare il gas al confine italiano. Si noti che questo è equivalente al costo di chi acquista da Eni al confine (le cosiddette vendite innovative).

È utile partire da un'analisi delle singole componenti per poi vedere in dettaglio come esse si compongano nel prezzo per l'utente finale.

Le tariffe di vettoriamento

Il trasporto del gas su reti ad alta pressione della Snam, operatore dominante nel segmento del trasporto su reti ad alta pressione, si divide in attività di trasporto del gas naturale per conto proprio (incluso l'utilizzo per fornitura a terzi) e in attività di trasporto per conto terzi (o vettoriamento). Il costo del servizio di trasporto effettuato dalla Snam per conto proprio non è mai stato esplicitamente riconosciuto nella fissazione del prezzo da parte degli organi istituzionali preposti alla regolamentazione del settore.

Storicamente, gli interventi del CIP, e successivamente del Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato, hanno sempre considerato il trasporto su reti ad alta pressione una componente implicitamente inclusa nel prezzo di trasferimento del gas naturale; il principio di trasparenza non trovava quindi applicazione

prima dell'intervento dell'Autorità. Nella prassi, la determinazione del costo della materia prima per il gas consegnato ai distributori locali trovava un fondamento nel fatto che la Snam era stata sino al 1995 un monopolista pubblico verticalmente integrato nell'attività di importazione e trasporto. Anche la contrattualistica nei rapporti tra la Snam e le utenze in deroga evidenziava un esplicito riferimento al solo prezzo della materia prima senza alcuna identificazione separata per il costo del trasporto, mentre il recepimento della direttiva 1998/30/CE imponeva una modifica dello status quo per osservare il principio della trasparenza, in quanto tutti gli elementi di costo devono risultare chiaramente separati al fine di formare un prezzo privo di distorsioni.

Un'attenzione diversa è stata dedicata dal legislatore italiano al trasporto su reti ad alta pressione per conto terzi (vettoriamento) cui faceva esplicito riferimento già la l. n. 9/1991. Su questa base, la Snam aveva l'obbligo di vettoriare il gas naturale per conto terzi purché fossero realizzate le seguenti condizioni: origine nazionale del gas naturale e destinazione del gas naturale trasportato verso società controllate, controllanti o appartenenti al medesimo gruppo della società che immette il gas in rete. La stessa legge forniva poi alcune indicazioni generiche sulle determinanti di costo del servizio, prevedendo che le tariffe di vettoriamento fossero determinate con riferimento ai costi effettivi del servizio, agli standard esistenti negli altri paesi europei e infine con riferimento al costo della materia prima.

Le nuove tariffe di vettoriamento sono state fissate dall'AEEG con la delibera n. 120/2001, poi rivista ma con sostanziale conferma dei principii fondamentali. Le tariffe sono state fissate a margine di un lungo dibattito, svoltosi anche in sede europea, sulla struttura più opportuna per queste tariffe. Almeno tre sistemi possono essere considerati: tariffa *distance related*, proporzionale alla distanza percorsa dal gas, che riflette i costi, ma solo nella misura in cui essi sono proporzionali a tale distanza; tariffa di tipo *entry-exit*, calcolata come somma di corrispettivi separati per l'immissione e il prelievo da specifici punti della rete, che riconosce i costi legati a punti di prelievo e di immissione differenti, a seconda della domanda e della direzione del flusso; tariffa uniforme (*a francobollo*), uguale per ogni punto di immissione o di prelievo e per ogni percorso, basata quindi su un costo medio della rete.

Il problema dell'applicazione del principio generale di relazione tra tariffe e costi è quello di identificare in modo preciso come si formano i costi di vettoriamento, i quali sono legati sia al fatto stesso di collegarsi alla rete, sia alla distanza percorsa dal gas, che richiede interventi per mantenere la pressione e comporta una qualche usura delle infrastrutture, sia al profilo di prelievo e immissione, poiché il costo dipende anche dal fatto che in un dato punto la domanda può risultare superiore o inferiore all'offerta e alla direzione dei flussi (l'immissione di gas in un punto di prelievo netto, ovvero in cui la domanda è superiore all'offerta, può infatti generare un risparmio di risorse, riducendo la distanza media percorsa dal gas).

La scelta operata in Italia, anche in linea con alcune raccomandazioni poi rese esplicite a livello europeo, è stata per una tariffa entry-exit, vista come un buon compromesso per la sua natura sufficientemente cost reflective e pro-competitiva. Infatti, la tariffa a francobollo non è stata considerata sufficientemente legata ai costi in quanto ogni utente pagherebbe un costo medio di sistema, con un sussidio incrociato da chi genera un costo effettivo limitato a chi invece, per dimensione e caratteristica di immissione e prelievo, genera un costo elevato ma ne paga solo una frazione. D'altra parte, la tariffa distance related, mentre da un lato non riflette pienamente i costi (i quali dipendono non solo dalla distanza ma anche da dove esattamente ci si collega alla rete), dall'altro costituisce un ostacolo potenziale alla concorrenza internazionale, che quasi per definizione proviene da imprese che si collegano alla rete dal confine di un paese e quindi, per raggiungere un dato cliente, devono percorrere le massime distanze.

La tariffa di trasporto italiana è quindi la somma delle seguenti componenti: *a*) una componente relativa alla capacità prenotata all'entrata (detta TE) e una relativa alla capacità prenotata all'uscita (TU) della rete nazionale (tariffa entry-exit); *b*) una componente relativa alla capacità collegata al punto di riconsegna della rete regionale di trasporto (TR); *c*) una componente commodity (volumi trasportati-TT); *d*) una componente fissa per ogni punto di riconsegna (TF).

La tariffa distingue quindi tra costi operativi e costi di capitale, remunerati tramite una componente di commodity e una di capacità. Mentre si ritiene che la componente variabile origini circa il 10% dei costi del vettoriamento, il corrispettivo riferito al volume trasportato genera circa il 30% dei ricavi totali. Questo aspetto appare curioso ma evidenzia un punto assai generale della tariffazione delle public utility.

Il principio secondo il quale le tariffe devono essere cost reflective (la cui problematicità è già stata sottolineata) viene temperato dalla necessità che le tariffe forniscano incentivi opportuni sia all'efficienza, sia a comportamenti pro-competitivi. In questo caso, la remunerazione è disegnata per incentivare un maggiore vettoriamento di gas di terzi da parte del gestore della rete, per quanto verticalmente integrato con l'impresa dominante nel segmento upstream, il quale avrebbe una remunerazione ampiamente superiore al costo marginale per ogni metro cubo di gas di terzi da lui trasportato.

Le tariffe di stoccaggio

Come si è già sottolineato, impianti di stoccaggio e reti di trasporto hanno un ruolo assai simile dal punto di

vista economico, anche con le ovvie differenze dal punto di vista tecnico. Non sorprende quindi che le tariffe di stoccaggio siano costruite in modo assai simile a quelle di vettoriamento, con lo stesso bilanciamento tra remunerazione fissa (70%) e remunerazione proporzionale ai volumi scambiati (30%).

Per quanto riguarda lo stoccaggio si aggiunge la complicazione dovuta al fatto che esso comprende diverse attività, come l'immissione nel sito (iniezione), la permanenza nello stesso (spazio, nonché disponibilità di punta) e alla fine il prelievo (erogazione), oltre alla messa a disposizione del gas per uso di stoccaggio strategico, e ciascuna di queste attività ha una sua tariffa distinta, soggetta a regimi di regolazione diversi anche se del tutto coerenti e paralleli.

Le tariffe di distribuzione

Il meccanismo di determinazione della componente variabile prevedeva che i distributori che servono aree contraddistinte da consumi civili più bassi pagassero il gas a un prezzo inferiore. Questa peculiare differenziazione tariffaria, introdotta dal provvedimento CIP 17/1980 e confermata nei principii dal Ministero del Tesoro fino al 1996, era detta *sventagliamento* ed era finalizzata a favorire la penetrazione del gas naturale tramite condizioni di prezzo favorevoli ove i livelli di consumo fossero bassi, sia attraendo nuovi utenti, sia spingendo i vecchi utenti ad aumentare i consumi individuali. In tal modo venivano sussidiate le imprese di distribuzione operanti in aree ove, per ragioni climatiche, i livelli di consumo erano inferiori alla media, e inoltre veniva agevolato il processo di sostituzione degli altri combustibili da riscaldamento con il gas naturale.

Ciò rappresentava un tentativo di utilizzare i prezzi ai fini di politica industriale, favorendo una scelta energetica precisa quanto rischiosa, data la pesantissima dipendenza dell'Italia dall'estero per tale fonte energetica. D'altronde, la povertà del paese sotto il profilo delle fonti energetiche primarie non offriva molte alternative che dessero maggiori garanzie di approvvigionamento. In ogni caso, non si può non rilevare come questa scelta coraggiosa, ma non ovvia, di politica energetica si compisse sostanzialmente ignorando ogni criterio di efficienza allocativa. Anche se questo non è l'unico criterio rilevante di efficienza, si deve però sottolineare come tale decisione abbia rappresentato un pesante fardello nella strada verso una tariffazione efficiente, introdotta a seguito delle direttive del 1998 e del 2003.[15]

L'articolazione dei prezzi al cliente finale

A seguito della liberalizzazione del settore sul lato della domanda, l'acquisto di gas naturale da parte degli utenti finali, incluse le famiglie, avviene attraverso la corresponsione di un prezzo libero e non più di una tariffa (regolata). Anche se tutti i clienti sono idonei, l'Autorità ha mantenuto un controllo sulle opzioni tariffarie offerte ai piccoli clienti, identificando per ogni zona un fornitore di ultima istanza, che deve offrire almeno una certa opzione tariffaria sottoposta al controllo dell'Autorità. Tale prezzo, che definisce le condizioni economiche di fornitura, viene determinato liberamente dal venditore solo per la parte relativa all'attività di vendita, mentre le altre componenti sono regolate dall'Autorità dell'energia. Il prezzo finale è quindi basato sulla somma di componenti regolate e di un margine indicato con una certa libertà.

La struttura delle componenti regolate è la medesima per tutti i gestori ed è determinata dall'Autorità per l'energia in maniera tale da imporre a ciascun gestore incentivi e penalità per il raggiungimento di comuni obiettivi di efficienza e qualità. Le condizioni economiche di fornitura, definite ai sensi della delibera n. 138/2003, sono date da una quota fissa, legata alla parte fissa della tariffa di distribuzione e approvata dall'Autorità per l'anno termico di applicazione, e una quota variabile, calcolabile come somma di diversi elementi variabili, determinati dall'Autorità per l'energia:[16] *a*) una quota per la materia prima; *b*) una quota per la commercializzazione all'ingrosso; *c*) una quota per il trasporto su reti nazionali e regionali; *d*) una quota per lo stoccaggio; *e*) una quota variabile per la tariffa di distribuzione.

A ciò si deve poi aggiungere il margine per la vendita, e ogni distributore formula ogni anno proposte tariffarie che devono essere approvate per ciascun anno termico dall'Autorità per l'energia, la quale verifica la conformità delle proposte ai criteri della normativa tariffaria. Queste proposte tariffarie devono rimanere all'interno di vincoli il cui rispetto compete al controllo dell'AEEG, ma si configurano anche come proposte obbligatorie, che quindi devono essere sottoposte ai piccoli

[15] Le nuove tariffe di distribuzione sono state determinate dalla delibera n. 138/2003 dell'AEEG (e successive modifiche) che stabilisce una tariffa maggiormente efficiente anche se comunque gravata di preoccupazioni simile alle precedenti, circa la compensazione di aree di distribuzione a costo elevato. In realtà l'impostazione seguita dall'Autorità è estremamente gradualista e ha di fatto favorito il procrastinarsi di una situazione ove i sussidi incrociati sono tuttora estesi.

[16] Più precisamente, come indicato dall'AEEG, la formula utilizzata è $(TD_i+\alpha_1+\beta_1)+QT_i+QS+CCI+QVD_i$, dove: TD_i è la quota variabile della tariffa di distribuzione, espressa in €/GJ; α_1 è pari a 0,027111 €/GJ; β_1 è la quota compensativa unitaria della tariffa di distribuzione e può essere pari a 0 o negativa a seconda del costo unitario di distribuzione; QT_i è la componente tariffaria del trasporto sulle reti nazionali e regionali per l'anno termico di applicazione, espressa in €/GJ; QS è la componente relativa allo stoccaggio, ossia per il deposito del gas utilizzato come riserva, fissata a 0,246052 €/GJ; CCI è il corrispettivo variabile relativo alla commercializzazione all'ingrosso (al 1 gennaio 2004 era pari a 4,328264 €/GJ); QVD_i è pari alla quota della vendita al dettaglio di cui alla delibera n. 237/2000 espressa in €/GJ.

clienti, e non come tariffe regolate vere e proprie. La distinzione, alla quale l'Autorità e gli operatori sembrano particolarmente affezionati, sembra in realtà soprattutto di facciata. La sostanza è che i prezzi massimi (tariffe) sono comunque approvati dal regolatore entro criteri predeterminati, mentre le imprese sono libere di offrire ai clienti condizioni maggiormente vantaggiose.

Diversamente dal settore elettrico, in quello del gas non esiste una tariffa unica nazionale, e anzi la varianza delle tariffe è estremamente elevata, come risulta dalla **tab. 6**. Anche se la presenza di una tariffa unica nazionale non può certamente essere difesa sotto il profilo dell'efficienza, l'impressione è che l'ampiezza del differenziale tariffario sia eccessiva, e soprattutto che sia difficilmente collegabile unicamente ai vari costi che il servizio può presentare in diverse città.

La dinamica dei prezzi

Con la delibera del 1998, in applicazione della l. n. 481/1995, che istituiva la stessa Autorità, l'AEEG ha modificato il sistema di indicizzazione periodica di adeguamento delle tariffe del gas metano, distribuito a mezzo di reti urbane, per la parte relativa ai costi della materia prima. Il meccanismo di adeguamento delle tariffe del gas, deliberato nell'aprile 1998, era stato fissato in via sperimentale per un periodo transitorio in modo tale da consentire all'Autorità la definizione di un sistema di aggiornamento bimestrale della parte tariffaria che oltre a risultare più efficacemente legata alla materia prima, offrisse agli operatori un riferimento stabile e coerente con i cambiamenti del mercato.

Gli indicatori scelti per l'indicizzazione della quota energetica del gas naturale sono quelli del mercato del metano (prezzi dei greggi, del gasolio e degli oli combustibili) e riflettono il criterio di indicizzazione adottato nella quasi generalità dei contratti internazionali. Con questa scelta si mira quindi a perseguire obiettivi di sicurezza di approvvigionamento dei combustibili importati, nonché di garanzia sia per i soggetti importatori, che si vedono riconosciuti i costi in linea con l'andamento delle quotazioni internazionali, sia per i produttori italiani, che in questo modo si trovano a fronteggiare condizioni certe di vendita.

Mentre la componente relativa alla materia prima continua a seguire un'indicizzazione di questo tipo, dal 2001 le tariffe delle attività regolate si muovono con un sistema di price cap (RPI-*x*) tale per cui il prezzo iniziale viene determinato in modo da coprire i costi, mentre la dinamica all'interno del periodo regolatorio di quattro anni è data. Va considerato che rispetto a un sistema puro di price cap vi sono alcuni aspetti da evidenziare. Il primo è la presenza di elementi di uplift che compensano l'impresa da eventi imprevisti e fuori dal suo controllo che incidono sui costi. Inoltre restano alcuni elementi di premio rispetto a interventi volti a favorire una gestione accorta della domanda e tali da premiare miglioramenti qualitativi.

Il passaggio dal primo al secondo periodo regolatorio ha condotto a una importante innovazione che riguarda

tab. 6. Prezzo del gas nel mercato italiano per un consumo annuo di 1.400 m^3 (elaborazione su dati AEEG, 1998)

Città	Venditore	Distributore	Quota fissa (€/a)	Quota variabile (€/m^3)	Totale (€/a)
Modena	Meta	Meta Rete Gas	24,7	0,27	407,3
Reggio Emilia	Blumet	Agac	36,0	0,27	417,1
Napoli	Napoletanagas Clienti	Napoletanagas	31,2	0,28	420,8
Verona	AGSM Verona	AGSM Rete Gas	42,0	0,28	436,0
Firenze	Fiorentinagas Clienti	Fiorentinagas	31,2	0,30	455,1
Torino	Italgas Più	AES Torino	31,2	0,31	461,1
Brescia	Asmea S.r.l.	ASM Brescia	50,0	0,30	470,4
Bari	AmGas S.r.l.	AmGas	18,6	0,34	500,9
Trieste	Estgas S.p.A.	Acegas-Aps	18,0	0,35	505,1
Milano	AEM Energia	AEM Distribuzione	25,0	0,35	514,5
Roma	Italgas Più	Italgas Più	31,2	0,38	560,6
Palermo	AMG Gas	AMG Energia	42,0	0,50	743,3

proprio l'oggetto del sistema di RPI-*x*. Nel primo periodo, in applicazione letterale della l. n. 481/1995, l'Autorità aveva assoggettato i prezzi alla diminuzione annuale nella misura dell'*x* per cento. Nel secondo periodo regolatorio l'Autorità ha invece inteso distinguere all'interno del prezzo una componente che remunera i costi controllati dall'impresa e una che copre i costi derivanti da scelte di lungo periodo, che l'impresa non può quindi verosimilmente contenere nei quattro anni del periodo regolatorio. Mentre ai costi non controllabili si associa un fattore *x* pari a zero, indice della convinzione che effettivamente il processo di efficienza non possa toccare questa parte dei costi, alla porzione del prezzo che copre gli altri costi si applica un fattore *x* maggiore di quello previsto nel primo periodo regolatorio.

Una seconda importante novità è stata introdotta dal d.P.C.M. del 31 ottobre 2002, che rallenta gli aggiornamenti tariffari e in particolare le indicizzazioni della materia prima, al fine di evitare sbalzi inflazionistici, consentendo aggiornamenti solo semestrali delle tariffe. La stessa norma indica esplicitamente che l'AEEG nel suo aggiornamento delle tariffe energetiche deve tenere conto dell'impatto prodotto da tali decisioni sul livello generale dei prezzi.[17]

Anche a parte il principio discutibile che l'Autorità debba fissare le tariffe del servizio con finalità macroeconomiche (un principio che nel passato aveva creato conseguenze pesanti sui conti delle imprese energetiche italiane), l'idea di base è che un maggiore controllo della variabilità dei prezzi riduce i contraccolpi sul livello dei prezzi. In realtà, la base teorica di questo intervento è tutt'altro che chiara, poiché aumenti meno puntuali possono incidere sulla variabilità dei prezzi, ma non si vede perché dovrebbero influenzare la variazione media del livello dei prezzi. Il provvedimento sembra allora mirato piuttosto a posporre il problema dell'aumento dei prezzi che non ad affrontarlo in modo effettivo. La conseguenza maggiormente negativa di questo provvedimento è che esso, dettando solo un criterio generale per spalmare aumenti tariffari su un orizzonte temporale maggiore, in realtà riduce la trasparenza dell'aggiornamento del livello delle tariffe dell'energia. Infatti non è affatto chiaro come variazioni dell'indice dei prezzi abbiano un impatto sul prezzo finale, così che al momento dell'aggiornamento periodico dei prezzi gli operatori possono solo fare congetture su come l'Autorità riesca a interpretare la situazione, senza avere certezze al riguardo e si trovano pertanto esposti a ciò che da più parti viene visto come un margine di discrezionalità nella scelta di aumentare prezzi che è ai limiti dell'arbitrio.

Fiscalità

Come si è già detto, quasi il 50% del prezzo finale del gas venduto all'utente finale è costituito da vari oneri fiscali, che comprendono imposte nazionali (IVA e imposta di consumo), imposte erariali regionali e eventuali addizionali comunali.

Le imposte regionali sono accise che le Regioni a statuto ordinario fissano all'interno di una fascia compresa fra 0,516 e 3,10 centesimi di euro al metro cubo, con l'esclusione della Regione Lombardia e delle Regioni a statuto speciale, che hanno posto tale valore a zero. Inoltre, in base alla delibera n. 237/2000 dell'Autorità per l'energia, a partire dall'entrata in vigore della riforma tariffaria (1 luglio 2001) i Comuni possono richiedere ai concessionari dell'attività di distribuzione di applicare alle tariffe una quota aggiuntiva per finanziare le agevolazioni a favore di clienti economicamente disagiati, degli anziani e dei disabili. Tale quota è definita contributo sociale.[18] In realtà, a fine 2004 solo 180 Comuni su 6.700 hanno richiesto di introdurre tale contributo sociale.

L'imposizione nazionale consta sia di una imposta di consumo (accisa), sia di una imposta sul valore aggiunto (IVA, *ad valorem*); si noti che quest'ultima si applica all'importo complessivo netto (comprensivo di imposta di consumo e addizionale regionale) costituendo un caso di imposta sulle imposte.

Un aspetto interessante da sottolineare è che le imposte nazionali, così come quelle regionali, hanno valori o aliquote differenziate per destinazione d'uso del gas: per esempio, per i consumi domestici (acqua calda e cottura cibi), l'IVA è pari al 10%, mentre per i consumi relativi al riscaldamento è pari al 20%, così che l'incidenza fiscale varia dal 23% fino a circa il 50%.

Nel caso di fornitura domestica di un cliente che utilizzi il gas per la cottura dei cibi e per il riscaldamento, con un consumo stimato di circa 1.400 m^3/a (116 m^3 al mese),[19] il costo medio di un metro cubo può essere ripartito come si vede nella **tab. 7**.

È evidente come ogni eventuale ipotesi di riforma mirata a ridurre il costo del gas per gli utenti finali debba partire da questi dati, che mostrano come imposte,

---

[17] Il d.P.C.M. indica che l'Autorità per l'Energia deve «definire metodologie di aggiornamento delle tariffe in relazione alla componente dei costi variabili, che minimizzino l'impatto inflazionistico, in particolare prevedendo frequenze di aggiornamento congrue con l'obiettivo di ridurre gli impulsi inflazionistici dei prezzi dell'energia, sotto il vincolo di tutelare la piena economicità delle imprese produttrici di energia, nel più generale rispetto degli obiettivi di competitività del sistema produttivo».

[18] La società distributrice è tenuta a inserire nella bolletta emessa dal venditore per tutti i clienti attivi una quota non superiore all'1% della quota variabile di distribuzione al netto della imposte, che viene poi riversata al Comune richiedente il quale l'amministra in completa autonomia, in base ai criteri scelti.

[19] Chi presenta questo tipo di consumo è considerato nelle stime effettuate dalla Autorità una sorta di cliente tipo.

tab. 7. Componenti del prezzo medio di un metro cubo di gas per un consumo annuo di 1.400 m^3 (elaborazione su dati AEEG, 1998, aggiornati al 30 settembre 2004)

Componente	Centesimi di €/m^3	Percentuale prezzo totale	Percentuale prezzo netto
Costo materia prima	13,9	24,0	44,3
Trasporto nazionale	2,9	5,1	9,2
Stoccaggio	1,0	1,6	3,1
Commercializzazione all'ingrosso	3,8	6,7	12,1
Distribuzione sulle reti locali	7,5	13,2	23,9
Commercializzazione al dettaglio	2,3	4,2	7,3
Imposte	25,7	45,2	–
Totale	57,1	100,0	100,0

margini di commercializzazione, distribuzione e materia prima siano le voci di gran lunga più rilevanti, mentre l'utilizzo delle infrastrutture nazionali di trasporto e stoccaggio, pur essendo di vitale importanza per lo sviluppo della concorrenza, risulta relativamente secondario (almeno in via diretta) rispetto alla formazione del prezzo finale.

La qualità del servizio

Per quanto riguarda la qualità nel settore dell'utenza civile, ogni soggetto esercente il servizio del gas e avente dimensioni superiori a un livello minimo deve adottare una Carta dei servizi su cui sono indicati gli standard di qualità, tener periodicamente aggiornati questi ultimi e verificarne il rispetto. La qualità del servizio offerto alle imprese operative nei settori del terziario o a utenti non residenziali non è disciplinata dalla normativa vigente riguardante la Carta dei servizi, ciononostante è comunque oggetto di indagine da parte dell'Autorità.

Il servizio del gas si caratterizza per la presenza di un numero ridotto di esercenti di grandi dimensioni (che servono la maggior parte degli utenti) e una grossa frammentazione per quanto concerne gli esercenti con un numero di utenti inferiore a 10.000.

La percentuale di esercenti che hanno adottato la Carta dei servizi è variabile tra il 100% per i grandi esercenti e il 50% dei piccoli, ma, per questi ultimi, è un dato destinato a crescere. La variabilità degli standard richiesti è notevole, a causa della facoltà attribuita agli stessi esercenti di determinare i propri standard, in relazione a fattori territoriali e organizzativi che possono influire sugli standard di qualità. Lo schema generale della Carta dei servizi prevede che gli utenti siano rimborsati in almeno quattro standard specifici se adottati, anche se il mancato rispetto di detti standard non dipende da cause imputabili all'esercente adottante.

Un altro fattore preso in esame dall'Autorità ai fini della qualità del servizio offerto riguarda la sicurezza, con una percentuale di rete controllata ovviamente superiore per quanto concerne i grandi esercenti rispetto ai medi o ai piccoli. Per i grandi esercenti, inoltre, si è resa necessaria la presenza di ulteriori elementi di indagine, con ulteriore riferimento alla modalità di esecuzione delle ispezioni, al fine di rendere più chiara la politica di controllo delle aziende.

Risulta evidente come la procedura di rimborso prevista dall'Autorità costituisca una forma di incentivo per offrire standard qualitativi sempre più elevati. L'efficacia dell'intervento dell'AEEG è dimostrata probabilmente dal fatto che il numero di rimborsi effettivamente pagati ai consumatori è aumentato nel tempo in maniera piuttosto sensibile.

6.1.8 Conclusioni: interesse pubblico, monopolio e concorrenza

La domanda fondamentale al termine di questo esame della vecchia e della nuova normativa relativa al settore del gas, nelle sue articolazioni generali ma soprattutto nella declinazione che i principi hanno avuto nella realtà europea e italiana, è se tutto ciò abbia prodotto gli effetti sperati. Il problema fondamentale di tale valutazione nasce dal fatto che gli obiettivi attribuiti a riforme di questo tipo sono talmente numerosi e differenti tra di loro che qualunque considerazione al riguardo risulta troppo complessa.

Il primo tema è quello della tutela dei consumatori, con riferimento alle condizioni sia di prezzo, sia di qualità. Oggi si può dire che i consumatori europei sono quasi sempre (o almeno in moltissimi casi) liberi di scegliere

il loro fornitore, ma questo in sé non dice nulla circa il loro livello di utilità. I prezzi scendono? L'evidenza non è molto confortante; così se il potere di mercato delle imprese da sempre dominanti viene mantenuto, anche i prezzi si mantengono a livelli elevati.

Poteva essere diversamente? Forse con il senno di poi si poteva prevedere che solo la fuoriuscita dello Stato dal settore avrebbe potuto spingere a una legislazione efficacemente favorevole alla concorrenza, ma i paesi membri hanno da sempre lasciato l'Unione Europea fuori dalle scelte circa la proprietà pubblica o privata delle imprese. E d'altronde, solo in rari casi gli Stati nazionali hanno accettato di uscire dalla proprietà delle imprese principali, che spesso, al di là di privatizzazioni parziali di facciata, sono rimaste (o sono destinate a rimanere) in buona parte all'interno della sfera pubblica.

Il tema della sicurezza degli approvvigionamenti è al centro del dibattito circa il destino del settore, anche perché molti Stati nazionali, al pari dell'Unione Europea, stanno rimettendo in discussione la loro politica energetica e sentono con crescente disagio il rischio che la tendenza verso la liberalizzazione renda sempre più difficile fare politica energetica. Il problema fondamentale è allora capire quale sia l'ambito opportuno per la sfera pubblica e quale sia invece quello che può essere meglio lasciato alla sfera privata.

Se la preoccupazione principale (e legittima) riguarda gli approvvigionamenti, non sembra sensato spingere per una privatizzazione indiscriminata di chi gestisce questo segmento fondamentale per la politica energetica di un paese. D'altra parte, non risulta affatto chiaro per quale ragione il controllo degli approvvigionamenti debba associarsi a un controllo di tutti i segmenti del settore, sia quelli in cui la regolazione può facilmente garantire una gestione efficiente delle infrastrutture, sia quelli di carattere commerciale, nei quali la concorrenza può essere vista come un modo piuttosto naturale di organizzare le transazioni.

La scelta di aprire spazi poco più che formali alla concorrenza o agli azionisti privati, come è stato fatto in Italia, non sembra essere stata molto efficace, e finora ha prodotto soprattutto l'effetto di complicare la gestione della politica energetica senza (ancora) portare veri vantaggi ai consumatori. Una maggiore separazione tra il tema della tutela delle attività di approvvigionamento e quello dello sviluppo del mercato (regolato o in concorrenza) sembra essere la sfida aperta del momento.

Bibliografia citata

AEEG (Autorità per l'Energia Elettrica e il Gas) (1998) *Relazione annuale sullo stato dei servizi e sull'attività svolta*, Roma, Presidenza del Consiglio dei ministri, Dipartimento per l'informazione e l'editoria.

Amman F. (1996) *Il settore del gas naturale nazionale ed il mercato interno europeo*, «Economia delle Fonti di Energia e dell'Ambiente», 2, 117-162.

Busby R.L. (editor) (1999) *Natural gas in nontechnical language*, Tulsa (OK), PennWell.

Clô A. (1992) *Regolamentazione e concorrenza nei servizi di pubblica utilità: il caso del gas*, «L'Industria», 2, 247-268.

Clô A. (2002) *La liberalizzazione del mercato del gas metano: le ragioni di criticità*, «Energia», 4, 30-38.

Creti A., Villeneuve B. (2004) *Long-term contracts and take-or-pay clauses in natural gas markets*, «Energy Studies Review», 13, 75-94.

European Commission - Directorate general for energy and transport (2003) *Second benchmarking report on the implementation of the internal electricity and gas market: updated report incorporating candidate countries*, Luxembourg, Office for official publications of the European Communities.

IEA (International Energy Agency) (2002) *Energy balances of OECD countries*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Polo M., Scarpa C. (2000) *Gas: quanta concorrenza passerà attraverso i tubi?,* «Mercato Concorrenza, Regole», 2, 363-376.

Polo M., Scarpa C. (2003a) *Le imprese multiutility*, in: Muraro G., Valbonesi P. (a cura di) *I servizi idrici tra mercato e regole*, Roma, Carocci.

Polo M., Scarpa C. (2003b) *Entry without competition*, Innocenzo Gasparini Institute for Economic Research, Working Paper 245.

Polo M., Scarpa C. (2003c) *The liberalization of energy markets in Europe,* in: Padoa Schioppa F. (a cura di) *Annual report on monitoring Italy*, Roma, Istituto di Studi e Analisi Economica.

Waddams Price C. (1994) *Gas regulation and competition: substitutes or complements?,* in: Bishop M. *et al.* (edited by) (1994) *Privatization and economic performance*, Oxford, Oxford University Press.

Waddams Price C. (1997) *Competition and regulation in the UK gas industry*, «Oxford Review of Economic Policy», 13, 47-63.

Carlo Scarpa

Dipartimento di Scienze Economiche
Università degli Studi di Brescia
Brescia, Italia

6.2

La teoria della regolazione e le sue prospettive

6.2.1 Introduzione

La concorrenza riveste un ruolo centrale sui mercati. In regime di concorrenza perfetta, il benessere complessivo viene massimizzato e, come affermato nei due teoremi del benessere, l'allocazione delle risorse di mercato soddisfa la condizione di ottimalità paretiana. Inoltre il governo può raggiungere tutte le allocazioni pareto-ottimali attraverso un'opportuna distribuzione delle risorse per mezzo di trasferimenti in somma fissa (*lump sum*).

Le condizioni che assicurano la validità dei due teoremi del benessere non sono estremamente restrittive; tuttavia, alcune di esse non sono sempre soddisfatte e, in particolare, è frequente che il mercato non sia concorrenziale. L'ambito della regolazione include l'analisi dell'assetto istituzionale adottato per governare un mercato in cui l'emergere della concorrenza è difficilmente raggiungibile (o molto costoso).

A dire il vero, è tuttora difficile definire la portata della regolazione. Mentre il termine *regolazione* è spesso usato in riferimento a un insieme di regole, obiettivi e meccanismi imposti dal governo (generalmente attraverso un'agenzia indipendente) per regolare specifici e ben definiti aspetti dell'economia, parte della letteratura ha adottato una definizione più ampia, includendo ogni forma di intervento diretto dello Stato nell'attività economica. Da questo momento ci atterremo alla prima definizione (relativa a un approccio più settoriale), ritenendo che il più vasto ambito a cui si riferisce la seconda definizione rientri in modo più appropriato nel dominio della politica industriale o anche dell'economia pubblica.

Anche se quella dell'intervento pubblico nell'economia è una questione discussa da tempo, la regolazione è emersa come branca di studio a sé stante all'interno delle scienze economiche durante gli anni Ottanta, quando furono scritti diversi fondamentali articoli volti ad analizzare gli strumenti regolatori più efficaci nel tutelare i consumatori e promuovere la concorrenza.

Questo lavoro è articolato nel modo seguente: il paragrafo 6.2.2 fornisce una spiegazione dei motivi per i quali la regolazione è importante; il paragrafo 6.2.3 introduce alcuni dei più comuni strumenti di regolazione in un contesto di completa informazione; il paragrafo 6.2.4 si occupa dei problemi della regolazione in presenza di asimmetrie informative; il paragrafo 6.2.5 sintetizza le principali problematiche connesse ai gruppi di interesse che tentano di influenzare gli organismi di regolazione; il paragrafo 6.2.6 affronta la questione se sia più desiderabile un monopolio pubblico o un mercato privato regolato; il paragrafo 6.2.7 illustra le conclusioni.

6.2.2 Perché regolare?

Il principale scopo della ricerca economica sulla regolazione è quello di giustificare e individuare le forme appropriate di intervento pubblico nell'economia (approccio normativo). Parte della letteratura sulla regolazione ha proposto un'analisi più positiva, cercando di spiegare perché in alcune circostanze si può osservare un mercato regolato (anche se non c'è ragione della sua esistenza secondo una prospettiva economica) o anche perché si osservano forme inefficienti di regolazione.[1] D'ora innanzi ci focalizzeremo solo sul primo tipo di approccio.

È risaputo che i mercati, secondo le classiche assunzioni di libertà d'ingresso, che includono perfetta informazione, bassi costi di accesso e mercati finanziari

[1] Questo secondo approccio è più frequente nei contributi della giurisprudenza e delle scienze politiche piuttosto che nella letteratura economica; tuttavia anche nell'ambito di quest'ultima, lo si può ritrovare in alcuni lavori, per es. in quelli di: Joskow, 1974; Williamson, 1976; Mackay *et al.*, 1987; Spiller, 1990. Parte di questa letteratura, specialmente i contributi più recenti, riguarda i problemi della cattura del regolatore e le relazioni tra imprese e politici.

perfetti, convergono naturalmente verso una configurazione di concorrenza perfetta. In diversi casi, alcuni di questi requisiti non sono pienamente soddisfatti: barriere naturali o legali e costi di struttura possono, per es., generare fallimenti di mercato, il che significa che i mercati non sono in grado di convergere verso un'efficiente allocazione delle risorse.

Le imperfezioni di mercato possono essere numerose e di vario tipo, per es. monopoli naturali, informazione imperfetta, esternalità e beni pubblici, *scarcity rents* o concorrenza distruttiva. Questo contributo si concentra sui problemi posti dalla regolazione dei monopoli naturali in condizioni di informazione perfetta e di informazione asimmetrica. Le esternalità vengono spesso prese in considerazione per giustificare l'intervento regolatorio in campo ambientale o talvolta nel settore delle telecomunicazioni (per es., la regolazione per l'assegnazione dello spettro delle frequenze).

Le *scarcity rents* e la concorrenza distruttiva sono concetti usati molto più frequentemente dai politici e dagli scienziati politici piuttosto che dagli economisti. Le *scarcity rents* sono extra profitti dovuti alla particolare scarsità di una risorsa, che possono avere un impatto sulle azioni emesse da un'impresa e anche generare esternalità negative.[2] La concorrenza distruttiva, nello stesso tempo, è dovuta a forme di concorrenza instabile: imprese miopi non investono a sufficienza a causa del contesto troppo rischioso in cui operano e ciò comporta inefficienze di lungo termine.[3]

Nella **fig. 1** sono rappresentati il Ricavo Marginale (RM), il Costo Marginale (CM) e le funzioni di domanda delle imprese. Il punto di intersezione tra CM e la curva di domanda rappresenta l'equilibrio in condizioni di concorrenza perfetta (q^*; $p(q^*)$), mentre l'equilibrio di monopolio ($q°$; $p(q°)$) è dato dall'intersezione delle funzioni di CM e RM. Il surplus dei consumatori è l'area sottostante la curva di domanda. L'area azzurra rappresenta la cosiddetta perdita secca o netta di benessere, corrispondente alla diminuzione del surplus del consumatore al netto della variazione dei profitti delle imprese (vale a dire il surplus totale), che si verifica con il passaggio da una forma di mercato di concorrenza perfetta a una di monopolio in conseguenza del fatto che la quantità totale scambiata diminuisce e il prezzo di equilibrio aumenta.

fig. 1. Ricavo marginale, costo marginale e funzioni di domanda delle imprese.

Ogni volta che si verifica un fallimento del mercato, si osserva una perdita secca di benessere. Ovviamente, lo scopo del pianificatore sociale benevolo è la massimizzazione del benessere complessivo che implica la minimizzazione della suddetta perdita.

Secondo una prospettiva normativa, per giustificare la regolazione non è sufficiente dimostrare che si è verificato un fallimento di mercato. Occorre anche provare che l'intervento pubblico è in grado di migliorare l'equilibrio di libero mercato.[4] Tra tutti gli interventi pubblici realizzabili in grado di aumentare il benessere, occorre selezionare quello che consente il massimo incremento del benessere sociale. Anche qualora, tra tutte le politiche pubbliche realizzabili, la regolazione di un mercato rappresenti il modo più efficiente per far fronte a un determinato fallimento di mercato, va comunque sottolineato che in letteratura sono stati proposti molti modi alternativi per affrontare una simile ipotesi.

Per es., in presenza di esternalità, il teorema di Coase afferma che la contrattazione privata risulterebbe sufficiente a internalizzare tutti i guadagni e i costi a condizione che non vi siano costi di transazione. Inoltre, l'uso dei sussidi e delle imposte pigouviane, o una ridefinizione dei diritti di proprietà e la creazione di nuovi mercati, potrebbero costituire modalità alternative con cui affrontare le imperfezioni di mercato.

In generale, ciò che conta non è capire se l'intervento pubblico sia efficiente o meno; la regolazione si giustifica non tanto per il fatto che attraverso di essa vengono eliminati completamente i fallimenti del mercato, quanto perché con essa è possibile incrementare l'efficienza più di qualsiasi altro rimedio alternativo. In un contesto di riferimento classico, vale a dire in condizioni di perfetta informazione e in assenza di costi di

[2] Per un'analisi delle scarcity rents si veda, per es.: Olsen, 1972; Sanders, 1981.

[3] La concorrenza distruttiva è stata utilizzata, tra l'altro, per fornire una giustificazione teorica all'intervento pubblico nel settore dei trasporti aerei e in quello dei trasporti su strada con mezzi pesanti verificatosi negli Stati Uniti durante gli anni Trenta, ma è stata trascurata dalla maggior parte della letteratura economica.

[4] Si consideri che un equilibrio di mercato è migliore di un altro se è fattibile (possibilmente con trasferimenti) e se lo domina in senso paretiano, il che significa che tutti gli attori economici godono almeno della stessa utilità e alcuni di loro si trovano in una posizione migliore.

transazione, la regolazione non è sempre necessaria, poiché è possibile raggiungere la soluzione ottimale (*first-best*) senza ricorrere a essa. Tuttavia, introducendo uno scenario più complicato, la regolazione potrebbe essere una soluzione desiderabile perché, per es., potrebbe essere meno costosa o comportare minori distorsioni.

Come menzionato sopra, la presenza di un monopolio o, più in generale, di una qualsiasi configurazione di mercato diversa dalla concorrenza perfetta, può essere fonte di inefficienza. Ogni qual volta ciò risulti possibile, le autorità pubbliche cercano in primo luogo di risolvere il problema attraverso strumenti di politica della concorrenza, ostacolando gli accordi collusivi, i cartelli e qualsiasi restrizione tesa ad aumentare il potere di un'impresa.

Per un'impresa, avere un certo potere di mercato implica che le forze di mercato non abbassano prezzi e profitti; tutte le unità sono vendute a un prezzo superiore a CM e la quantità totale scambiata sul mercato è inferiore a quella ottimale: parte della domanda non viene soddisfatta anche se i consumatori sono disposti a pagare un prezzo superiore al costo marginale di produzione. Questa discrepanza, come già sottolineato, genera una riduzione nel benessere totale (vale a dire una perdita secca di benessere).

Anche se i monopoli non costituiscono una forma di mercato desiderabile *a priori*, potrebbe talvolta accadere che un monopolio risulti l'unica configurazione di mercato sostenibile oppure la più efficiente. È questo, per es., il caso dei cosiddetti monopoli naturali, la cui regolazione sembra essere necessaria.

I monopoli naturali possono essere definiti ricorrendo dapprima al concetto di Scala Minima Efficiente (SME). Questo è il livello di output che, dati la forma della funzione di produzione e il livello dei prezzi correnti, permette all'impresa di produrre al costo unitario più basso possibile. In mercati caratterizzati da elevati costi fissi e bassi costi variabili, è chiaramente osservabile una SME elevata perché, fintantoché l'impianto può consentire aumenti nella produzione, il basso livello di CM garantisce che il costo medio si riduce.

Altre due nozioni che è necessario introdurre sono quelle di economie di scopo e di economie di scala. Le prime si verificano quando la produzione di diversi beni è meno costosa se effettuata da una sola impresa piuttosto che da più imprese che li realizzano separatamente. Questo implica che l'integrazione delle imprese è socialmente desiderabile e, di conseguenza, un mercato più concentrato può essere, in una certa misura, invidiabile.

Le economie di scala si manifestano quando la produzione di una data quantità di un bene da parte di una sola impresa comporta un costo di produzione inferiore a quello sostenuto da più imprese distinte, ciascuna delle quali produce quantità inferiori di quel bene.

Quando si è in presenza di significative economie di scala o, più precisamente, quando la SME è sufficientemente grande rispetto alla funzione di domanda (è questo generalmente il caso dell'energia elettrica, del gas, delle ferrovie, ecc.), ci si trova di fronte a un monopolio naturale.

La logica sottostante l'esistenza dei monopoli naturali è semplice: fin quando la curva del costo medio è decrescente, è più conveniente aumentare la produzione dell'impresa già presente sul mercato piuttosto che creare nuovi impianti che duplicano i costi fissi. Il caso alternativo (di offerta oligopolistica o concorrenziale) non implica il fatto che alcune imprese possano incorrere in perdite, ma semplicemente che il costo totale di produzione sarebbe più alto del necessario e, di conseguenza, il benessere complessivo diminuirebbe inevitabilmente rispetto al livello di produzione ottimale (che, in questo caso, richiederebbe che l'intera domanda di mercato, che risulta fissando il prezzo pari al costo marginale, venga soddisfatta da una singola impresa).

Da un punto di vista analitico, considerando il caso di un'impresa monoprodotto, siamo in presenza di un monopolio naturale quando, rispetto alla quantità di equilibrio q, la funzione di costo $C(q)$ è subadditiva, vale a dire se e solo se vale la condizione $C(\Sigma q^i) \leqslant \Sigma C(q^i)$, per tutte le quantità q tali che $\Sigma q^i = q$, dove q^i è la quantità prodotta dall'impresa i-esima. Ciò significa semplicemente che i costi totali di una sola impresa per produrre una data quantità q sono inferiori alla somma dei costi sostenuti da un qualsiasi numero di imprese ciascuna delle quali produce una parte di quello stesso ammontare q.

Baumol *et al.* (1977, 1982) hanno fornito un contributo fondamentale alla teoria della regolazione. Questi due articoli chiarificano che la presenza di un monopolio non sempre è di per sé una condizione sufficiente per giustificare l'intervento del regolatore. Quando, in assenza di barriere all'entrata in un contesto potenzialmente competitivo – in particolare in presenza di quelli che gli Baumol *et al.*, (1977, 1982) definiscono mercati contendibili – si osserva una configurazione di monopolio, è possibile che l'assenza di regolazione sia preferibile a una regolazione dei prezzi. Ciò che interessa non è semplicemente la forma di mercato attuale, ma piuttosto la funzione di costo dell'impresa e i costi di entrata. Il mercato contendibile di Baumol *et al.* (1977, 1982) è una particolare configurazione di mercato con caratteristiche specifiche che la gran parte della recente letteratura considera irrealistiche allo stato attuale, in particolare perché si assume l'assoluta assenza di barriere all'entrata.

Questa assunzione ha un'importante conseguenza: anche in presenza di un monopolio, l'opportunità per qualsiasi potenziale entrante di fare ingresso nel mercato, quando è possibile realizzare profitti, implica che

l'incombente, minacciato dalla possibile entrata, si comporti come se operasse in un mercato concorrenziale. Recentemente, c'è stata una ripresa della letteratura sui mercati contendibili, in quanto si tratta di forme di mercato che possono fornire una valida descrizione dei mercati delle nuove tecnologie, come quelle per l'accesso a internet o la comunicazione in rete.

6.2.3 La regolazione in condizioni di perfetta informazione

Il fondamento logico della regolazione deriva dal fatto che il principale (vale a dire il pianificatore sociale o il regolatore) ha obiettivi divergenti rispetto a quelli dell'agente (l'impresa regolata). Si assume di frequente che l'impresa cerchi di massimizzare i suoi profitti o il suo valore azionario; più in generale, massimizza il suo surplus. Lo scopo del regolatore può essere quello di realizzare alcuni obiettivi sociali e politici (quali, per es., la diffusione di un certo servizio sull'intero territorio nazionale), di garantire determinati requisiti tecnici o di raggiungere certi risultati economici. Questo paragrafo si concentra fondamentalmente sul terzo tipo di finalità.

Vecchi approcci alla regolazione

Nella prassi, *regolare* significa introdurre alcune regole e alcuni vincoli finalizzati a condizionare il comportamento dell'agente in modo da conseguire un migliore risultato economico. I primi tentativi di regolazione erano del tipo 'comando e controllo'; essi consistevano, cioè, nell'imposizione esplicita agli agenti economici del mantenimento di una condotta specifica. Politiche come la *cost of service regulation* (che riconoscono un saggio di rendimento sul capitale investito), per es., appartengono a questa tipologia di regolazione.

La *cost of service regulation* tenta in sostanza di imporre all'impresa un prezzo pari al costo medio, calcolato in base al costo del capitale. Per stimarlo, il regolatore prende in considerazione l'onere del debito e i rendimenti delle obbligazioni aventi un rischio analogo a quello dell'impresa regolata. Successivamente il regolatore fissa il prezzo in modo da assicurare all'impresa di ottenere profitti positivi, ma li limita a una data percentuale del capitale investito. Invece di fissare il prezzo, il regolatore può scegliere il saggio di rendimento che all'impresa è consentito avere. Questo tipo di regolazione lascia poco potere al regolatore e presenta un altro importante limite definito in letteratura come effetto Averch-Johnson: l'impresa ha uno scarso incentivo a produrre in modo efficiente. Più precisamente, i manager potrebbero essere incentivati a sovrainvestire in capitale fisico a scapito del fattore lavoro, aumentando pertanto il costo marginale del capitale. Inoltre, questo metodo non fornisce adeguati incentivi agli investimenti per la riduzione dei costi di produzione. Infine, il regolatore spesso non dispone di molte importanti informazioni necessarie per implementare una tale politica, e ciò implica che, anche se fosse in grado di controllare perfettamente il comportamento dell'impresa, potrebbe non sapere qual è la politica ottimale da adottare.

Un diverso metodo di regolazione, che riduce in misura anche maggiore il potere del regolatore sull'impresa, è il cosiddetto *price cap*. Il *price cap* consiste nel porre un tetto sul prezzo praticato dall'impresa. Il termine *pure price cap* è usato quando al regolatore non è consentito, o non può in alcun modo, osservare i costi dell'impresa. Una versione più efficiente del metodo del *price cap* consiste nel fissare un prezzo per un limitato orizzonte temporale, rivedendolo in un secondo momento al fine di estrarre dall'impresa quanto più surplus possibile.

Il principale vantaggio del metodo di regolazione *price cap* è che per implementarlo il regolatore non ha necessariamente bisogno di osservare e misurare il risultato economico dell'impresa. Inoltre, facendo sì che l'impresa rivendichi il diritto di appropriazione sugli extra profitti derivanti dalla riduzione dei costi, il regolatore fornisce all'impresa stessa i giusti incentivi. La revisione del prezzo consente al regolatore di estrarre un surplus maggiore. In generale, il tetto sui prezzi viene aumentato in linea con il tasso di inflazione e diminuito in relazione all'avanzamento tecnologico (con la conseguente riduzione dei costi), e, quando possibile, ad alcuni fattori specifici dell'impresa.

La revisione di prezzo genera un problema di impegno e uno di ordine temporale. Il problema di impegno è dovuto al fatto che, al momento della rinegoziazione, il regolatore modifica unilateralmente i parametri e può estrarre tutto l'extra-profitto derivante dalla riduzione dei costi. Per il regolatore è quindi difficile impegnarsi credibilmente a non rinegoziare il tetto per un dato periodo di tempo. Il problema temporale deriva dal fatto che revisioni frequenti riducono gli incentivi dell'impresa a essere efficiente, in quanto lo sforzo di riduzione dei costi diventa meno profittevole. Il proporre revisioni sporadiche potrebbe non risultare credibile e comportare il rischio di lasciare all'impresa un surplus troppo alto. Un ulteriore limite consiste nel fatto che l'impresa, per aumentare il margine lordo di profitto (*mark-up*), potrebbe essere incentivata a ridurre la qualità. Per risolvere almeno i problemi di scadenze temporali e di credibilità, il regolatore può proporre una clausola di ripartizione dei guadagni (clausola di *earnings-sharing*). La clausola implica che, a ogni revisione, la riduzione dei costi venga calcolata e il nuovo prezzo fissato in modo da ripartire il profitto incrementale tra l'impresa e il regolatore in base a una qualche regola di ripartizione predefinita.

Nell'ultimo decennio è emerso un altro metodo di regolazione che differisce dal 'comando e controllo'. Invece di vincolare il comportamento di un'impresa,

l'*incentive regulation* consiste nel fornire all'impresa i giusti incentivi (in modo che i suoi obiettivi si avvicinino maggiormente a quelli del regolatore), lasciandole la libertà di scegliere come attuarli. In qualche misura il metodo di regolazione del *price cap* può ritenersi un precursore della *incentive regulation*. Questo cambiamento è certamente una conseguenza della difficoltà riscontrata nell'osservare le caratteristiche di un'impresa e nel controllare il suo comportamento, a causa dello svantaggio informativo di cui il principale soffre. Prima di passare al paragrafo 6.2.4, in cui viene analizzata l'*incentive regulation*, viene spiegato come si calcola l'ottimo sociale che può essere raggiunto in condizioni di perfetta informazione in presenza di un monopolio naturale.

Regolare un monopolio naturale

In passato, la nazionalizzazione delle imprese costituiva il tipico approccio utilizzato per far fronte ai casi di monopolio naturale. Allora si pensava che le imprese massimizzassero il benessere sociale; in altre parole ai manager veniva chiesto di praticare un prezzo pari a CM anche se questo comportava una perdita finanziaria (dal momento che in questa configurazione di mercato il costo medio è più alto di CM). Questa perdita, secondo la teoria economica classica, avrebbe dovuto essere finanziata tramite imposte in somma fissa (*lump sum*).

Questo modo di ragionare implica non solo che i manager siano razionali e benevoli, ma anche che essi dispongano altresì di una perfetta informazione circa l'andamento della funzione di costo (il che non sempre si verifica). È inoltre risaputo che le imposte *lump sum* non sono fattibili.

Il rimedio migliore a quest'ultimo problema potrebbe consistere nell'introduzione di una tassa distorsiva oppure nell'imposizione alle imprese pubbliche del vincolo del pareggio di bilancio (cioè imporre un prezzo pari al costo medio), ma, ovviamente, entrambe risultano soluzioni sub-ottimali.

Si consideri in primo luogo l'imposizione di una tassa per finanziare il deficit di un'impresa pubblica. Indichiamo con λ il costo del finanziamento pubblico, con $S(q)$ il surplus del consumatore e con $p(q)$ il prezzo. Il problema di massimizzazione del pianificatore sociale è:

$$\max_{(q,t)}[S(q)-p(q)q]+[p(q)q-C(q)]-$$
$$-\lambda t=S(q)-C(q)-\lambda t$$

sotto il vincolo: $qp(q)+t\geqslant C(q)$.

Questo problema di massimizzazione significa che l'impresa pubblica massimizza la somma dei surplus dei consumatori (al netto del pagamento che essa riceve) e i suoi profitti, tenuto in considerazione il fatto che le tasse raccolte per assicurare il pareggio di bilancio sono distorsive.

Si noti che, dal momento che il pianificatore sociale attribuisce la stessa importanza sia al surplus del consumatore sia a quello del produttore, il prezzo che pagano i consumatori e che determina il ricavo dell'impresa è visto semplicemente come un trasferimento di surplus da un agente a un altro, ma non ha alcun impatto sul benessere complessivo. Di conseguenza, invece di considerare la somma dei surplus dei consumatori e dell'impresa, è possibile prendere direttamente in considerazione il surplus dei consumatori al netto dei costi di produzione.

Il vincolo richiede che il governo sia in grado di coprire tutti i costi di produzione con i ricavi complessivi generati dalle vendite e le tasse raccolte. Dal momento che la tassazione è distorsiva, è desiderabile ridurla al minimo, il che significa che il livello dell'imposta verrà fissato esattamente in modo da avere un perfetto equilibrio di bilancio (ciò equivale a dire che il vincolo è stringente).

La soluzione del problema, generalmente definita come regola di Ramsey per la fissazione dei prezzi, può essere sintetizzata dalla formula:

$$\frac{p(q)-\beta}{p(q)}=\frac{\lambda}{1+\lambda}\frac{1}{\varepsilon_{p,q}}$$

dove β è il CM dell'impresa ed ε indica l'elasticità della domanda.

Questo risultato può essere interpretato nel seguente modo: il regolatore cerca di bilanciare il costo sociale del finanziamento pubblico e il costo associato alla riduzione delle quantità scambiate sul mercato. Quando $\lambda=0$ (corrispondente al caso di imposte *lump sum*), si può applicare la soluzione di *first-best* e il prezzo può essere fissato al livello del CM. All'altro estremo, quando il costo sociale del finanziamento pubblico è infinitamente grande, il costo sociale generato dalle tasse risulta tale che è preferibile coprire i costi sommersi e comportarsi come un monopolista. Di fatto, quando λ tende all'infinito, $\lambda/(1+\lambda)$ tende all'unità e si ritorna così al risultato canonico secondo il quale l'indice di Lerner è proporzionale all'inverso dell'elasticità della domanda.

L'approccio alternativo, vale a dire l'imposizione del vincolo del pareggio di bilancio al problema di massimizzazione del regolatore, conduce a risultati molto simili. In questo caso, i manager dell'impresa devono garantire che la stessa non consegua profitti negativi senza poter fare affidamento sull'entrata derivante dall'imposizione fiscale.

Risolvendo il nuovo problema di massimizzazione, si ottiene la stessa condizione di equilibrio di cui sopra:

$$\frac{p(q)-\beta}{p(q)}=\frac{\lambda}{1+\lambda}\frac{1}{\varepsilon_{p,q}}$$

ma in questo caso λ rappresenta il moltiplicatore di Lagrange del vincolo di pareggio di bilancio (o il tratto positivo della funzione di profitto) ed è il prezzo ombra derivante dal rilassamento del vincolo di bilancio stesso.

In altre parole, λ è il costo sociale sostenuto per lasciare all'impresa un surplus maggiore.

Nel caso di un'impresa multiprodotto, i risultati sono leggermente diversi. Quando il monopolista produce due beni indipendenti, la soluzione dello stesso problema di massimizzazione è:

$$\frac{\frac{p_1-\beta_1}{p_1}}{\frac{p_2-\beta_2}{p_2}}=\frac{\varepsilon_{p_2}}{\varepsilon_{p_1}}$$

dove β_1 e β_2 sono i costi marginali di produzione dei due beni.

Questa soluzione richiede una discriminazione di prezzo: per conseguire l'equilibrio finanziario, il pianificatore sociale effettua una distorsione dei prezzi, ma, traendo vantaggio dal fatto che l'elasticità della domanda è diversa per ogni bene, minimizza il costo sociale connesso all'applicazione di prezzi superiori al CM, attraverso una distorsione dei prezzi più elevata per quei beni la cui domanda è meno elastica.[5]

Il caso di un'impresa che produce due beni è molto più complesso quando, invece di produrre beni indipendenti, esistono tra i due alcune complementarietà. Mentre il problema di massimizzazione rimane pressoché invariato, a causa degli effetti incrociati si ottiene:

$$\frac{p_1-\beta_1}{p_1}=\frac{\lambda}{1+\lambda}\frac{\varepsilon_{q_2,p_2}+\varepsilon_{q_1,p_2}}{\varepsilon_{q_1,p_1}\varepsilon_{q_2,p_2}-\varepsilon_{q_1,p_2}\varepsilon_{q_2,p_1}}=\frac{\lambda}{1+\lambda}\frac{1}{\hat{\varepsilon}}$$

dove $\hat{\varepsilon}$ rappresenta la cosiddetta superelasticità. Si noti che per i beni normali la superelasticità è sempre positiva, eccetto che per i beni complementari tali che

$$|\varepsilon_{q_1,p_2}|>|\varepsilon_{q_2,p_2}$$

In questo caso particolare (che sostanzialmente significa che un aumento del prezzo del bene 2 ha un impatto negativo sulla domanda del bene 1 superiore all'effetto diretto sulla quantità q_2 del bene 2) è ottimale vendere il bene 1 a un prezzo inferiore al suo CM (incorrendo in una perdita), in quanto ciò comporta un aumento delle vendite del bene 2 (che è venduto a un prezzo più alto del CM) sufficientemente grande da compensare la perdita.[6]

In presenza di un'impresa multiprodotto, può essere socialmente desiderabile che, anche in un contesto di *first-best*, almeno qualche bene venga prezzato al di sopra del CM se ciò assicura che, attraverso i sussidi incrociati, altri beni vengano venduti al di sotto del loro CM. È interessante notare, in un siffatto contesto, che un'impresa regolata o nazionalizzata può conseguire risultati migliori di quelli ottenibili in condizioni di concorrenza perfetta.

Un approccio alternativo proposto da H. Demsetz (1967) per affrontare il caso dei monopoli naturali e, più in generale, dei mercati in cui la concorrenza è difficilmente raggiungibile, consiste nell'incentivare la concorrenza per il mercato piuttosto che la concorrenza nel mercato. L'idea di Demsetz era quella di indire un'asta per assegnare un diritto temporaneo a servire un certo mercato sotto un insieme di condizioni predefinite. Vale la pena notare che un'asta può essere vista in sostanza come una forma di concorrenza *ex ante*. Dato che il contratto è temporaneo, la sua rinegoziazione viene effettuata prima di ogni nuova asta (permettendo al regolatore di tenere in considerazione mutamenti tecnologici o economici) e ciò assicura che il monopolista non abusi del suo potere.

Allo stesso tempo, la minaccia di possibili nuovi operatori incentiva l'impresa incombente a ridurre i suoi costi e a proporre interessanti condizioni di mercato per assicurarsi il risultato dell'asta successiva.

Questo tipo di impostazione presenta diversi svantaggi, il più importante dei quali è che le imprese incombenti sono meno incentivate a scegliere investimenti di lungo termine perché in futuro potrebbero perdere l'asta. Altri due limiti riguardano il vantaggio informativo di cui gode l'impresa incombente che partecipa a un'asta rispetto ai nuovi entranti e i significativi costi di transazione che l'implementazione di questo modello potrebbe richiedere.

Nel presente paragrafo è stato preso in considerazione il caso di un regolatore ben informato circa tutte le variabili rilevanti, ma si tratta di un'assunzione forte e spesso non molto realistica. Nel paragrafo successivo verrà eliminato l'assunto della perfetta informazione.

6.2.4 La regolazione in condizioni di asimmetria informativa

Alcune nozioni generali

Il contesto che abbiamo considerato nel paragrafo 6.2.3 ha sostanzialmente consentito il calcolo dell'ottimo

---

[5] Dato che almeno ad alcuni beni deve essere applicato un prezzo superiore al CM per raggiungere il pareggio di bilancio, è socialmente desiderabile aumentare il prezzo dei beni la cui domanda è più rigida e lasciare il prezzo degli altri il più vicino possibile al CM.

[6] Il punto è che una variazione nel prezzo del bene 2 ha un impatto relativamente grande sul consumo del bene 1, ma un impatto ridotto sul bene 2 stesso. Ciò implica che è conveniente aumentare il prezzo del bene 2 e diminuire il prezzo del bene 1: il consumo del bene 1 si ridurrà in modo consistente, mentre la domanda del bene 2 non subirà una contrazione così forte (potrebbe perfino aumentare dal momento che abbiamo ridotto il prezzo del bene 1). La riduzione del consumo del bene 1 genera benefici in quanto questo prodotto è venduto a un prezzo inferiore al CM e l'incremento del prezzo del bene 2 aumenta il profitto (e permette la copertura di tutti i costi). Un esempio di una siffatta tipologia di mercato potrebbe essere quello della telefonia mobile in Francia o nel Regno Unito: i telefoni cellulari possono essere acquistati gratuitamente o a un prezzo inferiore al loro CM, ma in seguito le perdite vengono recuperate grazie agli extra profitti derivanti dall'applicazione di tariffe telefoniche superiori al CM.

di *second-best*. Ciò è stato possibile perché il regolatore dispone di una perfetta informazione sulla funzione di costo. Poiché questo assunto è molto più realistico in presenza di un'impresa pubblica piuttosto che di un'impresa privata, riteniamo che sia più rispondente al caso di un'impresa statale, anche se può essere applicato a imprese private.[7]

Regolare un'impresa privata può sollevare problemi differenti da quelli analizzati finora. Come sottolineato in precedenza, un manager di un'impresa pubblica potrebbe perfino riscontrare alcune difficoltà nel valutare i costi reali della sua impresa: chiaramente, per il regolatore di un'impresa privata è ancora più difficile ottenere questa informazione. Per di più, uno degli strumenti di cui si avvale il pianificatore sociale, quando l'impresa è nazionalizzata, è sussidiare il monopolio attraverso l'imposizione fiscale; ma potrebbe risultare politicamente non fattibile, per es., ottenere il sussidio governativo di un'impresa o chiedere all'impresa stessa di generare deliberatamente delle perdite (vale a dire praticando prezzi uguali al CM).

È più probabile che i trasferimenti di denaro dal governo all'impresa vengano consentiti in caso di appalto. In termini più semplici, questo si verifica quando il governo è il solo consumatore del bene (è il caso, per es., di imprese che producono armi). Quando la legge autorizza i trasferimenti, due contratti di regolazione molto diffusi sono i contratti 'a prezzo fisso' e i contratti del tipo 'costo rimborsabile più compenso fisso' (*cost-plus-fixed-fee*).

Il primo consiste nel fissare il prezzo di un bene a un livello sufficientemente alto da impedire all'impresa di incorrere in perdite. Il secondo è costituito da due componenti: i costi vengono interamente rimborsati e, in aggiunta, viene trasferito all'impresa un compenso fisso (indipendente dal risultato economico). Si potrebbe anche costruire un contratto che sia una combinazione dei due, vale a dire un costo totale ripartito tra l'impresa e il governo, e un trasferimento fisso.

Di seguito esamineremo i modelli di regolazione che prendono in considerazione le asimmetrie informative tra il regolatore e i manager dell'impresa. Inoltre, il problema dell'impegno, così come quelli dell'informazione asimmetrica e imperfetta, hanno indotto gli economisti a cercare nuovi e più potenti schemi che tengano conto degli sviluppi della letteratura in materia di incentivi e dei modelli principale-agente.

Secondo l'approccio bayesiano[8] alla regolazione, il regolatore non osserva alcune variabili o funzioni importanti (come la funzione di domanda, o i costi marginali o fissi dell'impresa, o entrambe le tipologie di costo), e basa invece il suo comportamento su alcune convinzioni *a priori* circa queste variabili. Utilizza poi queste convinzioni per calcolare la sua utilità attesa e quindi massimizzarla.

In questo contesto, sono diffusi i problemi di *selezione avversa* (il regolatore non conosce la reale struttura dei costi dell'impresa) e di *azzardo morale* (il regolatore non può osservare lo sforzo profuso dall'impresa per ridurre i propri costi). Il regolatore affronta quindi un *trade-off* tra il fornire i giusti incentivi all'impresa affinché questa produca in modo efficiente (scegliendo pertanto il livello ottimo di sforzo e la giusta qualità e quantità del bene finale) e appropriarsi il più possibile della rendita dell'impresa. I metodi di regolazione *cost-plus* e a prezzo fisso rappresentano le due soluzioni estreme a questo problema di *trade-off*: i contratti a prezzo fisso assicurano lo sforzo ottimale ma non sono affatto efficienti dal punto di vista dell'estrazione della rendita, per contro tutti i contratti del tipo *cost-plus* consentono al regolatore di non lasciare alcun profitto all'impresa ma non incentivano sforzi aggiuntivi.

La regolazione in condizioni di selezione avversa: i modelli di Baron e Myerson

I problemi di informazione nascosta possono essere di diversi tipi: il regolatore può, per es., non avere alcuna informazione sulla funzione di costo dell'impresa (sui costi fissi o sui costi marginali o su entrambi) o può essere poco informato sulla curva di domanda che l'impresa fronteggia.

Uno dei primi modelli che considera il caso di una funzione di costo non osservabile è il modello di Baron e Myerson (1982). La funzione di costo è lineare: più precisamente, l'impresa sostiene un livello di costi $C=\beta q$, con costi fissi normalizzati a zero. Il CM β, rappresenta l'informazione privata dell'impresa e ne determina la tipologia di appartenenza. Questo parametro può assumere due valori: $\{\beta_L, \beta_H\}$ rispettivamente con probabilità (v) e $(1-v)$. Senza perdita di generalità, assumendo $\beta_L<\beta_H$, l'impresa con CM pari a β_L è quella più efficiente, mentre l'altra è l'impresa inefficiente. Si indica con $\Delta\beta$ la differenza tra i costi marginali. Il regolatore non può osservare la reale struttura dei costi (vale a dire il tipo di impresa) ma solo la quantità prodotta.

Il regolatore può trasferire all'impresa regolata un ammontare t di denaro. Il profitto dell'impresa è calcolato in base ai ricavi generati dalle vendite e al trasferimento di denaro al netto dei costi di produzione:

$$\Pi = t + p(q)q - \beta q$$

dove $p(q)$ è l'inverso della funzione di domanda.

[7] L'ondata di privatizzazioni (dovuta sia a necessità di bilancio pubblico sia a ragioni ideologiche) che si è osservata nella maggior parte dei paesi aderenti all'Organizzazione per la Cooperazione Economica e lo Sviluppo (OCSE) e nei paesi ex comunisti spiega perché la recente letteratura si concentri maggiormente sulla regolazione delle imprese private.

[8] Questa denominazione deriva dal fatto che, in questo tipo di modello, gli agenti attribuiscono agli eventi incerti una data probabilità che viene calcolata utilizzando la regola di Bayes.

È possibile includere una componente di azzardo morale.[9] Tuttavia, considerato che in questo tipo di modello il CM non è osservabile, sarebbe impossibile per il regolatore distinguere la componente di azzardo morale da quella di selezione avversa. Pertanto, il suo comportamento non sarebbe influenzato da questa variazione; la componente di azzardo morale non aggiungerebbe nulla all'intuizione economica e complicherebbe semplicemente il calcolo.[10] Di fatto, quando la quantità è l'unica variabile osservabile, un contratto a prezzo fisso è la sola opzione praticabile. In altre parole, il regolatore non ha modo di influenzare il livello di sforzo dell'impresa.

Il modello originale di Baron e Myerson (1982) considera una funzione di benessere sociale utilitaristica, che attribuisce un diverso peso ai consumatori e all'impresa, vale a dire:

$$W=S(q)-p(q)q-t+\alpha\Pi$$

In questo caso, il parametro α rappresenta il peso relativo che il regolatore assegna al profitto dell'impresa rispetto al surplus dei consumatori; il regolatore non sopporta alcun costo di transazione o di accumulo di denaro.

Il termine di paragone (la soluzione di *first-best*) è il contesto di perfetta informazione che richiede la fissazione di un prezzo pari al CM, $p(q)=S'(q)=\beta$, e non lascia all'impresa alcuna rendita, a patto che il peso attribuito ai profitti sia inferiore o uguale a uno. La funzione di benessere sociale può anche attribuire uguale peso ai consumatori e all'impresa. Si consideri che la raccolta di denaro per finanziare i trasferimenti abbia un costo sociale pari a λ. Con questa formulazione alternativa, la funzione di benessere sociale diventa:

$$W=S(q)-\lambda t-\beta q$$

e rimanda al contesto considerato nel paragrafo 6.2.3. È risaputo che, in condizioni di perfetta informazione, la strategia ottimale di fissazione dei prezzi è data dalla formula:

$$\frac{p(q)-\beta}{p(q)}=\frac{\lambda}{1+\lambda}\frac{1}{\varepsilon_{p,q}}$$

che coincide con la già discussa soluzione di Ramsey per la fissazione dei prezzi.

Il regolatore crea un meccanismo diretto, vale a dire un insieme di regole che inducono l'agente a dichiarare a quale tipo appartiene. La rivelazione si verifica in quanto l'agente, attraverso il suo comportamento, fornisce inevitabilmente alcune informazioni (lancia dei messaggi) al principale. Si dice che il meccanismo è *truth-telling* (dice la verità) se è nell'interesse dell'agente rivelare al principale il suo vero tipo. In questo caso, un meccanismo consiste in una molteplicità di contratti. Ogni contratto equivale a una coppia di 'trasferimenti di prezzo'. Il regolatore propone una scelta tra due contratti, (t_H, p_H) e (t_L, p_L), predisposti rispettivamente per la tipologia di impresa inefficiente e per quella efficiente.

In condizioni di asimmetria informativa, l'impresa sceglie un contratto tra quelli proposti dal regolatore. Se il meccanismo è correttamente impostato, l'impresa sceglie il contratto previsto per essa. Un'impresa del tipo β può sempre pretendere di appartenere al tipo β: pertanto essa massimizza la seguente funzione di profitto:

$$\Pi(\beta;\tilde{\beta})=t(\tilde{\beta})+p(q(\tilde{\beta}))q(\tilde{\beta})-\beta q(\tilde{\beta}).$$

Affinché ciascuna impresa scelga il contratto per essa definito, è necessario verificare che l'impresa più efficiente non abbia incentivi a imitare quella meno efficiente e viceversa.

Attenendosi alla letteratura classica in materia di economia dell'informazione, possiamo costruire i vincoli di compatibilità degli incentivi (IC, Incentive Compatibility) e di razionalità individuale (IR, Individual Rationality) per le due tipologie di impresa. Si ricorda che IR, altresì definito vincolo di partecipazione, assicura che un agente razionale sia desideroso di partecipare, e cioè che la sua utilità di riserva (il payoff che può ottenere restando fuori dal mercato) sia inferiore a quella che potrebbe ricevere se decide di entrare nel mercato. IC è un vincolo imposto per accertarsi che nessuna impresa voglia imitare l'altra, ovvero: per tutti i tipi di impresa, dichiarare il vero è la strategia ottimale da perseguire.

Chiaramente non è nell'interesse di un'impresa inefficiente pretendere di appartenere alla tipologia efficiente. Dal momento che, a parità di condizioni, il surplus dell'impresa efficiente è sempre più alto di quello dell'altra, quando è pienamente soddisfatto il vincolo di partecipazione dell'impresa inefficiente lo è anche quello dell'impresa efficiente. Di conseguenza, i soli due vincoli rilevanti sono IC per l'impresa efficiente e IR per l'impresa inefficiente.

Normalizzando a zero l'utilità di riserva delle imprese, si possono costruire i due vincoli:

$$(IR_H)\ \Pi(\beta_H,\beta_H)=0$$

e

$$(IC_L)\ \Pi(\beta_L,\beta_L)\geqslant\Pi(\beta_L,\beta_H)$$

IR_H viene semplicemente interpretato come segue: all'impresa inefficiente non viene lasciato alcun profitto. IC_L significa invece che il profitto dell'impresa deve essere

[9] Introdurre una componente di azzardo morale significa avere una funzione di costo del tipo: $C=(\beta-e)q$, dove e rappresenta lo sforzo e il suo costo per l'impresa è pari a $\Psi(e)$.

[10] Questo tipo di contesto è noto in letteratura come falso azzardo morale. Una sua analisi esaustiva è presente in Laffont e Martimort (2002).

più alto quando sceglie il contratto per essa predisposto, rispetto al caso in cui imiti il tipo inefficiente.

Il prezzo ottimale che il regolatore sceglie per l'impresa efficiente è $p_L = \beta_L$ (in altre parole, all'impresa efficiente viene chiesto di applicare un prezzo pari al CM) e per quella inefficiente è:

$$p_H = \beta_H + \frac{v}{1-v}(1-\lambda)\Delta\beta$$

il che significa che all'impresa inefficiente è consentito fissare il prezzo al di sopra del CM. La distorsione è rappresentata dal secondo termine della formula

$$\frac{v}{1-v}(1-\lambda)\Delta\beta$$

che rappresenta il *trade-off* tra estrazione del profitto dall'impresa efficiente e inefficienza di costo associata alla produzione dell'impresa inefficiente. La quantità prodotta è quella ottimale per la tipologia efficiente, mentre è più bassa per l'altra.

I profitti delle imprese sono rispettivamente: $\Pi(\beta_L,\beta_L) = \Delta\beta\, q(p_H)$ e $\Pi(\beta_H,\beta_H) = 0$, pertanto l'impresa efficiente gode di un profitto proporzionale alla quantità prodotta dall'impresa inefficiente e alla sua rendita informativa, che è la differenza in termini di costi tra le due imprese. Più un tipo è efficiente rispetto all'altro, più alto è il profitto che il regolatore deve permettergli di conseguire, al fine di garantire che il tipo efficiente non provi a imitare quello inefficiente.

La conclusione generale che si può trarre dal modello di Baron e Myerson (1982) è che, in condizioni di non osservabilità dei costi, è impossibile costruire uno schema efficiente che induca entrambi i tipi di impresa a produrre la giusta quantità. Inoltre, la rendita informativa dell'impresa efficiente le consente di ottenere un profitto ulteriore. Questo secondo risultato è in sostanza equivalente a quello cui perviene Sappington (1982).

Baron e Besanko (1984) estendono il modello di Baron e Myerson (1982) aggiungendo due componenti: la prima è che il regolatore può osservare l'impresa del tipo β al livello di costo K; la seconda è che la funzione di costo è composta da una variabile nuova e di natura aleatoria, un elemento di disturbo ε che il regolatore non può mai osservare. *Ex ante*, il regolatore corrisponde all'impresa un trasferimento $t(\beta)$ che dipende dalla dichiarazione di quest'ultima; nel secondo periodo, possibilmente avendo osservato la vera tipologia dell'impresa, il regolatore può imporre a essa una tassa (anche interpretabile come una sanzione).

Baron e Besanko (1984) concludono che la tassa ottimale debba essere crescente in relazione alla differenza tra l'efficienza dichiarata dall'impresa e quella effettiva, e che pertanto risulti fondamentalmente decrescente rispetto a β. Questo risultato è vero purché non si verifichi un problema di azzardo morale (ma solo di selezione avversa), perché, in caso contrario, essa incentiverebbe l'impresa ad aumentare i suoi costi piuttosto che a compiere uno sforzo per ridurli. Introducendo la possibilità per il regolatore di acquistare l'informazione sul tipo di impresa, la rendita informativa dell'impresa efficiente risulta più bassa.

Il ragionamento sottostante questa idea è che, dal momento in cui il regolatore può ottenere l'informazione, questa perde valore e di conseguenza la rendita informativa è minore, il che significa che l'estrazione del profitto è più elevata e la differenza tra i profitti dei due tipi di impresa è più piccola. Infine, si può dimostrare che, in questo contesto, il prezzo finale è più basso e che, a condizione che il regolatore scelga di sottoporre a verifica contabile le imprese, la probabilità di verifica è più alta per le imprese che hanno dichiarato un β più elevato (tipologia meno efficiente).

Mentre i due modelli sopra menzionati assumono che il regolatore disponga di informazioni limitate sulla funzione di costo, Lewis e Sappington (1988) analizzano il caso di un regolatore che non può osservare né la funzione di costo $C(q)$ né la quantità prodotta. La funzione di domanda che l'impresa ha di fronte è definita dalla funzione $Q(p,\beta)$, dove β è il parametro noto all'impresa ma non al regolatore, il quale conosce solamente la probabilità che β sia grande (β_H) o piccolo (β_L). I prezzi hanno un impatto negativo sulla funzione di domanda, vale a dire:

$$\frac{\partial Q}{\partial p} < 0$$

mentre la domanda è crescente in β: per ogni livello di prezzo, $Q(p,\beta_H) \geqslant Q(p,\beta_L)$.

L'impresa è costretta a servire il mercato al prezzo $p(\beta)$ scelto dal regolatore, e in cambio riceve un trasferimento t. Il suo profitto è:

$$\Pi(\beta) = t(\beta) + pQ(p,\beta) - C[Q(p,\beta)]$$

La funzione di benessere sociale è la stessa indicata da Baron e Myerson (1982):

$$W = S(q,\beta) - pQ(p,\beta) - t(\beta) + \alpha\Pi = S(q,\beta) - (1\alpha)\,\Pi C(Q(p,\beta))$$

senza costi associati ai finanziamenti pubblici e con un pianificatore sociale che considera diversamente l'utilità dei consumatori da quella dell'impresa. Mentre nel caso di perfetta informazione l'equilibrio implica una completa estrazione del profitto e un prezzo uguale al CM, in condizioni di asimmetria informativa si ottengono risultati differenti dal modello proposto da Baron e Myerson (1982). In particolare, la conclusione è che, in presenza di rendimenti di scala decrescenti, la soluzione di *first-best* può essere raggiunta offrendo un contratto tale che:

$$\begin{Bmatrix} p^*(\hat{\beta}) = \text{CM}; \\ t(\hat{\beta}) = C(Q(p^*(\hat{\beta});\beta)) - p^*(\hat{\beta})Q(p^*(\hat{\beta});\beta) \end{Bmatrix}$$

Si noti che questo interessante risultato è valido solo con questo particolare modello; se si introducono i costi dei finanziamenti pubblici, esso non è più pienamente valido. In quel caso, risulterebbe che il prezzo ottimo è il prezzo di Ramsey (che è superiore al CM) e pertanto l'impresa ha interesse a diminuire la quantità venduta. In presenza di rendimenti di scala crescenti, i risultati dipendono dall'andamento della funzione di domanda.

Tutti questi modelli sono stati estesi per considerare il caso di un'impresa che produce diversi beni che devono essere regolati. In queste circostanze, deve essere preso in considerazione qualche altro fattore; tra questi, è fondamentale sapere se i beni sono sostituti o complementari. Un'analisi esaustiva della regolazione delle imprese multiprodotto la si può ritrovare in Baumol *et al.* (1982) e in Laffont e Tirole (1993). In base ad alcuni risultati generali che emergono da questa letteratura, il sistema di fissazione dei prezzi ottimale per ciascun bene è quello per il quale l'indice di Lerner uguaglia il prezzo di Ramsey, aggiustato in modo che venga soddisfatto il vincolo di compatibilità degli incentivi. Inoltre, la regola dei prezzi di Ramsey, in assenza di un vincolo di bilancio, dipende unicamente dalla curva di domanda, mentre non è in alcun modo dipendente dalla funzione di costo. L'estrazione del profitto è limitata dal vincolo di compatibilità degli incentivi (che potrebbe dipendere dai costi). Quando un'impresa è in grado di ridistribuire sforzi e costi tra diverse marche, può essere preferibile prendere semplicemente in considerazione in modo aggregato costi e sforzi dell'impresa stessa (il che consente anche di ridurre i costi di controllo), piuttosto che monitorare i costi dei diversi settori e intervenire sulle sue scelte di investimento e di sforzo, cosa che potrebbe risultare sub-ottimale.

Qualunque siano il contesto e il modello di riferimento, una conclusione generale che si sarebbe tentati di trarre è che, in presenza di asimmetrie informative, il regolatore non sarà in grado di applicare la soluzione di *first-best*. Invece, egli opterà per una scelta di *second-best* e lascerà un profitto al tipo di impresa efficiente, che produrrà la giusta quantità di un bene e sceglierà il livello di sforzo ottimale, mentre il tipo meno efficiente non otterrà alcun profitto e produrrà una quantità inferiore a quella ottimale.

È già stato dimostrato che la prima parte dell'affermazione è falsa, vale a dire: in presenza di rendimenti di scala decrescenti, il regolatore può qualche volta raggiungere la soluzione di *first-best* anche in condizioni di informazione asimmetrica, come si osserva, per es., nel contributo di Lewis e Sappington (1988). Anche la seconda affermazione potrebbe essere falsa. Si prenda il caso degli incentivi di compensazione: si supponga che vi sia asimmetria informativa tanto sui costi fissi, quanto sui costi variabili. È assodato che esiste una correlazione negativa tra costi fissi e costi variabili. Ciò implica che non vi sono più un tipo efficiente *a priori* e un tipo inefficiente *a priori*, ma che vi sono invece un'impresa $(F_L;C_H)$ con bassi costi fissi e alti costi variabili, e un'altra $(F_H;C_L)$ con alti costi fissi e bassi costi variabili. La prima è preferibile quando è necessario un basso livello di produzione, mentre la seconda è preferita per alti livelli produttivi. Più nello specifico, sono tre i tipi di equilibrio possibili:

- $(F_H-F_L)<q(F_L;C_H)(C_H-C_L)$: è il caso canonico di assenza di distorsione per il tipo efficiente (prezzo uguale al CM per il tipo di impresa con basso CM e prezzo superiore al CM per l'altra tipologia);
- $(F_H-F_L)>q(F_H;C_L)(C_H-C_L)$: il prezzo ottimo è uguale al CM per l'impresa con alto CM e inferiore al CM per l'altra;
- $q(F_L;C_H)(C_H-C_L)<(F_H-F_L<q(F_H;C_L)(C_H-C_L)$: il prezzo è uguale al costo marginale per entrambe le imprese.

La regolazione in condizioni di selezione avversa e azzardo morale: il modello di Laffont e Tirole

Nel seguente sottoparagrafo, eccetto dove diversamente specificato, le imprese considerate avranno una funzione di costo del tipo $C=C(\beta,e,...)+\varepsilon$ con costi crescenti in relazione al parametro di selezione avversa β, fattore tecnologico, e decrescenti e convessi rispetto a *e,* parametro di azzardo morale (che rappresenta lo sforzo). $\Psi(e)$ è la funzione di disutilità associata allo sforzo del manager, le cui derivate prima, seconda e terza sono tutte positive.[11]

Partendo dal modello più semplice possibile, si consideri il caso di un regolatore che vuole portare a compimento un unico progetto di dimensione fissa. In seguito, si può tenere conto di una dimensione variabile del progetto, che comporta un'ulteriore preoccupazione circa la fissazione del prezzo.

Si assume che la funzione di costo sia lineare, vale a dire $C=\beta-e$, che λ sia il costo sociale dei finanziamenti pubblici e che il governo rimborsi l'impresa per i costi sostenuti, più un trasferimento *t.* L'utilità di riserva dell'impresa è normalizzata a zero. Dal momento che i finanziamenti pubblici sono costosi, anche quando si considera una funzione di benessere sociale benthamiana (o utilitaristica) che attribuisce uguale peso ai profitti dell'impresa e al surplus dei consumatori, il regolatore vuole appropriarsi del profitto dell'impresa nella maggiore misura possibile. È ovvio concludere che, in condizioni di perfetta informazione (soluzione di *first-best*), il regolatore rimborserebbe all'impresa solo i suoi costi, includendo il costo dello sforzo $\Psi(e)$; e l'impresa sceglierebbe il livello ottimo di sforzo.

---

[11] Il significato dei vincoli posti sulle prime due derivate è chiaro: lo sforzo è costoso e il costo è convesso rispetto allo sforzo. Il vincolo sulla terza derivata è ascrivibile a ragioni di convenienza tecnica.

In questo contesto, un contratto a prezzo fisso potrebbe portare alla soluzione di *first-best*; inoltre, il regolatore non ha nemmeno bisogno di controllare il livello di sforzo, purché sappia quale è il livello di sforzo ottimale.

Sfortunatamente, la perfetta osservabilità sia dei costi sia dello sforzo dell'impresa non si verifica di frequente. Si consideri poi che il regolatore può solo osservare i costi totali e sa che il parametro β può assumere due valori, specificamente $\beta=\{\beta_L,\beta_H\}$. Nel caso che prevede due tipi di impresa, il regolatore offre due contratti all'impresa, specificando un trasferimento basato sul costo totale osservabile adattato ai due possibili valori di β.

A partire dalla funzione di costo, si può esprimere lo sforzo come $e=\beta-C$ e, conseguentemente, il costo a esso relativo come $\Psi(\beta-C)$. La funzione di utilità di un'impresa è data da:

$$\Pi(\beta)=t(\beta)-\Psi[\beta-C(\beta)].$$

Non sorprende riscontrare che, se il problema del regolatore è risolto, IR del tipo meno efficiente e IC del tipo più efficiente sono entrambi cogenti, mentre gli altri due vincoli non lo sono.

Infine date le probabilità *a priori* ν e $(1-\nu)$ che l'impresa appartenga a un dato tipo (quello efficiente e quello inefficiente rispettivamente), si può costruire il problema di massimizzazione del regolatore, che sarà:

$$\max \nu\{S-(1+\lambda)[C(\beta_L)+\Psi(\beta_L-C(\beta_L))]- -\lambda\Pi(\beta_L)\}+(1-\nu)\{S-(1+\lambda)[C(\beta_H)+ +\Psi(\beta_H-C(\beta_H))]-\lambda\Pi(\beta_H)\}$$

sotto i vincoli:

$$\nu t(\beta_L)+(1-\nu)t(\beta_H)-\Psi(e)=0 \text{ (IR)}$$
$$t(\beta_L)-t(\beta_H)=\Delta\Psi(e) \text{ (IC)}$$

Risolvendo il problema di massimizzazione, si ottiene il risultato classico di 'assenza di distorsione per il migliore, nessun profitto per il peggiore'. Nello specifico, il tipo di impresa efficiente (β_L) sceglierà il livello efficiente di sforzo e conseguirà un profitto[12]:

$$\Pi=\Psi(\beta_H-C(\beta_H))-\Psi[\beta_L-C(\beta_H)]$$

Viceversa, il tipo meno efficiente sceglie un livello di sforzo inferiore a quello ottimale e non si appropria di alcuna rendita. Questi risultati mostrano che l'informazione asimmetrica riduce il potere degli schemi di incentivo, e dunque della regolazione, e inoltre lascia un profitto alle imprese più efficienti. In generale, quando è più alta la probabilità di appartenere a una tipologia efficiente è possibile appropriarsi di un profitto maggiore.

Per concludere, il regolatore propone due contratti all'impresa (ciascuno dei quali è designato per un particolare tipo). Analogamente al caso di discriminazione dei prezzi di secondo grado, l'impresa sceglie il suo contratto preferito e, in un certo senso, rivela la sua vera tipologia. Ciò ha importanti conseguenze in termini di esigibilità dei contratti: il regolatore, una volta scoperto che l'impresa appartiene al tipo efficiente, sarebbe tentato di modificare il contratto in modo da conseguire una soluzione di *first-best* (proponendo un nuovo contratto non sottoposto al vincolo IC). Se ciò si verificasse, in un gioco ripetuto, sarebbe impossibile indurre uno sforzo di *first-best* o di *second-best*. Questo problema può essere superato se i contratti sono imponibili da un tribunale o se il regolatore ha una reputazione tale da farli rispettare.

Considerato il ruolo centrale dell'informazione nel campo della regolazione e, in particolare, dal momento che una più profonda conoscenza del mercato può consentire al regolatore di estrarre un maggior profitto o di indurre un più alto sforzo, il regolatore proverà a raccogliere quante più informazioni possibili.

La *yardistick regulation* è un metodo molto diffuso per conoscere la struttura dei costi dell'impresa, la sua tecnologia e le sue potenzialità di riduzione dei costi. Consiste nel confrontare i risultati di diverse imprese, operanti sia nello stesso paese sia in paesi diversi, e nel premiare quelle che hanno riportato i risultati migliori. Ciò, ovviamente, può essere fatto in presenza di diverse imprese che operano nello stesso settore o in settori simili che non sono in competizione tra loro all'interno di un mercato comune, a patto che le condizioni sotto le quali operano siano confrontabili, come per es. accade quando il regolatore controlla diverse aree geografiche di uno stesso frammentato mercato. In presenza di monopoli locali, se nessun fattore idiosincratico (come ragioni geografiche, culturali o storiche) rende impossibile confrontare i mercati, il regolatore può valutare i risultati relativi dei monopolisti locali e in un secondo momento premiarli o punirli. Ovviamente, quando l'agenzia di regolazione dispone di tutte le informazioni necessarie, può anche svolgere un'analisi comparativa della concorrenza (*yardistick competition*) misurando la performance di un'impresa nazionale rispetto a quella della sua controparte all'estero. Sarebbe addirittura possibile confrontare imprese che producono beni differenti, a condizione che il contesto tecnologico sia lo stesso.

Per implementare la *yardistick competition*, viene costruito un modello che tiene conto di due componenti di β, una idiosincratica e una comune. Se quest'ultima è nulla, allora si ritorna al modello precedente.

[12] Questa rendita è nota come 'rendita informativa' e rappresenta l'utilità che il regolatore deve lasciare al tipo più efficiente così da convincerlo a non imitare quello meno efficiente. Tale rendita è funzione dello sforzo profuso in condizioni di equilibrio dal tipo non efficiente. Questa è la ragione per cui il regolatore vuole che il tipo non efficiente scelga un basso livello di sforzo, in quanto il costo (vale a dire la rendita incrementale che dovrebbe lasciare al tipo efficiente per evitare che imiti quello inefficiente) di implementazione di un alto livello di sforzo sarebbe troppo alto.

Per contro, quando è assente la prima componente, è possibile ottenere un maggior numero di informazioni sui due concorrenti e arrivare a una soluzione di *first-best* offrendo alle due imprese un contratto a prezzo fisso che prenda in considerazione la performance relativa delle due imprese regolate. Ovviamente, in tutti i casi intermedi, la soluzione sarà una media ponderata delle due formulazioni precedenti. L'analisi comparata della concorrenza è quindi uno strumento molto potente che consente al regolatore di ottenere un risultato finale molto più vicino alla soluzione di *first-best*.

6.2.5 La cattura

La maggior parte della teoria economica e, in particolare, dell'economia della regolazione, è basata su un'assunzione semplice ma molto forte: le autorità pubbliche (vale a dire i politici, il regolatore, o più in generale l'ipotetico pianificatore sociale) sono benevoli: tutte le loro decisioni vengono prese allo scopo di massimizzare una data funzione di benessere sociale e agiscono sempre per il pubblico interesse.

Ciò che si osserva nella realtà non corrisponde sempre a quanto enunciato dalla teoria economica, e spesso i politici si comportano in modo diverso da quello suggerito dagli economisti. Per spiegare questa discrepanza è stata sviluppata un'altra teoria. I gruppi di interesse o le lobby possono avere un maggiore impatto sulla formulazione delle linee politiche. L'idea che gli agenti economici possano influenzare le decisioni delle istituzioni pubbliche è abbastanza radicata nella teoria della scienza politica e solo più di recente anche nella teoria economica. Il primo saggio su questo argomento riteneva che i grandi gruppi e le lobby fossero più bramosi di catturare i politici. Stigler (1971) dimostra che anche piccole industrie sono in grado di catturare i decisori politici. Ovviamente, è più probabile che siano le grandi imprese o i potenti gruppi di consumatori ad avere abbastanza potere da catturare i politici.

Negli ultimi tre decenni, la scuola di Chicago, con Stigler e Peltzman tra i vari esponenti, è stata prolifica su questo argomento. Tuttavia non si può negare che la maggior parte di questi articoli, specialmente quelli meno recenti, non prendono in considerazione le questioni sollevate dalle asimmetrie informative. Dato che in condizioni di completa informazione il regolatore è generalmente in grado di assorbire l'intero profitto dell'impresa, sarebbe molto più difficile convincere il regolatore ad allontanarsi dalla politica migliore (anche perché sarebbe difficile per il regolatore motivare le scelte dell'impresa). In condizioni di asimmetria informativa, è molto più facile influenzare la scelta del regolatore e convincerlo a preferire un tipo di intervento piuttosto che un altro.

Le modalità in cui le lobby cercano di influenzare i decisori politici sono numerose: le tangenti non sono legali e quindi meno comuni di quanto ci si aspetti; la corruzione è altresì poco frequente perché potrebbe eliminare l'opportunità futura per la lobby di lavorare con l'impresa regolata;[13] le imprese potrebbero promettere di non criticare pubblicamente il regolatore e, al contrario, elogiare chi lavora per l'agenzia di regolazione; infine le imprese possono influenzare, corrompere o fare negoziazioni con una terza parte (vale a dire politici, consulenti economici, mezzi di comunicazione, lavoratori, cittadini o azionisti) per convincere il regolatore ad adottare qualche comportamento particolare.

Per elaborare un modello di cattura, si può costruire un'ipotesi in cui il principale sia il Parlamento, l'agente sia il regolatore e siano presenti un monopolista e le associazioni di consumatori. Il Parlamento non ha informazioni riguardo ai costi dell'impresa o alla domanda del mercato, e pertanto legifera seguendo le indicazioni del regolatore e facendo uso delle informazioni fornitegli dallo stesso. Catturare il regolatore è costoso e inefficiente: il costo del trasferimento di una somma all'agente è aumentato di un fattore λ (vale a dire: il prezzo ombra di un trasferimento è pari a λ e comprende sia il rischio di sanzione morale, pecuniaria o giudiziaria, sia il costo organizzativo associato all'attività di lobbying).

Il Parlamento può punire l'agenzia e massimizzare la somma delle funzioni di utilità di tutti gli operatori dell'economia. La benevolenza del Parlamento è un'ultra-semplificazione per rendere il modello più gestibile; chiaramente, il Parlamento stesso è esposto alle azioni di lobbying.

Si consideri un modello semplice: le imprese possono essere di due tipi $\{\beta_L,\beta_H\}$, la loro funzione di costo è $C=(\beta-e)q$ ed esse ricevono un trasferimento netto dal Parlamento pari a $T=t-\Psi(e)$. L'agenzia di regolazione è anche finanziata dal Parlamento. La sua utilità è data dalla differenza tra il trasferimento s che il Parlamento le elargisce e la sua utilità di riserva s^*. Con una certa probabilità positiva (inferiore a uno), l'agenzia ottiene informazioni sul vero tipo dell'impresa. Il gruppo di interesse sa se l'agenzia ha ricevuto o no il segnale circa la sua tipologia. Se l'agenzia dispone dell'informazione, può riferirla al Parlamento o nascondergliela. Il Parlamento massimizza il benessere sociale. Dal momento

[13] Per ridurre la probabilità che i loro dipendenti vengano catturati, la maggior parte delle agenzie di regolazione proibisce loro di lavorare per le imprese regolate per diversi anni consecutivi (spesso quattro o cinque anni). Dal momento che, durante tale periodo di tempo, questi dipendenti diventano esperti nella sfera di azione dell'impresa regolata, accade spesso che le imprese siano propense ad assumere coloro che prima svolgevano il ruolo di regolatori.

che la raccolta di denaro è costosa, il Parlamento tenterà di minimizzare i trasferimenti all'impresa e all'agenzia.

Come termine di paragone, si consideri il caso in cui il costo della cattura è così alto che non si verifica mai. L'agenzia non ha incentivo a riportare il falso e il Parlamento sceglie trasferimenti tali da soddisfare il vincolo di partecipazione, non lasciando alcuna rendita né all'impresa né all'agenzia.

Si supponga ora che il trasferimento sia praticabile e che il costo di un trasferimento dall'impresa all'agenzia sia nullo. Senza entrare nei dettagli del modello, la sua soluzione fornisce il seguente risultato: solo il tipo efficiente può avere un interesse nel catturare l'agenzia, perché il Parlamento offrirà sempre, al massimo, un contratto che rende indifferente l'impresa inefficiente (il che significa che l'impresa inefficiente non può aumentare la sua utilità catturando l'agenzia). Per questo, la reazione del Parlamento è quella di provare a ridurre l'incentivo per le imprese efficienti a imitare quelle inefficienti. Per fare ciò, il Parlamento riduce il profitto delle imprese efficienti. Nel complesso, la possibilità che i gruppi catturino l'agenzia conduce a una riduzione tanto del potere di regolazione (cioè l'agenzia ha meno autorità e gli schemi di incentivo hanno minor potere) quanto del benessere della collettività, anche se alcuni agenti economici possono trarne beneficio. È possibile che, considerati tutti i fattori, la presenza di un gruppo di interesse porti a una riduzione del profitto dei suoi membri.

6.2.6. Privatizzazione

Il presente lavoro si è concentrato finora sulla regolazione delle imprese private e sulla gestione delle imprese nazionalizzate, ma la domanda che non è stata posta è se è meglio avere un'impresa pubblica o un'impresa privata, il che rappresenta un grande elemento di dibattito in questa epoca di privatizzazioni.

La prima privatizzazione dell'era moderna è stata probabilmente quella della Volkswagen in Germania, durante gli anni Sessanta. Tuttavia la prima importante ondata di privatizzazioni si è verificata nel Regno Unito sotto il governo di Margaret Thatcher negli anni Settanta. Questa ondata interessò, in un primo momento, alcuni settori industriali e il settore bancario, e, in un secondo momento, le telecomunicazioni, i trasporti, il gas e l'elettricità. In Francia e in Italia un primo tentativo di privatizzazione si ebbe negli anni Ottanta,[14] ma è negli anni più recenti che diverse importanti imprese, come Renault, Thomson Multimedia, EDF ed Eni (la compagnia energetica francese e la sua controparte italiana), France Telecom e Telecom Italia, sono state almeno in parte privatizzate.

Il principale svantaggio delle imprese pubbliche è che il capitale impiegato nell'impresa avrebbe potuto essere investito in modo più efficiente, per es. aumentando i profitti da utilizzare per ridurre le tasse distorsive o per ridistribuire la ricchezza.

Il principale limite delle imprese private regolate è che i manager rispondono a due principali (gli azionisti e il regolatore) aventi obiettivi divergenti. Pertanto, ne deriva una distorsione assimilabile al problema della doppia marginalizzazione che si verifica in assenza di coordinamento tra due monopolisti.

Le principali conclusioni dell'analisi dei processi di privatizzazione condotta da Laffont e Tirole (1993) sono che il conflitto di interessi tra i due principali riduce l'efficacia del regolatore e gli incentivi per i manager dell'impresa che sono più desiderosi di effettuare investimenti non definiti contrattualmente (dal momento che da questi potrebbero trarre maggiore profitto).

Allo stesso tempo, i manager dell'impresa nazionalizzata devono investire al fine di perseguire finalità differenti dall'efficienza economica (per es., la riduzione della disoccupazione). Come conseguenza, i manager sia delle imprese pubbliche sia di quelle private spesso non sono efficienti in termini di riduzione dei costi e il benessere complessivo risulta inferiore al livello ottimale. È pressoché impossibile effettuare *a priori* affermazioni generali sulla preferibilità di un'impresa nazionalizzata piuttosto che di un'impresa privata regolata. Sono stati proposti diversi modelli molto più specifici per rispondere a questa domanda: tra questi, quelli di Shapiro e Willig (1990) e quello di Schmidt (1990).

Il contributo di Siniscalco *et al.* (2001) è un lavoro molto più pratico ed empirico, focalizzato principalmente sul mercato dell'energia. In base alle loro conclusioni, sono due le ragioni principali che spingono i Ministri delle Finanze dell'Unione Europea a privatizzare diverse imprese di Stato: i problemi di bilancio e la promozione di efficienza e liberalizzazione.

Dal momento che liberalizzazione significa un aumento della concorrenza e una riduzione dei profitti, si potrebbe pensare che essa possa diminuire il valore delle azioni e pertanto, nel caso in cui lo scopo della privatizzazione sia quello di ridurre il deficit pubblico, non sembra ottimale liberalizzare prima di vendere le azioni stesse. In questo capitolo viene dimostrato che, almeno nel mercato energetico, questo non si verifica ed è meglio liberalizzare prima di avviare il processo di privatizzazione.

Le principali conclusioni di Siniscalco *et al.* (2001) indicano l'esistenza di una relazione negativa tra la velocità del processo di privatizzazione e il livello di integrazione verticale di un'impresa: l'integrazione verticale non favorisce la concorrenza perché una impresa verticalmente integrata può sostenere settori meno efficienti

[14] Questo processo di privatizzazione riguardava, tra le altre imprese, Paribas e diverse altre banche francesi, Elf Aquitaine, SIRTI e Alitalia.

attraverso sussidi incrociati; diventa necessario ristrutturare le imprese verticalmente integrate prima di privatizzarle.

Inoltre, Siniscalco *et al.* (2001) hanno osservato una correlazione positiva tra livello di regolazione e livello di privatizzazione. Gli effetti positivi di una buona regolazione si diffondono anche presso il mercato dei capitali e sono essenziali per realizzare una completa privatizzazione. La percentuale di titoli venduti è proporzionale sia al livello di disintegrazione verticale che a quello di regolazione.

La velocità e la qualità della privatizzazione varia da paese a paese per diverse ragioni: fattori istituzionali e legali possono essere importanti, ma soprattutto sono fondamentali una buona regolazione e un mercato competitivo. Questo risultato contrario all'intuitizione si ottiene perché gli agenti anticipano che il mercato sarà regolato: un mercato già regolato ha il vantaggio che rischio e incertezza siano ridotti.

Siniscalco *et al.* (2001) concludono che la disintegrazione verticale e un alto livello di regolazione nel settore dell'energia elettrica portano benefici e rendono le imprese private regolate più interessanti (dal punto di vista del pianificatore sociale benevolo) rispetto a un'impresa di proprietà statale. Il fatto che la privatizzazione di un monopolio pubblico consenta di trasformare il mercato in una struttura più competitiva, privata e regolata, indebolisce ulteriormente il fondamento logico delle imprese pubbliche.

6.2.7 Conclusioni

Questo capitolo, che ovviamente non vuole essere una rassegna esaustiva di tutta la letteratura sulla regolazione, è focalizzato sugli aspetti più recenti della regolazione. Tra gli argomenti chiave non sviluppati in questa sede, la letteratura recente esamina alcuni temi che sono particolarmente interessanti: riguardo al contesto in cui il regolatore opera, sono state condotte importanti analisi per determinare l'impatto dell'avversione al rischio. Diversi altri studi si focalizzano sulla regolazione in presenza di asimmetrie informative multidimensionali, di imprese multiprodotto, di mercati oligopolistici, di imprese verticalmente integrate e sull'effetto dell'intervento regolatorio sulle interazioni implicite tra imprese e beni. Infine, una parte della letteratura si è concentrata sulle conseguenze della regolazione sulla qualità e in particolare sulla possibilità di garantire che le politiche di regolazione non influenzino negativamente la qualità di beni e servizi.[15]

La principale conclusione tratteggiata in questo lavoro è che il regolatore, mancando dell'informazione cruciale sull'impresa e/o sul mercato, deve indurre l'impresa a comportarsi in modo compatibile con gli obiettivi sociali. Per far questo, il regolatore deve fornire i giusti incentivi in modo da modificare la funzione di utilità dell'impresa nella direzione desiderata. Le azioni del regolatore dipendono pesantemente da diversi fattori, tra i quali i più importanti sono: il suo insieme di informazioni, il potere che riceve dal governo e la sua credibilità.

Bibliografia generale

AKERLOFF G.A. (1974) *The market for lemons*, «Quarterly Journal of Economics», 84, 488-500.

AURIOL E., LAFFONT J.-J. (1992) *Regulation by duopoly*, «Journal of Economics and Management Strategy», 1, 507-533.

BALDWIN R. *et al.* (1998) *A reader on regulation*, Oxford, Oxford University Press.

BERG S.V., TSCHIRHART J. (1988) *Natural monopoly regulation*, Cambridge, Cambridge University Press.

GENCE-CREUX C. (2000) *Regulation with a risk-averse principal*, in: *Econometric Society world congress 2000 contributed papers from Econometric Society*, Seattle (WA), 11-16 August, Paper 0588.

LOEB M., MAGAT W. (1979) *A decentralized method of utility regulation*, «Journal of Law and Economics», 22, 399-404.

SPULBERG D.F. (1989) *Regulation and markets*, Cambridge (MA), MIT Press.

Bibliografia citata

ARMSTRONG M., SAPPINGTON D. (2003) *Recent developments in the theory of regulation*, Working Paper.

BARON D.P., BESANKO D. (1984) *Regulation, asymmetric information and auditing*, «Rand Journal of Economics», 15, 447-470.

BARON D.P., MYERSON R. (1982) *Regulating a monopolist with unknown costs*, «Econometrica», 50, 911-930.

BAUMOL W. *et al.* (1977) *Weak invisible hand theorems on the sustainability of prices in a multiproduct natural monopoly*, «American Economic Review», 67, 350-365.

BAUMOL W. *et al*. (1982) *Contestable markets and the theory of industry structure*, New York, Harcourt Brace Jovanovich.

BEARD R. *et al.* (2001) *Regulation, vertical integration, and sabotage*, «Journal of Industrial Economics», 49, 319-333.

DEMSETZ H. (1967) *Toward a theory of property rights*, «American Economic Review», 57, 347-359.

JOSKOW P.L. (1974) *Inflation and environmental concern: structural change in the process of public utility price regulation*, «Journal of Law and Economics», 17, 291-327.

LAFFONT J.J., MARTIMORT D. (2002) *The theory of incentives. The principal-agent model*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

[15] I contributi di Laffont e Tirole (1993) e di Armstrong e Sappington (2003) offrono una dettagliata analisi di gran parte di questi argomenti. Alcuni lavori particolarmente interessanti in materia sono: Laffont e Rochet, 1998; Scarpa, 1998; Lee e Hamilton, 1999; Beard *et al.*, 2001.

LAFFONT J.J., ROCHET J.C. (1998) *Regulation of a risk-averse agent*, «Games and Economic Behaviour», 25, 199-213.

LAFFONT J.J., TIROLE J. (1993) *A theory of incentives in procurement and regulation*, Cambridge (MA), MIT Press.

LEE S.H., HAMILTON J. (1999) *Using market structure to regulate a vertically integrated monopolist*, «Journal of Regulatory Economics», 15, 223-248.

LEWIS T., SAPPINGTON D. (1988) *Regulating a monopolist with unknown demand*, «American Economic Review», 78, 986-998.

MACKAY R.J. *et al.* (1987) *Public choice and regulation*, Stanford (CA), Hoover Institution Press.

OLSEN E.O. (1972) *An economic analysis of rent control in new York City*, «Journal of Political Economy», 80, 1081-1100.

SANDERS M.E. (1981) *The regulation of natural gas. Policy and politics 1938-1978*, Philadelphia (PA), Temple University Press.

SAPPINGTON D. (1982) *Optimal regulation of research and development under imperfect information*, «Bell Journal of Economics», 13, 354-368.

SCARPA C. (1998) *Minimum quality standards with more than two firms*, «International Journal of Industrial Organization», 16, 665-676.

SCHMIDT K. (1990) *The costs and benefits of privatization*, Bonn, Bonn Universität, Discussion Paper A330.

SHAPIRO C., WILLIG R.D. (1990) *Economic rationales for the scope of privatization*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

SINISCALCO D. *et al*. (2001) *Regulation and privatization: the case of electricity*, in: Amato G. (edited by) *The anticompetitive impact of regulation*, Cheltenham, Elgar, 220-244.

SPILLER P.T. (1990) *Politicians, interest groups and regulators: a multiple principals agency theory of regulation*, «Journal of Law and Economics», 33, 65-101.

STIGLER G. (1971) *The theory of economic regulation*, «Bell Journal of Economics», Spring, 3-21.

WILLIAMSON O.E. (1976) *Franchise bidding for natural monopolies*, «Bell Journal of Economics», Spring, 73-104.

DAVID BARDEY

AMEDEO PIOLATTO

Toulouse School of Economics
Université de Toulouse
Tolosa, Francia

Si ringraziano Andrea Amelio, Sara Biancini, Federico Boffa e Florian Schutt per gli utili commenti.

7.1

Il punto di vista degli Stati Uniti

7.1.1 Introduzione

Gli Stati Uniti d'America sono il più grande produttore, consumatore e importatore netto di energia al mondo. Il loro fabbisogno di energia primaria dipende per il 40% dal petrolio e per circa il 24% dal gas naturale. A dispetto di una così forte dipendenza da tali idrocarburi, il paese ne detiene limitate riserve provate. Alla fine del 2004, gli Stati Uniti disponevano di 30,7 miliardi di barili di petrolio (il 2,7% delle riserve provate mondiali) e di 5,23 migliaia di miliardi di metri cubi di gas naturale (il 3% delle riserve provate mondiali). La scarsità delle riserve non ha frenato la produzione: gli Stati Uniti sono il terzo produttore mondiale di petrolio, dopo Arabia Saudita e Russia, e il secondo produttore mondiale di gas naturale, dopo la Russia. La maggior parte del petrolio statunitense proviene da Texas, Louisiana, Alaska e California, mentre il gas naturale è concentrato in Texas, Nuovo Messico, Oklahoma e Wyoming.

Gli alti livelli di produzione stanno determinando il rapido esaurimento dei giacimenti sia di petrolio sia di gas naturale; la situazione è ulteriormente complicata dall'aumento, secondo ritmi allarmanti, dei consumi di entrambi i combustibili. Di conseguenza, il crescente scarto fra produzione e consumo viene colmato sempre più dalle importazioni. Nei primi mesi del 2005, per coprire i propri consumi di petrolio e gas naturale, gli Stati Uniti hanno importato rispettivamente il 58% e il 17% dei loro fabbisogni. Gran parte del petrolio proviene da Canada, Messico, Arabia Saudita e Venezuela, mentre il gas viene importato, per la maggior parte, dal Canada e, in misura molto più ridotta, da Trinidad, Algeria e Qatar.

Il costante incremento della dipendenza dalle importazioni di petrolio e gas naturale, destinate a soddisfare il crescente fabbisogno energetico interno, dimostra che gli Stati Uniti hanno fallito nell'organizzare una coerente politica energetica nazionale di lungo periodo. Sia le amministrazioni democratiche sia quelle repubblicane non sono state in grado di raggiungere il consenso necessario per affrontare l'insicurezza energetica. Durante l'amministrazione del Presidente Franklin Delano Roosevelt vi era la forte convinzione che il governo non potesse risolvere i problemi economici del paese senza avere un ruolo nella regolazione del settore petrolifero, considerato vitale per la ripresa economica. L'intento non era quello di nazionalizzare l'industria o di renderla pubblica, ma se ne volevano coordinare le attività. L'amministrazione del Presidente Dwight David Eisenhower, d'altro canto, riteneva che la crescente quota di importazioni petrolifere rappresentasse una minaccia per la sicurezza energetica del paese e per il suo predominio nell'economia mondiale. Di conseguenza, la politica energetica di Eisenhower cercò di ridurre la percentuale delle importazioni di petrolio e di fare più affidamento sulle forniture di Canada e Messico, riducendo quelle dei produttori più distanti. Il Presidente, inoltre, rese obbligatorio, nel 1959, il contingentamento delle importazioni, dopo che per due anni si era atteso, invano, che le compagnie petrolifere applicassero volontariamente tali limitazioni. Il programma di contingentamento forzoso delle importazioni ebbe numerosi effetti sulla politica petrolifera degli Stati Uniti. Essi divennero relativamente indipendenti dalle forniture estere di petrolio per gran parte degli anni Sessanta, ma i consumatori dovettero pagare prezzi più alti per il petrolio canadese. Il programma stimolò anche la produzione facendo leva sulle riserve interne, senza curarsi d'incrementare le scorte e trascurando la capacità produttiva inutilizzata.

Le amministrazioni Nixon e Carter dovettero misurarsi con alcune delle più gravi crisi petrolifere. Nei primi anni Settanta, iniziò il declino della produzione interna statunitense. Di conseguenza, crebbe la dipendenza dalle importazioni di petrolio. In questo sfavorevole contesto si verificarono il primo shock dei prezzi e il blocco del

petrolio arabo. I due avvenimenti, tra loro correlati, evidenziarono la vulnerabilità degli Stati Uniti alle interruzioni delle forniture estere. Richard Nixon reagì predisponendo un piano battezzato Project Independence, il cui scopo era quello di sfruttare le risorse interne per soddisfare la domanda del paese e sottrarsi così alla dipendenza dai fornitori esteri. Il successore di Nixon, Gerald Ford, promosse un programma energetico di vasta portata, che comprendeva una più alta tassazione sul petrolio importato e la graduale rimozione del controllo dei prezzi imposto dal governo sul petrolio nazionale. Ford firmò anche l'Energy Policy and Conservation Act, che autorizzava la costituzione delle riserve strategiche di petrolio (Strategic Petroleum Reserve, SPR).

Jimmy Carter, iniziata la presidenza nel gennaio del 1977, giudicò la crisi energetica un'emergenza nazionale e propose un piano per fronteggiarla. A differenza dei suoi predecessori, egli focalizzò la sua attenzione sulla domanda energetica tralasciando l'offerta. Il suo programma mirava a: ridurre i consumi complessivi di energia; diminuire significativamente le importazioni; fare maggior affidamento su carbone e fonti di energia rinnovabili come sole, vento e legno; incrementare la tassazione sulla benzina; riconoscere una serie di crediti d'imposta e incentivi per stimolare una maggior efficienza delle automobili e favorire l'isolamento termico delle abitazioni. Inoltre, su richiesta di Carter, il Congresso istituì, nel 1977, un nuovo ente: il Department of Energy.

Per gran parte degli anni Settanta, l'obiettivo ufficiale della politica energetica statunitense fu quello di ridurre la dipendenza dalle importazioni di petrolio. Il crollo del prezzo di questo combustibile, che si verificò a metà degli anni Ottanta per effetto dell'eccesso dell'offerta mondiale, rese meno urgente la necessità di adottare provvedimenti drastici per controllare e ridurre la fame di energia degli Stati Uniti. Di conseguenza, durante le amministrazioni di Ronald Reagan e di George H. W. Bush furono poche le novità nelle politiche energetiche federali. I due presidenti, tuttavia, gestirono il completamento del processo di liberalizzazione dei prezzi del petrolio e del gas naturale. Nel corso degli anni Ottanta e nei primi anni Novanta, il principale obiettivo della politica energetica statunitense fu quello di favorire, all'interno del paese e all'estero, una liberalizzazione dei mercati che consentisse di allocare in maniera efficiente i capitali, massimizzare le possibilità di scelta dei consumatori e ridurre i prezzi grazie alla concorrenza. Questo orientamento è stato portato avanti anche dall'amministrazione di Bill Clinton. Due sono i fattori che hanno determinato la politica energetica degli Stati Uniti negli anni Novanta: i prezzi reali dell'energia si sono mantenuti costanti oltreché a livelli bassi e non ci sono stati seri pericoli d'interruzione delle forniture di petrolio. Quindi, non vi è stata alcuna necessità di una politica energetica nuova e rilevante o di importanti azioni in questo ambito.

A partire dalla fine del 1999, i prezzi del petrolio si sono stabilizzati su livelli ben più alti rispetto a quelli registrati nel decennio precedente. Questi più alti prezzi hanno rievocato e rafforzato il senso di vulnerabilità energetica e la necessità di definire e implementare una politica energetica nazionale. In risposta a questa crisi energetica percepita, il Presidente George W. Bush istituì il National Energy Policy Development Group (NEPDG), affidandogli il compito di sviluppare una politica energetica nazionale. La direzione del NEPDG fu affidata al Vicepresidente Dick Cheney, il quale nel maggio del 2001 presentò le proprie valutazioni circa la 'crisi energetica', oltre a una lunga lista di raccomandazioni per riuscire ad allontanarla e accrescere la sicurezza energetica del paese. Il senso di queste raccomandazioni sta in una politica energetica di lungo termine, capace d'includere un'ampia combinazione di misure per stimolare la produzione interna, incentivare il risparmio, promuovere tecnologie pulite ed eliminare le barriere politiche dai mercati mondiali. In altre parole, il NEPDG suggeriva di considerare entrambe le componenti dell'equazione energetica, domanda e offerta, e consigliava di diversificare tanto il mix energetico quanto le fonti. Tali questioni saranno esaminate in maniera dettagliata in questo lavoro.

Più precisamente, l'analisi sarà incentrata sulle misure nazionali volte a rinforzare la sicurezza energetica del paese. Queste misure includono: la creazione della SPR, il potenziale sviluppo della Riserva Nazionale Naturale Artica (Arctic National Wildlife Refuge, ANWR), l'esplorazione delle acque profonde nella parte statunitense del Golfo del Messico (Gulf Of Mexico, GOM) e il crescente ruolo di gas naturale, carbone ed energia nucleare nel mix energetico nazionale. Sul piano internazionale, lo studio esaminerà gli sforzi compiuti da Washington per ridurre la sua dipendenza dal petrolio del Medio Oriente, mediante il consolidamento di legami strategici con regioni ricche di energia come la Russia, il Mar Caspio e l'Africa occidentale.

La sicurezza energetica si definisce semplicemente come la disponibilità di forniture affidabili e sostenibili a prezzi ragionevoli. Il cuore della sostenibilità e dell'affidabilità degli approvvigionamenti sta nella diversificazione dei fornitori. Mettendo da parte la retorica, questo studio sostiene che gli appelli alla 'indipendenza energetica' sono irrealistici. Gli Stati Uniti non dispongono di petrolio e gas naturale a sufficienza per soddisfare la propria domanda in crescita. Inoltre, la produzione nazionale di entrambi i combustibili è in declino a causa della maturità dei giacimenti. Una maggior efficienza energetica, l'esplorazione in acque profonde e lo sviluppo dell'ANWR potrebbero frenare temporaneamente la dipendenza di Washington

dalle forniture estere, ma l'andamento di base è inevitabile: una sempre maggiore dipendenza dagli approvvigionamenti esteri.

Gli Stati Uniti sono i principali protagonisti del sistema economico mondiale, all'interno del quale esiste un mercato petrolifero ben integrato (senza dubbio i mercati del gas si stanno muovendo, seppur in ritardo, nella stessa direzione). Questo significa che i produttori e i consumatori di petrolio e gas naturale condividono un comune obiettivo: la stabilità delle forniture e dei prezzi. Non ha importanza chi vende o chi compra un barile di petrolio perché, alla fine, il mercato e i prezzi trovano il proprio equilibrio. La principale caratteristica dei mercati energetici è l'interdipendenza fra tutti gli attori (produttori, consumatori, compagnie petrolifere). Gli Stati Uniti dovrebbero superare l'illusione dell'indipendenza energetica e, al contrario, collaborare con altri paesi consumatori in modo da assicurarsi la disponibilità delle forniture dal maggior numero di fonti possibile. Allo stesso tempo, i principali paesi consumatori dovrebbero cooperare con i produttori di petrolio e gas per promuovere lo sviluppo economico e la stabilità politica. Il risultato di questi sforzi congiunti dovrebbe rafforzare e assicurare la sicurezza energetica globale.

7.1.2 Le riserve strategiche di petrolio

Un'importante difesa contro le interruzioni delle forniture di petrolio consiste nel disporre di abbondanti scorte, che possano essere rapidamente rilasciate dal governo. Questa è stata la principale ragione della creazione delle riserve strategiche di petrolio (Strategic Petroleum Reserve, SPR), considerate come la prima linea di difesa in caso di crisi petrolifera. La necessità di disporre di una riserva nazionale di petrolio era invocata da almeno cinque decenni: il Segretario degli Interni, Harold Ickes, fu un fautore dell'accumulo di scorte già nel 1944; la Mineral Policy Commission del Presidente Harry Truman propose una fornitura strategica di petrolio nel 1952; il Presidente Eisenhower suggerì una riserva di petrolio all'indomani della Crisi di Suez del 1956; il Cabinet Task Force on Oil Import Control raccomandò una simile riserva nel 1970. Queste proposte vennero finalmente perfezionate in seguito alla crisi petrolifera del 1973-74 e al conseguente shock dei prezzi, che accentuarono il senso di vulnerabilità degli Stati Uniti, creando i giusti presupposti per portare avanti il piano di accumulo di scorte petrolifere nazionali. Il Presidente Ford diede il via libera alla SPR, nel 1975, con la firma dell'Energy Policy and Conservation Act (EPCA). La legislazione ha attribuito alla politica statunitense il compito di costituire una riserva fino a un miliardo di barili di petrolio. La SPR venne istituita ufficialmente nel dicembre del 1975; la sua capacità totale era di 700 milioni di barili. Come sede delle scorte venne scelto il GOM, per la presenza di numerose raffinerie e punti d'accesso alla distribuzione per petroliere, chiatte e oleodotti.

Le prime quantità di greggio furono convogliate nella SPR nel 1977; la sua importanza fu dimostrata nel 1991, quando il Presidente George Bush Sr. vi fece ricorso per la prima volta contribuendo a stabilizzare i mercati petroliferi mondiali e i prezzi. Altre due vendite pubbliche di greggio proveniente dalla SPR si sono avute nel 1996 e nel 1997; nel 2000, il Presidente Clinton ne autorizzò un'altra, allo scopo di sostenere l'offerta statunitense di petrolio e scongiurare eventuali insufficienze di olio combustibile per riscaldamento durante la stagione invernale. In ultimo, dopo gli attacchi terroristici dell'11 settembre 2001 contro gli Stati Uniti, George W. Bush ordinò al Department of Energy d'incrementare le scorte della SPR fino alla massima capacità per gli anni seguenti.

Sebbene la SPR sia considerata il principale strumento a disposizione del governo federale per contrastare un'interruzione delle forniture, nondimeno essa presenta dei problemi. Innanzitutto, nonostante sia aumentata la quantità di greggio accumulata, il valore della SPR, calcolato in giorni di importazioni nette di petrolio, va riducendosi. Nel 1985, le scorte ammontavano a 493,32 milioni di barili, equivalenti a 115 giorni di importazioni; all'inizio del 2005, il volume delle riserve ha raggiunto il picco di 670 milioni di barili, corrispondenti ad appena 53 giorni di importazioni. Un'ulteriore lacuna è la mancata indicazione nell'EPCA di un meccanismo preposto a far scattare il ricorso alla SPR. Invece, il presidente stabilisce se è necessario attingere alla SPR, in caso di una grave interruzione delle forniture o per ottemperare agli obblighi nei confronti dell'International Energy Agency (IEA).

Nel 1991, il ricorso alle scorte è stato autorizzato principalmente per far fronte alle potenziali interruzioni delle forniture che potevano derivare dall'invasione irachena del Kuwait, mentre la vendita del 2000 è stata effettuata per contrastare l'impennata dei prezzi. Sin dall'inizio, la SPR è stata utilizzata dai responsabili politici sia come strumento per gestire le crisi sia come mezzo per frenare gli aumenti del prezzo del petrolio. Intervenendo per mitigare i prezzi, i responsabili operano in un contesto molto delicato: da un lato, calmano il mercato, dimostrando che vi è una sufficiente disponibilità di petrolio; dall'altro lato, determinano, seppur involontariamente, una falsificazione del meccanismo dei prezzi, ostacolando l'equilibrio del mercato. Questo contrasto è amplificato dal dibattito politico, che vede contrapposti i sostenitori del libero mercato e i fautori dell'interventismo governativo. Si rende necessario stabilire una chiara politica per l'utilizzo della SPR.

7.1.3 La Riserva Nazionale Naturale Artica

L'ANWR si trova sulla costa settentrionale dell'Alaska, a est della Baia di Prudhoe, ed è il più grande giacimento di petrolio mai scoperto negli Stati Uniti. Sulla base di una serie di studi condotti dallo United States Geological Survey (USGS), si ritiene che nell'area della pianura costiera dell'ANWR vi siano da 5,7 a 16 milioni di barili di petrolio tecnicamente estraibile;[1] la stima media è di 10,4 milioni di barili (USGS, 2001). Queste valutazioni includono le risorse petrolifere del sottosuolo e delle acque territoriali entro 3 miglia dalla pianura costiera. Non ci sono stime sulle risorse di petrolio e gas relative alle altre aree dell'ANWR, anche se è improbabile che esse possano avere risorse simili a quelle della pianura costiera, per via delle differenze che esistono nelle strutture geologiche.

L'area della pianura costiera, conosciuta anche come *Area 1002*, è ritenuta da alcuni geologi l'ultima grande frontiera petrolifera degli Stati Uniti. Essa è stata al centro di un intenso dibattito fin dai primi anni Cinquanta, quando un gruppo di bioscienziati lanciò una campagna per la protezione di questi territori, soprattutto al fine di preservarli dall'attività mineraria, al tempo la più diffusa tra le modalità di sfruttamento delle risorse in Alaska. Nel 1960, fu emanato il Public Land Order 2214, per tutelare l'unicità della natura incontaminata e i valori naturalistici e ricreativi dell'area, che venne ufficialmente ribattezzata Arctic National Wildlife Range. Nel corso del decennio successivo, il contesto cambiò radicalmente. Due furono gli avvenimenti che influenzarono sostanzialmente il dibattito: la scoperta di giacimenti di petrolio di dimensioni gigantesche nella Baia di Prudhoe (1968) e il blocco petrolifero arabo (1973). Ne risultò l'approvazione da parte del Congresso dell'Alaska National Interest Lands Conservation Act (ANILCA, Public Law 96-487), convertito in legge dal Presidente Carter all'inizio del 1980.

L'ANILCA risultò vantaggiosa per entrambe le parti coinvolte nel dibattito: gli ambientalisti e coloro che avrebbero voluto aprire l'area all'esplorazione per petrolio e gas. Da un lato, la legge più che raddoppiò il territorio dell'area protetta, che arrivò a comprendere 19,6 milioni di acri, le conferì il nuovo titolo di 'riserva' e riconobbe ufficialmente 18,1 milioni di acri come 'riserva naturale', salvaguardandoli così dal pericolo di qualunque possibilità di sfruttamento futuro. Dall'altro lato, il paragrafo 1002 dell'ANILCA stabilì che 1,5 milioni di acri della pianura costiera non sarebbero stati considerati parte della riserva naturale, ma valutati in funzione delle risorse naturalistiche e petrolifere. Da allora, molteplici fattori hanno influenzato il dibattito sull'esplorazione petrolifera nella zona. Fra questi: la variazione dei prezzi del petrolio, dai livelli piuttosto bassi della fine degli anni Ottanta e di gran parte del decennio successivo al relativo rialzo dei primi anni del 21° secolo; la dispersione di petrolio della Exxon Valdez, nel 1989, che fu considerata un esempio di come l'esplorazione petrolifera potesse nuocere all'ecosistema e all'ambiente della regione; infine, il continuo miglioramento delle tecnologie di perforazione, segno della possibilità di poter sfruttare le risorse di idrocarburi producendo un impatto minimo sulla natura.

Fin dai primi anni del Duemila, i responsabili politici favorevoli all'esplorazione di petrolio e gas nell'ANWR hanno sostenuto che lo sfruttamento delle risorse petrolifere della regione avrebbe creato nuovi posti di lavoro, in particolare per la popolazione locale, avrebbe migliorato la bilancia commerciale degli Stati Uniti, riducendo il costo delle importazioni nazionali, e avrebbe fornito le garanzie necessarie per fronteggiare eventuali crisi delle forniture di petrolio e variazioni di prezzo. In breve, secondo questa linea di pensiero, l'ANWR sarebbe in grado di ridurre la dipendenza dai fornitori esteri di petrolio e rafforzare la sicurezza nazionale, incrementando la produzione e, quindi, l'affidabilità delle risorse energetiche interne. I contrari all'apertura dell'ANWR all'esplorazione petrolifera mettono in evidenza i possibili pericoli per l'ecosistema della regione e minimizzano le potenziali e incerte conseguenze economiche e politiche.

In conclusione, le attività di esplorazione e perforazione petrolifera nell'ANWR sono state marginali, pertanto le conoscenze dirette riguardo la geologia della regione sono limitate. La stima delle risorse petrolifere condotta dall'USGS si basa sostanzialmente sulle effettive condizioni geologiche dei territori nazionali limitrofi. Di conseguenza, vi è una considerevole incertezza sulla quantità e la qualità delle risorse petrolifere presenti nell'ANWR (EIA, 2004a). Una cosa è certa: il dibattito su quest'area non cesserà, qualunque decisione venga eventualmente presa. I responsabili politici, gli ambientalisti e i dirigenti delle compagnie petrolifere continueranno a lungo il loro intenso dibattito sull'ANWR e l'Area 1002 (Montgomery, 2003).

7.1.4 Il Golfo del Messico

I progressi tecnologici che potrebbero agevolare e accelerare l'esplorazione di petrolio e gas naturale nell'ANWR sono stati discussi anche in relazione a un altro contesto territoriale: le acque basse e quelle profonde del GOM. I giacimenti offshore degli Stati Uniti in quest'area rappresentano una fonte interna di petrolio e gas importante

[1] Le risorse tecnicamente estraibili sono quelle che possono essere estratte utilizzando le tecnologie disponibili.

e in espansione; essi forniscono una quantità totale di energia superiore a ogni altra singola fonte, interna o estera (Snow, 2004). Il primo pozzo venne perforato nel 1947. Da allora, la Piattaforma Continentale Esterna del GOM si è rivelata uno dei maggiori bacini di idrocarburi al mondo; la produzione di petrolio e gas dalle sue acque basse e profonde ha ricoperto un ruolo significativo nel quadro energetico del paese.

Negli anni Ottanta, era divenuta palese la maturità della Piattaforma, essendo già stati scoperti i maggiori giacimenti e gli accumuli di petrolio più economici. Malgrado questa situazione, l'area ha continuato a contribuire in maniera sostanziale alle forniture di petrolio e gas del paese, dimostrando una significativa capacità di recupero, dovuta ai progressi tecnologici che hanno reso i piccoli giacimenti altamente produttivi e hanno incrementato il rimpiazzo delle riserve.

Le scoperte deludenti e in calo nelle acque poco profonde, combinate con i progressi tecnologici, hanno spinto le compagnie petrolifere a investire nell'esplorazione delle acque profonde sin dalla fine degli anni Settanta. Secondo la definizione del Minerals Management Service (MMS) un progetto in acque profonde prevede impianti di produzione localizzati a una profondità uguale o superiore a 1.000 piedi (305 m). Dopo l'iniziale ondata di grandi scoperte della fine degli anni Settanta e dei primi anni Ottanta, l'esplorazione delle acque profonde del Golfo ha prodotto successivamente risultati deludenti. Tuttavia, il ritmo delle scoperte è andato aumentando in maniera significativa nella seconda metà degli anni Novanta. Questo è avvenuto, in parte, in seguito all'approvazione, nel 1995, del Deep Water Royalty Relief Act (DWRRA), che stabiliva una riduzione delle royalty per una parte della produzione realizzata nelle concessioni in acque profonde (Godec *et al.*, 2002).

Il moltiplicarsi delle scoperte è stato anche favorito dai progressi tecnologici, che hanno permesso all'industria di accedere a maggiori risorse di petrolio e gas a costi competitivi. Dopo la sua scadenza, nel 2000, il DWRRA è stato ridefinito ed esteso, al fine di promuovere un continuo interesse verso l'esplorazione delle acque profonde. Nei primi anni del nuovo millennio, i pozzi di queste acque sono arrivati a coprire circa i due terzi della produzione totale realizzata nel Golfo. I grandi giacimenti sono: Hoover-Diana, il progetto Atlantis, Thunder Horse,[2] Crosby, Holstein, King, King's Peak, Mad Dog, Marlin e Nakika (EIA, 2004b). La maggior parte dei ritrovamenti di idrocarburi nelle acque profonde del GOM ha riguardato giacimenti di petrolio, ma essi contengono anche considerevoli quantità associate di gas.

Quattro sono i fattori che sembrano meglio delineare il futuro dell'esplorazione petrolifera nel GOM. In primo luogo, il ritmo e la portata dei progressi tecnologici: grazie a essi è divenuto possibile accedere a nuovi giacimenti e incrementare la produttività di quelli vecchi a costi competitivi. In secondo luogo, le politiche pubbliche volte a concedere l'accesso alle acque profonde e poco profonde: divieti di trivellazione furono istituiti ed estesi nel corso degli anni Ottanta e Novanta. Questa moratoria delle concessioni ha riguardato una larga parte del GOM e ha sostanzialmente ridotto l'area disponibile per l'esplorazione petrolifera. In terzo luogo, gli incentivi finanziari per stimolare gli investimenti: l'approvazione del DWRRA, nel 1995, ha avuto un forte impatto sull'esplorazione di petrolio e gas nel GOM. L'attenzione si è spostata dalle acque poco profonde a quelle profonde. Dopo la scadenza del DWRRA, nel 2000, altri provvedimenti sono entrati in vigore nel 2001; essi vengono specificati, per ciascuna concessione, sulla base delle effettive condizioni economiche. Infine, i requisiti di salvaguardia ambientale: l'esplorazione offshore di petrolio e gas è stata oggetto di un'attenta e minuziosa supervisione pubblica. L'obiettivo è quello di assicurare che le attività di esplorazione e sviluppo non inquinino l'oceano e le regioni costiere. Di conseguenza, sono state imposte restrizioni sull'inquinamento atmosferico, sullo scarico degli scarti da trivellazione in oceano e sull'acqua prodotta dagli impianti offshore.

In conclusione, progressi tecnologici, considerazioni di politica pubblica, incentivi finanziari e restrizioni ambientali continueranno a influenzare il cammino e la direzione dell'industria petrolifera offshore nel futuro prevedibile.

La produzione di petrolio nel GOM è cresciuta costantemente dal 1990 al 2001, per poi stabilizzarsi nel 2002 e nel 2003: quella realizzata in acque poco profonde è diminuita regolarmente dal 1997, ma è stata compensata dagli incrementi che si sono avuti, nello stesso periodo, nei giacimenti in acque profonde. La produzione di gas nel GOM ha seguito un simile andamento. Quest'area sembra destinata ad aumentare il suo significativo ruolo nello scenario energetico degli Stati Uniti. Infatti, il MMS prevede che nel 2013 si produrranno circa 2 milioni di barili di petrolio al giorno e 0,38 miliardi di metri cubi di gas naturale al giorno (Melancon, 2004).

7.1.5 Il gas naturale

Il gas naturale è stata una delle fonti energetiche col più alto tasso di crescita, negli Stati Uniti e anche nel resto del mondo: dal 1990 al 2003, il consumo negli Stati Uniti è aumentato del 14% (EIA, 2004b). Il crescente impiego del gas naturale come combustibile per l'industria e la generazione elettrica dipende essenzialmente da due

[2] Precedentemente conosciuto come Crazy Horse, è il più grande singolo giacimento mai scoperto nel Golfo del Messico.

ragioni: innanzitutto, esso è ritenuto più compatibile con le esigenze della tutela ambientale, poiché è meno inquinante rispetto alle altre fonti fossili; inoltre, l'espansione della rete di trasmissione e distribuzione ne ha incrementato la disponibilità e l'uso.

Si possono identificare diverse caratteristiche del consumo e della produzione di gas naturale negli Stati Uniti:

- questo combustibile viene consumato principalmente in quattro settori: industriale, residenziale, commerciale, generazione elettrica. Complessivamente, il paese dipende dal gas naturale per circa il 24% del fabbisogno totale di energia primaria. La maggior parte della produzione nazionale proviene da Texas, Oklahoma, Nuovo Messico, Louisiana, Wyoming, Colorado, Alaska, Kansas, California e Alabama;
- gli Stati Uniti detengono approssimativamente il 3% delle riserve provate mondiali, ossia sono sesti dopo Russia, Iran, Qatar, Arabia Saudita ed Emirati Arabi Uniti; sono invece il secondo produttore al mondo, dopo la Russia, e il maggior consumatore. Questo significa che le riserve statunitensi di gas naturale vanno esaurendosi rapidamente e che il crescente divario fra i consumi in aumento e la produzione in declino viene colmato dalle importazioni. L'Energy Information Administration (EIA) prevede che le importazioni nette totali di gas naturale aumenteranno: la loro percentuale rispetto ai consumi totali di gas passerà dal 15% del 2002 al 21% nel 2010 e al 23% nel 2025 (EIA, 2004c);
- i flussi di gas naturale da e verso gli Stati Uniti riflettono la realtà di un mercato nordamericano integrato. Il Canada è di gran lunga il maggior fornitore estero degli Stati Uniti: le esportazioni nette canadesi sono sufficienti a coprire più di un settimo dei loro consumi annuali (EIA, 2004d). La maggior parte dei gasdotti utilizzati parte dai bacini di fornitura canadesi della Columbia Britannica, Alberta e Nuova Scozia. La misura in cui gli Stati Uniti possono fare affidamento sul Canada per colmare il vuoto fra domanda e offerta è una preoccupazione crescente su entrambi i versanti del confine. I giacimenti del Canada stanno divenendo maturi, mentre i suoi consumi interni aumentano. Ne consegue che le importazioni nette di gas naturale dal Canada agli Stati Uniti toccheranno il picco, secondo le previsioni, nel 2010 per poi calare gradualmente (EIA, 2004e);
- il Messico detiene considerevoli risorse di gas naturale, ma gli Stati Uniti sono storicamente un esportatore netto di gas verso il Messico, in quanto i consumatori industriali messicani sono localizzati in prossimità del confine e pertanto sono più vicini ai bacini di fornitura statunitensi che non a quelli interni;
- il metodo di formazione dei prezzi del gas naturale non è così chiaro come quello del petrolio. Nonostante le crescenti spedizioni di gas naturale attraverso gli oceani, sotto forma di Gas Naturale Liquefatto (GNL), il combustibile è considerato una commodity continentale. La maggior parte del gas naturale viene scambiata fra paesi dello stesso continente. A causa della natura integrata del mercato nordamericano, di solito, i prezzi delle importazioni statunitensi dal Canada aumentano e diminuiscono di concerto con le fluttuazioni di prezzo che avvengono nei centri di scambio degli Stati Uniti. Di conseguenza, i prezzi canadesi del gas naturale si formano spesso all'interno di hub cui sono collegati molteplici gasdotti e dove esistono impianti di stoccaggio per bilanciare fluttuazioni temporanee o stagionali di domanda e offerta;
- sin dall'inizio del 21° secolo, gli Stati Uniti si sono dimostrati fortemente interessati a instaurare una partnership energetica con la Russia. Alcune compagnie petrolifere statunitensi hanno vagliato le opportunità d'investimento per sfruttare le risorse russe di petrolio e gas naturale. Inoltre, sono state prese in considerazione alcune proposte in merito all'esportazione di petrolio dalla Russia agli Stati Uniti. Dalla fine del 2004, le due parti hanno iniziato dei negoziati sul gas naturale. I rappresentanti del governo statunitense hanno fatto pressione su Gazprom, la più grande compagnia dell'industria del gas della Russia e del mondo, affinché venga accelerata la realizzazione di un terminale GNL nella Russia nord-occidentale, in grado di fornire combustibile agli Stati Uniti. Al contempo, Gazprom è alla ricerca di nuovi mercati fuori dall'Europa, che rappresenta il suo principale mercato per il gas naturale;
- il Medio Oriente sembra destinato a rivestire un ruolo significativo nel mercato mondiale e statunitense del gas naturale. La regione beneficia di molteplici vantaggi fra cui: riserve significative, bassi costi di esplorazione e sviluppo, risorse di gas naturale in larga parte non utilizzate e non sviluppate. Oltre all'Algeria, che ha fornito a lungo GNL agli Stati Uniti, anche altri produttori come Qatar, Oman ed Egitto cominceranno probabilmente a esportare grandi quantità di gas verso gli Stati Uniti;
- sul fronte interno ci si attende una crescita delle forniture di gas naturale dall'Alaska. Si prevede che il gasdotto North Slope comincerà a trasportare il gas dall'Alaska verso gli Stati Uniti continentali nel 2016 (EIA, 2005). Forniture addizionali sono previste dalla regione delle Montagne Rocciose, principalmente da giacimenti di gas non convenzionale.[3] In altri termini, gli Stati Uniti non stanno esaurendo il

[3] Il gas non convenzionale include gas ottenuto da rocce compatte (a bassa permeabilità), da sabbie e argille bituminose e anche gas associato al carbone.

gas naturale, ma solo quello che si trova a bassa profondità e risulta facilmente estraibile. Le migliorate conoscenze e i progressi tecnologici stanno aumentando il tasso di recupero dalle riserve di gas non convenzionale (Stott, 2005).

Un altro straordinario sviluppo, in aggiunta a queste importanti caratteristiche del settore del gas naturale degli Stati Uniti, è la quota crescente del GNL nello scenario energetico del paese. Gli Stati Uniti sono sia un importatore, sia un esportatore di GNL. La prima spedizione a lunga distanza di GNL risale al 1959: essa partì dal GOM alla volta del Regno Unito (Kaplan e Marshall, 2003). Sin dai primi anni Settanta, gli Stati Uniti hanno esportato GNL da Kenai (Alaska) verso il Giappone. Per contro, gran parte delle previste importazioni di gas saranno sotto forma di GNL: secondo l'EIA, nel 2015, il GNL diventerà la risorsa più importante fra quelle che costituiscono le importazioni nette degli Stati Uniti, a fronte del declino delle importazioni dal Canada (EIA, 2003). L'EIA si aspetta infatti che le importazioni di GNL crescano a un tasso medio annuo del 16%, tra il 2002 e il 2025, e che, di conseguenza, la quota del GNL sulle importazioni nette totali statunitensi di gas naturale sia destinata ad aumentare dal 5% del 2002 al 39% nel 2010 e al 66% nel 2025 (EIA, 2004c).

Per consentire un simile incremento nelle forniture di GNL, sono stati predisposti dei piani per l'ampliamento degli impianti GNL esistenti negli Stati Uniti e per la costruzione di nuovi. I quattro terminali operativi per l'importazione di GNL, già in attività, sono: Cove Point nel Maryland, Elba Island in Georgia, Everett nel Massachusetts e Lake Charles in Louisiana; due terminali hanno ottenuto, inoltre, l'approvazione definitiva dalla Federal Regulatory Commission, che ha giurisdizione sugli impianti onshore. L'approvazione da parte della Commissione del terminale di GNL Cameron della Sempra (settembre 2003) è stata la prima rilasciata dal regolatore statunitense per un simile impianto, dalla fine degli anni Settanta. Nel giugno del 2004, la seconda approvazione è stata deliberata per il progetto GNL Freeport, in Texas. Altre domande sono in esame.

Storicamente, l'Algeria è stato il più grande fornitore di GNL degli Stati Uniti; tuttavia, dal 2000, il principale fornitore è divenuto Trinidad e Tobago. Oltre a questi due paesi, altri fornitori sono Brunei, Malaysia, Nigeria, Oman e Qatar.

7.1.6 Carbone

Il carbone è il combustibile più abbondante negli Stati Uniti, che detengono la maggior quantità al mondo di riserve provate. Tuttavia, esso è una delle fonti energetiche più inquinanti e, di conseguenza, la meno privilegiata dai dirigenti pubblici e dalla pubblica opinione. Il carbone è in larga parte utilizzato nella generazione elettrica e, in misura molto ridotta, nei settori industriale e residenziale. Il Department of Energy degli Stati Uniti prevede che gli impianti di generazione a carbone continueranno a fornire la maggior parte dell'energia elettrica del paese, almeno fino al 2025 (EIA, 2005). Il perdurare dell'uso di questo combustibile può essere motivato dal ricorso crescente al carbone a basso tenore di zolfo (proveniente soprattutto dagli Stati Uniti occidentali, principalmente dal bacino del Powder River e dalle regioni delle Montagne Rocciose) e dal ridotto impiego del carbone degli Appalachi, che ha un tenore di zolfo relativamente più elevato (proveniente, in gran parte, da West Virginia e Kentucky).

La produzione di carbone degli Stati Uniti occidentali è aumentata costantemente a partire dagli anni Settanta e, in particolare, dai primi anni Novanta. L'attivazione del Clean Air Act Amendments (CAAA), nel 1990, è stata il motore principale del crescente consumo di questo combustibile. Sulla base delle proposte del Congresso, avanzate nel corso degli anni Ottanta, il Presidente G. H. W. Bush suggerì ampie revisioni del CAAA, con l'obiettivo di limitare le tre principali minacce per l'ambiente e la salute di milioni di Statunitensi: piogge acide, inquinamento atmosferico urbano ed emissioni tossiche. La proposta auspicava anche l'istituzione di un programma nazionale di permessi per rendere la legge più praticabile e di un più efficace programma di implementazione per assicurare una miglior conformità alla legge. Dopo l'approvazione del disegno di legge da parte della Camera dei Rappresentanti e del Senato, il Presidente Bush lo convertì in legge nel novembre del 1990. Negli emendamenti vi erano una pluralità di nuovi temi, innovativi e creativi. Nello specifico, il CAAA promuove l'uso del carbone pulito a basso tenore di zolfo e del gas naturale, così come tecnologie innovative per ridurre l'impatto ambientale del carbone ad alto contenuto di zolfo nell'ambito del programma sulle piogge acide.

In conclusione, malgrado le sostanziose riserve in possesso degli Stati Uniti, l'industria nazionale del carbone dovrà continuare a misurarsi con la forte concorrenza di altri paesi esportatori come Cina, Colombia, Indonesia, Russia e Australia. Con una ridotta o negativa crescita della domanda d'importazione in Europa e nelle Americhe, la quota statunitense sugli scambi mondiali di carbone è prevista in calo.

7.1.7 Energia nucleare

L'energia nucleare è stata considerata un'importante fonte energetica sin dai primi anni Cinquanta. Insieme a carbone, gas naturale, energia idroelettrica e olio combustibile, essa è usata per la produzione elettrica. Il primo impianto nucleare commerciale di generazione elettrica

entrò in funzione a Shippingport (Pennsylvania), presso il fiume Ohio, nel 1957. Negli anni seguenti molti impianti nucleari furono costruiti, autorizzati e connessi alla rete elettrica; parecchi ottennero licenze operative quarantennali, la cui scadenza è prevista, all'incirca, nel 2015. Quest'ondata di entusiasmo fu interrotta dall'incidente avvenuto nell'Isola di Three Mile nel 1979, che diede risalto alle preoccupazioni circa la sicurezza del ricorso all'energia nucleare.[4] Da allora, nessun nuovo reattore è stato costruito. Inoltre, l'invecchiamento degli impianti ha reso necessaria la chiusura di alcuni di essi, diventati troppo costosi da tenere in funzione. L'effetto congiunto delle chiusure e della mancanza di nuove unità ha significativamente ridotto il numero degli impianti nucleari attivi.

Nonostante queste dinamiche, gli Stati Uniti vantano il più grande programma energetico nucleare del mondo; i 104 reattori commerciali in attività generano circa il 20% dell'energia elettrica del paese. Gli avvenuti miglioramenti nelle prestazioni degli impianti nucleari statunitensi, l'allungamento della vita degli impianti stessi e gli incrementi della produzione hanno mantenuto consistente la quota del nucleare sulla fornitura di elettricità, sin dai primi anni Novanta. Dall'inizio del 21° secolo, tanto il governo quanto i privati hanno tentato di espandere ulteriormente la percentuale dell'energia nucleare nel mix energetico nazionale. Di conseguenza, la Nuclear Regulatory Commission (NRC) ha approvato molteplici richieste d'incremento di potenza e di rinnovo delle licenze.

Egualmente importanti sono state le molte iniziative avviate per assicurare la competitività di costo e la sicurezza di questo tipo di energia. Il programma Nuclear Power 2010, divulgato dal Department of Energy nel febbraio del 2002, è frutto di uno sforzo economico congiunto di governo e industria per individuare i siti destinati a ospitare nuove centrali, sviluppare e promuovere tecnologie avanzate e valutare casi di studio per la costruzione di altri impianti (DOE, 2005). Il programma è orientato alla riduzione delle barriere tecniche, legali e istituzionali che ostacolano la realizzazione di nuovi impianti nucleari conformi alle indicazioni degli esperti. Poco dopo l'annuncio di questa iniziativa, un gruppo di lavoro ha divulgato una tabella di marcia che raccomanda la costruzione di altre e più avanzate centrali nucleari negli Stati Uniti entro il 2010. Mentre l'attuale progettazione di queste centrali permette una fornitura di energia elettrica economicamente, tecnicamente e socialmente accettabile in molti mercati, ulteriori progressi in questo ambito potrebbero ampliare le opportunità per l'uso dell'energia nucleare.

Dalla metà del 2005, particolare attenzione è stata rivolta allo sviluppo di sistemi energetici nucleari più avanzati, detti di IV generazione. Un gruppo di dieci paesi interessati alla pianificazione congiunta del futuro dell'energia nucleare ha dato vita al Forum Internazionale Generazione IV (Generation IV International Forum, GIF).[5] Il GIF punta alla sostenibilità della produzione energetica, così da raggiungere gli obiettivi di qualità dell'aria, gestire le scorie nucleari e quindi migliorare la salvaguardia della salute pubblica e dell'ambiente, eccellere in termini di sicurezza e affidabilità, avere un chiaro vantaggio di costo del ciclo di vita rispetto alle altre fonti energetiche e, infine, avere un grado di rischio finanziario comparabile con quello degli altri progetti energetici (DOE, 2002). In altre parole, il GIF cerca di sviluppare un sistema nucleare economico ed estremamente sicuro, progettato per produrre energia elettrica e idrogeno con una forte riduzione delle scorie e senza emissioni di inquinanti atmosferici o gas serra.

Ricapitolando, sin dalla fine degli anni Quaranta, i responsabili dell'economia degli Stati Uniti hanno tentato di articolare una politica energetica nazionale in grado di ridurre la vulnerabilità energetica del paese alle forniture estere e di diversificare tanto il mix energetico quanto le fonti di approvvigionamento. La SPR è stata creata come prima linea di difesa nazionale contro le interruzioni delle forniture. L'esplorazione nell'ANWR e nel GOM sono volte ad aumentare l'offerta interna di idrocarburi. La crescente quota del gas naturale nel quadro energetico nazionale è finalizzata a contenere l'inquinamento e a ridurre la dipendenza dal petrolio. Analogamente, i rinnovati interessi e investimenti nelle tecnologie a carbone pulito e nel nucleare puntano alla diversificazione del mix energetico nazionale. In aggiunta a questi passi importanti, gli Stati Uniti hanno tentato di diversificare le fonti di approvvigionamento. La strategia perseguita poggia sul principio che la diversificazione è il primo fondamento della sicurezza energetica. Questo obiettivo, come sarà chiarito nei paragrafi successivi, può essere raggiunto con l'esplorazione e lo sviluppo di fonti energetiche al di fuori del Medio Oriente. Di conseguenza, si ritiene che il governo degli Stati Uniti debba promuovere le importazioni di petrolio da produttori amici come la Russia, i paesi dell'area caspica e dell'Africa occidentale.

---

[4] Nel marzo del 1979, un reattore dell'impianto nucleare dell'Isola di Three Mile a Harrisburg, Pennsylvania, subì una parziale fusione. Nelle settimane successive, fu intentata una causa collettiva contro la Metropolitan Edison Company (una sussidiaria della General Public Utilities) a nome di tutti i lavoratori e residenti entro le venticinque miglia dall'impianto. Nel corso dei successivi quindici anni, il caso giunse alla Corte Suprema passando attraverso varie corti distrettuali e d'appello. Nel giugno del 1996, l'azione legale venne definitivamente respinta.

[5] Questi dieci paesi sono: Argentina, Brasile, Canada, Francia, Giappone, Corea, Repubblica Sudafricana, Svizzera, Regno Unito e Stati Uniti.

7.1.8 Il potenziale petrolifero della Russia: mito o realtà?

La Russia è uno dei principali attori del mercato petrolifero mondiale. Sin dalla fine degli anni Novanta, la produzione russa di petrolio ha registrato una ripresa costante. Nei primi anni del Duemila, Mosca si è riguadagnata lo status di grande produttore ed esportatore di petrolio e di attore cruciale nei mercati energetici internazionali. Prima del crollo dell'Unione Sovietica, la produzione di petrolio aveva raggiunto, nel 1987, il picco di 12,6 milioni di barili al giorno (bbl/d). Livelli produttivi così alti dipendevano principalmente dallo sfruttamento delle nuove riserve scoperte nella Siberia Occidentale. Il tumulto politico che ha accompagnato il collasso dell'Unione Sovietica è stato uno dei principali fattori di declino della produzione nel decennio successivo. Col normalizzarsi della situazione politica, l'industria petrolifera si è stabilizzata e, gradualmente, la produzione ha cominciato a crescere in maniera significativa, salendo dai 6,1 milioni bbl/d del 1996 agli 8,5 del 2003. Oltre alla crescente stabilità del sistema politico russo, anche l'introduzione della riforma economica e la privatizzazione del settore petrolifero hanno contribuito a questo straordinario cambiamento. Molti analisti prevedono che la produzione di petrolio in Russia continuerà la sua impressionante crescita: stando a una stima dell'EIA, si raggiungeranno i 10,9 milioni bbl/d nel 2025, ossia 43% oltre i livelli del 2002 (EIA, 2004e).

L'influenza della Russia sul mercato mondiale del petrolio è aumentata clamorosamente rispetto alla crescita della sua produzione. Dai primi anni del Duemila, l'Unione Europea ha negoziato una serie di accordi energetici con la Russia, che è un importante fornitore di petrolio e gas per molti paesi europei. Il dialogo energetico fra Europa e Russia è incentrato sullo scambio fra investimenti europei, nei settori del petrolio e del gas, e forniture costanti e sicure da parte della Russia. Analogamente, gli Stati Uniti hanno mostrato un crescente interesse nello stabilire una partnership energetica con Mosca. Nell'aprile del 2002, Washington ha riconosciuto all'economia russa lo status di economia di libero mercato e, nell'ottobre dello stesso anno, si è tenuto a Houston un summit energetico fra Russia e Stati Uniti, che ha riunito rappresentanti di governo e del mondo economico e accademico di entrambi i paesi. A questo incontro ne è seguito un altro, nel 2003, a San Pietroburgo, durante il quale le due parti si sono impegnate ad approfondire ulteriormente la loro cooperazione. Di conseguenza, esponenti istituzionali americani hanno annunciato 130 milioni di dollari come garanzia dei prestiti dalla loro Overseas Private Investment Corporation per agevolare la costruzione di un nuovo terminale di stoccaggio e di carico nel Mar Baltico.

Un primo segnale di questa cooperazione energetica fra Washington e Mosca è stata l'acquisizione da parte della LUKOIL della Getty Petroleum Marketing Inc. e delle sue 1.300 stazioni di servizio, nel novembre del 2000. Questo evento ha sancito la prima acquisizione da parte di una compagnia petrolifera russa di una società quotata in borsa (nel caso specifico nella Borsa di New York).

La riconquista da parte della Russia di un ruolo di primo piano nella produzione di petrolio, dopo la relativa stagnazione protrattasi per gran parte degli anni Novanta, ha coinciso con i cambiamenti politici e strategici seguiti agli attacchi terroristici avvenuti negli Stati Uniti nel settembre 2001. Le dinamiche che da allora si sono prodotte hanno aggravato la vulnerabilità degli Stati Uniti rispetto alle forniture di petrolio importato dal Medio Oriente. In questo contesto, si è lentamente venuta a delineare una partnership energetica tra Washington e Mosca. L'emergente cooperazione tra il più grande consumatore al mondo e il secondo produttore ed esportatore poggia su due fondamenta: le compagnie petrolifere statunitensi metteranno a disposizione le risorse finanziare estremamente necessarie all'industria energetica russa e in cambio Mosca si è candidata, in alternativa al Medio Oriente, come un affidabile fornitore di petrolio.

Malgrado il crescente entusiasmo per la creazione di una partnership energetica tra Mosca e Washington, la prospettiva che ingenti quantità di petrolio russo possano inondare il mercato degli Stati Uniti non è realistica. Tradizionalmente, le esportazioni russe di petrolio sono state riservate all'Europa; le spedizioni di petrolio russo verso gli Stati Uniti rappresentano più un simbolo che non una svolta nella politica di sicurezza energetica statunitense.

Molte caratteristiche del settore petrolifero russo vanno messe in risalto:

- il paese detiene limitati accumuli di riserve provate di petrolio. Nel 2004, le riserve provate della Russia erano stimate ammontare a 69,1 miliardi di barili, circa il 6% delle riserve totali mondiali. Ben più elevati sono i quantitativi delle riserve in possesso dei maggiori produttori del Medio Oriente, come Arabia Saudita (262,7 miliardi di barili, pari al 22,9% del totale mondiale), Iran (130,7 miliardi di barili o l'11,4%), Iraq (115,0 miliardi di barili o il 10%), Emirati Arabi Uniti (97,8 miliardi di barili o l'8,5%) e Kuwait (96,5 miliardi di barili o l'8,4%) (BP, 2004). La quantità relativamente limitata delle riserve russe è particolarmente preoccupante in considerazione del fatto che il tasso di produzione di petrolio è significativamente maggiore del tasso di ritrovamento di nuove riserve. In altri termini, l'esaurimento dei giacimenti petroliferi esistenti nella Siberia Occidentale ha sollevato preoccupazioni, poiché l'espansione petrolifera sarà seguita da un accentuato declino (EIA, 2002). In ultimo, la maggior parte delle riserve di petrolio non utilizzate sono localizzate in aree geograficamente remote e geopoliticamente problematiche;

- i costi di produzione sono molto più alti in Russia che in Medio Oriente. In Arabia Saudita, per es., tali costi sono inferiori a 1,50 $ al barile, rispetto a una media mondiale di 5 $. In Russia, il costo varia da regione a regione, ma nel complesso, è molto più alto che in Medio Oriente. Questo significa che le imprese russe non possono resistere a prolungati periodi di prezzi bassi. Se i prezzi scendessero molto al di sotto dei 15 $ al barile, perciò, le esportazioni ne sarebbero duramente colpite; al contrario, i produttori del Medio Oriente sarebbero ancora in grado di generare profitti in caso di prezzi pari a 10 $ al barile;
- data la struttura dell'industria petrolifera russa, il paese non ha alcuna capacità produttiva inutilizzata. In altre parole, l'industria petrolifera russa è dominata dalle compagnie private. Come ogni soggetto privato, queste compagnie puntano a massimizzare i profitti, producendo ed esportando al massimo delle loro capacità, con scarso riguardo verso obiettivi di tipo strategico. In alcuni paesi del Medio Oriente, invece, l'industria petrolifera è dominata dallo Stato. Ciò significa che le politiche di produzione ed esportazione sono determinate da interessi sia commerciali, sia strategici. Il governo saudita mantiene deliberatamente una capacità inutilizzata di un certo rilievo, in modo da assicurare la stabilità nei mercati mondiali. Questa strategia può essere considerata come una 'polizza assicurativa' contro un'interruzione delle forniture di petrolio. Per lungo tempo, ogni volta che l'economia mondiale è stata minacciata da agitazioni politiche o sociali nei paesi produttori di petrolio, la monarchia saudita non ha esitato a ricorrere alla sua capacità di riserva per ripristinare la stabilità e allontanare crisi economiche. La maggior parte della capacità di riserva mondiale è concentrata in Arabia Saudita;
- gli investimenti esteri sono stati una componente importante del programma di riforma economica avviato in Russia nei primi anni Novanta. Gli sforzi compiuti per attrarre investimenti esteri sono stati, tuttavia, incerti e ambigui. Di conseguenza, l'economia russa nel suo complesso e, in particolare, il settore petrolifero hanno ricevuto un ammontare minimo di investimenti diretti esteri. Il modesto successo nell'attrarre tali investimenti, sicuramente non proporzionati alle risorse e alle potenzialità del paese, riflette sia gli ingenti flussi di cassa dovuti agli alti prezzi del petrolio, sia la rivalità fra tre attori in competizione: il governo russo, le compagnie petrolifere russe e le compagnie petrolifere internazionali. Come accade in altre compagini governative, anche nel governo di Mosca vi sono dei contrasti interni. Alcuni membri della classe politica comprendono la necessità d'integrare il paese nel sistema economico globale e di stabilire una stretta cooperazione energetica con i principali consumatori di petrolio e gas, in particolare con l'Unione Europea, gli Stati Uniti, il Giappone e la Cina. Questi tentativi ambiziosi sono frenati dai vincoli di un modello economico a guida statale, che non è del tutto scomparso col collasso dell'Unione Sovietica. Allo stato attuale, l'industria petrolifera nel paese è dominata da numerose compagnie private, che si sono accreditate grazie all'impressionante rialzo della produzione russa a partire dalla fine degli anni Novanta. In altre parole, i Russi sono stati autonomamente in grado d'incrementare in modo sostanziale la loro produzione e le esportazioni e, di conseguenza, avvertono un bisogno marginale di investimenti esteri, specialmente nei termini desiderati dalle compagnie petrolifere straniere. Queste ultime necessitano di una stabilità di lungo periodo per implementare progetti ad alta intensità di capitale; i loro dirigenti, inoltre, lamentano problemi con la legislazione federale e locale e con le politiche fiscali;
- la Russia dispone di un esteso sistema di oleodotti che la collegano con quasi tutte le repubbliche ex sovietiche, ma la capacità di esportare petrolio in mercati oltre i confini dell'ex Unione Sovietica è limitata. Questo è un riflesso degli stretti legami economici che esistevano tra la Russia e le altre repubbliche socialiste sovietiche. Lo smembramento dell'Unione Sovietica ha comportato per Mosca la necessità di espandere le proprie esportazioni di petrolio ai mercati occidentali, in modo da ottenere in cambio la valuta forte di cui tanto aveva bisogno. Di conseguenza, sin dai primi anni Novanta, la costruzione di oleodotti oltre i confini dell'ex Unione Sovietica è divenuta un fattore critico per l'industria petrolifera russa e le sue esportazioni. L'espansione della capacità degli oleodotti russi non è stata al passo con l'incremento della produzione del paese. Infatti, il maggior ostacolo al rapido sviluppo delle esportazioni energetiche rimane la rete di trasporto, che è proprietà esclusiva del monopolista pubblico Transneft.

Ricapitolando, gli Stati Uniti dovrebbero resistere alla tentazione di promuovere ufficialmente le importazioni di petrolio russo a scapito di quello proveniente dal Medio Oriente o da altre aree. Il naturale sbocco di mercato per il petrolio russo è l'Unione Europea. Gli Stati Uniti traggono semplicemente beneficio dalle crescenti esportazioni russe, a prescindere dalla loro destinazione. Questo è valido anche per la produzione proveniente dal Mar Caspio.

7.1.9 Il Mar Caspio: una nuova frontiera

Il Mar Caspio, lungo 700 miglia, si trova nell'Asia occidentale. Cinque paesi (Azerbaigian, Iran, Kazakhstan,

Russia e Turkmenistan) condividono il bacino del Caspio. Le loro politiche di esplorazione e sviluppo delle risorse di idrocarburi della regione, dal collasso dell'Unione Sovietica alla fine del 1991, sono state di grande interesse per i dirigenti dei settori energetici di tutto il mondo. La regione riveste una grande importanza per gli Stati Uniti e per altri paesi consumatori perché può concorrere significativamente alla produzione mondiale di petrolio e gas. Egualmente rilevante è il suo contributo alla diversificazione delle risorse globali di idrocarburi e, di conseguenza, alla riduzione della pesante dipendenza dal Medio Oriente. In breve, il Mar Caspio dispone del potenziale per accrescere la sicurezza energetica mondiale.

La regione non è nuova all'industria del petrolio e del gas naturale. Vale la pena ricordare che i primi flussi commerciali, relativi a questi settori, in uscita dal bacino del Caspio risalgono alla metà del 19° secolo; si tratta, pertanto, di una delle più vecchie aree energetiche del mondo. Nel 1900, la regione di Baku produceva circa la metà del greggio totale mondiale. A partire dai primi anni Cinquanta, però, il mutamento di una serie di condizioni ha determinato una sostanziale riduzione della produzione di petrolio caspico. Le preoccupazioni circa la vulnerabilità di Baku alle incursioni, durante la Seconda Guerra Mondiale, insieme alle scoperte di petrolio nella regione del Volga e degli Urali in Russia e, in seguito, nella Siberia Occidentale hanno imposto un cambio nelle priorità d'investimento dell'Unione Sovietica. Questa nuova politica ha avuto l'effetto di ridurre l'esplorazione e la produzione nel Caspio per la maggior parte della seconda metà del 20° secolo. Dalla fine degli anni Ottanta, tuttavia, Azerbaigian, Kazakhstan e Turkmenistan hanno gradualmente assunto rilievo nei mercati energetici mondiali. I tre paesi sono riusciti ad attrarre ingenti investimenti esteri destinati ai loro settori di petrolio e gas.

Dopo il collasso dell'Unione Sovietica, molte compagnie internazionali hanno negoziato e firmato accordi con i paesi dell'area caspica, in particolare Kazakhstan e Azerbaigian. Questi accordi rendono palese che non ci sono dubbi circa il potenziale geologico della regione, che la rende una delle fonti principali di petrolio e gas. Il tasso di investimento, tuttavia, è (e continuerà a essere) determinato dal rischio percepito nella regione o da quel che gli esperti dell'industria chiamano 'rischio non geologico'. In altre parole, il rischio non sta nella ricerca di petrolio e gas, ma nel riuscire a districarsi nella moltitudine di inconvenienti connessi con il fatto di operare in un contesto difficile. Questo paragrafo esaminerà la mancanza di consenso sullo status giuridico del Mar Caspio e il disaccordo circa i percorsi degli oleodotti con un costo più competitivo.

In relazione allo status giuridico del Mar Caspio, deve essere ricordato che, nel corso del 20° secolo, l'ex Unione Sovietica e l'Iran hanno firmato numerosi trattati per regolare i loro rapporti riguardo al Mar Caspio: in particolare, il Trattato di Amicizia del 1921 e il Trattato del Commercio e della Navigazione del 1940. Secondo questi accordi, il Mar Caspio sarebbe stato aperto solo alle navi sovietiche e iraniane e chiuso al resto del mondo; inoltre, Mosca e Teheran si erano riservati una zona di 12 miglia, lungo le rispettive coste, per i diritti esclusivi di pesca. Tuttavia, non fu fatto alcun tentativo per stabilire un confine marittimo ufficiale fra i due paesi; in più, i trattati non menzionavano affatto le modalità di sfruttamento dei depositi minerari sotto il fondo marino. Di conseguenza, molti analisti e responsabili politici si sono interrogati sull'applicabilità di questi due documenti alla realtà del Mar Caspio nel periodo post sovietico. Russia, Iran e le repubbliche ex sovietiche si sono trovati in forte disaccordo su come definire il Caspio in quanto massa d'acqua.

Una questione fondamentale in merito al dibattito sullo status giuridico del Caspio riguarda la sua definizione: mare oppure lago. Secondo la Convenzione delle Nazioni Unite sul Diritto del Mare, gli Stati che confinano con il mare possono rivendicare, partendo dalla costa, 12 miglia di acque territoriali e 200 miglia di Zona Economica Esclusiva (ZEE). Se la Convenzione sul Diritto del Mare venisse applicata al Caspio, verrebbero completamente definiti i confini marittimi dei cinque paesi rivieraschi confinanti, sulla base di una divisione equidistante delle risorse marine e del sottosuolo marino in settori nazionali. In mancanza dell'applicazione di questa Convenzione, il Caspio e le sue risorse verrebbero sfruttati congiuntamente, sulla base di una divisione che richiama il principio del condominio indiviso. Dopo oltre un decennio dalla fine dell'impero sovietico, i cinque paesi rivieraschi non si sono accordati se definire il Caspio un mare o un lago. La causa principale del dissidio sta nell'ineguale distribuzione delle potenziali ricchezze di petrolio e gas naturale del bacino.

La posizione della Russia è cambiata nel corso del tempo. Inizialmente, Mosca sosteneva che il Diritto del Mare non dovesse essere applicato al Caspio, sia in quanto massa d'acqua chiusa, sia per il persistere della validità dei trattati firmati, nel 1921 e nel 1940, fra Iran e Unione Sovietica. Tuttavia, i numerosi accordi sottoscritti fra gli altri tre paesi rivieraschi e alcune compagnie petrolifere internazionali, per l'esplorazione e lo sviluppo delle risorse di idrocarburi sottostanti le acque del Caspio, hanno spinto la Russia a cambiare posizione in merito. Nel 1996, Mosca propose che ciascun paese potesse esercitare diritti esclusivi e sovrani sulle risorse minerarie del sottosuolo marino, entro un raggio di 45 miglia dalla costa. Dalla fine degli anni Novanta, i leader russi hanno appoggiato il principio della divisione del sottosuolo marino e delle sue risorse tra i paesi confinanti. In linea con questo nuovo approccio, la Russia ha concluso una serie di accordi con Kazakhstan (1998) e Azerbaigian

(2001), riguardo la suddivisione del sottosuolo marino della zona settentrionale del Caspio.

Diversamente dalla Russia, l'Iran ha continuato coerentemente a rifiutare qualunque accordo bilaterale concernente la ripartizione del Caspio: Teheran preferirebbe che i cinque paesi adottassero un approccio collettivo nello sfruttamento delle risorse minerarie del bacino. Infatti, da molti anni, l'Iran è stato sempre più emarginato nel dibattito relativo allo status giuridico del bacino. La ragione è semplice: la costa dell'Iran sul Caspio sembra detenere minori riserve di petrolio e gas naturale rispetto a quella degli altri quattro Stati rivieraschi.

Sin dal crollo dell'Unione Sovietica, nel 1991, l'evolversi della posizione di Azerbaigian, Kazakhstan e Turkmenistan circa lo status giuridico del Caspio è stato determinato da tre fattori interrelati. In primo luogo, si ritiene che le aree costiere di ciascuno dei tre paesi contengano più riserve di petrolio e gas rispetto a quelle di Russia e Iran. In secondo luogo, lo sfruttamento delle risorse disponibili di idrocarburi è ritenuto cruciale per la sopravvivenza economica di questi Stati, che possono contare su poche altre attività economiche. In terzo luogo, i consistenti investimenti internazionali nei settori energetici di questi tre paesi li hanno spinti a essere più determinati nel richiedere la divisione del Mar Caspio in porzioni nazionali.

In conclusione, i cinque paesi rivieraschi devono ancora trovare un accordo sullo status giuridico del Mar Caspio. Malgrado la mancanza di consenso, si sta imponendo un regime *de facto*. Molte compagnie internazionali di petrolio e gas hanno deciso di non aspettare il raggiungimento di un accordo fra i cinque e hanno cominciato a sfruttare i giacimenti offshore del bacino. Gli accordi ambiziosi e molto onerosi conclusi tra le compagnie internazionali e i governi rivieraschi devono fronteggiare, tuttavia, un altro serio ostacolo, ossia la mancanza di un adeguato sistema di trasferimento del petrolio e del gas della regione verso i mercati mondiali.

In relazione alla cosiddetta 'diplomazia degli oleodotti', è importante sottolineare che Azerbaigian, Kazakhstan e Turkmenistan non hanno sbocchi in mare aperto, pertanto essi devono far transitare i propri idrocarburi lungo condotte che attraversano molti confini internazionali. La questione dei percorsi potenziali all'interno dei paesi confinanti è divenuta una priorità per i poteri sia regionali sia internazionali, così come per le compagnie petrolifere. La costruzione di un oleodotto è fonte di una pluralità di benefici finanziari e politici per i paesi di transito, inclusi: l'accesso a petrolio e gas naturale per i fabbisogni interni; gli investimenti esteri e i posti di lavoro; le ingenti tasse di transito e l'influenza politica derivante dai flussi di idrocarburi. Quindi, il processo di scelta e costruzione dei percorsi delle condotte è complicato e richiede delicate negoziazioni con numerosi soggetti. Le vecchie condotte esistenti nella regione del Caspio erano state progettate per collegare internamente l'ex Unione Sovietica ed erano dirette verso la Russia: la maggior parte del petrolio e del gas del Caspio era inviata al porto russo di Novorossijsk sul Mar Nero. Dopo aver raggiunto l'indipendenza, gli Stati dell'area caspica hanno cominciato a interrogarsi, per ragioni politiche e di sicurezza, sull'opportunità o meno di rimanere così dipendenti dalla Russia, che era il solo sbocco delle loro esportazioni.

Per molti anni sono stati presi in considerazione un certo numero di percorsi alternativi. Fra questi: un oleodotto diretto verso nord, a Novorossijsk (completato nel 2000); un altro verso est, dal Kazakhstan alla Cina; un terzo verso sud-est, destinato a raggiungere il Pakistan attraverso l'Afganistan; un quarto verso sud, attraverso l'Iran; in ultimo, un oleodotto diretto a ovest: da Baku, attraverso l'Azerbaigian, al porto sul Mar Nero di Supsa in Georgia (operativo da aprile del 1999) o da Baku verso il porto turco di Ceyhan, sul Mediterraneo (operativo dal 2005). Per molti anni, le compagnie internazionali e i governi interessati sono stati coinvolti in negoziati impegnativi per decidere le priorità di ciascun oleodotto. Il risultato di tali trattative è stato determinato sia da considerazioni strategiche, sia da interessi finanziari.

Sin dalla fine degli anni Novanta, gli Stati Uniti hanno promosso l'oleodotto BTC, diretto da Baku a Tbilisi e, infine, al terminale petrolifero di Ceyhan, presentandolo come il principale oleodotto di esportazione (Main Export Pipeline, MEP). La maggior parte del petrolio che vi transita proviene dal complesso di giacimenti Azeri-Chirag-Gunashi, ubicato nella porzione azera del Mar Caspio, ma anche il Kazakhstan intende esportare parte del proprio petrolio attraverso questa rete. All'oleodotto BTC si prevede di affiancare un gasdotto che colleghi Baku e Tbilisi con Erzurum, nella regione turca dell'Anatolia orientale. Inoltre, nel febbraio del 2003, Grecia e Turchia hanno raggiunto un accordo per la costruzione di un gasdotto di collegamento fra i produttori di gas naturale del Mar Caspio e il mercato europeo.

Inizialmente, il governo russo si è opposto con decisione al BTC. Tuttavia, a metà del 2001, Mosca ha messo da parte la sua opposizione e si è concentrata sul completamento dei lavori del Caspian Pipeline Consortium (CPC), che collega il giacimento di Tengiz, in Kazakhstan, al porto di Novorossijsk. Questo progetto è espressione della cooperazione esistente tra le compagnie petrolifere russe e statunitensi. Tengiz è uno dei più grandi giacimenti petroliferi al mondo, con quantità considerevoli di riserve provate di alta qualità. Nel 1990, prima della dissoluzione dell'Unione Sovietica, il colosso petrolifero statunitense Chevron, divenuto in seguito Chevron-Texaco, avviò i negoziati per poter sfruttare il giacimento; nel 1993, divenne operativa Tengiz-ChevrOil, una *joint venture* fra Chevron, Exxon-Mobil

e il Kazakhstan; nel novembre del 2001, l'oleodotto è stato ufficialmente aperto.

Dall'analisi svolta in merito alle relazioni diplomatiche relative alle condotte dell'area caspica si possono trarre tre conclusioni. In primo luogo, date le rivalità interne, regionali e interregionali suscitate dai giacimenti di petrolio e gas, non vi è dubbio sul fatto che una pluralità di vie per l'esportazione possa contribuire positivamente alla sicurezza energetica di consumatori e produttori, nonché dei mercati energetici mondiali: le consegne potranno essere meno vulnerabili a interruzioni tecniche o politiche su un qualunque singolo percorso. Tuttavia, la sicurezza energetica dovrà essere controbilanciata dalla fattibilità economica, dal momento che una pluralità di condotte implica una riduzione delle economie di scala. In secondo luogo, la decisione di scegliere la via più appropriata è il segnale di una competizione fra preoccupazioni di tipo strategico e interessi economici. La maggior parte delle condotte viene costruita dalle compagnie petrolifere e non dai governi. In ultima istanza, i progetti devono poggiare sul loro valore commerciale e gli aspetti economici di un progetto ne determineranno il successo. Nel lungo termine, le condotte che hanno una validità economica hanno più probabilità di essere realizzate rispetto alle altre. Infine, la capacità e la disponibilità delle condotte influenzerà, in larga parte, i tempi dello sfruttamento di petrolio e gas nella regione caspica.

In conclusione, il mancato consenso sui criteri di suddivisione del Mar Caspio e il disaccordo nel valutare quali siano gli itinerari più competitivi sotto il profilo dei costi hanno influenzato negativamente il clima degli investimenti e lo sfruttamento delle risorse di idrocarburi della regione. Vi sono, inoltre, altre sfide impegnative come la mancanza di trasparenza politica e di cultura imprenditoriale, ma anche le divisioni etniche.

7.1.10 Africa: sicurezza e politica, le sfide

L'Africa centrale e quella occidentale sono altre due promettenti regioni produttrici di petrolio. Dalla fine degli anni Novanta, la loro produzione è cresciuta, in particolare quella dei giacimenti offshore. Il petrolio africano è valorizzato soprattutto negli Stati Uniti per la sua qualità: essendo leggero e dolce (a basso tenore di zolfo), è perfetto per i mercati della costa orientale (Klare e Volman, 2004). Inoltre, i giacimenti dell'Africa occidentale sono più vicini agli Stati Uniti di quelli della Russia e del Medio Oriente. La maggior parte delle esportazioni africane è destinata ai mercati degli Stati Uniti e dell'Europa occidentale. Date queste caratteristiche, gli Stati Uniti hanno collaborato con molti governi africani per assicurare trasparenza politica e sviluppo economico. Allo stesso tempo, le compagnie petrolifere statunitensi stanno investendo in maniera aggressiva nel continente, in particolare nei due principali produttori: Nigeria e Angola.

La Nigeria è il settimo produttore di petrolio al mondo; è anche uno dei principali fornitori dell'Europa occidentale ed è stato il quinto esportatore verso gli Stati Uniti, nel 2003 (EIA, 2004f). Una grave minaccia al pieno utilizzo delle risorse di idrocarburi del paese è rappresentata dall'instabilità politica: dopo la sua indipendenza dal Regno Unito, nel 1960, le prime elezioni regolari, garantite da un governo civile, si sono svolte solo alla fine degli anni Novanta.[6] L'elezione del Presidente Olusegun Obasanjo, nel 1999 (rieletto per un altro mandato nel 2003), ha dato speranze di stabilità. Il governo federale, tuttavia, si è scontrato con i governi degli Stati federati per il controllo delle risorse offshore di petrolio e gas: il primo vorrebbe mantenere la proprietà e il controllo di tutte le risorse naturali presenti nel sottosuolo delle acque territoriali, mentre gli Stati rivendicano l'assegnazione di una quota maggiore delle rendite petrolifere, a scapito di quanto trattenuto dal governo centrale.

Malgrado gli intensi negoziati e la stipula di numerosi accordi, non si è raggiunto alcun compromesso. Di conseguenza, i conflitti politici ed etnici nella regione del delta del fiume Niger, dove si trova la maggior parte delle riserve petrolifere, causano spesso l'interruzione della produzione nigeriana. Molto frequenti sono i sequestri di persone, le occupazioni degli impianti petroliferi, i travasi illegali di combustibile. Oltre a interrompere la produzione interna, questi disordini contribuiscono alla volatilità dei mercati petroliferi mondiali e dei prezzi. Nel settembre del 2004, per es., il leader di una milizia locale minacciò di scatenare una guerra totale per danneggiare gli interessi petroliferi del paese, pretendendo in cambio del suo ritiro la distribuzione alla popolazione nigeriana di una quota sostanziosa dei ricavi ottenuti dalle vendite di petrolio. La notizia della minaccia spinse, per la prima volta, i prezzi del petrolio, a New York, oltre i 50 $ al barile.

Le condizioni politiche ed economiche in Angola non sono per nulla migliori di quelle della Nigeria. L'Angola si sta avviando verso la ripresa dopo ventotto anni di devastante guerra civile, iniziata all'indomani dell'indipendenza dal Portogallo (1975). Il conflitto ha avuto un enorme impatto sulle infrastrutture economiche del paese, che è stato abbandonato da una percentuale molto elevata della popolazione: secondo una stima ci sono stati quattro milioni di profughi. Un accordo per porre fine alla guerra civile è stato finalmente raggiunto nell'aprile

---

[6] Furono fatti dei tentativi nel 1966 e nel 1983, ma sfociarono in violenze e colpi di Stato.

del 2002, dopo la morte di Jonas Savimbi, il leader storico dell'Unione Nazionale per la Totale Indipendenza dell'Angola.

L'Angola è il secondo produttore di petrolio dell'Africa subsahariana dopo la Nigeria; la maggior parte della sua produzione di greggio è localizzata in mare aperto, nella Provincia settentrionale di Cabinda, caratterizzata da una situazione simile a quella del delta del fiume Niger. Cabinda produce oltre la metà del petrolio dell'Angola e copre quasi il totale delle entrate della bilancia commerciale del paese. In alcune aree della Provincia le tensioni politiche sono alte a causa delle richieste avanzate dai gruppi separatisti per ottenere una quota maggiore di ricavi da destinare alla popolazione. I ribelli ricorrono spesso alla violenza, organizzando, fra l'altro, sabotaggi e sequestri. Il governo, per contro, ha categoricamente escluso la possibilità di una completa indipendenza per le Province ricche di petrolio, eppure colpite dalla povertà (EIA, 2004g).

Gli sforzi compiuti dagli Stati Uniti per risolvere i conflitti etnici in Africa si sono intensificati dopo gli attacchi terroristici dell'11 settembre 2001. L'Africa subsahariana è divenuta importante non solo come alternativa per diversificare le forniture statunitensi di petrolio, ma anche in quanto nuova frontiera nella guerra contro il terrorismo internazionale.

Di conseguenza, dalla fine degli anni Novanta e primi anni del Duemila, gli Stati Uniti hanno avviato una serie di iniziative per promuovere la cooperazione strategica con numerosi Stati africani e dare impulso alla stabilità del continente. Un esempio di questa strategia è l'African Growth and Opportunity Act (AGOA), convertito in legge nel maggio del 2000. L'Atto offre incentivi tangibili ai paesi africani per sostenerli nello sforzo di apertura delle loro economie e di liberalizzazione dei mercati. L'AGOA ha contribuito, inoltre, a spronare la crescita economica e a potenziare le riforme economiche nei paesi dell'Africa subsahariana; ha promosso anche più saldi legami economici tra i paesi della regione e gli Stati Uniti. Le esportazioni statunitensi verso questa parte dell'Africa, così, hanno raggiunto livelli record dopo l'implementazione dell'Atto e sono anche aumentate in maniera considerevole le esportazioni dall'Africa subsahariana verso gli Stati Uniti. Infine, i proponenti l'AGOA ritengono che i requisiti di eleggibilità dell'Atto abbiano rinforzato i valori democratici e il sistema legale e abbiano aumentato il rispetto dei diritti umani internazionalmente riconosciuti nei paesi eleggibili dell'Africa subsahariana.

Dalla breve analisi sul petrolio proveniente dall'Africa si possono trarre tre conclusioni tra loro collegate. In primo luogo, il rischio per l'economia e per gli Stati Uniti è chiaro: se i paesi produttori africani rimarranno stabili, essi potranno diventare fornitori affidabili di petrolio e gas; se, invece, continueranno a fronteggiare agitazioni interne e interruzioni, saranno fonte di instabilità per l'economia globale. Perciò, la sicurezza economica ed energetica degli Stati Uniti dipende sempre più dalla promozione della stabilità interna in Africa centrale e occidentale. In secondo luogo, la trasparenza della finanza pubblica è considerata un fattore chiave per lo sviluppo delle riforme politiche, economiche e sociali in Africa (Goldwyn e Morrison, 2004). La contabilità pubblica relativa al reimpiego dei ricavi petroliferi è essenziale per combattere la corruzione, poiché permetterebbe di rafforzare la società civile e la democrazia nella regione. Infine, lo sfruttamento del petrolio e del gas naturale in Africa dovrebbe arricchire la varietà di forniture energetiche degli Stati Uniti e incrementare la sicurezza energetica. Tuttavia, l'Africa ha i propri problemi socioeconomici e politici e, di conseguenza, non può sostituire il Medio Oriente come principale fonte energetica dell'economia mondiale e degli Stati Uniti.

7.1.11 Il Medio Oriente: opportunità e rischi

Secondo alcune stime, nel futuro prevedibile, il Medio Oriente, in particolare la regione del Golfo Persico, conserverà il suo status di principale fornitore di petrolio e, in misura minore, di gas naturale a livello mondiale. Nel 2003, il Golfo Persico ha contribuito per circa il 22% alle importazioni nette degli Stati Uniti e per il 12% alla copertura della loro domanda di petrolio (i rispettivi valori per l'Europa occidentale erano 30% e 17%, mentre per il Giappone 76% e 78%). Si ritiene che la produzione di petrolio del Medio Oriente possa raggiungere circa 42,1 milioni bbl/d nel 2025, rispetto ai circa 20,5 milioni bbl/d del 2001. Nello stesso arco di tempo, la produzione del Golfo Persico, espressa come percentuale sui consumi mondiali, passerà dal 26,6% al 34,8% (EIA, 2004c).

Questa crescita impressionante può essere attribuita alle specifiche peculiarità delle prospettive energetiche della regione. In primo luogo, il Medio Oriente detiene le più grandi riserve provate di petrolio e gas naturale al mondo; le infrastrutture per l'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse petrolifere sono ampiamente consolidate, incluse le reti di oleodotti; si stanno anche valorizzando e sfruttando volumi significativi di gas naturale. In secondo luogo, grazie alla struttura geologica della regione, i costi di esplorazione e sfruttamento di petrolio e gas sono i più bassi al mondo. In terzo luogo, il primato nel mercato mondiale del greggio per la capacità di riserva, così come la prontezza e l'abilità nel fare un uso efficace della flessibilità che da essa deriva, sono stati strumenti fondamentali nella gestione degli approvvigionamenti e una caratteristica basilare del regime dei prezzi del petrolio e della sicurezza energetica mondiale

(Lajous, 2004). Storicamente, la capacità di riserva è sempre stata fortemente concentrata in un ristretto gruppo di produttori petroliferi del Golfo, capeggiati dall'Arabia Saudita. La riduzione del surplus globale della capacità produttiva di petrolio è una delle principali ragioni della volatilità dei prezzi. Secondo l'EIA, nel settembre del 2004, la capacità in eccesso era solo di 0,5/1 milione bbl/d, interamente localizzati in Arabia Saudita.

Date queste caratteristiche, il mercato energetico mondiale continuerà a dipendere dalle forniture di petrolio e gas del Medio Oriente. È vero che la sicurezza energetica è legata alla disponibilità di una pluralità di forniture e che quello petrolifero è un mercato globalizzato, ma questa regione continuerà a ricoprire un ruolo cruciale nella stabilità dei mercati energetici mondiali e dei prezzi. In questo contesto, il principio secondo il quale la sicurezza energetica può essere incrementata riducendo le importazioni di petrolio e gas dal Medio Oriente è irrealistico e fuorviante. Gli Stati Uniti e gli altri principali paesi consumatori di idrocarburi dipenderanno sempre dai produttori mediorientali.

Molte conclusioni possono essere tratte dall'esperienza del mercato energetico mondiale.

Innanzitutto, il Medio Oriente è stato un affidabile fornitore di petrolio sin dai primi anni Ottanta. Anche quando alcuni dei produttori più importanti della regione hanno dovuto far fronte a disordini politici e a problemi di sicurezza – per es., la rivoluzione iraniana (1979), la guerra fra Iran e Iraq (1980-88), la Guerra del Golfo (1991), la guerra in Iraq (2003) – altri produttori hanno incrementato la produzione per supplire alla riduzione delle forniture e assicurare la stabilità di mercati e prezzi. D'altra parte, sin dall'inizio del 21° secolo, tutte le interruzioni, escluse quelle nell'Iraq occupato, si sono verificate in altri paesi produttori, come Nigeria e Venezuela. In breve, la grande disponibilità di petrolio del Medio Oriente mette in ombra il suo passato caratterizzato da agitazioni.

In secondo luogo, la dipendenza mondiale e statunitense dalle forniture di petrolio e gas dal Medio Oriente sembra inevitabile. È importante chiarire che gli Stati Uniti non sono mai stati tanto dipendenti dal petrolio mediorientale quanto l'Europa, il Giappone e le regioni asiatiche del Pacifico. Questa dipendenza, tuttavia, non deve costituire un problema. In ragione della riconosciuta e crescente importanza del Medio Oriente nei mercati mondiali degli idrocarburi, i paesi consumatori, guidati dagli Stati Uniti, possono concentrare i propri sforzi sul miglioramento dell'affidabilità dei fornitori del Medio Oriente, soprattutto nelle aree attrattive per gli investimenti esteri, e combattere quello che può essere chiamato 'terrorismo petrolifero'.

In terzo luogo, le compagnie petrolifere degli Stati Uniti, a partire dalla metà degli anni Settanta, hanno investito relativamente poco in Medio Oriente. Nei principali paesi produttori della regione – come Iran, Iraq, Kuwait e Arabia Saudita – sono state create compagnie petrolifere che hanno preso il pieno controllo delle risorse nazionali di idrocarburi. Il settore energetico in Medio Oriente è stato in gran parte chiuso agli investimenti esteri dalla metà degli anni Settanta. Quindi, le compagnie petrolifere statunitensi (e altre internazionali) non hanno avuto altra scelta se non investire altrove (per es., Mare del Nord, Russia, Mar Caspio e Africa occidentale). Tuttavia, dalla fine degli anni Novanta, si è registrata una lieve apertura agli investimenti esteri nei settori del petrolio e gas in Medio Oriente. Ne consegue che la diversificazione implica coinvolgimento e investimenti maggiori, e non minori, in questa regione.

Inoltre, per molti decenni gli Stati Uniti hanno subordinato la loro politica energetica a valutazioni e interessi di tipo strategico. Di conseguenza, essi hanno imposto sanzioni unilaterali ai principali produttori di petrolio del Medio Oriente, ossia Libia, Iraq e Iran. I provvedimenti adottati contro i primi due paesi sono stati revocati, mentre quelli contro l'Iran sono in vigore sin dal 1979. Le sanzioni hanno bloccato il flusso di investimenti esteri nei settori energetici di questi Stati e hanno ostacolato il tanto necessario rinnovo e ammodernamento delle loro infrastrutture. Pertanto, le forniture di petrolio da questi produttori si sono sostanzialmente ridotte. Per gli Stati Uniti è necessario perseguire la propria sicurezza energetica indipendentemente da più complessi interessi strategici. La promozione dello sviluppo economico e della stabilità politica in Medio Oriente dipenderà dalla sicurezza delle forniture petrolifere mondiali di lungo periodo.

Per soddisfare la domanda crescente di petrolio e gas naturale e rimpiazzare le forniture in via d'esaurimento, saranno necessari ingenti investimenti. L'IEA stima che, nel periodo 2001-30, si dovranno investire 16 migliaia di miliardi di dollari (l'1% del PIL mondiale) in infrastrutture per l'approvvigionamento energetico (IEA, 2003). I settori del petrolio e gas richiederanno 3,1 migliaia di miliardi di dollari ciascuno (IEA, 2003). Con circa il 63,3% delle riserve provate mondiali di petrolio e il 40,8% delle riserve provate di gas naturale, il Medio Oriente è particolarmente adatto a soddisfare la crescente domanda di energia; per sostenere lo sviluppo del suo settore energetico, occorreranno, nei primi tre decenni del 21° secolo, circa 523 miliardi di dollari da investire in attività d'esplorazione e produzione, e altri 263 miliardi per realizzare infrastrutture per il gas naturale (Leblond, 2003).

La maggior parte di questi investimenti proverrà da risorse private, coerentemente con i significativi cambiamenti avvenuti nelle politiche economiche mondiali. Prima degli anni Settanta, era prevalente la convinzione del fallimento dell'economia di mercato, soprattutto nei paesi non industrializzati, e il modello sovietico di un'economia guidata dallo Stato appariva molto promettente.

Dai primi anni Ottanta, quest'idea è stata gradualmente rimpiazzata dal cosiddetto 'consenso di Washington', che enfatizza il libero commercio, l'apertura agli investimenti esteri, la vendita delle imprese pubbliche al settore privato e una complessiva riduzione del ruolo dello Stato nel sistema economico. Malgrado il consenso pressoché generale nei confronti di questo nuovo modello, il settore degli idrocarburi è stato lento nel recepire i cambiamenti. Nel corso degli anni Settanta, di fatto, la proprietà di tutte le risorse petrolifere ubicate al di fuori dell'America Settentrionale fu trasferita dalle compagnie internazionali ai governi dei paesi produttori: ciascuno Stato creò la propria compagnia di idrocarburi. La maggior parte delle riserve provate mondiali di petrolio e gas sono ancora controllate da compagnie nazionali. Tuttavia, la situazione sta lentamente cambiando. Molti paesi produttori hanno nuovamente aperto agli investitori esteri i propri settori energetici, sia nell'upstream sia nel downstream. In considerazione di ciò, alcuni analisti ritengono che un nuovo capitolo nell'industria del petrolio e del gas stia per essere scritto.

Infine, è importante non perdere di vista la cruciale distinzione fra la guerra al terrorismo e il Medio Oriente inteso come affidabile fonte energetica. Sin dai primi anni del Duemila, si è avuto un numero crescente di attacchi contro gli impianti petroliferi sauditi. Ai primi di maggio del 2004, alcuni militanti hanno attaccato un ufficio di lavoratori stranieri dell'industria petrolifera a Yanbu, sul Mar Rosso, nella regione occidentale dell'Arabia Saudita. Dopo qualche giorno, nel corso dello stesso mese, un'altra milizia ha attaccato un complesso residenziale, abitato da impiegati nel settore petrolifero, ad al-Khobar, nell'Arabia Saudita orientale: molte persone, saudite e straniere, sono rimaste uccise o ferite. Come riconosciuto dall'Ambasciatore saudita negli Stati Uniti, l'obiettivo dei terroristi era quello di minare l'economia saudita e destabilizzare il regno.

Gli attacchi sono stati orchestrati allo scopo di dimostrare che la famiglia reale non era in grado di garantire la sicurezza nel cuore della propria industria petrolifera, a est e a ovest del regno. La sicurezza degli impianti energetici e dei lavoratori stranieri sarà fondamentale nel definire il futuro degli investimenti esteri in Arabia Saudita. Da parte loro, i dirigenti sauditi hanno cercato di rassicurare i mercati mondiali in merito alla sicurezza e alla stabilità del loro paese. È importante evidenziare che gli attacchi terroristici in Arabia Saudita non hanno comportato la perdita di un solo barile di petrolio sul mercato.

Analogamente, malgrado la guerra del 2003 in Iraq abbia causato danni poco rilevanti alle infrastrutture del paese, la prospettiva che esso possa diventare in poco tempo uno dei primi produttori di petrolio al mondo non è ancora concreta. Questo mancato traguardo mette in luce un aspetto cruciale, ma trascurato del più generale fallimento della sicurezza in Iraq, ossia l'insuccesso nel proteggere le infrastrutture petrolifere dagli attacchi dei rivoltosi. Per gran parte del 2003 e del 2004, una campagna di sabotaggio contro le 4.300 miglia di oleodotti del paese ne ha danneggiato l'industria petrolifera. L'aspetto probabilmente più preoccupante del terrorismo petrolifero in Iraq è che potrebbe diventare un nuovo modello per i terroristi che cercano di destabilizzare la regione. Consci delle ramificazioni dell'instabilità irachena, nel maggio del 2004, i ministri degli Interni di molti Stati del Golfo Persico hanno firmato un accordo di sicurezza che prevedeva lo scambio di informazioni a livello di servizi segreti e l'impegno a intensificare la lotta contro le crescenti minacce terroristiche nella regione.

Il potenziale pericolo di ulteriori attacchi contro gli impianti petroliferi in Arabia Saudita e in Iraq ha contribuito alla volatilità dei prezzi, a partire dal 2003, creando un 'premio per la paura', con un devastante impatto sull'economia degli Stati Uniti. Ogni dollaro che si va ad aggiungere al prezzo del barile di petrolio costa all'economia statunitense circa 4 miliardi di dollari l'anno. Di conseguenza, un 'premio per la paura' di soli 8 dollari al barile determinerebbe una perdita di 32 miliardi di dollari l'anno (Luft, 2004).

7.1.12 Conclusione

Sin dalla fine degli anni Quaranta, gli Stati Uniti hanno tentato di assicurarsi forniture sostenibili e affidabili di petrolio e gas naturale a prezzi ragionevoli. Nei decenni successivi, sia le previsioni energetiche statunitensi sia i mercati mondiali sono sostanzialmente mutati. Gli Stati Uniti hanno visto crescere la propria dipendenza dalle importazioni di entrambi i combustibili. Analogamente, le dinamiche dei mercati mondiali hanno vissuto imponenti cambiamenti. La principale caratteristica dei mercati petroliferi negli anni Sessanta e Settanta è stata lo scontro. Molti paesi produttori hanno nazionalizzato la propria industria petrolifera, hanno ridimensionato la cooperazione con le compagnie petrolifere internazionali e hanno creato l'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (OPEC) per rappresentare e proteggere i propri interessi. D'altra parte, i paesi consumatori hanno istituito l'IEA per sostenere i loro interessi e coordinare le politiche energetiche. Queste politiche sono state perseguite in un'ottica di gioco a somma zero: i guadagni di una parte erano visti come la perdita dell'altra parte. A partire dalla fine degli anni Ottanta, questo clima di scontro ha lasciato il posto a crescenti sforzi da parte di produttori e consumatori, così come da parte delle compagnie petrolifere, per assicurare la stabilità dei mercati energetici e dei prezzi.

L'analisi delle previsioni energetiche statunitensi suggerisce tre conclusioni collegate.

In primo luogo, lo sforzo degli Stati Uniti per diversificare il proprio mix energetico e i propri fornitori è di primaria importanza per assicurare adeguate forniture di petrolio e gas a prezzi ragionevoli. La principale minaccia a cui gli Stati Uniti devono far fronte, all'alba del 21° secolo, non è l'elevato livello dei consumi energetici, perché esso riflette una realtà sia geologica, sia economica (gli Stati Uniti sono, infatti, un paese molto vasto e hanno la più vivace economia del mondo). La più importante minaccia energetica per gli Stati Uniti è rappresentata, invece, dall'invecchiamento della maggior parte delle proprie infrastrutture energetiche, che stanno raggiungendo rapidamente i propri limiti fisici. Ingenti investimenti saranno necessari per ammodernare ed espandere queste infrastrutture.

L'esplorazione e lo sfruttamento dell'ANWR e i giacimenti in acque basse e profonde del GOM sono passi importanti per incrementare la produzione interna e ridurre la dipendenza dalle forniture estere. Analogamente, la SPR funge da prima linea di difesa dello Stato contro impreviste interruzioni delle forniture di petrolio. La costruzione di gasdotti e di terminali per l'importazione di GNL faciliteranno e accelereranno il passaggio a questo combustibile pulito. Allo stesso modo, investire nelle tecnologie del carbone pulito e negli impianti nucleari di prossima generazione contribuirà alla diversificazione del mix energetico del paese.

In secondo luogo, malgrado questi sforzi impegnativi per aumentare la produzione interna, gli Stati Uniti detengono limitate riserve provate di petrolio e gas. Detto più semplicemente, gli Stati Uniti sono un bacino maturo. Di conseguenza, il divario tra produzione e consumo va allargandosi ed è stato colmato per molti anni dalle importazioni. Questo significa che gli Stati Uniti dipenderanno sempre più da paesi esteri per soddisfare una domanda energetica interna alle stelle. L' interdipendenza tra Stati Uniti e altri paesi consumatori, da un lato, e paesi produttori, dall'altro lato, non deve essere vista in termini negativi. Il punto non è se gli Stati Uniti debbano importare petrolio o meno, piuttosto è importante capire come fare per evitare di trovarsi in una posizione che li renderebbe vulnerabili a un'interruzione. In questo contesto, la disponibilità di forniture adeguate è più importante della fonte di tali forniture. In altre parole, anche qualora gli Stati Uniti fossero in grado di importare tutto il petrolio necessario da regioni diverse dal Medio Oriente, sarebbero ancora vulnerabili ad agitazioni mediorientali che impatterebbero sui livelli produttivi e sui prezzi su scala globale. Washington è parte di un mercato energetico ed economico globale, in cui tutti i paesi dipendono vicendevolmente fra loro.

Infine, in questo mercato ben integrato produttori, consumatori e compagnie petrolifere hanno dato vita a molteplici forum per coordinare e affermare interessi e politiche comuni. Il Forum Internazionale dell'Energia[7] è un buon esempio di tale cooperazione. L'obiettivo di questo dialogo è quello di assicurare un futuro energetico comune, basato sulla prosperità economica e sulla trasparenza politica. Una maggior stabilità politica e un sostenuto sviluppo economico implicheranno, a loro volta, sicurezza energetica di lungo periodo per gli Stati Uniti e per il mondo intero.

Bibliografia citata

BP (British Petroleum) (2004) *BP statistical review of world energy*, London, BP.

DOE (US Department of Energy) - Office of Nuclear Energy, Science and Technology (2002) *Generation IV. Nuclear energy system initiative*.

DOE (US Department of Energy) - Office of Nuclear Energy, Science and Technology (2005) *Nuclear power technology, safety and security*.

EIA (Energy Information Administration) (2002) *Country analysis briefs: Russia*.

EIA (Energy Information Administration) (2003) *The global liquefied natural gas market. Status and outlook*, Report DOE/EIA-0637.

EIA (Energy Information Administration) (2004a) *Analysis of oil and gas production in the Arctic National Wildlife Refuge*, Report SR/OIAF/2004-04.

EIA (Energy Information Administration) (2004b) *Country analysis briefs: United States of America*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (Energy Information Administration) (2004c) *International energy outlook*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (Energy Information Administration) (2004d) *US Natural gas imports and exports: issues and trends*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (Energy Information Administration) (2004e) *Annual energy outlook*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (Energy Information Administration) (2004f) *Country analysis briefs: Nigeria*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (Energy Information Administration) (2004g) *Country analysis briefs: Angola*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

EIA (Energy Information Administration) (2005) *Annual energy outlook*, Washington (D.C.), DOE/EIA.

Godec M. *et al*. (2002) *How U.S. Gulf of Mexico development, finding, cost trends have evolved*, «Oil & Gas Journal», 100, 52-60.

Goldwyn D.L., Morrison S. (2004) *Promoting transparency in the African oil sector*, Washington (D.C.), Center for strategic and international studies, 7.

---

[7] Il Forum Internazionale dell'Energia è una riunione informale dei ministri energetici dei paesi produttori e consumatori; si propone di accrescere la fiducia reciproca attraverso lo scambio di informazioni e lo sviluppo di una migliore comprensione delle questioni energetiche che interessano il mondo. La prima riunione si è tenuta a Parigi, nel 1991, e da allora il Forum è stato convocato in diverse parti del mondo.

IEA (International Energy Agency) (2003) *World energy investment outlook 2003 insights*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Kaplan A., Marshall G. (2003) *World LNG trade responding to increased natural gas demand*, «Oil & Gas Journal», 101, 74-76.

Klare M., Volman D. (2004) *Africa's oil and American national security*, «Current History», 103, 226-231.

Lajous A. (2004) *Production management, security of demand and market stability*, «Middle East Economic Survey», 47, 18-25.

Leblond D. (2003) *IEA: $16 trillion in energy investment needed by 2030*, «Oil & Gas Journal», 101, 35-38.

Luft G. (2004) *Iraq's oil sector one year after liberation*, Washington (D.C.), The Brookings Institution.

Melancon J. (2004) *Gulf of Mexico: oil and gas production forecast 2004-2013*, New Orleans, US Department of the Interior-Minerals Management Service.

Montgomery S. (2003) *ANWR development arguments and their limitations*, «Oil & Gas Journal», 101, 50-58.

Snow N. (2004) *MMS forecasts higher Gulf of Mexico oil, gas output*, «Oil & Gas Journal», 102, 22-24.

Stott J.(2005) *CERI: unconventional gas plentiful; technology a must*, «Oil & Gas Journal», 103, 32-34.

USGS (United States Geological Survey) (2001) *USGS fact sheet 0028-01*, April.

Gawdat Bahgat

Center for Middle Eastern Studies
Department of Political Science
Indiana University
Bloomington, Pennsylvania, USA

7.2

Il punto di vista europeo

In base allo scenario energetico più probabile, nel 2030, almeno il 65% della domanda di energia primaria dell'Unione Europea (UE) continuerà a essere soddisfatta dagli idrocarburi. Con l'allargamento dell'UE a 25 paesi e con le risorse energetiche del Mare del Nord ormai in avanzata fase di esaurimento, entro quella data la dipendenza dalle fonti estere raggiungerà l'88% per il greggio e l'81% per il gas naturale. In altre parole, livelli sostanzialmente analoghi a quelli precedenti la prima crisi petrolifera del 1973 (European Commission, 2004).

Tale dipendenza energetica renderà le economie e le società europee altamente vulnerabili per almeno tre motivi. Primo, saranno inevitabili le tensioni sul mercato petrolifero mondiale a causa della crescente domanda delle emergenti economie asiatiche e della minore capacità disponibile dovuta a investimenti insufficienti (Clô, 2004). Secondo, l'intero sistema di trasporto europeo si basa sul petrolio e, in aggiunta a ciò, il 40% della produzione di energia elettrica sarà alimentata a gas entro il 2030. Terzo, per quella data la maggior parte delle importazioni di gas naturale e di petrolio proverranno dal Medio Oriente, una regione che con ogni probabilità rimarrà politicamente instabile, dalla Russia e dai paesi dell'area caspica, che potrebbero non aver completato la transizione a un'economia di libero mercato.

La maggior parte di queste forniture di idrocarburi giungeranno a destinazione lungo percorsi terrestri o rotte marittime attraverso una pluralità di paesi stranieri o stretti (Ormuz, Bab el-Mandeb, Suez, Bosforo) esposti al rischio di incidenti o di attacchi terroristici (Hueper, 2004).

Questa prospettiva di crescente vulnerabilità è motivo di preoccupazione per l'UE e per i paesi membri, che sono ben coscienti degli alti costi macroeconomici legati all'insicurezza degli approvvigionamenti energetici, sebbene l'incidenza delle importazioni di energia sul PIL dal 1973 sia notevolmente calata (Costantini e Gracceva, 2004a). Non sorprende quindi che la sicurezza dei rifornimenti sia diventata, con la competitività economica e la protezione dell'ambiente, uno dei tre obiettivi centrali di tutte le politiche energetiche europee. Per sicurezza degli approvvigionamenti si intende una situazione in cui tutta la domanda finale può essere soddisfatta dall'offerta in quantità sufficienti, a un prezzo ragionevole e relativamente stabile. Ne scaturiscono due implicazioni, una di natura fisica e l'altra economica. La prima è alquanto chiara (disporre di fonti di energia nel momento e nel luogo in cui il consumatore lo richiede), ma la seconda non è altrettanto definita, a meno di non circoscriverla nell'assenza di un qualunque aumento improvviso dei prezzi. Riguardo al garantire la sicurezza degli approvvigionamenti per il consumatore finale, l'affidabilità delle reti interne (oleodotti e gasdotti), riveste un ruolo importante, ma ricadendo sotto il controllo delle autorità nazionali o comunitarie desta meno preoccupazioni rispetto all'affidabilità delle importazioni di petrolio e gas, influenzate dalle relazioni internazionali e dalla geopolitica (Laponche *et al.*, 2001).

La sicurezza degli approvvigionamenti energetici esteri può essere perseguita in diverse maniere (Noël, 1999a, 1999b). Gli Stati Uniti, che rispetto all'UE hanno maggiori disponibilità interne di idrocarburi, così come la più grande industria petrolifera a livello mondiale nonché la maggiore potenza militare, tendono ad accettare la loro dipendenza energetica. Tuttavia, hanno tentato di garantire la sicurezza dei mercati internazionali presso i quali si riforniscono, eliminando, per vie diplomatiche o militari, tutti gli ostacoli alla libertà del mercato. La maggior parte dei paesi europei non ha la stessa capacità di imporsi sulla scena internazionale e finora non ha potuto far altro che salvaguardare la sicurezza dei rifornimenti attraverso la riduzione della dipendenza dall'estero e il mantenimento di relazioni speciali con determinati paesi esportatori. Questo bilateralismo europeo, contrapposto al multilateralismo americano (Prodi e Clô, 1975), ha provocato un acceso dibattito in seno all'Agenzia Internazionale per l'Energia (AIE), ma è rimasto una

costante nella politica energetica dell'UE, benché in un recente Libro Verde della Commissione Europea sia stato sostenuto che: «La sicurezza dell'approvvigionamento non mira a massimizzare l'autonomia energetica o a minimizzare la dipendenza bensì a ridurre i rischi legati a quest'ultima. Fra gli obiettivi da perseguire figurano l'equilibrio e la diversificazione delle diverse fonti di approvvigionamento (per prodotti e per regioni geografiche)» (European Commission, 2000).

Tuttavia, poiché l'UE non possiede ancora alcuna autorità generale in materia di politica energetica, essa stenta a tradurre in azione il suo approccio alla sicurezza energetica. Di conseguenza, alcuni paesi membri stanno mettendo in discussione la saggezza della politica comunitaria, senza peraltro essere necessariamente d'accordo sul fatto che esistano condizioni politiche tali da permettere la definizione di una strategia a livello comunitario (per proporsi con una sola voce sulla scena internazionale e agire in maniera collettiva), come sono in grado di fare gli Stati Uniti, il Giappone o la Cina.

Per capire realmente la speciale natura dell'approccio europeo alla sicurezza energetica, lo si deve inserire nel contesto di insicurezza sperimentata dalla maggior parte dei paesi europei dall'inizio del 20° secolo (v. par. 7.2.1). Esperienze che condussero nel 1968 alla creazione di strumenti speciali per la gestione delle crisi degli approvvigionamenti. Tali strumenti furono fatti propri dall'AIE nel 1974, ma l'UE sta ora cercando di ridefinirli (v. par. 7.2.2). Più che doversi occupare delle crisi energetiche, l'Europa preferirebbe prevenirle. Nel lungo termine quindi lo scopo è la creazione di sistemi energetici più flessibili grazie a una minore dipendenza dalle importazioni di petrolio (v. par. 7.2.3). Dopo un iniziale successo in questa direzione, l'Europa ha riconosciuto il persistere della sua dipendenza energetica e ha tentato di ridurre la sua vulnerabilità, diversificando i paesi fornitori di idrocarburi e concludendo accordi di cooperazione con alcuni di essi (v. par. 7.2.4). Ma i risultati piuttosto limitati e incerti di questa politica internazionale hanno fatto il gioco di coloro che favorivano la salvaguardia della sicurezza energetica attraverso la liberalizzazione dei mercati (v. par. 7.2.5). Questo approccio complesso e orientato all'apertura dei mercati può essere compatibile con la geopolitica del petrolio e del gas dei prossimi cinquant'anni? La questione è tuttora irrisolta e merita una ulteriore analisi (v. par. 7.2.6).

7.2.1 Le difficoltà della geopolitica e le lezioni imparate dall'insicurezza

Che sia individuale o collettivo, il comportamento è sempre modellato dall'esperienza e l'esperienza non è stata sempre la stessa in tutti i paesi europei. Ancora oggi, il Regno Unito o i Paesi Bassi non condividono l'ottica francese, tedesca o italiana in materia di sicurezza energetica. Tuttavia, sin dall'inizio del 20° secolo, tutti si sono dovuti confrontare col medesimo e difficile ambiente geopolitico. Una prima difficoltà risiedeva nel fatto che, fino alle scoperte nel Mare del Nord, le risorse europee di idrocarburi erano inaccessibili. Questo era anche dovuto al fatto che i paesi europei, nel loro complesso, non sono mai stati leader nell'industria petrolifera mondiale. Ciò fu evidente sia durante la Prima Guerra Mondiale, sia, molto più tardi, col succedersi delle interruzioni delle forniture e degli shock dei prezzi verificatisi fra il 1956 e il 1979. In ciascuna di queste occasioni, con momenti di dibattito e di conflitto, si delineò quello che potrebbe definirsi l'*approccio europeo* alla sicurezza energetica.

Dipendenza europea dall'industria petrolifera americana

Rispetto a Stati Uniti e Russia, che nel 1900 produssero rispettivamente 8,5 e 10,7 Mt (milioni di tonnellate) di petrolio, l'Europa centrale e occidentale aveva difficoltà a raggiungere 0,7 Mt, con una produzione concentrata in Austria e in Romania. Anche se vi era una certa attività esplorativa, le scarse risorse del continente non potevano essere sfruttate con la tecnologia allora disponibile. Per poter soddisfare praticamente tutte le loro esigenze, i paesi europei furono quindi costretti a importare prima prodotti raffinati e in seguito, con la graduale costruzione delle proprie raffinerie, petrolio greggio. Le importazioni aumentarono rapidamente a quel tempo, con un tasso di crescita medio annuo del 9,5% fra il 1865 e il 1913 (Mitchell, 1978).

Nel 1900 circa un terzo delle importazioni proveniva dalla Russia, dove i Nobel, prima, e i Rothschild, poi, sfruttarono con successo le risorse di greggio della regione di Baku. Ma già allora le forniture iniziarono a ridursi. Anche la massiccia presenza della Royal Dutch nelle Indie orientali olandesi e la creazione nel 1907 del gruppo anglo-olandese Royal Dutch Shell, sotto la leadership di Henri W. Deterding, non portarono un nuovo equilibrio nell'industria petrolifera europea, largamente dominata dagli Stati Uniti. Alla vigilia della Prima Guerra Mondiale, quasi l'80% del petrolio dell'Europa occidentale veniva fornito dalla Standard Oil o da compagnie nate dal suo smembramento. La loro posizione dominante destava preoccupazioni nei governi di determinati paesi.

Il governo britannico fu il primo a reagire attraverso l'Ammiragliato, interessato a salvaguardare i propri rifornimenti di petrolio dopo la conversione della sua flotta a questo nuovo combustibile. Nel 1914, Winston Churchill, Lord dell'Ammiragliato, firmò con l'Anglo-Persian un accordo che comprendeva forniture di lungo termine alla marina e l'acquisizione, da parte del governo

britannico, del 51% del capitale della compagnia che in seguito sarebbe diventata la British Petroleum (BP). Poco tempo dopo, ritenendo le insufficienti forniture della Standard Oil una minaccia per il suo sforzo bellico, il governo francese intraprese misure simili: acquisita la proprietà degli asset petroliferi della Deutsche Bank in Iraq, nel 1923 promosse la creazione della Compagnie Française des Pétroles (CFP) di cui deteneva il 35% del capitale e il 40% dei diritti di voto. Tre anni più tardi, fu la volta del governo italiano con la fondazione dell'Azienda Generale Italiana Petroli (AGIP), che pose le basi di un'industria nazionale da cui emerse in seguito l'Ente Nazionale Idrocarburi (ENI).

Questi interventi diretti degli Stati nell'assetto dell'industria petrolifera non furono motivati esclusivamente da preoccupazioni per la sicurezza, benché quest'ultima rappresentasse un elemento centrale nel quadro degli scontri diplomatici e militari per il controllo degli approvvigionamenti di greggio in America Latina, in Medio Oriente e successivamente in Africa. Accanto all'obiettivo di sviluppare l'industria della raffinazione e le reti di distribuzione nei loro paesi d'origine, le nuove compagnie di Stato avevano il compito di promuovere l'attività esplorativa nei territori sotto la loro sovranità nazionale (le colonie) e la competizione con le multinazionali altrove; questo includeva l'offerta ai paesi produttori di accordi di esplorazione e produzione più vantaggiosi rispetto alle concessioni usuali. Durante questo periodo, che si estese fino agli anni Sessanta, la sicurezza degli approvvigionamenti si misurava in base alla quota delle importazioni di petrolio gestite dalle compagnie di Stato. In Francia, le compagnie di Stato erano tenute a soddisfare almeno il 50% della domanda di petrolio nazionale. Non tutti i paesi europei condivisero la stessa fiducia verso una politica interventista, tutti considerarono però il petrolio una materia troppo importante per essere lasciata unicamente nelle mani dell'industria. L'approvvigionamento di petrolio non deve dipendere esclusivamente dal mercato perché è anche «motivo e arena di scontro politico» (Clô, 2000).

Dipendenza dai paesi esportatori di petrolio

Dopo la Seconda Guerra Mondiale, la maggior parte dei paesi europei mantenne vivo l'interesse per le compagnie petrolifere nazionali, le quali avrebbero potuto difendere i loro interessi di fronte alle multinazionali. Tuttavia, tale obiettivo divenne parte di una più ampia problematica, quella della sicurezza, poiché la dipendenza stava diventando un fenomeno generale che portava con sé una maggiore vulnerabilità.

Ispirata dalla cosiddetta *american way of life*, la crescita economica divenne un enorme consumatore di prodotti petroliferi. Questi prodotti erano necessari per alimentare i veicoli, il cui numero era in rapido aumento, e le centrali elettriche che stavano raddoppiando la loro produzione di elettricità ogni dieci anni. Nonostante l'iniziale produzione di gas naturale in Italia, Francia, Germania, Regno Unito e Paesi Bassi, una percentuale molto alta di idrocarburi era importata. Raffrontate al consumo di petrolio dell'Europa occidentale alla vigilia della prima crisi petrolifera, queste importazioni comportavano un tasso di dipendenza del 97%, infinitamente maggiore di quello registrato in Nordamerica (30%) e in Australia e Nuova Zelanda (93%). Data la preminenza del petrolio, la dipendenza per il totale delle fonti energetiche aveva raggiunto allora il 60%, un salto spettacolare dal 3,2% del 1925 (Darmstadter *et al.*, 1971). Questo tasso medio di dipendenza variava da un paese all'altro, a seconda del diverso ricorso al carbone o al gas naturale: 30% nei Paesi Bassi, 49% in Inghilterra, 50% in Germania, 77% in Francia, 84% in Belgio e 85% in Italia (Prodi e Clô, 1975).

Il petrolio, da cui l'Europa dipendeva per il proprio approvvigionamento energetico, non proveniva più dalla Russia (divenuta Unione Sovietica) o dal Nordamerica, ma dal Medio Oriente e dall'Africa. Gli anni Cinquanta furono contrassegnati dalle lotte per l'indipendenza politica e lo sviluppo economico: i paesi di queste regioni erano determinati a far sentire le loro voci, principalmente attraverso l'OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries). L'Europa occidentale, che acquistava circa la metà dei propri consumi di petrolio da questi paesi, scoprì quindi la sua vulnerabilità:

- nel 1951, con la nazionalizzazione dell'industria petrolifera in Iran;
- nel 1956, con la chiusura del Canale di Suez, una delle principali rotte di transito del petrolio;
- nel 1967, con la Guerra dei Sei Giorni e la seconda chiusura del Canale di Suez;
- fra il 1971 e il 1973, con gli aumenti dei prezzi imposti unilateralmente, la nazionalizzazione di determinati asset petroliferi e l'embargo imposto a Paesi Bassi e Portogallo durante la guerra arabo-israeliana.

Questi eventi suscitarono reazioni contrastanti. Mentre gli Stati Uniti raccomandavano che i paesi consumatori, rappresentati dall'AIE, assumessero una posizione unitaria nei confronti dell'OPEC, l'Europa si divise sulla questione.

7.2.2 Strumenti per gestire le crisi petrolifere

Cosa si può fare nel caso di un'interruzione improvvisa e inattesa delle forniture di petrolio? Questo problema non era completamente estraneo alle preoccupazioni dei paesi europei dopo la Seconda Guerra Mondiale, ma non fu centrale nei trattati inerenti l'organizzazione degli approvvigionamenti energetici nel continente. Né la Comunità Europea del Carbone e dell'Acciaio (CECA),

creata nel 1951, né la Comunità Europea dell'Energia Atomica-Euratom (CEEA) e la Comunità Economica Europea (CEE), istituite nel 1958, si interessarono agli idrocarburi, se non per rimuovere tutti gli ostacoli che ne impedivano la libertà di circolazione tra paesi membri e per standardizzare le tariffe doganali applicabili alle importazioni. Ma il ritmo a cui il carbone veniva sostituito dai prodotti petroliferi divenne presto motivo di preoccupazione.

Nel 1961, il presidente della CECA individuò nel grado di sicurezza e nella regolarità degli approvvigionamenti le premesse per coordinare le fonti di energia (Malvestiti, 1961). In breve tempo tali operazioni di coordinamento vennero assunte dall'Interexecutive Energy Group, che nel 1964 adottò un protocollo di accordo. Per la prima volta, un testo ufficiale sancì la necessità di diversificare le fonti energetiche per garantire ai consumatori nel lungo termine la disponibilità delle forniture e suggerì che si intervenisse a livello politico in caso di interruzione delle forniture (Brondel, 2003). Un altro passo venne compiuto nella definizione di una politica energetica comune con la fusione degli esecutivi della CECA, dell'EURATOM e della CEE nel 1967 e con l'approvazione l'anno seguente del documento *Prime linee guida per una politica energetica comunitaria*. L'unica disposizione legale in mano alla CEE per progredire su questo fronte era l'art. 103 del Trattato di Roma, che attribuiva alla Comunità la prerogativa di varare misure provvisorie per ciò che non rientrava esplicitamente fra le sue competenze.

Primi obblighi a mantenere le scorte nel 1968

L'idea di agire insieme per contrastare la crescente vulnerabilità delle economie europee non era stata affatto accettata da tutti i governi. Molti Stati (Regno Unito, Spagna, Portogallo, Grecia e i paesi scandinavi) non erano ancora membri della CEE. Diversi paesi membri non furono disposti a sacrificare le proprie prerogative di politica energetica e in alternativa preferirono un confronto nell'ambito del Comitato per l'Energia dell'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico). Nel 1967, tuttavia, la seconda chiusura del Canale di Suez nel breve arco di un decennio fece scattare l'allarme. Il 20 dicembre 1968, a seguito di consultazioni con le compagnie petrolifere che diedero il loro assenso, la Direttiva del Consiglio 68/414/CEE impose ai membri della Comunità di accumulare scorte di prodotti petroliferi e/o di petrolio greggio per far fronte a eventuali emergenze equivalenti ad almeno 65 giorni di consumo, sulla base del loro consumo medio giornaliero durante l'anno precedente. Sommate a quelle normalmente accumulate dalle compagnie petrolifere, il totale delle scorte disponibili sarebbe stato in grado di assicurare circa quattro mesi di consumo. Nel caso di un'interruzione delle sole importazioni dal Medio Oriente, i paesi della CEE erano in grado di soddisfare le loro esigenze per oltre due anni, con una riduzione dei consumi del 10%.

In risposta alla crescente incertezza di fondo nel mercato petrolifero e a seguito dell'ingresso nella CEE di Danimarca, Regno Unito e Irlanda, la questione venne nuovamente affrontata in occasione del summit svoltosi nell'ottobre del 1972 e si concretizzò due mesi dopo con la pubblicazione della Direttiva 72/425/CEE. Questa direttiva incrementò il livello di scorte richiesto a un equivalente di 90 giorni di consumo. Venne seguita nel luglio del 1973 dalla Direttiva 73/238/CEE, che obbligava gli Stati membri, in caso di interruzioni delle forniture, a fare un uso adeguato delle scorte, a regolare i prezzi in modo da prevenire impennate fuori dalla norma e a dare priorità agli approvvigionamenti di determinate categorie di consumatori, a imporre specifiche restrizioni nei consumi, a sviluppare impianti per la generazione elettrica in grado di utilizzare altri combustibili diversi dal petrolio in caso di emergenza (Willenborg *et al.*, 2004). In linea con questa direttiva, nel 1973 e nel 1974, molti paesi dell'Europa occidentale imposero limiti di velocità sulle strade, restrizioni a riscaldamento e illuminazione, razionamento del petrolio e in alcuni casi il divieto dell'uso dell'auto in determinati giorni. Pochi anni dopo, la decisione del Consiglio 77/706/CEE e la decisione della Commissione 79/639/CEE specificarono che la riduzione dei consumi di petrolio all'interno della CEE dovesse essere normalmente fissata al 10% per non più di due mesi, ma con la possibilità, in caso di crisi maggiori, di ulteriori riduzioni.

La CEE si defila alle spalle dell'AIE

Dopo l'avvio della guerra arabo-israeliana nell'ottobre del 1973, le ritorsioni da parte dell'OPEC divennero fonte di grande preoccupazione fra i paesi europei. Nell'incontro di Copenaghen nel dicembre 1973, essi discussero della possibilità di una politica più 'volontaristica' per far fronte alla vulnerabilità delle loro economie alle forniture di petrolio. Emersero due punti di vista diametralmente opposti. La Francia si dichiarò a favore del dialogo con il mondo arabo e di accordi bilaterali finalizzati a prevenire lo scontro con i paesi esportatori, mentre praticamente tutti gli altri paesi appoggiarono la posizione americana favorevole a una risposta unitaria affidata all'AIE, essendo stata creata a tal fine. Tutti i paesi europei, a eccezione di Francia, Finlandia e Islanda, concordarono su questa soluzione e nel novembre del 1974 firmarono l'International Energy Program (IEP). In sostanza, ebbero cura di non dissociarsi dagli Stati Uniti, diffidenti su qualunque iniziativa europea in Medio Oriente. Alcuni la considerarono anche come un'opportunità per prevenire eccessivi abusi da parte della Commissione nei confronti della loro sovranità nazionale in materia di politica energetica (Willenborg *et al.*, 2004).

Nel 1975, il sistema di gestione delle crisi petrolifere messo a punto dalla CEE venne integrato dal sistema AIE. Quest'ultimo era più ambizioso ma talmente complesso che non fu mai utilizzato, eccetto nel 1990 in maniera parziale e non ufficiale. Il sistema AIE è basato su due accordi: lo IEP e il CERM (Co-ordinated Emergency Response Measures).

L'obiettivo del primo accordo, lo IEP, è la promozione di «affidabili forniture di petrolio in termini ragionevoli ed equi». Esso contiene vari provvedimenti, che spaziano dall'istituzione di un sistema informativo sui mercati internazionali del petrolio al dialogo con le compagnie petrolifere, fino a programmi di più lungo termine per ridurre la dipendenza dalle importazioni di petrolio. Alcune misure fanno riferimento a situazioni di emergenza caratterizzate da un ammanco del 7% delle forniture mondiali di petrolio. Conosciuti come Emergency Sharing System, questi provvedimenti riguardano la capacità di sostenere i consumi di petrolio per almeno 90 giorni senza ricorrere a importazioni nette, un programma di restrizione della domanda e di allocazione del petrolio disponibile fra i paesi partecipanti su basi di equità. I 90 giorni di autosufficienza devono essere coperti da scorte industriali (commerciali e obbligatorie), scorte governative accumulate esclusivamente per poter fronteggiare situazioni di emergenza e scorte gestite da agenzie sulla base di accordi di cooperazione e di condivisione dei costi. Gli obblighi dei paesi partecipanti possono anche essere raggiunti mediante:

- la capacità di conversione del combustibile, purché tale capacità possa diventare operativa nell'arco di un mese, facendo ricorso a forniture sicure di carburante, e soggetta al controllo pubblico;
- una produzione di petrolio in *stand-by*, definita come «il potenziale produttivo di petrolio di un paese partecipante in aggiunta alla normale produzione nel rispetto della giurisdizione del paese».

Il programma di misure restrittive per ridurre i consumi finali, che deve essere rispettato da tutti i paesi, può essere implementato con l'introduzione di imposte sui prodotti petroliferi, col razionamento delle forniture ai grandi consumatori o mediante campagne pubbliche di sensibilizzazione. Le riduzioni richieste nei consumi possono variare fra il 7% e il 10%, in linea con l'ammanco nelle forniture. In ultimo, qualora alcuni paesi aderenti dispongano di riserve in eccesso o in difetto rispetto ai loro fabbisogni, possono essere attivati meccanismi di compensazione.

Il CERM, adottato dalla direzione dell'AIE nel 1984, venne istituito per due motivi: primo, le procedure di attivazione delle misure contenute nello IEP sarebbero state troppo lunghe e complesse nell'eventualità di una crisi petrolifera; secondo, le economie dei paesi partecipanti avrebbero potuto essere seriamente danneggiate da ammanchi in grado di sfuggire alla soglia del 7% delle forniture mondiali indicata dallo IEP, come accaduto in occasione della seconda crisi petrolifera. Il CERM dispone di risposte più semplici e rapide rispetto allo IEP. Fra queste: l'uso delle scorte di petrolio è il più efficace e costituisce anche un deterrente alla speculazione. Altre misure possono essere implementate qualora il ricorso alle scorte si riveli inadeguato: lo scoraggiare gli acquisti spot fuori dalla norma, le restrizioni della domanda, il passaggio da un carburante a un altro in breve termine, ecc. Il CERM non fu mai ufficialmente attivato, neppure nel gennaio del 1990, ai tempi della Prima Guerra del Golfo, quando poteva offrire una struttura di intervento creata dai paesi membri dell'AIE, con l'aggiunta di Francia, Finlandia e Islanda.

Nuove proposte dell'Unione Europea

L'approccio dell'UE alla gestione delle crisi petrolifere presenta alcuni limiti rispetto a quello della AIE: non specifica la soglia oltre la quale gli ammanchi di petrolio permettono il ricorso alle scorte petrolifere; non istituisce alcuna autorità per implementare misure di sfruttamento delle scorte; può solo agire riguardo alle scorte eccedenti quelle accumulate per lo IEP avendo tutti i membri dell'Unione Europea (a 15) sottoscritto lo IEP, inclusa la Grecia dal 1977, il Portogallo dal 1981 e la Francia dal 1982. Inoltre, non ci sono provvedimenti da adottare in caso di shock dei prezzi.

Tuttavia, nemmeno il sistema dell'AIE sfugge alle critiche. Primo, perché solo i suoi membri non europei (Stati Uniti, Giappone e Corea del Sud) vi hanno dato compimento adottando meccanismi nazionali volti a utilizzare le proprie risorse strategiche per contrastare incrementi dei prezzi dovuti alla speculazione. Secondo, perché molti paesi europei ritengono che l'accumulo di scorte imposto dall'AIE sia troppo oneroso per le compagnie petrolifere che sono solite operare secondo criteri *just-in-time*, specialmente in periodi di estrema volatilità dei prezzi. Infine, perché l'AIE non prende in considerazione i rischi di ammanco che potrebbero provenire dal mercato del gas naturale (Costantini e Gracceva, 2004b).

Nel contesto che si è delineato con l'istituzione dell'Internal Energy Market (IEM), e fondandosi sulle raccomandazioni contenute nel Libro Verde del 2000, l'UE ha quindi avanzato dal 2002, la proposta di due nuove Direttive: una, sulla sicurezza delle forniture di petrolio (COM/2002/488), l'altra, sulla sicurezza delle forniture di gas naturale (2004/67/CE).

Il petrolio

La prima direttiva si occupa di ogni rischio di disaccordo con Stati Uniti, Corea del Sud o Giappone potenzialmente in grado di rendere non operativo lo IEP e di correggere alcune imperfezioni nel sistema di gestione delle crisi petrolifere dell'Unione Europea.

Per incrementare l'efficacia del sistema, la quantità da stoccare dovrebbe passare da 90 a 120 giorni di consumo interno entro il 1° gennaio 2007, in altre parole, 30 giorni in più rispetto al livello imposto dallo IEP. Ma queste scorte dovrebbero anche essere meglio definite (scorte operative e strategiche) e distribuite (raffinerie e distributori) in modo da prevenire distorsioni nocive alla concorrenza. La direttiva richiede che ciascun paese membro istituisca quindi un'agenzia per gestire almeno un terzo del volume accumulato, finanziando questo ente centralizzato con imposte sui prodotti petroliferi gravanti sui consumatori finali o mediante compensazioni dal budget statale. In più, la gestione delle crisi diventerebbe di competenza comunitaria, con la Commissione, più che i governi nazionali, responsabile di attivare il sistema di emergenza. Infine, dati gli scambi transfrontalieri dei beni, la direttiva propone un sistema armonizzato di contabilità per le scorte, indipendentemente dalla localizzazione delle raffinerie.

Il gas naturale

La sicurezza degli approvvigionamenti di gas naturale non ha mai ricevuto lo stesso trattamento riservato a quella del petrolio. Questo non significa, tuttavia, che sia stata ignorata. Nel 2000, l'Europa occidentale possedeva 94 impianti di stoccaggio sotterranei con una capacità totale di 60 Gm^3 (miliardi di metri cubi), equivalenti a circa 50 giorni di consumo di gas (Arima, 2004).

La maggior parte dei paesi ha generalmente rispettato l'obbligo di mantenere le scorte industriali di gas a un livello minimo o non oltrepassare il tetto massimo applicabile per le importazioni da ciascun paese fornitore di gas (Luciani, 2004). Tuttavia, alcuni paesi sono stati più prudenti di altri. In Italia, le importazioni da Stati non appartenenti all'UE sono consentite solo se la capacità di stoccaggio è almeno pari al 10% dei volumi importati annualmente. In Spagna, le compagnie di trasporto di gas e i trader sono tenuti a diversificare le loro forniture nel momento in cui il 60% di esse provenga da un solo Stato. I Paesi Bassi controllano il ricorso alle riserve in modo da garantire la disponibilità di quelle di Groningen in caso di problemi nelle forniture. La direttiva proposta conferma il bisogno di stoccaggio, ma specifica che il livello dovrebbe tener conto delle potenzialità geologiche ed economiche di stoccaggio di ciascun paese membro. Per contro, è decisamente più precisa in merito alla differenziazione dei consumatori: quelli considerati 'vitali', nel senso che non possono optare per una fonte energetica alternativa, dovrebbero aver garanzia di copertura per 60 giorni di consumo – in normali condizioni meteorologiche – qualora la più importante fonte di approvvigionamento di gas venisse a mancare. Se la direttiva verrà adottata, contribuirà a chiarire meglio la distinzione fra clienti 'interrompibili' e 'non interrompibili', che acquistano il gas a prezzi diversi (Luciani, 2004).

È davvero necessario arrivare a quanto proposto dalla Commissione nella gestione dei rischi connessi alle crisi energetiche? Dati gli alti costi delle nuove misure, il Consiglio dell'UE e il Parlamento Europeo nel 2003 hanno respinto la proposta e hanno auspicato un maggior coordinamento fra gli approcci dell'UE e dell'AIE. Tuttavia, la Commissione potrebbe tornare all'attacco in caso di un peggioramento della situazione sui mercati internazionali. Ma la soluzione ottimale risiede probabilmente altrove: nella costruzione di sistemi energetici di lungo termine più affidabili perché non basati esclusivamente sul petrolio.

7.2.3 La costruzione di sistemi energetici più affidabili nel lungo periodo

La via migliore per evitare la costosa gestione dell'insicurezza petrolifera è quella di minimizzare il rischio di crisi con la predisposizione di sistemi di approvvigionamento più affidabili, in altre parole, sistemi in grado di sopportare qualunque shock proveniente dall'ambiente esterno. Ma, data l'inerzia delle infrastrutture e delle tecnologie energetiche, tali sistemi richiedono lunghi tempi di realizzazione, spesso incompatibili con la domanda di mercato e le condizioni politiche. È stato solo con le crisi degli anni Settanta che venne dato ascolto agli appelli per la riduzione della vulnerabilità energetica delle economie europee. Quando i prezzi del petrolio quadruplicarono nel giro di pochi mesi, i governi europei reagirono adottando due tipi di strategie: riducendo l'intensità energetica dell'attività economica; rimpiazzando il petrolio importato con altre fonti energetiche, sia prodotte in Europa, sia importate da paesi più affidabili.

I risultati attesi da queste strategie variarono considerevolmente da un paese all'altro, così come il relativo contributo di questi risultati ai meccanismi di mercato (prezzi) e alle regolazioni (standard). Dal 1975 al 1990, gli sforzi furono principalmente nazionali e vennero influenzati dalle risorse proprie di ciascun paese e dall'industria, così come dalla tradizione interventista o liberale. Col contro-shock del 1986, le crescenti preoccupazioni per l'ambiente e l'avvio della liberalizzazione dei mercati energetici, si è cominciato a prestare attenzione ai richiami dell'UE per un maggior dialogo e coordinamento. Il Libro Verde del 2000 ha reso la sicurezza energetica parte della strategia per lo sviluppo sostenibile.

Economie a ridotta intensità energetica

Nel 1974, dopo aver affrontato i più evidenti casi di spreco energetico, molti governi europei modificarono i propri sistemi di tassazione, regolazione e sussidio con l'obiettivo di incrementare l'efficienza energetica

dell'industria, dei trasporti e del settore residenziale-terziario. In alcuni paesi vennero istituite speciali agenzie per informare ed educare i consumatori e coordinare i programmi nazionali *in situ*. Mentre l'industria si adattò spontaneamente alla variazione dei prezzi relativi dell'energia, alcuni governi nazionali emanarono provvedimenti finalizzati alla riduzione dell'intensità energetica: standard di isolamento per gli edifici residenziali e la generalizzazione degli audit energetici, requisiti di efficienza minima per le caldaie, labelling obbligatoria per gli elettrodomestici, obbligo di riduzione del consumo di combustibile dei veicoli, incentivi allo sviluppo del trasporto pubblico, ecc.

Trattandosi dell'unica risposta condivisa alla sfida posta dalla dipendenza energetica (Commission Européenne, 1995), l'azione dell'UE ha accresciuto la propria influenza nei primi anni Novanta. Tale azione era condotta mediante tre strumenti principali:

- direttive vincolanti gli Stati membri a modificare la propria legislazione in favore di una maggiore efficienza energetica (abitazioni ed elettrodomestici) in grado di stimolare il ricorso ad appalti pubblici e al finanziamento da parte di terzi;
- R&S (Ricerca e Sviluppo), programmi dimostrativi, promozione e diffusione delle tecniche migliori, quali Thermie e SAVE (Specific Actions for Vigorous Energy Efficiency);
- accordi volontari con produttori di beni ad alta intensità energetica, dei quali il più noto è l'ACEA/JAMA/KAMA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles/Japanese Automobile Manufacturers Agreement/Korean Automobile Manufacturers Agreement), fra le industrie automobilistiche europee, giapponesi e sudcoreane.

Infine, recentemente, l'UE ha tentato di conciliare la liberalizzazione dei mercati con l'efficienza energetica, conferendo maggiore responsabilità agli operatori industriali e finanziari. Dati i tempi necessari per rinnovare abitazioni ed elettrodomestici, il pieno effetto delle direttive adottate dal 1995 al 2003 non sarà percepito prima di qualche anno.

Promuovendo la riduzione dell'intensità energetica delle attività economiche mediante le politiche di efficienza energetica, i governi nazionali e l'UE hanno contribuito a contenere la crescita dei consumi di energia e a ridurre la dipendenza energetica (**tab. 1**).

Tuttavia, l'allargamento dell'UE con l'ingresso di paesi che aspirano a una rapida modernizzazione, soprattutto nel settore dei trasporti, porterà a una ripresa dei consumi energetici. Il Libro Verde, di conseguenza, raccomanda di aumentare gli sforzi per ridurre l'intensità energetica dal momento che «solo una politica di controllo della domanda può porre le basi di una vera politica di sicurezza dell'approvvigionamento sostenibile di energia» (European Commission, 2000). Politiche trasversali (completamento del mercato interno, tasse energetiche, programmi di risparmio energetico, diffusione di nuove tecnologie) e politiche settoriali (nuovo equilibrio fra metodi di trasporto, ingenti risparmi energetici negli edifici) saranno tutte di aiuto nel contenimento della domanda. Numerose direttive, in particolare COM(03) 739, sono in via di definizione per obbligare i paesi membri a dar prova di un maggior dinamismo in queste aree.

Alternative al petrolio

Ridurre la vulnerabilità delle economie europee ridimensionando la crescita della domanda di energia non sarebbe stato sufficiente in assenza di un rinnovamento della struttura degli approvvigionamenti. I paesi membri non erano in grado di agire in maniera unitaria come richiesto dalla CEE (European Commission, 1974): ciascun membro si è mosso come riteneva opportuno fare, giocando la propria carta migliore per trarre vantaggio dalla competitività dei prezzi delle altre fonti energetiche a seguito della repentina crescita delle quotazioni

tab. 1. Evoluzione dei consumi finali di energia (Mtep) e dell'intensità energetica (kep/US$95ppa)[1] (Enerdata, 2003)

	Consumi 1971	Consumi 2000	Crescita annua (%)	Intensità 1971	Intensità 2001	Variazione annua (%)
Europa occidentale	794	1.173	1,2	0,17	0,12	−1,2
Danimarca	16	15	0,0	0,19	0,10	−2,2
Francia	125	172	1,1	0,18	0,12	−1,4
Germania	183	250	1,1	0,18	0,12	−1,4
Italia	89	133	1,4	0,14	0,10	−1,1
Regno Unito	140	164	0,5	0,20	0,12	−1,7

[1] Chilogrammi equivalenti di petrolio in valuta US$ 1995 (parità del potere d'acquisto).

petrolifere. I risultati impressionanti raggiunti da alcuni paesi nei due decenni successivi alla prima crisi petrolifera sembrano ora particolarmente fragili alla luce delle previsioni per il 2030.

Regno Unito, Germania, Belgio e Lussemburgo, nei quali il carbone rappresentava ancora il 25-35% degli approvvigionamenti primari, interamente di produzione nazionale nei primi due casi, incrementarono il consumo e la produzione di questo combustibile. In Italia, un paese non produttore, il governo ha favorito la conversione di 8,3 GW da olio combustibile a carbone, in particolare attraverso l'espansione delle infrastrutture portuali. Queste misure rallentarono (ma senza arrestarlo) il declino del carbone nei consumi energetici in Europa. L'ingresso della Polonia nell'UE non dovrebbe modificare il declino nell'attività mineraria. Vi è ancora possibilità di importare carbone e, secondo il Libro Verde, dati gli attuali impianti e tecnologie, le importazioni dovrebbero aumentare leggermente per mantenere una certa diversificazione nella generazione elettrica.

Nel 1973 il gas naturale raramente superava il 10% delle forniture primarie degli Stati europei, a eccezione dei Paesi Bassi, dove già allora rappresentava più del 40%. Nel 1985, si raggiunse il 20%, non solo perché il gas naturale poteva essere facilmente sostituito ai prodotti petroliferi nella generazione termica, ma anche perché se ne resero disponibili abbondanti forniture (Criqui e Kousnetzoff, 1987). Alla produzione dei giacimenti di gas della Pianura Padana, di Lacq e di Groningen si affiancò quella dei giacimenti del Mare del Nord. Inoltre, i governi ebbero parte attiva nello sviluppare gli scambi con l'Algeria e l'Unione Sovietica, salvaguardando le forniture, mediante l'interconnessione delle reti di trasporto del gas. Il gas ha senza dubbio dato il più efficace contributo alla diversificazione degli approvvigionamenti energetici in Europa dal 1973. La rapida crescita dei consumi di gas previsti nei prossimi decenni (2,9% all'anno fino al 2010, quindi l'1,6% negli anni successivi) implica che esso continuerà a giocare un ruolo importante, ma l'esaurimento dei giacimenti del Mare del Nord comporterà il rischio di un'eccessiva dipendenza e tensioni sui prezzi.

Negli anni Cinquanta l'energia nucleare era considerata il vero successore del petrolio, penetrando il mercato della generazione elettrica di molti paesi: Regno Unito (22,1%), Spagna (23,6%), Germania (28,1%), Svezia (49,6%), Belgio (55,5%), Francia (77,7%). Il nucleare ha quindi dato un importante contributo alla diversificazione degli approvvigionamenti energetici fino al 2003, ma questa fase sta volgendo al termine. Con l'abbandono dell'opzione nucleare da parte di Italia, Austria, Belgio e Germania, la posizione attendista britannica e le modeste commesse della Finlandia nel 2002 e della Francia nel 2004, la quota di questa fonte energetica sul totale dell'offerta primaria sarà dimezzata al 2030. Il Libro Verde, pur enfatizzando la necessità per l'Europa di mantenere il suo ruolo di leader nel campo della tecnologia nucleare civile, riconosce che l'energia nucleare non rivestirà più un ruolo importante nella diversificazione degli approvvigionamenti.

Le restanti opzioni sono le nuove fonti energetiche e quelle rinnovabili (per es. le biomasse, l'energia eolica, solare, idroelettrica su piccola scala) che, malgrado abbiano visto la loro produzione aumentare rapidamente dalla metà degli anni Ottanta, ancora oggi in Europa contribuiscono solo in maniera marginale sul totale degli approvvigionamenti; benché il loro contributo sia più significativo a livello nazionale in alcuni paesi quali Portogallo (15,7%), Finlandia (21,8%), Austria (23,3%) e Svezia (28,8%). L'ampio consenso riguardo a queste fonti alternative, anche per il loro limitato impatto ambientale, spiega perché l'UE ne abbia fatto una priorità politica. Il Libro Verde auspica incentivi finanziari e fiscali per raggiungere l'obiettivo del 20% al 2020. L'obiettivo indicato dalla direttiva sulle energie rinnovabili è quello di aumentare la loro quota sull'offerta primaria dal 6% al 12% (dal 14% al 22% della generazione elettrica) per il 2010. Questi obiettivi possono essere raggiunti? Nulla potrebbe essere meno certo, dal momento che, come sottolinea il Libro Verde, «queste energie non dispongono per il loro lancio delle stesse agevolazioni di cui hanno beneficiato in passato altri settori» (European Commission, 2000).

Lo sforzo per ridurre la dipendenza dal petrolio nel mercato delle forniture energetiche è stato molto rapido fin circa alla metà degli anni Ottanta, per poi rallentare col ritorno del petrolio in abbondanza e col venir meno delle preoccupazioni circa la sicurezza degli approvvigionamenti. Nonostante ciò, la struttura delle forniture energetiche dell'Europa occidentale è cambiata notevolmente, con un minor grado di dipendenza dal petrolio. Il futuro, tuttavia, non si presenta tanto roseo se saranno confermate le previsioni del Libro Verde. Il carbone solleva diffidenza, l'energia nucleare comincia a non esser più vista con favore, e le fonti energetiche rinnovabili stanno prendendo piede molto lentamente, lasciando solo il gas naturale come alternativa per diversificare gli approvvigionamenti energetici (**tab. 2**).

7.2.4 Diversificazione delle importazioni e cooperazione con i paesi esportatori

Date le limitate possibilità nel determinare sistemi energetici più flessibili, l'Europa occidentale non ha alternative alla ricerca di fonti esterne più sicure. Ma preso atto della sua limitata influenza sull'organizzazione dei mercati internazionali di petrolio e gas, ha optato per una diversificazione dei fornitori e per la cooperazione con alcuni di loro.

tab. 2. Evoluzione dell'offerta di energia primaria nell'Unione Europea (UE25) (European Commission, 2004)

	1990 (Mtep)	2000 (Mtep)	2030 (Mtep)	1990 (%)	2000 (%)	2030 (%)
Combustibili solidi	431	303	300	28	18	15
Combustibili liquidi	596	636	674	38	39	34
Gas naturale	259	376	628	17	23	33
Nucleare	197	238	185	13	14	9
Fonti energetiche rinnovabili	69	96	169	4	6	9
TOTALE	1.552	1.649	1.956	100	100	100

Una diversificazione riuscita benché precaria

Per ridurre la loro vulnerabilità, la maggior parte dei paesi membri ha tentato di diversificare le forniture di petrolio riducendo le importazioni dal Medio Oriente, considerate eccessivamente pesanti rispetto al totale delle importazioni. Il successo di questa politica è evidente: per l'UE, nel complesso, questa quota è scesa dal 66,6% nel 1973, al 30,9% nel 1983 e al 22,6% nel 2003. I principali beneficiari della diversificazione sono stati i paesi dell'ex Unione Sovietica e i paesi OCSE, che hanno visto balzare il proprio contributo rispettivamente dal 3,1% e 2,2% del 1973 al 25,8% e 30,4% del 2003, in particolare per effetto della rapida espansione della produzione del Mare del Nord (**tab. 3**).

Tuttavia, questo trend sta volgendo al termine. L'ubicazione delle riserve estraibili nelle prime decadi del 21° secolo implica che la capacità produttiva si sposterà verso il Golfo Persico (+77%), i paesi ex sovietici (+79%) e l'Africa (+115%), regioni ancora oggetto di conflitti e, in alcuni casi, di attacchi terroristici. Inoltre, la concentrazione della capacità produttiva in un'unica macroarea toglie valore alla diversificazione.

Questa nuova vulnerabilità non sarà attenuata dalla sostituzione del petrolio con il gas naturale, dal momento che, con l'esaurirsi delle risorse britanniche, anche il gas proverrà sempre più dall'estero. Le forniture dalla Norvegia potrebbero aumentare dai 52 Gm^3 del 2000 a 100 Gm^3 con una maggior pressione negli attuali gasdotti, ma altri fabbisogni dovranno essere soddisfatti dalle importazioni di gas provenienti da Russia, paesi dell'area caspica, Algeria, Libia, Nigeria, Egitto e di GNL (Gas Naturale Liquefatto) da Qatar ed eventualmente anche dal Venezuela. Questo più ampio ventaglio di fornitori potrà salvaguardare la sicurezza delle forniture europee solo nel caso in cui i potenziali fornitori siano in grado di esportare le quantità richieste a costi ragionevoli. Per fare questo, essi dovranno investire massicciamente dovendo mobilitare riserve più remote, spesso con alti costi (la Penisola dello Yamal e il giacimento Shtokmanovskoe nel Mare di Barents) o installare impianti di liquefazione (Arima, 2004). Il World Energy Investment Outlook (WEIO) ha stimato gli enormi investimenti necessari, che solo le grandi compagnie nazionali o multinazionali sono in grado di affrontare. Ma li affronteranno? Sarà sufficiente per i paesi produttori di gas aprirsi al resto del mondo? L'UE ritiene che molto ancora debba essere fatto e che la via da percorrere sia quella della cooperazione economica e politica.

tab. 3. Evoluzione dell'offerta di greggio (%) nell'Unione Europea (UE15) (Pauwels, 1994; IEA, 2004)

PROVENIENZA	1973	1983	2003
Medio Oriente	66,6	30,9	22,6
Iran	*13,9*	*8,4*	*6,4*
Iraq	*7,0*	*3,2*	*1,6*
Kuwait	*11,0*	*1,0*	*1,0*
Arabia Saudita	*25,6*	*13,2*	*11,3*
Altri	9,1	5,1	2,3
Africa	24,4	23,4	18,7
Paesi ex sovietici	3,1	8,7	25,8
America Latina	1,8	7,2	1,5
OCSE	2,2	29,6	30,4
Regno Unito	*0,0*	*25,3*	*7,2*
Norvegia	*0,2*	*4,3*	*19,2*
Altri	2,0	0,2	1,0
TOTALE	100,0	100,0	100,0

La cooperazione dell'Unione Europea con i suoi fornitori

L'idea di un dialogo piuttosto che di una contrapposizione con i paesi produttori non è una novità, ma le ragioni sottostanti sono cambiate. Inizialmente, diversi Stati europei hanno sperato di salvaguardare la sicurezza degli approvvigionamenti (ritenendo che le multinazionali non fossero in grado di farlo) mediante accordi diretti con i paesi produttori. La strategia è stata sufficientemente convincente per la CEE da concretizzarla nella proposta di Wilhelm Haferkamp nell'aprile del 1971, seguita dalla proposta di Henri Simonet nel giugno del 1973. Subito dopo la prima crisi petrolifera si decise, nel summit tenutosi a Copenaghen nel dicembre 1973, di avviare un dialogo con l'OPEC, mentre alcuni Stati europei avviarono contatti con paesi produttori quali l'Iran e l'Arabia Saudita. Questo duplice approccio provocò una violenta opposizione degli Stati Uniti, i quali, con l'appoggio britannico, divisero le nazioni europee convincendole, a eccezione della Francia, ad aderire all'AIE (Chatelus, 1974).

In seguito, vennero mantenuti contatti regolari, seppur informali, fra la CEE e i rappresentanti dell'OPEC, ma il desiderio dei paesi produttori di esportare prodotti petroliferi più che petrolio greggio divenne un ostacolo. La seconda crisi petrolifera ripropose l'idea di un accordo sulla stabilizzazione dei prezzi ma, come questi presero a scendere, tale ipotesi venne abbandonata (Brondel, 2003).

Dal 1990 la cooperazione con i paesi produttori di petrolio e gas naturale è tornata a essere uno degli elementi chiave dell'approccio europeo alla sicurezza energetica, ma le basi di tale cooperazione sono cambiate. A causa di un insufficiente peso politico ed economico sui mercati internazionali, l'UE deve aiutare i propri partner ad attrarre le compagnie i cui investimenti sono essenziali. Per fare ciò, i paesi produttori devono predisporre istituzioni a garanzia della trasparenza e della stabilità dei regimi regolatorio e fiscale. Oltre alla Norvegia, tre macroaree vengono prese in considerazione: la Russia e i paesi ex sovietici, i paesi del Golfo e quelli del Mediterraneo. La Norvegia è stata spinta dall'UE a sottoscrivere le disposizioni della direttiva del 1994 circa le autorizzazioni per gli idrocarburi, che ambiva a istituire un equo accesso all'esplorazione degli stessi.

L'Europa orientale

La base della cooperazione energetica europea con i paesi del blocco orientale avrebbe dovuto essere l'Energy Charter Treaty (ECT), siglato il 17 dicembre 1994 a Lisbona. Questo trattato costituiva l'evoluzione dello European Energy Charter, presentato nel giugno del 1990 dall'ex Primo Ministro olandese Rudd Lubbers. Egli aveva inteso farne «un catalizzatore per la ripresa economica nell'Europa dell'Est e in URSS» (Axelrod, 1996). L'idea iniziale fu quella di affrontare il disordine che presumibilmente sarebbe scaturito dal collasso del comunismo incoraggiando l'Europa occidentale, un importatore di energia, a trasferire capitali e tecnologie nell'ex Unione Sovietica, ricca di energia. Tuttavia, tali investimenti non erano possibili in assenza di un quadro legislativo che assicurasse alle compagnie un trattamento onesto e che abolisse le barriere nel commercio di materie prime e prodotti energetici. Le regole avrebbero quindi protetto gli investimenti stranieri da rischi politici (discriminazione, espropriazione, nazionalizzazione), rotture dei contratti, perdite dovute a guerre e da ingiustificate restrizioni nel trasferimento di capitale. La maggior parte delle disposizioni adottate dall'ECT vennero modellate sulla base di quelle presenti nel GATT (General Agreement on Tariffs and Trade), sostituito dal WTO (World Trade Organization), e in particolar modo sui principii della nazione più favorita (MFN, Most Favoured Nation). Tali disposizioni erano applicate al commercio, alle misure di investimento legate al commercio, al transito, al trasferimento di tecnologie, all'accesso ai capitali, alla promozione e protezione degli investimenti, all'ambiente e alla trasparenza. Date le difficili relazioni fra Russia e Ucraina, le garanzie di sicurezza del transito rivestivano un'importanza particolare (Commission Européenne, 1995).

Pur sottoscritto da cinquantuno paesi, l'ECT disattese le aspettative dei suoi promotori per una serie di ragioni. Innanzitutto il trattato era esteso a Stati Uniti e Canada (che non lo firmarono), Giappone, Australia e altri paesi, allontanandosi quindi dall'iniziale proposito di accrescere la cooperazione fra Europa occidentale e orientale sulla base delle rispettive complementarietà energetiche; inoltre il trattato non fu mai ratificato dalla Russia, il principale partner, la quale ritenne che un eccesso di libera impresa minacciasse alcuni aspetti della propria sovranità. In particolare, Gazprom si oppose al protocollo sul transito, che avrebbe imposto un fastidioso grado di concorrenza (Townsend, 2003).

Malgrado queste perplessità, l'ECT diede i suoi frutti sotto forma di altri accordi di cooperazione dell'UE sia con la Russia sia con le repubbliche ex sovietiche.

Quanto ai rapporti con queste ultime, il programma INOGATE (Interstate Oil and Gas Transport to Europe), istituito nel 1995, e il TRACECA (Transport Corridor Europe-Caucasus-Asia) hanno dato prova di essere utili strumenti per la salvaguardia della sicurezza energetica dell'Europa occidentale. Le informazioni tecniche, economiche e legali raccolte da INOGATE, così come gli studi di fattibilità condotti durante il programma, hanno contribuito alla riduzione dei rischi legati al consolidamento dei gasdotti tra il Kazakhstan e l'Europa centrale attraverso la Russia e l'Ucraina, tra l'Ucraina e la Bielorussia, tra i paesi baltici e la Polonia, la Slovacchia e l'Ungheria. Entrambi i programmi hanno fornito un

prezioso contributo alla progettazione dei nuovi gasdotti e al ripristino di quelli vecchi. Inoltre, ventuno paesi nella regione hanno firmato un accordo quadro volto ad armonizzare le disposizioni sulle infrastrutture di trasporto degli idrocarburi.

Con la Russia, la Commissione ha cercato di sviluppare una partnership strategica a partire dal difficile dialogo avviato al tempo dell'ECT. A questo scopo, nell'ottobre 2000 il Presidente della Commissione Romano Prodi ha tentato di ripristinare un clima di fiducia fra l'UE e la Russia con l'intento di incoraggiare le imprese europee a investire nella produzione e nel trasporto degli idrocarburi russi. L'UE ha stilato una lista di progetti prioritari, conosciuti come progetti di interesse comune, nell'ambito del programma Trans-European Energy Network (TEN-E). In cima alla lista vi è il progetto di un gasdotto transeuropeo a nord per trasportare gas dal Mare di Barents in Germania e nel Regno Unito. Ma la Commissione vorrebbe andare oltre nell'ottica di una maggiore armonizzazione tecnica e di interoperabilità fra le reti del gas russa e dell'Europa occidentale, un argomento di discussione allo European Gas Regulatory Forum di Madrid.

Il Gulf Cooperation Council (GCC)

Sul finire degli anni Ottanta, nonostante il crollo dei prezzi del greggio e la riduzione delle importazioni dal Medio Oriente, l'Europa manteneva il proprio interesse per questa regione. Ciò dipendeva essenzialmente dal forte potere d'acquisto della regione e dal ruolo svolto dal Gulf Cooperation Council (GCC), un'organizzazione regionale comprendente Arabia Saudita, Emirati Arabi Uniti, Kuwait, Qatar, Barhein e Oman. Il GCC nacque come un patto per la sicurezza, ma ha in seguito promosso anche la cooperazione economica. Nel 1989, l'UE e il GCC conclusero un accordo di cooperazione con l'intento di agevolare le relazioni commerciali e l'accesso al mercato, nonché, più in generale, rafforzare la stabilità interna della regione. Tuttavia, i risultati conseguiti non furono in linea con quelli attesi dai firmatari, dal momento che negli anni successivi non si verificò un significativo intensificarsi delle relazioni commerciali e la cooperazione fra l'UE e il GCC sulle forniture di petrolio e gas non portò a risultati concreti.

Tale cooperazione, comunque, appare ancor più critica ora che le importazioni di idrocarburi dal Medio Oriente sono destinate ad aumentare. Per l'UE, una regione politicamente stabile, economicamente prospera, aperta agli investimenti delle compagnie europee nelle fasi di esplorazione, produzione e trasporto di idrocarburi, essa darebbe un efficace contributo alla salvaguardia degli approvvigionamenti. In quest'ottica, la cooperazione europea con il GCC dovrebbe essere possibile visto il mutuo interesse di entrambe le parti a prevenire conflitti che potrebbero interrompere i flussi di petrolio e gas, minacciando la sicurezza energetica dei paesi importatori e le entrate dei paesi esportatori. Hanno anche interesse a ridurre la volatilità dei prezzi e, se possibile, a mantenere i prezzi a livelli tali da stimolare contemporaneamente il risparmio energetico, un uso razionale delle fonti fossili tradizionali e lo sviluppo di combustibili non tradizionali e di altre fonti di energia (Luciani e Neugart, 2005).

Per ottenere progressi in quest'area, molte proposte sono state avanzate. Attraverso il dialogo costante sui temi della stabilità politica e sicurezza regionale, del buon governo e della tutela dei diritti umani, l'UE e il GCC dovrebbero accelerare il negoziato sul Free Trade Agreement (FTA), parallelamente all'ingresso dell'Arabia Saudita nel WTO e al completamento dell'unione doganale del GCC. L'UE potrebbe dare un efficace contributo con la rimozione dei dazi sulle importazioni di prodotti petrolchimici e di alluminio provenienti dal GCC, in cambio di reciproche concessioni da parte del GCC. Inoltre, il dialogo fra l'UE e il GCC potrebbe incentrarsi su «il miglioramento della trasparenza del mercato petrolifero allo scopo di incrementare la capacità produttiva rispetto alla domanda effettiva, per evitare tensioni sui prezzi e sui volumi di produzione; l'istituzione di linee guida per l'accumulo e la liquidazione di scorte e di investimenti di sostegno alle infrastrutture di trasporto in modo da evitare colli di bottiglia o emergenze; lo stimolo all'integrazione verticale a monte e a valle e la negoziazione di appropriati strumenti per regolare e proteggere gli investimenti incrociati» (Luciani e Neugart, 2005).

La partnership energetica euro-mediterranea

Nel periodo 1969-71 la CEE ha mostrato i primi segni di interesse per i vicini paesi mediterranei afroasiatici. Nel 1986 un passo importante è stato compiuto a seguito dell'adesione di Spagna e Portogallo, in quanto vennero intrapresi sforzi per la promozione di una partnership economica, politica, sociale e culturale. L'accordo risultante, la Dichiarazione di Barcellona, è stato definitivamente ufficializzato il 28 novembre 1995 ed è stato adottato dai quindici paesi membri dell'UE e dai dodici partner mediterranei, dal Marocco alla Siria, con l'esclusione della Libia. La dichiarazione include tre obiettivi: la definizione di un'area comune di pace e stabilità attraverso il rafforzamento del dialogo politico e della sicurezza; la costruzione di una partnership economica e finanziaria e la graduale istituzione di una zona di libero scambio; l'avvicinamento dei popoli mediante partnership sociali, culturali e umane (Sfligiotti, 2003).

Di primo acchito, la sicurezza energetica dell'Europa non era interessata dalla definizione di tale partnership. Per l'UE, l'area euromediterranea è innanzitutto un'addizionale capacità di crescita e la possibilità di aver

maggior peso nelle trattative con i paesi del Nordamerica e dell'Asia-Pacifico. Nell'ottica dell'UE, i paesi mediterranei afroasiatici avrebbero solo vantaggi in termini di stabilità politica e sviluppo economico. Non completamente convinti, tuttavia, questi Stati ritengono che il settore energetico, principale risorsa nelle trattative con i paesi nordici, debba avere un ruolo cardine nella partnership economica e che sarebbe necessario creare un quadro appropriato per gli investimenti e le attività delle compagnie energetiche.

A circa dieci anni di distanza dalla Dichiarazione di Barcellona, la moltitudine di incontri ministeriali, i rapporti e le comunicazioni della Commissione Europea hanno dato luogo a risultati talmente esigui che alcuni analisti li considerano un fallimento totale (Bertelsmann Group for policy research/Center for applied policy research, 2000). I progressi in termini di riforma economica e di miglior governo sono così marginali che la regione non è in grado di attrarre capitali. Nel 2000, ha rappresentato meno del 5% di tutti gli investimenti stranieri diretti nelle economie emergenti; pur avendo grandi possibilità in termini di esplorazione e produzione di idrocarburi e sviluppo di nuove infrastrutture energetiche, come i gasdotti Hassi R'Mel-Spagna e Hassi R'Mel-Italia, o di nuovi terminali per il trasporto di gas liquefatto per aumentare le forniture di GNL algerino.

Le decisioni prese nel 2002-2003 per centrare gli obiettivi del programma MEDA (Mesures D'Accompagnement) e la definizione di gruppi *ad hoc* per proporre specifiche linee d'azione di politica energetica o interconnessioni energetiche saranno sufficienti per conferire un qualche successo alla partnership energetica euro-mediterranea? Alcuni analisti avanzano ancora dubbi in merito, nella convinzione che le forniture di petrolio e gas non possono essere il principale riferimento di una partnership regionale nell'attuale contesto della globalizzazione del commercio. Nemmeno l'ovvia complementarietà fra i paesi della riva nord e della riva sud del Mediterraneo o la vicinanza geografica delle due sponde (considerazioni avanzate per giustificare la partnership) possono modificare le determinanti tecniche ed economiche sottese alla formazione dei costi e dei prezzi. Anche la tesi della fiducia, favorita da una certa prossimità sociale e culturale, sembra vacillare in considerazione dei frequenti conflitti fra paesi vicini (Chatelus, 1997).

7.2.5 La liberalizzazione dei mercati e la sicurezza delle forniture

Le politiche per promuovere la cooperazione e l'apertura dei paesi produttori di petrolio e gas naturale alle compagnie europee capaci di investire in esplorazione, produzione e trasporto incrementeranno effettivamente la sicurezza energetica nella misura in cui l'Europa rimarrà un mercato attraente per le stesse compagnie. Nulla può contribuire a questo obiettivo più di un grande mercato unico, che è stato l'obiettivo dell'UE sin dall'Atto Unico Europeo del 1986. Da qui, la convinzione che un mercato efficace sia la via più economica per impostare la sicurezza energetica nel lungo periodo (Andrews-Speed, 2004). In questa prospettiva, la liberalizzazione del mercato, lo smembramento delle grandi imprese pubbliche verticalmente integrate, l'apertura delle reti commerciali alla concorrenza e la privatizzazione sono tutti fattori che contribuiscono alla sicurezza energetica poiché incrementano il numero di operatori e diversificano le reti. La flessibilità che ne deriva nelle forniture di petrolio, gas ed energia elettrica permette di garantire un rapido adattamento a qualunque interruzione che sia determinata da fattori esterni o interni. Nel caso del gas naturale, la flessibilità è ulteriormente intensificata dal crescente numero di fornitori di GNL e dall'installazione di hub commerciali (IEA, 2002).

Pur dimostrando la sua correttezza, questa visione della situazione non corrisponde ancora alla realtà. In verità, nuovi operatori si sono proposti sul mercato, ma allo stesso tempo quelli in grado di investire fuori dall'Europa sono tendenzialmente diminuiti, avendo la liberalizzazione favorito la riorganizzazione e, per suo effetto, la concentrazione dell'industria. Inoltre, le reti (in particolare quelle del gas) hanno continuato a svilupparsi, ma i progressi nell'incrementare le interconnessioni, essenziali per i trasferimenti interregionali, sono stati ridotti. Metà del gas naturale consumato nell'UE oltrepassa almeno un confine prima di giungere al consumatore finale; tuttavia, molte regioni non sono connesse a nessun'altra. La situazione è ancor peggiore per l'elettricità, con solo l'8% del totale dell'energia generata scambiato fra paesi membri, anche considerando che «la costruzione di nuove linee di trasmissione è spesso ostacolata dall'opposizione locale in punti strategici, come sui Pirenei o sulle Alpi» (European Commission, 2000).

Anche qualora questi ostacoli venissero rimossi è improbabile che il solo operare del mercato possa garantire la sicurezza delle forniture energetiche. Mercati dinamici possono essere un incentivo a investire per le compagnie, ma non vi è alcuna garanzia che questo possa portare a una maggiore flessibilità. Perché farsi carico dei costi di una nuova infrastruttura di trasporto di cui potrebbero beneficiare possibili concorrenti? Infine, le autorità devono definire con chiarezza le responsabilità dei diversi attori e assicurare che le scelte imposte dal mercato contribuiscano davvero alla sicurezza degli approvvigionamenti (Esnault e Pirovska, 2004).

7.2.6 Risultati, limiti e incertezze dell'approccio europeo

Nel corso degli ultimi cento anni, i rischi legati alle forniture di idrocarburi in Europa occidentale non sono scomparsi, ma sono mutati profondamente. Questi rischi non sono più connessi alla debolezza dell'industria petrolifera europea in contrapposizione all'onnipotente industria americana: Shell, BP, Total, Eni, Statoil e pochi altri ora competono apertamente con ExxonMobil e ChevronTexaco. Non c'è più il rischio di eventuali embarghi decisi da pochi paesi produttori, perché oggi questi Stati sono numerosi e, ancor più importante, estremamente dipendenti dalle entrate derivanti dalle esportazioni di idrocarburi. «Nessun paese rappresenta una quota significativa del mercato petrolifero, certamente non come gli Stati Uniti hanno fatto nel primo secolo di quest'industria. È improbabile che un qualunque gruppo di paesi possa far causa comune per dichiarare un embargo che possa essere ancora efficace» (Lynch, 2004).

Oggi, i rischi permangono altrove. Il rischio di interruzioni delle forniture di petrolio e di gas naturale non può essere preso alla leggera, anche considerando la vulnerabilità delle rotte delle petroliere o dei percorsi degli oleodotti ad attacchi terroristici o sabotaggi. Inoltre, vanno temute la volatilità degli approvvigionamenti e le tensioni sui prezzi. In un mercato mondiale rigido, a causa dello scarto temporale fra la realizzazione degli investimenti e l'incremento della domanda trainata dalle economie emergenti, alcuni scioperi o contestazioni locali sarebbero sufficienti per trascinare i prezzi in una spirale rialzista e privare i consumatori delle forniture a prezzi stabili e ragionevoli (De Lestrange *et al.*, 2005).

Qual è l'approccio europeo alla sicurezza in rapporto a tali rischi?

Le misure predisposte per gestire interruzioni temporanee (per pochi mesi) sono soddisfacenti, nonostante l'UE non disponga dell'autonomia per attuare tali misure e organizzare la solidarietà fra i paesi membri. La cooperazione diretta con gli altri paesi dell'AIE è certamente fondamentale, ma per quale motivo abbandonare la possibilità di agire in maniera unitaria, specialmente se gli interessi dell'UE non coincidono con quelli di Stati Uniti, Giappone o Australia? Perché non contrastare la speculazione abusiva con la minaccia di immettere sul mercato parte delle scorte in mano all'UE?

A più lungo termine e nel contesto di un autentico mercato globale petrolifero, è comprensibile il motivo per cui l'UE (diversamente dalla sua strategia post 1973) non insista più sull'indipendenza energetica. L'idea dell'autosufficienza non è tuttavia anacronistica quando si concretizza in un sistema energetico flessibile in grado di combinare la sicurezza degli approvvigionamenti, la salvaguardia dell'ambiente e la competitività economica. Questo è precisamente quanto contenuto nel Libro Verde del 2000, anche se non così fortemente sostenuto tanto da essere convincente. I margini di manovra che il Libro Verde trova troppo limitati potrebbero essere ampliati attraverso:

- il controllo della domanda energetica con una più ambiziosa politica per i trasporti rispetto a quella contenuta nel Libro Bianco del 2001 (entro il 2050 il settore dei trasporti determinerà il 60% dei consumi di petrolio se le modalità di consumo energetico resteranno immutate);
- la diversificazione delle forniture, affiancando l'energia nucleare e il carbone pulito al gas naturale e alle fonti rinnovabili.

Nei limiti delle azioni internazionali dell'UE finalizzate a incrementare la propria sicurezza energetica, i funzionari della Commissione hanno chiaramente compreso che, malgrado la sua efficienza, il mercato da solo non sarebbe in grado di garantire le forniture di petrolio e gas, entrambe soggette a mutevoli tensioni geopolitiche. I paesi produttori non sono gli unici presenti nell'arena geopolitica, a essi si sono aggiunti i paesi di transito degli idrocarburi, che avranno un peso crescente nei prossimi decenni. Strategie riguardanti la movimentazione di petrolio e gas sono quindi necessarie, non solo in relazione a quei paesi vincolati dal fatto di essere praticamente senza sbocchi sul mare (per es., Iraq e paesi dell'area caspica), ma anche a quelli attraverso i quali queste commodities sono costrette a transitare (per es., Ucraina e Turchia). L'UE ha quindi preso una saggia decisione escogitando programmi di cooperazione adeguati a ciascuna delle regioni che potrebbero contribuire alla sicurezza dei suoi approvvigionamenti (Chatelus, 1997). Purtroppo, alle intenzioni non sono sempre seguiti i fatti. L'ECT ha deviato dai propri intenti aprendosi a Nordamerica e Giappone. In Medio Oriente, la cooperazione dell'UE con il GCC non ha portato la strategia europea a trattare con l'onnipotenza diplomatica e militare statunitense. Né è stato più efficace il dialogo euromediterraneo. Tuttavia, miglioramenti potrebbero essere possibili se una crescente quantità di idrocarburi venisse scambiata in euro e se l'UE si impegnasse in modo più deciso a finanziare importanti infrastrutture di trasporto.

Non vi è nulla di misterioso nello scarso potere dell'UE. Benché il settore energetico fosse alla base del progetto di integrazione europeo (CECA ed EURATOM), non ne è mai stato la forza trainante. Il Libro Verde deplora il fatto che «l'UE manca di mezzi di negoziazione e pressione e soffre attualmente di un'assenza di competenze e coesione comunitaria nel settore energetico [...]. Finché l'UE non disporrà di strumenti che le permettano di ridurre la pressione esercitata dal mercato internazionale, questa situazione rimarrà un tallone di Achille dell'economia europea e le sue possibilità di esercitare un'influenza adeguata nel dialogo a livello mondiale resteranno ridotte» (European Commission, 2000).

Bibliografia generale

Axelrod R.S. (1996) *The European energy charter treaty*, «Energy Policy», 24, 497-505.

Chatelus M. (2002) *Oil security and relations between the Gulf Countries and the EU*, in: Chatelus M. *et al.*, *EU-GCC co-operation in the field of energy*, San Domenico di Fiesole (Firenze, Italy), Robert Schuman Centre for advanced studies, European University Institute, 5-21.

Commission Européenne (1995) *Pour une politique énergétique de l'Union Européenne. Livre vert de la Commission Européenne*, Luxembourg, Office des publications officielles des Communautés Européennes.

European Commission (2003) *World energy, technology and climate policy outlook. WETO 2030*, EUR 20366.

Fisk D. (2004) *Transport energy security. The unseen risk?*, Fondazione Eni Enrico Mattei, Note di Lavoro 118.04.

Guibal J.-C. (1992) *La Charte européenne de l'énergie: une initiative politique et juridique à étapes pour faciliter les transactions énergétiques en Europe de l'Est*, «Revue de l'Énergie», 436, 7-13.

IEA (International Energy Agency) (2003) *World energy investment outlook 2002*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Luciani G. (2002) *Co-operation with the Gulf and diversification of EU gas supplies*, in: Chatelus M. *et al.*, *EU-GCC co-operation in the field of energy*, San Domenico di Fiesole (Firenze, Italy), Robert Schuman Centre for advanced studies, European University Institute, 23-36.

Bibliografia citata

Andrews-Speed P. (2004) *A European approach to energy security*, in: Godement F. *et al.* (editors) *Asia and Europe. Cooperating for energy security*, Paris, Institut français de relations internationales.

Arima J. (2004) *Energy security in Europe. Outlook, challenges and policies*, in: Godement F. *et al.* (editors) *Asia and Europe. Cooperating for energy security*, Paris, Institut français de relations internationales.

Bertelsmann Group for policy research/Center for applied policy research (2000) *Reshaping European policy in the Middle East and North Africa. The VI Kronberg talks organized by the Bertelsmann Foundation*, München, 26-28 October.

Brondel G. (2003) *L'Europe a 50 ans. Chronique d'une histoire vécue. Politique énergétique. Perspectives pour demain*, Bourg en Bresse, Musnier-Gilbert.

Chatelus M. (1974) *Stratégies pour le Moyen Orient*, Paris, Calmann-Lévy.

Chatelus M. (1997) *L'énergie dans la construction d'un espace euro-méditerranéen: quelques observations critiques sur son rôle dans un partenariat régional*, «Revue de l'Énergie», 484, 44-53.

Clô A. (2000) *Economia e politica del petrolio*, Bologna, Compositori.

Clô A. (2004) *La nuova crisi petrolifera. Quale chiave di lettura?*, «Energia», 25, 12-27.

Commission Européenne - Direction Générale de l'Énergie (DG XVII) (1995) *Le premier traité de la charte européenne de l'énergie. De nouvelles perspectives d'investissement*, Luxembourg, Office des publications officielles des Communautés Européennes.

Costantini V., Gracceva F. (2004a) *Social cost of energy disruptions*, Fondazione Eni Enrico Mattei, Note di Lavoro 116.04.

Costantini V., Gracceva F. (2004b) *Oil security. Short and long-term policies*, Fondazione Eni Enrico Mattei, Note di Lavoro 115.04.

Criqui P., Kousnetzoff N. (1987) *Énergie 1995: après les chocs*, Paris, Economica.

Darmstadter J. *et al.* (1971) *Energy in the world economy. A statistical review of trends in output, trade and consumption since 1925*, Baltimore (MD), The Johns Hopkins University Press.

De Lestrange C. *et al.* (2005) *Géopolitique du pétrole*, Paris, Technip.

Enerdata (2003) *Energy statistical yearbook*.

Esnault B., Pirovska M. (2004) *Les enjeux de la restructuration des marchés gaziers dans les pays voisins de l'Union Européenne*, «Revue de l'Énergie», 558, 393-397.

European Commission (1974) *Towards a new energy policy strategy for the European Community*, Communication and proposals from the Commission to the Council, EU Document Com (74) 550 final/2.

European Commission (2000) *Green Paper. Towards a European strategy for the security of energy supply*, Legislation COM (2000) 769.

European Commission (2004) *European energy and transport. Scenarios on key drivers*, Luxembourg, Office for official publications of the European Communities.

Hueper P. (2004) *Lessons learned. Book preview: energy security*, «Petroleum Economist», 1 June, 4-6.

IEA (International Energy Agency) (2002) *Flexibility in natural gas supply and demand*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2004) *Oil information 2003*, Paris, Organization of Economic Cooperation and Development.

Laponche B. *et al.* (2001) *La sécurité énergétique*, Étude pour le Commissariat Général du Plan, Paris, International Conseil Énergie.

Luciani G. (2004) *Security of supply for natural gas markets. What is it and what is it not?*, Fondazione Eni Enrico Mattei, Note di Lavoro 119.04.

Luciani G., Neugart F. (editors) (2005) *The EU and the GCC. A new partnership*, Gütersloh (Germany), Bertelsmann Stiftung.

Lynch M.C. (2004) *Oil supply security 2004: does the song remain the same?*, International Research Center for Energy and Economic Development, Occasional Paper 38.

Malvestiti P. (1961) *Les sources d'énergie et les révolutions industrielles*, Luxembourg, Service des publications des Communautés Européennes.

Mitchell B.R. (1978) *European historical statistics 1750-1970*, London, Macmillan.

Noël P. (1999a) *Économie politique de la dépendance pétrolière américaine, 1973-1997*, «Revue de l'Énergie», 504, 92-100.

Noël P. (1999b) *Indépendance énergétique versus marché mondial*, «Revue de l'Énergie», 509, 606-614.

Pauwels J.P. (1994) *Géopolitique de l'approvisionnement énergétique de l'Union Européenne au XXIème siècle*, Bruxelles, Bruyant, 2v.

Prodi R., Clô A. (1975) *Europe*, «Daedalus», 104, 91-112.

Sfligiotti G.M. (2003) *Recent developments in the Euro-mediterranean energy partnership*, «Medénergie», 8, 7-9.

Townsend D. (2003) *East to West*, «Petroleum Economist», April 2003.

Willenborg R. *et al.* (2004) *Europe's oil defences: an analysis of Europe's oil supply vulnerability and its emergency oil stockholding systems*, «The Journal of Energy Literature», 10, 3-49.

Jean-Marie Martin-Amouroux

Université Pierre-Mendès-France
Grenoble, Francia

8.1

La geopolitica dei paesi esportatori di petrolio e gas

La geopolitica dei paesi esportatori di petrolio e gas è sostanzialmente collegata ai flussi monetari che derivano dalla produzione e dal commercio di queste risorse naturali. La ricchezza è ripartita fra tutti gli attori dell'industria: governi nazionali, agenzie di Stato, partiti politici, compagnie pubbliche e imprese private nazionali o internazionali. Parte di essa viene trasferita ai cittadini sotto forma di spesa pubblica (servizi scolastici o sanitari, costruzione di infrastrutture, sovvenzioni alle tariffe sociali per il trasporto, erogazione di acqua ed energia).

In questo contesto, assumono importanza tre differenti questioni. Innanzitutto, l'ammontare di denaro prodotto ogni anno e la sua variazione nel corso del tempo; in secondo luogo, la redistribuzione di questo denaro e il suo impatto sulle economie locali, frequentemente associato alla cosiddetta 'maledizione del petrolio'; infine, la terza questione riguarda i sistemi di governo e il funzionamento delle istituzioni politiche. La geopolitica dei paesi esportatori di petrolio e gas rappresenta il punto di convergenza delle condizioni economiche di base di queste due fonti energetiche e delle dinamiche politiche di ciascun paese. Inoltre, ogni Stato deve definire la sua posizione all'interno della geopolitica internazionale del petrolio e del gas (**tab. 1**).

8.1.1 Ricavi generati da petrolio e gas

Per gli Stati che esportano energia, i proventi che derivano da petrolio e gas rappresentano, nella maggior parte dei casi, una quota significativa del Prodotto Interno Lordo (PIL) e anche degli introiti fiscali. Per 11 dei 20 paesi esaminati, le entrate provenienti dalle esportazioni costituiscono più del 17% del PIL e più del 58% delle risorse dei bilanci statali (**tab. 2**). Con un siffatto grado di dipendenza, non meraviglia che la variazione di queste entrate nel corso del tempo possa svolgere un ruolo chiave nel chiarire lo sviluppo economico e politico di questi paesi. In particolare, due elementi sono direttamente correlati alla dinamica di sviluppo di ciascuno di essi: il prezzo del petrolio (e del gas) e il volume delle esportazioni.

Il livello del prezzo del petrolio e le sue variazioni rappresentano un fattore esogeno per la maggior parte degli Stati, nonostante essi possano, in alcuni casi, esercitare una qualche influenza tramite l'Organizzazione dei paesi esportatori di petrolio (OPEC, Organization of Petroleum Exporting Countries). Il più delle volte, il prezzo mondiale è molto più alto del costo medio di produzione, stimato intorno ai 7 dollari/bbl. Ogni paese ricava la propria rendita petrolifera sulla base della differenza tra il prezzo mondiale e il costo interno. Nel caso del gas naturale, il volume della rendita è meno importante di quanto non lo sia per il petrolio (su basi energetiche equivalenti), perché il costo di trasporto del gas è molto più alto (dalle 7 alle 10 volte maggiore). Inoltre, a livello di consumatore finale, il gas compete con numerosi sostituti energetici, mentre molti prodotti petroliferi vantano una situazione di monopolio. Per i governi, la difficoltà di gestire le rendite generate da petrolio e gas deriva dalla volatilità delle quotazioni; inoltre, poiché si tratta di *commodities* il cui prezzo è espresso in dollari, esse potrebbero erodere il potere di acquisto di un paese esportatore che acquista all'estero utilizzando valute alternative alla moneta statunitense quando il dollaro è debole. È quello che si è verificato nel biennio 2004-05, quando il dollaro era più debole rispetto all'euro. Le entrate future non sono prevedibili ed elevati introiti potrebbero incoraggiare investimenti rischiosi.

Il volume delle esportazioni non è un elemento così esogeno quanto il livello del prezzo; in realtà, esso dipende da molti fattori, sia discrezionali sia non discrezionali. In primo luogo, esso è subordinato alla capacità produttiva esistente e al ritmo di produzione deciso dal governo

tab. 1. Riserve e produzione di petrolio e gas nel 2003 (BP, 2004)

Paesi	Riserve di petrolio		Produzione di petrolio		Riserve di gas		Produzione di gas	
	10^9 bbl	% sul totale mondiale	10^3 bbl/d	% sul totale mondiale	10^{12} m^3	% sul totale mondiale	10^9 m^3	% sul totale modiale
Medio Oriente ed Estremo Oriente								
Iran	130,7	11	3.852,0	5	26,7	15,2	79,0	3,0
Iraq	115,0	10	1.344,0	2	3,1	1,8	–	0,0
Kuwait	96,5	8	2.238,0	3	1,6	0,9	8,3	0,3
Arabia Saudita	262,7	23	9.817,0	13	6,7	3,8	61,0	2,3
Emirati Arabi Uniti	97,8	9	2.520,0	3	6,1	3,4	44,4	1,7
Brunei	1,1	0,1	214,0	0,3	0,4	0,2	12,4	0,5
Indonesia	4,4	0,4	1.179,0	2	2,6	1,5	72,6	2,8
Malaysia	4,0	0,3	875,0	1	2,4	1,4	53,4	2,0
Africa								
Algeria	11,3	1	1.857,0	2	4,5	2,6	82,8	3,2
Egitto	3,6	0,3	750,0	1	1,8	1,0	25,0	1,0
Libia	36,0	3	1.488,0	2	1,3	0,7	6,4	0,2
Angola	–	–	885,0	1	–	–	–	–
Ciad	–	–	40,0	0,1	–	–	–	–
Guinea Equatoriale	8,3	1	249,0	0,3	–	–	–	–
Nigeria	34,3	3	2.185,0	3	5,0	2,8	19,2	0,7
America Latina								
Brasile	10,6	1	1.552,0	2	0,3	0,1	10,1	0,4
Bolivia	–	–	–	–	0,8	0,5	5,2	0,2
Colombia	1,5	0,1	564,0	1	0,1	0,1	6,1	0,2
Messico	16,0	1	3.789,0	5	0,4	0,2	36,4	1,4
Venezuela	78,0	7	2.987,0	4	4,2	2,4	29,4	1,1
Totale paesi esaminati	**911,8**	**79**	**38.385,0**	**50**	**67,8**	**38,5**	**551,7**	**21,1**
Mondo	**1.147,7**	**100**	**76.777,0**	**100**	**175,8**	**100**	**2.618,5**	**100**

e/o dalle imprese petrolifere, a volte sotto il vincolo delle quote stabilite dall'OPEC. Solo una parte della produzione effettiva viene esportata; il resto viene destinato al consumo interno. Pertanto, in alcuni paesi, una rapida crescita della domanda interna, sostenuta dall'incremento demografico, può portare a un declino problematico dei volumi esportati di petrolio e gas e, quindi, delle entrate da essi derivanti (come è accaduto in Indonesia a partire dagli anni Novanta). Queste dinamiche evidenziano l'importanza di precisare una politica nazionale per le risorse naturali, che rappresenta il secondo fattore che influenza il livello dei volumi esportati.

Lo sfruttamento delle riserve provate di petrolio e di gas e il sostegno alle attività d'esplorazione sono questioni di politica economica pura. Alcuni paesi intendono mantenere come priorità nazionale lo sfruttamento di queste due risorse naturali, privilegiando un orientamento nazionalistico finalizzato a indirizzare i relativi investimenti verso le proprie compagnie di Stato. Altri paesi possono concedere condizioni di entrata più o meno libere agli investitori internazionali. In America Latina, per es., c'è un permanente dibattito politico riguardo al ruolo che deve essere assegnato agli investitori internazionali e all'ammontare di denaro che le compagnie statali devono investire nel settore petrolifero. Generalmente, le riserve di gas sono molto più accessibili per gli investitori internazionali rispetto a quelle petrolifere, perché la consegna del gas ai mercati è più complessa e la rendita che se ne ricava è più bassa.

Nonostante queste differenze, la risoluzione della questione dell'apertura politica agli investitori internazionali resta un elemento cruciale per l'equilibrio dei mercati energetici. La quantità delle risorse in gioco è immensa e una gran parte di esse è localizzata in aree politicamente instabili: per es., circa il 60% delle risorse mondiali di petrolio e il 40% di quelle di gas sono concentrate in Medio Oriente. Il problema è convertire le risorse esistenti in produzione, e questo significa che

tab. 2. Ricavi generati da petrolio e gas (World Bank, 2004; IMF, 2004)

Paesi	Popolazione totale 2003	PIL pro capite 2003	Ricavi medi annui da idrocarburi 2000-03		Esportazioni medie annue di idrocarburi 2000-03	
	milioni	dollari 2000	% sul totale delle entrate fiscali	% sul PIL	% sul totale delle esportazioni	% sul PIL
Medio Oriente ed Estremo Oriente						
Iran	66,4	1.715,2	59,3	16,8	82,0	19,9
Iraq	24,7	–	58,4	93,1	n.d.	n.d.
Kuwait	2,4	16.737,7	68,4	47,6	91,9	45,9
Arabia Saudita	22,5	9.037,9	81,6	27,4	89,2	35,2
Emirati Arabi Uniti	4,0	19.717,5*	76,1	32,4	49,1	35,1
Brunei	0,4	–	85,8	52,7	88,2	80
Indonesia	214,7	781,3	31,3	6,1	22,6	8,1
Malaysia	24,8	4.011,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Africa						
Algeria	31,8	1.915,5	69,9	25,8	97,1	35,5
Egitto	67,6	1.622,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Libia	–	–	72,5	36,1	97	36,6
Angola	13,5	814,3	80,9	33,9	90,3	67,9
Ciad	8,6	217,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Guinea Equatoriale	7,9	430,7	84	21,6	93,4	89
Nigeria	136,5	357,4	77,2	32,6	95,8	43,8
America Latina						
Brasile	176,6	3.510,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bolivia	8,8	1.017,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Colombia	44,6	2.017,0	9	2,7	27,8	44,6
Messico	102,3	5.792,0	32,2	7	14,9	2,5
Venezuela	25,7	4.009,0	52,7	14,3	79,9	21,3

* Dati 2002.

occorrono ingenti investimenti. Molti paesi ricchi di queste risorse sono convinti di poter sostenere in maniera autonoma l'onere finanziario e tecnico degli investimenti necessari. Nonostante questo possa essere accettabile, la chiusura agli investitori internazionali potrebbe anche rallentare il ritmo degli investimenti e aumentare la probabilità di una carenza d'offerta. A questo proposito, è illuminante confrontare i flussi degli investimenti diretti esteri nelle diverse aree geografiche. L'area più chiusa è il Medio Oriente.

L'utilizzo dei ricavi generati da petrolio e gas

La maggior parte dei grandi paesi esportatori di petrolio e gas viene spesso danneggiata dalla cosiddetta 'maledizione delle risorse naturali'. Questa espressione riflette l'idea che la struttura economica dei paesi ricchi di risorse naturali è condizionata negativamente dagli effetti perversi dei cospicui proventi delle esportazioni. È stato il caso dei Paesi Bassi negli anni Sessanta, colpiti dalla 'malattia olandese': il settore manifatturiero nazionale risentì pesantemente della rapida espansione delle esportazioni di gas naturale. Recenti studi empirici mostrano che per un ventennio, 1970-90, le economie ricche di risorse naturali hanno fatto registrare rendimenti negativi e nessuna ha avuto una rapida crescita (Sachs e Warner, 2001). Anche prendendo in considerazione variabili climatiche e geografiche, l'evidenza della maledizione rimane. Tra i grandi paesi esportatori, la Malaysia è la sola che sia riuscita a sfuggirvi.

Non esiste una teoria universalmente accettata capace di spiegare questo fenomeno, ma i fatti sono evidenti e sono numerosi gli indicatori che ne dimostrano la consistenza: la struttura della bilancia commerciale, quella del bilancio statale e gli indicatori sociali. La prima dimostra che le vendite di petrolio e gas rappresentano un'alta percentuale delle entrate provenienti dalle esportazioni, il che significa che i paesi colpiti dal fenomeno non sono in grado di esportare null'altro che idrocarburi. Gli altri settori economici (agricoltura, industria, servizi) sono sfavorevolmente condizionati dalla ricchezza

generata dal petrolio e dal gas, la quale fa gonfiare i prezzi interni e impedisce le esportazioni di qualsiasi altro prodotto (**fig. 1**).

I bilanci dello Stato sono condizionati da spese improduttive, sostenute da amministrazioni statali sovradimensionate. Gli investimenti in grandi infrastrutture, così come quelli finalizzati a garantire la sicurezza militare, sono molto elevati. Si realizzano investimenti significativi senza considerare i costi operativi e di manutenzione successivi alla spesa iniziale; inoltre, i bilanci statali devono soddisfare la domanda sociale. Al fine di mantenere la pace sociale, una parte dei ricavi generati da petrolio e gas viene spesso ridistribuita, segnatamente tramite sussidi ai prezzi del gas naturale, dei carburanti, dell'elettricità e del butano. Gli introiti petroliferi diventano, in questo modo, sostituti della legittimità democratica: riducendo la dipendenza pubblica dalle entrate fiscali, essi rafforzano il potere delle classi dominanti; sfortunatamente, spesso amplificano il divario tra le classi, il che può portare a incoraggiare rivolte e colpi di Stato.

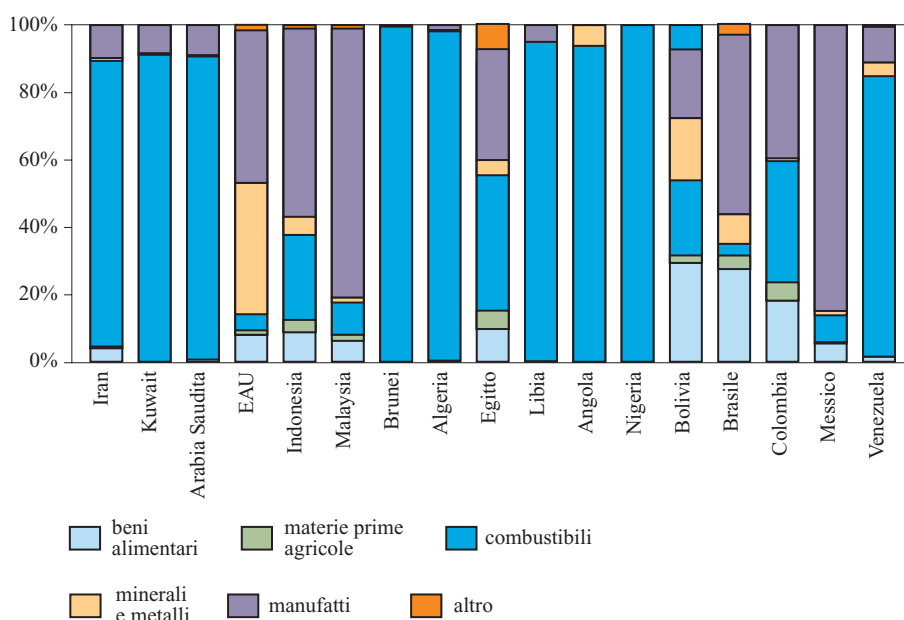
In molti paesi c'è una lotta permanente tra governo e compagnie controllate dallo Stato operanti nelle industrie del petrolio e del gas, per la spartizione delle entrate derivanti da queste due risorse naturali. Generalmente, alle imprese statali è imposta la cessione dei ricavi petroliferi al governo, ma esse premono anche per investire nel proprio settore, tanto sul territorio nazionale quanto all'estero. Dall'altro lato, i governi fronteggiano pressioni sociali e politiche e si propongono di ottenere flussi di cassa più elevati per incrementare la spesa sociale.

Infine, gli indicatori sociali dei grandi paesi esportatori di petrolio e gas in materia di istruzione, nutrizione e salute sono generalmente piuttosto deboli. Non riflettono un reale processo di sviluppo economico e sociale (**tab. 3**).

Sistema di governo

Il sistema di governo è una delle principali componenti della geopolitica. Nei paesi esportatori di petrolio e gas questa variabile assume due principali dimensioni: il sistema di governo interno, che riguarda il funzionamento istituzionale del paese, e il sistema di governo esterno, che concerne principalmente le relazioni con gli Stati confinanti e anche con gli altri Stati. La qualità del sistema di governo interno può essere misurata attraverso un certo numero di indicatori, che attengono alla democrazia, alla libertà economica, ai diritti civili, alla qualità dell'assetto istituzionale e legale. In genere, questi indicatori sono piuttosto deboli nei paesi esportatori di petrolio e gas.

Vi sono poi le questioni dei conflitti interni e della portata della corruzione. La maggior parte dei paesi esportatori di idrocarburi presenta problemi in termini di conflitti etnici o regionali che, in diversi casi, sono collegati alle rendite petrolifere, le quali spesso esasperano le disuguaglianze regionali e accentuano il divario tra chi accede agli introiti petroliferi e chi no. Un certo numero di conflitti reali o potenziali in Africa, nel Medio Oriente, nell'Est asiatico o in America Latina dipende dalla localizzazione dei pozzi petroliferi e dei giacimenti di gas. Oltre ai conflitti regionali, ha assunto

fig. 1. Struttura delle esportazioni secondo le principali categorie di prodotti (UNCTAD, 2003).

Anno di riferimento dei dati: Algeria, Nigeria 2000; Egitto, Bolivia, Brasile, Colombia, Messico, Venezuela, Iran, Arabia Saudita, Indonesia e Malaysia 2001; Libia, Emirati Arabi Uniti, Brunei, Angola 1990; Kuwait 1999.

tab. 3. Indicatori di sviluppo (UNDP, 2004)

Paesi	Posizionamento in base all'Indice di Sviluppo Umano (ISU)	ISU[1] 2002	Speranza di vita alla nascita (anni) 2002	Indice di speranza di vita alla nascita[2]	Tasso di alfabetizzazione adulta	Rapporto lordo di iscrizione congiunta ai livelli di istruzione primaria, secondaria e terziaria (%)[3]	Indice di istruzione[2]	PIL pro capite (dollari 2002-a parità di potere di acquisto PPA)	Indice del PIL pro capite[2]	Posizionamento in base al PIL pro capite (dollari PPA) meno il posizionamento in base all'ISU[4]
Elevato sviluppo umano										
Brunei	33	0,867	76,2	0,85	93,9	73	0,87	19.210	0,88	−5
Kuwait	44	0,838	76,5	0,86	82,9	76	0,81	16.240	0,85	−6
EAU	49	0,824	74,6	0,83	77,3	68	0,74	22.420	0,9	−26
Messico	53	0,802	73,3	0,81	90,5	74	0,85	8.970	0,75	5
Medio sviluppo umano										
Libia	58	0,794	72,6	0,79	81,7	97	0,87	7.570	0,72	6
Malaysia	59	0,793	73,0	0,8	88,7	70	0,83	9.120	0,75	−2
Venezuela	68	0,778	73,6	0,81	93,1	71	0,86	5.380	0,67	21
Brasile	72	0,775	68,0	0,72	86,4	92	0,88	7.770	0,73	−9
Colombia	73	0,773	72,1	0,78	92,1	68	0,84	6.370	0,69	4
Arabia Saudita	77	0,768	72,1	0,79	77,9	57	0,71	12.650	0,81	−33
Iran	101	0,732	70,1	0,75	77,1	69	0,74	6.690	0,7	−31
Algeria	108	0,704	69,5	0,74	68,9	70	0,69	5.760	0,68	−25
Indonesia	111	0,692	66,6	0,69	87,9	65	0,8	3.230	0,58	2
Bolivia	114	0,681	63,7	0,64	86,7	86	0,86	2.460	0,53	6
Egitto	120	0,653	68,6	0,73	55,6	76	0,62	3.810	0,61	−12
Basso sviluppo umano										
Nigeria	151	0,466	51,6	0,44	66,8	45	0,59	860	0,36	15
Guinea Eq.	160	0,425	48,9	0,4	41,0	29	0,37	2.100	0,51	−30
Angola	166	0,381	40,1	0,25	42,0	30	0,38	2.130	0,51	−38
Ciad	167	0,379	44,7	0,33	45,8	35	0,42	1.020	0,39	−8

[1] L'ISU è la media aritmetica dell'indice di speranza di vita alla nascita, dell'indice di istruzione e dell'indice del PIL pro capite.
[2] L'indice per ciascun paese è compreso tra 0 e 1, dove 0 corrisponde al valore più basso osservato e 1 a quello più alto, e viene calcolato nel seguente modo:

$$\frac{\text{(valore osservato nel paese} - \text{valore minimo osservato)}}{\text{(valore massimo osservato} - \text{valore minimo osservato)}}$$

[3] Il rapporto percentuale tra il numero degli studenti iscritti, indipendentemente dalla loro età, a un dato livello di istruzione e la popolazione in età corrispondente a quel livello di istruzione. Il rapporto può essere superiore a 100 in conseguenza sia dei ripetenti sia di iscrizioni in età superiore o inferiore rispetto all'età corrispondente a quel livello di istruzione.
[4] Un valore positivo indica che il posizionamento in base all'ISU è migliore rispetto a quello risultante dal PIL pro capite (dollari PPA), un valore negativo indica il contrario.

un'importanza crescente la problematica del terrorismo interno e internazionale divenuto, in alcune aree, una vera e propria minaccia per il funzionamento delle attività di sfruttamento e produzione delle risorse e capace di esercitare un grande impatto sulle spese di sicurezza degli impianti.

Nei paesi in via di sviluppo, la corruzione è una costante delle attività legate al settore petrolifero e a quello del gas. Una parte significativa delle rendite derivanti dal petrolio viene distolta dai flussi ufficiali e spesso confluisce direttamente nelle tasche di individui o gruppi in posizione di potere. In questo contesto, la maggiore trasparenza degli Stati che aderiscono all'Extractive Industries Trasparency Initiative (EITI) potrebbe migliorare la situazione e stimolare gli investimenti diretti esteri.

Quanto al sistema di governo esterno, le relazioni tra paesi confinanti sono importanti per la stabilità del mercato. I problemi riguardano spesso la sovranità contestata su determinate regioni onshore e offshore, l'accesso alle risorse, la produzione di risorse condivise, nonché il transito dell'energia. Con riferimento a quest'ultimo aspetto, la Carta europea dell'energia rappresenta un importante passaggio per incrementare le opportunità di transito. Si tratta di un accordo internazionale che conferisce una struttura legale e istituzionale alle condizioni di transito. Il passaggio dei combustibili crea

interdipendenze tra i paesi e una loro adeguata gestione è quindi un elemento di stabilità.

Infine, ogni Stato esportatore di petrolio e di gas deve trovare la sua posizione all'interno del grande gioco della geopolitica mondiale di queste fonti energetiche. I principali importatori (Stati Uniti, Europa occidentale, Cina e Giappone) desiderano rendere sicuro il loro rifornimento energetico e costruire relazioni preferenziali con i paesi esportatori. Gli Stati Uniti hanno stabilito con l'Arabia Saudita prolungate e difficoltose relazioni, ma hanno bisogno di diversificare le loro aree di approvvigionamento, orientandosi verso l'Africa, l'America Latina e la Russia. Una delle grandi priorità della politica estera statunitense è assicurarsi l'accesso al petrolio del Medio Oriente. Gli Stati Uniti, l'Unione Europea, la Cina e il Giappone formano un gruppo di forti concorrenti che competono per guadagnarsi l'accesso alle risorse. La realtà dei mercati mondiali del petrolio e del gas è costituita da una combinazione di globalizzazione e rinnovato nazionalismo. I meccanismi di mercato vengono integrati dalle interferenze politiche. Il quadro internazionale del petrolio e del gas è molto complesso e dà adito a negoziazioni e compromessi.

8.1.2 Medio Oriente ed Estremo Oriente

Da quando il petrolio è stato scoperto, all'inizio del 20° secolo, il Medio Oriente[1] ha acquisito un'importanza strategica per le superpotenze internazionali. Si stima che le riserve petrolifere accertate in questa regione siano 702,7 miliardi di barili, vale a dire il 61% di quelle mondiali, per una popolazione di 59 milioni di persone (1% del totale mondiale). Il contributo dell'area alla produzione mondiale di energia è pari al 26% per il petrolio e al 7% per il gas (2003). L'accesso a queste risorse a buon mercato rimane un elemento vitale per il funzionamento dell'economia del pianeta. Nonostante gli sforzi di diversificazione geografica, la dipendenza dal petrolio del Medio Oriente è ancora grande e dovrebbe continuare a crescere. I ricchi paesi arabi esportatori di petrolio e gas, che appartengono al Consiglio di cooperazione del Golfo (GCC, Gulf Cooperation Council),[2] restano i principali fornitori di greggio.

I paesi esportatori del Medio Oriente possono essere divisi in due categorie. Da un lato, le monarchie del Golfo ricche di petrolio (Kuwait ed Emirati Arabi Uniti), caratterizzate da popolazione ridotta e abbondanti risorse naturali; dall'altro lato, i paesi molto popolati e con rendite petrolifere più strettamente correlate al contesto internazionale (Iran, Iraq e, in minor misura, Siria).

In mezzo a questi due gruppi si trova un paese chiave, l'Arabia Saudita, con un'enorme dotazione di risorse, ma anche con una numerosa popolazione in rapida crescita. Con circa 22 milioni di abitanti, l'Arabia Saudita detiene la più grande quantità di riserve petrolifere accertate al mondo. La dimensione dei giacimenti e la loro flessibilità hanno consentito al Regno saudita di svolgere, per diversi anni, l'importante ruolo di regolatore del mercato (*swing producer*), facendo variare la sua produzione tra gli 8 e i 10 Mbbl/d. Nel 2003, per es., l'Arabia Saudita, con l'ausilio del Kuwait e degli Emirati Arabi Uniti, è stata in grado di compensare i 'barili persi' a seguito della crisi politica in Venezuela, delle rivolte sociali in Nigeria e della guerra in Iraq.

La dotazione di idrocarburi dei paesi dell'Estremo Oriente (Sultanato del Brunei, Malaysia e Indonesia) è molto più modesta; nonostante le loro rendite siano più limitate, è comunque molto utile e significativo stabilire un confronto fra gli Stati esportatori del Medio Oriente e quelli dell'Estremo Oriente, poiché questi ultimi hanno sperimentato politiche diverse nella gestione della ricchezza petrolifera, in modo da sfuggire alla maledizione del petrolio.

Entrate derivanti dall'esportazione di petrolio e gas

Nella tab. 2 sono indicate le entrate petrolifere dei paesi mediorientali esaminati, riferite al periodo 1999-2003. Risulta evidente l'alta volatilità e l'elevata variazione di questi introiti. Nonostante i numerosi sforzi di diversificazione, i paesi del Medio Oriente restano estremamente dipendenti dai ricavi generati da petrolio e gas: tra il 2000 e il 2003, circa il 78% delle entrate complessive derivanti dalle esportazioni proveniva dall'export di questi idrocarburi, così come il 69% degli introiti fiscali. Le esportazioni di petrolio e gas sono anche la principale fonte dei flussi finanziari in entrata connessi a scambi con l'estero. Per es., il 75% del bilancio dell'Arabia Saudita è costituito dalle entrate petrolifere. Il più importante fattore di crescita rimane, pertanto, il prezzo del petrolio: è da esso che dipende principalmente il pareggio del bilancio corrente. Un aumento del 10% della quotazione del petrolio genera un incremento pari al 14% del PIL saudita (ESMAP, 2005). Il livello dei prezzi che consente all'Arabia Saudita di equilibrare il bilancio statale è stimato intorno ai 30 dollari/bbl.

Durante il boom petrolifero degli anni Settanta, tutti i paesi produttori, specialmente quelli del Medio Oriente, beneficiarono di un flusso di rendite eccezionalmente elevato. Essi si sono trasformati in economie redditiere, ovvero «paesi che ricevono con regolarità quantità

[1] Secondo la definizione della Banca Mondiale, il Medio Oriente comprende Iran, Iraq, Kuwait, Oman, Qatar, Arabia Saudita, Siria, Emirati Arabi Uniti e Yemen. In questo lavoro, i paesi esaminati del Medio Oriente sono Arabia Saudita, Iran, Iraq, Emirati Arabi Uniti e Kuwait.

[2] Il GCC comprende Bahrain, Kuwait, Oman, Qatar, Arabia Saudita ed Emirati Arabi Uniti.

consistenti di rendite economiche esterne da individui, imprese o governi stranieri» (Mahdavy, 1970). Il sistema delle rendite ha raggiunto attualmente i propri limiti. Le entrate dipendono dal prezzo del petrolio, che resta un elemento esogeno; in questo modo, le economie del Medio Oriente sono fortemente vulnerabili agli shock dei prezzi e ai tassi di cambio.

Quanto ai paesi dell'Estremo Oriente, la loro dipendenza dal petrolio è diminuita significativamente a partire dagli anni Settanta. Le realtà economiche di Malaysia e Indonesia sono, a dire il vero, assai eterogenee. I loro settori agricoli contano rispettivamente per il 9,5% e per il 16,6% del PIL. L'Indonesia è il solo membro dell'OPEC che ha attuato con successo la sua diversificazione strategica. Tra il 1983 e il 2003, il peso delle esportazioni petrolifere sul totale delle esportazioni è sceso dal 64 al 15,5%. Questa riduzione contrasta con la struttura delle esportazioni dei paesi del Medio Oriente, dominata dai combustibili e caratterizzata da una quota molto bassa degli altri beni (fig. 1).

Con 1,1 miliardi di barili di riserve petrolifere accertate, vale a dire lo 0,1% di quelle mondiali (2003), il Brunei Darussalam è il solo paese dell'Estremo Oriente largamente dipendente dalle esportazioni di petrolio e gas: l'88% delle sue esportazioni complessive è costituito da questi idrocarburi ed essi contribuiscono alla formazione di circa il 40% del suo PIL. Data la mancanza di diversificazione della sua economia e la grande fiducia riposta sulle entrate volatili generate dagli idrocarburi, il Brunei ha cominciato a promuovere lo sviluppo delle esportazioni non petrolifere (e ri-esportazioni), come anche del turismo e dei servizi finanziari. Tuttavia, la principale fonte delle finanze pubbliche è l'imposta sulle società (pari a circa il 30%), che viene ancora principalmente prelevata dal settore degli idrocarburi.

L'evoluzione della produzione petrolifera del Medio Oriente dipende dagli investimenti futuri; pochi sono stati quelli realizzati per incrementare la produzione, nonostante gli alti livelli raggiunti dai prezzi del petrolio. In questo modo, nel 2004, la bassa capacità produttiva inutilizzata (*spare capacity*) dei paesi OPEC non ha risposto adeguatamente all'incremento della domanda di petrolio, principalmente a causa della crescita economica cinese (e statunitense).

Di conseguenza, si nutrono seri dubbi circa l'efficacia del futuro ruolo dell'OPEC nel mercato petrolifero. Secondo l'Agenzia Internazionale per l'Energia (AIE), sono necessari ingenti investimenti al fine di soddisfare la prevista domanda mondiale di petrolio. La gran parte di essi deve essere realizzata in Medio Oriente, al fine di espandere la capacità esistente, tuttavia la decisione resta in larga misura accentrata nelle mani delle compagnie petrolifere nazionali e dei governi degli Stati della regione, poiché la maggior parte delle loro riserve petrolifere è ancora preclusa agli investimenti esteri (così è in Kuwait e Arabia Saudita). Il produttore principale, l'Arabia Saudita, dichiara che gli investimenti verranno realizzati e che il Regno può facilmente aumentare la sua capacità. Tuttavia, la tecnologia e le risorse finanziarie continuano a essere i principali ostacoli agli investimenti e all'aumento della produzione.

L'evoluzione della situazione irachena rappresenta un altro importante fattore della geopolitica del petrolio. Si stima che le riserve petrolifere recuperabili dell'Iraq siano pari a 115 miliardi di barili, vale a dire circa il 10% delle riserve mondiali. Ciononostante, la sua posizione nel mercato globale del petrolio (e del gas) non è così significativa come dovrebbe essere. Queste stime, infatti, non considerano che solo il 10% del territorio è stato esplorato. La valutazione delle riserve è stata compiuta negli anni Sessanta, in un momento in cui i tassi di recupero erano molto bassi. In più, la produzione petrolifera dell'Iraq proviene solo dal 20% dei giacimenti scoperti. Per queste ragioni,[3] l'Institut Français du Pétrole (IFP) stima che le riserve non scoperte dell'Iraq si aggirino intorno ai 100-150 miliardi di barili, il che equivale, almeno, alle riserve correnti. Come ben noto, questo paese è passato attraverso due decenni di guerre e un decennio di sanzioni. Ha bisogno di ingenti investimenti per recuperare la sua capacità produttiva e per sviluppare e modernizzare i giacimenti esistenti. La condizione di instabilità non incoraggia gli investimenti.

Anche gli sviluppi della produzione in mare aperto rappresentano un'alternativa importante per il futuro petrolifero del Medio Oriente e dell'Estremo Oriente. Per es., nonostante le riserve della Malaysia siano diminuite a partire dal 1996, la produzione è in aumento dal 2002, grazie ai nuovi sviluppi nell'offshore. Questa situazione può rappresentare uno scenario positivo per la produzione in queste aree.

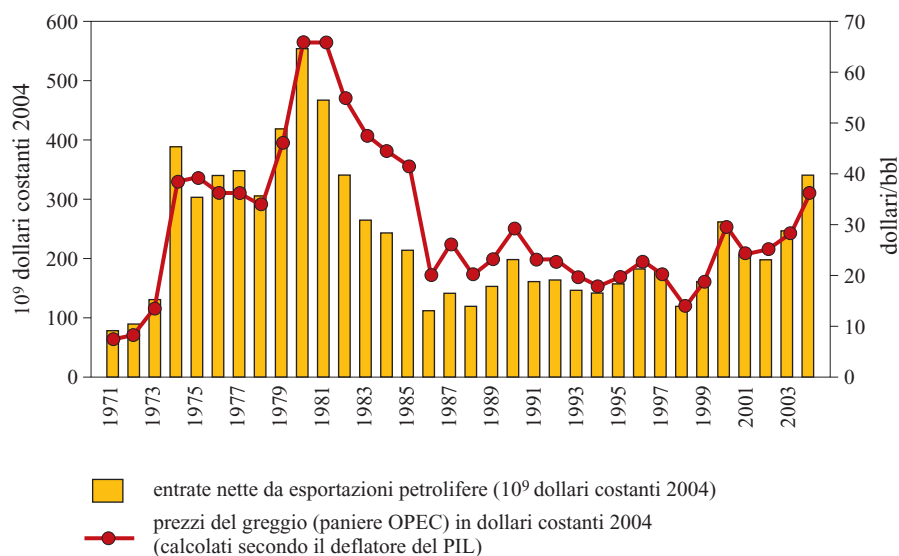
L'utilizzo dei ricavi generati da petrolio e gas e il loro impatto sull'economia

Come precedentemente affermato, le entrate provenienti dal petrolio e dal gas rappresentano la principale risorsa finanziaria del governo e dei bilanci statali. Queste risorse spesso transitano nelle mani delle compagnie petrolifere nazionali (NOC, National Oil Company). Nel Medio ed Estremo Oriente, vengono generalmente amministrate con un forte spirito nazionalista. In queste regioni, gli Stati hanno creato le proprie compagnie a seguito di pressioni nazionali volte a ottenere il controllo pubblico dello sfruttamento delle risorse. Esempi di tal genere se ne trovano pressoché ovunque nell'area mediorientale: la National Iranian Oil Company (NIOC, creata negli

[3] Secondo l'IFP, la densità dei giacimenti scoperti per unità di superficie è molto bassa in Iraq, rispetto agli altri paesi del Golfo: 1 giacimento in Iraq contro 2 per i paesi vicini su una superficie di 4.000 Km^2 (3 per Kuwait ed Emirati Arabi Uniti).

fig. 2. Evoluzione delle entrate petrolifere OPEC dal 1971 (DOE, 1971-2003).

entrate nette da esportazioni petrolifere (10^9 dollari costanti 2004)

prezzi del greggio (paniere OPEC) in dollari costanti 2004 (calcolati secondo il deflatore del PIL)

anni Cinquanta), l'Iraq National Oil Company (INOC, nata nel 1965), la Kuwait National Petroleum Company (KNPC, del 1960) e la Saudi Aramco (del 1988).[4]

Anche i paesi dell'Estremo Oriente hanno compagnie petrolifere nazionali, ma essi hanno aperto il loro settore petrolifero e quello del gas agli investitori internazionali, in maniera molto più significativa. Molte sono le società estere coinvolte nella produzione petrolifera della Malaysia e dell'Indonesia. La prima ha creato, nel 1974, la sua compagnia nazionale del petrolio e del gas, Petronas, che ha sede negli edifici più alti del mondo (le Petronas Twin Towers); la seconda ha dato vita alla sua impresa di Stato, Petramina, nel 1957. L'industria petrolifera del Brunei è completamente dominata dalla Brunei Shell Petroleum (BSP), una *joint-venture* paritetica tra la Royal Dutch/Shell e il governo del Brunei. Dal 2002, il settore è aperto ad altre imprese petrolifere.

Dopo le due crisi petrolifere, le risorse finanziarie dei paesi ricchi di petrolio hanno oscillato, seguendo l'andamento dei prezzi internazionali. Nel 1974, i ricavi complessivi dei paesi OPEC ammontavano a 388 miliardi di dollari; diminuirono poi dai 556 miliardi del 1980 fino ai 121 del 1998 per poi raggiungere i 338 miliardi nel 2004[5] (**fig. 2**).

Durante i periodi di boom petrolifero, il Governo saudita ha accantonato parte delle entrate sotto forma di riserve all'estero (i *petro-dollari*) e ha realizzato una serie di investimenti nell'economia interna (infrastrutture materiali e spese scolastiche e sanitarie). Gli Stati del Medio Oriente hanno anche aperto la loro economia ai beni importati, ai lavoratori stranieri e alle compagnie internazionali, con l'eccezione dei settori del petrolio e del gas.

Alcuni osservatori hanno identificato un 'effetto Babbo Natale' negli Stati percettori di rendite, come l'Arabia Saudita e il Kuwait: i governi diventano molto generosi e forniscono alla popolazione beni sociali (istruzione, sanità, acqua ed elettricità) per mantenere la pace politica e sociale; essi investono anche in maniera massiccia nella forza lavoro del settore pubblico. Le retribuzioni e i salari rappresentano in media il 16% circa delle spese statali. In Arabia Saudita, l'amministrazione è considerata come «il più importante datore di lavoro»; gli impieghi nel settore privato sono, quindi, spesso lasciati alla manodopera straniera (Auty, 2001).

Ovviamente, quando le entrate petrolifere precipitano, la capacità di mantenere i contributi sociali e le spettanze si riduce drasticamente e la necessità di un riorientamento della politica diventa una priorità. Quando le entrate tornano ad aumentare, le agevolazioni e i tratti distintivi propri dello Stato redditiero si ripresentano e le dolorose riforme economiche vengono posticipate.

Durante i 'tempi duri', il Governo saudita è stato costretto a ricorrere massicciamente al prestito di creditori nazionali e, in questo modo, ha accumulato negli anni un debito pubblico interno di 170 miliardi di dollari, vale a dire oltre il 92% del suo PIL, secondo le stime del Fondo Monetario Internazionale (FMI) al 2002. Questo enorme debito è un onere che limita chiaramente la capacità del Regno di realizzare riforme economiche espansive.

Inoltre, le spese militari e per la sicurezza rappresentano un ulteriore pesante onere per questi paesi: l'11,3% e l'11,2% del PIL rispettivamente di Arabia Saudita e Kuwait (2002). L'economia irachena, per es., ha subito una modifica strutturale negli anni Ottanta a causa

[4] Nel 1980, il governo saudita ha acquisito il pieno controllo di Aramco. Nel 1988, la compagnia ha cambiato il suo nome da Arabian American Oil Company a Saudi Arabian Oil Company (Saudi Aramco).

[5] Secondo le stime dell'AIE.

della Guerra Iran-Iraq. Il settore militare impiegava il 3% circa della popolazione nel 1975, ma ne assorbiva il 21% nel 1988, alla fine della guerra. Nel periodo 1981-88, le spese militari sono state complessivamente pari a 120 miliardi di dollari, vale a dire il 256% delle entrate petrolifere di quello stesso periodo, 46,7 miliardi di dollari (Alnasrawi, 2002).

Queste spese hanno un impatto evidentemente negativo sulla crescita economica. Riducono il potenziale di investimento interno e bloccano lo sviluppo dell'economia reale. Inoltre, in questa regione, la necessità di investimenti in infrastrutture energetiche è enorme, specie se si considera che il consumo di energia pro capite è uno dei più alti al mondo. Per es., gli Emirati Arabi Uniti e il Kuwait detengono il primato in termini di consumo di energia pro capite: rispettivamente 9,6 e 9,5 tep (tonnellate di petrolio equivalente) pro capite (2002), rispetto alle 8 tep degli Stati Uniti, alle 4 dell'Europa occidentale e all'1 della Cina (World Bank, 2004).

Il potenziale di crescita di questi paesi è tuttavia elevatissimo, se si considera l'ammontare delle loro rendite da petrolio e gas. Sfortunatamente, solo 3 Stati (Brunei, Kuwait ed Emirati Arabi Uniti) sugli 8 esaminati (in Medio Oriente ed Estremo Oriente) figurano nel gruppo di quelli che hanno un alto sviluppo umano, secondo la classifica elaborata dalle Nazioni Unite (tab. 3). In realtà, il PIL pro capite del Medio Oriente sta diminuendo dagli anni Ottanta, fatto questo largamente attribuibile alla maledizione del petrolio (**fig. 3**).

Numerosi studi empirici confermano che il modello di crescita degli Stati del Medio Oriente non soddisfa le condizioni necessarie per uno sviluppo sostenibile nel lungo termine.

A partire dal 1980, il rapporto tra investimenti diretti esteri lordi e PIL è stato molto basso e non è mai realmente migliorato (Gylfason, 2001). Inoltre, la dipendenza dalle esportazioni primarie ha un impatto negativo sulla crescita di lungo periodo, in ragione dell'alta volatilità dei prezzi delle materie prime. Poche sono le attività commerciali *non-oil* competitive. Per es., l'agricoltura è stata spesso trascurata, tranne che in Iran, dove rappresenta l'11% del PIL. Kuwait, Qatar e Brunei non possiedono risorse diverse dagli idrocarburi: non c'è agricoltura, non c'è acqua e non c'è industria. Questi Stati sono anche estremamente dipendenti dalla forza lavoro straniera qualificata e non. La loro unica alternativa è investire le rendite petrolifere in attività di altro genere, al fine di creare nuovi tipi di entrata per le generazioni future (così è in Kuwait).

I paesi mediorientali, l'Arabia Saudita in particolare, non hanno neanche adottato un sistema di tassazione efficiente; nella maggior parte dei casi, essi dipendono ancora dal settore degli idrocarburi per più dell'80% delle loro entrate. Inoltre, anche se essi hanno alti tassi di investimento rispetto agli standard internazionali, sono caratterizzati da un basso rapporto investimento privato-investimento pubblico. Questo è il riflesso di un'insufficiente destinazione dei risparmi verso gli investimenti, in ragione della debolezza dell'ambiente finanziario ed economico e dell'inefficienza degli investimenti stessi, nel senso di ridotta crescita della produttività (Sala-i-Martin e Artadi, 2003). In realtà, il preponderante ruolo del settore pubblico introduce distorsioni nei mercati dei prodotti e dei fattori produttivi: contribuisce a determinare diseconomie nonché una cattiva allocazione delle risorse. Di conseguenza, lo sviluppo del settore privato è stato sacrificato e spesso direttamente limitato dal settore pubblico.

Per quanto riguarda gli indicatori sociali, i livelli di povertà sono sostanzialmente più bassi che in altri paesi con livelli di reddito simili, in ragione del sistema coesivo adottato dai governi. Ciononostante, tutti gli Stati del Medio Oriente devono confrontarsi con elevati tassi di crescita della popolazione (uno dei più alti al mondo). Tra il 1960 e il 2003, il tasso medio di crescita della popolazione è stato dell'8,5% per gli Emirati Arabi Uniti e del 4,8% per il Kuwait. L'incremento demografico dell'Arabia Saudita ha oltrepassato di molto la crescita della

fig. 3. PIL pro capite dal 1981 (World Bank, 2004).

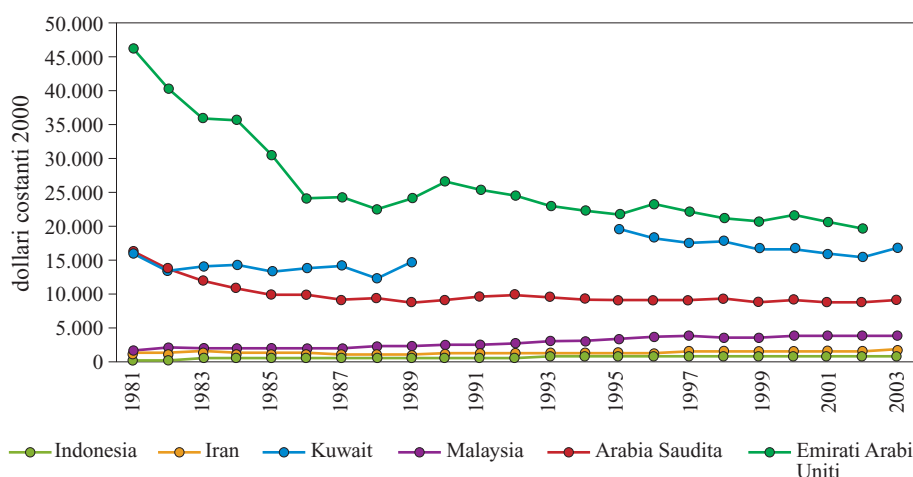
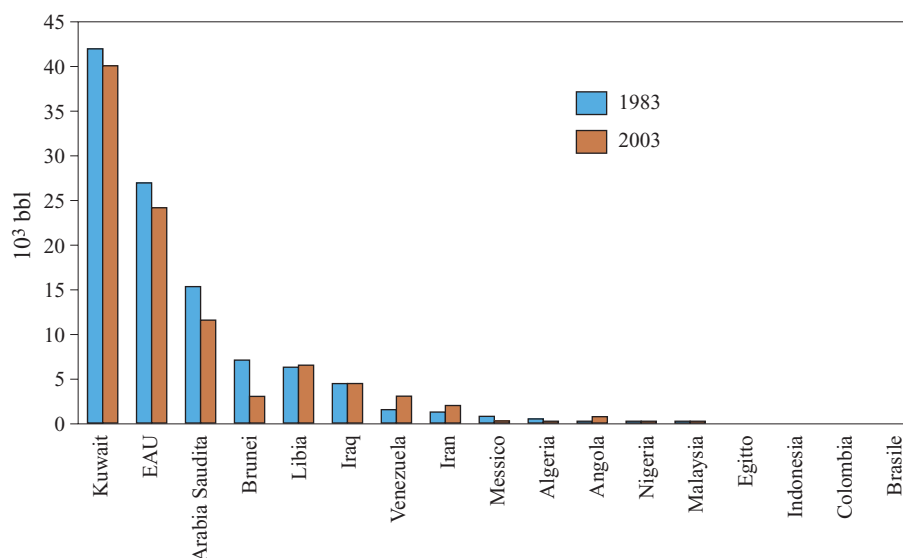



fig. 4. Rapporto tra la popolazione e le riserve petrolifere nel 1983 e nel 2003 (BP, 2004; World Bank, 2004).

sua economia e il rapporto tra riserve petrolifere e popolazione è sceso da 16.000 barili nel 1983 a 11.000 nel 2003 (**fig. 4**).

Il Regno saudita necessita di una robusta crescita economica per sostenere una popolazione giovane e in aumento (più della metà della popolazione ha meno di 25 anni). Sia il considerevolmente elevato tasso di fertilità (5,3 nascite per ogni donna), sia l'aumento della popolazione avranno certamente conseguenze radicali sul mercato del lavoro e sul sistema scolastico, così come sull'entità dei sussidi elargibili in futuro.

Quanto agli Stati dell'Estremo Oriente, notavamo prima che la Malaysia è uno dei pochi che è sfuggito alla maledizione delle risorse e ha raggiunto un vero successo economico. La Federazione della Malaysia ha diversificato la sua economia passando da *commodities* a bassa crescita a quelle a crescita elevata. È importante per prima cosa notare che la struttura del PIL del paese è in parte attribuibile alla sua dotazione naturale, molto più diversificata rispetto a quella delle economie del Medio Oriente. Molto prima di scoprire il petrolio negli anni Settanta e il Gas Naturale Liquefatto (GNL) negli anni Ottanta, lo stagno, la gomma, l'olio di palma e il legname procuravano all'economia della Malaysia un ingente flusso di rendite. La struttura diversificata delle esportazioni primarie ha aiutato ad attenuare l'impatto delle variazioni del prezzo delle materie prime nel corso del tempo. La Malaysia ha raggiunto una crescita economica sostenibile utilizzando differenti canali. Al fine di ridurre l'impatto negativo delle entrate volatili delle esportazioni, il governo ha favorito lo sviluppo di un processo d'industrializzazione ad alta intensità di lavoro, che ha creato occupazione nelle aree rurali e ha prodotto una crescita sostenuta. La Federazione malese ha anche investito pesantemente nello sviluppo delle risorse umane e ha maturato una sorprendente capacità di gestire gli shock derivanti dall'instabilità dei prezzi delle esportazioni. Durante la crisi petrolifera del 1985, il governo ha drasticamente ridotto la spesa pubblica, ha adottato una politica di privatizzazione e ha liberalizzato gli investimenti diretti esteri. Elevati tassi di investimento e alti risparmi sono stati altri elementi cruciali per la crescita; a questi si sono aggiunti, negli anni Novanta, flussi di capitali provenienti dall'estero (Mahani, 2001).

Caratteristiche del sistema di governo

Il Medio Oriente è stato per lungo tempo teatro di scontri per il controllo delle risorse ed è stato esposto a numerosi conflitti intraregionali e interni, così come a divisioni etniche e religiose. È una delle regioni più militarizzate del mondo e molte contese hanno spesso la loro origine nell'accesso al petrolio.

Gli indicatori di governo[6] interno sono molto deboli. L'Arabia Saudita, gli Emirati Arabi Uniti, l'Iran e

---

[6] Gli indicatori di governo, misurati dalla Banca Mondiale su una scala compresa tra −2,5 (peggior sistema di governo) e +2,5 (miglior sistema di governo), sono i seguenti: PS, Political Stability and absence of violence (Stabilità politica e assenza di violenza), è un indice che combina diversi indicatori che misurano le percezioni circa la probabilità che il governo in carica verrà destabilizzato o destituito con mezzi incostituzionali e/o violenti, che includono violenza interna e terrorismo; V&A, Voice and Accountability (Libertà di espressione e responsabilità), comprende una serie di indicatori che misurano vari aspetti del processo politico, le libertà civili, i diritti politici e umani, e valuta quindi in che misura i cittadini di un paese sono capaci di partecipare nella selezione dei governi; CC, Control of Corruption (Controllo della corruzione), è una misura dell'estensione della corruzione, convenzionalmente definita come esercizio del potere pubblico per promuovere interessi privati. È basata sui punteggi delle variabili estrapolate da sondaggi di esperti e indagini; GE, Government

l'Iraq sono classificati dalla Freedom House come Stati non liberi dal punto di vista politico (**tab. 4**).

Essi hanno regimi repressivi, con un alto grado di autoritarismo; molti governi sono considerati 'autocrazie paternalistiche', perché in origine avevano basato la loro legittimità sull'autorità tradizionale e religiosa e l'hanno mantenuta grazie alla distribuzione della rendita. La ricchezza petrolifera è usata per finanziare programmi sociali finalizzati a sedare pressioni democratiche e a prevenire la formazione di gruppi sociali indipendenti dallo Stato (Ross, 2001; IMF, 2004). Le elezioni pluralistiche sono pressoché inesistenti nella regione e, in diversi casi, la scena politica è stata per lungo tempo dominata dalla presenza di un solo uomo dotato di comando e potere. Saddam Hussein era arrivato al governo dell'Iraq nel 1979; Bashar al-Assad, Presidente della Siria, è succeduto al padre nel 2000, dopo che questi aveva esercitato il suo potere per 30 anni; le monarchie del Golfo sono ereditarie da quando hanno guadagnato la loro indipendenza (per es., la famiglia al-Saud in Arabia Saudita). È superfluo dire che le donne non possono ancora godere del diritto di voto in diversi paesi del Golfo.

Questi Stati soffrono anche di istituzioni politiche sottosviluppate. Dato che il governo è sollevato dalla pressione fiscale, non è incentivato a promuovere la protezione dei diritti di proprietà in modo da creare ricchezza petrolifera. Siccome le rendite derivanti dal petrolio vengono assegnate dallo Stato e non sono il risultato di uno sforzo umano, la necessità di sviluppare istituzioni politiche efficaci è ridotta (Birdsall e Subramanian, 2004). La vita economica dei paesi del Medio Oriente è invece dominata da farraginose procedure burocratiche e da regole non chiare. Come mostra l'indice di percezione della corruzione, pubblicato in rete da Transparency International (TI) nel 2004, la ricchezza petrolifera si dimostra un terreno fertile per la corruzione: in un'indagine condotta su 146 paesi (dove il 146° era il più corrotto), l'Arabia Saudita è classificata al 71° posto, l'Iran all'87°, l'Iraq al 129° e l'Indonesia al 133°. Tuttavia, Emirati Arabi Uniti, Kuwait e Malaysia possono vantare indicatori positivi in termini di qualità delle istituzioni.

Il Medio Oriente è un mosaico etnico: la maggioranza della popolazione è sunnita; gli sciiti sono presenti in Iran, Iraq, Bahrain e Libano; i wahabiti in Arabia Saudita; gli alauiti in Siria; i drusi in Libano e Siria; i cristiani in Libano, Egitto, Siria, Palestina e Iraq. Questa diversità rappresenta una grande difficoltà per la gestione della regione; i conflitti tra gruppi e minoranze sono diffusi dappertutto. Oltre alla permanente lotta per il potere tra sunniti e sciiti, i popoli curdi e palestinesi sono stati oppressi da molti regimi (i Curdi in Siria, Iraq, Turchia e Iran), oltre che confinati nei numerosi campi profughi disseminati per il Medio Oriente, privati per molti anni di rappresentanza politica (Charillon, 2003).

In questa sede, è interessante riflettere sulla diversità etnica della Malaysia e sul modo in cui è stata gestita dalle autorità. Di fatto, questo Stato è riuscito a gestire i conflitti etnici con successo. Dopo l'indipendenza, nel 1957, la presenza di numerose etnie rifletteva l'esistenza di diverse attività economiche e di livelli di reddito eterogenei: i Bumiputeras (55% della popolazione) avevano un basso livello di reddito, vivevano nelle zone rurali e lavoravano nell'agricoltura e nel settore pubblico; i Cinesi (33%) vivevano nelle aree urbane ed erano dediti al commercio e allo scambio; gli Indiani (10%) erano impiegati principalmente nelle piantagioni per la produzione di caucciù e facevano parte della categoria con il più basso livello di reddito. Di conseguenza, questi gruppi etnici erano distinti per razza, cultura, religione, stato sociale, localizzazione geografica e livello di istruzione. La percentuale di poveri era considerevolmente più alta tra i Malesi che non fra i Cinesi. Dopo l'insurrezione razziale del 1969, il governo implementò una serie di politiche volte a contrastare la discriminazione nei confronti dei Malesi e annunciò l'avvio della Nuova Politica Economica (NEP). I suoi scopi erano: eliminare la povertà e migliorare le condizioni sociali dei Malesi, accordando loro un trattamento privilegiato per venti anni. Durante questo periodo, la Malaysia conobbe una rapida crescita economica, ridusse significativamente il livello di povertà e riuscì a dotarsi di un settore pubblico dinamico.

Alcuni Stati del Medio Oriente sono ancora estranei alle dinamiche della globalizzazione. L' Indice di Libertà Economica (EFW, Economic Freedom of the World index) misurato dal Fraser Institut (tab. 4) mostra che l'Iran resta un paese estremamente chiuso. A partire dalla Rivoluzione del 1979, la Repubblica Islamica dell'Iran è rimasta al margine dei processi di globalizzazione, in parte a causa delle sanzioni imposte dagli Stati Uniti, nel 1996, con la Legge D'Amato-Kennedy. Lo Stato è diviso tra moderati e conservatori; questi ultimi ancora controllano le istituzioni governative e quelle preposte alla difesa. Svariate dispute sui confini oppongono l'Iran agli

---

Effectiveness (Efficacia governativa), combina le risposte relative alla qualità della fornitura del servizio pubblico, alla burocrazia, alla competenza dei funzionari di Stato, all'indipendenza del servizio pubblico/funzionari pubblici dalle pressioni politiche, e alla credibilità degli impegni del governo riguardo alle politiche adottate; RQ, Regulatory Quality (Qualità della regolazione), si focalizza invece maggiormente sulle politiche stesse e include misure delle incidenze di politiche ostili al meccanismo di mercato come i controlli sui prezzi o inadeguate supervisioni sul sistema bancario, così come le percezioni degli oneri imposti da un'eccessiva regolazione in ambiti quali il commercio estero e lo sviluppo delle attività; RL, Rule of Law (Dominio della legge), include diversi indicatori che misurano quanta fiducia ripongono i cittadini nelle regole della società e in che misura le rispettano. Questi indici comprendono percezioni dell'incidenza del crimine, l'efficacia e la prevedibilità del sistema giudiziario, e la capacità di rendere operativi/di far rispettare i contratti.

tab. 4. Indicatori di governo

Paesi	EFW[1] 2002		Indice di percezione della corruzione TI[2] 2004	Indice per paese della libertà nel mondo[3] 2003			Indicatori di governo 2004					
	Classificazione	Indice		DP	LC	Status	PS	V&A	CC	GE	RQ	RL
Medio Oriente ed Estremo Oriente												
Iran	78	6	2,9	6	6	NL	−0,91	−1,36	−0,59	−0,66	−1,33	−0,77
Iraq	–	–	2,1	7	5	NL	−2,87	−1,71	−1,45	−1,51	−1,79	−1,57
Kuwait	18	7,4	4,6	4	5	PL	+0,29	−0,48	+0,71	+0,55	+0,10	+0,65
Arabia Saudita	–	–	3,4	7	7	NL	−0,60	−1,63	+0,15	−0,06	−0,34	+0,75
EAU	16	7,5	6,1	6	6	NL	+0,91	−1,01	+1,23	+1,20	+0,95	+0,78
Brunei	–	–	–	6	5	NL	+1,06	−1,11	+0,23	+0,73	+1,08	+0,71
Indonesia	86	5,8	2,0	3	4	PL	−1,38	−0,44	−0,90	−0,36	−0,42	−0,36
Malaysia	58	6,5	5,0	5	4	PL	+0,38	−0,36	+0,29	+0,99	+0,44	+0,85
Africa												
Algeria	118	4,6	2,7	6	5	NL	−1,42	−0,91	−0,49	−0,46	−0,93	−0,62
Egitto	74	6,2	3,2	6	6	NL	−0,72	−1,04	−0,21	−0,20	−0,58	+0,23
Libia	–	–	2,5	7	7	NL	−0,02	−1,79	−0,91	−0,73	−1,52	−1,00
Angola	–	–	2,0	6	5	NL	−0,95	−1,02	−1,12	−1,14	−1,40	−1,33
Ciad	103	5,4	1,7	6	5	NL	−1,20	−1,09	−1,14	−1,29	−0,84	−1,15
Guinea Eq.	–	–	–	7	6	NL	−0,30	−1,71	−1,65	−1,40	−0,78	−1,05
Nigeria	–	–	1,6	4	4	PL	−1,78	−0,65	−1,11	−1,02	−1,26	−1,44
America Latina												
Bolivia	58	6,5	2,2	3	3	PL	−0,65	−0,01	−0,78	−0,63	+0,05	−0,66
Brasile	74	6,2	3,9	2	3	L	−0,13	+0,34	−0,15	+0,02	+0,19	−0,26
Colombia	–	–	3,8	4	4	PL	−1,69	−0,47	−0,16	−0,18	−0,12	−0,46
Messico	58	6,5	3,6	2	2	L	−0,13	+0,36	−0,27	−0,02	+0,55	−0,12
Venezuela	118	4,6	2,3	3	4	PL	−1,10	−0,46	−0,94	−0,96	−1,24	−0,66

[1] L'indice misura il grado di libertà economica in cinque grandi aree/ambiti (peso dello Stato: consumi pubblici, tasse e iniziative economiche; sistema legale e tutela dei diritti di proprietà; accesso a un sistema monetario stabile; libertà del commercio internazionale; regolamentazione del credito, del lavoro, delle attività economiche), secondo una scala 0-10 (dall'assenza di libertà alla massima libertà economica), http://www.freetheworld.com/2004/efw2004ch1.pdf

[2] Voto/Punteggio collegato al grado di corruzione percepito da uomini di affari ed esperti nazionali/analisti di rischio paese e varia da 10 (assenza di corruzione) e 0 (massima corruzione), http://www.transparency.org/cpi/2004/cpi2004.en.html#cpi2004

[3] I diritti politici (DP) e le libertà civili (LC) sono misurati in base a una scala 1-7, dove 1 rappresenta il massimo grado di libertà e 7 il minimo. Gli status risultanti sono 'L', 'PL', e 'NL', che corrispondono rispettivamente a 'Libero', 'Parzialmente Libero' e 'Non Libero', http://freedomhouse.org/ratings/allscore04.xls

Stati del Golfo, specialmente agli Emirati Arabi Uniti, per quanto riguarda l'Isola di Abu Musa, e ovviamente all'Iraq, con il lungo strascico di ricordi e il prolungato impatto economico della Guerra Iran-Iraq degli anni Ottanta. Questi aspetti sono ancora più importanti se si considera il forte peso strategico dell'Iran nella regione: esso è situato tra il Caspio, l'Asia centrale e i paesi del Golfo. Il suo isolamento viene ulteriormente rafforzato dalla questione nucleare e dal rifiuto del paese di trovare un compromesso con le superpotenze.

Per quanto riguarda la politica estera del Medio Oriente, la regione ha sopportato numerose guerre: quelle tra Arabi e Israeliani, i conflitti iracheni (Iran-Iraq durante gli anni Ottanta, la Guerra del Golfo) e la Guerra libanese tra il 1975 e il 1990, in parte provocata dalle intromissioni della Siria e d'Israele. Queste guerre, anche se inizialmente non si sono svolte nei territori di produzione del greggio, hanno esercitato una grande influenza sulla geopolitica del petrolio della regione, per via delle dinamiche legate al transito dell'energia.

Il conflitto tra Israeliani e Palestinesi continua a essere dalla metà del 20° secolo una notevole fonte di instabilità per tutta l'area. Iran e Iraq, prima del 2003, costituivano la minaccia maggiore per Israele. Di fatto,

questo conflitto ha opposto numerosi paesi arabi a Israele. Nel 1973, l'Organizzazione dei paesi arabi esportatori di petrolio (OAPEC, Organization of Arab Petroleum Exporting Countries) ha usato il suo petrolio per scopi politici, bloccando le esportazioni verso Stati Uniti e Paesi Bassi, colpevoli di aver esplicitamente fornito sostegno a Israele.

La ricchezza petrolifera del Medio Oriente e la crescente dipendenza energetica degli Stati Uniti hanno spinto l'Amministrazione statunitense ad assumere un ruolo importante nella regione, già all'indomani della Seconda Guerra Mondiale, quando fu stipulato un accordo tra il Presidente Roosvelt e il Re Ibn Saud. Da quel momento in poi, l'Arabia Saudita ha potuto affidarsi agli Stati Uniti per garantire la propria sicurezza e la propria difesa da minacce esterne, come quelle rappresentate da Iran, Iraq e, in misura minore, Egitto (i tre principali rivali politici in termini di influenza regionale). La guerra del Golfo, con l'operazione *Desert storm* nel 1990-91, le successive sanzioni imposte all'Iraq e l'intervento militare statunitense, nel 2003, hanno mostrato l'importanza e la priorità accordata dagli Stati Uniti alla sicurezza del loro approvvigionamento energetico nella regione. L'accesso al petrolio è una questione di sicurezza nazionale da quando l'economia e le forze militari statunitensi dipendono pesantemente dai flussi di questa risorsa.

Gli attacchi dell'11 settembre 2001 hanno tuttavia indebolito le relazioni tra Sauditi e Statunitensi e la popolazione saudita contesta la presenza militare degli Stati Uniti nel paese; 15 dei 19 dirottatori erano Sauditi. In tutta la regione, il risentimento contro gli Stati Uniti è crescente. Tuttavia, il sogno di Washington è quello di dare nuova forma al Medio Oriente e di stimolare la democratizzazione nella regione, cominciando dall'Iraq, sospettato di possedere armi di distruzione di massa «pronte per l'uso in 45 minuti». L'intervento in Iraq riflette una nuova strategia della politica estera dell'Amministrazione Bush, elaborata dopo gli attacchi dell'11 settembre. Per gli Stati Uniti, l'imposizione della democrazia è l'antidoto migliore contro l'estremismo e il terrorismo islamici.

Tuttavia, nonostante alcuni episodi di riappacificazione verificatisi nel 2005, vale a dire le prime elezioni democratiche della storia irachena vinte da un Presidente curdo e il ritiro della Siria dal Libano, la democratizzazione dell'intera regione rimane altamente improbabile.

8.1.3 Africa: la maledizione del petrolio con un raggio di luce

Con il 13,4% della popolazione mondiale, ossia 836 milioni di persone, l'Africa conta solo per il 3% del consumo mondiale di energia primaria. Il suo contributo alla produzione mondiale di energia è pari all'11% per il petrolio e al 5% per il gas naturale. Al di là di questi dati, il peso dell'Africa è in aumento e la sua partecipazione all'offerta globale di petrolio sta diventando fortemente strategica.

Per quanto concerne petrolio e gas, i paesi africani sono divisi in due grandi categorie: i paesi esportatori e quelli che importano il loro petrolio. Nella prima categoria figurano pochi paesi chiave, quali Nigeria (2,9 Mbbl/d), Algeria (2,1 Mbbl/d) e Libia (1,9 Mbbl/d), che sono pure tre importanti membri dell'OPEC. Anche l'Angola (1,2 Mbbl/d) appartiene a questa categoria, così come l'Egitto, la Guinea Equatoriale e paesi petroliferi emergenti quali Sudan, Ciad, São Tomé e Principe. Nella seconda categoria rientra il Sudafrica, che vanta importanti risorse di carbone, ma non ha una significativa produzione di petrolio; appartiene sempre a questo gruppo un certo numero di Stati poveri, totalmente dipendenti dalle importazioni petrolifere. Per questi ultimi paesi, quando il petrolio è particolarmente caro, le importazioni petrolifere diventano un onere finanziario che ne inficia drammaticamente la crescita e le attività economiche.

Per quanto riguarda i paesi esportatori, tutti presentano la maledizione del petrolio; nella maggioranza dei casi, la ricchezza petrolifera è un ostacolo allo sviluppo economico. Le scoperte di petrolio hanno esacerbato la povertà, istigato guerre e alimentato la corruzione senza fare eccezioni. Tuttavia, un'iniziativa internazionale volta a sviluppare il petrolio in Ciad, uno dei paesi africani più poveri, alimenta le speranze per un possibile utilizzo degli introiti petroliferi per lo sviluppo economico.

Valore delle esportazioni di petrolio e gas

Solo pochi paesi africani sono tradizionalmente dei produttori di petrolio. Molti altri hanno preso parte a questo tipo di produzione solo per effetto di una rapida crescita delle attività che sfruttano le risorse africane, cominciata nel 1990. Diverse ragioni spiegano questa corsa al petrolio africano. Gli Stati Uniti stanno diventando sempre più dipendenti dalle importazioni petrolifere, che rappresentano più del 50% del loro consumo interno. Essi mirano pertanto a diversificare le loro fonti di approvvigionamento, al fine di ridurre la dipendenza dal Medio Oriente. Il greggio africano, inoltre, è leggero e a basso contenuto di zolfo, pertanto si adatta bene alla domanda statunitense di benzina e distillati medi. Un'altra importante ragione è il significativo progresso realizzato nella tecnologia d'esplorazione e produzione offshore a grandi profondità: le compagnie sono in grado di produrre fino a 2.000 metri di profondità. L'estrazione in mare aperto riduce il rischio paese, in quanto non c'è presenza umana nei pressi dei giacimenti e dei terminali d'esportazione.

Dal 1990, le società petrolifere si sono impegnate a fondo per ottenere le licenze per svolgere attività

d'esplorazione petrolifera e sfruttare nuovi giacimenti. Le major del petrolio competono con piccole società indipendenti e anche con le compagnie di Stato dei paesi emergenti. Fra quest'ultime quelle cinesi e indiane stanno cercando risorse petrolifere in tutto il mondo in maniera particolarmente aggressiva. Tutti questi elementi riflettono il crescente interesse per il petrolio dell'Africa.

Per i paesi africani esportatori di petrolio e gas, le risorse finanziarie generate dalle esportazioni rappresentano tra il 70 e l'85% delle entrate fiscali complessive e tra il 20 e il 35% del PIL. In Ciad, l'avvio della produzione petrolifera ha fatto raddoppiare il bilancio dello Stato. È tuttavia interessante notare che la percentuale dei profitti dei governi varia da paese a paese: va dal 28% (nel caso dello specifico progetto di sviluppo petrolifero in Ciad) all'80% della Nigeria.

L'evoluzione attesa della produzione e delle esportazioni differisce da uno Stato all'altro. Alcuni affrontano, al momento, un declino della produzione e delle riserve: Gabon, Congo e Cameron. Il Gabon è uscito dall'OPEC nel 1995. La maggior parte degli altri paesi è molto promettente, specialmente per quanto riguarda la produzione offshore a grandi profondità nel Golfo della Guinea. Esistono numerose altre aree che potrebbero essere interessanti, ma non vi è stata realizzata alcuna attività esplorativa. La produzione di petrolio dell'Africa potrebbe raggiungere i 15 Mbbl/d nel 2010, contro i 10,5 del 2005. Tuttavia, l'evoluzione della produzione dipende *in primis* dall'ammontare degli investimenti che verrà deciso e anche dalle nuove scoperte rese possibili dal progresso tecnologico.

In Africa, gli investimenti petroliferi sono realizzati, generalmente, dalle compagnie internazionali; le loro decisioni dipendono dal regime fiscale e anche dall'atteggiamento complessivo dei governi nei confronti degli investimenti diretti esteri. La maggior parte dei paesi dell'Africa subsahariana li accetta di buon grado. Nel Nord Africa, Libia, Algeria ed Egitto vi è stata un'apertura nei confronti degli investitori internazionali, anche se il loro ruolo rimane sotto controllo. L'Algeria ha proposto *joint-ventures* tra la propria compagnia di Stato, Sonatrach, e una o più compagnie internazionali: i partner si ripartiscono i costi di produzione ed esplorazione proporzionalmente alla loro quota di partecipazione al capitale azionario; se l'esplorazione ha successo, la produzione petrolifera viene ripartita secondo le stesse proporzioni. Nonostante queste aperture, i rapporti tra società estere e imprese petrolifere nazionali sono spesso ostacolati da burocrazia e ritardi.

Le diverse strategie d'utilizzo dei ricavi generati da petrolio e gas

Da nessuna parte in Africa le entrate petrolifere sono state usate per promuovere lo sviluppo economico. Le bilance commerciali dimostrano che i paesi esportatori di petrolio non sono in grado di esportare alcun altro bene. Gli indicatori sociali e di sviluppo sono deboli ovunque (tab. 3).

La Nigeria incarna uno dei massimi esempi di maledizione del petrolio. In questo paese sono stati lanciati diversi piani di sviluppo economico, che hanno rapidamente perso consistenza a fronte della diminuzione del prezzo del greggio. La percentuale di popolazione che vive in povertà è aumentata dal 28% del 1980 al 66% del 1996; nello stesso periodo, il reddito medio pro capite è sceso da 800 a 300 dollari. Più del 91% della popolazione vive con meno di 2 dollari al giorno. Un bambino su 5 muore prima dei 5 anni; più di 4 milioni di persone sono infette dal virus dell'HIV e 11 milioni di bambini in età scolare non frequentano la scuola. La diseguale distribuzione degli introiti petroliferi è la principale ragione dei tumulti sociali della regione del delta del fiume Niger e del verificarsi di furti di greggio e prodotti petroliferi. Secondo alcune stime, i contrabbandieri sottraggono circa il 10% della produzione petrolifera annuale: un'attività criminale dal valore di 30 miliardi di dollari (2004). Il petrolio viene venduto all'estero e i profitti hanno finanziato la creazione nella regione di una milizia privata ben armata.

In Algeria, subito dopo l'indipendenza (1962), la produzione di petrolio era ancora nelle mani delle compagnie francesi. Gli Algerini crearono Sonatrach nel 1963 e l'industria petrolifera venne nazionalizzata nel 1971. A quel tempo, le industrie del petrolio e del gas venivano considerate strategiche: ci si attendeva che innescassero un effettivo processo di sviluppo economico; si prevedeva che l'accesso al petrolio e gas nazionali e a buon mercato incoraggiasse i settori funzionali all'industrializzazione del paese: acciaio, attrezzature, macchinari, petrolchimica (Destanne de Bernis, 1971).

Il modello fu un completo fallimento e le grandi compagnie industriali di Stato ottennero risultati negativi. Gli introiti petroliferi venivano destinati ai sussidi, alle spese sociali e alle infrastrutture; parte della rendita petrolifera veniva sempre più assorbita dalle élite militari dominanti.

La diseguale distribuzione della rendita petrolifera è uno dei problemi di fondo dei paesi ricchi di petrolio. È la principale questione politica che la classe dominante deve affrontare. Le spese sociali sono il prezzo che si deve pagare per comprare la pace sociale. Mantenere bassi i prezzi di carburanti, cherosene, butano ed elettricità è una strada semplice per i governi. Nel novembre 2004, un litro di gasolio per autotrazione costava 8 centesimi di dollaro in Libia, 10 centesimi in Egitto e 15 in Algeria, mentre il prezzo internazionale era di 37 centesimi. A volte, la compagnia di Stato deve svolgere un determinato ruolo nella distribuzione delle entrate petrolifere, specialmente in termini di ripartizione delle stesse tra i suoi bisogni e quelli del governo.

In Algeria, la compagnia statale Sonatrach, che controlla la maggior parte delle attività petrolifere e del settore del gas, sia come operatore sia in partnership con investitori internazionali, utilizza parte delle entrate derivanti dal petrolio per i suoi propri investimenti. Tuttavia, la legge sugli idrocarburi, adottata nel 2005, riduce l'autonomia di Sonatrach nei confronti del governo, il che spiega il conflitto permanente tra enti pubblici per il controllo dei ricavi petroliferi.

In Angola, la compagnia nazionale Sonangol, che non è un operatore, è diventata una sorta di regolatore del settore petrolifero, nonostante i disordini politici e militari. La società ha creato entità commerciali per meglio valorizzare il petrolio del paese; ha anche sviluppato una strategia di diversificazione nei settori delle telecomunicazioni, della navigazione, del trasporto aereo e delle assicurazioni. Sonangol sta cercando di esportare nei paesi vicini il suo *know-how* nell'organizzazione del settore petrolifero.

Come dato di fatto, in tutti i paesi esportatori di petrolio, è pressoché impossibile monitorare i flussi finanziari collegati all'attività petrolifera. Esistono diversi elementi chiave che vengono considerati alla stregua di 'segreti di Stato'. L'intero quadro è aggravato da governi poveri, dalla mancanza di un potere di equilibrio, da guerre locali, conflitti etnici e corruzione.

Le peculiarità del sistema di governo

In Africa esiste un enorme deficit pubblico. Gli indicatori relativi a democrazia, libertà economica, diritti politici e libertà civili sono deboli. Inoltre, la maggior parte dei paesi africani ricchi di petrolio ha creato burocrazie pletoriche e gli introiti petroliferi stanno aumentando le diversità geografiche e aggravando i conflitti interni. Il potere politico è nelle mani di minoranze ristrette, rappresentate sia da oligarchie faziose ed élite militari sia da una combinazione di questi due gruppi.

I conflitti interni di natura etnica, geografica o religiosa sono presenti nella maggior parte dei paesi esportatori di petrolio, con l'eccezione della Libia e del Gabon. A volte, i conflitti preesistono, e da molto tempo, alle scoperte petrolifere (come accade in Angola, Ciad, Sudan); ma nella maggior parte dei casi sono accentuati dalle entrate petrolifere e dalla lotta per appropriarsene. La gran parte delle guerre africane è collegata, in qualche misura, ai ricavi generati dal petrolio (Copinschi, 2003).

La corruzione è presente ovunque. La Banca Mondiale e un certo numero di organizzazioni internazionali come Transparency International tentano di lottare contro la corruzione e qualche progresso in tal senso è stato realizzato.

In questo contesto, le compagnie petrolifere affrontano una situazione difficile. Viene loro chiesto di corrispondere denaro agli 'attori politici'; devono proteggere i loro occupati e i loro impianti petroliferi; a volte, devono accordarsi con due opposte fazioni. Questo è stato il caso della Gulf Oil (acquisita nel 1984 dalla Chevron) in Angola e della Elf Aquitaine (fusasi con la Total) in Congo. Esemplificativo è il ruolo politico che la compagnia di Stato francese Elf Aquitaine ha svolto in Africa per decenni: essa veniva considerata il braccio del Governo francese nel continente. Nel 2002, è stata intrapresa in Francia un'azione giudiziaria contro alcuni ex manager della compagnia. Un lungo, spettacolare procedimento giudiziario ha rivelato il consistente ammontare di denaro sottratto dalle entrate petrolifere per finanziare partiti politici in Africa e in Europa e anche per l'arricchimento personale di poche persone altolocate (Joly, 2003).

La maggior parte del petrolio africano è prodotto da compagnie petrolifere internazionali e da quelle di Stato, ma le risorse petrolifere attirano anche nuovi soggetti. La Libia, dopo il ritiro delle sanzioni internazionali (2004), ha aperto i suoi ricchi giacimenti petroliferi agli investimenti esteri. Un'offerta pubblica d'acquisto internazionale ha richiamato un gran numero di società. Una parte dei giacimenti è stata assegnata a una grande compagnia internazionale (ChevronTexaco); il resto a operatori più modesti, desiderosi di investire in Africa. Tra i nuovi attori figurano compagnie piccole e indipendenti, ma anche quelle statali. Le cinesi e indiane sono particolarmente aggressive: esse ambiscono ad accedere alle risorse petrolifere per assicurare ai propri paesi l'approvvigionamento di petrolio. I nuovi soggetti sono frequentemente accusati di 'dumping contrattuale' dalle compagnie internazionali. Essi subiscono meno la pressione dei mercati finanziari e, pertanto, possono essere disposti ad accettare obiettivi finanziari più modesti; inoltre, si preoccupano meno della pressione esercitata dagli ambientalisti e dai difensori dei diritti umani. Quando gli ambientalisti hanno impedito alla canadese Talisman Energy di condurre affari con il Sudan, una compagnia cinese è stata felice di prendere subito il suo posto.

Il petrolio del Ciad: miracolo o miraggio?

Il Ciad, uno dei paesi più poveri dell'Africa, fornisce un esempio di come lo sfruttamento delle risorse petrolifere nazionali potrebbe fungere da catalizzatore per un vero sviluppo economico. In questo paese il petrolio è stato scoperto nel corso degli anni Settanta, ma anni di guerra civile hanno ostacolato l'obiettivo politico e tecnico dello sviluppo dell'estrazione petrolifera e del trasporto del petrolio verso un terminale d'esportazione situato nell'oceano. Il 'normale' sfruttamento di questo petrolio avrebbe rafforzato i conflitti locali, la corruzione e un'ulteriore concentrazione del potere nelle mani di pochi. Nel 2000, la Banca Mondiale, che normalmente non si occupa di investimenti petroliferi, ha deciso di entrare a far parte del Chad-Cameroon Petroleum Development and Pipeline Project, dal valore di 4,2 miliardi

di dollari, in qualità di catalizzatore dei finanziamenti; l'iniziativa è stata ideata per trasportare il greggio dagli oltre 250 pozzi perforati nel bacino di Doba, nel Sud del Ciad, fino alla Costa dell'Atlantico in Camerun, attraverso un oleodotto sotterraneo di 1.050 km. Il miliardo di barili di petrolio stimato dei giacimenti di Doba verrà estratto per un periodo di 25 anni, con una produzione pianificata di 225.000 bbl/d, che fruttano al Ciad qualcosa come 3 miliardi di dollari per tutta la durata del progetto (in modo dipendente dal prezzo del petrolio). Il PIL del Ciad era 1,4 milioni di dollari. Il petrolio del paese ha cominciato a essere esportato nel luglio del 2003. La produzione e le esportazioni sono gestite da un consorzio guidato da ExxonMobil, insieme a Chevron-Texaco e Petronas (la compagnia di Stato della Malaysia), in qualità di partner del progetto.

La condizione per la partecipazione della Banca Mondiale al progetto è stata la costituzione di un apparato istituzionale finalizzato ad annullare la maledizione del petrolio e a promuovere lo sviluppo economico. La caratteristica chiave e innovativa del progetto è rappresentata dalla costituzione di una struttura legale incaricata di stanziare denaro per le spese di riduzione della povertà e dalla creazione di un comitato (il Collège) con il compito di 'cane da guardia', ossia approvare progetti e monitorare la qualità della loro implementazione. Le entrate devono essere destinate ai settori strategici, alla regione di Doba e al Fondo per le Generazioni Future. È stato tuttavia previsto che solo una parte degli introiti petroliferi arrivi ai 'cani da guardia'; tutte le entrate indirette, inclusa l'imposta sul reddito gravante sulle compagnie petrolifere, devono confluire direttamente nelle casse del governo.

È troppo presto per dichiarare il fallimento o il successo dell'esperimento condotto in Ciad. Un successo implica una forte volontà politica da parte del governo, un forte coinvolgimento dei cittadini del paese nel vigilare sui flussi degli introiti petroliferi e sulla loro utilizzazione, nonché l'effettiva capacità del potere giudiziario di perseguire casi di uso scorretto, frode o corruzione. Per garantire il successo, il ruolo degli attori esterni è altrettanto importante: la Banca Mondiale, il Fondo Monetario Internazionale, i Governi statunitense e francese possono essere importanti fonti di pressione per una maggiore trasparenza e responsabilità. Questo tipo di situazione può rappresentare il primo passo verso un miglior modo di pensare la relazione tra petrolio e sviluppo, in quanto enfatizza l'importanza della trasparenza di tutti i flussi finanziari collegati al business petrolifero.

È un'impostazione in linea con l'Iniziativa di Trasparenza delle Industrie Minerarie, che sta cercando di ottenere dagli enti pubblici e privati un impegno a promuovere una maggiore trasparenza dei flussi finanziari. Allo stato attuale, un certo numero di governi e di compagnie sta partecipando a questa iniziativa. In Africa, vi prendono parte Ghana, Nigeria, Congo e Gabon. Questo dimostra che si possono fare progressi in termini di maggiore trasparenza. In Nigeria, dopo una lunga successione di leader militari bramosi di utilizzare per sé stessi la ricchezza petrolifera, il nuovo Presidente ha deciso nel 2003 di 'fare piazza pulita'. Ha creato un'unità di investigazione sui crimini finanziari, che sta operando attivamente.

8.1.4 America Latina: tra un forte controllo governativo e un mercato che opera in modo competitivo

Con l'8,5% della popolazione mondiale, 530 milioni di persone, l'America Latina contribuisce al consumo mondiale di energia primaria nella misura del 6%. Il suo contributo alla produzione mondiale di energia è del 14% per il petrolio e del 6% per il gas naturale.

Per quanto riguarda la produzione e le esportazioni di petrolio, i due principali attori sono il Messico e il Venezuela, che è un importante e influente membro dell'OPEC. Altri attori significativi sono Colombia, Ecuador (che ha lasciato l'OPEC nel 1995) e Argentina. È interessante il caso del Brasile, il più grande paese dell'area con 174 milioni di abitanti; esso produce volumi significativi di petrolio e gas, ma ha anche bisogno di importarne. Una delle peculiarità del Brasile riguarda i biocarburanti: estratti dalla canna da zucchero, essi sono stati prodotti in maniera massiccia. In Brasile rappresentano circa il 50% dei carburanti usati per le automobili, i camion e gli autobus.

I principali esportatori di gas naturale sono Trinidad e Tobago, Argentina e Bolivia. Trinidad e Tobago esporta 4 miliardi di m^3 all'anno di GNL, destinati principalmente al mercato statunitense. La Bolivia, con le sue abbondanti risorse di gas naturale che possono essere monetizzate, illustra in maniera drammatica la geopolitica di un paese ricco di gas.

L'America Latina è una regione attraversata da tensioni politiche da nord (Messico) a sud (Argentina). Le crisi economiche e il difficile processo di liberalizzazione hanno esasperato gli scontri politici, indebolito le coalizioni, rafforzato i movimenti populisti e le rivendicazioni nazionali. I Presidenti Lula da Silva in Brasile e Chavez in Venezuela sono figure emblematiche del nazional-populismo. Il nazionalismo è frequentemente associato alla volontà locale di attenuare l'influenza politica, economica e culturale degli Stati Uniti. La regione sta affrontando reali difficoltà per attirare investimenti. Tra il 2000 e il 2004, gli investimenti diretti esteri sono diminuiti nella maggioranza dei paesi. Gli investimenti rappresentano la principale questione economica in tutti

questi paesi e i governi esitano nel decidere il ruolo che deve essere assegnato al meccanismo di mercato in contrapposizione al controllo governativo. La situazione è molto diversificata: da una pressoché completa apertura (Argentina) a una totale chiusura (Messico). I governi stanno anche proponendo soluzioni che coinvolgono la partecipazione di investimenti sia pubblici sia privati nello sviluppo del settore energetico. Sebbene i governi di tutta l'America Latina siano sempre di più orientati verso le partnership pubblico-privato, rimangono molti interrogativi. Cosa offrono queste partnership agli investitori privati? Qual è il beneficio per il governo ospite? Le partnership creano un ambiente stabile per investimenti di lungo termine? Queste sono le questioni centrali quando si parla di geopolitica del petrolio e del gas in America Latina (CERA, 2004).

Le ricchezze prodotte da petrolio e gas

Rispetto ai paesi esportatori dell'Africa e del Medio Oriente, quelli che esportano petrolio e gas dall'America Latina sono meno dipendenti dalle entrate provenienti da queste due fonti energetiche. I proventi rappresentano tra il 9 e il 53% degli introiti fiscali totali (53% per il Venezuela) e tra il 2 e il 14% del PIL. Tuttavia, molti di questi paesi non sfuggono alla maledizione del petrolio in termini di sviluppo economico e di indicatori sociali.

La maggior parte degli Stati esportatori di petrolio e gas dell'America Latina vanta un significativo potenziale di nuove scoperte sia sulla terraferma sia in mare aperto. Molti paesi non sono stati esplorati a sufficienza. Per quanto concerne la produzione petrolifera, uno dei più spettacolari incrementi muoverà dal Brasile, dove sono già state realizzate notevoli scoperte, soprattutto in mare aperto.

In altri paesi, l'evoluzione della produzione dipenderà dalla qualità della manutenzione dei giacimenti e, in misura molto maggiore, dall'ammontare delle risorse finanziarie che verrà investito nelle attività di Esplorazione e Produzione (E&P). Stimolare gli investimenti implica necessariamente l'apertura agli investitori internazionali, un atteggiamento politico che si pone in diretto contrasto con le istanze del nazionalismo e del populismo. In Venezuela, la manutenzione dei giacimenti è stata severamente danneggiata dallo sciopero del 2003 e dalla riorganizzazione del settore petrolifero. Il Venezuela ha grandi potenzialità di sviluppo delle sue risorse petrolifere che sono di una qualità molto pesante; anche le risorse di gas naturale potrebbero essere esportate sotto forma di GNL. Tuttavia, i relativi investimenti sono molto onerosi. La situazione del Messico è simile sotto certi aspetti. Il suo potenziale di petrolio e gas sembra promettente, ma non sono stati fatti abbastanza investimenti in E&P. Inoltre, il paese rimane chiuso agli investitori internazionali perché, secondo la Costituzione, le risorse naturali appartengono al popolo messicano.

Il caso della Bolivia, uno degli Stati più poveri dell'area, è differente. Ha esportato il gas (verso l'Argentina) dal 1972; poi, nel 1994, il settore energetico del paese si è aperto agli investimenti privati e ha attirato un certo numero di compagnie internazionali. L'attività di esplorazione ha avuto successo. Nel 1997, le riserve di gas (provate, probabili e possibili) vennero stimate in 278 miliardi di m^3 e venne costruito un gasdotto per esportare gas verso il Brasile (1999). Nel 2002, le riserve di gas sono state rivalutate in 2.185 miliardi di m^3 e potrebbero essere ancora più consistenti. La produzione e le esportazioni di gas sono diventate le principali questioni politiche nazionali. La produzione di gas della Bolivia potrebbe essere aumentata in misura considerevole, ma il mercato interno è molto limitato (nonostante il gas sia importante per la produzione elettrica e come combustibile per autoveicoli), e ci sono stati incrementi produttivi di questa fonte in Argentina e Brasile. La soluzione potrebbe essere esportare il gas verso il mercato mondiale sotto forma di GNL, ma la Bolivia non ha accesso diretto al Pacifico; per ottenerlo occorrono negoziati con il Cile o con il Perù. Pertanto, ingenti scoperte di gas naturale in un piccolo Stato (9 milioni di abitanti) diventano un problema politico sia interno, sia internazionale. Il paese si è diviso su questa questione, il che potrebbe portare a una 'guerra del gas' a livello nazionale.

L'impiego della rendita generata da petrolio e gas

Le spese sociali sono una priorità per la maggior parte dei governi dell'America Latina, i quali devono anche finanziare il funzionamento di amministrazioni con eccesso di personale. I bisogni finanziari dei governi causano un conflitto permanente per accrescere la loro quota di profitti generati dalla produzione di petrolio e gas. In Bolivia e Venezuela le condizioni fiscali per gli investitori stranieri sono state cambiate in maniera unilaterale. Una provvisoria esenzione dalle tasse ha reso possibile lo sviluppo del greggio molto pesante dell'Orinoco; ma alla fine del periodo di esenzione, le royalty sul greggio extra-pesante sono salite dall'1 al 16,6%. La ricerca permanente di introiti petroliferi si traduce anche in una lotta costante tra il governo e le compagnie di Stato: come PDVSA in Venezuela, Pemex in Messico, Petrobras in Brasile, YPFB in Bolivia, Petroecuador in Ecuador.

Le compagnie petrolifere nazionali simboleggiano la competenza e la sovranità sul petrolio che è stata acquisita in questi paesi a seguito di lunghi periodi di dominazione da parte delle compagnie petrolifere internazionali; tuttavia, le società nazionali sono anche vere e proprie macchine del governo per fare soldi. Alcune hanno sviluppato grandi ambizioni, come intraprendere attività di E&P, non solo nei loro paesi ma anche a livello internazionale. Petrobras e PDVSA sono presenti in numerosi Stati, sia in America Latina, sia al di fuori di

essa. Per soddisfare le proprie ambizioni, le compagnie hanno bisogno di denaro, ma parte delle loro risorse finanziarie è controllata dai governi. Esse possono diventare organismi finanziari e industriali molto potenti, indipendenti dal potere politico, pur essendo di proprietà pubblica. La posta in gioco sono gli introiti petroliferi: le percentuali di ripartizione tra il governo e la compagnia e l'ammontare di denaro che deve essere lasciato a quest'ultima per gli investimenti interni e internazionali. Ferme restando le proporzioni in cui sono stati ripartiti gli introiti petroliferi e le necessità urgenti del governo, una fetta della 'torta' deve essere conservata per il futuro, che dipende direttamente dagli investimenti che sono stati fatti (o non sono stati fatti) oggi.

La realtà del conflitto per le entrate petrolifere è resa palese dagli scioperi verificatisi in Venezuela nel 2002-03. Il Presidente Hugo Chavez, ex tenente dell'esercito e leader populista, aveva vinto le elezioni presidenziali nel dicembre 1998, con oltre il 56% dei voti; nel febbraio 2002, gli oppositori di Chavez organizzarono un colpo di Stato che fallì; nel dicembre dello stesso anno, il paese venne paralizzato da dieci giorni di sciopero contro il Presidente. Sul fronte dell'opposizione, c'erano la direzione e i lavoratori di PDVSA. Lo sciopero dell'impresa bloccò la produzione di petrolio del Venezuela per diversi mesi. Chavez interruppe lo sciopero con il sostegno del popolo, sostituì la direzione di PDVSA e licenziò 16.000 lavoratori petroliferi. Lo sciopero danneggiò seriamente le risorse umane dell'impresa e un certo numero di giacimenti petroliferi. Al di là di questa situazione, il problema degli investimenti petroliferi interni rimane.

In Messico, Colombia, Bolivia e Brasile le entrate petrolifere sono state usate per finanziare le spese sociali, ma anche per diversificare l'economia. In questi quattro paesi, le esportazioni di petrolio e gas rappresentano una discreta quota delle esportazioni totali. L'economia messicana, a partire dagli anni Ottanta, ha significativamente ridotto, nel suo complesso, la dipendenza dalle entrate petrolifere: le esportazioni di petrolio sono scese da una quota del 70% delle esportazioni totali del paese, nei primi anni Ottanta, al 15% circa nel 2003. L'appartenenza del Messico al North American Free Trade Agreement (NAFTA) è stato un importante fattore per lo sviluppo dei settori orientati alle esportazioni (Giugale *et al*., 2001). Al contrario, il Venezuela rimane fortemente dipendente dalle risorse petrolifere e manifesta in maniera drammatica i segni della maledizione del petrolio.

Una parte dei ricavi petroliferi viene anche lasciata alla popolazione sotto forma di sussidi. I prezzi amministrati di carburanti, cherosene, butano e, qualche volta, dell'elettricità sono molto inferiori a quelli internazionali. In Venezuela, nel dicembre 2004, i prezzi della benzina super e del gasolio per autotrazione sono stati rispettivamente di 4 e 2 centesimi di dollaro al litro, rispetto a un prezzo internazionale di 37 centesimi. In Messico, nel biennio 2004-05, gli alti prezzi del petrolio e del gas naturale hanno portato fondi addizionali nelle casse del governo, ma hanno anche avuto effetti negativi. Il meccanismo di fissazione dei prezzi del gas naturale in Messico, che si basa, fin dal 1995, su un mercato di riferimento statunitense, ha causato un forte malcontento presso i consumatori messicani, a causa del forte rialzo dei prezzi del gas negli Stati Uniti. Nel 2005, il governo messicano ha deciso di aumentare i sussidi alle tariffe di gas ed elettricità, a pochi mesi dalle elezioni presidenziali (CERA, 2005).

Tra i grandi paesi che esportano petrolio e gas dall'America Latina, il Messico ha raggiunto un maggiore sviluppo economico, strettamente correlato alle esportazioni verso gli Stati Uniti. Altri paesi – come Venezuela, Bolivia, Colombia ed Ecuador – hanno ancora un basso livello di sviluppo economico e risentono della maledizione del petrolio. Il debito estero della Bolivia è cresciuto del 17% nel 2003, raggiungendo i 5 miliardi di dollari, il livello più alto degli ultimi 10 anni.

Le tipologie del sistema di governo

La politica interna e la politica estera sono elementi chiave per comprendere la geopolitica dei paesi esportatori di petrolio e gas in America Latina. Esistono tensioni politiche nazionali, tra paesi confinanti e a livello internazionale in quanto l'America Latina è considerata da Stati Uniti, Cina, Europa e compagnie petrolifere internazionali una regione su cui puntare (CERA, 2004).

Dal Messico all'Argentina, i paesi dell'America Latina presentano conflitti interni. Le élite militari sono ancora attori importanti, ma i conflitti riguardano più che altro le dispute tra quelle che sono state definite «oligarchie fazionali» (Auty e Gelb, 2001) e la grande massa dei poveri, sensibili agli slogan populisti. Entrambe le opposte fazioni condividono una visione radicale del nazionalismo, anche se l'oligarchia fazionale è molto più a favore dell'apertura del paese agli investitori internazionali. In Messico, il Presidente Fox, del Partito d'Azione Nazionale (PAN, National Action Party) favorevole all'attività economica, non ha ottenuto dal Congresso alcuna significativa apertura del suo paese agli investimenti esteri nel settore energetico. Nella zona occidentale dell'America Latina, l'opposizione tra destra e sinistra è spesso esasperata da rivendicazioni regionali e dalla crescente domanda delle comunità indiane delle Ande.

La situazione politica della Bolivia fornisce un drammatico esempio di queste opposizioni. La povertà e la disoccupazione crescenti sono state responsabili di un sempre maggiore scontro sociale e hanno abbattuto il governo di Sanchez de Lozada. Nell'ottobre 2003, questi ha presentato le dimissioni ed è stato sostituito dal Vice Presidente Carlo Mesa. In questo contesto, la monetizzazione delle riserve di gas è divenuta una questione critica nazionale. La prima modifica della legge sugli

idrocarburi ha accresciuto l'influenza del governo sul settore. Questo cambiamento non era ancora sufficiente per l'opposizione social-populista guidata da Evo Morales e un referendum sul futuro delle riserve di gas del paese è stato organizzato nel luglio 2004. Il suo esito positivo, che approvava un rafforzamento del controllo dello Stato sulle risorse di gas, ha aperto la strada per un nuovo incremento delle tasse e delle royalty. Nell'aprile 2005, il Senato della Bolivia ha approvato una nuova legge sugli idrocarburi, che ha stabilito una maggiore tassazione per le imprese straniere che operano nel settore del petrolio e del gas. Gli introiti del gas cristallizzano tutte le fazioni politiche: il movimento populista, le comunità indiane, le province dove il gas è localizzato, i sindacati e anche l'esercito. Le compagnie internazionali che operano nei giacimenti di gas hanno qualche difficoltà di fronte a questa nuova situazione; quelle che operano in Bolivia sono la brasiliana Petrobras (operatore dominante), la francese Total, le inglesi BG e BP, la spagnola Repsol. La situazione politica è ancora aggravata dal fatto che il Brasile non ha pagato la sua fattura per il gas alla Bolivia, per un arretrato complessivo di 250 milioni di dollari (2005).

Un'altra forma di lotta politica che ruota intorno agli introiti derivanti dal petrolio e dal gas è la questione delle relazioni tra governi e compagnie petrolifere statali. Abbiamo già citato il caso del Venezuela, dove il Presidente Chavez ha infranto il desiderio di autonomia di PDVSA. La situazione è diversa in Messico, dove le spese di Pemex sono controllate dal Congresso: Pemex consegna oltre il 60% delle sue entrate al governo e il Congresso decide quante ne può spendere. Dato che gli investimenti all'estero sono proibiti dalla Costituzione, né Pemex né la Comision Federal de Electricidad (CFE) sono in grado, da sole, di soddisfare le richieste di investimenti energetici di lungo termine del Messico nei settori del petrolio, del gas e dell'elettricità. In conclusione, qualcuno deve pagare l'aumento dei costi dell'energia. In ultima istanza, questo costo verrà sostenuto dai contribuenti del Messico, in quanto i sussidi energetici riducono l'ammontare di denaro disponibile per altri programmi meritevoli.

Gli indici internazionali di pubblico governo sono distribuiti in modo diseguale. Brasile e Colombia si trovano in posizioni abbastanza buone, ma il Venezuela sembra essere il paese più corrotto con il più basso indice di libertà economica (tab. 4).

Per quanto riguarda la politica estera, la prima questione attiene alle relazioni tra paesi vicini. Le relazioni non sono stabili; esistono sogni di integrazione economica tra paesi del Cono Sud, ma quando il tessuto economico è povero gli egoismi nazionali diventano predominanti. Vi è anche una sorta di rivalità per la leadership in America Latina e nelle zone di influenza tra Messico e Brasile.

Ancora una volta, la Bolivia illustra pienamente il mosaico sudamericano: il solo modo di monetizzare rapidamente le sue ingenti risorse di gas sarebbe la costruzione di un gasdotto che arrivi ai porti del Pacifico (in Cile o in Perù) e di un impianto di GNL per avere accesso al grande mercato in espansione del Pacifico, principalmente Messico e Stati Uniti. Tuttavia, questo progetto è politicamente molto delicato. Le relazioni tra Bolivia e Cile sono tese dalla fine del 19° secolo. Nel 1884, la Bolivia perse la Guerra del Pacifico con il Cile e, con essa, la sua intera area costiera, il che ha fatto della Bolivia uno Stato senza sbocchi sul mare. Nel 2001, i due governi hanno iniziato a discutere informalmente riguardo al progetto GNL. Questo ha risvegliato le aspirazioni della Bolivia di riguadagnare l'accesso al mare. Nel luglio 2002, alcuni contestatori hanno cominciato a opporsi all'accordo sul GNL che avrebbe potuto beneficiare il Cile.

Sul lato nord-orientale del Cono Sud, le relazioni tra Colombia e Venezuela sono fluttuanti. Il Presidente Chavez aveva previsto la costruzione di un oleodotto attraverso la Colombia, al fine di ottenere l'accesso all'Oceano Pacifico per esportare petrolio verso l'Asia. Questo si sarebbe realizzato a detrimento delle esportazioni venezuelane verso gli Stati Uniti e avrebbe deliberatamente beneficiato la Cina. Inoltre, le relazioni tra paesi dell'area sono sensibili alla questione della produzione di droga e al commercio di narcotici. La produzione di droghe è in parte migrata dalla Bolivia alla Colombia e al Venezuela.

Nel 2005 populismo e nazionalismo sono i due valori base condivisi dalla maggior parte dei paese dell'America Latina. I Presidenti Lula da Silva e Chavez, nonostante siano molto diversi, sono entrambi simboli del consenso popolare. Nel 2005, il Presidente Chavez ha avviato un accordo sulla cooperazione energetica tra Venezuela, Brasile e Argentina; ha perfino proposto una irrealistica fusione fra le tre compagnie petrolifere di Stato. Fa parte di questa volontà popolare ridurre l'influenza politica, economica e commerciale degli Stati Uniti e aumentare i prezzi di petrolio e gas. Washington accusa Caracas di destabilizzare l'area; il Dipartimento di Stato statunitense esprime preoccupazione riguardo la militarizzazione del Venezuela, conseguente ai massicci acquisti di armi da Russia, Brasile e Spagna. I Cinesi sono presenti nell'area, non solo per il petrolio, ma anche per l'acciaio, il rame, il minerale di ferro. L'America Latina potrebbe simboleggiare i contrastanti interessi di Stati Uniti e Cina per l'accesso alle risorse naturali.

Per il futuro economico dell'America Latina, la questione chiave è, ancora una volta, quella degli investimenti. Quanto al settore energetico (petrolio, gas ed elettricità), non è né fattibile né desiderabile finanziare la sua necessaria espansione con le risorse pubbliche.

Attirare investitori internazionali rappresenta la sfida più grande, sebbene possa profondamente ledere le convinzioni nazionalistiche. Per i governi dell'America Latina, la difficoltà sta nel trovare il giusto equilibrio tra attirare investitori e mantenere il controllo delle principali scelte strategiche. Le partnership pubblico-privato sono un importante passo in questa direzione. Tuttavia, per gli investitori internazionali, il complessivo rischio politico, fiscale e di regolazione rimane alto in diversi casi. Il circolo vizioso delle riforme deve essere interrotto per evitare la ripetitiva promessa dei politici che «dopo il prossimo cambiamento, la regola diventerà stabile». Ogni paese dell'America Latina ha bisogno di costituire un adeguato e stabile apparato legale, fiscale e normativo, che attragga gli investitori e salvaguardi, al contempo, l'interesse pubblico. Non si tratta solo di avere in futuro un'adeguata offerta energetica, ma anche di incrementare la ricchezza di questi paesi.

Bibliografia generale

Abadie A. (2004) *Poverty, political freedom and the roots of terrorism*, National Bureau of Economic Research, Working Paper Series 10859.

Anaman K.A., Mahmod T.H. (2003) *Determinants of supply of non-oil exports in Brunei Darussalam*, «ASEAN Economic Bulletin», 20, 144-157.

Askari H. *et al.* (1997) *Economic development in the GCC. The blessing and the curse of oil*, Greenwich (CT)-London, Jai Press.

CERA (Cambridge Energy Research Associates) (2004) *Southern cone rebound caught between internal weaknesses and external uncertainties.*

Chatelus M. (2001) *La situation économique des pays producteurs de pétrole de la peninsule arabique*, «Monde Arabe Maghreb Machrek», 174, 58-64.

Chevalier J.-M. (2004) *Les grandes batailles de l'énergie, Petit traité d'une économie violente*, Paris, Gallimard.

Chevalier J.-M. (2004) *Énergie et environnement: des paradoxes explosifs*, in: Chevalier J.-M., Mistral J. (sous la direction de) *La raison du plus fort: les paradoxes de l'économie américaine*, Paris, Laffont, 143-161.

Cordesman A.H. (1999) *Geopolitics and energy in the Middle East*, Washington (D.C.), Center for Strategic and International Studies.

DOE (US Department of Energy)/EIA (US Energy Information Administration) (2005) *OPEC revenues fact sheet*, Washington (D.C.), January.

Eifert B. *et al.* (2003) *Managing oil wealth*, «Finance & Development», 40, 40-44.

Evehart S., Duval-Hernandez R. (2001) *Management of oil windfalls in Mexico. Historical experience and policy options for the future*, World Bank, Policy Research Paper 2592.

Gary I., Reisch N. (2004) *Chad's oil: miracle or mirage?*, Washington (D.C.), Catholic Relief Services and Bank Information Center.

Henry C.M., Springborg R. (2001) *Globalization and the politics of development in the Middle East*, Cambridge, Cambridge University Press.

IEA (International Energy Agency) (2003) *South american gas: daring to tap the bounty*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Kochhar K. *et al.* (2005) *What hinders investment in the oil sector?*, International Monetary Found Research Department.

Roslan A.H. (2001) *Globalisation income inequality and development policy. The case of Malaysia*, in: *Poverty and sustainable development. Pauvreté et dévelopment durable. Colloque organisé par la Chaire UNESCO*, Paris, 22-23 Novembre.

Rosser A. (2004) *Why did Indonesia overcome the resource curse?*, Institute of Development Studies, Working Paper 222.

Shachmurove Y. (2004) *Economic development in the Middle East*, Penn Institute for Economic Research, Working Paper 04-022.

Bibliografia citata

Alnasrawi A. (2002) *Iraq's burdens: oil, sanctions and underdevelopment*, London, Greenwood.

Auty R.M. (2001) *A growth collapse with high rent point resources: Saudi Arabia*, in: Auty R.M. (edited by) *Resource abundance and economic development*, Oxford, Oxford University Press, 193-207.

Auty R.M., Gelb A.H. (2001) *Political economy of resource-abundant states*, in: Auty R.M. (edited by) *Resource abundance and economic development*, Oxford, Oxford University Press, 126-145.

Birdsall N., Subramanian A. (2004) *Saving Iraq from its oil*, «Foreign Affairs», 83, 77-89.

BP (British Petroleum) (2004) *Statistical review of world energy*, 16 June.

CERA (Cambridge Energy Research Associates) (2004) *The Southern Cone's uneven path toward recovery*.

CERA (Cambridge Energy Research Associates) (2005) *Mexico on the rise: high energy prices fuel economic and political tensions*.

Charillon F. (2003) *Les dramatiques continuités du Moyen-Orient*, «Questions Internationales», 1, 6-14.

Copinschi P. (2003) *Rente pétrolière, géopolitique et conflits*, «Questions Internationales», 2, 39-47.

Destanne de Bernis G. (1971) *Les industries industrialisantes et les options algériennes*, «Revue Tiers Monde», 47, 545-563.

DOE (US Department of Energy)/EIA (US Energy Information Administration) (1971-2003) *OPEC revenues fact sheet*, Washington (D.C.).

ESMAP (Energy Sector Management Assistance Programme) (2005) *The impact of higher prices on low income countries and on the poor*, ESMAP Formal Report 299/05.

Giugale M.M. *et al.* (2001) *Mexico: a comprehensive development agenda for the new era*, Washington (D.C.), World Bank.

Gylfason T. (2001) *Natural resources and economic growth: from dependence to diversification*, in: *Proceedings of the expert group meeting on economic diversification in the*

Arab World organized by the United Nations in cooperation with the Arab Planning Institute, Beirut, 25-27 September.

IMF (International Monetary Fund) (2004) *Draft guide on resource revenue transparency*, 15 December.

Joly E., Beccaria L. (2003) *Est-ce dans ce monde là que nous voulons vivre?*, Paris, Arènes.

Mahani Z.A. (2001) *Competitive industrialization with natural resource abundance: Malaysia*, in: Auty R.M. (edited by) *Resource abundance and economic development*, Oxford, Oxford University Press, 147-164.

Mahdavy H. (1970) *The patterns and problems of economic development in rentier states: the case of Iran*, in: Cook M.A. (edited by) *Studies in economic history of the Middle East from the rise of Islam to the present*, London, Oxford University Press, 428-467.

Ross M.L. (2001) *Does oil hinder democracy?*, «World Politics», 53, 325-361.

Sachs J.D., Warner A.M. (2001) *The curse of natural resources*, «European Economic Review», 45, 827-838.

Sala-i-Martin X., Artadi E.V. (2003) *Economic growth and investment in the Arab World*, in: *Arab competitiveness report 2002-2203*, Génève, World Economic Forum, 22-33.

UNCTAD (United Nations Conference on Trade and Development) (2003) *UNCTAD handbook of statistics 2003*, New York-Génève, UNCTAD.

UNDP (United Nations Development Programme) (2004) *Human Development Report 2004: cultural liberty in today's diverse world*, New York, UNDP.

World Bank (2004) *World development indicators 2004*.

Jean-Marie Chevalier
Marie-Claire Aoun

Centre de Géopolitique de l'Énergie
et des Matières Premières
Université Paris-Dauphine
Parigi, Francia

8.2

Petrolio e geopolitica nel bacino del Mar Caspio

Nel corso degli ultimi dieci-quindici anni, il bacino del Mar Caspio ha accresciuto la sua importanza come potenziale fonte di approvvigionamento di petrolio e gas naturale per i mercati mondiali; allo stesso tempo, è aumentata la competizione internazionale per il controllo di queste risorse strategiche. Geograficamente, il Mar Caspio è una massa d'acqua chiusa, che si estende per circa 1.120 km da nord a sud e per 320 km da est a ovest; è completamente racchiuso fra gli Stati dell'Asia centrale, la Russia, le repubbliche transcaucasiche e l'Iran. Le sue acque salate sono collegate al Mar Nero tramite i fiumi Volga e Don, il canale artificiale Volga-Don e il Mar d'Azov, una porzione del Mar Nero. Nel 1991 (ancora ai tempi dell'Unione Sovietica) solo due Stati indipendenti, l'Unione Sovietica e l'Iran, si affacciavano sul bacino del Mar Caspio; successivamente a questi si sono aggiunti tre nuovi paesi: l'Azerbaigian, il Kazakhstan e il Turkmenistan.

Il bacino del Mar Caspio è situato nel centro dell'Eurasia, una regione dalla grande varietà di popoli, nazioni e culture. I nuovi Stati dell'area sembrano macchie sulle carte geografiche, piccoli punti alle spalle di Russia, Turchia e Iran. Nelle rappresentazioni della stampa occidentale questi paesi appaiono come sede di disastri naturali e genocidi (Armenia), cavalieri selvaggi e centenari sorridenti (Georgia), musulmani stranieri e barbari (Azerbaigian, Caucaso settentrionale e Turkmenistan). Ma questa è una visione storicamente limitata dell'area, la cui cultura e storia preesistono a gran parte di quanto esiste in Europa. L'immaginario positivo che permane è legato alla memoria romantica degli itinerari mercantili della Via della Seta, che collegavano l'Europa settentrionale e quella orientale all'Asia Minore e alle colonie greche migliaia di anni fa. Gli Argonauti furono i primi 'turisti stranieri', per così dire, a toccare la regione del Caspio e Prometeo, che portò il fuoco agli uomini sfidando Zeus, secondo la leggenda sarebbe stato incatenato a una roccia in questi luoghi (Owen, 1975; McLaurin, 1896).

Migliaia di anni sono passati da allora, ma le persone sono ancora attratte dal bacino del Mar Caspio. Nei tempi moderni, l'interesse è stato rivolto alle risorse naturali della regione, in particolar modo alle sue abbondanti riserve di petrolio e gas naturale; essa, già molto tempo prima della metà del 19° secolo, era uno dei più noti produttori di petrolio al mondo. Nel periodo precedente la conquista russa, l'estrazione di petrolio avveniva secondo metodi rudimentali: per secoli i commercianti hanno estratto il greggio utilizzando stracci e secchielli. Nel 1871, all'epoca del governo degli Zar, cominciò a delinearsi la moderna industria petrolifera, con le perforazioni effettuate in quel che è poi divenuto il giacimento giant di Bibi-Eybat, in Azerbaigian. Alla fine del 19° secolo, si ebbe il primo contatto con i capitali occidentali: le grandi compagnie straniere fecero il loro ingresso nell'area e due famiglie, in competizione tra loro, cominciarono a dominare l'industria petrolifera del Caspio. I fratelli Nobel arrivarono per primi, seguiti dal ramo francese dei Rothschild (Tolf, 1976) e, nel 1898, la Russia divenne il più grande produttore mondiale di petrolio, mantenendosi tale fino al 1902, con oltre la metà del petrolio mondiale prodotto nella zona del Caspio (Gokay, 2001).

Dopo il crollo dell'Impero zarista, la guerra civile divampò nella regione, finché i rivoluzionari bolscevichi non presero il potere nel 1921 (Gokay, 1997). Durante il primo Piano quinquennale di Stalin nel 1927, lo Stato sovietico si assunse la piena responsabilità della produzione del petrolio caspico, occupandosi della pianificazione centrale, definendo i siti, organizzando la produzione e provvedendo al trasporto. La produzione di petrolio si riprese prontamente dagli effetti della guerra, della rivoluzione e della guerra civile, superando, nel 1928, il precedente picco del 1901. La rapida crescita dell'industria petrolifera sovietica proseguì nel decennio successivo, con la maggior parte della produzione proveniente dall'area caspica (Goldman, 1980).

Il petrolio di questa regione rivestì un fondamentale ruolo strategico nel corso della Prima e della Seconda Guerra Mondiale: la protezione dei giacimenti petroliferi del Mar Caspio fu sempre una priorità per la Russia, poi Unione Sovietica, e gli Alleati. La leadership tedesca ne riconobbe apertamente l'importanza per le proprie ambizioni espansionistiche e per la propria concezione di guerra meccanizzata. Inizialmente, la Germania tentò di avere accesso al petrolio mediante negoziazioni e, grazie al patto tedesco-sovietico del 1939, il greggio proveniente dalla regione arrivò a rappresentare almeno un terzo delle importazioni tedesche di petrolio. Quando il processo di riavvicinamento fra Germania e Unione Sovietica fallì, a causa dell'invasione di quest'ultima da parte di Hitler, l'esercito nazista si pose come obiettivo specifico il petrolio del bacino caspico. La tenace resistenza opposta dall'Armata Rossa all'attacco condotto dalle forze naziste sul fronte meridionale, che negò alla Germania il prezioso combustibile, fu uno dei fondamentali punti di svolta della Seconda Guerra Mondiale.

Dopo il crollo dell'Unione Sovietica, nel 1991, le abbondanti risorse di petrolio e gas del Mar Caspio sono tornate disponibili per soddisfare gli interessi delle compagnie occidentali. È iniziata così una gara fra i colossi petroliferi transnazionali per assicurarsene il controllo e, con l'assistenza dei più influenti paesi occidentali, sono state definite le politiche per procedere in questa competizione. L'esplorazione condotta nel corso del decennio, a partire dall'ingresso delle compagnie occidentali nella regione, ha confermato che il bacino del Mar Caspio contiene almeno tra i 70 e i 200 miliardi di barili di petrolio, ossia circa il 10% delle riserve mondiali. Si ritiene, inoltre, che il più grande giacimento non sfruttato di petrolio e gas al mondo possa trovarsi nell'area che comprende Kazakhstan, Azerbaigian e Turkmenistan, repubbliche meridionali della ex Unione Sovietica, che occupano la maggior parte del bacino della regione caspica. Benché i rapporti sulle riserve presunte e quelle provate varino considerevolmente, l'interesse nei confronti dell'area continua ad aumentare. In gioco ci sono infatti i miliardi di dollari di ricavi derivanti da petrolio e gas naturale, ma anche gli enormi vantaggi geopolitici e militari che andranno alla singola potenza o alle diverse potenze che si assicureranno una posizione dominante nella regione (Fenyvesi, 1998).

Due questioni basilari emergono a proposito delle ricchezze petrolifere del Caspio. A chi appartengono le considerevoli risorse di petrolio e gas naturale presenti nella zona? Chi avrà il controllo sul loro trasporto verso i mercati mondiali? Le risposte a queste domande avranno un'influenza decisiva sul modo in cui l'economia mondiale evolverà nel 21° secolo e su chi sarà a capo dell'ordinamento globale che la governerà.

8.2.1 Geopolitica del petrolio caspico

Il petrolio è diventato il perno da cui dipendono la guerra e la pace. Ciò è coerente con la consuetudine storica per cui il controllo dei minerali preziosi ha sempre, direttamente o indirettamente, causato guerre. Solo nel 20° secolo, il petrolio ha avuto un ruolo chiave in almeno dieci dei dodici principali conflitti internazionali.[1] Ne deriva che fra tutti gli elementi fondamentali e cruciali per la modernizzazione nel 20° secolo, il petrolio rappresenta la causa dei più grandi conflitti fra Stati e, con la diminuzione delle riserve, la sua importanza non potrà che crescere nei decenni a venire (Homer-Dixon, 1999).

Secondo le stime, la produzione mondiale di petrolio comincerà a raggiungere il picco approssimativamente nel 2008 (Hirsch, 2005; Porter, 2005; Gokay, 2006a), il che significa che stanno diminuendo le riserve di petrolio a un tasso del 6% l'anno. Allo stesso tempo, la domanda sta aumentando del 2% annuo, pertanto l'industria petrolifera mondiale dovrebbe scoprire ogni anno l'equivalente dell'8% di nuove riserve per mantenere l'equilibrio nei mercati petroliferi (Benner, 2004; Owens, 2007). Purtroppo, i ritrovamenti non stanno tenendo questo passo, principalmente a causa della mancata scoperta di nuovi grandi giacimenti: anche in caso di nuove scoperte, ci sarebbe un considerevole intervallo temporale fra il ritrovamento e l'effettivo utilizzo del petrolio come fonte energetica. Benché risparmio energetico e fonti rinnovabili siano spesso oggetto di discussione sulla stampa, la realtà è che nessuna di queste opzioni può verosimilmente incidere sulla costante crescita delle domanda di prodotti petroliferi in maniera significativa. In questo contesto energetico sempre più delicato, la concorrenza per le riserve provate e presunte è crescente e il bacino del Caspio, con i suoi grandi giacimenti di petrolio non sfruttati, è divenuto il punto focale del nuovo 'grande gioco' (Gokay, 2006b).

Il libero accesso a fonti energetiche disponibili è sempre stato un primario interesse strategico degli Stati Uniti, l'unica superpotenza rimasta nel mondo dopo la fine della Guerra Fredda. La sua dipendenza dalle importazioni di petrolio è aumentata a partire dal 1972, quando la produzione interna raggiunse il picco di 11,6 milioni di barili al giorno (Deffeyes, 2001). Da quel momento, la produzione statunitense è andata diminuendo e la dipendenza dalle fonti estere di petrolio e gas è aumentata continuamente.

---

[1] In particolare il Medio Oriente, dove si trovano molti dei giacimenti mondiali di petrolio, si è trovato al centro di tensioni geopolitiche e militari nel corso della seconda metà del 20° secolo (il petrolio fu, per es., una delle cause che spinsero il Giappone in guerra contro gli Stati Uniti nel 1941; l'OPEC mise in atto una sorta di blocco petrolifero in seguito alla Guerra dello Yom Kippur negli anni Settanta).

Per ragioni di strategie mondiali e di controllo sulle risorse naturali, l'amministrazione degli Stati Uniti è decisa ad assicurarsi un ruolo dominante in Eurasia. Il primo compito della potenza statunitense nella «instabile Eurasia» è stato identificato in quello di «garantire che nessuno Stato o combinazione di Stati possa riuscire a espellere gli Stati Uniti o anche a ridurne il ruolo decisivo» (Brzezinski, 1997). Gli obiettivi dichiarati della politica statunitense comprendono: la fine del monopolio russo sulle vie di trasporto di petrolio e gas; la promozione della sicurezza energetica nazionale mediante la diversificazione degli approvvigionamenti; gli incentivi alla costruzione di numerose condotte in territori controllati dagli Stati Uniti; l'impedire ad altri possibili concorrenti di esercitare una pericolosa influenza sulle risorse di petrolio e gas naturale dell'Asia centrale.[2] Questa è una lotta disperata per il monopolio delle risorse energetiche, che mostra chiaramente come il petrolio sia ancora la linfa vitale della moderna economia mondiale. Lo status di superpotenza degli Stati Uniti rende necessario il loro controllo sul petrolio in ogni fase: dalla scoperta all'estrazione, alla raffinazione, alle reti di trasporto mondiali e, infine, alla commercializzazione. L'American Petroleum Institute di Washington, voce dell'industria petrolifera statunitense, ha indicato il bacino del Caspio come l'area dal maggior potenziale di risorse al di fuori del Medio Oriente (Cohn, 2000; Dekmejian e Simonian, 2001; Gokay, 2002a; Sukhanov, 2005). Nel 1998, quando Dick Cheney (divenuto poi Vicepresidente degli Stati Uniti) ricopriva un ruolo chiave nell'industria petrolifera degli Stati Uniti utilizzò le seguenti parole per descrivere il bacino del Caspio: «Non riesco a pensare a un'epoca nella quale una regione si sia trovata così improvvisamente a essere tanto strategicamente importante quanto il Caspio».[3]

In questa competizione la posta in gioco è molto più alta del destino delle risorse del bacino. Il petrolio del Caspio è 'petrolio non-OPEC', il che significa che le forniture provenienti da questa regione sono meno influenzate dalle politiche di prezzo e d'offerta applicate dal cartello esportatore di petrolio (Gokay, 2007). Il flusso di consistenti volumi di petrolio caspico attraverso territori non-OPEC ridurrebbe il potere dell'OPEC, la sua capacità di mantenere alti i prezzi del combustibile e di utilizzarlo come strumento di ricatto politico (Shaffer, 2001).

Le preoccupazioni dell'Occidente riguardo l'OPEC risalgono allo shock petrolifero del 1973, che ha generato una crisi dell'economia mondiale. Prima della fondazione di questa organizzazione, le grandi compagnie petrolifere occidentali dominavano il mercato del petrolio; esse trattenevano spesso il 65% o più dei ricavi generati da un bene prodotto su territorio altrui. Quindi, nel 1960, molti dei paesi produttori del Medio Oriente e di altre aree costituirono un cartello, l'OPEC, per salvaguardare i propri interessi. Ne sono membri Algeria, Indonesia, Iran, Iraq, Kuwait, Libia, Nigeria, Qatar, Arabia Saudita, Emirati Arabi Uniti e Venezuela. Ecuador e Gabon hanno interrotto la loro affiliazione, rispettivamente, nel 1992 e nel 1994. L'Arabia Saudita ha tradizionalmente dominato l'organizzazione, grazie alle sue enormi riserve di petrolio. I membri dell'OPEC producono circa il 40% del greggio mondiale. Grandi produttori non-OPEC, come Messico, Norvegia e Russia, si allineano talvolta alle posizioni del giorno del cartello (Gokay, 2006b).

L'OPEC si prefissò un obiettivo chiaro e apparentemente semplice: far fronte comune nelle negoziazioni con le grandi società petrolifere, le quali, a loro volta, operavano a stretto contatto. In questo modo, l'OPEC pose le basi per un nuovo corso, nel quale i paesi produttori avrebbero eventualmente preso il controllo di alcune delle attività svolte dalle compagnie, almeno nella produzione, e trattenuto una quota significativa dei ricavi. Nella prima fase della sua esistenza, dalla sua costituzione nel 1960 fino al 1973, l'OPEC ebbe un impatto ridotto. Poi, nell'ottobre del 1973, scoppiò il finimondo. Nel 1973, gli Stati Uniti e il resto dell'Occidente si trovarono nel mezzo di una spirale inflazionistica. Il mondo divenne altamente vulnerabile ai cartelli delle merci, poiché vent'anni di prosperità e di accelerazione della crescita della popolazione avevano creato una forte domanda di risorse energetiche. Negli Stati Uniti, i prezzi al consumo rincararono dell'8,5%, mentre i tassi d'inflazione in altri paesi erano spesso molto più alti. La domanda di petrolio mediorientale crebbe in tutto il mondo industrializzato e il suo fabbisogno aumentò ben più rapidamente della produzione. In questo periodo, l'OPEC divenne sempre più potente e determinata a incrementare la propria quota di profitti e la sua influenza sulla politica mondiale (EIA, 2006).

Il 17 ottobre 1973, i paesi OPEC annunciarono che non avrebbero più inviato petrolio agli Stati che avevano appoggiato Israele nel suo conflitto con l'Egitto, ovvero agli Stati Uniti d'America e ai suoi alleati in Europa occidentale. Quasi nello stesso momento, i membri dell'OPEC si accordarono per sfruttare la loro influenza sui meccanismi di fissazione dei prezzi mondiali del petrolio, allo scopo di incrementarli fortemente. La completa dipendenza del mondo industrializzato dal petrolio, gran parte del quale si trova sotto la superficie dei paesi del Medio Oriente, divenne dolorosamente evidente ai paesi industrializzati occidentali e al Giappone e rappresentò un momento di rottura nelle loro relazioni con gli Stati produttori. L'impennata dei prezzi decisa dal-

[2] Il Segretario statunitense per l'Energia Bill Richardson ha dichiarato a Stephen Kinzer che: «Sul trasporto via oleodotti del petrolio caspico, gli Stati Uniti ribadiscono che la via più economica e più breve non è la migliore» (Kinzer, 1998).

[3] S. Gowans (2001) *Getting the pipeline map and politics right*. Swans, 12 November 2001, http://www.swans.com/library/art7/gowans10.html

l'OPEC causò un forte incremento dell'inflazione in tutti i paesi importatori.[4]

8.2.2 Oleodotti

Portare il petrolio dall'area caspico-caucasica ai mercati mondiali non è agevole, poiché il bacino del Caspio è privo di sbocchi sul mare. Dopo il crollo dell'Unione Sovietica, nel 1991, le compagnie petrolifere multinazionali e i Governi delle principali potenze mondiali hanno messo a punto un'intricata rete di oleodotti in concorrenza tra loro, realizzando un'operazione nella quale hanno ricoperto un ruolo di primo piano British Petroleum (BP) e Amoco, fuse nel 1998, UNOCAL, Texaco, Exxon e Pennzoil; le compagnie hanno investito complessivamente più di 30 miliardi di dollari in nuovi impianti produttivi (Kleveman, 2003). Questa struttura di trasporto del petrolio rappresenta una mappa di condotte intorno alle risorse di petrolio e gas naturale della regione, che collegano l'area dai Balcani, a ovest, all'Afghanistan, a est (Mendes, 2005). Il dibattito sulla identificazione del percorso da utilizzare per le considerevoli riserve petrolifere del Caspio ha dato luogo, data l'altissima posta in gioco, a gravi momenti di tensione fra i paesi della regione. La principale via d'esportazione operativa segue la direttrice Baku-Groznyi-Tikhoretsk-Novorossiysk. Le esportazioni di petrolio lungo questo percorso dipendono dal trasporto con le petroliere attraverso gli stretti della Turchia.

La migliore alternativa a questo oleodotto russo è la via turca, sostenuta dagli Stati Uniti, che va dal Mar Caspio al Mediterraneo. L'oleodotto Baku-Tbilisi-Ceyhan (BTC), per il trasporto del greggio estratto dalla piattaforma del Mar Caspio fino al bacino del Mar Mediterraneo, è stato inaugurato il 25 maggio 2005 nei pressi di Baku, capitale dell'Azerbaigian.[5] La costruzione di questo oleodotto è stata avviata nel 2001 e il suo costo finale ha superato i 3 miliardi di dollari originariamente previsti. Il BTC si estende per 1.760 km, di cui 440 attraverso l'Azerbaigian e 250 attraverso la Georgia. L'oleodotto è progettato per trasportare il petrolio estratto nella porzione azera del Mar Caspio da un consorzio internazionale comprendente undici compagnie. Le banche, facendo ricorso a prestiti, hanno fornito il 70% dei 3,3 miliardi di dollari spesi per la costruzione. Gran parte di questo credito proviene da istituti finanziari pubblici, guidati dall'International Finance Corporation (IFC), ossia la divisione della Banca Mondiale che effettua prestiti alle compagnie, piuttosto che dai Governi e dalla Banca Europea per la Ricostruzione e lo Sviluppo. Ciò ha anche permesso alla BP di assicurarsi il finanziamento addizionale di investimenti privati da banche come Citigroup. Il restante 30% è stato erogato sotto forma di capitale netto (da parte delle società che detengono quote nel progetto). Il colosso petrolifero inglese BP possiede una quota del 30% del consorzio che gestisce l'oleodotto. Altri membri del consorzio sono la compagnia di Stato dell'Azerbaigian SOCAR, Amerada Hess, ConocoPhillips, Eni, Inpex, Itochu, Statoil, Total, TPAO e UNOCAL.[6]

Tuttavia, molti all'interno dell'industria petrolifera sono preoccupati dalla soluzione dell'oleodotto unico (che si affida a un solo oleodotto principale), a causa delle varie tensioni nella regione, e preferirebbero una strategia basata su più oleodotti, inclusa una via principale attraverso l'Iran. A causa dei rapporti tesi fra Stati Uniti e Iran, il percorso iraniano appare incerto. Eppure, data la realtà commerciale, una qualunque apertura politica potrebbe modificare molto rapidamente i termini del dibattito sull'oleodotto (Gokay, 2001).

8.2.3 I bombardamenti NATO in Iugoslavia e il petrolio del Caspio

I paesi balcanici sono strategicamente importanti per tutti i percorsi degli oleodotti, poiché il petrolio destinato all'Europa occidentale deve passare attraverso uno di essi, da una parte o dall'altra (Yannopoulos, 2001). Durante la guerra del Kosovo, nel 1999, alcuni di coloro che criticavano i bombardamenti NATO in Iugoslavia sostenevano che gli Stati Uniti e i loro alleati occidentali stavano cercando di rendere sicuro il transito per il petrolio proveniente dal Mar Caspio (Gokay, 2002b; Stone, 2005).[7] Questa posizione venne derisa dal Segretario agli Esteri britannico, Robin Cook, il quale osservò che «non c'è petrolio in Kosovo» (Lloyd, 1999; Monbiot, 2001a). Ovviamente, ciò è vero ma irrilevante; i fatti sono in realtà molto diversi. Nel 1997, BP e il colosso texano delle costruzioni Halliburton proposero la realizzazione di un oleodotto che partendo da Burgas (Bulgaria) potesse giungere attraverso Skopje (Macedonia) fino al porto di Valona (Albania) (Monbiot, 2001b). Il 2 giugno 1999, l'Agenzia degli Stati Uniti per il Commercio

[4] http://news.bbc.co.uk/1/hi/business/689609.stm

[5] *Baku-Tbilisi-Ceyhan (BTC) Caspian pipeline*. Hydrocarbons-technology.com, March 2007, http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/bp/

[6] M. Katik (2003) *Amid risk, Baku-Ceyhan pipeline edges forward*. Eurasianet.org, 1 December 2003, http://eurasianet.org/departments/business/articles/eav120103.shtml;
Baku-Tbilisi-Ceyhan crude oil pipeline: milestones along the way. Middle East Economic Survey, Vol. XLIX, n. 29, 17 July 2006, http://www.mees.com/postedarticles/oped/v49n29-5OD02.htm;
Baku-Tbilisi-Ceyhan pipe is being filled with oil. Russian News and Information Agency NOVOSTI, 25 May 2005, http://en.rian.ru/world/20050525/40411950.html

[7] http://www.ncpa.org/bothside/krt/krt041901a.html

e lo Sviluppo, che aveva finanziato gli iniziali studi di fattibilità, annunciò di aver assegnato alla Bulgaria una donazione di mezzo milione di dollari, per realizzare uno studio di fattibilità relativo a un oleodotto che attraversa i Balcani (Wihbey, 1999). Sembra, in sostanza, che la loro posizione faccia dei Balcani uno snodo strategico regionale per gli interessi petroliferi in Eurasia (Zemenides, 1997).

Nel 1996, il quotidiano bulgaro *Continent* aveva reso noto che l'Albanian, Macedonian and Bulgarian Oil (AMBO) aveva deciso di avviare la costruzione di un oleodotto destinato a collegare il Mar Nero col Mar Adriatico. L'oleodotto, lungo 907 km, doveva trasportare il petrolio da Russia, Azerbaigian e Kazakhstan con una capacità di 750.000 barili al giorno.[8] La costruzione, secondo le stime fatte, sarebbe costata 825 milioni di dollari, e l'AMBO aveva già ottenuto i diritti d'esclusiva dai Governi dei tre Stati interessati a portare avanti il progetto. In base a quanto affermato da Gligor Tashkovich al vertice dell'AMBO, «il grande vantaggio di questo percorso è che attraversa l'intera penisola balcanica, eliminando perciò completamente il rischio di fuoriuscita di petrolio nell'Egeo».

Nello stesso periodo, molti commentatori avevano anche sostenuto che il principale obiettivo delle operazioni NATO in Kosovo, guidate dagli Stati Uniti, fosse quello di pacificare la Iugoslavia così che le compagnie petrolifere transnazionali potessero assicurarsi le vie di trasporto del petrolio dal Mar Caspio all'Europa centrale (Schwarz e Layne, 1999; Gowan, 2000; Fouskas e Gokay, 2005).[9] Tre settimane dopo l'inizio della guerra, il generale Michael Jackson, comandante delle KFOR (Kosovo FORce) in Macedonia e poco dopo in Kosovo, confidò al quotidiano italiano *Sole 24 Ore*: «Oggi, le circostanze che abbiamo creato qui sono cambiate. Oggi, è assolutamente necessario garantire la stabilità della Macedonia e il suo ingresso nella NATO. Ma resteremo qui sicuramente a lungo così da poter garantire la sicurezza dei corridoi energetici che attraversano questo paese».[10] Dopo la campagna di bombardamenti NATO, terminata nel marzo del 1999, gli Stati Uniti hanno speso 36,6 milioni di dollari per la costruzione di Camp Bondsteel, nel sud del Kosovo, la più grande base militare estera statunitense mai costruita dalla guerra del Vietnam. Camp Bondsteel è stata realizzata dalla Brown and Root, una divisione della Halliburton, la più grande compagnia al mondo di servizi petroliferi guidata, al tempo, dall'attuale Vicepresidente degli Stati Uniti Dick Cheney.

Le rivalità in atto nel bacino del Caspio avranno un impatto decisivo nel modellare l'Eurasia post-comunista e nel determinare il peso degli Stati Uniti sullo sviluppo della regione (*Race* [...], 1997). Ciò produrrà anche effetti su scala mondiale, non solo regionale. Per es., l'espansione dell'influenza statunitense in Eurasia pone una diretta e immediata sfida alla Cina, poiché, fra gli altri fattori, la crescita dell'economia di questo paese dipende direttamente dall'accesso al petrolio. Si prevede che i suoi fabbisogni petroliferi quasi raddoppieranno nel 2010: le importazioni arriveranno a essere il 40% della domanda, mentre nel 1995 erano pari al 20% (Luft, 2007). La crescente domanda di petrolio da parte della Cina sui mercati mondiali ha costituito uno dei principali motivi del rialzo del prezzo del petrolio e sarà l'elemento decisivo che ne determinerà i prezzi futuri. La Cina è il secondo consumatore mondiale di petrolio dopo gli Stati Uniti e, dal 2000, ha contribuito per il 40% alla crescita della domanda mondiale di greggio; le sue riserve provate arrivano a 18,25 Gbl,[11] mentre le importazioni coprono un terzo dei suoi consumi. Tuttavia, in risposta all'espansione della domanda di energia, il Governo cinese ha:

- incrementato le attività di esplorazione all'interno dei propri confini;
- avviato la diversificazione del settore energetico per utilizzare anche altre fonti di energia;
- valutato attivamente lo sviluppo di nuovi impianti nucleari;
- rivalutato l'uso di carbone e gas naturale;
- puntato sullo sviluppo di energia rinnovabile;
- promosso il risparmio energetico e incentivato gli investimenti in tecnologie più efficienti dal punto di vista energetico, come le celle a combustibile alimentate a idrogeno e la gassificazione del carbone.

Tutte queste strategie promosse dal Governo fanno parte di uno sforzo concertato per supportare un tasso di crescita dell'8-10% del prodotto interno lordo (Berthelsen, 2003; *China* [...], 2005).

La Cina è divenuta parte attiva in questo nuovo 'grande gioco' facendo della sicurezza dell'accesso alle riserve di petrolio e gas del bacino caspico un caposaldo della propria politica economica. Nel 1997, la China National Petroleum Corporation (CNPC), che ha più di 1,5 milioni di occupati, ha acquisito il diritto di sviluppare due giacimenti di petrolio potenzialmente redditizi in

---

[8] http://www.gasandoil.com/goc/news/nte30402.htm

[9] S. Federici e G. Caffentzis (2006) *War and globalisation in Yugoslavia*. Oliveworks, January 2006, http://www.thing.net/~oliveworks/federicicaffentzis.html

[10] È evidente il riferimento di Jackson al Corridoio 8, ossia l'asse est-ovest che dovrebbe congiungersi all'oleodotto che trasporta le risorse energetiche dall'Asia centrale ai terminali del Mar Nero e all'Adriatico, collegando l'Europa all'Asia centrale. Da est a ovest, il Corridoio 8 collega il porto bulgaro di Burgas (situato pure sul Mar Nero e in competizione con Costanza) a Skopje (Macedonia) e al porto albanese di Durazzo. E, da lì, si collega con due porti italiani: Bari e Brindisi (*Sole 24 Ore*, 13 aprile 1999); http://www.iacenter.org/warcrime/mcollon.htm

[11] Hassan-Yari (2004) *Analysis: energy geopolitics in the Caspian*. Eurasianet. org., 19 October 2004, http://www.eurasianet.org/departments/business/articles/pp101904.shtml

Kazakhstan, mettendo fuori gioco le compagnie petrolifere statunitensi ed europee. Il più lungo oleodotto della Cina si sviluppa lungo 4.200 km, dal bacino del Tarim nella Provincia di Xinjiang alla rete di oleodotti e gasdotti di Shanghai, la principale metropoli della costa orientale; esso è entrato in funzione nell'agosto del 2004. Nell'ottobre dello stesso anno, è stata avviata la costruzione di un oleodotto di 988 km, da Atasu a nordovest del Kazakhstan ad Alatau Pass nello Xinjiang, che trasporterà 10 milioni di tonnellate di petrolio l'anno, una volta completato. Sono in corso anche studi di fattibilità relativi alla costruzione di oltre 3.000 km di gasdotto, dal Turkmenistan allo Xinjiang; il Governo cinese sta anche contribuendo alla realizzazione di giacimenti petroliferi in Uzbekistan e di progetti a energia idroelettrica in Kirghizistan e Tagikistan (Glenny, 2003).

Nel bacino del Caspio stanno emergendo alcuni gruppi di potere sovrapposti, che hanno un comune interesse nello sfruttamento delle risorse di petrolio e gas della regione. Teoricamente, gli oleodotti e i gasdotti che collegano la Cina con il Turkmenistan e il Kazakhstan potrebbero essere estesi per congiungersi alle reti delle condotte in Russia e in Iran. Questo modello è stato battezzato Pan Asian Global Energy Bridge, una rete eurasiatica di condotte che collega le risorse energetiche del Medio Oriente, dell'Asia centrale e della Russia alla costa cinese sul Pacifico. La rete delle condotte cinesi ha anche le potenzialità per favorire un significativo riallineamento strategico nella regione. La Cina riceve il 13,6% delle proprie importazioni dall'Iran; nel marzo del 2004, è stato siglato un accordo tra questi due paesi dal valore di 100 milioni di dollari: la Cina importerà 10 milioni di tonnellate di gas naturale liquefatto, in un periodo di 25 anni, in cambio di investimenti cinesi in Iran nel settore dell'esplorazione di petrolio e gas.

Le crescenti relazioni sino-iraniane stanno compromettendo le sanzioni statunitensi contro l'Iran; l'Amministrazione Bush ha sanzionato 62 volte le compagnie cinesi per aver violato controlli statunitensi o internazionali sul trasferimento di tecnologie belliche all'Iran e ad altri Stati (Berthelsen, 2003; *China* [...], 2005). La Russia è il quinto maggior fornitore di greggio della Cina; la Lukoil ha sostituito la Yukos come principale fornitore di petrolio russo in Cina. Pechino prevede d'importare almeno 10 milioni di tonnellate di petrolio dalla Russia nel 2005 e 15 milioni nel 2006. Le relazioni energetiche fra Cina e Russia sembrano rispecchiare, allo stesso tempo, relazioni politiche e militari. Questa crescente cooperazione tra Pechino e Mosca sembra aver riportato in auge l'idea dell'ex Primo Ministro russo Evgenij Primakov di costituire un triangolo strategico tra Russia, India e Cina. Questi tre Stati, insieme all'Iran, sono reciprocamente vincolati da interessi comuni, ossia promuovere un mondo multipolare, rispettare i principii della sovranità nazionale e del non-intervento nei confronti dei rispettivi movimenti separatisti in Cecenia, Kashmir e Xinjiang (Berthelsen, 2003; *China* [...], 2005; Gokay, 2006a).

La Russia controlla la maggior parte delle vie d'esportazione del petrolio del bacino del Caspio. Secondo l'idea espressa dal Ministro per la Difesa russo Igor' Sergeev nel novembre del 1999, la politica occidentale «è una minaccia per la Russia, ha l'obiettivo di indebolirne la posizione internazionale e di estrometterla da regioni strategicamente importanti» (Gokay, 2002a). Contese sul petrolio sono state alla base dell'iniziale decisione della Russia di dichiarare guerra alla Cecenia, nel dicembre del 1994, poiché il suo unico oleodotto in funzione per il petrolio del Caspio, l'oleodotto Novorossiysk che attraversa i turbolenti Dagestan e Cecenia, era minacciato da forze separatiste islamiche (Towner, 2001). Reindirizzare il petrolio intorno alla Cecenia avrebbe comportato costi addizionali in caso di persistenza della ribellione e gli investitori stranieri sarebbero stati diffidenti rispetto a un qualunque investimento di lungo periodo. Le preoccupazioni russe riguardo la Cecenia sono aumentate anche in seguito alla guerra Stati Uniti-NATO contro la Serbia, nel 1999, e con la successiva occupazione del Kosovo da parte della NATO; con l'avvio della campagna militare in Cecenia le tensioni interne alla Russia sono cresciute. In questo contesto, l'intervento russo in Cecenia del 1999 può essere letto come un avvertimento destinato agli Stati Uniti, alla NATO e a ogni provincia ribelle per chiarire che la Russia era ancora una forte potenza militare. Dopo l'ascesa al potere di Vladimir Putin, la Russia ha continuato a perseguire una politica aggressiva, volta a ripristinare il controllo russo sull'Eurasia centrale. In seguito all'elezione di Putin, il bacino del Caspio è stato dichiarato dal Consiglio Nazionale di Sicurezza della Russia il punto focale della politica estera russa.[12]

Il bacino del Mar Caspio, con le sue immense riserve di petrolio, gas naturale e con la sua posizione strategica, rappresenta un'arena di scontro strategicamente importante tra Stati Uniti, i più importanti paesi europei, la Russia, il Giappone e la Cina. Tutte le principali potenze, assieme ai giganti petroliferi transnazionali, hanno cercato alleanze, concessioni e possibili vie di oleodotti nella regione. Nel mezzo di questa crescente competizione, un aperto conflitto fra Stati Uniti e Cina sembra probabile in quanto il crescente affidamento della Cina sul petrolio eurasiatico la porterà, alla fine, a un confronto diretto con gli Stati Uniti, il maggior consumatore energetico al mondo (Norton-Taylor, 2001; Wolfe, 2004; Leverett e Bader, 2005).

[12] Vi sono recenti congetture circa l'esistenza di uno 'scambio di favori' tra le Amministrazioni di Stati Uniti e Russia: quest'ultima fornirebbe supporto di intelligence alle truppe statunitensi in Afghanistan, mentre gli Stati Uniti chiuderebbero un occhio sulla brutale occupazione russa in Cecenia (Burke, 2000).

Bibliografia citata

Benner K. (2004) *Oil: is the end at hand?*, «CNNMoney.com», 3 November.

Berthelsen J. (2003) *Asia starts to gasp for energy*, «Asia Times Online», 21August.

Brzezinski Z. (1997) *A geostrategy for Eurasia*, «Foreign Affairs», 76, 50-64.

Burke J. (2000) *Russia seems to be planning civil unrest in Georgia*, «Georgia Daily Digest», 2 May.

China development brief reporting the latest news on China's social development (2005), «China Development Brief», 24 November.

Cohn M. (2000) *Cheney's black gold*, «The Chicago Tribune», 10 August.

Deffeyes K.S. (2001) *Hubbert's peak. The impending world oil shortage*, Princeton (NJ), Princeton University Press, 2-13.

Dekmejian R.H., Simonian H.H. (2001) *Troubled waters. The geopolitics of the Caspian region*, London, Tauris, 3-18.

EIA (Energy Information Administration) (2006) *World oil market and oil price chronologies: 1970-2005*, Washington (D.C.), EIA.

Fenyvesi C. (1998) *Caspian Sea: US experts say oil reserves are huge*, RFE/ RL, 5 May.

Fouskas V.K., Gokay B. (2005) *The new American imperialism*, London, Praeger Security International, 152-156.

Glenny M. (2003) *To hell and Baku*, «The Observer», 2 November.

Gokay B. (1997) *A clash of empires: Turkey between Russian bolshevism and British imperialism, 1918-1923*, London, Tauris, 73-76.

Gokay B. (2001) *The background: history and political change*, in: Gokay B. (edited by) *The politics of Caspian oil*, Basingstoke, Palgrave, 1-19.

Gokay B. (2002a) *Battle of the Black Gold. Oil, war and geopolitics from Kosovo to Afghanistan*, «Journal of Southern Europe and the Balkans», 4, 5-13.

Gokay B. (2002b) *The most dangerous game in the world: oil, war, and US global hegemony*, «Alternatives. Turkish Journal of International Relations», 1, Summer.

Gokay B. (editor) (2006a) *The politics of oil. A survey*, London, Routledge, 3-10.

Gokay B. (2006b) *The power shift to the East: the 'American Century' is ending*, «Pravda», 18 May.

Gokay B. (2007) *Iraq, Iran, and the end of the petrodollar. The waning influence of the U.S. in the Asian century*, Eurasian Studies Network, Keele University, New Castle under Lyme, January.

Goldman M.I. (1980) *The enigma of Soviet petroleum*, London, Allen and Unwin, 21.

Gowan P. (2000) *The Euro-Atlantic origins of NATO's attack on Yugoslavia*, in: Ali T. (edited by) *Masters of the universe? NATO's Balkan crusade*, London, Verso, 3-45.

Hirsch R.L. (2005) *Shaping the peak of world oil production. The bell curve has a sharp crest, and you can't see it coming*, «WorldOil.com», October.

Homer-Dixon T.F. (1999) *Environment, scarcity and violence*, Princeton (NJ), Princeton University Press, 138.

Kinzer S. (1998) *On piping out Caspian oil, US insists the cheaper, shorter way isn't better*, «The New York Times», 8 November.

Kleveman L. (2003) *The new Great Game*, «The Guardian», 20 October.

Leverett F.L., Bader, J.A. (2005) *Managing the China-US energy competition in the Middle East*, «The Washington Quarterly», Winter, 187-200.

Lloyd J. (1999) *Robin Cook interviewed by John Lloyd*, «New Statesman», 5 July, 19.

Luft G. (2007) *Fueling the dragon: China's race into oil market*, Istitute for the Analysis of Global Security, March.

McLaurin J. (1896) *Sketches in crude oil. Some accidents and incidents of the petroleum development in all parts of the globe*, Harrisburg (PA), Publ. by the author, 8.

Mendes A. (2005) *A pipeline too far! Oil and oil pipelines: why the US invaded Afghanistan*, Global Research, Centre for Research on Globalization, 29 April.

Monbiot G. (2001a) *Yes, it was about oil*, «The Guardian», 15 February.

Monbiot G. (2001b) *A discreet deal in the pipeline*, «The Guardian», 15 February.

Norton-Taylor R. (2001) *The new Great Game*, «The Guardian», 5 March.

Owen E.W. (1975) *Trek of the oil finders. A history of exploration for petroleum*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 1.

Owens L. (2007) *Peak oil: what is it and why should I care?*, «Natural Choice Directory», March.

Porter A. (2005) *Peak oil enters mainstream debate*, «BBC News», 10 June.

Race to unlock Central Asia's energy riches (1997), «BBC News», 29 December.

Schwarz B., Layne C. (1999) *The case against intervention in Kosovo*, «The Nation», 19 April.

Shaffer B. (2001) *A Caspian alternative to OPEC*, «The Wall Street Journal», 11 July.

Stone B. (2005) *The US-NATO military intervention in Kosovo. Triggering ethnic conflict as a pretext for intervention*, Global Research, Centre for Research on Globalization, 29 December.

Sukhanov A. (2005) *Caspian oil exports heading East*, «Asia Times», 10 February.

Tolf R.W. (1976) *The Russian Rockefellers: the saga of the Nobel family and the Russian oil industry*, Stanford (CA), Hoover Institute Press, 141.

Towner A. (2001) *The Russians, Chechens and the black gold*, in: Gokay B. (edited by) *The politics of Caspian oil*, Basingstoke, Palgrave, 199-215.

Wolfe A. (2004) *China's demand for energy is reshaping power structures around the world*, «Power and Interest News Report», February 25.

Yannopoulos D. (2001) *A chequerboard of oil minefields*, «Athens News», 28 September.

Zemenides E.D. (1997) *The next Balkan war*, «National Strategy Reporter», Fall.

Bülent Gökay

School of Politics,
International Relations and Philosophy
Keele University
Keele, Staffordshire, Regno Unito

8.3

L’Islam e il petrolio

8.3.1 Religione e petrolio

Lo scopo di questo contributo è quello di favorire la comprensione degli improvvisi mutamenti verificatisi nelle società dei paesi musulmani esportatori di petrolio del Medio Oriente e del Nord Africa a seguito dei flussi irregolari dei profitti petroliferi; si intende anche far capire non solo come tali mutamenti sono percepiti alla luce delle tradizioni culturali e religiose locali, ma anche quali sono le tensioni e i conflitti che l’industria del petrolio e i relativi profitti creano all’interno dei paesi esportatori e a livello internazionale. Saranno innanzitutto esaminate la situazione economica, sociale e politica del Medio Oriente e la nuova importanza assunta dalla religione islamica. Si analizzeranno poi il retroterra storico e i principii economici dell’Islam, nonché l’importanza dell’industria petrolifera e il modo in cui vengono impiegati i ricavi petroliferi. Infine, saranno valutate le questioni internazionali, la rilevanza dei principii islamici per il mercato petrolifero mondiale e i rapporti tra i principali esportatori di petrolio del Medio Oriente e del Nord Africa e i paesi importatori.

Religione e petrolio potrebbero sembrare, a una prima considerazione, due ambiti privi di qualunque rapporto reciproco, l’uno attinente alla sfera spirituale, l’altro a quella materiale, eppure tra di essi sussiste un’interazione: la religione infatti influenza le basi normative dell’attività economica, quali l’estrazione del petrolio e l’impiego dei profitti ricavati; a loro volta l’estrazione del petrolio e l’impiego dei profitti che ne derivano influenzano le società e le relazioni internazionali, causando tensioni e conflitti che sono un aspetto della base sociale e politica della pratica religiosa. La religione fornisce indubbiamente un fondamento normativo che investe anche l’attività economica e questa, in cambio, produce effetti che talvolta contravvengono ai principii religiosi (Mills e Presley, 1999). Per esempio, nell’Europa del Rinascimento la Chiesa cattolica proibiva l’usura, cosicché si venne a creare un contrasto tra le attività dei banchieri e le autorità ecclesiastiche, costrette, alla fine, a capitolare, ma non senza profondi dissidi, sfociati, tra l’altro, nella Riforma protestante.

Allo stesso modo, nei paesi islamici religione e petrolio sono strettamente collegati. L’Islam è essenziale non solo per comprendere i paesi esportatori di petrolio del Medio Oriente e del Nord Africa, ma anche per capire il contesto economico, sociale e politico in cui operano le industrie petrolifere di questi paesi e i principii di comportamento economico dominanti in queste società. L’Islam è altresì una religione pratica, che prevede norme specifiche per la vita quotidiana, compresa la conduzione degli affari, distinguendo tra comportamenti ‘puri’ (*halal*), cioè eticamente corretti, e comportamenti ‘impuri’ (*haram*), ossia eticamente condannabili (Rodinson, 1966). L’Islamismo riconosce apertamente la proprietà privata, ma proibisce la riscossione di interessi e lo spreco di risorse e impone la ridistribuzione della ricchezza a favore dei ceti sociali più disagiati.

Sul piano pratico, l’Islam assume un’importanza per le risorse petrolifere del Medio Oriente e del Nord Africa, in quanto il divieto di imporre gli interessi può influenzare il tasso di sfruttamento di una risorsa esauribile, portando a una riduzione della produzione di petrolio; la proibizione relativa allo spreco potrebbe limitare la spesa dei ricavi petroliferi e il principio della ridistribuzione della ricchezza potrebbe portare a una situazione in cui lo Stato controlla i profitti derivanti dal petrolio (Rutledge, 2005).

I principii normativi in questione hanno rilevanza per l’equità intergenerazionale, per la giustizia sociale e per l’organizzazione economica. Principii di questo tipo non rappresentano una prerogativa esclusiva dell’Islam, ma trovano riscontro anche in molti paesi esportatori di petrolio non musulmani, dal Messico al Venezuela, dalla Norvegia alla Russia; tuttavia nella tradizione islamica essi hanno un fondamento spirituale.

8.3.2 La situazione attuale

Nel Medio Oriente e in Nord Africa lo sviluppo economico, sociale e politico del 20° secolo è stato dominato dal petrolio e dai profitti ricavati sotto forma di entrate dirette oppure di rimesse e trasferimenti. Gli improvvisi e irregolari flussi di denaro hanno determinato un susseguirsi di sconvolgimenti sociali e, nel giro di due generazioni, una trasformazione che in Europa ha richiesto secoli (Fatany, 2004). Sin dagli anni precedenti la Prima Guerra Mondiale le immense riserve di petrolio a basso costo hanno attirato l'attenzione delle grandi potenze sul Medio Oriente e sono state alla base di una forma specifica di sviluppo basata sui ricavi petroliferi e sullo Stato redditiero, che è tuttora predominante nella regione. A partire dal 1970, i cospicui proventi petroliferi hanno profondamente cambiato le società del Medio Oriente, ma pochi sono stati i mutamenti politici in grado di rispondere adeguatamente alle ambizioni di giovani generazioni più numerose e meglio istruite. Ne è risultata una società caratterizzata da crescenti diseguaglianze sociali ed economiche e da conflitti generazionali. L'azione congiunta di disagio economico, tensioni sociali e oppressione politica ha spinto l'opposizione fin dentro le moschee e ha portato a un rinnovato richiamo ai principii dell'Islam (Droz-Vincent, 2004). Questo riferimento all'Islamismo serve al duplice scopo di definire una propria identità contro il predominio occidentale e di criticare una classe governante ritenuta inetta e illegittima (Halliday, 2000), considerata anche responsabile di una nefasta secolarizzazione sul modello occidentale e di una crisi economica e sociale causata dall'asservimento agli interessi petroliferi e alle politiche economiche occidentali.

La crescente dipendenza dell'Occidente dal petrolio mediorientale a partire dagli anni Sessanta non è stata accompagnata da alcuno sforzo per dare stabilità politica alla regione o anche solo per comprenderla. Gli Stati Uniti dipendono in misura crescente dalle importazioni di petrolio e indirettamente dalla disponibilità del Medio Oriente a rifornire il mercato mondiale con una produzione sufficiente a stabilizzare i prezzi (Noël, 2004). Tuttavia, sia l'interesse per le questioni mediorientali, sia lo sforzo per comprenderle sono stati scarsi, tranne per una ristretta prospettiva pro-israeliana mirata a sminuire l'importanza del mondo arabo (Yetiv, 2004). Storicamente, non si è dimostrata una politica saggia offrire un sostegno incondizionato a regimi corrotti e autoritari per il solo fatto di essere esportatori di petrolio. L'errore è stato quello di equiparare rifornimenti certi di petrolio a regimi che dipendono dal sostegno dell'Occidente più che dal mandato popolare. Questa politica può ritorcersi contro chi la mette in atto, come è successo agli Stati Uniti in Iran. Da questo punto di vista gli attacchi terroristici del settembre 2001 possono apparire forieri di ulteriori difficoltà nella misura in cui esprimono un malcontento diffuso e sinora nascosto. In tal caso, i rifornimenti e i prezzi del petrolio si troverebbero a rischio (Klare, 2004). La guerra in Iraq e la sua successiva occupazione appaiono una mossa degli Stati Uniti per scongiurare ogni tipo di minaccia ai rifornimenti petroliferi (Rutledge, 2005).

Nel Medio Oriente e in Nord Africa il petrolio ha determinato un peculiare modello di sviluppo ad alta intensità di capitale. Grazie alle entrate petrolifere, l'accumulazione del capitale è potuta avvenire a un ritmo assai più rapido nel settore pubblico che non in quello privato. Il controllo del processo di accumulazione è passato dai capitalisti privati a burocrati del settore pubblico e a governanti autocrati (Chaudhry, 1997). La ricchezza derivata dal petrolio ha rafforzato lo Stato e la burocrazia rispetto al settore privato, creando un peculiare sistema politico basato sulla concentrazione nelle mani dello Stato delle entrate petrolifere (Gause, 1994).

In sintesi, si ha un processo politico per cui i governanti non tassano i cittadini o le imprese, ma concedono privilegi selettivi finanziati con le entrate petrolifere in cambio della fedeltà e del sostegno da parte di un settore privato in larga misura parassitario. L'accesso a ingenti entrate petrolifere convogliate dalle tesorerie è una peculiarità dello Stato nei paesi esportatori di petrolio del Medio Oriente. Ciò fa sì che lo Stato assuma il ruolo di distributore della rendita economica derivata dal petrolio e quindi di privilegi e trasferimenti, anziché quello di esattore delle imposte e di ridistributore della ricchezza (Pawelka, 1991). La maggior parte delle attività economiche al di fuori del settore petrolifero dipende da concessioni, contratti, sostegni e protezioni elargiti dal governo. A ciò si accompagna, di solito, l'assenza di tasse sulla proprietà e sul reddito, con l'eccezione della tassa religiosa, la *zakat*.

I principali problemi economici del Medio Oriente sono legati alla crescita demografica, all'ineguaglianza e alla stagnazione economica. L'ineguale distribuzione del potere e della ricchezza fa sì che i frutti del progresso siano distribuiti in modo ineguale. Nel corso del tempo, ciò ha impedito la creazione di un mercato interno per i prodotti industriali, nonché l'industrializzazione stessa. La crescente concentrazione della ricchezza e del reddito nelle mani di un gruppo ristretto della popolazione è improduttiva. I più ricchi tendono a esportare all'estero parte della loro ricchezza e concentrano la domanda su beni di lusso importati, ostacolando lo sviluppo di un più ampio mercato interno per prodotti meno sofisticati; essi tendono altresì a lasciare improduttiva parte della loro ricchezza, investendola in abitazioni e automobili di lusso, distogliendo così il capitale da usi più produttivi.

La crescita e il potere della classe militare sono caratteristiche comuni della maggior parte dei paesi del Medio

Oriente e del Nord Africa, esportatori di petrolio o meno. Ripetuti interventi militari hanno cercato di tenere uniti paesi e sistemi politici, cosicché le dittature militari sono state la regola anziché l'eccezione. L'Iraq ne è un tipico esempio. I militari, specialmente gli ufficiali di grado inferiore, provengono perlopiù dai ceti urbani medi e medio-bassi. Essi, tradizionalmente, sono stati protagonisti di mutamenti sociali e politici, ma nel corso del tempo l'establishment militare è diventato una forza conservatrice, interessata a difendere i propri privilegi e le proprie priorità economiche. I governi militari hanno avuto, inizialmente, un orientamento radicale, come nel caso dell'Egitto di Nasser, spinti dall'intento di ridistribuire la ricchezza e il reddito, di realizzare profonde riforme e di riaffermare gli interessi nazionali contro il retaggio coloniale. Successivamente, hanno acquisito i propri interessi consolidati, in termini di appropriazioni di entrate pubbliche, d'istruzione e di equipaggiamenti all'avanguardia, oltre che di benefici personali minori e d'influenza politica. Nei paesi esportatori di petrolio l'improvviso afflusso di entrate derivate dal petrolio ha stimolato nell'estabilshment un'irresistibile brama di ulteriore arricchimento. I militari rappresentano una componente saliente della nuova classe di tecnocrati che detiene il potere, ma è priva della capacità di realizzare profitti.

Di fatto, l'aumento delle spese militari sembra trovare una spiegazione più plausibile nel livello dei ricavi petroliferi che non in una qualche improvvisa minaccia interna o esterna. I paesi esportatori di petrolio del Medio Oriente hanno una propensione per le spese militari che non si riscontra in altri Stati esportatori. Nel 1998, in Messico le spese militari rappresentavano meno dell'1% del PIL, in Indonesia circa l'1%, in Malaysia, Norvegia e Venezuela circa il 2%, in Iran circa il 3%, ma nell'Oman e in Arabia Saudita il 13% (IISS, International Institute for Strategic Studies, Database).

Le cifre relative alle spese militari sono difficili da verificare e le stime potrebbero essere approssimate per difetto; molti governi sono riluttanti a rivelare l'entità del loro impegno militare, ma è probabile che nel Medio Oriente, a partire dal 1973, il 12-15% del PIL o il 30-40% delle entrate petrolifere siano stati investiti in questo settore (Humphreys, 1999). Le spese militari hanno stornato fondi da investimenti civili di prima necessità, per es. la sanità, l'istruzione, le infrastrutture e le importazioni alimentari. L'elevata spesa militare fa aumentare la richiesta di personale qualificato da parte delle forze armate, col risultato di sottrarre competenze professionali da obiettivi civili più produttivi. Le ingenti entrate perolifere tra il 1999 e il 2000 hanno causato un ulteriore incremento delle spese militari (Middle East Economic Survey, 2000). Dalla fine della guerra fredda, il Medio Oriente è stato il principale mercato mondiale per le armi e la regione più militarizzata del globo, a beneficio delle industrie delle armi di altri paesi. Nell'Iran islamico i militari godono palesemente di influenza, privilegi e ricchezze assai minori di quelli ottenuti sotto il regime dello Scià.

In questo scenario di disagio sociale e di cattiva gestione economica, l'opposizione islamica si va rafforzando; essa acquista il carattere di rivolta sociale e di affermazione dell'identità nazionale e culturale, a fronte di una modernizzazione fallita o incompleta basata sul petrolio e sulla presa del potere da parte di tecnocrati civili e militari del settore pubblico (Khalaf, 2005). Il quadro è quello di una forte crescita demografica in una situazione economica carica di tensioni e in un contesto politico rigido. Il rapido incremento della popolazione crea conflitti di distribuzione, posizioni sociali, priorità e valori. I sistemi politici immaturi e destrutturati mantengono al potere leader senescenti e privi di responsabilità nei confronti dei cittadini.

Da questa situazione derivano conflitti sociali e generazionali sui livelli di reddito e sulle opportunità occupazionali, che si manifestano sia come scontro tra diversi modi di concepire l'organizzazione della società, sia come conflitti di potere. La generazione più giovane costituisce la maggioranza della popolazione; essa è dotata di un certo grado di istruzione, ma è priva di ricchezza e di potere e ha scarse possibilità occupazionali. Di fatto, proprio quello dell'occupazione è stato un obiettivo fallito dagli Stati musulmani a distanza di una o due generazioni dalla conquista dell'indipendenza insieme a una diminuzione dei ricavi petroliferi (Kepel, 1994). Da ciò è scaturito un conflitto intergenerazionale con connotazioni sociali e culturali (Fargues, 1994) che ha preparato il terreno per i movimenti islamici.

L'assenza di istituzioni democratiche significa che una transizione pacifica del potere risulta improbabile per l'opposizione. A fronte dei crescenti problemi economici, l'opposizione non è più prerogativa esclusiva delle generazioni più giovani, ma diventa un'alleanza di diversi gruppi. Nel mondo arabo l'Islamismo radicale si è affermato come movimento locale alla metà degli anni Ottanta, in coincidenza con la riduzione dei ricavi petroliferi. I movimenti hanno spesso agito come organizzazioni assistenziali che hanno sopperito alle deficienze dei servizi pubblici, avvalendosi anche del sostegno attivo di giovani intellettuali. Per i governi queste organizzazioni si sono dimostrate più difficili da stroncare rispetto ai precedenti movimenti islamici di guerriglia armata, in ragione della popolarità da essi acquistata grazie alle iniziative di assistenza sociale. Il passo successivo per le diverse organizzazioni islamiche è stata la manifestazione del malcontento politico, che può costituire una forza propulsiva per la democrazia (Hefner, 2000). L'iniziativa di Bush jr. per la riforma in Medio Oriente apparentemente sembra riconoscere la necessità di un

cambiamento, ma i movimenti islamici sembrano decisi a prendere il potere con un programma religioso, sociale e nazionalista (Khalaf, 2005). È difficile che ciò non abbia ripercussioni sulle politiche petrolifere e sul mercato mondiale del petrolio.

8.3.3 Il retroterra storico

L'Islam è stato e continua a essere una forza determinante nella configurazione delle società del Medio Oriente e del Nord Africa; allo stesso tempo è anche un prodotto di queste regioni (Lindholm, 2002). Molte pratiche e atteggiamenti oggi considerati islamici hanno spesso origini più antiche; sono un prodotto di queste aree del mondo e trovano una giustificazione nel loro particolare habitat (Fatany, 2004). Sotto questo profilo è importante il retaggio dei mercanti e dei beduini. Una grande religione può anche essere considerata un progetto politico che mira a modellare la società e questo è di capitale importanza per la coscienza storica delle società musulmane (Rodinson, 1966). La genericità dei principii fondamentali della dottrina politica ed economica dell'Islam ne ha consentito la sopravvivenza nel corso dei secoli ma ne ha anche favorito letture e interpretazioni diverse e spesso opposte. Vi è tuttavia un elemento costante: l'Islam non riconosce alcuna separazione tra la dimensione terrena e quella divina (Mahfoud, 1994).

Nel corso dei secoli, la dottrina giuridica, politica ed economica islamica è stata sviluppata e integrata dai dotti, gli *ulama*, un misto tra giuristi e teologi, che hanno svolto funzioni di giudici, amministratori, insegnanti e consiglieri spirituali (Lapidus, 1975). Anche se in certi periodi hanno goduto di una considerevole indipendenza, gli *ulama* sono stati in genere al servizio dello Stato, cosicché lo sviluppo del diritto islamico e delle dottrine politiche ed economiche dell'Islam ha sempre tenuto conto degli interessi dello Stato. Un'eccezione è la tradizione *shia*, prevalente in Iran e in alcune regioni dell'Iraq, del Libano e della Siria, dove il clero ha una base di reddito indipendente.

L'integrazione tra la sfera divina e quella terrena ha distinto, sin dall'inizio, l'Islam dal Cristianesimo; essa rappresenta il progetto politico di riconciliare e unire diversi clan e tribù e differenti classi sociali attraverso una religione monoteistica, associata a un rudimentale Stato assistenziale. Un obiettivo importante era quello di creare un ordine istituzionale per l'emergente classe mercantile araba, assicurando il sostegno dei beduini. La classe mercantile spesso otteneva alti profitti dal commercio a lunga distanza, ma le rotte commerciali nella maggior parte dei casi attraversavano il territorio dei beduini, che avevano la superiorità militare e il controllo delle rotte commerciali (Andersen *et al*., 1993). La classe mercantile rappresentava la tradizionale base sociale dello Stato musulmano. I mercanti dei bazar costituiscono un elemento stabile e continuo nelle società mediorientali e nordafricane. Il profeta Mohammed nacque da una famiglia di mercanti urbani.

Sin dalle sue origini e nei suoi successivi sviluppi, l'Islam presenta le caratteristiche di una religione urbana (Planhol, 1993). Per molti versi l'islamismo appare come la sovrastruttura ideologica del ceto mercantile; è questa la ragione dello stretto legame tra il bazar e la moschea, oltre che del fondamentale rispetto della religione islamica per la proprietà privata e la ricchezza personale guadagnata onestamente (Rodinson, 1966). Si trattava di una religione sufficientemente flessibile da tener conto degli interessi e delle idee dei beduini, tanto da indurli a sottomettersi all'autorità del nuovo Stato (Planhol, 1993). La contropartita era un sistema di assistenza sociale e di trasferimenti dai più ricchi ai più poveri, inclusi i beduini, che erano egualitari, ma nel contempo conservatori (Ruthven, 2000). La necessità di rispettare le principali tradizioni beduine può forse spiegare l'importanza data dall'Islamismo alla fedeltà al gruppo e a stili di vita puritani. Di conseguenza, sin dall'inizio, l'Islam conteneva in sé anche una promessa sociale. Da questo punto di vista, Mohammed non fu soltanto un profeta, ma anche un uomo di Stato (Hartmann, 1992); il suo progetto non intendeva solo propagare la nuova fede, ma anche fondare uno Stato nuovo, con uno specifico ordine sociale e politico.

La codificazione più completa del diritto islamico si ebbe all'epoca del primo Impero Abbaside, tra la fine dell'8° e l'inizio del 9° secolo d.C., che aveva bisogno di legittimare il proprio potere. All'epoca, i dotti della religione acquisirono anche posizioni sociali e amministrative, sottolineando il carattere dell'Islam come un processo continuo in cui l'interpretazione delle sacre scritture è funzionale a uno scopo politico, molto spesso alla legittimazione del potere costituito. In un'epoca di sconvolgimenti e di disgregazione delle strutture di potere, l'Islamismo può essere invocato contro i poteri costituiti attraverso una reinterpretazione dei testi sacri che legittima la disobbedienza all'autorità. Un importante precedente storico fu la crisi dell'autorità dei Califfi durante l'Impero Abbaside, all'inizio del 9° secolo (Lapidus, 1975).

In epoca moderna, la reinterpretazione dei testi sacri per legittimare l'opposizione all'autorità è stata ricorrente in Egitto sin dagli anni Venti e, più recentemente, in altri paesi tra i quali l'Iran (Pott, 2001). Questi sviluppi esprimono l'instabilità e il disordine delle società musulmane, lacerate dalle spinte secolarizzatrici dei governi e da crescenti tensioni sociali. A partire dalla metà degli anni Ottanta, in Medio Oriente e in Nord Africa si è assistito a un crescente confronto ideologico con i testi religiosi, riflesso di una crisi economica e sociale e della graduale erosione della legittimità dei governanti,

in seguito alla diminuzione dei ricavi petroliferi. La battaglia per l'interpretazione dei testi sacri è anche una battaglia per il potere politico (Kepel, 2004). Ci si rivolge a una popolazione sempre più urbanizzata e istruita, caratterizzata da una forte presenza di giovani e da un alto tasso di disoccupazione, in società profondamente segnate dai flussi irregolari dei ricavi petroliferi a partire dall'inizio degli anni Settanta.

La classe dominante, con una base nel settore pubblico, incluse le forze armate e le industrie petrolifere nazionalizzate, detiene il controllo della vita economica e politica, ma le crescenti diseguaglianze mettono in discussione la sua posizione. Questo conflitto è particolarmente aspro nei paesi che hanno conosciuto forti incrementi dei profitti petroliferi tra la fine degli anni Settanta e l'inizio degli anni Ottanta; il loro successivo ridimensionamento, verificatosi tra la fine degli anni Ottanta e l'inizio degli anni Novanta, ha causato uno sviluppo significativamente discontinuo. Dapprima vi sono stati grossi sconvolgimenti nella struttura tradizionale della società; in seguito, il tentativo di una modernizzazione tecnocratica è fallito. L'adattamento di un modello economico e sociale occidentale finanziato con i proventi del petrolio non è andato a buon fine. L'Algeria e l'Iran ne sono tipici esempi (Shirley, 1995). Le entrate petrolifere rendevano facile un'apparente modernizzazione, ma le soluzioni facili si sono rivelate ingannevoli. Dopo il 2000, il rialzo dei prezzi del petrolio ha nuovamente contribuito a un assestamento politico; la stabilità sociale e politica dei paesi esportatori di petrolio del Medio Oriente e del Nord Africa sembra dipendere in misura crescente dai prezzi elevati del petrolio, dato il mancato sviluppo di fonti alternative di reddito e occupazione.

Il risultato è un'economia scissa in due settori. Il settore pubblico rappresenta la parte sviluppata: è formato dall'apparato statale, dalla società petrolifera nazionale, da altre imprese statali strategiche e dalle principali istituzioni finanziarie tutte di proprietà o sotto il controllo dello Stato; è da qui che proviene la maggior parte del valore aggiunto. Il settore privato, invece, è meno sviluppato e dipende da concessioni di favori e da trasferimenti selettivi; le imprese private operano, di solito, nel campo delle importazioni, del commercio o dei servizi, ma raramente in aziende su larga scala. L'agricoltura, in genere, è contraddistinta da una bassa produttività e dipende dal sostegno dello Stato. All'interno della classe mercantile è necessario distinguere i commercianti dagli artigiani dei bazar. Alcuni mercanti sono riusciti, grazie a favori e concessioni statali, ad acquisire una considerevole ricchezza; altri sono stati marginalizzati dalle importazioni e dal commercio su larga scala. Nondimeno, il rispetto per la proprietà privata e il legame tra il bazar e la moschea sono elementi politici essenziali nelle società musulmane.

8.3.4 I principii economici dell'Islam

La dottrina economica islamica ispirata ai sacri testi (Corano, *hadith*, *sunna* e *sharia*) si è sviluppata nel 20° secolo in contrapposizione alla teoria economica neoclassica dei colonialisti e imperialisti occidentali, affermandosi sia in paesi musulmani non arabi, come l'Iran e il Pakistan, sia nei paesi arabi.

Sul piano ideologico, l'Islamismo appare come una religione capitalistica, che attribuisce importanza alla responsabilità individuale, alla proprietà privata e all'accumulazione privata della ricchezza attraverso il commercio e il lavoro produttivo, a condizione che sia onesto (*halal*; Rodinson, 1966). L'Islam prescrive esplicitamente la giustizia sociale, la spartizione della ricchezza e del benessere a favore dei ceti sociali più disagiati, istituzionalizzando la compassione per il povero come elemento centrale della fede. D'altro canto, l'Islamismo proibisce espressamente certe pratiche economiche considerate disoneste o lesive del bene comune (*haram*). Di conseguenza, la dottrina economica islamica ha un carattere normativo, in quanto mira a un equilibrio tra iniziativa privata e benessere pubblico. Il lavoro onesto e l'inventiva sono incoraggiati; la compassione è un dovere; la corruzione, l'inganno e lo spreco sono condannati. I principii basilari sono la spartizione della ricchezza, la partecipazione e la condivisione del rischio, il divieto di percepire interessi e la proibizione dello spreco. Inoltre, la tradizione *shia* prescrive una tassa religiosa sul reddito (**tab. 1**).

La condivisione della ricchezza è il principio economico primario dell'Islam (Mills e Presley, 1999). La carità, *zakat*, una sorta di tassa patrimoniale, costituisce uno dei cinque pilastri della religione (Andersen *et al.*, 1993). L'elemosina fa parte della prassi religiosa ed è un dovere anche quando non esiste uno Stato che la riscuote e la ridistribuisce (Benmansour, 1994). L'obbligo di fare la carità fa da complemento al divieto di usura, *riba*. Entrambi sono meccanismi redistributivi e parte del progetto politico e sociale originario dell'Islam.

La tassa sulla ricchezza, *zakat*, assume la forma di una cessione annua di parte del capitale circolante netto e appare come la quota della ricchezza prodotta spettante alla comunità (Mannan, 1987). La *zakat* è anche una forma di prelievo fiscale sulla proprietà e sul risparmio. Il suo scopo è duplice: ridistribuire la ricchezza a beneficio dei poveri; contrastare l'accumulo di capitale e impedire una partecipazione passiva alla vita economica da parte di una classe di redditieri o di oziosi (Hammad, 1989). Di conseguenza, l'obiettivo è quello di ristabilire l'equilibrio sociale, ma anche finanziare la beneficenza e fornire incentivi per un uso produttivo del capitale. La *zakat* si applica solo su attività produttive, in questo caso patrimoni detenuti da almeno un anno, ma non sul capitale utilizzato per il consumo personale. La principale eccezione è costituita dall'agricoltura: in

tab. 1. Principii economici fondamentali dell'Islam

Principio	Termine arabo	Scopo economico generale	Rilevanza pratica
Condivisione della ricchezza, tassa patrimoniale	*Zakat*	Redistribuzione del reddito	Tassazione del capitale per trasferimenti ai poveri
Divieto di percepire interessi	*Riba*	Divieto di usura	Indifferenza verso il valore temporale del denaro
Condivisione dei rischi e dei profitti	*Mudarabah*	Imprese in partecipazione, costituzione di società	Partecipazione al capitale da parte dei creditori
Proibizione dello spreco	*Israf*	Proibizione dello spreco e dell'ozio	Abolizione dei consumi di lusso, divieto di accumulo
Tassa religiosa sul reddito (solo nella tradizione *shia*)	*Khums*	Pagamento di un quinto del reddito netto	Base di reddito religioso indipendente

questo settore la *zakat* si applica solo ai prodotti, non alla terra.

Di regola, la *zakat* si paga in natura. Per i depositi bancari e i beni destinati alla vendita questa tassa ammonta di solito al 2,5% del loro valore; nel caso dei prodotti della terra irrigata naturalmente, la *zakat* è di norma pari al 10%, mentre quando i campi sono irrigati artificialmente è del 5%; per i metalli preziosi e altre risorse del sottosuolo la *zakat* equivale usualmente al 20% del valore e questo è rilevante per lo sfruttamento del petrolio. La teoria economica islamica si è occupata anche della tassazione sulla produzione industriale: in questo caso, ha giustificato il principio di una *zakat* del 10%; ne sono esenti, tuttavia, gli strumenti artigianali (Mannan, 1987). Tradizionalmente, la *zakat* non viene imposta sugli edifici. La moderna teoria economica dell'Islam prescrive che sia applicata agli edifici dati in locazione. Per gli individui, vi è un'esenzione per il reddito sul quale si può imporre la *zakat*, ossia il denaro necessario a sopperire ai bisogni primari e alla restituzione dei prestiti (Choudhury e Malik, 1992). La *zakat* deve essere imposta sui capitali lasciati improduttivi per un anno, sui profitti e sulle fortune ereditate o ricavate dall'attività economica (Choudhury, 1986). Per le società, il capitale di esercizio è esentato dalla *zakat*. Il problema dell'applicabilità della *zakat* alle imprese terziarie ad alta intensità di lavoro, in cui il capitale umano ha un'importanza cruciale, sembra essere stato ignorato.

Secondo la tradizione, come accade in molti Stati musulmani moderni, la *zakat* è integrata da altre tasse. Le più importanti sono la *jizya*, l'imposta di capitazione sui non musulmani, e la *kharaj*, l'imposta fondiaria. La *jizya* è spesso progressiva, in quanto colpisce i ricchi più dei poveri. La *kharaj* si applica, di solito, alle terre conquistate militarmente: essa è divisa in una tassa proporzionale sui prodotti e una tassa fissa sulla terra. Un'altra imposta importante è la decima (*ushr*), riscossa sulle terre coltivate.

Il divieto di usura, *riba*, ha prodotto diverse interpretazioni ed è oggetto di controversie (Naqvi, 1994). Secondo un'interpretazione meno rigida, il divieto riguarderebbe tassi di interesse ingiustamente elevati, ossia l'usura nel senso occidentale. In questo caso, un equo tasso di interesse consentirebbe di recuperare le perdite dovute all'inflazione e un modesto utile sul capitale investito. In base a un'interpretazione più rigorosa, il divieto si estenderebbe a qualsiasi tipo di interesse. La maggioranza dei commentatori sembra aderire a quest'ultima interpretazione. Lo scopo è quello di evitare la nascita di una classe redditiera nel sistema economico. Attenendosi a una lettura ancora più intransigente, l'Islam proibirebbe ogni guadagno iniquo derivante da una transazione tra parti ineguali (Hammad, 1989). Sulla base di una sottile distinzione, è vietato l'interesse manifesto, attraverso un ritardo nella consegna, mentre si tollera l'interesse nascosto, come la partecipazione agli utili, la compravendita o la vendita e il riacquisto dello stesso bene. In pratica, un interesse nascosto è addebitato attraverso prestiti mascherati da operazioni commerciali. Un esempio è il mutuatario che vende un bene al creditore con l'obbligo di riacquistare lo stesso bene a un dato momento e a un prezzo concordato. Il commercio è tollerato dall'Islam, anche come sostituto dell'interesse.

Lo scopo del divieto di usura è quello di assicurare un minimo di equità e di giustizia sociale e di prevenire l'accumulazione di capitale attraverso il prestito di capitali ad alto costo per i mutuatari. L'obiettivo etico è di prevenire lo sfruttamento dei bisognosi e, nello stesso tempo, l'arricchimento mediante la partecipazione passiva al sistema economico. Implicitamente, si tratta anche di riconoscere che il capitale è infruttifero se non è utilizzato attivamente attraverso il lavoro. In base a questi presupposti, i tassi d'interesse possono essere tollerati come strumenti di misura, ma non come un obiettivo dell'attività economica. Una sottile interpretazione moderna considera tollerabile l'utile sul capitale equivalente

alla *zakat*, ossia il 2,5% sulla maggior parte delle attività. L'intento della *zakat* è anche quello di incoraggiare la messa a frutto dei capitali. Di fatto, il tasso del 2,5% annuo della *zakat* può essere implicitamente considerato come un incremento naturale del valore dei beni capitali. Secondo la teoria economica islamica, questa crescita naturale dovrebbe essere distribuita alla comunità. Qualsiasi aumento supplementare del valore dei beni capitali spetta al proprietario ed è soggetto alla tassazione normale.

In assenza di interessi, i tassi di sconto sono superflui come strumento di politica economica e monetaria (Choudhury, 1992). L'emissione monetaria è prerogativa della Banca Centrale, che diventa un servizio di gestione degli investimenti per i risparmi. Il costo del capitale diventa il tasso reale di rendimento dell'impresa e viceversa. Di conseguenza, il tasso di rendimento nel settore finanziario è direttamente legato al tasso di profitto nel settore non finanziario, in cui il tasso di profitto misura il tasso di crescita della produttività e della produzione. In sintesi, in via di principio, mutuatari e mutuanti hanno lo stesso tasso di profitto, in quanto vengono incentivati gli investimenti in beni reali piuttosto che gli investimenti in beni finanziari.

Sotto il profilo pratico, il divieto di riscuotere interessi nella concezione islamica dell'economia è uno strumento, non un obiettivo, di politica economica (Naqvi, 1994). Lo scopo è quello di sostituire il pagamento dell'interesse con un meccanismo finanziario più equo. L'assenza di interessi non indica una situazione di eccedenza in cui il capitale ha un prezzo ombra pari a zero, né indica una preferenza temporale indifferente o negativa per il reddito. Per i privati, la concezione islamica dell'economia riconosce la preferenza temporale positiva. Il reddito attuale può essere investito con profitto per incrementare la base di reddito futura. Il reddito futuro, nel migliore dei casi, può essere ipotecato per ampliare il potere d'acquisto presente, ma ha come effetto sociale indesiderato una soggezione del debitore al creditore. Di conseguenza, viene riconosciuta una preferenza temporale positiva per il reddito, che può essere controbilanciata da una preferenza temporale negativa da parte del governo. Uno scopo importante della preferenza temporale negativa per il reddito del governo è quello di tener conto del deprezzamento del capitale sociale e della necessità di nuovi investimenti. In pratica, ciò significa che il governo avrà bisogno in futuro di entrate maggiori di quelle attuali per poter finanziare nuovi investimenti e migliorare i servizi sociali. L'alto tasso di crescita demografica rafforza gli argomenti a favore della preferenza temporale negativa del governo.

Il divieto d'usura è controbilanciato dall'incoraggiamento alla condivisione del rischio e del profitto, *mudarabah*. La compartecipazione alla condivisione di rischi e profitti è il sostituto islamico dell'interesse. Associando parti ineguali, le società in partecipazione, quando hanno successo, offrono altresì accesso ai capitali ai soggetti più deboli. L'obiettivo è quello di colmare le differenze sociali attraverso la cooperazione e di evitare il conflitto. La condivisione di rischi e profitti è particolarmente incoraggiata tra lavoro e capitale. I problemi nascono dal fatto che non sempre è facile trovare un accordo sulla proporzione in cui dividere gli eventuali profitti, e che alcuni soci possono sopportare le perdite più facilmente di altri. In ogni caso, la cooperazione è un principio importante nella visione islamica dell'economia. Una società islamica in partecipazione riconosce eguali diritti agli investitori e ai lavoratori per quanto riguarda sia il potere di voto, sia la distribuzione dei profitti. La partecipazione al capitale può avvenire sotto forma di capitale sottoscritto o di rinuncia a salari figurativi. Può anche rappresentare il valore del tempo lavorativo nella produzione (Choudhury e Malik, 1992).

L'Islam prescrive il finanziamento esterno attraverso l'ampliamento della società in partecipazione originaria e il denaro preso in prestito, ma i creditori devono partecipare al rischio. L'incentivo per questi ultimi non è costituito da un tasso di interesse concordato *ex ante*, ma è una funzione del tasso di rendimento, fissato *ex post* nell'arco di un periodo di tempo determinato. Ciò può essere un deterrente per gli investitori a intraprendere progetti innovativi ad alto rischio.

La proibizione dello spreco e dell'ozio, *israf*, è un altro principio della dottrina economica islamica. La proibizione riguarda il consumo smodato, la produzione smodata e le risorse produttive inutilizzate, compreso il capitale. Il consumo smodato che eccede i bisogni ragionevoli è associato al lusso e all'ingiustizia. Esso genera a sua volta l'uso di risorse produttive per scopi superflui, a detrimento del soddisfacimento delle necessità primarie della popolazione. Il consumo e la produzione improntati allo spreco comportano un costo sociale, in quanto sottraggono risorse alla produzione di beni e servizi con una maggiore utilità marginale. L'imperativo etico è che le risorse produttive devono essere usate per il bene comune, non per la produzione di beni di lusso per una minoranza. Di conseguenza, l'accumulo è proibito, poiché implica l'uso di risorse produttive per scopi improduttivi. Infine, l'accumulazione di capitale è vietata, poiché lascia inutilizzate risorse produttive che potrebbero essere impiegate per il bene comune. Nell'Islam gli interessi sui prestiti sono considerati uno spreco, in quanto si tratta di una forma di compensazione del creditore che non comporta alcuno sforzo attivo. La capitalizzazione soggettiva del rischio da parte del creditore è un onere non necessario sull'investimento.

In termini politici, i principii economici dell'Islamismo costituiscono uno strumento per combattere o prevenire l'ascesa di una classe redditiera od oziosa, che vive del capitale accumulando ricchezza e dedicandosi

al consumo vistoso. L'interpretazione islamica della proprietà privata trova giustificazione in questi presupposti. Nella teoria economica dell'Islam la proprietà privata dei mezzi di produzione e di scambio è essenzialmente un diritto funzionale e la sua giustificazione è l'impegno personale. L'Islam rispetta la proprietà individuale quando è acquisita attraverso il proprio lavoro, molto meno quando è ereditata (Naqvi, 1994). In via di principio, ogni proprietà appartiene a Dio, ma è affidata ai privati in qualità di custodi o amministratori fiduciari nella misura in cui rispettano le norme etiche dell'Islam, inclusa quella che impone la produttività. I principii economici islamici ammettono anche i mercati regolati, la cooperazione di vari venditori per fissare i prezzi.

Qualora queste norme non vengano rispettate, lo Stato ha il diritto sovrano di confiscare la proprietà privata, trasformandola in proprietà statale o distribuendola ad altri individui. Questo principio si applica anche nel caso in cui il proprietario di un capitale produttivo non ottenga un dato rendimento dalle attività. Lo scopo è quello di incrementare la produttività per il bene comune. Oltre alla *zakat* come imposta patrimoniale, la minaccia di confisca è un forte incentivo alla produttività. Inoltre, la concezione islamica dell'economia mette l'accento sulla giustizia redistributiva, garantendo a tutti i membri della società uno standard minimo di vita, a prescindere dalla possibilità di raggiungerlo con i propri guadagni. Sono anche tollerati vari tipi di imposizione fiscale per finanziare i servizi sociali e i trasferimenti di reddito.

La concezione della proprietà della terra e di altre risorse risulta coerente con questi principi. La proprietà fondiaria è riconosciuta come legittima nella misura in cui il proprietario lavora la terra; in caso contrario, questa dovrebbe diventare proprietà pubblica. I diritti di proprietà privata sono limitati, in quanto priverebbero altri dei loro diritti (Benmansour, 1994). I proprietari fondiari assenteisti, che vivono dei proventi della terra data in locazione, vanno contro la lettera e lo spirito dell'Islam. Del pari, le risorse naturali possono essere proprietà privata, ma la rendita economica deve essere condivisa da tutti i membri della comunità (Mannan, 1987). Gli individui hanno diritto a un adeguato compenso per i loro sforzi volti a migliorare l'uso e il valore delle risorse naturali.

Questo principio può giustificare la proprietà statale di altre importanti risorse naturali oltre a quella della terra. Secondo la concezione islamica, le risorse naturali sono un dono di Dio e appartengono alle generazioni presenti e future e, pertanto, allo Stato, il quale può delegare il loro sfruttamento commerciale in conformità ai principii islamici. La produttività a questo riguardo è importante. Le risorse esauribili non dovrebbero essere sfruttate oltre misura dalla generazione presente e i proventi derivati dal loro sfruttamento dovrebbero essere investiti in altre fonti di reddito durevoli. Lo scopo è quello di favorire lo sviluppo economico in modo che le entrate derivate dalle risorse non rinnovabili non risultino più necessarie una volta che tali risorse siano esaurite (Al-Chalabi e Al-Janabi, 1979).

Nel suo approccio normativo, la concezione islamica dell'economia sembra aver a che fare con ideali piuttosto che con situazioni reali. In un'economia organizzata secondo i principi islamici, lo Stato è il proprietario preferenziale delle risorse naturali, terra e minerali compresi. L'iniziativa privata è incoraggiata nel commercio e nella manifattura. Nelle imprese commerciali e manifatturiere lavoratori e proprietari condividono rischi e profitti attraverso un'impresa di partecipazione cooperativa basata su un elevato grado di democrazia industriale. Anche i prestatori di capitale sono tenuti a condividere direttamente rischi e profitti. I venditori possono cooperare in modo che i prezzi risultino più alti in una situazione di concorrenza perfetta, ma inferiori nell'ipotesi di monopolio. L'assenza dell'addebito di interessi significa che non esiste una classe redditiera e che i profitti finanziari non saranno in nessun caso più elevati di quelli produttivi. Tutti questi rappresentano forti incentivi all'iniziativa individuale e al possesso dei mezzi di produzione e di commercio da parte dei capitalisti. Ciò riguarda essenzialmente il capitale accumulato attraverso la partecipazione attiva e la condivisione del rischio. Il surplus economico è creato sia nel settore privato sia in quello pubblico. L'equità e il benessere sociale sono assicurati essenzialmente attraverso la tassazione sulla ricchezza.

Si tratta di un modello economico ideale che trova i suoi fondamenti storici nel progetto sociale islamico. L'interrogativo cruciale è se l'improvviso afflusso di ricchezze derivate dal petrolio nei paesi musulmani abbia contribuito o meno alla realizzazione di questo modello. Occorre anche chiedersi in che modo esso sia stato influenzato dalla successiva crisi economica. Le principali questioni riguardano il tasso di estrazione del petrolio, l'organizzazione dell'industria petrolifera e l'utilizzo dei ricavi petroliferi.

8.3.5 Il petrolio e i principii economici dell'Islam

Un'attività estrattiva come l'industria del petrolio e del gas è, in via di principio, un processo finito, in quanto le risorse alla fine si esauriscono. L'estrazione attuale dipende da quanto è accaduto in passato e dai quantitativi già estratti. Lo sfruttamento attuale, a sua volta, pone limiti ai quantitativi che potranno essere estratti in futuro. Anche se l'esplorazione e i progressi tecnologici e gestionali aumentano le quantità di petrolio che possono essere

commercialmente prodotte, l'estrazione è un processo storico, e lo stesso vale per il flusso di reddito: tutto ciò pone il problema dell'equità intergenerazionale.

I profitti petroliferi, in quanto entrata reddituale, differiscono qualitativamente dal reddito produttivo poiché derivano dall'estrazione di una risorsa finita, non dal lavoro e dalla produttività dell'uomo. Il valore del petrolio offre una remunerazione superiore ai costi dei fattori di produzione che include un profitto normale. La differenza tra il valore di mercato del petrolio estratto e i costi di esplorazione, sfruttamento ed estrazione a un tasso normale di rendimento del capitale, del lavoro e dei materiali investiti può essere considerata un dono della natura, una rendita derivante da una risorsa economica dovuta alle caratteristiche del greggio (Dam, 1976). La condizione è che il prezzo del bene sia sostanzialmente superiore al costo di produzione in ragione della scarsità del bene stesso, di una situazione di concorrenza imperfetta o di entrambe le cose. Il petrolio del sottosuolo rappresenta un capitale risorsa per il proprietario (Dasgupta e Heal, 1979). Estrarre il petrolio significa esaurire il capitale risorsa del proprietario. Nella maggior parte dei paesi, il petrolio del sottosuolo è di proprietà del governo, cosicché i tassi di sfruttamento, l'organizzazione dell'attività e l'investimento dei profitti sono di competenza dello Stato.

Qualsiasi governo, musulmano o non musulmano, che abbia la proprietà della terra in cui si trova la risorsa, deve in primo luogo decidere il tasso di sfruttamento, vale a dire quanto petrolio estrarre e quanto lasciarne nel sottosuolo. La scelta dei tassi di sfruttamento del petrolio e del gas è il parametro chiave nella politica di qualsiasi paese produttore. La scelta deve essere fatta in base a una valutazione del fabbisogno attuale e futuro di entrate. In termini semplificati, il tasso di sfruttamento appare come un problema di gestione del portafoglio, in cui le opzioni sono lasciare il petrolio sotto terra, oppure estrarlo, e infine reinvestire i profitti. La condizione intertemporale cruciale è che l'utilità marginale, misurata come valore netto attuale delle vendite, resti costante nel tempo (Gordon, 1981). Di conseguenza, la scelta del momento in cui effettuare l'estrazione è di importanza fondamentale, in quanto dipende dal tasso di sconto utilizzato. Quando il proprietario della risorsa non è un privato ma lo Stato la questione è più complessa. Dal punto di vista della concezione islamica dell'economia, queste considerazioni sono prive di significato. In teoria, per un produttore che mira a massimizzare il profitto nel tempo, estrarre petrolio oggi o in futuro dovrebbe essere indifferente, posto che i rendimenti futuri siano uguali a quelli di oggi adeguati al tasso di sconto. Pertanto, in pratica, un prezzo del petrolio che si prevede costante rappresenta un incentivo a estrarre petrolio rapidamente, posto che il tasso di sconto sia positivo. In questo caso, solo la previsione di un aumento dei prezzi del petrolio a un ritmo superiore al tasso di sconto o un tasso di sconto negativo potrebbero rappresentare un incentivo per lasciare il petrolio nel sottosuolo. Per un investitore privato le alternative sono essenzialmente investire nelle attività dell'impresa, investire in attività esterne o investire nel petrolio nel sottosuolo (Jabarti, 1977); una quarta alternativa è quella di estrarre il petrolio al fine di finanziare la spesa attuale destinata ad altre attività.

Dal punto di vista di un proprietario privato che opera con un tasso di sconto positivo, lasciare il petrolio nel sottosuolo può essere remunerativo solo quando il suo valore aumenta. D'altro canto, il graduale esaurimento di una risorsa finita come il petrolio ha alte probabilità di determinare un aumento dei costi e dei prezzi, in quanto si rende necessario sfruttare altre riserve marginali. Ciò presuppone che il prezzo di mercato e il costo marginale siano eguali in ragione di una situazione di concorrenza perfetta (Hotelling, 1931). In questa situazione, la scelta del tasso di sfruttamento dipende dal rapporto tra lo sviluppo dei prezzi reali del petrolio e il rendimento atteso dall'investimento dei profitti petroliferi (Dasgupta e Heal, 1979). Via via che le operazioni si spostano verso aree più marginali, è ragionevole attendersi un aumento del costo marginale di estrazione e dei prezzi del petrolio. Ciò in teoria può rappresentare un incentivo per non estrarre il petrolio se, come argomentato sopra, l'incremento atteso del prezzo è superiore al tasso di sconto.

Se nel periodo di tempo considerato si prevede che l'aumento dei prezzi del petrolio sarà superiore al tasso di rendimento dell'investimento dei profitti petroliferi, la scelta sarà quella di estrarre quantitativi relativamente minori di petrolio. Se si prevede che l'investimento dei profitti petroliferi produrrà un rendimento maggiore dell'aumento previsto dei prezzi del petrolio, la scelta sarà quella di estrarre quantitativi relativamente maggiori di petrolio. In sintesi, l'evoluzione attesa del prezzo del petrolio dovrebbe essere valutata tenendo conto del costo del capitale. Si tratta essenzialmente di un problema attinente al valore temporale del denaro, ma anche alla propensione al rischio e alle preferenze di valore, nonché alle strutture di mercato.

In pratica, tuttavia, partendo da questi presupposti sembrerebbe più conveniente la scelta di estrarre il petrolio rapidamente. Perlopiù, la prospettiva è, nel migliore dei casi, che i prezzi del petrolio restino costanti in termini reali. L'esperienza insegna che i prezzi del petrolio raramente aumentano in modo consistente, ma registrano picchi discontinui e infrequenti. Pertanto, il mercato petrolifero è costantemente esposto al rischio di una diminuzione dei prezzi, quantomeno temporanea. Il prezzo di mercato di una risorsa finita è essenzialmente instabile nel tempo, a causa dei tassi di esplorazione e di scoperta, dell'esaurimento dei vecchi giacimenti, del progresso tecnologico, delle fluttuazioni della domanda e,

non da ultimo, del mutare delle percezioni. Di conseguenza, la valutazione ragionevole del rischio da parte di un investitore privato è, di solito, quella di estrarre subito e di investire i profitti. Il rischio dell'investitore è generalmente più basso nel più ampio mercato finanziario di quanto non sia nel mercato petrolifero più ristretto. Per un paese esportatore di petrolio, le valutazioni del rischio sono più complesse. Semplificando, per uno Stato che possiede giacimenti di petrolio le alternative sono essenzialmente: investire nello sviluppo economico interno, investire in attività estere o investire nel petrolio non ancora estratto; una quarta alternativa è quella di estrarre petrolio per finanziare il consumo corrente.

Tutti i paesi, siano o meno esportatori di petrolio, hanno obblighi di spesa presenti e futuri. Un investitore privato può vendere le attività petrolifere sul mercato per realizzare la maggior parte del valore attuale netto, il flusso monetario attualizzato derivante dalla produzione petrolifera, per saldare i debiti e disfarsi delle attività in perdita. Per contro, un governo non può disfarsi dei propri obblighi di spesa presenti o futuri. A differenza di un'impresa privata, un governo si trova di fronte a obblighi di spesa continui per l'amministrazione, la sanità, l'istruzione, le pensioni, ecc. Pertanto, per un paese esportatore di petrolio realizzare il flusso monetario attualizzato al fine di reinvestire il denaro in altre attività comporta seri rischi. Gli obblighi di spesa futuri devono essere eguagliati dalle entrate future. Per i paesi produttori di petrolio, il concetto di valore attuale netto delle attività petrolifere potrebbe avere quindi una rilevanza limitata. Il tasso di sconto è arbitrario e alcuni obblighi futuri di spesa pubblica sono difficili o impossibili da frazionare. Un governo potrebbe vendere un giacimento petrolifero non sviluppato, realizzando il valore netto attuale in una fase precoce, ma i suoi obblighi di spesa non sono egualmente trasferibili a investitori privati, perlomeno non senza alti rischi per i cittadini coinvolti. La proprietà del petrolio è trasferibile nel mercato, mentre gli obblighi di spesa futuri non lo sono.

Un rischio significativo è che la spesa assuma la priorità sul risparmio e sugli investimenti. L'esperienza insegna che la mera disponibilità di ricavi petroliferi in qualsiasi sistema politico tende a stimolare la spesa. L'accesso al petrolio appare come un accesso a denaro facile. Ciò può generare rivendicazioni che in altre situazioni non sarebbero state avanzate e tentazioni di spesa che senza le entrate petrolifere non sarebbero state prese in considerazione. Un altro rischio è che le entrate petrolifere siano investite male. Anche se il rischio generale degli investitori nel mercato finanziario è minore di quanto non sia nel mercato petrolifero, qualsiasi importante investitore, incluso un paese esportatore di petrolio, corre il pericolo altamente asistematico o soggettivo di non diversificare a sufficienza le attività. Sistemi politici differenti potrebbero essere più sensibili a pressioni in direzione della scelta di un portafoglio più rischioso. In ogni caso, la maggior parte dei portafogli di investimento finanziario estero indiretto sembra produrre un rendimento abbastanza contenuto, cosa che dovrebbe essere presa in considerazione quando si decide in merito al tasso di sfruttamento dei giacimenti.

Sulla base di questi presupposti, l'investimento nello sviluppo economico nazionale potrebbe sembrare una scelta migliore per la maggior parte dei paesi esportatori di petrolio. In base all'esperienza, gli investimenti in sanità, istruzione e infrastrutture producono un rendimento a lungo termine a un tasso annuale abbastanza contenuto. In una prospettiva temporale più estesa, l'investimento nell'istruzione è probabilmente l'unico fattore che favorisce nel modo più evidente la crescita economica (Denison, 1967). Gli investimenti nell'agricoltura incrementano i rifornimenti alimentari nazionali; quelli realizzati nell'industria e nei servizi creano occupazione e fonti alternative di reddito. Esistono nondimeno dei limiti al volume di investimenti che l'economia interna può assorbire senza una caduta dei rendimenti e un surriscaldamento dell'economia.

Se estrarre petrolio e reinvestire i profitti non sono scelte fattibili o appaiono troppo rischiose, la scelta di ridurre il tasso di estrazione per far fronte ai fabbisogni finanziari futuri si presenta ragionevole. Inoltre, le industrie petrolifere assorbono capitali a scapito di altri settori e devono soddisfare determinati criteri fondamentali di rendimento. Quest'analisi mostra la complessità del tema, ma per un paese petrolifero estrarre petrolio a un tasso massimale non sempre è compatibile con i bisogni economici a lungo termine. Di conseguenza, per un paese esportatore di petrolio le scelte di portafoglio devono anche tenere conto dell'equità intergenerazionale.

Per un paese che sfrutta una risorsa naturale non rinnovabile la preferenza temporale del denaro è una questione complessa e non è pienamente riflessa dal tasso di sconto. Le preoccupazioni di un governo sono molto diverse da quelle di un investitore privato, interessato a massimizzare il profitto a breve termine. Anche per le società petrolifere private il petrolio non estratto rappresenta un'attività la cui importanza complessiva per la posizione contrattuale e il valore delle scorte potrebbe essere superiore ai rendimenti attualizzati. Il petrolio non estratto non si deteriora qualitativamente, ma è soggetto a un rischio attinente al prezzo. Potrebbe aumentare di valore grazie al progresso tecnologico, anche a prezzi reali costanti. Il petrolio rappresenta una fonte presente e futura di valuta estera. Di conseguenza, un paese produttore ha ragioni più valide per non estrarre il petrolio rispetto a un investitore privato. La quarta soluzione, ossia quella di estrarre petrolio senza considerare né le aspettative relative al prezzo, né l'utile sul capitale investito, è una strada facile per massimizzare il reddito a breve termine. È una strada utile per paesi più a corto di

entrate che di ambizioni, ma porta a discontinuità economiche e politiche.

Per i governi islamici, il divieto relativo alla riscossione di interessi rende il calcolo del valore netto attuale indifferente alla scelta temporale relativa all'estrazione. Ciò dovrebbe indurre a prestare maggiore considerazione all'equità intergenerazionale, a dare una priorità più alta al fabbisogno finanziario delle generazioni future. Nella misura in cui il governo islamico preferisce usare un tasso di sconto negativo, per compensare la scelta del settore privato di privilegiare i profitti immediati e per tenere conto della crescita della popolazione, esso avrà ragioni ancora più forti per lasciare il petrolio nel sottosuolo. Anche assumendo che i prezzi del petrolio restino costanti, per un governo islamico potrebbe essere una scelta economica sensata serbare parte delle riserve petrolifere per il futuro. Assumendo che i prezzi reali del petrolio aumentino, qualsiasi governo che non si trovi in gravi ristrettezze finanziare avrebbe forti ragioni per lasciare intatta una quota maggiore di riserve. Per i governi islamici, l'aumento dei prezzi del petrolio sarebbe una ragione ancora più valida a sfavore di un rapido sfruttamento delle riserve petrolifere; ciò di fatto è accaduto quando l'aumento dei prezzi nel mercato petrolifero ha incentivato tagli nella produzione, causando un'inclinazione negativa della curva dell'offerta, allorché i paesi produttori hanno estratto petrolio per raggiungere obiettivi di bilancio, non per massimizzare il reddito.

La storia dei paesi musulmani esportatori di petrolio che osservano i principi economici islamici è eterogenea sotto molti profili. La politica di sfruttamento della maggior parte di questi paesi ha palesemente vacillato, ma le politiche petrolifere e l'utilizzo dei profitti del petrolio da parte dei paesi esportatori del Medio Oriente e del Nord Africa sono un facile bersaglio per le critiche di matrice islamica, anche se le alternative non sono sempre evidenti.

Le critiche si sono appuntate soprattutto sull'eccessivo tasso d'estrazione e sul cattivo uso delle entrate derivanti dal petrolio, nella fattispecie le ingenti spese militari e il consumo vistoso della classe dirigente. Ciò equivale a un'accusa di duplice spreco (*israf*): da un lato, lo sperpero di riserve finite di petrolio per lo scopo illegittimo di consumi smodati e di lusso; dall'altro lato, la preferenza accordata alle spese militari superflue, a beneficio delle industrie straniere di armamenti e dei corrotti importatori nazionali. Lo sfruttamento troppo rapido delle riserve petrolifere è criticato sulla base del divieto di riscuotere interessi (*riba*), che imporrebbe di differire il più possibile l'estrazione e i profitti che ne derivano, a beneficio delle generazioni future. Inoltre, la priorità attribuita alle spese militari e il consumo vistoso dei governanti violano l'imperativo della distribuzione della ricchezza ai poveri (*zakat*). Infine, riservare l'industria petrolifera ai tecnocrati del settore pubblico, escludendo la partecipazione del settore privato della classe mercantile, contravviene alla norma della condivisione dei rischi e dei profitti (*mudarabah*).

Da questo punto di vista, gli imperativi economici dell'Islam non sono esoterici né radicali, ma spesso riflettono il buon senso e l'esperienza degli attori economici. La questione principale è la rilevanza del divieto dell'usura o della riscossione di interessi ai fini della preferenza temporale per il reddito e per le entrate petrolifere in particolare. Ciò riguarda i tassi di sfruttamento del petrolio e del gas. Un'altra questione importante è la rilevanza del rispetto della proprietà privata per la scelta della struttura societaria nell'industria del petrolio. Una terza questione importante è la rilevanza del principio di condivisione della ricchezza e di illegittimità dello spreco per l'impiego delle entrate petrolifere.

Le preoccupazioni relative all'esaurimento di una risorsa o al bilancio economico nazionale costituiscono una motivazione per produrre petrolio tenendo conto di obiettivi di bilancio o di massimizzazione del reddito. Un paese con riserve petrolifere limitate potrebbe considerare preferibile estendere la loro durata nel tempo per assicurare una base minima di reddito futuro, riducendo la produzione in caso di aumento dei prezzi. Le stesse considerazioni valgono per un paese con una limitata capacità di assorbimento delle entrate petrolifere, e ciò in ragione di un'utilità marginale decrescente dei profitti petroliferi dovuta a una diminuzione degli utili sul capitale investito, accompagnata infine da strozzature e pressioni inflazionistiche. In questo caso, gli investimenti esteri potrebbero apparire una scelta irrilevante o indesiderabile. La soluzione di ridurre la produzione di petrolio all'aumentare dei prezzi apparirebbe allora giustificata. Infatti, è probabile che il fabbisogno futuro di reddito e l'utilità marginale futura dei profitti petroliferi siano superiori a quelli attuali; quindi, il petrolio non estratto avrà in futuro un valore maggiore di quello che ha oggi.

Sfruttare il petrolio sulla base degli obiettivi di massimizzazione del profitto tiene conto esplicitamente dell'utilità marginale. Ciò implica la scelta di lasciare intatte le riserve una volta raggiunta la capacità di assorbire ragionevolmente le entrate petrolifere. Privilegiare gli obiettivi di massimizzazione del profitto nello sfruttamento del petrolio significa, implicitamente, investire i ricavi petroliferi in altre fonti di reddito durevoli, preferibilmente in valuta straniera. Un tasso minimale di utile sul capitale investito pone un limite al fabbisogno di entrate e, di conseguenza, alla produzione petrolifera. Inoltre, il tasso di sfruttamento diventa inversamente proporzionale al prezzo del petrolio, poiché i quantitativi necessari per soddisfare gli obiettivi di massimizzazione del profitto diminuiscono all'aumentare del prezzo del petrolio e aumentano al suo diminuire. Ciò determina un'inclinazione negativa della curva dell'offerta, cioè

un'elasticità negativa del prezzo dei rifornimenti petroliferi. Questo principio di sfruttamento è senz'altro compatibile con i principi economici dell'Islam, in quanto tiene conto dell'equità intergenerazionale e cerca di evitare una produzione e un consumo improntati allo spreco. Un utile minimale sul capitale investito non è necessariamente contrario al divieto islamico sull'interesse, in quanto può essere considerato una misura di utilità sociale. Lasciare il petrolio nel sottosuolo non equivale a lasciare inutilizzate le riserve, dato che il divieto di percepire interessi rende il valore netto presente indifferente alla collocazione temporale del reddito.

Anche adeguare lo sfruttamento del petrolio alla crescita demografica è compatibile con i principii economici islamici: così facendo si tiene conto dell'equità intergenerazionale e si cerca d'evitare lo spreco. In generale, i paesi musulmani esportatori di petrolio hanno un alto tasso di crescita demografica; data la mancanza di fonti alternative di reddito, il fabbisogno futuro di entrate petrolifere sarà superiore a quello attuale. In questa situazione, l'equità intergenerazionale diventa un problema urgente. Altrettanto urgente è la necessità di evitare uno sfruttamento e un consumo eccessivi, in quanto la rapida crescita demografica potrebbe essere un incentivo per sfruttare le riserve petrolifere in base all'obiettivo della massimizzazione del profitto. La crescita demografica potrebbe indurre, altresì, a utilizzare un tasso di interesse negativo nel valutare il tasso di sfruttamento. In questo caso, i profitti petroliferi futuri acquisiscono maggior valore di quelli presenti. Questo principio di sfruttamento sarebbe compatibile con i principii economici islamici, in quanto terrebbe conto dell'equità intergenerazionale e, nello stesso tempo, cercherebbe di evitare una produzione e un consumo eccessivi (**tab. 2**).

Accelerare lo sfruttamento di risorse petrolifere esauribili aumenta il rischio che le generazioni future si trovino con una base di reddito ridotta. Privatizzare l'industria del petrolio comporta il rischio che le preferenze individuali decidano di un bene pubblico. Utilizzare le entrate petrolifere principalmente per scopi di consumo, incluse le spese militari, aumenta il rischio di sprecare la ricchezza e di trascurare problemi strutturali a lungo termine. Utilizzare le entrate petrolifere, soprattutto a beneficio di una ristretta categoria della popolazione, aumenta il rischio di peggiorare la distribuzione del reddito, minando la stabilità sociale e politica. I critici che invocano un più basso tasso di sfruttamento delle risorse petrolifere, un'organizzazione dell'industria petrolifera più responsabile e un impiego dei profitti petroliferi in investimenti e di programmi di pubblica utilità non sono necessariamente islamici, ma possono richiamarsi ai principii dell'Islam. La critica generale, basata su considerazioni laiche di equità intergenerazionale, efficienza e giustizia sociale, è rilevante per la maggior parte dei paesi esportatori di petrolio e tende a coincidere con quella di matrice islamica mossa alle politiche petrolifere e alle economie politiche finanziate dal petrolio nei principali paesi musulmani. Tali politiche appaiono spesso poco lungimiranti, inefficienti e socialmente ingiuste.

L'avvento di regimi nazionalisti, che si richiamano o meno all'Islam, ha determinato, tradizionalmente, un rallentamento del tasso di sfruttamento delle riserve petrolifere e una maggiore cooperazione tra i paesi dell'OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries), al fine di aumentare il prezzo del petrolio. Esempi significativi sono quelli della Libia, dopo il 1969, e della rivoluzione in Iran dieci anni dopo. Per anni, l'opposizione islamica allo Scià iraniano ne aveva criticato la politica petrolifera, accusata di sprecare risorse, poiché si estraeva il petrolio troppo in fretta, senza tener conto dei fabbisogni delle generazioni future; un'altra critica riguardava la politica petrolifera, che beneficiava la nuova classe di tecnocrati basata sul settore pubblico e l'Occidente, i paesi consumatori, in primo luogo gli Stati Uniti, con un alto tasso di estrazione e prezzi bassi. Una critica analoga fu espressa in Libia alla fine della monarchia.

tab. 2. Principii economici dell'Islam e politica petrolifera

Principio	Rilevanza per l'industria petrolifera	Rilevanza pratica
Condivisione della ricchezza, tassa patrimoniale	Condivisione dei ricavi petroliferi	Utilizzo dei ricavi petroliferi per finanziare politiche di welfare
Divieto di percepire interessi	Eguale valore attribuito ai ricavi petroliferi attuali e futuri	Adeguamento del tasso di estrazione agli obiettivi di massimizzazione delle entrate
Condivisione dei rischi e dei profitti	Partecipazione di attori privati quando possono fornire un contributo positivo	Società in partecipazione con soci privati
Proibizione dello spreco	Utilizzo dei ricavi petroliferi per investimenti	I ricavi petroliferi non vengono spesi in consumo di ostentazione

Le preoccupazioni per la continuità delle entrate e per il fabbisogno futuro di reddito inducono a favorire una riduzione del tasso di estrazione del petrolio. L'aspetto negativo di questa scelta è la diminuzione del prezzo del petrolio, con la conseguenza che il combustibile non estratto avrà in futuro meno valore rispetto a oggi. D'altro canto, uno sfruttamento accelerato delle riserve comporta il rischio di un aumento dei prezzi. Gestire il mercato petrolifero con lo scopo di portare gradualmente il prezzo di una risorsa esauribile al livello del costo di risorse alternative tiene conto dell'equità intergenerazionale sia per i produttori sia per i consumatori ed è indubbiamente compatibile con i principi economici islamici. Il problema è che il livello dei costi delle risorse alternative non è noto; lo stesso vale per l'orizzonte temporale necessario affinché i prezzi raggiungano tale livello (Al-Chalabi e Al-Janabi, 1979). La traiettoria dei prezzi petroliferi scelta dal leader del prezzo e dal regolatore dei quantitativi potrebbe essere incompatibile con gli interessi di altri paesi esportatori di petrolio; inoltre, la traiettoria dei prezzi e dei quantitativi scelta dal leader dei prezzi potrebbe generare entrate superiori alla ragionevole utilità marginale del rendimento di progetti di investimento interno. L'alternativa, ossia estrarre petrolio in misura rigorosamente commisurata agli obiettivi di massimizzazione del profitto, richiederebbe il controllo del mercato e dei meccanismi di formazione del prezzo, a meno di rendere incostante l'offerta, cosa che a sua volta produrrebbe instabilità. Da questo punto di vista, la politica dell'OPEC appare giustificata dai principii economici islamici e dal bisogno di stabilità del mercato dei consumatori.

Infine, dal punto di vista dei principii economici islamici, la disoccupazione è *israf*, spreco di lavoro e di creatività umana. Il dramma nel Medio Oriente è che l'industria petrolifera ha creato ingenti flussi monetari, ma poca occupazione. Nello stesso tempo, molti paesi esportatori mediorientali vendono la materia prima e importano fattori di produzione per l'industria petrolifera, nonché petrolio raffinato e prodotti petrolchimici. Investire in rifornimenti petroliferi e nelle industrie di servizio, nonché nel settore petrolchimico secondario e terziario, andrebbe a vantaggio dell'occupazione e della bilancia commerciale. L'Iran ha intrapreso questa strada. L'Arabia Saudita ha manifestato analoghe intenzioni nell'ambito dell'8° piano quinquennale 2005-09 (Khatib, 2004). Questo è evidentemente un terreno in cui il settore privato ha delle potenzialità.

I principii economici dell'Islam applicati allo sfruttamento del petrolio corrispondono, su punti salienti, a quelli che appaiono principi di buonsenso in gran parte del mondo. Vi è nondimeno un profondo conflitto tra la concezione islamica dell'economia e la politica petrolifera che le autorità di occupazione statunitensi hanno cercato di imporre in Iraq: è una politica imperniata sulla privatizzazione su larga scala, sull'aumento dei quantitativi di petrolio estratti e sull'utilizzo dei ricavi petroliferi per il finanziamento delle forze di occupazione (Looney, 2003). Alla luce dell'esperienza irachena, ci si chiede se il presunto scontro di civiltà non mascheri uno scontro di interessi (Klein, 2005).

8.3.6 Scontro di civiltà o scontro di interessi?

Dall'inizio degli anni Settanta, nei paesi del Medio Oriente e nel Nord Africa, le politiche petrolifere e quelle economiche basate sui ricavi derivanti dal petrolio sono un facile bersaglio delle critiche islamiche. Si può discutere se l'Islam avesse originariamente un corpus distintivo di principii rilevanti, in qualche modo, per l'organizzazione della vita economica, ma ciò non significa che gli studiosi islamici contemporanei non abbiano sviluppato una dottrina economica distintiva. Alcuni principii di tale dottrina hanno rilevanza per l'economia politica di una società moderna (*Islam* [...], 1994): per esempio, il principio della legittimità della proprietà privata, il divieto di riscuotere interessi, il principio della condivisione del rischio, la prerogativa di ridistribuire il reddito e la proibizione dello spreco e dell'inoperosità. Questi valori economici sono importanti anche per le decisioni relative alla politica petrolifera. Il divieto di percepire interessi influenza il tasso di sfruttamento di una risorsa esauribile. L'importanza attribuita alla proprietà privata e alla condivisione del rischio può influenzare l'organizzazione dell'industria petrolifera. Il divieto di spreco e la prerogativa di condividere la ricchezza influenzano potenzialmente l'impiego dei ricavi petroliferi. Di conseguenza, nella sua moderna interpretazione, l'Islam ha un impatto pratico sulla politica petrolifera.

Le critiche espresse dagli esponenti del movimento islamico sono le seguenti. In primo luogo, le politiche economiche basate sui ricavi petroliferi sarebbero al servizio degli interessi a breve termine di una classe di tecnocrati del settore pubblico e degli interessi dell'Occidente. In secondo luogo, sarebbero contrarie ai principi economici attribuiti all'Islam. In sintesi, la classe dominante starebbe sfruttando una risorsa esauribile a un ritmo eccessivamente rapido e i ricavi andrebbero a beneficio di un numero limitato di persone. I ricavi petroliferi sarebbero utilizzati in misura considerevole per finanziare il consumo smodato di una classe dominante civile e militare occidentalizzata.

È possibile che i governi islamici, o fortemente influenzati dall'Islam, assumano il potere politico nella maggior parte dei paesi esportatori del Medio Oriente. A ciò farà riscontro probabilmente un aumento della domanda di petrolio mediorientale, in quanto in altre regioni la domanda aumenta e il tasso di estrazione

stagna o diminuisce (IEA, 2004). Il rovescio della medaglia di una più elevata domanda di greggio mediorientale è una maggiore competizione tra i principali paesi esportatori per assicurarsi la posizione migliore. È questo lo scenario delle iniziative dell'India e della Cina per costituire ampi accordi economici con gli esportatori mediorientali, specialmente l'Iran e l'Arabia Saudita, al fine di garantirsi una posizione privilegiata nei rifornimenti di petrolio e gas naturale in cambio di investimenti di capitali, di esportazioni industriali e di armamenti. L'uso di leve economiche da parte dell'India e della Cina contrasta con l'impegno militare degli Stati Uniti, che sembrano non avere altri mezzi (Stelzer, 2001).

L'aumento della domanda di petrolio mediorientale probabilmente determinerà un aumento dei prezzi, in quanto i paesi esportatori mediorientali saranno scarsamente incentivati ad aumentare la produzione se gli obiettivi di massimizzazione dei ricavi possono essere raggiunti con minori quantitativi in caso di aumento dei prezzi. Inoltre, questi paesi assicureranno probabilmente un trattamento preferenziale ai partner commerciali provvisti di accordi economici globali e ciò sembra andare a sfavore degli Stati Uniti. Il rischio, pertanto, è che il successo politico dei movimenti islamici nel Medio Oriente porti a una tensione crescente con gli Stati Uniti, per i rifornimenti petroliferi e i prezzi del greggio; gli Stati Uniti così avranno ragioni più forti per restare in Iraq e persino per minacciare i paesi esportatori vicini anche se, nello stesso tempo, si fornisce ai movimenti islamici un utile nemico, come è oggi il caso, in una certa misura, del governo iraniano (Ali, 2002). D'altro canto, il rafforzarsi dei movimenti o dei governi islamici in altri paesi esportatori di petrolio del Medio Oriente può offrire alle correnti della destra statunitense un utile avversario e preparare il terreno per un conflitto prolungato (Tertrais, 2004). Il progetto statunitense di riformare il Medio Oriente appare costruito sulla fantasia più che sulla comprensione della realtà (Salomon, 2004). La sfida per l'Europa, nonché per la Cina, per l'India e per altri paesi, consiste nel venire a patti con l'ordine politico islamico emergente nel Medio Oriente, sulla base del diritto internazionale, del rispetto reciproco e del diritto all'autodeterminazione (Leonard, 2005).

Bibliografia generale

Bamford J. (2004) *A pretext for war: 9/11, Iraq and the abuse of America's intelligence agencies*, New York, Doubleday.

Chevalier J. (2004) *Les grandes batailles de l'énergie. Petit traité d'une économie violente*, Paris, Gallimard.

Courbage Y., Fargues P. (1992) *Chrétiens et Juifs dans l'Islam arabe et turc,* Paris, Fayard.

Frachon A., Vernet D. (2004) *L'Amerique messianique: les guerres des neo-conservateurs*, Paris, Seuil.

Ghalioun B. (2004) *Le Moyen-Orient au bord de l'implosion?*, in: Boniface P., Billion D. (sous la direction de) *Les défis du monde arabe*, Paris, Presses Universitaires de France.

Heisbourg F. (2005) *La fin de l'Occident. L'Amérique, l'Europe et le Moyen Orient*, Paris, Odile Jacob.

Hidouci G. (2004) *Plaidoyer pour une transition politique dans le monde arabe ?*, in: Boniface P., Billion D. (sous la direction de) *Les défis du monde arabe*, Paris, Presses Universitaires de France.

Kepel G. (2003) *Jihad. Expansion et déclin de l'Islamisme*, Paris, Gallimard.

Tertrais B. (2005) *Quatre ans pour changer le monde. L'Amérique de Bush, 2005-2008*, Paris, Autrement.

Bibliografia citata

Al-Chalabi F., Al-Janabi A. (1979) *Optimum production and pricing policies*, «Journal of Energy and Development», 4, 229-258.

Ali T. (2002) *The clash of fundamentalism: crusades, jihads and modernists*, London, Verso.

Andersen R. *et al.* (1993) *Politics and change in the Middle East: sources of conflict and accommodation*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Benmansour H. (1994) *Politique économique en Islam*, Paris, Al-Qalam.

Chaudhry K.A. (1997) *The price of wealth. Economies and institutions in the Middle East*, London, Cornell University Press.

Choudhury M.A. (1986) *Contributions to Islamic economic theory. A study in social economics*, London, Macmillan.

Choudhury M.A. (1992) *Principles of Islamic political economy. A methodological enquiry*, London, Macmillan.

Choudhury M.A., Malik U.A. (1992) *The foundations of Islamic political economy*, London, Macmillan.

Dam K.W. (1976) *Oil resources. Who gets what how?*, Chicago (IL), University of Chicago Press.

Dasgupta P.S., Heal G.M. (1979) *Economic theory and exhaustible resources*, Cambridge, Cambridge University Press.

Denison E.F. (1967) *Why growth rates differ. Postwar experience in nine western countries*, Washington (D.C.), Brookings Institutions.

Droz-Vincent P. (2004) *Moyen Orient. Pouvoirs autoritaires, sociétés bloquées,* Paris, Presses universitaires de France.

Fargues P. (1994) *Demographic explosion or social upheaval?*, in: Salamé G. (editor) *Democracy without democrats?*, London, Tauris.

Fatany S. (2004) *Les femmes en Arabie Saoudite*, «Études Géopolitiques», 3, 98-104.

Gause F.G. III (1994) *Oil monarchies. Domestic and security challenges in the Arab Gulf states*, New York, Council on foreign relations press.

Gordon R.L. (1981) *An economic analysis of the world energy problems*, Cambridge (MA), MIT Press.

Halliday F. (2000) *Nation and religion in the Middle East*, London, Saqi.

Hammad A.E. (1989) *Islamic banking. Theory and practice*, Cincinnati (OH), Zakat and research foundation.

Hartmann R. (1992) *Die Religion des Islam. Eine Einführung*, Darmstadt, Wissenschaftliche Buchgesellschaft.

Hefner R.W. (2000) *Civil Islam. Muslims and democratization in Indonesia*, Princeton (NJ), Princeton University Press.

Hotelling H. (1931) *The economics of exhaustible resources*, «Journal of Political Economy», 39, 137-175.

Humphreys R.S. (1999*) Between memory and desire: the Middle East in a troubled age*, Berkeley (CA), University of California Press.

IEA (International Energy Agency) (2004) *World energy outlook 2004*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Islam and the West (1994), «The Economist», 6 August.

Jabarti A. (1977) *The oil crisis: a producer's dilemma*, in: El Mallakh R., McGuire C. (edited by) *U.S. and world energy resources: prospects and priorities. Proceedings of the 3rd international conference*, Boulder (CO), International Research Center for Energy and Economic Development, 130-131.

Kepel G. (1994) *Exils et royaumes: Les appartenences au monde arabo-musulman*, Paris, Presses de la Fondation Nationale des Sciences Politique, 21-29.

Kepel G. (2004) *Fitna. Guerre au coeur de l'Islam*, Paris, Gallimard.

Khalaf R. (2005) *US democracy drive heartens the Islamists*, «Financial Times», 20 May.

Khatib F.S. (2004) *L'évolution économique du royaume d'Arabie saoudite*, «Études Géopolitiques», 3, 111-118.

Klare M. (2004) *Blood and oil: the dangers and consequences of America's growing dependency on imported petroleum*, New York, Metropolitan.

Klein N. (2005) *No war: America's real business in Iraq*, London, Gibson Square.

Lapidus I.M. (1975) *The separation of state and religion in the development of early Islamic society*, «International Journal of Middle East Studies», 6, 363-385.

Leonard M. (2005) *Why Europe will run the 21st century*, London, Fourth Estate.

Lindholm C. (2002) *The Islamic Middle East: tradition and change*, London, Blackwell.

Looney R. (2003) *Iraq's economic transition: the neoliberal model and its role*, «The Middle East Journal», 57, 568-587.

Mahfoud A. (1994) *La religion islamique justifie-t-elle la confusion entre spirituel et temporel?*, in: *L'Islamisme*, Paris, La Découverte.

Mannan M.A. (1987) *Islamic economics. Theory and practice*, Boulder (CO), Westview.

«Middle East Economic Survey» (2000), XLIII, 4 December, B1.

Mills P.S., Presley J.R. (1999) *Islamic finance: theory and practice*, Basingstoke, Macmillan.

Naqvi S.N.H. (1994) *Islam, economics and society*, London, Kegan Paul International.

Noël P. (2004) *Les États-Unis et la sécurité pétrolière mondiale*, in: Institut Français des Relations Internationales, *Ramses 2005. Rapport annuel mondial sur le système économique et les strategies*, Paris, Dunod, 141-156.

Pawelka P. (1991) *Der Irak als Rentierstaat*, in: Pawerlka P. *et al.* (hrsg. von) *Die Golfregion in der Weltpolitik*, Stuttgart, Kohlhammer.

Planhol X. (1993) *Les nations du prophète. Manuel géographyque de politique musulmane*, Paris, Fayard.

Pott M. (2001) *Allhas falsche Propheten. Die arabische Welt in der Krise*, Köln, Bastei Lübbe.

Rodinson M. (1966) *Islam et capitalisme*, Paris, Seuil.

Ruthven M. (2000) *Islam in the world*, Oxford, Oxford University Press.

Rutledge I. (2005) *Addicted to oil. America's relentless drive for energy security*, London, Tauris.

Salomon J. (2004) *Un fantasme américain: la démocratie au Grand Moyen-Orient*, «Futuribles», 302, 5-28.

Shirley E.G. (1995) *Is Iran's present Algeria's future?*, «Foreign Affairs», 74, 28-44.

Stelzer I.M. (2001) *Can we do without Saudi oil?*, «The Weekly Standard», 19 November.

Tertrais B. (2004) *La guerre sans fin. L'Amérique dans l'engrenage*, Paris, Seuil.

Yetiv S.A. (2004) *Crude awakenings. Global oil security and American foreign policy*, Ithaca (NY)-London, Cornell University Press.

Øystein Noreng
BI Norwegian School of Management
Oslo, Norvegia

9.1

Il futuro degli idrocarburi

9.1.1 Lo scenario mondiale del petrolio e del gas

Malgrado i discorsi sull'imminente fine dell'era del petrolio, il petrolio e il gas continueranno a rivestire un ruolo di primo piano nel soddisfare il crescente appetito mondiale di energia, almeno per il prossimo quarto di secolo e, probabilmente, anche ben oltre. Se le politiche governative attuali venissero mantenute (premessa, questa, su cui poggia lo scenario di riferimento del *World energy outlook*: IEA, 2005) il fabbisogno energetico mondiale, nel 2030, supererebbe di oltre il 50% il suo livello attuale, il che equivale a una crescita media annua dell'1,6%. Si prevede che il petrolio e il gas contribuiranno a questo incremento in misura superiore al 60%. Nel medio termine, l'incertezza che circonda le prospettive degli idrocarburi riguarda più il tasso di investimento in nuova capacità, che non l'adeguatezza delle riserve.

Metodologia e ipotesi di base del *World energy outlook*

Per analizzare la possibile evoluzione dei mercati energetici al 2030, il *World energy outlook* della IEA (International Energy Agency) adotta un approccio prospettico. Le principali proiezioni derivano da uno scenario di riferimento e si basano su un insieme di ipotesi riguardanti le politiche governative, le condizioni macroeconomiche, la crescita della popolazione, i prezzi dell'energia e le tecnologie. Lo scenario di riferimento prende in considerazione solo le politiche e le misure governative che sono già state adottate, anche se non necessariamente implementate. Queste proiezioni non dovrebbero essere interpretate come una previsione sul probabile sviluppo dei mercati energetici, quanto piuttosto come una visione di fondo sul modo in cui il sistema energetico globale evolverà, se i governi non attueranno ulteriori azioni, tali da influenzarne la sua evoluzione.

Ulteriori ipotesi chiave dello scenario di riferimento sono:

- si assume che il PIL (principale determinante della domanda di energia), a livello mondiale, cresca a un tasso medio annuo del 3,2%, per il periodo 2003-30, leggermente inferiore a quello dei tre decenni precedenti. Dal 3,8% del periodo 2003-10, il tasso di crescita scenderà al 2,7% nell'ultimo decennio dell'orizzonte di previsione, in quanto nei paesi in via di sviluppo le economie maturano e la crescita della popolazione rallenta. Si prevede che le economie di Cina, India e di altri paesi asiatici in via di sviluppo continuino a crescere più rapidamente;
- si assume un'espansione della popolazione mondiale da 6,2 miliardi nel 2002 a oltre 8 miliardi nel 2030 (con un incremento medio annuo dell'1%). La crescita demografica rallenterà progressivamente durante il periodo di previsione, principalmente a causa del calo dei tassi di fertilità nei paesi in via di sviluppo. Tuttavia, la quota della popolazione mondiale che vive nelle regioni in via di sviluppo passerà dall'attuale 76% all'80% nel 2030;
- nello scenario di riferimento si prevede che il prezzo medio di importazione del greggio nei paesi della IEA scenda dai picchi di oltre 60 $ al barile raggiunti recentemente a circa 35 $ nel 2010 (in dollari del 2004), per poi risalire a 39 $ nel 2030 (65 $ in termini nominali). Si assume che i prezzi del gas e del carbone seguano in linea di massima lo stesso andamento di quelli petroliferi.

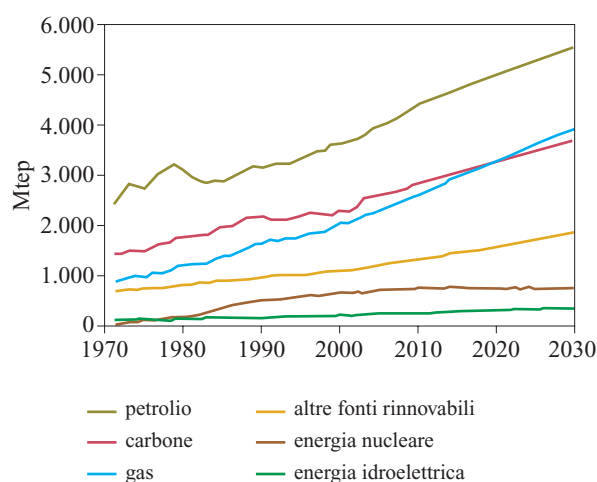
Uno scenario di politica alternativa prende in considerazione un insieme di nuove politiche volte ad affrontare le problematiche ambientali e ad accrescere la sicurezza energetica e che, allo stato attuale, sono allo studio in diversi paesi del mondo. L'edizione 2005 del *World energy outlook* presenta anche uno scenario con investimenti differiti che analizza l'impatto sui mercati energetici mondiali di un significativo calo degli investimenti

nelle fasi a monte della filiera petrolifera in Medio Oriente e in Nord Africa.

9.1.2 Domanda

Nel 2030, il mondo consumerà 16,3 miliardi di tep (tonnellate equivalenti di petrolio), 10,7 miliardi in più del livello attuale. Più dei due terzi dell'incremento della domanda mondiale di energia muoverà dai paesi in via di sviluppo, dove si registra la più alta crescita economica e demografica. In questo scenario, le fonti fossili continuano a dominare l'offerta di energia, coprendo più dell'80% della domanda incrementale di energia primaria attesa.

Il petrolio rimane il principale combustibile (**fig. 1**), con i due terzi dell'aumento di consumo petrolifero proveniente dal settore dei trasporti. La domanda raggiungerà i 92 Mbbl/d (milioni di barili al giorno) nel 2010 e i 115 Mbbl/d nel 2030. La domanda di gas naturale è quella che cresce più rapidamente, trainata soprattutto dalla produzione di energia elettrica. Entro il 2015 il gas naturale sorpasserà il carbone come seconda fonte di energia primaria a livello mondiale. La quota del carbone sulla domanda primaria mondiale diminuirà leggermente, e la crescita della domanda sarà concentrata in Cina e in India. La quota di mercato dell'energia nucleare scenderà marginalmente, mentre quella dell'energia idroelettrica rimarrà in larga misura stazionaria. In lenta discesa la quota delle biomasse, rimpiazzate dai moderni combustibili commerciali. Il peso delle altre fonti rinnovabili, che includono l'energia geotermica, solare, eolica, quella delle maree e delle onde, crescerà più di quello di qualsiasi altra fonte energetica, ma rappresenterà nel 2030 appena il 2% della domanda mondiale.

Nello scenario di riferimento, il petrolio continuerà a essere il principale combustibile nel mix delle fonti energetiche primarie. La sua quota di mercato tuttavia diminuirà marginalmente, dal 35% del 2003 al 34% nel 2030. Riguardo alla domanda petrolifera si prevede un aumento dell'1,4% annuo: da 81 Mbbl/d nel 2003 a 92 nel 2010 e a 115 nel 2030. I due terzi dell'aumento complessivo di tale fabbisogno proverranno dal settore dei trasporti, dove il petrolio rimarrà il combustibile più importante. Il petrolio resterà una fonte marginale nella produzione di energia elettrica, con un calo della sua quota in tutte le aree geografiche.

Secondo le previsioni, la domanda di petrolio per uso industriale, commerciale e residenziale crescerà moderatamente, e tale incremento proverrà interamente dai paesi non-OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico). Nei paesi in via di sviluppo, e soprattutto nelle zone rurali, i prodotti petroliferi rimarranno la principale fonte di energia commerciale moderna per usi domestici. Nei paesi OCSE, l'uso del petrolio al di fuori del settore dei trasporti diminuirà notevolmente.

Dopo il forte incremento del 2% registrato nel 2003, il consumo mondiale di petrolio nel 2004 è aumentato ancora più rapidamente, del 3,6%, segnando il tasso di crescita più rapido dal 1978 (**tab. 1**). La Cina, che nel 2004 ha visto i suoi consumi petroliferi crescere del 16%, o quasi di 0,9 Mbbl/d, ha contribuito al 30% della crescita della domanda globale.

Questo forte aumento si è verificato nonostante quotazioni petrolifere record. Nel 2004, il prezzo medio di importazione del greggio della IEA è stato mediamente superiore a 36 $ al barile, un rialzo prossimo al 30% rispetto al livello del 2003. Il prezzo del WTI (West Texas Intermediate) prima scadenza è stato in media di 41,49 $ al barile e quello del Brent Dated di 38,27 $ al barile. Nel 2005 i prezzi hanno continuato a crescere e il WTI ha superato a fine estate i 70 $ (un record in termini nominali). Se si tiene conto dell'inflazione, i prezzi sono ancora inferiori ai livelli degli anni Settanta. Il forte incremento non ha finora raffreddato molto la domanda, nonostante alcuni segnali sembrerebbero indicare che gli alti prezzi del petrolio stiano cominciando a frenare la crescita economica e il consumo di energia, soprattutto in Asia. Nell'ipotesi di una flessione dei prezzi nel prossimo futuro, si prevede che la domanda di petrolio continuerà ad aumentare stabilmente nel periodo in esame, con i paesi in via di sviluppo (principalmente Cina e l'intera Africa) che riporteranno i tassi di crescita più sostenuti.

Nel periodo di osservazione, circa il 95% della domanda incrementale interesserà i distillati medi e i combustibili leggeri. La crescita modesta del consumo di combustibili pesanti nei paesi in via di sviluppo, principalmente nel settore industriale e per i bunkeraggi, sarà pressoché interamente compensata da un calo della domanda degli stessi nei paesi dell'OCSE. La richiesta complessiva di distillati medi (gasolio per autotrazione

Mtep
6.000
5.000
4.000
3.000
2.000
1.000
0
1970 1980 1990 2000 2010 2020 2030

petrolio
carbone
gas
altre fonti rinnovabili
energia nucleare
energia idroelettrica

fig. 1. Domanda mondiale di energia primaria per tipo di combustibile (IEA, 2005).

tab. 1. Domanda petrolifera mondiale, Mbbl/d (IEA, 2005)

	2003	2004	2010	2020	2030	2004-30*
OCSE	**47,0**	**47,6**	**50,5**	**53,2**	**55,1**	**0,6%**
OCSE America Settentrionale	24,1	24,9	26,9	291,0	30,6	0,8%
OCSE Europa	14,5	14,5	15,0	15,4	15,7	0,3%
OCSE Pacifico	8,4	8,3	8,6	8,7	8,8	0,3%
Economie in transizione	**4,2**	**4,4**	**4,9**	**5,6**	**6,2**	**1,3%**
Russia	2,5	2,6	2,9	3,3	3,5	1,2%
Paesi in via di sviluppo	**25,0**	**27,0**	**33,9**	**42,9**	**50,9**	**2,5%**
Cina	5,4	6,2	8,7	11,2	13,1	2,9%
India	2,5	2,6	3,3	4,3	5,2	2,8%
Altri paesi asiatici	5,1	5,4	6,6	8,3	9,9	2,3%
America Latina	4,5	4,7	5,4	6,5	7,5	1,9%
Africa	2,6	2,6	3,3	4,5	5,7	3,0%
Medio Oriente	5,1	5,4	6,5	8,1	9,4	2,2%
Altro**	3,0	3,0	3,1	3,2	3,3	0,3%
Mondo	**79,2**	**82,1**	**92,5**	**104,9**	**115,4**	**1,3%**

* Tasso di crescita medio annuo.
** Comprende bunkeraggi e variazione scorte.

e cherosene per l'aviazione) raggiungerà quasi i 49 Mbbl/d, un incremento di 18 Mbbl/d rispetto al livello del 2003. La crescita dei consumi di distillati medi e leggeri sarà circa 10 volte maggiore di quella di combustibili pesanti nei paesi in via di sviluppo. Nel periodo considerato dal *World energy outlook*, i combustibili per il trasporto contribuiranno alla maggior parte dell'incremento della domanda di petrolio. Nel quinquennio 1999-2004, l'intero incremento della domanda di petrolio nei paesi OCSE è riconducibile al settore dei trasporti.

La domanda primaria di gas naturale crescerà del 2,1%, il che significa che intorno al 2020, il gas supererà il carbone come seconda principale fonte di energia primaria a livello mondiale. I consumi di gas cresceranno del 75% tra il 2003 e il 2030, raggiungendo i 4.789 miliardi di metri cubi (**tab. 2**). La quota del gas sulla domanda mondiale di energia passerà dal 21% del 2003 al 24% nel 2030. Nell'orizzonte di previsione gran parte dell'incremento della domanda di gas dipenderà dalla produzione di energia elettrica, in quanto, per ragioni di

tab. 2. Domanda mondiale di gas naturale per regioni, Gm^3 (IEA, 2005)

	2003	2010	2020	2030	2003-30*
OCSE	**1.436**	**1.617**	**1.872**	**2.061**	**1,3%**
OCSE America Settentrionale	775	848	964	1.039	1,1%
OCSE Pacifico	141	176	217	244	2,1%
OCSE Europa	520	593	691	778	1,5%
Economie in transizione	**637**	**705**	**815**	**925**	**1,4%**
Russia	417	460	525	591	1,3%
Paesi in via di sviluppo	**636**	**893**	**1.374**	**1.803**	**3,9%**
Cina	39	60	106	152	5,1%
India	28	42	71	98	4,7%
Altri paesi asiatici	162	215	305	387	3,3%
America Latina	107	145	220	318	4,1%
Africa	74	107	165	232	4,3%
Medio Oriente	226	324	507	615	3,8%
Mondo	**2.709**	**3.215**	**4.061**	**4.789**	**2,1%**

* Tasso di crescita medio annuo.

carattere economico e ambientale, in diverse parti del mondo il gas diventerà il combustibile preferito nelle nuove centrali elettriche. Una piccola ma crescente quota della domanda di gas proverrà dagli impianti *gas-to-liquids*, che convertono il gas naturale in distillati e in altri prodotti petroliferi, e dagli impianti a idrogeno per alimentare le celle a combustibile.

9.1.3 Produzione e commercio

Nello scenario di riferimento, le risorse energetiche del pianeta economicamente sfruttabili sono sufficienti per soddisfare la crescita della domanda di energia attesa. Allo stato attuale, le riserve mondiali accertate di petrolio eccedono la produzione cumulata prevista tra il 2003 e il 2030. Tuttavia, per evitare un picco produttivo prima della fine dell'orizzonte considerato, sarà necessario che ulteriori riserve passino dalla categoria delle riserve possibili e probabili a quella delle riserve accertate. L'attività di esplorazione verrà sicuramente intensificata per garantire che ciò accada. Le riserve mondiali di gas naturale sono addirittura maggiori, considerati i tassi attesi di produzione. Ciononostante, nel periodo di previsione, si assisterà a un pronunciato cambiamento nella distribuzione geografica delle aree di produzione di del petrolio e del gas, in risposta a una combinazione di fattori di costo, geopolitici e tecnici. Quasi tutto l'incremento produttivo netto si verificherà nei paesi non-OCSE, principalmente nel mondo in via di sviluppo.

Nello scenario di riferimento si prevede che l'offerta mondiale di petrolio passerà da 82,1 Mbbl/d nel 2004 a 115,4 Mbbl/d nel 2030 (**tab. 3**). Nei rimanenti anni del decennio corrente, il contributo maggiore all'aumento della produzione globale proverrà dai paesi non-OPEC. Negli ultimi anni, gli alti prezzi del petrolio hanno cominciato a stimolare un maggiore sviluppo delle riserve in questi paesi. Si prevede che la produzione continuerà a crescere in modo piuttosto sostenuto nelle economie in transizione, in Africa occidentale e in America Latina. Nelle economie in transizione, la produzione, che ha avuto un balzo negli ultimi anni grazie alla rapida crescita della Russia, continuerà ad aumentare con un maggiore contributo da parte dei paesi del Caspio e raggiungerà i 14,5 Mbbl/d nel 2010, rispetto agli 11,4 Mbbl/d del 2004.

Nel più lungo periodo, la produzione di petrolio dei paesi OPEC, specialmente di quelli del Medio Oriente, aumenterà più rapidamente che in altre regioni (soprattutto nella seconda metà dell'orizzonte di previsione), poiché le loro risorse sono molto più vaste e i loro costi di produzione sono generalmente inferiori. Nel breve

tab. 3. Produzione mondiale di petrolio, Mbbl/d (IEA, 2005)

	2004	2010	2020	2030	2004-30*
Greggio e frazioni liquide del gas naturale dei paesi non-OPEC	**46,7**	**51,4**	**49,4**	**46,1**	**0,0**
Totale OCSE	**20,2**	**19,2**	**16,1**	**13,5**	**−1,5**
America Settentrionale	13,6	14,4	12,6	10,8	−0,9
Europa	6,0	4,4	3,1	2,3	−3,7
Pacifico	0,6	0,5	0,4	0,4	−1,4
Economie in transizione	**11,4**	**14,5**	**15,6**	**16,4**	**1,4**
Russia	9,2	10,7	10,9	11,1	0,7
Paesi in via di sviluppo	**15,2**	**17,7**	**17,6**	**16,3**	**0,3**
Cina	3,5	3,5	3,0	2,4	−1,5
India	0,8	0,9	0,8	0,6	−1,2
Altri paesi asiatici	1,9	2,1	1,7	1,3	−1,7
America Latina	3,8	4,7	5,5	6,1	1,8
Paesi africani non-OPEC	3,3	4,9	5,2	4,7	1,4
Paesi non-OPEC del Medio Oriente	1,9	1,7	1,5	1,4	−1,3
Greggio e frazioni liquide del gas naturale dei paesi OPEC	**32,3**	**36,9**	**47,4**	**57,2**	**2,2**
Paesi OPEC del Medio Oriente	22,8	26,6	35,3	44,0	2,6
Altri paesi OPEC	9,6	10,3	12,1	13,2	1,3
Petrolio non convenzionale	**2,2**	**3,1**	**6,5**	**10,2**	**6,1**
Altro**	0,9	1,1	1,6	1,9	2,9
Mondo	**82,1**	**92,5**	**104,9**	**115,4**	**1,3**

* Tasso di crescita medio annuo.
** Comprende sabbie bituminose, biocarburanti e produzione da impianti *gas-to-liquids*.

periodo, la quota del cartello OPEC, che allo stato attuale si attesta al 36%, rimarrà approssimativamente stabile a causa dei rapidi incrementi di produzione attuati in diverse regioni non-OPEC, soprattutto in Russia e in altre economie in transizione. Con il ritorno dei prezzi a un livello più prossimo alla media degli ultimi due decenni, gli incentivi ad aumentare la produzione nei paesi non-OPEC diminuiranno, incrementando la richiesta di petrolio ai produttori OPEC. Nel secondo e terzo decennio del periodo di previsione, la crescita della quota di mercato dell'OPEC sarà più rapida: si prevede che raggiungerà il 50% nel 2030, percentuale leggermente superiore al suo picco storico del 1973. Secondo le previsioni, la produzione mondiale di petrolio raggiungerà il suo massimo livello non prima del 2030, benché, per quella data, sarà già in declino in gran parte delle regioni. La quota di mercato dell'OPEC sarebbe più bassa se l'effetto delle politiche dei suoi paesi membri fosse quello di limitare la produzione e di spingere i prezzi al rialzo, stimolando in questo modo la produzione non-OPEC di petrolio convenzionale e non, e incoraggiando tecnologie energetiche alternative.

Nel corso del periodo di previsione, le risorse di gas naturale possono facilmente soddisfare la crescita attesa della domanda mondiale, in quanto allo stato attuale le riserve provate corrispondono a 67 anni di produzione ai tassi correnti. La futura configurazione regionale della produzione dipende in larga misura dalla vicinanza delle riserve ai mercati e dai costi di produzione.

Nonostante le sostanziali riduzioni del costo unitario verificatesi negli ultimi anni, il trasporto del gas resta molto oneroso e in genere rappresenta la principale componente del costo complessivo del gas per il consumatore finale. In termini di volume, si prevede che la produzione crescerà in modo più sostenuto in Medio Oriente, in Russia e in altre economie in transizione, che insieme detengono la maggior parte delle riserve mondiali accertate.

Il crescente squilibrio regionale tra domanda e produzione comporterà una grande espansione del commercio internazionale di petrolio e gas, sia in termini assoluti sia come quota dell'offerta. Il commercio tra paesi all'interno di una stessa area aumenterà anch'esso. Il petrolio rimarrà il combustibile più commercializzato.

Il volume di petrolio scambiato tra le regioni considerate nel *World energy outlook* raggiungerà i 64 Mbbl/d nel 2030 (ben oltre la metà della produzione mondiale di petrolio e per più di due terzi superiore al livello attuale). Pertanto, nel 2030, il 51% di tutto il petrolio consumato nel mondo verrà scambiato tra le principali regioni indicate nel *World energy outlook*, contro appena il 39% del 2003. Questo andamento deriva dalla crescita stabile della domanda in tutte le regioni e dalla crescente concentrazione della produzione in un ristretto numero di paesi. Il Medio Oriente, già il principale paese esportatore, farà registrare il balzo più significativo nelle esportazioni di petrolio, che passeranno da 19 Mbbl/d nel 2004 a 39 Mbbl/d nel 2030. Anche le esportazioni provenienti dall'Africa, dalla Russia e dalle altre economie in transizione continueranno ad aumentare stabilmente nel breve e nel medio periodo, seppure a partire dal 2020 cominceranno tutte a declinare. I paesi OCSE e i paesi asiatici in via di sviluppo diventeranno sempre più dipendenti dalle importazioni. L'espansione del commercio rafforzerà la dipendenza reciproca tra paesi esportatori e paesi importatori.

Tuttavia, si intensificheranno anche le preoccupazioni circa la vulnerabilità del mondo di fronte alle interruzioni dell'approvvigionamento petrolifero, in quanto gran parte del commercio addizionale coinvolgerà il trasporto su percorsi a rischio di improvvisa chiusura. Crescerà in modo sostenuto anche la quota dell'offerta totale di gas che viene scambiata a livello interregionale, passando dall'attuale 13% al 19% nel 2030. Si prevede che le importazioni nette di gas faranno registrare i maggiori incrementi in termini di volume in Europa e in America Settentrionale, dove le esportazioni canadesi verso gli Stati Uniti non saranno in grado di tenere il passo con il crescente fabbisogno statunitense di importazioni.

9.1.4 Implicazioni ambientali

Le dinamiche tendenziali del consumo di energia previste nello scenario di riferimento implicano una crescita annua dell'1,6% delle emissioni di anidride carbonica legate all'energia nel periodo 2003-30. Nel 2030, le emissioni supereranno 37 Gt, con un aumento di 13 Gt, pari al 52% in più rispetto al livello del 2003. Entro il 2010, le emissioni di CO_2 associate all'uso di energia supereranno del 38% quelle del 1990. Si prevede che la produzione di energia elettrica contribuirà per circa la metà all'incremento delle emissioni complessive previsto nel periodo 2003-30, mentre il settore dei trasporti per un quarto. Nello stesso periodo, circa i tre quarti della crescita delle emissioni totali di CO_2 avverranno nei paesi in via di sviluppo i quali, a partire dai primi anni del decennio 2020, supereranno i paesi OCSE come principali responsabili delle emissioni globali. La Cina da sola contribuirà all'aumento delle emissioni in misura maggiore dei paesi OCSE e della Russia considerati congiuntamente. Nel 2003, i paesi OCSE hanno contribuito al 52% delle emissioni totali, i paesi in via di sviluppo al 36% e le economie in transizione all'11%. Entro il 2030, i paesi in via di sviluppo conteranno per il 49%, i paesi OCSE per il 42% e le economie in fase di transizione per il 9%.

Nel corso del periodo di previsione, il petrolio contribuirà al 37% della crescita delle emissioni di CO_2 legate all'energia, il carbone al 33% e il gas naturale al

30%. Le emissioni dovute al gas naturale aumenteranno più rapidamente, raddoppiando tra il 2002 e il 2030. Tuttavia, nel 2030 esse costituiranno solo il 24% delle emissioni totali, a fronte dell'attuale 21%, in quanto il gas è il combustibile a minore intensità di carbonio. La quota dovuta al carbone (il combustibile a maggiore intensità di carbonio) diminuirà di 3 punti percentuali, attestandosi al 36%; la quota del petrolio scenderà di 2 punti, al 39%.

9.1.5 Il fabbisogno di investimenti e il loro finanziamento

Lo scenario energetico mondiale sopra delineato richiederà un investimento cumulativo in infrastrutture pari a 17.000 miliardi di dollari (in dollari 2004) per il periodo 2004-30. Questi investimenti saranno necessari per espandere la capacità di offerta e per rimpiazzare gli impianti di produzione esistenti e futuri che verranno dismessi durante l'orizzonte di previsione. Più della metà di questi investimenti servirà semplicemente a mantenere l'attuale livello di offerta. La maggior parte dell'attuale capacità produttiva mondiale di petrolio, gas e carbone necessiterà di essere sostituita entro il 2030. Inoltre, anche buona parte della nuova capacità produttiva attivata nei primi anni del periodo di previsione dovrà essere rimpiazzata entro tale data. Diverse centrali elettriche e infrastrutture di trasmissione e distribuzione dovranno essere sostituite, o rinnovate, specialmente nei paesi OCSE. Le spese in conto capitale dovranno aumentare stabilmente nel corso del periodo considerato, in quanto le infrastrutture esistenti diventeranno obsolete e la domanda aumenterà.

L'investimento totale ammonterà a 3.200 miliardi di dollari (118 miliardi di dollari l'anno) nel settore petrolifero e a circa 3.000 miliardi di dollari (108 miliardi l'anno) in quello del gas. La produzione, la trasmissione e la distribuzione di energia elettrica assorbiranno più di 10.000 miliardi di dollari (380 miliardi di dollari l'anno, equivalenti a più del 60% degli investimenti energetici complessivi). Se si includono gli investimenti richiesti in tutte le fasi della filiera energetica per rispondere al fabbisogno di combustibile delle centrali, la quota del settore elettrico supererà il 70%. Nell'industria del carbone, gli investimenti ammonteranno a circa 400 miliardi di dollari (14 miliardi di dollari l'anno), vale a dire il 2%. L'intensità di capitale per la produzione e il trasporto di un determinato ammontare di energia è per il carbone circa un sesto di quella del gas. I paesi in via di sviluppo assorbiranno circa la metà degli investimenti energetici mondiali, in quanto la loro domanda e la loro offerta cresceranno più rapidamente.

Le attività di esplorazione e sviluppo rappresenteranno la parte più consistente degli investimenti nel settore petrolifero, incidendo per più dei tre quarti sul totale, che saranno realizzati nel periodo 2004-30. Soltanto un quarto degli investimenti nell'upstream petrolifero verrà effettuato per venire incontro all'aumento della domanda. La quota restante verrà usata per compensare il declino naturale della produzione derivante dai pozzi già attivi e da quelli che inizieranno a produrre nel futuro. Effettivamente, su scala mondiale, il fabbisogno di investimenti è molto più sensibile ai cambiamenti nei tassi di declino che non al tasso di crescita della domanda di petrolio. I più ingenti investimenti petroliferi verranno realizzati in America Settentrionale, nelle economie in transizione e nel Medio Oriente. Anche se nei prossimi 25 anni la produzione nei paesi OCSE è destinata a diminuire, il loro fabbisogno di investimenti nel settore del petrolio sarà elevato, poiché costi unitari e tassi di declino sono più alti che in altre regioni. I costi unitari nelle fasi a monte della filiera petrolifera sono più bassi in Medio Oriente.

L'esplorazione e lo sviluppo di giacimenti di gas assorbirà il 62% degli investimenti totali nel settore. La costruzione di infrastrutture a valle (gasdotti di trasmissione ad alta pressione, reti di distribuzione locale, impianti di stoccaggio, impianti di liquefazione e terminali di rigassificazione del GNL, Gas Naturale Liquefatto, e navi per il trasporto di GNL) conterà per la restante parte. Una quota crescente degli investimenti verrà destinata all'offerta di GNL. L'OCSE nel suo complesso contribuirà a circa la metà del volume totale degli investimenti nel settore del gas. Su di un valore simile è anche la quota OCSE dell'incremento di domanda mondiale previsto nel periodo considerato. La sola America Settentrionale richiederà più di un quarto dei nuovi investimenti. I costi unitari di investimento e i tassi di declino della produzione sono molto più elevati nei paesi industrializzati che in altre parti del mondo.

Le principali aree di esportazione (la Russia, la regione del Caspio, il Medio Oriente e l'Africa) attireranno una parte preponderante degli investimenti da paesi non-OCSE. Anche se una quota maggiore delle perforazioni avverrà nelle regioni a più basso costo, un raddoppio della produzione mondiale e uno spostamento della perforazione verso giacimenti offshore comporteranno un complessivo incremento degli investimenti nelle fasi a monte. I costi di lavorazione del gas, inclusi nell'esplorazione e sviluppo, possono anche aumentare con il deteriorarsi della qualità delle riserve. La più alta richiesta di investimenti nel GNL proverrà dal Medio Oriente, mentre le economie in transizione (inclusa la Russia) assorbiranno la maggior parte degli investimenti per la creazione di reti di trasmissione.

A livello mondiale vi è sufficiente disponibilità di risorse finanziarie per sostenere gli investimenti energetici previsti. I soli risparmi nazionali superano in larga misura il capitale richiesto per i progetti nel settore

dell'energia. In alcune regioni, tuttavia, tale fabbisogno di capitali corrisponde a un'ampia quota dei risparmi totali; in Africa, per es., la quota è di circa la metà.

Nonostante una disponibilità complessivamente sufficiente di risorse finanziarie nazionali e internazionali, non è affatto certo che l'insieme delle infrastrutture necessarie in futuro verrà sempre interamente finanziato. La mobilizzazione dei capitali richiesti dipenderà dalla presenza di rendimenti sufficientemente alti da compensare il rischio assunto. Più che in passato, il capitale necessario per i progetti energetici dovrà provenire da investitori privati, in quanto i governi continuano a disimpegnarsi dal fornire servizi energetici. In prospettiva, gli investimenti diretti esteri diventeranno una fonte sempre più importante di finanziamento nei paesi non-OCSE.

I prezzi del petrolio e del gas rivestiranno un ruolo cruciale nell'attirare investimenti nel settore. Negli ultimi anni, gli investimenti mondiali nelle fasi a monte del petrolio e del gas hanno avuto un andamento oscillante in linea con le variazioni del prezzo del petrolio. L'apertura agli investimenti diretti esteri da parte di paesi che dispongono di ampie risorse petrolifere sarà un altro fattore che influirà sull'ammontare e sulla collocazione degli investimenti upstream. Oggi, tre maggiori produttori di petrolio (Kuwait, Messico e Arabia Saudita) sono completamente chiusi agli investimenti esteri. L'accesso a molti altri paesi, come Russia e Iran, è limitato.

Il finanziamento degli investimenti richiesti nei paesi non-OCSE rappresenterà una grande sfida. Il fabbisogno di risorse finanziarie nelle economie in transizione e nei paesi in via di sviluppo è molto più alto, in proporzione alla dimensione delle loro economie, di quello dei paesi OCSE. In generale, anche i rischi di investimento sono più elevati in queste regioni, soprattutto nei progetti nazionali riguardanti l'energia elettrica e i progetti downstream del gas. In futuro il settore privato dovrà indubbiamente rivestire un ruolo maggiore nel finanziare nuovi progetti energetici. Pochi governi, anche avendone l'intenzione, potrebbero interamente sostenere gli investimenti necessari. La possibilità di ottenere maggiori finanziamenti dai privati dipenderà soprattutto dalla costituzione da parte dei governi di un assetto e di un clima favorevoli agli investitori.

9.1.6 I principali elementi di incertezza

Come tutti i tentativi di descrivere i futuri andamenti del mercato, le proiezioni energetiche presentate nel *World energy outlook* sono soggette a un ampio margine di incertezza. I mercati dell'energia potrebbero evolvere in modi molto differenti da quelli previsti sia nello scenario di riferimento, sia in quello di politica alternativa. L'attendibilità delle previsioni dipende sia da quanto il modello è rappresentativo della realtà, sia dalla validità delle ipotesi sulle quali questo si basa.

Le condizioni macroeconomiche sono sempre state un elemento critico di incertezza. Un aumento del PIL più lento di quello assunto in entrambi i nostri scenari comporterebbe un rallentamento della crescita della domanda. I tassi di crescita a livello regionale e nazionale potrebbero essere molto diversi da quelli ivi assunti, specialmente per brevi periodi di tempo. Gli sconvolgimenti politici in alcuni paesi potrebbero comportare serie implicazioni per la crescita dell'economia. Nel breve periodo, il perdurare degli alti prezzi del petrolio (che non è previsto in nessuno dei nostri due scenari) potrebbe frenare la crescita economica nei paesi importatori di petrolio e su scala mondiale. L'impatto di cambiamenti economici strutturali, inclusa la transizione a livello mondiale dall'industria al terziario, è incerto, specialmente alla fine del periodo di previsione.

L'incertezza circa la futura crescita economica della Cina è particolarmente spiccata. Con l'emergere del ruolo della Cina quale grande importatore di energia, qualunque variazione dello sviluppo economico di quel paese provocherebbe importanti conseguenze per i mercati energetici mondiali. La Cina è stata responsabile di grossa parte dell'incremento della domanda mondiale di materie prime (inclusa l'energia) negli ultimi anni e sta anche diventando un importante consumatore di beni finali, contribuendo in tal modo alla crescita economica del resto del mondo. Ci sono crescenti segnali di surriscaldamento dell'economia cinese ed è sempre maggiore il rischio di un 'atterraggio duro' (un brusco rallentamento dell'attività economica), a seguito di una stretta creditizia e di una caduta degli investimenti. Una tale evoluzione potrebbe avere un grande impatto sull'attività economica globale e, di conseguenza, sul consumo e sul fabbisogno di importazioni di energia in tutto il mondo.

Gli effetti della disponibilità delle risorse e dei costi di approvvigionamento sui prezzi dell'energia sono molto incerti. La quantità di risorse per ogni tipo di fonte energetica è sufficiente a soddisfare la domanda prevista fino al 2030, ma il futuro costo di estrazione e di trasporto di queste risorse è incerto (in parte a causa della mancanza di informazioni riguardo ai fattori geofisici). Per es., i produttori di petrolio e di gas, in genere, non stimano in modo dettagliato le riserve fino a quando non sono prossimi al loro effettivo sfruttamento. L'ammontare di risorse del pianeta che può essere prodotto in maniera profittevole in parte dipenderà dalle condizioni di produzione e dal progresso tecnologico. Anche i fattori geopolitici influenzeranno lo sviluppo delle risorse energetiche.

I cambiamenti nelle politiche governative in tema di energia e ambiente e l'adozione di nuove misure rivolte alla sicurezza energetica e alle questioni ambientali, *in primis* il cambiamento climatico, potrebbero produrre

profonde conseguenze per i mercati dell'energia. Le principali incertezze in questo ambito riguardano: le politiche di produzione e di prezzo dei paesi produttori di petrolio, l'evoluzione delle riforme dei mercati energetici, le politiche fiscali e di sussidio, la possibile introduzione del commercio delle emissioni di anidride carbonica e il ruolo dell'energia nucleare.

Lo scenario di politica alternativa, presentato nel *World energy outlook*, analizza l'impatto su scala mondiale di politiche ambientali e di sicurezza energetica che sono già in fase di studio in vari paesi del mondo, congiuntamente agli effetti di una diffusione più rapida di tecnologie che fanno un uso più efficiente dell'energia. In questo scenario, la domanda mondiale di energia e le emissioni di anidride carbonica sono significativamente più basse rispetto a quelle dello scenario di riferimento. Nel 2030, la domanda mondiale di energia primaria raggiungerà i 14.658 Mtep: 1,613 Mtep meno di quanto previsto nello scenario di riferimento, pari a una riduzione di circa il 10% (**tab. 4**). La domanda di energia primaria cresce a un tasso annuo dell'1,2%, 0,4 punti percentuali in meno di quelli considerati nello scenario di riferimento.

La ridotta domanda di petrolio e di gas contribuisce alla maggior parte del calo complessivo del consumo di energia; la loro domanda diminuisce del 10%. La riduzione dei consumi di carbone è anche maggiore, in termini assoluti e percentuali, grazie all'uso di tecnologie più efficienti e al passaggio verso combustibili a minore intensità di carbonio. L'effetto delle politiche per il risparmio e la diversificazione energetica sulla domanda di energia tendono a crescere nel corso del periodo di previsione, a mano a mano che lo stock di capitale energetico viene rimpiazzato e nuove misure introdotte. I risparmi energetici complessivi conseguiti entro il 2010 sono molto modesti, pari a solo 244 Mtep, vale a dire il 2%.

Il miglioramento di efficienza delle tecnologie energetiche esistenti e l'adozione di nuove tecnologie lungo la filiera dell'offerta di energia, rappresentano un elemento cruciale di incertezza per il panorama energetico mondiale. È possibile che sistemi energetici basati sull'idrogeno e sulle tecnologie di cattura del carbonio, oggi in fase di sviluppo, possano ridurre in modo drastico le emissioni di carbonio associate all'uso dell'energia. Se ciò accadesse, lo scenario dell'offerta di energia cambierebbe radicalmente nel lungo periodo. Tuttavia queste tecnologie sono ancora molto lontane dalla fase di commercializzazione su larga scala, ed è sempre difficile prevedere quando una conquista tecnologica si verificherà.

Non è certo che si realizzino tutti gli investimenti in infrastrutture per la produzione di energia richiesti nel periodo di previsione. A livello mondiale esistono ingenti risorse finanziarie per sostenere i previsti investimenti energetici, ma tali investimenti devono competere con quelli in altri settori. Nel settore energetico, più della disponibilità di risorse finanziarie a livello mondiale, o perfino locale, è importante l'esistenza di condizioni tali da attirare il capitale necessario. Questo fattore è particolarmente incerto nelle economie in transizione e nei paesi in via di sviluppo, i cui fabbisogni finanziari per gli sviluppi energetici sono molto maggiori, in relazione alla dimensione delle loro economie, rispetto ai paesi OCSE. In generale, il rischio insito negli investimenti energetici è anche maggiore nei paesi non-OCSE, soprattutto per i progetti nazionali relativi all'energia elettrica e ai progetti downstream del gas. Creare un quadro e un clima allettante per gli

tab. 4. Domanda mondiale di energia primaria: scenario di riferimento e scenario di politica alternativa, Mtep (IEA, 2005)

	Scenario di riferimento			Scenario di politica alternativa		
	2003	2030	2003-30*	2030	2003-30*	Differenza rispetto allo scenario di riferimento nel 2030
Carbone	2.582	3.724	1,4%	2.866	0,4%	−23%
Petrolio	3.785	5.546	1,4%	4.967	1,0%	−10%
Gas	2.244	3.942	2,1%	3.528	1,7%	−10%
Nucleare	687	767	0,4%	878	0,9%	14%
Idroelettrico	227	368	1,8%	370	1,8%	0,4%
Biomasse e rifiuti	1.143	1.653	1,4%	1.705	1,5%	3%
Altre fonti rinnovabili	54	272	6,2%	344	7,1%	27%
Totale	**10.723**	**16.271**	**1,6%**	**14.658**	**1,2%**	**−10%**

* Tasso di crescita medio annuo.

investimenti sarà un elemento cruciale per la mobilizzazione del capitale necessario.

Il tasso di investimento nello sviluppo di capacità produttiva di greggio nelle regioni del Medio Oriente e del Nord Africa è un elemento particolarmente critico di incertezza per i mercati energetici mondiali. Uno scenario con investimenti differiti, anch'esso presentato nel *World energy outlook*, analizza la possibile evoluzione dei mercati dell'energia nel caso in cui, in ciascun paese del Medio Oriente e del Nord Africa, gli investimenti nelle fasi a monte rimanessero costanti, in termini di quota del PIL, rispetto al livello medio dell'ultimo decennio. Ciò si tradurrebbe in un calo di 110 miliardi di dollari, vale a dire del 23%, degli investimenti cumulati dei paesi del Medio Oriente e del Nord Africa nell'upstream petrolifero durante il periodo 2004-30.

Una riduzione del livello di investimenti di questa entità comporta, entro il 2030, un calo della produzione di petrolio da parte di questi paesi di circa un terzo rispetto a quanto previsto nello scenario di riferimento. La produzione diminuisce più degli investimenti entro la fine del periodo di previsione a causa dell'effetto cumulativo durante tale periodo. Nel 2030, la produzione totale dell'area raggiungerà i 35 Mbbl/d contro i 50 Mbbl/d previsti nello scenario di riferimento. La produzione dell'Arabia Saudita, prevista in 14 Mbbl/d nel 2030, è inferiore di oltre 4 Mbbl/d a quella prevista nello scenario di riferimento. La quota dei paesi del Medio Oriente e del Nord Africa sulla produzione mondiale di petrolio cala dal 35% del 2004 al 33% del 2030 (contro l'aumento al 44% previsto nello scenario di riferimento). Di conseguenza, nel 2030, le loro esportazioni petrolifere sono inferiori del 40% circa. Per contro, più alti prezzi stimolano un incremento dell'8% della produzione di petrolio al di fuori dell'area del Medio Oriente e del Nord Africa rispetto a quanto previsto nello scenario di riferimento. Nei paesi del Medio Oriente e del Nord Africa, anche la produzione di gas naturale diminuisce in modo significativo, a causa di una più bassa domanda globale e di una minore produzione di gas associato. Nel 2030, le esportazioni di gas si riducono del 46%, con quelle del Qatar che calano più delle altre in termini assoluti.

Nello scenario con investimenti differiti, il prezzo internazionale del greggio è significativamente più alto di quanto non sia nello scenario di riferimento lungo il periodo di previsione. Nello scenario di riferimento, il prezzo medio di importazione nei paesi della IEA è previsto scendere dai recenti picchi a circa 35 $ al barile (in dollari 2004) nel 2010, per poi salire lentamente a 39 $ nel 2030. Nello scenario con investimenti differiti, il prezzo aumenta gradualmente nel corso del periodo, diversamente dallo scenario di riferimento: nel 2030, è circa 13 $ più alto (21 $ in termini nominali) con un incremento di circa un terzo.

I prezzi del gas naturale aumentano approssimativamente in linea con quelli del petrolio. Anche i prezzi del carbone crescono leggermente. Come risultato di più alti prezzi e di un più basso PIL mondiale, la domanda complessiva di energia risulta nel 2030 inferiore di circa il 6% rispetto allo scenario di riferimento. La crescita del PIL mondiale, la principale determinante della domanda di energia, è in media di 0,23 punti percentuali più bassa ogni anno. Le minori entrate derivanti dal petrolio e dal gas e i prezzi più alti provocano un rallentamento della crescita del consumo di energia primaria nei paesi del Medio Oriente e del Nord Africa, ma in misura meno accentuata rispetto agli altri paesi. Tra i principali combustibili, la domanda primaria di petrolio è quella che scende in misura maggiore. Il consumo petrolifero totale, pari a 105 Mbbl/d nel 2030, risulta di 10 Mbbl/d più basso di quello dello scenario di riferimento. Anche la domanda di gas e carbone diminuisce, principalmente in conseguenza della minore richiesta di combustibili per la produzione di energia elettrica.

9.1.7 Verso un futuro energetico sostenibile

Le previsioni qui delineate tracciano un quadro che induce a riflettere sulla possibile evoluzione del sistema energetico mondiale da oggi al 2030. Se i governi mantengono le politiche adottate alla metà del 2004, il fabbisogno energetico mondiale nel 2030 supererà del 50% il suo livello attuale. I combustibili fossili (soprattutto petrolio e gas) continuerebbero a essere le fonti predominanti del mix energetico globale, soddisfacendo gran parte dell'incremento dell'uso totale di energia. Le quote dell'energia nucleare e delle fonti energetiche rinnovabili rimarranno limitate. Le emissioni di anidride carbonica, dannose per il clima, continuerebbero a crescere. Inoltre, la rapida crescita della dipendenza dei paesi consumatori dalle importazioni da un ristretto numero di paesi, principalmente del Medio Oriente, esaspererebbe le preoccupazioni in tema di sicurezza delle forniture energetiche.

Questa visione del futuro energetico non può in alcun modo essere considerata sostenibile. I leader dei G8, nell'incontro di luglio 2005 a Gleneagles con i Capi di Stato di diversi grandi paesi in via di sviluppo, hanno preso coscienza di ciò nel momento in cui hanno richiesto un'azione più incisiva per limitare la crescita dei consumi di combustibili fossili e le relative emissioni di gas serra. Gli attuali trend energetici non sono scritti sulla pietra. Nonostante le previsioni dello scenario di riferimento presentino gli effetti delle politiche già adottate (per es., per combattere il cambiamento climatico), i governi hanno dichiarato che hanno intenzione di fare di più. Come mostra lo scenario di politica

alternativa, un'azione più decisa da parte dei governi potrebbe orientare il mondo verso un percorso energetico molto differente.

Tuttavia, da questa analisi emerge chiaramente che il raggiungimento di un sistema energetico effettivamente sostenibile dipenderà da progressi tecnologici tali da modificare radicalmente il modo di produrre e di usare l'energia. Le azioni governative prese in esame nello scenario di politica alternativa potrebbero eventualmente stabilizzare le emissioni di anidride carbonica, ma non potrebbero ridurle in modo significativo con le sole tecnologie esistenti. Le tecnologie di cattura e di stoccaggio del carbonio, che non vengono prese in considerazione né nello scenario di riferimento né in quello di politica alternativa, offrono l'allettante prospettiva di utilizzare combustibili fossili senza rilascio di carbonio. La progettazione di reattori nucleari avanzati o il progresso nelle tecnologie rinnovabili potrebbero un giorno liberarci dalla dipendenza dai combustibili fossili.

Ma per trovare un'applicazione su larga scala, queste tecnologie dovranno diventare molto più economiche. Questo è improbabile che si verifichi nell'arco di tempo preso in esame dalla nostra analisi. Lo sviluppo e la diffusione di nuove tecnologie pulite, in questo e in altri ambiti, sono essenziali per costruire un sistema energetico globale più sostenibile nel lungo termine, dal punto di vista economico, sociale e ambientale. Trattandosi di una questione urgente, i governi devono svolgere un ruolo cruciale nell'accelerare questo processo.

Bibliografia citata

IEA (International Energy Agency) (2005) *World energy outlook*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Fatih Birol

International Energy Agency
Parigi, Francia

9.2

Prospettive future: gli aspetti qualitativi

9.2.1 Petrolio

Vincoli ambientali sulla produzione, il trasporto e il consumo di petrolio

Nonostante i rischi associati alla produzione e al trasporto del greggio in regioni dal fragile equilibrio ambientale (per es., nelle regioni della tundra della Russia settentrionale e dell'America del Nord, e lungo le coste vicine a importanti rotte marittime delle petroliere), vi sono stati pochi incidenti che hanno creato problemi ambientali, provocando al massimo temporanee interruzioni nella produzione e nei flussi programmati di petrolio nel mondo (El-Hinnawi, 1981; NRC, 2003). Ciò riflette sia il positivo impatto economico delle attività petrolifere per le località ricche di petrolio, sia, e in misura ancor maggiore, la capacità dell'industria petrolifera di assicurare la continuità delle operazioni. Inoltre, in anni recenti, l'industria petrolifera è diventata sempre più consapevole e recettiva nei confronti delle esigenze di tutela dell'ambiente e ha intensificato gli sforzi e gli investimenti per minimizzare il rischio di incidenti (WBCSD, 1998) dovuti a fuoriuscite e perdite di petrolio, collisioni e incendi di petroliere. Quando e dove si sono verificati, tali incidenti hanno causato occasionalmente interruzioni temporanee dei rifornimenti locali/regionali, in particolare durante la Guerra del Golfo nel 1991, con la perdita di milioni di barili di petrolio a seguito dei danni apportati agli impianti dell'industria upstream del Kuwait.

Fatta eccezione per quest'ultimo episodio, che ha avuto un notevole impatto sul prezzo del petrolio per un breve periodo, gli altri incidenti non hanno avuto grande rilevanza se non a livello locale, sicuramente non a livello mondiale. Le costanti azioni di guerriglia contro gli impianti petroliferi nell'Iraq sotto l'occupazione statunitense stanno dando luogo a un'altra eccezione.

Nondimeno vi sono stati casi di significative restrizioni all'esplorazione e allo sfruttamento di giacimenti petroliferi dettate da considerazioni puramente ambientali. Di solito il problema è stato risolto attraverso il perfezionamento delle tecniche impiegate e ciò, sebbene abbia aumentato i costi per intraprendere determinate operazioni, in definitiva ha consentito agli sviluppi di proseguire in modo accettabile sotto il profilo ambientale. Un esempio è stato lo sviluppo del giacimento della Wytch Farm situato nelle acque costiere di superficie di un delicato contesto ambientale a sud dell'Inghilterra. Dopo un notevole ritardo, dovuto alle preoccupazioni per la presenza invasiva degli impianti di trivellazione e di produzione e per eventuali fuoriuscite nelle acque superficiali, alla fine si è concordato che lo sviluppo del giacimento poteva proseguire con la trivellazione di 10 km di pozzi orizzontali nella riserva, utilizzando un impianto di produzione posto sulla terraferma in una località remota e con un impatto ambientale accettabile. Condizioni analoghe sono state imposte per proteggere un ambiente fragile come le Isole Frisone olandesi.

Queste limitazioni, relative ai metodi di sviluppo dei giacimenti, hanno determinato anch'esse in genere un impatto locale o al massimo regionale, piuttosto che globale, dal punto di vista dei rifornimenti petroliferi. Vi sarà indubbiamente una proliferazione di vincoli di questo tipo nel 21° secolo, quando le preoccupazioni ambientali si diffonderanno investendo i paesi in via di sviluppo e le ex economie centralizzate, oltre ai paesi membri dell'IEA (International Energy Agency). Alcuni esempi precoci di questa tendenza si possono già ravvisare nel riconoscimento da parte dei regimi post-comunisti in Russia della necessità di disinquinare la produzione petrolifera e di ridurre l'inquinamento legato al trasporto nei suoi giacimenti artici (Dmitrievsky, 2002), nonché nell'insistenza della Banca Mondiale sulla necessità di adottare serie misure di tutela ambientale in relazione allo sfruttamento dei giacimenti petroliferi del Ciad e agli oleodotti destinati a esportare il petrolio attraverso il vicino Camerun. Queste misure, tuttavia, furono imposte

come condizione per l'investimento della Banca nel progetto. Condizioni analoghe sono state imposte anche per la linea di oleodotti tra l'Azerbaigian e le coste mediterranee della Turchia. Nondimeno, l'impatto e i costi complessivi di queste misure di tutela ambientale sembrano destinati ad avere una rilevanza relativamente scarsa sui rifornimenti petroliferi mondiali.

Un importante vincolo nazionale allo sfruttamento petrolifero tuttavia è già emerso, ossia il perdurante divieto negli Stati Uniti, inclusa l'Alaska, di impiantare industrie petrolifere in ampi territori dichiarati aree protette. L'industria petrolifera statunitense, con il sostegno delle parti interessate ad assicurare l'autosufficienza petrolifera della nazione, si è strenuamente opposta a questo divieto assoluto in aree così estese e ricche di prospettive. Queste pressioni, di fatto, riuscirono a far revocare parzialmente il divieto alla metà degli anni Novanta, quando il deficit petrolifero statunitense peggiorò, ma la maggior parte dei vincoli resta in vigore, in attesa dell'accettazione da parte del Congresso della richiesta del Presidente Bush di favorire un aumento della produzione petrolifera statunitense (*Future* [...], 2003).

Pochi altri paesi attualmente sembrano disposti a seguire l'esempio degli Stati Uniti interdicendo aree così vaste all'esplorazione e allo sfruttamento del petrolio. Sarebbero necessarie da un lato la volontà da parte dei paesi di rinunciare ai profitti derivati dal petrolio, dall'altro una relativa tranquillità rispetto al problema dell'autosufficienza e delle esportazioni perché si arrivi a un divieto totale delle attività petrolifere in regioni con grandi potenzialità. Misure di questo tipo sarebbero in grado di influenzare in modo significativo il tasso globale di scoperta di nuove riserve e, in definitiva, il flusso potenziale di petrolio. I paesi più ricchi dell'OPEC (organizzazione dei paesi esportatori del petrolio), ossia gli Emirati Arabi Uniti, il Kuwait, l'Arabia Saudita e la Libia, soddisfano le condizioni indicate per l'adozione di una politica fortemente orientata in senso ambientalista rispetto allo sfruttamento futuro del petrolio, cosicché l'adozione di politiche di questo tipo da parte di tali nazioni potrebbe contribuire in modo significativo a limitare sia la creazione di riserve sia la produzione. È assai improbabile, tuttavia, che ciò accada. Le economie dei paesi dell'OPEC meno ricchi e popolosi (Iran, Iraq, Venezuela, Nigeria, Algeria e Indonesia) dipendono fortemente dalle loro industrie petrolifere, e di fatto cercano di espanderle al fine di raggiungere gli obiettivi di sviluppo nazionale. Questi paesi sarebbero riluttanti ad accettare che considerazioni di ordine ambientale ostacolino il perseguimento di tali obiettivi. Il Canada, con le sue estese regioni petrolifere artiche e subartiche, è particolarmente esposto ai possibili danni ambientali arrecati dalle attività petrolifere, specie per quanto riguarda il greggio pesante e le sabbie bituminose dell'Alberta, le cui riserve accertate sono state stimate recentemente pari a 178 miliardi di barili (Faithful, 2002), rendendo il paese secondo solo all'Arabia Saudita per ricchezza petrolifera. Se il Canada decidesse di considerare valide solo scelte rispettose dell'ambiente per sfruttare le sue riserve di petrolio, ciò potrebbe avere importanti conseguenze per la capacità di rifornimenti petroliferi indigeni dell'America Settentrionale nel lungo e nel breve periodo.

Esiste anche il rischio di una minaccia più generale per le prospettive dei giacimenti petroliferi offshore o in mare aperto. Tale minaccia deriva dalle pressioni della lobby ambientalista (mobilitata dalle campagne di Greenpeace) affinché venga imposto un divieto sull'esplorazione e la produzione petrolifera in acque profonde, in ragione dei rischi che tali attività comporterebbero per l'ambiente marino (Rose, 1997). Greenpeace ha già intrapreso una serie di azioni, sia fisiche sia legali, contro quelle società che detengono concessioni per l'esplorazione e lo sfruttamento del petrolio nelle aree britanniche e norvegesi della costa atlantica orientale. Questi tentativi di imporre un vincolo ambientale allo sviluppo dei giacimenti petroliferi in acque profonde, tuttavia, sono stati contrastati con successo dai Governi del Regno Unito e della Norvegia, nonché dalle società petrolifere, cosicché per ora tali specifiche minacce allo sfruttamento di una regione potenzialmente ricca di petrolio appaiono scongiurate. Tuttavia il problema si ripresenterà certamente nel prossimo futuro, se non nell'Europa nordoccidentale, in altre regioni del mondo dove sono in via di espansione le attività petrolifere offshore (NRC, 2003).

Nel prossimo futuro un divieto potrebbe essere esteso a tutte le attività dell'industria petrolifera del margine atlantico orientale a seguito delle attive politiche ambientaliste dell'UE e della Corte Europea (EEA, 2002). Allo stato attuale ciò sembra poco probabile, ma non è affatto impossibile, soprattutto se si verificasse un incidente che minacciasse di danneggiare gravemente l'ambiente marino. Se fossero imposti vincoli, sia diretti sia sotto forma di imposizione di condizioni, tali da rendere la tutela ambientale assai più costosa, molti miliardi di barili delle riserve petrolifere diventerebbero impossibili da produrre. Una decisione europea in merito a tali controlli sullo sfruttamento delle riserve petrolifere in acque profonde potrebbe generare la possibilità che vincoli analoghi siano posti in altre parti del mondo. In queste circostanze diminuirebbero le prospettive di lungo periodo di rifornimenti petroliferi mondiali da giacimenti offshore in acque profonde – che rappresentano la quota più significativa delle riserve mondiali di petrolio convenzionale non ancora sviluppate (Sasanov, 2002) – col risultato di modificare l'andamento della curva relativa all'esaurimento del petrolio convenzionale mostrata nella fig. 4, cap. 1.3.

Attualmente, le limitate conoscenze geologiche disponibili sul continente antartico sembrano indicare che esso

ha un certo potenziale petrolifero, ma in ragione delle caratteristiche fisiche avverse l'eventuale ricchezza petrolifera che potrebbe esservi in questa regione non è inclusa nelle stime relative alle ultime fonti di risorse petrolifere nel mondo (USGS, 2000). Alcune pressioni per limitare i rifornimenti provenienti da altre aree (come i giacimenti offshore in acque profonde) potrebbero portare a un ultimo, disperato tentativo da parte dell'industria petrolifera internazionale di ottenere il permesso di esplorare il continente ghiacciato, nonostante l'accordo tra le nazioni interessate affinché esso resti un'area preclusa ad attività potenzialmente inquinanti. Nel quadro di una incombente crisi dei rifornimenti petroliferi, le pressioni per mettere in questione tale accordo diventerebbero assai forti e persuasive. Del pari, ogni proposta di modificarlo sarebbe contrastata altrettanto strenuamente dalla lobby ambientalista.

Un impatto assai più vasto e incisivo sull'industria petrolifera internazionale ha il tentativo della lobby ambientalista di limitare l'uso di combustibili fossili, derivato dalla preoccupazione per le eccessive emissioni di CO_2, di cui il mutamento climatico in generale e il riscaldamento del pianeta in particolare sono considerate le conseguenze inevitabili (Jean-Baptiste e Ducroux, 2003). A questo riguardo il petrolio ha una posizione intermedia tra il carbone, altamente inquinante, e il gas naturale, meno inquinante (Rosa, 2003). Nel complesso, sembrerebbe che i controlli sulle emissioni per limitare l'uso di carburanti fossili non siano destinati a influenzare significativamente la domanda di petrolio, a meno che, e sino a che, i motoveicoli *en masse* siano costruiti e/o convertiti per essere alimentati con fonti di energia diverse dai derivati del petrolio (Griffiths, 2001; Hoffmann, 2001; Douaud, 2002; Rifkin, 2002). Gli effetti di tale sviluppo, considerati i costi, i prezzi e le politiche attuali, non si manifesteranno prima di un paio di decenni, ma successivamente è inevitabile che questo fondamentale passaggio dal petrolio a fonti di energia alternative nel settore dei trasporti a uso intensivo di energia avrà conseguenze significative (European Commission, 2003).

Questo lento processo di conversione all'uso del gas naturale/idrogeno come carburante nei trasporti è di fatto la principale ragione che induce a prevedere dopo il 2020 un tasso di incremento dell'uso del petrolio minore rispetto ai tassi di incremento recenti e del prossimo futuro; ciò porterà a una diminuzione del contributo del petrolio nel consumo globale di idrocarburi (tab. 2, cap. 1.3). Un'intensificazione degli sforzi per mettere a punto veicoli non inquinanti, tuttavia, potrebbe accelerare e rafforzare la tendenza a passare a carburanti alternativi, creando una precoce tendenza al ribasso della domanda di petrolio, specie qualora vi fosse un ampio accordo internazionale sull'imposizione di una tassazione differenziale a sfavore dei carburanti petroliferi e a favore del gas naturale o dell'idrogeno (European Commission, 2003). La conseguente contrazione del consumo di petrolio nel settore dei trasporti, naturalmente, determinerebbe una moderazione se non un rallentamento del tasso di crescita previsto nell'offerta cumulativa di petrolio (fig. 7, cap. 1.3). In queste circostanze, la data del 2060 prevista per il raggiungimento del picco della produzione petrolifera subirebbe una dilazione, in quanto le restrizioni non renderebbero più necessario il pieno sviluppo del potenziale dal lato dell'offerta (Groenveld *et al.*, 2002; Salvador, 2005).

Problemi regionali per le prospettive future dell'offerta e della domanda di petrolio

Per gli sviluppi dell'offerta di petrolio i problemi regionali saranno meno importanti di quanto non lo siano per il carbone e il gas naturale. Sebbene le risorse mondiali di carbone siano assai disperse, la produzione e il consumo sono fortemente concentrati in un ridotto numero di paesi, cosicché le previsioni sull'andamento dei rapporti domanda/offerta per il 21° secolo presenteranno notevoli variazioni geografiche. Inoltre i maggiori costi di trasporto del gas naturale ne limitano la commerciabilità in paesi lontani dalle regioni produttrici.

La situazione è molto diversa per il petrolio. Le riserve accertate di petrolio convenzionale attualmente sono fortemente concentrate nel Medio Oriente, che detiene il 62% del totale globale. A meno di significative sorprese per quanto riguarda l'ubicazione delle riserve mondiali non ancora scoperte di petrolio convenzionale, è probabile che il Medio Oriente continuerà a detenere oltre il 50% del petrolio convenzionale recuperabile del mondo. L'altro 50% (che include giacimenti accertati, probabili o possibili) sarà con tutta probabilità distribuito nel resto del mondo in modo abbastanza equo, fatta eccezione per l'Est e per il Sudest asiatico, relativamente più povere di questa risorsa rispetto ad altre regioni. Il futuro sfruttamento di queste restanti riserve su una scala che eguagli quella dell'industria petrolifera upstream del Medio Oriente, tuttavia, non sembra destinato a verificarsi nemmeno nel lunghissimo periodo.

Allo stesso tempo, come mostrato in **tab. 1**, vi è una correlazione poco significativa tra la posizione occupata dai singoli paesi nella classifica dei principali produttori di petrolio e la posizione occupata nella classifica dei principali consumatori. Solo Stati Uniti, Russia, Cina e Canada occupano i primi dieci posti sia come produttori sia come consumatori. La somma della produzione dei paesi produttori che occupano i sei posti successivi supera quasi del 75% il consumo totale degli altri sei paesi consumatori, il che indica un andamento complesso e a grande scala richiesto dai movimenti internazionali di petrolio. Questi massicci spostamenti internazionali di petrolio persisteranno nel corso dei prossimi 25 anni di crescita del consumo di petrolio convenzionale.

tab. 1. Classifica dei primi dieci paesi produttori e consumatori di petrolio nel 2000

	Produzione			Consumo	
	Mtep	% esportazioni nette		Mtep	% importazioni nette
Arabia Saudita	506	84,2	Stati Uniti	938	64,8
Russia	459	71,9	Cina	309	43,4
Stati Uniti	330	0	Giappone	242	100
Iran	203	65,5	Russia	129	0
Messico	191	55,5	Germania	124	97,3
Cina	175	0	India	119	68,1
Venezuela	154	81,8	Corea del Sud	105	100
Norvegia	154	94,8	Canada	100	0
Canada	148	32,5	Francia	94	96,8
Emirati Arabi Uniti	126	87,3	Italia	90	94,0
Totale	**2.446**		**Totale**	**2.250**	
Totale mondiale	**3.868**		**Totale mondiale**	**3.767**	
Percentuale dei primi dieci paesi	**63,2%**		**Percentuale dei primi dieci paesi**	**59,7%**	

Fonte: *BP statistical review of world energy*, 2005.

La maggior parte di tali spostamenti è di tipo intercontinentale, ma si registrano anche consistenti tonnellaggi di petrolio che si muovono tra paesi di uno stesso continente: per es., dal Messico e dal Canada verso gli Stati Uniti; dalla Norvegia alla Germania e alla Francia; dalla Russia a diversi altri paesi europei. Tali cospicui volumi di scambi riflettono la facilità e i costi ridotti del trasporto di petrolio. Di fatto, coprire la distanza tra le aree fornitrici e i mercati comporta costi modesti se confrontati col valore del petrolio sul mercato. Per contro, il volume dei movimenti intercontinentali e regionali di carbone è meno di un quarto rispetto a quello del petrolio.

La facilità e il basso costo del trasporto anche intercontinentale di petrolio ne hanno sancito la preminenza quale merce internazionale, e il suo prezzo è determinato nei mercati globali più attivi di Londra, New York e Singapore, i quali tra loro offrono una copertura di 24 ore su 24 delle attività di scambio. Questo quadro dell'organizzazione del mercato petrolifero internazionale non sembra destinato a cambiare nelle sue linee essenziali per molti decenni ancora, considerate le richieste universali di petrolio e la possibilità di trasportarlo in tutto il mondo su scala abbastanza vasta da consentire di compensare eventuali squilibri nazionali e regionali tra domanda e offerta e, qualora si verifichino, di compensarli a brevissimo termine, dell'ordine di giorni, anziché di settimane.

Tuttavia, nonostante la continuità del sistema petrolifero internazionale sopra descritto, sin dalla metà degli anni Settanta vi è stato un tasso di crescita relativo assai più forte dell'industria petrolifera upstream al di fuori del Medio Oriente. Ciò è dovuto principalmente a due fattori. In primo luogo, alle politiche mirate ad allentare la dipendenza dal Medio Oriente adottate dai paesi importatori dopo le crisi petrolifere degli anni Settanta. In secondo luogo, all'incapacità delle società petrolifere statali, create in Medio Oriente dopo il 1973 (a seguito della nazionalizzazione delle attività delle multinazionali del petrolio), di mantenere le loro industrie al passo con le nuove tecnologie di esplorazione e sfruttamento sviluppate altrove. Di conseguenza, le Americhe (Settentrionale e Meridionale) e l'Europa (esclusa la Russia) sono diventate meno dipendenti dai rifornimenti del Medio Oriente, le cui riserve sono diventate in larga misura sottoutilizzate (Odell, 1997).

Fattori geopolitici, più che la distribuzione geografica delle risorse petrolifere, sembrano destinati a far durare questa nuova situazione almeno per i prossimi vent'anni. Nel frattempo, l'Est e il Sudest asiatico (compresa la Cina), regioni caratterizzate da un'economia in rapida espansione e da riserve petrolifere inadeguate a soddisfare una domanda crescente, hanno rapidamente acquistato lo status di principali importatori di petrolio dal Medio Oriente. Nel 2005, quasi il 66% delle esportazioni petrolifere del Medio Oriente era destinato all'Asia. Questa tendenza continuerà almeno per i prossimi 20 anni, probabilmente ancora più a lungo (Chow, 2003; IEA, 2003b).

Pertanto, partendo dal ragionevole assunto che non vi saranno importanti cambiamenti nell'attuale distribuzione geografica delle riserve di petrolio convenzionale e che l'offerta di petrolio non convenzionale aumenterà solo lentamente sino al 2020, sembra probabile che si vada incontro a un periodo in cui gran parte del mondo ancora una volta dipenderà ampiamente dal petrolio mediorientale. Questa situazione, di fatto, ha già prodotto all'inizio del 21° secolo un aumento dei prezzi e,

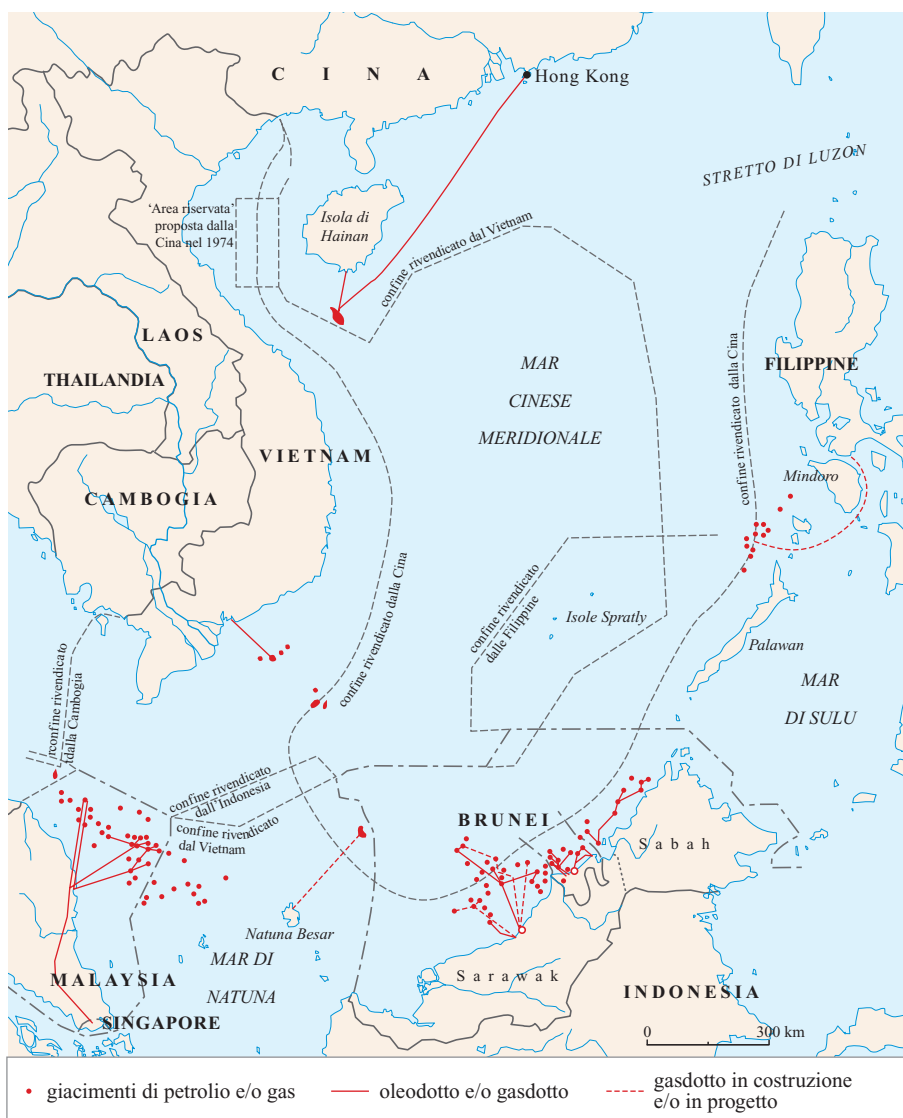
naturalmente, ha dato notevole impulso a un più rapido sfruttamento del petrolio non convenzionale. Le riserve di quest'ultimo, come già detto nel cap. 1.3 di questo volume, sono più disperse geograficamente, anche se (in base alle attuali stime delle riserve potenziali) mostrano una maggiore concentrazione nell'emisfero occidentale, principalmente in Canada e nel Venezuela, dove lo sfruttamento è già iniziato (Aalund, 1998; Meyer, 1998) e va incontro a un periodo di crescita più rapida (*Future* [...], 2003; Williams, 2003). Ciò dovrebbe consentire all'America Settentrionale e a quella Meridionale dopo il 2020, quando tali regioni saranno ancora i maggiori mercati petroliferi mondiali, di soddisfare in misura crescente il proprio fabbisogno con il petrolio proveniente dalle grandi riserve non convenzionali del continente.

Il grado di dipendenza dell'Europa dal petrolio mediorientale dopo il 2005, quando la produzione del Mare del Nord e delle aree associate nel migliore dei casi cesserà di aumentare e nel peggiore diminuirà, dipenderà essenzialmente dal successo dello sfruttamento più intensivo ed estensivo delle riserve dell'ex Unione Sovietica (Considine e Kerr, 2002). La velocità con cui ciò accadrà dipende da fattori geopolitici più che dall'indubbio potenziale di risorse di queste aree o da fattori economici relativi ai loro sistemi di produzione e di distribuzione (*New hydrocarbons* [...], 2002; Stinemetz, 2003). Il notevole interesse mostrato attualmente dalle società petrolifere internazionali per il bacino del Caspio, la Siberia occidentale e il Mare di Barents indica la solida aspettativa di un'espansione delle riserve, sebbene vi sia ancora un certo scetticismo relativamente al grado in cui ciò potrà essere realizzato (Kalyuzhnova *et al.*, 2002). I dubbi derivano dall'incertezza che continua a sussistere sulla stabilità dei nuovi regimi nelle Repubbliche ex sovietiche, e sulla loro disponibilità a offrire condizioni per lo sfruttamento del petrolio (comprese le certezze giuridiche relative a concessioni e imprese in partecipazione) che giustifichino gli ingenti investimenti richiesti alle società petrolifere. Nondimeno, i tre colossi dell'industria petrolifera internazionale (BP, ExxonMobil e Shell) hanno già firmato impegni per molti miliardi di dollari con le società petrolifere russe per lo sfruttamento delle risorse di petrolio (gas naturale) del paese.

Abbiamo già accennato alla relativa scarsità delle riserve di petrolio convenzionale nella regione dell'Asia-Pacifico (poco più del 4% del totale mondiale) e al ripresentarsi nel breve periodo di alti tassi di crescita della domanda di risorse energetiche, petrolio incluso. Le due zone più ricche di prospettive in quest'area sono la Cina continentale e insulare e il Mar Cinese Meridionale. Attualmente, però, la Cina ha ampiamente deluso le aspettative delle società petrolifere, che all'inizio ritenevano che fosse un paese con un alto potenziale. Cosa ancora più importante, una effettiva cooperazione tra la Cina e le società petrolifere internazionali (condizione indispensabile affinché in questo paese possa essere realizzata un'esplorazione petrolifera assai più estensiva e intensiva) non è ancora stata avviata. Il prolungarsi di questa situazione nel migliore dei casi incrementerà la produzione petrolifera a un livello appena sufficiente a limitare la futura dipendenza del paese dalle importazioni (Yang Jingmin *et al.*, 1998). Nel frattempo, le importazioni annuali nette sono salite a 146 milioni di tonnellate nel 2005, mentre erano solo 25 milioni di tonnellate nel 2000. Inoltre, nel 2002 la Cina è diventata il secondo paese consumatore del mondo, superando i consumi del Giappone che sino a quel momento, per oltre trent'anni, era stato secondo solo agli Stati Uniti. La Cina conserverà certamente questa posizione in modo permanente nella misura in cui la rapida crescita economica del paese continuerà a stimolare indefinitamente la domanda di energia/petrolio (van Vuuren *et al.*, 2003).

In questo contesto, le prospettive del Mar Cinese Meridionale acquistano una grande rilevanza (**fig. 1**). Ciò spiega anche la rivendicazione da parte della Cina della sovranità praticamente sull'intera area marittima, con l'esclusione di fatto delle rivendicazioni avanzate dagli altri paesi (Brunei, Cambogia, Indonesia, Malaysia, Filippine e Vietnam) in virtù dei loro interessi settoriali nel mare, sulla base del principio internazionale della linea mediana. La controversia allo stato attuale ha necessariamente annullato ogni serio interesse per l'esplorazione, e a maggior ragione per lo sfruttamento dei giacimenti. Cosa ancor più grave, il contenzioso crea una costante minaccia di conflitto nella regione in cui potrebbero restare coinvolte potenze esterne, nella fattispecie Giappone e Stati Uniti. Non vi sono soluzioni in vista della controversia, cosicché le risorse petrolifere potenzialmente vaste dell'area non sono ancora state scoperte, né sviluppate (Paik e Kim, 1995).

Frattanto, la società petrolifera offshore cinese di proprietà dello Stato (CNOOC, China National Offshore Oil Company) ha intensificato le sue attività esplorative nelle acque costiere del paese e ha accettato offerte da società straniere per intensificare gli sforzi e trovare maggiori quantitativi di petrolio. Nondimeno, nel 2005 la dipendenza della regione dell'Asia-Pacifico da oltre 655 milioni di tonnellate di petrolio mediorientale (che rappresenta quasi il 70% delle importazioni totali di petrolio della regione e oltre il 60% della domanda globale di petrolio) non solo è destinata a persistere, ma aumenterà quasi certamente nei prossimi due decenni. Nel lungo periodo, si potrebbero sviluppare importazioni alternative su larga scala dalla Siberia orientale russa e da altre regioni dell'Estremo Oriente (Paik, 1995; Kennedy, 2003), ma come nel caso delle esportazioni petrolifere russe in Europa, tale evoluzione dipenderà dalla fissazione di condizioni soddisfacenti a lungo termine per gli

fig. 1. Rivendicazioni dei confini per lo sfruttamento petrolifero del Mar Cinese Meridionale.

investimenti stranieri nelle aree rilevanti della Russia, le cui riserve petrolifere sino a oggi sono state sviluppate solo in misura limitata.

Nella regione dell'Asia-Pacifico nel suo complesso esistono estese riserve potenziali di petrolio non convenzionale, ma sono stati fatti pochi progressi per quanto riguarda il loro accertamento e a maggior ragione il loro sfruttamento. La riuscita messa a punto in altre parti del mondo di tecnologie meno costose per lo sfruttamento del petrolio non convenzionale alla fine incoraggerà gli investimenti in questa regione, ma non sono prevedibili sviluppi significativi prima del 2020.

A tale data, le relazioni tra la regione in questione e il Medio Oriente forse saranno diventate abbastanza strette da assicurare l'accettazione di un'interdipendenza reciprocamente vantaggiosa, basata sullo sfruttamento delle riserve del Medio Oriente destinate prevalentemente alla regione Asia-Pacifico (Odell, 1997).

Possibili nuovi sviluppi

Abbiamo già sottolineato la necessità di estendere la base delle risorse petrolifere mondiali includendo le riserve non convenzionali. Il principale ostacolo a questo riguardo è stato tuttavia recentemente superato dalla decisione del Canada di dichiarare accertati 178 miliardi di barili di petrolio non convenzionale nello Stato di Alberta (*Future* [...], 2003). Le figg. 4 e 5, cap. 1.3, dimostrano che il petrolio non convenzionale aumenterà lentamente la sua incidenza nelle prime due decadi del 21° secolo, ma successivamente contribuirà in modo più significativo all'offerta mondiale di petrolio. Come mostrato nelle figure, il contributo di petrolio non convenzionale supererà il 50% nel 2060, quando la produzione globale di petrolio giungerà al suo picco massimo, e successivamente, arrivando al 2100, rappresenterà quasi il 90% della offerta mondiale. Abbiamo accennato in precedenza al progresso nel medio periodo di questo nuovo sviluppo.

Le sue implicazioni a lungo termine richiedono un'analisi più approfondita.

Oltre a questo sviluppo critico per l'espansione dei rifornimenti petroliferi, vi è una questione ancora più fondamentale per le prospettive future del petrolio, ossia la validità dell'ipotesi (ancora prevalentemente accettata in Occidente) che il petrolio abbia origini organiche e di conseguenza si trovi in aree piuttosto ristrette sotto la superficie terrestre. Le stime correnti delle riserve petrolifere sono state fatte per la maggior parte sulla base di questa ipotesi restrittiva sulle fonti del petrolio mondiale (per ipotesi alternative sulle fonti petrolifere: Styrikovich, 1977; Krylov *et al.*, 1998). Tuttavia, una visione diversa sul futuro del petrolio è offerta dalla teoria russo-ucraina secondo cui il petrolio ha origini abiotiche e abissali: ciò significa che il petrolio non è un combustibile 'fossile', e dunque potrebbe essere una risorsa rinnovabile. Nel paragrafo finale di questo contributo delineeremo questa teoria e le sue importanti implicazioni.

9.2.2 Gas naturale

Mercati regionali del gas naturale

Dal punto di vista regionale, gli sviluppi nell'offerta e nella domanda del gas naturale sono assai più incerti rispetto a quelli del petrolio. Il petrolio è talmente facile e poco costoso da trasportare che i problemi relativi alla distribuzione (anche nel caso di regioni lontane dalle aree di produzione) hanno un'importanza relativamente minore. Il petrolio, sostanzialmente, è disponibile a richiesta praticamente ovunque (anche se non a brevissimo termine). Gli sviluppi del gas naturale, per contro, sono stati e restano influenzati da fattori regionali. Di fatto, la geografia può essere considerata il principale fattore che determina la velocità e la natura dei modelli emergenti di domanda e offerta di gas naturale a livello mondiale. Il peso di queste variazioni regionali rende il quadro globale delle prospettive future della disponibilità di gas meno certo rispetto a quello del petrolio e del carbone, in quanto le decisioni sugli sviluppi del gas all'interno delle singole regioni sono in grado di determinare significativi mutamenti in relazione ai tempi e all'evoluzione dell'offerta globale. È quanto accaduto negli ultimi decenni (si pensi per esempio alla decisione presa alla metà degli anni Settanta dalla Commissione Europea e da singoli Governi europei di limitare la crescita della domanda e quindi dell'offerta di gas; o alle misure inappropriate di liberalizzazione del mercato adottate negli anni Novanta negli Stati Uniti, che hanno limitato l'offerta, determinando un aumento dei prezzi che a sua volta ha frenato la domanda).

Poiché questa situazione è il risultato di una vasta gamma di fattori concomitanti che agiscono all'interno delle singole regioni e la cui importanza varia nel corso del tempo, è impossibile fare previsioni certe sull'evoluzione futura dell'offerta, sia nel breve sia nel medio periodo e a maggior ragione nel lungo periodo. Le seguenti osservazioni pertanto sono semplici indicatori per i possibili sviluppi di un qualche rilievo all'interno delle sette regioni mondiali, quali sono stati definiti dalla 20° Conferenza internazionale dell'International Gas Union nel 1997 e vengono utilizzati attualmente da tale organizzazione come base per i suoi resoconti regionali (Lerche, 2000).

America Settentrionale

Nel 2005 quasi il 30% del consumo di gas naturale nel mondo era concentrato nell'America Settentrionale, e all'interno del continente il consumo degli Stati Uniti rappresentava l'80% del totale regionale (**tab. 2**). Poiché gli Stati Uniti sono stati a lungo messi sotto pressione per le riserve di gas naturale indigene (dapprima a causa di rigorosi controlli normativi sulla produzione

tab. 2. Incidenza del gas naturale nel consumo di energia totale e di combustibile fossile nelle singole regioni, 2005

Regione	Consumo di gas (Mtep)	Quota dell'energia totale consumata (%)	Quota di carburanti fossili consumati (%)
America Settentrionale	697,1	24,9	28,5
America Centrale e Meridionale	111,7	22,3	33,1
Europa (esclusa ex Unione Sovietica)	488,1	24,5	29,2
Ex Unione Sovietica	521,6	52,7	58,8
Medio Oriente	225,9	44,3	44,6
Africa	64,1	20,3	21,8
Asia-Pacifico (esclusa ex Unione Sovietica)	366,2	10,7	10,7
Totale mondiale	**2.474,7**		
Media		**23,5**	**26,8**

Fonte: *BP statistical review of world energy*, 2006.

e il trasporto per almeno due decenni sino alla metà degli anni Novanta e, più recentemente, a seguito di una forma inappropriata di liberalizzazione del mercato), la produzione della sua industria a monte del gas ha conosciuto una stagnazione attestandosi a circa 540 Gm^3 (miliardi di metri cubi) all'anno.

Il Governo federale pertanto ha dovuto integrare la deregolamentazione e la liberalizzazione con misure di sostegno destinate a garantire una riespansione delle riserve accertate sufficiente a controbilanciarne l'esaurimento, nel quadro di una produzione annua di gas divenuta inadeguata a fronte di una domanda crescente (da 550 a 650 Gm^3) negli anni Novanta, ma con una stagnazione dopo il 1999 sino al 2005. Nonostante nel 2001 l'aumento della domanda abbia dato impulso a una serie di progressi tecnologici nei metodi di esplorazione e di produzione con risultati positivi, in particolare nelle acque profonde del Golfo del Messico (*Gas* [...], 2003), da allora i volumi addizionali della produzione offshore in acque profonde e da altre fonti sono riusciti appena a controbilanciare il decremento della produzione delle regioni produttrici preesistenti, inclusi i giacimenti in acque superficiali del Golfo del Messico. Nel frattempo, la produzione di gas non convenzionale proveniente da formazioni sabbiose, scistose e carbonifere del Midwest e delle Montagne Rocciose è aumentata, arrivando a costituire quasi il 10% della produzione totale (*Gas* [...], 2003).

Il mercato statunitense ha così attirato un ingente flusso di rifornimenti provenienti sia dalle riserve recentemente sviluppate, sia dalle riserve canadesi sfruttate più intensivamente (Canadian Gas Potential Committee, 2001). Queste riserve, assieme a quelle potenzialmente di eguale importanza ma ancora in larga misura sottosviluppate del Messico, offrono buone speranze per i rifornimenti di gas convenzionale a breve e a medio termine dell'America Settentrionale. Tuttavia, tali riserve devono essere integrate da ingenti importazioni di gas naturale liquefatto (GNL) dall'America Meridionale e da altri paesi del bacino atlantico (come la Nigeria e i paesi dell'Africa occidentale) nel medio e nel lungo periodo. Di fatto il GNL importato è destinato a rappresentare una quota crescente delle forniture di gas statunitensi, con un aumento da meno del 2% nel 2005 a oltre il 20% nel 2020. Ciò accadrà se persisterà la tendenza a un significativo aumento del prezzo del gas che si è registrata negli Stati Uniti all'inizio del 21° secolo, dopo decenni in cui il prezzo del gas è stato ben al disotto del prezzo dell'equivalente in petrolio.

Nel frattempo, come abbiamo visto, gli Stati Uniti sono al primo posto nel mondo nella commercializzazione di gas non convenzionale. Le riserve statunitensi di questa risorsa, secondo le conoscenze attuali, sembrano costituire circa il 25% di quelle mondiali (tab. 5, cap. 1.3). Lo sviluppo accelerato di tali riserve, già ben avviato per quanto riguarda la produzione di gas metano da letto di carbone, potrebbe, se si rendesse necessario nel quadro attuale di prezzi più elevati, perlomeno integrare l'attuale produzione di gas naturale dell'America Settentrionale. Lo sfruttamento su scala più vasta in un futuro più lontano (dopo il 2020) potrebbe portare la produzione annuale a livelli ben superiori a quelli dei primi cinque anni del 21° secolo.

Questa precoce dipendenza dell'America Settentrionale dal gas non convenzionale sembra destinata a restare un caso isolato nella regione almeno per il primo ventennio del 21° secolo, riflettendo la disponibilità di riserve di gas convenzionale in genere assai maggiore (in rapporto a un consumo inferiore di gas) in gran parte del resto del mondo (tab. 4, cap.1.3).

America Centrale e Meridionale

Questa regione è oggi, nel consumo di gas, la penultima del mondo, seguita dall'Africa, ed è al di sotto della media globale in termini di contributo del gas al consumo energetico della regione. Nell'ultimo decennio, tuttavia, le riserve di gas naturale dell'America Centrale sono cresciute a una velocità doppia rispetto al consumo globale di energia. Le riserve accertate della regione eccedono di 55 anni la produzione attuale e le riserve recuperabili di gas convenzionale sono da due a cinque volte superiori (tab. 3, cap. 1.3). L'esplorazione intensiva di queste riserve accertate e supplementari è stata ostacolata sino agli anni Novanta da fattori istituzionali e, cosa altrettanto importante, dalle distanze in genere notevoli tra l'ubicazione delle riserve potenzialmente disponibili e i centri di consumo energetico (Odell, 1981, 1984).

I mutamenti istituzionali verificatisi di recente nella maggior parte dei paesi della regione non solo hanno liberato i mercati, ma hanno anche incoraggiato il flusso di capitali verso l'industria del gas (in larga misura a scapito della costruzione di nuovi elettrodotti da centrali idroelettriche remote e costose). Questi mutamenti nella strategia energetica indicano una rapida e radicale evoluzione di un'industria del gas geograficamente più intensiva ed estensiva (IEA, 2003a). Per il trasporto e la distribuzione del gas sono in costruzione molte infrastrutture, cosicché la crescita del mercato sarà rapida nel breve e nel medio periodo: si prevede che nel 2010 la produzione e il consumo aumenteranno del 50%. A questa data, ci sarà perlomeno nel suo nucleo essenziale una rete di gasdotti che collegheranno Argentina, Bolivia, Brasile, Cile e altri paesi vicini nella parte meridionale dell'America Meridionale. Un secondo sistema integrativo è in fase di avvio (per quanto più lentamente in ragione di avverse condizioni politiche) nella regione andina dal Venezuela al Perù. Una connessione tra i due sistemi, tuttavia, potrebbe aversi nel 2020 (Kurtz, 1997).

Nel lungo periodo, il gas da fonti non convenzionali (in particolare da formazioni scistose e sabbiose) offre

vaste risorse potenziali, che però devono ancora essere sfruttate in attesa di una espansione della domanda. Il continente è anche considerato particolarmente ricco di idrati di gas in giacimenti offshore (tab. 5, cap. 1.3), ma, come abbiamo già sottolineato, non ci si possono attendere progressi nel recupero di tali risorse fino a quando la tecnologia per lo sfruttamento degli idrati non sia stata sperimentata in altre parti del mondo in cui una domanda assai più forte di gas giustifica gli investimenti in ricerca e sviluppo necessari per arrivare a un avanzamento decisivo. Non sembra probabile che ciò possa accadere prima della metà del 21° secolo.

Europa (esclusa ex Unione Sovietica)

L'espansione dell'industria di gas naturale in Europa è un fenomeno recente, che risale alla scoperta del gigantesco giacimento di Groningen nei Paesi Bassi nel 1959 (Odell, 1969). Questa scoperta diede avvio negli anni seguenti a una ricerca intensiva di idrocarburi nel Mare del Nord e nelle aree adiacenti e diede luogo alla costruzione di una rete di gasdotti in una delle regioni più industrializzate e densamente popolate del mondo. Nonostante i gravi errori di valutazione in merito al potenziale della domanda e dell'offerta alla fine degli anni Ottanta, che portò a un decennio di quasi stagnazione nella fornitura di gas locale (Odell, 1988, 1992), l'industria registrò una crescita di oltre un terzo all'inizio degli anni Novanta.

Grazie a sviluppi più intensivi e geograficamente più estesi, l'Europa è oggi al terzo posto dopo l'America Settentrionale e l'ex Unione Sovietica nel consumo di gas (v. ancora tab. 2), ed è anche la terza maggiore regione produttrice del mondo. Nell'economia energetica europea il gas rappresentava una quota vicina al 25% nel 2005 e la sua incidenza aumenta ancora nella misura in cui il gas continua a sostituire il carbone e il petrolio per una combinazione di motivi economici e ambientali. Un'ulteriore espansione, sino quasi al raddoppio delle dimensioni dell'industria europea del gas dal 2020, è altamente probabile. Gran parte del gas richiesto da tale incremento proverrà dalle crescenti riserve della stessa Europa, specialmente quelle norvegesi (Odell, 1995). Delle riserve recuperabili, che secondo una stima prudente ammontano a 18-28 Gtep (giga tonnellate equivalenti di petrolio) di gas convenzionale (tab. 4, cap.1.3), a oggi sono state utilizzate solo 9 Gtep circa (USGS, 2000). La maggior parte delle riserve non sfruttate si trova sotto la vasta piattaforma continentale norvegese (che si estende dal Mare del Nord al Capo Nord e al Mare di Barents, diviso tra Russia e Norvegia). Queste riserve, se pienamente sfruttate, saranno in grado di soddisfare gran parte del fabbisogno europeo di gas per almeno i primi 25 anni del 21° secolo (Norwegian Ministry of Petroleum and Energy, 2002).

Nondimeno, considerato l'incremento su larga scala della domanda, le riserve locali dovranno essere integrate in misura crescente da alcune delle risorse disponibili e relativamente a basso costo provenienti dalla Russia e dall'Algeria, e possibilmente anche da altri paesi (per es., attraverso gasdotti da Turkmenistan, Iran e Libia e da altri paesi sotto forma di GNL). Queste fonti esterne sono abbondanti e anche relativamente a basso costo rispetto alle altre riserve europee offshore più costose (Mabro e Wybrew-Bond, 1999). Contribuendo a un controllo dei prezzi, esse incoraggeranno l'ulteriore espansione del mercato europeo del gas. Poiché nei prossimi vent'anni è previsto un aumento medio del 2% annuo della domanda, in tale periodo l'Europa diventerà una regione in grado di attirare in misura crescente rifornimenti da altre fonti esterne.

Il futuro del gas europeo nel medio periodo (e a maggior ragione nel lungo periodo) dipenderà dall'ulteriore interconnessione e integrazione dei fornitori esteri con il mercato europeo (IEA, 2002b). Ciò darà luogo a un efficiente sistema continentale del gas che si estenderà alla fine dall'Oceano Atlantico e dal Mare del Nord/Mare di Barents a ovest, al Mar Caspio a est, e dall'Africa settentrionale agli Urali (**fig. 2**).

Un'importante questione ancora aperta è se i paesi ricchi di gas del Medio Oriente sceglieranno o saranno in grado di competere nel mercato per il gas destinato all'Europa con il proprio potenziale di esportazione del gas (Estrada *et al.*, 1995; Mabro e Wybrew-Bond, 1999). In questo caso, l'Europa avrà accesso a risorse di gas convenzionale sufficienti a soddisfare l'accresciuto fabbisogno per tutto il 21° secolo. In un contesto così vantaggioso, è poco probabile che l'Europa si mostri interessata, se non in modesta misura, al GNL importato attraverso metaniere da paesi lontani, e a maggior ragione all'esplorazione di risorse di gas non convenzionale: queste (tranne che in circostanze locali favorevoli) sembrano essere scelte possibili nel migliore dei casi solo dopo il 2050.

Ex Unione Sovietica

A parte la Russia, cinque altre Repubbliche ex sovietiche hanno cospicue riserve di gas e un potenziale considerevolmente maggiore in grado di incrementare tali riserve. Nel complesso, esse costituiscono la parte del mondo con le maggiori riserve di gas convenzionale. Come mostrato nella tab. 4, cap. 1.3, le restanti riserve accertate sono stimate a oltre 52 Gtep (quasi il 35% del totale mondiale), mentre le riserve supplementari probabili sono stimate tra i 96 e i 110 Gtep (circa il 33% del totale mondiale). Il consumo annuo collettivo di questi paesi è attualmente appena superiore a 0,5 Gtep, cosicché anche le restanti riserve accertate danno un rapporto riserve/produzione di oltre 85 anni. Se si prendono in considerazione le riserve possibili e probabili, che rappresentano circa il doppio di quelle accertate, si comprende chiaramente come Russia, Azerbaigian,

fig. 2. L'emergente sistema continentale di rifornimenti di gas in Europa (adattata e aggiornata da una carta del «Petroleum Economist», luglio 1995).

1 Mar di Norvegia
2 Mare del Nord settentrionale
3 Mare del Nord meridionale (britannico)
4 Mare del Nord meridionale (altro)
5 Mar d'Irlanda
6 Mare Celtico
7 Groningen e altri giacimenti onshore olandesi
8 Mar Baltico
9 Germania giacimenti onshore
10 Austria
11 Pianura Padana
12 Mare Adriatico
13 Sud Italia (Sicilia)
14 Francia sudoccidentale
15 Spagna settentrionale e giacimenti offshore
16 Europa dell'Est

GAS INDIGENO
livelli di produzione annuale negli anni Novanta ($10^9 \cdot m^3$)
75
50
25
10 o meno

principali linee di trasmissione in Europa
esistenti
in progetto o in costruzione

GAS IMPORTATO
esportazioni russe verso i paesi europei
esistenti
in progetto o in costruzione

esportazioni algerine verso terminali di GNL e verso Spagna e Italia
esistenti
esportazioni di GNL dall'Africa settentrionale verso i porti dell'Europa occidentale
terminali di esportazione di GNL
terminali di importazione di GNL

Kazakhstan, Turkmenistan, Ucraina e Uzbekistan saranno fortemente interessati a impegnarsi nel lungo periodo per raggiungere uno sfruttamento più intensivo ed estensivo del loro gas naturale, non solo al fine di assicurare la continuità della loro dipendenza dal gas, che rappresenta quasi il 50% delle loro economie energetiche, ma anche per essere in condizione di sfruttare altre opportunità di mercato passibili di sviluppo in Europa (Stern, 1995) e in prospettiva in Cina, in India e in altri paesi dell'Est e del Sudest asiatico (Wybrew-Bond e Stern, 2002; Stinemetz, 2003).

La rete esistente di gasdotti che collegano Russia ed Europa e i progetti e le proposte per la realizzazione di altri gasdotti (v. ancora fig. 2) riflettono già questa situazione (Bakhtiari, 2003), sicché lo sviluppo di un sistema del gas pienamente integrato con l'area di domanda europea è una prospettiva quasi certa per la metà del 21° secolo, con collegamenti diretti dalla Russia, e indiretti

attraverso la Russia o la Turchia da Azerbaigian, Turkmenistan e Kazakhstan (Roberts, 1998; *Focus* [...], 2002). La posizione geografica di questi ultimi paesi e dell'Uzbekistan, tuttavia, pone maggiori problemi rispetto a quella della Russia, in quanto comporta maggiori costi di trasporto, in parte dovuti alla distanza più grande rispetto ai mercati europei, in parte all'imposizione di dazi doganali da parte dei paesi interessati (Estrada *et al.*, 1995; Wybrew-Bond e Stern, 2002). Esistono già, in effetti, indicazioni del fatto che le Repubbliche ex sovietiche dell'Asia centrale potrebbero cercare collegamenti più convenienti con il Sudest asiatico o con l'Asia orientale. Nel Sudest asiatico, tuttavia, il loro potenziale di esportazione di gas si troverà a competere con l'offerta del Medio Oriente, mentre nell'Asia orientale dovranno competere con il grande potenziale russo di gas nella Siberia orientale e nell'isola di Sakhalin. Le potenzialità di esportazione di queste Repubbliche dell'Asia centrale, create dai Sovietici e oggi in certa misura artificiali, considerata una serie di svantaggi politici e geografici per il commercio estero, attualmente non sembra raggiungibile su larga scala prima del 2025 (*Focus* [...], 2002; Kalyuzhnova *et al.*, 2002; Holmes, 2003).

Nondimeno, nel lungo periodo i paesi ex sovietici ricchi di idrocarburi riusciranno ad affermarsi nei mercati del gas eurasiatici grazie al possesso di un'ampia quota delle risorse mondiali di gas convenzionale e non convenzionale (tabb. 4 e 5, cap. 1.3), cui va aggiunto lo sfruttamento potenziale dopo il 2025 di una piccola parte delle risorse di gas da idrati (un quarto di quelle mondiali) che si ritiene si trovino nei loro territori e nelle loro acque profonde (tab. 5, cap.1.3). Di fatto, la ricchezza di gas della Russia e di altre Repubbliche ex sovietiche costituisce quello che potrebbe essere definito l'elemento più significativo per il futuro dei carburanti fossili nell'economia mondiale a partire dal 2050 (Vyakhirev, 1998).

Il Medio Oriente

La ricchezza di riserve accertate di gas convenzionale di questa regione non è nemmeno lontanamente paragonabile a quella delle riserve accertate di petrolio convenzionale. Nondimeno, si tratta pur sempre di un'area immensamente ricca di gas, con riserve accertate di 65 Gtep, molto superiori a quelle dell'ex Unione Sovietica, che ammontano a 52 Gtep (tab. 4, cap. 1.3). Geograficamente, le riserve del Medio Oriente sono assai più concentrate, in quanto si trovano in un'area che è appena l'8% di quella ex sovietica. Questa differenza non è irrilevante per il potenziale di sviluppo, dati i costi di trasporto relativamente elevati. Tuttavia, in termini di produzione cumulativa di gas, la produzione dell'ex Unione Sovietica è stata oltre quattro volte superiore a quella del Medio Oriente, mentre per quanto riguarda il livello della produzione del 2005 il quantitativo di gas prodotto dai paesi ex sovietici è stato oltre due volte e mezzo quello del Medio Oriente. Analogamente, le riserve stimate probabili e potenziali dell'ex Unione Sovietica (96-110 Gtep) sono significativamente più cospicue di quelle del Medio Oriente, che ammontano a 29-50 Gtep (tab. 4, cap. 1.3). Lo stesso vale per le riserve non convenzionali (tab. 5, cap. 1.3), esclusi gli idrati di gas (159 Gtep nell'ex Unione Sovietica contro 99 Gtep nel Medio Oriente). Per gli idrati di gas, il potenziale dell'ex Unione Sovietica potrebbe superare venti volte quello del Medio Oriente. Se quest'ultimo ha una posizione di assoluto predominio per quanto riguarda le risorse petrolifere, il futuro del gas naturale in questa regione è significativamente ostacolato non solo dall'enorme potenziale dell'ex Unione Sovietica, ma anche dai contrasti politici tra il Medio Oriente e i paesi importatori di gas naturale dell'Europa e dell'Asia.

Nonostante queste differenze di ordine politico, economico e sociale tra il Medio Oriente e l'ex Unione Sovietica, le due regioni diventeranno più competitive rispetto al loro potenziale di esportazione. Il consumo di gas nel Medio Oriente nel 2005 era appena il 42% di quello dell'ex Unione Sovietica, ma questa differenza è destinata ad attenuarsi in certa misura nei prossimi decenni. Tuttavia è improbabile che scenda al di sotto del rapporto 2:1. Dunque il Medio Oriente potrebbe diventare un potenziale rivale dell'ex Unione Sovietica in generale, e in particolare della Russia, per quanto riguarda le esportazioni di gas verso regioni accessibili che hanno risorse inadeguate al loro futuro fabbisogno. Come abbiamo visto, l'Europa è una di tali regioni, ma importa già oltre 150 Gm^3 (0,13 Gtep) di gas russo all'anno. Inoltre, i mutamenti politici nell'ex Unione Sovietica negli anni Novanta hanno eliminato i precedenti ostacoli politici che impedivano all'Europa di aumentare le proprie importazioni di gas russo, sicché sono in via di attuazione importanti infrastrutture per migliorare notevolmente la rete di distribuzione (Bakhtiari, 2003). Lo stesso non si può ancora dire per il Medio Oriente. Le sue esportazioni di gas verso l'Europa nel 2005 sono rimaste vicine allo zero (ossia 6,6 Gm^3 di GNL e 4,3 Gm^3 di gas trasportato attraverso gasdotti in Turchia) e la costruzione di altri gasdotti è ancora allo stadio dello studio di fattibilità tecnico-economica (*Economic* [...], 2005). La possibilità di rifornimenti di gas su larga scala dal Medio Oriente all'Europa rimane una prospettiva realizzabile solo nel lungo periodo (Odell, 1995, 2002; *Iran* [...], 2002).

Nel frattempo, sembra assai probabile che uno sfruttamento più intensivo delle riserve di gas del Medio Oriente si orienti verso i mercati del Sudest asiatico, in particolare verso il subcontinente indiano, che ha riserve accertate e probabili di gas modeste in rapporto alla domanda potenziale. Nondimeno, vari fattori di ordine economico e politico sembrano destinati a ostacolare le relazioni tra il Medio Oriente e l'Asia nel breve e nel medio periodo. Nel lungo periodo, però, il rapporto di

complementarità tra le due aree (con ingenti riserve di gas e risorse da un lato, e mercati del gas potenzialmente vasti dall'altro) eserciterà una forza sufficiente a superare gli ostacoli, sebbene non cesserà la concorrenza con possibili flussi su larga scala di gas provenienti dalle ex Repubbliche sovietiche dell'Asia centrale (Roberts, 1998). Intanto, le esportazioni mediorientali di GNL aumenteranno rapidamente rispetto al livello di 44 Gm^3 annui del 2004 allorché saranno completati importanti impianti di liquefazione in Qatar, Arabia Saudita, Oman e Iran (Flower e King, 2002). Nel 2020 questi potranno fornire oltre 100 Gm^3, servendo principalmente i mercati dell'America Settentrionale e dell'Asia orientale, in cui il trasporto mediante gasdotti è ostacolato da ragioni geografiche.

L'ubicazione nelle zone costiere o vicino alle coste delle abbondanti riserve accertate e potenziali di gas del Medio Oriente conferisce a questa regione un vantaggio 'naturale' significativo per quanto riguarda gli impianti di produzione di GNL rispetto alla Russia e all'Asia centrale, le cui riserve sono concentrate in zone interne e remote, e hanno quindi costi di trasporto più elevati. Non è irragionevole prevedere che tra la metà e la fine del 21° secolo le esportazioni di GNL dal Medio Oriente arriveranno a toccare i 250 Gm^3 (Jensen, 2003).

Africa

Gli Stati del litorale mediterraneo, che possiedono quasi il 75% delle riserve accertate di gas dell'Africa e un 50% stimato delle riserve di gas convenzionale non sfruttate e non scoperte del continente (USGS, 2000), sono stati a lungo considerati parte della regione del gas eurasiatica (Estrada *et al.*, 1995; Odell, 1995). L'Algeria compete già con la Russia per le esportazioni in Europa, ed è certa un'ulteriore espansione del volume del gas esportato una volta che saranno completati altri gasdotti transmediterranei (Mabro e Wybrew-Bond, 1999). Il primo gasdotto che collega la Libia all'Italia è già operante e l'Egitto sarà connesso al sistema nei prossimi dieci anni. Se la disponibilità di risorse nel lungo periodo può senza dubbio sostenere un'espansione della produzione di notevoli dimensioni, potrebbero esservi ostacoli a un incremento delle esportazioni in Europa prima del 2020, in quanto la crescita della domanda cala in ragione del saturarsi dei mercati e della concorrenza di altri fornitori. Sembra pertanto probabile che vi siano dei limiti alle dimensioni finali degli sviluppi della produzione nei paesi nordafricani. Le esportazioni alternative di GNL negli Stati Uniti offriranno ulteriori sbocchi di mercato a lungo termine, ma in concorrenza con i fornitori dei paesi del bacino atlantico come Trinidad, Venezuela e Nigeria (Quinn, 2002; Jensen, 2003).

La Nigeria, con circa 5.000 Gm^3 (4,5 Gtep) di riserve di gas, domina il resto dell'Africa, le cui riserve accertate ammontano appena a 1.200 Gm^3. La ricchezza di gas della Nigeria era nota da 25 anni, ma le condizioni economiche e politiche del paese, nonché la sua posizione geografica che consente di esportare gas solo sotto forma di GNL hanno contribuito a mantenere un livello di sfruttamento piuttosto basso di queste cospicue riserve per quasi dieci anni. Un vasto progetto per l'esportazione di GNL, risalente a quasi 20 anni prima, fu finalmente terminato nel 1999. Altri progetti sono allo studio, e contribuiranno a far aumentare a più del triplo i volumi di GNL che potranno essere esportati nei mercati europei e nordamericani prima del 2015.

Nel frattempo, le considerevoli riserve di gas del paese, cui si aggiungono riserve minori in altri paesi dell'Africa occidentale, potrebbero costituire la base per la creazione di un sistema regionale di trasmissione del gas in quella parte del continente, ma la realizzazione di un sistema di questo tipo, ad alta intensità di capitale e politicamente difficile in un'area in cui la domanda di energia è scarsa, resta una opportunità di sviluppo realizzabile solo a medio termine. Nel lungo periodo, tale sistema regionale di gasdotti potrebbe costituire il punto di partenza per la realizzazione di un'estesa linea transahariana verso il Mediterraneo; tuttavia la cooperazione con l'Algeria per questo sviluppo potrebbe risultare difficile, in quanto il gas nigeriano entrerebbe in concorrenza con le esportazioni di gas nordafricano all'Europa. Una rete africana resta quindi una prospettiva realizzabile soprattutto in un futuro lontano.

Nonostante i limitati sforzi di esplorazione in altre aree dell'Africa, riserve di gas consistenti (in proporzione ai mercati energetici di dimensioni ridotte) sono state scoperte, ma sono state ancora poco sfruttate per le stesse ragioni indicate nel caso della Nigeria. Sebbene la sostenuta e crescente domanda energetica del Sudafrica offra un piccolo mercato per il gas del Mozambico, l'esistenza di ricche riserve di carbone a basso costo in Sudafrica costituisce un ostacolo per gli sviluppi dei mercati del gas, specialmente per quanto riguarda la produzione di energia elettrica.

Analogamente, le riserve di gas offshore della Namibia sino a oggi non hanno suscitato in Sudafrica un interesse sufficiente da renderne conveniente lo sfruttamento. Ancora una volta, l'esplorazione di tali riserve è una prospettiva lontana nel tempo, e in ogni caso sarà di scala modesta rispetto agli standard mondiali. Le crescenti riserve di gas dell'Angola (perlopiù sotto forma di gas associato allo sviluppo su larga scala di giacimenti petroliferi offshore) sembrano sfruttabili solo sotto forma di GNL da esportare negli Stati Uniti, in concorrenza pertanto con i rifornimenti provenienti da altri impianti di GLN ubicati in posizioni più favorevoli (*Gas* [...], 2003).

Geologicamente, la grande fossa tettonica dell'Africa orientale resta un enigma per quanto riguarda il potenziale di gas. Le limitate esplorazioni effettuate nell'area

hanno dimostrato l'esistenza di modeste riserve, ma non è escluso che un'intensificazione degli sforzi possa dar luogo a importati scoperte. Tuttavia, data la sua posizione geografica sfavorevole in termini di mercati regionali e di potenziale di esportazione, la regione continuerà a occupare una delle ultime posizioni nell'ordine di priorità internazionale della maggior parte delle società.

In sintesi, a parte i paesi che si affacciano sul Mediterraneo e la Nigeria, il continente africano sembra destinato a conservare un ruolo marginale nel mercato mondiale del gas per almeno i primi 25 anni del 21° secolo. Dopo, l'Africa potrebbe diventare l'ultimo dei continenti del mondo (fatta eccezione per l'Antartide) a garantire un accesso estensivo al gas naturale, e gli sforzi per arrivare a un uso intensivo di tale risorsa potrebbero costituire la base per un crescita economica e un miglioramento degli standard di vita.

Asia-Pacifico (esclusa ex Unione Sovietica)

Questa regione del mondo, importante in termini di popolazione e prospettive di crescita economica, non solo è relativamente povera di riserve sinora accertate di gas (solo l'8% del totale mondiale), ma si ritiene abbia anche un potenziale limitato di riserve addizionali di gas convenzionale (tab. 4, cap. 1.3). La posizione di fanalino di coda di questa regione nel consumo di gas (che rappresenta appena il 10,7% del consumo energetico globale: v. ancora tab. 2) sembra riflettere, inoltre, un problema più generale della mancanza storica di interesse per lo sfruttamento delle risorse di gas della regione. Anche negli anni Novanta, un periodo di rapido incremento del consumo energetico della regione, la quota rappresentata dal gas nel mercato energetico è aumentata solo dal 7 al 10% e non è andata oltre questo livello nei primi cinque anni del 21° secolo.

L'importanza assai modesta del gas naturale nella regione, tuttavia, non ha impedito nel recente passato alcuni importanti sviluppi nella scoperta e nello sfruttamento delle riserve (che attualmente presentano un rapporto riserve/produzione dell'ordine di oltre 41 anni). La produzione di gas è aumentata di almeno il 100% negli anni Novanta, un incremento dovuto largamente e peculiarmente alle tecnologie innovative di produzione e trasporto di GNL utilizzate per la natura di arcipelago della regione. Di fatto, nel 2005 due terzi del commercio internazionale di GNL erano destinati ai mercati dell'Asia-Pacifico e non meno del 68% era prodotto dai paesi fornitori all'interno della regione (Flower e King, 2002).

I costi elevati comportati dalla creazione di un sistema di gasdotti esteso e integrato in una regione in cui i mercati sono frammentati per le caratteristiche fisicogeografiche restano un ostacolo per la possibilità di distribuire il gas ai consumatori attraverso gasdotti e di conseguenza per una esplorazione più intensiva delle risorse accertate e potenziali delle regioni. Le organizzazioni regionali per lo sviluppo hanno proposto e discusso vari progetti per la costruzione di una rete internazionale di gasdotti nella regione ma a oggi ne è stata realizzata solo una piccola parte, dall'Indonesia alla Malaysia.

Pertanto, come nel caso del petrolio, una costante espansione del consumo di gas entro il 2020 dipenderà con tutta probabilità dalle importazioni da altri paesi, nella fattispecie dal Medio Oriente nel subcontinente indiano, dalle regioni russe dell'Estremo Oriente in Cina, Giappone e Corea, e dalle Repubbliche dell'Asia centrale (Turkmenistan e Kazakhstan) in India e in Cina (Paik, 1995, 2002; *World* [...], 2001; IEA, 2002a; Wybrew-Bond e Stern, 2002). Nei paesi minori del Sudest asiatico (che sono relativamente meglio dotati di gas e dipendono già in misura maggiore da questa fonte energetica) si arriverà gradualmente a uno sviluppo più intensivo delle risorse locali e alla costruzione di una rete internazionale di gasdotti nei paesi confinanti (dall'Indonesia a Singapore, dal Myanmar alla Thailandia, da Papua Nuova Guinea all'Australia e dal Bangladesh all'India), e di conseguenza le loro economie basate sul gas cresceranno più velocemente delle loro economie energetiche in generale. Intanto, sia la Cina sia l'India – i paesi e le economie di gran lunga più grandi della regione (eccetto il Giappone) – hanno incrementato e accelerato gli sforzi di esplorazione del gas, con risultati potenzialmente rilevanti per un significativo aumento della produzione e del consumo locale di questa risorsa nella seconda decade del 21° secolo (*Can India* [...], 2003; Chandra, 2003; Chow, 2003).

I maggiori produttori di GNL, ossia Australia, Brunei, Indonesia e Malaysia, continueranno inoltre a incrementare le loro esportazioni di GNL verso il Giappone, la Corea del Sud, Taiwan e, cosa ancora più significativa a tempo debito, verso la Cina. Ciò sarà in parte un riflesso del tentativo di questi paesi importatori di energia di limitare la propria dipendenza dal petrolio mediorientale. Paradossalmente, tuttavia, il petrolio del Medio Oriente sarà sostituito da GNL anch'esso mediorientale, proveniente in particolare da Qatar, Oman ed Emirati Arabi Uniti (Quinn, 2002; Wybrew-Bond e Stern, 2002).

Resta irrisolta una controversia geopolitica di vitale importanza nella regione dell'Asia del Pacifico, che riguarda sia il gas naturale sia il petrolio (v. sopra), ossia la questione della sovranità sul Mar Cinese Meridionale in generale, e in particolare la controversia sul possesso delle Isole Spratly, un piccolo gruppo di isolette in una vasta area di acque relativamente basse che si ritiene abbia un elevato potenziale idrocarburico (fig. 1). La rivendicazione da parte della Cina di diritti esclusivi di sfruttamento minerario della maggior parte del Mar Cinese Meridionale coinvolge cinque paesi del Sudest asiatico e ha di fatto ostacolato un'efficace esplorazione

petrolifera dell'area, che si ritiene abbia riserve consistenti di gas che potrebbe essere prodotto e trasmesso mediante gasdotti convenzionali di lunghezza relativamente ridotta ai centri di consumo della regione (Paik e Kim, 1995). Le prospettive a medio e a lungo termine per lo sviluppo delle risorse di gas naturale dei paesi in questione dipendono in larga misura dalla soluzione di questo problema politico.

Significativi nuovi sviluppi per l'espansione del gas

In primo luogo, l'uso di impianti a ciclo combinato alimentati a gas naturale per la generazione di energia ha determinato un notevole aumento della domanda di gas negli Stati Uniti e in Europa, in quanto l'alta efficienza di conversione degli impianti a ciclo combinato consente al gas, risorsa costosa, di competere efficacemente con il carbone, risorsa meno costosa. Questo nuovo sviluppo tecnologico è altresì utile alle politiche energetiche mirate a ridurre le emissioni di CO_2 (Haites e Rose, 1996; Freund, 2002). Alla tecnologia degli impianti di massificazione a ciclo combinato, che offre allettanti vantaggi economici e ambientali, si dovrà il più rapido sfruttamento delle riserve conosciute di gas, nonché un incremento nel tasso di esplorazione di nuove riserve in un numero crescente di paesi di tutto il mondo. Questa tendenza si affermerà con continuità per tutta la prima metà del 21° secolo.

In secondo luogo, è in fase di realizzazione un altro sviluppo tecnologico potenzialmente altrettanto significativo che consentirà al gas di competere con i prodotti petroliferi nei restanti più importanti mercati di quest'ultima risorsa, ossia la conversione del gas naturale in combustibili liquidi (GTL, Gas-To-Liquid: Shook, 1997; Thackeray, 2001). Vi è un vasto potenziale di mercato per il gas ottenuto mediante questo processo tecnologico, in quanto i combustibili da trasporto rappresentano oggi una quota superiore al 50% del consumo petrolifero (circa l'equivalente di due terzi del mercato mondiale attuale del gas naturale). La tecnologia GTL potrebbe quindi modificare in modo radicale l'economia dello sfruttamento del gas in giacimenti remoti, finora ostacolato dagli alti costi dovuti al trasporto di tale gas verso i mercati.

Gli impianti di conversione del petrolio in gas localizzati nelle aree dove si trova la risorsa (anche giacimenti offshore mediante impianti di conversione galleggianti) supereranno questo problema. Inoltre, i prodotti liquidi della conversione GTL producono combustibili più puliti, con emissioni inferiori sia di gas particolato sia di gas serra. L'impatto a medio-lungo termine del GTL sul consumo di gas (e quindi sulla futura espansione geografica e sull'intensità dello sfruttamento delle riserve mondiali di questo carburante, esteso alla fine anche alle riserve di gas non convenzionali) sarà dunque un importante fattore che contribuirà a garantire il tasso globale di crescita dei rifornimenti di gas (v. cap. 1.3), confermando la praticità del processo a lungo termine di sostituzione del petrolio con gas.

In terzo luogo, il gas potrà avere un ruolo potenzialmente altrettanto significativo (per quanto in tempi più lunghi) nel settore dei trasporti. In questo sviluppo possiamo individuare due fasi. Nel breve termine ci sarà una maggiore espansione del gas naturale compresso (CNG, Compressed Natural Gas) quale combustibile alternativo per gli autoveicoli (come sostituto diretto dei prodotti petroliferi). Il CNG è già utilizzato in misura non trascurabile per alimentare particolari tipi di veicoli, in particolare autobus e furgoni da trasporto che effettuano tragitti limitati rimessa/magazzino, per evitare la necessità di effettuare rifornimenti frequenti, uno degli svantaggi del CNG. Gli sviluppi tecnologici per superare questo problema (e l'eventuale produzione su larga scala di motori a gas) nel tempo aumenteranno significativamente la percentuale dei veicoli alimentati a gas naturale.

Nel lungo periodo, la crescente preoccupazione per l'inquinamento atmosferico e le elevate immissioni di gas serra dovute ai veicoli a motore con tutta probabilità stimoleranno la domanda di mezzi di trasporto alimentati a idrogeno. Ciò determinerà la necessità di produrre idrogeno riducendo al massimo i costi e l'unica via economica per raggiungere questo scopo è quella di produrlo in impianti statici su larga scala alimentati a gas naturale e dotati di dispositivi di raccolta e immagazzinamento del CO_2, che non viene quindi reimmesso nell'atmosfera (Griffiths, 2001; Hoffmann, 2001; Rifkin, 2002). Ciò contribuirà in misura notevole a incrementare la domanda globale di gas naturale, in un'era in cui la produzione di gas non convenzionale si va affermando (figg. 4 e 5, cap.1.3) come la componente più importante nella curva di lungo periodo dell'offerta. L'aumento della produzione di gas sino a un tasso annuo superiore a 11 Gtep nel 2090 (oltre il 50% più alto del tasso massimo previsto per la produzione di petrolio) si baserà quindi in parte sull'esigenza di convertire gas in idrogeno, offrendo con ciò la possibilità di creare un'economia energetica globale più rispettosa dell'ambiente.

9.2.3 Petrolio e gas come risorse rinnovabili

Limiti energetici del carbone biogenetico

Come già mostrato nel cap. 1.3, le risorse rinnovabili non integreranno se non in misura modesta i crescenti contributi di gas e di petrolio, sicché sino alla metà del 21° secolo manterranno un tasso di crescita annuo del 2% nella domanda di energia. Dopo questa data, si verificherà un lento decremento del tasso di crescita della domanda energetica, che negli anni Novanta del Duemila scenderà all'1,2 % annuo. Di conseguenza, anche

allora l'offerta di risorse rinnovabili avrà necessità di aumentare solo in misura ridotta per gran parte del resto del secolo. Di fatto, un qualunque incremento significativo della domanda di energia rinnovabile anche negli ultimi decenni del Duemila si verificherà solo se questa sarà in grado di competere con i combustibili fossili.

Per quanto riguarda il petrolio e il gas, le stime delle risorse convenzionali e non convenzionali indicano che la loro produzione congiunta continuerà a crescere, e che esse resteranno competitive rispetto a risorse alternative. Petrolio e gas potrebbero anche diventare meno inquinanti a seguito dello sviluppo già in atto di tecnologie 'pulite' di produzione e di consumo (Williams, 1998). Questa sarà la situazione sino agli anni Sessanta del 21° secolo; dopo di allora può essere ipotizzato un possibile arresto dovuto alle limitazioni delle risorse. Nonostante derivi da una valutazione eccessivamente pessimistica delle riserve recuperabili di petrolio e gas, l'ipotesi che queste risorse potrebbero scarseggiare mette nondimeno in luce un elemento di fragilità a lungo termine, posto che il soddisfacimento della domanda di energia continuerà a dipendere dallo sfruttamento di quantitativi finiti di petrolio e di gas. Si noti, tuttavia, che nel corso dei quasi sessanta anni che dovranno intercorrere prima del verificarsi di un'eventuale insufficienza dell'offerta potrebbero intervenire cruciali mutamenti nella valutazione dei limiti delle riserve di gas e petrolio, a livello sia mondiale sia regionale.

La teoria abiogenetica dell'origine degli idrocarburi

Qualsiasi dubbio sulla disponibilità futura di petrolio e gas naturale suggerisce l'opportunità di non escludere un riesame della validità (peraltro dubbia) dell'ipotesi, risalente al 18° secolo, secondo cui petrolio e gas sarebbero originati esclusivamente da materia organica nell'ambiente chimico e termodinamico della crosta terrestre (Abbas, 1996). Appare ragionevole proporre un riesame di tale ipotesi in quanto esiste una moderna teoria alternativa russo-ucraina relativa alle origini del petrolio e del gas, la quale peraltro è stata accolta con scetticismo (se non con aperto scherno) in Occidente (Kenney, 1996). Lo dimostra l'evidente scarsa disponibilità a pubblicare critiche motivate di tale teoria alternativa. Per es., in *The coming oil crisis* il geologo del petrolio Colin J. Campbell afferma: «pochi prenderanno sul serio l'ipotesi di una origine inorganica del petrolio» (Campbell, 1997). Tuttavia, lo studioso dimostra in seguito un'evidente scarsa familiarità con l'argomento, citando solo un testo. Inoltre, Campbell definisce tale testo come «lo studio originale» relativo a questa teoria, sebbene si tratti di un lavoro pubblicato solo nel 1994 concernente una specifica applicazione della teoria inorganica, formulata già cinquant'anni prima. Questo lavoro sostiene che i recenti successi nella trivellazione e nella coltivazione di giacimenti di gas e di petrolio nelle rocce precambriane dell'Ucraina hanno dimostrato la validità dell'origine inorganica del petrolio (Krayuskin *et al.*, 1994).

Dieci anni prima, peraltro, un testo standard intitolato *Petroleum geology* dedicava alcune pagine alla teoria dell'origine inorganica del petrolio e del gas, arrivando alla conclusione che «lo stock attuale di idrocarburi petroliferi costituisce un'aggiunta biogenetica a una dotazione sostanzialmente primordiale» (North, 1985).

A seguito di recenti applicazioni della teoria inorganica dell'origine del petrolio, è tuttavia emersa l'ipotesi che i giacimenti del Medio Oriente possano produrre petrolio 'per sempre' (Mahfoud e Beck, 1995) e si è giunti a ipotizzare che nel Golfo del Messico esistano pozzi che si rinnovano. Gli idrocarburi, di conseguenza, sarebbero da considerare «una risorsa rinnovabile, e non una risorsa finita» (Gurney, 1997). Sono stati inoltre scoperti 12 giacimenti ai lati del bacino di Dneper-Donec in Ucraina, con riserve recuperabili di petrolio di 1,6 miliardi di barili e oltre 100 Gm^3 di riserve di gas, per la maggior parte «prodotti dal basamento cristallino pre-cambriano» (Krayushin *et al.*, 1994). Nella ricca letteratura sul petrolio e sul gas di origine abiogenetica sono menzionati altri giacimenti in Algeria, Cina, India, Libia, Mare del Nord, Stati Uniti (Kansas, Texas e Wyoming), Venezuela, Vietnam, Canada occidentale e, naturalmente, in copiosa misura in Russia (ossia nel Caucaso settentrionale, nella Repubblica di Komi, in Siberia e nella regione Volga-Urali). Più in generale, già trent'anni fa era stata avanzata la tesi che «tutti i giganteschi giacimenti petroliferi trovano una spiegazione più logica nella teoria inorganica in quanto un semplice calcolo del potenziale contenuto idrocarburico nei sedimenti indica che le materie organiche sono troppo poche per fornire tali quantitativi di petrolio. L'esistenza stessa di giganteschi giacimenti di petrolio confuta tutte le argomentazioni in favore della teoria organica» (Porfir'ev, 1974).

Considerando la vastità e la complessità delle prove scientifiche pro e contro la teoria abiotica, è difficile per quanti non abbiano una conoscenza scientifica della materia esprimere un giudizio sulla sua validità o infondatezza. Tuttavia, non sembra si tratti di una teoria intrinsecamente meno valida di quella dell'origine organica del gas e del petrolio per spiegare la presenza di idrocarburi nella crosta terrestre. La sua importanza per una stima delle risorse idrocarburiche disponibili nel 21° secolo è evidente. Anziché partire dal presupposto che vi sia una quantità di riserve già accumulate in un numero ignoto, ma finito, di cosiddette 'trappole di petrolio', petrolio e gas possono essere considerati riserve rinnovabili, in grado di rispondere a qualsiasi evoluzione della domanda per un periodo di tempo illimitato. Si tratta di una questione di importanza cruciale per le prospettive di lunghissimo periodo del petrolio e del gas.

La teoria abiotica solleva questioni molto diverse dalla controversia in merito alle prospettive future per lo

sfruttamento di petrolio non convenzionale discusse in precedenza. Queste risorse provenienti da habitat alternativi sono state presentate come importanti integrazioni degli idrocarburi convenzionali disponibili, ma si tratta di integrazioni che per diventare accessibili all'uso richiedono costi molto elevati. Vi è quindi un limite economico alla produzione di gas e di petrolio non convenzionali. Le prospettive del gas e del petrolio sono molto diverse a seconda che queste risorse siano considerate materie di natura organica, oppure manifestazioni abiotiche. Se è vero che i giacimenti si ricostituiscono perché il petrolio e il gas da essi estratti hanno origini abiotiche e abissali (basate su reazioni chimiche in specifiche condizioni termodinamiche che avvengono in profondità nel mantello terrestre), i costi di estrazione non dovrebbero aumentare, in quanto la produzione può continuare in modo più o meno costante per un periodo di tempo indefinito. Inoltre, le stime delle riserve di gas e di petrolio, dei rapporti riserve/produzione e dei tassi annuali di scoperta nonché delle riserve potenziali non hanno affatto l'importanza decisiva che è stata loro giustamente attribuita per valutare le prospettive future partendo dal presupposto di una origine organica di gas e petrolio. In sostanza, i presupposti in base ai quali è stato sino a ora affrontato il problema della disponibilità futura di gas e petrolio potrebbero non essere più validi.

Se il petrolio e il gas fossero realmente risorse rinnovabili in virtù della loro origine inorganica (così come l'energia geotermica negli ultimi trent'anni ha finito per essere considerata una risorsa rinnovabile anziché finita), ciò aprirebbe prospettive molto diverse alternative al carbone non solo sul piano scientifico e tecnologico, ma anche sotto il profilo economico e geopolitico per quanto riguarda la capacità di tali risorse di soddisfare il fabbisogno energetico globale del 21° secolo. Dunque, la teoria alternativa sull'origine degli idrocarburi sembra troppo importante per essere ignorata dagli studi sulle prospettive di lungo periodo dei rifornimenti energetici.

La teoria sino a oggi ignorata: qualcosa sta per cambiare?

Come suggerisce Kenney (1996), il totale disinteresse dei geologi e di altri scienziati del mondo occidentale nei confronti delle acquisizioni scientifiche nell'ex Unione Sovietica che hanno dato luogo alla teoria abiogenetica della formazione di petrolio e di gas va messo in relazione con il clima della guerra fredda, che ha impedito un reale contatto scientifico tra i paesi dell'Est e l'Occidente. Durante gli oltre quarant'anni della guerra fredda, solo un importante articolo sull'argomento scritto da Vladimir B. Porfir'ev, uno dei più influenti esponenti della teoria abiotica, fu pubblicato in una rivista occidentale dedicata alla geologia del petrolio (Porfir'ev, 1974). Ma anche in questo caso, la pubblicazione era accompagnata da una pletora quasi abnorme di avvertenze cautelative da parte degli editori, che declinavano con forza ogni responsabilità sulle opinioni altamente controverse espresse in tale articolo. Sulla rivista vi furono limitate discussioni sull'argomento.

La teoria fu dunque, a quanto sembra, totalmente ignorata dal mondo occidentale nella valutazione delle prospettive future dei giacimenti di petrolio e di gas. Anche nell'ambito dell'International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA), un'istituzione di cooperazione scientifica tra Est-Ovest creata specificamente nel 1972 a Vienna, su iniziativa del Presidente Kennedy e del Primo Ministro Kruscev, un importante progetto sulle prospettive energetiche internazionali intrapreso alla metà degli anni Settanta ignorò un contributo del professor Mikhail A. Styrikovich dell'Università di Mosca in cui si sosteneva che «una stima prudente delle ultime risorse petrolifere mondiali indica una disponibilità di 11.000 miliardi di barili» (Styrikovich, 1977). Lo studio della IIASA invece concludeva pessimisticamente che vi era un serio limite alla futura disponibilità di petrolio (Häfele *et al.*, 1978). I grandi quantitativi previsti da Styrikovich, naturalmente, non si accordavano con le stime occidentali basate sull'ipotesi di un'origine organica del petrolio.

La riglobalizzazione della scienza tuttora in atto nell'era postsovietica, tuttavia, offre la possibilità di un riesame approfondito delle due teorie sull'origine del petrolio e del gas, in cui sono particolarmente significative le opinioni dei petrolieri occidentali cui si aprono opportunità di esplorazione e sfruttamento nell'ex Unione Sovietica. Potrebbe emergere una nuova sintesi delle due teorie, come ha di fatto suggerito Thomas Gold, che ipotizza (Gold, 1999) un immenso habitat microbiologico sotterraneo, a una profondità di 8 km o più, attraverso il quale il petrolio e il gas di origine abiogenetica migrano da fonti profonde verso le riserve vicine alla superficie, e così facendo producono marker biologici del tipo di quelli trovati negli idrocarburi, ritenuti sinora un residuo dei detriti biologici originari da cui hanno avuto origine il petrolio e il gas.

All'inizio del 21° secolo, la scienza del petrolio ha ancora una questione vitale da risolvere. Le previsioni a lungo termine sul futuro del petrolio e del gas, ossia che restano 'solo' 55 anni per arrivare al massimo della produzione petrolifera nel 2060, e 85 anni per arrivare al picco della produzione di gas naturale, potrebbero essere radicalmente mutate dalla conclusione di questo studio. Ciò vale in misura ancora maggiore per le tesi più pessimistiche, che prospettano un modo in cui le riserve di petrolio si vanno esaurendo e un'industria a monte degli idrocarburi nel migliore dei casi 'matura', nel peggiore 'in declino'. Se il petrolio e il gas fossero risorse rinnovabili, perderebbero validità tutte le teorie che considerano il futuro dell'industria gravemente compromesso.

Bibliografia citata

Aalund L.R. (1998) *Technology and money unlocking vast Orinoco reserves*, «Oil & Gas Journal», 96, 49-50.

Abbas S. (1996) *The non-organic theory of the genesis of petroleum*, «Current Science», 71, 677-684.

Bakhtiari A.M. (2003) *Russia's gas production, exports future hinges on dramatic changes needed at Gazprom*, «Oil & Gas Journal», 101.

BP statistical review of world energy, London 2005.

BP statistical review of world energy, London 2006.

Campbell C.J. (1997) *The coming oil crisis*, Brentwood, Multi-Science.

Canadian Gas Potential Committee (2001) *Natural gas potential in Canada 2001: a report*, Calgary, Canadian Gas Potential Committee.

Can India show enough market potential to lure new gas supplies? (2003), «Gas Matters», August, 3-10.

Chandra J. (2003) *Sizeable finds begins to emerge from India's licensing efforts*, «Oil & Gas Journal», 101, 41-4.

Chow L. (editor) (2003) *Themes in current Asian energy*, «Energy Policy», 31, 1047-1049.

Considine J.I., Kerr W.A. (2002) *The Russian oil economy*, Cheltenham, Elgar.

Dmitrievsky A.N. (2002) *Environmental problems in developing oil and gas reserves of Russian Arctic areas*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.II, 551-560.

Douaud A. (2002) *Oil gas, hydrogen and electricity: energies of the future for transport*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.I, 303-318.

Economic study examines Middle East gas line to Europe (2005), «Oil and Gas Journal», 103, 55-58.

EEA (European Environment Agency) (2002) *Energy and environment in the European Community*, Bruxelles.

El-Hinnawi E.E. (1981) *The environmental impacts of production and use of energy*, Dublin, Tycooly.

Estrada J. *et al.* (1995) *The development of European gas markets: environmental, economic and political perspectives*, Chichester, John Wiley.

European Commission (2003) *Towards a hydrogen based economy*, Bruxelles.

Faithful T.W. (2002) *Principles to practice; striving for sustainable development in an energy project*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.V, 77-84.

Flower A., King R. (2002) *LNG today. The promise and the pitfalls*, Oxford, Energy Publishing Network.

Focus on Turkmenistan. Turkmenistan's future in gas and oil hinges on certain for export options (2002), «Oil & Gas Journal», 100.

Freund P. (2002) *Technology for avoiding CO_2 emissions*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.V, 11-21.

Future energy supply (2003), «Oil & Gas Journal», 101.

Gas in the US (2003), «Oil & Gas Journal», 101, 19.

Gold T. (1999) *The deep hot biosphere*, New York, Copernicus Springer.

Griffiths J. (2001) *Fuel cells. The way ahead*, *World Petroleum Congress Report,* London, ISC.

Groenveld M.J. *et al.* (2002) *Will the carbon age terminate before the depletion of resources?*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.I, 133-147.

Gurney J. (1997) *Migration or replenishment in the Gulf*, «Petroleum Review», May, 200-203.

Häfele W. *et al* (1978) *IIASA project on energy systems*, Laxenburg, IIASA.

Haites E.F., Rose A. (1996) *Energy and greenhouse gas mitigation. The IPCC report and beyond*, «Energy Policy», 24, 857-1016.

Hoffmann P. (2001) *Tomorrow's energy; hydrogen, fuel cells and the prospect for a cleaner planet*, Cambridge (MA), Cambridge University Press.

Holmes C. (2003) *Uncertainties for FSU projects threaten export potential*, «Oil & Gas Journal», 101.

IEA (International Energy Agency) (2002a) *Developing China's natural gas market.The energy policy challenges*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2002b) *Flexibility in natural gas supply and demand*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2003a) *World energy, technology and climate policy outlook to 2030*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

IEA (International Energy Agency) (2003b) *World energy investment outlook. 2003 insights*, Luxembourg, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Iran rekindles European gas export ambitions (2002), «Gas Matters», February, 11-15.

Jean-Baptiste P., Ducroux R. (2003) *Energy policy and climate change*, «Energy Policy», 31, 155-166.

Jensen J.T. (2003) *The LNG revolution*, «The Energy Journal», 24, 1-45.

Kalyuzhnova Y. *et al.* (edited by) (2002) *Energy in the Caspian region. Present and future*, Basingstoke, Palgrave.

Kennedy C. (2003) *The expansion of Russia Siberian export capacity*, «Oxford Energy Forum», August, 11-12.

Kenney J.F. (1996) *Impending shortage of petroleum re-evaluated*, «Energy World», 240, 16-19.

Krayuskin V.A. *et al.* (1994) *Recent applications of the modern theory of abiogenic hydrocarbons origins*, in: *Proceedings of the 7th International symposium on the continental crust*, Sante Fé (CA), 21-4.

Krylov N.A. *et al.* (1998) *Exploration concepts for the next century*, in: *Proceedings of the 15th World Petroleum Congress*, Beijing, 12-16 October 1997.

Kurtz D. (1997) *Natural gas in Latin America. Development and privatisation*, London, Finacial Times Energy.

Lerche I. (2000) *Estimates of worldwide gas hydrates resources*, «Energy Exploration and Exploitation», 18, 329-337.

Mabro R., Wybrew-Bond I. (edited by) (1999) *Gas to Europe. The strategies of the major suppliers*, Oxford, Oxford University Press.

Mahfoud R.F., Beck J.N. (1995) *Why the Middle East fields may produce oil forever*, «Offshore», April, 56-62.

Meyer R.F. (1998) *World heavy crude resources*, in: *Proceedings of the 15th World Petroleum Congress*, Beijing, 12-16 October 1997.

New hydrocarbons provinces of the 21st century (2002), in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.II, Forum 2, 87-176.

North F.K. (1985) *Petroleum geology*, Boston (MA), Allen and Unwin.

Norwegian Ministry of Petroleum and Energy (2002) *Report on the Norwegian Continental Shelf*, Oslo.

NRC (US National Research Council)-Committee on oil in the sea: inputs, fates and effects (2003) *Oil in the sea III: inputs, fates and effects*, Washington (D.C.), The National Academy Press.

Odell P.R. (1969) *Natural gas in Western Europe*, Haarlem, de Erven F. Bohn.

Odell P.R. (1981) *Prospects for and problems of the development of oil and gas in developing countries*, «Natural Resources Forum», 5, 317-326.

Odell P.R. (1984) *The oil and gas resources of the Third World*, New York, United Nations Development Division.

Odell P.R. (1988) *The West European gas market. The current position and alternative prospects*, «Energy Policy», 16, 480-493.

Odell P.R. (1992) *Global and regional energy supplies. Recent fictions and fallacies revisited*, «Energy Policy», 20, 284-296.

Odell P.R. (1995) *The cost of longer-run gas supply to Europe*, «Energy Studies Review», 7, 94-108.

Odell P.R. (1997) *The global oil industry: the location of oil production. Middle East domination or regionalisation?*, «Regional Studies», 31, 309-320.

Odell P.R. (2002) *Oil and gas. Crises and controversies, 1961-2000*, Brentwood, Multi-Science, 2v.; v.II.

Paik K.-W. (1995) *Gas and oil in North East Asia. Policies projects and prospects*, London, R.I.I.A.

Paik K.-W. (2002) *Natural gas expansion in China*, «Geopolitics of Energy», 24, 5.

Paik K.-W., Kim D.-K. (1995) *The Spratly islands' dispute with China*, «Geopolitics of Energy», 17, 5-10.

Porfir'ev V.B. (1974) *Inorganic origin of petroleum*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 58, 3-33.

Quinn A.C. (2002) *Long-term LNG contracts to opportunity markets*, in: *Proceedings of the 17th World Petroleum Congress*, Rio de Janeiro, 1-5 September, v.IV, 185-192.

Rifkin J. (2002) *The hydrogen economy. The creation of the world-wide energy web and the redistribution of power on earth*, London, Penguin.

Roberts J. (1998) *Gas from the Caspian*, «Geopolitics of Energy», 20, 1-3.

Rosa R. (2003) *Climate change and oil depletion*, «Energy Exploration and Exploitation», 21, 11-28.

Rose C. (1997) *Putting the lid on fossil fuels. Why the Atlantic should be a frontier against oil exploration*, London, Greenpeace.

Salvador A. (2005) *Energy: a historical perspective and 21st century forecast*, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists.

Sasanov S. (2002) *The deep-water challenge*, *World Petroleum Congress Report*, London, ISC, 120-7.

Shook B. (1997) *Gas to liquids emerges from the fringe and takes center stage*, «World Gas Intelligence», 19 December, 7-10.

Stern J.P. (1995) *The Russian natural gas bubble: consequences for European gas markets*, London, Royal Institute of International Affairs.

Stinemetz D. (2003) *Russian oil sector rebound under full swing*, «Oil and Gas Journal», 101, 20-30.

Styrikovich M.A. (1977) *The long-range energy perspective*, «Natural Resources Forum», 1, 252-263.

Thackeray F. (2001) *The promise of gas-to-liquids technology*, 17th World Petroleum Congress Report, London, ISC, 176-183.

USGS (United States Geological Survey) (2000) *World petroleum assessment*, Reston (VA), US Department of the Interior- USGS.

Vuuren D. van *et al*. (2003) *Energy and emission scenarios for China in the 21st century*, «Energy Policy», 31, 369-88.

Vyakhirev R.I. (1998) *Natural gas in Russia: potential gas for the 21st century,* in: *Proceedings of the 15th World Petroleum Congress*, Beijing, 12-16 October 1997.

WBCSD (World Business Council for Sustainable Development) (1998) *A commitment to sustainable development: World Business Council for Sustainable Development launch of 'Exploring sustainable development' scenorios, London, March 13 1998*, London, Shell.

Williams B. (2003) *Heavy hydrocarbons to play key role in future energy supply*, «Oil and Gas Journal», 101, 20-27.

Williams R.H. (1998) *A technological strategy for making fossil fuels environment and climate friendly*, «World Energy Council Journal», September, 59-67.

World gas majors involvement in cross-China pipeline project (2001), «Gas Matters», August.

Wybrew-Bond I., Stern J. (2002) *Natural gas in Asia. The challenges of the growth in China, India, Japan and Korea*, Oxford, Oxford University Press.

Yang Jingmin *et al.* (1998) *Analysis of the world oil supply and demand and the development trend of the Chinese petroleum industry*, in: *Proceedings of the 15th World Petroleum Congress*, Beijing, 12-16 October 1997.

Peter R. Odell

Erasmus University
Rotterdam, Paesi Bassi

DIRITTO DEGLI IDROCARBURI

10.1

La sovranità degli Stati sulle risorse naturali

10.1.1 La fine della Seconda Guerra Mondiale e la tendenza degli Stati a estendere la propria sovranità

Dopo la fine della Seconda Guerra Mondiale la sovranità degli Stati sulle rispettive risorse naturali ha manifestato una decisa tendenza a estendersi in una prospettiva sia orizzontale sia verticale. Sul piano orizzontale del rapporto tra Stati, si sono affermate regole di diritto internazionale generale che hanno accresciuto la sovranità degli Stati costieri sulla propria terraferma e sul proprio mare territoriale, sancendo la giurisdizione esclusiva degli stessi allo sfruttamento delle risorse della propria piattaforma continentale e il diritto a sfruttare in via esclusiva quelle collocate entro 200 miglia dalle loro coste. Sul piano verticale, interno ai singoli Stati, si sono precisati i poteri di cui questi godono nei propri ambiti territoriali, piattaforme continentali e zone economiche esclusive comprese, come una sovranità permanente sulle proprie risorse naturali.

La rilevanza di questi fenomeni non ha peraltro mancato di essere bilanciata da limiti finalizzati a impedire eccessi di *creeping national jurisdiction*, suscettibili di dare luogo a conflitti in grado di costituire una minaccia per la pace. È stato così che si è affermato un limite alle rivendicazioni degli Stati costieri sui fondi marini, sulla base del principio secondo cui i poteri esclusivi di tali Stati sulle proprie piattaforme continentali e sulle loro zone economiche esclusive non possono estendersi al di là di una certa distanza dalle coste (le già richiamate 200 miglia). Relativamente alle risorse dei fondi marini, oltre tale limite gli Stati costieri devono contemplare l'applicazione di un regime improntato all'idea di «patrimonio comune dell'umanità» (*common heritage of mankind*), espressa nella Risoluzione 17 dicembre 1970, n. 2749-XXV dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite, denominata Dichiarazione dei principii disciplinanti il fondo del mare e degli oceani ed il loro sottosuolo, al di là dei limiti della giurisdizione nazionale (Mengozzi, 1971).[1] Sotto altro profilo si sono affermati obblighi di protezione dell'ambiente marino e di promozione del commercio internazionale che hanno implicato forme diverse di cooperazione internazionale, nonché meccanismi anche complessi finalizzati a facilitare e a garantire il rispetto di tali obblighi.

Tali tendenze hanno inciso sul regime applicabile agli idrocarburi, riflettendosi *a*) sull'estensione a spazi marittimi ulteriori rispetto al mare territoriale dei poteri esclusivi di ricerca e sfruttamento degli Stati; *b*) sulla disciplina delle concessioni relativa a tali spazi; *c*) sulle conseguenze degli incidenti capaci di scaturire dalla loro estrazione e dal loro trasporto; *d*) sul modo in cui ciascuno Stato deve, con riferimento alla loro gestione, rapportarsi agli altri.

10.1.2 I poteri degli Stati costieri

I poteri esclusivi degli Stati di ricerca e sfruttamento delle risorse marine e i criteri relativi alla loro delimitazione

L'estensione dei poteri degli Stati costieri all'utilizzazione delle risorse della propria piattaforma continentale e l'affermarsi di un diritto degli stessi a istituire una zona economica esclusiva, comportando anche la rivendicazione di una sovranità permanente sugli idrocarburi in essa reperibili, hanno posto problemi di delimitazione di tali spazi e di determinazione del rapporto tra i diritti degli Stati costieri e le libertà marittime di tutti gli altri.

Con riferimento al primo dei due problemi vale la pena di ricordare specificamente la sentenza della Corte Internazionale di Giustizia del 20 febbraio 1969, relativa

[1] Sugli sviluppi del diritto internazionale generale che ne sono seguiti, v. Mengozzi, 1977 e 1980-1981.

alla controversia sulla delimitazione della piattaforma continentale del Mare del Nord insorta tra la Repubblica Federale Tedesca, da un lato, e i Paesi Bassi e la Danimarca, dall'altro (*North Sea Continental Shelf, Judgment*, 1969). In questa sentenza la Corte ha ritenuto non applicabile il criterio dell'equidistanza che la Convenzione di Ginevra del 1958 prevedeva operasse sia nel caso di delimitazione frontale sia in quello di delimitazione laterale. Essa ha rilevato che con riferimento a Stati contigui – i tre Stati parte della controversia si trovano in una situazione di contiguità – l'applicazione di tale criterio può portare all'accrescimento della porzione di piattaforma continentale di Stati le cui coste siano disposte secondo una forma convessa (come è il caso di Danimarca e Paesi Bassi), in quanto la linea di confine tende ad aprirsi verso il largo, mentre, viceversa, porta a una riduzione della piattaforma degli Stati le cui coste formino una concavità (come è il caso della Germania). Ne è conseguito che la Convenzione di Montego Bay del 10 dicembre 1982 (Byrne e Boyle, 1995) ha abbandonato il criterio dell'equidistanza prevedendo all'art. 83 il rinvio all'accordo tra gli Stati interessati e al principio di equità, peraltro in linea con numerose altre decisioni della stessa Corte Internazionale di Giustizia e di tribunali arbitrali.

I poteri dello Stato costiero sulla zona economica esclusiva e la libertà esercitabile in tale spazio da navi petrolifere battenti bandiera straniera

Sul tema della determinazione del rapporto da stabilirsi tra i diritti spettanti allo Stato costiero nella propria zona economica esclusiva e le tradizionali libertà marittime di tutti gli altri Stati, con specifico riferimento ad attività riguardanti gli idrocarburi, sono intervenuti prima l'art. 59 della Convenzione di Montego Bay, poi il Tribunale Internazionale per il Diritto del Mare con la sentenza 1° luglio 1999 (M/V Saiga case n. 2, 2000).

L'art. 59 della Convenzione di Montego Bay, in linea con quanto stabilito dalla Corte Internazionale di Giustizia nella sentenza sulla delimitazione della piattaforma continentale del Mare del Nord, precisando i criteri ivi espressi relativamente alla delimitazione delle piattaforme continentali di Stati contigui, afferma che «nel caso in cui la Convenzione non attribuisca dei diritti o delle competenze allo Stato costiero o agli altri Stati all'interno della zona economica esclusiva, e un conflitto sorga tra l'interesse dello Stato costiero e quelli di uno o più Stati, tale conflitto deve essere risolto sulla base dell'equità e tenendo conto di tutte le circostanze pertinenti nonché dell'importanza che gli interessi in gioco rivestono sia per le parti sia per la Comunità internazionale nel suo complesso».

Nel caso di cui si è occupato il Tribunale Internazionale per il Diritto del Mare, di cui alla sentenza citata, si trattava di stabilire se uno Stato costiero, nella propria zona economica esclusiva, potesse sanzionare, applicando le proprie leggi doganali, il rifornimento e la vendita di carburante da parte di una nave straniera ad altre navi. Il Tribunale Internazionale lo ha escluso nonostante nulla al riguardo sia precisato nelle disposizioni della Convenzione di Montego Bay relative alla libertà di navigazione che deve sussistere anche nelle zone economiche esclusive. È stato dato rilievo, oltre che al carattere funzionale dei diritti spettanti allo Stato costiero con riferimento alla zona in questione, agli interessi della «Comunità internazionale considerata nel suo complesso».[2]

10.1.3 I contratti di concessione petrolifera e le clausole di stabilizzazione

Se i problemi di cui sopra si sono posti e continuano a porsi con rilevante acutezza, certo non meno delicati sono quelli riguardanti la disciplina delle concessioni che sono alla base delle attività che riguardano gli idrocarburi.[3] Tali problemi sono sorti negli anni che hanno seguito la decolonizzazione, ma sono ancora attuali, seppur con minore intensità.

Si tratta in particolare di definire il valore delle clausole di stabilizzazione contenute nei contratti che istituiscono tali concessioni. Queste clausole sono inserite in contratti di concessione conclusi da imprese private con paesi provvisti di debole struttura statuale (Jackson, 1990). Esse solitamente concernono il trattamento fiscale, il regime relativo al trasferimento all'estero di denaro e al rimpatrio dei capitali investiti. Molto in uso negli anni Cinquanta e Sessanta in considerazione del desiderio di alcuni paesi in via di sviluppo e di paesi usciti da un processo di decolonizzazione di attirare investimenti stranieri, tali clausole sono divenute molto meno frequenti nel periodo immediatamente successivo, per il diffondersi della filosofia di cui sono espressione le risoluzioni delle Nazioni Unite che affermano la sovranità permanente degli Stati sulle proprie risorse naturali. Esse sono poi ritornate in uso con le privatizzazioni seguite alla trasformazione dei

[2] Per un parallelismo tra quanto statuito in detta sentenza con la pronuncia resa il 24 novembre 1992 dalla Corte di Giustizia delle Comunità Europee nella Causa C-286/90, parr. 25-26, v. Conforti, 2002. Con tale sentenza la Corte di Giustizia ha affermato che non può applicarsi alle navi extracomunitarie un regolamento della Comunità Europea che imponga di non trasportare a bordo di navi nella zona economica esclusiva (e in altri spazi in cui si esercita la giurisdizione) degli Stati membri dell'Unione Europea determinate specie di pesci pescati oltre la zona economica medesima.

[3] Per una qualificazione, con riferimento all'ordinamento italiano e in particolare alla l. n. 613/1967, come concessioni, oltre che delle determinazioni pubbliche abilitanti alla coltivazione di idrocarburi, di quelle abilitanti alla prospezione e alla ricerca, v. Guglielmi, 1970; per un'illustrazione dei vari tipi di contratti conclusi tra paesi ospitanti e imprese petrolifere multinazionali, v. Smith e Dzienkowski, 1989.

sistemi a economia pianificata dell'ex Unione Sovietica e degli Stati dell'Europa centrale e orientale, quando sono state particolarmente utilizzate nei contratti con cui detti paesi hanno posto in essere concessioni a favore di imprese occidentali per la ricerca e lo sfruttamento di idrocarburi in ragione del largo impegno, in termini di tempo e di investimenti, che queste attività richiedono e per i rischi politici che comportano.

Le imprese che intraprendono iniziative nel settore necessitano di finanziamenti; il più delle volte sono gli enti privati e pubblici, che mediante prestiti effettuano detti investimenti, a premere affinché i destinatari dei loro prestiti ottengano l'inclusione nei contratti di concessione di clausole del genere, arrivando a subordinare a tale inserimento l'erogazione del prestito (Wälde e Ndi, 1996). Il rischio di effettuare ricerche infruttuose è alto. Quando invece le ricerche hanno successo si sente il bisogno di evitare che lo Stato ospite avochi a sé i risultati positivi revocando la concessione (Curtis, 1988).

La stabilizzazione prevista dalle clausole in questione può essere realizzata in diverse forme: attraverso un impegno dello Stato ospitante l'attività per il cui svolgimento la concessione è accordata a non cambiare la propria legislazione e la propria prassi amministrativa per tutta la durata della concessione; attraverso un ancoramento della disciplina delle attività per cui la concessione è effettuata, e per tutta la durata di questa, alla disciplina in vigore al momento della conclusione del contratto di concessione; o, ancora, attraverso una regolamentazione contrattuale molto articolata modificabile solo per accordo tra le parti.

Contratti sottoposti alla legge dello Stato ospitante

Le clausole di stabilizzazione assumono un rilievo diverso a seconda che la loro disciplina, e quella dei contratti di concessione che le contengono, siano o meno, per scelta delle parti o per l'operare dei criteri di collegamento delle norme di diritto internazionale privato applicabili a tali contratti, sottoposte all'ordinamento dello Stato ospitante le attività per il cui compimento la concessione è accordata.

Se il contratto di concessione che contiene una clausola di stabilizzazione è retto dal diritto di tale Stato, dato che un contratto di per sé non può vincolare il legislatore e il governo, a maggior ragione non può farlo una sua clausola. Un contratto retto dal diritto di uno Stato, comunque sia redatto, non può modificare i poteri di tale Stato al punto di impegnarlo a non esercitare i suoi poteri sovrani. Un investitore straniero non può invocare un affidamento legittimo alla stabilizzazione di quanto previsto dal contratto di concessione, dal momento che tale investitore, usando la dovuta diligenza, può rendersi conto della sua invalidità dal punto di vista del diritto dello Stato ospitante. Allo stesso modo, non può essere invocato il legittimo affidamento al rispetto della clausola di stabilizzazione contenuta in un tale contratto da parte dell'investitore straniero, neanche nel caso in cui una norma legislativa di quel paese ne prevedesse espressamente la validità. Anche in questo caso lo Stato, nell'esercizio dei suoi poteri sovrani potrebbe revocare tale norma, sia pure subendo eventuali conseguenze, potendo nel caso essere obbligato a corrispondere un indennizzo (Wälde e Ndi, 1996).

Il rinvio delle parti al diritto internazionale

La situazione è diversa se lo Stato e l'investitore straniero, nel quadro dell'esercizio del principio di autonomia, certamente applicabile ai contratti internazionali,[4] inseriscono nel contratto di concessione contenente una clausola di stabilizzazione una disposizione che espressamente preveda la sottoposizione del contratto al diritto internazionale. Tale scelta viene esplicitata in una clausola arbitrale con cui si devolve la soluzione delle eventuali controversie a un organismo arbitrale internazionale o a una personalità completamente indipendente dallo Stato effettuante la concessione. In tale caso, posto che l'autorità statale che ha firmato il contratto di concessione avesse il potere di inserirvi tale clausola, si può parlare di internazionalizzazione del contratto, quanto meno nel senso che l'organo arbitrale che sia concretamente chiamato a pronunciarsi sulla validità o/e sulle conseguenze giuridiche di una clausola di stabilizzazione sarebbe tenuto a procedervi sulla base dell'applicazione di quanto sia dato determinare dal diritto internazionale (Charpentier, 1956; Mann, 1975).[5]

Tale determinazione non è facile: implica lo stabilire il coordinamento e il punto di equilibrio fra tre principii o regole sicuramente propri dell'ordinamento internazionale, il principio *pacta sunt servanda*, la regola *rebus sic stantibus* e il principio di sovranità.

10.1.4 Il principio della sovranità permanente degli Stati sulle proprie risorse naturali e i paesi in via di sviluppo

Nei paesi in via di sviluppo e in quelli usciti da un processo di decolonizzazione il principio di sovranità ha

[4] Sui limiti che l'applicazione di questo principio incontra, v. Lalive, 1977.

[5] Per un rilievo, peraltro, che l'internazionalizzazione del contratto può essere ulteriormente consolidata nel caso in cui lo Stato ospitante sia parte della Convenzione di Washington per il regolamento delle controversie relative agli investimenti tra Stati e cittadini di altri Stati, elaborata nel quadro dell'attività della Banca Internazionale per la Ricostruzione e lo Sviluppo che ha dato luogo all'istituzione del Centro Internazionale per il Regolamento delle controversie relative agli investimenti, v. Rosenberg, 1983.

assunto particolare rilievo mediante una valorizzazione dell'affermazione acclarata dall'Assemblea Generale delle Nazioni Unite sul principio di sovranità permanente degli Stati sulle proprie risorse naturali. Tale principio, formulato con riferimento agli idrocarburi dato che questi si caratterizzano per la loro appartenenza alla categoria delle risorse non rinnovabili (Elian, 1976), ha trovato la sua prima espressione nella Dichiarazione sulla concessione dell'indipendenza ai paesi e ai popoli coloniali, contenuta nella Risoluzione 14 dicembre 1960, n. 1514-XV dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite. In questa Risoluzione si afferma che «i popoli possono, per i loro propri fini, disporre liberamente delle loro ricchezze e delle loro risorse naturali senza pregiudizio delle obbligazioni discendenti dalla cooperazione economica internazionale fondata sul principio del vantaggio reciproco e del diritto internazionale». Il tema è ripreso in modo più forte nella successiva Risoluzione 14 dicembre 1962, n. 1803-XVII (Dichiarazione sulla sovranità permanente sulle risorse naturali), a termini della quale «il diritto di sovranità permanente dei popoli e delle nazioni sulle loro ricchezze e le loro risorse naturali deve esercitarsi nell'interesse dello sviluppo nazionale e del benessere della popolazione dello Stato interessato» (Mengozzi, 1967).

A dette Risoluzioni dell'Assemblea Generale sono seguite dapprima la Dichiarazione relativa ai principii di diritto internazionale concernenti le relazioni amichevoli e la cooperazione tra gli Stati conformemente alla Carta delle Nazioni Unite (Risoluzione 24 ottobre 1970, n. 2625-XXV dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite), poi la Carta dei diritti e dei doveri economici degli Stati (Risoluzione 12 dicembre 1974, n. 3281-XXIX dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite). Con la prima si è affermato che «ciascuno Stato ha il diritto di scegliere e sviluppare liberamente il proprio sistema politico, sociale, economico e culturale». Con la seconda si è aggiunto che ciascuno di essi ha il diritto di fare l'una cosa e l'altra «conformemente alla volontà del suo popolo, senza ingerenza, pressione o minaccia esterna di qualsiasi sorta» e ha il diritto di disciplinare gli investimenti stranieri, di procedere a nazionalizzazioni e espropriazioni di beni esteri secondo il proprio diritto interno, escludendo pertanto ogni ricorso al diritto internazionale e ogni competenza a risolvere le controversie eventualmente insorgenti di giudici diversi da quello dello Stato che a dette nazionalizzazioni ed espropriazioni proceda (art. 2, par. 2, c).[6]

La dottrina più attenta a interpretare gli orientamenti degli Stati in via di sviluppo e di quelli usciti da un processo di decolonizzazione ha evidenziato che entrambi i principii – quello che afferma il diritto di ogni Stato di scegliere liberamente il proprio sistema economico e quello che proclama la sua sovranità permanente sulle risorse naturali – scaturiscono dal principio della sovrana eguaglianza degli Stati sancito dall'art. 2 della Carta delle Nazioni Unite. Viene precisato che, con il primo, è stato riconosciuto allo Stato il diritto di determinarsi sul piano economico e sociale senza subire ingerenze da parte degli altri Stati; col secondo sono stati scolpiti più specialmente gli effetti nel tempo dell'esercizio di questa libera scelta del diritto di organizzarsi o di riorganizzarsi, soprattutto quando siano in gioco degli interessi economici stranieri (Giardina, 1980-1981; Abi-Saab, 1991).

Con l'evidente e dichiarato intento di desumere dalle affermazioni contenute in dette Risoluzioni delle prescrizioni normative, quella stessa dottrina non manca di rilevare che il carattere assoluto ed esclusivo del potere inerente alla sovranità interna e la libertà di scelta e d'azione che implica la sovranità devono essere intesi nei limiti del diritto internazionale, ma le violazioni delle obbligazioni che da tale diritto possono derivare per effetto di accordi che il governo di uno Stato abbia concluso, anche se possono determinare la responsabilità internazionale di tale Stato, sul piano interno lasciano sussistere intera e intatta la sovranità. Quest'ultima, infatti, è definita nelle citate Risoluzioni come sovranità permanente e, successivamente, si rinviene nell'art. 2, par. 1 della Carta dei diritti e dei doveri economici degli Stati (adottata con la Risoluzione 12 dicembre 1974, n. 3281-XXIX dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite).

La spiegazione logica che si intende dare a tale stato di cose è desunta dall'art. 1 dei Patti relativi ai diritti dell'uomo delle Nazioni Unite, a termine del quale «il diritto dei popoli all'autodeterminazione (*à disposer d'eux-mêmes*) comprende inoltre un diritto di sovranità permanente sulle proprie ricchezze e sulle proprie risorse naturali». Secondo la dottrina in questione «i diritti che altri Stati possono rivendicare non potranno in alcun caso giustificare che un popolo sia privato dei suoi propri mezzi di sussistenza» (Jimenez de Arechaga, 1978). Alla luce di questa affermazione la stessa dottrina ritiene che la sovranità sulle risorse naturali sia permanente in quanto essa è fondamentalmente un diritto del popolo e finalizzata a proteggere tale diritto dalla debolezza dei governi degli Stati e a farlo prevalere su qualsiasi accordo che questi possano avere concluso e che tale diritto possa rilevantemente limitare.

La conseguenza di questo modo di vedere le cose, per quanto riguarda le clausole di stabilizzazione contenute in contratti di concessioni petrolifere, è che una concessione che fosse conclusa per un periodo troppo lungo sarebbe contraria alla sovranità permanente dello Stato territoriale (Abi-Saab, 1991) e che, in caso di revoca della stessa e di nazionalizzazione delle strutture a cui l'esercizio di essa avesse dato luogo, sarebbe dovuto alle imprese

[6] Per una sottolineatura delle caratteristiche di tale Risoluzione, v. Feuer, 1975.

nazionalizzate solo un indennizzo, la cui adeguatezza, secondo quanto previsto dalla Carta dei diritti e dei doveri economici degli Stati, dovrebbe essere determinata «tenuto conto delle leggi e dei regolamenti dello Stato nazionalizzante nonché di tutte le circostanze che tale Stato consideri pertinenti, potendo, peraltro, essa, essere determinata dai giudici dello stesso Stato, a meno che essa non sia rimessa ad un arbitrato o a un regolamento giudiziario internazionale in virtù di un accordo liberamente concluso col consenso dello Stato o degli Stati interessati, evidentemente a controversia insorta».

10.1.5 Il principio *pacta sunt servanda* nella dottrina occidentale e nella giurisprudenza arbitrale

Al principio *pacta sunt servanda* è stato attribuito un rilievo determinante, oltre che da numerosi autori occidentali (Weil, 1974; Lalive, 1983), da sentenze arbitrali che hanno riguardato particolarmente gli idrocarburi e le clausole di stabilizzazione in esse contenute.[7]

Il caso Texaco

Particolarmente esemplificativa di detto orientamento è la pronuncia che il 12 aprile 1977 è stata resa nel caso *California Asiatic Oil Company e Texas Overseas Petroleum Company* v. *Governo della Repubblica araba di Libia*, nota anche come *sentenza Texaco*.

Nel caso, il Governo libico aveva proceduto a nazionalizzare le strutture delle due compagnie petrolifere americane che avevano promosso il procedimento arbitrale, nonostante queste le avessero poste in essere sulla base di un contratto di concessione che conteneva, all'art. 16, una clausola di intangibilità e una clausola di stabilizzazione (per 50 anni) dei diritti attribuiti alle concessionarie. Il contratto prevedeva, in caso di controversia tra le parti, che essa fosse devoluta a un collegio arbitrale da istituirsi con il contributo di entrambe le parti. Mentre le compagnie avevano provveduto a nominare l'arbitro di propria spettanza, il Governo libico si era rifiutato di farlo invocando la sovranità permanente sulle proprie risorse naturali e pretendendo che, in linea con quanto affermato nell'art. 2, par. 2, c, della Carta dei diritti e dei doveri degli Stati del 1974, i problemi insorti fossero risolti secondo il proprio diritto e unicamente con ricorso ai propri giudici. Ha quindi trovato applicazione un'altra disposizione del contratto di concessione che, in casi del genere, conferiva al Presidente della Corte Internazionale di Giustizia delle Nazioni Unite il compito di nominare un arbitro unico. È stato così nominato arbitro unico René-Jean Dupuy.

Poiché l'Arbitro si è riconosciuto competente a procedere nonostante il governo libico fosse rimasto contumace, Dupuy ha ritenuto di doversi pronunciare analizzando gli argomenti invocati da tale governo per escludere l'applicabilità, con riferimento alle nazionalizzazioni in questione, della clausola arbitrale contenuta nel contratto di concessione. L'Arbitro ha ammesso che le risoluzioni delle Nazioni Unite in materia di sovranità permanente degli Stati sulle proprie risorse naturali sono destinate a incidere in modo rilevante sul contenuto del diritto internazionale contemporaneo e che, pertanto, possono concorrere a determinare il contenuto di prescrizioni normative nel senso indicato dalla dottrina che esprime gli orientamenti dei paesi in via di sviluppo e di quelli usciti da un processo di decolonizzazione. Ha però precisato che il valore giuridico che può assumere il contenuto di ciascuna Risoluzione non è eguale a quello delle altre: esso dipende, comunque, dalla circostanza che la dottrina abbia o meno ritenuto che vi fosse l'assenso di un «gran numero di Stati rappresentanti l'insieme delle regioni geografiche e, a un tempo, l'insieme dei sistemi economici». Ora, secondo l'Arbitro Dupuy, questa condizione non è soddisfatta dalla disposizione della Carta dei doveri economici degli Stati evocata dal governo libico. Essa è invece soddisfatta dalla Risoluzione 14 dicembre 1962, n. 1803-XVII, che è stata approvata da una maggioranza (87 voti a favore contro 2 contrari e 12 astensioni) comprendente, oltre a numerosi Stati del Terzo Mondo, molti paesi occidentali sviluppati a economia di mercato, tra cui gli Stati Uniti.[8]

In linea con questa analisi, l'arbitro unico ha ritenuto di poter attribuire all'art. 28 del contratto di concessione tutto il rilievo desumibile dal relativo disposto. Tale articolo recitava: «la presente concessione sarà regolata conformemente ai principii generali della legge libica in quanto conformi con i principii del diritto internazionale; in assenza di comunanza […] sarà regolata conformemente ai principii generali del diritto, compresi quelli di

---

[7] *Saudi Arabia* v. *Arabian Am. Oil Co. (Aramco)*, 1963; *Sapphire Petroleum* v. *National Iranian Oil Co.*, 1967; *Texaco Overseas Petroleum Co./California Asiatic Oil Co.* v. *Libyan Arab Republic*, 1977; *BP Exploration Co. (Libya)* v. *Libyan Arab Republic*, 1979; *Alcoa Minerals of Jam.* v. *Jamaica*, 1979; *Libyan Am. Oil Co. (LIAMCO)* v. *Libyan Arab Republic*, 1981; *Kuwait* v. *American Indep. Oil Co. (The Aminoil Arbitration)*, 1982; *AGIP Co.* v. *Popular Republic of the Congo*, 1982; *Amoco Int'l Fin. Corp.* v. *Islamic Republic of Iran*, 1987; *Mobil Oil Iran Inc.* v. *Islamic Republic of Iran*, 1987; *Phillips Petroleum Co. Iran* v. *Islamic Republic of Iran*, 1989.

[8] Per un rilievo secondo cui tale Risoluzione delle Nazioni Unite non avrebbe carattere innovativo stante che molto prima di essa si era affermato il diritto di ogni Stato di espropriare o nazionalizzare proprietà di cittadini stranieri, v. Verwey e Schrijver, 1984. Per un'ampia bibliografia sul rilievo che le Risoluzioni delle Nazioni Unite possono avere per la cristallizzazione di norme di diritto internazionale generale e per lo sviluppo progressivo di questo, v. Arangio-Ruiz, 1972a, 1972b; Treves, 2005.

cui è stata fatta applicazione da giurisdizioni internazionali». Ai fini della sua applicazione l'Arbitro ha rilevato che secondo la shari'a, legge sacra dell'Islam, e secondo gli artt. 147 e 148 del codice civile libico i contratti devono essere rispettati: rispetto a essi si può avere risoluzione o modificazione solo sulla base di un comune consenso o per cause previste dalla legge e devono essere eseguiti secondo buona fede (Anderson e Coulson, 1964) e che la massima *pacta sunt servanda* costituisce un principio generale del diritto e un fondamento essenziale del diritto internazionale.[9]

Di conseguenza l'articolo in questione avrebbe avuto l'effetto di rendere applicabile al contratto il diritto internazionale e in particolare la regola *pacta sunt servanda*; essendo le nazionalizzazioni in questione contrarie a tale regola, in ragione del loro contrasto con le clausole di intangibilità e di stabilizzazione contenute nel contratto concluso tra le parti, la Libia avrebbe dovuto procedere a una riparazione mediante una *restitutio in integrum*, dato che questa «costituisce, tanto secondo i principii libici che secondo quelli del diritto internazionale, la sanzione normale per il caso di violazione di obblighi contrattuali e che essa non potrebbe essere scartata che nella misura in cui al ristabilimento dello *status quo* si opponesse una impossibilità assoluta».

L'Arbitro Unico Dupuy ha aggiunto un rilievo: a termini della clausola compromissoria contenuta nel contratto di concessione (art. 28, par. 5), «al momento di rendere la propria sentenza, gli arbitri, il superarbitro o l'arbitro unico, a seconda del caso, dovranno impartire alla parte alla controversia o alla lite contro la quale la sentenza sarà stata resa la scadenza entro la quale loro sembrerà appropriato che essa esegua la sentenza e tale parte non sarà in difetto se eseguirà la sentenza prima di tale scadenza».

A suo avviso il fatto che la clausola compromissoria contenuta nel contratto avesse un tale tenore era in linea con una certa flessibilità, che, *de lege ferenda*, la dottrina tende ad attribuire a contratti tra Stati e privati e poneva la parte che non aveva rispettato i suoi obblighi dinanzi a due possibilità: a titolo principale, la possibilità di procedere alla *restitutio in integrum* sin tanto che non fosse spirato il termine previsto per procedere a essa e, a titolo secondario, la prospettiva di una condanna al risarcimento del danno che, se del caso, avrebbe compensato l'esecuzione specifica qualora, dal punto di vista giuridico, la non esecuzione dovesse un giorno definitivamente realizzarsi.

Per arrivare però a tale conclusione l'Arbitro Dupuy doveva dimostrare di essere in grado di non tener conto di sentenze, pronunciate con riferimento ai prestiti serbi e brasiliani, con cui la Corte Permanente di Giustizia Internazionale ha salomonicamente affermato che «ogni contratto che non sia un contratto tra Stati agenti in quanto soggetti di diritto internazionale ha il suo fondamento in una legge nazionale». Se fosse rimasto condizionato da questo precedente non v'è dubbio che l'Arbitro Dupuy avrebbe dovuto tener conto del diritto della Libia e dell'assunto avanzato dal governo di questo paese, secondo cui l'applicazione della propria legge e la competenza dei propri giudici si dovevano considerare come imponentisi in via imperativa. Egli allora ha ritenuto di poter superare quel precedente considerandolo datato. In linea con una corrente interpretativa del nuovo diritto internazionale generale, seguita già da altri (García-Amador, 1959; Seidl-Hohenveldern, 1975), ha affermato che il diritto internazionale si è precisato nel tempo come un diritto che si applica, sia pure con norme particolari non coincidenti con quelle operanti per i rapporti interstatuali, anche a rapporti tra Stati e soggetti da essi diversi. Così come trova applicazione con norme particolari ai rapporti fra Stati e organizzazioni internazionali, lo stesso avviene anche nei rapporti tra uno Stato e imprese operanti sul piano internazionale. Con la conseguenza che quando tale Stato intenda internazionalizzare i suoi rapporti con una di queste imprese, concludendo un contratto con essa, le viene come ad attribuire, con effetto costitutivo, la personalità internazionale, dischiudendo alla disciplina dei rapporti reciproci detta serie di norme internazionali particolari che vengono a costituire il sistema alla luce del quale il contratto viene delocalizzato.

In tale sistema domina la norma *pacta sunt servanda*, che risulta inequivocabilmente irrigidita quando il contratto concluso contiene clausole di intangibilità e di stabilizzazione come quelle ricorrenti nel caso di specie. Per stabilire quando lo Stato manifesti questa volontà di erigere un'impresa a soggetto di diritto internazionale e si determini l'internazionalizzazione del contratto che con essa conclude, l'Arbitro Unico Dupuy ritiene che possa essere utile verificare il ricorrere di tre indici, che nel caso di specie sussistono: la volontà delle parti (quale risulta dall'indicazione del diritto internazionale come fonte più importante della disciplina del contratto); il carattere internazionale della procedura arbitrale (evincibile dal fatto che le parti abbiano demandato il perfezionamento dell'istituzione della procedura arbitrale al presidente di un organo delle Nazioni Unite come la Corte Internazionale di Giustizia) e il collocarsi del contratto in questione nel contesto degli accordi di sviluppo economico (Verdross, 1959; Bourquin, 1960).

Dubbi sulla pronuncia Texaco e questioni aperte

Per quanto suggestivo, ciò che scaturisce da questo articolato argomentare non può non lasciare dei dubbi, non foss'altro sotto due profili. Innanzitutto, per il postulato

[9] Si vedano al riguardo le sentenze arbitrali pronunciate, nel 1958, nel *caso Aramco* e, nel 1963, nel *caso Sapphire*.

da cui parte, costituito dall'attribuzione alla volontà dello Stato che contratta con un'impresa operante sul piano internazionale del potere (costitutivo) di attribuire a quell'impresa la qualità di soggetto di diritto internazionale destinatario di una sia pur particolare (e ridotta) serie di norme di quel diritto. Sotto altro profilo, particolarmente rilevante con riferimento alla tesi esposta, in relazione all'idoneità di queste norme a conferire a clausole di intangibilità e di stabilizzazione un valore tanto rigido da far sì che, come ritenuto dall'Arbitro Dupuy, lo Stato che le violi debba, in principio, procedere alla *restitutio in integrum*.[10]

Quanto al primo punto, anche se si può accettare l'idea che nell'ordinamento internazionale sussistano soggetti che presentano una differenziata idoneità a essere destinatari di gruppi diversi di norme, non può dirsi che nell'ordinamento internazionale quella di soggetto possa considerarsi una qualità relativa sussistente unicamente nei confronti di uno Stato e non di tutti gli altri soggetti dell'ordinamento. Non merita aggiungere alcunché al rilievo contenuto in importanti contributi scientifici in materia, secondo cui la soggettività, nell'ordinamento giuridico internazionale come in tutti gli altri ordinamenti, è uno *status* che non può che esistere *erga omnes* (Arangio-Ruiz, 1951, 1972a, 1972b).

Quanto al secondo punto, non vi è dubbio che l'inserzione in un contratto di concessione di clausole di intangibilità e di stabilizzazione, specie quando si tratti di concessioni relative all'esplorazione, alla ricerca e alla coltivazione di idrocarburi, rende particolarmente acuto l'obbligo tradizionale dello Stato ospitante di rispettare la proprietà e l'attività degli investitori stranieri, e non può non incidere sulle conseguenze dell'esercizio del potere di nazionalizzare che scaturisce dalla sovranità permanente degli Stati sulle proprie risorse naturali e sulle proprie ricchezze. Non foss'altro perché tutte le regole e i principii del diritto internazionale, anche quelli che si sono affermati con particolare forza sulla scia dei principii della Carta delle Nazioni Unite, devono essere applicati tenendo conto del principio di buona fede, che anche nell'ordinamento internazionale è destinato a farsi sentire e che deve essere tenuto in particolare considerazione in rapporti che si collocano nel contesto della cooperazione allo sviluppo.[11]

La protezione dell'investitore derivante dalla clausola in oggetto non può però essere assoluta. Ciò, innanzitutto, perché non è possibile sostenere che il diritto internazionale vigente possa essere interpretato nei termini in cui lo interpreta Dupuy. È vero che, come da questi sottolineato, «le più alte autorità dottrinali» sono favorevoli alla *restitutio in integrum* (Lauterpacht, 1927; De Visscher, 1935; Reitzer, 1938; Schwarzenberger, 1945; Guggenheim, 1954; Reuter, 1961; Jimenez de Arechaga, 1968; Ténekidès, 1969); ma, a parte che la stessa dottrina non manca di precisare che la *restitutio in integrum* costituisce una riparazione preferibile alla compensazione o di assumere che i vantaggi che presenta la prima devono essere tenuti presenti nel determinare il *quantum* della seconda, il contenuto corrente del diritto internazionale generale non può certo essere identificato con l'assunto della dottrina invocata da Dupuy. Il contenuto del diritto internazionale generale può solo risultare dall'*opinio juris* degli Stati risultante dalla prassi cui questi danno luogo con i loro comportamenti: in altre parole dall'*usus* e dall'*opinio juris sive necessitatis*.

Da tempo la giurisprudenza internazionale e la pratica diplomatica predominante riconoscono che la *restitutio in integrum* è possibile solo in casi eccezionali (quando il risarcimento monetario appare come una misura manifestamente insufficiente) e che nella maggioranza dei casi la responsabilità internazionale di uno Stato che dia luogo a una nazionalizzazione in contrasto con un impegno di stabilizzazione del regime cui è sottoposto un investimento origina unicamente il pagamento di una compensazione pecuniaria (Fatouros, 1962; El Chiati, 1988).

10.1.6 L'esigenza di un raccordo tra il principio *pacta sunt servanda* e la regola *rebus sic stantibus*

D'altra parte, anche prescindendo da questa realtà del diritto internazionale odierno, il principio *pacta sunt servanda* e il principio di buona fede costituiscono solo una parte del quadro giuridico alla luce del quale deve essere valutata l'azione dello Stato che ha concluso un contratto contenente una clausola di stabilizzazione. Componenti di ordine economico, sociale e politico della relazione in cui si inserisce tale contratto sono destinati a

---

[10] Per una critica peraltro all'idea contenuta nella pronuncia secondo cui la concessione non violerebbe la sovranità permanente della Libia sulle proprie risorse petrolifere, in quanto si tratterebbe di una concessione relativa solo a una parte di tali risorse e di una concessione limitata nel tempo, v. Verhoeven, 1975, nel quale si sottolinea che la concessione era stata determinata per una durata di 50 anni e che al termine di un tale periodo i giacimenti petroliferi libici avrebbero potuto essere prossimi all'esaurimento, se non addirittura esauriti.

[11] Per una valorizzazione in materia del principio in questione, v. Castañeda, 1974, nel quale si ritiene che esso trovi applicazione in relazione a tutte le materie rette da tale Carta, compreso il suo art. 2 (a termini del quale in materia di disciplina delle risorse naturali ciascuno Stato ha il diritto di procedere a nazionalizzazioni ed espropriazioni di beni esteri secondo il proprio diritto interno, escludendo pertanto ogni ricorso al diritto internazionale e ogni competenza a risolvere le controversie eventualmente insorgenti a giudici diversi da quelli dello Stato che a dette nazionalizzazioni ed espropriazioni proceda).

mutare nel tempo e a incidere sul relativo equilibrio. Questo loro mutare è destinato necessariamente a rilevare in ragione dell'operare della regola *rebus sic stantibus*, che non può non accompagnare l'applicazione del principio *pacta sunt servanda* e del principio di buona fede (Higgins, 1986; El Chiati, 1988).

Stabilire che il mancato rispetto di una clausola di stabilizzazione violi il legittimo affidamento da essa determinato in capo a imprese parti di un contratto di concessione petrolifera contenente una clausola di stabilizzazione del tipo di quello considerato dall'arbitro unico Dupuy e che non sia giustificato dall'operare in relazione a tale contratto dalla regola *rebus sic stantibus* è operazione delicata.

Si può, in teoria, pensare che il suo svolgimento possa essere influenzato dal fatto che l'arbitro che lo compie, essendo un internazionalista, proceda secondo una metodologia improntata all'utilizzazione di criteri propri del diritto internazionale pubblico o invece, non essendo tale, segua criteri del diritto commerciale internazionale. Nel primo caso deve prestarsi particolare attenzione a elementi esterni al contratto propri del diritto internazionale, quali quelli costituiti dalle norme della Convenzione di Vienna sul Diritto dei Trattati, mentre nel secondo al testo del contratto (Wälde e Ndi, 1996).

Di fatto, però, clausole di questo tipo, specie se elaborate in epoca postcoloniale, sono inserite in contratti conclusi nel quadro di una cooperazione per lo sviluppo. Nel considerare concessioni petrolifere oggetto di contratti conclusi in un tale contesto un arbitro non può, comunque, prescindere da un esame particolarmente attento del contenuto dei contratti, in quanto, tipicamente, questi inseriscono la concessione in un intreccio bilanciato di impegni che tiene conto: da un lato, dell'esigenza che l'impresa ha di avere assicurato un certo equilibrio finanziario rispetto agli alti costi e ai rischi inerenti alla ricerca e al ritrovamento di fonti di approvvigionamento; dall'altro, dell'esigenza dello Stato di vedere realizzate, oltre al percepimento di vantaggi fiscali e alla realizzazione dei programmi sociali di impiego e di addestramento del personale locale che sogliono accompagnare dette concessioni (Franko, 1978), esigenze di carattere più generale.

È anche in ragione di questo, oltre che del fatto che i contratti in questione sono contratti di lunga durata, che la stabilizzazione da essi prevista è spesso temperata da clausole che, all'insorgere di eventuali difficoltà, prevedono particolari procedure di consultazione miranti a un loro superamento in via bilaterale.[12]

Conseguenza di questa serie di dati è che un arbitro chiamato a pronunciarsi in relazione alla violazione di una clausola del tipo in questione, anche ove arrivi a riconoscere che lo Stato che conclude un contratto di concessione possa rescinderlo anzitempo, potrà ritenere che esso sia tenuto a una riparazione che vada ben oltre il danno emergente. Esso, d'altro lato, non potrà non riconoscere, allo Stato ospitante, in cui l'attività di esplorazione e/o d'estrazione dia luogo a rilevanti problemi ecologici non previsti né prevedibili al momento della conclusione del contratto di concessione, la possibilità, per la soluzione di detti problemi, di imporre all'impresa esplicante detta attività oneri ulteriori rispetto a quanto previsto dal contratto.

Quanto affermato con riferimento al sopravvenire di problemi ecologici non può non estendersi ad altri sviluppi del contesto situazionale in cui si collochi una concessione petrolifera. Infatti, se è vero che un arbitro, per le considerazioni di cui sopra, deve tener conto dell'equilibrio finanziario dell'investitore, in considerazione della cui ragionevole realizzazione lo Stato ospitante è riuscito a ottenere l'impegno di quello nell'ambito degli spazi sottoposti alla sua sovranità o alla sua giurisdizione, non è pensabile che egli non debba, al fine di realizzare un *contractual balance* (Higgins, 1986), per mantenere lo stesso «equilibrio contrattuale voluto dalle parti»,[13] egualmente tener conto di circostanze impreviste che diminuiscano al di là di ogni possibile previsione i vantaggi che lo Stato ospitante avrebbe potuto legittimamente confidare di trarre dalla concessione.

Anche se la cosiddetta *théorie de l'imprévision* è stata accolta negli ordinamenti dei paesi produttori di petrolio con riferimento al diritto civile (El Chiati, 1988) e, di fatto, a favore di parti contrattuali obbligate a prestazioni pecuniarie, non si può negare che essa sia riconducibile a un principio, di cui la regola *rebus sic stantibus* è espressione, applicabile pure a tutte le parti di un contratto petrolifero internazionalizzato. Il problema di conciliare la possibilità di invocare detta teoria e detta regola con riferimento a un contratto del genere con l'esistenza in esso di una clausola di stabilizzazione si risolve, invero, solo nel problema di contenere tale possibilità entro limiti ragionevoli e di evitare abusi. È per questo che risulta opportuno, se non addirittura fondamentale, l'inserimento in tale tipo di contratti di procedure di consultazione atte a superare i problemi suscettibili di insorgere nel corso della loro esecuzione e di clausole prevedenti un arbitrato di tipo internazionale destinate a trovare applicazione nel caso in cui la soluzione di questi non si riesca a trovare in via bilaterale.

[12] Il punto IV dell'Accordo del 6 giugno 1974 Papua Nuova Guinea – Bougainville Copper Co., per es., prevede che «le parti si incontrino a intervalli di sette anni per considerare in buona fede se l'accordo risulta equamente operativo per entrambe, e altrimenti utilizzare i loro migliori intenti per concordare dei cambiamenti necessari all'accordo»; sulla pratica di inserire clausole del genere nei contratti in considerazione, v. Asante, 1979.

[13] Per l'uso di quest'altra espressione si veda il punto 42 della pronuncia resa dall'arbitro unico Dupuy nel caso *California Asiatic Oil Company e Texaco Overseas Petroleum Company* v. *Governo della Repubblica araba di Libia*.

Quel fenomeno, che è in corso nel diritto comunitario e dei singoli Stati membri, di temperare il principio *pacta sunt servanda* con l'applicazione sempre più estesa del principio di buona fede e del divieto di abuso del diritto,[14] non può non ritenersi operante, nel senso indicato, pure con riferimento alla disciplina dei *contratti internazionalizzati*, anche se il sistema giuridico in cui si ritiene che essi siano incardinati (*enracinés*) sia il diritto internazionale.

10.1.7 Gli accordi bilaterali di sfruttamento congiunto conclusi tra Stati costieri in relazione a giacimenti petroliferi comuni o in attesa di delimitazioni definitive delle piattaforme continentali

I problemi giuridici posti dalla ricerca e dallo sfruttamento degli idrocarburi non si esauriscono però in quelli relativi alle concessioni petrolifere che uno Stato attribuisca a imprese private. Essi si pongono anche su un piano più tradizionalmente internazionale: in primo luogo con riferimento alla ricerca, alla coltivazione e alla commercializzazione di risorse petrolifere trovantisi in parti del fondo dei mari adiacenti alle coste di più Stati e per i quali si pongano problemi di delimitazione; in secondo luogo con riferimento al trasporto via mare di tali risorse dalla zona di estrazione a quella in cui sono destinate per la commercializzazione; in terzo luogo, infine, con riferimento alle condizioni in cui è ammessa la loro vendita.

Il fatto che la Convenzione di Montego Bay abbia seguito la Corte Internazionale di Giustizia nel sancire l'inapplicabilità del criterio dell'equidistanza per la delimitazione delle piattaforme continentali di Stati frontalieri o contigui, stabilendo che tale delimitazione debba essere rimessa all'accordo degli Stati interessati e all'equità, ha fatto sì che molte controversie siano sorte per stabilire quale dovesse essere l'equa delimitazione da ritenersi operante tra due o più Stati frontalieri o contigui. Alcune di queste controversie sono state portate davanti alla Corte Internazionale di Giustizia. Questo, per es., è il caso della controversia insorta tra la Libia e Malta (Bundy, 1995).

Per altre, invece, si sono trovate delle forme di cooperazione che nel tempo sono state viste con sempre maggiore favore: si è identificata l'area oggetto di disputa e in relazione a essa si è raggiunto un accordo per una comune ricerca e un comune sfruttamento. È ciò che, per es., si è verificato con il Trattato tra l'Australia e l'Indonesia sulla cooperazione nella *Timor Gap Zone* firmato nel dicembre del 1989 e con quelli conclusi tra il Regno Unito e i Paesi Bassi relativi a giacimenti di petrolio e di gas naturale interessanti contemporaneamente la parte di piattaforma continentale ricadente nella giurisdizione dell'uno e dell'altro Stato.

È interessante notare come, a seguito di questo secondo accordo di principio, i Governi del Regno Unito e dei Paesi Bassi hanno stabilito un programma congiunto di sfruttamento di una parte della piattaforma, conosciuto come il *Markham field*, in virtù del quale i due paesi si sono impegnati a richiedere ai gruppi di imprese, che avevano precedentemente ottenuto da ciascuno di essi licenze di ricerca e sfruttamento, di concludere tra di loro un accordo per regolare lo sfruttamento di tale area e di designare un unico licenziatario ad agire come *unit operator*. A questo unit operator è stato attribuito il compito di sottomettere ai due governi una proposta relativa all'identificazione dell'estensione della zona di sfruttamento e dettagli sul modo in cui il petrolio si sarebbe dovuto suddividere tra i due gruppi delle imprese che avevano precedentemente ottenuto licenza in ciascuna parte della piattaforma continentale risultante dall'avvenuta delimitazione. I governi dei due paesi hanno mantenuto il potere di approvare questa proposta, essendo però previsto un sistema di rinvio a un esperto neutrale per il caso in cui un accordo non sia raggiunto tra i due paesi. La ripartizione delle quantità di petrolio o di gas naturale, risultante dall'approvazione da parte dei due paesi della proposta dell'unit operator o dalla determinazione dell'esperto neutrale, è assunta dall'accordo come base su cui calcolare le tasse e le royalty dovute dai licenziatari di ciascuna delle due parti contraenti.[15]

Un esempio diverso di cooperazione può essere identificato nell'Accordo concluso tra la Thailandia e la Malaysia in relazione a un'area del Golfo di Thailandia su cui insistevano rivendicazioni di giurisdizione, oltre che da parte di quei due paesi, anche della Cambogia e del Vietnam. Essendosi tra Thailandia e Malaysia potuto raggiungere un accordo di delimitazione su quell'area solo per una limitata parte di essa, tali paesi hanno concluso un Memorandum d'intesa nel 1979 identificante un'area triangolare come una *joint development area*. Dopo lunghi negoziati le due parti sono giunte, con un *joint development agreement* del 1990, all'istituzione di una *joint authority*.

Quello che risulta evidente da questi due esempi è che a fronte dei problemi discendenti, nel primo caso,

---

[14] Si veda nella giurisprudenza comunitaria, per es., la sentenza del Tribunale di Primo Grado del 22 gennaio 1997 relativa al caso *Opel Austria* v. *Consiglio*, causa T-115/94, v. Mengozzi, 1997; Mengozzi, 2004.

[15] Per un precedente di tale soluzione nell'Accordo sulla delimitazione della piattaforma continentale concluso nel 1965 tra Regno Unito e Norvegia e nel connesso Accordo speciale relativo al Frigg Field Reservoir, v. Brownlie, 1979.

da giacimenti sviluppantisi da una parte e dall'altra della linea di demarcazione e, nell'altro, dalla difficoltà di raggiungere un accordo per una tale delimitazione, le parti in causa hanno inteso l'obbligo, stabilito a carico degli Stati dall'art. 83 della Convenzione di Montego Bay, di utilizzare la via dell'accordo per delimitare le rispettive piattaforme continentali, come un obbligo che, se non di facile applicazione, può essere soddisfatto, in sintonia con l'altro criterio enunciato dallo stesso art. 83 della Convenzione di Montego Bay (*criterio dell'equità*), attraverso la realizzazione, almeno in via transitoria, di forme di *joint development*.

Il fatto che, in quei due casi, l'obbligo di utilizzare i due criteri previsti dall'art. 83 sia stato indubbiamente ritenuto capace di essere soddisfatto attraverso l'istituzione di forme di cooperazione quali quelle concretate dall'istituzione di dette *joint development zones*, significa che si sia affermato un principio di cooperazione vincolante, in via generale, gli Stati e i soggetti e gli enti che operano a livello internazionale a perseguire per via di negoziato e accordo la composizione dei loro conflitti d'interesse?

Una risposta affermativa è forse eccessiva. Si può senz'altro rilevare che nella materia specifica della ricerca e dello sfruttamento di idrocarburi, a livello di rapporti tra Stati, forse anche grazie al superamento di accese forme di affermazione delle sovranità statali caratteristiche dell'epoca della guerra fredda, un principio di cooperazione tra Stati, quanto meno tra quelli vicini, sta prendendo corpo. Al riguardo non si può dissentire dall'idea che stia divenendo norma di diritto internazionale generale quanto previsto dall'art. 3 della Carta dei diritti economici e dei doveri degli Stati, adottata dall'Assemblea Generale delle Nazioni Unite il 12 dicembre 1974, a termini del quale «nello sfruttamento di risorse naturali ricadenti trasversalmente entro la giurisdizione di due o più Stati, ciascuno di questi deve cooperare con l'altro o con gli altri sulla base di un sistema di informazione e di previe consultazioni al fine di perseguire un ottimo uso di tali risorse senza causare danno ai legittimi interessi degli altri» (Bundy, 1995).

10.1.8 La cooperazione tra Stati: il caso Reformulated and Conventional Gasoline

Con riferimento alla ricerca, alla coltivazione e allo sfruttamento di idrocarburi si è progressivamente accompagnata alla rivendicazione di poteri sovrani la realizzazione di forme di cooperazione. Ciò, come si è visto, è accaduto, sul piano bilaterale, in relazione a giacimenti di idrocarburi interessanti piattaforme continentali di Stati contigui e frontalieri e nel quadro di accordi conclusi tra più Stati, in relazione al darsi di fenomeni di inquinamento determinati da incidenti occorrenti a navi adibite al trasporto di tali risorse.

Ci si può chiedere se queste forme di cooperazione siano espressione di libere scelte degli Stati che a esse hanno dato avvio o di una esigenza da parte di questi dell'emergere in materia di un principio sancente un obbligo di cooperazione.[16] A un tale interrogativo, con riferimento concreto agli specifici problemi di cui sopra, non è dato fornire una risposta precisa, potendosi solo affermare che l'applicazione di un siffatto principio intervenuta nei casi considerati costituisce la manifestazione di una tendenza dell'attuale modo di svolgersi delle relazioni internazionali. Una risposta a un interrogativo del genere, nel secondo tra i due sensi sopra indicati, può però essere data, con riferimento alla disciplina della messa in commercio di tali risorse, alla luce di un rapporto dell'Appellate Body dell'Organizzazione Mondiale del Commercio (World Trade Organization, WTO), che rivede nella sua motivazione un Report adottato da un Panel il 29 gennaio 1996 (WT/DS/R, United States – Standards for Reformulated and Conventional Gasoline) e che il Dispute Settlement Body del WTO ha adottato il 20 maggio dello stesso anno (AB-1996-1, WT/DS2/AB-R) in una controversia insorta tra il Brasile e il Venezuela, da un lato, e gli Stati Uniti, dall'altro.

La controversia era nata a seguito di un emendamento apportato nel 1990 al Clean Air Act del 1955 degli Stati Uniti (42 U.S.C., parr. 7401-7671q). Con tale emendamento l'Agenzia statunitense per la protezione dell'ambiente (Environmental Protection Agency, EPA) ha istituito la cosiddetta *Gasoline Rule*, ossia una regolamentazione relativa alla composizione e agli effetti di emissione della benzina, al fine di ridurre l'inquinamento dell'aria negli Stati Uniti. La Gasoline Rule permetteva la vendita nelle zone più inquinate del paese solo della benzina previamente sottoposta ad alcuni trattamenti (*reformulated gasoline*). Per il resto del paese prevedeva un regime che era destinato a essere applicato a tutti i raffinatori, miscelatori e importatori di benzina degli Stati Uniti finalizzato a evitare che la benzina messa in commercio non fosse più inquinante rispetto a quella messa in commercio nel 1990 (*conventional gasoline*). Istituendo tale regime l'EPA, da un lato, richiedeva ai raffinatori statunitensi che erano stati operativi almeno per sei mesi nel 1990 di stabilire una *individual refinery baseline*, una linea base individuale di raffinazione, che doveva rappresentare la qualità di benzina prodotta da quel raffinatore nel 1990; d'altro lato, la stessa EPA aveva

[16] Specificante, rispettivamente, il modo in cui deve trovare applicazione l'art. 83 della Convenzione di Montego Bay sopra illustrato e l'idea secondo cui la libertà di trasporto marittimo – compresa quella di trasporto di idrocarburi – deve essere assicurata alle navi di tutti gli Stati in modo che di essa nessuno debba soffrire.

provveduto a definire *ex officio* una *statutory baseline*, una linea base fissata *ex lege*, volta a rappresentare la media della qualità di benzina venduta negli Stati Uniti nel 1990. Tale *statutory baseline* doveva essere il parametro di riferimento dei raffinatori statunitensi che non erano operativi per il tempo richiesto nel 1990, nonché per gli importatori e i miscelatori di benzina.

Nel procedimento svoltosi in sede WTO il Venezuela e il Brasile hanno affermato che la Gasoline Rule era incompatibile, tra l'altro, con l'art. III del General Agreement on Tariffs and Trade (GATT) 1994, poiché comportava una discriminazione tra produttori statunitensi e produttori di Stati terzi (che dovevano rapportarsi alle diverse linee di base stabilite per i primi) e non poteva essere giustificata dall'eccezione prevista dall'art. XX del GATT 1994, il quale stabilisce che «nulla sarà incluso nel presente accordo per impedire l'adozione o l'attuazione, da parte di uno dei contraenti, di misure [...] relative alla conservazione di risorse naturali esauribili, purchè tali misure siano legate a restrizioni sulla produzione o sul consumo nazionali» e deve essere letto coordinandolo con il preambolo (*chapeau*) dello stesso art. XX, il quale precisa che detta eccezione opera «fatto salvo il requisito che queste misure non siano applicate in un modo tale da poter costituire un mezzo di discriminazione arbitraria o ingiustificata tra paesi in cui prevalgono condizioni analoghe, ovvero una restrizione mascherata del commerio internazionale».

Sia il Panel che l'Appellate Body sono stati indotti a ritenere che gli Stati Uniti avevano commesso una discriminazione ai sensi dell'art. III del GATT dalla sincerità di un funzionario statunitense dell'EPA, il quale, in un'audizione prestata sotto giuramento dinanzi al Comitato del Senato su lavori pubblici e ambiente nell'aprile del 1994, aveva limpidamente dichiarato che la legislazione attaccata era stata adottata anche con il preciso intento di proteggere la benzina prodotta negli Stati Uniti (WT/DS2/R, United States – Standards for Reformulated and Conventional Gasoline, Report of the Panel, 29 January 1996, par. 3.80).

Il Panel, però, aveva considerato che la discriminazione in questione non potesse essere giustificata dall'eccezione all'applicazione delle regole generali del GATT, di cui, ai sensi dell'art. XX, possono beneficiare misure «relative alla conservazione di risorse naturali esuribili».[17] L'Appellate Body ha, invece, ritenuto che l'eccezione in questione dovesse trovare formalmente applicazione in quanto l'espressione *relativo a* non deve essere intesa come *necessario a* e dovesse, peraltro, darsi rilievo al fatto che le misure dell'EPA dovevano essere qualificate come adottate «in associazione con le restrizioni sulla produzione e i consumi interni» ai sensi del testo dell'art. XX, in quanto applicabili anche a raffinatori statunitensi non operativi negli Stati Uniti, per il tempo richiesto, nel 1990. È però pervenuto a concludere, come aveva già fatto il Panel, nel senso di una incompatibilità con il GATT delle misure statunitensi; e ciò in ragione del fatto che il comportamento di tale paese, benché posto in essere «nella guisa di una misura formalmente rientrante nei termini di una tra le eccezioni previste dall'art. XX», costituiva una «una restrizione non palese sul commercio internazionale» e la costituiva perché – ed è questo che preme sottolineare – concretava una violazione di un dovere di cooperazione incombente agli Stati Uniti nei confronti del Brasile e del Venezuela (Nogueira, 1996; Cho, 1998).

Gli Stati Uniti avevano preteso di giustificare l'imposizione di *statutory baselines* nei confronti degli importatori di petrolio da detti paesi in ragione delle difficoltà di ordine amministrativo che avrebbe incontrato l'applicazione di *individual baselines* a raffinatori stranieri. L'Appellate Body ha respinto tale giustificazione rilevando puntualmente che la documentazione versata in giudizio «non rivela quali sforzi abbiano mai fatto gli Stati Uniti di intraprendere procedure in cooperazione con i governi di Venezuela e Brasile per mitigare le difficoltà amministrative lamentate».

Si è detto che, statuendo in questo modo, l'Appellate Body «lascia un'eredità potenziale significativa nella sua analisi: un cooperazione regolatoria transgovernativa» (Cho, 1998). Anche se questa affermazione è troppo enfatica, non vi è dubbio che nell'interdipendente economia globale attuale i problemi insorgenti con riferimento alla ricerca, alla coltivazione e alla commercializzazione degli idrocarburi determinano sempre più la necessità di conciliare la tutela degli investimenti e del commercio con quella di obiettivi di carattere pubblico degli Stati e dell'intera comunità internazionale.

Una vera e fattiva cooperazione tra i protagonisti delle vicende che riguardano il settore si impone perché essa, più del ricorso a tecniche quali la scelta del diritto applicabile e la previsione di arbitrati internazionali, o comunque in concorso con esse, può concretamente portare a una tale conciliazione. È pertanto oltremodo opportuno che l'Appellate Body dell'Organizzazione Mondiale del Commercio abbia detto quanto sopra indicato (Baroncini, 2005).

Bibliografia citata

ABI-SAAB G. (1991) *La souveraineté permanente sur les ressources naturelles*, in: Bedjaoni M. (rédacteur général) *Droit international. Bilan et perspectives*, Paris, Pedone, 2v.; v.II, 641.

[17] Tra di esse ritenendo, al par. 6. 36 del proprio Report, che rientri anche l'aria, ma considerando che per misure «relative alla coservazione di risorse naturali esuribili» dovessero intendersi solo misure necessarie alla tutela di questa.

Anderson J.N., Coulson N.J. (1964) *The Moslim ruler and contractual obligations*, in: Southwestern Legal Foundation. International and comparativela center (edited by) *Selected readings on protection by law of private foreign investments*, New York, Bender.

Arangio-Ruiz G. (1951) *Gli enti soggetti dell'ordinamento internazionale*, Milano, Giuffrè.

Arangio-Ruiz G. (1972a) *Diritto internazionale e personalità giuridica*, Bologna, Cooperativa libraria universitaria.

Arangio-Ruiz G. (1972b) *The normative role of the General Assembly of the United Nations and the declaration of principles of friendly relations (with an Appendix on the concept of international law and the theory of international organisation)*, in: *Recueil des Cours de l'Académie de Droit International de La Haye*, den Haag, 137, 419-742.

Asante S. (1979) *Stability of contractual relations in the transnational investment process*, «International and Comparative Law Quarterly», 28, 411-423.

Baroncini E. (2005) *Il diritto di informazione del consumatore negli accordi GATT e TBT: l'approccio dell'Unione Europea*, in: Venturini G. *et al*. (a cura di) *Le nuove sfide per l'OMC a dieci anni dalla sua istituzione*, Milano, Giuffrè, 287-324.

Birne P., Boyle E A. (1995) *Basic documents on international law and environment*, Oxford, Clarendon, 153.

Bourquin M. (1960) *Arbitration and economic development agreements*, «The Business Lawyer», 15, 860-872.

Brower C.N., Tepe J.P. (1975) *The charter of economic rights and duties of states. A reflection or rejection of international law?*, «The International Lawyer», 9, 313.

Brownlie I. (1979) *Legal status of natural resources in the international law (some aspects)*, in: *Recueil des Cours de l'Académie de Droit International de La Haye*, den Haag, 162, 245-318.

Bundy R.R. (1995) *Natural resource development (oil and gas) and boundary disputes*, in: Blake G.H. *et al.* (edited by) *The peaceful management of transboundary resources*, London, Graham & Trotman, 27.

Castañeda J. (1974) *La Charte des droits et devoirs économiques des États. Note sur son procéssus d'élaboration*, «Annuaire Français de Droit International», 31, 54.

Charpentier J. (1956) *La reconnaissance internationale et l'évolution du droit des gens*, Paris, Pedone.

Cho S. (1998) *Gasoline: United States – Standards for reformulated and conventional gasoline*, «European Journal of International Law», 9.

Conforti B. (2002) *Diritto internazionale*, Napoli, Editoriale Scientifica, 277.

Curtis C.T. (1988) *The legal security of economic development agreements*, «Harvard International Law Journal», 29, 319.

De Visscher C. (1935) *Le déni de justice en droit international*, in: *Recueil des Cours de l'Acadèmie de Droit International de La Haye*, den Haag, 52, 365-442.

El Chiati A.Z. (1988) *Protection of investment in the context of petroleum agreements*, in: *Recueil des Cours de l'Académie de Droit Internationale de la Haye*, Dordrecht, Nijhoff, v. 204, 9-170.

Elian G. (1976) *Le principe de la souverainété sur les ressources nationales et ses incidences juridiques sur le commerce international*, in: *Recueil des Cours de l'Académie de Droit International de La Haye*, den Haag, 149, 11.

Fatouros A. (1962) *Government guarantees to foreign investors*, New York, Columbia University Press, 310-311.

Feuer G. (1975) *Réflexions sur la charte des droits et devoirs économiques*, «Revue Générale de Droit International Public», 295.

Franko L.G. (1978) *Financing economic development*, «Journal of World Trade Law», 12, 121-134.

García-Amador F.V. (1959) *Responsabilité internationale: quatrième rapport*, «Annuaire de la Commission du Droit International», II, Document A/C n. 4/119, 32.

Giardina A. (1980-1981) *State contracts: national versus international law*, «The Italian Yearbook of International Law», 5, 147-170.

Guggenheim P. (1954) *Traité de droit international public*, Génève, Georg, 1953-1954, 2v.; v.II, 68-69.

Guglielmi G. (1970) *Idrocarburi*, in: *Enciclopedia del diritto*, Milano, Giuffrè, 1958-1995, 48v.; v.IXX, 980-996.

Higgins R. (1986) *Legal preconditions of foreign investment*, in: *Proceedings of the International Bar Association seminar on energy law '86*, 232.

International Court of Justice (1969) *North Sea continental shelf cases, judgment*, Report 3.

Jackson R.H. (1990) *Quasi-States: sovereignty, international relations and the Third World*, Cambridge, Cambridge University Press, 21.

Jimenez De Arechaga E. (1968) *Manual of public international law*, London MacMillan.

Jimenez De Arechaga E. (1978) *International law in the past third of a century*, in: *Recueil des Cours de l'Académie de Droit International de La Haye*, den Haag, 159, 307.

Lalive, J.F. (1977) *Un grand arbitrage petrolier entre un gouvernement et deux sociétés privées étrangères*, «Journal du Droit International», 104, 319-389.

Lalive J.F. (1983) *Contrats entre états ou entreprises étatiques et personnes privées: développements récents*, in: *Recueil des Cours de l'Acadèmie de Droit International de La Haye*, den Haag, 181, 86.

Lauterpacht H. (1927) *Private law sources and analogies of international law*, London, Longmans, Green and Co., 149.

Mann F.A. (1975) *Contrats entre États et personnes privées étrangères: the theoretical approach towards the law governing contracts between States and private persons*, «Revue Belge de Droit International», 11, 562-594.

Mengozzi P. (1967) *L'efficacia in Italia di atti di potestà pubblica su beni stranieri*, Milano, Giuffrè, 90.

Mengozzi P. (1971) *Il regime giuridico internazionale del fondo marino*, Milano, Giuffrè, 5.

Mengozzi P. (1977) *The International court of justice, the United Nations Conference and the law of the sea*, «Italian Yearbook of International Law», 95.

Mengozzi P. (1980-1981) *Common heritage of mankind and exclusive economic zone*, «Italian Yearbook of International Law», 5, 65-84.

Mengozzi P. (1997) *Evolution de la méthode suivie par la jurisprudence communautaire en matière de protection de la confiance légitime,* «Revue du Marché Unique Européen», 4, 13-29.

Mengozzi Pi. (2004) *Lo squilibrio delle posizioni contrattuali nel diritto italiano e nel diritto comunitario*, Padova, CEDAM.

M/V "Saiga" case n. 2, Saint Vincent and Grenadine v *Guinea* (2000), «Rivista di Diritto Internazionale», 508.

Nogueira G. (1996) *The first WTO appellate body review. United States: standards for reformulated and conventional gasoline*, «Journal of World Trade», 30, 5-30.

Reitzer L. (1938) *La réparation comme conséquence de l'acte illicite en droit international*, Paris, Recueil Sirey, 173.

Reuter P. (1961) *Principes de droit international public*, in: *Recueil des Cours de l'Académie de Droit International de La Haye*, den Haag, 103, 595.

Rosenberg D. (1983) *Le principe de souverainété des États sur leurs ressources naturelles*, Paris, Librairie générale de droit et de jurisprudence, 306.

Schwarzenberger G. (1945) *International law*, London, Stevens, 1945-1986, 4v.; v.I: *International law as applied by international courts and tribunals*, 233.

Seidl-Hohenveldern I. (1975) *The theory of quasi-international and partly international agreements*, «Revue Belge du Droit International», 11, 567-570.

Smith E.E., Dzienkowski J.S. (1989) *A fifty year perspective on world petroleum arrangements*, «Texas International Law Journal», 13, 35.

Ténekidès G. (1969) *Responsabilité internationale*, in: *Répertoire de droit international*, Paris, Dalloz, 1968-1969, 2v.; v.II, 788-789.

Treves T. (2005) *Diritto internazionale. Problemi fondamentali*, Milano, Giuffrè, 263.

Verdross A. (1959) *The status of foreign private interests stemming from economic development agreements with arbitration clauses*, «Österreich Zeitschrift für Offentiliches Recht», 459.

Verhoeven J. (1975) *Les contrats entre états et ressortissants d'autres états*, in: *Le contrat économique international: évolution et stabilité*, Bruxelles, Bruylant, 224.

Verwey W.D., Schrijver N.J. (1984) *The taking of foreign property under international law. A new legal perspective*, «Netherlands Yearbook of International Law», 3, 27-60.

Wälde T.W., Ndi G. (1996) *Stabilizing international investment commitments. International law versus contract interpretation*, «Texas International Investment Journal», 31, 215-267.

Weil P. (1974) *Les clauses de stabilisation ou d'intangibilité insérées dans les accords de développement économique*, in: *Mélanges offerts à Charles Rousseau: la communauté internationale*, Paris, Pedone, 319-320.

Paolo Mengozzi

Corte di giustizia europea, Corte di prima istanza
Lussemburgo
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

10.2

Il diritto internazionale del mare e lo sfruttamento delle risorse

10.2.1 Le varie zone marittime e la loro evoluzione

Il regime della ricerca e dello sfruttamento delle risorse marine varia a seconda delle zone marittime in cui tali risorse si trovino e delle risorse di cui si tratti.

Le zone marittime sono zone di mare, o di fondo marino, per le quali il diritto internazionale indica, da una parte, i limiti spaziali e, dall'altra, quali sono in esse i diritti e gli obblighi dei vari Stati. Il catalogo delle zone marittime definite dal diritto internazionale ha subito una notevole evoluzione. Mentre il diritto tradizionale, in vigore fino circa alla metà del XX secolo, conosceva solo due zone, l'alto mare, caratterizzato dalla libertà, e il mare territoriale, caratterizzato dalla sovranità dello Stato costiero, il diritto oggi considera un numero più elevato di zone caratterizzate da varie combinazioni tra libertà di tutti gli Stati e poteri dello Stato costiero.

Alla definizione delle zone oggi riconosciute si è giunti in due tappe, corrispondenti a due successivi esercizi di codificazione del diritto del mare a opera delle Nazioni Unite. La prima tappa, corrispondente ai lavori della Commissione del diritto internazionale e della Prima e Seconda Conferenza delle Nazioni Unite sul Diritto del Mare (Ginevra 1958 e 1960), si è articolata nelle quattro Convenzioni di Ginevra sul Diritto del Mare del 1958, entrate in vigore tra il 1963 e il 1966. La seconda, corrispondente ai lavori della Terza Conferenza delle Nazioni Unite sul Diritto del Mare (1973-1982), è culminata con l'apertura alla firma, il 10 dicembre 1982, della Convenzione delle Nazioni Unite sul Diritto del Mare (la Convenzione del 1982), entrata in vigore il 16 novembre 1994 e nell'ottobre 2006 vincolante per 151 Stati e per la Comunità Europea, ma non ancora per gli Stati Uniti. L'alto numero di ratifiche ottenuto e l'indubbio impatto esercitato dalla Convenzione del 1982, anche prima della sua entrata in vigore, sulla pratica degli Stati, compresi quelli che non ne sono ancora divenuti parte, giustifica la conclusione che la Convenzione può essere considerata un riflesso del diritto consuetudinario in vigore. Ciò naturalmente non vale per quanto riguarda le istituzioni create in base a essa e per i meccanismi di soluzione delle controversie, e può essere contestato, per talune disposizioni specifiche o di dettaglio, fornendo la prova del loro carattere solo pattizio.

Le zone marittime oggi esistenti, alla luce della Convenzione del 1982, si misurano tutte a partire dalla linea di base. Tale linea corrisponde alla linea di bassa marea, ma può essere semplificata, in caso di coste frastagliate o lungo le quali si trovi una frangia di isole, tracciando linee di base diritte, che non devono però deviare dalla direzione generale della costa. Linee diritte possono tracciarsi anche a chiusura di baie, purché queste presentino certe caratteristiche di forma e di ampiezza (la loro bocca non può superare le 24 miglia marine). Deroghe a questi requisiti sono ammesse solo nel caso di baie *storiche*, la cui definizione resta incerta. Le acque all'interno delle linee di base si dicono *interne* e sono soggette alla piena sovranità dello Stato costiero.

Partendo dalla linea di base, le zone marittime oggi sono sette:

Mare territoriale. L'ampiezza massima è stabilita in 12 miglia entro cui lo Stato costiero esercita la sua sovranità. Tale sovranità trova un limite nel diritto di passaggio inoffensivo riconosciuto alle navi di tutti gli Stati e nei più incisivi diritti di passaggio (in transito o inoffensivo non soggetto a sospensione) previsti per le acque territoriali comprese in uno stretto internazionale.

Zona contigua. Può estendersi fino a 24 miglia dalla linea di base, entro cui lo Stato costiero può esercitare poteri di polizia in materia doganale, fiscale, sanitaria e di immigrazione, oltre che (secondo una innovativa disposizione della Convenzione del 1982) in materia di rimozione di oggetti storici e archeologici.

Acque arcipelagiche. Si tratta di un'altra novità della Convenzione del 1982, che gli Stati costituiti

esclusivamente da isole possono, sussistendo determinati requisiti, istituire all'interno di una linea di base arcipelagica che congiunge le isole più esterne dell'arcipelago. In tali acque vige la sovranità dello Stato costiero cosiddetto *Stato arcipelagico*, cui fanno eccezione un diritto di passaggio inoffensivo e un diritto di passaggio arcipelagico, simile al diritto di passaggio in transito negli stretti, ma limitato a determinate vie di circolazione da istituire col concorso dell'Organizzazione Marittima Internazionale (OMI).

Zona economica esclusiva. Tale zona, che gli Stati possono istituire con apposita proclamazione, si può estendere fino a un massimo di 200 miglia dalla linea di base e comprende sia il fondo marino sia la colonna d'acqua. Si tratta forse della più grande innovazione della Convenzione del 1982. Lo Stato costiero vi esercita diritti sovrani in materia di esplorazione, conservazione e gestione delle risorse naturali, viventi e non viventi, e in materia di altri usi economici del mare (come la produzione di energia dall'acqua, dal vento e dalle correnti). Lo Stato costiero vi esercita anche la sua giurisdizione in materia di isole artificiali, installazioni, ricerca scientifica, protezione e preservazione dell'ambiente. Gli altri Stati possono però esercitare nella zona economica esclusiva le libertà dell'alto mare: di navigazione, di sorvolo, di posa di cavi e gli altri usi legittimi collegati all'uso di navi, di cavi e condotte.

Piattaforma continentale. Questa zona marittima, codificata per la prima volta nella apposita Convenzione di Ginevra del 1958, non richiede specifica proclamazione o effettiva occupazione da parte dello Stato costiero. Essa comprende il suolo e sottosuolo marino al di là del limite del mare territoriale. Mentre secondo la Convenzione di Ginevra il suo limite esterno era determinato, alternativamente, dalla isobata dei 200 m o dal limite di sfruttabilità delle risorse, la Convenzione del 1982 prevede che la piattaforma continentale di ogni Stato costiero si estenda fino a 200 miglia dalla linea di base, oppure fino al bordo esterno del margine continentale qualora questo superi le 200 miglia. In tal caso un meccanismo complesso (v. oltre) è previsto per consentire allo Stato costiero di determinare in modo opponibile a tutti il limite esterno della sua piattaforma. Sulla piattaforma continentale lo Stato costiero esercita diritti sovrani ai fini della esplorazione e dello sfruttamento delle risorse naturali e le norme a essa relative si applicano al fondo della zona economica. L'istituto della piattaforma continentale continua a trovare applicazione, anche in presenza del più recente istituto della zona economica esclusiva, sia nell'ipotesi in cui uno Stato costiero non abbia proclamato una zona economica esclusiva (come avviene, in particolare, almeno per la maggioranza degli Stati, nel Mediterraneo), sia nei casi in cui la piattaforma continentale si estenda oltre il limite delle 200 miglia.

Alto mare. Si tratta della zona marittima al di là dei limiti della giurisdizione nazionale, in cui vige il principio della libertà, che ciascuno Stato esercita per mezzo delle navi battenti la sua bandiera, e che trova un limite solo nel dovuto rispetto dell'esercizio delle libertà degli altri Stati, oltre che in poche ipotesi in cui si ammette l'interferenza sulle navi battenti bandiera straniera (a livello generale, casi di pirateria, di trasmissioni non autorizzate e di esercizio del diritto di inseguimento; a livello convenzionale, in tema di pesca e di contrabbando di droga). Per quanto riguarda la colonna d'acqua, l'alto mare si estende a partire dal limite esterno della zona economica esclusiva o (ove questa non sia stata istituita) dal limite esterno del mare territoriale, con l'avvertenza che talune libertà dell'alto mare, come si è detto, si applicano anche alla zona economica. Per quanto riguarda il fondo marino, l'alto mare si estende al di là dei limiti esterni della piattaforma continentale, tenendo peraltro conto del fatto che il fondo dell'alto mare è l'Area internazionale dei fondi marini.

Area internazionale dei fondi marini (Area). Essa comprende il fondo marino e il suo sottosuolo al di là dei limiti della giurisdizione nazionale. L'Area e le sue risorse sono dichiarati dalla Convenzione del 1982 «patrimonio comune dell'umanità». In essa vige un regime di sfruttamento delle risorse minerarie disciplinato in via esclusiva dalla Convenzione (v. oltre).

Zone marittime diverse da quelle previste dalla Convenzione vengono talora istituite dagli Stati. La loro liceità rispetto agli obblighi convenzionali e al diritto consuetudinario va valutata non tanto in base alla denominazione che viene loro data, quanto alla loro estensione e ai diritti che in esse sono rivendicati. Sono pertanto compatibili con la Convenzione le zone di pesca o di protezione ambientale comprese nel limite di 200 miglia, perché vi si rivendicano diritti compresi tra quelli riconosciuti allo Stato costiero nella zona economica esclusiva che in ipotesi non viene proclamata. Viceversa, i vari casi ancora esistenti di mare territoriale eccedente le 12 miglia, la zona di difesa di 50 miglia proclamata dalla Corea del Nord, la zona doganale di 250 km istituita dalla Guinea, non possono ritenersi compatibili con il diritto internazionale vigente.

10.2.2 Le risorse marine nell'ottica della Convenzione sul Diritto del Mare del 1982 e delle altre norme internazionali

La Convenzione del 1982 non dà una definizione generale di risorse né contiene un elenco esauriente delle risorse di cui si occupa. Tuttavia, dall'esame di varie sue disposizioni, emergono alcune indicazioni utili.

Innanzitutto, la Convenzione si occupa di risorse *naturali*, escludendo quindi quelle che naturali non sono (tra le quali oggetti storici e archeologici e relitti, cui si riferiscono disposizioni apposite, pur lacunose). Alle risorse naturali si riferiscono sia l'art. 56, relativo alla zona economica esclusiva, sia l'art. 246, relativo alla ricerca scientifica nella zona economica esclusiva e sulla piattaforma continentale. Essi menzionano le risorse naturali *viventi* (secondo la versione inglese, o *biologiche* secondo la versione francese) e quelle *non viventi* o *non biologiche*. Sulla base di questa distinzione si possono menzionare altre disposizioni.

Le risorse viventi

Per quanto attiene alle risorse viventi, le pur numerose norme in materia di pesca non specificano quali siano quelle cui esse si applicano. Le norme sulla pesca sono formulate avendo ben presenti le specie ittiche, ma senza escludere altre specie. A particolari specie ittiche e non ittiche si riferiscono gli artt. 63-67, i quali menzionano, senza darne precise definizioni, specie aventi caratteristiche peculiari e che si muovono sia nella zona economica sia in alto mare. Vengono invece definite le *specie sedentarie*, cui si applica il regime della piattaforma continentale e non quello della pesca. Gli organismi appartenenti a tali specie «nello stadio in cui possono essere sfruttati, sono o immobili sul fondo marino o al di sotto di esso o sono incapaci di muoversi eccetto in contatto fisico costante col fondo marino o il sottosuolo» (art. 77, che riprende la Convenzione di Ginevra del 1958 sulla piattaforma continentale). L'accordo del 5 dicembre 1995 relativo agli *Straddling Stocks* (specie che vivono a cavallo tra la zona economica e l'alto mare) e alle specie altamente migratorie, in vigore dall'11 dicembre 2001, include nella nozione di *pesci* i molluschi e i crostacei eccetto quelli appartenenti alle specie sedentarie come definite all'art. 77 della Convenzione del 1982 (art. 1).

Nuove risorse biologiche marine, di cui la comunità internazionale sta cominciando a discutere, sono organismi, da microrganismi a organismi di notevoli dimensioni, che prosperano soprattutto in prossimità di soffioni idrotermali (*hydrothermal vents*), i quali si manifestano a grandi profondità sui fondi marini. Questi organismi hanno caratteristiche tali da poter sopravvivere in condizioni estreme e rendono lo studio dei loro meccanismi genetici di grande interesse anche in vista di applicazioni pratiche, in particolare nella farmacologia. La bioprospezione in mare, considerata quale attività volta al reperimento di tali risorse in vista del loro sfruttamento, è una nuova attività priva di regolamentazione e di difficile inquadramento nelle norme esistenti. L'Assemblea Generale delle Nazioni Unite, decidendo nel 2004 la costituzione di un gruppo di lavoro per lo studio della conservazione e l'uso sostenibile della biodiversità marina al di là delle zone di giurisdizione nazionale, sembra avere avviato un processo di grande rilevanza.

Le risorse non viventi

Riguardo alle risorse non viventi, l'art. 77 della Convenzione del 1982, relativo alla piattaforma continentale, afferma che le risorse naturali, sulla esplorazione e lo sfruttamento delle quali sono previsti diritti sovrani dello Stato costiero, comprendono (oltre alle ricordate specie sedentarie) le risorse minerali e altre risorse non viventi del fondo marino e del suo sottosuolo. Benché non nominate, le risorse in idrocarburi, il cui sfruttamento si trova storicamente all'origine dell'affermazione dei diritti degli Stati costieri sulla piattaforma continentale, sono comprese tra le risorse non viventi. Un esempio di altre risorse non viventi della piattaforma continentale potrebbe consistere nel differenziale di temperatura tra il fondo marino e il sottosuolo, differenziale che, come del resto quello tra acque superficiali e profonde, consente la produzione di energia elettrica. Similmente, l'art. 56, a proposito della zona economica esclusiva, parla di attività per lo sfruttamento economico della zona, come la produzione di energia dall'acqua, dalle correnti e dal vento.

Sempre in tema di risorse non viventi, la parte XI della Convenzione, relativa all'Area internazionale dei fondi marini, afferma, all'art. 133, che, ai fini di tale parte, il termine *risorse* «significa tutte le risorse minerali solide, liquide o gassose *in situ* nell'Area sul fondo marino o al di sotto di esso, ivi compresi i noduli polimetallici», e che a tali «risorse, una volta estratte dall'Area, ci si riferisce col termine minerali». I *noduli polimetallici* sono definiti nel Regolamento per la prospezione e l'esplorazione a essi relative nell'Area, adottato dall'Autorità Internazionale dei Fondi Marini il 13 luglio 2000. Secondo l'art. 1, par. 3, d, l'espressione «noduli polimetallici designa una delle risorse dell'Area consistente in qualsiasi deposito o concrezione di noduli, sulla superficie degli alti fondi marini o di poco sotto tale superficie, contenenti manganese, nickel, cobalto e rame». La Convenzione del 1982 menziona anche «risorse [minerali, alla luce della definizione già ricordata] diverse dai noduli polimetallici» come possibile oggetto di futura regolamentazione (art. 162, par. 2, o). I solfuri polimetallici e le croste di ferromanganese ricche in cobalto sono il primo esempio di tali risorse oggetto di attenzione nell'ambito dell'Autorità. A seguito di una iniziativa assunta dalla Federazione Russa nel 1998, la Commissione Tecnica e Giuridica dell'Autorità ha completato nel 2004 un progetto preliminare di regolamento per la prospezione e l'esplorazione di tali risorse.

Altre risorse naturali non viventi di notevole potenziale e su cui la comunità internazionale comincia appena a discutere sono gli idrati di metano, combinazione

di metano e acqua che somiglia al ghiaccio e che imprigiona un'immensa quantità di energia. L'estrazione di tali idrati presenta notevoli difficoltà e fa sorgere problemi di protezione dell'ambiente. Una regolamentazione specifica a essi relativa non è ancora stata formulata a livello nazionale (ove si trovino sulla piattaforma continentale) o dell'Autorità Internazionale dei Fondi Marini (quando si trovino su tali fondi). Pare, comunque, difficile dubitare che essi costituiranno una delle risorse su cui si appunterà in futuro l'attenzione della comunità internazionale.

10.2.3 Limiti esterni e delimitazione delle zone sotto giurisdizione nazionale

Premessa indispensabile dello studio del regime giuridico della ricerca e sfruttamento delle risorse in zone sotto giurisdizione nazionale è la determinazione dei limiti di tali zone. Ci si riferisce al mare territoriale, alla zona economica esclusiva e alla piattaforma continentale. I limiti da determinare sono quelli verso l'esterno (interni alla zona economica o alla piattaforma continentale per il mare territoriale e all'alto mare per queste ultime zone) o rispetto agli Stati le cui coste siano adiacenti o, quando manchi lo spazio per la massima estensione verso l'esterno, fronteggianti.

Per quanto riguarda i limiti esterni, l'ampiezza massima del mare territoriale è fissata dalla Convenzione del 1982 in 12 miglia marine. È questa la misura adottata dalla massima parte degli Stati costieri, anche se permangono alcuni casi di Stati che hanno stabilito per l'insieme, o per parte, delle loro coste, misure minori (3 o 6 miglia). Non è dubbia la liceità di tali misure, mentre vanno ritenuti incompatibili mari territoriali di più di 12 miglia marine, di cui tuttora esiste qualche esempio. Il limite esterno della zona economica esclusiva è fissato in 200 miglia marine, come pure quello della piattaforma continentale qualora il bordo esterno del margine continentale non si estenda al di là di tale limite.

La determinazione del limite esterno della piattaforma continentale, ove il bordo esterno del margine continentale si trovi al di là della linea delle 200 miglia, è oggetto delle complesse disposizioni dell'art. 76 della Convenzione del 1982, integrato dall'allegato II, relativo alla Commissione per i Limiti della Piattaforma Continentale (v. oltre). Definito il margine continentale come «il prolungamento sommerso della massa terrestre dello Stato costiero consistente nel fondo marino e nel suo sottosuolo, nella scarpata (*slope*) e nel pendio (*rise*) continentali», l'art. 76 prevede due metodi alternativi di determinazione del limite esterno ai fini dell'esercizio dei diritti sovrani dello Stato costiero: tracciando una linea che congiunga i punti più esterni in cui lo spessore delle rocce sedimentarie è almeno l'1% della distanza minima tra tali punti e il piede della scarpata continentale; tracciando una linea congiungente punti fissi a non più di 60 miglia dal piede della scarpata continentale. La posizione del suddetto piede corrisponderà, salvo prova contraria, al punto di maggior cambio del gradiente alla base della scarpata. Vi è però un limite che entrambi i metodi non possono superare: esso consiste, alternativamente, in una linea tracciata a 350 miglia marine dalla linea di base, o in una linea tracciata a 100 miglia dalla isobata dei 2.500 metri (salva la situazione in cui esistano peculiarità del fondo marino).

La complessità e l'onerosità delle ricerche necessarie per ottenere i dati che consentono a uno Stato di suffragare la propria pretesa relativa a una piattaforma continentale eccedente le 200 miglia sono evidenti, come è evidente l'esigenza dei terzi Stati di potere contare sulla affidabilità dei suddetti dati. La Convenzione prevede, pertanto, che lo Stato costiero sottoponga i dati a un organismo tecnico indipendente, la Commissione per i Limiti della Piattaforma Continentale, che gli fornirà assistenza e formulerà raccomandazioni circa la determinazione del limite esterno della piattaforma continentale. Anche se lo Stato costiero stabilisce tale limite secondo le sue procedure interne, se il limite è stabilito in base alle raccomandazioni della Commissione esso «sarà definitivo e obbligatorio». Con tale espressione si intende che non sarà suscettibile di modificazione e che lo Stato costiero sarà tenuto a rispettarlo. Sembrerebbe anche che esso comporti l'opponibilità agli Stati terzi. La Commissione, costituita da 18 membri eletti dalla Riunione degli Stati parte alla Convenzione del 1982, è stata costituita nel 1997. Essa si è dotata di regole di procedura e di altre regolamentazioni, ivi comprese le linee guida scientifiche e tecniche miranti ad assistere gli Stati costieri nella sottoposizione delle loro domande. Alla fine del 2006 erano già state presentate domande della Federazione Russa, del Brasile, dell'Australia, dell'Irlanda, della Nuova Zelanda, della Norvegia e, congiuntamente, di Francia, Spagna e Regno Unito, mentre si annunciano, entro il 2009, quelle di altri Stati. Le domande già presentate hanno suscitato obiezioni da parte di altri Stati, tra cui gli Stati Uniti; peraltro, non essendo tale paese parte alla Convenzione del 1982, la posizione da esso assunta ha suscitato, a sua volta, perplessità.

Ovviamente il meccanismo della Commissione, per il suo carattere istituzionale, non ha, né può avere, natura consuetudinaria. Ciò farà sorgere una delicata problematica qualora gli Stati Uniti determinino unilateralmente i limiti esterni della propria piattaforma continentale, anche seguendo i criteri della Convenzione, prima di avervi aderito. Si può ritenere, tuttavia, che, almeno nelle sue linee generali, la definizione del limite esterno della piattaforma continentale data dalla Convenzione del 1982 sia

oggi acquisita al diritto consuetudinario. In proposito, giova ricordare che, nel periodo intercorrente tra l'apertura alla firma e l'entrata in vigore della Convenzione (1982-1994), alcuni Stati (Cile, Ecuador, Islanda) proclamarono limiti esterni alla propria piattaforma continentale ispirandosi alle regole della Convenzione e che le obiezioni sollevate da alcuni Stati riguardarono il modo, e non il principio, di tale applicazione.

Per quanto riguarda la delimitazione delle zone marittime tra Stati le cui coste sono adiacenti o si fronteggiano, l'importanza di determinare chiaramente la linea di confine è evidente ai fini dello sfruttamento delle risorse. In particolare, per quanto attiene alle risorse minerarie, le compagnie petrolifere sono restie a impegnarsi con investimenti in zone marittime contestate. Alcuni sostengono esservi, anzi, una regola consuetudinaria che proibisce lo sfruttamento unilaterale di tali zone.

In molti casi gli Stati interessati provvedono alla delimitazione delle zone marittime mediante accordi. Anche le norme generali in materia (gli artt. 15, 74 e 83 della Convenzione del 1982, relativi rispettivamente al mare territoriale, alla zona economica esclusiva e alla piattaforma continentale) danno la priorità agli accordi raggiunti dalle parti. Nella pratica tali accordi sono numerosi: se ne contano un paio di centinaia, anche se molte sono le delimitazioni ancora da effettuare. Nel determinare il confine delle loro zone marittime per via di accordo, gli Stati sono, ovviamente, liberi e possono tenere conto delle più varie considerazioni, attinenti specificamente alle zone marittime e anche ad altri aspetti delle loro relazioni. Un esame degli accordi effettivamente stipulati indica peraltro che un ruolo importante è rivestito dalla linea mediana o di equidistanza tra le coste. Tale linea costituisce in molti casi il punto di partenza dei negoziatori, rispetto al quale vengono poi concordate correzioni per tenere conto di particolarità specialmente geografiche (per es., la presenza di isole), ma anche attinenti alla presenza di risorse minerarie o di banchi di pesca.

Negli accordi si trovano spesso soluzioni particolari quando si rinvengano depositi di idrocarburi o banchi di pesca a cavallo della linea di confine. Si può così prevedere lo sfruttamento in comune, lo sfruttamento a opera di una parte, ma riservando una certa percentuale del prodotto o dei profitti all'altra, ecc., ciò costituendo talora una *zona di sviluppo* in comune, che può essere attraversata dalla linea di confine: così, per es., l'accordo tra Arabia Saudita e Kuwait sulla partizione della *zona neutrale* del 7 luglio 1965; la Convenzione tra Francia e Spagna relativa alla delimitazione della piattaforma continentale nel Golfo di Biscaglia del 29 gennaio 1974; l'accordo tra Norvegia e Regno Unito per lo sfruttamento del deposito di Frigg del 10 maggio 1976.

In mancanza di accordo, per quanto attiene al mare territoriale, la Convenzione del 1982, riprendendo quella del 1958, prevede l'applicazione della linea di equidistanza, salvo che circostanze speciali o titoli storici giustifichino una diversa delimitazione (art. 15). Una regola equivalente si trovava, a proposito della piattaforma continentale, nell'art. 6 della Convenzione di Ginevra sulla piattaforma continentale. La Convenzione del 1982, nelle due identiche norme sopra citate degli artt. 74 e 83, omette invece ogni riferimento alla equidistanza e dispone che la delimitazione si effettuerà «per mezzo di accordo sulla base del diritto internazionale, secondo il riferimento dell'art. 38 dello Statuto della Corte Internazionale di Giustizia, in modo da ottenere una equa soluzione». Letteralmente, tale regola sembra costituire solo una direttiva che gli Stati dovrebbero seguire nella stipulazione di accordi di delimitazione. In considerazione della libertà di cui godono gli Stati nel concludere i loro accordi, il suo contenuto vincolante sembra minimo se non nel senso dell'obbligo di negoziare in buona fede, obbligo già sottolineato, alla luce del diritto consuetudinario, dalla Corte Internazionale di Giustizia nelle sentenze del 1969 sulla piattaforma continentale del Mare del Nord. Si ritiene, peraltro, che la norma valga anche quando la determinazione del confine marittimo sia affidata a un giudice o a un arbitro. L'idea che le delimitazioni vadano effettuate secondo equi principi era del resto stata enunciata già nel 1969 dalla Corte Internazionale di Giustizia nelle citate sentenze, in cui si era negato il valore consuetudinario dell'equidistanza, pur ammettendosi che essa si potesse usare insieme o in alternativa ad altri metodi, a seconda delle aree. Tale sentenza ebbe indubbia influenza sulla formulazione degli artt. 74 e 83 della Convenzione del 1982.

Nella ricerca di equi principi in base a norme di diritto internazionale di incerta esistenza, i giudici e gli arbitri internazionali finiscono col godere di notevole discrezionalità, accentuata dalla diversità delle circostanze che fa di ogni delimitazione un caso unico. La giurisprudenza successiva alla sentenza del 1969 è venuta, comunque, elaborando dei criteri in base a cui ricercare la soluzione equa. Essa ha così dato rilievo all'idea della proporzionalità tra la lunghezza delle coste rilevanti (la cui determinazione peraltro è tutt'altro che pacifica) e l'estensione delle aree marine che vengono assegnate all'uno e all'altro Stato, e ha poi ritenuto di tenere conto di determinate particolarità geografiche. Così, la forma concava della costa del Mare del Nord l'ha indotta a correggere la linea di equidistanza la cui applicazione avrebbe riservato una porzione troppo esigua di piattaforma continentale alla Germania, stretta tra le proiezioni delle coste dei Paesi Bassi e della Danimarca. Così, ancora, in più casi la giurisprudenza ha ritenuto di conferire un valore ridotto (o nessun valore, come fece la Corte Internazionale di Giustizia nella discussa sentenza del 1982 tra Libia e Tunisia rispetto alla pur importante isola tunisina di Gerba) alle isole situate vicino alla costa di uno

Stato. Intorno a isole di uno Stato situate in prossimità della costa dell'altro, cioè dalla parte sbagliata della linea di equidistanza tra le coste principali, la giurisprudenza ha disegnato delle enclave o delle semi-enclave di solito di ampiezza ridotta. Così è avvenuto nella sentenza arbitrale del 1977 tra Francia e Regno Unito rispetto alle Isole Anglo-Normanne, appartenenti al Regno Unito, ma situate in prossimità della costa francese, e, con l'aggiunta di uno stretto corridoio di accesso all'alto mare, in quella del 1991 tra Canada e Francia rispetto alle isole francesi di Saint-Pierre-et-Miquelon site in prossimità della costa della provincia canadese di Terranova; così hanno disposto anche Italia e Tunisia, con l'accordo del 1971 rispetto alle isole italiane di Pantelleria, Linosa, Lampione e Lampedusa, site dalla parte sbagliata della linea di equidistanza tra Sicilia e Tunisia. Criteri di natura geomorfologica ebbero un certo rilievo, nelle argomentazioni delle parti, in controversie relative alla delimitazione della piattaforma continentale, anche se meno nelle decisioni di giudici e arbitri, fintanto che la definizione della piattaforma continentale si basava sulla Convenzione di Ginevra e sul concetto del prolungamento naturale della massa continentale. Appena affermatosi il limite di 200 miglia stabilito dalla Convenzione del 1982, e anche prima della entrata in vigore di questa, i criteri geomorfologici hanno cessato di avere rilievo: ciò emerge chiaramente nella sentenza sulla delimitazione della piattaforma continentale tra Libia e Malta del 1986.

Mentre le sentenze citate del 1969 sul Mare del Nord e quella del 1982 tra Libia e Tunisia insistono in modo particolare sull'irrilevanza del criterio della equidistanza, irrilevanza riflessa negli artt. 74 e 83 della Convenzione del 1982, l'evoluzione successiva della giurisprudenza sembra ritornare alle posizioni recepite nella Convenzione di Ginevra sulla piattaforma continentale, in quanto ha trasformato in metodo di delimitazione il procedimento di fatto seguito in molti casi dai negoziatori di accordi di delimitazione. Già nel 1993, nella sentenza sulla delimitazione tra la Groenlandia e l'isola di Jan Mayen (*Danimarca* v. *Norvegia*), la Corte sottolineava essere «difficile rilevare qualsiasi differenza sostanziale» tra l'applicazione dell'art. 6 della Convenzione di Ginevra sulla piattaforma continentale e quella della norma consuetudinaria che richiede il ricorso a principi equi. Le più recenti decisioni completano l'evoluzione affermando che «i criteri, principi e regole di delimitazione […] sono espressi nel cosiddetto metodo dei principi di equità/circostanze speciali. Tale metodo, che è molto simile al metodo dell'equidistanza/circostanze speciali applicabile nella delimitazione del mare territoriale, comporta di tracciare, in primo luogo, una linea di equidistanza e di considerare poi se esistono fattori che esigano l'aggiustamento o lo spostamento di tale linea al fine di ottenere un equo risultato». Così, riprendendo precedenti affermazioni, la sentenza del 2002 sulla controversia tra Camerun e Nigeria.

Un'ulteriore evoluzione che accomuna la prassi degli Accordi e la giurisprudenza, è data dal fatto che, mentre fino alla metà degli anni Ottanta del 20° secolo, i problemi di delimitazione si presentavano, oltre che per il mare territoriale, per la sola piattaforma continentale, col formarsi di pretese relative alla colonna d'acqua, espresse nell'istituzione di zone di pesca e di zone economiche esclusive di 200 miglia, essi si presentano anche per tali zone. Da qui la problematica relativa alla pluralità o unità delle linee di delimitazione.

Gli accordi stipulati nei successivi due decenni tendono ad adottare una linea unica di delimitazione applicabile sia al fondo marino sia alla colonna d'acqua, sia alla piattaforma continentale sia alle zone di pesca ed economiche esclusive, e prevedono talora di applicarsi (soprattutto in assenza di zone di 200 miglia proclamate, o quando vi sia solo una zona di pesca) anche a zone marittime non ancora istituite. Si possono peraltro segnalare anche Accordi che stabiliscono linee di delimitazione differenziate per il fondo marino e per la colonna d'acqua (per es., quello del 18 dicembre 1979, in vigore dal 1985, tra Australia e Papua Nuova Guinea). Nei non pochi casi in cui esiste un accordo per la delimitazione della piattaforma continentale, gli Stati contraenti ne hanno esteso l'applicazione alla colonna d'acqua applicandolo pertanto anche alle zone di pesca o economiche esclusive istituite in un momento successivo. Tale risultato viene ottenuto per mezzo di appositi accordi. Alla luce di quanto affermato dalla Corte Internazionale di Giustizia nella sentenza del 1984 sulla delimitazione nella zona del Golfo del Maine (tra Canada e Stati Uniti), non sembra corretto sostenere che esista una norma consuetudinaria che prevede l'automatica «risalita in superficie» delle linee di delimitazione adottate per la piattaforma continentale.

Per quanto riguarda la giurisprudenza, nella maggioranza delle controversie, a partire da quella decisa nel 1984 e relativa al Golfo del Maine, le parti nel loro compromesso chiedono al giudice di determinare il tracciato di una linea unica relativa, per es., alla piattaforma continentale e alle zone di pesca dei due paesi o a «tutti i diritti e giurisdizioni che il diritto internazionale riconosce alle parti» negli spazi marittimi a esse appartenenti (caso sottoposto a un tribunale arbitrale della delimitazione nella zona di Saint-Pierre-et-Miquelon tra Canada e Francia deciso con sentenza del 1992). Nella citata sentenza relativa al Golfo del Maine, la Corte si pronuncia sui criteri utilizzabili per una delimitazione mediante una linea unica. Essa sostiene che si devono scartare quelli rilevanti solo per il fondo marino o per la colonna d'acqua (per es., presenza di depositi minerali, banchi di pesca), per preferire quelli di natura geografica che hanno carattere più neutrale.

Nella sentenza del 1993 sulla delimitazione tra Groenlandia e Jan Mayen, la Corte non aveva, invece, di fronte a sé la richiesta di determinare una linea unica, pur essendo chiamata a tracciare il confine sulla piattaforma continentale e tra le zone di pesca. La Corte prese in considerazione separatamente i fattori pertinenti a ciascuna delle suddette zone marittime per poi concludere che le linee di delimitazione dell'una e dell'altra zona coincidevano nel caso concreto, come del resto sostenuto dalle parti. La linea unica, almeno entro le 200 miglia, sarà in futuro sempre più spesso indicata come oggetto nelle controversie di delimitazione (come già avviene negli accordi) in considerazione del fatto che, come già ricordato, entro le 200 miglia l'istituto della zona economica ingloba tutte le pretese di tipo economico relative ai fondi marini e alla colonna d'acqua.

Notevole interesse riveste il ruolo riconosciuto da giudici e arbitri internazionali ai contratti di concessione petrolifera stipulati dagli Stati parte di una controversia di delimitazione. A tali concessioni è stato dato rilievo nella sentenza del 1982 tra Libia e Tunisia come conferma di un precedente *modus vivendi* tra le parti. Mentre in varie successive sentenze alle concessioni petrolifere non fu data importanza, nella sentenza del 2002, relativa alla controversia tra Camerun e Nigeria, la Corte Internazionale di Giustizia ha chiarito, sviluppando quanto già detto in precedenza, che, «benché l'esistenza di un accordo espresso o tacito tra le parti sulla collocazione delle loro rispettive concessioni petrolifere possa indicare un consenso sulle aree marittime a cui ciascuno ha titolo […] i pozzi petroliferi non possono di per sé considerarsi circostanze rilevanti che giustifichino l'aggiustamento o lo spostamento della linea provvisoria [cioè di equidistanza] di delimitazione». È inoltre evidente che il peso delle concessioni petrolifere è maggiore quando si tratti di delimitare la piattaforma continentale di quanto esso sia quando il giudice o l'arbitro deve tracciare una linea unica di delimitazione. Ciò emerge chiaramente dalla sentenza arbitrale del 1999 tra Eritrea e Yemen. Il tribunale arbitrale, pur affermando, per un verso, che i contratti di concessione petrolifera stipulati dalle parti davano «una certa misura di appoggio» a una linea di equidistanza tracciata tra le coste principali senza tener conto delle isole, sottolineò, per altro verso, che, trattandosi di stabilire una linea unica e polivalente, «la presenza di isole richiede attenta considerazione».

10.2.4 Risorse minerarie in zone di giurisdizione nazionale: regime di esplorazione e sfruttamento

Sulla piattaforma continentale «lo Stato costiero esercita diritti sovrani ai fini della sua esplorazione e dello sfruttamento delle sue risorse naturali» (art. 77, par. 1, della Convenzione del 1982, riprendendo quanto sancito dalla Convenzione di Ginevra sulla piattaforma continentale del 1958). Ne segue che la piattaforma non è assimilabile al territorio, perché i diritti di cui gode lo Stato costiero sono limitati funzionalmente all'esplorazione e allo sfruttamento delle risorse. Tali diritti sono, peraltro, esclusivi, in quanto solo lo Stato costiero ha il diritto di condurre quelle attività e di reprimere con sanzioni amministrative e penali le relative violazioni. Pertanto, gli altri Stati possono condurre le attività di esplorazione e sfruttamento solo ove autorizzati dallo Stato costiero e in conformità con la legislazione di questo, che deve a sua volta essere conforme alla Convenzione. Questo principio sta alla base della legislazione petrolifera adottata da molti Stati nella quale si prevedono procedure per l'apertura alla esplorazione di settori della piattaforma continentale e per l'autorizzazione a compagnie nazionali e straniere a svolgere attività di esplorazione e sfruttamento, oltre che sanzioni per le violazioni.

Il diritto sovrano dello Stato costiero è rafforzato dall'art. 81 della Convenzione del 1982 alla stregua del quale: «Lo Stato costiero ha il diritto esclusivo di autorizzare e regolare la perforazione sulla piattaforma continentale per ogni finalità». Una delle attività fondamentali utilizzate nella ricerca e nella esplorazione di idrocarburi viene in tal modo fatta ricadere sotto la potestà dello Stato costiero anche quando il suo proposito non sia quello di ricerca o di sfruttamento di risorse. Ciò dipende dal fatto che, quale che sia il suo fine nel caso specifico, la perforazione può fornire informazioni utili in materia di risorse. Questa disposizione è a sua volta completata dall'art. 246, in materia di ricerca scientifica nella zona economica esclusiva e sulla piattaforma continentale. Vi si statuisce che la ricerca scientifica in tali zone può farsi solo col consenso dello Stato costiero. Se tale consenso deve *normalmente* essere dato per le ricerche condotte a scopi pacifici per accrescere la conoscenza scientifica a beneficio dell'umanità intera (la cosiddetta ricerca scientifica *pura*), lo Stato costiero può però discrezionalmente rifiutarlo se, tra l'altro, il progetto per cui si chiede l'autorizzazione «comporta la perforazione della piattaforma continentale, l'uso di esplosivi o l'introduzione di materiale nocivo nell'ambiente marino» o abbia «rilievo diretto per l'esplorazione e lo sfruttamento di risorse naturali viventi o non viventi» (art. 246, par. 5). In tali casi il carattere *puro* della ricerca non rileva.

I diritti sovrani dello Stato costiero non sono peraltro illimitati. Essi «non pregiudicano lo statuto delle acque sovrastanti o dello spazio aereo al di sopra di tali acque» (art. 78, par. 1). Le acque sovrastanti appartengono, nella maggior parte dei casi, alla zona economica esclusiva. Ove tale zona non sia stata proclamata, o quando si abbia

a che fare con la porzione della piattaforma continentale situata al di là del limite delle 200 miglia, si tratterà di acque dell'alto mare. Soprattutto, «l'esercizio dei diritti dello Stato costiero sulla piattaforma continentale non deve ledere la navigazione o gli altri diritti e libertà riconosciuti agli altri Stati dalla Convenzione, né disturbarne l'esercizio in modo ingiustificabile» (art. 78, par. 2). Tale disposizione non coincide interamente con quella simile dell'art. 56, par. 2, per cui, esercitando i suoi diritti nella zona economica esclusiva, lo Stato costiero «tiene debitamente conto dei diritti ed obblighi degli altri Stati e agisce conformemente alla Convenzione». La mancata menzione dell'obbligo di tenere debitamente in conto i diritti degli altri Stati e di agire conformemente alla Convenzione si spiegano considerando che il paragrafo citato riprende in sostanza l'art. 5, par. 1, della Convenzione di Ginevra sulla piattaforma continentale stipulata in un tempo in cui ogni estensione dei poteri dello Stato costiero al di là del mare territoriale era vista come eccezionale. La formulazione prevista per la piattaforma continentale sembrerebbe dare alle libertà dell'alto mare sulle acque sovrastanti uno status superiore ai diritti sovrani dello Stato costiero sulla piattaforma, mentre di questa superiorità non si può parlare per l'esercizio di tali libertà nella zona economica. L'obbligo di tenere le libertà dell'alto mare «in debito conto» nell'esercitare i diritti sovrani dell'art. 56, par. 2, ribadito dal reciproco obbligo di tenere in debito conto i diritti sovrani dello Stato costiero nell'esercitare le libertà dell'alto mare (art. 58, par. 3), esclude tale superiorità. Nonostante la differenza di formulazione, sembrerebbe tuttavia ragionevole affermare che l'esercizio delle libertà dell'alto mare non è meno limitato nelle acque sovrastanti la piattaforma continentale di quanto esso non sia nella zona economica esclusiva. Le più importanti conseguenze pratiche del principio dell'art. 78, par. 2, si hanno in tema di installazioni (v. oltre).

Secondo l'art. 208 della Convenzione del 1982, lo Stato costiero è tenuto ad adottare una normativa per la prevenzione, la riduzione e il controllo dell'inquinamento che possa derivare dalle attività condotte sul fondo marino sotto la sua giurisdizione, o da isole artificiali e installazioni su di esso collocate. Tale normativa non deve essere meno efficace di quella adottata a livello internazionale. Va rilevato, peraltro, che in questo campo sono poche le norme internazionali adottate e ancor meno quelle in vigore.

10.2.5 Isole artificiali, installazioni e strutture

I diritti sovrani dello Stato costiero sulla sua piattaforma continentale si estendono ai manufatti su questa costruiti e che hanno un'evidente utilità per l'esercizio di tali diritti. La Convenzione del 1982 detta norme dettagliate per quanto riguarda isole artificiali, istallazioni e strutture (art. 60, cui fa riferimento l'art. 80). Nessuno di questi manufatti ha statuto di isola, genera un mare territoriale o ha influenza sulla delimitazione di zone marittime (art. 60, par. 8).

Lo Stato costiero ha il diritto esclusivo di costruire e di autorizzare e regolare la costruzione di questi manufatti, con la differenza che mentre tale diritto è incondizionato per quanto attiene alle isole artificiali, per le installazioni e strutture occorre che esse siano destinate a fini di sfruttamento delle risorse o a fini economici o che possano interferire con l'esercizio dei diritti dello Stato costiero nella zona economica, o sulla piattaforma continentale. Taluni Stati hanno eliminato una simile restrizione con leggi interne o mediante apposite dichiarazioni interpretative. Altri Stati hanno reagito sostenendo che tali leggi e dichiarazioni sono incompatibili con la Convenzione del 1982.

La Convenzione del 1982 non dà una definizione dei tre tipi menzionati di manufatti e rivela anche una incertezza terminologica, perché, in una disposizione a proposito del *dumping* (art. 1, par. 5), parla di «piattaforme e altre strutture artificiali». Si può peraltro ritenere, in base al significato corrente dei termini, che mentre le isole artificiali si caratterizzano per una permanenza indefinita di collocazione e di durata, installazioni e strutture (la distinzione tra le une e le altre non è rilevante, essendo i due termini sempre usati insieme) connotano manufatti di minore permanenza e suscettibili di essere rimossi o smontati.

La Convenzione del 1982 non considera esplicitamente le piattaforme petrolifere mobili che, pur svolgendo le loro attività di perforazione una volta fissate al fondo marino, si spostano rimorchiate da navi o utilizzando mezzi di propulsione autonomi. Si può ritenere conforme ai principi della Convenzione quanto traspare da talune leggi nazionali (per es., un decreto italiano del 1979 e una legge canadese del 1996) per cui esse sottostanno al regime delle installazioni e strutture quando sono fissate al fondo marino, mentre si devono considerare navi quando cessano di esserlo. Altrettanto si può dire per le navi di perforazione (*drillships*), in cui l'aspetto di nave è prevalente ma che procedono all'attività di perforazione una volta fissate al fondo marino.

Su tali manufatti sulla piattaforma continentale lo Stato costiero esercita giurisdizione esclusiva, che si estende all'adozione e all'applicazione di norme e regolamenti in materia doganale, fiscale, di sicurezza e di immigrazione (Convenzione del 1982, art. 60, par. 2). Taluni Stati hanno disposto l'estensione in termini generali della loro legislazione ai manufatti siti sulla loro piattaforma continentale. Con ciò essi vanno al di là di quanto previsto nella disposizione citata, che indica esplicitamente le materie cui la giurisdizione esclusiva si

riferisce. Più che una siffatta estensione dell'ambito di applicazione di leggi e regolamenti, è la loro concreta messa in opera che sembra possa dar luogo a frizione internazionale, a livello di polizia o giudiziario.

La Convenzione disciplina con regole dettagliate la compatibilità di isole artificiali, installazioni e strutture con la libertà di navigazione. Lo Stato costiero deve dare notizia della costruzione di tali manufatti e mantenere mezzi permanenti per segnalarne la presenza (art. 60, par. 3). Ove necessario, esso potrà istituire zone di sicurezza attorno ai suddetti manufatti in cui può prendere misure per assicurare la sicurezza della navigazione e dei manufatti stessi. Tali zone, della cui estensione deve darsi appropriata informazione, devono essere «ragionevolmente relazionate alla natura e funzione» del manufatto, non devono in ogni caso avere un'ampiezza superiore ai 500 m, salvo autorizzazione dell'OMI (parr. 4 e 5), e devono essere rispettate da tutte le navi (par. 6). Tuttavia, «isole artificiali, installazioni e strutture non possono essere costruite e le zone di sicurezza attorno a esse non possono essere istituite quando ne possa derivare un'interferenza con l'uso di vie di circolazione riconosciute essenziali per la navigazione internazionale» (par. 7).

Quando installazioni e strutture vengono abbandonate o ne viene cessato l'uso sorgono problemi relativi alla loro rimozione per assicurare la compatibilità con la libertà di navigazione e altri diritti degli altri Stati (il carattere permanente delle isole artificiali le esclude da questa problematica). Mentre la Convenzione di Ginevra sulla piattaforma continentale prevedeva un obbligo incondizionato di rimozione, la Convenzione del 1982, alla luce dei costi e, in molti casi, delle difficoltà della rimozione di installazioni che possono avere dimensioni imponenti, detta una regola più flessibile. Le installazioni e strutture abbandonate o di cui sia cessato l'uso devono essere rimosse, ma solo tenuto conto delle norme internazionali generalmente accettate, stabilite in materia dall'OMI. Ciò deve essere fatto per assicurare la sicurezza della navigazione, ma tenendo anche conto della pesca, della protezione dell'ambiente marino e dei diritti e obblighi degli altri Stati; si prevede anche l'obbligo di dare adeguata pubblicità alla posizione degli elementi restanti sul fondo marino di una installazione o struttura non completamente rimossa (art. 60, par. 3). La rimozione solo parziale è diventata prassi corrente anche alla luce di una direttiva adottata nel 1989 dall'OMI. La direttiva mantiene fermo l'obbligo di rimozione totale per i casi in cui le installazioni abbandonate o in disuso si trovino vicino a stretti o a rotte di navigazione internazionali importanti; mentre prevede eccezioni che consentono l'abbandono o la rimozione parziale in base alla valutazione di una serie di fattori relativi alla navigazione, ai rischi per l'ambiente, ai costi e ai rischi della rimozione, alle possibilità di altre utilizzazioni. Ispirata ad analoghi orientamenti, ma più precisa, è la decisione adottata nel 1998 dalle parti contraenti la Convenzione per la Protezione dell'Ambiente Marino dell'Atlantico Nordorientale (Convenzione OSPAR, 22 settembre 1992), in occasione della riunione ministeriale della Commissione OSPAR a Sintra, in Portogallo.

L'eliminazione delle installazioni una volta rimosse è considerata nell'ottica dell'inquinamento. Il Protocollo del 1996 alla Convenzione di Londra del 1972 sul dumping indica le «piattaforme e altre strutture artificiali in mare» tra gli oggetti la cui eliminazione in mare (dumping) è possibile in base ad autorizzazione.

10.2.6 Cavi e condotte

Come si è visto, tra le libertà dell'alto mare che valgono nella zona economica esclusiva vi è quella di posa di cavi e condotte, con la limitazione dell'obbligo di tenere in debito conto i diritti dello Stato costiero. Questo principio che, vista la natura dell'attività, si applica alla piattaforma continentale come fondo della zona economica, trova una elaborazione nell'art. 79, applicabile alla piattaforma continentale anche ove si estenda al di là delle 200 miglia. Tale articolo cerca di precisare i termini della coesistenza della suddetta libertà con i diritti sovrani dello Stato costiero in materia di esplorazione e sfruttamento delle risorse della piattaforma continentale.

Va peraltro premesso che, per effetto del rinvio ai principi applicabili all'alto mare contenuto nell'art. 56, si applicano anche a cavi e condotte sottomarini sulla piattaforma continentale gli artt. 112-115, relativi a cavi e condotte in alto mare. Tali articoli riprendono in buona parte, estendendole alle condotte, le disposizioni della Convenzione di Parigi del 14 marzo 1884 relativa alla protezione dei cavi sottomarini. In essi si afferma il principio che nella posa di cavi e condotte si dovrà tenere debito conto dei cavi e condotte già esistenti e l'obbligo di non pregiudicare le possibilità di riparazione di tali cavi e condotte (art. 112, par. 2, con rinvio all'art. 79, par. 5). Si prevede inoltre l'obbligo di qualificare come reato nel proprio diritto interno la rottura o il danneggiamento, dolosi o colposi, di tali cavi e condotte, e anche la condotta mirante a tale risultato, ove tali fatti siano commessi da cittadini o navi battenti la bandiera dello Stato parte (art. 113). Ove la rottura o il danneggiamento siano causati nella posa di altri cavi e condotte si avrà invece un obbligo di risarcimento (art. 114).

La Convenzione del 1982, per quanto riguarda cavi e condotte sulla piattaforma continentale, per un verso, riafferma la libertà di tutti gli Stati di posare cavi e condotte sulla piattaforma continentale e l'obbligo conseguente dello Stato costiero di non impedirne la posa e il mantenimento (art. 79, parr. 1 e 2). Tale obbligo è, per

altro verso, subordinato al diritto dello Stato costiero di prendere misure ragionevoli per l'esplorazione e lo sfruttamento della piattaforma continentale e per la riduzione e il controllo dell'inquinamento provocato dalle condotte (art. 79, par. 2). Un ulteriore limite alla libertà di posa di cavi e condotte discende dal fatto che lo Stato costiero, a cui si riconosce il diritto di stabilire le condizioni di entrata di cavi e condotte nel proprio mare territoriale, ha anche il diritto di autorizzare il tracciato dei cavi e delle condotte che gli Stati stranieri intendono posare sulla sua piattaforma continentale (art. 79, parr. 3 e 4). Per procedere a tale posa di cavi o condotte diviene necessario, di conseguenza, far conoscere allo Stato costiero i dati che gli consentano di valutare sia il tracciato, sia le possibili interferenze con le proprie attività economiche e con l'ambiente. Diviene pertanto indispensabile un negoziato che sbocca nell'ottenimento dell'autorizzazione del tracciato. Ciò fa sì che la libertà di posa di cavi e condotte sulla piattaforma continentale abbia un valore residuale.

A ciò si aggiunga che nulla delle disposizioni menzionate pregiudica la giurisdizione dello Stato costiero «su cavi e condotte costruiti o usati in connessione con l'esplorazione della piattaforma continentale o lo sfruttamento delle sue risorse o l'utilizzazione di isole artificiali, installazioni e strutture sotto la sua giurisdizione» (art. 79, par. 4). Tali cavi e condotte vengono pertanto assimilati ai manufatti in connessione ai quali sono utilizzati, in particolare per quanto riguarda l'applicabilità delle norme fiscali e di sicurezza.

10.2.7 Il regime delle risorse minerarie dei fondi marini internazionali

La Convenzione del 1982 dedica, nella parte XI e negli allegati III e IV, ampi svolgimenti al regime delle risorse minerarie (come si è visto al par. 2, soprattutto i noduli polimetallici, ma in prospettiva anche altre) che si trovano sui fondi marini al di là dei limiti della giurisdizione nazionale, e cioè nell'Area. La prospettiva dello sfruttamento di tali risorse quale patrimonio comune dell'umanità è stato il tema che ha dato l'avvio, nel 1968, ai negoziati che portarono, nel 1982, alla conclusione della Convenzione sul Diritto del Mare. L'insoddisfazione per la parte XI e i relativi allegati III e IV, manifestata dagli Stati Uniti e da altri Stati industrializzati impegnati attraverso loro imprese in investimenti in vista dell'esplorazione e dello sfruttamento dei noduli polimetallici, portò tali Stati al voto contrario o all'astensione al momento dell'adozione della Convenzione. Essi indicarono chiaramente che il mutamento del loro atteggiamento rispetto alla Convenzione sarebbe dipeso da modifiche rilevanti di quelle disposizioni. Gli aspetti maggiormente criticati riguardavano il peso insufficiente riconosciuto agli Stati industrializzati nel Consiglio della costituenda Autorità Internazionale dei Fondi Marini, la posizione, ritenuta troppo rilevante, riconosciuta alla costituenda Impresa internazionale dei fondi marini (un'entità operativa di natura internazionale), norme finanziarie e relative al trasferimento della tecnologia considerate troppo onerose. Modesti progressi furono compiuti nella direzione voluta dagli Stati industrializzati durante i lavori (1983-1994) della Commissione preparatoria istituita in base all'atto finale della Terza Conferenza delle Nazioni Unite sul Diritto del Mare.

Tuttavia, all'approssimarsi dell'entrata in vigore della Convenzione, su iniziativa del Segretario Generale delle Nazioni Unite, venne elaborato, in apposite consultazioni, un accordo relativo all'applicazione della parte XI della Convenzione, adottato con risoluzione 28 luglio 1994, n. 48/263 dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite, in cui si accoglie l'essenziale delle richieste degli Stati industrializzati. A tale risultato si giunse sia perché, secondo l'opinione degli esperti, lo sfruttamento industriale dei noduli polimetallici era ancora incerto e in ogni caso lontano, sia perché si attribuiva importanza preminente al facilitare il deposito di un numero di ratifiche e di adesioni alla Convenzione quanto più ampio possibile, in vista dell'esigenza di universalità di una Convenzione che abbraccia i due terzi del globo terracqueo. Ciò rese accettabile per i paesi industrializzati anche la costituzione, fortemente voluta dai paesi in via di sviluppo, della Autorità Internazionale dei Fondi Marini, pur in una prospettiva di carenza di attività industriale sui fondi marini.

L'accordo del 1994 introduce emendamenti e detta norme interpretative della parte XI della Convenzione del 1982. Esso ne costituisce parte integrante e le sue disposizioni, in caso di conflitto, prevalgono su quelle della Convenzione. A partire dalla sua adozione, la Convenzione può essere ratificata o ricevere adesione solo congiuntamente all'accordo. Gli Stati che a tale data erano già parte della Convenzione hanno in maggioranza ratificato l'accordo del 1994. In pratica, anche gli Stati che non lo hanno fatto si attengono alle sue disposizioni, almeno per quel che riguarda il funzionamento della Autorità Internazionale dei Fondi Marini. A seguito dell'accordo del 1994, la maggior parte degli Stati industrializzati (compresi tutti i membri della Comunità Europea e la Comunità stessa) sono divenuti parte della Convenzione. Sola eccezione di rilievo gli Stati Uniti, ove, nonostante l'atteggiamento favorevole delle amministrazioni Clinton e Bush, il Senato non ha ancora dato la sua approvazione.

Il diritto applicabile al regime relativo all'esplorazione e allo sfruttamento dei fondi marini internazionali consiste pertanto nella parte XI della Convenzione, compresi gli allegati III e IV, come emendata dall'accordo del

1994, oltre che dai regolamenti adottati dall'Autorità Internazionale dei Fondi Marini.

Il regime previsto dalle norme suddette cerca di conciliare il fatto che le risorse dell'Area sono patrimonio comune dell'umanità, e che deve pertanto prevedersi un beneficio per l'insieme degli Stati, con il fatto che le capacità tecnologiche e finanziarie per lo sfruttamento appartengono solo a pochi Stati sviluppati, e in molti casi a loro imprese pubbliche o private. Viene previsto un sistema parallelo, sotto la regolamentazione e la supervisione dell'Autorità Internazionale dei Fondi Marini (organizzazione che ha sede a Kingston, Giamaica, e di cui fanno parte tutti gli Stati membri della Convenzione), con il quale si cerca di sviluppare, in parallelo appunto, siti minerari attribuiti a operatori di Stati parte (o loro consorzi) e a una istituenda Impresa. Alla base del sistema si trova il cosiddetto *banking system*, con il quale i consorzi degli Stati parte, dopo avere provveduto ad attività di prospezione, sottopongono all'Autorità una proposta di contratto di esplorazione (poi trasformabile in contratto di sfruttamento) relativo a un'area sufficiente per due operazioni di estrazione, indicando anche le modalità per dividerla in due settori equivalenti. L'Autorità stipula il contratto per una delle porzioni di area indicate e destina l'altra alla parte internazionale del sistema parallelo, che si trova pertanto il lavoro di prospezione già fatto.

Il funzionamento effettivo della parte internazionale del sistema parallelo risulta indebolito e forse in dubbio alla luce dell'accordo del 1994. L'Impresa internazionale non verrà costituita come entità autonoma che in un avvenire lontano e potrà iniziare ad agire solo per mezzo di *joint ventures* con Stati in via di sviluppo o loro imprese. Sono poi caduti gli obblighi finanziari che avrebbero fornito all'Impresa i mezzi per avviare le sue attività operative.

I contratti per l'esplorazione dei fondi marini sono disciplinati, oltre che dalla Convenzione, dal regolamento per la prospezione e l'esplorazione dei noduli polimetallici nell'Area del 13 luglio 2000. Queste norme prevedono in dettaglio requisiti in materia di capacità tecnica e finanziaria, di sottoposizione di dati risultanti dalla prospezione, di protezione dell'ambiente marino. Le domande vengono esaminate dalla Commissione tecnico-giuridica del Consiglio dell'Autorità, organo tecnico di 15 membri eletto dal Consiglio, che decide a maggioranza. Il contratto passa poi, per l'approvazione definitiva, al Consiglio. Peraltro, l'approvazione del Consiglio è quasi automatica, in quanto si prevede che il contratto si consideri approvato salva disapprovazione da decidere a maggioranza qualificata. Ciò dovrebbe mettere un contratto approvato dall'organo tecnico al riparo da un possibile blocco da parte di un organo politico. Di fatto, sette contratti sono stati stipulati nel 2001 con imprese di India, Cina, Russia, vari Stati dell'Europa orientale, Cuba, Repubblica di Corea, Francia e Giappone.

Preoccupazioni per la formazione di possibili posizioni monopolistiche e per la situazione degli Stati le cui risorse minerarie a terra potrebbero subire la concorrenza dei minerali estratti dai fondi marini, particolarmente sentite durante i negoziati e oggetto di dettagliate disposizioni della Convenzione del 1982, sono ancora menzionate nel testo oggi vigente. Le dettagliate disposizioni sono peraltro in buona parte abrogate e, vista la situazione di inattività industriale sui fondi marini, senza rilievo pratico. Preoccupazioni per la protezione dell'ambiente, poco considerate prima del 1982, sono invece emerse nei negoziati per il citato regolamento del 13 luglio 2000. Esso dedica a tale tema varie disposizioni, prevedendo tra l'altro che sia l'Autorità sia gli Stati che patrocinano un'attività oggetto di contratto seguano l'approccio precauzionale, quale previsto nel principio 15 della Dichiarazione di Rio su Ambiente e Sviluppo del 1992.

Al centro del regime di esplorazione e sfruttamento previsto dalla Convenzione si trova l'Autorità Internazionale dei Fondi Marini. Essa ha un potere regolamentare e un potere di approvazione dei contratti per lo sfruttamento delle risorse dell'Area, oltre che di verifica del corretto adempimento dei medesimi. Gli obblighi degli Stati verso l'Autorità e i suddetti poteri danno contenuto concreto al principio per cui «tutti i diritti e tutte le risorse dell'Area appartengono all'umanità per conto della quale agisce l'Autorità» e quello per cui «nessuno Stato o persona fisica o giuridica può pretendere, acquisire o esercitare dei diritti rispetto ai minerali estratti dall'Area se non secondo quanto previsto dalla presente Parte [della Convenzione]. I diritti rivendicati, acquisiti o esercitati altrimenti non saranno riconosciuti» (art. 137).

Organi principali dell'Autorità sono: l'Assemblea, il Consiglio e il Segretariato, oltre all'Impresa, di cui si è detto, e a una Commissione finanziaria, non prevista dalla Convenzione, ma istituita su pressione degli Stati industrializzati. L'Assemblea è organo plenario e supremo. Essa adotta e rende definitive le decisioni proposte dal Consiglio. Il Consiglio è un organo relativamente ristretto di 36 membri che si trova al centro di tutta l'attività dell'Autorità. Esso è organo di proposta rispetto all'Assemblea, è organo decisionale finale rispetto alle proposte di contratti avanzate dalla Commissione giuridica e tecnica, suo organo sussidiario, e gode anche di poteri suoi propri.

Decisivi sono pertanto la composizione e il metodo di deliberazione del Consiglio. Dopo l'accordo del 1994, mentre la metà dei 36 seggi è attribuita in modo da assicurare che nell'insieme del Consiglio viga il principio dell'equa distribuzione geografica e tra paesi sviluppati e non, i rimanenti 18 sono attribuiti a quattro gruppi

di interesse che vengono a formare altrettante camere. Tali camere rappresentano: *a*) i più importanti consumatori dei metalli estraibili dai minerali dell'Area; *b*) gli otto Stati che hanno fatto i più importanti investimenti nelle attività di esplorazione e sfruttamento dell'Area; *c*) i principali produttori terrestri dei suddetti metalli (in parti uguali paesi sviluppati e in via di sviluppo); *d*) gli Stati in via di sviluppo aventi interessi speciali. Le prime tre camere sono composte da quattro membri, la quarta da sei. Il Consiglio prende le sue decisioni a maggioranza dei due terzi. Gli interessi particolari sono peraltro tutelati, rispetto a eventuali decisioni avverse, dalla regola, introdotta con l'accordo del 1994, per cui una decisione è validamente adottata solo in mancanza di obiezione della maggioranza all'interno anche di una sola delle camere. Inoltre, talune decisioni, rientranti in limitate categorie, devono essere prese col metodo del consenso. Si tratta di quelle relative a misure di protezione degli Stati in via di sviluppo dagli effetti negativi per le loro economie o per le loro esportazioni dei minerali estratti dall'Area e di quelle relative all'adozione provvisoria di regole, regolamenti e procedure in tema di prospezione, esplorazione e sfruttamento, in pendenza della loro approvazione da parte dell'Assemblea.

10.2.8 Risorse non minerarie nella zona economica e in alto mare

La Convenzione del 1982 riconosce allo Stato costiero diritti sovrani per lo sfruttamento e la gestione delle risorse biologiche nella zona economica esclusiva. Secondo le disposizioni sulla pesca in questa zona, lo Stato costiero deve perseguire uno sfruttamento ottimale di tali risorse. A tal fine, in base alle informazioni scientifiche disponibili, esso determina il volume ammissibile delle catture e la propria capacità di sfruttamento entro tale volume. Solo ove vi sia una porzione di catture ammissibili non sfruttate dallo Stato costiero, questi è tenuto ad ammettere alla pesca nella propria zona economica altri Stati, e in primo luogo quelli della regione senza accesso al mare. A ciò deve provvedere per mezzo di accordi e, pertanto, il suo è un semplice obbligo di negoziare. Corollari dei diritti dello Stato costiero sono la potestà di emanare leggi e regolamenti relativi alla pesca nella zona economica, che devono essere osservati anche dalle navi straniere, e la potestà di esercitare un'attività di polizia su tali navi, ivi compreso l'arresto in mare e la sottoposizione a procedure giudiziarie. Tale ultima potestà è peraltro attenuata dall'obbligo del pronto rilascio, dietro ragionevole cauzione, delle navi e dei loro equipaggi arrestati e dall'esclusione dalle penalità della reclusione e di altri castighi corporali che possono essere comminate dallo Stato costiero (art. 73).

Nell'alto mare vige la libertà di pesca, completata, peraltro, dall'obbligo di prendere misure, basate su dati scientifici, applicabili alle navi e ai cittadini nazionali, per assicurare la conservazione delle risorse e la cooperazione con altri Stati. Tale cooperazione deve preferibilmente aver luogo nel quadro di appositi accordi e organizzazioni già esistenti o da istituire.

Nel periodo successivo all'adozione della Convenzione del 1982, particolare interesse ha suscitato la pesca in alto mare dei cosiddetti *straddling stocks* (specie che vivono a cavallo tra l'alto mare e la zona economica) e delle specie altamente migratrici, come i tonni. Oggetto di disposizioni scarne e di controversa interpretazione della Convenzione del 1982 (artt. 63 e 64 , in relazione all'art. 116, b), queste specie si sono trovate al centro dell'attenzione delle flotte d'altura, escluse dalle zone economiche esclusive, e di rivendicazioni da parte degli Stati costieri in difficoltà, a causa della pesca eccessiva da esse spesso praticata nelle loro zone economiche. Su impulso della Conferenza di Rio su Ambiente e Sviluppo del 1992, il 4 dicembre 1995 è stato concluso un accordo nell'ambito delle Nazioni Unite, relativo all'applicazione delle disposizioni della Convenzione del 1982 concernenti gli straddling stocks e le specie altamente migratrici, entrato in vigore l'11 dicembre 2001. Tale accordo coniuga le tematiche di diritto del mare con quelle ambientali. Esso prevede, per es., il principio precauzionale e, pur tenendo conto delle esigenze degli Stati costieri, adotta meccanismi di collaborazione internazionale, evitando di sancire una preferenza per l'indiscriminata libertà o l'estensione della giurisdizione degli Stati costieri. Accordi regionali di applicazione dell'accordo del 1995 sono stati conclusi a Honolulu nel 2000, per il Pacifico occidentale e centrale, e a Windhoek (Namibia) nel 2001, per l'Atlantico sudorientale.

10.2.9 La soluzione delle controversie

La Convenzione del 1982, a differenza della maggior parte delle convenzioni di codificazione del diritto internazionale, prevede un meccanismo per la soluzione delle controversie la cui caratteristica è di essere obbligatorio, nel senso che le controversie relative all'interpretazione o all'applicazione della Convenzione possono essere sottoposte, a richiesta di una parte, al giudizio di un giudice o di un arbitro la cui decisione è vincolante (art. 286).

Per quanto riguarda l'organo chiamato a esercitare tale giurisdizione obbligatoria, la Convenzione prevede un meccanismo complesso che coinvolge vari organi giudicanti: il nuovo Tribunale Internazionale del Diritto del Mare, la Corte Internazionale di Giustizia e i tribunali arbitrali di competenza generale o speciale per alcune materie. Sarà infatti competente l'organo a cui entrambe

le parti alla controversia abbiano dato la preferenza in apposite dichiarazioni peraltro facoltative. Tuttavia, in caso di dichiarazioni divergenti, si presume una preferenza per l'arbitrato, rafforzata dal fatto che uguale presunzione si ha nel caso in cui uno Stato non abbia ritenuto di esprimere, con dichiarazione, la sua preferenza (art. 287). In concreto, solo una trentina di Stati ha fatto l'apposita dichiarazione, di modo che il giudice che esercita la giurisdizione obbligatoria prevista dalla Convenzione finisce, nella maggior parte dei casi, con l'essere un tribunale arbitrale a competenza generale, disciplinato dall'allegato VII alla Convenzione. Va aggiunto che il meccanismo di giurisdizione obbligatoria previsto dalla Convenzione del 1982 si applica solo ove tra le parti non sia in vigore un altro meccanismo obbligatorio applicabile alla controversia (art. 282).

Non tutte le possibili controversie relative all'interpretazione e all'applicazione della Convenzione sono sottoposte al principio della giurisdizione obbligatoria. Alcune materie sono oggetto di limitazioni, previste all'art. 297, che si applicano automaticamente, salvo diversa decisione delle parti nel caso concreto; altre sono oggetto di eccezioni, previste all'art. 298, che si applicano solo quando uno Stato parte abbia, con apposita dichiarazione, indicato la volontà di avvalersene.

I principi testé sommariamente richiamati si applicano alle tematiche considerate, sia per quanto attiene ai limiti e alla delimitazione delle zone marittime, sia per quanto riguarda le attività relative allo sfruttamento delle risorse.

Per quanto riguarda i limiti esterni delle varie zone, a parte quanto si è detto per quelli della piattaforma continentale oltre le 200 miglia, la loro determinazione a opera dello Stato costiero può dar luogo, ove se ne sostenga l'incompatibilità con la Convenzione, a contestazioni, ma difficilmente a vere e proprie controversie. Queste peraltro possono sorgere ove lo Stato costiero voglia esercitare nei confronti di un altro Stato poteri al di là dei limiti spaziali o di materia previsti dalla Convenzione. È quanto è avvenuto nel caso Saiga n. 2 deciso nel 1999 dal Tribunale Internazionale del Diritto del Mare, in cui è stato ritenuto illecito l'esercizio di attività di polizia entro una zona di sorveglianza doganale avente l'ampiezza di 250 km istituita dalla Guinea.

Per quanto riguarda la delimitazione di zone marittime tra Stati le cui coste sono adiacenti o si fronteggiano, le controversie a esse relative ricadono nell'ambito della giurisdizione obbligatoria prevista dalla Convenzione. Gli Stati parte hanno però la facoltà di sottrarre tali controversie alla giurisdizione obbligatoria con un'apposita dichiarazione prevista dall'art. 298. Solo venti Stati circa si sono però avvalsi di questa facoltà. Anche qualora l'eccezione sia applicabile, per le controversie sorte dopo l'entrata in vigore della Convenzione e in cui non vi siano aspetti relativi alla sovranità sul territorio è tuttavia previsto l'intervento, a domanda di parte, di una commissione di conciliazione.

Le controversie relative all'interpretazione e all'applicazione delle disposizioni concernenti lo sfruttamento di risorse minerarie sulla piattaforma continentale sono sottratte alla giurisdizione obbligatoria nei limiti in cui riguardino l'esercizio dei diritti sovrani o della giurisdizione dello Stato costiero, per es., ove riguardino il contenuto di una legislazione sulle attività petrolifere esercitabili sulla piattaforma continentale. Esse rientrano invece nella giurisdizione obbligatoria quando la controversia concerne conflitti tra l'esercizio dei diritti dello Stato costiero e le libertà di navigazione, sorvolo, posa di cavi e altre, riconosciute dalla Convenzione a tutti gli Stati nella zona economica, o quando riguardi violazioni, che si sostiene abbia commesso lo Stato costiero, di norme specifiche, internazionalmente adottate, per la protezione e preservazione dell'ambiente marino (art. 297, par. 1, a, b, c).

Le controversie relative alle attività di esplorazione e sfruttamento dell'Area internazionale dei fondi marini sono sottoposte alla giurisdizione obbligatoria ed esclusiva della Camera per le controversie sui fondi marini, costituita in seno al Tribunale Internazionale del Diritto del Mare e composta da 11 dei suoi membri. Tale Camera ha giurisdizione non solo per le controversie tra Stati, o tra questi e l'Autorità, relative all'interpretazione e all'applicazione delle disposizioni rilevanti della Convenzione, ma anche per controversie relative all'interpretazione o all'applicazione di contratti, o a questioni precontrattuali o di responsabilità civile, di cui possono essere parte anche persone fisiche e giuridiche. Vi è anche la possibilità di sottoporre le questioni di interpretazione di un contratto ad arbitrato commerciale internazionale, sospendendo il giudizio della Camera per le controversie dei fondi marini, sola competente per l'interpretazione della Convenzione. La Camera si atterrà peraltro, nell'interpretazione del contratto, a quanto deciso dall'arbitro. Il meccanismo è ispirato a quello delle pronunce pregiudiziali della Corte di giustizia comunitaria.

Per quanto riguarda le controversie in tema di sfruttamento delle risorse viventi della zona economica, valgono principi simili a quelli illustrati per le risorse minerarie. La disposizione in materia (art. 297, par. 3) prevede peraltro che, in certi casi esclusi dalla giurisdizione obbligatoria, controversie sorgenti da grossolani abusi dello Stato costiero possano essere sottoposte, a domanda di parte, a una commissione di conciliazione.

Le controversie relative allo sfruttamento delle risorse viventi in alto mare rientrano nella giurisdizione obbligatoria, per cui non sono previste limitazioni o eccezioni. Va sottolineato che l'accordo sugli straddling stocks e le convenzioni regionali di Honolulu e di Windhoek rendono applicabili alle controversie relative all'applicazione o all'interpretazione delle proprie disposizioni

le regole in tema di controversie previste dalla Convenzione del 1982, anche ove gli Stati parte alla controversia non siano parte di tale Convenzione.

Bibliografia generale

Antunes N.S.M. (2003) *Towards the conceptualization of maritime delimitation. Legal and technical aspects of a political process*, Leiden, Nijhoff.

Attard D. (1987) *The exclusive economic zone in international law*, Oxford, Clarendon Press.

Blake G. (edited by) (1987) *Maritime boundaries and ocean resources*, London, Croom Helm.

Brown E.D. (1992-2001) *Sea-bed energy and minerals. The international legal regime*, Dordrecht-den Haag, Nijhoff, 3v.; v.I: *The continental shelf*; v.II: *Sea-bed mining*.

Brown E.D. (1994) *The international law of the sea*, Aldershot, Dartmouth, 2v.

Burke W.T. (1994) *The new international law of fisheries*, Oxford, Clarendon Press.

Cannone A. (1991) *Il tribunale internazionale del diritto del mare*, Bari, Cacucci.

Chandrasekhara Rao P., Khan R. (edited by) (2001) *The international tribunal for the law of the sea, law and practice*, den Haag, Kluwer.

Charney *et al*. (1993-2005) *International maritime boundaries*, Dordrecht, Nijhoff, 5v.

Churchill R.R., Lowe V.A. (1999) *The law of the sea*, Manchester, Manchester University Press.

Conforti B. (a cura di) (1983) *La zona economica esclusiva*, Milano, Giuffrè.

Conforti B., Francalanci G. (a cura di) (1979-1987) *Atlante dei confini sottomarini*, Milano, Giuffrè, 2v.

Cook P., Carleton C.M. (edited by) (2000) *Continental shelf limits*. *The scientific and legal interface*, Oxford, Oxford University Press.

De Yturriaga J.A. (1997) *The international regime of fisheries. From UNCLOS 1982 to the presential sea*, den Haag, Nijhoff.

Dupuy R.-J., Vignes D. (edited by) (1991) *A handbook of the new law of the sea*, Dordrecht, Nijhoff.

Earney F. (1990) *Marine mineral resources*, London, Routledge.

Eiriksson G. (2000) *The international tribunal for the law of the sea,* den Haag, Kluwer.

Francalanci G., Scovazzi T. (edited by) (1994) *Lines in the sea*, Dordrecht, Nijhoff.

Glowka L. (2000) *Beyond the deepest of ironies. Genetic resources, marine scientific research and international seabed area*, in: Beurier J.P. *et al.* (editors) *New technologies and the law of the marine environment*, den Haag, Kluwer, 75.

Hamzah B.A. (2003) *International rules on decommissioning of offshore installations: some observations*, «Marine Policy», 27, 339-348.

Institut du Droit Économique de la Mer (2004) *Le plateau continental étendu aux termes de la Convention des Nations Unies sur le droit de la mer du 10 décembre 1982: optimisation de la demande*, Paris, Pedone.

Kasoulides C. (1989) *Removal of offshore platforms and the development of international standards*, «Marine Policy», 13, 249-265.

Klein N. (2005) *Dispute settlement in the UN convention on the law of the sea*, Cambridge, Cambridge University Press.

Kolb R. *et al.* (2003) *Case law on equitable maritime delimitation. Digest and commentaries*, den Haag, Nijhoff.

Kwiatkowska B. (1989) *The 200 mile exclusive economic zone in the new law of the sea*, Dordrecht, Nijhoff.

Lagoni R. (1979) *Oil and gas deposits across national frontiers*, «American Journal of International Law», 73, 215-243.

«Law of the Sea Bulletin» (1983-).

Leanza U., Sico L. (edited by) (1988) *Mediterranean continental shelf: delimitations and regime. International and legal sources*, Dobbs Ferry (NY), Oceana, 4v.

Le Hardy M. (2002) *Que reste-t-il de la liberté de pêche en haute mer? De l'exploitation individuelle à la gestione collective: essai sur le régime juridique de l'exploitation des ressources biologiques de la haute mer*, Paris, Pedone.

Leipziger D.M., Mudge J.L. (1976) *Seabed mineral resources and the economic interests of developing countries*, Cambridge (MA), Ballinger.

Lévy J.P. (2002) *Le destin de l'Autorité internationale des fonds marins,* Paris, Pedone.

Lévy J.P., Schram G.G. (1996) *United Nations conference on straddling fish stocks and highly migratory fish stocks. Selected documents*, den Haag, Nijhoff.

Lucchini L., Voelckel L.M. (1990-1996) *Droit de la mer*, Paris, Pedone, 3v.

Mahmoudi S. (1987) *The law of deep sea-bed mining. A study of the progressive development of international law concerning the management of the polymetallic nodules of the deep sea-bed*, Stockholm, Almqvist & Wicksell.

NILOS (The Netherlands Institute for the Law of the Sea) (1985-) *International organizations and the law of the sea, documentary yearbook*.

Nordquist M. (editor in chief) (1985-2003) *United Nations convention on the law of the sea 1982. A commentary*, den Haag, Nijhoff, 6v.

O'Connell D.P. (1982-1984) *The international law of the sea*, Oxford, Oxford University Press.

Orrego Vicuña F. (1989) *The exclusive economic zone. Regime and legal nature under international law*, Cambridge, Cambridge University Press.

Post A.M. (1983) *Deepsea mining and the law of the sea*, den Haag, Nijhoff.

Roelandt M. (1990) *La condition juridique des pipelines dans le droit de la mer*, Paris, Presses universitaires de France.

Salamanca Aguado E. (2003) *La zona Internacional de los fondos marinos. Patrimonio común de la humanidad*, Madrid, Editorial Dickinson.

Scovazzi T. (2002) *Elementi di diritto internazionale del mare*, Milano, Giuffrè.

Scovazzi T. (2004) *Mining, protection of the environment, scientific research and bioprospecting: some considerations on the role of the international sea-bed authority*, «The International Journal of Marine and Coastal Law», 19, 383-409.

Smith R.W. (1986) *Exclusive economic zones claims. An analysis of primary documents*, Dordrecht, Nijhoff.

SOHN L.-B., GUSTAFSON K. (1984) *The law of the sea in a nutshell*, St. Paul (MN), West Publishing.

THE INTERNATIONAL SEABED AUTHORITY (2002) *Secretary-General's informal consultations on outstanding issues relating to the deep seabed mining provisions of the United Nations convention on the law of the sea. Collected documents*, Kingston, The International Seabed Authority.

TREVES T. (a cura di) (1982) *Lo sfruttamento dei fondi marini internazionali*, Milano, Giuffrè.

TREVES T. (1990) *Codification du droit international et pratique des États dans le droit de la mer*, in: *Recueil des cours de l'Académie de droit international de La Haye*, den Haag, 223, 9-302.

TREVES T. (1995) *Entry into force of the United Nations Law of the Sea Convention: the road towards universality*, in: Al-Nauimi N., Meese R. (edited by) *Legal issues arising under the United Nations decade of international law*, den Haag, Kluwer, 443.

TREVES T. (1998) *Le fonds des mers au-delà de la juridiction nationale (l'Autorité internationale des fonds marins),* in: Dupuy R.-J. (sous la direction de) *Manuel sur les organisations internationales,* Dordrecht, Nijhoff, 776.

TREVES T. (1999) *Le controversie internazionali. Nuove tendenze, nuovi tribunali,* Milano, Giuffrè.

TREVES T. (2001) *The role of dispute settlement mechanisms in the protection of the marine environment in cases concerning economic activities in the sea and seabed*, in: The International Bureau of the Permanent Court of Arbitration (edited by) *International investments and protection of the environment. The role of dispute resolution mechanisms*, den Haag, Kluwer, 97.

UNITED NATIONS (1986) *The law of the sea: national legislation on the exclusive economic zone and the exclusive fishery zone*, New York, United Nations.

UNITED NATIONS (1987) *The law of the sea: maritime boundary agreements (1970-1984)*, New York, United Nations.

UNITED NATIONS (1989) *The law of the sea: national legislation on the continental shelf,* New York, United Nations.

UNITED NATIONS (1991) *The law of the sea: maritime boundary agreements (1942-1969)*, New York, United Nations.

UNITED NATIONS (1992) *The law of the sea: maritime boundary agreements (1985-1991)*, New York, United Nations.

UNITED NATIONS (1993) *The law of the sea: national legislation on the exclusive economic zone*, New York, United Nations.

UNITED NATIONS (1993) *The law of the sea: definition of the continental shelf. An examination of the relevant provisions of the UN convention on the law of the sea,* New York, United Nations.

UNITED NATIONS (1994) *The law of the sea: practice of States at the time of entry into force of the United Nations convention on the law of the sea*, New York, United Nations.

UNITED NATIONS (1998) *The law of the sea: concept of the common heritage of mankind. Legislative history of articles 133-150 and 311 (6) of the United Nations convention on the law of the sea,* New York, United Nations.

UNITED NATIONS-Food and Agriculture Organization (1998) *International fisheries. Instruments with index*, New York, United Nations.

UNITED NATIONS (2000) *Handbook on the delimitation of maritime boundaries*, New York, United Nations.

VIGNES D. *et al.* (2000) *Le droit international de la pêche maritime,* Bruxelles, Bruylant.

WEIL P. (1989) *The law of maritime delimitations. Reflections*, Cambridge, Grotius.

WOODLIFFE J. (1999) *Decommissioning of offshore oil and gas installations in European waters: the end of a decade of indecision?*, «The International Journal of Marine and Coastal Law», 14, 101-123.

TULLIO TREVES

International Tribunal for the Law of the Sea
Amburgo, Germania
Università degli Studi di Milano
Milano, Italia

10.3

La protezione ambientale nell'industria degli idrocarburi

10.3.1 Introduzione

L'industria del petrolio e del gas, per la natura stessa delle sue attività, incide pesantemente sull'ambiente. Vari problemi di carattere ambientale possono insorgere nel corso dell'intero ciclo petrolifero, sia nello stadio upstream che in quello downstream, anche se è più probabile che si verifichino nella fase di esplorazione e di produzione (E&P) e durante il trasporto. L'industria petrolifera internazionale è sottoposta a una crescente pressione da parte dei governi e della società civile, affinché migliori costantemente la sua efficienza ambientale, limitando l'impatto negativo delle proprie attività.

I problemi più seri che l'industria petrolifera si trova ad affrontare da questo punto di vista sono: *a*) le richieste di una significativa riduzione alla fonte della produzione di rifiuti pericolosi; *b*) una regolamentazione più rigida degli scarichi e delle emissioni degli impianti di produzione e di raffinazione del petrolio; *c*) controlli più rigorosi sul trasporto del petrolio via mare e mediante oleodotti; *d*) il recupero dei siti produttivi dopo il loro abbandono e il miglioramento dell'efficienza energetica. Allo stesso tempo, le compagnie petrolifere internazionali devono fare i conti con la rapida crescita del corpus di regolamenti, standard e linee guida nazionali e internazionali, nonché con i rischi associati alle controversie ambientali.

Nella rete complessa e intricata di norme e di standard ambientali attualmente in vigore, è possibile distinguere tre livelli di regolamentazione: internazionale (mondiale e regionale); nazionale; e autoregolamentazione industriale, sotto forma di linee guida adottate da tutto il settore o da una singola azienda. L'equilibrio tra i vari livelli di regolamentazione e la loro importanza relativa dipende principalmente dal tipo e dalla natura dell'attività in questione. Il peso del diritto internazionale è in genere tanto più rilevante, quanto maggiori sono le possibilità di complicazioni internazionali, sotto forma di inquinamento o di qualunque altro effetto transfrontaliero. Nel complesso, si assiste a una rapida internazionalizzazione dei controlli ambientali e a una progressiva centralizzazione dell'attività legislativa internazionale nel campo delle tematiche ambientali, con la conseguente diminuzione, per i singoli Stati, della possibilità di fissare propri standard in questa materia.

I regolamenti internazionali, principalmente sotto forma di vari trattati, determinano spesso, direttamente o indirettamente (attraverso la loro attuazione a livello nazionale), sia il contenuto dei regolamenti nazionali, sia il comportamento generale degli Stati e dell'industria. A livello mondiale, esistono molti strumenti vincolanti che interessano l'industria petrolifera, a cui si deve aggiungere un gran numero di strumenti non strettamente vincolanti (detti anche di *soft law*). Nelle pagine seguenti saranno esaminati gli esempi più importanti di queste normative e sarà effettuata un'analisi approfondita di alcune aree specifiche dei regolamenti ambientali internazionali, di particolare interesse per le attività di esplorazione e produzione di idrocarburi. Seguirà una panoramica più ampia dei sistemi giuridici nazionali in materia ambientale e delle pratiche di gestione dei problemi ambientali più diffuse nel settore.

10.3.2 L'impatto ambientale dell'industria petrolifera

Le attività dell'industria petrolifera producono sempre effetti, o impatti, sull'ambiente, a livello locale, regionale o addirittura mondiale. Tali impatti variano a seconda del tipo di attività (E&P, trasporto via mare o mediante oleodotti, raffinazione, lavorazione del greggio e del gas e consumo di combustibili fossili per la produzione di energia), della scala su cui questa viene condotta, della collocazione degli impianti (in mare o sulla terraferma), nonché delle caratteristiche e della fragilità dell'ambiente circostante.

Le attività di E&P sono accompagnate dalla produzione di una notevole quantità di rifiuti, più o meno nocivi. In questo stadio, l'impatto rimane confinato per lo più in un ambito locale, ma può acquisire una dimensione transnazionale nel caso, per esempio, di un progetto offshore. Le operazioni di esplorazione sismica e la perforazione di pozzi di esplorazione producono generalmente rumori, vibrazioni, disturbi di vario tipo all'ambiente, comprese la flora e la fauna selvatiche, fenomeni di erosione e cambiamenti dell'idrologia di superficie. Le attività a terra possono comportare la costruzione di strade e il disboscamento di ampie zone. I materiali di scarto prodotti durante la perforazione dei pozzi esplorativi sono composti per lo più da fluidi e da detriti di perforazione, che possono contenere idrocarburi e tensioattivi chimici. Inoltre, durante la perforazione si producono grandi quantità di acqua con gradi diversi di salinità. Lo smaltimento dei rifiuti, delle emissioni di gas e di liquidi contenenti petrolio, sostanze chimiche o altri elementi nocivi, rappresenta uno dei problemi ambientali più frequenti. Nei rifiuti possono essere presenti anche idrocarburi e residui dei fluidi di trattamento. Sebbene in questa fase l'impatto ambientale sia in genere relativamente ridotto e rimanga confinato entro precisi limiti di spazio e di tempo, gli effetti sugli ecosistemi più fragili possono essere devastanti.

L'impatto diventa più significativo durante le attività di produzione, che comportano il recupero attivo degli idrocarburi dalle formazioni rocciose in cui sono contenuti. Le operazioni condotte durante le fasi di sviluppo e di coltivazione di un giacimento comportano quasi sempre un aumento degli scarichi industriali. Questa fase è caratterizzata anche da una crescita dei rischi di inquinamento casuale da petrolio e di contaminazione del terreno e dell'acqua, dovuta a perdite e fuoriuscite.

Il recupero, il restauro, il ripristino, la bonifica dei siti petroliferi – ivi compreso lo smantellamento delle piattaforme petrolifere in mare – sono, dal punto di vista tecnico ed economico, tra i problemi più gravi che l'industria petrolifera si trova a dover affrontare in una prospettiva a lungo termine. Con l'approssimarsi della conclusione della vita produttiva di molti campi petroliferi, la questione di cosa fare con le strutture esistenti acquista sempre maggiore urgenza. Con il termine *decommissioning* (dismissione) si indicano: *a*) la cessazione delle operazioni nei pozzi; *b*) la rimozione di impianti e macchinari; *c*) la rimozione totale o parziale di qualunque struttura fissa o galleggiante; *d*) la rimozione o la stabilizzazione dei detriti di perforazione; *e*) lo smantellamento o la rimozione degli oleodotti; *f*) il ripristino del fondo marino, così come ogni altra attività analoga a terra (per esempio, il riciclaggio o la stabilizzazione dei materiali di scarto). Sebbene le operazioni di dismissione non pongano, in sé, alcuna seria minaccia all'ambiente, la presenza di installazioni in mare abbandonate può ostacolare altre forme di fruizione del mare, soprattutto la navigazione e la pesca; ragion per cui, nella maggior parte dei casi, è necessario procedere alla loro completa rimozione.

Nella fase di trasporto del petrolio e dei suoi derivati, i rischi maggiori per l'ambiente sono costituiti dall'inquinamento operativo causato dagli scarichi di acque oleose e di scolo dalle navi, nonché dalle fuoriuscite di petrolio in seguito a collisioni o altri incidenti che coinvolgano le petroliere. La costruzione e la gestione di oleodotti terrestri o sottomarini possono produrre danni ambientali di vario tipo, dalla distruzione di habitat e di ampi tratti della vegetazione nella fase di costruzione, a perdite e fuoriuscite di petrolio in seguito a rotture delle condutture dovute a cause naturali o all'uomo. La presenza di migliaia di operai, per il tempo necessario alla realizzazione di un oleodotto, può avere un impatto rilevante sull'ambiente. Lo scavo di canali per la posa di condutture sottomarine può produrre gravi danni all'ambiente bentonico e agli habitat sottomarini. Le aree umide e gli specchi d'acqua sono particolarmente soggetti al rischio di inquinamento petrolifero.

Nella fase di lavorazione del petrolio e del gas, gli impianti di raffinazione e i sistemi di distribuzione producono una vasta gamma di materiali di scarto pericolosi. Ogni fase del processo di raffinazione degli idrocarburi produce le sue scorie: acqua e fanghi contaminati da petrolio, rifiuti nocivi inquinati da contaminanti persistenti e tossici, catalizzatori esausti (spesso contenenti elevate percentuali di metalli pesanti), oltre a emissioni atmosferiche di sostanze inquinanti di vario tipo, come benzene e toluene.

Infine, il consumo di petrolio – e soprattutto l'uso di combustibili fossili – è la fonte principale di inquinanti atmosferici: particolato (PM, Particulate Matter), biossido di carbonio (CO_2), ossidi di azoto (NO_x), monossido di carbonio (CO), solfuro di idrogeno (H_2S) e biossido di zolfo (SO_2). I due principali problemi ambientali causati dalle emissioni di queste sostanze sono: l'inquinamento atmosferico transnazionale ad ampio raggio, all'origine del fenomeno delle piogge acide; e, ancora più grave, il riscaldamento globale risultante dall'accumularsi negli strati alti dell'atmosfera dei cosiddetti *gas serra*. Quest'ultimo è realmente un problema di dimensioni globali, motivo di gravi preoccupazioni per la comunità internazionale e per l'industria petrolifera mondiale.

Le aree maggiormente interessate dalle attività dell'industria petrolifera comprendono quindi l'atmosfera, gli ambienti acquatici (di acqua dolce o marini), gli ecosistemi terrestri e in particolare quelli più fragili, comprese moltissime specie animali e vegetali. Le fonti più importanti di emissioni atmosferiche sono i processi di combustione, compresa la combustione in torcia del gas associato, le fughe di gas durante le operazioni di carico e il particolato prodotto da altri processi di combustione. L'inquinamento degli ambienti acquatici è causato principalmente

dallo scarico dei rifiuti delle operazioni di E&P, tra cui l'acqua prodotta, i fluidi di perforazione, l'acqua di processo e di drenaggio e altre sostanze contaminanti. L'impatto sugli ecosistemi terrestri, cioè sul terreno, la flora e la fauna locali, è causato in genere dalle attività di costruzione, dalla contaminazione dovuta a perdite di fluidi e allo smaltimento dei rifiuti solidi e da altri fenomeni perturbanti. Di conseguenza, le diverse attività che costituiscono il ciclo completo degli idrocarburi sono soggette a normative ambientali, sia internazionali sia nazionali, relative ad aree specifiche dell'ambiente globale, come le acque, l'atmosfera, la biodiversità, e altre.

10.3.3 Il quadro giuridico internazionale in materia ambientale relativo all'industria petrolifera

Principii giuridici internazionali

Il diritto internazionale svolge un ruolo sempre più importante nel determinare le risposte dei governi, dell'industria e delle istituzioni internazionali, ai problemi ambientali legati alla produzione energetica. Alcuni concetti fondamentali emersi a livello internazionale, e in seguito confermati da molti accordi globali o regionali e accettati a livello nazionale, costituiscono la base legale cui i singoli paesi e le compagnie petrolifere devono attenersi o riferirsi al momento di emanare, applicare od osservare la relativa legislazione nazionale. Essi si sono cristallizzati in un insieme di principii legali che sovrintendono alle operazioni dell'industria petrolifera mondiale.

Sviluppo sostenibile. La definizione più comune di questo principio è: «uno sviluppo che soddisfi i bisogni del presente senza compromettere la capacità delle future generazioni di soddisfare i propri bisogni». Lo sviluppo economico e la conservazione dell'ambiente dovrebbero sostenersi a vicenda ed essere perseguiti a livello nazionale e internazionale. Il concetto di sviluppo sostenibile prevede l'inserimento di considerazioni di carattere ambientale all'interno delle politiche, dei programmi e dei singoli progetti di sviluppo. Lo sfruttamento delle risorse naturali dovrebbe avvenire in modo saggio od ottimale. Lo scopo delle politiche di sviluppo sostenibile è quello di assicurare che le attività dell'industria petrolifera procurino vantaggi durevoli alla società, aumentando il più possibile gli effetti positivi e riducendo al minimo gli impatti negativi di tali attività, attraverso un'attenta considerazione dei loro aspetti sociali, ambientali, etici ed economici. Sebbene un particolare progetto di sviluppo petrolifero possa risultare non sostenibile a causa del prevedibile esaurimento delle riserve, esso può fornire comunque un contributo significativo alla realizzazione di uno sviluppo socialmente sostenibile, creando occupazione e generando tasse e royalty che consentono di migliorare i servizi pubblici. In riferimento alle risorse naturali non rinnovabili, come il petrolio, che sono limitate per definizione, è stato proposto di utilizzare il concetto di semisostenibilità. In sostanza, ciò significa che le operazioni petrolifere dovrebbero essere mirate ad assicurare il massimo recupero del petrolio, riducendo al minimo gli effetti negativi sull'ambiente. Più in generale, il termine *semisostenibilità* indica la possibilità di effettuare un investimento compensativo in un settore alternativo sostenibile, in modo tale da assicurare, al momento dell'esaurimento delle risorse petrolifere, una produzione sostenibile annua pari alla percentuale di reddito formata dalle entrate derivanti dalle risorse petrolifere (Gao, 1998). L'obiettivo generale di questo approccio è quello di riservare una quota della ricchezza dello Stato alle future generazioni, attraverso la creazione, tra l'altro, di fondi fiduciari petroliferi e di analoghi meccanismi finanziari.

Il principio di prevenzione. Il modo migliore di proteggere l'ambiente è quello di prevenire il danno ambientale, anziché correggerlo o compensarlo quando è già avvenuto. Non solo, infatti, il danno può essere a volte irreversibile, ma in genere le misure preventive sono più efficaci e meno costose degli interventi *ex post facto*. La massima efficienza si ottiene intervenendo alla fonte dell'impatto ambientale. L'approccio preventivo dovrebbe essere applicato a tutti gli operatori e a tutte le attività che possono avere effetti dannosi. Questo principio non implica la prevenzione di qualunque danno possibile, ma stabilisce l'obbligo di ridurre al minimo le conseguenze nocive delle attività ammissibili per mezzo di un'idonea regolamentazione. La sua attuazione avviene in genere mediante l'applicazione di standard minimi (controlli delle emissioni, valori limite delle emissioni, standard e obiettivi qualitativi ambientali) o il riferimento ad altri parametri, come il BAT (Best Available Techniques) o il BEP (Best Environmental Practices). Per BAT si intende lo stadio più avanzato di sviluppo dei processi, degli impianti o dei metodi operativi, che permettono di valutare la possibilità pratica di adottare una particolare misura di contenimento delle emissioni e delle scorie. Il termine *tecniche* si riferisce sia alla tecnologia utilizzata, sia al modo in cui un'installazione è progettata, costruita, mantenuta, gestita e smantellata. Con BEP si indica invece l'applicazione della combinazione più appropriata di misure e di strategie di controllo ambientale. Un altro strumento molto diffuso sono le valutazioni di impatto ambientale, che permettono di individuare le potenziali minacce all'ambiente e di adottare misure preventive adeguate.

Il principio precauzionale. Questo principio prevede l'adozione di misure idonee ad anticipare, prevenire e monitorare i rischi di danni ambientali gravi e irreversibili causati dall'attività umana, anche in assenza di una certezza scientifica a tale riguardo. L'approccio precauzionale ha

molti punti di contatto con il principio di prevenzione, ma, a differenza di questo, viene applicato nelle situazioni di incertezza scientifica, rovesciando il concetto tradizionale di onere della prova. Esso stabilisce infatti la necessità di intervenire anche nei casi in cui manchi una completa ed esatta conoscenza scientifica del livello di rischio di danni ambientali potenzialmente gravi o irreversibili collegato a determinate attività. L'importanza di tale principio per l'industria petrolifera è evidente.

Il principio 'chi inquina paga'. I costi delle misure di prevenzione, controllo e riduzione dell'inquinamento (danno ambientale) devono essere sopportati interamente dai soggetti responsabili dell'insorgere dei danni e dei relativi costi. Il principio ha un carattere prevalentemente economico ed è diretto a trasferire alle imprese i costi delle misure di controllo, riparazione e protezione del danno ambientale. L'attuazione di tale principio avviene generalmente a livello nazionale con il ricorso a diversi strumenti economici, quali imposte, oneri, assicurazioni, responsabilità civile e indennizzi.

Lo spettro degli strumenti di regolamentazione internazionale applicabili all'industria petrolifera è estremamente ampio. La portata e il rilievo di tali strumenti variano a seconda della natura delle attività regolamentate, delle caratteristiche ambientali protette, dell'ambito geografico, del numero dei paesi coinvolti, e così via. Accanto a convenzioni veramente globali, soprattutto nel campo della protezione dell'ambiente marino, della biodiversità e dell'atmosfera, esistono regimi geograficamente circoscritti adottati sotto gli auspici delle Nazioni Unite, come la Commissione Economica per l'Europa dell'ONU (UNECE, United Nations Economic Commission for Europe), o di organizzazioni volte all'integrazione economica di una regione, come la Comunità Europea (CE), oppure riguardanti aree geografiche particolari (mari regionali o zone geografiche specifiche, come l'America Settentrionale).

Nella seconda parte di questo capitolo saranno esaminate in dettaglio quelle parti della regolamentazione ambientale internazionale che presentano un particolare interesse per il settore petrolifero, e in primo luogo quelle riguardanti la protezione dell'ambiente marino, l'atmosfera e il cambiamento climatico, nonché la conservazione della biodiversità. Ma prima può essere utile gettare uno sguardo su altri importanti regimi di regolamentazione che riguardano le operazioni dell'industria petrolifera internazionale.

Il Trattato per la Carta dell'Energia (TCE), firmato nel 1994, è uno di questi strumenti e il primo del suo genere completamente e specificamente incentrato sul settore dell'energia. Sebbene la sua portata sia attualmente limitata per lo più all'Eurasia (Europa occidentale e centrale, ex Unione Sovietica, Giappone e Australia), qualunque Stato, a prescindere dalla sua collocazione geografica, ha in teoria la possibilità di accedere a questo strumento. Accanto alle disposizioni che regolano il commercio di prodotti energetici e la protezione e la promozione degli investimenti, il Trattato contiene norme riguardanti i problemi ambientali legati all'industria dell'energia, incoraggiando in proposito l'applicazione del principio precauzionale e di quello per cui chi inquina paga. Uno degli articoli ambientali del TCE sottolinea la necessità di ridurre al minimo gli impatti nocivi di tutte le operazioni facenti parte del ciclo dell'energia, di integrare le tematiche ambientali nella politica dell'energia, di includere i costi ambientali nel prezzo dell'energia, di armonizzare gli standard ambientali e via di seguito. Disposizioni più dettagliate miranti alla riduzione dell'impatto ambientale dei sistemi e delle attività del settore energetico sono contenute in uno speciale protocollo sull'efficienza energetica e sulle questioni ambientali collegate.

Il quadro delle disposizioni giuridiche emanate dalla Comunità Europea in materia ambientale rappresenta probabilmente il corpus più vasto e completo di principii, norme, standard e procedure ambientali esistente nel mondo a livello regionale. Mentre gli obiettivi e i principii generali del diritto comunitario sono esposti nel Trattato della Comunità Europea, la politica ambientale della Comunità si è progressivamente sviluppata attraverso sei programmi di azione, che affrontano tra l'altro le seguenti aree chiave: *a*) la gestione sostenibile delle risorse naturali; *b*) il cambiamento climatico; *c*) l'integrazione delle misure di controllo dell'inquinamento e di prevenzione della produzione di rifiuti; *d*) la riduzione del consumo dell'energia da fonti non rinnovabili. Tali obiettivi politici si riflettono in oltre 250 direttive, regolamenti e decisioni in materia ambientale, che interessano tutti, direttamente o indirettamente, l'industria petrolifera.

Uno dei più importanti strumenti della legislazione comunitaria in questo campo è la Direttiva 96/61/CE sul Controllo e la Prevenzione Integrati dell'Inquinamento (IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control), mirante ad attuare un approccio integrato al controllo dell'inquinamento causato da varie attività, tra cui le centrali termoelettriche, le raffinerie di petrolio e di gas, gli impianti chimici per la produzione di idrocarburi semplici, idrocarburi ossigenati e idrocarburi solforati e azotati. La Direttiva 96/61/CE stabilisce un meccanismo di controllo dell'inquinamento attuato attraverso un sistema di autorizzazioni e permessi basato sul concetto di BAT. In base alle direttive sulla valutazione dell'impatto ambientale (EIA, Environmental Impact Assessment) emanate nel 1985 e nel 1997 (Direttive 85/337/CEE e 97/11/CE), tutte le operazioni e gli impianti petroliferi, sia nella fase upstream che in quella downstream (E&P, raffinazione del greggio, oleodotti e gasdotti, grandi centrali termoelettriche, impianti di stoccaggio e così via), sono soggetti all'obbligo di valutazione.

Il problema della protezione e del miglioramento di diverse componenti ambientali, come l'aria, le riserve di

acqua dolce, l'ambiente marino, le aree naturali, la biodiversità, lo strato di ozono e il clima, è oggetto di numerosi strumenti legislativi comunitari, che regolano anche lo svolgimento di specifiche attività, situazioni o sostanze potenzialmente nocive, come gli impianti industriali, il biossido di zolfo o il biossido di azoto, lo smaltimento dei rifiuti e delle sostanze pericolose per l'ambiente e così via. Basterà a tale proposito menzionare la Direttiva 94/22/CE relativa alle Condizioni di Rilascio e di Esercizio delle Autorizzazioni alla Prospezione, Ricerca e Coltivazione di Idrocarburi, o la Direttiva 84/360/CEE sulla Lotta all'Inquinamento dell'Aria prodotto dagli Impianti Industriali.

Protezione internazionale dell'ambiente marino

Osservazioni generali

Il problema dell'inquinamento da petrolio dell'ambiente marino, prodotto sia dagli scarichi operativi sia da incidenti occorsi alle petroliere e alle piattaforme in mare, è affrontato da numerose convenzioni internazionali, mondiali e regionali. Il regime giuridico internazionale relativo alla prevenzione dell'inquinamento da petrolio e da altre sostanze pericolose, che può essere considerato come il più sviluppato, è basato su: la Convenzione del 1982 delle Nazioni Unite sul Diritto del Mare (nota come Convenzione UNCLOS 1982, United Nations Convention on the Law Of the Sea); la Convenzione Internazionale del 1973-1978 per la Prevenzione dell'Inquinamento dalle Navi (nota come Convenzione MARPOL 73/78, da MARine POLlution); e alcune convenzioni quadro regionali riguardanti specifiche aree marittime.

La Convenzione UNCLOS 1982 è uno strumento legale *a ombrello*, emanato principalmente allo scopo di creare un regime giuridico globale per tutti i mari e gli oceani della Terra. Il suo obiettivo è quello di ripartire obblighi e diritti tra le diverse categorie di Stati e di offrire una base per l'ulteriore sviluppo di norme e standard specifici per combattere l'inquinamento marino, compreso quello causato dalla navigazione e dalle attività sul fondo. La Convenzione UNCLOS riconosce agli Stati il diritto sovrano allo sfruttamento delle risorse naturali presenti sul proprio territorio, in base alle loro politiche ambientali e nel rispetto dell'obbligo di proteggere e preservare l'ambiente marino. La sezione XII della Convenzione UNCLOS affronta in particolare le questioni della protezione dell'ambiente marino da diverse fonti potenziali di inquinamento, tra cui l'esplorazione e la produzione delle risorse minerarie del fondo marino, imponendo agli Stati l'adozione di misure atte a prevenire, ridurre e controllare l'inquinamento marino di qualsiasi origine, utilizzando i migliori metodi e strumenti disponibili, applicando gli standard e le norme generalmente accettati e attuando le pratiche e le procedure raccomandate.

Molti di questi standard sono contenuti nella Convenzione MARPOL 73/78, elaborata per combattere l'inquinamento dell'ambiente marino causato dal rilascio di sostanze nocive o da flussi di scarico contenenti tali sostanze, petrolio compreso. Sebbene il suo scopo primario sia quello di prevenire e controllare l'inquinamento marino prodotto dalle navi, essa si applica anche ad alcuni aspetti ambientali delle operazioni E&P in mare.

Uno strumento ampiamente diffuso per affrontare i problemi ambientali di comune interesse, oltre alla cooperazione a livello mondiale, è quello degli accordi regionali. In molti casi, infatti, il livello più appropriato per condurre un'azione di protezione dell'ambiente è proprio quello regionale, in parte perché questo tipo di approccio offre l'opportunità di adottare regimi giuridici più specifici e standard legislativi più rigorosi, dato che un numero limitato dei partecipanti consente in genere l'identificazione di un denominatore comune più elevato. L'importanza degli accordi regionali è riconosciuta, ovviamente, dallo stesso diritto del mare. La Convenzione UNCLOS, pur essendo diretta principalmente alla creazione di un quadro giuridico globale in grado di regolare tutti gli aspetti dell'uso umano degli oceani, fa espresso riferimento alla necessità di norme, programmi e forme di cooperazione a livello regionale.

A partire dai primi anni Settanta, sono apparsi così numerosi trattati regionali e protocolli riguardanti specifiche aree marittime, per contrastare varie forme di inquinamento marino, compreso quello causato dalle attività di E&P in mare. Le convenzioni regionali per la difesa dell'ambiente marino attualmente esistenti sono una ventina. Un approccio regionale è stato adottato, tra l'altro, dai paesi che si affacciano sull'Atlantico nordorientale, sul Baltico, sul Mediterraneo e sul Mar Nero, sul Golfo Persico (Arabico), sul Mar Rosso e sul Golfo di Aden, nonché in Africa centroccidentale, in Africa orientale, in Asia orientale, nel Pacifico meridionale e in quello sudorientale, nell'Atlantico sudoccidentale e in altre aree del pianeta. Il Programma Ambientale delle Nazioni Unite (UNEP, United Nations Environment Programme), in particolare, ha svolto un ruolo fondamentale nel promuovere la formazione di identità regionali nell'ambito della lotta all'inquinamento marino, attraverso il suo Programma per i Mari Regionali.

L'inquinamento operativo dalle attività di esplorazione e produzione petrolifere

La Convenzione UNCLOS 1982 è il principale strumento di prevenzione e controllo a livello mondiale dell'inquinamento marino, compreso quello causato da fonti inquinanti situate sulla terraferma o da operazioni petrolifere in mare. Gli artt. 208 e 214 comprendono entrambi gli aspetti delle misure antinquinamento, cioè la regolamentazione e l'implementazione. In particolare, si richiede agli Stati costieri di adottare e applicare una

serie di leggi e regolamenti atti a contrastare l'inquinamento marino derivante dalle attività sul fondo. Tali leggi e regolamenti non devono avere un'efficacia inferiore a quella delle norme e degli standard internazionali o delle pratiche e delle procedure raccomandate a livello internazionale. Inoltre, gli Stati sono invitati ad armonizzare le loro politiche al livello regionale più appropriato e ad adottare norme regionali e globali di controllo e prevenzione dell'inquinamento marino proveniente dalle installazioni petrolifere in mare.

Nella sua Agenda 21, la Conferenza delle Nazioni Unite sull'Ambiente e lo Sviluppo, svoltasi a Rio nel 1992 (UNCED, United Nations Conference on Environment and Development), fa esplicito riferimento alla necessità di adottare misure ulteriori per contrastare il degrado dell'ambiente marino causato dalle emissioni e dagli scarichi prodotti dalle attività petrolifere in mare.

La Convenzione MARPOL 73/78 si applica agli scarichi provenienti sia dalle navi, sia dalle piattaforme in mare, con riferimento a qualunque rilascio di sostanze inquinanti causato da «fughe, smaltimento, fuoriuscite, perdite, emissione o svuotamento». Non si applica però all'inquinamento marino derivante direttamente dalle operazioni in mare, come, per esempio, l'inquinamento collegato all'uso di fanghi di perforazione a base di petrolio o alle perdite di petrolio che si verifichino durante il collaudo dei pozzi.

L'Annesso I della Convenzione MARPOL, che si occupa in particolare dell'inquinamento da petrolio, fa riferimento agli scarichi prodotti dai macchinari delle piattaforme di perforazione o di altro tipo. Per quanto riguarda gli scarichi delle lavorazioni in mare, lo smaltimento dell'acqua prodotta e gli scarichi di dislocamento, non vi sono attualmente norme o standard mondiali applicabili a questo tipo di scarichi; questi sono regolati in parte dalle convenzioni regionali e in parte dalle legislazioni nazionali, che spesso adottano standard differenti.

L'Annesso V si occupa della protezione dell'ambiente marino dall'inquinamento causato dai rifiuti prodotti dalle navi o dalle installazioni in mare. In esso sono contenute alcune disposizioni specifiche riguardanti le piattaforme fisse o galleggianti impegnate nelle attività di esplorazione, sfruttamento e trattamento delle risorse minerarie presenti nel fondo marino.

Infine, l'Annesso VI, dedicato all'inquinamento atmosferico, stabilisce limiti alle emissioni di ossido di zolfo e di ossido di azoto nei gas di scarico di navi e piattaforme e proibisce l'emissione consapevole di sostanze suscettibili di danneggiare lo strato di ozono.

Sebbene quasi tutte le convenzioni regionali contengano disposizioni di carattere generale riguardanti l'inquinamento prodotto dalle attività sul fondo marino, o a esse connesso, in alcuni casi è stato necessario integrarle con protocolli o altri strumenti subordinati che affrontano in modo specifico le attività di E&P petrolifere in mare. Certi regimi giuridici regionali, e in particolare quelli relativi ai mari dove si svolge un'intensa attività (effettiva o potenziale) legata agli idrocarburi, contengono forme di regolamentazione specifiche. Tra le zone di questo tipo, le più importanti sono il Mar Baltico, l'Atlantico nordorientale, il Golfo Persico (Arabico) e il Mediterraneo.

Nella Convenzione per la Protezione dell'Ambiente Marino nella Regione del Baltico del 1992 (nota come Convenzione di Helsinki), l'obbligo generale di assumere tutte le misure atte a prevenire l'inquinamento dell'ambiente marino, risultante dall'esplorazione e dallo sfruttamento del fondo e del sottosuolo marino o da qualunque attività associata alle precedenti, è maggiormente articolato nell'Annesso VI, che fa parte integrante della Convenzione. In esso vengono stabilite procedure e misure relativamente dettagliate, che gli Stati devono attuare nei riguardi delle operazioni petrolifere condotte nelle aree marine poste sotto la loro giurisdizione. Tali procedure si applicano a problematiche di vario tipo, che comprendono l'utilizzo dei parametri BAT e BEP, la valutazione dell'impatto ambientale e il monitoraggio, gli scarichi nella fase di E&P, la presentazione di rapporti e lo scambio di informazioni, nonché la pianificazione degli imprevisti e dell'abbandono delle installazioni. L'Annesso VI contiene un certo numero di disposizioni che regolano gli scarichi operativi dalle piattaforme in mare sia nella fase di esplorazione che in quella di produzione e riguardano principalmente agli scarichi contenenti petrolio. Le disposizioni dell'Annesso IV, che riguardano gli scarichi di rifiuti e di liquami, si applicano anche alle piattaforme in mare.

La Convenzione per la Protezione dell'Ambiente Marino nell'Atlantico nordorientale del 1992 (nota come Convenzione OSPAR, dalle iniziali OSlo e PARigi) affronta, nell'Annesso III, il problema specifico della prevenzione e dell'eliminazione dell'inquinamento proveniente da fonti situate in mare. Tuttavia, a differenza di altri strumenti regionali analoghi, non fornisce standard e requisiti tecnici, ma si limita a esporre norme e concetti piuttosto generici che, a quanto pare, spetterà alla Commissione OSPAR, incaricata di elaborare programmi e misure per la riduzione e l'eliminazione dell'inquinamento marino, sviluppare ulteriormente con una serie di decisioni e raccomandazioni. Il regolamento adottato dalla Commissione copre la maggior parte delle forme principali di inquinamento operativo diretto: produzione di acque oleose, di fanghi e detriti di perforazione. Buona parte del lavoro di regolamentazione della Commissione, relativamente agli scarichi di petrolio dalle installazioni in mare, è stato condotto dall'Offshore Industry Committee.

L'Annesso III della Convenzione OSPAR del 1992 proibisce l'abbandono di rifiuti o di altri materiali dalle installazioni in mare, ma non si applica agli scarichi e alle emissioni. È previsto, invece, che l'uso nelle installazioni in mare, o lo scarico o l'emissione da esse, di

sostanze in grado di contaminare e danneggiare l'area marittima circostante, possano avvenire solo ed esclusivamente sulla base di un'autorizzazione o di una regolamentazione emesse dalle competenti autorità degli Stati interessati. È evidente che la Commissione OSPAR continuerà a svolgere un ruolo della massima importanza nell'elaborazione di standard e regolamenti idonei nel campo delle attività in mare.

La Convenzione Regionale per la Cooperazione nella Protezione dell'Ambiente Marino, sottoscritta in Kuwait nel 1976 (nota come Convenzione del Kuwait del 1976), contiene disposizioni di carattere generale riguardanti l'inquinamento causato dalle attività di esplorazione e sfruttamento della piattaforma continentale, e un protocollo speciale dedicato all'inquinamento marino prodotto dalle attività di esplorazione e sfruttamento della piattaforma continentale (Protocollo 1989). Quest'ultimo stabilisce che le misure contro l'inquinamento marino prodotto dalle attività in mare dovrebbero essere adottate utilizzando «la migliore tecnologia disponibile, purché economicamente valida». Il Protocollo descrive una vasta gamma di misure per la prevenzione dell'inquinamento, dal sistema di autorizzazioni e dalle valutazioni di impatto ambientale, fino alla regolamentazione specifica degli scarichi di petrolio e di acque oleose, di fluidi di perforazione a base di petrolio, di fanghi di perforazione a base d'acqua, di sostanze chimiche, di immondizie e liquami.

Il documento più evoluto in questo campo è il Protocollo del 1994 per la Protezione del Mar Mediterraneo dall'Inquinamento causato dall'Esplorazione e dallo Sfruttamento della Piattaforma Continentale e del Fondo e del Sottosuolo marini. Il Protocollo del 1994 contiene disposizioni dettagliate riguardanti l'autorizzazione delle attività di esplorazione e di sfruttamento in mare, la regolamentazione dell'inquinamento operativo, le misure di sicurezza e le situazioni di emergenza, la rimozione delle installazioni, le aree protette e molto altro ancora.

Riassumendo, nonostante l'importanza delle riserve di idrocarburi in mare e la crescente preoccupazione per l'impatto ambientale delle attività di E&P, soprattutto in relazione alla gestione dei materiali di scarto, non esiste attualmente a livello mondiale un regime di regolamentazione dell'intero spettro dell'inquinamento operativo prodotto dalle attività petrolifere in mare. Al suo posto, troviamo una combinazione di strumenti di carattere generale, sia nella forma di *hard law* sia in quella di *soft law*, e di norme e standard tecnici, integrata a livello regionale da alcuni strumenti più specifici, che costituisce un quadro giuridico in costante evoluzione a cui fanno riferimento le iniziative di controllo e di riduzione di questo tipo di inquinamento marino.

Inquinamento accidentale da petrolio

Gli strumenti legali che governano le azioni di risposta e le forme di cooperazione nei casi di inquinamento accidentale da petrolio non distinguono, di norma, tra i vari tipi di attività potenzialmente pericolose e le situazioni di emergenza. Con il termine *emergenza* si indica in genere qualunque situazione che causi, o che minacci di causare, un danno grave e imminente all'ambiente o ad altri interessi legittimi di Stati o aree al di là della legislazione nazionale. Negli ultimi decenni si è consolidata una prassi legale internazionale molto efficiente per i casi di inquinamento accidentale. L'obiettivo principale di molti degli strumenti legali internazionali utilizzati è l'armonizzazione delle politiche e delle procedure nazionali di risposta all'inquinamento petrolifero, principalmente attraverso l'unificazione dei piani di emergenza nazionali e il miglioramento della capacità di reazione degli Stati nelle situazioni di questo tipo.

La Convenzione UNCLOS del 1982 affronta la questione dell'inquinamento accidentale connesso alle attività in mare da un punto di vista molto generale. Gli Stati sono invitati ad assumere le misure necessarie allo scopo di ridurre al minimo, nel modo più completo possibile, l'inquinamento prodotto dalle installazioni in mare, con un'attenzione particolare verso le misure atte a «prevenire gli incidenti e a gestire le emergenze». Nell'area a rischio o già danneggiata, i diversi Stati dovrebbero cooperare per eliminare gli effetti dell'inquinamento e prevenire, o ridurre al minimo, il danno ambientale, mediante la promozione e l'elaborazione comune di adeguati piani di emergenza. Questo è giudicato attualmente il mezzo più efficace per combattere gli episodi di inquinamento accidentale.

Adottata nel 1990 sotto gli auspici dell'Organizzazione Marittima Internazionale (OMI), la Convenzione Internazionale sulla Preparazione, la Reazione e la Cooperazione nei casi di Inquinamento Petrolifero (Convenzione OPRC, Oil pollution Preparedness, Response and Cooperation), è l'unico strumento legale del suo genere riconosciuto a livello mondiale. Nell'insieme, essa intende fornire una base legale alla cooperazione internazionale nelle situazioni di emergenza ambientale, migliorare la preparazione e la capacità di risposta all'inquinamento esistenti a livello nazionale, regionale e mondiale, facilitare l'assistenza reciproca, sviluppare e mantenere infrastrutture tecniche e organizzative appropriate. La Convenzione si occupa esclusivamente delle emergenze causate dall'inquinamento da petrolio in tutte le sue forme, compreso il greggio, l'olio combustibile, la morchia, gli scarti e i prodotti raffinati. La Convenzione si applica alle piattaforme petrolifere in mare, nonché alle navi-cisterna e agli altri impianti petroliferi.

La Convenzione stabilisce che gli Stati debbano, in base alle loro capacità e alla disponibilità delle risorse necessarie, cooperare tra loro e fornire assistenza agli Stati aderenti che ne facciano richiesta in caso di inquinamento accidentale. In base alla Convenzione, gli Stati aderenti devono approntare a livello nazionale un sistema di

contromisure da attuare nei casi di inquinamento accidentale da petrolio, che comprenda, come minimo: un piano di emergenza nazionale; la designazione di autorità nazionali; la creazione di punti di contatto operativi responsabili dell'azione di risposta all'inquinamento. Gli Stati aderenti, sia individualmente, sia in cooperazione con altri Stati e, se lo ritengono opportuno, con altre entità, comprese le industrie petrolifere, sono tenuti ad allestire:

- un minimo di apparecchiature predisposte allo scopo di contrastare le dispersioni di petrolio nell'ambiente, in misura adeguata al rischio potenziale, e i programmi necessari per il loro uso;
- programmi di esercitazioni per le organizzazioni incaricate di proteggere l'ambiente dall'inquinamento petrolifero e corsi di addestramento per il personale addetto;
- piani di intervento dettagliati e sistemi di comunicazione in grado di rispondere efficacemente alle emergenze causate da dispersioni accidentali di petrolio;
- un meccanismo o un accordo mirante a coordinare le risposte alle emergenze causate da dispersioni accidentali di petrolio che preveda, se necessario, la possibilità di mobilitare le risorse adeguate.

Inoltre, la Convenzione prevede che gli operatori delle unità in mare si dotino di propri piani di emergenza contro l'inquinamento petrolifero, che devono essere coordinati con il sistema nazionale di preparazione e risposta, e approvati seguendo le procedure prestabilite. I responsabili delle installazioni in mare sono tenuti a riferire senza indugio allo Stato costiero, sotto la cui giurisdizione è posta l'installazione, qualunque incidente avvenuto sulla loro unità o in mare, che comporti la dispersione di petrolio o la presenza di petrolio in mare.

La Convenzione affida un ruolo di particolare importanza alla OMI. L'OMI offre un orientamento di carattere generale agli Stati, alle industrie petrolifere e alle compagnie di navigazione, aiutandoli a creare una struttura organizzativa e a preparare piani di emergenza a livello locale, nazionale e internazionale. La condizione più importante per la realizzazione e il corretto funzionamento di un efficace sistema di risposta alle emergenze causate dall'inquinamento petrolifero è la stretta collaborazione tra le industrie petrolifere, le compagnie di navigazione e i governi. Tale relazione reciproca si manifesta nei due approcci di pianificazione che coesistono attualmente nell'arena internazionale: il concetto di *risposta a scalini*, sostenuto dall'industria internazionale; gli accordi governativi stabiliti a livello locale, nazionale e internazionale.

Il principio della risposta graduale è stato generalmente accettato come concetto operativo che consente diversi livelli di risposta, proporzionati alla gravità dell'incidente, e offre una base pratica per la pianificazione delle emergenze. Anche le misure governative riguardanti i preparativi e l'azione di risposta sono divisibili in gruppi: il gruppo 1 comprende normalmente l'intero sistema di risposta nazionale e il documento che definisce la politica nazionale di risposta alle emergenze è il piano di emergenza nazionale. Il gruppo 2 comprende i piani di risposta bilaterali o multilaterali o gli accordi con altri paesi e con gli organi regionali competenti. Accordi multilaterali di questo tipo sono già stati stabiliti per il Mar Baltico e il Mare del Nord, e per alcune regioni marittime coperte dal Programma per i Mari Regionali UNEP. Infine, il gruppo 3 è costituito dalla rete di piani o accordi interregionali, e include le attività del Centro di Coordinamento per l'Inquinamento Petrolifero della OMI e i rapporti, formali e informali, tra i diversi organi regionali a livello mondiale.

Nei casi di inquinamento accidentale, l'importanza di accordi e sistemi di risposta regionali efficaci è evidente, dato che le conseguenze di questo tipo di incidenti si estendono di solito a più di uno Stato costiero. Nessun paese, per quanto grandi siano le risorse di cui dispone, può sostenere da solo l'impegno richiesto, in termini di personale e attrezzature, dai casi più gravi di inquinamento. Questi accordi presentano molti aspetti simili. Gli accordi di emergenza del Mare del Nord e dell'Atlantico nordorientale, le misure di emergenza per il Baltico, le convenzioni quadro e i protocolli supplementari UNEP per i mari regionali sono esempi particolarmente istruttivi da questo punto di vista.

L'Accordo per la Cooperazione nella Gestione dell'Inquinamento del Mare del Nord in seguito a Perdite di Petrolio o di Altre Sostanze Nocive, sottoscritto a Bonn nel 1983, in sostituzione del precedente Accordo di Bonn del 1969, riguarda l'inquinamento accidentale causato dalle installazioni in mare, che costituisca un pericolo grave e imminente per la costa e per gli interessi a essa collegati. L'accordo promuove la *cooperazione attiva* tra le parti interessate, attraverso un duplice approccio, che combina la cooperazione nel campo dei preparativi e dell'organizzazione alla cooperazione nell'azione di risposta alle emergenze. Fu il primo accordo a introdurre il principio dell'assegnazione di zone di responsabilità, incorporato successivamente in altri accordi analoghi. Le misure adottate per migliorare la preparazione e la capacità di risposta nelle situazioni di emergenza ambientale, applicabili nel Baltico, sono molto simili a quelle relative al Mare del Nord, tranne in un punto: esse fanno parte integrante di uno strumento completo di lotta all'inquinamento – la Convenzione di Helsinki per la Protezione dell'Ambiente Marino del 1992. Le numerose convenzioni adottate nell'ambito del programma UNEP per i mari regionali sono caratterizzate da un approccio alle situazioni di emergenza ambientale quasi identico.

I protocolli supplementari dedicati al problema dell'inquinamento accidentale sono molto simili, sia in termini di struttura, sia per il contenuto sostanziale delle loro disposizioni. Oltre a definire le procedure che regolano

lo scambio di informazioni e la presentazione di rapporti nei casi di emergenza ambientale, nonché fornire linee guida per la stesura dei relativi rapporti, i protocolli auspicano il mantenimento e il varo di piani di emergenza nazionali e, se necessario, regionali e subregionali, prevedono l'obbligo di mutua assistenza tra le parti interessate e, in alcuni casi, stabiliscono come e a quali condizioni tale assistenza dovrà essere assicurata. Infine, i protocolli sanciscono alcuni accordi istituzionali, tra cui la creazione di apposite strutture regionali incaricate delle comunicazioni di emergenza, della raccolta e della diffusione di informazioni, del coordinamento delle iniziative di contrasto nazionali e, in alcuni casi, dell'avvio delle operazioni di pulitura a livello regionale.

Infine, il corpus della legislazione internazionale in materia di emergenza ambientale si è considerevolmente arricchito in seguito all'approvazione di due protocolli regionali riguardanti le attività sul fondo marino: il Protocollo Kuwait del 1989 e il Protocollo Mediterraneo del 1994. Tra le altre disposizioni, i Protocolli contengono alcune norme studiate appositamente per facilitare la prevenzione e il contrasto delle emergenze ambientali causate da installazioni in mare. Gli Stati partecipanti sono tenuti, *inter alia*, a provvedere affinché la sicurezza di tutte le installazioni in mare, destinate a essere utilizzate nella loro giurisdizione, sia adeguatamente certificata, per assicurare la protezione dell'ambiente marino dal rischio di possibili incidenti. L'avvio di qualunque operazione in mare non può verificarsi senza un piano di emergenza approvato dalle competenti autorità nazionali e coordinato con i piani di emergenza nazionali o locali già esistenti. La divisione di ruoli e di poteri tra l'industria e l'autorità pubblica dovrebbe essere chiaramente definita prima dell'insorgere di un'emergenza ambientale e riportata esplicitamente nel piano di emergenza dell'operatore, come nei piani di emergenza locali e nazionali. Gli operatori in mare hanno l'obbligo di tenere in qualsiasi momento a propria disposizione, e in perfetto stato di funzionamento, «le attrezzature e gli strumenti necessari per ridurre al minimo i rischi di inquinamento accidentale e facilitare una risposta sollecita alle emergenze ambientali, conformemente alla buona pratica dell'industria petrolifera».

Oltre agli accordi sulle emergenze globali e regionali, per alcune aree marittime sono stati approntati piani di emergenza bilaterali, sulla base di accordi tra due Stati costieri interessati, come quelli conclusi tra Stati Uniti e Canada nel 1974 e nel 1977, e tra Stati Uniti e Messico nel 1980. Gli accordi bilaterali esistenti sono relativamente pochi e riguardano prevalentemente le aree più fragili, come l'Artico, o quelle intensamente utilizzate per la navigazione internazionale o la produzione petrolifera in mare. Come si può immaginare, tali piani di emergenza sono più completi e dettagliati dei loro equivalenti regionali, essendo più semplice coordinare in modo efficace l'azione di due paesi, piuttosto che quella di molti.

Di questi piani di emergenza bilaterali fanno parte, *inter alia*, NorBritPlan, tra Regno Unito e Norvegia in relazione al Mare del Nord, DenGer, tra Danimarca e Germania, ManchePlan, tra Regno Unito e Francia, e il Piano di emergenza per il Mare di Beaufort, tra Stati Uniti e Canada. Pur riguardando aree geografiche differenti, questi accordi presentano obiettivi e caratteristiche simili.

Dismissione delle installazioni petrolifere in mare

La questione dell'abbandono/rimozione delle installazioni in mare dismesse è divenuta un problema di attualità con l'esaurimento di una parte dei primi campi per la produzione petrolifera offshore. Il modo in cui tale problema sarà risolto dipenderà per molti aspetti dal quadro giuridico internazionale applicabile, basato su numerosi accordi globali e regionali, su vari strumenti di soft law e sulla prassi prevalente negli Stati interessati.

La Convenzione di Ginevra sulla Piattaforma Continentale (1958) fu il primo strumento internazionale a occuparsi del problema dell'abbandono degli impianti in mare. In generale, essa stabilisce che l'esplorazione e lo sfruttamento della piattaforma continentale non devono causare alcuna «interferenza ingiustificabile» con le altre attività marittime. Mentre la costruzione e il funzionamento degli impianti sono soggetti a questa disposizione di carattere generale, il tema del loro abbandono è affrontato in modo specifico nell'art. 5.5, in cui si stabilisce che «tutte le installazioni abbandonate o in disuso devono essere *interamente*[1] rimosse».

La Convenzione UNCLOS del 1982 contiene alcune disposizioni sostanzialmente diverse sulla stessa materia all'art. 60.3. In base alla nuova formulazione il requisito della rimozione completa non ha più un valore assoluto. In alcuni casi è consentita una rimozione parziale delle installazioni, purché venga assicurata un'adeguata pubblicità alle informazioni riguardanti la profondità, la posizione e le dimensioni dei loro resti. I criteri utilizzati per determinare la portata di tale opera di rimozione comprendono l'obbligo di garantire la sicurezza della navigazione e della pesca, la protezione dell'ambiente marino, nonché i diritti e i doveri di altri Stati.

Quanto al possibile conflitto tra gli obblighi legali derivanti dall'art. 60.3 della Convenzione UNCLOS e il requisito della rimozione completa previsto dalla Convenzione di Ginevra del 1958, la questione deve essere risolta sulla base della posizione di partecipante degli Stati interessati. Per gli Stati che partecipano alla Convenzione UNCLOS, quest'ultima prevale, come tra Stati contraenti, sulle Convenzioni di Ginevra del 1958 sul

[1] Corsivo dell'Autore.

Diritto del Mare. Dato che ormai la stragrande maggioranza degli Stati aderisce alla Convenzione UNCLOS del 1982, le disposizioni previste dalla Convenzione sulla Piattaforma Continentale del 1958 si possono considerare in disuso. Lo sviluppo del diritto internazionale nel periodo successivo alla Convenzione di Ginevra indica una spiccata tendenza degli Stati a modificare la pratica adottata in relazione all'abbandono delle installazioni in mare, passando dall'obbligo della rimozione completa a un approccio più flessibile.

Questa conclusione è avvalorata dall'insieme di Linee guida e Standard per la Rimozione delle Installazioni in Mare e delle Strutture sulla Piattaforma Continentale e nella Zona Economica Esclusiva (ZEE), pubblicati nel 1989 dalla OMI. Anche se non sono vincolanti, le linee guida e gli standard dell'OMI possiedono un'autorevolezza che ne fa qualcosa di più di semplici raccomandazioni. Le Linee guida dell'OMI ribadiscono il principio della rimozione parziale introdotto dalla Convenzione UNCLOS. Gli Stati sono invitati a rimuovere tutte le installazioni e le strutture in disuso, tranne nei casi in cui la mancata rimozione o la rimozione parziale siano compatibili con le linee guida e gli standard specificati. I lavori di rimozione dovrebbero essere eseguiti nel più breve tempo possibile dopo l'abbandono o la cessazione permanente della produzione, e la presenza di qualunque installazione o struttura non completamente rimossa dovrebbe essere comunicata all'OMI.

Le circostanze specifiche che possono consentire di lasciare *in situ* un'installazione o parte di essa devono essere valutate caso per caso. In particolare, occorre prendere in considerazione i seguenti fattori:

- i possibili effetti sulla sicurezza della navigazione di superficie o sottomarina, o su altri usi del mare;
- il tasso di deterioramento del materiale e i suoi effetti presenti e futuri sull'ambiente marino;
- i possibili effetti sull'ambiente marino, compresi gli organismi viventi;
- il rischio che il materiale possa in futuro spostarsi dalla sua posizione originale;
- i costi, la fattibilità tecnica e i rischi per l'incolumità del personale addetto alla rimozione dell'installazione o della struttura;
- l'identificazione di una nuova destinazione o di un altro motivo ragionevole che giustifichi la permanenza dell'installazione o struttura, o di parti di essa, sul fondo marino.

Le Linee guida dell'OMI prevedono la rimozione completa di tutte le installazioni abbandonate o in disuso, collocate in acque profonde meno di 75 metri e pesanti fuori dall'acqua meno di 4.000 tonnellate, escludendo il ponte e le sovrastrutture. Lo stesso requisito si applica a tutte le installazioni e strutture collocate sul fondo marino a partire dal 1° gennaio 1998, in acque profonde meno di 1.000 metri e pesanti meno di 4.000 tonnellate.

Il requisito della rimozione completa è modificato da due clausole esonerative, basate su fattori particolari. La prima clausola consente a uno Stato costiero di non rimuovere le installazioni abbandonate quando sia possibile, lasciandole completamente o in parte sul posto, destinarle a un nuovo uso. La seconda concede a uno Stato costiero il diritto di decidere che la rimozione completa di un'installazione rappresenterebbe un'operazione troppo difficile dal punto di vista tecnico, eccessivamente costosa o comportante rischi inaccettabili per il personale o per l'ambiente marino. Inoltre, le piattaforme collocate in acque profonde più di 75 metri o pesanti più di 4.000 tonnellate possono essere lasciate interamente o parzialmente sul posto, quando lo Stato costiero stabilisca che esse non interferiscono in modo inaccettabile con altri usi del mare. Un'importante novità contenuta nelle Linee guida dell'OMI è il requisito che tutte le installazioni collocate sulla piattaforma continentale o nella ZEE dopo il 1° gennaio 1998 siano progettate e costruite in modo da permetterne la rimozione completa.

Gli obblighi previsti dalle raccomandazioni dell'OMI comprendono inoltre:

- un'adeguata manutenzione delle installazioni abbandonate o in disuso o delle loro parti, emergenti dalla superficie del mare, allo scopo di prevenirne il cedimento strutturale;
- la presenza di una colonna d'acqua non ostruita e profonda almeno 55 metri, in grado di garantire la sicurezza della navigazione al di sopra di qualunque installazione parzialmente rimossa, che non emerga dalla superficie del mare;
- la rimozione completa (senza alcuna eccezione) di tutte le installazioni collocate in prossimità o all'interno di uno stretto o di una rotta utilizzati per la navigazione internazionale;
- l'indicazione sulle carte nautiche delle parti abbandonate e la loro segnalazione, se necessario, mediante appropriati strumenti di aiuto alla navigazione.

Infine, gli Stati devono assicurare che non vi siano ambiguità riguardanti la titolarità delle installazioni non completamente rimosse e che la responsabilità della manutenzione e la capacità finanziaria necessaria per far fronte a eventuali richieste di risarcimento siano chiaramente stabilite.

Dal punto di vista tecnico, le Linee guida dell'OMI costituiscono un documento ben equilibrato, che rispecchia le risposte più avanzate al problema dell'abbandono. Ma dal punto di vista legale non sono paragonabili a norme internazionali, in grado di creare obblighi per gli Stati. Ovviamente, niente impedisce a uno Stato di adottare e di dare attuazione alle Linee guida dell'OMI nella prassi e nella legislazione interne. In ogni caso, esse non possono prevalere sugli obblighi previsti dai trattati esistenti, a meno che non siano trasformate in legge

mediante un'appropriata procedura legale o accettate come una norma di diritto internazionale generale dalla prassi dello Stato.

Oltre a queste convenzioni internazionali, il problema dell'abbandono delle installazioni in mare è stato affrontato anche a livello regionale, soprattutto nelle aree marittime ricche di petrolio. Tra i molti regimi convenzionali esistenti, i più interessanti da questo punto di vista sono probabilmente quelli relativi all'Atlantico nordorientale, al Mediterraneo e al Golfo Persico (Arabico). La questione dell'abbandono è affrontata, insieme ad altri temi, in vari protocolli integrativi riguardanti le attività di esplorazione e produzione in mare, come il Protocollo sul Mediterraneo del 1994.

Il Protocollo del 1994 non prevede la totale rimozione delle installazioni in mare e degli oleodotti abbandonati o in disuso. La rimozione di qualunque installazione abbandonata o in disuso, richiesta in linea di principio all'operatore, è legittimata facendo riferimento alle linee guida e agli standard adottati da un'organizzazione internazionale competente, come l'OMI. Le disposizioni riguardanti gli oleodotti in disuso sono ancora meno rigorose: è consentito infatti lasciarli sul posto, abbandonati o sepolti, a condizione che non inquinino l'ambiente, né interferiscano con altri usi legittimi del mare.

Il Protocollo del Kuwait del 1989 prevede solo l'obbligo per le parti contraenti di conferire alle rispettive autorità nazionali competenti il diritto di pretendere dall'operatore di un'installazione in mare (piattaforma o altro apparato o struttura collocati sul fondo marino) di rimuovere l'installazione *in toto* o in parte, per assicurare la sicurezza della navigazione e gli interessi dell'industria della pesca. Nel caso degli oleodotti, gli operatori possono essere obbligati a lavare e rimuovere tutti i residui inquinanti dalle condutture e a seppellire l'oleodotto, o a rimuoverne una parte e seppellire il rimanente. Il Protocollo invita gli Stati contraenti ad adottare una politica di rimozione comune, ma solo nel caso in cui abbiano interessi comuni nelle zone di pesca all'interno dell'area coperta dalla Convenzione. Stabilisce inoltre che gli Stati, nel valutare l'opportunità di rimuovere le installazioni, tengano conto di eventuali linee guida emanate dalla propria organizzazione regionale.

La regolamentazione dell'eliminazione delle installazioni in mare considerata come una forma di scarico di rifiuti

Oltre ai regimi relativi alla rimozione, esiste un corpus di norme e di standard internazionali che regola l'eliminazione delle installazioni offshore considerandola come una forma di scarico di rifiuti in mare: «È a queste norme, più che a quelle sulla rimozione, che occorre fare riferimento per valutare la legalità di operazioni quali l'eliminazione di piattaforme cementizie effettuata trainandole fino a una discarica in acque profonde, o la 'potatura' sul posto delle piattaforme di acciaio, in modo che nessuna delle parti rimanenti si trovi a un'altezza dal fondo marino superiore a quella consentita dagli standard internazionali» (Brown, 1992).

La Convenzione UNCLOS del 1982 affronta la questione dell'eliminazione in mare da una prospettiva molto generale, prevedendo per gli Stati l'obbligo di adottare le norme, gli standard, le pratiche e le procedure raccomandate a livello mondiale e regionale, nonché le leggi e i regolamenti nazionali atti a prevenire, ridurre e tenere sotto controllo l'inquinamento dell'ambiente marino causato dallo scarico di rifiuti e di assumere tutte le misure necessarie a tale riguardo. Lo scarico di rifiuti in mare non può essere effettuato senza il permesso delle autorità competenti degli Stati costieri. Per scaricare rifiuti nel mare territoriale, nella ZEE o sulla piattaforma continentale di uno Stato costiero, è necessaria un'autorizzazione esplicita e preventiva da parte di quest'ultimo. Lo scarico di rifiuti comprende, tra l'altro, qualunque deliberata operazione di eliminazione di piattaforme o di altre strutture artificiali in mare.

La Convenzione sulla Prevenzione dell'Inquinamento Marino causato dallo Scarico di Rifiuti e di Altri Materiali, sottoscritta a Londra nel 1972 (meglio nota come London Dumping Convention o LDC del 1972), è un altro strumento internazionale direttamente collegato al problema dell'abbandono delle installazioni in mare, applicabile a tutte le aree marine, a eccezione delle acque interne di uno Stato costiero. La LDC del 1972 consente lo scarico di rifiuti in mare, a condizione che vengano rispettati certi requisiti, la cui severità varia a seconda della gravità del rischio ambientale rappresentato dai diversi materiali. Il documento contiene inoltre una 'lista nera' di materiali che non possono essere scaricati in mare in nessun caso.

Sebbene la Convenzione non si applichi allo scarico di scorie o altri materiali dalle installazioni offshore, l'abbandono in mare, totale o parziale, delle installazioni rientra pienamente nel suo campo di applicazione. L'eliminazione di una piattaforma richiede uno speciale permesso, che può essere rilasciato solo dopo un'attenta considerazione di tutti i fattori rilevanti, compresi le caratteristiche della discarica, i possibili effetti prodotti dall'operazione di scarico sulle attrattive naturali, sulla vita marina e su altri usi del mare, e la disponibilità concreta di metodi alternativi di eliminazione a terra delle installazioni.

Il Protocollo di Londra del 1996 sugli Scarichi di Rifiuti, che dal momento della sua entrata in vigore (marzo 2006) ha sostituito la Convenzione del 1972, modifica sostanzialmente l'approccio alla questione della regolamentazione dell'uso del mare come deposito di materiali di scarto. Una delle innovazioni più interessanti è costituita dall'introduzione del *principio dell'approccio precauzionale*. Il Protocollo del 1996 è molto più restrittivo della Convenzione del 1972 e proibisce qualunque

forma di scarico di rifiuti in mare. Sono previste tuttavia alcune eccezioni, tra cui l'eliminazione in mare di piattaforme o di altre strutture artificiali. Le parti contraenti sono invitate a designare una o più autorità competenti, incaricate di rilasciare i permessi in base alle condizioni stabilite dal Protocollo. Il documento riconosce l'importanza delle procedure di attuazione e di conformità nei dettagli.

Tra le numerose convenzioni regionali, una delle più importanti a tale riguardo è la Convenzione del 1992 per la Protezione dell'Ambiente Marino nell'Atlantico nordorientale (OSPAR 1992), che sostituì un precedente accordo sullo scarico di rifiuti, la Convenzione di Oslo del 1972. La Convenzione OSPAR del 1992 non proibisce completamente lo scarico di rifiuti in mare, ma obbliga le parti ad assumere tutte le misure necessarie per prevenire ed eliminare l'inquinamento causato da questo tipo di operazioni, compreso lo scarico dei resti di installazioni e oleodotti offshore. Tuttavia, il concetto di *dumping* (scarico di rifiuti) non include l'abbandono *in loco*, totale o parziale, di un'installazione o di un oleodotto offshore in disuso, purché tale operazione avvenga secondo le disposizioni della Convenzione a essa attinenti e in conformità con quanto disposto in materia dalle altre leggi internazionali. L'Annesso II, che si applica in particolare allo scarico di rifiuti e al loro incenerimento, non si occupa della deliberata eliminazione in un'area marina di installazioni od oleodotti offshore. La materia è regolata dall'Annesso III, la cui disposizione centrale, l'art. 5, stabilisce *inter alia* quanto segue:

- nessuna installazione od oleodotto offshore in disuso può essere eliminato e nessuna installazione offshore in disuso può essere lasciata sul posto, interamente o parzialmente, nell'area marittima, senza un permesso rilasciato dall'autorità competente della parte contraente interessata, che ne valuta l'opportunità caso per caso;
- nessun permesso può essere rilasciato nel caso in cui l'installazione offshore in disuso o l'oleodotto offshore in disuso contengano ancora sostanze pericolose in grado di causare danni agli organismi viventi e agli ecosistemi marini, ridurre le attrattive naturali o interferire con altri usi legittimi del mare;
- qualunque parte contraente intenda assumere la decisione di rilasciare un permesso per l'eliminazione di un'installazione o di un oleodotto offshore in disuso, situato nella zona marittima, dopo il 1° gennaio 1998 dovrà, tramite la Commissione, informare le altre parti contraenti delle ragioni che l'hanno indotta ad accettare questa operazione, per consentire la consultazione con le altre parti.

La Convenzione OSPAR distingue dunque tra l'eliminazione in mare, *in situ* o altrove, che viene considerata una forma di scarico di rifiuti, e l'abbandono dell'installazione sul posto. Tuttavia, sebbene sia fatta rientrare nella categoria dello scarico di rifiuti, l'eliminazione in mare è esclusa dal campo di applicazione dell'Annesso sul dumping ed è soggetta allo stesso regime dell'abbandono sul posto. Si registra quindi un allontanamento sintomatico dall'approccio dualistico tradizionale, e in parte fuorviante, che contrappone la rimozione totale o parziale allo scarico di rifiuti, a favore di un modello più comprensivo, concepito chiaramente al fine di evitare possibili conflitti regolamentari.

La Convenzione OSPAR adotta il principio della valutazione caso per caso dell'ammissibilità delle operazioni di eliminazione, già introdotto nelle Linee guida dell'OMI. Altri accordi regionali sul dumping si applicano anche all'eliminazione delle piattaforme e di altre strutture artificiali in mare e dei loro macchinari; tale eliminazione non viene proibita del tutto ma sottoposta al rilascio preventivo di un'autorizzazione da parte di un organo nazionale responsabile della questione. Il rilascio di tali permessi avviene sulla base della valutazione di un insieme di fattori rilevanti, che comprendono le caratteristiche dei materiali, del sito dove verrà effettuato lo scarico e dei possibili effetti dell'operazione sulle attrattive naturali, sugli organismi viventi e sugli altri usi del mare.

Protezione dell'atmosfera del pianeta

Tra gli impatti ambientali negativi delle attività dell'industria petrolifera vi è l'inquinamento dell'atmosfera causato dalle normali operazioni di esplorazione e produzione e più in generale dall'uso di combustibili fossili e dalle emissioni di gas di scarico degli automezzi. Un certo numero di trattati internazionali, sia a livello mondiale sia regionale, affrontano tali problemi e interessano di conseguenza l'industria petrolifera. La principale minaccia per l'atmosfera del pianeta è rappresentata dai cosiddetti gas serra, ovvero dal biossido di carbonio e dal metano, che provengono in gran parte dall'uso di combustibili fossili, tra cui i derivati del petrolio. La Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sul Cambiamento Climatico del 1992 (FCCC, Framework Convention on Climate Change) si è posta come principale obiettivo la stabilizzazione delle concentrazioni dei gas serra nell'atmosfera. La Convenzione ha stabilito una serie di principii generali sulla protezione dell'atmosfera terrestre, come l'obbligo di assumere adeguate misure precauzionali per anticipare, prevenire o ridurre al minimo le cause del cambiamento climatico e mitigarne gli effetti nocivi. La Convenzione impegna ogni partecipante a redigere un elenco nazionale delle emissioni di gas serra causate dalle attività antropiche. Inoltre, tutti i partecipanti devono attuare programmi nazionali volti a contrastare il cambiamento climatico, diminuendo la quantità di emissioni di gas serra di origine antropica. Sebbene non preveda obblighi specifici per le emissioni atmosferiche derivanti dalle attività petrolifere, la Convenzione

ha avviato un processo di revisione e di regolamentazione delle emissioni di gas serra prodotte, per esempio, dalla pratica della combustione del gas in torcia. In alcuni paesi è stata introdotta la cosiddetta *carbon tax*, per contenere i consumi energetici e le emissioni dalle installazioni petrolifere.

Nel 1997 la Convenzione sul Cambiamento Climatico è stata integrata dal Protocollo di Kyoto, che ha stabilito misure più rigorose e concrete, soprattutto per i paesi sviluppati, tra cui la quantificazione degli obiettivi per la limitazione delle emissioni di gas serra e la loro rimozione per mezzo di pozzi, entro precise e definite scadenze. L'applicazione di tali misure dovrebbe consentire di ridurre le emissioni totali delle nazioni industrializzate al di sotto dei livelli del 1990 di almeno il 5% nel periodo dal 2008 al 2012.

La Convenzione di Vienna per la Protezione dello Strato di Ozono (1985) e il Protocollo di Montreal (1987), che lo completa, sono altri strumenti che regolano la produzione e, di conseguenza, il rilascio nell'atmosfera delle sostanze dannose per l'ozono a livello mondiale. Il loro scopo principale è il conseguimento di una riduzione significativa e, successivamente, della totale eliminazione della produzione e dell'uso delle sostanze sottoposte a controllo, mediante la fissazione di precisi obiettivi, di tabelle per la loro messa al bando e di altre misure, come una serie di incentivi tecnici e finanziari.

A livello regionale, il problema della protezione dell'atmosfera è stato affrontato nell'ambito della prevenzione e della riduzione dell'inquinamento atmosferico transfrontaliero. La Convenzione sull'Inquinamento Atmosferico Transfrontaliero a Vasto Raggio dell'UNECE (1979) e i suoi otto Protocolli hanno creato il quadro giuridico essenziale per il controllo e la riduzione dei danni alla salute umana e all'ambiente causati dalle emissioni di un'ampia gamma di gas inquinanti. Sia la Convenzione sia alcuni dei Protocolli presentano un notevole interesse per l'industria petrolifera. Il Protocollo del 1999 per Combattere l'Acidificazione, l'Eutrofizzazione e la presenza di Ozono a livello del Suolo fissa tetti di emissione per quattro sostanze inquinanti (zolfo, NO_x, VOC e ammoniaca), da raggiungere entro il 2010. Il Protocollo stabilisce anche limiti di emissione molto severi per alcune particolari fonti di emissioni, come gli impianti a combustione, e prescrive l'uso delle migliori tecniche disponibili (BAT) per tenere sotto controllo le emissioni. Il Protocollo del 1998 sui Contaminanti Organici Persistenti si occupa di 16 sostanze individuate sulla base di criteri di rischio concordati. Lo scopo finale del Protocollo è l'eliminazione di tutti gli scarichi, le emissioni e le perdite di contaminanti organici, proibendo completamente la produzione e l'uso di alcuni prodotti e prevedendo l'eliminazione graduale di altri. Il Protocollo include alcune disposizioni riguardanti lo smaltimento dei residui dei prodotti che saranno banditi. Il Protocollo del 1994 sull'Ulteriore Riduzione delle Emissioni di Zolfo adotta un approccio basato sull'efficacia, il concetto di carico critico, misure di risparmio energetico, il principio dell'uso delle BAT e incentivi economici. Infine, il Protocollo del 1991 sul Controllo delle Emissioni di Composti Organici Volatili (VOC, Volatile Organic Compounds, in pratica gli idrocarburi) o dei Loro Flussi Transfrontalieri, punta a ridurre le emissioni della seconda categoria più importante di inquinanti responsabili della formazione di ozono a livello del suolo.

Ovviamente, il regime legale relativo alla lotta contro il cambiamento climatico, stabilito dalla Convenzione delle Nazioni Unite del 1992 e dal Protocollo di Kyoto, interessa l'industria petrolifera soprattutto per la parte riguardante l'emissione di gas serra, in particolare come conseguenza della combustione in torcia del gas associato. Oltre a richiedere l'adozione di programmi e misure specifiche, la risoluzione dei problemi legati a questo aspetto delle attività petrolifere potrebbe avere conseguenze molto più ampie, aumentando le pressioni per lo sviluppo di fonti di energia alternative ai combustibili fossili.

Protezione della diversità biologica

La creazione a livello mondiale di un quadro giuridico globale per la protezione della diversità biologica, degli habitat naturali e delle specie selvatiche potrebbe avere, come le norme sul cambiamento climatico, conseguenze molto serie per l'industria petrolifera, limitando le aree disponibili per le operazioni di esplorazione e di produzione. I documenti più interessanti a tali riguardo sono la Convenzione dell'UNESCO sulla Protezione del Patrimonio Culturale e Naturale del Mondo (1972), la Convenzione di Ramsar sulle Zone Umide di Rilevanza Internazionale (1971) e, soprattutto, la Convenzione delle Nazioni Unite sulla Diversità Biologica (CBD, Convention on Biological Diversity, del 1992).

I principali obiettivi di quest'ultima sono la conservazione della diversità biologica, l'uso sostenibile dei suoi componenti e la ripartizione equa e imparziale dei benefici derivanti dall'uso delle risorse genetiche. I paesi partecipanti alla Convenzione devono allestire un piano nazionale di conservazione, che comprenda tutti i componenti della diversità biologica rilevanti ai fini della sua conservazione e del suo uso sostenibile. Tutte le attività che producono, o possono produrre, un consistente impatto negativo sulla conservazione e l'uso sostenibile della diversità biologica devono essere adeguatamente monitorate. La Convenzione promuove la conservazione *in situ* della diversità biologica, attraverso la creazione di aree protette, la regolamentazione o la gestione delle risorse biologiche più importanti e il recupero o il reintegro degli ecosistemi degradati. Le parti contraenti si impegnano ad assumere le misure necessarie per rispettare gli obblighi relativi alla valutazione dell'impatto

ambientale, allo scopo di ridurre al minimo gli impatti negativi. La Convenzione sulla biodiversità interessa l'industria petrolifera principalmente in quanto agisce sul contesto delle sue operazioni. Tuttavia, pur non contenendo disposizioni operative specifiche, è probabile che contribuisca ad accrescere le pressioni per bandire le attività di E&P dalle aree sensibili o, quanto meno, per sottoporle a una maggiore regolamentazione.

Esistono infine, in varie parti del mondo, diversi accordi regionali per la conservazione dell'ambiente naturale che possono influire sullo svolgimento delle operazioni petrolifere. Nel contesto europeo, le più importanti da questo punto di vista sono la Direttiva 85/337/CEE sulla valutazione degli effetti ambientali di alcuni progetti pubblici e privati e la Direttiva 92/43/CEE sulla conservazione degli habitat naturali, della flora e della fauna selvatiche (la Direttiva sugli Habitat).

10.3.4 Strumenti di soft law riguardanti l'industria petrolifera

Accanto alle convenzioni e ad altri accordi a livello mondiale (*hard law*), gli strumenti appartenenti alla cosiddetta *soft law* svolgono un ruolo sempre più importante nella regolamentazione delle attività nel settore del petrolio e del gas. Con il termine soft law si indica l'insieme di strumenti non vincolanti, come le dichiarazioni o le raccomandazioni internazionali e le linee guida emanate dai governi e dall'industria, potenzialmente in grado di trasformarsi in standard legali vincolanti. Da questo punto di vista, la soft law costituisce una valida integrazione della hard law, soprattutto per la sua capacità di catturare i concetti emergenti dell'ordinamento internazionale, contribuendo così a estendere il campo di legittimo interesse internazionale anche ad ambiti precedentemente riservati alla giurisdizione nazionale.

La Dichiarazione di Rio sull'Ambiente e lo Sviluppo (1992) rappresenta un tipico strumento di soft law. Gli strumenti di questo tipo riguardanti le attività petrolifere appartengono a un gruppo relativamente folto di linee guida e di raccomandazioni emanate dalle diverse organizzazioni internazionali competenti, tra cui l'OMI, l'UNEP, istituti finanziari internazionali come la Banca Mondiale e una galassia di organizzazioni non governative, come l'organizzazione internazionale dei Paesi produttori di petrolio e gas (OGP, Oil and Gas Producers, un tempo Oil Industry International E&P Forum) e il World Conservation Union (IUCN, International Union for the Conservation of Nature and natural resources).

Si vedano per esempio le Linee guida emanate dall'UNEP nel 1982 sulle attività minerarie e petrolifere in mare, uno strumento non vincolante che stabilisce una serie di direttive generali a cui gli Stati possono aderire includendole nella propria legislazione interna o attraverso accordi internazionali. Accanto ad alcune disposizioni di carattere generale, le Linee guida contengono specifiche raccomandazioni riguardanti l'autorizzazione delle operazioni in mare, la valutazione ambientale e i sistemi di monitoraggio, i possibili impatti transfrontalieri e le procedure per l'informazione e la consultazione, misure di sicurezza, pianificazione delle emergenze, misure attuative, questioni relative alle responsabilità e agli indennizzi.

La Banca Mondiale ha pubblicato un elenco dettagliato di requisiti e criteri per la valutazione dell'impatto ambientale (sotto forma di una Raccolta di Documenti sulla Valutazione Ambientale) per promuovere la protezione dell'ambiente in alcuni settori industriali, tra cui quello delle attività petrolifere in mare. Il *Pollution prevention and abatement handbook*, pubblicato dalla Banca Mondiale nel 1998, fornisce una serie di linee guida (*Oil and gas development-Onshore*) relative alle operazioni petrolifere a terra (World Bank, 1998), in cui vengono specificati i livelli massimi accettabili delle emissioni liquide, gassose e sonore; si descrivono le pratiche e i processi industriali utilizzabili per ridurre e controllare l'inquinamento; si raccomanda l'uso di monitoraggi e di rapporti periodici.

Oltre all'UNEP e alla Banca Mondiale, è la stessa industria petrolifera che si preoccupa di fornire indicazioni e linee guida ai suoi membri. Tra le diverse associazioni internazionali delle industrie petrolifere, la più importante è l'OGP, le cui raccomandazioni sono particolarmente autorevoli. L'organizzazione rappresenta l'industria internazionale del petrolio e del gas per quanto riguarda gli aspetti tecnici e regolamentari e ha promosso l'adozione di misure miranti a migliorare il profilo ambientale delle sue operazioni. Come parte del suo mandato, la OGP diffonde informazioni per una corretta pratica industriale attraverso la pubblicazione di linee guida, codici di condotta, liste di controllo e altri materiali, elaborati in alcuni casi in collaborazione con il World Conservation Union e l'UNEP.

Sono già disponibili manuali su numerosi argomenti, come le operazioni nelle foreste tropicali e nei boschi di mangrovie, la gestione delle scorie, le dismissioni e lo smaltimento degli scarichi e dell'acqua prodotta. La OGP ha pubblicato una guida sui metodi per valutare le emissioni atmosferiche prodotte dalle attività petrolifere e dalle operazioni terrestri e marine nella zona dell'Artico. Tali raccomandazioni puntano a stabilire e a diffondere un insieme di standard, pratiche e procedure accettabili a livello internazionale, riguardanti la protezione dell'ambiente nelle attività petrolifere di E&P. A tal fine, si definiscono i requisiti dei sistemi di gestione e di pianificazione ambientale e si individuano i possibili impatti e le misure di controllo ambientale necessarie. Per esempio, si consiglia l'effettuazione di una valutazione di impatto

ambientale prima dell'avvio delle operazioni. La OGP ha pubblicato inoltre diversi rapporti e istruzioni sulle diverse opzioni di dismissione delle piattaforme in mare, con una particolare attenzione per gli aspetti legati alla sicurezza. Ha elaborato inoltre una serie di linee guida riguardanti i sistemi di gestione della salute, della sicurezza e dell'ambiente (Health, Safety and Environmental Management Systems, HSE-MS), in linea con i parametri del sistema di gestione ambientale (EMS, Environmental Management System) dell'organizzazione internazionale per la standardizzazione (International Standard Organization, ISO 14000). Anche queste ultime sono state recepite favorevolmente dall'industria petrolifera internazionale.

ISO 14000 è costituito da una serie di standard internazionali sulla gestione ambientale, che offrono un quadro di riferimento per lo sviluppo di un sistema di gestione ambientale e del relativo programma di verifica. L'elaborazione di questo sistema si deve principalmente ai risultati della Conferenza di Rio del 1992 sull'Ambiente e lo Sviluppo. La pietra angolare della serie ISO 14000 è lo standard ISO 14001, dove si definisce un quadro di controllo dei sistemi di gestione ambientale, in base al quale un'organizzazione può ottenere una certificazione da parte di un organo indipendente. La serie ISO 14000 non stabilisce standard ambientali vincolanti, ma è stata concepita piuttosto come uno strumento che assicuri la loro conformità ai requisiti legali.

Le linee guida per la protezione ambientale, pubblicate dall'International Association of oil Geophysical Contractors (IAGC), contengono una serie di raccomandazioni riguardanti le operazioni in mare.

Anche alcune organizzazioni nazionali delle industrie petrolifere hanno diffuso tra i loro aderenti codici e manuali di istruzioni, allo scopo di promuovere l'uso delle tecniche di gestione ambientale più avanzate. Tra queste associazioni, le principali sono: American Petroleum Institute (API); American National Standards Institute (ANSI); American Society of Mechanical Engineers (ASME); British Standards Institute (BSI); Catalogue of European Standards (CEN); Deutsche Institut für Normung (DIN); il britannico Institute of Petroleum (IP).

Per esempio, API, attraverso il suo Programma di Amministrazione Ambientale, ha elaborato una serie di principii guida riguardanti la protezione dell'ambiente e la sicurezza delle operazioni, che tutti i suoi membri hanno l'obbligo di rispettare. Altrettanto importanti sono le Linee guida per la Protezione Ambientale durante le Operazioni di Produzione di Petrolio e di Gas a Terra, pubblicate dall'API nel 1995.

Non esiste un insieme di standard tecnici o di norme, accettati a livello internazionale, applicabile alla protezione ambientale nell'industria petrolifera. La maggior parte degli standard, delle pratiche e delle procedure raccomandate viene stabilita e applicata a livello nazionale. Sebbene in questo campo la pratica internazionale rimanga tuttora incoerente, si registra una tendenza verso una maggiore uniformità, grazie all'approvazione e all'applicazione di standard ambientali da parte dell'industria petrolifera mondiale e dei singoli governi.

Benché gli strumenti di soft law abbiano per lo più la forma di raccomandazioni e siano privi di indicazioni di tipo quantitativo, le linee guida elaborate da diverse organizzazioni – come l'UNEP, la Banca Mondiale, la OGP e la IUCN – esercitano un'influenza crescente sull'industria petrolifera internazionale. Anche se a volte possono essere ignorati dai singoli operatori, gli strumenti di soft law assumono sempre maggiore importanza a livello mondiale e sono destinati a trasformarsi, col tempo, in standard legalmente vincolanti, grazie al loro inserimento nella prassi delle varie nazioni o nei parametri internazionali ufficiali. Alcuni standard comunemente utilizzati possono essere dichiarati accettabili, o adottati, dai partecipanti ad accordi internazionali o a singoli progetti. Molti paesi, soprattutto tra quelli in via di sviluppo, ancora privi di standard e regolamenti industriali adeguati, scelgono di adottare gli standard internazionali correnti, inserendoli nella loro legislazione interna.

10.3.5 I quadri giuridici nazionali

Le norme e gli standard ambientali applicabili alle attività dell'industria del petrolio e del gas sono contenuti in una molteplicità di leggi nazionali. Da una parte, tutti i paesi possiedono bene o male una legislazione di carattere generale sulla protezione ambientale che fornisce un'ampia base giuridica per la formulazione di norme più specifiche su materie come la valutazione di impatto ambientale, la pianificazione, l'inquinamento, la qualità dell'aria e dell'acqua, la protezione dell'ambiente marino, la conservazione della biodiversità, le aree protette e così via. Non c'è dubbio che tali atti normativi siano rilevanti per le attività dell'industria petrolifera, sulle quali in molti casi impongono direttamente o indirettamente condizioni, requisiti e limitazioni specifiche. D'altra parte, un certo numero di Stati ha promulgato una legislazione specifica per il settore petrolifero, contenente quasi sempre disposizioni riguardanti questioni e problemi di carattere ambientale. Se è raro che contengano standard ambientali concreti, queste leggi forniscono comunque una base per elaborare una regolamentazione normativa secondaria.

Nell'ambito della regolamentazione ambientale delle attività dell'industria petrolifera si possono individuare tre modelli principali: l'approccio legislativo; l'approccio contrattuale; l'approccio legislativo integrato (Gao, 1998).

Il primo, rappresentato prevalentemente dalla legislazione statunitense e britannica, è caratterizzato da un gran numero di leggi e di altri atti normativi contenenti

regole, norme e standard in materia ambientale. Il quadro giuridico statunitense relativo agli aspetti ambientali delle attività petrolifere, di cui l'Oil Pollution Act del 1990 è forse l'elemento più significativo, appare frammentato e non costituisce un corpus uniforme di norme di regolamentazione ambientale.

L'approccio contrattuale è una forma di regolamentazione ambientale basata sulle condizioni inserite nei contratti petroliferi, tipica dei paesi in via di sviluppo, spesso privi di una legislazione ambientale e petrolifera soddisfacente o di un'infrastruttura giuridica completa. Questo tipo di approccio è stato adottato, con buoni risultati, nell'Accordo di Sviluppo Congiunto e di Partecipazione alla Produzione concluso nel 1994 tra la compagnia petrolifera di Stato dell'Azerbaigian e un consorzio di compagnie petrolifere internazionali; tale Accordo venne successivamente approvato dal Parlamento dell'Azerbaigian, acquisendo dunque lo status di legge nazionale. Le disposizioni ambientali previste dall'Accordo sono molto specifiche e sono dotate in effetti di un'efficacia molto superiore a quella della corrispondente legislazione nazionale. Esse coprono tutti gli aspetti ambientali delle operazioni di E&P, indicando sia i requisiti relativi alla condotta delle operazioni, alle emergenze, al monitoraggio, al danno ambientale, sia gli standard ambientali e le procedure operative, fornendo istruzioni dettagliate per lo smaltimento delle emissioni liquide e gassose, dei fluidi e dei detriti di perforazione, delle scorie e di altri materiali di scarto. Si può concludere che, con l'inserimento del requisito ambientale tra gli obblighi contrattuali, la responsabilità della tutela ambientale potrebbe ricadere più su questo tipo di accordi che sulla legislazione nazionale.

Un terzo modello, descritto come approccio legislativo integrato o globale (Gao, 1998), è emerso in seguito all'adozione di una legislazione quadro riguardante specificatamente le attività petrolifere. La legislazione di alcuni paesi dell'America Latina rappresenta l'esempio migliore di tale modello. In qualche caso, questo tipo di legislazione completa le leggi generali sulla protezione dell'ambiente e i piani nazionali di intervento ambientale. Questa nuova generazione di leggi ambientali riguardanti specificatamente il settore petrolifero include, per esempio, la Risoluzione sulla Protezione dell'Ambiente durante le Operazioni di Esplorazione e Sfruttamento di Idrocarburi, assunta dal Governo argentino nel 1992; il Regolamento sulla Tutela Ambientale nel Settore degli Idrocarburi, emanato nel 1993 in Perù; il Decreto presidenziale che ha stabilito nel 1995 un Regolamento Ambientale relativo alle Attività Petrolifere in Ecuador e il Regolamento Ambientale nel Settore degli Idrocarburi varato nel 1996 in Bolivia.

L'elemento che accomuna questi regolamenti settoriali è la definizione dettagliata dei requisiti operativi richiesti nelle varie fasi delle operazioni di E&P. Questa nuova generazione di regolamenti ambientali rappresenta l'inizio di quella che si presenta come una tendenza sempre più marcata verso la creazione di un quadro legislativo integrato e specializzato per il settore dell'esplorazione e della produzione di idrocarburi (Wagner, 1998).

I quadri giuridici nazionali relativi alle conseguenze ambientali delle attività petrolifere, pur con evidenti differenze di strutturazione, possiedono molte caratteristiche in comune, sia dal punto di vista dei contenuti degli standard applicabili, sia da quello degli strumenti di regolamentazione e di gestione utilizzati. Questi ultimi saranno brevemente esaminati qui di seguito.

10.3.6 Gli strumenti di gestione ambientale

Se, fino a un recente passato, le disposizioni relative agli aspetti ambientali delle legislazioni nazionali e degli accordi contrattuali si basavano principalmente su concetti tradizionali come, per esempio, prassi consolidata del settore petrolifero, ragionevole diligenza, solidi principii tecnici e ingegneristici, negli ultimi tempi si tende sempre più spesso a sostituirli con una nuova generazione di meccanismi di controllo e di gestione ambientale. Questi nuovi strumenti di gestione comprendono la fissazione degli standard e il controllo sul comando delle operazioni, nonché una serie di procedure e di pratiche operative.

Gli standard applicabili all'industria petrolifera vengono distinti in genere in diverse categorie di requisiti tecnici e ambientali. Il primo gruppo comprende gli standard relativi alle apparecchiature e ai prodotti, come i parametri obbligatori per la costruzione di piattaforme a terra e in mare, cisterne di stoccaggio, oleodotti e altri impianti industriali. I requisiti del secondo gruppo riguardano diversi aspetti dell'impatto ambientale, come i limiti per gli scarichi e le emissioni, i metodi di smaltimento dei rifiuti, la gestione dei prodotti chimici utilizzati nelle operazioni di esplorazione e produzione, e così via. Infine, ci sono gli standard e le procedure utilizzati per aiutare gli operatori petroliferi a migliorare la loro efficienza ambientale. In questo gruppo vengono raccolti vari sistemi e procedure di gestione ambientale, come la valutazione di impatto ambientale, i sistemi di gestione ambientale, la valutazione di efficienza ambientale (EPE, Environmental Performance Evaluation), i piani e i programmi ambientali (EMP, Environmental Management Plans and Programmes), la valutazione e il monitoraggio ambientale (EM&E, Environmental Monitoring and Evaluation), la certificazione ambientale e le relazioni ambientali, alcuni dei quali sono brevemente esaminati qui sotto.

Valutazione di impatto ambientale. Questo strumento è descritto generalmente come una procedura di valutazione accurata delle conseguenze ambientali delle attività proposte e delle possibili alternative, allo scopo di

orientare i responsabili del processo decisionale. Sempre più spesso, la procedura di valutazione dell'impatto ambientale è accompagnata da una valutazione delle conseguenze socioeconomiche dell'attività in programma, la cosiddetta valutazione dell'impatto sociale (SIA, Social Impact Assessment). Gli elementi principali della valutazione di impatto ambientale comprendono uno studio ambientale di base, una previsione di impatto, misure di attenuazione, una dichiarazione di impatto ambientale (EIS, Environmental Impact Statement), o Rapporto IEA (International Energy Agency), la partecipazione pubblica e la raccolta delle rispettive opinioni, l'analisi delle decisioni e dei risultati *a posteriori*. I requisiti della valutazione di impatto ambientale sono definiti in molti accordi a livello regionale e mondiale, come la Convenzione sulla Valutazione dell'Impatto Ambientale in un Contesto Transfrontaliero della UNECE (1991), nonché raccomandati dalla Banca Mondiale, nella sua Raccolta di Documenti sulla Valutazione Ambientale, e da diverse organizzazioni dell'industria petrolifera (come i Principii per la Valutazione di Impatto: la Dimensione Sociale e Ambientale, pubblicati dalla OGP).

Piano di gestione ambientale. Si tratta di un altro importante strumento, basato in genere sulla valutazione di impatto ambientale. Tra i suoi obiettivi, ci sono l'identificazione della politica e degli obiettivi ambientali di un'azienda e la raccolta di informazioni dettagliate sulla capacità e l'esperienza di un operatore nel campo della gestione ambientale. Il piano di gestione ambientale specifica anche le caratteristiche del personale addetto alle questioni ambientali, le sue responsabilità, il tipo di addestramento e il livello di consapevolezza, la pianificazione delle emergenze, le procedure e le apparecchiature, lo svolgimento di indagini e rapporti in caso di incidenti, e l'analisi dell'efficienza ambientale.

Sistema di gestione ambientale. Questo strumento può essere definito un mezzo per assicurare l'effettiva attuazione di un piano o di una serie di procedure di gestione ambientale, conformemente agli scopi e agli obiettivi di politica ambientale. Come strumento di gestione, tale sistema consente a un'organizzazione di individuare, monitorare e controllare gli aspetti ambientali delle sue attività. In sostanza, esso è una parte del sistema di gestione complessivo, che include la struttura organizzativa, le attività di pianificazione, le responsabilità, le modalità operative, le procedure, i procedimenti e le risorse necessarie per sviluppare, attuare, rivedere e portare avanti la politica ambientale.

Il modello HSE-MS nel settore dell'esplorazione e produzione petrolifere, definito dalla OGP, comprende i seguenti elementi fondamentali:

- leadership e impegno (ovvero la disponibilità a impegnarsi a tutti i livelli e la creazione di una corretta cultura aziendale, indispensabili per il successo del sistema);
- obiettivi politici e strategici (gli indirizzi, i principii di azione e le aspirazioni dell'azienda in rapporto alle questioni della salute, della sicurezza e dell'ambiente);
- organizzazione, risorse e documentazione (personale, risorse e documentazione necessari per il buon funzionamento del sistema);
- valutazione e gestione dei rischi (individuazione e valutazione dei rischi HSE, in rapporto ad attività, prodotti e servizi, e adozione di misure di riduzione del rischio, come la valutazione di impatto ambientale);
- pianificazione (la pianificazione e la conduzione delle attività lavorative, comprese la pianificazione dei cambiamenti e le azioni di risposta alle emergenze);
- attuazione e monitoraggio (lo svolgimento e il monitoraggio delle attività, e le azioni correttive da adottare in caso di necessità);
- verifica e controllo (la valutazione periodica dell'efficienza del sistema, della sua capacità di produrre risultati e della sua sostanziale idoneità);
- revisione (la revisione del sistema HSE-MS, affidata agli organi dirigenti).

Il modello HSE-MS è compatibile con i parametri della serie ISO 14000, un punto di riferimento per gli operatori dei sistemi di gestione ambientale di tutti i paesi, che consente alle società di affrontare la questione in modo sistematico ed efficace. Uno strumento di particolare importanza nel contesto europeo è il Regolamento di Gestione e Verifica Ambientali CE del 1993, che contiene uno schema di gestione e verifica ambientali (EMAS, Eco-Management and Audit Scheme).

Valutazione dell'efficienza ambientale. Tra i diversi strumenti di gestione, questo ha lo scopo di facilitare il controllo di gestione delle attività che possono produrre un impatto negativo sull'ambiente. È utilizzato in tutto il mondo dagli operatori interessati a migliorare la propria efficienza ambientale per stabilire i parametri di efficienza, certificare la conformità ai regolamenti e aumentare l'efficienza operativa delle proprie attività. Lo standard ISO 14031 (1999), Gestione Ambientale – Valutazione di Efficienza Ambientale, fornisce le indicazioni necessarie per lo svolgimento di una EPE. L'aspetto essenziale di questo strumento è la scelta di una serie di indicatori significativi, come gli indicatori di efficienza operativa (OPI, Operating Performance Indicator), l'indicatore di efficienza di gestione (MPI, Management Performance Indicator) e l'indicatore della condizione ambientale (ECI, Environmental Condition Indicator).

Valutazione e monitoraggio ambientali. Questo strumento è utilizzato per effettuare l'osservazione e la valutazione continue degli effetti dei progetti e delle attività di sviluppo sulle risorse ambientali e per assicurare una protezione efficace dagli effetti imprevisti di tali attività, governare i cambiamenti della politica aziendale o del tipo di attività, o verificare i miglioramenti prodotti dalle misure adottate. L'importanza della procedura di valutazione

e monitoraggio consiste nella sua capacità di contribuire allo sviluppo e all'attuazione delle strategie di controllo dell'inquinamento e di stabilirne l'efficacia; questa procedura fornisce anche un'informazione di fondo in rapporto alla quale si possono stimare le conseguenze ambientali di certi tipi di attività. L'applicazione costante di tale procedura per tutta la durata di vita di un progetto consente di assicurarne la conformità ai regolamenti e ai requisiti ambientali previsti per lo stesso progetto sulla base della valutazione di impatto ambientale.

Verifica ambientale. Questo strumento, che fa parte integrante della gestione ambientale, può essere definito come un processo di valutazione periodica e sistematica dell'organizzazione, del comportamento e dei sistemi di un'azienda nel campo della tutela ambientale, condotto sulla base di standard predeterminati (Wawryk, 2002). Pur avendo un ruolo importante nel sistema di gestione ambientale, le sue funzioni non si limitano a verificarne la conformità con gli standard dei sistemi di gestione. La verifica del sistema di gestione ambientale non è assimilabile alla verifica di conformità con le disposizioni legali applicabili. La serie ISO 14000 fornisce gli standard necessari per lo svolgimento di una verifica ambientale.

10.3.7 Conclusioni

La rapida espansione della rete di regolamenti ambientali pone una nuova sfida all'industria petrolifera. Il peso crescente del corpus di norme e standard introdotti a livello nazionale e internazionale ha già avuto conseguenze di vario tipo sulle attività del settore del petrolio e del gas.

Sull'industria petrolifera viene esercitata una pressione legale continua e crescente per indurla a impegnarsi sul fronte ambientale, migliorando la propria efficienza in questo campo. L'introduzione di requisiti ambientali sempre più severi ha prodotto significativi cambiamenti nelle condizioni di investimento, nei costi di capitale e in quelli operativi. Il principio della responsabilità delle imprese per i danni all'ambiente tende a evolvere in direzione di una maggiore severità e di plafond di indennizzo sempre più elevati. L'introduzione di multe e imposte ambientali aumenta ulteriormente gli oneri finanziari gravanti sugli operatori del settore petrolifero.

La struttura e la prassi operativa delle aziende devono essere modificate per rispondere alle nuove esigenze di tutela ambientale, attraverso l'introduzione di sistemi di gestione ambientale, l'assunzione di personale specializzato e l'adozione di nuove procedure di controllo e riduzione dell'inquinamento. La gestione dei rischi ambientali, e dei conseguenti rischi legali, è diventata un elemento centrale delle strategie aziendali. La prevista espansione delle operazioni dell'industria del petrolio e del gas in aree particolarmente fragili dal punto di vista ambientale, come le acque molto profonde o le regioni artiche e subartiche, o nei territori tradizionali delle popolazioni indigene, non potrà che aumentare tali rischi.

Bibliografia generale

Birnie P., Boyle A. (2002) *International law and the environment*, Oxford, Oxford University Press.

Boesche D.F., Rabalais N.N. (edited by) (1987) *Long-term environmental effects of offshore oil and gas development*, London, Elsevier.

Churchill R.R., Lowe A.V. (1999) *The law of the sea*, Manchester, Manchester University Press.

Gavouneli M. (1995) *Pollution from offshore installations*, London-den Haag-Boston, Kluwer.

Glasson J. *et al.* (1995) *Introduction to environmental impact assessment. Principles and procedures, process, practice and prospects*, London, UCL.

Patin S. (1999) *Environmental impact of the offshore oil and gas industry*, East Northport (NY), EcoMonitor.

Sands P. (2003) *Principles of international environmental law,* Cambridge, Cambridge University Press.

Skjaerseth J.B., Skodvin T. (2003) *Climate change and the oil industry. Common problems, varying strategies*, Manchester, Manchester University Press.

UNEP (United Nations Environmental Program)/E&P Forum (1997) *Environmental management in oil and gas exploration and production: an overview of issues and management approaches*, UNEP IE/PAC Technical Report 37, E&P Forum Report 2.72/254.

Worika I.L. (2002) *Environmental law and policy of petroleum development. Strategies and mechanisms for sustainable management in Africa*, Port Harcourt (Nigeria), Anpez Centre for Environment and Development.

World Bank (1998) *Pollution prevention and abatement handbook*, Washington (D.C.), World Bank.

Bibliografia citata

Brown E.D. (1992) *Sea-bed energy and minerals. The international legal regime*, Dordrecht-Boston (MA), Nijhoff, 3v.; v.I: *The continental shelf*.

Gao Z. (editor) (1998) *Environmental regulation of oil and gas*, London-den Haag-Boston, Kluwer.

Wagner J.P. (1998) *Oil and gas operations and environmental law in Latin America*, «Journal of Energy and Natural Resources Law», 16, 153-185.

Wawryk A.S. (2002) *Adoption of international environmental standards by transnational oil companies: reducing the impact of oil operations in emerging economies*, «Journal of Energy and Natural Resources Law», 20, 402-432.

Sergei Vinogradov

Centre for Energy, Petroleum and Mineral Law and Policy
University of Dundee
Dundee, Scozia, Regno Unito

10.4

La responsabilità civile per danni da inquinamento marino da idrocarburi

10.4.1 L'evoluzione normativa internazionale. Il sistema convenzionale del 1969-71

Il progressivo aumento dei trasporti via mare, in particolare dei trasporti di idrocarburi, ha inevitabilmente ampliato il rischio di inquinamento degli spazi marittimi. Infatti, tra le varie sostanze che possono contaminare l'ambiente marino gli idrocarburi rappresentano quella che, più frequentemente e con esiti particolarmente nocivi, provoca gravi effetti inquinanti. Tale evidenza, così significativa da non lasciare spazio a incertezze, è emersa in occasione dell'incidente occorso nel 1967 alla petroliera *Torrey Canyon*. Non stupisce che proprio a seguito di tale disastroso evento sia iniziata un'intensa attività volta a elaborare convenzioni internazionali destinate a disciplinare i differenti aspetti relativi al fenomeno in esame, prima di allora solo timidamente affrontati in ambito internazionale.

Si è così provveduto ad adottare, negli ultimi decenni del Novecento, varie misure volte a prevenire gli incidenti che possono provocare l'inquinamento marino da trasporto di idrocarburi o, quanto meno, a ridurne gli effetti dannosi e a incentivare e razionalizzare forme di collaborazione tra Stati proprio per il controllo del trasporto di idrocarburi e per l'attuazione di piani di intervento di emergenza. Ma, soprattutto, si è provveduto ad aggiornare la normativa di diritto uniforme relativa alla disciplina della responsabilità civile con riferimento ai danni provocati dall'inquinamento marino da idrocarburi. È esclusivamente quest'ultimo aspetto che forma oggetto di trattazione nelle pagine che seguono.

Si tratta, pertanto, in primo luogo e soprattutto, dell'International Convention on Civil Liability for Oil Pollution Damage (CLC), la cui versione originaria venne adottata nel 1969, e dell'International Convention on the Establishment of an International Fund for Compensation for Oil Pollution Damage (cosiddetta Convenzione Fund). Il primo testo di quest'ultima fu approvato nel 1971 a completamento della disciplina CLC, al fine di integrare l'indennizzo dovuto alle vittime dei danni da inquinamento provocato dal trasporto di idrocarburi, non soddisfatti da quanto previsto nella CLC, e di garantirne, in ogni caso, i relativi pagamenti.

Il sistema alla base della normativa contenuta in queste Convenzioni è, in realtà, molto semplice e si fonda sul principio della *canalizzazione della responsabilità* nei confronti del solo proprietario della nave; questi, peraltro, risponde soltanto fino a uno specifico importo, che deve essere garantito da un'assicurazione obbligatoria. Qualora tale importo non risulti adeguato alla soddisfazione dei danni provocati dall'incidente deve intervenire il Fondo istituito dalla citata Convenzione Fund, fino al massimo dei valori in tale sede definiti.

In tal modo, gli Stati che parteciparono all'elaborazione delle suddette Convenzioni intesero adottare un regime giuridico che non soltanto fosse in grado di compensare adeguatamente, e con precise garanzie, i danni provocati dal trasporto di idrocarburi, ma provvedesse anche a distribuire in modo equo i conseguenti costi tra l'industria del trasporto marittimo e l'industria petrolifera. Infatti, mentre la prima deve sopportare i costi di quanto viene posto a carico dei proprietari di nave nei limiti della canalizzazione della responsabilità oggettiva prevista nei loro confronti, la seconda deve contribuire agli ulteriori costi relativi al funzionamento e agli indennizzi dovuti dal Fondo, di cui alla Convenzione Fund, per i danni non soddisfatti dal regime di responsabilità del proprietario di nave a causa dei limiti, soprattutto quantitativi, previsti al riguardo. In realtà, il finanziamento dei costi relativi agli indennizzi sostenuti dal Fondo avviene soltanto attraverso contributi delle industrie petrolifere importatrici degli idrocarburi. Infatti, gli Stati sottoscrittori di questa Convenzione devono comunicare al Fondo in essa previsto, e in base a essa costituito (l'International Oil Pollution Compensation Fund),

i nominativi delle società importatrici di prodotti petroliferi domiciliate nell'ambito del loro territorio, in quanto queste ultime sono responsabili dei versamenti dovuti per il suo funzionamento sulla base dei quantitativi di idrocarburi da esse importati.

Il regime giuridico ora indicato, peraltro, stentò a estendersi a un numero di Stati sufficiente per garantire una sua ampia e certa applicazione entro un significativo ambito di operatività, tra l'altro necessario per assicurare un'adeguata uniformità internazionale e per consentire di acquisire le risorse indispensabili al funzionamento del Fondo. E d'altro canto, i limiti qualitativi e quantitativi originariamente previsti sia a proposito della responsabilità dei proprietari di navi, sia con riferimento agli ulteriori indennizzi a carico del Fondo si rivelarono di per sé, sin dai primi anni, inidonei al fine di soddisfare compiutamente i danneggiati dagli incidenti da trasporto di idrocarburi. Ne è riprova il fatto che, anche successivamente all'entrata in vigore della CLC 1969, ha continuato a operare il sistema mutualistico-risarcitorio (TOVALOP, Tanker Owners Voluntary Agreement concerning Liability for Oil Pollution) posto in essere su base volontaria subito dopo l'incidente della *Torrey Canyon* da parte delle società proprietarie di navi interessate al trasporto di idrocarburi. Si tratta di un sistema creato al fine di rispondere alle immediate pressioni dell'opinione pubblica che sollecitava la messa in pratica e la concreta operatività di uno strumento efficace per indennizzare i danni da inquinamento ancora prima dell'entrata in vigore della CLC, e comunque con riguardo a situazioni nelle quali la CLC non avrebbe potuto trovare applicazione (per es., i danni da inquinamento provocati da navi destinate al trasporto di idrocarburi mentre si trovano in *ballast*), oppure per i costi non compresi nella disciplina della CLC (per es., i costi relativi alle misure adottate per prevenire la minaccia di inquinamento). Parimenti ha continuato anche a operare il sistema CRISTAL (Contract Regarding an Interim Supplement to TAnker Liability for oil pollution), adottato, sempre su base volontaria, dall'industria petrolifera nelle more dell'entrata in vigore della Convenzione Fund 1971 per integrare il limite risarcitorio previsto dal sistema TOVALOP e/o CLC, nei casi in cui si rivelava insufficiente. Il CRISTAL è stato successivamente prorogato, anche dopo l'entrata in vigore della Convenzione Fund 1971, fino a quando i limiti risarcitori non solo della CLC, ma anche della Convenzione Fund, sono stati adeguatamente aumentati e la loro operatività è risultata estesa a un sufficiente numero di Stati (vale a dire fino all'entrata in vigore dei Protocolli del 1992, avvenuta nel maggio 1996). Solo nel febbraio 1997, il sistema TOVALOP/CRISTAL venne infatti abrogato.

L'inadeguatezza dei valori monetari previsti dall'originario sistema CLC 1969 e Fund 1971, come già accennato, venne immediatamente percepita, tanto che, subito dopo la sua entrata in vigore, vennero avviati negoziati rivolti quanto meno ad aumentare i limiti quantitativi degli indennizzi in esso previsti. Già nel 1976 si addivenne all'approvazione e all'entrata in vigore di un primo Protocollo, seguito da un secondo (1984) rivolto a modificare notevolmente, dal punto di vista quantitativo (in merito all'incremento dell'ammontare massimo del danno risarcibile), sia la CLC, sia la Convenzione Fund. Peraltro, l'entrata in vigore del secondo Protocollo fu sottoposta alla condizione dell'adesione al relativo sistema indennitario degli Stati Uniti d'America. L'ingresso di questo paese, grande importatore di idrocarburi, nel sistema CLC/Fund avrebbe permesso, senza particolari sacrifici da parte degli altri soggetti partecipanti al Fondo, di aumentare le risorse finanziarie messe a disposizione e, conseguentemente, il limite degli indennizzi a suo carico. Gli Stati Uniti, tuttavia, non aderirono a tale sistema avendo deciso di continuare a perseguire al riguardo una politica autonoma, rivolta a prevedere una responsabilità tendenzialmente illimitata del soggetto che provoca l'inquinamento, confermata e codificata dalla disciplina unilaterale nel frattempo adottata in relazione al fenomeno in esame (attraverso l'Oil Pollution Act del 1990), per molti aspetti addirittura incompatibile con la normativa di diritto internazionale uniforme.

I paesi sottoscrittori decisero, quindi, di adottare i Protocolli del 1984 alla CLC e alla Convenzione Fund, ulteriormente integrati, senza condizionarne l'entrata in vigore alla partecipazione statunitense. Si addivenne, pertanto, al loro aggiornamento e alla loro approvazione nel 1992, provvedendo inoltre ad aumentare notevolmente i limiti quantitativi originariamente previsti nella CLC e nella Convenzione Fund. Tale aggiornamento, peraltro, avvenne senza modificare l'originario equilibrio del rapporto di contribuzione tra industria marittima e industria petrolifera nella partecipazione all'indennizzo dei danni provocati da incidenti durante il trasporto marittimo di idrocarburi e senza rivedere i principii alla base del regime di responsabilità oggettiva e canalizzata sul proprietario della nave incorsa nell'incidente (salvo alcuni profili del tutto marginali).

10.4.2 L'aggiornamento del sistema convenzionale

Il sistema CLC/Fund 1992, in tal modo aggiornato, entrò in vigore nel maggio 1996 e comportò, tra l'altro, l'aumento del limite della responsabilità del proprietario della nave: a 3 milioni di SDR (Special Drawing Rights, Diritti Speciali di Prelievo) per navi non eccedenti le 5.000 t.s.l.; di 420 SDR per ogni t.s.l. (eccedente le 5.000) fino a 140.000; a 59,7 milioni di SDR per navi con stazza eccedente le 140.000 t. Anche i nuovi limiti si sono rivelati inadeguati rispetto agli effetti provocati

dai sempre più gravi incidenti verificatisi immediatamente dopo l'entrata in vigore degli strumenti internazionali nei quali essi erano stati previsti. Già il 18 ottobre 2000, il Legal Committee dell'IMO (International Maritime Organization) adottò una risoluzione (ai sensi dell'art. 33, co. 7, della Convenzione Fund 1992), i cui effetti normativi si sono automaticamente prodotti il 1° novembre 2003 in forza dello speciale meccanismo di *tacit acceptance* previsto al riguardo (in virtù dell'art. 33, co. 7, della stessa Convenzione Fund 1992 e di quanto stabilito al riguardo nelle determinazioni adottate dal Legal Committee), in base al quale i limiti di cui ai Protocolli 1992 sono stati ulteriormente aumentati del 50%.

Inoltre, in occasione della conferenza diplomatica del 16 maggio 2003, è stato adottato un ulteriore Protocollo che prevede l'istituzione di un Fondo Supplementare (2003), entrato in vigore il 3 marzo 2005, destinato di fatto a operare per i fenomeni di inquinamento marino da trasporto marittimo di idrocarburi nei soli spazi posti sotto il controllo degli Stati appartenenti all'area dei paesi industrializzati o, comunque, a elevato sviluppo economico. È, infatti, ragionevole ritenere che siano solamente questi ultimi interessati a partecipare ai suoi contenuti normativi e ad accollarsi il conseguente onere di contribuzioni economiche previste, aggiuntive rispetto alla Convenzione Fund 1992, al fine di finanziare tale Fondo Supplementare; è soltanto nell'ambito degli spazi marittimi di tali Stati che la quantificazione dei danni da inquinamento marino si è rivelata superiore ai limiti indennizzabili dal Fondo. Il valore del Fondo Supplementare è stato, così, determinato in ambito IMO in 750 milioni di SDR, comprensivo anche degli importi dovuti ai sensi della CLC e della Convenzione Fund, aggiornate nei termini innanzi indicati.

In tal modo si è inteso, anche, rispondere alle critiche da più parti avanzate, in particolare dalla Commissione Europea, con riferimento all'inadeguatezza degli indennizzi dovuti dal proprietario della nave che ha provocato l'incidente e dal Fondo, senza, peraltro, affrontare le problematiche relative al ristabilimento di un equilibrio tra industria armatoriale e industria petrolifera nella partecipazione all'indennizzo dei danni, più equo rispetto a quello previsto nel sistema CLC/Fund. Senza affrontare, pertanto, le critiche in merito allo sbilanciamento e alla sproporzione della partecipazione al risarcimento dei danni da parte dell'industria petrolifera rispetto a quella marittima, oltreché in merito all'interdipendenza del sistema CLC/Fund con quello della mutualità assicurativa propria dei P&I (Protection and Indemnity Insurance) Clubs, dalla cui caratteristica autodisciplina la normativa CLC/Fund continua a restare grandemente condizionata, anche se tali critiche sono state da più parti condivise e sostenute con argomenti assai coerenti.

In proposito, si è infatti posto in rilievo come l'interdipendenza con il sistema P&I e la sproporzione tra i costi accollati all'industria petrolifera e quelli gravanti sull'industria armatoriale rischiano di compromettere non solo una naturale evoluzione dei criteri di responsabilità adottati, ma anche una loro corretta attuazione, soprattutto in funzione della tutela degli interessi pubblicistici correlati alla preservazione dell'ambiente marino. Una maggiore trasparenza nella cooperazione e partecipazione dei vari settori economici coinvolti negli incidenti è stata, d'altro canto, fortemente auspicata, così come l'aumento degli incentivi per l'impiego di navi di migliore qualità. Peraltro, attraverso l'operatività del Fondo Supplementare, finanziato di fatto, per le ragioni già esposte, dai soli paesi industrializzati, si è cercato di rispondere almeno parzialmente alle critiche avanzate dai paesi in via di sviluppo, per i quali non sarebbe stato equo incrementare ulteriormente gli indennizzi a carico del Fondo, mantenendo identici parametri contributivi per questi ultimi e per i paesi industrializzati. Si era, infatti, esattamente osservato come i criteri compensativi dei danni e i conseguenti importi risarcibili di fatto consentano di indennizzare tali danni, se provocati ai soggetti e all'ambiente dei paesi industrializzati, in una misura maggiore di quanto avviene per i paesi in via di sviluppo.

In ogni caso, è certo che anche il nuovo regime, in vigore dal novembre 2003, e l'ulteriore integrazione a esso apportata con il Protocollo relativo al Fondo Supplementare del 2003 non superano tutte le critiche ora indicate. Infatti, la maggiore partecipazione dell'industria marittima ai costi relativi agli indennizzi dovuti dal Fondo risulta controbilanciata dall'ulteriore carico gravante sull'industria petrolifera attraverso il Fondo Supplementare. E per converso, i paesi in via di sviluppo non hanno avuto difficoltà a osservare che, pur se gli oneri per la costituzione e il funzionamento del Fondo Supplementare sono destinati a ricadere sulle imprese dei paesi industrializzati, in realtà, in tal modo, non si riduce lo squilibrio a carico dei paesi in via di sviluppo, ma semplicemente non lo si aggrava; pertanto, ci si limita a non rendere ulteriormente sbilanciato il rapporto contributivo tra le due aree, senza tuttavia correggere questo sbilanciamento. Ma, soprattutto, si osserva che tale nuova disciplina lascia irrisolti gravi problemi tra i quali, per esempio, la normativa applicabile agli incidenti che riguardano spazi marittimi di Stati non partecipi del sistema CLC/Fund. La loro soluzione, infatti, resta in concreto affidata ad accordi su base volontaria grandemente dipendenti dalle determinazioni dei P&I Clubs e spesso condizionati dalla circostanza che il soggetto proprietario della nave non dispone di altre risorse, oppure dal fatto che la nave batte una bandiera 'di convenienza' e lo Stato coinvolto nell'incidente non dispone di strumenti legislativi o giurisdizionali efficienti, nonché di un apparato amministrativo idoneo a ottenere la liquidazione di un effettivo e adeguato indennizzo, a proprio favore e a favore dei propri cittadini, per i danni provocati dall'incidente.

Si è già sottolineato come, nonostante le modifiche all'originario sistema CLC/Fund, i principii alla base del suo funzionamento sono sostanzialmente invariati e si fondano sulla responsabilità oggettiva e canalizzata sul proprietario della nave che ha provocato l'incidente, al quale vengono imputati tutti i danni dipendenti da inquinamento marino. La relativa responsabilità, pertanto, prescinde dalla colpa del proprietario, essendo riconducibile alla sola circostanza che l'inquinamento sia stato casualmente provocato dagli idrocarburi trasportati sulla nave di sua proprietà. Solo eventi del tutto eccezionali gli consentono, infatti, di essere esonerato da tale responsabilità. Queste eccezioni operano nei più rigorosi limiti dei criteri abitualmente impiegati al riguardo dalle altre normative di diritto uniforme che si ispirano agli stessi principii della responsabilità oggettiva e canalizzata. Nel sistema in esame costituiscono cause di esonero soltanto i casi in cui l'evento dannoso è stato provocato da: guerra, altre situazioni a essa assimilabili o eventi naturali di carattere eccezionale, inevitabili e irresistibili; atti intenzionali posti in essere da soggetti terzi con la volontà di provocare il danno; comportamenti colpevoli da parte degli Stati con riguardo al funzionamento dei fari e degli altri ausili alla navigazione.

Secondo i principii propri della responsabilità oggettiva, la sola presenza di una delle condizioni di esonero ora indicate non è di per sé sufficiente a produrre effetti liberatori. A tal fine, il proprietario della nave deve infatti fornire la prova che la circostanza al riguardo invocata ha avuto un'incidenza e una rilevanza tali da escludere, in modo certo, il nesso causale tra l'attività pericolosa costituita dal trasporto di idrocarburi e l'evento dannoso. Una simile prova non potrà considerarsi adeguatamente fornita allorché una delle situazioni esonerative della responsabilità oggettiva del proprietario di nave ha costituito solamente un elemento concorrente nella produzione del danno, inserendosi in una situazione di pericolo dovuta, per es., all'inadeguatezza delle misure rivolte a prevenirlo e/o a ridurne gli effetti.

Pertanto si è ancora di fronte a un regime di responsabilità che, a causa della limitatezza degli eventi esonerativi e del rigore del regime probatorio richiesto per potersene giovare, rende di fatto il proprietario della nave sempre responsabile dell'evento dannoso provocato dal trasporto marittimo di idrocarburi, se pur nei limiti quantitativi sopra riportati e con i condizionamenti dipendenti dall'ambito di applicazione della normativa uniforme che possono ridurne, o addirittura escluderne, l'operatività in funzione degli spazi marittimi nei quali si è verificato l'incidente o i danni da inquinamento che ne seguono. I terzi danneggiati potranno così giovarsene, pur entro i limiti ora indicati, essendo tra l'altro garantiti sia dalla corrispondente assicurazione obbligatoria, di cui dovrà dotarsi il proprietario della nave, sia dalla possibilità di far valere i loro diritti anche direttamente nei confronti degli assicuratori, con la sola eccezione di alcuni casi marginali.

10.4.3 Le critiche nei confronti del sistema convenzionale e la rilevanza della copertura assicurativa

Rispetto a tale regime di responsabilità oggettiva, il Fondo IOPC (International Oil Pollution Compensation, di cui alla Convenzione Fund e ai relativi Protocolli) interviene, come già accennato, con funzione integrativa in tutti i casi in cui: il limite di responsabilità del proprietario di nave risulti quantitativamente inadeguato rispetto alla misura dei danni provocati; per una qualsiasi ragione il proprietario della nave e il suo assicuratore non siano in grado di far fronte economicamente agli obblighi posti a loro carico dalla CLC; ci si trovi in presenza di una delle eccezionali situazioni che non consentono agli interessati di avvalersi nei confronti del proprietario della nave della responsabilità oggettiva prevista a suo carico dalla CLC. Nonostante l'aumento quantitativo sempre più significativo dei limiti della responsabilità del proprietario di nave e le certezze di ulteriore indennizzo garantito dal Fondo IOPC, integrato dal Fondo Supplementare, le critiche nei riguardi del sistema CLC/Fund non sono sopite.

Si è, infatti, posto in rilievo che gli aumenti previsti nel corso degli ultimi anni non hanno prodotto alcun reale effetto positivo nella riduzione dei casi di inquinamento marino e nel miglioramento della sicurezza dei trasporti marittimi di idrocarburi. Anzi, si è osservato che il Fondo Supplementare è destinato a produrre effetti addirittura in contrasto con tali obiettivi proprio perché, se è vero che esso consente di soddisfare maggiormente le pretese dei danneggiati, è altrettanto vero che l'ulteriore contributo a tal fine necessario è finanziato esclusivamente dall'industria petrolifera. Questa circostanza potrà ulteriormente deresponsabilizzare i proprietari di nave e coloro ai quali ne è affidato l'esercizio proprio in merito al fatto di dover *in primis* garantire le condizioni di massima sicurezza al trasporto marittimo di idrocarburi.

In particolare, si rileva che il funzionamento del Fondo Supplementare rappresenta, in realtà, una protezione ulteriore rispetto alle responsabilità e alle eventuali colpe dei proprietari di navi e degli armatori in materia di sicurezza delle loro navi e di standard relativi alla loro operatività. Al fine di evitare, almeno in qualche misura, tale effetto e di preservare un certo equilibrio tra l'industria del trasporto marittimo di idrocarburi e l'industria petrolifera nella partecipazione al risarcimento dei danni da inquinamento da trasporto marittimo, è stato proposto di aumentare ulteriormente il limite della responsabilità del proprietario della nave, almeno in parte prescindendo

dal suo tonnellaggio, oppure di rendere partecipe l'industria marittima ai costi del Fondo Supplementare. Al riguardo è stato posto in rilievo che tale sproporzione è ancora maggiore con riferimento agli incidenti provocati da navi di ridotte dimensioni, i cui effetti inquinanti sono spesso comparabili, o addirittura superiori, a quelli prodotti dalle navi di grandi dimensioni.

Per converso, soprattutto l'ambiente assicurativo dei P&I Clubs e gli Stati particolarmente attenti alla tutela degli interessi armatoriali (tra i quali, soprattutto, il Regno Unito) pongono in rilievo che la concreta applicazione dell'attuale regime del Protocollo del 1992 si è rivelata, e deve ritenersi, adeguata all'esigenza e ai vincoli posti dalla pratica del settore delle assicurazioni marittime. Un qualunque ulteriore aumento della responsabilità dei proprietari o degli armatori delle navi provocherebbe, tra l'altro, l'esaurimento delle risorse disponibili del mercato assicurativo con effetti devastanti sul funzionamento suo e dell'intero sistema. Inoltre, qualora dovessero essere ulteriormente accresciuti gli importi globali relativi alla responsabilità dei proprietari di navi, i loro assicuratori dovrebbero aumentare i premi a un livello tale da rendere il relativo costo praticamente insostenibile da parte dell'industria marittima.

L'unica soluzione costruttiva nella direzione auspicata dall'industria petrolifera è consistita, quindi, nell'aumento del limite di responsabilità (da 4,5 milioni a 20 milioni di SDR) per le navi di ridotte dimensioni (non eccedenti le 5.000 t.s.l.), invocabile solamente in caso di incidenti che interessano Stati aderenti al Protocollo relativo al Fondo Supplementare. Tale impostazione, quindi, è sostanzialmente allineata ai contenuti dello Small Tanker Oil Pollution Indemnification Agreement (STOPIA), proposto dai P&I Clubs, e prevede soltanto che la disciplina, originariamente concepita con caratteristiche contrattuali, sia recepita nell'ambito della normativa di diritto uniforme garantendo a essa maggiore certezza in termini giuridici e un preciso ambito di riferimento. La sola alternativa che gli ambienti dell'industria e dell'assicurazione marittima si sono dichiarati disponibili ad accettare è l'avvio di negoziati per un aggiornamento della CLC 1992 al fine di rendere i proprietari di navi responsabili fino a un determinato importo, a prescindere dalla stazza della nave coinvolta nello sversamento di idrocarburi, pur nei limiti dei massimali attualmente in vigore.

Soprattutto sulla scorta delle ultime considerazioni, resta quindi confermata la sostanziale invalicabilità del limite globale della responsabilità dei proprietari di navi di cui alla CLC 1992, e relativi aggiornamenti, ritenendosi insufficiente anche l'introduzione di forme di *punitive damages* (v. oltre) a loro carico, in caso di non corretto adempimento dei loro obblighi di garantire la navigabilità e la sicurezza della nave. Non subisce, pertanto, modifiche l'impianto originario della disciplina della limitazione e canalizzazione della responsabilità del proprietario di nave né possono prevedersene cambiamenti entro un ragionevole periodo temporale, nonostante le accese critiche avanzate al riguardo in varie sedi e tra l'altro condivise in ambito europeo. Tra queste, in particolare, la Commissione Europea, sulla scorta di argomenti di analisi economica del diritto, non ha avuto esitazione ad affermare che è proprio il sistema di limitazione della responsabilità, di per sé, disincentivante rispetto all'adozione di misure preventive degli incidenti marittimi e/o migliorative della sicurezza della navigazione. Tale sistema viene addirittura considerato in contrasto con il principio in virtù del quale è il soggetto che ha provocato l'inquinamento a dover pagare fino a risarcire integralmente i danni provocati.

Si è addirittura affermato (nella Comunicazione della Commissione Europea al Parlamento Europeo e al Consiglio del 20 dicembre 2002 a seguito dell'incidente della nave *Prestige*) che il sistema CLC/Fund garantisce una vera e propria immunità di fatto non solo ai proprietari di nave, ma anche agli altri soggetti che a vario titolo partecipano al rischio della spedizione, nonostante che essi siano specificamente tenuti a precisi e rigorosi comportamenti relativi alla sicurezza della nave (come, per es., i noleggiatori, i manager, ecc.). Nei confronti di questi ultimi, infatti, risulta possibile solamente la rivalsa da parte del proprietario della nave e del Fondo (CLC, art. 3, co. 5, e Convenzione Fund, art. 9, co. 1-2); a questo proposito alcuni Stati hanno dichiarato che tale rivalsa, di volta in volta, viene esercitata con criteri ritenuti non sempre rigorosi per varie circostanze e/o valutazioni politiche oppure squisitamente giuridiche. Tra queste ultime, per es., l'intervenuta prescrizione, le incertezze sulla giurisdizione competente, le difficoltà nel reperire le informazioni adeguate, oltreché la durata, l'incertezza e i costi eccessivi dei relativi procedimenti giurisdizionali, il cui esito è spesso reso irrilevante a causa dell'intervenuta insolvenza del soggetto responsabile.

Oltre quanto già indicato, si è osservato in senso contrario che un'illimitata responsabilità del proprietario della nave può essere facilmente elusa attraverso adeguate tecniche, quale la normale pratica di costituzione di *single ship company*. Pertanto, la certezza di una consistenza finanziaria del proprietario di nave idonea a far fronte alle sue eventuali responsabilità non può che essere dipendente e garantita dalla sola copertura assicurativa. Tanto più che il sistema assicurativo è anche in grado di superare agevolmente gli ostacoli giuridici relativi alle single ship companies in virtù del trattamento riservato, ai fini assicurativi, a tali società. Esse, infatti, secondo le regole abitualmente adottate nell'ambito dei P&I, in quanto appartenenti a un unico gruppo, sono considerate come una *single fleet* nel calcolo dei premi assicurativi e solidalmente responsabili per tutte le obbligazioni da esse individualmente assunte e/o a esse individualmente riconducibili.

L'effettivo adempimento da parte del proprietario di nave agli obblighi risarcitori è, quindi, collegato a un efficiente e affidabile sistema assicurativo. E in quest'ottica la previsione di precisi limiti quantitativi è assolutamente ineludibile. Entro tali limiti deve, quindi, essere necessariamente ricondotta anche la proposta di introdurre punitive damages a carico dei vari soggetti coinvolti nelle responsabilità relative a un incidente marittimo. Essa, infatti, può concretamente operare con effettività soltanto attraverso i meccanismi convenzionali della mutualità assicurativa. Ma soprattutto si è posto in rilievo che il sistema di canalizzazione della responsabilità nei confronti del solo proprietario della nave, entro precisi limiti quantitativi, è l'unico coerente con la responsabilità oggettiva posta a suo carico in quanto «it would be inconsistent with the concept of strict liability for a second party to be liable outside the Convention in addition the statutory party», come è stato osservato durante lo svolgimento dei lavori preparatori. Inoltre, tale sistema ha il vantaggio di evitare dannose ed eventualmente contraddittorie duplicazioni di procedimenti con relativi aumenti, tra l'altro, dei costi legali e assicurativi.

Nella prospettiva ora indicata, comunque, non stupisce che la copertura assicurativa del proprietario della nave impiegata nel trasporto di idrocarburi sia considerata come obbligatoria (CLC, art. 7, co. 1) e debba essere debitamente certificata e operata da un affidabile sistema assicurativo. Essa, infatti, costituisce l'unica reale certezza della solvibilità del proprietario di nave per i pagamenti relativi alla sua responsabilità nei termini previsti dalla CLC. Non stupisce neppure che sia garantita alle vittime da inquinamento la possibilità di far valere le pretese per il risarcimento dei danni subiti direttamente dal soggetto che ha provveduto alla copertura assicurativa o che ha fornito la corrispondente garanzia finanziaria (CLC, art. 7, co. 8), i cui contenuti sono inderogabilmente e dettagliatamente previsti dalla stessa normativa di diritto uniforme (CLC, art. 7, co. 2). Infatti, lo scopo della disciplina prevista dalla CLC è garantire l'effettività del risarcimento del danno da inquinamento marino per trasporto di idrocarburi riconducibile alla responsabilità obiettiva e canalizzata del proprietario della nave che, in difetto di adeguata garanzia, è facilmente elusa.

10.4.4 La progressiva conferma del criterio della responsabilità oggettiva del proprietario della nave e dei limiti a essa

Le ultime considerazioni sono state ribadite anche in occasione delle revisioni che hanno condotto alle Convenzioni CLC e Fund del 1992 e ai loro ulteriori aggiornamenti. Esse sono tuttora condivise, come è emerso, sia pure con qualche maggiore incertezza, anche in seguito alle recenti novità adottate nell'ambito delle Risoluzioni IMO del 2000 e del 2003. Le critiche e le obiezioni formulate al riguardo, e richiamate sinteticamente in precedenza, in tali occasioni non hanno trovato adeguate risposte per ragioni prevalentemente pragmatiche. Nessun dubbio, quindi, e nessuna incertezza intaccano la coerenza con le prevalenti indicazioni della comunità internazionale, e degli ambienti al riguardo interessati, riguardo al sistema della responsabilità obiettiva e canalizzata sul proprietario della nave, garantito da assicurazione obbligatoria e completato dall'intervento integrativo del Fondo IOPC e del Fondo Supplementare, secondo il principio in virtù del quale *where liability under CLC ends, IOPC Fund's liability begins*. Con la precisazione, peraltro, che l'obbligo di indennizzo a carico del Fondo IOPC e del Fondo Supplementare sussiste anche negli eccezionali casi in cui la responsabilità del proprietario della nave è esclusa ai sensi della Convenzione CLC: e cioè, come già precisato nelle pagine precedenti, allorché il danno è provocato da una guerra o da una calamità naturale, da un comportamento intenzionale di soggetti terzi o da comportamenti colpevoli di uno o più Stati nella manutenzione dei fari o degli altri ausili alla navigazione.

Maggiori dubbi si sono manifestati, come risulta da quanto innanzi esposto e dal dibattito apertosi in ambito europeo e nelle appropriate sedi internazionali (soprattutto in sede IMO), in materia di: mantenimento di limiti assolutamente invalicabili per il proprietario di nave pur in presenza di suoi comportamenti gravemente colpevoli, ma non di tale gravità da superare i vincoli normativi attualmente richiesti; possibilità da parte dei danneggiati di ottenere il risarcimento dei danni da altri soggetti per loro eventuali responsabilità relative a carenze nella gestione della nave e della sua sicurezza; estensione della nozione di danno risarcibile con particolare riferimento al danno ambientale. In realtà, si tratta di argomenti, da sempre oggetto di discussione, sui quali, allo stato, si sono consolidate scelte normative nelle CLC 1969 e 1992, oltreché nelle Convenzioni Fund 1971 e 1992, cui si è unito un parallelo e altrettanto significativo apporto giurisprudenziale che ha confermato, e per nulla scalfito, l'impianto originario del sistema CLC/Fund, salvo alcuni opportuni adeguamenti e l'incremento dei valori relativi ai limiti di responsabilità dei proprietari di navi e degli indennizzi del Fondo.

Con riferimento a quanto sopra osservato, l'evoluzione della disciplina ha progressivamente rafforzato la sostanziale invalicabilità dei massimi importi previsti relativamente alla responsabilità del proprietario di nave. Essa, infatti, a seguito delle modifiche, tuttora operanti, adottate in occasione della CLC 1992, prevede che il limite della responsabilità del proprietario di nave può

essere superato solamente in virtù della prova di una sua condotta qualificabile come «wilful or reckless action or omission»; pertanto, attraverso la prova che il danno sia risultato «from his personal act or omission with the intent to cause such damage or recklessly and with knowledge that such damage would probably result» (CLC 1992, art. 5, co. 2).

Si è trattato di un'evoluzione normativa che, a fronte del progressivo incremento dei limiti quantitativi della responsabilità del proprietario di nave, nella misura già precisata, ha comportato l'adozione di un maggiore rigore nella prova delle circostanze che consentono di superare tali limiti. Non è, infatti, più sufficiente provare la *faute personnelle* (*actual fault or privity*) del proprietario di nave per escludere l'operatività del limite di responsabilità, come era previsto dalla CLC 1969. Si dovrà, invece, provare che il proprietario della nave abbia tenuto una condotta intenzionalmente lesiva o quanto meno temeraria, incurante delle possibili conseguenze che da essa avrebbero potuto derivare pur essendo accompagnata dalla previsione dell'evento dannoso. Al riguardo, i tentativi di precisare e di estendere tale nozione di azione temeraria, al fine di comprendere in essa quanto meno i casi in cui l'incidente è provocato da uno *structural defect of the vessel*, sono risultati fino a ora, del tutto privi di successo. Né sembra ragionevole ritenere che l'attuale formulazione della CLC, art. 5, co. 2, consenta un'interpretazione estensiva nel senso ora indicato; e tanto meno ne è possibile un'interpretazione volta a rimettere al proprietario della nave la *prova negativa* di tale circostanza per evitare di essere imputato di aver tenuto *consapevolmente un comportamento temerario*.

Il sistema relativo al limite posto dalla CLC 1992 alla responsabilità del proprietario di nave, alle eccezionali circostanze che ne consentono il superamento e al funzionamento dell'onere della prova è risultato, quindi, un limite sostanzialmente *unbreakable*, introdotto proprio al fine di evitare i rischi che le interpretazioni estensive della nozione di *actual fault or privity*, avanzate in alcune giurisdizioni durante la vigenza della CLC 1969, potessero provocare effetti eccessivamente penalizzanti a carico del proprietario di nave e al tempo stesso gravi incertezze e disuniformità di applicazione. Ciò, d'altronde, è stato apertamente riconosciuto dallo stesso Fondo in uno specifico studio (con raccolta della pratica giurisprudenziale e amministrativa più rilevante al riguardo) condotto sin dagli anni Ottanta. Come già accennato, si è preferito pertanto aumentare, nei limiti delle possibilità riconosciute dal mercato assicurativo, l'importo del massimale della responsabilità del proprietario della nave e garantire al tempo stesso maggiore certezza, rigore e uniformità applicativa alle situazioni soggettive che ne consentono il superamento. Tale evoluzione, tuttavia, ha reso sempre più difficile (anzi, praticamente impossibile) ottenere risarcimenti oltre il limite quantitativo ora indicato, in quanto le circostanze che ne consentono il superamento sono sempre più eccezionali e restrittive e sempre più onerosa è la prova che viene posta a carico dei danneggiati.

Pertanto in questa prospettiva e con tale consapevolezza, al fine di disincentivare l'utilizzo di navi non adeguatamente costruite rispetto ai migliori parametri di sicurezza, le misure più ragionevoli tra quelle proposte sembrano essere non già gli sforzi interpretativi rivolti a estendere le nozioni di *wilful or reckless action or omission*, che potrebbero avere effetti negativi anche rispetto all'estensione della copertura assicurativa, ma piuttosto specifiche azioni volte a introdurre, con riferimento ad alcune categorie di navi (da definire sub-standard rispetto a ottimali criteri di sicurezza secondo criteri oggettivi), sia limiti maggiori di responsabilità a carico dei loro proprietari, sia maggiori oneri contributivi al Fondo e al Fondo Supplementare da parte dei *cargo owners* che hanno accettato il rischio del loro impiego.

Confermata l'utilità del sistema di canalizzazione della responsabilità sul solo proprietario della nave, si è esclusa, pertanto, qualsiasi possibile azione diretta da parte dei danneggiati nei confronti di altri soggetti coinvolti nella gestione della nave o in attività relative alla sua spedizione, il cui comportamento colpevole possa aver eventualmente concorso a provocare il danno. Gli argomenti tradizionalmente invocati a difesa di tale sistema sono stati, infatti, a più riprese affermati con successo, evidenziandosi soprattutto che la canalizzazione della responsabilità, congiunta alla responsabilità oggettiva, del proprietario della nave costituisce sufficiente, ed economicamente efficiente, garanzia di certezza, chiarezza e celerità nell'ottenimento del risarcimento dei danni a favore di coloro che li hanno subiti. In tal senso queste considerazioni non sono state superate dalle pur accese e sempre più frequenti critiche, già ricordate, e invocate nei confronti di tale sistema.

Anzi, le modifiche apportate dalla CLC 1992 al testo originario della CLC 1969 hanno ulteriormente rafforzato i principii alla base della canalizzazione esclusiva della responsabilità nei confronti del proprietario di nave, estendendo la conseguente *immunità* nei confronti di pretese dei terzi danneggiati a un più ampio ambito soggettivo rispetto a quello originariamente previsto. Si pensi, per es., ai soggetti che a vario titolo collaborano o erogano i servizi a favore della nave. Originariamente (nella CLC 1969), l'esenzione introdotta al riguardo, relativamente a qualsiasi azione per danni da inquinamento da parte di terzi danneggiati, era stata prevista esclusivamente a favore dei *servants and agents of the owner*, mentre in seguito (nella CLC 1992) è stata estesa a favore di qualsiasi «person who, not being a member of the crew, performs services for the ship» (CLC 1992, art. 3, co. 4, b). Risultano dunque condivise le indicazioni a suo tempo formulate dal Legal Committee

dell'IMO, che sono tanto più rilevanti e significative se, come pare corretto, l'ambito soggettivo di cui alla citata disposizione si deve intendere esteso non soltanto alle persone fisiche, ma anche alle persone giuridiche che a vario titolo rendono servizi a favore della nave (secondo quanto le stesse disposizioni della CLC, e in particolare le altre disposizioni del citato art. 3, co. 4, sembrano confermare).

Nonostante le precisazioni ora indicate, permangono tuttavia gravi incertezze applicative in merito alle condizioni e ai limiti entro i quali è consentita l'operatività della disciplina in esame. Per es., con specifico riferimento a quanto indicato a proposito degli erogatori di servizi alla nave, è tuttora incerto se alcuni di essi, e in particolare le società di classificazione delle navi, siano compresi nell'ambito di tale categoria di soggetti ai fini di cui all'art. 3, co. 4. Inoltre è anche incerto se, in generale, l'azione di rivalsa esperibile nei loro confronti possa essere esclusivamente fondata in virtù di un titolo contrattuale, con tutte le eventuali limitazioni ed esoneri al riguardo previsti, oppure possa essere anche di tipo extracontrattuale. A favore della prima soluzione è chiaramente orientata la giurisprudenza statunitense, spagnola e britannica che esclude azioni di rivalsa a prescindere dal loro fondamento su un rapporto contrattuale o quanto meno 'quasi contrattuale'. E in particolare, a questo riguardo, un atteggiamento molto rigoroso e garantista, con specifico riferimento alla prova della responsabilità dei soggetti erogatori di servizi, e tra essi da parte delle società di classificazione, è la posizione assunta dalla giurisprudenza britannica. In una direzione parzialmente diversa sono, invece, orientate alcune decisioni di merito pronunciate in Francia e in Italia.

Appare quindi evidente come, nonostante la progressiva elaborazione normativa, tuttora sussistano non solo alcune incertezze su importanti, anche se apparentemente secondari, aspetti di politica legislativa da seguire a livello internazionale, ma anche gravi disparità di applicazione della normativa di diritto uniforme e significative manifestazioni giurisprudenziali che evidenziano trattamenti differenti di situazioni sostanzialmente identiche (per es., nell'ambito degli erogatori dei servizi alla nave), con rischi di possibili gravi vizi di legittimità, anche di ordine costituzionale, della relativa normativa qualora tali disparità di trattamento dovessero concretamente emergere ed essere fatte valere nelle opportune sedi.

Ciò non significa, comunque, che gli erogatori di servizi a favore dei proprietari di navi possano godere di un trattamento tale da comportare un assoluto esonero da responsabilità anche in presenza di un loro comportamento negligente che abbia provocato o concorso a provocare l'incidente. Infatti, in tal caso, è ben vero che i terzi danneggiati non potranno agire nei loro confronti, ma è altrettanto vero che il proprietario della nave e il Fondo, qualora debbano intervenire per integrare il limite della responsabilità del proprietario della nave, avranno la possibilità di agire in rivalsa nei loro confronti (CLC 1992, art. 3, co. 5).

In ogni caso la responsabilità oggettiva del proprietario di nave non opererà nel caso in cui tali soggetti, nonché più in generale qualsiasi altro soggetto nei confronti del quale è preclusa l'azione diretta da parte dei terzi danneggiati in presenza delle circostanze che giustificano la canalizzazione della responsabilità nei confronti del proprietario di nave, ai sensi dell'articolo in esame, avessero agito *with the intent to cause* [*the*] *damage*. Pertanto, questi saranno considerati direttamente responsabili nei confronti dei terzi danneggiati, che potranno agire direttamente nei loro confronti non ostando al riguardo alcuna disposizione della CLC o della Convenzione Fund.

10.4.5 Le nozioni di *danno risarcibile* e di *nave* rilevanti ai fini dell'applicazione della normativa internazionale

Anche con riferimento alla nozione di *danno risarcibile*, l'evoluzione del sistema CLC/Fund 1992 ha cercato di precisare meglio alcuni incerti contenuti normativi ampliandone progressivamente l'ambito oggettivo, in coerenza con le indicazioni avanzate in varie sedi.

Infatti, si è chiarito in primo luogo (CLC 1992, art. 1, co. 6) che per pollution damages si intendono non solo i 'danni fisici' provocati dalla fuoriuscita di idrocarburi, come si affermava nella CLC 1969, ma qualsiasi altro tipo di danno e in particolare il danno ambientale, la misura del cui risarcimento è, peraltro, limitata ai soli «costs of reasonable measures of reinstatement actually undertaken or to be undertaken» e ai «costs of preventive measures and further loss or damage caused by preventive measures». Il danno ambientale è stato quindi ricompreso nei danni risarcibili, seppur limitatamente alle misure di ripristino ambientale effettivamente adottate o da adottarsi secondo criteri di ragionevolezza e ai costi provocati dalle misure volte a escludere o minimizzare una grave e imminente minaccia di danno da inquinamento a seguito di sversamento di idrocarburi in occasione del loro trasporto marittimo. Restano pertanto esclusi, con conseguente insoddisfazione manifestata da più parti, gli ulteriori e più gravi danni all'ambiente che non sono indennizzabili attraverso ragionevoli misure volte a riportarlo all'originaria configurazione. Si rileva, infatti, la non adeguatezza, o addirittura la contraddittorietà, del sistema CLC/Fund 1992 nel considerare il danno biologico all'ambiente marino non risarcibile proprio quando è talmente importante da essere inestimabile, perché irrecuperabile.

Per quanto riguarda, invece, gli altri danni economici diversi da quelli 'fisici' provocati da sversamento di idrocarburi, è soprattutto il criterio di causalità che dovrà essere adeguatamente impiegato al fine di ricondurre un determinato effetto economico negativo nell'ambito della nozione di pollution damage, rilevante per l'applicazione del sistema CLC/Fund 1992. Si è così precisato, nella prospettiva ora indicata, cosa si deve intendere per *reasonable degree of proximity*, tra effetto inquinante e perdita economica da esso dipendente. Si tratta di provare, di volta in volta, oltre alle normali circostanze che giustificano la risarcibilità della cosiddetta *economic loss*, la specifica dipendenza e il collegamento geografico della perdita subita dai soggetti che svolgono una determinata attività economica rispetto all'inquinamento intervenuto. Al riguardo si dovrà, per es., tenere conto della misura in cui l'impresa danneggiata è effettivamente dipendente dall'utilizzo delle specifiche risorse ambientali che hanno risentito di tale fenomeno e dell'impossibilità di giovarsi, secondo parametri di ragionevolezza, di risorse alternative: in breve, della misura in cui l'area geografica inquinata costituisce effettivamente parte integrante dell'attività del soggetto danneggiato e viceversa.

In ogni caso, oltre agli aspetti di cui ai precedenti paragrafi che riguardano profili interpretativi direttamente incidenti sulle scelte di fondo operate dal sistema CLC/Fund 1992, molti altri problemi interpretativi risultano tuttora aperti o quantomeno non completamente risolti con riferimento a disposizioni che possono apparire di rilevanza minore, ma che in realtà producono effetti particolarmente significativi. Tra essi, per es., resta tuttora assai dibattuta la stessa nozione di *nave* da impiegare ai fini dell'applicazione della disciplina convenzionale, pur in presenza dei notevoli chiarimenti già operati al riguardo nella CLC 1992 rispetto alla CLC 1969.

Si tratta, in particolare, dei casi in cui la fuoriuscita di idrocarburi proviene da costruzioni dotate di tutte le caratteristiche di una nave per il trasporto di idrocarburi, ma temporaneamente destinate a *floating oil recovery and separating unit*. La posizione espressa al riguardo dal Fondo è nel senso di comprendere anche questi casi nella nozione di nave e, pertanto, di ritenere applicabile anche a essi la normativa in esame, sulla base di un'interpretazione funzionale che ne consente, appunto, un'applicazione estensiva. Si intende, in tal modo, garantire, nella massima misura possibile, certezza di risarcimento del danno alle vittime da inquinamento marino provocato da sversamento di idrocarburi e di pagamento dell'indennizzo dovuto a favore di coloro che hanno contribuito a prevenirne gli effetti. Si deve, comunque, trattare di sversamento di idrocarburi presenti in *cargo tanks* utilizzabili per il loro trasporto marittimo, a prescindere dalla circostanza che al momento della fuoriuscita degli idrocarburi tali navi non fossero impiegate in operazioni di effettivo trasporto, ma soltanto in operazioni di *receiving and separating unit*.

A maggior ragione, l'accennata interpretazione funzionale si applica anche ai casi di cargo tanks che si trovino a stazionare in porto avendo terminato le operazioni di scarico di idrocarburi, ma contengano ancora residui degli idrocarburi trasportati. Tale situazione, infatti, presenta una ancor maggiore pericolosità dei possibili effetti dipendenti dal rischio di inquinamento rispetto a quelli relativi alla fase di esecuzione del trasporto marittimo di idrocarburi; in questo caso, infatti, la nave si trova in aree vitali e particolarmente sensibili dell'ambiente marino, quali sono sicuramente i porti. Analoghe considerazioni sono state formulate non solo dal Direttore, ma anche dal Comitato Esecutivo del Fondo, che, proprio in tale occasione, ha tenuto a richiamare al riguardo la sua funzione di interprete autorevole (se non addirittura autentico) della disciplina convenzionale (come è stato riconosciuto dalla Risoluzione 8 del maggio 2003), dalla quale gli Stati contraenti, e in particolare i loro organi giurisdizionali e amministrativi, non possono prescindere.

10.4.6 La Bunker Convention

In realtà, la problematica da ultimo indicata in merito alla nozione di nave, rilevante ai fini dell'applicazione della CLC 1992, è destinata a essere in grande misura superata nel momento in cui detto sistema CLC 1992 sarà condiviso da un numero adeguato di Stati che, al tempo stesso, abbiano ratificato l'International Convention on Liability for Bunker Oil Pollution Damage (la cosiddetta Bunker Convention), adottata in sede IMO dal marzo 2001, consentendone così l'entrata in vigore. In essa, infatti, si disciplinano, secondo principii e criteri analoghi a quelli adottati in ambito CLC, le responsabilità e i criteri di risarcimento dei danni provocati da sversamento di idrocarburi per opera di tutte quelle navi che non aderiscono alla CLC. In tal senso le due Convenzioni, orientate secondo una disciplina sostanzialmente coincidente, risultano reciprocamente esclusive e complementari e idonee pertanto a regolare gli effetti di qualsiasi situazione di fuoriuscita di idrocarburi da qualsiasi tipo di nave e le conseguenti responsabilità in base agli stessi principii adottati nella corrispondente disciplina giuridica di volta in volta applicabile, secondo le circostanze del caso.

La Bunker Convention ha tenuto conto dell'esigenza di dare un'adeguata disciplina anche alle situazioni di incertezza normativa relativa a sversamenti da navi non destinate al trasporto di idrocarburi (secondo la definizione CLC 1992). Tali incidenti, infatti, risultano essere numericamente assai frequenti e, quantomeno nella loro globalità, altrettanto gravi rispetto a quelli provocati dal

trasporto di idrocarburi. Anzi, in alcuni casi, si è osservato che il danno da inquinamento marino relativo a *bunker spill* risulta addirittura più grave, a causa delle caratteristiche fisiche particolarmente resistenti ai trattamenti disinquinanti degli idrocarburi utilizzati come combustibili rispetto al greggio trasportato. Tanto che in alcuni Stati (come, per es., è avvenuto sin dal 1980 negli Stati Uniti con l'adozione dell'Oil Pollution Act) si è da tempo assimilato, in virtù di misure normative unilaterali, il regime giuridico della responsabilità da sversamento di idrocarburi relativi a navi impiegate per il loro trasporto a quello provocato da qualsiasi altra nave.

La Bunker Convention conferma, quindi, il criterio della responsabilità canalizzata e oggettiva del proprietario della nave anche per i bunker spills da quest'ultima provocati. Inoltre, le eccezionali cause esonerative che possono essere invocate al riguardo sono indicate secondo criteri particolarmente rigorosi nella stessa logica di cui alla CLC e all'analoga normativa uniforme della responsabilità per trasporto marittimo di cose pericolose (International Convention on Liability and Compensation for Damage in Connection with the Carriage of Hazardous and Noxious Substances by Sea, nota come HNS Convention del 1996).

Peraltro, la responsabilità oggettiva non è canalizzata esclusivamente sul proprietario della nave (*registered owner*), ma è estesa anche al *bareboat charterer*, *manager and operator of the ship*. Alcuni Stati auspicano che lo stesso dovrebbe avvenire anche a proposito della CLC; l'art. 3, co. 2, prevede infatti che nei casi in cui vi siano più soggetti responsabili «their liability shall be joint and several». Tale soluzione, ispirata al modello statunitense e sollecitata dalle pressioni europee verso un maggior coinvolgimento nelle responsabilità da inquinamento marino delle persone ora indicate, è stata soprattutto giustificata dalla mancanza di una Convenzione complementare alla Bunker Convention, analoga alla Convenzione Fund rispetto alla CLC. Inoltre, statisticamente, i danni provocati da bunker spill sono maggiormente collegati con le modalità operative della nave, affidate in particolare al charterer o al manager, piuttosto che con le carenze strutturali della nave, della cui mancanza è garante il proprietario anche nei confronti dei charterer. Pertanto, è risultato naturale e più appropriato non prescindere, a favore dei danneggiati, dal diretto coinvolgimento di coloro ai quali è affidata la gestione ordinaria e quotidiana dell'esercizio della nave (operator, charterer e manager della nave). È ben vero che la soluzione ora indicata presenta notevoli inconvenienti applicativi e può provocare duplicazione di costi assicurativi, oltreché conflitti tra assicuratori nella distribuzione del danno. Tanto più che non sono direttamente previste dalla normativa uniforme le modalità applicative del regime della solidarietà dei vari corresponsabili in funzione delle differenti situazioni e a seconda del grado del loro coinvolgimento nell'inquinamento. È ragionevole, dunque, ritenere che la disciplina al riguardo applicabile sarà quella stabilita sulla base delle disposizioni della *lex fori*, con evidenti incertezze e difformità di applicazione.

Tale difformità, peraltro, è potenzialmente destinata a prodursi anche con riferimento alla *responder immunity* che, come già accennato a proposito della CLC 1992, è destinata a operare in linea di principio a favore di coloro che intervengono in occasione delle operazioni di soccorso e/o disinquinamento, e più in generale a favore dei servants or agents dei vari soggetti considerati responsabili secondo il criterio della citata responsabilità oggettiva e solidale canalizzata. Della estensione di tale responder immunity, peraltro, non vengono esattamente delineati i confini nella normativa di diritto uniforme. È ragionevole ritenere, ancora una volta, che sia la disciplina prevista nei singoli ordinamenti statali a dover essere applicata ed è auspicabile che una specifica ed espressa indicazione venga operata al riguardo dai vari Stati al momento del deposito del loro strumento di ratifica, come d'altronde è stato auspicato in una risoluzione adottata in proposito in ambito IMO.

D'altro canto, un'ancora maggiore incertezza è dovuta al rinvio operato agli ordinamenti nazionali di volta in volta interessati all'applicazione del regime giuridico previsto nella Bunker Convention, anche con specifico riferimento al limite della responsabilità dei soggetti che devono rispondere dei danni da bunker spill. Infatti, la Bunker Convention volutamente non provvede a stabilire una specifica limitazione di responsabilità e tanto meno specifici valori a questo fine. Si limita, infatti, soltanto a non pregiudicare e a rinviare all'applicazione dei limiti di responsabilità di volta in volta determinati secondo il regime giuridico di diritto comune o uniforme vigente nella lex fori (Bunker Convention, art. 6). Tale regime, pertanto, potrà essere quello previsto dalla normativa uniforme sulla limitazione della responsabilità relativa ai *maritime claims* (e in particolare nelle relative Convenzioni del 1957 e del 1976), oppure quello della CLC 1992 in quegli Stati che ne hanno esteso il regime anche ai bunker spills (come è avvenuto per il Regno Unito e il Canada), oppure quello degli Stati che hanno specificamente previsto un regime *ad hoc* per i bunker spills (come si verifica per gli Stati Uniti), o quello di Stati (come si verifica per la Cina) che non prevedono alcun limite al risarcimento relativo a fenomeni di inquinamento.

Evidentemente, la Bunker Convention non contribuisce a fornire regole uniformi in merito ai limiti quantitativi della risarcibilità dei danni provocati da bunker spill. Ragioni di coerenza con il sistema CLC portano, peraltro, a condividere l'auspicio che gli Stati si pongano l'obiettivo di adottare per la Bunker Convention lo stesso limite previsto nella CLC, anche per garantire tra la Bunker Convention e la CLC quella continuità

normativa volta a superare le eventuali difformità che possono derivare dalle tuttora esistenti incertezze, sopra accennate, in merito alla nozione di nave, rilevante ai fini di stabilire l'ambito oggettivo di applicazione della CLC.

Tanto più che il rinvio alla normativa uniforme sulla limitazione della responsabilità relativa ai maritime claims delle Convenzioni del 1957 e del 1976 rischia (quanto meno nello stato attuale) di essere inadeguata, in quanto essa contiene una lista esaustiva delle sole pretese creditorie che possono giovarsi del regime di limitazione e tra esse non è facile individuare quelle che consentano di ricomprendere tutti i vari aspetti del pollution damage riconducibili a bunkers spills: solo i danni riconducibili a un danno fisico della proprietà di beni e ad alcuni costi provocati da tali sversamenti possono, infatti, ritenersi sicuramente compresi nella elencazione prevista dalle Convenzioni ora indicate.

10.4.7 Il rapporto tra la Bunker Convention e la disciplina relativa alla limitazione della responsabilità per *maritime claims*

Nella situazione attuale sussiste il rischio che negli Stati contraenti delle Convenzioni del 1957 e del 1976 i pollution damages provocati da bunker spills non ricompresi in queste categorie debbano essere integralmente risarciti. Solamente l'entrata in vigore e l'operatività, nell'ambito della lex fori, del Protocollo del 1996 alla ricordata Convenzione del 1976 sulla limitazione della responsabilità relativa ai maritime claims potrà eliminare tale rischio; in tale Protocollo è espressamente prevista, infatti, la limitazione della responsabilità con riferimento a tutti i vari aspetti del pollution damage, anche se relativi a bunker spills.

Pur consapevoli di tale possibilità gli Stati hanno consentito e favorito il rinvio al regime giuridico della disciplina generale sulla limitazione della responsabilità relativa ai maritime claims al fine di ridurre la costituzione di più fondi, oltre quelli già previsti nelle Convenzioni CLC/Fund 1992, riguardanti il risarcimento dei danni. Tanto più che la stessa normativa della Convenzione sulla limitazione della responsabilità relativa ai maritime claims del 1976 e il Protocollo del 1996 prevedono l'istituzione di differenti fondi per tipologia di maritime claims, a seconda del tipo di danni o dei vari eventi che li hanno provocati in occasione della spedizione marittima. In quest'ottica, la soluzione adottata appare ragionevole nel caso in cui la Bunker Convention operi contestualmente o successivamente all'entrata in vigore del Protocollo del 1996 relativo alla Convenzione sulla limitazione della responsabilità per maritime claims del 1976 e, pertanto, siano contestualmente efficaci entrambi gli strumenti normativi.

Gli importi dovuti, quantomeno nei limiti ora indicati, dovranno comunque essere assistiti da un'adeguata copertura assicurativa o garanzia finanziaria, secondo quanto previsto nell'art. 7, co. 1, della Bunker Convention. Tale assicurazione, peraltro, è richiesta soltanto al *registered shipowner* (e non già agli altri corresponsabili) e dovrà essere integrata da un certificato emesso da parte dello Stato della bandiera della nave se contraente della Bunker Convention o, per proprio conto, da uno Stato contraente di tale Convenzione (qualora lo Stato della bandiera non ne sia parte) e in virtù di tale certificato dovrà essere attestata la validità e la vigenza della copertura assicurativa o della garanzia finanziaria (Bunker Convention, art. 7, co. 2). In tal modo sarà possibile invocare l'intervento dello Stato che ha emesso il certificato al fine di correggere situazioni sopravvenute che inducano a ritenere che l'assicuratore o il garante non siano più in grado di adempiere agli obblighi assunti (Bunker Convention, art. 7, co. 9).

Naturalmente, il livello di responsabilità che dovrà essere garantito dall'assicurazione o dalla garanzia finanziaria è quello applicabile anche al limite (e ai criteri di distribuzione di tale importo nei confronti di eventuali altri crediti concorrenti), da determinarsi secondo la disciplina in vigore nello Stato in cui si è provocato il danno, con le incertezze innanzi indicate. Pertanto, solo qualora non operi la normativa di diritto uniforme sulla limitazione relativa ai maritime claims, non sia applicabile la disciplina della lex fori e le norme di diritto internazionale privato rinviino alla legge della bandiera della nave, potrà rilevare quanto previsto al riguardo dalla disciplina dello Stato nazionale della nave da cui provengono i bunker spills.

Lo stesso modello di certificato adottato dalla Convenzione si limita, così, a garantire che la polizza assicurativa sia valida ed efficace, oltreché in grado di rispondere alle caratteristiche descritte nella disciplina applicabile ai sensi dell'art. 7, co. 1, della Bunker Convention, senza indicare un preciso importo e una specifica disciplina al riguardo applicabile. In ogni caso, l'importo massimo che potrà essere richiesto all'assicuratore o al garante non potrà superare il valore dello specifico *property fund* previsto dal già citato Protocollo del 1996 alla Convenzione sulla limitazione della responsabilità per maritime claims (Bunker Convention, art. 7, co. 1). Inoltre, i danneggiati, entro tali limiti e secondo gli stessi principii adottati per la CLC, potranno far valere direttamente le loro pretese nei confronti della compagnia di assicurazione o del soggetto che ha rilasciato la garanzia finanziaria. In tal caso, peraltro, questi ultimi potranno far valere tutte le difese invocabili dal proprietario della nave, con le sole eccezioni dipendenti dall'eventuale stato derivante da una procedura di insolvenza, adottata nei suoi

confronti, ma con la possibilità di escludere l'obbligo di corrispondere l'indennizzo assicurato o garantito se il danno da inquinamento risulta provocato da wilful misconduct del proprietario della nave.

10.4.8 Considerazioni conclusive e prospettive evolutive del sistema

Il regime giuridico relativo alla responsabilità per inquinamento marino da idrocarburi che risulta dal sistema di diritto uniforme innanzi descritto, nonostante le critiche rivolte ad alcuni aspetti della relativa disciplina, appare allo stato difficilmente modificabile, quanto meno nei principii che ne costituiscono il fondamento. Tanto più che qualsiasi modifica volta a superare i limiti alla responsabilità dei proprietari di nave in presenza di un qualsiasi comportamento gravemente colpevole loro imputabile dovrebbe essere in ogni caso garantita da copertura assicurativa e dalla relativa responsabilità solidale dei charterer, manager, ecc., con inevitabile notevole aumento dei prezzi dei prodotti petroliferi al consumo. Effetto che si desidera, invece, evitare.

Si tratta, allora, di cercare di prevenire gli incidenti nell'ambito della disciplina attualmente vigente, adottando una più rigorosa ed effettivamente uniforme regolazione del mercato dei trasporti marittimi di idrocarburi e incentivando sia la sicurezza e i relativi controlli, sia il senso di responsabilità sociale delle imprese a vario titolo coinvolte in questo settore. A questo proposito, pertanto, sul piano del diritto privato, l'adozione di appropriati codici di condotta e le possibilità (secondo le tecniche consentite in ambito assicurativo) di controllarne l'effettiva applicazione sanzionandone la violazione anche *piercing the corporate veil* dovrebbero essere adeguatamente impiegate. In tal senso, dovrebbero essere aumentate misure sanzionatorie e, quantomeno, disincentivanti da porre a carico dei proprietari di navi che, non adottando le *best practices*, creano le condizioni per favorire il rischio di inquinamento marino da idrocarburi. Pertanto, l'obbligo dei proprietari di navi di dotarsi di un'adeguata assicurazione ai sensi della CLC dovrebbe comportare sia un regime più rigoroso a loro carico, sia un costo dei premi assicurativi maggiormente collegato alle potenzialità di rischio da essi effettivamente creato attraverso l'eventuale impiego di navi non ottimali.

Sotto un differente profilo, è anche auspicabile l'impiego con maggiore intensità delle tecniche offerte dallo sviluppo della tecnologia per soddisfare l'onere della prova di un comportamento wilful or reckless da parte del proprietario della nave e delle possibilità offerte dal sistema assicurativo per *piercing the corporate veil* delle single ship companies. E tanto più l'impiego delle tecniche ora indicate appare essenziale allorché si tratta di ricondurre *bunker or oil spills* alla responsabilità di una specifica nave e di rendere effettive le relative sanzioni e responsabilità nei suoi confronti.

Peraltro, al fine di rendere completo il sistema in esame, è essenziale anche l'adozione, nella direzione ora indicata, di interventi pubblicistici volti a garantire e rafforzare l'effettività delle regole e dei parametri di sicurezza della navigazione di volta in volta rilevanti, soprattutto da parte dello Stato costiero o dello Stato che ospita il porto. Altrettanto rilevanti potranno essere le tecniche di *moral suasion* relative al rispetto volontario delle best practices, secondo le opportune certificazioni richieste da parte degli organismi più qualificati, anche in virtù di specifiche deleghe da parte degli Stati. In questa prospettiva, quindi, è auspicabile che, come misura incentivante, in presenza della prova dell'adeguamento a tali best practices, le navi possano giovarsi di un trattamento privilegiato, sotto i differenti profili, quali la loro più economica e migliore operatività nelle acque territoriali e nei porti al cui mercato esse sono interessate.

Bibliografia generale

ABBATE R. (2000) *Il danno all'ambiente ed i suoi riflessi sulle persone: il problema della risarcibilità del danno alla salute in conseguenza di un disastro ambientale*, «Il Diritto Marittimo», 3, 999.

ABECASSIS D.V., JARASHOW R.L. (1985) *Oil pollution from ships: international, United Kingdom and United States law and practice*, London, Stevens.

ARROYO I. (2003) *Problemi giuridici relativi alla sicurezza della navigazione marittima (con particolare riferimento al caso Prestige)*, «Il Diritto Marittimo», 4, 1193.

BERLINGIERI V.F. (1992) *Il sistema internazionale di risarcimento dei danni causati da inquinamento da idrocarburi*, «Il Diritto Marittimo», 3-29.

BULHER J.-C. (2003) *Les marées noires: prévention et réparation*, «Droit Maritime Français», 637, 471-475.

BURLINGTON L.B. (2003) *Valuing natural resource damages: a transatlantic lesson*, in: *Environmental liability in the EU. The proposed directives: GMOs, oil pollution and mineral resource extraction. Proceedings of the conference*, Exeter, 19-20 September, 181.

CARBONE S.M. (2001) *Diritto internazionale e protezione dell'ambiente marino dall'inquinamento: sviluppi e prospettive*, «Il Diritto Marittimo», 3, 956.

CARBONE S.M. (2002) *Il diritto marittimo attraverso i casi e le clausole contrattuali*, Torino, Giappichelli, cap. 7.

CARBONE S.M. (2003) *La prevenzione dell'inquinamento marino tra regole di diritto internazionale e diritto comunitario*, in: Ciciriello M.C. (a cura di) *La protezione del mare Mediterraneo dall'inquinamento. Problemi vecchi e nuovi. Atti della tavola rotonda*, Napoli, 23 gennaio.

COMENALE PINTO M.M. (1993) *La responsabilità per inquinamento da idrocarburi nel sistema della C.L.C. 1969*, Padova, CEDAM.

DASCALOPOULOU-LIVADA P. (2003) *The protocol on civil liability and compensation for damage caused by the*

transboundary effects of industrial accidents on transboundary waters, «Environmental Liability», 4, 131-140.

De la Fayette L.A. (2003) *Compensation for environmental damage in maritime liability regimes*, in: Kirchner A. (edited by) *International marine environmental law. Institutions, implementation and innovations*, den Haag-New York-London, 231.

De la Rue C.M., Anderson C.B. (1998) *Shipping and the environment. Law and practice*, London-Hong Kong, LLP.

Faure M., Hui W. (2003) *The international regimes for the compensation of oil-pollution damage: are they effective?*, «Review of European Community and International Environmental Law»,12, 242-253.

Ferraro G. (2000) *Le azioni della U.E. per combattere l'inquinamento marino e il caso Erika*, «Rivista Giuridica dell'Ambiente», 15, 865-875.

Fodella A. (2000) *Il Protocollo di Basilea sulla responsabilità per danni derivanti dal movimento transfrontaliero di rifiuti pericolosi: il "perfetto" è davvero "nemico del buono"?*, «Rivista Giuridica dell'Ambiente», 15, 575-586.

French D.A. (2000) *The 1999 Protocol on liability and compensation for damage resulting from the transboundary movements of hazardous wastes and their disposal*, «Environmental Liability», 8, 3.

Gauci G. (1997) *Oil pollution at sea. Civil liability and compensation for damage*, Chichester, John Wiley.

Griggs P. (2001) *International convention on civil liability for bunker oil pollution damage*, «Il Diritto Marittimo», 2, 11.

Hattan E. (2002) *The environmental liabilityd directive*, «Environmental Liability», 1, 3-10.

Ivaldi P. (1996) *Inquinamento marino e regole internazionali di responsabilità*, Padova, CEDAM.

Le Garrec M.-Y. (2003) *L'intervention de l'autorité portuaire dans le contrôle des navires*, «Droit Maritime Français», 55, 476-489.

Little G. (1998) *The hazardous and noxious substances convention: a new horizon in the regulation of marine pollution*, «Lloyds' Maritime and Commercial Law Quarterly», 4, 554-567.

Little G., Hamilton J. (1997) *Compensation for catastrophic oil spills: a transatlantic comparison*, «Lloyds' Maritime and Commercial Law Quarterly», 3, 391-405.

Macrì F. (2003) *Tutela dell'ambiente marino dall'inquinamento e diritto comunitario: la posizione della Commissione CE*, «Il Diritto Marittimo», 2, 405.

Marques C. (2004) *La répression des rejets illicites d'hydrocarbures 1983-2004: 20 ans d'évolution législative et jurisprudentielle*, «Droit Maritime Français», 647, 307.

Oil pollution and pure economic loss decided (2000), «Lloyds' Maritime and Commercial Law Quarterly», 1, 16-19.

Pozzo B. (2000) *Verso una responsabilità civile per danni all'ambiente in Europa. Il nuovo "Libro Bianco" della Commissione delle Comunità Europee*, «Rivista Giuridica dell'Ambiente», 15, 623-665.

Pozzo B. (a cura di) (2002) *La nuova responsabilità civile per danno all'ambiente*, Milano, Giuffrè.

Rehbinder E. (2000) *Towards a community environmental liability regime: the Commission's White Paper on environmental liability*, «Environmental Liability», 8, 85-90.

Robert S. (2003) *L'Érika: responsabilités pour un désastre écologique*, Paris, Pedone.

Rodríguez Gayán E.E. (2003) *Claves de derecho privado en el asunto Prestige*, «Revista Española de Derecho Internacional», 55, 117-149.

Scapel C. (2000) *L'insécurité maritime. L'exemple de la pollution par les hydrocarbures*, in: *Le droit face à l'exigence contemporaine de sécurité. Actes du colloque de la Faculté de droit et de science politique d'Aix-Marseille*, Marseille (France), 11-12 mai, 121.

Schiano di Pepe L. (1998) *The international oil pollution compensation funds: the transitional period and beyond*, «Environmental Liability», 2, 85-94.

Schiano di Pepe L. (1999) *Inquinamento marino da idrocarburi e pure economic loss*, «Rivista Giuridica dell'Ambiente», 5, 747-773.

Schiano di Pepe L. (1999) *Introducing a civil liability regime for damage to the marine environment in the Mediterranean Area*, «Environmental Liability», 2, 8-12.

Schiano di Pepe L. (1999) *La vicenda Sea Empress tra prevenzione e risarcimento dei danni all'ambiente marino*, «Rivista Giuridica dell'Ambiente», 2, 385-401.

Schiano di Pepe L. (2002) *Liability and compensation for chemical accidents in port areas*, «Il Diritto Marittimo», 1, 335-351.

Stefaniuk D. (2003) *La prévention des marées noires et leur indemnisation. Aspects de droit international et européen*, «Journal de Droit International», 130, 1013-1055.

Tesauro G. (1971) *L'inquinamento marino nel diritto internazionale*, Milano, Giuffrè.

Vialard A. (2003) *Faut-il réformer le régime d'indemnisation des dommages de pollution par hydrocarbures?*, «Droit Maritime Français», 637, 435-453.

Wu C. (1996) *Pollution from the carriage of oil by sea. Liability and compensation*, den Haag, Kluwer.

Wu C. (2002) *Liability and compensation for bunker pollution*, «Journal of Maritime Law & Commerce», 33, 553-567.

Zunarelli S. (1996) *La Convenzione di Londra sulla responsabilità nel trasporto di sostanze pericolose e nocive*, «Diritto dei Trasporti», 3, 727.

Sergio Maria Carbone

Università degli Studi di Genova
Genova, Italia

10.5

Gli accordi bilaterali sugli investimenti e l'accordo nordamericano di libero scambio

10.5.1 Introduzione

Il regime degli investimenti stranieri è ampliamente determinato, oltre che dalle legislazioni interne degli Stati ospitanti e dalle regole generali del diritto internazionale consuetudinario, dalle norme dei trattati internazionali stipulati dagli Stati interessati. In effetti le norme convenzionali al riguardo sono molto numerose e dettagliate e, qualora applicabili in un caso concreto, costituiscono diritto speciale rispetto sia alle regole nazionali dello Stato ospite, sia alle regole internazionali consuetudinarie. Va, inoltre, tenuto presente che a tutt'oggi non hanno avuto successo i tentativi di adottare una convenzione multilaterale generale in materia di protezione degli investimenti. Il fallimento nel 1998 dell'iniziativa OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) per l'adozione di un accordo multilaterale sugli Investimenti costituisce al riguardo un fatto di importanza determinante.[1] Da ciò deriva il grande rilievo assunto dai trattati internazionali in materia di investimenti di carattere bilaterale, o comunque limitati a un gruppo ristretto di Stati, al fine di determinare il regime effettivo dal quale gli investimenti stessi sono governati.

L'esame della disciplina internazionale convenzionale in materia di investimenti va dunque svolto in due settori distinti ma contigui fra loro: quello dei Trattati Bilaterali per la Promozione e la Protezione degli Investimenti Stranieri e quello dei più vasti accordi di libero scambio, bilaterali o multilaterali. In entrambi i campi i problemi da esaminare sono analoghi, soprattutto per quanto attiene al confronto fra normative convenzionali da un lato, e normative nazionali o internazionali consuetudinarie dall'altro. Peraltro, il regime degli investimenti predisposto dagli accordi di libero scambio si caratterizza in ragione del suo inserirsi in un contesto di liberalizzazione più ampio riguardante altri ambiti quali, per esempio, quelli dei servizi e del diritto di stabilimento, che finiscono per entrare in contatto e arricchire la normativa tradizionalmente propria degli investimenti.

La disciplina internazionale convenzionale in materia assume un decisivo rilievo con riguardo agli investimenti nel settore della ricerca e produzione degli idrocarburi. La considerevole dimensione delle risorse necessarie per lo svolgimento delle relative attività e l'elevato grado di rischio connesso a queste ultime impongono all'investitore privato la ricerca dei più adeguati strumenti di protezione del proprio investimento, sovente localizzato in paesi il cui ordinamento giuridico non offre particolari tutele. I tradizionali meccanismi di protezione interni al contratto petrolifero (clausole di legge applicabile, di arbitrato internazionale, di stabilizzazione e simili), in quanto risultato del negoziato con l'autorità statale, non sempre possono essere conseguiti dal privato con il necessario grado di ampiezza. Di qui l'importanza della tutela offerta dai trattati bilaterali e dagli altri strumenti convenzionali internazionali, sia in ragione dell'intervento dello Stato di cui l'investitore è nazionale (con la possibilità, quindi, che la controversia relativa all'investimento privato sia trasferita a livello interstatuale), sia anche per i consolidati principii di protezione incorporati in tali strumenti.[2]

10.5.2 Gli accordi bilaterali sulla promozione e protezione degli investimenti

Nascita e sviluppo

Il numero degli accordi bilaterali in materia di investimenti (BIT, Bilateral Investment Treaties) è

[1] Per l'indicazione delle principali cause che hanno determinato il fallimento del negoziato in seno all'OCSE e per le ulteriori indicazioni bibliografiche, si rinvia a Mauro, 2003.

[2] Sui due livelli di protezione dell'investimento privato (contrattuale e in base al diritto internazionale), si veda Bernardini, 2001a; Carlevaris, 2004.

particolarmente elevato e progressivamente crescente negli ultimi anni. Da meno di cento accordi negli anni Sessanta, si è passati a circa 170 negli anni Settanta, circa 400 negli anni Ottanta, circa 2.000 alla fine degli anni Novanta (Sacerdoti, 1997). Attualmente varie fonti indicano circa 2.500 BIT stipulati.[3] Tali accordi, aventi una struttura fondamentalmente analoga alla presente, hanno cominciato a essere stipulati nel 1959 (accordi della Repubblica Federale Tedesca con il Pakistan del 25 novembre 1959 e con la Repubblica Domenicana del 16 dicembre 1959). Essi hanno certamente avuto come precedente i classici Trattati di Amicizia, Commercio e Navigazione che, a partire dal Trattato tra Francia e Stati Uniti del 6 febbraio 1778, sono stati regolarmente stipulati nel corso dell'Ottocento e del Novecento (Wilson, 1951; Walker, 1956; Preiswerk, 1979) fino all'attuale definitiva affermazione dei BIT.

La ragione dell'affermarsi, prima, e dello sviluppo numerico crescente, poi, è da ricercare nello stato incerto del diritto internazionale consuetudinario in materia. Le incertezze erano inizialmente determinate dall'impatto esercitato sulle regole tradizionali, generali e generiche, protettive degli investimenti stranieri, da nuovi principii internazionali quali quello della sovranità permanente sulle risorse naturali, affermati soprattutto in sede di Nazioni Unite a partire dagli anni Sessanta,[4] dalla successiva elaborazione in seno alle Nazioni Unite, alla metà degli anni Settanta, della Carta sui diritti e doveri economici degli Stati[5] e dalla risonanza di alcune controversie internazionali proprio in tema di investimenti nella specifica e importante materia delle concessioni petrolifere.[6]

Nel contesto di diffusa incertezza circa il regime consuetudinario della materia e di confronto diretto fra opposte concezioni politico-ideologiche alla base delle ricostruzioni scientifiche e delle soluzioni di singole controversie, si è rivelato di grande utilità il ricorso a strumenti bilaterali fra Stati. Questi, al fine di incoraggiare e proteggere gli investimenti, definivano regole pattizie specifiche tendenzialmente in grado di ridurre i margini di incertezza e di fornire il quadro di base per una futura proficua collaborazione. In questa maniera, evidentemente, veniva fornita una disciplina speciale che si poneva come alternativa rispetto a una disciplina generale discussa e dai contorni in ogni caso imprecisi.

In seguito, il numero elevatissimo di questi accordi ha posto il problema del loro determinante contributo alla formazione di regole consuetudinarie generali corrispondenti a quelle generalmente contenute nei BIT. La questione continua a porsi anche oggi. Peraltro, alcune recenti evoluzioni dei modelli di BIT adottate da paesi particolarmente attivi nel settore della promozione e protezione degli investimenti rimettono in discussione questa problematica generale.

Campi di applicazione

Le materie che gli accordi bilaterali in tema di investimenti disciplinano possono in linea generale essere ripartite in vari settori. Si tratta, in particolare: delle definizioni di investimento e di investitori protetti; dell'ammissione degli investimenti e del loro trattamento, con particolare riguardo al trasferimento degli utili e ai casi di espropriazioni e nazionalizzazioni; della soluzione delle controversie fra gli Stati contraenti e, soprattutto, delle controversie fra privati investitori stranieri e Stati.

Queste tematiche verranno qui di seguito descritte nelle loro linee essenziali.

Investimento

Molto ampia è la definizione di investimento oggi generalmente adottata dai BIT. Essa include sia i beni che i diritti e gli interessi degli stranieri. È, comunque, dichiaratamente non esaustiva indicando in modo esemplificativo solo alcune categorie tipiche che non escludono, dunque, anche altri tipi e forme di investimento non specificatamente menzionati.

A titolo di esempio può essere riprodotta l'indicazione di cinque principali forme di investimento contenute nel modello di BIT della Gran Bretagna della metà degli anni Novanta (Dolzer e Stevens, 1995): «Investment means every kind of asset, including: (i) movable and immovable property and any other related property rights such as mortgages; (ii) shares in, stock, bonds and debentures of, and any other form of participation in a company of

[3] Per il corrispondente rapido aumento delle controversie fra investitori e Stati alla stregua dei meccanismi previsti dai BIT, si veda UNCTAD, 2005, che menziona 219 casi fino a Novembre 2005; nonché Alexandrov, 2005.

[4] A partire dall'iniziale e celebre Risoluzione 14 dicembre 1962, n. 1803-VII dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite. Si veda in proposito Frigo, 1982.

[5] Risoluzione 12 dicembre 1974, n. 3281-XXIX dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite, sulla quale si vedano, anche per gli ulteriori riferimenti: Picone, 1982; Di Blase, 1996. È opinione generalmente accolta che la Carta, in materia di investimenti stranieri, non facendo riferimento in caso di espropriazioni e nazionalizzazioni a standard internazionali di protezione, ma rinviando al diritto interno e ai tribunali degli Stati ospiti, neghi dalla base che il diritto internazionale possa fornire criteri di valutazione dei comportamenti degli Stati ospitanti gli investimenti. Così, per tutti, e più recentemente: Paulsson, 2000. È da notare, peraltro, che ai sensi del suo Capitolo I, la Carta nel suo complesso era ed è improntata al rispetto di alcuni principii fondamentali, fra i quali, alla lettera *j*) dell'elenco, è indicato il «Fulfilment in good faith of international obligations». In questa maniera il rispetto del diritto internazionale appare pur sempre dovuto, anche nella materia delle espropriazioni e degli indennizzi (Castaneda, 1974).

[6] Sono in particolare da ricordare i tre celeberrimi arbitrati libici degli anni Settanta nei casi *British Petroleum*, *Liamco* e *Texaco-Calasiatic*, nonché, più in generale, la giurisprudenza arbitrale concernente gli *State Contracts* analizzata, fra gli altri, in Stern, 1980; Giardina, 1983; Bernardini, 2001b.

business enterprise; (iii) claims to money, and claims to performance under a contract having financial value; (iv) intellectual property rights, technical processes, know-how and any other benefit or advantage attached to a business; (v) rights conferred by law or under contract to undertake any commercial activity, including search for, or cultivation, extraction or exploitation of natural resources».

Nella pratica più recente e attuale, le definizioni sono più dettagliate. Sono, in effetti, espressamente indicati i diritti di proprietà su beni mobili e immobili, altri diritti come ipoteche, usufrutti, pegni e privilegi; nonché i diritti di natura economica conferiti per legge o per contratto, quali quelli derivanti da licenze e concessioni, attinenti alla prospezione, coltivazione ed estrazione delle risorse naturali, inclusi gli idrocarburi. Sono poi menzionate esplicitamente quali investimenti le azioni in società che operano nello Stato ospite, di modo che vengono superati i dubbi circa la protezione spettante agli azionisti distinti dalle società delle quali sono soci. Di rilievo anche l'esplicita menzione dei diritti di proprietà industriale e intellettuale, know how, segreti industriali e commerciali. Si osserva al riguardo che questo tipo di diritti risulta ben descritto e protetto negli accordi stipulati dagli Stati Uniti d'America. Sono anche generalmente considerati investimenti i redditi prodotti dagli investimenti stessi, purché reinvestiti. Talvolta, in particolare nei BIT degli Stati Uniti, risultano protette anche le attività semplicemente connesse con gli investimenti veri e propri.

Dato comunque il carattere non esaustivo delle definizioni adottate, può in concreto porsi il problema se una determinata attività possa essere considerata investimento e quindi protetta da un BIT. A questo riguardo sono state proposte varie soluzioni talvolta in contrasto. Il solo punto di consenso sembra essere quello che le compravendite, e probabilmente ogni altra operazione puramente commerciale, sono escluse dalla nozione di investimento.[7] Evidentemente è questo un problema di interpretazione del BIT da applicare. Vanno dunque rispettati i criteri ermeneutici riferibili a tutti gli accordi internazionali consacrati nella Convenzione di Vienna del 1969 sul diritto dei trattati. Ne consegue che determinante risulterà l'oggetto e lo scopo del trattato, quale risultante dal testo nel suo complesso, comprendente anche il preambolo, e dal contesto nel quale il BIT è stato stipulato.

Fra gli elementi interpretativi che possono trarsi dai preamboli dei BIT alcuni appaiono particolarmente importanti ai fini di contribuire alla completa definizione di investimento adottata nel testo degli accordi. In primo luogo, con il BIT le parti intendono promuovere gli apporti di risorse a opera di individui o società di una parte nel territorio dell'altra. In secondo luogo, si constata che il flusso di capitali privati che con il BIT viene promosso contribuisce allo sviluppo economico della parte che riceve l'investimento. In ogni caso, comunque, la nozione di investimento va determinata in ogni singola fattispecie concreta applicando puntualmente i testi degli accordi di riferimento, tenendo conto del loro oggetto e finalità e del contesto nel quale sono stati stipulati, rispetto ai quali l'analisi dei preamboli svolge un ruolo importante. È qui il caso di ricordare che tutti i BIT hanno una loro definizione di investimento e che le definizioni adottate hanno avuto una sicura evoluzione nel tempo, progressivamente accrescendone l'ampiezza e la precisione.

Il problema di definizione non si pone per questi accordi con la stessa importanza e gravità con le quali esso si pone nell'ambito della Convenzione di Washington del 1965 per la soluzione delle controversie in materia di investimenti fra Stati e privati stranieri (Convenzione ICSID, International Centre for Settlement of Investment Disputes), che non contiene al suo art. 25 un'esplicita definizione di investimento. Inoltre, dal Preambolo della Convenzione di Washington e dalla prassi arbitrale dei tribunali ICSID vengono ormai generalmente dedotti dei criteri generali di riferimento che debbono essere in ogni caso verificati e rispettati.

I criteri generalmente individuati sono: *a*) una certa durata nel tempo dell'operazione, per cui le operazioni istantanee, quali una compravendita o altre operazioni di breve durata vengono normalmente escluse; *b*) una aspettativa di profitto e di remunerazione dell'investimento da parte dell'operatore; *c*) l'assunzione di un certo rischio da parte dell'investitore, che non sussiste nel caso in cui lo Stato ospite si assuma esso stesso il rischio dell'investimento. Tale rischio dovrebbe, inoltre, essere distinto dal mero rischio di inadempimento contrattuale dell'altra parte dell'operazione; *d*) un certo valore delle risorse apportate dall'investitore; *e*) il contributo dell'operazione allo sviluppo economico dello Stato ospite, come indica il Preambolo della Convenzione di Washington.[8]

Di conseguenza operazioni puramente commerciali o di breve durata dovrebbero di regola essere escluse dalla nozione ICSID di investimento. È da notare, peraltro, che in un caso che ha avuto una certa risonanza, il caso *Fedax* c. *Venezuela* (caso ICSID ARB/96/3), un

---

[7] Si vedano peraltro le osservazioni svolte più avanti nel testo dove si sottolinea come elemento essenziale della nozione di investimento sia quello del contributo allo sviluppo economico dello Stato ospite e come tale contributo vada valutato essenzialmente nell'ottica di questo Stato. Uno Stato potrebbe in effetti ritenere che anche un'operazione di tipo commerciale, per esempio di importante rilievo, costituisca un vero e proprio contributo al proprio sviluppo economico.

[8] Questa ricostruzione generale è oggi autorevolmente confermata da Schreuer, 2001; Reed *et al.*, 2004; Rubins, 2004. Per quanto riguarda il contributo allo sviluppo economico dello Stato ospite, questa necessità era già stata chiaramente indicata da Broches, 1982.

Tribunale ICSID, pur partendo da una piena condivisione dei criteri generali e di fondo che sono stati sopra enumerati, ha qualificato come relativa a un investimento una domanda di pagamento di effetti cambiari emessi dal Venezuela in relazione a un contratto di prestito concluso fra le parti, operazione tipicamente commerciale. Il risultato è stato raggiunto sottolineando l'interesse pubblico fondamentale del Venezuela all'emissione di effetti cambiari, nell'ambito della propria legislazione sul credito pubblico, e la stretta relazione fra l'operazione in questione e lo sviluppo economico del paese.[9]

Nessun dubbio può al contrario prospettarsi circa la qualificazione come investimento dell'attività petrolifera quale regolata dal relativo contratto con lo Stato e con l'entità statale competente, sia in termini di durata che di attesa di remunerazione, con correlato elemento di rischio, nonché di contributo allo sviluppo economico dello Stato ospite.[10]

Va a questo riguardo notato che la necessità di una definizione del termine investimento non si rivelava indispensabile nella fase iniziale di applicazione della Convenzione di Washington, quando la giurisdizione ICSID si fondava esclusivamente su una clausola compromissoria, o un compromesso,[11] direttamente e individualmente stipulata nel contratto di investimento fra investitore e Stato.[12] Questa definizione viene ad assumere grande importanza quando l'arbitrato ICSID può trovare fondamento – ciò che accade nella totalità dei casi più recenti – nel modo seguente: da parte dello Stato, con l'adozione di una legge interna[13] o la stipulazione di un BIT[14], mentre da parte dell'investitore, direttamente mediante la proposizione della domanda di arbitrato. Si è parlato al riguardo di *arbitration without privity* per sottolineare questa caratteristica instaurazione dell'arbitrato senza la contemporanea sottoscrizione fra le parti di una clausola arbitrale o di un compromesso.[15]

Conseguentemente, la questione che si pone con sempre maggior frequenza nella pratica attuale è quella legata a una eventuale, ma frequente, maggiore ampiezza della definizione di investimento contenuta nei BIT rispetto a quella risultante dai criteri generali propri della Convenzione di Washington. Poiché i BIT fanno costantemente rinvio all'ICSID quale meccanismo per la risoluzione delle controversie fra Stati e investitori stranieri, occorre verificare se la giurisdizione dell'ICSID esiste in tutti quei casi in cui la nozione di investimento adottata dal BIT che si tratta di applicare non corrisponde, in quanto in ipotesi più ampia, a quella propria della Convenzione di Washington. In un caso del genere sembra doversi concludere per la inefficacia della clausola del BIT che richiama il meccanismo ICSID, quando questo meccanismo non potrebbe di per sé funzionare per mancanza di presupposti (Broches, 1982; Schreuer, 2001).

Investitori protetti

Quanto alle caratteristiche essenziali degli investitori protetti, tutti i BIT definiscono tali gli individui cittadini e le società nazionali degli Stati contraenti.

Per gli individui, la cittadinanza viene comunemente determinata e accertata in conformità alla legge dello Stato che la attribuisce. Problemi sorgono soltanto in alcuni casi particolari, quando l'investitore ha una doppia

---

[9] Per delle condivisibili notazioni critiche sull'eccessivo dilatarsi, in questo modo, della nozione di investimento, si veda Horchani, 2004.

[10] A conferma, può richiamarsi la circostanza che l'ICSID ha provveduto, per limitarsi alla fase più recente, a registrare domande di arbitrato presentate da due società petrolifere, la Wintershall, in *Wintershall* c. *Argentina* (caso ICSID ARB/04/14) e la Mobil, in *Mobil* c. *Argentina* (caso ICSID ARB/04/16), nei confronti dell'Argentina e relative a contratti nel settore petrolifero, entrambe basate sui BIT tra quest'ultima e gli Stati di nazionalità di tali società.

[11] Sulle tecniche tradizionali di stipulazione delle convenzioni arbitrali e le loro evoluzioni recenti, si veda Bernardini, 2000.

[12] I padri fondatori e primi commentatori della Convenzione di Washington, nel contesto tradizionale sopra descritto, avevano ritenuto di limitato interesse la questione della definizione di investimento (Delaume) oppure l'avevano considerata sostanzialmente collegata o integrata con quella della giurisdizione del Centro (Broches). Gli altri commentatori avevano sempre sottolineato l'ampia discrezionalità lasciata alle parti al riguardo (per tutti, Tupman). Si vedano: Broches, 1966; Delaume, 1966; Tupman, 1986.

[13] Sono solitamente ricordati due casi. Il primo è quello cosiddetto delle Piramidi, nella controversia *Southern Pacific Properties* (*SPP*) c. *Egitto* (caso ICSID ARB/84/3), decisa sulla giurisdizione nel 1985, in cui il consenso dello Stato egiziano all'arbitrato ICSID, e quindi la giurisdizione del Centro e la competenza del Tribunale, furono fondate sull'art. 8, della l. n. 47/1974, legge egiziana sugli investimenti. Il secondo caso è quello della controversia *Tradex Hellas* c. *Albania* (caso ICSID ARB/94/2), decisa sulla giurisdizione nel 1996, in cui il consenso dell'Albania all'arbitrato ICSID fu individuato nell'art. 8, co. 2, della l. n. 7764/1993 sugli investimenti. Su quest'ultima decisione, si veda Mignolli, 2000.

[14] Per quanto riguarda gli accordi bilaterali, il primo caso in cui la clausola di un BIT che prevede il ricorso all'ICSID fu ritenuta capace di fondare la giurisdizione del Centro a seguito di ricorso unilaterale di un investitore è la decisione del 1990 nella controversia *Asian Agricultural Products Ltd.* (*AAPL*) c. *Sri Lanka* (caso ICSID ARB/87/3). Sulle clausole dei BIT sopra ricordate quale fondamento della competenza dei tribunali ICSID, si vedano, per tutti: Gaillard, 2003; Sacerdoti, 2004.

[15] L'espressione è di Paulsson, 1995. Si vedano inoltre le notazioni critiche al riguardo di Prujiner, 2005 e di Alexandrov, 2005. Può ricordarsi a questo proposito un interessante caso nel quale la Corte d'Appello di Parigi e poi la Cassazione francese hanno annullato una sentenza arbitrale per inesistenza della convenzione arbitrale che di fatto non era stata stipulata dalle parti, ma che si pretendeva comunque conclusa in quanto l'arbitrato CCI era direttamente previsto come mezzo di risoluzione delle controversie in un trattato bilaterale fra Romania e Libano. Sulla sentenza della Cassazione francese del 19 marzo 2002, si veda Liberti, 2004.

o plurima cittadinanza. Nel caso in cui l'investitore abbia la cittadinanza di uno Stato terzo, oltre a quella di uno Stato contraente, in base al principio della cittadinanza effettiva, consacrato dalla Corte Internazionale di Giustizia nella sentenza del 1955 nel caso Nottebohm,[16] prevale quella cui corrisponde il legame più stretto dell'individuo con lo Stato che la attribuisce. Nell'ipotesi in cui l'investitore abbia la cittadinanza di entrambi gli Stati contraenti del BIT, la soluzione tradizionalmente accolta in tema di protezione diplomatica dei cittadini è che l'investitore in questione non sia considerato straniero da parte dello Stato ospite (Geck, 1987; Mauro, 2003). Deve essere tuttavia menzionato un orientamento più recente, che emerge dalla giurisprudenza del Tribunale Iran-Stati Uniti a partire dalla metà degli anni Ottanta, secondo cui anche in questo caso troverebbe applicazione il criterio della cittadinanza effettiva.[17]

Tornando alla materia specifica degli investimenti, va infine notato come la Convenzione di Washington del 1965, istitutiva dell'ICSID, all'art. 25, par. 2, a), segua l'orientamento tradizionale dei BIT ed escluda dalla competenza del Centro il caso in cui l'investitore, doppio nazionale, abbia anche la nazionalità dello Stato ospite, contro il quale agisce in arbitrato. Al contrario il recente Modello di BIT statunitense (2004) adotta ormai il criterio della cittadinanza dominante ed effettiva degli individui anche quando sono in concorrenza la cittadinanza USA e quella dell'altro Stato contraente del BIT.[18]

Per quanto riguarda le società e le persone giuridiche in generale, il punto di partenza di ogni ricostruzione in materia ai sensi del diritto internazionale consuetudinario è costituito dalla sentenza della Corte Internazionale di Giustizia nel caso *Barcelona Traction*,[19] secondo la quale la protezione diplomatica delle società spetta allo Stato dove queste si sono costituite e hanno la loro sede statutaria, e non allo Stato nazionale della maggioranza degli azionisti, purché tuttavia il legame con lo Stato di costituzione sia reale e non fittizio.

L'art. 25, par. 2, b), della Convenzione di Washington prevede che la competenza del Centro si estenda alle persone giuridiche che hanno la nazionalità dello Stato ospite dell'investimento, ma che «because of foreign control» le parti hanno convenuto dover essere trattata come nazionale di un altro Stato contraente ai fini della Convenzione. Questa disposizione, che ha alimentato un'importante produzione giurisprudenziale dei tribunali arbitrali ICSID e numerosi commenti in dottrina,[20] va necessariamente applicata in caso di arbitrato retto dalla Convenzione di Washington. Questo implica che, quando l'arbitrato ha alla base il consenso dello Stato espresso in un BIT che eventualmente adotti definizioni diverse o più vaste di quelle proprie della Convenzione di Washington, l'arbitrato ICSID dovrà pur sempre rispettare i suoi propri criteri di giurisdizione *ratione materiae* e *ratione personarum* quali delineati dalla Convenzione di Washington. Diversa potrà essere la soluzione nei casi in cui un BIT preveda anche altre forme, giudiziarie o arbitrali, di risoluzione delle controversie fra investitore e Stato ospite. In questi casi i criteri di competenza stabiliti dai BIT dovranno confrontarsi con i criteri propri dei meccanismi prescelti. Tali meccanismi, in generale, non porranno limiti ai criteri di competenza materiale e personale adottati nei BIT. È questo il caso, per esempio, dell'arbitrato UNCITRAL (United Nations Commission on International Trade Law) o di quello della Camera di Commercio Internazionale che sono anch'essi frequentemente indicati negli accordi bilaterali sugli investimenti.[21]

Ammissione degli investimenti e loro trattamento

Altro tema di grande interesse è quello relativo all'ammissione degli investimenti. L'approccio tradizionale dei BIT è stato quello di lasciare agli Stati ampia libertà in applicazione delle loro normative interne in materia di ingresso degli investimenti e, in particolare, delle normative sulle concessioni per lo sfruttamento di risorse naturali, quali quelle petrolifere e degli idrocarburi in

---

[16] *Liechtenstein* c. *Guatemala*, International Court of Justice, 1955. Per la descrizione della decisione della Corte e i riferimenti bibliografici si vedano Rezek, 1987; Acconci, 2002.

[17] Si tratta della decisione del *Full Tribunal* in *Perù* c. *Giappone*, caso A/18 del 1984, in Adlam, 1985. Sulla giurisprudenza del Tribunale Iran-US al riguardo, si veda Mauro, 1999.

[18] Nelle definizioni contenute all'art. 1 del Modello USA, sotto l'indicazione di «investor of a Party» si specifica che «a natural person who is a dual national shall be deemed to be exclusively a national of the State of his or her dominant and effective nationality».

[19] *Belgio* c. *Spagna*, International Court of Justice, 1970. La letteratura sul tema è estremamente vasta. Con riferimento a prassi e letteratura successive, si veda Gianelli, 1986; Condorelli, 2003.

[20] Sui numerosi casi ICSID, si vedano Bernardini, 1981 e Mignolli, 1996, fino a quelli più recenti, quale l'importante e stimolante caso *Tokios Tokelès* c. *Ucraina* (caso ICSID ARB/02/18), decisione sulla giurisdizione del 29 aprile 2004 annotata da Carlevaris, 2004 e Savarese, 2005, anche per i riferimenti alla dottrina sulla questione. Quanto alla protezione dell'investimento di un azionista di minoranza in una società locale si veda la sentenza ICSID del 2003 nel caso *CMS Gas Transmission Company* c. *Argentina* (caso ICSID ARB/01/8), con nota Zaccaria, 2004, nonché Alexandrov, 2005. In generale, si veda Orrego Vicuña, 2005. Quanto, infine, al requisito della nazionalità ininterrotta di uno Stato contraente da parte della società che agisce in arbitrato, va menzionata la sentenza ICSID del 2003 nel caso *Loewen* c. *USA* (caso ICSID ARB/98/3), sulla quale si veda Acconci, 2004.

[21] Per i riferimenti di base all'arbitrato ICSID, a quello UNCITRAL e a quello CCI, si veda, per tutti, Bernardini, 2000.

generale. Le nuove generazioni di accordi bilaterali, specialmente quelli degli Stati Uniti e quelli ispirati al modello statunitense, tendono invece a includere anche la tematica dell'ammissione fra quelle disciplinate dagli accordi (Mauro, 2003).

La tecnica comunemente impiegata in proposito non è quella della formulazione di una disciplina materiale dettagliata, ma dell'uso di clausole generali di rinvio, quali la clausola della nazione più favorita o quella del trattamento nazionale. Per effetto della prima, l'ammissione degli investimenti provenienti dallo Stato con il quale il BIT è stipulato avviene con il regime più favorevole applicato dallo Stato ospite nei confronti degli investimenti provenienti da qualsiasi altro Stato con il quale abbia concluso un accordo in materia. Per effetto della seconda clausola, nessuna differenza viene fatta quanto all'ammissione e all'autorizzazione fra investimenti nazionali e investimenti provenienti dall'altro Stato contraente del BIT.

Trasferimento degli utili. Non è questa la sede per una analisi dettagliata delle disposizioni proprie della generalità degli accordi bilaterali, sia pure quelle più significative. Va solo menzionata l'importanza delle disposizioni sul trattamento degli investimenti, innanzitutto il trattamento stabilito in via generale e indiretta attraverso le ricordate clausole della nazione più favorita o di trattamento nazionale. Tradizionalmente la dottrina intendeva le norme dei trattati bilaterali relative al trattamento degli investimenti come indicazione di uno *standard minimo internazionale* da rispettare in ogni caso dallo Stato ospite. I tentativi della metà degli anni Settanta sopra ricordati, tendenti ad affermare nuovi principii più favorevoli agli interessi degli Stati ospiti, hanno comunque determinato un'evoluzione delle formule generali utilizzate nei bilaterali quanto al trattamento degli investimenti stranieri. Nella prassi convenzionale più recente, si è giunti quindi a formule più generali ed elastiche, quali quella del *fair and equitable treatment* o quella della *full protection and security* degli investimenti esteri, che, pur essendo meno rigide e schematiche di quella dell'*international minimum standard*, garantiscono peraltro una protezione considerata oggi adeguata dai paesi d'origine degli investimenti (Schreuer, 2005). Infine, il trattamento previsto dai BIT prevede generalmente obblighi dello Stato ospite quanto al trasferimento all'estero degli utili eventualmente prodotti e al rientro del capitale investito (Mauro, 2003).

Espropriazioni e nazionalizzazioni. Particolare menzione meritano da ultimo le disposizioni dei bilaterali in tema di espropriazioni e nazionalizzazioni. Non è qui il caso di ricordare considerazioni della letteratura sulle regole del diritto internazionale consuetudinario in materia, il loro iniziale contenuto, la loro incerta e parziale evoluzione e il loro stato attuale.[22]

Una delle principali ragion d'essere dei BIT è stata quella di ovviare alle difficoltà causate dall'incertezza circa il contenuto delle norme consuetudinarie. Dato il ruolo determinante in tema di BIT esercitato dagli Stati esportatori di capitali, è stata prevista la necessità che ogni espropriazione di beni e investimenti stranieri sia effettuata solo per interesse pubblico, in maniera non discriminatoria e con pagamento di un indennizzo che deve essere adeguato, pronto ed effettivo.[23]

Soluzione delle controversie

Nella più recente prassi degli accordi bilaterali, specialmente i modelli di ultima generazione adottati da importanti paesi esportatori di capitali, in primo luogo gli Stati Uniti[24] e il Canada[25], sono state introdotte modifiche alle tradizionali regole contenute nei BIT, soprattutto al fine di salvaguardare il diritto degli Stati a interventi, eventualmente anche lesivi di interessi degli investitori stranieri, ma volti a proteggere interessi generali in tema di protezione dell'ambiente, dei diritti dei lavoratori, di tutela della concorrenza.[26] Tutto questo

[22] Le informazioni sulla prassi e la bibliografia relativa sono estremamente vaste. Sulla distinzione fra espropriazioni e nazionalizzazioni, si vedano, in generale, Carreau e Juillard, 1998, e Giardina, 1996, con riferimento specifico alle *Guidelines on the Treatment of Foreign Direct Investment*, adottate il 21 settembre 1992 dal Comitato per lo Sviluppo, organismo congiunto della Banca Mondiale e del Fondo Monetario Internazionale. Sulla evoluzione delle norme internazionali consuetudinarie al riguardo, si vedano, anche per i riferimenti: Francioni, 1975; Tesauro, 1976; Dolzer, 1986; Padelletti, 1995; Giardina, 2001.

[23] La ripetizione sistematica di disposizioni di questo genere contenute nei BIT ha fatto comunemente ritenere che ormai un diritto consuetudinario si sia formato in tal senso. Così si pronuncia, in maniera decisa, Schwebel, 2004.

[24] L'ultimo Modello statunitense di trattato bilaterale sugli investimenti è stato adottato nel novembre del 2004, Se ne veda il testo nel sito http://www.state.gov/e/eb/rls/othr//38602.htm del Dipartimento di Stato USA. Per un commento, si veda Kantor, 2004. Questo Modello contiene un art. 12 dal titolo *Investment and Environment* e un art. 13 dal titolo *Investment and Labor*. Tipica è la disposizione dell'art. 12, par. 2, secondo cui «Nothing in this Treaty shall be construed to prevent a Party from adopting, maintaining, or enforcing any measure otherwise consistent with this Treaty that it considers appropriate to ensure that investment activity in its territory is undertaken in a manner sensitive to environmental concerns». In caso di controversia circa la applicazione delle disposizioni degli artt. 12-13, tuttavia, l'unico rimedio offerto dal Modello di BIT è quello interstatale della consultazione fra le Parti Contraenti. Non sembra dunque che gli investitori possano invocare la violazione di queste disposizioni direttamente in arbitrato contro lo Stato ospite dell'investimento.

[25] Sul Modello canadese di Foreign Investment Protection and Promotion Agreement (FIPA) del 2003, si veda McIlroy, 2004.

[26] Si vedano i riferimenti e gli approfondimenti di Kunoy, 2005 e di Clough, 2005.

sembra rimettere in discussione regole sostanziali tese a garantire assoluta protezione degli investitori stranieri, comunemente ritenute consuetudinarie e generalmente accettate.[27]

Anche dal punto di vista del procedimento arbitrale, alcune novità introdotte nell'attuale Modello USA sono piuttosto dirompenti rispetto a istituti e procedure comunemente adottate. La prima novità attiene alla regola della cosiddetta *fork in the road* che era adottata nel precedente Modello del 1994 (art. IX, par. 3, a)) e secondo la quale l'investitore non poteva far ricorso all'arbitrato fondato sul BIT quando aveva già in precedenza sottoposto la controversia a un diverso meccanismo di soluzione previsto contrattualmente. L'art. 26, par. 2, dell'attuale Modello prevede invece che l'arbitrato previsto dal BIT possa essere in ogni caso iniziato a condizione che l'investitore rinunci al diritto di avviare o di continuare ogni diversa procedura civile, amministrativa o arbitrale.

Un'altra importante novità procedurale è costituita dal diritto attribuito allo Stato nazionale dell'investitore di presentare memorie scritte e di intervenire oralmente nel procedimento arbitrale fra investitore e Stato ospite sulle questioni di interpretazione del BIT (art. 28, par. 2, del Modello). Essendo verosimile che in molte delle controversie investitore-Stato sorgano questioni di interpretazione del BIT di riferimento, l'intervento dello Stato nazionale dell'investitore sarà certamente molto frequente. Verrà così perduto quel vantaggio molto sottolineato dell'arbitrato diretto individuo-Stato costituito dalla cosiddetta *depoliticizzazione della controversia*, rispetto all'istituto interstatale tradizionale della protezione diplomatica.

Infine, al tribunale arbitrale previsto dal BIT (art. 28, par. 3, del Modello) è attribuito il potere di accettare e prendere in considerazione memorie scritte e orali presentate da persone o enti agenti in qualità di *amici curiae*. Anche a questo riguardo è superfluo sottolineare come tutto ciò sia innovativo rispetto alle caratteristiche proprie dell'arbitrato internazionale che si svolge tradizionalmente alla sola presenza delle parti che hanno stipulato la convenzione arbitrale e che non ammette interventi di terzi senza l'accordo delle parti in arbitrato.

Le novità procedurali dei nuovi tipi di BIT, sommate a quelle sostanziali già sopra evidenziate, appaiono annunciare una sorta di nuova era nella pratica internazionale degli accordi bilaterali sulla promozione e protezione degli investimenti, i cui elementi caratterizzanti possono dedursi dai nuovi modelli di BIT che vengono negoziati e stipulati, ma la cui portata concreta non potrà che essere verificata in futuro alla stregua delle soluzioni che verranno date alle controversie fra investitori e Stati relative all'applicazione e interpretazione di questi nuovi tipi di accordi.

10.5.3 L'accordo nordamericano di libero scambio (NAFTA)

Inquadramento

A fianco degli accordi bilaterali sulla promozione e la protezione degli investimenti, si è sviluppata tutta una rete di accordi bilaterali o multilaterali che disciplinano uno spettro più ampio di attività e che, includendo anche la materia degli investimenti, mirano alla realizzazione di vere e proprie aree di libero scambio fra gli Stati partecipanti. Questi accordi vanno necessariamente confrontati e armonizzati con le regole generali dell'Organizzazione Mondiale del Commercio (OMC) e, in particolare, con quelle dell'accordo generale sulle tariffe e il commercio (GATT, General Agreement on Tariffs and Trade) nella sua versione originaria del 1947 e in quella attuale del 1994. Le regole GATT, all'art. XXIV, stabiliscono che accordi regionali, quali le unioni doganali e le zone di libero scambio, possono legittimamente derogare, purché certe condizioni siano rispettate, all'obbligo del trattamento della nazione più favorita che vige nei confronti di tutte le Parti Contraenti dell'accordo generale (Fabbricotti, 2001; Picone e Ligustro, 2002). Va al riguardo sottolineato come la pratica applicazione del GATT dimostri un certo atteggiamento tollerante nei confronti di questi accordi di liberalizzazione dei commerci e che, seppure delle riserve possano essere avanzate per qualche accordo bilaterale di libero scambio,[28] l'accordo nordamericano di libero scambio (NAFTA, North American Free Trade Agreement) è fondamentalmente in armonia con il sistema GATT-OMC.[29]

Il NAFTA è stato stipulato il 17 dicembre 1992 fra Stati Uniti, Canada e Messico ed è entrato in vigore il 1° gennaio 1994 (art. 2203). È accompagnato da due accordi complementari in materia di protezione dell'ambiente e di tutela dei lavoratori, anch'essi entrati in vigore il 1° gennaio 1994, e motivati da comprensibili esigenze di protezione in una fase di previsto aumento delle attività economiche soprattutto in Messico, ma anche dal desiderio di evitare pericoli di *dumping* ai danni di Stati Uniti e Canada causati dai costi messicani inferiori a causa della minore tutela dell'ambiente e dei lavoratori in quel paese (Beviglia Zampetti, 1996).

---

[27] Alcuni autori mettono in evidenza i nuovi sviluppi, affermando che essi appaiono rimettere in discussione regole generalmente ritenute come acquisite. Si vedano, per esempio, Kantor, 2004; Rubins, 2005; Schwebel, 2005. Su questo caso, si vedano anche Marrella, 2003; Fortier e Drymer, 2004.

[28] Vanno per esempio menzionati gli accordi di libero scambio stipulati dagli Stati Uniti con Singapore il 6 maggio 2003 e il 6 giugno dello stesso anno con il Cile. Si vedano in proposito le osservazioni di Mauro, 2006.

[29] Per una generale descrizione della struttura e dei contenuti del NAFTA, comparati a quelli del GATT, si vedano soprattutto: Abbott, 1995; Marceau, 1997; De Mestral, 1998.

Caratteristiche

Abolizione dei dazi e delle altre restrizioni agli scambi

La prima caratteristica di un'area di libero scambio è l'abolizione dei dazi e delle altre restrizioni agli scambi all'interno dell'area. Questa deve avvenire, secondo l'art. XXIV del GATT, per la generalità dei prodotti e in un tempo ragionevole. Quanto alla generalità dei prodotti, il requisito appare rispettato sia pure con l'adozione di regimi particolari in tema di prodotti agricoli, tessili, autoveicoli e prodotti energetici. Quanto al periodo occorrente per la completa realizzazione della zona di libero scambio, la regola tende a evitare che una durata eccessiva del periodo transitorio trasformi la progettata zona di libero scambio (permessa) in un accordo preferenziale (vietato). Nel NAFTA, il periodo transitorio per i dazi prevede che il 60% degli stessi sia abolito entro cinque anni dall'entrata in vigore dell'accordo. Per i prodotti agricoli la completa cancellazione di tariffe e contingenti si realizza entro quindici anni. Per la generalità dei prodotti, infine, i tradizionali contingenti, trasformati dapprima in contingenti tariffari di livello estremamente ridotto, sono anch'essi aboliti entro un termine massimo di quindici anni. Va infine osservato come durante il periodo transitorio gli Stati possano pur sempre introdurre misure di salvaguardia quando le importazioni di una merce, che ha goduto delle riduzioni tariffarie previste dall'accordo, siano aumentate al punto da provocare danni alla corrispondente industria dello Stato importatore.

Come per tutte le zone di libero scambio, anche nel NAFTA la libera circolazione è riservata alle merci originarie degli Stati contraenti. In caso contrario, data l'assenza di una tariffa esterna comune propria della zona, si verificherebbero delle distorsioni di traffico da e per quei paesi membri che hanno tariffe e regolamentazioni commerciali più favorevoli verso l'esterno. Il conseguente problema della definizione dell'origine delle merci, proprio di ogni zona di libero scambio, è risolto in sede NAFTA con la regola di base per cui una merce è considerata originaria del paese in cui ha subito l'ultima trasformazione capace di fargli cambiare voce doganale. Questo indipendentemente dall'importanza, qualità e quantità della trasformazione che ha causato il cambiamento della qualifica doganale prima posseduta. Regole speciali, più restrittive, si applicano ad alcuni prodotti, quali i tessili, gli autoveicoli e gli elaboratori elettronici.

Investimenti, servizi e materie collegate

Il NAFTA, nella Parte Quinta, disciplina e liberalizza investimenti, servizi e materie collegate. Quanto ai servizi, i principii adottati sono quelli del trattamento della nazione più favorita e del trattamento nazionale. Inoltre, la residenza o lo stabilimento in un paese non sono più ritenuti requisiti indispensabili per esercitarvi i propri servizi. È poi introdotto il principio generale della libertà di stabilimento che gli Stati Uniti nel corso delle negoziazioni avevano considerato di importanza fondamentale (De Mestral, 1998). Le misure nazionali, a livello federale, statale e provinciale, in contrasto con le regole liberalizzatrici del NAFTA che gli Stati intendono mantenere, sono iscritte in apposite liste annesse all'accordo. Ogni altra misura si intende abolita. La generalità dei servizi viene dunque liberalizzata, in particolare i servizi finanziari, sulla base della disciplina speciale dettata dal Cap. XIV, quelli assicurativi e il regime degli appalti pubblici. Vengono inoltre dettate regole in tema di concorrenza, monopoli e imprese pubbliche (artt. 1501-1505).

L'art. 1139 del NAFTA, che contiene le definizioni dei termini impiegati nel Cap. XI, adotta una definizione estremamente ampia di investimento, escludendone però espressamente alcune forme. In questo modo il NAFTA offre un contributo di chiarezza che la Convenzione ICSID non fornisce e pone qualche limite alle definizioni vastissime adottate nei BIT. Sono in particolare esclusi dal concetto di investimento: i crediti di somme di denaro che derivano esclusivamente da contratti commerciali per la fornitura di beni e servizi; l'estensione di un credito riferito a una operazione commerciale, come il finanziamento di un'operazione di commercio, peraltro diversa da un prestito già di per sé considerato un investimento;[30] ogni altro credito di somme di denaro che non riguarda beni e interessi già di per sé considerati investimenti.[31]

Quanto agli obblighi di trattamento, i principii di base sono ancora quelli del trattamento della nazione più favorita e del trattamento nazionale. A questo proposito è da notare come nelle materie comprese nel trattamento è inclusa anche quella del diritto di stabilimento degli investitori stranieri e quindi la loro ammissione. Sono esclusi tuttavia alcuni settori (art. 1101, Allegato III), quali il settore petrolifero e del gas naturale per quanto riguarda il Messico,[32] il settore del trasporto aereo per quanto

---

[30] Un prestito a una impresa è considerato un investimento quando l'impresa è una collegata all'investitore, quando la scadenza originaria del prestito avviene almeno dopo tre anni e non comprende, invece, un prestito a una impresa di Stato, di qualsiasi durata esso sia.

[31] Il rinvio è qui fatto a beni e interessi qualificati espressamente come investimenti dalle lettere da *a*) ad *h*) della definizione stessa.

[32] Il diritto costituzionale messicano proibisce, infatti, la proprietà straniera di risorse naturali del paese. Mantenendo questo principio anche per l'ambito NAFTA, il Messico si è escluso dalla più gran parte degli obblighi in tema di fonti energetiche previste dall'Accordo Nordamericano: si veda De Mestral, 1998.

riguarda gli Stati Uniti e il settore delle industrie dell'editoria e degli audiovisivi per quanto riguarda il Canada.

Sono poi formulate delle regole sul trattamento degli investimenti stessi. La formula generale adottata dall'art. 1105, par. 1, merita di essere ricordata in quanto impone un «treatment in accordance with international law, including fair and equitable treatment and full protection and security». Essa risulta molto ampia e protettiva. Alcune indicazioni aggiuntive legittimano tuttavia dei comportamenti degli Stati ospiti che possono incidere negativamente sull'ampia protezione che si intende, in via generale, assicurare agli investitori stranieri. Queste limitazioni e indicazioni aggiuntive relative al trattamento degli investimenti stranieri contenute nel NAFTA sembrano essere state lo spunto delle evoluzioni contenute nei nuovi Modelli di BIT statunitense e canadese (v. sopra; Legum, 2004).

Una prima precisazione è quella contenuta nello stesso art. 1105, al par. 2, quando si afferma l'obbligo di trattamento non discriminatorio nei confronti degli investitori e degli investimenti degli altri paesi membri quanto alle misure che adotta o mantiene relativamente ai danni subiti da investimenti nel suo territorio e dovuti a conflitti armati o a guerre civili. Ancora più importante è la precisazione sulle *Environmental Measures*. L'art. 1114 stabilisce al riguardo che nulla nel Cap. XI relativo agli investimenti potrà impedire a uno Stato membro di adottare, mantenere o dare esecuzione a misure che esso considera idonee ad assicurare che le attività di investimento nel suo territorio siano condotte in maniera rispettosa delle esigenze di tutela ambientale. Inoltre, gli Stati riconoscono che è illegittimo (*inappropriate*) incoraggiare gli investimenti stranieri permettendo deroghe, o rendendo meno onerosa l'applicazione di disposizioni esistenti a tutela della salute, della sicurezza e dell'ambiente.

Sul tema specifico delle espropriazioni, anche indirette, e delle nazionalizzazioni sono dettate regole particolari, tra le quali è compresa, oltre a quelle che prevedono la necessità dell'interesse pubblico e l'assenza di discriminazioni, anche quella di una procedura rispettosa del «*due process of law*» (art. 1110, par. 1, c). Per l'indennizzo è stabilito il criterio del giusto (*fair*) prezzo di mercato dei beni espropriati accertato al momento dell'espropriazione e senza tener conto delle diminuzioni di valore avvenute a causa del diffondersi di notizie circa la espropriazione a venire. I criteri di valutazione sono indicati con la formula seguente: «Valuation criteria shall include going concern value, asset value including declared tax value of property, and other criteria, as appropriate, to determine fair market value» (art. 1110, par. 2). L'interesse sull'ammontare dell'indennizzo sarà infine dovuto a un tasso *commercially reasonable* riferito alla moneta di pagamento e decorrente a partire dalla data dell'espropriazione stessa (art. 1110).

Soluzione delle controversie tra investitore e Stato ospite

L'ultimo tema da affrontare in materia di investimenti in ambito NAFTA è quello della soluzione delle controversie fra investitore e Stato ospite.[33] La disciplina NAFTA al riguardo permette collegamenti interessanti e costruttivi con le osservazioni in precedenza svolte circa i meccanismi previsti dai BIT e il meccanismo generale rappresentato dall'ICSID.

In primo luogo va ricordata una regola generale di decadenza: l'investitore può agire per far valere un suo diritto personale a condizione che non siano trascorsi più di tre anni da quando ha avuto conoscenza dell'illecito o del danno subito; oppure per far valere, sempre entro i medesimi limiti di tempo, i diritti di una impresa che ha subito l'illecito o il danno. Quando un investitore agisce per conto di una società e un investitore o un azionista non di controllo agisce a titolo personale con riferimento agli stessi fatti, le relative azioni dovranno essere decise da un medesimo tribunale arbitrale costituito secondo la regola generale dell'art. 1120.

Di sicuro interesse è poi la disposizione di cui all'art. 1119, in base alla quale l'investitore deve notificare la propria intenzione allo Stato contro il quale intende agire almeno 90 giorni prima di presentare la domanda di arbitrato, indicando gli elementi essenziali della propria domanda e, in particolare, i fatti, le disposizioni NAFTA che ritiene violate e l'ammontare del risarcimento richiesto. Presupposto per la presentazione della domanda di arbitrato è che l'investitore che agisce per proprio conto o per conto di una società o entità controllata direttamente o indirettamente effettui una rinuncia, e la faccia presentare dalla società o entità per cui agisce, a ricorrere ai tribunali civili o amministrativi di uno degli Stati membri o ad altri meccanismi arbitrali di risoluzione delle controversie. Il consenso all'arbitrato previsto dal NAFTA e la rinuncia a ogni altro possibile mezzo di risoluzione delle controversie debbono essere fatti per iscritto e depositati insieme alla domanda di arbitrato.

L'accordo nordamericano fornisce così un rimedio a quelle difficoltà e conflitti che frequentemente si

[33] Non è qui il caso di descrivere i meccanismi di soluzione delle controversie fra Stati che, ovviamente, sono presenti anche nel NAFTA, così come in tutti gli accordi internazionali e in particolare nei BIT. Se ne veda un'accurata descrizione in: Johnson, 1994; De Mestral, 1998. Tali meccanismi, tipicamente interstatali, non interferiscono con quelli propri delle controversie fra privati investitori e Stati ospiti; va solo tenuto presente in proposito che l'eventuale inadempimento da parte di uno Stato di una sentenza dell'arbitrato fra privati e Stato costituisce violazione dell'obbligo, contenuto nel BIT o nel NAFTA, di dare esecuzione alle sentenze arbitrali. Questo inadempimento può quindi dar luogo a un'autonoma controversia fra Stati avente a oggetto la mancata esecuzione di una sentenza arbitrale ottenuta da un privato contro uno Stato.

determinano in caso di concorso fra meccanismi di soluzione delle controversie.

Quanto al tipo di arbitrato prescelto il NAFTA, all'art. 1120, indica tre soluzioni in alternativa lasciate alla scelta dell'investitore. Esse sono: la Convenzione ICSID a condizione che sia lo Stato nazionale dell'investitore che lo Stato ospite siano parti di tale Convenzione; l'*Additional Facility* dell'ICSID per il caso che uno solo dei due Stati sopra menzionati sia parte della Convenzione ICSID; il Regolamento arbitrale dell'UNCITRAL. La prima e l'ultima alternativa sono piuttosto comuni ed in ogni caso tipiche dei BIT. Il riferimento all'*Additional Facility* dell'ICSID è dovuto al fatto che il Canada non è parte contraente della Convenzione di Washington e che, quindi, nei suoi confronti e nei confronti dei suoi nazionali il vero e proprio meccanismo ICSID non può trovare applicazione.[34]

Conclusioni

A conclusione della descrizione e delle analisi svolte è il caso di sottolineare come il NAFTA abbia dato origine, specialmente nel settore degli investimenti e della prestazione dei servizi, a interessanti e importanti controversie che hanno soprattutto messo a confronto i diritti riconosciuti in materia agli investitori e ai prestatori di servizi con il diritto degli Stati ospiti a tutelare interessi pubblici, quali l'ambiente, il lavoro e la salute pubblica.[35] Ciò dimostra come ormai le moderne controversie internazionali in materia di protezione degli investimenti in generale siano quelle, indubbiamente più complesse, che contrappongono gli interessi e i valori sopra ricordati, piuttosto che quelle relative alle tradizionali ipotesi di espropriazione e nazionalizzazione di beni stranieri.

Bibliografia citata

Abbott F. (1995) *Law and policy of regional integration. The NAFTA and Western hemispheric integration in the World Trade Organization system*, Dordrecht-Boston, Nijhoff.

Acconci P. (2002) *Il collegamento tra Stato e società in materia di investimenti stranieri*, Padova, CEDAM.

Acconci P. (2004) *The requirement of continuous corporate nationality and customary international rules on foreign investments. The Loewen case*, in: *The Italian yearbook of international law*, Leiden, Brill.

Adlam J.C. (editor) (1985) *Iran-US claims tribunal reports*, Cambridge, Cambridge University Press, 5, 262.

Alexandrov S.A. (2005) *The "baby boom" of treaty-based arbitrations and the jurisdiction of ICSID tribunals. Shareholders as investors under investment treaties*, «The Journal of World Investment & Trade», 6, 387.

Bernardini P. (1981) *Le prime esperienze arbitrali del Centro internazionale per il regolamento delle controversie relative agli investimenti*, «Rivista di Diritto Internazionale Privato e Processuale», 17, 29-40.

Bernardini P. (2000) *L'arbitrato commerciale internazionale*, Milano, Giuffrè.

Bernardini P. (2001a) *Investment protection under bilateral investment treaties and investment contracts*, «The Journal of World Investment & Trade», 2, 235-247.

Bernardini P. (2001b) *The law applied by international arbitrators to state contracts*, in: Briner R. *et al*. (hrsg. von) *Liber Amicorum Karl-Heinz Böckstiegel. Law of international business and dispute settlement in the 21st century*, Köln, Heymann, 51.

Beviglia Zampetti A. (1996) *L'accordo nord-americano di libero scambio*, in: Giardina A., Tosato G.L., *Diritto del commercio internazionale. Testi di base e note introduttive*, Milano, Giuffrè, 165.

Broches A. (1966) *The convention on the settlement of investment disputes: some observations on jurisdiction*, «Columbia Journal of Transnational Law», 5, 263-268.

Broches A. (1982) *Bilateral investment protection treaties and arbitration of investment disputes*, in: Schultsz J.C., van den Berg A.J. (editors), *The art of arbitration. Essays on international arbitration. Liber Amicorum Pieter Sanders, 12 September 1912-1982*, Deventer, Kluver, 63.

Carlevaris A. (2004) *La competenza dei tribunali arbitrali internazionali, tra violazione dei trattati sugli investimenti e violazione delle obbligazioni contrattuali*, «La Rivista dell'Arbitrato», 14, 431-455.

Carlevaris A. (2005) *Nazionalità dell'investitore e competenza dei tribunali arbitrali ICSID (Lodo arbitrale dell'International Centre for Settlement of Investment Disputes, case n. ARB0218, 29 aprile 2004)*, «Diritto del Commercio Internazionale», 19, 359-400.

Carreau D., Juillard P. (1998) *Droit international économique*, Paris, Librairie générale de droit et de jurisprudence.

Castaneda J.E. (1974) *La Charte des droits et devoirs économiques des États*, in: *Annuaire français de droit international*, 51.

Clough D. (2005) *Regulatory expropriations and competition under Nafta*, «The Journal of World Investment & Trade», 6, 553-584.

Condorelli L. (2003) *La protection diplomatique et l'évolution de son domaine d'application*, «Rivista di Diritto Internazionale», 86, 5-26.

Delaume G. (1966) *Convention on the settlement of investment disputes between States and nationals of other States*, «International Lawyer», 64, 70.

De Mestral A. (1998) *The North American Free Trade Agreement. A comparative analysis*, den Haag, Nijhoff.

Di Blase A. (1996) *La Carta dei diritti e doveri economici degli Stati,* in: Giardina A., Tosato G.L. *Diritto del commercio internazionale. Testi di base e note introduttive*, Milano, Giuffrè, 147.

---

[34] Per la descrizione dell'*Additional Facitity* e la sua comparazione con il meccanismo ICSID, si veda Toriello, 1978-79.

[35] Ciò è avvenuto sin dai primi casi, quali quello iniziato nel 1998 dalla società statunitense *Ethil Corporation* contro il Canada. La società affermava che il suo investimento in Canada era stato 'espropriato' a seguito del divieto di importazione di carburanti con l'additivo MMT introdotto in questo paese a tutela della salute umana. Si veda al riguardo De Mestral, 1998. Per i casi successivi, si veda Clough, 2005.

Dolzer R. (1986) *Indirect expropriations of alien property*, «ICSID Review», 41-65.

Dolzer R., Stevens M. (1995) *Bilateral investment treaties,* den Haag-London, Nijhoff, 26.

Fabbricotti A. (2001) *Gli accordi di integrazione economica regionale ed il GATT-OMC. L'attivazione del regolamento delle controversie*, «Diritto del Commercio Internazionale», 4, 793-810.

Fortier L.Y., Drymer S.L. (2004) *Indirect expropriation in the law of international investment: I know it when I see it, or caveat investor*, «ICSID Review», 19, 293-327.

Francioni F. (1975) *Compensation for nationalization of foreign property: the borderland between law and equity*, «International and Comparative Law Quarterely», 255-383.

Frigo M. (1982) *La sovranità permanente degli Stati sulle risorse naturali*, in: Picone P., Sacerdoti G., *Diritto internazionale dell'economia: raccolta sistematica dei principali atti normativi internazionali ed interni con testi introduttivi e note*, Milano, Franco Angeli, 245.

Gaillard E. (2003) *L'arbitrage sur le fondement des traités de protection des investissements*, «Revue de l'Arbitrage», 853-878.

Geck W.K. (1987) *Diplomatic protection*, in: *Encyclopedia of public interntional law, published under the auspicies of the Max Planck Institute for Comparative Public Law and International Law, under the direction of R. Bernhardt*, Amsterdam, North-Holland, 1981-1990, 12v.; v.X: *States, responsibility of States, international law and municipal law.*

Gianelli A. (1986) *La protezione diplomatica di società dopo la sentenza concernente la Barcelona Traction*, «Rivista di Diritto Internazionale», 762.

Giardina A. (1983) *State contracts: National versus international law*, in: *The italian yearbook of international law 1980-81*, Napoli, Editoriale Scientifica, 147.

Giardina A. (1996) *Le "Guidelines" della Banca Mondiale sugli investimenti stranieri*, in: Giardina A., Tosato G.L., *Diritto del commercio internazionale. Testi di base e note introduttive*, Milano, Giuffrè, 459.

Giardina A. (2001) *Diritto internazionale e diritto interno in tema di espropriazione. Il momento della valutazione del bene espropriato e l'interesse da applicare, nota alla sentenza ICSID del 17 febbraio 2000, nel caso Compania del Desarollo de Santa Elena c. Republica de Costa Rica,* «Rivista dell'Arbitrato», 1, 111 e 120.

Horchani F. (2004) *Le droit international des investissement à l'heure de la mondialisation*, «Journal du Droit International», 139, 367-418.

International Court of Justice (1955) *Report of the International Court of Justice*, New York, United Nations.

International Court of Justice (1970) *Report of the International Court of Justice*, New York, United Nations.

Johnson J.R. (1994) *The North American free trade agreement: a comprehensive guide*, Aurora (Canada), Canada Law Book.

Kantor M. (2004) *The new draft model U.S.BIT: noteworthy developments*, «Journal of International Arbitration», 1 August, 383.

Kunoy B. (2005) *Developments in indirect expropriations case law in ICSID transnational arbitration*, «Journal of World Investment and Trade», 6, 467-491.

Legum B. (2004) *Lessons learned from the NAFTA. The new generation of U.S. investment treaty arbitration provisions,* «ICSID Review», 19, 344-358.

Liberti L. (2004) *Arbitrato C.C.I. e clausola compromissoria inserita in un trattato bilaterale sul commercio tra Romania e Libano*, «Rivista dell'Arbitrato», 2, 338-345.

Marceau G. (1997) *NAFTA and WTO dispute settlement rules. A thematic comparison*, «Journal of World Trade», 31, 25-81.

Marrella F. (2003) *Investimenti esteri, danni punitivi ed "espropriazioni striscianti" tra diritto interno e diritto internazionale: a proposito del Chapter 11 del NAFTA*, «Rivista dell'Arbitrato», 4, 851-874.

McIlroy J. (2004) *Canada's new foreign investment protection and promotion agreement. Two steps forward, one step back?*, «The Journal of World Investment & Trade», 5, 621.

Mauro M.R. (1999) *La doppia cittadinanza dell'attore nella giurisprudenza del Tribunale Iran-Stati Uniti*, «Rivista dell'Arbitrato», 3, 568.

Mauro M.R. (2003) *Gli accordi bilaterali sulla promozione e la protezione degli investimenti*, Torino, Giappichelli.

Mauro M.R. (2006) *Nuove questioni in tema di arbitrato fra Stato ed investitore straniero nella recente giurisprudenza dei tribunali ICSID*, «Rivista di Diritto Internazionale Privato Processuale», 67-108.

Mignolli A. (1996) *Il centro internazionale per la soluzione delle controversie in materia di investimenti*, in: Giardina A., Tosato G.L., *Diritto del commercio internazionale,* Milano, Giuffrè, 441.

Mignolli A. (2000) *Arbitrato ICSID e tempestività dell'assoggettamento agli arbitri*, «Rivista dell'Arbitrato», 580.

Orrego Vicuña F. (2005) *The protection of shareholders under international law: making state responsibility more accessible,* in: Ragazzi M. (edited by) *International responsibility today. Essays in memory of Oscar Schachter*, Leiden, Brill, 161.

Padelletti M.L. (1995) *Nazionalizzazioni nel diritto internazionale*, in: *Digesto delle discipline pubblicistiche*, Torino, UTET, 1987-1999, 15v.; v.X, 110-126.

Paulsson J. (1995) *Arbitration without privity*, «ICSID Review», 12, 232-257.

Paulsson J. (2000) *Investment protection provisions in treaties*, in: *Investment protection. International chamber of commerce, Institute of world business law, 20th anniversary meeting of the Institute of world business law*, Paris, 27-28 March, 3.

Picone P. (1982) *Ordine economico internazionale. Introduzione*, in: Picone P., Sacerdoti G., *Diritto internazionale dell'economia. Raccolta sistematica dei principali atti normativi internazionali ed interni con testi introduttivi e note*, Milano, Franco Angeli, 155.

Picone P., Ligustro A. (2002) *Diritto dell'organizzazione mondiale del commercio,* Padova, CEDAM, 499.

Preiswerk R. (1979) *La protection des investissements privés dans les traités bilatéraux*, Nendeln/Liechtenstein, Krauss.

Prujiner A. (2005) *L'arbitrage unilatéral: un coucou dans le nid de l'arbitrage conventionnel?*, «Revue de l'Arbitrage», 63-99.

Reed L. *et al.* (2004) *Guide to ICSID arbitration*, den Haag, Kluwer.

Rezek J.F. (1987) *Le droit international de la nationalité*, den Haag, Nijhoff.

Rubins N. (2004) *The notion of 'investment' in international investment arbitration,* in: Horn N., Kroell S. (edited by) *Arbitrating foreign investment disputes*, den Haag, Kluwer, 283.

Rubins N. (2005) *Loewen v. United States. The burial of an investor-state arbitration claim*, «Arbitration International», 1.

Sacerdoti G. (1997) *Bilateral treaties and multilateral instruments on investment protection*, den Haag, Nijhoff.

Sacerdoti G. (2004) *Investment arbitration under ICSID and UNCITRAL. Rules: prerequisites, applicable law, review of awards*, «ICSID Review», 19, 1.

Savarese E. (2005) *La nazionalità delle società commerciali e la funzione del controllo: alcune riflessioni in margine alla decisione ICSID Tokios Tokelès v. Ucraine*, «Rivista dell'Arbitrato», 19, 369.

Schreuer C. (2001) *The ICSID convention*. *A commentary on the convention on the settlement of investment disputes between states and nationals of other states*, Cambridge, Cambridge University Press.

Schreuer C. (2005) *Fair and equitable treatment in arbitral practice*, «The Journal of World Investment & Trade», 6, 357-386.

Schwebel S.M. (2004) *The influence of bilateral investment treaties on customary international law*, in: *Proceedings of the 98th meeting of the American Society of International Law*, Washington (D.C.), 31 March-3 April, 27.

Schwebel S.M. (2005) *United States 2004 model bilateral investment treaty: an exercise in the regressive development of international law*, in: Akssen G. *et al.*, *Global reflections on international law, commercial and dispute resolution. Liber Amicorum in honour of Robert Briner*, Paris, International Chamber of Commerce, 815.

Stern B. (1980) *Trois arbitrages, un mème problème, trois solutions*, «Revue de l'Arbitrage», 132-191.

Tesauro G. (1976) *Nazionalizzazioni e diritto internazionale*, Napoli, Edizioni scientifiche italiane.

Toriello P. (1978-1979) *The ICSID additional facility*, in: *The Italian yearbook of international law*, Napoli, Editoriale Scientifica, 59.

Tupman W. (1986) *Case studies in the jurisdiction of the International Centre for Investment Disputes*, «The International and Comparative Law Quarterly», 35, 813.

UNCTAD (United Nations Conference on Trade and Development) (2005) *Latest developments in investor-state dispute settlement*, «IIA Monitor», 4.

Walker H. (1956) *Treaties for the encouragement and protection of foreign investments. Present US practice*, «American Journal of Comparative Law», 229.

Wilson R. (1951) *Property-protection provisions in United States commercial treaties*, «American Journal of International Law», 83.

Zaccaria L. (2004) *Arbitrato ICSID e tutela internazionale degli azionisti stranieri in una società locale*, «Rivista dell'Arbitrato», 141.

Andrea Giardina

Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

10.6

Il Trattato sulla Carta dell'Energia del 1994

10.6.1 Introduzione

Il Trattato sulla Carta dell'Energia (Energy Charter Treaty) è stato sottoscritto a Lisbona il 17 dicembre 1994 da cinquantadue Parti Contraenti, fra le quali la Comunità Europea e tutti gli Stati che allora ne erano membri, la Federazione Russa (che applica il Trattato in via provvisoria) e altri Stati nati, dopo il dicembre 1991, da repubbliche già appartenenti alla disciolta Unione Sovietica, Stati dell'Europa orientale, altri Stati europei, la Turchia, il Giappone e l'Australia (quest'ultima, tuttavia, non ha ancora depositato il suo strumento di ratifica).

Il Trattato, insieme all'annesso Protocollo sull'Efficienza Energetica e i Connessi Aspetti Ambientali (Protocol on Energy Efficiency and Related Environmental Aspects), è entrato in vigore il 16 aprile 1998, al momento del raggiungimento delle prime trenta ratifiche.[1]

Il Trattato sulla Carta dell'Energia costituisce essenzialmente la riproposizione in forme giuridiche precise e vincolanti dei principii generali affermati a livello politico generale qualche anno prima con la Carta Europea dell'Energia sottoscritta all'Aia il 17 dicembre 1991 dalla Comunità Europea e dai suoi Stati membri.

La Carta era intesa a promuovere lo sviluppo accelerato dei paesi dell'Est europeo anche con investimenti provenienti dai paesi comunitari e ad assicurare un rifornimento stabile e un accesso sicuro alle risorse energetiche proprie di quei Paesi (petrolio, gas naturale ed elettricità) per gli Stati della Comunità.

Essendo il fine della Carta quello della creazione di un mercato aperto e concorrenziale nell'intero settore energetico, due erano gli obiettivi che assumevano rilievo in maniera del tutto prevalente: quello dell'approvvigionamento e del trasporto dei prodotti energetici fino al territorio comunitario e quello, successivo, della libera pratica di tali prodotti all'interno della Comunità.[2]

10.6.2 Commercio, transito, ambiente ed efficienza energetica, concorrenza

I principali settori disciplinati dal Trattato sulla Carta dell'Energia sono quelli del commercio, del transito dei prodotti energetici, dell'efficienza energetica e delle relative questioni ambientali, nonché il settore degli investimenti. Sono poi previsti dei meccanismi per la risoluzione delle controversie e una certa struttura istituzionale, incentrata sulla Energy Charter Conference e su di un Segretariato con sede a Bruxelles.

Il settore del commercio di prodotti energetici

In materia di commercio le originarie disposizioni del Trattato erano basate sulle regole del GATT all'epoca in vigore e sono state poi modificate con il Trade Amendment adottato nell'aprile del 1998, al momento

---

[1] Per la lista aggiornata delle Parti Contraenti, lo stato delle ratifiche del Trattato, del Protocollo sulla Efficienza Energetica e i Connessi Aspetti Ambientali e dell'Emendamento del 1998 alle disposizioni del Trattato concernenti il commercio, nonché degli Stati che applicano questi strumenti in via provvisoria, può consultarsi il sito internet www.encharter.org. La bibliografia sul Trattato è molto vasta. Si vedano in particolare: Brazell, 1994; Babadji, 1996; Touscoz, 1996; Wälde, 1996a; Schaeffer, 1998 (lavoro dedicato particolarmente agli aspetti di libera circolazione dei prodotti energetici importati e alla concorrenza all'interno della Comunità Europea); Happ, 2002; Wälde, 2004.

[2] La Carta Europea sull'Energia, ricompresa nel Documento conclusivo della Hague Conference on the European Energy Charter, è stata sottoscritta da cinquantuno Parti Contraenti fra le quali le Comunità Europee, paesi dell'Europa occidentale ed orientale, paesi membri dell'ex URSS, gli Stati Uniti e altri paesi non europei membri dell'OCSE, quali il Giappone e l'Australia. Il testo della Carta è riprodotto nella pubblicazione dell'Energy Charter Secretariat, 2004.

dell'entrata in vigore del Trattato.[3] L'Emendamento ha avuto come finalità quella di armonizzare le norme del Trattato con le disposizioni e la prassi adottate in seno all'Organizzazione Mondiale del Commercio. I principii comuni ai due sistemi, e che costituiscono la base di entrambi, sono la non discriminazione, la trasparenza delle decisioni e l'impegno alla progressiva liberalizzazione del commercio dei prodotti energetici riguardati dal Trattato. L'Emendamento estende l'ambito materiale di applicazione del Trattato anche al commercio degli equipaggiamenti e strumenti collegati all'energia. Esso poi predispone un meccanismo per introdurre in futuro un sistema vincolante di *stand-still* per i dazi e le restrizioni doganali relativi alle importazioni ed esportazioni nel settore energetico.

Le disposizioni del Trattato, come emendato, rappresentano per i suoi firmatari che non erano o non sono ancora membri dell'OMC (la Russia e diversi Stati membri dell'ex URSS) uno strumento che induce ad applicare, sia pure in un settore particolare, principii e regole conformi a quelli dell'Organizzazione Mondiale del Commercio,[4] favorendo nella sostanza anche la loro futura partecipazione a quest'ultima.

Trasporto e transito di prodotti energetici

Una disciplina particolarmente importante è quella del trasporto e transito dei prodotti energetici contenuta nell'art. 7 del Trattato. In effetti, il trasporto di prodotti quali petrolio e gas è spesso effettuato, specie nei paesi dell'Est europeo, da imprese pubbliche che operano in monopolio, impedendo la formazione di una qualsiasi forma di mercato nel settore di riferimento. D'altro canto, i paesi dell'Europa occidentale cercano di assicurarsi rifornimenti energetici sicuri e stabili, evitando sia la dipendenza da fornitori esclusivi, sia i rischi eventualmente determinati dai paesi di transito che, per possibili proprie necessità dei prodotti che sono in transito nei loro territori o per contrasti con il paese produttore, possono ostacolare o rendere insicuri i rifornimenti. Sono ben noti in proposito i problemi determinatisi in Europa occidentale, e in particolare in Italia nell'inverno 2006, a seguito dei contrasti fra Russia e Ucraina quanto al prezzo delle forniture russe di gas all'Ucraina e al prezzo da pagare a quest'ultimo paese per il transito nel suo territorio dei rifornimenti di gas per gli Stati europei consumatori.

Le Parti Contraenti si impegnano in particolare a facilitare il transito dei prodotti energetici e dei materiali connessi applicando il principio generale della libertà di transito senza discriminazioni fondate sull'origine, la destinazione o la proprietà dei prodotti e materiali in questione e in particolare senza discriminazioni sui prezzi basate sulle medesime ragioni (art. 7 del Trattato). In caso di controversie, uno Stato di transito non dovrà interrompere o ridurre il flusso dei prodotti e materiali attraverso il suo territorio finché non saranno stati utilizzati ed esauriti i meccanismi contrattuali, o altrimenti previsti, per la soluzione delle controversie in questione. In ogni caso, una Parte Contraente che sia parte della controversia potrà rivolgersi al Segretario Generale, il quale nominerà un conciliatore per ottenere una soluzione concordata. Nel caso in cui un accordo non possa essere raggiunto entro tre mesi, il conciliatore raccomanderà una soluzione della controversia, o un meccanismo per la soluzione della stessa e al contempo fisserà le tariffe provvisorie e le altre condizioni che dovranno essere applicate al transito fintanto che la soluzione della controversia non sia raggiunta.

In materia di transito, al fine di migliorare i contenuti delle disposizioni del Trattato e di facilitarne l'applicazione, le Parti Contraenti stanno elaborando un Transit Protocol le cui negoziazioni sono iniziate nel 2000. Tuttavia, non sono stati ancora raggiunti risultati definitivi. Sono stati inoltre adottati, nel 2003, due Accordi Modello in materia di condotte transfrontaliere con le seguenti denominazioni: Inter-Governmental Model Agreement (IGA) e Host-Government Model Agreement (HGA).[5]

Questioni ambientali

L'art. 19 del Trattato contiene delle disposizioni generali in materia di ambiente. Nel perseguimento del suo sviluppo sostenibile e nel rispetto dei suoi obblighi internazionali in tema di protezione dell'ambiente, ogni Parte Contraente cercherà di minimizzare, in maniera economicamente efficiente, le conseguenze negative delle operazioni del cosiddetto *ciclo dell'energia*. Questo impegno è relativo sia alle conseguenze all'interno del proprio territorio, sia a quelle al di fuori di esso. Esso concerne tutte le operazioni della catena dell'energia, dalla prospezione ed esplorazione delle risorse, alla produzione, lo stoccaggio, il trasporto, la distribuzione e il consumo dei prodotti. Sono inoltre comprese le attività di disposizione dei rifiuti, quelle di messa a riposo e di chiusura degli impianti. Nelle loro operazioni le Parti Contraenti dovranno adottare quelle misure

[3] Alla data del 3 maggio 2006, l'Emendamento ha raggiunto trenta ratifiche. Quattordici Stati lo applicano in via provvisoria. Sette Stati non lo applicano ancora. Fra questi: Australia (che non applica ancora nemmeno il Trattato), Romania, Norvegia, Giappone e Russia (che invece applica provvisoriamente il Trattato).

[4] Per il testo dell'Emendamento e dell'Atto Finale della Energy Charter Conference che lo ha adottato, si veda Energy Charter Secretariat, 2004.

[5] Sia sui negoziati per l'adozione del Transit Protocol, sia sui due Accordi Modello IGA e HGA, si veda Energy Charter Secretariat, 2005; per i testi degli Accordi, si veda il sito web sopra citato, nota 1. I testi presenti sono attualmente in corso di rinegoziazione e di revisione.

precauzionali utili a evitare il degrado ambientale. In ogni caso dovranno sopportare i costi dell'inquinamento causato, incluso l'inquinamento transfrontaliero, avendo riguardo per l'interesse pubblico e senza causare distorsioni in materia di investimenti e commercio internazionale.

Contemporaneamente al Trattato è stato sottoscritto il Protocollo sull'Efficienza Energetica e i Connessi Aspetti Ambientali (The Energy Charter Protocol on Energy Efficiency and Related Environmental Aspects, PEEREA), entrato anch'esso in vigore nel 1998.[6] Il Protocollo impegna le Parti Contraenti a rinforzare le loro politiche di efficienza energetica sulla base dei principii generali che seguono: formazione di prezzi corrispondenti ai reali costi dell'energia e ai costi ambientali; trasparenza dei meccanismi regolamentari; diffusione e trasferimento delle tecnologie; adozione di programmi per il miglioramento dell'efficienza energetica; promozione degli investimenti in quest'ultimo settore. Al fine di promuovere e monitorare l'applicazione del Protocollo è stato costituito un *working group* che ha esaminato i programmi adottati o in via di adozione da parte di numerosi paesi membri, in particolare dell'Europa orientale. Il gruppo si occupa anche di temi di interesse generale, fra i quali spicca attualmente quello del collegamento fra efficienza energetica e fonti di energia rinnovabili.[7]

La concorrenza

Fra le altre disposizioni particolari del Trattato che meritano di essere ricordate vi è quella dell'art. 6 in tema di concorrenza. In essa le Parti Contraenti si impegnano a operare per ridurre gli ostacoli alla concorrenza nelle attività economiche nel settore dell'energia. Ogni Parte assicurerà l'applicazione nel suo territorio delle norme necessarie e adeguate a fronteggiare condotte anticoncorrenziali, sia unilaterali sia concertate, nelle attività economiche nel settore dell'energia. Le Parti che hanno esperienza nell'applicazione delle regole di concorrenza prenderanno nella massima considerazione la possibilità di fornire assistenza alle altre Parti nel formulare e applicare tali regole di concorrenza. In caso di controversia fra Parti Contraenti circa le attività anticoncorrenziali condotte nel territorio di una di queste, la disposizione prevede un reciproco scambio di informazioni e la collaborazione fra le Parti interessate o le rispettive Autorità a tutela della concorrenza. Oltre a questo meccanismo, la controversia potrà essere sottoposta esclusivamente alla procedura generale di arbitrato fra Parti Contraenti stabilita dall'art. 27 del Trattato, che sarà descritta successivamente. È quindi esclusa quella forma di ricorso individuale che è offerta, in materia di investimenti, agli investitori di una Parte Contraente contro un'altra Parte Contraente.

10.6.3 Promozione e protezione degli investimenti

In considerazione delle finalità generali del Trattato, grande attenzione è riservata alla materia degli investimenti e ai relativi meccanismi di risoluzione delle controversie. Una parte specifica del Trattato, la Parte III, è dedicata alla promozione e alla protezione degli investimenti. Peraltro ulteriori e varie disposizioni del Trattato contribuiscono a formulare la disciplina complessiva del settore. Si tratta dell'art. 1, contenente le definizioni (per esempio, quelle dei termini *investimento* e *investitore*), nonché dell'art. 18, concernente la sovranità sulle risorse naturali.

Come è tradizione anche negli Accordi Bilaterali sugli Investimenti (v. cap. 10.5), la definizione di investimento adottata è molto ampia e consiste in «ogni tipo di bene posseduto o controllato direttamente o indirettamente da un investitore». La definizione include espressamente ogni proprietà su beni materiali o immateriali e ogni altro diritto, quali l'affitto, il mutuo, il pegno e l'ipoteca; inoltre, una impresa o partecipazioni azionarie o quote in una società, obbligazioni o altri debiti di una impresa o società; crediti di denaro o diritto alle prestazioni derivanti da contratto collegato a un investimento; la proprietà intellettuale e i redditi di impresa; ogni diritto conferito da un contratto o da licenze e permessi di intraprendere attività nel settore dell'energia ottenuti in virtù di una legge. La disposizione prevede che la protezione fornita dal Trattato si applichi agli investimenti successivi alla sua entrata in vigore, ma anche agli investimenti precedenti, purché relativi a fatti e questioni successivi a tale entrata in vigore.

Ampia è anche la definizione di investitore, anch'essa in armonia con la tradizione degli Accordi Bilaterali. Con riferimento a una Parte Contraente, investitore è: una persona fisica che ha la cittadinanza o la nazionalità, o è permanentemente residente in una Parte Contraente in conformità con il suo diritto applicabile; una società o altra organizzazione costituita in conformità con il diritto applicabile in una Parte Contraente. Questa definizione è applicabile anche a persone fisiche e giuridiche di Stati terzi. A tale proposito è peraltro da ricordare una delle Decisioni che costituiscono l'Annesso 2 all'Atto Finale della Energy Charter Conference. Ai sensi di questa Dichiarazione, l'investimento di un investitore di una Parte Contraente che non è parte di un Energy Investment Agreement (EIA), di una zona di libero scambio o di una unione doganale avrà diritto al

[6] Il Protocollo costituisce l'Annesso 3 all'Atto Finale della Energy Charter Conference del 1994. Il testo è riprodotto in Energy Charter Secretariat, 2005.

[7] Per le attività del *working group*, si veda Energy Charter Secretariat, 2005.

trattamento accordato sulla base di detto EIA o zona di libero scambio o unione doganale a condizione che abbia la sede statutaria, la amministrazione centrale o svolga la sua attività principale nel territorio di una parte di tale EIA o zona di libero scambio o unione doganale, oppure che, nel caso abbia solamente la sede statutaria in tale territorio, abbia però un legame effettivo e continuo con l'economia di una delle parti di detto EIA, zona di libero scambio o unione doganale. La Dichiarazione dimostra, dunque, la cautela delle Parti Contraenti nell'attribuire il trattamento previsto dal Trattato a investimenti di investitori che hanno con il territorio rilevante solo il legame della sede statutaria dell'impresa che hanno costituito.

La sovranità sulle risorse naturali è un principio generale del diritto internazionale, ribadito in numerose risoluzioni dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite e in strumenti internazionali[8]. Il Trattato non poteva non darvi tutto il rilievo che il principio merita e cui è dedicato l'art. 18. Il modo e la misura in cui il principio è ribadito mettono tuttavia in luce come l'interesse principale tutelato dal Trattato sia quello della protezione degli investimenti.

In primo luogo si sottolinea che la sovranità e i diritti sovrani sulle risorse naturali vadano esercitati nel rispetto e in subordine alle regole del diritto internazionale. L'indicazione è indubbiamente corretta e da condividere, ma la stessa costituisce un'evidente puntualizzazione rispetto alle discussioni e i dubbi sollevati in proposito dal testo della Carta sui Diritti e Doveri Economici degli Stati[9] del lontano 1974. Si afferma poi che nulla nel Trattato pregiudica le norme che negli Stati contraenti disciplinano il regime della proprietà delle risorse energetiche, senza, però, che ciò danneggi gli obbiettivi di facilitare l'accesso alle risorse energetiche e il loro sfruttamento con criteri commerciali.

Le Parti Contraenti si impegnano a facilitare l'accesso alle risorse energetiche attribuendo in maniera non discriminatoria e sulla base di criteri resi pubblici, autorizzazioni, licenze, concessioni e contratti relativi alle risorse energetiche. In ogni caso, comunque, l'art. 8, co. 3 dichiara che ogni Stato continua a godere del diritto di decidere le aree geografiche in cui lo sfruttamento delle risorse energetiche è permesso, il ritmo di tale sfruttamento, le imposte e i diritti dovuti per lo sfruttamento stesso. Ogni Stato ha il diritto di regolamentare gli aspetti ambientali e di sicurezza delle operazioni nel settore, nonché il diritto a partecipare alle operazioni sia direttamente, sia attraverso proprie imprese pubbliche.

Quanto agli obblighi sostanziali di trattamento degli investimenti riguardati dal Trattato, questo fornisce le indicazioni precise e dettagliate che sono essenzialmente comprese nella Parte III, artt. 10-17. L'art. 10, co. 1 fornisce, in sintesi, il quadro e le caratteristiche generali della disciplina. Ogni Parte Contraente è tenuta a incoraggiare e a creare per gli investimenti provenienti dalle altre Parti Contraenti condizioni stabili, eque, favorevoli e trasparenti. In ogni caso agli investimenti verrà assicurato un trattamento *fair and equitable* (Happ, 2002; Wälde, 2004); gli investimenti dovranno godere inoltre della *most constant protection and security* e non dovranno essere impediti, con misure irragionevoli e discriminatorie, conduzione, manutenzione, uso, godimento e cessazione che li riguardino. In nessun caso a tali investimenti sarà accordato un trattamento meno favorevole di quanto richiesto dal diritto internazionale, ivi compreso il diritto internazionale convenzionale.[10] Inoltre, le Parti Contraenti si impegnano a osservare ogni obbligazione che avranno contratto con gli investitori o gli investimenti protetti (*umbrella clause*).[11] In particolare, il trattamento da riservare agli investimenti protetti non sarà mai meno favorevole di quello che una Parte Contraente riserva ai suoi investitori o agli investitori di un'altra Parte Contraente, o di uno Stato terzo, se più favorevole (art. 16, co. 3).

Di sicuro interesse, in quanto innovative rispetto alle tradizionali normative degli Accordi Bilaterali di Investimento (v. cap. 10.5), sono le disposizioni circa l'ingresso degli investimenti stranieri (Tucker, 1998). Il *Making of Investment* è definito (art. 1, co. 8) come la realizzazione di un nuovo investimento, l'acquisizione totale o parziale di un investimento esistente o lo spostamento in un diverso settore di investimento. A questo proposito l'art. 10, co. 5 e 6 stabilisce che ogni Parte Contraente farà in modo di limitare al massimo le eccezioni

[8] La più celebre Risoluzione è quella dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite n. 1803 (VII) del 1962. Si veda Frigo, 1982.

[9] Risoluzione dell'Assemblea Generale delle NU n. 3281 (XXIX) del 1974, sulla quale per tutti gli ulteriori riferimenti si veda Di Blase, 1996.

[10] Va qui osservato come fra gli Understanding delle Parti Contraenti, relativi a varie disposizioni del Trattato, che sono compresi nell'Atto Finale della Energy Charter Conference e che precedono lo stesso testo del Trattato, il numero 17, che concerne gli artt. 26 e 27, chiarisce il riferimento alle obbligazioni da trattato contenuto all'art. 10 co. 1 e non include le decisioni adottate dalle organizzazioni internazionali, anche se giuridicamente vincolanti, o i trattati entrati in vigore prima del 1° gennaio 1970.

[11] Si vedano in proposito le considerazioni e gli argomenti di Wälde, 2004 per quanto riguarda i singoli obblighi di trattamento degli investimenti provenienti da altre Parti Contraenti. In particolare pp. 381 ss., per il trattamento nazionale e non discriminatorio; pp. 385 ss., per il *fair and equitable treatment*; pp. 392 ss., per il rispetto delle obbligazioni contrattuali assunte con gli investitori (a quest'ultimo proposito si veda anche la nota 13); pp. 400 ss., per il trattamento non meno favorevole di quanto richiesto dal diritto internazionale, ivi compreso il diritto internazionale patrizio; p. 402, per le misure di effetto equivalente a una espropriazione. A quest'ultimo proposito si veda, infine, Schreuer, 2005, la sezione dedicata a Breach of Contract and Expropriation.

al trattamento più favorevole previsto dall'art. 16, co. 3. e rimuovere progressivamente le restrizioni che riguardano gli investitori delle altre Parti Contraenti. Inoltre, una Parte Contraente potrà in qualsiasi circostanza dichiarare alla Energy Charter Conference, tramite il Segretariato, la sua intenzione di non introdurre nuove eccezioni al *Making of Investment* rispetto al trattamento più favorevole previsto all'art. 16, co. 3. Infine, una Parte Contraente potrà, sempre in ogni circostanza, assumere un impegno volontario ad accordare all'ingresso degli investitori delle altre Parti Contraenti il trattamento più favorevole stabilito sempre dall'art. 16, co. 3. Questo impegno, notificato al Segretariato e indicato nell'Annesso VC, sarà vincolante ai sensi del Trattato.

Altre disposizioni importanti in tema di trattamento degli investimenti sono quelle sul risarcimento dei danni e sulle espropriazioni. Quanto al risarcimento dei danni diversi da quelli derivanti da espropriazioni, l'art. 12 stabilisce che per i danni derivanti da guerra o conflitto armato, stato di emergenza nazionale, agitazioni civili o altri eventi simili, un investitore di un'altra Parte Contraente dovrà ricevere il trattamento più favorevole che la Parte Contraente ospite dell'investimento riserva ai propri investitori o agli investitori di un'altra Parte Contraente o di uno Stato terzo. Quanto sopra si riferisce alle restituzioni, agli indennizzi, alle compensazioni o a ogni altro accordo per il risarcimento del danno. In ogni caso, l'investitore che subisca la requisizione di tutto o parte del suo investimento da parte delle forze o autorità della Parte Contraente ospite, oppure la distruzione totale o parziale dello stesso da parte delle medesime forze e autorità, distruzione non necessariamente richiesta dalla situazione, avrà diritto a una restituzione o compensazione che dovrà essere pronta, adeguata ed effettiva.

La disciplina delle espropriazioni è particolarmente dettagliata e con qualche caratteristica specifica.[12] In primo luogo è da notare che il concetto di espropriazione (utilizzato dall'art. 16) comprende anche le nazionalizzazioni e ogni altra misura avente effetti equivalenti a quelli delle espropriazioni e delle nazionalizzazioni. È specificamente chiarito che l'espropriazione include anche quelle situazioni in cui vengono espropriati i beni di una società o impresa in cui un investitore ha effettuato un investimento anche attraverso l'acquisto di azioni (art. 16, co. 3). Esse non possono essere effettuate nei confronti di un investimento protetto se non per un fine di pubblico interesse, in maniera non discriminatoria, attuate in conformità alla legge e accompagnate da un indennizzo pronto adeguato ed effettivo. Viene specificato in proposito che l'indennizzo dovrà corrispondere al *fair market value* dell'investimento al momento immediatamente precedente l'espropriazione.

Questo giusto prezzo di mercato sarà espresso a richiesta dell'investitore in una valuta convertibile al tasso di cambio di mercato al momento della espropriazione e comprenderà un interesse, sempre a tasso commerciale, a partire dalla data dell'espropriazione fino a quella del pagamento. Infine, l'investitore avrà diritto a una *prompt review* alla stregua della legge della Parte Espropriante, e a opera di un organo giudiziario o altra autorità indipendente di tale Parte, della sua domanda, della valutazione del suo investimento e del pagamento dell'indennizzo, secondo quanto stabilito dal Trattato.

Al termine dell'analisi dei diritti e obblighi delle Parti Contraenti è il caso di sottolineare l'importanza della disposizione finale della Parte III del Trattato, l'art. 17, ai sensi della quale ogni Parte Contraente si riserva il diritto di negare i vantaggi stabiliti nella stessa Parte III in due casi particolari che coinvolgono Stati terzi. La prima eccezione è quella di una persona giuridica posseduta o controllata da cittadini o nazionali di uno Stato terzo se tale entità non svolge una sostanziale attività economica nel territorio della Parte Contraente nella quale è costituita.[13] La seconda eccezione è quella di un investimento rispetto al quale la Parte Contraente ospite dimostra che si tratta dell'investimento di un investitore di uno Stato terzo con il quale tale Parte non intrattiene relazioni diplomatiche o rispetto al quale adotta o mantiene misure che vietano operazioni con investitori di quello Stato, oppure misure che sarebbero violate o aggirate se i vantaggi della Parte III fossero estese agli investitori o agli investimenti di quello Stato terzo.

10.6.4 Risoluzione delle controversie fra investitori e Stati e fra Stati

Quanto alla risoluzione delle controversie, apposite discipline vengono previste per le controversie fra un investitore e una Parte Contraente e per le controversie fra Parti Contraenti. Il primo tipo di controversie è disciplinato dall'art. 26 che è stato oggetto di numerosi commenti

[12] Si vedano la descrizione del tema e le argomentazioni di Schreuer, 2005.

[13] Di questa eccezione si è occupato il Tribunale Arbitrale ICSID costituito in applicazione dell'art. 26 dell'ECT nel caso *Plama Consortium Ltd* c. *Republic of Bulgaria.* Il Tribunale Arbitrale nella sua sentenza sulla giurisdizione dell'8 febbraio 2005 ha deciso che la dichiarazione bulgara non poteva avere effetto retroattivo e che quindi avrebbe avuto l'effetto di escludere l'investitore dai benefici sostanziali a esso attribuiti dalla Parte III dell'ECT solo a partire dalla propria data e non per il periodo precedente. Inoltre, la dichiarazione stessa può incidere solo sui diritti sostanziali dell'investitore e non sui diritti procedurali, quali quello del diritto al ricorso all'arbitrato internazionale (nel caso di specie l'arbitrato ICSID) attribuito all'investitore dall'art. 26 ECT. Il testo della sentenza è riprodotto in Energy Charter Secretariat, 2005.

dottrinari per il suo indubbio interesse.[14] È preliminarmente stabilito che ogni controversia di questo tipo e relativa all'applicazione della Parte III del Trattato deve, se possibile, essere risolta amichevolmente. Se la soluzione amichevole non è raggiunta entro tre mesi dalla richiesta che se ne è fatta, l'investitore potrà scegliere di sottoporre la controversia: alle corti o ai tribunali amministrativi della Parte Contraente parte della controversia; alle procedure di risoluzione precedentemente convenute; alle procedure indicate nello stesso art. 26. Con la sottoscrizione del Trattato ogni Parte Contraente dà il proprio incondizionato consenso all'arbitrato o alla conciliazione previsti dall'art. 26. Sono escluse le Parti Contraenti indicate nell'Annesso ID[15] che non danno il loro consenso incondizionato nel caso in cui l'investitore abbia in precedenza sottoposto la disputa ai primi due meccanismi indicati sopra. Le Parti Contraenti indicate nell'Annesso IA (Australia, Canada, Norvegia e Ungheria) non danno il loro consenso con riguardo a controversie che hanno a oggetto l'applicazione dell'ultima frase dell'art. 10, co. 1, la quale prevede l'impegno a rispettare gli obblighi contrattualmente assunti con l'investitore (*umbrella clause*).[16]

Nel caso in cui un investitore abbia scelto il meccanismo previsto dall'art. 26, dovrà procedere a dare per iscritto il suo consenso a che la controversia sia sottoposta a uno dei tre meccanismi elencati nell'art. 26, co. 4. Questi meccanismi sono: il Centro di Washington per la soluzione delle controversie in materia di investimenti (International Centre for Settlement of Investment Disputes, ICSID) nel caso in cui i requisiti di nazionalità e di partecipazione alla Convenzione di Washington sussistano, o, in mancanza, secondo le Additional Facility Rules dello stesso ICSID; l'arbitrato secondo il Regolamento Arbitrale dell'UNCITRAL; l'arbitrato previsto dall'Arbitration Institute of the Stockholm Chamber of Commerce. Ogni arbitrato previsto dall'art. 26 si svolgerà, a richiesta di una parte, in uno Stato contraente della Convenzione di New York del 1958 sul riconoscimento e l'esecuzione dei lodi arbitrali. Inoltre, le domande dedotte in arbitrato saranno ritenute derivanti da una relazione commerciale, ai sensi e ai fini dell'art. 1 di tale Convenzione.

Un Tribunale costituito a termini dell'art. 26, co. 4 deciderà le questioni litigiose in conformità con il Trattato sulla Carta dell'Energia e con le regole e i principii del diritto internazionale.[17] Le sentenze saranno definitive e vincolanti per le parti in controversia. Una sentenza concernente una misura adottata da una autorità governativa locale o altro ente locale dovrà prevedere che la Parte Contraente in controversia possa pagare danni monetari al posto di ogni altro rimedio che sia stato deciso. Ogni Parte Contraente darà esecuzione senza indugio alla sentenza arbitrale e adotterà misure per la effettiva esecuzione della sentenza nel suo territorio.

Quanto alle controversie fra Parti Contraenti concernenti l'interpretazione e l'applicazione del Trattato, l'art. 27 stabilisce che queste saranno risolte per via diplomatica.[18] Se, invece, questa risoluzione per via diplomatica non si realizza in un tempo ragionevole, ogni Parte potrà, a seguito di notifica scritta all'altra

---

[14] Si vedano, per tutti: Wälde, 1996b, in particolare pp. 442 ss.; Tucker, 1998; Hober, 2003.

[15] Le Parti Contraenti che, nei due casi riferiti nel testo, non permettono a un investitore di ricorrere all'arbitrato internazionale di cui all'art. 26 del Trattato sono piuttosto numerose (24). Tra di esse, le Comunità Europee e alcuni loro Stati membri fra i quali l'Italia. È da notare al riguardo che la dichiarazione è stata fatta anche da alcuni Stati che non hanno ancora completato il procedimento di ratifica del Trattato, nonché da Canada e Stati Uniti che non lo hanno nemmeno sottoscritto. Su questa possibile riserva al Trattato si veda, in particolare, Vandevelde, 1996, pp. 415 ss., il quale osserva che la riserva permette agli Stati di evitare che una decisione dei propri tribunali possa poi essere rovesciata o superata da una successiva sentenza arbitrale internazionale, ma al contempo questa riserva scoraggerà gli investitori dallo scegliere il ricorso ai tribunali interni dello Stato ospite. Si veda, inoltre, Cremades, 2005.

[16] L'art. 10, co. 1 del Trattato pone, ovviamente, il problema di stabilire quali siano i contratti la violazione dei quali assurge a violazione del Trattato. In effetti, non tutti i numerosissimi contratti che gli Stati stipulano con investitori stranieri possono assumere questa rilevanza. È stato giustamente affermato (Happ, 2002, in particolare pp. 345 ss.) che l'interpretazione sistematica dell'art. 10, co. 1 alla luce dell'intero Trattato conduce al risultato che i contratti così protetti sono esclusivamente quelli che riguardano direttamente gli investimenti e ne stabiliscono le condizioni (*investment agreements* o *State contracts*) e che la violazione dell'impegno contrattuale da parte dello Stato non deve rappresentare un semplice inadempimento contrattuale, ma l'esercizio di un potere di governo o comunque pubblico. Questa posizione appare del tutto convincente.

[17] Per le ragioni di carattere generale che richiedono che le sentenze emanate alla stregua dei meccanismi propri del Trattato siano conformi al diritto internazionale, così come accade per le sentenze ICSID e quelle NAFTA, si veda Giardina, 2003, in particolare pp. 655-661. In effetti, lo Stato nazionale dell'investitore non potrà esercitare la protezione diplomatica del proprio cittadino contro la Parte Contraente ospite dell'investimento fintanto che è in corso di svolgimento una delle procedure arbitrali previste dall'art. 26 e nei confronti della Parte che si conforma alla sentenza arbitrale. Questa rinuncia alla protezione diplomatica non è esplicitata come invece è fatto nell'art. 27, co. 1 dell'ICSID, ma si ricava per necessaria implicazione dall'art. 27 del Trattato ai sensi del quale nessuna azione intrapresa da una Parte Contraente contro un'altra Parte Contraente potrà avere successo quando questa seconda Parte abbia rispettato e si comporti conformemente al Trattato. In effetti, quanto all'esecuzione delle sentenze arbitrali, l'art. 26, co. 8, ultima frase, stabilisce esplicitamente l'obbligo di adempimento di quanto stabilito nel lodo e quello di garantire l'effettiva esecuzione del lodo stesso.

[18] Sul meccanismo di soluzione delle controversie fra Parti Contraenti si vedano soprattutto: Vandevelde, 1996; Wälde, 1996b.

Parte, sottoporre la controversia a un Tribunale Arbitrale costituito *ad hoc* secondo modalità previste nello stesso art. 27, con il Segretario Generale della Corte Permanente di Arbitrato dell'Aia che svolgerà la funzione di *appointing autority*. Il Tribunale applicherà, se le Parti non convengono diversamente, il Regolamento Arbitrale dell'UNCITRAL e avrà sede all'Aia. Anche questo Tribunale, così come quelli previsti per le controversie fra investitori e Stati, deciderà la controversia in conformità con il Trattato e con le regole e i principii del diritto internazionale applicabili.

Infine, tralasciando le controversie fra Parti Contraenti che finora non si sono verificate e che hanno comunque una possibilità di insorgere molto ridotta, è il caso di menzionare che anche le controversie fra investitori e Stati non sono finora state numerose. In due casi sono state pronunciate sentenze di merito, in un altro caso è stata pronunciata una sentenza sulla giurisdizione,[19] tre casi sono pendenti. La scarsità delle controversie è certamente dovuta alla recente entrata in vigore del Trattato, ma sembra dimostrare anche come le Parti Contraenti siano essenzialmente impegnate a perfezionare gli strumenti applicativi del Trattato, nonché a sviluppare e ampliare gli impegni assunti con il Trattato stesso.

Bibliografia citata

Babadji R. (1996) *Le Traité sur la Charte Européenne de l'Énergie*, «Annuaire Français de Droit International», 2, 872.

Brazell L. (1994) *The draft energy charter treaty: trade, competition, investment and environment*, «Journal of Energy & Natural Resources Law», 12, 299-341.

Cremades B.M. (2005) *Arbitration under the Energy Charter Treaty and other investment protection treaties: parallel arbitration tribunals and awards*, «Transnational Dispute Management», 2.

Di Blase A. (1996) *La Carta dei diritti e doveri economici degli Stati*, in: Giardina A., Tosato G.L., *Diritto del commercio internazionale*, Milano, Giuffrè, 147.

Energy Charter Secretariat (2004) *The Energy Charter Treaty and related documents*, Bruxelles, Energy Charter Secretariat.

Energy Charter Secretariat (2005) *Annual report*, Bruxelles, Energy Charter Secretariat.

Frigo M. (1982) *La sovranità permanente degli Stati sulle risorse naturali*, in: Picone P., Sacerdoti G., *Diritto internazionale dell'economia. Raccolta sistematica dei principali atti normativi internazionali ed interni con testi introduttivi e note*, Milano, Franco Angeli, 245.

Gaillard E. (2005) *Energy Charter Treaty: international center for settlement decision*, «New York Law Journal», 66, 1-2.

Giardina A. (2003) *Clauses de stabilisation et clauses d'arbitrage: vers l'assouplissement de leur effet obligatoire?*, «Revue de l'Arbitrage», 3, 647-666.

Happ R. (2002) *Dispute settlement under the Energy Charter Treaty*, «German Yearbook of International Law», 45, 331-362.

Hober K. (2003) *Investment arbitration in Eastern Europe. Recent cases on expropriation*, «The American Review of International Arbitration», 14, 377-446.

Schaeffer E. (1998) *Le Traité sur la Charte de l'Énergie et l'accès des produits énergetiques des pays de l'Est aux marchés de l'UE*, in: Hafner G. (edited by) *Liber Amicorum Professor Ignaz Seidl-Hohenveldern in honour of his 80th birthday*, den Haag, Kluwer, 593.

Schreuer C. (2005) *The concept of expropriation under the Energy Charter Treaty and other investment protection treaties*, in: *Investment arbitration and the Energy Charter Treaty. Proceedings of the conference*, Stockholm, 9-10 June.

Touscoz J. (1996) *Le Traité de la Charte de l'Énergie. Aspects juridiques*, «Revue de l'Énergie», 481, 494-498.

Tucker A.E.L. (1998) *The Energy Charter Treaty and 'compulsory' international state/investor arbitration*, «Leiden Journal of International Law», 11, 513-526.

Vandevelde K.J. (1996) *Arbitration provisions in the BITs and the Energy Charter Treaty*, in: Wälde T.W., *The Energy Charter Treaty. An East-West gateway for investment and trade*, London, Kluwer, 409.

Wälde T.W. (editor) (1996a) *The Energy Charter Treaty. An East-West gateway for investment and trade*, London, Kluwer.

Wälde T.W. (1996b) *Investment arbitration under the Energy Charter Treaty*, «Arbitration International», 4, 429-467.

Wälde T.W. (2004) *Energy Charter Treaty. Based investment arbitration*, «The Journal of World Investment & Trade», 3, 373-412.

Andrea Giardina

Università di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

[19] Se ne vedano i riferimenti nella nota 13. Per una presentazione della sentenza, si veda Gaillard, 2005. Si vedano anche i riferimenti agli altri casi, pendenti o decisi.

10.7

L’Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (OPEC)

10.7.1 Introduzione e quadro generale

L’Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (Organization of the Petroleum Exporting Countries, OPEC) è un’organizzazione intergovernativa permanente, che attualmente include undici paesi produttori ed esportatori di petrolio (Lugo, 1997). L’OPEC riunisce paesi appartenenti a tre continenti diversi (America Meridionale, Asia e Africa): l’Algeria, l’Indonesia, la Repubblica islamica dell’Iran, l’Iraq, il Kuwait, la Repubblica libica popolare socialista, la Nigeria, il Qatar, l’Arabia Saudita, gli Emirati Arabi Uniti e il Venezuela.[1]

Questi paesi hanno una popolazione complessiva di circa 525 milioni di abitanti e per quasi tutti – a eccezione, al momento, dell’Indonesia – il petrolio costituisce la principale fonte di valuta straniera. Nei paesi membri dell’OPEC, le entrate derivanti dal petrolio, in quanto cardine dello sviluppo economico, sociale e politico, sono utilizzate non solo per espandere le basi industriali ed economiche nazionali, ma anche per creare nuovi posti di lavoro, per provvedere alle esigenze educative e sanitarie della popolazione e assicurare a quest’ultima un tenore di vita decoroso.

Gli obiettivi dell’OPEC sono indicati nell’art. 2 dello Statuto dell’Organizzazione:[2] coordinare e uniformare le politiche petrolifere dei paesi membri e determinare i mezzi più adeguati per salvaguardare i loro interessi individuali e collettivi; individuare i modi e gli strumenti atti ad assicurare la stabilità dei prezzi nei mercati petroliferi internazionali, al fine di eliminare dannose e inutili fluttuazioni degli stessi; assicurare l’efficienza economica e la regolarità delle forniture di petrolio alle nazioni consumatrici e un equo utile sul capitale impiegato a chiunque investa nell’industria petrolifera.

Lo statuto dell’OPEC stabilisce che: «Ogni paese che abbia un alto livello di esportazioni nette di greggio, avendo interessi essenzialmente analoghi a quelli dei paesi membri, può divenire membro a pieno titolo dell’Organizzazione, a condizione di essere accettato da una maggioranza di almeno tre quarti dei membri a pieno titolo, inclusi i voti favorevoli di tutti i paesi fondatori».

Lo Statuto dell’OPEC prevede tre categorie di membri: i membri fondatori, i membri a pieno titolo e i membri associati. Sono membri fondatori i paesi che hanno partecipato alla prima Conferenza dell’OPEC, svoltasi a Baghdad, in Iraq, nel settembre 1960 e che in seguito hanno siglato l’accordo che ha dato origine all’Organizzazione (Statuto OPEC, art. 7, par. A). La categoria dei membri a pieno titolo è costituita dai membri fondatori e dai paesi le cui richieste di ammissione sono state accettate dalla Conferenza (art. 7, par. B). Sono invece membri associati quei paesi che, pur non presentando i requisiti necessari per entrare a far parte dell’OPEC come membri a pieno titolo, sono stati accettati in base a condizioni speciali stabilite dalla Conferenza (art. 7, par. D). La **tab. 1** illustra la distribuzione geografica dei membri dell’OPEC, inclusa la data di ammissione di ogni singolo paese membro.

Nell’ambito del diritto internazionale dell’energia, l’OPEC è forse tra le organizzazioni internazionali che esercitano un maggior peso nel settore petrolifero. La sua influenza si estende all’energia e alle questioni ambientali legate all’energia, e non interessa solo il campo della produzione e del commercio, ma anche quello degli investimenti. Attualmente i paesi dell’OPEC controllano il 75% circa delle riserve mondiali di petrolio e il 40% della produzione petrolifera,[3] ma, soprattutto, producono

---

[1] In passato, anche l’Ecuador (1972-92) e il Gabon (1975-94) sono stati membri dell’OPEC.

[2] Risoluzione OPEC n. II.6 /1961.

[3] A rigor di termini, l’OPEC dovrebbe occuparsi del petrolio e non del gas (benché, il termine inglese *petroleum* includa, dal punto di vista tecnico, anche gli idrocarburi gassosi). In alcuni paesi dell’OPEC (come, per es., l’Iran e l’Algeria),

tab. 1. Distribuzione geografica dei paesi membri dell'OPEC

Paese	Data di ammissione	Ubicazione
Algeria	1969	Africa
Arabia Saudita	1960*	Medio Oriente
Emirati Arabi Uniti	1967	Medio Oriente
Indonesia	1962	Asia
Iraq	1960*	Medio Oriente
Jamahiriyah araba libica popolare socialista	1962	Africa
Kuwait	1960*	Medio Oriente
Nigeria	1971	Africa
Qatar	1961	Medio Oriente
Repubblica islamica dell'Iran	1960*	Medio Oriente
Venezuela	1960*	Sudamerica

* *Membri fondatori.*

la maggior parte del petrolio a basso costo. Di conseguenza, una caduta prolungata dei prezzi provocherebbe un tendenziale aumento delle quote di mercato dei paesi dell'OPEC.[4] Inoltre, i paesi produttori ad alto costo tendono a esaurire molto più rapidamente le loro riserve. Ciò significa che più i prezzi calano più la quota di mercato dell'OPEC tenderà ad aumentare.

Nel 2004 e nel 2005, le tensioni geopolitiche e una domanda insolitamente alta hanno sfruttato fino al limite dell'esaurimento l'esistente capacità produttiva, portando il prezzo del petrolio a livelli astronomici. Solo grazie alla capacità produttiva inutilizzata dei paesi membri dell'OPEC si è potuto far fronte a quella che altrimenti si sarebbe presentata come una caduta globale dell'offerta.[5] Tutti questi fattori indicano che l'OPEC potrebbe svolgere un ruolo di crescente importanza nell'immediato futuro.

In questo lavoro prenderemo in esame il ruolo svolto dall'OPEC nello sviluppo del diritto e della politica internazionali dell'energia, illustrando, al tempo stesso, le sempre più estese sinergie venutesi a creare tra il diritto internazionale dell'energia e altre branche del diritto internazionale,[6] in parte grazie al ruolo svolto dall'OPEC.

Esso è diviso in cinque parti: la prima è dedicata all'introduzione e al quadro generale; la seconda alla storia e alla struttura dell'OPEC; la terza al ruolo svolto dall'OPEC nel mercato petrolifero internazionale; la quarta al ruolo dell'OPEC nell'evoluzione delle leggi internazionali sull'energia; la quinta alla ricapitolazione dei punti più importanti.

Senza passare sotto silenzio il fatto che questa organizzazione è stata oggetto di veementi critiche, soprattutto nelle nazioni occidentali consumatrici di petrolio, abbiamo tentato di porre le cose in una corretta prospettiva e, al tempo stesso, di evidenziare il ruolo di cruciale importanza che l'OPEC attualmente svolge nella stabilizzazione del mercato petrolifero internazionale e che seguiterà a svolgere fino a quando, e se, l'azione congiunta delle forze di mercato e della tecnologia riuscirà a ridurre l'importanza strategica del petrolio rispetto a quella delle altre fonti di energia.

il potenziale di gas può giungere gradualmente a prevalere o a coesistere con i loro interessi petroliferi. Spesso i paesi produttori di gas si trovano in una situazione piuttosto diversa da quella dei paesi che producono prevalentemente petrolio: la loro principale sfida, infatti, è costituita dal trasporto del prodotto per mezzo di condutture. Esiste un Forum dei paesi esportatori di gas (Gas Exporting Countries Forum, GECF), che include, accanto a membri dell'OPEC, paesi che non fanno parte di questa organizzazione (Norvegia, Russia, Malaysia, Turkmenistan). Il primo meeting del GECF si è svolto nel 2001 a Teheran e il successivo ad Algeri. Non si può escludere la possibilità che questo meccanismo di consultazione, molto morbido e disorganico, si trasformi in qualcosa di più rigoroso e vincolante, come apparirebbe logico, almeno dal punto di vista dell'OPEC e dei suoi paesi membri. La maggior parte dei principali paesi produttori di petrolio, infatti, sono, o sono destinati a divenire, importanti esportatori di gas. All'interno dell'OPEC esiste, da quanto viene riferito, un comitato per il gas, ma non sappiamo molto delle sue attività. L'OPEC ha sempre mantenuto un basso profilo. All'inizio degli anni Settanta, furono realizzati alcuni studi sulla determinazione del prezzo del gas, ma a quel tempo l'OPEC doveva far fronte a sfide di decisiva importanza, come, per es., la tendenziale riduzione della sua quota di mercato, la crescita della capacità produttiva inutilizzata, il controllo della gestione della produzione dei suoi paesi membri e, successivamente, la fine della regolazione dei prezzi intorno al 1985.

[4] Una bassa quotazione del petrolio tenderà ad accrescere l'efficienza delle aree ad alto costo (per es., di quelle del Mare del Nord). Sono stati ottenuti risultati significativi in termini di abbassamento dei costi di produzione, in particolare nel Regno Unito, con l'iniziativa CRINE (Cost Reduction Initiative for the New Era). Questa forma di incentivazione dell'efficienza non esiste nei paesi produttori a basso costo del Medio Oriente, ma il divario tra i costi di produzione del Mare del Nord e quelli dell'Arabia Saudita, per es., è ancora molto ampio.

[5] Di recente, nel 2005, anno in cui gli uragani Katrina e Rita hanno distrutto l'industria di raffinazione statunitense nella zona costiera del Golfo del Messico, l'OPEC ha risposto rendendo disponibili le proprie capacità produttive inutilizzate.

[6] Tra queste ricorderemo: *a*) il diritto commerciale internazionale; *b*) il diritto economico internazionale; *c*) il diritto internazionale della protezione dell'ambiente; *d*) il diritto e la politica internazionali della concorrenza; *e*) il diritto internazionale dello sviluppo sostenibile.

10.7.2 Storia e struttura dell'OPEC

Breve storia dell'Organizzazione

L'OPEC è stata creata come organizzazione intergovernativa permanente, conformemente alle risoluzioni della Conferenza dei rappresentanti dei governi dell'Iran, dell'Iraq, del Kuwait, dell'Arabia Saudita e del Venezuela, svoltasi a Baghdad dal 10 al 14 settembre 1960.[7] Essa ha quindi avuto origine da una convenzione conclusa da cinque nazioni che si proponevano di difendere i propri diritti sovrani[8] in un mercato petrolifero internazionale dominato da un piccolo gruppo di compagnie multinazionali, le cosiddette Sette Sorelle (Sampson, 1975).

Inizialmente, l'OPEC non intraprese attività di grande rilievo; definì i suoi obiettivi e stabilì la sede del suo Segretariato a Ginevra, in Svizzera, dove, nel maggio 1961, si riunì per la prima volta il Consiglio dei Governatori (Board of Governors, BoG) dell'OPEC. In seguito, nell'aprile 1965, la Conferenza dell'OPEC decise di trasferire il quartier generale dell'Organizzazione a Vienna.

Gli antecedenti storici dei diversi paesi membri dell'OPEC *vis-à-vis* delle compagnie petrolifere multinazionali (le Sette Sorelle) prima della nascita dell'Organizzazione dimostrano chiaramente che la decisione di fondare l'OPEC fu presa in reazione alle pratiche anticoncorrenziali messe in atto dalle Sette Sorelle a spese dei paesi produttori. A quel tempo, le Sette Sorelle agivano in una situazione di assoluto monopolio e controllavano non solo la produzione, ma anche il prezzo e gli sbocchi commerciali del greggio.

In seguito, l'Assemblea Generale delle Nazioni Unite emanò una serie di risoluzioni (come, per es., la n. 1803 e la n. 1820) a sostegno dei diritti delle persone e delle nazioni alla sovranità permanente sulle proprie ricchezze e risorse naturali, in cui si asseriva, tra l'altro, che: «L'esplorazione, lo sviluppo e la disposizione di tali risorse, così come l'importazione dei capitali stranieri che questi obiettivi richiedono, devono conformarsi alle norme e alle condizioni che i popoli e le nazioni liberamente ritengono essere necessari o desiderabili in relazione all'autorizzazione, alla restrizione o alla proibizione di tali attività». Basandosi sulle risoluzioni dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite e, in particolare, sulla n. 2158-XXI/1966, l'OPEC adottò una serie di misure, definendo, tra l'altro, i modi di sviluppo, di partecipazione, di rilascio di aree e di prezzi esposti delle risorse di idrocarburi dei suoi paesi membri. Tra i problemi affrontati in questa Risoluzione dell'OPEC figuravano anche quelli relativi alla necessità di una garanzia limitata di stabilità fiscale, alla clausola di rinegoziazione, ai rendiconti e all'informazione, alla preservazione, alla risoluzione delle controversie e ad altre questioni di secondaria importanza.

Nel 1968, l'Organizzazione consolidò la sua reputazione internazionale emanando, con l'appoggio delle Nazioni Unite, una Dichiarazione sulla politica petrolifera dei paesi membri, in cui si faceva riferimento ai diritti inalienabili di tutti i paesi all'esercizio della sovranità permanente su tutte le loro risorse naturali, nell'interesse dello sviluppo nazionale. In questa Dichiarazione si affermava che lo sfruttamento delle risorse locali ed esauribili dell'OPEC doveva avere come fine quello di assicurare il maggior beneficio possibile ai suoi paesi membri. Questo risultato poteva essere facilmente ottenuto se i paesi membri avessero intrapreso direttamente lo sfruttamento delle loro risorse.

Negli anni Settanta, l'OPEC salì alla ribalta della scena internazionale, mentre i suoi paesi membri assumevano il controllo delle industrie petrolifere locali e acquistavano un maggior peso nella determinazione del prezzo del greggio nei mercati mondiali. Questo decennio vide due crisi che determinarono un esorbitante aumento del prezzo del petrolio: la prima ebbe luogo nel 1973, con l'embargo petrolifero arabo, e la seconda nel 1979, in seguito alla rivoluzione iraniana. Entrambe furono alimentate dai profondi squilibri del mercato.

Nel 1974, l'OPEC siglò un trattato internazionale con l'Austria,[9] oggi abitualmente chiamato Accordo di Sede dell'OPEC, che definisce lo status e i diritti dell'OPEC nei confronti della legge austriaca. Si può dire che questo accordo di sede sia un trattato secondo il diritto internazionale e, al tempo stesso, una legislazione approvata dal Parlamento austriaco, poiché è entrato a far parte delle leggi di questo paese ed è stato pubblicato nella Gazzetta ufficiale austriaca.[10] In diverse occasioni, l'Austria, così come gli Stati Uniti, la Svizzera e i Paesi Bassi hanno firmato accordi di sede con altre organizzazioni internazionali, incluse le Nazioni Unite, contenenti clausole analoghe. In generale, gli accordi di sede conferiscono alcuni privilegi e immunità alle organizzazioni internazionali, che il diritto internazionale riconosce. Secondo l'Accordo di sede dell'OPEC, questa organizzazione ha una ben definita personalità giuridica. I paesi membri quindi non rispondono in alcun caso per fatti dell'Organizzazione.

Il primo vertice dei sovrani e capi di Stato dell'OPEC si svolse nel marzo 1975 ad Algeri. Nel corso di questo incontro fu, tra l'altro, emanata una Dichiarazione Solenne, in cui si riaffermava la sovranità e il diritto inalienabile di tutti i paesi alla proprietà, allo sfruttamento e alla

---

[7] L'OPEC fu registrata dal Segretariato delle Nazioni Unite il 6 novembre 1962 (Risoluzione n. 6363/1962 delle Nazioni Unite).

[8] Si veda, per es., la Risoluzione n. 1803-XVII/1962 delle Nazioni Unite.

[9] Accordo di sede tra l'Austria e l'OPEC, entrato in vigore il 10 giugno 1974, e successivi emendamenti, entrati in vigore il 1° ottobre 1985.

[10] Gazzetta ufficiale austriaca BGBL 382/74 dell'11 luglio 1974 e BGBL 379/85 del 13 settembre 1985.

determinazione dei prezzi delle loro risorse naturali, un concetto che trovò espressione nel progetto di un Nuovo ordine economico internazionale, volto a promuovere un sistema economico globale più equo, in cui si poneva l'accento sulla necessità di alleviare la povertà e altre ingiustizie subite dai paesi in via di sviluppo, incoraggiando una maggiore interdipendenza tra le nazioni del Nord e del Sud del mondo. La Dichiarazione esortava a dare inizio a un «dialogo tra il Nord e il Sud», tra i paesi sviluppati e quelli in via di sviluppo, sulla cooperazione e sulla possibilità di intraprendere un'azione concertata per risolvere i più gravi problemi che affliggevano l'economia mondiale.

Uno dei più diretti risultati del vertice dell'OPEC fu la creazione, nel 1976, a Vienna, del Fondo dell'OPEC per lo Sviluppo Internazionale, un'istituzione multilaterale per il finanziamento dello sviluppo, per aiutare i paesi più poveri, a basso reddito, a perseguire i propri obiettivi di progresso economico e sociale. Il Fondo dell'OPEC ha costantemente intensificato la sua attività e fino a oggi ha accordato finanziamenti per 7,4 miliardi di dollari, i due terzi dei quali sono stati già erogati. Più di cento paesi tra i più svantaggiati del mondo hanno beneficiato del suo sostegno. Inoltre, a livello individuale, i paesi membri dell'OPEC hanno fornito considerevoli aiuti ad altri paesi in via di sviluppo in difficoltà. In una delle dichiarazioni solenni emanate dalla Conferenza si riaffermava «la naturale solidarietà che lega i paesi dell'OPEC agli altri paesi in via di sviluppo nella lotta contro l'arretratezza» e si esortava ad adottare misure volte a rafforzare la cooperazione tra questi paesi.[11]

Il secondo vertice dell'OPEC si tenne nel settembre 2000 a Caracas, in Venezuela, in occasione del quarantesimo anniversario dell'Organizzazione. Dopo aver effettuato una profonda analisi dell'attuale industria dell'energia, i sovrani e i capi di Stato dell'OPEC firmarono una Dichiarazione Solenne per riaffermare il loro impegno nei confronti dei principi e degli obiettivi di vecchia data dell'OPEC «allo scopo di preservare e rafforzare il ruolo che il petrolio svolge nel soddisfare la domanda mondiale di energia». Nei loro provvedimenti venne tenuto conto «del rapido ritmo dei cambiamenti negli sviluppi economici, politici, tecnologici e ambientali, così come delle sfide e delle opportunità create dalla globalizzazione e dalla liberalizzazione».

Il prezzo del petrolio raggiunse il suo picco storico all'inizio degli anni Ottanta, prima di subire un drammatico declino conclusosi con il crollo del 1986 – la terza crisi petrolifera. Verso la fine del decennio, i prezzi risalirono ma senza tornare a toccare l'alto livello raggiunto nei primi anni Ottanta, mentre tra i paesi produttori di petrolio si rafforzava la convinzione che era necessario intraprendere un'azione congiunta se in futuro si voleva stabilizzare il mercato intorno a prezzi ragionevoli. Nel corso di questo decennio, le questioni ambientali iniziarono a essere poste all'ordine del giorno degli incontri internazionali con una determinazione molto maggiore.

All'inizio degli anni Novanta fu evitata la quarta crisi petrolifera. Lo scoppio della guerra in Medio Oriente aveva provocato nei mercati in preda al panico un improvviso e drastico aumento dei prezzi che, tuttavia, si riuscì a contenere grazie all'incremento della produzione da parte dei paesi membri dell'OPEC. In seguito, i prezzi rimasero relativamente stabili fino al 1998, quando, alla vigilia della recessione economica del Sudest asiatico, si verificò un brusco calo, ma l'azione collettiva dell'OPEC e di alcuni dei principali paesi produttori non appartenenti all'OPEC riuscì in breve a riequilibrare la situazione. Verso la fine del decennio si registrò un gran numero di megafusioni tra le principali compagnie petrolifere internazionali, nel quadro di un'industria che iniziava a conoscere importanti progressi tecnologici. Nel corso di quasi tutti gli anni Novanta, i negoziati internazionali sul cambiamento del clima hanno minacciato di produrre una pesante diminuzione della futura domanda di petrolio.

Sin dal momento della sua creazione, l'OPEC si è trovata ad affrontare molte straordinarie sfide nel mercato petrolifero internazionale in costante evoluzione, sfide che esercitavano un impatto sull'intero spettro della determinazione dei prezzi e a cui si mescolavano fattori molto lontani dalla semplice economia di mercato. Inoltre, alcuni recenti e inaspettati sviluppi nel quadro del diritto commerciale internazionale e, più in particolare, l'importanza accordata al libero commercio e alla liberalizzazione dall'Organizzazione Mondiale del Commercio (OMC) o dall'Energy Charter Treaty (ECT) hanno posto nuove ed eccezionali sfide all'OPEC. La tendenza alla globalizzazione, tuttavia, è accompagnata da quella alla regionalizzazione, sotto la forma della costituzione di blocchi commerciali, come, per es., l'Unione Europea e il Trattato Nordamericano per il Libero Commercio (North American Free Trade Agreement, NAFTA), che hanno portato all'emanazione di nuove norme regolatrici del commercio tra gli Stati e tra i rispettivi Stati membri. Non c'è bisogno di sottolineare la crescente influenza delle istanze ambientaliste determinata dal cambiamento globale del regime climatico e le sue implicazioni per l'OPEC. Tutto ciò pone indubbiamente all'OPEC e ai suoi paesi membri nuove sfide sul piano della regolamentazione.

La struttura dell'OPEC

I rappresentanti dei paesi membri (i capi delegazione) si riuniscono nella Conferenza dell'OPEC per coordinare e unificare le loro politiche petrolifere, al fine di

[11] Si veda http://www.opecfund.org/about/about.aspx.

promuovere la stabilità e l'equilibrio del mercato petrolifero. In questo compito, sono coadiuvati dal Segretariato dell'OPEC, diretto dal BoG e guidato dal Segretario Generale, e da diversi organismi, tra cui la Commissione Economica e il Comitato Ministeriale per il Monitoraggio.

La Conferenza è la suprema autorità dell'Organizzazione ed è costituita da delegazioni, in generale guidate dai ministri del Petrolio, delle Miniere e dell'Energia dei paesi membri. Si riunisce abitualmente due volte l'anno, a marzo e a settembre e, nel caso in cui si renda necessario, in sessioni straordinarie. Opera in base ai principi dell'unanimità e di 'un membro, un voto' e ha il compito di definire la politica generale dell'Organizzazione e di individuare i modi e i mezzi più appropriati per attuarla. Decide inoltre se accettare o no le richieste dei paesi che desiderano entrare a far parte dell'OPEC, valuta i rapporti e i suggerimenti sugli affari dell'Organizzazione sottoposti alla sua attenzione dal BoG, approva la nomina dei Governatori da parte dei paesi membri, elegge il Presidente del BoG e il Segretario Generale. Inoltre, la Conferenza invita il Consiglio a redigere rapporti o fornire suggerimenti su qualsiasi questione che rientri nel campo degli interessi dell'Organizzazione e valuta e approva il bilancio dell'OPEC, sottoposto alla sua attenzione dal Consiglio.

Il BoG può essere paragonato al consiglio di amministrazione di una società commerciale ed è composto dai Governatori nominati dai paesi membri e confermati dalla Conferenza per due anni. Il Consiglio guida la gestione dell'Organizzazione, applica le risoluzioni della Conferenza, redige il bilancio annuale e lo sottopone all'attenzione della Conferenza che ha il compito di approvarlo. Valuta inoltre i rapporti del Segretario Generale e presenta alla Conferenza relazioni e suggerimenti sugli affari dell'Organizzazione (Statuto OPEC, art. 20).

La Commissione Economica è un organismo speciale che opera nel quadro della Conferenza ed è coadiuvata dal Segretariato. Ha il compito di aiutare l'Organizzazione a promuovere la stabilità del mercato petrolifero internazionale ed è composta da un Consiglio, dai rappresentanti nazionali e da uno staff. Il Consiglio della Commissione Economica è composto dal Segretario Generale, dai Rappresentanti Nazionali nominati dai paesi membri e da un Coordinatore (che è *ex officio* Direttore della Divisione di Ricerca).

Il Sottocomitato Ministeriale per il Monitoraggio (Ministerial Monitoring Sub-Committee, MMSC) è stato costituito nel febbraio 1993 nel corso della 10° riunione del Comitato Ministeriale per il Monitoraggio al fine di tenere sotto controllo la produzione e le esportazioni di petrolio dei paesi membri. L'MMSC è composto da tre capi delegazione e dal Segretario Generale.

Il Segretariato dell'OPEC funge da quartier generale dell'Organizzazione. È l'organo che svolge le funzioni esecutive all'interno dell'OPEC, in conformità alle disposizioni dello Statuto e sotto la direzione del BoG (artt. 25-26). Il Segretariato è composto: dal Segretario Generale, che assiste alle riunioni dei Comitati di Gestione e del Consiglio dei Governatori e presiede quelle dell'ECB, Economic Commission Board (art. 27); dalla Divisione di Ricerca (art. 33, par. A), guidata da un Direttore della Ricerca, che comprende i dipartimenti di Analisi del Mercato Petrolifero, di Ricerche sull'Energia e di Raccolta ed Elaborazione Dati; dal Dipartimento per le Pubbliche Relazioni e l'Informazione (art. 33, par. C); dal Dipartimento per le Risorse Umane (art. 33, par. B); dall'amministrazione; dall'ufficio del Segretario Generale. Il Consigliere legale senior e il Revisore dei Conti interno riferiscono direttamente al Segretario Generale. In origine, nel 1961, la sede del Segretariato fu stabilita a Ginevra, ma in seguito, il 1° settembre 1965, come già accennato, fu trasferita a Vienna. Nell'aprile di quell'anno,[12] infatti, l'8° Conferenza (straordinaria) dell'OPEC aveva approvato l'Accordo di Sede con il governo austriaco.

10.7.3 L'OPEC e il mercato petrolifero internazionale

Secondo lo Statuto dell'OPEC, questa Organizzazione si propone di favorire la stabilità e l'equilibrio del mercato petrolifero a vantaggio dei produttori e dei consumatori di petrolio, così come degli investitori (art. 2, parr. A, B, C). A tal fine, i paesi membri dell'OPEC rispondono ai fondamenti e ai prevedibili sviluppi del mercato coordinando le loro politiche petrolifere nell'intento di promuovere la stabilità del mercato petrolifero internazionale. La limitazione della produzione è solo una delle possibili risposte. Se la domanda aumenta o la produzione petrolifera di alcuni paesi diminuisce, l'OPEC incrementa la sua produzione per prevenire il verificarsi di un brusco aumento dei prezzi. In altre circostanze, invece, riduce la produzione in risposta a condizioni di mercato che vedono una caduta dei prezzi: svolge quindi una delicata azione equilibratrice sullo sfondo di interessi, forze e obiettivi, in parte comuni, in parte divergenti e a volte persino contrastanti.

Secondo una recente stima, attualmente i paesi membri dell'OPEC detengono il 75% delle riserve petrolifere mondiali.[13] Questi paesi producono circa il 40% del greggio e il 16% del gas naturale mondiali. Tuttavia, le esportazioni di petrolio dell'OPEC rappresentano il 55%

[12] Accordo di sede tra l'Austria e l'OPEC, di cui alle note 9 e 10.

[13] Alla fine del 2003, l'OPEC ha dimostrato di detenere riserve pari a 891.116 milioni di barili di greggio, che rappresentano il 78,3% del totale mondiale (1.137.550 milioni di barili). Si veda OPEC, 2003.

circa dell'export mondiale. L'OPEC quindi esercita senza dubbio una certa influenza sul mercato petrolifero, soprattutto nei casi in cui decide di ridurre o aumentare i suoi livelli di produzione, insieme, tuttavia, ad altre variabili: i fondamenti del mercato, le tensioni geopolitiche, il clima e le attività speculative.

L'OPEC persegue la stabilità del mercato petrolifero e tenta di assicurare regolari rifornimenti ai consumatori a prezzi equi e ragionevoli. L'Organizzazione cerca di conseguire questo obiettivo in modi diversi: talvolta producendo volontariamente una minore quantità di petrolio, talaltra producendone in misura maggiore, nelle fasi in cui si registra un calo dell'offerta (come, per es., nel 1990, durante la crisi del Golfo, quando molti milioni di barili al giorno furono improvvisamente sottratti al mercato).

Nel periodo compreso tra l'inizio degli anni Settanta e la metà degli anni Ottanta, non sarebbe stato del tutto errato sostenere che l'OPEC stabiliva i prezzi del greggio. Ma oggi il quadro della situazione è profondamente mutato. Indubbiamente, i paesi membri dell'OPEC limitano volontariamente la loro produzione di greggio al fine di stabilizzare il mercato petrolifero e di evitare pericolose e inutili fluttuazioni dei prezzi che danneggiano non solo l'OPEC, ma anche le nazioni consumatrici e gli investitori.

Negli attuali mercati globali, molto più complessi, il prezzo del greggio è fissato in base agli scambi registrati da tre grandi borse petrolifere internazionali, ognuna delle quali dispone di un sito web contenente informazioni sul prezzo del greggio. Ci riferiamo al New York Mercantile EXchange (NYMEX),[14] all'International Petroleum Exchange di Londra (IPE)[15] e al Singapore International Monetary EXchange (SIMEX).[16]

L'impatto dell'OPEC sulle decisioni relative ai prezzi del greggio dovrebbe essere considerato separatamente dal problema delle variazioni dei prezzi dei prodotti petroliferi, come la benzina o l'olio per riscaldamento. Il prezzo del greggio è solo uno dei fattori che influenzano i prezzi pagati dal consumatore finale per i prodotti petroliferi. In alcuni paesi consumatori (e soprattutto nei paesi dell'Unione Europea) il prezzo finale di questi prodotti è composto per una percentuale superiore al 70% da imposte; così, anche una variazione significativa del prezzo del greggio esercita un impatto di scarsa o irrilevante importanza sui prezzi pagati dal consumatore finale.

Anche le strozzature del settore downstream e, più in particolare, la mancanza di un'adeguata capacità di raffinazione, possono tradursi nell'aumento del prezzo della benzina. Persino il clima e soprattutto inverni particolarmente rigidi o stagioni estive molto calde possono esercitare una forte pressione rispettivamente sull'olio per riscaldamento e sui prezzi della benzina. Non c'è bisogno di sottolineare che anche le tensioni geopolitiche, soprattutto nel Medio Oriente, e le crisi sindacali, verificatesi anche in paesi non appartenenti all'OPEC, come la Norvegia, hanno svolto un ruolo nel definire i prezzi finali raggiunti dal greggio.

10.7.4 L'OPEC e il diritto internazionale dell'energia

L'interesse naturale dei paesi membri ad accrescere e stabilizzare i ricavi

Il ruolo attualmente svolto dall'OPEC nell'evoluzione nel diritto internazionale dell'energia è definito da due questioni chiave. In primo luogo, questa Organizzazione è stata fondata per promuovere il naturale interesse dei suoi paesi membri ad accrescere e stabilizzare i ricavi, vale a dire la *rendita mineraria*, derivanti dalla loro sovranità sulle risorse petrolifere e di gas, che è ancora oggi la sua *raison d'être.* Certamente, è richiesta una delicata azione equilibratrice per accordare le esigenze di ottimizzazione a breve termine, attraverso i prezzi e il volume, alle strategie a lungo termine. Queste ultime sono incentrate sulla quota di mercato del petrolio e del gas dell'OPEC in contrapposizione a quelle dei concorrenti che non fanno parte dell'OPEC e a quelle delle alternative non basate sugli idrocarburi. In tal senso, vi è, presumibilmente, una divergenza di interessi tra la politica dell'OPEC e le alte imposte sui consumi stabilite dai governi occidentali e, in particolare, da quelli dell'Unione Europea.[17] Nel Regno Unito, per es., le alte imposte sui consumi di benzina, quattro volte e oltre il prezzo del prodotto, dovrebbero avere una giustificazione ambientale poiché internalizzano costi esterni relativi all'ambiente e causati dal traffico stradale.[18] Ma sono anche una comoda copertura per ottenere entrate fiscali aggiuntive in grado di compensare la più visibile riduzione di quelle derivanti dalle imposte sul reddito. In questo contesto, è possibile cogliere le tensioni esistenti tra l'OPEC, da un lato, e i principali paesi consumatori,

---

[14] http://www.nymex.com.

[15] http://www.ipe.uk.com.

[16] http://www.simex.com.sg. Anche i siti web dell'International Energy Agency (IEA; http://www.iea.org), con sede a Parigi, e dell'Energy Information Administration degli Stati Uniti (EIA; http://www.eia.doe.gov) forniscono un gran numero di informazioni storiche sui prezzi del petrolio.

[17] Secondo una stima dell'OPEC, nel 1996 le entrate fiscali derivanti dal consumo di petrolio delle nazioni del G-7 (cioè Stati Uniti, Canada, Giappone, Germania, Italia, Regno Unito e Francia) hanno raggiunto un totale di 270 miliardi di dollari, mentre le esportazioni di petrolio dell'OPEC ammontavano a 160 miliardi di dollari.

[18] Si veda la sezione Transport, in http://europa.eu.int/comm/environment/env-act5/chapt1-3.htm. È interessante osservare che queste imposte sui consumi non colpiscono il carbone, un combustibile fossile forse ancora più inquinante.

dall'altro, non sull'aumento del prezzo dell'energia basata sul petrolio, ma sul chi ricava quanto dal petrolio (OPEC, 2004). L'Unione Europea e gli Stati Uniti hanno tentato, non senza successo,[19] di deviare il biasimo politico per l'alto livello raggiunto dal prezzo della benzina verso l'OPEC. Finora, l'Unione Europea e gli Stati Uniti si sono mostrati riluttanti a riconoscere l'interesse dell'OPEC alla stabilizzazione dei prezzi del petrolio e un'equa aliquota della rendita mineraria a questa Organizzazione, all'interno di un formale programma di negoziazione (European Union, 2001). Di recente, tuttavia, l'Unione Europea ha sostanzialmente cambiato atteggiamento.

La seconda questione riguarda il fatto che, secondo alcuni, l'OPEC è naturalmente riluttante a considerare con favore le politiche governative dei paesi occidentali e, attualmente, soprattutto quelle dei paesi dell'Unione Europea, che esercitano una forte pressione per accelerare il passaggio dagli idrocarburi alle fonti rinnovabili di energia, perché questo comporterebbe una svalutazione delle sue riserve. Senza dubbio, tuttavia, queste politiche potrebbero accordarsi a una restrizione dell'offerta basata sulla produzione e sui prezzi.

Esistono, tuttavia, anche punti di contatto tra i due campi, cioè tra gli Stati produttori e gli Stati consumatori. Tutti gli Stati con un alto livello di produzione di petrolio (Stati Uniti, Regno Unito, Norvegia, Russia e altri produttori non OPEC) e di esportazioni sono interessati a non veder declinare drasticamente il prezzo del petrolio, come accadde nel 1985 e nel 1998, una circostanza spesso ignorata. Le conseguenze di ciò furono: *a*) il deterioramento della posizione della produzione ad alto costo, non OPEC, così come dell'energia non convenzionale; *b*) la riduzione degli scambi commerciali con i paesi membri dell'OPEC, causata dall'improvviso crollo del loro potere d'acquisto; *c*) una serie di sconvolgimenti del sistema finanziario mondiale; *d*) una maggiore instabilità economica; *e*) un più alto livello di emissione di gas a effetto serra, dovuto all'uso di petrolio più a buon mercato (Alhajji, 2001).

La volatilità del prezzo del petrolio – che è un punto di riferimento fondamentale per l'intera determinazione dei prezzi dell'energia – minerà gravemente la vitalità economica dell'attuale spinta verso uno scenario efficiente in termini energetici, basato non sull'uso degli idrocarburi, ma su fonti rinnovabili di energia. Nel 2005, l'altissimo prezzo del petrolio e la percezione di una possibile e imminente scarsità sono stati determinati anche da un decennio di sottoinvestimenti da parte delle compagnie petrolifere (e della relativa chiusura della maggior parte dei paesi dell'OPEC agli investimenti stranieri). La principale causa di questi sottoinvestimenti va probabilmente ricercata nell'aspettativa di una futura volatilità del prezzo del petrolio: le compagnie petrolifere, naturalmente, preferiscono non investire in periodi caratterizzati da alti prezzi e da alti costi e sperimentano nuove capacità produttive per entrare in attività in un periodo di prezzi del petrolio in ribasso.

Entrambi i gruppi sono probabilmente interessati a porre un limite massimo ai prezzi del petrolio che, altrimenti, potrebbero scatenare processi inflativi (molto temuti dai paesi consumatori) e una sostituzione accelerata del petrolio (molto temuta dai paesi dell'OPEC). In teoria, i consumatori e i produttori potrebbero accordarsi per stabilizzare i prezzi del petrolio, fissando limiti minimi e massimi accettabili, al fine di ridurne la volatilità, di scarso interesse per tutti, a eccezione dei mercanti di petrolio, e concordare una forma di coordinazione monetaria per renderli sensibili alle situazioni di forte espansione e di recessione.[20] Questo programma di negoziazione potrebbe anche contenere un *quid pro quo* per quanto riguarda il libero accesso del petrolio e dei prodotti petroliferi nei mercati dell'Unione Europea e degli Stati Uniti e alcuni principi di condivisione della rendita mineraria, cioè delle imposte sui consumi e delle royalties dei produttori.

Lo stesso cambiamento del regime climatico non sarebbe, a medio termine, una minaccia per i paesi dell'OPEC se la produzione (basata sugli investimenti) fosse mantenuta in equilibrio con la domanda. Fino a non molto tempo fa, l'OPEC era accusata di seguire una politica che prevedeva il controllo esplicito della produzione e quello implicito degli investimenti. Paradossalmente, questa politica è perfettamente compatibile con le più estreme posizioni assunte da Organizzazioni Non Governative (ONG), come Greenpeace, ossia affrancarsi dagli idrocarburi attraverso la restrizione dell'offerta (Mitchell *et al.*, 2001). La politica dell'OPEC può essere interpretata non solo come una politica di stabilizzazione dei prezzi, ma anche come una politica di preservazione, ai sensi dell'art. XX (g) del GATT, General

[19] Si veda, per es., US Commission blames OPEC for high oil price, in http://www.redtram.com/go/8611125/, OPEC symbolic move in http://www.economist.com/agenda/displayStory.cfm?story_id=4077933 e Oil Price History and Analysis, in http://www.wtrg.com/price.htm.

[20] Nel corso degli anni scorsi, è sembrato che l'OPEC considerasse con una certa attenzione l'impatto esercitato dai prezzi del petrolio sulla crescita economica. Ma questo feedback (simile a quello della politica monetaria della Banca Centrale che fa assegnamento soprattutto sulla definizione del tasso di interesse) potrebbe essere intensificato ed entrare a far parte di un processo consultativo. In sostanza, i prezzi del petrolio dovrebbero abbassarsi nei periodi di recessione (aumentando il potere di acquisto) ed elevarsi nei periodi di espansione economica (riducendo il potere d'acquisto). La 121° riunione della Conferenza dell'OPEC ha fatto riferimento alle implicazioni di politica monetaria della banda d'oscillazione del paniere dei prezzi di riferimento allora impiegato dall'OPEC (22-28 dollari a barile).

Agreement on Tariffs and Trade (Accordo Generale sulle Tariffe e il Commercio).[21]

Confermando la massima «chi è stato scottato ha paura anche dell'acqua fredda», attualmente i paesi occidentali non sono inclini all'uso di strumenti di regolamentazione (norme sul commercio, sugli investimenti e sulla determinazione dei prezzi) per limitare la volatilità della determinazione dei prezzi. La storia degli strumenti di stabilizzazione dei prezzi dei prodotti base impiegati con scarso successo negli anni Settanta e Ottanta non incoraggia il ricorso abborracciato a strumenti analoghi.[22] La stabilizzazione del reddito interno è un'altra questione. In un'industria dai prezzi volatili, è ragionevole pensare di mettere da parte qualcosa del surplus degli anni di abbondanza per incrementare i fondi investiti, al fine di accrescere il reddito negli anni magri. Molti paesi produttori dell'OPEC e del mondo occidentale – come l'Alaska, la Norvegia, il Kuwait, Abu Dhabi, il Venezuela – hanno sviluppato differenti tipi di fondi alimentati con le entrate petrolifere. Questa misura oggi è stata proposta o adottata per alcuni paesi in via di sviluppo, affermatisi come nuovi produttori.[23]

In sostanza, il reddito è messo da parte e reso indisponibile, a eccezione di una serie di casi di emergenza o di forti pressioni di bilancio causate da prezzi del petrolio storicamente bassi. Probabilmente questa forma di stabilizzazione del reddito non renderà meno volatili i prezzi del petrolio, ma di certo renderà più sopportabili i periodi di prezzi bassi.

Temi per una discussione tra i paesi dell'OPEC e i paesi produttori

Quelli a cui abbiamo accennato potrebbero essere proposti come temi di un ordine del giorno di negoziato tra l'OPEC e i paesi produttori, da un lato, e l'International Energy Agency (IEA) e la UE, dall'altro, come principali interlocutori. Un tentativo di dare inizio a questo dialogo fu intrapreso negli anni Ottanta e un altro, a cui è stato conferito un minor rilievo, più di recente.[24] Benché attualmente sia la più importante organizzazione internazionale nel settore petrolifero, l'OPEC non eserciterà necessariamente una preponderante influenza in futuri eventuali negoziati sulla stabilizzazione del prezzo del petrolio con gli Stati consumatori, così come non esercita un'influenza preponderante nei negoziati di Kyoto riguardo al cambiamento del clima, in cui svolge un ruolo di osservatore critico. Forse, in questo campo, vi è un ruolo da svolgere non tanto per il diritto internazionale formale quanto per la lenta tessitura di accordi diplomatici, attraverso relazioni bilaterali incisive (come, per es., quelle tra gli Stati Uniti e l'Arabia Saudita) che hanno un forte impatto sulle politiche nazionali per quanto riguarda il petrolio e il gas.

Il mondo occidentale ha tentato di ignorare l'esistenza dell'OPEC e anche di demolirlo, sebbene senza successo.[25] La politica estera energetica degli Stati Uniti si è presentata, a partire dal settembre 2001, come un tentativo di affrancarsi dalla schiacciante e inevitabile dipendenza dalle forniture di petrolio del Medio Oriente. Le strategie di questa politica, che oggi stanno emergendo, si iscrivono nella tradizione trentennale delle politiche anti-OPEC e si basano sui seguenti punti: intesa con la Russia, potenziamento della produzione del Kazakhstan, espansione accelerata in Africa occidentale e allontanamento della Nigeria, dell'Indonesia e del Venezuela dall'OPEC

[21] L'articolo XX (g) afferma: «Salva la condizione di non applicare tali misure come mezzi di arbitraria o ingiustificata discriminazione tra paesi dove prevalgono le stesse condizioni o di dissimulata imposizione di restrizioni sul commercio internazionale. Nessuna parte dell'accordo sarà interpretata in modo da prevenire l'adozione o l'applicazione per opera di una parte contraente di misure [...] (g) In relazione alla preservazione delle risorse esauribili se tali misure sono rese efficaci in congiunzione all'imposizione di restrizioni sulla produzione o il consumo interni». Si veda anche Desta, 2003b.

[22] Benché si possa sostenere che i paesi dell'OPEC e, in particolare, l'Arabia Saudita, avendo la possibilità di aumentare o diminuire la produzione in tempi relativamente brevi e possedendo grandi riserve nel terreno, agiscano in modo non troppo dissimile da quello di un'associazione di produttori di merci che possieda grandi scorte di beni (le riserve sfruttabili). Ciò implica l'adozione di una politica comune, l'assegnazione di una quota a ogni produttore e una qualche misura di controllo degli investimenti attraverso l'imposizione di restrizioni sugli investimenti stranieri. Non si può dire, tuttavia, che attualmente nei paesi membri dell'OPEC vi siano restrizioni sugli investimenti; Alhajji e Huettner, 2000.

[23] Norvegia, Alaska, Alberta, Kuwait, Oman, Venezuela, Colombia, Azerbaigian, Ciad, Iran, Emirati Arabi Uniti; McPherson, 2002. La Banca Mondiale si è impegnata nella realizzazione di un progetto relativo all'uso dei redditi derivanti dal petrolio. Gli esperti del FMI (Fondo Monetario Internazionale) sono molto critici, naturalmente: l'approccio tradizionale dei Ministri delle Finanze, infatti, è sempre contrario ai veicoli speciali di reddito; Davis *et al.*, 2001.

[24] Nel 2000, l'Arabia Saudita ha chiesto la creazione di un segretariato permanente dell'International Energy Forum (IEF). Il Forum è stato dotato di un segretariato a Riyadh, in seguito all'incontro tra produttori e consumatori svoltosi nel 2002 a Osaka. L'IEF e il Segretariato dell'IEF riflettono un cambiamento nel dialogo tra l'UE e l'OPEC, che ha avuto inizio il 9 giugno 2005.

[25] L'uso ricorrente della definizione *cartello dell'OPEC* e il fatto che la maggior parte degli studi condotti dall'UE e dall'IEA non tengano conto dell'esistenza dell'OPEC e della necessità di negoziare con questa organizzazione, indicano l'esistenza di una sorta di tabù. La Hague Joint Conference on Contemporary Issues of International Law (2005), sponsorizzata tra l'altro dall'American Society of International Law (ASIL) e dalla Nederlandse Vereningning voor Internationaal Recht, ha affrontato il tema della riforma istituzionale internazionale. Nel corso del suo svolgimento sono state prese in esame le più importanti organizzazioni internazionali, inclusa un'organizzazione internazionale di venditori di vino, ma non l'OPEC, un atteggiamento che non può non stupire se si pensa al ruolo di cruciale importanza che l'OPEC svolge nel mercato petrolifero internazionale.

(Goldwyn, 2002), così come sulla prospettiva che il cambiamento di regime in Iraq porterà alla formazione di un governo più favorevole agli Stati Uniti. È stato osservato che una politica di impegno attivo e costruttivo nei confronti dell'OPEC avrebbe forse dato maggiori frutti. Solo negli ultimi tempi è stato avviato un dialogo di questo tipo tra l'OPEC e l'IEA, che rappresentano i principali paesi produttori e consumatori.

Il ruolo che l'OPEC svolge nel facilitare l'accordo delle politiche di produzione dei paesi produttori è stato in diverse occasioni oggetto di un minuzioso esame in una prospettiva antitrust. Da questo punto di vista, un'associazione privata che fissa quote di produzione violerebbe le norme nazionali sulla concorrenza, come l'art. 81 del Trattato di istituzione della Comunità Europea[26] o lo Sherman Act 1890:[27] entrambe le disposizioni proibiscono gli accordi volti a limitare la concorrenza economica. Il fatto che questa intesa abbia avuto luogo al di fuori dei confini degli Stati Uniti e dell'Unione Europea è irrilevante; in ambedue le giurisdizioni vige il principio della competenza extraterritoriale per condotte realizzate al di fuori dei rispettivi confini, ma aventi apprezzabili effetti sulla concorrenza all'interno di essi.

La legge antitrust statunitense è stata applicata, per es., nell'azione legale contro il cartello dell'uranio, organizzato fuori dai confini degli Stati Uniti, influenzando i prezzi dell'uranio all'interno di questo paese.[28] Finora, negli Stati Uniti, si sono registrati diversi tentativi da parte di privati di promuovere un'azione legale contro l'OPEC, nessuno dei quali ha avuto un esito favorevole.[29] In un caso, il tribunale ha riconosciuto all'OPEC l'immunità sovrana (giurisdizionale), in un altro ha considerato le sue iniziative atti di Stato, effettuati al di fuori della giurisdizione dei tribunali statunitensi e in un altro ancora ha dichiarato impossibile notificare il procedimento all'OPEC. Anche ai membri dell'OPEC è stata riconosciuta l'immunità sovrana, in quanto il loro operato all'interno del quadro dell'OPEC è stato ricondotto alla categoria degli atti di sovranità più che a quella degli atti commerciali. Nel caso *International Association of Machinists and Aerospace Workers* c. *OPEC* (1979), Corte Distrettuale Federale della California,[30] un sindacato promosse un'azione legale contro l'OPEC e i suoi paesi membri, chiedendo un risarcimento per danni e un'ingiunzione riparatoria per la violazione della legge antitrust degli Stati Uniti. Il tribunale respinse la richiesta di risarcimento per danni del sindacato, dichiarando che l'attore era, nella migliore delle ipotesi, un indiretto acquirente del petrolio proveniente dai paesi membri dell'OPEC, condizione che, secondo le leggi statunitensi, preclude la possibilità di chiedere un risarcimento per danni. La Corte rifiutò anche la richiesta di riparazione ingiuntiva per carenza di giurisdizione, richiamandosi al Foreign Sovereign Immunities Act del 1976,[31] in base al quale la pratica messa in atto dai convenuti definendo le condizioni di

---

[26] L'art. 81 del Trattato che istituisce la Comunità Europea stabilisce che: «Sono incompatibili con il mercato comune e vietati tutti gli accordi tra imprese, tutte le decisioni di associazioni di imprese e tutte le pratiche concordate che possano pregiudicare il commercio tra gli Stati membri e che abbiano per oggetto o per effetto di impedire, restringere o falsare il gioco della concorrenza all'interno del mercato comune e in particolare quelli consistenti nel: *a*) fissare direttamente o indirettamente i prezzi d'acquisto o di vendita ovvero altre condizioni di transazione; *b*) limitare o controllare la produzione, gli sbocchi, lo sviluppo tecnico o gli investimenti; *c*) ripartire i mercati o le fonti di approvvigionamento; *d*) applicare, nei rapporti commerciali con gli altri contraenti, condizioni dissimili per prestazioni equivalenti, così da determinare per questi ultimi uno svantaggio nella concorrenza; *e*) subordinare la conclusione di contratti all'accettazione da parte degli altri contraenti di prestazioni supplementari, che, per loro natura o secondo gli usi commerciali, non abbiano alcun nesso con l'oggetto dei contratti stessi. Gli accordi o decisioni, vietati in virtù del presente articolo, sono nulli di pieno diritto. Tuttavia, le disposizioni del par. 1 possono essere dichiarate inapplicabili: a qualsiasi accordo o categoria di accordi tra imprese; a qualsiasi decisione o categoria di decisioni di associazioni d'imprese; a qualsiasi pratica concordata o categoria di pratiche concordate che contribuiscano a migliorare la produzione o la distribuzione dei prodotti o a promuovere il progresso tecnico o economico, pur riservando agli utilizzatori una congrua parte dell'utile che ne deriva, ed evitando di: *a*) imporre alle imprese interessate restrizioni che non siano indispensabili per raggiungere tali obiettivi; *b*) dare a tali imprese la possibilità di eliminare la concorrenza per una parte sostanziale dei prodotti di cui trattasi». Per una versione consolidata del testo del Trattato che istituisce la Comunità Europea si veda la Gazzetta Ufficiale della Comunità Europea C325, 2002.

[27] La Sezione 1 dello Sherman Act 1890 (15 U.S.C. §§ 1-7) stabilisce che: «Ogni contratto e accordo, nella forma del trust o in un'altra forma, e ogni intesa che abbiano come oggetto la limitazione degli scambi o della concorrenza commerciale tra i diversi Stati o con nazioni straniere, sono dichiarati illegali. Tutte le persone che stipuleranno un contratto o aderiranno a un accordo o a un'intesa in virtù del presente articolo considerati illegali saranno considerate colpevoli di un reato grave e, sulla base di questa dichiarazione di colpevolezza, punite con un'ammenda non superiore a 10.000.000 dollari, se si tratta di una società, e, in tutti gli altri casi, con un'ammenda non superiore a 350.000 dollari, o con un periodo di detenzione non superiore a tre anni o da entrambe le misure di punizione, a discrezione della corte» (1994 e integrazione IV, 1998).

[28] Si veda *Rio Tinto Zinc* c. *Westinghouse* (1978), 1 All ER 434.

[29] Si consideri The Applicability of the Antitrust Laws to International Cartels Involving Foreign Governments, {*24} 91 YALE L.J. 76 *Prewitt Enterprises, Inc.*, On Its Own Behalf And on Behalf Of All Others Similarly Situated c. *Organization of the Petroleum Exporting Countries* (2001), Civil Action Number CV-00-W-0865- United States District Court for the Northern District of Alabama, Southern Division 2001 US. Dist. LEXIS 4141; 2001-2 Trade Cas. (CCH) P73, 246; la controversia ebbe termine quando i tribunali statunitensi stabilirono che era impossibile notificare il procedimento all'OPEC senza la cooperazione del governo austriaco che non era in tal senso disponibile, notizia riportata da «Middle East Economic Survey», 2002.

[30] 477 F. Supp. 553.

[31] 28 U.S.C. §§ 1602-11.

sfruttamento delle loro preziose risorse naturali era una funzione sovrana riguardo alla quale godevano di una piena immunità e non poteva rientrare nell'eccezione dell'attività commerciale. La Corte d'Appello confermò la sentenza della Corte di grado inferiore, ma sulla base della dottrina dell'atto di Stato.[32]

Vi sono opinioni divergenti circa l'applicazione extraterritoriale delle leggi antitrust statunitensi all'attività di un'organizzazione intergovernativa come l'OPEC. Alcuni hanno sostenuto che gli atti dell'OPEC sono di natura commerciale, poiché influenzano il prezzo del petrolio sui mercati internazionali e sono effettuati non da enti statali, ma da compagnie petrolifere private e statali separate dallo Stato, almeno dal punto di vista organizzativo.[33] Vi è anche la tesi secondo cui le compagnie petrolifere internazionali sono legate all'attuazione delle politiche di produzione e di determinazione dei prezzi dell'OPEC e che, in effetti, traggano da queste ultime una serie di vantaggi. È chiaro che l'OPEC pone peculiari barriere giuridiche allo Sherman Act (Ukpanah, 2002).

Se è vero che la natura degli atti effettuati nel quadro dell'OPEC non è irrevocabilmente definibile, occorre notare che, nei casi in cui questa organizzazione è stata citata in giudizio, le cose si sono risolte, in un modo o nell'altro, in suo favore. Nell'aprile 2000, per es., il proprietario statunitense di un distributore di benzina, la Prewitt Enterprises Inc., citò in giudizio l'OPEC, sostenendo che «le attività da questa svolte in relazione alla definizione dei prezzi violavano le leggi antitrust degli Stati Uniti». La causa fu sottoposta all'attenzione della Corte Distrettuale Federale dell'Alabama, che nel marzo 2001 emanò una sentenza contumaciale contro l'OPEC. Benché non direttamente coinvolti come convenuti, i paesi membri dell'OPEC furono accusati di accordarsi per commettere illeciti insieme all'OPEC stessa e ad altri paesi esportatori di petrolio non appartenenti all'OPEC (in particolare, il Messico, la Russia, la Norvegia e l'Oman), affermando che gli accordi sulla limitazione dell'offerta che avevano stipulato erano di natura commerciale, cosa che escludeva il riconoscimento dell'immunità sovrana.

Dopo la sentenza contumaciale, l'Organizzazione decise di comparire in giudizio e riuscì a far annullare la sentenza, chiedendo l'archiviazione del caso, per numerosi motivi. Uno degli argomenti addotti dall'OPEC, che la Corte convenne di prendere in esame per primo, riguardava la validità della notifica. L'OPEC sostenne che il mezzo scelto per notificare il procedimento all'Organizzazione era vietato dalla legge austriaca e di godere di alcune immunità, in base all'accordo di sede siglato con l'Austria. Diversi terzi, inclusi i paesi membri dell'OPEC e altri Stati non membri, presentarono memorie *amicus curiae* in sostegno della posizione dell'OPEC. Nell'agosto 2002, la Corte decise di archiviare il caso per inidonea notifica del procedimento, tenendo conto del fatto che, essendo l'accordo di sede «parte integrante della legge austriaca», in base a quest'ultima la tentata notifica dell'attore mediante posta raccomandata era difettosa e vietata. L'archiviazione, tuttavia, era concessa «senza pregiudizio», vale a dire che l'attore aveva il diritto di ricercare mezzi alternativi di notifica.

La Prewitt Enterprises Inc. presentò un'istanza di riesame della sentenza invocando il potere discrezionale del giudice di ordinare la notifica. Nel marzo 2003, la Corte Distrettuale rifiutò la richiesta della Prewitt di ordinare la notifica all'OPEC impiegando mezzi alternativi, indipendentemente dalla legge austriaca, e la società si appellò contro la decisione della Corte Distrettuale di archiviare la sua citazione in giudizio. Il 18 dicembre 2003, la Corte dell'undicesima circoscrizione confermò la decisione presa dalla Corte Distrettuale. All'inizio del gennaio 2004, la Prewitt presentò un'istanza a tutti i giudici dell'undicesima circoscrizione, chiedendo loro di annullare la sentenza emanata il 18 dicembre dall'organo giudicante collegiale composto da tre giudici. Il 2 marzo 2004, la Corte d'Appello degli Stati Uniti per l'Undicesima Circoscrizione emise una sentenza che rigettava l'istanza della Prewitt per un riesame della causa da parte della stessa Corte. Così, la società decise di rivolgersi alla Corte Suprema degli Stati Uniti sottoponendole il caso. Questo ricorso scadeva all'inizio di giugno e fu notificato all'OPEC, che il 28 giugno 2004 presentò la sua comparsa di risposta. Nel nuovo appello presentato dalla Prewitt alla Corte Suprema degli Stati Uniti, quest'ultima rifiutò di esaminare il caso senza motivare la sua decisione. La storia di questo caso dimostra che forse le questioni antitrust concernenti l'OPEC andrebbero affrontate per vie diplomatiche e non attraverso un meccanismo giudiziale accusatorio.

Tuttavia, uno dei principi fondamentali delle leggi in materia di concorrenza degli Stati Uniti e dell'Unione Europea è che le stesse hanno come oggetto il modo di operare delle società private e non dei governi o dei privati che agiscono sotto evidente (e non supposta) coercizione di un governo. Per usare il divieto dell'accordo

[32] Sentenza della Corte d'Appello in *International Association of Machinists and Aerospace Workers* c. *OPEC and Member Country* (1981), Suprema Corte degli Stati Uniti, 649 F.2d 1354. La nona corte circoscrizionale d'appello degli Stati Uniti affermò che le iniziative dell'OPEC dovevano essere considerate atti di Stato e di non poter interferire con gli atti di uno Stato sovrano. Questa presa di posizione è stata approvata da Seidl-Hohenveldern, 2001, che fa riferimento anche alla giustificazione secondaria, relativa allo sfruttamento delle risorse esauribili.

[33] Si noti la recente azione legale promossa nel 2001 contro l'OPEC presso la Corte Distrettuale Federale dell'Alabama (*Prewitt Enterprises Inc.* c. *OPEC*). Si vedano anche gli argomenti avanzati da: Rueda, 2001; Udin, 2001.

di cartello contro l'OPEC nella UE, quest'ultima dovrebbe dimostrare che l'OPEC è un'impresa ai sensi dell'art. 81, che gli atti dell'OPEC influiscono sugli scambi commerciali tra i paesi membri della UE e, infine, stabilire se l'OPEC possa essere sottratta alla sfera d'azione dell'art. 81, par. 1, in base ai criteri di efficienza economica previsti dall'art. 81, par. 3, del Trattato che istituisce la Comunità Europea. Nel quadro della legislazione antitrust degli Stati Uniti, invece, si dovrebbe dimostrare il carattere commerciale dell'Organizzazione, superare l'argomento della coercizione governativa e, sotto il profilo del diritto internazionale, affrontare quello del riconoscimento della sovranità permanente sulle risorse naturali.[34]

Nel caso in cui tutte queste obiezioni cadessero e un'azione intergovernativa fosse sottoposta a una legge nazionale, molte attività economiche avviate, finanziate e appoggiate dal governo (come la limitazione dei regimi comuni di produzione agricola o la ristrutturazione di specifiche industrie) potrebbero essere soggette alla legislazione antitrust.[35] Probabilmente, non è questo che i governi occidentali vogliono o consentirebbero: il vaglio antitrust viene solitamente ritenuto giusto nei confronti degli altri paesi, ma non è un'arma da rivolgere contro se stessi.[36]

In periodi di bassi prezzi del petrolio, l'operato dell'OPEC e quello dei suoi paesi membri sono stati inoltre sottoposti a un minuzioso esame dal punto di vista legale. Si è sostenuto che le tasse (e, in particolare, le royalty), inferiori ai canoni richiesti dai proprietari terrieri privati (soprattutto negli Stati Uniti), costituiscono una forma di sovvenzione statale.[37] In base alla legge commerciale degli Stati Uniti e dell'OMC, tali tasse potrebbero giustificare l'introduzione di tariffe doganali di ritorsione sulle importazioni, in modo da compensare l'ammontare delle sovvenzioni che si ritengono implicite nel sistema fiscale del paese produttore.[38] Questa tesi, analoga a quella delle tasse artificialmente basse che, secondo gli Stati Uniti, vengono pagate in Canada per la concessione di abbattere alberi dal legno dolce nei terreni demaniali, è estremamente difficile da dimostrare.[39] Non esiste una norma internazionale sul limite minimo

---

[34] L'Assemblea Generale delle Nazioni Unite n. 1802-XVII/1962 e l'art. 18 – sovranità sull'energia – del Trattato sull'Energia del Messico includevano un riferimento alla sovranità sulle risorse naturali nella sua adesione all'OMC (UNCTAD, 2000).

[35] Il desiderio di sottoporre l'OPEC alla legislazione antitrust degli Stati Uniti non è venuto meno all'interno del Congresso, che dal 2000 al 2005 ha tentato più volte di far rientrare l'OPEC nell'ambito della giurisdizione extraterritoriale antitrust. Si veda, per es., H.R. 4731. Il Foreign Trust Busting Act 2000, 106° Congresso II sess., prevede la possibilità di promuovere un'azione legale contro cartelli stranieri operanti nel campo dell'energia; H. Con. Res. 276 (13 marzo 2000) raccomandava vivamente al Presidente di prendere atto della protesta dell'OMC contro gli Stati membri dell'OPEC per aver illecitamente imposto limiti quantitativi alle esportazioni di petrolio; H.R. 3822, Oil Price Reduction Act 2000, 106° Congresso, II sess. (2 marzo 2000); SRS 263, 106° Congresso, II sess. (28 febbraio 2000) S 665. Il No Oil Producing and Exporting Cartels (NOPEC) Act 2005, 109° Congresso, I sess. S 555, che tenta di emendare lo Sherman Act, in modo da rendere illegali i cartelli operanti nell'ambito della produzione e dell'esportazione di petrolio. Sembrerebbe che in tutti questi tentativi la ragione abbia finito per prevalere sulla passione.

[36] È interessante esaminare attentamente l'indagine sull'ex sindacato norvegese per le vendite di gas su mandato, condotta dalla Direzione Generale per la Concorrenza dell'UE. Di recente, il sindacato è stato sciolto (e, di conseguenza, l'indagine è stata chiusa; comunicato stampa UE del 17 luglio 2002). In questo caso, le compagnie potevano usare, e probabilmente lo hanno fatto, l'argomento della coercizione governativa. D'altro lato, la Norvegia era sotto pressione, in particolare a causa dell'obbligo (trasposto dalla legge della UE attraverso l'accordo relativo all'Area Economica Europea cui la Norvegia ha aderito) stabilito dall'art. 86, par. 2, del Trattato sull'Unione Europea (limiti sui monopoli costituiti dagli Stati) e della nozione di libertà di commercio stabilita dal Trattato (artt. 29 e 30). Questi obblighi, oggi direttamente applicabili alla Norvegia, non sono applicabili ai paesi dell'OPEC. Tuttavia, non si può escludere la conclusione di un accordo di cooperazione/associazione economica tra l'UE e i paesi dell'OPEC, che renderebbe applicabile a questi ultimi la legge sulla concorrenza della UE. Da quel che si dice è già stato negoziato con l'Algeria un accordo in cui si fa riferimento alla legislazione sulla concorrenza della UE. Si tratta, tuttavia, di una questione che richiede un esame più approfondito di quello che è possibile condurre in questa sede. Il comunicato stampa della UE del 17 luglio 2002 fa riferimento anche all'intenzione della Gazprom di ridurre le condizioni restrittive nei futuri contratti a lungo termine di vendita di gas all'UE. Si veda anche il comunicato stampa del 6 ottobre 2006, *European Commission Reaches Breakthrough With Gazprom and Eni on Territorial Restriction Clauses*.

[37] Alla fine degli anni Novanta, durante il crollo del prezzo del petrolio, i produttori di petrolio degli Stati Uniti si sono rivolti senza successo all'International Trade Administration degli Stati Uniti per chiedere l'imposizione di dazi anti-dumping e compensativi sulle importazioni di greggio dai paesi come il Venezuela, l'Arabia Saudita, l'Iraq e il Messico. Si veda Smith, 2000, e, per un'analisi più approfondita, Desta, 2003b.

[38] In questo caso, il problema è costituito dalla presenza di tasse di produzione (royalty, tasse per la concessione di abbattere alberi) più basse nel paese produttore e non dall'esenzione delle esportazioni di petrolio dalle tasse d'esportazione; ciò sembra non essere legalmente azionabile in base al punto (g) dell'elenco dell'allegato I (elenco illustrativo delle sovvenzioni alle esportazioni) dell'Agreement on Subsidies and Contervailing Measures (accordo SCM).

[39] La recente sentenza emessa il 27 settembre 2002 dall'organo giudicante collegiale dell'OMC in relazione al caso *Canada* c. *US Softwood Lumber* solleva questa questione, vale a dire se royalty più basse del normale (in questo caso, le tasse per la concessione di abbattere alberi sui terreni demaniali) possano essere considerate una forma di sovvenzione. In questo caso, la richiesta degli Stati Uniti fu respinta perché le tasse per la concessione di abbattere alberi nelle foreste pubbliche canadesi non erano molto più basse di analoghe imposte canadesi. Si veda Benitah, 2002.

delle tasse sulle attività produttive.[40] Il fatto che la tradizione giuridica degli Stati Uniti sia basata sulla proprietà privata e non sulla proprietà statale dei minerali presenti nel sottosuolo non può essere usato per imporre la media o lo standard dei canoni di concessione pagati ai proprietari terrieri statunitensi nel resto del mondo. Inoltre, in generale è molto difficile definire con precisione le relazioni fiscali esistenti tra una compagnia petrolifera statale e lo Stato stesso che fissa le imposte (e concede sovvenzioni). Alcuni sviluppi della legislazione dell'Unione Europea sulle sovvenzioni statali possono includere la riduzione delle tasse per specifiche industrie. Tasse più basse sul petrolio destinato all'esportazione potrebbero quindi finire per essere considerate una misura illecita di sovvenzione statale in base alle norme contro le sovvenzioni alla produzione, nazionali e dell'OMC. Ma, nella maggior parte dei casi, le tasse sul petrolio esportato sono più alte e non più basse del regime fiscale applicabile al consumo interno di petrolio; probabilmente, in tutti i paesi dell'OPEC, il consumo interno di petrolio è privilegiato e non penalizzato in rapporto al petrolio esportato.

La legislazione dell'OMC

È possibile che il ruolo dell'OPEC finisca per essere oggetto di esame dal punto di vista della legislazione dell'OMC (Desta, 2003c); diversi membri di rilievo dell'OPEC hanno avviato negoziati per entrare a far parte di questa organizzazione, come evidenziato nella **tab. 2** che segue (Botchway, 2001).

tab. 2. Posizione dei paesi membri dell'OPEC nei confronti dell'OMC

Paesi membri dell'OPEC	Posizione nei confronti dell'OMC
Algeria	Negoziati in corso sulle condizioni di accesso
Arabia Saudita	Negoziati in corso sulle condizioni d'accesso
Emirati Arabi Uniti	Membro
Indonesia	Membro
Iran	Non membro
Iraq	Non membro
Kuwait	Membro
Libia	Non membro
Nigeria	Membro
Qatar	Membro
Venezuela	Membro

Gli obblighi GATT/OMC non riguardano l'OPEC, che non entrerà a far parte dell'OMC, ma i suoi Stati membri. Quote di produzione quali quelle attualmente in uso sono «quote di esportazione» ai sensi dell'art. XI del GATT.[41] Una giustificazione potrebbe essere fornita dall'art. XI (2) (b), quali misure «necessarie alla commercializzazione internazionale delle merci» (UNCTAD, 2000); altri argomenti difensivi possono essere individuati negli artt. XX e XXI del GATT. La questione è la giustificabilità in base all'art. XX e in particolare ai punti (g), sulla preservazione delle risorse naturali esauribili, e (h), sull'adempimento di obblighi derivanti da un accordo intergovernativo sulle materie prime che si conformi a criteri sottoposti all'attenzione delle parti dell'OMC e da queste non respinti.

L'accettazione in quanto misura legittima in base a un accordo internazionale sulle materie prime potrebbe essere una soluzione, ma al presente è improbabile che, senza il raggiungimento di un accordo di vasta portata con l'OPEC, i governi ne approvino i criteri. Alcuni potrebbero sostenere che le quote OPEC sono destinate soprattutto a mantenere e a elevare il livello dei prezzi. Altri potrebbero affermare che svolgono una funzione di preservazione, considerando l'esauribilità del petrolio. La preservazione è certamente l'effetto di un prezzo più alto e della limitazione della produzione favorita dal governo o viceversa. Non sembra che questa sia, al momento, l'effettiva ragione di queste misure e può quindi essere considerata una giustificazione secondaria, a condizione, tuttavia, che le misure di preservazione siano applicate in ugual misura alla produzione interna. Al momento, non è chiaro se ciò avvenga, si tratta quindi di una questione che dovrà essere approfondita.

Se l'argomento della preservazione non sembra credibile nei periodi di prezzi alti , quando i paesi membri producono al massimo delle loro capacità, il fatto che vi sia una mancanza di capacità produttive inutilizzate avvalora la tesi secondo cui le quote OPEC sono destinate soprattutto a mantenere ed elevare i livelli del prezzo. I paesi dell'OPEC potrebbero inoltre fare affidamento sull'eccezione della sicurezza nazionale (GATT,

[40] A eccezione delle direttive emanate nella legislazione della UE, che a volte fissano una soglia minima per le tasse, per es., in riferimento all'Imposta sul Valore Aggiunto (IVA) e alle imposte sul consumo di benzina per automobili; si veda Williams, 1998. Sorprendentemente, l'autore di questo libro non menziona neppure l'estremamente importante e controversa direttiva abbozzata nel 1997 per una tassa sul carbone, come, del resto, Terra e Wattel, 1997. Si vedano, inoltre, Dibout, 1996, e Price, 1999.

[41] I primi rapporti del GATT non lasciano dubbi sul fatto che le restrizioni delle esportazioni sono state usate per evitare la concorrenza tra gli esportatori e mantenere il livello dei prezzi all'esportazione (WTO, 1995).

art. XXI; Hahn, 1991); l'accettazione di una tale possibilità è ben lungi dall'essere certa, anche se questo concetto è stato interpretato in modo molto estensivo dai paesi che hanno il maggior volume di scambi commerciali (Stati Uniti e UE).

Un altro argomento difensivo potrebbe essere costituito dalla dipendenza dei membri dell'OPEC dalla produzione di petrolio, che in questi paesi ha un ruolo non comparabile a quello svolto in altre nazioni. Il GATT non contiene un riferimento formale alla «sovranità permanente sulle risorse naturali» (Risoluzione dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite n. 1801/1962) o alla «sovranità sull'energia» (art. 18 ECT, 1994), ma si potrebbe sostenere che questo principio deve guidare o almeno influenzare l'interpretazione delle eccezioni di sicurezza nazionale e di preservazione (GATT, art. XX), direttamente, come legge consuetudinaria internazionale, o indirettamente, in conseguenza di un'interpretazione del GATT tendente alla massima compatibilità con le leggi consuetudinarie internazionali. Le condizioni e i negoziati d'accesso potrebbero giungere a prevedere un'eccezione per l'adesione agli schemi delle quote d'esportazione dell'OPEC.[42] Tuttavia, l'accesso all'OMC è soggetto a condizioni sempre più restrittive; così, i paesi che oggi entrano a far parte di questa organizzazione devono accettare limitazioni più rigorose rispetto a quelle imposte in passato.

Nel 1948, l'OMC si occupava prevalentemente dell'accesso ai prodotti industriali; l'interesse per la sicurezza energetica quindi non svolgeva un ruolo di primo piano. In seguito, tuttavia, la situazione è cambiata a causa delle sfere di influenza presenti all'interno di questa organizzazione. È emerso con chiarezza e risulterà sempre più evidente lo sforzo di ottenere concessioni, che favoriscano gli interessi di sicurezza energetica degli Stati Uniti e della UE, dai paesi possessori di risorse che chiedono di entrare a far parte dell'OMC. Nel caso della Russia, per es., il duplice prezzo dell'energia (vale a dire un prezzo più alto per l'esportazione e prezzi più bassi per il mercato interno, sia per le esportazioni d'energia sia per le tariffe sulle condotte) è attualmente uno scoglio, come, del resto, la proibizione dei Trade-Related Investment Measures (TRIM). Tuttavia, non mancano gli strumenti giuridici per una trattativa, ma occorre una chiara volontà politica e una certa dose di creatività per delineare i contorni di una proposta che migliori la situazione in entrambi i campi.

La legislazione dell'OMC potrebbe inoltre riguardare le norme dei membri dell'OPEC, che obbligano le compagnie straniere e nazionali a rispettare ben definite quote d'esportazione, riducendone la produzione nei casi in cui tali quote vengano superate. Una tale misura può essere considerata un TRIM che, in via di principio, è incompatibile con gli accordi dell'OMC. Lo stesso vale per l'obbligo di raffinare o sottoporre ad altri trattamenti il petrolio e il gas estratti nel paese produttore o quello di accordare la preferenza (comprendente una quota minima) all'approvvigionamento interno di beni e di servizi. È interessante osservare che l'OMC non proibisce l'uso di dazi per scoraggiare le esportazioni. Se i paesi dell'OPEC passassero dalle quote di produzione a un regime fiscale uniforme delle esportazioni (equivalente a quello delle royalty), un tale sistema sarebbe compatibile con le norme del GATT (Desta 2003a, 2003d; Zarilli, 2003).

È degno di nota il fatto che in più di quarant'anni non sia stato avviato contro i paesi membri dell'OPEC nessun procedimento formale per presunta violazione degli obblighi del GATT. Ciò sembra equivalere a un tacito consenso nei confronti del sistema di restrizione delle esportazioni dell'OPEC.[43] Se l'OPEC e i paesi consumatori raggiungessero un accordo, allora questo potrebbe essere trasposto nel GATT, mediante l'approvazione dell'OPEC come organizzazione di produttori di materie prime o la negoziazione di un'intesa. Con questa intesa interpretativa si potrebbero definire forme e condizioni di produzione o limiti all'esportazione accettabili in base al sistema dell'OPEC e, forse,[44] limitare l'applicabilità dell'art. 26 sull'arbitrato relativo a investimenti per un periodo transitorio, sul modello delle diverse eccezioni norvegesi a questa disposizione.

L'ipotetica adesione dei paesi dell'OPEC all'ECT (Wälde, 1996) potrebbe sollevare le medesime questioni

---

[42] Gli Emirati Arabi Uniti, la Nigeria, il Qatar, il Venezuela, l'Indonesia e il Kuwait sono membri dell'OMC. L'Algeria e l'Arabia Saudita hanno avviato negoziati per entrare a far parte di questa organizzazione; le richieste di accesso dell'Iran e della Libia sono state esplicitamente bloccate dagli Stati Uniti; l'Iraq non è membro dell'OMC, né è impegnato in un negoziato preliminare sulle condizioni di accesso: http://www.wto.org/english/thewto_e/acc_e/workingpart_e.htm. Un'altra questione da definire è se le quote OPEC, una misura di restrizione delle esportazioni, costituiscano o no un «contributo finanziario» in base alle definizione di sovvenzione fornita dall'art. 1 dell'accordo SCM; l'organo giudicante collegiale dell'OMC recentemente riunitosi per il caso *Stati Uniti* c. *Canada* (misure relative alle restrizioni delle esportazioni come sovvenzioni) suggerisce che le restrizioni delle esportazioni non possono essere considerate una forma di sovvenzione, WTO Doc WTIDs1941R, rapporto diffuso il 29 giugno 2001.

[43] Occorre considerare, ancora una volta, che se alcuni produttori dell'OPEC sono da parecchio tempo membri dell'OMC, altri, inclusi i più importanti (Arabia Saudita, Iran, Iraq e Libia), non sono entrati a far parte di questa organizzazione. Occorre inoltre tenere a mente che l'apertura da parte dell'OMC di una controversia sul coordinamento della produzione dell'OPEC potrebbe scoraggiare definitivamente questi produttori di petrolio e costringere gli altri ad abbandonare l'OPEC. A chi gioverebbe un simile risultato?

[44] Il problema è in che misura un'intesa può forzare l'interpretazione del trattato e, in effetti, giungere a modificarlo: un problema analizzato in riferimento all'interpretazione restrittiva del cap. XI, offerta nel 2001 dalla Commissione del NAFTA. Si veda, Weiler, 2002.

poste dall'accesso all'OMC, poiché l'ECT prevede per i paesi non membri del GATT l'applicazione delle disposizioni del GATT con alcune condizioni. Diversamente dal GATT, tuttavia, l'ECT riconosce esplicitamente, all'art. 18, la sovranità sull'energia e l'«ottimizzazione del recupero [delle risorse] e il ritmo a cui possono essere consumate o altrimenti sfruttate». Può affermarsi che l'adesione all'ECT pone un minor numero di problemi ai paesi dell'OPEC, benché, al contrario dell'ECT, il GATT/OMC includa tra i suoi membri o aspiranti membri diversi paesi dell'OPEC. Potrebbero, tuttavia, essere previste forme morbide di disciplina delle tasse all'esportazione di petrolio,[45] della concorrenza (art. 6) e della proibizione dei TRIM (art. 5).

Alcuni di questi problemi potrebbero essere risolti attraverso accordi negoziati al momento della richiesta d'accesso (o, nel caso della Russia, prima della ratifica). Tali accordi potrebbero includere: una limitazione o un lungo processo di transizione per l'obbligo relativo ai TRIM (art. 5); il riconoscimento del controllo della produzione dell'OPEC (che limita qualsiasi argomento relativo alla legge sulla concorrenza, art. 5) o un'intesa in base alla quale l'ECT non va applicato a problemi controversi tra la UE e gli esportatori di energia (per es., la Russia e l'Algeria), quali le clausole di destinazione e l'accesso iniziale a nuove infrastrutture, come le condotte.

I paesi dell'OPEC si trovano ad affrontare un'altra contraddizione tra l'implicita o esplicita tendenza a escludere o, almeno, a controllare gli investimenti stranieri e le condizioni di libero accesso previste in alcuni moderni trattati bilaterali e, nella misura in cui prendono in considerazione l'idea di aderirvi, nei trattati multilaterali, come l'ECT. Se molti paesi dell'OPEC hanno concluso trattati bilaterali commerciali (Bilateral Investment Treaties, BIT),[46] è molto improbabile (benché non impossibile) che abbiano accettato regimi di libero accesso non discriminatori senza escludere l'industria petrolifera upstream.[47]

Il NAFTA fornisce un esempio di questo tipo: esclude il libero accesso per questo settore, in modo da preservare l'attuale monopolio di Stato messicano sul petrolio e sul gas upstream. Nessun paese dell'OPEC ha ancora aderito all'ECT, benché vi siano state alcune discussioni al riguardo. L'Arabia Saudita (ma anche l'Algeria, il Kuwait, gli Emirati Arabi Uniti e il Venezuela) ha trovato più facile aprire una discussione con l'ECT (dove gli Stati Uniti non sono presenti) che con l'OMC. Le disposizioni flessibili sull'obbligo del libero accesso (art. 10, «massimo sforzo») non implicano, al momento, l'obbligo vincolante di concedere il libero accesso non discriminatorio al trattato a Stati stranieri investitori. Anche se fosse accettato un trattato supplementare redatto *ex novo* è improbabile che quest'ultimo potrebbe modificare o annullare la disposizione sulla sovranità sull'energia del trattato (art. 18). D'altro lato, l'adesione all'ECT (come, del resto, a molti BIT di tipo moderno) impegnerebbe gli Stati dell'OPEC a non trattare in modo discriminatorio gli investitori stranieri e nazionali (cioè, le compagnie di Stato) nell'assegnazione delle aree (art. 10; art. 18, par. 4), benché le norme in questione non siano molto rigide. È interessante osservare che, sotto l'impatto dell'accordo EEA (European Economic Area), la Norvegia ha dovuto accettare la direttiva emanata nel 1994 dalla UE sulla concessione di licenze (Direttiva UE 94/22).

Questo insieme di norme della UE sulla concessione di licenze nel settore del petrolio e del gas upstream proibisce la discriminazione tra compagnie straniere e nazionali e impone l'adozione di un sistema di regole trasparenti per la gestione della concessione di licenze. Un'altra questione è se i membri dell'OPEC riusciranno ad adottare una struttura uniforme di tassazione per l'estrazione del petrolio, un'idea già presa in considerazione negli anni Sessanta.

La disposizione sull'arbitrato relativo agli investimenti (art. 26) è stata finora il maggior deterrente. Il concetto di giustificabilità internazionale dei propri atti non è molto familiare ai paesi dell'OPEC, che di conseguenza enfatizzano quello di sovranità. Il fatto che la maggior parte di questi paesi abbia già accettato l'arbitrato relativo agli investimenti, siglando trattati bilaterali sugli investimenti, e si sforzi di accettare il sistema di soluzione delle controversie tra gli Stati definito dalle norme dell'OMC, potrebbe gradualmente modificare questo stato di cose.[48] Non esiste una legge nazionale o internazionale sulla concorrenza che obblighi gli Stati dell'OPEC (nella maggior parte dei casi finora considerati immuni dalle leggi sulla concorrenza degli Stati Uniti e dell'Unione Europea) ad astenersi dal fissare quote di produzione e di esportazione.[49]

---

[45] L'art. 29, par. 4, afferma «'si sforzerà' di non aumentare le imposte sulle esportazioni».

[46] Si veda http://www.worldbank.org/icsid.

[47] È un problema che richiederebbe indagini e studi più approfonditi.

[48] Questo problema è analizzato in modo approfondito nello studio da me dedicato alle implicazioni dell'ECT per l'OPEC, in Wälde, 2004.

[49] Il divieto stabilito dalle leggi sulla concorrenza in relazione ai cartelli (inclusi i cartelli *hard core*, una nuova espressione usata per la prima volta nel corso della conferenza dell'OMC svoltasi a Doha nel 2002), vale a dire l'art. 81 del Trattato che istituisce la Comunità Europea e lo Sherman Act, vanno applicate ai produttori privati e non ai governi. I governi sono immuni dalla giurisdizione antitrust, a eccezione (almeno in base alla legge statunitense) dei casi in cui svolgono un ruolo commerciale. In base alla legislazione antitrust, non è ravvisabile quindi una responsabilità dell'OPEC o degli Stati membri dell'OPEC, così come gli Stati Uniti o l'UE non sono stati considerati responsabili di aver ridotto la produzione agricola o di aver incoraggiato la riduzione della capacità di produzione di industrie in crisi (come, per es., quelle che producono acciaio o semiconduttori). Si veda Seidl-Hohenveldern, 2001.

10.7.5 Conclusioni

In quanto organizzazione internazionale e forum che facilita la collaborazione tra i principali paesi produttori ed esportatori di petrolio e di gas, oggi l'OPEC è sempre più condizionata dalla struttura istituzionale dell'economia globale, attraverso le innumerevoli e intricate norme giuridiche internazionali che attraversano il settore dell'energia. Sarà necessario un compromesso tra i due campi (quello dei paesi produttori e quello dei paesi consumatori) per raggiungere un'effettiva armonizzazione che si accordi agli imperativi nazionali e regionali, così come a quelli dell'economia globale.

L'OPEC svolge silenziosamente, malgrado la dura ostilità suscitata soprattutto negli anni Settanta, una funzione di grande importanza sia per i produttori nazionali sia per le compagnie petrolifere internazionali, in quanto organizzazione estremamente vigile e potente che concorre alla stabilizzazione dei prezzi, aiutando i produttori a gestire la loro attività. Non possiamo prevedere se questo ruolo, che non era evidente negli anni Ottanta e Novanta, seguiterà a essere svolto o verrà di nuovo meno.

Lo sviluppo sostenibile richiederebbe, tra l'altro, un maggior ricorso all'efficienza in termini energetici, la minimizzazione delle emissioni nocive per il clima globale (e locale) e forse la restrizione dell'offerta e dell'uso di idrocarburi. Queste politiche, entusiasticamente seguite dalla maggior parte delle ONG occidentali e dalla UE, difficilmente potranno essere attuate senza tener debitamente conto dell'OPEC, l'organizzazione dei principali paesi produttori di petrolio. Questa analisi suggerisce l'esistenza di una maggiore compatibilità di quella percepibile a prima vista o intuitivamente implicita nel riferimento convenzionale, giusto o sbagliato che sia, al cartello dell'OPEC.

Da parte nostra, riteniamo che un accordo generale sia possibile, ma che richieda un maggiore sforzo, in termini di impegno e creatività, per quanto riguarda l'identificazione degli interessi comuni, così come una leadership più forte in entrambi i campi che esprima la volontà politica di ricercare e negoziare i termini di un possibile accordo. Un'intesa potrebbe richiedere all'OPEC alcune concessioni in termini di gestione del prezzo del petrolio, in quanto contributo a una politica monetaria mondiale di stabilizzazione (per es., prezzi più bassi nei periodi di recessione e prezzi più alti nei periodi di forte espansione). Richiederebbe la concessione di maggiori garanzie di sicurezza per quanto riguarda i rifornimenti alle parti interessate (per es., Stati Uniti, UE e Cina), così come la concessione di maggiori garanzie di sicurezza della domanda ai maggiori paesi produttori di petrolio. Di sicuro, non si può pretendere che questi ultimi distraggano fondi destinati allo sviluppo per aumentare le loro capacità produttive inutilizzate mentre i principali paesi consumatori investono grosse somme in fonti alternative al petrolio. I prezzi del petrolio potrebbero inoltre essere legati ai prezzi d'importazione dei paesi produttori.

In cambio, si potrebbero riesaminare le altissime imposte sui consumi di benzina e altre politiche dei paesi sviluppati che riguardano i paesi produttori. Un prezzo più alto del petrolio insieme a una disciplina dell'offerta potrebbe concordare con gli interessi dei paesi dell'OPEC e della comunità ambientalista, così come con quelli a lungo termine dei paesi consumatori (stabilità e sicurezza dell'offerta). Probabilmente, un mercato petrolifero globale completamente privo di restrizioni non è utile a nessuno, contrariamente alle ricorrenti accuse infondate, o opinioni convenzionali, formulate soprattutto negli Stati Uniti.

Dal punto di vista storico, un mercato petrolifero del tutto privo di restrizioni e non soggetto a influenze politiche non è mai esistito, neppure nell'industria petrolifera statunitense. Sulla scena internazionale, un tale mercato provocherebbe un forte calo delle quotazioni del petrolio, l'arresto della maggior parte della produzione non OPEC (inclusa quella degli Stati Uniti), ostacolerebbe il raggiungimento degli obiettivi fissati dai Protocolli di Kyoto e di quelli relativi all'efficienza in termini energetici, scoraggerebbe lo sviluppo dell'energia rinnovabile e molto probabilmente darebbe luogo a fortissime oscillazioni del prezzo del petrolio, molto dannose per l'economia globale.

Bibliografia citata

Alhajji A. (2001) *What have we learned from the experience of low oil prices?*, «OPEC Review», 25, 193-228.

Alhajji A., Huettner D. (2000) *OPEC and other commodity cartels: a comparison*, «Energy Policy», 28, 1151-1164.

Benitah M. (2002) *The law of subsidies under the GATT/WTO system*, den Haag-London-New York, Kluwer.

Botchway F. (2001) *International trade regime and energy trade*, «Syracuse Journal of International Law & Commerce», 28, 12-13.

Davis J. *et al.* (2001) *Stabilization and savings funds for nonrenewable resources. Experience and fiscal policy implications*, Washington (D.C.), International Monetary Found.

Desta M. (2003a) *Gatt/WTO jurisprudence in the energy sector and movements in the marketplace*, «Oil, Gas and Energy Law intelligence», 1, 3.

Desta M. (2003b) *The Organization of Petroleum Exporting Countries, The World Trade Organization and regional trade agreements*, «Journal of World Trade», 37.

Desta M. (2003c) *OPEC, the WTO, Regionalism and Unilateralism*, «Journal of World Trade», 37.

Desta M. (2003d) *OPEC and WTO: uneasy relations?*, «Oil, Gas and Energy Law intelligence», 1, 1.

Dibout P. (1996) *European taxation and the environment*, «Oil & Gas. Law and Taxation Review», 3, 118-123.

European Union (2001) *Green paper: towards a European strategy for security of energy supply*, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Community.

Goldwyn D. (2002) *The United States, Europe, and Russia: towards a global energy security policy*, «Policy Brief», 1.

Hahn M. (1991) *Vital interests and the law of GATT: an analysis of GATT's security exception*, «Michigan Journal of International Law», 12, 558-620.

Lugo L. (1997) *The amazing story of OPEC*, Caracas, Refolit.

McPherson C. (2002) *Petroleum revenue management in developing countries*, Washington (D.C.), World Bank.

«Middle East Economic Survey» (2002), 12 August.

Mitchell J. *et al.* (2001) *The new economy of oil. Impacts on business, geopolitics and society*, London, Earthscan Publications.

OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) (2003) *Annual statistics bulletin*, Wien, OPEC.

OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) (2004) *Who gets what from imported oil*, December.

Price S. (1999) *Environmental taxation. The UK's proposed Climate Change Levy*, «Oil & Gas. Law and Taxation Review», 12, 335-341.

Rueda A. (2001) *Price-fixing at the pump. Is the OPEC oil conspiracy beyond the reach of the Sherman Act?*, «Houston Journal of International Law», 24, 56.

Sampson A. (1975) *The Seven Sisters. The great oil companies and the world they made*, London, Hodder & Stoughton.

Seidl-Hohenveldern I. (2001) *Liability of member states for acts or omissions of an international organisation*, in: Schlemmer-Schulte S., Tung K.-Y. (edited by) *Liber Amicorum Ibrahim F.I. Shihata*, den Haag, Kluwer, 727, 7.

Smith W. (2000) *Save Domestic Oil, Inc.'s crude oil market dumping petition: domestic and international political considerations*, «Tulsa Journal of Comparative and International Law», 8, 147-175.

Terra B., Wattel P. (1997) *European tax law*, den Haag, Kluwer.

Udin A. (2001) *Slaying Goliath: the extraterritorial application of US antitrust law to OPEC*, «American University Law Review», 50, 1321-1373.

Ukpanah E. (2002) *OPEC as a cartel: can US antitrust laws be applied extraterritorially?*, «Center for Energy, Petroleum and Mineral Laws and Policy», 6, 1-20.

UNCTAD (United Nations Conference on Trade And Development) (2000) *Trade and development report*, New York, United Nations.

Wälde T.W. (editor) (1996) *The Energy Charter Treaty. An East-West gateway for investment an trade*, London, Kluwer.

Wälde T.W. (2004) *Legal and policy implications of a relationship of two international treaties in natural energy resources: OPEC and the ECT*, «Oil, Gas and Energy Law intelligence», 2, 5.

Weiler T. (2002) *Articulating new standards of regulatory treatment in international economic law*, «Business Law International», 143.

Williams D. (1998) *EC tax law*, Harlow, Longman.

WTO (World Trade Organization) (1995) *Guide to GATT law and practice. Analytical index*, Génève, WTO, 2v.; v.II, 325.

Zarilli S. (2003) *Domestic taxation of energy products and multirateral trade rules: is this a case of unlawful trade discrimination?*, «Journal of World Trade», 37, 359-394.

Thomas W. Wälde

Centre for Energy, Petroleum
and Mineral Law and Policy
University of Dundee
Dundee, Scotland, Regno Unito

10.8

L’Agenzia Internazionale dell’Energia (AIE)

10.8.1 Quadro generale

L’AIE – agenzia autonoma fondata nell’ambito dell’OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) – è un’organizzazione internazionale che ha assunto una grande importanza, soprattutto per gli specialisti di problemi energetici.[1] In sostanza, l’AIE svolge un duplice ruolo, quello di *think-tank* o istituto di ricerca di politica energetica intergovernativa e quello di organismo responsabile della messa a punto di un piano di emergenza per ripartire tra i paesi membri il petrolio disponibile in caso di blocco degli approvvigionamenti. Diversamente dalla sua controparte, l’OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries), ha una scarsa visibilità pubblica e difficilmente potrebbe essere accusata di favorire l’aumento dei prezzi del petrolio e della benzina. I movimenti antiglobalizzazione e della società civile non hanno ancora individuato nell’AIE il capro espiatorio di tutti i mali della globalizzazione; è probabile che questa organizzazione sia stata, almeno in una certa misura, coperta dall’OCSE. I rapporti tra l’AIE e l’OCSE non sono ben definiti: l’Agenzia Internazionale dell’Energia infatti può essere considerata sia un’organizzazione internazionale indipendente dotata di un accordo di sostegno amministrativo con l’OCSE, sia una parte integrante, autonoma e specializzata del gruppo OCSE.

In origine costituita per cementare la solidarietà tra i paesi occidentali contro le minacce rappresentate dalle iniziative dell’OPEC, nel corso del tempo l’AIE ha visto cambiare la sua *raison d’être*, che oggi tende a incentrarsi sulla ricerca energetica e sull’elaborazione di dati relativi alla domanda e all’offerta di energia, un’attività cioè che può essere svolta anche da istituzioni accademiche e da società di investimento e di consulenza. Sviluppando questo suo ruolo – esistente *in nuce* anche quando l’Agenzia fu costituita – l’AIE ha colmato la lacuna venutasi a creare quando, con il trasferimento delle sue funzioni di politica energetica, l’OCSE, sede naturale di questo tipo di ricerca applicata, fu privata del suo ramo energetico. Il vantaggio, o la diversità, dell’AIE è costituito dal fatto che, essendo finanziata a livello pubblico e internazionale, essa si è assicurata una continuità nel tempo e una stabilità finanziaria, ed è meno dipendente dai mercati, dai clienti e dai processi delle politiche di bilancio nazionali rispetto agli istituti di ricerca energetica privati o appartenenti ai singoli Stati.

Benché sia ancora responsabile del piano d’emergenza per ripartire tra i paesi membri il petrolio disponibile in caso di blocco degli approvvigionamenti, l’AIE oggi svolge la funzione di istituto di ricerca e di elaborazione dati centralizzato, in tutto simile a quella assolta dagli istituti nazionali dell’energia o dai centri di ricerca e di elaborazione dati delle associazioni commerciali internazionali. Essendo responsabile di un compito considerato di grande importanza strategica, soprattutto in periodi caratterizzati da alti prezzi delle fonti energetiche e da possibili interruzioni degli approvvigionamenti, ed esente dai controlli cui sono sottoposti gli enti nazionali di questo tipo in virtù della sua natura di organizzazione internazionale, l’AIE forse dovrebbe giustificare la sua attuale utilità, definendo il ‘bene pubblico’ che fornisce, così come il suo specifico costo comparato e i suoi vantaggi in termini di qualità

[1] Il più importante studio dedicato all’AIE, corredato da tutti i documenti originali, è Scott, 1994 (scaricabile dal sito www.iea.org); le più recenti analisi accademiche sono quelle di Steeg (2001), ex Direttore Esecutivo dell’AIE, di Miehsler (1983) e di Bamberger (2004, consultabile al sito dell’organizzazione). Vorrei esprimere la mia gratitudine a Craig Bamberger, ex consulente legale, a Nancy Turck, attuale consulente legale, a Malcom Keay, ex funzionario dell’AIE, attualmente impiegato presso l’Oxford Energy Institute, e ad Aloysius Gng, il mio assistente di ricerca, per i loro commenti critici. Vorrei, tuttavia, precisare che l’autore deve essere considerato il solo responsabile di questo testo e delle informazioni ivi contenute.

rispetto ai servizi forniti dalle organizzazioni private più legate al mercato.

In origine, l'AIE fu concepita soprattutto come una risposta al crescente controllo sulla produzione, sui prezzi e, indirettamente, sugli investimenti allora – nel 1974 – esercitato dall'OPEC (Mommer, 2002). In sostanza, questa organizzazione era destinata a operare come strumento di solidarietà e di mutua assistenza tra i paesi occidentali consumatori di petrolio nei periodi di insufficiente disponibilità degli approvvigionamenti, creata artificialmente per ragioni politiche; a tal fine occorreva stabilire le condizioni necessarie alla costituzione di un livello minimo di scorte petrolifere, per superare crisi di disponibilità di breve durata e di limitata portata, adottare misure di contenimento della domanda e, infine e soprattutto, pianificare la ripartizione del petrolio disponibile. L'AIE quindi nacque come associazione di paesi consumatori di petrolio che si impegnavano a sostenersi reciprocamente nei periodi di crisi e, in particolare, per far fronte all'embargo petrolifero arabo del 1973 che, attraverso la distinzione tra paesi ostili, paesi neutrali e paesi amici, minacciava di dividere i paesi consumatori. Costituita, dal punto di vista giuridico e teorico, per attuare un programma di cooperazione petrolifero puramente intergovernativo, privo di effetti diretti sulle legislazioni nazionali, l'AIE ha tuttavia sviluppato un sistema di concertazione con le compagnie petrolifere (occidentali) di essenziale importanza per il corretto funzionamento del piano d'emergenza per la ripartizione del petrolio disponibile.

Il meccanismo d'emergenza per la ripartizione del petrolio disponibile è uno dei risultati più straordinari, e scarsamente notati, raggiunti dalla cooperazione intergovernativa dalla fine della Seconda Guerra Mondiale e si basa sull'adesione di paesi tra loro molto diversi, come, per es., la maggior parte dei paesi dell'Unione Europea, l'America Settentrionale e il Giappone; tale meccanismo attiva un sistema decisionale rapido, basato sulla coordinazione tra il Direttore Esecutivo e il Consiglio, e obbliga gli Stati membri ad agire senza tener conto dei loro abituali schemi di condotta e delle loro tendenze politiche, ripartendo l'impatto di un'eventuale crisi ed evitando così ai paesi membri di doverla affrontare ognuno per sé. Da questo punto di vista, un termine di paragone appropriato per l'accordo AIE va probabilmente ricercato nel campo della gestione delle crisi nucleari. Nessun altro accordo od organizzazione internazionale – come l'Organizzazione delle Nazioni Unite (ONU) o il Trattato sulla Carta dell'Energia (TCE) – prevede un meccanismo di solidarietà energetica altrettanto efficace.[2]

Negli ultimi quarant'anni, il meccanismo d'emergenza per la ripartizione del petrolio disponibile non è mai stato sottoposto a verifica nella gestione di una crisi reale, benché siano stati ripetutamente stabiliti accordi di allerta. Così la sicurezza degli approvvigionamenti d'energia rimane una questione molto delicata per la maggior parte dei paesi consumatori: attualmente, non solo la maggior parte dei paesi dell'UE (incluso, in misura sempre maggiore, il Regno Unito), il Giappone e gli Stati Uniti, ma anche i principali paesi in via di industrializzazione (Cina, India, Brasile e altri paesi asiatici) sono fortemente dipendenti dalle importazioni di gas e di petrolio, che di frequente comportano un prezzo aggiuntivo, spesso non pienamente valutato, in termini di dipendenza politica, come, per es., nel caso dei rapporti dell'UE con la Russia e di tutti i paesi in precedenza menzionati con i paesi mediorientali.

Gli altissimi prezzi raggiunti dal petrolio nel 2005-06, i rischi per la sicurezza prevedibili nei maggiori paesi produttori del Medio Oriente, in Nigeria e in Venezuela, e la possibilità di un drastico riallineamento politico della Russia, tutto tende ad aggravare la situazione. Il rischio è particolarmente alto nel campo degli approvvigionamenti di gas, prevalentemente basati su condotte fisse e su ingenti investimenti iniziali e che spesso attraversano aree politicamente instabili. Le fonti di energia non convenzionali e rinnovabili sono molto promettenti in termini di sicurezza, di diversificazione e di efficienza energetica, ma, al momento, non sembrano poter evitare un'ulteriore concentrazione dei rifornimenti di petrolio e di gas da paesi politicamente più stabili a paesi politicamente più vulnerabili e instabili. Per quanto minimo, il programma d'emergenza per la ripartizione del petrolio disponibile seguita quindi a essere la risposta giusta, ma, al tempo stesso, è uno strumento politico che deve essere riesaminato per identificare la fattibilità politica e tecnica di una sua espansione; in particolare, esso dovrebbe consentire la costruzione di una comunità dell'energia più vasta, che comprenda sia i paesi consumatori oggi in rapida crescita (Cina, India), sia i paesi produttori (non solo quelli appartenenti all'OPEC, ma anche la Russia e i paesi produttori dell'Asia centrale).

Nata da un sistema di risposta alle crisi degli approvvigionamenti petroliferi, con le caratteristiche di un organismo di gestione di una situazione di 'economia di guerra', l'AIE è divenuta il più autorevole *think-tank* o istituto di ricerca di politica energetica del mondo e un centro professionale di collegamento tra gli organismi pubblici che si occupano di questioni di politica energetica nei paesi membri. In risposta alle aspettative del pubblico e agli interessi dei governi, l'AIE oggi conduce ricerche di politica energetica consultiva riguardanti la maggior parte dei problemi più al centro dell'attenzione – cambiamento

[2] Alcuni schemi intergovernativi di ripartizione di prodotti primari erano già stati abbozzati, in particolare dalla Comunità Europea per il Carbone e l'Acciaio e forse, in una certa misura, nei contenuti degli accordi sui prodotti primari dell'ONU promossi dall'UNCTAD (United Nations Conference on Trade and Development).

del clima, ambiente, sicurezza, gas, condotte, energia non convenzionale ed energia rinnovabile – fornendo un apprezzabile contributo alla comunità internazionale. Non esiste, infatti, un'agenzia mondiale dell'energia delle Nazioni Unite e per le principali organizzazioni internazionali attualmente esistenti (Banca Mondiale, Nazioni Unite, Fondo Monetario Internazionale, OCSE, Commissione dell'Unione Europea e istituzioni regionali) i problemi energetici non sono un tema prioritario. In particolare, la sicurezza degli approvvigionamenti non è il principale obiettivo di alcuna di queste organizzazioni internazionali. Le uniche istituzioni in qualche modo comparabili all'AIE sono l'OPEC e il Segretariato della Carta dell'Energia, il cui programma di ricerca economica e politica è molto meno vasto di quello dell'AIE.[3] Non è stata ancora costituita una vera e propria Agenzia mondiale dell'energia, benché, a mio parere, la fondazione di una tale organizzazione sia altamente auspicabile.

10.8.2 La nascita dell'AIE

L'idea dell'AIE come programma di solidarietà e mutua assistenza per la ripartizione del petrolio disponibile tra i paesi consumatori in caso di blocco degli approvvigionamenti fu presentata dal Segretario di Stato degli Stati Uniti Henry Kissinger nel corso della Conferenza intergovernativa sull'energia del 1974. Si trattava di dare una risposta all'embargo decretato nel 1973 dall'OAPEC (Organization of Arab Petroleum Exporting Countries) che, attraverso la distinzione tra paesi amici, ostili e neutrali, tendeva a dividere i paesi occidentali e ad assicurare gli approvvigionamenti solo ai paesi considerati amici.[4] Occorre ricordare che da allora, nell'UE, le più gravi turbative degli approvvigionamenti non sono state causate dall'OPEC o dal conflitto mediorientale, ma dalla resistenza a un ulteriore aumento delle imposte sulla benzina deciso dai governi della Gran Bretagna e di altri paesi europei nell'ottobre 2000. Nel settembre 1974, il gruppo di coordinamento energetico dell'OCSE approvò la bozza dell'International Energy Programme (IEP) – a quel tempo senza la Francia – e il Consiglio dell'OCSE assunse la decisione di costituire l'Agenzia Internazionale dell'Energia. L'Accordo sul Programma energetico internazionale fu pronto per la firma nel novembre 1974 ed entrò in vigore nel gennaio 1976. Insieme alla Decisione del Consiglio dell'OCSE, il Programma energetico internazionale rappresenta l'atto costitutivo dell'AIE.

10.8.3 Autonomia o integrazione: i rapporti tra l'AIE e l'OCSE

I rapporti tra l'OCSE e l'AIE non sono mai stati molto chiari. L'AIE fu fondata come agenzia autonoma, al contrario dell'Agenzia nucleare, un'organizzazione molto più integrata all'OCSE, la cui sede naturale probabilmente avrebbe dovuto essere l'AIE e non l'OCSE. Diversi elementi sembrano indicare e attestare l'autonomia dell'AIE: *a*) nome separato; *b*) Direttore Generale separato, chiamato Direttore Esecutivo (che, a sua volta, è un termine piuttosto ambiguo, compatibile anche con una posizione integrata ma autonoma); *c*) meccanismi di finanziamento e decisionali propri, benché legati ai criteri dell'OCSE e alla struttura amministrativa interna dell'OCSE; *d*) propria area di attività; *e*) fondamento organizzativo rinvenibile in uno strumento che può essere considerato un vero e proprio accordo intergovernativo (l'Accordo sul programma energetico internazionale, strumento costitutivo dell'AIE); *f*) corpo di membri separato (l'appartenenza all'OCSE è una condizione necessaria ma non sufficiente per l'ammissione; l'AIE opera come gruppo energetico centrale dell'OCSE).

Tutti questi criteri sono piuttosto ambigui. Ci troviamo in presenza del naturale risultato di un compromesso tra la scelta dell'autonomia, da un lato, e una serie di ragioni pratiche, cui vanno aggiunti gli interessi organizzativi dell'OCSE per una maggiore subordinazione e integrazione, dall'altro. L'uso del termine 'programma' suggerisce lo svolgimento di un'attività specifica nel quadro dell'OCSE; l'uso dell'espressione 'Accordo sul programma energetico internazionale', preferita ad 'Accordo sulla costituzione di un'Agenzia internazionale dell'energia', suggerisce l'integrazione. Questa ambiguità – che probabilmente è interpretata a favore dell'integrazione da parte dell'OCSE e a favore dell'autonomia da parte dell'AIE[5] – non è un fenomeno inconsueto tra le organizzazioni internazionali; sono variamente interpretabili, per es., anche i rapporti che legano l'ONU alle sue agenzie specializzate e ai programmi autonomi ma più o meno integrati dal punto di vista organizzativo.

Formalmente, i dipendenti dell'AIE sono personale OCSE (e le condizioni di assunzione sono quelle riservate al personale dell'OCSE), benché debbano riferire sul proprio operato al Direttore Esecutivo dell'AIE. Può quindi nascere un conflitto tra rapporto di dipendenza formale e responsabilità sostanziale. Il Direttore Esecutivo dell'AIE è nominato dal Consiglio Direttivo dell'Agenzia col consenso del Segretario Generale dell'OCSE.[6] La maggior parte dei dipendenti dell'AIE è

---

[3] Per i profili dell'OPEC v. cap. 10.7.

[4] Occorre osservare che di recente (gennaio 2006) il Presidente iraniano ha espresso opinioni molto simili.

[5] Si vedano *The IEA as an Autonomous Agency of the OECD*, in Scott, 1994, vol. I, e Steeg, 2001 (entrambi gli autori hanno lavorato nell'AIE).

[6] Art. 7 della Decisione del Consiglio, non art. 59 dell'IEP. Probabilmente l'IEP sostituisce la Decisione del Consiglio. Sembra che si tenda a mantenere il ruolo del Segretario Generale dell'OCSE (Steeg, 2001, par. 3.144).

assunta a tempo determinato;[7] spesso si tratta di personale distaccato dai governi membri[8] e, in alcuni casi, dalle compagnie petrolifere. Le assunzioni a tempo determinato e il personale distaccato assicurano la necessaria mobilità e flessibilità, e creano una rete informale che lega l'AIE non solo ai paesi membri ma anche alle compagnie che operano nel campo dell'energia. D'altro lato, in questo modo il filo della memoria istituzionale rischia di spezzarsi,[9] non si può pensare di intraprendere una carriera nell'ambito dell'organizzazione e gli investimenti a lungo termine nel personale specializzato non sono un incentivo fondamentale di sviluppo professionale. Questa politica del personale, basata su assunzioni relativamente a breve termine, è simile a quella seguita dall'OPEC e dal Segretariato del Trattato sulla Carta dell'energia (ed è stata presa in considerazione anche per l'OCSE). A volte, quindi, l'impiego in queste organizzazioni tende a essere visto come un periodo di congedo per scopi di ricerca più che come una vera e propria esperienza professionale. È difficile dire se i vantaggi di questo sistema – legami con gli Stati membri e possibilità di tagliare i 'rami secchi' – non siano vanificati dai suoi difetti. Mi è stato fatto notare che il personale dell'AIE deve dimostrare di aver conseguito un certo numero di risultati nel periodo trascorso all'interno dell'organizzazione per ottenere un altro incarico, una tendenza meno marcata nelle organizzazioni internazionali il cui personale non può essere licenziato.

Il personale dell'AIE è ben distinto da quello dell'OCSE e quindi il Direttore Esecutivo dovrebbe avere pieni poteri per quanto riguarda l'assunzione e la supervisione del suo personale; non si può escludere che l'integrazione formale nell'OCSE consenta a quest'ultima di interferire su questo punto attraverso le regole formali che possono essere facilmente attenuate o applicate col massimo rigore, con il tacito intento di perseguire una certa politica del personale e istituzionale (Bamberger, 2004). L'AIE conta 160 dipendenti contro i 100 dell'OPEC e i circa 30 del Segretariato del Trattato sulla Carta dell'Energia.

10.8.4 Bilancio

L'AIE ha un suo bilancio, alimentato dai contributi forniti dai paesi membri in base alla tabella contributiva dell'OCSE che l'Agenzia è autorizzata a modificare. Dal punto di vista formale, tuttavia, questo bilancio è una parte separata del bilancio generale dell'OCSE. Benché il Consiglio Direttivo dell'AIE abbia pieni poteri sulle questioni finanziarie, l'Agenzia si attiene, per ragioni pratiche, ai regolamenti finanziari dell'OCSE. L'AIE ha quindi un bilancio separato ma inserito nel più vasto bilancio dell'OCSE. L'Agenzia utilizza inoltre i servizi amministrativi, finanziari e di revisione contabile dell'OCSE. Questa forma di integrazione, che può facilmente divenire causa di attriti, trova una giustificazione nella necessità di ridurre le spese amministrative generali, ma non è mai facile stabilire se in tal modo si riducano o meno le spese amministrative; è una scelta caratteristica dei vecchi modelli od organizzazioni in cui si riteneva che l'efficienza fosse automaticamente prodotta dalle economie di scala. L'AIE è autorizzata (art. 65) a svolgere «attività speciali» al di fuori del bilancio, alimentato dai contributi generali, obbligatori e basati sulla tabella contributiva dei paesi membri; grazie a questa possibilità – comparabile alla clausola del 'rischio isolato' delle *joint ventures* petrolifere – un gruppo di paesi può usare gli strumenti dell'AIE per svolgere attività speciali, come, per es., una certa ricerca tecnologica. A quanto sembra, l'AIE non si è impegnata più di tanto nell'assistenza tecnica, se non per effettuare analisi di politica energetica in alcuni paesi non membri, ma l'art. 65 dovrebbe provvedere una struttura finanziaria e organizzativa per l'assistenza tecnica finanziata dall'esterno e per le ricerche e i progetti di assistenza tecnica effettuati dall'AIE.

10.8.5 Direzione

I principali organi dell'AIE sono il Consiglio Direttivo e il Segretariato, guidato dal Direttore Esecutivo. All'interno dell'Agenzia operano inoltre diversi gruppi permanenti, alcuni gruppi consultivi e un centro di risoluzione delle controversie (per le controversie commerciali sorte nel quadro di transazioni di forniture di petrolio effettuate in situazioni d'emergenza).[10]

Il Consiglio Direttivo, composto dai Ministri responsabili del settore energetico o dai loro rappresentanti, è il principale organo decisionale dell'AIE. Le più interessanti caratteristiche del modo di operare del Consiglio sono le seguenti: nel processo decisionale, si applica un sistema di votazione ponderato, basato sul consumo di petrolio e, di norma, le decisioni sono assunte a maggioranza qualificata, con speciali requisiti di votazione per l'attuazione del sistema di ripartizione d'emergenza e l'unanimità per l'inserimento di nuovi obblighi non contemplati nel Programma energetico internazionale.

---

[7] In generale, i contratti hanno una durata di due o tre anni, uno schema adottato anche da altre organizzazioni.

[8] I dipendenti delle amministrazioni pubbliche distaccati con diritti di reintegrazione rappresentano il 20% circa del personale dell'AIE.

[9] Sembra che, in alcuni casi, i membri più anziani del personale abbiano lavorato nell'AIE per periodi più lunghi, cosa che concorre a rendere meno debole e formale la memoria istituzionale.

[10] Miehsler, 1983.

Il voto ponderato e l'unanimità sono piuttosto rari tra le organizzazioni internazionali e abitualmente indicano un alto grado di integrazione (come, per es., nel caso dell'UE) e/o una maggiore necessità di decisioni rapide in contesti più limitati e specializzati (come, per es., nel caso della Banca Mondiale). È particolarmente interessante l'interazione tra il Direttore Esecutivo, che prende atto della situazione d'emergenza (art. 19 IEP), e il Consiglio Direttivo che, dopo aver confermato le sue conclusioni, attiva il meccanismo di ripartizione d'emergenza. Ancora una volta, vi sono elementi di 'economia di guerra'[11] e strutture decisionali di "gestione delle crisi internazionali" che, a quanto ci risulta, non sono ancora state analizzate a fondo.[12] Secondo Helga Steeg (2001), ex Direttore Esecutivo dell'AIE, le decisioni sono sempre state assunte all'unanimità, tranne che in un caso, verificatosi nel 1994. Ciò, tuttavia, non deve portare a sottovalutare l'importanza del sistema di votazione a maggioranza ponderata dell'AIE: è più facile raggiungere l'unanimità e, in effetti, nella maggior parte dei casi, l'unanimità è scontata, quando una parte dei votanti sa di essere in minoranza.

Gli Stati membri devono attuare le decisioni stabilite dalle norme e dalle procedure dell'IEP. Data la natura intergovernativa dell'Accordo IEP, l'attuazione avviene prevalentemente attraverso la legislazione nazionale e non per effetto diretto, che abitualmente indica una maggiore integrazione, come nel caso di certi tipi di atti legislativi dell'UE (Trattato della Comunità Europea, regolamenti, direttive a efficacia immediata che non lasciano spazio alla discrezionalità nazionale). Nell'AIE, la cooperazione è quindi essenzialmente intergovernativa e si distingue nettamente dall'integrazione, molto più forte, dell'UE. È presumibile, tuttavia, che per quanto riguarda il piano d'emergenza per la ripartizione, sia già stata elaborata e periodicamente sottoposta a verifica una serie completa di accordi reciproci tra l'AIE, gli Stati membri e le compagnie petrolifere soggette alla legislazione dei singoli Stati membri, per assicurarsi che il piano d'emergenza per la ripartizione sia istantaneamente e pressoché automaticamente attuato a livello societario e commerciale (Steeg, 2001).

I comitati permanenti si occupano dei vari obiettivi dell'Agenzia (incluso il piano d'emergenza). Sono inoltre stati costituiti diversi gruppi consultivi, tra cui l'Industry Advisory Board con le principali compagnie petrolifere e l'Industry Supply Advisory Group, per i problemi operativi relativi al meccanismo d'emergenza per la ripartizione.[13]

10.8.6 Stati membri

L'ammissione all'AIE è aperta solo ai membri OCSE (**tab. 1**). Vi è dunque una duplice soglia: occorre entra-

tab. 1. Paesi membri dell'OCSE

Paese	Data di ammissione
Australia	7 giugno 1971
Austria	29 settembre 1961
Belgio	13 settembre 1961
Canada	10 aprile 1961
Corea del Sud	12 dicembre 1996
Danimarca	30 maggio 1961
Finlandia	28 gennaio 1969
Francia	7 agosto 1961
Germania	27 settembre 1961
Giappone	28 aprile 1964
Grecia	27 settembre 1961
Irlanda	17 agosto 1961
Islanda	5 giugno 1961
Italia	29 marzo 1962
Lussemburgo	7 dicembre 1961
Messico	18 maggio 1994
Norvegia	4 luglio 1961
Nuova Zelanda	29 maggio 1973
Paesi Bassi	13 novembre 1961
Polonia	22 novembre 1996
Portogallo	4 agosto 1961
Regno Unito	2 maggio 1961
Repubblica Ceca	21 dicembre 1995
Repubblica Slovacca	14 dicembre 2000
Spagna	3 agosto 1961
Stati Uniti	12 aprile 1961
Svezia	28 settembre 1961
Svizzera	28 settembre 1961
Turchia	2 agosto 1961
Ungheria	7 maggio 1996

[11] Scott (1994), vol. II; si veda inoltre Steeg (2001), che fa riferimento al precedente degli sforzi intrapresi dagli alleati nel corso della Prima Guerra Mondiale attraverso Royal Dutch Shell e Standard Oil del New Jersey (attualmente EXXON). Si vedano anche: Yergin (1991), Howarth (1997), Barudio (2001).

[12] Sarebbe molto utile una comparazione tra la struttura decisionale del piano d'emergenza per la ripartizione dell'AIE e le analoghe strutture esistenti nell'UE e nell'IAEA (International Atomic Energy Agency).

[13] Si veda, per es., Bamberger, 2004.

re a far parte dell'OCSE per ottenere l'ammissione all'AIE (che a sua volta comporta la sottoscrizione/ratifica dell'IEP, l'accettazione del conseguente *acquis* e una decisione maggioritaria del Consiglio Direttivo dell'AIE); i nuovi membri devono voler e poter soddisfare i requisiti del Programma energetico (**tab. 2**). È degno di nota il fatto che finora solo la Repubblica Ceca, l'Ungheria e la Repubblica della Corea siano entrati a far parte dell'AIE, benché ormai siano membri dell'OCSE anche il Messico,[14] la Polonia e la Repubblica Slovacca. La Polonia e la Slovacchia sono ufficialmente candidate all'ammissione, mentre i negoziati avviati nel 1994 col Messico si sono interrotti. Il Consiglio Direttivo dell'AIE decide a maggioranza sulle ammissioni.

La Norvegia – che occupa una posizione a parte, in quanto maggiore produttore di petrolio europeo, poco o per nulla interessato al piano d'emergenza – non è membro dell'AIE, ma partecipa a tutte le altre attività in un ruolo equivalente a quello dei membri a pieno titolo dell'AIE (contributi finanziari inclusi). Secondo l'accordo con la Norvegia, questo paese può, nel caso in cui lo desideri, partecipare al meccanismo d'emergenza attraverso misure di restrizione della domanda di petrolio e attivando la capacità produttiva disponibile di riserva.[15] La decisione di partecipare spetta esclusivamente alla Norvegia. In termini di prontezza tecnica e operativa, ciò significa che molto probabilmente la Norvegia è integrata al meccanismo d'emergenza, ma può decidere se partecipare o no all'esecuzione del piano. Questa posizione rispecchia quella adottata da questo paese nei confronti del Trattato della Comunità Europea, che ha firmato ma non ratificato; riflette la sua posizione isolazionista – in termini di atteggiamento e in termini giuridici – nei confronti dell'integrazione europea. Vuole sedersi al tavolo, ma non vuole condividere le sue ricchezze petrolifere.

Sembra che l'AIE non riservi un ruolo altamente istituzionalizzato agli 'osservatori' formali – un ruolo previsto per un certo numero di paesi, alcuni dei quali appartenenti all'OPEC, nel caso dell'elaborazione del Trattato sulla Carta dell'Energia. Ci si può chiedere se la creazione di un tale ruolo – forse non impossibile in base agli statuti dell'AIE – non possa facilitare un maggior coinvolgimento istituzionale dei maggiori produttori (paesi membri dell'OPEC, l'OPEC stessa e la Russia) e dei paesi consumatori (Cina, India e Brasile).[16] Esistono, tuttavia, strumenti meno formali e più *ad hoc* per indurre i paesi non membri a partecipare a specifiche attività, una tendenza che sembra essere in continua crescita.

Anche la Commissione Europea partecipa all'attività dell'AIE,[17] ma non in qualità di membro dell'organizzazione: non ha potere di voto e non deve versare contributi. L'art. 72 dell'IEP consente l'accesso delle Comunità Europee.[18] Non è chiaro se ciò significhi che una richiesta d'ammissione sarebbe sufficiente ad assicurare all'UE (o alle Comunità Europee) lo status di membro o se una decisione a maggioranza del Consiglio direttivo potrebbe bloccarne l'accesso, presumibilmente per non conformità dell'UE all'IEP e al conseguente *acquis.* Potrebbe trattarsi di un problema di difficile risoluzione e non sono state rese pubblicamente note le ragioni che hanno indotto l'UE a non aderire all'IEP.

Conoscendo le politiche e le posizioni dell'UE, è lecito supporre che, per quanto riguarda la politica energetica, le tensioni interorganizzative con l'AIE non siano irrilevanti. In passato l'appartenenza all'UE coincideva con l'appartenenza all'OCSE, ma oggi, con l'accesso di molti paesi dell'Europa orientale all'UE (e con le nuove adesioni previste), il quadro è cambiato. Molti problemi rimangono irrisolti: l'UE, in particolare la Germania e i paesi orientali, è fortemente dipendente dalle forniture

tab. 2. Paesi membri dell'AIE (gennaio 2006)

Australia	Norvegia*
Austria	Nuova Zelanda
Belgio	Paesi Bassi
Canada	Portogallo
Danimarca	Repubblica Ceca
Finlandia	Repubblica di Corea
Francia	Spagna
Germania	Svezia
Grecia	Svizzera
Irlanda	Turchia
Italia	Regno Unito
Giappone	Stati Uniti
Lussemburgo	Ungheria

* Partecipa all'attività dell'Agenzia in virtù di un accordo speciale.

[14] Le discussioni intraprese col Messico in seguito alla presentazione di una richiesta di ammissione sono state interrotte a causa del ritiro della stessa. Si veda Abramowski, 1995.

[15] Per un'analisi più dettagliata della questione, si veda Scott, 1994, vol. I.

[16] Per un'analisi dei problemi istituzionali relativi ai rapporti con gli Stati non membri si vedano: Scott, 1994, vol. I, in cui l'autore evidenzia la riluttanza a creare un vero e proprio status formale di osservatore, e Bamberger, 2004, che ha un approccio cautamente più favorevole.

[17] Si veda anche Scott, 1994, vol. I.

[18] L'accesso dell'UE non trasferisce di per sé a quest'ultima i diritti di voto o gli altri diritti che il Trattato conferisce ai paesi partecipanti.

di petrolio e di gas della Russia e, in misura sempre maggiore, dei paesi dell'Asia centrale. Questa dipendenza può tradursi in un atteggiamento politico verso la Russia che si discosta nettamente da quello dell'AIE, all'interno della quale gli Stati Uniti e altri paesi hanno minori necessità di accettare una dipendenza energetica che minaccia di trasformarsi in dipendenza politica.

10.8.7 Ammissione

Per entrare a far parte dell'AIE occorre superare notevoli ostacoli.

In primo luogo bisogna soddisfare il requisito dell'unanimità imposto per l'ammissione all'OCSE, poi quello della decisione a maggioranza necessaria per l'ammissione all'AIE. I paesi non appartenenti all'OCSE quindi possono facilmente ritrovarsi tagliati fuori. Persino per alcuni paesi membri dell'OCSE (come il Messico) non è facile conciliare le esigenze del piano d'emergenza per la ripartizione con le proprie priorità. D'altra parte, i grandi consumatori di petrolio – i paesi fortemente dipendenti dalle interruzioni degli approvvigionamenti (come, per es., Cina, India e Brasile) – potrebbero essere interessati a partecipare. È difficile dire se in futuro questi paesi saranno disposti a soddisfare i requisiti richiesti per l'ammissione all'AIE o se svilupperanno l'aspirazione e l'interesse politico a creare un loro sistema di ripartizione dell'energia.

Lo strumento più flessibile di partecipazione alle attività dell'AIE sembra quindi essere il modello adottato dalla Norvegia, che, a quanto risulta, non richiede l'appartenenza all'OCSE, consente di prendere parte alle riunioni, prevede la partecipazione al programma d'emergenza per la ripartizione e dovrebbe richiedere solo l'approvazione a maggioranza del Consiglio Direttivo dell'AIE e non quella all'unanimità dell'OCSE. Questo modello non pone ostacoli di carattere legale ai paesi produttori di energia (come i paesi membri dell'OPEC) e ai paesi consumatori di energia (come la Cina e l'India), che potrebbero così negoziare una forma di partecipazione all'AIE vantaggiosa non solo per i loro interessi, ma anche per quelli degli attuali Stati membri.

10.8.8 I meccanismi di risposta dell'AIE alle situazioni d'emergenza

Secondo un documento della stessa AIE: «I meccanismi di risposta dell'AIE alle situazioni d'emergenza furono definiti nell'Accordo del 1974. L'Accordo IEP obbliga i paesi membri dell'AIE ad avere a disposizione scorte petrolifere equivalenti ad almeno 90 giorni di importazioni nette del precedente anno solare, a cedere le scorte petrolifere, a sottoporre a restrizioni la domanda, a passare all'uso di altri combustibili, ad aumentare la produzione interna e, se necessario, a condividere il petrolio disponibile, in caso di interruzioni degli approvvigionamenti del 7% o superiore al 7% subiti dall'AIE o dai singoli paesi membri».[19]

L'AIE dispone inoltre di una serie complementare di misure, chiamate Co-ordinated Emergency Response Measures (CERM), che consentono di rispondere in modo rapido e flessibile a interruzioni degli approvvigionamenti in atto o imminenti di qualsiasi portata.

La prontezza delle misure d'emergenza dell'AIE è costantemente verificata attraverso test periodici effettuati con le amministrazioni e l'industria petrolifera che, nel corso degli anni, sono state mobilitate in diverse occasioni e hanno fornito un importante contributo alla stabilizzazione del mercato in periodi di incertezza.

Il meccanismo d'emergenza per la ripartizione prevede l'impiego dei seguenti strumenti.

Le scorte petrolifere. Esse devono essere gestite dai paesi membri in modo da sostenere il consumo per almeno 90 giorni di importazioni petrolifere nette. Si può far fronte a questo impegno anche con la capacità di passare ad altri combustibili (per es., dall'olio combustibile al carbone) o attivando la produzione petrolifera di riserva. Questo obbligo ha rilevanza generale, anche in assenza di una specifica situazione d'emergenza (art. 2 IEP). La riserva d'emergenza pari a 90 giorni di importazioni nette non dovrebbe essere considerata un deposito di scorte di proprietà dello Stato, ma un sistema attraverso il quale ci si assicura che le riserve private e/o pubbliche ammontino a un totale pari a 90 giorni di importazioni (Bamberger, 2004).

La capacità di riserva pari a 90 giorni è di decisiva importanza. In circostanze normali, non ci si dovrebbe aspettare un blocco totale ma l'interruzione parziale di alcuni flussi di importazione e una riserva equivalente a 90 giorni di importazioni, soprattutto se accompagnata da una limitazione del consumo interno volontaria o imposta dal governo, dovrebbe consentire una copertura a termine sufficientemente lunga delle forniture essenziali e dare alle autorità responsabili il tempo di adottare appropriate misure politiche, così come le misure atte a diversificare e ad aumentare gli approvvigionamenti. Occorre rendersi conto che – diversamente dal 1974 – oggi i mercati petroliferi e dei prodotti petroliferi, competitivi e ben funzionanti, sono in grado di determinare un livello aggiuntivo di restrizione della domanda attraverso un drastico aumento dei prezzi del petrolio e dei

[19] «In pratica non si può far fronte all'impegno relativo alle scorte di 90 giorni con la capacità di passare a un altro combustibile o attraverso la produzione petrolifera di riserva, perché il Consiglio Direttivo non ha mai assunto le decisioni necessarie a renderlo possibile» (Scott, 1994, vol. I, IV.B.5 (a); vol. II, sec. III.B.1).

prodotti petroliferi. Benché alcune componenti della domanda di petrolio siano relativamente non elastiche, e quindi non molto reattive all'aumento dei prezzi, un drastico aumento dei prezzi considerato non temporaneo porterebbe al calo del consumo, se non altro perché rallenterebbe la crescita economica, il principale fattore di sostegno del consumo. È importante anche rendersi conto che il sistema d'emergenza per la ripartizione dell'AIE è incentrato sul petrolio. Il petrolio era – come nei recenti casi di gestione di situazioni di economia di guerra – il principale combustibile usato per i mezzi di trasporto, soprattutto nel 1974. Oggi nel settore del trasporto vi sono prospettive di un graduale cambiamento e, per quanto riguarda la produzione di energia elettrica, il ruolo un tempo svolto dal petrolio è stato assunto dal gas, che non rientra nel programma d'emergenza per la ripartizione dell'AIE, benché la sua importanza per la produzione di energia elettrica sia molto aumentata nella maggior parte dei paesi europei (a eccezione, forse, della Francia che fa un largo uso di energia elettrica prodotta da centrali nucleari) e sia destinata a crescere ulteriormente. Ciò fa emergere un aspetto del problema della sicurezza degli approvvigionamenti di energia non preso in considerazione nel 1973, quando fu messo a punto il sistema IEP, e intorno al quale, oggi, a distanza di 32 anni, probabilmente c'è una minore volontà politica, una minore capacità di leadership degli Stati Uniti e una minore coordinazione politica.[20]

La restrizione della domanda. Il secondo livello di risposta all'emergenza è costituito dalla restrizione della domanda. Un certo livello di restrizione della domanda si manifesta già come reazione a notevoli aumenti dei prezzi, a loro volta determinati dalla reazione del mercato alla percezione di un'imminente scarsità. Le misure imperative possono accrescere l'accettazione politica delle restrizioni provocate dalla reazione del mercato (più equa ripartizione del peso delle crisi degli approvvigionamenti) e incidere sulla domanda che non risente più di tanto dell'aumento dei prezzi. Gli Stati membri dell'AIE devono avere a disposizione un programma di misure contingenti di restrizione della domanda di petrolio che rientra nelle competenze del Gruppo permanente per le questioni d'emergenza. La questione della coesistenza delle reazioni del mercato – cui nel 1973 si attribuiva una minore importanza – con le misure di restrizione imposte dallo Stato non è affrontata nell'IEP e dovrebbe essere studiata più a fondo. Negli ultimi tempi, quando una crisi degli approvvigionamenti si è profilata all'orizzonte, nella maggior parte dei casi i prezzi hanno subito notevoli aumenti.

La ripartizione del petrolio disponibile tra i paesi membri. Si tratta del fulcro del sistema d'emergenza per la ripartizione. L'idea alla base di questo sistema è che, una volta adottate le altre misure, se in alcuni paesi gli approvvigionamenti sono ancora insufficienti, il petrolio disponibile deve essere reindirizzato dai paesi che godono di una situazione relativamente migliore a quelli che si trovano in una situazione relativamente peggiore. È questa l'essenza del 'meccanismo di solidarietà' dell'AIE. Per gli Stati sovrani che lo hanno concordato, retti da governanti soggetti a pressioni politiche locali, spesso poco solidali nei confronti degli altri paesi, è un grande risultato. Il cambiamento di destinazione deve aver luogo principalmente attraverso la deviazione delle petroliere dalla rotta prestabilita o attraverso la più difficile riorganizzazione dei flussi delle condotte petrolifere. Questa operazione deve essere una risposta volontaria delle compagnie legate al piano d'emergenza per la ripartizione dell'AIE supportata dai poteri responsabili in base alla legislazione nazionale. È stata necessaria l'adozione di speciali misure legislative per evitare che la cooperazione intersocietaria sotto la protezione dell'AIE potesse essere attaccata attraverso le leggi sulla concorrenza.[21]

Il processo decisionale. Il processo per attivare lo stato d'emergenza e applicare le norme PEI si basa soprattutto sul ruolo del Segretariato, dotato del personale e degli strumenti tecnici necessari col monitoraggio del Gruppo permanente e del Comitato di gestione del Consiglio Direttivo dell'AIE. Questo meccanismo è stato periodicamente testato, adattato e perfezionato.[22]

Dal 1973, tuttavia, il mondo del petrolio e dell'energia è molto cambiato. In primo luogo, come si è già osservato, il gas ha sostituito in gran parte il ruolo del petrolio per quanto riguarda la produzione di energia elettrica. A differenza del petrolio, il gas richiede un sistema meno flessibile, basato sui gasdotti e sui sistemi di trasporto di gas naturale liquefatto o GNL (infrastrutture di spedizione, navi cisterna GNL e infrastrutture di ricezione).

In secondo luogo, questo sistema si basa sulle compagnie petrolifere internazionali che effettuano, di

---

[20] L'alternativa alle scorte petrolifere è rappresentata dalla capacità di passare a un altro combustibile e di far ricorso alla produzione petrolifera di riserva (art. 3). È poco probabile che nei paesi AIE vi siano scorte petrolifere immediatamente disponibili (al contrario di quanto accade in Arabia Saudita), benché, almeno a medio termine, la produzione petrolifera possa essere incoraggiata spingendo le compagnie petrolifere ad accelerare invece che a massimizzare la produzione e attraverso l'alleggerimento delle norme per la protezione dell'ambiente e del carico fiscale. Queste misure, tuttavia, non sarebbero efficaci a breve termine, prima, diciamo, di sei mesi. La capacità di passare a un altro combustibile, d'altro lato, probabilmente esiste, soprattutto per quanto riguarda la sostituzione dell'olio combustibile con il carbone o col gas (benché anche il gas presenti i suoi problemi di sicurezza degli approvvigionamenti). Alcuni paesi membri potrebbero disporre di impianti nucleari, ma questi ultimi possono essere rimessi in funzione solo a lungo termine.

[21] Per un'analisi dettagliata di questa questione, v. IEA, 1995; Steeg, 2001; Scott, 1994 (anche per quanto riguarda le leggi statunitensi e dell'UE che concedono l'esenzione dalla legislazione antitrust e sulla concorrenza).

[22] Per maggiori dettagli, v. Bamberger, 2004.

spontanea volontà o su ordine del Governo, il reindirizzo degli approvvigionamenti di petrolio. Il mondo delle compagnie petrolifere internazionali, tuttavia, è profondamente cambiato. Benché dominino ancora i settori del trasporto e della raffinazione, le grandi compagnie petrolifere tradizionali sono state escluse dalle principali aree di produzione del Medio Oriente; mentre altre regioni a poco a poco esauriscono le loro riserve, il ruolo svolto da questi paesi (Arabia Saudita, paesi del Golfo Arabico, Iraq e Iran) diviene sempre più importante. Gli Stati produttori controllano non solo la fase upstream, vale a dire la produzione, ma anche, attraverso le compagnie di Stato e accordi contrattuali, una parte sempre più importante dei trasporti. Nuovi paesi non appartenenti all'AIE sono entrati a far parte del gruppo dei maggiori consumatori (primi tra tutti Cina e India)[23] e oggi sono sempre più in competizione con i paesi dell'AIE per le forniture. Queste nazioni, inoltre, intraprendono grandi sforzi per stabilire legami intergovernativi diretti e di natura politica con i maggiori paesi produttori. Le compagnie di Stato cinese e indiana, che operano col sostegno dei Governi, hanno inoltre sostituito le compagnie petrolifere internazionali nei paesi in cui la società civile occidentale non permette più alle grandi compagnie petrolifere occidentali di operare.

Le forniture di petrolio e di gas provenienti da altre grandi aree di produzione (in particolare dalla Russia), oggi, nel 2006, stanno di nuovo per cadere sotto il controllo di Stati molto politicizzati, mentre il ruolo delle compagnie petrolifere private è entrato in quella che sembra essere una fase di declino terminale. Nel gennaio 2006, la stretta degli approvvigionamenti di gas cui la Russia ha sottoposto l'Ucraina ha illustrato per la prima volta lo stretto legame esistente tra rifornimenti di energia e politica, sia estera sia interna. Il sistema di ripartizione del PEI probabilmente è ancora efficace; tuttavia, non essendo mai stato sottoposto a verifica in circostanze di reale emergenza, sembra essere sempre più antiquato. Oggi si può intravedere uno scenario caratterizzato dalla creazione di un'area preferenziale di approvvigionamento da parte di una coalizione politica tra alcuni paesi (come, per es., la Cina, l'India e la Russia), nel quale il ruolo delle compagnie petrolifere internazionali (occidentali) come agenti effettivi del reindirizzo degli approvvigionamenti si trovi a essere ostacolato dai paesi produttori di petrolio e di gas. Non è necessario che questi fattori trovino applicazione nella realtà; il fatto stesso che una tale combinazione di circostanze sia possibile conferisce loro un impatto sufficientemente forte, accrescendo l'influenza dei principali *player* al di fuori dello schema AIE.

Il Consiglio Direttivo ha tentato con diverse decisioni – in particolare con quelle adottate nel 1984 e nel 1995 – di accrescere l'efficacia del meccanismo di ripartizione, conferendo la priorità all'utilizzo delle scorte disponibili (meccanismo nazionale), anche se attraverso la consultazione con l'AIE. Inoltre, il ruolo sempre più importante svolto dai mercati petroliferi, oggi relativamente ben funzionanti, è stato riconosciuto attraverso il tentativo di accordare gli effetti dei sistemi d'emergenza per la ripartizione a quelli prodotti dalle reazioni del mercato. L'azione volontaria deve essere favorita rispetto alla regolazione di controllo, inclusa quella relativa al controllo dei prezzi (Steeg, 2001).

I primi passaggi dello schema d'emergenza dell'AIE sono stati sottoposti a verifica nella Guerra del Golfo del 1991. In quell'occasione, la risposta – da allora ulteriormente sviluppata dal Consiglio Direttivo – è stata caratterizzata da un più stretto coordinamento tra l'azione promossa dall'AIE e i mercati. Come è noto, i mercati sono sensibili sia alla percezione del futuro (che può essere influenzata), sia ai fatti (che possono essere parzialmente influenzati dall'azione promossa dall'AIE, che include, per es., una certa politica di utilizzo delle scorte). Nel 1991, i paesi AIE hanno effettuato un utilizzo coordinato delle scorte, volto sia ad aumentare la disponibilità di petrolio sia a influenzare e avversare le percezioni di una futura scarsità delle forniture che tende a turbare i mercati. Si è discusso a lungo sulle potenziali conseguenze, in termini di produzione e di offerta di petrolio, di eventi politici – guerre, attacchi terroristici – e di calamità naturali rispetto a eventi più legati all'andamento del mercato. Nel settembre 2005, l'uragano Katrina ha esercitato un forte impatto sulla produzione di petrolio e, in particolare, sulle forniture di prodotti petroliferi negli Stati Uniti; in questo caso, l'azione collettiva intrapresa dall'AIE – dal settembre al dicembre 2005 – si è incentrata prevalentemente sulla promozione dell'utilizzo delle scorte, per aumentare le forniture disponibili e, al tempo stesso, 'calmare i mercati'.[24]

Finora l'AIE non ha intrapreso un'azione analoga per affrontare sfide più legate al mercato, principalmente

---

[23] Il 12 gennaio 2006, questi due paesi hanno firmato un *Memorandum for enhancing cooperation in the field of oil and natural gas*, pubblicato dal *Financial Times*.

[24] Si veda AIE, comunicato stampa del 26/12/2005, Parigi: «Oggi, il Direttore Esecutivo dell'AIE Claude Mandil ha annunciato che l'azione collettiva intrapresa dai paesi membri dell'AIE in risposta all'interruzione delle forniture petrolifere nel Golfo del Messico provocata dall'uragano Katrina, si è felicemente conclusa il 22 dicembre. Questa decisione è stata assunta col consenso di tutti i 26 paesi membri dell'AIE. Questi ultimi hanno convenuto che l'impatto degli uragani Katrina e Rita è stato affrontato con successo grazie a una combinazione di fattori: l'azione collettiva dell'AIE, una domanda inferiore a quella prevista, flessibilità della raffinazione su scala mondiale e ulteriori sforzi dei paesi produttori. L'azione collettiva aveva avuto inizio il 2 settembre 2005, quando i paesi membri dell'AIE decisero di immettere nel mercato l'equivalente di 60 milioni di barili di greggio e di prodotti petroliferi. Quasi tutti i barili sono stati resi disponibili attraverso l'utilizzo delle scorte e l'incremento della produzione locale. Inoltre, le misure restrittive della domanda hanno ulteriormente calmato il mercato».

rappresentate da prezzi in rapido aumento; tuttavia, i singoli paesi – e, in particolare, gli Stati Uniti – hanno usato le loro riserve petrolifere strategiche sia per aumentare le forniture marginali, sia per dare ai mercati un segnale in grado di contrastare la percezione di un'imminente scarsità. Si tratta di un problema che non può essere chiaramente definito in un senso o nell'altro: l'andamento dei mercati – guidato non solo dalle percezioni ma anche dal contesto reale influenzato dalla politica, così come dai principali fattori economici – è legato a una combinazione di fatti e percezioni. Altissimi prezzi del petrolio – alti in termini di rapidità dell'aumento, di parametri storici, e in termini di aspettative dei consumatori e dei vari attori economici – possono essere un evento esclusivamente legato al mercato e corretti, a lungo andare, dal mercato stesso, o riflettere, a volte a ragione e a volte no, previsioni relative a un'imminente scarsità dell'offerta. I mercati possono anche creare direttamente la scarsità se l'offerta di petrolio non è più sostenibile per motivi economicamente, socialmente e politicamente pressanti.[25] Il programma d'emergenza per la ripartizione dell'AIE non dovrebbe quindi escludere l'azione contro gravi sconvolgimenti del mercato, ma non deve neppure risolversi nel tentativo, molto probabilmente inutile, di dirigere il mercato petrolifero e di soffocare l'effetto segnaletico, economicamente essenziale, dei prezzi.

Questa impostazione 'dirigista' era alla base delle idee dei fondi di prodotti primari promosse negli anni Settanta dall'UNCTAD (United Nations Conference on Trade and Development), in gran parte rivelatesi infondate. Altissimi prezzi del petrolio segnalano essenzialmente l'esistenza o la possibilità di squilibri tra la domanda e l'offerta, l'insufficienza degli investimenti nell'esplorazione, nello sviluppo, nel trasporto, nella raffinazione e nella distribuzione, o di una domanda che cresce oltre la capacità di pagamento a più lungo termine. Risposta ai mercati petroliferi (ai mercati fisici e a termine, così come ai mercati dei barili su carta e dei titoli finanziari derivati) e gestione della scarsità fisica non possono quindi essere completamente separate. Il sistema d'emergenza per la ripartizione del petrolio disponibile non è più il principale strumento, ma l'ultima risorsa dei paesi membri dell'AIE. L'Agenzia oggi attribuisce un ruolo di primo piano alle misure coordinate relative all'utilizzo temporaneo delle scorte strategiche,[26] sostenute dalla restrizione della domanda, dall'aumento della produzione petrolifera e dal passaggio ad altri combustibili.

10.8.9 Relazioni esterne (relazioni con i paesi non membri)

Nel cap. VIII del PEI si afferma che fin dal 1974 – quando i rapporti con i paesi produttori del Medio Oriente erano molto tesi – i negoziatori videro nell'AIE uno strumento di consultazione sistematica e persino di cooperazione con altri paesi consumatori e produttori. Nella tradizione AIE, i rapporti con i paesi non membri sono sempre stati considerati un aspetto fondamentale dell'attività dell'organizzazione.

Nel 1983, un commentatore[27] ha suggerito che la cooperazione con l'OPEC «non si concretizzerà mai»; ma «mai» è una parola che non dovrebbe essere usata. L'OPEC, la principale controparte dell'AIE, si considera un'organizzazione che rappresenta i maggiori esportatori di petrolio, la cui prosperità dipende quasi esclusivamente dalle esportazioni di petrolio. Benché sia interessata ad allineare i prezzi alla più alta fascia d'oscillazione indicata dal mercato, l'OPEC si propone anche di proteggere a lungo termine il ruolo del petrolio contro le fonti di energia concorrenti; in diverse occasioni e, in particolare nel 1985 e poi nel 1998-99, l'eccessivo e durevole calo dei prezzi del petrolio ha provocato seri danni economici e sociali nei paesi produttori. Il fatto che questo fenomeno si sia verificato con grave danno dei paesi produttori (e delle compagnie petrolifere) viene spesso ignorato nei periodi di alti prezzi. È molto probabile che queste oscillazioni cicliche continuino. In seguito a queste esperienze, l'OPEC ha sviluppato una concezione più lungimirante, riconoscendo il mutuo vantaggio di prezzi stabili e di regolari forniture di petrolio alle nazioni consumatrici (Wälde, 2003 e 2006).

L'interesse dell'OPEC per prezzi equi o remunerativi – sostanzialmente contenuti entro una fascia d'oscillazione molto alta ma non altissima – è molto simile alle posizioni antipetrolio e conservative assunte dalle ONG (Organizzazioni Non Governative) più radicali, come, per es., Greenpeace; l'obiettivo conservativo dell'OPEC – mantenere a lungo termine il ruolo svolto dal petrolio come principale settore produttivo dei paesi membri invece di esaurire rapidamente questa risorsa in cambio di un basso prezzo o di un alto *cash flow* che questi paesi non possono assorbire – probabilmente non è molto diverso da quello dei paesi consumatori dell'AIE. Un

[25] In questo caso, la scarsità deve essere considerata indisponibilità di petrolio a un costo accessibile per certi scopi e certe popolazioni.

[26] In questa sede, tali problemi possono essere discussi solo in modo sommario; per un'analisi più dettagliata si veda Bamberger, 2004 (in particolare sul livello declinante della protezione di scorte dei paesi membri).

[27] Miehsler, 1983, p. 1141: «Fino ad ora la cooperazione tra l'AIE e l'OPEC non si è concretizzata ed è improbabile che ciò possa mai avvenire». Se con «cooperazione» si intende collaborazione sul piano d'emergenza per la ripartizione dell'AIE o sul sistema di controllo della produzione dell'OPEC, allora questa previsione diviene più credibile (per quanto un accordo basato sulla combinazione di entrambi i sistemi, forse ancora considerato un sacrilegio dai principali attori economici, non debba essere considerato assolutamente impossibile).

eccessivo calo del petrolio scoraggerebbe lo sviluppo di tecnologie energetiche alternative, non convenzionali e rinnovabili e dell'efficienza in termini energetici. Fin dal 1976, sono stati intrapresi seri sforzi per avviare una consultazione sistematica tra l'OPEC e l'AIE (e una più intensa consultazione tra gli Stati Uniti e l'Arabia Saudita su basi continue e informali); attualmente esiste un centro di dialogo tra consumatori e produttori con sede a Riyadh (International Energy Forum)[28] e il 28 aprile 2006, l'OPEC e l'AIE hanno tenuto una serie di workshop su temi di comune interesse; il «mai» del commentatore cui abbiamo accennato è già stato formalmente smentito.

Le relazioni esterne dell'AIE includono sia l'attività di consultazione (con altri paesi consumatori e con i maggiori paesi produttori), sia la realizzazione di studi di carattere tecnico e politico, di cui tratteremo nel seguente paragrafo. Benché il processo di ammissione all'AIE sia piuttosto complicato (si veda sopra), l'art. 48 (2) consente la conclusione di accordi più formali. Secondo l'art. 48 (2), «il Comitato di gestione può presentare proposte relative a un'appropriata azione cooperativa su queste materie al Consiglio Direttivo cui spetta il compito di decidere in merito a tali proposte»; insieme all'art. 63 («l'Agenzia deve stabilire appropriate relazioni con i paesi non partecipanti, con le organizzazioni internazionali, governative e non governative, e con altre entità o persone»), l'art. 48, basato sul principio secondo cui un'organizzazione internazionale deve disporre dei poteri necessari a perseguire i suoi legittimi obiettivi, conferisce all'AIE ampi poteri di stabilire relazioni formali (inclusi accordi comportanti diritti e obblighi).[29]

I paesi AIE quindi sono dotati della flessibilità necessaria a sviluppare, come gruppo coordinato, relazioni con altri gruppi che si occupano delle stesse questioni (e, in primo luogo, con la loro immagine speculare, l'OPEC), così come con la Russia, con i produttori dell'Asia centrale e con la Cina e l'India, i principali paesi emergenti consumatori di petrolio, senza dover apportare sostanziali modifiche all'Accordo PEI. La libertà di negoziare accordi appropriati e il modello associativo costituito dall'accordo con la Norvegia forniscono gli appropriati strumenti istituzionali per organizzare la cooperazione. Queste possibilità dovrebbero essere esplorate più a fondo. Allo stesso modo, l'AIE e la Conferenza del Trattato sulla Carta dell'Energia, un'organizzazione che si prefigge obiettivi analoghi ma attualmente prevalentemente impegnata nell'area vitale degli investimenti energetici, potrebbero sviluppare relazioni formalmente più strette, anche se le loro aree di attività coincidono solo in parte.[30] Dal momento che a lungo termine le forniture di petrolio possono essere assicurate solo dalla disponibilità a condizioni ragionevoli di aree in cui effettuare investimenti di esplorazione e di sviluppo, queste due organizzazioni dovrebbero prendere in considerazione la possibilità di stabilire relazioni più strette, senza escludere neppure l'idea di una parziale integrazione (Bamberger, 2004).

10.8.10 Politica energetica, ricerca tecnica e consultazione

L'AIE ha avuto origine dallo sforzo dei paesi occidentali di mettere a punto un piano di solidarietà contro il tentativo dei paesi arabi produttori di petrolio di creare una divisione nelle loro file attraverso un sistema di preferenze politiche. Questa esperienza storica è rappresentata dal sistema d'emergenza per la ripartizione ancora in vigore e dall'idea tutt'altro che obsoleta su cui si fonda. Nel frattempo, tuttavia, l'AIE è divenuta l'istituto di ricerca applicata sulla politica energetica più importante del mondo, con una naturale inclinazione per i principali problemi dei paesi consumatori – efficienza energetica, previsione energetica, analisi di dati relativi all'energia (come l'autorevole *Rapporto sul mercato petrolifero*), cambiamento climatico e altri problemi ambientali – così come per l'analisi dei fattori più preoccupanti per la sicurezza energetica e le possibili contromisure da adottare per incrementarla. Il fatto è che il sistema d'emergenza per la ripartizione non è mai stato interamente applicato e non è facile seguitare a ottenere fondi e a tenere moralmente e intellettualmente in vita un'organizzazione che ha il solo scopo di gestire un sistema ideato per una situazione d'emergenza che potrebbe verificarsi, ma che in quarant'anni non si è mai verificata.

Inoltre, l'OCSE – la 'casa' che ospita l'AIE – è divenuta un *think-tank* specializzato in analisi di problemi di politica economica, prevalentemente finanziato dai Governi e inoltre dotato di personale governativo; in questo contesto, l'AIE (benché in assenza, a quanto sembra, di una rigida divisione del lavoro) si è trasformata nel più importante *think-tank* e istituto di ricerca applicata sulla politica energetica dei paesi occidentali.[31] L'AIE

---

[28] A questo proposito, v. il recente comunicato stampa riportato nel sito web dell'AIE. L'Ufficio permanente del IEF è stato inaugurato nel novembre 2005. Il suo principale obiettivo è costituito da una maggiore trasparenza dei dati relativi all'industria petrolifera.

[29] Questa opinione è stata espressa anche da Scott, 1994.

[30] Per quanto riguarda il Trattato sulla Carta dell'Energia, v. Wälde, 1996.

[31] Le più recenti pubblicazioni che riflettono i temi centrali del lavoro quotidiano dell'AIE sono dedicate ai seguenti argomenti: *a*) lezioni da trarre dalla liberalizzazione dei mercati dell'elettricità; *b*) insegnamenti da trarre dai *blackouts*; *c*) potenzialità delle pile a idrogeno e a combustibile; *d*) politiche energetiche dei paesi membri dell'AIE (la Norvegia); *e*) agire localmente, intrattenere scambi commerciali a livello mondiale; *f*) combustibili biologici per il trasporto; *g*) manuale di statistica energetica; *h*) investimenti nelle forniture e

elabora rapporti sui mercati petroliferi e altri dati statistici riguardanti l'industria petrolifera, cui è spesso riconosciuta un'autorevolezza che supera di gran lunga quella delle analisi effettuate dalle altre istituzioni attive in questo campo (istituti accademici, istituzioni governative, ONG e centri di ricerca dell'industria). La qualità delle pubblicazioni dell'AIE è il risultato di una cultura professionale focalizzata sull'industria e tecnicamente specializzata, di cui le organizzazioni legate all'ONU sono prive. Occorre inoltre segnalare l'esistenza di reti di scambio formali e – attraverso gli ex allievi dell'AIE – informali con l'industria, gli Stati membri e gli Stati non membri, che immettono informazioni nelle operazioni AIE, in una forma e con un'intensità sconosciute altrove. In base a un approccio più orientato alla privatizzazione e al mercato si potrebbe sostenere che alcune di queste attività potrebbero essere esternalizzate e lasciate alle attività di ricerca più flessibili e forse più aperte degli istituti di ricerca accademici, delle ONG e dell'industria. Sembra che finora non sia stata effettuata una corretta (e indipendente) valutazione della seguente alternativa: concentrare la ricerca di politica energetica intergovernativa nell'AIE o trasferirla a un network di centri di ricerca.

10.8.11 Ricerca e tecnologia energetica

L'AIE sviluppa anche un Programma di collaborazione sulla tecnologia energetica sotto la direzione del Comitato della ricerca e della tecnologia energetica. Questo programma è incentrato su aree di ricerca considerate strategiche per la politica energetica: *a*) tecnologie energetiche rinnovabili; *b*) tecnologie energetiche di utilizzazione finale; *c*) energia da fusione; *d*) tecnologie di produzione di energia elettrica; *e*) valutazione e definizione degli obiettivi prioritari di Ricerca e Sviluppo; *f*) efficienza energetica e affidabilità tecnologica; *g*) riduzione dell'impatto ambientale delle attività energetiche; *h*) cooperazione con i paesi non membri.

Queste attività di ricerca sono condotte da gruppi di esperti finanziati dall'AIE attraverso lo strumento degli *implementing agreements*. In sostanza, l'AIE fornisce la struttura in cui deve essere condotta la ricerca di gruppo, spesso insieme a sostanziosi contributi in strumenti di lavoro. Anche le entità non statali, come, per es., le compagnie e altri tipi di entità di settore e di associazioni private, possono partecipare a queste attività. Sembra trattarsi di uno strumento che consente all'AIE di agire come *general contractor* e fornitore di uno strumento di raccolta di fondi per la ricerca. Sembra che non sia ancora stata esplorata la possibilità di sviluppare progetti di ricerca con entità non statali – come associazioni industriali o importanti ONG (per es., l'IUCN, International Union for the Conservation of Nature and natural resources) – attive in questo campo. A questo proposito, è significativo il fatto che, al contrario delle ONG, l'AIE abbia dato scarsi o inesistenti contributi alla Conferenza di Bonn per la promozione delle fonti di energia rinnovabili svoltasi nel 2004.[32]

A quanto mi risulta non è stata effettuata una valutazione sistematica e indipendente dell'attuale utilità di queste attività, se non nei resoconti degli stessi progetti. Una rapida rassegna suggerisce che gli obiettivi prioritari di ricerca sembrano per lo più coincidere con quelli indicati dalla tendenza 'tecnocratica' all'interno dei Governi nazionali. L'AIE è poco o per nulla esposta alle campagne delle ONG e quindi, al contrario della Banca Mondiale, non si è conformata più di tanto, nel bene e nel male, ai temi posti in risalto da queste organizzazioni.

10.8.12 Conclusione

L'AIE si è affermata come uno dei principali protagonisti nel campo degli studi di politica energetica ed è tenuta in grande considerazione non tanto per le sue capacità di innovazione quanto per la sua prudenza, la sua solidità e la sua affidabilità, nonché per la sua attività di centro di promozione di originali iniziative istituzionali e politiche. Ciò si deve indubbiamente alla sua struttura, che è esclusivamente intergovernativa ed è diretta da comitati composti dai Ministri dell'Energia degli Stati membri e dotata di personale e di dirigenti assunti per lo più a breve termine. Le condizioni istituzionali che richiedono la leadership di iniziative politiche più a lungo termine non sono poi così favorevoli. L'AIE è dotata di una struttura organizzativa al passo coi tempi e il suo piano d'emergenza per la ripartizione del petrolio disponibile

---

nell'utilizzo del carbone (le prospettive degli investimenti energetici mondiali dell'AIE da un'ottica industriale); *i*) statistica energetica mondiale di base); *j*) riduzione delle emissioni di gas serra (le potenzialità del carbone); *k*) prospettive energetiche mondiali nel 2005: *l*) proiezione dei costi di produzione dell'elettricità; *m*) risorse contro riserve; *n*) nota informativa sulle fonti rinnovabili; *o*) politiche energetiche dei paesi membri dell'AIE (la Turchia); *p*) industria di raffinazione europea in base allo schema commerciale delle emissioni dell'UE; *q*) impiegare tecnologie amiche dell'ambiente attraverso la collaborazione con i paesi in via di sviluppo; *r*) variabilità dell'energia eolica e di altre fonti rinnovabili; *s*) esperienze relative ai programmi e alle politiche di efficienza energetica dell'AIE; *t*) esperienze eoliche offshore; *u*) comunicato aperto; *w*) rapporto mensile sul petrolio; *x*) rapporto mensile sul gas naturale; *y*) rapporto mensile sui prezzi del petrolio; *z*) rapporto mensile sull'elettricità.

[32] Si veda il mio contributo sul ruolo degli accordi istituzionali per l'energia rinnovabile, effettuato grazie all'IUCN e in collaborazione con il professor Bradbrook e il Direttore Generale dell'IUCN, Achim Steiner, pubblicato in Wälde *et al.*, 2003.

è ancora di decisiva importanza: nella storia recente del mercato petrolifero, questo piano ha influenzato in diverse occasioni i mercati ed è un fattore di sicurezza per i mercati e per i Governi, benché non sia mai stato messo alla prova da una reale crisi degli approvvigionamenti. Per quanto encomiabile, il piano d'emergenza per la ripartizione reca i segni del tempo, dato che le sfide in termini di forniture energetiche del 2006 non sono identiche a quelle del 1973. L'emergere della Cina e dell'India come paesi consumatori in rapida crescita, la riconcentrazione delle forniture petrolifere nelle regioni politicamente instabili del Medio Oriente, i rischi politici in altri paesi produttori di petrolio e la ripoliticizzazione delle industrie del petrolio e del gas in Russia (e nei paesi vicini, soggetti alla sua influenza energetica e politica) richiedono un profondo ripensamento dei problemi globali, regionali e nazionali della sicurezza energetica.

Oggi, nel 2006, la sfida più impegnativa sembra essere costituita dagli sviluppi in atto in Russia, dove lo spazio dei mercati e delle compagnie si riduce a vantaggio di uno Stato dalle forti tendenze autoritarie e con ambizioni da grande potenza; inoltre, la principale area di consumo, l'UE non sembra avere la volontà politica, il buon senso e la forza di diversificare la sua crescente dipendenza dall'energia russa. Con l'affermarsi del gas come principale fonte energetica importata per l'alimentazione degli impianti di produzione di energia elettrica, sono emerse nuove forme di dipendenza, di natura non solo commerciale, ma anche politica. Il problema del legame tra dipendenza energetica e dipendenza politica è stato più volte sollevato in riferimento alle forniture di gas ai paesi europei dalla Russia, ma non è mai stato affrontato seriamente, in termini di risposta, promuovendo un dibattito sull'industria nucleare, sulla necessità di sostenere in modo costante e stabile le fonti energetiche rinnovabili e di effettuare investimenti garantiti a livello pubblico nelle forniture di gas provenienti dall'Asia centrale, dal Medio Oriente e dall'Africa attraverso i gasdotti e le navi cisterna. Un profondo ripensamento del ruolo del petrolio nel PEI è quindi scontato, ma, data la natura della politica, è molto improbabile che avvenga prima che la dipendenza dal gas sia avvertita in termini di insufficiente disponibilità.[33]

Ci si può chiedere se il fatto di essere rimasta in gran parte immune dall'attenzione delle ONG sia stato un bene o un male per l'AIE. Tra gli aspetti positivi va segnalato il fatto che questa organizzazione è riuscita a conservare la sua competenza tecnica e la sua reputazione, senza essere costretta a effettuare una diluizione centrifuga delle sue competenze chiave. Tra quelli negativi si rileverà che l'AIE non ha dovuto affrontare un serio dibattito, che avrebbe potuto esercitare un'influenza educativa sulle ONG interessate ai problemi energetici, per quanto riguarda, per es., il legame tra cambiamento climatico, sicurezza energetica ed energia nucleare.

L'AIE si trova in una curiosa situazione. Nata dalle crisi petrolifere degli anni Settanta, forse è alla ricerca di una nuova giustificazione del suo ruolo e dei suoi futuri orientamenti. La consapevolezza del fatto che (almeno negli ultimi 30 anni) la dipendenza dei paesi esportatori di petrolio dalle esportazioni non è stata meno grande di quella dei paesi importatori dalle importazioni, rende più facile spiegare le ragioni per cui il piano d'emergenza per la ripartizione non è mai stato attivato. Dal momento che il ruolo del petrolio stesso è in declino come fonte energetica – in parte sostituito dal gas, forse di nuovo dal carbone e ora, sotto il segno del cambiamento di Kyoto, dalla nuova spinta verso risorse energetiche rinnovabili – la sua struttura deve essere ripensata. La sicurezza energetica non è più solo una questione di forniture petrolifere, ma anche di forniture di gas, di carbone, di uranio e di elettricità. Per i paesi membri dell'AIE e, in particolare, per l'UE, sicurezza energetica significa clima favorevole per gli investimenti nei paesi produttori, condizioni legali e istituzionali favorevoli di trasporto e di transito delle risorse energetiche – come pure dell'elettricità – e infrastrutture fisiche, come, per es., condotte, interconnector e strutture di immagazzinamento (accompagnate da un quadro di regolazione che tenda a massimizzarne l'uso). La sicurezza energetica dipende anche dall'efficienza energetica che deve essere presa seriamente in considerazione come strumento primario di riduzione della dipendenza dalle importazioni di petrolio da paesi lontani.

Benché abbia affrontato questi problemi in diversi studi, l'AIE non svolge un ruolo operativo, politico o di consulenza politica. Inoltre, il suo carattere di organizzazione rigidamente occidentale, di stampo OCSE, forse dovrebbe essere riconsiderato: la globalizzazione e le forze da questa liberate, richiedono infatti organizzazioni di carattere mondiale in grado di avviare un dialogo globale con tutti i soggetti interessati, di condurre ricerche di carattere globale e di elaborare studi politici di rilevanza globale che tengano il passo con la globalizzazione dei mercati energetici. L'OCSE ha dovuto prendere atto di tutto ciò quando ha tentato senza successo di negoziare (in un'atmosfera da club) un codice multilaterale sugli investimenti (Multilateral Agreement on Investment, MAI) destinato in definitiva a essere applicato soprattutto in paesi non appartenenti all'OCSE.

[33] Un certo numero di analisi effettuate dall'AIE riguarda la sicurezza delle forniture di gas. La pianificazione di uno schema di ripartizione del gas è più difficile rispetto alla pianificazione di uno schema di ripartizione del petrolio, in parte a causa dell'assenza, fino a non molto tempo fa, di un mercato globale del gas. La sicurezza del gas richiede quindi anche diverse forme di meccanismi di risposta (per es., contratti interrompibili e il passaggio ad altri combustibili).

Ciò sembrerebbe confermare l'utilità della costituzione di un'agenzia mondiale dell'energia: l'energia, infatti, seguita a essere il punto di forza dell'economia globale. Una strada potrebbe essere quella di conservare il piano d'emergenza per la ripartizione del petrolio (che è pur sempre utile e che fornisce un certo grado di protezione dal rischio) e di ampliare, al tempo stesso, il centro d'interesse organizzativo fino a includere tutte le fonti energetiche, aprendo l'accesso a tutti i paesi che desiderano entrare a far parte dell'organizzazione (forse attraverso una forma associativa) e attribuendo una maggiore importanza allo sviluppo dell'assistenza tecnica in campo energetico. I paesi non appartenenti all'AIE e le aree sottoposte a contratti di ricerca potrebbero costituire il nucleo di una tale espansione.

L'AIE non svolge un ruolo sostitutivo o alternativo a quello di una vera e propria agenzia mondiale dell'energia, ma forse la sua attività di ricerca e politica potrebbe costituire il nucleo di una futura agenzia mondiale. Si può prendere in considerazione l'idea di un'AIE formata da due componenti: una basata sul piano d'emergenza per la ripartizione e sull'OCSE e l'altra di carattere mondiale, che si occupa di tutte le fonti d'energia. Con o senza l'AIE, la fondazione di una World Energy Agency (WEA) è oggi più che mai auspicabile. Le industrie energetiche tendono a fondersi in una vera e propria industria globalizzata. Ciò significa che occorre un istituto di ricerca che riunisca in sé le qualità dell'AIE come istituto di ricerca, l'influenza stabilizzatrice sui mercati dell'OPEC e la capacità di protoregolamentazione dell'OCSE, includendo, al tempo stesso, tutti i soggetti interessati su basi egualitarie: Governi, compagnie (nello stesso modo delle procedure dell'International Labour Office o ILO), altre organizzazioni internazionali (AIE, OPEC, OCSE, Banca Mondiale, agenzie delle Nazioni Unite) ed entità non statali, come industrie, associazioni professionali e ONG. Come ha recentemente osservato la Commissione dell'UE, nei paesi in via di sviluppo l'energia è «un'orfana, priva di un'organizzazione internazionale madre».

Attualmente non esistono proposte volte a creare una tale organizzazione e nessuno può difendere la sua ragione d'essere con la stessa autorità di Henry Kissinger. La maggior parte delle agenzie che si occupano di problemi energetici si mostrerebbero diffidenti, per ragioni di difesa della propria area di attività e di competizione. Ma l'aspetto più interessante della sfida costituita dalla creazione di una nuova agenzia internazionale dell'energia è quello di mettere a punto un progetto organizzativo che renda giustizia al ruolo sempre più rilevante oggi svolto dalle entità non statali (compagnie, associazioni e ONG). Una moderna Agenzia Mondiale dell'Energia dovrebbe rappresentare e istituzionalizzare i sistemi di consultazione oggi ideati e impiegati dagli *stakeholder*.

La Commissione Europea, che ha sollevato indirettamente il problema della costituzione di un'Agenzia Mondiale dell'Energia, potrebbe essere l'organizzazione internazionale relativamente meglio collocata, più qualificata, per contattare i principali portatori di interessi, inclusi l'OPEC e i paesi membri dell'OPEC, la Russia, i grandi e in prospettiva più importanti consumatori asiatici (India e Cina), gli Stati Uniti e la società civile. Una larga parte del mandato, delle attività e del personale dell'AIE, il Segretariato del TCE, le attività energetiche della Banca Mondiale e dell'ONU, così come pure una parte delle attività di ricerca e di dialogo dell'OPEC, dell'APEC (Asia-Pacific Economic Cooperation) e dell'OLADE (Organizzazione Latino-Americana Dell'Energia) potrebbero confluire in una futura Agenzia Mondiale dell'Energia. Una tale modernizzazione della situazione istituzionale della politica energetica dovrebbe, naturalmente, rafforzare l'unificazione dello sviluppo sostenibile sia nel contenuto sia nei sistemi di collegamento e nel nome. Un'Agenzia Mondiale dell'Energia potrebbe inoltre sviluppare ulteriormente la raccolta di dati affidabili sul mercato dell'energia; attualmente i dati relativi al mercato dell'energia sono analizzati dall'AIE, dall'OPEC, dalle associazioni industriali, dalle istituzioni finanziarie internazionali e da un gran numero di banche, di operatori commerciali, dai fondi d'investimento e dagli *hedge funds* che si occupano del commercio petrolifero ed energetico o dell'impatto a lungo termine dei prezzi dell'energia sugli investimenti e le strategie commerciali. Secondo un'analisi effettuata da alcuni esperti, sembra che la *BP Statistical Review of World Energy* sia ancora considerata la fonte in tal senso più utile. Il problema della mancanza di dati affidabili sul mercato dell'energia è regolarmente sollevato nel corso degli incontri dedicati alla politica energetica.

Bibliografia citata

Abramowski J. (1995) *Mexican energy laws*, «Journal of Energy & Natural Resources Law», 13, 29.

Bamberger C. (2004) *IEA. The first 30 years. The history of the International Energy Agency 1974-1994. Supplement to volumes I, II & III*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Barudio G. (2001) *Traenen des Teufels*. *Eine Weltgeschichte des Erdoels*, Stuttgart, Klett-Cotta.

Howarth S. (1997) *A century in oil. The Shell transport and trading company 1897-1997*, London,Weidenfeld & Nicolson.

IEA (International Energy Agency) (1995) *Oil supply security. The emergency response of IEA countries*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA.

Memorandum for enhancing cooperation in the field of oil and natural gas (2006), «Financial Times», 12 January.

Miehsler H. (1983) *International Energy Agency*, in: *Encyclopedia of international law*, Heidelberg, Max Planck Institute for comparative public law and international law, 1981-1990, 5v.; v.II, 1137-1142.

Mommer B. (2002) *Global oil and the nation state*, Oxford, Oxford University Press.

Scott R. (1994) *IEA. The first 20 years. The history of the International Energy Agency 1974-1994*, Paris, Organization for Economic Cooperation and Development/IEA, 3v.

Steeg H. (2001), in: Roggenkamp M.M. *et al.* (edited by) *Energy law in Europe. National, EU and international law and institutions*, Oxford, Oxford University Press, 3.133-3.179.

Wälde T.W (editor) (1996) *The Energy Charter Treaty. An East-West gateway for investment and trade*, London, Kluwer.

Wälde T.W. (2003) *International organizations in the energy sector, OPEC*, «Oil, Gas & Energy Law intelligence», 1, 2.

Wälde T.W. *et al.* (2003) *2004: year for renewable energy*, «Oil, Gas & Energy Law intelligence», 5, 1.

Yergin D. (1991) *The prize, the epic quest for oil, money and power*, New York, Simon & Schuster.

Thomas W. Wälde

Centre for Energy, Petroleum and
Mineral Law and Policy
University of Dundee
Dundee, Scozia, Regno Unito

11.1

L’ Unione Europea e la liberalizzazione del mercato dell’energia

11.1.1 Introduzione

Nell’esaminare gli effetti della legislazione dell’Unione Europea (UE) sulle attività nel campo degli idrocarburi, occorre distinguere in primo luogo tra il settore del petrolio e quello del gas. Il mercato del petrolio ha dimensioni mondiali ed è da lungo tempo aperto alla concorrenza. Di conseguenza, non si è ritenuto di dover intervenire a livello giuridico per incoraggiare la liberalizzazione dei mercati del petrolio nella UE, tranne che in due casi. Nel primo, riguardante il mercato dei prodotti petroliferi, la Commissione Europea (d’ora in poi la Commissione) ha usato i poteri conferitile dall’art. 31 del Trattato CE[1] per procedere, nel corso degli anni Ottanta, allo smantellamento dei «monopoli dei prodotti petroliferi» in Francia e in Grecia.[2] Questa iniziativa precorreva l’attuale tendenza verso la costituzione di un mercato integrato dell’energia (Integrated Energy Market, IEM), inaugurata con il Libro Bianco del 1988[3] e può considerarsi in gran parte riuscita, anche se ha richiesto un tempo molto lungo. La seconda eccezione riguardava, invece, la legislazione relativa al rilascio delle licenze sugli idrocarburi, che sarà esaminata più avanti. Essa faceva parte del programma del mercato integrato dell’energia e fu una delle prime misure legali emanate nel suo ambito.

La situazione del settore del gas è molto più complessa. In primo luogo, tale settore ha un carattere prevalentemente internazionale, poiché la maggior parte degli approvvigionamenti provengono da paesi extraeuropei sulla base di contratti a lungo termine, sebbene sia molto meno aperto del mercato del petrolio per quanto concerne la concorrenza sui prezzi. Inoltre, le caratteristiche delle reti di gasdotti ad alta pressione implicano la presenza di elementi di monopolio naturale che limitano la portata della concorrenza. Infine, il settore del gas è caratterizzato da una profonda integrazione verticale dalla fase di produzione a quella di consumo (la cosiddetta *catena del gas*). Di conseguenza, le azioni di regolamentazione riguardanti un anello della catena hanno spesso ripercussioni sugli altri segmenti. Nel 1988, quando fu varato il programma sul mercato integrato dell’energia, il settore del gas fu oggetto di un’indagine della Commissione principalmente a causa della situazione di monopolio creatasi nelle operazioni di trasporto e distribuzione. Tuttavia, la legislazione adottata per favorire la liberalizzazione di tali operazioni ha avuto conseguenze non trascurabili anche sulle attività di esplorazione e di produzione.

Nei paragrafi successivi saranno esaminate la Direttiva 94/22/CE, relativa al rilascio delle licenze sugli idrocarburi, e, in seguito, le novità introdotte nel settore del gas dalla Direttiva 2003/55/CE, che ha stabilito norme comuni per la regolamentazione del mercato interno del gas, sostituendo la legislazione precedente a tale riguardo. Saranno esaminate, inoltre, le norme supplementari introdotte per regolamentare l’accesso alla rete di gasdotti.[4] Seguirà, infine, una breve analisi degli effetti della legislazione primaria della UE sul settore degli idrocarburi, dove le leggi sulla concorrenza svolgono una funzione sempre più importante, a fianco delle direttive, nel sostegno del processo di liberalizzazione.

---

[1] L’art. 31 imponeva agli Stati membri di modificare progressivamente i monopoli di Stato di natura commerciale, mediante i quali uno Stato membro sovrintende, determina o influenza in misura apprezzabile le importazioni e le esportazioni tra gli Stati membri. L’applicazione di questa norma è affidata alla Commissione.

[2] Sesto rapporto sulla politica della concorrenza (1977), punti 268-269 (Francia); Commission v. Greece (1990) Corte di Giustizia delle Comunità Europee, caso C 347/88, ECR 4747.

[3] The Internal Energy Market, COM (1988) 238 final, 2 May 1988.

[4] Regolamento (CE) n. 1775/2005 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 28 settembre 2005 sulle condizioni di accesso alle reti di trasporto di gas, GU L 289/1, 3.11.2005.

11.1.2 Il rilascio delle autorizzazioni nel settore degli idrocarburi

La Direttiva 94/22/CE

Le condizioni di accesso alle risorse di idrocarburi e della loro gestione sono stabilite dalla Direttiva 94/22/CE (la Direttiva sul rilascio delle autorizzazioni nel settore degli idrocarburi, d'ora in avanti semplicemente la Direttiva).[5]

Le ragioni alla base dell'adozione di questa Direttiva quadro devono essere ricercate, da una parte, nelle norme discriminatorie adottate in molti Stati membri per impedire l'accesso alle compagnie straniere e, dall'altra, nella mancanza di trasparenza delle procedure di rilascio delle autorizzazioni nel settore degli idrocarburi. Per molti anni sono rimasti in vigore obblighi tassativi relativi ai terreni e la prelazione sugli idrocarburi prodotti, che favorivano quasi sempre le aziende monopolistiche di Stato nel settore dell'esplorazione e della produzione. Tuttavia, data la distribuzione non uniforme delle risorse di idrocarburi sul territorio della UE, tali pratiche assunsero un'importanza significativa solo in un piccolo numero di Stati membri, in genere quelli sul cui territorio erano presenti giacimenti petroliferi sottomarini. Sebbene mostrasse già segni di declino alla fine degli anni Ottanta, l'uso di queste misure discriminatorie rimaneva comunque incompatibile con lo sviluppo di un quadro normativo coerente con l'obiettivo del mercato integrato dell'energia. La Direttiva fu adottata il 30 maggio 1994.

Obiettivi

Il fine dichiarato della Direttiva è l'emanazione di regole comuni, onde assicurare che: alle procedure per il rilascio delle autorizzazioni alla prospezione, ricerca e coltivazione di idrocarburi possano partecipare tutti gli enti in possesso dei necessari requisiti; il rilascio delle autorizzazioni sia basato su criteri obiettivi, resi noti mediante pubblicazione; le condizioni cui tale rilascio è subordinato siano rese note in anticipo a tutti gli enti che partecipano al procedimento. Il raggiungimento di tali obiettivi può avvenire solo in un quadro di trasparenza e di assenza di discriminazioni.

La Direttiva poggia su un delicato equilibrio tra il rispetto dei diritti sovrani degli Stati membri e l'interesse della comunità per il modo in cui tali diritti vengono esercitati. Non fornisce una regolamentazione dettagliata, ma stabilisce un quadro di principii generali, cui le normative stabilite dai singoli Stati membri dovranno conformarsi. In linea con il principio di sussidiarietà, ogni Stato membro rimane libero di adottare o conservare le norme che ritiene più adeguate alle caratteristiche naturali e operative del suo territorio, nonché alle politiche nazionali di gestione delle risorse. L'approccio scelto dalla Direttiva prevede l'emanazione di regole comuni, ma lo fa in modo particolare. È più simile all'approccio focalizzato delle Direttive sui procedimenti di appalto di servizi pubblici, che all'approccio più ampio seguito nelle due Direttive per l'adozione di regole comuni nei settori dell'elettricità e del gas naturale. Questo perchè la Direttiva ha avuto origine da un tentativo di raggiungere gli stessi obiettivi attraverso lo strumento delle procedure di appalto di servizi pubblici, previste dall'art. 3 della Direttiva 90/531/CEE del Consiglio, relativa agli appalti di servizi pubblici, sostituita dalla Direttiva 2004/17/CE.[6]

Le disposizioni della Direttiva non toccano direttamente la sovranità o i diritti sovrani degli Stati membri sulle risorse di idrocarburi presenti sul loro territorio. Gli Stati membri mantengono i propri diritti e le proprie responsabilità in rapporto alla gestione degli idrocarburi, ivi comprese le rendite prodotte dalla loro coltivazione. In particolare, mantengono il diritto di determinare: *a*) quali aree rendere disponibili per le attività di ricerca e coltivazione; *b*) il livello e le aliquote di imposte, royalty e altri gettiti, come quelli derivanti dalla partecipazione dello Stato; *c*) l'identità degli assegnatari delle licenze; *d*) le modalità di controllo della loro attività.

La Direttiva conferisce esplicitamente agli Stati membri il diritto di intervenire direttamente sia nelle materie di interesse pubblico, compresa quella cruciale della gestione delle risorse, sia per proteggere i propri interessi finanziari (art. 6. 2).

Regole comuni

Assegnazione delle licenze

La Direttiva stabilisce che i procedimenti per le richieste di autorizzazione siano resi noti mediante pubblicazione. Per garantire che le procedure si svolgano in modo trasparente e obiettivo sono previste tre condizioni (artt. 3 e 4): le decisioni devono essere basate su criteri obiettivi, stabiliti in anticipo e resi noti mediante pubblicazione; tutte le condizioni generali e gli obblighi imposti alle imprese devono essere stabiliti e resi accessibili agli enti interessati prima della data di presentazione

[5] Direttiva del Consiglio 94/22/CE sulle condizioni di rilascio e di esercizio delle autorizzazioni per la prospezione, l'esplorazione e la coltivazione di idrocarburi, GU L 164/3, 1994.

[6] Si tratta della direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio del 31 marzo 2004 che coordina le procedure di approvviggionamento di entità operanti nel settore dell'acqua, energia, trasporti e servizi postali, GU L 134/1, 30.4.2004. Questa misura si applica all'esplorazione e sfruttamento del petrolio e del gas: vedi art. 7 (a) e Allegato VII. Rilevante è anche la Decisione della Commisione 2005/15 concernente le norme di applicazione delle procedure previste dall'art. 30 della Direttiva 2004/17/CE del Parmanto Europeo e del Consiglio di coordinamento delle procedure di approvviggionamento di entità operanti nel settore dell'acqua, energia, trasporti e servizi postali, GU L 7/7, 11.1.2005.

delle domande; i criteri, le condizioni e gli obblighi devono essere applicati in modo non discriminatorio.

I tipi di procedimenti consentiti sono la concessione o licenza (un'autorizzazione rilasciata per via amministrativa o mediante un'asta in seguito alla pubblicazione di un avviso sulla Gazzetta Ufficiale da parte degli Stati membri) e il sistema *open door* (che prevede il rilascio di un'autorizzazione permanente per un territorio precedentemente dichiarato). È prevista anche la possibilità del rilascio di autorizzazioni singole.

Tra le iniziative poste in atto dagli Stati membri per adeguarsi a tali disposizioni si possono citare le seguenti:

- la Gran Bretagna pubblicò l'avviso di un'offerta straordinaria di blocchi situati sulla terraferma, accompagnato da un elenco delle condizioni richieste;
- la Germania emanò una dichiarazione formale in accordo con l'art. 3.3, in cui si affermava che tutto il territorio della Germania (eccettuate le zone coperte da autorizzazioni singole) era disponibile per le attività previste ai sensi dell'art. 3.3;
- l'Irlanda diffuse l'avviso che tutte le aree del fondo marino al largo delle sue coste erano permanentemente disponibili per le attività petrolifere (con numerose eccezioni elencate per numero di blocco);
- la Francia pubblicò un avviso per definire le aree geografiche rese disponibili per le attività di prospezione di idrocarburi e stabilire il procedimento per le richieste delle licenze di prospezione.

I criteri in base ai quali vengono assunte le decisioni sulle richieste di autorizzazioni devono riflettere i principii di trasparenza, obiettività e non discriminazione (art. 6). Tali criteri devono essere basati sulle capacità tecniche ed economiche degli enti e sulle modalità che questi intendono adottare per la prospezione, la ricerca e la messa in produzione dell'area geografica in questione, e devono essere resi noti mediante pubblicazione sulla Gazzetta Ufficiale. La Danimarca fu esonerata da questa disposizione in relazione alle autorizzazioni con scadenza cinquantennale rilasciate nel 1962 (art. 13).

Partecipazione dello Stato

Le particolareggiate disposizioni riguardanti la partecipazione dello Stato hanno lo scopo di assicurare che, qualora uno Stato membro desideri subordinare il rilascio di un'autorizzazione per le attività petrolifere alla partecipazione dello Stato, sia libero di farlo e di gestire, direttamente o indirettamente, tale partecipazione. Tuttavia, lo Stato membro deve adeguarsi ai principii esposti nella Direttiva, e in particolare a quelli di trasparenza, non discriminazione ed eguaglianza di trattamento (art. 6).[7] Lo Stato non può sottoporre gli altri partecipanti a pressioni indebite, né essere destinatario dell'informazione o esercitare un diritto di voto su questioni riguardanti le fonti di approvvigionamento degli enti, né esercitare un diritto di maggioranza di voto nelle altre decisioni. Inoltre, lo Stato – o la persona giuridica che lo rappresenta – non può impedire che l'amministrazione dell'ente licenziatario adotti decisioni basate sui normali principii commerciali. Lo Stato, o il suo rappresentante legale, deve esercitare il diritto di voto in maniera trasparente, non discriminatoria e obiettiva. Molte di queste disposizioni (esposte nell'art. 6.3, subpar. 2) furono inserite su richiesta della Danimarca, desiderosa di assicurare la continuazione della presenza dello Stato nelle attività di ricerca e di produzione di idrocarburi, garantendo allo stesso tempo il rispetto dei principii della Direttiva. Al contrario, al momento del varo della Direttiva la Gran Bretagna aveva già abbandonato un esperimento di partecipazione dello Stato, precedentemente avviato.

Un altro Stato membro, l'Olanda, espresse i suoi timori riguardo alla capacità dello Stato di influire sulla politica di sfruttamento delle risorse petrolifere e di proteggere i propri interessi finanziari. Ciò portò all'adozione dell'art. 6.3, subpar. 3, in cui si stabilisce che lo Stato – o il suo rappresentante legale – può opporsi a una decisione dei titolari di un'autorizzazione che non rispetti le condizioni e i requisiti indicati nell'autorizzazione in riferimento a tali materie.

Lo Stato, investito dell'autorità pubblica, può anche imporre condizioni e requisiti riguardanti l'esercizio delle attività previste dalle licenze, se ciò è giustificato da ragioni di pubblico interesse, ossia per motivi di sicurezza nazionale, sicurezza pubblica, pubblica sanità, sicurezza dei trasporti, protezione dell'ambiente, tutela di risorse biologiche e del patrimonio nazionale avente valore artistico, storico o archeologico, sicurezza degli impianti e degli addetti, gestione pianificata di risorse di idrocarburi (per es., tasso di sfruttamento degli idrocarburi o ottimizzazione del loro recupero) o dalla necessità di garantire un gettito fiscale (art. 6.1).

Il subparagrafo finale dell'art. 6.3 riguarda i casi in cui l'azienda di Stato sia anche titolare di un'autorizzazione e fu sviluppato su richiesta della Norvegia, presente in qualità di osservatore, in vista del suo previsto ingresso nella UE (progetto successivamente abbandonato in seguito ai risultati del referendum interno del 1994). Dopo aver respinto la proposta di dividere la compagnia petrolifera di Stato norvegese, Statoil, in due società distinte, la Norvegia accettò la regola di creare una separazione o 'muraglia cinese' tra le attività commerciali della compagnia e il suo ruolo di gestore della partecipazione dello Stato, allo scopo di garantire che non vi fosse flusso di informazioni da parte della società responsabile della gestione della partecipazione dello Stato verso la parte della stessa società titolare delle autorizzazioni

[7] Vedi in generale sul British National Oil Company: Cameron, *Property rights and sovereign rights: the case of North Sea Oil*, Londra 1983, pp. 138-171.

per proprio conto. Tuttavia, questa norma può essere elusa qualora la parte responsabile della gestione della partecipazione dello Stato assuma come consulente la parte titolare dell'autorizzazione; in tal caso, la prima può mettere a disposizione della seconda ogni informazione necessaria per effettuare la consulenza.

L'art. 6.4 pone alcune restrizioni di carattere generale al controllo degli enti titolari delle autorizzazioni da parte degli Stati membri, che deve essere limitato a quanto necessario per assicurare l'osservanza delle condizioni, dei requisiti e degli obblighi previsti per il rilascio delle autorizzazioni. Il senso di questa disposizione è evitare che un ente possa essere obbligato a fornire informazioni sulle sue fonti di approvvigionamento previste o esistenti.

L'art. 7 impone agli Stati membri di abolire le disposizioni legislative, regolamentari e amministrative che conferiscano a un unico ente il diritto di ottenere autorizzazioni in un'area geografica specifica, compresa nel territorio di uno Stato membro. Tali diritti esclusivi sono in contrasto con il principio dell'eguaglianza del diritto di accesso alle risorse e dovevano essere abrogati entro il 1° gennaio 1997. In sostanza, l'articolo si rivolge a un problema specifico dell'Italia, in riferimento alle autorizzazioni rilasciate all'ente petrolifero nazionale del tempo, l'Eni.

La Commissione è incaricata di controllare che i paesi terzi riservino agli enti dei paesi appartenenti alla UE un trattamento analogo a quello concesso dalla UE agli enti degli stessi paesi terzi (art. 8). La Direttiva descrive il procedimento da seguire per valutare le situazioni di questo tipo e, se necessario, per avviare negoziati con il paese terzo per ristabilire la reciprocità dei diritti.

Legami con altre leggi: l'appalto

All'art. 12, la Direttiva stabilisce un legame con l'attinente legislazione relativa alle procedure pubbliche di appalto. Gli Stati membri, a partire dalla data di accoglimento della Direttiva sul rilascio delle licenze petrolifere nella propria legislazione nazionale, per quanto riguarda i mercati upstream sono automaticamente autorizzati a utilizzare il regime alternativo previsto da tale legislazione (cioè, quello introdotto nella legislazione nazionale entro il 1° luglio 1995). La legislazione attinente ha subito varie modifiche, dopo l'emanazione della Direttiva.[8]

Gli accordi attualmente in vigore prevedono l'adozione di una procedura generale di esenzione per i settori esposti in modo più diretto alla concorrenza, fatte salve le quattro decisioni della Commissione che concedono condizioni di esenzione speciale alle attività di sfruttamento di alcune aree geografiche in Olanda, Gran Bretagna, Austria e Germania.[9] Se uno Stato membro si è conformato e ha applicato la Direttiva sugli idrocarburi, si ritiene che non vi siano restrizioni di accesso al mercato,[10] e i contratti conclusi nel settore degli idrocarburi possono essere soggetti a condizioni particolari. Tuttavia, gli Stati membri hanno il compito di garantire che qualsiasi ente operante nel settore degli idrocarburi osservi il principio di non discriminazione e di concorrenza relativamente all'assegnazione di appalti di forniture, nonché di contratti di lavori o di servizi. Questo aspetto riguarda in particolare le informazioni che un ente mette a disposizione degli operatori economici in merito alle sue intenzioni sull'approvvigionamento. In realtà si tratta di nozioni vaghe e manca nelle deirettive una definizione o l'indicazione di ciò che dovrebbero esattamente implicare. Gli stessi enti hanno anche l'obbligo di informare la Commissione riguardo ai contratti di appalto da essi assegnati.

Attuazione

L'art. 14 della Direttiva impone agli Stati membri di adottare le misure legali, regolamentari e amministrative necessarie per conformarsi a essa entro il 1° luglio 1995 e di informarne immediatamente la Commissione. Nel 1998 il funzionamento della Direttiva fu oggetto di un'indagine,[11] che concluse che le sue disposizioni erano state fino a quel momento correttamente applicate. Nei quattro anni trascorsi dalla sua entrata in vigore, non era stato segnalato nessun problema di mancanza di reciprocità, anche perché la Direttiva si era inserita in un contesto internazionale di crescente apertura delle attività di esplorazione e produzione di idrocarburi. Né le compagnie petrolifere, né le entità operanti negli Stati membri avevano riferito di comportamenti discriminatori nei loro confronti, e nessun ente aveva presentato rimostranze in tal senso alla Commissione. Tutti gli Stati membri, a eccezione della Finlandia e del Lussemburgo (che non possiedono giacimenti di idrocarburi di interesse commerciale), avevano

[8] In origine, questo era l'art. 3 della Direttiva 90/531/CEE, poi Direttiva 93/38/CEE, ora abrogata dalla Direttiva 2004/17/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 31 marzo 2004, che coordina le procedure di appalto delle entità operanti nei settori dell'acqua, dell'energia, dei trasporti e dei servizi postali, GU L 134/1, 30.4.2004. Le norme si applicano alle attività di esplorazione e di sfruttamento sia del petrolio che del gas: vedi art. 7 (a). Si veda inoltre la Decisione della Commissione 2005/15/CE, sulle norme dettagliate per l'applicazione della procedura prevista dall'art. 30 della Direttiva 2004/17/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, che coordina le procedure di appalto delle entità operanti nei settori dell'acqua, dell'energia, dei trasporti e dei servizi postali, GU L 7/7, 11.1.2005.

[9] Decisioni della Commissione 1993/676/CE, 97/367/CE, 2002/205/CE e 2004/73/CE. Vedi art. 27 e considerazione 38 della Direttiva 2004/17/CE.

[10] Direttiva 2004/17/CE, art. 30.3 e annesso XI della stessa. Per il trasporto e la distribuzione di gas, v. annesso I.

[11] COM (1998) 447 finale: Rapporto della Commissione al Consiglio in merito alla Direttiva 94/22/CE sulle condizioni di rilascio ed esercizio delle autorizzazioni per la prospezione, l'esplorazione e la coltivazione di idrocarburi.

trasposto la Direttiva nella loro legislazione interna. Anche la Norvegia, tramite l'accordo sull'Area economica europea (European Economic Area, EEA), ha conformato la propria legislazione alle disposizioni della Direttiva.

La Direttiva fu adottata dopo l'entrata in vigore del Trattato dell'Unione Europea e, di conseguenza, le ultime fasi della sua approvazione furono soggette alla procedura di decisione congiunta con il Parlamento Europeo. L'inclusione del gas naturale nella Direttiva (sulla base di condizioni legali, tecniche e fisiche analoghe a quelle del petrolio) consentì di limitare la portata della prima Direttiva relativa a norme comuni per il settore del gas naturale (allora in discussione), escludendo la produzione dal suo ambito. Lo stesso tipo di approccio fu seguito anche per la seconda Direttiva sul gas.

La Direttiva in questione fu uno dei primi esempi di cooperazione paneuropea nel campo della legislazione del settore energetico, dal momento che anche paesi esterni alla UE, ma appartenenti all'Area economica europea, contribuirono alla sua formulazione. Il coinvolgimento della Norvegia ebbe una notevole importanza ai fini del raggiungimento dei suoi obiettivi.

In sostanza, la liberalizzazione delle procedure di rilascio delle licenze petrolifere si è rivelata relativamente indolore per tutte le entità costituite nella UE, ivi comprese le controllate delle società non europee. Dopo l'entrata in vigore della Direttiva, la Commissione ha svolto con maggiore efficienza i suoi compiti di supervisione delle attività di esplorazione e di produzione di idrocarburi, in relazione, per es., agli aspetti concorrenziali del marketing congiunto di gas (di cui si parlerà oltre) e ad alcune aree della gestione dell'ambiente, come i problemi relativi allo smantellamento delle installazioni petrolifere e di gas[12] e alle valutazioni di impatto.[13]

11.1.3 Gas

La Direttiva 2003/55/CE

La Direttiva 2003/55/CE (la Direttiva sul gas), emanata dal Parlamento Europeo e dal Consiglio il 26 giugno 2003, ha istituito una serie di norme comuni di fondamentale importanza per il mercato interno del gas naturale.[14] La sua struttura e molte delle sue disposizioni riprendono nella sostanza quelle della precedente Direttiva sul gas 98/30/CE,[15] che è stata abrogata. Il termine per l'approvazione della Direttiva da parte dei Parlamenti nazionali dei singoli Stati membri fu fissato al 1° luglio 2004. La Direttiva è completata da un regolamento che delinea i principii di fondo e le misure di attuazione in relazione all'accesso dei terzi (Third Party Access, TPA).[16]

La Direttiva sul gas ha lo scopo di stabilire regole comuni per il trasporto, la distribuzione, la fornitura e lo stoccaggio di gas naturale. Essa definisce le norme relative all'organizzazione e al funzionamento del settore del gas naturale, l'accesso al mercato, i criteri e le procedure applicabili in materia di rilascio di autorizzazioni per il trasporto, la distribuzione, la fornitura e lo stoccaggio di gas naturale nonché la gestione dei sistemi (Direttiva sul gas, art. 1). L'ambito di applicazione della Direttiva si estende anche al settore del Gas Naturale Liquefatto (GNL) e ad altri tipi di gas, nella misura in cui questi ultimi possano essere iniettati nel sistema del gas naturale e trasportati attraverso tale sistema senza porre problemi di ordine tecnico o di sicurezza.

La Direttiva si propone due obiettivi principali: incrementare il grado di apertura dei mercati e portare a termine la loro liberalizzazione (d'ora in poi *liberalizzazione del mercato*) entro il 2007 e migliorare la qualità della regolamentazione e aumentare l'uniformità e il coordinamento delle varie normative nazionali. Fu stabilito che entro il luglio del 2004 dovesse essere assicurata piena libertà di scelta a tutti i clienti non privati, e che lo stesso diritto dovesse essere esteso a tutti i clienti, privati e commerciali, entro il 1° luglio 2007. In pratica, un buon numero di Stati membri aveva già realizzato una completa apertura dei propri mercati alla concorrenza prima della scadenza del 2007. La concessione di deroghe è contemplata, ma solo entro limiti molto precisi. Per garantire l'effettiva applicazione delle norme, la Direttiva stabilisce obblighi di controllo e di relazione per gli Stati membri e la Commissione. Uno dei principali strumenti adottati per raggiungere tale scopo, anche se non l'unico, è l'impiego estensivo delle relazioni sullo stato di attuazione della Direttiva, previsto dall'art. 31. Basandosi su una pratica consolidata, l'articolo stabilisce la pubblicazione annuale di tali relazioni, relative agli aspetti indicati nella Direttiva, a partire dalla fine del 2004. L'art. 28.3 prevede che, ogni due anni, la relazione contenga anche un'analisi delle varie misure adottate negli Stati membri per adempiere agli obblighi relativi al servizio pubblico. Entro la fine del 2005, inoltre, la Commissione avrebbe dovuto presentare un esame dettagliato della situazione dei mercati prima della loro completa liberalizzazione.

La Direttiva sul gas si distingue da quella precedente per due importanti aspetti: un più forte sostegno al principio della libertà regolamentata di accesso dei terzi

[12] COM (1998) 49 finale: Comunicato sulla rimozione e lo smaltimento delle installazione di gas e di petrolio in disuso.

[13] Direttiva 97/11/CE, annessi II e III.

[14] Direttiva 2003/55/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 26 giugno 2003 relativa a norme comuni per il mercato interno del gas naturale e che abroga la Direttiva 98/30/CE, GU L 176/57, 15.7.2003.

[15] Regolamento (CE) n. 1775/2005 del 28 settembre 2005 sulle condizioni di accesso alle reti di trasmissione del gas naturale, L 289/1, 2005.

[16] Regolamento sul gas, Posizione comune approvata 5/2005.

e la normativa sulla separazione delle attività. Con il primo si è inteso promuovere l'accesso alla rete di nuovi attori economici in modo più efficace rispetto alle forme di accesso negoziato o all'inadeguata regolamentazione delle condizioni di accesso stabilita dalla prima Direttiva, mentre la seconda mira a eliminare gli ostacoli alla concorrenza prodotti dalle strutture societarie. In entrambi i casi, il successo di queste norme dipende in pratica dalla loro applicazione istituzionale da parte delle autorità nazionali di regolamentazione (National Regulatory Authorities, NRA), cui la direttiva assegna un ambito minimo di competenze.

Le autorità di regolamentazione svolgono un ruolo di consulenza nella fase di attuazione della Direttiva e in quelle successive attraverso un organo da poco costituito, l'ERGEG (European Regulators Group for Electricity and Gas).

Il Regolamento sul gas

Il Regolamento sul gas,[17] come quello sull'elettricità, è composto da un insieme di principii da seguire, cui è annessa una corposa serie di linee guida che specificano nei dettagli i requisiti minimi per l'accesso alla rete. Il campo di applicazione del Regolamento, tuttavia, va oltre i limiti delle questioni relative ai trasporti transfrontalieri, ma riguarda, oltre agli interconnector, anche le reti di gasdotti all'interno dei singoli Stati membri.

Il suo scopo è quello di completare le disposizioni della Direttiva sul gas. Nella Direttiva, l'obiettivo della libertà di accesso dei terzi è individuato come principale strumento per realizzare la liberalizzazione dei mercati e introdurre la concorrenza, mentre il Regolamento mira a stabilire le condizioni minime che occorre rispettare in rapporto a questo elemento centrale, se si vogliono conseguire gli scopi della Direttiva. Il principio da cui si parte è che il mercato interno non possa funzionare in modo efficace nel settore del gas se le condizioni di accesso alle reti non rispettano alcuni standard minimi, almeno per quanto riguarda gli aspetti fondamentali della questione. Per questa ragione, al Regolamento è stata annessa una serie di 'linee guida per la buona pratica', adottate dal Forum di regolamentazione per il gas (il cosiddetto Forum di Madrid) durante la riunione del 24-25 settembre 2003, dopo prolungate discussioni con i rappresentanti dell'industria del gas e le autorità nazionali di regolamentazione. L'insieme delle linee guida annesse al Regolamento copre sei aree principali:

- i criteri con cui vengono determinate le tariffe per l'accesso alla rete, al fine di assicurare che tengano pienamente conto della necessità dell'integrità del sistema e rispecchino i costi effettivi sostenuti;
- uno standard minimo comune di servizi di accesso per i terzi (per es., la durata dei contratti di trasporto offerti e la possibilità di interromperli);
- norme comuni riguardanti la congestione contrattuale delle reti, in grado di bilanciare il bisogno di liberare la capacità non utilizzata con il diritto dei titolari della capacità a utilizzarla quando ne abbiano la necessità;
- informazioni sui requisiti tecnici e la capacità disponibile;
- norme che assicurino che i gestori dei sistemi di trasporto utilizzino i sistemi di bilanciamento in modo compatibile con il mercato interno;
- requisiti di base comuni in materia di trasferimento di diritti primari di capacità.

L'obiettivo delle linee guida è quello di fornire ai clienti la possibilità di accesso a una vasta gamma di fonti primarie disponibili di gas. A tale scopo, è necessaria la presenza di una rete di gasdotti ben sviluppata che operi sulla base di regole coerenti e su scala europea. Uno dei fini principali del Regolamento è quello di assicurare la piena applicazione delle nuove linee guida da parte di tutti i gestori dei sistemi di trasporto (Transmission System Operators, TSO) operanti sul mercato interno europeo del gas naturale. Le norme e i principii contenuti nelle linee guida formano il nucleo principale del Regolamento, allo scopo di assicurare il massimo livello di conformità. Tuttavia, il Regolamento contiene anche alcune disposizioni attuative che esplicitano i principii soggiacenti e che riguardano: *a*) i costi di accesso alla rete; *b*) i servizi di accesso per i terzi; *c*) i meccanismi di allocazione della capacità e i procedimenti di controllo della congestione; *d*) i requisiti di trasparenza; *e*) i costi di bilanciamento e di sbilancio e i mercati secondari.

Infine, il Regolamento ha le stesse caratteristiche di quello già adottato per gli scambi internazionali di elettricità e prevede le stesse procedure. Per questo tipo di strumento non è necessaria l'approvazione da parte dei Parlamenti nazionali, come nel caso delle direttive, ma può essere applicato direttamente. Il suo regime si basa sul potere della Commissione Europea di adottare misure per l'armonizzazione degli standard nazionali, allo scopo di perfezionare il mercato unico (art. 95.1). Analogamente, si attribuisce a tali norme supplementari un carattere evolutivo e si prevede la necessità di una loro integrazione in merito a temi particolari, come quello della congestione contrattuale. Il Regolamento stabilisce pertanto che le norme contenute nell'annesso possano essere modificate con l'assistenza di un comitato, sulla base di una procedura prevista per l'esercizio dei poteri esecutivi attribuiti alla Commissione.[18] Tuttavia, in seguito agli emendamenti apportati alla proposta dal

[17] Vedi sopra, nota 4.

[18] Regolamento (CE) n. 1775/2005, art. 14. La procedura è basata sugli artt. 5 e 7 della Decisione del Consiglio 1999/468/CE, GU L 184/23, 17.7.1999.

Consiglio, questa versione di un'evoluzione del Regolamento affidata a un comitato è più debole di quella prevista dal Regolamento sull'elettricità e, inoltre, nessuna modifica potrà essere apportata prima del 1° gennaio 2007.

Nelle pagine seguenti si riassumono i principali argomenti affrontati dalla Direttiva sul gas: accesso alla rete di gasdotti (compresi i gasdotti upstream e le esenzioni); regolamentazione; separazioni; obblighi relativi al servizio pubblico; commercio transfrontaliero; deroghe (comprese quelle derivanti da contratti *take-or-pay* e dallo sviluppo non uniforme del mercato). Dove occorre, sono state indicate le disposizioni della normativa supplementare prevista dal Regolamento. Immediatamente si procederà a un'analisi dell'uso dei termini trasporto e distribuzione nella Direttiva.

Termini chiave

Trasmissione

Il termine trasmissione è definito nella Direttiva come il trasporto di gas naturale attraverso una rete di gasdotti ad alta pressione, diversa da una rete di gasdotti di coltivazione (*gasdotti upstream*), finalizzato alla fornitura ai clienti, ma con esclusione della fornitura stessa (art. 2.3; Regolamento, art. 2.1). Le imprese operanti nei settori del trasporto, stoccaggio e GNL sono soggette ad alcuni obblighi di carattere generale, a partire da quello di gestire, mantenere e sviluppare, a condizioni economicamente accettabili, impianti sicuri, affidabili ed efficienti di trasporto, stoccaggio e/o GNL, nel dovuto rispetto dell'ambiente (art. 8.1). Inoltre, devono astenersi da discriminazioni tra gli utenti o le categorie di utenti del sistema, in particolare a favore di imprese a esso collegate. Sono tenute a fornire al gestore di ogni altro sistema di trasporto, stoccaggio o distribuzione informazioni sufficienti per garantire che il trasporto e lo stoccaggio di gas naturale possano avvenire in maniera compatibile con il funzionamento sicuro ed efficiente del sistema interconnesso. Devono inoltre mantenere la riservatezza delle informazioni commercialmente sensibili acquisite nel corso della loro attività (art. 10). In particolare, i gestori del sistema di trasporto non devono abusare delle informazioni commercialmente sensibili ottenute da terzi nell'ambito della fornitura o della negoziazione dell'accesso al sistema.

Distribuzione

Le disposizioni relative alla distribuzione, previste negli artt. 11-15 della Direttiva, sono quasi identiche a quelle sul trasporto, lo stoccaggio e il GNL, contenute negli artt. 7-10 della stessa. L'art. 2.5 definisce la distribuzione come il trasporto di gas naturale attraverso reti di gasdotti locali o regionali in vista della consegna ai clienti, a esclusione, si badi bene, della fornitura. Ogni gestore di un sistema di distribuzione è tenuto a gestire, mantenere e sviluppare, a condizioni economiche accettabili, un sistema sicuro, affidabile ed efficiente, nel dovuto rispetto dell'ambiente (art. 12.1). Non possono essere attuate discriminazioni tra gli utenti o le categorie di utenti del sistema, in particolare a favore delle imprese a esso collegate. Il gestore del sistema di distribuzione è tenuto a fornire al gestore di ogni altro sistema di distribuzione, e/o di ogni altro sistema di trasporto e/o di stoccaggio informazioni sufficienti per garantire che il trasporto e lo stoccaggio di gas naturale possano avvenire in maniera compatibile con il funzionamento sicuro ed efficiente del sistema interconnesso.

L'art. 14 impone ai gestori dei sistemi di distribuzione l'obbligo della riservatezza. Il gestore di un sistema di distribuzione è tenuto a mantenere la riservatezza delle informazioni commercialmente sensibili acquisite nel corso della loro attività. Inoltre, non deve abusare delle informazioni commercialmente sensibili ottenute da terzi nell'ambito della fornitura o della negoziazione dell'accesso al sistema.

Accesso alle reti di gasdotti

Le disposizioni sull'accesso al sistema costituiscono il nucleo principale della Direttiva. Gli Stati membri devono assicurare l'attuazione di un sistema di accesso dei terzi ai sistemi di trasporto e di distribuzione nonché agli impianti GNL, basato su tariffe pubblicate e regolamentate (art. 18). Tuttavia, questa regola generale è soggetta a un certo numero di eccezioni. In primo luogo, per quanto riguarda gli impianti di stoccaggio (compreso il linepack o riserve di rete, un mezzo per stoccare il gas comprimendolo all'interno dei sistemi di trasporto e distribuzione), l'accesso può essere negoziato o regolato o avvenire in entrambe le forme (Direttiva sul gas, art 19.1). L'accesso alle reti di gasdotti upstream continua a essere soggetto a un regime separato, per consentire agli Stati membri una maggiore discrezionalità nella scelta delle modalità di accordo (Direttiva sul gas, art. 20). Infine, possono essere concesse deroghe alle norme sull'accesso dei terzi nel caso di investimenti per la realizzazione di nuove importanti infrastrutture del sistema del gas, ossia interconnector tra Stati membri, impianti di GNL e impianti di stoccaggio (Direttiva sul gas, art. 22). Di seguito sono esposti i requisiti generali previsti per l'accesso regolamentato dei terzi al sistema e, successivamente, un'analisi delle summenzionate eccezioni.

Accesso regolamentato dei terzi al sistema del gas

Gli Stati membri sono tenuti ad attuare un sistema di accesso dei terzi basato su tariffe pubblicate, praticabili a tutti i clienti idonei, e applicato obiettivamente e senza discriminazioni tra gli utenti del sistema (Direttiva sul gas, art. 18.1). Questo obbligo riguarda sia il sistema di trasporto, sia quello di distribuzione. Il ruolo delle autorità nazionali di regolamentazione è sottolineato dal

requisito che le tariffe e le metodologie con cui queste vengono calcolate siano approvate prima della loro entrata in vigore. Le tariffe, dopo l'approvazione da parte dell'autorità di regolamentazione, devono essere inoltre pubblicate prima di entrare in vigore. L'accentuazione dell'impegno a favore della politica di accesso regolamentato dei terzi, rispetto alla prima Direttiva sul gas, ha lo scopo di assicurare la concorrenza sul mercato all'ingrosso, non su quello al dettaglio.

I gestori dei sistemi di trasporto o di distribuzione possono rifiutare l'accesso al sistema qualora non dispongano della capacità necessaria (Direttiva sul gas, art. 21.1). Il rifiuto deve essere debitamente motivato e deve tener conto di qualunque obbligo relativo al servizio pubblico. Nel caso in cui si siano verificati rifiuti di accesso al sistema e le ragioni addotte siano giudicate fondate, gli Stati membri devono provvedere affinché i gestori dei sistemi di trasporto e distribuzione forniscano le informazioni necessarie sulle misure che sarebbe doveroso adottare per aumentare l'efficienza della rete.

La normativa sull'accesso dei terzi presenta tre aspetti significativi in relazione ai contratti di trasporto a lungo termine e a quelli di trasporto transfrontaliero. In primo luogo, le disposizioni riguardanti l'accesso dei terzi non devono impedire la stipulazione di contratti a lungo termine quando questi siano conformi alle norme sulla concorrenza stabilite dalla Commissione Europea (Direttiva sul gas, art. 18.3). In secondo luogo, il rifiuto di accesso al sistema può essere giustificato sulla base di gravi difficoltà economiche e finanziarie che potrebbero insorgere in relazione ai contratti *take-or-pay* (Direttiva sul gas, art. 21.1).[19] Tuttavia, in questi (e in altri) casi di rifiuto, lo Stato membro può intervenire adottando le misure necessarie per garantire che le imprese di gas naturale che rifiutano l'accesso al sistema provvedano ad apportare i miglioramenti del caso alla rete di gasdotti, ove ciò appaia economicamente giustificabile o qualora un cliente potenziale sia disposto a sostenerne il costo (Direttiva sul gas, art. 21.2). La Direttiva sull'elettricità,[20] al contrario, prevede che le imprese responsabili del rifiuto di accesso siano tenute unicamente a fornire informazioni sulle misure che sarebbe necessario adottare per migliorare l'efficienza della rete. Infine, la Direttiva sul gas stabilisce, in parte per facilitare il trasporto transfrontaliero del gas, che i gestori del sistema di trasporto che debbano effettuare un trasporto di questo tipo abbiano accesso alla rete di altri gestori del sistema di trasporto (Direttiva sul gas, art. 18.2).

Le precedenti disposizioni sono completate dalle norme comuni contenute nell'annesso al Regolamento sul gas. Tali norme tecniche aggiuntive riguardano l'accesso alla rete e i servizi di accesso dei terzi, il procedimento di controllo della congestione, i requisiti di trasparenza, il bilanciamento nonché il trasferimento di diritti primari di capacità.

Scelte riguardanti l'accesso allo stoccaggio

Al contrario di quanto accade nel settore elettrico, il funzionamento ottimale di un sistema del gas dipende in misura determinante dall'esistenza e dall'uso di impianti di stoccaggio. Di conseguenza, la Direttiva sul gas contiene alcune disposizioni relative alla questione dell'accesso agli impianti di stoccaggio (art. 19).

Gli Stati membri possono scegliere quale regime adottare per l'accesso agli impianti di stoccaggio, al linepack e ai servizi ausiliari. L'accesso può essere negoziato o regolato, oppure possono essere adottabili entrambe le procedure (Direttiva sul gas, art. 19.1).[21] In tutti i casi, il regime scelto dovrà essere applicato secondo criteri di obiettività, trasparenza e non discriminazione. L'accesso agli impianti di stoccaggio è uno strumento di flessibilità particolarmente importante per i nuovi operatori commerciali. Permette alle imprese di sfruttare nel modo migliore le opportunità dei mercati a pronti per ridurre il prezzo dell'elettricità e del gas, e consente di migliorare la continuità della fornitura alle aziende che producono energia.

Le differenze tra le disposizioni di questa Direttiva e quelle della precedente possono apparire poco significative, ma il problema è posto su basi più ampie e gli scopi perseguiti sono più ambiziosi. Nel formulare la Direttiva attuale, si è partiti dal presupposto che l'esperienza accumulata nel processo di sviluppo di un mercato interno, innescato dalla prima Direttiva sul gas, avesse dimostrato la necessità di un ulteriore sforzo di chiarimento delle disposizioni di accesso allo stoccaggio e ai servizi ausiliari (Direttiva sul gas, Considerazione 20).[22] Più che nella Direttiva in sé, questa idea viene ribadita nella nota interpretativa, emanata successivamente dalla Commissione.[23]

Lo scopo dell'interpretazione della Commissione (che non è legalmente vincolante né è considerata vincolante

---

[19] Le disposizioni dell'art. 27 (deroghe riguardanti gli impegni *take-or-pay*) e l'alternativa scelta dallo Stato membro in conformità all'art. 27.1 sono state prese in considerazione qui. I rifiuti di accesso agli impianti di stoccaggio giustificati dalla mancanza di capacità devono rispettare certe condizioni: il rifiuto motivato dalla necessità di rispettare un impegno *take-or-pay* non è considerato tra queste dalla Commissione (DG TREN Nota interpretativa sull'accesso dei terzi agli impianti di stoccaggio, 16.1.2004: disponibile sul sito web DG TREN).

[20] Direttiva 2003/54/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 26 giugno 2003 relativa a norme comuni per il mercato interno dell'elettricità e che abroga la Direttiva 96/92/CE, GU L 176/37, 15.7.2003.

[21] Gli Stati membri possono anche scegliere un gestore di sistema separato per lo stoccaggio (art. 7).

[22] Lo stoccaggio di lunga durata di GNL e il linepack sono ammessi come supporti al sistema di trasporto.

[23] DG TREN, Accesso dei terzi agli impianti di stoccaggio, 16.1.2004. Nelle pagine seguenti si farà riferimento al testo di questo documento.

per la stessa Commissione) è quello di limitare l'esenzione dalle disposizioni di accesso, previste dalla Direttiva, agli impianti di stoccaggio riservati esclusivamente ai gestori del sistema di trasporto per lo svolgimento delle loro funzioni, e a quelle parti degli impianti utilizzate per le operazioni di produzione. I gestori del sistema di trasporto devono motivare alle autorità nazionali la decisione di escludere certi impianti dall'ambito di applicazione delle disposizioni di accesso previste dalla Direttiva. A tale scopo, possono ricorrere all'uso di dati storici. Inoltre, i gestori del sistema di stoccaggio, di cui la Direttiva prevede la designazione, dovranno agire in accordo con le disposizioni della Direttiva sui gestori del sistema, che comprendono l'obbligo di fornire ai clienti del sistema le informazioni necessarie per un accesso più efficiente allo stesso. Secondo la Commissione, dovrebbero essere fornite a tale riguardo: informazioni sui livelli della capacità stabile e interrompibile nei relativi impianti per un determinato periodo di tempo; informazioni sulle condizioni di accesso, tariffe incluse; informazioni sui servizi disponibili.

I criteri citati precedentemente hanno rilevanza per il funzionamento dei meccanismi di accesso allo stoccaggio, ma lo stesso vale per il criterio, stabilito dalla Direttiva, secondo cui l'accesso è ristretto ai casi in cui esso si riveli tecnicamente ed economicamente necessario per garantire la fornitura dei clienti. Le richieste di accesso, che non siano inoppugnabilmente collegate alle esigenze di fornitura dei clienti, non possono essere considerate giustificate.

L'idea che la Direttiva sul gas abbia bisogno in qualche modo di essere perfezionata in vista dell'azione da intraprendere nel quadro di quanto stabilito nel Forum di regolamentazione del gas (il cosiddetto Forum di Madrid, in cui tutte le parti principali si confrontano sullo sviluppo di linee guida e codici di comportamento atti a migliorare il funzionamento della legislazione del mercato interno) riscuote un ampio consenso. Tuttavia, lo stoccaggio e l'accesso allo stoccaggio non rientrano nell'ambito di applicazione del Regolamento sul gas, e sono affrontati separatamente, nelle linee guida esposte nell'art. 9.1 del Regolamento o secondo le modifiche previste dall'art. 9.2 del medesimo Regolamento. Una serie di regole chiare e dettagliate sono state adottate su base volontaria il 23 marzo 2005 con un livello di approfondimento simile a quello delle «linee guida della buona pratica per l'accesso dei terzi al sistema». Tali linee guida per i gestori degli impianti di stoccaggio saranno eventualmente incorporate nell'allegato al Regolamento n. 1775/2005/CE.

Accesso alle reti di gasdotti upstream

La Direttiva sul gas prevede l'applicazione di un regime speciale alle reti di coltivazione (gasdotti upstream), di cui fanno parte «ogni gasdotto o rete di gasdotti gestiti e/o costruiti quale parte di un impianto di produzione di petrolio o gas, oppure utilizzati per trasportare gas naturale da uno o più di tali impianti fino ad un impianto o terminale di trattamento oppure ad un terminale costiero di approdo» (Direttiva sul gas, art. 2.2). Tali reti costituiscono un anello importante della catena del gas e la creazione di un mercato concorrenziale del gas naturale non può prescindere da questo tipo di impianti.

Gli Stati membri devono adottare le misure necessarie affinché le imprese di gas naturale e i clienti potenziali possano accedere alle reti upstream, ma le modalità di tale accesso sono stabilite dagli stessi Stati membri (Direttiva sul gas, art. 20).[24] Nel far ciò, gli Stati membri devono perseguire una serie di obiettivi, come quello di un accesso equo e aperto, e assicurare la messa in atto di disposizioni sulla risoluzione delle controversie, in modo da consentire un loro rapido appianamento da parte di un'autorità indipendente, che abbia accesso a tutte le informazioni pertinenti. La Direttiva elenca una serie di considerazioni che devono essere tenute presenti e che garantiscono un certo grado di protezione degli interessi del proprietario o del gestore del gasdotto upstream. In effetti, l'accesso alle reti di gasdotti upstream rimane soggetto a un regime di negoziazione.

Gli Stati membri devono perseguire gli obiettivi generali della Direttiva, e in particolare: un accesso equo e aperto; la realizzazione di un mercato concorrenziale del gas naturale, evitando qualsiasi abuso di posizione dominante (tenuto conto della sicurezza e della regolarità delle forniture, della capacità esistente o che può ragionevolmente essere resa disponibile e della protezione dell'ambiente). Le disposizioni della Direttiva possono influire anche su altri aspetti delle misure attuative per le operazioni upstream, come la definizione di norme tecniche in grado di assicurare l'interoperabilità e l'interconnessione degli impianti upstream, nonché di norme sullo scambio di informazioni e l'obbligo di pubblicazione delle norme tecniche di accesso a questo tipo di reti. Nelle loro procedure di attuazione, gli Stati membri devono tener presenti le seguenti considerazioni: *a*) la necessità di rifiutare l'accesso in caso di incompatibilità di specifiche tecniche cui non si possa ragionevolmente ovviare; *b*) la necessità di evitare difficoltà che non siano ragionevolmente superabili e che possano pregiudicare l'efficiente coltivazione di idrocarburi, attuale o prevista, inclusa quella di giacimenti con redditività economica marginale; *c*) la necessità di rispettare le ragionevoli esigenze debitamente motivate del proprietario o gestore della rete di gasdotti upstream per quanto riguarda il trasporto e il trattamento del gas e gli interessi di tutti gli altri utenti della rete di gasdotti upstream o dei

[24] Si confronti il testo dell'art. 23 della prima Direttiva sul gas, che è quasi identico.

relativi impianti di trattamento o di gestione eventualmente in causa; *d*) la necessità di applicare leggi e procedure amministrative nazionali, secondo la normativa comunitaria, ai fini del rilascio dell'autorizzazione di attività di coltivazione o sviluppo upstream.

Tali considerazioni hanno rilevanza più per le società di produzione del gas che per i clienti potenziali. La maggior parte di esse fa riferimento alla capacità disponibile nelle reti di gasdotti upstream e nei relativi impianti.

Nello stabilire norme particolareggiate, gli Stati membri devono tener conto della capacità addizionale che può essere ragionevolmente resa disponibile in caso di carenza di capacità. La considerazione *a*) fa riferimento al rifiuto di accesso nel caso di ostacoli tecnici insormontabili, come per es. l'incompatibilità tra gas di diversa qualità; la *b*) mira a proteggere la produzione, attuale e prevista, dagli eventuali effetti negativi che potrebbero derivare dall'applicazione della Direttiva. Le considerazioni di carattere operativo che, come queste, possono essere invocate per impedire l'accesso alle reti di gasdotti upstream devono essere debitamente giustificate e motivate; la *c*) si riferisce agli impegni esistenti e alle esigenze degli attuali utilizzatori delle reti, che devono essere rispettati come nel caso dei gasdotti downstream. L'idea di fondo è che l'accesso debba essere consentito solo nella misura in cui si renda disponibile una certa capacità non utilizzata; la *d*) fa riferimento alla necessità di armonizzare le leggi nazionali e la legislazione comunitaria, e di conciliare la Direttiva sul gas con le disposizioni previste da altre leggi, come la Direttiva sul rilascio delle licenze petrolifere (vedi sopra). Le misure adottate debbono essere comunicate alla Commissione (art. 20.1).

La risoluzione di ogni possibile controversia è affidata a un'autorità indipendente dalle parti, appositamente creata, che ha accesso a tutte le informazioni pertinenti (art. 20.3). Lo scopo di questa disposizione è quello di consentire la rapida risoluzione delle controversie riguardanti l'accesso alle reti di gasdotti upstream, tenendo conto dei criteri summenzionati e del numero delle parti che possono essere coinvolte nella negoziazione di accesso a tali reti. In caso di controversie transfrontaliere, si applicano le disposizioni sulla risoluzione delle controversie dello Stato membro che ha giurisdizione sulla rete di gasdotti upstream che nega l'accesso (art. 20.4). Se, nelle controversie transfrontaliere, la rete interessata fa capo a più di uno Stato membro, gli Stati membri interessati si consultano al fine di garantire che le disposizioni della Direttiva siano coerentemente applicate.

Deroghe

Le disposizioni generali di accesso per i terzi possono essere derogate nel caso di progetti che prevedano la realizzazione di nuove importanti infrastrutture o un aumento consistente della capacità degli interconnector esistenti (Direttiva sul gas, art. 22). La concessione di una deroga è soggetta a criteri molto precisi. L'investimento per cui viene chiesta l'esenzione deve rafforzare la concorrenza nella fornitura (e, nel caso delle infrastrutture di gas, aumentare la sicurezza degli approvvigionamenti), e non pregiudicare il funzionamento del mercato interno. Si specifica inoltre che il livello del rischio connesso all'investimento deve essere tale che l'investimento non verrebbe effettuato senza la concessione di una deroga.

Le disposizioni sulle deroghe devono essere attuate (e monitorate) con grande attenzione.[25] Non si applicano alle infrastrutture esistenti, cioè ai progetti per i quali l'impegno economico richiesto dalla costruzione sia stato assunto in massima parte prima del 15 luglio 2003 (la data di pubblicazione della Direttiva sul gas). Le deroghe non possono essere concesse in blocco per particolari tipi di infrastrutture, ma le richieste devono essere esaminate sempre caso per caso e valutate nel merito. Non possono essere concesse deroghe che avrebbero come conseguenza la creazione o il rafforzamento di una posizione dominante o una riduzione delle possibilità di attenuare le posizioni dominanti esistenti.

Le richieste di deroghe devono essere presentate all'autorità di regolamentazione nazionale, ma gli Stati membri possono scegliere di chiedere all'autorità di sottoporre un'opinione riguardo le richieste all'organo competente dello Stato membro. La decisione deve essere debitamente motivata, pubblicata e comunicata alla Commissione con tutte le informazioni pertinenti. Cosa ancora più importante, la Commissione può chiedere all'autorità di regolamentazione o allo Stato membro interessato di emendare o ritirare la concessione di una deroga. La Commissione dispone di due mesi di tempo per farlo. L'assenza di una chiara definizione dei criteri in base a cui la Commissione può decidere di respingere la decisione dell'autorità di regolamentazione rappresenta una fonte di incertezza, compensata solo marginalmente dalla pubblicazione di alcune informazioni in una nota di interpretazione.[26] Sembra inoltre che la Direzione sulla concorrenza della Commissione debba essere coinvolta da vicino in qualunque decisione della Commissione relativa all'accettazione di una deroga in questo campo.

Si può osservare che niente di quanto è stato detto pregiudica la capacità dell'autorità di regolamentazione di scegliere norme specifiche per parti specifiche di infrastruttura, già esistenti o nuove, compresa la concessione di incentivi per lo sviluppo di tipi specifici di investimento.

[25] DG TREN Note interpretative, Esenzioni da alcune disposizioni relative al regime di accesso dei terzi, 30.1.2004; Disposizioni sulla sicurezza dell'approvvigionamento di gas, 16.1.2004, pp. 5-7.

[26] *Id.*

Anche il Regolamento sul gas contiene una disposizione riguardante questo tema. All'art. 16, *Deroghe ed esenzioni*, il Regolamento tenta di definire in modo coerente l'applicazione della legislazione comunitaria in materia. Pur rimanendo nei limiti delle deroghe già stabilite nella Direttiva, il Regolamento concede agli Stati membri, ai quali siano state concesse deroghe ai sensi dell'art. 28 della Direttiva, il diritto di chiedere una deroga temporanea all'applicazione del Regolamento stesso, soggetta all'approvazione della Commissione.

Regolamentazione

Gli Stati membri hanno l'obbligo di designare uno o più organismi competenti con la funzione di autorità di regolamentazione (art. 25.1; Cameron 2005). La richiesta è formulata in modo più preciso rispetto alla Direttiva sul gas precedente.[27] Tuttavia, occorre notare che tali funzioni di regolamentazione possono essere distribuite tra diverse Autorità, se lo Stato membro lo ritenga opportuno, senza escludere la possibilità di creare organismi di regolamentazione locali o regionali, ma anche Autorità di regolamentazione nazionali ibride, formate, per es., da un ministero e da un'autorità sulla concorrenza. L'indipendenza dell'Autorità (o delle Autorità) di regolamentazione è un requisito indispensabile, ma è definita in relazione agli interessi dell'industria del gas piuttosto che alle strutture governative esistenti. Ciò nonostante, agli Stati membri proprietari di aziende di servizi pubblici può essere chiesto di introdurre i meccanismi necessari a separare l'Autorità di regolamentazione dall'organismo ministeriale incaricato della supervisione dell'azienda energetica pubblica. Inoltre, gli Stati membri devono assumere i provvedimenti necessari affinché le autorità di regolamentazione siano in grado di esercitare le funzioni loro assegnate con efficacia e sollecitudine (art. 25.7).

Inoltre, mentre gli Stati membri continuano a definire le funzioni, le competenze e i poteri amministrativi delle autorità di regolamentazione, la Direttiva delinea un insieme minimo di funzioni e di competenze, per favorire la loro armonizzazione.[28] In particolare, il ruolo di supervisione delle Autorità in relazione all'accesso alle reti e alla definizione o approvazione delle tariffe di rete (o, almeno, alle metodologie di calcolo delle tariffe) possiede ora un fondamento nella legislazione europea. Un'altra novità di rilievo riguarda il rilancio della cooperazione e del coordinamento a livello europeo, previsto dalla Direttiva e dalle normative supplementari.[29]

I compiti delle Autorità di regolamentazione

La Direttiva affida alle Autorità di regolamentazione tre compiti fondamentali: assicurare la non discriminazione, l'effettiva concorrenza e l'efficace funzionamento del mercato.

In particolare, vengono individuate otto attività che costituiscono l'ambito minimo in cui si svolge l'azione di monitoraggio delle autorità. Ciascun aspetto elencato deve essere incluso in un rapporto annuale sui risultati del monitoraggio. Tali attività comprendono:

- le regole di gestione e assegnazione della capacità di interconnessione (di concerto con l'autorità o le autorità di regolamentazione degli Stati membri con i quali esiste interconnessione);
- ogni metodo adottato per risolvere i problemi di congestione nei sistemi nazionali dell'elettricità o del gas;
- il tempo impiegato dai gestori dei sistemi di trasporto e distribuzione per effettuare le connessioni e le riparazioni;
- la pubblicazione, da parte dei gestori dei sistemi di trasporto e distribuzione, di informazioni adeguate sugli interconnector, sull'utilizzo della rete e sull'assegnazione delle capacità alle parti interessate, tenendo conto della necessità di trattare i dati non aggregati come informazioni commerciali riservate;
- l'effettiva separazione contabile, al fine di evitare trasferimenti incrociati di risorse tra attività di produzione, trasporto, distribuzione e fornitura (nonché di stoccaggio e di GNL nel caso del gas);
- i termini, le condizioni e le tariffe per la connessione di nuovi produttori di elettricità, al fine di assicurare che siano obiettivi, trasparenti e non discriminatori. In particolare, occorre tener conto di tutti i costi e i vantaggi delle varie tecnologie per la produzione di energia da fonti rinnovabili, la produzione distribuita e la produzione combinata di energia elettrica e termica. Nel caso del gas, tale attività è definita nei termini delle condizioni di accesso allo stoccaggio, al linepack e ad altri servizi ausiliari;
- la misura in cui i gestori dei sistemi di trasporto e distribuzione adempiono ai loro compiti conformemente alle disposizioni della Direttiva;
- il livello di trasparenza e concorrenza.

---

[27] Si confronti con il testo dell'art. 22 della prima Direttiva sul gas: «Gli Stati membri introducono meccanismi idonei ed efficienti per la regolazione, il controllo e la trasparenza al fine di evitare abusi di posizione dominante». In pratica, tuttavia, i poteri di molte autorità di regolamentazione nazionale sono andati oltre questi limiti. Questo testo riappare nella nuova Direttiva come art. 25.8.

[28] Direttiva sul gas, considerazione 13. Le Direttive prevedono che gli Stati membri possano devolvere alle Autorità di regolamentazione anche altri compiti, come quello di stabilire procedure di licitazione per aumenti della capacità allo scopo di garantire la sicurezza degli approvvigionamenti e la comunicazione ai clienti delle fonti energetiche utilizzate per la produzione dell'elettricità fornita.

[29] Direttiva sul gas, considerazione 14. Decisione della Commissione dell'11 Novembre 2003 sull'istituzione del gruppo dei regolatori europei per l'elettricità e il gas, 2003/796/CE.

Supervisione delle tariffe

Oltre alle funzioni di monitoraggio, le autorità di regolamentazione sono investite della responsabilità di fissare o approvare – prima della loro entrata in vigore (*ex ante*) – quanto meno le metodologie usate per calcolare o stabilire i termini e le condizioni per la connessione e l'accesso alle reti nazionali, ivi comprese le tariffe di trasporto e distribuzione.[30] Tali tariffe, o metodologie, devono permettere che gli investimenti necessari nelle reti siano effettuati in modo da assicurare il funzionamento delle reti. Inoltre, le autorità di regolamentazione sono incaricate di fissare o approvare le metodologie utilizzate per calcolare o fissare i termini e le condizioni di fornitura dei servizi di bilanciamento.

Questo potere di regolamentazione delle autorità può essere tuttavia limitato in base a quanto stabilito dall'art. 25.3, dove si afferma che gli Stati membri possono prevedere che le autorità di regolamentazione presentino all'organo competente dello Stato membro le tariffe, o almeno le metodologie, affinché adotti una decisione formale. In tali casi, l'organo competente ha il potere di approvare o di respingere un progetto di decisione presentato dall'autorità di regolamentazione. Le tariffe, le metodologie o le modifiche presentate sono pubblicate insieme alla decisione all'atto dell'adozione formale. È pubblicato inoltre ogni rigetto formale di un progetto di decisione, con la sua motivazione. Se necessario, le Autorità di regolamentazione hanno facoltà di imporre ai gestori dei sistemi di trasporto e distribuzione (nonché ai gestori di GNL nel caso del gas) di modificare i termini e le condizioni, le tariffe, le norme, i meccanismi e le metodologie, per garantire che siano proporzionati e vengano applicati in modo non discriminatorio (Direttiva sul gas, art. 25.4).

Risoluzione delle controversie

Qualsiasi parte intenda sporgere reclamo contro il gestore di un sistema di trasporto o distribuzione, con riferimento agli aspetti menzionati nei paragrafi precedenti, può adire l'autorità di regolamentazione (Direttiva sul gas, art. 25.5).[31] In tal caso, l'autorità di regolamentazione assumerà le funzioni di autorità per la risoluzione delle controversie ed emetterà una decisione entro due mesi dalla ricezione del reclamo. Il termine può essere prorogato di altri due mesi (e anche oltre, con il consenso del reclamante) qualora l'autorità di regolamentazione richieda ulteriori informazioni.[32] La decisione finale produrrà effetti vincolanti, a meno e fin quando non sia annullata in seguito a impugnazione. Sono ammessi anche i ricorsi contro alcune decisioni dell'autorità di regolamentazione e contro il rifiuto di rilasciare un'autorizzazione[33]. Ciò non preclude la possibilità di ricorrere ai mezzi di impugnazione previsti dal diritto europeo e nazionale. La procedura è stata concepita allo scopo di favorire il raggiungimento di una rapida decisione sui ricorsi, contrariamente all'approccio adottato nei casi rientranti nell'ambito della legge sulla concorrenza.

Per quanto riguarda le controversie transfrontaliere, la loro risoluzione è demandata all'autorità di regolamentazione competente per il gestore del sistema che nega l'uso o l'accesso allo stesso (art. 25.10).

Il coordinamento tra Autorità di regolamentazione

Le autorità nazionali di regolamentazione devono contribuire allo sviluppo del mercato interno e alle parità di condizioni cooperando tra loro e con la Commissione in modo trasparente.[34] Per facilitare questo compito, la Commissione ha istituito nel novembre del 2003 un gruppo di consulenza indipendente, l'ERGEG (European Regulators Group for Electricity and Gas). Dei suoi membri fanno parte i responsabili delle competenti autorità di regolamentazione dei diversi Stati membri, mentre i rappresentanti dei paesi della AEE (Area Economica Europea) partecipano alle riunioni in veste di osservatori. Questo organismo ha lo scopo di facilitare la consultazione, la coordinazione e la cooperazione tra gli organismi di regolamentazione degli Stati membri e la Commissione, di consolidare il mercato interno e di assicurare l'applicazione coerente delle Direttive e dei Regolamenti sul gas e sull'elettricità in tutti gli Stati membri.[35] Il gruppo offre la sua consulenza alla Commissione e la assiste nella preparazione di progetti di misure di carattere attuativo nei settori del gas e dell'elettricità. Può agire di propria iniziativa o su richiesta della Commissione. In base all'art. 4 della Decisione, l'ERGEG è tenuto a «consultarsi ampiamente e tempestivamente con gli attori del mercato, i consumatori e gli utilizzatori finali». Tuttavia, ciò non significa che il gruppo possa sostituirsi ai Forum sull'elettricità e il gas. Il suo compito è piuttosto quello di approfondire il senso delle deliberazioni assunte in quelle sedi da tutti i protagonisti del settore: governi, autorità di regolamentazione e rappresentanti dell'industria. L'istituzione di questo organismo consultivo fu sostenuta con forza dal Parlamento Europeo durante i dibattiti sulle Direttive. Il suo ruolo rispecchia

[30] Per il contesto generale, v. la nota interpretativa DG TREN, Il ruolo delle Autorità di regolamentazione, 14.1.2004.

[31] Ciò comprende la possibilità di presentare appelli contro le decisioni o le proposte decisioni dell'Autorità di regolamentazione in materia di metodologie.

[32] Il termine può essere esteso dall'Autorità di regolamentazione oltre il periodo di due mesi con l'accordo del querelante.

[33] Direttiva sul gas, artt. 25.6 e 4.3.

[34] Direttiva sul gas, art. 25.12.

[35] Decisione della Commissione 11 novembre 2003 che instaura lo European Regulators Group for Electricity and Gas, 2003/769/CE, Considerazione 6; Regolamento (CE) n. 1228/2003 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 26 giugno 2003 sulle condizioni di accesso alla rete per gli scambi transfrontalieri di elettricità, GU L 176/1, 15.7.2003.

quello di organismi simili precedentemente istituiti nei settori delle telecomunicazioni e dei servizi finanziari.[36] In base alle sue norme procedurali, l'ERGEG presenta alla Commissione un rapporto annuale, che viene poi trasmesso al Parlamento e al Consiglio.[37] La Presidenza ha l'obbligo di riferire al Parlamento, nel caso le venga richiesto.

Separazione

Le disposizioni sulla separazione sono un tentativo di abbattere gli ostacoli strutturali che si frappongono alla creazione di un mercato europeo dell'energia. Esse si applicano alle reti dei gasdotti, nel caso in cui queste facciano parte di *imprese integrate verticalmente*.[38]

Sono previsti tre tipi di separazione: giuridica, funzionale e contabile. La prima separa i gestori dei sistemi di trasporto e di distribuzione dalle altre attività a queste non connesse. Trasporto e distribuzione dovranno essere gestite attraverso una società di rete separata, dotata della forma giuridica scelta dalla compagnia verticalmente integrata.[39] La seconda è la separazione dei gestori dei sistemi di trasporto e di distribuzione dall'impresa verticalmente integrata, allo scopo di garantirne l'indipendenza (Direttiva sul gas, artt. 9.2 e 13.2). La terza forma di separazione riguarda invece la contabilità delle imprese (Direttiva sul gas, art. 17, parr. 1-4). Il principio di fondo è l'obbligo di tenere una contabilità separata per le attività connesse alle reti elettriche e del gas. Queste disposizioni non hanno subito sostanziali modifiche rispetto a quelle delle prime Direttive, ma riguardano un numero di imprese molto minore. In base al nuovo regime, infatti, esse si applicano principalmente ai gestori dei sistemi di distribuzione che non sono stati separati giuridicamente dall'impresa verticalmente integrata. La separazione contabile rappresenta la forma minima di separazione obbligatoria e deve essere osservata da tutti i gestori di rete. Non sono ammesse deroghe a tale obbligo, a differenza delle altre forme di separazione. Le Autorità di regolamentazione nazionali sono incaricate di monitorare questa forma di separazione, al fine di assicurare una corretta applicazione dei principi contabili, evitando così il rischio di trasferimenti incrociati tra generazione e fornitura, da un lato, e trasporto e distribuzione, dall'altro.[40]

La novità più importante riguarda la maggiore insistenza sull'opportunità della separazione giuridica. I gestori dei sistemi di trasporto del gas, facenti parte di un'impresa verticalmente integrata, devono essere indipendenti – quantomeno sotto il profilo della forma giuridica, dell'organizzazione e del potere decisionale – dalle altre attività non connesse al trasporto (Direttiva sul gas, artt. 9.2 e 13). In entrambe le Direttive, tuttavia, si ha cura di distinguere tra questo tipo di separazione e la separazione della proprietà (Direttiva sul gas, considerazione 10). La separazione giuridica non presuppone un cambio della proprietà delle attività, cosicché le imprese non sono obbligate a vendere i propri rami operanti nel trasporto e nella distribuzione. Essa si applica inoltre solo alle attività di rete, che costituiscono un monopolio naturale; tutte le altre attività possono continuare a essere gestite da un'unica impresa o gruppo di imprese. La cautela con cui viene affrontata la questione riflette gli emendamenti apportati ai progetti delle direttive nel corso dei dibattiti, ma è prevista per il 2007 una revisione delle disposizioni in materia, relativamente al settore della distribuzione. Ciò nonostante, viene ribadito il principio dell'indipendenza decisionale dei gestori dei sistemi di trasporto e distribuzione in relazione ai mezzi necessari alla gestione, alla manutenzione e allo sviluppo delle reti, quando tali mezzi siano posseduti e gestiti da imprese verticalmente integrate. A tale scopo, è necessaria la creazione di strutture amministrative indipendenti.

Gli Stati membri possono decidere di esentare le piccole imprese di distribuzione dagli obblighi di separazione giuridica, per evitare di imporre su di esse un onere finanziario e amministrativo sproporzionato (Direttiva sul gas, art. 13 e considerazione 11). Non sono fissati limiti di tempo per le esenzioni alle piccole imprese di distribuzione, mentre per quelle di maggiori dimensioni (ossia, con oltre 100.000 clienti allacciati) l'obbligo della separazione giuridica non può essere posposto oltre il 1° luglio 2007 (Direttiva sul gas, artt. 13 e 33.2).

La Direttiva sul gas prevede che la relazione sui progressi del mercato interno deve contenere anche un'analisi dell'efficacia delle norme sulla separazione giuridica (Direttiva sul gas, art. 31.3).

Adempimenti

Entrambe le Direttive prevedono la predisposizione di un programma di adempimenti, che deve essere

[36] L'ERGEG è in pratica (anche se non ufficialmente) una propaggine del Consiglio dei Regolatori Europei dell'Energia (CEER). Oltre ad avere il Presidente e alcuni membri in comune, l'ERGEG dipende dal CEER per i finanziamenti e la consulenza. Il CEER è un'associazione volontaria che include la maggior parte dei regolatori europei dell'energia e che ha svolto un'intensa attività in occasione dei Forum sul gas e sull'elettricità sin dalla sua creazione nel marzo 2000. Al suo interno operano numerosi gruppi di lavoro.

[37] Norme di procedura, art. 9 (Contabilità):

[38] Per una discussione dell'interpretazione dei termini *impresa verticalmente integrata* e *controllo* da parte della Commissione, in relazione al Regolamento del Consiglio (CEE) n. 4064/89 (Controllo delle fusioni), v. DG TREN Nota interpretativa, Il regime di separazione, 16.1.2004.

[39] Per il sistema di trasporto: v. Direttiva sul gas, art. 9; per il sistema di distribuzione: v. Direttiva sul gas, art. 13.

[40] DG TREN Nota interpretativa, p. 20. La regolamentazione dei carichi di accesso alla rete basata su un sistema di incentivi è esplicitamente incoraggiata per ridurre i rischi ai trasferimenti incrociati.

stabilito dal gestore di un sistema di trasporto, di distribuzione o di un sistema combinato (Direttiva sul gas, artt. 9.2(d), 13.2(d) e 15(d)). Il programma descrive in modo dettagliato le misure adottate per escludere comportamenti discriminatori e assicurare un appropriato monitoraggio dell'osservanza degli obblighi di separazione. Devono essere indicati anche gli obblighi specifici dei dipendenti a tale riguardo. La persona o l'organo responsabile del controllo del programma di adempimenti deve presentare ogni anno un rapporto sulle misure adottate all'autorità di regolamentazione e provvedere alla sua pubblicazione.

Obblighi relativi al servizio pubblico

Le disposizioni riguardanti la tutela dei consumatori e il servizio pubblico sono state notevolmente ampliate rispetto alla Direttiva precedente. Possono essere grossolanamente distinte in tre gruppi.

In primo luogo, ci sono gli obblighi pubblici imposti agli Stati membri, che comprendono l'obbligo di assicurare che le aziende elettriche e del gas rispettino le disposizioni delle Direttive e non si comportino in modo discriminatorio; tutelare in diversi modi i consumatori; comunicare le misure adottate per adempiere a tali obblighi; pubblicarli; fare in modo che i clienti potenziali abbiano la possibilità di cambiare facilmente il proprio fornitore. Essi hanno anche l'obbligo effettivo di tutelare i consumatori finali, soprattutto quelli più deboli. Il secondo gruppo è formato dagli obiettivi che gli Stati membri devono perseguire: protezione dell'ambiente, sicurezza degli approvvigionamenti, tutela dei consumatori finali (soprattutto quelli più vulnerabili o residenti in aree isolate) e coesione economica e sociale. Gli Stati membri hanno la facoltà di monitorare e, se necessario, di intervenire sui mercati per garantire la sicurezza degli approvvigionamenti.[41] Infine, ci sono le opzioni a disposizione degli Stati membri, come la possibilità di designare un fornitore di ultima istanza per i clienti allacciati alla rete del gas e la tutela dei clienti nelle zone isolate.

Gli obblighi specifici che rientrano nella categoria del servizio pubblico sono indicati nell'art. 3.2. Gli Stati membri hanno la facoltà di imporre alle imprese di gas naturale obblighi concernenti: la sicurezza, ivi compresa la sicurezza degli approvvigionamenti (includendo se possibile la pianificazione a lungo termine); la regolarità, la qualità e il prezzo delle forniture; la protezione dell'ambiente.

Gli obblighi pubblici devono essere chiaramente definiti, trasparenti, non discriminatori e verificabili. Inoltre, devono essere pubblicati e tempestivamente notificati alla Commissione dagli Stati membri. L'idea che sottende quest'ultima disposizione è quella di rendere i termini degli obblighi accessibili ai terzi che siano interessati a conoscerli. Dopo aver ricevuto la notifica, la Commissione ne esamina la compatibilità con la Direttiva sul gas e il Trattato e verifica che le misure adottate siano tali da ridurre al minimo le distorsioni del mercato.

Nell'imporre alle imprese di gas naturale obblighi relativi al servizio pubblico, gli Stati membri devono operare nel pieno rispetto delle pertinenti disposizioni del Trattato, in particolare dell'art. 86 (art. 3.2). La considerazione 27 fa espresso riferimento all'importanza che gli obblighi relativi al servizio pubblico possano essere interpretati su base nazionale, fatto salvo però il rispetto del diritto comunitario.

Infine, in contrasto con il potere degli Stati membri di non applicare le disposizioni sull'accesso, un'impresa di gas naturale deve avere la possibilità di rifiutare l'accesso al suo sistema di trasporto/distribuzione qualora ritenga che tale concessione le impedirebbe di adempiere agli obblighi relativi al servizio pubblico cui è soggetta in base all'art. 3.2. In un caso del genere, tuttavia, il rifiuto deve essere adeguatamente e debitamente motivato.

Commercio transfrontaliero

La prima direttiva sul gas dedicava pochissimo spazio alla questione del commercio transfrontaliero, e lo stesso fa la seconda. L'intenzione è quella di introdurre le disposizioni volte ad aumentare la concorrenza nel commercio transfrontaliero in modo diverso, stabilendo cioè il principio che possa essere elaborata una direttiva sul mercato interno per mezzo di un regolamento che definisca nei dettagli i principii fondamentali e le misure attuative, relativamente ad alcuni aspetti cruciali legati al raggiungimento degli obiettivi del mercato interno.[42] Un primo tentativo in questo senso è stato posto in atto nel settore dell'elettricità, dove sono state adottate misure di regolamentazione delle condizioni di accesso alla rete nei casi di scambi transfrontalieri.

A differenza del settore elettrico, da molti decenni le frontiere dei paesi dell'Unione sono attraversate da flussi consistenti di gas naturale. I tentativi di rendere il commercio transfrontaliero di gas compatibile con gli

[41] Direttiva sul gas, artt. 5 e 26; vedi anche DG TREN Note interpretative: Misure per garantire gli approvvigionamenti di elettricità e Disposizioni sulla sicurezza degli approvvigionamenti di gas, datate entrambe 16.1.2004. La Commissione ha avanzato anche una proposta per il varo di una Direttiva su Infrastruttura e sicurezza degli approvvigionamenti, COM (2003) 764.

[42] Questo è già stato fatto attraverso il Regolamento (CE) n. 1228/2003 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 26 giugno 2003 sulle condizioni di accesso alla rete per gli scambi transfrontalieri di elettricità, GU L 176/1, 15.7.2003. L'insieme delle linee guida sono già state ulteriormente sviluppate dall'ERGEG per fornire maggiori dettagli sulle disposizioni generali del Regolamento sul coordinamento tra gestori dei sistemi di trasporto, trasparenza e ottimizzazione della capacità disponibile, e il trattamento dei canoni di congestione.

obiettivi del mercato interno devono essere adattati per tener conto di questa realtà. Di conseguenza, la regolamentazione diretta del commercio transfrontaliero è limitata a pochissimi aspetti. La portata della regolamentazione va oltre questo livello, per concentrarsi soprattutto sulle misure atte a evitare la distorsione della concorrenza e le pratiche discriminatorie nell'intero sistema delle reti, e non solo in relazione agli interconnector.

Deroghe

La Direttiva autorizza gli Stati membri a concedere deroghe in alcune circostanze ben determinate. La possibilità di deroghe è prevista nel caso dell'assunzione di impegni *take-or-pay* e nel caso di sistemi emergenti o relativamente isolati (Direttiva sul gas, artt. 27 e 28). Mentre le disposizioni riguardanti il primo caso sono sostanzialmente invariate rispetto a quelle della prima Direttiva sul gas (Cameron, 2007), le norme relative al secondo sono state lievemente modificate. Per quanto riguarda le infrastrutture di trasporto, può essere concessa una deroga soltanto se nella zona non è stata stabilita alcuna infrastruttura di gas o lo è stata per meno di dieci anni. La durata della deroga temporanea non può essere superiore ai dieci anni successivi alla prima fornitura di gas in tale zona. Per le infrastrutture di distribuzione, invece, la deroga può avere una durata più lunga, ossia per un periodo non superiore a 20 anni a decorrere dalla data della prima fornitura di gas in tale zona tramite il sistema in questione. Altri potenziali casi di deroga sono l'esenzione prevista per le imprese integrate con meno di 100.000 clienti connessi alla rete (Direttiva sul gas, art. 13.2),[43] e la non applicazione dell'art. 4 alle aziende di distribuzione, sulla base dell'art. 3.5.

Take-or-pay

Il grosso degli approvvigionamenti di gas dei paesi europei avviene sulla base di contratti a lungo termine, contenenti le clausole note come *take-or-pay*. Secondo tali accordi, gli acquirenti del gas accettano di ricevere una fornitura di gas non inferiore a una data quantità minima in un certo periodo di tempo (per es., un anno), o, se non lo fanno, di pagare comunque la differenza tra la quantità ricevuta e quella pattuita. In tal modo, l'acquirente si assume il rischio di mercato, mentre il produttore si fa carico dei rischi di produzione. Garantendo un regolare flusso di cassa per un periodo di molti anni, i contratti di questo tipo riducono notevolmente i rischi affrontati dai produttori e aumentano la loro capacità di finanziare le infrastrutture dei progetti.

La durata media di tali contratti è compresa tra 15 e 25 anni, giungendo a coprire a volte l'intera vita operativa del progetto. I contratti *take-or-pay* sono stati molto importanti per la nascita di un mercato del gas europeo. Tuttavia, i contratti a lungo termine sono stati conclusi in un'epoca in cui i mercati del gas dei paesi europei erano organizzati intorno a grandi monopoli di fornitura e di distribuzione nazionali e regionali, e in assenza di un regime di concorrenza nella fornitura.

Con lo sviluppo di un mercato concorrenziale del gas, diminuiscono i vantaggi dei contratti a lungo termine per gli acquirenti, a meno che il contratto non preveda la possibilità di un aggiustamento dei prezzi per adeguarli ai cambiamenti del mercato. In particolare, il gas naturale acquistato sulla base dei contratti esistenti non sarà sempre in grado di competere – in termini di prezzo – con il gas acquistabile sul mercato concorrenziale, in seguito all'emanazione della Direttiva sul gas.

Gli artt. 21.1 e 27 prevedono pertanto l'applicazione di un regime transitorio per mitigare gli effetti della transizione a un mercato del gas liberalizzato sull'esecuzione dei contratti *take-or-pay* sottoscritti dalle imprese di trasporto o di distribuzione del gas. Se un'impresa di gas naturale incontra o ritiene di incontrare serie difficoltà economiche e finanziarie in seguito agli impegni *take-or-pay* assunti in uno o più contratti di acquisto di gas, può richiedere una deroga temporanea alle disposizioni sull'accesso previste dall'art. 18. La concessione di tale deroga è concepita tuttavia come una misura eccezionale, adottabile solo nei casi in cui la società rischi altrimenti di fallire. Tuttavia, si potrebbe notare che, in linea di principio, un'impresa ha la possibilità di rifiutare l'accesso a una società che lo abbia richiesto ancor prima di aver incontrato gravi difficoltà economiche e finanziarie e prima di aver richiesto una deroga. L'introduzione di questo sistema di deroghe nella Direttiva costituisce un potenziale elemento di ritardo e di frustrazione degli obiettivi della stessa, che non va sottovalutato. Il sistema è sostanzialmente equivalente al regime transitorio stabilito per le attività isolate dalla Direttiva sull'elettricità, ma i criteri per la concessione delle deroghe sono esposti con maggiori dettagli rispetto alle disposizioni equivalenti per il settore elettrico.

Procedure per la concessione di deroghe relative a impegni take-or-pay

Le richieste di deroga sono presentate caso per caso. È prevista una procedura in due fasi: l'impresa presenta la richiesta di deroga allo Stato membro di cui fa parte o all'autorità competente incaricata (per es. il Bundeskartellamt in Germania); lo Stato membro o l'autorità competente designata notificano la decisione di concedere una deroga alla Commissione, che la esamina e a cui spetta la decisione definitiva

L'art. 27.1 consente agli Stati membri di accordare all'impresa di gas naturale la scelta di presentare una richiesta prima o dopo il rifiuto di accesso al sistema. Nel caso che un'impresa di gas naturale rifiuti l'accesso,

[43] La soglia è soggetta a revisione in base all'art. 31. 1 (b).

la richiesta deve essere presentata senza indugio. La Commissione ha stabilito che il massimo ritardo consentito in questi casi è di una settimana.[44] Le richieste devono essere corredate di tutte le informazioni pertinenti in ordine alla natura e alla portata del problema, nonché alle azioni intraprese dall'impresa al fine di risolverlo. Se non sono ragionevolmente disponibili soluzioni alternative, lo Stato membro o l'autorità competente designata può decidere di concedere una deroga.

La decisione di concedere una deroga deve essere notificata senza indugio alla Commissione dallo Stato membro o dall'Autorità competente designata (art. 27.2). La notifica deve essere accompagnata da tutte le informazioni pertinenti, che potranno essere presentate alla Commissione in forma aggregata, in modo da permettere a quest'ultima di adottare una decisione fondata. Entro quattro settimane dal ricevimento della notifica, la Commissione può chiedere allo Stato membro o all'Autorità competente designata di modificare o ritirare la decisione relativa alla concessione della deroga. Il mancato accoglimento di tale richiesta entro quattro settimane comporterà l'adozione sollecita di una decisione definitiva da parte della Commissione, secondo la procedura di cui all'art. 2, decisione 87/373/CE.[45] La Commissione garantisce la riservatezza delle informazioni commercialmente sensibili per tutta la durata della procedura. Le deroghe concesse devono essere debitamente motivate e pubblicate sulla Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea.

Le decisioni concernenti le richieste di deroghe relative a contratti *take-or-pay* stipulati prima dell'entrata in vigore della Direttiva non dovrebbero portare a situazioni in cui risulti impossibile trovare sbocchi alternativi economicamente validi (art. 27.3). In ogni caso la Commissione riterrà che sussistano gravi difficoltà soltanto se le vendite di gas naturale scendono al di sotto del livello delle garanzie minime di ritiro contenute in contratti di acquisto di gas *take-or-pay*, se il contratto di acquisto di gas *take-or-pay* in questione non può essere adeguato o se l'impresa di gas naturale non ha la possibilità di trovare sbocchi alternativi per il gas. Se, da una parte, queste disposizioni sembrano aumentare le possibilità di ottenere deroghe relative ai contratti stipulati prima dell'entrata in vigore della Direttiva, dall'altra, stabiliscono chiaramente i criteri richiesti per la concessione di questo tipo di deroghe.

Le imprese di gas che non hanno ottenuto dallo Stato membro la deroga prevista dall'art. 27 della Direttiva non possono rifiutare più a lungo l'accesso al sistema invocando gli impegni *take-or-pay* assunti in un contratto d'acquisto di gas. Gli Stati membri devono assicurare l'osservanza delle disposizioni sull'accesso al sistema. Il richiedente che abbia ricevuto un rifiuto può ricorrere ai meccanismi di appello stabiliti dallo Stato membro.

Nel caso in cui la Commissione richieda a uno Stato membro di ritirare una decisione e lo Stato membro non dia seguito a tale richiesta, un comitato di consulenza suggerirà alla Commissione come procedere. Tale comitato sarà composto da rappresentanti degli Stati membri e presieduto da un rappresentante della Commissione. Sono previsti tre passaggi successivi:

- il rappresentante della Commissione presenta alla Commissione un progetto riguardante le misure da assumere;
- il comitato esprime la sua opinione su tale progetto entro un termine stabilito dalla Presidenza. L'opinione del comitato è trascritta nel processo verbale. Ogni Stato membro può chiedere che la propria posizione sia iscritta a verbale;
- la Commissione prende la sua decisione, sulla base dell'opinione ricevuta e informando il comitato della decisione, nonché del modo in cui la sua opinione ha influito su di essa.

Entro cinque anni dall'entrata in vigore dell'art. 27, la Commissione effettuerà una valutazione dei suoi effetti. I risultati di questo esame saranno presentati al Parlamento Europeo e al Consiglio, che esamineranno l'opportunità di apportare, se del caso, qualche emendamento.

Criteri per la concessione di deroghe

Nel decidere in merito alla concessione di una deroga, lo Stato membro e la Commissione devono tener conto dei nove seguenti criteri, elencati nell'art. 27: *a*) realizzazione di un mercato del gas concorrenziale; *b*) necessità di adempiere gli obblighi relativi al servizio pubblico e di garantire la sicurezza dell'approvvigionamento; *c*) posizione dell'impresa di gas naturale nel mercato del gas ed effettiva situazione della concorrenza in detto mercato; *d*) gravità delle difficoltà economiche e finanziarie incontrate dalle imprese di gas naturale e dalle imprese di trasporto o dai clienti potenziali; *e*) data della sottoscrizione e termini del contratto o dei contratti, compresa la misura in cui essi consentono di tener conto di modifiche del mercato; *f*) azioni intraprese al fine di risolvere il problema; *g*) misura in cui, nell'accettare gli impegni *take-or-pay*, l'impresa avrebbe ragionevolmente potuto prevedere, tenendo conto delle disposizioni della Direttiva sul gas, il probabile insorgere di gravi difficoltà; *h*) livello di connessione del sistema con altri sistemi e grado di interoperabilità di tali sistemi; *i*) effetti che la concessione di una deroga avrebbe sul corretto funzionamento del mercato interno del gas naturale.

L'elenco non è esaustivo e può quindi essere completato con l'indicazione dei criteri relativi allo specifico caso in questione. Cosa ancora più importante, i

[44] Nota di discussione della Commissione Europea, Contratti *take-or-pay*, 22 ottobre 1998.

[45] Decisione del Consiglio del 28 giugno 1999 relativa ai procedimenti per l'esercizio dei poteri attuativi conferiti alla Commissione, 1999, GU L 184/23.

criteri non sono elencati necessariamente in ordine di importanza (e neppure in base al peso che una corte potrebbe loro attribuire nel caso di controversia). È probabile che un'impresa interessata alla concessione di una deroga adotterebbe un diverso ordine di priorità. L'ordinamento pratico dei nove criteri assumerebbe verosimilmente la forma seguente (mantenendo la numerazione della Direttiva): dopo il criterio *e* previsto nell'art. 25.3, verrebbero *d, b*, *c*, *h*, *g*, *f*, *a* e infine *i*.

Prescindendo dal loro ordine di priorità, può essere opportuno approfondire singolarmente ciascun criterio, data la formulazione molto generica che ne viene fornita nella Direttiva. Saranno presentati, però, in ordine pratico e non secondo quello utilizzato nell'art. 25.3 del testo della Direttiva.

Data della sottoscrizione e termini del contratto o dei contratti in questione, compresa la misura in cui essi consentono di tener conto di modifiche del mercato (punto *e* nella Direttiva). Dal punto di vista pratico, il criterio più importante sarà quello relativo alla data in cui il contratto o i contratti sono stati stipulati, che consente di distinguere tra contratti esistenti e contratti futuri. La sua indicazione ha lo scopo di segnalare agli operatori del mercato la necessità di mantenere un atteggiamento prudente al momento della sottoscrizione dei futuri contratti *take-or-pay*, tenendo conto delle possibili modifiche delle condizioni del mercato. Un secondo obiettivo è quello di assicurare che tutti i contratti *take-or-pay* sottoscritti o rinnovati dopo l'entrata in vigore della Direttiva valutino con la necessaria cautela l'eventualità di modifiche risultanti da un aumento del livello di concorrenza dei mercati, in modo da non ostacolare un rapido processo di liberalizzazione dei mercati.

L'importanza della data della sottoscrizione è legata alla sua capacità di fornire un'indicazione della misura in cui i cambiamenti della legislazione avrebbero potuto e dovuto essere tenuti in considerazione al momento della sottoscrizione di un contratto. Tuttavia, nella Direttiva non si fa espressamente menzione di alcuna data. Nella proposta originale, presentata dalla Commissione nel febbraio del 1992, erano compresi solo i contratti sottoscritti precedentemente al 1° luglio 1991. Questa data venne mantenuta anche nella proposta emendata dell'inizio del 1994, ma, poco prima della conclusione del testo attuale, sembra che fosse stata proposta come data finale il 25 luglio 1996. Per quanto riguarda i contratti sottoscritti dopo l'adozione della Direttiva sul gas (10 agosto 1998) la questione è meno problematica.

Gravità delle difficoltà economiche e finanziarie incontrate dalle imprese di gas naturale e dalle imprese di trasporto o dai clienti idonei (punto *d* nella Direttiva). Questo criterio riguarda le difficoltà economiche e finanziarie incontrate dai diversi attori economici. Dato che nell'art. 27.1 si fa espresso riferimento alle deroghe che possono essere richieste da un'impresa che incontri «o ritenga di incontrare» gravi difficoltà, tale criterio implica la possibilità dell'adozione di un'azione preventiva, prima che i gravi problemi si siano realmente presentati. Ovviamente, i problemi devono aver origine dall'entrata in vigore della Direttiva sul gas e non da qualunque altra causa. È necessario inoltre tener conto delle conseguenze economiche e finanziarie che i clienti idonei dovranno affrontare a causa del rifiuto della loro richiesta di accesso in conseguenza della concessione di una deroga. La gravità del problema dovrebbe riflettersi in misura proporzionale sul rifiuto di accesso, che dovrebbe applicarsi a una percentuale dei volumi di accesso richiesti. Sarebbe opportuno che gli Stati membri, nel valutare la richiesta di una deroga, effettuassero un'analisi comparativa, per ottenere, se possibile, esempi concreti ed esperienze reali di situazioni in cui le imprese del gas abbiano dovuto affrontare realmente gravi difficoltà economiche e finanziarie a causa di precedenti impegni *take-or-pay*.

Necessità di adempiere gli obblighi relativi al servizio pubblico e di garantire la sicurezza dell'approvvigionamento (punto *b* nella Direttiva). Sebbene questo criterio faccia riferimento agli obblighi relativi al servizio pubblico e alla sicurezza dell'approvvigionamento, l'articolo che regola in effetti tali materie è in effetti l'art. 3, e non l'art. 27. L'art. 17.1 tiene conto dell'art. 3.2, e dovrebbe essere considerato come la principale misura di protezione degli obblighi relativi al servizio pubblico, piuttosto che l'art. 27.

Posizione dell'impresa di gas naturale nel mercato del gas ed effettiva situazione della concorrenza in detto mercato (punto *c* nella Direttiva). Questo criterio fa riferimento alla posizione dell'impresa di gas naturale nel mercato del gas e all'effettivo livello della concorrenza in tale mercato. A determinare la posizione dell'impresa di gas potrebbero concorrere *inter alia*:

- le dimensioni della società, riguardanti area delle operazioni, stato patrimoniale, attività, quote di mercato e fatturato;
- il ruolo della società nel commercio internazionale del gas;
- il portafoglio fornitori e clienti;
- le dimensioni delle infrastrutture possedute, compresi gli impianti di stoccaggio e la proprietà di altre società nel settore del gas o dell'energia, upstream e downstream;
- i diritti e gli obblighi dell'impresa, compresi quelli relativi al servizio pubblico.

Anche il riferimento alle condizioni di mercato consente diverse interpretazioni di ordine regionale, nazionale o di un mercato ancora più ampio, entro i confini della UE. Un'analisi dello stato della concorrenza dovrebbe comprendere una valutazione del livello di apertura del mercato nell'area in questione, sulla base sia della quota potenziale del mercato, sia della quota del mercato che trae effettivamente beneficio dalla concorrenza.

Dovrebbe inoltre tener conto del numero dei fornitori concorrenti nel mercato e degli effetti della concorrenza su quote di mercato, prezzi e profitti. Si dovrebbe prendere in considerazione infine il livello generale di concorrenza nel mercato, e non solo quello relativo alle imprese di gas.

Livello di connessione del sistema con altri sistemi e grado di interoperabilità di tali sistemi (punto *h* nella Direttiva). Malgrado la rapidità del processo di integrazione delle reti, alcuni sistemi regionali e nazionali non sono ancora sufficientemente integrati nella rete europea del gas. L'interoperabilità con altri sistemi può essere impedita da ostacoli tecnici, e nelle aree di questo tipo le imprese di gas possono incontrare serie difficoltà a vendere gas al di fuori della loro area di fornitura tradizionale, nel caso di gravi problemi legati a impegni *take-or-pay*.

Misura in cui, nell'accettare gli impegni take-or-pay, l'impresa avrebbe ragionevolmente potuto prevedere, tenendo conto delle disposizioni della direttiva sul gas, il probabile insorgere di gravi difficoltà (punto *g* nella Direttiva). Questo criterio si applica ai contratti *take-or-pay* firmati dopo l'entrata in vigore della Direttiva e concerne la prudenza dimostrata da un'impresa nell'accettare gli impegni *take-or-pay* in questione e la possibilità di prevedere ragionevolmente in quel momento l'insorgere di difficoltà. Se tali difficoltà avrebbero potuto, o furono effettivamente previste, allora la richiesta di concessione di una deroga per risolvere i problemi successivamente insorti è considerata priva di fondamento.

Azioni intraprese al fine di risolvere il problema (punto *f* nella Direttiva). Questo criterio per la concessione di una deroga alle disposizioni di accesso previste dalla Direttiva sul gas riguarda le azioni intraprese al fine di risolvere il problema. La concessione di una deroga dovrebbe essere considerata una misura estrema, da adottare solo quando tutte le altre azioni intraprese dai gestori interessati non siano riuscite a identificare una valida soluzione alternativa. Le azioni che possono essere intraprese in questi casi comprendono i tentativi di vendere il gas ad altri clienti, di rinegoziare il contratto o di aumentare l'efficienza della società.

Realizzazione di un mercato del gas concorrenziale (punto *a* nella direttiva). È probabile che di questo criterio si tenga conto soprattutto a livello della Commissione. Esso si riferisce all'obiettivo generale della Direttiva: l'apertura del mercato, da realizzare principalmente attraverso il diritto di accesso al sistema per i terzi. Qualunque decisione riguardante il rifiuto di accesso deve essere soppesata e motivata sulla base di questo obiettivo primario della Direttiva, che va in direzione opposta.

Effetti che la concessione di una deroga avrebbe sul corretto funzionamento del mercato interno del gas naturale (punto *i* nella Direttiva). L'ultimo criterio riguarda gli effetti della concessione di una deroga sul corretto funzionamento del mercato interno. Implicitamente, si sottolinea il fatto che la concessione di una deroga produce in ogni caso effetti negativi sul funzionamento del mercato interno del gas nella UE. I criteri indicati dovrebbero essere applicati con le dovute cautele dagli Stati membri e dalla Commissione, tenendo sempre presenti, nel valutare la concessione di deroghe, gli obiettivi generali di un corretto funzionamento del mercato interno e di un significativo livello di apertura del mercato.

Differenze di sviluppo dei mercati

La Direttiva affronta in diversi punti la questione delle profonde differenze di penetrazione del gas nei mercati dell'energia dei diversi Stati membri. In particolare, vengono stabilite disposizioni specifiche per: gli Stati membri non collegati direttamente al sistema europeo del gas e con un alto grado di dipendenza da un solo fornitore esterno; gli Stati membri classificati come *mercati emergenti*; le aree o regioni all'interno di uno degli Stati membri in cui si desideri incoraggiare gli investimenti nelle infrastrutture di trasporto del gas. Il termine mercati emergenti, che compare nell'art. 28, si riferisce, secondo la stessa Direttiva, a «uno Stato membro in cui la prima fornitura commerciale del primo contratto di fornitura a lungo termine di gas naturale è stata effettuata da non oltre dieci anni» (art. 2.31). Si applica quindi alla Grecia e al Portogallo, dove le prime forniture commerciali sono iniziate rispettivamente nel 1996 e nel 1997.

L'art. 28 stabilisce la possibilità di concedere deroghe agli Stati membri che debbano affrontare gli effetti di un ritardo nello sviluppo del mercato del gas e che rientrino in una delle seguenti categorie.

Mancanza di connessione al sistema. L'articolo menziona gli Stati membri non collegati direttamente al sistema interconnesso di un altro Stato membro e che hanno un solo fornitore esterno principale. È considerato tale un fornitore che abbia una quota di mercato superiore al 75%. In questi casi, l'art. 28.1 consente agli Stati membri di derogare agli artt. 4, 9, 23 e/o 24 della Direttiva. Tuttavia, tali deroghe decadono automaticamente nel momento in cui non è più applicabile almeno una di queste condizioni.

Mercati emergenti. L'art. 28.2 prevede la possibilità di una deroga analoga per gli Stati membri considerati mercati emergenti, che incontrerebbero seri problemi a seguito dell'attuazione della Direttiva. Essi possono derogare alle stesse disposizioni della Direttiva citate per gli Stati membri appartenenti alla categoria precedente, ma in questo caso la deroga scade allorché lo Stato membro che l'ha richiesta non può più essere considerato un mercato emergente. Non saranno prese in considerazione le gravi difficoltà relative a impegni *take-or-pay*.

Si noti che, in entrambe le categorie, qualsiasi deroga deve essere notificata alla Commissione.

Rischi per gli investimenti nell'infrastruttura. La terza categoria, descritta nell'art. 28.4, è più complessa delle precedenti. Essa riguarda gli effetti dell'attuazione della Direttiva sugli investimenti nell'infrastruttura di trasporto. Qualora uno Stato membro preveda che l'attuazione della Direttiva provocherebbe seri problemi in una zona geograficamente circoscritta del suo territorio, può richiedere una deroga temporanea. Questa disposizione si applica in particolare ai casi in cui sia coinvolto lo sviluppo dell'infrastruttura di trasporto e quando la presenza di un mercato concorrenziale, prevista dalla Direttiva, potrebbe scoraggiare nuovi investimenti su vasta scala o danneggiare gli investimenti recenti; in altre parole, quando gli investimenti nell'infrastruttura non sarebbero economicamente sostenibili nella zona in questione, senza la concessione di una deroga. La Commissione può concedere una deroga temporanea agli artt. 4; 7; 8, parr. 1 e 2; 9; 11; 12, par. 5; 13; 17; 18; 23, par. 1 e/o 24, per gli sviluppi nell'ambito di tale zona. Tuttavia, una deroga di questo tipo può essere concessa soltanto se in tale zona non è ancora stata stabilita alcuna infrastruttura di gas o lo è stata da meno di dieci anni. La durata della deroga temporanea non può essere superiore ai dieci anni successivi alla prima fornitura di gas in tale zona. La procedura che deve essere seguita per la concessione di deroghe nelle circostanze rientranti in questa categoria è diversa da quella prevista per le due categorie precedenti. Prima di approvare una richiesta di deroga temporanea presentata da uno Stato membro, la Commissione deve tener conto tra l'altro di sei criteri.

L'elenco contenuto nell'art. 28.5 non è completo ma si limita ai seguenti aspetti: *a*) la necessità di investimenti in infrastrutture che non sarebbe economico effettuare in un contesto di mercato concorrenziale; *b*) l'entità e le prospettive di ritorno degli investimenti necessari; *c*) le dimensioni e il grado di sviluppo del sistema del gas nella zona interessata; *d*) le prospettive del mercato del gas in questione; *e*) le dimensioni e le caratteristiche geografiche della zona o della regione interessata; *f*) i fattori socioeconomici e demografici.

Non c'è dubbio che la Commissione cercherà di applicare i criteri summenzionati in senso restrittivo e che le richieste di deroghe concernenti gli investimenti nell'infrastruttura di trasporto del gas mediante reti di gasdotti regionali o locali ai consumatori finali avranno scarse probabilità di essere accolte.

La Direttiva sul gas stabilisce il regime giuridico per la transizione a un mercato pienamente liberalizzato, senza che questa sia stata ancora realizzata. Ciò nonostante, la Direttiva (e il relativo Regolamento) fornirà un notevole impulso al ruolo attuativo svolto dalle Autorità di regolamentazione nazionali in merito alle disposizioni della Direttiva stessa, e costituirà una base più sicura per le misure di separazione delle imprese verticalmente integrate, per l'individuazione di una forma efficace di accesso al sistema dei terzi e per la sua applicazione uniforme in tutti i paesi della UE. Occorre notare tuttavia che la Direttiva costituisce solo una cornice legislativa che stabilisce norme comuni per tutti gli Stati membri. Vi è dunque il rischio che, nel riempire di contenuti questa cornice, le iniziative di qualche Stato membro possano compromettere il tentativo di realizzare parità di condizioni per tutti gli operatori.

11.1.4 Il ruolo complementare della legislazione sulla concorrenza

La politica sulla concorrenza ha dovuto essere modificata per adeguarsi alle esigenze specifiche poste dalla transizione a un mercato del gas liberalizzato. La legislazione sulla concorrenza è sempre stata vista dalla Commissione come un importante strumento per realizzare gli obiettivi del programma di un mercato integrato dell'energia. Tuttavia, dopo il 1998, con l'entrata in vigore della prima e della seconda Direttiva sul gas, divenne importante individuare le aree specifiche in cui questo strumento poteva essere efficacemente impiegato e collaudato in situazioni reali. Questo processo di revisione della politica sulla concorrenza, in vista di un allineamento con la liberalizzazione del settore energetico, è tuttora in corso, come dimostra l'ulteriore, approfondita indagine sui settori del gas e dell'elettricità avviata nel 2005.[46]

In termini generali, l'obiettivo più ampio della politica sulla concorrenza è stato quello di fornire un supporto alle Direttive e garantire che tutti gli operatori potessero agire su un piano di parità. I principali strumenti utilizzati sono stati le norme sulla concorrenza previste dagli artt. 81, 82 e 86 del Trattato CE, il Regolamento sulle fusioni e le norme sugli aiuti di Stato contenute negli artt. 87 e 88 del Trattato CE. Il senso di tale politica è quello di prevenire le pratiche o gli accordi privati volti a ostacolare lo sviluppo della concorrenza o impedire l'ingresso di nuovi operatori nei mercati nazionali. Un'importante considerazione ha riguardato la possibilità che gli operatori già presenti sul mercato potessero giocare d'anticipo contro l'apertura del mercato, attraverso strategie potenzialmente anticoncorrenziali (per es., sottoscrivendo accordi di fornitura o di trasporto a lungo termine). Di seguito saranno esaminate due aree in cui è stata intrapresa un'azione legale contro pratiche anticoncorrenziali diffuse nel settore upstream dell'industria del gas.

---

[46] Comunicato stampa della Commissione Europea, IP/05/716: Concorrenza: la Commissione apre un'indagine di settore su gas ed elettricità, 13 giugno 2005.

Marketing congiunto di gas

Gli accordi per la vendita comune di gas, conclusi dalle imprese del settore, hanno attirato da tempo l'attenzione della Commissione. Questi accordi orizzontali rappresentano una pratica consolidata da parte dei produttori di gas, ma sono stati criticati perché riducono artificialmente il numero di operatori indipendenti. Sebbene per un certo periodo tale pratica sia stata tacitamente consentita, verso la fine degli anni Novanta fu sottoposta a un nuovo esame da parte della Commissione e giudicata in violazione dell'81.1 del Trattato CE. Due casi serviranno a illustrare meglio la questione.

In seguito a una rimostranza dell'impresa di gas Marathon, la Commissione intraprese un'azione contro gli accordi utilizzati nella vendita di gas norvegese alle imprese di gas europee, sulla base dell' art. 81 del Trattato CE e dell'art. 53.1 dell'Accordo sull'Area Economica Europea (di cui la Norvegia fa parte).[47] Il consorzio per la vendita del gas norvegese, il GFU, un ente ufficialmente istituito in Norvegia, possedeva un diritto esclusivo di negoziazione per tutte le vendite di gas norvegese. Ciò precludeva automaticamente a tutti gli intestatari di licenze non norvegesi la possibilità di negoziare o partecipare ai negoziati relativi alle vendite del proprio gas. Il GFU fissava anche il prezzo, i volumi e tutte le altre condizioni commerciali e limitava gravemente il diritto dei consumatori europei di negoziare con i produttori di gas norvegesi. Il risultato di questa iniziativa fu che il Governo norvegese sospese il GFU dal 1° giugno 2001 e lo abolì completamente a partire dal 1° gennaio 2002. Tuttavia, è probabile che gli effetti di questa misura cominceranno ad avvertirsi solo tra molti anni, dato che la maggior parte dei contratti di vendita di gas conclusi dal GFU non scadranno prima di venticinque anni.

Un secondo caso di marketing congiunto sanzionato dalla Commissione riguardava i progetti per la vendita del gas proveniente da un campo recentemente scoperto in Irlanda, chiamato Corrib.[48] Le compagnie licenziatarie, Enterprise Energy Ireland, Statoil e Marathon, chiesero alla Commissione di essere esentate dall'art. 81.3 del Trattato CE per procedere congiuntamente alla commercializzazione del gas per i primi cinque anni di produzione. I richiedenti sostenevano che la vendita congiunta era necessaria per controbilanciare il potere di acquisto delle aziende energetiche irlandesi, Bord Gais Eirean, l'azienda del gas di Stato, ed Electricity Supply Board, l'azienda elettrica di Stato. Le imprese ritirarono la loro richiesta in seguito alle obiezioni sollevate dalla Commissione in materia di concorrenza e accettarono di vendere il loro gas singolarmente. La Commissione sostenne che il processo di liberalizzazione in atto avrebbe creato un numero sempre più grande di clienti potenziali, inclusi gli impianti di produzione di energia e le industrie ad alto consumo energetico. Inoltre, convenne che l'effetto a lungo termine sarebbe stato quello di ampliare la clientela di base nel mercato dell'energia e offrire nuovi potenziali sbocchi commerciali ai produttori di gas. Questo caso ha confermato l'esistenza di una politica volta a combattere la pratica del marketing congiunto del gas, a meno che impellenti ragioni non ne giustifichino l'adozione.

L'esito del caso *Corrib* presenta un interessante contrasto con quello del caso *Britannia*, verificatosi solo pochi anni prima.[49] La Commissione approvò un accordo che le era stato notificato dalle imprese partecipanti allo sviluppo di un campo di gas inglese, chiamato Britannia. Dato che l'accordo non influiva sul commercio tra gli Stati membri, fu ritenuto che non rientrasse nell'ambito di applicazione delle norme sulla concorrenza. In base a esso, furono effettuate operazioni di vendita congiunta di gas tra il febbraio del 1992 e la fine del 1994. Tuttavia, la conclusione della Commissione era basata sull'assenza di gasdotti che collegassero la Gran Bretagna a un qualunque altro Stato membro, tali da permettere il trasporto dei volumi di gas prodotti da questo campo. Alla fine del 1994, con la firma dell'accordo sulla realizzazione di un interconnector tra la Gran Bretagna e il continente, questo argomento a favore della vendita congiunta venne meno. Questa sembra essere stata la ragione del cambiamento dell'atteggiamento della Commissione in relazione al caso *Corrib*.

Contratti a lungo termine: clausole di destinazione

Nel 2001 la Commissione ha avviato una serie di indagini sulle restrizioni territoriali nei contratti di fornitura di gas conclusi tra produttori di gas non appartenenti alla UE e grossisti/importatori dei paesi comunitari. Le cosiddette *clausole di destinazione* nei contratti di fornitura di gas a lungo termine proibiscono di rivendere il gas acquistato a consumatori residenti al di fuori della tradizionale area di fornitura dell'importatore, che corrisponde in genere allo Stato membro in cui ha sede la società importatrice. Clausole di questo tipo furono inserite nei contratti stipulati tra l'azienda russa del gas, Gazprom, e le società italiane Snam (la controllata dell'Eni per la distribuzione del gas), Enel ed Edison, per un volume di circa 20 miliardi di metri cubi di gas l'anno. Anche i contratti tra l'algerina Sonatrach e il fornitore nazionale di GNL della Nigeria prevedevano

[47] Comunicato stampa della Commissione Europea, IP/01/1170: La Commissione insiste su un accesso più efficace ai gasdotti europei per il gas norvegese, 2 agosto 2001.

[48] Comunicato stampa della Commissione Europea, IP/01/578: Enterprise Oil, Statoil e Marathon devono vendere separatamente il gas dal campo irlandese di Corrib, 20 aprile 2001.

[49] Comunicato stampa della Commissione Europea, IP/96/1214: La Commissione approva un accordo riguardante il campo di gas Britannia, 19 dicembre 1996.

condizioni di questo tipo. Nel primo caso, si stabiliva anche per Gazprom il divieto di vendere ad altre società in Italia. La Commissione giunse alla conclusione che tali clausole ostacolavano la creazione di un mercato integrato dell'energia.

L'origine di questo tipo di clausole sembra debba essere ricercata nel tentativo di proteggere il principio del valore di mercato nella formazione del prezzo del gas. In questo modo, il prezzo del gas varia a seconda delle fonti alternative di energia disponibili per gli acquirenti in ciascuno Stato membro. Da parte dei produttori vi è l'uso di scontare dal prezzo di mercato i costi di trasporto del gas nel paese in cui verrà consumato (in base al principio chiamato *net-back*). I produttori hanno dunque interesse a mantenere il principio del valore di mercato.

La procedura adottata dalla Commissione non ha comportato la notifica di accuse formali (con un'unica eccezione), ma piuttosto la ricerca di soluzioni attraverso un negoziato con le parti in causa. Il primo passo compiuto dalla Commissione fu quello di spedire un elenco di obiezioni alle parti, comprese quelle non appartenenti alla UE, per segnalare l'incompatibilità della clausola di destinazione con l'art. 81 del Trattato CE. I casi riguardanti la fornitura di gas russo a Eni/Snam (Italia), OMV (Austria) e E.ON/Ruhrgas (Germania) furono risolti con la cancellazione della clausola restrittiva dai contratti di gas esistenti. Eni e OMV si impegnarono inoltre ad adottare un certo numero di misure atte a favorire la concorrenza tra fornitori di gas nella UE, tra cui la messa in vendita di significativi volumi di gas russo in Italia o in altri paesi UE, e lo sviluppo del gasdotto TAG (Trans-Austrian Gas). Sono stati eliminati i vincoli contrattuali che impedivano a Gazprom di vendere il suo gas ai concorrenti dell'ENI o di entrare direttamente nel mercato del gas italiano.[50] Si è anche convenuto di non introdurre nuove clausole di destinazione o meccanismi contrattuali simili nei futuri accordi. Al fine di risolvere il contenzioso con la Commissione, anche il fornitore di GNL nigeriano ha accettato di non inserire in futuro clausole di questo tipo nei suoi contratti.

L'unico caso in cui non è stata seguita una procedura negoziale ha riguardato Gaz de France (GdF), in qualità di trasportatore, e di nuovo Eni ed Enel, come utenti dei gasdotti GdF sul territorio francese. I contratti per il transito di gas conclusi da queste società con GdF contenevano tutti una clausola che avrebbe potuto essere assimilata a una clausola di destinazione e, in particolare, la clausola contrattuale che stabiliva che il gas – in quanto oggetto del contratto di transito – era destinato a essere commercializzato a valle del punto di consegna al confine francese. Il caso fu chiuso successivamente dalla Commissione, dopo aver accertato che le clausole in questione erano state eliminate da GdF, Eni ed Enel.

Questa ininterrotta attività di indagine si colloca in un contesto politico più ampio, caratterizzato, come si è già visto, dallo scarso numero di fornitori di gas sul mercato e dalla conseguente necessità, da parte della Commissione, di mettere in atto tutti i mezzi disponibili per impedire una sua ulteriore diminuzione (Albers, 2005). Tali iniziative sono in linea con l'obiettivo generale di aumentare la quantità di gas disponibile sul mercato europeo. Se un fornitore al di fuori della UE vieta alla Snam, per es., di esportare il gas acquistato, allora un consumatore residente in un altro Stato membro della UE non potrà rivolgersi alla Snam per le sue forniture. Le pratiche di questo tipo sono destinate a scomparire. Il fatto che la Commissione abbia scelto di sollevare la questione con i fornitori non appartenenti alla UE o all'area economica europea, è un segnale di un nuovo orientamento nell'applicazione della legislazione UE nel settore dell'energia.

11.1.5 Conclusioni

Negli ultimi anni si è assistito a un considerevole sviluppo del corpus legislativo UE relativamente al settore degli idrocarburi. Tale sviluppo ha assunto la forma di direttive o di altri strumenti tipici della legislazione UE, ma è stato anche accompagnato da un approccio più deciso della Commissione all'applicazione della legislazione primaria, e in particolare delle norme antitrust.

Malgrado ciò, il processo di liberalizzazione del mercato dell'energia è proseguito con maggiore lentezza del previsto, a dimostrazione, forse, dei limiti dei risultati raggiungibili dalla legislazione europea in quanto tale. In questo contesto, l'evoluzione più probabile potrebbe vedere un'attuazione sempre più massiccia della legislazione UE, accompagnata da una crescita della legislazione sui dettagli, forse attraverso strumenti quali i regolamenti.

Tuttavia, la legislazione ha offerto una cornice entro cui l'attività legislativa condotta all'interno degli Stati membri da diversi protagonisti, e soprattutto dalle autorità di regolamentazione nazionali, potrà svilupparsi e giocare un ruolo sempre più importante. Ne consegue tra l'altro che i diversi organi di regolamentazione (comprese le autorità sulla concorrenza) dovranno adoperarsi per coordinare le loro iniziative per la promozione della concorrenza e della liberalizzazione nei mercati degli idrocarburi della UE.

Infine, è interessante notare come la Direttiva sul gas contenga molte disposizioni sulla tutela dei consumatori e la sicurezza dell'approvvigionamento. Questo aspetto

[50] Comunicato stampa della Commissione Europea IP/03/1345, 6.10.2003.

riflette una tendenza a contestare i vantaggi offerti dall'orientamento di mercato verso una liberalizzazione dell'energia. A tale riguardo, è lecito attendersi un aumento delle giustificazioni di questo orientamento, nonché della loro espressione giuridica in disposizioni come queste, che sembrano concepite per accrescere il livello di fiducia politica e fornire ulteriori tutele legali in un settore dove ne esistevano già molte.

Bibliografia citata

ALBERS M. (2005) *The new EU directives on energy liberalization from a competition point of view*, in: Cameron P.D. (edited by) *Legal aspects of EU energy regulation. Implementing the new directives on electricity and gas across Europe*, Oxford, Oxford University Press, 41-58.

CAMERON P.D. (1983) *Property rights and sovereign rights. The case of North Sea oil*, London, Academic Press, 138-171.

CAMERON P.D. (2005) *The internal market energy: hernessing the new regulatory regime*, «European Law Review», 30, 631-648.

CAMERON P.D. (2007) *Competition in energy markets. Law and regulation in the European Union*, Oxford-New York, Oxford University Press, 188-194.

PETER D. CAMERON
European University Institute
Robert Schumann Centre for Advanced Studies
Firenze, Italia

12.1

Stati Uniti d'America e Canada

12.1.1 Premessa

Gli Stati Uniti d'America e il Canada sono federazioni costituzionali, in cui il controllo delle risorse naturali è ripartito tra i Governi federali e le unità che compongono le federazioni. Negli Stati Uniti queste unità sono Stati; in Canada sono Province. Il modo in cui l'autorità legale sulle risorse naturali è ripartita tra l'Amministrazione federale canadese e le Province non è identico a quello in cui essa è ripartita tra l'Amministrazione federale statunitense e i singoli Stati. Inoltre, ciascuno Stato e ciascuna Provincia hanno sviluppato propri regimi giuridici, che non sono identici nelle due federazioni. La presenza delle tribù indiane, dotate di un certo controllo delle risorse naturali all'interno delle aree tribali, aggiunge un ulteriore elemento di complessità alla questione.

Tra i regimi giuridici delle due Amministrazioni federali, delle Province e degli Stati, esistono ampie somiglianze, ma anche significative differenze.[1] Data la molteplicità delle giurisdizioni e la sia pur parziale diversità dei regimi giuridici, le dottrine giuridiche che governano lo sviluppo delle risorse petrolifere nell'America Settentrionale saranno descritte in termini generali, utilizzando le leggi di particolari Province e Stati o delle Amministrazioni federali come esempi per illustrare una specifica normativa; allo stesso modo, eventuali significative differenze tra le dottrine giuridiche saranno messe in luce attraverso l'analisi di singole leggi.

12.1.2 Proprietà delle risorse di idrocarburi

Le risorse di idrocarburi presenti negli Stati Uniti e in Canada possono appartenere alle rispettive Amministrazioni centrali, alle unità che compongono le due federazioni, alle tribù indiane e ai privati, includendo tra questi le società appartenenti ai privati. La proprietà privata dei diritti minerari sulle risorse petrolifere, che è una peculiarità quasi esclusiva di queste due nazioni, si fonda sul principio della *common law* inglese per cui *cuius est solum, eius est usque ad coelum et ad inferos*.

L'identificazione del proprietario di una specifica risorsa petrolifera dipende da una varietà di fattori, che includono: la collocazione in mare o sulla terraferma della risorsa mineraria; il momento in cui lo Stato, la Provincia, il gruppo tribale o il privato hanno stabilito i propri diritti sul territorio in oggetto; il regime legale e costituzionale relativo ai diritti minerari allora vigente. Le differenze delle politiche governative, delle tradizioni della *common law* e delle norme costituzionali hanno fatto sì che in entrambe le nazioni la proprietà delle risorse minerarie fosse allocata tra varie categorie di proprietà e in molti modi diversi. È possibile, tuttavia, effettuare alcune generalizzazioni. Come si vedrà in seguito, la proprietà privata delle risorse di idrocarburi *in situ* è molto più diffusa negli Stati Uniti che in Canada, benché in entrambi i paesi il possessore della maggior parte di tali risorse sia un'entità governativa. Nei territori occidentali degli Stati Uniti, questa entità è l'Amministrazione federale. Nel territorio canadese, essa è rappresentata dalle Amministrazioni provinciali. Nel caso dei giacimenti situati sul fondo marino, sia in Canada sia negli Stati Uniti l'entità in questione è rappresentata dalle rispettive Amministrazioni federali, sebbene anche le Province e gli Stati costieri siano detentori di importanti diritti di proprietà e di controllo sulle aree sottomarine adiacenti, forse più negli Stati Uniti che in Canada.

La rule of capture

Una delle più importanti dottrine della legislazione petrolifera americana e canadese è la cosiddetta *rule of*

[1] Per una breve descrizione delle somiglianze e delle differenze tra le due federazioni, si veda Smith *et al.*, 2000.

capture (regola della cattura). Dato che, come si è visto, i diritti sulle risorse di petrolio e gas presenti in una determinata area possono essere distribuiti tra un gran numero di individui, compagnie private ed entità pubbliche, non è insolito che i diritti su un giacimento petrolifero siano divisi in molte porzioni distinte, appartenenti a diverse persone giuridiche. Se si perfora un pozzo e si comincia a produrre in un particolare tratto di terreno, il petrolio e il gas presenti sotto i tratti adiacenti cominceranno a spostarsi verso il pozzo, spesso attraverso i confini che separano le diverse proprietà. Questa situazione ha dato origine a una delle più annose questioni legali collegate alle attività petrolifere negli Stati Uniti e nel Canada: il proprietario di una parte del giacimento che subisce il drenaggio ha la possibilità di ricorrere in giudizio contro il proprietario del pozzo responsabile del drenaggio? Le corti di giustizia hanno risposto a questa domanda in senso negativo.[2]

In base a questa dottrina di origine giurisprudenziale, nota come *rule of capture*, una persona è proprietaria di tutto il petrolio e il gas prodotti da un pozzo il cui fondo si trovi sotto il tratto di terreno di sua proprietà, indipendentemente dall'ubicazione iniziale degli idrocarburi e dal fatto che il pozzo stia drenando il petrolio e il gas situati sotto un terreno appartenente ad altri. Data l'impossibilità di ottenere un risarcimento attraverso un'azione giudiziaria o amministrativa, nella maggior parte dei casi al proprietario del tratto sottoposto a drenaggio non resta, per difendere i propri diritti sugli idrocarburi sottostanti, che scavare a sua volta una serie di pozzi di bilanciamento per impedire il drenaggio. La *rule of capture* è un esempio significativo dell'importanza avuta dal diritto di origine giurisprudenziale nello sviluppo dei regimi giuridici che regolano i diritti di proprietà sulle risorse petrolifere negli Stati Uniti e nel Canada.

La *rule of capture* è soggetta peraltro ad alcune limitazioni. Una prima limitazione è contenuta nella stessa definizione della regola: il fondo del pozzo drenante deve trovarsi al di sotto del tratto di terreno appartenente al proprietario del pozzo. Se il fondo del pozzo è situato sotto un terreno confinante, il proprietario di quest'ultimo può obbligare il proprietario del pozzo a sospendere la produzione e a risarcire il valore del petrolio e del gas prodotti fino a quel momento. Una seconda limitazione riguarda il requisito che il pozzo sia perforato e gestito correttamente. In particolari circostanze, i proprietari dei terreni confinanti possono intentare una causa per ottenere il valore del petrolio e del gas drenati da un pozzo dai loro terreni: quando la perforazione del pozzo o l'attività di produzione siano effettuate in violazione di regolamenti amministrativi; quando una perforazione condotta in modo negligente dia luogo a un'eruzione incontrollata (*blow-out*) che provochi il drenaggio e la dispersione di petrolio e di gas dai terreni adiacenti; o quando il proprietario del pozzo distrugga intenzionalmente le sostanze prodotte (Smith e Weaver, 1998-2005).

In molti casi, le leggi e i regolamenti amministrativi hanno ulteriormente ristretto l'ambito di applicazione della *rule of capture*. Tra questi, si possono citare le norme che prevedono l'obbligo di accorpare i lotti di piccole dimensioni per formare un'unità di perforazione e di produzione composta da tutti i tratti di terreno presumibilmente drenati da un pozzo, e quelle che autorizzano che tutti i tratti di terreno entro uno stesso campo petrolifero siano uniti e sviluppati come un'unità (Kuntz, 2004). Se si eccettuano alcuni casi in cui sono coinvolti terreni appartenenti all'Amministrazione federale, queste norme sono applicate e amministrate dall'agenzia per la conservazione delle risorse petrolifere dello Stato o della Provincia in cui è situato il terreno.

Proprietà delle risorse di idrocarburi sulla terraferma

Il diritto di esplorazione e di produzione delle risorse di idrocarburi situate sulla terraferma può essere conferito all'Amministrazione federale, a uno Stato o a una Provincia, a una persona privata o a una società.

Gli Stati Uniti

Il principio di *common law*, secondo cui il proprietario del terreno possiede anche le risorse minerarie presenti sotto il suo terreno, è solidamente radicato nella legge. Si ritiene che i trasferimenti di terreni effettuati dal sovrano includano automaticamente i diritti minerari del sottosuolo, a meno che i minerali non siano specificatamente esclusi o l'assegnazione sia regolata da un'espressa norma legislativa che ne limiti la validità alla superficie. Così avvenne sia nel caso dei territori ceduti dalla Corona britannica alle prime tredici colonie che si unirono per formare gli Stati Uniti, sia in quello dei terreni assegnati in seguito dagli stessi Stati Uniti. Nel corso del 19° secolo, l'Amministrazione federale divenne proprietaria di quasi tutto il territorio situato a ovest delle tredici colonie originarie e compreso attualmente nei confini degli Stati Uniti. Per incoraggiare l'insediamento dei coloni in questo immenso territorio, il Congresso degli Stati Uniti emanò una serie di leggi che consentivano agli individui o alle famiglie di agricoltori e allevatori che avevano svolto la loro attività su un terreno per un determinato numero di anni, di acquistare gli appezzamenti su cui si erano insediati (*homestead*)

[2] Per il Canada, si vedano: *Borys* c. *Canadian Pacific Railway* (1953) Privy Council 2 D.L.R. 65; *Berkheiser* c. *Berkheiser* (1957) Supreme Court of Canada 7 D.L.R. (2d) 721. Per gli Stati Uniti, si vedano: *Barnard* c. *Monongahela Natural Gas Co*. (1907) Supreme Court of Pennsylvania 65 Atl. 801; *Bender* c. *Brooks* (1910) Court of Civil Appeals of Texas 127 S.W. 168.

per una cifra simbolica. Le assegnazioni di terreni effettuate in base alle prime leggi di questo tipo non erano limitate alla superficie, ma includevano tutti i diritti minerari del sottosuolo.

La proprietà privata non si estende ai letti dei laghi e dei corsi d'acqua navigabili, né, nella maggior parte dei casi, oltre il limite medio dell'alta marea. Queste aree sono soggette a una servitù di navigazione federale, ma il terreno sottostante e le sue risorse minerarie appartengono allo Stato in cui sono situati. I diritti di proprietà sui letti dei corsi d'acqua e dei laghi e sui terreni sommersi (*tidelands*) sono affidati in custodia ai singoli Stati, che li amministrano a vantaggio della collettività.

La pratica di trasferire i diritti minerari insieme alla proprietà del suolo cominciò a venir meno con le prime leggi sulle assegnazioni di terreni ai coloni, emanate negli Stati Uniti tra la fine del 19° secolo e l'inizio del 20°, in cui i diritti sui minerali o su alcune particolari sostanze, come il carbone, erano riservati all'Amministrazione federale.

A partire dal 1802, l'Amministrazione federale cominciò ad assegnare ai nuovi Stati, creati sul territorio federale, acri di terreno pubblico, allo scopo di finanziare le scuole, i college e altre istituzioni pubbliche. Alcuni Stati decisero di vendere ai privati quei terreni e i diritti minerari sottostanti, ma la maggior parte di essi preferì conservare la proprietà dei terreni o vendere solo la superficie. Il Texas rappresenta un'eccezione a questa regola. Avendo goduto in precedenza del rango di nazione indipendente, al momento della sua adesione all'Unione possedeva ancora milioni di acri di terreno pubblico (Smith e Weaver, 1998-2005).

In gran parte del territorio degli Stati Uniti occidentali, né i diritti di superficie né quelli minerari furono mai trasferiti ai privati o ai singoli Stati. I terreni non assegnati appartengono ancora al Governo federale e sono classificati come *public domain* (demanio). Questa vasta area di terreni di proprietà federale, sebbene concentrata in gran parte in alcuni Stati occidentali come l'Alaska, lo Utah e il Nevada, ammonta a circa il 30% dell'intera superficie emersa degli Stati Uniti. Le riserve di idrocarburi presenti nel sottosuolo appartengono al Governo federale.

Una parte relativamente piccola del territorio appartiene alle tribù indiane, che la amministrano a vantaggio di tutti i membri viventi della tribù. Un'altra parte è invece proprietà di singoli Indiani, discendenti dagli assegnatari di particolari tratti di terreno. I diritti sulle risorse minerarie presenti nel sottosuolo dei terreni assegnati agli Indiani possono appartenere o non appartenere a questi ultimi a seconda dei termini del trattato o della legge che ha stabilito la costituzione in riserva delle terre. La proprietà fondiaria degli Indiani d'America, sia quella delle tribù sia quella degli individui, differisce per molti importanti aspetti da altri tipi di proprietà fondiaria. Le tribù indiane ufficialmente riconosciute sono considerate «nazioni interne e dipendenti» con limitati «attributi di sovranità, sia sui propri membri che sul proprio territorio» (Rocky Mountain Mineral Law Foundation, 2001). In quanto entità sovrana, una tribù può imporre tasse e controlli sullo sviluppo delle risorse minerarie. I consigli tribali possono anche autorizzare le attività di esplorazione e sviluppo delle risorse di petrolio e gas, ma questo diritto è soggetto alla *Trust Doctrine*. Questa dottrina di origine giurisprudenziale affida al Governo federale la responsabilità di vigilare sulle tribù ufficialmente riconosciute e sui loro appartenenti, e di assicurarsi che tutte le attività che li riguardano, compreso lo sviluppo delle risorse minerarie, corrispondano il più possibile ai loro interessi. Inoltre, la vendita dei terreni appartenenti agli Indiani è regolata da specifiche leggi federali, che prevedono anche che qualunque accordo riguardante lo sviluppo delle risorse minerarie, sottoscritto da una tribù o da un singolo indiano d'America, proprietari di terreni loro assegnati, debba essere approvato dal Governo federale (Rocky Mountain Mineral Law Foundation, 2001).

Canada

La storia della proprietà mineraria in Canada riflette, in senso molto ampio, quella degli Stati Uniti, pur avendo prodotto una ripartizione molto diversa delle risorse tra l'Amministrazione centrale, le Province, le tribù indiane e i privati. Come negli Stati Uniti, le prime cessioni effettuate dalla Corona britannica e dai suoi rappresentanti, cioè dai Governi federali e provinciali, comprendevano i diritti minerari. Dato che il Canada fu colonizzato a partire dalla costa orientale, la maggior parte dei terreni oggetto di queste cessioni si trovavano nella parte orientale del paese. A partire dal 1887, l'Amministrazione federale cominciò a riservare per sé i diritti minerari, mentre le assegnazioni di terreni, effettuate in base alle leggi federali a favore dei coloni, riguardavano solo la superficie degli appezzamenti (Ballem, 1999).

Tra la fine del 19° secolo e l'inizio di quello successivo, tuttavia, ciascuna Provincia canadese (e non l'Amministrazione federale) finì per diventare proprietaria di quasi tutti i terreni pubblici e delle risorse minerarie sottostanti, compresi nei suoi confini, inclusi tutti i corsi d'acqua in direzione del mare, fino alla «linea di bassa marea lungo la costa».[3] Questo passaggio di proprietà ebbe inizio con la Costituzione del 1867, che conferì a ognuna della quattro Province originarie – Ontario, Quebec, Nuova Scozia e Nuovo Brunswick – tutto il territorio demaniale compreso nei confini provinciali. Dal 1870 al 1949, furono create sei nuove Province. Ogni nuova Provincia ricevette, al momento dell'ammissione

[3] Oceans Act S.C. 1996 c. 31, subs. 5.1.

o attraverso successive disposizioni legislative, i diritti di proprietà e di controllo del territorio e delle sottostanti risorse minerarie. In seguito a questa serie di passaggi di proprietà alle Province, le uniche terre emerse e le sole riserve di idrocarburi ancora appartenenti al Governo federale si trovano attualmente nello Yukon, nei Territori del Nord-Ovest, nel Nunavat, e nella Sable Island. Lo Yukon è in procinto di acquisire il rango di Provincia e, con una legge relativamente recente, il Parlamento canadese ha affidato al Commissario dello Yukon il controllo amministrativo della proprietà pubblica e delle risorse di petrolio e gas.[4]

Le Province canadesi non hanno adottato un approccio univoco alla questione della proprietà privata delle risorse minerarie. Già a partire dal 1880, la Provincia del Quebec cominciò a riservare per sé i diritti minerari relativi alle terre assegnate ai privati (Ballem, 1999). Molte altre Province hanno emanato leggi che conferiscono all'Amministrazione provinciale tutti i diritti minerari all'interno dei propri confini. Altre hanno riconosciuto la proprietà privata delle risorse minerarie, ma di solito su basi molto più ristrette di quelle esistenti negli Stati Uniti.[5] A causa di questa evoluzione, le Amministrazioni provinciali sono divenute proprietarie dei diritti minerari nella maggior parte del territorio e del sottosuolo del Canada.

Il regime giuridico applicabile dal Canada alle popolazioni indiane è in parte simile a quello degli Stati Uniti. L'Amministrazione federale ha assegnato un territorio a varie tribù e tiene queste terre in riserva per loro. Inoltre, la Corte Suprema canadese, interpretando la legge costituzionale canadese del 1982, ha riconosciuto in più occasioni agli Indiani d'America il diritto di usare i territori e di rivendicare la proprietà dei terreni utilizzati o occupati prima di certe date.[6] I territori indiani e le riserve di idrocarburi sottostanti sono amministrati a vantaggio delle tribù dal Ministero per gli Affari Indiani e lo Sviluppo del Nord, che agisce in base ai regolamenti federali e dopo essersi consultato con i rappresentanti delle tribù. Le royalty derivanti dallo sviluppo delle risorse petrolifere presenti in questi territori sono trattenute dal Governo federale, che è tenuto ad amministrarle a vantaggio delle tribù.[7]

La classificazione giuridica dei diritti sugli idrocarburi

Esistono due approcci principali alla questione della classificazione giuridica delle risorse petrolifere presenti nel sottosuolo, con variazioni relativamente marginali tra le diverse giurisdizioni. Le due teorie sono note con i nomi di teoria della proprietà (*ownership theory*) e teoria della non-proprietà (*non-ownership theory*). Negli Stati Uniti, la natura giuridica dei diritti sulla proprietà immobiliare, ivi compresi i diritti sugli idrocarburi *in situ*, è regolata dalla legislazione statale e può variare a seconda delle dottrine giuridiche adottate nei singoli Stati. In Canada, la classificazione giuridica dei diritti minerari è stata stabilita dalla Corte Suprema.

Negli Stati Uniti, molte giurisdizioni, compreso il Texas, non distinguono tra la proprietà degli idrocarburi e la proprietà dei minerali solidi, come il carbone o il ferro. Secondo questa teoria (la *teoria della proprietà*), il proprietario del terreno può rivendicare sugli idrocarburi presenti nel sottosuolo gli stessi diritti che ha sulla superficie e sui minerali solidi. Con una certa mancanza di logica, le giurisdizioni basate sulla teoria della proprietà applicano ugualmente la *rule of capture*, con la conseguenza che il proprietario perde i suoi diritti sul petrolio e sul gas se questi vengono drenati in un terreno adiacente (Anderson *et al.*, 2004). Altri Stati – come la California, l'Oklahoma e la Louisiana – hanno assunto una posizione diversa, stabilendo che il petrolio e il gas presenti nel sottosuolo non sono soggetti al diritto di proprietà, in quanto hanno la capacità di migrare nel sottosuolo attraversando i confini delle diverse proprietà (Anderson *et al.*, 2004). Anche la Corte Suprema canadese ha stabilito che il petrolio e il gas non sono soggetti al diritto di proprietà finché si trovano ancora *in situ*.[8] In queste giurisdizioni una persona può diventare proprietaria del petrolio o del gas solo dopo che questi siano stati prodotti. Per servirci delle parole della Corte Suprema canadese: «Il diritto proprietario diventa reale solo nel momento in cui la sostanza, ora sotto controllo, è stata convogliata nelle tubature, portata in superficie e immagazzinata».[9]

Quale che sia la loro classificazione giuridica, è possibile distinguere i diritti sugli idrocarburi *in situ* dai diritti di proprietà sulla superficie. Questo vale non solo nei casi più ovvi, cioè quando l'Amministrazione federale, uno Stato o una Provincia abbiano trasmesso a privati solo i diritti sulla superficie, trattenendo per sé quelli sugli idrocarburi, ma anche quando gli idrocarburi appartengano a un privato. Negli Stati e nelle Province in cui si è avviato da più tempo lo sviluppo delle risorse di idrocarburi, come l'Alberta, il Texas, la Louisiana e l'Oklahoma, i diritti minerari sono stati spesso separati dalla proprietà della superficie, assegnando a un privato i diritti sulla superficie e a un altro privato i diritti esclusivi sugli idrocarburi sottostanti. Nelle giurisdizioni basate

---

[4] Yukon Act S.C. 2002 c. 7, subs 45.1.

[5] Crown Minerals Act R.S.S. 1984 c. C-50.2, s. 23.

[6] *R.* v. *Delgamuukw* c. *British Columbia* (1997) Supreme Court of Canada 3 S.C.R. 1010; *R.* c. *Van der Peet* (1996) Supreme Court of Canada 2 S.C.R. 507. Vedi anche: Carpenter *et al.*, 2001; Rankin, 2004.

[7] Indian Oil and Gas Act R.S. 1985 c. I-7, s.3, subs. 6.1.

[8] *Berkheiser* c. *Berkheiser* (1957) Supreme Court of Canada 7 D.L.R. (2d) 721.

[9] *Berkheiser* c. *Berkheiser* (1957) Supreme Court of Canada 7 D.L.R. (2d) 721 a s. 10.

sul principio di proprietà, l'effetto di questa separazione è la creazione di due titoli separati e distinti relativi allo stesso tratto di terreno. Una persona è titolare dei diritti di proprietà della superficie e l'altra dei minerali sottostanti, compresi gas e petrolio. Un'analoga divisione è possibile anche nelle giurisdizioni basate sul principio della non proprietà. Negli Stati che hanno adottato questa dottrina, e in Canada, l'assegnazione dei diritti sugli idrocarburi garantisce all'assegnatario il diritto esclusivo di ricerca e di produzione delle risorse di idrocarburi (Anderson *et al.*, 2004). Nella *common law* inglese, un diritto di questo genere è definito in genere un *profit à prendre* o un *easement*. In Louisiana, che è una giurisdizione di *civil law*, il diritto dell'assegnatario è considerato come una servitù.

Nelle giurisdizioni basate sul principio di proprietà, come in quelle basate sul principio opposto, il privato o l'ente pubblico proprietari dei diritti minerari sono i soli a poter autorizzare le attività di esplorazione e sviluppo delle risorse di idrocarburi. L'autorizzazione allo svolgimento di questo tipo di attività nei territori indiani richiede in genere la partecipazione o l'approvazione da parte di un'agenzia governativa federale.

Proprietà delle risorse di idrocarburi sottomarine

Il problema di stabilire se la proprietà e il controllo delle risorse minerarie interne, riconosciuti agli Stati della Federazione statunitense e alle Province canadesi, si estendano anche alle aree marine, ha dato origine a molte controversie legali. Il primo caso esaminato dalla Corte Suprema degli Stati Uniti fu *United States* c. *California* (1947),[10] in cui l'Amministrazione federale contestava alla California la proprietà, da essa rivendicata, del fondo marino e delle sottostanti risorse minerarie entro una distanza di tre miglia nautiche dalla linea media di bassa marea. La California fondava le sue pretese sul fatto di essere stata ammessa nell'Unione, come quasi tutti gli altri Stati, sulle stesse basi delle tredici colonie originarie. Secondo la California, quando le colonie si erano rese indipendenti dalla Gran Bretagna ciascuna di esse aveva ereditato l'intera area all'interno dei confini rivendicati dalla Corona britannica, compreso un tratto di acque territoriali largo tre miglia, e ciascuna colonia aveva mantenuto i suoi diritti su quest'area anche dopo essersi unita alle altre nella nuova Federazione. Questa tesi fu respinta dalla Corte. La causa aveva avuto origine da un contrasto riguardante la questione se le operazioni di sviluppo delle risorse petrolifere in quell'area dovessero essere autorizzate dalla California o dal Governo federale. La Corte ritenne che tali risorse «potessero diventare oggetto di sviluppo e di contesa a livello internazionale» e stabilì che la protezione delle aree costiere e la promozione del commercio internazionale spettassero al Governo centrale, più che ai singoli Stati, a cui «il nostro sistema costituzionale non ha attribuito i poteri o le risorse necessarie» per far fronte a queste responsabilità.[11]

La stessa conclusione fu raggiunta in una causa riguardante il Texas, che era stato ammesso nell'Unione come una nazione indipendente, ufficialmente riconosciuta come tale da molti Stati europei. La Corte, pur riconoscendo la legittimità dei diritti sovrani sulle acque territoriali marine rivendicati dal Texas quando era ancora indipendente, ritenne che, per entrare a far parte dell'Unione, il Texas fosse stato costretto a rinunciare a una parte della sua sovranità, compresi i diritti sulle aree costiere.[12] La Corte respinse anche vari tentativi degli Stati federali di estendere il proprio controllo oltre il limite tradizionale delle acque territoriali, fino alla fascia esterna della piattaforma continentale.[13]

Alle stesse conclusioni è giunta la Corte Suprema canadese quando ha dovuto affrontare questioni analoghe. In Reference re Offshore Mineral Rights (British Columbia),[14] la Corte respinse le pretese della Columbia Britannica sui terreni situati sotto le acque territoriali adiacenti e sulla piattaforma continentale. In una causa successiva, tuttavia, la Corte riconobbe che gli stretti situati tra la terraferma e l'isola di Vancouver, compreso il fondo marino, facevano parte della Columbia Britannica.[15] È lecito presumere che il principio seguito in Offshore Mineral Rights sia applicabile a tutte le altre Province canadesi, con la possibile eccezione della Terranova (Newfoundland), che si trova in una situazione unica. Prima di entrare a far parte dell'Unione canadese nel 1949, Terranova godeva in sostanza, all'interno del Commonwealth britannico, dello stesso status giuridico di nazioni come il Canada e l'Australia. Inoltre, si era dotata di una legislazione riguardante le acque territoriali e il fondo marino. Sulla base di questi elementi, la Corte di Appello della Terranova concluse che le acque territoriali erano comprese nei confini della Provincia.[16] Resta da vedere se la Corte Suprema canadese, che deve ancora emettere un giudizio sulla questione, accoglierà la decisione della Corte di Appello. In ogni caso, entrambe

[10] *United States* c. *California* (1947) Supreme Court of the United States 332 US 19.

[11] *United States* c. *California* (1947) Supreme Court of the United States 332 US 19 par. 36.

[12] *United States* c. *Texas* (1950) Supreme Court of the United States 339 US 707.

[13] *United States* c. *Maine* (1975) Supreme Court of the United States 420 US 515; *United States* c. *Maine* (1986) Supreme Court of the United States 475 US 89.

[14] Reference re Offshore Mineral Rights (British Columbia) (1967) Supreme Court of Canada S.C.R. 792; 65 D.L.R. (2d) 353.

[15] *Canada* c. *British Columbia* (1984) Supreme Court of Canada 8 D.L.R. (4th) 161.

[16] Reference re Mineral and Other Natural Resources of the Continental Shelf (1983) Newfoundland Ct. App. 145 D.L.R. 3d 9.

le Corti concordano nel ritenere che la Terranova non può esercitare alcun tipo di controllo sulla sua piattaforma continentale.[17]

Le Corti statunitensi e canadesi hanno stabilito che la proprietà e il controllo dell'area marina che circonda le coste, fino al limite estremo stabilito dal diritto internazionale, spettano ai rispettivi Governi federali, con le seguenti eccezioni: alcuni tratti sommersi, alcuni stretti, le acque territoriali della Terranova, le aree marine che potrebbero essere rivendicate da alcuni gruppi di Indiani canadesi. L'estensione dell'area marina appartenente al Canada è stata stabilita dallo Oceans Act,[18] che ha conferito al Governo federale il diritto di proprietà del fondo marino sottostante le acque comprese in una fascia larga 200 miglia, nota come Zona Economica Esclusiva (Exclusive Economic Zone, EEZ) e ha affermato i diritti federali sul fondo marino della piattaforma continentale canadese. La piattaforma continentale è «determinata nel modo, previsto dal diritto internazionale, per cui risulti la massima estensione della piattaforma continentale del Canada: il bordo esterno del margine continentale è costituito dal prolungamento sommerso della massa territoriale del Canada, formato dal fondo marino e dal sottosuolo della piattaforma, con la scarpata e la soglia, ma senza includere il fondo abissale con le dorsali oceaniche né il suo sottosuolo».[19]

Ciò nonostante, pressioni politiche e preoccupazioni di carattere costituzionale hanno indotto gli organi legislativi di entrambe le nazioni a emanare norme che prevedono la cessione agli Stati e alle Province di parte dei diritti federali sulle aree marine. L'Amministrazione federale canadese ha raggiunto un accordo con la Terranova, nel 1987, e l'anno successivo con la Nuova Scozia, dove si registra attualmente la maggior parte della produzione petrolifera offshore. Gli accordi riguardano aspetti di carattere giurisdizionale e finanziario e sono stati successivamente ratificati a livello legislativo dal Parlamento federale e da quelli provinciali. Le leggi stabiliscono un sistema per il rilascio delle licenze di produzione in mare simile a quello che regola il rilascio delle licenze sul territorio federale e prevedono un'azione di monitoraggio da parte di comitati di supervisione composti da funzionari pubblici federali e provinciali. Gli introiti derivanti dalle licenze sono ripartiti tra l'Amministrazione federale e le Province (Lucas e Hunt, 1990).

Anche il fondo marino al largo della Columbia Britannica si presterebbe a uno sviluppo petrolifero, ma preoccupazioni di carattere ambientale, costituzionale e politico hanno indotto le Amministrazioni federale e provinciale a imporre una moratoria su tali attività. La creazione nel prossimo futuro di un regime giuridico che consenta lo sviluppo petrolifero di quest'area dipende in parte dalla capacità dell'Offshore Oil and Gas Team della Columbia Britannica, creato nel 2003, di formulare un piano regolatore in grado di rassicurare gli ambientalisti e le popolazioni indiane e di soddisfare allo stesso tempo le esigenze dell'industria petrolifera.

Negli Stati Uniti, il Congresso emanò nel 1953 il Submerged Lands Act,[20] che trasferì ai singoli Stati costieri i diritti di proprietà sul fondo marino e sulle sottostanti risorse, entro una distanza di tre miglia dalla costa. La legge prevedeva inoltre che gli Stati che si affacciano sul Golfo del Messico potessero richiedere un'ulteriore estensione dei loro diritti, a patto che la richiesta fosse storicamente fondata su precedenti rivendicazioni. La Florida e il Texas, in qualità di ex colonie del Regno di Spagna, invocarono con successo questa clausola, ottenendo la titolarità del fondo marino del Golfo del Messico fino a una distanza di nove miglia nautiche dalla costa.[21] Ogni Stato costiero ha il potere di assegnare i diritti di esplorazione e sviluppo delle risorse petrolifere nell'area marina di sua competenza. L'Amministrazione federale mantiene il diritto esclusivo di controllo sulle attività minerarie nel resto della piattaforma continentale, che per gli Stati Uniti si estende fino a una distanza di 200 miglia dalla costa. Questa pretesa è in linea con gli artt. 55-75 della Convenzione dell'ONU del 1982 sul Diritto del Mare, ma è basata sul proclama presidenziale n. 5030 del 1983, che afferma la sovranità statunitense su una Zona Economica Esclusiva che si estende per 200 miglia. Le attività di esplorazione e sviluppo delle aree marine federali sono regolate dall'Outer Continental Shelf Lands Act del 1953.[22]

12.1.3 Partecipazione dello Stato e società statali

Né gli Stati Uniti, né il Canada possiedono una compagnia petrolifera di Stato. Lo stesso dicasi per le Province e per gli Stati. A eccezione di alcune attività di esplorazione geofisica, principalmente quelle condotte in mare aperto, nell'Alaska settentrionale e in altre aree circoscritte, le varie unità governative che compongono le due federazioni fanno affidamento sulle compagnie petrolifere private per l'esplorazione, lo sviluppo e la produzione

[17] Reference re Mineral and Other Natural Resources of the Continental Shelf (1983) Newfoundland Ct. App. 145 D.L.R. 3d 9; Reference re Newfoundland Continental Shelf (1984) Newfoundland Ct. App. 5 D.L.R. (4th) 385. Per una storia delle controversie tra le Province e l'Amministrazione federale riguardo alle aree offshore e una descrizione degli accordi, si veda Lucas e Hunt, 1990.

[18] Oceans Act 1996 S.C. c. 31.

[19] Oceans Act 1996 S.C. c. 31 par. 17(1)(a).

[20] 43 USC. parr. 1301-1315.

[21] *United States* c. *States of Louisiana*, *Texas, Mississippi, Alabama and Florida* (1960) Supreme Court of the United States 363 US 121.

[22] 43 USC. parr. 1331-1356.

delle proprie risorse petrolifere. La partecipazione delle pubbliche amministrazioni a queste operazioni si limita al rilascio alle compagnie private dell'autorizzazione a esplorare, sviluppare, produrre e vendere le risorse minerarie, conformemente alle leggi e ai regolamenti vigenti, e alla riscossione dei vari corrispettivi previsti. Sebbene i contratti di affitto e le licenze rilasciate dalle pubbliche amministrazioni contengano in genere un'opzione che autorizza il pagamento delle royalty in natura, nella maggior parte dei casi le Amministrazioni provinciali, statali e federali preferiscono farsi pagare in denaro anziché ricevere una quota della produzione.

12.1.4 Forma e natura degli accordi di esplorazione e sviluppo

Il tipo di accordo adottato più comunemente per trasferire i diritti di sviluppo a una compagnia petrolifera è il contratto di affitto petrolifero (*oil and gas lease*).[23] Come si vedrà più avanti, l'espressione è fuorviante, poiché la natura dell'accordo e il rapporto tra le parti hanno ben poco in comune con i tradizionali contratti di affitto agrario, immobiliare o di azienda tra locatori e conduttori. Le clausole contrattuali riguardanti le risorse petrolifere appartenenti alle Amministrazioni federali degli Stati Uniti o del Canada, oppure agli Stati o alle Province, sono governate principalmente dalla legge; mentre le condizioni degli affitti petroliferi conclusi privatamente dipendono in misura minore dalla legge e dalla *common law* e in misura prevalente dalle trattative tra le parti. Ciò nonostante, la maggior parte degli accordi, negoziati in privato o prescritti dalla legge, presentano la stessa struttura di base e prevedono clausole contrattuali molto simili.

In questo paragrafo saranno descritti dapprima i termini fondamentali e la struttura di un tipico contratto di affitto privato e, in seguito, le principali differenze con i contratti di affitto provinciali, statali e federali.

I contratti di affitto delle risorse petrolifere appartenenti a privati

I contratti di affitto negoziati privatamente si basano quasi sempre su un contratto tipo, come quelli predisposti dalla Canadian Association of Petroleum Landmen (CAPL), dalla American Association of Professional Landmen (AAPL), da altri gruppi professionali o dalle compagnie petrolifere. Questi contratti tipo vengono spesso modificati per adattarli ai requisiti legali previsti nelle Province o negli Stati produttori di petrolio.

Diritti conferiti all'affittuario delle risorse petrolifere

I diritti conferiti dal contratto di affitto delle risorse petrolifere sono specificati nella clausola di concessione. Il modello di contratto CAPL 1991, formulato per l'uso nella Provincia dell'Alberta, è sufficientemente rappresentativo del suo genere. Esso «conferisce e concede in affitto esclusivamente all'affittuario tutte le sostanze date in affitto […] all'interno, sopra o sotto i suddetti terreni [affittati] […]; con il diritto esclusivo e il privilegio di esplorare, perforare, utilizzare, produrre, sfruttare, prendere, rimuovere, immagazzinare, trattare e disporre delle sostanze date in affitto e con il diritto di iniettare sostanze nei suddetti terreni allo scopo di ottenere, mantenere o incrementare la produzione dei suddetti terreni [affittati], dei terreni accorpati o unificati e di immagazzinare e recuperare qualunque sostanza iniettata nei suddetti terreni». La definizione delle sostanze date in affitto comprende il petrolio, il gas naturale e tutte le sostanze prodotte in associazione con il petrolio e il gas naturale, incluse le sostanze contenute nell'acqua di giacimento. I contratti di affitto statunitensi sono formulati in termini abbastanza simili, ma di solito prevedono anche il conferimento di particolari diritti accessori, necessari per gestire le operazioni sul terreno, come i diritti di ingresso e di uscita e la costruzione di condutture e di strade.

In base alla *common law* statunitense e canadese, i diritti di superficie che possono ragionevolmente essere ritenuti necessari al raggiungimento dello scopo dell'affitto sono tradizionalmente conferiti in modo implicito, anche se non sono espressamente indicati nel contratto (Lucas e Hunt, 1990; Smith e Weaver, 1998-2005). Per quanto riguarda gli Stati Uniti, nelle transazioni che coinvolgono un locatore privato i diritti impliciti di una compagnia petrolifera sono stati estesi fino a includere materie come i diritti di ingresso e uscita; la conduzione delle attività di esplorazione geofisica, l'individuazione dei siti di perforazione e la realizzazione degli impianti nelle zone più idonee alla produzione e allo sviluppo delle risorse minerarie; la costruzione di strade, serbatoi di immagazzinamento, impianti di trasporto e altre strutture; l'utilizzo dell'acqua disponibile nella proprietà per le operazioni di perforazione dei pozzi e di recupero secondario, nonché della sabbia e della ghiaia per la costruzione di strade (Lowe *et al.*, 2002; Smith e Weaver, 1998-2005). Ovviamente, questi diritti non sono considerati impliciti qualora nel contratto siano presenti clausole che escludano espressamente un particolare diritto di superficie o indichino specificatamente le zone in cui è possibile realizzare strade o altre strutture.

Sia in Canada, sia negli Stati Uniti la legislazione di molte Province e di molti Stati ha abolito o profondamente modificato la dottrina dei diritti di superficie impliciti,

[23] La terminologia utilizzata negli Stati Uniti è *oil and gas lease*. In Canada l'atto è noto come *petroleum and natural gas lease*. Per brevità ci serviremo della definizione *contratto di affitto petrolifero*.

contenuta nella *common law*. Il Surface Rights Act, emanato nel 2000 dalla Provincia dell'Alberta,[24] offre un esempio tipico di questo tipo di normativa. Secondo questa legge, l'affittuario può accedere ai terreni dati in affitto solo allo scopo di determinare i punti di perforazione dei pozzi e di svolgimento delle operazioni di produzione, e può farlo solo dopo aver tentato, con tutti i mezzi a sua disposizione, di avvisare il proprietario del terreno.[25] Il fatto che in un contratto petrolifero sia espressamente formulato il diritto di recarsi sulla proprietà e di svolgervi attività di perforazione e produzione non è legalmente sufficiente ad autorizzare l'ingresso a tali scopi. Per avere accesso ai terreni, allo scopo di perforare i pozzi, avviare la produzione o condurre altre attività collegate, l'affittuario deve negoziare separatamente un accordo relativo all'affitto della superficie e attenersi a quanto esso stabilisce, in aggiunta a quanto previsto dal contratto di affitto di petrolio e gas naturale.

In questo tipo di accordi, una determinata area, descritta nel contratto, è data in affitto alla compagnia petrolifera, per consentirle di svolgere attività di esplorazione, sviluppo e produzione delle risorse di idrocarburi. Vi sono clausole che regolano la costruzione di strade, la recinzione degli impianti dell'affittuario, la bonifica del terreno alla scadenza dell'accordo e altre materie analoghe. L'accordo prevede in genere il pagamento di un canone annuale e può durare venti anni o qualunque altro periodo specificato. Può contenere una clausola che autorizza il rinnovo dell'affitto per uno o più periodi di pari durata.

Se il proprietario della superficie e l'affittuario delle risorse petrolifere non riescono ad accordarsi sull'affitto della superficie attraverso una trattativa diretta, l'affittuario può chiedere al Surface Rights Board della Provincia dell'Alberta un *ordine per l'ingresso*. Allegando alla domanda l'offerta più recente fatta al proprietario della superficie, e la documentazione che dimostri che essa è stata rifiutata, l'operatore può farsi rilasciare dal suddetto organo un ordine che conferisce all'affittuario un diritto di ingresso basato su una transazione forzata della controversia. La transazione forzata comporta per l'affittuario l'obbligo di corrispondere una somma pattuita al proprietario della superficie.[26] Parecchi Stati statunitensi hanno emanato leggi note come Surface Damage Acts con un contenuto in parte simile a quello delle leggi provinciali (Kuntz, 2004).

Alcune giurisdizioni degli Stati Uniti, come quella del Texas, aderiscono alla tradizionale dottrina dei diritti impliciti, prevista nella *common law*, compreso il principio secondo cui l'affittuario non ha alcun obbligo di risarcire il proprietario del terreno per l'uso della superficie o per il suo danneggiamento. Solo nel caso in cui sia dimostrato che l'operatore ha agito in modo negligente danneggiando i terreni o ha utilizzato per le sue operazioni un'area maggiore di quella ragionevolmente necessaria, è previsto il pagamento di un indennizzo. In queste giurisdizioni, spetta al proprietario della superficie includere nel contratto di affitto petrolifero clausole che prevedano espressamente il pagamento di un indennizzo e definiscano le zone che possono essere utilizzate per le operazioni. La principale tutela fornita a un locatore che trascuri di negoziare con la controparte l'inclusione di queste clausole è la cosiddetta *dottrina dell'adeguamento*. In base a questo principio della *common law*, gli operatori petroliferi sono tenuti ad adeguare gli usi della superficie alle esigenze del locatore quando sia ragionevolmente possibile farlo (Smith e Weaver, 1998-2005). Nella maggior parte degli Stati la dottrina si applica solo agli usi già esistenti. L'operatore non è tenuto a ubicare strade, pozzi o altri impianti per adeguarsi all'uso che il locatore si propone di fare della superficie in futuro.

Durata

La durata di un contratto di affitto petrolifero si divide in due fasi: un periodo primario, che consiste in un numero fisso di anni, e un periodo secondario, che prosegue per un tempo indefinito. Il periodo primario ha lo scopo di dare all'affittuario il tempo di condurre le attività di esplorazione, di ricerche sismiche o di altro genere, che reputa necessarie per stabilire l'opportunità di impegnarsi nelle operazioni di perforazione e sviluppo. Nei contratti di affitto tra privati, la durata del periodo primario è oggetto di trattativa. Negli Stati Uniti, il periodo primario dura in genere da uno a cinque anni. In Canada, la durata media è attualmente di uno o due anni.

Esistono tre varianti principali del periodo primario. La più tradizionale e la più diffusa impone all'affittuario l'obbligo di iniziare a perforare i pozzi o pagare un canone per avere il privilegio di rimandare le operazioni di perforazione all'anno successivo. Se l'affittuario non effettua operazioni di perforazione e non paga il canone entro la fine dell'anno, il contratto di affitto si considera automaticamente risolto. Questi obblighi perdurano fino alla fine del periodo primario. Se l'affittuario non è riuscito ad avviare la produzione, può scegliere se iniziare le operazioni di perforazione o, previsto il ritardo, versare ogni anno il canone per tutta la durata del periodo primario oppure rinunciare al contratto.

Una seconda variante del periodo primario prevede per l'affittuario l'obbligo di iniziare a perforare o di versare il canone dovuto al ritardo. Se l'affittuario si

[24] Surface Rights Act R.S.A. 2000 c. S-24 (d'ora in poi Alberta Surface Act).

[25] Alberta Surface Act subss. 14(1), (2). Questa legge non contempla l'esplorazione sismica. L'operatore deve concludere un accordo con il proprietario della superficie prima di avviare questo tipo di esplorazione, che richiede anche l'osservanza di altre leggi. Si veda Lucas e Hunt, 1990.

[26] Alberta Surface Act ss. 15, 19, 25.

rifiuta di fare l'una o l'altra cosa, il locatore può fargli causa per mancato pagamento. Questa variante del periodo primario è raramente applicata negli Stati Uniti, ma due versioni successive del contratto tipo della CAPL contenevano disposizioni di questo genere. I contratti predisposti dalla CAPL nel 1988 e nel 1991 imponevano all'affittuario l'obbligo di versare un canone annuo per tutta la durata del periodo primario, o di dare inizio alle operazioni di perforazione. In questi contratti l'affittuario può liberarsi da questo tipo di obbligo finanziario relativamente ai canoni futuri, non ancora maturati, avvisando il locatore della sua intenzione di rinunciare all'affitto.

Un terzo tipo di periodo primario non prevede il pagamento di canoni periodici. L'affittuario effettua un pagamento al momento della stipulazione del contratto e l'affitto prosegue per la durata stabilita del periodo primario. Questo tipo di affitto, comunemente noto come contratto *paid up* (pagato in un'unica soluzione), particolarmente adatto alle situazioni in cui il periodo primario è di breve durata, è utilizzato sempre più frequentemente sia negli Stati Uniti, sia in Canada. I contratti CAPL del 1988 e del 1991 possono essere convertiti in contratti *paid up* mediante un'opzione che consente a un affittuario di pagare tutti i canoni di dilazione in un'unica soluzione, al momento della sottoscrizione del contratto, se il locatore e l'affittuario si accordano in questo senso. L'ultimo contratto tipo della CAPL, formulato nel 1999, è interamente del tipo *paid up* e non prevede il versamento di canoni durante il periodo primario.

Per prorogare l'affitto dopo la scadenza del periodo primario, l'affittuario deve rispettare gli obblighi previsti dall'atto. Nella loro forma più diffusa, i contratti in uso negli Stati Uniti prevedono che l'affitto proseguirà dopo la scadenza del periodo primario «fino a quando vi sarà produzione di petrolio o di gas o di altri idrocarburi dal suddetto terreno o dai terreni con cui questo terreno è collegato nel sottosuolo». Mentre in alcuni Stati, tra cui l'Oklahoma, è stato stabilito che la semplice scoperta di petrolio o di gas nel sottosuolo è sufficiente a soddisfare questo requisito, in tutti gli altri si è giunti alla conclusione che con il termine produzione si debba intendere l'effettiva rimozione degli idrocarburi dal sottosuolo. Tra i due gruppi di Stati vi è tuttavia una sostanziale unanimità nel ritenere che la quantità di petrolio o di gas scoperta o prodotta non può essere insignificante. Per ottenere la proroga dell'affitto, è necessario che il pozzo sia potenzialmente in grado di produrre petrolio o gas in quantità remunerativa o, negli Stati in cui si richiede una produzione effettiva, questa deve esserlo in quantità remunerativa (Anderson *et al.*, 2004). La locuzione *quantità remunerativa* significa che il valore del petrolio e del gas prodotti è superiore ai costi operativi. Il fondamento giuridico di questa norma è l'idea che lo scopo di un affitto petrolifero sia quello di assicurare a entrambe le parti un reddito derivante dalla produzione di idrocarburi, e non di permettere all'affittuario di speculare sul valore futuro delle risorse minerarie. Fino a quando l'operatore ricava dalla sua attività un reddito superiore ai costi, che gli consenta come minimo di recuperare il capitale investito, l'affitto prosegue. Se però il reddito scende al di sotto dei costi e si mantiene a questo livello per un lasso di tempo sufficiente a persuadere un operatore ragionevole e prudente dell'impossibilità di realizzare ulteriori profitti, il contratto si risolve automaticamente, a meno di clausole in senso contrario. La proroga dell'affitto oltre il termine del periodo primario è consentita anche quando siano in corso di svolgimento attività di perforazione, od operazioni preparatorie alla perforazione.

In alcuni casi, nei contratti petroliferi utilizzati in Canada la definizione del secondo periodo è formulata in termini molto simili ai contratti statunitensi e stabilisce che l'affitto proseguirà dopo il periodo iniziale «fino a quando le sostanze date in affitto o una parte qualunque di esse continueranno a essere prodotte nei suddetti terreni o nei terreni a essi accorpati [...]». La maggior parte dei contratti più recenti, tuttavia, adotta la definizione fornita nei vari contratti tipo della CAPL, in cui si stabilisce che l'affitto potrà essere prorogato oltre la scadenza del periodo primario e mantenuto durante il periodo secondario fintanto che saranno in corso le operazioni. Il termine *operazioni* è definito come il complesso delle attività di produzione, perforazione, rilavorazione, iniezione, riparazione e di altri lavori associati alla perforazione e collegati alle operazioni elencate. Il problema dell'esistenza di un livello minimo di produzione sotto il quale l'affitto non può proseguire non è mai stato risolto in sede giudiziaria in Canada (Greenfield e Tadesco, 2004). Tuttavia, come ha sostenuto un autorevole commentatore della legislazione petrolifera canadese, è «estremamente improbabile che il significato di queste parole possa essere ampliato fino a includere una condizione economica o quantitativa di qualunque tipo. Se un operatore è disposto a mantenere un pozzo in produzione, senza curarsi dei profitti o delle perdite, è certo che qualunque corte canadese giungerebbe alla conclusione che la condizione "continueranno a essere prodotte" si deve considerare soddisfatta» (Ballem, 1999). Nella maggior parte delle Province canadesi, come in una minoranza di Stati americani, il contratto non si considera automaticamente risolto fino a quando vi è un pozzo potenzialmente in grado di produrre le sostanze date in affitto, anche se manca un'effettiva produzione e l'affittuario non sta conducendo alcun tipo di operazioni. Il locatore può comunque, in alcuni casi, intentare una causa per danni dovuti alla rottura del contratto.

In aggiunta alle disposizioni fondamentali che ne regolano la durata, i contratti di affitto petrolifero in uso

negli Stati Uniti e in Canada contengono clausole che permettono all'affittuario di conservare, in alcune situazioni, l'affitto, anche in assenza di produzione o di operazioni. I contratti petroliferi contengono almeno tre di queste disposizioni, note come *clausole di salvaguardia*, studiate per affrontare particolari situazioni. Una di queste è la *clausola di force majeure*. I contratti tipo della CAPL prevedono che non vi è cessazione del contratto se la produzione viene interrotta per cause di forza maggiore e concedono all'affittuario 30 giorni di tempo per riprendere le operazioni dopo la fine dello stato di forza maggiore.

Un'altra clausola molto diffusa è la cosiddetta *clausola di chiusura del pozzo*. Questa clausola, formulata in origine per le situazioni in cui la produzione di gas da un pozzo doveva essere rinviata per la mancanza di un adeguato sistema di condutture, oggi viene applicata anche nei casi in cui l'affittuario decide volontariamente di chiudere i pozzi, a causa del basso prezzo del gas. Di solito queste clausole prevedono che, in caso di chiusura di un pozzo a gas, l'affittuario è tenuto ugualmente al pagamento di una royalty, il cui ammontare equivale in genere a quello del canone di affitto pagato durante il periodo primario. Negli Stati Uniti, in quella minoranza di Stati che identificano la produzione con la semplice capacità di produrre, questa clausola ha valore vincolante e, se l'affittuario non effettua alcun pagamento, il locatore può citarlo in giudizio, chiedendo il pagamento delle *shut-in royalties* (royalty perdute a causa della chiusura del pozzo). Tuttavia, la maggior parte degli Stati richiede che la produzione sia effettiva, pena la risoluzione automatica del contratto. In queste giurisdizioni, la clausola stabilisce che, in caso di chiusura di un pozzo a gas, l'affittuario possa conservare l'affitto provvedendo al pagamento delle *shut-in royalties*. Il mancato pagamento di queste royalty determina l'immediata risoluzione del contratto.

Negli Stati Uniti, fino a poco tempo fa si riteneva che le clausole di chiusura del pozzo non fossero applicabili alla produzione di greggio, che può essere sempre estratto e immagazzinato o trasportato con camion cisterna anche in assenza di oleodotti facilmente raggiungibili; ma in alcuni contratti di affitto più recenti è stata prevista per l'affittuario la possibilità di mantenere l'affitto di pozzi di petrolio e gas mediante il pagamento di una royalty anche nel caso di chiusura di un pozzo di petrolio (*shut-in royalty*). Pure in Canada si distingueva un tempo tra pozzi a olio e pozzi a gas, ma i contratti di affitto più recenti concedono all'affittuario il permesso di chiudere un pozzo di qualunque tipo per qualsiasi ragione, fin quando il pozzo è potenzialmente in grado di produrre e il locatore riceve il pagamento delle royalty di chiusura.

Una terza clausola di salvaguardia riguarda le situazioni in cui un pozzo non è mai stato in grado di produrre sin dall'inizio o ha smesso di farlo. La clausola di *cessazione della produzione* concede all'affittuario un certo lasso di tempo, di solito 60 giorni, per dare inizio a nuove operazioni di perforazione, rilavorazione o riparazione. Questa situazione è diversa da quella precedente, in cui un affittuario non ha mai iniziato a produrre per la mancanza di un gasdotto o ha scelto di interrompere la produzione a causa della scarsa domanda di gas naturale. Un risultato analogo è raggiunto nei contratti della CAPL, in cui si prevede che l'affittuario possa prorogare l'affitto oltre la scadenza del periodo primario continuando a condurre vari tipi di operazioni. Poiché nella definizione delle operazioni sono comprese quelle di rilavorazione e di riparazione, l'interruzione della produzione di un pozzo non comporta la risoluzione del contratto finché l'affittuario è impegnato nello svolgimento di questo tipo di operazioni.

Pagamenti effettuati al locatore

I contratti di affitto petrolifero prevedono in genere quattro tipi di corrispettivi finanziari a favore del locatore. Ne abbiamo già incontrati due: il canone, versato dall'affittuario durante il periodo primario, e le royalty di chiusura del pozzo, che devono essere pagate in caso di interruzione volontaria della produzione. Il terzo tipo di corrispettivo è una somma di denaro chiamata *bonus*. Il bonus è un pagamento effettuato dall'affittuario allo scopo di concludere un contratto di affitto petrolifero. Viene calcolato generalmente moltiplicando una determinata somma in dollari per il numero di acri dati in affitto. L'ammontare della somma da versare per acro è stabilito attraverso una trattativa diretta tra le parti e dipende principalmente dall'ubicazione del terreno, che può trovarsi all'interno o nei pressi di una zona dove sono già in corso da tempo attività estrattive, oppure essere situato in un territorio *wildcat*, cioè non ancora esplorato. Sia negli Stati Uniti, sia in Canada l'obbligo per l'affittuario di effettuare il pagamento del bonus è differito di alcuni giorni dopo la conclusione del contratto, allo scopo di dare all'affittuario il tempo di ottenere sufficienti garanzie riguardo alla titolarità del giacimento. In base a quanto espressamente stipulato nel contratto o alla dottrina della *common law*, il contratto sarà di norma considerato invalido quando, accertato che il locatore sia l'unico titolare degli idrocarburi presenti nel sottosuolo, il pagamento del bonus non sia effettuato (Ballem, 1999; Smith e Weaver, 1998-2005).

Il quarto tipo di corrispettivo è la royalty, ossia un diritto a una determinata frazione o percentuale della produzione, dedotte certe spese. Di solito il mancato versamento della royalty al momento dovuto non comporta la risoluzione del contratto di affitto né negli Stati Uniti, né in Canada. In caso di mancato pagamento della royalty, il locatore può citare in giudizio l'affittuario per inadempienza contrattuale (Ballem, 1999; Anderson *et al.*, 2004; Smith e Weaver, 1998-2005).

Per quasi tutto il 20° secolo, negli Stati Uniti la royalty era fissata quasi invariabilmente al 12,5%, ma nei contratti privati di affitto conclusi più recentemente è compresa generalmente tra il 16,67% e il 25%. Per ragioni storiche, in teoria la royalty sul petrolio è pagabile in natura, mentre nel caso del gas naturale, l'intera produzione è considerata proprietà dell'affittuario, che paga al locatore una royalty basata sul prezzo di vendita o sul valore di mercato del gas. In pratica, come è ovvio, poiché ben pochi proprietari terrieri dispongono degli impianti necessari per gestire la quota della produzione di petrolio derivante dal pagamento in natura della royalty, quasi tutti autorizzano gli affittuari a venderla per conto loro, ricevendo un pagamento in denaro.

Il calcolo della royalty sul gas naturale ha dato origine negli Stati Uniti a due tipi di problemi legali. Il primo di essi riguarda i costi che possono essere dedotti dal prezzo di vendita o dal valore del gas naturale, se questo viene venduto in un punto diverso dalla testa pozzo. In alcuni Stati le Corti hanno stabilito che la royalty è esente dai costi di investimento e dalle spese di produzione, a meno che il contratto di affitto non preveda espressamente il contrario. Tuttavia, essa è soggetta a una quota proporzionata di tutti i costi affrontati dopo la produzione per trasportare, processare o rendere comunque commerciabile il gas naturale. In altri Stati si è giunti invece alla conclusione che l'obbligo di ottenere un prodotto vendibile spetta all'affittuario e che la royalty è quindi esente non solo dai costi di investimento e dalle spese di produzione, ma anche da tutte le spese aggiuntive affrontate per rendere commerciabile il gas naturale (Anderson *et al.*, 2004).

Il secondo problema legale sorto negli Stati Uniti riguarda la determinazione del valore di mercato. Molti contratti di affitto prevedono che, se il gas naturale è venduto fuori del terreno dato in affitto, la royalty è calcolata in base al *valore di mercato al pozzo* e non al prezzo di vendita riscosso dall'affittuario. La determinazione del valore di mercato ha maggiori probabilità di dare origine a controversie se il gas viene venduto a una società affiliata o controllata dall'operatore, o se la vendita avviene in base a un contratto a lungo termine contenente clausole di formazione del prezzo che determinano valori diversi da quelli correnti di mercato. Negli Stati Uniti, le Corti statali sono giunte, come su molte altre questioni, a conclusioni diverse riguardo al problema se la vendita a una società affiliata debba essere ignorata o considerata una valida prova del valore di mercato. Le Corti hanno espresso pareri diversi anche su altre questioni, come quelle se il valore di mercato del gas debba essere determinato al momento della stipula del contratto, in quali circostanze ci si dovrà attenere ai prezzi previsti dal contratto a lungo termine, e in quali invece a quelli correnti al momento della consegna del gas all'acquirente, in quale caso le clausole di formazione del prezzo di un contratto a lungo termine non siano rappresentative del prezzo di mercato (Anderson *et al.*, 2004).

La maggior parte delle questioni legali connesse al calcolo della royalty sul gas naturale possono essere risolte inserendo apposite clausole nei contratti di affitto petrolifero. Una parte dei contratti più recenti conclusi negli Stati Uniti e la maggioranza di quelli stipulati in Canada nel corso degli ultimi venti anni contengono questo tipo di condizioni. I contratti di affitto canadesi predisposti dalla CAPL non fanno distinzioni tra petrolio e gas in materia di royalty, ma prevedono per entrambi il pagamento di una royalty basata sul «valore corrente di mercato a testa pozzo».[27] Il problema delle vendite alle società affiliate è risolto stabilendo che, se l'affittuario non si impegna in una trattativa in condizioni di parità per vendere la produzione, «il valore di mercato corrente a testa pozzo […] sarà considerato come prezzo medio di mercato […] come e quando prodotto nella zona in cui sono ubicati i Terreni, dedotte tutte le spese di cui appresso per le quali è permessa la deduzione».[28] I contratti di affitto della CAPL elencano quindi i costi che possono essere dedotti dalla royalty. Il contratto di affitto predisposto dalla CAPL nel 1999 autorizza la deduzione di «qualunque ragionevole spesa affrontata dal locatore (incluso un ragionevole tasso di redditività del capitale investito) per lo smaltimento delle acque e per la separazione, il trattamento, la lavorazione e il trasporto delle Sostanze date in affitto al di là della testa pozzo».[29]

Ovviamente, il locatore può trattare con l'affittuario il pagamento di altri tipi di corrispettivi. Si è già fatta menzione degli accordi sugli usi della superficie, richiesti dalla legislazione nella maggioranza delle Province canadesi e in molti Stati statunitensi. Anche le clausole di royalty minima, che prevedono per l'affittuario l'obbligo di versare al locatore la differenza tra una somma minima prestabilita e le royalty effettivamente dovute sulla produzione reale, si incontrano con una certa frequenza. Molto meno diffuse sono invece le clausole che prevedono pagamenti sull'utile netto e altre forme di pagamento in aggiunta alla royalty standard.

Contratti di affitto e licenze federali, provinciali e statali

Se per acquisire i diritti di affitto su terreni di proprietà privata, le compagnie petrolifere o i loro agenti devono entrare in trattativa con i proprietari dei fondi, i contratti di affitto riguardanti i terreni statali, provinciali o federali vengono generalmente assegnati attraverso

[27] C.A.P.L. 99 Alberta Petroleum and Natural Gas Lease and Grant, par. 4(a).

[28] C.A.P.L. 99 Alberta Petroleum and Natural Gas Lease and Grant, par. 4(e).

[29] C.A.P.L. 99 Alberta Petroleum and Natural Gas Lease and Grant, par. 4(a).

un sistema di aste. Questo sistema e i suoi requisiti variano nelle diverse giurisdizioni degli Stati Uniti e del Canada. Il regime normativo che regola l'affitto dei terreni federali situati sul fondo marino al largo delle coste degli Stati Uniti, sebbene non possa essere considerato tipico, fornisce un'indicazione sufficientemente precisa delle procedure utilizzate.[30]

L'Outer Continental Shelf Lands Act del 1953[31] fornisce al Ministero dell'Interno le direttive necessarie alla preparazione dei piani quinquennali di assegnazione dei contratti riguardanti tratti del fondo marino soggetto al controllo federale. Il primo passo nello sviluppo di un piano consiste nell'identificazione delle aree potenzialmente ricche di idrocarburi, un passaggio che dipende, almeno in parte, dalle indicazioni fornite dalle stesse compagnie petrolifere. Una volta definito, il piano descrive l'ubicazione, le dimensioni e i tempi dei contratti di affitto che verranno messi all'asta. Dopo la pubblicazione del bando sul Federal Register, ha inizio una tornata d'asta e gli interessati possono presentare le loro offerte in busta chiusa.

Il Mines and Mineral Service (MMS), una branca del Ministero dell'Interno, è autorizzato a utilizzare uno qualunque dei seguenti metodi d'asta: *a*) offerte basate su un bonus in contanti e una royalty fissa non inferiore al 12,5%; *b*) offerte basate su una percentuale di royalty, secondo un contratto che prevede un impegno di lavoro fisso o un bonus in contanti fisso; *c*) offerte basate su un bonus in contanti oppure su un impegno di lavoro, secondo un contratto che prevede una royalty su scala variabile; *d*) offerte basate su un bonus in contanti secondo un contratto che prevede una quota fissa dell'utile netto non inferiore al 30%; *e*) varie altre opzioni. In pratica, le aste si basano in genere su un'unica condizione contrattuale, che può essere sia il bonus in contanti, sia la royalty.

Con un'unica eccezione significativa, i contratti di affitto sono assegnati al «miglior offerente responsabile e qualificato». Per soddisfare queste condizioni, la società che avanza l'offerta deve essere organizzata secondo la legge statunitense e trovarsi in una situazione finanziaria che le consenta di rispettare gli obblighi previsti dal contratto. La principale eccezione è costituita dal fatto che l'offerta non deve violare le leggi statunitensi in materia di concorrenza. Si tratta di un'eccezione di peso, poiché molte società presentano offerte congiunte, che devono essere sottoposte a revisione in quanto potrebbero violare la normativa antitrust. Alle società che nei sei mesi precedenti hanno registrato una produzione giornaliera superiore a 1,6 milioni di barili al giorno di petrolio, o a una quantità equivalente di gas naturale, è fatto divieto di partecipare ad accordi per la presentazione di offerte congiunte.

I contratti di affitto del fondo marino, così come la maggior parte di quelli rilasciati dagli enti governativi statunitensi, hanno sostanzialmente lo stesso formato e la stessa struttura dei contratti di affitto privati. I contratti di affitto dei terreni appartenenti alla Federazione o alle tribù indiane sono basati su modelli standardizzati che contengono una serie di norme stabilite dalla legge. La durata del periodo primario è fissata in base alla legge o al regolamento, ma in alcuni casi può essere modificata per tenere conto di particolari circostanze. Per es., il regolamento federale statunitense fissa la durata massima del termine primario in cinque anni, ma ne autorizza la proroga fino a dieci anni, nel caso di giacimenti situati sul fondo marino a grande profondità o in presenza di altre condizioni avverse. Per quanto riguarda i terreni emersi, se durante il periodo primario l'affittuario dà inizio alle operazioni di perforazione e le prosegue diligentemente dopo la sua scadenza, la durata del periodo primario può essere prorogata per altri due anni. L'affitto prosegue nel periodo secondario, che in genere dura fino a quando è possibile produrre gas e petrolio in quantità remunerative, o fino a quando vengono condotte operazioni di perforazione e di rilavorazione approvate dall'amministrazione.

Esistono notevoli differenze tra l'affitto dei terreni petroliferi privati e l'affitto di quelli appartenenti alle Province, agli Stati e ai Governi federali degli Stati Uniti e del Canada. Quando la controparte è un ente pubblico, l'operatore accetta in genere di svolgere la sua attività nel rispetto delle norme esistenti e di quelle che potranno essere emanate in futuro. Gli accordi prevedono inoltre che le operazioni di ricerca e sviluppo siano condotte in conformità con un piano approvato da una specifica agenzia, come può essere il Bureau of Land Management (BLM), una branca del Ministero dell'Interno statunitense. Tutti i contratti di affitto federali e alcuni di quelli statali e provinciali possono essere annullati in caso di violazione di qualunque clausola contrattuale significativa o delle leggi e dei regolamenti attinenti. I contratti regolano anche i casi di sospensione della produzione. Nel caso dei giacimenti situati al largo delle coste degli Stati Uniti, la produzione può essere sospesa, sia dal MMS sia su richiesta dell'affittuario, per una molteplicità di motivi, tra cui l'esigenza di costruire impianti di produzione o di trasporto degli idrocarburi, di concludere i contratti di vendita, di conformarsi alla normativa ambientale, di installare dispositivi di sicurezza e di ottenere i permessi amministrativi richiesti. La presenza di clausole di sospensione così estese, che hanno i loro equivalenti nei contratti e nelle licenze rilasciate dalla pubblica amministrazione canadese, fa sì che le clausole di salvaguardia, che giocano un ruolo così importante negli affitti privati, non siano quasi mai incluse nei contratti di affitto federali.

---

[30] Per una descrizione più dettagliata dello schema legislativo e regolamentare che regola gli affitti petroliferi sulla terraferma e in mare negli Stati Uniti, vedi Lowe *et al*., 2002.

[31] 43 USC. parr. 1331-1356.

Altre differenze tra i contratti di affitto pubblici e privati sono riscontrabili nelle disposizioni degli accordi conclusi tra l'Amministrazione federale canadese e le Province di Terranova[32] e Nuova Scozia[33] e nelle disposizioni del Canada Oil and Gas Operations Act del 1985.[34] L'Operations Act contiene il complesso di norme che regolano l'esplorazione delle risorse di idrocarburi su tutto il territorio federale sulla terraferma e di una parte delle risorse situate in mare. Questi provvedimenti legislativi prevedono tre categorie di permessi: una licenza di esplorazione, una licenza di scoperta significativa e una licenza di produzione. Come i loro equivalenti nella legislazione statunitense, queste norme stabiliscono che le operazioni siano condotte nel rispetto di un piano precedentemente approvato. Qualora le attività si svolgano in mare al largo delle coste provinciali, le operazioni sono monitorate da apposite commissioni di controllo formate da funzionari pubblici appartenenti all'Amministrazione federale e provinciale.

Le forme dei corrispettivi finanziari previsti dai contratti di affitto relativi ai terreni appartenenti alle Province canadesi, agli Stati dell'Unione americana e ai Governi federali dei due paesi sono simili a quelle previste dai contratti privati, ma includono spesso dei costi aggiuntivi (diritti di domanda, di offerta d'asta). I contratti pubblici contengono di solito apposite clausole che stabiliscono i criteri di valutazione della produzione, ai fini del calcolo della royalty. Una norma particolarmente significativa prevista dai contratti sui terreni federali e su quelli appartenenti alle tribù indiane conferisce allo MMS il potere di emanare un regolamento che stabilisca i criteri di valutazione della produzione di petrolio e gas ai fini del calcolo dei pagamenti delle royalty. Il concetto fondamentale è incorporato nella clausola che prevede espressamente che il valore «non potrà essere stimato meno del ricavo lordo conseguito dall'Affittuario per la vendita di cui sopra». Con l'espressione *ricavo lordo* si intende l'intero corrispettivo incassato dall'affittuario, comprese le somme pagate dall'acquirente a titolo di rimborso dei costi amministrativi o fiscali o di altro genere sostenuti dall'affittuario o in cui questi è incorso. Un'altra condizione stabilisce che l'affittuario ha l'obbligo di pagare la royalty sul prodotto finito e commerciabile, senza poter dedurre alcuna spesa di lavorazione. Le eccezioni a questa norma riguardano i costi di trasporto del prodotto fino a un punto di vendita particolarmente distante e alcune spese di trattamento del gas con un contenuto di idrocarburi pesanti, come l'etano e il propano. Il metodo di valutazione basato sul ricavo lordo è applicato quando la vendita è una transazione su base paritaria tra l'affittuario e un'entità non affiliata. Se l'acquirente è una società affiliata, lo MMS può utilizzare il prezzo di rivendita dell'affiliata come base per calcolare la royalty.

Come accade per i contratti di affitto dei terreni privati, anche quelli relativi ai terreni appartenenti alla Federazione statunitense o ai singoli Stati autorizzano l'Amministrazione pubblica a ricevere la royalty in natura. La legislazione federale prevede che, nel caso in cui questa opzione venga esercitata, il Ministero dell'Interno abbia diverse possibilità: vendere la produzione attraverso un'asta pubblica; conservarla per gli usi di vari enti pubblici, come il Ministero della Difesa, o per immagazzinarla nella riserva petrolifera strategica (SPR, Strategic Petroleum Reserve); oppure venderla alle piccole raffinerie che non hanno un accesso adeguato al mercato degli idrocarburi. L'Amministrazione può anche costringere l'affittuario a vendere al prezzo di mercato fino al 20% della produzione totale di greggio, condensati e liquidi da gas naturale alle raffinerie più piccole o comunque indipendenti.

La legislazione statunitense prevede che i proventi dell'affitto di terreni federali situati sulla terraferma siano ripartiti tra l'Amministrazione federale e quella dello Stato in cui si trova il terreno. In Canada, anche il reddito generato dalle licenze federali sui giacimenti situati in mare è ripartito tra l'Amministrazione federale e quella provinciale, in conformità a uno schema determinato legislativamente. Tranne alcune eccezioni, negli Stati Uniti non è prevista alcuna partecipazione dei singoli Stati ai redditi provenienti dall'affitto di tratti del fondo marino sotto il controllo dell'Amministrazione federale.

Natura del diritto creato

Sul problema della natura giuridica dei contratti di affitto petrolifero utilizzati negli Stati Uniti e in Canada non c'è unanimità di vedute. Gli affitti rilasciati dall'Amministrazione federale statunitense sono considerati come contratti vincolanti. Se l'affittuario viene meno ai patti omettendo di pagare le royalty o calcolandole in modo scorretto, gli Stati Uniti possono citarlo in giudizio per danni. L'Amministrazione può sciogliere il contratto solo per le ragioni specificate nell'accordo. Se l'Amministrazione annulla il contratto per errore o viene meno a un impegno contrattuale di seguire determinate e stipulate procedure, l'affittuario ha il diritto di agire come se il contratto fosse stato denunciato dalla controparte e di recuperare il bonus versato inizialmente.[35] I contratti di affitto rilasciati dalle Amministrazioni provinciali e federale del Canada hanno caratteristiche più simili a quelle delle

---

[32] Canada-Newfoundland Atlantic Accord Implementation Act S.C. 1987 c. 3.

[33] Canada-Nova Scotia Offshore Petroleum Resources Act S.C. 1988 c. 28.

[34] R.S.C. 1985 c. O-7.

[35] Vedi, per es., *Mobil Oil Exploration & Producing Southeast, Inc.* c. *United States* (2000) Supreme Court of the United States 530 US 604.

licenze. Infatti, in alcuni contratti provinciali viene espressamente specificato che l'affittuario dovrà conformarsi ai nuovi obblighi previsti dalle leggi o dai regolamenti promulgati dopo la conclusione del contratto.

Negli Stati Uniti, la natura dei contratti di affitto privati e statali è determinata dalle leggi dei singoli Stati in cui sono ubicati i terreni, leggi che possono differire anche notevolmente tra loro (Walker, 1929; Anderson *et al.*, 2004). In una minoranza di Stati, l'affitto petrolifero è trattato alla stregua dell'affitto di un terreno a scopi estrattivi, distinguendolo così dall'affitto di un terreno a scopi residenziali, agricoli o per altre attività imprenditoriali. In quanto tale, esso può essere sottoposto a particolari obblighi regolamentari, ma per il resto è soggetto alle stesse norme di legge che si applicano di solito agli accordi tra proprietari fondiari e affittuari. In altri Stati, come il Texas, si ritiene che l'affitto petrolifero abbia la capacità di trasferire la piena titolarità delle risorse di petrolio e di gas sottostanti, per tutta la durata stabilita nell'atto.[36]

Una terza posizione, che riscuote un maggiore consenso, è quella di ritenere che l'affitto petrolifero non trasferisca alcun diritto sulle risorse di petrolio e di gas all'affittuario, ma conferisca a quest'ultimo un irrevocabile diritto a recarsi sul terreno per svolgere operazioni di ricerca e di produzione delle riserve di idrocarburi. Nella *common law*, questo tipo di diritto è chiamato *profit à prendre*. Il diritto è irrevocabile e il concedente non può interferire nel suo esercizio da parte del concessionario. Questi, tuttavia, non acquista alcun diritto sul petrolio e sul gas, fino a quando questi non vengono effettivamente prodotti. Una delle ragioni più comunemente portate a sostegno di questa posizione è la *rule of capture*. Dato che il petrolio e il gas possono essere drenati dalla loro sede originaria e prodotti da qualche altro proprietario fondiario, nessuno può rivendicarne la proprietà finché si trovano nel sottosuolo. Questa è la posizione assunta dalle Corti in Oklahoma, in California e in molti altri Stati. È anche la posizione adottata in Canada, dove anche gli affitti petroliferi tra privati sono classificati come *profit à prendre.*[37]

In tutte queste disparate classificazioni legali, il contratto di affitto petrolifero è considerato un trasferimento di un diritto su un terreno e come tale deve essere convalidato nel rispetto di tutte le formalità prescritte per questo tipo di cessioni. In Canada, per es., il contratto deve essere sigillato.

12.1.5 Tutela degli investimenti

Tutele previste dalla legge costituzionale e dalla legge sui contratti negli Stati Uniti

Negli Stati Uniti, gli investitori nel settore petrolifero godono di un livello di tutela diverso da quello fornito dalla legislazione del Canada.

Il Quinto emendamento alla Costituzione degli Stati Uniti, che ha valore vincolante sia per gli Stati sia per l'Amministrazione federale, prevede che la proprietà privata non possa essere acquisita a scopi di pubblica utilità senza le debite procedure legali e senza un adeguato indennizzo.

La *Due Process Clause*, come viene chiamata questa norma costituzionale, si applica a due tipi di situazioni. Il primo riguarda i casi in cui l'Amministrazione pubblica *espropria* direttamente un terreno per utilizzarlo ai propri fini. L'esempio più diffuso è rappresentato dalle situazioni in cui un'Amministrazione pubblica, federale, statale o locale, ha bisogno di un terreno per la costruzione di una strada, di una scuola o per altri scopi di pubblica utilità e non riesce ad accordarsi con il proprietario riguardo al valore del fondo. In questi casi, l'ente pubblico espropriante è tenuto a pagare il terreno al suo giusto valore di mercato, che viene stabilito di solito da una commissione di periti. Se il proprietario o l'ente pubblico non concordano con la stima del terreno, possono ricorrere in giudizio contro la decisione della commissione. Di solito, tuttavia, essa viene accettata, a meno che non vi siano prove evidenti che la valutazione del terreno da parte dei periti sia stata effettuata con criteri arbitrari.

I casi in cui la l'Amministrazione pubblica ha acquisito in questo modo diritti sulle riserve petrolifere sono stati rarissimi. Le poche eccezioni a questa regola hanno riguardato terreni di cui vi era bisogno per scopi diversi dalla produzione petrolifera o in tempo di guerra. In questi casi, era previsto per l'ente pubblico l'obbligo di pagare il terreno al suo giusto valore.

La seconda situazione in cui si applica il Quinto emendamento è il cosiddetto *regulatory taking* (prelievo determinato dal regolamento), che si verifica quando i regolamenti federali o statali stabiliscono che la proprietà debba essere destinata a scopi di pubblica utilità, oppure quando l'applicazione del regime fissato con provvedimenti regolamentari produce una svalutazione della proprietà così rilevante, da essere equiparabile a un'effettiva assegnazione della proprietà. La prima decisione giudiziaria[38] riguardante questa dottrina fu pronunciata a proposito di un terreno in cui la proprietà dei minerali era stata scissa da quella della superficie. Una compagnia mineraria aveva sottoscritto un atto che dava in concessione la superficie del terreno, riservandosi però il diritto di rimuovere tutto il carbone presente nel sottosuolo, e prevedeva inoltre che il concessionario si

[36] *Cherokee Water Co*. c. *Forderhause* (1982) Supreme Court of Texas 641 S.W. 2d 522.

[37] *Berkheiser* c. *Berkheiser* (1957) Supreme Court of Canada 7 D.L.R. (2d) 721 s. 12.

[38] *Pennsylvania Coal Co.* c. *Mahon* (1922) Supreme Court of the United States 260 US 393.

assumesse il rischio della subsidenza del terreno e rinunciasse al diritto di reclamare per qualunque danno risultante da tale subsidenza. Una legge emanata successivamente obbligava la compagnia a lasciare sul luogo una quantità di carbone sufficiente a sostenere la superficie. La Corte Suprema degli Stati Uniti ritenne che la legge fosse incostituzionale, in quanto violava il principio della tutela dei diritti di proprietà stabilito dal Quinto emendamento.

Altri giudizi hanno stabilito nel corso del tempo criteri più specifici riguardo agli effetti del Quinto emendamento sul *regulatory taking*. L'assegnazione fisica o l'occupazione della proprietà da parte dell'Amministrazione pubblica costituiscono un prelievo *categorico* della proprietà.[39] L'applicazione di un regolamento che provochi una completa svalutazione di una proprietà è anche un prelievo categorico della proprietà.[40] In base a questa dottrina, un'ordinanza municipale che proibisca qualunque tipo di sviluppo delle risorse petrolifere all'interno di una città, privando di tutto il loro valore eventuali diritti minerari separati, sarebbe giudicata presumibilmente incostituzionale. Una simile ordinanza sarebbe dichiarata invalida, oppure il Comune dovrebbe indennizzare il proprietario dei diritti minerari con una somma pari al loro valore di mercato.

In situazioni meno estreme, per stabilire l'ambito di un *regulatory taking* ci si basa sulla valutazione di tre fattori: l'impatto economico della normativa; la misura in cui l'azione dell'Amministrazione pubblica può essere assimilata a un'occupazione fisica della proprietà; e la misura in cui l'azione dell'Amministrazione pubblica interferisce con le «precise aspettative, basate sugli investimenti effettuati» dei proprietari.[41] Quest'ultimo fattore, soprattutto se accompagnato dalle prove di una rapida perdita di valore della proprietà, fornisce alle società e ai privati che investono nel settore petrolifero un elevato livello di tutela costituzionale. Occorre notare, tuttavia, che la dottrina del *regulatory taking* non è mai stata invocata con successo contro un repentino aumento delle imposte sui profitti derivanti dalle attività minerarie. Il principale esempio di una tassa di questo tipo fu l'imposta sui proventi inattesi, introdotta negli Stati Uniti alla fine degli anni Settanta del 20° secolo, che colpiva i profitti delle compagnie petrolifere. Pur avendo affermato in almeno un'occasione di essere pronta ad abrogare un'imposta che assumesse un carattere di confisca, la Corte Suprema degli Stati Uniti non ha mai ritenuto che un'imposta fosse così elevata da giustificarne l'abrogazione.

Gli investimenti nel settore petrolifero sono efficacemente tutelati, oltre che dalla Costituzione, anche dall'applicazione della tradizionale legge anglo-americana sui contratti. Le decisioni della Corte Suprema degli Stati Uniti hanno stabilito che i contratti tra l'Amministrazione pubblica e i privati, comprese le persone giuridiche, sono regolati dalle stesse norme che si applicano ai contratti tra privati. La Corte applicò questo principio nella causa *Mobile Oil Exploration & Producing Southeast, Inc.* c. *United States* (2000),[42] giungendo alla conclusione che l'Amministrazione pubblica aveva indebitamente denunciato un contratto di affitto petrolifero rifiutandosi di approvare un piano di esplorazione.

Tutela degli investimenti in Canada

Dal punto di vista legale, in Canada gli investimenti nel settore petrolifero sono meno tutelati che negli Stati Uniti: nella Costituzione canadese non esiste un equivalente della clausola sulle *appropriazioni* contenuta nella Costituzione degli Stati Uniti. Sebbene nella Costituzione del 1982 sia stata inserita una Carta dei Diritti e delle Libertà, questa non contiene alcuna clausola che garantisca il godimento o la tutela della proprietà privata. Il Bill of Rights canadese del 1960,[43] che comprende «il diritto di ciascun individuo alla vita, alla libertà, alla sicurezza della persona e al godimento della proprietà, e il diritto a non esserne privato senza il *due process of law*», è di natura legislativa, più che costituzionale, e si applica solo all'Amministrazione federale.

Il Bill of Rights non pretende di avere valore vincolante per le Province. In alcune di esse, i contratti di affitto petrolifero relativi ai terreni provinciali sono stati modificati dalla legislazione entrata in vigore dopo la conclusione dei contratti. A volte i contratti di affitto provinciali prevedono espressamente l'obbligo per l'affittuario di adeguarsi alle norme emanate successivamente dalla Provincia, comprese presumibilmente quelle che modificano le condizioni previste dal contratto. In altri casi, i contratti rilasciati dalle Province contengono clausole che prevedono espressamente il diritto della Provincia di modificare la royalty per decreto legislativo.

Inoltre, vi è una certa disparità di opinioni relativamente al livello di protezione che il Bill of Rights garantirebbe alla proprietà a livello federale. Almeno una Corte canadese ha ritenuto che la tutela della proprietà, prevista dal Bill of Rights, si riferisca solo agli aspetti procedurali e non a quelli sostanziali. Nella causa *R.* c. *Bryan* (1999)[44] la Corte di Appello di Manitoba respinse la tesi

[39] *Loretto* c. *Teleprompter Manhattan CATV Corp*. (1982) Supreme Court of the United States 458 US 419.

[40] *Lucas* c. *South Carolina Coastal Council* (1992) Supreme Court of the United States 505 US 1003.

[41] *Penn Central Transportation Co.* c. *City of New York* (1978) Supreme Court of the United States 438 US 104.

[42] *Mobile Oil Exploration & Producing Southeast, Inc*. c. *United States* (2000) Supreme Court of the United States 530 US 604. Vedi anche *United States* c. *Winstar Corp.* (1996) Supreme Court of the United States 518 US 839.

[43] Canadian Bill of Rights S.C. 1960 c. 44; R.S.C. 1985.

[44] *R.* c. *Bryan* (1999) Manitoba Ct. App. 170 D.L.R. (4^{th}) 487.

di un agricoltore, secondo cui la legge federale che gli impediva di esportare grano senza un permesso di esportazione rappresentava una violazione del Bill of Rights, poiché lo privava della sua proprietà senza il *due process of law*. La Corte, dopo aver osservato che l'approvazione della legge da parte del Parlamento aveva seguito le norme procedurali in vigore e che la legge stessa non era *ultra vires*, giunse alla conclusione che non vi era stata violazione del Bill of Rights.

Nell'emanare leggi di questo tipo, «il Parlamento può interferire con il diritto individuale al godimento della proprietà».[45] L'asserzione che l'emanazione di una legge da parte del Parlamento soddisfa automaticamente il requisito della debita procedura, previsto dal Bill of Rights, è stata criticata da almeno un'altra Corte, che l'ha giudicata in disaccordo con i casi precedenti.[46]

L'assenza di norme costituzionali che tutelino espressamente la proprietà, le opinioni discordanti rispetto all'ampiezza della tutela offerta dal Bill of Rights, e l'evidente diritto delle Province di apportare modifiche per via legislativa alle norme contrattuali riguardanti i terreni loro appartenenti, fanno ritenere che la tutela legale offerta agli investimenti nelle riserve petrolifere canadesi sia meno efficace di quella offerta agli investimenti dello stesso genere negli Stati Uniti.

12.1.6 Regolamentazione fiscale e monetaria

L'imposizione fiscale negli Stati Uniti

Le politiche fiscali degli Stati Uniti e del Canada sono tradizionalmente mirate a incentivare gli investimenti nelle risorse petrolifere dei due paesi. Il principale meccanismo utilizzato per realizzare tali politiche è quello dei codici tributari.

Negli Stati Uniti, l'imposizione fiscale è basata sul seguente impianto fondamentale: gli individui privati, tanto i cittadini quanto gli stranieri residenti, sono soggetti a un'imposta progressiva sul reddito che può superare, in alcuni casi, il 40%. A meno di convenzioni fiscali in senso contrario, il reddito dei cittadini stranieri, prodotto negli Stati Uniti, è soggetto al pagamento di un'imposta del 30%, il cui ammontare deve essere sottratto dal reddito del beneficiario e versato all'Internal Revenue Service (IRS). L'utile netto delle società è soggetto a un'imposta progressiva che può giungere fino al 35%.

Anche le società straniere il cui reddito sia direttamente collegato con attività commerciali o economiche condotte negli Stati Uniti sono soggette al pagamento di questa imposta e devono osservare in sostanza le stesse norme relative alla contabilità e alla dichiarazione dei redditi in vigore per le società statunitensi. Gli utili distribuiti sotto forma di dividendi sono considerati parte del reddito del singolo azionista che li riceve, e tassati una seconda volta.

All'interno di questo quadro generale, sono state introdotte numerose dottrine tributarie tese a incoraggiare l'esplorazione e lo sviluppo delle risorse petrolifere e a incentivare gli investimenti in questo settore attraverso la concessione di benefici fiscali non accessibili ad altri comparti industriali (Anderson *et al.*, 2004). Tre disposizioni rivestono una particolare importanza.

Deducibilità dei costi di perforazione intangibili

La prima norma è la possibilità di dedurre i costi di perforazione intangibili dal reddito dell'anno in cui sono pagati o affrontati dal contribuente. Tali costi intangibili non comprendono l'acquisto di materiali tangibili che hanno un certo valore di recupero, come le attrezzature di perforazione, le tubature, il *casing* e i macchinari. Comprendono invece i pagamenti alle ditte appaltatrici delle operazioni di perforazione o di altri servizi, i costi di trasporto e della manodopera, le spese connesse alla costruzione delle torri di perforazione, i costi di perforazione da una piattaforma galleggiante e i pagamenti relativi alla progettazione, alla costruzione, al trasporto e all'installazione delle piattaforme di perforazione. Tali spese rappresentano di solito una quota compresa tra il 25 e il 40% dei costi totali di perforazione. Se nel settore petrolifero si applicassero le stesse norme tributarie applicate ad altre forme di investimento, questi costi intangibili verrebbero considerati come spese per investimenti in beni capitale, ammortizzabili nell'arco della durata prevista dell'investimento, che in questo caso è il pozzo. Il trattamento speciale riservato ai costi di perforazione è stato descritto come «un incentivo di politica energetica volto a incoraggiare gli investimenti di capitale nello sviluppo delle risorse di idrocarburi, attraverso una deduzione immediata che consente una notevole riduzione del costo al netto delle imposte» di molti investimenti nel settore petrolifero (Anderson *et al.*, 2004).

Indennità per esaurimento

Una seconda norma tributaria è l'*indennità per esaurimento* (*depletion allowance*), che consente ai piccoli produttori e ai beneficiari di royalty di dedurre dal reddito lordo imponibile il 15% del reddito imponibile proveniente dalla produzione di idrocarburi. L'importanza di questa norma deriva dal fatto che, a differenza dei metodi di svalutazione tradizionali, essa non è collegata o limitata dall'investimento di capitale effettuato dal contribuente nella proprietà. Il contribuente continua a

[45] La Corte cita W. S. Tarnopolsky, *The Canadian Bill of Rights*, McClelland & Stewart, Toronto, 1975.

[46] *Authorson* c. *Canada* (2002) Ontario Ct. App. 215 D.L.R. (4^{th}) 496.

godere dell'indennità per esaurimento anche dopo aver recuperato interamente il capitale investito. In tutti gli altri settori industriali, la svalutazione o ammortamento connesso a un bene soggetto a esaurimento è collegato e limitato all'investimento del contribuente e ha termine quando l'investimento è stato interamente ammortizzato. L'indennità per esaurimento rappresenta quindi per gli individui un notevole incentivo a investire nelle attività petrolifere, preferendole ad altri investimenti ugualmente validi sotto altri rispetti.

La dottrina del pool di capitale

La terza norma tributaria che riveste una particolare importanza nel promuovere gli investimenti nelle attività di esplorazione e sviluppo delle risorse petrolifere è la *dottrina del pool di capitale*. In base a questa dottrina, un investitore che fornisca attrezzature e servizi per queste attività, in cambio di una quota dei minerali prodotti, è trattato dall'IRS come un partecipante alla creazione di un pool di capitale finalizzato allo svolgimento di un'attività imprenditoriale nel settore petrolifero. In qualunque altro settore industriale o economico, un simile scambio tra capitale contribuito e partecipazione all'attività sarebbe considerato una transazione, soggetta a contribuzione per entrambe le parti. L'investitore verrebbe trattato come se avesse venduto le attrezzature o i servizi per un ammontare equivalente al valore della partecipazione all'attività imprenditoriale, mentre la cessione della partecipazione sarebbe considerata a tutti gli effetti come una vendita in cambio del valore delle attrezzature o dei servizi.

L'imposizione fiscale in Canada

Le norme tributarie canadesi applicabili alla produzione petrolifera appaiono per molti aspetti analoghe a quelle contenute nei codici tributari statunitensi. Per esempio, il 100% delle spese di esplorazione, compresi i costi intangibili affrontati per determinare «l'esistenza, l'ubicazione, l'estensione o la qualità» di un giacimento petrolifero, sono considerate spese deducibili. In altri casi, la legislazione canadese è meno favorevole agli investitori: solo il 30% delle spese di perforazione intangibili collegate allo sviluppo può essere dedotto con il metodo dell'ammortamento a quote proporzionali dei valori residui, a fronte della totale deducibilità delle stesse spese entro l'anno in cui sono state affrontate prevista negli Stati Uniti.

D'altra parte, l'imposta di base sulle società è minore di quella degli Stati Uniti. Nel 2003 il Governo, per rendere il sistema più competitivo rispetto agli Stati Uniti, ha proposto l'introduzione di una serie di riforme fiscali riguardanti gli investimenti nel settore petrolifero, compresa una riduzione dell'aliquota di imposta sulle società applicabile ai redditi derivanti dalle attività estrattive, che passerà dal 28 al 21% nell'arco di cinque anni.

Le norme monetarie in vigore negli Stati Uniti, che possono avere qualche interesse per le compagnie petrolifere e gli investitori privati, riguardano l'obbligo di riferire sui movimenti di denaro imposto alle banche e ad altri istituti finanziari, che devono redigere un rapporto su tutti i depositi, i prelievi e gli scambi di denaro superiori a 10.000 $. Inoltre le banche hanno l'obbligo di riferire alle autorità il verificarsi di una serie di transazioni inferiori a 10.000 $ l'una, che però nel complesso superino questo ammontare, se avvengono entro un periodo di tempo specificato. Questi obblighi furono istituiti a causa del timore che le banche statunitensi potessero essere utilizzate per occultare fondi di origine illegale o redditi non denunciati al fisco.

Il regolamento impone inoltre di riferire qualunque importazione o esportazione di valuta nazionale o estera superiore a 10.000 $. La violazione di queste due norme è punita con pesanti multe o con il carcere.

12.1.7 Condizioni operative

Norme contrattuali di affitto petrolifero negli Stati Uniti

Le condizioni operative possono essere imposte da apposite clausole inserite nei contratti di affitto petrolifero o dai regolamenti. L'ampia maggioranza dei vecchi contratti petroliferi conclusi tra privati negli Stati Uniti e in Canada non prevedeva espressamente alcuna condizione.

Negli Stati Uniti, le Corti e i commentatori attribuivano l'assenza di tali clausole all'impossibilità di determinare le condizioni del giacimento prima dell'esplorazione e della scoperta (Walker, 1933; Smith e Weaver, 1998-2005). Per colmare il vuoto così venutosi a creare, le Corti hanno presupposto la presenza di clausole pattizie implicite, quali le parti avrebbero presumibilmente stabilito se avessero potuto conoscere *ab initio* la natura del giacimento, la situazione del mercato e altri fattori simili. Dato che la principale ragione per sottoscrivere un contratto petrolifero è rappresentata dalla prospettiva delle royalty, le Corti hanno ritenuto che l'affittuario abbia l'obbligo implicito di sviluppare con la maggiore accortezza possibile le risorse petrolifere scoperte nell'area presa in affitto.

L'affittuario deve anche proteggere la proprietà dal rischio di drenaggio verso altre parti del giacimento e vendere i minerali prodotti a un prezzo ragionevole. Lo standard a cui l'affittuario deve uniformarsi in base a questi e ad altri doveri impliciti è quello dell'operatore ragionevole e prudente. In questo standard è incluso il concetto del profitto come movente; pertanto, l'affittuario non è tenuto a impegnarsi in operazioni, come la perforazione di un pozzo per impedire il drenaggio, da cui non possa ragionevolmente attendersi un reddito in grado di ripagare i costi di investimento e produrre un

ragionevole profitto.[47] Il carattere amorfo di questi obblighi, pur essenziali a tutela degli interessi dei locatori privati, ha dato origine a numerose controversie legali.

Sebbene la maggior parte degli affitti privati ancora in essere negli Stati Uniti sia soggetta alla dottrina delle clausole pattizie implicite, in genere i contratti più recenti contengono norme che stabiliscono espressamente il numero di pozzi che l'affittuario è tenuto a scavare, il periodo di tempo entro cui la perforazione deve essere portata a termine, le circostanze nelle quali occorre proteggere le risorse dal drenaggio e i criteri per determinare il valore di mercato della produzione. In base alle tradizionali regole di interpretazione dei contratti, si deve ritenere che l'esistenza di un'espressa norma contrattuale annulli l'efficacia di qualunque condizione implicita riguardante la stessa materia.

Norme contrattuali di affitto petrolifero in Canada

Al contrario delle Corti statunitensi, le Corti canadesi tendono in genere a interpretare i contratti petroliferi basandosi strettamente sui loro termini espliciti e sono poco propense a presupporre l'esistenza di clausole o di altri termini impliciti in tali atti. Come ha commentato uno dei più autorevoli conoscitori della materia, «il tema comune che attraversa tutte le sentenze è quello della massima attenzione prestata all'effettiva formulazione di quel particolare contratto di affitto e dell'applicazione volutamente letterale di quella terminologia» (Ballem, 1999).

I contratti di affitto canadesi, forse proprio a causa di questo approccio giudiziario, contengono in genere lunghe e dettagliate clausole che affrontano la questione del drenaggio, come per esempio la norma, presente nei vari modelli predisposti dalla CAPL, che specifica le circostanze in cui l'affittuario ha l'obbligo di proteggere la proprietà dal drenaggio. Dopo aver descritto dettagliatamente i metodi da utilizzare, tale norma stabilisce che, fino a quando l'azione richiesta non viene intrapresa, l'affittuario deve pagare una royalty sulla produzione del pozzo drenante «equivalente, in proporzione all'area, alla royalty che avrebbe dovuto essere pagata al locatore se le sostanze in affitto prodotte dal pozzo [drenante] fossero state prodotte in realtà da un pozzo»[48] situato sulla proprietà presa in affitto.

Di solito i contratti canadesi non contengono clausole che riguardino espressamente altre materie, affrontate negli Stati Uniti con la dottrina delle clausole pattizie implicite o, più recentemente, con l'introduzione di clausole esplicite nei contratti. Tali materie comprendono: il dovere di sviluppare le risorse petrolifere, di vendere la produzione in modo ragionevole e prudente e a un prezzo ragionevole, e di gestire e amministrare la proprietà presa in affitto nella maniera più opportuna.

Tuttavia, l'introduzione di una clausola riguardante le operazioni di sviluppo o di esplorazione sarebbe superflua nella maggior parte dei contratti petroliferi canadesi a causa delle dimensioni medie del fondo dato in affitto nelle Province occidentali: 160 acri, che corrispondono nella maggior parte dei casi, in quelle Province, alle dimensioni di un'unità di perforazione (Ballem, 1999). Dal momento che un contratto di questo tipo consente la perforazione di un unico pozzo, l'obbligo di perforazione previsto per l'affittuario come requisito per ottenere la proroga dell'affitto al termine del periodo primario equivale *de facto* a una clausola di completo sviluppo. Inoltre, si potrebbe sostenere che la maggior parte delle altre clausole implicite nei contratti petroliferi statunitensi siano contenute nella clausola relativa alla condotta delle operazioni, che impone all'affittuario di «condurre tutte le operazioni in modo diligente, accurato e a regola d'arte, e in conformità ai regolamenti [...]».[49]

La dottrina statunitense delle clausole implicite è interpretata da alcuni nel senso che tali obblighi rappresentano semplicemente l'espressione specifica, nelle situazioni più frequenti, del dovere complessivo dell'affittuario di condurre le operazioni in modo ragionevole e prudente, tenendo conto degli interessi di entrambe le parti contraenti (Weaver, 1981; Lowe *et al.*, 2002). La formulazione esplicita dell'obbligo di condurre le operazioni in modo diligente e a regola d'arte, inserita nei contratti petroliferi canadesi, può essere ragionevolmente interpretata come avente grosso modo lo stesso significato.

Anche gli affitti federali, statali e provinciali prevedono norme contrattuali che riguardano espressamente le operazioni. Negli Stati Uniti, mentre i contratti di affitto dei terreni statali contengono spesso, come in Canada, norme dettagliate riguardanti il drenaggio da parte di pozzi situati sui terreni confinanti, nel caso dei terreni federali le disposizioni sono formulate di solito in termini più generici, come nella clausola che impone all'affittuario di «esercitare una ragionevole diligenza nelle operazioni di sviluppo e di produzione, di prevenire il verificarsi di danni, perdite o distruzioni non inevitabili delle risorse prese in affitto e di condurre le operazioni in modo da impedire o ridurre al minimo l'impatto ambientale negativo».[50]

Disposizioni di carattere generale simili a queste sono previste dal Canadian Oil and Gas Operations Act del 1985,[51] che regola il contenuto dei contratti di affitto dei

[47] Per una discussione della natura, degli effetti e della classificazione delle clausole implicite, vedi: Anderson *et al.*, 2004; Kuntz, 2004.

[48] C.A.P.L. 91 Sask. Petroleum and Natural Gas Lease, par. 8 (d).

[49] C.A.P.L. 99 Alberta Petroleum and Natural Gas Lease and Grant, par. 8.

[50] US Dept. of Interior, Bureau of Land Management Form 3100-11 (Oct. 1992) Offer to Lease and Lease for Oil and Gas Sections parr. 4-6.

[51] R.S.C. 1985 c. O-7.

terreni federali in Canada. Gli operatori sono tenuti a «produrre petrolio o gas da un giacimento o da un campo conformemente alle buone regole di produzione al fine di ottenere il massimo recupero di petrolio e di gas».

I dettagli sul modo in cui le operazioni devono essere condotte per quanto attiene agli affitti federali statunitensi e canadesi sono specificamente stabiliti con regolamenti o con specifici accordi normativi conclusi tra l'ente pubblico e l'affittuario, più che con linguaggio contrattuale.

Gli affitti federali prevedono di solito che le operazioni di esplorazione e sviluppo siano condotte in conformità ai piani approvati dall'ente o dagli enti pubblici interessati, che possono effettuare anche un analogo controllo sulla produzione. L'Oil and Gas Operations Act stabilisce che la produzione petrolifera deve procedere «al tasso applicabile coerente con il tasso specificato nel piano di sviluppo del giacimento o del campo ufficialmente approvato».

Regolamentazione federale

Per illustrare la regolamentazione federale si possono prendere a esempio le condizioni applicate agli affitti di terreni federali situati sul fondo marino, utilizzati negli Stati Uniti (Lowe *et al.*, 2002). Il piano esplorativo proposto dall'operatore deve contenere: il programma delle attività di esplorazione previste; una descrizione delle attrezzature che saranno utilizzate; l'indicazione dei punti in cui saranno realizzati tutti i pozzi di esplorazione previsti; qualunque altra informazione pertinente richiesta dal Ministero dell'Interno.

Come precisato più avanti, il piano è soggetto al National Environmental Policy Act (NEPA) del 1969[52] e conseguentemente a una valutazione di carattere ambientale che può dare luogo a una richiesta di effettuazione di uno studio di impatto ambientale. Inoltre il piano non deve essere in contrasto con il piano di gestione dell'area costiera adottato dallo Stato adiacente. Il Ministero dell'Interno ha trenta giorni di tempo per approvare o rifiutare il piano. Se il piano viene rifiutato, l'affittuario può rivederlo, usufruendo di una sospensione della decorrenza dell'affitto per il periodo della revisione.

Provvedimenti analoghi si applicano allo US Federal Onshore Leases. Prima di iniziare la perforazione, l'affittuario deve presentare una richiesta di permesso di perforazione al Bureau of Land Management. La domanda deve specificare le operazioni di superficie proposte dall'operatore e fornire dettagli sulle operazioni di perforazione proposte. Se il terreno è sotto il controllo di un altro ente federale, come lo US Forest Service o il Fish and Wildlife Service, la proposta di perforazione dovrà essere approvata anche dall'ente competente. La fase di sviluppo di un terreno petrolifero federale è sottoposta, come la fase esplorativa, a una serie di approvazioni obbligatorie del piano. Se l'affittuario viola gli obblighi contrattuali o le leggi e i regolamenti attinenti, il contratto può essere annullato o sospeso.

A parte alcune eccezioni, le norme federali sulle attività di perforazione e di produzione si applicano solo alle operazioni effettuate su terreni posseduti o controllati dai rispettivi Governi federali. Gli Stati dell'Unione americana e le Province canadesi sono investiti del potere primario di regolare l'estrazione e l'uso delle risorse naturali presenti sui loro territori. In base alla Costituzione statunitense, l'Amministrazione federale ha solo i poteri che le sono stati delegati, che non comprendono il controllo sull'estrazione delle risorse che non le appartengono direttamente.[53] In base a questo sistema, lo sviluppo di tutte le risorse petrolifere presenti in uno Stato, che non appartengano all'Amministrazione federale o alle tribù indiane, è regolato in conformità al regime giuridico minerario di quello Stato.

In Canada, il diritto di ciascuna Provincia di gestire le proprie risorse naturali, suggerito in termini generali dalla Costituzione del 1867, venne fatto oggetto di una sezione specifica, la sezione 92A, nella Costituzione del 1982, in cui si conferisce alle Assemblee legislative di ogni Provincia il potere di «legiferare in via esclusiva in relazione all'esplorazione delle risorse naturali non rinnovabili presenti nella Provincia [e allo] sviluppo, la conservazione e la gestione delle risorse naturali non rinnovabili […] incluse le leggi relative al tasso della produzione primaria».

Sulla base dei poteri loro accordati dalle rispettive Costituzioni, gli Stati dell'Unione americana e le Province canadesi hanno emanato delle norme di conservazione miranti a ridurre o eliminare lo spreco e l'esaurimento dei giacimenti, che possono risultare dall'applicazione della *rule of capture*. Tale dottrina fornisce infatti a tutti i proprietari dei terreni che insistono su un unico giacimento un forte incentivo economico a perforare il maggior numero possibile di pozzi lungo i confini delle loro proprietà e ad avviare il prima possibile la produzione, dal momento che ciascun operatore diventerà proprietario di tutto il petrolio o il gas prodotti dai suoi pozzi, comprese le sostanze drenate dai terreni adiacenti. Questo modo competitivo di condurre le operazioni di perforazione e di produzione si traduce non solo in un aumento antieconomico dei capitali investiti nel giacimento, ma anche in un esaurimento eccessivamente rapido delle riserve e della pressione del serbatoio, con il risultato che una parte degli idrocarburi, che sarebbe

[52] 42 USC. parr. 4321-4335.

[53] Vedi, per esempio, *Cities Service Gas Co*. c. *Peerless Oil & Gas Co.* (1950) Supreme Court of the United States 340 US 179; *Thompson* c. *Consolidated Gas Utilities Corp.* (1937) Supreme Court of the United States 300 US 55; *United States* c. *DeWitt* (1869) Supreme Court of the United States 76 US 41; 19 L.Ed. 593 (US 1869).

stato possibile recuperare con altri sistemi, è lasciata nel sottosuolo.

Tali pratiche producono anche un impatto negativo sull'ambiente. Le Assemblee legislative degli Stati Uniti e i Governi delle Province canadesi hanno tentato di risolvere questi problemi autorizzando gli enti pubblici statali e provinciali, preposti alla conservazione delle riserve petrolifere, a promulgare una serie di norme relative alla perforazione, alla densità e alla produzione dei pozzi, che occorre seguire se si vuole ottenere il permesso di perforare e gestire un pozzo.

Le procedure riguardanti il rilascio dei permessi e la regolamentazione della produzione possono variare da uno Stato all'altro e da una Provincia all'altra. Inoltre, nelle Province in cui la proprietà delle risorse petrolifere è stata interamente conferita all'Amministrazione provinciale, le procedure per il rilascio dei permessi, previste dalla legge, sono leggermente diverse da quelle delle Province che ammettono la proprietà privata. Tuttavia, i processi di regolamentazione concernenti la conservazione delle risorse petrolifere sono simili e, in ogni caso, le procedure nel loro complesso sono sufficientemente simili da poter considerare il regolamento in vigore nella Provincia dell'Alberta, che è quella dove si produce la maggior quantità di petrolio, come rappresentativo dei regolamenti adottati sia nelle altre Province canadesi, sia negli Stati dell'Unione americana.

Il regime di regolamentazione della Provincia dell'Alberta

Il regime di regolamentazione della Provincia dell'Alberta è basato sull'Oil and Gas Conservation Act, approvato nel 2000.[54] Gli scopi che si volevano raggiungere con questa legge sono: *a*) prevenire lo spreco delle risorse petrolifere della Provincia; *b*) provvedere a un efficiente sviluppo di tali risorse; *c*) dare a tutti i detentori di diritti sulle risorse di petrolio e di gas *in situ* l'opportunità di produrre la propria quota di idrocarburi; *d*) tenere sotto controllo l'inquinamento. La legge designa l'Energy Resources Conservation Board (o Conservation Board) dell'Alberta come principale organismo regolatore e gli attribuisce la competenza su tutti i pozzi realizzati nella Provincia allo scopo di produrre petrolio o gas o comunque collegati alla produzione e al trattamento di queste sostanze. Gli operatori devono richiedere un permesso al Conservation Board prima di prepararsi a effettuare o effettuare operazioni di perforazione, produrre petrolio o gas o dare inizio a operazioni di iniezione. La licenza specifica l'ubicazione del pozzo e il pozzo deve essere perforato nel sito designato.

Il Conservation Board è autorizzato a: *a*) chiedere agli operatori di versare un deposito o fornire altre forme di garanzia per assicurarsi che la sospensione, l'abbandono e la bonifica dei pozzi avvengano in modo corretto e nel rispetto delle norme di sicurezza; *b*) proibire la perforazione di pozzi entro certe distanze da strade, edifici e altri impianti pubblici o privati; *c*) stabilire le dimensioni delle unità di spaziatura dei pozzi; *d*) prescrivere le misure da adottare prima e durante la perforazione per conservare qualsiasi accumulo di gas, petrolio o acqua incontrato nel corso delle operazioni; *e*) stabilire i limiti consentiti di produzione del pozzo, i tassi di produzione massimi e le sanzioni e gli indennizzi previsti per la sovrapproduzione.

Come le leggi di conservazione della quasi totalità delle Province e degli Stati produttori di petrolio, il Conservation Act della Provincia dell'Alberta affronta il problema della frammentazione della proprietà mineraria, conferendo al Conservation Board il potere di obbligare diversi affittuari ad accorpare i loro tratti di terreno per formare un'unità di perforazione e di produzione di dimensioni standard. Questo potere viene esercitato quando i diritti minerari su un giacimento, esteso al di sotto di un territorio composto da diverse piccole proprietà, appartengano o siano stati dati in affitto a più persone. La legge consente all'affittuario di un tratto di terreno compreso all'interno di un'unità di spaziatura dei pozzi di presentare una petizione al Conservation Board allo scopo di costringere gli altri affittuari o proprietari di diritti minerari all'interno della stessa unità a formare un pool.[55]

Chi richiede un ordine di accorpamento forzoso deve dimostrare che un accordo con gli altri titolari dei diritti minerari «non può essere concluso in termini ragionevoli».[56] Quest'ultimo requisito è simile a quello previsto dal Mineral Interest Pooling Act texano del 1977,[57] che impone al richiedente di dimostrare di aver avanzato una proposta «equa e ragionevole» di accorpamento volontario e che questa è stata rifiutata. Nella maggior parte degli Stati Uniti, tuttavia, questo obbligo non è previsto dalla legge.

Se di solito le leggi statunitensi autorizzano l'ente per la conservazione delle risorse energetiche di uno Stato a decidere l'accorpamento forzoso di diversi tratti di terreno in una singola unità di perforazione di dimensioni standard, esse affidano alla volontà delle parti il raggiungimento di un accordo di unificazione, in base al quale lo sviluppo di tutto o quasi tutto un giacimento è affidato a un solo operatore. Le leggi statali stabiliscono in genere che il raggiungimento di un accordo volontario su un piano di unificazione tra i titolari del 75% dei diritti minerari di un giacimento autorizza il Conservation Board a costringere i proprietari non consenzienti a partecipare alle operazioni unificate. In base a queste leggi, l'unificazione forzata è prevista solo per

[54] R.S.A. 2000 c. O-6.
[55] R.S.A. 2000 c. O-6, subs 80(1).
[56] R.S.A. 2000 c. O-6, par. 80(2)(c).
[57] Tex. Nat. Res. Code Ann. parr. 102.001-102.112.

i piani riguardanti il recupero assistito e le operazioni di mantenimento della pressione, ma non è applicabile alle operazioni di recupero primario (Anderson e Smith, 1999; Kuntz, 2004).

Sebbene i terreni federali non siano soggetti alle leggi statali sull'accorpamento e l'unificazione,[58] il Ministero dell'Interno può chiedere agli affittuari di lotti situati sulla terraferma o sul fondo marino di partecipare a operazioni unificate. L'unificazione dei terreni federali non è limitata alle operazioni di recupero assistito, ma può essere richiesta anche nella fase di recupero primario e in quella esplorativa. Le unità di esplorazione includono tutti i terreni federali che insistono sullo stesso giacimento, i cui limiti sono determinati sulla base delle inferenze ricavate dai dati geologici e geofisici. I pozzi di esplorazione devono essere realizzati agli intervalli specificati e se dopo cinque anni non è stato scoperto nessun giacimento di petrolio o di gas, l'unità viene generalmente dissolta; se invece è stata realizzata una scoperta, quelle parti dell'area unificata per le quali è stata dimostrata, sulla base di prove ragionevoli, la capacità di produrre le sostanze oggetto dell'unificazione, partecipano alla produzione.

12.1.8 Problemi ambientali

Regolamentazioni ambientali: l'assenza di un unico regime legale

La maggior parte dei contratti di affitto di terreni petroliferi appartenenti a enti pubblici contiene requisiti contrattuali di carattere generale allo scopo di assicurare che le operazioni si svolgano in modo compatibile con l'ambiente. Un esempio di tali requisiti ci è fornito dagli affitti dei terreni federali statunitensi, che impongono all'affittuario di ridurre al minimo l'impatto ambientale delle sue operazioni e prevedono che il Ministero dell'Interno abbia la facoltà di prescrivere le misure necessarie ad assicurare l'osservanza di tale norma contrattuale, incluse «la modificazione dell'ubicazione o della progettazione degli impianti, la fissazione dei tempi operativi e l'indicazione delle misure di bonifica provvisorie e definitive». Nella maggior parte dei casi, tuttavia, i dettagli delle misure di protezione ambientale sono stabiliti dalle leggi o dai regolamenti.

Né gli Stati Uniti, né il Canada possiedono un unico regime legale applicabile alla produzione petrolifera. Tranne rare eccezioni, come l'Oil Pollution Act, emanato dagli Stati Uniti nel 1990,[59] e le leggi statali relative alla chiusura dei pozzi, la maggior parte della legislazione ambientale si applica in modo generico a tutte le industrie e, in alcuni casi, a tutte le persone. Molti Stati e Province si sono dotati di norme riguardanti le stesse materie regolate dalle leggi federali e a volte le leggi statali e provinciali possono avere un raggio di azione più ampio e prevedere condizioni più severe rispetto alle leggi federali. Il risultato è il sovrapporsi delle condizioni e dei provvedimenti di applicazione delle norme per la tutela ambientale emanate dai vari enti federali, statali e provinciali, tra cui non è sempre facile orientarsi.

Le norme di tutela ambientale che si incontrano con maggiore frequenza sono quelle che prevedono l'obbligo di effettuare preventivamente una valutazione ambientale dell'attività proposta, quelle che proibiscono le operazioni che potrebbero inquinare le acque o i corsi d'acqua protetti, quelle che proteggono particolari forme di vita selvatica, e quelle che regolano le procedure di abbandono e di bonifica.

Valutazioni ambientali

Lo scopo principale delle norme che prevedono l'obbligo di una valutazione ambientale è quello di portare a conoscenza delle persone, che hanno la facoltà di decidere in materia, l'impatto potenziale sull'ambiente umano e naturale delle operazioni proposte e fornire loro delle possibili alternative, in grado di produrre effetti meno gravi e deleteri. Negli Stati Uniti, il NEPA del 1969[60] stabilisce che siano soggette all'obbligo della valutazione di impatto ambientale solo le attività per le quali sia previsto il coinvolgimento di enti federali o destinate a svolgersi su terreni federali e quando le operazioni proposte possano avere conseguenze rilevanti sull'ambiente. Una compagnia petrolifera è soggetta agli obblighi previsti dal NEPA quando vuole intraprendere operazioni su terreni federali o su tratti del fondo marino soggetto al controllo federale. Un ente federale ha l'obbligo di effettuare uno studio iniziale del potenziale impatto ambientale delle decisioni riguardanti: *a*) l'offerta di contratti petroliferi relativi a terreni di proprietà pubblica o aree sottomarine; *b*) l'approvazione dei piani di perforazione dei terreni dati in affitto; *c*) l'accettazione di importanti revisioni di tali piani; *d*) altre materie analoghe. Una società affittuaria di un terreno federale o che stia per diventarlo, che abbia richiesto un permesso di perforazione, o che stia in altro modo pianificando un progetto operativo che richieda l'approvazione di un ente federale, sarà necessariamente coinvolta molto da vicino in questo studio.

Lo studio genera di solito un documento iniziale noto come valutazione ambientale (Environmental Assessment, EA). Sulla base dell'EA, l'ente federale può decidere che l'azione proposta non ha alcun impatto rilevante sull'ambiente e che la questione non richiede ulteriori approfondimenti. In alternativa, l'ente può giungere alla

---

[58] Kuntz (2004), nel par. 70.3, suggerisce che possano esistere trascurabili eccezioni a questa regola.

[59] 33 USC. parr. 2701-2761.

[60] 42 USC. parr. 4321-4335.

conclusione che l'effetto potenziale dell'azione proposta sia rilevante, tanto da richiedere uno studio ulteriore e più dettagliato, che darà origine a sua volta a un documento noto come rapporto di impatto ambientale (Environmental Impact Statement, EIS). Tale documento, redatto in genere dopo una serie di udienze pubbliche e di consultazioni, cui prendono parte scienziati, membri dello staff dell'ente federale e della società, gruppi di interesse, organizzazioni ambientaliste, e il pubblico, contiene un resoconto dettagliato degli effetti ambientali ed economici, negativi e positivi, della proposta, elenca le possibili alternative e suggerisce un piano di azione. Il NEPA impone di attenersi strettamente a questa procedura, ma è privo di forza sostanziale. Una volta effettuata la procedura stabilita, un ente federale è libero di scegliere tra le diverse alternative il piano di azione che ritiene più opportuno, anche quando tale scelta comporti pesanti conseguenze ambientali. Tuttavia, ciò accade raramente.

I privati e gli Stati non sono soggetti al NEPA quando autorizzano lo sviluppo dei propri terreni, a meno che questo non coinvolga le competenze di qualche ente federale. Una minoranza di Stati, tuttavia, ha emanato delle leggi modellate sul NEPA, in base alle quali anche lo sviluppo petrolifero dei terreni privati e statali può essere soggetto all'obbligo di valutazione ambientale.

Anche in Canada le operazioni petrolifere possono essere soggette all'obbligo di valutazione ambientale. Le leggi provinciali, come l'Environmental Protection and Enhancement Act, emanato nella Provincia dell'Alberta nel 1992,[61] prevedono in molti casi due livelli di valutazione ambientale, paragonabili ai due livelli (EA ed EIS) richiesti dal NEPA.

In Canada, le operazioni che si svolgono sul fondo marino devono essere sottoposte a valutazione ambientale da parte sia dell'Amministrazione federale, sia delle Province costiere. La valutazione ambientale federale viene effettuata in base alle disposizioni contenute nell'Environmental Assessment Act, mentre gli studi provinciali vengono eseguiti in base alle leggi e agli accordi specifici vigenti nella Columbia Britannica, nella Terranova e nella Nuova Scozia. I regimi giuridici federale e provinciale richiedono entrambi una valutazione dei potenziali impatti negativi delle operazioni offshore, un esame delle possibili soluzioni alternative a quelle proposte e un'analisi delle misure che potrebbero attenuare gli effetti ambientali negativi delle operazioni proposte. Poiché i programmi di valutazione ambientale sono condotti separatamente dall'Amministrazione federale e da quelle provinciali, sono state avanzate delle proposte per eliminare le ridondanze prodotte da tale sistema duale.

Protezione delle acque e dei corsi d'acqua

Tra gli scopi principali delle normative ambientali del Canada, degli Stati Uniti e delle loro unità costituenti, vi è la protezione dall'inquinamento degli oceani, dei corsi d'acqua e delle falde acquifere sotterranee.

Negli Stati Uniti, tutte o quasi tutte le operazioni che potrebbero causare una contaminazione dei corsi d'acqua e della falda sotterranea sono soggette, sulla base di numerose leggi, a una serie di autorizzazioni obbligatorie rilasciate da diversi enti amministrativi, a livello federale e statale. Tra tali leggi, una delle più importanti è il Clean Water Act (CWA) del 1948,[62] un provvedimento ad ampio raggio che si applica a quasi tutti gli aspetti delle attività petrolifere, incluse la selezione dei siti di perforazione, la costruzione di strade e delle strutture di supporto richieste dalle operazioni di perforazione, e le operazioni di produzione e immagazzinamento.

La norma che investe più direttamente la scelta del sito è la sezione che limita le operazioni nelle aree umide (Hanson e Feldman, 1992; Pierce, 1999). Il regolamento emanato sulla base di questa sezione si applica su tutto il territorio, a prescindere dalla proprietà o dal coinvolgimento di enti federali. Lo scopo di questo regime di regolamentazione è quello di ridurre l'inquinamento dei corsi d'acqua in tutta la nazione. Le aree umide situate in prossimità delle coste filtrano e purificano l'acqua che fluisce attraverso di esse; inoltre, rallentando la velocità della corrente di superficie dopo il verificarsi di precipitazioni particolarmente intense, prevengono le inondazioni e l'erosione del terreno.[63]

Il CWA e i regolamenti emanati in base a esso proibiscono di dragare o di interrare il letto delle *acque navigabili* degli Stati Uniti senza un permesso del Genio militare. La definizione dell'espressione *acque navigabili* è sufficientemente ampia da includere tutte le acque presenti sul territorio degli Stati Uniti: qualunque fonte di acqua superficiale che possa influire sul commercio interstatale in tali acque e le aree umide adiacenti a tali fonti o i loro tributari.

Con l'espressione *aree umide* si indicano invece tutte «quelle aree che vengono inondate o saturate dalle acque superficiali o sotterranee con una frequenza e una durata tali da consentire […] il prevalere del tipo di vegetazione in grado di crescere nei terreni saturi d'acqua».[64] In base a questa definizione, le aree umide comprendono non solo le paludi e gli acquitrini, ma anche tutti i bassopiani umidi, caratterizzati da una vegetazione tipica di queste aree. Una società che intenda innalzare il livello di un terreno con tali caratteristiche allo scopo di costruire un impianto di perforazione, una strada, un centro di immagazzinamento o un'infrastruttura qualsiasi, deve prima stabilire se la zona rientra nella definizione

[61] S.A. 1992 c. E-12.
[62] 33 USC. parr. 1251-1387.
[63] *United States* c. *Riverside Bayview Homes* (1985) Supreme Court of the United States 474 US 121.
[64] 33 CFR par. 328(3)(b).

di area umida fornita dal regolamento. Se è così, per realizzare il suo progetto la società deve ottenere un permesso, per il quale le viene chiesto in genere di dimostrare che solo l'area umida è idonea al suo scopo e di aver progettato le operazioni in modo tale da ridurre al minimo il loro impatto sull'ambiente circostante. Se la domanda viene accolta, la società riceve un permesso noto come permesso ex sezione 404. Il rilascio del permesso può richiedere l'adozione di misure di riduzione dell'impatto ambientale, che possono variare a seconda delle circostanze. Per esempio, può essere richiesto alla società di presentare un progetto di riduzione che comporti la creazione di nuove aree umide o, in alternativa, il recupero di zone di questo tipo già esistenti ma degradate.

Un ulteriore metodo a disposizione delle società è l'acquisto di appositi *crediti di riduzione* (*mitigation credits*). Esistono alcune imprese private che si dedicano alla creazione e al recupero delle aree umide allo scopo di vendere crediti di riduzione alle società che ne hanno bisogno per ottenere un permesso ex sezione 404. Questa opzione, se è considerata accettabile dall'ente che rilascia i permessi, ha il vantaggio di liberare le società dagli impegni di manutenzione a lungo termine, che rimangono a carico dell'impresa che fornisce i crediti di riduzione. Un vantaggio analogo è assicurato anche da un altro metodo, che consiste nell'effettuare un versamento a un'organizzazione ambientalista ufficialmente riconosciuta, come Nature Conservancy, che segue un programma stabilito di acquisizione e di conservazione delle aree naturali, comprese le aree umide. Questi versamenti possono sostituire la creazione o il recupero di un'area umida. Per determinare quale delle varie opzioni risulti accettabile e l'ammontare del pagamento come misura di riduzione dell'impatto ambientale, è necessario che la società interessata proceda a una consultazione con l'ente di controllo.

Anche quando si svolgono al fuori delle aree umide, le operazioni petrolifere devono rispettare una serie di norme e di permessi obbligatori che hanno lo scopo di prevenire la contaminazione dei flussi superficiali di acqua prodotti dalle piogge o dallo scioglimento della neve. Il permesso è richiesto nei casi in cui le attività costruttive comportino il disboscamento e il livellamento di una vasta area, come avviene generalmente quando si costruisce un sito di perforazione e la strada che vi conduce; oppure nei casi in cui gli impianti di esplorazione, produzione, trattamento o trasporto delle risorse possano dar luogo a una contaminazione delle acque superficiali messe in contatto con materiali o scarti di lavorazione presenti sul sito.

Anche lo scarico di sostanze potenzialmente contaminanti, utilizzate o prodotte durante le operazioni di perforazione, è oggetto di un'estesa normativa. Tali norme si applicano tra l'altro anche all'acqua prodotta insieme al petrolio e al gas, la quale, per il suo volume, costituisce la principale sostanza di scarto delle operazioni. L'acqua prodotta, caratterizzata in genere da un'alta salinità, veniva tradizionalmente immagazzinata in via provvisoria, assieme ad altri fluidi di scarto, in appositi bacini di scarico. Questa pratica appare oggi in declino, a causa delle norme federali. Laddove sono ancora utilizzati, questi bacini di acqua salata sono posti sotto il controllo di enti statali, a cui l'operatore deve richiedere un permesso, accompagnando la domanda con una documentazione che dimostri che il fondo del bacino è dotato di una copertura impermeabile (Smith e Weaver, 1998-2005). Lo scarico di altri fluidi di scarto nei corsi d'acqua è soggetto alle norme contenute nel Clean Water Act, in base alle quali qualunque operazione di scarico di sostanze inquinanti nelle acque di superficie, nei loro tributari e nelle aree umide connesse, su tutto il territorio degli Stati Uniti, deve essere autorizzata. Sono previsti limiti precisi alla quantità e all'intensità di scarico e alle concentrazioni consentite di sostanze inquinanti chimiche e biologiche. Tali restrizioni, stabilite dall'Environmental Protection Agency (EPA), variano a seconda della categoria di attività.

Dati i limiti imposti all'uso dei bacini di acqua salata e allo scarico delle sostanze inquinanti nei corsi d'acqua, la maggior parte dell'acqua prodotta viene iniettata nel sottosuolo. Questo genere di operazioni rientra nell'ambito del Safe Drinking Water Act (SDWA) del 1974,[65] che regola l'iniezione nel sottosuolo di sostanze di quasi tutti i tipi, tranne il caso dello stoccaggio di gas naturale. La legge si occupa sia dei pozzi di iniezione utilizzati per le operazioni di recupero secondario, come l'iniezione d'acqua (*water flooding*), sia di quelli utilizzati per smaltire i fluidi di scarto delle operazioni di perforazione e di produzione. Qualunque operazione di iniezione che possa minacciare la purezza dell'acqua potabile è proibita, mentre tutte le altre devono essere autorizzate. I parametri relativi al controllo della qualità dell'acqua e delle operazioni di iniezione sono fissati dall'EPA, ma il rilascio delle autorizzazioni è delegato agli enti ambientali competenti nei singoli Stati in cui sono previste le operazioni. I parametri di controllo delle operazioni di iniezione e della qualità dell'acqua, richiesti dagli enti statali, devono essere almeno altrettanto rigorosi di quelli stabiliti dall'EPA.

Lo smaltimento dei fluidi di scarto delle attività petrolifere offshore è soggetto al Marine Protection, Research and Sanctuaries Act del 1972,[66] che proibisce lo scarico nelle acque oceaniche degli scarti industriali, inclusi quelli delle raffinerie e degli impianti di trattamento degli idrocarburi, tranne i casi in cui è autorizzato dall'EPA.

---

[65] 42 USC. parr. 300f-300j.
[66] 33 USC. parr. 1401-1445.

Per decidere se rilasciare o meno un permesso di questo tipo, l'ente federale deve prendere in considerazione una serie di fattori, tra cui gli effetti sull'ambiente, i metodi alternativi di smaltimento degli scarti e l'eventualità che le operazioni possano «degradare o mettere a repentaglio in modo irragionevole la salute e il benessere degli uomini e l'amenità dei luoghi, o l'ambiente marino e il sistema ecologico, o le potenzialità economiche» (Conine, 1991).

L'inquinamento effettivo o potenziale delle acque e del suolo, prodotto da un versamento di petrolio, è affrontato dal Clean Water Act del 1948 e dall'Oil Pollution Act del 1990. Tutti gli episodi di questo genere devono essere immediatamente comunicati al National Response Center dal proprietario o dal gestore della nave o dell'impianto da cui si è verificata la fuoriuscita. La società responsabile della fuoriuscita risponde dei costi di bonifica e dei danni causati dalla distruzione delle risorse naturali, delle proprietà e dei mezzi di sostentamento.

I privati possono pretendere di essere risarciti per i mancati profitti e gli enti pubblici per l'aumento dei costi dei servizi pubblici e per la perdita di imposte o di altre entrate. Dato che la prevenzione dei versamenti di petrolio e le misure adottabili per attenuarne le conseguenze sono tra gli scopi principali della legislazione, gli impianti e i serbatoi da cui potrebbero verificarsi fuoriuscite di dimensioni rilevanti devono essere dotati di un apposito piano di prevenzione dei versamenti e di un piano che preveda risposte adeguate a un'eventualità di questo genere. Anche alcuni Stati si sono dotati di leggi relative alla prevenzione e alla responsabilità dei versamenti di petrolio.[67]

Protezione delle specie selvatiche

Il Canada e gli Stati Uniti dispongono di un ampio apparato di leggi e di regolamenti miranti alla protezione di alcune specie appartenenti alla fauna e alla flora selvatiche. Dal punto di vista delle attività petrolifere, le quattro disposizioni più importanti sono l'Endangered Species Act (ESA) del 1973,[68] il Migratory Bird Treaty Act del 1917,[69] lo Species At Risk Act (SARA) del 2002[70] e il Migratory Birds Convention Act del 1994.[71] Le prime due sono leggi emanate negli Stati Uniti, mentre le altre due sono canadesi. Occorre notare, tuttavia, che in entrambi i paesi sono in vigore altre leggi per la protezione della natura, come il Marine Mammal Protection Act approvato nel 1972 negli Stati Uniti[72] e il Wildlife Act emanato in Canada nel 1985,[73] che possono interessare in alcune situazioni anche le attività delle compagnie petrolifere.

Tra le leggi statunitensi, quella che riguarda più da vicino le compagnie petrolifere è l'ESA, poiché la presenza di una specie protetta può precludere le operazioni in una certa area e l'uccisione o il ferimento di animali protetti comporta ammende e sanzioni di vario tipo. L'ESA autorizza il Ministero dell'Interno, che agisce attraverso specifici organismi posti sotto la sua giurisdizione, a preparare un elenco delle specie in immediato pericolo di estinzione (le *specie a rischio*) e di quelle che potrebbero divenirlo (le *specie minacciate*).

L'ESA contiene in particolare due norme[74] che garantiscono una protezione sostanziale delle specie presenti in tali elenchi.

La prima è la sez. 7, che si applica a tutti gli enti federali. Qualsiasi ente federale in procinto di intraprendere qualunque progetto o di autorizzare qualunque azione che possano mettere ulteriormente a repentaglio l'esistenza di una specie minacciata o in pericolo deve consultare in via preliminare il Fish and Wildlife Service (FWS), che è il principale responsabile dell'applicazione dell'ESA.[75] Durante questa fase consultiva, non è consentito finanziare quelle parti del progetto proposto che potrebbero danneggiare le specie minacciate o protette. La fase consultiva ha termine quando il FWS emette il suo parere biologico. Se il FWS giunge alla conclusione che il progetto non mette a repentaglio le specie protette, il progetto può proseguire; in caso contrario, esso deve essere abbandonato oppure condotto in conformità con una delle alternative espresse nel parere biologico. Dato che la sez. 7 riguarda solo gli enti, i terreni, i finanziamenti federali o le altre forme di partecipazione diretta dell'Amministrazione federale, tale procedura regolamentare si applica in genere solo alle società che intendono ottenere un affitto, un permesso di esplorazione o di perforazione su un terreno federale o su un tratto della piattaforma continentale situato oltre il limite della giurisdizione statale.

La seconda norma dell'ESA dotata di valore sostanziale è la sez. 9, che non è limitata agli enti federali o ai terreni federali, ma si applica a tutte le persone «soggette alla giurisdizione degli Stati Uniti», incluse le società che si propongono di svolgere attività petrolifere su terreni appartenenti a privati. La sez. 9 proibisce la cattura

---

[67] Vedi, per esempio, Alaska Stat. parr. 46.03.740-46.03.850; Tex. Nat. Res. Code Ann. parr. 40.001-40.053; Smith e Weaver, 1998-2005.

[68] 16 USC. parr. 1531-1544.

[69] 16 USC. parr. 703-712.

[70] S.C. 2002 c. 29.

[71] S.C. 1994 c. 22.

[72] 16 USC. parr. 1361-1421h.

[73] R.S. 1985 c. W-9.

[74] I numeri di sezioni dell'Endangered Species Act utilizzati nel testo sono quelli usati dai giudici e dagli avvocati per riferirsi ai numeri di sezione originali, prima della codificazione dell'ESA nel volume 16 del Codice degli Stati Uniti. La sezione 7 è classificata come par. 1536, la sezione 9 come par. 1538, e la sezione 10(a) come par. 1539(a).

[75] Il National Marine Fisheries Service, che è un organismo appartenente al Ministero del Commercio, è responsabile per quanto riguarda le specie marine.

di qualunque specie di pesci o di altre forme di vita selvatica classificate tra quelle a rischio, ma non estende la sua protezione alle specie minacciate o alle piante a rischio, se non vietandone il commercio e la vendita. Il significato del termine *cattura* è così definito dalla legge: «infastidire, danneggiare, inseguire, cacciare, sparare, ferire, uccidere, intrappolare, catturare o raccogliere, o tentare di intraprendere una qualunque di queste azioni». Riconoscendo che la perdita dell'habitat è una delle principali cause che mettono in pericolo la sopravvivenza di una specie, il FWS ha emanato un regolamento in cui si fornisce una definizione del termine *danneggiare* che comprende «rilevanti modifiche o degrado dell'habitat, quando siano effettivamente causa della morte o della menomazione delle forme di vita selvatica, attraverso un grave deterioramento dei loro modelli comportamentali».[76] In base al regolamento, un affittuario che distrugga l'habitat di una specie animale in pericolo, allo scopo di svolgere attività di perforazione o di realizzare strade, impianti e altre infrastrutture, può incorrere in sanzioni civili e penali. È ugualmente probabile che la società sia soggetta a un'ingiunzione preliminare che imponga di non procedere al disboscamento del sito.

Se non è possibile svolgere altrove le operazioni proposte, non è escluso che la società riesca a ottenere uno speciale permesso dal FWS. La sez. 10(a) dell'ESA autorizza il rilascio di uno speciale permesso per la cattura di una specie a rischio se tale cattura «è una conseguenza accidentale, e non lo scopo, dello svolgimento di un'attività per altri versi lecita». In base a questa disposizione, l'affittuario di un terreno petrolifero può essere autorizzato a distruggere l'habitat di una specie a rischio, se la distruzione è una semplice conseguenza accidentale di un'attività volta a uno scopo lecito, come le operazioni di perforazione petrolifere. La concessione di un permesso di questo tipo, tuttavia, non avviene in modo automatico e una delle condizioni previste per il suo rilascio è che il richiedente si impegni ad attenuare l'impatto ambientale della cattura accidentale. Per esempio, può essere posto come condizione al richiedente di indicare o acquisire un'altra area da destinare a habitat protetto della specie a rischio e di finanziare in modo continuativo la manutenzione dell'area designata come habitat confacente.[77]

In Canada, il problema ambientale costituito dall'impatto negativo dello sviluppo petrolifero sulle specie rare, minacciate o a rischio è stato affrontato nel 2002 dal Governo federale con il varo dello Species At Risk Act (SARA). L'applicazione della legge è affidata al Ministero per la Pesca e gli Oceani, al Ministero del Patrimonio culturale canadese e al Ministero dell'Ambiente, che se ne assumono la responsabilità a seconda dei tipi di specie coinvolte e delle aree in cui sono localizzate. Il SARA stabilisce una procedura di classificazione delle specie selvatiche, simile a quella dell'ESA.

A differenza dell'ESA, tuttavia, e fatta eccezione per i volatili migratori e le specie acquatiche, il SARA è applicabile solo alle specie protette presenti sul territorio federale e affida principalmente alle Amministrazioni provinciali e territoriali la protezione delle specie protette presenti sui loro territori. Esso autorizza anche il Ministero dell'Ambiente a raccomandare un'estensione delle protezioni previste dalla legge qualora venga accertato che una Provincia o un territorio non hanno fornito un'adeguata protezione a una specie protetta o al suo habitat. Le protezioni offerte dal SARA sono sostanzialmente simili a quelle previste dall'ESA.

Le sezz. 32 e 33 stabiliscono che è un reato uccidere, danneggiare, molestare o catturare una specie protetta o danneggiare o distruggere le tane, i nidi o altri luoghi occupati abitualmente dalla specie nel corso del suo ciclo vitale o in particolari periodi. Il SARA fornisce anche i criteri di identificazione dell'habitat indispensabile alla sopravvivenza o al ripopolamento della specie e autorizza il ministero competente a predisporre un regolamento che specifichi quali azioni possono e quali non possono essere intraprese all'interno di quelle aree, nel caso in cui non godano di altri tipi di protezione. La distruzione dell'habitat critico di una specie è un reato, in base alla sez. 58 della legge. Tale protezione può essere estesa all'habitat situato sul territorio provinciale e sui terreni privati, in assenza di leggi provinciali o di accordi amministrativi diretti alla sua protezione.

L'effetto di queste misure di protezione ambientale sulle proposte di esplorazione o di perforazione avanzate da una compagnia petrolifera è analogo a quello prodotto negli Stati Uniti dall'ESA. La società è tenuta a valutare l'impatto potenziale delle operazioni proposte sulle specie protette e sul loro habitat critico e a elaborare delle soluzioni alternative che permettano di escludere le aree a rischio o di attenuare l'impatto delle operazioni. In alcune aree, le operazioni petrolifere rimarranno in ogni caso proibite.

Oltre all'ESA e al SARA, gli Stati Uniti e il Canada dispongono di leggi attuative del Migratory Bird Treaty Act del 1917, sottoscritto dai due paesi allo scopo di proteggere gli uccelli migratori dalle conseguenze di una caccia eccessiva. La legge statunitense[78] prevede che «sarà considerato illegale inseguire, cacciare, catturare, uccidere, tentare di catturare o di uccidere, con ogni

---

[76] 50 CFR par. 17.3. Si veda, inoltre, *Babbitt* c. *Sweet Home Chapter of Community for a Greater Oregon* (1995) Supreme Court of the United States 515 US 687, che ha confermato l'applicabilità del regolamento alle operazioni di taglio del legname.

[77] Si veda, per esempio, *Friends of Endangered Species, Inc*. c. *Jantzen* (1985) Supreme Court of the United States Ninth Circuit 760 F.2d 976.

[78] Migratory Bird Treaty Act, 16 USC. parr. 703-712.

mezzo e in qualunque modo […] qualunque uccello migratore». Le Corti federali non sono giunte a una conclusione concorde sulla portata della legge. Sebbene in molti casi le Corti abbiano scelto di guardare allo scopo originale del trattato soggiacente e siano giunte alla conclusione che la legge si applica solo alla caccia, all'uso di trappole e ad altre attività analoghe, dirette a danneggiare o sfruttare i volatili,[79] le compagnie petrolifere non possono fare affidamento su tali decisioni, dato che altre Corti si sono espresse in modo diverso.[80] Alcune compagnie petrolifere sono state processate sulla base di questa legge per aver causato la morte di uccelli migratori, avvelenati dalle sostanze di scarto delle operazioni petrolifere o ricoperti di petrolio dopo essersi posati sui bacini di raccolta dei fanghi. Il FWS, incaricato di far rispettare la legge, può comminare multe fino a 10.000 $ per ogni uccello morto e condanne fino a sei mesi per la morte di esemplari di certe specie. Gli enti statali partecipano all'applicazione del Migratory Bird Treaty Act stabilendo i parametri di realizzazione dei bacini scoperti e delle vasche, come l'obbligo di chiudere o coprire con una rete ogni vasca o bacino di stoccaggio con un diametro superiore a 8 piedi.

Pur avendo ricevuto un'interpretazione meno ampia della legge statunitense, anche il Canadian Migratory Birds Convention Act prevede diverse sanzioni per chi causa illecitamente la morte degli uccelli migratori. Nel 1994 è stata approvata una revisione della legge, emanata per la prima volta nel 1917, che ne rafforza notevolmente le norme coercitive e sanzionatorie.

Chiusura dei pozzi e bonifica dei terreni

In tutti gli Stati, le Province e le Amministrazioni federali, ogni pozzo che sia risultato sterile o abbia cessato di produrre deve essere chiuso e tappato entro un periodo di tempo specificato, che di solito è fissato a un anno, ma può essere prorogato in alcune particolari circostanze. La chiusura deve essere effettuata rispettando una serie di precisi obblighi regolamentari, che hanno lo scopo di prevenire i rischi per la salute e per l'ambiente derivanti da eventuali fughe di gas e di impedire la contaminazione delle sorgenti sotterranee di acqua dolce da parte di sostanze che potrebbero migrare dal foro del pozzo abbandonato e non correttamente richiuso. La maggior parte delle giurisdizioni prevede per l'operatore l'obbligo di sottoscrivere un'obbligazione o fornire un'altra forma di garanzia che assicuri il rispetto di questo requisito. In alcune giurisdizioni un affittuario che subentri a un altro operatore petrolifero può essere ritenuto responsabile della chiusura dei pozzi abbandonati o chiusi in maniera scorretta dall'operatore precedente (Smith e Weaver, 1998-2005).

Molte giurisdizioni, anche se non tutte, prevedono l'obbligo di bonifica del terreno dove è ubicato il pozzo. Le operazioni di bonifica possono risultare particolarmente costose soprattutto se i materiali a rischio non sono stati smaltiti nei modi previsti dalla legge e dal regolamento. Negli Stati Uniti, il Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA), emanato nel 1980,[81] impone obblighi di pulizia particolarmente onerosi, che non si limitano ai prodotti di scarto pericolosi generati dalle operazioni petrolifere. La legge autorizza l'EPA a ordinare di rimuovere le sostanze a rischio a un ventaglio piuttosto ampio di soggetti, che comprende non solo i proprietari e gli operatori all'epoca in cui la sostanza inquinante fu scaricata, ma anche i proprietari e gli operatori attuali e precedenti, i quali, pur essendo a conoscenza della situazione di degrado della proprietà, abbiano mancato di informarne l'acquirente al momento della sua vendita.

L'applicazione del CERCLA non è affidata unicamente all'EPA. La legge autorizza anche le Amministrazioni statali, le tribù indiane e le parti private a ricorrere in giudizio per recuperare i costi affrontati per proteggere la salute pubblica e l'ambiente rimuovendo o attuando altre misure di recupero delle sostanze inquinanti. Il CERCLA contiene una clausola di *esclusione petrolifera* che esenta espressamente «il petrolio, compreso il greggio o qualunque frazione di esso» e «il gas naturale, i gas naturali liquidi, il gas naturale liquefatto, o il gas sintetico utilizzabile come combustibile» da tali obblighi, ma non esclude le sostanze di scarto generate dai processi di perforazione e di produzione.

In base a questo schema legislativo, acquistando i diritti minerari di un terreno già inquinato da sostanze a rischio, una società può incorrere in pesanti responsabilità relative alla pulizia del sito. In un caso ben conosciuto, una società che aveva pagato 1.800.000 $ i diritti petroliferi di un terreno fu costretta a spendere 11.000.000 $ per le operazioni di bonifica.[82] In una situazione del genere, la società acquirente ha la possibilità di ottenere il risarcimento dei costi affrontati dal proprietario o dall'operatore precedente responsabili dello smaltimento degli scarti, ma solo, ovviamente, nel caso in cui la controparte sia solvibile.

Altri problemi di carattere ambientale

L'affittuario di un terreno petrolifero può incontrare, in differenti momenti della sua attività, una molteplicità di altri problemi e obblighi di carattere ambientale,

[79] Per esempio, *Mahler* c. *US Forest Service* (1996) United States District Court S.D. Indiana 927 F.Supp. 1559, 1579.

[80] Per esempio, *United States* c. *Moon Lake Electric Ass'n, Inc*. (1999) United States District Court D. Colorado 45 F.Supp.2d 1070, che ha giudicato la cooperativa elettrica strettamente responsabile per la morte degli uccelli migratori fulminati dopo essersi posati sui piloni elettrici.

[81] 42 USC. parr. 9601-9675.

[82] *Amoco Oil Co.* c. *Borden, Inc.* (1989) Supreme Court of the United States Fifth Circuit 889 F.2d 664.

soprattutto nel caso in cui le operazioni siano condotte in un'area urbana (Pierce, 1984; Kuntz, 2004).

Negli Stati Uniti esistono molti giacimenti petroliferi altamente produttivi, situati nel sottosuolo dei centri urbani. Di solito i Comuni interessati emanano delle ordinanze che proibiscono tutte le attività di esplorazione, perforazione e immagazzinamento di petrolio, al di fuori delle aree designate a tale scopo, e prevedono che anche in queste aree le operazioni possano svolgersi solo dopo il rilascio delle necessarie autorizzazioni comunali, che vanno ad aggiungersi a tutte quelle richieste dagli enti statali o federali. In molti casi, l'affittuario di un terreno petrolifero deve presentare un dettagliato piano di sviluppo del sito, che specifichi la prevista ubicazione dei pozzi, il suo impatto sulla vegetazione, i corsi d'acqua e altri elementi topografici, la distanza dagli edifici e le misure che la società intende attuare per recintare il sito, proteggere il paesaggio o isolare con altri mezzi il sito dall'area urbana circostante. Le operazioni petrolifere localizzate in un'area urbana caratterizzata dalla presenza di alte concentrazioni di smog, di ozono o di altri inquinanti nell'atmosfera, possono essere sottoposte a regolamentazione da parte di un ente statale o dell'EPA, in base al Clean Air Act del 1955,[83] che ha imposto obblighi più stringenti per quelle aree che non rispettano i parametri ambientali di qualità dell'aria generalmente applicabili alle aree obiettivo.

Un'altra forma di normativa ambientale si applica a certi tipi di inquinanti, come gli scarti prodotti da una società di servizi che opera in collegamento con un impianto petrolifero. Le imprese che utilizzano o generano tali sostanze inquinanti sono obbligate a tenere una documentazione particolareggiata delle loro attività in base al Resource Conservation and Recovery Act del 1976,[84] e possono scaricare tali sostanze solo nei centri autorizzati per il trattamento, l'immagazzinamento e lo smaltimento dei rifiuti. Molti prodotti di scarto delle operazioni di esplorazione e di produzione, pur essendo espressamente esentati da tali obblighi federali, sono soggetti a una rigida normativa statale che ne regola il trasporto e lo smaltimento.

12.1.9 Risoluzione delle controversie

Negli Stati Uniti, e in misura minore in Canada, il metodo usuale e accettato di risoluzione delle controversie è la causa giudiziaria. Negli Stati Uniti, le cause che coinvolgono gli affitti privati e quelli sottoscritti da uno Stato sono giudicate nello Stato in cui è situato il terreno. Il processo si svolge in genere in una Corte statale, e la maggior parte degli Stati prevede tre gradi di giudizio: una Corte di prima istanza, dove ha luogo il dibattimento del caso; una Corte di Appello intermedia e una Corte Suprema statale, che in molti casi può decidere a sua discrezione se accettare o meno un caso dalla Corte di Appello. Se la causa coinvolge l'amministrazione federale, la causa si svolge presso una Corte federale.

Allo stesso modo, se vi è *diversità di giurisdizione*, se cioè le parti non sono ambedue cittadini dello stesso Stato o società registrate nello stesso Stato, il caso può essere portato davanti a una Corte federale. Come nella maggior parte degli Stati, anche a livello federale esistono tre gradi di giudizio. Il dibattimento iniziale ha luogo in genere presso la Corte federale distrettuale dotata di potere giurisdizionale sull'area in cui è situato il terreno affittato. Dopo il giudizio di primo grado, può esserci un ricorso in appello presso la Corte federale di Appello territorialmente competente. In rarissimi casi, la Corte Suprema degli Stati Uniti potrà accogliere un'istanza di riesame di un caso basato su una diversità giurisdizionale. Non è raro, tuttavia, che la Corte accetti di esaminare le controversie che comportino delle rivendicazioni da parte dell'Amministrazione federale.

Vi sono principalmente tre situazioni in cui si ricorre a un metodo di risoluzione delle controversie diverso dalla giurisdizione ordinaria.

Affitti di terreni privati. La prima situazione è il ricorso sempre più frequente alla mediazione per la risoluzione delle controversie relative all'affitto di terreni privati. La pratica di chiedere una mediazione prima di procedere a una controversia giurisdizionale è relativamente comune per le Corti statunitensi. La mediazione si conclude in molti casi con una transazione concordata tra le parti. Le parti possono anche, naturalmente, giungere a un accordo per il ricorso a un arbitrato. Tali accordi, quando sono sottoscritti, non si basano quasi mai su clausole compromissorie contenute nel contratto di affitto, dato che è molto raro che clausole di questo genere vengano inserite nei contratti petroliferi, mentre sono piuttosto frequenti negli accordi di cessione di diritti e negli accordi operativi congiunti.

Terreni tribali. La seconda situazione sono le controversie che riguardano i terreni appartenenti alle tribù indiane. Negli Stati Uniti, i contratti di affitto relativi ai terreni di questo tipo non sono soggetti all'Administrative Procedure Act, e le tribù, in quanto entità sovrane, godono dell'immunità giurisdizionale. A meno che il contratto non contenga un'esplicita rinuncia all'immunità da parte della tribù o una clausola di risoluzione delle controversie che preveda il ricorso all'arbitrato o a qualche altro metodo di composizione, le controversie saranno risolte nelle corti tribali, in base alle leggi e alle consuetudini tribali.

[83] 42 USC. parr. 7401-7671q.
[84] 42 USC. parr. 6921-6939e.

Affitti dei terreni pubblici. La terza situazione riguarda le controversie relative agli affitti dei terreni di proprietà pubblica (Kuntz, 2004). In molti casi, un affittuario danneggiato da una decisione di un ente pubblico ha l'obbligo di chiedere un'udienza amministrativa di fronte a un esaminatore o a una commissione esaminatrice, e di seguire una complessa procedura legale e regolamentare. La procedura amministrativa prevede di solito uno o più livelli di appello, se la commissione esaminatrice esprime un giudizio sfavorevole. L'affittuario deve esaurire tutti gli adempimenti amministrativi e ottenere un giudizio definitivo da parte della commissione esaminatrice di grado più elevato dell'ente pubblico, prima di poter ricorrere alla giurisdizione ordinaria. L'Administrative Procedure Act prevede la possibilità di ricorrere in giudizio contro la decisione di un ente amministrativo, ma solo quando essa sia divenuta definitiva all'ultimo grado.

12.1.10 Conclusioni

A un osservatore straniero dei sistemi giuridici nordamericani, alcune caratteristiche dei regimi giuridici statunitense e canadese, tra quelle applicabili al settore petrolifero, appaiono particolarmente rilevanti:

- l'esistenza della proprietà privata delle risorse minerarie, riconosciuta ovunque tranne che in una minoranza di Province canadesi;
- la consuetudine, diffusa nella maggior parte degli Stati e delle Province e nei Governi federali, di affidarsi alle decisioni giudiziarie per stabilire gran parte del contenuto dei propri regimi giuridici. La giurisprudenza ha avuto in molti casi maggiore importanza delle leggi e dei regolamenti, soprattutto in rapporto alla definizione dei diritti privati e all'interpretazione dei contratti di affitto tra privati;
- la molteplicità dei regimi giuridici, dato che la struttura federale e le norme costituzionali di entrambe le nazioni hanno portato allo sviluppo di sistemi di regole distinti, basati su norme differenti emanate da ogni Stato e da ogni Provincia, nonché dalle rispettive Amministrazioni federali.

Nella misura in cui esistono delle somiglianze di fondo tra tutti i sistemi giuridici nordamericani, tali somiglianze possono essere ricondotte al comune retroterra legale di tutte le giurisdizioni – a eccezione del Quebec in Canada e della Louisiana negli Stati Uniti – e alla volontà di tutte le giurisdizioni di fare assegnamento sull'esperienza di altre giurisdizioni per sviluppare il proprio regime giuridico nel settore degli idrocarburi.

Bibliografia citata

Anderson O.L., Smith E.E. (1999) *The use of law to promote domestic exploration and production*, in: *Proceedings of the 50th annual Institute on oil and gas law and taxation*, Dallas (TX),18-19 February.

Anderson O.L. *et al.* (2004) *Hemingway oil and gas law and taxation*,West Publications, Scarborough (UK).

Ballem J.B. (1999) *The oil and gas lease in Canada*, Toronto, University of Toronto Press.

Carpenter S. *et al*. (2001) *Oil and gas development in Western Canada in the new millennium: the changing legal framework in the Northwest Territories, the Yukon and offshore British Columbia*, «Alberta Law Review», 39, 1-33.

Conine G.B. (1991) *Environmental issues in offshore exploration and production activities*, in: *Proceedings of the 42nd Institute on oil and gas law and taxation*, Dallas (TX), 22 February.

Greenfield D., Tadesco J. (2004) *Fundamental aspects of oil and gas revisited*, «Alberta Law Review», 42, 75-112.

Hanson B.R., Feldman M.D. (1992) *Developing natural resource projects in wetlands: charting a course through troubled terrain*, in: *Proceedings of the 38th Rocky Mountain mineral law annual institute*, Monterey (CA), July 1991.

Kuntz E. (2004) *A treatise on the law of oil and gas*, Cincinnati (OH), Anderson, 2v.

Lowe J.S. *et al.* (edited by) (2002) *Cases and materials on oil and gas law*, St. Paul (MN), West Publishing.

Lucas A., Hunt C. (1990) *Oil and gas law in Canada*, Toronto, Carswell.

Pierce D.E. (1984) *Municipal development of oil and gas*, «Tulsa Law Journal», 19, 337.

Pierce D.E. (1999) *Assessing thirty years of federal environmental regulation of upstream oil and gas activities*, in: *Proceedings of the 50th annual Institute on oil and gas law and taxation*, Dallas (TX), 18-19 February.

Rankin T.M. (2004) *Offshore oil and gas and coastal British Columbia: the legal framework*, «The Advocate», 62, 497, 502.

Rocky Mountain Mineral Law Foundation (edited by) (2001) *Law of federal oil and gas leases*, New York, Matthew Bender.

Smith E.E., Weaver J.L. (1998-2005) *Texas law of oil and gas*, Carlsbad (CA), Lexis Law, 3v.; v.I.

Smith E.E. *et al.* (edited by) (2000) *Materials on international petroleum transactions*, Denver (CO), Rocky Mountain Mineral Law Foundation, 271-275.

Walker. A.W. Jr. (1929) *The nature of property interests created by an oil and gas lease in Texas*, «Texas Law Review»,7, 539.

Walker A.W. Jr. (1933) *The nature of property interests created by an oil and gas lease in Texas*, «Texas Law Review», 11, 399.

Weaver J.L. (1981) *Implied covenants in oil and gas law*, «Vanderbilt Law Review», 24, 1473.

Ernest E. Smith

School of Law
University of Texas at Austin
Austin, Texas, USA

12.2

Argentina, Brasile, Messico e Venezuela

12.2.1 Introduzione

In Argentina e in Brasile, così come in altri paesi dell'America Latina, gli anni Novanta del 20° secolo furono caratterizzati da un'ondata di riforme legislative dell'industria petrolifera, che ne accompagnarono l'apertura agli investimenti privati, nell'ambito di una generale tendenza alla liberalizzazione e all'adozione di politiche miranti alla creazione di condizioni favorevoli agli investimenti. Se in Brasile l'apertura alla partecipazione privata richiese l'approvazione nel 1995 di un radicale emendamento costituzionale, l'Argentina fu il paese che si spinse più avanti nel processo di liberalizzazione, decidendo la completa privatizzazione dell'azienda petrolifera di Stato e reintroducendo il sistema delle concessioni per l'assegnazione dei diritti di esplorazione e di sfruttamento agli investitori privati. Sul versante opposto si posiziona il Messico, che ha conservato la proprietà dell'azienda petrolifera di Stato e il pieno controllo dell'industria petrolifera. Dalla fine degli anni Novanta, il Venezuela ha imboccato una direzione inversa a quella seguita nella parte iniziale del decennio, dotandosi degli strumenti legali volti a favorire una maggiore partecipazione dello Stato.

Quasi tutti i paesi della regione hanno aperto, anche se in misura diversa, il settore upstream dell'industria del gas naturale agli investimenti privati e tutti, senza eccezioni, hanno liberalizzato il settore downstream (trasporto e distribuzione) dell'industria (Campodónico, 2004). Il momento attuale vede gli Stati della regione tentare di esercitare, in vario modo, un maggiore controllo sulle risorse di idrocarburi presenti nei loro territori.

Nei paesi presi in esame, le forme legali utilizzate per consentire la partecipazione degli investitori privati nell'industria degli idrocarburi sono fondamentalmente due: il sistema delle concessioni (con il riconoscimento della proprietà degli idrocarburi estratti), da una parte, e vari approcci contrattuali (in particolare, la prestazione di servizi), dall'altra.

Questo capitolo sarà incentrato sull'analisi del quadro giuridico relativo alle attività dell'industria degli idrocarburi – e in particolare del settore upstream – in Argentina, Brasile, Messico e Venezuela. Per ciascun sistema giuridico, saranno presentate la descrizione e l'analisi di una vasta gamma di questioni, tra cui: *a*) proprietà delle risorse di idrocarburi sotterranee; *b*) presenza dello Stato nell'industria; *c*) forme legali; *d*) diritti e condizioni operative; *e*) disposizioni per lo sfruttamento congiunto, se pertinenti; *f*) regolazione ambientale; *g*) struttura fiscale e altre forme di prelievo statale; *h*) meccanismi di determinazione del prezzo e risoluzione delle controversie. Saranno descritte inoltre le disposizioni riguardanti la protezione degli investimenti, con un rapido accenno al regime giuridico generale per gli investimenti stranieri.

Occorre inoltre tener conto dei numerosi processi e iniziative di integrazione attualmente avviati in America Latina (su cui si veda il sito web di Inter-American Development Bank, IADB). I principali sono il MERCOSUR (MERcado COmún del SUR) – composto da Argentina, Brasile, Paraguay e Uruguay, mentre la Bolivia e il Cile hanno sottoscritto accordi economici integrativi – e la CAN (Comunidad Andina de Naciones), di cui fanno parte Bolivia, Colombia, Ecuador, Perù e Venezuela. Il Messico è un membro del NAFTA (North America Free Trade Agreement). Negli ultimi anni si sono registrate numerose iniziative di integrazione del settore energetico a livello regionale, come quelle adottate nel quadro della recente CSN (Comunidad Sudamericana de Naciones), creata nel 2004.

Il principale produttore di petrolio e di gas dell'America Latina è il Venezuela, che si colloca al settimo posto nel mondo per riserve accertate di greggio e al nono per quelle di gas naturale (Campodónico, 2004). Il Messico è un altro importante produttore di petrolio,

collocandosi al tredicesimo posto nella classifica dei paesi produttori per le riserve accertate di greggio e al trentaquattresimo per il gas naturale (Campodónico, 2004). Il Brasile è al terzo posto nella regione per le riserve di petrolio, dopo Venezuela e Messico. Sebbene sia ancora un importatore netto di petrolio, il divario tra domanda e offerta si è notevolmente ridotto negli ultimi anni. In quanto a riserve di gas naturale, il Brasile si colloca al quinto posto nella regione. In seguito a una decisione governativa volta a incrementare l'uso di gas naturale, la sua produzione è in costante aumento in Brasile, benché circa la metà della domanda sia soddisfatta dalle forniture boliviane (Campodónico, 2004). Le stime delle riserve accertate di petrolio collocano l'Argentina al quarto posto in America Latina, dopo Venezuela, Messico e Brasile. Benché le forniture energetiche siano assicurate in massima parte dal greggio e dal gas naturale, l'Argentina è rimasta a lungo fortemente dipendente dalle importazioni di petrolio, fino a quando un cambiamento radicale della legislazione del settore del petrolio e del gas non ha autorizzato l'ingresso di capitali privati nel settore e la sua privatizzazione. L'Argentina si trova al quarto posto nella regione per le riserve di gas naturale, dopo Venezuela, Messico e Bolivia. È il primo produttore e il secondo consumatore di gas naturale della regione, avendo iniziato a sviluppare questo settore già negli anni Quaranta del secolo scorso (Campodónico, 2004).

12.2.2 Argentina

Proprietà e titolarità delle risorse sotterranee

L'Argentina è una Repubblica rappresentativa federale, come recita la sua Costituzione (art. 1 della Costituzione nazionale della Repubblica argentina del 1853, successivamente emendata nel 1994).

Per gran parte del 20° secolo, l'industria argentina degli idrocarburi è stata dominata da Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF), un'azienda di Stato (Sociedad del Estado) creata nel 1922. Tutte le attività di esplorazione e di produzione di idrocarburi furono a lungo condotte da YPF, o in suo nome. Più tardi, la partecipazione delle imprese private fu autorizzata mediante lo sviluppo di varie forme contrattuali, come i *contratti a rischio*, introdotti dalla l. n. 21778/1978 e quelli del cosiddetto *Piano di Houston*, previsti dal decreto n. 1443/1985. La l. n. 17319/1967 (d'ora in poi, Legge sugli idrocarburi), che può essere considerata il nucleo fondamentale dell'ordinamento giuridico del settore degli idrocarburi argentino e che stabilisce le modalità di rilascio dei permessi di esplorazione e delle concessioni di sfruttamento dei giacimenti, fu utilizzata in effetti molto raramente per l'assegnazione di concessioni, fino al lancio del *Piano per l'Argentina*, varato nei primi anni Novanta.

Durante lo stesso decennio, nel quadro di una svolta complessiva in direzione della liberalizzazione e dell'apertura dei mercati agli investitori privati, e come stabilito dalla Legge di riforma dello Stato n. 23696/1989 (d'ora in poi, Legge di riforma dello Stato), il governo argentino adottò una serie di misure tese a incoraggiare la concorrenza, il ricorso ai meccanismi di mercato e la privatizzazione della YPF. Il Piano per l'Argentina fu lanciato con il decreto n. 2178/1991, che conteneva anche il regolamento di attuazione della Legge sugli idrocarburi del 1967, e faceva seguito alla promulgazione di altri tre decreti. In questi ultimi venivano stabilite, tra le altre, nuove regole per il settore upstream; ripristinata l'applicabilità del sistema di concessioni stipulate in base alla Legge sugli idrocarburi del 1967 (decreto n. 1055/1989); introdotta la deregulation delle attività downstream (decreto n. 1212/1989); concesso alle imprese interessate il diritto di vendere e disporre liberamente della produzione di idrocarburi (decreto n. 1589/1989). Inoltre, il decreto n. 2411/1991 autorizzava YPF a negoziare con le parti i contratti sottoscritti in base alla l. n. 21778 e al Piano di Houston, la conversione degli stessi in permessi di esplorazione o concessioni di sfruttamento, in conformità della Legge sugli idrocarburi. Il Piano per l'Argentina è tuttora valido e in vigore. Tuttavia, negli ultimi anni e soprattutto a causa principalmente del maggiore coinvolgimento delle province nel sistema delle aste, a livello federale non si effettuano più gare per l'assegnazione di licenze.

Una recente modifica alla Legge sugli idrocarburi, apportata dalla legge n. 26197 (Legge breve), ha introdotto significativi cambiamenti nel quadro giuridico relativo agli idrocarburi in Argentina. Con la promulgazione della Legge breve, le province assumeranno il controllo amministrativo dei campi di idrocarburi presenti sui rispettivi territori, e sul fondo e nel sottosuolo delle acque territoriali prospicienti le loro coste. Inoltre, tutti i permessi di esplorazione e le concessioni per lo sfruttamento dei giacimenti di idrocarburi, così come qualunque altro tipo di accordo relativo alle attività di esplorazione e/o sfruttamento, sottoscritto o approvato dallo Stato Federale nell'esercizio dei suoi poteri, sono trasferiti alla rispettiva provincia. Prima della promulgazione della Legge breve, era in vigore un regime transitorio per l'esplorazione e lo sfruttamento di zone specifiche del territorio. In base alla l. n. 24145/1992 (Legge federale sugli idrocarburi), del decreto presidenziale n. 1955/1994 e del decreto presidenziale n. 546/2003, la proprietà degli idrocarburi avrebbe dovuto essere trasferita alle province (*aree in attesa di trasferimento*). Le province avevano il potere di assegnare nuovi permessi di esplorazione e nuove concessioni per lo sfruttamento e il trasporto di petrolio e di gas all'interno del proprio territorio, relativamente a queste aree in attesa di trasferimento e a quelle individuate dalle autorità locali

competenti sulla base dei loro piani di esplorazione e/o di sfruttamento e della Legge sugli idrocarburi.

Oltre alle norme costituzionali, alla summenzionata Legge sugli idrocarburi, alla legge di riforma dello Stato del 1989, e alla Legge breve, il quadro giuridico relativo al settore degli idrocarburi comprende la l. n. 24076/1992 (d'ora in poi Legge sul gas). Per quanto riguarda il gas naturale, il quadro giuridico si basa sulla Legge sugli idrocarburi, per lo sfruttamento e la produzione, e sulla Legge sul gas, per le questioni relative al trasporto e alla distribuzione. Entrambe le leggi sono completate da numerosi decreti e risoluzioni.

La regolamentazione delle operazioni upstream è affidata alle autorità concedenti, mentre la regolamentazione del trasporto e della distribuzione di gas naturale dipende dall'ente nazionale di regolamentazione del gas, ENARGAS (Ente NAcional Regulador del GAS), un'agenzia indipendente creata nel 1992 dalla Legge sul gas, che svolge anche la funzione di arbitro nelle controversie riguardanti il settore downstream del gas.

Con la promulgazione della Legge breve, le province, in qualità di autorità esecutive, eserciteranno la funzione di controparte in relazione ai permessi di esplorazione, alle concessioni per lo sfruttamento e al trasporto di idrocarburi oggetto di un trasferimento, e saranno autorizzate, tra l'altro: *a*) esercitare in modo completo e indipendente il controllo e le attività di verifica dei summenzionati permessi e concessioni, così come di qualunque altro tipo di accordo di esplorazione e/o sfruttamento di idrocarburi sottoscritto o approvato dallo Stato Federale; *b*) pretendere il rispetto di tutti gli obblighi legali e/o contrattuali relativi a investimenti, sfruttamento razionale delle risorse, trasmissione delle informazioni e pagamenti di tasse e royalty; *c*) decidere l'estensione dei termini legali e/o contrattuali; e *d*) applicare il regime sanzionatorio previsto dalla Legge sugli idrocarburi e dalle sue disposizioni attuative (multe, sospensione delle registrazioni, termine e qualunque altra sanzione prevista nei termini e nelle condizioni del bando di gara o dagli accordi). La formulazione delle politiche energetiche a livello federale è affidata al governo nazionale.

L'art. 1 della Legge breve stabilisce che i giacimenti di idrocarburi liquidi o gassosi, presenti sul territorio della repubblica o nella sua piattaforma continentale, appartengono allo Stato Federale o allo Stato Provinciale, a seconda del luogo in cui sono situati.

I giacimenti di idrocarburi situati entro 12 miglia nautiche dalla linea di costa e fino ai limiti esterni della piattaforma continentale, appartengono allo Stato Federale.

I giacimenti di idrocarburi situati nei territori provinciali appartengono invece agli Stati Provinciali, compresi quelli situati in mare nelle acque prospicienti le coste fino a una distanza di 12 miglia nautiche dalla linea di costa.

La presenza dello Stato nell'industria petrolifera

Fino al 1993, la compagnia petrolifera di Stato argentina, YPF, era responsabile delle attività di esplorazione e di sfruttamento del petrolio e del gas, e delle operazioni di trasporto e di distribuzione del gas. In seguito alla completa privatizzazione della YPF S.A., e alla liberalizzazione del settore, queste attività vengono svolte da varie compagnie nazionali ed estere. Anche il sistema di trasporto e di distribuzione del gas è posseduto e gestito da compagnie private. Inoltre, altre società sono titolari di licenze di subappalto per l'esportazione di gas.

Allo scopo di ridurre il predominio delle società straniere nel settore e dopo un acceso dibattito, è stata creata una nuova compagnia petrolifera di Stato, ENARSA (ENergía ARgentina Sociedad Anónima), con l'approvazione della l. n. 25943/2004. In base all'art. 5 della legge, il 53% delle azioni di ENARSA appartengono allo Stato Federale, il 12% alle province e il restante 35% sarà messo sul mercato. Le attività di ENARSA includono la valutazione, l'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse di idrocarburi, nonché il trasporto, lo stoccaggio, la distribuzione, il commercio e la lavorazione degli stessi, la fornitura di servizi pubblici di trasporto e di distribuzione del gas nazionale, nonché la produzione e la compravendita di energia elettrica sul mercato nazionale e su quelli esteri (art. 1). ENARSA è pienamente autorizzata a operare nei settori del petrolio, del gas naturale, dell'elettricità, del carbone e del nucleare, e a occuparsi dello sviluppo delle fonti di energia non convenzionali.

La nuova compagnia petrolifera sarà inoltre titolare dei permessi di esplorazione e delle concessioni nelle aree marittime per le quali non siano già stati rilasciati permessi o concessioni alla data di entrata in vigore della legge (art. 2). La circolare n. 67 del 2004, emanata dal Segretariato dell'Energia, ha eliminato dal Piano per l'Argentina le aree in mare precedentemente destinate alla licitazione privata.

Regime delle concessioni e/o dei contratti

In base all'art. 2 della Legge breve, lo Stato Federale e gli Stati Provinciali eserciteranno la funzione di autorità concedenti in conformità delle disposizioni della Legge sugli idrocarburi e delle sue norme di attuazione, nonché dell'Accordo federale sugli idrocarburi (Acuerdo Federal de los Hidrocarburos).

È interessante notare che il sistema federale stabilisce sostanzialmente un sistema di concessioni. L'art. 4 della Legge sugli idrocarburi autorizza il potere esecutivo a rilasciare permessi di esplorazione e concessioni per lo sfruttamento temporaneo di idrocarburi (con la Legge breve questo potere è conferito ora alle province per quanto riguarda gli idrocarburi presenti sul loro territorio, mentre il Governo Federale conserva la facoltà di rilasciare concessioni per i giacimenti situati nella

giurisdizione federale), così come concessioni per il loro trasporto (vedi discussione *infra*), conformemente ai requisiti e in base alle condizioni definite dalla stessa legge. A livello provinciale, e dopo la promulgazione della Legge breve, nelle aree in attesa di trasferimento le province hanno adottato contratti di prestazione di servizi con rischio minerario.

Per quanto riguarda le concessioni per il trasporto di idrocarburi, l'art. 3 della Legge breve stabilisce che entro un termine di 180 giorni dalla sua promulgazione, il Governo Nazionale e le Province dovranno accordarsi in merito al trasferimento alle giurisdizioni locali di tutte le licenze di trasporto relative alle concessioni di sfruttamento degli idrocarburi trasferite in virtù del nuovo regime.

Il Governo Nazionale assumerà la funzione di Autorità Concedente per tutti gli impianti di trasporto degli idrocarburi comprendenti due o più province e per tutti quelli diretti all'esportazione. Tutte le licenze di trasporto che abbiano inizio e termine entro una stessa giurisdizione provinciale, e che non siano dirette immediatamente all'esportazione, saranno trasferite alle province. Il suddetto accordo e le procedure di trasferimento sono attualmente oggetto di trattative.

Procedure di gara

I permessi di esplorazione e le concessioni per lo sfruttamento e il trasporto di idrocarburi sono assegnati mediante gare pubbliche. La durata dei relativi periodi di esplorazione (v. oltre) assume una notevole importanza per la definizione del meccanismo di assegnazione dei permessi di esplorazione. Ogni offerta deve includere una quantità minima (K) di 150 unità di lavoro, dove ogni unità di lavoro è valutata pari a 5.000 dollari. Di conseguenza, l'impegno di lavoro minimo per ciascun blocco deve prevedere attività di esplorazione per un valore di 750.000 dollari. In linea generale, queste unità di lavoro minime possono essere completate in uno qualunque dei due (o tre) periodi di base, ma il titolare ha la possibilità di estendere il proprio permesso al secondo periodo solo impegnandosi a scavare almeno un pozzo esplorativo. Analogamente, il titolare di un permesso deve intraprendere la perforazione di almeno un pozzo esplorativo nel terzo periodo (decreto n. 2178/1991, Allegato II, art. 5.1, subpar. 3).

Le società che intendono partecipare alla gara per il rilascio dei permessi di esplorazione, devono presentare prima di tutto una 'busta A', in cui sono contenute le informazioni di carattere finanziario e operativo che serviranno al Segretariato dell'Energia per stabilire la loro qualifica di offerenti idonei, oltre a una fideiussione di 100.000 dollari a garanzia dell'offerta (decreto n. 2178/1991, Allegato II, art. 4). Dopo la conferma dell'idoneità, si passa a esaminare la 'busta B' dell'offerente. In quest'ultima deve essere specificato il numero delle unità di lavoro eccedenti K che l'offerente si impegna a impiegare; il tempo (T) in cui tali impegni saranno portati a termine; e l'impegno a scavare almeno un pozzo esplorativo se si vorrà estendere l'accordo al secondo o al terzo periodo (Allegato II, art. 5). La garanzia di buona esecuzione è versata entro trenta giorni dal rilascio del permesso di esplorazione (Allegato II, art. 10.1). Il rilascio delle autorizzazioni avviene in tempi relativamente brevi e deve essere confermato da una Risoluzione della Direzione (Allegato II, art. 7.3).

Dopo la promulgazione della Legge breve, e con il passaggio di un numero sempre maggiore di aree sotto la giurisdizione provinciale, le autorità provinciali hanno definito le aree destinate alle attività di esplorazione e/o sfruttamento, utilizzando le proprie procedure d'asta. Con la promulgazione della Legge breve, è verosimile che questa tendenza si consolidi ulteriormente, con l'introduzione di una gamma di sistemi di gara diversi.

Il diritto di effettuare attività di prospezione, esplorazione, sviluppo, produzione e distribuzione delle risorse petrolifere

A livello federale e in base alla Legge sugli idrocarburi, la società, la cui richiesta sia stata accolta, può diventare titolare sia di permessi di esplorazione, sia di concessioni per lo sfruttamento. I permessi di esplorazione (Legge sugli idrocarburi, artt. 16-26) conferiscono al titolare il diritto esclusivo a eseguire tutte le operazioni necessarie per esplorare la presenza di idrocarburi all'interno dell'area specificata nel permesso, nonché il diritto a convertire il permesso in una concessione per lo sfruttamento e il trasporto di idrocarburi, dopo che sia stata effettuata una scoperta di interesse commerciale.

Le concessioni per lo sfruttamento (Legge sugli idrocarburi, artt. 27-38) conferiscono il diritto esclusivo a sfruttare tutti i giacimenti produttivi presenti nell'area della concessione. L'art. 6 della Legge sugli idrocarburi stabilisce che i titolari del permesso o della concessione diventano proprietari degli idrocarburi estratti. Di conseguenza, hanno il diritto di trasportare, commercializzare e processare industrialmente tali idrocarburi e i loro derivati. Sono tenuti a osservare i regolamenti tecnici ed economici attinenti, che prendono in considerazione i bisogni del mercato interno e governano lo sviluppo delle attività di esplorazione e sfruttamento delle risorse di idrocarburi. Inoltre, il concessionario è autorizzato a costruire tutti gli impianti, compresi gli oleodotti, di cui può aver bisogno ai fini dello sfruttamento commerciale delle riserve (artt. 30-31).

L'autorizzazione a costruire e a gestire impianti di trasporto degli idrocarburi può essere ottenuta in base a: la Legge sugli idrocarburi; la Legge sul gas, nel caso di società che abbiano presentato una domanda di concessione a ENARGAS; e in base alla Legge sul gas, come parte dell'estensione delle concessioni esistenti.

In Argentina, i blocchi di esplorazione in mare hanno un'estensione massima di 10.000 km^2. I blocchi situati sulla piattaforma continentale hanno un'estensione massima di 15.000 km^2 (Legge sugli idrocarburi, artt. 24-25). Sebbene la Legge sugli idrocarburi stabilisca che nessuna persona o entità giuridica possa essere contemporaneamente titolare di più di cinque permessi di esplorazione o di concessioni per lo sfruttamento (art. 34), il decreto n. 2178/1991 specifica che tali limiti si applicano molto rigorosamente alla stessa entità. La Legge sugli idrocarburi prevede un «periodo di base», formato da tre termini successivi (rispettivamente di quattro, tre e due anni), e un «periodo di estensione»; nelle aree in mare, la durata di ogni termine del periodo di base può essere prolungata di un anno; trascorso il periodo di base, il permesso di esplorazione può essere prolungato per altri cinque anni (art. 23).

Il decreto n. 2178/1991 – di attuazione della Legge sugli idrocarburi – autorizza il titolare a «utilizzare in anticipo» una frazione del periodo di estensione di 5 anni, prolungando di tre anni il secondo o il terzo termine del periodo di base (o di due anni la durata del secondo termine, là dove non ne sia previsto un terzo). Il decreto sembra prevedere inoltre che i titolari di permessi possano prolungare (con l'autorizzazione del Segretariato dell'Energia) il loro periodo di esplorazione di un altro anno (nel caso dei permessi con tre termini) o di altri due anni (nel caso dei permessi con due termini). In ogni caso, con un'unica eccezione, non è possibile prolungare complessivamente un permesso di esplorazione per più di quattro anni (Allegato II, art. 9.2).

Una volta scaduto il periodo di base per l'esplorazione, il titolare è autorizzato a proseguire le sue attività nella zona per un ulteriore periodo nei seguenti due casi: l'operatore ha effettuato una scoperta ma deve ancora stabilirne l'interesse commerciale (non più di un anno di proroga); l'operatore ha effettuato una o più scoperte di riserve costituite principalmente da gas, ma la domanda di gas è insufficiente (proroga massima di cinque anni, suscettibile di essere ulteriormente prolungata su decisione del Segretariato dell'Energia in caso di persistente debolezza della domanda). Questo è quanto stabilito nel decreto n. 2178/1991, Allegato II, art. 9.3.

Riguardo agli obblighi di rilascio, la Legge sugli idrocarburi impone la restituzione del 50% di ogni blocco di esplorazione alla fine degli ultimi due termini del periodo di base per l'esplorazione (art. 26). In linea generale, il titolare del permesso ha l'obbligo di restituire la parte rimanente dell'area di esplorazione (pari al 25% del blocco originale) alla fine del terzo termine. Le concessioni per lo sfruttamento scadono in genere dopo venticinque anni, con la possibilità di prorogare il termine di altri dieci anni (art. 35). Permessi e concessioni possono essere assegnati prima dell'approvazione esecutiva (art. 72).

A livello provinciale i contratti di prestazione di servizi esistenti tendono a regolare queste materie in conformità alla Legge sugli idrocarburi.

Condizioni operative

A livello federale i titolari dei permessi di esplorazione sono tenuti: a svolgere le attività di esplorazione con ragionevole diligenza facendo uso di tecniche efficienti, a investire un capitale minimo prestabilito (Legge sugli idrocarburi, artt. 16, 19 e 20) e a informare l'autorità competente di qualunque scoperta entro 30 giorni dalla sua effettuazione. Una volta completata la valutazione del campo e sottoscritta una 'dichiarazione di commerciabilità', con la quale il titolare del permesso richiede una concessione per lo sfruttamento del campo, avendone determinato l'interesse commerciale, la concessione viene rilasciata entro 60 giorni (artt. 21-22). Entro 90 giorni dalla data della dichiarazione di commerciabilità, il concessionario deve preparare un piano di sviluppo e un elenco degli impegni economici (art. 32).

A livello provinciale, i contratti di prestazione di servizi esistenti tendono a regolare queste materie in conformità alla Legge sugli idrocarburi.

Sfruttamento congiunto

La Legge sugli idrocarburi (art. 36, co. 2) assegna al Segretariato dell'Energia il compito di controllare che i titolari dei diritti di esplorazione o di produzione non danneggino i titolari di permessi di esplorazione o i concessionari delle aree confinanti. Se tra i titolari di permessi di esplorazione o di concessioni si manifesta un problema che non è possibile risolvere attraverso un accordo tra le parti, le condizioni dello sfruttamento dei giacimenti situati in aree di concessione adiacenti possono essere stabilite dal Segretariato dell'Energia. Questa regolazione può costituire la base per l'avvio di un procedimento di sfruttamento congiunto o di unificazione, se la situazione lo rende necessario. Non esistono altre norme giuridiche specifiche riguardanti questo tipo di procedimento, né vi è molta esperienza in materia in Argentina.

Protezione ambientale

L'emendamento apportato nel 1994 alla Costituzione argentina ha adottato il concetto di sviluppo umano e il principio di equità intergenerazionale all'art. 41, che riconosce a ogni abitante il diritto di godere di un ambiente sano ed equilibrato, confacente allo sviluppo umano. Questa disposizione ha introdotto nel processo decisionale di qualunque progetto di sviluppo una nuova dimensione, la dimensione ambientale, e ha stabilito una serie di obblighi sia per gli individui, che hanno il «dovere di preservare l'ambiente», sia per lo Stato, che deve «assicurare la difesa di tale diritto, l'utilizzazione razionale delle risorse naturali, la conservazione del patrimonio

naturale, culturale e della diversità biologica, e diffondere un'adeguata educazione e istruzione in campo ambientale […]». Lo Stato federale stabilisce gli standard minimi di protezione ambientale, mentre le province hanno il diritto di ampliarli attraverso l'emanazione di normative supplementari.

A livello nazionale, la Legge generale sull'ambiente n. 25675/2002 indica i criteri di base che assicurano una «gestione adeguata e sostenibile dell'ambiente, la conservazione e la protezione della diversità biologica e l'attuazione del principio di sviluppo sostenibile». La l. n. 24051/1992 indica i criteri minimi di protezione ambientale relativamente alla gestione dei rifiuti pericolosi, mentre la l. n. 25612/2002 si occupa della gestione dei rifiuti industriali. La maggior parte delle province produttrici di petrolio o di gas ha emanato regolamenti integrativi che introducono criteri più severi di quelli nazionali.

Per quanto riguarda l'industria petrolifera, e allo scopo di facilitare la supervisione nazionale delle sue attività, il Segretariato dell'Energia ha raggiunto un accordo con le province produttrici, con il quale queste ultime si impegnano ad accettare e attuare i regolamenti federali. Tra le numerose risoluzioni del Segretariato dell'Energia applicabili al settore petrolifero, si possono citare la risoluzione n. 29/1991, che stabilisce norme tecniche e operative delle attività petrolifere in conformità della Legge sugli idrocarburi; la risoluzione n. 105/1992 che obbliga le compagnie petrolifere a presentare certi tipi di studi ambientali; la risoluzione n. 252/1993, che contiene indicazioni e raccomandazioni per lo svolgimento degli studi ambientali, il monitoraggio dei lavori e altri compiti indicati nella risoluzione n. 105/1992.

La struttura fiscale e il prelievo statale

Le attività dei settori upstream e downstream dell'industria petrolifera sono soggette a un certo numero di imposte e di contributi locali, statali e federali sulle attività commerciali, ma sono esenti da certe imposte speciali che si applicano anche alla distribuzione dei combustibili. Appartengono a questa categoria di imposte la tassa sul reddito lordo, la tassa sulla cessione di combustibili, il contributo sul gasolio, il contributo per l'infrastruttura idrica, l'imposta sul valore aggiunto, l'imposta sul reddito, l'imposta di bollo, l'imposta sui beni immobili, i dazi sulle importazioni e altre forme di imposizione fiscale.

Quanto alle royalty, a livello federale, il concessionario è soggetto al pagamento di una royalty del 12% al governo provinciale o a quello federale. Il governo centrale ha il potere di ridurre la royalty fino a una quota base del 5%, in seguito a considerazioni di carattere economico e operativo (Legge sugli idrocarburi, artt. 59 e 62, e decreto n. 2178/1991, Allegato II, art. 9.9). Le royalty sono calcolate sulla base del prezzo degli idrocarburi a testa pozzo. In altri termini, i costi di trasporto fino al punto di commercializzazione sono deducibili (Legge sugli idrocarburi, art. 61), fino al 3% del valore della produzione totale. A livello provinciale, i contratti di prestazione di servizi esistenti tendono a regolare queste materie in conformità alla Legge sugli idrocarburi.

In base all'art. 2 della Legge breve, le royalty sugli idrocarburi relative ai permessi di esplorazione e alle licenze di sfruttamento degli idrocarburi in atto al momento dell'entrata in vigore della detta legge saranno calcolate in conformità alle disposizioni dei relativi titoli (permessi, concessioni o diritti) e saranno pagate alla giurisdizione di appartenenza del giacimento in questione.

A livello federale, è previsto anche il versamento di una modesta tassa sul suolo (*canone*), che varia per i permessi di esplorazione o per le concessioni per lo sfruttamento (Legge sugli idrocarburi, artt. 57 e 58 e decreto n. 2178/1991, Allegato II, art. 9.5). A livello provinciale, come in altre materie, i contratti di prestazione di servizi esistenti tendono a regolare queste materie in conformità alla Legge sugli idrocarburi.

Con il decreto n. 310/2002, il governo centrale ha stabilito un dazio di esportazione del 20% sul greggio e un dazio del 5% sulla maggior parte dei suoi derivati. La risoluzione 337/2004 del Ministero dell'Economia ha aumentato il dazio di esportazione al 25%. Infine, in base alla risoluzione n. 532/2004 del Ministero dell'Economia, il dazio sulle esportazioni è stato mantenuto al 25% nei casi in cui il prezzo del petrolio sia pari o inferiore a 32 dollari al barile. Nel caso il prezzo del West Texas Intermediate (WTI) superi i 32 dollari al barile, il dazio sulle esportazioni subirà un incremento percentuale, in base allo schema seguente, espresso in dollari statunitensi: 32,01-34,99 $/bbl (3%); 35,00-36,99 $/bbl (6%); 37,00-38,99 $/bbl (9%); 39,00-40,99 $/bbl (12%); 41,00-42,99 $/bbl (15%); 43,00-44,99 $/bbl (18%); 45,00 $/bbl e oltre (20%).

In conformità alla risoluzione n. 534/2006, le esportazioni di gas sono soggette a un dazio del 45%. Inoltre, la risoluzione n. 776/2006 ha stabilito vari dazi sull'esportazione di gas, greggio e sottoprodotti da Tierra del Fuego, Antártida e Islas del Atlántico Sur, che costituiscono la cosiddetta *area doganale speciale* (*Area Aduanera Especial*). Si fa notare che le esportazioni e le importazioni da tale area erano rimaste finora esenti da dazi.

Determinazione dei prezzi del petrolio e del gas

Non esiste un sistema di regolazione obbligatoria dei prezzi del greggio e dei suoi derivati, ma è prevista la possibilità di intervenire sui prezzi quando la produzione nazionale non sia in grado di soddisfare la domanda interna. In questi casi l'esecutivo può subordinare le esportazioni petrolifere alla priorità costituita dalla

soddisfazione della domanda interna e regolare i prezzi interni dei prodotti petroliferi in periodi di scarsità degli approvvigionamenti.

Nel caso del gas, i prezzi per i servizi forniti dai gasdotti sono basati sulle disposizioni previste dalla Legge sul gas, dalle licenze e dal regolamento ENARGAS relativo al sistema di *price cap*. I prezzi dei servizi di distribuzione sono fissati come tariffe basate sul sistema di price cap. Questi principi generali sono descritti nella Legge sul gas e definiti nelle licenze e nel regolamento ENARGAS.

Per favorire la formazione di un mercato concorrenziale, le società che trasportano il gas naturale non possono produrre o distribuire il gas e hanno l'obbligo di servire senza discriminazioni tutti i clienti. I gasdotti sono assimilati alle altre imprese di trasporto e traggono i propri guadagni dai pedaggi pagati per la movimentazione del gas, senza acquisire la proprietà dei volumi trasportati. I distributori vendono il prodotto ai consumatori finali, acquistano il gas dai produttori e versano i pedaggi alle società di trasporto. Le loro tariffe sono regolate da ENARGAS. I grandi utenti sono autorizzati a contrattare direttamente l'acquisto del gas con i produttori e a connettersi direttamente ai gasdotti con le loro autobotti. I clienti del sistema di distribuzione del gas (industriali, commerciali e residenziali) pagano il gas consumato in base alle tariffe vigenti. Le condizioni dei servizi sono descritte nelle licenze e non possono essere modificate senza l'approvazione di ENARGAS. Le tariffe dei servizi di distribuzione sono formate da varie componenti, come il collegamento degli acquirenti del gas ai produttori e i costi del servizio di trasporto.

Investimenti dall'estero

L'Argentina è un paese molto aperto agli investimenti stranieri. L'art. 20 della Costituzione garantisce agli stranieri gli stessi diritti civili dei cittadini argentini, compreso il diritto di gestire qualunque tipo di attività industriale, economica e commerciale, e di possedere, acquistare o vendere beni immobili. La proprietà è protetta dall'art. 17 della Costituzione. Di conseguenza, la l. n. 21382/1976, relativa agli investimenti dall'estero, e i successivi emendamenti, come il decreto n. 1853/1993, hanno adottato criteri molto avanzati di protezione degli investimenti, come la parità di trattamento degli investitori stranieri e di quelli argentini e la possibilità di inviare i profitti netti nel paese d'origine. Le società straniere possono intervenire sul mercato argentino servendosi della forma societaria o di altro strumento commerciale tra quelli previsti dalla legislazione argentina.

Sebbene in genere gli investitori stranieri non siano obbligati a ottenere alcun tipo di autorizzazione preliminare per effettuare un investimento in Argentina, tutte le società private – nazionali o estere – che operano nel settore degli idrocarburi devono ottemperare a certi obblighi di registrazione, tra cui la registrazione presso il Segretariato dell'energia. Le compagnie petrolifere straniere non hanno l'obbligo di associarsi a compagnie private argentine. Alle compagnie petrolifere straniere operanti attraverso società fittizie argentine viene richiesto (con un decreto amministrativo del Segretariato dell'Energia) di fornire una garanzia della società madre a sostegno delle proprie attività di esplorazione e/o produzione, e di presentare informazioni molto dettagliate e a volte molto voluminose sulla struttura societaria all'Ufficio delle Società argentino.

Per formarsi un'idea del quadro giuridico generale relativo agli investimenti stranieri, occorre tener presente che l'Argentina ha sottoscritto circa 51 trattati di investimenti bilaterali (BITs, Bilateral Investment Treaties) e ha aderito nel 1994 al Centro Internazionale per la Risoluzione delle Controversie (International Centre for Settlement of Investment Disputes, ICSID). I BITs prevedono, quasi sempre, il trattamento della nazione più favorita, l'eliminazione della doppia imposizione fiscale, la trasferibilità dei pagamenti relativi all'investimento e il ricorso all'arbitrato internazionale qualora l'investitore sia vittima di un trattamento discriminatorio o lo Stato argentino non osservi le condizioni previste per gli investitori stranieri. Tuttavia, il governo centrale in carica ha recentemente avanzato delle riserve a proposito dell'ambito di applicazione di tali trattati.

Recentemente, la l. n. 26154/2006 ha creato, nel quadro della Legge sugli idrocarburi, un certo numero di regimi speciali, consistenti in una serie di incentivi fiscali. Tutte le province sono state invitate ad aderire a tali regimi. Per godere dei benefici previsti, le parti interessate sono tenute a formare una società con ENARSA.

Gli incentivi fiscali previsti sono:

- imposta sul valore aggiunto: accreditamento o rimborso delle spese e degli investimenti sostenuti durante le fasi di esplorazione e di sfruttamento;
- imposta sul reddito: ammortizzamento in tre rate annuali consecutive di pari importo, di tutte le spese in conto capitale e degli investimenti effettuati nelle fasi di esplorazione e di sfruttamento;
- imposta sul reddito minimo presunto: esclusione dalla base imponibile dei beni appartenenti ai detentori delle licenze e delle concessioni di sfruttamento.

I regimi introdotti sono i seguenti:

- regime per lo sviluppo delle attività di esplorazione di idrocarburi: comprende le aree assegnate a ENARSA dalla sua creazione (le aree marittime non ancora soggette a permessi e a concessioni) e le aree dotate di potenziale geologico sulle quali la Legge sugli idrocarburi non assegni alcun diritto a terzi, situate nella giurisdizione delle province che aderiscono a tale regime. Il regime distingue le aree situate nella piattaforma continentale, le aree nei bacini sedimentari non produttive e le aree nei bacini sedimentari

produttive. La durata dei benefici varia secondo le aree e può andare da dieci a quindici anni dal momento dell'ottenimento del relativo permesso;
- regime eccezionale per le aree di esplorazione concesse in base alla Legge sugli idrocarburi.

I detentori delle licenze o delle concessioni di sfruttamento possono aderire a tale regime in base alla seguente classificazione: suddivisione di aree produttive situate sulla piattaforma continentale; suddivisione di aree produttive situate sulla terraferma. In entrambi i casi, i detentori della licenza o della concessione di sfruttamento possono richiedere la suddivisione delle loro aree, in modo da permettere la creazione di una nuova area. La durata dei benefici varia a seconda delle aree e va da dodici a dieci mesi dal momento dell'acquisizione del relativo permesso di esplorazione, con la possibilità di estensioni.

Regolamentazione valutaria

Per quanto riguarda la regolamentazione valutaria, la valuta ufficiale dell'Argentina è il peso, ma le transazioni più importanti sono effettuate di solito in dollari statunitensi. L'importazione e l'esportazione di valuta straniera sono consentite in termini generali, ma sono sottoposte a un certo numero di restrizioni dalla legislazione vigente. Per quanto riguarda le attività nei settori del petrolio e del gas, il decreto n. 1589/1989 riconosce ai produttori di greggio il diritto di disporre liberamente dei proventi delle vendite di idrocarburi – sul mercato interno o internazionale – in una percentuale non superiore al 70% del valore di ciascuna transazione.

In base ad altre disposizioni di carattere generale in vigore negli anni Novanta, i produttori non erano obbligati a convertire i proventi in valuta straniera derivanti da esportazioni di greggio o dei derivati ottenuti dalla sua lavorazione. Inoltre, potevano disporre della totalità di tali ricavi nel modo che ritenevano più opportuno. Tuttavia, dopo la crisi svalutativa esplosa alla fine del 2001, il governo centrale emanò il decreto n. 1601/2001, che reintroduceva l'obbligo di convertire i ricavi delle esportazioni, in virtù dell'applicazione del vecchio decreto n. 2581/1964. Questa decisione diede origine a una grave controversia tra l'industria e il governo, riguardo all'applicabilità del decreto n. 1601/2001 ai contratti firmati nell'ambito del summenzionato decreto n. 1589/1989.

I rappresentanti dell'industria sostenevano la tesi che quei contratti godevano di un regime speciale di cambio estero e che, di conseguenza, la norma contenuta nel decreto n. 1601/2001 riguardava solo il 30% dei ricavi. Qualche giorno più tardi, il governo argentino emanò il decreto n. 1638/2001, in cui si chiariva che le attività che godevano di un regime speciale di cambio non rientravano nell'ambito di applicazione del decreto n. 1601/2001. Malgrado l'emanazione di quest'ultima norma e di un altro decreto presidenziale n. 2703/2002, che ha autorizzato i produttori di petrolio e di gas a disporre liberamente del 70% dei ricavi provenienti dalle esportazioni di petrolio, di gas e dei loro derivati, la questione è tuttora oggetto di dibattito.

Risoluzione delle controversie

Nel regime di concessioni oggi prevalente, è improbabile che possano verificarsi controversie di carattere operativo, dal momento che le società petrolifere private mantengono un totale controllo delle operazioni upstream. Quanto alle controversie legali, la Legge sugli idrocarburi stabilisce che i permessi e le concessioni possano prevedere il ricorso all'arbitrato per le questioni riguardanti la nullità e la cessazione e in merito a particolari materie tecniche. In caso contrario, tutte le controversie relative all'interpretazione e/o all'esecuzione della Legge sugli idrocarburi saranno esaminate dagli organi giurisdizionali federali. La Legge sugli idrocarburi non indica specificamente quale tipo di commissione arbitrale debba esaminare i casi di questo tipo. In essa si stabilisce, tuttavia, che ciascuna parte nomini un arbitro, e che il terzo sia scelto di comune accordo dai due arbitri o, in caso di disaccordo, designato dal presidente della Corte Suprema Nazionale. È piuttosto comune che in questo tipo di arbitrati sia richiesto l'intervento di esperti nazionali (da uno a tre), come espressamente previsto dai contratti di prestazione di servizi di vecchio tipo (cioè, a partire dal Piano di Houston). La Legge sugli idrocarburi non contiene disposizioni riguardanti in modo specifico la questione della legge applicabile in caso di controversie, ma, se queste si riferiscono alla Legge sugli idrocarburi o alla sua normativa regolamentare, la legge argentina sarà da considerare prevalente.

A livello provinciale, nei contratti di prestazione di servizi esistenti prevale la tendenza a tentare un accomodamento amichevole tra le parti, prima di ricorrere in giudizio.

12.2.3 Brasile

Proprietà e titolarità delle risorse sotterranee

Il Brasile è una repubblica federale, formata dall'unione indissolubile di stati e di municipalità, nonché del Distretto federale (art. 1 della Costituzione della Repubblica Federale del Brasile del 1988 e successivi emendamenti).

La liberalizzazione dell'industria petrolifera brasiliana fu avviata ufficialmente con l'approvazione dell'emendamento costituzionale n. 9 del 1995, che modificava la Costituzione Federale del 1988, autorizzando la partecipazione degli investitori privati alle attività petrolifere e ponendo fine al regime di monopolio di cui aveva goduto fino ad allora Petroleo Brasileiro S.A

(PetroBras), la compagnia petrolifera di Stato fondata negli anni Cinquanta.

La disciplina del settore degli idrocarburi è contenuta nella l. n. 9478/1997 (Legge sul petrolio); nel decreto n. 2705/1998 (Decreto sulla partecipazione, riguardante i calcoli relativi alla quota di partecipazione dello Stato e le linee guida generali per la Legge sul petrolio); nel decreto n. 2455/1998 (riguardante l'Agenzia Petrolifera Nazionale); nel decreto n. 3520/2000 (riguardante il Consiglio Nazionale per la Politica Energetica); e nelle leggi e regolamenti collegati. Sono attualmente in discussione alcuni disegni di legge relativi alla creazione di un quadro regolatorio specifico per le attività nel settore del gas.

Il Conselho Nacional de Politica Energetica (CNPE) fu creato con l'art. 2 della Legge sul petrolio. L'organo è presieduto dal Ministero delle Miniere e dell'Energia e ha il compito di avanzare proposte e suggerimenti in merito alle politiche nazionali e alle misure relative al settore energetico al Presidente del Brasile, comprese quelle riguardanti la promozione dell'uso razionale delle risorse energetiche e il loro approvvigionamento.

L'art. 7 della Legge sul petrolio crea una nuova agenzia di regolazione, l'Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), che, pur collegata al Ministero delle Miniere e dell'Energia, opera in base a uno speciale regime di autonomia. Il ruolo dell'ANP è definito all'art. 8 della Legge sul petrolio e consiste in generale nel promuovere la regolazione, la preparazione dei contratti e l'ispezione delle attività economiche collegate all'industria petrolifera (si vedano anche gli emendamenti introdotti dalla l. n. 11097/2005). Nello specifico, le sue funzioni comprendono: *a*) l'attuazione delle politiche nazionali su petrolio, gas naturale e biocombustibili; *b*) il coordinamento dei dati necessari per delimitare i blocchi di esplorazione; *c*) la gestione delle procedure d'asta per il rilascio delle concessioni per l'esplorazione, lo sfruttamento e la produzione, e la conclusione dei relativi contratti; *d*) l'autorizzazione delle attività di raffinazione, lavorazione, trasporto, importazione ed esportazione di idrocarburi; *e*) l'ispezione/monitoraggio (sia direttamente sia in collaborazione con altri organi dello Stato) dell'operato dell'industria petrolifera; *f*) l'applicazione delle sanzioni previste dalla legge, dal regolamento o dal contratto.

La Costituzione del Brasile statuisce all'art. 20, par. IX, che le risorse minerarie, comprese quelle del sottosuolo, appartengono all'Unione (cioè al governo federale). L'art. 176 della Costituzione conferma questo principio, aggiungendo che la proprietà delle risorse minerarie è separata da quella del suolo. I diritti di esplorazione e di sfruttamento sono assegnati mediante il rilascio di idonee autorizzazioni e concessioni.

L'art. 3 della Legge sul petrolio afferma che l'Unione è proprietaria di tutti i giacimenti di petrolio, gas naturale e di altri idrocarburi fluidi presenti nel territorio nazionale (che comprende la terraferma, le acque territoriali, la piattaforma continentale e la zona economica esclusiva), a prescindere dal fatto che si trovino in un terreno pubblico o privato.

La presenza dello Stato nell'industria petrolifera

Come già detto, l'impresa pubblica che rappresenta gli interessi dello Stato brasiliano nell'industria petrolifera si chiama PetroBras. Il 55,7% delle azioni con diritto di voto di PetroBras sono in mano allo Stato. Con la l. n. 2004/1953, lo Stato venne autorizzato a costituire una compagnia petrolifera pubblica attraverso cui esercitare il proprio monopolio nell'industria del petrolio e del gas. PetroBras fu fondata il 12 marzo del 1954 e il governo approvò la sua costituzione il 2 aprile del 1954, con il decreto n. 35308/1954.

La Legge sul petrolio, abrogando la l. n. 2004/1953, definì e ribadì tutte le materie che rientrano nelle competenze specifiche di PetroBras. Le disposizioni riguardanti PetroBras sono contenute negli artt. 61-68 della nuova legge, in cui si afferma che l'oggetto delle sue attività comprende l'esplorazione, lo sfruttamento, la raffinazione, la lavorazione, il commercio e il trasporto di petrolio (e dei suoi derivati), proveniente da pozzi, scisti bituminosi o altre rocce, di gas naturale e di altri idrocarburi fluidi, così come le altre attività dello stesso genere. Secondo l'art. 61, PetroBras deve svolgere la sua attività economica in condizioni di libera concorrenza con le altre imprese (così, per operare nel settore dell'esplorazione e della produzione di petrolio, PetroBras deve partecipare a un'asta per il rilascio delle relative concessioni, proprio come qualunque altra entità). Inoltre, è autorizzata a formare consorzi con imprese brasiliane o estere e ha la facoltà di creare proprie controllate. Quindi, a differenza, per es., del caso del Venezuela, per altri versi analogo, non esiste il requisito della partecipazione obbligatoria di PetroBras nelle *joint ventures*.

Regime delle concessioni e/o dei contratti

L'emendamento costituzionale n. 9 del 1995 ha radicalmente cambiato il quadro giuridico relativo all'industria brasiliana del petrolio e del gas. Fino a quel momento, in base a quanto stabilito dall'art. 177 della Costituzione brasiliana del 1988, lo Stato (che agiva attraverso PetroBras) aveva detenuto il monopolio su molte attività dell'industria petrolifera e del gas: *a*) l'esplorazione e lo sfruttamento dei giacimenti di petrolio e di gas naturale o di altri idrocarburi fluidi; *b*) la raffinazione del petrolio nazionale o estero; *c*) l'importazione e l'esportazione dei prodotti petroliferi e gassosi e dei derivati dalle attività elencate nei punti *a*) e *b*); *d*) il trasporto via nave del petrolio nazionale, e il trasporto del petrolio e del gas per mezzo di condotte. L'emendamento del

1995 all'art. 177, comma 1, stabilì che tali attività potevano essere svolte da imprese pubbliche e private, secondo gli accordi conclusi con l'Unione.

Sulla base di queste norme costituzionali, l'art. 4 della Legge sul petrolio conferma il monopolio dello Stato sulle attività di cui ai punti da *a*) a *d*), ma l'art. 5 stabilisce che gli operatori del settore privato (che devono essere imprese costituite secondo la legge brasiliana, con sede e direzione in Brasile) possono svolgere le stesse attività dopo il rilascio di un'apposita concessione o autorizzazione. Le attività di esplorazione e di produzione upstream si svolgono in regime concessionario, che richiede in tutti i casi il rilascio di un contratto di concessione, come sarà specificato più avanti. L'art. 21 conferma che tutti i diritti sulle attività di esplorazione e produzione di petrolio e di gas naturale appartengono all'Unione e sono gestiti dall'ANP. L'art. 23 stabilisce che gli operatori del settore privato sono autorizzati a svolgere attività di esplorazione, sviluppo e produzione di petrolio e di gas naturale, per mezzo di contratti di concessione. L'ANP è incaricata di definire i blocchi oggetto dei contratti di concessione.

Per quanto riguarda la raffinazione del petrolio e la lavorazione del gas naturale, gli artt. 53-55 stabiliscono che gli operatori del settore privato, mediante un'apposita autorizzazione rilasciata dall'ANP, possano costruire e mantenere in esercizio raffinerie di petrolio, stabilimenti di lavorazione del gas naturale e impianti di stoccaggio. Gli artt. 56-59 della Legge sul petrolio concedono agli imprenditori privati la facoltà di operare nei settori del trasporto di petrolio, prodotti petroliferi e gas naturale, mentre l'art. 60 definisce le autorizzazioni necessarie per le imprese private che desiderino operare nel campo dell'importazione e dell'esportazione di petrolio (e dei suoi derivati), di gas naturale e di condensato.

Riguardo all'esecuzione di servizi geologici e geofisici di prospezione petrolifera, miranti alla raccolta di dati tecnici, l'ANP ha il compito di fornire autorizzazioni che sono rilasciate, *intuitu personae*, a società per la raccolta di dati. Queste ultime sono definite come società dotate di esperienza nel campo dell'acquisizione, l'elaborazione e l'interpretazione di dati riguardanti l'esplorazione e la produzione di petrolio e di gas naturale (ordinanza ANP n. 188 del 1998, successivamente emendata dall'ordinanza n. 35 del 1999).

Procedure di gara

Gli artt. 36-42 della Legge sul petrolio si occupano delle procedure di assegnazione, mediante gare pubbliche, dei contratti di concessione. Nel bando d'asta dovrebbe essere allegato un modello del contratto di concessione e dovrebbero essere specificate una serie di condizioni minime, come il blocco e la durata della concessione, il programma di lavoro minimo e gli investimenti previsti, la quota minima di partecipazione dello Stato, e quella dei titolari dei diritti di superficie, i criteri di valutazione dei requisiti tecnici e finanziari e della fattibilità economico-finanziaria della proposta, e la relativa documentazione. Il bando d'asta dovrebbe contenere inoltre l'indicazione di qualche altro requisito, riguardante la partecipazione di società consorziate (art. 38) e quella di società straniere, singole o unite in consorzio, compreso l'impegno a costituire una società in conformità alle leggi brasiliane, con sede e direzione in Brasile, in caso di vittoria della gara per l'assegnazione delle concessioni (Legge sul petrolio art. 39; ordinanza ANP n. 84 del 2000).

L'individuazione dell'offerta vincente avverrà sulla base di criteri oggettivi stabiliti nel bando, in accordo con i principi di legalità, impersonalità, moralità, pubblicità e pari dignità dei partecipanti. Il programma di lavoro e la partecipazione dello Stato sono gli elementi di maggior peso per la scelta dell'offerta vincente. L'ordinanza ANP n. 174 del 1999 definisce le regole delle procedure d'asta e stabilisce che le gare, presiedute da un'apposita commissione, si svolgano in sei fasi: prequalificazione; qualificazione; pubblicazione del bando; proclamazione del vincitore; ratifica della vittoria; sottoscrizione del contratto di concessione.

La risoluzione CNP n. 8/2003 delinea i principali criteri che l'ANP dovrà seguire per favorire l'espansione della produzione di petrolio e di gas, con una particolare attenzione al raggiungimento dell'autosufficienza e all'intensificazione delle attività di esplorazione, per aumentare il livello delle riserve. Le principali misure di questo tipo sono l'inclusione nei contratti di concessione di blocchi o aree situati nei giacimenti maturi, e il requisito che, nel valutare le offerte pervenute, l'ANP applichi criteri tesi a incoraggiare i programmi di esplorazione.

Il diritto di effettuare attività di prospezione, esplorazione, sviluppo, produzione e distribuzione delle risorse petrolifere

A differenza delle società di raccolta dati già menzionate, i concessionari non hanno l'obbligo di richiedere permessi per svolgere attività di raccolta dati. Tuttavia, devono informare l'ANP in merito a qualunque transazione collegata all'acquisizione di dati, effettuata sia in proprio, sia attraverso una società specializzata, con la quale sia stato stabilito a tale scopo un rapporto contrattuale (art. 6 dell'ordinanza ANP n. 188 del 1998).

I concessionari hanno il diritto e il dovere di svolgere attività di esplorazione delle risorse di petrolio e di gas a loro spese e a loro rischio in un particolare blocco e, in caso di successo, di produrre le risorse scoperte. La proprietà dei beni prodotti, soggetti alle relative imposte e sottratta la quota di partecipazione dello Stato, spetta ai concessionari (Legge sul petrolio, art. 26).

Condizioni operative

Gli operatori privati debbono soddisfare tutti i requisiti tecnici, economici e legali richiesti dall'ANP per ottenere una concessione per l'esplorazione e la produzione di petrolio e di gas naturale. Le condizioni operative previste per il rilascio delle concessioni sono definite in parte nella Legge sul petrolio e in parte nel Modello di Accordo di Concessione.

La Legge sul petrolio stabilisce l'obbligo generale del concessionario di esplorare, a sue spese e a suo rischio, le risorse di petrolio e di gas naturale in un particolare blocco e, in caso di successo, di produrre le risorse scoperte. Se le operazioni di esplorazione si concludono positivamente, il concessionario è tenuto a sottoporre i suoi piani di sviluppo e di produzione del blocco all'ANP, che deve approvarli. L'ANP deve comunicare la propria decisione in merito entro 180 giorni. La Legge sul petrolio stabilisce altre due condizioni degne di nota. La prima è che, alla scadenza della concessione, il titolare deve rimuovere qualunque attrezzatura che non sia restituibile allo Stato, riparare tutti i danni prodotti dalle attività ed effettuare tutte le operazioni di recupero ambientale sotto la direzione delle autorità competenti. In secondo luogo, il trasferimento dei contratti di concessione è permesso, ma solo a patto che vengano preservate le condizioni contrattuali originali e che il nuovo concessionario sia dotato dei requisiti tecnici, economici e legali stabiliti dall'ANP.

Gli artt. 43-44 della Legge sul petrolio illustrano quali elementi debbano essere inclusi tra le condizioni operative nei contratti di concessione. Essi sono: *a*) la definizione del blocco coperto dalla concessione; *b*) la durata e le condizioni per una proroga; *c*) il programma di lavoro e l'investimento previsto; *d*) le quote di partecipazione dello Stato; *e*) le garanzie che il concessionario deve fornire conformemente al contratto; *f*) le norme sul rilascio delle aree; *g*) le procedure di controllo delle operazioni e di verifica del contratto; *h*) i dati che il concessionario ha l'obbligo di trasmettere all'ANP; *i*) le procedure relative al trasferimento del contratto; *j*) le procedure per la risoluzione delle controversie; *k*) le possibilità di estinguere il contratto; *l*) le sanzioni previste per l'inadempimento del contratto.

L'art. 44 elenca una serie di obblighi di carattere generale che spettano al concessionario e che devono essere specificati nel contratto. Tali obblighi riguardano: *a*) la conservazione dei giacimenti, la sicurezza e la difesa dell'ambiente; *b*) l'immediata comunicazione delle scoperte effettuate; *c*) la valutazione delle scoperte, compresa la stima del loro valore commerciale potenziale; *d*) la presentazione alla ANP dei piani di sviluppo dei campi in cui siano state effettuate scoperte commercialmente apprezzabili; *e*) le responsabilità del concessionario per i comportamenti dei suoi incaricati; *f*) l'adozione dei migliori standard operativi vigenti nell'industria petrolifera.

Prenderemo a esempio il modello di contratto di concessione pubblicato dall'ANP nel 2004. La clausola 4.2 di tale documento definisce la durata del contratto come il periodo che ha inizio con l'entrata in vigore del contratto e termina 27 anni dopo la dichiarazione di commerciabilità. La scelta di quando effettuare la dichiarazione di commerciabilità è a discrezione del concessionario, secondo quanto stabilisce la clausola 7.1.1. Un'altra norma interessante è quella contenuta nella clausola 20, che prevede una quota minima di beni e servizi, tra quelli utilizzati dai concessionari per lo svolgimento delle operazioni previste dal contratto, che deve essere fornita dai produttori locali. L'ANP ha anche previsto l'obbligo per i concessionari di assumere una certa quota di manodopera locale.

Il trasporto di petrolio, gas naturale e prodotti petroliferi è effettuato in Brasile con i mezzi più diversi: oleodotti, navi-cisterna (in mare e lungo i fiumi), treni e autobotti. In base alla Legge sul petrolio, tutte le società, o i consorzi di società, che rispondano ai requisiti previsti dalla stessa legge, possono ottenere dall'ANP l'autorizzazione a costruire impianti e a effettuare tutte le operazioni collegate al trasporto di petrolio e di gas, sia allo scopo di rifornire il mercato interno, sia per importare o esportare gas o petrolio con l'estero. Va notato che la Legge sul petrolio distingue tra attività di *trasferimento* e attività di *trasporto* del petrolio, a seconda che il petrolio, i suoi derivati o il gas naturale appartengano al concessionario degli impianti o siano al contrario proprietà dello Stato.

Per ottenere dall'ANP le autorizzazioni necessarie per la costruzione, l'ampliamento e la gestione di impianti per il trasporto o il trasferimento di petrolio, di suoi derivati e di gas naturale, le parti interessate devono rispettare le disposizioni previste dalla Legge sul petrolio e dall'ordinanza ANP 170/98.

Sfruttamento congiunto

L'art. 27 della Legge sul petrolio stabilisce che, nel caso di giacimenti che si estendano per più blocchi adiacenti, coperti da concessioni rilasciate a soggetti diversi tra loro, questi ultimi debbano concludere un accordo per l'unificazione della produzione.

La clausola 12 del modello di contratto di concessione dell'ANP contiene altre disposizioni relative allo sfruttamento congiunto. Se un concessionario scopre che un giacimento si estende oltre i limiti della sua concessione, deve informarne immediatamente l'ANP. Se anche l'area adiacente è coperta da una concessione, l'ANP deve informare tutte le parti in causa della scoperta, affinché si possa procedere alla negoziazione e alla conclusione di un accordo di unificazione (l'ANP può chiedere di presenziare ai negoziati in veste di osservatore). Le attività di esplorazione possono essere sospese durante le trattative di unificazione. L'ANP ha la facoltà di richiedere,

entro certi limiti di tempo, l'introduzione di emendamenti all'accordo di unificazione. Dopo l'approvazione dell'accordo da parte dell'ANP, è necessaria la sottoscrizione di un nuovo accordo di concessione, valido per l'intera area unificata. Se invece l'area confinante non è coperta da alcuna concessione, l'ANP può – a sua discrezione – assicurare la continuità delle operazioni. Occorre notare che le esperienze di sfruttamento congiunto, pur essendo un fenomeno relativamente recente per il Brasile, diventeranno probabilmente più frequenti, a causa delle caratteristiche dei giacimenti petroliferi e della recente adozione del sistema a celle, che si basa sulla concessione di blocchi di piccole dimensioni.

Protezione ambientale

Il Brasile possiede leggi piuttosto avanzate in materia ambientale, avendo inserito la questione ambientale tra le sue priorità a livello politico e legislativo molto prima di altri paesi dell'America Latina, come la Colombia e il Messico (Acuña, 1999). La Costituzione federale del 1988 dedica un intero capitolo alla difesa dell'ambiente, stabilendo una serie di obblighi applicabili alle pubbliche autorità e alla comunità in senso ampio. La l. n. 6938/1981 (Legge federale), legge quadro brasiliana in campo ambientale, ha definito le linee guida della politica ambientale nazionale e creato un Consiglio Nazionale per l'Ambiente, chiamato CONAMA (COnselho NAcional do Meio Ambiente). Uno degli scopi principali della legge è quello di conciliare obiettivi ambientali e politiche di sviluppo economico.

L'applicazione della legislazione ambientale è affidata a un complesso sistema di agenzie federali. Il Sistema ambientale brasiliano (SISNAMA, SIStema NAcional do Meio Ambiente) comprende il Consiglio ambientale brasiliano (CONAMA, l'agenzia incaricata dell'attività normativa, consultiva e decisionale) e l'Istituto brasiliano per la difesa ambientale e le risorse naturali rinnovabili (IBAMA, Instituto BrAsileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, l'agenzia investita dell'autorità esecutiva). SISNAMA comprende anche altre agenzie federali, fondazioni pubbliche ed enti appartenenti alle branche esecutive statali e locali (uffici ambientali statali e locali, agenzie ambientali, come la Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB, la Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, FEEMA, il Conselho de Política Ambiental do Estado de Minas Gerais Câmara de Bacias Hidrográficas Conselheiro, o COPAM tra gli altri), che si occupano della protezione ambientale nell'ambito della propria giurisdizione. L'art. 8, par. IX, della Legge sul petrolio attribuisce all'ANP, tra le altre funzioni, quella di promuovere l'applicazione di pratiche che consentano il risparmio e l'uso razionale del petrolio, nonché la difesa dell'ambiente. L'Unità di coordinamento ambientale (Coordenadoria de Meio Ambiente) fu creata per coordinare gli aspetti legati alla sicurezza ambientale e operativa dell'attività della ANP (ordinanza ANP n. 160 del 2004).

Quanto alla legge n. 6938, l'art. 9 elenca gli strumenti di attuazione della politica ambientale nazionale, che comprendono, *inter alia*, valutazioni di impatto ambientale, licenze, standard ambientali, pianificazione, incentivi, aree protette, sistema nazionale di informazione ambientale, sanzioni e risarcimenti.

La Legge sui crimini ambientali (l. n. 9605/1998), attuata con decreto n. 3179/1999, definisce i reati ambientali di rilevanza penale. Gli individui responsabili di gravi episodi di inquinamento possono essere condannati a una pena detentiva fino a quattro anni, e viene introdotto il principio della responsabilità delle società per i danni arrecati all'ambiente. Sono previste anche altre sanzioni, multe e restrizioni dei diritti.

Secondo la risoluzione n. 8/2003 del CNPE, le agenzie governative competenti hanno il compito di pubblicare specifiche linee guida ambientali per le aree oggetto di un'asta. In generale, le attività petrolifere devono osservare le condizioni delle licenze ambientali (risoluzioni CONAMA n. 23 del 1994, n. 237 del 1997 e n. 350 del 2004); effettuare la bonifica delle aree concesse per l'esplorazione e poi restituite (ordinanza ANP n. 114 del 2001); rispettare le procedure per l'abbandono dei pozzi (ordinanza ANP n. 25 del 2002) e tutta una serie di obblighi relativi, *inter alia*, alla prevenzione degli sversamenti di petrolio, alla preparazione di rapporti e agli standard di trasporto, e i requisiti indicati nel contratto di concessione.

La struttura fiscale e il prelievo dello Stato

Le attività dell'industria petrolifera e del gas sono soggette al pagamento di imposte federali, statali e municipali, ivi comprese l'imposta federale sui redditi, la tassa sulla distribuzione di beni e servizi (ICMS, Imposto Sobre Circulação de Mercadorias e Serviços), applicata a livello statale, la tassa sui servizi, i contributi per il programma di partecipazione ai profitti e il contributo per il finanziamento del sistema previdenziale in esso contenuto (PIS/COFINS, Programa de Integraçao Social/COntribuição para o FINanciamento da Seguridade Social), che competono al governo federale sotto forma di ritenute sulle retribuzioni del personale.

Occorre segnalare inoltre l'introduzione del REPETRO (Dispõe sobre a aplicação do regime aduaneiro especial de exportação e importação de bens destinados às atividades de pesquisa e de lavra das jazidas de petróleo e de gás natural), regime doganale speciale per l'importazione e l'esportazione dei beni necessari alle operazioni di prospezione e perforazione di giacimenti di petrolio e di gas naturale, creato dal governo federale. Il REPETRO esenta da tutti i dazi federali sulle importazioni (II e IPI, acronimi portoghesi del dazio sulle importazioni e della tassa sui prodotti industriali) i beni strumentali

importati temporaneamente per essere impiegati nelle attività di prospezione e perforazione dei giacimenti di petrolio e di gas naturale. Le agevolazioni previste da REPETRO comprendono un certo numero di sistemi doganali speciali in vigore fino al 31 dicembre 2020.

Gli artt. 45-52 della Legge sul petrolio definiscono le diverse forme di partecipazione dello Stato, sotto forma di bonus di firma, pagamento di royalty, partecipazioni speciali e canoni dovuti per l'occupazione o l'uso continuativo di terreni (si veda anche il decreto n. 2705/1998).

Il bonus di firma deve essere pagato, in base all'art. 46, al momento della sottoscrizione del contratto di concessione, per un ammontare minimo indicato nel bando d'asta. Le royalty sono pagabili mensilmente in valuta locale dall'inizio della produzione di un campo e corrispondono al 10% della produzione di petrolio o di gas naturale. Questa quota può essere ridotta al 5% in considerazione dei rischi geologici, delle aspettative di produzione e di altri fattori rilevanti. I criteri per il calcolo del valore delle royalty sono stabiliti da un decreto presidenziale. Gli artt. 48-49 descrivono accuratamente le modalità di ripartizione delle royalty relative a un blocco particolare tra lo Stato (o gli Stati) in cui è situato il campo, le municipalità interessate, il Ministero della Scienza e della Tecnologia e altre istituzioni governative. La precisione con cui viene descritto il meccanismo di distribuzione punta a eliminare quelle incertezze, presenti nella legislazione di altri paesi, che potrebbero dar luogo alla formulazione di richieste contraddittorie agli operatori da parte di diversi livelli della pubblica amministrazione.

Le partecipazioni speciali, descritte nell'art. 50 della Legge sul petrolio e ulteriormente regolate dagli artt. 21-27 del Decreto sulle partecipazioni, riguardano esclusivamente le operazioni su vasta scala o a elevata redditività. L'ordinanza ANP n. 10 del 1999 dà conto delle procedure che devono essere seguite per calcolare la quota di partecipazione pubblica, a seconda della collocazione del blocco (per esempio, in mare o sulla terraferma), dell'anno e del livello di produzione. La quota può arrivare al 40%. La Legge sul petrolio descrive accuratamente anche il meccanismo di ripartizione dei proventi delle partecipazioni speciali.

Nel bando d'asta e nel contratto di concessione devono essere specificati i pagamenti annuali da effettuare per l'occupazione o l'uso continuativo del blocco, calcolati per chilometro quadrato. Se il blocco in questione si trova sulla terraferma, il concessionario deve versare anche un canone mensile al proprietario del terreno, equivalente all'1% del valore della produzione di petrolio o di gas naturale (ordinanza ANP n. 143 del 1998).

Determinazione dei prezzi del petrolio e del gas

In base alla Legge sul petrolio, i prezzi dei derivati del petrolio vengono stabiliti liberamente dal mercato. Tuttavia, il CNP, mediante la risoluzione n. 4/2002, ha stabilito che, qualora i prezzi applicati risultino evidentemente predatori o in presenza di circostanze in grado di compromettere il corretto funzionamento dei meccanismi di mercato, l'ANP ha il potere di assumere le iniziative necessarie per rimuovere la disfunzione, compresa quella di fissare un prezzo massimo.

Investimenti stranieri

Gli investimenti stranieri sono disciplinati dagli artt. 171 (modificato dall'emendamento costituzionale n. 6) e 172 della Costituzione Federale, nonché da varie leggi e regolamenti federali e statali, e in particolare dalla l. n. 4131/1962 e dalla l. n. 4390/1964, entrambe regolate dal decreto n. 55762/1965.

Le attività di investimento in Brasile sono controllate dal FIRCE (Departamento de Capitales Extranjeros, Dipartimento dei Capitali Stranieri) della Banca Centrale Brasiliana. Sul piano legale, gli investimenti di capitali stranieri sono soggetti a un trattamento simile a quello applicabile ai capitali nazionali. Qualunque distinzione non prevista dalla legge è proibita. Un piccolo numero di settori economici è riservato esclusivamente o in parte allo Stato. Altre attività economiche sono accessibili agli investitori stranieri, ma a certe condizioni. Oltre alle restrizioni nel settore petrolifero (descritte sopra), sono in vigore restrizioni sugli investimenti stranieri anche in altre aree, come, *inter alia*, l'energia, la sanità, i mezzi di comunicazione, l'acquisto di proprietà agricole, la pesca, i servizi postali, l'industria dell'aviazione e dell'aerospazio. Anche l'attività mineraria all'interno della striscia di confine (una striscia di territorio larga 150 km lungo i confini terrestri nazionali) è soggetta a restrizioni: la maggioranza del capitale (51%) deve essere in mani brasiliane e i due terzi dei lavoratori devono essere cittadini brasiliani; le attività di esplorazione e sfruttamento sono soggette al rilascio di un'ulteriore autorizzazione del Consiglio della Difesa Nazionale.

In base all'art. 170 della Costituzione Federale, chiunque è libero di intraprendere qualsiasi attività economica. Pertanto non sono necessarie autorizzazioni da parte di alcun organo amministrativo, a parte i casi previsti dalla legge. Si può citare a esempio l'obbligo di registrare presso il FIRCE ogni investimento o reinvestimento di capitali stranieri, per consentire il rimpatrio dei profitti o dei capitali e la registrazione dei profitti reinvestiti. Inoltre, gli investitori stranieri devono osservare le quote imposte dal decreto n. 5452/1943 sugli investimenti stranieri, in base al quale la manodopera impiegata deve essere composta per due terzi da brasiliani.

L'art. 5, subpar. 4, della Costituzione Federale protegge i diritti di proprietà. L'espropriazione è consentita solo nei casi di necessità o di pubblica utilità e dietro pagamento di un equo indennizzo. Più in generale,

il Brasile non ha aderito all'ICSID e i trattati bilaterali di investimento conclusi non sono entrati in vigore.

Regolamentazione valutaria e risoluzione delle controversie

La protezione dal rischio di perdite sul cambio è stata ridotta negli ultimi anni in Brasile. La Banca Centrale Brasiliana era solita garantire la possibilità di rimpatriare il capitale investito in origine senza pagamento di imposte, ma oggi le cose sono cambiate. Per le società brasiliane operanti nell'industria petrolifera e del gas, il rischio è parzialmente attenuato dalla possibilità, in certe condizioni, di aprire un conto in dollari statunitensi presso una banca brasiliana.

L'art. 43, par. X, della Legge sul petrolio stabilisce che il contratto di concessione deve indicare le procedure per la risoluzione delle controversie inerenti al contratto e alla sua esecuzione, che possono includere la conciliazione e l'arbitrato internazionale.

Il modello di contratto di concessione del 2004 dell'ANP, alla clausola 31, prevede che le parti, falliti tutti i tentativi di composizione amichevole, sottopongano la controversia a un arbitrato *ad hoc*, utilizzando le regole arbitrali stabilite dalla Camera di Commercio Internazionale (CCI).

In Brasile l'arbitrato è disciplinato dalla l. n. 9307/1996, che riprende sostanzialmente le norme UNCITRAL (United Nations Commission on International TRAde Law, commissione delle Nazioni Unite sul diritto commerciale internazionale), concepita come legge modello, benché la nuova legge brasiliana non distingua tra arbitrato interno e internazionale (Bosco Lee, 2002), tranne che per l'obbligo di riconoscimento delle sentenze estere da parte dell'Alta Corte di Giustizia. La legge permette l'esecuzione delle sentenze arbitrali in tribunale (comprese quelle internazionali). Qualora l'arbitrato dia luogo a problemi che possono essere risolti solo da una corte, ovvero una delle parti richieda l'esecuzione della sentenza arbitrale, il modello di contratto di concessione dell'ANP del 2004 prevede che le parti si sottopongano alla giurisdizione delle corti della città di Rio de Janeiro. Il Brasile ha aderito alla Convenzione di New York del 1958 con il decreto n. 4311/2002. Il modello di contratto di concessione dell'ANP del 2004, in base alla clausola 31.1 dello stesso documento, deve essere concluso, regolato e interpretato in conformità alla legge brasiliana.

12.2.4 Messico

Proprietà e titolarità delle risorse sotterranee

Il Messico è una Repubblica rappresentativa, federale e democratica, formata da Stati liberi e sovrani per quanto riguarda i loro propri regimi, ma uniti in una federazione sulla base dei principii sanciti dalla Costituzione (art. 40 della Costituzione politica degli Stati Uniti del Messico, la Costituzione messicana).

L'art. 27 della Costituzione messicana definisce il tipo e le caratteristiche del diritto di proprietà che la nazione messicana detiene sul petrolio e sugli altri idrocarburi presenti sul suo territorio, nonché la portata, i principii e le modalità del regime giuridico che governa lo sviluppo di tali risorse. In base agli artt. 25 e 28, il petrolio e gli altri idrocarburi debbono essere considerati aree strategiche, riservate esclusivamente al settore pubblico. Lo Stato gestisce tali aree tramite agenzie o imprese controllate dal Governo federale (si veda anche la legge del 1993 sugli investimenti dall'estero, art. 5).

Il quadro giuridico per il settore degli idrocarburi deriva direttamente da queste basi costituzionali e comprende principalmente: la legge di regolazione dell'art. costituzionale n. 27 in materia petrolifera e il suo regolamento (Legge sul petrolio), e la legge del 1995 sul gas naturale (Legge sul gas); la legge del 2000 sui lavori pubblici e sui relativi servizi (Codice degli appalti); la legge del 1992 sulla PEtróleos MEXicanos (Statuto PEMEX) e altre leggi e regolamenti analoghi. L'industria del petrolio e del gas è di competenza esclusiva del Governo federale.

Dall'epoca dell'espropriazione dei beni delle compagnie petrolifere, attuata con il decreto del 18 marzo 1938, il protagonista principale dell'industria petrolifera messicana è stata la PEtroleós MEXicanos (PEMEX), un ente pubblico decentralizzato creato con il decreto del 7 giugno 1938, allo scopo di gestire gli interessi strategici dello stato nell'industria del petrolio, degli altri idrocarburi e nell'industria petrolchimica di base (Statuto PEMEX, artt. 1 e 2). Il settore upstream è sostanzialmente inaccessibile alle società private, cosicché l'argomento di questo par. sarà leggermente diverso da quello relativo agli altri paesi dell'America Latina. Per gli investitori privati non è possibile ottenere il diritto di proprietà del petrolio e l'unico modo in cui possono partecipare al settore upstream è quello di concludere un contratto di prestazione di servizi con PEMEX. Gli investitori privati possono partecipare alle attività downstream (trasporto, distribuzione e stoccaggio) del gas naturale, allo scopo di favorire lo sviluppo del consumo interno. Più recentemente, la PEMEX-Esplorazione e Produzione ha sviluppato la prestazione di servizi multipli (Multiple Services Contract, MSC), un nuovo schema contrattuale che permette a un singolo contractor di fornire vari servizi, consentendo la partecipazione di società nazionali e internazionali alle attività di sfruttamento del gas naturale.

In base all'art. 27 della Costituzione messicana, la nazione ha la proprietà diretta (*dominio directo*) del petrolio e di tutti gli idrocarburi presenti nel territorio nazionale, compresa la piattaforma continentale. La proprietà

è definita inalienabile e non prescrittibile. Solo la nazione messicana può procedere allo sfruttamento di tali risorse, in accordo con quanto previsto dalla Legge sul petrolio. Tale legge ribadisce la norma costituzionale e fornisce una definizione più precisa del termine petrolio, con il quale vengono indicati tutti gli idrocarburi naturali, indipendentemente dalle loro condizioni fisiche (Legge sul petrolio, artt. 1 e 2).

La presenza dello Stato nell'industria petrolifera

Lo svolgimento di qualunque attività nell'industria petrolifera è prerogativa della nazione messicana (Costituzione messicana, artt. 25, 27 e 28; Legge sul petrolio, art. 2). I confini esatti dell'industria petrolifera sono definiti nell'art. 3 della legge sul petrolio e includono tutte le attività di esplorazione, sfruttamento, raffinazione, trasporto, stoccaggio, distribuzione e vendita diretta di greggio (e dei prodotti derivati dalla sua raffinazione); le attività di esplorazione, sfruttamento, preparazione (compresi il trasporto e lo stoccaggio a esse collegati) e la vendita diretta di gas; le attività di preparazione, trasporto, stoccaggio, distribuzione e vendita diretta dei derivati dal petrolio e dal gas, utilizzabili come materie prime dell'industria di base e che costituiscono sostanze petrolchimiche di base.

L'incarico di svolgere, per conto dello Stato, le attività dell'industria petrolifera descritte nell'art. 3 è stato affidato a PEMEX e alle società da essa controllate (Legge sul petrolio, art. 4). PEMEX e le sue controllate sono «enti pubblici decentralizzati» (Statuto PEMEX, art. 2), nel senso che, pur avendo una propria esistenza giuridica e un proprio capitale, la proprietà e il controllo su di esse rimangono nelle mani dello stato (Costituzione messicana, art. 25). Data la loro natura di enti pubblici, PEMEX e le sue controllate sono soggette al regime giuridico speciale stabilito dallo Statuto PEMEX, e da altri statuti e regolamenti applicabili che hanno implicazioni sulle loro pratiche contrattuali. Sono tenute inoltre all'osservanza delle normali leggi commerciali.

PEMEX è una società verticalmente integrata, suddivisa nelle seguenti controllate: *a*) PEMEX-Esplorazione e Produzione, che si occupa dell'esplorazione e dello sfruttamento del petrolio e del gas; *b*) PEMEX-Raffinazione, responsabile dei processi industriali di raffinazione, della elaborazione dei prodotti petroliferi e dei derivati dal petrolio; *c*) PEMEX-Gas e Petrolchimica di base, che si occupa dei processi industriali per la produzione di gas naturale, gas naturale liquefatto e gas sintetico; *d*) PEMEX-Petrolchimica, responsabile della lavorazione dei prodotti industriali petrolchimici che costituiscono parte dell'industria petrolchimica di base. In tutti i casi, ogni controllata è responsabile anche del trasporto, dello stoccaggio e del commercio dei propri prodotti (Statuto PEMEX, art. 3). PEMEX-Commercio internazionale è la branca commerciale di PEMEX sul mercato internazionale, responsabile delle importazioni e delle esportazioni di greggio.

Ne consegue che gli investitori privati non possono partecipare in alcun modo al settore upstream dell'industria petrolifera messicana, e che, nel settore downstream, solo certe attività nel campo del gas, principalmente quelle che riguardano il trasporto e lo stoccaggio, non direttamente collegati alle attività upstream, e la distribuzione del gas, sono aperte alla partecipazione privata (Legge sul petrolio, art. 4.2).

Tuttavia, secondo l'art. 6 della Legge sul petrolio, PEMEX può ingaggiare, sulla base di un contratto di lavoro o di servizio, singoli individui o società per collaborare alle sue attività, ma tali contractor dovranno essere pagati in contanti e non potranno ricevere percentuali o partecipazioni alla produzione. In modo analogo, l'art. 4 della Statuto PEMEX stabilisce che PEMEX e le sue controllate possano, ciascuna nell'ambito dei propri obiettivi, concludere qualunque tipo di atto, accordo o contratto con individui e società, ed emettere i relativi strumenti creditizi. In ogni caso, né PEMEX né alcuna delle sue controllate hanno un diritto sulla proprietà degli idrocarburi presenti in Messico. La forma più diffusa di partecipazione privata nell'industria petrolifera messicana è stata rappresentata finora dai contratti di perforazione chiavi in mano.

Contratti

La partecipazione del settore privato nell'industria petrolifera messicana avviene principalmente attraverso la conclusione con PEMEX di contratti di prestazione di servizi, di solito per la perforazione di pozzi o per altre forme di esplorazione, in accordo con l'art. 134 della Costituzione messicana, la Legge sui lavori pubblici e i relativi servizi (il Codice degli appalti), le leggi e i regolamenti pertinenti. Il Codice degli appalti (art. 3) si applica obbligatoriamente ai contratti riguardanti, tra le altre, le seguenti attività: *a*) l'esplorazione, i rilievi geotecnici, l'ubicazione e la realizzazione di impianti di perforazione; *b*) i progetti integrali o chiavi in mano in cui il contractor è impegnato, dalla progettazione alla conclusione dei lavori, compreso, se necessario, il trasferimento di tecnologia; *c*) l'esplorazione, l'ubicazione e la realizzazione di impianti di perforazione, destinati a scopi diversi dall'estrazione di petrolio e di gas; le opere di miglioramento del suolo e del sottosuolo; lo smantellamento dei macchinari; l'estrazione e attività analoghe, che siano finalizzate allo sfruttamento e allo sviluppo delle risorse naturali presenti nel suolo o nel sottosuolo; *d*) la realizzazione di isole artificiali e di piattaforme utilizzate direttamente o indirettamente per lo sfruttamento delle risorse naturali.

Risulta evidente da quanto precede che i contratti di prestazione di servizi possono estendersi solo alle fasi di esplorazione e di verifica di giacimenti di petrolio o

di gas; la produzione vera e propria può essere effettuata solo e unicamente da PEMEX.

I contratti possono essere: con prezzo per unità, in cui il compenso è calcolato sulla base del completamento di unità di lavoro; con prezzo a forfait, in cui il compenso è una somma fissa forfettaria; o, alternativamente, un mix di entrambi. I contratti di perforazione chiavi in mano sono in genere contratti con prezzo a forfait. L'art. 46 del Codice degli appalti elenca tredici condizioni di base che devono essere inserite nei contratti. Esse sono: *a*) autorizzazione del budget destinato al pagamento del contratto; *b*) indicazione della procedura di assegnazione del contratto; *c*) prezzo del contratto; *d*) scadenza del contratto, entro cui il fornitore si impegna a concludere i lavori previsti; *e*) procedure per il pagamento; *f*) obbligo di garanzia di buona esecuzione (compresa una garanzia per eventuali pagamenti anticipati), che deve essere fornita entro quindici giorni dalla notifica dell'assegnazione del contratto (la garanzia di buona esecuzione è regolata dall'art. 48 del Codice degli appalti); *g*) dettagli relativi ai pagamenti delle opere già realizzate; *h*) sanzioni per i ritardi nei lavori, che non possono superare l'ammontare della garanzia di buona esecuzione; *i*) metodo di rimborso di eventuali pagamenti in eccesso ricevuti; *j*) procedura di revisione dei costi; *k*) circostanze in cui PEMEX può porre fine al contratto; *l*) descrizione particolareggiata delle opere previste; *m*) procedure di risoluzione delle controversie. Il contenuto concreto di queste clausole è negoziato tra le parti.

Il Codice degli appalti vieta la cessione dei contratti assegnati (art. 47). Il contractor ha la possibilità di chiedere un anticipo sul pagamento (fino al 30% della somma accantonata in bilancio) prima della data di inizio dei lavori, ma in uno specifico anno, allo scopo di coprire i costi anticipati del capitale, benché tali pagamenti debbano essere compresi nella garanzia di buona esecuzione (Codice degli appalti, art. 50).

Una volta avviata l'esecuzione del contratto, il contractor deve trasmettere a PEMEX, almeno una volta al mese, una valutazione dei lavori eseguiti (Codice degli appalti, art. 54). PEMEX ha quindici giorni di tempo per approvare la valutazione e, se la ritiene corretta, altri venti giorni dall'approvazione per procedere ai relativi pagamenti. Qualora sopravvengano circostanze economiche non previste dal contratto, tali da produrre un cambiamento del costo dei lavori, gli artt. 56-58 del Codice degli appalti consentono di procedere a una revisione dei costi.

Come si vedrà, il Ministero della Funzione Pubblica (il Ministero) svolge un importante ruolo di supervisione per quanto riguarda la fornitura dei servizi previsti dal contratto, che gli conferisce tra l'altro il diritto di ispezionare *in situ* le operazioni delle società appaltatrici, per assicurarsi che siano condotte in conformità a quanto previsto dal Codice degli appalti (art. 75). PEMEX deve dedurre dalle fatture del contractor una certa quota, che viene pagata al Ministero per le prestazioni da questo effettuate. Se il Ministero decide che un particolare contratto deve essere annullato per cause attribuibili a PEMEX, quest'ultima deve risarcire il contractor per tutte le spese non recuperabili sopportate.

Dopo la conclusione dei lavori, il contractor rimane responsabile di qualunque difetto nascosto che si manifesti in essi e, in base all'art. 66 del Codice degli appalti, deve fornire una garanzia della durata di 12 mesi a copertura di un'eventualità di questo genere. Tale garanzia può essere rappresentata sia da un'obbligazione per un ammontare pari al 10% del valore dei lavori, sia da una lettera di credito per un valore pari al 5% del valore dei lavori, sia da una somma pari al 5% del valore dei lavori, accantonati in un fondo fiduciario.

PEMEX è pienamente autorizzata a sospendere temporaneamente un contratto per giusta causa in qualsiasi momento, e a porvi fine anticipatamente quando esistano ragioni di interesse generale per farlo o se il contractor non rispetta le condizioni previste (Codice degli appalti, artt. 60 e 61). Se la responsabilità dello scioglimento anticipato è attribuibile a PEMEX, quest'ultima dovrà risarcire il contractor per i lavori già eseguiti e per le spese non recuperabili.

Nel 2002, PEMEX-Esplorazione e Produzione elaborò un nuovo schema contrattuale che consentiva la partecipazione di società nazionali e internazionali. Questa nuova formula aveva lo scopo di incoraggiare progetti relativi al gas naturale in aree con un potenziale geologico, aumentando l'approvvigionamento interno di tali risorse e rafforzando le capacità progettuali, tecnologiche e finanziarie.

Come già spiegato in precedenza, si tratta del MSC, una formula contrattuale che riunisce in un unico documento i tipi di servizi che sono normalmente eseguiti per PEMEX attraverso vari contratti, per una tariffa fissa. Una bozza generica sintetica di MSC era disponibile per la prima tornata di assegnazione dei contratti del 2003. Nel momento in cui è stato redatto questo contributo la revisione di questo schema contrattuale era ancora in corso. Il MSC è stato criticato in una discussione parlamentare dai sostenitori della tesi per cui, in base alla Costituzione, solo PEMEX è autorizzata a intraprendere attività dirette allo sfruttamento del gas naturale, che quindi non possono essere concesse alle società private.

Procedure per le gare d'appalto

Tranne rare eccezioni, i contratti di prestazione di servizi devono essere assegnati mediante una gara di appalto publica (Codice degli appalti, artt. 27 e 28) e il Codice degli appalti fornisce una descrizione molto dettagliata delle modalità di svolgimento di tali gare. Tutti i partecipanti alla gara d'appalto devono ricevere un

trattamento equo e avere lo stesso accesso alle informazioni. Alla gara d'appalto possono partecipare solo concorrenti messicani, tranne i casi in cui le condizioni previste dai trattati o il ricorso al credito estero non impongano una partecipazione internazionale, non siano state presentate offerte nel corso di una gara d'appalto riservata esclusivamente ai messicani oppure un'indagine abbia accertato che le imprese messicane non dispongono delle competenze o delle capacità necessarie (art. 30). Il Codice degli appalti specifica quale debba essere il contenuto delle offerte, come possono essere modificati i termini del bando di gara e le procedure per la consegna, l'apertura e la valutazione delle offerte.

In alcuni casi, l'obbligo della gara d'appalto pubblica viene meno e PEMEX può aggiudicare un contratto sia inviando ad almeno tre persone un invito a presentare un'offerta, sia assegnandolo direttamente a una persona (Codice degli appalti, art. 42). Le circostanze in cui non è richiesta una gara pubblica di appalto possono verificarsi quando: *a*) una persona detenga diritti esclusivi indispensabili all'esecuzione del contratto; *b*) si sia verificata un'emergenza o un disastro che impediscono lo svolgimento di una gara pubblica di appalto; *c*) il ricorso alle procedure alternative sia giustificato dalle perdite o dai costi potenziali; *d*) si siano tenute già due gare pubbliche di appalto, senza risultati.

Il diritto di effettuare attività di prospezione, esplorazione, sviluppo, produzione e distribuzione delle risorse petrolifere

Le attività dell'industria petrolifera, così come definite nell'art. 3 della Legge sul petrolio, sono svolte da PEMEX attraverso la *cessione di terreni* assegnati a PEMEX dal Segretariato dell'energia sia su richiesta della stessa PEMEX, sia per decisione del Governo federale (regolamento della Legge sul petrolio, art. 5). Ognuna delle cessioni – che possono essere in numero illimitato – può coprire fino a 100.000 ettari e ha una durata di 30 anni, rinnovabile su richiesta di PEMEX (regolamento della Legge sul petrolio, art. 6). PEMEX non può cedere, trasferire, vendere o compromettere in alcun modo tali cessioni.

La ricognizione e l'esplorazione in superficie devono essere autorizzate dal Segretariato dell'energia (art. 7) su richiesta di PEMEX. La Legge sul petrolio e il suo regolamento stabiliscono le procedure per l'accesso ai terreni in caso di opposizione dei loro proprietari o fittavoli o, in alcuni casi, dei rappresentanti legali di *ejidos* o comunità locali (Legge sul petrolio, art. 7, e regolamento della Legge sul petrolio, art. 8), nonché per l'occupazione temporanea o l'esproprio dei terreni e per i compensi (regolamento della Legge sul petrolio, cap. X). In ogni caso, il principio guida adottato è quello della pubblica utilità dell'industria petrolifera, in base al quale l'uso dei terreni da parte di questa industria ha la precedenza su qualsiasi altra destinazione (Legge sul petrolio, art. 10). Per quanto riguarda le attività nel settore downstream del gas, accessibili agli investitori privati in virtù dell'art. 4.2 della Legge sul petrolio, la durata, le condizioni e le altre questioni inerenti (compreso il rilascio dei permessi) sono definite dal regolamento sul gas naturale, contenuto nell'art. 14 della Legge sul petrolio. I permessi possono essere rilasciati a entità private e alla PEMEX e ad altre agenzie decentralizzate del settore dell'energia (regolamento sul gas naturale, art. 14). Sono assegnati dalla Commissione di regolazione dell'energia in seguito alla presentazione di una domanda (regolamento sul gas naturale, artt. 32-37) o mediante lo svolgimento di un'asta pubblica (artt. 38-46). I permessi hanno una durata di trent'anni, prorogabile per altri 15 (regolamento sul gas naturale, artt. 19 e 53).

Per gli aspetti della materia riguardanti le condizioni operative, si veda quanto già scritto a proposito delle condizioni operative nei contratti di prestazione di servizi.

Protezione ambientale

L'industria petrolifera è soggetta alle norme e alle procedure esposte nella legge generale del 1988 (emendata nel 2005) sull'equilibrio ambientale e la difesa dell'ambiente (la Legge sull'ambiente). Lo scopo della legge è promuovere lo sviluppo sostenibile e gettare le basi per assicurare, *inter alia*, il diritto di ognuno di vivere in un ambiente confacente al suo sviluppo, alla sua salute e al suo benessere (art. 1). L'industria petrolifera è sotto la giurisdizione federale (art. 5) e l'autorità competente è il Segretariato dell'ambiente, delle risorse naturali e della pesca (il Segretariato dell'ambiente; art. 6). Il procuratore generale per l'ambiente è dotato di poteri di supervisione in materia di protezione ambientale. PEMEX deve osservare le disposizioni per la difesa dell'ambiente. Il Codice degli appalti impone (art. 20) ai contractor l'obbligo di considerare i potenziali effetti sull'ambiente dei lavori che si accingono a effettuare, e di eseguire, prima dell'avvio del progetto, una valutazione di impatto ambientale, secondo quanto stabilito dalla legge sull'ambiente.

La Legge sull'ambiente definisce la valutazione di impatto ambientale come la procedura per mezzo della quale il Segretariato dell'ambiente stabilisce le condizioni operative per i lavori e le attività soggetti a tale obbligo, al fine di evitare o ridurre al minimo il loro impatto negativo sull'ambiente. L'industria petrolifera è una delle industrie in Messico che necessitano di un'autorizzazione preventiva da parte del Segretariato dell'ambiente, relativamente all'impatto ambientale delle loro attività (art. 28). Devono presentare una valutazione di impatto ambientale (art. 30) che deve essere resa accessibile al pubblico. Il Segretariato può procedere a una consultazione pubblica su richiesta di qualunque

persona appartenente a una comunità interessata dal progetto (art. 34). Inoltre, le imprese che conducono attività classificate ad alto rischio ambientale in base all'art. 147 della Legge sull'ambiente e al relativo regolamento, devono presentare uno studio di rischio ambientale e fornire una garanzia a copertura del rischio ambientale (art. 147 bis). La Legge sull'ambiente comprende una definizione dei rifiuti pericolosi, che sono individuati, classificati e descritti dagli standard ufficiali messicani, e più esattamente da NOM-052-SEMARNAT-93.

Il Segretariato può approvare, autorizzare in base a determinate condizioni, o respingere la dichiarazione presentata (art. 35). La legge sull'ambiente prevede l'uso di strumenti economici (art. 21 e ss.) e il coordinamento con le procedure volontarie di autoregolazione e di verifica ambientale (art. 38 e ss.). L'osservanza delle norme è rafforzata da una serie di misure di carattere amministrativo, che vanno dalle multe alla chiusura temporanea o definitiva, alla detenzione amministrativa fino a 36 ore, alla sospensione o alla revoca di qualunque concessione, licenza, permesso o autorizzazione (art. 171). I trasgressori sono inoltre passibili di condanne civili o penali, conformemente ai regimi pertinenti.

La struttura fiscale e il prelievo dello Stato

Le principali imposte e tasse applicabili all'industria petrolchimica comprendono l'imposta sul reddito, l'imposta sul valore aggiunto, l'imposta speciale sulla produzione e sui servizi, l'imposta sui proventi petroliferi, il dazio sulle importazioni, la tassa sull'estrazione di petrolio, la tassa straordinaria sull'estrazione di petrolio, la tassa addizionale sull'estrazione di petrolio e la tassa sugli idrocarburi (Basham *et al.*, 2000).

Il regime fiscale di PEMEX è stabilito dall'art. 7 della legge federale sulle entrate. PEMEX è esentata dal pagamento dell'imposta sul reddito, ma è soggetta al pagamento: *a*) della tassa sull'estrazione di petrolio, che è dovuta per ciascuna regione di estrazione del petrolio; *b*) della tassa straordinaria sull'estrazione di petrolio; *c*) della tassa addizionale sull'estrazione di petrolio; *d*) della tassa sui proventi petroliferi; *e*) della tassa sugli idrocarburi; *f*) della tassa speciale sulla produzione e sui servizi; *g*) dell'imposta sul valore aggiunto; *h*) del dazio sulle importazioni e a quello sulle esportazioni; *i*) della tassa sui profitti straordinari e di altri tributi generici (Legge federale sulle entrate del 2005; Basham *et al.*, 2000).

PEMEX è priva di autonomia economica o finanziaria. Poiché il suo bilancio viene approvato dal Congresso all'interno del bilancio dello Stato, gli obiettivi macroeconomici possono prevalere sulle strategie di investimento e sulle decisioni di carattere aziendale. Da alcuni anni il Congresso sta discutendo un progetto di riforma complessiva del sistema fiscale, ma la questione è tuttora irrisolta (Campodónico, 2004).

Determinazione dei prezzi del petrolio e del gas

Il prezzo del gas è fissato in base all'art. 8 della Legge sul gas. Il prezzo massimo per la vendita diretta di gas da parte di PEMEX è stabilito in conformità alle direttive emesse dalla Commissione di regolazione dell'energia. La metodologia di calcolo del prezzo tiene conto del costo-opportunità del gas, delle condizioni competitive sui mercati internazionali e del luogo dove viene effettuata la vendita. Il prezzo massimo del gas non influisce sul diritto del compratore di negoziare condizioni più favorevoli relativamente al prezzo d'acquisto.

Investimenti dall'estero

La legge del 1993 sugli investimenti stranieri ha abrogato la legge del 1973 per la promozione degli investimenti messicani e la regolazione degli investimenti stranieri. L'art. 5 della nuova legge contiene un elenco di aree ristrette riservate esclusivamente allo Stato. Queste comprendono le attività connesse al petrolio e agli altri idrocarburi, ma anche l'energia elettrica, la radio, la televisione e i servizi postali. L'art. 6 della Legge sugli investimenti stranieri riserva numerose attività esclusivamente ai cittadini messicani o alle imprese nazionali con una clausola che vieta la partecipazione degli stranieri. Gli effetti di questa restrizione, tuttavia, possono essere limitati dal fatto che, se l'investimento viene effettuato tramite un'impresa registrata in conformità alle leggi messicane, tale impresa è considerata messicana con le garanzie che ciò comporta.

Le autorità amministrative comprendono principalmente il Segretariato del commercio e dello sviluppo industriale, la Commissione nazionale sugli investimenti dall'estero e il Registro nazionale degli investimenti dall'estero, previsto dalla legge del 1993 sugli investimenti stranieri. Gli investitori devono registrare il loro investimento entro 40 giorni dalla costituzione delle loro attività. Gli investitori sono tenuti a relazionare al Registro nazionale le loro attività economiche e finanziarie, al fine di rinnovare il loro investimento.

Il regime giuridico per gli investimenti stranieri stabilisce che gli investitori stranieri possano ricorrere alle stesse procedure legali degli investitori nazionali. Il ricorso a procedure speciali per gli investitori stranieri è previsto solo dalle sezioni dedicate alla risoluzione delle controversie, presenti nei trattati sulla libertà di commercio sottoscritti dal Messico. Il Messico non è un membro dell'ICSID, ma è un membro dell'UNCITRAL e ha emanato una legge sull'arbitrato che riprende lo schema della Legge modello UNCITRAL (von Wobeser, 2002).

Il Messico fa parte del NAFTA sin dal 1993. Il cap. 11 di tale accordo consente agli investitori di uno Stato membro di sottoporre ad arbitrato qualunque controversia con un altro Stato membro relativa agli investimenti effettuati sul suo territorio. Il paese ha anche sottoscritto

numerosi accordi per la libertà di commercio con alcuni stati dell'America Latina e con l'Unione Europea (UE). Questi trattati prevedono in genere la possibilità del ricorso all'arbitrato per le controversie sugli investimenti. La legislazione attuale sull'arbitrato è contenuta in vari strumenti nazionali e internazionali, tra cui il Codice nazionale del commercio, il Codice federale di procedura civile e le Leggi di procedura civile dei diversi Stati. Altre leggi collegate comprendono le leggi federali sulla difesa dei consumatori, il diritto d'autore e le telecomunicazioni (von Wobeser, 2002).

Nell'area specifica di cui ci stiamo occupando, la protezione degli investimenti è basata sul Codice degli appalti ed è stata esaminata precedentemente. Se un contratto per la fornitura di servizi viene risolto prematuramente per ragioni non attribuibili al contractor, quest'ultimo ha il diritto di pretendere il pagamento dei lavori eseguiti e il risarcimento delle spese sopportate.

Regolamentazione valutaria e risoluzione delle controversie

Poiché la partecipazione alla produzione e le concessioni nel settore dell'olio e del gas sono vietate in Messico agli investitori privati, la sola importanza della regolamentazione valutaria è la valuta in cui viene pagatoli contratto di prestazione dei servizi. In base alla Legge monetaria messicana, i compensi previsti dai contratti di prestazione dei servizi internazionali possono essere espressi sia in valuta straniera (di solito, dollari statunitensi) sia in peso messicani. Se un contratto in dollari è pagabile in Messico, il pagamento può essere eseguito in peso, al tasso di cambio definito nel contratto oppure al tasso ufficiale del Banco de Messico. Nel caso in cui sia stata avviata in Messico un'azione legale per ottenere il pagamento degli obblighi economici assunti da una delle parti in Messico, secondo la Legge monetaria messicana, la parte in questione può liberarsi dai suoi obblighi economici espressi in una valuta straniera, versando al creditore le somme dovute in valuta messicana, al tasso di cambio prevalente in Messico al momento del pagamento.

Le disposizioni sulle controversie sono contenute negli artt. 83-91 del Codice degli appalti. Le controversie che interessano le procedure contrattuali possono essere notificate al Ministero, che può prendere in esame la controversia e chiedere ulteriori chiarimenti alle parti. Se il Ministero ritiene che le procedure contrattuali previste dal Codice degli appalti siano state violate, può emanare una risoluzione di sospensione delle procedure contrattuali. Le parti hanno il diritto di appellarsi alle corti competenti contro tale risoluzione.

Per quanto riguarda le dispute causate dall'inosservanza delle condizioni previste dai contratti di prestazione di servizi, le parti possono presentare un reclamo al Ministero, che fissa un'udienza di conciliazione per definire la questione. Se le parti raggiungono un accordo in seguito al tentativo di conciliazione, l'accordo sarà vincolante per ognuna di esse. In caso contrario, possono rivolgersi ai tribunali competenti.

L'art. 15 del Codice degli appalti affronta la questione dell'arbitrato nelle materie disciplinate dallo stesso codice, e limita la possibilità di ricorrere all'arbitrato alle materie definite dal Ministero e concordate con il Ministero delle Finanze e del Credito Pubblico e con il Ministero dell'Economia.

Nella maggior parte dei casi, la legge applicabile è la legge messicana. Il Codice degli appalti (art. 16) prevede che i contratti di prestazione di servizi siano regolati dalla legge del paese in cui il contratto è stato concluso e che, se un contratto è stato aggiudicato in seguito a una gara d'appalto pubblica e se riguarda l'esecuzione di lavori e servizi in territorio messicano, allora il contratto dovrebbe essere eseguito in Messico. L'art. 15 del Codice degli appalti stabilisce che le controversie relative ai contratti conclusi in conformità allo stesso codice debbano essere giudicate dalle corti federali messicane.

Non si dovrebbe dimenticare che l'obbligo di applicazione del Codice degli appalti ai contratti di prestazione di servizi non significa che questa sia l'unica legge applicabile. Un emendamento, apportato nel 1993 allo Statuto PEMEX, autorizza PEMEX a concordare, nei contratti con un elemento internazionale, l'applicazione di una legge diversa da quella messicana, ove ciò sia ritenuto conveniente (Statuto PEMEX, art. 14). Esiste quindi la possibilità che la legge di un'altra giurisdizione risulti applicabile allo stesso titolo del Codice degli appalti. È importante notare che PEMEX, in base all'art. 14 dello Statuto PEMEX, non può fare appello all'immunità sovrana in Messico.

Per quanto riguarda la questione di ordine pubblico, l'art. 4 del Codice federale di procedura civile del Messico (Código Federal de Procedimientos Civiles) stabilisce che i tribunali messicani non possano ordinare il sequestro cautelare o il sequestro esecutivo nei confronti delle proprietà di PEMEX e delle sue controllate. Questa disposizione è inclusa in ogni accordo che abbia tra le parti un ente pubblico ed è stata accettata dalla comunità finanziaria internazionale.

12.2.5 Venezuela

Proprietà e titolarità delle risorse sotterranee

La Repubblica bolivariana del Venezuela è uno Stato democratico e sociale (Costituzione, art. 2), con una struttura federale decentralizzata (Costituzione, art. 4).

In Venezuela, il quadro giuridico per gli idrocarburi si è evoluto attraverso diverse fasi, caratterizzate da modelli di sviluppo e da atteggiamenti nei confronti degli investimenti privati divergenti. Per la maggior parte del 20°

secolo prevalse il sistema delle concessioni, fino alla nazionalizzazione dell'industria degli idrocarburi. Il processo di nazionalizzazione fu avviato gradualmente nei primi anni Settanta e culminò nel 1975 con la promulgazione della legge organica sul monopolio statale dell'industria e del commercio degli idrocarburi (la Legge sulla nazionalizzazione), che riservava esclusivamente allo Stato le attività di esplorazione, produzione, raffinazione, commercio ed esportazione di idrocarburi, e gettava le basi per la creazione di una azienda di Stato incaricata di amministrare e gestire tali attività. Poco più tardi, in quello stesso anno, fu creata infatti la PDVSA (Petróleos De Venezuela Sociedad Anonima). All'inizio degli anni Novanta del secolo scorso, il governo lanciò un piano di apertura dell'industria petrolifera agli investimenti privati, che prevedeva diverse possibilità di associazione dei privati con PDVSA: lo sfruttamento dei campi marginali, attraverso accordi operativi; associazioni strategiche (per lo sviluppo dei giacimenti di greggi ultrapesanti nella regione dell'Orinoco); accordi associativi per l'esplorazione a rischio delle zone non tradizionali e per la produzione di idrocarburi in base a uno schema di partecipazione agli utili.

La situazione mutò radicalmente alla fine degli anni Novanta, con la vittoria elettorale di Hugo Chávez-Frías. La nuova costituzione voluta dal presidente Chávez (la Costituzione del 1999) accentua le implicazioni legali derivanti dalla «clausola sullo Stato sociale» (art. 2) e riafferma la proprietà delle risorse naturali e il controllo dello Stato sulle attività relative all'olio e al gas. I principii e le modalità fondamentali del regime giuridico cui è soggetto oggi il settore degli idrocarburi sono contenuti nella Costituzione venezuelana del 1999, nella Legge organica sugli idrocarburi del 2001 (la Legge sugli idrocarburi), parzialmente modificata nel 2006, e nella legge organica sugli idrocarburi gassosi del 1999 (la legge sul gas).

Poiché il Presidente Chávez approvò la Legge sugli idrocarburi e la Legge sul gas, l'industria venezuelana degli idrocarburi fu sottoposta a due regimi giuridici profondamente diversi. Il regime degli idrocarburi gassosi, nell'ottica di aumentare il consumo di gas, è stato progettato in modo da attirare gli investitori privati, analogamente al regime del petrolio, rispetto alle attività downstream. Le attività upstream dell'industria del petrolio, invece, pur non essendo completamente chiuse al settore degli investimenti privati, sono molto meno aperte di quanto non fossero prima del 2001.

La Legge sugli idrocarburi, emanata dopo la legge sul gas, non chiariva del tutto in che modo questi due strumenti legislativi dovessero essere accordati tra loro. Per esempio, mentre la Legge sul gas escludeva le attività upstream relative al gas naturale associato, la Legge sugli idrocarburi non affermava espressamente di coprire tali attività. Al contrario, l'art. 2 della Legge sugli idrocarburi conteneva un'affermazione di carattere generale secondo cui le attività associate agli idrocarburi gassosi dovevano essere regolate dalla Legge sul gas. L'ambiguità nella determinazione della legge applicabile alle attività upstream relative al gas naturale associato è stata finalmente chiarita dall'art. 2 dell'emendamento della 2006 alla Legge sugli idrocarburi, che ha sottomesso tali tipi di attività alle disposizioni della Legge sugli idrocarburi.

L'autorità amministrativa competente per gli idrocarburi, con poteri di ispezione delle attività e di monitoraggio delle operazioni, è il Ministero dell'Energia e del Petrolio (di seguito, il Ministero; Legge sugli idrocarburi, art. 8, Legge sul gas, art. 6). L'ente nazionale del gas ENAGAS (Ente NAcional del GAS) è responsabile delle funzioni di supervisione e di pubblica sicurezza relativamente al trasporto e alla distribuzione degli idrocarburi gassosi (Legge sul gas, art. 36).

In base all'art. 12 della Costituzione venezuelana del 1999, tutti i depositi di idrocarburi esistenti nel territorio del Venezuela, compresi il mare territoriale, la zona economica esclusiva e la piattaforma continentale, sono «proprietà della Repubblica, appartengono al demanio e sono di conseguenza inalienabili e imprescrittibili». Questo articolo è alla base della Legge sugli idrocarburi e della Legge sul gas, ed è stato utilizzato dal governo per giustificare la decisione di riportare sotto il controllo dello Stato tutte le attività petrolifere upstream (come sarà descritto in seguito).

La proprietà e la titolarità dei giacimenti sotterranei di petrolio e di gas sono conferite quindi allo Stato, secondo quanto stabilito dall'art. 12 della Costituzione venezuelana del 1999 e ribadito dall'art. 3 della Legge sugli idrocarburi e dall'art. 1 della Legge sul gas.

Nella seguente panoramica, le questioni relative alle risorse di petrolio e alle risorse di gas saranno esaminate quasi sempre separatamente. Con il termine petrolio sono indicati gli idrocarburi liquidi e i gas associati, mentre il termine gas è usato in riferimento ai gas idrocarburici.

La presenza dello Stato nell'industria degli idrocarburi

Petrolio

Lo Stato partecipa direttamente all'industria petrolifera tramite la PDVSA, l'azienda petrolifera di Stato, le sue controllate o altre entità previste dagli artt. 27-33 della Legge sugli idrocarburi. Questa conferisce all'esecutivo nazionale il potere di creare società possedute interamente dallo Stato o di concludere accordi di joint venture societaria con investitori privati per lo svolgimento di attività collegate agli idrocarburi. La PDVSA è soggetta alle norme del diritto privato ma è anche un'azienda di Stato. In base all'art. 303 della

Costituzione venezuelana del 1999, lo Stato deve tenere tutte le quote della PDVSA, benché questo non si applichi alle società controllate e affiliate. In base alla Legge sugli idrocarburi (art. 29), la condotta della PDVSA deve conformarsi alla politica del governo, così come viene posta in atto dal Ministero, ed essa è soggetta alla supervisione del Ministero per conto dell'esecutivo nazionale (Legge sugli idrocarburi, art. 30). I compiti del Ministero comprendono il coordinamento, la supervisione e il controllo delle attività delle aziende di Stato e delle società private operanti nel settore degli idrocarburi, durante tutte le fasi, dall'esplorazione, alla produzione, alla raffinazione, alla commercializzazione, al trasporto e a ogni altra attività relativa agli idrocarburi.

Gas

L'art. 22 della Legge sul gas stabilisce che tutte le attività descritte nella legge stessa possono essere condotte da privati con o senza la partecipazione dello Stato, o direttamente dallo Stato. Dal momento che la partecipazione dello Stato nelle attività collegate agli idrocarburi gassosi non è essenziale, le disposizioni della legge sul gas riguardanti le aziende di Stato non hanno lo stesso rilievo delle analoghe disposizioni contenute nella legge sugli idrocarburi. Gli artt. 43 e 46 della legge sul gas affrontano la questione delle imprese statali, e autorizzano l'esecutivo nazionale a creare società possedute interamente dallo Stato.

Contratti e licenze

Petrolio

L'art. 302 della Costituzione venezuelana del 1999 riserva le attività nel settore petrolifero allo Stato, per ragioni di interesse nazionale. Basandosi su questa norma costituzionale, lo Stato ha specificamente riservato a se stesso, con l'art. 9 della Legge sugli idrocarburi, alcune attività associate alla ricerca del petrolio: l'esplorazione, la produzione, la raccolta, il trasporto iniziale e lo stoccaggio. Queste sono chiamate attività primarie.

Le attività primarie possono essere effettuate solo direttamente dallo Stato, o da società possedute interamente dallo Stato o da società in compartecipazione in cui lo Stato detenga più del 50% delle quote. Le compagnie che espletano le attività primarie sono compagnie operative (Legge sugli idrocarburi, art. 22). Il fatto che le attività di esplorazione non possano essere condotte da società in cui la quota dello Stato sia inferiore al 50% potrebbe avere rallentato la crescita del settore upstream in Venezuela, dato che in questo sistema ogni nuova iniziativa comporta per lo Stato grandi investimenti e un'elevata esposizione al rischio. Inoltre, una società in cui lo Stato abbia una quota superiore al 50% è equiparata a tutti gli effetti a una società statale (Legge organica sulla pubblica amministrazione, art. 100), ed è pertanto soggetta a un certo numero di leggi e di regolamenti applicabili solo agli enti pubblici, che in pratica possono ostacolarne l'efficienza, rallentando lo svolgimento di molte operazioni di routine (concessioni di prestiti, acquisizioni di beni e servizi, ecc.).

In forza dell'art. 24 della Legge sugli idrocarburi, l'Esecutivo Nazionale può trasferire per decreto alle compagnie operative il diritto di svolgere le attività primarie, nonché la proprietà dei beni mobili o immobili, conferiti a titolo privato allo Stato, che potrebbero risultare necessari all'efficace svolgimento di tali attività.

Per ciò che riguarda i contratti sottoscritti sulla base del vecchio regime di liberalizzazione dell'industria petrolifera, in vigore all'inizio degli anni Novanta, nell'aprile del 2005 il Ministero ha ordinato la conversione dei 32 accordi operativi in joint venture societarie (*empresas mixtas*) sostenendo l'illegalità di tali accordi e la necessità di adeguare tali compagnie alle norme della Legge sugli idrocarburi.[1] Questa iniziativa era parte integrante della politica per il raggiungimento della piena sovranità petrolifera, lanciata dal presidente Chavez, che prevedeva anche un inasprimento fiscale a carico del settore petrolifero.

Nel marzo del 2006, l'Assemblea Nazionale Venezuelana approvò le condizioni per la costituzione delle nuove joint venture,[2] e qualche settimana dopo la legge sulla regolamentazione della partecipazione privata alle attività primarie previste dalla Legge sugli idrocarburi.[3] Lo scopo principale di tali provvedimenti era quello di dichiarare l'illegalità e l'estinzione degli accordi operativi conclusi negli anni Novanta e di stabilire le condizioni per la costituzione delle nuove società in joint venture.

In seguito a ciò, quasi tutti i vecchi partner[4] degli accordi operativi accettarono la loro conversione in joint venture societarie. Una parte dei campi è stata tuttavia restituita alla PDVSA: B2X68/79 (gestito in precedenza da Hocol), Maupa (gestito in precedenza da Inemaka), Sanvi-Güere (gestito in precedenza da Teikoku), Guárico Occidental (gestito in precedenza da Repsol)

[1] Si veda il discorso del Ministro all'Assemblea nazionale, disponibile su http://www.mem.gob.ve/noticias/prensa/English_version.pdf.

[2] Gazzetta ufficiale della repubblica bolivariana del Venezuela n. 38410, del 31 marzo del 2006. Condizioni degli azionisti delle joint venture che regoleranno i termini delle società in joint venture (*empresas mixtas*).

[3] Legge di Regolamentazione della partecipazione privata nelle attività primarie previste nel decreto 1510 in forza della Legge organica sugli idrocarburi.

[4] Eccetto l'italiana Eni e la francese Total.

e Quaimare-La Ceiba (gestito in precedenza da Repsol); sono state quindi costituite 22 joint venture societarie, con una quota dello Stato superiore al 51%, conformemente a quanto stabilito dalla Legge sugli idrocarburi (**tab. 1**).

Le nuove società in joint venture (o *empresas mixtas*) hanno le seguenti caratteristiche: *a*) la proprietà dei campi non è trasferibile e lo Stato mantiene la sovranità su di essi; *b*) lo Stato, attraverso la sua compagnia Corporación Venezolana del Petróleo (CVP) detiene nella joint venture una quota di partecipazione non inferiore al 51%; *c*) la produzione di petrolio deve essere venduta a PDVSA e la sua commercializzazione è un diritto esclusivo dello Stato (PDVSA); *d*) le società in joint venture sono soggette a un nuovo regime fiscale, come sarà esaminato più avanti.

tab. 1. Distribuzione delle quote delle società in joint venture

Campi	PDVSA	Investitore
Kaki	60%	Inemaka (40%)
Cabimas	60%	Suelopetrol (40%)
Onado	60%	CGC (40%)
Guárico Oriental	70%	Teikoku (30%)
Mene Grande y Quiriquire	60%	Repsol (40%)
Boscán	60%	Chevron (40%)
LL-652	75%	Chevron (25%)
Falcón Este y Falcón Oeste	60%	VINCCLER (40%)
Casma-Anaco	60%	OPEN (40%)
Colón	60%	Tecpetrol (40%)
Urdaneta	60%	Shell (40%)
Acema	60%	Petrobras (40%)
La Cconcepción	60%	Petrobras (40%)
Mata	60%	Petrobras (40%)
Oritupano Leona	60%	Petrobras (40%)
Pedernales	60%	Perenco (40%)
Ambrosio	60%	Perenco (40%)
B2X70/80	80%	Hocol (20%)
Monagas Sur	60%	Harvest (40%)
Caracoles y Intercampo	75%	CNPC (25%)
D.Z.O.	60%	BP (40%)
Boquerón	60%	BP (25%)

Fonte: PDVSA (Petróleos De Venezuela Sociedad Anònima).

Le Associazioni strategiche erano joint venture costituite allo scopo di convertire in greggio di sintesi gli oli ultrapesanti estratti dal bacino dell'Orinoco situato lungo il fiume Orinoco nel Sudest del Venezuela. Tra il 1993 e il 1997, la PDVSA entrò a far parte di quattro Associazioni strategiche (Boyaca, Junin, Ayacucho e Carabobo; **tab. 2**).

Sotto la politica di piena sovranità sul petrolio, questi accordi tra associazioni, così come gli accordi di ripartizione dei profitti e dei rischi di esplorazione (Paria Este, Paria Oeste, la Ceiba e Orifuels Sinovensa), devono essere trasformati in joint venture societarie con la PDVSA o con qualsiasi sua affiliata, che ne detenga una quota di maggioranza almeno del 60%.

Secondo le norme che regolano la migrazione delle joint venture della cintura dell'Orinoco e di altre joint ventures per la ripartizione dei profitti verso una nuova joint venture societaria (*empresas mixtas*)[5] gli investitori mantengono la proprietà delle infrastrutture, dei servizi di trasporto e dei convertitori (art. 3), e riceveranno dalla nuova società un compenso per l'uso di tali impianti, sulla base di ulteriori negoziati.

La raffinazione (distillazione, purificazione e trasformazione degli idrocarburi naturali) e la commercializzazione dei prodotti ottenuti possono essere svolte dal settore privato (Legge organica sugli idrocarburi, art. 10). Il diritto di svolgere attività di raffinazione è soggetto all'ottenimento di una licenza (art. 12) e le società che conducono questo tipo di attività devono essere registrate (art. 14). Gli idrocarburi naturali e i sottoprodotti indicati dall'Esecutivo Nazionale possono essere commercializzati solo dalle società di proprietà dello Stato venezuelano. Gli altri prodotti possono essere commercializzati sia da società statali sia da joint ventures o da entità private, purché provviste di un permesso rilasciato dal Ministero (art. 61). Tuttavia, lo Stato ha la facoltà di riservare interamente tali attività alle sue società. Anche le attività di fornitura, stoccaggio, trasporto e distribuzione dei derivati del petrolio non possono essere effettuate senza un permesso ministeriale (art. 61).

Gas

Dato che nell'art. 302 della Costituzione venezuelana del 1999 si parla specificamente di «attività petrolifera», le attività collegate al gas naturale non associato non sono soggette al monopolio di Stato applicato all'industria petrolifera. La Legge sul gas (art. 2) autorizza espressamente gli enti privati, venezuelani o stranieri, ad assumere iniziative nel campo dell'esplorazione e dello sfruttamento dei giacimenti di gas non

[5] Decreto presidenziale n. 5200 del 26 febbraio 2007 (pubblicato nella gazzetta ufficiale dello stesso giorno, n. 38632).

tab. 2. Associazioni strategiche compartecipate da PDVSA tra il 1993 e il 1997

Associazioni strategiche	Azionisti	Quote di partecipazione (%)	Produzione (bbl/d)
Junin (ex Petrozuata)	PDVSA	49	**130**
	ConocoPhillps	51	
Boyaca (ex Sincor)	PDVSA	38	**200**
	Total	47	
	Statoil	15	
Ayacucho (ex Hamaca)	PDVSA	30	**170**
	ChevronTexaco	30	
	ConocoPhillips	40	
Carabobo (ex Cerro Negro)	PDVSA	41,67	**120**
	ExxonMobil	41,67	
	Vebaoil	16,67	

Fonte: PDVSA (Petróleos De Venezuela Sociedad Anònima).

associato, come pure nelle attività di raccolta, stoccaggio, utilizzo, lavorazione, trasformazione, trasporto e commercio, interno ed estero, di gas naturale, associato e non associato. Naturalmente queste attività possono essere svolte anche dallo Stato. La Legge sul gas si applica ugualmente agli elementi non idrocarburici degli idrocarburi gassosi e agli idrocarburi liquidi che possono essere estratti dal gas naturale. Le attività indicate nell'art. 2 della Legge sul gas possono essere svolte solo da privati che abbiano ottenuto i relativi permessi o licenze dal Ministero (art. 22).

Il diritto di effettuare attività di prospezione, esplorazione, sviluppo, produzione e distribuzione delle risorse petrolifere

Ci riferiamo qui alla summenzionata possibilità di trasferire per decreto alle compagnie operative il diritto di svolgere le attività primarie (Legge sugli idrocarburi, art. 24).

In primo luogo, l'Esecutivo Nazionale stabilisce i confini delle aree geografiche dove le compagnie operative dovranno svolgere le attività primarie in blocchi di circa 100 km^2 (Legge sugli idrocarburi, art. 23). Poiché le attività petrolifere sono considerate attività di pubblico interesse e socialmente utili, hanno la precedenza su qualsiasi altra forma di utilizzo del suolo. I soggetti autorizzati a svolgere tali attività hanno il diritto di richiedere l'occupazione temporanea o l'esproprio dei terreni, nonché la costituzione di servitù. Gli artt. 38 e ss. della legge sugli idrocarburi descrivono le norme e le procedure di accesso ai terreni, comprese le notifiche ai proprietari e le norme per la valutazione dei danni e dei relativi indennizzi.

Condizioni operative

Petrolio

Le condizioni operative in base alle quali le joint ventures possono svolgere le attività primarie, indicate nell'art. 9, devono essere approvate dall'Assemblea Nazionale del Venezuela, che agisce su parere del Ministero attraverso l'esecutivo nazionale (Legge sugli idrocarburi, art. 33). Le condizioni minime, definite nell'art. 34 della Legge sugli idrocarburi e nella risoluzione dell'Assemblea venezuelana del marzo 2006,[6] sono: *a*) una durata massima di venticinque anni, prolungabile per non più di quindici anni; *b*) l'indicazione dell'ubicazione, dell'orientamento, dell'estensione e della forma della zona in cui le attività saranno condotte; *c*) l'obbligo di mantenere in buono stato i terreni e le opere permanenti (inclusi impianti, accessori, macchinari e qualunque altra attrezzatura acquisita per lo svolgimento delle attività) e di passarli allo Stato alla scadenza del contratto; *d*) l'affidamento ai tribunali venezuelani delle decisioni riguardanti qualunque controversia che non sia stato possibile risolvere in via amichevole (comprendendo in ciò l'arbitrato).

L'art. 15 della Legge sugli idrocarburi si occupa delle condizioni operative applicabili alle attività di raffinazione. Le licenze relative a tali attività devono contenere le disposizioni descritte ai punti *c*) e *d*). L'art.

[6] Gazzetta ufficiale della Repubblica bolivariana del Venezuela n. 38410, del 31 marzo del 2006. Condizioni degli azionisti delle joint venture che regoleranno i termini delle società in joint venture (*empresas mixtas*).

66 specifica le sanzioni previste per le violazioni della Legge sugli idrocarburi, comprese le multe e le sospensioni della licenza.

Gas

Le condizioni minime che devono essere obbligatoriamente inserite nelle licenze per le attività di esplorazione e di sfruttamento delle risorse di gas naturale non associato, rilasciate ai privati (art. 24), non si discostano molto da quelle previste per lo svolgimento di attività petrolifere primarie da parte di joint ventures, e sono: *a*) una descrizione del progetto, compresa la destinazione del gas; *b*) una durata massima di trentacinque anni, prolungabile per non più di trenta anni (la domanda di proroga dei termini deve essere inoltrata dopo il completamento di metà del periodo iniziale e a non meno di cinque anni di distanza dalla fine del periodo iniziale); *c*) un periodo massimo di cinque anni (compreso nel periodo iniziale) durante il quale l'esplorazione (e ogni altro lavoro indicato dal Ministero) deve essere portata a termine, salvo condizioni supplementari specificate nel regolamento sul gas; *d*) l'indicazione dell'estensione, del tipo, della collocazione e della demarcazione tecnica della zona coperta dalla licenza; *e*) devono essere specificate le prestazioni speciali che dovranno essere effettuate a favore dello Stato; *f*) le condizioni descritte sopra ai punti *c*) e *d*) relativamente alle attività petrolifere primarie si applicano anche al settore del gas.

Il regolamento sul gas può stabilire altre condizioni, applicabili alle attività di esplorazione e sfruttamento delle risorse di gas naturale non associato. I permessi rilasciati dal Ministero per lo svolgimento di attività diverse dall'esplorazione e dallo sfruttamento devono contenere le stesse condizioni previste per le licenze, a eccezione di quelle di cui ai punti *c*) e *d*) descritti sopra. L'art. 51 della Legge sul gas stabilisce le sanzioni previste per l'inosservanza delle condizioni delle licenze e dei permessi, che comprendono il pagamento di multe fino a 10.000 unità fiscali (approssimativamente 175.000 dollari statunitensi, al valore corrente dell'unità fiscale) e sospensioni fino a sei mesi. In base all'art. 25 della Legge sul gas, le licenze per l'esplorazione e lo sfruttamento del gas naturale non associato possono essere ritirate dal Ministero per le seguenti ragioni: *a*) inosservanza del programma di esplorazione; *b*) mancato completamento delle operazioni di esplorazione entro i primi cinque anni; *c*) mancato pagamento di qualunque addizionale a favore dello Stato; *d*) assegnazione della licenza senza la necessaria approvazione preliminare; *e*) altre valide ragioni indicate nella licenza stessa. Anche le licenze per attività diverse da quelle di esplorazione e sfruttamento possono essere ritirate per ragioni simili, elencate nell'art. 27 della Legge sul gas.

Sfruttamento congiunto

Petrolio

Lo sfruttamento congiunto dei giacimenti è regolato dagli artt. 42 e 43 della Legge sugli idrocarburi. Quando un giacimento di idrocarburi si estende per più zone di produzione adiacenti, le parti devono concludere un accordo per l'unificazione della produzione, che deve essere approvato dal Ministero. Se le parti non riescono a raggiungere un accordo, sarà il Ministero a stabilire le disposizioni che regoleranno la produzione. Nel caso di giacimenti che si estendono all'interno del territorio di paesi confinanti, sarà necessario concludere un accordo di sfruttamento congiunto con essi. Il Governo nazionale ha il potere di agire per tutelare gli interessi dello Stato. Nel 2003, il Venezuela e lo Stato di Trinidad e Tobago hanno sottoscritto un memorandum di intesa per lo sfruttamento congiunto dei giacimenti transfrontalieri; nel marzo 2007 i due paesi hanno sottoscritto un Trattato quadro relativo allo sfruttamento congiunto dei giacimenti di idrocarburi che si estendono attraverso la linea di confine tra la Repubblica di Trinidad e Tobago e il Venezuela.

Le principali disposizioni del trattato sono: *a*) l'attuazione del trattato è affidata a una commissione ministeriale congiunta (che prenderà le sue decisioni all'unanimità), a un comitato direttivo e ai gruppi di lavoro che si riterrà opportuno costituire; *b*) le parti possono procedere insieme alla consultazione di esperti allo scopo di determinare l'allocazione delle riserve in ciascun giacimento di idrocarburi transfrontaliero (art. 3.3); *c*) le più importanti decisioni operative riguardanti l'operatore, l'area delle operazioni, il piano di sviluppo e l'accordo operativo dell'unità interconcessionaria richiedono l'approvazione di entrambi gli Stati; *d*) è possibile procedere in qualsiasi momento, e su richiesta di una sola delle due parti, a una nuova determinazione del volume delle riserve appartenenti a ciascuno Stato rispetto agli idrocarburi inizialmente in posto; *e*) profitti, ricavi e capitale sono tassati in conformità alle leggi di ciascuno Stato e sono basati esplicitamente sull'allocazione concordata a cui questi hanno diritto (art. 7.2); *f*) le parti sono responsabili congiuntamente e separatamente dell'attuazione delle misure preventive necessarie a evitare il verificarsi di danni all'ambiente (art. 9); *g*) l'accesso agli oleodotti sarà regolato dalle leggi applicabili di ciascuna parte e alla luce di condizioni ragionevoli, trasparenti e non discriminatorie (art. 10.2); *h*) è previsto altresì l'obbligo di piani e di norme in vista dell'abbandono finale e dello smantellamento delle installazioni (art. 10.5.1); *i*) le controversie riguardanti l'interpretazione o l'applicazione del trattato sono risolte, mediante consultazione o negoziato, dal comitato direttivo, in prima istanza, e poi dalla commissione ministeriale e dalle parti, mentre le controversie riguardanti questioni tecniche come l'allocazione delle riserve sono risolte mediante la consultazione congiunta degli

esperti (art. 21); *j*) il trattato non stabilisce una durata esplicita, ma può essere terminato da uno dei due Stati con un preavviso scritto fatto pervenire con un anno di anticipo all'altra parte attraverso i canali diplomatici.

Gas

Gli artt. 20 e 21 della Legge sul gas contengono le disposizioni riguardanti lo sfruttamento congiunto, in termini molto simili a quelli della Legge sugli idrocarburi. Gli accordi per l'unificazione dei giacimenti di idrocarburi gassosi che si estendano attraverso confini internazionali devono essere approvati sia dal Ministero che dal Congresso dello Stato.

Protezione ambientale

Gli artt. 127, 128 e 129 della Costituzione venezuelana del 1999 si occupano della protezione ambientale. È diritto e dovere di ogni generazione proteggere e preservare l'ambiente naturale, e la difesa dell'ambiente fa parte anche dei compiti dello Stato (art. 127). L'art. 129 stabilisce l'obbligo di svolgere uno studio di impatto ambientale prima dell'inizio di un'attività dannosa per l'ambiente.

Sebbene sia la Legge sugli idrocarburi (art. 5) sia la Legge sul gas (art. 3) si occupino di protezione ambientale in termini molto generali, in Venezuela sono attualmente in vigore due strumenti legislativi in materia ambientale, applicabili all'industria: la Legge organica sull'ambiente (1976) e la Legge penale sull'ambiente (1992). La Legge organica sull'ambiente è la legge quadro fondamentale per l'ambiente in Venezuela, e fissa i principii generali per la conservazione, la protezione e il miglioramento delle condizioni ambientali, a vantaggio della qualità della vita. È la legge stessa a indicare i propri principii guida, come quello di sviluppo sostenibile, e riconosce i principii stabiliti dagli strumenti internazionali. Essa autorizza il governo a svolgere attività di supervisione e controllo delle attività dannose per l'ambiente; per quanto riguarda la produzione di idrocarburi, tale controllo è esercitato dal Ministero. Vengono indicate inoltre le sanzioni amministrative civili e penali per la violazione degli standard fissati dai decreti di attuazione della legge. La Legge penale sull'ambiente crea una categoria di specifici reati ambientali (essendo atti che violano le disposizioni legali relative alla difesa dell'ambiente) e stabilisce le sanzioni penali per tali reati. Sancisce inoltre l'obbligo di effettuare audit ambientali per le installazioni esistenti e di completare le analisi di impatto ambientale per le attività future. Tutte le fasi delle operazioni relative al settore dell'olio e del gas sono soggette al rilascio di licenze, permessi o autorizzazioni ambientali. La legge stabilisce anche l'obbligo di ripristino o di bonifica dell'ambiente.

Le attività nel settore degli idrocarburi sono soggette anche a una miriade di regolamenti che, per controllare le attività con un impatto negativo sull'ambiente, fissano una serie di standard e di limiti tecnici, come le norme su rifiuti pericolosi, scarichi liquidi ed emissioni atmosferiche, oltre a norme specifiche sulle procedure per la realizzazione delle valutazioni di impatto ambientale.

La struttura fiscale e il prelievo dello Stato

Petrolio

L'art. 44 della Legge sugli idrocarburi stabilisce una royalty del 30% a favore dello Stato,[7] riducibile al 20% per i giacimenti maturi o di olio ultrapesante e al 16,66% per le sabbie bituminose, ma solo nei casi in cui ciò risulti indispensabile per rendere fattibile un progetto in termini economici. Anche quando viene concessa una riduzione della royalty, lo Stato ha la facoltà di riportarla al 30% nel momento in cui le condizioni economiche lo permettano. Il governo può scegliere di essere pagato in natura o in denaro (art. 45).

Le attività petrolifere sono soggette ad altre cinque imposte addizionali (art. 48). La prima è la tassa sulla superficie, imposta sulle zone della concessione in cui non sia stata avviata la produzione. L'ammontare della tassa è pari a 100 unità fiscali (un'unità fiscale equivale a circa 1.750 dollari statunitensi) a km^2 per anno, e aumenta di circa il 2% l'anno per i primi cinque anni e del 5% per gli anni successivi. La seconda è la tassa sul consumo di carburante, applicabile ai derivati degli idrocarburi prodotti e consumati dall'operatore come carburante. L'aliquota è pari al 10% per m^3 di prodotto gassoso consumato. La terza è un'imposta generale sul consumo, prelevata su ogni litro di sottoprodotto idrocarburico venduto sul mercato interno. L'aliquota è fissata ogni anno dalla Legge finanziaria, ma è generalmente compresa tra il 30 e il 50% del prezzo finale pagato dal consumatore. L'imposta è a carico del consumatore e deve essere trattenuta dal fornitore e versata mensilmente nelle casse della Tesoreria nazionale. La quarta tassa è l'imposta generale sull'estrazione, pari a un terzo del valore di tutti gli idrocarburi estratti dagli operatori. Tale imposta deve essere pagata su base mensile e gli operatori sono autorizzati a dedurre i pagamenti effettuati per le royalty. La quinta è un'imposta di registro sulle esportazioni dello 0,1%, che si applica alle esportazioni di idrocarburi, effettuate da qualunque porto del Venezuela.

In base alla nuova Legge sull'imposta sui redditi (2007 - artt. 11 e 53.b) tutti gli operatori del settore upstream sono attualmente tassati al 50%, mentre

[7] Gli accordi operativi erano soggetti a una royalty del 16,67% a partire dal 2002 e dell'1% prima di quella data. Negli accordi operativi estinti (relativi ai round I e II) era stabilito che fosse PDVSA a pagare la royalty. Negli accordi operativi relativi al round III, la royalty avrebbe dovuto essere direttamente dedotta dai pagamenti effettuati da PDVSA ai contractor (i soci).

l'aliquota ordinaria in Venezuela è del 34%. Gli operatori che svolgono attività collegate al gas non associato, cioè che operano esclusivamente nel settore downstream o in quello della raffinazione dei greggi ultrapesanti, sono soggetti a un'aliquota del 34%, come si vedrà più avanti. Sommando la royalty del 30%, l'imposta sui redditi del 50% e le altre tasse, si giunge a un prelievo dello Stato pari a circa l'82,5%.

La Legge sugli idrocarburi non esclude in modo definitivo la possibilità di applicare imposte statali o municipali alle attività legate agli idrocarburi, diversamente da quanto faceva l'art. 7 della precedente legge di nazionalizzazione, ma, sulla base della decisione del 17 agosto 1999 (caso n. 812-899) della Corte Suprema venezuelana e del testo dell'art. 156.12 della Costituzione venezuelana del 1999, sembrano esserci maggiori elementi a favore della tesi della non applicabilità delle imposte di questo tipo.

Gas

L'art. 34 della Legge sul gas fissa una royalty unica del 20% a favore dello Stato sul volume degli idrocarburi gassosi estratti da un giacimento e non reiniettati, con un aumento rispetto alle aliquote stabilite dai regimi precedenti. È interessante notare che la Legge sul gas non contiene alcuna disposizione che autorizza il governo a ridurre le royalty per favorire lo sviluppo del settore, come nel caso degli idrocarburi liquidi (v. sopra). Il Governo nazionale, attraverso il Ministero, può chiedere che il pagamento della royalty sia effettuato in natura o in denaro. L'art. 35 della Legge sul gas stabilisce il pagamento di imposte sugli idrocarburi gassosi utilizzati dai produttori come combustibile, benché siano poi altre leggi a fissare l'ammontare di tali imposte. La Legge di riforma parziale della legge sull'imposta sui redditi del 1999 (l'ultima volta emendata nel febbraio del 2007), approvata lo stesso giorno del 1999 della Legge sul gas, stabilisce un'aliquota fiscale massima del 34% per tutte le attività riguardanti il gas non associato (in precedenza, le compagnie operanti nel settore dell'esplorazione e produzione di gas naturale erano soggette nella maggior parte dei casi a un'imposta sul reddito del 67,7%). Inoltre, la nuova Legge sull'imposta sui redditi crea un importante credito fiscale a favore dei nuovi investimenti nel settore del gas e autorizza il Presidente a esonerare totalmente o parzialmente dal pagamento dell'imposta sui redditi alcune categorie di contribuenti. Nel complesso, il nuovo regime fiscale ha un effetto positivo sul comparto del gas in Venezuela.

Determinazione dei prezzi del petrolio e del gas

Petrolio

L'art. 60 della Legge sugli idrocarburi conferisce all'esecutivo nazionale il potere di stabilire, attraverso il Ministero, i prezzi degli idrocarburi per il mercato interno venezuelano. Tali prezzi possono essere fissati in diverse fasce o con qualunque altro sistema idoneo.

Gas

L'art. 12 della Legge sul gas consente al Ministero di fissare il prezzo degli idrocarburi gassosi per il mercato interno del Venezuela, in base a principii di equità. I prezzi per i consumatori finali sono stabiliti congiuntamente dal Ministero e dal Ministero della Produzione e del Commercio. L'Ente Nazionale del Gas è incaricato di fornire le basi per la determinazione dei prezzi.

Investimenti stranieri

La Legge sugli idrocarburi non contiene disposizioni che escludano la sua applicazione ai contratti esistenti o che garantiscano la protezione degli investimenti. L'art. 24 della Costituzione venezuelana del 1999 proibisce l'applicazione retroattiva delle leggi. Secondo alcuni, ciò dovrebbe garantire un certo livello di protezione; per altri, una Legge può influire sugli effetti futuri di un contratto concluso prima della sua entrata in vigore. L'art. 54 della Legge sul gas stabilisce che gli accordi per la compravendita di gas naturale, sottoscritti prima della data di entrata in vigore della stessa Legge sul gas, rimangono validi per la durata specificata.

Il regime generale relativo agli investimenti esteri comprende diversi strumenti giuridici, tra cui l'art. 190.10 della Costituzione del 1999, e l'articolo unico, par. 3 della Legge di approvazione dell'accordo di Cartagena del 1969. Altri strumenti sono contenuti nelle decisioni nn. 291 e 292 del 1991 della Commissione sull'accordo di Cartagena, nel decreto n. 2095/1992 e nel decreto n. 356/1999, nella Legge per la promozione e la protezione degli investimenti (la Legge sugli investimenti). La supervisione degli investimenti stranieri in Venezuela è affidata alla Sovrintendenza degli Investimenti Stranieri (SIEX, Superintendencia de Inversiones EXtranjeras). Questo organo, facente parte in origine del Ministero delle Finanze (art. 9 del decreto n. 2095), è stato trasferito a decorrere dal 1997, con il decreto 1667/1996, al Ministero dell'Industria e del Commercio (divenuto in seguito Ministerio de Industrias Ligeras y Commercio). Il decreto 369/1999, che stabiliva le funzioni del suo Ministero, ha attribuito tutte le materie riguardanti gli investimenti nazionali e stranieri alla SIEX, come organo dello stesso Ministero.

Tutti gli investimenti devono essere registrati presso la SIEX entro 60 giorni dalla loro realizzazione. L'art. 27 della Legge organica sul lavoro prevede anche delle restrizioni, in ambito lavorativo, relative agli investimenti stranieri, per cui i dipendenti stranieri non possono superare il 10% del totale nelle società con più di dieci dipendenti. Inoltre, nell'art. 20 si stabilisce che alcune mansioni (per es., capo del personale, capitano

di nave o aeroplano) possano essere svolte solo da cittadini venezuelani.

Molti settori economici sono inaccessibili o limitatamente accessibili agli investimenti stranieri e privati. Oltre all'esclusione delle attività petrolifere, di cui si è già parlato, una pluralità di leggi e di regolamenti pongono restrizioni di vario tipo sui servizi doganali e fiscali e sul trasporto aereo e marittimo.

Il diritto di proprietà è garantito dal capitolo V della Costituzione del 1999. L'espropriazione è consentita solo per motivi di pubblica utilità e di interesse sociale, dopo una sentenza definitiva e dopo il pagamento di un equo indennizzo (Costituzione del 1999, art. 101). La legge del 2002 sull'espropriazione per motivi di interesse pubblico e sociale stabilisce i requisiti e le procedure necessari per questo tipo di provvedimento.

Pertanto, limitazioni alle attività economiche sono ammesse solo nelle circostanze indicate dalla stessa Costituzione o stabilite dalla legge per motivi di sicurezza o di salute pubblica o per altre ragioni di interesse sociale (art. 96). L'art. 15 della Costituzione del 1999 sancisce l'eguaglianza tra investitori stranieri e investitori venezuelani, dotando entrambi degli stessi doveri e degli stessi diritti, fatte salve le eccezioni e le restrizioni previste dalla Costituzione e dalla legge. Così, in base alla legislazione corrente, il trattamento riservato agli investitori e agli investimenti stranieri è identico a quello applicato agli investitori nazionali. Inoltre, in molti accordi diretti alla promozione e alla protezione degli investimenti è stata inserita la clausola della nazione più favorita.

Gli investimenti stranieri in Venezuela non erano soggetti ad alcun tipo di restrizione in materia di trasferimento di capitali, rimesse dei capitali, indennità, servizio del debito e altre rimesse provenienti da un investimento dall'estero. Nel regime di cambio valutario attualmente in vigore, le rimesse prodotte dall'investimento di capitali stranieri, come dividendi o altro, sono consentite solo dopo il completamento di una serie di procedure amministrative da parte dell'investitore (Patto sul cambio n. 1 del 2003). Il Venezuela ha sottoscritto ventisei BIT (per la lista dei BIT specifica per nazione, si può consultare il sito web dell'UNCTAD, United Nations Conference on Trade and Development). Per quanto riguarda la risoluzione internazionale delle controversie, il Venezuela fa parte dell'ICSID dal 1995, della Convenzione delle Nazioni Unite per il riconoscimento delle sentenze arbitrali straniere dal 1958, dell'Accordo multilaterale di garanzia degli investimenti (MIGA, Multilateral Investment Guarantee Agreement) e della Convenzione inter-americana per l'arbitrato commerciale internazionale del 1975.

Risoluzione delle controversie

Le controversie relative alla costituzione delle joint ventures e all'esecuzione delle attività primarie relative agli idrocarburi, nonché alle licenze per l'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse di idrocarburi gassosi non associati, devono essere risolte dalle corti venezuelane (Legge sugli idrocarburi, art. 34 e Legge sul gas, art. 24).

L'art. 151 della Costituzione del 1999 asserisce che «nei contratti di interesse pubblico, tranne i casi in cui questa norma risulti inapplicabile per la natura di tali contratti, viene considerata inclusa, anche quando non lo è espressamente, una clausola in base alla quale qualunque dubbio o controversia relativi a tali contratti, che non possano essere risolti in via amichevole dalle parti, saranno giudicati dalle corti competenti della Repubblica e conformemente alle sue leggi, e non potranno esserci motivi o ragioni che possano dare origine a cause all'estero».

L'eccezione menzionata in questo articolo («tranne i casi in cui questa norma risulti inapplicabile per la natura di tali contratti») non è stata interpretata in modo unanime.

Da una parte, si è affermato che l'eccezione dovesse ritenersi applicabile ai contratti tra Stati sovrani o tra uno Stato sovrano e un'istituzione di diritto pubblico internazionale e/o a contratti di natura commerciale o industriale. Questa è stata l'interpretazione data dalla Corte Suprema in una sentenza pronunciata il 17 agosto 1999, in cui si sosteneva che, sebbene gli accordi di Associazione petrolifera fossero contratti di interesse pubblico, l'eccezione inclusa nell'art. 151 poteva ugualmente essere applicata a tali contratti dal momento che l'eccezione si riferisce ai contratti tra Stati sovrani, o tra uno Stato sovrano e un ente di diritto pubblico internazionale, o ai contratti di natura industriale e commerciale. La sentenza affermava che il termine natura non doveva essere interpretato solo in riferimento alla natura commerciale dei contratti e che, di conseguenza, l'amministrazione venezuelana avrebbe potuto includere una clausola di arbitrato in altri contratti, se l'avesse ritenuto opportuno. Perciò, se l'amministrazione venezuelana ritenesse che è nell'interesse del paese includere una clausola di arbitrato in un contratto di interesse pubblico, questo sarebbe un fattore da tenere in debita considerazione.

Dall'altra, si è preferito seguire una linea di interpretazione diversa, secondo la quale i contratti di questo tipo, che si riferiscono ad attività collegate alla sicurezza nazionale, con un forte impatto sull'economia e soggetti a requisiti di carattere straordinario per la loro esecuzione (cioè l'obbligo di approvazione preliminare da parte del Congresso), devono essere considerati di interesse pubblico e dunque, in conformità all'art. 151 della Costituzione, di esclusiva competenza delle corti venezuelane. Uno dei giudici anziani della Corte Suprema fornì un'interpretazione simile, giungendo alla conclusione che tutte le clausole degli accordi di

Associazione petrolifera erano di interesse pubblico, rendendo l'intero contratto non assoggettabile ad arbitrato. Lo stesso giudice sostenne anche la necessità di applicare l'art. 3 della Legge sull'arbitrato, in cui si afferma che le controversie direttamente concernenti i poteri e le funzioni dello Stato, o quelli di persone o di enti di diritto pubblico, dovrebbero essere escluse dall'arbitrato.

Alla luce di questa posizione, l'inserimento di clausole di arbitrato internazionale nei contratti di questo tipo, se considerati di interesse pubblico nazionale, deve essere sottoposta all'approvazione preventiva del Presidente della Repubblica, secondo il decreto, regola interna, n. 4, relativo alla «revisione delle bozze dei contratti di interesse pubblico nazionale in attesa di essere sottoscritti dalla Repubblica».

I fautori del ricorso all'arbitrato per i contratti di questo tipo ritengono che possa essere applicata a essi l'esauriente Legge sull'arbitrato commerciale promulgata dal Venezuela nel 1998 (la Legge sull'arbitrato) e che l'arbitrato faccia parte integrante del sistema giuridico della Repubblica, così come altre forme alternative di risoluzione delle controversie (art. 253 della Costituzione del 1999 e decisione della Corte Suprema del 14 febbraio 2001). L'art. 258 della Costituzione del 1999 incoraggia l'uso dell'arbitrato, della conciliazione, della mediazione e di altre forme alternative di risoluzione delle controversie. La legge sull'arbitrato non fa distinzioni tra arbitrato internazionale e nazionale. Prima dell'emanazione della legge del 1998, non sempre veniva riconosciuta la competenza esclusiva dei tribunali arbitrali internazionali, neppure quando le parti avevano stabilito nel contratto di sottoporre le proprie controversie al giudizio di tali organi (Weininger e Lindsey, 2002).

Secondo tale interpretazione, gli artt. 22-23 della legge del 1999 sugli investimenti sarebbero applicabili. Questi articoli stabiliscono che, nel caso sia stato stipulato un trattato sugli investimenti tra lo Stato di provenienza di un investitore straniero e lo Stato in cui viene effettuato l'investimento, o nel caso di controversie cui possano applicarsi le disposizioni della MIGA o dell'ICSID, si ricorra all'arbitrato internazionale, e che qualunque controversia riguardante l'applicazione della Legge sugli investimenti possa essere sottoposta, a scelta dell'investitore, alle corti nazionali o a un tribunale arbitrale venezuelano, dopo lo svolgimento delle relative procedure amministrative.

I recenti sviluppi nel settore degli idrocarburi venezuelano hanno fornito le basi per nuovi approcci alla questione della risoluzione delle controversie. La clausola sulla scelta del foro competente, contenuta nelle disposizioni per la costituzione delle nuove joint ventures, approvate dall'Assemblea Nazionale Venezuelana nel marzo 2006, stabilisce che le corti venezuelane sono l'unico foro autorizzato a risolvere le controversie tra la PDVSA o le sue controllate (CVP) e le compagnie petrolifere internazionali, senza fornire norme riguardanti espressamente l'arbitrato. Ciò nonostante, un esame più dettagliato della clausola potrebbe condurre a conclusioni differenti su questo punto.

La clausola riguardante la scelta del foro competente, contenuta nel modello di joint venture approvato dall'assemblea venezuelana, è formulata nei seguenti termini: «Legge applicabile e giurisdizione. Questo contratto sarà regolato e interpretato in conformità delle leggi della Repubblica, e qualunque disputa o controversia che possa insorgere in relazione allo stesso [contratto] e che non possa essere risolta in via amichevole dalle parti, sarà sottomessa esclusivamente alla decisione dei tribunali competenti della Repubblica. Prima di dare inizio [a una causa], le parti esploreranno, in buona fede e nell'ambito della Legge organica sugli idrocarburi, la possibilità di utilizzare meccanismi per risolvere amichevolmente le controversie di qualsiasi natura che possano insorgere, includendo la possibilità di richiedere, su questioni di carattere tecnico, l'opinione di esperti indipendenti, nominanti di comune accordo […]».[8]

Dall'analisi letterale di questa clausola, risulta chiaramente che le controversie che «devono essere sottomesse esclusivamente alla decisione delle corti competenti della Repubblica» sono quelle che non è stato possibile risolvere attraverso un accordo amichevole tra le parti. Di conseguenza, la clausola non prevede la sottomissione automatica delle controversie alle corti venezuelane ma, al contrario, sembra definire una condizione precedente alla giurisdizione delle corti venezuelane. Tale condizione è il ricorso a tutti i meccanismi di risoluzione amichevole delle controversie, che le parti devono esplorare «prima di dare inizio [a una causa]». Ciononostante, malgrado qualche accenno di carattere generale ai possibili «meccanismi amichevoli», la clausola del foro competente contenuta nel modello di joint venture non definisce né limita tali meccanismi, stabilendo invece per le parti l'obbligo di esplorare in buona fede e «nell'ambito della Legge sugli idrocarburi» gli adeguati «meccanismi amichevoli».

La Legge sugli idrocarburi definisce le condizioni minime che devono essere adottate negli accordi di joint

---

[8] E continua: «Resta inteso che qualunque controversia importante, incluse, per esempio, le controversie riguardanti il piano economico, i programmi di lavoro, i piani di sviluppo e i relativi budget, sarà sottoposta alle massime cariche esecutive di entrambe le parti, che si riuniranno per tentare di risolvere i disaccordi. Nel caso che detta controversia non sia risolta entro sessanta (60) giorni dalla data della riunione tenuta a tale scopo, riferiranno i dettagli della detta [controversia] al Ministero».

venture. L'art. 34[9] prevede che:[10] «[…] 3. Tra le condizioni (delle joint ventures) devono essere incluse e, qualora non siano espressamente formulate, sono ritenute implicitamente incorporate in esse, le seguenti clausole: […] b. I dubbi e le controversie di qualsiasi natura che possano insorgere a causa dello svolgimento delle attività e che non possano essere risolti dalle parti con metodi amichevoli, compreso l'arbitrato[11] nelle circostanze previste dalla legge che regola la materia,[12] saranno sottomessi al giudizio delle corti competenti della Repubblica, in conformità delle sue leggi, e non potranno per nessun motivo o ragione dar luogo a rivendicazioni straniere».

Questa clausola, oltre a definire alcune condizioni minime obbligatorie per gli accordi di joint venture (applicabili indipendentemente dalla volontà delle parti), stabilisce anche una gerarchia dei meccanismi di risoluzione delle controversie menzionati a tale riguardo. In primo luogo, le parti sono tenute a esplorare le procedure amichevoli (cioè il negoziato, la mediazione, ecc.) compreso l'arbitrato. Solo in seguito, quando sia risultato impossibile risolvere la controversia per mezzo di tali procedure amichevoli, le parti sono autorizzate a sottoporla alle corti locali.

Tuttavia, benché l'art. 34 della legge venezuelana sugli idrocarburi stabilisca il complesso delle condizioni minime obbligatorie applicabili ai contratti di joint ventures, il modello approvato dall'Assemblea Nazionale venezuelana non menziona l'arbitrato, impedendo così di fatto alle parti di includerlo nelle condizioni degli accordi di joint venture.[13] Se questo è il caso, sembra che possano esserci sufficienti motivi per la nascita di controversie tra gli investitori e lo Stato venezuelano, che potrebbe essere accusato di violazione del diritto degli investitori di ricorrere all'arbitrato nelle controversie riguardanti gli accordi di joint venture, come previsto dalla Legge sugli idrocarburi.

Bibliografia generale

Almeida E.L.F., Silva C.S. (2002) *Targets and challenges of the regulatory reform in Brazilian oil sector*, in: *Proceedings of the 25th International Association for Energy Economics international conference*, Aberdeen, 26-29 June.

Carvalho O. (2002-2003) *Natural resources taxation in Brazil. An example of petroleum and natural gas*, «CEPMLP Internet Journal», 13.

Coelho R. *et al.* (2004), in: *Oil regulation: in 14 jurisdictions worldwide*, «Global Competition Review», Special report.

De la Vega Navarro A. (2004) *The Mexican oil industry in the global framework of institutional, organisational and technological trends*, «Oil, Gas & Energy Law intelligence», 2, 3.

Doria M.A., Carvalho F. (1999) *Recent issues in the Brazilian oil and gas sector*, «Oil & Gas Law and Taxation Review», 9, 291-292.

ECLAC (Economic Commission for Latin American and the Caribbean) - Business investments and strategies unit (2005) *La inversión extranjera en América Latina y el Caribe 2004*, LC/G.2269-P/E, March.

Eljuri E., D'Empaire M. (2002) *New legal framework for hydrocarbons in Venezuela*, «Journal of Energy & Natural Resources Law», 20, 296.

Farrell F. (2003), in: *Gas regulation in 26 jurisdictions worldwide*, «Global Competition Review», Special report, 5-8.

Fortunati A., Perkins N. (2004), in: *Oil regulation: in 14 jurisdictions worldwide*, «Global Competition Review», Special report, 3-7.

Garate M. (2003) *The new natural gas industry in Mexico: how far has it gone after liberalisation began in 1995?*, «Oil, Gas & Energy Law intelligence», 1, 4.

IADB (Inter-American Development Bank) (2005) *Instrumentos básicos de integración económica en América Latina y el Caribe*, 31 Mayo.

Lezcano A. (2003) *The impact of the organic hydrocarbons law on the Venezuelan natural gas industry*, «Oil, Gas & Energy Law intelligence», 1, 4.

Mata-García C. (2001) *An overview of the oil and gas legislation in Venezuela. Past and present, and other*

[9] Sezione III relativamente alle società in joint venture (*empresas mixtas*), «Termini e condizioni per la creazione e il funzionamento delle società in joint venture».

[10] In riferimento all'art. 33 della Legge organica sugli idrocarburi, in cui si stabilisce che: «La costituzione di società in joint venture e le condizioni che regoleranno lo sviluppo delle attività primarie saranno sottoposte all'approvazione preventiva dell'Assemblea Nazionale; a tale scopo l'Esecutivo nazionale, tramite il Ministro dell'Energia e delle Miniere, informerà [l'Assemblea Nazionale] di tutte le circostanze pertinenti alla detta costituzione e alle sue condizioni, compresi i vantaggi specificamente previsti per la Repubblica. L'Assemblea Nazionale potrà modificare le condizioni proposte o stabilire quelle che considererà adeguate […] Le società in joint venture saranno governate dalla presente legge e, in ciascun caso particolare, dai termini e dalle condizioni previsti dall'Accordo che sarà emanato dall'Assemblea Nazionale, in conformità con la legge […] e, in via supplementare, dalle norme del codice commerciale e dalle altre leggi applicabili».

[11] L'arbitrato è anche riconosciuto e incoraggiato dalla Costituzione venezuelana, che all'art. 258 stabilisce che: «[…] La legge incoraggerà l'arbitrato, la conciliazione, la mediazione e qualunque altro metodo alternativo di risoluzione delle controversie».

[12] «[…] compreso l'arbitrato, nelle circostanze previste dalla legge che regola la materia». Se il termine «la materia» si riferisce alle società in joint venture e alle loro condizioni, «la legge che regola la materia» sarebbe la Legge sugli idrocarburi. Si tratterebbe di una affermazione futile e ridondante della legge. Se, al contrario, «la materia» è «l'arbitrato», allora la legge applicabile sarebbe la Legge sull'arbitrato commerciale venezuelana e ciò fornirebbe un terreno sufficiente all'incorporazione di clausole arbitrali negli accordi di joint venture.

[13] Ciò nonostante, le parti non dovrebbero dimenticare quanto disposto dall'art. 34, dove si afferma che «tra le condizioni devono essere incluse e, qualora non siano espressamente formulate, sono ritenute implicitamente incorporate nelle stesse [condizioni], le seguenti clausole: […] 34.b […]».

affiliated issues, Dundee, University of Dundee, Centre for energy, petroleum and mineral law and policy.

Mora Contreras J. (2002) *El derecho de propiedad de los hidrocarburos: origen y tradición legal*, «Revista Venezolana de Economía y Ciencias Sociales», 8, 219-235.

Olavarría L. *et al.* (2001) *The Venezuelan gaseous hydrocarbons opening: was the regulatory framework properly designed?*, in: *Proceedings of the World Energy Council 18th congress*, Buenos Aires, 29 March.

Park J.J., Eljuri E. (2004) *Recent developments in host government contracts in Latin America*, in: *55th annual Institute on oil and gas law*, Dallas (TX), Institute for energy law of the Centre for American and international law, Chapter 19.

Pinheiro Neto Advogados (edited by) (2000) *Latin American law. Oil and gas*, Yonkers (NY), Juris.

Ramírez M. (2003) *Petróleo. Política, legislación, doctrina*, Mendoza (Argentina), Ediciones Jurídicas Cuyo.

Régimen constitucional de los hidrocarburos y su perspectiva actual (2005), in: *Consultores jurídicos. V Jornadas de Derecho público organizadas por la Universidad Monte-Ávila*, Caracas, 14-15 Abril.

Reinsch A., Tissot R. (1995) *Petroleum industry in Latin America*, Calgary (Canada), Canadian Energy Research Institute, 3v.; v. III, 25-92.

Rosado M. (1998) *Brazil. New upstream legal environment*, «Journal of Energy & Natural Resources Law», 16, 417.

Solano P. (2002) *Legal environmental issue of energy projects in Mexico*, «International Energy Law and Taxation Review», 4, 63-69.

Vass U., De Delgado G.R. (2000) *An analysis of the New Venezuelan gas regulation*, «International Energy Law and Taxation Review», 11/12, 285-289.

Vass U., Valiente Noailles C. (1997) *A guide to Latin American petroleum law*, New York, Barrows, 1-26.

Vass U. *et al*. (1997) *A guide to Latin American petroleum law*, New York, Barrows.

Vildósola Fuenzalida J. (1999) *El dominio minero y el sistema concesional en América Latina y El Caribe*, Caracas, Olami/ ECLAC.

Bibliografia citata

Acuña G. (1999) *Marcos regulatorios e institucionales ambientales de América Latina y el Caribe en el contexto del proceso de reformas macroeconómicas: 1980-1990*, Santiago de Chile, Naciónes Unidas, Comisión Económica Para América Latina y el Caribe, Diciembre.

Basham Ringe y Correa S.C. (2000) *Mexico*, in: Pinheiro Neto Advogados (edited by) *Latin America law. Oil and gas*, Yonkers (NY), Juris.

Bosco Lee J. (2002) *Arbitration in Brazil*, in: Blackaby N. *et al.* (editors) *International arbitration in Latin America*, den Haag-London, Kluwer.

Campodónico H. (2004) *Reformas e inversión en la industria de hidrocarburos de América Latina*, Santiago de Chile, Naciónes Unidas, Comisión Ecónomica Para América Latina y el Caribe, Octubre, CEPAL/LC/L.2200-P.

Weininger B., Lindsey D. (2002) *Arbitration in Venezuela*, in: Blackaby N. *et al.* (editors) *International arbitration in Latin America*, den Haag-London, Kluwer.

Wobeser C. von (2002) *Arbitration in Mexico*, in: Blackaby N. *et al.* (editors) *International arbitration in Latin America*, den Haag-London, Kluwer.

Elizabeth Bastida

Centre for Energy, Petroleum and
Mineral Law and Policy
University of Dundee
Dundee, Scozia, Regno Unito

Carlos Valiente Noailles

Partner, Studio legale Bazán, Cambré & Orts
Buenos Aires, Argentina

La gratitudine degli autori va a Richard Khoe, così come a Maria Constanza Larramendi, a Jairo Ching Castillo e a Tariq Bakheit per il grande contributo da loro dato alla preparazione del presente lavoro. Si ringraziano altresì i professori Edmilson Santos, João Santos Coelho, Mauricio Gárate, José Ignacio Moreno, Mauricio Berrizbeitía e César Mata-García per le utilissime osservazioni su alcuni paragrafi dedicati al Brasile, al Messico e al Venezuela.

12.3

Federazione Russa

12.3.1 Sovranità

La Russia è ancora oggi uno dei maggiori paesi produttori di minerali del mondo e le sue risorse minerarie sono un'importante componente della ricchezza nazionale. I giacimenti petroliferi di questo paese rappresentano il 13-15% circa del totale mondiale dei depositi minerari. La Russia possiede inoltre le più vaste riserve di gas del mondo e le sue riserve di petrolio, il cui valore stimato è di 270-300 mila miliardi di dollari, sono inferiori solo a quelle dell'Arabia Saudita.

L'estrazione e la produzione di idrocarburi sono i principali settori produttivi dell'economia russa. La produzione di idrocarburi è la spina dorsale dell'economia e, al tempo stesso, il settore economico che registra la crescita più rapida: esercita un peso preponderante nella composizione del prodotto interno lordo, costituisce una larga parte delle entrate di bilancio e rappresenta un'importante fonte di valuta pregiata per il paese.

La Russia è inoltre uno dei maggiori paesi esportatori di petrolio. Secondo alcuni dati ufficiali, le riserve onshore e offshore, accertate e probabili, di idrocarburi del paese ammontano a 100 miliardi di tonnellate equivalenti di petrolio circa. La Russia possiede le più vaste riserve recuperabili di greggio nella regione del Mare di Ohotsk e in quella del Mar Caspio.

La principale caratteristica della base di risorse dell'industria del gas del paese è costituita dal fatto che le riserve di gas sono prevalentemente associate al petrolio, in campi di petrolio e di gas e di petrolio e di condensato di gas che contengono tra il 30 e il 50% delle riserve industriali di gas del mondo.

Nelle aree territoriali e marine della Siberia orientale e dell'Estremo Oriente, le risorse recuperabili iniziali di idrocarburi ammontano a 85-90 miliardi di tonnellate di idrocarburi di riferimento, così divisi: 20-22 miliardi di tonnellate di petrolio, 1,5-2 mila miliardi di metri cubi di gas associato, 58-61 mila miliardi di metri cubi di gas non associato e 3-5 mila miliardi di metri cubi di condensati. In queste regioni, le riserve esplorate (quelle cioè definite 'accertate' nella classificazione internazionale) ammontano rispettivamente a 605,1 milioni di tonnellate e a 303.1 milioni di tonnellate (piattaforma continentale inclusa).

I tipi di petrolio ricavati dalle regioni in questione si distinguono per la loro alta qualità: i loro parametri di base sono infatti più elevati di quelli *Urals*, il tipico prodotto da esportazione russo e sono costituiti prevalentemente da idrocarburi leggeri.

La maggior parte delle risorse petrolifere della Siberia orientale e dell'Estremo Oriente (rispettivamente l'86,1% e il 68,2%) presenta una densità inferiore a 0,87 g/cm, mentre il 50% delle riserve concentrate nella Siberia orientale e il 78% circa di quelle dell'Estremo Oriente presentano un contenuto di zolfo inferiore allo 0,5%.

La possibilità di ottenere il massimo beneficio da queste riserve stimate dipende da un certo numero di fattori, tra cui l'espansione degli esistenti canali d'esportazione di petrolio, la costruzione di, o l'accesso a, nuovi canali d'esportazione e la conclusione di accordi riguardanti diversi aspetti commerciali dell'estrazione, del trasporto e della raffinazione dell'olio e del gas con i paesi vicini.

12.3.2 La proprietà delle risorse petrolifere del sottosuolo e la titolarità sulle stesse

I principii generali relativi all'uso delle risorse naturali sono indicati nella Costituzione della Federazione Russa, che riconosce la proprietà privata, statale, municipale e altre forme di proprietà delle risorse naturali (art. 9), garantisce ai proprietari il libero uso e la possibilità di

disporre liberamente delle stesse (art. 36) e impone loro l'obbligo di preservare l'ambiente da fenomeni di distruzione e di degrado (artt. 42 e 58).

La Costituzione della Federazione Russa afferma che i problemi relativi all'uso delle risorse naturali e alla protezione ambientale sono materia di competenza congiunta della Federazione e dei singoli soggetti da cui è costituita (artt. 71 e 72); ciò significa che alla Federazione Russa è riconosciuto il diritto di emanare le disposizioni legislative generali su questa materia e ai singoli soggetti della Federazione quello di sviluppare su queste basi una loro regolamentazione.

Oltre alle norme ambientali emanate dalle autorità federali e regionali, esistono quelle stabilite dagli enti locali di autoamministrazione, a cui sono riconosciuti certi diritti di regolamentazione in quest'ambito (Legge sui principii generali di istituzione dell'autoamministrazione nella Federazione Russa n. 122 FZ/2004, art. 13).

Con gli emendamenti alla Legge del sottosuolo è stato soppresso il tradizionale regime di controllo congiunto 'a due chiavi' (federale/regionale), a favore di un regime di controllo federale 'a una sola chiave'. Le autorità federali (il Ministro delle Risorse Naturali e il Governo della Federazione Russa) oggi detengono un potere esclusivo di controllo a spese dei Governi regionali.

12.3.3 Struttura della legislazione petrolifera

I rapporti giuridici pubblici

I rapporti giuridici pubblici concernenti l'uso delle risorse del sottosuolo sono disciplinati soprattutto dalla Legge federale sulle risorse del sottosuolo (SUBsoil Law, SUBL, n. 2395-1, emanata nel 1992, riformulata nel 1995 ed emendata nel 1999 e nel 2000). La SUBL specifica che tutte le risorse del sottosuolo sono di proprietà dello Stato, vale a dire della Federazione Russa e dei membri della Federazione Russa in cui le riserve delle risorse naturali sono situate (artt. 1-2) e definisce la sfera della competenza e del potere della Federazione Russa, dei suoi membri e delle municipalità (rispettivamente artt. 3, 4 e 5). Tutte le risorse del sottosuolo, a eccezione di quelle concentrate nella piattaforma continentale, sono soggette alla competenza congiunta della Federazione e dei membri da cui è costituita.

La SUBL divide le risorse del sottosuolo in risorse «largamente disponibili» e altri tipi di risorse. Secondo questa legge, le procedure relative all'uso delle risorse «largamente disponibili» devono essere definite dai soggetti della Federazione (art. 4), mentre le procedure per il conferimento dei diritti d'uso di tutte le altre risorse del sottosuolo sono stabilite dalla legislazione federale e dalle autorità federali entro i limiti delle loro competenze. Nelle loro rispettive legislazioni regionali, i membri della Federazione possono solo sviluppare e adattare le norme e le procedure federali. Tutti i membri della Federazione Russa hanno emanato leggi regionali sull'uso delle risorse del sottosuolo, sulle tariffe relative all'uso delle stesse, sui programmi di rilevamento geologico e così via. Alcune di queste regioni hanno adottato anche leggi più complesse: la Repubblica del Bashkortostan, per es., ha promulgato un Codice delle risorse del sottosuolo.

L'uso delle risorse di idrocarburi è regolamentato congiuntamente dalla Federazione Russa e dai suoi membri nel quadro normativo definito dalla legislazione federale e soggetto al controllo delle autorità federali.

I rapporti giuridici concernenti l'uso delle risorse di idrocarburi – che producono effetti molto complessi sull'ambiente – sono disciplinati da leggi e regolamenti specifici e richiedono la conferma del diritto di usare tali risorse naturali da parte di ogni singolo utilizzatore delle risorse del sottosuolo. Ciò è necessario perché le operazioni di rilevamento geologico, di esplorazione e di sviluppo di qualsiasi campo petrolifero o di gas richiedono l'accesso al terreno, alle risorse d'acqua e quasi sempre anche alle risorse forestali, e implicano un certo grado di inquinamento atmosferico.

Le procedure relative al conferimento del diritto di usare le risorse del sottosuolo sono strettamente legate alle procedure di concessione del diritto di usare gli appezzamenti di terreno, le risorse d'acqua, anche sotterranee, e le risorse forestali.

Dal momento che le risorse del sottosuolo appartengono allo Stato, per utilizzarle in modo legittimo occorre ottenere uno speciale permesso amministrativo o licenza. L'unica eccezione a questa regola è rappresentata dall'uso di un certo numero di risorse del sottosuolo, considerate «largamente disponibili», da parte dei proprietari (utilizzatori) degli appezzamenti dei terreni entro limiti ben definiti (non più di 50.000 metri cubi l'anno o a una profondità non superiore a 5 metri).[1]

Lo stesso principio si applica all'uso di tutte le altre risorse naturali, a eccezione dei terreni, il cui uso si basa sulla proprietà privata e sui contratti di diritto civile stipulati con i proprietari terrieri.

Le licenze per l'uso delle risorse del sottosuolo sono rilasciate in conformità ai Regolamenti sulle procedure d'autorizzazione all'uso delle risorse del sottosuolo n. 3314/1/1992, in seguito ulteriormente precisati dalle autorità federali responsabili.[2]

[1] Si vedano gli artt. 18 e 19 della SUBL.

[2] Attualmente, l'autorità responsabile è il Ministero delle Risorse Naturali che ha assunto le funzioni un tempo svolte dal Comitato per la geologia e l'uso delle risorse del sottosuolo della Federazione Russa (Roskomnedra, Comitato russo per il sottosuolo).

I regimi giuridici dello sviluppo delle risorse del sottosuolo

Per quanto riguarda i regimi giuridici dello sviluppo delle risorse del sottosuolo, nella Federazione Russa sono previste due opzioni: la conclusione di un Contratto di partecipazione alla produzione (PSA, Production Sharing Agreements) con lo Stato o il conseguimento di una licenza, secondo quanto disposto dalla SUBL. La maggior parte delle società costituite in Russia sceglie il regime SUBL per accedere all'esplorazione e allo sviluppo delle risorse del sottosuolo. La procedura per il rilascio di licenze prevista dalla SUBL è quindi una strada più praticata di quella della conclusione di un PSA. Le compagnie straniere, tuttavia, spesso tentano di concludere un PSA con lo Stato, forse perché la Legge federale sui PSA n. 225 FZ/1995 (la cosiddetta Production Sharing Agreement Law, PSAL) offre agli investitori stranieri la possibilità di ottenere garanzie addizionali.

Nonostante le numerose caratteristiche comuni, i due regimi (PSAL e SUBL) divergono su alcuni punti di decisiva importanza per gli investitori. Le principali differenze tra i due regimi sembrano essere le seguenti: al di là delle caratteristiche specifiche di ogni singolo caso, il PSA è un accordo disciplinato dalla legislazione civile, a eccezione dei casi coperti da una speciale legislazione sui PSA. Nel SUBL, invece, l'investitore ottiene dallo Stato il diritto di esplorare le risorse del sottosuolo attraverso una decisione amministrativa dello Stato stesso. Di conseguenza, nel PSAL, l'investitore opera nel quadro generale del diritto civile, mentre nel SUBL l'investitore opera nel quadro del diritto amministrativo, due rami del diritto ben distinti tra loro, in cui i rapporti giuridici tra lo Stato e le compagnie si configurano in modo significativamente diverso.

Il regime di diritto civile prevede la possibilità di negoziare i termini e le condizioni del PSA e di concordare con lo Stato i metodi di risoluzione dei diversi problemi concernenti lo sviluppo delle risorse del sottosuolo. Dal momento che il PSA è un accordo di diritto civile, con questo tipo di accordo l'investitore può riuscire a ottenere garanzie contrattuali addizionali dallo Stato, mentre nel regime SUBL non si possono ottenere garanzie diverse da quelle stabilite dalla stessa SUBL e da altre leggi applicabili a tutti gli investitori.

Il diritto amministrativo, d'altro lato, non offre alle parti la possibilità di negoziare i termini e le condizioni dei loro rapporti: per tutti gli investitori, infatti, sono previsti gli stessi termini e le stesse condizioni. Una parte (lo Stato) stabilisce ciò che l'altra parte deve fare e, in linea generale, lo Stato deve riservare lo stesso trattamento a tutti gli investitori e non può concedere diritti o privilegi speciali a nessuno di essi. Il diritto di esplorare e produrre le risorse petrolifere può essere conferito in due modi: attraverso il rilascio di una licenza SUBL o attraverso la conclusione di un PSA con lo Stato.

Le licenze per l'uso delle risorse del sottosuolo – che autorizzano cioè a usare una certa area a scopi di ricerca geologica, di esplorazione e di produzione delle risorse del sottosuolo – possono essere rilasciate solo dopo aver ottenuto il permesso preliminare dell'autorità locale per le risorse territoriali o dei proprietari dell'area (SUBL, art. 11). I documenti che comprovano l'assegnazione dell'area devono essere allegati alla licenza. L'area deve includere il terreno necessario alle operazioni di ricerca, di esplorazione e di produzione, così come alla costruzione di tutte le infrastrutture. Le planimetrie dell'area devono essere allegate alla licenza e i suoi confini devono essere specificati nella licenza stessa.

La procedura per il conseguimento dei diritti

I diritti concernenti l'uso delle risorse del sottosuolo possono essere ottenuti più facilmente nel quadro del regime SUBL che in quello del regime PSAL. Per un certo numero di ragioni (le perduranti lacune e le incertezze della legislazione sui PSA, la mancanza d'esperienza degli enti governativi in questo campo, l'atteggiamento negativo nei confronti dei PSA di certi politici), il regime PSAL prevede una procedura di trasferimento dei diritti molto più complessa.

In questo caso, il potere legislativo ha adottato un approccio molto più rigoroso di quello seguito per la regolamentazione del rilascio di licenze nel regime SUBL. Al contrario di quanto avviene nel regime SUBL, per concludere un PSA a copertura di certi campi petroliferi, per es., è necessario emanare una legge che stabilisca l'inclusione del campo petrolifero in questione in un elenco speciale – nel quale sono registrati i campi petroliferi i cui diritti d'uso possono essere trasferiti agli investitori – e, in alcuni casi, una legge d'approvazione dell'accordo. Nel regime SUBL, inoltre, i diritti possono essere conferiti da enti governativi di più basso livello. Le decisioni necessarie al conferimento dei diritti relativi all'uso delle risorse del sottosuolo nel quadro di una gara sono riportate di seguito.

Regime SUBL: *a*) inclusione da parte del Ministero delle Risorse Naturali del campo petrolifero in questione nel programma di concessione di licenze; *b*) assunzione da parte del Governo della Federazione Russa della decisione di indire una gara; *c*) assunzione da parte del Governo della Federazione Russa di una decisione sul conferimento del diritto di usare le risorse del sottosuolo sulla base dei risultati della gara; *d*) rilascio di una licenza da parte del Ministero delle Risorse Naturali; *e*) registrazione della licenza nell'Archivio Geologico Federale.

Regime PSAL: *a*) adozione da parte della Duma di una legge federale sull'inclusione del campo petrolifero in questione nell'elenco dei campi petroliferi che possono essere sviluppati nel quadro del regime PSAL; *b*)

costituzione di una commissione o nomina di un ente governativo autorizzato a sovrintendere allo svolgimento di una gara; *c*) nomina da parte del Governo della Federazione Russa di una commissione incaricata di negoziare il PSA in base ai risultati della gara; *d*) negoziazione dei termini del PSA e assunzione di una decisione sulla sottoscrizione del PSA da parte del Governo della Federazione Russa e dell'organo esecutivo della relativa circoscrizione elettorale della Federazione Russa; *e*) sottoscrizione del PSA; *f*) in alcuni casi, approvazione del PSA con la legge federale; *g*) rilascio della licenza; *h*) registrazione della licenza.

Nel regime SUBL, l'investitore opera nel quadro del diritto amministrativo e non può scegliere o concordare più di tanto i termini e le condizioni dell'uso delle risorse del sottosuolo. Benché, in base alla SUBL, l'investitore possa – nel caso in cui lo desideri – concludere un accordo speciale con lo Stato per perfezionare i termini e le condizioni dell'uso delle risorse del sottosuolo indicati nella licenza (il cosiddetto «accordo sulla concessione della licenza»), quest'ultimo sembra essere un accordo pro forma interamente preordinato dagli enti governativi. L'accordo sulla concessione della licenza è redatto dallo Stato prima del rilascio della licenza ed è allegato alla licenza come parte integrante della stessa. In generale, i termini e le condizioni dell'accordo sulla concessione della licenza possono essere divisi in due gruppi:

- i termini e le condizioni predeterminati dallo Stato e inclusi nella bozza dell'accordo sulla concessione della licenza fornita dallo Stato (in generale, questi termini sono molto simili in tutti gli accordi). La licenza e l'accordo sulla concessione della licenza includono abitualmente anche le disposizioni della SUBL e di provvedimenti legislativi;
- i termini e le condizioni basati sui risultati della gara e proposti dai partecipanti alla gara nelle loro offerte (nel preparare i moduli della gara, lo Stato lascia in bianco uno spazio nella bozza di accordo sulla concessione della licenza in cui gli investitori devono inserire questi termini). In generale, queste condizioni variano a seconda dei campi petroliferi (per es., volumi di produzione, esplorazione e sviluppo, condizioni climatiche, regolamenti regionali, ecc.).

Gli investitori non possono modificare questi termini e queste condizioni durante o dopo la gara a meno che la gara stessa non preveda una tale possibilità. A eccezione di quest'ultimo caso, l'investitore non gode di ampi margini di negoziazione dei termini e delle condizioni dell'accordo sulla concessione della licenza e per definire contrattualmente (analogamente a quanto avviene nel PSA) almeno una parte dei diritti relativi all'uso delle risorse del sottosuolo. Qualsiasi modifica dei termini e delle condizioni della gara nel corso delle negoziazioni con il vincitore della gara stessa, o l'accettazione di un'offerta in cui sono indicati termini diversi da quelli proposti nella gara, potrebbe essere considerata una violazione delle regole della gara dagli altri partecipanti. Un tale stato di cose potrebbe dar luogo alla richiesta di invalidare i risultati della gara – per ineguale trattamento dei partecipanti – nel caso in cui la gara stessa non preveda tali cambiamenti. Così, nella maggior parte dei casi, gli accordi sulla concessione di licenze sembrano essere molto simili e contenere termini e condizioni non troppo diversi tra loro.

La sottoscrizione del PSA non comporta la totale esenzione dall'applicazione delle leggi amministrative per l'investitore che rimane soggetto ai provvedimenti legislativi (atti di carattere amministrativo concernenti materie come la sicurezza sul lavoro, la protezione ambientale, ecc.). Queste disposizioni si applicano a tutti gli investitori, indipendentemente dal regime in cui operano e non possono essere violate senza incorrere in sanzioni di carattere amministrativo. Inoltre, l'investitore può essere considerato contrattualmente responsabile della rottura del PSA. In questo caso, lo Stato ha il diritto di ricorrere ai rimedi indicati dal Codice civile. Se l'investitore si oppone ai rimedi contrattuali imposti dallo Stato, questi ultimi potranno essere ottenuti attraverso il ricorso alle autorità giudiziarie.

La natura specifica dell'accordo sulla concessione della licenza è posta in risalto anche dal fatto che la violazione di tale accordo da parte dell'intestatario può essere considerata una violazione della licenza e può dar luogo alla revoca anticipata, alla sospensione o alla limitazione della stessa. In generale, la violazione dell'accordo sulla concessione della licenza comporta questi provvedimenti e non le conseguenze contemplate dal Codice civile in relazione alla violazione dei contratti di diritto civile (SUBL, art. 20). Di fatto, anche la violazione dei termini del PSA può dar luogo, attraverso i termini contrattuali, alla risoluzione dello stesso.

La vendita delle licenze

È possibile costituire una *joint venture* con una compagnia interessata all'acquisizione della licenza. Benché stabilisca che il primo intestatario deve detenere almeno il 50% delle partecipazioni di una tale joint venture, la SUBL non specifica i limiti temporali di questa condizione. Così, trascorso un certo tempo dal momento del trasferimento della licenza, il primo intestatario può trasferire il rimanente 50% delle partecipazioni della joint venture a un'altra compagnia. Ciò può avvenire attraverso la costituzione di una consociata interamente controllata alla quale viene trasferita la licenza. Le quote di questa consociata interamente controllata possono quindi essere cedute alla compagnia interessata alla licenza o la consociata stessa può essere fusa con, ovvero incorporata a, questa compagnia; in quest'ultimo caso, il primo intestatario deterrà una quota del nuovo

intestatario, mentre nel precedente si avrà un completo recesso del primo intestatario.

In teoria, le summenzionate transazioni potrebbero essere considerate transazioni simulate in base all'art. 170 del Codice civile. Tuttavia, data la natura relativamente formale della legislazione russa, se nell'effettuarle si seguissero tutte le procedure prescritte dalla legge, in pratica sarebbe quasi impossibile dimostrare la loro natura di transazioni simulate.

12.3.4 Condizioni operative

Durata e proroga della durata della licenza/PSA

Secondo l'art. 10 della SUBL, le aree del sottosuolo possono essere concesse in uso per: effettuare rilevamenti geologici per un periodo di tempo non superiore a 5 anni e per condurre operazioni minerarie per il periodo necessario allo sviluppo del deposito minerario. Si osservi che la durata è calcolata in base alla fattibilità economica e tecnica dello sfruttamento delle risorse, che deve tener conto dei criteri di razionalità dell'uso del sottosuolo e della sua protezione.

La durata dell'uso di un'area del sottosuolo può essere prolungata su richiesta dell'utilizzatore nel caso in cui sia necessario portare a termine la ricerca o la valutazione di un giacimento o un'operazione mineraria e a condizione che l'utilizzatore non abbia in alcun modo violato i termini della licenza. Nel quadro di un PSA, la durata dell'uso di un'area del sottosuolo è determinata dall'accordo stesso. La durata dell'uso di una data area del sottosuolo deve essere calcolata a partire dal momento in cui lo Stato registra le licenze per lo sfruttamento di quest'area del sottosuolo.

Nel regime PSAL, la durata di un PSA – e quindi la durata della licenza rilasciata in seguito alla conclusione del PSA – può essere estesa su richiesta dell'investitore per il tempo necessario a portare a termine operazioni economicamente giustificabili relative all'uso del deposito e a condizione che l'investitore abbia rispettato gli obblighi stabiliti dal PSA (PSAL, art. 5)

Revoca anticipata, sospensione e limitazione dei diritti concessi mediante la licenza

Sia nel regime PSAL sia nel regime SUBL, il diritto di usare le risorse del sottosuolo può essere revocato anticipatamente. Nel quadro del regime SUBL, la revoca anticipata (così come la sospensione o la limitazione) del diritto di usare le risorse del sottosuolo viene effettuata attraverso la revoca (sospensione o limitazione) della licenza. Nel regime PSAL, è lo stesso PSA che può trovarsi a essere risolto anticipatamente. Inoltre, nel regime SUBL, i motivi e la procedura per la revoca anticipata, la sospensione o la limitazione dei diritti sono indicati nella SUBL (art. 20), mentre, nel regime PSAL, i motivi per la risoluzione anticipata, per la sospensione o per la limitazione devono essere indicati dalla PSAL (art. 21).

Il diritto di sfruttare il sottosuolo si estingue: alla scadenza del periodo di validità della licenza; per rinuncia dell'intestatario della licenza ai diritti concernenti lo sfruttamento del sottosuolo; al verificarsi di una certa condizione indicata nella licenza come motivo di cessazione del diritto di usare il sottosuolo, come, per esempio, nel caso di nuovo rilascio della licenza in violazione delle condizioni stabilite dalla SUBL (art. 20).

Il diritto di sfruttare il sottosuolo può essere anticipatamente revocato, sospeso o limitato dal concedente la licenza in caso di: *a*) incombente pericolo per la vita e la salute delle persone che lavorano o vivono in aree connesse a quella dello sfruttamento del sottosuolo; *b*) violazione di importanti condizioni della licenza da parte dell'utilizzatore del sottosuolo; *c*) violazioni sistematiche delle norme prescritte in relazione allo sfruttamento del sottosuolo; *d*) situazioni d'emergenza (disastri naturali, operazioni militari, ecc.); *e*) mancato inizio da parte dell'utilizzatore del sottosuolo di un certo numero di operazioni di sfruttamento nel periodo di validità della licenza; *f*) liquidazione della compagnia o di altre entità economiche a cui il sottosuolo è stato concesso in uso; *g*) richiesta dell'intestatario della licenza; *h*) mancata presentazione dei report nelle modalità prescritte dalla legge della Federazione Russa; *i*) richiesta mediante notifica dell'utilizzatore del sottosuolo.

Nel caso di disaccordo con la decisione di revocare, sospendere o limitare i diritti di utilizzazione del sottosuolo, l'utilizzatore può contestarla avviando un procedimento amministrativo o giudiziario.

Nel caso in cui lo sfruttamento del sottosuolo avvenga nel quadro di un PSA, il diritto di usare il sottosuolo può essere risolto, sospeso o limitato in conformità alle condizioni e ai termini stabiliti nel contratto stesso.

Nel caso in cui intenda rinunciare al diritto di sfruttamento del sottosuolo, l'intestatario della licenza deve dichiarare tale intento inviando una notifica scritta al concedente la licenza almeno sei mesi prima della scadenza dichiarata della licenza (SUBL, art. 21).

L'intestatario della licenza per lo sfruttamento del sottosuolo deve adempiere a tutti gli obblighi indicati nel contratto in caso di rinuncia anticipata ai diritti di sfruttamento del sottosuolo. In caso di mancato adempimento dei summenzionati obblighi, i concedenti la licenza hanno il diritto di chiedere il risarcimento dei danni subiti secondo quanto prescritto dalla SUBL.

Se le circostanze e le condizioni che hanno causato la sospensione o la limitazione del diritto di usare il sottosuolo vengono meno, l'intestatario può essere pienamente reintegrato in tale diritto. In caso di assenza di responsabilità dell'utilizzatore del sottosuolo, il periodo di sospensione non deve essere calcolato ai fini della durata totale della licenza.

Nel caso in cui lo sfruttamento del sottosuolo avvenga nel quadro di un PSA, le condizioni e le modalità di risoluzione anticipata del diritto di usare il sottosuolo sono stabilite dal contratto stesso.

Classificazione delle riserve

Secondo alcune fonti, oggi il Ministero delle Risorse Naturali incoraggia le compagnie petrolifere russe ad abbandonare i tradizionali standard nazionali e ad adottare gli standard riconosciuti a livello internazionale e, in particolare, quelli della Securities and Exchange Commission (SEC) stabiliti per esigenze di regolamentazione in materia di emissione e trattazione dei valori mobiliari e della Society of Petroleum Engineers (SPE) degli Stati Uniti. Sembra che la ragione di questa decisione vada ricercata nella necessità di avere un quadro più chiaro del livello delle riserve economicamente recuperabili delle compagnie russe, oggi indispensabile per la definizione dei piani di investimento/sviluppo. Si è affermato che le riserve recuperabili di molte compagnie russe, oggi quantificate in base allo standard russo A+B+C1, registrerebbero una riduzione del 70% circa se valutate in base agli standard SPE (per non parlare dei più rigorosi standard SEC), perché il sistema russo non tiene sufficientemente conto dell'aspetto economico della recuperabilità.[3] In ogni caso, alcune delle maggiori compagnie russe hanno già iniziato a impiegare uno o l'altro di questi standard internazionali.

12.3.5 Controllo e partecipazione statale

Lo Stato esercita il suo controllo sulle relazioni concernenti l'uso del sottosuolo attraverso gli organi preposti alla gestione economica, alla concessione di licenze e al controllo. Gli obiettivi dell'attività di controllo dello Stato sono i seguenti: *a*) definire i volumi di produzione attuali e a lungo termine dei principali tipi di risorse minerarie nella Federazione Russa nel suo insieme e nelle sue regioni; *b*) provvedere allo sviluppo delle risorse minerarie di base e delimitare le aree di riserva del sottosuolo che possono essere usate per la costruzione di strutture sotterranee non connesse alle operazioni minerarie; *c*) provvedere al rilevamento geologico del territorio della Federazione Russa, della sua piattaforma continentale, della regione antartica e dei fondali oceanici; *d*) definire i contingenti delle spedizioni delle risorse minerarie estratte; *e*) introdurre imposte e altri oneri connessi all'uso del sottosuolo e prezzi flessibili per particolari tipi di risorse minerarie; *f*) definire gli standard (norme e regolamenti) da adottare nel campo degli studi geologici, dell'uso e della protezione del sottosuolo, della conduzione in sicurezza delle operazioni connesse all'uso del sottosuolo, così come dell'uso razionale e della protezione del sottosuolo (SUBL, art. 35).

L'organo federale che gestisce il fondo statale per il sottosuolo e gli enti regionali da questo dipendenti non possono svolgere funzioni di regolazione dell'attività economica delle imprese che si occupano dell'esplorazione e delle operazioni minerarie o della costruzione o dello sfruttamento di strutture sotterranee non connesse alle operazioni minerarie e non possono partecipare ad attività di carattere commerciale.

Enti autorizzati

Il livello e i meccanismi del controllo governativo variano a seconda del regime in cui l'investitore opera. La PSAL tenta di ridurre il numero degli enti di controllo e di semplificare la procedura mediante la quale lo Stato esercita la sua funzione di supervisione sulle attività dell'investitore attraverso l'introduzione di un comitato direttivo (PSAL, art. 7.7). Tuttavia, questo approccio trova una smentita nella stessa PSAL: l'art. 19 di questa legge stabilisce infatti che gli enti governativi federali e gli enti governativi delle rispettive circoscrizioni elettorali della Federazione Russa devono esercitare il loro controllo sulle attività condotte dall'investitore nel quadro di un PSA. Questa disposizione vanifica gli accordi *one-stop shop* e consente agli enti governativi che esercitano la loro giurisdizione sulle attività dell'investitore di interferire con le operazioni da quest'ultimo condotte nel quadro di un PSA e di effettuare numerosi tipi di controlli.

Il Governo della Federazione Russa ha assegnato al Ministero dello Sviluppo Economico e del Commercio il compito di svolgere la funzione di organo governativo responsabile di tutti i problemi associati ai PSA (a eccezione di un certo numero di problemi di cruciale importanza che rimangono di competenza del Governo della Federazione Russa). Tuttavia, questa iniziativa non ha chiarito il quadro della situazione, dal momento che anche altre agenzie governative sono autorizzate a esercitare il loro controllo sulle attività dell'investitore.[4] Inoltre, ogni opera o costruzione soggetta al controllo dello Stato richiederà la partecipazione delle agenzie governative autorizzate.

La SUBL non contiene disposizioni specifiche sulle agenzie governative autorizzate a controllare le attività svolte dall'investitore nel quadro di una licenza (accordo

[3] D'altro lato, negli ambienti economici interessati è stata avanzata l'ipotesi che le pressioni esercitate dal Ministero delle Risorse Naturali a favore dell'adozione degli standard internazionali potrebbero essere legate a un progetto riguardante «le imposte sulle risorse».

[4] Per es., il Ministero dell'Energia, il Ministero delle Imposte, il Ministero delle Finanze, il Ministero delle Risorse Naturali, il Ministero della Proprietà, il Ministero della Politica Antimonopolistica e del Sostegno all'Imprenditoria, il Comitato statale delle dogane e l'Agenzia federale per il controllo delle attività minerarie e industriali.

sulla concessione della licenza). La stessa SUBL fa riferimento a diversi tipi di supervisione.[5] Tutte le forme di supervisione non menzionate nella SUBL, ma applicabili a qualsiasi tipo di attività economica (inclusi, *inter alia,* i controlli fiscali e quelli relativi al rispetto delle norme antincendio), sono esercitate da diverse agenzie governative autorizzate nell'ambito delle rispettive competenze.

Secondo alcuni dati, lo Stato detiene rispettivamente il 100% e il 50% circa del capitale azionario di Gazprom e Rosneft, le maggiori compagnie petrolifere russe.

12.3.6 Il prezzo del petrolio e del gas

I prezzi del petrolio e del gas sono calcolati ogni trimestre per esigenze di natura fiscale dalle autorità responsabili. Questo calcolo si basa sui recenti prezzi mondiali e sul tasso di cambio rublo/dollaro statunitense ed è utilizzato per i principali pagamenti fiscali, come, per es., il canone – il cosiddetto NDPI (Nalog na Dobychal Poleznykh Iskopaemykh, tassa sull'estrazione dei minerali utili) – e l'imposta sulle esportazioni. Il prezzo del petrolio e del gas viene fissato ogni anno per l'impostazione del bilancio federale. Nel 2006, tale prezzo è stato fissato a circa 28 dollari a barile.

Struttura fiscale

I pagamenti fiscali richiesti per esercitare il diritto di usare le risorse naturali – e, in particolare, gli idrocarburi – sono indicati in un certo numero di atti legislativi, il più importante dei quali è la SUBL (artt. 39-48). Questi atti legislativi sono integrati dalle leggi regionali dei membri della Federazione Russa e delle municipalità, a seconda delle loro competenze.

I pagamenti obbligatori per l'uso del sottosuolo sono indicati dall'art. 39 della SUBL che fa riferimento, tra l'altro, a: *a*) pagamenti a cadenze regolari per lo sfruttamento del sottosuolo nel caso del verificarsi di un evento speciale menzionato nell'accordo sulla concessione della licenza; *b*) pagamenti a cadenze regolari per lo sfruttamento del sottosuolo; *c*) pagamenti per le informazioni geologiche sul sottosuolo; *d*) tassa per la presentazione dell'offerta in gara; *e*) tassa di concessione della licenza.

NDPI

Questa imposta è stata introdotta nel 2002. Conformemente all'art. 26 del Codice tributario della Federazione Russa (Legge n.146 FZ/1998), l'imposta sull'estrazione dei minerali è espressa in rubli per tonnellata di risorsa mineraria estratta. Il calcolo dell'imposta è effettuato moltiplicando una certa base fissa per un fattore di correzione. L'aliquota di base della NDPI viene fissata annualmente dal governo. Il fattore di correzione è legato al prezzo mondiale del petrolio e al tasso di cambio dollaro/rublo. Nel 2005, l'aliquota di base era fissata a 400 rubli per tonnellata. E il fattore di correzione (K) è stato così determinato:

$$K = \frac{P-8}{8} \times (R : 31{,}5)$$

dove P è la media mensile del prezzo dell'Urals nei mercati petroliferi di Rotterdam e del Mediterraneo nel relativo periodo di estrazione (dollari per barile); R è la media mensile del tasso di cambio dollaro/rublo fissato dalla Banca Centrale Russa; 8 è il livello minimo corrente del prezzo del petrolio ai fini dell'imposta NDPI.

Imposta sulle esportazioni

Anche l'imposta sulle esportazioni di petrolio dipende dalla media bimensile del prezzo dell'Urals nei mercati di Rotterdam e del Mediterraneo. La formula di determinazione di questa imposta è molto simile a quella della NDPI. Per la determinazione dell'aliquota d'imposta il solo fattore differenziale è quello del prezzo mondiale del petrolio. Nell'aprile 2006 (quando il prezzo mondiale del petrolio ha raggiunto il livello di 58,13 dollari a barile), l'imposta sulle esportazioni è stata fissata a 186,4 dollari per tonnellata.

Lo schema del PSA

Nel 2006 sono stati firmati solo tre PSA che coprono meno dell'1% del totale della produzione petrolifera russa: Sakhalin-1, Sakhalin-2 e Khar'jaga. Essi sono PSA tradizionali a tre fasi nei quali la percentuale della Quota di compensazione (*compensating oil*) va dall'85 al 100% e quella delle royalty (la cosiddetta NDPI) dal 6 all'11%. Dai summenzionati PSA, il governo si riserva le seguenti percentuali: 15-70% per Sakhalin-1, 10-70% per Sakhalin-2 e 47,7-73,8% per Khar'jaga.

L' olio assegnato a titolo di profitto (*profit oil*) dell'investitore è soggetto all'imposta sul reddito delle società che varia dal 32 al 35%. Tutti questi contratti sono stati firmati prima dell'adozione della PSAL, che riconosce tre tipi di PSA: il primo è il cosiddetto PSA a tre fasi tradizionale (compensating oil, prelievo del governo e imposta sul reddito), il secondo è l'accordo di ripartizione diretta a due fasi (imposta sul reddito delle società, senza compensating oil) e il terzo è l'accordo di ripartizione diretta a una sola fase (che non prevede né l'imposta sul reddito né il compensating oil).

12.3.7 Acquisto di beni e di servizi

Per quanto riguarda gli obblighi «a favore della Russia» (gli obblighi relativi all'uso di beni e servizi russi nel

[5] Supervisione geologica e supervisione sulla conservazione e protezione delle risorse (SUBL, art. 36), supervisione sulla sicurezza sul lavoro (SUBL, art. 37).

corso della conduzione delle operazioni nel quadro della licenza SUBL e del PSA) i due regimi (SUBL e PSAL) presentano notevoli differenze. Come nel caso del diritto all'informazione geologica, le disposizioni relative agli obblighi «a favore della Russia» della SUBL sembrano essere più favorevoli all'investitore di quanto non siano le omologhe disposizioni della PSAL.

Il regime SUBL non prevede disposizioni speciali che obblighino l'intestatario della licenza ad acquistare beni/attrezzature russi o a utilizzare servizi prestati da compagnie russe. L'investitore non è tenuto ad acquistare beni e servizi mediante gare d'appalto, ma, nel caso in cui lo desideri, è libero di farlo (Codice civile, art. 448). A volte, tuttavia, obblighi di analogo contenuto sono stabiliti (anche se in modo meno rigoroso) nell'accordo sulla concessione della licenza o in particolari regole della gara. L'accordo sulla concessione della licenza può contenere non solo condizioni «a favore della Russia», ma anche condizioni «a favore della circoscrizione elettorale della Federazione Russa» in cui l'investitore opera. Per es., l'accordo sulla concessione della licenza può obbligare il suo intestatario a concedere in appalto o in subappalto certi servizi alle compagnie costituite nella circoscrizione elettorale della Federazione Russa in cui opera, nel caso in cui tali compagnie offrano gli stessi servizi alle stesse condizioni di altre compagnie, straniere o locali. Tuttavia, negli accordi sulla concessione della licenza, questa disposizione, anche in una formulazione così rigorosa, sembra essere molto meno categorica di quella enunciata nella PSAL. Oltre a stabilire che, a parità di condizioni, le compagnie russe devono essere anteposte alle compagnie straniere, la PSAL impone all'investitore di acquistare una certa percentuale di beni e di servizi da compagnie russe. Dal momento che attualmente la SUBL non stabilisce obblighi a favore della Russia a carico dell'utilizzatore del sottosuolo, qualsiasi richiesta da parte dello Stato di inserire questo tipo di obblighi nella licenza sarebbe illegittima e potrebbe giustificare il ricorso alle autorità giudiziarie. Tuttavia, lo Stato potrebbe imporre l'adozione di particolari regole di gara che favoriscano la vittoria dei concorrenti che hanno presentato proposte a favore della Russia, un provvedimento di carattere pratico che non viola la legislazione.

In base al regime PSAL, l'investitore deve utilizzare beni/attrezzature e servizi russi nella percentuale stabilita dal PSA. Tale percentuale, tuttavia, non deve essere inferiore a quella indicata dalla PSAL (art. 7), secondo cui l'80% del personale assunto deve essere costituito da cittadini russi e il 70% dei beni e delle attrezzature deve essere acquistato da compagnie russe. L'art. 7 della PSAL stabilisce inoltre che, a parità di condizioni, le compagnie russe devono essere anteposte alle compagnie straniere nelle assegnazioni degli appalti dei lavori relativi al progetto e stabilisce che l'investitore deve acquistare attrezzature tecnologiche di fabbricazione russa. Allo stesso tempo, non si può escludere che in futuro le disposizioni della SUBL non siano rivedute e uniformate all'art. 7 della PSAL. A nostro parere, tuttavia, ciò è improbabile, soprattutto se si tiene conto dell'aspirazione della Russia a entrare a far parte dell'Organizzazione Mondiale del Commercio (OMC) e delle continue critiche rivolte alle disposizioni contenute nell'art. 7 della PSAL.

12.3.8 Protezione degli investimenti

I diritti e gli obblighi stabiliti dalla Costituzione per i cittadini russi sono riconosciuti, in linea generale, anche ai cittadini stranieri e agli apolidi, salvo quanto disposto dalla legislazione federale e dai trattati internazionali (art. 62). Queste disposizioni costituzionali pongono le premesse giuridiche su cui si fonda la partecipazione dei cittadini stranieri e delle loro entità giuridiche allo sfruttamento delle risorse naturali russe, incluse quelle che si trovano nel sottosuolo.

L'art. 9 della SUBL stabilisce espressamente che i cittadini stranieri e le entità giuridiche straniere possono assumere lo status di utilizzatori delle risorse del sottosuolo e possono concludere accordi di partecipazione alla produzione, salvo le limitazioni imposte dalle leggi federali.[6]

In base a questo regime giuridico, i cittadini stranieri e le entità giuridiche straniere godono degli stessi diritti e devono rispettare gli stessi obblighi stabiliti per i cittadini e per le entità giuridiche della Federazione Russa in relazione all'uso del sottosuolo, salvo quanto altrimenti stabilito dai provvedimenti legislativi. Gli investitori stranieri dei paesi che hanno concluso uno o più Bilateral Investment Treaties (BIT) con la Russia (tali trattati sono attualmente circa 150) – come, per es., gli Stati Uniti, il Regno Unito e la Francia – godono di protezioni anche maggiori sugli investimenti effettuati. La maggior parte di questi trattati contengono clausole più favorevoli di quelle stabilite dalla legislazione russa, soprattutto per quanto riguarda la risoluzione delle controversie e l'espropriazione.

La Federazione Russa ha inoltre firmato ma non ratificato l'International Convention on the Settlement of Investment Disputes tra Stati e cittadini di altri Stati del 1965 (Convenzione ICSID) e il Trattato sulla Carta dell'energia. Il paese quindi non è ancora parte di queste convenzioni, anche se in prospettiva è destinato a diventarlo.

[6] Si veda il par. 4 dell'art. 9 di questa Legge, che limita l'uso da parte degli utilizzatori del sottosuolo di elementi contenenti sostanze radionucleari che possono essere usati solo dalle entità giuridiche costituite nella Federazione Russa.

In ogni caso, le parti legate da un BIT possono sottoporre le loro controversie agli arbitrati internazionali che fanno riferimento all'ICSID, dal momento che tali controversie sono sorte nel quadro di un accordo tra un investitore straniero e lo Stato. Finora, tuttavia, non sembra che una controversia di questo genere sia mai stata sottoposta a un organo arbitrale dell'ICSID.

Clausole di stabilizzazione

La SUBL non contiene clausole specificamente dedicate alla stabilità. Di conseguenza, nel regime SUBL si applicano solo le clausole generali di stabilità contenute nel Codice civile della Federazione Russa e nella Legislazione federale sugli investimenti stranieri. Diversamente dalla clausola di stabilità della PSAL, quelle della legislazione federale sugli investimenti e del Codice civile proteggono gli investitori solo dalle modifiche per loro sfavorevoli della legislazione federale e non possono interferire con la legislazione locale. Sembra che, in questo caso, l'investitore non possa ottenere garanzie più ampie di quelle concesse in relazione a cambiamenti sfavorevoli della legislazione concordandole con lo Stato.

Benché nel quadro del regime SUBL l'investitore possa appellarsi a un certo numero di clausole di stabilità, tali clausole sembrano assicurare una minore protezione ed essere di portata più limitata rispetto a quelle stabilite dalla PSAL. Inoltre, dal momento che il PSA è un accordo tra lo Stato e un investitore, le parti contrattuali possono concordare garanzie di stabilità aggiuntive. Una delle principali differenze tra il regime SUBL e il regime PSAL sembra essere costituita dalla diversa importanza accordata alle clausole di stabilità.

12.3.9 Protezione ambientale

Il principale atto legislativo di regolamentazione della politica ambientale è la Legge n. 7 FZ/2002 sulla protezione ambientale (EPL, Environmental Protection Law).

In quanto legge generale sull'ambiente, l'EPL definisce il quadro normativo di riferimento dell'uso delle risorse naturali e contiene i principii fondamentali in materia di protezione ambientale, recepiti e sviluppati dalle leggi e dai regolamenti specifici concernenti i problemi relativi all'uso di particolari risorse naturali. Le leggi speciali adottate a livello federale sono: *a*) il Codice fondiario n. 136 FZ/2001; *b*) il Codice delle acque n. 167 FZ/1995; *c*) il Codice forestale n. 22 FZ/1997; *d*) le leggi sulle risorse del sottosuolo (SUBL), sulla piattaforma continentale della Federazione Russa n. 187 FZ/1995; *e*) diverse altre leggi dedicate alla protezione dell'ambiente, della fauna, della salute della popolazione, ecc.

In quanto atto di regolamentazione di base, l'ELP determina la sfera dell'autorità degli enti statali, indica i requisiti e le procedure di concessione delle licenze, disciplina le attività di controllo e di indagine dello Stato in materia di risorse ambientali e naturali e definisce i diritti e i doveri delle persone fisiche e giuridiche.

La SUBL indica i principali requisiti ambientali applicabili all'uso del sottosuolo. Tra questi ultimi figurano: *a*) l'uso di speciali metodi di sviluppo dei giacimenti atti ad assicurare la protezione del sottosuolo; *b*) le misure di prevenzione dei fenomeni di desertificazione provocati dall'uomo; *c*) le misure di prevenzione dell'erosione eolica del suolo; *d*) le misure di prevenzione dell'esaurimento e dell'inquinamento dei corsi d'acqua sotterranei; *e*) l'uso di reagenti non tossici; *f*) metodi ecologicamente sicuri di trattamento degli scarichi di fluidi di perforazione, di carburanti e di materiali lubrificanti. I summenzionati requisiti generali sono ulteriormente specificati in un certo numero di leggi e regolamenti, che disciplinano la conduzione delle operazioni petrolifere.

Il Ministero delle Risorse Naturali deve approvare le licenze per l'uso del sottosuolo prima della loro sottoscrizione. I requisiti generali della protezione dell'ambiente devono essere inseriti in tutte le licenze per l'uso del sottosuolo, insieme alle specifiche disposizioni ambientali concernenti il tipo di operazione che si intende condurre nel sottosuolo.

La SUBL stabilisce anche altri obblighi relativi alla protezione ambientale, come, per es., quelli contenuti nelle disposizioni concernenti la responsabilità degli utilizzatori del sottosuolo le cui attività causano fenomeni di inquinamento ambientale che richiedono interventi di bonifica, ecc.

In Russia, le compagnie che operano nel settore petrolifero e del gas devono ottenere un certo numero di permessi e di approvazioni. Oltre alle summenzionate approvazioni della licenza per l'uso del sottosuolo, l'utilizzatore deve ottenere una vasta gamma di permessi, inclusi quelli per lo scarico delle acque dell'impianto e dei rifiuti solidi, per la combustione del gas in torcia, per la reiniezione del gas naturale nei pozzi per impedire il calo della pressione all'interno degli strati, per costruire e assemblare impianti di perforazione in mare e per la costruzione e lo sfruttamento delle condotte. Tali permessi sono rilasciati dal Ministero delle Risorse Naturali e da altre agenzie di Stato.

Ogni anno, le agenzie autorizzate del Ministero delle Risorse Naturali stabiliscono i limiti e le quote di inquinamento e calcolano i tassi di inquinamento ambientale per poi approvarli insieme ai responsabili delle amministrazioni locali. I tassi approvati sono notificati alle agenzie fiscali e agli utilizzatori del sottosuolo attraverso le pubblicazioni ufficiali. Ogni anno, le compagnie devono chiedere uno specifico permesso che le autorizza a produrre emissioni ai tassi approvati. Gli utilizzatori che superano questi limiti devono pagare tasse più elevate. Inoltre, in base alla legislazione russa, gli

utilizzatori del sottosuolo responsabili di forme di inquinamento non autorizzate devono pagare un compenso per i danni causati.

12.3.10 Regolamentazione valutaria

I regolamenti sul cambio sono stati notevolmente liberalizzati dalla Legge n. 58 FZ/2004 «sui regolamenti e il controllo del cambio».

Secondo l'art. 10 di questa legge, i non residenti hanno il diritto di effettuate transazioni in valuta estera di illimitata portata da conti bancari (depositi) situati al di fuori dei confini del territorio della Federazione Russa a conti bancari (depositi bancari) situati in banche autorizzate o da conti bancari (depositi bancari) situati in banche autorizzate a conti (depositi) bancari situati al di fuori dei confini del territorio della Federazione Russa o in altre banche autorizzate.

Tuttavia, sussistono ancora le limitazioni stabilite dai regolamenti concernenti la vendita obbligatoria nel mercato dei cambi di parte dei guadagni valutari conseguiti (art. 21). Secondo questi regolamenti, è obbligatorio vendere una parte dei guadagni valutari dei non residenti nella percentuale del 30%, a meno che la Banca Centrale non abbia fissato un'altra percentuale. La Banca Centrale ha il diritto di fissare un'altra percentuale per la vendita obbligatoria di parte dei guadagni valutari dei residenti, che tuttavia non deve superare il 30% della somma in questione.

L'oggetto della vendita obbligatoria sono i guadagni valutari dei residenti, come, per es., i proventi valutari dovuti e pagabili ai residenti dai non residenti per affari conclusi dai residenti o in loro nome. Tali affari hanno come oggetto il trasferimento di beni, l'esecuzione di opere, la prestazione di servizi, il trasferimento di informazioni e dei prodotti dell'attività intellettuale, inclusi i diritti esclusivi sugli stessi a favore dei non residenti; sono previste, tuttavia, molte eccezioni.

Inoltre, nei casi stabiliti dalla legge, sia i residenti sia i non residenti devono soddisfare gli obblighi di riserva (art. 16) secondo quanto stabilito dalla Banca Centrale della Federazione Russa. L'autorità per i regolamenti sul cambio non può stabilire più di un requisito di riserva in relazione a un'operazione valutaria. Sia i residenti sia i non residenti devono depositare la somma della riserva, nella percentuale e per il periodo definito dall'autorità per i regolamenti sul cambio in conformità alla legislazione federale vigente, in un conto separato di una banca autorizzata. La somma di denaro usata per la riserva è depositata nella valuta della Federazione Russa. Il calcolo della somma della riserva è effettuato in riferimento al giorno in cui è avvenuto il deposito. Il calcolo della somma della riserva per l'operazione di cambio in valuta estera è effettuato in conformità al tasso ufficiale di cambio, stabilito dalla Banca Centrale per il giorno in cui la somma della riserva è stata depositata.

La normativa valutaria e sui cambi con l'estero varia in base alla residenza dell'intestatario della licenza. Se è una compagnia costituita in Russia, l'intestatario della licenza deve effettuare tutte le transazioni con altre entità residenti in rubli, salvo alcune eccezioni. Le compagnie residenti in Russia possono usare la valuta straniera nelle transazioni transfrontaliere, salvo le relative restrizioni legali.

Tutte le summenzionate restrizioni non si applicano agli investitori stranieri costituiti al di fuori dei confini della Russia. Gli investitori stranieri possono pagare ed essere pagati in valuta straniera. Tuttavia, diversamente dalle compagnie costituite in Russia, quelle straniere sono soggette a un certo numero di limitazioni concernenti i pagamenti in rubli. Gli investitori stranieri che aprono conti in rubli nelle banche russe sono soggetti a speciali norme riguardanti l'uso di tali conti. I beni e i servizi forniti in Russia possono essere pagati sull'estero, da un investitore straniero o da una compagnia costituita in Russia, nel caso in cui la compagnia che ha ceduto i beni o prestato i servizi sia residente all'estero.

12.3.11 Legge applicabile

La licenza, così come tutti i termini e le condizioni delle attività autorizzate dalla licenza, sono sottoposti alla legge russa (SUBL, art. 1). Anche l'accordo sulla concessione della licenza, nel caso in cui sia posto in essere dalle parti, è sottoposto alla legge russa (Codice civile, art. 1213).

Prima del 1° marzo 2002, la possibilità di scegliere una legge straniera come legge regolatrice del PSA era per gli investitori stranieri uno dei principali vantaggi che il regime PSAL offriva rispetto al regime SUBL. Tuttavia, secondo la terza parte del Codice civile della Federazione Russa (art. 1213.2) entrato in vigore il 1° marzo 2002 «gli accordi che hanno come oggetto gli appezzamenti di terreno, le risorse del sottosuolo, le superfici d'acqua separate e altri beni immobili situati nel territorio della Federazione russa sono soggetti alla legge russa». Benché stabilisca la norma generale secondo cui la legge applicabile ai beni immobili va determinata indipendentemente dal luogo in cui tali beni sono situati, l'art. 1213.1 del Codice civile della Federazione Russa impone il requisito inderogabile di applicare la legge russa ai beni immobili (sottosuolo incluso) situati nel territorio della Federazione Russa.

Essendo accordi legati all'uso delle risorse del sottosuolo, i PSA sono quindi soggetti alla legge russa e le loro parti non possono concordare la scelta di un'altra

legge nell'accordo tra loro intercorso. Dal momento che il Codice civile consente alle parti di scegliere differenti leggi applicabili in riferimento alle differenti condizioni dell'accordo tra loro intercorso (Codice civile, art. 1210.4), le parti possono tentare di separare le disposizioni contrattuali associate all'uso delle risorse del sottosuolo dalle altre disposizioni contrattuali e scegliere di comune accordo una legge straniera come legge applicabile all'ultima parte del PSA. Tuttavia, questo approccio potrebbe non essere considerato legittimo dalle autorità giudiziarie russe, perché l'art. 1213 fa specificamente riferimento all'*accordo* e non alle *disposizioni dell'accordo*.

12.3.12 Risoluzione delle controversie

La SUBL stabilisce che le controversie finanziarie, sulla proprietà e di altra natura, così come i ricorsi contro le azioni e gli atti illeciti delle agenzie governative devono essere sottoposte a un tribunale regolare o *arbitrazh* (SUBL, art. 50). In Russia, questi tribunali sono una branca del sistema giudiziario appositamente istituita per risolvere le controversie di natura commerciale. Malgrado il nome loro attribuito – *arbitrazh* significa arbitrato – essi sono quindi organi giudiziari istituiti dallo Stato e non organi arbitrali.

La SUBL, tuttavia, stabilisce anche che le parti possono decidere di comune accordo di sottoporre le controversie sulla proprietà all'arbitrato. Questa legge non opera una distinzione tra controversie sulla proprietà e altre controversie: i criteri per la determinazione della natura di queste controversie sono indicati dalla Legge federale n. 226 FZ/1995 sulle imposte dello Stato, che menziona diversi esempi di controversie non riguardanti la proprietà da cui si può ricavare un'idea generale della loro natura (per es. richieste relative al riconoscimento di un diritto, all'assegnazione di prestazioni specifiche, ecc.). In base a questi criteri, le controversie non riguardanti la proprietà a cui fa riferimento la SUBL sembrano essere in larga parte costituite da controversie concernenti le attività delle agenzie governative o documenti da queste emanati che abitualmente sorgono quando l'investitore contesta i provvedimenti adottati dalle agenzie governative in relazione ai suoi investimenti (come, per es., nel caso di rifiuto di rilasciare una licenza o di estenderne la durata) – ma non è contrattualmente legato allo Stato, come in generale accade nel regime SUBL. Anche le controversie concernenti la definizione dei termini dell'uso delle risorse del sottosuolo contenuti nella licenza sembrano essere controversie non riguardanti la proprietà e, in quanto tali, devono essere sottoposte ai tribunali federali dello Stato. Tra le controversie classificabili come controversie sulla proprietà, figurano le richieste di risarcimento dei danni e l'uso illecito delle informazioni geologiche.

Le parti del PSA possono sottoporre alcune delle controversie sorte nel quadro di questo tipo d'accordo all'arbitrato, anche internazionale (PSAL, art. 22). Tuttavia, questa disposizione della PSAL sembra essere piuttosto restrittiva poiché consente alle parti di sottoporre all'arbitrato solo le controversie sorte in connessione all'attuazione, alla risoluzione o all'annullamento del PSA. Tutte le altre controversie devono essere sottoposte ai tribunali della Federazione Russa. Tuttavia, dal momento che la maggior parte delle controversie che possono sorgere nel quadro di un PSA si basano su rapporti di natura commerciale, nonostante la formulazione restrittiva della relativa disposizione della PSAL, riteniamo che sia possibile applicare a questi casi la norma generale che consente di sottoporre tutte le controversie commerciali (incluse quelle di cui lo Stato è parte) all'arbitrato, nel caso in cui questa decisione sia assunta di comune accordo tra le parti. In linea di principio, tuttavia, secondo la legislazione procedurale russa, le controversie che non hanno come oggetto l'attuazione, la risoluzione o l'annullamento del PSA, essendo presumibilmente di natura non commerciale (per es. rilascio della licenza dopo la conclusione del PSA), non possono essere sottoposte all'arbitrato.

Gli investitori dei paesi che hanno concluso un BIT con la Russia possono appellarsi alle disposizioni contenute in questi trattati, che stabiliscono il ricorso all'arbitrato internazionale anche in assenza di una clausola compromissoria. Come si è già accennato, la Federazione Russa non ha ancora ratificato il Trattato sulla Carta dell'energia e la Convenzione ICSID.

La Russia ha formalmente aderito alla Convenzione di New York del 1958 sull'esecuzione delle sentenze arbitrali straniere. Tuttavia, i tribunali locali non sempre concordano sull'interpretazione e sull'applicazione delle disposizioni di questa Convenzione e quindi l'esecuzione delle sentenze arbitrali straniere si rivela spesso problematica.

Responsabilità dell'investitore

In base al diritto amministrativo, la parte che viola le disposizioni di legge è in ogni caso considerata responsabile dallo Stato e la portata di tale responsabilità non può essere modificata dall'accordo intercorso tra lo Stato e la suddetta parte. In linea generale, le autorità governative autorizzate possono imporre alla parte responsabile della violazione i rimedi prescritti dal diritto amministrativo senza far ricorso alle autorità giudiziarie (a eccezione di alcuni casi, come, per es., quelli riguardanti la confisca della proprietà). L'elenco dei rimedi indicati dal diritto amministrativo è piuttosto succinto e include in primo luogo l'imposizione di sanzioni, la revoca

di permessi/licenze speciali e la privazione di certi diritti.[7] A rigor di termini, i rimedi indicati dal diritto amministrativo si presentano, a causa della loro stessa natura, più come provvedimenti punitivi che come riparazioni. Come nel caso della responsabilità civile per atti illeciti dello Stato, a cui si è accennato in precedenza, se l'investitore che opera nel quadro del regime SUBL commette un illecito civile, lo Stato può chiedere il risarcimento dei danni subiti dallo Stato stesso in conseguenza dell'atto illecito (Codice civile, art. 1064).

Il termine entro il quale si possono imporre le riparazioni prescritte dal diritto amministrativo (come, per es., l'imposizione di sanzioni) è più breve del termine entro il quale la parte di un accordo regolato dal diritto civile può citare in giudizio l'altra parte per violazione delle disposizioni contrattuali. Il termine entro il quale gli enti governativi possono imporre i rimedi prescritti dal diritto amministrativo è di due mesi (o un anno, a seconda del tipo di infrazione) a partire dalla data in cui l'infrazione è stata effettuata (Codice delle infrazioni amministrative, art. 4.5).

Bibliografia generale

Durbin R. (1985) *Scientific consideration in the legislative arena*, in: *Aquatic toxicology and hazard assessment. Proceedings of the 8th symposium of American Society for Testing and Materials*, Fort Mitchell (KY), 15-17 April 1984.

Jakovlev V.F. (1999) *O vsaimodejstvii publichnogo i chastnogo prava*, in: *Publichnoe i chastoe pravo: problemy razvitija i juridicheskoj praktiki. Materialy konferenzii*, Ekaterinburg.

Novikova E.V. (1999) *Chastnoe pravo i èkologicheskoe zakonodatel'stvo: vlijanie i sootnoshenie*, Moskva, Jurist'.

Novikova E.V. (1999) *O znachenii juridicheskoj techniki dlja formirovanija èkologicheskogo zakonodatel'stva*, «Zhurnal Rossijskogo Prava», 11, 62-66.

Novikova E.V. (1999) *Veshchnoe pravo na zemlju kak ob"ekt pravovogo regulirovanija: sravnitel'no-pravovoj analiz zakonodatel'stva Rossii i Kazakhstana*, in: *Pravovye problemy zemel'noj i agrarnoj reformy v stranakh Tsentral'noj i Bostochnoj Èvropy, Rossii, Belarusi, Ukrainy i drugikh stranakh SNG, gosydarstvakh Baltii. Tezisy dokladov mezhdunarodnogo kongressa*, Minsk, 9-10 sentiabr', 57-60.

Novikova E.V. (2003) *O neobkhodimosti reformirovanija zakonodatel'stva "O nedrakh"*, «Èkologicheskoe Pravo», 4, 24-31.

Novikova E.V. (2003) *O problemakh raspredelenija èkologicheskikh objazatel'stv*, «Èkologicheskoe Pravo», 2, 3-8.

Novikova E.V. (2004) *O vozmozhnostjakh tretejskovo rassmotrenija sporov v sfere nedropol'zovanija*, «Neft', Gaz, Pravo. Kazakhstan», 1, 34-45.

Novikova E.V. (2004) *Ob èkologo-pravovykh riskakh v dejatel'nosti nedropol'zovatelja. Materialy vtorogo atyrausskogo pravovogo seminara*, Atyrau, Tengizshevrojl, 46-58.

Novikova E.V. (2004) *O novykh podkhodakh k formirovaniju proekta federal'nogo zakona "O nedrakh"*, «Gosudarstvo i Pravo», 3, 41-50.

Novikova E.V. (2004) *Problemy pravovogo obespechenija èkologicheskoj bezopasnosti kaspijskovo regiona i vozhmozhnaja strategija ikh reshenija. Sbornik dokladov po atomnomu pravu*, Moskva.

Novikova E.V. (2004) *Environmental payments under the subsurface use contract and stability of the investor's position (guaranteed rights). Legal analysis*, in: Bantekas I. *et al.* (editors) *Oil and gas law in Kazakhstan. National and international perspectives*, den Haag, Kluwer, Chapter 28.

Novikova E.V. (2004) *The legal basis of strategies for assigning environmental obligations between new and former users of natural resources*, in: Bantekas I. *et al.* (editors) *Oil and gas law in Kazakhstan. National and international perspectives*, den Haag, Kluwer, Chapter 29.

Polenina S.V. (1999) *Sovremennoe sostojanie rossijskogo zakonodatel'stva i ego sistematizatsija. Kruglyi stol*, «Gosudarstvo i Pravo», 2.

Smit T. (1992) *Vlijanie sakonov ob okhrane okruzhajushchej sredy: metod dolzhnogo ucheta i drygie sposoby predotvrashchenija èkologicheskogo riska*, in: *Vystuplenie na konferentsii po privatizatsii i èkologicheskoj otvetvennosti v Tsentral'noj i Vostochnoj Evrope*, Varshava, 19-21 maj.

Sukahnov E.A. (1992) *Zemlja kak ob"ekt grazhdanskogo prava*, «Vestnik Moskovskogo Universiteta», 5.

Sulejmenov M.K. (1997) *Pravo nedropol'zovanija kak veshchnoe pravo. Materialy seminara "Aktual'nye voprosy kommercheskogo zakonodatel'stva v Respublike Kasakhstan i pratika ego primenenija"*, Almaty, Vyschaja shkola prava «Adilet».

Sulejmenov M.K. (1999) *Ponjatie i vidy veshchnikh prav, Veshchnye prava v Respublike Kasakhstan*, Alma-Ata/ Zhety Zhargy, 2 ijul'.

Sulejmenov M.K. *et al.* (1998) *Ocherednoj, udar po Grazhdanskomy kodeksy*, «Kasachstanskaja Pravda», Alma-Ata, 2 ijul'.

Elena V. Novikova
Accademia Russa delle Scienze
Mosca, Russia

[7] Si veda Codice delle infrazioni amministrative della Federazione Russa n.195 FZ/2001, entrato in vigore il 1° luglio 2002.

12.4

Kazakhstan

12.4.1 Introduzione

L'estrazione e la produzione di idrocarburi sono i principali settori produttivi dell'economia kazaka. La produzione di idrocarburi è la spina dorsale dell'economia e, al tempo stesso, il settore economico che cresce nel modo più rapido, generando una quota rilevante del prodotto nazionale lordo e assicurando gran parte delle entrate dell'erario e delle importazioni di valuta pregiata del paese.

Il Kazakhstan si colloca al dodicesimo posto nel mondo per le riserve accertate di olio e di gas a condensato e al ventitreesimo nella classifica mondiale dei paesi produttori di olio. Secondo le valutazioni ufficiali, le riserve di idrocarburi accertate e probabili del Kazakhstan, sulla terraferma e in mare, ammonterebbero complessivamente a circa 29 miliardi di barili. Il Kazakhstan possiede le maggiori riserve di greggio recuperabili della regione del Mar Caspio.

Oltre alle riserve della piattaforma del Caspio, il Kazakhstan possiede giacimenti accertati di gas naturale per un totale di 1,8 miliardi di m^3. Più del 95% delle riserve di gas è concentrato in 142 campi (in forma libera o disciolta), situati nei territori di Atyrau e di Aktyubinsk, e nelle regioni del Kazakhstan occidentale e di Mangistau.

La principale caratteristica dell'industria del gas kazaka è costituita dal fatto che le riserve di gas sono quasi sempre associate all'olio, nei campi di olio, olio e gas, e olio e gas a condensato. Nel territorio della Repubblica kazaka esistono 66 campi con riserve di gas di interesse commerciale, ma tra questi solo 7 campi di minore importanza contengono riserve di gas non associato. Le riserve iniziali dei giacimenti di gas non associato ammontano in totale ad appena 4,2 miliardi di m^3, ovvero a non più dell'1,5% delle riserve iniziali di gas del paese.

La possibilità di sfruttare adeguatamente il potenziale di queste riserve stimate dipenderà da numerosi fattori, come l'espansione delle attuali vie per l'esportazione di idrocarburi, mediante la costruzione o l'accesso a nuove vie, il raggiungimento di accordi con gli Stati confinanti e vari aspetti commerciali riguardanti l'estrazione (in particolare nel Mar Caspio), il trasporto e la raffinazione del greggio.

12.4.2 La legislazione petrolifera

Secondo la Costituzione del Kazakhstan, la proprietà di tutte le risorse minerarie, comprese quelle petrolifere, presenti in condizioni naturali nel sottosuolo, spetta unicamente ed esclusivamente allo Stato. Come sarà specificato oltre, il diritto di esplorare e produrre le risorse petrolifere è concesso sulla base di un contratto con il Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie. La proprietà delle risorse portate in superficie sarà definita nel contratto. Il proprietario avrà il pieno diritto di disporre del petrolio portato in superficie, a meno che non sia stato stabilito diversamente nel contratto.

I principali atti legislativi che regolamentano l'industria petrolifera in Kazakhstan sono: *a*) la legge sul sottosuolo e sull'uso del sottosuolo, approvata nel gennaio del 1996 (Legge sul sottosuolo); *b*) la legge sul petrolio approvata nel giugno del 1995 (Legge sul petrolio); *c*) la legge sugli accordi di partecipazione alla produzione (PSA, Production Sharing Agreements), per la conduzione di operazioni petrolifere in mare, approvata nel luglio del 2005 (Legge sui PSA); *d*) il codice sulle imposte e sulle altre quote riservate all'erario, approvata nel giugno del 2001 (Codice tributario).

La Legge sul sottosuolo costituisce il quadro giuridico fondamentale che governa sia le operazioni dell'industria petrolifera, sia quelle dell'industria mineraria in Kazakhstan, mentre la Legge sul petrolio si occupa esclusivamente delle operazioni petrolifere, sovrapponendosi

in vari punti alla Legge sul sottosuolo. La Legge sul sottosuolo e la Legge sul petrolio devono essere applicate insieme e in modo armonioso, nei limiti del possibile. La Legge sui PSA regola gli accordi di partecipazione alla produzione solo per i blocchi petroliferi in mare del Kazakhstan. Tutti i rapporti che non sono regolamentati dalla Legge sui PSA saranno governati dalla Legge sul sottosuolo e dalla Legge sul petrolio. Tuttavia, le norme della Legge sui PSA prevarranno su quelle di altri strumenti legali del Kazakhstan nel caso che tali strumenti contengano norme riguardanti la conclusione, l'attuazione o la fine degli accordi, diverse da quelle stabilite dalla Legge sui PSA.

Solo il Codice tributario, come si afferma nello stesso Codice, può stabilire norme concernenti il pagamento di imposte o tributi relativamente a operazioni effettuate nel sottosuolo della Repubblica del Kazakhstan. Pertanto, le clausole fiscali dei contratti per l'uso del sottosuolo sono sottoposte al Codice tributario.

Il regime giuridico che governa lo sviluppo delle risorse naturali in Kazakhstan si è evoluto in modo significativo nel tempo. Nel 1999, nel 2004 e poi nel 2005 furono apportati importanti emendamenti alla Legge sul sottosuolo e a quella sul petrolio. Gli emendamenti del 1999 chiarirono alcuni aspetti delle norme riguardanti le operazioni nel sottosuolo, modificando il regime giuridico attinente ai diritti di uso del sottosuolo, mentre gli emendamenti del 2004 e del 2005 rafforzarono il controllo dello Stato su qualsiasi cessione, diretta o indiretta, dei diritti d'uso del sottosuolo, introducendo il concetto di diritto di prelazione dello Stato. In seguito all'approvazione degli emendamenti al Codice tributario del 2004 e del 2005, fu introdotto un nuovo regime fiscale, con un significativo spostamento del rapporto rischio/rendimento a favore dello Stato.

12.4.3 Il contratto di uso del sottosuolo

Il diritto di condurre operazioni petrolifere nel sottosuolo può essere concesso a individui ed entità giuridiche, sia kazake sia straniere. In base all'art. 13.4-1 della Legge sul sottosuolo, i diritti di uso del sottosuolo possono essere concessi a una pluralità di fruitori, senza che venga loro richiesto di costituire un'entità legale o uno strumento di altro tipo che ne rappresenti gli interessi. Si presume che i membri di queste *joint ventures* possiedano in comune il diritto d'uso del sottosuolo. I membri di una joint venture per lo sfruttamento del sottosuolo sono considerati collettivamente responsabili degli obblighi derivanti dal contratto d'uso del sottosuolo sottoscritto. Il diritto d'uso del sottosuolo può essere assegnato o concesso direttamente dallo Stato a un'entità.

La concessione dei diritti d'uso del sottosuolo da parte dello Stato

Procedura per la concessione dei diritti d'uso del sottosuolo

Il diritto d'uso del sottosuolo può essere concesso dall'autorità competente sia mediante una gara di appalto, sia attraverso negoziati diretti.

In base all'art. 41.1 della Legge sul sottosuolo, il diritto di negoziare e di concludere un contratto d'uso del sottosuolo (eccettuati i PSA sulle risorse di idrocarburi in mare) per l'esplorazione e/o la produzione di idrocarburi è determinato dai risultati di una gara d'appalto condotta dall'autorità competente, cioè dall'ente governativo designato in base alla legislazione in materia a fungere da rappresentante contrattuale dello Stato negli accordi con gli investitori per lo sfruttamento del sottosuolo.[1] Le eccezioni a questa norma sono rappresentate dai casi in cui l'autorità competente concede il diritto d'uso del sottosuolo per l'esplorazione e/o la produzione di idrocarburi alla compagnia petrolifera di Stato, sulla base di una trattativa diretta. Un'altra possibile eccezione può verificarsi nel caso in cui l'autorità competente conceda il diritto di produrre idrocarburi a un'entità che è l'unica qualificata a ottenere tale diritto, in seguito a una scoperta commercialmente apprezzabile effettuata sulla base di un contratto di esplorazione.

Le gare di appalto per investimenti possono essere sia aperte sia chiuse; nel primo caso, l'avviso di gara è pubblicato in anticipo sui mezzi di informazione, mentre nel secondo è consegnato direttamente a un certo numero di partecipanti scelti. Ogni anno, il governo kazako approva un elenco di blocchi che saranno offerti all'asta per la concessione del diritto di uso del sottosuolo per l'esplorazione e/o la produzione di idrocarburi. Il governo può anche approvare un secondo elenco separato di blocchi da offrire all'asta, con la condizione però che venga riconosciuta alla compagnia di Stato una quota di partecipazione minima del 50%.

[1] Prima dell'agosto 1999, la concessione dei diritti d'uso del sottosuolo avveniva sulla base del rilascio di una licenza da parte del governo e della firma di un contratto d'uso del sottosuolo con l'autorità competente. Lo svolgimento delle pratiche per ottenere la licenza e la negoziazione del contratto erano processi lunghi, lenti e dispendiosi. Gli emendamenti del 1999 hanno introdotto un nuovo regime giuridico. Dall'agosto 1999, le imprese contraenti possono ottenere il diritto di condurre operazioni nel sottosuolo semplicemente sottoscrivendo un contratto d'uso del sottosuolo con l'autorità competente (attualmente, l'autorità competente è il Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie). Le licenze e i contratti rilasciati prima dell'agosto 1999 mantengono la loro efficacia fino alla scadenza dei termini stipulati, ivi comprese eventuali proroghe disposte in base alla legislazione in vigore all'epoca in cui furono rilasciate.

Coloro che desiderano partecipare a un'asta devono farne domanda al Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie. La valutazione delle offerte sarà effettuata sulla base di numerosi fattori, tra cui gli obblighi di investimento proposti, le quote riservate all'erario, l'impegno a conformarsi alle disposizioni previste dalla legislazione sul sottosuolo e da quella ambientale e la prevista redditività di un particolare progetto. Il regolamento sulla concessione dei diritti d'uso del sottosuolo, emanato il 21 gennaio 2000, descrive in modo dettagliato le suddette procedure.

La procedura per la concessione del diritto di concludere un PSA per le operazioni petrolifere in mare stabilita dalla Legge sui PSA differisce da quella prevista dalla Legge sul sottosuolo. In base all'art. 12 della Legge sui PSA, il diritto a concludere un PSA può essere concesso a tutti i potenziali contraenti (a esclusione della compagnia di Stato) sulla base di gare di appalto, sia aperte sia chiuse. Tuttavia, se all'appalto partecipano più di due offerenti, la gara si svolgerà in due fasi.

Parametri di valutazione delle offerte

La valutazione delle offerte avverrà tenendo conto di una combinazione dei seguenti parametri principali: *a*) data di inizio e intensità delle attività di esplorazione; *b*) data di inizio della produzione e raggiungimento del suo massimo potenziale economico e tecnico, incluso il massimo coefficiente di estrazione di minerali utili; *c*) ammontare delle proposte quote, iniziali e successive, riservate all'erario; *d*) investimenti, scadenze e durata di finanziamento del progetto; investimenti di capitale previsti per lo sviluppo dei territori oggetto del contratto e ripercussioni sociali; *e*) rispetto dei requisiti attinenti alla protezione del sottosuolo e dell'ambiente; sicurezza delle operazioni, in base a quanto stabilito dalle leggi kazake; *f*) impegno ad assumere una determinata quota di personale kazako sul totale del personale del progetto; proposte riguardanti il finanziamento, la formazione e la riqualificazione del personale kazako; *g*) impegno ad acquistare una certa percentuale di beni, lavori e servizi di origine kazaka sul totale dei beni, dei lavori e dei servizi necessari per lo svolgimento delle attività negli impianti oggetto del contratto, che devono rispettare gli standard nazionali e/o internazionali; *h*) proposte riguardanti lo sviluppo e l'uso di tecnologie avanzate e di nuovi impianti di lavorazione dei prodotti, l'uso degli oleodotti principali e di altro tipo, la costruzione e l'uso in condivisione di infrastrutture e altri impianti.

Tipologia dei contratti di uso del sottosuolo

La Legge sul sottosuolo e la Legge sul petrolio prevedono che i vincitori delle gare di appalto possano concludere con l'autorità competente i seguenti tipi di contratti d'uso del sottosuolo: *a*) accordi di concessione – contratti di esplorazione, contratti di produzione e contratti di esplorazione e produzione; *b*) PSA; *c*) prestazione di servizi; *d*) contratti di costruzione e/o gestione di strutture di stoccaggio sotterranee e di fosse di stoccaggio dell'olio (questo tipo di contratto è rilasciato dall'autorità competente sulla base di trattative dirette).

Negoziazione dei contratti e procedure di esecuzione

I termini dei contratti sono concordati tra le parti interessate in conformità alle leggi applicabili e al modello di contratto d'uso del sottosuolo.[2]

Il Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie fornisce la sua assistenza agli utilizzatori del sottosuolo nella fase di conclusione dei contratti e collabora alla formazione e all'esecuzione dei contratti.

Prima della firma, le bozze di contratto devono essere esaminate da vari ministeri e agenzie pubbliche (tra cui i Ministeri dell'Economia, delle Finanze, della Protezione Ambientale, della Giustizia, della Sanità e l'Agenzia per la protezione civile).

Una volta definito, il contratto d'uso del sottosuolo deve essere registrato presso il Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie, dove si conserva il pubblico registro dei contratti d'uso del sottosuolo. Un contratto d'uso del sottosuolo diventa efficace dal momento della sua registrazione, a meno che nel contratto non sia indicata una data successiva.

La cessione dei diritti d'uso del sottosuolo

La legislazione del Kazakhstan consente di comprare i diritti d'uso del sottosuolo da un altro utilizzatore (in alternativa all'acquisto di tali diritti dallo Stato). In questo caso, non è necessario condurre alcuna gara pubblica; tuttavia, per cedere i propri diritti d'uso del sottosuolo a terzi è necessario ottenere un permesso dall'autorità competente.

L'art. 53.1 della Legge sul petrolio stabilisce che la cessione di diritti d'uso del sottosuolo da un utilizzatore a un terzo così come il trasferimento di quote (partecipazione) di una società titolare del diritto di condurre operazioni petrolifere possono avvenire solo con il consenso dell'autorità competente. Inoltre, nell'art. 14.1 della Legge sul sottosuolo si afferma: «La cessione di un diritto d'uso del sottosuolo da un utilizzatore a un terzo, sia a titolo oneroso che a titolo gratuito, ivi compresi gli apporti al capitale sociale di un'entità giuridica, ma eccettuato il caso di una costituzione in pegno del diritto d'uso del sottosuolo, potranno avvenire unicamente con il consenso dell'autorità competente». Secondo l'art. 14.5 della Legge sul sottosuolo, il mancato

[2] Si tratta del modello di contratto per la conduzione di operazioni nel sottosuolo approvato dal decreto governativo n. 108/1997.

ottenimento del permesso dell'autorità competente produce l'invalidità della suddetta cessione di diritti.

L'autorità competente può negare il suo consenso a una cessione di diritti d'uso del sottosuolo nei casi in cui:

- il cessionario proposto non sia in grado di rispettare gli impegni assunti dall'utilizzatore in base al contratto, interamente o in parte (in caso di cessione parziale dei diritti);
- l'utilizzatore del sottosuolo abbia deliberatamente fornito false informazioni all'autorità competente;
- la cessione dei diritti causi il mancato rispetto dei requisiti di sicurezza nazionale del paese, compreso quello riguardante l'eccessiva «concentrazione di diritti» relativi alla conduzione di attività nel sottosuolo.

La norma sulla 'concentrazione di diritti', che riguarda tanto la «concentrazione di diritti in base a un contratto»,[3] quanto la «concentrazione di diritti di condurre attività nel sottosuolo»,[4] fu introdotta nella Legge sul sottosuolo nell'ottobre 2005, allo scopo di prevenire una concentrazione di diritti diretti o indiretti sulle risorse minerarie strategiche del Kazakhstan nelle mani di «una persona» o di un «gruppo di persone appartenenti allo stesso paese».

Gli emendamenti alla Legge sul sottosuolo, approvati nel 2004 e nel 2005, conferiscono allo Stato un diritto di prelazione in materia di cessione diretta o indiretta di diritti d'uso del sottosuolo. In particolare, l'art. 71 della Legge sul sottosuolo conferisce allo Stato tale diritto di prelazione in caso di proposta di cessione di una partecipazione in un contratto d'uso del sottosuolo e di vendita di quote azionarie di un utilizzatore del sottosuolo o di una società madre (o della società madre finale) dell'utilizzatore in questione, qualora la società madre (o la società madre finale) disponga del controllo dell'utilizzatore (ovvero possa determinarne o influenzarne le scelte economiche), e l'attività principale della società madre (o della società madre finale) riguardi l'uso del sottosuolo nella Repubblica del Kazakhstan.

Poiché il governo non ha adottato misure attuative di tale diritto di prelazione dello Stato, le procedure richieste per l'ottenimento di una deroga sono ancora ignote.[5] Né è chiaro se tale diritto si applichi a tutti i tipi di alienazione o solo a certe forme di essa e, se è così, a quali forme. L'art. 71 fa riferimento alla «acquisizione» di quote che vengono «alienate». In russo, i termini *acquisizione* e *alienazione* indicano la cessione dei diritti di proprietà da una persona a un'altra (con o senza compenso) e, in quanto tali, coprono un'ampia gamma di trasferimenti di quote. L'art. 71 non fa cenno a eventuali esenzioni. D'altra parte, la legge kazaka riconosce chiaramente che non tutte le cessioni avvengono per alienazione.

Ciònonostante, lo Stato può agire a volte in modo arbitrario nell'applicazione delle leggi, soprattutto quando le leggi non sono perfettamente chiare. Così, la supposizione che una determinata alienazione di diritti d'uso del sottosuolo o di quote di una società titolare di tali diritti sia esente dal diritto di prelazione dello Stato comporta sempre un certo grado di rischio. È interessante notare che, in base al recente emendamento dell'art. 45.2-1 della Legge sul sottosuolo, l'autorità competente ha il diritto di porre termine unilateralmente a un contratto d'uso del sottosuolo, che sia stato aggiudicato senza essere stato offerto in precedenza allo Stato (o in caso di cessione della quota di controllo dell'utilizzatore del sottosuolo).

La costituzione in pegno dei diritti d'uso del sottosuolo

Anche gli accordi di costituzione in pegno dei diritti d'uso del sottosuolo possono essere conclusi solo con il consenso dell'autorità competente e diventano operanti solo al momento della registrazione presso l'autorità competente. Il governo non ha ancora definito la procedura di preclusione del diritto di riscatto dei diritti d'uso del sottosuolo ipotecati, né ha assunto iniziative a tale riguardo. La mancanza di una procedura di preclusione del diritto di riscatto dei diritti d'uso del sottosuolo ipotecati è fonte di incertezze nel momento in cui viene chiesto alle banche di procedere in tal senso.

12.4.4 Partecipazione dello Stato e principali agenzie di regolamentazione

Il Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie è la principale agenzia pubblica cui un investitore interessato

[3] La «concentrazione di diritti in base a un contratto» è definita come il possesso, da parte di uno dei partecipanti di un consorzio che ha concluso un contratto con la Repubblica del Kazakhstan, di una quota tale da consentirgli di prendere, a propria discrezione, decisioni riguardanti le operazioni minerarie oggetto del contratto.

[4] La «concentrazione di diritti di condurre attività nel sottosuolo» è definita come il possesso, da parte di una persona o di un gruppo di persone appartenenti allo stesso paese, e che conducano operazioni minerarie nel territorio della Repubblica del Kazakhstan, o abbiano una partecipazione nel capitale sociale di una compagnia mineraria operante nella Repubblica del Kazakhstan, di una quota tale da costituire una minaccia, effettiva o potenziale, agli interessi economici della Repubblica del Kazakhstan.

[5] Notiamo che la definizione dell'art. 71 si riferisce sia a contratti nuovi sia a contratti «firmati precedentemente». Questo sembra violare certe disposizioni della legislazione kazaka che proibisce la retroattività della nuova legislazione. Ma, finché i tribunali non si pronunceranno sull'illegalità di tale retroattività, il governo continuerà a esercitare il diritto di prelazione sui contratti concernenti l'uso del sottosuolo che siano stati conclusi prima che questo diritto divenga effettivo.

all'acquisto di diritti d'uso del sottosuolo dovrà fare riferimento. Come precedentemente accennato, il Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie è l'organo competente autorizzato a concludere contratti d'uso del sottosuolo per conto dello Stato. In quanto tale, è anche l'unico ministero autorizzato a sospendere o a porre termine ai contratti d'uso del sottosuolo. Gli altri organi pubblici con cui gli investitori dovranno intrattenere rapporti comprendono il Comitato sulla geologia e l'uso del sottosuolo, il Ministero della Protezione Ambientale e i suoi comitati territoriali, le amministrazioni locali e gli uffici delle imposte del Ministero delle Finanze.

La compagnia petrolifera di Stato

La società per azioni KazMunayGas è una compagnia petrolifera posseduta interamente dallo Stato e operante nell'intero ciclo delle attività e dei servizi connessi all'esplorazione, lo sviluppo, la produzione, la trasformazione, il trasporto e il commercio degli idrocarburi.

Come precedentemente accennato, la compagnia petrolifera di Stato può ottenere il diritto di concludere qualunque tipo di contratto d'uso del sottosuolo sulla base di una trattativa diretta. Oltre ciò, la compagnia di Stato ha il diritto di essere riconosciuta come partner *sine qua non* (con una quota di partecipazione minima del 50%) in tutti i PSA in mare e nei contratti di esplorazione e/o produzione per i blocchi compresi nell'elenco di aree per cui è prevista la sua partecipazione come obbligatoria.

In base alla Legge sul petrolio, la compagnia di Stato è autorizzata a svolgere attività di monitoraggio e controllo per accertare che gli utilizzatori del sottosuolo rispettino i contratti sottoscritti. In particolare, l'art. 7.1 della Legge sul petrolio attribuisce alla compagnia di Stato le seguenti funzioni: *a*) partecipazione alla formulazione di strategie per l'applicazione di tassi di riproduzione e per l'accrescimento delle risorse petrolifere; *b*) rappresentanza degli interessi dello Stato nei contratti; *c*) partecipazione all'organizzazione delle gare di appalto delle operazioni petrolifere; *d*) preparazione e realizzazione di nuovi progetti nel settore petrolifero.

L'ente autorizzato

In base alla Legge sui PSA, il monitoraggio e la supervisione delle operazioni petrolifere, per accertarne la conformità alle disposizioni previste dai PSA, sono affidati, oltre che alle autorità competenti e ad altre agenzie governative, a un apposito ente, detto ente autorizzato, che deve essere obbligatoriamente presente nel comitato di gestione di ogni PSA. Sebbene la Legge sui PSA stabilisca che l'ente autorizzato non esercita il controllo su un progetto e non è dotato dei poteri di supervisione delle agenzie governative, la stessa legge non separa chiaramente le responsabilità delle autorità competenti da quelle dell'ente autorizzato, né specifica la funzione dell'ente autorizzato all'interno del comitato di gestione.

In base all'art. 11 della Legge sui PSA, il governo può designare come ente autorizzato la compagnia di Stato o qualsiasi ente pubblico o entità giuridica costituita in Kazakhstan. Come è stato accennato, la compagnia di Stato ha una quota di partecipazione del 50% in molti, se non nella maggior parte, dei PSA. Se il governo sceglie come ente autorizzato la compagnia di Stato, la sua partecipazione deve essere ceduta a una delle sue controllate o venduta a una società terza. Tuttavia, la cessione a una controllata non sembra una misura sufficiente a sanare il grave conflitto di interessi che verrebbe a crearsi.

La designazione di un ente autorizzato non è prevista nei casi in cui la quota di partecipazione della compagnia di Stato in un PSA superi il 50% e la controllata della compagnia di Stato sia l'operatore indicato dal PSA.

Sebbene il principio di un ente autorizzato sia stato introdotto per la prima volta nella legislazione mineraria del Kazakhstan solo nel 2005, esso esisteva già in pratica da molti anni. La compagnia di Stato del Kazakhstan è stata designata come ente autorizzato nel PSA del Mar Caspio settentrionale e nel PSA di Karachaganak, firmati entrambi nel 1997.

12.4.5 Durata del contratto

I contratti di esplorazione hanno una durata massima di sei anni,[6] che può essere prorogata per due volte fino a un massimo di due anni. I contratti di produzione hanno una durata di 25 anni (45 anni per i giacimenti di idrocarburi contenenti più di 100 milioni di tonnellate di greggio e/o più di 100 miliardi di m^3 di gas).[7] I contratti combinati di esplorazione/produzione hanno una durata corrispondente alla combinazione delle durate previste per i due contratti separati.

La durata dei PSA per la produzione di idrocarburi, stabilita dall'art. 6 della Legge sui PSA, è simile a quella prevista per i contratti di produzione dalla Legge sul petrolio. Tuttavia, la durata dei PSA per le operazioni combinate di esplorazione e produzione non può eccedere i trentacinque anni. Inoltre, l'art. 6.1 della Legge sui PSA fissa norme differenti per la proroga degli accordi di *production sharing* già conclusi. A differenza della Legge sul sottosuolo e della Legge sul petrolio, in cui si stabilisce che, dopo l'approvazione della richiesta di proroga, il contraente continuerà a operare sulla base del contratto esistente (con tutti gli emendamenti che le parti avranno convenuto di apportarvi nel corso delle

---

[6] Vedi l'art. 43 della Legge sul sottosuolo e l'art. 26 della legge sul petrolio.

[7] Legge sul petrolio, art. 26.2.

trattative per la concessione della proroga), la Legge sui PSA afferma che, dopo l'approvazione della richiesta di proroga del contraente da parte dell'autorità competente, le parti negozieranno un accordo di *production sharing* completamente nuovo, che governerà il periodo di estensione concordato.

12.4.6 Struttura generale di un contratto d'uso del sottosuolo

I dettagli di un contratto sono concordati tra le parti in conformità alle leggi applicabili e al modello di contratto d'uso del sottosuolo. Ogni contratto di uso del sottosuolo deve rispecchiare le condizioni del modello di contratto (benché il cosiddetto modello di contratto d'uso del sottosuolo non sia particolarmente dettagliato o perfezionato). Dal momento che rappresenta semplicemente la base legale per un particolare tipo di accordo, tuttavia, il contratto modello può essere modificato per venire incontro alle particolari necessità di una transazione.

Area del contratto

Il contratto deve precisare il territorio contrattuale (cioè la zona destinata alle attività di esplorazione e/o produzione, definita per mezzo delle sue coordinate geografiche). Il territorio contrattuale può corrispondere a uno o a più blocchi adiacenti e può essere limitato a una certa profondità.

Programma di lavoro

Tutti i contratti devono contenere un programma di lavoro che definisca le condizioni per le operazioni di esplorazione e/o produzione per tutta la durata del contratto. La Legge sul petrolio descrive due tipi di programmi dei lavori.

Il primo tipo è il *programma di lavoro minimo*, che stabilisce gli obblighi del contraente relativamente alle attività di esplorazione condotte nel territorio oggetto del contratto e durante la sua durata. L'autorità competente può dispensare il contraente dallo svolgimento di una parte o dell'intero programma di lavoro, se è dimostrato che il suo completamento sarebbe irragionevole, a causa di circostanze indipendenti dalla volontà del contraente.

Il secondo tipo è il *programma di lavoro annuale*, che definisce gli obblighi annuali del contraente, sia nella fase di esplorazione sia in quella di produzione. Questo tipo di documento comprende programmi di esplorazione e produzione, descrizioni dettagliate delle operazioni pianificate e l'indicazione dei livelli minimi e massimi di produzione.

Il rispetto del programma di lavoro approvato è essenziale, dato che la sua inosservanza può indurre l'autorità competente a disporre la sospensione delle operazioni minerarie o a porre fine al contratto, nel caso che a tali inadempienze non sia posto rimedio entro un termine specificato.

Requisito del *local content*

I contratti d'uso del sottosuolo contengono anche clausole riguardanti il cosiddetto requisito del *local content*, secondo il quale i contraenti sono tenuti a utilizzare materiali, beni, lavori e servizi locali, a condizione che siano competitivi con quelli disponibili sul mercato internazionale. In pratica, si registra una crescente pressione per aumentare le commesse alle imprese locali.

L'art. 41 della Legge sul sottosuolo impone ora agli aspiranti utilizzatori di dichiarare nella propria offerta l'impegno ad assumere manodopera locale e di specificare quale percentuale di lavori, beni e servizi (purché rispondenti agli standard locali e/o internazionali) sarà di origine locale. Le offerte devono anche indicare gli impegni del contraente alla realizzazione di infrastrutture e di altri servizi per lo sviluppo sociale ed economico delle regioni interessate dalle operazioni petrolifere.

In caso di ripetute violazioni della clausola del *local content*, l'autorità competente può sospendere le operazioni minerarie fino a un massimo di sei mesi, trascorsi i quali può porre fine al contratto, se alle violazioni non sarà stato posto rimedio nei modi prescritti dall'autorità competente.

12.4.7 Il regime fiscale del contratto per gli idrocarburi

Secondo il Codice tributario, i regimi fiscali applicabili ai contratti d'uso del sottosuolo (idrocarburi) possono essere di due tipi: il Modello 1 e il Modello 2. Il primo regime fiscale è applicabile ai contratti d'uso del sottosuolo che rientrano nella tipologia dell'accordo di concessione (contratti di esplorazione/produzione), mentre il secondo regime fiscale è applicabile agli accordi di partecipazione alla produzione (PSA).

Modello 1

In questo regime fiscale, l'utilizzatore del sottosuolo è responsabile del pagamento di tutte le imposte e degli altri pagamenti obbligatori che si applicano generalmente ai comuni contribuenti nel Kazakhstan (imposta sul reddito delle società, imposta societaria, tassa sulla proprietà, tassa sui terreni, IVA, imposta sulle esportazioni di greggio, accisa sul greggio e sul gas a condensato, tributi ambientali, ecc.). Inoltre, le attività di estrazione mineraria sono soggette alle seguenti imposte specifiche: bonus, royalty e imposta sui profitti straordinari.

Nel contratto d'uso del sottosuolo saranno indicate tutte le imposte applicabili all'utilizzatore per tutta la durata del contratto, sia direttamente, sia facendo riferimento al Codice tributario in vigore alla data della firma del contratto. Le imposte speciali sul sottosuolo sono analizzate successivamente.

Bonus

I bonus sono pagamenti fissi dovuti dagli utilizzatori del sottosuolo. Esistono due tipi di bonus:[8] il bonus di firma e il bonus di scoperta commerciale.

Il *bonus di firma* è una somma che gli operatori devono versare *una tantum* in cambio del diritto di sfruttamento del sottosuolo. L'ammontare iniziale dei bonus di firma è deciso dal governo sulla base del volume di idrocarburi e del valore economico del campo. L'ammontare finale di un bonus di firma è stabilito invece da un'apposita commissione alla conclusione della gara di appalto per l'aggiudicazione del diritto di sfruttamento del sottosuolo. Tale ammontare è riportato nel contratto, tenendo conto del valore economico della zona interessata, ma non può essere inferiore alla somma inizialmente stabilita dal governo. Il bonus di firma deve essere versato all'erario entro 30 giorni dalla data dell'entrata in vigore del contratto d'uso del sottosuolo. La dichiarazione del reddito deve essere presentata entro il quindicesimo giorno del mese successivo a quello in cui si deve effettuare il versamento.

Il *bonus di scoperta* è un pagamento fisso che l'utilizzatore deve effettuare in seguito a una scoperta commercialmente apprezzabile realizzata nella zona oggetto del contratto.[9] La base di calcolo del bonus di scoperta è rappresentata dal valore delle riserve estraibili di idrocarburi, debitamente approvato dalle pubbliche autorità competenti. Per determinare il valore delle riserve di idrocarburi si farà riferimento ai prezzi praticati sui mercati internazionali (Londra) il giorno del pagamento del bonus, secondo le fonti di informazione approvate dal governo del Kazakhstan. Quando un prezzo di mercato degli idrocarburi non sia stato stabilito, il valore delle riserve di idrocarburi estraibili è determinato sulla base dei costi di estrazione pianificati, corretti secondo la redditività prevista, indicata nel programma di lavoro approvato dall'autorità competente. Attualmente, il bonus di scoperta è fissato allo 0,1% del valore delle risorse estraibili accertate. In precedenza, la percentuale del bonus di scoperta non era fissa, ma poteva variare a seconda delle condizioni specifiche delle operazioni minerarie, senza tuttavia scendere mai al di sotto dello 0,1%.

Royalty

Le royalty sono pagamenti effettuati in cambio del diritto di sfruttamento del sottosuolo nei contratti Modello 1. Generalmente il pagamento delle royalty avviene in contanti, ma lo Stato può anche decidere il pagamento in natura. In questo caso, il meccanismo di pagamento dovrà essere precisato mediante un accordo aggiuntivo concluso con l'autorità competente. I pagamenti in denaro delle royalty sono calcolati di solito moltiplicando la produzione per il prezzo ricavato al netto e applicando il corrispondente tasso di royalty.

Le royalty sono calcolate sul valore degli idrocarburi prodotti. A sua volta, tale valore è calcolato sulla base del prezzo di vendita medio degli idrocarburi nel periodo in questione, con la detrazione delle imposte indirette e delle spese di trasporto fino al luogo di vendita effettivamente sostenute (*shipment*).

Per ogni anno solare di attività, il pagamento delle royalty avviene utilizzando un sistema di aliquote progressive, stabilite in funzione del volume della produzione cumulativa di idrocarburi, compreso il gas a condensato (**tab. 1**).

Per calcolare i tassi di royalty nel caso dell'estrazione di idrocarburi gassosi associati, il volume di tali idrocarburi è convertito in una quantità equivalente di barili di greggio, secondo un rapporto di 1.000 m³ per 0,857 tonnellate di greggio. Inoltre, gli idrocarburi gassosi saranno valutati anche nel caso in cui siano trasferiti gratuitamente per essere sottoposti a ulteriori trattamenti. Gli idrocarburi gassosi reiniettati nel sottosuolo sono invece esenti da royalty.

tab. 1. Aliquote progressive delle royalty in funzione della produzione annua di idrocarburi

Volume della produzione annua (t)	Aliquota
Fino a 500.000	2%
Da 500.000 a 1.000.000	2,5%
Da 1.000.000 a 1.500.000	3%
Da 1.500.000 a 2.000.000	3,5%
Da 2.000.000 a 2.500.000	4%
Da 2.500.000 a 3.500.000	4,5%
Da 3.500.000 a 4.500.000	5%
Da 4.500.000 a 5.000.000	5,5%
Oltre 5.000.000	6%

[8] In passato, molti contratti prevedevano il pagamento di bonus di produzione legati al raggiungimento di certi livelli produttivi. Questo tipo di bonus non rientra nelle imposte applicabili ai contratti conclusi dopo il 1° luglio del 1998, in quanto i bonus di produzione non si differenziano sostanzialmente dalle royalty e sono stati aboliti per legge.

[9] Per i contratti di esplorazione senza produzione successiva non è previsto il pagamento del bonus di scoperta.

Imposta sui profitti straordinari

Gli utilizzatori operanti sulla base di un contratto Modello 1 sono soggetti al pagamento dell'Imposta sui Profitti Straordinari (IPS), conformemente alle procedure e ai tassi indicati qui di seguito.

L'IPS si comincia ad applicare quando il rapporto tra il reddito aggregato cumulativo e le deduzioni fiscali cumulative (calcolate ai fini del pagamento dell'imposta sul reddito delle società) divenga o sia superiore a 1,2. Nel regime attuale, la base imponibile corrisponde al reddito netto di un utilizzatore che ecceda per oltre il 20% l'ammontare delle deduzioni fiscali. Ai fini dell'IPS, il reddito netto è definito come la differenza tra il reddito imponibile e l'imposta sul reddito delle società (più l'imposta sugli utili delle filiali, se applicabile).

La base imponibile può essere corretta in funzione delle spese effettivamente sostenute per la formazione della manodopera kazaka e/o per l'aumento del capitale fisso, ma la correzione non può superare il 10% della base imponibile. Le aliquote fiscali sono stabilite secondo il principio progressivo e possono andare dallo 0% al 60%, a seconda del rapporto tra il reddito accumulato e le spese sostenute da un utilizzatore. Il calcolo dell'IPS si effettua moltiplicando la base imponibile per le aliquote indicate nella **tab. 2**.

L'IPS si applica su base annuale, avendo riguardo all'anno solare, e l'imposta è pagabile entro il 15 aprile dell'anno successivo a quello di riferimento.

Modello 2

Il regime fiscale detto Modello 2 (accordi di *production sharing*) differisce dal Modello 1 per il fatto che, nei PSA, gli utilizzatori hanno l'obbligo di spartire la produzione con la Repubblica del Kazakhstan, in base a una particolare formula. Oltre a rinunciare a una parte della produzione, gli utilizzatori devono pagare un'imposta, nota come tassa complementare, e altre imposte e tasse applicabili al regime del Modello 1, a eccezione, tuttavia, dei seguenti tributi: *a*) royalty; *b*) accisa sul greggio e sul condensato di gas; *c*) imposta sui profitti straordinari; *d*) imposta sulle esportazioni di greggio e di gas condensato; *e*) imposta sui terreni; *f*) imposta sulla proprietà.

tab. 2. Aliquote progressive dell'IPS in funzione del rapporto tra profitto e spese sostenute

Rapporto tra profitto e spese sostenute	Aliquota
Fino a 1,2	0%
Da 1,2 a 1,3	10%
Da 1,3 a 1,4	20%
Da 1,4 a 1,5	30%
Da 1,5 a 1,6	40%
Da 1,6 a 1,7	50%
Più di 1,7	60%

Nel Codice tributario sono precisate le seguenti condizioni, che devono essere incluse in tutti i PSA: *a*) la determinazione del volume e del valore economico della produzione totale; *b*) la determinazione della percentuale della produzione totale che sarà utilizzata per il recupero dei costi, cioè per risarcire l'utilizzatore delle spese sopportate (*cost oil*); *c*) la determinazione della quota della produzione totale destinata a essere ripartita, una volta detratta la quota assegnata a titolo di recupero dei costi, tra l'utilizzatore e la Repubblica (*profit oil*); *d*) le quote (percentuali) di profit oil, spettanti alla Repubblica e all'utilizzatore; *e*) la procedura che dovrà essere seguita per determinare la quota di profit oil spettante alla Repubblica, conformemente al Codice tributario.

La quota di profit oil spettante alla Repubblica del Kazakhstan

Secondo quanto stabilito dal Codice tributario, la procedura di calcolo delle quote di profit oil spettanti alla Repubblica e all'utilizzatore è unificata per tutti i PSA conclusi dopo il 1° gennaio 2004.[10] La percentuale spettante alla Repubblica del profit oil prodotto nell'ambito di un PSA può variare, a seconda del modo in cui è stato negoziato l'accordo, il livello di rischio e i costi previsti.

La quota spettante all'utilizzatore corrisponde al più basso dei tre valori percentuali determinati dai tre fattori seguenti: fattore R o indice di redditività, cioè il rapporto tra il reddito complessivo dell'utilizzatore e i costi complessivi del progetto; saggio di rendimento interno del contraente (IRR, International Rate of Return), cioè il tasso di sconto quando il reddito scontato reale netto (presumibilmente il valore attuale netto) si annulla completamente; fattore P o fattore prezzo, cioè il rapporto tra il reddito dell'utilizzatore e il volume totale della produzione durante il periodo di riferimento.

Il valore degli idrocarburi estratti è dato dal volume fisico della produzione espresso in tonnellate, misurato al punto di ripartizione (che deve essere indicato in ogni PSA) moltiplicato per il prezzo di vendita medio al punto di ripartizione, nel periodo fiscale considerato. Il prezzo di vendita medio si ottiene dividendo il valore totale delle vendite nel periodo considerato, detratte le tasse indirette e le spese per la vendita, per il corrispondente volume fisico di idrocarburi venduti. Il prezzo di vendita

[10] Prima di tale data, le quote erano determinate attraverso il negoziato e la procedura di calcolo poteva essere stabilita nei singoli PSA.

è soggetto inoltre al controllo sui prezzi delle cessioni, secondo quanto stabilito in materia dalle leggi kazake.

Il Codice tributario contiene gli elenchi delle spese recuperabili e di quelle non recuperabili dalle imprese operanti sulla base di un PSA. Le spese recuperabili sono definite come le spese giustificate effettivamente sopportate da un'impresa durante l'esecuzione del programma di lavoro, senza alcuna aggiunta. Sebbene non venga fornita alcuna definizione del termine 'giustificate', è chiaro che la riconducibilità di una spesa al programma di lavoro approvato e la presenza di un'adeguata documentazione di appoggio saranno tenute nella debita considerazione. La quota di produzione assegnata a titolo di recupero dei costi non può superare il 75% prima dell'ammortamento del capitale investito e il 50% in seguito.

Le spese recuperabili di un utilizzatore del sottosuolo sono ridotte dell'ammontare dei redditi operativi derivanti dalla riscossione di canoni di affitto delle proprietà create o acquisite in base al contratto, una volta dedotte le relative spese, e dell'ammontare di altri redditi (sanzioni, interessi, ecc.) ricevuti dall'attività in base al contratto.

Tassa complementare
(o imposta addizionale nei PSA)

La tassa complementare costituisce un'imposta addizionale che gli utilizzatori operanti in base a un PSA devono versare all'erario per far sì che il prelievo totale dello Stato si collochi tra il 5% e il 10% durante il periodo di ammortamento del progetto e intorno al 40% nel periodo successivo.

Se ne potrebbe dedurre che l'onere fiscale prodotto dal regime applicato ai PSA sia maggiore di quello che grava sui contratti di concessione. In realtà, il carico effettivo può cambiare notevolmente, nella misura in cui i risultati economici di un progetto risultano più o meno favorevoli rispetto a quanto era stato previsto nella fase di negoziazione.

Altre tasse

Gli utilizzatori del sottosuolo sono tenuti anche al versamento di altre tasse.

Tassa sulla rendita delle esportazioni di petrolio e di gas a condensato

La tassa sulle esportazioni di olio e di gas a condensato è pagata dalle persone giuridiche e dalle persone fisiche che operano nel campo dell'esportazione di greggio e gas a condensato destinati alla vendita. Come si è già osservato, gli utilizzatori che operano in base a un PSA sono esentati da questa imposta, per quanto riguarda la produzione proveniente dalle zone oggetto dei loro contratti. La base imponibile è costituita dal valore del greggio esportato, calcolato al prezzo di mercato, al netto dei costi di trasporto e tenendo conto della qualità dell'olio. La procedura da seguire per stabilire i prezzi di mercato dell'olio e del gas a condensato sarà comunicata dal governo del Kazakhstan in un atto legislativo separato, che non è stato ancora adottato. Le aliquote fiscali applicate alle esportazioni di greggio e di gas a condensato sono definite nel Codice tributario, secondo un sistema di aliquote progressive.

Tasse ambientali

La legislazione sull'ambiente ha stabilito due tipi di tasse ecologiche, applicabili ai produttori di idrocarburi: le tasse dovute per l'uso di certe risorse naturali e quelle dovute per l'inquinamento dell'ambiente. La base imponibile e le aliquote delle suddette tasse ecologiche possono variare a seconda della natura delle attività svolte dagli utilizzatori del sottosuolo, del volume delle risorse naturali usate, dalla gravità dell'inquinamento prodotto, ecc. In genere, le tasse ambientali si distinguono dalle altre imposte in quanto non solo possono variare da contratto a contratto, ma anche da un oggetto imponibile all'altro. Inoltre, in alcuni casi queste tasse devono essere negoziate e approvate da un ente pubblico autorizzato. Di seguito, è riportata una descrizione delle tre tasse ambientali che interessano maggiormente i produttori di idrocarburi.

Tassa per l'uso di lotti di terreno. È riscossa dallo Stato in cambio della concessione di lotti di terreno, per la loro utilizzazione temporanea e a titolo oneroso (affitto). La procedura seguita per questo tipo di concessioni è stabilita da una legge della Repubblica del Kazakhstan. Le aliquote sono determinate in conformità della legislazione in materia della Repubblica del Kazakhstan e non possono essere inferiori a quelle stabilite per la tassa sui terreni. L'ammontare della tassa è calcolato dall'esecutivo locale sulla base dell'accordo per l'utilizzazione temporanea e a titolo oneroso dei terreni. La tassa è versata nelle casse erariali della località in cui sono situati i lotti dati in concessione.

Tassa per l'uso delle risorse idriche provenienti dalle fonti superficiali. È riscossa per tutti gli usi speciali dell'acqua delle fonti di superficie, cioè nel caso che tale uso implichi o non implichi l'estrazione dell'acqua da tali fonti. L'uso speciale dell'acqua richiede il rilascio di un permesso da parte dell'ente incaricato della gestione delle risorse idriche. I vari tipi di uso dell'acqua sono stabiliti dalla legislazione in materia della Repubblica del Kazakhstan. L'oggetto della tassazione varia a seconda di quale uso sarà effettivamente fatto dell'acqua. Le aliquote sono stabilite dai rappresentanti dell'amministrazione di un *oblast'* (provincia, capitale o città capoluogo della Repubblica). La tassa è versata nelle casse erariali della località in cui viene effettuato l'uso speciale dell'acqua, come indicato nel permesso.

Tassa per l'inquinamento dell'ambiente. È versata nelle casse erariali della località in cui è situata la fonte

(oggetto) inquinante come indicato nel relativo permesso, tranne che nel caso di fonti inquinanti mobili, per le quali è previsto che il versamento nelle casse dell'erario avvenga nel luogo in cui sono state registrate. L'oggetto della tassazione è il volume effettivo delle emissioni, entro o oltre i limiti stabiliti dalla legge, e degli scarichi (compresi quelli accidentali) di sostanze inquinanti, nonché dello smaltimento dei rifiuti legati alla produzione e al consumo. Le aliquote sono stabilite dai rappresentanti dell'amministrazione locale sulla base di, e in misura non inferiore a, quanto calcolato dalle autorità incaricate della protezione ambientale.

Separazione contabile

Gli utilizzatori che operano in base a più di un contratto o che svolgono attività al di fuori dell'oggetto dei contratti d'uso del sottosuolo hanno l'obbligo di tenere contabilità separate dei propri obblighi fiscali per ogni contratto o attività, a meno che non sia stato diversamente stipulato negli stessi contratti. Il consolidamento di tali redditi e spese è proibito, tranne i casi in cui il contratto lo autorizzi esplicitamente. In altre parole, a meno che il contratto non lo esoneri esplicitamente dall'obbligo della separazione contabile, un utilizzatore del sottosuolo non può dedurre le spese sopportate in un contratto dai redditi ottenuti in un altro (ma si ricordi che tale norma si applica al contratto e non alle singole strutture geologiche all'interno di un'area oggetto di uno stesso contratto).

Quando le operazioni minerarie sono condotte da più di un contribuente sulla base di un unico contratto d'uso del sottosuolo, il regime fiscale stabilito nel contratto si applica allo stesso modo a ciascun contribuente. Ai fini fiscali, tutti i contribuenti hanno l'obbligo di tenere una contabilità consolidata per le attività svolte in base a un unico contratto del sottosuolo e di pagare le imposte conformemente a tale contratto. Tuttavia, gli accordi correttamente strutturati non precludono necessariamente la responsabilità individuale degli utilizzatori del sottosuolo operanti sulla base di un PSA, per quanto riguarda, per esempio, l'imposta sul reddito delle società, che può avere importanti conseguenze per gli sgravi fiscali in caso di doppia imposizione. La Legge sui PSA accoglie anche il principio della responsabilità separata per le violazioni delle norme tributarie.

Fornitura obbligatoria di greggio alle raffinerie kazake

Date le capacità limitate della rete di oleodotti del Kazakhstan, il governo tende a esercitare uno stretto controllo sulle esportazioni di petrolio e di prodotti petroliferi. Le restrizioni sulle esportazioni di petrolio hanno anche lo scopo di assicurare che le tre raffinerie esistenti nel paese possano operare in modo continuo e stabile. Così, nella maggior parte dei nuovi contratti d'uso del sottosuolo il governo ha preteso l'inserimento di una clausola che obbliga i produttori kazaki a fornire una parte del greggio estratto alle tre raffinerie del paese. L'esportazione di alcuni prodotti petroliferi è soggetta inoltre a restrizioni di tipo stagionale.

12.4.8 Protezione ambientale

La legge sulla protezione ambientale

Il principale atto legislativo riguardante la regolamentazione della politica ambientale è la legge sulla protezione ambientale, datata 15 luglio 1997 (la Legge sull'ambiente). In quanto strumento di regolamentazione fondamentale, la Legge sull'ambiente determina i poteri dei vari enti pubblici, delinea le procedure e i requisiti relativi alle concessioni, affida allo Stato compiti di monitoraggio e di certificazione nelle materie attinenti all'ambiente e all'uso delle risorse naturali, e stabilisce diritti e doveri degli individui e delle persone giuridiche in campo ambientale. Oltre alla legge ambientale, ulteriori e specifiche norme sulla protezione dell'ambiente sono contenute in molti altri strumenti legislativi, come il Codice fondiario, la Legge sul sottosuolo e la Legge sul petrolio.

I principali standard ambientali applicabili alle operazioni minerarie sono stati fissati dalla Legge sul sottosuolo e dalla Legge sul petrolio, e includono: *a*) l'uso di metodi speciali di sfruttamento dei giacimenti, per assicurare la protezione del sottosuolo; *b*) la prevenzione dei fenomeni di desertificazione di origine antropica; *c*) la prevenzione dell'erosione del suolo causata dai venti; *d*) la prevenzione dell'esaurimento e dell'inquinamento delle riserve idriche sotterranee; *e*) l'uso di reagenti non tossici; *f*) l'eliminazione di tutte le tracce di fluidi di perforazione, carburanti e sostanze lubrificanti disperse nell'ambiente, utilizzando metodi ecologicamente sicuri. I suddetti obblighi di carattere generale sono ulteriormente precisati in molte altre normative e regolamenti riguardanti la conduzione delle operazioni petrolifere.

Come si è precedentemente accennato, ogni contratto d'uso del sottosuolo deve essere approvato dal Ministero della Protezione Ambientale prima della sua sottoscrizione. Gli obblighi ambientali di carattere generale devono essere inseriti in tutti i contratti d'uso del sottosuolo firmati in Kazakhstan, sebbene sia ammessa in pratica una certa flessibilità, dato che, al momento della firma del contratto, non è ancora possibile sapere esattamente quali problemi ambientali l'operatore si troverà ad affrontare.

Un dato contratto può contenere disposizioni ambientali specifiche, rispondenti al tipo di operazioni minerarie previste. La Legge sul petrolio, per esempio, prevede

norme particolari per le operazioni in mare. In base al regolamento attualmente in vigore in Kazakhstan, le operazioni relative alle risorse di olio e di gas situate in mare devono essere condotte in conformità dei più alti standard internazionali e riducendo al minimo il rischio di contaminazione. Prima di ricevere il permesso di iniziare le perforazioni in mare, l'operatore deve aver portato a termine tutti gli studi geofisici e sismici necessari, calcolato i rischi connessi alla perforazione e ottenuto un certo numero di licenze, permessi e approvazioni (per esempio, la licenza di perforazione, il permesso di installare le attrezzature necessarie, l'approvazione del piano di perforazione). La Legge sul petrolio del Kazakhstan proibisce la costruzione e l'utilizzo di qualunque tipo di impianto offshore per lo stoccaggio del petrolio. Anche la costruzione e la gestione delle condotte sottomarine sono soggette a un certo numero di permessi e approvazioni speciali da parte di vari enti pubblici. Le imprese che conducono operazioni in mare sono tenute a formulare e a far approvare dalle autorità competenti programmi specifici di prevenzione e di risposta alle emergenze che possono intervenire nel corso delle loro attività. I natanti per la perforazione (e qualunque altro tipo di impianto installato in mare) devono essere dotati, in quantità adeguata, di attrezzature e di materiali atti a localizzare e a rimuovere tempestivamente le eventuali perdite di petrolio o di qualunque altra sostanza contaminante.

Le compagnie petrolifere che operano in mare, oltre alla consueta serie di requisiti di carattere generale, devono rispettare anche gli obblighi previsti specificatamente dalla Legge sul sottosuolo in rapporto a questo tipo di operazioni. La Legge sul sottosuolo obbliga, per esempio, le compagnie che operano in mare a organizzare a proprie spese ispezioni pubbliche dei propri impianti di produzione offshore.

La Legge sul sottosuolo prevede una serie di obblighi aggiuntivi in materia di protezione ambientale. L'art. 48.1 contiene alcune disposizioni riguardanti la responsabilità degli utilizzatori del sottosuolo nel caso che le operazioni da essi condotte causino l'inquinamento delle acque marine. In base all'art. 64.3-6 della Legge sul sottosuolo, alla scadenza di un contratto d'uso del sottosuolo, il contraente deve adottare le misure necessarie per conservare il sito per ulteriori attività di esplorazione e di produzione, smantellando e rimuovendo tutte le attrezzature o altre costruzioni dal territorio oggetto del contratto.

Per condurre operazioni petrolifere in Kazakhstan, sono necessari numerosi permessi e approvazioni. Oltre alle approvazioni dei contratti d'uso del sottosuolo e dei programmi di lavoro, descritte in precedenza, le imprese contraenti devono ottenere un lungo elenco di altri permessi, come quelli per lo scarico di rifiuti industriali liquidi e solidi, per la combustione del gas di torcia, per la reiniezione del gas nei pozzi allo scopo di mantenere la pressione della formazione, per la costruzione e il montaggio degli impianti di perforazione in mare e infine per la costruzione e l'utilizzazione degli oleodotti in mare. Gli enti incaricati di rilasciare tali permessi sono il Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie, il Ministero della Protezione Ambientale e altre agenzie e comitati governativi.

Il Ministero della Protezione Ambientale stabilisce ogni anno i limiti e le quote di inquinamento ammessi a livello nazionale. Gli uffici territoriali del Ministero calcolano annualmente i tetti di inquinamento ammessi e li approvano d'accordo con i responsabili del governo locale. Le agenzie delle tasse e gli utilizzatori del sottosuolo sono informati dei limiti approvati mediante le pubblicazioni ufficiali. Ogni anno, le compagnie devono presentare una richiesta per ottenere il permesso di produrre emissioni entro i limiti in vigore.

Le compagnie che superano i limiti ammessi sono soggette al pagamento di tasse ambientali molto più alte del normale. Inoltre, secondo la legge kazaka, gli utilizzatori del sottosuolo responsabili di inquinamento non autorizzato sono tenuti a risarcire i danni causati.

Esplorazione e produzione di gas naturale

In base all'art. 30.4 della Legge sul petrolio, subito dopo la scoperta di un giacimento di gas naturale di interesse commerciale, la compagnia contraente deve dare inizio alle attività di esplorazione che occorre effettuare prima di avviare la produzione, a meno che non sia stato diversamente stipulato nel contratto d'uso del sottosuolo. Tuttavia, l'utilizzatore del sottosuolo non è obbligato ad avviare la produzione di gas naturale prima della conclusione delle transazioni relative alla fornitura di gas naturale proveniente dal giacimento. L'utilizzatore ha un anno di tempo per giungere a un accordo: se al termine di questo periodo non è stato concluso alcun accordo di fornitura del gas, l'autorità competente può designare un terzo con cui l'utilizzatore ha l'obbligo di sottoscrivere un contratto di fornitura.

Combustione del gas di torcia

Nel dicembre 2004, la Legge sul petrolio fu emendata per rafforzare gli obblighi relativi all'utilizzazione del gas. In base all'art. 30.5 della Legge sul petrolio, lo sviluppo commerciale dei campi di olio e di gas non può prescindere dalla piena utilizzazione del gas. La combustione del gas di torcia (*flaring gas*) è consentita solo in situazioni di emergenza (quando tale pratica sia necessaria per salvaguardare la salute umana e l'ambiente) oppure, in seguito al rilascio di un apposito permesso, in casi eccezionali concernenti il collaudo dei pozzi o i collaudi di produzione.

Tuttavia, dopo gli emendamenti apportati alla Legge sul petrolio nel 2005, le restrizioni sul flaring gas e il

requisito della piena utilizzazione del gas non si applicano alle compagnie che siano riuscite a far approvare i propri programmi di utilizzazione del gas dall'ente statale competente entro il 1° dicembre 2004 (durante il periodo di completamento dei rispettivi programmi di utilizzazione) e alle compagnie i cui programmi non fossero stati approvati entro il 1° dicembre 2004, ma lo siano stati entro il 1° luglio del 2006.

Diritti di superficie

In base alla legge kazaka, la concessione dei diritti d'uso del sottosuolo non conferisce automaticamente al loro titolare un diritto sull'area di superficie corrispondente. Per ottenere i diritti di superficie, l'utilizzatore del sottosuolo deve farne separatamente richiesta all'autorità di governo locale della provincia (*oblast'*) o del distretto in cui è situato il territorio oggetto del contratto. Tuttavia, l'art. 44.4-1 della Legge sul sottosuolo stabilisce che un contratto d'uso del sottosuolo rappresenta una base sufficiente per giustificare la concessione di lotti di terreno da parte delle autorità locali, obbligando in pratica queste ultime a fornire la superficie necessaria allo svolgimento delle operazioni.

Autorizzazione delle operazioni in mare

In base all'art. 36.1-7 della Legge sul petrolio, per dare inizio alla costruzione o all'installazione di impianti offshore è necessario il rilascio di un apposito permesso scritto. L'art. 36.2-2 della stessa legge stabilisce che un utilizzatore del sottosuolo non può procedere alla perforazione, esplorazione, produzione di pozzi di ricerca, o di qualunque altro tipo, senza un permesso. Lo scarico e l'interramento dei rifiuti prodotti dalle operazioni petrolifere in mare sono proibiti dall'art. 36.6-1 della Legge sul petrolio.

In base all'art. 36.3 della Legge sul petrolio, per dare inizio alla realizzazione e alla gestione di condotte sottomarine per il trasporto di olio e di gas è necessario il rilascio di un permesso scritto, mentre l'art. 36.4-1 proibisce la realizzazione e l'utilizzazione di impianti di stoccaggio in mare. L'art. 36.5-1, invece, stabilisce che la realizzazione, la gestione e l'utilizzazione di isole artificiali, dighe, impianti e installazioni destinati allo svolgimento di operazioni petrolifere, alla ricerca scientifica in mare o ad altri scopi sono appannaggio esclusivo del governo.

Ispezioni del sito da parte delle autorità governative

L'art. 36.1-6 della Legge sul petrolio stabilisce che le compagnie che effettuano operazioni petrolifere in mare hanno l'obbligo di organizzare, a proprie spese, la trasferta delle pubbliche autorità incaricate di ispezionare gli impianti offshore posseduti o utilizzati dalle suddette compagnie.

12.4.9 Assicurazione, legge governativa, stabilizzazione

I contratti d'uso del sottosuolo devono contenere anche disposizioni relative agli obblighi assicurativi. La Legge sul petrolio impone agli utilizzatori del sottosuolo l'obbligo di assicurarsi contro i rischi connessi alla conduzione delle operazioni petrolifere, sebbene, in molti casi, quest'obbligo non sia rispettato a causa della mancanza di un regolamento dettagliato che indichi esattamente contro quali rischi gli utilizzatori debbano assicurarsi.

In base all'art. 53.1-1 della Legge sul petrolio, i rapporti connessi alla conduzione di operazioni petrolifere sul territorio e nel mare del Kazakhstan sono sottoposti esclusivamente alle leggi della Repubblica del Kazakhstan.

L'art. 71 della Legge sul sottosuolo e l'art. 57 della Legge sul petrolio proteggono gli utilizzatori del sottosuolo da eventuali cambiamenti legislativi sfavorevoli. Di conseguenza, qualunque emendamento legislativo che danneggi la posizione del contraente non è applicabile ai contratti d'uso del sottosuolo firmati prima di tale emendamento.

In base a questo principio, tutte le licenze rilasciate prima dell'adozione degli emendamenti dell'agosto 1999 rimangono valide fino alla scadenza inizialmente prevista, comprese le eventuali proroghe, conformemente alla legislazione in vigore al momento del loro rilascio. La sospensione, la fine anticipata e la revoca delle licenze rilasciate prima degli emendamenti dell'agosto 1999 devono essere basate sulle norme della Legge sul sottosuolo applicabili, così come si presentavano prima dei successivi emendamenti.

Tuttavia, la garanzia di stabilizzazione è soggetta ad alcune eccezioni e non è valida in caso di cambiamenti della legislazione che riguardino i settori della difesa nazionale, della sicurezza ambientale e della protezione della salute.

Il Codice tributario del Kazakhstan, come si è visto, contiene una norma di stabilizzazione diversa. Le clausole fiscali dei contratti d'uso del sottosuolo sono soggette alle norme stabilite dal Codice tributario.

A partire dal 1° gennaio 2005, tutti i contratti d'uso del sottosuolo (con l'unica eccezione dei PSA) devono essere sottoposti, prima della firma delle parti contraenti, a una valutazione obbligatoria da parte di un esperto in materia fiscale. Tale disposizione si applica anche agli emendamenti e alle aggiunte introdotti nei contratti esistenti. Il regime fiscale concordato in base ai risultati della revisione fiscale deve essere inserito nel testo finale del contratto.

La clausola della stabilità del regime fiscale, definito in seguito alla valutazione dell'esperto, è inserita nei contratti d'uso del sottosuolo e non deve essere in contrasto

con la legislazione fiscale in vigore alla data di sottoscrizione dei contratti. Nel caso vengano apportati cambiamenti alla legislazione fiscale nel periodo compreso tra la revisione dei contratti e la loro conclusione, i regimi dei contratti dovranno essere sottoposti a un'ulteriore analisi fiscale che tenga conto dei cambiamenti intervenuti nel frattempo.

Al momento, il regime fiscale dei contratti Modello 1 (PSA) conclusi dopo il 1° gennaio 2004 è stabilizzato e protetto da eventuali cambiamenti della legislazione kazaka. Il regime fiscale dei contratti Modello 2, tuttavia, prevede che le imposte e gli altri pagamenti obbligatori siano calcolati e versati all'erario in base alla legislazione fiscale in vigore alla data della loro maturazione. Ciononostante, i contratti Modello 1 e Modello 2 conclusi prima del 1° gennaio 2004 sono esentati dall'applicazione di questa norma.

Gli emendamenti al Codice tributario stabiliscono che il regime fiscale di tutti i contratti d'uso del sottosuolo conclusi tra il governo (o un'autorità competente) del Kazakhstan e un utilizzatore, sarà mantenuto e ritenuto valido per l'intera durata dei contratti, a condizione che questi ultimi superino senza ostacoli la revisione fiscale obbligatoria. Tuttavia, non è chiaro se i contratti conclusi prima del 1996 (ossia prima dell'introduzione della clausola di revisione obbligatoria) debbano considerarsi esclusi. Ulteriori disposizioni relative alla stabilità dei contratti d'uso del sottosuolo sono contenute nell'art. 285.1 del Codice tributario, che stabilisce quanto segue:

- in caso di cambiamenti della legislazione fiscale, le condizioni dell'imposizione fiscale previste nei PSA possono essere emendate in base a un accordo tra le parti;
- se i cambiamenti della legislazione fiscale producono un beneficio per gli utilizzatori del sottosuolo, le condizioni dell'imposizione fiscale previste nei PSA saranno emendate allo scopo di ristabilire i diritti economici originali della Repubblica del Kazakhstan.

L'opinione attualmente prevalente è che il primo paragrafo del suddetto articolo rappresenti la regola generale, cioè il principio che le condizioni di imposizione fiscale di un dato contratto possono essere rinegoziate solo con il consenso di entrambe le parti, e che il secondo paragrafo debba essere considerato come una semplice affermazione dello scopo che si desidera ottenere attraverso la rinegoziazione volontaria.

Un'altra disposizione relativa alla stabilità dei contratti PSA, contenuta nell'art. 285.2 del Codice tributario, sembra indicare che, qualora la Repubblica del Kazakhstan decida di sopprimere una qualsiasi imposta o un qualsiasi tributo previsti nel PSA, l'utilizzatore del sottosuolo continuerà a pagare l'imposta o il tributo in questione fino a quando non saranno rinegoziate le clausole fiscali del PSA.

Dal testo dell'art. 285.1, si potrebbe logicamente dedurre che i cambiamenti della legislazione fiscale che avvantaggiano i contribuenti non debbano comportare la rinegoziazione automatica dei contratti, per la quale è richiesto il consenso di entrambe le parti. Probabilmente, la questione della stabilità del regime fiscale dei contratti può apparire nel complesso regolamentata in modo soddisfacente, anche se non ben chiaro, dal momento che il problema è affrontato da molte disposizioni diverse e non del tutto coerenti tra loro. Di conseguenza, il problema della stabilità rimane una questione di importanza cruciale per le compagnie titolari di un contratto d'uso del sottosuolo.

12.4.10 Sospensione e revoca dei contratti d'uso del sottosuolo

I diritti petroliferi possono essere sospesi o revocati in anticipo solo nelle circostanze prescritte dalla Legge sul sottosuolo. Questa, inoltre, fornisce un elenco completo dei casi in cui i diritti petroliferi possono essere sospesi o revocati.

L'autorità competente può sospendere le operazioni petrolifere per un periodo massimo di sei mesi, nel caso che l'utilizzatore del sottosuolo violi i termini del contratto e/o abbia sistematicamente violato gli obblighi previsti dalla legislazione della Repubblica del Kazakhstan in materia di *local content*, protezione del sottosuolo e dell'ambiente e sicurezza delle operazioni. Inoltre, le autorità competenti possono sospendere le attività petrolifere quando, per cause indipendenti dalla volontà dell'utilizzatore del sottosuolo, esse mettano in pericolo la vita umana o l'ambiente.

L'autorità competente può decidere di porre termine unilateralmente a un contratto d'uso del sottosuolo nel caso in cui un utilizzatore non rimedi nei tempi e nei modi dovuti alle inadempienze individuate dall'autorità competente, oppure quando venga accertata un'inadempienza sostanziale del contratto d'uso del sottosuolo o l'utilizzatore dichiari bancarotta. La Legge sul sottosuolo autorizza le compagnie petrolifere a opporsi in tribunale a qualunque ordine e/o azione dell'autorità competente.

12.4.11 Risoluzione delle controversie

In base alla Legge sul petrolio, le parti coinvolte in un contratto d'uso del sottosuolo possono risolvere le controversie legate all'esecuzione o alla revoca del contratto attraverso un negoziato o servendosi delle procedure di risoluzione delle controversie eventualmente previste

dal contratto. Le controversie che non possono essere risolte con tali mezzi possono essere sottoposte sia alle autorità giudiziarie della Repubblica, sia a un arbitrato locale o straniero, se un accordo o un contratto in tal senso è stato concluso tra le parti prima dell'insorgere della controversia.

In ogni caso, gli investitori provenienti da paesi che abbiano sottoscritto un trattato bilaterale sugli investimenti con il Kazakhstan o che, come il Kazakhstan, siano firmatari del Trattato sulla Carta dell'energia, possono richiamarsi alle disposizioni, previste da tali accordi, che autorizzano il ricorso all'arbitrato anche in assenza di un accordo preliminare in tal senso.

A dispetto di ciò, e benché la Repubblica abbia formalmente aderito alla Convenzione di New York del 1958 riguardante l'esecuzione delle sentenze arbitrali straniere, le corti locali non hanno una posizione univoca rispetto all'interpretazione e all'applicazione di tale Convenzione e l'esecuzione delle sentenze arbitrali straniere si rivela spesso problematica.

12.4.12 Protezione degli investimenti in base ai trattati internazionali

Sia la Legge sul petrolio, sia la Legge sul sottosuolo affermano che i cittadini stranieri e le persone giuridiche straniere, nonché gli apolidi, hanno, per quanto riguarda l'uso del sottosuolo, gli stessi diritti e gli stessi doveri dei cittadini e delle persone giuridiche della Repubblica del Kazakhstan, tranne per quanto diversamente stabilito dalle leggi kazake.

Gli investitori stranieri, provenienti da paesi con cui il Kazakhstan abbia concluso un Trattato bilaterale sugli investimenti (ossia gli Stati Uniti, il Regno Unito, la Francia e la Cina), godono di una protezione ancora più ampia, secondo quanto disposto da tali trattati, che contengono quasi tutti clausole più favorevoli agli investitori rispetto alla legislazione interna, specialmente in rapporto alle norme che vincolano un investimento o un investitore, nonché a quelle relative alla risoluzione delle controversie o all'espropriazione.

Come si è fatto notare in precedenza, il Kazakhstan è anche uno dei paesi firmatari della Convenzione internazionale del 1965 per la risoluzione delle controversie sugli investimenti tra uno Stato e i cittadini appartenenti ad altri Stati (Convenzione ICSID), che ha portato alla creazione del Centro Internazionale per la Risoluzione delle Controversie sugli Investimenti (ICSID, International Centre for the Settlement of Investment Disputes). Conformandosi alla Convenzione ICSID, il Centro ha il compito di facilitare la conciliazione e l'arbitrato delle controversie insorte tra paesi membri e investitori che si qualifichino come cittadini di altri paesi membri. Il ricorso alla conciliazione e all'arbitrato dell'ICSID avviene interamente su base volontaria. Tuttavia, una volta che le parti abbiano acconsentito a sottoporsi ad arbitrato in base alla Convenzione ICSID, nessuna delle due può revocare unilateralmente il proprio consenso. Alcuni trattati bilaterali sugli investimenti (per esempio, quello tra gli Stati Uniti e il Kazakhstan) consentono il ricorso all'arbitrato dell'ICSID anche in assenza di un'apposita convenzione.

12.4.13 Regolamentazione valutaria

La normativa sui movimenti in valuta estera prevede restrizioni molto meno severe per i non residenti. Sono considerati a tal fine non residenti le persone fisiche residenti all'estero, le filiali e gli uffici di rappresentanza delle entità giuridiche straniere, così come tutte le entità giuridiche che non rientrano nella definizione di 'residenti'. I non residenti possono aprire conti esteri presso tutte le banche estere e depositarvi i propri fondi, senza alcun tipo di restrizione. Le entità giuridiche non residenti possono acquistare valuta straniera sul mercato interno per le proprie operazioni valutarie di routine e negli altri casi previsti dalla legge.

Anche il rientro degli investimenti stranieri non è soggetto ad alcun tipo di restrizione. A differenza di altri paesi della CSI, in Kazakhstan non esistono obblighi di conversione nella valuta locale.

Gulmira Utegenova

Senior Associate, Studio legale
Baker & McKenzie
Almaty, Kazakhstan

12.5

Norvegia

12.5.1 La sovranità sulle risorse petrolifere

In Norvegia, tutte le risorse di petrolio e di gas naturale, costituite principalmente da petrolio, sono situate sulla piattaforma continentale. Il 31 maggio 1963 la Norvegia proclamò il suo diritto sovrano all'esplorazione e allo sfruttamento delle risorse petrolifere sulla propria piattaforma continentale, come previsto dalla Convenzione sulla piattaforma continentale del 29 aprile 1958, entrata in vigore il 10 giugno 1964 (Convenzione di Ginevra, art. 2).

Nel marzo del 1965 furono raggiunti tra la Norvegia e il Regno Unito alcuni accordi relativi alla divisione del Mare del Nord in conformità al principio della linea mediana (Convenzione di Ginevra, art. 6.1). Accordi analoghi furono conclusi con la Danimarca nel dicembre dello stesso anno. Successivamente, la piattaforma continentale norvegese sotto il 62° N (il Mare del Nord) fu suddivisa in trentasette quadranti, ciascuno dei quali formato da dodici blocchi misuranti 15 minuti di grado di latitudine e 20 di longitudine. La dimensione media dei blocchi del Mare del Nord è di 500 km^2. La stessa suddivisione in blocchi fu applicata in seguito al Mare di Norvegia e al Mare di Barents. Le dimensioni dei blocchi si riducono mano a mano che si procede verso nord, a causa della curvatura terrestre. Nel Mare di Barents, la dimensione di ciascun blocco è di circa 250 km^2.

12.5.2 Possesso e titolarità delle risorse petrolifere sotterranee

La l. n. 12/1963, relativa all'esplorazione e allo sfruttamento delle risorse naturali sottomarine, ha conferito i diritti di proprietà delle risorse petrolifere allo Stato norvegese. Questa disposizione, inclusa anche in una successiva legge petrolifera del 1985 e nella legge petrolifera attualmente in vigore, cioè la l. n. 72/1996 relativa alle attività petrolifere (nota come legge petrolifera), recita: «I diritti di proprietà sui depositi di idrocarburi sottomarini e il diritto esclusivo alla gestione delle risorse sono conferiti allo Stato norvegese» (legge petrolifera, sez. 1-1).

I diritti riconosciuti allo Stato norvegese con la legge petrolifera sono conferiti al Ministero del Petrolio e dell'Energia. Le questioni riguardanti il campo della salute, della sicurezza e dell'ambiente di lavoro sono affidate al Ministero degli Affari Sociali e del Lavoro, mentre il Ministero dell'Ambiente è responsabile per i problemi ambientali collegati alle attività petrolifere. Il Ministero delle Finanze è responsabile della tassazione delle attività petrolifere.

La politica e la legislazione petrolifere della Norvegia sono basate sui seguenti principii fondamentali:

- le risorse petrolifere sono gestite a beneficio della società norvegese nel suo complesso;
- le attività petrolifere sono regolate dallo Stato norvegese;
- le compagnie petrolifere nazionali e internazionali sono invitate a svolgere le suddette attività, nell'intento di accrescere le conoscenze geologiche, di dotarsi delle migliori competenze tecnologiche, di conseguire una buona struttura finanziaria per lo svolgimento delle attività e di un adeguato sistema di controlli e contrappesi;
- il rilievo e l'esplorazione della piattaforma continentale sono portati avanti a velocità moderata. Per ottenere questo risultato, è stata attuata un'apertura programmata delle aree della piattaforma continentale destinate alle attività petrolifere ed è stato posto un limite al numero di blocchi assegnati in ciascuna tornata di aggiudicazione delle licenze.

La Norvegia è attualmente il settimo produttore mondiale e il terzo esportatore mondiale di petrolio e di gas.

Le attività petrolifere norvegesi sono finalizzate principalmente a:
- ottenere il massimo valore a vantaggio della società norvegese e delle compagnie interessate;
- migliorare la competitività dell'industria petrolifera norvegese in campo internazionale e raggiungere un grado ancora più elevato di internazionalizzazione;
- conciliare la posizione di grande produttore ed esportatore di petrolio della Norvegia con l'interesse prioritario della difesa dell'ambiente.

12.5.3 Struttura della normativa petrolifera

Il diritto a effettuare prospezioni delle risorse petrolifere

Non è permesso condurre alcun tipo di attività petrolifera in una determinata area prima della sua apertura formale alle attività petrolifere (legge petrolifera, sez. 3-1). Questa apertura è decisa dallo Storting (il Parlamento norvegese) sulla base della valutazione di impatto effettuata dal Ministero del Petrolio e dell'Energia.

Per svolgere attività di prospezione delle risorse petrolifere sulla piattaforma continentale norvegese è necessaria una licenza di esplorazione preliminare (*reconnaissance licence*) (legge petrolifera, sez. 2-1), rilasciata dalla Direzione Generale per il Petrolio e dell'Energia, la branca tecnica del Ministero. La licenza conferisce al suo detentore il diritto di svolgere attività di tipo geologico, petrofisico, geofisico, geochimico e geotecnico, comprese quelle di sondaggio superficiale, nonché di utilizzare un impianto, nei limiti però dell'attività di prospezione.

La licenza non è esclusiva e viene rilasciata generalmente per un periodo di tre anni. La legge petrolifera non prevede limiti all'area che può essere coperta dalla licenza. In pratica, le licenze coprono aree molto vaste. In base al regolamento petrolifero (regolamento di attuazione della legge, sez. 6, relativo alle attività petrolifere, stabilito con r. d. del 27 giugno 1997), il detentore della licenza di esplorazione preliminare è tenuto a trasmettere copia di tutti i dati, di tutte le registrazioni e degli altri risultati della sua attività alla Direzione Generale per il Petrolio entro tre mesi dallo svolgimento dell'attività di prospezione. Questo obbligo consente alle autorità di avere accesso alle informazioni più aggiornate riguardanti i dati geologici della piattaforma continentale.

Il diritto di esplorare, sviluppare e produrre le risorse petrolifere

La licenza di produzione

Per esplorare, sviluppare e produrre le risorse petrolifere è necessaria una licenza di produzione. La licenza viene aggiudicata formalmente dal Consiglio della Corona (legge petrolifera, sez. 3-3, par. 1). La licenza è esclusiva e conferisce ai concessionari il diritto di esplorare e produrre tutto il petrolio e il gas scoperti nell'area oggetto della licenza (legge petrolifera, sez. 3-3, par. 3).

La procedura di aggiudicazione è gestita dal Ministero del Petrolio e dell'Energia. Il sistema norvegese di rilascio delle licenze di produzione è discrezionale. Il Ministero del Petrolio decide se, quando, dove, a chi e a quali condizioni aggiudicare una licenza di produzione. Nel corso della procedura, tuttavia, la Norvegia, che ha aderito all'accordo sull'Area Economica Europea (AEE) e fa quindi parte del mercato interno europeo, è tenuta a rispettare la legislazione UE pertinente, e in particolare la Direttiva 94/22/CE sulla concessione delle licenze.

Le licenze di produzione sono assegnate in genere nel corso di apposite tornate di aggiudicazione, organizzate dal Ministero approssimativamente ogni due anni. La tornata di aggiudicazione si apre quando il Ministero invita tutte le società operanti in Norvegia a indicare i blocchi per i quali sarebbero interessate a ottenere una licenza di produzione. Sulla base di tali indicazioni (prive di valore vincolante), il Ministero consulta la Direzione Generale per il Petrolio, il Ministero per la Pesca e per le Coste, e il Ministero dell'Ambiente per decidere quali blocchi saranno inclusi nella tornata di aggiudicazione delle licenze. Una proposta concordata è trasmessa in seguito al Consiglio dei Ministri per l'accettazione.

Qualunque limitazione riguardante i periodi in cui l'attività di perforazione dovrà essere sospesa per ragioni ambientali o per le esigenze dell'industria della pesca deve essere inclusa in questa proposta, per garantire che i richiedenti siano al corrente di tali limitazioni nel momento in cui presentano domanda per la concessione di un blocco. In seguito, come previsto dalla legge petrolifera (sez. 3-5) e dal regolamento petrolifero (sez. 7), viene pubblicato sulla Gazzetta ufficiale norvegese e sulla Gazzetta ufficiale europea un invito a presentare le domande per l'aggiudicazione dei blocchi sulla piattaforma continentale.

Presentazione delle domande

I richiedenti dispongono di almeno novanta giorni per inoltrare le loro domande (legge petrolifera, sez. 3-5, par. 2). I richiedenti devono versare al Ministero 60.000 corone norvegesi (NOK) per diritti amministrativi (regolamento petrolifero, sez. 9, par. 5).

Gli elementi che devono essere contenuti nelle domande sono specificati nel regolamento petrolifero, sez. 8. Le domande possono essere inoltrate da persone fisiche domiciliate nell'AEE. In pratica, nessuna persona fisica ha mai presentato domanda per ottenere una licenza di produzione, né da singole società per

azioni, né da gruppi di tali società registrate all'interno dell'AEE. In altre parole, la maggioranza delle società che hanno ottenuto una partecipazione in una licenza di produzione è formata da società per azioni registrate in Norvegia. La legge norvegese non prevede alcuna limitazione relativa alla nazionalità dei proprietari di tali società per azioni.

Assegnazione delle licenze

Sulla base delle domande ricevute, il Ministero avvia negoziati con tutti i richiedenti, di solito per discutere gli eventuali impegni di lavoro e la durata della licenza. In seguito, il Ministero inoltra al Consiglio dei Ministri una proposta relativa ai blocchi da assegnare in ciascuna licenza di produzione, alle società a cui concedere la licenza in questione, alle loro quote di partecipazione nella licenza e al possibile operatore incaricato (legge petrolifera, sez. 3-7).

I criteri più importanti per l'assegnazione di una licenza di produzione sono la solidità finanziaria, la competenza geologica, la capacità tecnologica e l'esperienza complessiva in campo petrolifero della società richiedente (regolamento petrolifero, sez. 10).

Per avere la certezza che tutti i richiedenti siano veramente qualificati per diventare concessionari di una licenza o operatori, a tutti i nuovi arrivati viene raccomandato di ottenere una qualifica preliminare dal Ministero e dalla Direzione Generale per il Petrolio prima di richiedere una licenza o il consenso del Ministero a un accordo di acquisizione di diritti.

Quando la proposta di assegnazione è approvata dal Consiglio dei Ministri, il Ministero presenta un'offerta alle società interessate, che hanno dieci giorni di tempo per accettare o rifiutare la licenza di produzione loro assegnata. Nell'offerta sono incluse anche tutte le condizioni rilevanti cui l'assegnazione della licenza è stata sottoposta (legge petrolifera, sez. 3-3).

Tali condizioni prevedono l'obbligo, per le società concessionarie, di formare una *joint venture* entro trenta giorni dall'aggiudicazione della licenza, sottoscrivendo un Joint Operating Agreement (accordo operativo congiunto) e un Accounting Agreement (accordo sulla contabilità). Tali accordi, basati su modelli formulati dal Ministero, regolano i rapporti tra i concessionari e definiscono il modo in cui i costi legati alle attività petrolifere debbano essere ripartiti tra i concessionari. L'operatore incaricato svolge le sue funzioni senza subire perdite o ricavare profitti (principio di *no-loss-no-gain*). Il Joint Operating Agreement contiene, tra l'altro, le norme che regolano il voto per le decisioni all'interno della *joint venture*.

Le regole di voto sono formulate dal Ministero e stabiliscono che per prendere una decisione è necessaria una certa combinazione del numero dei concessionari e delle dimensioni delle rispettive quote di partecipazione nel gruppo. Questo modo di formulare le regole di voto garantisce, tra l'altro, anche alle società con una quota di minoranza, la possibilità di far sentire la propria voce durante il processo decisionale.

Un'altra condizione per la concessione di una licenza riguarda l'obbligo di assumere un impegno di lavoro come definito dal Ministero e la durata della licenza. Gli interessi delle compagnie di pesca e le esigenze di tutela dell'ambiente possono imporre nel modo più opportuno il rispetto di particolari condizioni ambientali e la limitazione dei periodi in cui è permessa la perforazione.

Assegnazioni nelle aree predefinite

È stato recentemente introdotto un nuovo sistema per l'aggiudicazione annuale di licenze di produzione nelle aree mature, chiamato *assegnazioni nelle aree predefinite*.

Secondo questo sistema, l'avviso per la presentazione delle domande di autorizzazione concernenti i blocchi nelle aree della piattaforma continentale definiti come maturi (cioè quelli ben conosciuti dal punto di vista geologico) è emesso nei primi giorni di gennaio di ciascun anno, mentre il limite per la presentazione delle domande è fissato al 1° ottobre dello stesso anno. Qualunque porzione di questa area predefinita venga dismessa entro il termine sopraindicato entra automaticamente a far parte dell'area predefinita. Con questo sistema le licenze vengono aggiudicate prima della fine dell'anno, assicurando una rapida circolazione dei lotti nelle aree mature. La procedura di assegnazione è identica a quella descritta in precedenza per le tornate biennali.

Piano per lo sfruttamento

Se all'interno dell'area coperta dalla licenza viene effettuata una scoperta e i concessionari ritengono possa avere valore commerciale, essi devono presentare un piano di sviluppo e operativo (Plan for Development and Operation, PDO) del campo petrolifero al Ministero del Petrolio e dell'Energia, per l'approvazione (legge petrolifera, sez. 4-2, par. 1).

Il PDO è formato da due parti: il piano vero e proprio e una valutazione del suo impatto. Il piano contiene un resoconto dei diversi aspetti – economici, finanziari, tecnici, commerciali, relativi alla sicurezza o alla salvaguardia ambientale – legati alle operazioni, comprese le informazioni relative alla dismissione e alla demolizione di un impianto dopo la fine delle attività petrolifere.

La valutazione di impatto analizza i possibili effetti dello sviluppo del campo petrolifero sulle attività commerciali e sull'ambiente e indica le misure atte a prevenire e rimediare gli eventuali danni. La valutazione di impatto è effettuata dai concessionari sulla base di un programma di valutazione rimesso al Ministero e da questo

approvato, dopo essere stato oggetto di una consultazione pubblica (regolamento petrolifero, sez. 22).

Anche la valutazione di impatto è sottoposta al vaglio del Ministero e a una consultazione pubblica, in genere per un periodo di tre mesi (regolamento petrolifero, sez. 22a). Inoltre, in questa disposizione sono descritti più dettagliatamente i requisiti relativi alle questioni trattate nella valutazione di impatto. Questi requisiti riflettono la legislazione sulle valutazioni di impatto della UE, a cui la Norvegia è obbligata ad aderire in quanto parte contraente dell'accordo AEE.

Se l'area di cui è previsto lo sviluppo è già coperta da una valutazione di impatto regionale o da un precedente piano di sviluppo, il Ministero può, dopo aver esaminato il caso, esentare i concessionari dall'obbligo di effettuare una nuova valutazione di impatto o di sottoporre al Ministero un nuovo piano di sviluppo (legge petrolifera, sez. 4-2, par. 6 e regolamento petrolifero, sez. 22a, par. 3).

Fino a quando un piano di sviluppo non sia stato approvato dal Ministero, i concessionari hanno il diritto di non assolvere i più costosi obblighi contrattuali relativi allo sviluppo, senza un esplicito consenso del Ministero (legge petrolifera, sez. 4-2, par. 5).

Inoltre, se il campo petrolifero in questione si estende attraverso diversi blocchi coperti da una licenza di produzione assegnata a più concessionari, o attraverso la linea mediana di un altro Stato, sarà possibile approvare un piano di sviluppo solo dopo l'unificazione del giacimento. A questo proposito, la legge petrolifera afferma (sez. 4-7) che in questi casi i concessionari hanno l'obbligo di cercare di raggiungere un accordo sul modo più efficace di condurre le attività petrolifere in rapporto al deposito di idrocarburi nonché sulla divisione del giacimento tra i diversi blocchi o Stati interessati, sottoponendo quindi tale accordo all'approvazione del Ministero.

Se i concessionari delle relative licenze non riescono a raggiungere un accordo in tempi ragionevoli, il Ministero ha il potere di stabilire le condizioni per tali attività petrolifere congiunte, compresa la spartizione del deposito di idrocarburi tra i gruppi di concessionari. Se il campo si estende oltre la linea mediana di un altro Stato, l'approvazione del piano di sviluppo dovrà essere preceduta dalla stesura di un apposito accordo tra la Norvegia e lo Stato in questione.

L'approvazione è rilasciata solo quando il Consiglio della Corona o lo Storting, a seconda del costo delle operazioni di produzione, abbiano espresso parere favorevole allo sviluppo del nuovo campo petrolifero. Se il costo delle operazioni non supera i 10 miliardi di NOK, la proposta è presentata al Consiglio della Corona. Se invece il costo è superiore a 10 miliardi di NOK, il piano deve essere esaminato dallo Storting prima di essere approvato dal Ministero. Questa norma è basata su una decisione dello Storting, che nel 1972 ha decretato che lo sviluppo dei campi petroliferi di grandi dimensioni, situati sulla piattaforma continentale, dovesse essere sottoposto in via preliminare al suo giudizio.

Inoltre, se lo Stato possiede una partecipazione nel campo in questione, può essere necessaria anche un'approvazione formale del piano di sviluppo da parte dello Storting per consentire l'iscrizione nel bilancio statale delle risorse finanziarie necessarie alla copertura della quota statale dei costi dello sviluppo.

Quando il piano di sviluppo prevede la costruzione di una conduttura per il trasporto del petrolio e/o del gas dal campo alla terraferma, o di un impianto per l'utilizzazione del petrolio e/o del gas prodotti, la costruzione di questa conduttura o di questo impianto può essere considerata come facente parte del piano di sviluppo solo nel caso in cui queste infrastrutture siano destinate esclusivamente alla lavorazione o al trasporto degli idrocarburi dal campo in questione alla costa o al ramo principale della conduttura sulla piattaforma continentale.

Se, tuttavia, i concessionari prevedono che la conduttura o l'impianto potranno essere utilizzati in seguito anche per il trasporto o la lavorazione di petrolio e/o gas provenienti da altri campi, allora la costruzione di tali infrastrutture dovrà essere oggetto di uno specifico piano di installazione e operativo (Plan for Installation and Operation, PIO) (legge petrolifera, sez. 4-3).

Anche il piano di installazione, come quello di sviluppo, è formato da due parti: il piano di installazione e operativo della conduttura o degli impianti, e una valutazione del suo impatto (regolamento petrolifero, sez. 28). I requisiti necessari per la valutazione di impatto sono gli stessi di quelli previsti per i piani di installazione e per i piani di sviluppo (regolamento petrolifero, sez. 28, par. 1).

Condutture per il trasporto del petrolio o impianti per l'utilizzazione del petrolio prodotto

In base al regolamento petrolifero, sez. 28, par. 3, al momento del rilascio di una licenza di installazione e di gestione di una conduttura per il trasporto di petrolio o di un impianto per l'utilizzazione del petrolio prodotto, o in una fase successiva, il Ministero ha la facoltà di:

- stabilire le tariffe per l'uso della conduttura e/o dell'impianto, riguardanti sia il petrolio dello stesso concessionario, sia quello appartenente a terzi;
- decidere che la conduttura e/o l'impianto siano collegati ad altri condutture e/o impianti, ovvero che ne sia aumentata la capacità e/o siano modificati in modo da poter trasportare o processare idrocarburi diversi da quelli per i quali erano stati inizialmente costruiti. Tale decisione non può, tuttavia, implicare un indebito aumento dei costi o la creazione di irragionevoli ostacoli all'uso della conduttura e/o dell'impianto, rispetto alle condizioni stabilite dalla (precedente) approvazione ministeriale. Il Ministero

decide inoltre i costi di implementazione di tali decisioni che dovranno essere sopportati dalla parte o dalle parti che ne traggono vantaggio, o di cui si dovrà tenere conto al momento della determinazione delle tariffe;
- decidere quale tipo di petrolio potrà essere trasportato in una conduttura. Questa decisione può stabilire che sia trasportato un petrolio diverso da quello il cui trasporto nella conduttura era stato autorizzato nella precedente approvazione ministeriale.

Il Ministero autorizza l'anticipato tasso di produzione una volta che il PDO sia stato approvato. Oltre a ciò, i concessionari sono tenuti a richiedere al Ministero un permesso di produzione nel momento in cui la produzione ha effettivamente inizio, e successivamente una volta l'anno. I permessi di produzione per il gas sono rilasciati per periodi più lunghi, specificati in ciascun permesso di produzione.

Il diritto di disporre degli idrocarburi prodotti

Il concessionario diventa proprietario di tutti gli idrocarburi prodotti (legge petrolifera, sez. 3-3, par. 3). Il titolo di proprietà degli idrocarburi passa dallo Stato al concessionario a testa di pozzo. Il petrolio e il gas sono commercializzati da ciascun concessionario su base individuale. Il petrolio greggio può essere trasportato attraverso una conduttura fino alla costa o, come avviene più comunemente, caricato su una nave cisterna in mare aperto. Il gas è trasportato attraverso condutture in differenti località sulla terraferma, in Norvegia, nel continente europeo (Germania, Belgio, Francia) e nel Regno Unito.

Il sistema di trasporto del gas upstream (circa 6.000 km di condutture) è organizzato in una *joint venture* chiamata Gassled, posseduta da tutte le maggiori società produttrici. Gassled è gestita da Gassco, una società interamente statale, che ha anche il compito di amministrare il regime di accesso regolato a Gassled (legge petrolifera, sez. 4-9 e regolamento petrolifero, cap. 9).

Sotto questo regime, Gassco provvede a far sì che tutte le società che manifestano l'esigenza, ragionevole e sufficientemente documentata, di trasportare gas dalla piattaforma continentale norvegese, siano messe nelle condizioni di farlo secondo criteri non discriminatori e oggettivi. Le tariffe per l'uso di Gassled sono stabilite dai Regolamenti tariffari, emessi dal Ministero il 1° gennaio 2003. Questi stessi regolamenti stabiliscono che i proprietari di Gassled hanno diritto a un profitto del 7% sul capitale investito.

12.5.4 Le condizioni operative

Durata

L'aggiudicazione delle licenze di produzione prevede una fase iniziale (periodo di esplorazione) e una fase di estensione. La durata di entrambe è stabilita al momento dell'assegnazione (legge petrolifera, sez. 3-9). Il periodo iniziale, durante il quale si suppone che i concessionari portino a termine gli impegni di lavoro assunti come condizione per la concessione della licenza, ha una durata massima di dieci anni. Di solito, si stabilisce una durata di cinque o sei anni. Se i concessionari ritengono di aver bisogno di altro tempo per completare i propri impegni, possono richiedere al Ministero una proroga di questo periodo. Il Ministero può concedere di prolungare il periodo iniziale, senza però superare il termine dei dieci anni. È anche possibile prolungare più di una volta il periodo iniziale, rimanendo sempre entro una durata totale di dieci anni.

Il periodo di estensione è stabilito singolarmente per ogni licenza di produzione, ma come regola generale ha una durata di trenta anni. In casi particolari, può raggiungere i cinquanta anni (legge petrolifera, sez. 3-9, par. 2).

In base alla legge petrolifera, sez. 3-9, par. 5, il Ministero può, in casi particolari e in seguito a una richiesta da parte del concessionario, prolungare la durata della licenza per uno o più periodi dopo la scadenza del primo periodo di estensione. In questo caso, la richiesta deve essere inoltrata al Ministero almeno cinque anni prima della scadenza della licenza. Il Ministero è libero di stabilire la durata del nuovo periodo di estensione e le condizioni alle quali sarà concesso.

Area

Una licenza di produzione può coprire uno o più blocchi situati sulla piattaforma continentale norvegese (legge petrolifera, sez. 3-3, par. 2). Il numero di blocchi assegnato a ogni licenza è stabilito dal Ministero. Nelle aree mature, una licenza di produzione può coprire molti blocchi, in alcuni casi tra dieci e venti. In genere, tuttavia, una licenza di produzione copre uno o due blocchi.

I concessionari possono richiedere al Ministero anche una divisione geografica, che comporta una divisione orizzontale dell'area di una licenza di produzione (legge petrolifera, sez. 3-10 e regolamento petrolifero, sez. 15, par. 2). In questo caso, le condizioni previste nella nuova licenza di produzione, relativa all'area separata da quella originale, saranno le stesse della licenza originale. Di conseguenza, questa divisione geografica dell'area di una licenza non è considerata come una nuova licenza.

Canoni

Durante il periodo iniziale della licenza di produzione non è previsto l'obbligo di pagare un canone. Le ragioni di questa decisione vanno ricercate nel desiderio delle autorità norvegesi di permettere alle società concessionarie di utilizzare le proprie risorse finanziarie per proseguire l'opera di mappatura e di esplorazione della

piattaforma continentale, piuttosto che per provvedere a pagamenti a favore delle casse dello Stato norvegese.

Dopo la scadenza del periodo iniziale, tuttavia, i concessionari sono tenuti al pagamento di un'imposta di area (legge petrolifera, sez. 4-10 e regolamento petrolifero, sez. 39). L'imposta è calcolata per chilometro quadrato ed è stata concepita in primo luogo come uno strumento per indurre i concessionari ad abbandonare le zone dove non svolgono alcuna attività.

Nel primo anno l'imposta ammonta a 7.000 NOK per km^2. In seguito, l'imposta aumenta ogni anno di 7.000 NOK per km^2, fino a raggiungere un massimo di 70.000 NOK per km^2. Da quel momento in poi, l'imposta ammonterà a 70.000 NOK per km^2 l'anno per tutta la rimanente durata della licenza di produzione. Questo aumento dell'imposta non si applica tuttavia alle licenze di produzione concesse nella zona norvegese del Mare di Barents. Per stimolare gli investitori, in quest'area l'imposta di 7.000 NOK per km^2 rimane invariata per tutto il periodo di proroga.

Rilascio di aree

La proroga del periodo della licenza dopo la scadenza del periodo iniziale è un diritto riconosciuto ai concessionari nel quadro della legge petrolifera (legge petrolifera, sez. 3-9, par. 3).

Tuttavia, il diritto a richiedere un'estensione della licenza è subordinato all'adempimento di due condizioni: i concessionari devono aver portato a termine gli impegni di lavoro che si sono assunti come condizione per il rilascio della licenza, e devono rinunciare a una determinata parte dell'area compresa nella concessione iniziale.

Come regola generale, per ottenere la proroga della licenza i concessionari devono rinunciare a metà dell'area compresa nella licenza di produzione (legge petrolifera, sez. 3-9, par. 3). La percentuale esatta che dovrà essere restituita è stabilita nella licenza al momento della concessione. La questione è oggetto di negoziazione tra il Ministero e i potenziali concessionari durante la procedura di assegnazione.

Durante il periodo iniziale, i concessionari possono, in qualsiasi momento, rinunciare in tutto o in parte alla loro licenza di produzione, con un preavviso di tre mesi (legge petrolifera, sezz. 3-14 e 3-15 e regolamento petrolifero, sez. 15).

Nel periodo di estensione, i concessionari possono rinunciare in tutto o in parte alla loro licenza di produzione al termine di ogni anno solare, con un preavviso di tre mesi. Il Ministero può pretendere che i concessionari adempiano a tutti gli obblighi precedentemente assunti prima di procedere alla restituzione della licenza. La forma e le dimensioni dell'area coperta dalla licenza dopo la sua restituzione sono soggette ad approvazione da parte della Direzione Generale per il Petrolio.

Impegni di lavoro e/o di spesa

Per ottenere la concessione di una licenza di produzione, le società devono assumersi una serie di impegni di lavoro da effettuare durante il periodo iniziale della licenza (legge petrolifera, sez. 3-8 e regolamento petrolifero, sez. 13).

L'impegno di lavoro è formulato dal Ministero come obbligo di portare a termine una certa quantità di operazioni nell'area coperta dalla licenza, entro un limite di tempo stabilito. In Norvegia non sono richiesti impegni di spesa, perché si ritiene che la stipulazione di impegni di lavoro chiaramente definiti rappresenti la migliore garanzia che le operazioni di esplorazione e di mappatura geologica della piattaforma continentale siano condotte nel modo più efficace.

Spesso l'impegno di lavoro è formulato in modo da obbligare i concessionari a svolgere indagini sismiche e a perforare un determinato numero di pozzi di esplorazione. L'obbligo di perforazione può riguardare o un numero prestabilito di pozzi, oppure la perforazione di uno o più pozzi nonché quella degli eventuali ulteriori pozzi la cui perforazione sia avviata in base ai risultati della perforazione dei precedenti.

Nelle aree mature, l'impegno di lavoro può anche essere formulato in modo da concedere alle società interessate un certo numero di anni per decidere se assumere o meno un obbligo di perforazione. Se, alla scadenza di questo periodo di tempo, esse decidono di non assumerlo, sono obbligate a rinunciare immediatamente all'intera area coperta dalla licenza.

In queste aree, l'impegno di lavoro può anche stabilire che i concessionari debbano presentare un PDO per un campo prima della scadenza del periodo iniziale. La mancata presentazione al Ministero del PDO entro i termini prefissati comporta l'obbligo di restituzione immediata della licenza. Presentando un piano di sviluppo entro i termini prefissati, i concessionari hanno la possibilità di conservare la zona circostante il campo durante il periodo di estensione, ma devono rinunciare al resto dell'area. Lo scopo che si è cercato di raggiungere attraverso la formulazione di impegni di lavoro di questo tipo è quello di assicurare una rapida circolazione delle aree tra le diverse società per far sì che l'esplorazione della loro natura geologica sia condotta da diverse angolazioni e a un ritmo sostenuto.

Royalty e bonus

I concessionari non sono obbligati a pagare royalty sulla produzione. Un obbligo di questo genere esisteva nel periodo iniziale delle attività petrolifere in Norvegia, ma fu abrogato per la produzione dei campi il cui piano di sviluppo fosse stato approvato dopo il 1° gennaio 1986. Oggi si sta procedendo all'eliminazione totale del pagamento delle royalty, considerato privo di utilità. I concessionari non sono neppure tenuti al pagamento di un

bonus di firma per la concessione di una licenza (licenza di esplorazione preliminare, di produzione o di installazione e messa in opera di una conduttura).

12.5.5 Partecipazione dello Stato tramite una società petrolifera statale o in altro modo

La partecipazione dello Stato nelle attività petrolifere norvegesi ha avuto inizio nel 1972 con la creazione della società per azioni Statoil, interamente a capitale pubblico. Statoil avrebbe dovuto partecipare con una quota del 50% a tutte le licenze di produzione rilasciate dopo il 1973.

A causa delle numerose scoperte effettuate negli anni successivi, tuttavia, lo Storting si avvide che questa politica avrebbe portato in brevissimo tempo a una crescita abnorme della società. Così, nel 1984 lo Storting decise che la quota del 50%, spettante alla Statoil in tutte le *joint ventures*, avrebbe dovuto essere suddivisa a seguito di una relazione sottostante tra Statoil e Stato. Una parte (in media, il 20%) avrebbe continuato a essere posseduta direttamente da Statoil, mentre la parte restante (in media, il 30%) sarebbe divenuta direttamente proprietà dello Stato. La parte sottostante della quota di Statoil posseduta dallo Stato non sarebbe divenuta una società, ma sarebbe rimasta semplicemente come un flusso finanziario in uscita e in entrata dalle casse statali. La quota fu chiamata 'Interesse finanziario diretto dello Stato' (State Direct Financial Interest, SDFI). Tutti i costi e i ricavi connessi con lo SDFI erano di competenza diretta dello Stato. Statoil continuava a figurare formalmente come concessionaria per l'intera quota del 50% delle licenze. Di conseguenza, Statoil era incaricata di gestire lo SDFI per conto dello Stato. Questo ruolo implicava che Statoil votasse su tutte le questioni commerciali riguardanti le *joint ventures* per conto dello SDFI. Inoltre, Statoil aveva il compito di commercializzare il petrolio e il gas derivanti dalle quote in partecipazione unitamente alla produzione propria.

Nel 2001, Statoil fu in parte privatizzata e le sue azioni furono quotate alla borsa di Oslo e al New York Stock Exchanges. Contemporaneamente fu cambiato anche l'accordo di gestione dello SDFI attraverso la creazione di una nuova società a capitale interamente pubblico, la Petoro AS (Petoro), incaricata unicamente della gestione del portafoglio SDFI. I suoi fini e le sue responsabilità sono regolati in un nuovo capitolo della legge petrolifera, il cap. 11. Come gestore dello SDFI, Petoro è anche formalmente la società concessionaria della quota SDFI in tutte le *joint ventures* (licenze di produzione, di conduttura e altri impianti). Petoro non svolge mai la funzione di operatore di una *joint venture* e le sue attività sono limitate unicamente alla piattaforma continentale norvegese, a meno di una diversa decisione del Consiglio della Corona.

Quando lo Stato norvegese decide di riservare a sé una quota di una nuova licenza di produzione (legge petrolifera, sez. 3-6 e regolamento petrolifero, sez. 12), Petoro diventa anche il gestore di questa quota. Petoro non partecipa alle tornate di aggiudicazione delle licenze di produzione. Lo Stato ha imposto a Statoil di continuare a commercializzare la quota di petrolio prodotto appartenente allo Stato, unitamente al proprio petrolio. Allo stesso tempo, Petoro è stata incaricata di monitorare le attività di commercializzazione svolte da Statoil per conto dello Stato.

12.5.6 La quotazione del prezzo del petrolio e del gas a fini fiscali o ad altri fini

Entro quindici giorni dalla fine di ogni trimestre, i concessionari devono far pervenire al Ministero informazioni dettagliate riguardanti le quantità di petrolio vendute durante questo periodo, l'identità degli acquirenti e il prezzo di vendita (regolamento petrolifero, sez. 49).

Il Regolamento sui prezzi di riferimento, entrato in vigore il 25 giugno 1976, stabilisce che possano essere fissati a fini fiscali dei prezzi di riferimento degli idrocarburi (in pratica del greggio). Il prezzo di riferimento corrisponde al prezzo a cui il greggio avrebbe potuto essere scambiato tra due parti indipendenti in un mercato libero. Il prezzo di riferimento è fissato retroattivamente per ogni trimestre. Il Ministero ha delegato la fissazione del prezzo di riferimento a un apposito Consiglio, il Consiglio per la Fissazione del Prezzo del Petrolio (Petroleum Price Council).

Il Consiglio è presieduto da un giudice della Corte Suprema. Le società hanno il diritto di presentare ricorso al Ministero per contestare il prezzo di riferimento stabilito dal Consiglio per una determinata qualità di greggio. Il Ministero ha la facoltà di annullare il prezzo di riferimento in questione sulla base del ricorso o di propria iniziativa, quando risulti palesemente errato per qualsiasi motivo.

Per quanto riguarda il gas, nel regolamento petrolifero, sez. 19, si stabilisce che tutti i contratti di vendita del gas sono soggetti ad approvazione da parte del Ministero. Di conseguenza, i profitti derivanti dalle vendite di gas sono tassati sulla base del prezzo ricavato.

12.5.7 La struttura fiscale

Il sistema norvegese dei tributi petroliferi è composto da un'imposta societaria (28%), da una tassa petrolifera

speciale (50%), da una tassa sul CO_2, dalle imposte di area, dagli utili prodotti dallo SDFI e dai dividendi di Statoil (di cui lo Stato possiede attualmente una quota del 70,9%).

Gli obblighi fiscali sono fissati dalla l. n. 35/1975 sulle imposte sugli idrocarburi. Tutte le società che realizzano guadagni dalla conduzione di attività petrolifere in Norvegia sono tenute a pagare una tassa sugli utili, a prescindere dal paese in cui sono registrate. Tuttavia, come si è detto, la legge petrolifera prevede che le licenze di produzione possano essere rilasciate solo alle società registrate all'interno dell'AEE. Di conseguenza, tutti i concessionari (operanti) sulla piattaforma continentale sono soggetti a tassazione in Norvegia.

Il sistema fiscale consente un completo consolidamento delle entrate e delle uscite (assenza di *ring fencing*). Le spese sostenute dai concessionari nell'ambito delle loro attività petrolifere sono totalmente deducibili dalle tasse. Gli investimenti vengono ammortizzati in un tempo molto breve (sei anni) e gli oneri finanziari possono essere dedotti dall'imposta societaria e dalla tassa petrolifera speciale.

La tassa petrolifera speciale è pagata dalle società che conseguono il proprio reddito dalle attività petrolifere. Per alleviare il peso di questa tassa, ai concessionari è consentito di dedurre il 30% degli investimenti (7,5% l'anno per quattro anni). Le perdite possono essere riportate a nuovo con un tasso di interesse privo di rischi, che viene rimborsato in caso di cessazione dell'attività. Le società che non sono in grado di pagare la tassa petrolifera speciale possono richiedere ogni anno allo Stato il rimborso del valore imponibile delle spese di esplorazione.

La l. n. 72/1990, relativa alle imposte sugli scarichi di CO_2 nelle attività petrolifere, obbliga i concessionari a versare allo Stato l'imposta sugli scarichi di CO_2, risultanti dalla combustione di petrolio e dall'immissione di gas naturale nell'atmosfera nell'ambito delle attività petrolifere condotte sulla piattaforma continentale. Questa imposta, detta tassa sul CO_2, deve essere pagata retroattivamente ogni sei mesi e rappresenta un costo deducibile dalla tassa societaria e dalla tassa petrolifera speciale. Per il 2005, l'imposta è stata fissata a 0,78 NOK per litro di petrolio o metro cubo standard di gas naturale.

12.5.8 Il contratto petrolifero e le parti contraenti

La concessione

In Norvegia, oltre allo Stato norvegese, sono autorizzati a svolgere attività petrolifere solo gli enti cui sia stata rilasciata la necessaria licenza (legge petrolifera, sez. 1-3). Le attività di esplorazione, sviluppo e produzione richiedono il possesso di una licenza di produzione. Si tratta di una forma di concessione rilasciata dallo Stato norvegese alle società petrolifere qualificate (nazionali o estere) e condizionata al raggiungimento di due tipi di accordo tra i concessionari: un accordo operativo congiunto e un accordo contabile. Questi accordi ricalcano i modelli formulati dal Ministero del Petrolio e dell'Energia.

Le società possono anche chiedere al Ministero il rilascio di una specifica licenza di esplorazione preliminare per condurre attività di prospezione o installare e gestire l'attività di condutture e impianti per l'utilizzazione dei petroli.

Gli accordi di partecipazione alla produzione (*production sharing agreement*), di prestazione di servizi (con o senza rischio minerario) e di assistenza tecnica non sono utilizzati nelle attività petrolifere in Norvegia.

Protezione dell'investimento

In Norvegia, le attività petrolifere sono regolate dalla legge dello Stato, e in particolare dalle leggi petrolifere, dalla l. n. 35/1975, relativa alla tassazione delle attività petrolifere, e dalla l. 10 febbraio 1967 (Public Administration Act), relativa alla pubblica amministrazione, che si applicano a tutte le decisioni assunte dalle autorità norvegesi e riguardano le società che intraprendono un'attività nel campo petrolifero.

Nessuna norma applicabile alle attività petrolifere fa distinzione tra cittadini norvegesi e stranieri. Tutti gli investitori e gli investimenti nel campo petrolifero sono equiparati, a prescindere dalla nazionalità. Facendo parte del mercato energetico interno della UE, la Norvegia è tenuta inoltre ad applicare i principii di trasparenza, obiettività e assenza di discriminazioni legate alla nazionalità, a tutte le decisioni prese dalle autorità relativamente alle attività petrolifere.

Lo Stato ha il diritto di assumere il controllo di un impianto situato sulla piattaforma continentale quando la licenza sia scaduta, restituita o revocata, o quando l'uso dell'impianto in questione da parte dei concessionari sia definitivamente cessato (legge petrolifera, sez. 5-6, par. 1). Se lo Stato espropria gli impianti sulla terraferma di un concessionario, quest'ultimo ha diritto a essere completamente risarcito (Costituzione norvegese, sez. 105 e legge petrolifera, sez. 5-6, par. 3).

Protezione dell'ambiente

Nelle attività petrolifere, la protezione dell'ambiente è regolata dalla legge sulla protezione dall'inquinamento e sugli scarichi (l. n. 6/1981 sull'inquinamento), sotto la responsabilità del Ministero dell'Ambiente e di un suo organo subordinato, l'Autorità Pubblica di Controllo dell'Inquinamento (State Pollution Control Authority, SPCA).

In linea generale, in Norvegia qualunque attività che possa dare origine a inquinamento dell'ambiente

è soggetta al rilascio di un permesso da parte dell'Autorità di Controllo (legge petrolifera, sez. 11). Le attività petrolifere sono quindi soggette a uno specifico permesso, rilasciato, su domanda dei concessionari, per il genere specifico di inquinamento che può derivare dallo svolgimento delle attività petrolifere, ivi compresi gli scarichi in mare e nell'atmosfera. Le autorità incaricate possono stipulare tutte le condizioni necessarie al momento del rilascio del permesso. Questo sistema di controllo integrato dell'inquinamento è conforme alla Direttiva 96/61/CE sul Controllo Integrato di Prevenzione dell'Inquinamento (Integrated Pollution Prevention Control, IPPC).

Secondo la legge petrolifera, cap. 7, la responsabilità per danni da inquinamento causati da attività petrolifere può essere fatta valere solo in accordo con la stessa legge petrolifera. Come regola generale, il concessionario è oggettivamente responsabile per ogni danno da inquinamento derivante dalle attività petrolifere (sez. 7-3).

Nella legge si definisce danno da inquinamento il danno o la perdita causati da inquinamento prodotto da perdite o scarichi di petrolio da un impianto, incluso il pozzo. Esso comprende anche i costi delle contromisure che possono essere ragionevolmente adottate per evitare o limitare tali perdite o danni, nonché le perdite o i danni prodotti dalle stesse contromisure. Anche il danno o la perdita subiti dai pescatori in seguito alle ridotte possibilità di pesca possono essere soggetti a risarcimento da parte dei concessionari.

La richiesta di risarcimento dei danni da inquinamento è inviata inizialmente all'operatore. Se la richiesta non viene soddisfatta totalmente o parzialmente, gli altri concessionari membri della *joint venture* sono direttamente responsabili per il completo pagamento del risarcimento (legge petrolifera, sez. 7-3, par. 2).

Regolamentazione valutaria

In Norvegia non vige nessun tipo di regolamentazione valutaria. Di conseguenza, la corona norvegese può essere liberamente convertita in qualunque altra valuta straniera e viceversa, senza alcun limite quantitativo.

Tuttavia, sono state approvate alcune leggi allo scopo di prevenire e controllare il riciclaggio dei profitti risultanti da transazioni illegali; vedi per es. la l. n. 41/2003, contenente misure contro il riciclaggio dei profitti derivanti da attività illecite. Questa legge obbliga le persone giuridiche e le istituzioni interessate, come banche, compagnie assicurative e istituzioni finanziarie, a riferire alla polizia le transazioni sospette al fine dello svolgimento delle necessarie indagini.

12.5.9 Legge applicabile

In Norvegia, lo svolgimento di tutte le attività petrolifere è sottoposto alla legge norvegese. Tale principio trova conferma nella legge petrolifera, sez. 1-5, dove si afferma che alle attività petrolifere si applicano, oltre alla stessa legge petrolifera, tutti i regolamenti e le leggi norvegesi pertinenti, a seconda dei casi.

Inoltre, una delle condizioni per il rilascio di una licenza di produzione o di una licenza di installazione e gestione di una conduttura o di un impianto è che il rapporto e qualsiasi controversia tra i concessionari e i loro appaltatori siano regolati dalla legge norvegese. Questa condizione, insieme ad altre stipulate nell'accordo operativo congiunto e nell'accordo contabile, obbliga i concessionari ad accordarsi tra loro subito dopo il rilascio di una licenza di produzione.

A causa di questo obbligo, i concessionari devono provvedere affinché tutti i contratti di fornitura di beni e servizi necessari allo svolgimento delle attività petrolifere oggetto della licenza siano anche regolati dalla legge norvegese.

12.5.10 Risoluzione delle controversie

Le controversie tra due concessionari appartenenti allo stesso gruppo (*joint venture*), o tra due o più gruppi di concessionari, sono definite, di norma, per arbitrato e in base alla legge norvegese. Questa è una delle condizioni stabilite nel modello di accordo operativo congiunto che i concessionari devono stipulare per potersi aggiudicare una licenza di produzione.

Tuttavia, se le parti della controversia acconsentono, la controversia può essere giudicata da un tribunale norvegese. Lo stesso dicasi per una *joint venture* che possieda e gestisca una conduttura sulla piattaforma continentale norvegese.

Una controversia tra il Ministero del Petrolio e dell'Energia (o un altro ministero, a seconda dei casi) e i concessionari, relativa, per esempio, a una decisione assunta in base alla legge petrolifera, sarà di norma giudicata nei tribunali ordinari. Il sistema norvegese prevede tre gradi di giudizio ed è composto da Tribunale della Città o dei Distretti, Corti di Appello e Corte Suprema.

Mette Gravdahl Agerup
Ministero del Petrolio e dell'Energia
Oslo, Norvegia

12.6

Regno Unito

12.6.1 Introduzione

Lo sviluppo della legislazione sul petrolio e sul gas del Regno Unito

Secondo il Petroleum Act, emanato nel 1998, tutti i diritti relativi alle risorse nazionali di idrocarburi spettano alla Corona. Il Ministero per il Commercio e l'Industria, tuttavia, ha il potere di rilasciare licenze che concedono a entità private il diritto esclusivo di «esplorare, perforare il terreno e produrre» idrocarburi in una determinata area e per un dato periodo di tempo. Questo sistema di concessione di licenze ha come oggetto sia i giacimenti di petrolio e di gas a terra, sia quelli situati al di sotto delle acque territoriali e del settore della piattaforma continentale del Regno Unito. L'Irlanda del Nord adotta lo stesso sistema di concessione per le sue aree in mare aperto, rilasciando, tuttavia, in modo indipendente le relative licenze.

Questo regime di concessione di licenze è stato adottato nel corso della Prima Guerra Mondiale, per far fronte all'aumento della domanda di combustibili, benché le prime licenze siano state rilasciate solo nel 1935. La prima licenza offshore (P001) fu rilasciata nel 1964 dal Ministero dell'Energia, mentre la millesima licenza è stata concessa nel 1999 dall'attuale organo governativo competente, il Ministero del Commercio e dell'Industria.

In seguito alla conclusione di alcuni accordi con gli Stati vicini, nel corso degli anni l'area della piattaforma continentale del Regno Unito è stata modificata attraverso una serie di rettifiche delle sue linee di demarcazione, in base alle regole stabilite dalla Convenzione sulla piattaforma continentale del 1964.

Il ruolo dello Stato

All'inizio degli anni Settanta, con la realizzazione di importanti scoperte nel settore settentrionale del Mare del Nord e il drastico aumento dei prezzi del petrolio, lo Stato iniziò a concentrare la propria attenzione sulle sue rendite petrolifere.[1] Furono così introdotti alcuni cambiamenti che comportavano, in particolare, l'aumento dell'imposta sulle società per quanto riguardava i profitti derivanti dallo sfruttamento del petrolio, l'introduzione dell'imposta sui redditi petroliferi (Petroleum Revenue Tax, PRT) e la costituzione della compagnia statale British National Oil Corporation (BNOC), alla quale furono trasferiti tutti gli interessi dello Stato nel settore petrolifero. Allo stesso tempo, si stabilì che la BNOC doveva detenere il 51% delle partecipazioni delle attività basate sul rilascio di nuove licenze di produzione, e la BNOC tentò di negoziare accordi di partecipazione riguardanti scoperte per le quali erano già state rilasciate licenze di produzione. Nel corso di tutti gli anni Settanta, la BNOC perseguì attivamente una politica di espansione, volta a far valere i diritti di proprietà dello Stato sulle risorse petrolifere. Tuttavia, negli anni Ottanta, si registrò un cambiamento di linea politica, determinato da un governo conservatore deciso a seguire la via della privatizzazione. Gli accordi di partecipazione conclusi dalla BNOC con le compagnie petrolifere furono gradualmente eliminati e i beni della compagnia di Stato furono trasferiti alla Britoil, di cui il governo mise in vendita le quote azionarie.

La privatizzazione fu ancora più radicale nel settore dell'industria del gas, dove, con il Gas Act del 1986, la British Gas fu privatizzata in blocco, pur rimanendo una singola impresa e seguitando a operare in regime di monopolio nel mercato dei piccoli utenti. Fu, tuttavia, consentito ad altri operatori di competere per le domande di gas superiori a 25.000 Btu (British thermal units) l'anno. Ma il mercato industriale fu veramente aperto alla concorrenza solo nel 1990, nel periodo dell'entusiasmo per le centrali elettriche alimentate a gas

[1] Le informazioni fornite in questa parte e successivamente sono state in gran parte tratte da uno studio della Camera dei Comuni (Paper 98/19) intitolato *Regulating Energy Utilities*.

e dell'applicazione dello schema di liberalizzazione del gas istituito dal Direttore Generale per le forniture di gas, Sir James McKinnon. Nel 1993, dopo aver esplicitamente rifiutato di perseguire una politica di dismissione, il Ministero del Commercio e dell'Industria optò per la completa separazione tra le attività di trasporto e le attività commerciali della British Gas, annunciando che il monopolio delle tariffe di quest'ultima avrebbe avuto termine nell'aprile 1996.

In linea con questa decisione, il 17 febbraio 1997 British Gas fu scorporata in due nuove compagnie, Centrica e BG Centrica. La prima (che opera col nome di British Gas nel Regno Unito) rilevò le attività di vendita, comprese quelle al dettaglio del gas, il settore dei servizi e alcune attività di produzione di gas nella piattaforma continentale del Regno Unito. BG assunse invece il controllo delle attività di esplorazione e di produzione nella piattaforma continentale, delle attività internazionali e delle operazioni di Transco, la compagnia di trasporto e di stoccaggio del gas.

Nell'ottobre 2000, BG fu a sua volta scorporata in due compagnie, BG Group (la società internazionale del gas) e Lattice Group, a cui fu affidata la gestione di Transco.

Il 21 ottobre 2002, Lattice Group si fuse con National Grid Group, dando origine a una nuova compagnia, National Grid Transco, che riuniva le attività di trasmissione di elettricità sulle linee ad alta tensione e quelle di trasporto del gas. Come compagnia di trasporto del gas, National Grid Transco trasporta e immagazzina gas per i suoi utilizzatori attraverso una rete di gasdotti che copre tutto il territorio del Regno Unito, alle condizioni standard previste dalla licenza di trasporto del gas. Tra queste condizioni, figura l'obbligo di redigere un documento chiamato *codice di rete*, in cui sono indicati i termini e le misure necessari a fornire un sistema di trasporto economico ed efficiente e ad assicurare un regime di effettiva concorrenza tra i trasportatori (*shipper*) e tra i fornitori. Nel codice di rete è indicato inoltre il meccanismo, basato sull'andamento del mercato, attraverso cui si provvede al bilanciamento del gas in entrata e in uscita dal sistema. Nel 2005, National Grid Transco ha venduto a operatori indipendenti quattro delle sue otto reti regionali di distribuzione di gas (collegate al sistema nazionale di trasmissione ad alta pressione). Anche queste reti regionali di distribuzione operano mediante licenze di trasporto del gas.

Regolamentazione dell'industria del gas

Il Gas Act del 1986 dispose la creazione dell'Ufficio per l'Approvvigionamento di Gas (Office of Gas Supply, OFGAS), posto sotto la guida del Direttore Generale del rifornimento del gas. Secondo la prima sezione del Gas Act del 1995, sia il Ministro che il Direttore Generale per il rifornimento di gas hanno il dovere di assicurare il soddisfacimento di tutte le richieste ragionevoli di gas e un regime di effettiva concorrenza nell'industria del gas, così come quello di proteggere i consumatori sia in termini di prezzi, sia di qualità dei servizi. La seconda sezione del Gas Act del 1995 pone inoltre a carico di queste due istituzioni alcuni doveri relativi alla sicurezza. Il Direttore Generale per il rifornimento del gas deve assolvere alcune di queste responsabilità attraverso il rilascio o la modifica di licenze che hanno come oggetto il trasporto, la fornitura o la spedizione di gas. Rivestono una particolare importanza gli obblighi relativi al controllo dei prezzi, imposti dal Direttore Generale del rifornimento del gas nelle aree di monopolio dell'industria del gas (oggi rappresentate principalmente da Transco). Nel caso in cui sorga una controversia con l'industria del gas, il Direttore Generale per il rifornimento del gas può rimettere la risoluzione del caso alla Commissione per la concorrenza.

Attualmente, il compito di regolamentare il mercato del gas spetta all'Ufficio dei Mercati dell'Elettricità e del Gas (Office of Gas and Electricity Markets, OFGEM): nel 1999, infatti, l'OFGAS è stato unito all'Ufficio per la Regolamentazione dell'Elettricità. OFGEM è guidato non da un singolo individuo, il Direttore Generale per il rifornimento di gas, ma da un comitato, l'Autorità di controllo dei mercati dell'elettricità e del gas.

OFGEM vigila anche sul rispetto delle leggi sulla concorrenza nel settore dell'energia, insieme alle principali Autorità di controllo sulla concorrenza (l'Ufficio del commercio equo nel Regno Unito e la Commissione Europea). Questo ambito di responsabilità integra la funzione di regolamentazione dell'OFGEM perché la libera concorrenza è stata introdotta in sostituzione delle strutture monopolistiche precedenti alla privatizzazione. In particolare, OFGEM può imporre il rispetto del Competition Act del 1998 e degli artt. 81 e 82 del Trattato della Comunità Europea. Il Competition Act riguarda le attività che influenzano i mercati del Regno Unito, mentre gli artt. 81 e 82 del Trattato della Comunità Europea sono applicabili alle attività che influenzano gli scambi economici tra gli Stati membri dell'Unione Europea. Questa legislazione è quindi applicabile sia alle attività onshore, sia alle attività offshore.

La legislazione proibisce gli accordi e le intese volte a impedire il gioco della concorrenza. Questa proibizione può riguardare, per es., alcuni aspetti dei progetti a realizzazione congiunta che implichino la cooperazione tra concorrenti. La legislazione proibisce inoltre alle compagnie che occupano una posizione dominante nel mercato di assumere una condotta anticoncorrenziale: in particolare, i proprietari e i gestori di importanti infrastrutture possono essere obbligati ad astenersi da pratiche tendenti a sfruttare i consumatori o a escludere concorrenti, impedendo, per es., l'accesso a terzi. La legislazione di carattere generale sulla concorrenza, applicabile a tutti i settori economici, stabilisce che le Autorità di

controllo sulla concorrenza devono vigilare sulle operazioni di fusione e di acquisizione, il che significa che in alcuni casi tali transazioni sono sottoposte all'obbligo di notifica e devono essere ratificate dalle Autorità di controllo sulla concorrenza.

12.6.2 La struttura della regolamentazione petrolifera

La maggior parte delle licenze di esplorazione e di sviluppo presentano una struttura standardizzata. Benché il Ministero del Commercio e dell'Industria sia tenuto a seguire una politica flessibile, incline a modificare la struttura delle licenze per adattarle ai casi particolari, in pratica lo spazio per la negoziazione è molto ristretto, se non addirittura inesistente. Il Ministero del Commercio e dell'Industria ha tuttavia elaborato una serie di diversi tipi di licenze (si veda oltre). La facoltà del Ministero di rilasciare licenze è di carattere discrezionale e il principale obiettivo politico è assicurare il massimo livello di sfruttamento delle risorse di idrocarburi. Nel rilasciare una licenza, tuttavia, occorre tener conto di altri aspetti, come, per es., la protezione dell'ambiente e gli interessi degli altri utilizzatori delle aree marine.

La licenza assume la forma di atto scritto, e può essere rilasciata a una singola compagnia o a più compagnie che intendono lavorare insieme, ma dal punto di vista giuridico vi è un solo intestatario della licenza, benché costituito da numerose compagnie. Tutte le compagnie da cui l'intestatario è costituito sono responsabili in solido per le operazioni condotte in base alla licenza.

Ogni licenza comporta un costo annuale, chiamato canone, che in generale deve essere pagato alla ricorrenza annuale della data di rilascio della licenza. Il canone è calcolato in base a una percentuale, legata ai chilometri quadrati coperti dalla licenza a quella data.

Oltre a costituire una fonte aggiuntiva di reddito per lo Stato, il canone induce l'intestatario della licenza a tener conto dell'estensione dell'area assegnata e lo incoraggia a restituire i settori che non intende destinare allo sfruttamento, rendendoli accessibili ad altri.

Tipi di licenze

Offshore

Licenze di produzione. Il più importante tipo di licenza offshore è costituito dalla licenza di produzione in aree marine, di cui il Ministero del Commercio e dell'Industria e gli organi governativi che lo hanno preceduto hanno rilasciato più di mille esemplari. Il nome che le è stato attribuito è in qualche modo fuorviante perché questa licenza non copre solo la fase della produzione ma l'intera vita di un campo petrolifero, dall'esplorazione alla dismissione. La licenza di produzione copre aree relativamente piccole (in generale, non più di 200 km^2 circa). Nell'intento di rendere più flessibile il sistema di concessione di licenze, di recente il Ministero del Commercio e dell'Industria ha rilasciato la tradizionale licenza di produzione in tre varianti: la licenza di promozione, la licenza di frontiera e un tipo di licenza specificamente destinato al nuovo sviluppo di un campo petrolifero dismesso (come, per es., l'Argyll/Ardmore).

Licenze di esplorazione. Alcune compagnie intendono effettuare rilievi esplorativi in vaste aree del settore offshore. Per queste attività, la licenza di produzione è inadeguata e decisamente troppo costosa, anche perché queste compagnie non richiedono il diritto esclusivo di intraprendere tali attività. Per andare incontro alle loro esigenze, il Ministero del Commercio e dell'Industria ha creato la licenza d'esplorazione. Le licenze d'esplorazione hanno una durata di tre anni e consentono di condurre attività esplorative in tutta la piattaforma continentale del Regno Unito, a eccezione delle aree coperte da una licenza di produzione. Nel caso in cui l'intestatario di una licenza d'esplorazione intenda esplorare un'area coperta da una licenza di produzione, dovrà ottenere il consenso del concessionario. La licenza d'esplorazione non autorizza a condurre attività di produzione, né a effettuare perforazioni che superino i 350 m di profondità.

Onshore

Le licenze per le aree onshore, chiamate licenze per l'esplorazione e lo sviluppo di idrocarburi (Petroleum Exploration and Development Licences, PEDL), presentano una struttura molto simile a quella delle licenze di produzione offshore, benché siano dotate di clausole tipo e la loro durata sia divisa in tre periodi. Il completamento del programma di lavoro concordato per l'esplorazione entro i sei anni del primo periodo è la condizione necessaria per accedere al secondo periodo, e l'approvazione del piano di sviluppo entro i cinque anni del secondo periodo è la condizione necessaria per accedere al terzo periodo. Prima del 1996, il Ministero del Commercio e dell'Industria rilasciava una licenza per ogni fase della vita di un campo petrolifero onshore, vale a dire, una licenza d'esplorazione, una licenza di accertamento, una licenza di sviluppo e una licenza di produzione. La licenza per l'esplorazione e lo sviluppo di idrocarburi è stata introdotta all'ottava tornata di assegnazione per alleggerire il carico di lavoro degli uffici amministrativi preposti al rilascio di licenze.

Termini (durata)

Le licenze di produzione in mare e le licenze d'esplorazione e sviluppo di idrocarburi sono valide per una sequenza di periodi, chiamati termini, che corrispondono alle diverse fasi del tipico ciclo di vita di un

campo petrolifero: esplorazione, accertamento, sviluppo e produzione. Ogni licenza scade automaticamente alla fine di ogni periodo, a meno che il suo intestatario non abbia portato le operazioni a un livello sufficiente di avanzamento.

Rilascio/restituzione di aree

Il Ministero del Commercio e dell’Industria si aspetta che le compagnie sfruttino le loro licenze. Negli ultimi anni, il numero delle aree rimaste intatte e non sfruttate è stato motivo di grande preoccupazione. Nel tentativo di risolvere questo problema, PILOT (un’associazione nata dalla collaborazione tra uffici governativi, rappresentanti dell’industria e dei sindacati) ha dato vita all’iniziativa Fallow, con la quale si è concesso agli intestatari di licenze il diritto di «porre termine» alla (vale a dire, di restituire la) licenza, o parte dell’area da questa coperta in qualsiasi momento (a meno che non ci si trovi ancora nella fase iniziale o non sia stato completato il programma lavori). Con questo progetto, che prevede la compilazione di un elenco delle aree considerate incolte (non utilizzate), PILOT si propone di incoraggiare gli intestatari delle licenze a cogliere ogni valida opportunità di sfruttare le aree loro assegnate o a restituirle, in modo da promuovere l’utilizzazione delle aree incolte.

Vi sono inoltre condizioni di rilascio obbligatorio. In base ai Regolamenti sul rilascio di licenze petrolifere del 2004 (Legge n. 352/2004, Esplorazione e produzione nelle aree marine e della terraferma), in cui sono indicate clausole tipo da inserire nelle licenze di esplorazione e di produzione rilasciate a partire dalla ventesima tornata d’assegnazione e oltre, le licenze sono concesse per un periodo iniziale della durata di quattro anni, trascorso il quale il 50% dell’area coperta dalla licenza deve essere restituito. Lo scopo di questa clausola è spingere le compagnie a dare inizio alle operazioni subito dopo il rilascio della licenza, in modo da non trovarsi impreparate al momento di definire l’area da destinare al rilascio.

I rilasci parziali, tuttavia, sono soggetti ad alcune restrizioni relative alla complessità dell’area restituita. Il Ministero vuole evitare la restituzione di aree dalla configurazione irregolare, poco attraenti per altre compagnie e quindi difficilmente assegnabili con una nuova licenza.

Licenze multiblocco

Per esigenze di regolamentazione, la piattaforma continentale del Regno Unito è stata divisa per mezzo di una griglia in blocchi che in media misurano 25 km^2. Benché molte licenze coprano più di un blocco, l’espressione licenze multiblocco viene attualmente impiegata per indicare le licenze offshore che coprono blocchi disseminati in una vasta area geografica. Queste licenze sono all’origine di una lunga serie di problemi amministrativi e normativi, tanto che il Ministero del Commercio e dell’Industria ha deciso di non rilasciare più licenze di questo tipo e sta tentando, in collaborazione con le industrie del settore, di trovare il modo di frazionare le esistenti licenze multiblocco.

Licenze onshore e proprietari terrieri

Secondo il Petroleum Act del 1998, il Ministero ha la facoltà di rilasciare licenze di produzione a terra. Tali licenze conferiscono il diritto di esplorare, perforare il terreno e produrre idrocarburi in base a questa legislazione, ma non esonerano dal rispetto di altre obbligazioni di legge o di regolamentazione.

Di conseguenza, l’intestatario di una licenza deve ottenere il diritto di accesso dal proprietario del terreno, deve rispettare i regolamenti sanitari e relativi alla sicurezza applicabili e deve persino ottenere dalle autorità locali competenti una licenza edilizia. Il Ministero non è in grado di aiutare più di tanto gli intestatari delle licenze e, cosa particolarmente sorprendente, non può conferir loro il diritto di entrare nel terreno o di interferire con la sua gestione, al contrario di quanto avviene, per es., per l’installazione dei generatori elettrici, caso in cui il Ministero può obbligare i proprietari terrieri a concedere la servitù di passaggio per le linee di trasmissione.

Le Direttive del 1995 sulla concessione di licenze che hanno come oggetto gli idrocarburi

Nel 1994, l’Unione Europea ha emanato norme molto rigorose in materia di rilascio di licenze petrolifere che gli Stati membri sono tenuti a rispettare. In queste norme sono indicati, per es., i fattori che possono (e non possono) essere presi in considerazione nel decidere se concedere o no una licenza, e il livello minimo di consultazione pubblica.

Tali norme sono contenute nella Direttiva sulla concessione di licenze che hanno come oggetto gli idrocarburi, CE/22/94, attuata nel Regno Unito con i Regolamenti sulla concessione di licenze relative agli idrocarburi (Legge n. 1434/1995).

Gare d’assegnazione e domande fuori gara

Il Ministero del Commercio e dell’Industria rilascia le licenze attraverso tornate per l’assegnazione di licenze ed è tenuto a rispettare un regolare programma annuale di gare sia per l’assegnazione di licenze onshore, sia per l’assegnazione di licenze offshore.

Benché la grande maggioranza delle licenze di produzione in mare o delle licenze di esplorazione e sviluppo petrolifero onshore siano rilasciate attraverso gare, è prevista la possibilità di concedere licenze fuori gara per ragioni di necessità. Spetta alla compagnia interessata esporre il proprio caso al Ministero del Commercio e dell’Industria per ottenere l’invito a presentare una domanda di rilascio di licenza fuori gara.

12.6.3 Le condizioni operative

Il quadro normativo e la politica ministeriale[2]

I poteri del Ministero in relazione allo sviluppo e alla produzione dei campi petroliferi offshore di petrolio e di gas furono definiti compiutamente per la prima volta nelle clausole tipo allegate al Petroleum and Submarine Pipelines Act del 1975. Clausole analoghe sono presenti in tutte le licenze onshore. Il Petroleum Order del 1999 (Legge n.160/1999, attuali clausole tipo) contiene il testo integrale di tutte le attuali clausole tipo. La licenza non consente al suo intestatario di installare infrastrutture o produrre idrocarburi senza aver ottenuto una specifica autorizzazione dal Ministero. In particolare, l'intestatario di una licenza che intenda sviluppare un campo petrolifero deve elaborare un piano di sviluppo e sottoporlo al Ministero per l'approvazione.

Obiettivi chiave

Nel valutare i piani di sviluppo, il Ministero si prefigge lo scopo di tentare di massimizzare il recupero a condizioni economicamente convenienti delle riserve di petrolio e di gas del Regno Unito, evitando, al tempo stesso, inutili operazioni di perforazione concorrenti. Il Ministero deve inoltre tener conto dell'impatto ambientale dello sviluppo degli idrocarburi e della necessità di assicurare alle imprese e ai consumatori del Regno Unito rifornimenti di energia sicuri, diversificati e sostenibili a prezzi competitivi.

Il Ministero valuta le proposte in questa prospettiva, proponendosi, in particolare, il conseguimento dei seguenti obiettivi politici: assicurare il recupero di tutte le riserve commercialmente sfruttabili di idrocarburi; assicurare l'adeguatezza e la competitività delle forniture di condotte e di infrastrutture; tenere in debito conto i diversi tipi di impatto ambientale e gli interessi degli altri utilizzatori delle aree marine.

Trasporto

Assicurare l'adeguatezza e la competitività della fornitura di condotte e infrastrutture

La disponibilità di infrastrutture (impianti di lavorazione e condotte) è considerata di cruciale importanza per la massimizzazione del recupero a condizioni economicamente convenienti, soprattutto per quanto riguarda il gas. In molti casi, i campi petroliferi della piattaforma continentale del Regno Unito non contengono riserve sufficienti a giustificare la costruzione di apposite infrastrutture e sono economicamente validi solo come aree di sviluppo satellite che utilizzano impianti già esistenti.

La disponibilità di infrastrutture di sufficiente capacità è quindi un obiettivo di interesse nazionale. In alcuni casi, per es., potrebbe essere opportuno costruire condotte sovradimensionate rispetto alle necessità immediate dei campi petroliferi in questione, in modo da disporre di un eccesso di capacità da destinare a futuri collegamenti.

Forniture di condotte

Il Ministero del Commercio e dell'Industria valuta i piani di sviluppo dei campi petroliferi, ricchi di implicazioni per le future domande di costruzione di condotte, nella prospettiva di:

- evitare un'inutile proliferazione di oleodotti e di gasdotti. Se la costruzione di nuove condotte e, in particolare, di quelle connesse ai sistemi esistenti, può incrementare la concorrenza, la sicurezza dei rifornimenti e il ritmo dello sviluppo, una condotta accessoria può interferire con i diritti o con le pratiche consolidate degli altri utilizzatori delle aree marine attraversate dalla condotta in questione e può avere un impatto sull'ambiente. Tutte queste esigenze, a volte contrastanti, devono essere attentamente valutate;
- facilitare, dove possibile, il futuro sviluppo dei campi petroliferi, inclusi quelli che non rientrano nell'area della licenza. Abitualmente, il Ministero del Commercio e dell'Industria si fa carico di consigliare e incoraggiare le parti interessate a cooperare tra loro per costruire le linee e fissare le loro dimensioni in base al potenziale futuro e ad adottare le misure necessarie alla costruzione di collegamenti di condotte sottomarine e di collettori verticali per impianti galleggianti per il loro vantaggio reciproco. Gli intestatari delle licenze sono inoltre incoraggiati a tener conto delle esigenze dell'industria petrolchimica onshore nella valutazione delle opzioni di sviluppo;
- assicurare che i fabbricati, le condotte operative e le altre infrastrutture siano costruiti in modo da non avvantaggiare alcuna delle parti e che i metodi di commercializzazione del petrolio e del gas impiegati promuovano la libertà e la competitività dei mercati.

Subordinatamente a questi obiettivi, la via d'evacuazione e la destinazione degli idrocarburi sono fondamentalmente materie riservate al buon senso commerciale degli intestatari delle licenze. Nei casi in cui il petrolio o il gas debbano essere esportati in un altro paese attraverso una nuova condotta, quest'ultima sarà oggetto della negoziazione di appositi accordi tra i governi interessati.

Accesso di terzi alle infrastrutture offshore

L'evoluzione delle infrastrutture offshore nella piattaforma continentale del Regno Unito è stata caratterizzata dal fatto che, dopo essere state sottoposte alla misura

[2] Dalle *Note guida sulle procedure di regolamentazione dello sviluppo di campi di petrolio e di gas* del Ministero del Commercio e dell'Industria.

del volume non occupato (vale a dire della capacità inutilizzata), le condotte a utilizzazione esclusiva costruite dalle compagnie sono state progressivamente aperte all'utilizzazione da parte di terzi dietro pagamento di una tariffa (per il trasporto e i servizi di lavorazione). Su richiesta di un aspirante utilizzatore, il Ministero può (in base al Petroleum Act del 1998) imporre una soluzione ai problemi relativi al dimensionamento, alle connessioni e alle tariffe delle condotte, dopo aver considerato gli interessi di tutte le parti.

In quanto parte integrante delle iniziative intraprese dell'Unione Europea per creare un mercato dell'energia competitivo e liberalizzato, i requisiti della seconda Direttiva sul gas dell'Unione Europea CE/55/2003 sono stati trasposti nella legge inglese con gli emendamenti apportati al Gas Act del 1986 dai Regolamenti sul gas del 2004 (accesso di terzi; Legge n. 2043/2004). Con questa nuova legislazione è stato introdotto un sistema regolamentato dell'accesso dei terzi alle linee di trasporto di interconnessione e ai terminali di importazione del gas naturale liquefatto (GNL). L'accesso per i terzi deve essere basato su tariffe pubblicate, globalmente accessibili, non discriminatorie e commisurate ai costi. Prima di poter essere applicate, tali tariffe, o almeno la metodologia che è alla base del loro calcolo, devono essere approvate dall'OFGEM.

L'attuale legislazione stabilisce che le grandi infrastrutture per il GNL, nuove o risultanti da un ampliamento, possono essere esentate dall'accesso dei terzi in certe circostanze e subordinatamente a una serie di condizioni. In sostanza, il costruttore di un'infrastruttura GNL deve persuadere l'OFGEM del fatto che quell'infrastruttura non sarebbe costruita nel caso in cui fosse sottoposta al regime formale di accesso dei terzi e deve dimostrare che l'esenzione non produrrà un grave effetto pregiudizievole sul gioco della concorrenza nel mercato del gas. La portata e la durata dell'esenzione devono essere commisurate alla necessità di proteggere l'investimento del progetto in questione.

La sezione 19 C del Gas Act del 1986 indica i criteri da rispettare per ottenere l'esenzione dall'OFGEM:

- l'infrastruttura o (a seconda dei casi) il considerevole ampliamento della sua capacità incrementano la sicurezza dei rifornimenti;
- il livello di rischio è tale che l'investimento necessario alla costruzione dell'infrastruttura o (a seconda dei casi) alla modifica volta ad aumentare in modo considerevole la sua capacità non verrebbe effettuato o non sarebbe stato effettuato senza la concessione dell'esenzione;
- l'infrastruttura appartiene o è destinata ad appartenere a una persona diversa dalla compagnia di trasporto del gas che gestisce o gestirà il sistema di condotte connesso o destinato a essere connesso con l'infrastruttura;
- sarà fatta pagare un'imposta agli utilizzatori dell'infrastruttura o (a seconda dei casi) dell'ampliamento della sua capacità;
- l'esenzione non produrrà un effetto pregiudizievole sul gioco della concorrenza, sull'efficienza economica del mercato del gas o sull'efficienza del sistema di condotte connesso o destinato a essere connesso con l'infrastruttura;
- la Commissione Europea è o sarà favorevole all'esenzione.

In un documento di consultazione congiunta diffuso nel giugno 2003 dall'OFGEM e dal Ministero del Commercio e dell'Industria, sono stati indicati come requisiti minimi per l'esenzione di linee di interconnessione e di infrastrutture GNL i seguenti tre criteri addizionali:

- un'efficace allocazione di capacità nei termini di un'offerta iniziale di capacità al mercato;
- l'adozione di meccanismi efficaci, in grado di assicurare che la capacità non venga accaparrata (per esempio, gli accordi *use it or lose it*);
- condizioni relative al rilascio di informazioni per quanto riguarda sia l'organo di regolamentazione, sia, virtualmente, il mercato.

Un *Codice di pratica delle infrastrutture offshore* è stato introdotto nel gennaio 1996, come contributo volontario da parte dell'industria. Lo scopo del *Codice* è ottimizzare e facilitare l'avvio tempestivo dei processi di ricerca, offerta e negoziazione dell'accesso dei terzi alle condotte e alle infrastrutture di lavorazione offshore, e ai terminali onshore, così come di assicurare un accesso facile ed equo, a condizioni definite sulla base di negoziati non discriminatori.

12.6.4 Condotte

Legislazione

Di seguito saranno elencati in ordine cronologico i principali elementi della legislazione concernenti le condotte nazionali, fornendo una breve sintesi delle condizioni stabilite in ogni singolo caso. Salvo indicazione contraria, il termine Act va riferito al Pipelines Act del 1962 e i numeri di sezione alle sezioni di questa legge.

Coast Protection Act del 1949. In base alla sezione 34 di questa legge, per intraprendere lavori connessi alla costruzione di condotte che costituiscono o potrebbero costituire un impedimento o un pericolo per la navigazione è necessario ottenere il consenso del Ministero dei Trasporti. Di conseguenza, per ottenere il permesso di costruire qualsiasi parte di una condotta nazionale o locale situata tra le linee di demarcazione dell'alta e della bassa marea o che attraversa insenature, estuari, ecc., deve essere inoltrata una domanda separata alla divisione marittima del Ministero dell'Ambiente, dei Trasporti e delle Regioni.

Pipelines Act del 1962. La prima sezione di questa legge istituisce una procedura di autorizzazione *one-stop-shop* per la costruzione di condotte nazionali che superano o sono destinate a superare i 16.093 km di lunghezza. Questa procedura esenta la compagnia che deve costruire una condotta di questo tipo dall'obbligo di richiedere una separata licenza edilizia alle autorità locali, la cui giurisdizione è attraversata dalla condotta, sveltendo in misura considerevole le pratiche amministrative. Questi benefici sono stati ulteriormente accresciuti dalle modifiche apportate dai Deregulation Orders del 1999 (si veda oltre).

Ai fini dell'Act, per condotta si intende una linea di collegamento con tutti i dispositivi e le opere a questa connessi, incluse le apparecchiature associate, come, pompe, compressori, valvole, tubazioni, strumenti di trasmissioni di dati e di controllo, sistemi di strumentazione, attrezzature di protezione catodica e sostegni dei tubi. Rientrano, per es., in questa definizione i componenti meccanici della stazione di un compressore, ma non i fabbricati, le recinzioni, ecc., costruiti intorno a essa, per i quali occorre richiedere, con normale procedura, una licenza edilizia.

L'Act riguarda le condotte a terra, inclusa la zona intercotidale (l'area situata tra le linee di demarcazione dell'alta e della bassa marea) e le aree marine parzialmente circondate dalla terraferma, come insenature, estuari e porti. Gli esatti limiti della sua applicabilità sono costituiti dalle linee base definite nel Territorial Waters Order in Council del 1964.

I Regolamenti sui lavori relativi all'elettricità e alle condotte (Valutazione di impatto ambientale) del 1990 (Legge n. 442/1990). In questi Regolamenti è descritto a grandi linee il modo in cui deve essere elaborata la valutazione di impatto ambientale dei gasdotti e degli oleodotti.

I Regolamenti sulla sicurezza delle condotte del 1996 (Legge n. 825/1996). Questi Regolamenti si applicano, *inter alia*, a tutte le condotte per le quali, in base alla prima sezione dell'Act, è necessario richiedere un'autorizzazione e impongono l'obbligo di rispettare una serie di condizioni per quanto riguarda la progettazione, la costruzione, il funzionamento, la manutenzione e la gestione in sicurezza delle condotte.

Il Deregulation Order del 1999 (Legge n. 742/1999; condotte). Entrato in vigore il 3 aprile 1999 esso ha introdotto importanti modifiche dell'Act, con i seguenti effetti:

- la costruzione delle condotte locali (vale a dire delle condotte che non superano i 16.093 km di lunghezza) non deve più essere notificata al Ministero;
- non è più necessario richiedere l'autorizzazione del Ministero per la diversione di una condotta esistente, a meno che la lunghezza della diversione oltre i limiti della deviazione superi i 16.093 km (lo stesso limite stabilito dalla prima sezione per la richiesta dell'autorizzazione relativa alla costruzione di una condotta);
- attualmente, per costruire una condotta destinata a essere connessa con un'altra occorre richiedere l'autorizzazione prevista dalla prima sezione solo se la nuova condotta di cui si propone la costruzione supera i 16.093 km di lunghezza. In caso contrario, occorre richiedere una licenza edilizia;
- l'introduzione di una procedura basata su una dichiarazione scritta ha come conseguenza che le opposizioni irrisolte a una domanda per l'autorizzazione della costruzione di una condotta possono (con il consenso degli oppositori e del richiedente) essere esaminate senza chiedere l'apertura di un'inchiesta o un'indagine conoscitiva pubblica.

12.6.5 Il regime fiscale del petrolio e del gas nel Regno Unito

Le imposte ordinariamente applicabili ai profitti derivanti dalla produzione di petrolio e di gas a terra e in mare aperto, vale a dire nelle acque territoriali o nella piattaforma continentale del Regno Unito sono due: l'imposta sulle società e l'imposta supplementare sulle società. I redditi derivanti da alcuni campi petroliferi di vecchia data del territorio nazionale del Regno Unito e della sua piattaforma continentale sono soggetti a una terza tassa (l'imposta sui redditi petroliferi).

L'imposta sulle società

L'imposta sulle società è l'imposta che ordinariamente si applica alle compagnie che hanno il loro domicilio fiscale nel Regno Unito o che ricavano profitti da attività svolte nel Regno Unito. In linea di massima, questa imposta è calcolata (per i redditi d'impresa superiori a 1,5 milioni di sterline) in base a una percentuale del 30% dei profitti. L'utile imponibile è basato sui profitti indicati nel bilancio commerciale della compagnia, ma subordinatamente a un certo numero di rettifiche prescritte dalla legge. La principale rettifica consiste nel fatto che non si tiene conto delle quote d'ammortamento relative al capitale investito ma di un sistema speciale di *detrazioni per il capitale*, che prevede una detrazione nell'anno in cui è occorsa una certa spesa in conto capitale e/o una detrazione annuale, a seconda del tipo di bene per cui è occorsa la spesa in conto capitale e di altri fattori.

Il calcolo dell'utile imponibile viene rettificato per assicurare che i profitti derivanti dalla produzione upstream di petrolio e di gas nel Regno Unito e nella sua piattaforma continentale siano determinati, ai fini dell'imposta sulle società, indipendentemente da qualsiasi perdita o spesa relativa ad attività svolte al di fuori

di una linea di demarcazione (*ring fence*), che delimita le attività di produzione di petrolio e di gas del Regno Unito e della sua piattaforma continentale e le attività a queste connesse. Ciò significa che le perdite registrate dalla stessa compagnia o da un'altra compagnia del gruppo in relazione ad attività svolte al di fuori del *ring fence* non possono essere detratte dai profitti realizzati all'interno del *ring fence* (anche se le perdite registrate all'interno del *ring fence* possono essere detratte dai profitti derivanti da attività svolte al suo esterno), e la detrazione degli interessi dai profitti realizzati nel *ring fence* è consentita solo in relazione ad assunzioni di debiti effettuate per attività svolte nello stesso. L'imposta sulle società che si applica alle compagnie che svolgono attività di produzione di petrolio e di gas nel Regno Unito e nella sua piattaforma continentale e attività a queste connesse è abitualmente definita *imposta sulle società del ring fence*.

Il regime di detrazioni per il capitale previsto dall'imposta sulle società del *ring fence* è più favorevole di quello della normale imposta sulle società. Per le spese relative a impianti e a macchinari è concessa una detrazione del 100% nell'anno in cui tale spesa è occorsa (a eccezione dei casi in cui l'apparato produttivo sia utilizzabile per 25 anni o per un periodo di tempo superiore a 25 anni, per i quali è prevista una detrazione del 24% nel primo anno e detrazioni a quote costanti del 6% negli anni successivi). È inoltre abitualmente consentita una deduzione completa dei costi di dismissione occorsi in connessione ad attività del *ring fence*. Le spese in conto capitale relative all'esplorazione mineraria e all'ammissione alle attività commerciali del *ring fence* sono abitualmente detraibili nella misura del 100%. Le spese per la ricerca e lo sviluppo sono, in generale, immediatamente e interamente deducibili, che siano o no occorse in relazione ad attività commerciali svolte nel *ring fence*.

Le compagnie del Regno Unito possono pagare i ricavi al netto delle imposte ai loro azionisti senza applicare ai dividendi l'imposta cedolare d'acconto, mentre le compagnie straniere possono rimettere i ricavi al netto delle imposte alla propria sede centrale all'estero senza applicare nessuna imposta addizionale sui profitti di filiale.

Imposta supplementare sulle società per le attività commerciali del *ring fence*

Oltre a pagare l'imposta sulle società del *ring fence,* le compagnie titolari di attività all'interno del *ring fence* devono pagare un'imposta supplementare sulle società che attualmente ammonta al 10% dei profitti così come sono conteggiati ai fini dell'imposta sulle società del *ring fence,* ma senza le deduzioni relative ai costi di finanziamento. A tal fine, i costi di finanziamento includono non solo gli interessi sul finanziamento del debito ma anche la componente di interessi dei canoni di locazione finanziaria e i costi di qualsiasi altra transazione considerata finanziaria in base ai GAAP (Generally Accepted Accounting Principles).

Imposta sui redditi petroliferi

In relazione ai campi petroliferi per i quali è stato concesso un permesso di sviluppo prima del 16 marzo 1993, occorre pagare anche l'imposta sui redditi petroliferi. Si tratta di un'imposta basata sui singoli campi e calcolata in base al 50% dell'avanzo cumulativo dei proventi o del valore della produzione (meno una detrazione per la produzione esente dall'imposta) in rapporto ai costi sostenuti per sviluppare e gestire il campo petrolifero. Nel calcolo dell'imponibile si tiene conto anche delle somme relative alle tariffe pagate da altri campi per l'utilizzazione dei beni del campo petrolifero (come le condotte per il trasporto del petrolio sulla terraferma) e non sono consentite detrazioni per i costi di finanziamento; in sostituzione, è prevista un'integrazione speciale (in generale, pari al 35% di certe spese ben definite). È previsto inoltre un meccanismo di protezione per assicurare che questa imposta non riduca l'utile annuale del campo petrolifero in questione al di sotto del 15% della spesa cumulativa in conto capitale effettuata per lo stesso.

Nei casi in cui occorre pagare l'imposta sui redditi petroliferi, quest'ultima figura come un costo nel calcolo dei profitti soggetti all'imposta sulle società.

12.6.6 Gestione delle *joint ventures*

Accordi operativi

Quando l'intestatario di una licenza è costituito da diverse compagnie, queste ultime concludono tra loro un accordo destinato a regolare la conduzione delle future operazioni. Tale accordo è abitualmente chiamato Joint Operating Agreement (JOA). La conclusione o la modifica di un JOA implica ordinariamente la ripartizione di almeno una parte dei diritti concessi con la licenza di produzione relativa all'area in questione e, di conseguenza, richiede l'approvazione del Ministero.

Quando un campo attraversa diverse aree di concessione è necessario concludere un ulteriore accordo operativo per regolare le interrelazioni esistenti tra i diversi interessi che insistono sul campo in questione. Questi tipi di accordi sono abitualmente chiamati Unit Operating Agreements.

In teoria, tutti gli accordi operativi necessitano dell'approvazione del Ministero; tuttavia, per ridurre il carico di lavoro dell'amministrazione, il Ministero del Commercio e dell'Industria ha istituito l'Open Permission (accordi operativi) con cui si accorda un'approvazione anticipata alla maggior parte dei casi di conclusione, modifica o novazione di accordi operativi.

L'Open Permission è un'approvazione rilasciata dal Ministero che copre un'intera categoria di atti regolamentati. Non è rilasciato a una particolare persona o a una particolare compagnia e può essere impiegato da chiunque in qualsiasi momento. Se ritiene che l'Open Permission descriva compiutamente l'atto che intende sottoporre all'approvazione del Ministero ed è disposta a rispettare le condizioni e le restrizioni relative al suo impiego, una compagnia può compiere l'atto in questione conformemente a quanto stabilito nell'Open Permission, senza dover richiedere altri permessi individuali. Chiunque usi l'Open Permission si impegna ad accettare e a rispettare tutte le sue disposizioni.

L'Open Permission copre solo la ripartizione dei diritti concessi dalla licenza riguardanti gli idrocarburi estratti e immagazzinati e i proventi derivanti dalla loro vendita. Ogni accordo particolare può essere soggetto ad altre disposizioni di regolamentazione (inclusi i controlli imposti dalle clausole tipo). In questo caso, l'intestatario della licenza è tenuto a rispettare le suddette disposizioni. In particolare, l'Open Permission non produce alcun effetto sulle disposizioni relative ai controlli sul trasferimento delle licenze, alla nomina dell'operatore o alla dismissione del Petroleum Act.

Sfruttamento concentrato e sviluppo cooperativo

Nel caso in cui il programma di sviluppo riguardi un campo petrolifero che si estende in un'area coperta da un'altra licenza, il Ministero può imporre ai concessionari lo sfruttamento concentrato, vale a dire la coltivazione in comune. Il ricorso a questa misura è giustificato dal fatto che lo sfruttamento concentrato risponde all'obiettivo di interesse nazionale di assicurare il massimo livello di recupero finale degli idrocarburi e di evitare inutili operazioni di perforazione concorrenti.

Non sempre il Ministero rifiuta di approvare piani di sviluppo presentati da gruppi di concessionari che non hanno concluso accordi di sfruttamento concentrato con i concessionari di un blocco adiacente. L'importante è assicurare che siano state adottate le misure necessarie alla massimizzazione del recupero, a condizioni economicamente convenienti, di petrolio e di gas.

Per permettere ai concessionari di definire il campo destinato a essere sottoposto alle operazioni di sviluppo unitario e per esigenze di natura fiscale, il Ministero formula una proposta di determinazione del campo nel corso della prima fase del processo di approvazione del programma di sviluppo del campo, utilizzando le informazioni di carattere geologico disponibili a quella data.

12.6.7 Sicurezza sul lavoro

In seguito al disastro verificatosi nel 1988 (quando una grande esplosione seguita da un incendio provocò la morte di 187 uomini che lavoravano sulla piattaforma Piper Alpha, nel Mare del Nord) e al Rapporto sulla vicenda presentato nel 1990 da Lord Cullen, l'intero regime della sicurezza offshore è stato ristrutturato. Per tutte le installazioni è stato introdotto l'obbligo di redigere rapporti su casi concernenti la sicurezza, così come quello di costituire comitati di sicurezza formati da rappresentanti della forza lavoro. Nello stesso periodo sono stati anche integralmente riscritti i relativi regolamenti. Il più significativo effetto prodotto dalla relazione è stato quello di portare i regolamenti relativi alla salute e alla sicurezza, prima di allora imperniati su norme dettagliate in cui erano specificati gli standard da rispettare, ad adottare un approccio orientato al raggiungimento dello scopo, assegnando ai singoli titolari delle diverse funzioni la responsabilità di sviluppare le misure idonee a controllare i pericoli, a gestire il rischio e a tenere aggiornata la documentazione relativa alla salute e alla sicurezza. Tuttavia, come altre industrie ad alto rischio, l'industria offshore è soggetta a un regime di autorizzazione, in base al quale l'inizio o la prosecuzione di particolari attività di lavoro sono condizionati all'approvazione del relativo rapporto di sicurezza da parte dell'autorità di controllo sulla salute e la sicurezza.

I rapporti di sicurezza sono stati introdotti con i Regolamenti sulle installazioni offshore del 1992 (rapporto di sicurezza; Legge n. 2885/1992), che li hanno resi obbligatori per i gestori di tutte le installazioni offshore, che siano di vecchia data o nuove, fisse o mobili. In sostanza, i rapporti di sicurezza comportano l'identificazione e la valutazione dei pericoli connessi a ogni fase della vita di un progetto, dalla concezione e dalla realizzazione alla dismissione finale e all'abbandono. Per ogni pericolo devono essere previste appropriate misure di controllo, in modo da minimizzare i rischi per il personale. Tra le raccomandazioni del Rapporto Cullen, figura quella relativa alla necessità di adottare le misure idonee ad affrontare una grave situazione d'emergenza, incluse le misure relative al ricovero temporaneo, all'evacuazione in sicurezza e al salvataggio di tutto il personale. I rapporti di sicurezza devono essere redatti almeno sei mesi prima dell'inizio dell'operazione in questione e devono essere periodicamente aggiornati (almeno ogni cinque anni o a intervalli di tempo più brevi, in caso di significativi cambiamenti delle circostanze).

Tenendo conto delle raccomandazioni del Rapporto Cullen, si decise inoltre di assegnare a un altro ente la funzione di organo di controllo. Ci si rese conto che per questo ruolo, che allora rientrava nell'ambito delle responsabilità del Ministero dell'Energia, era più appropriato l'Health and Safety Executive (HSE). Di conseguenza, il 1° aprile 1991 fu creata, come organo di controllo specifico, l'Offshore Safety Division (OSD) dell'HSE e, dopo numerosi rimaneggiamenti, la

responsabilità ministeriale fu infine assegnata al Ministero del Lavoro e delle Pensioni. Tra le principali funzioni svolte dall'OSD figura quella di approvare i rapporti di sicurezza previsti dai Regolamenti del 1993. Nessuna installazione può essere attivata prima di aver ottenuto questa approvazione.

La principale legislazione concernente la salute e la sicurezza è costituita dall'Health and Safety at Work etc. Act del 1974. In linea generale, questa legge non è applicabile al di fuori della Gran Bretagna, ma l'Offshore Safety Act del 1992 ha esteso il campo d'applicazione dell'Act del 1974, insieme a quello di un certo numero di altre leggi riguardanti la sicurezza onshore, alle persone che lavorano su installazioni offshore o alla posa di condotte a queste connesse.

La successiva fase di attuazione del Rapporto Cullen ha visto lo sviluppo di regolamenti orientati al raggiungimento di scopi e obiettivi appropriati a una pratica sicura, i cui dettagli sono contenuti in note orientative non vincolanti che spiegano come questi obiettivi possono essere conseguiti. Un tipico esempio di questo genere di leggi delegate è costituito dai Regolamenti sulle installazioni offshore del 1995 (Legge n. 743/1995; prevenzione degli incendi e delle esplosioni e risposta all'emergenza) che hanno sostituito un certo numero di regolamenti iperprescrittivi criticati nel Rapporto Cullen con disposizioni di carattere più generale, integrate da un Codice di pratica e orientamento, che è stato approvato.

Il regime della sicurezza offshore è stato di recente oggetto di revisione in seguito a una consultazione della Commissione per la salute e la sicurezza con il mondo dell'industria sulle modifiche da introdurre per migliorare la regolamentazione e il controllo dei principali rischi connessi alle attività offshore. La riforma ha trovato formalizzazione nella normativa del 2005 in tema di Offshore Installation (Safety Case), Statutory Instruments n. 3117/2005, entrato in vigore nell'aprile del 2006. Questa nuova normativa introduce cambiamenti che riflettono la natura mutevole dell'industria offshore, ma il requisito centrale resta lo stesso: un'installazione offshore deve avere un *safety case* accettato dall'HSE per operare nelle aree offshore del Regno Unito.

12.6.8 Regolamentazione ambientale

Inquinamento

Alla prevenzione dell'inquinamento causato da condotte e infrastrutture per il trasporto e la produzione di idrocarburi è accordata un'assoluta priorità. Accanto al Petroleum Act del 1998, altre leggi (come, per esempio, il Prevention of Oil Pollution Act del 1971) impongono misure aggiuntive di controllo sullo scarico di petrolio o di qualsiasi miscela contenente petrolio. I Regolamenti sulle attività petrolifere *offshore* del 2005 (*Prevenzione e controllo dell'inquinamento petrolifero*, Statutory Instrument, Legge n. 2055/2005), entrati in vigore nell'agosto del 2005, introducono un sistema di autorizzazione per lo scarico di petrolio.

I Regolamenti sulle spedizioni commerciali del 1998 (Legge n. 1056/1998; prontezza operativa contro l'inquinamento da idrocarburi, convenzione di cooperazione e risposta) stabiliscono che le autorità portuali e i gestori delle condotte e delle installazioni offshore devono predisporre un piano di emergenza contro l'inquinamento da idrocarburi.

I Regolamenti sulle installazioni a combustione del 2001 (Legge n. 1091/2001; prevenzione e controllo dell'inquinamento), che attuano la Direttiva del Consiglio Europeo CE/61/96 sulla prevenzione e il controllo integrati dell'inquinamento, coprono tutte le installazioni offshore dotate di un'immissione termica superiore a 50 MW. Tutte le nuove infrastrutture, così come le esistenti infrastrutture sottoposte a sostanziali modifiche, necessitano di un permesso di prevenzione e controllo dell'inquinamento. A partire dal 30 ottobre 2007, anche i gestori di infrastrutture esistenti non sottoposte a sostanziali modifiche dovranno ottenere questo permesso.

I richiedenti di un permesso di prevenzione e controllo devono dimostrare di aver impiegato le migliori tecniche disponibili (Best Available Techniques, BAT) nella progettazione e nella gestione delle installazioni a combustione.

I gestori delle infrastrutture offshore devono attenersi alle disposizioni dei Regolamenti sulle attività petrolifere offshore del 2001 (Legge n. 1754/2001; conservazione degli ambienti naturali) concernente la protezione di determinate aree della piattaforma continentale del Regno Unito. Questi Regolamenti attuano due Direttive del Consiglio Europeo: quella sulla conservazione degli ambienti naturali e della flora selvatica (CE/43/92) e quella sulla protezione degli uccelli selvatici (CEE/409/79).

Combustione in torcia del gas

Pur riconoscendo che durante le fasi di accertamento e conferma, di messa in servizio e di produzione di un programma di sviluppo, la combustione in torcia e lo sfiato di una certa quantità di gas è inevitabile, il Ministero del Commercio e dell'Industria impone di far ricorso a queste operazioni solo nella minima misura possibile e per ragioni economiche e tecniche giustificabili. La combustione in torcia e lo sfiato sono indesiderabili anche per ragioni relative alla protezione dell'ambiente.

Il Ministero del Commercio e dell'Industria controlla la combustione in torcia del gas nella piattaforma continentale del Regno Unito imponendo ai concessionari

l'obbligo di chiedere il permesso di bruciare in torcia il gas emesso dai loro campi di petrolio e di gas. Il principale scopo di questa disposizione è assicurare che, dove possibile, il gas venga conservato, in modo da evitare inutili sprechi durante la produzione degli idrocarburi.

L'obiettivo di riduzione per i gas serra stabilito dal Protocollo di Kyoto per il Regno Unito è del 12,5%. Tuttavia, oltre agli impegni assunti in relazione al Protocollo di Kyoto, il Regno Unito si è prefisso a livello nazionale il raggiungimento dell'obiettivo di ridurre del 20%, entro il 2010, le emissioni di diossido di carbonio registrate nel 1990. Il governo quindi è fermamente deciso ad assicurare che l'industria faccia tutti gli sforzi possibili per contribuire alla diminuizione delle emissioni, nell'intento generale di ridurre la combustione in torcia su base annuale.

Valutazioni di impatto ambientale

I Regolamenti sulla produzione e il trasporto mediante condotte degli idrocarburi del 1999 (Legge n. 360/1999; valutazione di effetti ambientali) attuano la Direttiva del Consiglio Europeo CEE/337/85 sulla valutazione degli effetti ambientali di certi progetti privati e pubblici, emendata dalla Direttiva CE/11/97, per quanto riguarda gli effetti ambientali di certi progetti offshore riguardanti il petrolio e il gas. Per la maggior parte dei programmi di sviluppo, occorre elaborare uno studio ambientale, chiamato *valutazione di impatto ambientale*. Un documento in cui è descritto tale studio, definito relazione ambientale, deve essere sottoposto all'attenzione del Ministero del Commercio e dell'Industria come parte integrante del processo di approvazione del progetto.

12.6.9 Cessione di interessi: il trasferimento della licenza

Precedenti

Per effettuare qualsiasi tipo di cessione (trasferimento) degli interessi relativi alla licenza occorre ottenere il consenso del Ministero. Questa restrizione è imposta dalle clausole tipo allegate a tutte le licenze e vale sia per i trasferimenti tra consorelle, tra società cioè appartenenti allo stesso gruppo di compagnie, sia per i trasferimenti tra compagnie non legate tra loro. Fino al 1994, per ottenere l'approvazione di un trasferimento, la compagnia interessata doveva presentare le bozze di tutta la documentazione legale pertinente, inclusi gli Atti di trasferimento e le novazioni dei relativi accordi, prima della firma della stessa, in modo da consentirne l'esame da parte dei legali del Ministero del Commercio e dell'Industria. Oggi, tuttavia, questa procedura è stata considerevolmente sveltita, grazie all'introduzione di una forma standard di documentazione (si veda oltre).

La politica del Ministero del Commercio e dell'Industria

Nel valutare una richiesta di trasferimento, il Ministero del Commercio e dell'Industria tiene conto del seguente elenco di punti-chiave.

Capacità finanziaria e tecnica del concessionario. Il Ministero del Commercio e dell'Industria deve essere persuaso del fatto che la nuova compagnia sia in grado di adempiere agli obblighi che il trasferimento a suo favore della licenza comporta.

Costi di dismissione. Il problema della capacità finanziaria assume un'importanza ancora maggiore nel caso in cui si prevedano alti costi di dismissione da sostenere nell'immediato futuro.

Nuovi entranti nel Regno Unito. Il Ministero del commercio e dell'industria attribuisce una grande importanza alla storia della compagnia cessionaria. Se quest'ultima si trova a operare per la prima volta nel Regno Unito, il Ministero terrà conto delle attività svolte all'estero.

Effetti sugli accordi relativi alla conduzione delle operazioni. Il Ministero del Commercio e dell'Industria rifiuterà di approvare un trasferimento di licenza in mancanza di un operatore approvato. Prima di abbandonare la conduzione delle operazioni, un operatore deve assicurasi che gli altri partner abbiano concordato la scelta di un altro operatore e che il Ministero del Commercio e dell'Industria approvi tale scelta.

OPOL. Il Ministero del Commercio e dell'Industria impone a tutti gli operatori di entrare a far parte dell'Offshore Pollution Liability Association e di registrare tutti i loro separati incarichi di conduzione delle operazioni.

Esecuzione

Il consenso del Ministero è subordinato alla sostanziale conformità dell'Atto di trasferimento alla bozza già approvata dal Ministero. Ci si può discostare dalla forma concordata solo nella misura in cui le modifiche apportate non ne alterino sostanzialmente gli effetti (per es., spostando i nomi delle compagnie in un elenco allegato). Il Ministero del Commercio e dell'Industria raccomanda l'uso delle procedure dell'Accordo Quadro (si veda oltre).

Non è obbligatorio impiegare le bozze approvate ma se si desiderano usare bozze diverse da quelle approvate è necessario sottoporle per tempo al Ministero del Commercio e dell'Industria per l'approvazione.

L'Atto principale dell'United Kingdom Offshore Operators Association (UKOOA)

L'Accordo Quadro è stato elaborato dal Progressing Partnership Working Group (PPWG) dell'UKOOA, dal Ministero del Commercio e dell'Industria e da un certo numero di altre organizzazioni interessate. Oltre a semplificare in misura considerevole il trasferimento di

interessi relativi a licenze offshore e altri accordi concernenti beni e infrastrutture a questi connessi, l'Accordo Quadro introduce un regime standard di prelazione per rassicurare le compagnie subentranti.

L'industria petrolifera offshore ha accolto con favore l'Accordo Quadro, che è già stato sottoscritto da 178 compagnie, che detengono il 99% degli interessi relativi alle licenze.

La precedente procedura richiedeva una gran quantità di firme su molti documenti anche quando tutte le parti di un accordo ne erano già soddisfatte, rallentando in misura considerevole la conclusione di un'operazione commerciale. Con l'Accordo Quadro i concessionari nominano un Amministratore che agisce in loro nome per la sottoscrizione dei documenti *pro forma.* L'Amministratore è una consociata appositamente costituita dell'UKOOA, a cui è stato attribuito il nome di UKCS Administrator Limited.

L'uso del nuovo schema è facoltativo per la parte cedente che, nel caso in cui non intenda impiegarli, è libera di far ricorso allo schema tradizionale.

Nuove intese sulla prelazione

Un certo numero di nuovi entranti ha espresso al Ministero del Commercio e dell'Industria la propria preoccupazione riguardo al rischio di essere esclusi dopo lunghe (e dispendiose) trattative condotte in vista della conclusione di un affare. Le nuove disposizioni standard sostituiscono qualsiasi precedente intesa concernente la prelazione (benché non abbiano effetto nel caso in cui in precedenza non ve ne fosse alcuna).

Una volta informate della proposta di trasferimento di una licenza, le compagnie interessate dispongono di un periodo di sette giorni per riservarsi il diritto di prelazione e poi, nel caso in cui si siano riservate tale diritto, di un periodo di 30 giorni per decidere se esercitarlo o no. Il mancato rispetto di uno di questi termini si risolve nella perdita del diritto di prelazione.

12.6.10 Abbandono e dismissione

Quadro generale

La dismissione delle installazioni e delle condotte per la produzione e il trasporto di petrolio e di gas è regolamentata dal Petroleum Act del 1998 e l'autorità di controllo competente in materia è l'Unità di dismissione offshore del Ministero del Commercio e dell'Industria. In base al Petroleum Act del 1998, il Ministero è autorizzato a notificare a un'ampia gamma di persone (tra cui figurano, in primo luogo, le parti dello JOA, per le installazioni, e i proprietari, per quanto concerne le condotte) la richiesta di presentare alla data indicata il programma di dismissione di ogni installazione e condotta o, come avviene più di frequente, la richiesta di presentare tale programma alla data o entro la data che sarà in seguito fissata dal Ministero.

Politica governativa e obblighi internazionali del Regno Unito

Obblighi internazionali

Gli obblighi internazionali del Regno Unito in relazione alla dismissione delle installazioni offshore derivano dalla Convenzione sul mare delle Nazioni Unite (1982), entrata in vigore nel 1994 e ratificata dal Regno Unito nel 1997. L'art. 60.3 della Convenzione afferma quanto segue: «qualsiasi installazione o struttura abbandonata o in disuso deve essere rimossa per salvaguardare la sicurezza della navigazione, tenendo conto di tutti gli standard generalmente accettati, a tal fine definiti dall'organizzazione internazionale competente».

L'organizzazione internazionale competente è l'International Maritime Organization (IMO) che, nel 1989, ha definito, con le Linee guida e gli standard dell'IMO, gli standard globali minimi da rispettare per la rimozione delle installazioni offshore.

Nel 1992, è stata conclusa una nuova convenzione, la Convenzione sulla protezione dell'ambiente marino nell'Atlantico nordorientale (nota col nome di Convenzione OSPAR). Entrata in vigore nel 1998, in seguito la Convenzione OSPAR è stata sottoposta a una serie di aggiornamenti e di emendamenti.

Nel luglio 1998, nel corso del primo incontro ministeriale della Commissione OSPAR, è stato definito, in conformità alla nuova Convenzione, un nuovo regime per la dismissione di installazioni offshore in disuso. I Ministri presenti all'incontro hanno assunto la decisione vincolante (Decisione OSPAR 3/98) di proibire la cessione di installazioni offshore in mare.

Le principali caratteristiche della Decisione OSPAR 3/98

In base alle disposizioni della Decisione 3/98, entrata in vigore il 9 febbraio 1999, è proibito vendere sottocosto o abbandonare installazioni offshore in postazione o parti delle stesse. La parte superiore di tutte le installazioni deve essere riportata a riva. Tutte le installazioni dotate di una struttura reticolare sottostante che pesa meno di 10.000 t devono essere completamente rimosse per essere riutilizzate, riciclate o destinate alla vendita a terra.

Nella Decisione si riconosce che potrebbe non essere facile rimuovere i punti d'appoggio delle strutture reticolari sottostanti in acciaio che pesano più di 10.000 t e le installazioni in calcestruzzo. Di conseguenza, è stata contemplata la possibilità di derogare dalla principale disposizione per quanto riguarda queste installazioni. Si è convenuto di esaminare questi casi separatamente

per valutare l'opportunità di lasciare i punti d'appoggio delle grandi installazioni d'acciaio o delle strutture in calcestruzzo al loro posto. Ciò nondimeno, si presume che tutte le installazioni debbano essere interamente rimosse e che saranno consentite eccezioni solo nel caso in cui si dimostri, attraverso la procedura di valutazione e consultazione – parte della Decisione OSPAR – che vi sono fondati motivi per ritenere che un'opzione alternativa sia preferibile alla riutilizzazione, al riciclo o allo smaltimento di materiali a terra. Tutte le installazioni montate dopo il 9 febbraio 1999 devono essere interamente rimosse.

Gli obblighi di dismissione stabiliti dal Petroleum Act del 1998

La sezione 29 dell'Act del 1998 autorizza il Ministero a notificare la richiesta di sottoporre un programma di dismissione corredato dei relativi costi alla sua approvazione, alla data che sarà in seguito fissata dallo stesso Ministero. In questo programma (chiamato «programma di abbandono» nell'Act del 1998) devono essere indicate le misure che ci si propone di adottare in connessione alla dismissione di un'installazione o di una condotta. Le notifiche di equivalente contenuto effettuate in base alla precedente legislazione seguiteranno a essere valide.

Per quanto riguarda le installazioni, tale richiesta può essere notificata non solo ai concessionari, ma anche alle persone a cui è affidata la gestione dell'installazione (vale a dire, nella maggior parte dei casi, all'operatore) e alle parti dello JOA o di accordi analoghi. Sono queste le entità a cui, in base alla sezione 29, deve essere inizialmente inviata la notifica. Tuttavia, il Ministero può inviare la notifica in questione a una gamma molto più ampia di soggetti, per es., a ogni persona che sia titolare di interessi relativi all'installazione, alle compagnie controllanti dei concessionari o a compagnie associate. Tale opzione è riservata ai casi in cui si ritiene che non siano stati o non saranno poste in essere intese, anche di carattere finanziario, in grado di assicurare la realizzazione di un programma di dismissione soddisfacente.

In tal modo, l'obbligo di presentare un programma di dismissione alla data o entro la data in seguito fissata dal Ministero è imposto a tutte le parti dello JOA e a una serie ben definita di altre persone. Inoltre, con la notifica si comunica ai destinatari l'obbligo di effettuare, per quanto riguarda l'elaborazione del programma, consultazioni con specifiche parti, incluse le organizzazioni di pescatori e altri organismi interessati.

Una volta fissato attraverso la notifica di cui alla sezione 29, l'obbligo di dismissione seguita a essere valido, a meno che il Ministero non decida di revocare la notifica. Se una parte cede gli interessi di cui è titolare in relazione a una o più installazioni, o a una o più condotte, di un campo petrolifero, il Ministero può prendere in considerazione l'ipotesi di esercitare il potere discrezionale che gli è riconosciuto dalla sezione 31, sottosezione 5, di revocare la notifica. In circostanze normali, subordinatamente alle dichiarazioni ricevute, la notifica sarà revocata. Ciò non significa necessariamente che la parte in questione non ha più alcuna responsabilità di dismissione in relazione a quel campo. In base alla sezione 34 dell'Act del 1998, una parte può, in certe circostanze e successivamente all'approvazione di un programma, essere sottoposta all'obbligo di realizzare quel programma pur essendone stata esonerata attraverso la notifica di cui alla sezione 31, sottosezione 5.

Date le difficoltà implicite nel compito di assicurare che vi sia sempre un'entità responsabile per quanto concerne i costi di dismissione (determinate soprattutto dal fatto che nel corso degli anni molte entità cessano di esistere), il Ministero del Commercio e dell'Industria sta considerando la possibilità di adottare appropriate misure basate su contratti assicurativi per risolvere il problema della responsabilità residuale. Il governo è disposto a considerare qualsiasi progetto che sarà sottoposto alla sua attenzione.

Dismissione delle condotte

Il Petroleum Act del 1998 definisce anche il quadro normativo che consente un'ordinata dismissione delle condotte offshore e i Regolamenti sulla sicurezza delle condotte del 1996 (Legge n. 825/1996), sul cui rispetto vigila l'HSE, stabiliscono ulteriori condizioni in relazione alla dismissione in sicurezza delle condotte. I regolamenti internazionali non abbondano in questo campo. Le disposizioni della Decisione OSPAR 3/98 non si applicano alle condotte e non esistono linee guida internazionali per quanto riguarda la dismissione delle condotte in disuso.

I progetti di dismissione di condotte devono essere contenuti in programmi ben distinti da quelli relativi alla dismissione delle installazioni. Nel valutare questi programmi, il Ministero del Commercio e dell'Industria tiene conto soprattutto dei seguenti elementi chiave: *a*) le decisioni devono essere assunte alla luce delle circostanze del caso e devono essere prese in considerazione tutte le possibili opzioni di dismissione, come, per es., la rimozione, il seppellimento, lo scavo di trincee ad adeguate profondità e l'abbandono sul posto; *b*) tutte le operazioni di rimozione o di parziale rimozione di una condotta devono essere effettuate in modo da non produrre gravi effetti pregiudizievoli sull'ambiente marino; *c*) nel decidere di lasciare al suo posto una condotta, si deve tener conto del probabile deterioramento del materiale in questione e dei suoi possibili effetti presenti e futuri sull'ambiente marino; *d*) occorre tener conto degli altri usi del mare.

Le modalità di notifica di cui alla sezione 29 non sono diverse da quelle stabilite per le installazioni. La notifica è inoltrata a tutti i proprietari di una condotta al momento dell'inizio della produzione o subito dopo la posa della condotta *in situ.*

Responsabilità residuale

Al momento della dismissione di un'installazione o di una condotta, i suoi proprietari possono essere soggetti alla responsabilità residua. Inoltre, coloro che hanno il compito di assicurare che il programma di dismissione sia effettuato restano responsabili dell'adempimento di qualsiasi condizione derivante dall'approvazione del programma di dismissione da parte del Ministero.

Tutti i residui delle installazioni e delle condotte devono essere sottoposti a monitoraggio a intervalli di tempo appropriati, specificati in ogni programma di dismissione e a lungo termine potrebbero richiedere interventi di manutenzione o di riparazione.

Qualsiasi richiesta di indennizzo da parte di terzi derivante da danni causati da qualsiasi residuo di installazione o di condotta è materia riguardante i proprietari e le parti che hanno subito il danno ed è soggetta alla legislazione generale.

Michael Taylor

Partner, Studio legale Norton Rose
Milano, Italia

12.7

Algeria, Libia e Tunisia

12.7.1 Algeria

La sovranità sulle risorse naturali

Con l'emanazione della l. 05-07 del 28 aprile 2005, in Algeria è stata attuata una vasta riforma della legislazione sugli idrocarburi. In questo paese, l'organizzazione della ricerca e della produzione petrolifera ha attraversato diverse fasi, rappresentate rispettivamente dal Codice Sahariano – promulgato nel 1958, dopo la conquista dell'indipendenza, con il decreto del 12 aprile 1971 che definiva il quadro in cui potevano essere svolte le attività di ricerca e sfruttamento degli idrocarburi da parte delle compagnie straniere – e dalla legge modificata 86-14 del 19 agosto 1986, che riorganizzava le attività petrolifere attraverso l'introduzione di nuovi strumenti giuridici, come, per esempio, l'accordo di partecipazione alla produzione (Production Sharing Agreement, PSA), l'accordo di servizio e diverse forme di partnership aventi come oggetto il gas.

L'art. 17 della Costituzione algerina del 1996 enuncia il principio della sovranità sulle risorse dei giacimenti petroliferi nazionali nei seguenti termini: «la proprietà pubblica è un bene della collettività nazionale [...] Essa comprende il sottosuolo, le miniere e le cave, le fonti naturali d'energia, le ricchezze minerarie, naturali e viventi che si trovano nelle differenti zone del demanio marittimo nazionale». Questo concetto è reiterato dall'art. 3 della l. 05-07 sugli idrocarburi, secondo cui tutte le risorse di idrocarburi «scoperte o non scoperte, che si trovano nel suolo e nel sottosuolo del territorio nazionale e nelle aree marittime soggette alla sovranità nazionale, sono proprietà della collettività nazionale, di cui lo Stato è emanazione».

Inoltre, l'art. 5 di questa legge, spiega ciò che si intende con l'espressione *zone marittime*, affermando che queste ultime sono costituite «dalle acque territoriali e dalla zona economica esclusiva».

La legge 05-07

Il campo d'applicazione della l. 05-07 sugli idrocarburi è più vasto di quello della precedente l. 86-14 del 19 agosto 1986, che aveva come oggetto solo «le attività di prospezione, ricerca, sfruttamento e trasporto mediante condotte».

Attività

La l. 05-07 definisce lo status giuridico applicabile a diverse attività, incluse quelle upstream e downstream, queste ultime in prevalenza rappresentate da settori di attività in precedenza soggetti al monopolio delle compagnie di Stato nazionali, come Naftec (raffinazione), Naftal (distribuzione) e Sonatrach (trasporto mediante condotte).

Le attività upstream sono costituite dalle operazioni concernenti la ricerca, l'esplorazione, lo sviluppo, il trasporto mediante condotte e l'accesso aperto ad attività di terzi in giacimenti di greggio già scoperti e operativi. Le attività downstream si basano sulla libertà di condurre le operazioni relative alla trasformazione e alla raffinazione (art. 77), incluse quelle legate allo stoccaggio, alla commercializzazione e alla distribuzione dei prodotti a base di idrocarburi (art. 78) e quelle concernenti la realizzazione delle infrastrutture necessarie allo svolgimento di tali attività (artt. 77-79).

La legge riconosce il principio dell'accesso di terzi alle infrastrutture di trasporto e deposito dei prodotti petroliferi (art. 79).

Quadro istituzionale

La l. 05-07 definisce il quadro istituzionale separando le prerogative pubbliche dalle attività commerciali ed economiche in precedenza svolte da Sonatrach e ridefinisce i compiti di questa compagnia che, in effetti, dovrà limitarsi a condurre attività commerciali e svolgerà un ruolo analogo a quello di qualsiasi altro partner.

Questa legge ha ampliato inoltre le prerogative e gli obiettivi del Ministro responsabile degli Idrocarburi, cui

è demandato il compito di ottimizzare la valorizzazione delle risorse nazionali di idrocarburi, e ha creato due nuovi enti dotati di personalità giuridica: l'Autorità di regolamentazione degli idrocarburi (l'Autorité de Régulation des Hydrocarbures) e l'Agenzia nazionale per la valorizzazione delle risorse nazionali di idrocarburi (Agence Nationale pour la Valorisation des Resources en Hydrocarbures, ALNAFT).

Organizzazione upstream

L'Autorità di regolamentazione svolge un ruolo analogo a quello di qualsiasi altra autorità di regolamentazione di tipo classico: regolamenta, definisce e applica gli standard tecnici. Tale Autorità esercita un potere normativo in materia di sicurezza, igiene, sicurezza industriale e protezione ambientale, stabilisce gli standard relativi alla realizzazione delle infrastrutture di deposito e di trasporto, ed esamina le richieste di licenze per il trasporto e per l'accesso aperto al trasporto.

L'ALNAFT è parzialmente incaricata di svolgere i seguenti compiti, in precedenza affidati a Sonatrach: *a*) creazione di una banca dati riguardanti la ricerca e lo sfruttamento degli idrocarburi; *b*) promozione di gare e valutazione delle offerte presentate; *c*) conclusione di accordi; *d*) assegnazione di aree di sfruttamento e di ricerca; *e*) controllo e supervisione sugli accordi entrati in vigore; *f*) rilascio di permessi di prospezione; *g*) imposte e tasse sui trasferimenti; *h*) come obiettivo generale, promozione degli investimenti e sviluppo delle attività in questione.

Per quanto riguarda il gas, l'ALNAFT deve effettuare e aggiornare la stima delle riserve e determinare periodicamente i prezzi di riferimento, basandosi sul più alto dei seguenti prezzi: prezzo prevalente in base a ogni accordo e prezzo di riferimento del periodo precedente. L'ALNAFT ha inoltre il compito di vigilare sull'offerta nel mercato interno ed è tenuta al trattamento riservato di tutte le informazioni pertinenti che potrebbe ricevere da Sonatrach.

La legge definisce inoltre i diritti e le responsabilità delle persone che esercitano una o più attività tra quelle cui abbiamo accennato sopra. Secondo l'art. 5, devono essere considerate *persone* «tutte le persone giuridiche straniere, così come tutte le persone giuridiche pubbliche e private algerine che possiedano i mezzi finanziari e/o tecnici richiesti dalla presente legge e dai regolamenti a cui è demandata la sua attuazione». In materia di commercio al dettaglio, la nozione di persona include le persone fisiche.

Il legislatore ha esteso alle persone giuridiche pubbliche o private algerine la possibilità di intervenire e agire nelle diverse attività upstream e downstream.

Il demanio minerario è diviso in quattro zone (A, B, C e D) soggette a una legge di regolamentazione e ogni zona è divisa in più lotti, il cui numero e le cui coordinate geodesiche sono regolamentati dalla legge. Questa classificazione ha lo scopo di determinare il sistema fiscale applicabile.

Il permesso di prospezione e l'accordo di ricerca e/o di sfruttamento

Occorre operare una distinzione tra permesso di prospezione, da un lato, e accordo di ricerca e di sfruttamento, dall'altro. Il primo può essere rilasciato dall'ALNAFT a qualsiasi entità interessata alla conduzione di operazioni di prospezione degli idrocarburi che ne abbia fatto richiesta.

Il permesso di prospezione può avere come oggetto una o più aree ed è rilasciato per un periodo massimo di due anni. Le condizioni e le modalità di rilascio saranno stabilite da un atto regolamentare (art. 20). Questo permesso non può in alcun caso essere rilasciato per un lotto già assegnato in conseguenza di un accordo di ricerca e/o sfruttamento: i lotti già assegnati in base a un accordo di ricerca e/o sfruttamento sono infatti sistematicamente esclusi dall'area o dalle aree assegnabili a scopi di prospezione (art. 21).

Tutti i dati e i risultati ottenuti dall'operatore durante la conduzione delle operazioni di prospezione devono obbligatoriamente essere messi a disposizione dell'ALNAFT. Le procedure relative alla comunicazione dei suddetti dati e risultati saranno stabilite da un regolamento (art. 22).

Il titolo minerario, in base al quale le attività di sfruttamento e/o di ricerca sono svolte, è messo a disposizione dello Stato dall'ALNAFT. Le condizioni di questa procedura saranno stabilite da un regolamento.

Con questo accordo si riconosce il diritto esclusivo di condurre attività di ricerca e/o sfruttamento nell'area contrattuale. Come nel caso dell'accordo di sfruttamento, esso può essere concluso solo per giacimenti dichiarati commercialmente remunerativi. Tale permesso non conferisce alcun diritto di proprietà sul terreno in questione. Deve essere firmato dalla parte che ha condotto le trattative con l'ALNAFT e approvato con decreto presidenziale nel corso di una seduta del Consiglio dei Ministri.

La procedura di gara

Gli accordi di sfruttamento e/o di ricerca sono conclusi a seguito di una gara, le procedure della quale saranno stabilite da apposite norme regolamentari.

È operata una distinzione tra gare per la ricerca e lo sfruttamento e gare per contratti di sfruttamento, basata sui seguenti criteri generali: programma minimo di lavori per la prima fase di ricerca; importi non deducibili dei bonus e percentuale di imposte proposta.

La procedura di gara si divide in due fasi: una fase tecnica e una fase economica. I criteri di valutazione della fase tecnica sono i seguenti: percentuale di recupero

degli idrocarburi; ottimizzazione della produzione; capacità degli impianti di produzione; durata e costi minimi di investimento.

Per la fase economica, i criteri di valutazione sono che l'aliquota della tassa di concessione proposta deve superare il livello minimo stabilito dalla legge o l'importo dei bonus e non essere deducibile dalle imposte. L'apertura delle offerte relative alla fase economica deve avvenire in un luogo pubblico. Tuttavia, il Ministro responsabile degli Idrocarburi può decidere la non applicabilità di questa procedura «sulla base di un rapporto motivato e dettagliato [...] per scopi di interesse generale».

Le fasi di sfruttamento e di ricerca. Garanzie

In genere, si distingue tra periodo di ricerca e periodo di sfruttamento.

Un periodo di ricerca di sette anni è diviso in tre fasi, la prima delle quali ha una durata di tre anni, mentre la seconda e la terza hanno una durata di due anni.

Il periodo di sfruttamento ha una durata di venticinque anni, vale a dire che, per i giacimenti petroliferi già scoperti, il periodo di sfruttamento stabilito dal contratto è di venticinque anni. Se il campo petrolifero in questione è un campo di gas secco, tale termine è prorogato fino a trent'anni.

Nel caso in cui una scoperta sia dichiarata commercialmente valida prima della fine del periodo di ricerca, gli anni eccedenti saranno aggiunti al periodo di sfruttamento fino a un massimo di trentadue anni.

Il *contractor* deve disporre dei mezzi finanziari e tecnici necessari alla conduzione delle attività di sfruttamento e di ricerca e deve depositare una garanzia bancaria di esecuzione «pagabile in Algeria su semplice richiesta dell'ALNAFT, a copertura del programma minimo di lavori che il contractor deve attuare nel corso di ogni fase di ricerca». Tale garanzia sarà restituita proporzionalmente allo stato di avanzamento delle differenti fasi.

La cessazione avrà luogo *ipso iure* nel caso in cui il contractor non dichiari che il giacimento in questione è commercialmente valido.

L'area contrattuale è ridotta fino al 30% al termine della prima fase e di un altro 30% al termine della seconda fase.

È considerata area esclusa qualsiasi superficie che il contractor abbia escluso dall'area di sfruttamento.

Per quanto riguarda la rinuncia, dopo aver adempiuto a tutti gli obblighi minimi stabiliti dal contratto in relazione al periodo di ricerca, il contractor può rinunciare a tutti i suoi diritti e a tutti i suoi obblighi.

L'art. 7 della legge garantisce all'operatore l'uso del suolo e le servitù, attraverso l'acquisizione e l'espropriazione del terreno in questione per ragioni di interesse pubblico. L'introduzione delle necessarie procedure e formalità sarà effettuata dall'Autorità di regolamentazione, nel caso in cui le attività in questione riguardino gli idrocarburi e, in particolare, quelle legate alla concessione di trasporto, o dall'ALNAFT, nel caso in cui le attività in questione si basino su un contratto di sfruttamento e/o di ricerca.

Aspetti tecnici e produzione anticipata

Gli aspetti tecnici riguardano la preservazione e il recupero dei giacimenti di petrolio, la combustione in torcia e la non utilizzazione del gas.

È obbligatorio preservare in maniera ottimale i giacimenti di petrolio (art. 49) e il programma di sviluppo di ogni campo petrolifero deve indicare gli obblighi e le spese relativi alla preservazione. Inoltre, l'iniezione di acqua potabile o di acqua utilizzabile per l'irrigazione è soggetta al pagamento di un'imposta. In tal modo, l'ALNAFT esercita un controllo sulle quantità d'acqua usate, così come sul programma di sviluppo prima di approvarlo.

Su richiesta dell'ALNAFT, i produttori di gas devono concorrere al soddisfacimento delle necessità del mercato interno algerino in proporzione alla produzione di gas soggetta a tassazione (art. 51).

La combustione del gas in torcia è proibita, tranne che nei casi autorizzati dall'ALNAFT dietro pagamento di una royalty di 8.000 DA/Nm^3 (dinari algerini per normal metro cubo) (art. 52).

Tutte le infrastrutture devono essere riparate e adattate ai nuovi standard entro sette anni.

Quando un giacimento di greggio dichiarato commercialmente valido attraversa almeno due aree – ciascuna delle quali sia oggetto di un separato contratto – i contractor in questione devono elaborare un programma congiunto di sviluppo e sfruttamento del campo petrolifero, dopo aver ricevuto la notifica con cui l'ALNAFT comunica loro un tale obbligo. Questo programma, chiamato *programma di sfruttamento concentrato*, deve essere sottoposto all'ALNAFT per l'approvazione.

Nel caso in cui i contractor non concludano un accordo entro sei mesi dalla data della ricezione della notifica dell'ALNAFT o quest'ultima non approvi il suddetto programma di sfruttamento concentrato, l'ALNAFT nominerà (a spese dei contractor) un esperto scelto nell'elenco allegato al contratto, assegnandogli l'incarico di elaborare un altro programma di sfruttamento concentrato.

Una volta completata la sua elaborazione, il programma di sfruttamento concentrato messo a punto dall'esperto sarà immediatamente attuato.

Nel caso in cui il giacimento dichiarato commercialmente remunerativo attraversi una o più aree non soggette a un contratto, l'ALNAFT dovrà indire una gara al fine di concludere un accordo di sfruttamento che abbia come oggetto l'area in cui si trova il giacimento.

Previo consenso dell'ALNAFT, il contractor può beneficiare di un periodo di produzione anticipata di dodici mesi, per mettere a punto il programma di sviluppo del giacimento. Il contractor sottoporrà all'ALNAFT per

l'approvazione un programma di sviluppo che include la stima dei costi, il bilancio, la delimitazione dell'area di sfruttamento e le indicazioni dei punti di misura (vale a dire, il criterio di determinazione del volume di idrocarburi usato per il calcolo dell'imposizione fiscale).

Per ragioni di strategie a lungo termine relative alla politica energetica interna, la produzione del giacimento può essere soggetta ad alcune limitazioni; queste ultime devono essere stabilite con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi che deve determinarne la quantità, la durata e la data di entrata in vigore (art. 50).

Partecipazione dello Stato

Il contractor non deve essere associato o associarsi anticipatamente con Sonatrach, cui è riconosciuto il diritto di entrare in partecipazione con una quota del 20-30%. Tale opzione deve essere esercitata entro un periodo di trenta giorni dall'approvazione del programma di sviluppo da parte dell'ALNAFT e Sonatrach potrà trasferire e/o cedere la partecipazione acquisita solo allo scadere di un periodo di cinque anni.

L'accordo che Sonatrach concluderà col contractor dovrà contenere obbligatoriamente una disposizione di commercializzazione congiunta del gas all'estero (art. 48), subordinatamente al soddisfacimento dei seguenti requisiti: rimborso dei costi di ricerca; pagamento dei costi futuri e definizione dei diritti e degli obblighi di entrambe le Parti.

Sonatrach è tenuta inoltre a farsi carico, proporzionatamente alla sua partecipazione, degli investimenti relativi al programma di sviluppo.

Questo accordo, chiamato *accordo operativo*, deve essere sottoposto all'ALNAFT e approvato con Decreto nel corso di una seduta del Consiglio dei Ministri.

Disposizioni specifiche applicabili a Sonatrach

Quando lo Stato partecipa alle attività petrolifere attraverso Sonatrach, quest'ultima, in base agli artt. 103 ss., è tenuta a:

- comunicare all'ALNAFT la delimitazione delle aree di ricerca e sfruttamento in cui opera entro trenta giorni dalla costituzione dell'ALNAFT conformemente alle seguenti disposizioni: le aree che Sonatrach non intende conservare devono divenire oggetto di una gara competitiva, mentre per le aree che Sonatrach intende conservare deve essere concluso un accordo tra Sonatrach e l'ALNAFT entro novanta giorni dalla decisione di Sonatrach di conservare tali aree o rinunciarvi;
- sottoporre all'ALNAFT un programma di sviluppo relativo alle aree di sfruttamento e ai mezzi finanziari necessari alla sua attuazione.

Nel caso in cui Sonatrach e l'ALNAFT non pervengano a un accordo sul programma di sviluppo entro trecentosessanta giorni dalla data di entrata in vigore dell'accordo, la controversia sarà sottoposta al Ministro responsabile degli Idrocarburi che la risolverà dopo aver consultato l'esperto scelto dalle Parti entro il termine summenzionato.

Disposizioni transitorie

Queste disposizioni disciplinano i rapporti tra ALNAFT e Sonatrach, ma non sono prive di interesse per il contractor.

L'art. 101 afferma che la presente legge tutela l'autonomia della volontà delle parti, così come l'intangibilità e la continuità della partnership. Tutti i contratti e le clausole addizionali firmati prima della promulgazione della l. 05-07 rimarranno azionabili nei termini concordati fino alla data di scadenza della loro validità.

Tuttavia, entro novanta giorni dalla costituzione dell'ALNAFT, per ogni contratto di partnership posto in essere, dovrà essere concluso un contratto parallelo tra l'ALNAFT e Sonatrach, nel quadro del quale Sonatrach dovrà restituire i titoli minerari in questione al Ministro responsabile degli Idrocarburi che li trasferirà all'ALNAFT.

Sonatrach seguiterà a esercitare le prerogative che la precedente legge le attribuiva fino alla firma del contratto parallelo, dopodiché tali prerogative saranno immediatamente assunte dall'ALNAFT.

Determinazione dei prezzi del petrolio e del gas

Il prezzo di vendita del petrolio è esente da dazi e deve includere il prezzo del greggio prima della raffinazione, le imposte di raffinazione, le tariffe per il trasporto mediante condotte e su strada, gli oneri di deposito e di distribuzione, così come un profitto netto ragionevole per ciascuna di queste attività.

Il prezzo del greggio prima della raffinazione è calcolato a partire dal prezzo medio del greggio destinato all'esportazione negli ultimi dieci anni solari, sulla base dei dati statistici relativi al prezzo del greggio registrati e pubblicati dal Ministro responsabile degli Idrocarburi.

Il prezzo di vendita del gas nel mercato interno deve includere: i costi di produzione; i costi delle infrastrutture necessarie, e specificamente destinate, a soddisfare le necessità del mercato interno; i costi di gestione delle infrastrutture usate per soddisfare le necessità del mercato interno e ragionevoli margini di profitto per ciascuna di queste attività.

Il prezzo di vendita del gas nel mercato internazionale è determinato periodicamente dall'ALNAFT e approvato con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi (art. 61).

Il prezzo di riferimento è calcolato in base al prezzo più alto tra quelli dei contratti in vigore e al prezzo di riferimento del periodo precedente. Tale prezzo non deve essere inferiore all'indice del prezzo medio FOB (Free On Board, franco a bordo) del Sahara Blend del precedente trimestre.

Il prezzo medio FOB è pubblicato da una rivista specializzata autorizzata a svolgere il ruolo di quadro di riferimento. Quanto alla percentuale, essa è fissata e corretta dal Ministro responsabile degli Idrocarburi in base all'andamento del mercato.

Trasporto

Nel quadro dell'attività di trasporto (artt. 68-76), la legge consente la sua attuazione, gli investimenti e la costruzione di condotte (ma non lo sfruttamento delle stesse). Quest'ultima attività è ufficialmente consentita con il rilascio di una concessione valida per un periodo massimo di cinquant'anni (art. 71). È inoltre riconosciuto il diritto di terzi al libero accesso alle infrastrutture di trasporto esistenti o future.

La legge opera una distinzione tra la concessione di trasporto, che richiede la realizzazione di infrastrutture destinate al trasporto delle quantità prodotte nel quadro di un accordo di sfruttamento e/o di ricerca, e il contratto di privilegio per il trasporto.

Ogni richiesta di concessione è esaminata preliminarmente dall'Autorità di regolamentazione. Per qualsiasi concessione relativa al trasporto, Sonatrach può inoltre avvalersi, nel caso in cui lo ritenga opportuno, del diritto di opzione alla partecipazione.

I diversi criteri tecnici, le procedure di gara, la determinazione dei prezzi, il principio del libero accesso e i diversi standard tecnici relativi al trasporto saranno oggetto di future norme regolamentari. Per far fronte alle spese di riparazione delle linee di trasporto, è stato creato un fondo per il trasporto.

Trasferimento della proprietà

Il trasferimento di proprietà (artt. 80-82) a favore dello Stato è esente da qualsiasi onere e avrà luogo alla data di scadenza del periodo contrattuale di ricerca e/o sfruttamento o alla data di scadenza della concessione per il trasporto mediante condotte. Tre anni prima della data di scadenza, lo Stato deve decidere se avvalersi dell'opzione di trasferimento a suo favore o se chiedere il ripristino del sito. Le opere e gli impianti destinati al trasferimento devono essere operativi e in stato di buon funzionamento.

Durante il periodo di validità della concessione o del contratto, il contractor costituirà un deposito presso terzi per coprire i costi relativi all'abbandono e/o di ripristino del sito, il cui ammontare sarà fissato da un esperto o da più esperti designati dall'ALNAFT per gli accordi di ricerca e/o sfruttamento o dall'Autorità di regolamentazione per le concessioni.

La responsabilità solidale del controllo dell'abbandono e del ripristino del sito spetta all'ALNAFT e al Ministro responsabile dell'Ambiente per quanto riguarda i contratti di ricerca e/o di sfruttamento e all'Autorità di regolamentazione e al Ministro responsabile dell'Ambiente per le concessioni.

Il sistema fiscale

Con l'emanazione della l. 05-07 (artt. 83-99) è stato completamente ristrutturato il sistema fiscale. Le disposizioni fiscali di questa legge non sono applicabili ai contratti e alle clausole addizionali firmati prima della sua pubblicazione. Il nuovo sistema fiscale è caratterizzato da un'imposta sulle superfici non deducibile da pagare al Tesoro, da una royalty da pagare mensilmente all'ALNAFT (artt. 25-26), da un'imposta sul reddito ricavato dagli idrocarburi da pagare annualmente al Tesoro e da un'imposta fondiaria ben distinta da quelle relative allo sfruttamento.

A queste imposte occorre aggiungere le seguenti imposte specifiche: *a*) 1% per la cessione dei diritti (art. 31); *b*) 8.000 DA/Nm^3 per la combustione del gas in torcia (art. 52); *c*) 80 DA/Nm^3 per il recupero assistito con acqua (art. 53); *d*) imposta sull'uso, il trasferimento o la cessione dei crediti di emissione di gas serra (imposta che sarà definita da un testo regolamentare) (art. 67).

Imposta sulle superfici

L'imposta sulle superfici (art. 84) si paga proporzionalmente alla superficie occupata, espressa in km^2, ed è calcolata in base al periodo di ricerca, di ritenzione e di sfruttamento (**tab. 1**).

tab. 1. Calcolo dell'imposta sulle superfici

Zone	Periodo di ricerca (anni)			Periodo di ritenzione come definito (art. 42) + Periodo eccezionale come definito (art. 37)	Periodo di sfruttamento
	da 1 a 3 incluso	4 e 5	6 e 7		
Zona A	4.000	6.000	8.000	400.000	16.000
Zona B	4.800	8.000	12.000	560.000	24.000
Zona C	6.000	10.000	14.000	720.000	28.000
Zona D	8.000	12.000	16.000	800.000	32.000

tab. 2. Imposta sulle superfici per produzioni fino a 100.000 boe/d

Quantità prodotta	Zona A	Zona B	Zona C	Zona D
Fino a 20.000 boe/d	5,5%	8%	11%	12,5%
Da 20.001 a 50.000 boe/d	10,5%	13%	16%	20%
Da 50.001 a 100.000 boe/d	15,5%	18%	20%	23%

L'imposta sulle superfici (artt. 85 e 26) è calcolata al punto di misura, vale a dire in base «al sito scelto all'interno dell'area di sfruttamento da cui saranno estratte le quantità di idrocarburi predeterminate».

Sono escluse dal calcolo le seguenti quantità di idrocarburi: quelle consumate per necessità ascrivibili direttamente alla produzione; quelle perse prima dell'arrivo al punto di misura e quelle re-iniettate nel giacimento. Queste esclusioni sono operate in proporzione a «quantità tecnicamente accettabili» (art. 26).

L'imposta è determinata mensilmente in base alle quantità di idrocarburi estratti dall'area di sfruttamento (art. 85). Le aliquote d'imposta applicabili variano a seconda delle zone e delle quantità prodotte giornalmente. La legge opera una distinzione tra quantità inferiori o uguali a 100.000 barili di greggio equivalente (boe) al giorno e quantità superiori a 100.000 boe al giorno (**tab. 2**).

Per le quantità di idrocarburi superiori a 100.000 boe al giorno, determinate in base alla media mensile, l'aliquota d'imposta stabilita in ogni contratto – applicabile all'intera produzione – non può essere inferiore alle percentuali indicate nella **tab. 3**.

Questa imposta è deducibile dall'imposta addizionale sul reddito (Impôt Complémentaire sur le Revenu, ICR) e deve essere pagata mensilmente, il decimo giorno di ogni mese, all'ALNAFT: in caso di mancato pagamento entro il termine stabilito, l'operatore dovrà pagare una maggiorazione pari all'1 per mille per ogni giorno di ritardo (art. 92).

Imposta sul reddito derivante dagli idrocarburi

L'imposta sul reddito derivante dagli idrocarburi (Taxe sur le Revenu Pétrolier, TRP) deve essere pagata dall'operatore mensilmente (artt. 86-87). Essa è calcolata in base al valore della produzione annua di ogni area di sfruttamento, da cui vanno dedotte le spese di trasporto dal punto di misura al porto di carico algerino o dal punto di misura alla frontiera d'esportazione algerina o dal punto di misura al punto di vendita in Algeria (art. 91).

tab. 3. Imposta sulle superfici per produzioni superiori a 100.000 boe/d

Zona	A	B	C	D
Aliquota minima d'imposta	12,5%	14,5%	17%	20%

Dalla TRP (art. 86) sono dedotte le seguenti voci: *a*) le royalty; *b*) le tranche annuali di investimento per lo sfruttamento; *c*) le tranche annuali per gli investimenti relativi alla ricerca; *d*) gli accantonamenti per i costi di abbandono/ripristino; *e*) i costi di formazione; *f*) il prezzo d'acquisto del gas per le operazioni di recupero assistito. La TRP è deducibile dalle basi di calcolo dell'ICR e deve essere pagata in dodici rate provvisorie il venticinquesimo giorno di ogni mese (art. 94) (**tab. 4**).

Imposta addizionale basata sui risultati o sul reddito

L'imposta addizionale sui risultati o sul reddito, o ICR (art. 88), è calcolata in base all'aliquota dell'imposta sul reddito societario (Impôt sur le Bénéfice des Sociétés, IBS). Deve essere pagata al più tardi alla data di scadenza del periodo stabilito per la presentazione del rendiconto d'esercizio (art. 95). Per quanto riguarda i termini del pagamento, essi saranno definiti da un testo regolamentare. Per ogni giorno di ritardo è prevista una maggiorazione dell'1‰ (art. 95).

Esenzioni

Quanto alle esenzioni (art. 89), le attività di ricerca/sfruttamento sono esenti dall'IVA (Imposta sul Valore Aggiunto), dall'imposta sulle attività professionali (Taxe sur l'Activité Professionelle, TAP), dai dazi doganali e dalle imposte sui beni e le attrezzature importati attinenti alle suddette attività e da qualsiasi altro onere.

Le attività di trasporto (art. 97) sono esenti dall'IVA, dai diritti e dai dazi doganali sulle importazioni di beni, attrezzature, materiali e prodotti allocati e usati esclusivamente per questa attività. L'elenco dei beni e delle attrezzature esentati sarà fornito da uno specifico regolamento.

Nell'art. 55, si opera una distinzione tra persone residenti e non residenti. Qualsiasi persona la cui sede principale d'attività si trovi all'estero è considerata non residente. Le persone non residenti partecipano al capitale e alle spese del periodo di sfruttamento in valuta straniera. Occorre trasmettere all'ALNAFT una relazione trimestrale degli importi in valuta. La legge garantisce la libertà di trasferimento di valuta.

tab. 4. Percentuali usate per calcolare la TRP

Prezzo di vendita espresso in 10^9 DA come stabilito dall'art. 86	Primo livello L1	70
	Secondo livello L2	385
Aliquota d'imposta sul reddito derivante dagli idrocarburi	Primo livello L1	30%
	Secondo livello L2	70%

Protezione degli investimenti e protezione ambientale

Le garanzie concesse al contractor riguardano in primo luogo l'approvazione dell'accordo di ricerca e/o di sfruttamento con decisione presidenziale assunta durante la seduta del Consiglio dei Ministri e pubblicata dalla Gazzetta Ufficiale algerina.

Una protezione specifica è accordata attraverso la possibilità di far ricorso all'arbitrato internazionale come metodo di risoluzione delle controversie sorte tra lo Stato o enti di proprietà dello Stato e investitori privati nel quadro dei differenti tipi di accordi sugli idrocarburi indicati dalla legge.

La l. 05-07 del 28 aprile 2005 sugli idrocarburi stabilisce all'art. 18 che qualsiasi entità od operatore deve preparare e trasmettere all'autorità di regolamentazione sugli idrocarburi una valutazione di impatto ambientale e un programma di gestione ambientale obbligatorio, in cui devono essere indicate le misure di gestione della prevenzione e dei rischi ambientali connessi alle attività di ricerca e/o di sfruttamento.

L'autorità di regolamentazione sugli idrocarburi è autorizzata a controllare queste valutazioni congiuntamente al Ministero dell'Ambiente e a ottenere il corrispondente consenso per le attività del contractor e dell'operatore in questione.

La valutazione di impatto ambientale deve includere almeno i seguenti elementi: *a*) una dichiarazione relativa all'attività che si intende svolgere; *b*) una descrizione dello stato iniziale del sito e dell'ambiente in cui si trova che potrebbe risentire delle attività da svolgersi; *c*) una descrizione del potenziale impatto sull'ambiente e sulla salute degli esseri umani dell'attività che si intende svolgere e i suggerimenti relativi alle soluzioni alternative; *d*) un rapporto relativo ai beni culturali che potrebbero risentire dell'attività che si intende svolgere e alle ripercussioni di quest'ultima sulle condizioni socio-economiche; *e*) un rapporto sulle misure disposte per ridurre, eliminare e, se possibile, compensare gli effetti dannosi sull'ambiente e sulla salute.

Oltre a questi requisiti, vi è la proibizione relativa alla combustione del gas in torcia, consentita solo previa autorizzazione dell'ALNAFT e soggetta al pagamento di un'imposta di 8.000 DA/Nm^3 (art. 52).

Le riparazioni e gli adattamenti degli impianti ai nuovi standard devono essere effettuati entro un termine di sette anni.

Legge applicabile e risoluzione delle controversie

Grazie alle modifiche introdotte dalla precedente legge, è possibile far ricorso all'arbitrato internazionale in caso di controversie sorte durante l'esecuzione degli accordi di ricerca e/o sfruttamento.

L'art. 58 della l. 05-07 stabilisce espressamente che, in caso di esito negativo della procedura di conciliazione, le controversie possono essere sottoposte all'arbitrato internazionale, in conformità alla clausola arbitrale del contratto di ricerca e/o di sfruttamento, in modo da rispettare la volontà espressa dalle parti contraenti per quanto riguarda la risoluzione delle controversie. Tuttavia, nei casi in cui Sonatrach sia la sola controparte, la controversia dovrà essere risolta dall'arbitrato del Ministro responsabile degli Idrocarburi. La legge applicabile è la legge algerina 05-07 sugli idrocarburi e i testi legislativi emanati per la sua attuazione.

12.7.2 Libia

Sovranità sulle risorse petrolifere, proprietà e titolarità delle stesse

L'art. 1 della legge sugli idrocarburi n. 25 del 25 novembre 1955 afferma che gli idrocarburi allo stato naturale rivenuti negli strati del sottosuolo del territorio libico devono essere considerati di proprietà dello Stato.

Il principio della sovranità dello Stato sulle risorse di idrocarburi è volto a preservare – nella misura del possibile – la ricchezza nazionale in quanto patrimonio della popolazione libica e a promuovere l'attività petrolifera come elemento catalizzatore dell'economia del paese.

A tal fine – e per conseguire gli obiettivi che lo Stato si prefigge – l'apertura delle frontiere alle società straniere è decisiva. Questa politica non può in alcun caso entrare in contrasto col principio della sovranità dello Stato sulle risorse petrolifere, ma va vista come uno strumento atto a rafforzare la presenza dello Stato e a rendere raggiungibile il suo principale obiettivo: lo sviluppo del paese.

Questo principio è sottolineato nei contratti di sviluppo e di partecipazione alla produzione, conclusi dalla Compagnia petrolifera nazionale della Libia (National Oil Company, NOC), che contengono una disposizione in base alla quale la sottoscrizione dell'accordo non conferisce alla compagnia di Stato autorizzata alla contrattazione alcun diritto sugli idrocarburi *in situ*, estratti all'interno dell'area coperta dal contratto.

Le risorse del sottosuolo sono di proprietà dello Stato che può liberamente disporne a vantaggio dei cittadini libici.

Dalla lettura della l. n. 25/1955 si deduce che lo sfruttamento delle risorse petrolifere può essere effettuato sulla base di tre titoli: la licenza di prospezione; il contratto di privilegio; il contratto di partecipazione allo sfruttamento e alla produzione, disciplinato dal decreto 10/1979 del 5 agosto 1979 che integra la legge sugli idrocarburi del 25 novembre 1955. Sono questi i titoli che qualsiasi società che intenda svolgere attività petrolifere nel territorio della Libia, l'intestatario, deve ottenere.

Struttura della regolamentazione petrolifera

La licenza di prospezione

Tutte le attività petrolifere devono essere preliminarmente approvate dallo Stato attraverso il Consiglio dei Ministri.

La legge sugli idrocarburi del 1955 opera una distinzione tra licenza di prospezione e contratto di privilegio.

Per condurre attività di prospezione occorre presentare una domanda al Ministero del Petrolio che si riserva il diritto di accogliere o no tale domanda. L'accettazione da parte di questa autorità competente si concretizza nel rilascio di una licenza per zone ben definite e per una durata limitata. Come controparte del rilascio, l'intestatario dovrà pagare un'imposta di 500 dinari libici.

In nessun caso, la licenza di prospezione conferisce al suo intestatario il diritto di svolgere attività di perforazione e/o di ricerca. Qualsiasi atto compiuto in violazione di questa disposizione comporterà la privazione del diritto di prospezione per l'intestatario e la possibile cancellazione della licenza da parte del Ministero.

Il contratto di privilegio

Attività quali la perforazione, la ricerca e così via possono essere svolte solo sulla base di un contratto di privilegio. In questo caso, il Ministero del Petrolio pubblica – sulla stampa locale e internazionale – una dichiarazione ufficiale in cui sono indicate le zone petrolifere per cui si può richiedere un contratto di privilegio. Quest'ultimo conferisce al suo intestatario il diritto di condurre attività di prospezione geofisica e geologica, di ricerca e di perforazione, e di estrarre idrocarburi nell'area definita nel contratto. L'intestatario avrà inoltre il diritto di provvedere al trasporto degli idrocarburi estratti mediante condotte o con altri mezzi e, in generale, di sottoporre gli stessi a raffinazione, così come di immagazzinarli, di esportarli e di usarli.

Per condurre a buon fine le operazioni del contratto di privilegio, l'intestatario dovrà effettuare investimenti nel progetto e adempiere ai suoi obblighi contrattuali in modo conforme agli standard e agli usi invalsi in questo campo, vale a dire che, una volta effettuata la scoperta di un giacimento, dovrà estrarre gli idrocarburi in esso contenuti in quantità ragionevoli e sufficienti, tenendo conto della domanda mondiale e dell'uso economico delle risorse petrolifere all'interno dell'area contrattuale.

Il contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione

Stipulato tra la NOC e una società straniera che opera nel settore petrolifero e svolge la sua attività nel territorio libico, il contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione deve essere concluso conformemente alle disposizioni della l. n. 25/1955, in base alla quale tutti gli idrocarburi che si trovano nel territorio libico fanno parte del patrimonio nazionale. Quanto alla NOC, questa compagnia ha il diritto e il potere esclusivi di sviluppare e produrre idrocarburi all'interno e all'esterno dell'area contrattuale.

Questo tipo di contratto, che ha come oggetto la partecipazione all'esplorazione e alla produzione nell'area contrattuale, deve essere approvato dal Congresso Generale Popolare della Jamahiriya libica. Esso non conferisce alcun diritto di proprietà a terzi sugli idrocarburi che si trovano nell'area contrattuale. Nel contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione sono stabilite non solo le quantità di idrocarburi prodotti e delle riserve, ma anche i termini del finanziamento delle operazioni condotte nell'area contrattuale, così come la natura di queste operazioni e le condizioni in cui devono essere effettuate.

Il tipo di contratto in questione prevede due fasi: l'esplorazione e la produzione. Al termine del periodo d'esplorazione, l'intestatario conserverà solo i lotti che hanno prodotto risultati commercialmente apprezzabili.

Durante il periodo di sfruttamento, l'intestatario del contratto può – a condizione di aver attuato il programma di lavoro e quello di spesa minima – chiedere in qualsiasi momento la cancellazione del contratto, dopo aver notificato però alla NOC la sua decisione almeno un anno prima della data di cancellazione. In questo caso, il contratto sarà considerato legalmente risolto. Qualsiasi somma dovuta in relazione all'area di sfruttamento dovrà di conseguenza essere pagata alla data di cancellazione del contratto.

Durante il periodo di notifica, l'intestatario seguiterà a godere di tutti i diritti che il contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione gli ha conferito e dovrà adempiere a tutti i suoi obblighi senza alcun limite,

inclusi quelli relativi alle spese previste in bilancio e/o quelle approvate dal Comitato di Gestione. In nessun caso, il recesso dell'intestatario del contratto, esonererà quest'ultimo dagli obblighi contrattuali assunti verso la NOC, né dall'adempimento di qualsiasi obbligo o responsabilità che potrebbero essergli attribuiti, non identificati o non identificabili prima del recesso.

Il contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione prevede la costituzione di comitati di gestione incaricati del controllo e della supervisione delle operazioni condotte nel quadro del contratto. Questi comitati, formati da quattro membri (due dei quali scelti dalla NOC e due dall'intestatario), devono essere costituiti entro un mese dalla data di entrata in vigore del contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione.

Il Comitato di Gestione è autorizzato ad assumere importanti decisioni relative alla conduzione delle operazioni petrolifere, inclusa, senza alcun limite, l'approvazione dei programmi di lavoro e dei relativi bilanci e deve assumere le sue decisioni all'unanimità. Esso è l'organo cui spetta il compito di dichiarare la validità commerciale di una scoperta. Subito dopo la dichiarazione da parte del Comitato di Gestione della validità commerciale di una scoperta, le parti contraenti concludono un accordo dei soci, in cui si dispone la costituzione di una società che agirà come operatore e si farà carico della conduzione delle operazioni di sviluppo e sfruttamento in nome e per conto delle parti contraenti, in conformità a un accordo sulla conduzione delle operazioni concluso dalle stesse parti.

L'operatore dovrà svolgere la sua attività nel quadro delle leggi e dei regolamenti in vigore in Libia. In una società soggetta alla legge libica e costituita in conformità al contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione, l'operatore è in ogni caso responsabile nei confronti dei soci in caso di perdita, danno o pretesa di qualsiasi natura, mentre non è responsabile degli effetti indiretti di una qualsiasi perdita o danno. L'operatore dovrà sottoporre ogni anno all'approvazione del Comitato di Gestione un programma di lavoro e un bilancio, durante il periodo d'esplorazione, e un programma di lavoro e un rendiconto dei costi, durante i successivi quattro anni del periodo di sfruttamento. Egli sarà incaricato dell'elaborazione del programma di lavoro e della redazione del bilancio da sottoporre per l'approvazione al Comitato di gestione, e non potrà avviare o condurre operazioni che non siano indicate in questo programma, tranne che nei casi previsti dal contratto e sottoposti all'approvazione del Comitato di Gestione.

In tutti i casi, la parte straniera dell'accordo tra i soci dovrà impegnarsi a svolgere un'attività minima di esplorazione come sostegno al programma d'esplorazione; l'inosservanza di questo impegno comporterà il pagamento alla NOC di ricompense e indennità relative al mancato completamento del programma d'esplorazione.

L'operatore dovrà sottoporre all'approvazione al Comitato di Gestione una relazione dettagliata relativa alle scoperte effettuate all'interno dell'area contrattuale e dichiarate commercialmente valide. Inoltre, prima di commercializzare una qualsiasi quantità degli idrocarburi prodotti, questi dovrà sottoporre un programma di commercializzazione allo stesso Comitato.

Il contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione prevede anche la costituzione di un Comitato di Gestione incaricato del controllo della produzione di idrocarburi per valutare le quantità annuali stimate e consegnate alle parti dall'operatore nel periodo successivo all'inizio della commercializzazione della produzione.

Ciascuna parte ha il diritto e l'obbligo di procedere, congiuntamente o separatamente, alla vendita della sua quota della produzione e di disporre liberamente della stessa. La ripartizione della produzione sarà effettuata in base alle disposizioni e ai termini concordati nel contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione.

All'intestatario del contratto è attribuita la responsabilità esclusiva di tutte le spese relative alle operazioni di produzione. Il contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione è soggetto alla legge libica.

Condizioni operative

La conduzione delle attività petrolifere, come definita dalla l. n. 25/1955, è soggetta a un certo numero di condizioni.

Area di superficie. Ai fini dell'applicazione delle disposizioni della legge sugli idrocarburi del 1955, il territorio libico è stato diviso in quattro zone petrolifere o sezioni. La sezione 1 comprende le province di Tripoli e la Montagna occidentale, az-Zawiya, Khamss e Misurata. La sezione 2 comprende le province di Bengasi, Green hill e Derna, situate a nord del 28° parallelo. La sezione 3 comprende le province di Bengasi, Green hill e Derna, situate a sud del 28° parallelo. La sezione 4 comprende le province di Sabha e Oubari.

Rilascio. L'intestatario del contratto deve ridurre al 75% la superficie iniziale dell'area contrattuale entro cinque anni dalla data di esecuzione del contratto. Una seconda riduzione del 50% dovrà aver luogo entro otto anni dalla suddetta data. Inoltre, per le aree situate tra le zone 1 e 2 e tra le zone 3 e 4 è prevista un'ulteriore riduzione delle superfici iniziali rispettivamente al 30% e al 25% che dovrà aver luogo entro 10 anni dalla data di esecuzione del contratto.

L'intestatario del contratto dovrà notificare per iscritto con un mese d'anticipo al Ministero del Petrolio ogni rinuncia relativa alle aree in questione. L'intestatario del contratto può in qualsiasi momento rinunciare a tutta l'area contrattuale o a metà della stessa, a condizione che abbia comunicato ogni rinuncia al Ministero del Petrolio con notifica scritta con almeno tre mesi di preavviso.

Nei casi summenzionati, l'intestatario del contratto è libero di scegliere le aree cui rinuncerà, salvo il rispetto delle seguenti condizioni. In primo luogo, la superficie oggetto della rinuncia deve essere costituita da un lotto intero. L'area oggetto della rinuncia può essere costituita da due lotti separati se la superficie dell'area contrattuale misura più di 12.000 km^2, a meno che il Ministro del Petrolio non abbia stabilito diversamente in conformità alle disposizioni di legge. In secondo luogo, la superficie oggetto della rinuncia è delimitata dalle linee della mappa ufficiale fornita dal Ministero che circoscrivono uno o più lotti dell'area contrattuale, a meno che il Ministro del Petrolio non abbia pattuito diversamente in conformità alle disposizioni di legge.

La notifica della rinuncia dovrà essere accompagnata da una pianta dettagliata basata sulla carta ufficiale definita dal Ministero del Petrolio in cui sono indicate le superfici a cui l'intestatario intende rinunciare e quelle che intende conservare.

L'intestatario del contratto di privilegio continua a godere dei diritti e dei vantaggi che gli sono stati concessi sulle superfici contrattuali cui non rinuncia, mentre i diritti e i vantaggi concernenti le superfici a cui l'intestatario rinuncia vengono meno. Lo stesso vale per i relativi obblighi, a eccezione di quelli concernenti le superfici cui non ha rinunciato.

I programmi di lavoro

Secondo la legge, l'intestatario del contratto di privilegio deve, entro otto mesi dalla data della concessione dei diritti, compiere le operazioni di prospezione degli idrocarburi all'interno dell'area contrattuale. Inoltre, l'intestatario deve eseguire tempestivamente i lavori che si è impegnato a svolgere col contratto, in conformità ai requisiti previsti dalla prassi applicabile e ai relativi precetti tecnici e adottando processi scientifici adeguati. Per raggiungere gli obiettivi indicati nel contratto di privilegio, l'intestatario dovrà attuare il programma minimo di spesa stabilito nel contratto, sia che tali spese siano effettuate in Libia, sia che siano effettuate al di fuori dei confini del suo territorio. In ogni caso, le summenzionate spese non possono essere inferiori a quelle del programma minimo di lavori indicate qui di seguito (si veda oltre). Tali programmi riguardano soprattutto le attività di prospezione, di ricerca e di perforazione e in essi sono indicate le spese relative a queste attività, così come i costi organizzativi e amministrativi generali e altre spese di carattere generale.

Le spese in questione sono distribuite nel modo di seguito descritto.

Per i contratti di concessione rilasciati per le zone 1 e 2, durante i primi cinque anni, una media di 1,50 dinari libici l'anno per km^2 su tutta la superficie del lotto assegnato nella zona in questione; durante i successivi tre anni, una media di 3,50 dinari libici l'anno per km^2 su tutta la superficie del lotto assegnato nella zona in questione. Per ogni periodo di cinque anni, una media di 6,00 dinari libici l'anno per km^2. Questo tariffario è applicato a tutta la superficie del lotto assegnato nella zona in questione.

Per i contratti di concessione rilasciati per le zone 3 o 4, durante otto anni, una media di 1,50 dinari libici/anno per km^2 su tutta la superficie del lotto concesso nella zona in questione; durante i seguenti quattro anni, una media di 3,50 dinari libici per km^2 su tutta la superficie del lotto assegnato nella zona in questione. Per ogni periodo di cinque anni, una media di 6,00 dinari libici per km^2. Questa tariffa è applicata a tutta la superficie del lotto situato nella zona in questione.

La somma totale spesa dall'intestatario che ecceda l'ammontare minimo di spesa stabilito per un certo periodo sarà riportata nel periodo successivo insieme ai profitti della società, in conformità ai regolamenti sul cambio in vigore in ognuno di questi periodi.

Se ravvisasse nel comportamento dell'intestatario del contratto di privilegio l'intenzione di venir meno ai suoi obblighi in un campo petrolifero, al termine della prima metà di uno dei summenzionati periodi di lavoro, il Ministero del Petrolio potrà chiedere a questo di depositare una cauzione sotto la forma di titoli finanziari o di garanzie bancarie per un ammontare non superiore al totale delle somme che si era impegnato a spendere nella summenzionata zona.

Alla fine del suddetto periodo, il Ministero del Petrolio può requisire questa cauzione a fronte dell'ammontare delle spese che l'intestatario del contratto di privilegio non ha effettuato.

Partecipazione dello Stato

Lo Stato libico partecipa alle attività petrolifere attraverso la NOC.

In effetti, la NOC svolge un ruolo di grande importanza nel settore petrolifero libico. Qualsiasi società straniera che intenda svolgere un'attività del settore petrolifero deve essere registrata non solo come società sussidiaria estera presso il Comitato Generale del Popolo per le Relazioni Straniere e la Cooperazione Internazionale, ma anche dall'Ufficio per le Società Straniere della NOC.

Grazie al vasto programma di nazionalizzazione del settore delle compagnie petrolifere promosso dalle autorità libiche tra il 1972 e il 1973, la NOC ha acquisito il 51% di tutte le società a quel tempo operanti nel settore petrolifero libico.

La partecipazione dello Stato attraverso la NOC si è ulteriormente sviluppata grazie alla concessione d'esplorazione, comunemente chiamata *tornata d'esplorazione*, in base alla quale tutti gli accordi riguardanti l'esplorazione degli idrocarburi devono essere sottoscritti dalla società straniera interessata e dalla NOC. La NOC ha permesso allo Stato libico di vigilare e di esercitare

il suo controllo sulle società straniere operanti nel paese ed è responsabile della scelta delle società che possono essere autorizzate a operare in Libia. La NOC opera le sue scelte sulla base di uno scrupoloso esame dei documenti di registrazione.

Determinazione del prezzo del petrolio e del gas

Il prezzo del greggio libico è determinato in base al prezzo del mercato aperto per singole vendite commerciali di carichi completi e tiene conto delle disposizioni dei contratti conclusi tra il Ministero del Petrolio e l'intestatario del contratto di privilegio. Tuttavia, in mancanza di un mercato aperto per le vendite commerciali di carichi completi di greggio libico, i prezzi saranno equamente fissati mediante un accordo tra il Ministero e l'intestatario del contratto di privilegio.

In assenza di un accordo, i prezzi del greggio saranno calcolati in base alle categorie e alle qualità praticate in altri mercati aperti, effettuando i necessari aggiustamenti per le spese di carico e di assicurazione.

In caso di qualsiasi cambiamento delle condizioni e delle basi della determinazione dei prezzi del greggio e dei suoi sottoprodotti nel mercato, il Ministro del Petrolio può fissare con un decreto i prezzi del greggio e dei suoi sottoprodotti, tenendo conto delle quotazioni del mercato così come delle proprietà del greggio libico. Nel caso in cui l'intestatario del contratto non concordi con l'approccio adottato dalle autorità libiche nel fissare tali prezzi, il governo potrà vendere il greggio e i suoi derivati a qualsiasi altro acquirente. Di conseguenza, l'intestatario del contratto registrerà il reddito derivante dall'esportazione del greggio o dei suoi derivati in base ai prezzi fissati con una decisione del Ministro del Petrolio.

Struttura fiscale

La l. n. 25/1955 regolamenta inoltre il pagamento delle imposte, dei canoni e delle royalty. Per ogni contratto soggetto alle disposizioni della l. n. 25/1955, l'intestatario dovrà pagare le imposte, i canoni e le royalty elencati qui di seguito:

- un'imposta di 100 dinari libici per ogni km^2 dell'area contrattuale e un ammontare corrispondente per il periodo del contratto di privilegio rilasciato;
- un canone annuale per ogni 100 km^2 dell'area contrattuale e un ammontare corrispondente, così determinato: *a*) per i lotti delle zone 1 e 2: 10 dinari libici l'anno per i primi otto anni del contratto; 20 dinari libici l'anno per i successivi sette anni. Tuttavia, se l'intestatario del contratto effettua una scoperta di idrocarburi in quantità commercialmente rilevanti durante i suddetti 15 anni, nel periodo residuo l'ammontare del canone sale immediatamente a 2.500 dinari libici/anno. Questo importo è calcolato a decorrere dall'anno della scoperta; *b*) per i lotti delle zone 3 e 4: 5 dinari libici l'anno per i primi otto anni del contratto; 10 dinari libici l'anno per i successivi sette anni. Tuttavia, se l'intestatario del contratto effettua una scoperta di idrocarburi in quantità commercialmente rilevanti durante i suddetti 15 anni, il canone sale immediatamente a 2.500 dinari libici/anno nel corso della durata residua del contratto. Questo importo è calcolato a decorrere dall'anno della scoperta; *c*) 3.350 dinari libici per ogni periodo di cinque anni, a partire dalla fine del quindicesimo anno fino alla fine del ventesimo anno del contratto concesso; *d*) 5.000 dinari libici l'anno per i rimanenti anni;
- una royalty pari al 16,67% del valore totale del campo di gasolina che l'intestatario del contratto di privilegio ottiene nell'area contrattuale così come del petrolio (gas naturale escluso) estratto e preservato nel sito del campo petrolifero, dopo la separazione dell'acqua e la deduzione delle quantità di petrolio, prodotti petroliferi e gasolina usate dall'intestatario del contratto nell'esecuzione del programma dei lavori in conformità alle clausole contrattuali. La percentuale della royalty sulla gasolina e sul petrolio (greggio e gas naturale esclusi) è calcolata in base a linee guida modificabili dal Ministero del Petrolio e dall'intestatario del contratto. Per quanto riguarda il gas naturale estratto nell'area contrattuale venduto e consegnato in Libia dall'intestatario del contratto, quest'ultimo deve pagare una royalty del 16,67% sul prezzo di vendita, da cui vanno dedotti i costi di trasporto dal pozzo, che non saranno rimborsati dal compratore;
- una royalty pari al 16,67% del prezzo del gas naturale estratto nell'area contrattuale ed esportato dalla Libia dall'intestatario del contratto.

In questo caso, il prezzo del gas naturale viene fissato in base al prezzo del luogo di vendita, da cui bisogna dedurre tutte le imposte, gli interessi e le spese di trasporto dal pozzo pagati dall'intestatario del contratto, che non saranno rimborsati dal compratore.

Il Ministero del Petrolio ha diritto di riscuotere tutte le royalty annuali o parte delle stesse in denaro contante, a condizione di darne avviso all'intestatario del contratto. Ogni quantità di petrolio o di gas naturale che il Ministero del Petrolio decida di riservare per sé deve essere consegnata dall'intestatario del contratto a bordo nave e al limite di navigabilità in Libia.

L'ammontare delle royalty dovute ogni anno per l'area oggetto del contratto di privilegio è compensato dall'ammontare dei canoni annuali pagati per il suddetto anno, a condizione che tali canoni non siano in nessun caso inferiori a 2.500 dinari libici per ogni superficie di 100 km^2.

Tutte le imposte, i canoni fondiari, le royalty e le imposte addizionali indicati nella legge sugli idrocarburi

del 1955, così come l'imposta sul reddito, devono essere pagati al Tesoro, attraverso il Ministero del Petrolio.

In base alla l. n. 25/1955, l'ammontare di quanto dovuto al Ministero del Petrolio e a qualsiasi altra autorità governativa libica o ai comuni e ad altre autorità centrali o locali in conseguenza della produzione, della lavorazione industriale e della collaborazione in campo petrolifero, così come i relativi diritti, come, per es., quelli concernenti il trasporto, le vendite, le esportazioni, il caricamento, i profitti prodotti e la loro ripartizione, il greggio prodotto o venduto in Libia o esportato dal paese dall'intestatario del contratto di privilegio sarà equivalente – per ogni intero anno commerciale – alla somma che il governo libico ha diritto di riscuotere annualmente, calcolata in conformità al contratto di privilegio e tenendo conto di ogni successiva modifica secondo quanto dispone la l. n. 25/1955 sugli idrocarburi. È tuttora prevista l'esenzione da alcune imposte sui beni importati o esportati.

In base al Codice Doganale, il concessionario o l'intestatario del contratto di privilegio (così come i suoi collaboratori) sono autorizzati a importare in regime di esenzione doganale i seguenti articoli: apparecchiature, macchine, materiali e prodotti, così come un numero ben definito di altri beni. L'esenzione dalle imposte doganali è applicabile solo se i materiali e le attrezzature summenzionati sono destinati a essere usati in Libia nel quadro della prospezione, della ricerca, della perforazione, dell'estrazione, del trasporto e del filtraggio o di qualsiasi altra operazione avente come oggetto gli idrocarburi.

Tale esenzione non è applicabile alle attrezzature che si trovano già in Libia, il prezzo delle quali si avvicini e/o non superi il loro effettivo valore. Così, al momento di comparare i prezzi, è necessario aggiungere al prezzo dei beni le imposte doganali, così come le altre spese fino al loro punto di destinazione in Libia.

Gli altri beni, che in base al Codice Doganale sono soggetti ai dazi doganali, non possono essere esentati dalle imposte in questione. Qualsiasi persona che intenda vendere beni importati in regime di esenzione doganale in conformità al sopracitato paragrafo 1 o trasferirne la proprietà dovrà presentare una dichiarazione alla dogana prima di procedere alla vendita o al trasferimento della proprietà in questione. Inoltre, nei casi in cui il Codice Doganale impone il pagamento di un'imposta sull'importazione, tali persone dovranno pagare un'imposta fissata dal Direttore Generale delle Dogane, a meno che la vendita o il trasferimento della proprietà siano effettuati a favore di un concessionario o di un intestatario di un contratto di privilegio che goda della summenzionata esenzione.

Il petrolio e i suoi derivati estratti in Libia, così come i beni importati che siano esenti dai dazi doganali in conformità al sopracitato paragrafo 1, possono essere esportati in regime d'esenzione doganale e ottenere una licenza d'esportazione, una disposizione in linea con la politica generale dello Stato sulle esportazioni che, tuttavia, non deroga dalle restrizioni legislative imposte dallo Stato sulla produzione in caso di guerra o di altri eventi di forza maggiore.

L'accordo petrolifero

La conduzione delle attività petrolifere in Libia da parte di una o più società è soggetta all'autorizzazione rilasciata mediante il contratto di privilegio concluso tra il Ministero del Petrolio e la società o le società richiedenti.

Nei contratti di concessione rilasciati dal Ministero del Petrolio sono stabilite le procedure di controllo sulle attività petrolifere. Il testo dei contratti può essere integrato con alcuni dettagli, come, per es., i vantaggi e gli interessi addizionali offerti dal richiedente, nella misura in cui renda possibile ridurre i diritti, gli interessi e i vantaggi in termini convenienti alle esigenze del Ministero del Petrolio, secondo quanto stabilito dalla l. n. 25/1955.

Prima di rilasciare il contratto di privilegio, il Ministero del Petrolio chiederà al richiedente di fare una dichiarazione giurata, in cui si impegna ad astenersi dallo svolgere qualsiasi attività politica in Libia. Il Ministero del Petrolio (prima di rilasciare il contratto di privilegio) può chiedere al richiedente di prestare alcune garanzie sotto forma di fideiussioni bancarie o di somme di importo specificato non superiore a 50.000 dinari libici, per garantire la buona esecuzione degli obblighi stabiliti in tutti i contratti di concessione rilasciati in Libia.

La summenzionata somma è fissata in relazione alla durata del contratto di privilegio e, come stabilito dal Codice Doganale, il Direttore Generale delle Dogane dovrà conservarla in quanto garanzia necessaria.

Il contratto di privilegio è rilasciato per la durata fissata dal richiedente nella sua domanda, a condizione che tale periodo non sia superiore a cinquant'anni. La durata del contratto può essere prorogata fino al termine massimo di sessant'anni.

In conformità alle disposizioni della l. n. 25/1955, nessun contratto di privilegio può essere rilasciato per un'area già inclusa in un altro contratto di privilegio. Il Ministero del Petrolio può rilasciare contratti di concessione per più aree collegate tra loro situate in due o più zone petrolifere.

I limiti della zona oggetto del contratto di privilegio – rilasciato in conformità alle disposizioni della l. n. 25/1955 – dovrebbero conformarsi a quelli indicati nella mappa definita dal Ministero del Petrolio.

Il numero massimo di contratti di concessione e delle aree di superficie che l'intestatario è autorizzato a detenere in un dato momento è così determinato: tre contratti di concessione nelle zone 1 e 2; quattro contratti di

concessione nelle zone 3 e 4. Per evitare di rilasciare un numero di contratti superiore a quello autorizzato, il Ministero del Petrolio deve esaminare attentamente le richieste presentate e le aree oggetto dei contratti di concessione. Le aree che contengono pozzi di petrolio e di gas non sono prese in considerazione nel calcolare i limiti massimi delle superfici: 30.000 km^2 nelle zone 1 e 2 e 80.000 km^2 nelle zone 3 e 4.

L'intestatario del contratto di privilegio può penetrare nelle aree non concesse situate ai confini dell'area contrattuale, nel caso in cui tali aree non abbiano un proprietario, e occuparle senza dover pagare alcun indennizzo finanziario allo scopo di svolgere il suo lavoro, a condizione che non siano già occupate da terzi. Tuttavia, se non conclude un accordo amichevole che gli consenta di occupare il terreno con il proprietario del terreno o con il suo legittimo occupante sulle condizioni di occupazione del fondo, l'intestatario del contratto dovrà darne avviso al Direttore.

Nel caso in cui tale terreno sia occupato per un periodo non superiore a un anno, il Direttore del Ministero potrà autorizzare la sua occupazione temporanea, a condizione che l'intestatario del contratto abbia pagato al Ministero del Petrolio una somma a titolo di garanzia – il cui ammontare deve essere determinato dal Direttore – e questa sarà devoluta al proprietario o al legittimo occupante il terreno come compenso finanziario per il suo mancato uso o per il caso che abbia subito un danno.

Se il periodo d'occupazione del terreno è superiore a un anno, il Ministro del Petrolio potrà autorizzare l'intestatario del contratto di privilegio a occupare il terreno, a condizione che abbia pagato l'ammontare fissato dell'indennizzo a esso dovuto.

Il Ministro del Petrolio adotterà tutte le misure necessarie a rendere possibile la presa di possesso del terreno da parte dell'intestatario del contratto di privilegio, in conformità alle disposizioni della legge vigente. In questo caso, gli atti compiuti dalla società dovrebbero essere considerati come atti di pubblico interesse.

Nel caso in cui sorga una controversia sulla natura dei diritti del popolo sul terreno o sull'ammontare del compenso che l'intestatario del contratto di privilegio deve pagare, il Ministero del Petrolio sottoporrà la controversia all'organo giurisdizionale competente che determinerà l'ammontare del compenso. Il Ministero del Petrolio pagherà le somme fissate dalla corte.

Il contratto di privilegio non conferisce al suo intestatario il diritto di effettuare lavori nelle aree riservate ai cimiteri o sede di luoghi di culto e nei siti archeologici. Tutti i reperti archeologici e artistici rinvenuti dall'intestatario del contratto di privilegio sono soggetti ai controlli stabiliti dalla l. n. 25/1955.

Le operazioni di perforazione, così come i lavori pericolosi effettuati a meno di 50 m di distanza da edifici o luoghi pubblici, non possono essere autorizzate senza l'assenso del Direttore e dopo aver adottato tutte le precauzioni del caso.

Protezione degli investimenti e protezione ambientale

Il settore petrolifero è l'elemento propulsore dell'economia libica e, in quanto tale, è regolamentato da un'apposita legge, la l. n. 25/1955, che dimostra l'interesse e l'importanza che lo Stato libico riconosce a questo settore d'attività e gli sforzi che intraprende per proteggere gli investimenti effettuati nel suo ambito.

La distinzione tra settore petrolifero e altri settori d'attività, così come appare nel quadro delle disposizioni sugli investimenti, dimostra che l'attività petrolifera costituisce la principale fonte d'attrazione dei capitali stranieri. Consapevole di questa importanza e del ruolo determinante che l'industria petrolifera svolge nello sviluppo del paese, lo Stato libico si è impegnato ad attrarre gli investimenti stranieri attraverso la legge sugli idrocarburi e le tornate d'esplorazione.

La l. n. 25/1955 è stata emanata per attrarre gli investitori stranieri, offrendo loro diverse possibilità di investimento e di sviluppo.

Le disposizioni della legge sugli idrocarburi suggeriscono che il legislatore ha affrontato il problema della protezione degli investimenti stranieri nei seguenti modi: esentando il contractor dal pagamento di alcune imposte sui beni importati ed esportati; consentendo la messa in opera di infrastrutture per il trasporto del petrolio mediante condotte; accordando al contractor la possibilità di costruire impianti per la raffinazione del petrolio estratto.

A complemento di questi vantaggi, si deve aggiungere il crescente desiderio della Libia di rendere più dinamica l'esplorazione petrolifera proponendo blocchi alle società straniere attraverso la 'tornata d'esplorazione' che prevede la conclusione di un accordo di partecipazione all'esplorazione e alla produzione (Exploration and Production Sharing Agreement, EPSA) con la NOC.

La principale caratteristica della tornata d'esplorazione è costituita dal fatto che i costi d'esplorazione sono rimborsabili con la produzione. I costi di produzione (*cost oil*) sono ripartiti tra la società straniera e la NOC e i proventi delle vendite (*profit oil*) sono assegnati in base a una scala variabile.

Le disposizioni riguardanti la protezione ambientale si presentano come condizioni che la società intestataria del contratto di privilegio deve rispettare.

Le misure imposte dalla legge sugli idrocarburi del 1955 sono incentrate solo su quanto si deve aver cura di fare dopo e non prima dell'inizio delle attività e, di conseguenza, riguardano il ripristino del sito, il drenaggio e la chiusura di tutti i punti di perforazione e di tutti i pozzi prima della loro dismissione.

Regolamentazione valutaria

La società è soggetta al sistema di controllo sul cambio in vigore in Libia. A tale riguardo è previsto che:

- nella misura in cui disponga di somme superiori a quelle necessarie alla conduzione delle sue attività in Libia, la società ha il diritto di lasciare all'estero tali somme inclusi i proventi delle vendite, a condizione di presentare all'Ufficio centrale del cambio della Libia una dichiarazione dei suoi conti in valuta o delle disponibilità finanziarie derivanti dalle vendite di petrolio possedute in Libia;
- la società può trasferire le somme che non deve usare nel quadro delle attività svolte in Libia verso i paesi dai quali ha ricevuto tali somme per ragioni legate alla sua attività, a condizione che tale trasferimento abbia luogo nella valuta dei suddetti paesi;
- la società ha il diritto di vendere e comprare qualsiasi valuta, libica o di un'altra nazione, ai tassi di cambio autorizzati dagli uffici del cambio. Ciò consentirà alla società di intraprendere le sue attività in Libia e di effettuare i trasferimenti di cui sopra;
- le importazioni di valuta effettuate dalla società allo scopo di svolgere le attività legate all'esecuzione del contratto non sono soggette ad alcuna restrizione.

Legge applicabile e risoluzione delle controversie

Il governo libico deve assicurarsi che le operazioni petrolifere siano ben controllate poiché ha sottoscritto un gran numero di contratti con le compagnie petrolifere e, di conseguenza, adotta tutte le misure necessarie a tutelarne i diritti contrattuali. Questi ultimi, definiti in modo molto chiaro nel contratto, possono essere modificati solo di comune accordo tra le due parti.

Tuttavia, durante il periodo contrattuale, il contratto sarà interpretato in conformità alle disposizioni della l. n. 25/1955 e ai regolamenti emanati durante il periodo di validità del contratto.

Nessuna modifica o cancellazione di questi regolamenti potrà essere fatta valere nei confronti dei diritti contrattuali della società senza il consenso scritto della medesima. La legge applicabile al contratto è la legge libica.

Le controversie sorte tra lo Stato libico e l'intestatario nel quadro dell'interpretazione e/o dell'esecuzione delle disposizioni e delle appendici del contratto o dei diritti e degli obblighi di una delle parti contraenti, per le quali non sia stato possibile raggiungere una composizione amichevole, saranno sottoposte all'arbitrato.

Ciascuna parte designerà un arbitro e i due arbitri nomineranno un Presidente. In caso di mancato raggiungimento di un accordo sulla sua designazione ed entro sessanta giorni dalla data della nomina del secondo arbitro, ciascuna delle parti potrà presentare un ricorso alla Corte Internazionale di Giustizia o ai suoi rappresentanti (se il Presidente è un cittadino libico o dei paesi in cui la compagnia o la società da cui è controllata sono state costituite) che si incaricheranno di designarlo.

La procedura arbitrale avrà inizio dopo la presentazione di una richiesta scritta di arbitrato da parte di uno dei due contraenti, in cui sarà precisato l'oggetto dell'arbitrato e il nome dell'arbitro scelto da questa parte.

Entro novanta giorni dalla data di ricezione di una copia di questa richiesta inviata dalla controparte, l'altra parte dovrà designare un arbitro; in caso contrario, la controparte potrà chiedere al Presidente della Corte Internazionale di Giustizia di procedere alla nomina di un arbitro unico le cui decisioni saranno vincolanti per entrambe le parti.

Il Presidente del collegio arbitrale o l'arbitro unico non possono in alcun caso essere cittadini libici o cittadini del paese in cui l'intestatario è stato costituito o cittadini del paese della società che controlla l'intestatario.

Nel caso in cui i due arbitri designati dalle parti non raggiungano un accordo sulla risoluzione della controversia entro sei mesi dall'inizio della procedura arbitrale, interverrà il Presidente del collegio arbitrale, le cui decisioni, così come quelle dell'arbitro unico, saranno vincolanti per entrambe le parti.

12.7.3 Tunisia

Sovranità sulle risorse di idrocarburi

Ai sensi dell'art. 4 della l. 99-93 del 17 agosto 1999 relativa alla promulgazione del Codice degli Idrocarburi, tutti i giacimenti petroliferi situati nel sottosuolo e nelle acque territoriali tunisini fanno parte del demanio pubblico dello Stato tunisino e devono essere considerati patrimonio nazionale.

Nel testo introduttivo della Costituzione della Repubblica tunisina, si afferma che lo sfruttamento del patrimonio nazionale deve essere effettuato a vantaggio della nazione, un principio interpretabile nel senso che tale patrimonio non è proprietà diretta e assoluta della Tunisia ma il suo sfruttamento da parte di terzi deve essere condotto a vantaggio della nazione tunisina.

Tuttavia, il principio della sovranità dello Stato tunisino sui giacimenti petroliferi è in qualche modo attenuato dal fatto che le attività di prospezione, di ricerca e di sfruttamento possono essere intraprese non solo dallo Stato, ma anche da imprenditori privati stranieri (l'*imprenditore*) a condizione che questi ultimi dispongano delle risorse finanziarie e tecniche necessarie alla conduzione di tali attività.

Il principio della sovranità dello Stato sui suoi giacimenti petroliferi si manifesta chiaramente nelle disposizioni relative all'uso del gas naturale prodotto in Tunisia: secondo l'art. 65 della l. 99-93, infatti, l'uso del gas è soggetto al rispetto del seguente ordine di priorità: uso

da parte dell'intestatario del permesso; soddisfacimento delle necessità del mercato interno tunisino ed esportazione.

Proprietà delle risorse di idrocarburi e titolarità sulle stesse

In base alla legislazione tunisina (l. 99-93 relativa alla promulgazione del Codice degli Idrocarburi), i titoli minerari conferibili in relazione agli idrocarburi sono: *a*) l'autorizzazione alla prospezione; *b*) il permesso di prospezione; *c*) il permesso di ricerca; *d*) la concessione di sfruttamento; *e*) il contratto di partecipazione alla produzione.

In Tunisia, qualsiasi attività di ricerca, prospezione e sfruttamento degli idrocarburi necessita della concessione da parte dell'autorità competente e del conseguimento da parte dell'operatore di uno dei summenzionati titoli.

Autorizzazione alla prospezione

L'autorizzazione alla prospezione è regolamentata dall'art. 9 del Codice degli Idrocarburi. Essa autorizza l'intestatario a svolgere i lavori preliminari di prospezione, rilevazioni sismiche e operazioni di perforazione escluse. Nel caso in cui l'intestatario dell'autorizzazione effettui lavori diversi da quelli che ha il diritto di svolgere, l'autorizzazione alla prospezione può essere cancellata dall'autorità concedente.

L'autorizzazione alla prospezione è rilasciata dal Ministro responsabile degli Idrocarburi per un periodo non superiore a un anno. Essa non conferisce un diritto esclusivo: si possono rilasciare diverse autorizzazioni alla prospezione per la stessa area. Inoltre, l'autorizzazione alla prospezione può essere concessa per aree coperte da altri titoli e, in particolare, dal permesso di prospezione e di ricerca.

Alla scadenza del periodo di validità dell'autorizzazione alla prospezione, il suo intestatario, o richiedente, deve trasmettere all'autorità concedente – vale a dire al Ministro responsabile degli Idrocarburi – una copia integrale dell'elenco di tutte le rilevazioni effettuate e delle informazioni raccolte attraverso i lavori svolti nell'area in questione.

Nel caso in cui non adempia all'obbligo di comunicare le rilevazioni e i test effettuati durante il periodo di validità dell'autorizzazione alla prospezione, il richiedente sarà soggetto ad alcune sanzioni e non potrà ottenere un permesso di prospezione o di ricerca né possedere quote di concessioni o permessi validi.

Il permesso di prospezione

Il permesso di prospezione è regolamentato dall'art. 11 della legge sugli idrocarburi ed è rilasciato con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi, previa consultazione del Comitato Consultivo degli Idrocarburi e valutazione del suo parere. Questo è concesso per un periodo di due anni. Questa durata può essere prorogata di dodici mesi con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi, nel caso in cui l'intestatario del permesso ne faccia richiesta e il Comitato Consultivo degli Idrocarburi abbia espresso un parere favorevole in merito.

Benché i lavori di prospezione possano essere svolti dallo stesso Stato tunisino, il permesso di prospezione può essere rilasciato anche a società pubbliche e private tunisine e straniere che dispongano delle risorse finanziarie e tecniche necessarie a svolgere i lavori di prospezione nelle migliori condizioni possibili.

Al contrario dell'autorizzazione alla prospezione, il permesso di prospezione non può essere rilasciato per un'area già coperta da un analogo permesso, da un permesso di ricerca e/o da una concessione di sfruttamento rilasciati in data antecedente a quella del permesso di prospezione in questione.

Il permesso di prospezione autorizza l'operatore a condurre lavori di carattere geofisico e geologico, operazioni di perforazione escluse. Tutti i lavori di prospezione devono essere svolti esclusivamente nei confini dell'area definita nel decreto emanato dal Ministro responsabile degli Idrocarburi. Il mancato rispetto delle condizioni relative alla natura dei lavori autorizzati dal permesso di prospezione può comportare la cancellazione del permesso stesso. Il Ministro responsabile degli Idrocarburi può emanare un decreto di cancellazione del permesso di prospezione dopo aver ascoltato le dichiarazioni dell'intestatario sulle infrazioni che si ritiene abbia commesso e dopo aver valutato il parere del Comitato Consultivo degli Idrocarburi.

Il permesso di prospezione è rilasciato per lo svolgimento dei lavori di prospezione in aree di base indivise, definite all'art. 13.2 del Codice degli Idrocarburi come aree di forma quadrata, ciascuna delle quali dotata di una superficie di 4 km^2. I lati delle aree di base sono orientati in direzione nord-sud ed est-ovest, e sono costituiti da segmenti definiti dai paralleli e dai meridiani. Quanto ai vertici delle aree di base, essi sono definiti da punti fissati caso per caso da un decreto pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale della Repubblica tunisina.

Inoltre, una domanda di permesso di prospezione è accettabile solo nel caso in cui riguardi una superficie costituita da un numero intero di aree di base. Tuttavia, se la domanda in questione concerne un'area delimitata da una frontiera internazionale, parzialmente costituita da aree di base, l'intestatario del permesso di prospezione dovrà trasmettere all'autorità concedente (alla data di scadenza del periodo di validità del permesso) copia dell'elenco delle rilevazioni sismiche effettuate e di tutte le informazioni e i dati raccolti durante lo svolgimento dei lavori di prospezione autorizzati dal permesso.

Il permesso di prospezione può essere convertito in permesso di ricerca, a condizione che l'intestatario ne

faccia richiesta all'autorità concedente, vale a dire al Ministro responsabile degli Idrocarburi, due mesi prima della scadenza del permesso di sfruttamento.

Il permesso di ricerca

Il permesso di ricerca è rilasciato con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi, previa consultazione del Comitato Consultivo sugli Idrocarburi e ricezione del suo parere favorevole. Questo decreto è pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale della Repubblica tunisina. Il permesso di ricerca è concesso per un periodo di cinque anni ed è rinnovabile.

Il permesso di ricerca può essere rilasciato solo a richiedenti effettivamente o ufficialmente residenti in Tunisia o che abbiano previamente nominato un rappresentante che risieda in Tunisia, una disposizione che riflette l'intento dello Stato tunisino di autorizzare allo svolgimento dei lavori di ricerca solo le entità dotate di mezzi certi e che risiedano in una forma o nell'altra in Tunisia.

La domanda del permesso di ricerca è ammissibile solo per superfici costituite da un numero intero di aree di base. Tuttavia, come nel caso del permesso di prospezione, essa può essere accolta anche quando l'area oggetto del permesso di ricerca è delimitata da un confine internazionale ed è costituita da frazioni di aree di base.

Nel presentare la domanda per il permesso di ricerca, il richiedente si impegna ad attuare un preciso programma di ricerca e, in particolare, una serie di lavori geofisici e di perforazione. L'importanza del programma di lavoro è legata al fatto che il permesso di ricerca è rilasciato in base alle capacità finanziarie e tecniche del richiedente, così come alla natura e alla portata del programma di lavoro da questi proposto.

Nella legislazione tunisina (l. n. 99-93 relativa alla promulgazione del Codice degli Idrocarburi), il permesso di ricerca rilasciato con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi è disciplinato dalla Convenzione Specifica, a sua volta regolamentata dagli artt. 19-22 del Codice degli Idrocarburi.

La Convenzione Specifica autorizza la ricerca e lo sfruttamento dei giacimenti petroliferi e regolamenta tutte le operazioni direttamente e indirettamente legate al permesso di ricerca intraprese dall'operatore e le concessioni che possono essere rilasciate al termine dei lavori di ricerca. La durata della Convenzione Specifica è legata a quella dei lavori di ricerca e, nel caso in cui questi ultimi si rilevino proficui, sarà prorogata per il tempo necessario al rilascio della concessione di sfruttamento.

La Convenzione Specifica autorizza inoltre l'intestatario del permesso di ricerca a svolgere un certo numero di lavori nell'area richiesta durante il periodo di validità del permesso e gli conferisce il diritto esclusivo di effettuare i lavori di ricerca stabiliti nell'area indicata nel permesso e il diritto esclusivo di ottenere una concessione in seguito allo svolgimento di tali lavori.

La legge tunisina permette all'intestatario di rinunciare in qualsiasi momento al permesso di ricerca durante il periodo di validità dello stesso. Se l'intestatario ha il diritto di rinunciare al permesso di ricerca, l'autorità concedente ha il diritto di revocarlo nel caso in cui l'intestatario: *a*) non disponga dei mezzi finanziari e tecnici necessari alla concessione del permesso; *b*) abbia deliberatamente comunicato informazioni false o dati inesatti per ottenere il rilascio del permesso di ricerca; *c*) sia venuto meno agli obblighi stabiliti nel programma di ricerca relativo all'area richiesta; *d*) non si sia conformato alle disposizioni degli artt. 31, 34 e 61 del Codice degli Idrocarburi; *e*) abbia rifiutato di assumere le responsabilità derivanti dai diritti e dai doveri di uno o più cointestatari del permesso che hanno rinunciato allo stesso senza cedere i suddetti diritti e doveri nei termini stabiliti nel Codice degli Idrocarburi; *f*) rifiuti di fornire le informazioni indicate negli artt. 63-64 del Codice degli Idrocarburi, integrati e precisati dalla Convenzione Specifica; *g*) rifiuti di conformarsi alle misure prescritte dal capo dei servizi per gli idrocarburi (artt. 133-134 del Codice degli Idrocarburi).

Al fine di venire incontro alle necessità del mercato interno tunisino, è stato conferito all'autorità concedente, o a un terzo che agisca per conto della stessa nel territorio tunisino, il diritto di prelazione su una parte della produzione di idrocarburi liquidi estratti dall'intestatario. Le consegne effettuate a favore dell'autorità concedente saranno considerate vendite effettuate nel mercato interno e pagate in dinari tunisini, senza pregiudizio per il diritto dell'intestatario di cedere ad altri la parte eccedente (art. 182 del Codice degli Idrocarburi).

L'autorità concedente può inoltre dichiarare la scadenza, la cancellazione del permesso o la rinuncia allo stesso, senza esonerare l'intestatario dall'adempimento degli obblighi relativi allo sfruttamento. Tuttavia, la legge sugli idrocarburi tunisina riconosce, a parità di condizioni, il diritto preferenziale dell'intestatario a ottenere la concessione di sfruttamento.

L'intestatario è tenuto a effettuare una valutazione di impatto ambientale conforme alle disposizioni delle leggi e dei regolamenti vigenti in Tunisia. Tale valutazione deve essere approvata prima dell'inizio di ogni fase del lavoro di ricerca e di sfruttamento. L'intestatario deve adottare tutte le misure atte a proteggere l'ambiente ed è tenuto a rispettare gli obblighi assunti nella valutazione di impatto ambientale approvata dalle autorità competenti.

Quando, per una qualsiasi ragione, il permesso di ricerca giunge a scadenza o in caso di rinuncia da parte dell'intestatario al permesso di ricerca, di prospezione e/o di sfruttamento in conformità all'art. 118 del Codice degli Idrocarburi, questi è tenuto a ripristinare le superfici restituite rimuovendo gli impianti di sfruttamento

dismessi in modo da non recare pregiudizio a terzi, all'ambiente e alle risorse naturali.

I prezzi di vendita da prendere in considerazione per il calcolo dei profitti soggetti a imposizione fiscale sono i seguenti: il normale prezzo di vendita degli idrocarburi destinati all'esportazione, come definito dalla Convenzione Specifica, e il prezzo effettivo di vendita degli idrocarburi nel mercato interno.

Inoltre, nella Convenzione Specifica devono essere indicate le condizioni in base alle quali la concessione operativa è stata rilasciata e, in particolare: le regole che l'intestatario della licenza deve rispettare per permettere la delimitazione dell'area concessa e le procedure applicabili in base alle quali l'intestatario della licenza è tenuto a proseguire l'esplorazione nell'area ottenuta in concessione. Nella Convenzione Specifica devono altresì essere definiti i casi di risoluzione della concessione.

Occorre ricordare che la Convenzione Specifica è firmata, da un lato, dall'autorità che agisce in rappresentanza del Ministro responsabile degli Idrocarburi e, dall'altro, dal rappresentante debitamente designato dall'intestatario del permesso di ricerca. Tuttavia, nel caso dell'accordo di partecipazione alla produzione (PSA), la Convenzione Specifica è firmata, da un lato, dal Ministro responsabile degli Idrocarburi e dal titolare della compagnia di Stato e, dall'altro, dall'imprenditore rappresentato da persone debitamente designate.

La Convenzione Specifica è approvata con decreto pubblicato dalla Gazzetta Ufficiale della Repubblica tunisina.

L'intestatario può chiedere il rinnovo del permesso d'esplorazione solo nel caso in cui abbia sostenuto tutte le spese e i lavori programmati stabiliti nella Convenzione Specifica. In caso contrario, può chiedere il rinnovo del permesso d'esplorazione solo dopo aver pagato all'autorità l'importo che compensa la differenza tra le spese minime stabilite e quelle effettivamente sostenute o l'importo necessario allo svolgimento dei lavori previsti dalla Convenzione Specifica e non eseguiti.

L'art. 30 del Codice degli Idrocarburi tunisino attribuisce un ruolo decisivo al Ministro responsabile degli Idrocarburi nel quadro del permesso d'esplorazione. Il Ministro degli Idrocarburi può prorogare il periodo di validità e/o ampliare l'area di un permesso di ricerca dopo aver ottenuto l'assenso del Comitato Consultativo degli idrocarburi. Il Ministro può inoltre prorogare di un anno il rinnovo e può autorizzare l'intestatario a modificare il programma dei lavori da attuare nel corso del periodo di validità del permesso d'esplorazione. Il Ministro responsabile degli Idrocarburi adotta questi provvedimenti emanando un decreto che deve essere pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica tunisina, dopo aver sentito il parere del Comitato Consultivo degli Idrocarburi.

La natura giuridica delle licenze d'esplorazione e dei permessi di prospezione

Secondo le disposizioni dell'art. 33 del Codice degli Idrocarburi, questi atti devono essere considerati nominativi e indivisibili e, di conseguenza, il Codice degli Idrocarburi proibisce l'alienazione parziale o totale dei diritti e degli obblighi derivanti dai permessi di prospezione e di esplorazione, se non nei casi specificamente autorizzati dall'autorità.

I permessi di prospezione e d'esplorazione non possono essere rilasciati neppure in parte a una società che non soddisfi tutti i criteri e le condizioni richiesti per il conseguimento del permesso e il loro rilascio è subordinato all'autorizzazione del Ministro responsabile e al parere favorevole del Comitato Consultivo per gli Idrocarburi.

In caso di cessione del permesso a una società collegata, occorre notificare la decisione in questione all'autorità concedente, che può chiedere al cedente o alla società madre di sottoscrivere una convenzione in garanzia dell'adempimento degli obblighi del cessionario e, in particolare, di quelli relativi al programma minimo di lavori. Indipendentemente dalla forma assunta, la cessione dei permessi di prospezione e di esplorazione deve necessariamente aver luogo mediante un atto di trasferimento tra il cedente e il cessionario.

In caso di parziale o totale trasferimento del permesso di prospezione o di esplorazione, il cessionario del permesso dovrà farsi carico di tutte le convenzioni sottoscritte dal cedente in relazione al suddetto permesso e potrà avvalersi di tutti i diritti attinenti alla superficie concessa a partire dalla data effettiva del trasferimento, o dalla firma dell'atto. Il trasferimento è autorizzato con decreto emanato dal Ministro responsabile degli Idrocarburi e pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale tunisina.

Nel caso in cui desideri ridurre la superficie che gli è stata concessa, l'intestatario di un permesso d'esplorazione dovrà notificare all'autorità tale intento indicando chiaramente le aree di base a cui vuole rinunciare. Il Codice degli Idrocarburi stabilisce che le superfici che a ogni rinnovo si intendono conservare non sono riducibili attraverso una riduzione volontaria dell'area d'esplorazione. Ciò significa che il programma minimo di lavori e le spese stabilite non subiscono alcuna modifica nel corso di ogni periodo di validità.

Inoltre, l'intestatario è autorizzato ad apportare modifiche relative alla durata/validità del permesso d'esplorazione poiché gode del diritto di procedere liberamente alla riduzione dell'area in questione, a condizione di darne avviso all'autorità e di rispettare il programma minimo di lavori e le spese minime stabilite. La superficie e il periodo residuo di validità del permesso sono fissati con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi.

L'intestatario di un permesso d'esplorazione può in qualsiasi momento presentare all'autorità una dichiarazione

scritta di rinuncia, a condizione di aver fatto fronte agli obblighi relativi al programma minimo di lavori e alle spese durante il periodo di validità del permesso. In caso contrario, l'intestatario può rinunciare al permesso d'esplorazione solo pagando una somma che compensi la differenza tra i lavori e le spese minime stabilite e quanto ha effettivamente investito.

Il permesso d'esplorazione può essere cancellato dal Ministro responsabile degli Idrocarburi previa notifica formale all'intestatario. Ciò può avvenire quando l'intestatario: *a*) non soddisfi le condizioni relative ai mezzi finanziari e tecnici richiesti durante il periodo d'esplorazione; *b*) abbia deliberatamente fornito false informazioni al fine di ottenere il permesso d'esplorazione; *c*) non soddisfi i requisiti relativi al programma minimo di lavori e di spese che ha sottoscritto; *d*) non si sia conformato agli obblighi riguardanti l'avvio dei lavori, la concessione del permesso d'esplorazione e il ripristino della superficie; *e*) abbia rifiutato di assumere, a proprie spese, i diritti e gli obblighi di uno o più cointestatari del permesso d'esplorazione che abbiano rinunciato allo stesso senza cedere i suddetti diritti e obblighi come stabilito dal Codice degli Idrocarburi; *f*) rifiuti di fornire informazioni in suo possesso relative allo sfruttamento e alla perforazione, così come di carattere idrologico, geofisico e geologico, o di trasmettere un rapporto trimestrale e annuale relativo alle attività condotte e alle spese effettuate nel quadro dei bilanci e dei programmi in precedenza presentati alle autorità; *g*) rifiuti di conformarsi alle procedure stabilite dai Capidivisione degli idrocarburi.

Nel caso in cui il permesso di esplorazione sia sottoposto a cancellazione, l'intestatario dello stesso dovrà pagare all'autorità un compenso simile a quello stabilito per la rinuncia.

Dopo la scadenza o la cancellazione del permesso d'esplorazione o la rinuncia allo stesso, l'intestatario non potrà chiedere di essere reintegrato, direttamente o indirettamente, nei diritti relativi all'area oggetto del permesso per un periodo di tre anni dalla data di scadenza, cancellazione o rinuncia. Su richiesta dell'intestatario e previo parere favorevole del Comitato Consultivo sugli Idrocarburi, questo periodo può essere ridotto a sei mesi dal Ministro responsabile degli Idrocarburi.

La concessione di sfruttamento

La concessione di sfruttamento è rilasciata all'intestatario che, durante il periodo di validità del permesso di esplorazione, abbia scoperto all'interno della relativa area un campo petrolifero economicamente sfruttabile.

In base alle disposizioni della Convenzione Specifica, una società che disponga dei necessari mezzi finanziari e tecnici può essere autorizzata dallo Stato tunisino a coltivare una concessione di sfruttamento confiscata, abbandonata o restituita in conformità ai termini definiti della Convenzione Specifica.

Inoltre, lo Stato tunisino è autorizzato a rilasciare, nello stesso quadro e in conformità alle disposizioni in precedenza definite, una concessione di sfruttamento che abbia come oggetto una scoperta situata al di là dei confini di una zona coperta da un permesso di prospezione o di esplorazione o da una concessione di sfruttamento a qualsiasi società che disponga dei mezzi finanziari e tecnici necessari allo svolgimento dell'attività di sfruttamento.

Quando i lavori di prospezione o d'esplorazione portano alla scoperta di un'area potenzialmente sfruttabile e l'intestatario presenti test di produzione conclusivi all'autorità, quest'ultima deve – prima di valutare qualsiasi richiesta di concessione di sfruttamento – attuare un programma di verifica e conferma entro un periodo non superiore a tre anni per le scoperte di idrocarburi liquidi e non superiore a quattro anni per le scoperte di idrocarburi gassosi. Questi periodi decorrono dalla data, notificata al Ministro responsabile degli Idrocarburi, in cui la scoperta è stata dichiarata potenzialmente sfruttabile.

Alla fine dei lavori di verifica e conferma, e se la scoperta è ritenuta economicamente sfruttabile dall'intestatario del permesso, quest'ultimo avrà diritto a ottenere una concessione di sfruttamento per il campo petrolifero scoperto. Inoltre, se l'intestatario dimostra che la scoperta effettuata non è in sé economicamente sfruttabile, l'autorità può permettere il suo accorpamento a scoperte che rientrano in uno o più permessi rilasciati allo stesso intestatario. Per la stessa ragione, l'autorità può permettere l'accorpamento di scoperte rientranti in permessi rilasciati a diversi intestatari.

La domanda di concessione di sfruttamento può avere come oggetto solo una superficie costituita da un numero intero di aree di base che formano un unico blocco contenente la scoperta e situato per intero nell'area indicata nella concessione. Tuttavia, una domanda di concessione di sfruttamento può essere accettata anche qualora l'area in questione, essendo delimitata da un confine internazionale, sia costituita da frazioni di aree di base.

La domanda di concessione di sfruttamento presentata dall'intestatario del permesso può essere dichiarata non valida nel caso in cui non includa: *a*) l'impegno di sviluppare il campo petrolifero coperto dall'area per la quale si è inoltrata la domanda; *b*) un programma di sviluppo contenente un esame geologico e geofisico del campo petrolifero e una stima delle riserve accertate e recuperabili; *c*) uno studio in cui siano indicati i metodi di produzione presi in considerazione e una stima della produzione prevista; *d*) uno studio esauriente sugli impianti necessari alla produzione, al trattamento, al trasporto e al deposito degli idrocarburi; *e*) uno studio economico corredato da una stima dettagliata dei costi di sfruttamento e sviluppo che determini il valore economico della scoperta; *f*) uno studio concernente le necessità relative al personale, incluso un programma

di reclutamento e formazione del personale locale; *g*) uno studio sulla valorizzazione dei sottoprodotti degli idrocarburi liquidi e, in particolare, del gas disciolto e associato, del gas di petrolio liquefatto (GPL) e dei condensati; *h*) uno studio sulle misure di sicurezza da adottare per il personale, la protezione degli impianti e la protezione della popolazione e dell'ambiente, così come il piano di svolgimento dei lavori di sviluppo.

La concessione di sfruttamento è rilasciata con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi per un periodo di trent'anni dalla data di pubblicazione del suddetto decreto sulla Gazzetta Ufficiale tunisina.

L'intestatario della concessione di sfruttamento gode del diritto esclusivo di intraprendere le attività di sfruttamento nella superficie dell'area di concessione ed è autorizzato a condurre attività d'esplorazione di orizzonti geologici diversi da quelli che sono oggetto della concessione di sfruttamento e lavori di accertamento dell'estensione di un campo petrolifero prima o dopo l'inizio della sua produzione.

L'intestatario della concessione di sfruttamento può liberamente disporre degli idrocarburi estratti e, in particolare, di quelli destinati all'esportazione, ed è soggetto al pagamento di una royalty proporzionale alle quantità di idrocarburi prodotti, da effettuare in denaro contante o in natura, a seconda di quanto deciso dall'autorità e alle condizioni stabilite nella Convenzione Specifica. La percentuale della royalty è determinata in base alla quota di ratei attivi netti di ogni cointestatario relativa a ogni concessione di sfruttamento.

Inoltre, l'intestatario deve contribuire a soddisfare la domanda del mercato tunisino in modo da venire incontro alle necessità del consumo interno. In questo caso, l'autorità ha il diritto (prioritario) di comprare una quota della produzione di idrocarburi ottenuta dall'intestatario della concessione. La quota destinata al mercato tunisino che l'autorità ha il diritto di comprare corrisponde al 20% della produzione di ogni concessione.

Nel caso in cui l'autorità eserciti il diritto prioritario di acquistare parte della produzione dell'intestatario della concessione, quest'ultimo è tenuto ad effettuare le consegne in questione in conformità ai termini stabiliti nella notifica e alle modalità definite dalla Convenzione Specifica. Le vendite in questione devono essere effettuate in dinari tunisini, senza pregiudizio per i diritti dell'intestatario di trasferire all'estero la quota eccedente dopo aver soddisfatto le necessità locali.

Occorre osservare che una concessione di sfruttamento rilasciata in conformità alle disposizioni dell'art. 53 del Codice degli Idrocarburi è considerata nominativa e indivisibile. Di conseguenza, la cessione totale o parziale dei diritti conferiti ai cointestatari di una concessione di sfruttamento è proibita, a meno che l'autorità competente non abbia dato preliminarmente il suo assenso.

La cessione totale o parziale della concessione di sfruttamento può essere effettuata subordinatamente al rilascio di un'autorizzazione preliminare da parte del Ministro responsabile degli Idrocarburi e al parere favorevole del Comitato Consultivo degli Idrocarburi. Le società collegate sono esentate dall'obbligo di ottenere questa autorizzazione, ma sono soggette a quello di notificare anticipatamente il trasferimento all'autorità.

In caso di cessione del permesso di sfruttamento soggetta all'autorizzazione preliminare dell'autorità, la compagnia di Stato Entreprise Tunisienne d'Activités Pétrolières (ETAP) potrà acquistare a titolo di prelazione la quota di partecipazione oggetto del trasferimento. In questo caso, la compagnia di Stato dovrà (per non incorrere nella preclusione) notificare al cedente la sua decisione di esercitare o non esercitare tale diritto entro trenta giorni dalla presentazione della domanda di trasferimento da parte dell'intestatario.

Nel caso in cui la concessione di sfruttamento sia rilasciata a diversi intestatari, il recesso di uno o più di loro non comporterà la cancellazione della concessione di sfruttamento.

L'intestatario della concessione di sfruttamento può in qualsiasi momento ridurre l'area che gli è stata assegnata, notificando la sua decisione di abbandonare le aree di base in questione all'autorità, o rinunciare a tutta la concessione di sfruttamento.

In caso di scadenza, rinuncia o cancellazione di una concessione di sfruttamento, quest'ultima rientra in possesso dell'autorità concedente, senza esonerare l'intestatario dai suoi obblighi. Tuttavia, alla scadenza della concessione di sfruttamento, all'intestatario sarà riconosciuto, a parità di condizioni, il diritto preferenziale di portare avanti lo sfruttamento.

Il contratto di partecipazione alla produzione

Nel quadro delle sue attività di prospezione, ricerca e sfruttamento degli idrocarburi, la compagnia di Stato tunisina è autorizzata a concludere contratti di servizio, presi in considerazione all'art. 97 del Codice degli Idrocarburi sotto il nome di contratti di partecipazione alla produzione.

Tuttavia, al momento di concludere un contratto di partecipazione alla produzione, la compagnia di Stato deve ottenere l'approvazione dell'autorità. La stessa procedura sarà applicata per ogni modifica dello stesso.

Un contratto di partecipazione alla produzione tra la compagnia di Stato tunisina e una compagnia privata, l'*imprenditore*, deve essere concluso in base a uno dei seguenti principii: *a*) il permesso di ricerca e le concessioni di sfruttamento sono rilasciati alla compagnia di Stato; *b*) la compagnia di Stato conclude, in qualità di intestatario, un contratto di partecipazione alla produzione con un imprenditore che ha dimostrato di possedere le risorse finanziarie e l'esperienza tecnica

necessarie alla conduzione delle attività di ricerca e di esplorazione; *c*) l'imprenditore finanzia, a proprio rischio, tutte le attività di ricerca e di esplorazione per conto e sotto il controllo della compagnia di Stato; *d*) in caso di produzione di idrocarburi, la compagnia di Stato consegna all'imprenditore una certa quantità della stessa che rientri nei limiti della percentuale fissata nel contratto di partecipazione alla produzione, in modo da permettere all'imprenditore di recuperare le spese sostenute nel quadro del contratto; *e*) la compagnia di Stato consegna, inoltre, all'imprenditore una percentuale della produzione residua come remunerazione secondo quanto stabilito di comune accordo nel contratto di partecipazione alla produzione.

La partecipazione dello Stato

L'ETAP è la compagnia petrolifera nazionale attraverso cui lo Stato tunisino partecipa allo sfruttamento delle risorse di idrocarburi. Essa svolge un ruolo decisivo nel quadro delle attività di sfruttamento degli idrocarburi condotte nel paese: nel presentare ogni domanda di permesso di esplorazione si deve offrire all'ETAP un'opzione di partecipazione a qualsiasi concessione di sfruttamento derivante dal permesso.

Come nel caso del permesso d'esplorazione, quest'ultimo non può essere rilasciato alla compagnia richiedente a meno che questa non abbia concluso un accordo di partnership con l'ETAP. La quota di partnership della compagnia di Stato è determinata di comune accordo tra le parti nella Convenzione Specifica. Tuttavia, i lavori di prospezione e di esplorazione devono essere condotti esclusivamente a spese del partner dell'ETAP.

La partnership può aver luogo attraverso la partecipazione dell'ETAP al capitale di una società per azioni tunisina avente la sua sede principale in Tunisia o in altre forme partecipative. Gli atti relativi alla partecipazione dell'ETAP, così come le loro procedure e condizioni d'applicazione, devono essere sottoposti all'approvazione preliminare dell'autorità; il mancato rispetto di questa condizione comporta la cancellazione. I sopracitati atti sono contemplati all'art. 93 del Codice degli Idrocarburi sotto il nome di *accordi particolari*. Gli accordi particolari sono approvati con decisione del Ministro responsabile degli Idrocarburi.

Nel caso in cui si richieda una concessione di sfruttamento, l'ETAP ha il diritto di optare per la partecipazione con una percentuale fissata dalla stessa compagnia di Stato in base ai limiti concordati nel contratto specifico. L'opzione di partecipazione deve essere esercitata entro sei mesi dalla presentazione della domanda di concessione di sfruttamento o nel termine concordato dalle parti nel contratto specifico.

Le spese per l'esplorazione e/o la prospezione e la valutazione effettuate nel quadro di una concessione di sfruttamento per cui l'ETAP abbia esercitato l'opzione di partecipazione devono essere sostenute dai partner di quest'ultima. Inoltre, nel caso in cui partecipi allo sviluppo complementare a una concessione di sfruttamento, l'ETAP dovrà rimborsare la sua quota di spese sostenute, in conformità al contratto specifico. Il rimborso della quota di spese dell'ETAP è effettuato attraverso il valore di scambio di una percentuale della sua quota di produzione, in conformità alle disposizioni del contratto specifico.

Inoltre, nel condurre le attività di prospezione, ricerca e/o sfruttamento degli idrocarburi per proprio conto, in partneship o in qualsiasi altro modo, l'ETAP si avvale di tutti i diritti e si conforma a tutte le convenzioni stabiliti dal Codice degli Idrocarburi e dai testi di regolamentazione cui è demandata la sua attuazione.

La struttura fiscale

Il sistema fiscale applicabile all'intestatario di un permesso o di una concessione include imposte, diritti e tributi di applicazione generale e imposte, diritti e tributi riguardanti specificamente gli idrocarburi.

L'intestatario di una concessione di ricerca, prospezione o sfruttamento, così come i subappaltatori cui fa ricorso durante i lavori di ricerca, prospezione o sfruttamento svolti nel quadro di una concessione rilasciata in Tunisia sono soggetti alle disposizioni della specifica concessione, degli specifici contratti di partecipazione alla produzione, dei contratti di fornitura o aventi come oggetto lavori e servizi relativi all'insieme delle attività svolte dall'intestatario nel quadro di una concessione o di un contratto di partecipazione alla produzione specifici e riguardanti le attività di ricerca e sfruttamento degli idrocarburi.

Si applicano, inoltre:

- i pagamenti dovuti allo Stato tunisino, alle autorità locali, alle compagnie pubbliche e private e agli intestatari di licenze di servizi pubblici, come remunerazione per l'uso diretto e indiretto da parte dell'intestatario di sistemi e reti stradali, così come di altre componenti del demanio privato o pubblico, in conformità alle condizioni d'uso definite nel contratto specifico;
- le imposte sulla costituzione di soggetti industriali, commerciali o professionali a vantaggio delle comunità locali;
- le imposte sugli edifici costruiti;
- i dazi e le imposte doganali; le somme versate per queste voci sono incassate a titolo d'acconto sulle imposte relative ai profitti e sulla tassa dovuta per l'importazione e l'esportazione di dati trattati elettronicamente;
- i diritti e le imposte pagati ai fornitori di servizi, beni, attrezzature, materiali, prodotti e materie prime o beni di consumo compresi nel prezzo di acquisto, imposta sul valore aggiunto esclusa;

- le imposte sui mezzi di sfruttamento e di trasporto e l'imposta unica sulle assicurazioni.

Oltre ai diritti, le imposte e i tributi di applicazione generale, l'intestatario pagherà le imposte, i diritti e i tributi che riguardano in modo specifico gli idrocarburi e le attività di ricerca, prospezione e sfruttamento degli idrocarburi svolte in Tunisia. In questo contesto, l'intestatario è soggetto ai seguenti pagamenti:

- un'imposta fissa, uguale al prodotto della retribuzione oraria minima interprofessionale garantita di un lavoratore non specializzato per ogni intera area di base compresa nell'area totale e per ogni volta che l'intestatario del contratto richieda il rilascio, il rinnovo o l'estensione dei titoli legali aventi come oggetto le aree contenenti idrocarburi, a eccezione dell'autorizzazione alla prospezione;
- un'imposta fissa uguale al prodotto del numero degli ettari di terreno inclusi nella concessione di sfruttamento per la retribuzione oraria minima interprofessionale garantita di un lavoratore non specializzato, da pagarsi al più tardi il 30 giugno di ogni anno. Questa imposta è stabilita con decreto del Ministro responsabile degli Idrocarburi e per le concessioni inattive o non sfruttate aumenta fino a cinque volte la retribuzione minima oraria interprofessionale garantita di un lavoratore non specializzato per ettaro;
- l'intestatario di una concessione di sfruttamento deve presentare entro il 31 marzo di ogni anno un rapporto annuale per l'anno precedente contenente tutte le informazioni relative alla produzione e alle vendite di idrocarburi, così come alle spese per lo sfruttamento. Qualsiasi ritardo comporta l'imposizione delle sanzioni di ritardato pagamento applicabili in termini di imposta sul reddito e di imposta sulle società. La concessione di sfruttamento è inoltre soggetta al pagamento di una royalty proporzionale alle quantità di idrocarburi prodotte dall'intestatario. L'imposta proporzionale può essere pagata in contanti o in natura, a seconda di quanto stabilito dall'autorità e in conformità alle clausole del contratto specifico. La produzione annuale presa a riferimento per la determinazione dell'imposta proporzionale non include le quantità di idrocarburi consumati per necessità relative allo sfruttamento o iniettati nei campi petroliferi. Le procedure di misurazione delle sopracitate quantità sono definite nel contratto specifico.

Come affermato in precedenza, l'imposta proporzionale è determinata in base alla Percentuale (P) dell'utile netto maturato da ogni cointestatario a fronte delle spese totali e rispettivamente legato a ogni concessione di sfruttamento e al permesso di ricerca in base a cui la stessa è stata rilasciata. L'aliquota dell'imposta proporzionale varia in base all'Indice (I) in precedenza definito (**tab. 5**).

tab. 5. Aliquota dell'imposta proporzionale in base alla Percentuale (P)

Per gli idrocarburi liquidi:
P inferiore o uguale a 0,5: 2%
P superiore a 0,5 e inferiore o uguale a 0,8: 5%
P superiore a 0,8 e inferiore o uguale a 1,1: 7%
P superiore a 1,1 e inferiore o uguale a 1,5: 10%
P superiore a 1,5 e inferiore o uguale a 2,0: 12%
P superiore a 2,0 e inferiore o uguale a 2,5: 14%
P superiore a 2,5: 15%
Per gli idrocarburi gassosi:
P inferiore o uguale a 0,5: 2%
P superiore a 0,5 e inferiore o uguale a 0,8: 4%
P superiore a 0,8 e inferiore o uguale a 1,1: 6%
P superiore a 1,1 e inferiore o uguale a 1,5: 8%
P superiore a 1,5 e inferiore o uguale a 2,0: 9%
P superiore a 2,0 e inferiore o uguale a 2,5: 10%
P superiore a 2,5 e inferiore o uguale a 3,0: 11%
P superiore a 3,0 e inferiore o uguale a 3,5: 13%
P superiore a 3,5: 15%

Nei casi in cui l'ETAP non partecipa a una data concessione di sfruttamento, l'aliquota dell'imposta proporzionale applicabile a quella concessione non può essere inferiore al 10% per gli idrocarburi liquidi e all'8% per gli idrocarburi gassosi.

L'intestatario deve pagare un'imposta sui profitti secondo un'aliquota che varia in base alla Percentuale (P) in precedenza determinata (**tab. 6**).

Nel caso in cui l'ETAP partecipi a una data concessione di sfruttamento per una quota uguale o superiore al 40%, l'aliquota d'imposta sui profitti derivanti dalla sopracitata concessione è fissata al 50%.

tab. 6. Imposta sui profitti in base alla Percentuale (P)

Per gli idrocarburi liquidi:
P inferiore o uguale a 1,5: 50%
P superiore a 1,5 e inferiore o uguale a 2,0: 55%
P superiore a 2,0 e inferiore o uguale a 2,5: 60%
P superiore a 2,5 e inferiore o uguale a 3,0: 65%
P superiore a 3,0 e inferiore o uguale a 3,5: 70%
P superiore a 3,5: 75%
Per gli idrocarburi gassosi:
P inferiore o uguale a 2,5: 50%
P superiore to 2,5 e inferiore o uguale a 3,0: 55%
P superiore a 3,0 e inferiore o uguale a 3,5: 60%
P superiore a 3,5: 65%

Il pagamento dell'imposta sui profitti esclude, in conformità a quanto previsto dall'art. 103.5 del Codice degli Idrocarburi, il versamento di qualsiasi acconto dovuto in base alla legislazione vigente in materia di imposte sul reddito delle persone fisiche e dell'imposta sulle società, a eccezione delle ritenute alla fonte relative alle sopracitate imposte che valgono come acconti sui pagamenti trimestrali o sull'imposta finale.

Per quanto riguarda il contratto di partecipazione alla produzione, il legislatore tunisino ha istituito un apposito sistema fiscale.

L'imposta relativa al contratto di partecipazione alla produzione è definita in proporzione alla quota di produzione dovuta all'ETAP, da cui vanno dedotte le quantità consegnate all'imprenditore come rimborso delle spese e come remunerazione in un dato anno fiscale. Si suppone che l'imprenditore abbia pagato l'imposta sui profitti.

La sopracitata imposta è fissata – con riferimento al petrolio e al gas relativi all'anno fiscale in questione – per ogni anno fiscale sul valore delle quantità di produzione ottenute dall'imprenditore. La produzione sarà valutata in base al prezzo di vendita indicato nel contratto specifico o al prezzo di vendita effettivo degli idrocarburi nel mercato interno.

L'intestatario è in ogni caso soggetto al pagamento dei diritti e delle imposte attinenti alla sua attività.

Gli interessi sul debito legato alle spese iniziali di sviluppo e all'investimento relativo al complementare sfruttamento di una data concessione di sfruttamento, e per un ammontare equivalente al 70% delle sopracitate spese, saranno recuperati dall'imprenditore nei limiti delle aliquote applicabili alla concessione di sfruttamento.

Le spese per la ricerca effettuate nel quadro di una concessione di sfruttamento saranno recuperate dall'imprenditore attraverso le quantità di recupero del petrolio e del gas entro i limiti delle aliquote applicabili alla concessione di sfruttamento.

I profitti derivanti dalla produzione, dal deposito e dal trasporto degli idrocarburi per conto esclusivo degli intestatari sono soggetti al sistema fiscale di applicazione generale.

Riserva obbligatoria

L'intestatario di una concessione di sfruttamento deve costituire una riserva obbligatoria per il ripristino del sito di sfruttamento in caso di recesso.

La riserva obbligatoria deve essere costituita dall'intestatario nel corso degli ultimi cinque anni fiscali per i siti offshore e nel corso degli ultimi tre anni fiscali per i siti onshore. Tuttavia, l'autorità può consentire all'intestatario di far fronte a questo impegno nel corso di un periodo più lungo.

L'intestatario può essere esonerato dall'obbligo di ripristinare il sito in caso di recesso per ragioni di rinuncia alla concessione di sfruttamento o di estinzione della stessa alla data di scadenza, a condizione che la durata della concessione di sfruttamento residua – economicamente proficua – non sia inferiore a cinque anni per i siti offshore e a tre anni per i siti onshore. Ciò è possibile solo se, nel periodo residuo, la conduzione dello sfruttamento del campo petrolifero coprirà per intero i costi, incluse le spese per ripristinare il sito e assicurare un ragionevole profitto.

In caso contrario, in assenza cioè delle condizioni in precedenza menzionate, l'autorità può imporre all'intestatario la seguente scelta: contribuire al ripristino del sito o proseguire lo sfruttamento del campo petrolifero.

In qualsiasi momento, l'autorità può chiedere all'intestatario una garanzia a copertura delle spese di dismissione e ripristino del sito di sfruttamento che, tuttavia, non esonera in nessun caso l'intestatario dagli obblighi relativi alla dismissione e al ripristino dei sito.

Legislazione valutaria

I titolari dei diritti sugli idrocarburi o imprenditori possono essere costituiti da persone giuridiche residenti o non residenti in Tunisia.

L'intestatario o imprenditore operante nel quadro delle leggi tunisine di applicazione generale, il cui capitale sociale nominale (applicazione generale) sia detenuto da un'entità tunisina o straniera non residente e sia costituito da valute convertibili importate in misura superiore o uguale al 66%, è considerato non residente. Qualsiasi partecipazione di residenti al capitale sociale nominale della società dell'intestatario o dell'imprenditore non residenti deve aver luogo nel rigoroso rispetto dei regolamenti valutari in vigore in Tunisia.

Inoltre, le società costituite in Tunisia come persone giuridiche aventi la principale sede d'attività all'estero sono considerate non residenti per quanto riguarda i regolamenti valutari. Di conseguenza, gli uffici locali di queste società devono essere finanziati con valute convertibili importate in Tunisia.

L'intestatario o l'imprenditore non residente è tenuto a conformarsi ai regolamenti valutari tunisini, così come al contratto specifico e alle disposizioni del Codice degli Idrocarburi.

Quanto ai residenti, il Codice degli Idrocarburi stabilisce che, durante la fase esplorativa, l'intestatario o imprenditore può portare all'estero l'utile derivante dagli idrocarburi esportati ma deve rimpatriare mensilmente in Tunisia un ammontare pari a quello dovuto allo Stato tunisino per imposte, diritti e spese nel caso in cui non disponga delle risorse necessarie in Tunisia.

Inoltre, durante una concessione di sfruttamento, l'intestatario o imprenditore non residente può usare

liberamente gli utili, in dinari tunisini, derivanti dalle vendite del gas estratto effettuate per rifornire il mercato interno del gas per far fronte alle spese imputabili alla concessione di sfruttamento.

Al fine di consentire agli intestatari e agli imprenditori non residenti la possibilità di servirsi liberamente del reddito (in dinari tunisini) derivante dal gas fornito al mercato interno, è stato permesso alle banche intermediarie di effettuare, senza alcuna restrizione, qualsiasi trasferimento riguardante le spese effettuate in valuta straniera nell'ambito del quadro della concessione di sfruttamento.

Gli intestatari e gli imprenditori residenti possono anche effettuare trasferimenti in valuta straniera concernenti le attività di prospezione e di ricerca e sfruttamento in conformità al sistema valutario allegato al contratto specifico.

Risoluzione delle controversie e legge applicabile

Le controversie sorte nel quadro dei diversi tipi di permessi e licenze rilasciati dalle autorità tunisine sono risolte da arbitrati condotti da terzi che determinano, come disposto dal contratto specifico, le procedure e i termini del procedimento arbitrale.

Il Codice degli Idrocarburi stabilisce che i differenti tipi di permessi, licenze e titoli sono regolamentati dalle disposizioni di questo stesso codice, come, del resto, i diritti, i doveri e gli obblighi in essi menzionati. Inoltre, la Tunisia ha definito una convenzione tipo conforme alle disposizioni del Codice degli Idrocarburi che è stata approvata con un decreto.

MOHAMMED CHEMLOUL
Sonatrach
Algeri, Algeria

12.8

Egitto

12.8.1 Introduzione

La parola Egitto richiama alla mente le immagini delle piramidi, di grandi templi e di mummie, le tracce cioè della nascita di una delle più grandi civiltà della storia del mondo. Tuttavia, questa è solo la punta dell'iceberg. Situato all'estremità nordorientale del continente africano, questo paese ha la fortuna di possedere una grande abbondanza di risorse naturali[1] e di controllare il Canale di Suez, che riveste una grande importanza sia dal punto di vista strategico, sia da quello economico. Affacciato a nord sul Mar Mediterraneo e a est sul Mar Rosso, l'Egitto confina a sud con il Sudan e a ovest con la Libia. Come hanno dimostrato alcune recenti scoperte, questo paese possiede abbondanti riserve di gas naturale, sufficienti non solo a rifornire nell'immediato futuro il mercato locale, ma anche a imporsi nel lucroso mercato dell'esportazione del gas naturale, un'opinione avvalorata dalle numerose compagnie petrolifere internazionali che operano nel paese e dall'entità degli investimenti da queste effettuati nei piani d'esportazione del gas naturale liquefatto egiziano.[2] Nel presente lavoro, si tenterà di offrire un quadro esauriente del regime giuridico che disciplina l'esplorazione e lo sfruttamento degli idrocarburi in Egitto.

12.8.2 Sovranità sulle risorse petrolifere

La legge egiziana conferisce allo Stato la sovranità sulle risorse naturali e la facoltà di nazionalizzare la proprietà. Secondo l'art. 3 della l. n. 86/1956, concernente le miniere e le cave,[3] tutti gli idrocarburi rinvenuti in Egitto e nelle sue acque territoriali devono essere considerati di proprietà dello Stato. Inoltre, in seguito all'Accordo di Concessione Egiziano (ECA, Egyptian Concession Agreement), alle compagnie petrolifere è conferito il diritto di esplorare il petrolio e il gas e di sfruttare le scoperte effettuate nell'area in cui è situato il potenziale giacimento. La concessione di questo diritto sembra essere una costante caratteristica di tutti gli ECA rilasciati alle compagnie petrolifere. In base all'ECA, la compagnia petrolifera (definita *contractor* nell'ECA, come si spiegherà più avanti) è un creditore che ha diritto a un pagamento in natura ma non può prelevare o ritirare direttamente la sua quota di petrolio o di gas.

Da questo punto di vista, l'ECA è un contratto di partecipazione alla produzione (PSA, Production Sharing Agreement) mediante il quale la compagnia petrolifera opera nell'interesse del titolare dei diritti minerari, l'Egyptian General Petroleum Corporation (EGPC), assumendo lo status giuridico di contractor. La quota della produzione ricevuta dalla compagnia petrolifera a cui è stato rilasciato un ECA è, dal punto di vista giuridico, un pagamento effettuato dall'EGPC alla compagnia petrolifera. Qualsiasi altra interpretazione sarebbe in contrasto col principio, sancito dalla legge egiziana, della sovranità permanente dello Stato sulle risorse naturali.

12.8.3 Proprietà e titolarità delle risorse petrolifere del sottosuolo

In Egitto, il problema dei diritti petroliferi non viene quasi mai sollevato prima della scoperta di un giacimento

[1] Le opinioni espresse in questo articolo, redatto dal dott. S. Elafty in collaborazione con il dott. M. Badran, sono di carattere personale e, in quanto tali, non necessariamente condivise da coloro che gli autori si trovano a rappresentare.

[2] Attualmente operano e investono nel settore upstream del paese diverse compagnie americane, britanniche, spagnole, canadesi, italiane e malaysiane (Apache, British Petroleum, British Gas, Edison, Eni, Shell, Centurion, Petronas, ecc.).

[3] La l. n. 86/1956 sulle miniere e le cave insieme alla seconda sezione (combustibili grezzi) della l. n. 66/1953 sulle miniere e le cave costituisce la legislazione che disciplina le operazioni di esplorazione e di sfruttamento degli idrocarburi nel paese.

di idrocarburi. Di norma, nessun diritto di proprietà, che sia *in rem* o *ad rem,* può essere fatto valere su un oggetto non identificato, come, per es., gli idrocarburi prima della perforazione del pozzo esplorativo che permette di accertarne la presenza.

Una volta effettuata la scoperta di un giacimento di idrocarburi, il quadro della situazione cambia. A questo punto, è venuto alla luce un oggetto identificabile, situato in una trappola ben definita chiamata roccia serbatoio. A tal fine, l'ECA stabilisce che sia la roccia serbatoio, sia gli idrocarburi intrappolati al suo interno, devono essere considerati beni immobili appartenenti allo Stato egiziano.

D'altro lato, i prodotti destinati a essere estratti dalla roccia serbatoio attraverso la perforazione di pozzi in superficie sono sin da questo momento considerati beni mobili. Il punto in questione, in questo caso, è determinare il momento in cui avviene il trasferimento della proprietà del petrolio e/o del gas. Di regola, secondo il codice civile egiziano, la proprietà di una cosa determinata dalla sua natura, si trasferisce automaticamente nel momento in cui tale cosa viene individuata. Di conseguenza, la questione, per quanto riguarda gli idrocarburi, è stabilire come e quando, nell'ECA, venga effettuata tale individuazione.

Il codice civile egiziano stabilisce che, nel caso di vendita di beni che necessitano di essere misurati, pesati o contati (come il petrolio o il gas), l'individuazione può aver luogo in uno dei seguenti casi: nel momento e nel luogo concordati dalle parti; secondo l'uso, se non si raggiunge un accordo tra le parti, o nel momento in cui la cosa o i beni devono essere consegnati, in mancanza di un uso. Quindi, tenuto conto di ciò e considerando l'ECA, in particolare la clausola concernente il diritto della compagnia petrolifera di ritirare la sua quota di petrolio e di gas, l'operazione di attribuzione della quota alla compagnia petrolifera dovrebbe essere definita una vendita *en bloc* (vale a dire, una vendita di cose di genere che necessitano di essere misurate, contate o pesate) più che una vendita di una cosa in generale *au poids* (vale a dire, per partite, indipendentemente dalla quantità). Di conseguenza, il trasferimento della titolarità avviene all'atto della consegna, salvo quanto stabilito dalle parti.

12.8.4 Il diritto di esplorare, di sviluppare, di produrre e di vendere le risorse di petrolio e di gas

Il rilascio dell'ECA

Di tanto in tanto, abitualmente una o più volte l'anno, l'EGPC invita le compagnie petrolifere a partecipare a una gara per l'assegnazione di blocchi di aree preselezionate dalla stessa EGPC. Tutte le compagnie petrolifere interessate presentano alla EGPC un'offerta in cui sono indicate le condizioni che tali compagnie sono disposte a offrire, vale a dire l'entità delle spese che affronteranno nel corso delle operazioni di esplorazione, il numero dei pozzi esplorativi che perforeranno, gli importi dei bonus di firma e di produzione che sono disposte a pagare, la percentuale del totale degli idrocarburi prodotti che deve essere accantonata per il recupero dei costi e i criteri di ripartizione tra il Governo e la compagnia petrolifera della rimanente quota di idrocarburi prodotti.

A volte, l'EGPC comunica alla compagnia offerente che il blocco in questione le sarà concesso solo nel caso in cui sia disposta a migliorare uno o più termini. Una volta raggiunto un accordo sui termini generali, la compagnia petrolifera prepara una bozza di ECA, basandosi sugli ultimi modelli di ECA dell'EGPC. Dopo aver concordato tutti i termini, l'EGPC e la compagnia petrolifera siglano la bozza che in seguito sarà sottoposta al Consiglio d'Amministrazione dell'EGPC per l'approvazione formale. Una volta approvata dall'EGPC, la bozza dell'ECA è inviata al Consiglio di Stato, al Consiglio dei Ministri e, infine, all'Assemblea Nazionale, che devono esaminarla e approvarla. Nel caso in cui approvi la bozza dell'ECA (senza emendare nessuno dei suoi termini), l'Assemblea Nazionale emana una legge che autorizza il Ministro del Petrolio a firmare l'ECA in rappresentanza del Governo.

L'autorizzazione che l'Assemblea Nazionale concede al Ministro del Petrolio sembra costituire una sorta di processo amministrativo di controllo che il potere legislativo è chiamato a svolgere nei confronti del potere esecutivo. Tale autorizzazione assume forma di legge perché di norma il potere legislativo esprime la sua volontà per mezzo di leggi.

La natura giuridica dell'ECA

Secondo l'art. 123 della Costituzione egiziana del 1971 (e successivi emendamenti), la legge determina le norme e le procedure relative al rilascio dell'ECA. Benché non contenga norme di fondamentale importanza in relazione al rilascio di concessioni petrolifere, la Costituzione rinvia alla legge per quanto riguarda le norme e le procedure che regolamentano lo sfruttamento e l'esplorazione degli idrocarburi.

A sua volta, la legge non contiene norme e regole procedurali relative al rilascio di permessi di esplorazione e di sfruttamento sulla base di un PSA. Tuttavia, in virtù degli artt. 50 e 52 della l. n. 86/1956, il Ministro del Petrolio può impegnarsi in ECA che prevedano condizioni speciali, diverse da quelle indicate dalla legge. In base a questi articoli, un ECA tra il Governo egiziano, l'EGPC e la compagnia petrolifera deve essere approvato con l'emanazione di una legge speciale; deve essere considerato un PSA ed è caratterizzato da condizioni

che non tengono conto delle leggi egiziane in generale e, in particolare, della l. n. 86/1956. Così, in Egitto, le operazioni di esplorazione e di sfruttamento sono regolamentate dalle leggi generali locali, a eccezione dei casi in cui queste ultime entrano in conflitto con i termini stabiliti nell'ECA, che è a sua volta rilasciato con una legge speciale.

Di norma, nei casi in cui l'ECA non disponga in proposito, vengono applicate le leggi generali egiziane. L'ECA prevale sulle leggi generali in alcune materie, come i diritti doganali e l'organizzazione della compagnia operativa, mentre rimane soggetto alle leggi generali per quanto riguarda molte altre questioni, tra cui i regolamenti petroliferi locali (che stabiliscono gli obblighi relativi alla preservazione degli idrocarburi, alla distanza tra i pozzi, all'abbandono dei pozzi, all'ubicazione degli impianti e alla protezione dell'ambiente e delle antichità).

12.8.5 Condizioni relative all'esplorazione e alla produzione. Obblighi di spesa e bonus

Durata dell'esplorazione

In generale, l'ECA prevede un periodo d'esplorazione di durata variabile tra i quattro e i dodici anni e stabilisce che le operazioni esplorative devono aver inizio entro e non oltre sei mesi dalla data di entrata in vigore dell'ECA in questione. Attualmente, si usa concedere un periodo iniziale d'esplorazione della durata di tre anni, estensibile, su richiesta della compagnia petrolifera, per due periodi successivi di tre anni ciascuno.

Tuttavia, tali estensioni vengono concesse solo a condizione che la compagnia petrolifera abbia adempiuto agli obblighi minimi di spesa e a quelli relativi alle perforazioni stabiliti nell'ECA.

Rilascio di aree durante l'esplorazione

Abitualmente l'ECA obbliga la compagnia petrolifera a restituire al Governo egiziano un totale pari al 25% dell'area originaria, che non sia coperto da un contratto di affitto per lo sviluppo, alla fine del terzo anno dalla data di entrata in vigore. Nell'ECA, si considera 'data di entrata in vigore' la data in cui, dopo l'emanazione della relativa legge, il testo dell'ECA è firmato dal Governo egiziano, dall'EGPC e dalla compagnia petrolifera.

Alla fine del sesto anno dalla data di entrata in vigore, la compagnia petrolifera deve restituire un altro 25% dell'area originaria, che non sia coperto da un contratto di affitto per lo sviluppo.

Alla fine del nono anno del periodo esplorativo, la compagnia petrolifera deve restituire la parte rimanente dell'area non coperta da un contratto di affitto per lo sviluppo. In tutti i casi, la compagnia petrolifera può effettuare rilasci volontari alla fine di ogni periodo, a condizione di aver adempiuto agli obblighi esplorativi stabiliti nel relativo ECA.

Obblighi esplorativi

Secondo l'ECA, l'esplorazione comprende, tra l'altro, i rilevamenti geologici, geofisici, aerei e altri tipi di rilevamenti che possono essere indicati nei programmi di lavori e nei bilanci approvati, la perforazione di pozzetti e di fori per l'estrazione di carote, i test stratigrafici, i pozzi di scoperta degli idrocarburi o di verifica e conferma delle scoperte effettuate, così come altri tipi di fori e pozzi, l'acquisto o l'acquisizione di forniture, di materiali, di servizi e di attrezzature, che possono essere indicati nei programmi di lavoro e nei bilanci approvati.

Secondo l'ECA, la compagnia petrolifera, è obbligata a svolgere una serie di compiti finanziari e materiali nel corso dei periodi esplorativi. In generale, questi obblighi di lavoro sono espressi sia in termini di lavoro materiale (come, per es., la perforazione di un certo numero di pozzi), sia in termini di spesa.

La compagnia petrolifera può spendere una somma superiore all'importo minimo stabilito o può perforare un numero di pozzi superiore al numero minimo stabilito nel corso del periodo iniziale d'esplorazione (di durata triennale) o di un periodo esplorativo successivo. In questo caso, ci si attiene alla regola secondo cui gli importi o il numero di pozzi in eccedenza possono essere defalcati dagli obblighi minimi di spesa cui la compagnia petrolifera è tenuta a far fronte o dal numero minimo di pozzi che la compagnia petrolifera deve perforare nel corso di ogni successivo periodo esplorativo.

D'altro lato, se le spese affrontate dalla compagnia petrolifera in un dato periodo esplorativo risultano inferiori a quelle stabilite, quest'ultima può essere obbligata a pagare la differenza alla EGPC.

Durata della produzione

Il diritto di produrre idrocarburi e di conservare a tal fine una parte dell'area dopo la fase esplorativa è legato alla realizzazione di una scoperta commercialmente apprezzabile durante il periodo esplorativo.

Nell'ECA, si definisce 'commercialmente apprezzabile' una scoperta giudicata suscettibile di sviluppo commerciale, tenendo conto delle riserve recuperabili, della produzione, delle condotte e degli impianti terminali richiesti, dei prezzi stimati degli idrocarburi e di tutti gli altri fattori tecnici ed economici pertinenti.

Secondo l'ECA, una scoperta commercialmente apprezzabile può essere costituita da una singola roccia serbatoio o da un gruppo di rocce serbatoio. Si tratta, tuttavia, di un criterio di determinazione flessibile: la compagnia petrolifera, infatti, non può dichiarare in modo

unilaterale che una data scoperta è commercialmente apprezzabile, ma può persuadere l'EGPC a riconoscerla come tale. A tal fine, secondo l'ECA, la compagnia petrolifera deve compiere una serie di passi.

Dopo aver scoperto un giacimento commercialmente apprezzabile di petrolio o di gas, la compagnia petrolifera deve realizzare un programma di valutazione basato sulla perforazione di uno o più pozzi di verifica e conferma (a meno che l'EGPC e la compagnia petrolifera stabiliscano, di comune accordo, che un tale programma non sia necessario). Subito dopo essere giunta alla conclusione che una scoperta è suscettibile di sviluppo commerciale, la compagnia petrolifera deve notificare all'EGPC la realizzazione di questa scoperta, proponendo un piano di sviluppo.

In caso di scoperta di un giacimento di petrolio, la notifica deve essere effettuata al momento del completamento della perforazione del secondo pozzo di verifica e conferma e, in ogni caso, entro e non oltre 12 mesi dal test di conferma della validità commerciale del pozzo. In caso di scoperta di un giacimento di gas, la notifica deve essere effettuata entro 24 mesi dal test di conferma della validità commerciale del pozzo. Se la compagnia petrolifera non ritiene che una scoperta sia commercialmente apprezzabile o non adempie all'obbligo di notifica nel termine stabilito, l'area in cui è stata effettuata la scoperta commercialmente apprezzabile può essere destinata a operazioni a rischio esclusivo condotte dall'EGPC.

Una volta che la compagnia petrolifera abbia effettuato la notifica, quest'ultima e l'EGPC devono incontrarsi per stabilire, di comune accordo, l'esistenza e l'area della scoperta commercialmente apprezzabile, in base al piano tecnico e di sviluppo presentato dalla compagnia petrolifera. Quindi, l'EGPC e la compagnia petrolifera presentano una richiesta congiunta al Ministro del Petrolio per ottenere l'approvazione del contratto di affitto per lo sviluppo. Quest'ultimo ha come oggetto un certo numero di blocchi rettangolari che coprono l'area giudicata capace di produzione. I blocchi di sviluppo indicati nell'ECA misurano 1 minuto x 1 minuto in base all'International Grid System, vale a dire 3 chilometri quadrati circa. Dopo l'approvazione del contratto di affitto per lo sviluppo da parte del Ministro del Petrolio, si può dare inizio alle operazioni conformemente al piano di sviluppo.

Obblighi di spesa

Secondo l'ECA, lo sviluppo comprende, tra l'altro, tutte le operazioni e le attività che, conformemente ai programmi di lavoro e ai bilanci approvati, riguardano la perforazione, la chiusura mediante tappi, l'approfondimento, la perforazione in una diversa direzione, la riperforazione, il completamento e l'attrezzatura dei pozzi di sviluppo, così come il loro cambiamento di status; la progettazione, l'elaborazione tecnica, la costruzione, l'installazione, la conservazione e la manutenzione dell'attrezzatura, delle linee, degli impianti di sistema e delle infrastrutture, così come le operazioni collaterali necessarie alla costruzione e al funzionamento di detti pozzi di sviluppo; l'estrazione, la conservazione, la lavorazione, il trattamento, lo stoccaggio, il trasporto e la consegna degli idrocarburi, così come le operazioni di riciclo e altri progetti secondari di recupero; il trasporto, lo stoccaggio e qualsiasi altro lavoro o attività necessari o ausiliari alle attività indicate nei primi due punti.

Nella maggior parte degli ECA, la produzione commerciale suddivisa in spedizioni regolari (non meglio definite nell'ECA) deve essere stabilita, per ciascun blocco compreso nel contratto di affitto per lo sviluppo (direttamente o attraverso operazioni di drenaggio), entro 3-5 anni dalla data dell'approvazione da parte del Ministro; in caso contrario, i blocchi che risulteranno non produttivi dovranno essere restituiti.

Secondo l'approvazione da parte del Ministro del contratto di affitto per lo sviluppo basato su una scoperta di gas, l'EGPC deve individuare settori del mercato interno cui destinare la produzione e deve comprare il gas attraverso contratti di vendita a lungo termine. In tal modo, durante la ricerca di un mercato per il gas, gli obblighi di sviluppo vengono differiti. Nel caso in cui l'EGPC, in qualità di acquirente, non riuscisse a concludere un contratto a lungo termine per la vendita di gas con l'EGPC e la compagnia petrolifera, in qualità di venditori, entro un certo periodo di tempo (in generale 4 anni) dalla notifica di una scoperta commercialmente redditizia di gas, l'EGPC e la compagnia petrolifera, in qualità di venditori, hanno il diritto di ritirare questa quantità di gas e di disporne liberamente, destinandola all'esportazione.

In base all'ECA, il diritto della compagnia petrolifera di produrre petrolio e gas associato conformemente al contratto di affitto per lo sviluppo è valido per 25 anni a partire dalla data della scoperta per quanto riguarda il petrolio, e per quanto riguarda il gas non associato a partire dalla data delle prime consegne.

Bonus

Secondo l'ECA, la compagnia petrolifera ha l'obbligo di pagare un certo numero di bonus negoziabili, così classificati: bonus di firma, bonus di produzione e bonus di estensione del contratto di affitto per lo sviluppo del gas. Tali compensi non sono considerati costi recuperabili. Nell'ECA, i bonus di firma hanno generalmente un importo compreso tra i $100.000 e i $500.000, benché sia possibile stabilire il pagamento di importi superiori.

La compagnia petrolifera paga i bonus di firma stabiliti alla data di entrata in vigore dell'ECA e un altro bonus di firma al momento dell'approvazione di ogni contratto di affitto per lo sviluppo. I bonus di produzione

devono essere pagati in base al livello di produzione raggiunto e il loro importo è variabile.

Secondo quanto stabilito da alcuni recenti ECA, la compagnia petrolifera deve pagare un bonus di produzione quando il totale della produzione media giornaliera raggiunge un certo livello negoziato e concordato dalle parti. Nell'ECA, i bonus di produzione hanno un importo compreso tra $500.000 e $1.500.000, benché sia possibile stabilire il pagamento di importi superiori. Inoltre, è previsto il pagamento di un bonus di produzione addizionale nel momento in cui il totale della produzione media giornaliera raggiunga un certo livello negoziato e concordato dalle parti. In generale, il livello di produzione che, nell'ECA, determina l'obbligo di pagare il bonus di produzione addizionale è di 25.000 bbl/d di petrolio.

Infine, la compagnia petrolifera deve pagare un bonus al momento dell'approvazione, da parte del Governo egiziano, dei periodi d'estensione dei contratti di affitto per lo sviluppo per le scoperte di gas. In generale, l'importo di questo bonus è di $100.000.

12.8.6 La partecipazione dello Stato nell'Accordo di Concessione Egiziano

In quanto organo del Governo egiziano, il Ministero del Petrolio è responsabile della gestione delle risorse di idrocarburi del paese e ha come affiliata l'EGPC, creata con la l. n. 135/1956 e interamente abrogata, nello stesso anno, dalla l. n. 332/1956. Secondo la legge con cui è stata costituita l'EGPC, quest'ultima è un'impresa pubblica dotata di personalità giuridica e il suo bilancio annuale deve essere formulato conformemente alle norme stabilite per le società commerciali. Tuttavia, a causa dei numerosi difetti delle leggi con cui è stata costituita l'EGPC (e, in particolare, della l. n. 332), si è deciso di sostituirle con la l. n. 167/1958, a sua volta abrogata (benché una parte delle sue disposizioni siano ancora in vigore) dalla l. n. 20/1976.

Fino al 1976 designata col nome di Moassassa nei testi degli ECA e delle leggi egiziane, l'EGPC ha assunto in seguito il nome di Haya. L'EGPC è di proprietà del Governo egiziano che controlla interamente la compagnia petrolifera di Stato. Uno dei suoi compiti è definire il quadro generale della politica petrolifera del paese, tanto che spesso è stata definita la *longa manus* del Governo egiziano. Il Presidente del Consiglio d'Amministrazione dell'EGPC è nominato con decreto presidenziale e gli altri membri sono nominati con decreto del Primo Ministro su indicazione del Ministro del Petrolio.

Le decisioni del Consiglio d'Amministrazione dell'EGPC devono essere sottoposte al Ministro del Petrolio, che può ratificarle, emendarle o annullarle. Malgrado i suoi stretti legami con il Governo egiziano, l'EGPC ha un bilancio indipendente, simile a quello delle società commerciali, ed è soggetta all'imposta sul reddito egiziana. I fondi dell'EGPC sono definiti, con un ossimoro, 'fondi privati dello Stato'. A eccezione di alcune riserve, ogni anno gli utili al netto delle imposte (quando ve ne siano) vengono consegnati al Tesoro pubblico. Nel caso (ancora ipotetico) in cui si registrasse un deficit, il compito di porvi rimedio spetterebbe al Tesoro. In altre parole, l'EGPC è autonoma dal punto di vista finanziario e ha un bilancio separato, che deve essere approvato e pubblicato con una legge dall'Assemblea Nazionale, proprio come quello dello Stato.

L'EGPC svolge sempre due funzioni contemporaneamente in ogni singolo ECA. Da un lato, esercita un potere amministrativo di controllo e di supervisione su tutte le attività petrolifere e, dall'altro, agisce come partner della compagnia petrolifera. La duplicità del suo ruolo è posta in evidenza dalla procedura per il rilascio del contratto di affitto per lo sviluppo, in cui l'EGPC svolge la funzione di organo di regolamentazione e, allo stesso tempo, quella di partecipante. Come organo di regolamentazione, l'EGPC deve limitarsi a prendere atto dell'esistenza e dell'area della scoperta commercialmente apprezzabile rivendicata dalla compagnia petrolifera, nonché dell'idoneità del piano di sviluppo. Come partecipante, invece, l'EGPC inoltra, insieme alla compagnia petrolifera, la domanda per ottenere l'autorizzazione ministeriale necessaria alla concessione del contratto di affitto per lo sviluppo.

Questo duplice ruolo riemerge nella fase di sviluppo, con la partecipazione dell'EGPC alla gestione e ai profitti economici della compagnia operativa. L'ECA stabilisce che, con la realizzazione di una scoperta commercialmente apprezzabile, l'EGPC e la compagnia petrolifera devono costituire una compagnia operativa, in conformità ai loro statuti societari allegati all'ECA. Di norma, la compagnia operativa è un'impresa di settore privata senza scopo di lucro e i membri del suo Consiglio di Amministrazione rappresentano l'EGPC e la compagnia petrolifera.

Benché la compagnia operativa presenti la forma giuridica e le caratteristiche esteriori di una società, il suo ruolo è molto simile a quello di un *joint operating committee* (comitato operativo congiunto, dotato di sottocomitati tecnici). L'atto costitutivo della compagnia operativa afferma chiaramente che quest'ultima opera come rappresentante dei due partner e non come entità autonoma. Ciò significa che la compagnia operativa non ha alcun interesse né obblighi finanziari o di lavoro nel quadro dell'ECA: spende solo le somme che le sono state anticipate dai rappresentati, percepisce redditi solo per conto dei rappresentati e agisce esclusivamente in conformità alle loro decisioni. Occorre anche ricordare che, secondo l'atto costitutivo della compagnia operativa, in

generale allegato all'ECA, ciascuno dei due rappresentati possiede il 50% delle sue quote di partecipazione, cosa che indica una posizione paritaria sul piano del controllo più che su quello degli investimenti o della titolarità sulla produzione.

12.8.7 Determinazione del prezzo del petrolio e del gas nell'Accordo di Concessione Egiziano

Determinazione del prezzo del petrolio

Sin dal lontano 1963, l'EGPC sembra essersi costantemente attenuta alla regola di determinare il prezzo del petrolio sulla base del più alto dei prezzi medi ponderati realizzati dall'EGPC o dalla compagnia petrolifera. L'art. 12 (c) dell'ECA, concluso negli anni Sessanta, contiene un passaggio in cui è enunciato questo principio.[4] A quel tempo, si usava definire lo status conferito al prezzo realizzato dall'EGPC, nel caso in cui fosse il più alto, con l'espressione colloquiale di *keep honest clause* (clausola di correttezza). Negli anni Settanta, dopo aver adottato una nuova forma di PSA, l'EGPC non cambiò linea di condotta e seguitò a determinare il prezzo del petrolio sulla base del più alto dei prezzi medi ponderati ottenuti dall'EGPC o dalla compagnia petrolifera.[5] Il Governo raccomanda di attenersi a questo criterio di valutazione, stabilito nell'art. 12 (c) del modello di ECA dell'EGPC, in tutti gli ECA rilasciati dal 1974 a oggi.

L'art. 12 (c) del modello ECA dell'EGPC stabilisce che il greggio di copertura dei costi a cui la compagnia petrolifera ha diritto deve essere valutato dall'EGPC e dalla compagnia petrolifera in base al prezzo di mercato registrato in ogni trimestre di calendario.

Nell'ECA, si definisce 'prezzo di mercato' il più alto dei prezzi medi ponderati ottenuti dall'EGPC o dalla compagnia petrolifera durante il trimestre precedente. Le vendite usate come punto di riferimento per calcolare la media, o le medie, ponderate, devono essere effettuate in valute comparabili sulla base del luogo in cui si effettuano vendite *free on board* (FOB) per l'esportazione di greggio a società non affiliate e fuori da ogni possibile controllo. Non devono essere presi in considerazione contratti di vendita del greggio che implichino il baratto, nonché:

- vendite, dirette o indirette, a compagnie affiliate dell'EGPC e della compagnia petrolifera, effettuate attraverso intermediari o in altri modi;
- vendite che implichino un *quid pro quo* diverso dal pagamento in valuta liberamente convertibile o motivate in tutto o in parte da considerazioni diverse dagli abituali moventi economici delle vendite commerciali di greggio a condizioni concorrenziali.[6]

Il modello ECA prevede il caso in cui l'EGPC o la compagnia petrolifera ritengano che il prezzo di mercato, come determinato nell'ECA in questione, non rifletta il prezzo prevalente nel mercato o in cui l'EGPC e la compagnia petrolifera non raggiungano un accordo sul prezzo di mercato del greggio prodotto in ogni trimestre. In tal caso, le parti possono decidere di sottoporre la questione a un singolo arbitro che indicherà qual è, a suo giudizio, il prezzo a barile che corrisponde al prezzo di mercato nel trimestre in questione. L'arbitro deve essere nominato e deve condurre il procedimento arbitrale in conformità ai termini concordati e indicati nell'ECA.[7]

Determinazione del prezzo del gas naturale

L'EGPC sembra aver seguito una politica volta a promuovere l'utilizzazione del gas naturale sia come fonte di energia, sia come materia prima. Con le scoperte di gas effettuate nel deserto occidentale e in mare aperto, nell'area del Mediterraneo situata a nord del delta del Nilo e del Sinai, l'EGPC decise di introdurre una nuova clausola relativa al gas nel suo modello di ECA. Lo scopo di questa nuova clausola era: *a*) incoraggiare la compagnia petrolifera a esplorare e sviluppare il gas naturale; *b*) definire il diritto della compagnia petrolifera sul gas naturale; *c*) creare un mercato specializzato del gas naturale; *d*) determinare un prezzo equo del gas naturale.

A tal fine, in tutti gli ECA attualmente in vigore, le vendite del gas naturale scoperto sono regolate in base a una formula di determinazione del prezzo che la compagnia

---

[4] L'art. 12 (c) della Concessione della Pan America (l'attuale BP) relativa al deserto occidentale (1963) e della Concessione della Pan America relativa al Golfo di Suez (1964) stabiliscono quanto segue: «Subordinatamente al precedente paragrafo (b), sia l'EGPC che il CONTRACTOR hanno il diritto di esportare liberamente e di vendere la propria parte di idrocarburi prodotti e immagazzinati. Il CONTRACTOR può esportare e vendere la sua quota di petrolio prodotto e immagazzinato in base a questo Accordo ai prezzi più alti che riuscirà a ottenere da compagnie non affiliate in base alle condizioni prevalenti di commercializzazione, a condizione, tuttavia, che se l'EGPC riuscisse a ottenere un prezzo più alto per quantità comparabili e in comparabili condizioni di vendita per la sua quota di petrolio, allora tale prezzo sarà considerato come riscosso dal CONTRACTOR. Una delle condizioni pertinenti di vendita sarà costituita dalle condizioni di commercializzazione prevalenti nel momento in cui i contratti di vendita sono stati perfezionati».

[5] Si veda l'art. 7 (c) (1) dell'ECA del Sud Garib approvato il 21 marzo 1974 con la l. n. 60/1974, dell'ECA del Sud Ghara, approvato il 14 dicembre 1974, con la l. n. 148/1974 e dell'ECA del Sud Belayiam approvato il 16 dicembre 1974, con la l. n. 150/1974.

[6] Si veda l'art. 7 (c) dell'ECA approvato con la l. n. 82/2003 tra l'EGPC e la BP.

[7] Si veda l'art. 7 (c) (v) dell'ECA tra l'EGPC e la BP Exploration (Delta) Ltd, approvato con la l. n. 82/2003 per l'area Est Morgan del Golfo di Suez, Repubblica araba dell'Egitto, e lo stesso articolo dell'ECA tra l'EGPC e la società Lukoil Overseas Egypt Ltd, approvato con la l. n. 83/2003 per l'area Ovest Geisum del Golfo di Suez, Repubblica araba dell'Egitto.

petrolifera deve rispettare (a eccezione di alcune lievi variazioni riscontrabili negli ECA di vecchia data e in quelli più recenti). Questa formula si basa sull'85% del prezzo del GOSM (Gulf Of Suez Mix) in potere calorifico (quantità di calore prodotta dalla combustione degli idrocarburi). Il prezzo del GOSM è inferiore di $ 2 a quello del Brent.[8] Occorre osservare che la clausola sul prezzo del gas in cui è definita la suddetta formula è stata emendata negli ECA più recenti.

A tal fine, l'art. 7 (c) (2) (i) del modello ECA dell'EGPC è stato interamente soppresso e sostituito da una nuova clausola.[9]

12.8.8 La struttura fiscale nell'Accordo di Concessione Egiziano

Recupero dei costi

Il modello ECA attualmente in vigore in Egitto si basa sul 'sistema della partecipazione alla produzione'. A dire il vero, l'Egitto è stato il primo paese produttore dopo l'Indonesia ad adottare questo sistema. Nel maggio 1970, l'EGPC e la compagnia giapponese North Sumatra Oil Development conclusero un PSA di stampo indonesiano. A partire dal luglio 1973, l'EGPC ha siglato un gran numero di ECA basati sul sistema del PSA. Secondo questo sistema:

- la compagnia petrolifera finanzia il 100% delle spese relative all'esplorazione, allo sviluppo e alle operazioni, incluse quelle sostenute dalla compagnia operativa, il che significa che l'EGPC non assume alcun rischio in relazione alla fase iniziale, quella dell'esplorazione, e allo sviluppo;
- gli idrocarburi vengono divisi tra l'EGPC e la compagnia petrolifera in base a una formula legata ai livelli di produzione e alle spese totalizzate dalla compagnia petrolifera;
- l'EGPC paga tutte le royalty e le tasse che la compagnia petrolifera deve al Governo egiziano per la sua quota di produzione. È attraverso questo meccanismo che la compagnia petrolifera si tutela dal rischio di un eventuale aumento delle percentuali delle royalty e delle tasse; in tal modo, infatti, tale rischio ricade interamente sull'EGPC.

Classificazione dei costi

Secondo uno dei principii fondamentali di tutti i PSA, la compagnia petrolifera ha il diritto di recuperare i costi e le spese delle operazioni. A tal fine, l'ECA classifica i costi che sono recuperabili. Di norma, i costi e le spese rientrano in tre categorie: *spese esplorative*, *spese di sviluppo* e *spese operative.*

A seconda del tipo di ECA, una certa percentuale (il 30% circa) di tutto il petrolio prodotto deve essere accantonata per il recupero delle spese. Sono definite *spese operative*, i costi, le spese e gli esborsi effettuati dopo l'inizio della produzione commerciale.[10] Rientrano in questa categoria, in particolare, i costi relativi agli interventi in pozzo, alle riparazioni e alla manutenzione dei beni. Non sono considerati invece costi operativi quelli concernenti le operazioni di perforazione in una diversa direzione, la riperforazione, i cambiamenti di status dei pozzi, la sostituzione dei beni o di parti di beni, le aggiunte, le migliorie, i rinnovi e le revisioni che allungano la vita del bene. Di conseguenza, le autorizzazioni di lavoro, come per es. quelle relative al cambiamento di diametro delle condotte e al fabbisogno di energia, devono essere formulate con estrema cura. Il periodo di recupero dei costi, infatti, varia a seconda del tipo di spesa. Una spesa definita operativa è recuperabile nell'anno fiscale in cui è occorsa e pagata, o nell'anno fiscale in cui ha avuto inizio la produzione commerciale, quando questo sia successivo.

Sono considerate *spese esplorative* i costi e le spese legati all'esplorazione, inclusa la relativa parte di spese

---

[8] Per es., se il prezzo del Brent è di $ 42 a barile, quello del GOSM sarà pari a $ 40 a barile.

[9] Conformemente alla l. n. 157/2004, emanata per emendare le disposizioni relative alla determinazione del prezzo del gas dell'ECA tra l'EGPC e l'Egypt Company della BP approvato con la l. n. 18/1995 e riguardante l'area marina Est Tanka del Golfo di Suez, Repubblica araba dell'Egitto, questa legge stabilisce che: «l'art. 7 (C) 2-(i) Gas e GPL dell'Accordo di concessione sarà interamente soppresso e sostituito dalle seguenti disposizioni: a) il gas per il recupero dei costi e per la ripartizione della produzione soggetto a contratti di vendita tra l'EGPC e il CONTRACTOR (in qualità di venditori) e l'EGPC (in qualità di acquirente) conclusi in conformità all'art. 7 (e) sarà valutato, consegnato e acquistato a un prezzo determinato mensilmente in base alla seguente formula: PG=F x H, dove PG=valore del gas in dollari statunitensi per migliaia di piedi cubici (MCF); H=al numero di Btu (British thermal units) per MCF di gas; F=valore in dollari statunitensi per milione di British thermal units (Btu) determinato mensilmente in base alla seguente tavola: prezzo del Brent (dollari statunitensi/barile)=F (dollari statunitensi/mm Btu), minore o uguale a 10=1,50, maggiore di 10 ma minore di 14=(0,1625 x Brent) meno 0,125, uguale o maggiore di 14 ma minore di 17=2,15, uguale o maggiore di 17 ma minore di 20=(0,1667 x Brent) meno 0,6833, uguale o maggiore di 30=2,65. Per Brent qui si intende il prezzo medio mensile espresso in dollari statunitensi per barile di Brent (Day To Day/DTD) riportato nel Platt's Oilgram Price Report per Spot Crude Price Assessment International in riferimento al mese in questione. Nel caso in cui il valore di F non possa essere determinato a causa della mancata pubblicazione nel mese precedente del Platt's Oilgram Price Report, le parti si incontreranno per concordare il valore del Brent in base alle altre fonti pubblicate. Qualora non vi fossero altre fonti pubblicate o il valore del Brent non potesse essere determinato in conformità a quanto sopra per qualsiasi altra ragione, le parti si incontreranno per assegnare di comune accordo un valore al Brent».

[10] Abitualmente nell'ECA la data dell'inizio della produzione commerciale è legata alla data in cui viene effettuata la prima spedizione di greggio o la prima consegna di gas.

indirette e di revisioni. Le *spese di sviluppo*, invece, sono rappresentate dai costi e dalle spese affrontati per lo sviluppo (spese operative escluse) e dalla relativa parte di spese indirette e di revisioni. In generale, le spese esplorative sono recuperabili in quattro anni, mentre le spese di sviluppo sono recuperabili in otto anni. I periodi stabiliti variano di concessione in concessione. È per questo che la classificazione delle spese riveste un'enorme importanza.

La compagnia petrolifera è interessata a recuperare le spese al più presto, vale a dire a considerare, nella misura del possibile, le spese affrontate come spese operative o esplorative. L'EGPC, invece, è interessata a posticipare il recupero dei costi, a classificare cioè, nella misura del possibile, le spese affrontate dalla compagnia petrolifera come spese di sviluppo, in modo da aumentare la sua quota di olio assegnato a titolo di profitto. Negli ECA più recenti, le spese esplorative e quelle di sviluppo sono recuperabili nello stesso periodo di tempo; di conseguenza la distinzione tra queste categorie di spese è ormai irrilevante ai fini del recupero dei costi.

Partecipazione alla produzione

Greggio

Secondo l'ECA, la produzione totale deve essere divisa in petrolio di copertura dei costi (aliquota della produzione accantonata per il recupero dei costi sostenuti dalla compagnia petrolifera) e petrolio assegnato a titolo di profitto. Quest'ultimo è ripartito tra l'EGPC e la compagnia petrolifera in base a una formula che tiene conto dei livelli di produzione e delle spese sostenute dalla compagnia petrolifera. Questa formula viene negoziata al momento del rilascio dell'ECA, tenendo conto dei rischi esplorativi e degli standard prevalenti in questo settore industriale. I criteri di ripartizione variano in misura considerevole a seconda delle concessioni. La compagnia petrolifera ha il diritto, e gli obblighi a questo connessi, di ritirare ed esportare liberamente le sue quote di petrolio di copertura dei costi e di petrolio assegnato a titolo di profitto. Nell'ECA, tuttavia, si afferma chiaramente che la compagnia petrolifera deve accordare la priorità alle necessità del mercato locale per quanto riguarda la vendita della sua quota di petrolio assegnato a titolo di profitto. Così, l'EGPC ha il diritto di acquistare in via preferenziale il petrolio assegnato a titolo di profitto alla compagnia petrolifera. Il relativo prezzo deve essere calcolato in base a una formula concordata, allegata all'ECA in questione e in dollari statunitensi o in un'altra valuta liberamente convertibile, che la compagnia petrolifera venditrice possa trasmettere.[11]

Gas

Le clausole che regolamentano la vendita o la cessione del gas prodotto nel corso di un progetto regolato da un ECA sono sparse in diversi articoli del modello ECA dell'EGP. L'esame di questo insieme di clausole offre un quadro generale dei requisiti e delle condizioni relativi alla cessione del gas in base a un particolare ECA.

L'art. 3 (e) del modello ECA dell'EGPC descrive il metodo di cessione del gas.[12] Secondo questo articolo, la cessione del gas ha luogo attraverso un contratto di vendita del gas, un progetto di destinazione del gas all'esportazione o in altri modi. Tuttavia, l'art. 7 (e) (2) (I) stabilisce che occorre accordare la priorità alle necessità del mercato locale, determinate dall'EGPC.

Nel modello ECA, si definisce contratto di vendita del gas un accordo scritto tra l'EGPC e la compagnia petrolifera (in qualità di venditori) e l'EGPC e la holding egiziana del gas naturale, EGAS (in qualità di acquirenti).[13] Basato sulla nozione di *take or pay*, questo contratto indica i termini e le condizioni relativi alle vendite di gas prodotto a partire da un contratto di sviluppo concluso in conformità al relativo ECA.

È previsto un termine di notifica di quattro anni circa, a partire dalla data della scoperta commercialmente redditizia di gas, per la conclusione di un accordo di vendita del gas. L'accordo deve tener conto dei fattori economici e tecnici che rendono possibile un contratto di natura commerciale, tra cui: un'adeguata regolarità di consegna; una pressione alla consegna sufficiente all'immissione nella rete nazionale delle condotte del gas al punto di consegna; requisiti di qualità del gas consegnato non più rigorosi di quelli in generale richiesti in Egitto. Nel caso in cui l'EGPC (e/o l'EGAS) non acquisti il gas entro il termine stabilito, la compagnia petrolifera può ritirare la sua quota di gas e disporne liberamente destinandola all'esportazione.

12.8.9 Le parti dell'Accordo di Concessione Egiziano

Nel febbraio 1957, il Governo egiziano, attraverso il suo braccio ufficiale, la compagnia nazionale EGPC, concluse con l'International Egyptian Oil Company (IEOC),

---

[11] Si veda la nota 7, art. 7 (a) (l) (iii).

[12] Si veda l'art. 7 (e) (2) (l).

[13] L'EGAS è una holding interamente controllata dal Governo e costituita con decreto (n. 1009/2001 e successivi emendamenti) del Primo Ministro per condurre le operazioni di esplorazione e di produzione nel campo del gas naturale. L'EGAS è soggetta alla l. n. 203/1991 (e successivi emendamenti) concernente le imprese pubbliche. Questa legge è stata concepita come primo passo verso la privatizzazione delle società del settore pubblico. Uno dei suoi aspetti più importanti è costituito dal fatto che consente di scambiare in Borsa le quote azionarie delle compagnie affiliate. In precedenza, le azioni delle compagnie del settore pubblico non potevano essere scambiate in Borsa.

un'affiliata dell'Eni,[14] il primo accordo di partecipazione della storia.

A partire dal 1970, il Governo egiziano decise di passare dagli accordi di partecipazione al PSA, attraverso l'ECA, in cui era rappresentato dall'EGPC. Ogni ECA deve essere firmato dalle seguenti parti:

- il *Governo egiziano*, titolare del diritto di proprietà di tutti i minerali rinvenuti nel sottosuolo e nei fondi marini delle acque territoriali egiziane. Rappresentato dal Ministro del Petrolio, il Governo egiziano conferisce il diritto di sfruttare questi minerali in cambio di una royalty e il diritto di riscuotere le imposte sui profitti derivanti dalle operazioni;
- l'*EGPC*, che svolge un duplice ruolo: da un lato, rappresenta il Governo egiziano nell'ECA rilasciato alla compagnia petrolifera; dall'altro, prende parte alla gestione delle operazioni come partner della compagnia petrolifera;
- la *compagnia petrolifera* (*egiziana* o *straniera*) che, nell'ECA, è definita 'contractor'. Nell'ECA, il termine contractor indica il ruolo svolto dalla compagnia petrolifera come fornitore dei servizi tecnici necessari all'esplorazione e allo sviluppo delle scoperte di idrocarburi. Tuttavia, il ruolo svolto nell'ECA dalla compagnia petrolifera è molto diverso da quello dei contractor a cui si affidano compiti specifici, come la perforazione di un pozzo o la costruzione di una piattaforma, e persino dal ruolo del *general contractor*. Diversamente da queste figure, la compagnia petrolifera investe capitali propri nelle operazioni previste dall'ECA, prende parte (insieme all'EGPC) alla gestione delle operazioni ed è direttamente interessata ai risultati economici delle operazioni, poiché ha diritto a una quota degli idrocarburi risultanti dalla concessione. Così, benché nell'ECA sia chiamata contractor, la compagnia petrolifera condivide la titolarità sul prodotto finale con l'EGPC;
- l'*EGAS*, parte dell'ECA dal 2003.

12.8.10 Protezione degli investimenti effettuati nelle operazioni di esplorazione, sviluppo e produzione condotte in Egitto

Per incoraggiare gli investimenti nel settore dell'esplorazione e dello sfruttamento degli idrocarburi, l'Egitto ha disposto l'adozione di un certo numero di misure di garanzia, inclusa, tra l'altro, una legislazione che assicura una protezione speciale agli investitori e che prevede l'inserimento di clausole di garanzia negli ECA conclusi con le compagnie petrolifere. La valutazione dell'efficacia di dette garanzie è compito della legge egiziana e del foro competente per la risoluzione delle controversie sorte tra le parti dell'ECA, che può essere costituito dalle autorità giudiziarie egiziane o da un arbitrato internazionale. In generale, i tribunali locali e gli arbitri devono risolvere le controversie sorte nell'ambito dell'ECA tenendo conto di due principii che si controbilanciano: l'autonomia della volontà delle parti dell'ECA e la sovranità dello Stato.

Una compagnia petrolifera che intende investire nel settore dell'esplorazione e della produzione degli idrocarburi non si limita a definire l'area di prospezione, le condizioni che assicurano la vitalità economica del progetto e il tasso di redditività commisurato ai rischi corsi, ma considera anche le condizioni giuridiche necessarie alla preservazione della stabilità dell'ECA. Naturalmente, la valutazione dei profitti del progetto contro i rischi a esso associati deve essere effettuata dalla compagnia petrolifera.

In generale, la maggior parte delle compagnie petrolifere che investono in Egitto tenta di ottenere garanzie legali che assicurino la tutela degli investimenti effettuati. L'Egitto offre un certo numero di queste garanzie alle compagnie petrolifere che intendono investire nell'esplorazione, nello sfruttamento e nella produzione degli idrocarburi. Insieme alla tradizionale tendenza a risolvere amichevolmente le controversie in questo settore dell'industria, tali garanzie hanno conferito un alto grado di affidabilità al paese, come dimostra il numero delle compagnie che investono in tutte le aree del settore petrolifero.

Di seguito si prendono in esame alcune di queste garanzie.

La Costituzione egiziana

La Costituzione del 1971 (e successive modifiche) si fonda sul rispetto delle libertà individuali e del principio di legalità. Per quanto riguarda lo sviluppo del settore privato, la Costituzione contiene alcune disposizioni che tutelano le compagnie petrolifere che intendono investire nel territorio della Repubblica araba dell'Egitto. L'art. 29 afferma che lo Stato tutela la proprietà, mentre l'art. 34 stabilisce che la proprietà privata deve essere salvaguardata e non può essere posta sotto sequestro, a eccezione dei casi stabiliti dalla legge e in conseguenza di una decisione giudiziaria. In realtà, secondo la legge, la proprietà privata non può essere espropriata se non per ragioni di interesse pubblico e dietro pagamento di un equo indennizzo. L'art. 35 afferma che la nazionalizzazione è consentita solo per ragioni di interesse pubblico e che presuppone l'emanazione di una legge e il

[14] L'Eni è attiva in Egitto sin dal 1954 ed è, attraverso l'affiliata IEOC, la principale compagnia petrolifera internazionale del paese.

pagamento di un indennizzo. L'art. 36, infine, stabilisce che la confisca generale della proprietà è proibita e che la confisca speciale o limitata non è consentita se non in conseguenza di una decisione giudiziaria.

Protezione legislativa

Tutti gli ECA rilasciati in Egitto devono essere formalizzati da una legge speciale. Formalizzando l'ECA attraverso l'emanazione di una legge si tutelano le compagnie che intendono investire nell'area dell'esplorazione e dello sfruttamento del petrolio e del gas. L'efficacia di questo metodo, adottato da diversi anni, è stata verificata in relazione a un caso sottoposto alle autorità giudiziarie egiziane.[15]

Clausola di stabilità

Dietro la grande varietà delle clausole di stabilità, vi è un solo obiettivo: precludere l'applicazione di ogni atto legislativo (prescritto dalla legge) o amministrativo (regolamentare), emanato dal Governo o dall'amministrazione, che modifichi la posizione della compagnia petrolifera (El Chiati, 1988). Le clausole di stabilità sono quindi uno strumento di grande utilità per le compagnie petrolifere che intendono investire in un particolare paese. A tal fine, l'ECA contiene una formulazione molto chiara del concetto di stabilità.[16] Benché definita nell'ECA clausola «di stabilità», questa condizione è identificata con la parola 'adattamento'.

In realtà, lo scopo della clausola di stabilità è preservare nella sua interezza l'efficacia delle disposizioni dell'ECA. A tal fine, essa consente alle parti di riassestare e/o ristabilire l'equilibrio finanziario dell'ECA, nel caso in cui fosse pregiudicato da un atto ascrivibile alle autorità, imponendo al Governo egiziano l'obbligo di agire in buona fede e ponendo in essere un obbligo per compensare la compagnia petrolifera.

12.8.11 Protezione dell'ambiente

In tutti gli ECA rilasciati dopo il 2002 è inclusa una nuova clausola concernente l'ambiente. Secondo questa clausola, la compagnia petrolifera, nel condurre le operazioni previste da un ECA, è soggetta alle disposizioni della l. n. 4/1994 concernente l'ambiente e a tutte le leggi e a tutti i regolamenti concernenti la protezione dell'ambiente che non siano in contrasto con le disposizioni dell'ECA.[17]

In breve, i principali temi affrontati dalla l. n. 4/1994 sono i seguenti: le specifiche relative all'inquinamento atmosferico, delle acque e del suolo per la valutazione di impatto ambientale, i doveri del corpo di polizia ambientale e il piano di emergenza nazionale messo a punto per far fronte a grandi disastri ambientali (come, per es., rilasci di petrolio).

Per una compagnia che, durante la fase esplorativa, si accinge a condurre le operazioni di perforazione, la

[15] Consiglio di Stato egiziano, Tribunale amministrativo, caso n. 541 dell'anno giudiziario 38, *Agypetco* c. *Ministro del Petrolio* (1984, non pubblicato). Secondo i termini dell'ECA, in questo caso, la compagnia petrolifera era tenuta a effettuare la prima spedizione regolare di petrolio entro tre anni dal contratto di sviluppo. In caso contrario, la compagnia petrolifera avrebbe dovuto restituire il blocco. Per seguitare a disporre del blocco, la compagnia petrolifera dichiarò di voler trasportare il greggio al punto d'esportazione per mezzo di autocisterne. Tuttavia, il Ministro del Petrolio insistette sul fatto che occorreva costruire una condotta, il costo della quale, secondo la compagnia petrolifera, non era garantito dalle piccole dimensioni della scoperta. Data l'impossibilità di risolvere amichevolmente la controversia, il Ministro del Petrolio decise di proibire il trasporto del greggio per mezzo di autocisterne. Di conseguenza, la compagnia petrolifera, non potendo dare inizio alla produzione commerciale entro tre anni, fu obbligata a restituire il blocco. Quando la compagnia petrolifera sottopose il caso al tribunale (e diede inizio alla procedura di arbitrato), quest'ultimo annullò, con una celebre sentenza, la decisione del Ministro e ordinò la restituzione del blocco alla compagnia petrolifera. Il tribunale fondò la sua decisione sul fatto che il contratto di concessione non indica il modo di trasporto del greggio e del gas. Dal momento che l'ECA è autorizzato con una legge speciale, un'autorità non può modificare lo status delle parti e i diritti a cui l'ECA ha dato origine se non con uno strumento di pari dignità (una legge).

[16] Si veda la nota 7; l'art. 19 afferma quanto segue: «In caso di modifiche della legislazione o dei regolamenti esistenti sulla conduzione dell'esplorazione, dello sviluppo e della produzione di idrocarburi, introdotte dopo la data di entrata in vigore e che influiscano in modo significativo sul quadro degli interessi economici dell'accordo in questione a svantaggio della compagnia petrolifera o che impongano a quest'ultima l'obbligo di rimettere alla Repubblica araba dell'Egitto i proventi derivanti dalla vendita della sua quota di idrocarburi, la compagnia petrolifera dovrà notificare all'EGPC l'esistenza di tale misura legislativa o di regolamentazione. In tal caso, le Parti negozieranno l'introduzione di eventuali modifiche nell'accordo in questione, in modo da ristabilire l'equilibrio economico esistente alla sua data di entrata in vigore. Le Parti faranno ogni possibile sforzo per definire di comune accordo le modifiche da inserire nell'accordo in questione entro novanta giorni dalla data della notifica. Gli emendamenti all'accordo in questione non devono comportare la riduzione o l'aumento dei diritti e degli obblighi della compagnia petrolifera concordati alla data di entrata in vigore. Nel caso in cui le parti non raggiungessero un accordo nel termine summenzionato, la controversia potrà essere sottoposta all'arbitrato, in conformità all'art. 24 del presente accordo».

[17] Si veda la nota 7, art. 18 (b). Oltre alla l. n. 4/1994, esistono diverse altre leggi sull'ambiente che riguardano le operazioni petrolifere, come, per es., la l. n. 6/1953 concernente le miniere e le cave, la l. n. 86/1956 concernente le miniere e le cave, il decreto n. 1051/1958 concernente la piattaforma continentale, la l. n. 143/1981, concernente le aree desertiche e il regolamento n. 198/1982 relativo alla sua attuazione, la l. n. 48/1982, concernente la protezione del Nilo e delle vie d'acqua dall'inquinamento e il regolamento n. 8/1983 relativo alla sua attuazione e la l. n. 12/1984 concernente la gestione delle aree costiere.

valutazione di impatto ambientale deve includere una descrizione del progetto proposto e dello stato dell'ambiente, un elenco riassuntivo dei rifiuti che prevede di produrre e dei metodi di trattamento proposti, e un esame dei potenziali effetti ambientali. Le operazioni offshore sono soggette agli stessi obblighi di valutazione stabiliti per operazioni onshore, benché in questo caso siano richieste ulteriori informazioni riguardanti lo stato dell'ambiente (dati relativi all'oceanografia fisica, alla qualità delle acque e così via) e ai potenziali effetti ambientali (piani per far fronte a rilasci di petrolio). Nel corso delle operazioni petrolifere, la compagnia petrolifera è obbligata a tenere un registro relativo all'impatto prodotto dagli scarichi e dalle emissioni sull'ambiente. Inoltre, è consentito bruciare in fiaccola il petrolio e il gas durante la verifica dei pozzi, a condizione che questa operazione sia condotta in conformità agli standard mondiali approvati dalle autorità competenti. La compagnia petrolifera deve rispettare i limiti massimi consentiti di intensità sonora. Spetta alle autorità controllare che il totale delle emissioni sonore provenienti da fonti fisse della compagnia petrolifera non superino la soglia di tollerabilità prevista per quella zona. Le autorità, inoltre, devono assicurarsi che la compagnia petrolifera abbia inoltrato domanda di acquisto e uso di macchine e attrezzature che garantiscano il rispetto dei livelli massimi di intensità sonora stabiliti. Gli standard operativi di scarico nelle acque territoriali egiziane per le operazioni di esplorazione e di produzione sono definiti dalla l. n. 4/1994.[18] Benché la legge proibisca lo smaltimento di rifiuti solidi nell'ambiente marino,[19] non esiste una legislazione concernente in modo specifico la rimozione dei rifiuti e la pulizia o il ripristino delle aree dopo il completamento o l'abbandono delle operazioni petrolifere. In pratica, gli obblighi di disattivazione sono definiti caso per caso.

Gli attuali ECA non contengono clausole che obbligano la compagnia petrolifera a smantellare gli impianti costruiti alla scadenza della concessione, e in base al procedimento di recupero dei costi questi impianti divengono di proprietà dell'EGPC. Tuttavia, se nel periodo di efficacia dell'ECA un impianto viene abbandonato e lo smantellamento fa parte del buon funzionamento del campo o della corretta interpretazione dell'ECA, allora l'EGPC può richiederlo (per es., può chiedere la sostituzione di piattaforme danneggiate o di altri impianti per ragioni di sicurezza, nel caso in cui costituiscano un pericolo per la navigazione); i costi dello smantellamento saranno recuperati dalla compagnia petrolifera in conformità alle disposizioni sul recupero dei costi dell'ECA. Nel caso in cui non disponga di una quota di produzione sufficiente al recupero dei costi di smantellamento, la compagnia petrolifera deve, a quanto sembra, sostenere direttamente la maggior parte di essi.

12.8.12 Legge applicabile all'Accordo di Concessione Egiziano

In base al principio dell'autonomia della volontà, una compagnia petrolifera che intenda investire in Egitto può tentare di far riconoscere come legge applicabile una legge diversa da quella nazionale egiziana. La compagnia petrolifera può inoltre sostenere che, grazie alla sua speciale natura, l'ECA di cui diverrà parte dovrebbe essere disciplinato da legislazioni extrastatali. Tuttavia, uno Stato sovrano non può permettere che i contratti petroliferi che hanno come oggetto il suo territorio siano soggetti a una legge straniera, e l'Egitto non fa eccezione a questa regola.

Pertanto, l'ECA stabilisce che la compagnia petrolifera è soggetta alla l. n. 66/1953 (emendata dalla l. n. 86/1956), a condizione che le norme, le modifiche o le interpretazioni di tale legge non siano contrarie o incoerenti con le disposizioni dell'ECA.[20]

L'ECA stabilisce inoltre che nelle controversie tra le parti deve essere applicata la legge egiziana, anche se in caso di conflitto tra la legge egiziana e l'ECA sono le disposizioni di quest'ultimo a prevalere. In base alle disposizioni dell'ECA, sembra che l'ordine di importanza delle leggi che disciplinano l'ECA sia il seguente: 1) disposizioni dell'ECA in questione; 2) l. n. 66/1953 (art. 37 escluso) emendata dalla l. n. 86/1956 e, infine, la legge egiziana.

D'altro lato, dal momento che appartiene alla famiglia dei paesi che hanno adottato il sistema del diritto civile, l'Egitto dispone di due sistemi di leggi, il diritto amministrativo e il diritto civile. Così, nel caso in cui insorga una controversia riguardante l'ECA, si dovrà decidere, in primo luogo, se sottoporre il caso al tribunale amministrativo, cioè alle leggi amministrative, o al tribunale civile, vale a dire alle leggi civili. Per quanto riguarda l'ECA, il principale effetto di questa differenza è costituito dal fatto che secondo la legge amministrativa, l'EGPC (in quanto compagnia di Stato) e lo Stato stesso non sono sullo stesso piano, dal punto di vista dello status giuridico, della compagnia petrolifera. Ciò detto, sembra, tuttavia, che la discordanza tra i due sistemi di leggi si riduca a un problema teorico: secondo la clausola di stabilità dell'ECA, infatti, qualsiasi diritto giuridico eccezionale concesso all'EGPC e allo Stato in virtù della legge amministrativa sarà fatto valere da quest'ultima solo nel caso in cui sia riconosciuto dalla compagnia petrolifera.

[18] Si veda la nota 4 della legge.
[19] Si veda la nota 4 della legge.
[20] Si veda la nota 7, art. 24 (h).

12.8.13 Risoluzione delle controversie sorte nel quadro dell'Accordo di Concessione Egiziano

Secondo il modello ECA/EGPC, qualsiasi disputa, controversia o rivendicazione tra la compagnia petrolifera e il Governo egiziano sorta da o relativa a un particolare ECA, così come qualsiasi richiesta di rottura, di risoluzione o di invalidità di detto ECA da parte della compagnia petrolifera o del Governo egiziano, deve essere sottoposta alla giurisdizione della competente autorità giudiziaria egiziana e risolta da tale autorità. D'altro lato, le controversie relative a un dato ECA sorte tra la compagnia petrolifera e l'EGPC devono essere sottoposte all'arbitrato, in conformità alle norme sull'arbitrato del Centro Regionale del Cairo per l'Arbitrato Commerciale Internazionale. Il lodo arbitrale è definitivo e vincolante per le parti.

L'ECA contiene le disposizioni relative al numero e al processo di nomina degli arbitri, così come al luogo dove deve svolgersi il procedimento arbitrale. Il lodo arbitrale è definitivo e inoppugnabile. Il lodo arbitrale reso può essere registrato presso qualsiasi corte competente o, a seconda dei casi, si può chiedere a qualsiasi competente corte il riconoscimento giudiziario del lodo o la sua esecuzione.

Bibliografia citata

El Chiati A.Z. (1988) *Protection of investment in the context of petroleum agreement*, in: *Recueil des Cours de l'Académie de Droit Internationale de la Haye*, Dordrecht, Nijhoff, v.204, 115.

Sherif El Atfy

Exxon Mobil
Il Cairo, Egitto

Mohamed M. Badran

Università del Cairo
Il Cairo, Egitto

12.9

Nigeria

12.9.1 Introduzione

In Nigeria, i principali elementi legislativi relativi all'esplorazione e alla produzione di olio e di gas sono contenuti nella legislazione del 20° secolo. Le leggi più importanti in materia e i loro principali effetti sono riassumibili come segue:

- la Legge sul petrolio (Petroleum Act, Laws of the Federation of Nigeria 1990, Cap. 350), entrata in vigore il 27 novembre 1969 e da allora ripetutamente emendata. Il suo scopo principale è quello di conferire allo Stato la proprietà del petrolio presente per cause naturali negli strati geologici del sottosuolo nigeriano. Inoltre, mira a fornire un quadro giuridico alle attività di ricerca e di produzione di tale sostanza. Essa è completata dai seguenti regolamenti: Regolamento sugli oli minerali (sicurezza), atto normativo n. 45/1963; Regolamento sul petrolio (perforazione e produzione), atto normativo n. 69/1969; Regolamento sul greggio (trasporto e spedizione), atto normativo n. 1984/1984. I citati regolamenti affrontano diverse questioni relative alla ricerca, alla produzione e alla vendita di petrolio, effettuate dai concessionari. In particolare, essi contengono alcune clausole modello, che sono incorporate nelle licenze, tranne che nei casi specifici in cui sia permesso modificarle o escluderle;
- la L. n. 31/1956 sugli oleodotti (Laws of the Federation of Nigeria 1990, Cap. 338), entrata in vigore il 4 ottobre 1956, regola il rilascio dei permessi richiesti per le attività di rilevamento dei tracciati degli oleodotti, nonché la concessione delle licenze per la realizzazione e la gestione di tali oleodotti, collegati e subordinati ai campi petroliferi. Il Regolamento sugli oleodotti e sui gasdotti, atto normativo n. 14/1995, che fa parte della legislazione sussidiaria, appare concepito allo scopo di estendere la portata della Legge sugli oleodotti e di adeguarla alla realtà attuale dell'industria petrolifera;
- la L. n. 9/1969 sui dazi dei terminali petroliferi (Laws of the Federation of Nigeria 1990, Cap. 339), entrata in vigore il 1° gennaio del 1965, ha lo scopo di regolare l'imposizione e il pagamento dei dazi di terminale, applicabili a ogni nave che effettui operazioni di scarico di petrolio in qualunque terminale di qualsiasi porto della Nigeria. Ma la caratteristica più importante di questa legge è quella di incorporare la Convenzione sulla piattaforma continentale, firmata a Ginevra il 29 aprile del 1958, che è entrata così a far parte della legislazione nazionale nigeriana. La legislazione sussidiaria, approvata in seguito alla legge del 1969, si riferisce alla realizzazione dei terminali petroliferi attualmente operativi in Nigeria;
- la L. n. 9/1999 sui contratti di partecipazione alla produzione per i bacini interni e in acque profonde, e successivi emendamenti, approvata il 23 marzo del 1999 con effetto retroattivo a partire dal 1° gennaio 1993, è il primo atto della legislazione nigeriana che riconosca la dicotomia dei regimi di esplorazione sulla terraferma e in mare. Con essa viene inoltre legalmente riconosciuto l'accordo noto come contratto di partecipazione della produzione (Production Sharing Contract, PSC), che fino a quel momento era regolato solo contrattualmente, sin dalla sua introduzione nel 1973 e dalla sua sostanziale revisione nel 1993. Questa legge ha anche modificato le disposizioni esistenti (in particolare quelle relative alle royalty e alla durata delle concessioni) della Legge sul petrolio e della Legge sulla tassazione dei profitti petroliferi (Petroleum Profits Tax, PPT), in relazione alle operazioni di esplorazione dei bacini interni e in acque profonde, che risultino condotte sulla base di un PSC;
- la L. n. 15/1959 sulla PPT (Laws of the Federation of Nigeria 1990, Cap. 354), entrata in vigore il 1° gennaio del 1958 e in seguito ripetutamente emendata, prevede l'accertamento e l'imposizione di una

tassa sui profitti delle imprese operanti nel campo della produzione petrolifera in Nigeria;

- gli interventi legislativi relativi allo sviluppo e al trasferimento di gas naturale sono stati finora più irregolari. La L. n. 99/1979 sulla reiniezione del gas associato (Laws of the Federation of Nigeria 1990, Cap. 26), entrata in vigore il 28 settembre 1979, rappresenta finora, insieme al Regolamento sulla reiniezione del gas associato (smaltimento del gas tramite combustione continua) del 1979 (e successivi emendamenti), il solo atto di tutta la composita legislazione nigeriana che riguardi direttamente l'esplorazione e lo sviluppo del gas naturale. Altre disposizioni sono contenute nella Legge sul petrolio e nella Legge sulla tassazione dei profitti petroliferi.

Per comprendere il contenuto di tale legislazione, è necessario conoscere gli elementi da cui ha avuto origine e i fattori che hanno influito sulla sua formazione, nonché quelli che hanno guidato in seguito l'opera del legislatore.

Il primo elemento è la legislazione dell'epoca che precedette l'indipendenza, fortemente influenzata dal potere coloniale britannico e basata sulla vasta esperienza nel campo dell'esplorazione petrolifera accumulata dagli Inglesi in altre zone del mondo, come gli Stati Uniti o il Medio Oriente. In tal modo, fu sviluppato un sistema di licenze derivato dai contratti di leasing statunitensi e dalle concessioni statali del Medio Oriente.

Il secondo elemento è rappresentato dal patrimonio comune del diritto del mare e del diritto internazionale.

Il terzo elemento è la conseguenza dell'allineamento, prima, e dell'ingresso poi della Nigeria nell'organizzazione dei paesi esportatori di petrolio (Organization of the Petroleum Exporting Countries, OPEC), negli anni 1960-70. Tale decisione è nata dalla volontà della Nigeria di stabilire un efficace sistema di regolamentazione delle attività di esplorazione e produzione di petrolio, basato sulla partecipazione dello Stato in questo settore, e di ottenere un adeguato profitto da tali attività.

Il quarto elemento è costituito dall'adozione di leggi e di politiche di deregolamentazione e di indigenizzazione, nate per superare i limiti intrinseci delle politiche di partecipazione statale e ulteriormente sviluppate in seguito alla scoperta del vasto potenziale delle attività di esplorazione e di produzione in mare. Tali politiche stanno producendo un profondo impatto sul settore.

Il quinto elemento, favorito dalla crescita della consapevolezza ecologica nel corso dell'ultimo trentennio, è stato l'emergere di riforme legislative riguardanti le conseguenze ambientali delle operazioni petrolifere, che hanno portato, tra l'altro, all'adozione di misure volte a incoraggiare la produzione e l'uso del gas.

I paragrafi successivi sono dedicati a una rapida descrizione della storia della legislazione petrolifera della Nigeria a partire dall'inizio del 20° secolo, in cui si descrivono gli effetti dei diversi elementi sulla definizione dell'attuale regime legislativo.

12.9.2 Lo sviluppo della legislazione petrolifera

1900-50: la creazione di un regime di concessione

Benché si ritenga che le prime concessioni per l'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse di olio e di gas siano state rilasciate già prima della fine del 19° secolo, l'emanazione di una legislazione interna volta a regolare la materia ebbe luogo solo all'inizio del 20° secolo, con la promulgazione dell'Ordinanza di regolamentazione mineraria (olio) n. 12/1907, seguita dall'Ordinanza n. 19/1909 (Laws of Southern Nigeria 1909, Cap. 130). Nel 1914 fu approvata l'Ordinanza n. 17, relativa agli oli minerali (Laws of the Federation of Nigeria 1958, Cap. 120), che abrogava l'Ordinanza n. 19/1909 e regolava in modo più adeguato le attività di ricerca, produzione e lavorazione degli oli minerali.

La strada dell'esplorazione petrolifera attiva fu aperta nel 1908 da una società tedesca, la Nigerian Bitumen Company, le cui attività furono bruscamente interrotte dallo scoppio della Prima Guerra Mondiale nel 1914. Nel 1921, due società britanniche, la D'Arcy Exploration Company e la Whitehall Petroleum Co. Ltd, ottennero concessioni per l'esplorazione petrolifera nel Delta del Niger, con risultati scarsi o nulli sul piano commerciale. Nel 1937, la Shell D'Arcy Company, un'associazione tra la Royal Dutch Shell Petroleum Company e la D'Arcy Exploration Company, dopo aver ottenuto la concessione dei diritti di esplorazione e produzione in esclusiva su tutto il territorio della Nigeria, diede inizio alla sua attività.

L'avvento della Seconda Guerra Mondiale interruppe di nuovo le attività di esplorazione, che ripresero solo nel 1946, quando la Shell D'Arcy Company si associò con la British Petroleum per dare vita alla Shell-BP, che svolgerà un ruolo di battistrada nel campo dell'esplorazione petrolifera in Nigeria.

Le attività di esplorazione condotte dopo entrambe le guerre mondiali seguivano quanto disposto dall'Ordinanza sugli oli minerali del 1914, che stabiliva, all'art. 6(1)(a), che «gli affitti o le licenze potranno essere concessi solo a cittadini britannici o a società britanniche costituite in Gran Bretagna o in una colonia britannica, la cui principale sede di affari si trovi all'interno dei domini di sua Maestà, e in cui il Presidente, il Direttore esecutivo (se presente) e la maggior parte dei dirigenti siano tutti cittadini britannici».

L'effetto di questa disposizione fu di rafforzare la posizione di predominio della Shell-BP nei territori per i quali erano stati concessi i contratti di affitto e le licenze di esplorazione petrolifera. Sebbene la ragione principale

dell'adozione di tale legislazione nel suo complesso fosse il desiderio di consolidare ulteriormente l'influenza britannica sulle nuove attività economiche in Nigeria, è lecito supporre che una considerazione altrettanto importante fosse la volontà di evitare lo scatenarsi di una corsa indiscriminata alla perforazione in quella che, all'epoca, era una sfera di attività ancora sostanzialmente priva di regole.

Dopo la Seconda Guerra Mondiale, il governo coloniale inglese, basandosi su quanto era avvenuto nel Regno Unito negli anni Venti e Trenta, dove, a suo dire, la ricerca del petrolio era stata eccessivamente rallentata dalle incertezze riguardanti i diritti di proprietà, e su analoghe difficoltà incontrate in passato in Nigeria, ottenne l'approvazione dell'Ordinanza sui minerali del 1946 (Laws of the Federation of Nigeria 1958, Cap. 121). Lo scopo e l'effetto principali di tale legge furono il conferimento alla Corona della proprietà di tutto il petrolio (gli oli minerali) *in situ*. Nella legge si stabiliva che «la proprietà e il controllo di tutti i minerali e gli oli minerali presenti in, sotto o sopra qualunque territorio della Nigeria, e di tutti i fiumi, torrenti e corsi d'acqua che attraversano la Nigeria sono e saranno interamente conferiti alla Corona, fuorché nella misura in cui tali diritti possano essere stati in qualunque circostanza limitati da qualunque tipo di concessione espressamente effettuata prima dell'entrata in vigore di questa ordinanza».

Questo conferimento di diritti era soggetto alla condizione prevista dall'art. 6(1)(b) dell'Ordinanza sugli oli minerali del 1914, secondo cui l'assegnatario di un affitto o di una licenza aveva l'obbligo di versare un indennizzo a chiunque si trovasse a occupare legalmente il terreno oggetto delle attività di esplorazione, per compensarlo della turbativa dei suoi diritti di superficie o nella misura stabilita dal Governatore generale della Nigeria. Tuttavia, non era previsto alcun compenso per l'eventuale scoperta di depositi commercialmente rilevanti di petrolio sotto un particolare terreno, sulla base del principio che non fosse dovuto alcun compenso al proprietario del terreno per la perdita di qualcosa che non aveva mai posseduto. Questa idea rimane ancora oggi alla base della legislazione nigeriana su olio e gas. La natura del sistema di indennizzo vigente è stata una delle cause più ricorrenti di conflitto tra le comunità produttrici di petrolio e le compagnie petrolifere.

1950-70: la scoperta del petrolio

La prima scoperta di un giacimento petrolifero di rilevanza commerciale in Nigeria fu effettuata nel 1956 a Oloibiri, nello Stato del Delta (oggi di Bayelsa), dalla Shell-BP, sin dal 1937 (come Shell D'Arcy Company) l'unica concessionaria per l'esplorazione petrolifera sull'intero territorio nazionale. Nel gennaio del 1958 ebbe inizio la produzione dal primo campo petrolifero, per un totale di circa 5.100 barili al giorno e, nello stesso anno, l'art. 6(1)(a) dell'Ordinanza sugli oli minerali del 1914 venne abrogato dall'art. 2 dell'ordinanza di emendamento sugli oli minerali n. 5/1958, che estendeva la concessione dei diritti di esplorazione ad altre società straniere, cioè non britanniche. La Shell-BP fu costretta a rinunciare ai suoi diritti in alcune aree della sua concessione a favore, la prima volta, della Mobil Oil, che fu la prima società non britannica a fare il suo ingresso nel settore nel 1962; in seguito, l'area di concessione della Shell fu ridotta principalmente alle zone più promettenti, mentre altre compagnie iniziavano l'attività di esplorazione in Nigeria.

L'Ordinanza PPT n. 15/1959, l'ultimo atto legislativo importante adottato nel campo petrolifero nell'epoca precedente all'indipendenza, entrata in vigore nel 1958, stabilì l'introduzione di una tassa del 50% sui profitti imponibili delle attività delle società petrolifere, assicurando così al governo, anche se indirettamente, una quota dei proventi delle suddette attività petrolifere.

Nel corso degli anni Sessanta, le multinazionali cominciarono a intensificare le loro attività di esplorazione e, a sua volta, il governo nigeriano manifestò un crescente interesse verso un maggiore coinvolgimento in tali attività. Esso partecipava, in veste di osservatore, alle riunioni dell'OPEC sin dal 1964 (cioè quattro anni dopo la sua formazione nel 1960). Inoltre, conformemente alle risoluzioni delle Nazioni Unite, era fermamente intenzionato ad accrescere la propria capacità di controllo sulla produzione petrolifera. Tale tendenza fu ulteriormente accelerata dal costante aumento delle attività di esplorazione e di produzione negli anni Sessanta (interrotto solo negli anni della Guerra civile nigeriana, 1967-70). Non ci volle molto a capire che l'ordinanza sugli oli minerali del 1914 (e successivi emendamenti) non era più in grado di regolare adeguatamente le attività petrolifere e si giunse così alla promulgazione della Legge sul petrolio del 1969, che abrogava l'Ordinanza sugli oli minerali del 1914, pur preservando la validità delle licenze e degli affitti rilasciati in base alla suddetta ordinanza.

La Legge sul petrolio del 1969 stabiliva anche, all'art. 1(1), che la proprietà e il controllo di tutto il petrolio «[…] in, sotto e sopra qualunque territorio a cui questo articolo si applica saranno conferiti (interamente) allo Stato […]». Questa disposizione, sommata all'art. 2(2), in cui si stabiliva che le licenze o gli affitti potevano essere concessi solo ai cittadini della Nigeria o alle società costituite in Nigeria in base alla l. n. 1/1990 (Legge sulle società), sottometteva completamente le attività di esplorazione e sviluppo, nonché le entità in esse operanti, all'autorità legislativa nigeriana. La Legge sul petrolio (cap. 350) istituiva, per la prima volta nella storia del settore petrolifero nigeriano, un regime giuridico ben definito in merito alla concessione dei diritti di ricerca e di produzione del petrolio sul territorio

nazionale e rimane alla base del sistema di regolamentazione tuttora vigente.

1970-90: l'evoluzione della partecipazione dello Stato

Nel 1971, la Nigeria divenne un membro dell'OPEC e, in linea con le risoluzioni approvate dall'OPEC alla fine degli anni Sessanta, avviò immediatamente una ferma azione volta a incrementare, da un lato, il controllo pubblico sul settore petrolifero e, dall'altro, il livello di concorrenza al suo interno. L'allineamento con l'OPEC e il successivo coinvolgimento diretto dello Stato nelle attività di esplorazione appaiono in netto contrasto con la situazione precedente il 1970, quando in Nigeria le compagnie petrolifere disponevano, attraverso le concessioni rilasciate prima del 1969, della proprietà virtuale e del controllo del petrolio, dal momento dell'estrazione fino alla sua cessione. A quel tempo, gli interessi dello Stato nigeriano si limitavano alla proprietà nominale del petrolio *in situ* e alla riscossione di imposte, royalty e canoni di affitto. Il compito di far valere tali diritti era affidato al Dipartimento delle Risorse Petrolifere, che all'epoca (e fino al 1970) faceva parte del Ministero Federale delle Miniere e dell'Energia (responsabile dell'applicazione dei regolamenti relativi alle attività nei campi petroliferi) e della Sezione petrolio del Ministero delle Finanze, incaricata di far rispettare gli obblighi fiscali spettanti agli operatori del settore petrolifero.

Negli anni Settanta (gli anni del boom petrolifero), il rapido aumento dei ricavi legati alla produzione di petrolio accelerò la realizzazione delle politiche governative volte all'applicazione delle risoluzioni OPEC, che raccomandavano una partecipazione più attiva nel settore petrolifero da parte degli Stati membri. In questo modo si giunse, con la l. n. 18/1971, alla creazione della compagnia petrolifera nazionale, la Nigerian National Oil Corporation (NNOC). La NNOC operava a fianco del Ministero delle Risorse Petrolifere (MPR, Ministry of Petroleum Resources), con funzioni distinte e separate. Il MPR assunse le funzioni del Dipartimento delle Risorse Petrolifere, cioè la regolamentazione delle operazioni petrolifere condotte dalle compagnie petrolifere, mentre la NNOC avviò nel 1971, per conto del governo nigeriano, il processo di acquisizione delle attività e delle passività delle società petrolifere straniere allora operanti nel paese. Il 1° aprile del 1977 fu creata, in conformità alla l. n. 33/1977, la Nigerian National Petroleum Corporation (NNPC), nata dalla fusione tra la NNOC e il MPR: oltre a subentrare completamente alla NNOC in tutti i suoi aspetti, la NNPC assunse anche le funzioni di regolamentazione svolte in precedenza dal MPR, attraverso l'istituzione di un Ispettorato del petrolio.

Nel 1979, la NNPC completò il processo di acquisizione delle quote di maggioranza delle operazioni costituite dalle società petrolifere operanti nel campo dell'esplorazione e della produzione di petrolio in Nigeria, che prima di allora erano appartenute interamente alle stesse società. Va notato che la NNPC acquisì una quota di partecipazione nelle operazioni petrolifere e non del pacchetto azionario delle compagnie interessate. Tali acquisizioni diedero origine agli accordi noti con il nome di Traditional Joint Venture (TJV), tuttora largamente utilizzati nel settore petrolifero. L'acquisizione di ogni quota di partecipazione doveva essere formalizzata mediante la firma simultanea dei documenti d'intesa e degli accordi di partecipazione, e, in seguito, dell'accordo operativo congiunto (Joint Operating Agreement, JOA).

Il processo di acquisizione subì tuttavia molti ritardi e attraversò lunghi periodi di stallo, dovuti principalmente, se si escludono le complicazioni burocratiche, alle profonde divergenze emerse tra le compagnie petrolifere e il governo in merito alla valutazione delle quote di partecipazione. Questi ritardi portarono non solo alla mancata esecuzione degli accordi di partecipazione fino al 1984, ma impedirono anche a lungo la sottoscrizione degli accordi operativi congiunti, dopo che il governo federale aveva effettuato le sue acquisizioni. Si venne così a creare una situazione anomala, per cui nel periodo trascorso dall'acquisizione delle partecipazioni alla firma dei JOA nel luglio del 1991, a parte le fasi di avvio, pianificazione ed estrazione del greggio, la conduzione delle operazioni di *joint venture* avveniva sulla base di una intesa informale.

Come è stato accennato in precedenza, subentrando alla NNOC nel corso di queste acquisizioni, la NNPC assunse anche le funzioni del Ministero delle Risorse Petrolifere, attraverso l'istituzione di un Ispettorato del Petrolio all'interno della stessa NNPC. Nel 1986, tuttavia, l'Ispettorato del Petrolio, incaricato di regolamentare il settore e di formulare le politiche petrolifere, fu distaccato dalla NNPC e rifondato con il nome di Dipartimento delle Risorse Petrolifere. La NNPC fu così lasciata libera di dedicarsi interamente agli aspetti commerciali dell'attività petrolifera, attraverso un servizio di gestione degli investimenti petroliferi nazionali (NAtional Petroleum Investment Management Services, NAPIMS).

La conduzione di tali attività avviene principalmente sulla base degli accordi di TJV conclusi tra la NNPC e le compagnie petrolifere multinazionali che operano attualmente in Nigeria attraverso una serie di società controllate, costituite *in loco* e legate in genere a uno specifico progetto o funzione operativa. Il NAPIMS, operando per conto del governo, detiene una quota di maggioranza nelle sei operazioni di TJV avviate con le controllate nigeriane di Royal Dutch Shell Group, ExxonMobil, ChevronTexaco, Eni/Agip e TotalFinaElf, che assicurano gran parte della produzione complessiva di petrolio del paese. La maggiore di queste operazioni di

TJV è attualmente quella a cui partecipa la Shell. Le società petrolifere, anche dopo le importanti fusioni avvenute negli ultimi dieci anni a livello mondiale, continuano a svolgere le loro funzioni di partner della NNPC e di operatori della joint venture attraverso le società costituite prima del verificarsi delle fusioni. Sono i loro dirigenti che gestiscono l'attività ordinaria, mentre i costi operativi di ogni joint venture sono interamente finanziati dai suoi soci, in misura proporzionale alla loro quota di partecipazione, e attraverso un sistema di richieste di fondi (*cash calls*) mensili.

Le relazioni contrattuali tra la NNPC e i partner della joint venture sono soggetti a un memorandum di intesa (Memorandum Of Understanding, MOU), che ha lo scopo di offrire una serie di interessanti incentivi fiscali alle società petrolifere che partecipano all'operazione, in cambio di maggiori investimenti e di un miglioramento dell'efficienza operativa. In linea di principio, il MOU viene periodicamente rivisto per adeguarlo alla situazione corrente di costi, livelli di produzione e prezzi del petrolio. La base operativa della joint venture e del MOU è l'accordo operativo congiunto, che affronta, tra l'altro, i seguenti aspetti: *a*) designa l'operatore della joint venture; *b*) specifica la quota dei costi delle operazioni spettante a ciascun partner; *c*) indica gli obblighi relativi alla PPT e alle royalty; *d*) delinea diversi principii di carattere commerciale. Il JOA riserva alla NNPC il diritto di assumere la funzione di operatore in qualunque progetto di joint venture. Tuttavia, l'esercizio di tale diritto è fortemente ostacolato dalla mancanza di competenze adeguate da parte del personale indigeno e, soprattutto, da difficoltà di carattere finanziario. Con la maggior parte dei progetti petroliferi più importanti concentrati in operazioni di joint venture in cui la NNPC controlla una quota di maggioranza, le questioni relative al finanziamento della joint venture e alle richieste di fondi continueranno a rivestire la massima importanza per lo sviluppo della politica di partecipazione dello Stato nel settore.

12.9.3 La struttura attuale del settore petrolifero nigeriano

Nei seguenti importanti bacini sedimentari della Nigeria, ossia Anambra, Bida, Sokoto, Ciad, Benin/Dahomey, il bacino/fossa del Benue e il Delta del Niger, le indagini sismiche hanno fornito da tempo schiaccianti testimonianze della notevole entità delle riserve accertate, soprattutto per quanto riguarda il Delta del Niger, in cui si è pertanto concentrata la maggior parte delle attività di esplorazione e di produzione. In effetti, tutto il petrolio prodotto finora è stato estratto nel bacino del Delta del Niger.

Sebbene la maggior parte del petrolio sia contenuto in strutture geologiche sotterranee raggiungibili in modo relativamente facile, le condizioni operative nel bacino del Delta del Niger sono sempre state giudicate particolarmente impegnative. Le attività di esplorazione si svolgono in aree difficili, dalle giungle di mangrovie, dalle paludi e dagli acquitrini della terraferma, alle acque basse della piattaforma continentale, e richiedono un notevole impegno in termini di competenze tecniche e di risorse finanziarie, mentre i rischi logistici e ambientali contribuiscono ad aumentare notevolmente i costi di esplorazione e di sviluppo delle risorse. Le importanti scoperte già realizzate e l'accertamento di ingenti riserve di olio e di gas giustificano i notevoli investimenti effettuati. Tuttavia, alle difficoltà causate dalle condizioni del terreno si aggiungono i continui incidenti legati all'instabilità politica della regione, gli attacchi alle installazioni e il sabotaggio degli impianti petroliferi.

Nonostante tutto, lo sviluppo dell'industria petrolifera in Nigeria ha offerto una possibilità di intervento altamente remunerativa a molte aziende fornitrici di servizi petroliferi, che coprono un ampio ventaglio di attività, dall'esplorazione sismica, dalla costruzione degli impianti di trivellazione, dalla perforazione, dalla rifinitura e dal completamento dei pozzi, alla logistica dell'installazione degli oleodotti, agli aspetti più complessi della gestione dei progetti. Sebbene i principali operatori mondiali del settore dei servizi petroliferi abbiano concluso accordi di joint venture con imprese nigeriane e siano attivamente impegnati a sviluppare le capacità professionali e le competenze dei loro partner, il livello di partecipazione locale rimane ancora basso. La politica di *local content*, che è uno dei molti aspetti del processo di indigenizzazione del settore petrolifero upstream, tenta di bilanciare la necessità di attirare e mantenere la tecnologia e i capitali stranieri con lo sviluppo della partecipazione indigena nel settore dei servizi petroliferi.

Dagli anni Novanta a oggi: produzione in mare, cambiamento della partecipazione statale e politica di indigenizzazione

I progressi realizzati nel campo delle indagini sismiche tridimensionali (3D) e delle tecnologie di perforazione in profondità hanno reso molto più interessanti le prospettive dell'esplorazione petrolifera in acque profonde. Per rispondere a questa grandiosa opportunità, è stato varato il programma di esplorazione in mare e di produzione in acque profonde, a partire dalla tornata di concessione delle licenze del 1990-91. Il governo, che aveva già cominciato a riconsiderare il proprio coinvolgimento nei TJV, mise all'asta un certo numero di nuove concessioni nella piattaforma continentale profonda dell'area del Delta del Niger. Nel 1993, furono concesse alle principali compagnie straniere, tra cui Royal Dutch Shell, ChevronTexaco, ExxonMobil, TotalFinaElf ed Eni/Agip,

le licenze di esplorazione di una serie di blocchi situati a profondità comprese tra i 200 e i 3.000 metri. Le società assegnatarie furono incaricate di costituire nuove società controllate in base a quanto disposto dal contratto di partecipazione della produzione. Questo tipo di accordi è diventato da allora il veicolo contrattuale preferito dalla NNPC e dalle compagnie petrolifere per le operazioni di esplorazione e produzione in mare di olio e di gas. Nel marzo del 2000, il governo ha messo all'asta altri 22 blocchi petroliferi, compresi 11 blocchi in acque profonde e ultraprofonde al largo del Delta del Niger, a cui hanno partecipato 46 compagnie petrolifere, e nel 2005 sono stati resi disponibili altri 43 blocchi petroliferi.

L'inizio delle operazioni in mare è coinciso con l'ingresso di nuove compagnie petrolifere straniere sul mercato nigeriano, tra cui Exxon (oggi ExxonMobil), Conoco (oggi ConocoPhillips), Canadian Occidental (oggi Nexen Petroleum), Statoil/British Petroleum Alliance, Jerez Energy, Marathon Oil, Trans Atlantic Petroleum Corporation, Ocean Energy e BP Amoco, che ha partecipato alle operazioni fino alla fine degli anni Novanta, ma in seguito si è completamente ritirata dal paese. Sebbene a tutt'oggi si registri una netta prevalenza delle operazioni di esplorazione e produzione sulla terraferma e in acque poco profonde (dove continuano a essere effettuate importanti scoperte), dall'inizio della campagna di esplorazione e sviluppo in mare aperto nel 1995, sono stati individuati anche nelle aree offshore numerosi giacimenti di notevoli dimensioni. Le scoperte commercialmente più rilevanti sono state effettuate nelle aree di Erha (Oil Prospecting Licence, OPL 209), Bonga (OPL 212), Agbami (OPL 216) e Akpo (OPL 246). Nonostante tutto, però, rimane ancora da dimostrare la competitività dei progetti nigeriani di produzione in acque profonde, rispetto a quelli realizzati in altre aree del mondo, per esempio nel Golfo del Messico, e questa incertezza avrà sicuramente degli effetti sugli accordi contrattuali e fiscali che regoleranno questo tipo di attività nel breve e medio termine.

Gli anni Novanta sono stati anche il periodo in cui si è venuta articolando in Nigeria una 'politica indigena', che ha portato allo sviluppo di aziende produttrici di petrolio totalmente indigene, fino ad allora quasi del tutto soffocate dal predominio degli investimenti esteri e dalla mancanza dei requisiti finanziari e tecnologici necessari per partecipare alle operazioni di esplorazione petrolifera. A partire da questo periodo, i produttori indigeni sono diventati una realtà in forte crescita. In un contesto caratterizzato da maggiori opportunità, la crescita del loro ruolo nel settore, attraverso investimenti diretti e rapporti di joint venture, è stata promossa e favorita, a partire dal 1989, da una serie di iniziative politiche dello Stato, assunte tramite il Ministero delle Risorse Petrolifere, in particolare la L. n. 23/1996 di emendamento alla Legge sul petrolio, che assicurava un sostegno legislativo alle operazioni nei campi petroliferi marginali.

Il governo nigeriano ha organizzato una tornata di concessione delle licenze interamente dedicata all'offerta di campi petroliferi marginali alle imprese locali e, nel giugno del 2002, ha ammesso alla gara 71 società, delle 150 che avevano presentato un'offerta. La tornata di concessione delle licenze, svoltasi nel mese di novembre 2002, aveva lo scopo di aumentare la partecipazione delle compagnie petrolifere indigene alle attività di esplorazione e produzione. Ventiquattro campi petroliferi marginali, rilasciati da Shell, ChevronTexaco e TotalFinaElf, furono distribuiti a 31 imprese indigene, sulle 71 precedentemente giudicate idonee. Il governo ha individuato circa 116 campi nel Delta del Niger, che sono stati classificati tra i campi marginali e collocati nel gruppo dei terreni petroliferi in affitto (Oil Mining Leases, OML) già esistenti, che secondo il governo conterrebbero ancora riserve complessive di notevole entità, di cui gli accordi di TJV tra le compagnie petrolifere multinazionali e la NNPC non prevedevano lo sfruttamento. È stata avanzata la proposta di assegnare tali terreni nelle prossime tornate di concessione delle licenze per i campi marginali.

Le compagnie petrolifere indigene sono quasi sempre operatori con rischio esclusivo, che di solito stabiliscono un'alleanza – che può assumere le caratteristiche di un contratto di *production sharing*, oppure quelle di un accordo di joint venture – con una compagnia petrolifera straniera. L'imposizione di un tetto di produzione ai produttori indigeni, per evitare lo sforamento delle quote OPEC, dimostra chiaramente come tali produttori siano esposti a maggiori rischi e siano più vulnerabili dalle politiche di produzione dello Stato, rispetto alle compagnie petrolifere multinazionali.

12.9.4 La partecipazione dello Stato

Struttura

Prima dell'indipendenza, la partecipazione dello Stato alle attività petrolifere avveniva attraverso il sistema delle concessioni. Nel periodo immediatamente successivo alla conquista dell'indipendenza, cioè nei primi anni Sessanta, quando le conoscenze e le capacità di produzione di olio e di gas dell'industria nazionale erano praticamente inesistenti, la soluzione più logica sembrò essere quella di continuare con il vecchio sistema delle concessioni, per richiamare il maggior numero di investimenti da parte dell'industria petrolifera privata mondiale.

Negli anni Settanta e Ottanta, la partecipazione pubblica si svolse in un quadro diverso, che prevedeva l'alleanza dello Stato e il suo coinvolgimento nelle iniziative delle imprese private. Fino a oggi, tale partecipazione si è manifestata nei diversi modi attraverso cui lo Stato controlla e contribuisce alle attività di esplorazione e di

produzione delle compagnie petrolifere multinazionali. Gli strumenti contrattuali utilizzati più comunemente dal governo nigeriano per realizzare la propria politica di partecipazione diretta alle attività di esplorazione e di produzione del petrolio sono l'accordo di TJV, il PSC e il RSC (Risk Service Contract, contratto di servizio con rischio minerario).

Nigerian National Petroleum Corporation

La politica volta a stabilire una partecipazione diretta dello Stato ha trovato la sua massima espressione nel mandato affidato a un'impresa totalmente posseduta dallo Stato per raggiungere i seguenti obiettivi: controllare in parte le operazioni degli assegnatari; gestire fisicamente grandi quantità di petrolio; acquisire le informazioni e il *know how* industriali necessari.

La nascita e lo sviluppo della NNPC appaiono quindi intrinsecamente collegati al conseguimento di tali obiettivi politici. L'acquisizione da parte della NNPC di una partecipazione di maggioranza nelle concessioni già esistenti è stata rafforzata dalla decisione del governo federale (Federal Government Notice n. 311/1972) di conferire tutte le aree non assegnate e i blocchi petroliferi rilasciati dagli affittuari, sulla terraferma o sul fondo marino della Nigeria, alla NNOC, divenuta in seguito NNPC. Oltre alle sue tradizionali attività nel campo dell'esplorazione e della produzione, la NNPC ha anche acquisito capacità e quote operative nei settori della raffinazione, dei processi petrolchimici, del trasporto e della commercializzazione degli idrocarburi. Tra il 1978 e il 1989, la NNPC ha costruito impianti di raffinazione a Warri, Kaduna e Port Harcourt e ha rilevato la raffineria realizzata a Port Harcourt dalla Shell nel 1965.

La NNPC, che ha la sua sede centrale ad Abuja (Federal Capital Territory), in Nigeria, si presenta oggi come un'azienda monolitica, guidata dall'Amministratore delegato del gruppo, da cui dipendono sei divisioni. Le prime cinque divisioni sono guidate da altrettanti Direttori esecutivi, mentre la sesta è affidata a un Direttore generale. Le divisioni sono: *a*) ingegneria e tecnologia; *b*) raffinerie e petrolchimica; *c*) commercializzazione e investimenti; *d*) esplorazione e produzione; *e*) finanza e contabilità; *f*) servizi aziendali e legali. Esiste anche una Divisione degli Affari Pubblici, guidata da un Direttore generale.

La NNPC controlla dieci società sussidiarie; due joint ventures e circa dieci società affiliate, operanti in molteplici campi sia nel settore upstream, sia in quello downstream. Il NAPIMS, che fa parte della Divisione per l'Esplorazione e la Produzione, svolge una funzione di controllo e di supervisione su tutti gli aspetti degli investimenti pubblici nel settore upstream, effettuati in seguito a qualunque tipo di accordo contrattuale (TJV, PSC, RSC o altro).

Le società controllate dalla NNPC sono le seguenti:

- Nigerian Petroleum Development Company (NPDC) Limited, un operatore esclusivo, controllato dalla NNPC; svolge attività di esplorazione e produzione di greggio nelle aree appartenenti interamente alla NNPC, a differenza di quanto avviene nelle operazioni in joint venture, a cui la NNPC partecipa come partner non operatore;
- Pipelines and Products Marketing Company (PPMC), che si occupa del trasporto del greggio della NNPC alle raffinerie nigeriane. Inoltre importa, distribuisce e commercializza prodotti raffinati attraverso la sua rete di oleodotti;
- Kaduna Refinery and Petrochemicals Company (KRPC) Limited;
- Eleme Petrochemicals Company Limited (EPCL);
- Port Harcourt Refinery Company Limited (PHRC);
- Warri Refinery Petrochemicals Company (WRPC) Limited;
- Integrated Data Services Limited (IDSL), fornitrice di servizi di acquisizione, elaborazione e interpretazione di dati sismici a tutto il settore petrolifero in generale;
- National Engineering and Technical COmpany (NETCO), fornitrice di servizi tecnici alle operazioni di esplorazione condotte direttamente dalla NNPC, grazie anche a un'affiliazione tecnica con la statunitense Betchel Corporation;
- Nigerian Gas Company (NGC) Limited, fondata nel 1988 sulle ceneri dell'ex divisione gas della sezione petrolio e gas della NNPC, è responsabile dello sviluppo di un'industria nazionale del gas in grado di soddisfare la domanda energetica del mercato interno e di fornire all'industria chimica la carica necessaria alle sue operazioni, attraverso una rete integrata di gasdotti. La società è stata costituita anche allo scopo di partecipare al commercio internazionale di gas naturale, e in particolare nei paesi dell'Africa occidentale, attraverso l'esportazione di gas e dei suoi derivati;
- Duke Oil Services (UK) Limited, costituita nel Regno Unito, si occupa del commercio internazionale del greggio e dei prodotti petroliferi della NNPC.

La NNPC partecipa a due joint ventures nel settore downstream:

- Nigerian Liquefied Natural Gas (NLNG) Company, una joint venture societaria formata da NNPC (49%), Shell Gas B.V. (25,6%), Cleag – una controllata di Elf, oggi TotalFinaElf – (15%), Agip International B.V. (10,4%), con Shell in veste di partner tecnico. La NLNG si occupa della liquefazione di gas associato e non associato, destinato all'esportazione;
- HYdrocarbon Services Of Nigeria (HYSON), una joint venture societaria costituita insieme a Calson (Bermuda) allo scopo di fornire prodotti petroliferi

dalle raffinerie nigeriane ai paesi dell'Africa subsahariana.

Il Dipartimento delle Risorse Petrolifere

L'Ispettorato del Petrolio, l'organo interno della NNPC responsabile della regolamentazione del settore, fu distaccato nel 1986 e rifondato con il nome di Dipartimento delle Risorse Petrolifere (DPR). Il DPR è guidato da un Direttore generale, che ha il compito di stabilire gli standard di riferimento per un efficace controllo dell'industria petrolifera. I compiti e gli obiettivi generali del DPR sono di assicurare: il rispetto delle leggi e dei regolamenti petroliferi, attraverso un costante monitoraggio delle operazioni delle società di esplorazione; il pieno sviluppo delle risorse petrolifere della Nigeria; la protezione di tutti gli investimenti nel settore dell'olio e del gas (stranieri, locali, pubblici e privati).

Il DPR ha ampliato i suoi obiettivi istituzionali, che nel settore petrolifero upstream comprendono anche le seguenti funzioni: *a*) la supervisione delle operazioni petrolifere condotte sulla base della concessione di licenze o di contratti di affitto; *b*) la collaborazione in questo campo con altri organi dello Stato, come il Ministero delle Finanze, la Banca Centrale Nigeriana e gli uffici doganali; *c*) verificare che gli operatori petroliferi si adeguino ai regolamenti tecnici e di sicurezza e che le operazioni siano condotte in conformità agli standard e alle pratiche dell'industria nazionale; e, oltre a ciò, *d*) conservare la documentazione relativa alle operazioni dell'industria petrolifera (quali livello delle risorse petrolifere, produzione, esportazione, licenze e affitti). È interessante notare, a tale riguardo, che il ruolo del DPR nell'assicurare il rispetto degli standard tecnico-operativi converge in parte con le funzioni del NAPIMS, che si occupa di assicurare l'efficienza degli investimenti del governo nel settore upstream.

Inoltre, il DPR esamina tutte le domande per il rilascio delle licenze presentate da qualunque entità operante nel settore dell'olio e del gas. A tale scopo, esso regola e certifica, in base a specifiche linee guida, i prerequisiti necessari per registrarsi e/o partecipare a un'asta nel settore, per conto del Ministero delle Risorse Petrolifere. Agisce anche da consulente del MPR in merito a questioni tecniche o politiche, sulla base delle seguenti leggi primarie e sussidiarie: *a*) la Legge sul petrolio; *b*) il Regolamento sul petrolio (perforazione e produzione); *c*) il Regolamento sulla sicurezza nel settore degli oli minerali; *d*) la Legge sugli oleodotti; *e*) il Regolamento sugli oleodotti e i gasdotti.

Ministero delle Risorse Petrolifere

Il Ministero delle Risorse Petrolifere è un organo dello Stato incaricato della formulazione e dell'applicazione della politica governativa, nonché della direzione generale delle operazioni dell'industria petrolifera. Il MPR si serve di una sottounità, il DPR, e svolge numerose funzioni, inclusa quella di rappresentanza del governo negli incontri a livello nazionale e internazionale. Questi ultimi comprendono le riunioni dell'OPEC (soprattutto in occasione dei negoziati per la definizione delle quote).

Il MPR formula la politica industriale nazionale, nonché quella di gestione delle risorse di olio e di gas (sulla base delle raccomandazioni del DPR), e, in particolare, si occupa dell'ampliamento delle capacità produttive e del rilascio delle licenze per lo svolgimento di una qualunque attività nel settore petrolifero. Tra i compiti accessori del MPR vi è quello di raccogliere i dati economici, commerciali e tecnici relativi all'industria dell'olio e del gas, e in generale di assicurare il rispetto della legislazione e dei regolamenti esistenti da parte di tutte le entità operanti sulla base di una licenza.

Dal maggio 1999 al luglio 2005, la carica di Ministro delle Risorse Petrolifere è rimasta vacante e le funzioni che le competono – in particolare, quella di rappresentare il governo negli incontri a livello nazionale e internazionale, di prendere parte alle delibere dell'OPEC, nonché di formulare la politica industriale e quella di gestione delle risorse su scala nazionale – sono state svolte congiuntamente dall'Ufficio del Consigliere Speciale del Presidente per gli Affari Petroliferi e dall'Amministratore delegato della NNPC. Nel luglio del 2005, è stato nominato un nuovo Ministro delle Risorse Petrolifere, che ha assunto di nuovo le funzioni spettanti a tale carica.

12.9.5 L'influenza del diritto del mare sulla legislazione petrolifera nigeriana

I rischi di inquinamento e di degrado ambientale

La Convenzione sul mare territoriale e la zona contigua del 1958 e la Convenzione sulla piattaforma continentale del 1958, sostituite più tardi dalla Convenzione delle Nazioni Unite sul Diritto del Mare (United Nations Convention on the Law Of the Sea, UNCLOS) del 1982, sono alcune delle più importanti fonti del diritto internazionale a cui la legislazione petrolifera nigeriana si è ispirata e continua tuttora a ispirarsi.

Il campo di applicazione della legislazione petrolifera nigeriana si è progressivamente esteso fino a comprendere il mare territoriale, la piattaforma continentale e la zona economica esclusiva della Nigeria, attraverso una serie di provvedimenti legislativi, basati principalmente sugli sviluppi della legislazione internazionale in materia e adottati in previsione dello spostamento delle attività di esplorazione dalla terraferma alle aree in mare. Tuttavia, sebbene non potessero esservi dubbi sul fatto che le operazioni in mare si sarebbero svolte in

condizioni molto diverse da quelle incontrate sulla terraferma, dopo l'approvazione della Legge sul petrolio del 1969 non si ritenne necessario prevedere un quadro giuridico separato per le attività di esplorazione offshore. Non è stato fatto finora alcun tentativo per individuare un sistema di regolamentazione legale specifico per le attività offshore. Il regime in vigore per le operazioni sulla terraferma è stato semplicemente esteso a tutte le aree al di fuori delle acque territoriali nigeriane, per le quali le leggi internazionali riconoscono allo Stato costiero i diritti di proprietà sul fondo marino, sul suo sottosuolo e sulle risorse naturali in essi contenute.

Le recenti scoperte effettuate in acque profonde hanno confermato l'enorme importanza dell'esplorazione in mare, sin dalle prime tornate di assegnazione delle licenze negli anni 1990-91. Dopo gli accordi internazionali per l'esplorazione e lo sfruttamento delle riserve di petrolio e di gas nel Golfo di Guinea, conclusi dalla Nigeria con altri paesi, il crescente interesse per l'esplorazione in acque profonde e i futuri sviluppi della legislazione internazionale contribuiranno senza dubbio a determinare la velocità e la direzione dell'evoluzione della legislazione petrolifera nigeriana.

Le disposizioni legislative correnti, riguardanti i limiti della proprietà dell'olio e del gas, sono contenute nei seguenti provvedimenti:

- l'art. 1 della Legge sul petrolio, il quale dispone: «(1) La proprietà e il controllo di tutto il petrolio in, sotto e sopra qualunque territorio a cui questo articolo si applica saranno conferiti interamente allo Stato. (2) Questo articolo si applica a qualunque territorio (compresi quelli coperti dall'acqua) che – a) si trovi in Nigeria; o b) nelle acque territoriali della Nigeria; o c) sia parte della piattaforma continentale o d) della zona economica esclusiva del paese. (3) In questo articolo, tutti i riferimenti alle acque territoriali assumono questa espressione nel significato definito nella Legge sulle acque territoriali»;
- la Costituzione del 1999 della Repubblica federale della Nigeria ribadisce ulteriormente questa posizione all'art. 44(3) in cui si afferma che: «Nonostante le precedenti disposizioni di questo articolo, la proprietà e il controllo di tutti i minerali, gli oli minerali e il gas naturale in, sotto o sopra qualunque territorio della Nigeria o in, sotto o sopra le acque territoriali e la zona economica esclusiva della Nigeria saranno conferiti al governo della Federazione e saranno gestiti in conformità a quanto sarà stabilito dall'Assemblea nazionale».

Il diritto del mare dà anche alla Nigeria la possibilità di concludere trattati marittimi con altre nazioni per lo sfruttamento della piattaforma continentale. Il principale esempio di un accordo di questo tipo è il trattato concluso il 21 febbraio 2001 tra la Nigeria e la Repubblica di São Tomé e Principe, che stabiliva la creazione di una zona di sviluppo congiunto (Joint Development Zone, JDZ), corrispondente a un'area di sovrapposizione delle frontiere marittime rivendicate dai due paesi, e di una autorità di sviluppo congiunto (Joint Development Authority, JDA) come unico organismo autorizzato a promuovere e guidare le operazioni petrolifere e altre attività all'interno della JDZ. La JDA riferisce a una Commissione ministeriale congiunta (Joint Ministerial Council, JMC), responsabile a livello politico di tutte le decisioni relative alla JDZ. Il Trattato delinea i principii dello sviluppo congiunto e le linee generali che dovranno guidare tutte le attività collegate alla ricerca del petrolio, attraverso la creazione di uno specifico regime normativo e fiscale nella JDZ. Tutte le attività di sviluppo petrolifero nella JDZ dovranno essere inserite all'interno di un piano d'area, che sarà periodicamente rivisto e aggiornato.

La JDA è incaricata di sovrintendere a tutte le attività collegate all'esplorazione e alla produzione di risorse petrolifere nella JDZ. Essa è divisa in quattro Dipartimenti: *a*) Monitoraggio e Ispezioni; *b*) Attività Commerciali e Investimenti; *c*) Risorse Diverse dagli Idrocarburi; *d*) Finanza e Amministrazione.

Il Dipartimento per il Monitoraggio e le Ispezioni svolge un ruolo simile a quello del Ministero delle Risorse Petrolifere, mentre le funzioni del Dipartimento per le Attività Commerciali e gli Investimenti sono analoghe a quelle della NNPC, poiché entrambi rappresentano gli Stati per tutte le questioni riguardanti l'esplorazione e la produzione di petrolio e di gas nella JDZ. La JDA è investita, per conto degli Stati, dei diritti di proprietà su tutti i territori della JDZ, dove qualunque tipo di attività petrolifera deve essere condotta con il consenso della JDA e in conformità al regolamento sul petrolio del 2003. La JDA è guidata da un comitato e diretta da un Presidente. La sua sede centrale si trova ad Abuja, in Nigeria.

La JMC è composta da Ministri e da altri funzionari pubblici a cui spetta, come si è detto, la responsabilità di tutte le decisioni politiche relative alla JDZ. La JMC riceve i rapporti e i suggerimenti della JDA ed è responsabile dell'approvazione delle norme relative alla conduzione delle operazioni nella zona, come le Linee guida per gli investitori, il Regolamento delle attività petrolifere, il Regolamento fiscale e il Modello di PSC. La JMC fa riferimento diretto ai governi degli Stati.

12.9.6 La concessione delle licenze di esplorazione e di produzione di petrolio e di gas

La Legge sul petrolio, oltre a definire il quadro giuridico entro il quale le persone interessate alla ricerca e alla

produzione di petrolio possono ottenere il diritto di svolgere tali attività, nonché l'ambito di applicazione di tali diritti, ovvero tutte le aree situate sulla terraferma, sulla piattaforma continentale e all'interno della zona economica esclusiva, conferisce anche al Ministro il potere di rilasciare licenze e contratti di affitto per esplorare, effettuare prospezioni, estrarre, trasportare e cedere l'olio e il gas a coloro che ne fanno richiesta, nei modi che ritiene più opportuni.

L'art. 2 della Legge sul petrolio stabilisce quanto segue: «(1) In base a questa legge, il ministro può rilasciare: a) una licenza, denominata licenza di esplorazione, per esplorare le aree petrolifere; b) una licenza, denominata licenza di prospezione, per effettuare prospezioni nelle aree petrolifere; c) un contratto di affitto, denominato affitto minerario petrolifero, per cercare, estrarre, lavorare, trasportare e vendere petrolio. (2) In base a questo articolo, una licenza o un affitto come quelli descritti potranno essere rilasciati solo a: a) un cittadino della Nigeria; o b) una società costituita in Nigeria in conformità alla Legge sulle società e materie affini o a qualunque altra legge pertinente. (3) Le disposizioni della prima appendice a questa legge avranno effetto, nella misura in cui sono applicabili, in rapporto alle licenze e agli affitti rilasciati in base a questo articolo».

Il regime di concessione delle licenze nigeriano, formalizzato per la prima volta nel 1914 con l'Ordinanza sugli oli minerali e perfezionato con la Legge sul petrolio del 1969, è basato sul principio del diritto di proprietà dello Stato. Le conseguenze di questo principio in rapporto alla natura dei diritti conferiti dalla licenza e di quelli ottenuti in misura concomitante dall'assegnatario saranno esaminate più avanti. Di conseguenza, lo Stato, essendo stato investito di tutti i diritti di proprietà e di controllo su tutto il petrolio del paese, in conformità con l'art. 1 del cap. 350 della Legge sul petrolio, aveva e ha il potere di decidere liberamente in che modo debbano essere sfruttate le riserve petrolifere o perfino di non sfruttarle affatto. Può quindi decidere di effettuare le attività di esplorazione e di produzione per conto proprio, attraverso un'entità interamente posseduta dallo Stato, o attraverso una joint venture (societaria o contrattuale), o servendosi di compagnie straniere operanti come *contractors*, sia in un contratto di partecipazione alla produzione sia in un contratto di servizio (Service Contracts, SC), ecc., per ottenere la disponibilità del greggio. Pertanto, chiunque tenti di effettuare un'attività di esplorazione petrolifera senza che gli sia stata concessa una specifica licenza o un contratto dallo Stato, lede i diritti di proprietà dello Stato.

La licenza serve a stabilire i diritti di proprietà dell'assegnatario sulle sostanze prodotte nell'area coperta dalla licenza e a disciplinare i modi in cui vengono condotte le operazioni autorizzate dalla licenza. Rappresenta inoltre uno strumento di *governance* per dirigere le ricerche petrolifere verso aree particolari e per controllare il tasso di sfruttamento delle risorse.

Le licenze sono soggette al Regolamento sul petrolio (perforazione e produzione), che il Ministro è autorizzato a emettere in base all'art. 9 della Legge sul petrolio. Il regolamento stabilisce le condizioni per la presentazione delle domande per il rilascio delle licenze. L'invito a partecipare a una particolare tornata di concessione delle licenze o gara d'appalto avviene mediante la pubblicazione di apposite linee o note guida, in cui sono elencati i blocchi posti in offerta e vengono indicate le procedure di presentazione delle domande.

Tipi di licenze previsti dalla Legge sul petrolio

Una licenza, rilasciata in seguito a una concessione discrezionale oppure allo svolgimento di una tornata di concessione o di una gara d'appalto, conferisce al suo assegnatario poteri piuttosto ampi, circoscritti dalle disposizioni contenute nella prima appendice alla Legge sul petrolio, che fanno parte della legislazione fondamentale, e dalle disposizioni del Regolamento sul petrolio (perforazione e produzione), che fanno invece parte della legislazione secondaria e sono incorporati, in virtù di tale legislazione, nelle licenze e nei contratti di affitto sotto forma di *clausole modello*, tranne che nel caso di deroghe ministeriali. Queste disposizioni impongono anche agli assegnatari delle licenze e agli affittuari l'osservanza di regolamenti di vario tipo, come il Regolamento sugli oli minerali (sicurezza), il Regolamento sugli oleodotti e il Regolamento sul greggio (trasporto e sicurezza), nonché di altre leggi ambientali, regolamenti e linee guida.

Licenza di esplorazione

Una licenza di esplorazione (Oil Exploration Licence, OEL) è rilasciata in genere dal Ministro in rapporto a un'area dal potenziale indefinito, su cui non sia stato stabilito nessun premio dal Ministero. La licenza conferisce all'assegnatario diritti non esclusivi, limitati dai diritti di superficie dei proprietari o degli occupanti dell'area in questione, di effettuare attività di esplorazione petrolifera con i consueti metodi geologici e geofisici. La OEL autorizza il concessionario a realizzare le strutture temporanee necessarie per lo svolgimento delle operazioni, che verranno in seguito smantellate e rimosse, e non preclude il rilascio di un'altra licenza di esplorazione o di prospezione o la concessione di una parte o dell'intera area in affitto minerario. Questo tipo di licenza è caduto praticamente in disuso e non viene più utilizzato, sebbene sia ancora contemplato dalle leggi federali. Nel sistema attuale, lo Stato acquista i servizi di una società per l'acquisizione di dati sismici e li rende disponibili presso il Dipartimento delle Risorse Petrolifere, dove le compagnie possono consultarli dietro pagamento di una tariffa prestabilita.

Licenza di prospezione

La licenza di prospezione (Oil Prospecting Licence, OPL) conferisce all'assegnatario il diritto esclusivo di condurre attività di esplorazione e prospezione petrolifere all'interno dell'area della licenza. La sua durata non può superare i cinque anni, rinnovi compresi, e il concessionario è autorizzato a trasportare e a cedere il petrolio estratto nel corso delle operazioni di prospezione, nel rispetto degli obblighi specifici stabiliti dalla Legge sul petrolio, dalla Legge PPT o da qualunque altra legge fiscale applicabile alle attività petrolifere.

Affitto petrolifero

L'affitto petrolifero (Oil Mining Lease, OML) è rilasciato al titolare di una OPL che abbia soddisfatto le condizioni imposte sia sulla licenza sia su di lui dalla legge e che abbia inoltre scoperto petrolio in quantità commercialmente apprezzabili. A tal fine, si ritiene che il titolare della OPL abbia effettuato una scoperta commercialmente apprezzabile quando il Ministro giudica convincenti le prove, fornite dal titolare della licenza, della possibilità di produrre almeno 10.000 barili di greggio al giorno nell'area coperta della licenza. Un OML conferisce al concessionario il diritto esclusivo di condurre operazioni di esplorazione e prospezione petrolifera nell'area presa in affitto, e di sviluppare, produrre, lavorare, immagazzinare, trasportare petrolio in o sotto l'area presa in affitto. La durata di un OML non può superare i 20 anni, ma la legge prevede la possibilità di un suo rinnovo.

12.9.7 Gli effetti delle leggi di protezione dell'ambiente

I rischi di inquinamento e di degrado ambientale

I rischi di inquinamento e di degrado ambientale sono i corollari quasi inevitabili delle attività di esplorazione, sviluppo e produzione di petrolio. La Nigeria non fa eccezione a questa regola. In effetti, tra la metà degli anni Settanta e la fine degli anni Novanta, la mancanza di un rigoroso quadro normativo che imponesse ai partner stranieri delle joint ventures l'applicazione degli standard internazionali relativi alla corretta conduzione delle attività petrolifere ha causato il verificarsi di molti casi di fuoriuscita di greggio, in quantità variabili, durante le operazioni di esplorazione e produzione condotte nel paese. Gli effetti prodotti dalla pratica di bruciare il gas naturale associato, che il governo sta tentando ora di ridurre o di eliminare, hanno contribuito in misura significativa al peggioramento delle condizioni ambientali, a causa dell'emissione di grandi quantità di gas responsabili dell'effetto serra e della deforestazione di vaste aree.

In particolare, l'incuria e l'assenza di controlli che hanno caratterizzato la produzione di petrolio a terra, unite alle peculiarità del territorio, che favoriscono il rapido diffondersi dei danni ambientali e ne prolungano nel tempo gli effetti negativi sulla fauna e sulla flora locali, hanno prodotto gravi perdite per l'agricoltura e la pesca e compromesso la stabilità economica di numerose comunità locali del Delta del Niger. La costruzione di nuovi oleodotti nelle zone agricole continua a causare la distruzione di vaste aree di terreno coltivabile, delle falde acquifere, degli habitat e degli ecosistemi selvatici. Tra tutte le cause di rilascio di greggio a terra identificate, la rottura degli oleodotti, dovuta alla presenza di un'infrastruttura di trasporto obsoleta o inadeguata, unita a un'insufficiente attività di monitoraggio e ispezione, si colloca al primo posto, con oltre il 70% degli incidenti. Il restante 30% è causato da errori di progettazione, scarsa manutenzione e sabotaggio.

Per molti Nigeriani, che dipendono tradizionalmente dal raccolto di poche varietà di colture per il loro sostentamento e per la produzione di molti medicinali indigeni, l'agricoltura rappresenta una rete di sicurezza irrinunciabile. Le attività di esplorazione petrolifera hanno eroso i redditi e le possibilità di sopravvivenza di moltissime famiglie che in precedenza potevano contare sui prodotti di una terra un tempo fertile. Un ulteriore fattore di disagio è venuto dai massicci esodi della popolazione rurale, causati dall'espropriazione dei terreni destinati alle attività di esplorazione e produzione di petrolio. Inoltre, la promulgazione della L. n. 6/1978 sull'uso dei terreni, che ha conferito poteri di controllo diretto e di gestione del territorio al Governatore dello Stato, ha significato per le comunità residenti nelle principali zone petrolifere la perdita di molti terreni agricoli, espropriati per le operazioni di produzione e trasporto del greggio senza un adeguato indennizzo. L'inquinamento causato dai pozzi e dalle stazioni di flusso, sommandosi agli effetti degli espropri, ha ulteriormente accentuato il fenomeno dell'esodo della popolazione rurale.

Fino alla fine degli anni Ottanta, le disposizioni previste dalla normativa petrolifera in vigore non hanno prodotto nessun cambiamento degno di nota nel modo di condurre le operazioni di esplorazione petrolifera. La maggior parte dei casi di inquinamento si è verificata in seguito a operazioni condotte dalla Shell (che è anche titolare della maggior parte dei diritti di esplorazione).

Le clausole modello contenute nei provvedimenti legislativi e nelle condizioni contrattuali dell'accordo di joint venture, che richiedono operazioni condotte seguendo «le regole della buona pratica industriale petrolifera», lasciano ampi margini di incertezza riguardo a quello che può essere giudicato *praticabile* o *possibile* nel campo delle misure di protezione dell'ambiente. Secondo alcuni commentatori, la sostanziale accettazione da parte dello Stato dei danni ambientali causati negli ultimi trent'anni dalle operazioni petrolifere a terra e in prossimità della costa, riflette una dimensione economica del

problema dell'inquinamento, ovvero il tentativo del governo di attirare investimenti dall'estero rinunciando a pretendere l'applicazione degli standard ambientali.

Lo sviluppo di un quadro di regolamentazione

Precedenti

La Conferenza di Stoccolma sull'Ambiente Umano del 1972, a cui partecipò anche la Nigeria, segnalò al Governo nigeriano la necessità di sviluppare un approccio olistico e non settoriale al problema della protezione dell'ambiente. In seguito, il tema del controllo del degrado ambientale fu affrontato da specifiche disposizioni costituzionali e legislative, in linea con quanto veniva fatto a livello internazionale sotto gli auspici del Programma Ambientale delle Nazioni Unite (United Nations Environment Programme, UNEP) e dell'International Maritime Organisation (IMO).

Dalla fine degli anni Settanta e per tutto il decennio successivo, furono creati diversi regolamenti ambientali di carattere settoriale, che prevedevano diverse autorità responsabili della protezione e del miglioramento dell'ambiente. Vi erano inoltre commissioni dotate di potere consultivo sulle questioni di carattere ambientale e organizzazioni non governative che si occupavano degli stessi problemi. Il Dipartimento delle Risorse Petrolifere tentò, senza molto successo, di adottare misure obbligatorie di riparazione, tra cui il monitoraggio di conformità delle attività petrolifere con quanto previsto dalla Legge sul petrolio e dalle clausole modello incluse nelle licenze, in base al Regolamento sul petrolio (perforazione e produzione).

Ciò nonostante, i problemi ambientali non ricevettero la dovuta attenzione fino all'arrivo, nel maggio del 1988, di un carico di rifiuti tossici di origine italiana nel porto di Koko, nello Stato di Bendel (oggi Stato del Delta), in base a un presunto accordo privato con gli abitanti di Koko. L'episodio servì da catalizzatore della coscienza ambientalista e sollevò un'unanime condanna nell'opinione pubblica, seguita dalla rapida promulgazione della L. n. 42/1988 sui rifiuti nocivi (disposizioni penali speciali, Laws of the Federation of Nigeria 1990, Cap. 165), entrata il vigore il 25 novembre dello stesso anno.

La gestione dei problemi ambientali presenti e futuri richiedeva tuttavia la creazione di un adeguato quadro istituzionale: si giunse così alla creazione della Federal Environmental Protection Agency (FEPA), istituita con la L. n. 58/1988 ed entrata in vigore il 30 dicembre dello stesso anno. In seguito all'emendamento contenuto nella L. n. 59/1992, la FEPA fu incaricata dello svolgimento dei controlli ambientali e dello sviluppo di processi e di politiche miranti al raggiungimento dei suoi obiettivi. Oltre ai contributi alla definizione della National Policy on the Environment (NPE), varata nel 1989, la FEPA ha pubblicato altri regolamenti di settore, come il Regolamento nazionale per la protezione ambientale (abbattimento dell'inquinamento nelle industrie e negli impianti che producono rifiuti), atto normativo n. 9/1999.

La L. n. 86/1992 sulla valutazione di impatto ambientale (Environmental Impact Assessment, EIA) assegnò alla FEPA l'incarico di regolare la materia nel suo complesso e stabilì l'obbligatorietà della valutazione di impatto per tutte le attività di sviluppo (con alcune eccezioni). La L. n. 86/1992 invitava inoltre gli Stati e le assemblee legislative locali a istituire proprie agenzie di protezione dell'ambiente. Nel 1995, in base all'autorità conferitale dalla stessa legge, la FEPA pubblicò le linee guida procedurali in materia di EIA.

La regolamentazione attuale

Escludendo le disposizioni delle leggi petrolifere vigenti, gli elementi principali dell'attuale quadro normativo sono i seguenti.

La Legge sui rifiuti nocivi (Disposizioni penali speciali, ecc., cap. 165). Questa legge proibisce e punisce il trasporto, lo scarico e l'importazione di rifiuti nocivi (senza le autorizzazioni prescritte) nel territorio, nelle acque territoriali, nella zona contigua e nella zona economica esclusiva della Nigeria. Per i trasgressori sono previsti l'obbligo al risarcimento dei danni e condanne penali.

La Legge sulla FEPA (cap. 131). Questa legge ha istituito la FEPA e l'ha investita, in base all'art. 4, della responsabilità di formulare i criteri e gli standard di protezione necessari per salvaguardare l'ambiente naturale della Nigeria. L'art. 23 prescrive che l'Agenzia collabori con il Ministero delle Risorse Petrolifere, tramite il DPR, alla rimozione delle sostanze inquinanti di origine petrolifera presenti nell'ambiente naturale. La legge stabilisce inoltre che l'Agenzia fornisca il suo appoggio al MPR (DPR), ogni volta che ciò le venga richiesto. Nell'ambito degli sforzi governativi per integrare la protezione ambientale nei piani di sviluppo economico, le linee guida e gli standard stabiliti nella Legge sulla FEPA, precedentemente alla Conferenza delle Nazioni Unite sull'Ambiente e lo Sviluppo (United Nations Conference on Environment and Development, UNCED), furono rivisti con l'approvazione della L. n. 59/1992 sulla FEPA (legge di emendamento), con la quale non solo si ampliava il mandato della FEPA, tramite un emendamento all'art. 4 della legge precedente, ma lo si integrava tra i compiti della presidenza, pur lasciandone la direzione al Ministero dell'Ambiente (in base alla legge principale). L'emendamento conferiva inoltre al Direttore generale dell'Agenzia un potere di regolamentazione negli ambiti relativi all'applicazione della legge, incaricandolo della definizione degli standard qualitativi dell'aria e dell'acqua e dei limiti degli scarichi, della protezione dell'atmosfera e dello strato di ozono, del controllo dei rumori nonché del controllo e della rimozione delle sostanze nocive.

La Legge sull'EIA (l. n. 86/1992). Questa legge ha lo scopo di inserire i principii della protezione dell'ambiente nella pianificazione e nell'esecuzione dei progetti di sviluppo economico, stabilendo l'obbligo di uno studio EIA per ogni progetto suscettibile di produrre un impatto significativo sull'ambiente. Lo studio deve essere condotto nella fase preliminare del progetto, prima dell'inizio dei lavori, e deve essere sottomesso alla FEPA per l'approvazione. La Legge sull'EIA fornisce le linee guida da seguire nello svolgimento degli studi sulla valutazione di impatto ambientale, indica le aree e le dimensioni dei progetti per i quali è richiesto uno studio di questo tipo in tutte le principali zone di sviluppo del paese, nonché le misure restrittive previste per i progetti pubblici o privati intrapresi senza una valutazione preventiva del loro impatto ambientale.

Le legislazioni statali. In linea con la Legge sulla FEPA, alcuni degli Stati che compongono la Federazione, compresi i tre principali produttori di petrolio, ossia gli Stati di Rivers, del Delta e di Bayelsa, hanno adottato i seguenti provvedimenti legislativi in materia ambientale: lo Stato di Rivers, la Legge sull'Agenzia per la Protezione Ambientale (1994) e la Legge sull'imposta di compensazione per i danni ambientali (1994); lo Stato del Delta, la Legge sull'Agenzia per la Protezione Ambientale (l. n. 5/1997) e la Legge sulla compensazione dei danni ambientali (1995); lo Stato di Bayelsa, la legge sull'Autorità di Pianificazione per l'Ambiente e lo Sviluppo (1996) e la Legge sull'imposta di compensazione per i danni ambientali (1998).

La legislazione sussidiaria e gli strumenti normativi applicabili in materia ambientale. I seguenti strumenti di intervento nell'ambito del controllo dell'inquinamento individuano una serie di specifici obblighi, reati e relative sanzioni: *a*) le Linee guida e gli standard per il controllo dell'inquinamento in Nigeria; *b*) il Regolamento nazionale per la protezione dell'ambiente (limiti delle emissioni), atto normativo n. 8/1991, che prevede tra l'altro l'obbligo di adeguare gli impianti inquinanti, già esistenti o di nuova costruzione, mediante l'installazione di dispositivi anti-inquinamento per la depurazione delle emissioni e degli scarichi chimici. Il regolamento definisce anche le categorie industriali, i parametri cruciali e i limiti degli scarichi e delle emissioni gassose e stabilisce le sanzioni per i trasgressori; *c*) il Regolamento nazionale per la protezione dell'ambiente (abbattimento dell'inquinamento nelle industrie e negli impianti che producono rifiuti), atto normativo n. 9/1991, in cui si indicano, *inter alia*, la riduzione del rilascio di sostanze tossiche o nocive nell'ecosistema, gli obblighi di monitoraggio dell'inquinamento per le industrie, le strategie per la riduzione delle scorie, gli obblighi di verifiche ambientali e le sanzioni per i trasgressori; *d*) il Regolamento per la gestione dei rifiuti solidi e nocivi, atto normativo n. 15/1991, che contiene un elenco completo dei rifiuti tossici e pericolosi, i piani di contenimento del danno e le procedure di emergenza. Il regolamento indica anche le linee guida per la protezione della falde acquifere, un programma di mappatura dei rifiuti tossici e le tecnologie di smaltimento dei rifiuti, compatibili con l'ambiente.

Linee guida e standard ambientali per l'industria petrolifera in Nigeria. La scarsità di dettagli e la mancata indicazione dei meccanismi di applicazione con cui viene affrontato il problema dell'inquinamento nelle leggi sul petrolio, sommate a una preoccupazione crescente per le conseguenze nocive e i danni ambientali derivanti dalle attività petrolifere, hanno prodotto l'esigenza di aumentare i controlli sulla realizzazione di installazioni e progetti potenzialmente dannosi per l'ambiente nel settore petrolifero. Tale situazione ha indotto il Dipartimento per le Risorse Petrolifere, in base ai poteri assegnati al Ministro dalla Legge sul petrolio, a emettere nel 1991 Environmental Guidelines And Standards for the Petroleum Industry in Nigeria (EGASPIN), rivisti e aggiornati nel 2002 alla luce dei progressi nel campo delle tecnologie di controllo dell'inquinamento. Gli EGASPIN rappresentano uno strumento di lavoro completo, che affronta il problema del controllo ambientale in tutte e sei le fasi operative dell'industria petrolifera in Nigeria, ovvero l'esplorazione, la produzione, le operazioni ai terminali, gli impianti di lavorazione degli idrocarburi, il trasporto e la commercializzazione di olio e gas. In particolare, le linee guida si occupano del monitoraggio, della gestione, del trattamento e dello smaltimento dei rifiuti industriali, e indicano i limiti consigliati per lo scarico delle sostanze di scarto nei corsi d'acqua e nelle aree di operazione in mare già individuate, oltre a esaminare le caratteristiche dei rifiuti solidi, liquidi e gassosi prodotti dall'industria petrolifera. Le linee guida sono sottoposte a una revisione periodica.

12.9.8 Lo sviluppo del gas naturale

Le prospettive nella commercializzazione del gas naturale, soprattutto attraverso la liquefazione del gas destinato all'esportazione, e legate a un uso più efficiente del gas per la produzione di energia per il mercato interno, sommate all'imperativo di porre termine alla pratica del *flaring gas* per impellenti ragioni ambientali, hanno prodotto, a partire dagli anni Ottanta e per tutti gli anni Novanta, un progressivo aumento dell'interesse per il gas naturale, che si avvia a diventare la base della futura industria degli idrocarburi nigeriana.

La sottoscrizione nel 1992 degli Associated Gas Framework Agreements (AGFA) fornì una base per rimettere in vigore una serie di incentivi e di facilitazioni, già previsti dalla Legge sul petrolio e dalla Legge sulla PPT, che a loro volta favorirono la nascita di numerosi progetti per

l'utilizzo del gas, alcuni dei quali sono divenuti operativi alla fine degli anni Novanta. Tali progetti, diretti a incentivare l'uso del gas per aumentare la quantità e la disponibilità dell'energia prodotta nel paese, sono stati intrapresi da una società del gas naturale affiliata alla NNPC, la Nigerian Gas Company, allo scopo di migliorare l'efficienza della National Electrical Power Authority (NEPA), azienda interamente controllata dallo Stato.

Allo stesso tempo sono stati incoraggiati i piani di investimento delle aziende elettriche private (Independent Power Producers, IPP), compresi i progetti di centrali elettriche finanziati da ExxonMobil, Agip, Siemens, Asea Brown Boveri (ABB). Inoltre sono stati avviati diversi progetti per la raccolta, la trasmissione e la consegna del gas, da parte di imprese appositamente formate dalle maggiori compagnie petrolifere mondiali, come la Shell e la Chevron Nigeria Limited, allo scopo di realizzare programmi di utilizzazione del gas naturale. I più importanti progetti di questo tipo, tra quelli finora realizzati, sono il progetto Nigeria Liquefied Natural Gas (NLNG), concepito nel 1989, e il progetto multifase Escravos della Chevron, ideato nel 1992. Questa tendenza a un maggiore utilizzo del gas naturale è illustrata anche da varie iniziative regionali, come il progetto West African Gas Pipeline (WAGP), che è giunto alla fase finale di progettazione e punta alla realizzazione di un gasdotto per rifornire gli Stati confinanti con il gas naturale nigeriano, da utilizzare principalmente per la produzione di energia elettrica. Un'altra importante iniziativa è rappresentata dal West African Power Pool (WAPP), un piano a lungo termine (15-20 anni) per l'uso integrato del gas ai fini della produzione di energia elettrica da parte dei paesi dell'Economic Community Of West African States (ECOWAS).

12.9.9 La tassazione dell'olio e del gas

Al momento attuale, la quota della ricchezza prodotta dal settore petrolifero prelevata dallo Stato nigeriano, proviene da quattro fonti principali: *a*) l'imposizione diretta, in base alla Legge sulla tassa sui profitti petroliferi e alla Legge sulla tassa sul reddito delle società (Companies Income Tax, CIT); *b*) i tributi legati all'uso dei campi petroliferi, come i canoni di affitto e le royalty; *c*) i bonus o i premi di licenza e altre tasse; *d*) imposte varie previste dalle leggi sul petrolio e da altri provvedimenti; *e*) l'imposizione indiretta.

Caratteristiche della PPT

La Legge sulla PPT (ordinanza n. 15/1959), entrata in vigore il 23 aprile 1959, con effetto retroattivo a partire dal 1° gennaio 1958, è il principale strumento legislativo inerente alla tassazione dei profitti petroliferi e attualmente fa parte delle Laws of Nigeria 1990, Cap. 354. Essa prescrive l'imposizione di una tassa e fornisce i criteri per valutarla e riscuoterla dalle attività di estrazione di petrolio in Nigeria e, a tale riguardo, ha la precedenza su ogni altra legge fiscale. È formata da 11 parti e 4 appendici e la sua applicazione è affidata alla Direzione Federale del Fisco (Federal Board of Inland Revenue, FBIR), costituita in base all'art. 1 della legge sulla CIT. Inoltre, la Direzione si considera dotata di tutti i poteri e gli obblighi costitutivi previsti dall'art. 3 della Legge sulla PPT.

L'imposta sui profitti petroliferi si applica ai profitti imponibili in un determinato periodo contabile o esercizio, con un'aliquota dell'85% (in vigore dal 1° aprile 1975). Nei primi cinque anni di produzione, tuttavia, è prevista un'aliquota ridotta del 65,75%, per consentire il completo ammortamento di tutte le spese capitalizzate affrontate dalla società prima dell'inizio della produzione. I profitti di qualunque società impegnata nelle operazioni petrolifere, in base alla descrizione fornita nella sezione di definizione della Legge sulla PPT, sono interamente soggetti alla Legge sulla PPT ma sono esentati, in base all'art. 19 (h) della Legge sulla CIT, dall'imposta prevista dalla Legge sulla CIT. Allo stesso modo, l'art. 55 della Legge sulla PPT restringe ulteriormente il campo di applicazione della L. n. 81/1969 (Laws of the Federation of Nigeria 1990, Cap. 173) sulla gestione dell'imposta sul reddito, in seguito abrogata e sostituita dalla L. n. 104/1993 sul reddito delle persone, che regola la tassazione del reddito delle persone diverse dalle società. Nello stesso articolo si stabilisce inoltre che nessuna imposta potrà essere richiesta in base alle disposizioni della Legge sulla gestione dell'imposta sul reddito o di qualunque altra legge, in relazione a qualunque reddito o dividendo proveniente da qualunque profitto inserito, secondo le disposizioni della Legge sulla PPT, nel calcolo dei profitti imponibili (sulla cui base viene imposta, valutata e riscossa la PPT).

Applicazione della Legge sulla tassa sul reddito delle società

La specificità del campo di applicazione della Legge sulla PPT implica il fatto che le sue disposizioni non si estendono alle molte e diverse attività svolte dalle aziende fornitrici di servizi petroliferi, che possono comprendere l'esplorazione, la perforazione, la costruzione dei pozzi, la realizzazione di gasdotti, la fornitura di macchinari, i servizi di consulenza, le analisi di laboratorio, il trasporto via mare, i test di pressione, la calibratura, le operazioni di immersione e di dragaggio e altro ancora. Ciò si basa sul fatto che tali attività non comportano, da parte delle entità che le svolgono, «l'estrazione o la produzione e il trasporto di idrocarburi o di petrolio tassabile per conto proprio». Di conseguenza, tali attività saranno tassate in base alle disposizioni previste dalla

Legge sulla CIT. Così, qualora le compagnie di esplorazione e di produzione si trovino a partecipare anche ad attività che non rientrano nell'ambito delle operazioni petrolifere e che non possono neppure essere classificate tra le attività accessorie alle suddette operazioni petrolifere, saranno tassate in base alla Legge sulla CIT.

L'aliquota prevista dalla Legge sulla CIT per ogni periodo contabile è del 30%. Tuttavia, dato che un'esegesi completa della Legge sulla CIT esulerebbe dai limiti di questo lavoro, diamo per scontata una certa conoscenza dei meccanismi fondamentali di questa imposta. Vi sono però alcuni aspetti del regime della CIT che possono essere attinenti o applicabili al regime della PPT. I più significativi sono l'amministrazione e il principio dell'accertamento dei profitti sulla base delle spese affrontate «interamente, esclusivamente, necessariamente e ragionevolmente», in modo tale che le imposte sono calcolate sui profitti risultanti dai libri contabili della società e in seguito modificate fino ad arrivare ai profitti tassabili. A tale riguardo, gli aggiustamenti più significativi sono gli sgravi ottenuti attraverso gli ammortamenti fiscali.

Periodo contabile

La tassazione di una società operante nel campo della produzione petrolifera è applicata per ciascun periodo contabile (o esercizio). Secondo la sezione di definizione della Legge sulla PPT, ciò significa «un periodo di tempo che ha inizio il 1° gennaio e termina il 31 dicembre dello stesso anno, oppure (a) periodi più brevi che hanno inizio il giorno in cui la società effettua la prima vendita o vendita all'ingrosso di petrolio tassabile sulla base di un programma di produzione e di vendita continue, e terminano il 31 dicembre dello stesso anno, oppure (b) un periodo che ha inizio il 1° gennaio e termina quando la società cessa le sue operazioni nel settore petrolifero». La data di tale cessazione deve essere stabilita dal Ministro del Petrolio.

PPT pagabile

Da quando la Legge sulla PPT è entrata in vigore, le aliquote di imposta sono state successivamente riviste nel seguente modo: dal 50%, con effetto dal 1° gennaio 1958, si è passati al 55% dal 20 marzo 1971; al 60,78% dal 1° ottobre 1974; al 65,75% dal 1° dicembre 1974 e all'85% dal 1° aprile 1975. La legge stabilisce che l'imposta che deve essere versata per ogni periodo contabile sarà pari all'85% dei profitti imponibili realizzati nello stesso periodo. Tuttavia, qualora la società sia ancora in attesa di iniziare la vendita o la vendita all'ingrosso di petrolio tassabile in base a un programma di produzione e di vendita continue e non abbia ancora ammortizzato tutte le spese capitalizzate, sarà soggetta a un'aliquota pari al 65,75% dei profitti imponibili realizzati nello stesso periodo.

Leggi applicabili al settore dell'olio e del gas

Le leggi applicabili alle transazioni riguardanti l'olio o il gas sono determinate essenzialmente dalle norme di *common law* che regolano il diritto privato internazionale in Nigeria. Tali norme stabiliscono che la «legge regolatrice del contratto» sarà la legge del paese in cui il contratto è stato creato (*lex loci contractus*) ed eseguito (*lex loci solutionis*). Molto spesso, questo paese è la Nigeria. Tuttavia, i timori degli investitori stranieri nascono principalmente dall'incertezza riguardante i limiti dei poteri dello Stato, nonché dalla possibilità di ritardi e di comportamenti scorretti da parte del sistema giudiziario nigeriano. Tali timori sono stati parzialmente fugati dall'inserimento nella licenza, negli accordi di joint venture e nei contratti di *production sharing*, di disposizioni che stabiliscono la possibilità del ricorso all'arbitrato, sulla base delle norme dell'United Nations Commission on International TRAde Law (UNCITRAL).

I diritti dell'investitore straniero sono protetti in generale dall'espropriazione tramite le disposizioni delle leggi sull'olio e sul gas. Tali norme non si estendono tuttavia ai cambiamenti apportati dallo Stato alle leggi applicabili, che danneggino gli interessi economici dell'investitore. I diritti dell'investitore sono protetti inoltre dai trattati di investimento bilaterali (Bilateral Investment Treaties, BIT) e dai trattati di investimento multilaterali (Multilateral Investment Treaties, MIT), come il Protocollo sull'energia ECOWAS (basato sul modello del Trattato sulla Carta dell'energia) e la Convenzione di Washington, che ha creato l'International Centre for Settlement of Investment Disputes (ICSID). Tali strumenti di protezione degli investimenti vengono utilizzati sempre più frequentemente in Nigeria nel settore dell'olio e del gas, per difendere i diritti degli investitori stranieri titolari di licenze o di contratti di esplorazione e di produzione. È prevedibile che tale tendenza proseguirà anche in futuro, dato il ruolo crescente svolto dal finanziamento estero nello sviluppo dell'industria petrolifera nigeriana.

Adedolapo Akinrele

Studio legale F.O. Akinrele & Co.
Lagos, Nigeria

12.10

Emirati Arabi Uniti

12.10.1 Introduzione

Gli Emirati Arabi Uniti (EAU) sono da lungo tempo uno dei maggiori produttori di petrolio del mondo, in un'area d'importanza cruciale come il Golfo Persico. Gli EAU fanno parte sia dell'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries) – Abu Dhabi divenne membro dell'organizzazione nel 1967 e la Federazione ne entrò a far parte nel 1974 – sia, dal 1970, dell'Organizzazione dei Paesi Arabi Esportatori di Petrolio (OAPEC, Organization of Arab Petroleum Exporting Countries). Possiedono vaste riserve di olio e di gas e possono contare su una capacità produttiva di tutto rispetto. In effetti, il petrolio rappresenta la pietra angolare della loro economia.

Esso fu scoperto per la prima volta nell'Emirato di Abu Dhabi nel 1958. La produzione iniziò nel 1962 dalle aree marine e si estese l'anno successivo ai giacimenti sulla terraferma. Il settore petrolifero si sviluppò con estrema rapidità: Abu Dhabi cominciò a esportare greggio nel 1963 e divenne ben presto uno dei principali esportatori di petrolio del mondo. A Dubai, la scoperta di petrolio in quantità commercialmente apprezzabili avvenne nel 1966 e la prima petroliera diretta all'estero salpò nel 1969. Nel 1972 furono scoperti i giacimenti di Sharjah, che iniziò a esportare nel 1974. Seguì infine la scoperta e lo sfruttamento delle risorse petrolifere dell'Emirato di Ràs Al Khaymah, nel 1983. Dei sette Emirati che formano la Federazione, Abu Dhabi è quello che produce più petrolio e che possiede le maggiori riserve di idrocarburi (oltre il 90% delle riserve stimate di olio e di gas della Federazione, valutate a 92,26 miliardi di barili, contro 4 miliardi di Dubai, 1,5 miliardi di Sharjah e 0,1 miliardi di Ràs Al Khaymah).

Gli EAU non si sono dotati di una politica petrolifera federale unitaria, né di una legislazione petrolifera federale che stabilisca in anticipo le condizioni che regolano il rilascio dei permessi di esplorazione e sviluppo.

La Costituzione degli EAU affida alcune materie, tra cui gli affari petroliferi, alla competenza dei singoli Emirati membri. Ciascun Emirato produttore di petrolio ha il proprio Ministero del Petrolio, tra cui spicca per importanza quello di Abu Dhabi. A questo proposito, occorre aggiungere che, a partire dal 1988, in quest'ultimo Emirato il Ministero del Petrolio è stato sostituito dal Supremo Consiglio del Petrolio (SPC, Supreme Petroleum Council) dell'Emirato di Abu Dhabi. Questi organismi si occupano tra l'altro del rilascio dei permessi di esplorazione e delle concessioni petrolifere, della conclusione di accordi con le compagnie, della definizione della politica petrolifera di ciascun Emirato e dello svolgimento delle altre funzioni pubbliche nel campo petrolifero.

Data la particolare posizione di Abu Dhabi, l'Emirato che vanta le maggiori riserve di petrolio e la più lunga storia di rapporti con le compagnie petrolifere straniere, è preferibile concentrarsi sul quadro legislativo che regola lo sviluppo delle risorse petrolifere in questo Stato, in quanto rappresentativo dell'intera Federazione.

12.10.2 Sovranità sulle risorse petrolifere

Nel periodo postbellico, gli sforzi congiunti dei paesi in via di sviluppo portarono al varo di una serie di Risoluzioni delle Nazioni Unite relative alla questione della *sovranità permanente* sulle risorse naturali delle nazioni. Nella prima Risoluzione, approvata nel 1952, si consigliava ai paesi ospiti di esercitare la propria sovranità permanente per assicurarsi i massimi vantaggi dall'esplorazione delle risorse naturali, accelerando il processo di acquisizione del pieno controllo delle fasi di produzione, gestione e commercializzazione.

Armati di questa nuova carta dei diritti economici, avallata dal più alto forum internazionale, i paesi mediorientali produttori di petrolio intensificarono gli sforzi per migliorare i termini e le condizioni degli accordi di concessione esistenti, alla luce dei dettami della dottrina della sovranità permanente.

L'accordo di *joint venture* rappresentò il tentativo di giungere a un compromesso tra l'esigenza di mantenere la sovranità permanente di una nazione sulle proprie risorse naturali e la necessità di sviluppare tali risorse nel modo più efficace. Tale formula venne introdotta per la prima volta in Medio Oriente nel 1957, quando la compagnia petrolifera di Stato italiana, l'ENI (oggi Eni), guidata dallo scomparso Enrico Mattei, concluse due accordi di questo tipo con l'Egitto e l'Iran.

Abu Dhabi non adottò questa forma di accordo, ma seguì la strada del miglioramento delle condizioni dei due principali accordi di concessione petrolifera già esistenti – con ADPC (Abu Dhabi Petroleum Company), per i campi sulla terraferma, e con ADMA (Abu Dhabi Marine Areas), per le aree marine – cercando allo stesso tempo di concludere nuovi accordi di concessione modernizzati, con termini e condizioni più favorevoli, nelle aree ancora disponibili. Una prima serie di accordi di concessione di nuovo tipo fu conclusa negli anni 1967-71. Una seconda serie di accordi, ulteriormente perfezionati, fu portata a termine nel periodo 1980-81.

Verso la fine del 1972, la scena petrolifera mediorientale fu radicalmente trasformata dall'introduzione di un nuovo concetto: la *partecipazione* dei paesi ospiti alle concessioni petrolifere esistenti. Nel dicembre del 1972, i Governi di diversi paesi produttori della regione (più esattamente, Arabia Saudita, Abu Dhabi, Qatar e Kuwait) conclusero un accordo generale sulla partecipazione con i titolari delle concessioni petrolifere nei diversi paesi. La quota di partecipazione spettante allo Stato, stabilita inizialmente al 25%, fu portata al 60% nel 1974, grazie alle pressioni esercitate dai Governi interessati sulle compagnie petrolifere. Nel caso di Abu Dhabi, nel settembre del 1974 il Governo raggiunse un accordo con entrambi i principali concessionari, ADPC per la terraferma e ADMA per le aree marine, per elevare la quota di partecipazione pubblica al 60%.

L'Accordo di partecipazione del 1974 era un breve documento dove si stabilivano i principii generali della materia, lasciando a un successivo accordo attuativo il compito di definire i dettagli delle condizioni e delle procedure. L'Emirato di Abu Dhabi concluse due accordi attuativi: il primo, nel 1977, con ADMA e l'altro, nel 1978, con ADPC. Più avanti sarà fornita una breve descrizione degli accordi attuativi di partecipazione conclusi tra Abu Dhabi e le compagnie concessionarie.

Attraverso questi accordi e queste intese, il Governo di Abu Dhabi ritiene di aver riaffermato la propria sovranità sulle risorse petrolifere del paese e di aver raggiunto i suoi principali obiettivi: esercitare un efficace controllo della fase produttiva (i livelli e i limiti della produzione sono stabiliti da una decisione unilaterale del Governo e i prezzi del greggio vengono fissati sulla base delle risoluzioni dell'OPEC); partecipare attivamente al processo decisionale; fornire ai propri cittadini la possibilità di accumulare esperienza e professionalità, assicurandosi al tempo stesso il contributo di partner stranieri ricchi di know how e di competenza.

12.10.3 La proprietà e la titolarità delle risorse petrolifere sotterranee

Le risorse petrolifere sotterranee, così come altre risorse naturali, appartengono allo Stato: l'art. 23 della Costituzione degli Emirati Arabi Uniti stabilisce che «le risorse e le ricchezze naturali presenti in ciascun Emirato saranno considerate patrimonio pubblico di quell'Emirato. L'Autorità Pubblica sarà responsabile della protezione e del corretto sfruttamento di tali risorse e ricchezze naturali, a vantaggio dell'economia nazionale».

L'art. 1206 del Codice civile degli EAU afferma: «I minerali scoperti nel sottosuolo sono proprietà dello Stato, anche se il terreno in cui si trovano appartiene a privati».

Occorre notare che, secondo la maggioranza delle scuole islamiche, la proprietà delle risorse naturali spetta allo Stato, che rilascia le concessioni agli investitori in cambio di vari tipi di pagamento. Secondo la dottrina islamica, un individuo possiede solo ciò che ha prodotto o sviluppato con la propria attività (El Malik, 1993). Nel 20° secolo, la maggior parte dei paesi islamici si è mossa in questa direzione (Arabia Saudita, Kuwait, Iraq, EAU, Egitto, ecc.). Anche altri Stati mediorientali, oltre a quelli già citati, hanno aderito alla dottrina della proprietà pubblica delle risorse minerarie. L'art. 1 del Codice minerario dell'Arabia Saudita formula chiaramente tale principio: «Tutti i depositi naturali di minerali, in qualsiasi forma o combinazione, sia in superficie sia nel sottosuolo, appartengono esclusivamente allo Stato. Questo vale sia per la terraferma sia per il fondo marino, piattaforma continentale compresa».

12.10.4 La struttura dei regolamenti petroliferi e le condizioni operative

A causa delle peculiarità del quadro giuridico che regola lo sviluppo delle risorse petrolifere nell'Emirato di Abu Dhabi, la struttura dei regolamenti petroliferi e le condizioni operative non possono essere trattate separatamente.

Nell'Emirato di Abu Dhabi non esiste una legislazione petrolifera completa che stabilisca in anticipo i termini e le condizioni che regolano l'assegnazione dei permessi di esplorazione e sviluppo delle risorse di idrocarburi. Tuttavia, alcuni aspetti dell'industria petrolifera sono disciplinati da norme specifiche. A tale proposito, si possono citare tre atti che interessano il settore petrolifero: il Decreto sull'imposta sul reddito del 1965 e successivi emendamenti; la legge n. 8/1978 sulla Conservazione delle risorse petrolifere; la legge n. 4/1976 sulla Proprietà del gas dell'Emirato di Abu Dhabi.

Il quadro giuridico che regola lo sviluppo delle risorse petrolifere è pertanto determinato dai termini e dalle condizioni dei singoli accordi conclusi di volta in volta tra il Governo e le diverse compagnie petrolifere straniere. Lo sviluppo di tali accordi ha attraversato diversi stadi, a partire dalle prime concessioni di vecchio tipo.

Le pagine successive saranno dedicate a un'ampia panoramica degli accordi petroliferi nell'Emirato di Abu Dhabi e a una descrizione delle tappe principali della loro evoluzione.

I primi accordi di concessione e la loro successiva evoluzione

Nell'Emirato di Abu Dhabi, come in altri paesi produttori di petrolio del Medio Oriente, lo sviluppo delle risorse petrolifere fu regolato dagli accordi di vecchio tipo dall'epoca delle prime scoperte fino all'inizio degli anni Settanta del secolo scorso, quando furono conclusi i primi accordi di partecipazione. Gli elementi comuni fondamentali che caratterizzavano i vecchi accordi di concessione sono ben noti.

Il primo accordo di concessione petrolifera di Abu Dhabi, raggiunto tra il Sovrano di Abu Dhabi e la Trucial Coast Petroleum Development Company, appartenente agli azionisti di Iraq Petroleum Company (IPC), fu sottoscritto nel gennaio del 1939. Nel 1962, la società cambiò nome e divenne Abu Dhabi Petroleum Company (ADPC). La concessione aveva una durata di 75 anni e copriva l'intero territorio di Abu Dhabi, compreso il fondo marino. In seguito a una serie di esplorazioni preliminari effettuate dopo la Seconda Guerra Mondiale, la società rinunciò alle aree del fondo marino, conservando solo quelle sulla terraferma. La produzione di petrolio ebbe inizio nel 1963.

La seconda concessione fu quella rilasciata nel 1953 ad Abu Dhabi Marine Areas (ADMA) e riguardava tutte le aree marine dell'Emirato per una durata di 65 anni. La produzione di petrolio ebbe inizio nel 1962.

L'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse petrolifere continuarono così a essere regolati dalle condizioni fissate da questi due grandi accordi di concessione fino all'avvento, nei primi anni Settanta, dell'era della partecipazione, che segnò, come si è detto, la fine del ben noto modello di accordo adottato per le prime concessioni. L'evoluzione di queste concessioni seguì inoltre un percorso simile. Nel 1966, il Governo di Abu Dhabi e i due concessionari si accordarono per sostituire la royalty fissa, di tre rupie a tonnellata, con una royalty del 12,5%. Inoltre, le due società accettarono di adeguarsi alla Legge sull'imposta sul reddito del 1965 e di pagare l'imposta sul reddito con un'aliquota del 50%, portata al 55% nel 1971. Questo progressivo aggiustamento dei termini finanziari degli accordi durò fino al 1974, quando fu applicata la formula OPEC.

Gli accordi di concessione tra il 1967 e il 1981

Il Governo di Abu Dhabi, come quelli degli altri Stati petroliferi del Medio Oriente, oltre a servirsi di tutti i mezzi a sua disposizione per migliorare i termini dei vecchi accordi di concessione, approfittando di ogni occasione favorevole per sollecitarne la revisione, puntava al tempo stesso a concludere nuovi accordi, con termini e condizioni migliorati, per il rilascio di concessioni relative alle aree abbandonate dai due concessionari maggiori.

A partire dal 1967, il Governo di Abu Dhabi concluse un certo numero di nuovi accordi che, pur conservando la forma legale del sistema della concessione, contenevano tuttavia termini e condizioni più favorevoli. Una prima serie di tali accordi perfezionati fu conclusa negli anni 1967-71. Una seconda serie, con ulteriori miglioramenti, fu conclusa invece tra il 1980 e il 1981. A partire dalla fine del 1980 il Governo di Abu Dhabi rilasciò numerose nuove concessioni a compagnie straniere. Di tali concessioni, sei furono rilasciate tra il 1980 e il 1981.

Queste nuove concessioni meritano di essere esaminate con particolare attenzione, in quanto rappresentano il modello più aggiornato di accordo petrolifero concluso dal Governo di Abu Dhabi. Occorre notare che, dopo quelle del periodo 1980-81, il Governo di Abu Dhabi non ha rilasciato altre concessioni. Questi accordi seguono un prototipo unico contenente termini e condizioni di base standardizzati e rientrano a pieno titolo tra quelli che gli esperti petroliferi chiamano *accordi di concessione modernizzati*. L'Accordo Deminex, concluso il 3 maggio 1981, è un tipico esempio del modello più recente di accordo di concessione adottato dal Governo di Abu Dhabi.

L'Accordo avrà termine dopo un periodo di trentacinque anni, a partire dalla data della sua entrata in vigore (art. 4).

L'art. 3, intitolato *Proprietà del gas naturale*, stabilisce che «tutto il gas naturale scoperto o prodotto nell'area della concessione, associato al greggio o indipendente da esso, sarà soggetto alle condizioni della legge n. 4/1976». La legge n. 4/1976 sancisce il diritto esclusivo di proprietà dell'Emirato di Abu Dhabi su tutto il gas, associato o no, presente sul suo territorio.

L'art. 6 indica gli obblighi di lavoro del concessionario e specifica le somme minime che dovranno essere spese ogni anno per le operazioni di perforazione e di sviluppo durante i primi otto anni, con un aumento graduale degli importi da 2,5 milioni di dollari nel primo anno, a 8 milioni nell'ottavo.

L'art. 10 regola il pagamento dei bonus: un bonus iniziale di 2 milioni di dollari, altri 2 milioni dopo la scoperta di un giacimento commercialmente apprezzabile, 5 milioni nel momento in cui le esportazioni regolari di greggio hanno raggiunto una media di 100.000 barili al giorno e 10 milioni al raggiungimento dei 200.000 barili al giorno.

L'art. 11 stabilisce i canoni annuali, mentre l'art. 12 regola il rilascio delle aree. La compagnia è tenuta a restituire al Governo non meno del 25% della parte non produttiva dell'area della concessione entro tre anni dalla data di entrata in vigore dell'accordo, un altro 25% entro cinque anni e un ulteriore 25% entro otto anni.

L'art. 13 riguarda il pagamento delle royalty, adottando il concetto di royalty progressiva o a scaglioni: la compagnia dovrà pagare allo Stato una royalty (da versare interamente) pari al 12,5% del prezzo tabellare del greggio prodotto ogni anno. Se il livello della produzione raggiungerà entro l'anno solare una media di 100.000 barili al giorno, la compagnia dovrà pagare una royalty del 16%. La royalty salirà al 20% se la produzione raggiungerà un livello medio di 200.000 barili al giorno.

L'art. 17 riguarda la tassazione, basata sul principio dell'imposta progressiva sul reddito, e stabilisce il pagamento da parte della compagnia di un'imposta di base sul reddito del 55%. Tuttavia, se nel corso di un anno solare la produzione di greggio raggiungerà un livello medio di 100.000 barili al giorno, la compagnia dovrà pagare un'imposta sul reddito del 65%. Se la produzione raggiungerà un livello medio di 200.000 barili al giorno, la compagnia pagherà un'aliquota dell'85%.

La valutazione dell'entità dell'imposta e il suo versamento sono soggetti alle disposizioni del Decreto sull'imposta sul reddito del 1965, e successivi emendamenti, integrato dalle disposizioni dell'art. 17 dell'Accordo.

Dopo aver determinato l'entità dell'imposta applicabile al concessionario, l'art. 18 dell'Accordo aggiunge che la compagnia non potrà essere obbligata al versamento di tasse, dazi, diritti o oneri diversi o superiori all'imposta sul reddito.

L'art. 35 riguarda l'arbitrato, per il quale è prevista una procedura di tipo internazionale, basata in linea generale sulle relative norme procedurali seguite dalla Corte Internazionale di Giustizia, indicando come quadro giuridico di riferimento «i principii giuridici normalmente riconosciuti dagli Stati civilizzati in generale, compresi quelli che sono stati applicati dai tribunali internazionali». L'art. 35 (*Arbitrato*) sarà oggetto di un esame più approfondito in seguito, quando sarà affrontato il tema della risoluzione delle controversie.

L'art. 38, intitolato *Migliori termini*, prevede una sorta di clausola di adattamento o di 'clausola della nazione più favorita'.

L'art. 44 stabilisce il diritto del Governo di acquisire, in qualsiasi momento successivo alla scoperta di petrolio in quantità commercialmente apprezzabili, una quota di partecipazione, fino a un massimo del 60%, a tutti i diritti e gli obblighi previsti dall'Accordo.

Queste sono le caratteristiche principali delle nuove concessioni rilasciate dal Governo di Abu Dhabi all'inizio degli anni Ottanta.

Il quadro giuridico per lo sviluppo delle risorse di gas

I vecchi accordi di concessione conferivano ai concessionari operanti nell'area mediorientale diritti e privilegi spropositati. Le compagnie straniere ottenevano il diritto esclusivo di esplorare, sviluppare e disporre liberamente del petrolio, definizione che comprendeva tutti gli idrocarburi, sia liquidi sia gassosi. Di conseguenza, i paesi ospiti non potevano esercitare alcun controllo sull'utilizzo del gas prodotto unitamente al petrolio.

In presenza di tali condizioni, la scelta delle compagnie operanti nell'area mediorientale di bruciare in fiaccola il gas associato all'olio divenne ben presto, e rimase a lungo, una delle principali cause di attrito con i Governi dei paesi ospiti.

Per risolvere in maniera definitiva tale problema, il Governo di Abu Dhabi decise di promulgare una legge, la n. 4/1976, e di avviare alcuni progetti per lo sfruttamento economico delle proprie riserve di gas.

La legge n. 4/1976 stabilì che le risorse di gas, associato e non associato all'olio, presenti sul territorio di Abu Dhabi, appartengono in via esclusiva allo Stato, il quale, attraverso la Abu Dhabi National Oil Company (ADNOC), controlla totalmente le attività di sfruttamento del gas effettuate sul suo territorio.

ADNOC ha realizzato da allora importanti progetti per espandere l'estrazione, la lavorazione, la liquefazione e l'esportazione del gas.

Nel campo dello sviluppo delle risorse di gas, la politica seguita da ADNOC è stata sin dall'inizio mirata al recupero del gas associato, che non viene più bruciato, bensì utilizzato per produrre energia sul posto o trasformato in GNL (Gas Naturale Liquefatto) e GPL (Gas di Petrolio Liquefatti), destinati all'esportazione.

Nel campo della lavorazione del gas, ADNOC possiede e gestisce in modo autonomo alcuni impianti di trattamento, e ha dato vita, con alcune imprese straniere, a due *joint ventures* per la realizzazione di altri due impianti di grandi dimensioni. Il primo è l'Abu Dhabi Gas Liquefaction Company (ADGAS), per la liquefazione del gas estratto in mare, di cui ADNOC possedeva una quota del 51% fino al dicembre del 1997, quando la sua partecipazione salì al 70%. Le quote rimanenti

sono ripartite tra Mitsui Group, BP e Total. Il secondo impianto è l'Abu Dhabi Gas Industries (GASCO), per lo sfruttamento del gas associato prodotto sulla terraferma, di cui ADNOC detiene il 68%, CEP (Total) e Shell il 15% ciascuna, e PARTEX il 2%.

12.10.5 La partecipazione dello Stato attraverso una compagnia petrolifera pubblica o in altri modi

Come è stato già ricordato, in seguito all'Accordo generale sulla partecipazione raggiunto nel dicembre del 1972 tra i Governi di alcuni paesi produttori della regione (tra cui Abu Dhabi) e le compagnie petrolifere operanti negli stessi, e ai due Accordi di partecipazione sottoscritti nel settembre del 1974 dal Governo di Abu Dhabi e dalle società titolari delle due principali concessioni (ADPC sulla terraferma e ADMA in mare), la partecipazione di Abu Dhabi alle concessioni esistenti salì al 60%.

Partecipazione: l'applicazione di questo interessante principio, che ha consentito il raggiungimento di duraturi accordi tra le parti, ha segnato un'epoca non solo per Abu Dhabi, ma anche per altri paesi produttori della regione, e continua a svolgere un ruolo centrale nell'industria petrolifera di Abu Dhabi. Data l'importanza della materia, può essere utile riassumere le principali caratteristiche degli accordi di partecipazione sottoscritti dal Governo di Abu Dhabi, prendendo a esempio gli Accordi ADMA.

ADNOC, agendo per conto del Governo, e gli azionisti di ADMA hanno il diritto di prelevare trimestralmente la propria quota di partecipazione del greggio disponibile (ovvero, il 60% ad ADNOC e il 40% agli altri azionisti di ADMA). Le parti hanno creato un Comitato Direttivo Congiunto, composto dai rappresentanti delle parti. Il Comitato è responsabile delle scelte relative alle principali questioni politiche legate alla gestione dell'impresa.

ADNOC controlla il 60% dei voti e le compagnie petrolifere il restante 40%; tuttavia, le decisioni del Comitato Direttivo devono essere approvate da una maggioranza del 75% degli aventi diritto al voto.

Le operazioni sono condotte per conto delle parti da una compagnia operativa (chiamata OPCO, OPerating COmpany), che deve essere costituita in Abu Dhabi e in base alle leggi di Abu Dhabi, e il cui capitale è ripartito tra ADNOC (60%) e gli azionisti di ADMA (40%).

La gestione di OPCO è affidata a un Consiglio di Amministrazione, composto da cinque membri; nel caso di ADMA-OPCO, due vengono nominati da ADNOC e gli altri tre da ognuno dei tre azionisti di ADMA. Il Presidente del Consiglio di Amministrazione e il Direttore Generale della società sono scelti tra i candidati proposti da ADNOC. Le decisioni del Consiglio di Amministrazione sono prese con una maggioranza semplice di tre voti, compresi quelli dei due membri ADNOC.

Ciascun partecipante ha il diritto di ricevere la sua percentuale della produzione e di disporne liberamente, ed è responsabile del pagamento dell'imposta sul reddito e della royalty, relativi alla sua quota.

L'accordo di esecuzione è regolato dalle leggi di Abu Dhabi e qualunque controversia è risolta mediante una procedura arbitrale, che ha luogo nell'Emirato di Abu Dhabi, conformemente alle norme e ai regolamenti della CCI (Camera di Commercio Internazionale).

La nascita della Abu Dhabi National Oil Company

La Abu Dhabi National Oil Company fu creata verso la fine del 1971 (con la legge n. 7 del 27 novembre 1971), in un momento in cui l'entusiasmo per la partecipazione nei paesi produttori della regione era al suo apice.

Oggi ADNOC svolge una vasta e diversificata serie di attività, che riguardano quasi tutte le fasi dell'industria petrolifera: dalle operazioni di esplorazione, sviluppo e produzione di olio e di gas, al trattamento e alla raffinazione, alla distribuzione locale dei prodotti finiti, alla vendita all'estero di olio e di gas, al loro trasporto per nave, a una presenza sempre più marcata nel campo dei servizi petroliferi e in molti progetti industriali nel settore dell'olio e del gas.

La principale attività di ADNOC resta tuttavia ancora oggi la produzione di olio e di gas, che si può considerare la pietra angolare delle sue molteplici operazioni integrate. Ma quale è stata la via seguita da ADNOC per assicurarsi il controllo delle sue fonti di produzione di olio e di gas?

L'ingresso di ADNOC nel settore della produzione di olio e di gas avvenne inizialmente sulla base dell'accordo di partecipazione, che la portò ad acquisire, per conto dello Stato, una quota del 60% delle due principali imprese concessionarie operanti nel paese. Prima dell'entrata in produzione del campo petrolifero dell'Alto Zakum (di ADNOC) nel 1983, oltre il 90% della produzione petrolifera di Abu Dhabi proveniva dai campi gestiti da queste due compagnie. Altri canali che permisero ad ADNOC di inserirsi nel campo dell'esplorazione e della produzione di petrolio furono: lo sviluppo del campo dell'Alto Zakum, in cui l'azienda di Stato detiene l'88% dei diritti petroliferi; nel caso del gas naturale, il varo della legge n. 4/1976, che attribuiva allo Stato la proprietà di tutto il gas, associato e non associato all'olio, presente sul suo territorio; la decisione, presa nel 1979 dal Governo, di assegnare in esclusiva ad ADNOC alcune licenze di prospezione.

Come è stato già accennato, l'azienda di Stato comprese ben presto, sulla base di diverse ragioni e considerazioni, di non potersi limitare a operare nel campo della produzione di olio e di gas, ma di dover estendere la sua attività ad altri settori complementari.

ADNOC decise che alcune attività avrebbero potuto e dovuto essere svolte unicamente da essa stessa. Tali attività includono: la vendita dell'olio, dei prodotti raffinati e del gas, di sua proprietà; la distribuzione locale dei prodotti raffinati attraverso una società interamente controllata; la raffinazione, attraverso le sue due raffinerie indipendenti; il trasporto per nave, attraverso la Abu Dhabi NAtional Tanker CO. (ADNATCO), un'altra società interamente controllata.

Per svolgere altre attività, ADNOC ritenne più conveniente cooperare con partner stranieri specializzati, attraverso apposite *joint ventures*. I settori interessati comprendono, da una parte, alcuni grandi progetti industriali (soprattutto nel campo del gas: ADGAS, GASCO, FERTIL) e, dall'altra, diverse organizzazioni di servizi petroliferi.

12.10.6 Il prezzo dell'olio e del gas

Il prezzo dell'olio

Poiché i vecchi accordi di concessione prevedevano il pagamento di una royalty su ogni tonnellata di olio prodotta, a prescindere dal suo prezzo di mercato o dal profitto realizzato dalla compagnia, i Governi non avevano alcun motivo di occuparsi dei prezzi dell'olio. Negli anni 1950-51, alcuni paesi produttori del Medio Oriente (Arabia Saudita, Iraq e Kuwait) adottarono il principio della partecipazione agli utili. Il Governo di Abu Dhabi adottò lo stesso principio nel 1966. Quello stesso anno, i due concessionari accettarono di sostituire la royalty fissa di tre rupie per tonnellata con una royalty del 12,5% e di pagare un'imposta sul reddito, con un'aliquota del 50% calcolata sul prezzo tabellare. In base a questo principio, il prelievo dello Stato ospite non fu più rappresentato da una royalty fissa per unità di produzione o esportazione, bensì dal 50% degli utili netti della compagnia, calcolati sulla base dei prezzi tabellari. In seguito all'adozione di questi nuovi accordi, i paesi ospiti divennero direttamente interessati al prezzo tabellare, un prezzo di riferimento fiscale utilizzato per il calcolo degli utili delle compagnie, che non sempre rifletteva l'effettiva situazione dei mercati. All'epoca (e fino ai primi anni Settanta) erano le stesse compagnie a stabilire i prezzi tabellari del greggio, senza consultare in alcun modo i Governi dei paesi ospiti.

Nel febbraio del 1959, le compagnie petrolifere decisero, senza aver consultato in precedenza i Governi interessati, di tagliare i prezzi dell'olio mediorientale di circa 18 centesimi al barile. Malgrado il clamore suscitato da questa iniziativa nei paesi esportatori, nell'agosto dell'anno successivo le compagnie annunciarono un nuovo taglio dei prezzi, in media pari a circa 9 centesimi al barile.

Oggi si ammette generalmente che questi tagli unilaterali del prezzo dell'olio, attuati dalle maggiori compagnie, siano stati la causa diretta della creazione dell'OPEC nel settembre del 1960. In altri termini, l'OPEC fu fondata per rispondere alla sfida lanciata dalle multinazionali del petrolio con la decisione di ridurre in modo arbitrario e unilaterale i prezzi tabellari del greggio, prima nel febbraio del 1959 e poi di nuovo nell'agosto del 1960. La questione del prezzo dell'olio fu alla base della creazione dell'OPEC nel 1960.

Tra gli scopi principali dell'OPEC vi è infatti quello di stabilizzare i prezzi dell'olio. L'art. 2B dello Statuto dell'OPEC recita: «L'Organizzazione individuerà i modi e i mezzi atti ad assicurare la stabilizzazione dei prezzi sui mercati internazionali, al fine di eliminare fluttuazioni dannose e non necessarie».

Il primo successo ottenuto dall'OPEC sul fronte dei prezzi fu il congelamento dei prezzi dell'olio ai livelli raggiunti dopo l'agosto del 1960. Quanto alle royalty dovute dalle compagnie petrolifere, sin dal 1962 l'OPEC cominciò a consigliare i suoi paesi membri di aumentarne i tassi e di adottare il principio della 'spesatura' delle royalty. Secondo la formula della spartizione al 50% degli utili, introdotta nella regione negli anni 1950-51, le royalty, che ammontano in genere al 12,5% del prezzo tabellare moltiplicato per il numero di barili prodotti, venivano considerate un credito rispetto all'imposta del 50% sul reddito dovuta dalle aziende, e non una spesa. L'obiettivo di elevare la percentuale di royalty oltre il 12,5% non fu raggiunto, ma l'OPEC riuscì a far prevalere il principio della spesatura delle royalty, sancito da un accordo raggiunto nel 1964 con le compagnie.

Dalla fine della Seconda Guerra Mondiale fino al 1971, anno in cui venne firmato l'Accordo di Teheran, i prezzi dell'olio rimasero congelati. Come si è detto, i prezzi dell'olio furono ridotti per due volte dalle compagnie petrolifere, nel 1959 e nel 1960. I prezzi vennero fissati unilateralmente dalle compagnie fino al 1971, quando i paesi dell'OPEC ottennero il diritto di partecipare con le compagnie petrolifere alla determinazione del prezzo del proprio olio.

Dopo lo scoppio della guerra arabo-israeliana nell'ottobre del 1973, il 16 dello stesso mese i Ministri del Petrolio del Golfo Persico si riunirono nel Kuwait e decisero di fissare unilateralmente i prezzi dell'olio. In altri termini, decisero di sostituire la legge al negoziato, assumendosi la responsabilità di formulare una propria politica petrolifera per regolare prezzi e livelli di produzione. Da allora, un nuovo principio guida l'industria petrolifera: devono essere i paesi produttori, e non le compagnie che vi operano, a decidere i prezzi dell'olio. In quella riunione, il prezzo tabellare del greggio di riferimento saudita a 34° API (Arabian light), FOB (Free On Board, franco a bordo) a Ràs Tanura, fu aumentato da $3,001 a $5,119 a barile. Il prezzo di un barile di Murban a 39° di Abu Dhabi passò di conseguenza da

$3,144 a $6,045. Il 22-23 dicembre 1973, il Comitato Ministeriale dei Paesi Membri del Golfo si riunì a Teheran e decise di portare i prezzi tabellari a un livello molto superiore, in vista dei più recenti sviluppi del mercato petrolifero. Il prezzo del greggio di riferimento saudita fu fissato a $11,651, a partire dal 1° gennaio 1974. Da allora, la politica e la pratica seguite dai paesi membri dell'OPEC, compreso l'Emirato di Abu Dhabi, sono state quelle di fissare autonomamente i prezzi del loro olio, per scopi fiscali o di altro genere, ma non in modo arbitrario. In ultima analisi, sono le forze del mercato a determinare i prezzi dell'olio, attraverso il meccanismo della domanda e dell'offerta.

Uno degli scopi principali della strategia dei prezzi adottata dall'OPEC è di assicurare la stabilità del mercato petrolifero. Il Consiglio della Commissione Economica dell'OPEC aveva l'abitudine di riunirsi ogni tre mesi per determinare i prezzi tabellari consigliati ai diversi paesi membri per il trimestre successivo, tenendo conto di tutti i fattori pertinenti. Dalla metà degli anni Ottanta, ogni paese membro ha adottato la pratica di stabilire il prezzo tabellare del proprio olio alla luce delle condizioni del mercato.

Il prezzo del gas

Gli aspetti commerciali rivestono una particolare importanza nella determinazione dei prezzi del gas. L'indicazione di un prezzo prestabilito nei contratti di compravendita del gas non permetterebbe loro di adeguarsi in modo rapido ed efficace ai costanti cambiamenti del mercato. L'evoluzione di tali contratti ha portato all'introduzione di una *formula di determinazione del prezzo*, che tiene conto di diversi fattori. Dato che tra i mercati del GPL e del GNL esistono notevoli differenze, le questioni relative ai prezzi di questi due prodotti saranno trattate separatamente. Tuttavia, il primo argomento affrontato sarà la presenza di ADNOC e dei suoi soci nel mercato del gas. Come è stato precedentemente indicato, ADNOC è presente in due grandi progetti nel campo del gas: ADGAS e GASCO.

La partecipazione di ADNOC in ADGAS, un impianto per la liquefazione del gas prodotto dai giacimenti offshore, è rimasta del 51% fino al 1997, quando salì al 70%. ADGAS commercializza direttamente i suoi prodotti e i singoli azionisti non si occupano della commercializzazione delle proprie quote. Da quando l'impianto è entrato in attività, nel 1977, tutto il GNL e il GPL prodotti sono stati ceduti alla Tokyo Electric Power COmpany (TEPCO). Le condizioni stabilite tra ADGAS e TEPCO per la compravendita dei prodotti di ADGAS saranno descritte più avanti.

La partecipazione di ADNOC in GASCO, che si occupa dello sfruttamento del gas associato all'olio prodotto sulla terraferma, è del 68% (gli altri azionisti sono Shell, Total e Partex). GASCO non ha il compito di commercializzare i suoi prodotti (principalmente GPL). Ciascun azionista, inclusa ADNOC, riceve la sua quota della produzione ed è responsabile della sua commercializzazione e del pagamento delle relative imposte.

Il modo in cui vengono determinati i prezzi di GPL e GNL è indicato brevemente qui di seguito.

GPL

Di solito il GPL è prodotto insieme al greggio e, di conseguenza, non è facile regolarne la produzione in base alla domanda. Gli alti costi di immagazzinamento del GPL, che deve essere refrigerato o compresso, rendono costoso lo stoccaggio e impraticabile la conservazione delle eccedenze. Se dal punto di vista produttivo il GPL è strettamente associato al greggio, i mercati dei due prodotti appaiono nettamente distinti, come dimostrano le fluttuazioni della domanda sul mercato a pronti.

Per calcolare il reddito imponibile ricavato da ciascun azionista di GASCO dalla vendita della sua quota della produzione complessiva di GPL, si applicano le seguenti norme tributarie, che fanno riferimento al prezzo del gas.

«Ciascun partecipante dovrà dichiarare il proprio reddito lordo (che potrà essere oggetto di verifica da parte dello Stato) sulle seguenti basi:

i) per quanto riguarda le vendite di prodotti FOB Ruwais, i prezzi effettivamente ricevuti o ricevibili; a patto, tuttavia, che tutte le suddette vendite siano avvenute a prezzi stabiliti senza alcuna possibilità di influenzarli;

ii) per quanto riguarda tutte le vendite di prodotti destinati all'esportazione, diversi dalle vendite FOB Ruwais, i prezzi in conformità con i prezzi indicati al punto precedente (i) per le vendite, più o meno contemporanee, di quantità simili di prodotti simili in termini simili su mercati simili [...]».

GNL

Mentre le formule per la determinazione del prezzo del GNL riflettono gli andamenti del mercato, la risposta sul piano contrattuale non è stata una modificazione del prezzo, ma una garanzia della stabilità della domanda. I produttori non possono dipendere dai capricci della domanda e pretendono dall'acquirente un impegno contrattuale relativo a un volume minimo specificato, allo scopo di assicurare i livelli di flusso di cassa richiesti dalle loro operazioni. Questo tipo di impegno contrattuale è noto come *take-or-pay* e funziona nel modo indicato dal suo nome. La clausola take-or-pay è di importanza fondamentale per i produttori, in quanto trasferisce il rischio della domanda all'acquirente del GNL. È per questo che le clausole take-or-pay possono essere considerate in relazione ai prezzi e influire sugli schemi di fissazione dei prezzi del GNL. In alternativa, i produttori possono scegliere di cedere il GNL a un prezzo

prefissato, per garantirsi un certo livello minimo di flusso di cassa.

Il metodo di fissazione dei prezzi del GNL attualmente in uso prevede una fluttuazione del prezzo, legata a un indicatore di qualche tipo, scelto per la sua capacità di seguire i cambiamenti dei prezzi di mercato del tipo di petrolio concorrente. Oggi i prezzi del GNL sono per la maggior parte legati a quelli del greggio.

In Abu Dhabi, come si è detto, da quando l'impianto di liquefazione ADGAS è entrato in attività nel 1977, tutto il GNL (e il GPL) prodotti sono stati ceduti alla Tokyo Electric Power COmpany (TEPCO).

Per fissare il prezzo del GNL ADGAS, conformemente ai metodi più avanzati, fu adottata una formula sostanzialmente molto simile a quelle utilizzate da altri fornitori di GNL al Giappone. Una delle principali caratteristiche di questa formula è quella di legare il prezzo del GNL a un paniere formato da vari tipi di greggio importati dal Giappone, comunemente noto come *cocktail petrolifero giapponese*.

12.10.7 Struttura fiscale

I vecchi accordi di concessione (comprese le due maggiori concessioni di Abu Dhabi: ADPC, terraferma-1939, e ADMA, fondo marino-1953) prevedevano il versamento al Governo ospite di una piccolissima royalty, consistente in una cifra fissa per ogni tonnellata di petrolio (negli accordi di concessione di Abu Dhabi, tre rupie, cioè 75 centesimi di dollaro, a tonnellata, equivalenti a circa 10 centesimi al barile), indipendentemente dal prezzo di vendita del petrolio o dai profitti realizzati dal concessionario.

Nel 1966, il Governo di Abu Dhabi ottenne dalle compagnie il riconoscimento del principio della ripartizione alla pari degli utili e concluse un accordo in questo senso con entrambi i principali concessionari, ADPC e ADMA. In base a questa formula, il prelievo dello Stato non fu più costituito da una royalty fissa per unità di produzione, bensì dal 50% degli utili netti della compagnia, calcolati sulla base dei prezzi tabellari. Le due compagnie accettarono di adeguarsi al Decreto sull'imposta sul reddito del 1965 e di pagare tale imposta in base a un'aliquota del 50%. Allo stesso tempo, la royalty fissa per tonnellata venne sostituita da una royalty a percentuale, pari al 12,5% del prezzo tabellare del petrolio prodotto o esportato.

Tuttavia, secondo la formula originale della ripartizione alla pari degli utili, le royalty (pari al 12,5% del prezzo tabellare moltiplicato per il numero di barili prodotti) venivano considerate un credito sull'imposta del 50% sul reddito dovuta dalle aziende, e non un costo sostenuto dall'impresa e che doveva essere dedotto dall'utile netto, insieme alle altre spese, per ottenere il reddito netto. Una delle prime iniziative dell'OPEC fu il tentativo di convincere i concessionari a trattare le royalty come una voce di spesa. L'obiettivo fu raggiunto solo nel 1964. Nel 1966, il Governo di Abu Dhabi varò un emendamento al decreto fiscale, che prescriveva l'obbligo di 'spesatura' delle royalty. Le due compagnie concessionarie accettarono di adeguarsi a tale emendamento, che entrò in vigore il 1° gennaio 1966.

Sin da allora, il prelievo dello Stato è formato dalle royalty, considerate come spese, e dalle imposte sul reddito. Tuttavia, sia i tassi delle royalty, sia le aliquote fiscali furono progressivamente aumentati, come si vedrà in seguito.

In Abu Dhabi non esiste una legislazione fiscale speciale, applicabile all'industria petrolifera. L'imposta sul reddito è prevista dal Decreto sull'imposta sul reddito del 1965 e successivi emendamenti. Questo Decreto non fu concepito come una legge specifica sulla tassazione delle attività petrolifere, bensì come una legge tributaria applicabile alle società in generale, pur contenendo alcune norme relative alle attività petrolifere.

In pratica, tuttavia, il summenzionato Decreto è applicabile attualmente solo alle società che «trattano il petrolio» (per utilizzare la terminologia del Decreto), che si occupano, cioè, della produzione e dell'esportazione di idrocarburi, alle industrie petrolchimiche e alle filiali delle banche estere. Le aliquote fiscali indicate dal Decreto variano in base al livello del reddito imponibile, ma quella applicabile alle attività petrolifere venne fissata inizialmente al 50%. Nel 1971 passò al 55%, considerato allora come soglia minima di tassazione sul reddito delle attività petrolifere. In seguito l'aliquota fu ulteriormente aumentata, come si vedrà più avanti. Tuttavia, nella maggior parte dei casi l'aliquota specifica applicabile a un concessionario è concordata tra il Governo e lo stesso concessionario, in seguito a una serie di trattative *ad hoc* in ogni caso specifico, e inserita nell'accordo stipulato con il suddetto concessionario, a patto che l'aliquota prevista non sia inferiore al 55% (cioè all'aliquota di base dal dicembre del 1970).

Nel 1974, i membri dell'OPEC decisero di aumentare il livello dell'imposta sul reddito applicabile ai concessionari più 'importanti', portandolo all'85% (e di aumentare la royalty al 20%), secondo quella che divenne da allora nota come la *formula OPEC*. In Abu Dhabi, essa venne applicata alle concessionarie ADPC e ADMA.

È interessante notare che, nel caso di concessioni di minori dimensioni, le aliquote dell'imposta sul reddito (e le royalty) variano a seconda dei casi. In effetti, le autorità di Abu Dhabi riconoscono la necessità di alleviare il carico fiscale degli impianti petroliferi più piccoli e più costosi, soprattutto se situati in mare, che non

sarebbero in grado di sostenere i normali livelli OPEC, pensati per le operazioni su vasta scala.

Passando in rassegna le piccole concessioni assegnate nel periodo 1967-71, si noterà, per esempio, che Abu Dhabi Oil Company (Giappone) pagava un'imposta del 55% e una royalty del 12,5%, Total Abu Al Bukoosh pagava un'imposta del 75% e una royalty del 20%, Al Bunduq Company pagava un'imposta del 75% e una royalty del 20%, Amerada Hess pagava un'imposta del 55% e una royalty a scaglioni, compresa tra il 12,5 e il 16%, a seconda del livello di produzione.

Gli accordi di concessione di nuovo tipo, conclusi negli anni 1980-81, adottavano generalmente la formula di un'imposta sul reddito a scaglioni, compresa tra il 55 e l'85% dell'imponibile, a seconda del volume della produzione. Era prevista inoltre in genere l'applicazione di una royalty a scaglioni, compresa tra il 12,5 e il 20%, seguendo l'aumento della produzione.

Passeremo ora a descrivere brevemente il regime fiscale applicabile ai progetti industriali basati sul gas.

Per i progetti industriali basati sul gas (ADGAS, GASCO e Fertil) è stato creato un regime fiscale speciale, molto più favorevole del sistema generale applicabile alle società petrolifere, allo scopo di incoraggiare lo sfruttamento delle risorse di gas naturale, di attirare gli ingenti capitali richiesti e di compensare i rischi particolarmente elevati che si incontrano in questo tipo di attività. In sostanza, tale regime è strutturato nel seguente modo.

Le compagnie del gas sono soggette al Decreto sull'imposta sul reddito del 1965, e successivi emendamenti, ma godono di una vacanza fiscale nei primi cinque anni successivi all'avvio della produzione commerciale. In seguito, «la Compagnia sarà soggetta all'imposta sul reddito con un'aliquota del 55% degli utili» (con la possibilità di portare a nuovo qualunque perdita subita per non più di cinque anni consecutivi a partire dalla fine dell'anno fiscale in cui tale perdita si è verificata). Come si è detto, la società e i suoi azionisti non sono tenuti al pagamento di alcuna altra imposta, oltre a quella sul reddito. Tuttavia, nel caso che gli utili superino una certa soglia stabilita in anticipo (per esempio, il 15% al netto delle imposte), gli accordi prevedono una forma di pagamento allo Stato del gas utilizzato all'interno del progetto.

Nel 1979, fu introdotto il concetto di *margine fisso* per gli utili di ADPC e ADMA (soggette a un'aliquota sul reddito dell'85% e a una royalty del 20%), allo scopo di rassicurare le due compagnie sulla redditività delle loro operazioni in Abu Dhabi e di convincere i loro azionisti della convenienza di investire i loro capitali nel petrolio di Abu Dhabi, rispetto alle condizioni offerte da altri paesi. Tale margine fisso venne stabilito inizialmente a 22 centesimi al barile, al netto delle imposte. Esso fu aumentato gradualmente e nel 1988 raggiunse la cifra di un dollaro al barile.

12.10.8 Il contratto petrolifero e le parti contraenti

L'unica forma di contratto petrolifero conosciuta in Abu Dhabi è la *concessione*. Il Governo di Abu Dhabi non ha mai concluso alcun contratto di altro tipo riguardante lo sfruttamento delle sue risorse petrolifere, come accordi di partecipazione alla produzione (*production sharing agreement*), contratti di servizio con o senza rischio minerario, ecc. Tuttavia, gli accordi di concessione conclusi dal Governo di Abu Dhabi si sono molto evoluti, attraversando diversi stadi, dal tempo in cui vennero rilasciate le prime concessioni vecchio stile. I contorni principali e le fasi più importanti di questa evoluzione sono già stati brevemente tracciati nei paragrafi precedenti.

A partire dai primi accordi di concessione vecchio stile (ADPC, terraferma-1939; ADMA, fondo marino-1953) e dai primi miglioramenti, molto ridotti e limitati all'aspetto finanziario, dei termini e delle condizioni (attraverso la serie di accordi di concessione stipulati nel periodo 1967-71), si giunse gradualmente a stabilire una normativa contrattuale più favorevole per lo Stato. Questa evoluzione culminò nei primi anni Settanta, con l'adozione del concetto di *partecipazione*; la partecipazione dello Stato alle principali concessioni petrolifere esistenti aprì la strada a un radicale cambiamento nei rapporti tra il Governo e i concessionari. L'ultima serie di accordi di concessione fu conclusa nel periodo 1980-81.

Queste nuove concessioni costituiscono, come si è detto, il modello più aggiornato di accordo petrolifero adottato dal Governo di Abu Dhabi. Dopo quelle del 1980-81, infatti, in Abu Dhabi non sono state più rilasciate concessioni petrolifere. Gli accordi sono basati su un prototipo standard, con termini e condizioni tipo. Le principali disposizioni di uno di questi accordi, l'Accordo Deminex, firmato nel maggio del 1981, sono state già delineate nelle pagine precedenti. Gli accordi di concessione conclusi in questo periodo sono tipici esempi di quelli che gli esperti petroliferi chiamano *accordi di concessione modernizzati*.

Per quanto riguarda le parti contraenti l'accordo di concessione, occorre notare che la concessione è una licenza rilasciata dal Governo. Di conseguenza, le parti che sottoscrivono un accordo di concessione sono il Governo di Abu Dhabi e il concessionario straniero. L'accordo di concessione è firmato in genere dal Sovrano dell'Emirato di Abu Dhabi o dal suo rappresentante. ADNOC non è una parte contraente dell'accordo di concessione: essa venne creata verso la fine del 1971 (con la legge n. 7/27 novembre 1971) per servire da braccio operativo dell'Emirato di Abu Dhabi per l'attuazione della politica petrolifera complessiva dell'Emirato, stabilita dalle competenti autorità del Governo (dal 1988 questo ruolo è esercitato dal Supremo Consiglio del Petrolio di Abu Dhabi); in seguito le fu affidato il

compito di gestire la quota dello Stato nelle compagnie operative e di svolgere il ruolo di rappresentante degli interessi nazionali negli accordi di partecipazione e nelle *joint ventures*.

12.10.9 Protezione degli investimenti

Nella legislazione degli EAU o dell'Emirato di Abu Dhabi non esistono disposizioni particolari riguardanti la protezione degli investimenti stranieri. Tuttavia, gli EAU hanno concluso un certo numero di accordi per la «promozione e la protezione degli investimenti» con diversi paesi: Stati Uniti, Gran Bretagna, Francia, Italia e altre nazioni europee, e quasi tutti i paesi arabi.

Tra l'altro, tali accordi prevedono clausole relative alla questione dell'*espropriazione* di beni stranieri in uno dei paesi contraenti. L'art. 6 dell'Accordo concluso l'8 dicembre 1992 tra il Governo britannico e quello degli EAU prevede a tale proposito quanto segue: «Gli investimenti degli investitori di entrambe le Parti Contraenti non potranno essere nazionalizzati, espropriati, o soggetti a misure che equivalgano a uno spossessamento, diretto o indiretto, a una nazionalizzazione o a un esproprio (d'ora in avanti indicati come 'esproprio') nel territorio dell'altra Parte Contraente, se non per uno scopo di pubblica utilità derivante dalle esigenze interne di quella Parte, su una base non discriminatoria, rispettando le procedure di legge, senza contraddire nessuno degli obblighi contrattuali assunti da una Parte Contraente a favore di un investitore, e in cambio di un pronto, adeguato ed effettivo indennizzo».

L'art. 8 dello stesso Accordo stabilisce che tutte le controversie sorte tra una delle parti contraenti e un investitore dell'altra parte contraente siano giudicate dal Centro Internazionale per la Risoluzione delle Controversie sugli Investimenti (CIRCI).

Gli accordi conclusi tra gli EAU e gli altri paesi contengono disposizioni analoghe a quelle previste dagli artt. 6 e 8 dell'Accordo con il Regno Unito.

Nel 1981, gli EAU aderirono al Centro Internazionale per la Risoluzione delle Controversie tra uno Stato contraente e i cittadini di altre nazioni. Più tardi, nel 1993, gli EAU aderirono anche alla Convenzione per la Creazione di un Agenzia Multilaterale di Garanzia degli Investimenti (Convenzione MIGA, Multilateral Investment Guarantee Agency).

12.10.10 Protezione ambientale

Come è noto, i vecchi accordi di concessione conclusi tra le compagnie petrolifere e i paesi produttori del Medio Oriente ignoravano completamente le questioni relative alla protezione ambientale durante le operazioni di esplorazione e produzione dei giacimenti petroliferi. I primi accordi di concessione conclusi dal Governo di Abu Dhabi (nel 1939 per i giacimenti sulla terraferma e nel 1953 per quelli sul fondo marino) non costituivano un'eccezione alla generale mancanza di coscienza ambientalista e non contenevano clausole relative alla protezione dell'ambiente o alla conservazione delle risorse naturali.

La situazione rimase sostanzialmente immutata anche nelle successive concessioni rilasciate dal Governo di Abu Dhabi nel periodo 1967-71, che contenevano solo un timido accenno, in termini molto generici, alle precauzioni ragionevoli che le compagnie petrolifere avrebbero dovuto assumere durante la conduzione delle loro operazioni.

Anche gli accordi di concessione più recenti, conclusi negli anni 1980-81, non introdussero significativi miglioramenti nella situazione della protezione ambientale.

La crescita in tutto il mondo della sensibilità per i temi della protezione ambientale e dello sviluppo sostenibile, che sono ormai universalmente considerati tra i problemi globali più importanti della nostra epoca, ha indotto sia il Governo federale degli EAU, sia quello dell'Emirato di Abu Dhabi a predisporre e poi a varare una serie di leggi e di regolamenti per colmare questi vuoti.

A livello federale, la legge federale n. 7/1993 ha disposto la creazione di una Agenzia Ambientale Federale. Nel 1999, fu varata la Legge federale per la protezione e lo sviluppo dell'ambiente (legge n. 24/1999). Si tratta di una legge moderna e completa, formata da un centinaio di articoli che coprono tutti gli aspetti di questa importante questione.

L'industria petrolifera ha i suoi innegabili problemi con l'ambiente e non può che essere estremamente attenta alle questioni legate alla sua protezione e alla conservazione delle risorse. L'industria petrolifera di Abu Dhabi non fa eccezione a questa regola.

Sollecitata da una viva consapevolezza delle esigenze di protezione ambientale legate alle diverse fasi delle operazioni petrolifere, nonché da una profonda aspirazione verso uno sviluppo sostenibile delle risorse petrolifere dell'Emirato di Abu Dhabi, ADNOC, su incarico del Supremo Consiglio del Petrolio di Abu Dhabi, ha assunto l'iniziativa di preparare, adottare e attuare un «sistema per la gestione della salute, della sicurezza e dell'ambiente (HSE – Health, Safety and Environment – Management System)» efficiente e completo.

ADNOC sapeva che, per essere veramente efficiente, lo HSE Management System avrebbe dovuto essere rivolto all'intera industria petrolifera di Abu Dhabi, che avrebbe dovuto adottarlo e metterlo in pratica. Il sistema di gestione segue le linee guide tracciate dal Forum internazionale per l'esplorazione e la produzione nell'industria petrolifera (meglio noto come E&P Forum).

Lo E&P Forum riunisce un gran numero di compagnie petrolifere internazionali. Ciò dimostra l'alto livello qualitativo e il valore internazionale dello HSE Management System elaborato dal gruppo ADNOC.

12.10.11 Regolamentazione monetaria

Negli EAU o nell'Emirato di Abu Dhabi non viene attuato alcun controllo sui movimenti di valuta. Di conseguenza, le compagnie petrolifere (come qualunque altra società o individuo che operi o lavori nel paese) possono liberamente trasferire i propri guadagni all'estero o rimpatriare il capitale investito, così come possono importare qualunque valuta di cui abbiano bisogno per le loro operazioni. Non vi è alcuna restrizione al diritto di importare o esportare qualsiasi tipo di valuta.

Tuttavia, per cancellare qualsiasi dubbio e come misura precauzionale nei confronti della possibilità che possano essere adottate in futuro forme di controllo o di restrizione dei movimenti di valuta, gli accordi di concessione contengono di solito una clausola relativa a questo aspetto, che conferma l'assenza di qualunque restrizione al diritto di importare ed esportare valuta da parte della compagnia operativa.

12.10.12 Legge applicabile

I primi accordi di concessione non contenevano alcuna clausola riguardante la legge che regolava gli stessi accordi, ovvero la legge applicabile all'accordo.

Nell'Accordo concluso il 19 settembre 1965 tra il Sovrano di Abu Dhabi e la Abu Dhabi Petroleum Co. (ADPC), che emendava l'Accordo di concessione del 1939, introducendovi la formula della ripartizione degli utili al 50%, venne specificata per la prima volta quale fosse la legge applicabile.

L'art. 13.9 stabilisce che: «L'Accordo Emendato avrà forza di legge. Gli sarà dato effetto e sarà interpretato e applicato in conformità con i principii di Legge normalmente riconosciuti dagli Stati civilizzati in generale, compresi quelli che sono stati applicati dai Tribunali Internazionali».

Una disposizione analoga è contenuta nella revisione dell'Accordo di concessione Abu Dhabi Marine Areas (ADMA), firmato il 10 novembre del 1966 (art. 12).

Negli accordi di concessione rilasciati dal Governo di Abu Dhabi nel periodo 1967-71, fu inserita una clausola-tipo riguardante la legge applicabile: «Questo Accordo avrà forza di legge. Gli sarà dato effetto e sarà interpretato e applicato in conformità con i principii di Legge normalmente riconosciuti dagli Stati civilizzati in generale, compresi quelli che sono stati applicati dai Tribunali Internazionali».

Anche gli accordi di concessione più recenti, conclusi negli anni 1980-81, contenevano una clausola-tipo sulla legge applicabile identica a quella già citata, adottata negli accordi di concessione del periodo 1967-71.

12.10.13 Risoluzione delle controversie

Come principio generale, gli accordi di concessione conclusi nei paesi mediorientali prevedono che le controversie tra il concessionario e il paese produttore, che non possano essere superate attraverso un negoziato o un accordo tra le parti, siano risolte mediante un arbitrato.

Sin dalle prime concessioni vecchio stile, attraverso gli accordi di concessione conclusi negli anni 1967-71, e comprese le ultime concessioni del 1980-81, l'arbitrato è sempre stato adottato come metodo di risoluzione delle controversie, sebbene con l'introduzione, in ogni versione successiva dell'accordo, di alcune modifiche alla clausola arbitrale.

Gli accordi di concessione del periodo 1980-81 contenevano una clausola arbitrale simile alla clausola-tipo adottata negli accordi del 1967-71. Il Presidente della Corte di Giustizia Internazionale ha il compito di nominare gli arbitri e la procedura arbitrale è determinata dall'arbitro, in conformità con le regole di procedura della Corte di Giustizia Internazionale.

Come è stato già ripetuto più volte, dopo il 1981 nessun accordo di concessione è stato più concluso nell'Emirato di Abu Dhabi. Non è possibile stabilire quindi con certezza in che modo sarebbe redatta oggi la clausola arbitrale in un accordo di questo tipo, se e quando dovesse essere concluso.

Tuttavia, recentemente è stato possibile osservare nell'industria petrolifera di Abu Dhabi uno sviluppo molto interessante, riguardante proprio il modo in cui la questione dei metodi di risoluzione delle dispute è stata affrontata in alcuni recenti accordi conclusi tra ADNOC, da un lato, e, dall'altro, sia un gruppo di società petrolifere operanti in Abu Dhabi, tra cui alcune delle maggiori multinazionali del settore, sia l'una o l'altra di tali compagnie. Sebbene siano di natura diversa dagli accordi di concessione, alcuni di essi hanno un oggetto di notevole importanza (come nel caso degli accordi di *joint venture*), mentre altri riguardano la fornitura di servizi tecnici o di gestione, ecc. Attraverso la discussione e la ricerca di un'intesa tra le parti interessate, si giunse alla definizione e all'adozione di una clausola arbitrale, che fu inserita nei suddetti accordi. Tale clausola arbitrale tipo recita nel seguente modo: «Le Parti faranno del loro meglio per superare tutte le controversie o i reclami che dovessero sorgere da o in rapporto a questo Accordo o

da qualunque rottura di esso. Nel caso che una divergenza o controversia di qualsiasi tipo, emersa tra le Parti in relazione a questo Accordo, o derivante da esso, non possa essere risolta in via amichevole entro trecentosessanta (360) giorni, allora tale divergenza o controversia sarà risolta definitivamente mediante una procedura arbitrale condotta in Abu Dhabi in base alle norme procedurali del Centro per l'Arbitrato e la Conciliazione Commerciale di Abu Dhabi (ADCCAC, Abu Dhabi Commercial Concilition and Arbitration Center), da tre (3) arbitri, due dei quali nominati da ciascuna delle due parti e il terzo concordato tra i due arbitri già nominati; in mancanza di un'intesa su questo punto, il terzo arbitro sarà scelto dal Segretario Generale di ADCCAC, tra quelli presenti in un elenco internazionale di arbitri stilato e aggiornato dallo stesso ADCCAC. Tutte le procedure arbitrali saranno redatte in lingua inglese e il lodo arbitrale dovrà essere in accordo con le leggi di Abu Dhabi e degli Emirati Arabi Uniti. Il lodo sarà definitivo e vincolante per entrambe le parti».

Se si confronta questa clausola arbitrale con l'art. 35 dell'Accordo di concessione Deminex del 1981, precedentemente citato, non si può fare a meno di notare i notevoli miglioramenti introdotti nella nuova clausola, riguardanti sia le norme procedurali e i regolamenti in base ai quali condurre l'arbitrato, sia la sede dell'arbitrato, l'*autorità designante*, o la legge applicabile sulla sostanza. L'adozione di questa nuova clausola arbitrale negli accordi recentemente conclusi dalla compagnia di Stato con i suoi partner stranieri riflette, nell'opinione di chi scrive, un radicale cambiamento del clima dei rapporti tra le compagnie straniere e il paese ospite o la sua compagnia di Stato, e indica, da parte delle compagnie petrolifere straniere, l'esistenza di un reale spirito di fiducia nell'infrastruttura legale e nelle istituzioni del paese ospite.

Bibliografia generale

Abu Dhabi National Oil Company and its group of companies (2005), Abu Dhabi, ADNOC.

Al Otaiba M.S. (1975) *OPEC and the petroleum industry*, London, Croom Helm.

Al Otaiba M.S. (1977) *Petroleum and the economy of the UAE*, London, Croom Helm.

Al Otaiba M.S. (1982) *The petroleum concession agreements of the United Arab Emirates*, London, Croom Helm.

Arab Petroleum Research Center (2005) *Arab oil and gas directory 2005*, Paris, Arab Petroleum Research Center.

Bentham R. (1984) *Arbitration and the petroleum industry*, in: *International arbitration. A practical study with specific reference to the petroleum industry. A collection of papers presented by the Section on energy and natural resources law at the International Bar Association's 20th biennial conference*, Wien, 2-7 September.

Blinu K. *et al.* (1986) *International petroleum exploration and exploitation agreements*, New York, Barrows.

Cattan H. (1967) *The evolution of oil concessions in the Middle East and North Africa*, Dobs Ferry (NY), Oceana.

Cattan H. (1967) *The law of oil concessions in the Middle East and North Africa*, Dobs Ferry (NY), Oceana.

Kosheri A. (1998) *Contemporary approach in the contracts of exploration of energy in the Arab World*, in: *Seminar on arbitration in oil and energy contracts*, Abu Dhabi, 13-14 October.

Mughrabi M.A. (1966) *Permanent sovereignty over oil resources. A study of Middle East oil concessions and legal change*, Beirut, Middle East Research and Publishing Center.

Shihata I. (1995) *The settlement of disputes under oil and gas exploration and development agreements: the relevance of ICSID and the World Bank Group guidelines*, in: *The World Bank in a changing world*, Dordrecht, Nijoff, 1991-2000, 3v.; v.II, 497-509.

Stevens P.I. (1976) *Joint ventures in the Middle East oil*, Beirut, Middle East Economic Consultants.

Suleiman A. (1995) *Certain aspects of the gas experience of the UAE*, «Journal of Energy and Natural Resources Law», 13.

Suleiman A. (1998) *Arbitration in petroleum contracts*, in: *Seminar on arbitration in oil and energy contracts*, Abu Dhabi, 13-14 October.

Wälde T.W. (1992) *Environmental policies towards mining in developing countries*, «Journal of Energy and Natural Resources Law», 10.

Bibliografia citata

El Malik W.H. (1993) *Minerals investment under the Shari'a law*, London, Graham & Trotman.

Atef Suleiman

Partner, Studio legale Emirates International
Abu Dhabi, Emirati Arabi Uniti

12.11

Iran

12.11.1 Introduzione

Situato nell'area sud-occidentale del continente asiatico, l'Iran confina a nord con la Repubblica dell'Armenia, la Repubblica dell'Azerbaigian e il Turkmenistan, a est con l'Afghanistan e il Pakistan e a ovest con l'Iraq e la Turchia. Si affaccia al nord sul Mar Caspio e a sud sul Golfo di Oman e il Golfo Arabico. Il territorio iraniano occupa un'area di 1.648.000 km^2, delimitata da 6.000 km di confine e da 2.700 km di coste.

L'industria petrolifera del paese è prevalentemente concentrata nella provincia del Khuzistan. Attualmente sono attivi in Iran più di 30 campi petroliferi. Tra i principali campi petroliferi onshore, si distinguono Gachsaran, Aghajari, Marun, Asmari e Bangestan, e tra i campi petroliferi offshore, Doroud, Norouz e Abuzar, Salman e Soroush. Più della metà della produzione di petrolio è esportata sotto forma di greggio in diversi paesi, mentre il rimanente è destinato al consumo interno.

L'Iran è in ordine di importanza il secondo produttore dell'Organization of the Petroleum Exporting Countries (OPEC). Secondo fonti ufficiali iraniane, le riserve stimate di greggio del paese ammontano a 137 miliardi di barili, corrispondenti all'11,6% delle riserve mondiali di petrolio; il paese dispone inoltre di 29.000 miliardi circa di m^3 di gas, pari al 15,3% delle riserve mondiali di gas.[1] I proventi derivanti dalle esportazioni di petrolio rappresentano l'80% del totale delle entrate delle esportazioni e costituiscono un elemento fondamentale del bilancio nazionale.

Questi dati pongono chiaramente in evidenza il ruolo di cruciale importanza che le entrate petrolifere svolgono nello sviluppo economico del paese e in tutti i piani economici a questo connessi: il conseguimento degli obiettivi nazionali di sviluppo economico è direttamente legato all'aumento del reddito petrolifero, attraverso lo sviluppo delle risorse di petrolio e di gas.

Lo sviluppo di vaste risorse petrolifere richiede ingenti investimenti. Tuttavia, dal 1979 agli anni Novanta, l'Iran ha perseguito una politica di autonomia in termini di investimenti, in linea con le restrizioni relative agli investimenti stranieri e alla partecipazione di entità straniere allo sviluppo delle risorse naturali stabilite dalla Costituzione iraniana, e gli investitori stranieri non hanno partecipato alle attività di esplorazione e di produzione intraprese nel quadro dell'industria petrolifera nazionale. All'inizio degli anni Novanta, l'Iran ha iniziato a considerare, per diverse ragioni, la possibilità di aprire le frontiere agli investimenti stranieri per intensificare le attività di esplorazione e di produzione.

Prima del 1979, l'Iran produceva all'incirca 6 milioni di barili al giorno di greggio. Nel corso degli anni successivi, tuttavia, si registrò un drastico calo dei livelli di produzione, dovuto da una parte alla guerra contro l'Iraq, durata otto anni, nel corso della quale furono gravemente danneggiati molti campi petroliferi e numerose installazioni, e dall'altra all'esaurimento di alcuni pozzi, che determinò un calo produttivo di 250.000/300.000 barili al giorno.

Da allora, sono stati scoperti altri grandi giacimenti di petrolio e di gas. Scoperto nel 1999, il campo petrolifero di Azadegan, per es., è uno dei più grandi giacimenti rinvenuti nella storia del paese e cela riserve accertate di greggio pari a 26 milioni di barili. Analogamente, sono state effettuate alcune grandi scoperte di gas, come quella del giacimento gigante di gas non associato di South Pars, uno dei più grandi del mondo. Diviso in 28 fasi, il piano di sviluppo di questo campo è il più grande progetto energetico del paese e richiede enormi investimenti.

[1] Dati diffusi dall'IRNA (Islamic Republic News Agency) che riporta le dichiarazioni rilasciate il 4 ottobre 2005 da Hadi Nejad-Hosseinian, Funzionario Responsabile degli Affari Internazionali del Ministero del Petrolio (*Exclusive* […], 2005).

Nel settore downstream, la carenza di investimenti è particolarmente grave nel campo dell'industria di raffinazione. Così, benché sia uno dei maggiori produttori di petrolio del mondo, l'Iran deve, a causa della sua insufficiente capacità di raffinazione, spendere una grande quantità di valuta estera per importare i prodotti raffinati necessari a soddisfare la domanda in costante espansione del mercato interno. Per aumentare la capacità di raffinazione, saranno necessari nuovi investimenti in questo settore, obiettivo che a sua volta richiede un largo impiego di capitali e di tecnologia.

Tutti i fattori in precedenza menzionati hanno contribuito al riconoscimento della necessità di impiegare capitali, tecnologia e *know-how* per elevare i livelli di produzione di petrolio, da un lato, e del ruolo che a tal fine possono svolgere i capitali e la tecnologia stranieri, dall'altro. Sulla base di questo riconoscimento, e a causa di una serie di considerazioni di ordine giuridico e politico, furono introdotte nuove misure. L'introduzione degli accordi di *buy-back*, per es., fu valutata e poi effettuata per elevare i livelli di produzione, rendendo disponibile uno strumento di cooperazione tra le compagnie petrolifere internazionali e l'Iran. Gli investimenti effettuati in questo quadro normativo hanno, almeno in una certa misura, contribuito a determinare un aumento della produzione.

Nella stessa prospettiva, sono stati esplorati anche altri canali di cooperazione con partner stranieri. La rapida successione di affari energetici per molti miliardi di dollari con le principali economie asiatiche è, per es., uno dei risultati del tentativo di attirare operatori stranieri legando lo sviluppo del settore upstream all'operazione commerciale downstream del Gas Naturale Liquefatto (GNL). Inoltre, l'Iran ha proposto di sviluppare alcune aree del vicino campo petrolifero di Azadegan per ottenere investimenti nelle infrastrutture GNL, da utilizzare per lo sviluppo del gas naturale di South Pars.[2]

Oltre all'introduzione del buy-back come nuovo quadro contrattuale di cooperazione con gli investitori stranieri, occorre segnalare altri sviluppi che, almeno in una certa misura, hanno contribuito a creare condizioni più favorevoli per gli investimenti stranieri nel paese, come l'introduzione della Legge sulla promozione e la protezione degli investimenti stranieri (Foreign Investment Promotion and Protection Act, FIPPA) del 2002 e della legge sull'arbitrato commerciale internazionale del 1992, così come l'adesione alla Convenzione di New York sul riconoscimento e l'esecuzione delle sentenze arbitrali straniere del 1958.

12.11.2 Sovranità sulle risorse petrolifere

La legge iraniana conferisce allo Stato la sovranità sulle risorse naturali del paese, risorse petrolifere incluse. L'art. 153 della Costituzione iraniana proibisce il controllo straniero delle risorse naturali nei seguenti termini: «È proibita qualsiasi forma di accordo che consenta a entità straniere di controllare le risorse naturali, l'economia, l'esercito e la cultura del paese, così come altri aspetti della vita nazionale».

Più in particolare, in base alle disposizioni del Petroleum Act del 1987 (d'ora in avanti Petroleum Act o semplicemente Act), le risorse petrolifere devono essere considerate proprietà pubblica. L'art. 2 del Petroleum Act afferma che tali risorse «fanno parte del demanio (proprietà e beni) e del patrimonio pubblico e, in base all'art. 45 della Costituzione, devono rimanere a disposizione e sotto il controllo del Governo della Repubblica islamica dell'Iran, e le installazioni, gli impianti, i beni e le proprietà del Ministero del petrolio e delle sue controllate, così come gli investimenti di capitale da questi ultimi effettuati o destinati a essere effettuati nel paese e all'estero, appartengono al popolo iraniano e devono rimanere a disposizione e sotto il controllo del Governo della Repubblica islamica dell'Iran [...]». L'art. 45 della Costituzione considera i summenzionati beni patrimonio pubblico, menzionando specificamente i depositi minerali: «il patrimonio e la proprietà pubblica, come, per es., i terreni incolti e abbandonati, i depositi minerali [...], devono rimanere a disposizione del Governo islamico che deve utilizzarli in conformità all'interesse pubblico. La legge specifica nei dettagli le procedure che regolano l'utilizzazione di ciascuno dei precedenti beni».

L'ultima parte dell'art. 2 del Petroleum Act riconosce al Governo della Repubblica islamica dell'Iran (d'ora in avanti il Governo) e, attraverso le disposizioni regolamentari, al Ministero del Petrolio il potere di esercitare la sovranità sulle risorse petrolifere. Questa posizione è ulteriormente rafforzata dall'art. 81 della Costituzione, secondo cui «è assolutamente proibito rilasciare a stranieri permessi che consentano la costituzione di compagnie o di associazioni destinate a operare nel campo del commercio, dell'industria, dell'agricoltura, dei servizi o dell'estrazione di minerali».

12.11.3 Proprietà e titolarità delle risorse petrolifere del sottosuolo

L'art. 44 della Costituzione iraniana stabilisce che i depositi minerari sono beni di proprietà pubblica e proibisce qualsiasi forma di proprietà privata che abbia come oggetto gli stessi, sia essa nazionale o straniera. L'art. 44 afferma che «L'economia della Repubblica islamica dell'Iran

[2] «Petroleum Economist», 2004.

deve essere divisa in tre settori: statale, cooperativo e privato, e deve basarsi su una sistematica e coerente pianificazione. Fanno parte del settore statale tutte le industrie di grandi dimensioni e le società madre, il commercio estero, i depositi dei *più importanti minerali*, le attività bancarie e assicurative, la produzione di energia, le dighe e le grandi reti di irrigazione, le emittenti radiofoniche e televisive, i servizi postali, telegrafici e telefonici, l'aviazione, le compagnie di navigazione, le vie di comunicazione, le ferrovie e così via; *tutte queste attività sono considerate di pubblica proprietà e devono essere gestite dallo Stato* [...]».[3]

Più in particolare, il Petroleum Act stabilisce espressamente che le risorse petrolifere sono di proprietà del Governo. Secondo l'art. 2 di questa legge: «[...] la proprietà delle risorse e delle installazioni petrolifere è conferita al Governo della Repubblica islamica dell'Iran che, in base alle norme, ai diritti e ai poteri sanciti dalla presente legge, sarà assunto ed esercitato dal Ministero del Petrolio, in conformità ai principii generali e alle linee guida politiche del paese».

12.11.4 La struttura dei regolamenti petroliferi: il diritto di esplorare, sviluppare e produrre le risorse petrolifere e di disporre delle stesse

I principali regolamenti petroliferi sono contenuti nel Petroleum Act e nelle leggi riguardanti la compagnia petrolifera nazionale (National Iranian Oil Company, NIOC). In base alle disposizioni del Petroleum Act, l'attività petrolifera che implica lo sfruttamento delle risorse di petrolio e di gas (ricerca e rilevamento, studi geodetici e geologici, esplorazione, perforazione, messa in funzione delle unità, sfruttamento e produzione) deve essere svolta da compagnie appositamente costituite per assolvere tali compiti. Queste compagnie devono operare in conformità ai rispettivi statuti, che devono essere approvati dal Parlamento (Petroleum Act, artt. 1 e 4). Il Petroleum Act contiene alcune disposizioni riguardanti gli investimenti nel settore petrolifero e, in linea di principio, proibisce gli investimenti stranieri. Secondo l'art. 6 di questa legge: «Tutte le spese di capitale devono essere proposte attraverso il Ministero del Petrolio in base al bilancio delle unità operative e devono essere incluse, previa approvazione da parte dell'Assemblea generale, nel bilancio generale dello Stato; qualsiasi tipo di investimento straniero in queste operazioni è proibito». Tuttavia, come stabiliscono le relative leggi sul bilancio, è consentita una particolare forma di investimento straniero (l'accordo di *buy-back*).

Condizioni operative

Data la proibizione riguardante gli investimenti stranieri del Petroleum Act e le restrizioni costituzionali relative al coinvolgimento di stranieri nelle attività petrolifere, le compagnie straniere possono partecipare direttamente alle attività upstream del settore petrolifero solo attraverso gli accordi di buy-back. La legge sul bilancio del 2004 (2004-05) consente la conclusione di questo tipo di accordi. Questo è quanto si deduce anche dalle disposizioni del Quarto piano quinquennale di sviluppo economico, sociale e culturale del 2002 (2005-10). Come si spiegherà nei dettagli più avanti, gli accordi di buy-back sono sostanzialmente contratti di prestazione di servizi e, in quanto tali, non prevedono aree in affitto, royalty o bonus. La durata e la portata delle operazioni sono stabilite nei termini del contratto.

12.11.5 Partecipazione statale attraverso una compagnia petrolifera statale o secondo altre modalità

Istituito nel 1979, il Ministero del Petrolio è responsabile del settore petrolifero e del gas. Controlla le compagnie di Stato che operano nell'industria petrolifera, del gas e petrolchimica, inclusa la NIOC, la National Iranian Gas Company (NIGC), la National Petrochemical Company (NPC) e la National Iranian Oil Refining and Distribution Company (NIORDC). L'art. 4 del Petroleum Act afferma che queste e altre compagnie analoghe sono state costituite per guidare e condurre le operazioni petrolifere e attuare i piani di sfruttamento nel territorio, nella piattaforma continentale e nelle aree marine del paese.

La NIOC è stata costituita nel 1952, con la nazionalizzazione dell'industria petrolifera. Essa conduce tutte le operazioni upstream intraprese nel quadro dell'industria petrolifera e del gas, così come le attività di raffinazione, di trasporto, di vendita e di distribuzione del petrolio e del gas. Subordinatamente ai regolamenti e alle leggi riguardanti questo settore, la NIOC può concludere accordi che abbiano come oggetto l'esplorazione, lo sfruttamento, ecc., con compagnie straniere.

Appartengono alla NIOC sei compagnie regionali e un certo numero di controllate incaricate di svolgere funzioni settoriali, come la Petroleum Development and Engineering Company (PEDEC), una delle più importanti controllate della compagnia di Stato, a cui è affidata la responsabilità dei progetti buy-back.

La Costituzione iraniana proibisce la proprietà privata straniera delle riserve di gas naturale. La NIGC si occupa principalmente di soddisfare la domanda di gas

[3] Corsivo dell'autore.

naturale del mercato interno. La responsabilità dell'esplorazione, della produzione, della depurazione e del trasporto del gas è affidata al Ministero del Petrolio, alla NIOC e alle sue controllate. Oggi, la messa in funzione di un numero sempre più grande di impianti lascia intravedere la possibilità di raggiungere altissimi livelli di produzione di gas.

Di recente costituita per gestire e coordinare le attività di esportazione del gas, la National Iranian Gas Export Company (NIGEC) è responsabile delle esportazioni di gas, di un certo numero di progetti di costruzione di condotte e dei progetti relativi al GNL e al GTL (Gas to Liquid). Tra i più ambiziosi progetti affidati alla NIGEC, figura la costruzione di una condotta per il trasporto del gas dall'Iran al Pakistan e all'India. Inoltre, sono stati sottoscritti Memorandum d'intesa relativi all'esportazione di gas naturale in Grecia e in Austria attraverso la Turchia.

La NPC, una controllata del Ministero del Petrolio, è la compagnia responsabile del settore petrolchimico e di un gran numero di compagnie che producono prodotti petrolchimici. L'industria petrolchimica è prevalentemente concentrata nelle aree di Mahshahr e di Assaluyeh; nel complesso, la NPC ha lavorato duramente per aumentare la capacità produttiva di prodotti petrolchimici. Per quanto riguarda la cooperazione con compagnie straniere, la NPC tende a preferire i progetti di cooperazione basati sul Build-Operate-Transfer (BOT) e sul BOOT (Build Own Operate and Transfer). Un certo numero di compagnie petrolchimiche sono state o sono destinate a essere privatizzate e si prevede che entro il 2010 la metà dei progetti della NPC apparterrà al settore privato.

Costituita nel 1992, la National iranian oil refining and distribution company è responsabile del trasporto di greggio alle raffinerie e ai punti d'esportazione, della costruzione di nuove raffinerie e della distribuzione dei prodotti petroliferi.

12.11.6 Contratti di *buy-back*

Come si è già accennato, diversi fattori hanno ampiamente contribuito al riconoscimento della necessità di far ricorso alla tecnologia e ai capitali stranieri: l'insufficienza degli investimenti nell'industria petrolifera dopo il 1979, l'esaurimento di alcuni pozzi, la necessità di nuove tecnologie e di scoprire nuovi giacimenti, così come quella di sfruttare giacimenti condivisi con i paesi confinanti. Spesso, nelle attività di esplorazione e di produzione, il bisogno di tecnologie e capitali stranieri è soddisfatto attraverso la cooperazione con le compagnie petrolifere internazionali. Per formalizzare gli accordi di cooperazione sono impiegati diversi strumenti legali, come, per es., il rilascio di permessi o di licenze, il contratto di partecipazione alla produzione (Production Sharing Agreement, PSA), il contratto di prestazioni di servizi, il contratto di assistenza tecnica, ecc. Tuttavia, le restrizioni imposte dalla Costituzione e da altre leggi limitano la scelta dei quadri contrattuali utilizzabili nell'industria petrolifera iraniana. La Costituzione iraniana non consente a soggetti stranieri di acquisire la proprietà delle risorse di petrolio e di gas del paese. Inoltre, a causa di alcune passate esperienze e delle restrizioni costituzionali, è diffusa una certa sfiducia nei confronti dei contratti di partecipazione alla produzione.[4]

Il concetto dell'utilizzazione di risorse straniere per promuovere lo sviluppo è stato introdotto per la prima volta nel Primo piano quinquennale di sviluppo economico, sociale e culturale del 1990 (1990-95). Tuttavia, l'accordo di buy-back è stato introdotto solo col Secondo piano quinquennale di sviluppo economico, sociale e culturale del 1994 (1995-2000). Tale metodo è stato incoraggiato dai successivi governi iraniani perché consente di attirare capitali, servizi e *know-how* stranieri, riducendo al tempo stesso il dispendio di valuta straniera. Oggi, il metodo di transazione buy-back è divenuto una caratteristica distintiva dell'economia iraniana.

Il buy-back iraniano è stato presentato come «un contratto di servizio con rischio minerario a breve termine tra la NIOC e una compagnia petrolifera internazionale o un gruppo di compagnie petrolifere internazionali, che costituiscono congiuntamente il contractor. Quest'ultimo fornisce un certo numero di servizi E+P in cambio di una quota dei guadagni derivanti dal progetto a titolo di rimborso delle spese effettuate e di remunerazione» (Bunter, 2003). La gestione del campo è trasferita alla NIOC nel momento in cui, col completamento dello sviluppo, si dà inizio alla produzione. In base ai termini di questo tipo di contratto, il contractor recupera i costi in base a una percentuale fissa ed è quindi esposto al rischio di non poterli recuperare interamente nel caso in cui la produzione non raggiunga livelli sufficientemente alti.

Secondo i termini del buy back, il contractor si impegna a fornire i finanziamenti necessari allo svolgimento delle attività di sviluppo, così come quelli relativi ai macchinari, all'attrezzatura, alla tecnologia e al personale specializzato necessari alla conduzione di queste attività. In cambio, il contractor ha diritto al recupero dei costi e a una remunerazione, abitualmente pagata con i fondi di produzione associati al progetto. La portata di ogni progetto è definita nei termini del Piano di sviluppo generale che contiene una serie di dati tecnici come, per es., i piani del progetto, tra cui i programmi relativi al progetto, i piani sismici, i piani di sviluppo e di gestione del giacimento, i piani di progettazione e di

[4] Si vedano i commenti riguardanti le esperienze basate sulla conclusione di PSA di Hosseini, un alto funzionario della NIOC, nell'intervista (*Exclusive* […], 2005): www.payvand.com/news/19/may/1146.html.

costruzione di piattaforme, di condotte e di infrastrutture, e i tassi di produzione. Il Piano di sviluppo generale contiene anche i prospetti dei costi stimati, relativi allo sviluppo dell'area contrattuale. L'ammontare dei costi previsti e la remunerazione sono oggetto di una negoziazione o di una gara. Inoltre, ogni modifica del Piano di sviluppo principale deve essere sottoposta all'approvazione della NIOC.

In base ai termini relativi al recupero dei costi e al piano di remunerazione dei contratti buy-back, il contractor ha diritto al recupero integrale delle spese in conto capitale e operative, così come delle spese bancarie comprensive degli interessi determinati in base a un tasso concordato, abitualmente basato sul London Inter-Bank Offered Rate (LIBOR), più una percentuale concordata. Tali costi sono ammortizzabili in un numero fisso di anni, a sua volta concordato, a partire dalla data della produzione iniziale o aggiuntiva del campo petrolifero. Se i costi sostenuti sono superiori a quelli indicati nei termini del Piano di sviluppo principale (se superano cioè il plafond stabilito nel contratto), le spese in eccesso dovranno essere sostenute dal contractor.

Oltre al recupero dei costi, il contractor ha diritto a una remunerazione contrattualmente concordata, che deve essergli pagata durante il periodo di ammortamento del recupero dei costi. Tale compenso corrisponde abitualmente a una percentuale compresa tra il 30% e il 70% delle spese in conto capitale del progetto, a seconda del programma del recupero dei costi e di remunerazione.

Secondo quanto stabilito nel contratto, nel caso in cui sia svolto un lavoro supplementare che determini un aumento delle spese in conto capitale e questo lavoro non sia indicato nei termini del Piano di sviluppo principale originario, il contractor avrà diritto a un aumento della remunerazione di pari proporzioni. D'altro lato, se, in seguito a una modifica approvata della portata dei lavori, le spese in conto capitale diminuiscono, la remunerazione del contractor subirà una riduzione di uguali proporzioni.

In base al regime dei contratti buy-back, i costi petroliferi e la remunerazione vengono pagati al contractor sotto forma di greggio e/o di gas, secondo una percentuale concordata della produzione del campo petrolifero. Occorre osservare che la NIOC si riserva una certa percentuale della produzione del campo petrolifero come *percentuale prioritaria*. Comunque, tutti i costi e i compensi non coperti dalla rimanente parte della produzione, sono riportati e recuperati con gli interessi nei periodi successivi. Una delle caratteristiche distintive del regime dei contratti *buy back* è che tutti i pagamenti a cui il contractor ha diritto in base ai termini del contratto, sono soggetti a una condizione: il raggiungimento degli obiettivi delle operazioni di sviluppo indicati nel Piano di sviluppo principale. Il mancato raggiungimento di tali obiettivi espone quindi il contractor al rischio di perdere il diritto al recupero dei costi e alla remunerazione.

Per quanto riguarda la questione dei prelievi fiscali, degli oneri, delle tasse e delle imposte, il regime del contratto buy-back prevede che tutte le tasse dovute dalla NIOC, incluse le imposte sul reddito delle società, gli oneri relativi alla sicurezza sociale, i pagamenti obbligatori al Fondo iraniano di formazione, e altri tributi, oneri o imposte, devono essere pagati dal contractor. I tributi, gli oneri e le imposte dovuti dal contractor saranno pagati al contractor dalla NIOC.

I contratti buy-back contengono una clausola a favore dell'Iran in virtù della quale il contractor si impegna ad acquistare un minimo (spesso il 30%) di servizi, compresi quelli di carattere tecnico, attrezzature e materie prime, dall'industria nazionale. Nel quadro del contratto per lo sviluppo dei giacimenti di Soroosh e di Norooz, per es., in cui il contractor era rappresentato dalla Shell Exploration Corporation, il previsto 29,4% di servizi, attrezzature e materie prime è stato fornito dalle compagnie iraniane prima del completamento del progetto (Mashal, 2003).

I primi accordi buy-back erano contratti a breve termine, di durata compresa tra i cinque e i sette anni. Questa circostanza diede luogo alla critica secondo cui il contractor non aveva motivo di impiegare tecnologie avanzate appropriate a un lungo periodo di produzione, dal momento che non avrebbe avuto accesso al greggio dopo la scadenza del contratto (Varzi, 2002). Si è sostenuto, altresì, che, nel caso in cui i livelli di produzione rimangano costanti, il contractor può tentare di concludere una serie di contratti di buy-back successivi, in modo che «il rendimento ottimale di un progetto garantisca il flusso di investimenti nel successivo» (Bunter, 2003). Tuttavia, non vi è alcuna garanzia riguardo alla disponibilità della NIOC di concludere contratti successivi col contractor e, negli ultimi tempi, la conclusione di contratti di buy-back di più lunga durata sembra aver almeno parzialmente risolto il problema. Inoltre, i più recenti contratti di buy-back prevedono una serie di incentivi destinati a portare il rendimento oltre i livelli concordati.

Finora, sono stati conclusi importanti contratti di buy-back tra le compagnie petrolifere internazionali e la NIOC e le sue controllate. Tra gli *accordi offshore* si ricordano i seguenti: *a*) Sirri A ed E, Total e Petronas; *b*) South Pars fase 1, Petropars; *c*) South Pars fasi 2-3, Total, Petronas e Gazprom; *d*) Balal, Total, Bow Valley e Agip; *e*) Doroud, Total e Agip; *f*) South Pars fasi 4-5, Agip e Petropars; *g*) South Pars fasi 6-8, Statoil and Petropars; *h*) South Pars fasi 9-10, POGC; *i*) Nosrat e Farzam, PetroIran; *j*) Forouzan e Esfandiar, PetroIran; *k*) Salman, PetroIran; *l*) Soroosh-Nowruz, Shell. Tra gli *accordi onshore* si ricordano i seguenti: *a*) Darkhovin, Eni e NIOC; *b*) Masjid-e-Soleiman, Sheer Energy e NESCO; *c*) Azadegan, Inpex; *d*) Cheshmeh Khosh, CIOFC; *e*) Bangestan, PetroIran. La responsabilità di tutti i progetti di *buy-back* operativi o in corso di studio e di negoziazione è affidata

alla Petroleum Development and Engineering Company (PEDEC), una controllata della NIOC.

È degno di nota il fatto che alcuni contratti di buy-back siano stati conclusi da compagnie iraniane e che la stessa NIOC sia divenuta più attiva in termini di partecipazione. Nel campo dello sviluppo, è stato fatto un largo uso dei contratti di buy-back. Nel campo dell'esplorazione, invece, i contratti di buy-back non sono molto popolari perché non garantiscono al contractor l'accesso al contratto per lo sviluppo del campo petrolifero in questione, un problema a cui si è cercato di porre rimedio estendendo la durata della cooperazione tra il contractor e la NIOC alla fase dello sviluppo.

È stato sostenuto che «i contratti buy-back hanno vita breve, cosa che induce le compagnie petrolifere a raggiungere molto rapidamente il livello massimo di produzione, per recuperare i costi e ottenere un utile garantito, ma non a investire per la stabilizzazione di un alto tasso di produttività negli anni successivi alla restituzione del progetto alla NIOC» (Bunter, 2003). Come si è visto, la NIOC ha tenuto conto di questa critica nei contratti più recenti che prevedono progetti di più lunga durata.

A volte i contractor stranieri si sono lagnati della lentezza del processo di negoziazione dei contratti di buy-back e dell'«eccessivo ricorso alla burocrazia nell'amministrazione» di questi progetti (Bunter, 2003). La NIOC ha costantemente aggiornato i contratti di buy-back per risolvere i problemi sollevati dai contractor stranieri e per renderli più attraenti rispetto ad altre forme contrattuali impiegate nelle attività petrolifere upstream.

12.11.7 Protezione degli investimenti

La protezione degli investimenti stranieri è disciplinata principalmente dal Foreign Investment Promotion and Protection Act (FIPPA), approvato dal Parlamento iraniano (Majlis) nel marzo 2002. Questa legge è stata emanata per promuovere l'afflusso degli investimenti stranieri attraverso l'adozione di misure protettive e ha snellito il processo di accesso degli investimenti stranieri nel paese. Sono inoltre state emanate le norme d'attuazione del FIPPA, che operano come linee guida per l'applicazione di questa legge.

Ai sensi dell'art. 1 del FIPPA, l'*investitore straniero* è «una persona fisica e/o giuridica di nazionalità non iraniana o una persona fisica e/o giuridica iraniana che impiega capitali di provenienza straniera». Di conseguenza, quel che distingue l'investitore straniero non è tanto la nazionalità dell'investitore quanto la provenienza del capitale.

L'art. 3 del FIPPA divide questi investimenti in due categorie: gli investimenti stranieri diretti, effettuati nelle aree in cui è consentita l'attività privata (come si è già accennato, la Costituzione indica i confini di queste aree) e gli investimenti stranieri effettuati, indipendentemente dal settore, nel quadro degli schemi della *civil participation*, del *buy-back* e del *build-operate-transfer*, dove il tasso di redditività del capitale e i profitti accumulati dipendono esclusivamente dal rendimento del progetto in cui l'investimento è stato effettuato e non da una garanzia concessa dal Governo o da una compagnia e/o da una banca controllata dal Governo.

L'art. 5 del FIPPA ha disposto la fondazione dell'Organizzazione per l'assistenza economica e tecnica agli investimenti in Iran (d'ora in avanti Organizzazione), che è l'unica autorità ufficiale responsabile della promozione degli investimenti nel paese e dell'esame di tutte le questioni concernenti gli investimenti stranieri. L'art. 6 del FIPPA ha disposto l'istituzione del Consiglio per gli investimenti stranieri (d'ora in avanti Consiglio), a cui è affidata la responsabilità di esaminare e decidere in merito alle domande di ammissione, di importazione, di utilizzazione e di rimpatrio dei capitali. Il Consiglio è diretto dal Viceministro degli Affari esteri, dal Vicepresidente dell'Organizzazione per la pianificazione e la gestione statale, dal Vicegovernatore della Banca Centrale e dai Viceministri dei dicasteri interessati. L'art. 6 del FIPPA stabilisce il termine entro il quale le domande devono essere valutate dal Consiglio. Secondo quanto stabilito in questa nota, dopo aver ricevuto una domanda, l'Organizzazione deve effettuare entro 15 giorni una valutazione preliminare per poi inviare la domanda e le sue indicazioni in merito al Consiglio, che dispone di un mese per esaminare la questione e notificare al richiedente la sua decisione finale.

I criteri in base ai quali il Consiglio deve decidere se aprire o no le frontiere a un investimento straniero sono indicati nell'art. 2 del FIPPA. Inoltre, il cap. 4 delle norme d'attuazione del FIPPA ha disposto l'istituzione del Centro servizi per gli investimenti stranieri (d'ora in avanti Centro) come parte integrante dell'Organizzazione. Il Centro ha il compito di fornire informazioni e consigli agli investitori stranieri, di coordinare la concessione delle licenze e dei permessi necessari, di rilasciare i visti e i permessi di lavoro, di risolvere una serie di problemi, come quelli relativi alla costituzione di *joint ventures*, all'importazione e al rimpatrio dei capitali e alle questioni doganali e fiscali, di coordinare i diversi dipartimenti degli organismi rappresentati nel Centro stesso e di monitorare i risultati delle decisioni assunte in relazione agli investimenti stranieri.[5]

L'art. 2 del cap. 2 del FIPPA indica le condizioni generali di accettazione degli investimenti stranieri:
- l'investimento deve contribuire alla crescita economica, promuovere lo sviluppo tecnologico, contribuire

[5] Norme d'attuazione del FIPPA, art. 20.

al miglioramento della qualità dei prodotti, concorrere all'aumento delle possibilità di impiego e delle esportazioni;
- l'investimento non deve costituire una minaccia per la sicurezza nazionale, per l'interesse pubblico, per l'ambiente e per l'effettuazione di investimenti locali;
- l'investimento non deve implicare il rilascio di concessioni di diritti definiti speciali che consentano all'investitore straniero di assumere una posizione monopolistica. Tale condizione è basata sul divieto costituzionale relativo alle concessioni;
- la percentuale del valore dei beni e dei servizi prodotti dall'investimento straniero non deve superare il 25% in ogni settore economico e il 35% in ogni sottosettore (campo). Gli investimenti stranieri per la produzione di beni e servizi destinati all'esportazione non devono superare le suddette percentuali solo nel caso in cui abbiano come oggetto il greggio. Tale eccezione deriva probabilmente dal ruolo di cruciale importanza che il petrolio svolge nell'economia e nella sicurezza del paese e dal desiderio di evitare in quest'area la dipendenza da un ristretto numero di compagnie straniere (Sabahi *et al.*, 2004).

Il cap. 4 ha come oggetto le garanzie riguardanti gli investimenti stranieri. L'art. 8 stabilisce il principio del trattamento nazionale, affermando che «agli investimenti stranieri sono riconosciuti gli stessi diritti, le stesse protezioni e le stesse facilitazioni di cui godono gli investimenti locali». Tuttavia, la principale garanzia contro il rischio dell'espropriazione è offerta dall'art. 9, secondo cui «l'investimento straniero non deve essere sottoposto a espropriazione o a nazionalizzazione, se non per ragioni di interesse pubblico, attraverso un processo legale, secondo modalità non discriminatorie e dietro il pagamento di un adeguato indennizzo, stabilito in base al valore reale dell'investimento nel momento immediatamente precedente all'espropriazione».

Il FIPPA quindi consente l'espropriazione degli investimenti stranieri solo per ragioni di interesse pubblico, attraverso un processo legale e secondo modalità non discriminatorie. L'art. 9 stabilisce inoltre il pagamento di «un adeguato indennizzo» che, tenuto conto delle altre disposizioni del medesimo articolo e del FIPPA, dovrebbe essere pagato in valuta convertibile e in base al valore riconosciuto all'investimento come impresa avviata prima che la decisione relativa all'espropriazione sia resa pubblica (Sabahi *et al.*, 2004). Il diritto internazionale riconosce la possibilità di espropriare un bene o un'attività nel caso in cui tale decisione non sia discriminatoria e sia stata assunta per ragioni di interesse pubblico.

Il cap. 5 del FIPPA stabilisce, tra l'altro, le condizioni del rimpatrio del capitale straniero e dei profitti accumulati.

Per quanto riguarda la risoluzione delle controversie, l'art. 19 del FIPPA stabilisce che «in base al FIPPA, le controversie sorte tra il Governo e gli investitori stranieri riguardo ai rispettivi obblighi reciproci nel quadro dell'investimento e non definite attraverso un negoziato tra le parti saranno sottoposte alle autorità giudiziarie locali, a meno che la legge di ratifica del Trattato bilaterale sugli investimenti concluso con il Governo dell'investitore straniero non indichi un altro metodo di risoluzione delle controversie». In linea di principio, quindi, sembra che la risoluzione delle controversie sorte tra il governo e gli investitori stranieri sia di competenza delle autorità giudiziarie locali. Tuttavia, nel caso in cui tra il governo dell'investitore straniero e l'Iran sia stato concluso un trattato bilaterale sugli investimenti, è possibile ricorrere all'arbitrato internazionale. Attualmente sono in vigore diversi trattati di questo tipo.

12.11.8 Protezione ambientale

La NIOC attribuisce una grande importanza alla protezione ambientale e chiede ai contractor di conformarsi agli standard internazionali stabiliti in questo campo. Nei termini dei contratti conclusi dalla NIOC si insiste sulla necessità di adeguarsi a questi standard, rispettando gli obblighi stabiliti dalle leggi e dai regolamenti internazionali e iraniani. L'Iran dispone di leggi ben sviluppate concernenti la protezione dell'ambiente. Tali leggi hanno rilevanza generale e quindi riguardano anche le compagnie straniere operanti in Iran. Inoltre, la NIOC dispone di propri regolamenti per quanto riguarda la salute, la sicurezza e l'ambiente (Health, Safety and Environment, HSE). In una circolare datata ottobre 2004 e riguardante la salute, la sicurezza e l'ambiente, l'Amministratore delegato della NIOC sottolinea l'importanza di questi temi e il fatto che l'attenta valutazione dei problemi ambientali, per es., è un fattore fondamentale del processo di accettazione del contractor. In questa circolare si afferma che il contractor deve presentare documenti che comprovino l'adozione di una chiara strategia e di sistemi di gestione ben definiti per quanto concerne i problemi ambientali riguardanti l'oggetto di ogni specifico contratto concluso.

L'art. 1-1 della Direttiva concernente la salute, la sicurezza e l'ambiente datata autunno 1381 (2002) stabilisce che la convenienza economica dell'offerta di un contractor che ha presentato una documentazione relativa alla protezione della salute, della sicurezza e dell'ambiente inaccettabile è un fattore da non prendere in considerazione nel processo di accettazione dell'offerta stessa. Inoltre, questa Direttiva impone ai contractor e ai subcontractor di adottare un sistema di protezione della salute, della sicurezza e dell'ambiente appropriato al tipo d'attività esercitato. All'inquinamento ambientale è attribuita una particolare importanza. I contractor devono segnalare l'esistenza di fonti di inquinamento ai

responsabili della protezione della salute, della sicurezza e dell'ambiente della NIOC.

L'art. 1-7 stabilisce che, in linea di principio, la conclusione di qualsiasi contratto è subordinata al rispetto degli standard stabiliti dalla NIOC in relazione alla protezione dell'ambiente. L'art. 2 stabilisce che le responsabilità concernenti la salute, la sicurezza e l'ambiente del contractor e delle compagnie della NIOC devono essere chiaramente specificate nei termini del contratto. La NIOC ha il dovere di interrompere le attività del contractor nel caso in cui tali attività non presentino i requisiti previsti dalle norme relative alla protezione dell'ambiente.

È interesse del contractor tener conto degli obblighi imposti dalle leggi concernenti la protezione della salute, della sicurezza e dell'ambiente, in generale, e i problemi ambientali, in particolare, perché una documentazione ambientale inadeguata può influenzare negativamente i rapporti tra la NIOC e il contractor nel quadro dei progetti in corso di realizzazione e in quelli che il contractor tenterà di assicurarsi.

12.11.9 Normativa valutaria

Il cap. 5 del FIPPA dispensa gli investitori stranieri dal rispetto dei regolamenti relativi al cambio estero e introduce alcune disposizioni concernenti la trasferibilità e la convertibilità del capitale straniero importato a scopo di investimento. L'art. 11 del FIPPA indica le forme che il capitale straniero importabile nel paese può assumere, incluse quelle di capitale in contanti o non in contanti. I capitali non in contanti devono essere valutati dalle autorità competenti. L'art. 12 affronta la questione della convertibilità e stabilisce che il tasso di conversione della valuta straniera, nel caso in cui si tratti di un singolo tasso di cambio, deve corrispondere a quello ufficiale; in caso contrario, si applicherà il tasso di mercato confermato dalla Banca Centrale dell'Iran. L'art. 13 del FIPPA si richiama al principio del libero rimpatrio dei capitali e dei profitti, stabilendo che «dopo l'adempimento di tutti gli obblighi e il pagamento delle tasse stabilite dalla legge e in seguito all'approvazione del Consiglio e alla conferma del Ministero degli Affari Economici e delle Finanze, il capitale straniero e i profitti da questo derivati o il saldo del capitale rimanente nel paese possono essere trasferiti all'estero a condizione di aver notificato il trasferimento con tre mesi d'anticipo al Consiglio».

L'art. 17 indica i modi in cui ci si può procurare la valuta estera necessaria al trasferimento del capitale, menzionando la valuta straniera acquistata attraverso il sistema bancario, la valuta estera guadagnata con il progetto e la valuta estera ottenuta attraverso l'esportazione di beni leciti specificati nell'elenco approvato dal Consiglio dei Ministri. La nota 2 di questo articolo stabilisce, in riferimento agli investimenti e subordinatamente all'art. 3(b) – *civil partnership*, contratti buy-back e BOT –, «se, in conseguenza della promulgazione di una legge o di un decreto governativo, l'attuazione degli accordi finanziari approvati nel quadro del FIPPA viene ostacolata o interrotta, le risultanti perdite fino alla totale copertura delle rate in scadenza, saranno compensate e pagate dal Governo». La nota 3 dell'art. 17 impone alla Banca Centrale l'obbligo di assicurare e fornire agli investitori stranieri la valuta straniera per le somme trasferibili, nel caso in cui per il trasferimento venga utilizzato il sistema bancario. La necessità di ottenere l'approvazione del Consiglio e la conferma del Ministro degli Affari Economici, così come quella di rispettare altri obblighi relativi al trasferimento, è stata presentata come il lato negativo del rimpatrio dei capitali; queste e altre procedure sono infatti state presentate come «lungaggini burocratiche» (Sabahi *et al.*, 2004).

12.11.10 Legge applicabile e risoluzione delle controversie

Lo schema degli accordi buy-back prevede l'applicabilità della legge iraniana. Il sistema legale iraniano è ben sviluppato per quanto riguarda la disciplina del commercio, dei contratti, della rappresentanza, delle garanzie reali, della protezione degli investimenti, dei marchi commerciali, dei brevetti e della proprietà. Il Codice civile e il Codice commerciale coprono la maggior parte delle summenzionate aree.

Il contratto modello della NIOC per gli accordi buy-back indica l'arbitrato internazionale come strumento di risoluzione delle controversie sorte tra il contractor e la NIOC. Tuttavia, in base al dettato costituzionale, il potere della NIOC di sottoporre le proprie controversie con partner stranieri all'arbitrato internazionale sarebbe soggetto ad alcuni limiti. L'art. 139 della Costituzione iraniana afferma, infatti, che «la risoluzione delle questioni relative a proprietà pubbliche e statali o il rinvio all'arbitrato dipendono in ogni caso dall'approvazione del Consiglio dei Ministri, e l'Assemblea deve essere informata di tali questioni. Nel caso in cui una delle parti della controversia sia un'entità straniera, o quando si tratti di importanti casi nazionali, si deve ottenere anche l'approvazione dell'Assemblea. La legge indica i casi che devono essere considerati importanti». Si può quindi sostenere che per concludere un accordo relativo a una controversia della NIOC con partner stranieri o per sottoporre tale controversia all'arbitrato è necessaria l'autorizzazione del Parlamento (Majlis).

Queste restrizioni e altri aspetti delle disposizioni dell'art. 139 della Costituzione sono stati oggetto di un

attento esame da parte di un certo numero di tribunali arbitrali. Nel caso Gatoil, la questione della capacità della NIOC di sottoporre o rinviare le proprie controversie con controparti contrattuali straniere all'arbitrato è stata posta in discussione e specificamente risolta dal tribunale arbitrale.[6] In questo caso, la NIOC come richiedente aveva chiesto la reintegrazione del prezzo del petrolio venduto e consegnato a Gatoil. Il contratto stabiliva che «qualsiasi controversia tra le parti sorta nel quadro di questo contratto sarà risolta attraverso il ricorso all'arbitrato in conformità alle leggi iraniane [...]». Gatoil sostenne che in base alle disposizioni dell'art. 139 della Costituzione iraniana, la NIOC non poteva sottoporre la controversia all'arbitrato senza aver ottenuto uno specifico permesso dal Parlamento iraniano (Majlis). Da parte sua, la NIOC sostenne che quell'articolo riguardava le «questioni relative alla proprietà pubblica e statale» e che quindi non poteva essere applicato alle transazioni concluse dalla NIOC: benché le azioni della compagnia appartenessero allo Stato, l'attività della NIOC era regolata dalle disposizioni del Codice di commercio e le sue proprietà erano separate da quelle dei suoi azionisti. Inoltre, la NIOC sostenne che l'art. 139 non proibiva in modo incondizionato di sottoporre le controversie all'arbitrato, ma imponeva semplicemente l'obbligo di ottenere l'approvazione del Parlamento che, nel caso della NIOC, era assicurato dagli statuti della compagnia. La NIOC inoltre si richiamò al giudizio del Guardian Council del 14 giugno 1986, secondo cui il rinvio all'arbitrato non era soggetto all'obbligo di ottenere un permesso speciale. Il tribunale arbitrale respinse l'obiezione di Gatoil e decise che la NIOC poteva sottoporre la controversia all'arbitrato.

Un ulteriore ricorso contro la decisione della corte (in un tribunale francese poiché il procedimento arbitrale si svolgeva in Francia) messa in atto da Gatoil e basata sul suo conflitto con la politica internazionale francese non fu accolto. Il tribunale francese ribadì che nei casi arbitrali in cui prevale l'autonomia della parte la clausola d'arbitrato è valida. Se la NIOC avesse tentato di richiamarsi alle restrizioni delle leggi locali per rifiutare la validità della clausola d'arbitrato, allora una sentenza in suo favore sarebbe stata in contrasto con la politica pubblica internazionale. Sembra quindi che la NIOC possa legalmente concordare il ricorso all'arbitrato nei contratti con partner stranieri, come in effetti ha fatto negli accordi di buy back con parti contraenti straniere.

Negli ultimi anni sono stati adottati due importanti strumenti legislativi per promuovere l'arbitrato internazionale. La Legge sull'arbitrato commerciale internazionale del 1997, basata sulla legge modello UNICITRAL del 1985, definisce il quadro normativo moderno dell'arbitrato internazionale in Iran. L'Iran ha inoltre aderito alla Convenzione di New York sul riconoscimento e l'esecuzione delle sentenze arbitrali straniere del 1958, che consente, tra l'altro, l'esecuzione in Iran delle sentenze emesse in altri paesi membri della Convenzione, e ha negoziato un certo numero di trattati bilaterali sugli investimenti con paesi stranieri, che indicano l'arbitrato come mezzo di risoluzione delle controversie riguardanti gli investimenti.

[6] Caso non pubblicato, riportato da Panah (2003).

Bibliografia citata

Bunter M.A.G. (2003) *The Iranian buy back agreement*, «Oil, Gas & Energy Law intelligence», 1, 2.

Exclusive interview: Mehdi Hosseini, National Iranian Oil Company deputy managing director speaks up (part one) (2005), «Iran Energy Focus», 19 May.

Mashal K. (2003), «Public Utilities Fortnightly», 9.

Panah S.A. (2003) *Iran's accession to the New York Convention*, Qom, Mofid University, LLM dissertation.

«Petroleum Economist» (2004), December, 35.

Sabahi B. *et al.* (2004) *Foreign investment in Iran in light of the passage of the 'Foreign Investment Promotion and Protection Act' (FIPPA 2002)*, «Oil, Gas & Energy Law intelligence», 2, 1, p.5; p.10.

Varzi M. (2002) *Importance of opening up Iran's oil and gas sector in the long term*, in: *Iran energy forum. Upstream and downstream. Proceedings of the conference*, London, 27-28 May.

Msoud Vafakish Sistani

Ministero del Petrolio
Teheran, Iran

12.12

Iraq

12.12.1 Introduzione

Il 28 maggio 1901, il Primo Ministro persiano Atabeg (in rappresentanza dello Scià dell'Impero Persiano, attualmente Repubblica Islamica dell'Iran) e William Knox D'Arcy, un privato cittadino inglese, sottoscrissero, conferendogli efficacia, il contratto per la prima delle grandi concessioni petrolifere che avrebbero profondamente trasformato il mondo mediorientale. Il precedente giuridico stabilito dalla concessione anglo-persiana riveste ancora oggi una grande importanza per l'Iraq e per tutti gli altri paesi produttori di petrolio del Golfo Arabico.

Lo Scià, allora suprema autorità musulmana dell'Impero Persiano, esercitava le proprie legittime prerogative di monarca designato da Allah, cioè da Dio (non doveva, tuttavia, essere insignito del titolo onorifico di sovrano, riservato esclusivamente alla divinità stessa). Il precedente giuridico cui si richiamava era costituito dalla pratica, inaugurata quasi tredici secoli prima dal Profeta Maometto, di rilasciare concessioni private che avevano come oggetto giacimenti minerari e terreni ad alcuni dei suoi più fedeli seguaci. Inoltre, lo stesso Maometto era un mercante e apparteneva a una famiglia di commercianti della Mecca e, di conseguenza, la legge islamica (la *sharia*) considerava favorevolmente la proprietà privata, così come il commercio, a condizione che fosse esercitato in conformità alla legge (*hallal*).

12.12.2 La legge islamica e le prime concessioni petrolifere nel Medio Oriente

Il Capo di Stato del primo impero musulmano, fondato agli albori dell'Islam con capitale a Medina (termine che significa «la città del profeta»), nell'Arabia occidentale, fu lo stesso Profeta. A quel tempo, Maometto diede in concessione ad alcuni dei suoi più fedeli seguaci un certo numero di terreni e conferì loro il diritto di gestire e sfruttare finanziariamente alcune miniere d'oro. Queste concessioni minerarie (*iqta*) riguardavano giacimenti d'oro situati nell'area montuosa che si erge alle spalle della costa del Mar Rosso, nell'attuale Arabia Saudita occidentale.

Secondo la legge islamica, la validità delle concessioni petrolifere del 20° secolo – quelle rilasciate dall'Iran, poi dall'Iraq e più tardi ancora dal Bahrein, dal Kuwait, dall'Arabia Saudita e dall'Oman – si fondava sui precedenti giuridici creati dal Profeta con quelle antiche transazioni, così come sulla legittima autorità esercitata dai monarchi islamici del Golfo Arabico, in quanto rappresentanti di Dio. Nel periodo in cui iniziarono a essere rilasciate, all'inizio cioè del 20° secolo, le concessioni petrolifere erano considerate perfettamente lecite dalle scuole giuridiche sia sunnita sia sciita. A quel tempo, infatti, le autorità religiose, gli *ulama* (i dottori della legge), non sollevarono obiezioni contro queste concessioni di diritti sul petrolio, né contro il fatto che tali diritti fossero conferiti a società straniere e non musulmane.

Innanzitutto, in Iran fu creata una nuova compagnia petrolifera, la First Exploration Company, in seguito registrata in Gran Bretagna col nome di Anglo-Persian Oil Company (APOC), da cui sarebbero nate l'Anglo-Iranian Oil Company e poi la British Petroleum (BP). Questa prima concessione petrolifera del Medio Oriente obbligava la First Exploration Company ad attribuire buona parte delle azioni allo Scià, dando luogo a quella che probabilmente rappresentava una delle prime forme di partecipazione statale. Più di vent'anni dopo, la stessa compagnia, l'APOC, avrebbe siglato insieme ai propri partner un accordo analogo con il monarca islamico Feisal I, Re dell'Iraq, ma in questo caso non fu concordata nessuna forma di partecipazione statale: questa disattenzione provocò disastrose conseguenze politiche, poiché

allontanava gli interessi economici del paese ospite da quelli del concessionario straniero.

12.12.3 La sovranità sulle riserve e sulle risorse petrolifere e la proprietà delle stesse

La Costituzione irachena attualmente in vigore, e che senza dubbio sarà profondamente modificata dopo le elezioni del 30 gennaio 2005, è stata promulgata nel 1991, sotto il regime di Saddam Hussein, e non ammette la proprietà privata delle «risorse nazionali» e dei «mezzi di produzione di base» (art. 13), così come la proprietà straniera di beni «immobili» (art. 18), presumibilmente terreni, edifici e così via, a eccezione dei casi previsti dalla legge. L'interdizione della proprietà privata dei giacimenti minerari e petroliferi esistenti nel sottosuolo è comune a tutti i paesi arabi e deriva da precedenti giuridici stabiliti sotto l'Impero Ottomano.

Nel 1888-89, il Sultano Abdul Hamid, legittimo sovrano dell'Impero Ottomano, che includeva l'Iraq-Mesopotamia, cioè il territorio situato tra i fiumi Tigri (Dijlah) ed Eufrate (Furat), trasferì con speciali firmani i diritti petroliferi e minerari su tutto il territorio dell'Impero alla dotazione della Corona (Shwadran, 1959). Nel frattempo, rispettando una disposizione del Sultano e del Califfo, i funzionari amministrativi e i dotti islamici dell'Impero Ottomano avevano iniziato una codificazione della sharia, destinata a essere resa vincolante in tutti i domini del Sultano, coordinati da una commissione giuridica creata nel 1869 a Istanbul e presieduta da Ahmad Jaudat Pascià, responsabile del *diwan* legale, che portò a termine la sua missione sette anni più tardi (El-Ahdab, 1999). Gli articoli della versione ottomana della sharia, nota come *Megelleh,* accoglievano la linea interpretativa della Scuola Hanafi e derivavano dalla scienza del *fiqh*, dalla dottrina giuridica e dalla giurisprudenza.

Più tardi, con l'ascesa del Movimento dei Giovani Turchi, i diritti petroliferi furono sottratti alla dotazione della Corona e assegnati al Ministero delle Finanze turco. Questi eventi sono molto importanti per diverse ragioni:

- diedero un fondamento giuridico ai diritti del futuro Stato iracheno sul petrolio *in situ*, che si sostituivano a ogni altro diritto che i proprietari terrieri avrebbero potuto rivendicare sui giacimenti minerari presenti nel sottosuolo;
- l'interpretazione sunnita della legge islamica adottata dagli Ottomani, fornita dalla Scuola Hanafi, riconosce i diritti del proprietario del terreno sul petrolio e sugli altri minerali presenti *in situ* nel sottosuolo, proprio come la *common law* inglese. Tali diritti petroliferi possono essere esercitati dal proprietario terriero stesso o concessi a terzi. La scuola giuridica Hanafi è quella che gode di maggior seguito tra i Sunniti iracheni ma, per la maggioranza sciita, la linea interpretativa dominante è quella della scuola Ja'afari (Imami). In pratica, tuttavia, tutte le nazioni musulmane conferiscono il diritto di proprietà sul petrolio e sui minerali *in situ* allo Stato;
- anche ai nostri giorni, la Megelleh ottomana rappresenta un'importante fonte del sistema giuridico iracheno (v. oltre). Questo diritto processuale non esclude la possibilità per un non musulmano di ricorrere ai tribunali islamici, né all'arbitrato, per la risoluzione di controversie tra una società straniera e un musulmano, benché, come si vedrà in seguito, vi siano alcune difficoltà in relazione a quest'ultimo punto;
- ci danno la misura della complessità della questione della titolarità dei diritti petroliferi in Iraq. Di recente, alcune fonti turche hanno rivelato che la Turchia potrebbe rivendicare diritti residui in Iraq, in conseguenza della sovranità un tempo esercitata dal Sultano ottomano sul suo territorio e di alcuni trattati entrati in vigore dopo la fine della Prima Guerra Mondiale (Mahmud, 2003).

Nella loro analisi della legge islamica sul petrolio e sui minerali, Blinn, Duval, Le Leuch e Pertuzio affermano che «le risorse naturali esistenti nel sottosuolo» appartengono sempre allo Stato (Blinn *et al.*, 1986), perché quest'ultimo agisce in qualità di custode della proprietà comune inalienabile.[1]

I limiti che la legge islamica pone alla sovranità assoluta dei governanti di questo mondo non compromettono in alcun modo l'indipendenza degli Stati musulmani come soggetti di diritto internazionale: nessun paese islamico sarà disposto a riconoscere di essere soggetto a un altro potere, né straniero né sovrannazionale. Secondo la legge, quindi, lo Stato iracheno esercita la sovranità su tutto quanto rientra nella sfera della proprie competenze, incluse le risorse minerarie e petrolifere presenti nel territorio dello Stato e nelle sue acque marine, delimitati dai confini nazionali. Per quanto riguarda la proprietà del petrolio *in situ*, tutte le nazioni arabe concordano nel ritenere che la generosità di Dio, sotto forma di giacimenti petroliferi presenti nel sottosuolo, debba essere considerata patrimonio naturale del popolo e che non possa essere alienata a privati. Che conseguenze se ne devono trarre per quanto concerne il conferimento di diritti sulle riserve, a testa pozzo (nei vecchi contratti di concessione) o alla consegna, all'esportazione e al momento della designazione nel contratto di partecipazione alla produzione? Il quadro della situazione è

[1] Occorre sottolineare che non tutti gli autori sono di questa opinione.

piuttosto confuso e verrà analizzato nelle pagine che seguono.

Nell'ottobre 2004, dopo la sostituzione del regime di Saddam Hussein, il Ministro della Pianificazione, Mehdi Al Hafedh, annunciò che il Governo aveva esortato il Consiglio per il Petrolio e il Gas, recentemente costituito, ad attenersi ad alcune direttive politiche (Oweis, 2004a). Il Primo Ministro *ad interim*, Iyad Allawi, suggerì di dare inizio al dialogo tra l'Iraq e le International Oil Companies (IOC) tenendo presente, al tempo stesso, che occorreva conciliare la necessità degli investimenti stranieri con gli interessi nazionali dell'Iraq. Le soluzioni contrattuali proposte sono poco chiare poiché si cita a modello un Production Sharing Agreement (PSA), ma poi si afferma che tale modello è compatibile con la previsione di un profitto garantito per le IOC anche nel caso in cui il prezzo del petrolio dovesse diminuire. Si tratterebbe quindi di una tipologia più vicina all'accordo di riacquisto (*buy-back agreement*) iraniano che al PSA. Il primo, infatti, prevede un tasso di remunerazione garantito, abitualmente il 18% nei contratti di produzione, non per l'intero ciclo E e P (esplorazione e produzione), ma non permette alle IOC di acquisire la titolarità delle riserve.

Nel gennaio 2004, un articolo pubblicato sulle pagine dell'«Oil and Gas Journal» dagli avvocati Andrew Derman e Scott Hounsel ha gettato nuova luce sulla questione. I due autori affermano che nel 1990 il Ministro del Petrolio iracheno aveva adottato una «curiosa posizione», in base alla quale i contratti stipulati con le compagnie straniere non autorizzavano queste ultime a rivendicare diritti sul petrolio iracheno. Se ciò corrispondesse al vero, le IOC non potrebbero acquisire la titolarità del greggio iracheno; il loro *status* sarebbe quindi assimilabile a quello del *service contractor* (fornitore di servizi), che non ha alcun diritto sulla quantità di prodotto estratto, una posizione apparentemente simile a quella prevista nell'accordo di riacquisto iraniano. Risulta che il Ministro del Petrolio iracheno, Thamir al-Ghadbain, abbia in proposito affermato: «Il Ministero ha studiato modelli di investimento per anni, incluso quello del *service contract* impiegato da alcuni paesi, come, per esempio, l'Iran, e quello del *production sharing agreement*».

A qualche anno di distanza dalla sua introduzione, l'accordo di riacquisto è stato analizzato nei dettagli dall'autore iraniano Jahangir Amuzegar (Amuzegar, 2001), il quale evidenzia i difetti del sistema, riconoscendo, tuttavia, i limiti costituzionali in cui esso opera. Egli osserva, innanzitutto, che il nome stesso è fuorviante, perché il *buy-back* non prevede l'acquisto o la vendita di greggio o di gas. Si tratta di un contratto a breve termine che, tuttavia, remunera generosamente la IOC per l'impiego dei suoi capitali e della sua esperienza. L'accordo di riacquisto, che nella versione sviluppo-produzione trasferisce il rischio commerciale dalle IOC allo Stato iraniano, non prevede, inoltre, alcun trasferimento di tecnologia. La struttura dell'accordo tende a incoraggiare le IOC a massimizzare la produzione negli anni immediatamente successivi all'inizio dello sfruttamento e offre un minor numero di incentivi rispetto al convenzionale *contractor agreement* (*production sharing*) perchè non consente alle IOC di acquisire la titolarità delle riserve prodotte (v. oltre).

12.12.4 I diritti petroliferi iracheni

Alla fine del 19° secolo, diverse società europee, e cioè la tedesca Anatolian Railway Company, l'inglese APOC, l'anglo-olandese Anglo-Saxon Oil Company (Royal Dutch/Shell, che contava tra i suoi consulenti il famoso Calouste Gulbenkian), nonché una compagnia americana, il Chester Group, entrarono in competizione per i diritti petroliferi sull'area orientale dell'Impero Ottomano (Mesopotamia). A quel tempo la Gran Bretagna e le altre potenze europee erano determinate a tener fuori gli Statunitensi dal Medio Oriente e così le trattative con la Sublime Porta finirono per essere condotte dai Governi della Gran Bretagna e della Germania.

La Turkish Petroleum Company (TPC) fu costituita con un capitale azionario suddiviso tra l'Anglo-Persian Oil Company (partecipazione di maggioranza), l'Anglo-Saxon Oil Company, la Deutsche Bank, proprietaria delle Ferrovie Anatoliche e il signor Gulbenkian, più noto col nome di Mister Cinque per Cento, detentore del 5% delle azioni. Il 19 marzo 1914, la TPC fu creata in Inghilterra e cinque giorni più tardi gli ambasciatori della Gran Bretagna e della Germania chiesero al Gran Visir turco di rilasciare alla nuova compagnia una concessione per l'esplorazione e lo sfruttamento dei giacimenti petroliferi dei vilayet (distretti) di Mossul e di Baghdad. Il 28 giugno 1914, all'incirca un mese prima dello scoppio del conflitto mondiale, il Gran Visir rispose con una lettera in cui faceva riferimento al conferimento dei diritti petroliferi sui vilayet di Mossul e di Baghdad alla TPC, al diritto del Governo turco di entrare a far parte, nel momento in cui lo avesse desiderato, della compagnia, e all'obbligo per la TPC di indennizzare qualsiasi altro titolare di diritti nelle suddette aree.

Durante la Prima Guerra Mondiale, i Turchi cominciarono la perforazione per la produzione del petrolio nei pressi di Baghdad, in una struttura nota col nome di Qaiyarah. Il 10 marzo 1917, i Britannici, che da Bassora avanzavano verso nord, raggiunsero Baghdad[2] e, poco dopo, costruirono una piccola raffineria per sfruttare il petrolio prodotto a Qaiyarah, che fu usato come carburante per

[2] Circa ottantasei anni più tardi, le truppe britanniche si sarebbero di nuovo messe in marcia verso Baghdad.

gli autocarri dell'esercito (Owen, 1975). Tale situazione rimase immutata fino al periodo successivo alla firma dell'armistizio, nel novembre 1918.

Dopo aver sconfitto la Turchia e la Germania nella Grande Guerra, le potenze vincitrici iniziarono ad affrontare una serie di questioni riguardanti l'ex Impero Ottomano, tra cui quella dei diritti petroliferi in Mesopotamia. A rigor di termini, questo nome indica solo il territorio compreso tra il Tigri e l'Eufrate, ma allora era comunemente impiegato anche per designare l'area che oggi chiamiamo Iraq. Non avendo partecipato ai disperati combattimenti contro l'Impero Ottomano, gli Stati Uniti non furono consultati, ma in seguito, quando finalmente fu rilasciata, tentarono di ottenere una quota nella concessione irachena. Allo stesso tempo gli Alleati si spartirono i territori dell'ex Impero Ottomano, affidando i Mandati della Palestina, della Transgiordania, della Siria e dell'Iraq alla Gran Bretagna e alla Francia. All'Emiro Feisal, figlio del Sovrano hashimita Hussein dell'Higiāz e della Mecca, furono assegnati prima il trono della Siria e poi quello dell'Iraq e a suo fratello Abdullah quello vacante della Transgiordania.

In ogni caso, dopo una serie di dure trattative tra gli Alleati, i Tedeschi furono estromessi dalla TPC e la loro quota passò alla Compagnia di Stato francese, la Compagnie Française des Petroles (CFP), la Total. Ma, all'improvviso, la situazione politica dell'Iraq precipitò. A tre anni circa dalla liberazione da parte delle truppe britanniche, il neonato Iraq divenne teatro di una vasta ribellione: nel 1920, la maggioranza sciita innalzò la bandiera nera della rivolta che fu soffocata nel sangue (tra gli Iracheni si contarono 8.450 vittime e tra i Britannici 2.200). Così, le ambizioni della maggioranza sciita vennero drasticamente ridimensionate a vantaggio di quelle della minoranza sunnita e il 23 agosto 1921, il Re sunnita Feisal salì sul trono di un Iraq formalmente indipendente.[3]

Si tratta di un evento di cruciale importanza: Feisal, infatti, apparteneva alla Casa di Hāshim nell'Higiāz, allo stesso lignaggio tribale, cioè, del Profeta, cosa che legittimava la sua autorità (o almeno così si pensava) agli occhi sia degli sciiti, sia dei sunniti. Allo stesso tempo, fu stipulato un accordo per la difesa del paese con la Gran Bretagna, in base al quale i soldati britannici avrebbero presidiato le loro basi e, inoltre, gli uomini del Governo britannico preferivano che lo sviluppo dei campi petroliferi iracheni fosse promosso da capitali inglesi. Le analogie tra la situazione dell'Iraq degli anni Venti del 20° secolo e quella in cui si trova attualmente il paese sono sorprendenti: oggi come allora, infatti, il problema delle basi militari straniere è al centro dell'attenzione.

Nel 1922, scoppiò una controversia tra il Regno dell'Iraq, di recente divenuto indipendente, e la neonata Repubblica Turca sulla linea di confine che divideva i due paesi e, in particolare, sulla situazione del vilayet di Mossul e dei suoi abitanti curdi. Le clausole dell'accordo concluso nel giugno 1926 tra la Turchia, l'Iraq e la Gran Bretagna sono molto importanti perché stabilirono che la linea di confine fosse modificata in modo da soddisfare tutte le parti in causa e che per venticinque anni l'Iraq avrebbe versato alla Turchia il 10% delle royalty petrolifere prelevate nell'area di Mossul o, in alternativa, la somma di 500.000 sterline per la rinuncia della Repubblica Turca ai propri diritti (Shwadran, 1959). Mahmud sostiene che le condizioni dell'accordo sono state rispettate, dal momento che alla Turchia è stata pagata la somma stabilita per la rinuncia ai suoi diritti (Mahmud, 2003).

Nel frattempo, i geologi dei vari azionisti della TPC iniziarono a lavorare sul terreno in condizioni molto difficili. Tuttavia, nessun accordo era stato stipulato per quanto riguardava i diritti petroliferi in Iraq: esisteva solo la lettera di intenti scritta prima del conflitto dal Visir ottomano e dagli azionisti della TPC. Occorreva porre al più presto rimedio a questa situazione ma, a quel punto, entrò in gioco la grande diplomazia. Gli Statunitensi, che temevano di esaurire le proprie scorte di petrolio, avevano finalmente deciso di avventurarsi nell'esplorazione internazionale. Ben presto si resero conto che il fatto di non aver ratificato il Trattato di Versailles aveva indebolito la loro posizione in Iraq, ma ciònonostante ribadirono che tutte le potenze vincitrici dovevano essere trattate allo stesso modo negli accordi postbellici e che si doveva permettere alle compagnie petrolifere statunitensi di entrare a far parte della TPC, imponendo quello che in seguito sarebbe stato chiamato *principio della porta aperta*. Tuttavia, come avrebbe osservato Henry Longhurst, nei casi in cui erano in gioco i diritti petroliferi sull'Arabia Saudita, la *porta* tendeva ad aprirsi in una sola direzione, vale a dire, come accade anche ai giorni nostri, a esclusivo vantaggio degli Stati Uniti (Longhurst, 1959).

Nel frattempo il neonato Regno dell'Iraq aveva dovuto affrontare un altro ordine di problemi: il 21 marzo 1925, infatti, esso si era trasformato in una monarchia costituzionale. In base alla nuova Costituzione, l'Islam era la religione ufficiale del paese (anche se le corti civili e penali, così come quelle laiche, avrebbero dovuto coesistere con le diverse giurisdizioni religiose). La sovranità risiedeva nel popolo e il Parlamento doveva essere costituito da una Camera dei Deputati e da un Senato. Qualche giorno dopo, il 24 marzo 1925, fu firmato il contratto di concessione che conferiva alla TPC ogni diritto petrolifero sui vilayet di Mossul e di Baghdad.

Benché tutt'altro che perfetta, la monarchia costituzionale irachena era, a suo modo, un sistema politico

[3] Prima di allora, l'Iraq era governato dalla Gran Bretagna come Mandato sotto l'egida e in nome della Lega delle Nazioni.

rappresentativo. In Iraq, le ultime libere elezioni (prima di quelle del 2005) si svolsero nel 1953. In seguito, dopo il rovesciamento della monarchia, nel 1958, furono adottate ben tre diverse Costituzioni repubblicane (1965, 1990 e 1995), l'ultima delle quali riconosceva il potere di Saddam Hussein, dei membri della sua famiglia e dei suoi congiunti. Attualmente, il paese è retto da una Costituzione provvisoria. Tenendo conto della composizione della popolazione, fortemente differenziata dal punto di vista etnico e religioso, i Governi iracheni non hanno mai aderito a un sistema giuridico islamico ben definito (v. oltre), optando per una combinazione di leggi laiche, commerciali e di altro tipo, emanate in base alle circostanze.

Negli anni successivi hanno avuto luogo altri importanti eventi. Il 30 giugno 1927, la TPC iniziò la trivellazione del suo sesto pozzo, il Baba Gurgur n. 1, situato sull'anticlinale di Kirkuk, nel vilayet di Mossul, in quello che oggi alcuni ritengono sia territorio curdo. Il 14 ottobre 1927, una volta raggiunti i calcari primari del Miocene (lo stesso orizzonte geologico dei produttori di Asmari, in Iran), dal pozzo fuoriuscì un getto di petrolio che sovrastava la 'taglia fissa' e che seguitò a sgorgare a un ritmo stimato in 90.000 barili al giorno. Nonostante questo colpo di fortuna, gli azionisti inglesi, olandesi e francesi della TPC mantennero la parola data e, il 31 luglio 1928, col Red Line Agreement, gli Statunitensi entrarono a far parte della TPC.

Nel 1929 la compagnia cambiò nome, assumendo quello di Iraq Petroleum Company (IPC) e, più tardi, ottenne i diritti petroliferi su tutto il territorio a est del Tigri, per un totale di 46.000 miglia quadrate. In seguito, i diritti petroliferi sull'intero Iraq, incluso il vilayet di Bassora, furono conferiti all'IPC, nel quadro di una serie di nuovi contratti di concessione cui erano stati apportati diversi emendamenti. Questa vasta area di concessione avrebbe reso difficili i rapporti tra il Governo ospite e l'IPC, esercitando una profonda influenza sulla stesura dei contratti di concessione moderni.

12.12.5 Le concessioni dell'Iraq Petroleum Company (IPC)

Quello della concessione è uno strumento giuridico piuttosto antico, riconosciuto sia dalla *common law* inglese sia dalla tradizione del codice civile francese, benché non sia facile trovarne definizioni soddisfacenti. Il sito web del Governo della Nuova Zelanda si rivela molto utile a questo proposito, poiché fornisce una definizione informale, ma ampiamente applicabile, delle concessioni che possono essere rilasciate dai suoi dipartimenti per l'esercizio di attività commerciali sul suolo pubblico: «La concessione è un'autorizzazione ufficiale che consente di operare in un'area gestita da un dipartimento e può essere rilasciata in forma di locazione, licenza, permesso o servitù prediale».

Nel paragrafo successivo, si afferma che il rilascio di una concessione è previsto, *inter alia*, per l'esplorazione e lo sfruttamento dei minerali e che i concessionari devono pagare una tassa di concessione per il diritto loro accordato di trarre vantaggi commerciali o di altra natura dal suolo pubblico. Questa tassa deve essere determinata attraverso una contrattazione e può essere costituita da una percentuale del ricavo lordo, da una certa somma per ettaro, da un importo fisso o da una combinazione dei precedenti. A volte, la possibilità di ottenere una concessione è oggetto di un'offerta pubblica (è messa cioè all'asta e aggiudicata al concorrente che fa l'offerta più vantaggiosa), ma la maggior parte delle concessioni viene rilasciata su richiesta di persone fisiche o giuridiche che contattano il dipartimento per ottenere l'autorizzazione necessaria a esercitare una particolare attività. La concessione così rilasciata assicura il diritto giuridicamente riconosciuto di svolgere l'attività imprenditoriale in questione nel territorio gestito dal dipartimento, la definizione dei rapporti formali tra il concessionario e il dipartimento tale da rendere entrambe le parti consapevoli dei propri obblighi, la certezza del possesso fino al termine della concessione, purché il concessionario ne rispetti i termini.

Tutte queste definizioni e precisazioni possono essere direttamente applicate alle prime concessioni petrolifere rilasciate in Medio Oriente, anche se queste ultime sembrano avere una portata più vasta (v. oltre). Nel 1925, quando fu stipulato il contratto di concessione con la TPC, in Iraq non esisteva una legislazione petrolifera che conferisse efficacia alla transazione, benché fosse stata da poco promulgata una nuova Costituzione. Secondo Shwadran, si deve ritenere che l'accordo per il conferimento dei diritti petroliferi alla TPC abbia assunto forza di legge nel momento in cui il Governo iracheno (*sic*) sottoscrisse il contratto.

Nel frattempo furono conclusi alcuni accordi che consentivano di sfruttare i giacimenti petroliferi rinvenuti in aree cedute dall'Iran all'Impero Ottomano in occasione di una rettifica della linea di confine tra i due paesi (Bunter, 2004). La Gran Bretagna ottenne dalla Turchia il riconoscimento del fatto che la concessione anglo-persiana coprisse anche quelle aree. Così, il 30 agosto 1925, fu stipulato un accordo tra il Governo iracheno e l'APOC, in base al quale una consociata dell'APOC, la Khanaqin Company, avrebbe ottenuto una concessione petrolifera esclusiva della durata di trentacinque anni su 684 miglia quadrate di quei territori, ben distinta da quella del gruppo TPC-IPC. L'accordo prevedeva inoltre la costruzione di una raffineria che avrebbe fornito prodotti petroliferi a tutto l'Iraq e che si sarebbe a sua volta approvvigionata di petrolio dal campo di Naft Khaneh, scoperto in quell'area, che aveva una capacità produttiva di circa 3.000 barili al giorno.

In seguito, fu costituita una società affiliata di distribuzione, la Rafidain Oil Company, che aveva il compito di rifornire il mercato iracheno di prodotti petroliferi, in particolare benzina, cherosene (chiamato anche paraffina) e diesel. Owen asserisce che negli anni Cinquanta le due compagnie erano di proprietà dello Stato iracheno; inoltre, entrambe svolgono ancora oggi la loro attività separatamente dall'Iraq National Oil Company (INOC), questione su cui torneremo più avanti (Owen, 1975).

Dal punto di vista giuridico, il celebre Red Line Agreement è molto interessante: rappresenta, infatti, uno dei primi esempi di quello che oggi chiamiamo Joint Operating Agreement (JOA), con cui due o più compagnie petrolifere, spesso di diversa nazionalità, formano un gruppo imprenditoriale privo di personalità giuridica per la gestione delle operazioni petrolifere. Questa semplice forma di accordo non è assimilabile a una vera e propria partnership nel significato che la *common law* inglese attribuisce al termine;[4] tuttavia, tale espressione viene spesso impiegata in senso atecnico in riferimento al JOA, benché non sia affatto appropriata. Nel JOA, i partner IOC formano un gruppo *no profit* allo scopo di finanziare e gestire congiuntamente le operazioni petrolifere di esplorazione e produzione e spesso si accordano per non trovarsi a dover competere in un'area di mutuo interesse (Area of Mutual Interest, AMI).[5] Nel caso di specie, l'area di mutuo interesse era definita dalla linea rossa tracciata su una mappa da Calouste Gulbenkian, con cui quest'ultimo intendeva delimitare la sovranità prebellica del Sultano ottomano generalmente riconosciuta dal diritto internazionale.[6]

Il gruppo creato dall'IPC era così valido che le compagnie che ne facevano parte lo utilizzarono per le attività di esplorazione e produzione condotte in altri paesi del Medio Oriente, dato che in seguito esso ottenne concessioni petrolifere in Palestina, in Siria, in Oman e negli Emirati Arabi Uniti: alcune di queste sono ancora in vigore. Il capitale azionario del gruppo IPC si sarebbe poi suddiviso come segue: Anglo-Persian, 23,75%, Royal Dutch-Shell, 23,75%, Compagnie Française des Petroles, 23,75%, Calouste Gulbenkian, 5% e l'americana Near East Development Corporation, 23,75%. Quest'ultima era a sua volta di proprietà dell'Atlantic Refining Company (16,66%), della Gulf Oil Corporation (16,66%), della Pan American (Standard Oil dell'Indiana, Amoco) (16,66%), della Standard Oil del New Jersey (Esso, 25%) e della Standard Oil di New York (SOCONY-Mobil, 25%). L'Anglo-Persian ottenne una royalty addizionale pari al 10% della produzione, in riconoscimento della sua posizione di preminenza nel gruppo.

I contratti di concessione stipulati tra il Governo iracheno e l'IPC, così come quelli conclusi prima e dopo in Iran, in Bahrein, in Kuwait e in Arabia Saudita erano senza alcun dubbio giuridicamente validi per la legge islamica, poiché gli *ulama* non sollevarono nessuna obiezione in merito. Presentavano, tuttavia, taluni sciagurati difetti che hanno profondamente condizionato il modo in cui sono strutturati gli attuali contratti: erano concessioni esclusive, coprivano grandissime estensioni e avevano una durata molto lunga.[7]

Gli oneri fiscali potevano essere corrisposti al Governo sotto forma di royalty (tanti scellini per tonnellata di petrolio), indipendentemente dal prezzo del petrolio; in seguito, tuttavia, l'utile imponibile iniziò a essere calcolato in base al prezzo di riferimento del petrolio, che era tendenzialmente fissato dalle IOC (Vernon, 1976).

Nonostante il precedente stabilito nel 1901 dalla concessione persiana, nella maggior parte dei casi, non si fece ricorso, se non in modo ambiguo, alle diverse forme di partecipazione statale.

Non erano state ancora introdotte le clausole di rilascio di aree, cosicché la IOC, dopo aver scoperto un giacimento, poteva impegnarsi a sfruttarlo senza dover condurre ulteriori esplorazioni nella sua vasta area di concessione. Ciò significava che i piani finanziari del Governo, strettamente legati alle entrate provenienti dall'area di concessione, dipendevano dalle necessità contingenti della IOC.

Quest'ultimo difetto è in una certa misura connaturato agli accordi aventi a oggetto l'estrazione di minerali. Tuttavia, gli attuali contratti di concessione riguardano aree di concessione molto meno vaste di quelle del passato e obbligano la IOC a concordare un programma di lavoro relativo alle operazioni di esplorazione da effettuare entro un breve periodo di tempo, per poi restituire tutta l'area non soggetta alla licenza di produzione al Governo, che può accordare a terzi una nuova licenza sull'area resa.

---

[4] Nef ha usato il termine *co-partnery*, decisamente più appropriato, in riferimento ad accordi analoghi conclusi da società attive nel campo dell'industria del carbone inglese (Nef, 1932).

[5] Nel caso dell'IPC, il gruppo non era privo di personalità giuridica, poiché era stato registrato in Gran Bretagna come società a responsabilità limitata. Ai nostri giorni, questa tipologia di partnership verrebbe definita *incorporated joint venture*.

[6] È interessante osservare che Gulbenkian non incluse nell'area delimitata dalla linea rossa lo Stato del Kuwait, cosa che sembra indicare che le pretese avanzate dall'Iraq nei confronti del Kuwait, oggi venute meno, fossero decisamente poco fondate.

[7] Nonostante le affermazioni di alcuni autori, questi difetti non riguardano solo le concessioni rilasciate in quel periodo nel Golfo Arabico e in Africa settentrionale. Negli anni Settanta, una compagnia petrolifera ha ottenuto una concessione esclusiva su una vasta area al largo della Danimarca e, dopo l'approvazione del Petroleum (Production) Act, nel 1934, nel Regno Unito è stata rilasciata una licenza mineraria della durata di 75 anni rinnovabile per altri cinquanta. Fino a non molto tempo fa, inoltre, nei Paesi Bassi si rilasciavano licenze minerarie perpetue.

I vecchi contratti di concessione sono poco chiari anche per quanto riguarda la proprietà del petrolio. Benché le monarchie islamiche potessero conferire diritti sui giacimenti petroliferi esistenti nel sottosuolo a concessionari stranieri, tali diritti non erano privi di limiti. Blinn *et al.* (1986) asseriscono che secondo la legge dell'Islam i *depositi di idrocarburi,* espressione con cui probabilmente indicano l'Olio e il Gas *In Situ* (abitualmente in lettere maiuscole), non possono in alcun modo essere acquisiti da un privato. Il loro sfruttamento da parte di terzi può aver luogo solo attraverso la stipulazione di un contratto di sfruttamento, per un periodo prestabilito e nei limiti dell'area di concessione. Gli autori proseguono affermando che la IOC non può divenire proprietaria del deposito e che i suoi diritti si limitano all'acquisizione del minerale a testa pozzo. Non spiegano, tuttavia, se questo principio fosse condiviso dalle IOC nel periodo in cui furono firmati i primi contratti di concessione. Un tale punto di vista sembra in disaccordo con l'interpretazione del significato del termine che in arabo sta per concessione (*iqta*) offerta da el-Malik nel 1996 (v. oltre). Inoltre, nella sua analisi delle vecchie concessioni minerarie nelle Indie Orientali Olandesi, anche l'avvocato indonesiano Kusumaatmadja ha espresso l'opinione secondo cui i diritti dei concessionari stranieri erano molto ampi e includevano la proprietà, che poteva essere ipotecata, essendo *in rem* più che *ad rem* (Kusumaatmadja, 1974).

12.12.6 La geopolitica moderna e lo status giuridico del petrolio iracheno

Nel mondo vi sono molti grandi Stati-nazione costituiti da gruppi etnici e religiosi molto diversi tra loro e, tra questi, l'esempio più calzante è probabilmente quello della Confederazione Elvetica (Svizzera), che è forse la nazione meglio governata del globo. Non esiste, quindi, una particolare ragione per cui l'Iraq, nonostante la composizione fortemente differenziata dal punto di vista etnico e religioso della sua popolazione, non debba riuscire a godere di un'analoga, invidiabile, stabilità.[8]

Negli anni Venti e Trenta del 20° secolo, la situazione del nuovo Regno dell'Iraq, nato dallo smembramento dell'Impero Ottomano, era tutt'altro che tranquilla. L'emigrazione ebraica nella Palestina Araba, allora sotto mandato britannico, non fu priva di conseguenze per la politica irachena e, nonostante l'orientamento filobritannico del Primo Ministro del tempo, Nuri es Said, la presenza dei Britannici nel paese non era ben vista dalla popolazione. Tuttavia, per la partnership dell'IPC, questa presenza era di inestimabile valore, perché non solo infondeva un benefico senso di sicurezza a tutti gli investitori del gruppo, ma offriva ai partner non britannici una vera e propria garanzia di copertura, finanziata dai contribuenti britannici. Il comune cittadino iracheno tendeva a confondere la presenza dell'esercito, delle basi militari e degli acquartieramenti britannici con la preponderante influenza del Governo britannico e dell'IPC. Non è sorprendente, quindi, che in alcuni settori dell'esercito iracheno iniziasse a serpeggiare un senso di scontentezza e di insoddisfazione, misto a sentimenti nazionalistici.

Nel 1941, il malcontento degli Iracheni si trasformò in aperta rivolta e un gruppo di ufficiali superiori dell'esercito, noto col nome di *Quadrato d'oro*, tentò un colpo di Stato, che fu soffocato sul nascere dai soldati e dai marinai britannici. Ma ormai il danno era stato fatto: tra i Britannici e gli Iracheni non si ristabilirono più buoni rapporti e, nel 1958, la monarchia filobritannica fu rovesciata da un altro gruppo di ufficiali, tra cui si distinse il generale sciita Qassem. La legge n. 80 del 12 dicembre 1961 escluse dalla concessione dell'IPC tutti i territori precedentemente assegnati, a eccezione di quelli che circondavano i campi di produzione.

Prima del colpo di Stato del 1958, l'Iraq, nonostante la crescente importanza delle entrate derivanti dal petrolio, era ancora un paese prevalentemente agricolo. La classe dirigente irachena era dominata da un pugno di grandi proprietari terrieri e nel paese vi erano 4,4 milioni di contadini senza terra, mentre 3.600 persone possedevano l'80% dei terreni coltivabili, una situazione comune a molti paesi arabi. In una certa misura, il Governo iracheno aveva deciso di finanziare i propri obiettivi di sviluppo nazionale con le entrate derivanti dal petrolio e, nel 1950, creò il Consiglio per lo Sviluppo dell'Iraq (Iraqi Development Board, IDB) che aveva il compito di sovrintendere alla spesa della quota di ricavi petroliferi dell'Iraq (Tanzer, 1969). Inizialmente, il Consiglio avrebbe dovuto ricevere l'intera quota irachena ma, come molti altri contratti petroliferi di quel periodo, nel 1952, la concessione Iraq-IPC fu rinegoziata, e gli utili ripartiti nel seguente modo: 50% al Governo e 50% all'IOC. Così, in considerazione del notevole aumento della quota irachena, si decise di ridurre la quota spettante all'IDB al 70% e di assegnare il rimanente 30% al budget ordinario del Governo per le spese correnti.

In seguito alla caduta della monarchia, nel 1958, e alla successiva acquisizione di controllo dell'IPC, l'Iraq e altri paesi arabi iniziarono ad avventurarsi in quello che sarebbe stato un lungo periodo di nazionalismo fortemente tinto di socialismo. Questa tendenza si ispirava

[8] Occorre precisare che, nonostante la netta prevalenza dei musulmani e, in particolare, degli sciiti (60-65% della popolazione), in Iraq vi sono molte comunità di cristiani assiri e caldei, così come gruppi islamici più eterodossi. La presenza degli Ebrei, che una volta costituivano un'importante minoranza, oggi è irrilevante.

agli esempi dell'egiziano Gamal Abdel Nasser e dell'arabo siriano cristiano Michel Aflaq, fondatore del partito *Ba'ath* (Rinascita) che aveva diramazioni clandestine in Siria e in Iraq. Nasser aveva già nazionalizzato una consociata della Shell egiziana, l'Anglo-Egyptian Oilfields, e in tutto il mondo arabo sembrava che il controllo statale dei posti di comando dell'economia fosse ormai un fenomeno che rientrava nell'ordine naturale delle cose. Nel 1952, in Iran, Mossadeq nazionalizzò l'Anglo-Persian Company (che aveva assunto il nome di Anglo-Iranian Company), senza tener conto del fatto che per realizzare il valore del petrolio occorreva venderlo sul mercato. In Iraq, in Kuwait, in Arabia Saudita, in Libia, in Algeria e in altri paesi mediorientali stavano per essere effettuate altre nazionalizzazioni, ma innanzitutto i grandi paesi produttori di petrolio dovevano strappare alle IOC il controllo dei meccanismi di formazione del prezzo del petrolio.

Nel 1960, a Baghdad, fu fondata l'Organization of Petroleum Exporting Countries (OPEC), nel corso di un incontro tra i primi cinque paesi produttori di petrolio del mondo, esclusi gli Stati Uniti e l'Unione Sovietica. I cinque membri fondatori dell'OPEC erano l'Iraq, l'Iran, il Venezuela, il Kuwait e l'Arabia Saudita che, non a caso, appartenevano tutti alle file dei paesi meno sviluppati. In seguito, sarebbero entrate a far parte dell'OPEC molte altre nazioni, tra cui l'Indonesia, la Libia, l'Algeria e la Nigeria.

In Iraq, un lungo periodo di instabilità politica aveva fatto seguito agli anni relativamente tranquilli di Nuri es Said e della monarchia costituzionale. Durante uno dei tanti colpi di Stato che si succedettero in quel periodo, rischiò di perdere la vita il giovane Saddam Hussein, allora membro del partito *Ba'ath*. Nel 1963, il generale Qassem, allora a capo del Consiglio del Comando Rivoluzionario e nuovo Capo del Governo iracheno, fu assassinato. Nel 1964, nel corso di un breve Governo costituzionale fu creata l'INOC, alla quale, nel 1967, furono conferiti i diritti petroliferi esclusivi su gran parte del territorio nazionale. Nel 1968, la compagnia nazionale irachena diede inizio alle operazioni petrolifere autonomamente e, nello stesso anno, il partito *Ba'ath* prese il potere, che lasciò solo quando costretto. Sotto molti aspetti, questo evento fu una vera e propria calamità per gli Iracheni, anche se inaugurò un periodo di sviluppo nazionale e prosperità personale per molti.

12.12.7 Partecipazione statale e nazionalizzazione negli anni Settanta del 20° secolo

Una volta fondata, nel 1960, l'OPEC rimase inerte fino a quando, nel 1969, il mondo del petrolio fu sconvolto dall'ascesa al potere in Libia del Colonnello Muammar al Ghaddafi. Come molti membri delle classi dirigenti dell'Iraq, dell'Algeria e dell'Egitto, Ghaddafi era un radicale, determinato ad aumentare il peso dello Stato libico nel settore petrolifero. Decise di colpire per prima la più debole delle IOC attive in Libia, la relativamente piccola Occidental Petroleum (la Oxy), sapendo che questa compagnia era in possesso di importanti contratti di fornitura di greggio ma non disponeva di sufficienti fonti di approvvigionamento. Ridusse unilateralmente la produzione della Oxy, per poi tornare sui suoi passi in cambio di un aumento della quota di ricavi spettante al Governo. Poi fu la volta delle altre IOC e il controllo dei ritmi di produzione da parte del Governo ospite finì per sostituire il vecchio sistema del prezzo di riferimento. In questo periodo emerse un'altra richiesta: i Governi ospitanti volevano *partecipare* come soci ordinari alle operazioni condotte dalle IOC nei loro paesi. Negli anni Sessanta e Settanta, il soddisfacimento di queste due richieste, quella cioè relativa al controllo del prezzo del petrolio attraverso le quote di produzione imposte dal Governo e quella riguardante l'associazione partecipativa, segnarono il passaggio del potere dalle IOC ai Governi dei paesi produttori di petrolio.

All'incirca nello stesso periodo, l'Assemblea Generale delle Nazioni Unite emanò una serie di risoluzioni che assicuravano la sovranità permanente delle nazioni sulle proprie risorse minerarie. Nelle principali nazioni produttrici di petrolio furono così create le Compagnie petrolifere di Stato (State Oil Companies, SOC). Nel 1972, l'IPC fu parzialmente nazionalizzata (in realtà, fu concessa una percentuale di partecipazione allo Stato iracheno); non entrò, tuttavia, a far parte dell'INOC ma divenne una distinta compagnia di Stato, l'Iraqi Company for Oil Operations (ICOO), creata subito dopo la nazionalizzazione.[9]

Questa forma di partecipazione statale è la caratteristica del settore petrolifero iracheno. Nel paese operano molte piccole o medie imprese petrolifere, upstream, midstream e downstream, di proprietà dello Stato, ognuna delle quali svolge differenti funzioni e ha diverse aree operative (v. oltre) e non è chiaro se potranno sopravvivere nell'attuale forma dopo la restituzione della sovranità al popolo iracheno. Nel 1973, durante la guerra arabo-israeliana del Kippur, il Governo iracheno nazionalizzò anche le quote degli ultimi partner americani dell'IPC: la Standard Oil del New Jersey, la Mobil Oil, la Royal Dutch e la famiglia Gulbenkian. Rimanevano solo i partner inglesi e francesi, ma nel 1975 anche le loro quote furono nazionalizzate.

[9] Ci si chiede cosa sarebbe accaduto in Iraq se la percentuale di partecipazione irachena alla IPC fosse stata trasferita a vantaggio dei privati cittadini iracheni.

Il diritto internazionale riconosce agli Stati la facoltà di disporre la nazionalizzazione o l'espropriazione di attività economiche o beni privati mediante provvedimenti legislativi, a condizione che venga offerto un adeguato indennizzo. Sembra che alcuni insigni studiosi musulmani abbiano posto in questione la legittimità, dal punto di vista della *sharia,* delle nazionalizzazioni delle concessioni petrolifere (*iqta*) effettuate in Medio Oriente negli anni Sessanta e Settanta. Secondo il giurista islamico Al Maududi, «nessuno Stato e nessuna assemblea legislativa hanno il diritto di privare arbitrariamente le persone dei loro diritti, così come quello di rilevare proprietà legittime o di interferire con la loro gestione, se non per una giusta causa».

Nel diritto islamico l'espressione *giusta causa* rimanda ai casi di estrema necessità, come, per es., le guerre o le carestie, che non sembra abbiano fatto da sfondo alle nazionalizzazioni effettuate in Iran, in Arabia Saudita, in Kuwait e in Iraq. Qualsiasi illegittima privazione di proprietà legalmente detenute è considerata un *ghash*, vale a dire un'usurpazione, e qualsiasi trasferimento di tali proprietà a un terzo dà luogo a un possesso illegittimo (*yad mutila*) del terzo stesso. Se le concessioni petrolifere dovevano considerarsi atti con cui si conferiva essenzialmente il diritto amministrativo di estrazione dei minerali, vale a dire *iqta istighlal*, allora il concessionario, non avendo acquisito il diritto di proprietà sui minerali del sottosuolo, non poteva chiedere un indennizzo per la sua perdita al momento della nazionalizzazione. Poteva, tuttavia, rivendicare la proprietà di tutti i minerali estratti prima della nazionalizzazione e chiederne la restituzione. Nel caso, invece, in cui le concessioni fossero considerate *iqta tamleek*, vale a dire trasferimenti del diritto di proprietà sui giacimenti minerari presenti nel sottosuolo, allora il concessionario poteva chiedere un indennizzo per tutti i minerali estratti da altri anche dopo il decreto di nazionalizzazione (El-Malik, 1996).

Nel 1975, le unità di produzione dell'IPC nei vilayet di Mossul e di Baghdad erano passate alla nuova SOC, la ICOO, e quelle del vilayet di Bassora all'INOC, mentre i più piccoli impianti dei territori al confine appartenevano alle imprese di Stato Khanaqin Oil Company e Rafidain Oil Company. Quell'anno il paese produsse un totale di 2.248.000 barili al giorno. In quel periodo, a causa di una serie di problemi politici, le esportazioni di petrolio dall'Iraq settentrionale attraverso la Siria erano quasi del tutto cessate e quelle che passavano per Israele si erano interrotte già da molto tempo. Nell'Iraq meridionale era stato costruito un sistema di oleodotti per l'esportazione che arrivava allo Shatt al Arab e, in seguito, ne fu realizzato un altro che attraversava il confine con l'Arabia Saudita, congiungendosi col sistema di oleodotti di questo paese.

Nonostante le sue accentuate tendenze socialiste, l'Iraq era ben lungi dall'essere contrario agli investimenti stranieri nel settore petrolifero e, tra il 1968 e il 1972, stipulò con le IOC tre *risk service agreements* per interi cicli petroliferi (E e P). In questo tipo di accordo, la IOC straniera agiva in veste di contractor nei confronti della SOC irachena, assumendo, tuttavia, tutti i rischi relativi alle fasi di esplorazione e di produzione. Nel caso in cui avesse effettuato una scoperta commercialmente apprezzabile, la IOC aveva diritto al rimborso delle spese e a essere remunerata per i rischi corsi con una quota concordata della produzione, corrisposta per contanti. In alternativa, la IOC poteva acquistare una quota della produzione con il denaro guadagnato. Non sappiamo se questi contratti prevedessero una forma più o meno accentuata di partecipazione diretta dello Stato. Il primo *risk service agreement* iracheno fu stipulato con la compagnia francese Elf-Erap e copriva una regione orientale vicina al confine con l'Iran, dove i francesi scoprirono tre campi, due dei quali celavano riserve dell'ordine di miliardi di barili. Nel 1972, la INOC concluse un *risk service contract* con la Braspetro, che nel 1977 scoprì il campo di Majnoon, le cui riserve ammontavano a venti miliardi di barili. Nel 1973, la IOC concluse un accordo analogo con l'indiana Oil and Natural Gas Corporation (ONGC) ma, nel 1977, questi diritti vennero meno. Nel 1978 e nel 1979 vennero meno anche i diritti dei gruppi Elf e Braspetro.

12.12.8 Il sistema giuridico iracheno

El Ahdab ha descritto a grandi linee il sistema giuridico attualmente vigente in Iraq, riconoscendo in esso la profonda influenza delle seguenti tradizioni giuridiche: *a*) la versione ottomana della legge islamica e il *fiqh*, vale a dire la Megelleh; *b*) la legislazione inglese, risalente al periodo dell'occupazione britannica, tra la fine degli anni Dieci e gli anni Venti del 20° secolo; *c*) la legislazione egiziana, attraverso la profonda influenza esercitata dalle istituzioni e dalle leggi di questo paese in tutto il mondo arabo; *d*) la legislazione socialista, che rispecchia le idee economiche e sociali del partito arabo *Ba'ath* (El-Ahdab, 1999).

A questo elenco si potrebbero aggiungere la legge o le leggi consuetudinarie tribali e la *common law*. È sorprendente constatare come, nonostante il peso preponderante della Gran Bretagna nelle vicende politiche del Golfo Arabico e del Medio Oriente in generale, almeno nel periodo precedente agli anni Cinquanta, in quest'area prevalessero altre influenze giuridiche. Gran parte del sistema giuridico di questi paesi è stato profondamente influenzato dal codice civile egiziano e dal diritto civile francese, al quale, in una certa misura, il primo è ispirato: l'Egitto, infatti, ha sempre svolto un ruolo di primo piano nella vita politica ed economica del mondo

arabo, a eccezione del breve periodo dell'apertura di Sadat allo Stato di Israele, negli anni Ottanta.

Nel 19° secolo, il Sultanato Egiziano, benché formalmente soggetto alla Sublime Porta di Istanbul, era divenuto *de facto* uno Stato indipendente governato da un Vicerè, (khedive). In questo paese, la sharia coesistette con diverse versioni del diritto europeo, applicate dai tribunali consolari e poi dai tribunali misti egiziani, fino al 1875, anno in cui furono promulgati, sotto l'autorità del khedive, numerosi codici che si ispiravano al diritto francese, vale a dire al codice civile, al codice commerciale, al codice della navigazione, al codice di procedura civile e al codice di procedura penale francesi. Questo processo di recezione legislativa in seguito fu adottato da molti altri paesi arabi, incluso l'Iraq.

Un'altra decisiva influenza è quella delle dottrine e delle pratiche del socialismo arabo e, in particolare, di quelle adottate dal *Ba'ath.* Benché la storia di questo partito sia ben documentata (Mansfield, 1978), non è facile districarsi nel groviglio delle credenze dei suoi padri fondatori. Occorre ricordare che tra gli anni Trenta e gli anni Quaranta, il mondo sembrava diviso tra due poli d'attrazione politici: il socialismo/comunismo, da un lato, e le diverse forme di fascismo, dall'altro: la democrazia liberale sembrava essere in declino e l'Islam era scarsamente visibile come forza politica. L'esempio della Russia sovietica e quello del socialismo, come strumento di liberazione nazionale, esercitavano un'attrazione irresistibile sulle popolazioni coloniali del Medio Oriente e dell'Africa. Nel 1944, l'arabo cristiano Michel Aflaq fondò in Siria, insieme a un pugno di persone che condividevano le sue vedute, il partito *Ba'ath.* Mansfield ritiene che gli scritti di Aflaq, che colpiscono per il loro romanticismo e il loro idealismo, non siano affatto chiari. Egli affermò che la missione degli arabi era definita dal trinomio *libertà*, *unità* e *socialismo*, che, a suo parere, significava libertà politica, culturale e religiosa, così come liberazione dal dominio coloniale, un'aspirazione che non sembra essere stata pienamente realizzata in nessuno dei paesi arabi.

Un'altra influenza formativa può essere individuata nel Movimento Egiziano dei Giovani Ufficiali, sorto nel periodo successivo, e, in particolare, nel carisma esercitato negli anni Cinquanta sulle masse arabe da Gamal Abdel Nasser, secondo il quale l'Unione Socialista Araba (Arab Socialist Union, ASU) avrebbe dovuto prendere il potere prima in Egitto e poi negli altri paesi arabi. La sua insistenza sulla necessità di rendere di proprietà pubblica i mezzi di produzione, di distribuzione e di scambio svolse un ruolo di decisiva importanza nello sviluppo delle politiche economiche arabe, inclusa quella irachena. Le bandiere nazionali di molti paesi arabi, compresa quella dell'Iraq, sono direttamente ispirate a quella rossa, bianca e nera adottata in Egitto dopo la rivoluzione del 1952 (Ahad, 2004).

L'Egitto di Nasser fu uno dei primi paesi a nazionalizzare le compagnie petrolifere straniere attive all'interno dei confini dello Stato, e il *Ba'ath*, benché in una certa misura rivale dell'Unione socialista araba, adottò entusiasticamente la sua politica economica. Ispirandosi al modello politico ed economico messo a punto da Nasser e dal *Ba'ath*, i paesi da poco divenuti indipendenti dell'Asia e dell'Africa entrarono in una fase di *nazionalismo economico* che non ha ancora avuto termine. Il clamore di recente suscitato dalla notizia secondo cui l'industria petrolifera irachena sarà almeno in parte privatizzata sembra quindi del tutto fuori luogo. Le diverse influenze storiche subite dal sistema giuridico arabo e, in particolare, iracheno, qui analizzate, sono di decisiva importanza perché seguiteranno a condizionare lo sviluppo economico e politico dell'Iraq negli anni a venire.

Infine, il sistema legislativo iracheno è stato influenzato, forse in misura ancora maggiore, dalla crescente importanza della *sharia* islamica. Benché non goda del grande prestigio conferito alla Penisola araba dal fatto di ospitare i due luoghi santi dell'Islam, il territorio dell'Iraq riveste un'importanza non secondaria per la comunità musulmana, l'*ummah*. Il quarto *Rashidun* (*Califfo rettamente guidato*) Alì, cugino del Profeta, stabilì la propria base operativa nell'Iraq meridionale, dove lui e suo figlio Husayn sono sepolti. Inoltre, nell'8° secolo, la dinastia abbasside trasferì la sede del Califfato da Damasco a Baghdad, facendo probabilmente di quest'ultima la città più importante del mondo a quel tempo. A Baghdad, i Califfi crearono un grande centro di studi, che attrasse una brillante assemblea di insigni accademici: qui, come a Medina, i grandi dotti islamici, tra cui Abu Hanifa e i suoi seguaci, diedero inizio all'opera di scrittura dei principii della Legge Sacra, il *fiqh.* L'interpretazione della legge islamica elaborata dalla scuola hanafita è ancora in vigore all'interno della comunità sunnita irachena.

Per gli sciiti, il territorio occupato dall'Iraq riveste un'importanza ancora maggiore. Lo scisma islamico, successivo alla morte di Alì e al martirio di Husayn, determinato dall'assunzione del Califfato da parte degli Omayyadi, fece dell'Iraq meridionale una regione tenuta in alta considerazione dai partigiani di Alì (*shiatu Ali*), gli sciiti. I più importanti seminari di teologia sciita, dove gli *ulama,* i dotti nelle scienze religiose e giuridiche, sono investiti dell'interpretazione della legge, sono situati nell'Iraq meridionale, a Kerbala, e soprattutto a Najaf. L'Islam non opera alcuna distinzione tra osservanza dei principii religiosi e osservanza della legge e quindi la posizione degli ulama sciiti è considerata degna del massimo rispetto. Diversamente da quello sunnita, il clero sciita è diviso per gradi gerarchici, al vertice dei quali si trovano gli ecclesiastici insigniti del titolo *Ayatollah.* Il Grande Ayatollah Alì al Sistani è a capo della comunità

sciita, insieme agli altri sette membri della *marja'iyah* (*marja* significa *insigne giureconsulto*). La legge islamica riconosce a questo gruppo di ecclesiastici il diritto di nominare i giudici che devono esaminare particolari cause civili e penali rientranti nella loro giurisdizione. Inoltre, gli Ayatollah esercitano una forte influenza politica.

Dopo aver analizzato le diverse ascendenze giuridiche del paese, El-Ahdab afferma che le principali leggi irachene sono: *a*) la legge penale di Baghdad emanata il 21 novembre 1918 che è di origine ottomana, ma è stata più volte modificata sotto l'influsso del diritto egiziano e inglese; *b*) il codice di procedura penale di Baghdad promulgato il 15 novembre 1918, che risente dell'influenza del diritto sudanese, indiano, ottomano e inglese; *c*) la legge societaria, uguale a quella indiana, emanata nel 1919 e in seguito riformata nel 1957 e nel 1981; *d*) il codice commerciale, promulgato nel 1943 e poi riformato nel 1959, con i suoi ulteriori emendamenti; *e*) il codice di procedura civile e commerciale promulgato il 25 agosto 1956.

Nel 1933, il Governo iracheno, ormai libero dal controllo esercitato dagli occupanti britannici sulla legislazione interna del paese, assegnò a una commissione giuridica il compito di redigere un nuovo codice civile. Dal momento che i lavori della commissione andavano per le lunghe, tre anni dopo, nel 1936, l'incarico fu affidato a un altro gruppo di esperti guidato da Abdul Razzaq Al-Sanhuri, Preside della Facoltà di Giurisprudenza dell'Università di Baghdad. Il 4 giugno 1951 la stesura definitiva del nuovo codice civile fu approvata dall'Assemblea Nazionale e, il 9 settembre 1953, entrò in vigore. Nel memorandum esplicativo allegato al nuovo codice si precisava che, con quella raccolta di leggi, si era voluto definire un normativa generale per l'Iraq che fosse coerente con i principii generali della sharia e del fiqh musulmano, ma che si rimaneva in attesa di un più generale codice civile arabo. In quel periodo, infatti, la politica panaraba era profondamente influenzata dalla prospettiva dell'unità dei paesi arabi.

In teoria, tutte le leggi irachene sono pubblicate sulle pagine della *Gazzetta ufficiale* (*al Waqaa i al Iraqiyya*). Tuttavia, a giudicare dalle fonti consultate, la situazione giuridica del diritto commerciale iracheno appare poco chiara. È dato sapere che la l. n. 40/1951 è entrata in vigore nel 1953 ma che in seguito è stata modificata dalla l. n. 21/1997 sul diritto societario. Tuttavia, la fonte più importante della legislazione commerciale sembra essere costituita dalla l. n. 30/1984. La l. n. 83/1969, il codice di procedura civile, contiene le procedure da adottare per la risoluzione delle controversie civili e commerciali. Nonostante la relativa modernità del sistema giuridico iracheno, è evidente il peso di tradizioni molto antiche. La *ratio* giuridica sottostante alle diverse parti del diritto commerciale rivela la profonda influenza della legge islamica, come, per esempio: *a*) il diritto dei contratti (offerta e accettazione, validità, risoluzione e recesso, eventi imprevedibili e causa di *force majeure*, danni, debiti/interessi; benché la legge irachena ammetta il pagamento degli interessi, l'usura è proibita); *b*) il diritto societario (registrazione, società nazionali, società estere, filiali di società estere); *c*) le agenzie; *d*) il diritto commerciale (esportazione, importazione, marchi, diritti di privativa, diritti di proprietà intellettuale, brevetti, diritti d'autore). Sembra che in Iraq non esistano leggi concernenti la concorrenza o l'antitrust.

Il sistema giudiziario iracheno è organizzato in giurisdizioni civili, Tribunali di stato personale e Tribunali penali. Ognuno di questi tre sistemi è costituito da Tribunali di prima istanza, Tribunali d'Appello e Corti di Cassazione. Il Collegio della Corte di Cassazione è la più alta autorità giudiziaria del paese. In Iraq qualsiasi individuo, iracheno o straniero, può iniziare un'azione legale rivolgendosi a un avvocato iracheno e, benché l'Iraq non abbia ratificato la Convenzione di New York sul riconoscimento e l'esecuzione delle sentenze straniere di arbitrato, è possibile accedere ad altri meccanismi di risoluzione di tali controversie, anche se sembra che questa possibilità sia soggetta a severe limitazioni giuridiche.

12.12.9 Il quadro giuridico iracheno del settore petrolifero

Quanto alle operazioni petrolifere, la prima legge scritta irachena concernente questo tema fu la l. n. 80/1961. Il legislatore iracheno dell'epoca aveva conferito forza di legge al contratto di concessione del 1925, benché non esistesse una legislazione specificamente dedicata al petrolio, ma la legge del 1961 privò l'Iraq Petroleum Company e le sue affiliate di tutte le aree di concessione non soggette alle operazioni di produzione. La l. n. 80/1961 non occupa più di due pagine e il suo titolo, «Definizione delle aree di sfruttamento delle compagnie petrolifere nella Repubblica dell'Iraq», non rende giustizia al suo reale significato giuridico e storico. Dopo l'emanazione di questa legge non furono più rilasciate concessioni del vecchio tipo nei paesi arabi, mentre in alcuni paesi europei si seguitarono a stipulare contratti per concessioni petrolifere di lunga durata e che coprivano vaste aree.

Wälde (2003) analizza nei dettagli la questione dei presunti diritti residui degli azionisti del consorzio IPC. Il diritto internazionale e le risoluzioni dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite approvate negli anni Sessanta riconoscono agli Stati il diritto di nazionalizzare imprese nazionali e straniere contro il pagamento di un giusto indennizzo. Wälde prende in esame tutti i diritti residui delle IOC che andavano sotto la dicitura di *Vecchio*

titolo (*sic*) e tenta di stabilire se fosse o no dovuto a titolo di indennizzo per le attività di cui i soci erano stati privati, pur ritenendo che ormai questa questione avesse un interesse solo dal punto di vista storico.

L'emanazione della l. n. 11/1964 diede origine alla costituzione dell'INOC, il cui atto istitutivo fu modificato dalla l. n. 88/1965. Nello stesso anno, il Governo adottò, con la l. n. 74/1965, una serie di misure che gli consentivano di esercitare un più rigoroso controllo sulle risorse di gas del paese. Nel 1967, l'INOC fu autorizzata a operare in gran parte del territorio nazionale, incluse le acque territoriali, e nella parte irachena della zona neutrale tra l'Arabia Saudita e l'Iraq. Iniziate nel 1968, le operazioni condotte in esclusiva dall'INOC presumibilmente non riguardavano le aree di competenza delle compagnie petrolifere di Stato Khanaqin e Rafidain, ancora oggi in attività. La l. n. 299/1970 sulla «Preservazione del patrimonio petrolifero e di idrocarburi naturali», determinò l'entrata in vigore di dettagliate norme che regolavano la conduzione delle operazioni di esplorazione e produzione nel territorio nazionale. Questa legge fu firmata da un certo Ahmad Hassan Al Bakr, cugino e predecessore di Saddam Hussein nella carica presidenziale. L'area di competenza dell'INOC fu modificata ancora una volta dalla l. n. 83/1971.

All'inizio degli anni Settanta, il clima politico dei paesi del Golfo Arabico iniziò decisamente a propendere per il controllo statale delle industrie petrolifere nazionali. Il 1° giugno 1972, con l'emanazione della l. n. 69/1972, tutte le attività dell'IPC furono nazionalizzate. L'art. 2 di questa legge disponeva la creazione dell'Iraqi Company for Oil Operation (ICOO) e conferiva le operazioni dell'ex IPC all'ICOO e non all'INOC, mentre l'art. 3 affrontava la questione dell'indennizzo per le attività dell'IPC, prendendo in considerazione la possibilità di un risarcimento in denaro per gli azionisti della compagnia, cui, tuttavia, occorreva sottrarre tutte le tasse, le competenze, i salari e altri importi, un linguaggio che si prestava a interpretazioni discordanti.

Nel 1968, la Repubblica Irachena adottò una Costituzione provvisoria, in seguito modificata da un decreto presidenziale. Al Capo dello Stato, coadiuvato da due Vicepresidenti, era affidata la funzione esecutiva del Capo del Governo. Era inoltre previsto un corpo parallelo, il Consiglio del Comando Rivoluzionario (Revolutionary Command Council, RCC), una struttura esecutiva e politica comune a molti dei regimi arabi più radicali. Il Consiglio dei Ministri, subordinato al Presidente e all'RCC, era formato da tre Vice Primi Ministri e da una serie di altri Ministri, incluso quello del Petrolio. Nel 1987, il Ministero del Petrolio e l'INOC furono accorpati e non è chiaro se il Ministero e la compagnia petrolifera di Stato, a esso formalmente subordinata, abbiano mai avuto un'esistenza indipendente l'uno dall'altra. È inoltre difficile capire in che misura il Ministro esercitasse un controllo regolatore sull'INOC e in che misura dirigesse un separato apparato per il conferimento di diritti di esplorazione e produzione petrolifera. Pertanto è più che probabile che a quel tempo gli esperti tecnici del Ministero e dell'INOC esercitassero le seguenti funzioni: *a*) definizione e attuazione della politica petrolifera irachena dalle operazioni upstream a quelle downstream; *b*) gestione di una compagnia di esplorazione e produzione; *c*) parziale regolazione delle operazioni upstream, midstream e downstream condotte nel paese; *d*) negoziazione di contratti di esplorazione e produzione con le IOC.

A quel tempo, l'INOC operava per proprio conto o in cooperazione con le IOC sulla base di accordi conformi alla legge che assunsero la forma di *service contract* (contratto di prestazione di servizi); le compagnie agivano quindi in veste di contractor nei confronti dell'INOC. In seguito, l'INOC riuscì ad assumere *in toto* le funzioni dell'ICOO. Negli anni Novanta, l'INOC divenne una compagnia di esplorazione e produzione ben integrata, pur non operando come società holding. All'INOC era associato un certo numero di compagnie upstream, midstream e downstream, tutte di proprietà dello Stato ma apparentemente operanti sotto una diversa gestione: *a*) Iraq Drilling Company (Compagnia di trivellazione irachena); *b*) Iraq Oil Tankers Company (Compagnia delle petroliere irachena); *c*) The National Company for the Distribution of Oil Products and Gas (Compagnia nazionale per la distribuzione dei prodotti petroliferi e del gas); *d*) National Company for Oil and Gas Exploration (Compagnia nazionale per l'esplorazione petrolifera e del gas); *e*) Northern Petroleum Company (Compagnia del petrolio del Nord), che effettuava operazioni petrolifere nell'Iraq settentrionale; *f*) Southern Petroleum Company (Compagnia del petrolio del Sud), che conduceva operazioni petrolifere nell'Iraq meridionale.

Vi erano inoltre le compagnie Rafidain e Khanaqin, così come una serie di altri enti: le State Enterprises for Oil and Gas industrialization (Imprese statali per l'industrializzazione del gas e del petrolio), la State Enterprise for Petrochemical Industries (Azienda statale per le industrie petrolchimiche), lo State establishment for Oil Refining in the Central Area (Ente statale per la raffinazione del greggio nell'area centrale), lo State Establishment for Oil Refining in the North (Ente statale per la raffinazione del petrolio nel Nord) e, infine, lo State Enterprise for Pipelines (Azienda statale per gli oleodotti). Non è chiaro lo *status* di questi enti, benché alcuni sostengano che essi seguitano a esistere e a operare, seppure in condizioni molto difficili.[10]

[10] Seguiteranno a operare per qualche tempo nell'attuale forma o saranno sciolti e ricostituiti in forme diverse?

12.12.10 I moderni modelli di contratti e di accordi petroliferi impiegati dall'Iraq

Nelle pagine seguenti verranno presi in esame due recenti contratti petroliferi iracheni, che risalgono al 1998 e al 2001, al periodo cioè immediatamente precedente la caduta del regime di Saddam Hussein. Tali contratti non presentano nessuna caratteristica che non sia già nota anche a uno studente di moderna pratica contrattuale internazionale. Il primo assume la forma di un *contractor agreement* (*production sharing*) per un intero ciclo (E e P) e il secondo quella di un *contractor agreement* (*production sharing*) destinato a essere usato quando il contractor IOC straniero deve dedicarsi allo sfruttamento di un campo esistente. Benché, naturalmente, essi non siano più vincolanti per le operazioni petrolifere, sembra abbastanza probabile che alcune delle loro lineeguida vengano riprese nella struttura generale dei successivi contratti petroliferi. Saranno fornite, inoltre, alcune informazioni relative a un contratto per un intero ciclo petrolifero (E e P), i cui termini e le cui condizioni sono analizzati nel rapporto annuale della compagnia petrolifera indipendente irlandese Petrel Resources.

I contratti del 1998 e del 2001 sono stati stipulati dalle stesse parti: il Ministero del Petrolio, e non l'INOC, in rappresentanza dello Stato iracheno, da un lato, e la IOC, o un raggruppamento di IOC, in qualità di contractor, dall'altro; tuttavia, il modo in cui quest'ultimo è definito è leggermente diverso. Nessuno dei due contratti reca in allegato l'elenco dei principii contabili, né il testo della lettera di garanzia di una banca o di una società madre; inoltre, non è chiaro in che misura le singole clausole di ogni contratto siano negoziabili.

A questo punto, è il caso di precisare che oggi, nel Golfo Arabico, ci sono tre paesi che hanno avviato negoziati con le IOC: l'Iran, l'Arabia Saudita e il Kuwait, mentre l'Iraq sembra deciso a seguirli. Nonostante nei primi due paesi sia stato concluso un buon numero di contratti petroliferi, sembra che in nessun caso una IOC sia riuscita a ottenere la titolarità delle riserve di petrolio o di gas.[11] Fino a oggi i modelli contrattuali iracheni sembrano non aver posto limiti alla capacità delle IOC di prendere in consegna il greggio o di acquisire la titolarità dello stesso. Tuttavia, le decisioni prese dal Ministro del Petrolio nel 1990 (v. sopra) sembrano contraddire quanto stabilito nei contratti. Tale questione dovrà indubbiamente essere chiarita sotto il profilo giuridico dalle competenti autorità irachene.

Il primo contratto petrolifero che verrà analizzato è un Production Sharing Contract (PSC) per l'esplorazione e lo sviluppo nel deserto occidentale, che risale all'aprile 1998. L'analisi sarà focalizzata solo su alcuni punti che meritano di essere commentati. Il documento si apre con due dichiarazioni di rito: «La Repubblica dell'Iraq è l'unico proprietario di tutte le risorse naturali presenti nel suo territorio e nelle acque antistanti e ha quindi il diritto esclusivo di esplorare, sviluppare, estrarre e utilizzare le risorse naturali» e «Il Ministero del Petrolio è l'Organismo Governativo che si occupa dell'esplorazione, dello sviluppo e della produzione del petrolio ecc.».

L'art. 1 indica il punto di consegna, in cui la titolarità del greggio è trasferita al contractor. L'art. 2 definisce la responsabilità solidale degli enti da cui il contractor è costituito e i loro obblighi, mentre l'art. 3 fissa un periodo di cinque anni (tre più due), con la possibilità di ottenere un'estensione di due anni, per le operazioni di esplorazione. L'art. 5 stabilisce che, dopo la prima fase, una percentuale pari al 60% delle aree assegnate deve essere restituita. Dopo l'approvazione del piano di sviluppo, al contractor è consentito di dare avvio a un periodo di sviluppo della durata di tre anni, al termine del quale deve avere inizio la produzione, la cui durata è negoziabile. L'art. 4 prevede il pagamento, all'atto della firma, di un bonus trasferibile, di un bonus all'atto del ricevimento e di un bonus al momento della produzione. L'art. 6 concerne il programma dei lavori, che è negoziabile. L'art. 8 indica i consueti motivi di risoluzione, vale a dire mancata esecuzione del programma dei lavori, dichiarazioni essenziali false, fallimento, ecc., ma concede un certo periodo di tempo per eliminarle.

L'art. 9 rimanda alla l. n. 84/1985 per quando riguarda la conduzione delle operazioni petrolifere e raccomanda di fare buon uso dei giacimenti di petrolio. Questa legge opera come un insieme di regolamenti concernenti le attività petrolifere più che come un vero e proprio provvedimento legislativo. L'art. 9 fa riferimento alla «supervisione generale e al controllo» di un Joint Management Committee (JMC), menzionato anche nell'art. 13. Dopo aver recuperato una percentuale negoziabile delle spese, il contractor è obbligato, secondo l'art. 9, par. 10, a formare, insieme a un Ente di Stato iracheno, una *joint operating company*. Una copia dell'atto costitutivo di questa società si presume allegata al contratto.

L'art. 10, par. 1, dispone che il gas connesso e non connesso è di proprietà del Governo, salvo quanto stabilito nei successivi articoli. Non è consentito bruciare il gas, a eccezione dei casi previsti dalla l. n. 84/1985. Tuttavia, il contractor è autorizzato a tentare di commercializzare la scoperta di un gas non connesso, ma

[11] Questa importante lacuna indica una posizione giuridica diametralmente opposta a quella assunta dalle riserve di olio e di gas nei vecchi contratti di concessione e nei più recenti *contractor agreements* conclusi in Indonesia, in Egitto, in Angola e in altri paesi. In questi casi, le IOC avevano potuto bloccare le riserve.

questo diritto viene meno dopo due anni. Ai contractor sono quindi assegnati quattro anni per sviluppare un eventuale giacimento di gas. L'art. 10, par. 20, impone la stipulazione di un Natural Gas Production Sharing Agreement (NGPSA) di cui, tuttavia, non si definiscono le caratteristiche. L'art. 17 dichiara che «il diritto di esportazione del petrolio, consegnato al contractor, sarà trasferito al contractor nel punto di consegna»; mentre l'art. 18 stabilisce la determinazione del prezzo del greggio in base ai prezzi internazionali, da cui andranno dedotte alcune spese, come, per es., quelle per il trasporto, ecc.

L'art. 19 concerne il recupero delle spese e la quota di profitti. L'ammontare del *cost oil* (petrolio per la copertura dei costi) e quello del *profit oil* (petrolio assegnato a titolo di profitto) spettanti al contractor sono negoziabili. Un meccanismo per la determinazione del prezzo del gas è fissato nell'art. 19, par. 5. subpar. i, benché sia subordinato al comune accordo tra le parti. L'art. 21 autorizza il contractor a trattenere il ricavato della vendita del greggio o del gas prodotto da aree limitrofe. L'art. 23 stabilisce lo status di soggetto esente dal pagamento delle tasse del contractor, così come di eventuali subcontrattisti non iracheni. È inoltre consentita l'importazione in regime di esenzione doganale.

L'art. 27 obbliga il contractor a stipulare un JOA con un non meglio specificato ente iracheno, in modo da conferire il 25% delle partecipazioni del contractor stesso a quest'ultimo, che diviene così una delle società da cui il contractor è costituito. Il meccanismo di finanziamento della quota di costi spettante all'ente iracheno sembra tener conto del valore delle attività già esistenti nell'area del contratto. L'art. 39 consente il ricorso all'arbitrato internazionale delle controversie, a Ginevra e in lingua inglese, secondo le regole della Camera di Commercio Internazionale (CCI).

Il secondo contratto, del 2001, reca la seguente intestazione: «Iraq, modello di *production sharing contract*». Nella prima pagina sono indicati i contraenti: il Ministero del Petrolio, il contractor IOC e l'ente iracheno che diviene parte del contractor. L'art. 2 statuisce che l'accordo ha come oggetto un contratto di produzione e l'art. 9 definisce la portata delle operazioni all'interno dell'area cui fa riferimento il contratto, che sembra essere limitata alle operazioni di produzione. Non sembra che l'esercizio dei veri e propri diritti di esplorazione sia escluso all'interno dell'area del contratto (pozzo esplorativo del nuovo pool) e che il contractor sia obbligato a *valutare il campo*. Salvo qualche differenza, questo contratto sembra quasi identico a quello del 1998; cambiano solo, in qualche caso, i numeri degli articoli e alcune formulazioni di dettaglio.

L'art. 18 affronta il tema del recupero delle spese e della ripartizione della produzione. La percentuale di *cost oil* è negoziabile e anche la quota rimanente di greggio (che non è definita *profit oil*) è ripartita in base a una formula negoziabile. L'art. 23 garantisce lo status di soggetto esente dal pagamento delle tasse del contractor e dei subcontractor non iracheni. Tuttavia, questo tipo di accordo è sostanzialmente diverso dal precedente perché non prevede il ricorso all'arbitrato internazionale. L'accesso all'arbitrato è consentito solo a Baghdad e in lingua araba.

Un caso interessante riguarda il tentativo di realizzazione da parte di una compagnia di un progetto riguardante un intero ciclo petrolifero (E e P) in Iraq. La Petrel Resources è una compagnia indipendente irlandese entrata in trattativa con i funzionari iracheni prima dell'inizio della guerra per l'assegnazione di un'area del deserto occidentale, ancora praticamente inesplorato. Questa compagnia ha avviato un negoziato anche per i diritti relativi a giacimenti di petrolio già scoperti (Aldrick, 2004). Il rapporto annuale della Petrel fornisce molte informazioni di carattere tecnico, legale e fiscale sugli ultimi tipi di contratti petroliferi iracheni (Teeling, 2004). Nel marzo 2002 la Petrel ha concluso un *contractor agreement* con la compagnia petrolifera d'esplorazione del Ministero del Petrolio iracheno per un intero ciclo di esplorazione e produzione nel blocco sei del deserto occidentale iracheno, che si trova cento chilometri a sud-est del giacimento gassifero scoperto ad Akka. Nel rapporto della Petrel si menziona un'altra compagnia petrolifera di proprietà dello Stato, la State Company for Oil Projects, ma la struttura del settore petrolifero che dipende dal Governo iracheno risulta poco chiara.

Il rapporto della Petrel conferma che le IOC non devono aspettarsi di acquisire la titolarità delle riserve di olio e di gas, ma spiega che le spese sono recuperate dal *cost oil.* La quota rimanente di petrolio è definita *profit oil* ed è presumibilmente ripartita tra il contractor e l'Ente di Stato iracheno, secondo una formula prestabilita. Nel rapporto non si fa riferimento a particolari concernenti il bonus all'atto della firma, al programma lavori e all'impiego del dollaro come valuta di riferimento. In ogni caso, il contratto della Petrel prevede un Rate Of Retour (ROR, tasso di remunerazione) pari a circa il 20%, anche se, in alcune circostanze, la IOC può ottenere un accordo di remunerazione che porta il ROR al 40%, in presenza di talune modalità d'accesso al greggio.

12.12.11 L'arbitrato nella legge irachena

Nel periodo precedente il 1956, i principii dell'arbitrato invalsi in Iraq rispecchiavano le norme della Megelleh ottomana, che, a loro volta, derivavano dall'interpretazione della legge islamica offerta dalla scuola hanafita. A questo punto, sarà il caso di analizzare il pensiero che sta alla base della concezione musulmana dell'arbitrato. Il Corano fornisce due interpretazioni della nozione di

arbitrato, entrambe nella sura 4, *an-Nisa* (*la donna*). La prima, al versetto 35, evoca l'arbitrato in riferimento al caso di una controversia tra marito e moglie, e tende a presentare il procedimento come un tentativo di conciliazione, molto vicino alla nostra idea di *amiable composition*. La seconda, al versetto 58, definisce le basi di un procedimento legale per molti versi paragonabile a una *risoluzione giudiziale*. Tuttavia, El-Ahdab ci mette in guardia contro i pericoli derivanti dall'applicazione del nostro modo di pensare ai concetti musulmani di arbitrato. Spiega che su questo tema si registrano divergenze di opinioni persino all'interno delle diverse scuole giuridiche islamiche (*madhab*) e consiglia chiaramente di rivolgersi ai più dotti tra gli ulama per conoscere il loro parere legale.

La l. n. 88/1956 abrogò le disposizioni della Megelleh e nello stesso anno, col nuovo codice civile, furono stabilite alcune norme specificamente dedicate all'arbitrato. In seguito, tuttavia, queste ultime, giudicate ambigue, furono riformulate dalla l. n. 83/1969. L'art. 1 del nuovo codice civile iracheno stabilisce che, nei casi in cui non esista una specifica disposizione cui far riferimento, il giudice deve basarsi sul diritto consuetudinario iracheno, vale a dire sulla legge tribale, e, in mancanza di una norma consuetudinaria, affidarsi alla guida della sharia. Tuttavia, non c'è l'obbligo di far riferimento a una particolare scuola giuridica islamica in modo da non scontentare nessuna delle diverse tradizioni religiose esistenti nel paese. L'art. 15 stabilisce che bisogna adempiere alle obbligazioni contrattuali interpretando il contenuto del contratto secondo buona fede. Le norme sull'arbitrato della l. n. 83 sono contenute negli artt. 251-276.

El-Ahdab asserisce che in Iraq esistono due tipi di arbitrato: l'arbitrato opzionale, che può essere paragonato alla nostra *amiable composition* o all'arbitrato propriamente detto, nazionale o internazionale, e l'arbitrato obbligatorio. Senza esaminare nei dettagli questi due tipi di arbitrato, El-Ahdab solleva alcuni problemi che dovrebbero far riflettere gli investitori stranieri. Benché non escluda la possibilità per una società straniera attiva in Iraq di far ricorso all'arbitrato internazionale, El-Ahdab ritiene che un tale atto potrebbe essere considerato ostile, oltre che contrario all'ordine pubblico. L'art. 32 del codice civile iracheno, infatti, dispone che «non si possono applicare le disposizioni di una legge straniera [...] se queste disposizioni sono contrarie all'ordine pubblico o al buon costume iracheno», una norma che forse può essere interpretata come un residuo del diritto socialista iracheno.

Tuttavia, l'art. 69 dello stesso codice civile contraddice questa norma, stabilendo che le controversie devono essere sottoposte all'arbitrato, senza precisare se nazionale o internazionale. Inoltre, secondo un'altra fonte citata da El-Ahdab, dal momento che l'arbitrato non è espressamente proibito, non c'è motivo di ritenere che un tale procedimento non possa aver luogo al di fuori dei confini dell'Iraq, a condizione che non sia contrario all'ordine pubblico o alla morale. A questo punto, dato il crescente livello di complessità giuridica della questione, siamo costretti a rinviare il lettore allo studio di ventiquattro pagine dedicato da El-Ahdab al tema dell'arbitrato interno ed esterno alla giurisdizione irachena.

L'eccellente analisi di El-Ahdab prende in esame alcuni aspetti di un evento di grande interesse, quello della creazione del Centro Arabo per l'Arbitrato Commerciale, fondato negli anni Ottanta a Rabat. Considerando il volume dei giudizi arbitrali originati da attività commerciali esercitate nei paesi arabi e incardinati presso vari fori arbitrali non arabi, alcuni giuristi islamici si chiesero come mai non fosse stata ancora creata un'apposita sede competente araba per la risoluzione delle controversie commerciali. Così, il Consiglio dei Ministri della Giustizia arabi decise la creazione di un'organizzazione permanente per l'arbitrato commerciale. Il 14 aprile 1987, il testo definitivo della Convenzione araba sull'arbitrato internazionale fu ratificato ad Amman dai rappresentanti di 12 paesi arabi: Giordania, Tunisia, Algeria, Gibuti, Sudan, Siria, Iraq, Libano, Libia, Marocco, Mauritania e Yemen. La Convenzione si applica alle controversie commerciali tra persone fisiche e/o giuridiche di qualsiasi nazionalità che prendano parte a transazioni commerciali con uno degli Stati membri, o con una persona (fisica o giuridica) che risieda o che abbia la principale sede di affari in uno di questi Stati.

Esiste un'altra convenzione inter-araba, la Convenzione araba sulla cooperazione giudiziaria di Riyadh. Ratificato il 6 aprile 1983 da venti Stati arabi, incluso l'Iraq, questo atto giuridico ha lo scopo di uniformare i sistemi giudiziari degli Stati arabi e prevede un meccanismo per l'esecuzione delle sentenze e dei lodi arbitrali. Tuttavia, Derman e Hounsel (2004) precisano che l'Iraq non ha ratificato la Convenzione di New York sul riconoscimento e l'esecuzione delle sentenze arbitrali straniere del 1958. Ciò significa che l'esecuzione di una sentenza arbitrale sfavorevole al Governo iracheno potrebbe risultare problematica; a ogni modo, futuri accordi bilaterali di investimento potrebbero prevedere il reciproco riconoscimento dei diritti (Bilateral Investment Treaties, BIT).

12.12.12 Lo stato giuridico delle transazioni petrolifere negoziate dal regime di Saddam

Prima che avesse inizio l'invasione dell'Iraq, nel marzo 2003, Thomas Wälde, del Centre for Energy, Petroleum, Mineral Law and Policy dell'Università di Dundee, in

Scozia, aveva già preso in esame i probabili effetti di un cambiamento di regime in quel paese (Wälde, 2003). Innanzitutto, Wälde considerò le conseguenze che un eventuale cambiamento di Governo avrebbe prodotto nel settore petrolifero, per poi rivolgere la sua attenzione allo stato giuridico dei contratti già conclusi dagli enti petroliferi del paese. Tali contratti sono riconducibili a due tipologie: il vecchio titolo dell'ex concessionario IPC e i vari tipi di transazioni che un certo numero di nuovi arrivati (compagnie russe, nella maggior parte dei casi, ma talvolta anche francesi e cinesi) avevano concluso a partire dagli anni Novanta con il regime di Saddam Hussein.

Wälde riconosce che gli accordi negoziati dai nuovi arrivati, benché resi non effettivi a causa delle sanzioni delle Nazioni Unite, non sono privi di conseguenze nell'attuale situazione. Egli inoltre spiega che, rispetto a un secolo fa, oggi gli obblighi derivanti dal rispetto dei diritti umani e la nozione di buon governo esercitano un peso molto maggiore nella definizione dei limiti della sovranità dei Governi. Per limitare il potere di un Governo di concludere contratti giuridici vincolanti ci si può appellare alla violazione di una serie di principii giuridici internazionali inderogabili (sovranità permanente sulle risorse minerarie, rispetto dei diritti umani fondamentali).

Il 22 maggio 2003 le Nazioni Unite hanno approvato la Risoluzione 2003, n. 1483, del Consiglio di Sicurezza che aboliva le sanzioni economiche decretate contro l'Iraq e riconosceva l'Autorità Provvisoria (Coalition Provisional Authority, CPA) come autorità *de iure* in Iraq (Kirgis, 2003). I diritti, i doveri, gli obblighi e le responsabilità delle forze d'occupazione in tempo di guerra sono stati chiaramente definiti nel corso dell'evoluzione, durata molti secoli, del diritto internazionale (Paust, 2003). In seguito, l'autorità del CPA è stata estesa al Governo iracheno *ad interim*, entrato in carica alla fine del giugno 2004, e quelli successivi, seguenti le elezioni del 30 gennaio 2005.

Gli avvocati americani Derman e Hounsel, che hanno esaminato la questione delle transazioni petrolifere concluse dal precedente regime, si chiedono se i contratti che le compagnie straniere hanno stipulato con quest'ultimo saranno rispettati (Derman e Hounsel, 2004). Innanzitutto, i due autori spiegano che un contratto valido non può essere invalidato da un cambiamento di regime: indipendentemente da quanto fosse odiosa la vecchia forma di governo, *pacta sunt servanda.* Citano, quindi, come precedente la sopravvivenza giuridica dei contratti conclusi da uno dei regimi dittatoriali del Costarica anche dopo il suo rovesciamento (sentenza Tinoco Granados). Di sicuro, nel corso dei trent'anni e oltre della sua esistenza, nessuno ha posto in dubbio la legittimità del regime di Saddam Hussein: secondo Derman e Hounsel, una volta firmato dal Ministero del Petrolio e ratificato dal Consiglio del Comando Rivoluzionario, un accordo diveniva giuridicamente vincolante.

Un altro giurista, Peter Bekker, precisa che, in sé, la deposizione di Saddam Hussein e il successivo cambiamento di Governo non dovrebbero pregiudicare nessun diritto di proprietà, inclusi quelli concernenti i contratti negoziati da contraenti stranieri con l'Iraq, dando in qualche modo per scontata una circostanza che andrebbe dimostrata, vale a dire che i diritti di cui godevano le compagnie straniere includevano quello di proprietà (Bekker, 2003). La Risoluzione 2003, n. 1483 delle Nazioni Unite, che riconosce lo status di occupazione del paese, non dichiara nulli e invalidi tutti i contratti conclusi nel periodo precedente.

Le incertezze politiche e i problemi relativi alla sicurezza dell'Iraq sembrano aver spinto la maggior parte degli investitori stranieri a rimanere in attesa, per vedere come si mettono le cose. Una portavoce della Total ha dichiarato che ogni intervento da parte della società in Iraq sarà rinviato di almeno cinque anni (Batt, 2003). Il presidente della compagnia, Thierry Desmarest, ha richiamato l'attenzione sulla necessità di rendere operanti anche in Iraq le regole di trasparenza rispettate in tutti i paesi del mondo, condizione necessaria per la creazione di un sistema formale di aste per il conferimento dei diritti petroliferi. Nel settembre 2004, il Primo Ministro *ad interim* Iyad Allawi, a Londra per una serie di colloqui con Tony Blair, ha sollecitato il sostegno economico e diplomatico russo e francese, necessari all'opera di ricostruzione del paese.

Vi sono anche altri problemi. Nel 1998 l'amministrazione curda aveva dichiarato che i giacimenti di petrolio esistenti nel sottosuolo del territorio delle regioni autonome dell'Iraq settentrionale appartenevano all'Amministrazione Federativa del Nord Iraq (Northern Iraqi Federative Administration, NIFA). Secondo Derman e Hounsel, in seguito, il Governatorato Regionale di Sulaymaniyah, territorio subfederale che rientra nella giurisdizione del NIFA, è passato dalle parole ai fatti, concludendo un *contractor agreement* (*production sharing*) con una compagnia privata turca (per ulteriori dettagli sui contratti petroliferi nel Kurdistan, si veda Bunter, 2005).

12.12.13 Sviluppi futuri

Non possiamo prevedere come evolverà la situazione dopo la restituzione di un'autorità costituzionale al popolo iracheno, avvenuta il 30 giugno 2004, e le elezioni del gennaio 2005. Nel periodo immediatamente successivo allo svolgimento di queste ultime, ha avuto luogo un intenso processo di negoziazione politica che ha portato prima alla formazione di un Governo di transizione e poi all'avvio di consultazioni con i capi dei partiti costituzionali, cui farà seguito la presentazione di un progetto di Costituzione, che il popolo iracheno potrà ratificare

o rifiutare (v. oltre). Non sappiamo che forma assumerà la futura Costituzione, ma sembra che i Curdi si riterranno soddisfatti solo se ai loro territori sarà riconosciuto lo status federativo e che gli sciiti non siano meno determinati a ottenere una qualche forma di autonomia per l'area meridionale su cui esercitano il loro controllo (Howard, 2004). Sembra che la maggioranza dei Curdi abbia votato per un'Assemblea Legislativa destinata a entrare a far parte di un Iraq unito federativo democratico (Loyd, 2005a, 2005b). Non è chiaro in che misura ciò inciderà sui diritti petroliferi o sulle operazioni delle compagnie petrolifere di Stato, anche se alcuni recenti sviluppi indicano che, per quanto riguarda questo aspetto, un certo grado di autonomia locale è già stato rivendicato.

Indubbiamente la legge delle conseguenze impreviste è entrata in vigore in Iraq e, come disse Trotsky, «la guerra è la locomotiva della storia» (Kochan, 1962). È chiaro che per consentire lo sviluppo individuale e il progresso economico, il popolo iracheno dovrà assumersi alcuni difficili compiti e delicate funzioni politiche, tra cui: *a*) la creazione di un Governo legittimo e democratico con ben definiti livelli amministrativi centrali e periferici e rappresentativo di tutte le fedi e le popolazioni del paese; *b*) la creazione, in tempi brevi, di un'Assemblea Costituente, che dovrà occuparsi di definire la futura struttura dello Stato iracheno e le sue basi giuridiche (repubblica unitaria, monarchia, sistema federale o confederale); *c*) la ripartizione, nel caso in cui si renda necessaria, della proprietà del petrolio e dei minerali, così come degli introiti da questi derivanti, tra le parti costitutive del nuovo Stato iracheno; *d*) la definizione delle rivendicazioni delle compagnie petrolifere russe, francesi, indiane e cinesi, ecc., basate sugli impegni sottoscritti dal precedente Governo iracheno (quello di Saddam Hussein); *e*) la definizione dello status del futuro Ministero del Petrolio (ancora attivo nonostante i bombardamenti), della Compagnia petrolifera nazionale irachena e delle sue consorelle, le funzioni di alcune delle quali potrebbero essere divise tra le diverse giurisdizioni subfederali; *f*) la definizione dello status della legge islamica e dei diversi gruppi confessionali attivi nel paese, i musulmani (sunniti e sciiti), i cristiani e così via; *g*) la definizione del ruolo che le compagnie straniere dovranno svolgere nello sviluppo dell'economia nazionale e quindi nel settore petrolifero, upstream, midstream e downstream.

Secondo il «New York Times» del 12 settembre 2003, nell'agosto di quell'anno un gruppo di funzionari della Pertamina, la compagnia petrolifera di Stato indonesiana, hanno visitato Baghdad, entrando in contatto con alcuni funzionari dell'amministrazione irachena e ottenendo da questi ultimi il permesso di dare inizio alle operazioni di esplorazione e di sviluppo in un giacimento di petrolio, situato a sud di Baghdad, che essi avevano acquisito contrattualmente nell'aprile 2002. In seguito, altre compagnie, alcune delle quali coinvolte in transazioni concluse prima della guerra, hanno avviato trattative con i funzionari iracheni.

Cosa riserverà il futuro ai contratti petroliferi iracheni? È molto difficile che gli Iracheni si discostino molto dagli accordi contrattuali conclusi dai loro potenti vicini, l'Arabia Saudita, il Kuwait e l'Iran, e quindi è probabile che la scelta cada su una forma di *buy back agreement* iraniano. Ciò significa che le IOC non potranno ottenere la titolarità delle riserve, ma ciò non costituisce un ostacolo insormontabile per gli investimenti. Non molto tempo fa, Lord Brown, amministratore delegato della BP, ha dichiarato: «Noi [le IOC] siamo passati dalla proprietà assoluta [delle risorse delle aree delle vecchie concessioni dalle] tasse e [dalle] royalty [nelle concessioni più recenti] ai *production sharing contract* [*contractor agreement*] e dovremo spingerci ancora più lontano».

Alla domanda se il concetto di *booking reserves* (prenotazione delle riserve) fosse passato di moda, Lord Brown ha risposto: «Penso che abbia ancora un ruolo ma non necessariamente un ruolo esclusivo. Dopotutto, non effettuiamo *book reserve* nelle attività di vendita al minuto o in quelle di raffinazione. Sono attività molto valide, offrono buoni tassi di rendimento e in un portafoglio come quello della BP possono esserci attività di tutti i tipi» (*Report* [...], 2004).

È stata avanzata l'ipotesi che, almeno nelle nazioni ricche di petrolio del Golfo Arabico, il tradizionale *contractor agreement* e le concessioni abbiano fatto il loro tempo (Bunter, 2005): sembra che, se i Governi ospitanti saranno disposti a concedere diritti E e P alle IOC, possibilità che in Kuwait appare remota, ciò avverrà attraverso il *service agreement.*

Nel marzo 2004, Adnan Al-Janabi ha pubblicato un'utile analisi delle future opzioni di politica petrolifera dell'Iraq, precisando che in Iraq il costo di produzione del petrolio è forse tra i più bassi del mondo se non il più basso del mondo. A suo parere, l'aumento della produzione giornaliera irachena di un milione di barili a partire dai giacimenti di petrolio già esistenti richiederebbe una spesa in conto capitale non superiore a 2,5 miliardi di dollari: si tratta di una cifra relativamente modesta, considerato l'enorme fabbisogno di capitali dell'odierna industria petrolifera, anche tenendo conto degli atti di sabotaggio contro gli oleodotti e della violenza che affligge il paese (Al-Janabi, 2004).

Nell'aprile 2004, Faruk Al-Kasim ha espresso le sue opinioni circa la futura politica petrolifera upstream dell'Iraq, in un articolo pubblicato sulle pagine del *Middle East Economic Survey* (Al-Kasim, 2004). Kasim ha lavorato per undici anni per l'Iraqi South Oil Company e in seguito ha assunto un ruolo di primo piano nell'industria petrolifera norvegese: può quindi essere considerato una

fonte autorevole. Secondo Al-Kasim, prima di dare inizio ai negoziati per i grandi contratti, si sarebbe dovuto dotare l'Iraq di una Costituzione permanente, insieme a una legge e una serie di regolamenti relativi al settore petrolifero. Tuttavia, egli si sarebbe dovuto rendere conto del fatto che la certezza contrattuale non dipende esclusivamente dall'esistenza di una tale struttura legislativa, sebbene quest'ultima contribuisca molto a rafforzarla. Al momento del crollo dell'Unione Sovietica, nell'ottobre 1991, le repubbliche ricche di petrolio dell'impero sovietico si trovarono di fronte allo stesso dilemma: come garantire certezza contrattuale alle numerose compagnie petrolifere in cerca di affari in assenza di una legislazione aggiornata? La soluzione fu relativamente semplice: conferire ai contratti petroliferi forza di legge, consentendo la loro ratificazione da parte del potere legislativo.

Quindi, Al-Kasim passa a esaminare altri aspetti della politica petrolifera irachena, proponendo l'adozione di un sistema in cui le imprese di Stato possano competere e cooperare con le compagnie nazionali e straniere nel settore E e P. Ciò dovrebbe assicurare gli auspicati livelli di efficienza. Tuttavia, Al-Kasim raccomanda anche un approccio differenziato all'investimento. A suo parere, le compagnie di Stato dovrebbero svolgere un ruolo guida nei progetti petroliferi a basso rischio, mentre le IOC dovrebbero condurre la maggior parte, se non tutte, le operazioni relative ai progetti ad alto rischio, quelli cioè comprendenti l'intero ciclo E e P; la gestione dei progetti a medio rischio, infine, andrebbe divisa tra le IOC e le compagnie di Stato. È possibile, peraltro, che le IOC considerino discriminatorio un tale approccio. Kasim propone inoltre che una serie di aste sia organizzata da un'agenzia indipendente per il rilascio di licenze E e P upstream. Non tiene conto, tuttavia, della dimensione federale assunta, forse definitivamente, dalla politica irachena, che renderebbe impossibile la creazione di un'agenzia centralizzata per la concessione di licenze petrolifere: un certo grado di devolution alle istituzioni subfederali sembra inevitabile.

Per quanto riguarda i contratti petroliferi risulta che negli ultimi tempi hanno avuto luogo le seguenti transazioni: la BP e la Shell hanno ottenuto alcuni contratti di consulenza per il Ministero del Petrolio, nel quadro dell'assistenza tecnica fornita per il nuovo sviluppo dei campi di Rumaila e di Kirkuk (Klinger, 2005); una compagnia canadese (Oil and Gas International, OGI) ritiene che la sua offerta per lo sviluppo del campo di Himrin sia stata accettata (Oweis, 2004b); un gruppo formato da compagnie turche, britanniche e irachene sembra aver ottenuto un contratto per il nuovo sviluppo del Khurmala Dome (Francis, 2005).

Naturalmente, dopo le elezioni del gennaio 2005, questi contratti dovranno essere ratificati a ogni cambiamento di Governo.

12.12.14 Le elezioni del 30 gennaio 2005

Senza dubbio, le diverse forze d'occupazione hanno fatto di tutto per indurre gli Iracheni a schierarsi contro l'Occidente. Si è sostenuto che le truppe straniere potrebbero aver gravemente danneggiato uno dei siti archeologici più importanti del mondo, quello della Babilonia di Nabucodònosor, che, sotto il regime di Saddam, era stato oggetto di interventi di restauro e di conservazione (*Treasures* […], 2005). Solo il tempo potrà dire se questo tipo di condotta e la terribile perdita di vite umane indurrà il popolo iracheno a opporsi all'intervento degli stranieri nel settore dell'industria petrolifera. Persino la CIA ha riconosciuto che dopo l'invasione dell'Iraq, il mondo è divenuto un luogo più pericoloso (Reid, 2005). Alcune importanti autorità irachene, come, per es., Gailan Ramiz, assassinato dopo la liberazione, hanno affermato che la lunga notte di Saddam ha «demonizzato l'anima irachena». Ma sarebbe sbagliato aspettarsi comportamenti generalizzati di questo tipo (Hilsum, 2004).

In ogni caso, e nonostante l'alto livello di violenza e i numerosi assassini, le elezioni per l'assegnazione dei 275 seggi dell'Assemblea Nazionale di Transizione (Transitional National Assembly, TNA), si sono regolarmente svolte il 30 gennaio 2005. In realtà, hanno avuto luogo contemporaneamente tre distinte elezioni basate sul sistema proporzionale. La più importante è stata quella per l'Assemblea Nazionale, nel corso della quale gli elettori hanno dovuto scegliere anche i membri dei Consigli Municipali, mentre gli abitanti del Kurdistan hanno dovuto eleggere i membri dell'Assemblea Regionale Curda. La percentuale dei votanti è stata pari al 58% degli aventi diritto. Centoundici partiti politici hanno presentato 400 liste elettorali sulle quali figuravano i nomi di 8.000 candidati. Lo spoglio delle urne ha visto attibuiti il maggior numero di seggi alle seguenti liste:[12]

- Alleanza dell'Iraq Unito (140 seggi), il più importante gruppo sciita guidato da Abdul Aziz Al Hakim e da due Vicepresidenti: Ibrahim Ja'afari e Ahmed Chalabi. Questo gruppo di partiti detiene la maggioranza parlamentare, anche se per un esiguo numero di seggi, e dovrà allearsi con altri gruppi per imporre la propria politica e i propri candidati. La dirigenza proviene dal Supremo Consiglio per la Rivoluzione Islamica in Iraq (Supreme Council for Islamic Revolution in Iraq, SCIRI) e da un gruppo islamico rivale, il Dawa. L'Alleanza ha presentato 225 candidati, provenienti soprattutto dalle regioni meridionali e centrali del paese, in rappresentanza di 111 partiti che si affidano alla guida politico-religiosa del Grande

[12] Secondo l'ordine non troppo rigoroso seguito da «The Times» (Farrell, 2005).

Ayatollah Alì al Sistani, il *Marja* sciita. Attualmente è divenuta un'alleanza informale di gruppi sciiti moderati attivi nelle regioni meridionali del paese ed è favorevole a un rapido ritiro delle truppe americane;

- Alleanza del Kurdistan (75 seggi su 165 candidati), il cui leader è Jalal Talabani, membro dell'Unione Patriottica del Kurdistan. Si batte per l'autonomia del Kurdistan e rivendica al Kurdistan la città di Mossul. Appartengono a questo gruppo anche i sostenitori di Masoud Barzani, del Partito Democratico Curdo;
- Lista Irachena (40 seggi su 258 candidati), rappresenta un gruppo sciita di orientamento più laico dell'Alleanza dell'Iraq Unito e sostiene il gruppo vicino al Primo Ministro *ad interim* Iyad Allawi;
- altri partiti tra cui *a*) il Partito dell'Iraq che appoggia la minoranza sunnita e fa riferimento all'ex Presidente *ad interim* Ghazi Al Yawer; *b*) l'Alleanza dei Democratici Indipendenti, guidata da Adnan Pachachi, Ministro degli Esteri prima della presa del potere da parte di Saddam Hussein, e prevalentemente costituita da Sunniti esiliati, laici e liberali; *c*) il Partito Nazionale Democratico, con candidati prevalentemente sunniti laici e liberali; *d*) la Lega per l'Unificazione e la Liberazione di Mashaan Al Jebouri, sunnita; *e*) l'Alleanza Democratica Nazionale, partito laico e liberale; *f*) Quadri ed Élite Nazionalisti Indipendenti, gruppo sciita che si affida alla guida dell'ecclesiastico radicale Hojatolislam Moqtadr Al Sadr e conta un certo numero di sostenitori nei quartieri poveri di Baghdad; *g*) Fronte Turkmeno dell'Iraq, che rappresenta uno dei più piccoli gruppi etnici iracheni; *h*) l'Unione del Popolo, gruppo comunista che rappresenta una tendenza in passato molto importante nel Medio Oriente.

Le elezioni del gennaio 2005 non hanno segnato la conclusione del dibattito politico. Il 15 febbraio 2005, l'Assemblea Nazionale di Transizione si è riunita per eleggere un Presidente, il curdo Jalal Talabani, e due Vicepresidenti, che formano un Consiglio di Presidenza a tre. Quindici giorni dopo, il Consiglio di Presidenza così costituito ha designato il Primo Ministro, lo sciita Ibrahim al-Jaafari, con una maggioranza di due terzi dei seggi. Ora, il Consiglio di Presidenza e il Primo Ministro dovranno formare il Gabinetto dei Ministri, basandosi ancora una volta su una maggioranza di due terzi dei seggi, ma sembra che ciò non avverrà in tempi brevi (AFP, 2005).

Quindi, l'Assemblea Nazionale creerà un comitato cui sarà affidato il compito di iniziare la stesura della nuova Costituzione irachena. Il 15 agosto 2005, l'Assemblea perfezionerà la bozza di Costituzione per poi sottoporla a un referendum popolare che dovrebbe svolgersi il 15 ottobre. Sarà sufficiente il voto contrario di tre Province su diciotto per bocciare la bozza di Costituzione. Il 15 dicembre 2005 si sono svolte le elezioni per il nuovo Governo. Un animato dibattito politico ha preceduto le elezioni. I Curdi hanno ribadito che il giacimento di olio di Kirkuk, il primo e il più grande scoperto in Iraq, deve essere usato per garantire un introito speciale al Kurdistan. Tra i problemi più importanti che rimangono da affrontare, c'è quello dei contratti petroliferi conclusi dal precedente regime e quello del campo di applicazione della legge islamica nel settore dell'industria petrolifera. Infine, l'applicazione di un eventuale nuovo accordo giuridico federale, che potrebbe incidere sullo status delle compagnie petrolifere di Stato, richiederà lunghe contrattazioni. Tuttavia, il problema del disarmo dei civili deve avere l'assoluta priorità. I grandi investimenti petroliferi upstream sembrano, quindi, ancora molto lontani.

Bibliografia generale

Allawi I. (2004) *Executing Saddam would deter terrorists, says Iraq leader*, «Daily Telegraph», 21 September.

Iraq warns against circumventing central government in oil talks (2003), «Middle East Economic Survey», Cyprus, 1 December.

Patel M. (2004) *The legal status of coalition forces in Iraq after the 30th June 2004 hand-over*, «The American Society of International Law», March.

Bibliografia citata

AFP (Agence France Press) (2005) *Iraq government begins to gel*, «Kuwait Times», 23 March.

Ahad G.A. (2004) *Tigris tales*, «The Guardian», 12 May.

Aldrick P. (2004) *Petrel's only for strong stomachs. Questor column*, «Daily Telegraph», 5 October.

Al-Janabi A. (2004) *Oil policy options for Iraq*, «Middle East Economic Survey», 47.

Al-Kasim F. (2004) *Views on an upstream petroleum policy for Iraq*, «Middle East Economic Survey», 47.

Amuzegar J. (2001) *Iranian oil buybacks; a formula no-one likes*, «Oil & Gas Journal», 99.

Batt C. (2003) *Total seeks fairness in awarding Iraq contracts*, «Daily Telegraph», 7 May.

Bekker P.H.F. (2003) *The legal status of foreign economic interests in occupied Iraq*, «The American Society of International Law», July.

Blinn K.W. *et al.* (1986) *International petroleum exploration and exploitation agreements: legal, economic and policy aspects*, London, Euromoney.

Bunter M.A.G. (2004) *Iraq. The petroleum exploration and production handbook*, «Oil Gas & Energy Law intelligence», 1, 3.

Bunter M.A.G (2005) *New contractual developments in Iran, Iraq and the Arabian Gulf*, «Oil Gas & Energy Law intelligence», 3,1.

Derman A., Hounsel S. (2004) *Iraqi contract legality issues warrant clarification*, «Oil & Gas Journal», 12.

El-Ahdab A.H. (1999) *Arbitration in the Arab countries*, den Haag, Kluwer.

El-Malik W. (1996) *State ownership of minerals under Islamic law*, «Journal of Energy and Natural Resources Law», 14, 310-324.

Farrell S. (2005) *Disgraced, despised, exiled: now he's in line for top job*, «The Times», 18 February.

Francis D. (2005) *Exploring new fields in Iraq: a risky business*, «Christian Science Monitor», 3 January.

Hilsum L. (2004) *Obituary of Gailan Ramiz*, «The Guardian», 10 May.

Howard M. (2004) *Angry Kurdish leaders demand federal state*, «The Guradian», 30 June.

Kirgis F.L. (2003) *Security Council Resolution 1483 on the rebuilding of Iraq*, «The American Society of International Law», May.

Klinger P. (2005) *BP and Shell establish new toehold in Iraqi oil industry*, «The Times», 15 January.

Kochan L. (1962) *The making of modern Russia*, London, J. Cape.

Kusumaatmadja M. (1974) *Mining law, survey of Indonesian economic law*, Bandung, University of Padjadjaran.

Longhurst H. (1959) *Adventure in oil. The story of British Petroleum*, London, Sidgwick and Jackson.

Loyd A. (2005a) *Kurds demand oil cash as prize for peace*, «The Times», 22 February.

Loyd A. (2005b) *«The» Kurd who will seal Saddam's fate*, «The Times», 24 February.

Mahmud S. (2003) *Turkey revives 80 year-old claims for stake in Iraqi oil*, Dundee, University of Dundee, Centre for Energy, Petroleum, Mineral Law and Policy, ENATRES, 24 February.

Mansfield P. (1978) *The Arabs*, Harmondsworth, Penguin.

Nef J.U. (1932) *The rise of the British coal industry*, London, Routledge and Sons.

Oweis K.Y. (2004a) *Iraq prepares to negotiate oil deals, officials say*, Baghdad, Reuters, 22 October.

Oweis K.Y. (2004b) *Canada's OGI says (it) won Iraqi oilfield deal*, Baghdad, Reuters, 18 December.

Owen E.W. (1975) *Trek of the oil-finders: a history of exploration for petroleum*, «The Journal of Economic History», 36, 781-782.

Paust J.J. (2003) *The US as occupying power over portions of Iraq and relevant responsibilities under the Laws of War*, «The American Society of International Law», April.

Reid T. (2005) *War will spawn new breed of terrorists says CIA*, «The Times», 15 January.

Report on the OPEC seminar in Vienna, September 2004, BP's Browne states we need to invest more (2004), «Petroleum Argus», 34, 27 September.

Shwadran B. (1959) *The Middle East, oil and the great powers*, New York, Council for Middle Eastern Affairs Press.

Tanzer M. (1969) *The political economy of oil and the underdeveloped countries*, London, Temple Smith.

Teeling J.J. (2004) *Petrel Resources annual report and accounts 2003*, Dublin.

Treasures of Babylon are damaged by military base (2005), «The Times», 17 January.

Vernon R. (edited by) (1976) *The oil crisis*, New York, Norton.

Wälde T.W. (2003) *An Iraqi scenario: impact of fundamental regime change in Iraq on acquired and new contractual titles in the Iraq oil industry*, «Oil Gas & Energy Law intelligence», 1, 1.

Michael A.G. Bunter

B and R Co. Petroleum Consultants
Conwy, North Wales, Regno Unito

12.13

Qatar

12.13.1 Introduzione

In Qatar, il petrolio fu scoperto nel 1939 e sin dagli anni Cinquanta, periodo in cui ebbe inizio la produzione commerciale, l'economia del paese si è prevalentemente fondata sulle entrate petrolifere. A partire dall'inizio degli anni Novanta, tuttavia, il Qatar ha dato inizio allo sviluppo di grandi riserve di gas naturale nel North Field e oggi il settore in rapida espansione del gas naturale guida gli sforzi di diversificazione economica del paese, rimodellandone l'economia.

Il Qatar conduce le più importanti operazioni petrolifere attraverso la compagnia di Stato Qatar Petroleum (QP), che gestisce le attività di produzione di petrolio, di gas, di fertilizzanti e di prodotti petrolchimici, così come le imprese di raffinazione del Qatar, nel paese e all'estero. Secondo una stima della QP, le riserve di petrolio del Qatar sono notevolmente aumentate nel corso degli ultimi cinque anni, passando da 3,7 miliardi di barili nel 1999 a 14,5 miliardi di barili nel settembre 2004.

Il gas costituisce la principale risorsa di idrocarburi del Qatar. Scoperto nel 1971, North Field occupa un volume di circa 6.000 km^3, in prevalenza situati al di sotto delle acque territoriali dello Stato, ed è il più grande giacimento di gas non associato del mondo. Attualmente si stima che North Field possieda riserve per più di 9×10^{14} ft^3, equivalenti a circa 162 miliardi di barili di petrolio. Le riserve di North Field rappresentano il 15,3% del totale mondiale e sarebbero sufficienti a sostenere la produzione programmata di gas naturale per più di duecento anni. Le riserve stimate di gas associato sono pari a 15×10^{12} ft^3.

Grazie al suo elevato ritmo di crescita economica, oggi il Qatar è entrato a far parte della schiera dei paesi più ricchi del mondo, almeno in base al calcolo del reddito *pro capite*. Il Prodotto Interno Lordo (PIL) *pro capite* del Qatar, stimato 31.897 dollari nel 2003, ha raggiunto 36.476 dollari nel 2004 e si prevede che nei prossimi anni subirà un ulteriore aumento. Il settore degli idrocarburi esercita un peso preponderante nella composizione del PIL: 57% nel 2002, 59% nel 2003 e, secondo le stime preliminari, 62% nel 2004, un aumento determinato soprattutto dall'aumento dei prezzi e della produzione di petrolio e di gas.

12.13.2 La legislazione petrolifera

Benché le attività petrolifere costituiscano la spina dorsale dell'economia del Qatar, la legislazione che ha come specifico oggetto queste attività è piuttosto limitata. Qui di seguito si illustreranno brevemente i suoi principali elementi.

Decreto legge n. 10/1974. Concerne la costituzione di Qatar Petroleum. Oltre a disporre la costituzione di QP e a disciplinarne la gestione e il modo d'operare, questo decreto legge ha concesso alcuni diritti alla compagnia di Stato, tra cui:

- il diritto di intraprendere da sola l'esplorazione del petrolio, del gas naturale e di altre sostanze a base di idrocarburi;
- il diritto di negoziare e stipulare accordi riguardanti l'esplorazione e lo sfruttamento di idrocarburi in rappresentanza dello Stato;
- il diritto di costituire e registrare, da sola o con altri, compagnie destinate alla realizzazione di specifici progetti.

Decreto legge n. 4/1977. Concerne la preservazione del patrimonio petrolifero, le cui disposizioni si applicano a ogni genere di operazione petrolifera condotta nel territorio dello Stato del Qatar. Questo decreto obbliga tutti gli operatori a condurre le operazioni petrolifere con prudenza, utilizzando metodi atti a garantire la sicurezza e tecnicamente affidabili, al passo con i progressi tecnologici registrati in questo campo. In particolare, gli operatori sono tenuti a:

- utilizzare le migliori tecniche di gestione del giacimento;
- adottare le misure di sicurezza atte a tutelare la vita umana, così come le risorse e l'ambiente;
- usare esclusivamente strumenti e attrezzature conformi agli standard internazionali;
- sottoporre regolarmente all'attenzione del governo resoconti relativi all'avanzamento delle operazioni. Questo decreto vieta agli operatori di intraprendere o effettuare qualsiasi operazione petrolifera senza aver ottenuto la necessaria autorizzazione e, infine, indica le sanzioni a cui vanno incontro i trasgressori.

Legge n. 8/2004. Concerne la protezione degli impianti offshore per l'estrazione e la produzione di petrolio e di gas. Destinata ad assicurare la sicurezza degli impianti offshore, questa legge vieta a qualsiasi mezzo galleggiante di navigare nelle immediate vicinanze di tali impianti, fissi o mobili. La legge prevede sanzioni molto severe contro i trasgressori, tra cui, per es., forti multe e la reclusione.

Le operazioni petrolifere rientrano nel campo di applicazione della legislazione di carattere generale e, in particolare, del decreto legge n. 30/2002 che emana la legge sulla protezione dell'ambiente e le sue norme d'attuazione.

La Costituzione definitiva dello Stato del Qatar, entrata in vigore nel giugno 2005, conferisce allo Stato la sovranità su tutto il territorio nazionale. L'art. 2 della Costituzione afferma che lo Stato esercita la sovranità sul territorio nazionale e non può cederla in nessuna parte di esso, mentre l'art. 29 stabilisce che le ricchezze e le risorse naturali appartengono allo Stato e che quest'ultimo le preserva, seguitando ad assicurarne l'utilizzazione ottimale, conformemente al dettato della legge.

12.13.3 La struttura delle condizioni operative

Per quanto riguarda lo sviluppo delle risorse petrolifere e di gas, si può dire che il Qatar abbia inaugurato una nuova tendenza in questa regione del mondo. Le iniziative volte a incoraggiare la partecipazione di investitori stranieri, che ha iniziato a svilupparsi negli anni Ottanta, hanno prodotto ottimi risultati sia per il Qatar sia per i suoi partner stranieri, al punto che molti paesi di quest'area lo hanno preso a modello, mentre altri si accingono solo ora a trarre insegnamento dal suo esempio.

In assenza di una legislazione esauriente, le condizioni operative delle attività petrolifere sono disciplinate dai singoli contratti posti in essere tra lo Stato, rappresentato dalla QP, e uno o più operatori. Benché certe condizioni possano variare da un contratto all'altro, a seconda delle prospettive dell'area designata e del ruolo svolto dallo Stato, che può decidere se entrare o no in partecipazione, la maggior parte dei contratti presenta caratteristiche comuni che saranno di seguito prese in esame.

Operazioni petrolifere *sole risk*: condizioni degli accordi tra lo Stato e i partner stranieri

Quando il governo non accede alla partecipazione, l'accordo tra lo Stato e il partner straniero, o i partner stranieri, assume la forma di un Exploration and Production Sharing Agreement (EPSA), nei casi in cui non sia accertata la presenza di riserve, o di un Development and Production Sharing Agreement (DPSA), nei casi in cui sia accertata la presenza di riserve da destinare allo sfruttamento. Un EPSA/DPSA tipo è caratterizzato dalle seguenti condizioni.

Concessione di diritti. Al contrattista è conferito il diritto esclusivo di esplorare greggio e gas non associato, così come di valutarne la quantità, di svilupparli e di produrli, nella formazione geologica e nell'area definite nel contratto. Tale diritto include quello di stoccare, trasportare ed esportare a fini commerciali, o altrimenti trattare e disporre di greggio e di gas non associato. Nonostante quanto stabilito, lo Stato si riserva alcuni diritti e alcune servitù che gli consentono di esercitare i suoi poteri sovrani.

Durata. Un EPSA/DPSA tipo ha una durata di 25 anni, prorogabile per uno o più periodi di cinque anni ciascuno.

Fase esplorativa. A seconda del potenziale dell'area contrattuale, la fase esplorativa è concessa per un arco di tempo di 5-8 anni, abitualmente diviso in due periodi esplorativi. Nel contratto sono descritti per sommi capi gli impegni minimi di lavoro a cui il contrattista dovrà far fronte durante il periodo esplorativo. Tra gli impegni minimi di lavoro figurano l'acquisizione, l'elaborazione, o la rielaborazione, e l'interpretazione di dati sismici 2D/3D; la perforazione di un certo numero di pozzi esplorativi e lo studio dei diversi dati acquisiti nel corso di queste fasi, per valutare il potenziale di idrocarburi della formazione geologica e dell'area definite nel contratto. Si indica inoltre la spesa minima che il contrattista dovrà affrontare nel corso di ogni fase. Se la fase esplorativa è divisa in due periodi, il contrattista non può passare al secondo periodo senza aver rispettato gli obblighi stabiliti in riferimento al primo periodo.

Verifica e sviluppo. Nel caso in cui le attività esplorative portino alla scoperta di giacimenti di greggio o di gas non associato, il contrattista deve sottoporre, abitualmente entro sei mesi dalla scoperta, un programma di verifica per l'approvazione, specificando il numero e l'ubicazione dei pozzi di verifica e conferma. Il governo

dispone di un periodo di tempo abitualmente non superiore a sei mesi per esaminare e approvare il programma di verifica presentato. Entro sei mesi dal completamento del programma di verifica, il contrattista deve dichiarare se la scoperta effettuata commercialmente valida oppure no, e nel primo caso è tenuto a presentare un piano di sviluppo.

Rilascio di aree. Il contrattista deve restituire progressivamente al governo le aree non soggette alla prospezione e/o alla produzione. Il primo rilascio può aver luogo alla conclusione del primo periodo d'esplorazione e quasi sempre è previsto per una percentuale non inferiore al 20% dell'area contrattuale. Alla fine del secondo periodo d'esplorazione, il contrattista deve restituire tutti i settori dell'area contrattuale che non siano destinati alla produzione, allo sviluppo o alla verifica.

Recupero dei costi e partecipazione alla produzione. Sono definiti costi petroliferi tutti i costi e le spese sostenuti dal contrattista in conseguenza del contratto, con l'esclusione di un certo numero di voci, come, per es., le tasse, i canoni, i bonus, gli interessi sul finanziamento. Una percentuale della produzione netta di greggio e di gas non associato, quasi sempre pari al 40%, deve essere accantonata e destinata al recupero dei costi petroliferi sostenuti dal contrattista. Nel caso in cui la produzione non sia sufficiente a consentire il recupero dei costi petroliferi in un dato periodo, il saldo sarà riportato a nuovo. Se il valore della produzione accantonata per il recupero dei costi è superiore ai costi petroliferi, il saldo sarà ripartito tra il governo e il contrattista, abitualmente in base a un rapporto rispettivamente di 90 a 10. Il saldo della produzione netta di greggio o di gas non associato sarà diviso tra il governo e il contrattista a partire da uno scaglione predeterminato che tiene conto del potenziale dell'area.

Programma di lavoro annuale e bilancio. Una volta entrato nella fase produttiva, il contrattista deve preparare e presentare al governo, prima dell'inizio di ogni anno, un programma di lavoro e un bilancio di previsione per l'anno successivo, che il governo dovrà esaminare e approvare.

Comitato di gestione. Il contrattista deve rendere noti i suoi programmi al governo e sottoporli alla sua approvazione. Subito dopo la ratifica del contratto, quindi, le parti contraenti, vale a dire il governo, rappresentato da QP, e il contrattista, devono nominare un comitato di gestione, composto da un numero uguale di rappresentanti delle parti, in modo da facilitare lo svolgimento delle revisioni e delle approvazioni congiunte. I membri del comitato hanno il pieno potere e l'autorità di rappresentare in modo vincolante le parti contraenti nell'ambito delle materie su cui esercitano un potere decisionale. In generale, spetta al comitato di gestione rivedere e assumere decisioni in merito: al programma di lavoro annuale e ai bilanci, inclusa ogni necessaria revisione; ai piani e ai budget relativi all'esplorazione, alla verifica e/o allo sviluppo; alla procedura di prelievo; alla formazione di altri comitati e alle relative procedure.

Determinazione del prezzo. In generale, il greggio è valutato in base al prezzo di mercato, vale a dire al prezzo medio ponderato massimo ottenuto nel mercato attraverso transazioni al di fuori di ogni controllo della società effettuate in un dato periodo.

Conduzione delle operazioni petrolifere. Nel contratto sono stabiliti alcuni principii che il contrattista è tenuto a rispettare. Per es., il contrattista deve:

- condurre le operazioni petrolifere con diligenza e competenza, conformemente alle buone pratiche dell'industria petrolifera, incluse quelle concernenti la preservazione dei giacimenti di petrolio e di gas;
- osservare le leggi, le norme e i regolamenti locali;
- ottenere una copertura assicurativa e rimanerne in possesso;
- tenere il governo costantemente informato sui progressi e sui risultati di tutte le operazioni petrolifere, così come su tutti gli studi a queste legati, e conservare i relativi dati;
- consentire l'accesso alle operazioni dei rappresentanti del governo;
- ottenere l'approvazione del governo per qualsiasi progetto di costruzione e di ubicazione di impianti permanenti o temporanei, inclusi condotte, piattaforme e altri grandi impianti all'interno o all'esterno dell'area contrattuale;
- produrre greggio e gas non associato ai livelli di massima efficienza, conformemente alle buone pratiche dell'industria petrolifera.

Il contrattista deve conservare il gas associato nella massima misura possibile in base alle circostanze e nel miglior modo possibile. Il gas associato può essere bruciato in fiaccola solo nella misura in cui la combustione in fiaccola sia conforme alle buone pratiche dell'industria petrolifera e a condizione che il contrattista abbia precedentemente ottenuto la necessaria autorizzazione scritta dal governo. Nei casi in cui non viene utilizzato dal contrattista, il gas associato sarà consegnato al governo e diverrà di sua proprietà al punto di separazione.

Bonus e canoni. In generale, l'EPSA e il DPSA prevedono il pagamento di un bonus di firma da parte del contrattista. Un tipo di contratto prevede anche il pagamento al governo di alcuni bonus di produzione. Il primo di questi bonus deve essere pagato al momento della prima esportazione della produzione e i successivi contestualmente al raggiungimento di certi livelli di produzione. Il contrattista è inoltre tenuto al pagamento di canoni di un dato importo per l'area contrattuale.

Tasse. Attualmente in Qatar esiste una sola forma di imposizione fiscale, vale a dire l'imposta sul reddito prodotto da entità straniere che operano in Qatar. Il contrattista è soggetto alla legge sull'imposta sul reddito che prevede, tra l'altro, il rispetto di alcune norme relative alla presentazione della dichiarazione dei redditi, l'accertamento tributario e la tenuta della documentazione contabile, che deve poter essere esaminata da persone autorizzate. I beni sono ammortizzabili a quote uniformi in un periodo di dieci anni. L'aliquota dell'imposta sul reddito applicabile al contrattista è del 55%. Tuttavia, il governo abitualmente assume, paga ed estingue con la sua quota di produzione l'imposta sul reddito dovuta dal contrattista. Quest'ultimo è inoltre tenuto al pagamento dei diritti doganali.

Titolarità dei beni. Abitualmente, la proprietà e tutti gli interessi relativi ai beni fissi e mobili passano al governo il giorno in cui il contrattista recupera i relativi costi. Tuttavia, il contrattista gode dell'uso pieno ed esclusivo di tali beni per la conduzione delle operazioni petrolifere nel corso di tutta la durata del contratto.

Contabilità. Il contrattista deve conservare un'accurata documentazione contabile di tutte le operazioni e di tutti i costi petroliferi e renderla accessibile al governo. Il governo ha il diritto di esaminare questa documentazione in qualsiasi ragionevole momento. In generale, le operazioni e i costi sono contabilizzati in dollari statunitensi, valuta di riferimento del contratto.

Valuta. Il contrattista e il suo personale hanno il diritto di aprire e di gestire liberamente conti bancari in qualsiasi valuta, così come quello di tenere in deposito e di utilizzare liberamente fondi di qualsiasi tipo, inclusi quelli derivanti dalla vendita della quota di greggio e di gas spettante al contrattista, e infine di importare ed esportare liberamente qualsiasi tipo di valuta e di cambiarla in altre valute, inclusa quella locale.

Risoluzione. Entrambe le parti contraenti si riservano il diritto di chiedere la risoluzione del contratto per una specifica ragione, dopo averla notificata e aver concesso un periodo di tempo stabilito. Il governo può chiedere la risoluzione del contratto per mancata effettuazione, da parte del contrattista, dei pagamenti stabiliti o per mancato adempimento di altri obblighi contrattuali. In generale, data la rilevanza degli investimenti previsti, questi tipi di contratto non consentono la risoluzione per ragioni di convenienza.

Legge applicabile e risoluzione delle controversie. In generale, i contratti EPSA/DPSA sono disciplinati dalla legge del Qatar. Per quanto riguarda la risoluzione delle controversie, alcuni contratti prevedono il ricorso alle autorità giudiziarie del Qatar, mentre altri impongono l'istituzione di arbitrati locali o internazionali.

Clausola di stabilizzazione. Nel caso in cui il governo emani una nuova legge o un nuovo decreto che produca in modo dimostrabile un effetto significativamente dannoso sulla posizione fiscale del contrattista in relazione alle operazioni petrolifere, il governo adotterà le misure necessarie a ripristinare i benefici fiscali accordati alle parti dal contratto.

12.13.4 Operazioni petrolifere che prevedono la partecipazione del governo

Il Qatar ha cercato di incoraggiare la partecipazione di investitori stranieri a progetti ad alta intensità di capitale e, in particolare, a quelli relativi allo sviluppo delle risorse di gas naturale di North Field. QP, per es., ha realizzato con azionisti stranieri alcuni grandi progetti per l'esportazione del gas naturale in forma di Gas Naturale Liquefatto (GNL), i più importanti dei quali, Qatargas e RasGas, si sono rapidamente sviluppati, dando luogo a RasGas II, Qatargas II, RasGas III e Qatargas III, messi a punto per cogliere ulteriori opportunità di esportazione. Inoltre, il Qatar porta avanti il progetto di costruzione del primo gasdotto per l'esportazione dell'area del Gulf Cooperation Council (GCC), che molto probabilmente aprirà la strada alla costruzione di una grande rete di gasdotti in questa regione.

Un tipico programma di sviluppo di un nuovo progetto GNL richiede la definizione di un insieme di documenti contrattuali tra il governo, la QP e il partecipante straniero (o i partecipanti stranieri). Nelle pagine che seguono saranno analizzati nei dettagli solo due di questi accordi: l'accordo fiscale e di sviluppo e l'accordo di prestazione di servizi tecnici, particolarmente degni di nota ai fini di questo articolo.

Accordo fiscale e di sviluppo (Development and Fiscal Agreement, DFA)

Parti. Nel DFA le parti contraenti sono il governo, rappresentato da QP, QP come partecipante e il partecipante straniero.

Concessione di diritti. Il governo concede a QP e al partecipante straniero (o ai partecipanti stranieri) il diritto di concludere un accordo di *joint venture* e di costituire, nello Stato del Qatar, una società per azioni, al fine di produrre determinate quantità di GNL per l'esportazione. Il governo concede inoltre ai partecipanti il diritto esclusivo di esplorare, valutare, sviluppare e produrre gas non associato nella formazione geologica e nell'area definite nel contratto. Tale diritto include quello di raffinare, liquefare, stoccare, trasportare ed esportare ai fini commerciali, o altrimenti trattare e disporre di gas non associato. Nonostante quanto stabilito, lo Stato si riserva alcuni diritti e le servitù che gli consentono di

esercitare i suoi poteri sovrani nell'area contrattuale. La concessione proibisce esplicitamente ai partecipanti di sfruttare altri tipi di materiali eventualmente scoperti nell'area contrattuale. Nel caso in cui le riserve di gas non associato dell'area contrattuale si rivelino insufficienti ai fini della realizzazione del progetto, si prenderà in considerazione la possibilità di assegnare alla società ulteriori riserve.

Obblighi relativi allo sviluppo. Il governo concede inoltre ai partecipanti il diritto di costruire e far funzionare tutti gli impianti necessari alla realizzazione del progetto.

Durata. Date le caratteristiche economiche del settore GNL, in generale, i contratti hanno una durata non inferiore a vent'anni e sono rinnovabili.

Conduzione delle operazioni petrolifere. Il DFA stabilisce alcuni principii che i partecipanti sono tenuti a rispettare. Per es., i partecipanti devono:

- condurre le operazioni petrolifere con diligenza e competenza, in conformità alle buone pratiche dell'industria petrolifera, incluse quelle concernenti la preservazione del giacimento di gas;
- osservare le leggi, le norme e i regolamenti locali;
- ottenere una copertura assicurativa e rimanerne in possesso;
- tenere il governo costantemente informato sull'avanzamento e sui risultati di tutte le operazioni petrolifere, così come su tutti gli studi a queste legati, e conservare i relativi dati;
- consentire l'accesso alle operazioni dei rappresentanti del governo;
- ottenere l'approvazione del governo per qualsiasi progetto di costruzione e di ubicazione di impianti fissi e permanenti, inclusi condotte, piattaforme e altri grandi impianti, all'interno e all'esterno dell'area contrattuale.

Royalty. I partecipanti devono pagare al governo una royalty per ogni milione di *British thermal unit* (Btu) di gas immesso nell'impianto GNL. I partecipanti devono inoltre pagare al governo una royalty sul condensato prodotto e venduto nel corso della realizzazione del progetto, calcolata a partire da una data percentuale dei ricavi della vendita.

Tasse. I partecipanti sono soggetti alla legge sull'imposta sul reddito che prevede, tra l'altro, il rispetto di alcune condizioni relative alla dichiarazione dei redditi, l'accertamento tributario e la tenuta della documentazione che deve poter essere esaminata dalle persone autorizzate. I beni sono ammortizzabili a quote uniformi in un periodo di dieci anni. Tuttavia, nella maggior parte dei casi, il governo concede ai partecipanti un periodo di esenzione fiscale, in generale non superiore a dieci anni.

Contabilità. I partecipanti devono tenere un'accurata documentazione contabile di tutte le operazioni e di tutti i costi petroliferi e renderla accessibile al governo. Il governo ha il diritto di esaminare questa documentazione contabile in qualsiasi ragionevole momento. Le operazioni e i costi sono abitualmente contabilizzati in dollari statunitensi.

Valuta. I partecipanti, la compagnia titolare del progetto e il loro rispettivo personale possono aprire e gestire conti bancari in qualsiasi valuta e tenere in deposito e utilizzare qualsiasi tipo di fondo, così come importare ed esportare qualsiasi tipo di valuta, inclusa quella locale.

Titolarità dei beni. La compagnia titolare del progetto è proprietaria di tutti i beni.

Risoluzione. Le parti contraenti si riservano il diritto di chiedere la risoluzione del contratto per una specifica ragione, dopo averla notificata e aver concesso un periodo di tempo stabilito. Il governo può chiedere la risoluzione del contratto per mancata effettuazione, da parte della compagnia che guida il progetto, dei pagamenti stabiliti o per mancato adempimento di altri obblighi contrattuali. In generale, data la rilevanza degli investimenti previsti, il DFA non consente la risoluzione per ragioni di opportunità.

Legge applicabile e risoluzione delle controversie. In generale, il DFA è soggetto alla legge del Qatar. Per quanto riguarda la risoluzione delle controversie, alcuni contratti prevedono il ricorso alle autorità giudiziarie del Qatar, mentre altri impongono l'istituzione di arbitrati locali o internazionali.

Clausola di stabilizzazione. Nel caso in cui il governo emani una nuova legge o un nuovo decreto palesemente a danno della posizione fiscale del partecipante in riferimento al progetto, il governo adotterà le misure necessarie a ripristinare i benefici fiscali accordati alle parti dal contratto.

Accordo di prestazione di servizi tecnici (Technical Services Agreement, TSA)

Parti. Le parti del TSA sono la società in joint venture, da un lato, e ciascuno dei partecipanti, dall'altro.

Oggetto. Lo scopo del TSA è facilitare la prestazione di certi servizi da parte dei partecipanti alla società in joint venture, come, per es., la fornitura del personale del progetto o la prestazione di servizi di formazione e di altri servizi di carattere tecnico.

Fornitura del personale del progetto. I partecipanti sono tenuti a fornire personale altamente qualificato a cui affidare lo svolgimento delle funzioni chiave nell'organizzazione della società in *joint venture*, in particolare nel corso della prima fase, quando viene intrapresa la realizzazione del progetto.

Prestazione di servizi di formazione. I partecipanti devono rendere disponibili le loro risorse e le loro strutture di formazione per facilitare la formazione del personale destinato a essere impiegato dalla società in *joint venture.*

Altri servizi tecnici. Tra questi figura la fornitura alla società in joint venture di consulenze tecniche, di dati tecnici, di programmi di simulazione e di altre informazioni necessarie alla progettazione, all'organizzazione, alla costruzione, al funzionamento e all'aggiornamento del progetto. La prestazione di tali servizi avviene durante soggiorni di breve durata o tramite trasferimenti del personale.

Remunerazione. I partecipanti sono remunerati per i servizi prestati dalla società della joint venture in base a tariffe concordate.

SULTAN M. AL-ABDULLA
Qatar General Petroleum Corporation
Doha, Qatar

12.14

Cina

12.14.1 Sovranità sulle risorse di petrolio e di gas

La Cina (d'ora in avanti anche Stato o Repubblica Popolare Cinese, PRC) riconosce l'importanza che una solida industria mineraria riveste per il suo futuro economico e il fatto che le forniture interne di prodotti base minerari non hanno risposto alle esigenze dell'espansione economica (Ziran, 1998). Essa ha fatto dello sviluppo sostenibile delle risorse minerarie una strategia nazionale e della protezione di tali risorse un elemento importante di questa strategia (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003). La Costituzione della Repubblica Popolare Cinese conferisce la proprietà di tutte le risorse minerarie allo Stato, il quale assicura altresì «l'uso razionale delle risorse naturali» e vieta «l'appropriazione o il danneggiamento delle risorse naturali da parte di organizzazioni o individui e con qualsiasi mezzo» (art. 9).[1]

Nel recente passato si è tentato, attraverso l'adozione di alcune misure, di riformulare il sistema di politica mineraria della Cina per promuovere lo sviluppo minerario e favorire così il conseguimento degli obiettivi economici e di sviluppo sociale nazionali (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003). Ciononostante, finora la Cina non si è dotata di una legislazione integrata concernente il petrolio e il gas o di una gestione regolamentata delle risorse petrolifere.

Nel 1949, la Cina possedeva poco più di 300 miniere ben sviluppate che producevano, tra le altre risorse, circa 120.000 tonnellate di greggio l'anno. Nel 1982, lo Stato iniziò ad aprire il settore dell'industria petrolifera e del gas agli investimenti esteri, usando capitali e tecnologie stranieri per esplorare e sfruttare le risorse petrolifere e di gas (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003). Negli anni Sessanta la Cina raggiunse l'autosufficienza nel settore della produzione petrolifera, grazie alla scoperta e allo sviluppo, con l'assistenza dell'Unione Sovietica, del gigantesco campo petrolifero di Daqing, nella Provincia dell'Heilongjiang, giungendo a esportare, tra il 1978 e il 1985, l'80% della produzione interna di greggio.[2] Nel 1975, il 54% della produzione nazionale di petrolio era rappresentato dal greggio proveniente dal campo di Daqing (US Central Intelligence Agency, 1977).

Nel 1999, la Cina produceva 160 milioni di tonnellate di greggio e 25 miliardi di metri cubi di gas naturale. Tuttavia, a partire dagli anni Novanta, il consumo di petrolio è quasi raddoppiato (Tiejun, 2003). Nel 2002, è stata completata la creazione di un grande sistema di rifornimento di energia, di prodotti minerari e di altre materie prime o lavorate, attraverso la costruzione di grandi ed efficienti campi di petrolio e di gas, come, per es., quelli di Daqing, Shengli e Liaohe, in grado di produrre, insieme ad altri impianti di produzione, 167 milioni di tonnellate di greggio e 32,7 miliardi di metri cubi di gas naturale. Nel 2003, la Cina ha occupato il quinto posto nella produzione mondiale di greggio. Attraverso l'ulteriore prospezione di risorse petrolifere e di gas in mare aperto, in cooperazione con compagnie straniere, è stato scoperto un certo numero di nuovi campi petroliferi e di gas (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003). Allo stesso tempo, a partire dal 1990, il consumo interno di petrolio è aumentato a un tasso medio annuo del 4,9 %, mentre la crescita annua della produzione di greggio non ha

[1] L'obiettivo del presente lavoro è quello di fornire un inquadramento generale della normativa in materia di idrocarburi della Repubblica Popolare Cinese e non una consulenza legale. Si rimette al lettore la ricerca della necessaria consulenza legale per l'applicazione della normativa al caso specifico.

[2] *New discoveries needed for China's soaring energy demand* (2004), realtimenews@SPE, http://www.rigzone.com, September 30.

superato l'1,7 %.[3] Dal 1993 la Cina è un importatore netto di petrolio e oggi è il secondo paese importatore di petrolio del mondo, preceduta solo dal Giappone. Potrebbe, inoltre, divenire, in un periodo di tempo relativamente breve, il secondo paese consumatore di petrolio del mondo dopo gli Stati Uniti.[4]

12.14.2 La proprietà e la titolarità delle risorse petrolifere del sottosuolo

Come già ricordato, la Costituzione della Repubblica Popolare Cinese conferisce la proprietà di tutte le risorse minerarie allo Stato. In passato, le principali società attive nel campo dell'estrazione delle risorse minerarie erano quasi sempre costituite da imprese di Stato. Le amministrazioni provinciali delle regioni autonome e municipali, insieme ai dipartimenti locali del Ministero del Territorio e delle Risorse (Ministry Of Land And Resources, MOLAR) o Ministero, erano e sono ancora oggi responsabili della supervisione e dell'amministrazione dell'esplorazione e dell'estrazione.[5] Oggi, tuttavia, sono attive in questo settore industriale imprese di proprietà collettiva, di proprietà privata o di altra natura (attraverso Hong Kong, Macao e Taiwan o investimenti stranieri).[6]

12.14.3 Struttura della normativa petrolifera

Il diritto di prospezione delle risorse petrolifere

Le risorse di petrolio e di gas sono prese in considerazione nel contesto delle risorse minerarie e la normativa che le concerne non tende a costituire un regime giuridico separato. Il governo cinese ha dichiarato che «è in corso di definizione un quadro normativo destinato a introdurre drastici cambiamenti nel settore minerario cinese, che creeranno migliori opportunità commerciali e di investimento, producendo una prosperità senza precedenti» (Tiejun, 2003). Esso intende, nel quadro della sua politica nazionale, fondarsi soprattutto sullo sfruttamento delle proprie risorse minerarie per assicurare il conseguimento degli obiettivi del suo programma di modernizzazione. Inoltre, si propone, attraverso l'importazione di tecnologie e capitali stranieri, di incoraggiare l'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse minerarie nazionali, per accrescere la capacità interna di fornitura di risorse, e di aiutare le imprese estrattive e i prodotti minerari cinesi a imporsi sui mercati internazionali (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003).[7]

In Cina, la stesura della prima legge sull'estrazione mineraria fu intrapresa nel 1979 (Tiejun, 2003). Sette anni più tardi, nel 1986, fu adottata la prima legge concernente le risorse minerarie, destinata a stabilire, insieme alla Costituzione della Repubblica Popolare, i principi fondamentali della legislazione mineraria (Kwauk, 2004). Nel 1994, il Ministero della Geologia e delle Risorse Minerarie (l'attuale Ministero del Territorio e

---

[3] Haiying L. (2004) *Patching the oil pricing*, China OGP, http://www.chinaogp-online.com, June 29. Si prevede che la dipendenza della Cina dal petrolio d'importazione aumenterà dal 23% del 2000 al 40% nel 2010.

[4] *New discoveries needed for China's soaring energy demand* (2004), realtimenews@SPE, http://www.rigzone.com, September 30; per opinioni contrarie si veda *China further opens up oil markets to private companies* (2005), Xinhua Financial News, http://www.rigzone.com, January 6.

[5] Questo lavoro è dedicato alle leggi cinesi concernenti i diritti d'estrazione, in particolare quelli relativi agli idrocarburi, così come alle disposizioni, che rivestono un particolare interesse per gli investitori nel settore minerario. Altre leggi concernenti gli investimenti nel settore minerario, energetico, petrolifero o in altre attività industriali non saranno prese in esame; tra queste: i Regulations on Collection and Management of Mineral Resource Compensation (royalty); le Provisions on the Administration of the Collection of the Mineral Resources Compensation (royalty); il Regulation of the PRC on Resources Tax; l'Income Tax Law of the PRC; i Provisional Regulations of the PRC on Value Added Tax and on Enterprise Income Tax (entrambi entrati in vigore il 1° gennaio 1994); l'Income Tax Law of the PRC, concernente le imprese operanti con investimenti stranieri e le imprese straniere (entrata in vigore il 1° luglio 1991). Si veda anche più avanti, il paragrafo dedicato al contratto petrolifero (par. 12.14.7), in cui si fa riferimento al debito d'imposta degli enti stranieri. Tra le altre leggi e regolamenti riguardanti le royalty e l'imposizione fiscale in riferimento alla produzione di petrolio e di gas in Cina occorre segnalare: i Regulations on the Payment of Royalty for the Exploitation of Offshore Petroleum Resources (entrati in vigore il 1° gennaio 1989); Notice on the Payment of Royalty for the Exploitation for Sino-Foreign Cooperative Exploitation of Land Oil Resources (entrata in vigore nella versione emendata il 1° gennaio 1996); Notice on the Payment of Royalty for the Exploitation for Sino-Foreign Cooperative Exploitation of Land Crude Oil Resources (entrata in vigore nella versione emendata il 7 aprile 1999). Inoltre: i Provisional Regulations of the People's Republic of China on Resources Tax (entrati in vigore il 13 dicembre 1993); Detailed Rules for the Implementation of the Provisional Regulations of the Peoples's Republic of China on Resources Tax (entrate in vigore il 30 dicembre 1993); Notice on Reduction and Exemption Measures for Using Fees of Exploration Rights and Mining Rights (entrata in vigore il 6 giugno 2000); Notice on Reduction and Exemption Measures for Using Fees of Exploration Rights and Mining Rights in Short Supply (entrata in vigore il 21 settembre 2000).

[6] In Cina, sono attive 140.000 imprese di raffinazione di proprietà dello Stato. Tra queste ultime, 132 operano con investimenti di società di Hong Kong, Macao, Taiwan e 160 con investimenti di società di altri paesi stranieri (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003).

[7] Nel 2003, più del 92% dell'energia prodotta in Cina, l'80% delle materie prime e lavorate industriali e più del 70% dei mezzi di produzione agricola derivavano dalle risorse minerarie.

delle Risorse)[8] propose emendamenti alla Legge sulle risorse minerarie, che entrarono in vigore il 1° gennaio 1997. Queste modifiche del testo legislativo includevano il riconoscimento del diritto di trasferimento dei diritti minerari.

La Costituzione della Repubblica Popolare Cinese stabilisce che tutte le risorse minerarie sono di proprietà dello Stato. La Legge sulle risorse minerarie, la principale legge dello Stato concernente l'attività mineraria, definisce, insieme alle norme d'attuazione e ai regolamenti, le procedure relative all'esplorazione e allo sfruttamento del petrolio e del gas. Altri complessi di norme di fondamentale importanza sono costituiti da due regolamenti del Consiglio di Stato relativi alle attività onshore e offshore, che discuteremo nei dettagli più avanti. Questi regolamenti riguardano lo sfruttamento onshore e offshore delle risorse petrolifere in cooperazione con partner o enti stranieri, e i relativi regolamenti amministrativi e i documenti regolamentari promulgati dal Consiglio di Stato e dai ministeri interessati.[9] Le entità legalmente designate come compagnie petrolifere cinesi (China National Petroleum Corporation, CNPC, e China Petroleum & Chemical Corporation, Sinopec) e la China National Offshore Oil Corporation (CNOOC) sono rispettivamente responsabili della cooperazione con partner stranieri nello sfruttamento delle risorse petrolifere onshore e offshore.[10]

La Costituzione della Repubblica Popolare Cinese, (artt. 62, 89.1 e 100) definisce la struttura piramidale attraverso cui l'Assemblea Nazionale del Popolo, il Consiglio di Stato e le amministrazioni locali disciplinano l'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse petrolifere e di gas. Il vertice di questa struttura gerarchica è occupato dall'Assemblea Nazionale del Popolo, che emana la legislazione nazionale (art. 62). Il Consiglio di Stato si occupa dell'attuazione della legislazione nazionale attraverso la promulgazione di norme amministrative e regolamenti e l'emanazione di decisioni e ordinanze.[11] I regolamenti locali possono essere adottati dalle assemblee del popolo delle province e delle municipalità e dai loro comitati permanenti.[12] Le norme amministrative e i regolamenti non possono entrare in conflitto con le disposizioni della Costituzione della Repubblica Popolare Cinese o con la legislazione emanata dall'Assemblea Nazionale del Popolo.[13] Analogamente, i regolamenti locali non possono contraddire le disposizioni della Costituzione, dell'Assemblea Nazionale del Popolo o dello Stato.[14]

La Legge sulle risorse minerarie della Repubblica Popolare Cinese, adottata il 19 marzo 1986, emendata il 29 agosto 1996 ed entrata in vigore nella versione emendata il 1° gennaio 1997 (dopo essere stata approvata, il 29 agosto 1996, dalla Ventunesima Sessione del Comitato Permanente della Ottava Assemblea Nazionale del Popolo), è la principale legge cinese concernente le risorse naturali. La Legge sulle risorse minerarie è divisa in sette grandi capitoli.

Come premesso nel primo capitolo, lo scopo di questa legge è promuovere l'esplorazione, lo sviluppo, l'utilizzazione e la protezione delle risorse minerarie e assicurare il raggiungimento degli obiettivi a breve e a lungo termine della modernizzazione socialista.[15] Nei primi quattro capitoli, si delineano le basi a partire dalle quali devono essere emanati i regolamenti relativi all'esplorazione e allo sfruttamento. Il secondo capitolo stabilisce l'adozione di un sistema unificato di registrazione per l'esplorazione e lo sfruttamento minerario. Il terzo capitolo definisce il modo in cui l'esplorazione e, in particolare, i rilevamenti geologici regionali devono essere effettuati. Il quarto capitolo specifica le condizioni che un'impresa mineraria deve soddisfare prima di avviare lo sfruttamento minerario e il modo in cui tale sfruttamento deve essere effettuato, precisando che le imprese minerarie devono condurre lo sfruttamento in modo efficiente, economico, igienico e sicuro, ed evitare, al tempo stesso, di inquinare l'ambiente.

Il 26 marzo 1994, il Consiglio di Stato emanò alcune norme in conformità alla Legge sulle risorse minerarie e, il 12 febbraio 1998, tre regolamenti per dare attuazione anche agli emendamenti alla Legge sulle risorse minerarie. Segue un riassunto delle disposizioni citate.

Le norme d'attuazione della Legge sulle risorse minerarie sono divise in capitoli e ordinate in modo da procedere parallelamente alla Legge sulle risorse minerarie. Il primo capitolo fornisce preziose informazioni

---

[8] Il MOLAR, creato nel marzo 1999, nel corso della riorganizzazione del programma degli organi del Consiglio di Stato, è uno dei dipartimenti che costituiscono il Consiglio di Stato ed è responsabile della pianificazione, della gestione, della protezione e dell'utilizzazione razionale delle risorse agricole, delle risorse minerarie e delle risorse marine, le quali nel loro insieme costituiscono le risorse naturali (prima Sessione della nona Assemblea Nazionale del Popolo e Comunicazione del Consiglio di Stato sulla creazione della struttura organizzativa).

[9] Si veda anche nota 10 e il par. 12.14.6.

[10] Exploitation of Onshore Oil Resources in Cooperation with Foreign Parties Regulations del Consiglio di Stato, versione riveduta (Regolamenti onshore del Consiglio di Stato), art. 7, ed Exploitation of Offshore Oil Resources in Cooperation with Foreign Parties Regulations del Consiglio di Stato, versione riveduta (Regolamenti offshore del Consiglio di Stato), art. 6.

[11] Costituzione della Repubblica Popolare Cinese, art. 89 (1); Legge sulle risorse minerarie, art. 9.

[12] Costituzione della Repubblica Popolare Cinese, art. 100; Legge sulle risorse minerarie, art. 9.

[13] Costituzione della Repubblica Popolare Cinese, art. 89 (1).

[14] Costituzione della Repubblica Popolare Cinese, art. 100. Si veda anche l'art. 10 dei Regolamenti onshore del Consiglio di Stato.

[15] Legge sulle risorse minerarie, art. 1.

generali sullo schema di regolamentazione nel suo insieme. L'art. 2 del primo capitolo definisce *risorse minerarie* quelle «[...] risorse naturali dotate di valore utilitario, formatesi attraverso l'attività geologica ed esistenti allo stato solido, liquido o gassoso. Le varietà delle risorse minerarie e le loro classificazioni sono registrate nel Catalogo delle risorse minerarie allegato al presente regolamento.[16] Il dipartimento di geologia e risorse naturali operante sotto la direzione del Consiglio di Stato sottoporrà la scoperta di nuove varietà al Consiglio di Stato per l'approvazione, quindi procederà a renderle pubbliche».[17]

L'esplorazione, lo sviluppo, la produzione e la destinazione delle risorse petrolifere

Nel primo capitolo delle Rules for Implementation of the Mineral Resources Law della Repubblica Popolare Cinese è disposto che lo Stato adotterà un sistema di concessione di licenze per l'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse minerarie (art. 5). In sostanza, chiunque intenda esplorare o sfruttare le risorse minerarie nel territorio dello Stato cinese deve: inoltrare una domanda di registrazione conforme a quanto stabilito dalla legge; assicurarsi la licenza d'esplorazione; ottenere un diritto d'esplorazione o minerario (art. 5).

Il *diritto d'esplorazione* è descritto come «il diritto di esplorare le risorse minerarie nell'area assegnata con la licenza d'esplorazione legalmente ottenuta» (art. 6). Gli individui o le entità cui è rilasciata una licenza d'esplorazione sono definiti *assegnatari di licenze d'esplorazione* (art. 6). Analogamente, il *diritto minerario* consiste nel «diritto di sfruttare le risorse minerarie e di acquisire la proprietà dei prodotti minerari nell'area assegnata con la licenza mineraria legalmente ottenuta» (art. 6). Gli individui o le entità che ottengono una licenza mineraria sono definiti *concessionari* (art. 6).

Le norme d'attuazione, inoltre, stabiliscono che il dipartimento della geologia e delle risorse minerarie del Consiglio di Stato è responsabile della supervisione e dell'amministrazione dell'esplorazione e dello sfruttamento delle risorse minerarie (art. 8). Come abbiamo già accennato, le amministrazioni popolari delle province, delle regioni autonome e delle municipalità esercitano un'analoga autorità nelle rispettive aree amministrative (art. 8).

Nel secondo e nel terzo capitolo delle norme d'attuazione si stabiliscono a grandi linee i criteri della procedura di concessione di licenze e si definiscono i diritti e gli obblighi degli assegnatari di licenze d'esplorazione e dei concessionari. Nel quinto capitolo, si afferma che lo Stato protegge i diritti e gli interessi legittimi delle imprese minerarie di proprietà collettiva, di proprietà privata e di singoli minatori, ed esercita, conformemente alla legge, una funzione di supervisione e di gestione nei loro confronti. Nel sesto capitolo, sono prese in esame le eventuali responsabilità legali per inosservanza delle leggi applicabili.

Il Consiglio di Stato ha emanato alcuni regolamenti per l'esplorazione delle risorse minerarie allo scopo di potenziare la gestione dell'esplorazione delle risorse minerarie, di salvaguardare i diritti e gli interessi legittimi degli assegnatari di licenze d'esplorazione, di mantenere l'ordine delle attività d'esplorazione e di promuovere uno sviluppo razionale dell'industria mineraria (Regulations For Registering To Explore For Mineral Resources Using the Block System, art. 1). Tali regolamenti stabiliscono che lo Stato adotta un *sistema a blocchi* o Sistema unificato di registrazione a blocchi, basato su uno schema a griglia, in cui l'unità di base è costituita da un blocco di 1° di longitudine per 1° di latitudine (approssimativamente 848 acri), per determinare le aree destinate all'esplorazione.[18] Si indica, inoltre, il numero massimo di blocchi per i quali i permessi d'esplorazione possono essere concessi, che dipende dal tipo di risorsa mineraria destinata a essere sviluppata. Per es., con un permesso d'esplorazione che ha come oggetto il petrolio e il gas è possibile assegnare un numero massimo di 2.500 blocchi (art. 3).

Tutte le attività di esplorazione e di sfruttamento del petrolio e del gas «saranno esaminate e approvate da un organismo designato dal Consiglio di Stato, e registrate e autorizzate dal dipartimento responsabile della geologia e delle risorse minerarie del Consiglio di Stato» (art. 4). I regolamenti stabiliscono la procedura che l'investitore interessato all'esplorazione dovrà seguire per richiedere una licenza d'esplorazione e le autorità preposte alla concessione di licenze avviate con la domanda dell'investitore (artt. 5 e 6).

Oltre ai requisiti regolamentari, i regolamenti indicano le condizioni che riguardano in modo specifico il rilascio di licenze d'esplorazione che hanno come oggetto il petrolio e/o il gas (artt. 6, 7 e 8). L'assegnatario della licenza deve iniziare l'attività d'esplorazione entro sei mesi dal rilascio della licenza stessa (art. 18). In generale, una licenza d'esplorazione che ha come oggetto il petrolio e/o il gas ha una durata di sette anni, prorogabile, tuttavia, per un periodo abitualmente non superiore a

---

[16] Il Catalogo delle risorse minerarie include: «risorse energetiche di carbone minerale, di gas associato al carbone, di antracite, di scisto bituminoso, di petrolio e di gas, di sabbia bituminosa, di bitume naturale, di uranio e di torio».

[17] Rules for Implementation of the Mineral Resources Law della Repubblica Popolare Cinese, art. 2. Si veda inoltre, dove applicabile, Measure for the Administration of Invitation to Bid, Auction, and Quotation Concerning Mineral Prospecting Right and Mining Right, entrata in vigore l'11 giugno 2003.

[18] Il calcolo delle aree è basato su 1,151 miglia convenzionali per 1 miglio nautico e 60 miglia nautiche per 1° di latitudine (Regulations For Registering To Explore For Mineral Resources Using the Block System, art. 3).

quindici anni (art. 10). Quando un deposito commercialmente redditizio viene scoperto, l'assegnatario della licenza può chiedere e ottenere, a certe condizioni, che gli siano riservati i diritti d'esplorazione per un periodo massimo di quattro anni (art. 21). Tra gli obblighi previsti dalla licenza figurano le spese minime d'esplorazione,[19] le condizioni relative all'obbligo di informare le autorità (art. 18) e i pagamenti periodici del canone.[20] Benché l'assegnatario della licenza abbia il diritto di ottenere in via preferenziale una licenza mineraria, divenendo concessionario, tale diritto non è tuttavia sicuro (Kwauk, 2004).[21]

12.14.4 Le condizioni operative

Prima dell'inizio della vera e propria attività mineraria, occorre presentare un programma minerario che sarà «esaminato, approvato, registrato e autorizzato dal dipartimento della geologia e delle risorse minerarie che opera sotto la direzione del Consiglio di Stato», come previsto dai Regulations for Registering to Mine Mineral Resources (art. 3). Analogamente ai regolamenti relativi al rilascio della licenza d'esplorazione, i regolamenti per la registrazione della miniera indicano le procedure per la richiesta e le condizioni di regolamentazione che un concessionario deve seguire e rispettare per ottenere e conservare una licenza mineraria, alcune delle quali riguardano in modo specifico lo sfruttamento di petrolio e/o di gas (art. 3).

La durata di una licenza di concessione può variare da dieci a trent'anni, a seconda della portata del programma minerario. Per un programma minerario di grandi dimensioni può essere rilasciata una licenza della durata massima di trent'anni, periodo che può ridursi progressivamente fino a dieci anni per i programmi di minori dimensioni. Il concessionario può chiedere l'estensione della durata della licenza mineraria, presentando una domanda trenta giorni prima della scadenza del termine (art. 7). Anche in questo caso, il concessionario deve rispettare certe condizioni relative al dovere d'informazione e pagare un canone allo Stato.[22]

Sia i diritti d'esplorazione, sia quelli d'estrazione sono trasferibili a certe condizioni e in conformità con le leggi applicabili, come disposto dai Regulations for Transferring Exploration Rights and Mining Rights (artt. 2, 5, 6, 7 e 8). Il dipartimento della geologia e delle risorse minerarie del Consiglio di Stato e le amministrazioni popolari delle Province, delle Regioni autonome e delle Municipalità devono esaminare e approvare il trasferimento (art. 4). Col trasferimento del diritto, o dei diritti, il cessionario può avvalersi della licenza originale per la sua durata residua (art. 13).

Le disposizioni relative al pagamento delle royalty per l'esplorazione offshore sono contenute nei Regulations on the Payment Royalty for the Explotation of Offshore Petroleum Resources (approvati dal Consiglio di Stato il 5 dicembre 1988 e promulgati il 1° gennaio 1989). L'art. 3 fissa differenti livelli di pagamento e stabilisce che «le royalty devono essere conteggiate e pagate sulla base della produzione lorda annua di greggio o di gas naturale di ogni campo petrolifero o di gas, a seconda dei diversi livelli di produzione».

Per quanto riguarda il bonus di firma, secondo il contratto modello *fourth round* per la cooperazione offshore, la legge cinese stabilisce le seguenti condizioni generali: «il contractor pagherà alla CNOOC un compenso di firma pari a 1.000.000 di dollari». Tale compenso sarà pagato in tre rate: 250.000 dollari saranno versati entro trenta giorni dalla data di inizio dell'esecuzione del contratto; altri 250.000 dollari saranno versati entro trenta giorni dalla nomina del contractor effettuata in base all'art. 6.3 (a) o 6.3 (b) del contratto e i rimanenti 500.000 dollari saranno versati entro trenta giorni dalla data d'approvazione del primo programma generale di sviluppo relativo a un campo di petrolio o un campo di gas appartenente all'area del contratto.

12.14.5 Partecipazione statale attraverso una compagnia petrolifera di Stato o secondo altre modalità

In Cina, gran parte delle attività di esplorazione e di sfruttamento sono condotte da imprese di Stato o da joint-venture tra imprese cinesi e straniere. Sono tre le grandi compagnie petrolifere (CNPC, una compagnia di produzione, Sinopec, una compagnia di raffinazione, e CNOOC) cui è stato concesso il potere di acquistare i diritti operativi, di affittare la proprietà di immobili all'estero e di

[19] 2.000 RMB (renminbi) per chilometro quadrato nel primo anno, 5.200 RMB nel secondo anno e 10.000 RMB per ciascuno degli anni successivi (Regulations For Registering To Explore For Mineral Resources Using the Block System, art. 17).

[20] 100 RMB per chilometro quadrato l'anno per i primi tre anni, importo che aumenta di 100 RMB per chilometro quadrato ogni anno successivo. Il canone, tuttavia, non può superare l'importo di 500 RMB per chilometro quadrato l'anno. Può essere richiesto un rimborso addizionale per «ogni blocco contenente depositi minerali scoperto a spese dello Stato» (Ziran, 1998). Si veda: Regulations For Registering To Explore For Mineral Resources Using the Block System, art. 12.

[21] In Cina, i processi decisionali sono basati su criteri discrezionali e spesso sono «motivati da ragioni politiche e mancano di trasparenza».

[22] Si vedano, per es., gli artt. 8 e 9 dei Regulations for Registering to Mine Mineral Resources.

costituire società sussidiarie per intraprendere attività di esplorazione petrolifera all'estero.[23]

I regolamenti del Consiglio di Stato sulle attività onshore e offshore*,* menzionati in precedenza, conferiscono rispettivamente alle due compagnie petrolifere cinesi e alla CNOOC l'autorità di negoziare, di concludere e di adempiere *contratti di cooperazione* o *petroliferi* (d'ora innanzi collettivamente designati con l'espressione Contratti petroliferi) con *entità imprenditoriali straniere* o *contractor stranieri* per lo sfruttamento di risorse petrolifere e/o di gas onshore e offshore.[24] Prima dell'introduzione degli emendamenti del 1996 alla Legge sulle risorse minerarie, quest'ultima non forniva nessuna disposizione specifica riguardante gli investimenti stranieri nel campo delle risorse minerarie. In base alla Legge sulle risorse minerarie, lo Stato permetteva a entità e individui stranieri di investire nell'esplorazione e nello sfruttamento minerario, salvo quanto stabilito da tutte le altre leggi (art. 7). Diverse misure sono state adottate per migliorare le condizioni di investimento nel settore minerario, così come per promuovere lo sviluppo minerario interno e, al tempo stesso, incoraggiare l'introduzione di tecnologie avanzate e di capitali stranieri (Ziran, 1998). Con l'introduzione di tecnologie avanzate e capitali stranieri ci si propone di raggiungere certi obiettivi, tra cui, l'aumento delle forniture di combustibile e di materie prime, l'incremento delle entrate del governo, il miglioramento delle basi tecnologiche dell'industria mineraria e la creazione di maggiori opportunità di occupazione nell'industria mineraria cinese (Ziran, 1998). Per conseguire questi e altri obiettivi, il governo intende incoraggiare le attività di esplorazione e di sfruttamento condotte da soggetti stranieri nell'ambito delle categorie di progetto minerario (gruppi) prese in esame più avanti.

Progetti per potenziali investimenti stranieri

L'11 febbraio 2002, lo Stato cinese ha emanato le Provisions on Guiding the Orientation for Foreign Investment (d'ora in avanti Foreign Investment Provisions o Provisions).[25] È degno di nota il fatto che queste disposizioni stabilivano che la Commissione Statale per la Pianificazione dello Sviluppo, la Commissione Statale per gli Scambi Economici e il Ministero del Commercio con l'Estero e della Cooperazione Economica avrebbero realizzato un Catalogo orientativo delle industrie operanti con investimenti stranieri (Catalogo orientativo) e un Catalogo delle principali industrie operanti con investimenti stranieri delle regioni centro-occidentali (art. 3).

Le disposizioni sugli investimenti stranieri sono applicabili ai progetti di investimento e di costituzione di joint-venture societarie e di joint-venture contrattuali tra soggetti cinesi e stranieri, a imprese a capitale straniero (cui d'ora innanzi ci riferiremo con l'espressione *imprese operanti con investimenti stranieri*) e a progetti basati su altre forme di investimento straniero, che, d'ora in avanti, chiameremo *progetti destinati a essere realizzati con investimenti stranieri* (art. 2). Tutti i progetti relativi a potenziali investimenti stranieri rientrano in quattro categorie così definite: *a*) incoraggiati; *b*) permessi; *c*) limitati e *d*) vietati (art. 4). I progetti incoraggiati, limitati e vietati sono elencati nel Catalogo orientativo. Tutti gli altri progetti relativi a investimenti stranieri possono essere considerati permessi, ma non sono elencati nel Catalogo orientativo (art. 4).

Nel paragrafo successivo sono menzionati alcuni esempi di progetti incoraggiati, limitati e proibiti. Tra i progetti incoraggiati figurano quelli concernenti «nuove tecnologie agricole, lo sviluppo dell'agricoltura nel suo insieme o l'energia, i trasporti e importanti industrie di materie prime» (art. 5). Un progetto «contrastante con la protezione delle risorse e con il miglioramento delle condizioni ambientali» o che ha come oggetto «la prospezione e lo sfruttamento di particolari tipi di risorse minerarie cui lo Stato riserva un regime di sfruttamento protetto» deve essere considerato limitato (art. 6). Sono proibiti, invece, i progetti «inquinanti per l'ambiente, dannosi per le risorse naturali e nocivi per la salute umana» (art. 5).

Inoltre, in base a queste disposizioni, il Catalogo orientativo può specificare se un'impresa operante con investimenti stranieri può essere «limitata a una joint-venture, a un accordo contrattuale, in cui la quota di controllo è detenuta dalla parte cinese o in cui la quota di maggioranza è detenuta dalla parte cinese» (art. 8). Tuttavia, i progetti che hanno come oggetto la produzione e la distribuzione di energia o la costruzione e il funzionamento di linee di trasporto o di infrastrutture municipali possono, in certe circostanze, richiedere l'espansione organizzativa del «loro campo d'azione» (art. 9).

I progetti destinati a essere realizzati con investimenti stranieri devono essere esaminati, approvati e registrati

---

[23] Onshore Regulations e Offshore Regulations del Consiglio di Stato. Non più di ventidue anni fa, erano attive nel settore dell'industria mineraria cinese 260.000 compagnie nazionali che operavano in concorrenza tra loro, cosa che dava luogo all'insorgere di incessanti controversie sui confini delle aree di attività e a una grande inefficienza. Da allora, grazie alle politiche seguite dallo Stato, il numero delle compagnie minerarie si è ridotto del 95% (Tiejun, 2003).

[24] Onshore Regulations del Consiglio di Stato (per le compagnie petrolifere cinesi), artt. 7 e 8; Offshore Regulations del Consiglio di Stato (per la CNOOC), artt. 6 e 7, entrambi conformemente all'approvazione e alla registrazione del Ministero del Commercio con l'Estero e della Cooperazione Economica (MOFTEC).

[25] In Cina, gli investimenti stranieri nelle risorse minerarie possono assumere cinque forme societarie: joint-venture societarie, joint-venture contrattuali, imprese a capitale straniero, società per azioni con investimento straniero e società finanziarie di investitori stranieri, ciascuna delle quali è regolamentata da specifiche leggi, norme d'attuazione e altri regolamenti (Ziran, 1998).

da diversi dipartimenti dello Stato e, in alcune circostanze, dai dipartimenti delle amministrazioni popolari delle Province, delle Regioni autonome e delle Municipalità. Inoltre, i contratti e gli statuti delle imprese operanti con investimenti stranieri devono essere esaminati e approvati dagli appropriati dipartimenti dello Stato. A seconda del tipo di progetto proposto possono essere previsti numerosi altri esami e procedure d'approvazione (art. 12).

Il volume degli investimenti stranieri in Cina ha subito un drastico aumento, raggiungendo il totale di 50 miliardi di dollari nel 2002. Tra le 180.000 miniere attive in Cina, 324 sono sostenute da investimenti stranieri (Tiejun, 2003). Negli ultimi anni, la Cina ha partecipato attivamente ad attività di sfruttamento di risorse petrolifere e di gas svolte al di fuori dei confini del paese (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003). Inoltre, nel 1993, la Cina ha aperto per la prima volta le frontiere agli investimenti stranieri nel settore della prospezione e dell'industria mineraria, con la prospezione e lo sfruttamento delle riserve di gas naturale del bacino di Tarim, nella parte occidentale del paese.[26] Negli ultimi anni, l'indice di aumento del valore totale del commercio con l'estero della Cina ha superato il 10%. L'attività mineraria rappresenta il 6% dell'intera produzione industriale, il 15% del valore totale del commercio con l'estero e il 30% del prodotto interno lordo (Tiejun, 2003).

Come abbiamo già accennato, la strategia energetica della Cina si basa anche sul ruolo che le compagnie nazionali possono svolgere all'estero, intraprendendo attività di esplorazione e di sviluppo. A dire il vero, la Cina guarda sempre più frequentemente al di fuori dei suoi confini per soddisfare la domanda interna di energia, e la CNPC, per es., ha firmato quarantotto contratti di investimento e di cooperazione all'estero con venti paesi diversi.[27] La CNOOC si propone di intraprendere la realizzazione di sedici nuovi progetti di sviluppo tra il 2005 e il 2006 e di raggiungere, nel 2005, un volume netto di produzione offshore superiore del 19% a quello del 2004.[28]

Attualmente, la Cina tenta di potenziare le linee di fornitura su cui conta, portando avanti, per es., la costruzione di un oleodotto destinato a collegare il paese a uno stato ricco di petrolio come il Kazakistan, in grado di trasportare fino a 20 milioni di tonnellate l'anno di greggio del Mar Caspio nella Cina occidentale, e la definizione di un accordo tra China Petrochemical Corporation e Petrobras, la principale compagnia petrolifera di Stato brasiliana, per l'esplorazione e lo sviluppo congiunti di aree offshore cinesi e brasiliane.[29]

Tuttavia, non tutti i tentativi intrapresi dalla Cina per sviluppare petrolio e gas fuori dai suoi confini sono riusciti. L'atteggiamento intraprendente mostrato nell'accedere alle aree di gas naturale delle acque offshore del Mar Cinese orientale ha suscitato, per es., una dura risposta da parte del Giappone, che considera quest'area una sua Zona di sviluppo economico esclusiva.[30] Inoltre, i previsti accordi per la costruzione di condotte destinate a trasportare gas dalla Siberia orientale alla Cina settentrionale e petrolio dalla Siberia occidentale a Daqing non sono stati conclusi.[31]

La Cina ha previsto di rafforzare le sue potenzialità di fornitura di risorse guardando all'estero. Il Fondo Nazionale Cinese per lo Sviluppo Minerario all'Estero è stato creato per sostenere le società minerarie cinesi che operano e tentano di individuare nuove opportunità di esplorazione e sviluppo di risorse minerarie all'estero. Alle tre principali compagnie petrolifere nazionali (CNPC, Sinopec e CNOOC) è stato accordato il potere di acquistare diritti operativi, affitti e altri diritti di proprietà all'estero e di costituire consociate per intraprendere attività di esplorazione petrolifera al di fuori dei confini del paese. Non è stata trascurata, inoltre, la via degli investimenti in attività di produzione occidentali.[32]

Molto probabilmente, la produzione di petrolio e di gas della Cina seguiterà ad aumentare nell'immediato futuro, grazie non solo alle attività intraprese all'interno del paese ma anche a quelle svolte dalle compagnie cinesi che operano all'estero.[33] Secondo quanto dichiarato dalle due compagnie petrolifere cinesi, nel 2004 la CNPC e la Sinopec hanno scoperto rispettivamente 520 e 328 milioni di tonnellate di petrolio. Inoltre, nello stesso anno, le due compagnie hanno rinvenuto complessivamente 422 miliardi di metri cubi di gas naturale.[34]

All'interno del paese, inoltre, lo sviluppo delle compagnie private inizia a produrre i suoi effetti. Un gruppo

[26] *China* […], 2000.

[27] *Energy hungry China boosts oil resources by 25% in 2004* (2005), Xinhua Financial News, http://www.rigzone.com, February 1.

[28] *CNOOC targeted 19% YOY offshore production growth in 2005* (2005), http://www.rigzone.com, February 2.

[29] *China does not leave oil resources to chance* (2004), Insight, http://www.rigzone.com, October 29.

[30] *Japan to again ask China to stop drilling operations in disputed waters* (2005), AFX News Limited, http://www.rigzone.com, May 26.

[31] *China does not leave oil resources to chance* (2004), Insight, http://www.rigzone.com, October 29.

[32] *CNOOC* […] (2005); si veda anche *China looks offshore to satisfy booming demand* (2005), Greenwire, http://www.rigzone.com, May 6.

[33] La produzione annuale di greggio della Cina potrebbe mantenersi al livello di 180 milioni di tonnellate l'anno fino al 2020. *Offshore, Western oil to sustain China's oil output growth* (2005), Xinhua News Agency, http://www.rigzone.com, May 25.

[34] *Energy hungry China boosts oil resources by 25% in 2004* (2005), Xinhua Financial News, http://www.rigzone.com, February 1.

formato da più di dieci ditte private, che include Pengdum Petrochemical di Shanghai, una società attiva nel campo del commercio dell'olio combustibile, ha ottenuto l'approvazione governativa necessaria a costituire un'impresa petrolifera e petrolchimica con un capitale di 10 miliardi di yuan, destinata a competere con i grandi enti statali, la compagnia di produzione CNPC, la compagnia di raffinazione Sinopec e la compagnia di produzione offshore CNOOC.[35]

Questa impresa, cui è stato attribuito il nome di China Great Wall Petroleum United, è stata costituita dai membri della Camera di Commercio Cinese per l'Industria Petrolifera, a sua volta fondata da privati. Un tale evento sembra annunciare un allentamento del controllo che lo Stato esercita sull'industria.[36] Si tratta della prima associazione cinese di ditte petrolifere private, nata per proteggere le piccole e medie imprese petrolifere private sia nel mercato interno, sia nei mercati internazionali.[37]

Nel giugno 1998, per dare inizio al trasferimento della funzione di determinazione del prezzo del petrolio dallo Stato al mercato, che avrebbe facilitato l'anticipazione dell'ammissione all'Organizzazione Mondiale del Commercio (OMC), la Cina si dispose a legare il prezzo interno del greggio al mercato internazionale, pubblicando prezzi del greggio mensili basati su quelli *Free On Board* (FOB) mensili di Singapore.[38]

Nel giugno 2000, la Cina portò avanti la sua riforma della determinazione del prezzo del petrolio e del gas, lasciando fluttuare i prezzi dei prodotti petroliferi raffinati nel mercato, sulla base del prezzo del mercato a pronti di Singapore. Il compito di mettere a punto mensilmente i prezzi attraverso una formula prestabilita fu affidato alla Commissione per lo Sviluppo e la Pianificazione dello Stato (State Development and Planning Commission, SDPC).[39]

12.14.6 La struttura fiscale

I regolamenti onshore e offshore del Consiglio di Stato disciplinano (impiegando una diversa terminologia) le esportazioni di petrolio e il rientro dei redditi, in conformità alle leggi dello Stato (come, per es., quelle relative all'imposizione fiscale e alle royalty minerarie) e al contratto petrolifero.[40] Il contractor straniero deve aprire una filiale in Cina[41] e, alla fine della produzione, una volta che al contractor è stato corrisposto il suo compenso, la proprietà di tutti i beni (presumibilmente dei beni materiali) ancora esistenti passa alle compagnie cinesi o alla CNOOC, a seconda dei casi.[42]

Negli ultimi anni, il governo cinese ha messo in atto diverse misure per migliorare le condizioni degli in vestimenti stranieri nell'industria petrolifera e del gas. In primo luogo, sono state emanate alcune direttive politiche: nell'agosto 1999, le Opinioni per incoraggiare ulteriormente gli attuali investimenti stranieri; nel giugno 2000, il Catalogo delle industrie principali per gli investimenti stranieri nelle regioni centrali e occidentali; nel marzo 2002, la versione riveduta della Guida delle industrie per gli investimenti stranieri (o Catalogo industriale).

In secondo luogo, è stata adottata una politica basata sul principio *one window* per la cooperazione con compagnie petrolifere straniere nel campo delle risorse petrolifere e di gas. Questa politica si basa sull'impiego di contratti di partecipazione alla produzione, che impegnano la Cina ad annullare le leggi amministrative e le norme dipartimentali incompatibili con le norme dell'OMC, e ad accordare agli investitori stranieri nel campo della prospezione e dello sfruttamento lo stesso trattamento riservato agli investitori nazionali (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003; Tiejun, 2003).[43] Inoltre, per quanto riguarda le risorse petrolifere e di gas, nel settembre 2001 il Consiglio di Stato ha emanato le versioni rivedute dei Regolamenti sullo sfruttamento delle risorse petrolifere offshore in cooperazione con imprese straniere, d'ora in avanti Regolamenti offshore del Consiglio di Stato, e dei Regolamenti sullo sfruttamento delle risorse petrolifere onshore in cooperazione con imprese straniere, d'ora in avanti Regolamenti onshore del Consiglio di Stato (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003).

Nel dicembre 2001, entrando a far parte dell'OMC, la Cina si impegnò ad aprire completamente, entro tre anni dalla data di ammissione, le attività di import/export, di vendita al dettaglio e all'ingrosso agli investimenti

---

[35] *China further opens up oil markets to private companies* (2005), Xinhua Financial News, http://www.rigzone.com, January 6.

[36] *Ibid*.

[37] *Chamber for private oil companies launched* (2005), China Bureau, Dow Jones Newswire, Odj, ODJ Select via COMTEX, http://www.rigzone.com, January 13.

[38] Haiying L. (2004) *Patching the oil pricing*, China OGP, http://www.chinaogp-online.com, June 29; i meccanismi di determinazione del prezzo del petrolio sono pubblicati dalla State Development and Planning Commission (SDPC).

[39] *Ibid*.

[40] Consiglio di Stato, Onshore Regulations, artt. 15 e 16; Consiglio di Stato, Offshore Regulations, artt. 9 e 10. Si veda inoltre quanto affermato nella nota 5 in relazione alla regolamentazione dell'imposizione fiscale.

[41] Consiglio di Stato, Onshore Regulations, art. 17; Consiglio di Stato, Offshore Regulations, art. 15.

[42] Consiglio di Stato, Onshore Regulations, art. 19; Consiglio di Stato, Offshore Regulations, art. 20.

[43] Negli ultimi anni il Ministero ha abrogato un certo numero di leggi e regolamenti inutili e ingombranti, determinando una significativa riduzione dell'ingerenza del governo nell'allocazione delle risorse.

stranieri (Turnacliff, 2004). Si prevede che la necessità di aprire i mercati alla concorrenza globale, derivante dall'ammissione all'OMC, spingerà la Commissione per la supervisione e l'amministrazione delle attività di proprietà dello Stato a moltiplicare i suoi sforzi per creare imprese cinesi in grado di competere con le multinazionali petrolifere straniere.[44]

12.14.7 Il contratto petrolifero e le parti che lo stipulano

Secondo i Regolamenti onshore e offshore del Consiglio di Stato, tutti i costi dell'esplorazione e tutti i rischi dell'investimento sono assunti dal contrattista straniero, e i costi di sviluppo del campo sono ripartiti tra il contrattista straniero e le compagnie cinesi (nel caso di campi petroliferi onshore) o la CNOOC (nel caso di campi petroliferi offshore). Il contractor straniero recupera l'investimento iniziale e le spese affrontate, e, al termine della produzione, viene compensato/remunerato con una percentuale della produzione del campo sviluppato, salvo quanto stabilito dalle clausole del contratto.[45]

Il contratto petrolifero tipo per gli accordi di joint-venture che hanno come oggetto le risorse naturali presenta una terminologia familiare agli occidentali e fa riferimento agli impegni di lavoro, alle spese minime d'esplorazione, alla funzione e all'organizzazione della gestione, alla designazione dell'operatore, al reclutamento del personale, ai programmi di lavoro e ai budget.[46] Sono previste clausole di estensione per le procedure contabili e per l'assunzione in via preferenziale di personale cinese. Le disposizioni di questi regolamenti si riflettono, in linea generale, nel modello di contratto petrolifero qui preso in esame.

In Cina, è invalso l'uso di chiamare contratto petrolifero il Production Sharing Contract o Agreement (PSC/A), mentre in altri paesi, come per es. l'Indonesia, è più usato il termine PSC. L'espressione *petroleum contract* è la traduzione inglese del termine impiegato nei documenti ufficiali cinesi; nella lingua cinese non esiste un equivalente dell'espressione *production sharing contract.* In base al contratto petrolifero, una volta effettuata la scoperta di un campo petrolifero commercialmente redditizio, la compagnia straniera, prima di procedere allo sviluppo, deve sottoporre un programma generale di sviluppo (Overall Development Program, ODP) all'approvazione del governo cinese; inoltre, con l'inizio dello sviluppo e della produzione, l'operatore deve costituire una compagnia operativa del campo petrolifero, attraverso un contratto di subappalto. Il contratto petrolifero è il contratto da cui discendono tutti gli altri contratti e accordi.

12.14.8 La tutela degli investimenti

Per quanto riguarda lo sfruttamento cooperativo delle risorse petrolifere,[47] sia i Regolamenti onshore sia i Regolamenti offshore del Consiglio di Stato fanno riferimento alla tutela degli investimenti stranieri, dei profitti e di altri diritti legittimi.[48] Entrambi i Regolamenti contengono disposizioni aggiuntive che proteggono gli investimenti stranieri dall'espropriazione senza indennizzo, benché la terminologia impiegata non sia la stessa nei due casi.[49] Tuttavia, come abbiamo già osservato in relazione alle scoperte effettuate nel corso delle attività d'esplorazione, all'investitore/assegnatario della licenza d'esplorazione straniero è riconosciuto il diritto di ottenere in via prioritaria o preferenziale la relativa concessione, ma la realizzazione dell'investimento esplorativo non è assicurata.[50]

Nel 2004, il governo ha approvato due leggi commerciali – una nuova legge sul commercio e la distribuzione e una nuova legge sul commercio con l'estero – che consentono per la prima volta agli investitori stranieri di detenere la proprietà del 100% delle entità impegnate in attività commerciali e di vendita all'ingrosso o al minuto, riservando così lo stesso trattamento a tutte le compagnie che operano in Cina, indipendentemente dalla nazionalità degli azionisti/proprietari (Turnacliff, 2004).

La nuova normativa è entrata in vigore il 1° luglio 2004, per quanto riguarda il commercio in riferimento a investitori stranieri, e il 31 dicembre 2004, per il commercio al dettaglio e all'ingrosso; tuttavia, non sono ancora state emanate le norme relative alle procedure formali che un investitore straniero deve seguire per costituire una

---

[44] *China plans to restructure PetroChina*, *CNPC to create a global player* (2004), AFX News Limited, http://www.rigzone.com, October 26, in cui si asserisce che la Cina ha programmato di ristrutturare il suo principale ente di produzione di petrolio, PetroChina, e la sua società madre, la CNPC, di proprietà dello Stato.

[45] Consiglio di Stato, Onshore Regulations, artt. 13 e 14; Consiglio di Stato, Offshore Regulations, art. 8.

[46] Gli autori fanno riferimento a un contratto standard tra un ente straniero e la CNOOC, datato 2004 e definito *contratto petrolifero*.

[47] Sia il termine *oil*, impiegato nell'art. 28 degli Onshore Regulations del Consiglio di Stato, sia il termine *petroleum,* impiegato nell'art. 26 degli Offshore Regulations del Consiglio di Stato, sono definiti «petrolio greggio e/o gas naturale». In questo caso, gli autori usano l'espressione *risorse petrolifere* per indicare le risorse di greggio e/o di gas naturale, come nel contratto petrolifero in precedenza preso in esame.

[48] Consiglio di Stato, Onshore Regulations, art. 4; Consiglio di Stato, Offshore Regulations, art. 3.

[49] Consiglio di Stato, Onshore Regulations, art. 5; Consiglio di Stato, Offshore Regulations, art. 4.

[50] Han, 2005: lo status di *priorità privilegiata* dell'impresa che conduce l'esplorazione deve essere riconsiderato.

compagnia commerciale, né quelle riguardanti una serie di dettagli (*ibid.*).[51]

Con l'adesione all'OMC, la politica relativa alle risorse minerarie della Cina è stata ulteriormente sviluppata per incoraggiare l'aumento del volume degli investimenti stranieri, come dimostra il Catalogo industriale per l'orientamento degli investimenti stranieri (Kwauk, 2004). Inoltre, le leggi, le norme e i regolamenti cinesi impongono anche alcune restrizioni agli investimenti stranieri e forniscono specifiche direttive in relazione a questo tema.[52]

12.14.9 La protezione dell'ambiente

La Cina riconosce il fatto che, per quanto riguarda lo sviluppo delle risorse minerarie, sono rimasti irrisolti alcuni problemi, tra cui, per es.: *a*) il divario tra la domanda e l'offerta creato dal ritmo elevato di crescita economica e dal rapido aumento del consumo di risorse; *b*) la grande quantità di materiali di scarto e l'inquinamento ambientale creati dallo sfruttamento e dall'utilizzazione delle risorse minerarie; *c*) il divario dello sviluppo delle risorse minerarie nelle diverse regioni del paese; *d*) la necessità di migliorare, per quanto riguarda l'esplorazione e lo sviluppo delle risorse, la risposta alle condizioni del mercato (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003). In breve, all'inizio del XXI secolo la Cina si propone, nel campo dell'utilizzazione e della protezione delle risorse minerarie, di incrementare l'offerta di risorse minerarie per sostenere l'economia nazionale, di promuovere il miglioramento della tutela dell'ambiente nel corso dello sviluppo delle risorse, e di creare un clima più attraente per gli investimenti e la commercializzazione (Information Office of the State Council of the People's Republic of China, 2003).

Le principali leggi cinesi che disciplinano la protezione dell'ambiente nel settore dell'industria mineraria sono: la Legge sulla protezione dell'ambiente e la Legge sulle risorse minerarie (Ziran, 1998). Il Catalogo orientativo, preso in esame in precedenza, vieta esplicitamente i progetti inquinanti per l'ambiente, dannosi per le risorse minerarie e nocivi per la salute umana.[53] Sia i Regolamenti onshore, sia i Regolamenti offshore del Consiglio di Stato fanno riferimento alla protezione dell'ambiente,[54] tenendo conto della tutela delle risorse naturali e della prevenzione dell'inquinamento, come del resto fa il contratto petrolifero.[55]

Inoltre, nel 1993, il MOFTEC e l'Agenzia Statale per la Protezione dell'Ambiente hanno emanato alcune disposizioni sulla gestione della protezione dell'ambiente in relazione a investimenti stranieri (MacBride Jr. e Bei, 2001).[56]

12.14.10 Norme valutarie

In Cina, l'unità monetaria è rappresentata dallo yuan (nome storico) o moneta del popolo (renminbi o RMB). Recentemente (prima del luglio 2005), il tasso di cambio era approssimativamente pari a 8 RMB per 1 dollaro. Conformemente alle misure adottate il 6 marzo del 1951, che proibiscono il trasferimento all'estero della valuta dello Stato, le esportazioni di valuta cinese sono vietate.

La principale legislazione che regolamenta il sistema centrale di cambio estero è costituita dai Regolamenti della Repubblica Popolare Cinese sul cambio estero, entrati in vigore il 1° aprile 1966 e riveduti il 14 gennaio 1997.

Le recenti notizie secondo cui la Cina cesserà di ancorare la sua moneta al dollaro, portando lo yuan da un tasso di cambio fisso a un tasso di cambio variabile, e la possibilità che la Cina lasci aumentare il valore dello yuan rispetto a quello del dollaro, potrebbero produrre effetti di vasta portata nei mercati internazionali.[57]

---

[51] È interessante osservare che, nell'agosto 2004, a Qingdao, nella Provincia di Shandong, si è svolta una convenzione sul commercio dei diritti d'esplorazione e minerari che ha visto la partecipazione di 339 compagnie e di diverse delegazioni di governi stranieri e che ha portato alla conclusione di accordi commerciali riguardanti 40 progetti. *China mining and mineral commodities market newsletter* (2004), Infomine, 8, http://www.infomine.com, September 14.

[52] Gli autori consigliano ai lettori interessati al tema degli investimenti stranieri di prendere visione del Catalogo orientativo e del Catalogo delle principali industrie operanti con investimenti stranieri della regione centro-occidentale. Questi documenti forniscono altre dettagliate informazioni, qui omesse per ragioni di spazio.

[53] Provisions on Guiding the Orientation of Foreign Investment, art. 5.

[54] Consiglio di Stato, Onshore Regulations, art. 22; Consiglio di Stato, Offshore Regulations, art. 22.

[55] Il contratto petrolifero di cui sopra stabilisce che le parti sono soggette alle leggi sulla tutela dell'ambiente e della sicurezza e devono fare «il massimo sforzo» e «tutto quanto sia ragionevolmente possibile» per proteggere le risorse personali e naturali dal danneggiamento e dall'inquinamento, prevedendo l'adozione di particolari misure per le aree di pesca.

[56] Tra le altre leggi e gli altri regolamenti riguardanti la sicurezza, la conservazione e la protezione ambientale in relazione alla produzione di petrolio e di gas, occorre segnalare la Legge della Repubblica Popolare Cinese sulla conservazione dell'energia (entrata in vigore il 1° novembre 1997), la Legge della Repubblica Popolare Cinese sulla prevenzione e il controllo dell'inquinamento atmosferico (entrata in vigore nella versione emendata il 29 aprile 2000), la Legge della Repubblica Popolare Cinese sull'amministrazione delle aree marine (entrata in vigore il 1° novembre 1997) e i Regolamenti della Repubblica Popolare Cinese concernenti la protezione ambientale nell'esplorazione e nello sfruttamento offshore (entrati in vigore il 29 dicembre 1983).

[57] Si veda Kirchhoff, 2005, a proposito dei provvedimenti della People's Bank of China.

Una simile iniziativa potrebbe non rispondere ai principali problemi di fondo, un sistema bancario cinese debole (Han, 1995) e, apparentemente, non meno deboli regolamenti bancari.

12.14.11 Legge applicabile e risoluzione delle controversie

Il 26 ottobre 2002, il governo centrale ha pubblicato uno speciale rapporto d'indagine sull'attuazione della Legge sulle risorse minerarie (Tiejun, 2003). In questa relazione, si identificavano sette questioni o problemi in relazione all'industria mineraria cinese: *a*) disordine della regolamentazione in alcune aree del paese;[58] *b*) inefficienza delle pratiche minerarie, che non consentivano di raggiungere il livello massimo di produttività; *c*) inquinamento creato dalle operazioni minerarie;[59] *d*) inadeguato finanziamento del settore amministrativo statale minerario; *e*) mancanza di tecnologie minerarie moderne; *f*) carenze strutturali del mercato dei prodotti minerari;[60] *g*) insufficiente diversificazione e restrizioni sui trasferimenti dei diritti minerari (Tiejun, 2003). Come abbiamo già ricordato, l'adozione delle leggi destinate a far fronte a questi problemi potrebbe richiedere un certo tempo. Tuttavia, un portavoce del Ministero ha ripetuto che il governo cinese si propone di seguitare a usare gli investimenti stranieri nel campo dell'esplorazione e dello sfruttamento delle risorse minerarie per sostenere la realizzazione del 'grande piano nazionale'.[61]

Benché la Cina sia chiaramente intenzionata a portare avanti il suo programma economico, in parte attraverso continue revisioni delle leggi minerarie, tali revisioni potrebbero non essere imminenti. Alcuni rappresentanti del Ministero hanno dichiarato che occorreranno non meno di cinque o sette anni prima che le leggi destinate a garantire la sicurezza della proprietà terriera, a proteggere l'ambiente, a varare la pianificazione dell'uso della terra e a migliorare il regime fiscale minerario, siano adottate.[62] Nonostante i recenti livelli record raggiunti dalla produzione e i grandi progressi registrati in campo economico, alla fine del 2004 due terzi delle province cinesi non disponevano di sufficiente energia. Il crescente aumento della domanda interna di risorse minerarie non rallenta con la progressiva trasformazione della Cina, da paese in via di sviluppo a grande potenza economica (Tiejun, 2003).

Il ricorso alle vie legali e la risoluzione delle controversie rivestono particolare interesse per le compagnie occidentali che negli anni Novanta intendevano operare in Cina nel campo delle risorse minerarie. I Regolamenti onshore e quelli offshore del Consiglio di Stato contengono disposizioni relative alla risoluzione delle controversie sorte tra contractor stranieri ed entità statali (una delle due compagnie cinesi o la CNOOC, a seconda dei casi).[63] Entrambi i regolamenti stabiliscono, ancora una volta impiegando una diversa terminologia, il ricorso iniziale a una *consultazione* (abitualmente una trattativa o tentativo di conciliazione) e, in caso di insuccesso di quest'ultima, la sottomissione all'arbitrato, di comune accordo tra le parti.[64] Inoltre, nel caso in cui i *benefici economici* di un contractor straniero siano compromessi dalla successiva promulgazione di nuove leggi o regolamenti, il contratto petrolifero può prevedere la rettifica o la revisione delle sue stesse condizioni, in modo da riconoscere i previsti benefici economici al contractor.

Bibliografia citata

China to open metals, minerals sectors to foreign companies, «Soon» (2000), 24 April.

---

[58] I problemi derivanti dal fatto che i diritti di priorità degli assegnatari di licenze d'esplorazione non garantiscano i diritti di sfruttamento delle risorse minerarie scoperte sono stati affrontati dal Ministero. Alcuni funzionari del Ministero e di altri organi governativi si sono impegnati a garantire alle compagnie d'esplorazione della Provincia dello Yunnan diritti di sfruttamento prioritari sulle scoperte effettuate, purché siano rispettate le altre condizioni della licenza di sfruttamento (Kwauk, 2004).

[59] Nonostante il riconoscimento dei problemi di degrado ambientale, la Cina segue chiaramente una politica di *growth first* nel campo dello sviluppo energetico, come ha dichiarato la SDPC (Zhang, 1999).

[60] I meccanismi di determinazione del prezzo del petrolio impiegati in Cina seguitano a risentire di alcuni problemi: le attività speculative svolte a spese dei produttori, l'impatto diretto esercitato dalle fluttuazioni internazionali del prezzo sull'economia interna e il fatto che gli attuali meccanismi di determinazione del prezzo non riflettono la reale situazione dell'offerta e della domanda; le imprese di raffinazione cinesi (come, per es., Sinopec e PetroChina) sono divenute oggetto di attività speculative; l'economia interna non dispone di un meccanismo di protezione contro le fluttuazioni internazionali del prezzo del petrolio, durante le fasi di crescente dipendenza dal petrolio straniero (Haiying L., 2004, *Patching the oil pricing*, China OGP, http://www.chinaogp-online.com, June 29). Sono state proposte diverse teorie per stabilire le misure che la Cina dovrebbe adottare per stabilizzare i prezzi interni del petrolio; tuttavia, in generale si concorda nel ritenere che le condizioni del mercato interno dovrebbero trovare un punto di forza nella formula di determinazione del prezzo.

[61] Kosich, 2004.

[62] *Ibid*.

[63] Consiglio di Stato, Onshore Regulations, art. 25; Consiglio di Stato, Offshore Regulations, art. 24.

[64] Consiglio di Stato, Offshore Regulations, art. 24. Il Contratto petrolifero preso in esame contiene una disposizione ben articolata sulla consultazione e sull'arbitrato costituita da dodici clausole, in cui si asserisce che l'arbitrato deve svolgersi secondo norme della Commissione delle Nazioni Unite sul Diritto Commerciale Internazionale (CNUDCI).

CNOOC may bid for Unocal (2005), «China Daily», 10 May.

Han M. (2005) *China's role in the global natural resources economy*, in: *Proceedings of the 51st annual Rocky Mountains mineral law institute*, Portland (OR), 21-23 July, Paper 1.

Information Office of the State Council of the People's Republic of China (2003) *China's policy on mineral resources (White Paper)*, Beijing, New Star, 23 December.

Kirchhoff S. (2005) *First step: China will stop pegging yuan to dollar*, «USA Today», 22 July.

Kosich D. (2004) *Chinese mining law reform may take 5 years,* «Mineweb», 12 March.

Kwauk B. (2004) *The law in China*, «Mining Journal», 16 July.

MacBride W.L. Jr., Bei W. (2001) *Chinese mining law overview*, «Journal of Energy & Natural Resources Law», 19, August.

Tiejun W. (2003) *Changing mining environment in China*, in: *Proceedings of the Prospectors and Developers Association of Canada convention*, Toronto, 11 March.

Turnacliff B. (2004) *Letters from Shanghai*, «The Shanghai Lawyer», 3, 27 July.

US Central Intelligence Agency (1977) *China oil production prospects*, ER 77-10030U, June.

Zhang C. (1999) *Recent development in China's greenhouse gas emissions and assessment: a trip report*, Palo Alto (CA), Stanford University, Center for International Security And Cooperation, 6 January.

Ziran Z. (1998) *Overview of national mineral policy in China opportunities and challenges for mineral industries,* People's Republic of China, Ministry of Geology & Mineral Resources.

William L. MacBride Jr.

Partner, Studio legale Gough,
Shanahan, Johnson & Waterman
Helena, Montana, USA

Dana L. Hupp

Associate, Studio legale Gough,
Shanahan, Johnson & Waterman
Helena, Montana, USA

Zhang Chunhe

Ministero del Territorio e delle Risorse
Pechino, Cina

Gli autori desiderano esprimere la propria gratitudine allo studio legale Gough, Shanahan, Johnson & Waterman e al Ministero del Territorio e delle Risorse per il tempo e le risorse generosamente messe a disposizione, a Min Chen, consulente legale di Blake, Cassals & Graydon LLP, per il suo generoso contributo, e al dott. Zhong Ziran, direttore del Dipartimento di Esplorazione Geologica del Ministero, per il generoso contributo fornito in passato. Intendiamo ringraziare anche Kim McTyeire, Shannon Messina e Susan Irish, segretarie dello studio legale, ed Eli Z. Clarkson, membro associato dello studio, per la preziosa assistenza fornita nel corso della redazione del presente articolo.

12.15

Indonesia

12.15.1 Introduzione

Nel considerare il sistema di regolamentazione del settore del petrolio e del gas in Indonesia, occorre partire dalla Costituzione indonesiana del 1945, anno della Dichiarazione di indipendenza del paese, che afferma: «La terra e l'acqua e tutte le risorse naturali saranno controllate dallo Stato e utilizzate per assicurare al popolo la maggiore prosperità possibile».[1] L'arcipelago indonesiano è ricco di risorse e il problema del controllo del loro sfruttamento può diventare un tema politico molto delicato.

Nel 2001 fu introdotta una nuova legge sul petrolio e sul gas, la l. n. 22/2001 (Legge del 2001), che svolge tuttora un ruolo cruciale nel sistema che regola questo settore in Indonesia. Si sarebbe potuto presumere che la suddetta norma costituzionale rappresentasse semplicemente l'espressione di un principio generale, privo di rilevanza concreta nella formulazione attuale della legge, se non vi fosse stato un caso sollevato di fronte alla Corte Costituzionale alla fine del 2004.[2] Il sistema di regolamentazione attuale, basato sulla Legge del 2001, ha operato una vasta e profonda riforma del sistema precedentemente adottato. Alcuni oppositori del nuovo sistema si rivolsero quindi alla Corte Costituzionale sostenendo l'incostituzionalità della Legge del 2001, che avrebbe violato diverse disposizioni della Costituzione del 1945. Il ricorso fu respinto e la costituzionalità delle riforme del 2001 fu confermata dalla Corte, che tuttavia fu chiamata a esprimere una valutazione delle disposizioni della Legge del 2001 in rapporto ai principii guida della Costituzione indonesiana, compreso quello summenzionato.

12.15.2 Breve panoramica del sistema giuridico indonesiano

Prima di esaminare il sistema di regolamentazione, è opportuno soffermarci brevemente sulla natura del sistema giuridico indonesiano. Questo presenta elementi chiave della tradizione giuridica di *civil law* e, di conseguenza, le sue regole devono essere ricercate nelle fonti legislative. Le decisioni giurisprudenziali anteriori, che non sono oggetto di una pubblicazione sistematica e non sono quindi facilmente accessibili, non costituiscono alcun precedente vincolante riguardo al modo di interpretare e applicare tali fonti. Inoltre, spesso la legislazione è espressa sotto forma di principii o concetti relativamente generali, piuttosto che nella forma dettagliata e minuziosa tipica dei sistemi di *common law*.

Tra le fonti legislative esiste una gerarchia, che ha al suo vertice la Costituzione del 1945.[3] Al momento, la fonte primaria specifica per la regolamentazione del settore del petrolio e del gas è la Legge del 2001, sulla cui base è stato successivamente emanato un regolamento governativo.

La legislazione primaria funge in genere da cornice, lasciando ai regolamenti applicativi il compito di definire un numero considerevole di dettagli. Spesso il varo di tali regolamenti segue di qualche anno quello della legislazione primaria. Dato che le norme più importanti del regolamento applicativo della Legge del 2001 furono emanate solo nel 2004, a oggi i risultati pratici della loro applicazione devono ancora essere verificati.

Una questione che può causare a volte delle difficoltà è la mancanza di coerenza tra le norme contenute nelle diverse fonti della legislazione indonesiana. Non è raro che si stabiliscano nuove regole senza definire

[1] Costituzione indonesiana del 1945, cap. XIV (Sicurezza sociale), art. 33, subpar. 3. Si tenga presente che le leggi e i regolamenti indonesiani sono formulati in indonesiano. Le traduzioni dei testi delle leggi e dei regolamenti indonesiani, contenuti in questo lavoro, non sono ufficiali.

[2] Corte Costituzionale n. 002/P44-I/2003, 15 dicembre 2004.

[3] Legge n. 10/2004 riguardante la legislazione, art. 7.

chiaramente lo stato di quelle precedenti, che possono non essere direttamente in contraddizione con esse, ma che trattano questioni relative allo stesso campo. Inoltre, come si vedrà meglio più avanti, negli ultimi anni i poteri delle Amministrazioni locali sono stati ampliati in seguito al varo di una legislazione che ha istituito un sistema di autonomie regionali. L'esercizio di tali poteri nel settore petrolifero ha suscitato alcune critiche relative alla mancanza di coordinamento nell'attività normativa.

In Indonesia, la pubblicazione di una legge è accompagnata da quella di una relazione esplicativa, che fornisce ulteriori informazioni sul significato dei suoi principii, espressi in genere in termini molto generali.

La Legge del 2001 ha riformato e rimodellato in maniera relativamente ampia il sistema di regolamentazione del settore del petrolio e del gas in Indonesia. La normativa in vigore prima del 2001 era basata su leggi e regolamenti varati per lo più negli anni Sessanta e Settanta del secolo scorso,[4] che videro l'inizio del moderno sfruttamento commerciale delle risorse petrolifere indonesiane.

La Legge del 2001 distingue in senso ampio le attività petrolifere upstream da quelle downstream come definite nella stessa Legge del 2001, modificando la regolamentazione di entrambe. In precedenza, nelle attività upstream, l'esplorazione e la produzione di petrolio erano state regolate e controllate da Pertamina, a cui lo Stato aveva delegato gran parte dei suoi poteri. In particolare, Pertamina aveva svolto fino ad allora la funzione di rappresentante dello Stato nelle concessioni petrolifere attribuite sotto forma di contratti di partecipazione alla produzione. La Legge del 2001 ha cancellato questo ruolo, ordinando la creazione di un nuovo organismo amministrativo incaricato della gestione di queste materie. Le attività downstream erano state un monopolio pubblico, affidato nelle mani di Pertamina. La Legge del 2001 ha posto la prima pietra per la realizzazione di un nuovo sistema di regolamentazione delle attività downstream, che consenta anche alle società private di partecipare alle operazioni di raffinazione, trasporto e compravendita del petrolio.

In base a un regolamento governativo emanato nel giugno del 2003,[5] Pertamina fu trasformata in una società statale a responsabilità limitata (o *Persero*), secondo quanto stabilito dalla Legge del 2001.[6] Fino a quel momento, Pertamina aveva giocato un ruolo determinante nella definizione di molti aspetti della politica di regolazione dell'industria del petrolio e del gas. La creazione di nuovi organismi di regolazione, il trasferimento a un altro organismo del suo ruolo istituzionale nei contratti di partecipazione alla produzione e l'abolizione della sua posizione di monopolio nelle attività downstream, stanno producendo un ridimensionamento dell'importanza di Pertamina. A tempo debito, Pertamina è destinata a diventare semplicemente uno degli operatori commerciali del settore.

La Legge del 2001 fornisce la cornice del sistema di regolamentazione delle attività downstream. A differenza delle norme precedenti, che non contemplavano la possibilità di investimenti privati in questo campo, il nuovo sistema si basa sulla concessione di licenze statali per lo svolgimento delle attività downstream. Anche se la sua posizione nel settore downstream rimane sostanzialmente quella di un titolare di fatto, Pertamina comincia ad avvertire l'impatto della concorrenza sul suo mercato. L'esempio più evidente è l'apertura di numerose stazioni di servizio a Jakarta e nei suoi dintorni da parte della Shell.

La Legge del 2001 fu emanata negli anni che seguirono la caduta del lungo regime del Generale Suharto, che risvegliò le ambizioni politiche delle diverse regioni che compongono il vasto arcipelago indonesiano. Il varo della Legge del 2001 seguì a pochi anni di distanza quello di altre leggi,[7] entrate in vigore il 1° gennaio del 2001, che si proponevano di rispondere a tali aspirazioni, introducendo una maggiore autonomia regionale e una diversa ripartizione delle imposte e delle entrate tra le Amministrazioni locali e quella centrale. Queste modifiche, di cui la Legge del 2001 tiene conto, rivestivano una particolare importanza per l'industria del petrolio e del gas, dal momento che la maggior parte dei campi di petrolio e di gas è situata nelle aree periferiche dell'arcipelago.

In base alla Legge del 2001, ai Governi regionali sono riconosciuti vari diritti, di consultazione e di altro tipo, in relazione alle attività upstream che si svolgono sui loro territori, e il capitolo sulle entrate statali della stessa legge[8] prevede che le imposte possano essere versate sia alle Amministrazioni regionali, sia a quella centrale. Come vedremo più avanti, si tratta di una questione controversa, che non è ancora stata del tutto appianata e che suscita una certa preoccupazione tra gli investitori del settore.

12.15.3 Supervisione del settore del petrolio e del gas

La Legge del 2001 affida la supervisione del settore del petrolio e del gas principalmente a tre enti amministrativi.

---

[4] In particolare, la legge n. 44/1960 sull'estrazione di petrolio e di gas naturale; la legge n. 15/1962 sugli obblighi verso il mercato interno (Domestic Market Obligations, DMO); la legge n. 8/1971 sulle società statali di estrazione di petrolio e di gas.

[5] Regolamento n. 31/2003.

[6] Legge n. 22/2001, art. 60.

[7] Vedi nota 53.

[8] Legge n. 22/2001, cap. VI.

Direzione generale del petrolio e del gas. Si tratta di una sezione del Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie. Anche se molte delle funzioni svolte un tempo da questo organismo sono state trasferite a BPMIGAS (Badan Pelaksana Minyak dan Gas Bumi, vedi oltre), attraverso questa Direzione generale (Migas) il Governo mantiene ancora una serie di funzioni di alto livello e un potere di indirizzo politico e di coordinamento del settore del petrolio e del gas. Nonostante la Legge del 2001 faccia riferimento al Ministro, di fatto le questioni attinenti alla materia sono trattate dalla Direzione Generale del Petrolio e del Gas. Nelle attività upstream, il Ministro è ancora indicato dalla legge come fonte di diverse decisioni e autorizzazioni, che comprendono l'individuazione e l'offerta delle aree operative, l'approvazione del piano iniziale di sviluppo di un'area e l'autorizzazione al trasferimento di interessi tra i contractor nei contratti di partecipazione alla produzione, oltre a essere investito di una più ampia funzione di supervisione.[9] Nelle attività downstream, il Ministro mantiene invece una generica funzione regolatrice.

Ente esecutivo per le attività economiche upstream o BPMIGAS. Questo ente statale senza fini di lucro è stato istituito nel luglio del 2002 con un regolamento governativo,[10] basato sulle disposizioni della Legge del 2001 che prevedono la creazione di un organismo con queste caratteristiche. Da allora, BPMIGAS svolge funzioni molto ampie di regolazione delle attività upstream, che includono quelle di fungere da rappresentante del Governo nei contratti di partecipazione alla produzione, di supervisionare l'applicazione degli stessi contratti[11] e di fornire al Ministero informazioni relative a decisioni di vario tipo.

Organismo di regolazione delle attività downstream o BPHMIGAS. BPHMIGAS (Badan Pengatur Hilir Minyak dan Gas Bumi) è un organismo governativo istituito per decreto presidenziale nel dicembre del 2002,[12] in base alle disposizioni della Legge del 2001. Le sue funzioni consistono principalmente nella regolazione e nella supervisione delle forniture nazionali di combustibili liquidi, che svolgono un ruolo importante nell'economia interna indonesiana (la definizione di combustibile liquido comprende tutti i carburanti derivati o raffinati dal greggio, compresi la benzina, il diesel e il kerosene),[13] nonché la distribuzione e il trasporto del gas naturale per mezzo di gasdotti. Tra i suoi compiti vi è quello di garantire la disponibilità di combustibili liquidi in tutta l'Indonesia e quello di incoraggiare l'uso del gas nel mercato interno.[14] In un certo senso, si tratta delle due facce di una stessa medaglia, dato che il paese è impegnato in uno sforzo teso a diminuire la dipendenza dal petrolio attraverso un uso maggiore del gas. L'obiettivo di aumentare nei prossimi anni l'uso del gas naturale rappresenta una grande sfida per il paese, dato lo scarso sviluppo attuale della rete di trasporto del gas.

12.15.4 Attività upstream: i contratti di partecipazione alla produzione

Definizioni, introduzione ed evoluzione

Le attività upstream sono definite nella Legge del 2001 come attività economiche incentrate o basate sull'esplorazione e lo sfruttamento delle risorse petrolifere. Con il termine esplorazione si intendono le attività volte a ottenere informazioni sulle condizioni geologiche di un'area specifica, allo scopo di effettuare una stima delle riserve di petrolio e di gas che contiene. Lo sfruttamento comprende invece una serie di attività volte a produrre petrolio o gas naturale da una specifica area operativa, attività che vanno dalla perforazione e dal completamento dei pozzi alla costruzione di impianti per il trasporto, l'immagazzinamento e il trattamento sul posto, mediante separazione e depurazione, del petrolio e del gas, ad altre attività di supporto.[15]

Nell'ottobre del 2004, le disposizioni della Legge del 2001 relative alle attività upstream furono integrate dall'emanazione del Regolamento governativo n. 35/2004, riguardante le operazioni upstream nel settore del petrolio e del gas (Regolamento upstream). La parte rimanente di questa sezione sarà dedicata a un'analisi delle principali caratteristiche del regime di regolamentazione delle attività upstream, disposto dalla Legge del 2001 e dal relativo regolamento.

Le riserve di petrolio e di gas naturale rimangono beni controllati dallo Stato, attraverso il Governo in quanto unico detentore dell'autorità mineraria.[16] L'esplorazione e lo sfruttamento di tali beni da parte di altri soggetti (ossia le attività upstream) possono essere condotte solo dopo il rilascio di una concessione, sotto forma di un *contratto di cooperazione*[17] stipulato con BPMIGAS, un organismo istituito dal Governo nell'ambito delle sue funzioni come unico detentore dell'autorità mineraria. In base alla Legge del 2001, i contratti di cooperazione possono assumere la forma di contratti di partecipazione alla produzione (Production Sharing Contract o PSC) o altre forme di contratti di cooperazione che soddisfino i requisiti previsti dalla

[9] Regolamento governativo n. 35/2004 (RG 35), art. 5, 95, 86 ss.
[10] Regolamento governativo n. 42/2002.
[11] RG 35, art. 24 e 91.
[12] Decreto presidenziale n. 86 del 2002.
[13] Legge n. 22/2001, art. 1.4 e Regolamento governativo n. 36/2004 (RG 36), art. 76.
[14] RG 36, art. 7; Legge n. 22/2001, art. 46.2; vedi anche Regolamento governativo n. 67/2002.
[15] Legge n. 22/2001, art. 1, parr. 7-9.
[16] Legge n. 22/2001, art. 4.
[17] Legge n. 22/2001, art. 11.

Legge del 2001, compresi quelli di essere «vantaggiosi per lo Stato» e di «assicurare al popolo la maggiore prosperità possibile».[18]

Sin dalla sua introduzione negli anni Sessanta del secolo scorso, il PSC ha formato la base delle attività upstream in Indonesia. Come in altre parti del mondo, forse si riteneva che questo tipo di contratto offrisse maggiori vantaggi sul piano politico, sia per lo Stato, in quanto riconosceva la sovranità permanente dell'Indonesia sulle sue ricchezze naturali, sia per un'industria preoccupata dalla possibilità di cambiamenti imprevedibili in un quadro politico caratterizzato da una scarsa stabilità. Inoltre, dava origine a un documento contrattuale in cui il Governo specificava la «legge tra le parti» (per servirci della descrizione fondamentale degli effetti dei contratti contenuta nel Codice Civile indonesiano),[19] e quindi non influenzabile, almeno in teoria, dai mutamenti del regime giuridico generale.

Nel regime in vigore prima dell'emanazione della Legge del 2001, in alcuni casi la concessione di diritti ai contractor poteva avvenire attraverso forme di contratto diverse dal PSC, sebbene derivate da esso, che erano utilizzate per i campi di petrolio e di gas appartenenti direttamente a Pertamina (diversamente da quelli per i quali la società agiva semplicemente in veste di rappresentante del Governo). A seconda delle circostanze, questi contratti potevano includere accordi operativi congiunti (*joint-operating agreement*) e organismi operativi congiunti, contratti di assistenza tecnica e contratti per aumentare il recupero di petrolio. Il PSC è la pietra angolare delle attività upstream e, sebbene la Legge del 2001 ammetta anche altre forme di contratto, è lecito attendersi che diventerà il modello adottato universalmente o quasi. Sebbene un certo numero di contratti diversi dal PSC e riconducibili alle tipologie summenzionate rimanga ancora in vigore, in questo paragrafo si farà riferimento solo al PSC.

La Legge del 2001 stabilisce espressamente che i PSC preesistenti (ossia quelli stipulati prima della sua entrata in vigore) rimangono validi fino alla scadenza dei relativi contratti.[20] Nel rispetto del principio dell'intangibilità del contratto, i termini dei PSC preesistenti non subiscono alcuna modifica (salvo il fatto che i diritti e gli obblighi di Pertamina sono trasferiti a BPMIGAS).[21] Questo significa che una parte dei cambiamenti introdotti dalla Legge del 2001, come l'estensione ai produttori di gas (e non solo a quelli di petrolio) dell'obbligo di rifornimento del mercato interno, non sono applicabili ai PSC preesistenti. Tuttavia, come si vedrà in seguito, quando viene richiesta un'estensione di un PSC (come si verifica sempre più frequentemente), è molto probabile che i termini e le condizioni dell'estensione tengano conto degli sviluppi e dei cambiamenti del regime.

Per quanto riguarda i PSC creati dopo l'entrata in vigore della Legge del 2001, la stessa Legge e il successivo Regolamento delle attività upstream elencano una serie di punti che devono essere affrontati nei PSC[22] e un certo numero di posizioni specifiche che devono risultare dalle disposizioni dei PSC. Salvo non sia diversamente specificato, il termine PSC sarà utilizzato in questo paragrafo per designare i PSC che rispondono a quanto stabilito dalla Legge del 2001 e dal Regolamento delle attività upstream. Non va dimenticato, tuttavia, che i PSC che si riferiscono ai campi esistenti e già produttivi, sono stati sottoscritti per lo più sotto il regime giuridico precedente. Anche se la maggior parte delle disposizioni più importanti sono rimaste praticamente immutate, i termini tipici dei PSC si sono trasformati nel tempo in seguito ai cambiamenti politici o giuridici, e per dare effetto ai pacchetti di incentivi varati dal Governo per favorire gli investimenti nel settore del petrolio e del gas.

I PSC rappresentano per lo Stato un importante strumento di direzione delle attività upstream, che gli consente di esercitare un controllo su tali attività attraverso le condizioni contrattuali, oltre che mediante le leggi e i regolamenti applicabili.[23] Segue la sintesi di alcuni aspetti fondamentali dei PSC ai sensi della Legge del 2001 e del Regolamento delle attività upstream.

I principali aspetti dei PSC

Parti

Le parti contraenti in un PSC sono il contractor e BPMIGAS. Il contractor può essere un'entità costituita in Indonesia, che può in teoria includere le società indonesiane a capitale straniero, sebbene questa opzione non sia stata finora utilizzata, o un'entità costituita in un'altra giurisdizione. Poiché ogni contractor può ottenere diritti su una sola area operativa, per ottenere il controllo dei diritti su diverse aree operative occorre registrare separatamente altrettante società.[24]

Periodo di validità, estensione e rilascio

La validità di un PSC non può superare i trenta anni e questa è anche la durata per cui viene normalmente stipulato. Questo è comprensivo di un periodo di esplorazione iniziale di sei anni, prorogabile una sola volta per un massimo di altri quattro anni, a patto che il contractor abbia rispettato fino a quel momento i requisiti minimi, e un periodo di sfruttamento. Se alla conclusione del periodo di esplorazione il contractor non ha scoperto

[18] Legge n. 22/2001, art. 1.19.
[19] Codice Civile indonesiano, art. 1338.
[20] Legge n. 22/2001, art. 63 s. c).
[21] Legge n. 22/2001, art. 63 s. a).
[22] Legge n. 22/2001, art. 11.3; RG 35, art. 26, art. 24.2.
[23] Legge n. 22/2001, Relazione esplicativa all'art. 11.
[24] Legge n. 22/2001, art. 13.

petrolio e/o gas naturale in quantità che ne giustifichino lo sfruttamento commerciale, l'area operativa deve essere abbandonata e il PSC si considera concluso. Se, al contrario, tali scoperte sono state effettuate, il contratto prosegue per il periodo di sfruttamento.[25]

Un PSC può essere prolungato fino a un massimo di venti anni per volta. La richiesta di proroga deve essere presentata al Ministro tramite BPMIGAS, non più di dieci anni e non meno di due anni prima della scadenza del PSC.[26] Per alcuni progetti che richiedono investimenti particolarmente cospicui, e in particolare per il grande impianto di GNL a Tangguh, si è avvertito il bisogno di ottenere l'estensione del contratto in notevole anticipo rispetto alla scadenza. Forse proprio per questo motivo, il limite inferiore del periodo in cui è permesso presentare una domanda di proroga (dieci anni prima della scadenza) è escluso se il contractor è vincolato da un contratto di compravendita di gas naturale.[27] Resta da vedere fino a che punto tale eccezione si dimostrerà adeguatamente espressa in considerazione dei cambiamenti che interessano il mercato indonesiano del GNL e del gas naturale.

Un altro problema relativo all'estensione dei PSC riguarda i termini e le condizioni che verranno applicate. Anche se non fornisce indicazioni specifiche su questo punto, il Regolamento delle attività upstream prevede che le clausole o la forma del contratto nel periodo di estensione «rimarranno vantaggiose per lo Stato».[28] Questa disposizione non indica esattamente dove occorra tracciare la linea di demarcazione, ma suggerisce l'idea che, per accogliere una domanda di proroga di un contratto, il Governo possa pretendere l'introduzione di cambiamenti dei termini e delle condizioni che riflettano gli sviluppi più recenti in campo petrolifero, quali che fossero i termini del precedente PSC. Questa sembra essere la pratica seguita dal Governo.

In ogni PSC è previsto il rilascio graduale di percentuali specifiche dell'area operativa inizialmente allocata.[29] Questa disposizione mira a ridurre il problema rappresentato dalla tendenza di alcuni contractor a 'sedersi' sulle risorse che non utilizzano. Di solito, al termine del programma di rilascio il contractor conserverà solo una frazione dell'area iniziale.

Obblighi verso il mercato interno

In base alla Legge del 2001 e al Regolamento delle attività upstream, i contractor sono obbligati a fornire fino al 25% della loro quota di petrolio e di gas naturale per soddisfare la domanda interna.[30] Nei PSC sottoscritti prima della Legge del 2001, l'obbligo di rifornimento del mercato interno non si estende al gas naturale. Al momento attuale, l'impatto futuro degli obblighi verso il mercato interno (Domestic Market Obligations, DMO) non appare ancora chiaro e continua a rappresentare una fonte di potenziali preoccupazioni per gli investitori. La Legge del 2001 stabilisce che l'applicazione dei DMO sarà ulteriormente stabilita dal Regolamento governativo; la Relazione esplicativa afferma che coprirà «materie fondamentali», comprese «le disposizioni sui prezzi e la politica di incentivi».[31] Non è chiaro se le disposizioni sui DMO contenute nel Regolamento delle attività upstream debbano essere recepite come il Regolamento governativo dei DMO previsto dalla Legge del 2001. Le disposizioni del Regolamento delle attività upstream relative ai DMO si riferiscono raramente a questioni specifiche e, in particolare, non contengono alcuna normativa sui prezzi. Il quadro è ulteriormente complicato dalla sentenza della Corte Costituzionale sopra menzionata.

Pur ribadendo la validità delle principali disposizioni della Legge del 2001, la Corte Costituzionale ne ha modificato alcuni aspetti, da essa giudicati in contrasto con le norme della Costituzione del 1945. Il provvedimento più significativo è stato quello riguardante la modifica della disposizione che destinava ai DMO un massimo del 25% della produzione. La Corte Costituzionale ha ritenuto che, determinando la quota massima ma non quella minima, il legislatore non avesse garantito a sufficienza l'interesse dello Stato e, di conseguenza, ha ordinato la cancellazione del riferimento a «un massimo». Sembrerebbe pertanto che, dopo questa modifica, la Legge del 2001 preveda la destinazione di una quota fissa del 25% della produzione ai DMO.

In effetti, non rientra nei compiti tradizionali della Corte emendare in questo modo una legge (piuttosto che cancellare *tout court* una disposizione), e di conseguenza è stato suggerito che il Parlamento indonesiano riesamini la legge per adeguarla alle osservazioni della Corte Costituzionale. Al momento attuale, però, non è stato approvato alcun emendamento in questo senso. La scelta di destinare ai DMO una percentuale fissa della produzione appare tuttavia arbitraria e poco realistica. In effetti, se fosse applicata ai nuovi grandi progetti di produzione di gas, le attuali infrastrutture non sarebbero probabilmente in grado di accogliere la quantità di gas lasciata a disposizione del mercato interno.

Ogni PSC deve includere il programma dei lavori da effettuare nei primi anni del periodo di esplorazione e una stima dei relativi costi.[32]

Le risorse di petrolio e di gas rimangono di proprietà dello Stato fino a quando non oltrepassano il punto di

---

[25] RG 35, art. 27; anche Legge n. 22/2001, Relazione esplicativa all'art. 15.

[26] RG 35, art. 28.

[27] RG 35, art. 28.6.

[28] RG 35, art. 28.2.

[29] RG 35, art. 7.1; anche Legge n. 22/2001, art. 16.

[30] Legge n. 22/ 2001, art. 22; RG 35, art. 46.

[31] Legge n. 22/2001, art. 22.2 e Relazione esplicativa, art. 22.2.

[32] RG 35, art. 31.

consegna, ove si procede alla ripartizione della produzione.[33] In ciò i PSC si differenziano dall'approccio adottato a volte nei sistemi basati sulla concessione di licenze, in cui la proprietà delle risorse è riconosciuta al concessionario prima ancora della loro estrazione.

I PSC possono essere scritti in indonesiano o, più frequentemente, in inglese e sono soggetti alle leggi indonesiane.[34]

Ripartizione della produzione

Come suggerisce il nome, nei PSC le disposizioni che stabiliscono il modo in cui la produzione di petrolio e di gas naturale debba essere allocata costituiscono una parte importante del sistema. Tali disposizioni sono anche relativamente complesse e soggette a numerose variabili. Di seguito tenteremo di riassumere gli elementi comuni dell'approccio di base. La Legge del 2001 e il Regolamento delle attività upstream fissano i concetti generali della materia, senza scendere quasi mai nei dettagli. Questi sono precisati principalmente nei PSC e, in misura minore, dalla prassi seguita da BPMIGAS. Il modello di ripartizione della produzione previsto da un tipico PSC sarà basato sulle seguenti linee guida.

Prima tranche. Prima della deduzione dei crediti di investimento e dei costi operativi, una quota della produzione (fissata finora in genere al 20%) è prelevata come prima tranche. Un tempo, questa parte della produzione veniva ripartita tra il contractor e il rappresentante del Governo (oggi BPMIGAS), in proporzione alle relative quote di partecipazione. Recentemente, nelle tornate di assegnazione dei PSC si sono avuti casi in cui la prima tranche è stata prelevata interamente da BPMIGAS, entrando così a far parte delle entrate dello Stato e divenendo a tutti gli effetti una forma di royalty.

Recupero dei costi. Dopo il prelievo della prima tranche, il contractor ha il diritto di recuperare dalla produzione i costi operativi sostenuti. I costi operativi recuperabili in un anno comprendono le spese sostenute nell'anno corrente, escluso il costo del capitale, i costi di ammortamento del capitale nell'anno corrente e tutti i costi non recuperati negli anni precedenti, di cui sia permesso il recupero. La possibilità del recupero è prevista solo per alcune categorie di costi, per un ammontare corrispondente a quello previsto dai bilanci e dai piani di lavoro approvati. I costi collegati alla produzione di petrolio e quelli collegati alla produzione di gas naturale sono trattati separatamente. L'applicazione del regime di recupero dei costi avviene sotto la supervisione di BPMIGAS e, data la sua importanza, è oggetto di una contrattazione continua tra i contractor e BPMIGAS. In definitiva, l'ammontare dei costi recuperabili deve essere approvato da BPMIGAS. Oltre al recupero dei costi, il contractor ha la possibilità (prevista inizialmente in una serie di incentivi miranti a incoraggiare gli investimenti nel settore del petrolio e del gas) di prelevare dalla produzione una certa quantità di idrocarburi, a titolo di risarcimento dei crediti di investimento, intesi come percentuali definite delle spese di investimento documentate.

Produzione rimanente. Dopo il recupero dei costi, la produzione rimanente è distribuita tra BPMIGAS e il contractor, sulla base delle percentuali di partecipazione o delle quote sociali prestabilite. L'applicazione di tali aliquote dipende da numerose variabili, tra cui la natura del campo e il livello di produzione. In questo momento, le quote di ripartizione nelle aree tradizionali (ovvero, non per la produzione nelle zone di frontiera) sono: per il petrolio BPMIGAS 85%, contractor 15%; per il gas BPMIGAS 70%, contractor 30%.

Queste percentuali rappresentano la situazione al netto delle imposte, dal momento che in Indonesia i contractor sono soggetti al pagamento dell'imposta sui redditi. Le percentuali lorde, specificate nel PSC, variano di conseguenza e, naturalmente, possono dare l'impressione che il contractor riceva una quota maggiore della produzione.

DMO. Come è stato già accennato, il contractor può essere costretto a destinare una percentuale della sua parte della produzione per soddisfare la domanda del mercato interno. Tale percentuale sarà prelevata dalla sua quota di ripartizione della produzione rimanente. L'applicazione di questo obbligo verso il mercato interno produrrà effetti diversi sulle altre parti del meccanismo di ripartizione della produzione, dal momento che essa comprenderà di fatto le vendite di petrolio e/o di gas naturale effettuate dal contractor prelevandole dalla sua quota. In ogni caso, essa influirà sugli utili realizzati dal contractor e sulla produzione che potrà destinare alle proprie necessità.

Bonus di produzione. Per completezza, si aggiunga che, nel corso del PSC, lo Stato può anche aver diritto ad alcuni bonus di produzione basati sul raggiungimento di determinati livelli di produzione cumulativa. La ripartizione della produzione avviene al punto di consegna.[35] Seguendo una prassi consolidata, BPMIGAS può affidare al contractor l'incarico di vendere la quota statale di petrolio e/o di gas naturale. In questo caso, il contractor è autorizzato a trasferire la proprietà della quota statale al punto di consegna.[36]

Trasferimento di interessi nei PSC

In base al Regolamento delle attività upstream, il trasferimento parziale o totale dei diritti e degli obblighi di un contractor – la sua *partecipazione* – previsti da un PSC deve essere approvato dal Ministro.[37] In pratica, le

[33] Legge n. 22/2001, art. 6.2; RG 35, art. 55.
[34] RG 35, artt. 37-38.
[35] RG 35, art. 55.
[36] RG 35, art. 100.
[37] RG 35, art. 33.

trattative per il rilascio dell'autorizzazione si svolgono attraverso BPMIGAS e, conformemente al Regolamento delle attività upstream, devono tenere conto degli interessi di quest'ultima. Inoltre, il consenso di BPMIGAS, come parte del PSC, a tale trasferimento, sarà uno dei requisiti previsti dallo stesso PSC. È interessante notare che il passaggio del controllo di un contractor di PSC non è soggetto ad alcun obbligo di approvazione da parte del Ministero o di BPMIGAS.

Dato che i contractor di PSC sono in genere entità appositamente create (tanto più che la Legge del 2001 ha stabilito che un contractor può acquisire diritti in un'unica area operativa), in pratica, il trasferimento della proprietà dello stesso contractor può rappresentare un metodo alternativo per trasferire una partecipazione. I Regolamenti delle attività upstream hanno introdotto una nuova disposizione in materia, che potrebbe avere effetti restrittivi. Qualora un contractor trasferisca interamente la propria partecipazione a una società non affiliata (non meglio definita), che non sia un suo partner nella stessa area operativa, il Ministero può chiedere al contractor «di offrirla prima alle società nazionali».[38] Non vengono forniti ulteriori dettagli riguardo al modo di avanzare questa offerta. Al momento attuale, a quanto ci risulta, gli effetti di questa disposizione non sono stati ancora verificati in pratica.

Approvazione dei piani di sviluppo iniziale

L'approvazione di un piano di sviluppo per la produzione iniziale di un'area operativa riveste una particolare importanza, per diverse ragioni.

In primo luogo, molti ritengono che l'approvazione del piano di sviluppo iniziale contribuisca a garantire, al termine del periodo di esplorazione, la prosecuzione del PSC anche per il periodo di sfruttamento. Sebbene la Legge non faccia riferimento all'approvazione del piano di sviluppo iniziale come condizione per la prosecuzione del PSC oltre il periodo di esplorazione – il riferimento, come si è visto, è alla semplice scoperta di petrolio o di gas in quantità commerciabili –[39] non esiste alcun tipo di conferma formale della prosecuzione del contratto e l'approvazione del piano di sviluppo iniziale può essere vista come una prova dell'assolvimento di tale requisito.

In secondo luogo, il piano di sviluppo iniziale deve essere necessariamente approvato dal Ministro, mentre i successivi piani di sviluppo di un'area operativa sono autorizzati da BPMIGAS.[40]

La terza ragione è che il Regolamento delle attività upstream e, in genere, lo stesso PSC prevedono che, all'approvazione del piano di sviluppo iniziale, il contractor offra una quota di partecipazione del 10% a un'«impresa appartenente al Governo regionale» e, nel caso che dopo sessanta giorni nessuno abbia accolto l'offerta, alle «società nazionali».[41] Anche in questo caso, non vengono forniti dettagli sull'applicazione di questa disposizione, benché in passato la partecipazione di società indonesiane sia stata inserita tra le condizioni di alcuni PSC. Si prevede che nei prossimi anni si verificherà un incremento dell'attività in questo settore.

Ruolo dell'operatore e tassazione

In molti PSC, la partecipazione fa capo a più contractor, ciascuno dei quali avrà diritto a una percentuale della partecipazione complessiva. In questo caso, uno dei contractor assumerà la funzione di operatore dell'impianto. È importante notare che in tali circostanze BPMIGAS, nel gestire la funzione di controllo, avrà in genere rapporti solo con l'operatore. Di conseguenza, se, per esempio, uno degli altri contractor dovesse aver bisogno del consenso di BPMIGAS per trasferire la propria quota di partecipazione, dovrebbe avviare la procedura necessaria attraverso l'operatore.

Il tema dell'imposizione fiscale esula dai limiti di questo paragrafo; è possibile tuttavia avanzare alcune osservazioni di carattere generale. Se il contractor è una società registrata all'estero, sottoscrivendo un PSC diventa un'impresa residente, tassabile in Indonesia. Il contractor è tenuto a pagare le tasse, come parte del suo obbligo di contribuire alle entrate dello Stato.[42] Le attività petrolifere upstream erano soggette, fino a tempi recenti, a un regime fiscale molto speciale. Attualmente sembra prevalere piuttosto la tendenza ad applicare le leggi e i regolamenti fiscali generali anche a queste attività, malgrado il permanere di opinioni divergenti.

La Legge del 2001 e il Regolamento delle attività upstream stabiliscono che le entrate fiscali dello Stato comprendono «le tasse, i dazi sulle importazioni e altre tributi sulle importazioni, le imposte sui consumi, le tasse regionali e altri prelievi regionali».[43] Questi ultimi presentano tuttavia degli aspetti problematici, che verranno approfonditi più avanti.

In particolare, la Legge del 2001 e il Regolamento delle attività upstream offrono ai contractor la possibilità di scegliere nel PSC se effettuare il pagamento delle imposte in conformità con le norme e i regolamenti fiscali vigenti al momento della sottoscrizione del contratto, oppure in base alle disposizioni delle leggi e dei regolamenti fiscali correnti.[44] Lo scopo di questa disposizione è quello di fornire ai contractor la flessibilità necessaria a valutare la validità economica di un progetto, data

---

[38] RG 35, art. 33.2.
[39] Vedi nota 25.
[40] RG 35, art. 95, art. 90 s. d).
[41] RG 35, artt. 34-35.
[42] Legge n. 22/2001, art. 31.1 e art. 2; GR 35, art. 52 parr. 1-2.
[43] Legge n. 22/2001, art. 31.2; RG 35, art. 52.2.
[44] Legge n. 22/2001, art. 31.4; RG 35, art. 53.

la particolare natura delle operazioni upstream, in quanto attività a lungo termine che richiedono grandi investimenti e comportano notevoli rischi.[45] Questa norma costituisce un esempio specifico, con solide radici nella legislazione, del principio dell'inviolabilità del contratto applicato ai PSC: il contractor ha la possibilità di stabilire nel PSC il regime fiscale che sarà applicato per tutta la durata del contratto.

12.15.5 Legislazione ambientale e autonomia regionale

Legislazione ambientale

Come è evidente, molte parti della legislazione generale indonesiana si applicano all'industria del petrolio e del gas, così come ad altri settori industriali. Anche se lo scopo di questo capitolo non è quello di esaminare tutte le parti della legislazione generale indonesiana che possono avere interesse per le operazioni petrolifere upstream, nella situazione attuale una panoramica completa della regolamentazione di tali attività non può prescindere da un breve esame di due questioni particolarmente scottanti: la legislazione ambientale e l'impatto dell'autonomia regionale.

La legislazione fondamentale relativa ai problemi ambientali è la legge n. 23/1997 sulla gestione ambientale (Legge ambientale). Le leggi e i regolamenti a essa collegati sono numerosi, compresi alcuni regolamenti emanati in base alle leggi ambientali precedenti, che non sono stati mai abrogati e che vengono tuttora applicati nella misura in cui non contraddicono direttamente la Legge ambientale. Per le suddette ragioni, a volte può essere difficile stabilire con precisione quale sia la posizione giuridica prevalente in questo campo.

La Legge ambientale prevede un certo numero di obblighi relativi a una serie di questioni potenzialmente dannose per l'ambiente, tra i quali: l'obbligo di trattamento dei materiali di risulta, un particolare regime giuridico per i rifiuti tossici e pericolosi, e il rispetto degli standard qualitativi dell'acqua e dell'aria nelle operazioni di smaltimento dei rifiuti.[46] Tutti questi requisiti interessano direttamente le attività petrolifere upstream.

Un elemento qualificante del regime giuridico stabilito dalla Legge ambientale è l'uso della procedura di analisi di impatto ambientale (AMDAL, un acronimo basato sul termine indonesiano). La procedura AMDAL comprende la definizione dei parametri di riferimento e, sulla base di questi, la formulazione di una valutazione di impatto ambientale, di un piano di gestione ambientale e di un piano di monitoraggio ambientale. Solo le attività che possono produrre un impatto significativo sull'ambiente sono obbligate ad avviare una procedura AMDAL, e le operazioni petrolifere upstream sono tra queste.

Lo scopo dell'AMDAL è quello di stabilire, per una data attività industriale, una serie di requisiti specifici in grado di garantire il rispetto degli standard ambientali applicabili. Il completamento della procedura AMDAL, comprensivo di tutti gli elementi menzionati, deve essere approvato dal Governo centrale o regionale. La distribuzione delle responsabilità in questo campo dipende dall'applicazione dei cambiamenti recentemente apportati al regime di autonomia regionale, per i quali fino a questo momento non sono stati ancora emanati i regolamenti applicativi. L'opinione prevalente nel Governo centrale è che questa materia rimanga di competenza dello stesso.

Nei progetti petroliferi è previsto il monitoraggio delle attività per controllare che avvengano in modo conforme a quanto stabilito dall'AMDAL[47], un compito che può essere svolto da un ufficio del Ministero dell'Energia e delle Risorse Minerarie o dal Governo regionale, a seconda del modo in cui vengono distribuite le responsabilità (vedi sopra). In esso rientrano la supervisione dell'applicazione dei piani di gestione ambientale e di monitoraggio, secondo le modalità previste dall'AMDAL.

In questo contesto assume una particolare importanza il regime per il trattamento dei rifiuti pericolosi o tossici, i cosiddetti *rifiuti B3*, oggetto di un regolamento governativo a parte.[48] In esso, le operazione petrolifere upstream sono individuate come fonte di particolari categorie di rifiuti B3 (fanghi di perforazione, morchia, carbonio attivo usato, altri fanghi e detriti di trivellazione). Il regolamento prevede obblighi specifici per la gestione di questi tipi di rifiuti.

Per completare il quadro dei provvedimenti ambientali che interessano in modo specifico l'industria del petrolio e del gas, un regolamento del Ministero delle Miniere risalente al 1973,[49] ma tuttora in vigore, proibisce espressamente lo scarico in mare di petrolio, fango di perforazione o altri fanghi tossici, e impone a tutti i progetti petroliferi l'obbligo di preparare un piano di emergenza, approvato dalla direzione generale per le miniere, contenente misure di riduzione dell'impatto in grado di affrontare eventuali problemi di inquinamento

[45] Legge n. 22/2001, Relazione esplicativa, art. 31.4.

[46] Gli standard nazionali di qualità dell'aria e dell'acqua sono fissati rispettivamente nel Regolamento governativo n. 82/2001 e n. 41/1999. Requisiti di diverso genere relativi alle emissioni sono stabiliti in altri regolamenti specifici. Anche i Governi regionali hanno stabilito standard ambientali che, se più severi, possono sostituire quelli nazionali.

[47] Legge n. 23/1997, art. 22; vedi anche il regolamento governativo n. 27/1999.

[48] Regolamento governativo n. 18/1999, relativo alla Gestione dei rifiuti pericolosi o tossici.

[49] Regolamento del Ministero delle Miniere n. 04/PM/pertamb/1973 del 1973.

causati dalle attività petrolifere. È lecito presumere, in ogni caso, che simili casi di inquinamento infrangerebbero altre disposizioni, leggi e regolamenti indonesiani correnti.

Alla metà del 2006, nei pressi di un sito esplorativo di terraferma nella zona orientale dell'isola di Giava, si è verificata un'eruzione di fango bollente e maleodorante. Si ritiene che il fenomeno sia stato causato da un incidente avvenuto durante le operazioni di perforazione e dalla conseguente perdita di controllo delle stesse. L'impatto sull'ambiente circostante e sulla popolazione è stato enorme, costringendo migliaia di persone ad abbandonare le proprie abitazioni e causando la rovina delle industrie e delle altre attività locali. Non vi sono per il momento segnali di una diminuzione del flusso di fango, che sembra al contrario destinato a proseguire ancora per molti anni. È facile prevedere che questo fatto darà origine, sia nel breve che nel lungo termine, a significativi cambiamenti nella regolamentazione e nella pratica delle attività petrolifere in queste aree.

Negli ultimi anni, i problemi ambientali, legati all'abbandono delle installazioni, sono stati oggetto di notevole attenzione in altre giurisdizioni. In Indonesia, la posizione giuridica dei contractor in rapporto all'abbandono delle installazioni non è ancora stata definita in modo certo. La proprietà definitiva delle installazioni petrolifere rimane in ultima analisi del Governo.[50]

Né la Legge del 2001, né il Regolamento delle attività upstream, né la Legge ambientale contengono una norma legislativa che stabilisca esplicitamente per i contractor l'obbligo di occuparsi delle installazioni dopo la conclusione delle operazioni. Con il sistema attuale, appare più probabile che gli obblighi esistenti siano una conseguenza dei termini del PSC. Il Regolamento delle attività upstream prevede che un contractor debba accantonare dei fondi per le attività successive alla conclusione delle operazioni e che le modalità di impiego di tali fondi siano stabilite nel PSC.[51] Sia nel Regolamento delle attività upstream, sia nella Legge del 2001 gli obblighi relativi alla conduzione di operazioni dopo la conclusione dell'attività estrattiva sono elencati tra i punti che possono essere inclusi tra i termini di un PSC.[52] Né il Regolamento delle attività upstream, né la Legge del 2001 specificano tuttavia quali dovrebbero essere esattamente gli obblighi del contractor.

In particolare, il modello standard di PSC utilizzato dal 1995 contiene alcune disposizioni riguardanti la materia, tra cui la possibilità di accumulare fondi per le attività post-estrazione e la definizione di numerosi obblighi da adempiere dopo la fine delle operazioni. Tali obblighi sono descritti tuttavia in modo un po' generico, concentrandosi sulla necessità di prevenire il verificarsi di ulteriori danni ambientali causati dai pozzi abbandonati, senza stabilire espressamente l'obbligo di rimuovere le installazioni in disuso o di occuparsene in altro modo, anche se questo potrebbe essere considerato implicito. Data la lunghezza dei periodi coinvolti, non è ancora stato possibile verificare l'esito pratico di queste disposizioni. A tempo debito, potrebbe presentarsi la necessità di sviluppare la normativa in questo campo, per specificare con maggiore chiarezza gli obblighi che ricadono sui contractor. Ci si potrebbe anche chiedere se in prospettiva non sia inappropriato affidare la soluzione di un problema di questa portata, che in altre giurisdizioni è stato al centro di un dibattito pubblico, a quello che in definitiva è solo un documento contrattuale privato.

Autonomia regionale

Nel 1999 furono approvate due importanti leggi sull'autonomia regionale, che ebbero notevoli riflessi anche sulla regolamentazione delle attività petrolifere upstream.[53] Le leggi entrarono in vigore il 1° gennaio del 2001. In seguito agli emendamenti apportati nel 2004 sono denominate legge n. 32/2004 sull'autonomia regionale e legge n. 33/2004 sulla decentralizzazione fiscale.

La Legge sull'autonomia regionale conferisce ai Governi regionali il potere di esercitare una quantità di diritti di consultazione e di altro tipo, relativamente agli investimenti nelle attività di ricerca e di produzione di idrocarburi, effettuati nel loro territorio. In base alla Legge del 2001 e al Regolamento delle attività upstream, i Governi regionali possono esercitare diversi diritti in questo campo, come i diritti di consultazione relativi all'individuazione delle aree operative da offrire sul mercato[54] e all'approvazione dei piani di sviluppo iniziale di un'area operativa.[55]

Il Regolamento delle attività upstream contiene anche disposizioni di carattere generale riguardanti gli obblighi dei contractor in relazione allo sviluppo delle comunità locali.[56] Tali disposizioni accennano in modo piuttosto vago ad alcuni possibili interventi, come «il miglioramento dell'ambiente residenziale della comunità, in modo da favorire l'armonia tra il contractor e la comunità che lo circonda»[57] e a benefici «in natura, sotto forma di infrastrutture e impianti di vario tipo».[58] Manca tuttavia una descrizione dettagliata delle iniziative che il contractor dovrebbe assumere per assolvere ai suoi obblighi in questo campo. Il Regolamento delle attività upstream prevede che le attività miranti allo sviluppo

[50] RG 35, art. 78.
[51] RG 35, art. 36.
[52] Legge n. 22/2001, art. 11.3; RG 35, art. 26.
[53] Legge n. 22/1999 sull'autonomia regionale e legge n. 25/1999 sulla decentralizzazione fiscale.
[54] Legge n. 22/2001, art. 12; RG 35, art. 3.2.
[55] Legge n. 22/2001, art. 21.1; RG 35, art. 95.2.
[56] RG 35, cap. VIII.
[57] GR 35, art. 74.2.
[58] RG 35, art. 77.

della comunità locale debbano essere svolte dal contractor «coordinandosi con il Governo regionale».[59] In alcuni casi i Governi regionali, facendosi scudo di questa disposizione e della Legge sull'autonomia regionale, hanno negoziato direttamente con i contractor i benefici per la comunità locale.

La Legge sulla decentralizzazione fiscale contiene alcune norme che modificano la ripartizione delle entrate fiscali tra il Governo centrale indonesiano e i Governi regionali, a favore di questi ultimi. Anche questo principio è stato riconosciuto dalla Legge del 2001 e dal Regolamento delle attività upstream. L'obbligo del contractor di contribuire alle entrate fiscali dello Stato comprende anche il pagamento delle imposte e dei contributi regionali.[60]

L'applicazione di questi aspetti dell'autonomia regionale ha suscitato negli ultimi anni notevoli preoccupazioni tra gli investitori nel settore del petrolio e del gas, che si trovano attualmente costretti a trattare, oltre che con il Governo centrale, anche con i Governi regionali, che hanno il potere di limitare o impedire *de facto* le loro operazioni. L'aspetto più preoccupante per gli investitori è la mancanza di coordinamento tra i diversi poteri. I diritti di consultazione e di altro tipo (e, in particolare, il diritto di imporre tributi e di negoziare altri vantaggi per la comunità locale) sono esercitati a volte in modo apparentemente casuale e incoerente. In effetti, negli ultimi anni il Governo centrale avrebbe già revocato, a quanto si dice, numerose leggi regionali eccessivamente ambiziose, allo scopo di migliorare il clima degli investimenti. Al momento, tuttavia, il problema rimane irrisolto.

12.15.6 Attività downstream

Definizioni

La Legge del 2001 definisce le attività downstream come attività incentrate o basate su una serie di operazioni.

Trattamento. Comprende la raffinazione, la produzione di derivati, l'incremento della qualità e l'aumento del valore aggiunto del greggio o del gas naturale, esclusi i processi effettuati sul campo.

Trasporto. Si riferisce al trasferimento del greggio, del gas naturale e/o dei prodotti ottenuti dal loro trattamento dall'area operativa o dall'area di raccolta e trattamento, compreso il trasporto del gas naturale attraverso i gasdotti di trasmissione e di distribuzione.

Stoccaggio. Comprende la ricezione, la raccolta, l'accumulazione e/o la distribuzione di greggio e/o gas naturale.

Commercio. Comprende l'acquisto, la vendita, l'importazione e l'esportazione di greggio e/o dei prodotti della sua raffinazione, inclusa la compravendita di gas naturale attraverso gasdotti.[61]

Nell'ottobre del 2004, le disposizioni della Legge del 2001 furono integrate con l'emanazione del Regolamento governativo n. 36/2004, relativo alle operazioni petrolifere downstream (Regolamento delle attività downstream).

In precedenza le attività downstream erano appannaggio esclusivo di Pertamina, il monopolista pubblico. La Legge del 2001, integrata in seguito dal Regolamento delle attività downstream, introdusse un nuovo sistema di regolamentazione basato sulla concessione di licenze per le diverse attività downstream. Esistono attualmente delle possibilità di partecipazione privata alle attività downstream, benché la mancanza o la scarsità dei precedenti tendano a rallentare ulteriormente le relative procedure burocratiche. La presenza delle imprese private in questo settore si sta tuttavia gradualmente rafforzando, come dimostra la creazione di una rete di distributori di carburante a Jakarta e nei suoi dintorni, cui si è già accennato, anche se permane una serie di impedimenti strutturali relativamente all'apertura del mercato al dettaglio nel resto del paese.

Per molti aspetti, le norme e i regolamenti applicabili alle attività downstream sono gli stessi che si applicano in generale alle attività economiche che si svolgono in Indonesia (che in molti casi, o nella maggior parte, prevedono il rilascio di licenze per lo svolgimento delle diverse attività). Le attività downstream non sono regolate dal sistema basato sui PSC, come previsto per le attività upstream.

Le attività downstream possono essere svolte solo dalle imprese commerciali costituite in Indonesia, che abbiano ottenuto una licenza rilasciata dal Ministro.[62] Come nel caso delle attività upstream, il Ministro è rappresentato, in pratica, dalla Direzione Generale del Petrolio. Anche se le licenze vengono assegnate solo alle imprese costituite in Indonesia, queste ultime possono essere controllate da investitori stranieri.

Regolazione e supervisione

La regolazione e lo sviluppo delle attività downstream sono affidate al Ministero tramite il BPHMIGAS e altri organismi collegati, e la supervisione delle attività downstream spetta generalmente al Ministero.[63] BPHMIGAS è responsabile della regolazione e della supervisione delle forniture e della distribuzione dei combustibili liquidi e del trasporto del gas naturale tramite gasdotti.[64] Dal momento che rientrano nell'ambito generale delle attività downstream, tali operazioni possono essere svolte solo dalle imprese in possesso di una licenza rilasciata dal Ministro.

---

[59] RG 35, art. 76.1.
[60] Legge n. 22/2001, art. 31.2; RG 35, art. 52.2.
[61] Legge n. 22/2001, art. 1, parr. 10-14.
[62] Legge n. 22/2001, art. 23; RG 36, art. 2 e art. 13.
[63] RG 36, artt. 3, 4 e 6.
[64] RG 36, art. 7; Decreto presidenziale n. 86/2002, art. 4; Regolamento governativo n. 67/2002, art. 3.

Ogni licenza autorizza lo svolgimento di un solo tipo di attività downstream, esclusi i casi in cui il trasporto e lo stoccaggio e, più raramente, la compravendita siano considerati una prosecuzione o una premessa di un'altra attività, nella quale fattispecie saranno coperti dalla stessa licenza che autorizza l'attività principale.[65] Una singola impresa commerciale può ottenere più di una licenza per attività downstream.[66] Le imprese che svolgano un ruolo di contractor in un PSC non possono essere titolari di una licenza per attività downstream.[67] La regolazione dei processi per la produzione di lubrificanti e di prodotti petrolchimici è affidata congiuntamente al Ministro dell'Energia e delle Risorse Minerarie (attraverso la direzione generale del petrolio) e al Ministro responsabile delle attività industriali.[68]

Distribuzione e trasporto del gas naturale

L'aumento dell'uso interno di gas naturale fa parte degli obiettivi ufficiali del Governo indonesiano. In questo momento, tuttavia, il paese dispone di una rete di infrastrutture per il trasporto del gas molto limitata. Si spera che l'ingresso delle società private in questo settore, che fa parte delle attività downstream, possa favorire lo sviluppo di queste infrastrutture. Un certo numero di disposizioni speciali della Legge del 2001 e del Regolamento delle attività downstream si riferiscono al problema della distribuzione e del trasporto del gas.

Per trasportare gas naturale in una conduttura, è necessario ottenere, oltre la relativa licenza, un *diritto speciale*.[69] Quest'ultimo è assegnato da BPHMIGAS e dà al concessionario il diritto di svolgere attività di trasporto di gas naturale in un determinato settore di una rete di trasmissione o di distribuzione del gas.[70] I vari settori entreranno a far parte di un «piano nazionale della rete di trasmissione e di distribuzione del gas naturale», previsto espressamente dalla Legge del 2001 e dal Regolamento delle attività downstream. Il piano è formulato dal Ministero ed è concepito come un documento in evoluzione, destinato a modificarsi nel tempo.[71]

Un'impresa operante nel settore del trasporto in rete del gas naturale è tenuta a consentire ad altri soggetti l'accesso agli impianti per il trasporto del gas di sua proprietà «con il dovuto riguardo per gli aspetti tecnici ed economici».[72] La tariffa, che può essere prelevata, è stabilita da BPHMIGAS «tenendo in debito conto il calcolo economico degli interessi dell'impresa, degli utilizzatori e dei consumatori».[73]

Queste disposizioni, pur affrontando alcuni aspetti fondamentali della questione, non raggiungono quel livello di precisione e di completezza che ha consentito in altre situazioni la creazione e la gestione di una rete di trasmissione e di distribuzione del gas ad accesso libero. Fino a oggi non è stato ancora possibile verificare la loro capacità di influire favorevolmente sullo sviluppo e sull'efficienza delle reti di trasmissione e di distribuzione del gas in Indonesia.

Disponibilità e distribuzione dei combustibili liquidi

Prezzi

La Legge del 2001 riconosce l'importanza dei combustibili liquidi, definiti come una «materia prima vitale, che influisce sul tenore di vita di molte famiglie» indonesiane.[74] Un intero capitolo del regolamento delle attività downstream è dedicato ai modi di assicurare la disponibilità e un'efficace distribuzione di queste sostanze.[75] In esso si afferma tra l'altro che il commercio di certi tipi di combustibili liquidi dovrebbe basarsi su una classificazione delle diverse aree, distinguendo quelle dove i meccanismi di mercato sono già operanti da quelle dove non lo sono ancora e dalle *aree isolate*, ossia difficili da raggiungere e/o dotate di infrastrutture di trasporto del gas insufficienti, con alti costi di distribuzione.

BPHMIGAS può disporre l'uso in comune degli impianti di trasporto e di stoccaggio nelle attività di fornitura e di distribuzione di certi tipi di combustibili liquidi, «soprattutto nelle aree dove i meccanismi di mercato non sono ancora operanti e nelle aree isolate».[76] Il Governo può fissare un limite ai prezzi al dettaglio nelle aree dove «non è ancora operante e/o non è possibile stabilire un sano, corretto e trasparente meccanismo di libera concorrenza», sulla base delle informazioni ricevute da BPHMIGAS.[77]

La Legge del 2001 stabilisce che, in linea di massima, il compito di fissare i prezzi dei combustibili liquidi e del gas naturale è affidato a un «meccanismo di sana e corretta concorrenza commerciale»[78], ma aggiunge subito dopo che questa politica dei prezzi non riduce l'impegno dello Stato a favore di certi gruppi sociali.[79] La delucidazione ufficiale precisa che il Governo può fornire altre forme di sostegno per l'utilizzazione di certi tipi di combustibili liquidi ad alcune categorie di consumatori

[65] Legge n. 22/2001, art. 23.2; RG 36, artt. 16.1, 18.1 e 19.1.
[66] Legge n. 22/2001, art. 23.3.
[67] Legge n. 22/2001, art. 10.
[68] RG 36, art. 25.
[69] RG 36, artt. 9.1 e 27.
[70] RG 36, art. 1.14; Decreto presidenziale n. 86/2002, art. 6; Regolamento governativo n. 67/2002, art. 5.
[71] Legge n. 22/2001, art. 27.1; RG 36, artt.1.11, 34.2.
[72] RG 36, art. 31.1.
[73] RG 36, art. 33.
[74] Legge n. 22/2001, art. 8.2.
[75] RG 36, cap. XI; Decreto presidenziale n. 86/2002, cap. II; Regolamento governativo n. 67/2002, cap. II.
[76] RG 36, artt. 67 e 68.2.
[77] RG 36, art. 68, parr. 3 e 5.
[78] Legge n. 22/ 2001, art. 28.2.
[79] Legge n. 22/ 2001, art. 28.3.

in cambio dei sussidi percepiti in passato, e che spetta al Governo stabilire una politica dei prezzi del gas naturale destinato agli usi domestici, ai piccoli consumatori e a una serie di altri usi.[80] Queste disposizioni sono ribadite nel regolamento delle attività downstream.[81]

Le norme relative a tali questioni rappresentano un altro aspetto della Legge del 2001 giudicato insoddisfacente dalla Corte Costituzionale con la sentenza del dicembre del 2004, di cui ci siamo già occupati. La Corte giudicò che lo Stato dovesse esercitare un maggiore controllo sui prezzi di questi prodotti. Uno dei principii fondamentali della Costituzione è quello dell'unità della nazione. Nutrendo seri dubbi sull'efficacia dei meccanismi di mercato in una realtà così variegata come quella dell'immenso arcipelago indonesiano, la Corte ritenne che il principio dell'unità nazionale imponesse l'adozione di una politica di controllo dei prezzi più stringente. Quali che siano le ragioni e i torti di questa decisione, nella situazione attuale essa resta una questione puramente accademica. Non c'erano e non ci sono in Indonesia, se non altro per ragioni pratiche, prospettive immediate di sviluppo di un mercato competitivo delle forniture di combustibili liquidi e di gas naturale.

Incroci tra downstream e upstream

Malgrado la distinzione tracciata in termini non specifici nella Legge del 2001, come principio di carattere generale, rimane aperta, per i contractor operanti nel settore upstream, la possibilità di svolgere, come estensione delle loro attività estrattive, una serie di attività che verrebbero altrimenti classificate come operazioni downstream.[82] In questo caso, tali attività non rientrano nel settore downstream e non richiedono il rilascio di una licenza separata.

Inoltre, le spese connesse a tali attività possono essere fatte rientrare tra i costi operativi, consentendo al contractor di aggiungerle alla sua quota di recupero costi della produzione. Per i grandi investimenti, come quelli negli impianti di GNL, la soluzione preferita dagli investitori sembra essere quella di fare in modo che rimangano parte del regime speciale di partecipazione alla produzione applicato alle attività upstream. Un impianto può essere considerato un'estensione delle attività upstream solo quando sia utilizzato dal contractor per scopi attinenti alla sua attività principale e non sia stato realizzato al fine di trarre profitto da altre attività. Questo evidentemente non è il caso di un impianto realizzato allo scopo di ottenere profitti dalle tariffe riscosse da altri utilizzatori.[83]

12.15.7 Risoluzione delle controversie legali

La possibilità di ottenere una soluzione limpida e trasparente delle controversie legali che li riguardano e il rispetto dei propri diritti giuridici è una delle questioni che preoccupano maggiormente gli investitori stranieri, in qualunque giurisdizione si trovino a operare. In Indonesia, le sentenze emesse dai tribunali stranieri non sono direttamente eseguibili. Ogni caso deve essere esaminato nel merito da una corte indonesiana, che attribuirà al giudizio della corte straniera il valore che essa riterrà opportuno. La sensazione che i gruppi di interesse locali abbiano la capacità e l'abitudine di sfruttare a proprio vantaggio le debolezze del sistema giudiziario indonesiano, ha suscitato in molti investitori stranieri il desiderio di evitare i tribunali locali. Di conseguenza, molti investitori chiedono di risolvere le proprie controversie legali con un arbitrato. Nell'agosto del 1999, la Legge sulla materia fu completamente rivista e sostituita da un nuovo inquadramento definito dalla legge n. 30/1999 relativa all'arbitrato e ai metodi alternativi di risoluzione delle controversie o ADR (Legge sull'arbitrato).

La Legge sull'arbitrato non è perfetta e non ha eliminato tutti i problemi, tra cui la tendenza delle controparti locali a reclamare il proprio diritto a veder giudicata da una corte indonesiana una controversia relativa a un accordo contenente una clausola di arbitrato, come nel caso, per es., di una richiesta di risarcimento per responsabilità in illecito. Ciò nonostante, questa legge ha rappresentato un significativo passo in avanti, e ha fornito una definizione chiara e positiva di alcuni principii fondamentali, che vengono applicati anno dopo anno in modo sempre più coerente e affidabile.

La norma più importante della Legge sull'arbitrato riguarda la possibilità, concessa alle parti di una controversia, potenziale o già in atto, di sottoscrivere un accordo di arbitrato.[84] Sul piano contrattuale, questa possibilità assumerà la forma di una clausola arbitrale introdotta nel contratto. Le corti non hanno alcuna competenza sulle controversie tra soggetti che abbiano sottoscritto un accordo di arbitrato.[85] La validità di un tale accordo richiede tuttavia la presenza di una serie di condizioni formali e sostanziali, soprattutto se la controversia è già in corso.[86] La certezza di aver sottoscritto un accordo di arbitrato valido può essere raggiunta solo con un notevole impegno da parte del contraente, ma ne vale senz'altro la pena. L'arbitrato può essere di tipo istituzionale o *ad hoc*, e, nel primo caso, essere affidato a un organismo locale o internazionale.

---

[80] Legge n. 22/ 2001, delucidazione ufficiale all'art. 28.3.
[81] RG 36, art. 72.
[82] Legge n. 22/2001, art. 26.
[83] Legge n. 22/2001, delucidazione ufficiale all'art. 26.
[84] Legge n. 30/1999, artt. 2 e ss.
[85] Legge n. 30/1999, art. 3. Si veda anche l'art. 11, che stabilisce che le parti rinunciano al loro diritto di veder giudicato il loro caso da una corte indonesiana nel momento in cui accettano l'arbitrato e restringe i diritti di intervento delle corti.
[86] Legge n. 30/1999, artt. 4 e 9.

La Legge sull'arbitrato stabilisce la procedura relativa al riconoscimento e all'esecuzione delle sentenze arbitrali emesse da organismi stranieri e indonesiani. L'Indonesia ha ratificato nel 1981 la Convenzione di New York del 1958 e i primi regolamenti riguardanti l'esecuzione delle sentenze arbitrali straniere risalgono al 1990.[87] Rimanevano tuttavia alcune questioni irrisolte e la nuova legge è servita ad aggiornare e, per certi aspetti, centralizzare le procedure.

La Legge sull'arbitrato stabilisce ora senza possibilità di equivoci che le sentenze arbitrali straniere possono essere rese esecutorie sulla base di un *exequatur* della Corte Centrale del Distretto di Jakarta, purché il giudizio sia stato emesso in un paese legato all'Indonesia da un trattato bilaterale o multilaterale riguardante l'esecutività delle sentenze straniere e purché la sentenza non crei problemi all'ordine pubblico e rientri nell'ambito del diritto commerciale (solo le controversie relative al diritto commerciale e riguardanti quindi i diritti privati delle parti possono essere oggetto di una risoluzione arbitrale).[88]

In particolare, i contratti di concessione che regolano lo svolgimento delle operazioni petrolifere upstream prevedono, nella loro forma consueta, che le controversie siano oggetto di arbitrato, in conformità con le norme della Camera di Commercio internazionale.

12.15.8 Controlli valutari e tutela degli investimenti

In sostanza, lo scambio o il movimento di riserve di valuta straniera non è soggetto oggi a nessuna regolamentazione o restrizione in Indonesia. Esistono delle restrizioni riguardanti il trasferimento di rupie indonesiane da o a soggetti non residenti, ma è relativamente raro che un investitore straniero si trovi a dover effettuare un'operazione del genere. È possibile convertire in dollari le rupie indonesiane tramite il sistema bancario indonesiano. I soggetti che effettuino o ricevano pagamenti in valuta straniera, superiori a una soglia stabilita, hanno l'obbligo di fornire a tale riguardo certe informazioni alla loro banca, che provvederà a inviare una relazione amministrativa alla Banca d'Indonesia.

Se un soggetto indonesiano (che può anche essere una società indonesiana appartenente a un investitore straniero) riceve un prestito da un finanziatore straniero, la Banca d'Indonesia deve ricevere un rapporto sull'operazione, accompagnato da una copia dell'accordo di finanziamento. La mancata osservanza di questa norma entro il decimo giorno è punita con un'ammenda, che si accresce per ogni ulteriore giorno di ritardo.

Nel diritto interno indonesiano, la tutela degli investitori stranieri è garantita dal sistema che regola la creazione di società a capitale straniero (o PMA, secondo l'abbreviazione indonesiana). In base a questo regime giuridico, per investire in tali società è necessaria l'approvazione di uno specifico organismo amministrativo, che garantisce anche alcune tutele fondamentali agli investitori: il diritto assicurato al rimpatrio dei capitali investiti e dei profitti al netto delle imposte, e la garanzia di un *equo risarcimento* nell'eventualità di una nazionalizzazione dell'investimento.[89]

Nel settore del petrolio e del gas, queste tutele valgono per gli investitori stranieri che operano attraverso società a capitale straniero costituite in Indonesia, come è il caso di tutte le attività downstream, dove l'esistenza di un'entità giuridica di questo tipo è richiesta dalla legge, e di una parte delle attività upstream. La partecipazione degli investitori stranieri a queste ultime può anche avvenire, come solitamente accade, attraverso società costituite all'estero. In tal caso, il sistema di approvazione dell'investimento estero non sarà applicato e l'investitore dovrà fare affidamento sulle condizioni del contratto di partecipazione alle operazioni petrolifere per far valere i propri diritti nei confronti del Governo.

Nel campo del diritto internazionale, si registra negli ultimi anni una crescente consapevolezza degli investitori delle tutele previste sia dagli accordi di investimento bilaterali, sia dai trattati multilaterali. Un'analisi di questi trattati si allontanerebbe troppo dal tema di questo capitolo. Ci limiteremo a menzionare il fatto che l'Indonesia, in quanto membro dell'Associazione delle Nazioni del Sud-Est Asiatico (ASEAN), ha aderito al trattato multilaterale ASEAN, noto come Accordo per la protezione e la promozione degli investimenti. L'Indonesia ha sottoscritto anche quarantacinque trattati bilaterali sugli investimenti, sebbene finora ne sia entrata in vigore solo una parte.

Anche se ciascun trattato richiederebbe un attento esame delle sue norme specifiche, in termini molto generali si può affermare che questi accordi tutelano, sulla base della giurisdizione di uno dei paesi contraenti, gli investitori privati dalle interferenze indebite o dai tentativi di espropriazione posti in atto dal Governo di un altro paese contraente. L'investitore può invocare le tutele previste dai trattati anche se il Governo ospite non è direttamente parte in causa nell'investimento. L'espropriazione può avvenire gradualmente e in forme meno dirette di quelle della nazionalizzazione classica, ma che ottengono ugualmente lo scopo di privare l'investitore del valore del suo investimento. Tuttavia, questo tipo di controversie lascia ampio spazio al dibattito e all'interpretazione, come si può facilmente immaginare.

[87] Vedi in generale la legge n. 1/1967 e gli emendamenti della legge n. 11/1970.

[88] Legge n. 30/1990, art. 66.

[89] Vedi in generale la legge n. 1/1967 e gli emendamenti della legge n. 11/1970.

È importante notare che la maggior parte dei trattati prevede il ricorso all'arbitrato come metodo privilegiato per la risoluzione delle controversie, spesso in base alle norme stabilite dall' UNCITRAL (Commissione delle Nazioni Unite sul Diritto Commerciale Internazionale) o dall'ICSID (Centro Internazionale per la Risoluzione delle Controversie sugli Investimenti). In tal modo questi trattati possono fornire a un investitore straniero, che si senta danneggiato dal comportamento del Governo, l'opportunità di sottrarre il suo caso alla giurisdizione delle corti indonesiane, per farlo giudicare da istituzioni internazionali dotate di grande credibilità in campo internazionale, e di godere dei vantaggi di una vigilanza indiretta da parte di organismi come il FMI e la Banca Mondiale.

Mark Newbery

Partner, Studio legale Herbert Smith
Londra, Regno Unito

13.1

La regolamentazione contrattuale in materia di ricerca e produzione di idrocarburi

13.1.1 Il contratto petrolifero

Il contratto petrolifero offre uno dei più significativi esempi di quel particolare tipo contrattuale, proprio del commercio internazionale, che va sotto il nome di *state contract* (in francese, *contrat d'État*). Trattasi, infatti, di un contratto concluso tra uno Stato (o un ente pubblico) e un soggetto privato (a volte persona fisica ma, più frequentemente, persona giuridica), avente a oggetto lo svolgimento, da parte del privato, di una particolare attività nel settore petrolifero, cioè la ricerca e la produzione di idrocarburi liquidi e gassosi, nonché le attività di downstream, quali trasporto e raffinazione. Tali attività vengono svolte sulla base di un accordo con il soggetto (Stato o ente pubblico) titolare dei diritti di proprietà e di sfruttamento delle risorse naturali petrolifere. Quale contropartita dell'attribuzione di tali diritti, nei modi e nella estensione previsti dal singolo contratto, il soggetto privato assume l'obbligo di svolgere l'attività petrolifera in conformità dei termini e delle condizioni convenuti con l'altra parte, vincolandosi a investire risorse economiche, tecniche e manageriali necessarie per il migliore sviluppo delle risorse petrolifere oggetto dell'accordo.

Come evidenzia, anche storicamente, l'esperienza pratica, questo tipo contrattuale viene concluso per motivi diversi. Tra questi si segnala, almeno in una prima fase, l'assenza di un quadro normativo di riferimento nello Stato controparte o la circostanza per cui è la stessa disciplina giuridica locale a prevedere che l'attività petrolifera sia svolta nel territorio nazionale in base a un rapporto contrattuale con lo Stato oppure con l'ente pubblico preposto dallo Stato a questo settore di attività. Negli ordinamenti giuridici più evoluti, sia di *civil law* sia di *common law*, per contro, l'attività di ricerca e produzione di idrocarburi viene svolta dal privato sulla base di un titolo (permesso o *mining title*, atto di natura amministrativa) conferito dall'autorità locale al privato in base alla disciplina giuridica degli idrocarburi o mineraria in generale. Il presente contributo è volto a indagare unicamente la prima delle descritte situazioni, caratterizzata dalla presenza di un rapporto contrattuale tra lo Stato (o l'ente pubblico di un determinato Stato) e il privato.

Dalle richiamate caratteristiche del contratto petrolifero deriva il collegamento del tipo contrattuale in esame con la tematica dell'investimento privato nei paesi in via di sviluppo e della sua protezione. Il contratto petrolifero, infatti, si caratterizza per l'imponente mole di investimenti resi necessari dall'elevato grado di rischio dell'attività di ricerca degli idrocarburi; di qui l'esigenza di una effettiva tutela dell'investimento realizzato dal privato.

In quanto tale, il contratto petrolifero rientra a pieno titolo nel più ampio genus dei contratti di investimento, oggetto di attenzione da parte della dottrina internazionale con particolare riguardo al problema della protezione dell'investimento privato e degli strumenti internazionali, multilaterali e bilaterali, predisposti dagli Stati per assicurare tale protezione.

In quanto di fatto diretto allo sviluppo economico del paese sul cui territorio viene svolta l'attività che ne costituisce l'oggetto, il contratto petrolifero è stato anche inquadrato fra i contratti di sviluppo economico. A tale tipologia contrattuale la dottrina degli anni Sessanta del Novecento ha dedicato particolare considerazione con riguardo, soprattutto, al problema della legge applicabile in ragione delle particolari caratteristiche di questo tipo contrattuale (Hyde, 1963).

13.1.2 Regolamentazione normativa

Natura

Particolare rilievo assume la natura della regolamentazione cui è assoggettato il contratto petrolifero. Questa varia a seconda dell'ordinamento giuridico dello

Stato nel cui territorio viene svolta la relativa attività, nonché delle caratteristiche del singolo contratto. In funzione di questi elementi, la relativa disciplina è stata di volta in volta inquadrata nel diritto pubblico o nel diritto privato dello Stato, a seconda che quest'ultimo intervenga quale controparte contrattuale *iure imperii* (cioè, nell'esercizio di prerogative sovrane per finalità di interesse pubblico) o *iure gestionis* (cioè, alla stregua di un soggetto privato).

In considerazione del fatto che con il contratto petrolifero si determinano la messa a disposizione del privato di una risorsa naturale, patrimonio dello Stato, e il conferimento di diritti di sfruttamento a essa relativi, non sembra che questo tipo contrattuale possa sottrarsi a sua volta, per vari aspetti, alla disciplina pubblicistica con cui lo Stato regolamenta settori fondamentali della propria economia. L'ineguaglianza delle parti in tale tipo di contratto deriva proprio dal fatto che lo Stato (o l'ente pubblico dallo stesso delegato) interviene quale controparte contrattuale nella veste di tutore del pubblico interesse.

Di qui l'esigenza di distinguere la disciplina contrattuale relativa ai diritti e obblighi delle parti dal potere regolatore riconosciuto allo Stato a tutela del pubblico interesse sotteso al contratto petrolifero proprio in quanto, per suo tramite, si attua lo sfruttamento di una risorsa naturale che è nel patrimonio dello Stato. Tale distinzione, pur non agevole per la diversità degli ordinamenti giuridici, risulta di fondamentale importanza per stabilire entro quali limiti il contratto petrolifero (come ogni altro contratto concluso con uno Stato), configurandosi come contratto amministrativo, sia soggetto ai principii del diritto pubblico.

Il contratto amministrativo

La categoria del contratto amministrativo, in quanto contratto di diritto pubblico, ha avuto il suo principale 'terreno di coltura' nell'ordinamento francese. Il modello francese, adottato in Egitto a seguito dell'elaborazione del grande giurista al-Sanhuri (1948), è stato successivamente introdotto per il tramite di quest'ultimo paese in molti Stati arabi (Iraq, Siria, Libia, Qatar, Kuwait, Emirati Arabi Uniti, Algeria, Sudan, Libano, Yemen, Tunisia, Marocco e altri ancora). Il codice civile egiziano disciplina una speciale categoria di contratti, la concessione di servizi di pubblica utilità, assoggettati (come gli altri contratti aventi le stesse caratteristiche) a una disciplina giuridica speciale e alla giurisdizione di una corte speciale (il Conseil d'État in Francia, in Egitto e in altri Stati di cultura giuridica francese; l'Administrative Law Chamber in altri Stati arabi).

Le condizioni secondo cui ogni sistema giuridico riconosce a determinati rapporti contrattuali natura di contratto di diritto pubblico dipendono in larga misura dalla concezione di interesse pubblico propria di ciascun sistema e dalle garanzie che lo stesso appresta per la sua tutela. Sotto il profilo generale, la nozione di contratto pubblico nei vari ordinamenti evidenzia il potere dello Stato di adottare misure unilaterali ogniqualvolta la tutela del pubblico interesse, così come interpretata dallo Stato, lo richieda. Tra tali misure rientra il potere di modificare le condizioni contrattuali per il sopravvenire di un mutamento delle circostanze, secondo il principio di *changing circumstances*, richiamato nella risoluzione 25 giugno 1968, n. 16, par. 90, dell'organizzazione dei paesi esportatori di petrolio (OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries; v. oltre), sino alla misura estrema della revoca del contratto in presenza di determinate condizioni.

In considerazione del possibile assoggettamento del contratto petrolifero ai principii propri del diritto pubblico dello Stato stipulante, il contraente privato ha cercato di porre in essere tutta una serie di condizioni e garanzie contrattuali al fine di ridurre il rischio di intervento dello stesso nell'esercizio dei suoi poteri regolatori a tutela del pubblico interesse (v. oltre).

13.1.3 La regolamentazione contrattuale

Caratteristiche

Le caratteristiche più significative della regolamentazione contrattuale relativa al contratto petrolifero possono essere sintetizzate come segue:

- una delle parti contraenti è uno Stato, un Ministero o una entità pubblica, formalmente autonoma, ma agente per conto del governo del proprio paese. È questo il caso delle numerose società di Stato create, a partire dagli anni Cinquanta, dai paesi produttori di petrolio quali la Egyptian General Petroleum Corporation (EGPC), la National Iranian Oil Company (NIOC), la Iraqi National Oil Company (INOC), l'algerina Sonatrach, la Nigerian National Petroleum Corporation (NNPC), la Libyan National Oil Company (LNOC), l'indonesiana Pertamina, l'argentina Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF), la Pedevesa (PDVSA, Petróleos De Venezuela Sociedad Anónima), la cinese CNOOC e altre ancora;
- l'oggetto del contratto consiste in un'attività da condursi in una determinata area del territorio statale per la ricerca e la produzione di idrocarburi, in una con le attività di trasporto, stoccaggio, raffinazione, esportazione e commercializzazione collegate alle attività primarie;
- essenziale per lo svolgimento dell'attività oggetto del contratto è l'investimento nel territorio dello Stato, sia in termini di capitali, sia attraverso l'apporto di tecnologie, beni, servizi e capacità manageriali;
- tra le parti si instaura un rapporto di lunga durata, in

una prima fase di circa cinquanta-sessanta anni e, più recentemente, di non meno di trenta;

- la disciplina contrattuale tende ad avere carattere di completezza: il contraente privato, infatti, cerca di regolamentare quanto più possibile sul piano contrattuale il proprio rapporto con lo Stato per limitare possibili interferenze della legge locale;
- sono regolarmente presenti particolari clausole relative alla legge applicabile al contratto e alla disciplina della risoluzione delle controversie tramite arbitrato, nell'ottica della migliore protezione del contraente privato contro interferenze della legge e delle corti locali.

Per la loro importanza, sia nel quadro degli strumenti contrattuali di protezione degli investimenti, sia per l'evoluzione dei rapporti contrattuali tra le parti, le tematiche relative alla legge applicabile e all'arbitrato meritano una considerazione particolare.

Le clausole di legge applicabile e di arbitrato

Tra gli strumenti elaborati dalla pratica della contrattazione petrolifera per garantire un'adeguata protezione all'investimento straniero nel settore della ricerca e produzione di idrocarburi, le clausole di legge applicabile e di arbitrato hanno da sempre costituito altrettante condizioni per un felice esito del negoziato tra il soggetto privato e lo Stato destinatario dell'investimento. Trattasi di due previsioni contrattuali tra loro collegate in quanto, come dimostrato dalle decisioni arbitrali in materia (v. cap. 13.3), l'arbitro internazionale ha sistematicamente accettato di dare applicazione alle scelte di legge operate dalle parti, anche laddove, in contrasto con i principii regolatori dei conflitti di legge, oggetto della scelta siano state regole anazionali piuttosto che sistemi giuridici statali (ai quali rinviano, di norma, i sistemi statali di conflitto). A queste due misure di protezione, largamente adottate dalla prassi della contrattazione petrolifera, deve essere aggiunta una serie di ulteriori previsioni contrattuali (v. oltre).

Il principio tradizionale in materia di legge applicabile, enunciato dalla Corte Permanente di Giustizia (oggi Corte Internazionale di Giustizia) nel caso relativo ai prestiti serbi e brasiliani del 1929, è, come noto, quello secondo cui i contratti tra Stati e privati sono soggetti al diritto dello Stato parte del contratto. Ciò anche in relazione al fatto che tali contratti, tra cui si iscrivono i contratti petroliferi, trovano normalmente esecuzione nel territorio dello Stato. Si applica pertanto la regola di conflitto costituita dalla *lex loci executionis*.

L'intervento della legge dello Stato destinatario dell'investimento non poteva però soddisfare l'esigenza del privato di garantire al proprio rapporto contrattuale con lo Stato un'adeguata misura di stabilità delle condizioni pattuite e di prevedibilità della loro applicazione nel tempo. Era quindi necessario per il privato rimuovere quella che la dottrina francese ha efficacemente chiamato l'*aléa de la souveraineté*, il rischio, cioè, che lo Stato parte del contratto riassumesse nel corso del rapporto la veste di Stato sovrano per modificare il proprio ordinamento giuridico, alterando a proprio vantaggio (anche se in virtù di provvedimenti di portata generale) le condizioni contrattuali liberamente pattuite con il privato.

Di qui la ricerca di tecniche di formulazione di clausole di legge applicabile volte ora a internazionalizzare il rapporto contrattuale, assoggettandolo al diritto internazionale, ora a denazionalizzarlo tramite il richiamo ai «principii generali di diritto riconosciuti dalle nazioni civilizzate» (Statuto della Corte Internazionale di Giustizia, art. 38, par. 1, c), o ai principii di diritto comuni allo Stato contraente e allo Stato di cui il privato è nazionale (il *tronc commun*, formulazione adottata dal contratto tra l'Agip Mineraria e la National Iranian Oil Company, del 1958), o, infine, attraverso il congelamento della legge dello Stato alla data di stipula del contratto (*freezing of the law*, tecnica adottata nel contratto tra l'Agip e lo Stato tunisino negli anni Settanta).

In questo quadro di denazionalizzazione del contratto petrolifero si inserisce il richiamo di legge contenuto negli accordi di concessione petrolifera con la Libia (prerivoluzione del 1969), secondo il quale: «The Concession shall be governed by and interpreted in accordance with the principles of law of Libya common to the principles of international law and in the absence of such common principles then by and in accordance with the general principles of law, including such of those principles as may have been applied by international tribunals» (ICCA, 1979). Stante la sua complessa articolazione, non sorprende che tale richiamo sia stato oggetto di divergenti interpretazioni a opera delle tre sentenze arbitrali rese a seguito delle nazionalizzazioni libiche del 1970 (v. cap. 13.3).

La scelta dell'arbitrato internazionale come metodo esclusivo di soluzione delle controversie nascenti dal contratto petrolifero ha rivestito storicamente una sostanziale rilevanza. Come nel caso della scelta di un sistema normativo diverso da quello dello Stato parte del contratto, così l'esclusione della giurisdizione delle corti locali ha posto delicati problemi in ragione della conseguente rinuncia da parte dello Stato a prerogative sovrane.

Alla tenace resistenza opposta a questo riguardo dagli Stati dell'America Latina in nome della dottrina elaborata nella seconda metà del 19° secolo dal giurista argentino Carlos Calvo, nota come dottrina Calvo (secondo la quale le controversie debbono essere deferite alla esclusiva giurisdizione delle corti locali), si è unito il richiamo da parte degli Stati ai principii del diritto internazionale sull'immunità degli Stati dalla giurisdizione. Al progressivo ridimensionamento di tali principii con l'accoglimento della cosiddetta immunità ristretta (limitata,

cioè, all'esercizio di prerogative sovrane, con esclusione degli atti iure gestionis dello Stato), si è unita nel tempo la considerazione che l'immunità dalla giurisdizione è rinunciabile, anche implicitamente, e che l'accettazione dell'arbitrato a opera dello Stato implica una tale rinuncia.

D'altro canto, per l'investitore privato l'arbitrato internazionale rappresenta una condizione irrinunciabile sia per sottrarre le controversie nascenti dal contratto petrolifero alle decisioni delle corti locali, percepite come politicamente influenzabili dallo Stato di appartenenza, sia per garantire l'effettiva applicazione delle clausole sulla legge applicabile richiamanti regole anazionali, ritenute accettabili da parte dell'arbitro internazionale, là dove lo stesso richiamo non avrebbe prevedibilmente incontrato il favore del giudice statale.

Altre previsioni contrattuali

Tra le ulteriori previsioni contrattuali, volte a rafforzare la tutela del privato nei confronti del potere regolatore dello Stato parte del contratto petrolifero, rientrano:

- la clausola per cui il contratto ha forza di legge dello Stato (Petroleum Concession Agreement, art. 34, co. 4, concluso nel 1975 dal Ruler dello Sharjah, uno degli Emirati Arabi Uniti);
- la clausola di intangibilità, con la quale lo Stato si impegna a non modificare le condizioni contrattuali se non per mutuo accordo (contratto tra l'Agip Mineraria e l'iraniana NIOC del 1958, art. 39; modello mozambicano di *production sharing agreement* del 2000, art. 30, co. 7, d ed e);
- la clausola di stabilizzazione, con la quale lo Stato assume l'obbligo di non emanare leggi o regolamenti contrari al contenuto del contratto petrolifero o, comunque, di non applicarli in danno del contraente privato e in deroga a specifiche garanzie contrattuali, quali quelle in materia fiscale, doganale, valutaria e simili. In taluni casi la stabilizzazione delle condizioni contrattuali è prevista dalla stessa legge, come evidenziano la legge petrolifera del Kazakhstan (l. n. 2350/1995, art. 57), il modello nepalese di production sharing agreement del 1994 (art. 70, co. 1), il codice petrolifero della Costa d'Avorio (l. n. 669/1996, art. 18, lett. m). Le clausole di stabilizzazione nei contratti petroliferi presentano una notevole varietà di formule, in relazione sia ai limiti temporali di tale garanzia, sia alle materie oggetto di garanzia e alle reciprocità a favore dello Stato (Montembault, 2003);
- l'obbligo di rinegoziare le condizioni contrattuali in caso di modifica delle circostanze, con possibilità di deferire ad arbitrato internazionale la soluzione dell'eventuale disaccordo, secondo quanto previsto da alcune leggi nazionali (legge petrolifera russa sui production sharing contracts del 1999, art. 18, co. 2) o da vari modelli nazionali di production sharing agreements (modello ivoriano del 1997, art. 36, co. 2; modello cinese del 1992, art. 28, co. 2; modello angolano del 1997, art. 37, co. 4) o di concessione (modello egiziano del 1998, art. 19; Bernardini, 1998).

Trattati bilaterali sulla protezione degli investimenti

Il contratto petrolifero riveste quindi una importanza fondamentale nel creare le condizioni necessarie per la sua sottrazione al potere normativo dello Stato nel quale si svolge la relativa attività. Forme di protezione sono previste nei trattati bilaterali sulla protezione degli investimenti conclusi dalla grande maggioranza degli Stati dei più diversi sistemi politici, sociali e giuridici, il cui numero ha superato la cifra di 2.400 alla fine del 2005. Questi trattati, Bilateral Investment Treaties (BIT), prevedono l'accesso diretto dell'investitore privato (nel caso, la compagnia petrolifera) ai meccanismi di soluzione delle controversie con lo Stato attraverso arbitrato, in caso di violazione delle garanzie pattuite nel BIT con lo Stato di appartenenza dell'investitore.

Tali garanzie riflettono standard di trattamento comunemente riconosciuti, quali: il trattamento *fair and equitable*; la non discriminazione; il trattamento della nazione più favorita; oltre a tutta una serie di ulteriori garanzie, come quelle relative all'utilizzo di valute liberamente convertibili e alla loro libera trasferibilità all'estero, nonché all'indennizzo dovuto in caso di nazionalizzazione o espropriazione dell'investimento privato.

13.1.4 L'evoluzione del contratto petrolifero

Lo sviluppo nel tempo delle relazioni contrattuali tra Stati e privati in materia petrolifera è stato influenzato in modo determinante dall'evoluzione dei rapporti di forza tra le due parti contraenti. Tre sono le fasi in cui, in modo del tutto convenzionale, può essere distinta una tale evoluzione: la fase della concessione petrolifera; la fase della partecipazione dello Stato; la fase della nuova generazione di contratti petroliferi.

La concessione petrolifera

In una prima fase, localizzabile nel periodo che culmina con la fine degli anni Cinquanta, alla disuguaglianza delle due parti sotto il profilo legale (da un lato, uno Stato sovrano, anche se spesso privo di un sistema giuridico sviluppato; dall'altro, una società petrolifera del mondo industrializzato) fa da contrappeso il potere economico delle compagnie petrolifere – le famose 'sette sorelle': British Petroleum (BP), Exxon (già Standard Oil of New Jersey), Gulf, Mobil, Royal-Dutch Shell, Standard Oil of California (SOCal) e Texaco – sostenute

sovente dallo Stato di appartenenza (come segnala il caso dell'Anglo-Iranian Oil Company, a protezione della quale nei confronti dell'Iran la Gran Bretagna fece ricorso alla Corte Internazionale di Giustizia agli inizi degli anni Cinquanta).

Il 'contenitore giuridico' nel quale ha trovato piena espressione questa diversa posizione delle due parti del rapporto (da un lato, uno Stato a sovranità limitata; dall'altro, un privato con pienezza di poteri) è la concessione petrolifera. Come il nome segnala, con il relativo contratto (*petroleum concession agreement*), lo Stato, in quanto proprietario delle risorse del sottosuolo, concede al privato il diritto esclusivo di ricercare, accertare, sviluppare e produrre idrocarburi, per una durata di oltre cinquanta anni, relativamente a una vasta estensione del territorio nazionale, nonché il diritto di immagazzinare, trasportare, trattare e vendere gli idrocarburi prodotti, il tutto dietro versamento dei corrispettivi previsti dal contratto. Il dato giuridico più rilevante consiste nel passaggio del titolo di proprietà sugli idrocarburi dallo Stato al privato concessionario a bocca di pozzo (*at well head*), cioè nel punto in cui il prodotto rinvenuto è fisicamente appropriato. Come avremo modo di vedere, dal punto di vista della sovranità dello Stato, questo momento di passaggio della proprietà è meno accettabile del punto di esportazione (*point of export*) previsto dal Production Sharing Contract (PSC; v. oltre).

Obblighi di investimento

Limitati obblighi di investimento (espressi come importi da investire nei vari periodi della fase esplorativa), di lavoro (espressi come numero di pozzi da realizzare nel periodo) e di rilascio dell'area oggetto della concessione caratterizzano il rapporto in questa fase. Al concessionario compete, nel rispetto degli obblighi di investimento e di lavoro, la predisposizione di programmi e budget annuali, senza interferenze da parte dell'autorità concedente. Anche l'obbligo di utilizzo del personale locale (essenziale per permettere l'acquisizione delle necessarie professionalità) è normalmente subordinato all'esigenza prioritaria della efficiente conduzione delle operazioni petrolifere. L'obbligo di addestramento di questo personale (training) è rinviato alla fase della produzione commerciale e reso soggetto comunque a varie limitazioni. Piena libertà viene garantita in materia valutaria, dato che il contratto di concessione prevede il diritto del concessionario di aprire e mantenere nel paese conti in qualsiasi valuta, nonché di esportare liberamente i ricavi delle proprie attività. Uguale libertà viene garantita al concessionario e ai suoi contrattisti per quanto riguarda l'importazione, in esonero da imposte doganali o simili, di tutti i materiali necessari per la conduzione delle operazioni petrolifere e la loro riesportazione, nonché l'esportazione degli idrocarburi prodotti.

Come contropartita del complesso di diritti e privilegi riconosciuti con la concessione petrolifera, almeno in una prima fase, il concessionario è tenuto al solo versamento di una quota della produzione, in denaro o in natura (royalty). Soltanto successivamente, per iniziativa del Venezuela (1943), alla royalty si aggiunge il pagamento dell'imposta sul reddito nei limiti, normalmente, del 50% del reddito calcolato in base a un prezzo di riferimento (*posted price*), secondo il principio dell'*equal profit sharing*. Tale prezzo è determinato, in questa fase, dalla società concessionaria e corrisponde al prezzo al quale la stessa è disposta a vendere il greggio prodotto. L'importo della royalty costituisce un costo deducibile ai fini del calcolo dell'imposta sul reddito, quest'ultima essendo fissata nell'aliquota onnicomprensiva del 50% del reddito calcolato come sopradetto.

L'assenza di ogni controllo da parte dello Stato sull'attività del concessionario e sulla produzione di idrocarburi, nonché l'esclusiva responsabilità riconosciuta al concessionario con riguardo all'attività downstream di commercializzazione, trasporto e raffinazione, caratterizzano questa fase dei rapporti, connotando il contratto di concessione petrolifera come una vera e propria *enclave* nel sistema giuridico dello Stato concedente, resa quasi impenetrabile da un impressionante apparato di clausole contrattuali di protezione (v. sopra).

Per molti decenni, il controllo delle risorse petrolifere mediorientali è stato esercitato in modo praticamente esclusivo dalle compagnie petrolifere come risultato dei rapporti contrattuali conclusi sin dagli inizi del 1900. Queste società, dette anche *majors*, titolari delle più importanti concessioni petrolifere del Medio Oriente, hanno apportato i necessari capitali, tecnologie e capacità manageriali per la ricerca e la produzione di idrocarburi, ponendo in essere sofisticati rapporti per la commercializzazione e la fornitura di idrocarburi sui mercati dei paesi industrializzati. Peraltro, nella visione di molti paesi produttori l'attività svolta dalle società concessionarie ha gravemente limitato le prerogative sovrane dello Stato, impedendo la piena integrazione dell'industria petrolifera nell'economia nazionale (*From concession* [...], 1973).

La partecipazione dello Stato

L'indipendenza delle colonie

Il punto di partenza della seconda fase dell'evoluzione dei rapporti tra paesi produttori e compagnie petrolifere è determinato dall'accesso all'indipendenza di numerosi Stati, già colonie di potenze occidentali, e dall'azione coordinata di vari Stati produttori di petrolio.

Il primo fenomeno copre un arco temporale di oltre un quinquennio, dal 1956 al 1962, con l'indipendenza di Marocco (1956), Tunisia (1957), Congo belga, Congo francese, Costa d'Avorio, Gabon, Ghana, Madagascar,

Nigeria e Alto Volta, oggi Burkina Faso (1960), Algeria (1962). L'intervento di questi nuovi Stati modifica significativamente l'equilibrio delle forze negli organismi internazionali, in quanto agli stessi viene riconosciuto un potere di voto pari a quello dei paesi industrializzati. Attraverso la posizione espressa in questi organismi e con la stipula di trattati, i nuovi Stati inducono una profonda revisione dei tradizionali principii del diritto internazionale consuetudinario (come il principio per cui *pacta sunt servanda*), considerati espressione del vecchio ordine economico internazionale, strumentale agli interessi delle vecchie potenze coloniali.

I nuovi principii trovano la loro formulazione in varie risoluzioni dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite degli anni Sessanta e dei primi anni Settanta. Tra queste assumono un particolare rilievo quelle che affermano solennemente la «permanent sovereignty over natural resources» (Risoluzioni 14 dicembre 1962, n. 1803-VI, e 25 novembre 1966, n. 2158-XXI), o quelle relative all'instaurazione di un nuovo ordine economico internazionale (Risoluzioni 1° maggio 1974, n. 3201, S-VI e n. 3202, S-VI), o alla definizione dei diritti e dei doveri economici degli Stati nella cosiddetta Carta di Algeri (Risoluzione 12 dicembre 1974, n. 3281-XXIX), adottata con l'opposizione dei paesi industrializzati, nonché quella relativa allo sviluppo e alla cooperazione economica internazionale (19 settembre 1975, n. 3362, S-VII).

I principii citati affermano, tra l'altro, in modo categorico, il diritto inalienabile di ogni Stato sulle proprie risorse naturali, il diritto di ogni Stato di adottare misure di nazionalizzazione per il pieno recupero di tali risorse, nonché la competenza delle corti nazionali a giudicare secondo le proprie leggi in ordine alle controversie su misure di nazionalizzazione. L'affermazione di tali principii, finalizzata al recupero di una sovranità che strumenti ritenuti espressione del vecchio ordine economico, quale la concessione petrolifera, avevano limitato, è resa possibile anche dalla consapevolezza degli Stati di nuova indipendenza di disporre di risorse energetiche, prime fra tutte le risorse petrolifere, da cui dipende lo sviluppo e il benessere del mondo industrializzato.

L'azione dei paesi produttori di petrolio

A questa capacità di pressione dei paesi in via di sviluppo si unisce l'azione degli Stati produttori di petrolio riuniti nell'OPEC, creata all'inizio degli anni Sessanta. L'OPEC, nel Declaratory Statement of Petroleum Policy in Member Countries (Risoluzione 25 giugno 1968, n. 16, par. 90), pone i principii base di una politica petrolifera comune, tra cui – prevalenti – quelli relativi alla partecipazione degli Stati nella proprietà delle società concessionarie, al rinegoziato delle condizioni finanziarie dei contratti petroliferi e alla soluzione delle controversie a opera di corti regionali (quindi, non attraverso l'arbitrato internazionale).

La suddetta Risoluzione, dopo aver richiamato il diritto inalienabile di ogni Stato di esercitare la sovranità permanente sulle proprie risorse naturali (principio di diritto pubblico universalmente riconosciuto, come ripetutamente affermato dalle risoluzioni dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite), ha fissato, tra l'altro, l'obiettivo dell'acquisizione di una *reasonable participation* nella proprietà delle società concessionarie sulla base del principio del mutamento delle circostanze (changing circumstances).

Con il General Agreement on Participation, firmato a New York il 20 dicembre 1972, vari Stati mediorientali ottengono una partecipazione del 25% nelle concessioni rilasciate in passato alle compagnie petrolifere operanti nel loro territorio e, nel contempo, l'impegno di tali compagnie a trasferire, entro i successivi dieci anni, sino al 51% di partecipazione nelle stesse concessioni. Tale accordo segna, sul piano formale, il termine del controllo esclusivo delle risorse petrolifere a opera delle compagnie del settore e l'entrata in scena dello Stato come compartecipe e associato nella direzione e gestione delle operazioni petrolifere. Infatti, l'acquisizione di una partecipazione da parte dei paesi produttori di petrolio del Medio Oriente doveva dare vita a un rapporto associativo (*joint venture*) con le compagnie petrolifere per la gestione congiunta dell'attività petrolifera, senza, tuttavia, modificare l'involucro formale (la concessione petrolifera) attraverso cui tale attività viene svolta.

Secondo le intenzioni dei paesi produttori, da questa partecipazione, con la forma associativa cui essa avrebbe dato vita, sarebbe derivato il potere della società di Stato del paese produttore di partecipare, in ragione della quota così acquisita, ai diritti, agli obblighi e ai profitti derivanti dall'attività petrolifera, nonché il potere di cogestire tale attività attraverso la partecipazione a comitati misti (di direzione, tecnici, operativi), costituiti da rappresentanti di entrambe le parti del rapporto, con peso decisionale proporzionale alla quota di partecipazione.

La società di Stato diviene così lo strumento in grado di fare acquisire progressivamente allo Stato le necessarie competenze ed esperienze professionali, tecniche e manageriali per essere in grado di esercitare il controllo dell'attività petrolifera, al fine di assicurare che la stessa sia indirizzata a scopi di pubblica utilità o, quantomeno, non sia al solo servizio degli interessi del soggetto privato. Pur essendo una delle finalità della *governmental participation* voluta dalla Risoluzione OPEC 25 giugno 1968, n. 16, par. 90, tale obiettivo è stato realizzato solo in minima parte. Salvo poche eccezioni, infatti, la mancanza nelle società di Stato di personale dotato di esperienza tecnica e di capacità manageriali ha impedito di sfruttare pienamente queste nuove opportunità.

Le società petrolifere, che hanno deliberatamente tenuto il loro partner governativo all'oscuro delle conoscenze geologiche, finanziarie e commerciali proprie dell'attività petrolifera, hanno pertanto seguitato a lungo a esercitare un ampio potere decisionale e il più pieno controllo sull'attività stessa.

Questo risultato poco soddisfacente è stato reso possibile anche dal fatto di avere consentito alla società privata di continuare a predisporre programmi operativi e budget quale operatore della joint venture. Il ruolo dell'organismo in cui lo Stato era rappresentato finiva, quindi, con l'essere limitato alla mera approvazione di tali programmi e budget, con la conseguenza che, in caso di mancata approvazione, l'organismo non sarebbe stato in grado di approvare programmi e budget alternativi senza l'ausilio dell'operatore della joint venture. Proprio alla luce di questi aspetti una sentenza arbitrale del 1975, nel caso *Anaconda Company* v. *Overseas Private Investment Corporation (OPIC)*, nel settore del rame cileno, afferma che, nonostante la ristrutturazione dei rapporti tramite joint venture, l'effettivo centro decisionale è rimasto nella sede delle case madri occidentali, per cui le operazioni hanno continuato a essere condotte dall'Anaconda come nel passato «through substantially the same practical chain of control as before» («International Legal Materials», 1975).

L'esperienza delle joint venture, quindi, è risultata deludente e comunque non rispondente all'esigenza degli Stati di un più pieno recupero ed effettivo esercizio di quella sovranità permanente sulle proprie risorse naturali petrolifere così fortemente proclamata dalle risoluzioni dell'Assemblea Generale delle Nazioni Unite.

La nuova generazione di contratti petroliferi

La ricerca di altri strumenti in grado di meglio soddisfare le richiamate esigenze e l'obiettivo di ottenere più elevati ricavi dall'attività petrolifera condotta sul proprio territorio sollecitano la ricerca e la predisposizione di nuove formule contrattuali. A questa terza fase dell'evoluzione dei rapporti tra compagnie petrolifere e paesi produttori, iniziata in certi Stati alla fine degli anni Sessanta e poi sviluppatasi nel corso degli anni Settanta, contribuiscono anche i processi di nazionalizzazione o di revoca dei contratti petroliferi che intervengono in vari Stati (Libia, Algeria, Kuwait, Iran, Iraq, Venezuela), insoddisfatti dell'azione dell'OPEC – ritenuta troppo moderata e lenta – di recupero del pieno controllo delle risorse petrolifere.

Questa evoluzione è contrassegnata dal progressivo abbandono della formula della concessione petrolifera a favore di altri tipi di rapporti contrattuali in cui lo Stato, attraverso l'impresa pubblica designata a tale scopo, diviene parte attiva dell'attività di ricerca e sfruttamento degli idrocarburi. Anche se il contratto di concessione petrolifera continua a trovare applicazione in vari paesi (Sharjah, Abu Dhabi, Brasile, Egitto hanno concluso questo tipo contrattuale ancora negli anni Settanta e Ottanta), tale processo di transizione porta alla progressiva adozione di nuovi schemi contrattuali nei quali il titolo minerario, nella piena ed esclusiva titolarità della società di Stato, diviene il punto di riferimento e la ragione d'essere dell'associazione della società privata all'attività petrolifera. La società privata, infatti, dispone pur sempre delle risorse finanziarie, tecniche e manageriali di cui lo Stato ha bisogno in vista del migliore sfruttamento delle risorse petrolifere. Ne consegue il diverso ruolo assegnato alla società petrolifera, non più concessionaria nel rapporto con lo Stato concedente ma contrattista, cioè appaltatore di opere e servizi, per conto della società di Stato. Le più significative tra le nuove formule contrattuali sono: il contratto di riparto della produzione (*production sharing contract*); il contratto di servizio (*service contract*), con rischio o senza rischio; il contratto di assistenza tecnica (*technical assistance agreement*).

Di queste diverse formule contrattuali, cui la dottrina ha fatto riferimento come «new generation of petroleum agreements» (Maniruzzaman, 1993), conviene esaminare le caratteristiche e i tratti differenziali rispetto alla tradizionale concessione petrolifera, al fine di valutare in che misura esse abbiano consentito allo Stato un effettivo recupero di sovranità sulle proprie risorse naturali petrolifere.

Il contratto di riparto della produzione

Tra le nuove formule contrattuali assume particolare rilievo, anche in considerazione della sua notevole diffusione, il *production sharing contract*. Con la stipula di questo contratto la società straniera viene associata, in via esclusiva, alle operazioni petrolifere da condursi nell'area definita nel contratto, ma non alla titolarità delle risorse minerarie. Quest'ultima, come la titolarità dei diritti esclusivi di ricerca e produzione di idrocarburi e di svolgimento delle attività connesse con l'esercizio di tali diritti, resta in capo alla società di Stato competente per il settore petrolifero. La compagnia petrolifera, contrattista per conto della società di Stato, sopporta il rischio del mancato ritrovamento di idrocarburi. Da questa impostazione consegue che sia la proprietà degli idrocarburi rinvenuti, sia la responsabilità per la gestione della relativa attività sono della società di Stato.

L'elemento di maggiore novità introdotto dal PSC, da cui lo schema trae la sua peculiarità, è rappresentato dalla previsione secondo cui la direzione delle operazioni è nelle mani della società di Stato (cosiddetta *management clause*). La formula adottata a questo riguardo in uno dei primi contratti indonesiani, concluso nel 1968 con l'ente di Stato per gli idrocarburi, Pertamina, recita: «Pertamina shall have and be responsible for the management of the operations and contractor shall be responsible for

the execution of the works program». Scopo della clausola è di consentire alla parte pubblica di imparare il mestiere, obiettivo da realizzarsi attraverso una stretta interazione tra la Pertamina e il contrattista. Una tale previsione, peraltro, comporta l'esigenza di armonizzare i poteri riconosciuti alla società di Stato, in nome di un recupero di sovranità attraverso il controllo pubblico sull'attività petrolifera condotta nel territorio nazionale, con la responsabilità contrattuale del contrattista di condurre le operazioni sul campo. Come è stato sottolineato: «If not handled wisely and carefully, such a structure may lead to immense frustration on the part of the foreign partner» (Machmud, 2000).

La durata del PSC è normalmente molto inferiore a quella della concessione petrolifera (circa 30 anni). Il termine inizia con una fase esplorativa (4 o 6 anni, rinnovabili), seguita da una fase di sviluppo e produzione in caso di scoperta commerciale (20 anni, prorogabili di altri 10 anni a opzione del contrattista). Obblighi minimi di spesa e impegni di lavoro (sismica e numero minimo di pozzi) sono previsti per la fase esplorativa a carico del contrattista.

Quanto alla disponibilità delle risorse finanziarie, il PSC prevede che il contrattista debba provvedere a tutti i fondi necessari per la conduzione delle operazioni, sopportando il rischio della perdita del proprio investimento nel caso in cui l'attività non porti a un ritrovamento di idrocarburi in quantità commerciali. Ove le operazioni conducano a una scoperta commerciale, così come definita contrattualmente, a far tempo dall'inizio della produzione commerciale il contrattista avrà diritto a due diverse quote della produzione disponibile, destinata l'una a rimborsarlo dei costi di esplorazione e di sviluppo sostenuti per la conduzione delle operazioni, inclusi spesso gli interessi maturati sugli investimenti di sviluppo (quota-parte denominata *cost oil*), e l'altra a garantirgli una redditività del proprio investimento (quota-parte denominata *profit oil*).

La quota riconosciuta a titolo di profitto intende remunerare anche il rischio assunto dall'investitore nella fase di esplorazione e sviluppo. La proprietà della quota di idrocarburi spettante al contrattista passa al punto di esportazione (*point of export*), così qualificandosi i diritti del contrattista non quali diritti minerari (come nel caso della concessione), ma solo come diritti economici. Ognuna delle due parti dispone e commercializza liberamente la propria quota della produzione totale. La proprietà di tutti i beni importati per la conduzione delle operazioni passa nella proprietà della società di Stato, il relativo costo rientrando tra le voci oggetto di rimborso tramite cost oil.

Nello schema indonesiano tasse e royalty non gravano sul contrattista proprio per l'assenza di profitti nel paese e di proprietà degli idrocarburi a bocca di pozzo, come è invece previsto nel contratto di concessione petrolifera. A partire dal 1976, al fine di soddisfare l'esigenza delle società statunitensi di documentare alla propria autorità fiscale le tasse sul reddito pagate all'estero, il PSC indonesiano prevede che la quota di prodotto di spettanza della Pertamina includa gli importi pagati da quest'ultima per conto del contrattista a titolo di fiscalità, per i quali viene fornita regolare ricevuta. Il PSC concluso il 18 novembre 1997 tra la Repubblica del Kazakhstan e un consorzio di società internazionali (tra cui l'Agip) prevede un prelievo alla fonte del 30% a titolo di *profit tax*.

Definita nella sua struttura dal Presidente della Pertamina (all'epoca denominata Permina), Ibnu Sutowo, e inaugurata nel 1966 con un contratto concluso con il consorzio IIAPCO (Independent Indonesian American Petroleum COmpany), la formula contrattuale in oggetto ha trovato applicazione in molti altri Stati a partire dagli anni Settanta. Il PSC concluso in Indonesia dall'Agip nel 1968 prevede a favore del contrattista una quota della produzione pari al 40% all'anno a titolo di cost oil e una quota pari al 35% del restante 60% a titolo di profit oil. Il PSC concluso dalla Exxon in Angola nel 1998 prevede la quota del 50% come cost oil e la divisione del profit oil all'80% per Sonangol e al 20% per il contrattista. Altri PSC prevedono un diverso riparto percentuale della produzione in funzione sia delle prospettive minerarie dell'area contrattuale, sia dell'abilità e del potere negoziale del privato investitore. Così, in alcuni di questi contratti la quota di produzione di spettanza dello Stato è crescente in funzione dell'aumento del tasso di rendimento del contrattista prima delle tasse (*pre-tax rate of return*), come prevede il formulario di contratto allegato alla legge del 26 marzo 1982 della Repubblica di Liberia.

Il PSC indonesiano ha rappresentato il modello di contratto petrolifero adottato in Malaysia e in Cina. In tutti e tre i paesi il governo partecipa attivamente nella conduzione delle operazioni petrolifere al fine di controllare e ottimizzare i benefici derivanti dallo sfruttamento di una risorsa considerata strategica per questi paesi. Tutti e tre i paesi hanno società di Stato per gli idrocarburi molto ben strutturate, alle quali si deve un'industria petrolifera nazionale attiva, sia nelle operazioni upstream sia in quelle downstream. Questo è stato anche il risultato dell'utilizzo del PSC, sia come strumento per la formazione professionale del personale, tale da consentire un effettivo controllo dell'attività petrolifera, sia come fonte di importanti investimenti di capitale.

Mentre i modelli indonesiano e malese sono simili, il PSC cinese contiene vari elementi di differenziazione. Così, con riguardo alla management clause, il modello cinese prevede un comitato di direzione misto (*joint management committee*), che segue da vicino la conduzione delle operazioni piuttosto che limitarsi, come negli altri modelli, a impartire generiche linee guida. Il PSC

cinese rappresenta una formula ibrida, nella misura in cui royalty e tasse sono parti integranti del contratto in contrasto con lo schema tipico. Sia in Malaysia sia in Cina, poi, la società di Stato tende ad acquisire una partecipazione nel contratto, trasformandosi da partner senza rischio in co-associato nel PSC (Machmud, 2000).

Attualmente il PSC è la formula contrattuale prevalente in numerosi Stati asiatici (Bangladesh, Birmania – oggi Myanmar –, Cina, Filippine, India, Indonesia, Laos, Malaysia, Mongolia, Nepal, Pakistan, Sri Lanka, Vietnam), in paesi già membri dell'Unione Sovietica (Azerbaigian, Kazakhstan, Federazione Russa, Turkmenistan, Ucraina, Uzbekistan), in paesi del Medio Oriente (Giordania, Iraq, Israele, Oman, Qatar, Siria, Yemen), dell'America Centrale e Meridionale (Antille Olandesi, Colombia, Cuba, Ecuador, Perù, Trinidad e Tobago) e in alcuni Stati europei (Albania, Croazia, Malta, Romania) e africani (Algeria, Angola, Repubblica del Congo, Costa d'Avorio, Eritrea, Etiopia, Ghana, Guinea, Kenya, Liberia, Libia, Mozambico, Nigeria, Sudan, Tanzania, Togo, Tunisia, Uganda, Zambia).

Alcuni di questi Stati prevedono, come formule alternative, il contratto di concessione e il contratto di servizio. Altri Stati seguitano tuttora ad adottare il modello del contratto di concessione (Tailandia, Nicaragua). Rispetto allo schema originario di PSC, molti Stati hanno introdotto delle varianti al fine di soddisfare aspirazioni nazionali e di armonizzare questo nuovo tipo contrattuale con il proprio sistema giuridico. Infine, in altri Stati, ancora poco soddisfatti di talune condizioni contrattuali, si discute della revisione di tali condizioni (così nella Federazione Russa con riguardo al PSC in vigore per l'area di Sakhalin).

La flessibilità della formula contrattuale e l'equo bilanciamento delle posizioni delle due parti del rapporto sono tra le ragioni del successo del PSC. Questo spiega come la stessa formula abbia potuto essere adottata per progetti nel settore petrolifero non limitati alla ricerca e produzione di idrocarburi liquidi, ma relativi anche alla costruzione e gestione di impianti. Tale è il caso dei rapporti contrattuali con i quali la Royal Dutch Shell e la Exxon, due delle major, hanno accettato di collaborare con il Qatar nello sviluppo e nella messa in produzione di importanti riserve di gas naturale.

Stando alle informazioni ricavabili dalla stampa specializzata, il progetto della Shell prevede la costruzione del più grande impianto mai realizzato per la produzione di Gas To Liquids (GTL) a Ras Laffan (Qatar), sulla base di un *integrated development and production sharing agreement*. Il progetto prevede un investimento da parte della Shell di circa 5.000 miliardi di dollari per lo sviluppo delle riserve di gas naturale e la costruzione di un impianto di GTL in grado di fornire 140.000 barili al giorno di prodotti GTL. L'accordo ha per oggetto sia l'upstream che il downstream del progetto, con l'impegno della Shell di applicare prescrizioni rigorose a tutela dell'ambiente, della salute e della sicurezza. Il riparto della produzione tra il Qatar, titolare delle risorse naturali, e la Shell, contrattista, viene definito equo, con un soddisfacente ritorno per entrambe le parti.

Anche il progetto Exxon in Qatar, relativo anch'esso a prodotti GTL, viene attuato in base a un PSC concluso nel 2004. L'investimento a carico della Exxon è stimato in 7.000 miliardi di dollari, per una produzione di 154.000 barili al giorno.

Il contratto di servizio

Con il contratto di servizio la società di Stato mantiene la titolarità esclusiva dei diritti minerari sull'area oggetto del contratto e la proprietà degli idrocarburi rinvenuti e prodotti nell'area. La società privata, direttamente o per il tramite di una sua controllata, agisce come appaltatore dei lavori (*general contractor*) in nome e per conto della società di Stato, e, in tale veste, conduce tutte le operazioni necessarie per l'esplorazione, lo sviluppo e la produzione degli idrocarburi, dietro versamento di un corrispettivo predeterminato (*flat fee*) o commisurato al quantitativo di produzione nel periodo di riferimento. Il compenso può essere graduato in funzione delle dimensioni della scoperta, dell'ammontare del capitale di rischio investito e di altri fattori. Il soggetto privato non ha, pertanto, la qualità, le prerogative e i diritti di un concessionario o di un associato, il suo ruolo essendo limitato a quello di un contrattista. Ne consegue che programmi e budget per l'attività da sviluppare in ciascun anno di vigenza del rapporto, pur se predisposti dal contrattista, debbono essere approvati dalla società di Stato.

La pratica distingue due tipi di contratto di servizio: con rischio e senza rischio. Nel contratto di servizio *con rischio* si richiede al contrattista di finanziare integralmente l'attività di ricerca di idrocarburi e quella, successiva, di sviluppo dei depositi rinvenuti nell'area contrattuale. Questo finanziamento interviene con assunzione del rischio del mancato ritrovamento di idrocarburi (solitamente greggio) in quantità commerciali. Solo in quest'ultimo caso, infatti, l'ammontare di tutti i costi sostenuti sino a tale data è considerato come un prestito concesso dal contrattista soggetto a rimborso da parte della società di Stato. Il rimborso avviene, di norma, in denaro ed è il contratto a fissare l'importo e la scadenza (normalmente trimestrale) delle rate di ripagamento. I costi di produzione, invece, sono rimborsati direttamente dalla società di Stato in valuta locale, dietro fatturazione. In aggiunta al rimborso dei costi, il contrattista ha diritto di percepire, a titolo di remunerazione dei servizi resi, ulteriori importi calcolati secondo quanto previsto in ciascun contratto di servizio. Vari contratti di servizio prevedono il diritto del contrattista di prelevare quantitativi di greggio, valorizzati al prezzo di mercato

(definito nel contratto), in luogo dei pagamenti in denaro a lui dovuti dalla società di Stato.

La formula con rischio è stata adottata negli anni Sessanta e Settanta nei contratti di servizio conclusi, tra l'altro, in Iran, Iraq, Nigeria e Venezuela. In una fase successiva, questa formula contrattuale ha permesso ad alcuni Stati di conseguire condizioni di maggiore favore: è questo il caso dei contratti di servizio conclusi in Iran e Birmania, come pure in Brasile in base al contratto modello della Petrobras del 1976.

La distinzione tra il PSC e il contratto di servizio con rischio non è agevole, anche in considerazione delle varianti introdotte da ciascun paese nei diversi schemi. Essenzialmente, essa risiede nel modo di pagamento di quanto dovuto al contraente privato. Mentre il PSC prevede l'accesso diretto a una quota di produzione in natura, nel contratto di servizio il contrattista è ripagato in denaro, salvo l'opzione di prelevare un quantitativo di greggio di valore equivalente.

Altri contratti di servizio sono senza rischio, in quanto il contrattista non è obbligato a finanziare a proprio rischio le operazioni di ricerca e di sviluppo degli idrocarburi e viene remunerato con un compenso prefissato. In base a questo contratto, la società privata mette a disposizione della società di Stato personale qualificato, la propria esperienza e il proprio *know how* ai fini della conduzione delle operazioni di ricerca, sviluppo e produzione di idrocarburi sulla base di programmi e budget fissati dalla società di Stato. Anche in questo tipo di rapporto contrattuale il contrattista può avere accesso a determinati quantitativi di produzione, solitamente in base a un separato contratto di vendita.

Vari contratti di servizio sono stati conclusi negli ultimi anni da società del gruppo italiano Eni. Tra questi si richiamano i più significativi.

Buy back service agreements. Sono contratti stipulati in Iran con la NIOC tra la fine degli anni Novanta e l'inizio del 2000, per una durata di 4-5 anni per la fase di sviluppo e di 6-7 anni per la fase di recupero degli idrocarburi. È prevista l'approvazione di programmi e budget da parte di un Joint Management Committee (in cui entrambe le parti sono rappresentate) che decide all'unanimità (salvo meccanismi volti a superare eventuali stalli decisionali). Il rimborso degli investimenti (sino a un determinato importo) e il pagamento del compenso (*fee*) è a carico dei ricavi generati dalla vendita di una quota (sino al 60%) degli idrocarburi prodotti, mentre il rimborso dei costi operativi e delle tasse sul reddito interviene direttamente. Viene anche previsto il diritto del contrattista di acquistare dalla NIOC una quota della produzione.

Service contract. È stato concluso nel 2000 con la Nigerian Petroleum Development Company, titolare della *oil petroleum licence* n. 91 e dei successivi *oil mining leases*, e prevede lo sviluppo di due campi già scoperti. Gli investimenti relativi sono finanziati attraverso il greggio disponibile o, se questo non è sufficiente, con fondi a carico del contrattista. L'intera produzione è di proprietà dello Stato, ma il contrattista viene rimborsato dei propri costi (sia di capitale sia operativi) con una quota di produzione (cost oil) e remunerato per i servizi resi con altra quota della residua produzione (profit oil), secondo le percentuali contrattualmente stabilite. Le operazioni sono condotte sotto la direzione di un Management Committee paritetico, il quale decide all'unanimità (salvo, in caso di contrasto, l'intervento di un esperto indipendente). Quanto alla fiscalità, la società di Stato corrisponde la *petroleum profit tax*, nonché la royalty, mentre a carico del contrattista è l'imposta sul reddito.

Operating agreement. Questo contratto, concluso nel 1997 con la Corpoven in Venezuela, prevede che la società dell'Eni, quale operatore, debba provvedere a rendere disponibili gli investimenti e il know how necessari per l'attuazione del progetto relativo alla riabilitazione di certi bacini di idrocarburi, nonché allo sviluppo, produzione, trasporto e trattamento della produzione sulla base di un *master development plan* approvato all'atto della stipula del contratto. Gli investimenti sostenuti, inclusi gli interessi, sono rimborsati in denaro, in aggiunta al versamento trimestrale di un compenso per l'attività svolta (*service fee*). Tutta la produzione è di proprietà della società di Stato.

Il contratto di assistenza tecnica

Come suggerito dalla sua denominazione, questo tipo contrattuale prevede la prestazione di servizi da parte del contraente straniero, spesso limitati a specifiche fasi dell'attività petrolifera, dietro corrispettivo di importi in denaro prefissati e senza che a carico del contrattista gravi il rischio del mancato ritrovamento di idrocarburi.

La posizione assunta dalle società di Stato nella gestione delle risorse naturali petrolifere costituisce una delle novità più significative introdotte dalle nuove formule contrattuali. Anche se molte delle condizioni pattuite nei nuovi schemi riflettono quelle tipiche del contratto di concessione petrolifera, la circostanza che firmatario del contratto non sia lo Stato ma la società di Stato comporta rilevanti effetti giuridici sulla protezione dell'investimento privato. Lo Stato, infatti, non potrà essere chiamato a rispondere direttamente per eventuali inadempienze contrattuali, né potrà attribuirsi alle clausole di intangibilità e di stabilizzazione contenute nel contratto lo stesso valore giuridico derivante dall'assunzione del relativo obbligo da parte dello Stato (v. sopra).

Al risultato di riportare alla responsabilità contrattuale dello Stato eventuali inadempimenti della società di Stato, come pure eventuali interferenze dello stesso nell'esecuzione del contratto, tendono varie forme di garanzia che lo Stato può avere rilasciato in occasione

della conclusione del contratto. Tra queste rientra l'approvazione per legge del PSC, secondo le previsioni di taluni sistemi giuridici, come in Azerbaigian (Bati, 2003). Per altro verso, gli effetti utili che sul piano dell'equilibrio economico sarebbero derivati da una clausola di stabilizzazione accettata dallo Stato sono realizzati con la previsione, in vari contratti, dell'obbligo della parte pubblica di compensare il contrattista per le conseguenze economiche derivanti da misure adottate dallo Stato in violazione di garanzie di stabilizzazione contrattualmente pattuite (così in contratti conclusi con società di Stato di paesi già membri dell'Unione Sovietica).

Il dato caratterizzante la più recente evoluzione dei rapporti contrattuali relativi all'attività di ricerca, produzione, trattamento e commercializzazione è offerto dalla posizione assunta da molti Stati in sede di attribuzione di diritti minerari petroliferi. È ormai largamente diffusa la pratica per cui la società che vuole acquisire un contratto per la ricerca e produzione di idrocarburi nel territorio di determinati Stati deve presentare un'offerta in busta chiusa all'autorità competente, dichiarando di accettare il modello di contratto predisposto a questo scopo dallo Stato ospite.

Le prospettive di successo nell'acquisizione del contratto sono basate unicamente sugli impegni di spesa e di lavoro offerti in sede di gara, con l'aggiunta eventuale, se così richiesto, del pagamento di importi in denaro (*bonuses*) a determinate scadenze. I *model forms* per i vari tipi contrattuali (PSC o contratti di servizio) sono ormai molto diffusi in paesi appartenenti alle più varie aree geopolitiche e alle più diverse culture giuridiche.

Un esempio di questa più recente evoluzione è offerto dal bando di gara con cui l'algerina Sonatrach, nel 2004, ha sollecitato offerte per l'attuazione di un progetto integrato (da realizzare in associazione con la stessa Sonatrach) di esplorazione, sviluppo, liquefazione e commercializzazione di gas naturale da campi situati nella regione di Gassi Touil, sulla base di un contratto di riparto della produzione (PSC), non negoziabile, della durata di 30 anni. Il contratto prevede una fase di sviluppo e produzione di idrocarburi finanziata per il 65% dal contrattista e per il 35% dalla Sonatrach, nonché due fasi di esplorazione di nuovi campi finanziate al 100% dal contrattista. Le decisioni sono prese all'unanimità da un *management board* nel quale le due parti hanno uguale rappresentanza, rimettendo a un terzo indipendente la soluzione di eventuali disaccordi.

Le attività di liquefazione del gas naturale e di commercializzazione del Gas Naturale Liquefatto (GNL) sono realizzate da due diverse società, cui partecipano la Sonatrach e il contrattista con quote differenti a seconda della società. Il contrattista viene rimborsato dei costi sostenuti e remunerato per i propri investimenti e per l'attività svolta con una quota della produzione di greggio, di GNL, di gas naturale o di altri prodotti risultanti dal processo di liquefazione, la restante parte della produzione restando di proprietà della Sonatrach.

L'imposta sul reddito del contrattista derivante dalla remunerazione contrattuale è pagata dalla Sonatrach, a cui carico è anche la royalty sulla produzione di idrocarburi. Il contratto è regolato dalla legge algerina e la soluzione delle controversie è rimessa all'arbitrato internazionale in base al Regolamento arbitrale della United Nations Commission on International TRAde Law (UNCITRAL).

13.1.5 Conclusioni

Joint venture, production sharing contract e service contract rappresentano altrettanti stadi di un processo attraverso il quale gli Stati in via di sviluppo hanno cercato di conseguire un più ampio controllo delle proprie risorse naturali e maggiori ricavi dall'attività petrolifera, recuperando nel contempo quella piena sovranità sulle proprie risorse petrolifere che l'istituto della concessione aveva gravemente limitato. Tra l'altro, a differenza di quanto normalmente previsto per la concessione petrolifera (v. sopra), i nuovi tipi contrattuali sono di regola assoggettati alla legge statale nel cui territorio viene condotta l'attività petrolifera, trovando così soddisfazione uno degli obiettivi dell'azione degli Stati volta al recupero di sovranità.

È questo anche il portato di nuovi strumenti internazionali, primo tra tutti la Convenzione di Washington del 1965 sulla risoluzione delle controversie tra Stati e privati in materia di investimenti, i quali richiamano la legge dello Stato quale regolatrice dell'investimento privato. La dottrina parla, a questo riguardo, di *rilocalizzazione* della legge applicabile nel sistema giuridico dello Stato ospite. Per contro, l'arbitrato internazionale continua a costituire il metodo normale di risoluzione delle controversie tra le parti, anche attraverso il richiamo della menzionata Convenzione di Washington in materia di investimenti. Pur con questi correttivi, non sembra possa affermarsi che l'obiettivo dell'effettività del controllo da parte dello Stato sullo sfruttamento delle proprie risorse sia stato sempre e ovunque conseguito. Tale controllo dipende, infatti, in larga misura, dalla capacità degli Stati di rendere disponibili risorse professionali adeguate a seguito dell'attuazione di seri programmi di preparazione del proprio personale.

Per contro, dal punto di vista del soggetto privato i nuovi schemi contrattuali possono risultare accettabili (come dimostra, del resto, la loro diffusione), nella misura in cui l'investimento sia ragionevolmente garantito e permanga l'accesso a una quota di produzione di idrocarburi, a un costo accettabile, al fine di garantire la continuità nelle forniture del proprio mercato di sbocco.

Bibliografia citata

Bati A. (2003) *The legal status of production sharing agreements in Azerbaigian*, «Journal of Energy and Natural Resources Law», 21, 153-167.

Bernardini P. (1998) *The renegotiation of the investment contract*, «ICSID Review. Foreign Investment Law Journal», 13, 411-425.

From concession to participation: restructuring the Middle East oil industry (1973), «New York University Law Review», 774, 788-789.

Hyde J.N. (1963) *Economic development agreements*, in: *Recueil des Cours de l'Académie de Droit International de La Haye*, Leida, Sijthoff, 105, 267-374.

ICCA (International Council for Commercial Arbitration) (1979) *Yearbook commercial arbitration*, Deventer (The Netherlands), Kluwer.

«International Legal Materials» (1975), 14, 1237.

Machmud T.N. (2000) *The Indonesian production sharing contract. An investor's perspective*, den Haag, Kluwer.

Maniruzzaman A.F. (1993) *The new generation of energy and natural resource development agreements: some reflections*, «Journal of Energy and Natural Resources Law», 11, 221-247.

Montembault B. (2003) *La stabilisation des contrats d'État à travers l'exemple des contrats pétroliers. Le retour des dieux de l'Olimpe?*, «Revue de Droit des Affaires Internationales-International Business Law Journal», 6, 593-643.

Piero Bernardini

Consulente, Studio legale Ughi e Nunziante
Roma, Italia
Università LUISS - Guido Carli
Roma, Italia

13.2

Contratti di importazione e trasporto di gas

13.2.1 Introduzione

In questo capitolo saranno esaminate alcune delle questioni legali e commerciali che si incontrano più comunemente negli accordi per l'importazione e il trasporto di gas. In particolare, verranno affrontati i problemi relativi agli accordi contrattuali per la produzione di gas naturale e il suo trasporto in un gasdotto fino al punto di consegna, e alla liquefazione, al trasporto e alla rigassificazione di Gas Naturale Liquefatto (GNL). Si è fatto riferimento a un certo numero di esempi concreti, riguardanti il settore dei gasdotti e quello del GNL, cercando di individuare e di analizzare alcuni dei principii di più vasta applicazione.

In molti casi, i progetti di sviluppo di gas naturale sono stati realizzati per soddisfare la domanda a livello locale, e solo più recentemente i sistemi di gasdotti hanno assunto dimensioni regionali e il settore del GNL, in alcuni casi, addirittura globali. Questo capitolo affronta alcuni dei temi legali e commerciali che si incontrano con maggiore frequenza negli accordi per il trasporto del gas, prodotto in uno Stato, fino all'acquirente o al consumatore situati in un altro Stato, spesso attraverso il territorio di uno o più Stati interposti. Saranno analizzati gli aspetti relativi agli accordi contrattuali per la produzione di gas e il suo trasporto (in gasdotto o per nave) fino al punto di consegna. Tali accordi sono stati strutturati tradizionalmente come contratti a lungo termine in un contesto di certezza degli approvvigionamenti e mercati garantiti. Ma le tendenze a una liberalizzazione dei mercati, emerse recentemente in molti paesi consumatori, si oppongono al mantenimento delle strutture tradizionali e degli accordi che le accompagnano, caratterizzati da mancanza di flessibilità e dal ricorso al finanziamento creditizio. Allo stesso modo, la tendenza alla privatizzazione o verso qualche altra forma meno radicale di separazione degli interessi dello Stato da quelli privati o commerciali ha prodotto un approccio più sofisticato alla concessione di diritti da parte di uno Stato, da un lato, e alla sua partecipazione a progetti commerciali, dall'altro. Negli ultimi anni si è assistito a un notevole aumento del numero degli accordi o dei trattati stipulati tra gli Stati in relazione a progetti transnazionali, nonché degli accordi di attuazione o degli accordi del paese ospitante tra singoli Stati e gli sponsor dei progetti.

Sebbene le grandi compagnie petrolifere siano sempre state presenti in entrambi, il settore dei gasdotti e quello del GNL sono rimasti sostanzialmente indipendenti l'uno dall'altro. Tuttavia, negli ultimi anni, lo sviluppo di mercati fluidi e trasparenti per il commercio di gas negli Stati Uniti e nell'Europa nordoccidentale ha contribuito ad avvicinare questi settori un tempo separati. La dipendenza dalle importazioni di gas degli Stati dell'Europa nordoccidentale ha recentemente favorito lo sviluppo di molti gasdotti transnazionali e di nuovi impianti di rigassificazione del GNL. Tradizionalmente, l'approvvigionamento di questi mercati avveniva sulla base di contratti non flessibili a lungo termine, mentre oggi si tende a stipulare contratti con una durata più breve e a scegliere i termini contrattuali sulla base degli obblighi imposti dai regimi di regolamentazione vigenti, delle leggi sulla concorrenza e di prezzi di mercato frutto della concorrenza tra gas di diversa provenienza.

Conclusasi la fase in cui lo scopo principale del potere politico e delle autorità di regolamentazione era quello di garantire a tutti i potenziali utilizzatori il diritto di accesso agli impianti esistenti, ultimamente si è assistito a un cambiamento di prospettiva, dovuto al riconoscimento della necessità di creare condizioni che assicurassero l'afflusso di nuovi investimenti. Le condizioni commerciali e regolamentari che possono incoraggiare maggiormente i nuovi investimenti nel campo della realizzazione di gasdotti transnazionali e di impianti di GNL non coincidono necessariamente con la liberalizzazione dei mercati e le incertezze riguardanti lo sviluppo dei progetti sono state esacerbate dalla tendenza a valutare

caso per caso il quadro regolamentare di ogni nuovo progetto. Questi cambiamenti hanno indotto molti a immaginare che nel prossimo futuro l'Europa nordoccidentale possa essere teatro di un riallineamento dei mercati del gas, simile a quello intervenuto negli Stati Uniti intorno alla metà degli anni Ottanta, nel corso delle cosiddette *take or pay wars*, o nel Regno Unito alla metà del decennio successivo, in seguito alla ristrutturazione dell'ex British Gas e dell'industria inglese del gas. A differenza però di questi riallineamenti, che interessarono solo il settore dei gasdotti, la situazione in Europa nordoccidentale è tale da far ritenere che il cambiamento si estenderà anche al settore del GNL. Negli Stati Uniti e nel Regno Unito i problemi avevano una dimensione locale, mentre in Europa nordoccidentale hanno sostanzialmente un carattere transnazionale, e la posizione dei contratti internazionali per la compravendita di gas di gasdotto o di GNL è quella potenzialmente più fragile. La ristrutturazione o la rinegoziazione di tali contratti non si svolgerà nel contesto delle leggi nazionali, come negli Stati Unti e nel Regno Unito, ma in quello della legge applicabile e del forum arbitrale designati.

Queste sono alcune delle ragioni che giustificano la scelta di trattare insieme in questo capitolo le materie riguardanti i gasdotti e il settore del GNL.

13.2.2 Esame dei progetti di gasdotti e di GNL

Progetti di gasdotti

Da molto tempo, ormai, i progetti nel settore del gas naturale si collocano tra le più importanti realizzazioni nel campo dell'ingegneria e delle costruzioni a livello mondiale. La caduta della produzione locale o regionale nelle principali aree di consumo e l'aumento della domanda in molte altre regioni (tra cui quella di economie emergenti come l'India e la Cina) hanno posto le premesse per la realizzazione di nuovi impianti e il potenziamento di quelli esistenti. La ritrovata vitalità del settore energetico e i piani per la realizzazione di nuovi impianti di produzione di energia elettrica (in particolare in Asia) contribuiscono a questa proliferazione di nuovi progetti di sviluppo. I progetti già approvati o ancora in fase di studio comprendono: un gasdotto Est-Ovest in Cina; il progetto North Transgas per un gasdotto che colleghi la Russia alla Germania attraverso il Mar Baltico; il gasdotto Balgzand Bacton Line (BBL) dai Paesi Bassi all'Inghilterra; il progetto di un gasdotto da Papua Nuova Guinea all'Australia.

Inoltre, in tutto il mondo si costruiscono, si potenziano, si ristrutturano o si progettano nuovi sistemi per la distribuzione del gas naturale. Tra i paesi che hanno in cantiere o stanno progettando i più grandi sistemi di distribuzione del gas ci sono il Regno Unito, la Spagna, la Polonia, gli Emirati Arabi Uniti, il Sudafrica, l'India e il Pakistan.

Anche questi recenti cambiamenti dipendono dall'evoluzione della situazione politica, economica e giuridica. Mentre i primi progetti per lo sviluppo di gasdotti nella regione del Caspio avevano come obiettivo le esportazioni verso i paesi dell'Europa occidentale (dove l'attuazione del Trattato sulla Carta dell'Energia, TCE, svolse un ruolo centrale), più recentemente l'attenzione si è spostata a oriente e alla prospettiva di esportare gas naturale da Russia, Kazakhstan e Turkmenistan verso i paesi asiatici.

Nel 2005 esistevano circa quarantacinque terminali di importazione di GNL e una ventina di impianti di liquefazione, questi ultimi situati prevalentemente in Asia, Africa, Australia, Medio Oriente e nelle due Americhe. La maggior parte degli impianti di rigassificazione si trova invece in Asia settentrionale e, in numero crescente, negli Stati Uniti, in America Latina e in Europa.

13.2.3 Struttura dei progetti di gasdotti

La progettazione di nuovi gasdotti transnazionali riflette le caratteristiche strutturali e il livello di sviluppo raggiunto dal settore energetico nella nazione produttrice, in quelle di transito e in quella a cui il gas è destinato. Uno dei principali problemi di questo settore riguarda la difficoltà di conciliare la natura a lungo termine degli accordi contrattuali e finanziari, necessaria per sostenere la costruzione iniziale del gasdotto, con le oscillazioni del mercato nei paesi consumatori. È un problema che si presenta sin dalle fasi iniziali di qualunque progetto e che lo accompagna lungo tutta la sua durata.

Le iniziative assunte da molti paesi consumatori (e dalla Unione Europea nel suo complesso) a favore di una liberalizzazione non solo del mercato del gas, ma anche di quelli energetici, si troveranno spesso in contrasto con le strutture commerciali e contrattuali tradizionalmente adottate per la realizzazione e la gestione dei gasdotti transnazionali. Ciò è valido in tutti i casi, ma lo è particolarmente in quello di progetti di gasdotti che aspirino ad avere accesso a un finanziamento creditizio, sulla base del classico *project financing*.

L'usuale richiesta delle banche finanziatrici di individuare tutti i rischi o le entrate e le uscite previste per l'intera durata del progetto, e quindi di fissarle o limitarle su una base a lungo termine (e comunque fino all'estinzione del debito), mal si concilia infatti con due di queste iniziative. La prima mira a garantire libertà di accesso alla capacità dei gasdotti, mentre la seconda riguarda le azioni volte a creare mercati del gas liquefatto trasparenti e a favorire il libero commercio di gas, o almeno la riapertura periodica degli accordi a lungo

termine sui prezzi. È probabile tuttavia che la questione più importante per un gasdotto transnazionale sia quella delle entrate derivanti dalla vendita di gas in uno o più paesi consumatori.

Nei mercati tradizionali, tali entrate (e i singoli prezzi del gas) saranno riferibili ai movimenti dei prezzi dei combustibili concorrenti, cioè, il più delle volte, a quelli del greggio. Ma nei mercati liberalizzati questo approccio tradizionale alla determinazione dei prezzi del gas sta perdendo terreno e la tendenza alla liberalizzazione appare destinata a manifestarsi con forza sempre maggiore nella gran parte dei mercati, indipendentemente dal loro grado di sviluppo al momento della realizzazione del progetto. Quando il tradizionale legame con i prezzi del greggio viene indebolito o abolito e si adotta un sistema separato di determinazione del prezzo di mercato del gas (basato sulla concorrenza tra gas di diversa provenienza), allora è probabile che siano rimessi in questione anche gli accordi finanziari e la politica dei prezzi posti alla base del finanziamento del progetto, con il ricorso al mercato azionario o creditizio. Nella maggior parte dei casi, tali accordi finanziari saranno rappresentati infatti da contratti a lungo termine, relativamente privi di flessibilità, incapaci di rispondere rapidamente ai cambiamenti che si manifestano in un mercato del gas sempre più dinamico e dominato dalle contrattazioni a breve termine.

I fattori che possono militare a favore o contro la scelta di una particolare struttura per quanto riguarda l'entità destinata a realizzare, possedere e gestire il gasdotto, sono numerosi. Uno dei più importanti è lo scopo per cui il gasdotto è stato progettato. Se il gasdotto è stato progettato allo scopo di realizzare il valore del petrolio e del gas prodotti a monte, allora è probabile che i proprietari del gasdotto siano gli stessi degli idrocarburi. Per es., se è stato concesso un contratto di partecipazione alla produzione a favore di un certo numero di partecipanti a una *joint venture* contrattuale, allora è probabile che anche il gasdotto sia considerato parte dello sviluppo a monte, e che anche l''entità gasdotto' assuma la forma di una joint venture contrattuale. In sostanza, il gasdotto fa parte in questo caso degli impianti a monte necessari a rendere disponibile il gas sul mercato. Se invece il gasdotto è stato progettato come un sistema di raccolta regionale o un gasdotto di trasmissione, con il presupposto che i suoi soci possano avere o non avere interessi nella fase produttiva, allora è più probabile che il veicolo prescelto sia una società di capitale. In questo caso, i soci promotori del progetto saranno soggetti interessati a operare nel settore dei gasdotti, il gasdotto assolverà le sue funzioni all'interno dell'infrastruttura regionale del gas e il suo assetto rifletterà gli interessi e gli obiettivi di chi opera nel campo delle infrastrutture, e non nel campo delle attività petrolifere upstream. Nel primo caso, la proprietà del gasdotto e le opportunità di cessione a terzi dei diritti di accesso al gasdotto rappresentano attività secondarie rispetto alla commercializzazione degli idrocarburi; nel secondo, sono la principale finalità dell'impresa.

Inoltre, le circostanze specifiche e, forse, il paese in cui si desidera stabilire la sede del veicolo del progetto possono consigliare la scelta di una società in nome collettivo o di una società in accomandita semplice. Altri fattori di cui occorre tener conto nella scelta dell'entità più adeguata sono: *a*) il trattamento fiscale e quello contabile; *b*) le restrizioni sulle proprietà o sugli investimenti esteri; *c*) gli obblighi di partecipazione di imprese locali; *d*) la limitazione della responsabilità.

Qualora un gasdotto transnazionale attraversi territori diversi, dove sono previsti requisiti diversi (come nel caso di due Stati, ciascuno con i propri requisiti di partecipazione), può verificarsi una separazione del gasdotto in vari tratti nazionali, collegati tra loro da un accordo ombrello. Allo stesso modo, trattandosi di strutture per loro stessa natura internazionali, non si può escludere che quello che materialmente è un unico gasdotto possa essere composto da due o più entità separate. Per es., può esserci il requisito di partecipazione di una compagnia di Stato in ogni paese attraversato dal gasdotto, in relazione a quella parte di esso che passa sul suo territorio. Oppure, può essere previsto che le compagnie che detengono una quota di un impianto petrolifero debbano essere costituite nel paese in cui sorge l'impianto.

13.2.4 Questioni legali relative alla realizzazione di gasdotti

La costruzione di un gasdotto internazionale può far parte di un progetto più vasto che abbraccia, da un lato, la produzione di gas e, dall'altro, il suo consumo. Per avere successo, il progetto dovrà funzionare come un tutto integrato e ciascun anello della catena di accordi sarà influenzato da tutti gli altri.

Nel caso di un gasdotto progettato per vendere il gas prodotto a monte, è probabile che si abbia una partecipazione integrata delle compagnie produttrici in tutte le fasi del progetto, in qualità di proprietarie del capitale del gasdotto e della titolarità dello sfruttamento della sua capacità, nonché di trasportatori della merce. È anche probabile che vengano conclusi con le stesse compagnie accordi di produzione e di lavorazione del gas prima della sua consegna al gasdotto e accordi di vendita del gas al punto di uscita dal gasdotto. Nel caso di un gasdotto regionale, al contrario, è probabile che vi sia una minore integrazione tra i proprietari e i gestori del gasdotto, rappresentati da entità separate da quelle che utilizzano il gasdotto per trasportare il proprio gas.

Se il progetto è fortemente integrato, i suoi partecipanti possono sfruttare la possibilità di privilegiare un

certo anello della catena al posto di un altro. Per es., un partecipante può avere interesse ad aumentare gli utili della sua attività di produzione a monte, piuttosto che quelli derivanti dalle sue attività nel gasdotto.

Analoghe considerazioni possono essere applicate anche al gasdotto in quanto tale, e una delle questioni che saranno analizzate in seguito è fino a che punto la proprietà del capitale del gasdotto coincida con la proprietà dello sfruttamento della sua capacità, o con il diritto di utilizzarla. Per quanto riguarda il gasdotto in quanto tale, la separazione della proprietà del capitale da quella dei diritti di utilizzo della sua capacità consente di distribuire rischi e vantaggi nel modo che meglio risponde agli interessi complessivi dei partecipanti.

Due modelli a confronto: produttori di gas o gestori del gasdotto

I fattori che possono influire su questa scelta comprendono: l'allocazione del rischio in generale, gli effetti sul piano fiscale e, nel caso di ricorso al finanziamento creditizio, la necessità di creare un flusso finanziario prevedibile a favore degli azionisti del gasdotto, per ottenere il quale si richiede spesso agli utenti del gasdotto (*shipper*) di accettare accordi di tipo particolare, noti come *throughput* o *ship-or-pay commitments*.

In alcuni casi, gli sponsor del gasdotto mettono a disposizione di chi sia disposto a impegnarsi a prenotare una certa capacità di trasporto, una quota azionaria dell'impianto e i relativi diritti di proprietà, in proporzione all'estensione della capacità impegnata. Benché la situazione sia cambiata negli anni a causa del trasferimento di quote di interessi, la struttura originale dell'Interconnector che unisce il Regno Unito al continente europeo era stata studiata in modo da far coincidere il possesso di una certa quota della proprietà azionaria del gasdotto con il diritto di utilizzare in misura proporzionale la capacità dell'impianto. Tra l'altro, questo semplificò il finanziamento dell'interconnector, dato che i proprietari del gasdotto sapevano di poter contare su entrate garantite per tutta la durata del progetto, grazie all'impegno, assunto da quegli utenti, a versare annualmente una certa somma di denaro, a prescindere dal fatto che i diritti associati ai gasdotti fossero o meno effettivamente utilizzati per il trasporto fisico del gas.

Accordi di trasporto e codici

La natura degli accordi di trasporto può variare a seconda delle condizioni del territorio attraversato da un gasdotto transnazionale. Certi requisiti, come l'obbligo di partecipazione di un ente statale o il regime legale in vigore nei singoli Stati, possono far sì che l'accordo stabilito per il tratto di gasdotto che attraversa uno Stato differisca da quello applicabile a un tratto dello stesso gasdotto situato nel territorio di un altro Stato.

Oltre alla legislazione locale, possono esserci regolamenti e licenze derivanti da quella legislazione. Inoltre, occorre tener conto delle competenze dell'autorità generale sulla concorrenza, sebbene, in pratica, esse siano esercitate per lo più in senso convergente con quelle dell'organismo regolatore competente. In alcuni paesi esiste solo l'autorità sulla concorrenza, mentre in altri si possono trovare accordi di regolamentazione del settore energetico o perfino regolamenti separati per i settori dell'elettricità e del gas.

A volte si deve fare riferimento anche a leggi o a norme valide a livello internazionale. Per es., gli Stati membri della Unione Europea (UE) sono soggetti, per quanto riguarda i gasdotti presenti sui loro territori, alle disposizioni delle direttive comunitarie e agli altri strumenti eventualmente in vigore. Inoltre, lo Stato in cui è prevista la realizzazione di un gasdotto può essere tenuto al rispetto di accordi internazionali o di trattati di più vasta applicazione.

La natura degli accordi stabiliti per i gasdotti è influenzata da quella degli accordi legali e regolatori prevalenti. Un ruolo importante sarà giocato inoltre dalle caratteristiche economiche o commerciali di un territorio, dai partecipanti e dallo stadio di sviluppo raggiunto dalla relativa industria del gas lungo la cosiddetta *time-line*, o linea del tempo, che nel caso dell'industria del gas tende a svilupparsi da un iniziale modello di tipo monopolistico (caratterizzato dal sostegno statale e dalla presenza di un mercato protetto) verso una struttura più liberalizzata che prevede l'accesso regolamentato ai mercati e agli impianti comuni. Può essere utile offrire due esempi per illustrare le principali differenze tra le due situazioni.

Il primo riguarda il caso di un gasdotto per il trasporto del gas prodotto (spesso in mare) al mercato locale, realizzato sin dall'inizio con un eccesso di capacità o che dispone a partire da un certo momento di un eccesso di capacità a causa del declino dei volumi inizialmente stabiliti dal contratto. Tali circostanze daranno origine a un sistema di raccolta del gas, con lo svolgimento di negoziati caso per caso e condizioni di trasporto slegate dalle condizioni commerciali applicate ad altri utenti che utilizzino occasionalmente lo stesso sistema. Il secondo esempio riguarda invece un sistema di trasmissione/distribuzione sulla terraferma, gestito da una azienda di servizi pubblici in un mercato liberalizzato in cui (a causa di provvedimenti legislativi o regolamentari) sia stato stabilito di applicare condizioni non discriminatorie di accesso a tutti gli utenti del gasdotto, sottoposti, come il trasportatore, a un costante controllo regolamentare.

Nel caso di un sistema di raccolta del gas, e in assenza di un controllo regolamentare locale o regionale, le condizioni di trasporto saranno stabilite sulla base dei rapporti di forza commerciali tra il trasportatore e l'utente

del gasdotto. In sostanza, il servizio che il trasportatore si impegna a fornire consiste nell'accettare il gas consegnato in un certo punto (a condizione che soddisfi i requisiti operativi e tecnici specificati) e nel consegnare a sua volta una quantità corrispondente di gas in un altro punto. Il servizio fornito dal trasportatore sarà probabilmente un pacchetto di servizi, nel senso che il servizio è fornito in blocco con un unico prezzo, in modo non del tutto trasparente per l'utente.

Tra le condizioni commerciali più frequentemente applicate in questo genere di accordi si possono citare le seguenti:

- gli accordi di trasporto saranno stabiliti tra i proprietari del gasdotto o della sua capacità operativa e coloro che desiderano avervi accesso;
- gli accordi di trasporto indicheranno le quantità di gas naturale che saranno spedite di volta in volta; forniranno verosimilmente l'indicazione delle quantità che dovranno essere riconsegnate e sarà previsto il bilanciamento periodico delle quantità consegnate e ritirate dall'utente;
- è probabile che lo schema di determinazione dei prezzi o delle tariffe preveda l'addebito di un costo per l'accesso alla capacità e un costo, distinto dal primo, per l'uso del gasdotto, che dipenderà dalla quantità di gas trasportato;
- potranno esserci anche disposizioni che impongono il pagamento del trasporto di un certo volume di gas, a prescindere dal fatto che il gas sia stato effettivamente consegnato al trasportatore. Questo tipo di accordo prenderà il nome di *ship-or-pay commitment* o *throughput commitment*. Dato il carattere a lungo termine degli accordi di trasporto, potrà essere prevista una correzione periodica del prezzo della capacità e di quello della materia prima. Gli esempi di questo tipo di approccio comprendono le correzioni effettuate in riferimento al tasso generale di inflazione e al valore del gas che sarà trasportato;
- saranno descritti in modo particolareggiato alcuni aspetti tecnici e operativi, come la qualità, la pressione e altri parametri a cui il gas deve rispondere nel punto in cui viene immesso nel sistema. Potranno esserci inoltre analoghe disposizioni concernenti la presenza, nel punto di riconsegna, di impianti compatibili con il sistema e capaci di gestire una quantità di gas corrispondente a quella precedentemente immessa nel gasdotto;
- dato che il gas trasportato occasionalmente nel gasdotto apparterrà a utenti diversi, sarà necessario fornire norme che regolino l'allocazione e l'attribuzione dei diritti di proprietà dei singoli componenti contenuti nella miscela di gas trasportata. Tali accordi saranno presumibilmente complessi e prevederanno, tra l'altro, che la valutazione dei diritti di proprietà sia effettuata facendo riferimento a quantità misurate di energia e a tutti i componenti immessi, e rimossi, dalla miscela di gas trasportata. Vi potranno anche essere disposizioni relative a questioni come la sostituzione di vari diritti e priorità con altri, nel caso si verifichino limitazioni di capacità all'interno del sistema.

Al contrario, gli accordi di trasporto in un sistema di trasmissione/distribuzione non saranno oggetto di trattative separate tra i proprietari del sistema e i potenziali utenti. Saranno fissate, invece, norme generali e applicabili a tutti, con un'alta probabilità che sia il trasportatore a stabilire in modo autonomo le condizioni dell'affare, le tariffe e i ricavi che può ottenere dai propri impianti. In un quadro giuridico liberalizzato, è probabile che si proceda all'adozione di norme non discriminanti, applicabili a tutti, volte a offrire condizioni di eguaglianza di trattamento e di opportunità a tutti i potenziali utenti. In generale, verrà instaurato un sistema di controlli che garantisca il rispetto di norme giuste, sia per i proprietari degli impianti, sia per gli utenti. In certe giurisdizioni, si è andati oltre, sviluppando un regime legislativo che proibisce la partecipazione alle attività di trasporto via gasdotto o di spedizione di gas, al di fuori dei termini di concessione prescritti o dei codici approvati applicabili a tutti.

13.2.5 Allocazione e attribuzione

Proseguendo l'analisi giuridica delle potenziali differenze tra i sistemi di raccolta di gas e quelli di trasmissione/distribuzione, può essere interessante considerare più da vicino le questioni relative all'allocazione e all'attribuzione nei due schemi.

Il trasporto di gas nei gasdotti che coinvolgono una pluralità di parti rende necessario mescolare i gas prodotti da diverse fonti e appartenenti a diversi proprietari.

I sistemi di raccolta di gas sono utilizzati per ricevere gas da differenti fonti e per trasportarli, mescolati insieme, agli impianti di lavorazione e infine a un punto di consegna comune. Questo punto di consegna comune è situato quasi sempre all'intersezione con il sistema di distribuzione di un'azienda di servizi pubblici, all'interno di un sistema di trasmissione/distribuzione. Il gas proveniente dai diversi giacimenti viaggerà (subendo perdite e dopo essere stato utilizzato in parte come combustibile) dal punto di immissione nel sistema fino al punto di consegna comune. Questa è la ragione per cui di solito le disposizioni che regolano le questioni di trasmissione della titolarità e della proprietà rispecchiano quelle contenute negli accordi di trasporto classici: l'utente trasferisce il possesso o il controllo al trasportatore ai fini del trasporto, ma conserva la proprietà del gas anche mentre questo è in possesso e sotto il controllo del trasportatore. Uno dei possibili modi di vedere questo tipo di accordi è quello di considerarli come

la fornitura di un servizio di trasporto da parte del gestore del gasdotto, senza alcun elemento concernente l'acquisizione di diritti di proprietà sui beni trasportati o il trasferimento di diritti di proprietà al momento della riconsegna.

La situazione dei sistemi di trasmissione/distribuzione è diversa e gli accordi che riguardano tali sistemi possono essere visti non come la fornitura di un servizio di trasporto, ma come un'acquisizione della titolarità sul gas nel punto di immissione e il trasferimento della titolarità su una quantità corrispondente di gas nel punto di uscita. I sistemi di trasmissione sono caratterizzati in genere da un gran numero di punti di immissione e di uscita. Al contrario di quanto accadeva nell'esempio dei sistemi di raccolta, è improbabile che si accenni in qualche modo al fatto che l'utente riceverà a un certo punto di uscita il gas che ha immesso in precedenza nel sistema di trasmissione. Piuttosto, l'utente riceverà al punto di uscita una quantità di gas corrispondente alla quantità che ha introdotto nel sistema. Si tratta quindi di una questione assimilabile allo scambio di beni più che alla fornitura di un servizio di trasporto.

Questo tipo di accordo prevede in genere che il trasportatore acquisisca la titolarità sul gas introdotto nel suo sistema nel punto di immissione e la trasferisca all'utente quando questi riceve il gas al punto di uscita. L'esempio del gas immesso in un sistema di raccolta del gas non è, forse, così inusuale dal punto di vista dell'analisi giuridica quando lo si consideri come la creazione di una massa accertabile di cui i rispettivi contributori divengano tutti insieme titolari in un unico punto di consegna. Presenta dei paralleli con la consegna all'ingrosso di cereali o di olio e con i problemi legati alla consegna di merci a un corriere e alla riconsegna delle rispettive quote da un unico aggregato, che sono stati molte volte sviscerati nelle aule di giustizia. Invece, l'esempio del gas trasportato in un sistema di distribuzione non solo è privo di analogie pratiche, ma è anche inusuale dal punto di vista commerciale. Le transazioni di riporto o di scambio vengono stimate in genere sulla base del valore dei beni riportati o scambiati, mentre il prezzo che deve essere corrisposto al proprietario di un sistema di trasmissione fa riferimento ai costi e alla natura dei servizi di trasporto offerti.

Nel caso dei sistemi di raccolta del gas, vengono stipulati spesso accordi di allocazione, per regolare, tra l'altro, la ripartizione della produzione proveniente da diversi giacimenti. Le norme di legge applicabili nella maggior parte delle giurisdizioni sono quelle relative alla mescolanza di beni, quando non sia più possibile distinguere tra loro i singoli contributi originali. Il risultato di questa situazione è che normalmente ciascun proprietario che ha contribuito alla formazione dell'aggregato sarà considerato titolare di un diritto su di esso, in proporzione al contributo effettuato. I tipici accordi contrattuali di allocazione sono in linea con questa analisi giuridica, anche se è raro che tale analisi sia espressamente enunciata. Gli accordi di allocazione si spingono in genere molto al di là di questi principii generali, per affrontare in modo dettagliato i diritti spettanti ai vari proprietari, laddove non solo i diversi proprietari abbiano contribuito alla creazione di una miscela indistinguibile, ma tale miscela sia, a causa delle differenze di qualità e di caratteristiche tecniche dei gas, diversa da ciascuna delle parti che la compongono.

Gli accordi di allocazione sono in genere molto precisi nell'identificare, nella miscela di gas risultante, i diritti individuali di coloro che hanno contribuito alla sua formazione. Giurisdizioni diverse hanno sviluppato forme consuetudinarie diverse di accordi di allocazione, ma forse il paese in cui tali accordi sono più frequenti e, probabilmente, più complessi è il Regno Unito. Inoltre, le iniziative assunte a favore della liberalizzazione del mercato hanno prodotto la necessità di integrare gli accordi contrattuali, che si riferiscono all'allocazione nei sistemi di raccolta di gas, con i requisiti dei codici e delle licenze applicabili al sistema di trasmissione/distribuzione a essi connesso. Tali accordi si sono sviluppati nel contesto della legge inglese, che spesso è anche la legge scelta dalle parti nei progetti riguardanti il settore del gas anche in altre regioni del mondo. Per questi motivi, può essere interessante esaminarli più approfonditamente.

Nel Regno Unito, fino alla metà degli anni Novanta, esisteva un unico acquirente del gas, che era anche l'unico proprietario del sistema di trasporto del gas sulla terraferma, ed era raro che si presentasse la necessità di andare oltre le assegnazioni di diritti previste dagli accordi di allocazione (in cui l'unico acquirente/proprietario era una delle parti contraenti). Tuttavia, in seguito alla liberalizzazione del mercato, allo sviluppo dei mercati del gas e alla diffusione di accordi commerciali più sofisticati, sorse l'esigenza di ridiscutere le assegnazioni di diritti sulla miscela di gas naturale trasportata nel gasdotto, per permettere il commercio all'ingrosso del gas prima dell'immissione nel sistema di trasmissione/distribuzione, e anche per stabilire i diritti sul gas naturale, in entrata nel sistema di trasmissione/distribuzione, spettanti a coloro che lo consegnavano al trasportatore.

Non sembrano esserci dubbi sul fatto che il gas possa essere definito un bene, nel senso attribuito a questo termine nella legislazione applicabile, anche se l'originalità delle sue caratteristiche può creare delle difficoltà quando si tenti di applicare al gas alcuni principii generalmente applicabili ai beni, quali per es. il diritto di ispezione o il diritto di accettare o rifiutare il gas che non rispetti i parametri specificati nel contratto. Di conseguenza, le questioni relative al diritto di proprietà, al possesso e alla consegna di gas non potranno essere giudicate nel contesto della legislazione relativa alla vendita

di beni, così come gli accordi di compravendita, quelli di trasporto, quelli di allocazione e il più recente *codice di rete*, con i relativi accordi sussidiari.

Gli accordi di allocazione, che erano sufficienti a individuare la titolarità e i diritti sul gas e a trasferirne la proprietà nel vecchio modello monopolistico, si dimostrarono inadeguati a risolvere le questioni di titolarità e di consegna del gas nel regime frammentato e disaggregato di autorizzazione, spedizione, fornitura e trasporto, emerso intorno alla metà degli anni Novanta in seguito all'adozione di misure legislative di liberalizzazione. Per es., in un sistema di trasmissione/distribuzione il trasportatore veniva informato della quantità complessiva di gas immessa nel sistema a ciascun punto di entrata, ma non conosceva l'esatta ripartizione dei diritti di proprietà relativi a tale aggregato. I singoli utenti reclamavano ciascuno i propri diritti sull'aggregato, ma non era affatto certo che la somma di tali rivendicazioni corrispondesse al totale misurato. I gestori di ciascun sistema di raccolta del gas sapevano quali erano i diritti dei vari utenti nel punto di consegna comune, conformemente agli accordi di allocazione e di attribuzione, ma non potevano essere a conoscenza di eventuali trasferimenti, parziali o totali, di tali diritti, effettuati in seguito. Ogni produttore sapeva di quali diritti era titolare, ma un produttore poteva non essere un utente. Per superare questi problemi, fu creato un organismo separato, incaricato di convalidare e certificare le quantità di gas spettanti a ciascuno, sulla base delle relative informazioni ricevute dai produttori, dai gestori del gasdotto e dei terminali, e dagli utenti.

Se il risultato pratico della transizione dal modello monopolistico a quello liberalizzato è stato questo, l'analisi dei diritti e degli obblighi legali non è, per certi aspetti, altrettanto agevole. Sarebbe inusuale che le disposizioni contrattuali e regolamentari applicabili al commercio liberalizzato di gas non considerassero questioni quali la fornitura di garanzie di titolarità da parte dei venditori ai loro acquirenti e da parte degli utenti al trasportatore, e gli impegni a effettuare la consegna del gas.

Nella legislazione applicabile, la *consegna* è definita nel seguente modo: «la consegna è il trasferimento volontario del possesso da una persona a un'altra». Tale definizione si applica ai contratti per la vendita di beni. Un *contratto* per la vendita di beni è descritto come un contratto con il quale il venditore trasferisce o accetta di trasferire la proprietà di un bene all'acquirente in cambio di un corrispettivo in denaro chiamato *prezzo*.

Se appare chiaro che gli accordi per la vendita e l'acquisto di gas sono contratti di questo tipo, lo stesso non può dirsi degli accordi di trasporto in un sistema di raccolta del gas o, ancor meno, di quelli applicabili in base al codice di rete, e degli accordi di autorizzazione stipulati in un sistema di trasmissione/distribuzione. In questi casi, benché possa esserci effettivamente un passaggio di proprietà dei beni, questo non si verifica sulla base del versamento di un corrispettivo in denaro.

È opportuno che qualunque analisi del termine consegna sia effettuata nel contesto della definizione legislativa e del riferimento centrale al trasferimento del possesso, in essa contenuto. In genere, si ritiene che il *possesso* sia dimostrato dal controllo su certi beni e dall'intenzione di escludere gli altri da tali beni. Ma nel caso di una miscela di gas trasportati in un gasdotto, la sua stessa natura si oppone all'idea che un singolo utente sia in possesso del gas, su cui può tuttavia vantare un diritto di proprietà. Appare poco plausibile che un singolo utente possa essere in possesso del proprio gas indipendentemente dal gas appartenente agli altri utenti e più probabile, invece, che il possesso riguardi la miscela di gas trasportata come un aggregato e spetti in comune a tutti gli utenti.

Se questa analisi è corretta allora sorge una difficoltà in base alla legislazione applicabile, poiché una parte indivisa della miscela trasportata non può essere fatta propria da un utente e, di conseguenza, l'acquirente o il trasportatore in rapporto con quell'utente non appaiono in condizione di acquisire la titolarità del gas dell'utente.

La sezione 16 della Legge sulla Vendita di Beni (Sale of Goods Act 1979) dispone quanto segue: «qualora vi sia un contratto per la vendita di beni non accertati (*unascertained*) non vi è alcun trasferimento di proprietà all'acquirente a meno che e fino a quando i beni non siano stati accertati».

Tali disposizioni hanno carattere obbligatorio e non possono essere escluse da un contratto. Inoltre, sulla base dei precedenti si può affermare che, nel caso in cui i beni venduti facciano parte di un aggregato, non c'è accertamento di tali beni fino a quando non vi sia stata una separazione fisica dell'aggregato e una porzione specifica di esso non sia stata allocata al relativo contratto. Una conseguenza di questa analisi è che in tali circostanze non può esserci passaggio di proprietà dall'utente che ha effettuato la spedizione al compratore o al trasportatore, dal momento che il gas dell'utente non viene mai accertato, ma rimane mescolato al resto. Tuttavia, questo non significa che tutti coloro che sono collettivamente titolari dell'aggregato non possano trasferire il diritto di proprietà sull'aggregato, per es. con la consegna della miscela di gas nella sua interezza al trasportatore.

La legislazione non contiene alcuna definizione dell'espressione *beni non accertati* o del termine *accertato* e questa analisi è basata su precedenti riguardanti beni come la farina, il vino e i metalli preziosi, che possono essere separati fisicamente. Sembra che questo punto non sia ancora stato affrontato direttamente dalle corti e può darsi che la differenza della natura del gas rispetto a questi altri beni e l'esistenza di accordi contrattuali

complessi ed esaurienti in rapporto alla vendita, l'acquisto, il trasporto e l'allocazione di gas indichino la possibilità di considerare le cose da un diverso punto di vista. Per es., non sarebbe possibile vedere in questa transazione non una consegna all'ingrosso di gas (che richiede una divisione o spartizione fisica di qualche tipo), bensì una consegna simultanea di molte porzioni separate di gas, ciascuna delle quali, in virtù dei dettagliati accordi di allocazione e attribuzione stipulati, è individuata o accertata separatamente prima o al momento della consegna?

13.2.6 Struttura dei progetti di GNL

L'industria del GNL poggia su almeno tre grandi pilastri infrastrutturali:

- il primo è un progetto petrolifero upstream per l'estrazione e la produzione di gas e la sua consegna a un impianto di liquefazione;
- il progetto di liquefazione rappresenta il secondo grande pilastro infrastrutturale: lo sviluppo di una installazione in grado di trattare e processare il gas naturale proveniente dal giacimento e trasformarlo in GNL, pronto per essere caricato sulle navi cisterna;
- a loro volta, le navi cisterna consegneranno il gas a un'altra grande infrastruttura: un impianto di rigassificazione situato in un paese ricevente e progettato in modo da ricevere il GNL e rigassificarlo, per poterlo immettere nei gasdotti e distribuirlo ai consumatori.

I progetti di GNL presentano in genere le seguenti caratteristiche:

- grande distanza delle fonti di produzione dai mercati di consumo;
- costi iniziali molto elevati per la realizzazione delle infrastrutture richieste e necessità dei partecipanti al progetto di recuperare queste spese e generare profitti (che si è tradotta nella nascita di strutture rigide ed esclusive, a volte con durate superiori ai 25 anni);
- relativa scarsità dei partecipanti, dato che i produttori di gas naturale destinato alla liquefazione sono in genere le grandi compagnie petrolifere in società con un'entità dello Stato ospitante; e i proprietari degli impianti di rigassificazione (e acquirenti del GNL) sono prevalentemente grandi aziende di servizi pubblici possedute dallo Stato ospitante o operanti in un regime di esclusiva concesso dallo Stato ospitante.

Le strutture contrattuali tradizionalmente utilizzate nell'industria del GNL erano caratterizzate da scarsa flessibilità e lunga durata. Le dimensioni dell'impegno finanziario richiesto e la natura essenzialmente interstatale delle transazioni hanno portato all'adozione di accordi contrattuali di lungo termine, che hanno preservato la natura sostanzialmente esclusiva della transazione e la deliberata fedeltà tra i produttori, in quanto venditori di GNL, e i consumatori, in quanto acquirenti di GNL. Tali contratti riflettevano in primo luogo il desiderio di garantire la prevedibilità di costi e ricavi di ciascun elemento del progetto nel corso del tempo. Se da una parte favorivano il finanziamento (creditizio o azionario) del progetto, dall'altra questi obiettivi hanno ostacolato la facoltà dei produttori di avere accesso ad altri mercati e quella dei compratori di avere accesso ad altri fornitori. Inoltre, la natura del trasporto di GNL offre la possibilità di effettuare vendite franco a bordo (FOB, Free On Board) o franco a bordo nel porto di arrivo (*ex-ship*). Se in teoria un contratto FOB consente una maggiore flessibilità all'acquirente, e un contratto ex-ship la offre al produttore, è probabile che le disposizioni contrattuali applicabili, prevalse in passato, abbiano di fatto limitato questa apparente flessibilità.

Una delle conseguenze del fatto che ogni progetto di GNL è composto da molti elementi infrastrutturali separati è che i diversi partecipanti possono intervenire in misura maggiore o minore nelle diverse fasi del progetto complessivo. Molti degli accordi relativi a un progetto di GNL sono quasi sempre specifici a quel dato progetto, sebbene si possano individuare alcuni punti di carattere generale in rapporto alle entità che vengono potenzialmente coinvolte:

- il progetto per la produzione di gas naturale è conferito in genere a una joint venture contrattuale, che lo realizza in conformità ai diritti che le sono stati conferiti e vende il gas prodotto insieme e conformemente alla rispettiva quota di interessi nella joint venture non costituita in società;
- il progetto di liquefazione è affidato in genere a una joint venture societaria, formata al solo scopo di acquistare gas e vendere GNL;
- i compratori di GNL sono in genere singole imprese societarie e la tradizionale struttura dei progetti GNL richiede la partecipazione di compratori dotati di notevoli mezzi finanziari. In molti casi, gli acquirenti sono società di Stato o società operanti su concessione o con il sostegno dello Stato. Grazie alle dimensioni dei loro bilanci, tali società godono della fiducia necessaria ad assumere impegni di acquisto di lungo termine, sulla base della sicurezza delle loro attività, del loro giro di affari e della possibilità di accedere in modo continuativo a un mercato di consumatori di gas naturale.

L'approccio tradizionale alla politica dei prezzi del GNL è stato quello di stabilire un prezzo iniziale (espresso tipicamente in dollari) concordemente riconosciuto come prezzo effettivo in una data precisa e recente. Tale prezzo viene sottoposto in seguito ad aggiustamenti periodici, sulla base dei movimenti dei prezzi di altri combustibili, di solito di quelli con cui il GNL è

in competizione sul mercato. Il prezzo più utilizzato come riferimento è sempre stato quello del greggio e sono state elaborate diverse formule di aggiornamento basate su un paniere o cocktail, composto da vari tipi di greggio o di altri prodotti petroliferi.

Le norme previste per calcolare il prezzo corrente del GNL sono sempre state piuttosto complesse. Tuttavia, una delle caratteristiche degli accordi di compravendita del GNL è la presenza di uno schema di determinazione dei prezzi che si riferisce non solo al prezzo del prodotto, ma anche alle quantità di cui è prevista la consegna e il ritiro nel corso degli anni. Di solito, i contratti di compravendita di GNL contengono una clausola, detta *take-or-pay*, che impegna l'acquirente a ritirare o, se non lo fa, a pagare comunque una quantità minima prestabilita di GNL (o un certo numero di carichi). Questo impegno costituisce un obbligo in alternativa e dà al compratore solo due possibilità: ritirare il gas e pagarlo oppure pagarlo senza ritirarlo. Di solito, l'accettazione di una clausola take-or-pay da parte dell'acquirente comporta anche la possibilità per quest'ultimo di far valere in seguito il proprio diritto di proprietà (diritto di *make-up*), recuperando gratuitamente le quantità di GNL precedentemente pagate, ma non ritirate.

Nella struttura tradizionale di un progetto di GNL, il finanziamento del progetto di sviluppo upstream, come quello dei progetti di liquefazione e di rigassificazione, avveniva principalmente con il ricorso ai capitali di rischio. Nella misura in cui il debito è stato contratto ai fini dello sviluppo, la tendenza prevalente è stata quella di far svolgere la raccolta di capitale a livello societario dai singoli partecipanti e non dai progetti in particolare.

Dalla metà degli anni Novanta, nel settore del GNL si sono registrati alcuni importanti cambiamenti. Tra le cause che hanno prodotto tali cambiamenti si possono citare l'innovazione tecnica, la flessibilità commerciale, l'ingresso di nuovi partecipanti sul mercato e l'aumento delle dimensioni delle navi cisterna. Inoltre, molti acquirenti di gas si sono impegnati sempre più a fondo anche sul fronte della produzione. Questi cambiamenti hanno influito sulle forme dei contratti e delle strutture attualmente utilizzati nel settore del GNL. Per soddisfare le esigenze del mercato, sono state sviluppate condizioni contrattuali più flessibili. In alcuni casi il cambiamento ha interessato le condizioni degli accordi di compravendita, in particolare in quei casi in cui vi era un eccesso di disponibilità di GNL rispetto agli impegni previsti dai contratti a lungo termine, e dove esisteva la possibilità di accesso agli impianti di distribuzione, consentendo la fornitura di gas ai consumatori dei mercati liberalizzati. Sono cambiate anche le condizioni riguardanti la spedizione, soprattutto in quei paesi in cui le forze del mercato o la pressione regolatrice delle leggi hanno stimolato le richieste di maggiore flessibilità degli accordi di trasporto. Per es., nell'inverno del 2000, il contemporaneo verificarsi di due fenomeni, la disponibilità di grandi quantità di GNL in Medio Oriente e gli alti prezzi del gas sui mercati aperti dell'America settentrionale, creò le condizioni per collegare la regione di produzione e quella di consumo utilizzando le navi cisterna, non però sulla base dei tradizionali impegni esclusivi e a lungo termine, ma attraverso la consegna di singoli carichi o altri accordi a breve termine.

Questi cambiamenti sono stati favoriti anche dalla nascita di mercati aperti, con prezzi del gas trasparenti e accessibili. Per es., la possibilità di effettuare consegne a pronto sul mercato nordamericano durante l'inverno del 2000 e i prezzi relativamente elevati raggiunti sui rispettivi mercati a termine indussero alcuni operatori ad acquistare carichi di gas ai terminali di liquefazione con la certezza di conoscere il prezzo a termine a cui il gas avrebbe potuto essere ceduto e di poter effettuare la consegna. Questa situazione produsse inoltre un collegamento tra i mercati regionali del gas naturale e del GNL, fino a quel momento separati tra loro. Nella misura in cui veniva consentito dagli accordi contrattuali a lungo termine, le aziende di servizi pubblici francesi e belghe dirottarono verso gli Stati Uniti le navi cisterna dirette nei loro paesi, sostituendo il gas esportato con quello acquistato, via gasdotto, dal mercato energetico completamente liberalizzato del Regno Unito.

Tra i risultati più significativi di tutti questi cambiamenti si segnalano l'indebolimento del tradizionale rapporto di fedeltà tra i partecipanti ai diversi stadi della catena del GNL e l'ingresso di nuove controparti e di nuovi partner in tutti gli anelli di tale catena. L'arrivo di queste nuove controparti è stato accompagnato dalla comparsa di prezzi di mercato e di condizioni di mercato anche in questo settore, prezzi e condizioni che naturalmente non coincidono con quelli applicabili in base agli accordi contrattuali a lungo termine, che hanno permesso lo sviluppo iniziale di impianti e di mercati, divenuti oggi accessibili anche ad altri operatori. Molte transazioni a breve termine sono ispirate più da motivi operativi che da ragioni commerciali. I casi più frequenti riguardano il desiderio di un produttore di utilizzare la propria capacità in eccesso, o la presenza di un impegno a mantenere operativa una flotta o variazioni occasionali della produzione e dei profili di ricezione.

13.2.7 Problemi di carattere generale

Dopo aver analizzato alcune questioni riguardanti gli accordi contrattuali e le strutture nei progetti di gasdotti o in quelli di GNL, saranno affrontati ora alcuni problemi che possono presentarsi in entrambi i tipi di attività.

Partecipazione dello Stato

Lo sfruttamento delle riserve petrolifere e l'uso del territorio per permettere il transito di beni, la distribuzione e l'approvvigionamento di gas sono materie su cui i rispettivi Stati cercheranno inevitabilmente di esercitare una forte influenza o un completo controllo. In altri termini, i gasdotti internazionali e i progetti di GNL comportano altrettanto inevitabilmente la partecipazione di investitori stranieri e influiscono col tempo sulle relazioni politiche internazionali, e il ruolo degli Stati o degli enti pubblici può andare dagli interventi volti a favorire l'insediamento dei nuovi progetti, allo sviluppo di nuove industrie e infrastrutture, alla partecipazione ai vantaggi economici derivanti dagli stessi progetti.

La sicurezza e la protezione accordate agli investimenti stranieri non sono le stesse in tutti gli Stati. Oltre a considerare la situazione politica, economica e sociale di un paese, occorre tener conto anche della legislazione interna applicabile e degli accordi internazionali bilaterali o multilaterali in vigore, nonché delle precedenti esperienze di quello Stato in rapporto agli investimenti stranieri.

Una delle principali preoccupazioni degli investitori stranieri riguarda il rischio di esproprio del valore reale o economico delle attività o, addirittura, dell'intero progetto. Un altro rischio non trascurabile è quello di un cambiamento sfavorevole che potrebbe riguardare il quadro normativo, ma anche, più indirettamente, il regime fiscale, i controlli sul cambio, le norme sul lavoro e ambientali, quelle sull'abbandono degli impianti e la regolamentazione delle importazioni e delle esportazioni. Sarà importante, per gli sponsor del progetto, capire se tali rischi possono provenire dal governo centrale o da quelli locali. Gli sponsor del progetto potranno fare ben poco per impedire il verificarsi di modifiche sfavorevoli della normativa, e questo dovrebbe consigliarli di concentrarsi sulla possibilità di ottenere un indennizzo, nell'eventualità che dovessero essere adottate modifiche di questo tipo.

La partecipazione dello Stato a un progetto di un gasdotto transnazionale sarà ovviamente, in primo luogo, una conseguenza della sua natura di soggetto dell'investimento dall'estero e, in genere, del ruolo di sostegno e di agevolazione che potrà svolgere nei riguardi della realizzazione del progetto e del suo funzionamento nel corso degli anni. Ma spesso lo Stato ricercherà forme più dirette di partecipazione, riservandosi una quota del capitale azionario del progetto stesso. In questo caso, la sua funzione non si esaurirà nel concedere diritti in cambio del versamento di canoni, tariffe o altri compensi, ma assumerà le dimensioni di una partecipazione a pieno titolo, di solito attraverso il veicolo di un'azienda petrolifera di Stato. In questo modo, lo Stato si espone (in proporzione alla sua quota azionaria) ai rischi del progetto e diventa beneficiario dei vantaggi economici prodotti dalla sua attuazione.

Transito e trasporto

La libertà di transito dei beni costituisce un fattore di importanza cruciale per la riuscita di qualsiasi progetto di gasdotto o di GNL. Le leggi internazionali hanno riconosciuto già da tempo il diritto di uno Stato di godere di libertà di transito nel territorio di un altro Stato. Accanto a questo, e forse in contraddizione con questo, vi è il riconoscimento incondizionato del diritto sovrano di uno Stato sul suo territorio, che gli conferisce, tra l'altro, il potere di impedire o restringere il transito da parte di altri soggetti.

La conclusione di accordi riguardanti progetti transnazionali nel settore del gas e la loro attuazione comportano il riconoscimento degli interessi di ogni singolo Stato e un loro bilanciamento a fronte degli interessi di tutti gli altri Stati in rapporto all'incremento degli scambi commerciali nella regione di cui fanno parte. L'attuazione e la regolamentazione degli accordi di transito avranno luogo sullo sfondo di un buon numero di trattati relativi al transito di beni e, in particolare, al transito di energia. Inoltre, il transito può assumere forme diverse.

Il *transito di attraversamento* o *transito classico* è il movimento di beni, prodotti in uno Stato, che da qui vengono trasportati, attraverso il territorio di un altro Stato, fino al territorio di un terzo Stato. Lo Statuto sulla Libertà di Transito, approvata dalla Convenzione di Barcellona nel 1921, fu il primo accordo internazionale ad affrontare la questione del transito, che veniva così definito: «persone, bagagli e beni […] saranno considerati in transito attraverso un territorio […] quando il passaggio attraverso il detto territorio […] rappresenti solo una parte di un tragitto più lungo, i cui punti di partenza e di arrivo siano situati oltre le frontiere dello Stato attraverso il cui territorio si effettua il transito».

La realizzazione del progetto di un gasdotto transnazionale può sollevare anche alcune questioni relative al transito di beni attraverso il territorio di un singolo Stato. Questa situazione viene definita a volte *transito interno*, ma il più delle volte è indicata con la parola *trasporto*. Tuttavia, si tratta di espressioni da usare con una certa cautela, in quanto prive di valore scientifico.

Fino a un'epoca relativamente recente, il trasporto o il transito di gas erano effettuati da poche imprese in posizione di monopolio. Ma, negli ultimi anni, la liberalizzazione delle politiche energetiche nei paesi dell'Europa occidentale ha portato all'emanazione delle direttive sul transito di gas, e creato le condizioni per la stipula del TCE, avvenuta nel 1994. Mentre le direttive europee sul transito si basano sul concetto di transito transnazionale (stabilendo in questo modo la liberalizzazione dei regimi di import/export nell'ambito di un

'mercato energetico interno', piuttosto che in quello del transito classico), il TCE applica i principii generali del transito al caso specifico del commercio di energia. Inoltre, il TCE ha permesso di applicare i principii dell'Organizzazione Mondiale del Commercio (OMC) anche agli Stati che non ne fanno parte.

Imposte e struttura

Come in tutti i progetti industriali, è importante valutare con attenzione gli aspetti fiscali e strutturali, che influiranno per sempre sulla natura dell'entità che sarà costituita. Per es., la scelta di utilizzare una joint venture contrattuale o una società semplice può comportare per gli sponsor maggiori o minori possibilità di detrazione dei costi, rispetto a quelli consentiti da una società per azioni. Benché sia priva di una personalità giuridica separata, una joint venture contrattuale non offrirà alcun tipo di schermatura fiscale ai singoli partecipanti. Lo stesso avverrà in genere nel caso di una società semplice, ma non sempre in quello di una società a responsabilità limitata, utilizzata come veicolo specifico (*special purpose vehicle*) per la realizzazione e la gestione del progetto. La scelta dell'entità da utilizzare può influire sull'ammortamento dei costi e sul diritto a effettuare tale detrazione, ma di solito non modificherà l'obbligo complessivo di pagare le imposte sui profitti realizzati dall'impresa.

Mentre le regole fiscali possono variare nelle diverse giurisdizioni e secondo il tipo di progetto, è probabile che l'impresa, nel caso sia stata costituita come azienda permanente, venga tassata nel paese dove si trova la sua sede principale. Le considerazioni di carattere locale possono essere soggette all'influenza di normative più ampie, come la Convenzione Modello sulla Doppia Imposizione Fiscale elaborata dall'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE), anche se molti territori da cui si estrae gas, o attraversati dai gasdotti, non sono membri dell'OCSE e, di conseguenza, non sono tenuti all'applicazione delle norme stabilite dalla Convenzione Modello. Di norma, tuttavia, la società di joint venture è soggetta al versamento delle imposte in tutte queste giurisdizioni, sulla base della legislazione interna di ciascuna di esse. Essa deve anche rispettare le disposizioni di qualunque trattato internazionale o accordo locale a favore di un singolo progetto, che può assumere in molti casi la forma di un accordo del governo ospitante o di un accordo di attuazione.

I proprietari dell'impresa possono essere soggetti a tassazione anche sul territorio di un altro paese, in cui siano residenti. A seconda del metodo adottato dal paese di residenza per alleviare la doppia imposizione, che può essere quello dell'esenzione oppure quello del credito di imposta, il contribuente potrà essere esonerato da ogni ulteriore imposta, oppure gli sarà riconosciuto un credito di imposta nel territorio in cui è residente, equivalente alle tasse pagate nel paese in cui ha sede o in cui opera l'azienda produttrice di utili. Se nel paese di residenza l'aliquota fiscale sugli utili è maggiore, il contribuente dovrà versare allo Stato la differenza. Tuttavia, nel caso della conclusione di un accordo di moderazione fiscale tra il paese di residenza e quello in cui opera l'impresa, questa differenza potrà non essere addebitata al contribuente, *in toto* o solo in parte.

Se il veicolo prescelto è una società per azioni, in generale, è questa la responsabile del pagamento delle imposte sugli utili nella giurisdizione dove è residente (fermo restando quanto si è detto sopra a proposito degli obblighi fiscali nel luogo in cui si svolgono le operazioni, se questo è diverso dal luogo di residenza) ed è autorizzata, nel calcolare tali utili, a detrarre le spese sostenute. Se non vi sono entrate da cui detrarre i costi, la detrazione di questi ultimi sarà rimandata al momento in cui la società comincerà a produrre un reddito, cioè di solito al momento in cui avrà inizio l'attività commerciale.

La procedura di detrazione dei costi può essere accelerata, ossia utilizzata dagli azionisti della società, se il paese di residenza dell'azionista consente la cessione effettiva di questi sgravi fiscali dalla joint venture in base a disposizioni specifiche o al momento della dichiarazione dei redditi consolidata. Dato che in genere queste disposizioni, per essere applicabili, richiedono che l'attività commerciale abbia già avuto inizio e anche che la società e l'azionista abbiano la stessa residenza fiscale, le occasioni di accelerare la detrazione dei costi sono in pratica limitate.

Nel caso di una società semplice, in base ad alcune norme del diritto comune, le responsabilità della società sono responsabilità dei soci, così come i redditi e i guadagni della società sono redditi e guadagni dei soci. Le quote del reddito, dei guadagni e delle responsabilità spettanti a ciascun socio sono stabilite nell'atto costitutivo della società. L'uso di una società con tali caratteristiche permette di attuare più rapidamente la detrazione dei costi, attraverso un rendiconto annuale del reddito, dei guadagni e delle perdite effettivamente realizzati da quando l'attività commerciale ha avuto inizio.

Nel caso di una joint venture contrattuale, l'impresa non ha obblighi fiscali distinti da quelli delle società partecipanti. In genere, ogni singola società è responsabile di una quota percentuale dei costi e delle spese, ma gli utili non vengono ripartiti. Ogni società partecipante ha diritto a detrarre le spese sostenute, in base alle norme fiscali in vigore nel suo paese di residenza.

Trattati internazionali e sostegno dello Stato

Oltre all'applicazione generale dei trattati bilaterali e multilaterali riguardanti l'investimento e il commercio tra gli Stati, la realizzazione di un gasdotto transnazionale può comportare anche la conclusione di accordi

specifici tra gli Stati interessati, in relazione alla proprietà, alla costruzione e alla gestione dello stesso gasdotto, come è avvenuto, per es., nella regione del Caspio. È probabile che gli accordi internazionali di questo tipo facciano riferimento a principii esistenti, contenuti negli accordi riguardanti gli investimenti e il commercio, già sottoscritti dagli Stati interessati. Il nuovo accordo internazionale servirà ad applicare tali principii generali alla situazione specifica dei progetti per il trasporto di gas naturale, oltre a promuovere e proteggere gli investimenti effettuati dagli investitori stranieri e a perseguire obiettivi più ampi, come la diversificazione e la sicurezza degli approvvigionamenti energetici e lo sviluppo delle infrastrutture regionali.

Anche nel caso in cui la legislazione dei singoli Stati attraversati da un gasdotto non sia sufficientemente sviluppata, e gli stessi accordi relativi al progetto finiscano per essere incorporati nella legislazione locale, può ugualmente accadere che lo Stato in questione abbia sottoscritto uno o più trattati bilaterali o multilaterali di portata più ampia, che produrranno effetti anche in materia di costruzione e gestione dei gasdotti.

Uno dei trattati che interessa maggiormente il settore dei gasdotti transnazionali è il TCE, un accordo multilaterale stipulato nel 1994, che regola il commercio, gli investimenti e molte altre materie nel campo energetico. Ha sostituito la Carta Europea dell'Energia, promulgata nel 1991. Al testo del Trattato si sono aggiunti numerosi accordi, dichiarazioni e protocolli riguardanti la stessa materia. Il suo campo di applicazione riguarda, come è stato definito, i «prodotti e materiali energetici» e l'«attività economica nel settore energetico».

In linea generale, il TCE punta ad applicare i principii dell'Accordo Generale sulle Tariffe e il Commercio (General Agreement on Tariffs and Trade, GATT 1994) e altri strumenti analoghi che accompagnano l'accordo dell'OMC agli accordi conclusi con le parti contraenti dello stesso TCE, che non siano membri dell'OMC, inserendoli in una cornice giuridica tesa a promuovere la cooperazione a lungo termine nel settore dell'energia. Tale obiettivo comporta, per le parti contraenti del TCE ma non appartenenti all'OMC, precisi obblighi di applicazione dei principii, stabiliti dal GATT, della *nazione più favorita* e del *trattamento nazionale*, al transito e agli investimenti relativi ai materiali e ai prodotti energetici. Inoltre, le disposizioni del TCE si applicano non solo alle decisioni emanate a livello del governo centrale, ma anche a quelle di altri organi dello Stato. Le procedure di risoluzione delle controversie stabilite dal TCE si applicano, tra l'altro, alle questioni riguardanti gli investimenti, il transito e la concorrenza.

Oltre a questi trattati tra gli Stati interessati, la realizzazione dei progetti di gasdotti o di GNL può comportare la conclusione di accordi tra i singoli Stati e gli sponsor del progetto, sotto forma di accordi di sostegno noti come *accordi di attuazione* (*implementation agreements*) o, più comunemente, *accordi del governo ospitante* (*host government agreements*). La natura e la portata di questo tipo di accordi dipenderà da numerosi fattori: la situazione dello Stato ospitante e lo sviluppo del suo regime giuridico e fiscale, la sua esperienza nel campo degli investimenti stranieri e il suo grado di adesione a concetti come il principio di legalità. Per es., la realizzazione di un gasdotto transnazionale in Europa occidentale, come l'Interconnector tra il continente e il Regno Unito, non richiederà verosimilmente alcun trattamento o sostegno specifici da parte dei governi ospitanti del Regno Unito e del Belgio, alla luce dell'elevato grado di sviluppo delle economie e dei regimi giuridici di questi due paesi. Diverso è il caso della realizzazione di gasdotti negli Stati dell'ex Unione Sovietica, dove sarà necessario ottenere uno specifico sostegno da parte dei governi ospitanti.

È probabile che gli accordi conclusi con un governo ospitante riflettano gli obblighi stabiliti in un corrispondente accordo intergovernativo, riguardante materie come la protezione degli investimenti e il commercio. Generalmente parlando, tale accordo avrà posto le basi dell'azione di facilitazione e di sostegno al progetto di gasdotto svolta dal governo. Tra le materie regolate dall'accordo, vi saranno le concessioni di diritti sui terreni, gli impegni ad azioni di sostegno da parte del governo e di altri organismi statali, l'assegnazione delle licenze e dei permessi, l'importazione e l'esportazione di beni e di persone, i diritti di transito, e i problemi relativi alla sicurezza e alla protezione delle attività collegate al gasdotto. È probabile che siano affrontate anche le questioni fiscali o altre forme di partecipazione dello Stato, così come quelle relative alla disponibilità e alla convertibilità della valuta. Ogni accordo del governo ospitante riflette le condizioni particolari del suo paese, anche se si dovrebbe giungere in breve, grazie all'opera di diversi organismi e istituzioni, alla pubblicazione di modelli di accordo o di accordi quadro.

Inoltre, è probabile che questo tipo di accordi si estenda anche alla partecipazione dello Stato ospitante (o di un ente statale operante nel settore petrolifero o di un'autorità locale, come può essere un governo regionale) nella società che gestisce il gasdotto o nel progetto del gasdotto più in generale.

Le leggi e i regolamenti del paese ospitante possono trovarsi in una fase ancora iniziale di sviluppo (come, per es., nella regione del Caspio), rendendo necessaria l'adozione di accordi del governo ospitante estremamente dettagliati, senza escludere la possibilità di una promulgazione dei documenti relativi al progetto nella legislazione locale. Oppure, le leggi e i regolamenti locali possono essere già molto sviluppati, ma non sempre in modo tra loro coerente. Per es., nel Regno Unito esistono molti strumenti legislativi e regolamentari applicabili alle

questioni relative alla costruzione e al funzionamento dei gasdotti e all'accesso a tali strutture.

Espropriazione

Gli Stati hanno il diritto esclusivo di controllo sull'ingresso e l'uscita dal loro territorio, nonché il diritto di disporre delle loro risorse naturali: ciò include il diritto all'esproprio e alla nazionalizzazione. Inoltre, uno Stato sovrano ha il diritto di regolare l'attività economica sul suo territorio come meglio crede.

L'ondata di nazionalizzazioni e di rinegoziazioni forzate degli anni Settanta portò all'apertura di molte celebri cause arbitrali, per lo più tra la compagnia petrolifera internazionale nazionalizzata e lo Stato che ne aveva deciso la nazionalizzazione. I lodi arbitrali emessi nella controversia tra le compagnie petrolifere e la Libia sono quelli più conosciuti; in tutti i casi (compreso quello Kuwait/Aminoil), gli arbitri riconobbero la validità dei diritti di proprietà di fronte all'azione di esproprio del governo, ma anche – e in particolare nei casi più recenti – il diritto del governo a intraprendere legittimamente tale azione. In tutti i casi, fu stabilito e liquidato un indennizzo per la nazionalizzazione.

Anche se il mondo è profondamente cambiato dai tempi delle espropriazioni dirette e totali, il rischio di un'espropriazione del valore reale o economico delle attività o, addirittura, dell'intero progetto, è ancora in cima alla lista delle preoccupazioni degli investitori internazionali nel settore petrolifero.

Da qualche anno, tuttavia, quello che preoccupa maggiormente gli investitori internazionali non è tanto la minaccia di un'espropriazione diretta, quanto l'effetto composto di molte piccole misure che, sommate insieme, possono produrre un risultato analogo: la cosiddetta *espropriazione strisciante*. Anche gli investitori internazionali nel settore petrolifero temono soprattutto questo genere meno drastico di iniziative assunte dai paesi ospitanti per modificare le condizioni fiscali e regolamentari applicabili a particolari progetti, come i gasdotti. È stato scritto che «[i] cambiamenti al regime fiscale negoziato e stabilito dalle parti, introdotti successivamente, che vadano a detrimento del reddito e del flusso di cassa della compagnia, così come le restrizioni inattese sul rimpatrio dei guadagni in valuta estera, rappresentano forse i casi più eclatanti di rischio politico e sono molto più frequenti delle nazionalizzazioni dirette» (Wälde, 1994).

La posizione attualmente prevalente è che l'espropriazione di una proprietà straniera effettuata da uno Stato sul suo territorio è legale, se accompagnata da un indennizzo pronto, adeguato ed effettivo.

Stabilizzazione

Le clausole di stabilizzazione (o di 'congelamento') hanno lo scopo di impedire a un governo di abrogare o di intervenire in altro modo, con l'esercizio delle prerogative dello Stato, negli accordi di investimento conclusi con le compagnie straniere. Gli sponsor dei progetti energetici a lungo termine hanno sempre cercato di ottenere una maggiore protezione dell'investimento, oltre i normali requisiti di stabilità validi per i progetti industriali a breve-medio termine. Nei negoziati relativi agli investimenti sulle risorse energetiche, come i progetti di gasdotti, si tende quindi a utilizzare tutti i metodi contrattuali di gestione del rischio politico disponibili, comprese le clausole di stabilizzazione.

Con il termine *stabilizzazione* si indica la raccolta di disposizioni in base alle quali lo Stato concorda con la società del gasdotto di non esercitare i poteri, di cui gode in quanto Stato, per emendare o modificare gli accordi contrattuali attraverso azioni legislative o amministrative. Tali disposizioni possono spingersi fino a stabilire le misure di livellamento, che consentono ai soci promotori di mantenere nel tempo il valore economico di un gasdotto o di un progetto di GNL.

L'obiettivo tradizionale delle clausole di stabilizzazione è di congelare la legge applicabile, il regime fiscale o altre condizioni di investimento essenziali. Tali clausole, cadute progressivamente in disuso negli anni Settanta, sono tornate in auge negli anni Ottanta e Novanta, e in particolare nei paesi caratterizzati da regimi economici in transizione, come quelli già appartenenti all'Unione Sovietica e i paesi in via di sviluppo, interessati a incoraggiare gli investimenti dall'estero. A differenza delle prime clausole di stabilizzazione (risalenti agli anni Sessanta e Settanta), le clausole di stabilizzazione moderne non impegnano il governo in quanto tale, ma fanno ricadere sull'impresa di Stato la responsabilità di un'azione unilaterale da parte del suo governo. Sebbene si riconosca che le imprese di Stato non sono in grado di controllare l'operato dei loro governi, si pensa che possano assumersi il rischio finanziario di origine politica nei loro rapporti contrattuali.

Nella pratica corrente sembra prevalere questa tendenza ad allocare il rischio politico alla compagnia di Stato, poiché si ritiene che essa si trovi non solo in una posizione migliore per influire su questo rischio, ma anche più vicina alla fonte di questo rischio. In questo senso, le moderne clausole di stabilizzazione funzionano in effetti come disposizioni di allocazione del rischio. Anche se è improbabile che l'esistenza di una clausola di stabilizzazione sia di per sé sufficiente a impedire a uno Stato sovrano di modificare i termini o l'equilibrio di un contratto mediante un atto legislativo o amministrativo, la forma e la sostanza della clausola possono assumere un peso significativo al momento di valutare le dimensioni dell'indennizzo spettante all'investitore straniero.

I lodi arbitrali finora emessi su tale materia indicano che, a prescindere dai diversi termini utilizzati,

l'identità dell'arbitro può influire sulla decisione in merito alla natura e agli effetti di una clausola di stabilizzazione. Sugli effetti legali delle clausole di stabilizzazione esistono numerose scuole di pensiero, che si sono espresse nel contesto del conflitto di leggi (dove la clausola di stabilizzazione è vista sostanzialmente come una clausola che limita la scelta della legge, stabilendo la non applicabilità di certe leggi) o nel contesto del diritto sostanziale, che esamina se l'azione contraria a una clausola di stabilizzazione condotta da uno Stato rappresenti una violazione del diritto internazionale.

In termini generali, una clausola di stabilizzazione rappresenta un compromesso tra gli interessi dell'investitore straniero, che desidera un ambiente trasparente e stabile per i suoi investimenti, e la sovranità dello Stato, ivi compresa la sua libertà di legiferare e di perseguire i propri interessi. I precedenti più recenti sembrano suggerire un approccio alle clausole di stabilizzazione che non cerca di congelare la legge e l'esercizio della sovranità per il periodo dell'accordo ma si concentra piuttosto sulle conseguenze dell'esercizio dei diritti sovrani di uno Stato, tra cui il diritto a nazionalizzare. In tali circostanze, le parti ricercheranno insieme le disposizioni più idonee ad affrontare le conseguenze di un atto del genere, che prevederanno il più delle volte il versamento di un pronto, adeguato ed effettivo indennizzo all'investitore straniero o, in un numero minore di casi, la possibilità di rivedere i termini dell'accordo, per adeguarli ai cambiamenti prodotti dall'eventuale decisione dello Stato di esercitare i propri poteri sovrani.

Liberalizzazione e regolamentazione

Nel considerare i processi di liberalizzazione, occorre tener conto delle diverse fasi attraversate da questi processi e di quanto sia avanzato lungo la linea del tempo lo sviluppo delle infrastrutture del settore del gas in un dato paese. Infatti, mentre alcuni Stati hanno già sviluppato un sistema di infrastrutture adeguato, altri sono ancora alle prese con la sua realizzazione.

Sebbene tendenze alla liberalizzazione dei mercati del gas siano affiorate in molte giurisdizioni, è forse preferibile esaminare tali processi nel contesto della UE. La loro evoluzione non costituisce forse un precedente per le altre giurisdizioni, ma può aiutarci a individuare alcuni principii di più vasta applicazione. Tra i diversi Stati membri della UE, la maggior parte ha sviluppato la propria industria del gas come un'impresa monopolistica protetta o sostenuta dallo Stato. Alcuni di essi, tuttavia, si sono orientati ultimamente verso un frazionamento della proprietà o della gestione degli impianti e dei sistemi, e l'adozione di condizioni di accesso agli impianti trasparenti e non discriminatorie. È probabile però che anche i paesi che si sono mossi in questa direzione conservino in futuro i propri 'campioni nazionali', con i quali i nuovi partecipanti dovranno venire a patti se vorranno approfittare delle nuove opportunità offerte dalla liberalizzazione.

La costruzione di nuovi terminali di rigassificazione del GNL provoca necessariamente problemi a livello locale, che comprendono le preoccupazioni per i possibili danni ambientali e la formazione del consenso amministrativo e politico. Una situazione di questo tipo si è presentata in seguito alla prevista vendita di GNL nigeriano all'italiana Enel negli anni Novanta, quando il progetto di costruzione di un impianto di rigassificazione in Italia dovette essere abbandonato, per l'opposizione delle forze politiche e ambientaliste locali. Si può prevedere l'emergere di analoghe difficoltà in relazione a tutti i nuovi terminali proposti; questo potrebbe valere anche per l'ampliamento degli impianti già esistenti, anche se probabilmente in misura minore.

Al di là dei problemi locali, i contenuti del più ampio dibattito sulla struttura e lo sviluppo complessivi del settore del gas in Europa sono mutati negli ultimi anni. Le compagnie energetiche statunitensi, fortemente orientate al mercato, si sono sostanzialmente ritirate dai mercati europei, e la loro partenza ha coinciso con un indebolimento della spinta iniziale verso la liberalizzazione e la creazione di nuovi mercati. Senza rinnegare l'importanza di queste iniziative, sono stati rivalutati ultimamente anche altri aspetti, come quelli relativi alla sicurezza e alla diversificazione degli approvvigionamenti. In tutta la UE esistono disposizioni che regolano l'accesso per i terzi agli impianti e alle infrastrutture, ma tali requisiti sono temperati dalla presenza di esenzioni per incoraggiare lo sviluppo di nuovi impianti e di deroghe che riconoscono la diminuita capacità dei proprietari in carica di rispondere alle domande di accesso, a causa di impegni precedenti.

Alle spinte iniziali verso la creazione di mercati del gas naturale come materia prima si sono affiancate oggi quelle verso un cambiamento delle strutture e delle aziende. Per es., è stato stabilito l'obbligo, per tutti i paesi membri della UE, di nominare un'autorità di regolamentazione indipendente per il settore del gas naturale. Inoltre, sono state introdotte norme relative al frazionamento obbligatorio delle aziende, che costringeranno molti degli attuali proprietari, come l'olandese Gasunie, a disaggregare le attività legate alla proprietà e alla gestione delle infrastrutture da quelle riguardanti la vendita, l'acquisto e il commercio del gas naturale.

Oltre a questi cambiamenti obbligati, molte imprese esistenti hanno avviato spontaneamente una ristrutturazione delle loro attività, quando hanno ritenuto che ciò potesse andare a vantaggio della loro azienda. Un esempio di questa tendenza potrebbe essere la scissione di British Gas (BG), avvenuta alla metà degli anni Novanta. British Gas decise di separare i suoi interessi nel settore della vendita all'ingrosso e al dettaglio del gas (confluiti in Centrica) da quelli riguardanti le attività upstream

e la proprietà dei sistemi (confluiti in BG). Il processo di disaggregazione è proseguito poi, sotto il controllo della BG, con la separazione delle attività relative alla proprietà dei sistemi e la loro fusione con National Grid, proprietaria delle infrastrutture elettriche, che portò alla nascita di National Grid Transco. Questa tendenza è stata ulteriormente accentuata dalla recente cessione di alcune parti del sistema di distribuzione del gas effettuata da National Grid Transco a favore di altri investitori, tra cui alcune banche di investimento.

La seconda Direttiva europea sul gas (2003/55/CE) fu adottata il 26 giugno 2003 e, sebbene sia generalmente applicabile a tutti i paesi membri della UE, i modi e gli effetti della sua attuazione nella legislazione dei vari paesi possono variare. Per es., nel Regno Unito, le disposizioni applicabili relative agli interconnector sono soggette al rilascio di una serie di autorizzazioni. Le disposizioni riguardanti i terminali GNL sono enunciate in un regolamento, mentre non esiste un regolamento riguardante la procedura di autorizzazione dei terminali dei gasdotti, che è soggetta alla supervisione del Ministero del Commercio e dell'Industria. Questa differenza di approccio può apparire sorprendente, quando si consideri che questi regimi separati si applicano a infrastrutture fisiche, che producono l'identico effetto di immettere gas naturale in un unico sistema di distribuzione. Che differenza può esserci infatti tra le molecole di gas naturale introdotte nel sistema di trasmissione/distribuzione dal gasdotto BBL e le molecole di gas naturale introdotte nello stesso sistema di trasmissione/distribuzione dal terminale GNL Dragon?

Tra gli obblighi previsti dalla seconda Direttiva sul gas vi è quello di consentire l'accesso agli impianti di gas naturale, compresi quelli di GNL, in modo obiettivo, trasparente e non discriminatorio. Tuttavia, tali obblighi possono essere soggetti a deroghe, in particolari circostanze. Il primo caso riguarda l'eventualità che il rispetto della Direttiva contrasti con quello degli impegni assunti in base ai contratti esistenti. Il secondo riguarda le nuove infrastrutture, suscettibili di aumentare il livello di competizione ma che non potrebbero essere sviluppate in assenza di un'esenzione di questo tipo.

Un esempio degli effetti pratici di tali disposizioni è fornito dalla storia del terminale di GNL Dragon a Milford Haven, nel Galles. Questo impianto di rigassificazione, promosso da Petroplus, passò in seguito sotto il controllo di BG e Petronas. In seguito a un'indagine condotta dall'autorità di regolamentazione dell'industria del gas nel Regno UNito, l'impianto fu esentato dagli obblighi previsti dalla seconda Direttiva sul gas in base alle seguenti considerazioni: *a*) l'impianto avrebbe aumentato la concorrenza e la sicurezza degli approvvigionamenti; *b*) la separazione della proprietà legale e la struttura delle cariche non avrebbero ostacolato lo sviluppo della concorrenza; *c*) il livello di rischio del progetto giustificava l'esenzione; *d*) lo sviluppo dell'impianto non avrebbe diminuito l'efficienza del mercato interno del gas.

La seconda Direttiva sul gas è considerata di solito un passo importante verso la realizzazione di un mercato unificato e liberalizzato del gas naturale. Rimangono tuttavia un certo numero di questioni che dovranno essere oggetto di un ulteriore approfondimento, quali, per es.: la natura e la portata del processo di disaggregazione (e se debba essere applicato alle attività di gestione o alla proprietà degli impianti); l'opportunità di introdurre disposizioni del tipo *use it or lose it* in relazione alla capacità disponibile; la sovrapposizione, e in alcuni casi il contrasto, tra le norme emesse dai vari organismi politici, enti amministrativi e garanti della concorrenza, riguardanti il settore del gas naturale.

Nel luglio del 2005, il Consiglio e il Parlamento europei hanno approvato il Regolamento (CE) 1775/2005 (il nuovo Regolamento), che contiene una serie di norme supplementari relative all'accesso per i terzi alle reti di distribuzione del gas nella UE. Il nuovo Regolamento mira a stabilire regole non discriminatorie per le condizioni di accesso ai sistemi di distribuzione del gas, che tengano conto delle condizioni specifiche dei mercati nazionali e regionali.

Il nuovo Regolamento affronta molti punti essenziali: le tariffe per accedere alla rete, o i metodi con cui devono essere calcolate; la garanzia dei diritti di accesso per i terzi; la gestione della congestione; la definizione degli obblighi di trasparenza; le regole sul bilanciamento e gli oneri di sbilancio; l'agevolazione della compravendita di capacità.

Leggi sulla concorrenza

Negli ultimi anni, la Commissione Europea ha assunto un atteggiamento più risoluto nei riguardi delle pratiche seguite nel settore del gas naturale, attraverso l'applicazione della legislazione europea sulla concorrenza. Gli interventi che hanno interessato l'industria del GNL e del gas di condotta sono stati:

- nel 2001, la Commissione comunicò ai produttori di Corrib Field, in Irlanda, di non avere intenzione di approvare il loro progetto comune per la vendita di gas in Irlanda;
- nel 2002, fu imposto al gruppo commerciale norvegese, noto come GFU, di rivedere gli accordi per la commercializzazione e la vendita in comune di gas naturale;
- sempre nel 2002, i venditori di GNL nigeriano sui mercati europei accettarono di cancellare le clausole di destinazione dai loro contratti. Analoghe discussioni, intavolate dalla Commissione Europea con i produttori algerini, non portarono ad alcun risultato;
- nel 2003, la russa Gazprom accettò di emendare i contratti a lungo termine per la vendita di gas in Italia,

eliminando le clausole di destinazione. Sia Eni che Gazprom chiesero alla Commissione Europea di non introdurre clausole di destinazione nei loro contratti a lungo termine. Le parti si accordarono invece su una revisione dei prezzi. Nel 2004 e nel 2005, le clausole di destinazione furono eliminate anche dai contratti a lungo termine tra Gazprom e Ruhrgas (Germania) e OMV (Austria);

- sempre nel 2003, la Commissione ordinò il rilascio della capacità degli impianti di rigassificazione operanti in Spagna, giudicando che la tesi che non vi fosse capacità disponibile non potesse essere sostenuta nelle condizioni date, in cui la stessa capacità era tenuta in riserva sulla base di un contratto di opzione concluso con una società affiliata;
- nel 2004, la Commissione aprì un'indagine riguardante le clausole di destinazione contenute nei contratti per il trasporto (e non per la compravendita) di gas, sottoscritti da Gaz de France (il trasportatore) e da Eni ed Enel (gli utenti). L'indagine fu chiusa dopo che le parti accettarono volontariamente di cancellare le clausole di destinazione dai relativi contratti.

Non si deve inoltre dimenticare che la legge europea sulla concorrenza produce un effetto immediato sui mercati. A differenza di molti regimi giuridici basati sulla *common law*, che puntano a mantenere inalterati i termini concordati tra le parti per tutta la durata di un contratto, le leggi europee sulla concorrenza possono disporre una revisione delle condizioni contrattuali nel contesto dei mercati e dei cambiamenti intervenuti nel corso degli anni. In tal modo, un contratto a lungo termine, che aveva avuto una funzione di stimolo della concorrenza nelle condizioni legali ed economiche in cui era stato stipulato, può essere rimesso in discussione in seguito al cambiamento di tali condizioni.

Oltre a questi elementi della legge europea sulla concorrenza, che agiscono sul mercato del gas naturale e sugli accordi che possono impedire, distorcere o limitare la concorrenza, l'industria del gas naturale è influenzata anche dalle norme sulla concorrenza che riguardano le joint venture, le fusioni e altre forme di concentrazione economica. Uno dei primi casi di questo tipo è stata la fusione tra Exxon e Mobil, quando, in conformità alla legge europea sulla concorrenza, fu richiesto all'entità assorbita di cedere la propria partecipazione nell'olandese MEGAS, affiliata alla Mobil, come condizione per l'approvazione della fusione.

Scelta della legge

In genere, le parti contraenti sono libere di pattuire quali leggi e norme desiderano siano applicate al loro affare e alla risoluzione di eventuali controversie, in base ai loro accordi contrattuali. Con la scelta di una legge regolatrice del contratto si tenta di solito di ridurre al minimo il rischio che una corte o un altro tribunale interpretino un accordo in modo diverso da quello indicato dalla legge specificata. In assenza di motivi di ordine pubblico, il caso più frequente nella maggior parte delle giurisdizioni è che le corti diano effetto alla scelta di legge specificata dalle parti nei loro accordi. La ratifica della natura e dell'effetto della legge scelta dalle parti nel contesto di una particolare controversia sarà quindi oggetto di una specifica perizia. Anche se la legge scelta è quella di un sistema giuridico nazionale, sarà comunque necessario considerare se tale legge sia applicabile in tutti i casi.

È raro che l'indicazione della propria legge domestica, come scelta preferita di una parte, sia giudicata accettabile dall'altra. In molti casi ci si orienta quindi verso un'alternativa neutrale, che può essere rappresentata dalla legge di un altro Stato o da una legge composita, che punti, per es., a ribadire i principii legali comuni ai due sistemi giuridici nazionali. A volte ci si accorda sull'applicazione di una *lex mercatoria*, che faccia riferimento all'ordinamento giuridico generale ricavabile dai trattati multilaterali, dalle regole seguite dagli organismi arbitrali e dagli usi commerciali o, più genericamente, dai principii applicabili a tutti i sistemi giuridici sviluppati. L'opinione prevalente è che sia comunque preferibile accordarsi su una chiara indicazione della legge scelta, piuttosto che lasciare che siano le regole della legge internazionale a determinare la materia.

Nel considerare le questioni riguardanti la legge applicabile, occorre valutare anche il livello di sviluppo della legislazione locale e del sistema giudiziario locale. In certe condizioni, i soci fondatori del gasdotto possono chiedere che i contratti stipulati con la controparte siano trasformati in leggi, entrando a far parte della legislazione dello Stato ospitante. In questa situazione, piuttosto frequente, si deve fare attenzione al rischio di sovrapposizioni o di veri e propri conflitti tra la scelta di una legge neutrale, come può essere la legge inglese, e l'incorporazione del contratto nella legislazione locale, che trasforma quella scelta in una parte della legge locale.

La soluzione della questione di quale legge debba regolare un contratto e della libertà delle parti di scegliere la legge che preferiscono sarà fortemente influenzata dalla situazione del paese ospitante e dalla natura e dalle dimensioni del gasdotto o del progetto di GNL che si intende realizzare.

Recentemente questi aspetti degli accordi contrattuali sono diventati elementi importanti dei negoziati. A volte, l'unica condotta possibile è accettare l'imposizione della legge dello Stato ospitante. Nel caso di un gasdotto transnazionale, questo può portare alla segmentazione di un unico gasdotto in tratti soggetti a leggi applicabili differenti (a seconda del territorio in cui sono situati i diversi tratti), limitando le possibilità di una strutturazione ottimale del progetto e riducendo in ogni caso la flessibilità degli accordi finanziari.

Dal punto di vista della certezza, la scelta di un sistema giuridico nazionale offre sicuramente le maggiori garanzie, ma non sempre è una soluzione praticabile. È anche possibile che la legge scelta assuma la forma di una legge ibrida, che può inglobare i principii comuni alla legge dell'investitore straniero e a quella dello Stato ospitante, oppure, in mancanza di tali principii comuni, contenere una clausola per l'applicazione delle leggi di un sistema giuridico specificato. In ogni caso, l'indicazione di qualche forma di legge applicabile è preferibile al silenzio su questo punto. Quanto minore sarà la certezza contenuta nella clausola di scelta della legge, tanto maggiore sarà il grado di discrezionalità accordato al giudice o all'arbitro. Di conseguenza, aspetti come la personalità dell'arbitro o la sua nazionalità possono diventare elementi importanti del processo di risoluzione delle controversie.

Qualora le parti contraenti si accordino per indicare una legge nazionale come legge applicabile del contratto, è probabile che si svolgano ulteriori trattative per stabilire quale particolare legge nazionale dovrà essere applicata. Ogni legge nazionale presenterà aspetti vantaggiosi e svantaggiosi, e la struttura complessiva del progetto, così come i suoi scopi, determineranno quale scelta sarà più adatta alle circostanze (quella di un singolo sistema giuridico nazionale o di un sistema composito). Tra gli aspetti di cui si dovrà tenere conto a tale riguardo, i principali sono i seguenti.

- Nell'eventualità di una rottura del contratto, la legge scelta prevede un normale risarcimento o un indennizzo punitivo, con il pagamento di una somma superiore al danno cagionato?
- La legge scelta riconosce la personalità giuridica separata e punta a proteggere i diritti di proprietà?
- Riconosce le garanzie mobiliari e gli accordi fiduciari ed è accettabile per le banche e gli altri istituti di credito?
- In che misura tale legge rispetta l'esecutorietà di un contratto in conformità con i suoi termini e si oppone al principio secondo cui il mutamento delle circostanze può giustificare un cambiamento degli obblighi contrattuali?
- La legge scelta possiede un adeguato livello di certezza e affidabilità?
- Viene comunemente adottata come fonte del diritto o come autorità persuasiva, in particolare nei mercati emergenti?
- La legge scelta è un sistema di *common law*, basato sui precedenti, o di diritto civile, basato sull'interpretazione di un codice?
- La legge scelta è adeguatamente accessibile e vi è un numero sufficiente di legali in quella giurisdizione, esperti nelle questioni relative ai gasdotti e agli impianti di GNL?

Risoluzione delle controversie

Se un tempo le questioni relative alla risoluzione delle controversie erano considerate un elemento secondario degli accordi contrattuali e non venivano quasi mai discusse, oggi non è più così. Infatti, nella documentazione dei progetti saranno quasi sempre presenti disposizioni che prevedono il ricorso a un arbitrato in una giurisdizione esterna. Inoltre, spesso vengono inserite disposizioni supplementari concernenti la possibilità di unificare le controversie comuni in base ai diversi documenti del progetto, e il raggiungimento dell'eliminazione delle incongruenze esistenti tra le disposizioni sulla risoluzione delle controversie, contenute nel documento di progetto e negli accordi o nei trattati internazionali applicabili, come il TCE. Nelle pagine seguenti saranno delineate alcune delle questioni che si presentano più frequentemente e che occorre risolvere in relazione a tali disposizioni.

In primo luogo, occorre decidere se l'arbitrato debba essere *ad hoc* (in cui le parti stabiliscono le regole e le procedure da applicare), istituzionale, o amministrato e pertanto soggetto alle regole e alle procedure di un corpo arbitrale internazionale (come la Camera di Commercio Internazionale, CCI, o il Centro Internazionale per la Risoluzione delle Controversie sugli Investimenti, CIRDI). La Commissione delle Nazione Unite sul Diritto Commerciale Internazionale (CNUDCI) ha elaborato un quadro generale di regole appositamente concepite per gli arbitrati *ad hoc*. Nella misura in cui il successo di un arbitrato *ad hoc* dipende dalla disponibilità delle parti a collaborare per stabilire le necessarie procedure, in un momento in cui il loro rapporto potrebbe risultare già compromesso, questa soluzione può dare origine a lunghe (e costose) richieste di ricusazione, nei confronti della corte interessata o del tribunale. Nel complesso, è difficile stabilire regole generali riguardo al metodo più opportuno: ogni decisione dovrà tener conto inevitabilmente delle caratteristiche particolari di ciascun caso.

Nell'ipotesi che le parti si accordino su un arbitrato di tipo istituzionale, è importante che l'istituzione prescelta sia indicata correttamente. Per es., in un caso si è fatto riferimento alla Camera di Commercio Internazionale di Ginevra, mentre la sede centrale della CCI è a Parigi. Per evitare dubbi, e costosi ritardi, è consigliabile utilizzare la clausola di arbitrato standard fornita dalle varie istituzioni. Le parti si accorderanno inoltre in anticipo sul numero degli arbitri e sul modo di designarli.

I principali vantaggi della designazione di un arbitro unico sono: maggiore facilità di organizzazione delle udienze, semplificazione della gestione dell'azione legale e minori costi. La scelta di un arbitro unico, tuttavia, comporta anche inconvenienti non trascurabili, sia per la designazione sia per il raggiungimento di una decisione. A parte i casi in cui la natura della controversia sia tale da indurre le parti a dare la precedenza al risparmio di tempo e di denaro, si preferisce quasi sempre

designare un tribunale composto da tre membri, in cui ciascuna delle parti designa un arbitro e i due arbitri designati si accordano sull'identità del terzo. È preferibile che le parti specifichino cosa accadrebbe nel caso di mancata designazione di un arbitro. Per es., nell'accordo di arbitrato, le parti possono indicare un'autorità designante incaricata di scegliere l'arbitro, nel caso in cui esse non riescano a raggiungere un accordo entro un tempo prestabilito.

Un altro aspetto che merita di essere preso in considerazione è la questione della riservatezza. Una delle ragioni principali per cui si desidera ricorrere all'arbitrato è la convinzione e l'aspettativa che i procedimenti arbitrali abbiano un carattere di riservatezza. Le corti inglesi hanno reputato che gli accordi di arbitrato contengano implicitamente la condizione della riservatezza, tranne alcune eccezioni, come nei casi in cui la divulgazione sia necessaria all'esecuzione del lodo. In altre giurisdizioni (per es., in Svezia e in Australia), le autorità hanno ritenuto al contrario che la riservatezza non sia un requisito essenziale dell'arbitrato e non dovrebbe quindi essere considerata implicita per legge. Anche se l'obbligo della riservatezza è contemplato da alcuni regolamenti istituzionali (come l'art. 30.1 delle Regole arbitrali della Corte Arbitrale Internazionale di Londra, LCIA - London Court of International Arbitration), è quasi sempre preferibile includere espressamente tale condizione nell'accordo arbitrale.

Anche la possibilità di disporre misure cautelari – stabilite dagli arbitri o dalla corte competente – può essere presa in considerazione, allo scopo di evitare ritardi e incertezze non necessari. Molti regolamenti istituzionali, compreso quello della CNUDCI, forniscono agli arbitri la possibilità di accordare misure cautelari di questo tipo. Tuttavia, considerata la riluttanza di molti arbitri alla concessione di tali misure, può essere comunque utile inserire nell'accordo di arbitrato una clausola che le preveda espressamente.

Molti regolamenti istituzionali (compresi quelli della CCI e della LCIA) prevedono che le parti rinuncino a qualunque ricorso o diritto di appello, nella misura in cui tale rinuncia è consentita dalle leggi. Tale disposizione manca, tuttavia, dal regolamento CNUDCI. Il carattere definitivo del lodo arbitrale può avere un effetto positivo laddove si richieda soprattutto una rapida risoluzione delle controversie, ma la presenza di una clausola di questo tipo limita seriamente il diritto delle parti in causa di ricorrere contro una decisione sbagliata.

È consigliabile inoltre specificare sempre la lingua ufficiale dell'arbitrato, includendo possibilmente la condizione che tutti i documenti scritti in una lingua diversa siano accompagnati da una traduzione nella lingua ufficiale dell'arbitrato.

La scelta della giurisdizione o della sede dell'arbitrato non dovrebbe essere compiuta con leggerezza. È probabile che la legislazione della sede fornisca, quanto meno, la legge procedurale dell'arbitrato. Pertanto, sarà opportuno valutare attentamente le caratteristiche di quel sistema giuridico, che possono avere conseguenze decisive su questioni procedurali di importanza fondamentale, quali il diritto delle parti di ricorrere contro una sentenza o la capacità delle corti locali di interferire con il processo arbitrale o di integrarlo. La scelta della sede arbitrale può influire anche sulla scelta degli arbitri e, in particolare, sulle probabilità di avere a che fare con arbitri dotati di una formazione basata sul diritto civile piuttosto che sulla *common law*. L'identità degli arbitri svolge un ruolo di fondamentale importanza nel determinare le caratteristiche e l''aroma' di un arbitrato.

Ottenere una decisione favorevole in un arbitrato e non avere la possibilità di far eseguire o rispettare quel lodo arbitrale significa conseguire una vittoria priva di valore. Per questa ragione, tra gli aspetti presi in considerazione dalle parti figurano molto spesso quelli relativi alla possibilità e alla facilità di esecuzione delle decisioni, a cui dovrebbe affiancarsi una valutazione dei trattati internazionali e della loro applicazione ai singoli Stati.

Anche se l'arbitrato rappresenta uno dei mezzi più comuni di risoluzione delle controversie riguardanti gli accordi contrattuali di un progetto di GNL o di un gasdotto, in certe condizioni è possibile anche il ricorso ad altri mezzi. Nel caso di controversie riguardanti materie tecniche, o comunque di natura meno legale e più legate a problemi di calcolo o di valutazione economica, può essere utile prevedere un meccanismo complementare di perizie.

Finanziamento

Come per molti altri elementi della strutturazione di un progetto di GNL o di un gasdotto transnazionale, lo scopo del progetto e la natura dei partecipanti influirà fortemente sulla natura del suo finanziamento.

Si prenda l'esempio di un gasdotto realizzato soprattutto per trasportare il gas dal punto di produzione fino a quello di vendita. In questo caso, è probabile che tra i partecipanti vi siano le società che si occupano delle attività petrolifere upstream e che sia strutturato come una joint venture contrattuale, conformemente a questi interessi produttivi. In tali circostanze, l'approccio tradizionale nell'industria petrolifera upstream (ovvero, la raccolta di fondi effettuata a livello societario e non del progetto e l'investimento dei fondi nei singoli progetti come capitale netto) prevarrà sul classico project financing. Se il gasdotto transnazionale è stato concepito invece come parte costitutiva di un'infrastruttura regionale, e lo scopo principale dei partecipanti è quello di operare insieme nel campo dei gasdotti, e non quello di far arrivare sul mercato il gas prodotto dai loro impianti, allora è più probabile che il veicolo del progetto sia una

società per azioni (in cui gli sponsor possiedono una quota di partecipazione in qualità di azionisti). In questo caso, sarà più agevole applicare i principii del project financing classico.

Il procedimento più comune è che le modalità di finanziamento entrino a far parte sin da subito del processo di strutturazione e delle trattative riguardanti il progetto, e che vengano sviluppate diverse opzioni finanziarie, per evitare che la scelta di seguire certi percorsi possa causare in seguito problemi in rapporto a una forma preferita di finanziamento. In genere, i produttori di idrocarburi non sono interessati alla costruzione di gasdotti per il trasporto del gas a grande distanza. Anche se è raro che i ricavi potenziali costituiti dal pagamento delle tariffe per l'utilizzo del gasdotto da parte di terzi siano esclusi dai loro calcoli, è altrettanto improbabile che siano considerati un fattore commerciale di primaria importanza. Il trasporto del gas a grande distanza è gestito quasi sempre in un regime di monopolio, e viene percepito spesso come un'attività a basso rischio e a basso margine di profitto.

Nei mercati sviluppati, il mercato del trasporto del gas a lungo termine è dominato dalle società di servizi pubblici o dei gasdotti, che fanno ricorso al finanziamento creditizio a condizioni che riflettono uno scarso livello di rischio per gli investitori. La costruzione di un nuovo gasdotto o il potenziamento di uno già esistente avvengono di regola solo quando vi sia la certezza della loro redditività economica. Quest'ultima è assicurata di solito grazie alla conclusione di contratti di capacità o di volume minimo a lungo termine, in grado di coprire i costi operativi fissi e variabili, la redditività del capitale e il rimborso del debito.

Nei paesi emergenti, è raro che i gasdotti transnazionali siano realizzati dalle società di servizi. Di solito, infatti, sono i produttori a promuovere la realizzazione dei gasdotti, di cui hanno bisogno per convertire la propria produzione in valuta pregiata sui mercati esteri. Tali progetti sono in genere molto costosi e vengono realizzati da un gruppo di partecipanti, sia per ripartire i rischi, sia a causa delle norme vigenti sul territorio in cui si svolgono le attività di produzione.

Nel caso dei progetti di GNL, il project financing offre diverse opzioni di finanziamento del progetto di liquefazione. Tuttavia, questa diversificazione delle forme di finanziamento può essere pagata con una minore flessibilità del progetto di liquefazione, in rapporto alla sua strutturazione complessiva e alle condizioni di vendita del GNL. Per es., nel caso del progetto Ras Laffan, le obbligazioni furono emesse sulla base di un contratto di vendita soggiacente, con un prezzo minimo specificato. Quando questo prezzo minimo fu abbassato in seguito a un aumento dei volumi di produzione, gli obbligazionisti protestarono e alcuni degli sponsor del progetto avanzarono la richiesta di un sostegno finanziario aggiuntivo.

C'è il rischio che la documentazione richiesta per il project financing e il ruolo intrusivo dei finanziatori provochino un aumento dei costi diretti del finanziamento. È anche probabile che il project financing sia più lento e provochi un allungamento dei tempi di realizzazione, che di solito si verificherà proprio nel momento in cui i partecipanti al progetto ne avrebbero fatto volentieri a meno.

Per i sostenitori del project financing, i suoi principali vantaggi sono rappresentati dalla possibilità di escludere il debito del progetto dai propri rendiconti finanziari, di limitare l'esposizione del progetto, e di liberare risorse per le attività di produzione, potenzialmente più redditizie. Queste società possono servirsi dei finanziatori come di un ulteriore strumento al tavolo delle trattative, sostenendo in pratica che, per ottenere il finanziamento, siano necessari particolari accordi commerciali (vantaggiosi per la società). Per quanto riguarda i progetti nei mercati emergenti, l'analisi degli accordi finanziari sarà basata non solo su considerazioni di natura finanziaria, ma anche sulla valutazione della gestione del rischio, sia politico sia commerciale. Molti nuovi progetti sono situati in regioni afflitte da tensioni etniche o con un passato coloniale. È anche ragionevole presumere che molti progetti saranno realizzati in aree ad alto rischio di instabilità politica e nazionale.

È in queste circostanze che l'intervento delle istituzioni finanziarie internazionali può avere un peso che va al di là dell'erogazione di un finanziamento. Molte istituzioni finanziarie internazionali offrono tra i loro servizi un'assicurazione del rischio politico ma, oltre a questi servizi formali, portano con sé un valore aggiunto (il cosiddetto *effetto alone*), in grado di scoraggiare gli Stati o i territori interessati dall'assumere azioni o decisioni ostili al progetto. Nel caso si verifichino avvenimenti ad alto rischio politico, la partecipazione delle istituzioni finanziarie internazionali al progetto permette ai suoi sponsor di disporre di un formidabile alleato. Il governo ospitante sarà infatti obbligato a tener conto del fatto che una sua eventuale iniziativa costituirebbe non solo una rottura degli accordi contrattuali nei riguardi degli sponsor del progetto, ma anche un'inadempienza nei confronti delle istituzioni finanziarie internazionali e una violazione dei trattati. La presenza delle istituzioni finanziarie internazionali non impedirà agli Stati ospitanti di assumere iniziative in relazione al progetto, ma è probabile che produca il risultato di collocare la società del progetto in compagnia di alleati molto utili in tali circostanze. La preferenza riservata alle istituzioni finanziarie internazionali può offrire una certa protezione agli sponsor del progetto; se si considera che probabilmente i mercati emergenti non potranno fare a meno dell'assistenza internazionale per molti anni a venire, è ragionevole infatti presumere che i prestiti accordati

dalle istituzioni finanziarie internazionali si trovino in fondo alla lista degli impegni che il governo ospitante può permettersi di violare.

13.2.8 Conclusione

Lo scopo di questo capitolo era quello di esaminare alcuni temi relativi al commercio transnazionale di gas. In questo settore vengono realizzati progetti di grandi dimensioni, ad alta intensità di capitale, estesi attraverso molte giurisdizioni e sostenuti da una pluralità di partecipanti. Inoltre, la loro collocazione geografica comporta a volte l'assenza di regimi giuridici stabiliti o consolidati nei territori nei quali si sviluppano e l'esigenza di un sostegno solido e durevole da parte dei governi ospitanti. Il settore dei gasdotti è sempre stato limitato per necessità all'ambito locale o, al massimo, regionale. Il settore del GNL, al contrario, è internazionale e collega Stati molto distanti tra loro, anche se sulla base di accordi a lungo termine e, in una certa misura, non flessibili. La trasformazione del settore di distribuzione del gas negli Stati sviluppati, avvenuta negli ultimi anni, ha avuto un notevole impatto sulla natura delle strutture e sulla documentazione contrattuale dei progetti di GNL.

Queste tematiche sono state affrontate in una prospettiva giuridica, ma non bisogna dimenticare che le considerazioni legali sono solo una categoria di considerazioni. Le questioni politiche ed economiche rivestono un ruolo altrettanto importante o, molto probabilmente, ancora più importante nello sviluppo di molti progetti transnazionali in questo settore. Se è vero che, una volta uscito dalla bottiglia, il genio della liberalizzazione difficilmente vi fa ritorno, sembrano esserci poche ragioni di dubitare che questi processi di cambiamento siano destinati a proseguire.

Bibliografia citata

WÄLDE T.W. (1994) *Stabilising international investment commitments: international law versus contract interpretation*, Dundee, University of Dundee, Centre for Energy, Petroleum and Mineral Law and Policy.

PAUL GRIFFIN

Partner, Studio legale Herbert Smith
Londra, Regno Unito

SILKE MUTER GOLDBERG

Associate, Studio legale Herbert Smith
Londra, Regno Unito

13.3

Arbitrato internazionale e contratti petroliferi

13.3.1 Introduzione

L'arbitrato ha svolto un ruolo di primo piano nel processo d'elaborazione del sistema giuridico applicabile agli accordi relativi allo sfruttamento delle risorse di idrocarburi. Le sentenze arbitrali emanate nel corso di mezzo secolo, a partire dal 1951-53, periodo in cui furono pronunciati i primi due giudizi riguardanti l'interpretazione di concessioni di 'vecchio tipo' rilasciate in epoca coloniale dai Sovrani di Abu Dhabi e del Qatar, costituiscono un ricco insieme di precedenti giurisprudenziali.

Gli effetti positivi dei precedenti arbitrali si moltiplicarono nel corso dei cinque decenni successivi, giungendo a coprire diversi aspetti delle relazioni contrattuali ed estendendosi a nuovi tipi di rapporti, come, per es., le recenti forme di accordi di cooperazione tra autorità dei paesi ospiti ed entità straniere – in prevalenza rappresentate da imprese controllate da società transnazionali e da *joint ventures* multinazionali – costituite per intraprendere la realizzazione di grandi progetti tecnologicamente molto avanzati riguardanti lo sfruttamento onshore e offshore di risorse di olio e di gas.

Una rassegna cronologica completa dei lodi arbitrali concernenti le risorse petrolifere porta a raggruppare i dati disponibili in quattro categorie:

- le sentenze arbitrali riguardanti la corretta interpretazione della prima generazione di contratti di concessione, tra cui i lodi *Abu Dhabi* (1951), *Qatar* (1953) e *Aramco* (1958);
- le sentenze arbitrali relative al periodo conflittuale che vide alcuni paesi ospiti adottare la politica di astenersi dal partecipare ai procedimenti arbitrali, una situazione venutasi a creare con la decisione unilaterale da parte di certi Stati di porre termine ai rapporti con i concessionari. Rientrano in questa categoria la sentenza *Sapphire* c. *Iran* (1963) e tre casi libici: *BP* (ottobre 1973), *Texaco* (gennaio 1977) e *Liamco* (aprile 1977);
- le sentenze arbitrali riguardanti l'impatto dei contratti di concessione della seconda generazione sottoposti a procedimento arbitrale. Tali procedimenti furono caratterizzati dalla piena partecipazione delle autorità degli Stati ospiti, che comparvero dinanzi a collegi arbitrali correttamente costituiti, avvalendosi dell'assistenza di abili consulenti legali stranieri. In queste circostanze più equilibrate furono ottenuti importanti risultati di natura legale, grazie all'adeguata difesa delle ragioni dei convenuti. Questa terza categoria è illustrata dalle sentenze emanate nel corso degli anni seguenti dagli autorevoli arbitri della Camera di Commercio Internazionale (CCI) e dai non meno competenti collegi arbitrali dell'International Centre for Settlement of Investment Disputes (ICSID) (tra cui figura la sentenza relativa al caso *AGIP* c. *Congo*, n. ARB/77/1). La giurisprudenza relativa agli arbitrati concernenti il petrolio giunse a maturazione con le dettagliate argomentazioni del Tribunale arbitrale a cui fu sottoposto il caso *Aminoil* (1982) e seguitò a svilupparsi con le conclusioni dell'*Iran/USA claims tribunal* (1983/1987), con il caso *Sunoil* (1985/1987) e con la decisione pronunciata all'unanimità dal Collegio arbitrale della CCI sul caso *Grace Petroleum* (1995);
- la quarta e ultima categoria è caratterizzata dal graduale emergere di un nuovo tipo di controversie, di carattere più pratico. Ci riferiamo alle controversie che contrappongono gli interessi economici di entità pubbliche contrattualmente obbligate a fornire le risorse naturali necessarie nel contesto di *joint operating agreements* (accordi operativi congiunti) conclusi con entità private straniere. Tali accordi hanno come oggetto lo sfruttamento di risorse naturali di proprietà pubblica e/o la produzione e la fornitura di energia elettrica mediante contratti a lungo termine Build, Operate, Transfer (BOT) o ad analoghi tipi di accordi di partecipazione alla produzione o ai profitti.

Le principali caratteristiche dei lodi arbitrali emanati nel quadro di questi nuovi tipi di accordi possono essere individuate analizzando alcuni giudizi pronunciati nell'ultimo decennio, come, per es., quelli relativi al caso *Wintershall*, contro le autorità del Qatar (1988), ai casi *Himpurna California Energy* e *Patuha Power*, contro le autorità indonesiane (1999), e al caso *Karaha Bodas*, anch'esso concernente l'Indonesia (1999/2000).

Nelle pagine seguenti saranno illustrate le suddette quattro categorie di sentenze arbitrali nello stesso ordine, offrendo un'esauriente descrizione delle principali caratteristiche di ciascun gruppo e indicando per sommi capi le soluzioni adottate.

13.3.2 I precedenti arbitrali relativi all'interpretazione dei contratti di concessione di stampo coloniale

Nel 1939, lo Sceicco di Abu Dhabi – allora Protettorato britannico – stipulò un contratto di concessione con Petroleum Development (Trucial Coast) Limited Company. Secondo il contratto, l'area della concessione comprendeva «tutte le terre appartenenti al Sovrano di Abu Dhabi, così come le sue pertinenze e tutte le isole e le aree marine rientranti in questa'area» (art. 2) e «il Sovrano e la società» si impegnavano a «dare esecuzione al contratto in spirito di buona volontà e correttezza e a interpretarlo in modo ragionevole» (art. 17).

Il contratto stabiliva inoltre che, nel caso in cui tra le parti fosse sorta una controversia, quest'ultima doveva essere risolta attraverso il ricorso all'arbitrato, e in particolare a un arbitro nominato dal Residente politico britannico responsabile delle relazioni estere dei Protettorati dell'area del Golfo.

Nel 1949, essendo stato sollevato il problema relativo al fatto se il contratto conferiva alla compagnia il diritto di estrarre olio minerale dal fondo marino sottostante alle acque territoriali di Abu Dhabi e nell'area sottomarina che si estende al di là delle acque territoriali (vale a dire, nella zona che a partire dal 1945 sarebbe stata definita «piattaforma continentale»), l'incarico di emanare una decisione vincolante sulla corretta interpretazione dell'art. 2 del contratto, in cui era definita l'estensione territoriale della concessione, fu affidato a Lord Asquith di Bishopstone.

Nella decisione adottata nel settembre 1951, il Lord britannico rifiutò l'assunto, *prima facie* sostenibile, dell'applicabilità della legge di Abu Dhabi, sostenendo che le tradizioni giuridiche islamiche dominanti non potevano essere verosimilmente applicate alle moderne transazioni. Dopo aver operato una tale 'scelta di legge' negativa, l'arbitro si richiamò all'art. 17 del contratto per giustificare la decisione di applicare quelli che definì «principii radicati nel buon senso e nella pratica comune di tutte le nazioni civilizzate», una sorta di 'diritto naturale moderno' che, in ultima analisi, era rappresentato dalle norme della legislazione inglese.[1]

L'esclusione aprioristica e dogmatica dell'applicabilità della legge islamica ad Abu Dhabi, adducendo a pretesto una pseudoscelta di legge negativa, fu recepita come un insulto da un gran numero di giuristi islamici che ancora oggi – dopo cinque decenni – di tanto in tanto invocano quel «cattivo precedente» per dimostrare l'esistenza di un'avversione preconcetta contro la legge islamica nella comunità giuridica occidentale.[2]

Occorre, tuttavia, sottolineare che questo ragionamento non fu integralmente seguito da Sir Alfred Bucknill, incaricato, due anni più tardi, di svolgere la funzione di arbitro in un caso analogo concernente il Qatar (1953).

Secondo Sir Bucknill, occorreva in primo luogo stabilire quali fossero le «reali intenzioni delle parti così come risultavano al momento della sottoscrizione del contratto». Il tentativo di discernere le tacite intenzioni delle parti alla luce di tutte le rilevanti circostanze, portò l'arbitro alla conclusione che «negli accordi principali o integrativi non vi è nulla che getti una chiara luce sulle intenzioni delle parti per quanto riguarda questo punto». Sir Bucknill decise quindi di determinare la legge applicabile fondandosi su criteri obiettivi, basati sulla natura del contratto, le cui principali caratteristiche sembravano obiettivamente indicare che «la legge appropriata [...] è quella islamica».[3]

Tuttavia, dopo aver esaminato le opinioni di due esperti di diritto islamico, il professor Milliot di Parigi e il professor Anderson di Londra, Sir Bucknill dovette riconoscere che, secondo entrambi gli esperti, «in caso di applicabilità della legge islamica, certe parti del contratto sarebbero esposte al grave rischio di essere considerate non valide».[4]

---

[1] *International Law Reports*, di qui in avanti indicati con la sigla *ILR*, vol. 18, pp. 145 segg.

[2] Quel che più urtò la suscettibilità dei giuristi islamici furono le parole usate da Lord Asquith nell'escludere la possibilità di applicare la legge di Abu Dhabi: « [...] non si può ragionevolmente affermare che una tale legge esista. Lo Sceicco amministra una giustizia puramente discrezionale con l'aiuto del Corano; è impensabile, del resto, che in una regione così primitiva possa esistere un corpus ben definito di principii legali applicabili all'interpretazione degli atti giuridici commerciali moderni» (*ILR*, vol. 18, p. 61).

[3] *ILR*, vol. 18, pp. 161 segg.

[4] Nel tentativo di individuare una soluzione ragionevole, l'arbitro, basandosi soprattutto sull'argomento della *lex validitatis,* enunciò la seguente proposizione: «Non ritengo possibile che il Sovrano abbia voluto applicare la legge islamica a un contratto che intendeva sottoscrivere e che gli avrebbe permesso di incassare elevate somme di denaro, pur sapendo che ai sensi di questa legge un tale contratto avrebbe potuto essere dichiarato in tutto o in parte non valido».

Così, per preservare la validità dell'accordo, l'arbitro dichiarò che «nessuna delle due parti intendeva applicare la legge islamica» e ritenne opportuno fare assegnamento sui «principii generali del diritto» come norme di riferimento applicabili.

L'esclusione della legge islamica come possibile fonte di risoluzione delle controversie in questi due procedimenti arbitrali che riguardavano la definizione e l'interpretazione di contratti di concessione petrolifera conclusi in Medio Oriente, fortunatamente non si ripropose in tutti i casi successivi.

A partire dalla sentenza *Aramco* c. *Arabia Saudita* del 1958, si evitò di escludere integralmente la legge islamica: l'art. IV dell'accordo arbitrale del 23 febbraio 1955 stabiliva infatti esplicitamente che «le materie rientranti nella giurisdizione dell'Arabia Saudita» erano disciplinate dalla legge dell'Arabia Saudita, specificando che tale legge era costituita dalla «legge islamica (i) insegnata dalla scuola dell'Iman Ahmed Ibn Hanbal e (ii) per come applicata in Arabia Saudita».

Il Tribunale arbitrale del caso *Aramco* (composto da un Presidente svizzero, G. Sauser-Hall, e da due arbitri egiziani, Mohamed Hassan e Saba Habachi) giunse quindi senza difficoltà alle seguenti conclusioni fondamentali: «il Contratto di concessione del 29 maggio 1933 deriva la sua forza legale dal sistema giuridico dell'Arabia Saudita»; «il Contratto di concessione è [...] la legge fondamentale delle parti [...] e colma una lacuna nel sistema giuridico dell'Arabia Saudita per quanto riguarda l'industria petrolifera [...]. La concessione ha forza costitutiva [...], conferendo diritti acquisiti alle parti contraenti».

Tuttavia, dal momento che la controversia in esame riguardava l'interpretazione dell'art. 1 del contratto di concessione, che stabiliva il conferimento «per un periodo di sessant'anni [...], del diritto esclusivo di trasportare, trattare, prelevare ed esportare petrolio», e dal momento che, secondo Aramco, l'accordo concluso nel 1954 tra Onassis e l'Arabia Saudita pregiudicava il sopracitato diritto esclusivo conferito in base al contratto di concessione del 1933, il Tribunale arbitrale si trovò a dover determinare quale sistema od ordinamento giuridico disciplinava lo stesso procedimento arbitrale, vale a dire la natura della stessa concessione e l'estensione dei diritti in virtù di quest'ultima conferiti, debitamente definiti in conformità agli appropriati canoni interpretativi.

Per conseguire questi obiettivi, il Collegio arbitrale adottò *inter alia* tre regole fondamentali, che in seguito avrebbero svolto il ruolo di fonti di ispirazione in un gran numero di procedimenti arbitrali. Tali norme furono enunciate nei seguenti termini:

- «nel caso in cui in cui persistano dubbi sul contenuto o sul significato degli accordi tra le parti, occorre far riferimento ai *principii generali del diritto* e applicarli per interpretare, nonché per integrare, i diritti e gli obblighi rispettivi delle parti»;
- «in caso di necessità, la legge deve essere interpretata o integrata dai *principii generali del diritto*, dagli *usi* e dalle *pratiche invalsi nel settore petrolifero* e dalle *nozioni di pura teoria del diritto* [...]»;
- «il Tribunale infine ritiene che, quando *per obiettive ragioni* si giunga alla conclusione che *certe materie non possono essere disciplinate dalle norme della legge nazionale di un qualsiasi Stato*, come, per esempio, nel caso di tutte le materie concernenti il trasporto via mare, la sovranità dello Stato sulle sue acque territoriali e *la responsabilità dello Stato per la violazione dei suoi obblighi internazionali*, agli effetti della Concessione debba essere applicato il diritto internazionale pubblico».

Trovandosi a far fronte a una situazione che non vedeva un richiedente e un convenuto nel senso tecnico, procedurale dei termini e dovendo esaminare una controversia relativa all'interpretazione astratta di problemi legali, il Tribunale del caso *Aramco* fu costretto a pronunciare una decisione di carattere dichiarativo. A questo riguardo, le principali lezioni desumibili dalla sentenza possono essere così riassunte: *a*) nel contesto della sopracitata controversia *Aramco* c. *Arabia Saudita* la legge che disciplinava lo stesso procedimento arbitrale, vale a dire la *lex arbitri*, era il diritto internazionale e non la legge del paese in cui si svolgeva il procedimento arbitrale. Ciò significava che il lodo arbitrale sfuggiva al controllo delle autorità giudiziarie svizzere e non doveva essere registrato contro pagamento degli oneri fiscali; *b*) in assenza di una vera e propria *lex fori* nel campo dell'arbitrato transnazionale e per definire le questioni legali pendenti, oggetto della controversia, il Tribunale arbitrale, accingendosi a determinare le norme applicabili relative alla scelta di legge, iniziò col dichiarare di volersi «ispirare alle dottrine più progressive concernenti quella parte del diritto internazionale privato che riguarda l'autonomia della volontà». Di conseguenza, il Tribunale decise di «prendere a modello le soluzioni prevalenti nella pratica britannica e svizzera per la scelta della legge applicabile che meglio corrispondesse alla natura dei rapporti legali tra le Parti».

Così, il Collegio arbitrale del caso *Aramco* giunse alla decisione di applicare cumulativamente i sistemi di risoluzione dei conflitti di leggi inglese e svizzero, che si basavano entrambi su considerazioni di carattere obiettivo per quanto riguardava la localizzazione dei rapporti contrattuali. Inoltre, il Tribunale dichiarò che la «legge regolatrice del contratto» applicabile doveva essere «la legge del paese che presenta i legami naturali ed effettivi più stretti con il contratto», tenendo in particolar modo conto del «*milieu* economico in cui le operazioni devono essere condotte»; *c*) dopo aver effettuato una lunga analisi basata su un preciso metodo comparativo di caratterizzazione, il Tribunale rifiutò di applicare la definizione di 'contratto pubblico' al contratto di concessione

del 1933, sostenendo che la legislazione saudita non possedeva un corpus di leggi amministrative comparabile a quello del sistema francese; *d*) il Tribunale stabilì infine che in tutte le materie in cui i diritti contrattuali conferiti all'Aramco non potevano essere unilateralmente intaccati dalle pubbliche autorità saudite, come, per es., nel caso di imposizioni di restrizioni sulla libertà di trasporto marittimo al di là delle acque territoriali dello Stato, il caso doveva essere interpretato dal Tribunale arbitrale. In base al lodo *Aramco*, la responsabilità derivante da tale violazione dei diritti conferiti in virtù del contratto di concessione doveva quindi essere soggetta al diritto internazionale e non alla legislazione nazionale saudita.[5]

13.3.3 Le soluzioni offerte dalle sentenze arbitrali emesse *in absentia* del convenuto contro uno Stato ospite espropriante

La sentenza arbitrale *Aramco* segnò un decisivo passo in avanti nella storia dell'arbitrato petrolifero e un fondamentale progresso dal punto di vista dell'analisi legale in rapporto alle sentenze che l'avevano preceduta: le sentenze *Abu Dhabi* e *Qatar*, emanate in epoca postcoloniale. Tuttavia, in quell'occasione, il Governo dell'Arabia Saudita reagì negativamente, emanando un decreto che proibiva qualsiasi tipo di clausola arbitrale o compromissoria che non fosse approvata, caso per caso, dal Consiglio dei Ministri guidato dallo stesso Sovrano.

Tale reazione nei confronti della sentenza *Aramco* può essere considerata il segno precursore dell'atteggiamento di ostilità in seguito adottato da alcuni futuri membri dell'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (OPEC) che, nel periodo successivo, manifestarono la loro sfiducia nell'integrità dell'arbitrato, rifiutandosi di rispettare le clausole arbitrali inserite nei contratti precedentemente conclusi con compagnie straniere e boicottando i procedimenti arbitrali in cui figuravano come convenuti. Ci riferiamo in particolare alla condotta tenuta dall'Iran nel caso *Sapphire* (1963) e a quella adottata dalla Libia in tre diversi casi (*BP*, *Texaco* e *Liamco*), sottoposti a procedimento arbitrale tra il 1973 e il 1977.

Il 16 giugno 1958, la Compagnia petrolifera nazionale iraniana (NIOC, National Iranian Oil Company) concluse con la compagnia canadese Sapphire un contratto di sviluppo petrolifero che, come la maggior parte dei contratti di seconda generazione, prevedeva la partnership in una comune impresa di prospezione ed esplorazione petrolifera.

Sapphire avrebbe dovuto sostenere tutte le spese relative al primo periodo delle operazioni d'esplorazione e della prospezione e solo dopo la scoperta di un campo petrolifero commercialmente sfruttabile le due parti avrebbero iniziato a dividere i costi. Le spese in precedenza sostenute da Sapphire dovevano essere rimborsate e il profitto netto doveva essere ripartito in base alle seguenti percentuali: 25% alla compagnia privata estera e 75% alla NIOC e al Governo iraniano. Ma, prima che fosse effettuata la scoperta del petrolio, la NIOC contestò il piano operativo presentato da Sapphire; ebbe così inizio una controversia che nel 1961 portò la NIOC a risolvere il contratto concluso nel 1958 con la compagnia.

Avvalendosi della clausola arbitrale inserita nel contratto, Sapphire chiese al Presidente del Tribunale federale svizzero di scegliere un arbitro unico cui affidare il compito di risolvere la controversia. Malgrado l'obiezione sollevata dalla NIOC, venne nominato arbitro il Giudice federale svizzero Cavin, che esaminò la controversia senza la partecipazione del convenuto (NIOC).

La sentenza arbitrale emessa il 15 marzo 1963 dal Giudice Cavin presentava le seguenti caratteristiche:

- contrariamente a quanto era avvenuto nel caso *Aramco*, l'arbitro unico sottopose il procedimento alle leggi procedurali nazionali applicabili nel Cantone svizzero di Vaud, poiché il caso era stato esaminato a Losanna;
- attratto dalla scelta di legge negativa di stampo coloniale operata da Lord Asquith per giustificare l'esclusione del sistema giuridico nazionale del paese ospite, l'arbitro svizzero decise di scegliere liberamente «quale sistema giuridico applicare, in base ai riscontri relativi alle intenzioni delle parti e, in particolare, a quelli forniti dal contratto». Per quanto riguarda questo punto, l'arbitro dichiarò che, benché «la *lex loci contractus* e la *lex loci executionis* indicassero l'applicabilità della legge iraniana», doveva essere adottato il punto di vista opposto, perché «il presente contratto è fondamentalmente diverso dagli ordinari contratti commerciali a cui fanno riferimento le norme tradizionali del diritto internazionale privato»;
- il Giudice Cavin tentò quindi di formulare un enunciato di carattere generale in base al quale per la categoria dei 'contratti di sviluppo' si doveva tener conto di una norma speciale di risoluzione del conflitto fra leggi, per proteggere la compagnia privata straniera dalla sommaria applicazione del sistema giuridico nazionale del paese ospite. Più in particolare, l'arbitro ritenne che la semplice presenza della clausola arbitrale presupponeva «un intento negativo, quello cioè di rifiutare l'esclusiva applicazione della legge iraniana» e che la disposizione contrattuale in base alla quale le parti si impegnavano ad adempiere ai

[5] *ILR*, vol. 27, pp. 117 segg.

loro obblighi in buona fede dimostrava «l'intenzione delle parti di basarsi su principii di legalità fondati sulla ragione, che sono patrimonio comune delle nazioni civilizzate, e non di applicare rigidamente le norme di un particolare sistema»;

- ravvisando nel contratto del 1958 la volontà di affidarsi ai «principii generali del diritto», l'arbitro svizzero ritenne, riguardo al merito della causa, che in definitiva la NIOC aveva rifiutato di cooperare con Sapphire, violando un principio universalmente riconosciuto, quello secondo cui *pacta sunt servanda*, e decise che tale violazione poneva in essere il diritto a un indennizzo pecuniario, mediante un risarcimento che avrebbe dovuto coprire sia il danno emergente (*damnum emergens*) sia il lucro cessante (*lucrum cessans*).

Secondo l'arbitro unico svizzero, benché Sapphire avesse cessato le attività intraprese nell'area della concessione prima della scoperta di un giacimento di petrolio, l'alta probabilità di pervenire a una tale scoperta giustificava, in base ad alcuni precedenti europei e americani, il riconoscimento di un compenso per «l'opportunità persa».[6]

Un decennio circa più tardi, alcune controversie sorte in Libia arricchirono la letteratura giuridica delle sentenze arbitrali petrolifere, grazie ai diversi approcci di tre insigni giuristi, nominati arbitri unici dal Presidente della Corte Internazionale di Giustizia in tre distinti casi che riguardavano la nazionalizzazione da parte del Governo libico di interessi stranieri, in precedenza posti in essere nel paese, legati allo sfruttamento delle risorse petrolifere nazionali. In tutti e tre i casi, lo Stato libico e i suoi organi rifiutarono di partecipare al procedimento arbitrale che si svolse *in absentia* del convenuto.

Le comuni caratteristiche che contraddistinguono i tre casi derivano dal fatto che, sin dall'inizio degli anni Settanta, il sistema giuridico libico comprendeva una legislazione petrolifera abbastanza ben sviluppata, composta da disposizioni standard che fornivano norme che disciplinavano adeguatamente tutti gli accordi in base a queste conclusi, una situazione molto diversa da quella del vecchio contesto legale in cui, verso la metà del secolo scorso, si erano svolti i procedimenti arbitrali concernenti *Abu Dhabi*, *Qatar* e *Aramco*.

In base al sistema giuridico vigente, furono rilasciate diverse concessioni conformi al contratto modello allegato al testo della Legge libica n. 25/1955 sul petrolio, in seguito emendato. Gli emendamenti in questione furono incorporati negli accordi già conclusi, in modo da assicurare lo stesso trattamento a tutte le compagnie petrolifere operanti in Libia.

Più in particolare, la clausola 16 del contratto-tipo emendato nel 1966 asseriva che «il Governo libico adotterà tutte le misure necessarie ad assicurare che la compagnia possa avvalersi di tutti i diritti conferiti da questa concessione. I diritti contrattuali espressamente posti in essere da questa concessione non saranno modificati, se non di comune accordo tra le parti» e che «per tutto il periodo della sua durata, la concessione sarà interpretata in conformità alla legge sul petrolio e ai regolamenti in vigore alla data della conclusione dell'accordo di emendamento, in virtù del quale questo paragrafo (2) è stato incorporato al contratto di concessione. Qualsiasi emendamento o revoca di tali regolamenti non inciderà sui diritti contrattuali della compagnia, se non con il suo consenso».

Ma soprattutto, la sopracitata «clausola di stabilità» stabiliva esplicitamente che il contratto-tipo emendato di tutte le concessioni rilasciate dalla Libia doveva contenere una disposizione relativa alla scelta della legge applicabile così formulata: «questa concessione sarà disciplinata e interpretata in conformità ai principii della legge libica comuni al diritto internazionale e in assenza di un comune principio, in conformità ai principii generali del diritto, inclusi quelli applicati dai Tribunali internazionali».

Tutti i contratti di concessione contenevano anche una clausola arbitrale in base alla quale se gli arbitri nominati dalle parti non avessero concordato la nomina del terzo membro e Presidente del Collegio arbitrale, tale compito sarebbe stato assolto dal Presidente della Corte Internazionale di Giustizia, che aveva il potere di nomina.

Alla luce dei precedenti legali e contrattuali in precedenza descritti, il Presidente della Corte Internazionale di Giustizia nominò il Giudice svedese Lagergren arbitro unico del caso *British Petroleum (BP)*, al cui svolgimento il Governo libico rifiutò di partecipare. La controversia era sorta a causa della decisione di espropriare i possedimenti della BP, assunta nel 1971 dalla Libia in reazione alla condotta tenuta dal Regno Unito nel Golfo Persico (nel corso di una controversia riguardante la sovranità su tre isole).

Avendo scelto Copenaghen come sede del procedimento arbitrale, l'arbitro unico rifiutò di sottoporre le procedure arbitrali al diritto internazionale, contrariamente a quanto era avvenuto nel precedente del caso *Aramco*, e decise che la legge procedurale dell'arbitrato doveva essere la legge danese, in quanto legge della sede del Tribunale, sottolineando che la scelta di questa *lex arbitri* avrebbe accresciuto l'efficacia della sentenza adottata.

Per quanto riguardava le questioni di merito, il Giudice Lagergren confermò il principio che «nel caso in cui le parti non abbiano disposto diversamente, il Tribunale arbitrale è libero di scegliere le norme di conflitto di legge che ritiene applicabili, tenendo conto di tutte le circostanze del caso».

---

[6] *ILR*, vol. 35, pp. 136 segg.

Allo stesso tempo, l'arbitro unico recepì esclusivamente la definizione offerta dalla legge libica e riportata nella memoria sottoposta alla sua attenzione dal legale libico della BP, secondo cui «in base alla legge libica, i contratti di concessione rientrano nella categoria dei contratti amministrativi».

Secondo il Giudice Lagergren, la clausola standard 28/7, inclusa in tutte le concessioni libiche, prevedeva un sistema a due livelli di leggi applicabili. Occorreva far riferimento in primo luogo ai «*principii della legge libica comuni al diritto internazionale*» e, subordinatamente, «*ai principii generali del diritto, inclusi quelli applicati dai tribunali internazionali*».

L'arbitro del caso *BP* rifiutò quindi di accettare sia «la tesi secondo cui deve essere applicato il diritto internazionale», sia l'argomento in base al quale «la stessa concessione BP costituisce la sola fonte di legge per quanto riguarda i rapporti tra le parti».

Così, il Giudice Lagergren passò all'analisi della legge libica e della legge internazionale, giungendo alla conclusione che la Libia aveva agito in violazione della legge nazionale e internazionale risolvendo unilateralmente il contratto posto in essere.

Tuttavia, per quanto riguardava la soluzione più appropriata al caso, l'arbitro ritenne che la legge libica non fosse chiara riguardo al fatto se la BP avesse diritto a un'esecuzione in forma specifica e alla *restitutio in integrum*. Esaminò quindi attentamente le leggi internazionali su questo punto, giungendo alla conclusione che la Libia era soggetta solo all'obbligo del pagamento dei danni.[7]

Nel secondo caso arbitrale libico, abitualmente chiamato *Topco/Texaco*, l'arbitro unico nominato dal Presidente della Corte Internazionale di Giustizia, il fu professore francese René-Jean Dupuy, giunse a conclusioni diametralmente opposte. Il Governo libico non partecipò al procedimento arbitrale che si svolse a Ginevra e terminò con il lodo pronunciato il 19 gennaio 1977.

Le misure assunte dal Governo libico contro il gruppo Texaco in un primo momento scaturirono da un decreto di nazionalizzazione parziale,[8] emanato il 1° settembre 1973, in base al quale il 51% delle proprietà, dei diritti e delle attività delle compagnie era espropriato e trasferito a una compagnia libica del settore pubblico. Pochi mesi più tardi, un altro decreto, datato 11 febbraio 1974, estese la portata del provvedimento fino a coprire quanto rimaneva dei diritti e delle attività di Texaco in Libia.

Contestando la legittimità delle sopracitate misure, i membri del gruppo Texaco si avvalsero della clausola arbitrale contenuta in tutti i contratti di concessione colpiti dai provvedimenti libici.

Nel lodo arbitrale preliminare del 27 novembre 1975, il professor Dupuy affrontò il problema della sua competenza, stabilendo che, secondo le regole generalmente accettate, l'arbitro ha il potere di decidere la sua competenza e che la clausola arbitrale non può essere invalidata da un atto di ripudio unilaterale dell'accordo in questione compiuto da una delle parti contraenti.

Emanata circa venti mesi più tardi, il 19 gennaio 1977, la sentenza arbitrale definitiva del professor Dupuy divergeva radicalmente dalla sentenza *BP* nei seguenti punti:

- per quanto riguardava la legge che disciplinava l'arbitrato, l'arbitro del caso *Texaco* stabilì che il procedimento doveva essere disciplinato solo dal diritto internazionale, sottolineando che il coinvolgimento di uno Stato come parte in causa rendeva inappropriata la scelta della legge della sede del Tribunale e che i problemi cui poteva dar luogo l'esecuzione della sentenza non riguardavano l'arbitro;
- il professor Dupuy operò una distinzione dottrinale tra legge del contratto e ordine legale da cui il contratto derivava la sua validità, concludendo che la legge da cui il contratto derivava il suo carattere vincolante era il diritto internazionale e non un qualsiasi sistema giuridico nazionale;
- basandosi su un'analisi comparativa dei più importanti sistemi giuridici, e non sull'analisi di un solo sistema, come, per es., quello francese, l'arbitro del caso *Texaco* rifiutò di ammettere che il concetto di *contrat administratif* riflettesse un «principio generale di diritto largamente e chiaramente riconosciuto nei principali sistemi giuridici del mondo». D'altro lato, l'arbitro invocò la presenza della «clausola di stabilità», prevista dalla clausola 16e delle concessioni petrolifere libiche, che privava lo Stato della prerogativa di emendare unilateralmente i termini e le condizioni dei contratti di concessione, considerandola una negazione delle *clauses exorbitants du droit commun*, cosa che precludeva la possibilità di conferire al rapporto in questione il carattere di *contrat administratif*;
- secondo l'analisi del professor Dupuy, la nozione di sovranità permanente sulle risorse naturali enunciata nelle diverse risoluzioni dell'Assemblea generale delle Nazioni Unite non aveva alcuna incidenza sulle leggi consuetudinarie internazionali concernenti l'espropriazione. Si doveva pertanto presumere che le concessioni fossero ancora valide e, tenuto conto delle clausole contrattuali contenute nell'atto di concessione, la soluzione più appropriata era la *restitutio in integrum*.[9]

Il terzo caso libico riguarda la nazionalizzazione delle concessioni Liamco derivante dall'applicazione del decreto del 1973 (che prevedeva l'esproprio del 51% delle

[7] *ILR*, vol. 53, pp. 297 segg.

[8] Decreto n. 925/1973.

[9] *International Legal Materials*, di qui in avanti indicati con la sigla *ILM*, vol. 21, pp. 976 segg.

partecipazioni) e dal successivo decreto del 1974 (che estendeva la portata del provvedimento fino a coprire il rimanente 49%) e sollevò problemi legali quasi identici a quelli affrontati nel caso *Topco/Texaco.*

Tuttavia, nella sentenza arbitrale emanata il 12 aprile 1977 a Ginevra, l'arbitro unico nominato dal Presidente della Corte Internazionale di Giustizia, il libanese dottor Sobhi Mahmassani, giunse a conclusioni sostanzialmente diverse da quelle delle sentenze *BP* e *Texaco*.

Le principali caratteristiche del ragionamento seguito dal dottor Mahmassani possono essere così riassunte:

- nel determinare le norme procedurali del Tribunale, l'arbitro del caso *Liamco* adottò un approccio completamente diverso, decidendo di applicare le norme arbitrali della Commissione di Diritto degli Scambi Internazionali delle Nazioni Unite (United Nations Commission on International Trade Law, UNCITRAL), evitando l'insidioso conflitto tra diretta applicazione del diritto internazionale (casi *Aramco* e *Texaco*) e diretta applicazione della legge nazionale del paese che ospitava la sede arbitrale (casi *Sapphire* e *BP*);
- riguardo alla definizione dei contratti di concessione petrolifera, il dottor Mahmassani optò per una soluzione intermedia che riconosceva «la natura prettamente contrattuale» dell'atto che tuttavia presentava «un carattere giuridico composito, al tempo stesso, pubblico e privato»;
- l'arbitro unico del caso *Liamco* si basò in larga misura sulla legge libica in generale e sulle tradizioni islamiche, in particolare, per dimostrare l'esistenza di norme e principii comuni ai principii del diritto internazionale, sia per quanto riguardava la legittimità del ricorso all'arbitrato, sia per preservare l'equilibrio tra inviolabilità del contratto e salvaguardia degli interessi pubblici. Nell'esaminare la controversia sorta tra le parti sotto questo profilo, il dottor Mahmassani si discostò dal concetto di 'internazionalizzazione' integrale, sostenendo che nella relativa clausola dei contratti di concessione si doveva ravvisare semplicemente l'intento di «escludere qualsiasi disposizione della legge libica che sia in conflitto con i principii del diritto internazionale» e giunse alla conclusione che il decreto di nazionalizzazione emanato dalle autorità libiche non presentava un carattere discriminatorio e quindi, se accompagnato da un adeguato indennizzo, doveva essere considerato legittimo;
- in relazione alle possibili soluzioni, l'arbitro del caso *Liamco* decise, attenendosi alla stessa linea argomentativa, di escludere la possibilità di ordinare la *restitutio in integrum,* in quanto «contraria al rispetto dovuto alla sovranità dello Stato che ha emanato il decreto di nazionalizzazione» e perché si sarebbe rivelata ineseguibile. Così, non restava che una soluzione, il riconoscimento di un compenso pecuniario per i danni subiti.[10]

Tenendo conto del quadro in precedenza delineato, non è difficile capire perché l'analisi comparativa delle argomentazioni teoriche avanzate dagli arbitri unici nelle sentenze arbitrali emanate *in absentia* dello Stato convenuto, porti alla conclusione che tali giudizi riflettono solo una parte della realtà.

Per completare l'analisi del ruolo effettivamente svolto nella pratica dalle sentenze arbitrali *BP*, *Texaco* e *Liamco*, occorre osservare che nessuna di queste sentenze fu eseguita. In tutti i casi, le compagnie richiedenti conclusero un accordo transattivo con il Governo libico, accettando solo una parte di quanto era stato loro riconosciuto dalle sentenze arbitrali.[11]

Un tale risultato dimostra il limitato impatto, dal punto di vista pratico, di queste sentenze arbitrali, nonostante gli sforzi intrapresi nel corso di tali procedimenti dalle compagnie straniere per proteggere le loro attività dal rischio che le autorità dei paesi ospite, esercitando i loro poteri, ponessero unilateralmente in discussione la clausola di stabilità. Inizialmente, questa clausola fu inserita nei contratti a lungo termine, per preservare l'equilibrio contrattuale tra i diritti e gli obblighi di entrambe le parti.

13.3.4 La giurisprudenza sulle controversie sorte nel quadro dei contratti petroliferi di seconda generazione

Occorre ricordare che la profonda trasformazione economica del settore energetico provocò una serie di crisi che permisero ai paesi membri dell'OPEC di accelerare la fine dell'epoca dei 'prezzi di riferimento' relativamente convenienti e stabili, che avevano permesso alle grandi compagnie petrolifere di assumere una posizione predominante.

Gli eventi successivi alla guerra dell'ottobre 1973 crearono una nuova realtà economica e politica che a livello giuridico si manifestò sotto i tratti di quella che un insigne giurista definì l'*ivresse de la souveraineté*,

[10] *Yearbook of Commercial Arbitration*, di qui in avanti *Yearbook*, vol. VI, pp. 89 segg.

[11] Secondo il resoconto fornito dall'*Encyclopedia of public international law* pubblicata sotto la direzione del prof. Bernhart, il caso *BP* fu risolto per vie extragiudiziali, attraverso la conclusione di un accordo datato 20 novembre 1974 (vol. I, p. 506); nel caso *Texaco* «le parti risolvettero le loro controversie nel settembre 1977, concludendo tra loro un accordo» (vol. III, p. 218); quanto al terzo caso, *Liamco* «concluse un accordo sull'indennizzo dovuto dalla Libia nel marzo 1981» (vol. III, p. 211).

che consentì ai paesi membri dell'OPEC di trasformare radicalmente la struttura dell'industria petrolifera.[12]

In questo nuovo contesto e con gli eventi che in seguito ebbero luogo in altre regioni del mondo – in particolare, la Rivoluzione islamica iraniana e la caduta dell'impero sovietico – la natura e il campo d'applicazione degli arbitrati petroliferi subirono una profonda trasformazione. Al di là dei confini del Medio Oriente, emersero nuovi tipi di controversie su una grande varietà di questioni, non riconducibili al tradizionale schema della controversia tra autorità del paese ospite e grandi compagnie straniere transnazionali.

Le sentenze arbitrali degli ultimi tre decenni riflettono la profondità dei cambiamenti in atto sia nei paesi afroasiatici, sia in quelli ex sovietici.

Uno dei primi esempi di questi cambiamenti è costituito da un arbitrato condotto secondo le norme arbitrali della CCI (casi n. 3099 e n. 3100), riguardante una controversia tra due imprese di Stato, una algerina e una africana. Nella sentenza emanata a Losanna e datata 30 maggio 1979, il Collegio arbitrale composto da tre professori (lo svizzero Robert Patry, Presidente, e i co-arbitri Naguya Ndila e Ahmed Mahiou) fu incaricato di risolvere la controversia sorta a causa del mancato pagamento di alcune somme dovute a titolo di penalità, danni e interessi, in base a due contratti per la vendita di prodotti petroliferi raffinati e di greggio. Il convenuto invocò la clausola di *force majeure* inclusa nell'art. 18 dei contratti, sostenendo che la Banca Centrale del paese del compratore non autorizzava i pagamenti.

Il Collegio arbitrale giunse alla conclusione che il concetto di *force majeure* richiedeva la presenza di tre caratteristiche: «esternalità, ineluttabilità e imprevedibilità». Riguardo a quest'ultima, il Tribunale osservò che «i regolamenti relativi al cambio estero erano già in vigore nel momento in cui i due contratti di vendita furono conclusi» e che quindi il compratore non poteva considerare causa di *force majeure* l'impossibilità di ottenere la necessaria autorizzazione «né nel momento in cui i contratti furono conclusi né, al più tardi, prima di prendere in consegna i prodotti raffinati o il greggio».

Il Tribunale arbitrale non si limitò a disporre il pagamento dei danni e degli interessi in conformità alle norme della legge applicabile, ma tenne conto anche delle perdite subite in conseguenza della «svalutazione del dollaro statunitense» avvenuta entro il termine previsto per il pagamento. Tale disposizione fu motivata dal fatto che nel frattempo il venditore aveva dovuto prendere a prestito una certa somma in dollari statunitensi, comportante degli interessi, per far fronte ai mancati pagamenti del compratore.[13]

Svoltosi in un altro contesto, il primo arbitrato petrolifero condotto dall'ICSID riguardava la controversia sorta tra Agip (Italia) e il Governo del Congo che, nel gennaio 1974, aveva nazionalizzato il settore della distribuzione dei prodotti petroliferi, trasferendo a una società statale le attività di una compagnia costituita nel 1962 conformemente alla legge congolese, di cui l'Agip deteneva il 90% delle azioni.

Avvalendosi della clausola arbitrale inserita nel protocollo d'intesa, secondo cui il Governo assicurava certe garanzie, il 30 novembre 1979 l'Agip presentò una richiesta d'arbitrato all'ICSID. La sentenza emanata dal Collegio arbitrale composto da tre membri (il Presidente Jogen Trolle e i co-arbitri René-Jean Dupuy e Fuad Rouhani) era incentrata sulla legittimità delle misure adottate dal Governo congolese in base non solo alla legge nazionale, ma anche al diritto internazionale, conformemente all'art. 15 del relativo accordo, secondo cui la legge applicabile doveva essere la legge congolese, integrata dai principii del diritto internazionale.

Il Collegio arbitrale si soffermò in particolare sugli effetti della «clausola di stabilizzazione», liberamente accettata dal Governo al momento della conclusione dell'accordo con l'Agip. Secondo il giudizio unanime pronunciato dal Collegio arbitrale, la presenza di una tale clausola in sostanza non limitava i poteri sovrani, legislativi e di regolamentazione dello Stato, ma implicava semplicemente che «i cambiamenti delle convenzioni legislative e di regolamentazione stipulate nell'accordo non possono essere fatti valere contro l'altra parte contraente».

Così, il Collegio arbitrale giunse alla conclusione che l'atto di nazionalizzazione – effettuato in violazione della sopracitata clausola – doveva essere considerato irregolare in base al diritto internazionale e che quindi il «Governo doveva indennizzare l'Agip per i danni subiti in conseguenza della nazionalizzazione e, in particolare, per il valore della sua quota di capitale della compagnia e per le somme pagate o potenzialmente pagabili dall'Agip in qualità di garante, in relazione alla sua quota di partecipazione».

Per quanto riguardava la determinazione del quantum dell'indennizzo dovuto, il Collegio arbitrale del caso *Agip* si basò esclusivamente sulle norme del Codice Civile applicate nello Stato congolese. In particolare, fu accordata grande importanza alla disposizione fondamentale dell'art. 1149, che prevedeva il pagamento di un compenso comprensivo del danno emergente (*damnum emergens*) e del lucro cessante (*lucrum cessans*), così come il riconoscimento degli interessi, calcolati in base a quanto disposto negli artt. 1153 e 2028 del Codice Civile.[14]

L'arbitrato *ad hoc* svoltosi a Parigi sulla base della clausola compromissoria sottoscritta il 23 luglio 1979

[12] Questa espressione è stata coniata dal prof. Combacau in occasione dell'Introduzione al Colloque de la Société Française de Droit International, svoltosi a Caen nel 1975 e dedicato al tema *La crise de l'energie et le droit international*.

[13] *Yearbook*, vol. VII, pp. 87 segg.

[14] *Yearbook*, vol. VIII, pp. 133 segg.

dal Governo del Kuwait e dalla American Indipendent Oil Company segnò un decisivo passo in avanti nel processo di definizione di uno schema generale per quanto riguardava i rapporti tra paese ospite e compagnia straniera, così come si erano delineati nel quadro dei contratti di concessione petroliferi di seconda generazione.

Dopo le lunghe dichiarazioni dei legali di entrambe le parti, il 24 marzo 1982, un Collegio arbitrale composto da tre insigni giuristi (il defunto professor Paul Reuter dell'Università di Parigi, Presidente, Sir Gerald Fitzmaurice, ex Presidente della Corte Internazionale di Giustizia, primo co-arbitro, e il professor Hamed Sultan dell'Università del Cairo, secondo co-arbitro) emanò la sentenza arbitrale relativa a quello che si è soliti chiamare caso *Aminoil*, che fornì preziosi contributi su una grande varietà di temi.

I principali aspetti delle decisioni assunte dal Collegio arbitrale possono essere così riassunti:

- la clausola compromissoria prevedeva che, salvo quanto concordato dalle parti e subordinatamente a ogni disposizione inderogabile delle leggi procedurali del luogo in cui l'arbitrato doveva svolgersi, il Tribunale aveva il potere di scegliere la procedura applicabile all'arbitrato «basandosi sulla giustizia naturale e sui principii di procedura transnazionale che riterrà applicabili». Di conseguenza, il Tribunale adottò le proprie norme procedurali, che entrambe le parti accettarono senza sollevare obiezioni. Per quanto riguardava la legge che disciplinava le questioni di merito in discussione, la clausola compromissoria si limitava ad affermare che tale legge doveva essere determinata dal Tribunale «tenendo conto della natura delle parti, del carattere transnazionale dei loro rapporti e dei principii di diritto e delle pratiche prevalenti nel mondo moderno». Il Tribunale decise che, in linea di principio, a molte delle questioni in esame andava applicata la legge del Kuwait, sottolineando, al tempo stesso, che in base alla Costituzione kuwaitiana, il diritto internazionale pubblico e i principii generali del diritto facevano parte della legislazione di quello Stato;
- in relazione al decreto n. 124/1977 che stabiliva la risoluzione della concessione Aminoil, la reversione dei beni Aminoil allo Stato del Kuwait, e il pagamento di un «equo indennizzo» alla compagnia, il Tribunale non esitò a ravvisare in questo atto legislativo un'espressione del diritto di nazionalizzazione dello Stato. Dopo aver preso in considerazione tutti i fattori rilevanti, il Collegio arbitrale stabilì infatti che l'«acquisizione di controllo» da parte del Kuwait non presentava i caratteri di una misura di confisca;
- inoltre, la sentenza *Aminoil* offrì due importanti contributi per quanto riguarda le norme applicabili relative alla conciliazione tra la legittimità del diritto di nazionalizzazione e un principio di fondamentale importanza, quello secondo cui *pacta sunt servanda*, in particolare in presenza di una «clausola di stabilità». La prima decisione riguardava la 'mutabilità' del contratto di concessione, concetto espresso in termini molto chiari nel seguente passaggio: «pur attribuendo un grande valore al principio *pacta sunt servanda*, il Tribunale ha dovuto riconoscere che il contratto di concessione ha subito notevoli cambiamenti dal 1948: modifiche accettate – di controvoglia spesso, ma accettate – dalla compagnia. Tali modifiche non sono state determinate da cause accidentali o speciali, ma dalla profonda e generale trasformazione dei termini delle concessioni petrolifere rilasciate in Medio Oriente e, in seguito, in molte altre regioni del mondo. Questi cambiamenti si sono imposti dapprima progressivamente e poi in modo sempre più rapido a partire dal 1973. Sono stati introdotti nei rapporti contrattuali tra il Governo e Aminoil attraverso l'art. 9 o in conseguenza del tacito assenso della compagnia, che non ha sollevato obiezioni o avanzato riserve nei loro confronti. Tali modifiche non devono essere valutate caso per caso, ma in base al loro effetto d'insieme che ha completamente trasformato il carattere della Concessione» (par. 97 del lodo arbitrale). In secondo luogo, tenendo conto di quella che nella sentenza *Aminoil* è definita «trasformazione della natura del contratto stesso, determinata dal mutamento delle circostanze nel corso del tempo, e dall'acquiescenza o dalla condotta delle parti», il Tribunale adottò un'interpretazione restrittiva della clausola di stabilità inserita nella concessione originaria del 1948 e nell'accordo integrativo del 1961, stabilendo nei parr. 94, 95 e 96 del lodo che: *a*) «il caso della nazionalizzazione non è espressamente contemplato ed escluso dalle clausole di stabilità della concessione»; *b*) «la limitazione dei diritti sovrani dello Stato non può essere presunta, soprattutto quando il concessionario dispone di ampie garanzie in relazione alla protezione dei suoi interessi, attraverso il riconoscimento del legittimo diritto a un eventuale indennizzo»; *c*) «benché ritenga che gli artt. 17 e 7(g) – 11 nella versione riveduta – non proibiscano in modo categorico la nazionalizzazione, il Tribunale riconosce che tali disposizioni sono ben lungi dall'aver perso la loro validità e la loro efficacia a questo riguardo: richiedendo implicitamente che la nazionalizzazione non presenti i caratteri di una confisca, esse sottolineano infatti la necessità di un adeguato indennizzo come condizione di legittimità dell'atto»;
- riguardo al quantum dell'indennizzo dovuto in conseguenza di un legittimo atto di nazionalizzazione, il Tribunale del caso *Aminoil* rifiutò in primo luogo la richiesta di una somma equivalente alla *restitutio in integrum* e optò per un «compenso appropriato» alla

luce di tutte le circostanze rilevanti del caso. In due paragrafi particolarmente importanti della sentenza, nn. 148 e 154, il Tribunale formulò la sua decisione su questo punto nei seguenti termini: «entrambe le parti della presente controversia legale hanno invocato la nozione di "legittime aspettative" per quanto riguarda l'entità dell'indennizzo. È un saggio criterio che richiama giustamente alla mente il fatto che, per tutti i contratti a lungo termine che presuppongano ingenti investimenti, occorre procedere a un'attenta valutazione dei vantaggi e degli svantaggi economici, dei diritti e degli obblighi, delle opportunità e dei rischi che costituiscono l'equilibrio contrattuale. Tale equilibrio non può essere trascurato – né quando ci si trova a dover procedere ai necessari adattamenti durante il periodo di validità del contratto, né quando si deve liquidare un indennizzo. È in questo equilibrio di fondo che risiede l'intima essenza del contratto. Per la valutazione di questo stesso equilibrio e delle aspettative cui dà origine, è indicativo soprattutto il testo del contratto ed è importante che tale testo sia preciso ed esaustivo. Ma non ci si deve limitare a tener conto del testo originale, occorre anche considerare gli emendamenti, le interpretazioni e i comportamenti adottati nel corso della sua durata, che indicano (spesso fortuitamente) come le legittime aspettative delle parti debbano essere considerate e come a volte si modifichino a seconda delle circostanze»;

- occorre in particolare porre in evidenza il fatto che nel definire il quantum del valore dei diritti del concessionario sotto il profilo del *lucrum cessans*, il Tribunale sottolineò con grande acutezza l'importanza della presenza di una clausola di stabilità sia nella concessione originaria sia nei successivi accordi, affermando che le sopracitate clausole «suscitavano una legittima aspettativa nel concessionario, aspettativa di cui si deve tener conto. In questo contesto, esse dissipano ogni dubbio per quanto riguarda l'importanza del rispetto dovuto all'equilibrio contrattuale». Il Tribunale quindi intraprese un calcolo che a suo parere rendeva conto delle «ragionevoli aspettative» dell'Aminoil nel condurre la sua attività in base alle circostanze prevalenti nel periodo immediatamente precedente alla nazionalizzazione, vale a dire delle legittime aspettative della compagnia in quel momento;
- occorre infine osservare che il Tribunale tentò di effettuare una valutazione 'realistica' di quanto dovuto all'Aminoil, tenendo conto del fatto che i proprietari della compagnia avevano diritto a un compenso comparabile – se reinvestito nel 1982, anno dell'emanazione della sentenza – al valore reale, calcolato in termini di potere d'acquisto, di quello che avrebbero ottenuto nel 1977, al momento della nazionalizzazione.

Per risolvere equamente la controversia, il Tribunale riconobbe ad Aminoil non solo un tasso d'interesse del 7,5 %, ma anche un coefficiente d'inflazione del 10%, pari a un aumento annuale del 17,5% dal 1977, data in cui aveva avuto luogo l'acquisizione di controllo. [15]

Senza entrare nei particolari di tutti i casi sottoposti alla giurisdizione del Tribunale che esaminò le controversie concernenti attività petrolifere sorte tra Iran e Stati Uniti, ci si limiterà a osservare che l'esame d'insieme dei precedenti giurisprudenziali stabiliti dalla Seconda e dalla Terza Camera di questo Tribunale dimostra chiaramente non solo l'influenza esercitata dalla sentenza *Aminoil* del marzo 1982, ma anche che le soluzioni adottate dai tre membri di quel Collegio arbitrale aprirono la via a ulteriori elaborazioni, in questo caso riguardanti le particolari circostanze venutesi a creare in Iran con la Rivoluzione. In effetti, questo evento determinò radicali trasformazioni, accompagnate dalla graduale nazionalizzazione *de facto* dell'intero settore, che pose termine a tutti i precedenti contratti, così come agli accordi effettivi allora esistenti.

I principali risultati a cui giunse il Tribunale che esaminò le controversie sorte tra Iran e Stati Uniti possono essere così riassunti.

Nel prendere in esame il caso *Amoco International Finance*, la Terza Camera (composta dal fu professor Virally, Presidente, e dai membri Brower e Ansari) iniziò con l'affermare che la legittimità di un espropriazione doveva essere determinata dal diritto internazionale – vale a dire dal Trattato di amicizia sottoscritto nel 1955 dagli Stati Uniti e dall'Iran – col supporto delle norme del diritto internazionale consuetudinario per colmare le *lacunae* del Trattato, precisare il significato dei termini non definiti e integrare l'interpretazione di certe disposizioni.

Dopo aver stabilito che i diritti contrattuali includevano il diritto a un indennizzo, il Tribunale pose in risalto la distinzione tra assunzione di controllo legittima e illegittima, affermando che, nel primo caso, la determinazione dell'indennizzo doveva essere basata sul valore dei diritti alla data dell'assunzione di controllo. Nel secondo caso, invece, poteva essere accordata la restituzione, tenendo conto dell'aumento complessivo di valore subito dall'attività tra la data dell'assunzione di controllo e la data della sentenza.

Riguardo al problema della presenza della clausola di stabilizzazione, si decise, seguendo l'esempio del caso *Aminoil*, che qualsiasi limitazione del diritto di nazionalizzazione dello Stato doveva essere espressamente stabilita, dopo essere stata approvata dallo Stato stesso in conformità ai suoi regolamenti e in riferimento a un periodo di tempo relativamente limitato. In assenza di

[15] *ILM*, vol. 21, pp. 976 segg.

una clausola di stabilità, si doveva presumere che il contratto non proibisse la nazionalizzazione, e che tale nazionalizzazione non potesse essere considerata illegittima.

Quanto al metodo di valutazione dell'indennizzo dovuto, la Terza Camera adottò il principio di continuità operativa nel valutare gli interessi dell'Amoco e decise che il metodo del *cash flow* scontato (Discounted Cash Flow, DCF) non si adattava al contesto del caso, perché la proiezione dei danni su un lungo periodo dava luogo ad «ampie perplessità dovute all'inerente incertezza di tali previsioni».

In conclusione, il Tribunale accordò all'Amoco il 50% del valore in corso dell'impresa Kharg Chemical Co. «senza aggiungere a tale valore i futuri profitti persi».[16]

Altrettanto importante, il caso *Philips Petroleum*, sottoposto alla Seconda Camera (composta dal Presidente Robert Briner e dai membri S.K. Khalilian e George H. Aldrich), era incentrato sul problema dell'espropriazione strisciante in atto nell'industria energetica, attraverso l'analisi delle richieste sempre più gravose avanzate dalla NIOC: *a*) il ripudio dell'accordo di consorzio; *b*) la definizione unilaterale di tassi di produzione più bassi; *c*) la risoluzione del Joint Structure Agreement (JSA); *d*) gli effetti successivi del Single Article Act, promulgato dal Governo iraniano nel gennaio 1980.

Dopo aver rifiutato la giustificazione delle mutate circostanze, sostenendo che «un regime rivoluzionario non può sottrarsi ai suoi obblighi legali limitandosi a cambiare le politiche del Governo», il Tribunale affermò che, in quanto principio generale del diritto, la nozione di *force majeure* era applicabile anche quando il contratto taceva su questo punto. Tuttavia, per poter produrre l'effetto di «risolvere un contratto», la causa di *force majeure* doveva «rendere l'esecuzione impossibile definitivamente o per un lungo periodo di tempo». Così, considerando che dopo l'insediamento del nuovo Governo, nel marzo 1979, le esportazioni di petrolio erano riprese, la Seconda Camera rifiutò la tesi avanzata dall'Iran, secondo cui il contratto era annullabile o risolto a causa di eventi di *force majeure.*

D'altro lato, nel calcolare l'indennizzo dovuto a Philips Petroleum, la Seconda Camera si mostrò piuttosto ben disposta nei confronti del metodo DCF, considerandolo non un mezzo per massimizzare i futuri profitti, ma come fattore rilevante di determinazione degli equi valori di mercato. Per porre rimedio ai difetti del metodo DCF, che non teneva conto dei rischi, la Seconda Camera considerò la valutazione di fondo dei beni nel processo di determinazione del quantum degli interessi nazionalizzati di Philips Petroleum. Tale valutazione includeva i beni materiali e non materiali, così come la redditività della sua quota in un'impresa economicamente attiva dopo la deduzione della sua quota di passività. In altri termini, con questo metodo si calcolavano i beni materiali al loro valore di sostituzione ammortizzato. Questo obiettivo fu conseguito rettificando il valore contabile e poi quantificando le attività non materiali – inclusa la redditività dell'impresa economicamente attiva – attraverso la determinazione di un appropriato ammontare di reddito basato sui guadagni storici in funzione di un moltiplicatore che teneva conto delle legittime aspettative nei confronti dell'attività petrolifera.[17]

Occorre inoltre richiamare l'attenzione sugli esiti del caso *Mobil Oil.* In questa circostanza, il Governo iraniano e la NIOC avanzarono l'argomento secondo cui la compagnia, così come gli altri membri del consorzio, avevano concordato la risoluzione del Sales and Purchase Agreement (SPA) che, nel 1973, aveva sostituito il Consortium Agreement del 1954. Dopo aver analizzato l'intenso scambio di lettere tra le compagnie, la Terza Camera (Virally, Brower e Ansari) rifiutò di ammettere che lo SPA fosse annullabile o risolto, ma ritenne che molte importanti disposizioni dello stesso fossero state sostituite, alla fine del 1978, da accordi *ad hoc* o *de facto.*

Così, la Terza Camera giunse alla conclusione che le parti avevano di comune accordo convenuto di risolvere lo SPA e avevano iniziato a negoziare il problema dell'indennizzo quando, con lo scoppio della Rivoluzione, i negoziati si erano interrotti. Seguendo l'esempio del Tribunale del caso *Aminoil*, la Terza Camera ritenne opportuno determinare ciò che le parti avrebbero potuto legittimamente aspettarsi da trattative condotte in buona fede, concludendo che le perdite dichiarate «non possono essere facilmente accertate con un grado di certezza necessario a concludere che i profitti richiesti rientravano nelle legittime aspettative delle parti».[18]

Si trattava di una sentenza che tentava chiaramente di facilitare la ripresa delle trattative: tutti i casi pendenti dei membri dell'American Consortium erano stati infatti sottoposti a procedimenti arbitrali con il consenso delle parti per dare esecuzione ad accordi transattivi amichevoli attraverso il meccanismo di finanziamento definito in attuazione dell'Accordo di Algeri del 1981.[19]

Per completare il quadro delle sentenze arbitrali riguardanti le misure petrolifere adottate dall'Iran, occorre

---

[16] Resoconto delle decisioni del Tribunale a cui furono sottoposte le controversie *Iran/Stati Uniti*, di qui in avanti indicato con la sigla Iran-US CTR, vol. 15, pp. 189 segg.

[17] Iran-US CTR, vol. 21, pp. 79 segg.

[18] Iran-US CTR, vol. 16, pp. 3 segg.

[19] L'autore si riferisce alle sentenze arbitrali firmate il 15 giugno 1990 per i casi petroliferi nn. 55-56 (*Amoco*), l'8 novembre 1990 per il caso n. 74 (*Mobil*), il 17 dicembre 1990 per il caso n. 81 (*Arco*), (Iran-US CTR, vol. 25, pp. 301 segg.); e alle sentenze arbitrali firmate il 19 ottobre 1992 per i casi nn. 20 (*Arco*), 21 (*Sun*) e 396 (*Atlantic Richfield*), (Iran-US CTR, vol. 28, pp. 401 ss).

osservare che non tutte le richieste d'arbitrato furono presentate da compagnie americane. Anche la compagnia francese ELF Aquitaine ricorse all'arbitrato contro la NIOC, avvalendosi della clausola arbitrale contenuta nell'art. 41 dell'accordo contrattuale di esplorazione e produzione firmato il 27 agosto 1966, in seguito dichiarato nullo da un comitato speciale creato in base alle disposizioni del Single Article Act del 1980.

Dal momento che la NIOC aveva rifiutato di nominare il suo arbitro, sollevando una serie di obiezioni contro il ricorso all'arbitrato, il Presidente della Corte Suprema danese, agendo in qualità di autorità preposta alla nomina, scelse come arbitro unico il professor Bernhard Gomard. In mancanza di un accordo sul luogo dell'arbitrato e sulle procedure applicabili, l'arbitro unico decise che il procedimento arbitrale si sarebbe svolto a Copenaghen e che sarebbe stata applicata la legge procedurale danese.

Dopo aver constatato che le disposizioni pertinenti dell'accordo del 1966 portavano a concludere che la *lex contractus* era la principale fonte normativa dello stesso e che l'arbitro poteva decidere di basarsi su «considerazioni di equità, così come sui principii generalmente riconosciuti del diritto e, in particolare, del diritto internazionale», l'arbitro danese ritenne che il problema della competenza doveva essere risolto in base ai principii del diritto internazionale.

Esercitando il sopracitato potere di decidere sulla propria competenza, l'arbitro concluse che:

- «secondo un principio generalmente riconosciuto dal diritto internazionale dell'arbitrato, le clausole arbitrali seguitano a essere operative anche quando una delle parti sollevi l'obiezione secondo cui il contratto contenente la clausola arbitrale è nullo»;
- «l'autonomia della clausola arbitrale è un principio di diritto internazionale costantemente applicato nelle decisioni arbitrali internazionali, nei testi dedicati all'arbitrato internazionale dai più insigni esperti di diritto pubblico e nei regolamenti sull'arbitrato adottati dai trattati e dalle organizzazioni internazionali»;
- «un contratto riguardante lo sfruttamento delle risorse petrolifere in Iran tra una compagnia straniera e la NIOC non può essere considerato diversamente da un contratto firmato dallo Stato stesso come parte per quanto concerne l'obbligo di rispettare gli accordi sull'arbitrato, stabilito dal diritto internazionale»;
- «in base a un principio generalmente riconosciuto del diritto internazionale, lo Stato è tenuto a rispettare la clausola arbitrale contenuta negli accordi sottoscritti dallo Stato stesso o da una compagnia di sua proprietà, e quindi non può unilateralmente non tener conto dell'accesso dell'altra parte al sistema di risoluzione delle controversie previsto dalle parti nell'accordo tra loro intercorso».[20]

13.3.5 Le nuove norme elaborate dai Tribunali arbitrali

La nazionalizzazione di Aminoil in Kuwait nel 1977 e l'assunzione di controllo delle operazioni petrolifere in Iran negli anni 1978-80, in conseguenza della Rivoluzione islamica, posero fine all'epoca del sistema tradizionale di rilascio delle concessioni, che consentiva alle compagnie transnazionali straniere di detenere la proprietà totale o parziale delle risorse di petrolio e di gas del paese ospite.

Con l'inizio di questa nuova fase – caratterizzata dallo sfruttamento congiunto delle risorse nazionali appartenenti agli Stati attraverso diversi tipi di accordi di cooperazione – cominciarono a emergere problemi e controversie di natura diversa che portarono all'apertura di casi arbitrali prevalentemente incentrati sull'interpretazione dei diritti e degli obblighi rispettivi delle parti nella gestione delle operazioni congiunte o nella vendita dei prodotti a terzi in circostanze che si modificavano.

Come primo esempio del nuovo schema contrattuale, occorre far riferimento alla controversia sorta tra Deutsche Schachban und Tiefbohrgesellschaft e, attraverso la compagnia nazionale Rakoil, il Governo dell'Emirato di Ras Al Khaimah, concernente l'accordo operativo in base al quale un consorzio doveva svolgere un'indagine sismica e perforare due pozzi esplorativi.

Applicando una clausola arbitrale della Camera di Commercio Internazionale, fu promosso un procedimento di risoluzione della controversia (caso n. 3572). Nella sentenza emanata nel 1982, il Collegio arbitrale composto da tre membri (lo svizzero Pierre Folliet, Presidente, affiancato dal norvegese Bjorn Haug e dal britannico Cedric Barclay, co-arbitri) affermò che «i principii di diritto generalmente accettati come legge regolatrice dei rapporti contrattuali costituiscono la legge applicabile al caso» e assegnò all'attore un compenso di 4.135.664 dollari statunitensi, comprensivo degli interessi maturati, così come delle spese legali e arbitrali.[21]

La controversia riguardante la vendita FOB (Free on Board) e C&F (Costs and Freight) di una certa quantità di petrolio e di prodotti petroliferi tra Sojuznefteexport (URSS), in qualità di venditore, e Joc Oil (Bermuda), in qualità di compratore, sorse a causa dei mancati pagamenti del compratore – secondo il quale i carichi erano stati consegnati in ritardo – e della conseguente sospensione delle spedizioni da parte del venditore.

Secondo la clausola arbitrale, l'arbitrato doveva svolgersi a Mosca, presso la Foreign Trade Arbitration Commission (FTAC) della Camera di Commercio e Industria dell'URSS. Così, il 9 luglio 1984, un Collegio arbitrale

[20] *Yearbook*, vol. XI, pp. 97 segg.
[21] *Yearbook*, vol. XIV, pp. 111 segg.

composto da tre professori sovietici (il Presidente V.S. Pozdnyakov e i co-arbitri R.L. Naryshkina e S.N. Bratus) emise il suo verdetto sul caso (n. 109/1980).

In base al relativo resoconto, il Tribunale ritenne che i venditori sovietici «non potevano pretendere il prezzo contrattuale dei beni a causa dell'invalidità del contratto di vendita, che non rispettava le formalità della legge sovietica. Avevano, tuttavia, diritto al risarcimento, per una somma equivalente al valore dei carichi consegnati e non pagati».[22]

Nel caso *National Oil Corp (NOC)* c. *Lybian Sun Oil* (caso n. 4462) il problema della *force majeure* assunse un ruolo di fondamentale importanza. Sun Oil aveva concluso un Exploration and Production Sharing Agreement (EPSA, contratto di partecipazione all'esplorazione e alla produzione), datato 20 novembre 1980, con la NOC, la compagnia di Stato libica. Secondo i termini concordati, l'EPSA doveva essere disciplinato e interpretato in conformità alle leggi e ai regolamenti della Libia – Legge sul petrolio inclusa – e doveva contenere una clausola arbitrale della Camera di Commercio Internazionale.

Sun Oil assunse il ruolo di operatore e fu incaricata di intraprendere la realizzazione di un programma esplorativo minimo stimato 100 milioni di dollari statunitensi. A causa delle sanzioni emanate dal Governo degli Stati Uniti – che proibivano alle persone che impiegavano passaporti statunitensi di recarsi in Libia e vietavano l'esportazione di certe tecnologie in assenza di una licenza – Sun Oil rimpatriò il personale statunitense. La compagnia, inoltre, non riuscì a ottenere la necessaria licenza. Considerando la situazione, Sun Oil invocò la causa di *force majeure* per giustificare il mancato adempimento degli obblighi esplorativi. La NOC contestò l'applicabilità del principio di *force majeure* e chiese l'apertura di un procedimento arbitrale. Il Tribunale arbitrale (composto dall'ex Primo Presidente della Corte di Cassazione francese, Schmelk, Presidente, affiancato dal professore tedesco Katz e dal senatore statunitense Muskie, co-arbitri) emanò, nel 1985, una prima sentenza riguardante l'applicazione del principio di *force majeure* e, nel 1987, una sentenza definitiva concernente le pretese di entrambe le parti.

Basandosi sul contenuto dell'art. 360 del Codice Civile libico, il Tribunale arbitrale giunse alla conclusione che l'«impossibilità», secondo il Codice Civile libico, «non doveva essere determinata soggettivamente, cioè in riferimento alle risorse e alle capacità personali a disposizione dell'inadempiente, ma obiettivamente». È questa la ragione per cui l'«impossibilità» viene definita «assoluta». Dal momento che altre compagnie erano in grado di far fronte ai loro obblighi – impiegando cittadini di altre nazionalità e tecnologia non statunitense –, il Tribunale della CCI giunse alla conclusione che le sanzioni degli Stati Uniti non rendevano impossibile l'adempimento da parte di Sun Oil. Pertanto, la compagnia non poteva invocare la clausola di *force majeure.* Nella sentenza definitiva, emanata nel 1987, il Tribunale arbitrale stabilì che il fatto di aver invocato le clausole di *force majeure* non costituiva *per se* un recesso e che, allo stesso tempo, facendo ricorso all'arbitrato, la NOC non aveva ripudiato l'EPSA. D'altro lato, non era ravvisabile una condotta reciproca che provasse un accordo implicito di risolvere l'EPSA.

Basandosi sulla formulazione dell'art. 8.2 dell'EPSA, il Tribunale ritenne quindi che la «NOC aveva subito una perdita con il venir meno dell'opportunità di scoprire, nel periodo esplorativo, un giacimento di petrolio nell'area indicata nel contratto e di ottenere, nel periodo esplorativo, tutte le informazioni e i dati necessari ad accertare la presenza di risorse petrolifere nell'area indicata nel contratto». Tuttavia, tenendo conto di tutte le circostanze rilevanti, inclusi i vani tentativi della NOC di ridurre le perdite, il Tribunale esercitò l'ampio potere discrezionale conferitogli dall'art. 227.2 del Codice Civile libico per riconoscere un «ragionevole ed equo» compenso di 20 milioni di dollari statunitensi.[23]

Un importante arbitrato *ad hoc* riguardante l'esplorazione fu quello svoltosi tra Wintershall, in qualità di attore, e il Governo del Qatar, in qualità di convenuto. Il caso aveva come oggetto una controversia sorta nel quadro di un EPSA concluso nel 1976 e concernente il diritto di Wintershall di produrre gas non associato conformemente a ulteriori accordi contrattuali da definire di comune accordo tra le parti o ai principii «*go it alone*» contenuti nell'art. XV.3 dell'EPSA.

Il Tribunale arbitrale (composto dallo statunitense John Stevenson, Presidente, affiancato dallo spagnolo Bernardo Cremades e dal britannico Ian Brownlie, co-arbitri) emanò una sentenza parziale datata 5 febbraio 1988 e una sentenza definitiva datata 31 maggio 1988, i cui contenuti possono essere così riassunti:

- dal momento che le parti avevano stabilito di comune accordo che l'arbitrato doveva svolgersi in base alle norme UNCITRAL, il Tribunale arbitrale decise di condurre il procedimento a L'Aia, nei Paesi Bassi, affermando che le norme applicabili UNCITRAL erano soggette alle disposizioni vincolanti della Legge sull'arbitrato dei Paesi Bassi, considerata prevalente in caso di conflitto;
- occorre osservare che il Governo del Qatar riesaminò le obiezioni preliminari sulla mancanza di competenza del Tribunale, derivante dal fatto che il contratto non era stato firmato dal Governo stesso ma da Qatar General Petroleum Corporation (QGPC). Nella sentenza parziale, infatti, il Tribunale arbitrale osservò che l'art. 21.1 delle disposizioni UNCITRAL

[22] *Yearbook*, vol. XVII, pp. 92 segg.
[23] *ILM*, vol. 29, pp. 565 segg.

sull'arbitrato del 1976 gli conferivano il potere di decidere la propria competenza. A questo riguardo, il Tribunale ritenne che fosse «appropriata un'interpretazione non restrittiva della competenza del Tribunale». Così, il Collegio arbitrale rifiutò l'obiezione relativa alla competenza e stabilì che il Governo del Qatar era soggetto a quella del Tribunale, invocando *inter alia* le seguenti ragioni: *a*) QGPC agiva in rappresentanza del Governo; *b*) le azioni compiute da QGPC erano attribuibili al Governo; *c*) i membri del Consiglio d'Amministrazione di QGPC, in gran parte funzionari del Ministero per gli Affari Petroliferi del Qatar, erano nominati dall'Emiro che poteva rimuoverli dai loro incarichi in qualsiasi momento; *d*) il Presidente del Consiglio d'Amministrazione di QGPC era il Ministro delle Finanze e del Petrolio;

- in assenza di una disposizione relativa alla scelta della legge applicabile nel testo dell'EPSA, il Tribunale arbitrale stabilì che quest'ultima era costituita dalla legge del Qatar, in virtù degli stretti legami esistenti tra il contratto e questo paese. Benché avesse stabilito l'applicabilità del diritto pubblico internazionale, quando ne fosse stata determinata la rilevanza, il Tribunale decise che, per quanto riguardava i problemi in esame, il diritto internazionale non era rilevante e andava esclusivamente applicato il diritto sostanziale del Qatar;
- il principale problema sottoposto all'attenzione del Tribunale arbitrale riguardava l'estensione del diritto di Wintershall di portare avanti il processo di sfruttamento del gas naturale non associato scoperto all'interno o fuori dei confini dell'area indicata nel contratto. Le trattative condotte in relazione all'uso del gas naturale non avevano prodotto risultati e non era stato raggiunto un accordo con QGPC. Il Tribunale rifiutò gli argomenti avanzati da Wintershall, secondo cui il Qatar aveva violato o espropriato i diritti che le erano stati conferiti dall'EPSA, non consentendo l'esplorazione in un'area adiacente a quella indicata nel contratto. In particolare, tale argomento fu rifiutato perché il Qatar non aveva il dovere legale di accorpare l'area o di accettare proposte di sviluppo congiunto. Tuttavia, il Tribunale arbitrale decise che Wintershall aveva diritto a un'estensione del periodo di rilascio stabilito nell'EPSA. La maggioranza dei membri del Collegio arbitrale ritenne, infatti, che tale estensione dovesse essere considerata un'esecuzione in forma specifica del contratto. Così il Tribunale ordinò un'estensione di otto anni del periodo di rilascio a partire dalla data della sentenza per consentire l'esercizio dei diritti di «*go it alone*» relativi allo sviluppo di gas naturale nell'area indicata nel contratto. Inoltre il termine di rilascio dell'area strutturale sarebbe decorso dal momento in cui ai richiedenti fosse stato permesso di sviluppare quell'area;
- il Tribunale arbitrale stabilì inoltre la corretta interpretazione dell'espressione «costi petroliferi» in riferimento al gas non riservato assegnabile in base alle disposizioni dell'EPSA, così come l'estensione dell'obbligo di prelievo del gas naturale e se quest'ultimo avesse incluso elementi residui solidi o liquidi;
- applicando l'art. 81 del Codice Civile del Qatar riguardante l'arricchimento indebito, il Tribunale arbitrale rifiutò la richiesta di Wintershall, basata sulla presunta privazione dei suoi interessi economici per quanto riguardava il gas naturale scoperto e le informazioni sul campo petrolifero ottenute attraverso le perforazioni effettuate. Secondo il Tribunale, al Qatar doveva essere riconosciuta una «ragione legittima», poiché la titolarità del gas presente nel sottosuolo spettava al Qatar e, in base all'EPSA, Wintershall aveva l'implicito dovere di comunicare al Governo le informazioni ottenute;
- il Tribunale decise infine che nel caso in cui avesse esercitato l'opzione prevista dalla sentenza arbitrale in relazione all'estensione dell'EPSA, Wintershall non avrebbe dovuto pagare alcun canone per il periodo precedente alla data della sentenza. In altre parole, tali pagamenti erano esigibili solo a partire dal momento in cui Wintershall fosse stata in grado di avvalersi dell'opzione «*go it alone*», secondo quanto disposto dalla sentenza definitiva.[24]

L'impatto delle sanzioni adottate dagli Stati Uniti contro la Libia sugli accordi petroliferi conclusi da compagnie americane tornò a essere oggetto di un procedimento arbitrale nel caso n. 8035 della CCI, promosso dalla Grace Petroleum Libya, in qualità di attore, contro la al-Jamahiriya araba libica popolare socialista (lo Stato libico) e National Oil Corporation of Lybia (NOC), in qualità di convenuti.

La controversia aveva come oggetto l'accordo operativo riguardante le concessioni nn. 16, 17 e 20, che in origine affidavano la conduzione esclusiva delle operazioni alla Esso Sirte e che, dopo la promulgazione della legge di nazionalizzazione n. 66/1973, tornò per reversione alla NOC, attraverso una consociata interamente controllata chiamata Sirte Oil Company. Al 1° dicembre 1981, la NOC possedeva l'87,995 % degli interessi indivisi delle tre concessioni e la Grace il rimanente 12,005 %. Il 13 ottobre 1986, in seguito all'adozione da parte degli Stati Uniti dei Legislative Acts ed Executive Orders che proibivano il commercio e certe transazioni con la Libia, la NOC e la Grace conclusero un accordo di sospensione con effetto retroattivo al 30 giugno 1986. In base alle disposizioni dell'accordo di sospensione, nessuna delle parti aveva il diritto di compiere «azioni contrarie agli interessi riconosciuti all'altra parte nelle concessioni

[24] *ILM*, vol. 28, pp. 795 segg.

nn. 16, 17 e 20 e nell'accordo di partecipazione, che rimarrà in vigore ed efficace, salvo per quanto qui stabilito». Allo stesso tempo, la Grace «era permanentemente esentata dall'adempimento di tutti gli obblighi contrattuali che dovessero sorgere nel corso della durata del presente accordo per quanto riguarda la concessione, l'accordo di partecipazione e gli accordi a questi connessi». In compenso, la Grace rinunciava a «qualsiasi diritto o richiesta riguardanti la sua titolarità sul greggio che sarà assunta dalla NOC e/o dalle sue consociate con il potere di disporne liberamente».

In seguito alle trattative condotte nel periodo aprile-giugno del 1989, le parti concordarono un'estensione indefinita dell'accordo di sospensione. Nel corso dello stesso anno, Grace prese in considerazione la possibilità di vendere i suoi interessi nelle tre concessioni e prese contatto con Total per verificarne la disponibilità ad acquistarli. Tuttavia, le trattative terminarono senza risultati positivi.

In una nota inviata alla Grace due anni circa più tardi, il 17 marzo 1992, la NOC annunciò alla compagnia di essere intenzionata a sottoscrivere un contratto con un «partner straniero» per lo sviluppo del campo di Mabruk rientrante nella concessione n. 17. Un tale accordo non avrebbe arrecato alcun pregiudizio ai diritti della Grace, in conformità all'accordo di sospensione che rimaneva «in pieno vigore ed efficace». Alla richiesta di informazioni della Grace circa l'identità del «partner straniero» e i termini del contratto oggetto delle trattative non fu data una risposta fino al 27 dicembre 1992, quando la NOC comunicò alla compagnia la conclusione di un accordo con Total, chiedendole di firmare un impegno di riservatezza per ottenere una copia del contratto.

Questi inaspettati sviluppi spinsero la Grace a presentare, il 14 settembre 1993, una richiesta di arbitrato alla CCI non solo contro la NOC, ma anche contro la Libia in qualità di primo convenuto, conformemente a quanto stabilito dalla clausola arbitrale contenuta nella sezione 5 dell'accordo di sospensione.

Benché l'arbitro nominato dalla Libia fosse stato scelto sia dallo Stato sia dalla NOC, la Libia contestò la competenza di qualsiasi Tribunale arbitrale a cui fossero sottoposte richieste avanzate contro lo Stato, sottolineando *inter alia* che lo Stato non era parte dell'accordo che prevedeva il ricorso all'arbitrato. Il Tribunale arbitrale si costituì quando i due co-arbitri inizialmente nominati dalle parti (l'ex Presidente della Corte Internazionale di Giustizia, il Giudice Stephen Schwebel, e il Giudice argentino Ruda) si accordarono sulla scelta del terzo arbitro e Presidente del Tribunale, il professore lussemburghese Pierre Pescatori. Dopo le dimissioni del Giudice Schwebel e l'improvvisa morte del Giudice Ruda, furono nominati co-arbitri l'attuale membro statunitense della Corte Internazionale di Giustizia, il professor Burghental, e l'autore della presente relazione.

Conformemente ai termini di riferimento elaborati dal nuovo Collegio arbitrale e concordati dalle parti, le memorie furono scambiate entro i termini concordati e il dibattimento ebbe inizio. Il 18 dicembre 1995, il Tribunale arbitrale emanò un giudizio finale unanime che affrontava sia il problema della competenza sollevato dalla Libia, sia le richieste e i controricorsi presentati dalle parti.

Le decisioni del Tribunale arbitrale possono essere così riassunte:

- per quanto riguardava il problema di stabilire se lo Stato libico fosse o no obbligato nei confronti della Grace in virtù della clausola arbitrale contenuta nella sezione 5 dell'accordo di sospensione, il Tribunale decise che: «la Grace non era stata in grado di dimostrare l'accettazione da parte della Libia della clausola arbitrale contenuta nella sezione 5 dell'accordo di sospensione». Tale decisione si basava *inter alia* sul fatto che la NOC «era stata costituita come entità giuridica separata dotata di capacità, diritti e funzioni molto ampi per quanto riguardava la gestione delle risorse petrolifere libiche» e «secondo il concetto di *dédoublement fonctionnel*», la duplice sottoscrizione dell'accordo di sospensione da parte della stessa persona non dimostrava che lo Stato fosse parte dell'accordo. «La seconda firma, apposta sotto la leggenda *Approved and Endorsed*, aveva lo scopo di dimostrare che la NOC agiva nell'ambito dei suoi poteri legali e prova l'accettazione di qualunque cosa la NOC avesse fatto in rapporto alla Grace nel quadro dell'accordo di sospensione, inclusi gli obblighi eventualmente contratti dalla NOC e il valore legale di qualsiasi soluzione derivante dal ricorso all'arbitrato previsto nella Sezione 5»;
- tenendo conto del fatto che le misure restrittive statunitensi avevano reso non operativi gli interessi conferiti alla Grace dalle concessioni, il Tribunale ritenne che la Grace non poteva «quindi, in linea di principio contestare la legittimità dell'accordo concluso dalla NOC con Total. Dal momento che la Grace non poteva esercitare pienamente i propri diritti ed era stata sollevata dai suoi obblighi dall'accordo di sospensione, le autorità libiche erano libere di gestire le risorse petrolifere delle concessioni in questione nel modo che ritenevano più appropriato ai loro interessi, non escluse le quote riservate alla Grace. I problemi derivanti da questa azione di gestione di affari (*negotiorum gestio*) imposta dalle circostanze dovranno essere risolti in caso di riattivazione dell'accordo in base alle condizioni indicate più avanti»;
- l'esame della questione relativa al fatto se la NOC avesse violato le garanzie accordate alla Grace – in base all'accordo di sospensione lasciato in riferimento alla sostanza dell'accordo totale – portò il

Tribunale a concludere che tale azione doveva essere considerata una manifestazione «dell'esercizio del diritto di azione e gestione conferito alle parti dall'accordo di partecipazione, con il risultato che tale azione non ha e non può avere alcun effetto sugli interessi relativi alla concessione della Grace». Il Tribunale aggiunse che «come si è già osservato, dal momento che i diritti operativi della Grace erano bloccati dalle misure statunitensi e dagli effetti della sospensione, la NOC godeva della libertà illimitata di organizzare lo sviluppo del campo di Mabrouk secondo quanto riteneva più appropriato ai propri interessi. Dal momento che il campo di Mabrouk si trovava in uno stato di completo abbandono prima della sospensione, Grace non era in grado di affermare che l'accordo con Total avesse in qualche modo danneggiato i suoi interessi acquisiti nella concessione»;

- pur rifiutando di accordare un risarcimento alla Grace per il fatto di essere stata esclusa dalle trattative condotte in tutta segretezza con Total e di essere stata messa di fronte a un fatto compiuto, il Tribunale ritenne che tale comportamento era inammissibile e contrario agli interessi della Grace. Il Collegio arbitrale, tuttavia, stabilì che quest'ultima «non era in grado di dimostrare l'esistenza di un danno ben definito causato dal comportamento della NOC, considerando che, nel momento in cui ebbe luogo l'azione della NOC, i diritti e gli interessi della Grace erano inattivi a causa della sospensione, mentre la NOC, considerando la sostanza, agiva nei limiti dei suoi legittimi diritti»;
- è interessante osservare che, pur rifiutando tutte le richieste della Grace, incluse quelle relative agli sforzi intrapresi per tentare di riavviare l'accordo e di vendere le sue attività in Libia, il Tribunale arbitrale condannò la NOC a pagare le spese arbitrali, poiché il comportamento osservato nel tenere la Grace all'oscuro delle trattative con Total e la sua insistenza sulla necessità di firmare un impegno di riservatezza «portano alla conclusione che le azioni della NOC suscitarono nella Grace giustificati sospetti concernenti la protezione dei suoi diritti e quindi il legittimo interesse di ottenere una chiara spiegazione a questo riguardo».[25]

In anni recenti, sono emersi nuovi tipi di transazioni economiche aventi come scopo l'utilizzazione delle risorse di gas naturale di proprietà dello Stato per la produzione di energia elettrica destinata al consumo locale, attraverso la conclusione di accordi chiamati Build, Operate, Transfer (BOT) o Build, Own, Operate, Transfer (BOOT) con compagnie straniere in grado di fornire sia la tecnologia sia le risorse finanziarie necessarie alla realizzazione di tali progetti. La realizzazione di un vasto programma ispirato a questo concetto è stata intrapresa in Indonesia a partire dal 1994 in un quadro normativo costituito da tre elementi:

- la conclusione di un accordo definito Energy Sales Contract (ESC) tra l'investitore straniero e due entità indonesiane: Pertamina – la ben nota compagnia nazionale interamente controllata dal Governo cui è affidata la gestione delle risorse di petrolio e di gas del paese – e Perusahaan Listrik Negara (PLN), un'altra società interamente controllata dal Governo, che ha il compito di fornire energia elettrica alla popolazione indonesiana. L'ESC è un tipo di accordo strutturato in modo da incoraggiare le compagnie straniere ad accettare impegni a lungo termine, di durata cioè superiore a trent'anni. Ciò consente di ottenere la tecnologia e le risorse finanziarie necessarie allo sfruttamento dei depositi di gas presenti nei campi geotermici di proprietà dello Stato, di sviluppare i pozzi, di costruire impianti di produzione di energia elettrica e di intraprendere la costruzione delle infrastrutture necessarie alla realizzazione del progetto. In cambio dell'assunzione di questi obblighi a lungo termine, si è convenuto di determinare il prezzo dell'energia elettrica che deve essere fornita a PLN per un periodo di trent'anni in dollari statunitensi, in modo da proteggere l'investitore straniero – che ha effettuato il finanziamento in questa valuta – dal rischio di cambio derivante da una pesante svalutazione della valuta locale;
- allo stesso tempo, Pertamina concluse con la compagnia straniera un Joint Operation Contract (JOC), in cui erano indicate le norme applicabili alla conduzione e all'impostazione di bilancio delle attività intraprese nel corso dello sviluppo e dello sfruttamento dei campi geotermici;
- sia l'ESC sia lo JOC recano sull'ultima pagina la firma del Ministro delle Miniere e dell'Energia, preceduta dalla formula «approvato [...] per conto del Governo della Repubblica dell'Indonesia».

In seguito alla drastica svalutazione subita dalla rupia indonesiana durante la seconda metà del 1997, il futuro di questi BOT divenne molto incerto. Inoltre, attraverso una serie di decreti presidenziali, il Governo provocò la sospensione di alcuni progetti. La situazione venutasi a creare indusse le compagnie straniere interessate ad avvalersi delle clausole arbitrali contenute nei sopracitati accordi per chiedere l'apertura di una serie di procedimenti arbitrali.

Nei due casi più importanti, i richiedenti presentarono richieste parallele d'arbitrato contro la compagnia elettrica di Stato (PLN), da un lato, e la Repubblica dell'Indonesia, dall'altro. Ci riferiamo ai casi promossi da

[25] Riportato in versione francese nel *Journal de Droit International* (Clunet), 197, pp. 1040 segg.

Himpurna California Energy (Bermuda) e da Patuha Power (Bermuda) e sottoposti allo stesso Tribunale arbitrale *ad hoc*, composto dal Presidente Jan Paulson e dai co-arbitri A.A. de Fina e H. Priyatnor Abdnorasyid.

Il 4 maggio 1999 furono emanate le sentenze arbitrali concernenti i due casi promossi contro PLN e il 6 ottobre 1999 quelli relativi ai casi sollevati contro la Repubblica dell'Indonesia.

Le decisioni assunte dal Tribunale arbitrale in relazione ai due duplici casi possono essere così riassunte:

- per quanto riguardava la legge applicabile che disciplinava le questioni di diritto sostanziale in esame, il Tribunale arbitrale, richiamandosi all'art. 33 del regolamento UNCITRAL, dichiarò che «la nozione di autonomia delle parti è di fondamentale importanza nell'arbitrato internazionale» e che, avendo «le parti di comune accordo stabilito che nel definire una qualsiasi questione particolare si deve tener conto di tutti i termini rilevanti dell'ESC», gli arbitri dovevano astenersi dall'applicare la legge applicabile nel caso in cui questa fosse in contrasto con lo spirito dell'ESC o con le implicite intenzioni delle parti;
- in relazione al problema dei rapporti esistenti tra PNL e il Governo dell'Indonesia, il Tribunale arbitrale ritenne che PLN non poteva «in realtà sottrarsi alle sue responsabilità invocando l'azione dello Stato, dal momento che nelle particolari circostanze del caso *PLN* ha subordinato integralmente la sua volontà a quella del GOI [Government of Indonesia]». Ma soprattutto, il Tribunale sottolineò che PLN era un semplice «strumento della politica governativa» come evidenziato dal fatto che «le sue tariffe sono fissate dal GOI». Basandosi sull'art. 9.2 s.e dell'ESC – secondo cui solo il partner straniero poteva citare in proprio favore come evento di *force majeure* un atto del Governo indonesiano – il Tribunale arbitrale giunse alla conclusione che né PLN né Pertamina «potevano invocare l'azione governativa come giustificazione del non adempimento, e devono quindi essere considerate responsabili delle conseguenze economiche del mancato adempimento»;
- dopo un attento esame dei precedenti di natura fattuale e legale che avevano accompagnato il cambiamento di circostanze derivante dalle disastrose crisi economiche che avevano portato la rupia indonesiana a perdere più di due terzi del suo valore, il Tribunale arbitrale rilevò l'importanza della decisione assunta dalle parti nell'ESC, secondo cui il prezzo dell'energia elettrica doveva essere determinato non in rupie indonesiane ma in dollari statunitensi. Ciò significava che «le parti avevano inequivocabilmente stabilito che il rischio di un'eventuale svalutazione della valuta locale sarebbe ricaduto su PLN». Di conseguenza, il Tribunale asserì che «quando accordi di questo genere figurano in contratti a lungo termine come l'ESC, che obbligano le parti a tener conto di un drastico cambiamento delle circostanze nel corso della vita del contratto, si deve ritenere che l'attribuzione dei rischi sia intenzionale, se non categorica»;
- a sostegno della sopracitata decisione, il Tribunale sottolineò che il Collegio arbitrale non aveva il potere «di porre in discussione le ragioni o i giudizi delle parti, ma doveva limitarsi a valutare i loro diritti e i loro obblighi alla luce delle azioni o degli atti legalmente significativi da queste compiuti», aggiungendo che «andare al di là di questo ruolo significherebbe tradire le legittime aspettative espresse nell'accordo delle parti sul ricorso all'arbitrato e persino compromettere a livello internazionale l'utilità del meccanismo arbitrale»;
- dopo aver ordinato la risoluzione dell'ESC per inadempimenti di natura sostanziale da parte PLN, il Tribunale arbitrale affrontò il problema della quantificazione dell'indennizzo da assegnare ai richiedenti, osservando in via preliminare che «i danni non possono essere determinati con certezza scientifica», il che significava che le approssimazioni sarebbero state inevitabili e che si sarebbe tenuto conto di ragioni di equità. Il Tribunale arbitrale constatò che richiedere «l'intero ammontare del futuro flusso di reddito e, al tempo stesso, il rimborso di tutti gli investimenti significa voler avere la botte piena e la moglie ubriaca» e quindi «quando chi subisce un danno in conseguenza della rottura di un contratto chiede il reintegro dei costi dell'investimento, sapendo di aver diritto al risarcimento del *damnum*, può richiedere i profitti persi solo a condizione che nel suo calcolo i futuri *cash flows* netti siano ridotti attraverso una corretta misura d'ammortamento». Il Tribunale dichiarò inoltre che «nel presente caso sarebbe inammissibile pretendere i profitti di investimenti non ancora effettuati»;
- passando alle richieste contro la Repubblica dell'Indonesia, oggetto di due sentenze arbitrali definitive emanate sei mesi più tardi, occorre segnalare un grave episodio. Il co-arbitro nominato dall'Indonesia, intercettato all'aeroporto di Schiphol, fu costretto a rientrare sotto scorta a Giacarta e non poté partecipare alla seduta del Tribunale, prevista due giorni dopo al Palazzo della Pace dell'Aia. Basandosi sulle regole arbitrali UNCITRAL e su commenti e precedenti dottrinali riguardanti casi analoghi, gli altri due membri del Tribunale decisero che, malgrado l'assenza del terzo membro, il Collegio arbitrale aveva il potere di adempiere il suo mandato e di emanare la sentenza arbitrale definitiva;
- dopo una lunga analisi di tutti i documenti e le opinioni legali concernenti il fatto se con la cosiddetta *lettera MOF* si intendevano porre o no in essere obblighi

di natura legale, il Tribunale arbitrale ritenne che, in primo luogo, la sopracitata lettera «stabiliva il dovere da parte della Repubblica dell'Indonesia di assicurare che PLN onorasse e rispettasse gli obblighi derivanti dall'ESC e da qualsiasi sentenza arbitrale emanata in conformità all'ESC e, in secondo luogo, che la Repubblica dell'Indonesia era venuta meno a questo dovere».

Così, nei parr. 197-199 della sentenza definitiva, il Tribunale concluse che:

- era «innegabile» che «la Repubblica dell'Indonesia non aveva fatto onore all'impegno di imporre a PLN il rispetto degli obblighi derivanti dall'ESC [...] e che la rottura dell'ESC da parte di PLN è stata stabilita da una sentenza arbitrale che, conformemente a quanto stabilito nell'ESC, è vincolante e definitiva»;
- la lettera MOF obbligava inequivocabilmente il Governo dell'Indonesia a fare in modo che PLN onorasse e rispettasse i suoi obblighi. Nella sentenza PLN si era stabilito che l'ESC era stato risolto per l'inadempimento di PLN. La Repubblica dell'Indonesia non aveva dimostrato – e invero non poteva dimostrarlo, essendo la sentenza PLN *res judicata* – di aver fatto sì che PLN agisse in modo tale da non incorrere nell'inadempimento, o di avervi posto rimedio;
- «La documentazione dimostra che la Repubblica dell'Indonesia ha ostacolato sia *a*) l'esecuzione dell'ESC, attraverso le misure di regolamentazione esaurientemente descritte nella sentenza PLN, sia *b*) l'esecuzione della sentenza PLN, non usando il potere conferitogli dalla legge per indurre PLN e Pertamina a desistere dall'avviare azioni legali per far annullare la sentenza PLN e per impedire lo svolgimento di questo procedimento arbitrale».

Di conseguenza, il Tribunale arbitrale decise che «in assenza di una richiesta di danni, il debito in sospeso rappresentato dalla sentenza PLN costituisce la misura dei danni subiti dal richiedente in conseguenza dell'inosservanza della lettera MOF da parte della Repubblica dell'Indonesia».[26]

Nello stesso contesto globale di rapporti contrattuali che comprendeva: un ESC tripartito concluso da PLN e Pertamina con un'entità straniera e avente come oggetto lo sfruttamento delle risorse geotermiche di gas naturale per assicurare e fornire energia elettrica a lungo termine, per un periodo superiore a trent'anni; lo JOC con Pertamina riguardante lo sviluppo e lo sfruttamento dei campi geotermici, così come l'approvazione formale scritta sia dell'ESC sia dello JOC da parte del Ministro delle Miniere e dell'Energia in rappresentanza della Repubblica dell'Indonesia, un altro investitore straniero, la compagnia Karaha Bodas, d'ora in avanti indicata con la sigla KBC, presentò una singola richiesta d'arbitrato contro tre entità indonesiane: Pertamina, PLN e il Governo della Repubblica dell'Indonesia, in base alle norme UNCITRAL, secondo quanto disposto nella sezione 8 dell'ESC e dall'art. 13 dello JOC.

Dal momento che i tre convenuti indonesiani si astenevano dal nominare il secondo arbitro, su ricorso del richiedente, l'autorità con potere di nomina, in questo caso rappresentata dal Segretario Generale dell'ICSID, affiancò al co-arbitro nominato dal richiedente, il professor Bernardini, l'autore della presente relazione. Dopo essersi consultati, i due co-arbitri nominarono Presidente del Tribunale arbitrale Maître Yves Derains.

I convenuti sollevarono una serie di obiezioni concernenti la competenza del Tribunale arbitrale sul GOI, il non esaurimento della procedura di composizione amichevole, la regolarità della condotta di KBC, che aveva riunito le sue richieste contro tre entità in un singolo arbitrato, e la costituzione del Tribunale arbitrale.

Nella sentenza preliminare emanata il 30 settembre 1999, il Tribunale arbitrale affrontò i sopracitati problemi, assumendo le seguenti decisioni:

- il Tribunale arbitrale stabilì che la competenza dell'organo arbitrale non poteva essere esercitata nei confronti del Governo dell'Indonesia, affermando *inter alia* che: «l'approvazione dei contratti di interesse nazionale da parte del Governo [...] è una caratteristica distintiva dei contratti conclusi dalle imprese di Stato di tutte le regioni del mondo». Secondo il testo di entrambi i contratti, questi ultimi «non potevano divenire efficaci senza l'approvazione del Ministro che costituiva il punto di partenza in base al quale calcolare la durata del contratto. Di conseguenza, lo scopo dell'approvazione del Ministro è chiaramente definito: è la condizione sospensiva dell'efficacia dello JOC e dell'ESC. È una chiara indicazione del fatto che le parti non vedevano nel GOI una parte contraente». In altre parole, secondo il Tribunale «nell'autorizzare l'attuazione dei contratti concordati tra le parti, il Ministro delle Miniere e dell'Energia della Repubblica dell'Indonesia agiva nell'ambito del suo dovere di controllare le compagnie di Stato e gli accordi riguardanti le risorse energetiche del paese. Tale autorizzazione non attesta la volontà di divenire parte di questi contratti»;
- l'esame dei fatti e delle disposizioni legali rilevanti portò il Tribunale arbitrale a rifiutare l'obiezione riguardante la mancanza di competenza del Tribunale stesso per inosservanza delle procedure di composizione amichevole previste dalle clausole arbitrali e ad accettare la posizione di KBC, secondo cui una

[26] I testi integrali di queste sentenze arbitrali sono stati resi noti e messi a disposizione, con il consenso di tutte le parti interessate, nel corso di un altro caso qui analizzato, quello concernente il progetto Karaha Bodas, e sono divenuti di dominio pubblico con i procedimenti giudiziari promossi dalle entità indonesiane contro le suddette sentenze arbitrali.

parte può agire contro più parti legate da una clausola arbitrale differente ma simile. Tale posizione fu considerata pienamente giustificata nel caso in esame, non solo a causa della connessione tra lo JOC e l'ESC, ma anche per il fatto che «in realtà i due contratti sono integrati», e le «parti non hanno contemplato l'esecuzione di due contratti indipendenti, ma l'esecuzione di un singolo progetto costituito da due parti strettamente legate tra loro». Il Tribunale arbitrale affermò chiaramente che: «a causa dell'integrazione dei due contratti e del fatto che i decreti presidenziali, le cui conseguenze sono all'origine della controversia, riguardavano entrambi, l'apertura di due procedimenti arbitrali separati sarebbe artificiosa e darebbe luogo al rischio di decisioni contraddittorie»;

- riguardo alla tesi dei convenuti concernente una presunta «disuguaglianza strutturale venutasi a creare nel momento in cui il Segretario Generale dell'ICSID ha nominato un arbitro a loro nome», il Tribunale arbitrale decise di lasciarsi guidare soprattutto dall'impostazione dei contratti e dalle «tacite intenzioni delle parti», in quanto principio interpretativo fondamentale espresso dall'art. 1343 del Codice Civile indonesiano e conforme alle norme arbitrali UNCITRAL. Tenendo conto dei testi rilevanti, il Tribunale espresse il convincimento che nominando un arbitro «in mancanza di una nomina da parte dei convenuti» il Segretario Generale dell'ICSID «aveva rispettato le intenzioni delle parti»;
- l'esame delle questioni di merito della controversia tra KBC, in qualità di richiedente, e i convenuti rimasti dopo l'esclusione del GOI per mancanza di competenza, permise alle parti di difendere adeguatamente le loro rispettive posizioni con l'aiuto delle testimonianze introdotte da entrambe sui fatti, sulla certificazione di bilancio, sull'analisi economica e sulle norme giuridiche applicabili, inclusa la presentazione delle «sentenze arbitrali Himpurna/Patuha, che hanno lo stesso valore di qualsiasi altro documento accademico a sostegno»;
- la prima questione affrontata dal Tribunale arbitrale nella sentenza definitiva del 14 febbraio 2001 fu quella relativa al fatto se i due convenuti erano venuti meno ai loro obblighi in base all'ESC e/o allo JOC. Nel rispondere a questa questione fondamentale, il Tribunale arbitrale concentrò la sua attenzione sugli effetti dei decreti presidenziali che avevano imposto il differimento del progetto Karaha Geothermal e che costituivano quello che nello JOC e nell'ESC era definito un «evento legato all'azione del Governo», invocabile come evento di *force majeure* da KBC ma non da Pertamina e da PLN. Così, tenendo conto delle disposizioni relative all'assegnazione del rischio contenute sia nell'ESC sia nello JOC, il Tribunale arbitrale concluse che: «dal momento che un evento di natura governativa non costituisce un evento di *force majeure* per i convenuti, il loro mancato adempimento è privo di una legittima giustificazione e deve essere considerato inadempimento di contratto»;
- di conseguenza, per quanto riguardava il rimedio da prescrivere, il Tribunale arbitrale sottolineò il fatto che erano trascorsi sei anni dalla conclusione del contratto e tre anni dall'emanazione dei decreti di sospensione presidenziali senza che fosse stato intrapreso un serio sforzo per rendere l'esecuzione possibile nell'immediato futuro. Questa situazione indusse il Tribunale arbitrale a dichiarare la risoluzione sia dello JOC sia dell'ESC. A questo proposito, il Tribunale affermò che «sarebbe irragionevole e contrario all'interesse di tutte le parti, alla portata del contratto e alle legittime intenzioni delle parti, che il Tribunale arbitrale è tenuto a rispettare conformemente all'art. 13.2 dello JOC e alla sezione 8.2(h) dell'ESC, tenere le parti indefinitamente legate tra loro da vincoli contrattuali»;
- il Tribunale arbitrale provvide quindi a determinare l'indennizzo da assegnare a KBC in base alle norme stabilite per la categoria dei «contratti di sviluppo internazionali a lungo termine». Secondo il Tribunale, in un caso come quello in esame, «l'investitore straniero ha il diritto di chiedere il rimborso dell'intero investimento effettuato come elemento essenziale dell'indennizzo, nel senso che a causa del venir meno delle legittime aspettative riposte nei contratti in precedenza conclusi, esso deve essere rimborsato delle spese che ha dimostrato di aver sostenuto»;
- tuttavia, per rispettare «lo spirito e le legittime aspettative delle parti così come emergono dal complesso globale dei documenti contrattuali», il Tribunale arbitrale ritenne di dover andare al di là del rimborso del capitale investito in dollari statunitensi, la valuta in cui i sopracitati investimenti erano stati effettuati. Dopo aver deciso che il *damnum emergens* dovuto al richiedente per compensare gli investimenti persi ammontava a 93,1 milioni di dollari statunitensi nel momento in cui l'esecuzione dei contratti aveva avuto termine, il Tribunale arbitrale ritenne necessario «stabilire l'attuale valore degli investimenti persi» e, a tal fine, decise, in base alle testimonianze sottoposte alla sua attenzione, di applicare una misura cautelativa al tasso "esente da rischio" del 5,8% l'anno, «equivalente al minimo del reddito non speculativo che una persona prudente avrebbe ottenuto destinando la somma in questione a un investimento sicuro»;
- dopo aver determinato – secondo quanto stabilito sopra – il valore attuale effettivo degli investimenti persi da rimborsare a titolo di *damnum emergens*,

il Tribunale arbitrale affrontò il problema del *lucrum cessans* riconoscibile per la perdita delle opportunità relative allo sviluppo geotermico. A tal fine, il Tribunale constatò che il richiedente «ha il diritto di ottenere il beneficio dell'operazione», sottolineando che «la perdita di un'opportunità commerciale (*perte de chance*) è un motivo ampiamente riconosciuto per l'assegnazione della componente del lucro cessante».

Tuttavia, nell'accingersi a questo compito, il Tribunale pose in risalto la necessità «di valutare con un ragionevole grado di affidabilità il livello dei profitti che il richiedente avrebbe potuto legittimamente aspettarsi di ottenere da un progetto che non aveva ancora raggiunto la fase del pieno sviluppo e che sarebbe andato incontro alle incognite di un certo numero di rischi tipici dei progetti intrapresi in un paese come l'Indonesia».

L'analisi dei fattori rilevanti per quanto riguardava la determinazione dell'entità dei rischi impliciti, contro i quali lo JOC e l'ESC non fornivano alcuna protezione, così come la determinazione di un appropriato tasso di sconto applicabile al calcolo delle proiezioni del futuro *cash flow*, portò il Tribunale arbitrale a fissare la somma da assegnare al richiedente a titolo di lucro cessante ragionevole, una somma molto meno elevata di quella richiesta dal KGB e dai suoi esperti.[27]

Saranno i futuri procedimenti arbitrali a dimostrare il grado di adeguatezza delle soluzioni adottate in questo e nei precedenti casi, che hanno segnato l'inizio di una nuova era nel campo degli accordi di cooperazione moderni tra investitori stranieri e paesi ospite basati su BOT, BOOT o altre forme contrattuali.

AHMED EL KOSHERI

International University for African Development
Alessandria, Egitto
ICC International Court of Arbitration
Parigi, Francia

[27] Anche la sentenza definitiva Karaha Bodas divenne di dominio pubblico in seguito a diversi ricorsi giudiziari di annullamento sottoposti alle autorità giudiziarie svizzere (la sede del procedimento arbitrale si trovava in Svizzera) e di Giacarta. Inoltre molti procedimenti sono stati sottoposti alle autorità giudiziarie statunitensi e di Singapore per impedire l'esecuzione della sentenza. L'ultimo in ordine di tempo si è concluso con la sentenza emanata il 23 marzo 2004 dalla Corte d'Appello degli Stati Uniti per il Quinto circuito (*Karaha Bodas* c. *Pertamina*).

FONDAMENTI

1.1

Aspetti teorici

1.1.1 Generalità sul legame chimico

La grande varietà delle molecole che costituiscono gli idrocarburi, dotate di strutture e proprietà significativamente differenti, trova la sua origine nella capacità che hanno gli atomi di idrogeno e di carbonio di formare tra loro legami covalenti particolarmente stabili e opportunamente orientati nello spazio. L'idrogeno, costituito da un protone e da un elettrone, è l'atomo più semplice della tavola periodica degli elementi e l'unico per il quale l'equazione di Schrödinger, impiegata per calcolare l'energia dei sistemi microscopici, possa essere risolta in modo analitico. Nello stato fondamentale il comportamento dell'elettrone è descritto da una funzione d'onda i cui valori dipendono dalle sue coordinate e il cui modulo quadrato fornisce la densità di probabilità di trovarlo in un particolare punto dello spazio; pertanto questa funzione determina il valore della densità elettronica locale. Il carbonio ^{12}C, che è l'isotopo maggiormente diffuso, possiede un nucleo costituito da sei protoni e sei neutroni, circondato da sei elettroni localizzati negli stati energetici della struttura elettronica schematizzata nella **fig. 1**. A ogni stato corrisponde un orbitale, caratterizzato da una particolare configurazione geometrica che, solitamente, viene descritta mediante la superficie che circoscrive il 90% della densità di probabilità dell'elettrone.

Mentre gli orbitali *s* hanno una simmetria sferica, gli orbitali *p* sono tre (p_x, p_y, p_z), perpendicolari fra loro e con la caratteristica forma a doppio lobo. Gli elettroni popolano gli orbitali seguendo regole precise che permettono di definirne la configurazione elettronica. La prima di queste è il principio di esclusione di Pauli, per il quale ogni orbitale può ospitare al massimo due elettroni con spin antiparallelo; la seconda è il principio dell'Aufbau, per il quale gli orbitali si riempiono rispettando un ordine crescente di energia; infine la regola di Hund, secondo la quale gli elettroni si dispongono sugli orbitali degeneri (per esempio p_x, p_y, p_z) in modo da avere il numero massimo di elettroni spaiati.

La formazione di un legame chimico di tipo covalente fra due atomi avviene attraverso la combinazione di orbitali atomici, contenenti ognuno un elettrone spaiato, in un orbitale molecolare avente energia totale minore di quella dei due orbitali atomici separati. La struttura elettronica di una molecola è definita dalla sua funzione d'onda, la cui dipendenza dalle coordinate spaziali si ottiene dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger. In forma concisa, la versione indipendente dal tempo di questa equazione può essere scritta:

[1] $$\hat{H}\psi = E\psi$$

dove $\psi = \psi\,(x_1, x_2, \dots\, x_n)$ è la funzione d'onda dipendente dalle coordinate x_i associate alle *n* particelle, $\hat{H}$ è l'operatore differenziale hamiltoniano, associato alla somma dell'energia cinetica e di quella potenziale degli elettroni in moto nel campo elettrico generato dai nuclei e dagli elettroni stessi, mentre *E* è l'energia del sistema. Si ottiene un'equazione alle derivate parziali rispetto alla funzione ψ, risolvibile in forma analitica solo per poche situazioni fisiche e che ammette soluzioni continue, a un solo valore e finite, solo per una serie di autovalori che corrispondono ai valori quantizzati dell'energia del sistema *E*. Come si è già detto, è possibile ottenere una soluzione analitica solo per l'atomo di idrogeno. La soluzione approssi-

C
$1s^2 2s^2 2p^2$
n=2
n=1
E
s
p

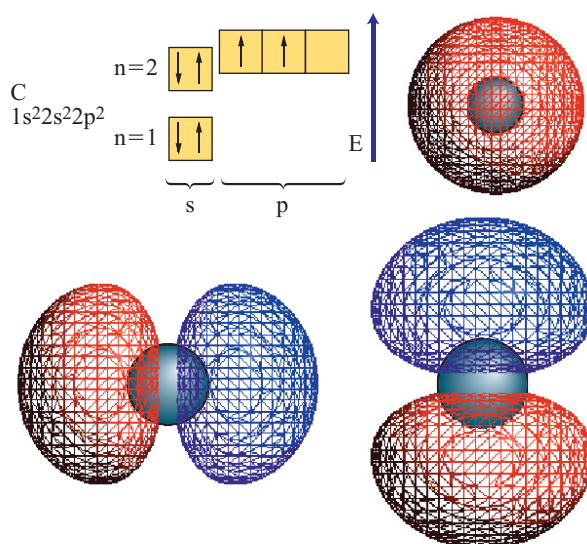



fig. 1. Struttura elettronica del carbonio nello stato fondamentale: due elettroni occupano l'orbitale 1*s*, due occupano l'orbitale 2*s* (la cui struttura sferica calcolata è schematizzata in alto a destra), mentre gli ultimi due sono disaccoppiati e localizzati in due orbitali 2*p* differenti (in basso a sinistra e destra). L'indice *n* è chiamato numero quantico principale.

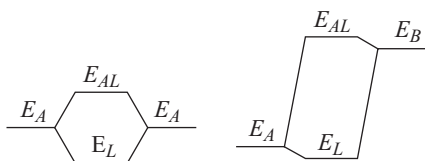
mata dell'equazione di Schrödinger, ottenibile per via numerica tramite metodi perturbativi e variazionali, consente tuttavia di avere informazioni significative sull'energia, sulla struttura e sulla reattività delle molecole. In forma approssimata, un orbitale molecolare viene espresso mediante una combinazione lineare di orbitali atomici χ_i, secondo la procedura detta LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), dove *i* indica l'atomo su cui è centrato l'orbitale:

[2] $$\psi = \sum c_i \chi_i$$

I valori dei coefficienti della combinazione c_i si ricavano applicando il principio variazionale in base al quale l'energia dello stato fondamentale deve essere minima. Da due orbitali atomici χ_A e χ_B centrati su due atomi diversi, si ottengono due combinazioni distinte:

[3] $$\psi^{\pm} = c_A \chi_A \pm c_B \chi_B$$

ognuna delle quali rappresenta un orbitale molecolare, con una energia di legame E_L e una di antilegame E_{AL}, rispettivamente minore e maggiore di quelle dei due orbitali atomici di origine. Nello stato fondamentale i due elettroni sono ospitati nell'orbitale ψ^+, che è il più stabile poiché corrisponde a una combinazione dei due orbitali atomici che porta a un addensamento della densità elettronica nella zona internucleare. Pertanto, si forma un legame in quanto la repulsione elettrostatica tra i nuclei risulta schermata. Il primo orbitale è detto *legante*, mentre il secondo, avendo una energia superiore a quella che il sistema avrebbe se i due atomi fossero a distanza infinita, è detto *antilegante*. I livelli energetici prodotti dalla combinazione di due orbitali atomici sono solitamente rappresentati mediante diagrammi di questo tipo:

E_A E_{AL} E_A E_L — E_A E_{AL} E_B E_L

In prima, e ragionevole, approssimazione, l'entità della sovrapposizione fra i lobi dei due orbitali riflette la forza del legame.

Questa descrizione si riferisce alla formazione dei legami localizzati, dovuti a una coppia elettronica. Essi sono presenti nei legami C—C e C—H degli idrocarburi saturi, o *alcani*. In realtà, spesso gli orbitali molecolari sono estesi su gran parte della molecola (o su tutta la molecola, come si riscontra nel benzene), poiché derivano da una combinazione di più orbitali atomici che hanno caratteristiche energetiche e geometriche reciprocamente compatibili. Questa situazione, come vedremo, è di grande importanza negli idrocarburi coniugati e in quelli aromatici. In questo caso il numero di orbitali molecolari generati è uguale al numero di orbitali atomici coinvolti nella combinazione e il loro riempimento nello stato fondamentale procede secondo le regole già menzionate nel caso degli atomi. In questa situazione, acquistano un significato rilevante la struttura e l'energia di due particolari orbitali: quello con l'energia superiore fra gli orbitali occupati (*leganti*), solitamente chiamato HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), e quello con energia minore fra quelli non occupati (*antileganti*), chiamato LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'importanza degli orbitali HOMO e LUMO, detti *orbitali di frontiera*, risiede nel fatto che sono responsabili di gran parte della reattività chimica e dell'attività spettroscopica della molecola.

I legami covalenti formati dagli atomi di carbonio possono essere di due tipi: *legami* σ, quando la sovrapposizione dei due orbitali atomici che partecipano al legame avviene lungo la linea ideale che unisce i centri dei due atomi; *legami* π, quando la sovrapposizione è ortogonale. Questi ultimi coinvolgono due orbitali di tipo *p* e sono sovrapposti a un legame di tipo σ, contribuendo quindi alla formazione di legami doppi e tripli.

L'atomo di carbonio ha valenza massima quattro, cioè è in grado di formare quattro legami distinti. Tuttavia, come si è detto, la formazione di legami covalenti è possibile solo per combinazione di orbitali contenenti un singolo elettrone, mentre l'atomo di carbonio nel suo stato fondamentale ha soltanto due elettroni spaiati in altrettanti orbitali *p*. Per formare quattro legami, quindi, è necessario che uno degli elettroni localizzati nell'orbitale $2s^2$ venga promosso a un livello energetico superiore per occupare il terzo orbitale libero 2*p*; l'operazione richiede un'energia di circa 80 kcal/mol (335 kJ/mol). Il carbonio tetravalente risultante, quindi, ha tre elettroni in orbitali *p* e uno in un orbitale *s*. A causa della bassa differenza di energia fra gli orbitali 2*p* e 2*s*, i vari orbitali si possono combinare tra loro, seguendo un processo detto di *ibridizzazione*, per generare un corrispondente numero di nuovi orbitali equivalenti aventi uguale struttura. A seconda del numero di orbitali ibridizzati, si parla di *ibridizzazione* sp^3 (3 orbitali $p+1s$), *ibridizzazione* sp^2 ($2p+1s$) o *ibridizzazione sp* ($1p+1s$). Ovviamente l'energia spesa per promuovere gli elettroni in orbitali a energia maggiore viene guadagnata nella formazione dei nuovi orbitali ibridi a energia minore.

Nel caso in cui un atomo di carbonio formi quattro legami σ, i suoi orbitali sono ibridizzati sp^3. Gli orbitali sp^3 sono formati da lobi disposti spazialmente lungo la linea che unisce il nucleo dell'atomo ai vertici di un tetraedro. Gli angoli fra gli orbitali di legame sono uguali fra loro e misurano 109,5°.

Nel caso in cui un atomo di carbonio formi tre legami σ e un legame π, i suoi orbitali sono ibridizzati sp^2; ciò comporta una geometria di tipo trigonale planare con angoli fra i tre orbitali di 120°. L'orbitale *p* che non prende parte all'ibridizzazione è perpendicolare al piano individuato dai tre orbitali ibridi. In seguito alla formazione del doppio legame, i due orbitali sp^2 si combinano in un orbitale molecolare di legame σ e in uno di antilegame, diretti entrambi nella direzione del legame formatosi. I due orbitali *p* diretti perpendicolarmente al piano della molecola si sovrappongono in misura molto minore rispetto agli orbitali sp^2, dando luogo a un orbitale molecolare di legame π e a uno di antilegame disposti sopra e sotto il piano della molecola; il singolo legame che ne deriva è molto più debole del legame σ.

Infine, nel caso in cui un atomo di carbonio formi due legami σ e due legami π, i suoi orbitali sono ibridizzati *sp* e formano fra loro un angolo di 180°. La struttura degli idrocarburi più semplici, con atomi di carbonio ibridizzati sp^3, sp^2 e *sp*, e dei corrispondenti orbitali di legame è riportata nella **fig. 2**.

La lunghezza dei legami C—C e C—H varia in funzione del tipo di legame (semplice, doppio o triplo), dell'ibridizzazione dell'atomo di carbonio che prende parte al legame e dell'intorno della molecola. Per quanto riguarda i legami C—H, la loro lunghezza diminuisce progressivamente con l'aumentare della caratteristica *p* del carbonio al quale l'idrogeno è legato e va da 1,091 Å per la molecola di metano, che presenta un carbonio ibridizzato sp^3, a 1,084 Å per la molecola di benzene, nella quale il legame C—C è intermedio tra singolo e doppio, a 1,07 Å per la molecola di etene nella quale il

109,5°

metano

ibridizzazione sp^3 - legame σ C—H

4 legami ibridizzati sp^3

120°

etilene o etene

ibridizzazione sp^2 - legame σ C—C

ibridizzazione sp^2 - 1 legame π

180°

acetilene o etino

ibridizzazione sp - legame σ C—C

ibridizzazione sp - 2 legami π

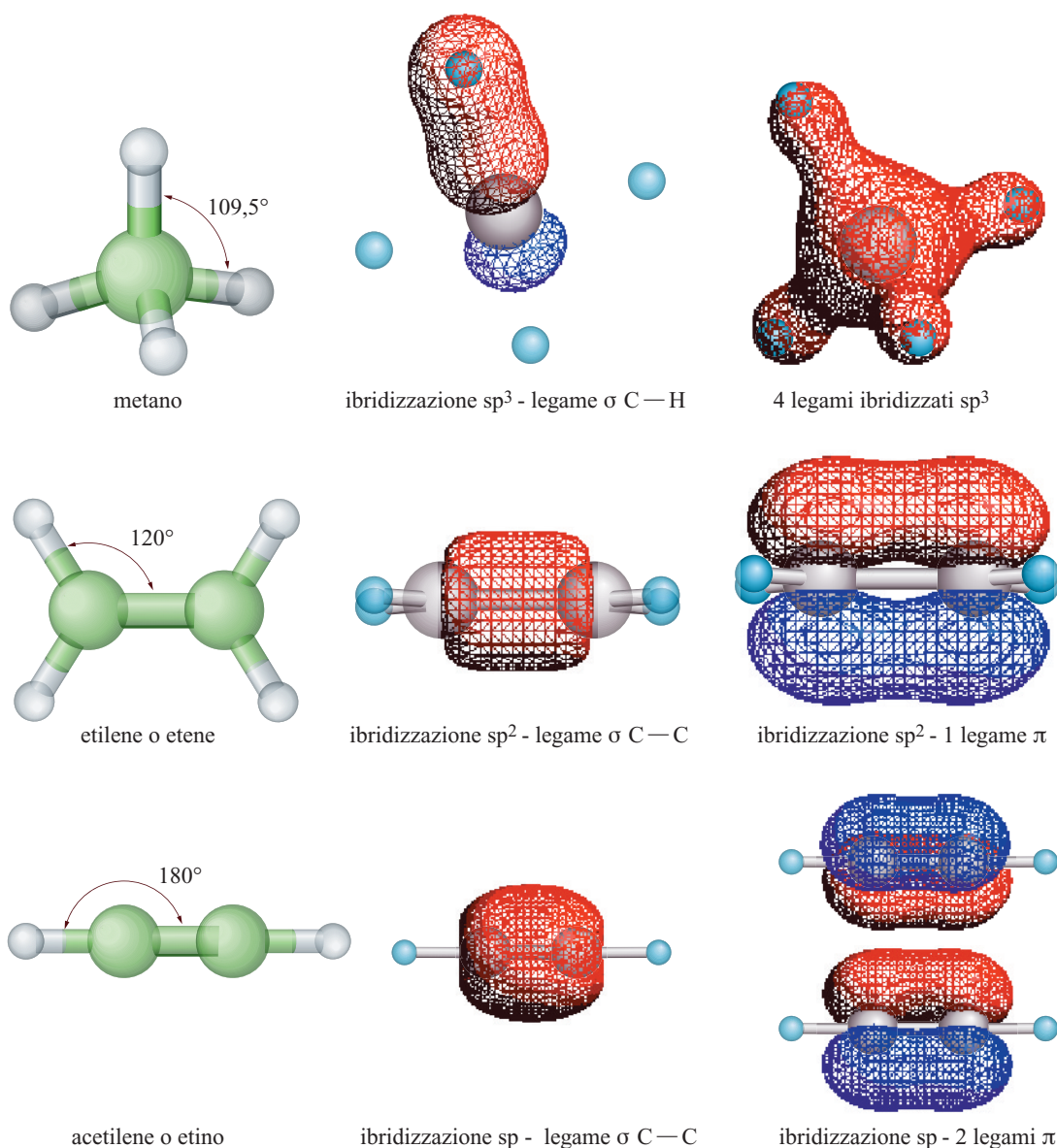



fig. 2. Struttura delle molecole di metano (quattro legami *σ* C—H che formano fra loro angoli di 109,5°), etilene (quattro legami *σ* C—H, un legame *σ* C—C con angolo di 120° e un legame *π* C—C), acetilene (due legami *σ* C—H, un legame *σ* C—C con angolo di 180° e due legami *π* C—C) e dei loro orbitali di legame, calcolati risolvendo l'equazione di Schrödinger.

carbonio è ibridizzato sp^2, fino a 1,056 Å per la molecola di etino, nella quale l'ibridizzazione è *sp*. Nelle molecole che presentano atomi di carbonio ibridizzati sp^3, la lunghezza del legame C—H varia a seconda che il carbonio sia primario, secondario o terziario. In particolare, essa diminuisce passando dal carbonio primario a quello secondario e infine al terziario (**tab. 1**).

La lunghezza del legame singolo C—C diminuisce progressivamente se i due atomi di carbonio che formano il legame sono di tipo sp^3-sp^3, sp^3-sp^2, sp^2-sp^2, sp^3-*sp*, sp^2-*sp*, *sp*-*sp*, passando da 1,54 Å per le paraffine a 1,373 Å per il legame singolo nelle molecole tipo 1,3-butadiino. I legami doppi C—C sono di 1,337 Å tra atomi di carbonio sp^2-sp^2; 1,395 Å nelle molecole aromatiche (da notare come la lunghezza di legame sia aumentata rispetto a un doppio legame convenzionale, caratteristica in linea con il fatto che il legame C—C è aromatico); 1,309 Å nei dieni cumulati. I tripli legami C—C hanno una lunghezza di 1,204 Å, e il valore è leggermente più grande nei sistemi con tripli legami coniugati (v. ancora tab. 1).

In un idrocarburo, l'energia del legame C—H ha un valore medio di circa 100 kcal/mol (**tab. 2**), e cambia in funzione del numero e del tipo degli altri legami formati dall'atomo di carbonio, in ragione dell'influenza che questi hanno sulla sua elettronegatività, cioè sulla sua capacità di attrarre gli elettroni. In particolare, l'energia diminuisce all'aumentare del grado di sostituzione dal carbonio primario (legato a quattro atomi di idrogeno o a tre di idrogeno e uno di carbonio), al secondario (legato a due atomi di idrogeno e due di carbonio), fino al terziario (legato a un atomo di idrogeno e tre di carbonio).

tab. 1. Lunghezza dei legami C—C e C—H negli idrocarburi (Weast, 1987)

Legame	Molecola tipo	Ibridazione atomi di carbonio	Lunghezza (Å)
C—H	metano	sp^3	1,091
C—H	etano	sp^3-primario	1,101±0,003
C—H	2-metilpropano	sp^3-secondario	1,073±0,004
C—H	2,2-dimetilpropano	sp^3-terziario	1,070±0,007
C—H	etene	sp^2	1,07±0,01
C—H	benzene	sp^2	1,084±0,006
C—H	etino	sp	1,056±0,003
C—C singolo	paraffina	sp^3-sp^3	1,540±0,003
C—C singolo	propene-toluene	sp^3-sp^2	1,53±0,01
C—C singolo	1,3-butadiene	sp^2-sp^2	1,47±0,01
C—C singolo	propino	sp^3-sp	1,460 ± 0,003
C—C singolo	1-buten-3-ino	sp^2-sp	1,44±0,01
C—C singolo	1,3-butadiino	sp-sp	1,373±0,001
C—C doppio	etene	sp^2-sp^2	1,337±0,006
C—C doppio	benzene	sp^2-sp^2	1,395±0,003
C—C doppio	allene	sp^2-sp^2-sp^2	1,309±0,005
C—C triplo	etino	sp-sp	1,204±0,002
C—C triplo	2,4-esadiino	sp-sp-sp-sp	1,206±0,004

È interessante osservare che l'energia del legame C—H nel propilene e nel propino è significativamente inferiore rispetto a quella nell'etilene e nell'acetilene. Ciò è dovuto al fatto che i radicali formati nel processo di separazione del legame sono stabilizzati per un fenomeno di risonanza elettronica (v. cap. 1.2).

L'energia di legame tra due atomi di carbonio è, in modo simile a quanto visto precedentemente per il legame C—H, influenzata dalla coordinazione dei due atomi stessi. Inoltre il carbonio, rispetto all'idrogeno, ha la capacità di formare legami doppi (1 σ e 1 π) e tripli (1 σ e 2 π). L'energia di alcuni legami C—C significativi è riportata nella tab. 2.

tab. 2. Energie dei legami C—H e C—C riportate per gli idrocarburi C_2 (Weast, 1987)

Molecola	Nome	Energia di legame (kcal/mol)
$H—CH_2CH_3$	etano	100,5
$H_3C—CH_3$	etano	89,6
$H—CHCH_2$	etene	110,6
$H_2C{=}CH_2$	etene	172,1
$H—CCH$	etino	111,9
$HC{\equiv}CH$	etino	229,8

1.1.2 Il metodo di Hückel

L'energia di una molecola, quella dei suoi orbitali molecolari di legame, la sua struttura spaziale e la maggior parte delle sue proprietà sono determinate dalla sua funzione d'onda ψ, la cui forma è definita dall'equazione di Schrödinger [1]. Al fine della descrizione di una molecola è lecito separare i contributi energetici dovuti ai moti rotazionali, vibrazionali e traslazionali dei nuclei da quelli elettronici. Secondo tale approssimazione, detta *approssimazione di Born-Oppenheimer*, $\hat{H}$ può essere espresso nella forma:

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i \sum_a -\frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \quad [4]$$

dove il primo termine rappresenta l'energia cinetica degli elettroni, il secondo l'energia coulombiana di attrazione tra elettrone e nucleo avente carica positiva Z_a e distanza r_{ai}, e l'ultimo l'energia di repulsione elettrone-elettrone.

L'integrazione dell'equazione di Schrödinger è possibile in forma analitica solo in assenza dei termini di interazione tra elettroni. Se questi fossero trascurati, la funzione d'onda ψ potrebbe essere espressa semplicemente come prodotto di funzioni monoelettroniche ϕ_i, ognuna delle quali è una soluzione dell'equazione

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2\phi_i - \sum_a -\frac{Z_a}{r_{ai}}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad [5]$$

o, in forma più compatta,

$$\hat{h}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad [6]$$

Fra i diversi approcci proposti per la soluzione dell'equazione di Schrödinger, merita particolare attenzione il metodo proposto da Hückel per lo studio di sistemi coniugati. Esso si basa sull'idea che un generico orbitale molecolare ψ possa essere espresso come combinazione lineare di orbitali atomici χ_k, secondo l'eq. [2]. L'approssimazione introdotta da Hückel consiste nell'ipotizzare che l'hamiltoniano $\hat{\mathrm{H}}$ possa essere scomposto nella somma di hamiltoniani monolettronici, la cui forma funzionale non è nota *a priori*. Quindi, viene apparentemente trascurata l'interazione elettrone-elettrone, la quale sarà reintrodotta successivamente come parametro semiempirico. Il sistema di equazioni risolvente è dato dall'insieme delle equazioni [2] e [5] nelle incognite c_{ik}. L'energia di ogni elettrone è esprimibile come l'integrale del prodotto del complesso coniugato della sua funzione d'onda ϕ_i per $\hat{\mathrm{h}}\phi_i$, esteso su tutto il volume del sistema e normalizzato:

$$[7] \qquad \varepsilon_i = \frac{\int \phi_i^* \hat{\mathrm{h}} \phi_i d\tau}{\int \phi_i^* \phi_i d\tau}$$

Il problema è risolvibile applicando il teorema variazionale, secondo il quale i valori di c_{ik} corretti sono quelli per i quali l'energia è minima, per cui

$$[8] \qquad \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_k} = 0$$

La sostituzione della [7] e della [5] nella [8] ha per risultato un sistema di k equazioni che hanno la forma

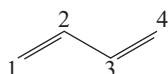
$$[9] \qquad \sum_m c_m (H_{km} - \varepsilon S_{km}) = 0$$

con $H_{km} = \int \chi_k^* \hat{\mathrm{h}} \chi_m$ e $S_{km} = \int \chi_k^* \chi_m$. Tale equazione ha soluzioni non banali se, e solo se, il determinante della matrice dei coefficienti è nullo:

$$[10] \qquad \det |H_{km} - \varepsilon S_{km}| = 0$$

La soluzione della [10] consiste in un sistema di m equazioni in m incognite, dove m è il numero di orbitali atomici scelti per descrivere gli orbitali molecolari. Seguendo il metodo di Hückel si assume di adoperare orbitali atomici normalizzati, per cui il valore dei termini S_{kk} è unitario, e si impone che il valore degli integrali di sovrapposizione S_{km} sia nullo. Inoltre si pone H_{kk} uguale ad α, mentre gli integrali H_{kp}, che dipendono dalla distanza tra l'atomo k e l'atomo p, sono posti uguali a β se si tratta di due atomi di carbonio adiacenti e a 0 altrimenti. Tanto α quanto β sono negativi. Sviluppando il determinante [10] si ottiene un polinomio di ordine m nell'energia del sistema, che avrà quindi m soluzioni, corrispondenti a m livelli energetici possibili di m orbitali distinti, dei quali saranno occupati solo quelli a energia minore.

Anche se, attualmente, il calcolo dell'energia molecolare può essere ottenuto attraverso metodi di integrazione numerica diretta dell'equazione di Schrödinger, il metodo di Hückel consente tuttavia di comprendere, e in parte di quantificare, l'origine della stabilizzazione dovuta alla coniugazione di molecole idrocarburiche in cui sono presenti legami π. A tal fine, è interessante studiare il caso della molecola di butadiene che ha formula C_4H_6 ed è caratterizzata dalla presenza di due doppi legami, in posizione 1 e 3, separati da un legame σ:

1 2 3 4

Applicando il metodo di Hückel ai quattro elettroni presenti negli orbitali p_z degli atomi di carbonio 1-4, il determinante che definisce l'energia del sistema sarà:

$$[11] \qquad \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

che, sviluppato, porta all'equazione di quarto grado

$$[12] \qquad (\alpha - E)^4 - 3\beta^2(\alpha - E)^2 + \beta^4 = 0$$

che può essere risolta analiticamente. I quattro livelli energetici ammessi sono quindi:

$$[13] \qquad E_{1,2} = \alpha \pm 1{,}618\beta \qquad E_{3,4} = \alpha \pm 0{,}618\beta$$

Ricordando che ogni orbitale può contenere due elettroni di spin opposto, i due orbitali di legame π del butadiene hanno energia $\alpha+1{,}618\beta$ e $\alpha+0{,}618\beta$ cui corrisponde un'energia totale di $(4\alpha+2\sqrt{5})\beta$. Poiché l'energia di un elettrone in un orbitale π non coniugato è $\alpha+\beta$, è possibile calcolare l'energia derivante dalla coniugazione sottraendo il valore calcolato con il metodo di Hückel. L'energia di stabilizzazione per coniugazione è $(2\sqrt{5}-4)\beta$ ed è definita *energia di delocalizzazione molecolare*. Come era lecito aspettarsi, l'energia di coniugazione è proporzionale al parametro β, che rappresenta l'interazione tra elettroni p_z appartenenti ad atomi adiacenti.

Infine, è importante notare che l'applicazione sistematica del metodo di Hückel a molecole aromatiche consente di giustificare la regola di stabilità di un complesso aromatico (v. cap. 1.2).

Bibliografia generale

Atkins P.W. (1994) *Physical chemistry*, Oxford, Oxford University Press.

Atkins P.W., Friedman R. (1997) *Molecular quantum mechanics*, Oxford, Oxford University Press.

Graham Solomons T.W. (1993) *Chimica organica*, Bologna, Zanichelli.

Morrison R.T., Boyd R.N. (1969) *Chimica organica*, Milano, Casa Editrice Ambrosiana.

Bibliografia citata

Weast R.C. (editor in chief) (1987) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical data*, Boca Raton (FL), CRC Press.

Carlo Cavallotti

Davide Moscatelli

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

1.2

Tipologia e struttura degli idrocarburi

1.2.1 Idrocarburi alifatici

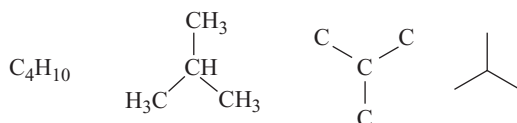
La prima, importante classe di idrocarburi è quella degli idrocarburi alifatici, dal greco ἄλειφαρ, «unguento, grasso», e comprende gli alcani, gli alcheni e gli alchini.

Alcani

Struttura

Gli alcani sono idrocarburi con atomi di carbonio ibridizzati sp^3 e formula bruta C_nH_{2n+2}. Vengono definiti *saturi* poiché nelle loro molecole i quattro legami possibili del carbonio – disposti nello spazio secondo una struttura tetraedrica regolare – sono semplici e saturati con atomi di idrogeno oppure con altri atomi di carbonio. Gli angoli fra i vari legami sono uguali fra loro e pari a 109,5°. La serie degli alcani viene detta *omologa* perché essi differiscono per una quantità costante: per passare da un alcano a quello successivo, infatti, si aggiunge sempre una unità CH_2.

In generale, le molecole degli idrocarburi sono rappresentate mediante diversi schemi grafici fra loro equivalenti: possono essere riportati esplicitamente tutti gli atomi appartenenti alla molecola, oppure soltanto gli atomi di carbonio, sottintendendo che tutte le valenze libere di questi atomi sono saturate con atomi di idrogeno, o, infine, solamente lo scheletro dei legami intramolecolari:

C_4H_{10} CH_3 CH H_3C CH_3 C C C C

La nomenclatura IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) prevede l'utilizzazione di un suffisso comune per individuare una determinata classe di composti; per gli alcani tale suffisso è *-ano*. I primi quattro alcani prendono il nome di metano, etano, propano e butano e, in generale, tutte le volte che ci si trova di fronte a composti che contengono 1, 2, 3 o 4 atomi di carbonio si utilizzano i prefissi *met-*, *et-*, *prop-* e *but-*. A partire dagli alcani con 5 atomi di carbonio si utilizzano prefissi che indicano semplicemente il numero di atomi di carbonio presenti nella molecola: pentano, esano, eptano e così via. Per gli alcani con elevato numero di atomi di carbonio la nomenclatura è riportata nella **tab. 1**.

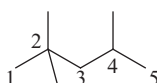
Le molecole che hanno la stessa formula molecolare ma differente struttura vengono dette *isomeri di struttura*, e hanno caratteristiche chimico-fisiche e reattività chimica differenti fra loro.

Per gli alcani che non sono lineari la nomenclatura IUPAC prevede una serie di regole che ne permettono l'individuazione:

- si individua la catena lineare della molecola più lunga, contenente solo atomi di carbonio, e tutti i residui alchilici a essa legati;
- si assegna un numero crescente a ogni atomo di carbonio di questa catena in modo da far risultare i sostituenti alla catena col numero minore e, in caso un sostituente ricorra più volte nella struttura, utilizzando il prefisso *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-* e così via;
- ai residui alchilici si fa precedere il numero del carbonio della catena più lunga al quale sono legati;
- se si possono individuare due catene con la stessa lunghezza si utilizza quella che porta il maggior numero di sostituenti.

tab. 1. Nomenclatura IUPAC degli alcani in funzione del numero di atomi di carbonio

Atomi di carbonio	Nome	Atomi di carbonio	Nome	Atomi di carbonio	Nome
10	decano	22	docosano	60	esacontano
11	undecano	23	tricosano	70	eptacontano
12	dodecano	30	triacontano	80	ottacontano
20	eicosano	40	tetracontano	90	nonacontano
21	eneicosano	50	pentacontano	100	ectano

2-metilpropano 2,2-dimetilpropano 2,2,4-trimetilpentano

Spesso, però, non viene utilizzata la nomenclatura IUPAC e per nominare molti composti vengono utilizzate regole già presenti prima della sua introduzione. Nel caso delle molecole rappresentate sopra, per esempio, i nomi più utilizzati sono isobutano per il 2-metilpropano, neopentano per il 2,2-dimetilpropano e isoottano per il 2,2,4-trimetilpentano: quest'ultimo è il composto chimico utilizzato per determinare il numero di ottano di un combustibile (in particolare all'isoottano è associato per convenzione numero di ottano pari a 100).

I residui formati da gruppi alchilici con una valenza libera che derivano dagli alcani per rimozione di un atomo di idrogeno vengono indicati con il suffisso *-ile*. Si avranno quindi residui metile, etile, propile, butile, ecc. I primi quattro residui vengono indicati anche con le sigle Me, Et, Pr e Bu. Gli atomi di carbonio presenti nelle molecole degli alcani possono essere classificati a seconda del numero di atomi di idrogeno ai quali sono legati: quelli legati a tre atomi di idrogeno sono detti *primari*; quelli legati a due atomi di idrogeno *secondari*; infine, sono detti *terziari* quelli legati a un atomo di idrogeno. I residui alchilici, quindi, possono essere classificati a seconda del tipo di carbonio sul quale è presente la valenza libera. Nel caso dei residui C_4H_9— si potranno distinguere il butile, il *sec*-butile e il *ter*-butile, a seconda che il residuo sia primario, secondario o terziario:

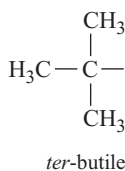
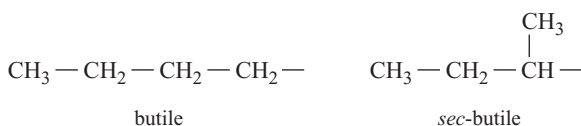
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$

butile

$CH_3—CH_2—CH(CH_3)—$

sec-butile

$H_3C—C(CH_3)_2—$

ter-butile

Un'ulteriore differenziazione tra le molecole degli alcani può essere fatta se all'interno dell'alcano sono presenti uno o più atomi di carbonio *chirali*: un atomo di carbonio è chirale se i quattro sostituenti sono tutti differenti. Un composto chirale possiede la proprietà particolare di non essere sovrapponibile alla sua immagine speculare. Per esso, quindi, esistono due strutture speculari – dette *enantiomere* – che, come la mano destra e quella sinistra, non essendo sovrapponibili devono essere considerate differenti. I composti enantiomeri posseggono le stesse caratteristiche fisiche, a parte l'opposto potere rotatorio specifico, cioè la capacità di ruotare il piano della luce polarizzata che incide su di essi verso destra oppure verso sinistra. Grazie a questa caratteristica distintiva è possibile distinguere i due enantiomeri che, altrimenti, secondo le norme IUPAC sarebbero identificabili con lo stesso nome. Si usa il simbolo (R) (dal latino *rectus*) prima del nome dell'alcano se l'enantiomero ruota la luce polarizzata verso destra; il simbolo (S) (dal latino *sinister*) se la ruota verso sinistra. L'esistenza di questi isomeri è molto importante per composti biologici come gli amminoacidi, mentre risulta per lo più di carattere didattico per gli alcani (tranne in alcune particolari condizioni).

Metano

L'alcano più semplice è il metano, scoperto nel 1776 da Alessandro Volta osservando, durante una gita in barca sul Lago Maggiore, la risalita dal fondale melmoso del lago di bollicine gassose. Successivamente, Volta raccolse tale gas osservandone il carattere infiammabile e lo chiamò *aria infiammabile nativa delle paludi* (in questo caso il metano era prodotto da organismi anaerobi, detti *metanogeni*, presenti sul fondale del lago). Di formula bruta CH_4, esso possiede angoli di legame H—C—H tutti uguali e corrispondenti a 109,5°; le distanze C—H sono pari a 1,091 Å, mentre l'energia di ogni legame è di 104 kcal/mol. Si tratta di una molecola apolare, poiché perfettamente simmetrica, e quindi con momento dipolare nullo.

Etano

L'omologo superiore del metano è l'etano, con formula bruta C_2H_6, la cui molecola presenta un legame covalente C—C di tipo σ, formato dalla sovrapposizione degli orbitali sp^3, di lunghezza pari a 1,536 Å e angoli di legame H—C—H di 109,3°.

Il legame σ consente la rotazione relativa dei gruppi metile senza influenzare la combinazione degli orbitali sp^3 che ne ha determinato la formazione. Ciò offre alla molecola la possibilità di assumere disposizioni diverse, dette *conformazioni*, che possono mutare l'una nell'altra senza la rottura di alcun legame o il superamento di una barriera di energia potenziale rilevante. Lo studio delle variazioni di energia delle molecole a seguito del cambiamento delle conformazioni viene detto *analisi conformazionale*. Poiché l'energia richiesta per mutare di conformazione non è elevata, la rotazione relativa dei gruppi metile è considerata libera. Nella **fig. 1** è rappresentato il passaggio a differenti conformazioni della molecola di etano. È possibile osservare come l'etano si ritrovi sempre nella stessa condizione dopo una rotazione di 120° intorno al legame C—C. La conformazione rappresentata dai tre atomi di idrogeno sovrapposti gli uni agli altri viene detta *eclissata*, mentre ruotando di 60° i gruppi metile intorno al legame si ottiene la conformazione detta *sfalsata*; tra le due strutture esiste un'infinità di altre conformazioni denominate genericamente *sghembe*. Dalla fig. 1 risulta che la barriera energetica rotazionale (detta *tensione torsionale*) per la molecola di etano è di circa 3 kcal/mol; essa è dovuta alla repulsione delle nuvole elettroniche intorno

energia potenziale
3 kcal/mol
0 60 120
rotazione (°)

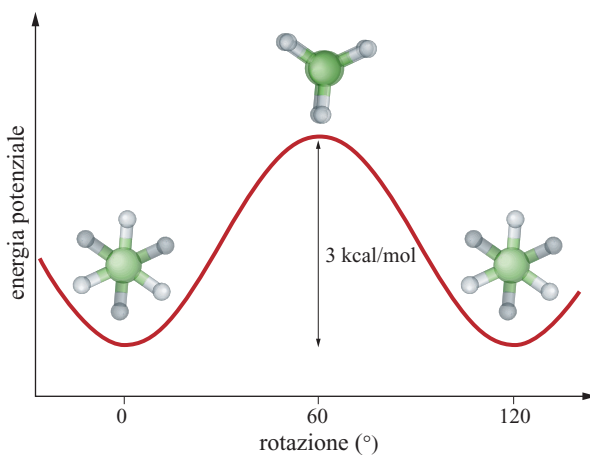
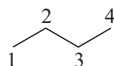



fig. 1. Energia potenziale della molecola di etano nelle sue diverse conformazioni.

agli atomi di idrogeno che, nella conformazione eclissata, sentono maggiormente l'interazione reciproca. Le strutture sfalsata ed eclissata vengono dette *conformeri*.

Propano e butano. Analisi conformazionale

I termini superiori dopo l'etano sono rappresentati dal propano (C_3H_8) e dal butano (C_4H_{10}). Anche per il propano si osserva una rotazione libera intorno ai due legami C—C con una tensione torsionale leggermente superiore alle 3 kcal/mol dell'etano, a causa della presenza di un gruppo metile al posto di un idrogeno, che porta a una maggiore repulsione fra i due gruppi mutuamente rotanti. Di particolare interesse è la molecola di butano

2 4
1 3

che, oltre a essere il primo termine degli alcani ad avere quattro conformeri, presenta anche due differenti isomeri di struttura.

L'analisi conformazionale del butano mostra che la rotazione intorno al legame $C_2—C_3$ porta alla formazione delle conformazioni anti I, eclissata II, gauche III, eclissata IV, gauche V, eclissata VI per ritornare, dopo aver ruotato il legame di 360°, al conformero anti I. Le strutture eclissata II ed eclissata VI posseggono la stessa energia, così come i due conformeri gauche. Per il butano, la massima differenza di energia potenziale tra la struttura anti I, che è la più stabile, e la struttura eclissata IV, che è la più instabile, è superiore alle 5 kcal/mol. Rispetto alla barriera energetica delle diverse conformazioni dell'etano, per il butano si riscontrano valori superiori. Questo è dovuto al fatto che nel butano la repulsione elettronica è maggiore, in quanto avviene tra un idrogeno e un gruppo metile nelle strutture eclissate II e VI e tra due gruppi metile nella conformazione eclissata IV. Nella **fig. 2** è rappresentata la variazione di energia potenziale tra le differenti conformazioni della molecola di butano.

Il butano è, in ordine di peso molecolare, il primo alcano che possiede due isomeri di struttura differenti: il butano (denominato anche normalbutano, *n*-C_4H_{10}) e il 2-metilpropano (denominato anche isobutano, *i*-C_4H_{10}).

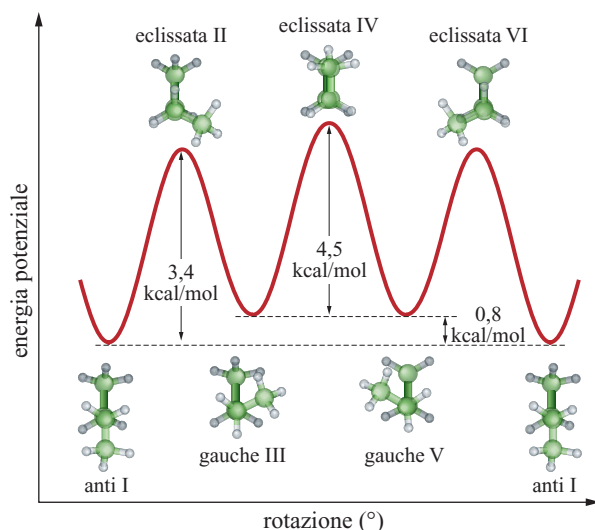



fig. 2. Energia potenziale (non in scala) dei conformeri del butano in funzione dell'angolo di rotazione.

Come risultato della diversa disposizione spaziale degli atomi, le due molecole differiscono per la tipologia degli atomi di carbonio che le compongono. Il butano, infatti, presenta due atomi di carbonio primari e due atomi di carbonio secondari, mentre il 2-metilpropano possiede tre atomi di carbonio primari e un atomo di carbonio terziario.

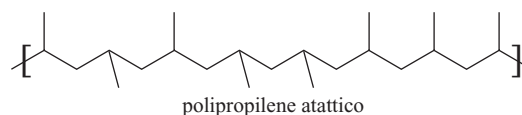
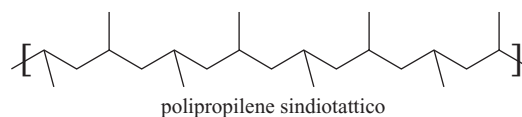
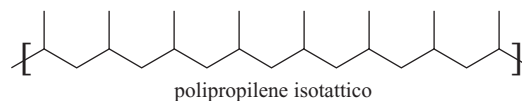
Col crescere del peso molecolare degli alcani, il numero di isomeri cresce esponenzialmente passando dai 2 del butano ai 75 del $C_{10}H_{22}$, fino ad arrivare a più di 300.000 per il $C_{20}H_{42}$ e superare i 4 miliardi per il $C_{30}H_{62}$.

Alcani superiori

Gli alcani che hanno un peso molecolare compreso fra 70 e 240 u sono liquidi in condizioni standard (298 K e 1 atm); se però il loro peso molecolare raggiunge o supera 240 u, sono solidi e vengono chiamati cere. Inoltre, è utile illustrare l'esistenza di alcani ad elevato peso molecolare (anche superiore a 1 milione di unità di massa atomica) che sono prodotti attraverso reazioni di polimerizzazione. Il polietilene, per esempio, è un alcano formato da una catena molto lunga di gruppi —CH_2— che, eccezion fatta per le due estremità della catena, è composta da carboni secondari. Il polipropilene, invece, è un alcano che può possedere le seguenti strutture:

polipropilene isotattico

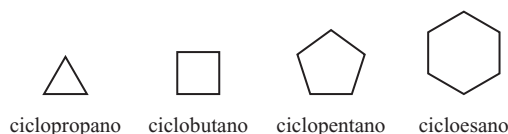
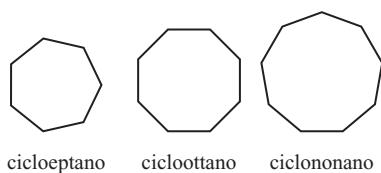
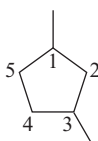
polipropilene sindiotattico

polipropilene atattico

Ciascun carbonio della catena principale è legato a quattro sostituenti differenti ed è quindi chirale; è perciò possibile discriminare il polipropilene, oltre che dal peso molecolare, anche dalla disposizione dei sostituenti. In particolare se i gruppi metile sono tutti orientati dalla stessa parte della catena, il polimero è chiamato *isotattico*; se, invece, sono orientati in maniera alternata oppure casuale, il polimero prende il nome rispettivamente di *sindiotattico* o di *atattico*. In questo caso, la stereospecificità dell'alcano, cioè il modo in cui la sua struttura molecolare spaziale ne condiziona le proprietà, è molto importante perché i differenti polimeri hanno caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche differenti.

Cicloalcani

Oltre agli alcani con strutture lineari e ramificate, esistono anche quelli dotati di struttura ciclica e policiclica. La nomenclatura dei cicloalcani segue quella degli alcani con l'aggiunta del prefisso *ciclo-*. Di seguito sono riportate le strutture dei cicloalcani contenenti fino a nove atomi di carbonio:

ciclopropano ciclobutano ciclopentano cicloesano

cicloeptano cicloottano ciclononano

Come per gli alcani, anche per i cicloalcani gli atomi di carbonio vengono numerati in modo da far corrispondere ai sostituenti il numero minore. Seguendo questa regola la molecola rappresentata di seguito ha il nome di 1,3-dimetilciclopentano e non 1,4-dimetilciclopentano:

Il cicloalcano più semplice è il ciclopropano. Si tratta di un composto molto reattivo poiché possiede angoli di legame molto distorti dal valore di equilibrio proprio degli alcani, che è 109,5°. Nel ciclopropano, infatti, i tre atomi di carbonio sono planari e formano angoli di legame di 60°. Questa variazione degli angoli di legame porta a una diminuzione della sovrapposizione degli orbitali sp^3, che è all'origine della formazione del legame C—C, e quindi a una diminuzione dell'energia di legame. L'energia spesa per distorcere la geometria degli angoli di legame nel ciclopropano, o più in generale in ogni cicloalcano, viene detta *tensione angolare*. Esiste, inoltre, una tensione di anello, detta *tensione torsionale*, dovuta al fatto che, come già visto per l'etano, la conformazione molecolare più stabile è quella in cui gli atomi d'idrogeno si trovano in una posizione reciproca sfalsata, mentre la struttura del ciclopropano obbliga gli atomi di idrogeno a trovarsi in una conformazione eclissata. Per il ciclopropano il contributo dovuto alla tensione angolare è comunque molto superiore rispetto a quello dovuto alla tensione torsionale, anche se, in generale, l'energia associata alla tensione torsionale non è trascurabile. Gli atomi di carbonio della molecola di ciclobutano non sono disposti tutti sullo stesso piano con angoli di legame C—C—C di 90°: per minimizzare la tensione torsionale, un atomo di carbonio si trova leggermente fuori dal piano mentre gli angoli di legame assumono un valore di circa 88°.

La stabilità dei cicloalcani continua a crescere passando al ciclopentano fino ad arrivare al cicloesano, che non possiede tensione angolare (in tale molecola, infatti, tutti gli atomi di carbonio si trovano ai vertici di un tetraedro con angoli di legame di 109,5°). La tensione torsionale del cicloesano, invece, è funzione della conformazione che la molecola assume: in quella detta *a sedia* la tensione torsionale è nulla, poiché tutti gli atomi di idrogeno sono sfalsati, mentre il valore della tensione cresce passando alle conformazioni *a twist*, *a barca* e *a semi-sedia*. La differenza massima di energia fra le quattro strutture è di circa 11 kcal/mol. Se, da una parte, ciò vuol dire che a temperatura ambiente la molecola di cicloesano passa con una frequenza molto elevata da una struttura all'altra senza impedimenti di tipo energetico, dall'altra è possibile affermare che la probabilità di trovare la molecola nella conformazione a sedia è superiore al 90%. Nella **fig. 3** sono riportati le differenti conformazioni del cicloesano e i relativi livelli energetici.

Nella conformazione a sedia del cicloesano è possibile individuare due tipi differenti di atomi di idrogeno:

energia potenziale
11 kcal/mol
7 kcal/mol
5,5 kcal/mol
sedia twist barca semi-sedia
conformazioni

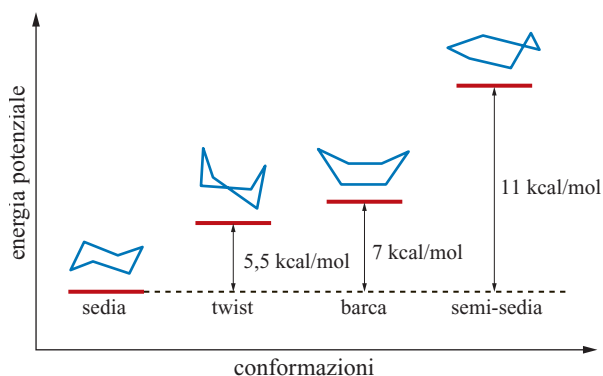
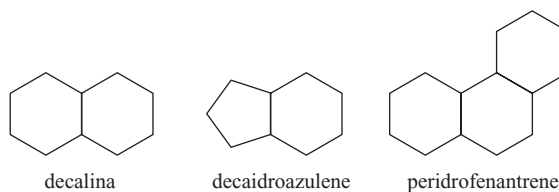



fig. 3. Livelli energetici delle conformazioni del cicloesano.

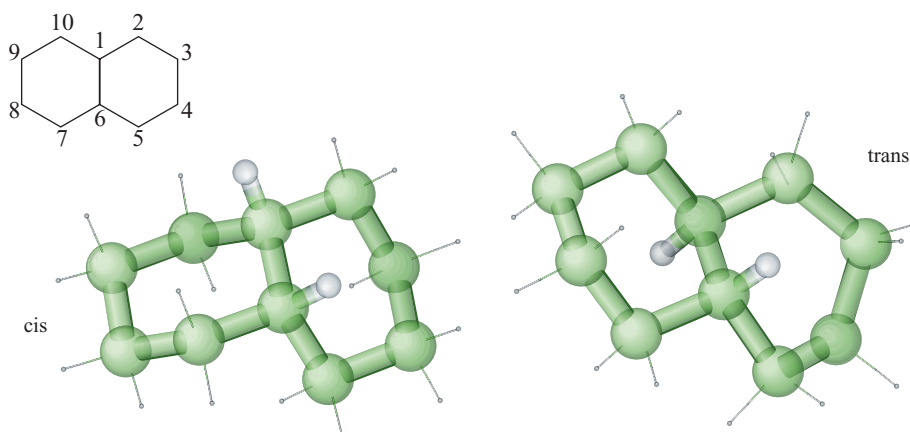
- assiali (evidenziati nella struttura qui sotto), che hanno il legame covalente col carbonio diretto perpendicolarmente al piano medio formato dagli atomi di carbonio;
- equatoriali, che sono orientati all'incirca parallelamente a tale piano.

I cicloalcani che hanno uno o più atomi di idrogeno sostituiti con gruppi alchilici sono detti alchilcicloalcani. La presenza dell'anello impedisce la rotazione dei legami σ, rendendo possibile la distinzione di due composti che differiscono per la posizione dei sostituenti rispetto all'anello e che vengono detti *diastereoisomeri cis* e *diastereoisomeri trans* (in latino *cis* significa «dalla stessa parte» e *trans* «dall'altra parte»). A differenza degli enantiomeri, i diastereoisomeri *cis* e *trans* posseggono proprietà chimico-fisiche differenti. Per esempio, la decalina – che è un alcano di formula bruta $C_{10}H_{18}$, riportato nella **fig. 4** e costituito da due anelli di cicloesano condensati che hanno in comune due atomi di carbonio consecutivi – esiste sia come isomero *cis* sia come isomero *trans*. Ma la *cis*-decalina, detta anche *cis*-decaidronaftalene, ha una temperatura di fusione di 242 K e una temperatura di ebollizione di 460 K, mentre la *trans*-decalina ha temperatura di fusione di 230 K e di ebollizione di 466 K.

Mentre alcani come la decalina o il decaidroazulene sono detti *biciclici*, l'unione di più anelli porta alla formazione di composti detti genericamente *policiclici*, quale, per esempio, il peridrofenantrene che è composto da tre anelli a sei atomi di carbonio condensati:

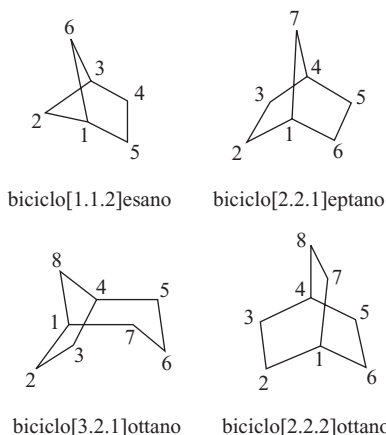
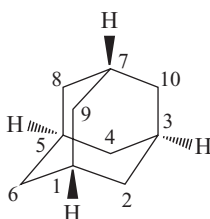
decalina decaidroazulene peridrofenantrene

La nomenclatura degli alcani policiclici segue le seguenti regole:

- si numerano gli atomi di carbonio e si assegna al composto il nome dell'alcano lineare che ha lo stesso numero di atomi di carbonio;

fig. 4. Struttura degli isomeri *cis* e *trans* della decalina.

- si aggiunge un prefisso che indica il numero degli anelli che bisogna rompere per ottenere un idrocarburo senza catene cicliche (biciclo, triciclo, tetraciclo, ecc.);
- si individua tra parentesi il numero di atomi di carbonio compresi tra gli atomi condivisi.

Utilizzando queste regole è possibile assegnare alla decalina il nome sistematico di biciclo[4.4.0]decano, perché gli atomi condivisi sono C_1 e C_6 e tra di loro sono compresi due gruppi da quattro atomi e uno da zero, essendo C_1 e C_6 atomi consecutivi. Di seguito sono illustrate le strutture di alcuni composti biciclici formati da anelli che condividono due atomi di carbonio non consecutivi:

biciclo[1.1.2]esano biciclo[2.2.1]eptano

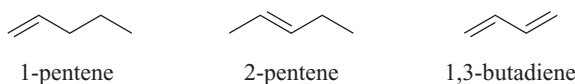
biciclo[3.2.1]ottano biciclo[2.2.2]ottano

Se gli anelli sono tre, la nomenclatura prevede l'introduzione di due numeri che indicano tra quali atomi condivisi è identificato l'ultimo atomo di carbonio condiviso. Seguendo questa regola la molecola dell'adamantano viene nominata triciclo[3.3.1.1 (3,7)]decano:

Una categoria particolare dei cicloalcani è rappresentata dagli idrocarburi steroidei. Questi, che sono saturi, contengono l'anello del peridrociclopentanofenantrene e vengono chiamati *steroidi*; la maggior parte di essi, oltre alla catena idrocarburica, contiene altri sostituenti ossigenati (ne sono un esempio il colesterolo e il testosterone), ma ce ne sono alcuni che sono costituiti esclusivamente da carbonio e idrogeno, come l'androstano e il colestano.

Alcheni

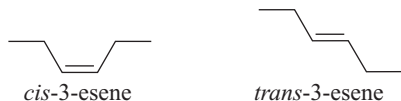
Struttura

Gli alcheni sono composti caratterizzati dalla presenza di almeno un doppio legame C═C nelle loro molecole. Tali composti vengono genericamente indicati come *olefine* o *idrocarburi insaturi* (quest'ultima denominazione è dovuta al fatto che il doppio legame può essere interpretato come il risultato di una reazione di deidrogenazione del corrispettivo alcano). Gli atomi di carbonio che partecipano al doppio legame sono ibridizzati sp^2 e, oltre all'atomo di carbonio con cui condividono il doppio legame, sono legati ad altri due atomi di carbonio o di idrogeno. I tre legami dell'atomo di carbonio insaturo sono planari e fra loro formano legami di 120°.

Gli alcheni hanno formula bruta generale C_nH_{2n} e vengono identificati dal suffisso *-ene*. I primi tre termini – secondo le regole IUPAC – vengono chiamati etene, propene e butene, ma più usualmente sono indicati come etilene, propilene e butilene. Per gli altri termini che portano il doppio legame sui primi due atomi di carbonio della catena, a partire dal pentene, non ci sono eccezioni. La nomenclatura degli alcheni nei quali il doppio legame si trova in posizione interna alla catena segue la regola secondo cui si fa precedere il nome della molecola dalla posizione (quella minore possibile) del carbonio che porta il doppio legame. Seguendo questa regola gli alcheni rappresentati di seguito sono identificati con il nome IUPAC di 1-pentene (o più brevemente pentene) e 2-pentene. Se sono presenti sostituenti si usano le stesse regole utilizzate per gli alcani. Infine, se sono presenti due o più doppi legami si indica la posizione degli atomi di carbonio che portano il doppio legame seguita dal nome dell'alchene con la dicitura *di-*, *tri-*, ecc., prima del suffisso *-ene*. Seguendo questa regola il terzo alchene rappresentato nello schema che segue è identificato con il nome IUPAC di 1,3-butadiene:

1-pentene 2-pentene 1,3-butadiene

La presenza di un doppio legame, in condizioni ordinarie rende impossibile la rotazione della molecola intorno a tale legame. Questa particolarità dà luogo alla possibile distinzione

di due molecole insature che, pur possedendo gli stessi raggruppamenti di atomi, differiscono per la loro disposizione intorno al doppio legame. Perché questa distinzione sia possibile, però, ciascuno dei due carboni ibridizzati sp^2 non deve avere due sostituenti uguali: in questo caso è possibile distinguere le due molecole differenti che portano i due gruppi dalla stessa parte (*cis*) oppure da parti opposte (*trans*), come nel caso dell'esene:

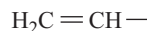
cis-3-esene *trans*-3-esene

Per queste due molecole le temperature di fusione sono rispettivamente di 136,0 K e 159,6 K, mentre le temperature di ebollizione sono rispettivamente 339,8 K e 340,2 K. Date queste caratteristiche, i due isomeri possono essere separati per cristallizzazione frazionata e non per distillazione, visto che le due temperature di ebollizione sono pressoché uguali. Questo risultato non è però generalizzabile, poiché i due diastereoisomeri del 4,4-dimetil-2-pentene, per esempio, avendo temperature di ebollizione di 353 K e 349 K, possono invece essere separati per distillazione frazionata.

Nel caso in cui i quattro sostituenti al doppio legame siano diversi, non è possibile distinguere le conformazioni in *cis* e *trans*. Per rendere universale la nomenclatura dei diastereoisomeri degli alcheni si utilizza allora la regola di Cahn-Ingold-Prelog, che assegna una priorità crescente ai sostituenti legati al doppio legame (per residui saturi la priorità è assegnata in base al peso molecolare del residuo, associando la priorità più alta al residuo con peso molecolare maggiore). Se i due atomi di carbonio sp^2 portano i sostituenti con priorità maggiore dalla stessa parte, l'alchene viene identificato con il simbolo (Z) (dal tedesco *zusammen*, «insieme»), altrimenti con il simbolo (E) (dal tedesco *entgegen*, «opposto»).

Etilene

Il primo degli alcheni è l'etene o etilene, che in condizioni standard è un gas incolore e inodore di formula bruta C_2H_4, che fonde a circa 104 K e bolle a circa 169 K. Dato che possiede due atomi di carbonio ibridizzati sp^2, la sua molecola ha una struttura planare i cui angoli di legame sono lievemente distorti rispetto ai 120° associati a questo tipo di ibridazione. Ciò a causa del maggior ingombro delle nuvole elettroniche impegnate nella formazione del doppio legame che schiacciano i due atomi di idrogeno legati all'atomo di carbonio, cosicché i legami H—C—H formano un angolo di circa 118°, i due legami C—C—H di circa 120° e la lunghezza del legame C—C risulta di 1,34 Å, minore di quella della molecola di etano che è di 1,54 Å.

A differenza degli alcani, il residuo ottenuto dalla molecola di etilene privato di un atomo di idrogeno non segue le regole della nomenclatura IUPAC e viene denominato vinile:

$$H_2C{=}CH{-}$$

Propilene

Il propilene è l'omologo superiore dell'etilene, ha formula bruta C_3H_6 e, come l'etilene, in condizioni standard è un gas, che però fonde a 88 K e bolle a circa 225 K.

Di particolare interesse è il residuo ottenuto dal propilene privato di un atomo di idrogeno, che viene detto *allile* e ha una notevole importanza nella chimica degli idrocarburi:

$$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}$$

La struttura di questa molecola verrà discussa nel seguito (v. par. 1.2.3).

Dieni

Gli idrocarburi che presentano due doppi legami vengono detti genericamente dieni; fra questi è possibile distinguere gli alleni, i dieni coniugati e i dieni isolati.

Gli alleni portano i doppi legami sullo stesso atomo di carbonio e vengono anche chiamati *dieni cumulati*. Il composto più semplice di questi è l'1,2-propadiene, una molecola gassosa con temperatura di fusione di circa 240 K e temperatura di ebollizione di circa 137 K (**fig. 5**). In questa molecola la distanza tra gli atomi di carbonio è minore di quella trovata per i doppi legami semplici degli alcheni e misura 1,31 Å. Quando sono presenti due doppi legami cumulati, gli orbitali *p* del carbonio centrale che vengono utilizzati per dar luogo ai due legami π sono perpendicolari tra loro. Questa particolarità fa sì che la molecola non sia planare e che i quattro sostituenti ai due atomi di carbonio giacciano su due piani perpendicolari. Come diretta conseguenza, le molecole speculari di un allene che portano sostituenti diversi sugli atomi di carbonio allenici non sono sovrapponibili, e quindi sono otticamente attive. Esisteranno, quindi, due enantiomeri diversi pur non essendo presente alcun centro chirale.

I dieni coniugati sono così detti perché alternano legami doppi a legami singoli. Il più semplice di essi è l'1,3-butadiene, un composto gassoso in condizioni standard con temperatura di fusione di 164,3 K e temperatura di ebollizione di 268,6 K. Le distanze tra gli atomi in posizione 1-2 e 3-4 sono di 1,34 Å, in linea con quella di 1,337 Å del doppio legame semplice dell'etene, mentre la distanza 2-3 è molto minore della distanza generica di un legame singolo ed è pari a 1,47 Å; ciò è dovuto al fatto che i due atomi di carbonio che formano il legame sono entrambi ibridizzati sp^2.

I dieni coniugati presentano una sequenza di atomi di carbonio con orbitali *p* perpendicolari al piano della molecola, popolati ciascuno da un elettrone. La presenza di questi elettroni spaiati su orbitali parzialmente sovrapposti conferisce alla struttura che ne deriva una particolare stabilità. È come se ogni elettrone dell'orbitale *p* contribuisse alla formazione di un legame con i due atomi adiacenti. Questa particolare delocalizzazione, detta *iperconiugazione*, può essere facilmente individuata osservando la densità elettronica totale di un diene coniugato che, come riportato nella **fig. 6** per l'1,3-butadiene, risulta uniforme sugli atomi che presentano coniugazione. A causa della delocalizzazione degli elettroni π che popolano gli orbitali p_z lungo lo scheletro della molecola, la struttura elettronica reale della molecola dell'1,3-butadiene è individuata da un ibrido di due strutture limite. Tutte le volte che le molecole possono essere rappresentate in modi diversi semplicemente cambiando popolazione elettronica di orbitali molecolari che hanno

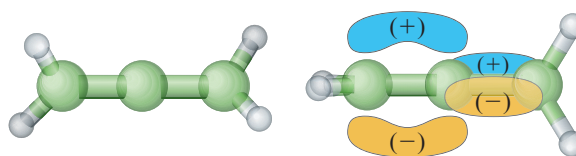



fig. 5. Struttura dell'1,2-propadiene e degli orbitali molecolari, tra loro perpendicolari, che generano i due legami π in seguito all'interazione degli orbitali *p* degli atomi di carbonio.

A B C

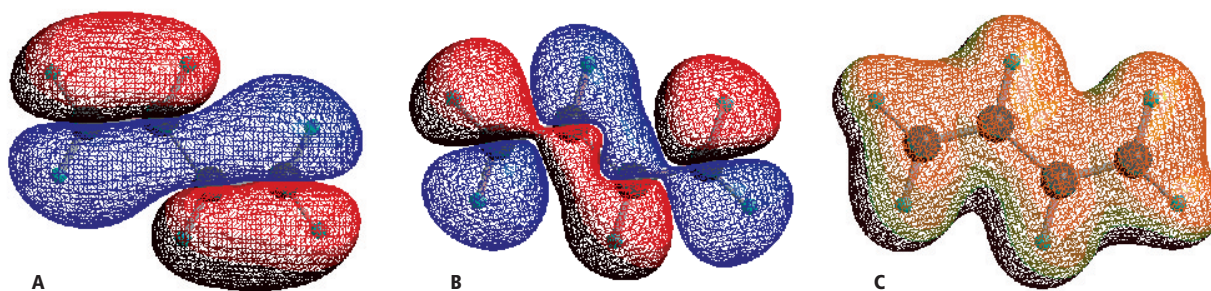
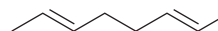



fig. 6. Molecola dell'1,3-butadiene: A, orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO); B, orbitale molecolare vuoto a più bassa energia (LUMO); C, densità elettronica totale.

energie simili, ci si trova di fronte a *strutture di risonanza*, che rappresentano disposizioni limite degli elettroni nella molecola. La disposizione reale degli elettroni è un ibrido tra tutte le strutture di risonanza che contribuiscono alla descrizione della molecola. Il concetto di *risonanza*, introdotto per la descrizione dei sistemi coniugati, verrà ripreso più approfonditamente nel seguito (v. par. 1.2.2).

La stabilità che l'iperconiugazione conferisce ai dieni coniugati può essere misurata indirettamente attraverso un'analisi energetica delle reazioni di idrogenazione. Nella **tab. 2** sono riportati i calori di idrogenazione per diversi idrocarburi insaturi. È interessante confrontare l'energia di idrogenazione dell'1,3-pentadiene, che libera 226 kJ/mol, con quella dell'1,4-pentadiene, che libera 252 kJ/mol. La differenza nell'energia richiesta per idrogenare le molecole che presentano lo stesso numero di atomi e di doppi legami può essere dovuta solo alla coniugazione dei doppi legami dell'1,3-pentadiene, che quindi stabilizza tale molecola di 26 kJ/mol. Analizzando invece il calore di idrogenazione dell'1,3-esadiene e dell'1,3,5-esatriene rispetto a quello dell'1-esene è possibile osservare come la presenza di due e tre doppi legami coniugati porti a un guadagno energetico di 24 e di 38 kJ/mol. Questo dato permette di estendere il concetto di stabilità della delocalizzazione degli elettroni π non solo ai dieni ma a tutti i composti che possiedono *n* doppi legami alternati a legami semplici.

Un diene coniugato di notevole importanza nella chimica degli idrocarburi insaturi è l'isoprene (o 2-metil-1,3-butadiene, secondo la IUPAC). In condizioni standard esso è un liquido che solidifica a 131 K e bolle a 307 K. La molecola di isoprene, la cui struttura è alla base di una serie numerosa di idrocarburi insaturi, presenta iperconiugazione degli elettroni π in modo analogo al butadiene. La singola unità isoprenica condensata in strutture lineari, ramificate e cicliche viene individuata in un elevato numero di composti organici naturali denominati *terpeni*, classificati in funzione del numero di unità isopreniche che li compongono: monoterpeni (2 unità isopreniche), sesquiterpeni (3 unità), diterpeni (4 unità), triterpeni (6 unità), tetraterpeni (8 unità), politerpeni (9 o più unità).

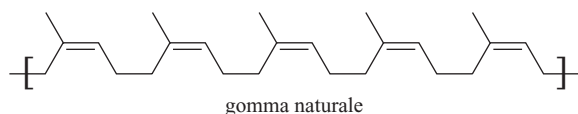
I dieni isolati, infine, possiedono due doppi legami che nella loro molecola occupano posizioni non adiacenti a un atomo di carbonio oppure che sono alternate a un singolo legame di tipo σ. Di seguito è riportata la struttura del 2,6-ottadiene:

Alcheni superiori

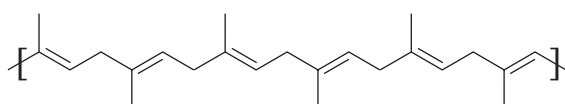
Per i composti con più di quattro atomi di carbonio valgono le regole strutturali già viste per i composti a minore peso molecolare, tenendo però presente che anche nel caso degli alcheni, come per gli alcani, al crescere del peso molecolare aumenterà vertiginosamente il numero di isomeri e di diastereoisomeri possibili. In generale gli alcheni che possiedono più di 4 atomi di carbonio sono liquidi in condizioni standard, mentre sono solidi quelli con più di 15 atomi di carbonio. Di seguito saranno analizzati brevemente gli alcheni formati dall'addizione di un numero elevato di molecole dieniliche. Il composto naturale più importante è il polimero di addizione dell'isoprene formato completamente da stereoisomeri *cis*, ovvero la gomma naturale o caucciù. Esso ha un elevato peso molecolare (anche superiore a 10^6 u) caratterizzato dalla

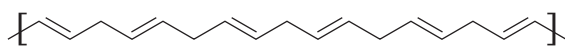
tab. 2. Reazioni di idrogenazione di idrocarburi insaturi

Composto	Reazione	ΔH_r° (kJ/mol)	Ref.
1,3-butadiene	$+2H_2 \rightarrow$	$-236{,}7\pm0{,}4$	Kistiakowsky *et al.*, 1936
1,3-pentadiene	$+2H_2 \rightarrow$	$-226{,}4\pm0{,}6$	Dolliver *et al.*, 1937
1,4-pentadiene	$+2H_2 \rightarrow$	$-252{,}0\pm0{,}6$	Kistiakowsky *et al.*, 1936
1-esene	$+H_2 \rightarrow$	$-125{,}0\pm3{,}0$	Linstrom e Mallard, 2003
(Z)-1,3-esadiene	$+2H_2 \rightarrow$	$-226{,}0\pm1{,}0$	Fang e Rogers, 1992
(Z)-1,3,5-esatriene	$+3H_2 \rightarrow$	$-336{,}0\pm1{,}4$	Turner *et al.*, 1973

successione di un doppio legame e due legami semplici. L'omologo della gomma naturale, dalla quale differisce per la presenza di doppi legami in configurazione *trans*, è rappresentato dalla guttaperca. È interessante notare come la sola differenza di configurazione *cis-trans* nella struttura del polimero dell'isoprene porti a due composti dalle caratteristiche tanto differenti. I composti polimerici insaturi più simili alla gomma naturale sono quelli derivati dalla poliaddizione dell'1,3-butadiene. Anche in questo caso si ottiene un materiale strutturalmente simile al poliisoprene che prende genericamente il nome di *elastomero*.

gomma naturale

cis-1,4-poliisoprene

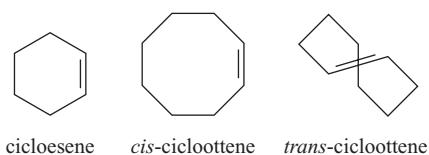
guttaperca

trans-1,4-poliisoprene

elastomero

1,3-polibutadiene

Cicloalcheni

I cicloalcheni sono molecole cicliche che hanno al loro interno uno o più doppi legami. La nomenclatura segue quella degli alcheni lineari con l'aggiunta del prefisso *ciclo-*. Di seguito sono illustrate le strutture di alcuni cicloalcheni:

ciclopropene ciclobutene ciclopentene

cicloesene *cis*-cicloottene *trans*-cicloottene

I più piccoli tra questi idrocarburi esistono solamente nella forma *cis*, in quanto un'eventuale struttura *trans* comporterebbe una tensione d'anello eccessiva. Il primo cicloalchene che può essere isolato nella forma *trans* è il cicloottene. È interessante notare come la molecola del *trans*-cicloottene sia otticamente attiva, poiché la sua particolare struttura fa sì che le immagini speculari non siano sovrapponibili. Esistono, quindi, due enantiomeri distinti del *trans*-cicloottene senza che nella molecola sia presente un carbonio chirale. Questa particolarità è già stata trovata nei composti con doppi legami cumulati.

Come per i dieni lineari, esistono anche sistemi ciclici che presentano doppi legami coniugati. Esempi di questa classe di composti sono rappresentati dal ciclobutadiene, dal ciclopentadiene e dal cicloottatriene:

ciclobutadiene ciclopentadiene cicloottatriene

Gli alcheni ciclici con solo doppi legami coniugati vengono anche detti *annuleni* (v. oltre).

Generalmente i cicloalcheni a più alto peso molecolare con doppi legami coniugati non sono stabili, trasformandosi nel tempo in composti con anelli condensati e costituiti da 4, 5 o 6 atomi di carbonio per anello.

Alchini

Struttura

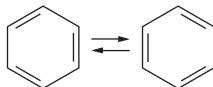
Gli alchini sono idrocarburi insaturi nei quali è presente un triplo legame C≡C. Gli atomi di carbonio coinvolti nel triplo legame sono ibridizzati *sp*, sono legati a un solo altro atomo, di carbonio o di idrogeno, e formano fra loro angoli di 180°.

Gli alchini possiedono la formula bruta generale C_nH_{2n-2} e vengono indicati con il suffisso *-ino*. Il primo termine della serie degli alchini, pur essendo identificato secondo la nomenclatura IUPAC come etino, viene normalmente chiamato *acetilene*, ed è di gran lunga il più importante. A temperatura ambiente esso si trova allo stato gassoso e liquefa a 189 K; inoltre, essendo un composto instabile, può esplodere facilmente producendo carbone e idrogeno. Usualmente viene utilizzato per assegnare il nome agli alchini superiori, considerati derivati dell'acetilene: seguendo queste regole, per esempio, il propino viene identificato con il termine di metilacetilene.

Per le sostanze nelle quali il triplo legame si trova all'interno della molecola, per le molecole ramificate o cicliche, valgono le regole di nomenclatura illustrate per gli alcheni. Così come l'acetilene, anche il propino e l'1-butino sono gassosi a condizioni standard (le temperature di ebollizione sono rispettivamente 250 K e 283 K), mentre (sempre in condizioni standard) già il 2-butino si presenta liquido, in quanto la sua temperatura di ebollizione è di 300 K. A partire dagli alchini contenenti quattro atomi di carbonio sono presenti isomeri di posizione e di catena mentre, per via del triplo legame, non esistono stereoisomeri.

1.2.2 Idrocarburi aromatici

Gli idrocarburi aromatici sono l'altra grande classe dei composti formati da carbonio e idrogeno. Il capostipite è il benzene, scoperto nel 1825 da Michael Faraday appena dopo essere diventato direttore del laboratorio di chimica della Royal Institution di Londra. Faraday riuscì a isolarlo dai prodotti di distillazione di un olio ottenuto come sottoprodotto della fabbricazione del gas illuminante. La composizione della molecola di benzene fu individuata in sei atomi di carbonio e sei di idrogeno ma la disposizione di questi atomi nella molecola non era chiara. Tale problema rimase aperto fino al 1865, quando Friedrich August Kekulé von Stradonitz intuì che la struttura doveva essere ciclica con tre doppi legami. Così il chimico tedesco descrisse come riuscì a individuare la struttura del capostipite dei composti aromatici: «Stavo seduto intento a scrivere il mio trattato, ma il lavoro non progrediva; i miei pensieri erano altrove. Girai la mia sedia verso il fuoco

e mi addormentai. Di nuovo gli atomi si misero a saltellare davanti ai miei occhi, ma stavolta i gruppi più piccoli si mantenevano modestamente sullo sfondo. L'occhio della mia mente, reso più acuto dalle ripetute visioni di questo genere, ora poteva distinguere strutture più grandi, di diverse fogge, distinte in lunghe file in qualche punto assai vicine le une alle altre, tutte che giravano e si attorcigliavano come un groviglio di serpenti in movimento. Ecco che a un tratto uno dei serpenti, afferrata la sua stessa coda, roteava ironicamente davanti ai miei occhi. Come per un lampo di luce mi svegliai … spesi il resto della notte a elaborare le conseguenze dell'ipotesi. Signori, impariamo a sognare e forse allora intuiremo la verità». Kekulé propose per il benzene l'esistenza di due strutture equivalenti in equilibrio tra loro:

Per quanto non chiarisse completamente le proprietà della molecola, questa descrizione della struttura del benzene rimase in vigore fino alla metà del 20° secolo, anche quando nel 1931-32 Linus Pauling introdusse il concetto di risonanza. Le strutture proposte da Kekulé, quindi, diventano due strutture-limite di risonanza tra tutte quelle possibili. Come nel caso dei sistemi coniugati, anche per il benzene la struttura reale è un ibrido delle possibili strutture-limite di risonanza, dotato di stabilità maggiore di ciascuna di esse, cioè un cosiddetto *ibrido di risonanza*.

Ognuno dei sei atomi di carbonio che costituiscono il benzene è ibridizzato sp^2; ne consegue che essi giacciono su un piano formando fra di loro angoli di legame di 120°. Dei tre orbitali sp^2, due vengono impegnati nella formazione di legami σ con gli atomi di carbonio vicini e uno viene impegnato nella formazione del legame con l'atomo di idrogeno. Ogni atomo di carbonio possiede un orbitale *p* perpendicolare al piano dell'anello, popolato da un elettrone e formato da due lobi posti sopra e sotto il piano individuato dall'anello benzenico. Il fatto che l'orbitale *p* di ciascun atomo di carbonio sia parzialmente sovrapposto ai due orbitali *p* dei carboni adiacenti e che gli atomi di carbonio siano uniti ad anello genera un *continuum* tra gli orbitali *p* e determina la formazione di orbitali molecolari aventi la forma di una ciambella (**fig. 7**) e collocati sia sopra sia sotto l'anello, all'interno dei quali sono delocalizzati i sei elettroni π.

La molecola di benzene, quindi, è rappresentata come un esagono con legati sei idrogeni, al cui interno si disegna un cerchio che rappresenta la delocalizzazione elettronica di questa struttura:

Come risultato, gli atomi di carbonio sono legati fra loro tramite la formazione di un legame σ e mezzo legame π.

La delocalizzazione dei sei elettroni porta alla formazione di una struttura particolarmente stabile. Rispetto a un composto insaturo, contenente tre doppi legami, la molecola di benzene è infatti stabilizzata di ben 150 kJ/mol, valore calcolato a partire dall'energia di idrogenazione di un idrocarburo insaturo (**tab. 3**) in modo simile a quanto già fatto per i dieni coniugati. Il calore di idrogenazione di un doppio legame generalmente ha un valore di circa −120 kJ/mol; in linea con questo valore, l'idrogenazione del cicloesene libera 118 kJ/mol, quella dell'1,3-cicloesadiene 224 kJ/mol e quella dell'1,4-cicloesadiene 233 kJ/mol (la differenza tra 1,3-cicloesadiene e 1,4-cicloesadiene è dovuta alla stabilità della coniugazione dei due doppi legami nell'1,3-cicloesadiene). Questi valori porterebbero a prevedere per l'idrogenazione del benzene un valore di circa −358 kJ/mol; invece, sperimentalmente, si trova che il calore liberato è di soli 205 kJ/mol. La differenza tra i due calori di reazione è dovuta alla stabilità apportata dal fenomeno dell'aromaticità. Inoltre, è interessante notare come l'aromaticità porti a una accentuazione della stabilità anche rispetto ai sistemi lineari coniugati. Facendo riferimento alla tab. 2 si osserva, infatti, come la presenza di tre doppi legami coniugati nell'1,3,5-esatriene stabilizzi la molecola per 40 kJ/mol: un valore modesto in confronto ai 150 kJ/mol trovati per il benzene. Questa evidenza permette di concludere come il fenomeno della delocalizzazione rappresenti una condizione necessaria ma non sufficiente per poter spiegare l'aromaticità del benzene.

Oltre al benzene, altre molecole, formate da gruppi alifatici legati ad anelli benzenici o da anelli benzenici condensati, ma soprattutto da composti che non hanno similarità con l'anello esagonale del benzene, presentano la particolarità di essere aromatiche. La regola che permette di identificare i composti aromatici è stata proposta dal chimico-fisico tedesco Erich Hückel. Nato nel 1896 a Charlottenburg, alla periferia di Berlino, Hückel lavorò subito dopo aver preso il dottorato al fianco di Peter Debye

A B C

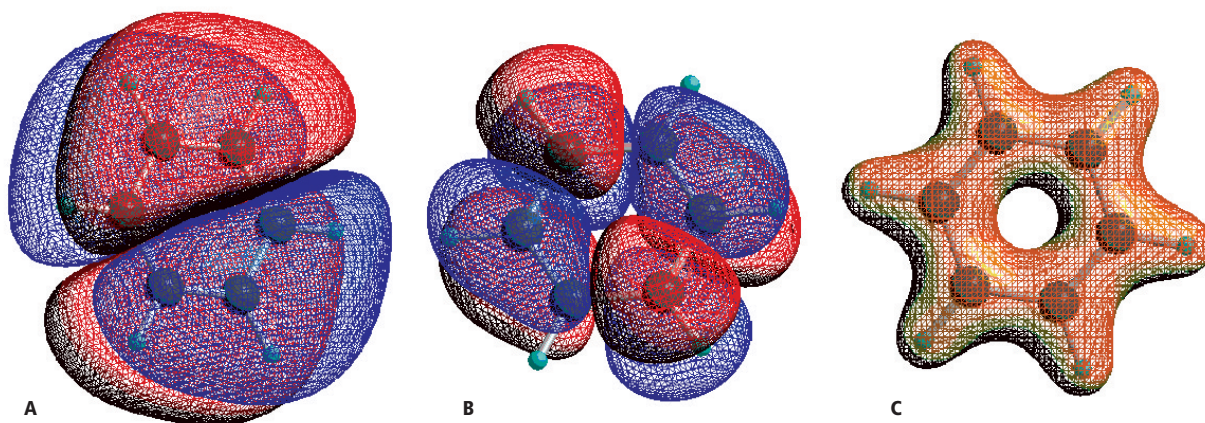



fig. 7. Molecola del benzene: A, orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO); B, orbitale molecolare vuoto a più bassa energia (LUMO); C, densità elettronica totale.

tab. 3. Reazioni di idrogenazione di idrocarburi insaturi

Composto	Reazione	ΔH_r° (kJ/mol)	Ref.
1-cicloesene	$+H_2 \rightarrow$	$-118{,}0\pm 6{,}0$	Linstrom e Mallard, 2003
1,3-cicloesadiene	$+2H_2 \rightarrow$	$-224{,}4\pm 1{,}2$	Turner *et al.*, 1973
1,4-cicloesadiene	$+2H_2 \rightarrow$	$-233{,}0$	Roth *et al.*, 1991
benzene	$+3H_2 \rightarrow$	$-205{,}3\pm 0{,}6$	Kistiakowsky *et al.*, 1936

insieme al quale, nel 1923, formulò la teoria delle soluzioni elettrolitiche detta appunto *teoria di Debye-Hückel*. Negli anni Trenta, gli interessi di Hückel si spostarono verso la meccanica quantistica e proprio nel 1931, al Politecnico di Stoccarda, egli formulò la sua celebre regola per l'identificazione dei composti aromatici. Secondo tale regola, per poter essere aromatico, un composto deve possedere nelle due nuvole di elettroni delocalizzati sopra e sotto il piano della sua molecola un numero preciso di elettroni π, pari a $4n+2$. Per comprendere il motivo di questa regola bisogna rifarsi alla forma più semplice della teoria LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), secondo la quale gli orbitali molecolari sono costruiti attraverso una combinazione lineare degli orbitali atomici, che dà luogo a orbitali molecolari di legame e di antilegame. Il numero di elettroni che permette a una molecola di essere aromatica è quello necessario a popolare completamente tutti gli orbitali molecolari di legame. In questo modo la coesione degli atomi nella molecola è la massima possibile.

Utilizzando la regola di Hückel è possibile prevedere che saranno aromatici composti che possiedono 2, 6, 10, … elettroni π delocalizzati sopra e sotto il piano della molecola (v. anche par. 1.2.3).

Benzene

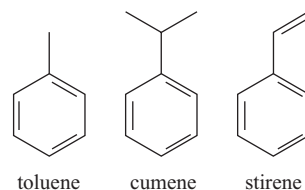
In condizioni standard il benzene è un liquido che fonde a 278,6 K e bolle a 353,3 K. Tutti i suoi atomi sono complanari con una lunghezza dei legami C—C di 1,39 Å, compresa tra il valore 1,47 Å di un legame semplice tra due atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e il valore 1,33 Å di un doppio legame isolato in un alchene. La lunghezza dei legami C—H è di 1,10 Å e gli angoli di legame fra tre atomi consecutivi nella molecola sono pari a 120°.

Areni

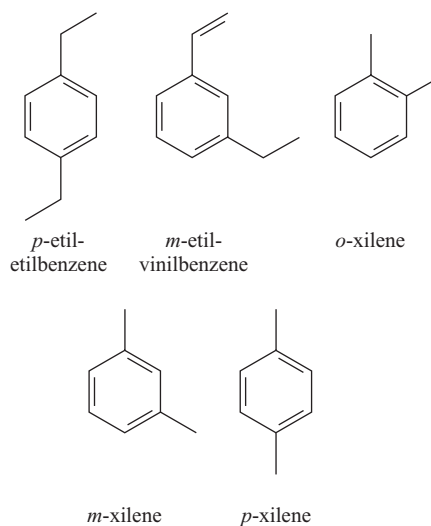
Gli areni sono composti le cui molecole contengono al loro interno sia gruppi aromatici che gruppi alifatici. Essi possono essere distinti in tre sottoclassi:

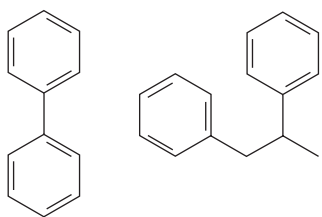
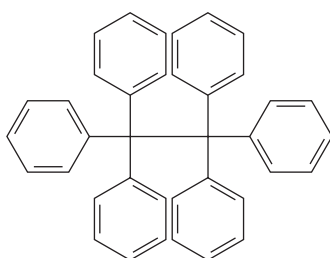
- alchilbenzeni, formati da un gruppo aromatico legato a uno alifatico;
- alchenilbenzeni, formati da una parte aromatica e da un gruppo contenente almeno un doppio legame;
- alchinilbenzeni, formati da un gruppo aromatico legato a un residuo con un triplo legame.

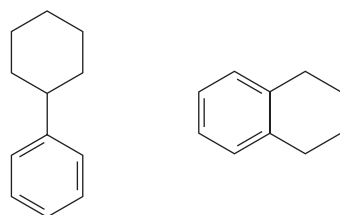
Ovviamente, a queste sottoclassi appartiene solo una parte delle infinite molecole che possono esser formate dalla combinazione di gruppi aromatici, alifatici e insaturi in generale. La nomenclatura per i composti più semplici consiste nell'assegnare i nomi ai residui legati al benzene, facendoli seguire dal suffisso *-benzene*. Alcuni composti particolari, comunque, vengono chiamati correntemente con i loro nomi storici, come nel caso del metilbenzene, detto *toluene*; dell'isopropilbenzene, detto *cumene*; del vinilbenzene, detto *stirene*:

toluene cumene stirene

Se i sostituenti sono più di uno su un singolo anello benzenico, si numerano i sei atomi di carbonio aromatici in modo da far assumere al sostituente più importante il numero minore, seguendo le regole di nomenclatura già illustrate per gli idrocarburi alifatici. Solitamente, una volta individuato il sostituente più importante, si assegna alle posizioni dei carboni vicinali a cui esso è legato il termine *orto-* (abbreviato con il prefisso *o-*), alle successive *meta-* (abbreviato con il prefisso *m-*) e alla posizione diametralmente opposta il termine *para-* (abbreviato con il prefisso *p-*). A titolo di esempio sono indicate le strutture del *p*-etiletilbenzene e *m*-etilvinilbenzene; ai dimetilbenzeni viene invece usualmente attribuito il nome di *xileni* (*o*-xilene, *m*-xilene e *p*-xilene):

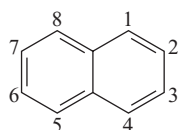
p-etil-etilbenzene *m*-etil-vinilbenzene *o*-xilene

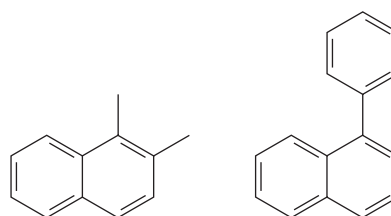
m-xilene *p*-xilene

Un'altra modalità di assegnazione dei nomi agli areni consiste nel numerare le catene idrocarburiche come già illustrato per alcani, alcheni e alchini, considerando poi l'anello benzenico come un sostituente di tale idrocarburo. Il residuo costituito dalla molecola del benzene con un idrogeno in meno e

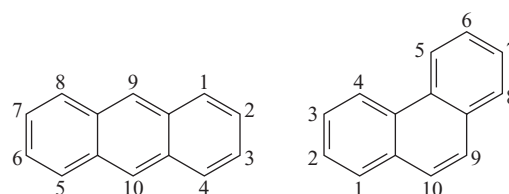
una valenza libera prende il nome di *fenile*; invece, il residuo formato dal toluene con una valenza libera al posto di un atomo di idrogeno in posizione metilica viene detto *benzile*. A titolo di esempio sono riportate le strutture del difenile, dell'1,2-difenilpropano e dell'esafeniletano:

difenile 1,2-difenilpropano

esafeniletano

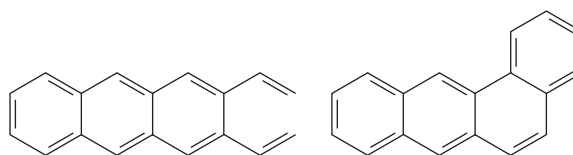
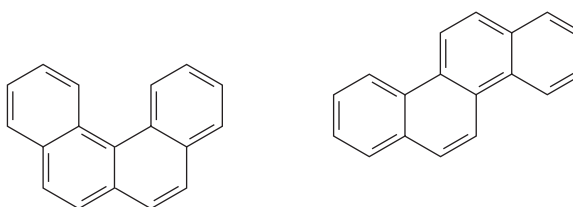
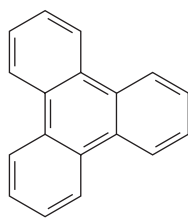
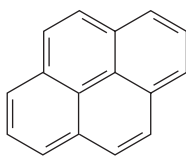
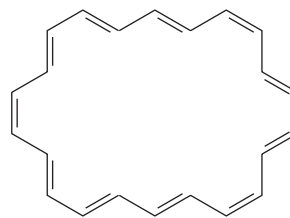
Tra gli areni si trovano composti contenenti sia anelli aromatici che anelli alifatici come, per esempio, il cicloesilbenzene e la tetralina:

cicloesilbenzene tetralina

Aromatici condensati

Il capostipite dei composti aromatici condensati è formato da due anelli benzenici che condividono un legame e prende il nome di *naftalene*; in condizioni standard il naftalene è un solido che fonde a 353 K e bolle a 490 K. Esso è formato da 10 atomi di carbonio planari ibridizzati sp^2:

naftalene

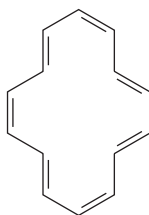
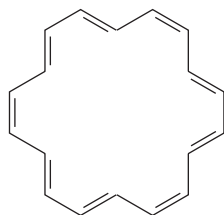
La sua stabilità può essere studiata ricorrendo ancora ai calori di idrogenazione. L'addizione di due molecole di idrogeno porta alla formazione della tetralina e alla produzione di 125 kJ/mol. L'ulteriore riduzione della tetralina a decalina, mediante l'addizione di tre molecole di idrogeno, libera 318 kJ/mol. È facile quindi osservare come l'addizione di ogni molecola di idrogeno al doppio legame liberi circa 63 kJ/mol, valore tipico dell'idrogenazione del benzene (e quindi degli aromatici in generale). Per confronto, l'idrogenazione dell'1,4-diidronaftalene porta alla liberazione di ben 113,5 kJ/mol, valore più tipico di un alchene. L'aromaticità del naftalene è data dalle due nuvole elettroniche poste sopra e sotto il piano della molecola che, in accordo con la regola di Hückel, sono popolate da 10 elettroni π delocalizzati, che possono essere considerati appartenenti a due nuvole elettroniche distinte popolate da sei elettroni π, quindi caratteristiche dei sistemi aromatici, aventi in comune una coppia di elettroni π. La denominazione dei derivati del naftalene viene assegnata numerando tutti gli atomi di carbonio del composto (distinti anche come atomi α o β) e indicando poi la posizione dei relativi sostituenti. Come esempio sono riportate le strutture dell'1,2-dimetilnaftalene e dell'α-fenilnaftalene:

1,2-dimetilnaftalene α-fenilnaftalene

I termini superiori al naftalene sono l'antracene e il fenantrene, le cui molecole sono caratterizzate dalla formula bruta $C_{14}H_{10}$ e dalla presenza di 14 elettroni π delocalizzati che conferiscono l'aromaticità. Per la nomenclatura di tali composti, agli atomi di carbonio viene associata la seguente numerazione:

antracene fenantrene

Al crescere del numero di anelli condensati, cresce anche il numero di isomeri. Del naftacene, formato dalla condensazione di quattro anelli benzenici, esistono altri cinque isomeri rappresentati di seguito: l'1,2-benzantracene, il 3,4-benzofenantrene, il crisene, il 9,10-benzofenantrene e il pirene.

naftacene 1,2-benzantracene

3,4-benzofenantrene crisene

9,10-benzofenantrene

pirene

Tutti questi composti hanno formula bruta $C_{18}H_{12}$ e un rapporto H/C pari a 0,67. Il rapporto H/C diminuisce con l'aumentare della dimensione dei composti aromatici policondensati. Si passa da un valore 1 per il benzene a 0,8 per il naftalene, a 0,71 per i composti con tre anelli aromatici, a 0,67 per quelli con quattro anelli aromatici, a 0,63 per quelli con cinque anelli condensati. Il rapporto H/C continua a diminuire per successive condensazioni fino a tendere a zero nella grafite. Per quanto concerne gli idrocarburi in generale, si può osservare come il massimo rapporto H/C sia quello della molecola di metano (dove è pari a 4) e che in generale tale rapporto è compreso tra 4 e 2 nelle molecole alifatiche sature, ha valore 2 per le molecole contenenti un doppio legame e per i cicloalcani, scende sotto il valore di 2 per i composti insaturi e poliinsaturi, a 1 per il benzene e sotto all'unità per i composti aromatici condensati.

Annuleni

Oltre al benzene e ai composti aromatici condensati, esiste una classe distinta di molecole cicliche aromatiche, dette annuleni, le quali, per essere considerate aromatiche, devono rispettare due condizioni: da un lato, avere elettroni delocalizzati sopra e sotto il piano su cui giacciono gli atomi, dall'altro soddisfare la regola di Hückel secondo la quale il numero di tali elettroni deve essere pari a $4n+2$, con n uguale a un numero intero. Il numero minimo di elettroni delocalizzati consentiti dalla regola di Hückel per un composto aromatico è dunque due (corrispondente a $n=0$ nella formula di Hückel), ma con questo numero non esistono idrocarburi neutri (si vedrà nel par. 1.2.3 come il catione ciclopropenilico sia aromatico). I composti successivi richiedono sei elettroni e sono rappresentati dal benzene. Con 10 elettroni π delocalizzati, invece, non esistono composti aromatici. Infatti il [10]annulene, pur soddisfacendo la regola di Hückel (con $n=2$), non è aromatico, in quanto la molecola non è planare dato che l'interazione degli atomi di idrogeno che si trovano al centro del ciclo obbliga due doppi legami dell'anello a trovarsi in conformazione *trans*, impedendo così alla molecola di assumere una geometria planare. Seguendo invece la regola di Hückel per valori crescenti di n ($n=3,4,5$) si trova come il [14], il [18] e il [22]annulene siano composti particolarmente stabili proprio grazie all'aromaticità. Nello schema seguente sono rappresentate le strutture di alcuni annuleni aromatici:

[14]annulene

[18]annulene

[22]annulene

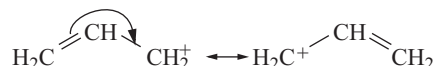
1.2.3 Idrocarburi cationici, anionici e radicalici

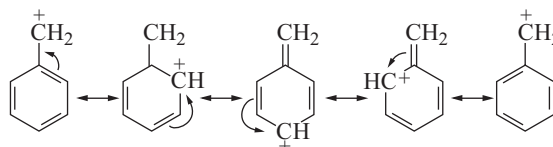
Carbocationi

I carbocationi sono molecole cariche positivamente che presentano una lacuna elettronica su un atomo di carbonio che distribuisce i tre elettroni di valenza in orbitali ibridizzati sp^2 e mantiene un orbitale p vuoto disposto perpendicolarmente al piano identificato dai tre orbitali occupati. Si tratta di composti instabili che, tranne in alcune condizioni molto particolari nelle quali possono essere studiati direttamente, nella maggior parte dei casi sono intermedi chimici non isolabili. La geometria del catione che ne deriva è, come per gli alcheni, trigonale planare.

In sistemi saturi la stabilità dei carbocationi diminuisce passando da cationi in cui la carica è localizzata su atomi di carbonio terziari, secondari, primari fino ad arrivare al gruppo metile CH_3^+, che è il più instabile. Questa scala di stabilità è dovuta all'effetto dei gruppi R elettrondonatori che tendono a colmare la lacuna elettronica del catione, così stabilizzandolo.

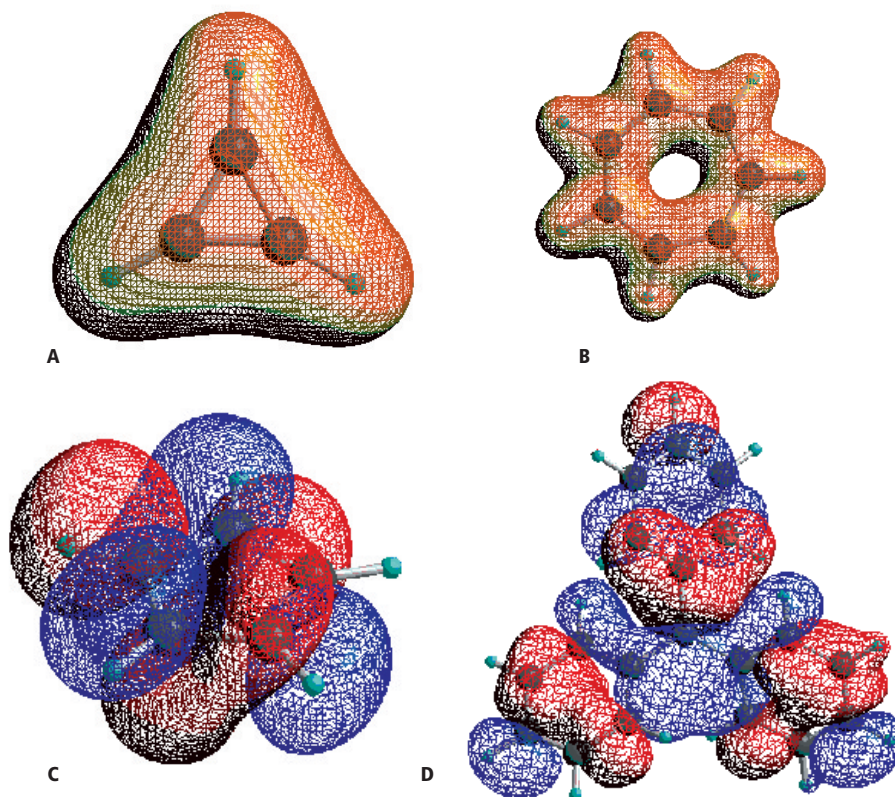
In sistemi insaturi o poliinsaturi, esistono strutture di carbocationi che sono particolarmente stabili, come nel caso del carbocatione allilico e di quello benzilico. Il carbocatione allilico,

$$H_2C=CH-CH_2^+ \longleftrightarrow H_2C^+-CH=CH_2$$

pur essendo caratterizzato dalla presenza di una carica su un carbonio primario, ha una stabilità compresa tra quella dei carbocationi secondari e terziari. Ciò è dovuto alla presenza di due ibridi di risonanza. La carica positiva è dunque delocalizzata sui due atomi di carbonio, che sono quindi equivalenti.

Il carbocatione benzilico è un ibrido di risonanza tra le cinque strutture rappresentate di seguito:

La delocalizzazione della carica positiva su quattro atomi di carbonio rende il carbocatione benzilico più stabile di un radicale terziario, benché formalmente la carica si trovi su un carbonio primario.

Generalizzando, è possibile affermare che la stabilità dei carbocationi è dovuta a due fattori: l'*effetto induttivo* e l'*effetto coniugativo*. Il primo stabilizza un carbocatione se i gruppi legati al carbonio positivo sono gruppi elettrondonatori che stabilizzano la lacuna elettronica. Il secondo, invece, stabilizza tanto più i carbocationi quanto più l'effetto di risonanza delocalizza la carica. In particolare per gli idrocarburi, l'effetto coniugativo è sempre preponderante sull'effetto induttivo. Seguendo questa regola i carbocationi più

fig. 8. A, densità elettronica totale dello ione ciclopropenilico; B, densità elettronica totale del catione tropilio; C, orbitale molecolare vuoto a più bassa energia (LUMO) dell'anione ciclopentadienilico; D, orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) del radicale trifenilmetile.

A B C D

stabili sono quelli che presentano un numero di doppi legami coniugati elevato che permette di delocalizzare al massimo la carica positiva.

Infine, è utile illustrare alcuni casi particolari in cui la presenza di una carica positiva porta a una notevole stabilità delle molecole, come nel caso dei carbocationi aromatici. Come già detto non esistono molecole neutre che siano aromatiche con due elettroni π delocalizzati. Lo ione ciclopropenilico, invece, è trigonale planare con i tre atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e possiede, sopra e sotto il piano molecolare, due nuvole elettroniche popolate da due elettroni π. Questo catione è un ibrido di risonanza di tre strutture equivalenti tra loro. In tal modo, oltre a essere una molecola aromatica, lo ione è stabilizzato per effetto coniugativo (**fig. 8 A**).

Un catione di particolare importanza è il cicloeptatrienile, chiamato anche ione tropilio (**fig. 8 B**), che ha sette atomi di carbonio planari ibridizzati sp^2 e due nuvole elettroniche popolate da un numero di elettroni π che soddisfa la regola di Hückel. La carica positiva è delocalizzata su ben sette atomi di carbonio che, come evidenziato anche dalle analisi di risonanza magnetica nucleare (NMR, Nuclear Magnetic Resonance), sono equivalenti.

Carbanioni

Gli idrocarburi le cui molecole possiedono una carica negativa su un atomo di carbonio vengono detti carbanioni; come i carbocationi, sono instabili e reattivi. Nei sistemi saturi la scala di stabilità dei carbanioni è esattamente inversa rispetto a quella dei carbocationi: la specie CH_3^- è la più stabile, seguita da carbanioni con carica localizzata su atomi di carbonio primari, secondari e terziari. Ciò è dovuto all'effetto induttivo elettrondonatore dei sostituenti alchilici al carbonio che, aumentando la densità elettronica sull'atomo già carico negativamente, ne compromettono la stabilità. Inoltre la stabilità degli anioni cresce passando da atomi di carbonio ibridizzati sp^3 ad atomi ibridizzati sp^2, fino ad arrivare agli anioni con cariche negative localizzate su atomi di carbonio ibridizzati sp che, per via della maggiore caratteristica s di questi orbitali – e quindi dalla loro capacità di attrarre elettroni – sono i più stabili. Una conferma sperimentale della scala di stabilità presentata è data dall'analisi dell'energia della reazione di formazione dell'anione e dello ione H^+ a partire dall'idrocarburo neutro corrispondente. L'energia richiesta per le tre reazioni riportate nella **tab. 4**, infatti, decresce costantemente passando da una molecola ibridizzata sp^3 (etano) a una ibridizzata sp (acetilene).

tab. 4. Reazioni di deprotonazione di idrocarburi

Composto	Reazione	ΔH°_r (kJ/mol)	Ref.
etano	$CH_3-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2^- + H^+$	1758,0±8	DePuy *et al.*, 1989
etilene	$CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2=CH^- + H^+$	1703,0±13,0	Graul e Squires, 1990
acetilene	$CH\equiv CH \rightarrow CH\equiv C^- + H^+$	1580,0±20,0	Linstrom e Mallard, 2003

Anche per i carbanioni il fattore che ne determina maggiormente la stabilità è l'effetto coniugativo, che consente di delocalizzare la carica negativa su più atomi. Tra i carbanioni più stabili vi sono i composti aromatici. L'addizione di un elettrone, e quindi di una carica negativa, infatti, consente ad alcuni idrocarburi di soddisfare i requisiti necessari per diventare aromatici. Il primo anione aromatico è quello ciclopentadienilico (**fig. 8 C**), con formula $C_5H_5^-$ e con cinque atomi di idrogeno equivalenti (all'analisi NMR); esso, inoltre, soddisfa la regola di Hückel in quanto è planare e ha sei elettroni in orbitali π, contro i cinque della molecola neutra. Gli anioni aromatici con 10 elettroni π delocalizzati sono il dianione cicloottatetraenilico e l'anione ciclononatetraenilico. Nella molecola del primo due cariche negative sono delocalizzate su otto atomi, mentre in quella del secondo una carica è delocalizzata su nove atomi di carbonio.

Radicali

I radicali sono specie chimiche globalmente neutre, che hanno almeno un orbitale nel quale si trova un singolo elettrone spaiato. Nel caso degli idrocarburi l'elettrone spaiato è localizzato su un atomo di carbonio. La stabilità dei radicali segue la stessa scala dei carbocationi: radicali su atomi di carbonio ibridizzati sp^3 sono più stabili che su atomi sp^2 e sp. Anche per i radicali l'effetto coniugativo gioca un ruolo fondamentale nella determinazione della stabilità. Così il radicale allilico è più stabile di quello terziario perché delocalizza l'elettrone spaiato su due atomi di carbonio e quello benzilico è ulteriormente stabilizzato perché delocalizza l'elettrone spaiato su quattro atomi di carbonio. Anche se i radicali sono instabili ed estremamente reattivi, alcuni di essi, grazie a effetti di stabilizzazione induttivi e coniugativi, possono esistere in concentrazioni apprezzabili anche a temperatura ambiente. È il caso del radicale trifenilmetile, nel quale l'elettrone spaiato è localizzato su un carbonio terziario stabilizzato per effetto induttivo e in cui esistono ben 13 strutture limite di risonanza, grazie alle quali il radicale può essere delocalizzato su ben 10 atomi di carbonio (**fig. 8 D**). L'elevata stabilità di questo composto, quindi, permette di isolarlo, mantenendolo stabile per un tempo relativamente lungo. L'esafeniletano, infatti, anche mantenuto a temperatura ambiente, ha il legame semplice C—C talmente debole che si rompe spontaneamente, dando luogo a un equilibrio con due radicali trifenilmetile.

Carbeni

Gli idrocarburi caratterizzati dalla presenza di almeno un carbonio neutro bivalente, che quindi forma soltanto due legami, vengono definiti carbeni; il loro capostipite è il metilene, la cui struttura elettronica è tutt'altro che semplice. Infatti esistono tre strutture elettroniche dello stesso composto, due delle quali sono stati di singoletto mentre una è uno stato di tripletto. I due stati di singoletto si differenziano in uno stato di singoletto a più bassa energia (dove gli elettroni di non legame con spin appaiati occupano un orbitale ibrido sp^2 lasciando vuoto un orbitale p) e in uno stato di singoletto eccitato (dove gli elettroni con spin appaiati occupano orbitali p separati). Lo stato di tripletto, che è il più stabile dei tre, è caratterizzato dalla presenza degli elettroni di non legame con spin paralleli in due orbitali distinti p; in questo stato, quindi, la molecola di metilene si presenta come biradicale. Nello stato di singoletto a più bassa energia, l'atomo di carbonio ha ibridazione sp^2; di conseguenza la geometria della molecola risulta planare con angoli di legame H—C—H di circa 120°. Invece, nello stato di singoletto eccitato e di tripletto, la molecola si presenta lineare con un angolo di legame H—C—H di 180°, poiché il carbonio possiede una ibridazione sp.

1.2.4 Proprietà fisiche degli idrocarburi

Le principali proprietà fisiche degli idrocarburi, quali la temperatura di fusione, quella di ebollizione, i parametri critici o la densità, sono funzione della struttura molecolare ed elettronica, già discussa in generale per tutti gli idrocarburi.

La temperatura di ebollizione è strettamente correlata al peso molecolare dell'idrocarburo. Per composti omologhi – che quindi differiscono per il loro peso molecolare – la temperatura di ebollizione cresce al crescere di quest'ultimo. Per i composti saturi con lo stesso numero di atomi di carbonio, la temperatura di ebollizione cresce passando dalle molecole lineari a quelle ramificate, fino ad arrivare ai composti ciclici con temperatura di ebollizione maggiore. In presenza di insaturazioni (cioè di doppi e/o di tripli legami), sia la temperatura di fusione che quella di ebollizione sono generalmente più elevate. Ciò è dovuto alla presenza di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e sp che, essendo più elettronegativi di quelli ibridizzati sp^3, generano uno squilibrio di cariche che incrementa le forze intermolecolari.

La temperatura di fusione non è correlata in modo altrettanto diretto con la struttura molecolare. In generale, vale la regola secondo la quale la temperatura di fusione aumenta all'aumentare del peso molecolare, ma sono presenti numerose eccezioni: infatti, confrontando la temperatura di fusione dell'esene e del 4-metilpentene con i 2-buteni o il 2-metilpropene si può osservare come gli alcheni con quattro atomi di carbonio abbiano una temperatura di fusione addirittura maggiore degli alcheni con sei atomi di carbonio. Normalmente la temperatura di fusione per molecole con uguale numero di atomi di carbonio cresce in proporzione alla compattezza e alla simmetria della molecola. In questi casi, infatti, l'impaccamento nello stato solido risulta essere facilitato, con conseguente aumento della stabilità della fase e quindi della temperatura di fusione. Per esempio, il ciclobutano fonde a 183 K contro 136 K del butano, e il benzene a 278 K contro 120 K del 2-metilpentano.

Nella **tab. 5** sono riportati il momento elettrico dipolare e la suscettività diamagnetica di alcuni idrocarburi.

Il momento dipolare, in particolare, è identificativo della distribuzione della carica elettrica nella molecola ed è funzione della sua struttura e della sua simmetria, oltre che della presenza di atomi di carbonio con differenti ibridizzazioni. Per esempio, metano, etano, ciclopropano, etene, 1,3-butadiene, etino, p-xilene sono molecole perfettamente simmetriche e come tali possiedono un momento dipolare nullo e sono composti apolari. Viceversa, molecole asimmetriche come il propene o l'1-esino, che in più presenta uno squilibrio di carica dovuto alla presenza di due atomi ibridizzati sp, hanno momenti dipolari pari a 0,35 e 0,89 debye. Il momento dipolare influenza i cambiamenti di fase in quanto, a un suo incremento, corrisponde un aumento delle interazioni attrattive intermolecolari e quindi delle temperature di fusione ed ebollizione.

Anche le proprietà magnetiche di una sostanza forniscono informazioni sul comportamento degli elettroni presenti nella molecola. In particolare, lo studio delle proprietà diamagnetiche (compendiate dal valore della suscettività diamagnetica) dovute all'instaurarsi di un momento magnetico molecolare

tab. 5. Momento dipolare e suscettività diamagnetica (Weast, 1987)

Molecola		Momento dipolare μ (debye)	Suscettività diamagnetica $(-\chi_m \cdot 10^6)$ CGS
metano	CH_4	0,0	12,2
etano	C_2H_6	0,0	27,3
etene	C_2H_4	0,0	1,0
cicloesene	C_6H_{10}	0,55	57,5
etino	C_2H_2	0,0	12,5
propino	C_3H_4	0,72	–
benzene	C_6H_6	0,0	54,84
toluene	C_7H_8	0,36±0,03	66,11

indotto, e quindi indipendenti dai momenti magnetici orbitali e di spin, forniscono informazioni sulle configurazioni elettroniche.

La viscosità di serie omologhe aumenta al crescere del peso molecolare; per gli alcani, per esempio, la viscosità dell'esano, dell'ottano e del decano a 20 °C è pari, rispettivamente, a 0,326, 0,542 e 0,920 cP. Gli idrocarburi ciclici hanno una viscosità superiore a quella dei corrispettivi idrocarburi lineari: per esempio l'esano e il cicloesano hanno viscosità di 0,326 e 1,02 cP; invece i composti insaturi hanno generalmente una viscosità minore degli idrocarburi saturi: il cicloesano 1,02, il cicloesene 0,66 e il benzene 0,652 cP.

tab. 6. Limiti di infiammabilità (% vol) di alcuni idrocarburi in aria, determinati in condizioni standard (Weast, 1987; Hunter e Lias, 2003; Lias, 2003)

Molecola		Limite inferiore	Limite superiore
metano	CH_4	5,00	15,00
esano	C_6H_{14}	1,18	7,40
etene	C_2H_4	2,75	28,60
1-butene	C_4H_8	1,65	9,95
etino	C_2H_2	2,50	80,00
benzene	C_6H_6	1,40	7,10
toluene	C_7H_8	1,27	6,75

Gli idrocarburi sono composti organici infiammabili che bruciano in presenza di un comburente. Il rapporto tra combustibile e comburente, comunque, deve essere compreso, affinché la combustione possa aver luogo, all'interno di un certo intervallo che è funzione di entrambi i costituenti ed è individuato da un limite inferiore e da uno superiore. I limiti inferiore e superiore di infiammabilità indicano la percentuale volumetrica minima e massima del combustibile nel comburente al di sopra e al di sotto della quale, in presenza di un innesco, la miscela prende fuoco. Nella **tab. 6** sono riportati i limiti di alcuni idrocarburi nell'aria. Nella **tab. 7** sono riportati le temperature di fusione e di ebollizione, la densità e l'indice di rifrazione per diversi alcani, alcheni, alchini e aromatici. Per serie omologhe la densità aumenta all'aumentare del peso molecolare, mentre a parità di numero di atomi di carbonio è maggiore

tab. 7. Proprietà fisiche degli idrocarburi (Weast, 1987)

Molecola		T_{fus} (°C)	T_{eb} (°C)	Densità relativa*	Indice di rifrazione*
metano	CH_4	−182,5	−161,5	$0{,}415^{-164}$	–
etano	C_2H_6	−182,8	−88,63	$0{,}572^{-108}$	$1{,}0769^{0}$
esano	C_6H_{14}	−95	68	0,6594	1,0749
ciclopropano	C_3H_6	−126,6	−33	$0{,}720^{-79}$	–
cicloesano	C_6H_{12}	6,5	81	0,7791	1,4266
etene	C_2H_4	−169,2	−104	$0{,}00126^{0}$	$1{,}363^{100}$
1,3-butadiene	C_4H_6	−108,9	−4,4	–	$1{,}4292^{-25}$
cicloesene	C_6H_{10}	−103,5	82,9	0,8110	1,4465
etino	C_2H_2	−81,8	−83,6	$0{,}6181^{-82}$	$1{,}0005^{0}$
benzene	C_6H_6	5,5	80,1	$0{,}8787^{15}$	$1{,}5011^{20}$
toluene	C_7H_8	−95	110,6	0,8669	1,4961
cumene	C_9H_{12}	−96	153	$0{,}864^{20}$	$1{,}4911^{20}$
difenile	$C_{12}H_{10}$	70	255,9	$1{,}9896^{77}$	$1{,}588^{77}$

* I numeri ad apice indicano la temperatura in °C alla quale è stata effettuata la misura

per i composti ciclici rispetto a quelli lineari o ramificati. Tra le differenti classi di idrocarburi, invece, la densità, a parità di numero di atomi di carbonio, aumenta passando dagli alcani agli alcheni, agli alchini fino agli aromatici.

Metodi di caratterizzazione spettroscopica

I metodi di caratterizzazione spettroscopica degli idrocarburi sono essenzialmente la spettrometria, o spettroscopia, di massa, la spettroscopia infrarossa e la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare.

Gli spettri di massa si possono considerare come una specie di carta d'identità delle molecole. Quando queste ultime, infatti, vengono bombardate con elettroni ad alta energia, si spaccano generando una distribuzione caratteristica di frammenti carichi positivamente di cui è possibile misurare massa e abbondanza relativa, mediante l'applicazione di un campo elettrico e/o magnetico esterno. I risultati delle misurazioni sono riportati su un diagramma, detto appunto *spettro di massa*, sulle cui ascisse è indicato il rapporto tra la massa del frammento e la sua carica (generalmente pari a $+1$), mentre sulle ordinate è riportata l'intensità relativa registrata dallo strumento (*spettrometro di massa*), proporzionale all'abbondanza dei frammenti. Nello spettro si possono notare picchi con un'abbondanza relativa molto modesta, che in alcuni casi possono essere dovuti a frammenti prodotti in quantità molto bassa, e che più frequentemente individuano frammenti nei quali sono presenti gli isotopi pesanti del carbonio e/o dell'idrogeno. Infatti, il carbonio che costituisce gli idrocarburi è costituito per il 98,89% dall'isotopo ^{12}C e per il restante 1,11% dall'isotopo ^{13}C; mentre l'idrogeno è presente per il 99,985% come isotopo ^{1}H e per lo 0,015% come deuterio D (l'isotopo ^{2}H). Ciò significa che in uno spettro di massa di un idrocarburo si troveranno anche picchi dovuti alla presenza di frammenti che contengono questi isotopi più pesanti. Tali picchi, avendo un valore di numero di massa aumentato di una o più unità a seconda del numero di ^{13}C e D presenti nella molecola, si troveranno subito dopo i picchi determinati dai frammenti senza isotopi pesanti; l'abbondanza relativa di questi frammenti sarà comunque molto bassa per via dell'esigua percentuale di questi isotopi presente in natura.

La spettroscopia infrarossa è un potente mezzo per classificare e identificare gli idrocarburi. Essa si basa sulla capacità della radiazione InfraRossa (IR) incidente su un composto chimico di eccitare le frequenze vibrazionali di alcuni legami chimici; ne risulta che, in funzione dei legami presenti nella molecola, il campione in esame assorbe precise frequenze dello spettro infrarosso. Più generalmente gli spettri IR che si ottengono riportano il numero d'onda invece che la lunghezza d'onda assorbita; la relazione che intercorre tra le due grandezze è data dalle relazioni $\nu=c/\lambda$, $\bar{\nu}=1/\lambda$, dove λ è la lunghezza d'onda, c è la velocità della luce, ν la frequenza e $\bar{\nu}$ è il numero d'onda.

Come nel caso dello spettro di massa, ogni spettro IR può essere correlato univocamente a un composto. Il range di lunghezze d'onda che definisce il campo infrarosso della radiazione elettromagnetica è compreso tra 400 e 4.000 cm^{-1}. Le principali frequenze di vibrazione che assorbono nel campo infrarosso sono le vibrazioni di stiramento dei legami (*stretching*) e le vibrazioni di deformazione dei legami (*bending*). È possibile individuare due differenti stiramenti dei legami: uno simmetrico (o in fase) e uno asimmetrico (o fuori fase); in entrambi i casi lo stretching del legame viene indicato con la lettera ν. Esistono invece due differenti bending: uno nel piano (indicato con la lettera δ) e uno fuori dal piano (indicato con la lettera γ). Il bending nel piano può far convergere i legami nella stessa direzione, nel qual caso si parla di *rocking*, oppure divergere i legami in direzioni opposte, nel qual caso si avrà una cosiddetta vibrazione di *scissoring*. I bending fuori dal piano saranno classificati come *twisting* o *wagging*, a seconda che i legami si spostino in due direzioni opposte o nella stessa direzione. In genere, nello spettro IR degli idrocarburi, si osservano una serie di picchi che presentano medie intensità di assorbimento della radiazione infrarossa, altri che presentano elevate intensità di assorbimento e una serie di assorbimenti a bassa intensità che difficilmente possono essere assegnati a specifiche vibrazioni di legami della molecola, in quanto dovuti a vibrazioni torsionali interne particolarmente complesse.

I picchi a media intensità di assorbimento sono relativi a vibrazioni di stretching; in particolare a numeri d'onda decrescenti troviamo lo stretching dei legami C—H, dei tripli legami C≡C, dei doppi legami C=C e infine del legame semplice C—C. I picchi che presentano assorbimenti ad alta densità sono correlati al bending nel piano e fuori dal piano dei legami C—H.

La spettroscopia NMR di un idrocarburo fornisce informazioni dettagliate sullo stato di legame degli atomi di idrogeno e di carbonio, tramite le quali è possibile chiarire o identificare la struttura del composto chimico analizzato. In breve, questa tecnica si basa sull'eccitazione degli stati di spin nucleari mediante impulsi a radiofrequenza e sulla misura dell'energia assorbita in funzione della frequenza applicata. Per quanto concerne gli idrocarburi, gli atomi che possono essere studiati tramite NMR sono l'idrogeno e l'isotopo ^{13}C. Poiché la frequenza di assorbimento della radiazione dipende dalla densità degli elettroni che circondano il nucleo, la frequenza di risonanza riflette lo stato di ibridazione e di legame dell'atomo investigato. Nella molecola di benzene, per esempio, esiste un solo tipo di atomi di carbonio e di idrogeno, di conseguenza nello spettro ^{13}C NMR si avrà un solo tipo di segnale dovuto ai sei nuclei equivalenti degli atomi di C, così come nello spettro PMR (Proton Magnetic Resonance) si avrà un solo segnale dovuto ai sei protoni equivalenti degli idrogeni. Viceversa, il propano presenterà, nello spettro ^{13}C NMR, due segnali distinti dovuti al carbonio secondario e ai due carboni primari (che sono in questo caso equivalenti). Dagli esempi riportati è possibile dedurre come il numero di picchi rivelati nello spettro NMR corrisponda al numero differente di atomi presenti, mentre la posizione di questi picchi di assorbimento nello spettro è funzione della struttura elettronica caratteristica di questi atomi, che differisce sostanzialmente a seconda che siano aromatici, alifatici, benzilici, vinilici, allilici, primari, secondari, terziari, ecc. Ciò è dovuto al fatto che il campo magnetico applicato produce nella molecola uno spostamento degli elettroni, per cui i nuclei risultano soggetti a un campo effettivo maggiore o minore di quello applicato, con conseguente spostamento della frequenza di assorbimento rispetto a quella che si avrebbe se il nucleo atomico non fosse schermato. Questo spostamento, detto *chemical shift*, viene misurato come scostamento rispetto a un segnale di riferimento (nel caso della PMR la frequenza di assorbimento degli atomi di idrogeno del tetrametilsilano); solitamente riportato come rapporto con la frequenza dello spettrometro, il *chemical shift* è dell'ordine delle parti per milione (ppm).

Bibliografia generale

ATKINS P.W. (1994) *Physical chemistry*, Oxford, Oxford University Press.

ATKINS P.W., FRIEDMAN R. (1997) *Molecular quantum mechanics*, Oxford, Oxford University Press.

GRAHAM SOLOMONS T.W. (1993) *Chimica organica*, Bologna, Zanichelli.

MORRISON R.T., BOYD R.N. (1969) *Chimica organica*, Milano, Casa Editrice Ambrosiana.

Bibliografia citata

DEPUY C.H. *et al.* (1989) *The gas phase acidities of the alkanes*, «Journal of American Chemical Society», 111, 1968-1973.

DOLLIVER M.A. *et al.* (1937) *Heats of organic reactions. V: Heats of hydrogenation of various hydrocarbons*, «Journal of American Chemical Society», 59, 831-841.

FANG W., ROGERS D.W. (1992) *Enthalpy of hydrogenation of the hexadienes and cis- and trans-1,3,5-hexatriene*, «Journal of Organic Chemistry», 57, 2294-2297.

GRAUL S.T., SQUIRES R.R. (1990) *Gas-phase acidities derived from threshold energies for activated reactions*, «Journal of American Chemical Society», 112, 2517-2529.

HUNTER E.P., LIAS E.G. (2003) *Proton affinity evaluation*, in: Linstrom P.J., Mallard W.G. (editors) *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology, Standard reference database, 69.

KISTIAKOWSKY G.B. *et al.* (1936) *Heats of organic reactions. IV: Hydrogenation of some dienes and of benzene*, «Journal of American Chemical Society», 58, 146-153.

LIAS S.G. (2003) *Ionization energy evaluation*, in: Linstrom P.J., Mallard W.G. (editors) *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology, Standard reference database, 69.

LINSTROM P.J., MALLARD W.G. (editors) (2003) *NIST Chemistry WebBook*, National Institute of Standards and Technology, Standard reference database, 69.

ROTH W.R. *et al.* (1991) *Die Berechnung von Resonanzenergien; das MM2ERW-Kraftfeld*, «Chemische Berichte», 124, 2499-2521.

TURNER R.B. *et al.* (1973) *Heats of hydrogenation. X: Conjugative interaction in cyclic dienes and trienes*, «Journal of American Chemical Society», 95, 8605-8610.

WEAST R.C. (editor in chief) (1987) *CRC Handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical data*, Boca Raton (FL), CRC Press.

CARLO CAVALLOTTI

DAVIDE MOSCATELLI

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

2.1

Termodinamica

2.1.1 Sistemi termodinamici

Un sistema termodinamico è una porzione del mondo fisico costituita da un numero molto elevato di particelle, separata dall'ambiente che lo circonda mediante un opportuno contorno. Per descriverlo adeguatamente è necessario specificare le condizioni che sussistono in corrispondenza di tale contorno e che individuano i vincoli cui è soggetto il sistema, in particolare per quanto riguarda gli scambi di materia ed energia con l'ambiente stesso. Di solito questi vincoli vengono rappresentati schematicamente come pareti, reali o immaginarie. Una parete viene chiamata rigida se impedisce che il sistema subisca variazioni di volume, mentre nel caso contrario viene detta mobile. Una parete che impedisce lo scambio di energia termica viene detta adiabatica, mentre viene detta permeabile se consente lo scambio di uno o più componenti con l'ambiente.

Un sistema è detto isolato se è circondato da pareti rigide, adiabatiche e impermeabili per cui non può avvenire alcuno scambio di materia ed energia con l'esterno; chiuso se può scambiare solo energia; infine aperto se può scambiare sia energia sia materia.

Le condizioni in cui si trova un sistema termodinamico a un determinato istante definiscono il suo stato, mediante una serie di variabili distinte in estensive e intensive. Le prime godono della proprietà additiva: tra queste il volume, la massa e il numero di moli delle diverse specie chimiche presenti. Le seconde, invece, non godono della proprietà additiva e il loro valore può essere diverso in ciascun punto del sistema: tra queste variabili, la pressione, la densità e la concentrazione delle diverse specie.

Un sistema si trova in uno stato di equilibrio quando non è soggetto a trasformazioni quali il trasporto di calore, le variazioni di volume, il trasporto di materia e le reazioni chimiche. L'individuazione delle condizioni di equilibrio, noti i vincoli a cui il sistema è soggetto, è uno degli obiettivi primari della termodinamica. Viceversa, se il sistema che non si trova in equilibrio è soggetto a una trasformazione in cui ha luogo una variazione continua nel tempo delle variabili che ne caratterizzano lo stato, tale trasformazione procede fino al raggiungimento dei valori che competono allo stato di equilibrio finale.

Un sistema è omogeneo se contiene un'unica fase, costituita da una o più specie chimiche, che si trovano in un particolare stato di aggregazione (solido, liquido o gassoso). Se, invece, sono presenti più fasi esso è detto eterogeneo, come nel caso delle miscele liquido-vapore, o di quelle formate da più liquidi non miscibili. L'attraversamento della superficie di separazione tra due fasi diverse implica una variazione discontinua di alcune proprietà intensive, quali la densità e le concentrazioni.

Sinora sono state considerate le caratteristiche globali di un sistema, connesse con le proprietà su grande scala che ne forniscono una descrizione macroscopica, per cui le variabili menzionate vengono definite coordinate macroscopiche. A questa descrizione si contrappone quella microscopica, che fa riferimento agli atomi e alle molecole che compongono il sistema, specificando le loro masse, posizioni, velocità e interazioni. Poiché il loro numero è molto elevato, per descriverne il comportamento si devono utilizzare procedure statistiche in base alle quali ogni rappresentazione e ogni misura macroscopica vengono ricondotte al comportamento collettivo delle molecole presenti nel sistema attraverso le interazioni di questo con l'ambiente circostante. In pratica, dunque, la descrizione macroscopica permette di ridurre drasticamente l'elevatissimo numero di parametri che sarebbero necessari per rappresentare in maniera dettagliata il moto delle singole particelle.

2.1.2 Trasformazioni termodinamiche: lavoro e calore

Il primo problema che deve essere affrontato in termodinamica riguarda i trasferimenti di energia tra un sistema e l'ambiente che lo circonda, che avvengono mediante trasformazioni o processi nei quali il sistema in esame subisce una variazione del suo stato. In questo caso, in effetti, può avere luogo un trasferimento di energia che fa variare alcune proprietà macroscopiche del sistema, come, tipicamente, il volume o la superficie. In questo caso il flusso di energia viene chiamato lavoro (di particolare importanza risulta quello associato alle variazioni di volume). Consideriamo, per esempio, un gas racchiuso in un cilindro fornito di un pistone mobile su cui agiscono sia il sistema sia l'ambiente circostante. Se A è la sezione del cilindro e P la pressione che il sistema esercita su di esso, agisce dunque la forza PA. D'altra parte, anche l'ambiente esterno esercita sul pistone una forza contraria, di cui non ha importanza stabilire l'origine (ma che può essere, per esempio,

l'attrito o un'azione combinata dell'attrito e di una molla). L'unica condizione richiesta è che essa differisca molto poco dalla forza PA. In queste condizioni, se il pistone compie uno spostamento infinitesimo dx, il sistema compie un lavoro chiamato meccanico:

$$[1] \qquad \text{đ}W = -PAdx = -PdV$$

Il segno meno è stato introdotto perché il lavoro risulti positivo se effettuato dall'ambiente sul sistema, per cui $dV<0$. Il simbolo đ indica un differenziale non esatto, in quanto $\text{đ}W$ non è esprimibile come il differenziale di una funzione delle variabili macroscopiche del sistema (differenziale esatto), cioè il suo valore dipende dal cammino che viene seguito durante la trasformazione. L'equazione [1] esprime in forma differenziale il lavoro meccanico associato a variazioni di volume del sistema.

Oltre a quello meccanico, esistono altre forme di lavoro, ma in generale la corrispondente energia scambiata può essere espressa come il prodotto di una variabile intensiva Y_i per il differenziale di una variabile estensiva x_i. In forma generale si scrive:

$$[2] \qquad \text{đ}W = \sum_i Y_i dx_i$$

Per esempio, il lavoro compiuto variando di dL la lunghezza di un filo a cui è applicata una tensione τ vale:

$$[3] \qquad \text{đ}W = -\tau dL$$

dove il segno meno è giustificato dal fatto che a un valore positivo di dL corrisponde un allungamento del filo. Un altro esempio è costituito dal lavoro speso per variare la magnetizzazione di un solido magnetico, espresso da:

$$[4] \qquad \text{đ}W = -BdM$$

dove B rappresenta il modulo del campo magnetico e M la magnetizzazione del materiale.

In realtà il trasferimento di energia tra sistema e ambiente può aver luogo anche senza che vengano alterate le variabili estensive del sistema. In questo caso il flusso energetico viene chiamato calore e il trasferimento di energia avviene a livello atomico o molecolare, essendo correlato con i moti delle particelle che costituiscono il sistema.

Un'altra variabile importante, oltre a quelle citate, al fine di caratterizzare lo stato di un sistema termodinamico è la temperatura, per definire la quale è necessario anticipare il concetto di equilibrio, che verrà approfondito successivamente trattando del secondo principio della termodinamica. Nello stato di equilibrio di un sistema, una coppia generica di variabili indipendenti Y e X assume determinati valori, che si mantengono inalterati finché non variano le condizioni esterne. L'esistenza di uno stato di equilibrio dipende dal fatto che, vicino al sistema in esame, ve ne siano altri, nonché dalla natura delle pareti che lo separano da quelli adiacenti. Se la parete che separa due sistemi A e B è adiabatica (**fig. 1 A**) lo stato Y, X del sistema A e lo stato Y', X' del sistema B possono coesistere come stati di equilibrio per qualunque valore possibile delle quattro variabili menzionate. Se, invece, i due sistemi sono separati da una parete che trasmette il calore (**fig. 1 B**) i valori di Y, X, Y', X' cambieranno spontaneamente finché non venga raggiunto uno stato in corrispondenza del quale il flusso termico cessa. Si dice, allora, che i due sistemi sono in equilibrio termico tra loro. Si considerino, quindi, due sistemi A e B separati da una parete adiabatica, ciascuno dei quali sia in contatto, tramite una parete conduttrice, con un terzo sistema C. L'insieme sia contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche come mostrato nella **fig. 2 A**. Sperimentalmente si osserva che i due sistemi raggiungono l'equilibrio termico col terzo, e che successivamente non ha luogo nessun cambiamento, se la parete adiabatica che separa A e B viene sostituita da una parete conduttrice (**fig. 2 B**). Se, invece di lasciare raggiungere ad A e B contemporaneamente l'equilibrio con C, avessimo portato prima A in equilibrio con C, poi separatamente B in equilibrio con C, mettendo A e B in comunicazione mediante una parete conduttrice li avremmo trovati in equilibrio termico. Questi risultati sperimentali possono essere riassunti come segue: due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono in equilibrio tra loro. Questo postulato è noto anche come principio zeresimo della termodinamica e permette di definire la temperatura quale parametro il cui valore numerico determina se un sistema si trova in equilibrio termico con un altro. La misura della temperatura è ovviamente del tutto arbitraria e può essere ricondotta al valore di una qualunque proprietà del sistema, quale il volume, la resistenza elettrica e così via.

Si consideri nuovamente un gas contenuto da un cilindro fornito di pistone che è in grado di muoversi senza attrito e in modo sufficientemente lento da rendere trascurabili gli effetti dovuti alla viscosità. In questa situazione ideale il lavoro compiuto dal gas risulta uguale all'energia meccanica che l'ambiente circostante riceve, per cui questa potrebbe essere utilizzata per riportare il sistema e l'ambiente ai loro stati originari. Una trasformazione di questo tipo viene chiamata reversibile e si assume che avvenga attraverso una successione di stati nei quali le variabili intensive del sistema differiscono di un infinitesimo da quelle dell'ambiente. Se, viceversa, è presente attrito, interno al gas o tra il pistone e il cilindro, una parte del lavoro eseguito dal gas durante la sua espansione verrà convertita in energia termica, per cui non risulta possibile riportare il sistema pistone-cilindro allo stato iniziale senza che l'ambiente fornisca al gas, durante la compressione, una quantità di lavoro maggiore di quello ricevuto durante l'espansione. Nel contempo, il gas dovrebbe trasferire una quantità equivalente

fig. 1. Sistemi termodinamici separati da: A, una parete adiabatica; B, una parete conduttrice di calore.

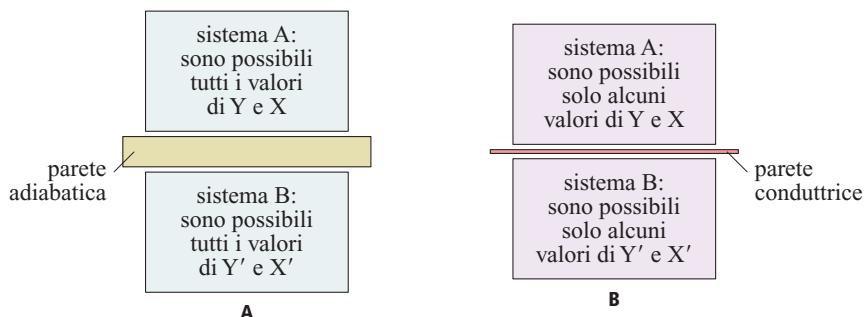
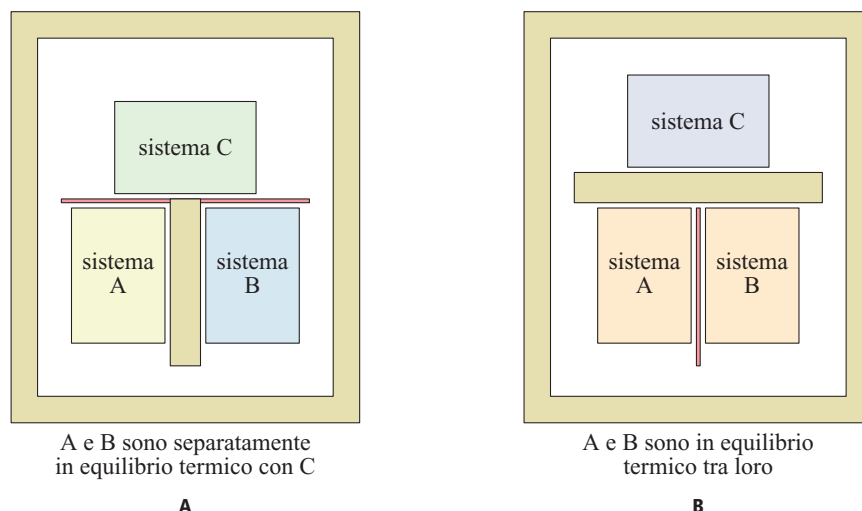



fig. 2. Schema impiegato per dimostrare che due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono in equilibrio termico fra di loro.

A e B sono separatamente in equilibrio termico con C

A

A e B sono in equilibrio termico tra loro

B

di calore all'ambiente per poter tornare allo stato energetico originale. Pertanto, l'effetto complessivo del ciclo espansione-compressione in presenza di attrito è un trasferimento di energia meccanica al gas e un corrispettivo trasferimento di una quantità equivalente di energia termica verso l'ambiente.

Un processo che non soddisfi le precedenti condizioni è detto irreversibile. Alcuni esempi tipici di trasformazioni irreversibili sono l'espansione di un gas nel vuoto e il trasporto di calore da una sorgente calda a una fredda. In realtà tutti i processi che hanno luogo in natura sono irreversibili e comportano la presenza di differenze finite di alcune variabili intensive quali la temperatura e la pressione che condizionano la loro velocità. Tuttavia, il concetto di reversibilità è utile per l'analisi di alcuni aspetti dei processi termodinamici, perché rende agevole la loro descrizione anche se essa risulta impoverita poiché non si tiene conto del tempo in cui i processi stessi hanno luogo. Spesso, quindi, risulta opportuno simulare i processi reali come se avvenissero in modo reversibile. Affinché questa approssimazione sia legittima è necessario che il tempo medio in cui il sistema raggiunge spontaneamente le condizioni di equilibrio, detto tempo di rilassamento, sia significativamente più piccolo rispetto al tempo effettivo in cui ha luogo la trasformazione.

2.1.3 Primo principio della termodinamica

La somma delle energie cinetiche e di interazione delle diverse particelle di un sistema è detta energia interna e di solito viene indicata con U. L'energia interna è una grandezza estensiva che non può essere determinata in modo assoluto, ma deve essere riferita a un opportuno stato di riferimento. È possibile valutare le sue variazioni per un dato sistema sottoponendolo a una trasformazione che avvenga senza scambio di calore con l'ambiente circostante. Un sistema, rinchiuso in un contenitore adiabatico, può essere accoppiato all'esterno in modo tale che possa compiere lavoro. In una trasformazione adiabatica la variazione di energia interna subita dal sistema si identifica con il lavoro W eseguito su di esso, per cui:

[5] $$\Delta U = W$$

dove ΔU indica la variazione di energia del sistema. Pertanto l'eguaglianza tra lavoro adiabatico e variazione dell'energia esprime il principio di conservazione dell'energia. In realtà, gran parte delle trasformazioni reali non è adiabatica, per cui può avere luogo un trasferimento di energia senza l'esecuzione di un lavoro. L'energia può essere scambiata grazie alla presenza di una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente circostante e viene chiamata, come già detto, calore. Il bilancio energetico, quindi, porta alla relazione:

[6] $$Q = \Delta U - W$$

dove Q è l'energia termica scambiata.

Per una trasformazione infinitesima si scrive:

[7] $$đQ = dU - đW$$

che, ricordando le equazioni [1] e [2], diviene:

[8] $$đQ = dU + PdV - \sum_k Y_k dx_k$$

dove il pedice k denota le varie forme di lavoro, escluso quello meccanico.

Molto spesso nelle applicazioni della termodinamica si ha a che fare con sistemi che subiscono trasformazioni che coinvolgono scambi di materia con l'ambiente circostante. È possibile generalizzare il primo principio della termodinamica in modo tale da essere in grado di descrivere anche sistemi aperti, tenendo conto altresì del contributo energetico associato ai flussi di materia in ingresso e in uscita dal sistema. La trattazione che segue è limitata, per semplicità, alle situazioni stazionarie, in cui i valori delle variabili intensive che generano i flussi di materia e di energia, quali la pressione e la temperatura, pur variando da punto a punto, rimangono costanti nel tempo, ed è riferita al sistema schematizzato nella **fig. 3**, attraversato con continuità da un fluido che entra in una sezione 1 e l'abbandona in corrispondenza di una sezione 2. Il sistema scambia lavoro e calore con l'ambiente circostante, per cui in riferimento a una massa unitaria si deriva la seguente espressione di bilancio energetico:

[9] $$\Delta\tilde{H} + \Delta\tilde{\Phi} + \Delta\tilde{K} = \tilde{W}_s + \tilde{Q}$$

dove $H = U + PV$ è una nuova funzione di stato, detta entalpia, data dalla somma dell'energia interna e del prodotto della pressione e del volume; $\tilde{\Phi} = gz$ è l'energia potenziale per unità di massa relativa al piano di riferimento, mentre l'energia cinetica per unità di massa è espressa da $\tilde{K} = 1/2\langle\tilde{u}\rangle^2$, essendo $\langle\tilde{u}\rangle$ la velocità media in corrispondenza della sezione in considerazione;

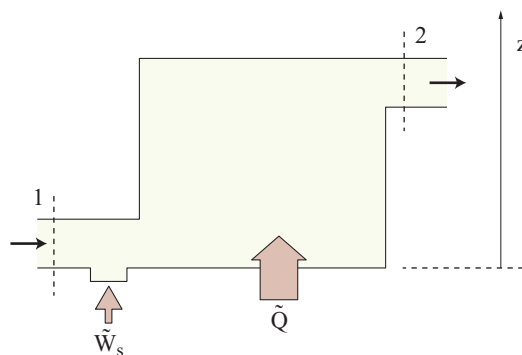



fig. 3. Rappresentazione schematica di un sistema fluente che scambia lavoro e calore con l'ambiente.

infine $\tilde{W}_s$ e $\tilde{Q}$ sono rispettivamente il lavoro e il calore scambiato per massa unitaria di fluido fluente.

Nel caso di un sistema che, pur non essendo attraversato da una corrente fluida, sia in grado di scambiare energia e materia con l'ambiente in condizioni stazionarie, in assenza dei termini di energia cinetica e di energia potenziale, il bilancio energetico può essere scritto come segue:

$$\Delta U = Q + W + (\text{flusso di energia associato allo scambio di materia}) \quad [10]$$

Viene indicato ora con n_i il numero di moli del componente i scambiato tra sistema e ambiente; ovviamente esso può essere positivo o negativo a seconda del senso in cui avviene lo scambio. In forma differenziale la relazione precedente può essere scritta nel modo seguente:

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W + \sum_i \bar{H}_i dn_i \quad [11]$$

dove

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,j\neq i} \quad [12]$$

L'ultimo termine al secondo membro della [11] rappresenta l'apporto energetico al sistema associato allo scambio di materia con l'ambiente. La grandezza $\bar{H}_i$, definita dalla [12], è l'entalpia parziale molare del componente i e il suo ruolo nella termodinamica dei sistemi a più componenti verrà approfondito in seguito. Esistono particolari miscele, dette miscele ideali, per le quali i valori delle $\bar{H}_i$ si identificano con i valori delle entalpie dei diversi componenti riferiti a una mole.

2.1.4 Capacità termiche

Se un sistema omogeneo assorbe calore, la sua temperatura può variare e il rapporto fra il calore assorbito da un'unità di massa e la corrispondente variazione di temperatura viene chiamato calore specifico medio. Se si considera una variazione infinitesima di temperatura e ci si riferisce a una mole, si ottiene la capacità termica molare:

$$\tilde{C} = \frac{C}{n} = \frac{1}{n}\frac{\bar{d}Q}{dT} \quad [13]$$

Essa è solitamente positiva ma può divergere se la trasformazione viene condotta in prossimità di una transizione di fase o di un punto critico. Se la trasformazione viene condotta a pressione costante prende il nome di capacità termica a pressione costante e si indica col simbolo $\tilde{C}_P$, cioè:

$$\tilde{C}_P = \left(\frac{\bar{d}\tilde{Q}}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_P \quad [14]$$

che dipende da P e T. Nel passaggio dal secondo al terzo membro si è tenuto conto che, a pressione costante, la quantità di calore assorbita eguaglia la variazione di entalpia. Analogamente si definisce la capacità termica a volume costante $\tilde{C}_V$:

$$\tilde{C}_V = \left(\frac{\bar{d}\tilde{Q}}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_V \quad [15]$$

che dipende da V e T. Nel passaggio dal secondo al terzo membro si è tenuto conto che a volume costante la quantità di calore assorbita eguaglia la variazione di energia interna.

In letteratura sono disponibili ampie documentazioni di valori sperimentali delle capacità termiche di diverse sostanze nei loro differenti stati di aggregazione e alle varie temperature, ottenuti attraverso misure calorimetriche accurate. Dal punto di vista teorico, il calcolo delle capacità termiche può essere perseguito applicando la termodinamica statistica e fruendo dei dati sperimentali sulle caratteristiche geometriche e dinamiche delle molecole. Per i gas e per i solidi i risultati così ottenuti sono molto accurati; per un approfondimento sulla loro analisi, v. cap. 2.4.

Nelle applicazioni è utile disporre di relazioni matematiche relativamente semplici che descrivono la dipendenza della capacità termica dalla temperatura, per esempio attraverso relazioni polinomiali del tipo:

$$\tilde{C}_P = a + bT + cT^2 + \ldots \quad [16]$$

dove i parametri a, b e c,…, vengono valutati in modo da rappresentare il più accuratamente possibile l'andamento dei valori sperimentali della capacità termica. Si osservi che se i valori delle capacità termiche sono riferiti alla pressione di 1 bar, essi si indicano con $\tilde{C}^0_P$.

Dalla conoscenza della capacità termica è possibile valutare la dipendenza dell'entalpia dalla temperatura, mediante una semplice integrazione della [14]:

$$\tilde{H}(T) = \tilde{H}_r + \int_{T_r}^{T} \tilde{C}_P(T)dT \quad [17]$$

dove $\tilde{H}_r$ è il valore molare dell'entalpia in uno stato di riferimento corrispondente a una temperatura T_r. Inoltre risulta possibile calcolare la dipendenza della temperatura dal calore scambiato durante una trasformazione:

$$\tilde{Q}_P = \Delta\tilde{H} = \Delta\tilde{H}_r + \int_{T_r}^{T} \Delta\tilde{C}_P dT \quad [18]$$

dove $\Delta\tilde{C}_P$ esprime la differenza tra le capacità termiche del sistema nei due stati finale e iniziale della trasformazione. In particolare, se il processo in esame implica una trasformazione di fase, Q_P si identifica con il calore latente della trasformazione.

2.1.5 Sistemi soggetti a reazioni chimiche

Se un sistema è soggetto a una trasformazione chimica viene liberato o assorbito calore, poiché il contenuto energetico associato con i prodotti è solitamente diverso da quello associato con i reagenti, in conseguenza dei diversi legami presenti nelle

molecole in gioco. Convenzionalmente si assegna un valore nullo all'energia di una molecola i cui atomi si trovino a distanza reciproca infinita e a riposo. Per esempio, se in una molecola biatomica, come H_2 o Cl_2, si avvicinano gli atomi a partire da una distanza infinita, la molecola assume una energia potenziale negativa, dovuta alle forze di interazione tra gli atomi stessi. Tale energia varia con la distanza interatomica r, secondo una funzione che ha la tipica forma mostrata nella **fig. 4**. Il minimo si manifesta a una distanza r_e, detta distanza di equilibrio interatomico, in corrispondenza della quale la molecola si trova nella sua configurazione stabile. La profondità della buca di potenziale D_e rappresenta (a meno dell'energia di punto zero) l'energia di legame.

Si supponga che una reazione chimica abbia luogo in un'apparecchiatura aperta, che operi in condizioni stazionarie, orizzontale ($z_{in}=z_{out}$), e che non produca né assorba alcun lavoro meccanico ($\tilde{W}_s=0$). Ignorando le variazioni in energia cinetica, l'equazione [9] si riduce a:

$$[19] \qquad \tilde{H}_{out}-\tilde{H}_{in}=\tilde{Q}$$

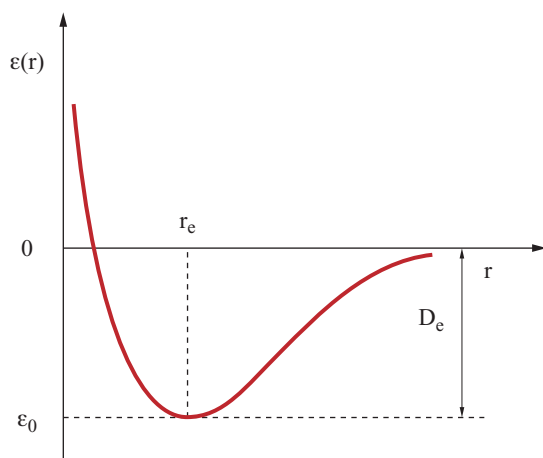
ovvero

$$[20] \qquad H_P-H_R=\Delta H=Q$$

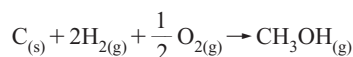
dove H_P è l'entalpia dei prodotti, H_R l'entalpia dei reagenti e ΔH la variazione di entalpia legata alla reazione.

Affinché le quantità di calore sviluppate in una reazione risultino definite, occorre indicare chiaramente le condizioni in cui avviene la trasformazione stessa. In particolare è necessario precisare lo stato fisico delle diverse specie chimiche; si indicano con i deponenti (g), (l) e (s) rispettivamente gli stati gassoso, liquido e solido. Inoltre, se una stessa specie chimica allo stato solido può presentare diverse disposizioni strutturali (allotropia), bisogna specificare in quale di queste essa partecipa alla reazione. Per esempio, la reazione tra carbonio solido e ossigeno per dare biossido di carbonio può avere luogo in due modi, a seconda che il carbonio sia sotto forma di grafite o di diamante, cioè in due stati allotropici distinti:

$$C_{(grafite)}+O_{2(g)}\rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H=-93{,}96 \quad \text{kcal/mol } CO_2$$
$$C_{(diamante)}+O_{2(g)}\rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H=-93{,}46 \quad \text{kcal/mol } CO_2$$

nei quali, come si constata, le variazioni di entalpia sono leggermente diverse. Pertanto nello studio termodinamico delle reazioni chimiche è necessario indicare esplicitamente sia lo stato fisico sia quello allotropico delle diverse specie presenti.

Il calore scambiato in una reazione dipende dalla temperatura e dalla pressione a cui essa avviene. È opportuno quindi stabilire, come riferimento comune, uno stato corrispondente a valori fissati della temperatura e della pressione, detto stato standard, che solitamente è quello corrispondente alla temperatura di 298 K e alla pressione di 1 atm (le variazioni di entalpia che avvengono in questo stato vengono indicate con $\Delta H°$).

Una reazione in cui una mole di un unico composto viene formata dai suoi elementi costitutivi viene detta reazione di formazione. Per esempio, la

$$C_{(s)}+2H_{2(g)}+\frac{1}{2}O_{2(g)}\rightarrow CH_3OH_{(g)}$$

è la reazione di formazione del metanolo. La variazione di entalpia associata con una reazione di formazione ($\Delta\tilde{H}_f$), quando reagenti e prodotti si trovano nel loro stato standard, viene detta entalpia standard di formazione (all'entalpia standard di formazione di un elemento viene attribuito, convenzionalmente, un valore nullo). Inoltre, si definisce calore di combustione $\Delta\tilde{H}_c$ la quantità di calore sviluppata nella combustione di una sostanza.

Se si considera una generica reazione del tipo:

$$aA+bB+\ldots\rightarrow mM+nN+\ldots$$

è possibile risalire alla corrispondente variazione di entalpia dai valori dei calori di formazione delle diverse specie in essa presenti mediante la relazione:

$$[21] \qquad \Delta H_r^{\circ}=\sum_i \nu_{i(prodotti)}\Delta\tilde{H}_{fi(prodotti)}-\sum_i \nu_{i(reagenti)}\Delta\tilde{H}_{fi(reagenti)}$$

dove ν_i indica un generico coefficiente stechiometrico.

La variazione di entalpia, quindi, non dipende dal percorso seguito dalle specie nella reazione, ma solo dagli stati iniziale e finale di questa. Pertanto, per calcolare la variazione di entalpia standard per una certa reazione, è possibile sostituire la reazione chimica che ha effettivamente luogo con un insieme di reazioni, purché la loro somma dia la reazione desiderata.

2.1.6 Proprietà termodinamiche, funzioni ed equazioni di stato

Come appena visto, l'analisi termodinamica dei processi studia la variazione di energia interna di un sistema quando scambia energia, sotto forma di lavoro o di calore, con l'ambiente che lo circonda. A tale scopo è opportuno conoscere il comportamento di alcune proprietà del sistema e le relazioni che le legano reciprocamente, che possono essere classificate in due gruppi: proprietà direttamente misurabili, alle quali appartengono, per esempio, la pressione P, il volume specifico V e la temperatura T; proprietà di cui si possono misurare solo variazioni, alle quali appartengono l'energia interna U, l'entalpia H e altre (v. oltre). Tali proprietà sono indipendenti dal percorso seguito dal sistema per raggiungere un determinato stato e le loro variazioni dipendono solo dagli stati iniziali e finali del sistema, pertanto vengono dette funzioni di stato. In un processo ciclico, nel quale stato iniziale e finale coincidono, la variazione di una funzione di stato è ovviamente nulla. Inoltre, una variazione infinitesima di una funzione di stato è

fig. 4. Andamento del potenziale intramolecolare $\varepsilon(r)$ di una molecola biatomica.

descritta da un differenziale esatto, contrariamente a quanto avviene per il lavoro e per il calore.

I valori delle funzioni di stato possono essere valutati, a meno di una costante additiva, mediante opportune relazioni fra grandezze misurabili, in particolare la pressione, il volume e la temperatura. Per ogni sostanza comprimibile omogenea soltanto due di esse possono essere variate in maniera indipendente, per cui esiste una relazione, nota come relazione *P-V-T*, come per es. l'equazione di stato dei gas ideali:

$$P\tilde{V} = RT \qquad [22]$$

dove R=8,314 J/mol K è la costante universale dei gas, che è in grado di descrivere il comportamento dei gas a pressioni non molto elevate, inferiori alle due atmosfere, e a temperature relativamente elevate rispetto a quella di condensazione.

Altre importanti relazioni che caratterizzano il comportamento termodinamico dei gas ideali si possono ricavare dall'esperimento di Joule, in cui un gas viene fatto espandere in un recipiente rigido e termicamente isolato, quindi senza che compia lavoro esterno o assorba calore, per esempio aprendo la valvola V nel dispositivo schematizzato nella **fig. 5**, in cui il pallone B è pieno di gas mentre nel pallone A c'è il vuoto. Si osserva che il gas non subisce variazioni di temperatura e che, d'altra parte, nelle condizioni in cui viene condotto l'esperimento l'energia interna del gas rimane costante, poiché Q=0 e W=0. Pertanto, essa non dipende dal volume e poiché, in base alla [22], a temperatura costante la pressione varia in modo inversamente proporzionale al volume, essa non dipende nemmeno dalla pressione, quindi è funzione della sola temperatura.

Inoltre, derivando l'entalpia H rispetto alla pressione a temperatura costante, ricordando il risultato dell'esperienza di Joule e che a temperatura costante il prodotto PV è a sua volta costante, si ottiene:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right]_T = 0 \qquad [23]$$

La [22] può essere ricavata dalla teoria cinetica dei gas se si considerano le molecole dotate di un volume trascurabile e si ritiene che ci si trovi in assenza di interazioni fra di esse (che è appunto la condizione di idealità di un gas). In generale, queste ipotesi non sono soddisfatte, per cui per descrivere il comportamento *P-V-T* dei gas reali sono stati proposti molti modelli matematici, o equazioni di stato, diversi dalla [22].

Dal punto di vista sperimentale il comportamento dei gas reali può essere messo in luce mediante un esperimento eseguito per la prima volta da James Prescott Joule e William Thomson (Lord Kelvin) nel 1853, mediante l'apparecchiatura illustrata nella **fig. 6**, in cui un gas viene fatto fluire attraverso un condotto tubolare termicamente isolato. Il condotto è diviso in due parti da un setto poroso o da una valvola di laminazione, che permettono di mantenere una differenza costante di pressione fra le regioni 1 e 2 dell'apparecchiatura. Nel corso dell'esperimento si fissano arbitrariamente pressione e temperatura della regione 1, P_1 e T_1, si fa in modo che la pressione dall'altra parte del setto assuma un qualunque valore P_2 inferiore a P_1 e si misura la temperatura T_2 del gas. Successivamente si cambia ripetutamente il valore di P_2 e si misurano i nuovi valori di T_2; P_2 è la variabile indipendente dell'esperimento e T_2 quella dipendente. Se si applica all'esperienza l'equazione [9] di bilancio energetico, tenendo conto che in essa W e Q sono nulli, si ricava che H_2=H_1, e quindi il processo realizzato nell'esperimento è isoentalpico. I risultati delle misure forniscono un certo numero di punti su un diagramma *T-P*, uno dei quali è P_1T_1, mentre gli altri sono i vari P_2T_2. Essi rappresentano stati in cui il gas ha la medesima entalpia, per cui unendoli si ottiene una curva detta isoentalpica. Se si cambia la temperatura T_1 della regione a pressione maggiore, ma si mantiene la stessa P_1, e si varia la P_2 misurando le T_2 corrispondenti, si ottiene un'altra curva isoentalpica. A titolo illustrativo nella **fig. 7** viene riportata la serie di tali curve per un gas reale. Il valore della pendenza di una curva isoentalpica in un certo punto del diagramma *P-T* prende il nome di coefficiente di Joule-Thomson e si indica con $\mu_{JT}=(\partial T/\partial P)_H$. Il luogo dei punti in cui μ_{JT} è nullo, cioè il luogo dei massimi delle curve isoentalpiche, viene detto curva di inversione, rappresentata nella fig. 7 dalla curva di colore rosso. La zona interna alla curva di inversione in cui μ_{JT} è positivo si chiama zona di raffreddamento, mentre quella in cui μ_{JT} è negativo, zona di riscaldamento.

fig. 5. Schema del dispositivo impiegato per illustrare l'esperienza di Joule.

fig. 6. Schema dell'apparecchiatura impiegata per condurre l'espansione isoentalpica di un gas.

Anche se la sua applicabilità risulta limitata, il gas ideale costituisce un eccellente modello per approfondire molti aspetti concernenti le trasformazioni termodinamiche. Pertanto è importante ricavare alcune relazioni che risulteranno utili negli sviluppi successivi. Poiché U dipende solo dalla temperatura, in base al primo principio della termodinamica si può scrivere:

$$đQ = dU + PdV = C_V dT + PdV = (C_V + nR)dT - VdP \qquad [24]$$

dove nel passaggio all'ultimo membro si è tenuto conto della [22]. Dividendo entrambi i membri per dT si ottiene:

$$\frac{đQ}{dT} = C_V + nR - V\frac{dP}{dT} \qquad [25]$$

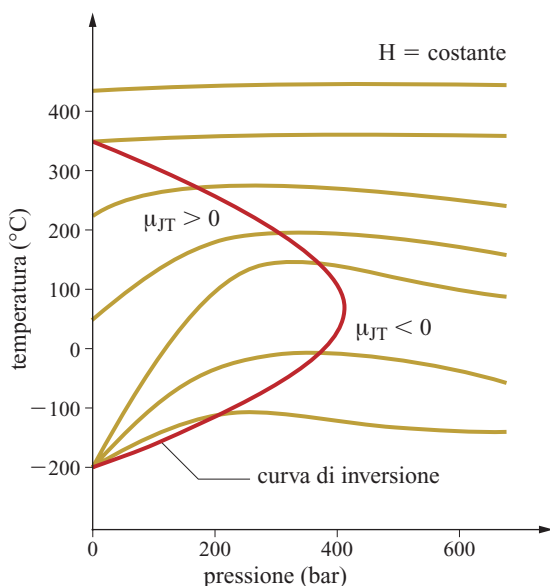



fig. 7. Tipico andamento delle curve che legano la temperatura alla pressione in una espansione isoentalpica.

A pressione costante il primo membro si identifica con C_p, cioè con la capacità termica a pressione costante, per cui:

$$C_P = C_V + nR \quad [26]$$

La [26] fornisce la relazione esistente fra le capacità termiche a volume e pressione costanti. Se si combina con la [24] si ottiene:

$$đQ = C_P dT - VdP \quad [27]$$

Quando un gas ideale compie una trasformazione adiabatica, la pressione, il volume e la temperatura variano compatibilmente con la [24] e con la [27], ponendo in entrambe $đQ = 0$, per cui risulta:

$$VdP = C_P dT \quad [28]$$

e

$$PdV = -C_V dT \quad [29]$$

Infine, dividendo le precedenti relazioni membro a membro si ottiene:

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad [30]$$

dove γ è il rapporto tra le capacità termiche (C_P/C_V). Se, in prima approssimazione, attribuiamo a γ un valore costante, integrando la [30] si ottiene:

$$PV^{\gamma} = \text{costante} \quad [31]$$

nota come equazione di Poisson, che descrive il comportamento di un gas ideale in una trasformazione adiabatica reversibile.

2.1.7 Macchine termiche e relativo rendimento

Il primo principio della termodinamica non fornisce informazioni sulla direzione (verso) di un processo spontaneo. Questo problema viene affrontato dal secondo principio della termodinamica che, inoltre, consente di individuare le caratteristiche dello stato di equilibrio raggiunto da un sistema, una volta avvenuta la trasformazione. Per esempio, nella combustione del metano in presenza di ossigeno una certa quantità di energia viene trasferita all'ambiente circostante, formando acqua e biossido di carbonio come prodotti. Questa reazione avviene spontaneamente, ma la reazione inversa, che pure soddisfa il bilancio energetico imposto dal primo principio della termodinamica, non può avvenire in modo spontaneo. In natura, dunque, esistono processi spontanei che procedono in un'unica direzione e mai autonomamente in quella inversa.

Prima di discutere questi problemi è però opportuno richiamare i concetti di macchina termica, pompa di calore e macchina refrigerante. Un apparato che, in maniera continua, converta l'energia interna di un fluido (trasferita come calore) in lavoro è detto macchina termica. Per poter realizzare tale conversione la macchina termica deve operare in maniera ciclica. L'impianto motore a vapore rappresentato nella **fig. 8** è un esempio di macchina termica. In questo caso il fluido che subisce la trasformazione ciclica è l'acqua, che esce sotto forma di liquido saturo dal condensatore (stato 1) e passa in una pompa in cui consuma energia sotto forma di lavoro $|W_P|$ e da cui esce ad alta pressione (stato 2) per entrare in una caldaia, dove riceve energia sotto forma di calore $|Q_1|$ dai prodotti caldi di combustione che vengono ottenuti bruciando un combustibile. L'acqua abbandona la caldaia sotto forma di vapore surriscaldato (stato 3) e successivamente si espande in una turbina, fornendo energia sotto forma di lavoro meccanico $|W_T|$ e fuoriuscendo a bassa pressione (stato 4). Il vapore a bassa pressione cede calore $|Q_2|$ all'acqua di raffreddamento di un condensatore, che abbandona sotto forma di acqua liquida satura (stato 1), completando così il ciclo.

Si utilizzano anche apparecchiature che realizzano il medesimo ciclo in senso inverso, in cui cioè un fluido acquista energia sotto forma di calore da un corpo a temperatura più bassa e cede energia sotto forma di calore a un corpo a temperatura più alta, assorbendo lavoro meccanico. Di queste apparecchiature ne esistono due tipi: una è detta pompa di calore, se è in grado di mantenere un corpo a temperatura più alta, cedendogli calore; l'altra è detta macchina refrigerante, se è in grado di mantenere un corpo a temperatura più bassa, assorbendo calore da esso. Nelle pompe di calore solitamente

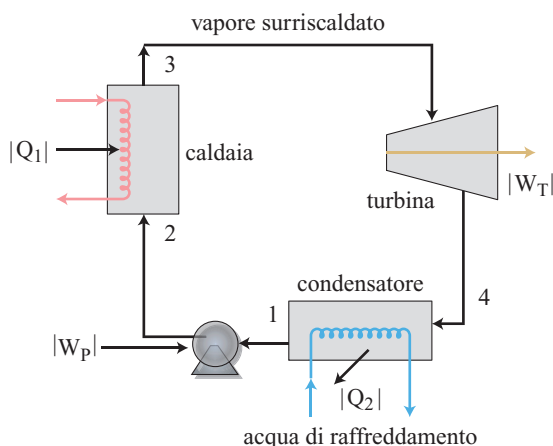



fig. 8. Schema di funzionamento di una macchina termica.

si usa l'ambiente come corpo a temperatura più alta da cui assorbire calore.

La **fig. 9** riporta schematicamente i flussi di energia di una macchina termica e di una pompa di calore (ovvero di una macchina refrigerante), in modo da facilitare l'analisi termodinamica dei sistemi. In particolare $|Q_1|$ e $|Q_2|$ sono, rispettivamente, la quantità di calore assorbito e quella di calore ceduto dal fluido della macchina termica; $|Q_H|$ e $|Q_L|$, invece, sono la quantità di calore ceduto e quella di calore assorbito dal fluido di una pompa di calore (ovvero di una macchina refrigerante); $|W|$ indica il lavoro netto eseguito dalla macchina termica o consumato dalla pompa di calore (oppure da una macchina refrigerante).

Poiché una macchina termica è un apparato che consente di realizzare una conversione di energia, il suo comportamento può essere espresso in termini di efficienza di conversione, definita come il rapporto tra il lavoro netto eseguito e l'energia assorbita sotto forma di calore dal corpo a temperatura più alta, cioè:

$$[32]\qquad \eta=\frac{|W|}{|Q_1|}=\frac{|Q_1|-|Q_2|}{|Q_2|}$$

Infatti, se il sistema è identificato dal contorno indicato come linea tratteggiata nella fig. 9A, in virtù del primo principio della termodinamica vale la relazione:

$$[33]\qquad |W|=|Q_1|-|Q_2|$$

La prestazione di una pompa di calore o di una macchina refrigerante, invece, viene espressa mediante un coefficiente ω, definito come il rapporto tra l'effetto energetico desiderato e l'energia spesa per conseguire tale effetto. Per una macchina refrigerante ω è dato dalla relazione:

$$[34]\qquad \omega=\frac{|Q_L|}{|W|}=\frac{|Q_L|}{|Q_H|-|Q_L|}$$

mentre per una pompa di calore è dato dalla relazione:

$$[35]\qquad \omega=\frac{|Q_H|}{|W|}=\frac{|Q_H|}{|Q_H|-|Q_L|}$$

Infatti, prendendo in esame il sistema identificato dal contorno tratteggiato in fig. 9B, per il primo principio della termodinamica vale la relazione:

$$[36]\qquad |W|=|Q_H|-|Q_L|$$

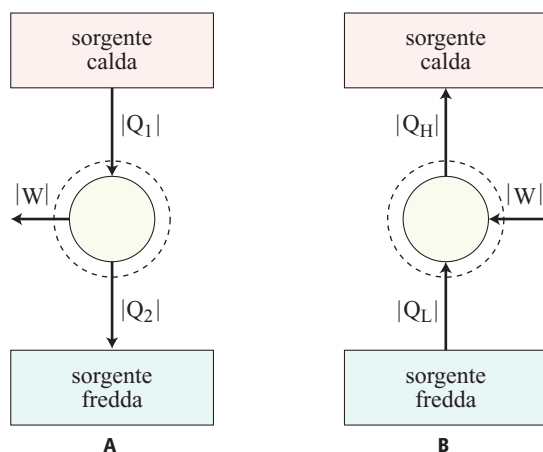



fig. 9. Rappresentazione dei flussi di energia: A, in una macchina termica; B, in una pompa di calore.

2.1.8 Alcuni enunciati del secondo principio

Come stabilito dal primo principio della termodinamica, in un processo nel quale si mantenga l'energia interna costante, l'energia assorbita sotto forma di calore da un sistema viene trasformata in lavoro. Supponiamo, per esempio, che il sistema in questione sia un gas ideale che subisce un'espansione in un cilindro munito di un pistone. Il lavoro eseguito è dato da $W=\int PdV$. Con il procedere dell'espansione la pressione del sistema diminuisce fino a un valore limite, per esempio imposto dall'ambiente, al di sotto del quale non può scendere. Il sistema, quindi, non è in grado di fornire lavoro in maniera continua, ma deve essere riportato allo stato iniziale mediante un processo ciclico. In realtà, però, in un'apparecchiatura che lavori ciclicamente non è possibile ottenere lavoro se il sistema riceve calore da un'unica sorgente termica. Infatti, il lavoro eseguito dal sistema è:

$$[37]\qquad W_1=\int_1^2 PdV=RT\ln\frac{V_2}{V_1}=Q_1$$

Per riportare il sistema al suo stato iniziale, se è ancora in contatto con la medesima sorgente termica, è necessario eseguire lavoro su di esso; nel contempo il sistema deve cedere calore all'ambiente:

$$[38]\qquad W_2=\int_2^1 PdV=-RT\ln\frac{V_2}{V_1}=-W_1=-Q_1$$

Quindi, il lavoro netto eseguito dal sistema è:

$$[39]\qquad W_1+W_2=0$$

In realtà, anche se ottenuto fruendo delle proprietà di un particolare sistema (il gas ideale), questo risultato ha validità generale ed è compatibile con i due più noti enunciati del secondo principio della termodinamica:

- enunciato di Kelvin-Planck, per il quale non può esistere un dispositivo che, operando ciclicamente, abbia il solo effetto di produrre lavoro prelevando calore da un'unica sorgente;
- enunciato di Clausius, per il quale non può esistere un dispositivo che, operando ciclicamente, abbia il solo effetto di far passare calore da una sorgente più fredda a una più calda.

La validità di questi due enunciati è confermata sperimentalmente, in quanto qualunque macchina termica è in grado di trasformare in lavoro solo una parte del calore prelevato dalla sorgente più calda, cedendo il rimanente alla sorgente più fredda: in altre parole non esiste una macchina termica in grado di realizzare un'efficienza del 100%. L'enunciato di Clausius stabilisce che deve essere eseguito lavoro su una macchina affinché questa sia in grado di trasferire calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo. I due enunciati, ancorché differenti, sono equivalenti, in quanto si può dimostrare che se non fosse valido uno dei due risulterebbe non valido anche l'altro.

Il secondo principio della termodinamica permette di stabilire un criterio per valutare l'irreversibilità di un processo: esso, infatti, nega la possibilità che un processo spontaneo possa procedere in direzione inversa senza l'aiuto di interventi esterni, ma non proibisce che un processo reversibile possa procedere in entrambe le direzioni. Pertanto, se l'ipotesi di reversibilità per un dato processo porta a una violazione del secondo principio, il processo in questione è irreversibile.

2.1.9 Ciclo di Carnot

Processi reversibili possono essere combinati tra loro in modo da ottenere un ciclo reversibile, come quello concepito da Sadi Carnot nel 1824. Il secondo principio della termodinamica stabilisce che una macchina termica debba essere collegata con almeno due sorgenti di calore a temperature diverse fra loro. Affinché i processi di assorbimento e di cessione di energia della macchina termica siano reversibili, è necessario che in ognuno di essi la temperatura del fluido e quella della sorgente siano identiche. Di conseguenza le fasi di assorbimento e di cessione di calore devono avvenire in maniera isoterma, alle temperature T_1 e T_2 della sorgente più calda e di quella più fredda, rispettivamente. Disponendo di due sole sorgenti, per realizzare un ciclo queste due isoterme devono essere integrate con due processi adiabatici, come mostrato nella **fig. 10**, che ne dà la rappresentazione su un piano *P*-*V* per un gas ideale. Il ciclo così realizzato è, per l'appunto, noto come ciclo di Carnot. Un motore che operi seguendo un ciclo di Carnot viene detto motore di Carnot. Non si tratta, ovviamente, di una soluzione attuabile in pratica, essendo interamente costituito da stadi reversibili, ma rappresenta comunque un utile riferimento ideale. Il ciclo, essendo reversibile, può essere invertito per dare una pompa o una macchina refrigerante di Carnot.

Il calcolo dell'efficienza di un ciclo di Carnot può essere condotto agevolmente nel caso in cui il fluido della macchina sia un gas ideale. I processi 2-3 e 4-1 sono adiabatici e quindi non coinvolgono alcuno scambio di calore, mentre per il processo 1-2 il primo principio della termodinamica stabilisce che:

[40] $$\Delta U = Q_1 - W_{12}$$

ovvero

[41] $$Q_1 = W_{12} = \int_1^2 PdV = RT_1 \ln(V_2/V_1)$$

Analogamente, per il processo 3-4:

[42] $$Q_2 = W_{34} = \int_3^4 PdV = RT_2 \ln(V_4/V_3)$$

I processi 2-3 e 4-1 sono adiabatici-reversibili, e quindi in base alla [31]:

P

1

processi
isotermi
reversibili

T1

processi
adiabatici
reversibili

2

4

T2

3

V

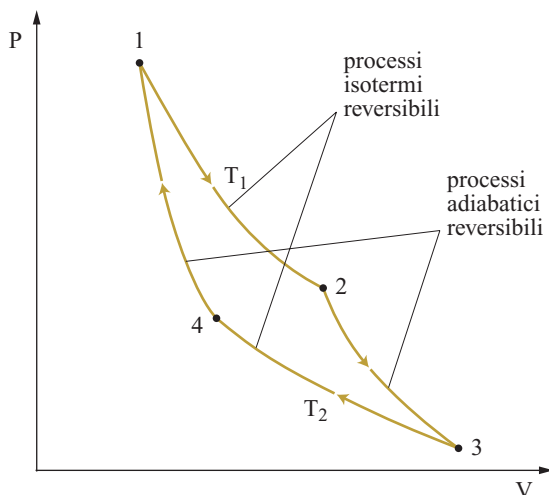



fig. 10. Rappresentazione di un ciclo di Carnot su un diagramma *P*-*V*.

[43] $$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{e} \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

da cui si ottiene:

[44] $$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

ovvero

[45] $$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}$$

Si può quindi calcolare l'efficienza del ciclo di Carnot:

[46] $$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = \frac{RT_1 \ln(V_2/V_1) - RT_2 \ln(V_3/V_4)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

da cui si evidenzia che $\eta \leq 1$.

Infine possiamo osservare che in base alla [46] si può anche scrivere:

[47] $$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

Il secondo principio della termodinamica porta a una serie di importanti conseguenze, due delle quali sono note come teoremi di Carnot: il primo teorema stabilisce che nessuna macchina termica che operi tra due sorgenti di calore che si trovano a due diverse temperature può avere un'efficienza maggiore di una macchina reversibile che operi tra le due stesse temperature; il secondo teorema, invece, afferma che tutte le macchine termiche reversibili che lavorano tra le stesse due sorgenti di calore che si trovano a due diverse temperature hanno la stessa efficienza. In altri termini l'efficienza di una macchina termica reversibile dipende solo dalle temperature dei serbatoi tra i quali la macchina opera.

Grazie a questa conclusione, è possibile definire una scala assoluta della temperatura, indipendente dalle proprietà materiali peculiari di ogni sostanza termometrica. Per convenzione, la scala di temperatura viene fissata attribuendo un valore pari a 273,16 K allo stato termodinamico in cui coesistono gli stati solido, liquido e gassoso dell'acqua (punto triplo). La temperatura misurata con questa scala viene chiamata temperatura termodinamica assoluta ed è espressa in gradi kelvin (K).

2.1.10 Entropia e formulazione analitica del secondo principio

Consideriamo una curva chiusa che rappresenti su un diagramma di coordinate *P*-*V* una trasformazione reversibile ciclica, come descritto nella **fig. 11**. Se si tiene conto che le linee che rappresentano le trasformazioni adiabatiche non possono intersecarsi, è possibile tracciarne una serie che divide la curva chiusa del ciclo in tante strisce, come illustrato nella figura stessa. Se si congiungono opportunamente le diverse coppie di linee adiabatiche con tratti isotermi è possibile trasformare il ciclo originale in un altro ciclo chiuso da una linea a zig-zag. Se ci riferiamo ai due processi isotermi *ab* e *dc* che hanno luogo alle temperature T_1 e T_2 con scambi di calore Q_1 e Q_2, poiché il cammino *abcd* definisce un ciclo di Carnot, in base alla [47] si può scrivere:

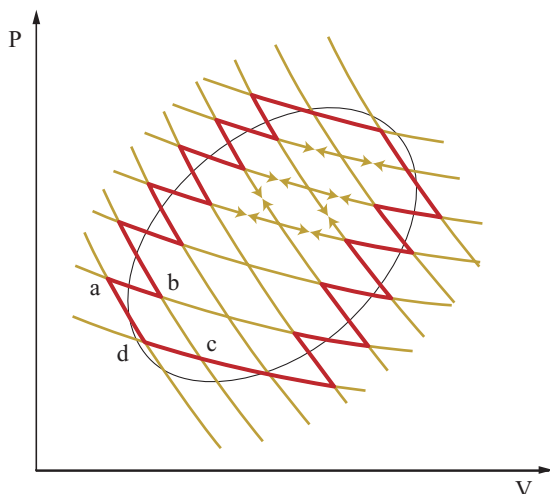



fig. 11. Esempio di trasformazione di un processo ciclico rappresentato su un diagramma P-V in un ciclo con una curva zigzagante corrispondente a un insieme di cicli di Carnot.

[48] $$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0$$

avendo indicato con Q la quantità di calore scambiato nelle due trasformazioni isoterme, indipendentemente dal fatto che sia positivo o negativo. Equazioni simili possono essere scritte per ciascuna coppia di isoterme legate dalle stesse due adiabatiche e, se vengono sommate assieme, si ricava:

[49] $$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_3}{T_3}+\ldots=\sum\frac{Q}{T}=0$$

Se si fanno tendere a zero le trasformazioni isoterme si recupera il ciclo originale, ma nel contempo si può scrivere:

[50] $$\lim_{Q\to 0}\sum\frac{Q}{T}=\oint_R\frac{\text{đ}Q}{T}=0$$

dove il cerchio nel segno di integrale sta a indicare un processo ciclico, mentre R sta a caratterizzarne la reversibilità. Si può constatare che l'integrale precedente risulta nullo, indipendentemente dal punto di partenza dal quale si percorre il ciclo; ne consegue che esiste una funzione di stato, solitamente indicata con la lettera S, la cui variazione fra uno stato iniziale A e uno finale B risulta espressa da:

[51] $$\int_A^B\frac{\text{đ}Q}{T}=S_B-S_A$$

Essa viene chiamata entropia e il suo differenziale:

[52] $$dS=\frac{\text{đ}Q}{T}$$

è un differenziale esatto.

L'entropia occupa nella termodinamica un ruolo di primaria importanza anche, e soprattutto, perché permette di dare una formulazione matematica concisa del secondo principio. Per chiarire questo punto consideriamo una tipica trasformazione irreversibile quale l'espansione adiabatica di un gas ideale nel vuoto, che quindi ha luogo senza eseguire lavoro sull'ambiente. Il processo si identifica con l'esperienza di Joule che, come già visto, lascia inalterati i valori dell'energia interna e della temperatura del gas. Tuttavia, poiché varia il volume, avrà luogo una corrispondente variazione di entropia che, riferendosi a un tratto infinitesimo della trasformazione, sarà data da:

[53] $$dS=\left(\frac{\text{đ}Q}{T}\right)_{rev}=\frac{dU+PdV}{T}=\frac{PdV}{T}$$

In generale, per un processo spontaneo risulta che si può scrivere:

[54] $$dS>\left(\frac{\text{đ}Q}{T}\right)_{ir}$$

Poiché la trasformazione presa in esame ha luogo senza scambio di calore, di lavoro e di materia, si può generalizzare affermando che, in un sistema isolato, vale la relazione:

[55] $$dS\geq 0$$

dove l'uguaglianza vale per una trasformazione reversibile. Anche se questa relazione è stata ricavata considerando il caso particolare di una trasformazione spontanea di un gas perfetto, essa può essere ottenuta anche considerando altri esempi di trasformazioni irreversibili, quale, per esempio, il trasporto di calore da un corpo più caldo a uno più freddo, confermando che essa ha validità del tutto generale.

In conclusione, alla luce dell'analisi svolta si può riformulare il secondo principio della termodinamica come segue:

- esiste una funzione di stato chiamata entropia definita in forma differenziale dalla relazione $dS=(\text{đ}Q/T)_{rev}$;
- in un sistema isolato l'entropia non può mai diminuire, ma aumenta in un processo irreversibile, mentre si mantiene costante in uno reversibile.

In generale, per un sistema isolato, composto da diverse parti, la [55] può essere riformulata più convenientemente secondo l'uguaglianza che segue:

[56] $$dS=\sum_{\alpha}dS^{(\alpha)}=d_{ir}S\geq 0$$

dove la somma è estesa alle parti del sistema mentre il termine $d_{ir}S$, sempre positivo, indica l'ammontare di entropia creata per effetto delle irreversibilità, la cui natura verrà approfondita in seguito.

2.1.11 Formulazione assiomatica del secondo principio

L'impostazione che è stata data sin qui alla trattazione segue l'evoluzione storica della termodinamica. Essa si contraddistingue per il suo carattere operativo che procede dalla caratterizzazione degli stati di equilibrio, sulla base di una serie di grandezze direttamente misurabili quali il volume, la pressione e la temperatura. Una formulazione alternativa può essere perseguita mediante una parametrizzazione degli stati di equilibrio di un sistema, utilizzando come concetti primitivi l'energia interna e l'entropia. Nella sua forma attuale, questo approccio viene essenzialmente attribuito ad alcuni autori, quali Lazso Tisza e Herbert B.Callen, anche se in realtà esso trae origine dai classici lavori di Josiah Willard Gibbs dei primissimi anni del Novecento, per cui viene anche chiamato neogibbsiano. Pur essendo apparentemente più formale della precedente, questa trattazione merita di essere considerata e approfondita poiché risulta particolarmente efficace per le applicazioni della termodinamica ai problemi di equilibrio termico e di equilibrio meccanico, nonché ai flussi di materia. Infatti, la individuazione dello stato di equilibrio di un

determinato sistema viene perseguita attraverso l'analisi geometrica di una superficie che descrive gli stati di equilibrio in funzione delle variabili estensive misurabili, a partire dai seguenti postulati:

- per i sistemi omogenei esiste una grandezza estensiva, chiamata entropia, S, espressa attraverso una funzione omogenea del primo ordine che dipende dall'energia interna, dal volume e dal numero di moli dei diversi componenti:

[57] $$S = S(U,V,n_i) \quad i = 1,2,\ldots$$

- l'entropia è una funzione continua, derivabile e monotona rispetto all'energia interna U, per valori fissi di V e n_i;
- in un sistema isolato a energia interna costante, in condizioni di equilibrio, l'entropia assume un valore massimo, pertanto:

[58] $$d_U S = 0 \qquad d_U^2 S < 0$$

Trattandosi di una grandezza estensiva, l'entropia di un sistema costituito da più fasi si può valutare additivamente dai valori delle entropie delle singole fasi:

[59] $$S = \sum_\alpha S^{(\alpha)}$$

$S^{(\alpha)}$ a sua volta dipende dai valori delle variabili estensive caratteristiche della fase α:

[60] $$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)},V^{(\alpha)},n_i^{(\alpha)})$$

L'entropia è una funzione continua e monotona dell'energia interna U, per cui la [57] si può scrivere anche:

[61] $$U = U(S,V,n_i)$$

La [57] e la [61] costituiscono versioni alternative di una relazione fondamentale che contiene tutte le informazioni sulle caratteristiche di equilibrio di un sistema. Il differenziale della [61]:

[62] $$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} dn_i$$

esprime la variazione di energia interna subita da un sistema aperto in una trasformazione infinitesima. Le derivate che compaiono sotto il segno di sommatoria si intendono effettuate rispetto al numero di moli di un generico componente i, tenendo costante il numero di moli di tutti gli altri componenti presenti nel sistema.

Le derivate parziali presenti nell'espressione precedente hanno un ben preciso significato fisico e solitamente vengono interpretate come forze generalizzate, definite come segue:

[63] $$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} \equiv T \qquad \text{temperatura}$$

[64] $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} \equiv -P \qquad \text{pressione}$$

[65] $$\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S,V,n_{i\neq j}} \equiv \mu_j \qquad \text{potenziale chimico}$$

Sulla base di queste definizioni la [62] si può scrivere:

[66] $$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Per completare l'esame delle caratteristiche dell'entropia è importante osservare che, a differenza dell'energia interna, a essa si può attribuire un valore assoluto, grazie al terzo principio della termodinamica, secondo il quale allo zero assoluto di temperatura (−273,16 °C) l'entropia di qualunque sostanza è uguale a zero, ovvero:

[67] $$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} S = 0$$

La validità di questo principio è stata confermata sperimentalmente e trova giustificazione fisica nella termodinamica statistica.

La [66] costituisce il punto di partenza per la menzionata parametrizzazione degli stati di equilibrio di un sistema termodinamico e per la loro individuazione nei sistemi soggetti a vincoli, come sarà mostrato illustrando una serie di casi particolarmente significativi.

Equilibrio termico

Si consideri un sistema globalmente isolato costituito da due sottosistemi (1) e (2) separati da una parete rigida e permeabile al calore (**fig. 12**). Il volume e il numero di moli sono fissati, e inoltre il primo principio della termodinamica stabilisce che:

[68] $$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{costante}$$

L'entropia del sistema, anch'essa additiva, si può scrivere nel seguente modo:

[69] $$S = S^{(1)} + S^{(2)}$$

Essendo assegnati le masse e i volumi dei due sottosistemi, si ha:

[70] $$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}\right)_{V^{(1)},n_i^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}}\right)_{V^{(2)},n_i^{(2)}} dU^{(2)} = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)}$$

Siccome, per la [68], $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$, la [70] diventa:

[71] $$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right) dU^{(1)}$$

L'equilibrio viene individuato mediante la condizione $dS=0$, che risulta verificata solo se

[72] $$T^{(1)} = T^{(2)}$$

Le condizioni di equilibrio termico, quindi, sono caratterizzate da un valore uniforme del parametro intensivo temperatura. La misura della temperatura può essere effettuata

parete rigida e permeabile al calore

(1)

(2)

parete rigida e impermeabile al calore

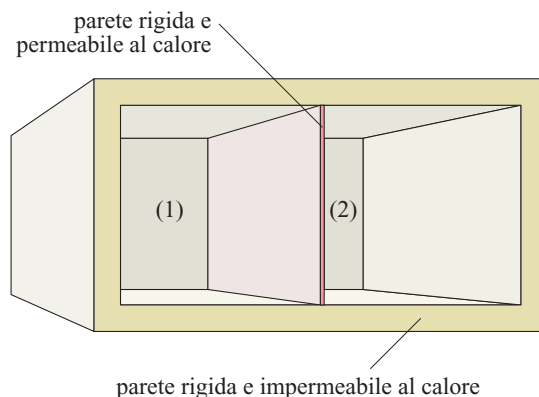



fig. 12. Sistema globalmente isolato costituito da due sistemi separati da una parete rigida e permeabile al calore.

portando il sistema in equilibrio con un sistema di riferimento di cui viene misurata una proprietà fisica caratteristica, per esempio il volume, confermando così l'analisi sviluppata all'inizio della trattazione attraverso la quale è stato introdotto il concetto di equilibrio. Il valore assoluto della temperatura viene fissato sulla base del comportamento dei gas a bassa pressione, poiché in tali condizioni tutti i gas obbediscono a una legge universale, la [22], secondo la quale, a pressione costante, il loro volume tende ad annullarsi se il parametro che indica la temperatura tende a zero, anche se, in realtà, si tratta di una estrapolazione, perché all'avvicinarsi della temperatura allo zero tutti i gas condensano. Questa scelta coincide con la definizione di scala della temperatura termodinamica precedentemente introdotta applicando la relazione di Carnot [47]. Assumiamo ora che il sistema non si trovi in condizioni di equilibrio, essendo $T^{(1)}>T^{(2)}$. Ovviamente avrà luogo una trasformazione spontanea che lo porterà nelle condizioni di equilibrio in cui $T^{(1)}=T^{(2)}$, che sarà necessariamente associata a un aumento di entropia perché il valore massimo di questa funzione è, come visto, quello che compete alle condizioni di equilibrio. Tuttavia, per la [71], essendo $T^{(1)}>T^{(2)}$, ha luogo un aumento di entropia solo se $dU^{(1)}<0$, per cui durante la trasformazione si verifica un trasferimento di energia termica da (1) a (2). Pertanto, in una trasformazione in cui ha luogo un trasferimento di calore tra due sottosistemi di un sistema isolato, il calore fluisce spontaneamente dal sottosistema a temperatura maggiore a quello a temperatura minore.

Equilibrio meccanico

Si consideri ora un sistema circondato da una parete rigida adiabatica e impermeabile, costituito da due sistemi (1) e (2) divisi da una parete permeabile al calore e mobile. In questo caso sono valide le due condizioni:

[73] $U^{(1)}+U^{(2)}=\text{costante}$

[74] $V^{(1)}+V^{(2)}=\text{costante}$

Le variazioni di entropia nei due sottosistemi si possono ricavare mediante la [66] con $dn_i^{(1)}=dn_i^{(2)}=0$. Si ottiene così:

[75] $$dS=dS^{(1)}+dS^{(2)}=\frac{1}{T^{(1)}}dU^{(1)}+\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}dV^{(1)}+ +\frac{1}{T^{(2)}}dU^{(2)}+\frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}dV^{(2)}$$

Per la [73] e la [74] si ha che $dU^{(1)}=-dU^{(2)}$ e $dV^{(1)}=-dV^{(2)}$ e pertanto l'equazione precedente diventa:

[76] $$dS=\left(\frac{1}{T^{(1)}}-\frac{1}{T^{(2)}}\right)dU^{(1)}+\left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}-\frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\right)dV^{(1)}$$

In condizioni di equilibrio $dS=0$ e quindi:

[77] $$T^{(1)}=T^{(2)}$$ $$P^{(1)}=P^{(2)}$$

La prima relazione caratterizza le condizioni di equilibrio termico e la seconda quelle di equilibrio meccanico, in corrispondenza delle quali la parete mobile non è soggetta ad alcuno spostamento perché la pressione del fluido è uniforme. Anche in questo caso possiamo osservare che, se $T^{(1)}>T^{(2)}$ e $P^{(1)}>P^{(2)}$, il sistema non si trova in equilibrio ed evolve spontaneamente verso di esso. La trasformazione è associata a un aumento di entropia che ha luogo mediante un trasferimento di calore dal sistema (1) al sistema (2) e un aumento di volume del sistema (1) a spese di quello di (2), per cui $dV^{(1)}>0$.

Equilibrio rispetto ai flussi di materia

Si consideri ora un sistema isolato costituito da due sottosistemi a più componenti divisi da una parete rigida, permeabile al calore e al componente che indicheremo con 1. In questo caso è:

[78] $dU^{(1)}=-dU^{(2)}$

[79] $dn_1^{(1)}=-dn_1^{(2)}$

Applicando la [66], e ricordando che $dn_{i\neq 1}^{(1)}=dn_{i\neq 1}^{(2)}=0$, si ricava la seguente relazione per la variazione infinitesima di entropia:

[80] $$dS=\frac{1}{T^{(1)}}dU^{(1)}-\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}}dn_1^{(1)}+\frac{1}{T^{(2)}}dU^{(2)}- -\frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}dn_1^{(2)}=\left(\frac{1}{T^{(1)}}-\frac{1}{T^{(2)}}\right)dU^{(1)}-\left(\frac{\mu_1^{(1)}}{T_1}-\frac{\mu_1^{(2)}}{T_2}\right)dn_1^{(1)}$$

In condizioni di equilibrio $dS=0$ per $dU^{(1)}$ e $dn_1^{(1)}$ arbitrari, e pertanto:

[81] $T^{(1)}=T^{(2)}$

[82] $\mu_1^{(1)}=\mu_1^{(2)}$

Accanto alla condizione di equilibrio termico compare anche quella che esprime l'equilibrio per il trasporto di materia, caratterizzata dall'uguaglianza del potenziale chimico. Se $T^{(1)}>T^{(2)}$ e $\mu_1^{(1)}>\mu_1^{(2)}$, il sistema non è in equilibrio, per cui si verifica una trasformazione spontanea associata a un aumento di entropia. In base all'equazione [80] ciò si può verificare se $dU^{(1)}<0$ e $dn_1^{(1)}<0$, ovvero se la trasformazione è associata a un trasporto di calore e di materia da (1) a (2). Sulla base di questo risultato, quindi, si può affermare che la differenza di potenziale chimico in un certo sistema costituisce la forza motrice per il flusso di materia dalle regioni a potenziale più alto a quelle a potenziale più basso.

Alla luce dei risultati ottenuti, l'equazione [66] è di grande importanza e di grande utilità nello studio dei problemi che coinvolgono gli stati di equilibrio dei sistemi termodinamici. Essa esprime la variazione di energia interna che subisce un sistema aperto in una trasformazione infinitesima nella quale si assume che la temperatura, la pressione e i potenziali chimici eguaglino quelli dell'ambiente. Queste trasformazioni, costituite da una successione di stati di equilibrio, vengono chiamate quasistatiche.

In un sistema chiuso agli scambi di materia la [66] diventa:

[83] $dU=TdS-PdV$

da cui in virtù della [8] si ottiene:

[84] $$dS=\frac{dU+PdV}{T}=\frac{đQ}{T}$$

Questa relazione conferma il legame tra il flusso di calore e la variazione di entropia e che l'inverso della temperatura assoluta costituisce il fattore integrante di $đQ$ per l'ottenimento del differenziale esatto dell'entropia.

Le equazioni [57] e [61], dette equazioni fondamentali, contengono tutte le informazioni necessarie per descrivere il comportamento termodinamico di un sistema. La loro rappresentazione grafica è particolarmente semplice per un sistema monofasico a un solo componente e consiste in una superficie nello spazio a tre dimensioni, le cui coordinate sono U, S e V.

Particolarmente illuminante è il caso del gas ideale monoatomico, le cui caratteristiche possono essere studiate applicando i metodi della termodinamica statistica. Si dimostra, allora, che la dipendenza dell'energia interna U dal volume V, dal numero di moli n e dall'entropia S risulta espressa dalla seguente relazione:

[85] $$U = U(S,V,n) = an^{5/3}V^{-2/3}e^{2S/3nR}$$

dove e è la costante di Nepero, R è la costante universale dei gas e a una costante che dipende dalle caratteristiche del gas, il cui valore può essere valutato utilizzando metodi di meccanica statistica. La relazione precedente soddisfa i requisiti imposti dal secondo principio, poiché per V e n costanti, U è una funzione monotona a un solo valore di S. Inoltre $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$ è sempre positiva, compatibilmente con il fatto che la temperatura T non può assumere valori negativi.

La rappresentazione delle superfici di stato per sistemi a più componenti richiederebbe uno spazio a più dimensioni. Si può però ancora ricorrere a una rappresentazione tridimensionale (**fig. 13**), indicando con X_j una generica variabile non vincolata, quale il volume V o il numero di moli del componente n_j. I punti appartenenti a tali superfici di stato rappresentano tutti i possibili stati di equilibrio del sistema. Una linea continua su tali superfici descrive una trasformazione quasistatica reversibile, che avviene attraverso una successione di stati di equilibrio. I punti che appartengono alle superfici dei diagrammi tipo quello della fig. 13 rappresentano tutti i possibili stati di equilibrio di un determinato sistema. Da questi diagrammi si può individuare il possibile stato di equilibrio in cui si trova il sistema, introducendo i vincoli a cui esso è soggetto. Per un sistema isolato l'energia interna ha un valore costante U_0; in tal caso si traccia nel diagramma della fig. 13 la superficie parallela al piano SX_j di equazione $U=U_0$ che interseca la superficie di stato lungo una curva il cui massimo rispetto all'asse dell'entropia individua lo stato di equilibrio (E).

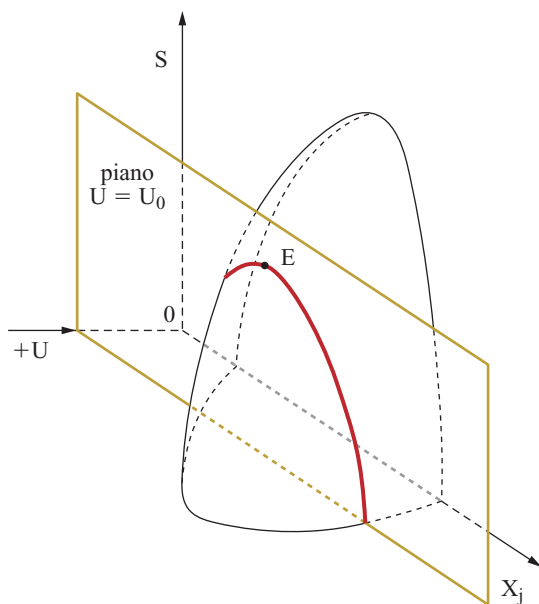



fig. 13. Individuazione grafica dello stato di equilibrio in un sistema isolato a energia interna costante.

2.1.12 Natura dell'aumento di entropia nei processi irreversibili

Se ci si riferisce a un sistema aperto assumendo per semplicità che l'unica forma di lavoro esercitata su di esso sia di tipo meccanico, il lavoro di una trasformazione infinitesima irreversibile si può esprimere come segue:

[86] $$\text{đ}W = -PdV + \text{đ}W_{diss}$$

dove P indica la pressione del sistema e dV la variazione di volume che esso subisce. Il primo termine a secondo membro indica il lavoro quasistatico, cioè il lavoro che verrebbe esercitato sul sistema se la trasformazione avvenisse attraverso una successione di stati di equilibrio in cui la pressione del sistema fosse perfettamente equilibrata da quella dell'ambiente; $\text{đ}W_{diss}$ rappresenta invece la differenza tra il lavoro effettivo esercitato dall'ambiente sul sistema e il lavoro corrispondente a una trasformazione quasistatica. Infatti, una trasformazione spontanea irreversibile associata a una variazione di volume può avere luogo solo se esiste una differenza finita fra sistema e ambiente. Ciò comporta una dissipazione di energia meccanica per poter vincere le forze d'attrito che si oppongono alla variazione di volume che il sistema subisce. Se si introduce la [86] nella [11] si ottiene:

[87] $$dU = \text{đ}Q - PdV + \text{đ}W_{diss} + \sum_i \bar{H}_i dn_i$$

Inserendo la [87] nella [66], esplicitata rispetto a dS, si ottiene:

[88] $$dS = \frac{\text{đ}Q}{T} + \sum_i \frac{\bar{H}_i - \mu_i}{T} dn_i + \frac{\text{đ}W_{diss}}{T} = d_eS + d_iS$$

Il primo e il secondo termine al secondo membro si riferiscono agli scambi con l'ambiente, mentre il terzo corrisponde alla produzione interna di entropia.

In altri termini, la variazione di entropia che il sistema subisce si può dividere in due parti; la prima, d_eS, rappresenta la variazione associata agli scambi di energia termica e materia con l'esterno, che implicitamente abbiamo assunto avvengano in modo quasistatico. La seconda, d_iS, rappresenta invece l'entropia prodotta internamente al sistema. Per questo termine, in accordo con il secondo principio, valgono le relazioni:

[89] $d_iS = 0$ per trasformazioni quasistatiche reversibili
$d_iS > 0$ per trasformazioni irreversibili

Il risultato ottenuto è del tutto generale perché la trattazione può essere estesa al caso di sistemi in cui siano presenti altre forme di lavoro e nei quali le sorgenti di irreversibilità, e quindi di produzione di entropia, siano dovute anche a trasporti di materia e di energia oppure a reazioni chimiche.

2.1.13 Equazione di Gibbs-Duhem

Il carattere additivo dell'entropia conduce a una importante conseguenza. Infatti, poiché essa è descritta mediante una funzione omogenea del primo ordine di U, V e n, si può scrivere:

[90] $$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n) = \lambda S(U,V,n)$$

dove λ è un parametro arbitrario. Derivando la [90] si ottiene la seguente espressione:

[91] $$\frac{\partial S(\lambda U,\lambda V,\lambda n)}{\partial(\lambda U)}\frac{\partial(\lambda U)}{\partial\lambda}+\frac{\partial S(\lambda U,\lambda V,\lambda n)}{\partial(\lambda V)}\frac{\partial(\lambda V)}{\partial\lambda}+\frac{\partial S(\lambda U,\lambda V,\lambda n)}{\partial(\lambda n)}\frac{\partial(\lambda n)}{\partial\lambda}=S(U,V,n)$$

ovvero:

[92] $$\frac{\partial S(\lambda U,\lambda V,\lambda n)}{\partial(\lambda U)}U+\frac{\partial S(\lambda U,\lambda V,\lambda n)}{\partial(\lambda V)}V+\frac{\partial S(\lambda U,\lambda V,\lambda n)}{\partial(\lambda n)}n=S(U,V,n)$$

che vale per qualunque valore di λ. Se $\lambda=1$, si ottiene:

[93] $$\frac{\partial S(U,V,n)}{\partial U}U+\frac{\partial S(U,V,n)}{\partial V}V+\frac{\partial S(U,V,n)}{\partial n}n=S(U,V,n)$$

Inoltre si dimostra che:

[94] $$S=\left(\frac{1}{T}\right)U+\left(\frac{P}{T}\right)V-\sum_i\left(\frac{\mu_i}{T}\right)n_i$$

che rappresenta una forma della relazione di Eulero valida per funzioni omogenee. Se invece si considera la relazione fondamentale nella forma energetica [61] si ricava:

[95] $$U=TS-PV+\sum_i\mu_i n_i$$

Differenziando la [95] si ottiene:

[96] $$dU=TdS+SdT-PdV-VdP+\sum_i\mu_i dn_i+\sum_i n_i d\mu_i$$

Applicando la [66], la [96] diventa:

[97] $$SdT-VdP+\sum_i n_i d\mu_i=0$$

nota come equazione di Gibbs-Duhem, che fornisce, in forma differenziale, una relazione tra le variabili intensive T, P e μ_i.

2.1.14 Funzioni di stato termodinamiche

Si è già visto come l'equazione fondamentale [57] contenga tutte le informazioni necessarie per caratterizzare un sistema termodinamico, ma soffre della limitazione di avere quale variabile indipendente l'entropia, che è una grandezza non direttamente misurabile. Per ovviare a questo problema si potrebbe esprimere l'energia interna nella forma $U=U(T,V,n_i)$ nella quale compare la temperatura come variabile indipendente, ma questo procedimento, formalmente legittimo, è di scarsa utilità, poiché la nuova funzione ha un minore contenuto di informazione rispetto alla [57]. Ciò può essere dimostrato prendendo nuovamente in considerazione il caso del gas monoatomico per il quale l'equazione fondamentale è espressa dalla [85]. Applicando la [63] e la [64] si ottiene:

[98] $$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}=\frac{2}{3nR}U$$

[99] $$P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}=\frac{2}{3}\frac{U}{V}$$

ovvero:

[100] $$PV=nRT$$

[101] $$U=\frac{3}{2}nRT$$

La [100] è la già nota equazione di stato dei gas ideali [22] ed esprime una relazione algebrica tra le variabili P, V, T, n. La [101] mostra il legame esistente tra l'energia interna e la temperatura e quindi rappresenta la relazione alternativa alla [85].

Se si esprime la temperatura mediante la [63], si ottiene la seguente equazione differenziale:

[102] $$U=\frac{3}{2}nRT=\frac{3}{2}nR\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$$

che integrata porta alla relazione

[103] $$U=\varphi(V,n)e^{2S/3nR}$$

In questo modo è stata dedotta un'espressione del tipo della [85], in cui, però, non risulta esplicitamente definita la dipendenza da V e n. Pertanto, se si impiega come variabile indipendente la temperatura, è necessario utilizzare diverse e nuove funzioni di stato termodinamiche che conservino il contenuto informativo della [57]. Questo obiettivo può essere conseguito mediante l'applicazione di un procedimento, detto delle trasformate di Legendre, che permette di trasformare la [57] in una funzione in cui una o più delle variabili indipendenti S, V e n sono sostituite dalle corrispondenti derivate parziali di U. Per esempio, prendendo la trasformata di Legendre in cui S è sostituita dalla corrispondente derivata $(\partial U/\partial S)_{V,n}=T$, si ottiene la funzione:

[104] $$F(T,V,n)=U-TS$$

che viene detta energia libera di Helmholtz e che differenziata dà:

[105] $$dF=-SdT-PdV+\sum_i\mu_i dn_i$$

confermando quindi che è una funzione di T, V e n.

Allo stesso modo, con la trasformata di Legendre di U in cui S e V sono sostituite dalle loro corrispondenti derivate $(\partial U/\partial S)_{V,n}=T$ e $(\partial U/\partial V)_{S,n}=-P$, si ottiene la funzione:

[106] $$G(S,P,n)=U+PV-TS$$

che viene detta energia libera di Gibbs e che differenziata dà:

[107] $$dG=-SdT+VdP+\sum_i\mu_i dn_i$$

confermando che è una funzione di T, P e n_i.

Analogamente, prendendo la trasformata di Legendre di U, in cui V venga sostituita dalla sua derivata $(\partial U/\partial V)_{S,n}=-P$, si ottiene la funzione:

[108] $$H(S,P,n)=U+PV$$

che è detta entalpia e si identifica con la funzione precedentemente definita in [9]. Differenziata essa dà:

[109] $$dH=TdS+VdP+\sum_i\mu_i dn_i$$

confermando che è una funzione di S, P e n.

L'energia interna e le sue trasformate di Legendre sono dette anche potenziali termodinamici e giocano un ruolo molto importante nell'analisi termodinamica dei processi. Il loro nome deriva dal fatto che tali funzioni rappresentano la capacità di un sistema di compiere lavoro sotto condizioni specifiche. Per esempio, se un sistema subisce un processo adiabatico ($đQ=0$) il lavoro compiuto dal sistema è dato da:

[110] $$dW_s=-dU$$

ovvero:

[111] $$W_s=-\Delta U$$

In altre parole, il lavoro compiuto da un sistema durante un processo adiabatico è uguale alla diminuzione dell'energia interna che è, pertanto, un potenziale termodinamico.

Il lavoro fatto sul sistema in una trasformazione quasistatica a temperatura costante è dato da:

[112] $\delta W = dU - TdS = dF = -\delta W_s$

avendo posto $\delta Q = TdS$.

In altri termini la diminuzione dell'energia libera di Helmholtz si identifica con il lavoro fatto dal sistema nella trasformazione in esame. Per questa ragione F viene anche chiamata funzione lavoro. Se, durante la trasformazione, il volume del sistema varia, parte del lavoro sviluppato deve essere utilizzata per vincere le forze che agiscono sul sistema e si oppongono alla sua variazione di volume. In una trasformazione quasistatica, il lavoro effettuato per vincere le forze esterne è espresso da $-PdV$. Si definisce ora lavoro utile W_u la differenza tra il lavoro totale e il lavoro meccanico associato a variazioni di volume:

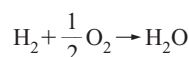
[113] $\delta W_u = \delta W + PdV$

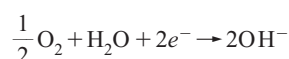
Se la pressione e la temperatura vengono mantenute costanti durante la trasformazione si può scrivere:

[114] $\delta W_u = dU - TdS + PdV = dH - TdS = dG$

In una trasformazione a temperatura e pressione costanti, quindi, il lavoro utile si identifica con la variazione dell'energia libera di Gibbs.

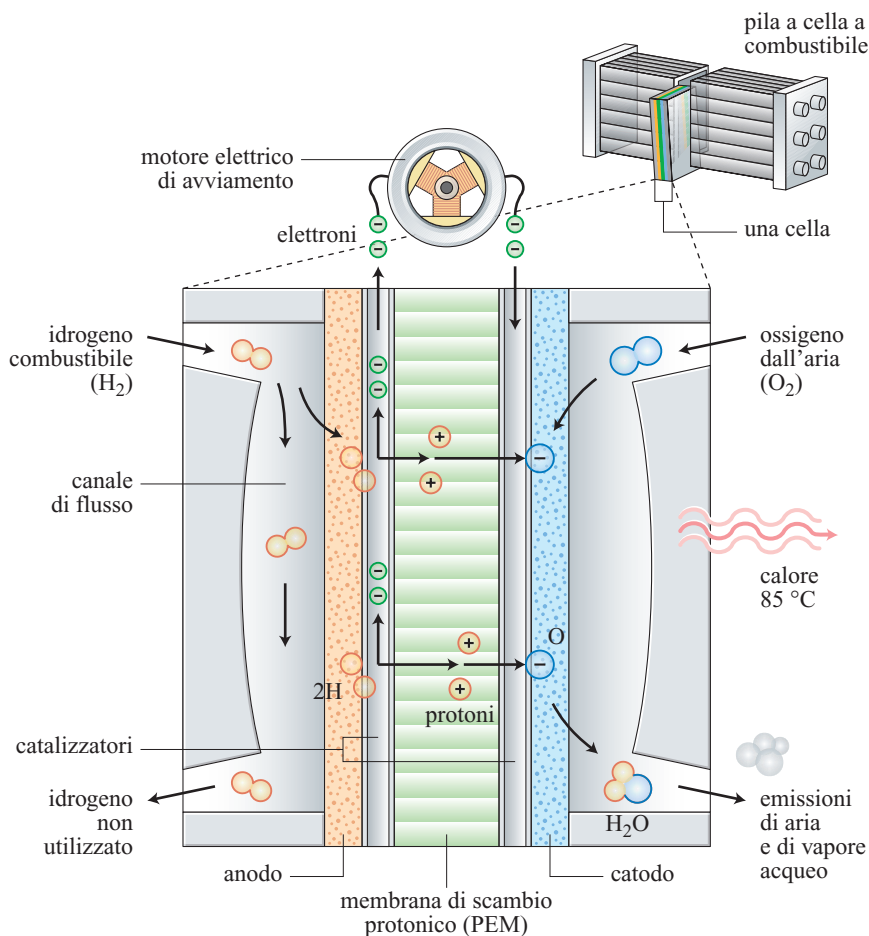
Esempi significativi di applicazione dei risultati precedenti si possono avere nelle pile galvaniche e nelle celle a combustibile, nelle quali ha luogo la trasformazione di parte dell'energia liberata da una trasformazione chimica in energia elettrica. Il lavoro elettrico che il sistema può fornire in un processo quasistatico si identifica con la diminuzione di energia libera associata alla reazione stessa. Per esempio, nella cella a combustibile illustrata nella **fig. 14** ha luogo la reazione:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

In tale dispositivo sono presenti due elettrodi metallici che hanno una struttura porosa in grado di agevolare il contatto intimo fra la superficie degli elettrodi stessi, il gas e la soluzione intermedia, contenente una soluzione alcalina di idrossido di potassio. Al polo positivo, l'ossigeno si riduce formando gli ioni ossidrile OH^- secondo la reazione:

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

dove e^- indica un elettrone. Viceversa, al polo negativo, l'idrogeno si ossida formando idrogenioni H^+ secondo la reazione:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Nel contempo, nella soluzione si verifica una migrazione di ioni ossidrile verso l'elettrodo positivo e di ioni potassio,

fig. 14. Schema di funzionamento di una cella a combustibile.

e in piccola parte di ioni idrogeno, verso l'elettrodo negativo. Se il processo viene condotto in condizioni quasistatiche il lavoro elettrico prodotto risulta uguale alla variazione di energia libera associata alla sintesi dell'acqua da idrogeno e ossigeno.

2.1.15 Relazioni di Maxwell

I differenziali delle quattro funzioni U, H, F e G definite nel paragrafo precedente si possono scrivere:

[115] $$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}dV+\sum_i\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}dn_i$$

[116] $$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n_i}dS+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n_i}dP+\sum_i\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}}dn_i$$

[117] $$dF=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i}dT+\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i}dV+\sum_i\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}}dn_i$$

[118] $$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i}dT+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i}dP+\sum_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}dn_i$$

Confrontando le relazioni precedenti con le espressioni differenziali delle equazioni di stato [66], [105], [107] e [109], si ricavano le seguenti relazioni:

[119] $$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n_i}$$

[120] $$P=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i}$$

[121] $$V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i}=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n_i}$$

[122] $$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i}=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

Inoltre:

[123] $$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}}=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}}=\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}}$$

Le diverse espressioni del potenziale chimico sono tra loro equivalenti; la scelta riguardante quale di esse convenga utilizzare viene fatta solamente in base al problema da risolvere.

Per i differenziali esatti vale la relazione $(\partial y_i/\partial x_j)_{x_k}=(\partial y_j/\partial x_i)_{x_k}$ che, applicata alle [66], [105], [107] e [108], fornisce la seguente serie di relazioni tra parametri termodinamici, dette relazioni di Maxwell:

[124] $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n_i}=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,n_i},\quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n_i}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

[125] $$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,n_i}=+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,n_i},\quad +\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_i}=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n_i}$$

[126] $$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i}=-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}},\quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i}=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

Esse risultano estremamente utili nella descrizione del comportamento termodinamico di sistemi chimico-fisici.

2.1.16 Principi di 'estremo' in termodinamica

Come visto in precedenza, i sistemi isolati – e quindi a energia costante – evolvono verso uno stato di equilibrio compatibile con un valore massimo dell'entropia in accordo alla [56]. Tale condizione di equilibrio può essere quindi individuata ricercando il valore 'estremo' della stessa entropia. Tuttavia, occorre tenere presente che solitamente non si ha a che fare con sistemi isolati, tanto è vero che Rudolf Clausius nel 1865 sostenne la sua controversa idea cosmologica della 'morte termica' affermando essere l'Universo nella sua totalità l'unico sistema veramente isolato. In molte situazioni pratiche il sistema in esame si trova, per esempio, a una temperatura o a una pressione costante, e quindi per queste è opportuno individuare, oltre all'entropia, quali funzioni di stato (potenziali termodinamici) permettano di determinare le condizioni di equilibrio attraverso la ricerca di un loro valore estremo. Di seguito saranno presi in considerazione esclusivamente sistemi chiusi.

Di particolare interesse in questa impostazione risulta la ricerca delle condizioni di equilibrio in un sistema a temperatura e pressione costanti. La variazione totale di entropia del sistema (S) e dell'ambiente (A), che nell'insieme costituiscono un sistema isolato, è espressa da:

[127] $$dS=dS^{(S)}+dS^{(A)}=dS^{(S)}+\frac{dQ_P^{(A)}}{T}=dS^{(S)}-\frac{dH^{(S)}}{T}=-\frac{dG^{(S)}}{T}$$

Nel ricavare la precedente si è tenuto conto che $T^{(S)}=T^{(A)}=T$ e che il calore ricevuto dall'ambiente a pressione costante dal sistema (S) è uguale alla diminuzione di entalpia del sistema stesso. In base alla [56], che si riferisce al sistema globale, si ottiene:

[128] $$TdS=-dG^{(S)}\geq 0$$

Quindi, tenendo conto che la temperatura assoluta assume soltanto valori positivi, per il solo sistema (S) si scrive:

[129] $$dG_{T,P}\leq 0$$

In sostanza un sistema a temperatura e pressione costanti si trova in equilibrio se la funzione energia libera di Gibbs è minima, mentre qualunque trasformazione irreversibile può solo essere associata a una sua diminuzione.

In modo analogo si dimostra che in un sistema a volume e temperatura costanti vale la relazione:

[130] $$dF_{T,V}\leq 0$$

compatibilmente con un valore minimo della funzione energia libera di Helmholtz in condizioni di equilibrio.

Per completare l'analisi fin qui svolta è importante ricordare che uno stato di equilibrio è stabile se una piccola alterazione dei parametri che lo individuano dà origine a un processo spontaneo che riporta il sistema nelle condizioni iniziali. Viceversa, se tale alterazione induce una trasformazione che lo allontana dallo stato iniziale esso si dice instabile.

In termodinamica, la stabilità degli stati di equilibrio di un sistema isolato dipende dal segno del differenziale secondo dell'entropia, che deve essere positivo compatibilmente con un valore minimo di tale grandezza. Se, viceversa, ci si riferisce a stati di equilibrio caratterizzati da valori estremi dell'energia interna o delle funzioni che esprimono le varie energie libere, tale differenziale secondo deve essere negativo,

compatibilmente con un valore massimo di tali funzioni di stato. Le alterazioni dei valori dei parametri dai valori stazionari sono dovute alle loro fluttuazioni casuali conseguenti ai moti di gruppi di molecole.

2.1.17 Dipendenza delle funzioni dell'energia libera dalla temperatura

Ricordando la seconda delle [122] e la [104] si può scrivere:

[131] $$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S = \frac{F-U}{T}$$

È facile verificare che questa equazione si identifica con la seguente:

[132] $$\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -\frac{U}{T^2}$$

Ne consegue che, nota l'energia interna in funzione della temperatura, è possibile ottenere la dipendenza della funzione dell'energia libera di Helmholtz dalla temperatura integrando la [132]:

[133] $$F = -T\left(\int \frac{U}{T^2}\, dT + \text{cost}\right)$$

Analogamente, dalla prima delle relazioni [122] e dalla [106] si ottiene:

[134] $$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S = \frac{G-U}{T}$$

che si identifica con la seguente equazione differenziale:

[135] $$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{P,n} = -\frac{H}{T^2}$$

La variazione dell'energia libera di Gibbs con la temperatura si valuta quindi mediante la relazione:

[136] $$G = -T\left(\int \frac{H}{T^2} + \text{costante}\right)$$

La [132] e la [135] sono note come equazioni di Gibbs-Helmholtz.

2.1.18 Miscele e grandezze parziali molari

Per completare la trattazione sviluppata precedentemente è opportuno esaminare alcuni aspetti del comportamento termodinamico delle miscele di più componenti. La loro trattazione procede dalla conoscenza di un'adeguata equazione di stato, che per una miscela di gas ideali ha la forma:

[137] $$PV = \sum_i n_i RT$$

Le equazioni di stato delle miscele fluide reali ci offrono un legame fra le variabili P-V-T e il numero di moli dei diversi componenti:

[138] $$\phi(P,V,T,n_i) = 0$$

Il calcolo delle grandezze e delle funzioni estensive Y di una miscela a più componenti viene condotto mediante l'impiego di opportune grandezze intensive, che vengono definite come i loro valori parziali molari rispetto al componente i:

[139] $$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

In particolare, $\bar{V}_i = (\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ viene detto volume parziale molare, $\bar{H}_i = (\partial H/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq 1}}$ viene detta entalpia parziale molare del componente i, e così via. Inoltre, abbiamo già visto che il potenziale chimico di un componente i è definito come $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$ e inoltre è valida la relazione:

[140] $$dY_{P,T} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{j\neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_{j\neq 2}} dn_2 + \ldots = \sum_i \bar{Y}_i dn_i$$

Le grandezze parziali molari sono grandezze intensive. Pertanto esse non dipendono dalla quantità totale dei diversi costituenti presenti nella miscela, ma unicamente dalle loro quantità relative e, quindi, solo dalla composizione. La composizione di un sistema a più componenti può essere caratterizzata assegnando le concentrazioni molari C_i (moli/volume) dei diversi componenti o più comunemente le frazioni molari x_i, espresse al solito dal rapporto fra le moli di un generico componente n_i e le moli totali n_T. Da quanto precede consegue che, se a una data soluzione, a temperatura e pressione costanti, si aggiungono i diversi costituenti contemporaneamente, tenendo costanti i loro rapporti, i valori delle grandezze parziali molari della soluzione restano costanti. In altri termini, si può riscrivere l'equazione [140] nella forma:

[141] $$dY_{P,T} = \left(\sum_i \bar{Y}_i x_i\right) dn_T$$

Integrando si ottiene:

[142] $$Y = \left(\sum_i \bar{Y}_i x_i\right) n_T = \sum_i \bar{Y}_i n_i$$

o anche, riferendosi a una mole:

[143] $$\tilde{Y} = \sum_i \bar{Y}_i x_i$$

Per esempio, il volume, l'entalpia e l'energia libera di Gibbs molari di una miscela sono espressi rispettivamente da:

[144] $$\tilde{V} = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2 + \ldots = \sum_i \bar{V}_i x_i$$

[145] $$\tilde{H} = \bar{H}_1 x_1 + \bar{H}_2 x_2 + \ldots = \sum_i \bar{H}_i x_i$$

[146] $$\tilde{G} = \bar{G}_1 x_1 + \bar{G}_2 x_2 + \ldots = \sum_i \bar{G}_i x_i = \sum_i \mu_i x_i$$

Differenziando la [142] si ottiene:

[147] $$dY = \sum_i \bar{Y}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{Y}_i$$

che risulta confrontabile con la [140] solo se:

[148] $$\sum_i n_i d\bar{Y}_i = n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2 + \ldots = 0$$

Pertanto, a seguito di una variazione infinitesima della composizione del sistema, a temperatura e pressione costanti, le variazioni delle diverse grandezze parziali molari sono legate tra loro dalla precedente relazione. Se nella [148] si considera il numero di moli di un costituente, per esempio n_1, come variabile principale, si ottiene:

[149] $$n_1 \frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial n_1} + \ldots = 0$$

In realtà:

[150] $$\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial n_1} = \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right) = \frac{\partial}{\partial n_2}\left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right) = \frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_2}$$

per cui:

[151] $$n_1\left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_1}\right)+n_2\left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_2}\right)+\ldots=0$$

Nel caso di una soluzione binaria, riferendosi a una mole, la [149] assume la forma:

[152] $$x_1\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_1}+x_2\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_1}=0$$

e quindi:

[153] $$\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_1}=-\frac{x_2}{x_1}\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_1}=\frac{x_1-1}{x_1}\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_1}$$

Pertanto, se sono noti i valori di una delle grandezze parziali molari di un componente in funzione della composizione, integrando la [153] si possono ricavare i valori della $\bar{Y}_1$ dell'altro componente.

Bibliografia generale

Abbott M.M., van Ness H.C. (1972) *Schaum's outline of theory and problems of thermodynamics*, New York, McGraw-Hill.

Balzhiser R.E. *et al.* (1972) *Chemical engineering thermodynamics. The study of energy, entropy, and equilibrium*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Callen H.B. (1985) *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*, New York, John Wiley.

Carrà S. (1990) *Termodinamica. Aspetti recenti e applicazioni alla chimica e all'ingegneria*, Torino, Bollati Boringhieri.

Kondepudi D., Prigogine I. (1998) *Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures*, Chichester, John Wiley.

Modell M., Reid C.R. (1974) *Thermodynamics and its applications*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Tisza L. (1966) *Generalized thermodynamics*, Cambridge (MA), MIT Press.

Zemansky M.W. (1968) *Heat and thermodynamics*, New York-London, McGraw-Hill.

Elenco dei simboli

$\tilde{C}_V$	capacità termica, o calore specifico, a volume costante
$\tilde{C}_P$	capacità termica, o calore specifico, a pressione costante
$đ$	differenziale non esatto
F	funzione energia libera di Helmholtz
G	funzione energia libera di Gibbs
H	entalpia
K	energia cinetica
n_i	numero di moli del componente *i*
P	pressione
Q	quantità di calore
R	costante dei gas perfetti pari a 8,314 J/(mol·K)
S	entropia
T	temperatura termodinamica
U	energia interna
u	velocità
V	volume
W	lavoro
x_i	frazione molare del componente *i*
Y	indica una generica grandezza estensiva riferita al sistema, $\tilde{Y}$ il suo valore molare o talora specifico perché riferito all'unità di massa, e $\bar{Y}_i$ il suo valore parziale molare rispetto al componente *i*
$\gamma=C_P/C_V$	esponente dell'equazione di Poisson
μ_i	potenziale chimico del componente *i*
ν_i	coefficiente stechiometrico

Sergio Carrà

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

Stefano Carrà

MAPEI
Milano, Italia

2.2

Termodinamica delle trasformazioni chimiche

2.2.1 Introduzione

Partendo dalle leggi della termodinamica formulate nel 19° secolo nell'ambito dello studio della conversione di varie forme di energia e di quello delle macchine termiche, è possibile caratterizzare in modo quantitativo i fenomeni più vari, calcolando per es. la quantità di calore necessaria per fare avvenire un certo processo chimico o le condizioni di equilibrio a cui giunge una data reazione chimica.

Con l'espressione condizione di equilibrio si intende quella situazione raggiunta dopo un certo tempo (teoricamente infinito) da una data quantità di materia (sistema) soggetta a determinati vincoli (per es., quello di non variare il valore della temperatura e della pressione), e da cui non ha più alcuna tendenza a spostarsi. Più precisamente, intendendo con *stato* l'insieme dei valori assunti dalle grandezze termodinamiche di un sistema in una data condizione, questo è detto di *equilibrio stabile* se è indipendente dal tempo e dalla sua storia precedente e se è in grado di resistere inalterato a fluttuazioni di limitata entità nei valori di quelle grandezze, altrimenti si ha uno *stato di non equilibrio* oppure uno *stato di equilibrio metastabile*.

Gli stati di equilibrio rappresentano il principale campo di applicazione delle leggi della termodinamica. In altri termini, tali leggi ci consentono di conoscere qual è lo stato finale raggiungibile da un qualsiasi sistema, ma non come questo ci arriva né con quale velocità. Nel caso delle trasformazioni chimiche, per es., la termodinamica consente di sapere se certi composti chimici si trasformano spontaneamente in altri composti (oppure no) e la quantità dei diversi prodotti finali all'equilibrio, ma non consente di sapere né come né in quanto tempo avviene la trasformazione, ovvero, nel nostro caso, il riarrangiamento degli atomi presenti in un sistema all'interno delle molecole di diversi composti.

Nello studio termodinamico delle trasformazioni chimiche, solitamente si trascurano gli effetti di superficie e di deformazione e gli sforzi viscosi, cosicché il solo sforzo meccanico esterno considerato è quello di una pressione uniforme. Inoltre, sono solitamente trascurabili gli effetti dovuti a campi di potenziale (per es., elettrico o gravitazionale), così come quelli derivanti da trasformazioni nucleari o da variazioni macroscopiche dell'energia cinetica del sistema.

A parte queste semplificazioni, ci sono altri due vincoli a cui un sistema in cui avviene una trasformazione chimica deve sottostare: quello di conservazione della materia (o *vincolo stechiometrico*), consistente nel fatto che in una trasformazione chimica gli atomi vengono scambiati tra molecole diverse, ma non si creano o si distruggono, e quello di non negatività del numero di moli (ossia che un numero di moli negativo non ha alcun significato fisico). Questi due vincoli, apparentemente banali, hanno in realtà una grande importanza pratica nel calcolo delle condizioni di equilibrio di sistemi reali.

Sulla base di queste assunzioni è possibile definire il problema da risolvere: calcolare il valore di alcune grandezze che caratterizzano un sistema in cui possono aver luogo trasformazioni chimiche quando sia stato raggiunto lo stato di equilibrio (per es., il numero di moli dei diversi composti presenti nel sistema) sulla base dei valori assegnati di altre grandezze (per es., temperatura, pressione e così via). È importante sottolineare che tale stato può essere ipotetico, raggiungibile dal sistema solo in un tempo infinito; infatti, la velocità con cui un sistema si evolve dallo stato iniziale a quello di equilibrio è un problema che esula dalla termodinamica ed è, nel caso di sistemi reagenti, l'ambito di studio della cinetica chimica. Ciò nonostante, le informazioni che possono essere dedotte da uno studio termodinamico, cioè l'identificazione delle condizioni asintotiche di equilibrio a cui un sistema reagente può giungere, sono assai importanti in quanto definiscono, appunto, una condizione limite che non può essere superata, la cui struttura teorica fu definita alla fine del 19° secolo dai fondamentali lavori di Josiah Willard Gibbs (Gibbs, 1928).

Il problema principale, non ancora completamente risolto, al fine di ottenere soluzioni nella forma di valori numerici utilizzabili nella pratica, consiste nella rappresentazione della realtà attraverso modelli. In altri termini, la descrizione modellistica ancora incompleta delle interazioni molecolari spesso non consente di valutare correttamente le funzioni termodinamiche necessarie per caratterizzare le condizioni di equilibrio di un sistema reale.

Nel seguito verranno discussi sia l'impianto teorico generale necessario per la definizione delle condizioni di equilibrio di un sistema in cui possono avvenire trasformazioni chimiche, sia alcuni casi particolari di rilevante interesse applicativo.

2.2.2 Bilancio di materia

Le leggi della termodinamica possono essere formalizzate nelle equazioni di bilancio. Un bilancio è la traduzione in termini matematici dell'affermazione che, per ogni data grandezza estensiva (per es. il numero di moli) in un sistema, la somma dei flussi netti entranti e della quantità netta prodotta nell'unità di tempo deve essere uguale alla variazione netta nel tempo della quantità presente all'interno del sistema stesso. Col termine flussi netti entranti nel sistema si intende la differenza tra i flussi entranti e quelli uscenti; con quantità netta prodotta, la differenza tra la quantità prodotta e quella consumata in un intervallo di tempo infinitesimo *dt*, divise per *dt*; con variazione netta nel tempo, la differenza tra l'aumento e la diminuzione della quantità presente all'interno del sistema stesso, sempre in un intervallo di tempo infinitesimo *dt*, divisi per *dt*. Questa affermazione – applicata alla materia, all'energia e all'entropia – non è mai stata smentita da alcuna evidenza sperimentale e, quindi, la si ritiene di validità generale.

È invalso l'uso di separare, nella scrittura delle equazioni di bilancio, i flussi associati alle portate massiche che attraversano la superficie di controllo (che delimita il sistema) dagli altri flussi e di considerare separatamente i contributi associati alle portate massiche entranti e quelli associati alle portate massiche uscenti. La formulazione generale di una equazione di bilancio risulta quindi essere:

$$\text{[1]} \qquad (\text{accumulo}) = (\text{in}_{mat}) - (\text{out}_{mat}) + (\text{flussi in}) + (\text{generazione})$$

dove tutti i termini hanno dimensioni pari a quelle della grandezza estensiva sottoposta a bilancio diviso per il tempo. Il termine *accumulo* è positivo se prevale l'aumento all'interno del sistema rispetto alla diminuzione; i flussi associati alle portate materiali che entrano (in_{mat}) o escono (out_{mat}) dal sistema sono entrambi positivi grazie al segno meno posto davanti al termine uscente; il termine *flussi in* tiene conto dei flussi che attraversano la superficie di controllo senza essere associati a flussi materiali e risulta positivo se prevalgono i contributi in ingresso, mentre è negativo se prevalgono quelli in uscita; infine, il termine *generazione* è positivo se prevale la quantità prodotta su quella consumata nell'intervallo di tempo *dt* e negativo viceversa.

Nel caso di sistemi nei quali sia presente più di un composto è possibile applicare la relazione generale di bilancio al numero di moli n_i di ciascuna specie presente nel sistema per ottenere la seguente relazione:

$$\text{[2]} \qquad \frac{dn_i}{dt} = \tilde{n}_{i,in} - \tilde{n}_{i,out} + \tilde{R}_i$$

dove $\tilde{R}_i$ rappresenta la velocità di produzione molare del composto *i*-esimo all'interno del sistema dovuta esclusivamente alle trasformazioni chimiche. Moltiplicando tutti i termini di questa relazione per il peso molecolare del composto il bilancio di materia molare può essere facilmente riscritto in termini massici.

Nell'ambito della termodinamica, però, non è possibile utilizzare il bilancio di materia nella forma completa presentata sopra, in quanto questa disciplina, come si è detto, non si occupa della velocità con cui un sistema si evolve. Il bilancio rappresentato dall'equazione [2], viceversa, descrive la dinamica di un sistema e richiede la conoscenza della velocità di produzione del composto, cioè della velocità delle reazioni chimiche. Nell'ambito della termodinamica, però, si possono utilizzare due forme particolari del bilancio di materia: quello per sistemi chiusi e quello per sistemi aperti che operano in condizioni stazionarie.

Per sistemi chiusi (privi di scambi di materia tra il sistema e l'ambiente esterno) il bilancio precedente diventa:

$$\text{[3]} \qquad \frac{dn_i}{dt} = \tilde{R}_i$$

assumendo che $\tilde{R}_i$ sia una funzione del tempo, moltiplicando entrambi i membri della [3] per *dt* e integrando tra uno stato iniziale qualsiasi e lo stato di equilibrio, si ottiene:

$$\text{[4]} \qquad dn_i = \tilde{R}_i dt \rightarrow \int_{n_i^\circ}^{n_i} dn_i = \int_0^\infty \tilde{R}_i dt \rightarrow n_i - n_i^\circ = \int_0^\infty \tilde{R}_i dt = R_i$$

In questa relazione R_i rappresenta il numero di moli del composto che devono essere prodotte (o consumate, se il valore è negativo) all'interno del sistema attraverso le trasformazioni chimiche per raggiungere le condizioni di equilibrio. Nella relazione finale non è più presente la velocità di produzione, e quindi l'applicazione di questa forma particolare del bilancio di materia rientra nell'ambito della termodinamica.

Per sistemi aperti in condizioni stazionarie (quelle per cui il termine di accumulo è nullo e quindi la quantità di materia presente nel sistema non varia nel tempo) l'equazione di bilancio [2] diventa:

$$\text{[5]} \qquad \tilde{n}_{i,in} - \tilde{n}_{i,out} + \tilde{R}_i = 0$$

Questa relazione trova applicazione in termodinamica se si assume che all'uscita si raggiungano le condizioni di equilibrio. In questo caso, poiché $\tilde{R}_i$ rappresenta la variazione di portata molare del composto *i*-esimo necessaria al raggiungimento delle condizioni di equilibrio, nell'equazione di bilancio non compare più la velocità di produzione. L'applicazione di questa relazione, quindi, rientra ancora nella termodinamica.

2.2.3 Sistemi chiusi

Dovendo discutere di trasformazioni chimiche risulta naturale considerare inizialmente i sistemi chiusi. In tali sistemi, poiché ogni scambio di materia con l'ambiente esterno è impedito per definizione, le variazioni del numero di moli delle specie presenti sono dovute unicamente alle trasformazioni chimiche che avvengono nel sistema stesso.

Relazione generale di equilibrio

In un sistema chiuso la combinazione del primo e del secondo principio della termodinamica fornisce la relazione generale (per maggiori dettagli su questa e altre relazioni termodinamiche fondamentali utilizzate nel seguito, v. cap. 2.1 e Smith e Missen, 1982; Sandler, 1989; Smith *et al*., 1996; Perry e Green, 1998):

$$\text{[6]} \qquad TdS - dU - PdV \geq 0$$

dove l'uguaglianza vale in condizioni di reversibilità. La [6] coinvolge solo funzioni di stato e quindi deve essere soddisfatta per ogni trasformazione spontanea che avviene in un sistema chiuso, comprese le trasformazioni chimiche. Per un sistema soggetto al vincolo di temperatura e pressione costanti, si ha che $dT=dP=0$ e quindi la relazione precedente diventa:

$$\text{[7]} \qquad TdS - dU - PdV = d(TS) - dU - d(PV) = d(TS - U - PV) = -dG \geq 0$$

Pertanto l'energia libera di Gibbs, $G=U+PV-TS$, può solo diminuire a seguito di una trasformazione spontanea e, quindi, in condizioni di equilibrio a temperatura e pressione costanti, essa deve essere minima. Ovviamente, una volta che un sistema ha raggiunto le condizioni di equilibrio mediante una trasformazione qualsiasi (e dunque non necessariamente a temperatura e pressione costanti), la sua energia libera di Gibbs deve essere comunque minima rispetto a qualsiasi variazione dello stato del sistema (in particolare del numero di moli dei composti presenti) a quella temperatura e a quella pressione. Le conclusioni che si traggono partendo dal caso particolare di temperatura e pressione costante sono quindi del tutto generali.

L'applicazione di questa relazione generale di equilibrio a sistemi reali richiede di inserire i vincoli che descrivono il caso reale di interesse; in particolare, il vincolo stechiometrico e quello di non negatività del numero di moli.

Vincolo stechiometrico

La conservazione della materia implica che il numero di moli di una specie atomica nei due stati che si considerano (quello iniziale e quello finale, di equilibrio) deve essere uguale. Quindi, se inizialmente sono presenti nel sistema per es. 50 atomi di idrogeno, nello stato di equilibrio si dovranno ritrovare gli stessi 50 atomi di idrogeno, eventualmente in molecole diverse da quelle in cui erano presenti inizialmente. Questa affermazione può essere formalizzata scrivendo una relazione matematica per ciascuna delle specie atomiche (presenti in numero pari a N_{at}):

$$[8] \qquad \sum_{i=1}^{N} a_{ki} n_i = \sum_{i=1}^{N} a_{ki} n_i^{\circ} = b_k \quad k=1,\ldots,N_{at}$$

in cui a_{ki} è il numero di atomi di tipo k presenti nella molecola della specie i; N il numero di specie molecolari, l'apice ° indica lo stato iniziale e b_k è quindi il numero di atomi k presenti inizialmente. Queste relazioni possono anche essere scritte in una forma vettoriale più compatta:

$$[9] \qquad A\boldsymbol{n} = A\boldsymbol{n}^{\circ} = \boldsymbol{b}$$

dove A è la matrice atomi-specie i cui elementi sono gli a_{ki}. La notazione vettoriale è particolarmente efficace quando si ha un numero elevato di specie atomiche e molecolari.

Il vincolo stechiometrico, rappresentato dalla relazione precedente, deriva dal fatto che $\boldsymbol{b}$ è fissato dallo stato iniziale del sistema ed è costante. Tale vincolo impone che il numero di moli delle specie presenti nello stato di equilibrio non può assumere un valore arbitrario ma deve rispettare le N_{at} relazioni [9].

Considerando, per es., un sistema chiuso in cui siano presenti H_2, O_2 e H_2O, contenente inizialmente una mole di H_2 e due moli di O_2, si può definire un *vettore delle specie* presenti come:

$$[10] \qquad \boldsymbol{S} = [H_2 \quad H_2O \quad O_2]^t$$

dove l'apice t indica il vettore trasposto. Questo vettore serve a ordinare le specie da 1 a N: in questo caso la specie 1 è H_2, la specie 2 è H_2O e la specie 3 è O_2. Il *vettore degli atomi* (che svolge una funzione analoga) è invece:

$$[11] \qquad \boldsymbol{E} = [OH]^t$$

Ne consegue che la matrice atomi-specie in questo caso è:

$$[12] \qquad A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{bmatrix}$$

dove le righe sono relative alle specie atomiche (O e H, dall'alto in basso) e le colonne alle specie molecolari (H_2, H_2O e O_2 da sinistra a destra). Il vettore del numero di moli, sulla base dell'ordinamento deciso per le specie, è quindi:

$$[13] \qquad \boldsymbol{n} = [n_{H_2} \quad n_{H_2O} \quad n_{O_2}]^t$$

e il vettore del numero di moli iniziali in questo caso è

$$[14] \qquad \boldsymbol{n}^{\circ} = [1 \quad 0 \quad 2]^t$$

Il vettore del numero di moli iniziale degli atomi, quindi, è calcolabile come

$$[15] \qquad \boldsymbol{b} = A\boldsymbol{n}^{\circ} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 \\ 2 \end{bmatrix}$$

e il vincolo stechiometrico assume la forma riassunta nelle seguenti equazioni algebriche lineari:

$$[16] \qquad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} n_{H_2} \\ n_{H_2O} \\ n_{O_2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 \\ 2 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{cases} n_{H_2O} + 2n_{O_2} = 4 \\ 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} = 2 \end{cases}$$

che impongono la conservazione del numero di moli di ossigeno e di idrogeno, rispettivamente. Un'importante conseguenza dell'equazione [9] è che il vincolo stechiometrico dipende solo dal numero di moli iniziali degli atomi presenti, e non da quello dei composti. Ciò significa che sistemi contenenti inizialmente un diverso numero di moli delle specie molecolari, ma lo stesso numero di moli delle specie atomiche, originano lo stesso vincolo stechiometrico e quindi raggiungono lo stesso stato di equilibrio. In altri termini, due sistemi chiusi contenenti inizialmente 1 mole di H_2, 1 di H_2O e 0 di O_2, oppure 2 moli di H_2, 0 di H_2O e 0,5 di O_2, contengono entrambi 4 moli di atomi di H e 1 mole di atomi di O e quindi conducono allo stesso vettore $\boldsymbol{b}$. Lo stato di equilibrio che raggiungeranno i due sistemi, per assegnati valori di temperatura e pressione, sarà quindi lo stesso.

L'esistenza del vincolo stechiometrico modifica in modo sostanziale la condizione di equilibrio [7]. Ad assegnati valori della temperatura e della pressione, la condizione di equilibrio del sistema, infatti, non è più caratterizzata dal valore minimo dell'energia libera di Gibbs a quella temperatura e pressione, ma dal minimo valore dell'energia libera di Gibbs che a quella temperatura e pressione soddisfa il vincolo stechiometrico. In termini matematici, il problema non si presenta più come la ricerca del minimo assoluto di una funzione, ma come la ricerca di un minimo vincolato. Questo può essere fatto utilizzando diversi metodi, tra cui i più utilizzati sono quello stechiometrico (o del grado di avanzamento) e quello non stechiometrico (solitamente basato sul metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange).

Metodo del grado di avanzamento per sistemi semplici

Tornando all'esempio del sistema chiuso contenente H_2, H_2O e O_2 utilizzato in precedenza, si nota come grazie al vincolo stechiometrico (cioè alle due equazioni [16]), il numero di incognite del problema (rappresentate dal numero di moli dei composti presenti nello stato di equilibrio) non è più pari al numero di composti presenti (3 in questo esempio: numero di moli di H_2, H_2O e O_2), ma al numero di composti presenti meno il numero di vincoli rappresentati dalle equazioni [9]. Nell'esempio considerato il numero di vincoli è pari a 2 e quindi il numero di variabili indipendenti è pari a $3-2=1$. Ciò significa che, una volta noto il valore del numero di moli di un

composto, quello degli altri due composti è fissato dal vincolo stechiometrico e può essere calcolato con le due equazioni [16]. In generale, il numero NA di equazioni indipendenti presenti nel sistema algebrico lineare [9] è pari al rango della matrice atomi-specie A:

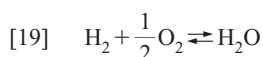
$$[17] \quad NA = \text{rango}\ (A)$$

dove NA risulta solitamente, ma non sempre, pari al numero di specie atomiche presenti nel sistema, N_{at}. Per es., si verifica facilmente che un sistema contenente NH_3, CO_2, H_2O e $CO(NH_2)_2$ coinvolge 4 specie atomiche (N, H, C e O), ma dai bilanci materiali su tali specie atomiche si originano solo 3 equazioni indipendenti. Infatti, in questo caso, il rango della matrice atomi-specie è 3. In generale, quindi, il numero di variabili indipendenti del problema, indicato nel seguito con NR, è pari al numero di specie presenti, N, meno il numero di equazioni indipendenti che nascono dalle relazioni [9], NA:

$$[18] \quad NR = N - NA$$

Il calcolo del numero di moli di tutte le specie presenti in condizioni di equilibrio richiede quindi la scrittura di NR equazioni per la valutazione del numero di moli di NR composti; il numero di moli dei rimanenti NA composti può poi essere calcolato dalle NA equazioni indipendenti [9]. Un metodo molto utilizzato per ridurre il numero delle variabili da N a NR (tenendo implicitamente conto delle NA equazioni derivanti dal vincolo stechiometrico) è quello del grado di avanzamento. Per semplicità di esposizione verrà discusso dapprima il caso particolare di $NR=1$ (che identifica i cosiddetti *sistemi semplici*); mentre la generalizzazione al caso di $NR>1$ (i cosiddetti *sistemi complessi*) verrà discussa in seguito.

Nella scrittura di una reazione per ottenere delle informazioni di tipo quantitativo è necessario bilanciare la stessa introducendo i coefficienti stechiometrici:

$$[19] \quad H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows H_2O$$

È noto che bilanciare una reazione chimica significa imporre che il numero di atomi di una data specie presenti tra i reagenti sia uguale al numero di atomi di quella specie presenti tra i prodotti: ciò non significa altro che imporre il vincolo stechiometrico [9]. In altri termini, una reazione chimica bilanciata impone che, affinché i bilanci materiali sulle specie atomiche siano rispettati, la variazione del numero di moli di ciascuna specie non può essere arbitraria, ma deve rispettare il vincolo stechiometrico. Nella termodinamica delle trasformazioni chimiche, quindi, una reazione chimica può essere vista come una *equazione stechiometrica* che traduce il principio di conservazione della materia a livello di specie atomiche. Per questo risulta più utile, anche se meno intuitivo, scrivere una reazione chimica nella forma:

$$[20] \quad 0 = -H_2 - \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 0 = \sum_{j=1}^{N} \nu_j S_j$$

dove S_j indica i diversi composti e ν_j i relativi coefficienti stechiometrici assunti con una convenzione di segno: positivi per i prodotti e negativi per i reagenti. In questo modo, a ogni equazione stechiometrica risulta associato un vettore stechiometrico, i cui elementi sono appunto i coefficienti stechiometrici. Per es., utilizzando l'ordinamento dei composti definito dal vettore [10], alla reazione [19] viene associato il seguente vettore stechiometrico:

$$[21] \quad \boldsymbol{\nu} = \left[-1 + 1 - \frac{1}{2} \right]^t$$

Il vettore stechiometrico risulta utile per tradurre in una forma matematica semplice l'affermazione che la variazione del numero di moli delle specie presenti in una reazione chimica bilanciata non può essere arbitraria, ma deve rispettare il vincolo stechiometrico. Considerando per es. la reazione precedente, il vincolo indotto dal bilanciamento della reazione impone che se scompare una mole di H_2 deve scomparire mezza mole di O_2 e deve formarsi una mole di H_2O, secondo la relazione

$$[22] \quad \frac{\Delta n_{H_2}}{\nu_{H_2}} = \frac{\Delta n_{O_2}}{\nu_{O_2}} = \frac{\Delta n_{H_2O}}{\nu_{H_2O}}$$

dove col simbolo Δ si è indicata una variazione. Un'equazione stechiometrica bilanciata impone, quindi, che il rapporto tra la variazione del numero di moli di un composto e il relativo coefficiente stechiometrico sia uguale per tutti i composti presenti nella reazione bilanciata, ovvero, in termini differenziali:

$$[23] \quad \frac{dn_j}{\nu_j} = d\lambda \quad j = 1, \ldots, N$$

dove λ è il grado di avanzamento della reazione. Integrando la [23] tra lo stato di equilibrio e quello iniziale si ottiene la relazione generale:

$$[24] \quad \int_{n_j^\circ}^{n_j} dn_j = \int_0^\lambda \nu_j d\lambda \rightarrow n_j - n_j^\circ = \nu_j \lambda$$

che può essere riassunta nella forma vettoriale:

$$[25] \quad \boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}^\circ + \boldsymbol{\nu}\lambda$$

Questa relazione è nota come legge delle proporzioni definite. Confrontando la [25] con la [4] appare evidente che le due equazioni coincidono, pur di definire il termine di generazione per sistemi semplici come:

$$[26] \quad R_j = \nu_j \lambda$$

La [25], quindi, rappresenta i bilanci materiali per i singoli composti in una forma che include implicitamente il vincolo stechiometrico e consente di calcolare il numero di moli di tutte le specie presenti nella reazione bilanciata sulla base della conoscenza del numero di moli iniziali, del vettore stechiometrico e della sola variabile λ. In altri termini, per i sistemi semplici è sufficiente conoscere il valore di una variabile (λ, che coincide con la variazione del numero di moli di una specie con coefficiente stechiometrico uguale a $+1$) per calcolare la variazione del numero di moli di tutte le specie presenti.

È importante sottolineare che la reazione chimica utilizzata deve contenere tutte le specie presenti (a parte eventuali composti inerti), ma non rappresenta la reazione chimica che effettivamente avviene a livello molecolare, poiché, come già detto, dal punto di vista termodinamico una reazione chimica rappresenta semplicemente un'equazione stechiometrica che traduce il vincolo di conservazione della materia a livello di specie atomiche.

L'equazione necessaria per calcolare il valore del grado di avanzamento in condizioni di equilibrio viene ricavata dalla [7], che, ricordiamolo, è la relazione generale di equilibrio a temperatura e pressione costante:

$$[27] \quad dG_{T,P} = 0$$

Ricordando l'espressione differenziale dell'energia libera di Gibbs G si ottiene la seguente relazione:

$$[28] \qquad dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i \rightarrow dG_{T,P} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i = 0$$

con μ_i potenziale chimico della specie i-esima.

Inserendo la [24] in questa equazione si ottiene:

$$[29] \qquad \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \nu_i d\lambda = d\lambda \left(\sum_{i=1}^{N} \mu_i \nu_i \right) = 0$$

Poiché la variazione infinitesima del grado di avanzamento è arbitraria, la condizione di equilibrio si riduce alla relazione seguente, che rappresenta la condizione di minimo dell'energia libera di Gibbs a temperatura e pressione costanti che soddisfa il vincolo stechiometrico:

$$[30] \qquad \sum_{i=1}^{N} \mu_i \nu_i = 0$$

Il potenziale chimico μ_i è legato in forma differenziale alla fugacità $\hat{f}_i$ dalla definizione data da Gilbert Newton Lewis:

$$[31] \qquad d\mu_i = RTd\ln \hat{f}_i$$

Questa relazione può essere integrata tra lo stato del sistema e uno stato di riferimento arbitrario, che deve necessariamente essere alla stessa temperatura del sistema, mentre la sua composizione di solito, anche se non necessariamente, viene scelta come composto puro. Altre scelte comuni, in particolare per sistemi in fase liquida, sono il composto in una data miscela a diluizione infinita o a molalità unitaria. Lo stato di aggregazione e la pressione, anch'essi arbitrari, vengono invece scelti in modo da semplificare i calcoli. Il risultato dell'integrazione, in termini generali, è la relazione seguente:

$$[32] \qquad \mu_i(T,P,\boldsymbol{x}) - \mu_i^\circ(T,P^\circ,\boldsymbol{x}^\circ) = RT\ln\left[\frac{\hat{f}_i(T,P,\boldsymbol{x})}{\hat{f}_i^\circ(T,P^\circ,\boldsymbol{x}^\circ)}\right] = RT\ln[a_i(T,P,P^\circ,\boldsymbol{x},\boldsymbol{x}^\circ)]$$

dove è stata introdotta l'attività, a_i, definita come il rapporto tra la fugacità $\hat{f}_i$ di un composto nelle condizioni del sistema e la fugacità $\hat{f}_i^\circ$ dello stesso composto nello stato di riferimento scelto. Con l'apice ° si è indicato lo stato di riferimento scelto che, si noti, può essere diverso per ciascun composto considerato. Viceversa, per un dato composto, è ovviamente necessario utilizzare lo stesso stato di riferimento sia per il calcolo dell'attività, sia per il calcolo del potenziale chimico di riferimento.

Inserendo quest'ultima espressione del potenziale chimico nella relazione di equilibrio [30] e rimaneggiando algebricamente l'equazione risultante, si perviene alla relazione:

$$[33] \qquad \sum_{i=1}^{N} \nu_i \mu_i^\circ + RT\ln\prod_{i=1}^{N} a_i^{\nu_i} = 0$$

Si sottolinea nuovamente che i due termini presenti nella [33] non sono indipendenti, in quanto ciascun termine della sommatoria e della produttoria ha in comune lo stato di riferimento, che deve essere lo stesso per i termini omologhi.

Il primo termine della [33] può essere calcolato ricordando che il potenziale chimico di un composto puro coincide con l'energia libera di Gibbs parziale molare. Solo per un composto puro il potenziale chimico coincide con l'energia libera di Gibbs molare. Di conseguenza la sommatoria dei potenziali chimici nello stato di riferimento viene solitamente indicata come la variazione dell'energia libera della reazione nello stato di riferimento, ΔG_R°.

Il significato fisico del ΔG_R° può essere evidenziato utilizzando la relazione che lega l'energia libera di Gibbs di un sistema ai valori dell'energia libera di Gibbs parziale molare $\bar{G}$ e del numero di moli di ciascun composto:

$$[34] \qquad G = \sum_{i=1}^{N} n_i \bar{G}_i$$

Ricordando la convenzione di segno introdotta per i coefficienti stechiometrici e considerando due sistemi contenenti l'uno un numero di moli dei reagenti pari ai coefficienti stechiometrici (in valore assoluto) dei reagenti stessi, e l'altro un numero di moli dei prodotti pari ai coefficienti stechiometrici dei prodotti della reazione, l'espressione del ΔG_R° può essere scritta nella forma:

$$[35] \qquad \Delta G_R^\circ = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \mu_i^\circ = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \bar{G}_i^\circ = \sum_{prodotti} n_i \bar{G}_i^\circ - \sum_{reagenti} n_i \bar{G}_i^\circ = G_{prodotti}^\circ - G_{reagenti}^\circ$$

La [35] indica come il ΔG_R° può essere interpretato come la variazione di energia libera di Gibbs che si ha trasformando un sistema costituito dai reagenti, presenti con un numero di moli pari ai propri coefficienti stechiometrici e nello stato di riferimento scelto, in un sistema costituito dai prodotti, presenti anch'essi con un numero di moli pari ai propri coefficienti stechiometrici e nello stato di riferimento scelto. In altri termini, il ΔG_R° indica la variazione di energia libera di Gibbs che si ha trasformando, nello stato di riferimento scelto, i reagenti presenti in quantità stechiomentrica nei prodotti. Per es., utilizzando come stato di riferimento i composti puri e ricordando che per i composti puri le grandezze parziali molari coincidono con le grandezze molari, il ΔG_R° della reazione $CO+1/2O_2 \rightleftarrows CO_2$ è pari a $\Delta G_R^\circ = -g_{CO}^\circ - 1/2 g_{O_2}^\circ + g_{CO_2}^\circ$, cioè alla variazione di energia libera di Gibbs che si ha quando una mole di CO e mezza mole di O_2 puri si trasformano in una mole di CO_2 puro.

Analogamente si definisce anche una variazione di entalpia di reazione H nello stato di riferimento:

$$[36] \qquad \Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \bar{H}_i^\circ = \sum_{prodotti} n_i \bar{H}_i^\circ - \sum_{reagenti} n_i \bar{H}_i^\circ = H_{prodotti}^\circ - H_{reagenti}^\circ$$

che indica la variazione di entalpia che si ha trasformando, nello stato di riferimento scelto, i reagenti presenti in quantità stechiomentrica nei prodotti. Ricordando che l'entalpia coincide col calore scambiato a pressione costante, tale variazione di entalpia coincide anche col calore messo in gioco in tale trasformazione.

Una reazione si dice esotermica se l'entalpia dei prodotti è inferiore a quella dei reagenti (e quindi la trasformazione libera calore) ed endotermica se vale il contrario. Una reazione esotermica è quindi caratterizzata da un $\Delta H_R^\circ < 0$, mentre una reazione endotermica da un $\Delta H_R^\circ > 0$. Come verrà discusso nel seguito, l'entalpia di reazione è utile anche per calcolare il valore dell'energia libera di reazione a diverse temperature.

Considerando un gran numero di reazioni chimiche che coinvolgono un numero ancora maggiore di composti, è evidente che per ottenere un valore dell'entalpia (o dell'energia libera di Gibbs) di reazione consistente è necessario fissare un valore dell'entalpia (o dell'energia libera di Gibbs) di riferimento solo una volta per ciascun elemento. In altri termini, il

calcolo dell'energia libera di Gibbs parziale molare delle diverse specie, nello stato di riferimento scelto per la relazione di equilibrio, richiede la definizione di un altro stato di riferimento (quello in cui si pone che l'energia libera di Gibbs sia nulla) comune per tutte le specie chimiche, in quanto uno stesso atomo può far parte di diversi composti. La scelta di questo stato di riferimento è arbitraria, ma deve essere mantenuta per tutti i composti considerati. Ovviamente, questo stato di riferimento non ha nulla in comune con lo stato di riferimento utilizzato in precedenza nella relazione [32].

Il riferimento solitamente scelto per il calcolo dell'energia libera di Gibbs è quello degli elementi chimici puri nello stato di aggregazione più stabile alla temperatura del sistema e alla pressione di riferimento, così che il ΔG_R° della reazione di formazione di un composto dagli elementi puri, scritta assumendo che si formi una mole del composto, coincida con l'energia libera di Gibbs parziale molare del composto stesso. Considerando per es. la reazione [19] di formazione dell'acqua dagli elementi come composti puri nello stato di riferimento, il ΔG_R° della reazione viene calcolato, ricordando che l'energia libera di Gibbs degli elementi nello stato di riferimento è nulla, come:

$$[37] \qquad \Delta G_R^\circ = \Delta g_{f,H_2O}^\circ = -g_{H_2}^\circ - 1/2 g_{O_2}^\circ + \bar{G}_{H_2O}^\circ = \bar{G}_{H_2O}^\circ = \mu_{H_2O}^\circ$$

dove con $\Delta g_{f,i}^\circ$ si è indicata l'energia libera di Gibbs di formazione del composto i nello stato di riferimento scelto. La relazione operativa per il calcolo del ΔG_R° diviene quindi la seguente:

$$[38] \qquad \Delta G_R^\circ = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \Delta g_{f,i}^\circ$$

Una relazione analoga risulta, seguendo un procedimento simile, per il calcolo dell'entalpia di reazione:

$$[39] \qquad \Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \Delta h_{f,i}^\circ$$

L'aspetto più importante della relazione precedente è che, una volta fissato lo stato di riferimento, il ΔG_R° è un numero che non dipende né dalla pressione né dalla composizione del sistema, ma solo dalla sua temperatura.

I valori dell'energia libera di Gibbs di formazione e dell'entalpia di formazione di molti composti sono tabulati (Perry e Green, 1998) in uno stato di riferimento standard a 298,15 K, 1 bar e a una composizione di riferimento (**tab. 1**); ciò consente di calcolare il ΔG_R°. Volendo calcolare quest'ultimo alla temperatura del sistema è utile conoscere il valore dei $\Delta g_{f,i}^\circ$ a diverse temperature.

Un problema legato all'utilizzazione dei valori dell'energia libera di Gibbs di formazione tabulati in funzione della temperatura è costituito dal fatto che tali valori variano molto rapidamente con la temperatura stessa, rendendo problematica una stima accurata del loro valore alla temperatura desiderata sulla base di pochi valori tabulati. Una possibile alternativa è costituita dall'utilizzazione di valori tabulati della cosiddetta funzione dell'energia libera, definita come $[g(T, 1\,\text{bar}) - h(298\,\text{K}, 1\,\text{bar})]/T$. Questa funzione consente il calcolo dell'energia libera molare di Gibbs a una data temperatura che, assumendo come stato di riferimento il composto puro, coincide col potenziale chimico nello stato di riferimento:

$$[40] \qquad \mu_i^\circ(T, 1\,\text{bar}) = g_i^\circ(T, 1\,\text{bar}) = \Delta h_{f,i}^\circ(298\,\text{K}, 1\,\text{bar}) + T\left[\frac{g(T, 1\,\text{bar}) - h(298\,\text{K}, 1\,\text{bar})}{T}\right]_i$$

L'energia libera di Gibbs molare può anche essere calcolata dai valori assoluti dell'entropia basati sul terzo principio

tab. 1. Entalpie ed energie libere di Gibbs di formazione molare (riferite cioè a 1 mole di composto formato) standard in kJ mol^{-1}. Stato standard per i composti gassosi: gas perfetto puro a 298,15 K e 1 bar; per i composti liquidi e solidi: composto puro liquido o solido a 298,15 K e 1 bar; per i composti in soluzione: soluzione ideale acquosa a molalità unitaria

Composto	Stato	Δh_f°	Δg_f°
acqua	gas	−241,818	−228,572
acqua	liquido	−285,830	−237,129
ammoniaca	gas	−45,940	−16,401
biossido di carbonio	gas	−393,509	−394,359
triossido di zolfo	gas	−395,720	−371,060
biossido di zolfo	gas	−296,830	−300,194
carbonato di calcio	solido	−1.206,920	−1.128,790
cloruro di sodio	soluzione	−407,496(*)	−393,243
cloruro di sodio	solido	−411,670	−384,760
etano	gas	−83,820	−31,855
metano	gas	−74,520	−50,460
monossido di carbonio	gas	−110,525	−137,169
ossido di calcio	solido	−635,090	−604,030

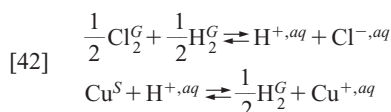
(*) per una soluzione con rapporto molare H_2O/NaCl=400/1.

della termodinamica. Anche questi valori risultano tabulati per molti composti. In questo caso il potenziale chimico nello stato di riferimento viene calcolato come:

$$\mu_i^\circ(298\,\text{K}, 1\,\text{bar}) = g_i^\circ(298\,\text{K}, 1\,\text{bar}) = \Delta h_{f,i}^\circ(298\,\text{K}, 1\,\text{bar}) - Ts_i^\circ(298\,\text{K}, 1\,\text{bar}) \qquad [41]$$

Un'ulteriore alternativa, che verrà discussa più avanti, consiste nel correggere il valore del $\Delta G_R^\circ(298{,}15\,\text{K}, 1\,\text{bar})$ utilizzando opportune relazioni termodinamiche.

Infine, è necessario puntualizzare, a completamento di quanto riportato circa gli stati di riferimento per il calcolo dell'energia libera di Gibbs, che per gli ioni in soluzione acquosa la reazione di formazione, dovendo essere elettricamente neutra, coinvolge anche una specie carica a cui deve essere assegnato per convenzione un valore nullo dell'energia libera di Gibbs. Nella pratica è stata scelta tale specie come lo ione H^+ in soluzione acquosa a molalità unitaria. Ne consegue che $\Delta g_{f,H^+}^{\circ,aq\,m=1}=0$ per ogni temperatura. Quindi, per es., i $\Delta g_{f,i}^\circ$ per gli ioni cloro e rame in soluzione acquosa a molalità unitaria si riferiscono alle seguenti reazioni di formazione:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}Cl_2^G + \frac{1}{2}H_2^G \rightleftarrows H^{+,aq} + Cl^{-,aq} \\ &Cu^S + H^{+,aq} \rightleftarrows \frac{1}{2}H_2^G + Cu^{+,aq} \end{aligned} \qquad [42]$$

Una volta calcolato il ΔG_R° è necessario porre l'attenzione sul secondo termine della relazione [33], che prende solitamente il nome di costante di equilibrio della reazione, K:

$$K = \prod_{i=1}^{N} a_i^{\nu_i} \qquad [43]$$

Poiché l'attività è definita come rapporto di fugacità, la costante di equilibrio può essere calcolata utilizzando le usuali relazioni per il calcolo della fugacità dei composti puri e in miscela.

La costante di equilibrio, quindi, attraverso l'espressione della fugacità, dipende dalla composizione del sistema. Poiché la composizione del sistema può essere calcolata sulla base del numero di moli dei composti in esso presenti, la costante di equilibrio dipende dal grado di avanzamento della reazione λ attraverso le relazioni [25], come verrà discusso nel seguito.

Fissate la temperatura e la pressione del sistema e dello stato di riferimento per tutti i composti, la relazione

$$K = \prod_{i=1}^{N} a_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right) \qquad [44]$$

rappresenta un'equazione nella sola incognita λ che può essere risolta. Si tratta spesso di un'equazione algebrica non lineare che non ammette soluzione analitica e che può presentare più di una radice. Il fatto che una radice dell'equazione abbia senso fisico o meno non può essere dedotto immediatamente (il grado di avanzamento può assumere *a priori* qualsiasi valore, positivo o negativo) ma discende dal vincolo di non negatività. Il valore accettabile del grado di avanzamento è quello che non prevede alcun numero di moli negativo. Noto il grado di avanzamento, attraverso le relazioni [25] è possibile calcolare il numero di moli di tutte le specie e quindi la composizione del sistema, per es. in termini di frazione molare.

Se, a una data temperatura, una reazione è caratterizzata da un $\Delta G_R^\circ(T)<0$ (il che implica una $K(T)>1$), si dice, per convenzione, che la reazione è termodinamicamente favorita. In pratica ciò significa che un sistema mantenuto alla temperatura assegnata e contenente inizialmente tutte le specie coinvolte nella reazione con attività unitaria evolve spontaneamente verso i prodotti. In altri termini, alla temperatura assegnata i prodotti considerati sono più stabili dei reagenti considerati.

Analogamente, se un composto è caratterizzato a una certa temperatura da un $\Delta g_{f,i}^\circ(T)<0$, si dice per convenzione che la formazione di questo composto dagli elementi alla temperatura assegnata è termodinamicamente favorita. In altri termini, il composto alla temperatura assegnata e nelle condizioni di riferimento è più stabile degli elementi da cui si forma, anch'essi nelle condizioni di riferimento.

A titolo di esempio, la stabilità degli idrocarburi è riportata in funzione della temperatura nella **fig. 1**, nella forma del cosiddetto diagramma di Francis, nel quale vengono riportati in funzione della temperatura i valori dell'energia libera di Gibbs di formazione degli idrocarburi divisi per il numero di atomi di carbonio contenuti nella molecola dell'idrocarburo, $n_{C,i}$. Dividere per il numero di atomi di carbonio consente un confronto immediato e diretto della stabilità degli idrocarburi l'uno rispetto all'altro. Considerando, infatti, una reazione che coinvolga due idrocarburi e gli elementi H e C, quale, per es., la conversione del metano in acetilene $2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2+3H_2$, si dice che a una certa temperatura l'acetilene è termodinamicamente più stabile del metano se per la reazione considerata $\Delta G_R^\circ(T)<0$. La variazione di energia libera della reazione considerata è pari a $\Delta G_R^\circ(T)=\Delta g_{f,C_2H_2}^\circ(T)-2\Delta g_{f,CH_4}^\circ(T)$. Dividendo questa espressione per 2 si ottiene la relazione $\Delta G_R^\circ(T)/2=\Delta g_{f,C_2H_2}^\circ(T)/2-\Delta g_{f,CH_4}^\circ(T)$, che mostra come la differenza tra i valori dei $\Delta g_{f,i}^\circ(T)/n_{C,i}$ è proporzionale al $\Delta G_R^\circ(T)$. Poiché per

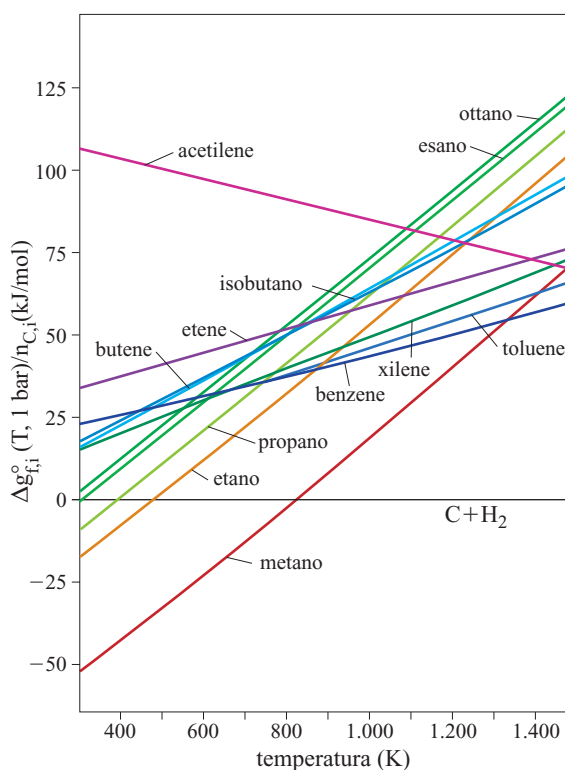



fig. 1. Diagramma di Francis per alcuni idrocarburi. In ordinata è riportata l'energia libera molare di Gibbs di formazione dei composti divisa per il numero di atomi di carbonio presenti nella molecola.

valutare la stabilità relativa degli idrocarburi interessa solo il segno del $\Delta G_R^\circ(T)$ e non il suo valore assoluto, dal confronto dei valori letti sul diagramma di Francis per i due idrocarburi considerati si può immediatamente risalire al segno del $\Delta G_R^\circ(T)$ e quindi alla stabilità relativa dei due idrocarburi. Se, a una data temperatura (per es., 1.000 K), la curva relativa al metano si trova al di sotto di quella relativa all'acetilene, è immediato dedurne che $\Delta G_R^\circ(T)>0$ e quindi che la reazione è termodinamicamente sfavorita e il metano è più stabile dell'acetilene. Se, invece, per es. a 1.500 K, la curva relativa al metano si trova al di sopra di quella relativa all'acetilene, è immediato dedurne che $\Delta G_R^\circ(T)<0$ e quindi che la reazione è termodinamicamente favorita e l'acetilene è più stabile del metano. L'inversione della stabilità relativa di due idrocarburi si ha quindi all'incrocio delle relative curve sul diagramma di Francis; la temperatura a cui avviene tale incrocio viene detta temperatura di inversione. A questa temperatura per la reazione considerata $\Delta G_R^\circ(T)=0$. Inoltre, è anche immediato verificare se un idrocarburo è più stabile o meno degli elementi da cui si forma. Si osserva, per es., che solo le paraffine, e solo al di sotto di una certa temperatura, sono più stabili degli elementi che le costituiscono. È questa la ragione per cui in natura non si trovano idrocarburi olefinici. A temperature elevate gli idrocarburi insaturi divengono più stabili dei relativi idrocarburi saturi; grazie a ciò è possibile deidrogenare le paraffine ad alta temperatura. A basse temperature l'acetilene è molto instabile, infatti è ben nota la sua tendenza a decomporsi in modo esplosivo. Tra le paraffine, la più stabile termodinamicamente è il metano; le curve relative alle altre paraffine traslano verso l'alto in modo praticamente parallelo, tendendo a una curva limite all'aumentare del numero di atomi di carbonio.

Se, sempre a una data temperatura, una reazione è caratterizzata da un $\Delta G_R^\circ(T)<<0$ (il che implica una $K(T)>>1$), si dice che la reazione è completamente spostata verso i prodotti. In pratica questo significa che, all'equilibrio, in un sistema mantenuto alla temperatura assegnata i reagenti sono presenti in quantità trascurabili. Analogamente se una reazione, a una data temperatura, è caratterizzata da un $\Delta G_R^\circ(T)>>0$ (il che implica una $K(T)<<1$), si dice che la reazione è completamente spostata verso i reagenti. In pratica ciò significa che, in un sistema all'equilibrio mantenuto alla temperatura assegnata, i prodotti sono presenti in quantità trascurabili.

Si noti che le costanti di equilibrio sono adimensionali, poiché le attività, definite come rapporto di fugacità, sono anch'esse adimensionali. D'altro canto, in particolare per le reazioni che avvengono in fase liquida dove la previsione dei coefficienti di attività in sistemi complessi può non essere agevole, sono frequentemente utilizzati i rapporti di equilibrio, il valore dei quali viene misurato sperimentalmente; essi sono definiti in modo analogo alla costante di equilibrio, sostituendo alle attività espressioni della concentrazione, quali la frazione molare y, la concentrazione molare C, la pressione parziale P:

$$K_C=\prod_{i=1}^{N} C_i^{\nu_i}$$

[45] $$K_y=\prod_{i=1}^{N} y_i^{\nu_i}$$

$$K_P=\prod_{i=1}^{N} P_i^{\nu_i}$$

I rapporti di equilibrio non sono necessariamente adimensionali, in quanto rappresentano semplicemente una sintesi dei valori della concentrazione misurati sperimentalmente in condizioni di equilibrio per un dato sistema. La loro affidabilità è limitata all'intervallo di condizioni (quali temperatura, pressione, composizione, ecc.) indagato sperimentalmente. La loro mancanza di generalità, e quindi l'impossibilità di estrapolarne le previsioni fuori dall'intervallo indagato sperimentalmente, deriva dal fatto che tali rapporti non sono correlati al ΔG_R° e quindi non rappresentano la relazione termodinamica generale di equilibrio di un sistema.

Come accennato in precedenza, la scelta di un opportuno stato di riferimento per i reagenti e i prodotti rende più agevoli i calcoli di equilibrio e il reperimento delle informazioni termodinamiche necessarie. Di seguito sono riassunti alcuni degli stati di riferimento standard più utilizzati. Per ciascun caso si riportano anche le relative espressioni dell'attività e quella della costante di equilibrio nell'ipotesi che tutti i composti siano nella stessa fase; nel caso in cui alcuni composti siano presenti in fasi diverse si utilizzeranno per ciascuno di essi le relative espressioni dell'attività.

Stato di riferimento standard per composti in fase gassosa

Lo stato di riferimento più utilizzato è quello di gas perfetto puro a P°=1 bar. La fugacità nello stato di riferimento è quindi uguale a 1 bar e l'attività si calcola come:

[46] $$a_i=\frac{\hat{f}_i^G(T,P,\boldsymbol{x})}{1\text{ bar}}=\frac{\hat{\phi}_i^G(T,P,\boldsymbol{x})Px_i}{1\text{ bar}}$$

dove con $\hat{\phi}_i^G=\hat{f}_i^G/Px_i$ si è indicato il coefficiente di fugacità del composto i-esimo in miscela. Il termine unitario al denominatore viene solitamente omesso nella relazione precedente, anche se è importante ricordare che, essendo l'attività una grandezza adimensionale, la pressione presente al numeratore deve essere espressa in bar.

La costante di equilibrio, quindi, assume la forma:

[47] $$K=\prod_{i=1}^{N}(Px_i)^{\nu_i}\prod_{i=1}^{N}(\hat{\phi}_i^G)^{\nu_i}=K_pK_\phi$$

Se il gas, nelle condizioni del sistema, è assimilabile a un gas perfetto (come solitamente avviene a pressioni medio-basse e temperature medio-alte) $K_\phi=1$ e la relazione precedente assume la nota forma di produttoria delle pressioni parziali:

[48] $$K=\prod_{i=1}^{N}(Px_i)^{\nu_i}$$

Le frazioni molari vengono espresse in funzione del grado di avanzamento tramite la relazione [25]:

[49] $$x_i=\frac{n_i}{n_T}=\frac{n_i^\circ+\nu_i\lambda}{\sum_{j=1}^{N}(n_j^\circ+\nu_j\lambda)}$$

e quindi la relazione di equilibrio diventa:

[50] $$\prod_{i=1}^{N}\left[P\frac{n_i^\circ+\nu_i\lambda}{\sum_{j=1}^{N}(n_j^\circ+\nu_j\lambda)}\right]^{\nu_i}=P^\nu\prod_{i=1}^{N}\left[\frac{n_i^\circ+\nu_i\lambda}{\sum_{j=1}^{N}(n_j^\circ+\nu_j\lambda)}\right]^{\nu_i}=$$
$$=\exp\left[-\frac{\Delta G_R^\circ(T,1\text{ bar})}{RT}\right]$$

dove si è indicato con $\nu=\sum_{i=1}^{N}\nu_i$ la somma algebrica dei coefficienti stechiometrici, ciascuno col proprio segno. Si nota che la pressione del sistema influenza le condizioni di equilibrio solo nel caso in cui $\nu=\sum_{i=1}^{N}\nu_i\neq0$. Se $\nu>0$ (cioè se la reazione

avviene con aumento del numero di moli), a un aumento della pressione deve corrispondere una diminuzione del valore della produttoria, cioè una diminuzione delle frazioni molari dei prodotti e un aumento delle frazioni molari dei reagenti: si dice che la reazione si sposta verso i reagenti ed è quindi sfavorita da un aumento di pressione. Questo comportamento è noto come il principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier. Viceversa, il comportamento di un sistema caratterizzato da $\nu<0$ risulta essere opposto.

Noto il ΔG_R° (oltre ovviamente alla temperatura e alla pressione del sistema e ai vettori del numero di moli iniziali e stechiometrico) l'equazione [50] può essere risolta nell'unica incognita λ.

Se il comportamento del gas non è assimilabile a quello di un gas perfetto, i valori dei coefficienti di fugacità presenti nella costante di equilibrio non sono più unitari. In questo caso solitamente $K_\phi \neq 1$ e la composizione del sistema all'equilibrio può essere sensibilmente diversa da quella calcolata con la relazione precedente. In generale, i coefficienti di fugacità, e quindi K_ϕ, dipendono anche dalla composizione del sistema e possono essere calcolati utilizzando opportune equazioni di stato per miscele. Se le miscele gassose possono essere assimilate a miscele ideali, risulta valida la legge di Lewis-Randall e il coefficiente di fugacità non dipende più dalla composizione:

$$[51] \quad \hat{f}_i^G(T,P,\mathbf{x}) = f_i^G(T,P)x_i \rightarrow \hat{\phi}_i^G(T,P,\mathbf{x}) = \phi_i^G(T,P)$$

In altri termini, il coefficiente di fugacità di un composto in miscela risulta uguale a quello dello stesso composto puro alla temperatura e alla pressione della miscela e può essere calcolato con equazioni di stato per composti puri. In questo caso anche $K_\phi = \prod_{i=1}^N (\phi_i^G)^{\nu_i}$ non dipende più dalla composizione (e quindi non dipende nemmeno dal grado di avanzamento). Questo semplifica di molto la risoluzione della relazione di equilibrio che assume la forma:

$$[52] \quad \prod_{i=1}^N \left[\frac{n_i^\circ + \nu_i\lambda}{\sum_{j=1}^N (n_j^\circ + \nu_j\lambda)} \right]^{\nu_i} = \frac{\exp\left[-\frac{\Delta G_R^\circ(T,1)}{RT} \right]}{P^\nu K_\phi(T,P)}$$

In generale il valore di K_ϕ può essere significativamente differente da 1, come mostrato a titolo di esempio nella **fig. 2** per la reazione di sintesi dell'ammoniaca. D'altro canto, però, anche per sistemi non assimilabili a gas perfetti – e quindi con composti caratterizzati da valori di $\phi_i^G \neq 1$ – si possono avere situazioni in cui $K_\phi \approx 1$, come, per es., nel caso della reazione $C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH$ che a 70 bar e 573 K presenta dei valori dei coefficienti di fugacità di circa 0,98, 0,80 e 0,75 per C_2H_4, H_2O e C_2H_5OH, rispettivamente. Questi valori mostrano un comportamento non ideale di alcuni composti, ma forniscono un valore di $K_\phi \approx 1$.

Stato di riferimento standard per composti in fase liquida

In questo caso lo stato di riferimento più utilizzato è un composto liquido puro a $P^\circ = 1$ bar. L'attività si calcola quindi come:

$$[53] \quad a_i = \frac{\hat{f}_i^L(T,P,\mathbf{x})}{f_i^L(T,1\,\text{bar})} = \frac{f_i^L(T,P)x_i\gamma_i(T,P,\mathbf{x})}{f_i^L(T,1\,\text{bar})} = \exp\left(\int_1^P \frac{\nu^L}{RT} dP \right) x_i\gamma_i(T,P,\mathbf{x})$$

dove con $\gamma_i = \hat{f}_i^L / f_i^L x_i$ si è indicato il coefficiente di attività del composto i-esimo in miscela.

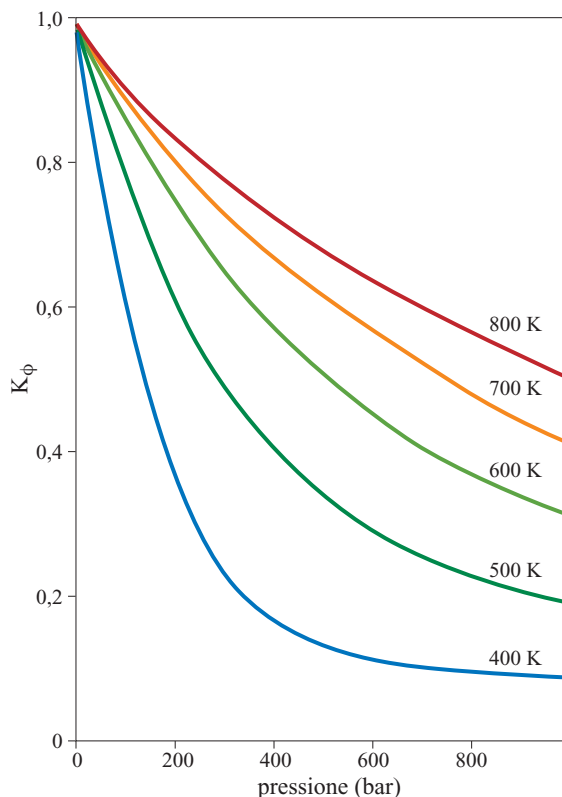



fig. 2. Influenza della non idealità dei gas sulla costante di equilibrio per la reazione di sintesi dell'ammoniaca. In ordinata è riportata la produttoria dei coefficienti di attività, K_ϕ, per la reazione $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightleftarrows NH_3$.

Nel caso in cui la correzione di Poynting sia trascurabile (come solitamente avviene a pressioni medio-basse), $f_i^L(T,P) \approx$ $\approx f_i^L(T,1\,\text{bar})$ e la relazione si semplifica nella seguente:

$$[54] \quad a_i = x_i\gamma_i(T,P,\mathbf{x})$$

La costante di equilibrio, quindi, assume la forma:

$$[55] \quad K = \prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_i} \prod_{i=1}^N (\gamma_i)^{\nu_i} = K_x K_\gamma$$

Se la miscela liquida è ideale $K_\gamma = 1$ e la relazione precedente assume la nota forma di produttoria delle frazioni molari:

$$[56] \quad K = \prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_i}$$

Le frazioni molari possono essere espresse in funzione del grado di avanzamento tramite le relazioni [25] e la relazione di equilibrio diventa:

$$[57] \quad \prod_{i=1}^N \left[\frac{n_i^\circ + \nu_i\lambda}{\sum_{j=1}^N (n_j^\circ + \nu_j\lambda)} \right]^{\nu_i} = \exp\left[-\frac{\Delta G_R^\circ(T,1\,\text{bar})}{RT} \right]$$

da cui si nota, coerentemente con l'ipotesi di trascurare la correzione di Poynting, che la pressione del sistema non influenza le condizioni di equilibrio. Anche in questo caso, noto il ΔG_R° (oltre ovviamente alla temperatura del sistema e ai vettori del numero di moli iniziali e stechiometrico), questa equazione può essere risolta nell'unica incognita λ.

Se il comportamento della miscela non è ideale, i valori dei coefficienti di attività presenti nella costante di equilibrio non sono più unitari. In questo caso solitamente $K_\gamma \neq 1$ e la composizione del sistema all'equilibrio può essere sensibilmente diversa da quella calcolata con la relazione precedente. Contrariamente al caso dei composti in fase gassosa, i coefficienti di attività, e quindi K_γ, dipendono sempre, sensibilmente, dalla composizione del sistema e possono essere calcolati utilizzando opportuni modelli dell'energia libera di Gibbs di eccesso.

Stato di riferimento standard per composti in fase solida

Nei settori di interesse della chimica si incontrano spesso solidi puri (e non miscele di solidi) che reagiscono con altri composti in fase liquida o gassosa. In questo caso lo stato di riferimento più utilizzato è un composto solido puro a $P°=1$ bar. L'attività, quindi, si calcola come

$$[58] \qquad a_i = \frac{f_i^S(T,P)}{f_i^S(T,1\ \text{bar})} = \exp\left(\int_1^P \frac{\nu^S}{RT}dP\right)$$

Nel caso in cui la correzione di Poynting sia trascurabile (come solitamente avviene per pressioni medio-basse) la relazione si semplifica nella

$$[59] \qquad a_i = 1$$

che traduce la nota affermazione secondo cui l'attività dei solidi puri è unitaria.

Influenza della temperatura sulla costante di equilibrio

Come detto in precedenza, i valori dell'energia libera di Gibbs di formazione di molti composti sono tabulati in uno stato di riferimento standard a 298,15 K e 1 bar. Ne consegue che è immediato il calcolo del ΔG_R° e quindi della costante di equilibrio allo stato standard. Se si utilizzano gli stati di riferimento standard discussi in precedenza, non serve conoscere l'influenza della pressione sul ΔG_R°, in quanto la pressione di riferimento è sempre pari a 1 bar. Viceversa, la temperatura è quella del sistema e quindi è utile poter calcolare la costante di equilibrio a una temperatura qualsiasi partendo dal valore 298,15 K.

La dipendenza dell'energia libera di Gibbs molare dalla temperatura è data dalla relazione:

$$[60] \qquad \left[\frac{\partial(g_i/RT)}{\partial T}\right]_P = -\frac{h_i}{RT^2}$$

che, con alcuni semplici passaggi algebrici, fornisce la dipendenza del ΔG_R° dalla temperatura:

$$[61] \qquad \left[\frac{d(\Delta G_R^\circ/RT)}{dT}\right]_P = -\frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}$$

Utilizzando per il calcolo dell'entalpia lo stesso stato di riferimento che è stato utilizzato per G, l'entalpia nello stato di riferimento può essere calcolata analogamente a G nel seguente modo:

$$[62] \qquad h_i^\circ(T,P^\circ) = \Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ,P^\circ) + \int_{T^\circ}^{T} c_{P,i}\,dT$$

Questa relazione utilizza come stato di riferimento gli elementi chimici nel loro stato di aggregazione più stabile (valore dell'entalpia=0 per definizione). Quindi il primo termine, $\Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ,P^\circ)$, rappresenta la differenza di entalpia tra il composto a (T°,P°) e gli elementi. L'integrale, invece, rappresenta la variazione di entalpia da T° a T. Nella relazione precedente si è assunto implicitamente che sia $\Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ,P^\circ)$ sia $h_i^\circ(T^\circ,P^\circ)$ siano riferiti alla stessa fase. In caso contrario è necessario tenere in conto anche l'entalpia legata alla transizione di fase. Come per l'energia libera molare di Gibbs di formazione, anche i valori dell'entalpia molare di formazione di molti composti sono tabulati nello stato di riferimento standard.

La relazione [61] fornisce l'influenza della temperatura sulla costante di equilibrio:

$$[63] \qquad \frac{d(\Delta G_R^\circ/RT)}{dT} = \frac{d(-\ln K)}{dT} = -\frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2} \rightarrow \rightarrow \frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}$$

nota come equazione di van't Hoff. Da questa relazione si vede che se una reazione è esotermica ($\Delta H_R^\circ<0$) un aumento della temperatura provoca una diminuzione della K (la reazione si sposta verso i reagenti e quindi è sfavorita da un aumento di temperatura), mentre se è endotermica ($\Delta H_R^\circ>0$) un aumento della temperatura provoca un aumento della K (la reazione si sposta verso i prodotti e quindi è favorita da un aumento di temperatura). Questo comportamento qualitativo è noto come principio dell'equilibrio mobile di van't Hoff.

La relazione precedente può essere integrata per fornire il valore della costante di equilibrio alla temperatura del sistema:

$$[64] \qquad \int_{T^\circ}^{T} d\ln K = \int_{T^\circ}^{T} \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}dT$$

Se è possibile considerare costante il ΔH_R° (cosa ragionevole per piccole variazioni di temperatura) l'integrazione dell'equazione precedente è banale e fornisce la seguente relazione:

$$[65] \qquad \ln\left[\frac{K(T)}{K(T^\circ)}\right] \approx -\frac{\Delta H_R^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ}\right)$$

Se invece non è possibile trascurare la dipendenza del ΔH_R° dalla temperatura bisogna esplicitare tale dipendenza e l'integrazione diviene un poco più complessa, pur rimanendo sempre analitica grazie al fatto che i calori specifici in funzione della temperatura sono disponibili solitamente in forma polinomiale:

$$[66] \qquad \ln\left[\frac{K(T)}{K(T^\circ)}\right] = \int_{T^\circ}^{T} \frac{\Delta H_R^\circ(T)}{RT^2}dT = \int_{T^\circ}^{T} \frac{1}{RT^2}\sum_{i=1}^{N}\nu_i h_i(T)dT = \int_{T^\circ}^{T} \frac{1}{RT^2}\sum_{i=1}^{N}\nu_i\left[\Delta h_{f,i}^\circ(T^\circ,P^\circ) + \int_{T^\circ}^{T} c_{P,i}dT\right]dT$$

Solitamente, anche nel caso in cui il ΔH_R° non è costante con la temperatura, il logaritmo della costante di equilibrio varia all'incirca linearmente con l'inverso della temperatura.

Come discusso in precedenza, è possibile calcolare il ΔG_R°, e quindi la costante di equilibrio, utilizzando diverse fonti di dati termodinamici che forniscono diversi valori dei potenziali chimici nello stato di riferimento, in quanto coinvolgono differenti scelte della scala termodinamica. D'altro canto, i diversi dati devono ovviamente condurre alla stessa soluzione del problema della caratterizzazione dello stato di equilibrio di un sistema, cioè devono fornire lo stesso valore del ΔG_R° e quindi della costante di equilibrio (**tab. 2**).

tab. 2. Potenziali chimici, variazione di energia libera di Gibbs di reazione e costante di equilibrio calcolati con diverse fonti di dati: A) energie libere di Gibbs di formazione; B) funzione dell'energia libera (ultime tre colonne); C) valore assoluto dell'entropia. Il sistema contiene CH_4, N_2, HCN e H_2 in fase gassosa a 1.500 K e 1 bar. Per questo sistema $NR=1$ e l'equazione stechiometrica considerata è $2CH_4+N_2 \rightleftarrows 2HCN+3H_2$. Valori espressi in unità SI

Specie	$\Delta h_f^\circ(298, 1)$	$\Delta h_f^\circ(T,1)$	$\Delta g_f^\circ(T,1)$	$s(T,1)$	$\frac{g(T,1)-h(298,1)}{T}$	A	B	C
						$\mu^\circ(T,1)$		
CH_4	−74,87	−92,48	74,72	0,2797	−0,2276	74,72	−416,27	−512,03
N_2	0	0	0	0,2417	−0,2162	0	−324,30	−362,55
HCN	135,14	132,13	85,55	0,2750	−0,2366	85,55	−219,76	−280,37
H_2	0	0	0	0,1787	−0,1545	0	−231,75	−268,05
$\Delta G_R^\circ(T,1)=\sum_{i=1}^{N}\nu_i\mu_i^\circ(T,1)$						21,66	22,07	21,72
$K=\exp\left(-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right)$						0,1761	0,1704	0,1752

Metodo del grado di avanzamento per sistemi complessi

Quanto discusso in precedenza per il caso di sistemi semplici viene facilmente generalizzato al caso dei cosiddetti sistemi complessi, cioè dei sistemi caratterizzati da $NR>1$. In questo caso per risolvere il problema non è più sufficiente un'equazione di equilibrio, ma è necessario disporre di un numero di equazioni di equilibrio pari a NR. Queste equazioni nascono sempre dalla condizione generale di equilibrio dettata dal minimo vincolato della energia libera di Gibbs.

Operativamente è necessario considerare non più un'unica equazione stechiometrica, ma un numero di equazioni stechiometriche (cioè di reazioni chimiche) pari a NR, ciascuna caratterizzata dal suo grado di avanzamento. Il grado di avanzamento di ciascuna reazione lega la variazione del numero di moli di un composto riconducibile a quella trasformazione chimica e quindi al coefficiente stechiometrico di quella specie in quella reazione.

I valori del grado di avanzamento delle NR reazioni considerate rappresentano le NR incognite del problema attraverso le quali è possibile risalire al numero di moli di tutti i composti. Perché ciò sia possibile le NR equazioni stechiometriche considerate devono rispondere a due requisiti: contenere tutte le specie presenti nel sistema (tranne ovviamente quelle inerti) ed essere linearmente indipendenti.

Le NR equazioni stechiometriche che vengono utilizzate hanno la forma generale:

$$[67] \quad 0=\sum_{j=1}^{N}\nu_{jk}S_j \quad k=1,\dots,NR$$

dove ν_{jk} è il coefficiente stechiometrico della specie j nella reazione k. Si genera quindi una matrice stechiometrica i cui elementi sono i ν_{jk} e che degenera ovviamente nel vettore stechiometrico nel caso di $NR=1$. Per ciascuna equazione stechiometrica vale quanto discusso per il caso di sistemi semplici. In particolare è possibile definire un grado di avanzamento λ_k per ciascuna reazione come

$$[68] \quad \frac{dn_{jk}}{\nu_{jk}}=d\lambda_k$$

che lega la variazione infinitesima di moli della specie j dovuta alla reazione k col coefficiente stechiometrico di quella specie in quella reazione. La variazione infinitesima totale del numero di moli della specie j sarà quindi:

$$[69] \quad dn_j=\sum_{k=1}^{NR}\nu_{jk}d\lambda_k$$

e la variazione complessiva del numero di moli di un composto risulta quindi pari a

$$[70] \quad n_j-n_j^\circ=\sum_{k=1}^{NR}\nu_{jk}\lambda_k$$

che può sempre essere espressa nella forma vettoriale compatta:

$$[71] \quad \boldsymbol{n}=\boldsymbol{n}^\circ+\boldsymbol{\nu}\lambda$$

Questa relazione può essere dedotta in un modo meno intuitivo, ma matematicamente esatto, ricordando che il vincolo stechiometrico $A\boldsymbol{n}=A\boldsymbol{n}^\circ$ rappresenta un sistema di equazioni algebriche lineari che ammette la soluzione generale $\boldsymbol{n}=\boldsymbol{n}^\circ+\boldsymbol{\nu}\lambda$. I parametri contenuti nel vettore $\boldsymbol{\nu}$, al momento privi di ogni significato fisico, devono però soddisfare l'equazione $0=A\boldsymbol{\nu}$ così che le equazioni di partenza possano essere dedotte dalla soluzione generale. Se i parametri ν soddisfano l'equazione $0=A\boldsymbol{\nu}$ questo è facilmente dimostrato moltiplicando la soluzione generale $\boldsymbol{n}=\boldsymbol{n}^\circ+\boldsymbol{\nu}\lambda$ per la matrice A: $A\boldsymbol{n}=A\boldsymbol{n}^\circ+A\boldsymbol{\nu}\lambda=A\boldsymbol{n}^\circ$. Il fatto che i parametri contenuti nel vettore $\boldsymbol{\nu}$ soddisfino l'equazione $0=A\boldsymbol{\nu}$ (che posta in forma scalare diventa $0=\sum_i^N a_{ki}\nu_{ij}$, $k=1,\dots,NA$, $j=1,\dots,NR$) significa che essi coincidono con i coefficienti stechiometrici delle reazioni considerate, assunti col segno definito dalla convenzione discussa precedentemente.

Confrontando l'equazione [71] con l'espressione del bilancio materiale [4] appare evidente che le due equazioni coincidono, pur di definire il termine di generazione per sistemi complessi come:

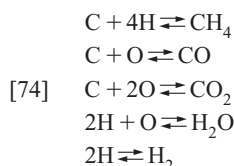
$$[72] \quad R_j=\sum_{k=1}^{NR}\nu_{jk}\lambda_k$$

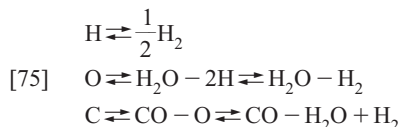
La [72] consente di calcolare il numero di moli di tutte le specie sulla base della conoscenza del numero di moli iniziali, della matrice stechiometrica e delle NR variabili λ. Tali variabili possono essere calcolate da NR relazioni dedotte dall'imporre che il sistema raggiunga le condizioni di equilibrio.

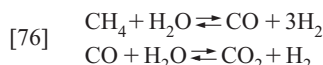
Prima di discutere le relazioni di equilibrio, è interessante notare che esiste un metodo, detto metodo di Denbigh (Denbigh, 1966) che consente la scrittura automatica di *NR* equazioni stechiometriche linearmente indipendenti e coinvolgenti tutte le specie presenti. Esso prevede di scrivere per tutte le *N* specie chimiche considerate le reazioni di formazione a partire dagli elementi. Da queste *N* equazioni stechiomeriche si ricavano *NA* relazioni che esprimono *NA* specie atomiche in funzione delle rimanenti specie; tali relazioni vengono poi sostituite nelle rimanenti *NR* equazioni per dare le reazioni cercate. Per es., considerando un sistema contenente CH_4, H_2O, CO, CO_2 e H_2 il numero di specie è pari a 5, mentre la matrice atomi-composti è:

$$\begin{array}{c} \quad CH_4 \;\; H_2O \;\; CO \;\; CO_2 \;\; H_2 \\ A=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 1 & 2 & 0 \end{bmatrix} \begin{array}{l} C \\ H \\ O \end{array} \end{array} \qquad [73]$$

il cui rango è $NA=3$. Quindi in questo caso $NR=N-NA=2$. Per determinare due equazioni stechiometriche che soddisfino ai requisiti richiesti utilizzando il metodo di Denbigh si scrivono per prima cosa le 5 reazioni di formazione delle specie chimiche presenti:

$$\begin{aligned} &C+4H \rightleftarrows CH_4 \\ &C+O \rightleftarrows CO \\ &C+2O \rightleftarrows CO_2 \\ &2H+O \rightleftarrows H_2O \\ &2H \rightleftarrows H_2 \end{aligned} \qquad [74]$$

Da queste *N* equazioni si ricavano quindi *NA* relazioni che esprimono *NA* specie atomiche in funzione delle altre specie chimiche presenti:

$$\begin{aligned} &H \rightleftarrows \frac{1}{2}H_2 \\ &O \rightleftarrows H_2O-2H \rightleftarrows H_2O-H_2 \\ &C \rightleftarrows CO-O \rightleftarrows CO-H_2O+H_2 \end{aligned} \qquad [75]$$

e si sostituiscono queste *NA* relazioni nelle rimanenti *NR* sin qui non utilizzate. Si ottengono in questo modo *NR* equazioni stechiometriche indipendenti che contengono tutti i composti presenti:

$$\begin{aligned} &CH_4+H_2O \rightleftarrows CO+3H_2 \\ &CO+H_2O \rightleftarrows CO_2+H_2 \end{aligned} \qquad [76]$$

Per verificare che le due equazioni stechiometriche così ottenute siano realmente indipendenti basta calcolare il rango della matrice stechiometrica associata a queste due reazioni e controllare che sia uguale al numero di equazioni:

$$\text{rango}\,(\boldsymbol{\nu})=\text{rango}\left(\begin{bmatrix} -1 & -1 & +1 & 0 & +3 \\ 0 & -1 & -1 & +1 & +1 \end{bmatrix}\right)=2 \qquad [77]$$

È evidente che l'insieme delle reazioni indipendenti può non essere univoco. Infatti, nella costruzione di Denbigh esiste un elemento di arbitrarietà: la scelta di quali equazioni usare per ricavare le espressioni per le *NA* specie atomiche. Questo non è un problema, in quanto lo stato di equilibrio dipende unicamente dalle specie chimiche presenti e non dalle equazioni stechiometriche che si considerano, che rappresentano semplicemente relazioni stechiometriche tra la variazione del numero di moli dei composti presenti nel sistema.

L'utilità del metodo di Denbigh è evidente quando il numero di reazioni da scrivere è elevato. Infatti, quando *NR* non è troppo elevato è semplice scrivere tali equazioni anche senza l'ausilio di metodi automatici. Bisogna però anche sottolineare che quando *NR* diventa elevato spesso il metodo del grado di avanzamento presenta alcuni problemi nella risoluzione numerica del sistema di equazioni algebriche non lineari risultante e si preferisce quindi utilizzare altri approcci, quali quelli basati sulla minimizzazione diretta dell'energia libera di Gibbs del sistema, discussi nel seguito.

Procedendo in maniera analoga a quanto fatto per i sistemi semplici, la condizione di minimo dell'energia libera di Gibbs conduce alla relazione:

$$dG_{T,P}=\sum_{i=1}^{N}\mu_i dn_i=\sum_{i=1}^{N}\mu_i\sum_{k=1}^{NR}\nu_{ik}d\lambda_k=\sum_{k=1}^{NR}d\lambda_k\left(\sum_{i=1}^{N}\mu_i\nu_{ik}\right)=0 \qquad [78]$$

Poiché la variazione infinitesima di tutti i gradi di avanzamento è arbitraria e indipendente, tutti i termini tra parentesi della sommatoria devono annullarsi e quindi la condizione di equilibrio si riduce alle *NR* relazioni:

$$\sum_{i=1}^{N}\mu_i\nu_{ik}=0 \quad k=1,\ldots,NR \qquad [79]$$

Si sono quindi ritrovate *NR* equazioni identiche a quella dedotta per il caso dei sistemi semplici. Procedendo in modo analogo, si ottengono le *NR* equazioni di equilibrio:

$$K_k=\prod_{i=1}^{N}a_i^{\nu_{ik}}=\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{R,k}}{RT}\right) \quad k=1,\ldots,NR \qquad [80]$$

che rappresentano un sistema di *NR* equazioni algebriche non lineari nelle *NR* incognite λ. Noti i valori di λ, attraverso la relazione [71] è possibile calcolare il numero di moli di tutti i composti presenti nel sistema e quindi la sua composizione.

Metodo della ricerca diretta del minimo vincolato dell'energia libera di Gibbs

Le condizioni di equilibrio di un sistema termodinamico possono essere identificate anche ricercando direttamente il valore del numero di moli dei diversi composti presenti, che rende minimo il valore dell'energia libera di Gibbs del sistema compatibilmente col vincolo stechiometrico e di non negatività.

Il problema della ricerca del minimo vincolato di una funzione si può risolvere ricorrendo al metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange, che ricerca il punto di minimo di una funzione $f(\boldsymbol{x})$ compatibile con i vincoli $g_j(\boldsymbol{x})=0$ ($j=1,\ldots,M$), sulla base delle ipotesi che sia f sia g_j siano differenziabili e presentino un punto di estremo che soddisfa tutti i vincoli. Se allora $f(\boldsymbol{x})$ ha un estremo relativo, esistono M scalari λ_i tali che, in ciascun punto di estremo:

$$\nabla f=\sum_j\lambda_j\nabla g_j \qquad [81]$$

Si noti che si tratta di una equazione vettoriale, cioè:

$$\begin{aligned} &\nabla f=\left(\frac{\partial f}{\partial x_1},\frac{\partial f}{\partial x_2},\cdots,\frac{\partial f}{\partial x_N}\right) \\ &\nabla g_j=\left(\frac{\partial g_j}{\partial x_1},\frac{\partial g_j}{\partial x_2},\cdots,\frac{\partial g_j}{\partial x_N}\right) \end{aligned} \qquad [82]$$

Nel caso in esame, la funzione di cui si ricerca il minimo è l'energia libera di Gibbs del sistema:

$$G(\boldsymbol{n})|_{T,P}=\sum_{i=1}^{N}n_i\bar{G}_i=\sum_{i=1}^{N}n_i\mu_i \qquad [83]$$

Il metodo dei moltiplicatori indefiniti di Lagrange, in pratica, richiede l'introduzione di vincoli all'interno della

funzione di cui si ricerca il minimo, costruendo così una nuova funzione che coincide con quella di partenza solo se i vincoli sono soddisfatti:

[84] $$L(\boldsymbol{n},\boldsymbol{l})=\sum_{i=1}^{N} n_i\mu_i+\sum_{k=1}^{NA} l_k\left(b_k-\sum_{i=1}^{N} a_{ki}n_i\right)$$

Il termine tra parentesi è uguale a 0 se il vincolo stechiometrico è soddisfatto. In questo caso, quindi, la nuova funzione L coincide con la funzione da minimizzare G. Nella definizione della nuova funzione sono state introdotte NA nuove incognite, $\boldsymbol{l}$, chiamate moltiplicatori indefiniti di Lagrange.

Dalla condizione necessaria perché la nuova funzione L presenti un estremo:

[85] $$dL=\sum_{i=1}^{N}\left.\frac{\partial L}{\partial n_i}\right|_{\boldsymbol{l},n_{j\neq i}} dn_i+\sum_{k=1}^{NA}\left.\frac{\partial L}{\partial l_k}\right|_{\boldsymbol{n},l_{j\neq k}} dl_k=0$$

Essendo le variazioni infinitesime del numero di moli e dei moltiplicatori indefiniti di Lagrange arbitrarie e indipendenti, nascono $N+NA$ equazioni algebriche lineari nelle $N+NA$ incognite $\boldsymbol{n}$ e $\boldsymbol{l}$:

[86] $$\left.\frac{\partial L}{\partial n_i}\right|_{\boldsymbol{l},n_{j\neq i}}=\mu_i-\sum_{k=1}^{NA} a_{ki}l_k=0 \quad i=1,\ldots,N$$
$$\left.\frac{\partial L}{\partial n_i}\right|_{\boldsymbol{n},l_{j\neq i}}=b_k-\sum_{i=1}^{NA} a_{ki}n_i=0 \quad k=1,\ldots,NA$$

Il secondo gruppo di equazioni algebriche da risolvere non è altro che il vincolo stechiometrico; quindi, la soluzione di questo sistema algebrico (che corrisponde a un minimo della funzione L) implica che il vincolo stechiometrico sia soddisfatto e che le funzioni L e G coincidano.

Ovviamente questo approccio è equivalente al metodo del grado di avanzamento, poiché la relazione precedente impone che, in condizioni di equilibrio,

[87] $$\mu_i=\sum_{k=1}^{NA} a_{ki}l_k$$

Sommando entrambi i membri di questa relazione su tutti i composti presenti dopo aver moltiplicato per i coefficienti stechiometrici di ciascun composto in ciascuna reazione si ottiene la relazione

[88] $$\sum_{i=1}^{N}\nu_{ij}\mu_i=\sum_{i=1}^{N}\nu_{ij}\sum_{k=1}^{NA}a_{ki}l_k=\sum_{k=1}^{NA}l_k\sum_{i=1}^{N}a_{ki}\nu_{ij}=0 \quad j=1,\ldots,NR$$

che è equivalente alla [79] trovata in precedenza con il metodo del grado di avanzamento. Il fatto che la [79] sia uguale a 0 nasce dalla definizione dei coefficienti stechiometrici, $0=A\nu$, che in forma scalare diventa appunto $\sum_{i=1}^{N}a_{ki}\nu_{ij}=0$.

Il valore dei potenziali chimici presenti nelle relazioni di equilibrio viene calcolato facilmente integrando la definizione di fugacità data da Lewis tra uno stato di riferimento (preso come composto puro alla temperatura del sistema e alla pressione di riferimento) e lo stato del sistema:

[89] $$\mu_i(T,P,\boldsymbol{x})-\mu_i^{\circ}(T,P^{\circ})=RT\ln\left[\frac{\hat{f}_i(T,P,\boldsymbol{x})}{f_i^{\circ}(T,P^{\circ})}\right]=RT\ln a_i$$

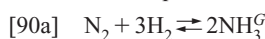
Il potenziale chimico nello stato di riferimento e l'attività possono essere calcolati come il ΔG_R°.

Trasformazioni chimiche in presenza di più fasi in equilibrio

Nel caso in cui i composti presenti nel sistema si ripartiscano tra più fasi in equilibrio tra di loro, i metodi precedenti del grado di avanzamento $d\lambda$ e della minimizzazione diretta dell'energia libera di Gibbs G si applicano esattamente nello stesso modo, pur di considerare lo stesso composto in fasi diverse come due specie chimiche differenti. Infatti, la condizione di equilibrio rappresentata dal minimo di G rimane valida anche in presenza di più fasi.

A titolo di esempio si consideri un sistema contenente H_2, N_2 in fase gassosa e NH_3 ripartita tra una fase gassosa e una liquida in equilibrio. Considerando l'ammoniaca nelle due fasi come due composti distinti, in questo sistema sono presenti quattro composti, H_2, N_2, NH_3^L e NH_3^G. Si ricava facilmente che $N=4$, mentre $NA=2$. Ne consegue che $NR=4-2=2$. Per utilizzare il metodo del grado di avanzamento è necessario scrivere 2 equazioni stechiometriche indipendenti che contengano le 4 specie considerate. Per es. si possono utilizzare le seguenti due reazioni

[90a] $$N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3^G$$

[90b] $$NH_3^G \rightleftharpoons NH_3^L$$

con l'associata matrice stechiometrica. Le rispettive condizioni di equilibrio che derivano dall'applicazione del metodo del grado di avanzamento sono

[91a] $$K_1=\frac{a^2_{NH_3^G}}{a_{N_2}a^3_{H_2}}=\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{R,1}}{RT}\right)$$

[91b] $$K_2=\frac{a_{NH_3^L}}{a_{NH_3^G}}=\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{R,2}}{RT}\right)$$

Utilizzando per tutte le specie lo stesso riferimento, cioè il composto puro come un gas perfetto alla temperatura del sistema e alla pressione di 1 bar, le variabili presenti nelle relazioni precedenti divengono

[92] $$\begin{aligned}
&a_{NH_3^G}=\hat{f}_{NH_3^G}\\
&a_{NH_3^L}=f_{NH_3^L}\\
&a_{N_2}=\hat{f}_{N_2}\\
&a_{H_2}=\hat{f}_{H_2}\\
&\Delta G^{\circ}_{R,1}=2\Delta g^{\circ}_{f,NH_3^*}-\Delta g^{\circ}_{f,N_2^*}-3\Delta g^{\circ}_{f,H_2^*}=2\Delta g^{\circ}_{f,NH_3^*}\\
&\Delta G^{\circ}_{R,2}=\Delta g^{\circ}_{f,NH_3^*}-\Delta g^{\circ}_{f,NH_3^*}=0
\end{aligned}$$

dove l'apice * indica le condizioni di gas perfetto. Si noti che, avendo assunto lo stesso stato di riferimento per l'ammoniaca in entrambe le fasi, il ΔG_R° della seconda reazione è nullo. Le equazioni di equilibrio, inserendo queste relazioni, si semplificano nelle seguenti:

[93] $$\frac{\hat{f}^2_{NH_3^G}}{\hat{f}_{N_2}\hat{f}^3_{H_2}}=\exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{R,1}}{RT}\right)$$
$$\frac{f_{NH_3^L}}{\hat{f}_{NH_3^G}}=1$$

La prima equazione è l'usuale relazione di equilibrio chimico, mentre la seconda è l'usuale relazione di equilibrio tra le fasi che deriva dall'uguaglianza dei potenziali chimici di ciascun composto nelle fasi in equilibrio. Ciò è facilmente comprensibile ricordando che le NR relazioni di equilibrio utilizzate dal metodo del grado di avanzamento si originano dalle equazioni generali $\sum_{i=1}^{N}\mu_i\nu_{ik}=0$. Se la reazione considerata coinvolge composti diversi, questa equazione porta alla usuale relazione di equilibrio per trasformazioni chimiche, $K_k=\prod_{i=1}^{N}a_i^{\nu_{ik}}=$ $=\exp(-\Delta G^{\circ}_{R,k}/RT)$. Se, viceversa, la reazione considerata coinvolge la stessa specie chimica presente in due fasi diverse, come per l'ammoniaca nell'esempio discusso in precedenza, allora i due coefficienti stechiometrici sono necessariamente uguali

a +1 e −1, e la relazione di equilibrio degenera nella semplice relazione:

$$[94] \qquad \mu_i^L = \mu_i^G$$

Questa è la relazione generale di equilibrio tra le fasi che conduce, utilizzando la definizione di fugacità data da Lewis, all'uguaglianza delle fugacità dei composti presenti nelle diverse fasi.

L'applicazione del metodo della minimizzazione diretta dell'energia libera di Gibbs, che è in tutto equivalente al metodo del grado di avanzamento, procede in maniera analoga.

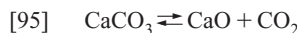
La presenza di più fasi in equilibrio in un sistema dove avvengono trasformazioni chimiche non modifica, quindi, i metodi utilizzati per calcolare le condizioni di equilibrio. Di fatto, utilizzando il più intuitivo metodo del grado di avanzamento, si utilizzano le usuali relazioni di equilibrio tra le fasi per tutti i composti presenti in entrambe le fasi (in numero pari a Nf), alle quali si affianca un numero di relazioni di equilibrio chimico pari al numero di reazioni che è necessario scrivere per saturare i gradi di libertà del sistema (pari quindi a $Nc=NR-Nf$). Nell'esempio discusso in precedenza vi era un solo composto presente nelle due fasi ($Nf=1$) e si è quindi utilizzata una sola relazione di equilibrio tra le fasi per tale composto, $f_{NH_3^L}=\hat{f}_{NH_3^G}$, a cui si sono aggiunte $Nc=NR-Nf=2-1=1$ relazione di equilibrio chimico, $\hat{f}^{\,2}_{NH_3^G}/\hat{f}_{N_2}\hat{f}^{\,3}_{H_2}=\exp(-\Delta G^{\circ}_{R,1}/RT)$.

È importante notare che non ha alcuna importanza definire la fase in cui avviene la reazione chimica. Come già discusso, non si tratta, infatti, della descrizione di una reale reazione chimica che avviene nel sistema, ma semplicemente della costruzione di una relazione che dà conto del vincolo stechiometrico.

Trasformazioni chimiche in presenza di più fasi non in equilibrio

Nel caso in cui nel sistema siano presenti diverse fasi, ma nessun composto sia presente in più di una fase, ovviamente non si può parlare di equilibrio tra le fasi. Le condizioni di equilibrio del sistema, comunque, sono sempre dettate dal raggiungimento del minimo vincolato di G e, anche in questo caso, i metodi descritti in precedenza (del grado di avanzamento e della minimizzazione diretta di G) si applicano esattamente nello stesso modo.

Considerando, per es., un sistema contenente $CaCO_3$ (carbonato di calcio), CaO (ossido di calcio) e CO_2 (biossido di carbonio), in fase solida i primi due e in fase gassosa il terzo, è possibile utilizzare come relazione stechiometrica (in quanto per questo sistema $NR=1$) quella di decomposizione del $CaCO_3$:

$$[95] \qquad CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

La condizione di equilibrio è quindi rappresentata dalla relazione:

$$[96] \qquad K = \frac{a^S_{CaO}\, a^G_{CO_2}}{a^S_{CaCO_3}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_R}{RT}\right)$$

Prendendo come stato di riferimento i composti puri alla temperatura del sistema e alla pressione di 1 bar, per il CO_2 come gas perfetto e per il CaO e il $CaCO_3$ come solidi, le attività risultano pari a

$$[97] \qquad \begin{aligned} a^G_{CO_2} &= f^G_{CO_2} \\ a^S_{CaCO_3} &= 1 \\ a^S_{CaO} &= 1 \end{aligned}$$

Assumendo, poi, che il comportamento della fase gassosa sia assimilabile a quello di un gas perfetto, la fugacità del biossido di carbonio coincide con la pressione del sistema e la relazione di equilibrio diventa semplicemente $K=P$. Questa relazione fornisce la pressione di equilibrio del sistema, imponendo che sia pari alla costante di equilibrio calcolata alla temperatura del sistema. Se la pressione del sistema è diversa da quella di equilibrio, il sistema non può raggiungere le condizioni di equilibrio in presenza di tutti e tre i composti considerati. Ciò significa che almeno uno dei composti considerati non può essere presente nel sistema. In particolare, se la pressione è superiore a quella di equilibrio il carbonato non si decompone (e quindi nel sistema non sarà presente CaO oppure CO_2). Se, invece, la pressione è inferiore a quella di equilibrio tutto il carbonato si decompone e nel sistema non sarà presente $CaCO_3$. La pressione di decomposizione del carbonato di calcio calcolata in questo modo è riportata in funzione della temperatura nella **fig. 3**.

Una differenza fondamentale rispetto ai casi precedenti è che nel caso di reazioni eterogenee si può avere la scomparsa totale di uno dei composti. Con una terminologia più chimica, la reazione considerata può procedere in modo quantitativo. Nelle altre condizioni discusse finora, ciò era possibile solo nei casi limite in cui la costante di equilibrio fosse uguale a 0 oppure a infinito. In tutti gli altri casi l'energia libera del sistema presentava un minimo a un valore intermedio del grado di avanzamento. Ciò può essere esemplificato considerando un sistema omogeneo contenente CO_2, H_2, CO e H_2O in fase gassosa. L'energia libera di Gibbs del sistema può essere calcolata, assumendo che il comportamento del sistema sia assimilabile a quello di un gas perfetto, mediante la relazione:

$$[98] \qquad G(T,P,\boldsymbol{n}) = \sum_{i=1}^{N} n_i \bar{G}_i(T,P,\boldsymbol{n}) = \sum_{i=1}^{N} n_i g_i(T,P) + RT\sum_{i=1}^{N} n_i \ln x_i$$

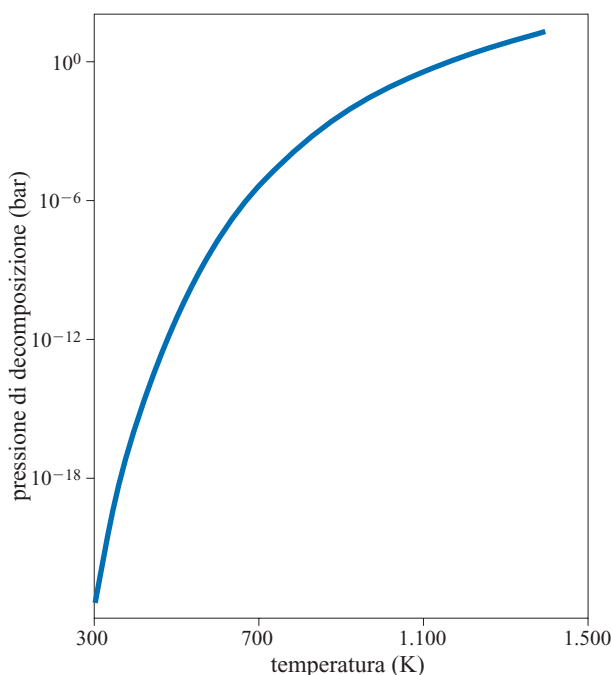



fig. 3. Pressione di decomposizione del carbonato di calcio in funzione della temperatura.

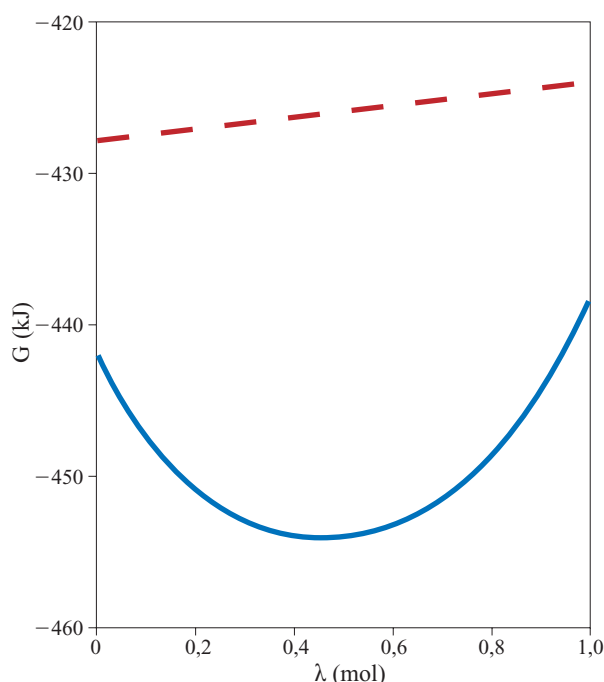
Esprimendo, come al solito, il numero di moli dei diversi composti in funzione del grado di avanzamento della reazione (per questo sistema $NR=1$): $CO_2+H_2 \rightleftarrows CO+H_2O$ e considerando presenti inizialmente nel sistema 1 mole di CO_2 e 1 mole di H_2, è possibile esplicitare la dipendenza dell'energia libera di Gibbs del sistema dal grado di avanzamento

$$[99] \quad G(T,P,\mathbf{n})=(1-\lambda)(g_{CO_2}+g_{H_2})+\lambda(g_{CO}+g_{H_2O})+ +2RT\left[(1-\lambda)\ln\frac{1-\lambda}{2}+\lambda\ln\frac{\lambda}{2}\right]$$

L'andamento di G del sistema a 1.000 K e 1 bar al variare del grado di avanzamento è rappresentato nella **fig. 4** con la linea a tratto continuo. Si nota che, per un valore del grado di avanzamento pari a circa 0,45, l'energia libera di Gibbs presenta un minimo e il sistema risulta in equilibrio. Inoltre, è interessante notare che, se non si considerasse l'energia libera di Gibbs di miscelazione (rappresentata dal termine logaritmico nella relazione precedente), l'andamento dell'energia libera di Gibbs sarebbe lineare rispetto a λ, come mostrato nella stessa fig. 4 con una linea tratteggiata, e la situazione di equilibrio sarebbe quella caratterizzata da $\lambda=0$. La trasformazione chimica, in questo caso, può quindi avvenire unicamente grazie all'esistenza del termine di miscelazione.

Procedendo in modo analogo, per il precedente esempio della decomposizione del $CaCO_3$, la G del sistema, assumendo inizialmente presenti 1 mole di $CaCO_3$ e di CO_2, risulta pari a

$$[100] \quad G(T,P,\mathbf{n})=(1-\lambda)g_{CaCO_3}+\lambda g_{CaO}+(1+\lambda)g_{CO_2}= =(g_{CaCO_3}+g_{CO_2})+(g_{CaO}+g_{CO_2}-g_{CaCO_3})= =G°(T,P,\mathbf{n}°)+\lambda(g_{CaO}+g_{CO_2}-g_{CaCO_3})$$

dove con l'apice ° sono state indicate le condizioni iniziali del sistema. In questo caso, contrariamente al caso precedente, l'energia libera del sistema dipende linearmente dal grado di avanzamento e quindi non può presentare un minimo per valori intermedi. Ovvero, poiché il grado di avanzamento non può assumere valori negativi che porterebbero a valori negativi del numero di moli di ossido di calcio, in quanto non presente nelle condizioni iniziali, il minimo di G si avrà o per il valore $\lambda=0$ (nel caso in cui $g_{CaO}+g_{CO_2}-g_{CaCO_3}>0$), o per il valore $\lambda=\lambda_{max}=1$, dettato questa volta dalla non negatività del numero di moli di $CaCO_3$, nel caso in cui $g_{CaO}+g_{CO_2}-g_{CaCO_3}<0$.

L'andamento di G rispetto alle condizioni iniziali, pari a $G-G°$, è riportato in funzione del grado di avanzamento per un sistema a 1.200 K contenente inizialmente 1 mole di $CaCO_3$ e 1 mole di CO_2 nella **fig. 5**. Si nota che per pressioni inferiori a 1,6 bar il minimo di G si ha per $\lambda=1$, corrispondente alla decomposizione completa del $CaCO_3$.

Viceversa, per pressioni superiori a 1,6 bar il minimo di G si ha per $\lambda=0$, corrispondente alla non decomposizione del $CaCO_3$. Il valore di pressione pari a 1,6 bar è proprio il valore di pressione di equilibrio, in quanto a 1.200 K il valore della costante di equilibrio della reazione di decomposizione, [96], è proprio pari a 1,6. A questo valore della pressione non si ha variazione dell'energia libera del sistema al variare del grado di avanzamento e il sistema è in equilibrio in presenza dei tre composti in qualsiasi proporzione relativa, cioè per qualsiasi valore del grado di avanzamento compreso tra 0 e 1.

2.2.4 Sistemi aperti in condizioni stazionarie

La trattazione dei sistemi aperti in condizioni stazionarie è strettamente analoga a quella sviluppata per i sistemi chiusi.

fig. 4. Energia libera di Gibbs per il sistema CO_2-H_2-H_2O-CO a 1.000 K e 1 bar come gas perfetto in funzione del grado di avanzamento della reazione $CO_2+H_2 \rightleftarrows H_2O+CO$.

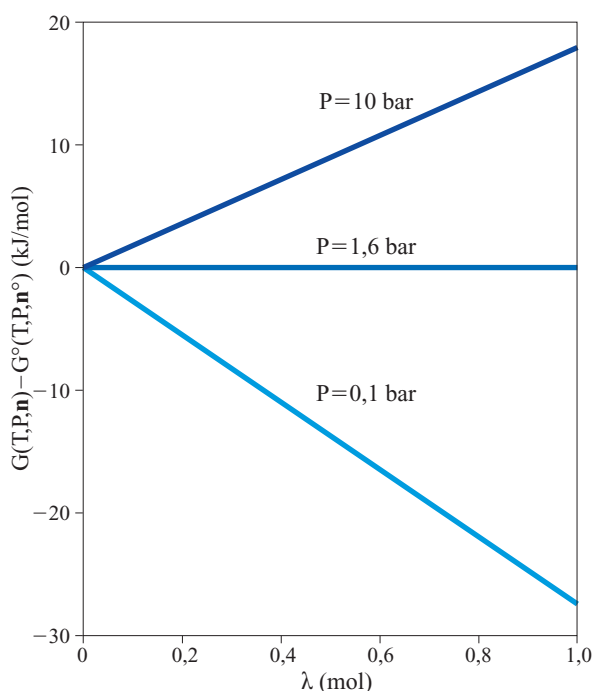



fig. 5. Energia libera di Gibbs per il sistema $CaCO_3$-CaO-CO_2 a 1.200 K e diverse pressioni in funzione del grado di avanzamento della reazione di decomposizione del carbonato di calcio: $CaCO_3 \rightleftarrows CaO+CO_2$.

Tale stretta analogia è facilmente intuibile confrontando le equazioni di bilancio materiale per un composto nei due casi, cioè la [4], valida per sistemi chiusi, e la [5], valida per sistemi aperti in condizioni stazionarie. Esse sono matematicamente identiche, anche se cambia il significato dei simboli. Entrambe le equazioni, inoltre, fanno riferimento a due stati: quello iniziale e quello finale (di equilibrio) nel caso di sistemi chiusi, quello in ingresso e quello in uscita (di equilibrio) nel caso di sistemi aperti in condizioni stazionarie.

Per rimarcare questa analogia nel seguito si indicheranno con l'apice ° le condizioni in ingresso, e senza apice quelle in uscita. La relazione di bilancio materiale in sistemi aperti e in condizioni stazionarie diviene quindi $\tilde{n}_i - \tilde{n}_i^\circ = \tilde{R}_i$.

L'analogia risulta completa anche per quanto riguarda il calcolo delle frazioni molari che, nel caso di sistemi chiusi, vengono calcolate come rapporto tra il numero di moli di un composto e il numero di moli totali presenti in una data fase, $x_i = n_i / \sum_{j=1}^{N} n_j$, mentre nel caso delle correnti che entrano o escono da un sistema aperto vengono calcolate come rapporto tra la portata molare di un composto e la portata molare totale di una data corrente, $x_i = \tilde{n}_i / \sum_{j=1}^{N} \tilde{n}_j$.

Anche la condizione di equilibrio risulta essere la stessa: la composizione del sistema nello stato di equilibrio (quello finale per i sistemi chiusi o quello in uscita per i sistemi aperti in condizioni stazionarie) deve essere tale da rendere minima G alla temperatura e alla pressione assegnate. Quindi, anche per il caso di sistemi aperti in condizioni stazionarie, il problema di caratterizzare lo stato di equilibrio della corrente in uscita può essere affrontato sia col metodo del grado di avanzamento, sia col metodo della ricerca del minimo vincolato dell'energia libera di Gibbs.

Utilizzando il metodo del grado di avanzamento è necessario scrivere NR equazioni stechiometriche linearmente indipendenti che coinvolgano tutti i composti presenti (a eccezione di eventuali composti inerti); per ciascuna di tali equazioni stechiometriche si definisce un grado di avanzamento, $\tilde{\lambda}_k$, che lega la variazione infinitesima della portata molare dei differenti composti con una relazione del tutto analoga a quella utilizzata per i sistemi chiusi:

$$[101] \quad d\tilde{n}_j = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} d\tilde{\lambda}_k$$

Integrando tra le condizioni in ingresso e quelle in uscita si ottiene la forma integrale della precedente relazione:

$$[102] \quad \tilde{n}_j - \tilde{n}_j^\circ = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} \tilde{\lambda}_k$$

che può essere espressa anche in una forma vettoriale più compatta:

$$[103] \quad \tilde{\boldsymbol{n}} = \tilde{\boldsymbol{n}}^\circ + \boldsymbol{\nu}\tilde{\boldsymbol{\lambda}}$$

Si noti che, ovviamente, in questo caso il grado di avanzamento non ha dimensioni [mol] come per il caso dei sistemi chiusi, ma piuttosto [mol s^{-1}] poiché correla la variazione di portate molari e non più di numero di moli.

Confrontando queste relazioni con l'espressione del bilancio materiale [5], appare evidente che le due equazioni coincidono pur di definire il termine di generazione come

$$[104] \quad \tilde{R}_j = \sum_{k=1}^{NR} \nu_{jk} \tilde{\lambda}_k$$

Sempre in completa analogia col caso dei sistemi chiusi, la [102] rappresenta una forma del bilancio materiale per la specie j in condizioni stazionarie che include implicitamente il vincolo stechiometrico.

Queste equazioni consentono di calcolare la portata molare di tutte le specie sulla base della conoscenza delle portate molari in ingresso, della matrice stechiometrica e delle NR variabili $\tilde{\lambda}_k$. Tali variabili possono essere calcolate da NR relazioni dedotte imponendo che la corrente in uscita raggiunga le condizioni di equilibrio. Questo porta alle stesse NR equazioni algebriche non lineari dedotte in precedenza per il caso di sistemi chiusi:

$$[105] \quad K_k = \prod_{i=1}^{N} a_i(T,P,P^\circ,\tilde{\boldsymbol{\lambda}})^{\nu_{ik}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{R,k}(T,P^\circ)}{RT}\right) \quad k=1,\dots,NR$$

da cui è possibile calcolare le NR incognite $\tilde{\lambda}_k$. Noti i valori di $\tilde{\lambda}_k$, attraverso la relazione [103] è possibile calcolare le portate molari di tutte le specie.

Il calcolo dell'attività delle varie specie e del $\Delta G^\circ_{R,k}$ delle diverse reazioni viene condotto esattamente come discusso per il caso di sistemi chiusi.

2.2.5 Bilancio di energia

La forma semplificata del bilancio di energia, ottenuta dalla [1] trascurando i termini di energia cinetica e potenziale (cosa solitamente ragionevole quando sono coinvolte trasformazioni chimiche), assume la forma generale

$$[106] \quad \frac{d(nu)}{dt} = \tilde{n}_{in} h_{in} - \tilde{n}_{out} h_{out} + \tilde{Q} + \tilde{W}$$

È importante sottolineare che, anche per sistemi in cui avvengono trasformazioni chimiche (cioè anche in presenza di reazioni esotermiche o endotermiche), il termine di generazione di energia è sempre nullo. Il riscaldamento o il raffreddamento della miscela, a seguito delle trasformazioni chimiche, viene automaticamente tenuto in conto nei bilanci, grazie alla scelta di uno stato di riferimento per il calcolo dell'entalpia e dell'energia interna comune a tutte le specie.

Analogamente al caso dei bilanci materiali, nell'ambito della termodinamica si possono utilizzare due forme semplificate dei bilanci di energia per i sistemi reagenti: quella per sistemi chiusi, in cui si assume che lo stato finale sia di equilibrio, e quella per sistemi aperti in condizioni stazionarie, in cui si assume che lo stato della corrente in uscita sia di equilibrio. Per semplicità di trattazione, nel seguito si considerano nulle le potenze termiche e meccaniche scambiate dal sistema con l'ambiente: il considerarle non nulle complica la scrittura delle equazioni senza modificarne lo sviluppo.

Sistemi chiusi

In questo caso, l'equazione di bilancio di energia si riduce alla relazione che segue, nella quale non compaiono i termini di scambio di energia con l'ambiente:

$$[107] \quad \frac{d(nu)}{dt} = 0 \rightarrow \int_{(nu)^\circ}^{nu} d(nu) = 0 \rightarrow n^\circ u^\circ = nu$$

Da questa si possono ricavare alcune forme approssimate di utilizzazione comune. In termini di entalpia, dunque, la [107] diventa:

$$[108] \quad n^\circ(h^\circ - P^\circ v^\circ) = n(h - Pv)$$

Per trasformazioni a pressione e volume costanti, o comunque in tutti i casi in cui il termine Pv risulta trascurabile rispetto al termine entalpico, come solitamente avviene per le trasformazioni chimiche in fasi condensate, questa relazione può essere approssimata come:

$$[109] \quad n^{\circ}h^{\circ} \approx nh$$

L'entalpia molare di una miscela si calcola come media pesata sulle frazioni molari delle entalpie parziali molari; nel caso di miscela ideale le entalpie parziali molari coincidono con le entalpie molari per cui, trascurando la dipendenza dell'entalpia molare dalla pressione (assunzione corretta nel caso del gas perfetto e solitamente accettabile per le fasi condensate), e prendendo come riferimento comune per il calcolo dell'entalpia gli elementi, l'entalpia della miscela può essere calcolata come:

$$[110] \quad h(T) = \sum_{i=1}^{N} x_i h_i(T) = \sum_{i=1}^{N} x_i [\Delta h^{\circ}_{f,i}(T^{\circ}) + \int_{T^{\circ}}^{T} C_{P,i} dT]$$

in cui si è assunto al solito che il $\Delta h^{\circ}_{f,i}$ sia relativo alla stessa fase per cui si vuole calcolare l'entalpia.

Introducendo questa relazione nell'equazione di bilancio di energia e utilizzando anche la [102] che lega il numero di moli iniziale a quello finale attraverso il grado di avanzamento, ricordando inoltre che $\Delta h^{\circ}_{f,i}(T) = \Delta h^{\circ}_{f,i}(T^{\circ}) + \int_{T^{\circ}}^{T} C_{P,i} dT$ e che per definizione $\Delta H^{\circ}_{R,k}(T) = \sum_{i=1}^{N} \nu_{ik} \Delta h^{\circ}_{f,i}(T)$, con alcuni passaggi algebrici la relazione precedente può essere posta nella forma

$$[111] \quad \sum_{i=1}^{N} n^{\circ}_i \int_{T^{\circ}}^{T} C_{P,i} dT = -\sum_{k=1}^{NR} \lambda_k \Delta H^{\circ}_{R,k}(T)$$

I due termini presenti in questa equazione hanno un significato evidente: quello a sinistra del segno di uguaglianza rappresenta l'energia necessaria per riscaldare (o raffreddare) i reagenti dalla temperatura iniziale T° a quella finale T; quello a destra, invece, rappresenta la somma dell'energia liberata (o assorbita) da ciascuna reazione se questa avvenisse completamente partendo da reagenti stechiometrici alla temperatura di equilibrio, il $\Delta H^{\circ}_{R,k}(T)$, pesata col proprio grado di avanzamento. In altri termini, si tratta dell'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche che avvengono alla temperatura di equilibrio T per portare il sistema dalla composizione iniziale a quella di equilibrio. Se il sistema non scambia energia con l'ambiente (come in questo caso) i due termini devono bilanciarsi, cioè l'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche viene interamente utilizzata per riscaldare (o raffreddare) i reagenti.

Se il sistema scambia potenza termica o potenza meccanica con l'ambiente, ovviamente questi termini compariranno nella relazione finale, sbilanciando l'uguaglianza tra l'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche e quella necessaria per riscaldare (o raffreddare) i reagenti.

La relazione precedente si può semplificare ulteriormente per il caso di $NR=1$ se si assume che il ΔH°_R sia costante e si considera un calore specifico massico di miscela anch'esso costante. Entrambe le assunzioni sono ragionevoli per modesti intervalli di temperatura. In questo caso, dovendosi conservare la massa totale presente nel sistema, si può approssimare il primo termine come

$$[112] \quad \sum_{i=1}^{N} n^{\circ}_i \int_{T^{\circ}}^{T} C_{P,i} dT \approx m^{\circ} \hat{c}_{P,mix}(T - T^{\circ})$$

dalla quale si deduce la relazione approssimata

$$[113] \quad T - T^{\circ} = \Delta T_{ad} \approx -\frac{\lambda \Delta H^{\circ}_R}{m^{\circ} \hat{c}_{P,mix}}$$

che consente una stima rapida del cosiddetto incremento adiabatico di temperatura, ΔT_{ad}, cioè del massimo incremento di temperatura possibile della massa iniziale del sistema a causa delle reazioni esotermiche che si possono sviluppare.

Sistemi aperti in condizioni stazionarie

L'equazione di bilancio di energia in questo caso si riduce alla relazione

$$[114] \quad \tilde{n}_{in} h_{in} = \tilde{n}_{out} h_{out}$$

Questa equazione è matematicamente identica alla [109] che è valida per i sistemi chiusi, da cui si è dedotta la [111]. Anche in questo caso cambia solo il significato dei simboli, che per sistemi chiusi rappresentano il numero di moli, mentre per sistemi aperti le portate molari. Ne consegue che dalla [114] si può dedurre, in completa analogia con il caso dei sistemi chiusi, la seguente relazione:

$$[115] \quad \sum_{i=1}^{N} \tilde{n}_{i,in} \int_{T_{in}}^{T_{out}} C_{P,i} dT = -\sum_{k=1}^{NR} \tilde{\lambda}_k \Delta H^{\circ}_{R,k}(T_{out})$$

Anche in questo caso i due termini dell'equazione hanno un significato evidente: quello a sinistra del segno di uguaglianza rappresenta l'energia necessaria per riscaldare (o raffreddare) la portata entrante dalla temperatura di ingresso T_{in} a quella in uscita T_{out}; quello a destra, invece, rappresenta l'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche che avvengono alla temperatura di equilibrio, T_{out}. Se il sistema non scambia energia con l'ambiente, i due termini devono bilanciarsi, cioè l'energia liberata (o assorbita) dalle trasformazioni chimiche serve a riscaldare (o raffreddare) la portata entrante.

Analogamente al caso di sistemi chiusi, anche questa relazione si semplifica per il caso di $NR=1$ se si assume che il ΔH°_R sia costante e si considera un calore specifico massico di miscela anch'esso costante:

$$[116] \quad T_{out} - T_{in} = \Delta T_{ad} \approx -\frac{\tilde{\lambda} \Delta H^{\circ}_R}{\tilde{m}^{\circ} \hat{c}_{P,mix}}$$

che consente anche in questo caso una rapida stima del massimo incremento di temperatura della portata entrante a causa delle reazioni esotermiche.

Bibliografia citata

Denbigh K. (1966) *The principles of chemical equilibrium*, Cambridge, Cambridge University Press.

Gibbs J.W. (1928) *Collected works*, New Heaven (CT), Yale University Press.

Perry R.H., Green D.W. (1998) *Perry's chemical engineers' handbook*, New York, McGraw-Hill.

Sandler S.I. (1989) *Chemical engineering thermodynamics*, New York, John Wiley.

Smith J.M. *et al.* (1996) *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, New York, McGraw-Hill.

Smith W.R., Missen R.W. (1982) *Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms*, New York, John Wiley.

Elenco dei simboli

a	attività
$\boldsymbol{A}$	matrice $[a_{ki}]$ atomi-specie

a_{ki} numero di atomi di tipo *k* nella molecola di tipo *i*
b_k numero di moli di atomi di tipo *k* presenti inizialmente [mol]
C_p calore specifico molare a pressione costante [J mol^{-1} K^{-1}]
$\hat{c}_P$ calore specifico massico a pressione costante [J kg^{-1} K^{-1}]
$\boldsymbol{E}$ vettore degli elementi
f fugacità di un composto puro [Pa]
$\hat{f}_i$ fugacità del composto *i*-esimo in miscela [Pa]
g energia libera di Gibbs molare [J mol^{-1}]
G energia libera di Gibbs [J]
$\bar{G}_i$ energia libera di Gibbs parziale molare [J mol^{-1}]
h entalpia molare [J mol^{-1}]
H entalpia [J]
K costante di equilibrio
K_C rapporto di equilibrio in termini di concentrazioni molari
K_P rapporto di equilibrio in termini di pressioni parziali
K_x rapporto di equilibrio in termini di frazioni molari
K_ϕ rapporto di equilibrio in termini di coefficienti di fugacità
K_γ rapporto di equilibrio in termini di coefficienti di attività
l moltiplicatori indefiniti di Lagrange
L funzione di Lagrange
m massa [kg]
$\tilde{m}$ portata massica [kg s^{-1}]
n numero di moli [mol]
$\tilde{n}$ portata molare [mol s^{-1}]
N numero di specie
NA numero di relazioni indipendenti che si originano dal vincolo stechiometrico
N_{at} numero di specie atomiche
NR numero di relazioni stechiometriche
P pressione [Pa]
P_i pressione parziale [Pa]
$\tilde{Q}$ potenza termica [W]
R costante dei gas perfetti [J mol^{-1} K^{-1}]
s entropia molare [J K^{-1} mol^{-1}]
R_i produzione molare della specie *i* [mol]
$\tilde{R}_i$ velocità di produzione molare della specie *i* [mol s^{-1}]
S entropia [J K^{-1}]
$\boldsymbol{K}$ vettore delle specie
t tempo [s]
T temperatura [K]
u energia interna molare [J mol^{-1}]
U energia interna [J]
v volume molare [m^3 mol^{-1}]
V volume [m^3]
$\tilde{W}$ potenza meccanica [W]
x frazione molare [mol_i mol_{tot}^{-1}]

Lettere greche

γ coefficiente di attività
Δg_f° energia libera molare di Gibbs di formazione [J mol^{-1}]
ΔG_R° energia libera di Gibbs di reazione [J mol^{-1}]
Δh_f° entalpia molare di formazione [J mol^{-1}]
ΔH_R° entalpia di reazione [J mol^{-1}]
Δ variazione finita
λ grado di avanzamento [mol]
$\tilde{\lambda}$ grado di avanzamento [mol s^{-1}]
μ potenziale chimico [J mol^{-1}]
ν coefficiente stechiometrico
ϕ coefficiente di fugacità del composto puro
$\hat{\phi}_i$ coefficiente di fugacità del composto *i*-esimo in miscela

Apici

$*$ gas perfetto
$\circ$ stato iniziale
$\circ$ in ingresso
$\circ$ stato standard di riferimento
G gas
L liquido
S solido

Pedici

f di formazione
$i, j, \ldots$ della specie $i, j, \ldots$
in della corrente in ingresso
k della reazione *k*
k della specie atomica *k*
out della corrente in uscita

Renato Rota
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria chimica ‘Giulio Natta’
Politecnico di Milano
Milano, Italia

2.3

Termodinamica molecolare

2.3.1 Introduzione

Lo studio delle proprietà di equilibrio della materia, fruendo delle conoscenze sulla struttura delle molecole e sulle loro forze di interazione reciproca, costituisce l'oggetto della termodinamica molecolare. Si tratta di un settore disciplinare che risponde ai problemi posti dallo sviluppo di alcune moderne tecnologie, fra le quali occupano un ruolo di primaria importanza quelle petrolifere e petrolchimiche. In particolare, lo studio dell'equilibrio termodinamico nei sistemi eterogenei, che richiede l'impiego di relazioni mediante le quali risulti possibile correlare e al limite prevedere la distribuzione dei componenti fra le diverse fasi presenti in un sistema termodinamico, trova una applicazione nella progettazione e nello sviluppo dei processi di separazione, nella caratterizzazione dei materiali e nello studio della distribuzione degli idrocarburi nei giacimenti petroliferi.

I presupposti di questo approccio si individuano nella meccanica statistica che è stata definita «l'arte di predire il comportamento di un sistema con un elevato numero di gradi di libertà, note le leggi che determinano il suo comportamento microscopico» (Binney *et al.*, 1992). La termodinamica molecolare si distingue dalla meccanica statistica per la rilevanza che viene attribuita al ruolo delle molecole nella soluzione dei problemi presi in considerazione e per il taglio applicativo.

Tre aspetti riguardanti la struttura e il comportamento delle molecole rivestono particolare importanza per la trattazione che segue:

- l'aspetto geometrico, concernente la disposizione spaziale dei nuclei degli atomi di cui le molecole sono costituite;
- l'aspetto dinamico, connesso con i diversi moti molecolari e con i valori dell'energia a essi associata;
- l'aspetto interattivo, relativo alla natura e all'entità delle forze intermolecolari.

Se ci si riferisce per semplicità a una molecola biatomica, i diversi tipi di moto cui essa è soggetta comprendono, oltre a quello di traslazione che viene descritto assimilando la molecola a una massa puntiforme concentrata nel suo centro di massa, quello di rotazione, che ha luogo attorno a un asse che passa per il centro di massa e perpendicolare a quello che unisce i due atomi, e infine quello di vibrazione lungo questo asse.

In prima approssimazione, e se si trascurano le interazioni reciproche, l'energia della molecola può essere espressa come somma di diversi contributi fra di loro indipendenti e corrispondenti ciascuno ai diversi tipi di moto precedentemente considerati:

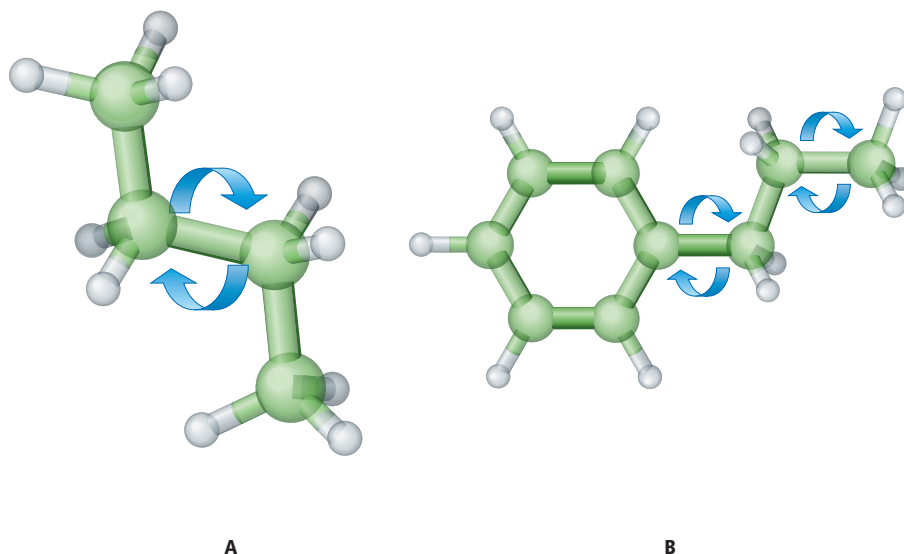
[1] $$\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el}$$

dove ε_{tr}, ε_{rot}, ε_{vib} sono le energie associate rispettivamente ai moti traslazionali, rotazionali e vibrazionali; ε_{el} indica infine l'energia corrispondente ai diversi stati elettronici della molecola stessa. Ciascuno dei termini presenti nell'equazione precedente è quantizzato, ossia può assumere solo valori ben definiti. A titolo illustrativo, nella **tab. 1** vengono riassunte le relazioni ottenute mediante la meccanica quantistica per calcolare i valori dei livelli energetici per le molecole biatomiche.

Il calcolo dei valori dell'energia degli stati quantici di rotazione e vibrazione di una molecola poliatomica risulta ovviamente più complesso di quello contemplato dalle relazioni riassunte nella tab. 1. Una molecola poliatomica non lineare è caratterizzata da tre momenti di inerzia principali, relativi a tre assi mutuamente ortogonali passanti per il suo centro di massa. Spesso inoltre esistono anche ulteriori gradi di libertà associati alle rotazioni interne intorno ai legami semplici, quali i legami C—C presenti negli idrocarburi, come illustrato nella **fig. 1**.

tab. 1. Energie degli stati relativi ai moti interni di una molecola biatomica A—B

Moto rotazionale	$\varepsilon_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ $J = 0,1,2,\ldots$ numero quantico $I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r_o^2$ momento di inerzia
Moto vibrazionale	$\varepsilon_{vib} = h\nu\left(\frac{1}{2} + n\right) = \frac{h\nu}{2} + h\nu n$ $n = 0,1,2,\ldots$ numero quantico ν = frequenza di vibrazione

fig. 1. Rotazioni interne nelle molecole del butano (A) e del propilbenzene (B).

A

B

Una molecola poliatomica formata da n atomi possiede diversi gradi di libertà vibrazionali, precisamente $3n-5$ se è lineare, $3n-6$ se non è lineare. Se si assume che la variazione delle forze intramolecolari per piccoli spostamenti si possa descrivere mediante una relazione lineare, risulta possibile scomporre i complessi movimenti cui sono soggetti i diversi atomi in $3n-6$ modi di vibrazione armonica indipendenti, detti *normali*. Ciascuna vibrazione normale è caratterizzata da una propria frequenza e l'energia vibrazionale della molecola è la somma delle energie che competono a ciascuna vibrazione.

Poiché in condizioni ordinarie di temperatura la differenza delle energie fra lo stato elettronico fondamentale e il primo stato eccitato risulta per quasi tutte le molecole molto più elevato dell'energia termica media, ne consegue che anche a temperature relativamente elevate è legittimo assumere che le molecole si trovino nel loro stato elettronico fondamentale.

2.3.2 Presupposti di termodinamica statistica

In un sistema termodinamico a temperatura T costante, si possono individuare diverse configurazioni connesse con la distribuzione delle sue N molecole nello spazio compreso in un volume V, a ciascuna delle quali corrisponde un valore E_r dell'energia e un valore Y_r di una particolare grandezza osservabile, il cui valore medio all'equilibrio si ottiene mediante la relazione:

[2] $$\langle Y \rangle = \sum_r w_r Y_r$$

nella quale w_r è la probabilità che il sistema si trovi nella configurazione r, espressa mediante la legge di distribuzione canonica

[3] $$w_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$$

dove $\beta = 1/k_B T$, con k_B costante di Boltzmann, mentre la funzione di ripartizione Z è definita come

[4] $$Z(T,V,N) = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

La [3], che costituisce la legge fondamentale della meccanica statistica, non viene qui derivata, mentre vengono illustrate la sua relazione con i concetti di equilibrio termico e di temperatura e la sua applicazione a vari casi specifici connessi con il comportamento dei fluidi e delle loro miscele.

La funzione di ripartizione è direttamente legata alla funzione energia libera di Helmholtz F:

[5] $$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

Da essa è possibile valutare l'energia interna U, l'entropia S e la pressione P:

[6] $$U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{V,N}$$

[7] $$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{U-F}{T}$$

[8] $$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

Pertanto, nota la funzione di ripartizione, è possibile risalire alle più importanti funzioni termodinamiche e quindi sviluppare la loro applicazione ai diversi casi di interesse.

2.3.3 Teoria, simulazione ed esperienza

Una applicazione diretta delle relazioni [2] e [3] si ha nelle tecniche di simulazione che negli ultimi anni hanno trovato ampia diffusione, grazie allo sviluppo dell'elaborazione elettronica. Per esempio, nel metodo di Monte Carlo si considerano sistemi modello costituiti da centinaia, se non migliaia, di oggetti che descrivono le molecole contenute in un volume V, e si effettua la media delle proprietà che competono a diverse loro configurazioni costruite a caso attraverso la generazione di una catena stocastica di eventi, detta *markoviana*, generata attraverso moti casuali delle singole molecole. Il calcolo del valore medio delle proprietà termodinamiche viene condotto mediante la [2], attribuendo alla probabilità una dipendenza dalla energia data dalla relazione [3].

Una tipica applicazione del metodo di Monte Carlo viene illustrata nella **fig. 2**, riferita per semplicità a un sistema

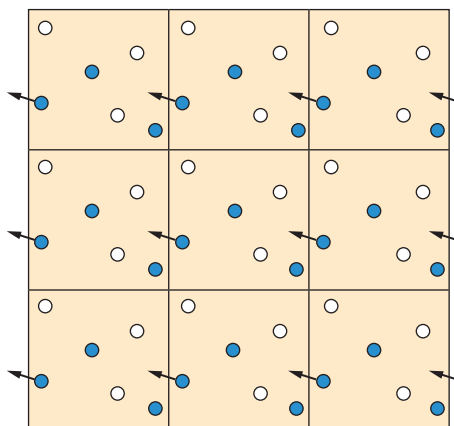



fig. 2. Esempio di applicazione del metodo di Monte Carlo a un sistema bidimensionale costituito da sei particelle.

bidimensionale costituito da sei particelle. Si procede da una configurazione centrale, che viene circondata da configurazioni 'fantasma' per poter soddisfare le condizioni al contorno, che impongono la conservazione del numero di molecole coinvolte nella simulazione. Infatti, se una particella, in seguito a uno spostamento casuale, esce dalla zona centrale, viene fatta rientrare in modo simmetrico dalla parte opposta a quella da cui è uscita.

Queste tecniche di simulazione permettono di affrontare anche lo studio dei problemi nei quali siano presenti due fasi in equilibrio, procedendo per esempio secondo lo schema illustrato nella **fig. 3**. Il metodo viene chiamato degli insiemi statistici e consiste essenzialmente nella ricerca del valore minimo della funzione energia libera di Gibbs per valori assegnati della temperatura, della pressione e dei potenziali chimici dei componenti presenti nelle due fasi coesistenti. Le due fasi sono idealmente separate in due scatole, che vengono simulate singolarmente in modo da rendere più agevoli i calcoli grazie all'assenza della superficie interfasica. La simulazione coinvolge tre separati tipi di movimenti molecolari che si riferiscono rispettivamente all'equilibrio interno spostando le molecole in ciascuna scatola, all'equilibrio meccanico che impone l'eguaglianza della pressione nelle due fasi, anche in seguito a piccoli cambiamenti di volume, e infine all'equilibrio chimico che impone l'eguaglianza dei potenziali chimici anche in seguito a uno scambio di molecole tra le due fasi. Il metodo è stato applicato con successo a diversi sistemi con uno e due componenti, fruendo di adeguati modelli molecolari nei quali si tiene conto di particolari dettagli della loro struttura.

Questi metodi di simulazione hanno ormai raggiunto un notevole livello di sofisticazione, sia per quanto riguarda la capacità di descrivere sistemi di ampie dimensioni, sia soprattutto per la possibilità di poter fruire di modelli delle molecole sempre più complessi e realistici. I risultati così ottenuti si sono rivelati di grande importanza per chiarire alcuni punti concettuali sul comportamento della materia. Tuttavia essi non ci affrancano dalla necessità di sviluppare anche espressioni analitiche che risultino di rapida e agevole applicazione. Tali metodi riguardano la valutazione delle proprietà termodinamiche delle sostanze pure e delle loro miscele e la determinazione delle condizioni di equilibrio tra diverse fasi, operando

fig. 3. Schema dell'applicazione del metodo degli insiemi statistici di Gibbs nella simulazione degli equilibri tra le fasi.

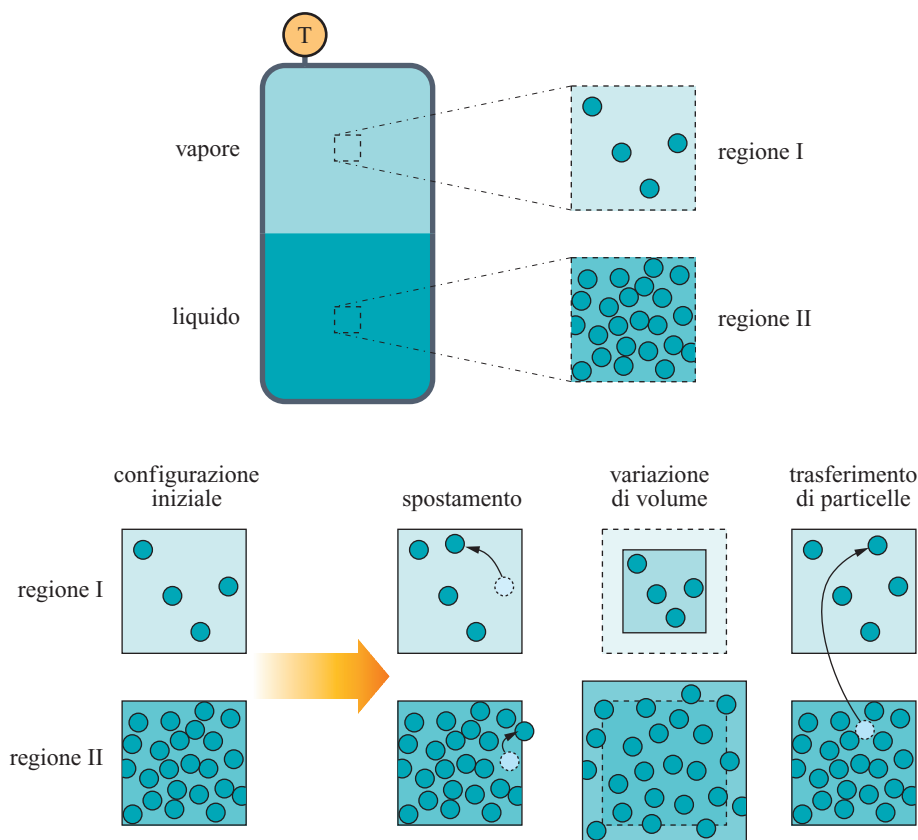
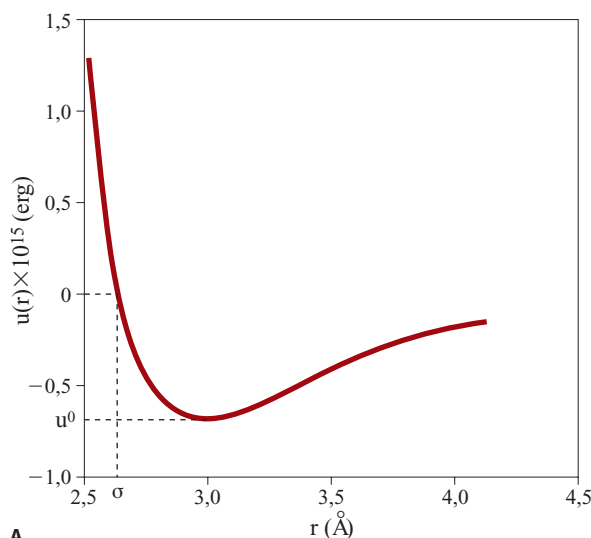
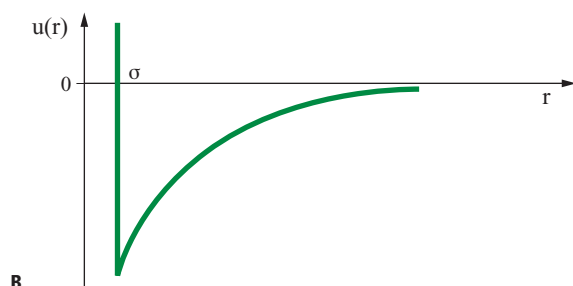



fig. 4. A, andamento del potenziale intermolecolare. I valori numerici dell'energia (erg) e della distanza (Å) si riferiscono all'elio. B, andamento approssimato del potenziale intermolecolare corrispondente a molecole assimilate a sfere dure con una interazione attrattiva.

a diversi livelli tra loro connessi che coinvolgono l'esperienza, la teoria e la simulazione.

In realtà, la soluzione dei problemi applicativi richiede spesso di utilizzare parametri efficaci, che riflettono un insieme di fattori specifici. In linea di principio essi possono essere ottenuti dalle informazioni sulle caratteristiche geometriche e dinamiche delle molecole, ma purtroppo lo stato delle conoscenze non è ancora tale da poter fornire risultati dotati di una accuratezza compatibile con le esigenze richieste nella progettazione delle unità industriali. Pertanto è necessario fruire delle conoscenze derivanti dalla correlazione di dati sperimentali, per tarare in modo semiempirico alcuni dei parametri in gioco.

Di seguito vengono illustrati alcuni concetti fondamentali della termodinamica molecolare, ponendo ovviamente particolare attenzione alla loro applicazione ai sistemi fluidi, gas e liquidi, con uno o più componenti, poiché come è noto essi costituiscono i principali protagonisti dell'industria petrolifera. Lo scopo è quello di fornire i presupposti per il calcolo delle proprietà termodinamiche degli idrocarburi e delle loro miscele.

2.3.4 Forze intermolecolari

Definiremo *semplice* un fluido le cui molecole interagiscono con un potenziale intermolecolare di tipo centrale, ovvero che dipende unicamente dalla distanza fra i centri di massa delle molecole. In senso stretto appartengono a questa categoria solo i sistemi costituiti da gas monoatomici, tuttavia si possono considerare semplici anche quei fluidi le cui molecole sono relativamente piccole e compatte quali l'ossigeno, l'azoto e il metano. In questo caso, il potenziale intermolecolare $u(r)$ viene descritto da una curva che ha un andamento del tipo illustrato in **fig. 4A**. A piccole distanze si manifestano forze repulsive il cui potenziale aumenta rapidamente al diminuire della distanza, mentre all'aumentare della distanza prevalgono le forze attrattive. Al tendere della distanza all'infinito il potenziale si annulla, compatibilmente con il fatto che si spegne l'interazione fra le molecole. La repulsione che si verifica a piccole distanze è dovuta alla sovrapposizione delle nuvole elettroniche delle molecole stesse, mentre l'interazione attrattiva, secondo l'interpretazione formulata per la prima volta da Fritz Wolfgang London, è legata all'interazione istantanea fra le molecole, dovuta ai dipoli creati dai moti dei loro elettroni che tendono a oscillare in modo sincrono o simpatetico. Nella fig. 4A si possono identificare due parametri caratteristici: σ, che rappresenta la distanza alla quale il potenziale si annulla, e u^0, che costituisce l'energia corrispondente al suo minimo. Una forma analitica del potenziale intermolecolare è fornita dal cosiddetto potenziale di Lennard-Jones:

$$u(r) = 4u^0\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad [9]$$

L'interazione attrattiva, detta *di dispersione*, è, in accordo con la menzionata teoria di London, inversamente proporzionale alla sesta potenza della distanza fra i centri di massa delle due molecole e i parametri presenti nella [9] possono essere determinati da informazioni sperimentali relative al comportamento dei fluidi. In particolare vengono impiegati i dati sul comportamento di stato, o comportamento P,V,T. Nella **tab. 2** vengono riportati i valori di tali parametri per alcune comuni molecole, ricavati utilizzando i valori determinati sperimentalmente del secondo coefficiente viriale. Ovviamente per

tab. 2. Parametri del potenziale intermolecolare di alcune sostanze

Sostanza	Parametri intermolecolari	
	σ (Å)	u^0/k_B (K)
He (elio)	2,576	10,2
H_2 (idrogeno)	2,915	38,0
N_2 (azoto)	3,681	91,5
O_2 (ossigeno)	3,433	113
Cl_2 (cloro)	4,115	357
CH_4 (metano)	3,822	137
C_2H_6 (etano)	4,418	230
C_3H_8 (propano)	5,061	254
C_2H_4 (etilene)	4,232	205
C_2H_2 (acetilene)	4,221	185
C_6H_6 (benzene)	5,270	440

molecole nelle quali siano presenti legami eteropolari, e che pertanto sono sede di un momento elettrico dipolare permanente, si manifesta anche una interazione elettrostatica fra i dipoli che dipende dalla orientazione fra le molecole stesse. In questi casi i potenziali hanno caratteristiche anisotropiche poiché, oltre che dalla distanza r, dipendono anche dagli angoli che descrivono l'orientazione reciproca delle due molecole interagenti.

Tenendo conto di ciò, il potenziale intermolecolare relativo a una coppia di molecole si può esprimere nella forma:

$$u(1{,}2)=u^0(r)+u_{elet}(1{,}2)+u_{ind}(1{,}2)+u_{disp}(1{,}2) \quad [10]$$

Con (1,2) si indicano sia la posizione relativa di due molecole, sia la loro orientazione reciproca e interna. I termini presenti nel secondo membro dell'espressione precedente indicano rispettivamente i seguenti contributi: *a*) $u^0(r)$, contributo che dipende solo dalla distanza; *b*) $u_{elet}(1{,}2)$, interazioni elettrostatiche; *c*) $u_{ind}(1{,}2)$, interazioni induttive conseguenti dalle distorsioni delle nubi elettroniche; *d*) $u_{disp}(1{,}2)$, interazioni dispersive.

Anche se la chimica teorica e computazionale ha conseguito in questi ultimi anni diversi importanti successi nel calcolo delle energie molecolari, la valutazione *a priori* delle forze intermolecolari presenta ancora talune incertezze. Nello studio degli equilibri tra le fasi si fa pertanto ampio uso di potenziali efficaci, i cui parametri vengono valutati per via semiempirica e che si riconducono essenzialmente a quello di Lennard-Jones. Un punto importante riguarda la trasferibilità delle interazioni fra singoli atomi o gruppi atomici nelle molecole. Questo aspetto è direttamente connesso con i modelli detti *dei contributi di gruppo*, che hanno acquistato una particolare rilevanza in diverse applicazioni pratiche.

Nella sua forma più semplice, il potenziale relativo a due molecole si può scrivere:

$$u(1{,}2)=\sum_{\alpha,\beta}u_{\alpha\beta}+\sum_{\gamma,\delta}\frac{q_\gamma q_\delta}{r_{\gamma\delta}} \quad [11]$$

dove α e β indicano i siti o gruppi delle molecole su cui sono centrate le interazioni, mentre γ e δ sono quelli che competono alle interazioni elettrostatiche dovute alle cariche q_γ e q_δ.

Infine, un atomo di idrogeno presente in una molecola può agire come elemento legante (legame a idrogeno) fra un atomo elettronegativo, al quale è unito con un legame covalente, e un altro atomo elettronegativo, quali il fluoro, l'ossigeno e l'azoto. Al legame a idrogeno corrisponde un'energia minore di quella dei legami covalenti. Gli ordini di grandezza delle energie che entrano in gioco nelle interazioni molecolari sono infatti: per le forze di non legame 0,2-2 kcal/mol; per il legame a idrogeno 2-10 kcal/mol; per i legami covalenti 50-100 kcal/mol.

Esempi significativi di legami idrogeno si trovano nel fluoruro di idrogeno e nell'acqua. Se sono presenti legami idrogeno, le forze elettrostatiche assumono ovviamente un ruolo dominante.

Le molecole degli idrocarburi hanno una struttura relativamente complessa: allungata, ramificata o ciclica; in questo caso la decomposizione dell'interazione nella somma dei contributi corrispondenti ai diversi gruppi di atomi presenti nelle molecole stesse risulta quanto mai opportuna. In conclusione, per l'analisi che segue è conveniente suddividere i fluidi in semplici e complessi, in relazione alle caratteristiche delle molecole di cui sono costituiti sulla base della classificazione riportata in **tab. 3**.

2.3.5 Calcolo della funzione energia libera

La determinazione delle più importanti relazioni che intervengono nella soluzione dei problemi relativi agli equilibri fra le fasi procede dall'espressione dell'energia libera di Helmholtz $F(T,V,N_i)$, dalla quale è possibile ricavare la pressione del sistema mediante la [8] e il potenziale chimico di un generico componente attraverso la relazione

$$\mu_i=\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} \quad [12]$$

dove con i, j si indicano i diversi componenti e con N_{ij} il numero delle loro molecole.

Nella trattazione che segue si procederà anzitutto applicando la termodinamica statistica a sistemi contenenti un solo componente, mentre successivamente saranno considerate le miscele di più componenti. Si consideri un fluido contenente N molecole di massa m e si introduca una tipica lunghezza $\lambda=h/(2\pi mk_BT)^{1/2}$, proporzionale alla lunghezza d'onda di de Broglie molecolare, con h costante di Planck. Si dimostra che la funzione di ripartizione Z si può esprimere come:

$$Z(T,V,N)=\frac{1}{N!}\lambda^{3N}z_{int}(T)^N Q(T,V,N) \quad [13]$$

La presenza del termine λ deriva dal moto traslazionale della molecola, mentre

$$z_{int}\equiv z_{vib,rot}=\sum_{vib,rot}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_{vib}+\varepsilon_{rot})} \quad [14]$$

è la funzione di ripartizione molecolare relativa ai moti interni, poiché riflette il contributo dovuto alle vibrazioni e rotazioni, e la sua forma specifica è legata alle caratteristiche della molecola in esame; in generale non dipende dal volume e pertanto non contribuisce a determinare il comportamento di stato del sistema in esame. Nell'analisi che segue z_{int} non viene considerata esplicitamente, poiché l'interesse viene essenzialmente volto allo studio del comportamento di stato e dell'equilibrio tra le fasi; per un approfondimento del suo ruolo, v. cap. 2.4, dove viene preso specificamente in esame lo studio della dipendenza delle funzioni di stato termodinamiche dalla temperatura.

tab. 3. Suddivisione dei fluidi in semplici e complessi

FLUIDI	SEMPLICI	le forze intermolecolari sono descrivibili mediante un potenziale centrale
	COMPLESSI	– le forze intermolecolari risultano acentriche soprattutto per la presenza di interazioni dipolari, quadripolari, e così via – la struttura delle molecole è talmente complessa che risulta opportuno scomporre le loro interazioni nella somma dei contributi forniti dai diversi gruppi atomici presenti nelle molecole stesse

Infine Q viene chiamato integrale delle configurazioni ed è definito dalla seguente relazione:

$$[15] \qquad Q(T,V,N) \equiv Q = \int \ldots \int e^{-\beta\phi(r_1,r_2,\ldots,r_N)} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \ldots d\boldsymbol{r}_N$$

essendo $d\boldsymbol{r}_1, d\boldsymbol{r}_2,\ldots,d\boldsymbol{r}_N$ elementi di volume centrati sulle posizioni delle diverse molecole individuate dai vettori $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\ldots,\boldsymbol{r}_N$, mentre ϕ è l'energia potenziale totale dovuta alle interazioni fra le molecole.

Introducendo la [13] nella [5] si ottiene:

$$[16] \qquad F = -\frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{\lambda^{3N} z_{int}^N}{N!}\right) - \frac{1}{\beta}\ln Q = F_{id} - \frac{1}{\beta}\ln\frac{Q}{V^N}$$

dove

$$[17] \qquad F_{id} = -\frac{1}{\beta}\ln\left(\frac{\lambda^{3N} z_{int}^N}{N!} V^N\right)$$

è l'energia libera del gas perfetto. Se si introduce la [16] nella [8] si ricava:

$$[18] \qquad P = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

che si identifica con l'equazione di stato del sistema. Perché essa risulti valida anche in prossimità del punto critico, dove la funzione energia libera presenta un comportamento non analitico, è opportuno riferirsi al valore specifico di Q per una singola molecola, facendo però tendere N e V all'infinito, pur mantenendo fisso il valore della densità molecolare $\varrho = N/V$: questa procedura viene chiamata del limite termodinamico.

In realtà l'applicazione dell'equazione [18] è severamente penalizzata dal calcolo dell'integrale Q che risulta eseguibile solo se vengono introdotte opportune approssimazioni, la più drastica delle quali è assumere che ϕ sia nullo e che le molecole siano puntiformi. In questo caso l'integrale risulta uguale a V^N per cui si ottiene facilmente

$$[19] \qquad PV = Nk_B T$$

ovvero l'equazione di stato del gas perfetto.

L'energia potenziale dell'insieme delle molecole viene solitamente valutata dai potenziali intermolecolari attraverso una relazione additiva, nella quale si sommano le energie di interazione delle diverse coppie di molecole

$$[20] \qquad \phi = \sum_{i<j} u_{ij}(r)$$

2.3.6 Teoria di van der Waals

Prima di affrontare il problema del calcolo dell'integrale delle configurazioni Q in termini generali, è opportuno soffermarsi su un approccio semplificato per valutare l'energia potenziale delle molecole. In esso si assume che le molecole abbiano una distribuzione uniforme, per cui ciascuna di esse risulta soggetta a un campo medio e la sua energia potenziale non è influenzata dalle fluttuazioni dovute ai moti molecolari.

Si assume inoltre per semplicità che il potenziale intermolecolare sia di tipo centrale e abbia la forma illustrata nella **fig. 4B**, nella quale si assimilano le molecole a sfere dure non sovrapponibili di diametro σ soggette a una attrazione del tipo $-u^0\sigma^6/r^6$ per $r \geqslant \sigma$. Se si considera l'interazione di una molecola centrale con quelle circostanti contenute in una crosta sferica di volume $4\pi r^2 dr$, si risale all'energia potenziale del fluido valutando l'integrale:

$$[21] \qquad \phi = \frac{1}{2} N \int u(r) 4\pi r^2 \frac{N}{V} dr = -\frac{2}{3}\pi \frac{N^2}{V} u^0 \sigma^3 = -\frac{aN^2}{V}$$

Poiché la distanza entro la quale si manifesta l'interazione è piccola, l'integrale è stato esteso all'infinito per evitare lo spinoso problema del contorno. Pertanto si può porre $\langle Q \rangle \approx \exp(\beta a N^2/V)$. Inoltre, poiché le molecole non possono avvicinarsi al di sotto di una distanza uguale a σ, è opportuno definire un covolume $b = 1/2(4/3\pi N\sigma^3)$ che rappresenta il volume non accessibile alle molecole per la loro impenetrabilità dovuta alla parte 'dura' del potenziale. Tenendo conto di ciò, l'espressione dell'energia libera si può scrivere nella forma:

$$[22] \qquad F = F_{id} - \frac{1}{\beta}\left(\ln\frac{\langle Q \rangle}{V^N} + \ln V_f^N\right) = F_{id} - \frac{1}{\beta}\ln\left[\left(\frac{V_f}{V}\right)^N e^{\beta\frac{aN^2}{V}}\right]$$

dove $V_f = V - b$ è il cosiddetto volume libero, o accessibile alle molecole, mentre il parametro a, che riflette l'influenza della parte attrattiva del potenziale, è definito dalla [21].

Se si sostituisce la precedente nella [8] si ricava la nota equazione di stato di van der Waals

$$[23] \qquad P = \frac{RT}{\tilde{V} - \tilde{b}} - \frac{\tilde{a}}{\tilde{V}^2}$$

le cui isoterme hanno i tipici andamenti riportati nella **fig. 5**. Nell'equazione precedente ci si è riferiti a una mole di fluido per cui N si identifica con il numero di Avogadro che, moltiplicato per k_B, fornisce la costante dei gas R, mentre $\tilde{V}$, $\tilde{a}$ e $\tilde{b}$ si riferiscono a una mole. A elevata temperatura l'andamento delle isoterme si avvicina a quello delle iperboli equilatere, caratteristiche del gas perfetto, mentre esiste una temperatura critica T_c in corrispondenza della quale l'isoterma presenta un flesso orizzontale. Per temperature inferiori le curve isoterme presentano l'andamento illustrato nella fig. 5. La presenza di un tratto nel quale la pressione aumenta all'aumentare del volume corrisponde a uno stato di equilibrio instabile poiché è sufficiente un piccolo mutamento delle variabili che lo caratterizzano per indurre una brusca trasformazione spontanea verso

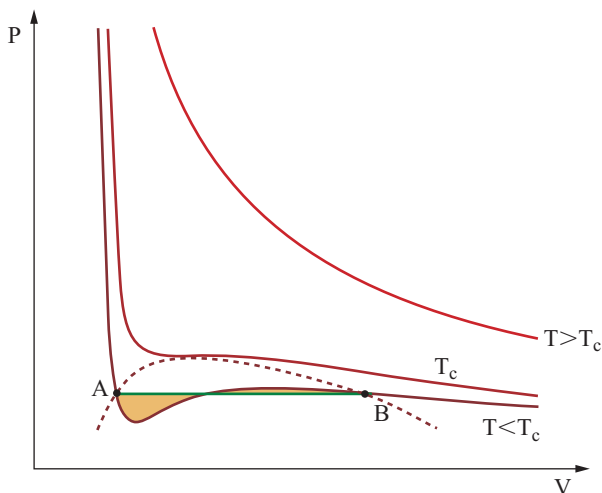



fig. 5. Andamento delle curve isoterme dell'equazione di van der Waals. All'interno della curva tratteggiata (curva a campana di Andrews) è presente un sistema bifasico costituito da liquido e vapore in equilibrio.

un sistema bifasico, costituito da una miscela di liquido e vapore in equilibrio. L'individuazione delle caratteristiche dei due stati in equilibrio può essere condotta mediante la costruzione grafica proposta da Maxwell, in base alla quale le due aree colorate indicate nella figura stessa devono essere uguali. Nei punti A e B l'energia libera molare dovrà assumere lo stesso valore, per cui se si valuta la sua variazione lungo l'isoterma, espressa dall'integrale di VdP, essa si annulla solo se i valori delle due aree colorate risultano uguali. Ne emerge quindi un criterio per tracciare il segmento orizzontale che congiunge i due stati in equilibrio. Applicando il procedimento a diverse isoterme si individua così una successione di punti che, uniti fra di loro, definiscono la tipica curva a campana, detta di Andrews, che definisce le zone di esistenza tra le due fasi in gioco. Pertanto mediante l'equazione [23] è possibile dare una completa descrizione del comportamento di stato di un fluido.

I parametri $\tilde{a}$ e $\tilde{b}$ dell'equazione di stato si possono valutare dai valori critici delle variabili di stato P_c, V_c, T_c. Si ottiene una equazione priva di parametri specifici di particolari fluidi, che riflette una legge generale, la legge degli stati corrispondenti, la cui validità supera la stessa equazione che l'ha ispirata: tutti i fluidi risultano descrivibili dalla stessa equazione di stato, purché venga espressa mediante le variabili ridotte (P/P_c, V/V_c, T/T_c). In realtà ciò si verifica solo per fluidi semplici, le cui molecole interagiscono con un potenziale che dipende unicamente dalla distanza fra i loro centri di massa.

L'equazione di van der Waals descrive pertanto soddisfacentemente il comportamento dei fluidi, incluse la presenza di una transizione di fase liquido-vapore e l'esistenza di un punto critico. Tuttavia dal punto di vista quantitativo la sua applicazione non risulta altrettanto soddisfacente, come è dimostrato dal fatto che il rapporto adimensionato PV/RT valutato al punto critico assume un valore universale uguale a 0,378, mentre sperimentalmente si riscontra che tale valore è compreso fra 0,27 e 0,29.

2.3.7 Lo sviluppo del viriale

Un metodo generale per calcolare l'integrale delle configurazioni Q è stato proposto da Joseph Mayer e Maria Göpper Mayer (Mayer e Göpper Mayer, 1940). Se si introduce una opportuna funzione

[24] $$f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}(r)} - 1$$

si dimostra che Q assume la forma

[25] $$Q(V,T,N) = \int \dots \int e^{-\beta \sum_{i>j} u_{ij}(r)} d\mathbf{r}^N = \int \dots \int \Big(1 + \sum_{i>j} f_{ij} + \sum\sum f_{ij} f_{kl} + \dots \Big) d\mathbf{r}^N$$

dove $d\mathbf{r}^N = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$.

Il calcolo dei diversi termini presenti nell'equazione precedente risulta agevolato dall'impiego di opportuni diagrammi. Infatti se si indica con • una molecola e con — la f_{ij} che collega le molecole i e j, a ciascun termine dello sviluppo corrisponde un diagramma, come viene illustrato in **tab. 4**.

Risulta allora possibile individuare, come illustrato nella **fig. 6**, una successione di gruppi, o cluster, di molecole, contenenti tutti i possibili diagrammi che connettono in modo diretto o indiretto un determinato numero di punti. È così possibile valutare il contributo che ciascuno di essi dà all'integrale delle configurazioni.

tab. 4. Diagramma di collegamento tra molecole

INTEGRANDO	DIAGRAMMA
1	•
f_{12}	1 —— 2
$f_{12}f_{23}$	1 — 2 — 3

Questo approccio porta a una equazione di stato che si presenta come uno sviluppo in serie di potenze della densità molecolare $\varrho = N/V$:

[26] $$P = \varrho k_B T (1 + B\varrho + C\varrho^2 + D\varrho^3 + \dots)$$

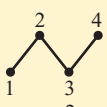
È interessante osservare che l'equazione precedente è nota come equazione di stato del viriale, proposta su basi fenomenologiche ed empiriche da Heike Kamerling-Onnes. L'approccio statistico precedentemente illustrato conferisce un preciso significato fisico ai diversi termini dello sviluppo che esprimono le interazioni di diversi gruppi di molecole. Inoltre fornisce delle

contributi ai coefficienti viriali	raggruppamenti, o cluster, molecolari
secondo	1 —— 2
terzo	2, 1, 3 + 1, 2, 3 + 1, 3, 2 + triangolo 1, 2, 3
quarto	2, 4, 1, 3 + ... (12 dello stesso tipo che differiscono solo nella numerazione) + 2, 1, 3, 4 + ... (4 di questo tipo) + 2, 1, 3, 4 + ... (12 di questo tipo) + 1, 4, 2, 3 + ... (3 di questo tipo) + 1, 2, 4, 3 + ... (6 di questo tipo) + 1, 2, 4, 3 (solo questo)

fig. 6. Esempio dei diagrammi che rappresentano i gruppi di molecole interagenti.

relazioni attraverso le quali risulta possibile calcolare i valori dei coefficienti dello sviluppo del viriale (o coefficienti viriali) dai parametri del potenziale intermolecolare. Per esempio, se si utilizza il potenziale di Lennard-Jones [9] si ricava la seguente espressione del secondo coefficiente viriale:

$$[27] \qquad \frac{B(T^*)}{b} = 3\int_0^\infty \left[1-e^{-u(r^*)/T^*}\right] r^{*2} dr^*$$

dove b è il covolume precedentemente definito, $r^*=r/\sigma$ la distanza ridotta, $T^*=Tk_B/u^0$ la temperatura ridotta.

Nella **fig. 7** viene riportato un confronto unificato tra il secondo coefficiente viriale valutato mediante la [27] e i valori sperimentali per una serie di molecole aventi una configurazione compatta, quali i gas rari, l'azoto e il metano. Si può constatare che se si calibrano opportunamente i parametri u^0 e σ, si ottiene un eccellente accordo fra dati calcolati e valori sperimentali, confermando il significato, ma anche i limiti, della legge degli stati corrispondenti, che risulta valida per le molecole soggette a un potenziale centrale.

Come menzionato, i diversi termini dello sviluppo [26] riflettono rispettivamente le interazioni fra gruppi contenenti un numero crescente di molecole, in accordo a quanto illustrato nella fig. 6. In linea di principio, ciascuno di essi può essere quindi valutato dal potenziale intermolecolare; purtroppo però le corrispondenti espressioni risultano sempre più complesse, e quindi difficili da valutare.

Lo sviluppo del viriale è stato applicato anche alle miscele, ottenendo opportune espressioni dei coefficienti stessi in funzione della composizione espressa come frazione molare y_i:

$$[28] \qquad B_{mix} = \sum_{i,j} y_i y_j B_{ij}$$

$$C_{mix} = \sum_{i,j,k} y_i y_j y_k C_{ijk}$$

$$\ldots\ldots$$

dove B_{ij}, C_{ijk}, ecc., denotano una serie di coefficienti viriali che dipendono solo dalla temperatura. La precedente trattazione è formalmente corretta ed elegante, ma purtroppo lo sviluppo attraverso il quale si esprime il comportamento di stato, anche se viene arricchito di un numero sempre maggiore di termini, non converge quando la densità si avvicina agli elevati valori dei liquidi. La sua applicazione non permette pertanto di descrivere i processi di condensazione. Questo fatto mette in evidenza una severa limitazione del metodo, e ci costringe a esaminare il problema della continuità fra gli stati gassoso e liquido secondo un diverso approccio, nella consapevolezza però che la teoria di van der Waals, pur essendo apparentemente più semplice, è in grado di dare una risposta a tale quesito.

fig. 7. Confronto fra la curva calcolata e i valori sperimentali del secondo coefficiente del viriale per alcune molecole semplici.

2.3.8 Significato e potenzialità della teoria di van der Waals

Il processo di condensazione è stato l'oggetto di diversi studi e alcuni dei loro aspetti meritano di essere approfonditi, sia pure nelle loro linee essenziali. A tale scopo è interessante menzionare una indagine condotta da Kac, Uhlenbeck e Hemmer nel 1963 (Kac *et al.*, 1963; Uhlenbeck *et al.*, 1963) che si riconduce al calcolo dell'integrale delle configurazioni Q in una impostazione diversa da quelle sino a ora considerate. A tale proposito l'attenzione è stata posta su un fluido monodimensionale, nel quale le N molecole sono disposte a caso lungo un segmento di lunghezza L. Inoltre si ipotizza che esse interagiscano con un potenziale espresso dalla relazione

$$[29] \qquad u(r) = \begin{cases} \infty & r<\delta \quad \text{parte repulsiva} \\ -\alpha\gamma e^{-\gamma r} & r\geqslant\delta \quad \text{parte attrattiva} \end{cases}$$

Anche se appare poco realistico, è facile verificare che attraverso il suo impiego si ottiene un valore dell'energia potenziale del sistema uguale a $-\alpha$, pertanto costante e indipendente dal parametro γ che caratterizza il raggio di azione del potenziale intermolecolare. Ciò premesso si può dimostrare che, per un fluido nel quale le molecole sono disposte su un segmento di lunghezza L, l'integrale delle configurazioni Q può essere calcolato in modo esatto, anche nel limite termodinamico. Si ricava così la corretta equazione di stato di un fluido monodimensionale, la quale presenta alcune interessanti peculiarità. Infatti se si esamina il comportamento del fluido per $\gamma \to 0$, ovvero nella situazione nella quale le forze attrattive risultano deboli ma con un raggio di interazione che tende all'infinito, pur rimanendo l'energia potenziale del fluido inalterata, si ricava una equazione di stato monodimensionale della stessa forma di quella di van der Waals [23], nella quale però al volume si deve sostituire la lunghezza L. Nel contempo si dimostra che è presente una transizione di fase la cui zona di coesistenza del liquido e del vapore viene descritta da un tratto isotermo orizzontale, senza dover ricorrere alla costruzione proposta su basi euristiche da Maxwell.

Il risultato così ottenuto è ovviamente privo di applicazioni pratiche dirette, data la situazione non realistica presa in considerazione, ma ha una interessante rilevanza concettuale poiché evidenzia che il processo di condensazione è compatibile con una situazione fisica nella quale il rapporto fra il raggio delle forze repulsive e quello delle forze attrattive è molto minore di uno. Con ciò si chiarisce l'apparente paradosso per il quale la relativamente semplice teoria di van der Waals è in grado di descrivere l'esistenza di entrambe le fasi di un fluido a differenza del più complesso sviluppo del viriale. Inoltre, viene indicata la strada da seguire per un'adeguata estensione della teoria a sistemi molecolari più realistici e più complessi. Nel suo ambito esiste infatti una separazione tra le forze intermolecolari repulsive, che determinano la struttura del fluido e

quindi la sua entropia, da quelle attrattive che condizionano il valore dell'energia interna. In altri termini ciò equivale a osservare che nella descrizione del comportamento termodinamico dei fluidi risulta possibile separare gli effetti entropici, associati alla distribuzione delle molecole nello spazio, da quelli energetici.

2.3.9 Metodi perturbativi

Le tecniche perturbative sono applicate in diversi campi della fisica, per esempio nell'astronomia e nella meccanica quantistica, dove alcune proprietà di un sistema vengono espresse sulla base di quelle note di un opportuno stato di riferimento del sistema. In termodinamica possono essere utilmente applicate al calcolo della funzione energia libera.

Se si tiene conto dei risultati ottenuti nel paragrafo precedente, in base ai quali la struttura di un fluido denso è essenzialmente determinata dalla parte dura del potenziale intermolecolare, mentre la parte soffice che riflette le forze attrattive esercita una azione correttiva di minore rilevanza, è possibile scindere l'energia potenziale del sistema nella somma di due contributi:

$$[30] \qquad \phi = \phi_0 + \phi_p$$

Il primo di essi corrisponde a uno stato di riferimento del sistema opportunamente scelto, mentre il secondo costituisce un termine correttivo che può essere considerato come una sua perturbazione. Se si indica con F_0 l'energia libera dello stato di riferimento, si può scrivere

$$[31] \qquad F - F_0 = -\frac{1}{\beta}\ln\frac{1}{Q_0}\int\cdots\int e^{-\beta(\phi_0+\phi_p)}d\boldsymbol{r}^N =$$

$$= -\frac{1}{\beta}\ln\int\cdots\int e^{-\beta\phi_p}\frac{e^{-\beta\phi_0}}{Q_0}\,d\boldsymbol{r}^N = -\frac{1}{\beta}\langle\ln e^{-\beta\phi_p}\rangle$$

L'ultima espressione rappresenta il valore medio dell'esponenziale $\exp(-\beta\phi_p)$ dell'energia perturbativa valutata impiegando la funzione di distribuzione canonica [2] dello stato di riferimento del sistema. Essa può essere scritta in una forma di più agevole interpretazione e impiego effettuando uno sviluppo della F rispetto al parametro β

$$[32] \qquad F - F_0 = \langle\phi_p\rangle - \frac{\beta}{2}[\langle\phi_p^2\rangle - \langle\phi_p\rangle^2] + O(\beta^2)$$

dove il terzo termine al secondo membro rappresenta il valore medio delle fluttuazioni dell'energia potenziale.

Prima di procedere è opportuno osservare che le proprietà termodinamiche di un fluido possono essere valutate fruendo di una opportuna funzione $g(r)$ detta di distribuzione radiale, che descrive le variazioni medie locali della densità che si manifestano nell'intorno di una molecola. Come illustrato nella **fig. 8**, a partire dal centro di una molecola sono presenti variazioni di densità che riflettono la struttura locale del sistema in esame. Si può osservare che, all'aumentare di r, il valore della funzione di distribuzione radiale si avvicina a 1 poiché a elevate distanze dalla molecola di riferimento l'interazione con le molecole circostanti tende a uniformarsi, raggiungendosi così il valore medio della densità del fluido stesso.

La funzione di distribuzione radiale può essere determinata sperimentalmente inviando un fascio monocromatico collimato di raggi X o di neutroni su un campione, e misurando quindi mediante un rivelatore l'intensità della radiazione diffratta. Da essa, mediante una opportuna operazione di normalizzazione, si risale al fattore di struttura $S(k)$ che dipende dal numero d'onda $k=2\pi/\lambda$, essendo λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente (nel caso dei neutroni data da h/mv). Tale fattore è legato alla funzione di distribuzione radiale dalla relazione

$$[33] \qquad S(k) = 1 + \varrho\int g(r)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}$$

dove l'integrale al secondo membro non è altro che la trasformata di Fourier della $g(r)$. Dalla funzione di distribuzione radiale si calcola l'energia potenziale del fluido attraverso la relazione

$$[34] \qquad \phi = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty g(r)u(r)r^2dr$$

Inoltre si dimostra che la pressione del sistema può essere espressa nella forma:

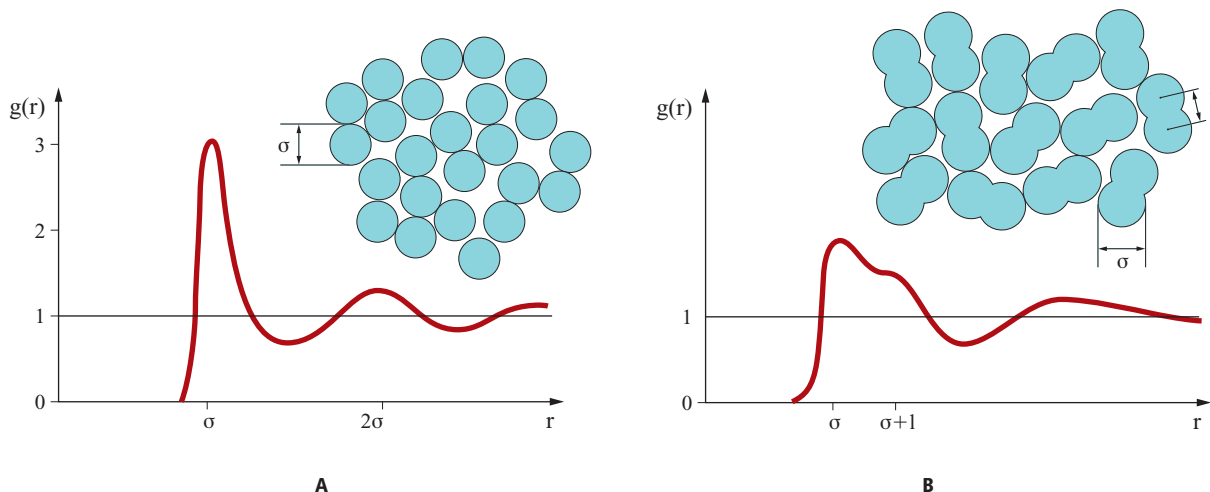



fig. 8. Andamenti delle funzioni di distribuzione radiale, $g(r)$, per un fluido semplice (A) e per un fluido costituito da molecole biatomiche (B).

[35] $$P = \varrho k_B T - \frac{1}{6}\varrho^2 \int 4\pi r^2 g(r) \frac{\partial u}{\partial r} dr$$

da cui si può risalire all'equazione di stato senza coinvolgere l'energia libera.

Se si assume che la distribuzione delle molecole sia quella corrispondente al fluido di riferimento, l'energia potenziale perturbativa media si può scrivere nella forma

[36] $$\langle \phi_p \rangle_0 = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty g^0(r) u_p(r) r^2 dr$$

dove $g^0(r)$ è la funzione di distribuzione radiale del fluido di riferimento stesso, mentre u_p è la parte perturbativa del potenziale intermolecolare. Più in generale, se si dispone di un opportuno sistema da assumere come riferimento di cui sia nota la funzione di distribuzione radiale, è possibile calcolare le diverse proprietà termodinamiche, fra cui l'energia libera, che in prima approssimazione risulterà espressa dalla relazione:

[37] $$F = F_0 + \langle \phi_p \rangle_0$$

compatibile con la [32] se si trascurano i termini perturbativi di ordine superiore al primo.

La prima e più immediata scelta di sistema da assumere come riferimento è stata quella delle sfere dure, le cui caratteristiche erano ben note attraverso studi dettagliati di simulazione condotti sia con il metodo di Monte Carlo, sia con la dinamica molecolare. Successivamente il repertorio si è notevolmente arricchito considerando modelli costituiti da oggetti duri di forma diversa, ma comunque tali da simulare il 'cuore' delle più comuni molecole, o da oggetti interagenti con potenziali aventi forme diversificate.

Per alcuni di questi sistemi sono state formulate opportune, e accurate, equazioni di stato, fra le quali merita particolare attenzione quella relativa a un fluido di sfere dure (Carnahan e Starling, 1972):

[38] $$\frac{P}{k_B T \varrho} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3} = f(\eta)$$

dove $\eta = (1/6)\pi\varrho\sigma^3$. Essa è stata ottenuta in modo euristico con l'intento di conciliare l'equazione di stato del viriale con i risultati delle simulazioni ottenute con il metodo di Monte Carlo e della dinamica molecolare.

Ovviamente l'ipotesi più semplice che si possa formulare sulle caratteristiche di un sistema di sfere dure è che esse siano distribuite uniformemente nello spazio, attribuendo così alla funzione di distribuzione radiale la forma di una funzione a gradino, con un valore nullo al di sotto della distanza di contatto tra le sfere e uguale a uno al di sopra di essa. Se si procede secondo questa impostazione, si ricava l'equazione di van der Waals che pertanto rappresenta la prima applicazione di un metodo perturbativo allo studio di un fluido.

Se, viceversa, si tiene correttamente conto che anche per un sistema di sfere dure la funzione di distribuzione radiale non può essere rappresentata mediante una funzione a gradino, ma deve essere descritta mediante una funzione avente un andamento come quello illustrato nella fig. 8, si ricava una equazione di stato avente la forma generale:

[39] $$\frac{P\tilde{V}}{RT} = f(\eta) - \frac{1}{RT}\psi(T,\tilde{V})$$

dove $f(\eta)$ è data dalla [38] mentre il secondo termine al secondo membro costituisce il contributo perturbativo dovuto alle forze attrattive. La precedente equazione rappresenta una generalizzazione dell'equazione di van der Waals che viene facilmente recuperata se si pone

[40] $$f(\eta) = \frac{1}{1-4\eta}$$

Il metodo può essere facilmente esteso a diversi sistemi da assumere come riferimento costituiti, come menzionato, da corpi duri aventi varie strutture geometriche quali dischi, ellissoidi, fusi e così via, simulando in modo sempre più adeguato la forma del cuore duro delle molecole.

I risultati così ottenuti risultano soddisfacenti per la descrizione di molti fluidi. Tuttavia, se si vuole applicare con maggiore accuratezza l'approccio perturbativo precedentemente introdotto, è necessario tenere conto anche dei termini di rilevanza decrescente contemplati dalla [32]. È così possibile descrivere con accuratezza l'equilibrio liquido-vapore di miscele di diversi componenti, in particolare di idrocarburi, come illustrato nella **fig. 9**, in funzione dei soli parametri del potenziale intermolecolare. In realtà tali indagini hanno messo in evidenza l'importanza del potenziale intermolecolare, al cui andamento sono molto sensibili i risultati dei calcoli di simulazione, e quindi l'importanza delle indagini di carattere teorico intese ad approfondire le caratteristiche e la forma dei potenziali intermolecolari.

L'applicazione può essere estesa a fluidi costituiti da molecole polari, per le quali viene scelto come riferimento un fluido di molecole che interagiscono con potenziale del tipo Lennard-Jones, considerando l'attrazione fra i dipoli quale termine perturbativo.

2.3.10 Applicazione alle molecole complesse

Nella trattazione precedente si è visto come l'approccio originale di van der Waals si possa migliorare utilizzando opportune espressioni che descrivono in modo più accurato il comportamento dei fluidi di riferimento costituiti da sfere dure. In questo approccio ovviamente anche il volume libero accessibile alle molecole deve essere modificato. Per esempio si dimostra che un'equazione di stato di sfere dure quale la [38] è compatibile con la seguente espressione del volume libero:

[41] $$V_f = V e^{\eta(3\eta-4)/(1-\eta)^2}$$

che dovrebbe essere sostituita nella [22] al posto della differenza $V-b$ presente nella versione originaria della teoria di van der Waals.

In realtà, nell'ambito dei modelli sino a ora considerati le molecole sono state assimilate a oggetti interagenti ma privi di struttura, poiché i loro movimenti di rotazione e di vibrazione non vengono influenzati dall'ambiente che le circonda e pertanto non influiscono sulla forma dell'equazione di stato. Questa ipotesi è rigorosamente valida per i gas monoatomici, costituisce una ragionevole approssimazione per piccole molecole poliatomiche, ma risulta inadeguata per molecole di grandi dimensioni quali gli idrocarburi con più di dieci atomi di carbonio, e a maggior ragione per i polimeri.

Una molecola costituita da n atomi possiede $3n$ gradi di libertà, tre dei quali sono associati ai suoi movimenti di traslazione nel volume in cui è contenuto il fluido. I rimanenti gradi di libertà sono distribuiti fra i tre moti di rotazione che hanno luogo attorno a tre assi ortogonali, con origine nel centro di

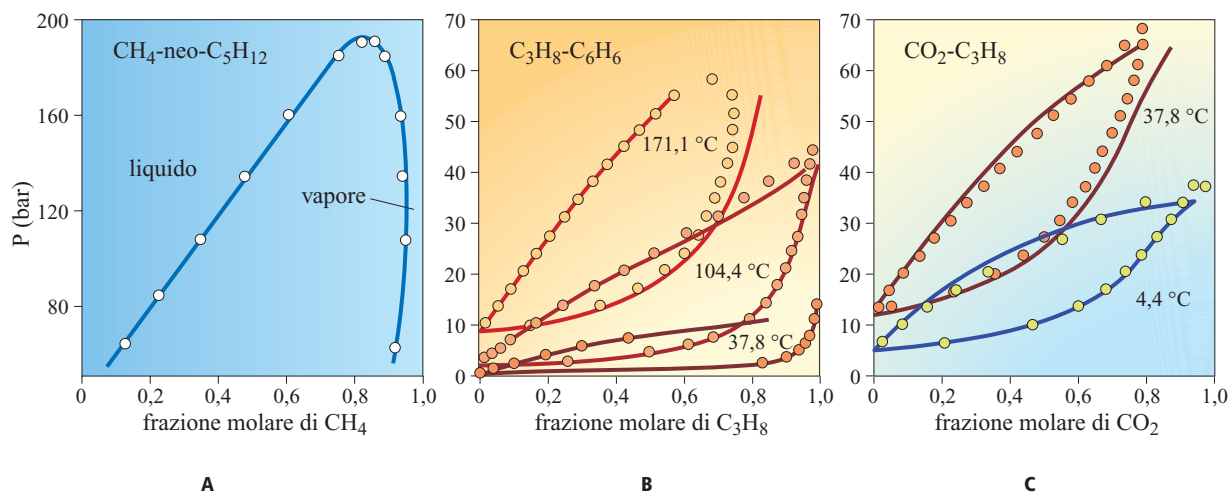



fig. 9. Esempi di diagrammi delle fasi calcolati con i metodi perturbativi (linee continue) e confrontati con i dati sperimentali (cerchi). A, sistema metano-neopentano; B, sistema propano-benzene; C, sistema biossido di carbonio-propano.

massa della molecola, e i diversi moti di vibrazione. In accordo a una proposta avanzata originariamente da Ilya Prigogine è opportuno tenere presente che le rotazioni e le vibrazioni di una molecola allungata, in virtù della sua flessibilità, possono risultare influenzate dalla presenza di molecole a essa vicine per effetto di interazioni steriche. Ovviamente quando la densità del fluido tende a zero, questo effetto sparisce perché le molecole risultano mediamente molto lontane, per cui si recupera il comportamento del gas perfetto. Viceversa, quando il volume del sistema si avvicina a quello del massimo impacchettamento delle molecole, tutti i gradi di libertà associati ai loro movimenti esterni restano bloccati. Sviluppando questa impostazione, è stata proposta la seguente espressione dell'energia libera riferita a una mole:

$$[42] \qquad \tilde{F} = \tilde{F}_{id} - RT\ln\left[\left(\frac{\tilde{V}_f}{\tilde{V}}\right)^{c-1} e^{\beta\tilde{a}/\tilde{V}}\right]$$

dove c è un opportuno parametro uguale a uno per le molecole monoatomiche, che riflette l'entità con la quale le rotazioni e le vibrazioni delle molecole risultano frustrate da quelle a esse vicine.

L'impostazione precedente ha permesso di sviluppare un modello generale, chiamato PHCT (Perturbed Hard-Chain Theory), il quale fornisce una equazione di stato che si estende dai fluidi costituiti da molecole semplici a quelli formati da molecole complesse, comprendendo così un intervallo di densità che va dal gas perfetto ai liquidi, nei quali è presente il massimo addensamento. Esistono diverse varianti di questo modello che dipendono sia dalle espressioni impiegate per V_f, sia dal metodo impiegato per valutare l'interazione attrattiva fra le molecole. Il parametro c viene per lo più determinato sulla base delle informazioni sperimentali; nel caso degli idrocarburi vale 1 per il metano, 1,91 per l'esano, 2,55 per il dodecano e aumenta regolarmente con la lunghezza delle molecole.

2.3.11 Miscele

Il problema delle miscele di più componenti, che ovviamente riveste primaria importanza nelle applicazioni della termodinamica agli equilibri tra le fasi, è stato solo sfiorato nei paragrafi precedenti e viene di seguito approfondito in alcuni suoi importanti aspetti. È opportuno sviluppare la trattazione partendo dall'espressione [5] dell'energia libera di un gas puro costituito da N molecole. Nel caso specifico di un gas perfetto l'integrale delle configurazioni risulta uguale a V^N; utilizzando l'approssimazione di Stirling

$$[43] \qquad \ln N! \approx N\ln N - N$$

si ottiene

$$[44] \qquad F = -\frac{1}{\beta}[\ln(\lambda^{3N} z_{int}^N) + N] - \frac{N}{\beta}\ln\frac{V}{N}$$

Il secondo termine nel secondo membro esprime la dipendenza dell'energia libera dal volume, così che le sue variazioni sono associate a quelle delle configurazioni che il sistema può assumere. Se viene derivato rispetto alla temperatura, con N e V costanti, e cambiato di segno, fornisce l'espressione dell'entropia configurazionale

$$[45] \qquad S = Nk_B\ln\frac{V}{N}$$

Si considerino vari campioni di gas perfetto formati da diversi componenti, ciascuno di volume V_i, in cui sono presenti N_i molecole; se vengono mescolati insieme e si assume che sia valida la regola dell'additività dei volumi $V=\Sigma_i N_i V_i$, si ricava la seguente espressione della variazione di entropia associata al processo di mescolamento:

$$[46] \qquad \frac{\Delta S}{k_B} = \sum_i N_i\left[\ln\left(\frac{V}{N_i}\right) - \ln\left(\frac{V_i}{N_i}\right)\right] = -\sum_i N_i \ln\phi_i$$

dove $\phi_i = V_i/V$ è la frazione in volume del componente i della miscela. La precedente relazione è nota come equazione di Flory-Huggins ed è stata ricavata originariamente, e indipendentemente, da tali autori sulla base di un modello reticolare. In una miscela di gas perfetti ϕ_i si identifica con la frazione molare y_i dei diversi componenti, per cui se ci si riferisce a una mole la [46] diviene:

[47] $$\frac{\Delta S}{R}=-\sum_i y_i \ln y_i$$

In realtà la [46] è più generale poiché si può applicare anche ai gas reali e ai liquidi il cui volume molare è determinato da quello delle molecole stesse v_i. In questo caso infatti $V_i=N_i v_i$ e si ottiene l'espressione della densità di entropia:

[48] $$\frac{\Delta S/k_B}{V}=-\sum_i \frac{\phi_i}{v_i}\ln\phi_i$$

dalla quale appare che le molecole più grandi contribuiscono in modo minore all'entropia della miscela. Se si indica con ϱ_i la densità (massa per unità di volume) del componente i-esimo e con w_i la frazione in massa corrispondente a una massa M, v_i si ricava dalla relazione

[49] $$v_i=\frac{w_i M}{\varrho_i N_i}$$

Per molecole sferiche ovviamente si ha $v_i=(1/6)\pi\sigma_i^3$.

2.3.12 Energia interna di una miscela

L'energia potenziale dovuta alle interazioni fra le molecole di una miscela di più componenti si può esprimere generalizzando la [34] attraverso la relazione:

[50] $$\phi=\frac{2\pi}{V}\sum_{ij} N_i N_j \int u_{ij}(r) g_{ij}(r) r^2 dr$$

dove $u_{ij}(r)$ è l'energia potenziale di interazione della coppia di molecole i-j, mentre $g_{ij}(r)$ è la corrispondente funzione di distribuzione radiale. Ovviamente, per poter applicare l'espressione precedente è necessario conoscere le funzioni di distribuzione radiale per ciascuna coppia di molecole e i corrispondenti potenziali di interazione. Un modo ragionevolmente approssimato per affrontare il problema è quello di assumere che ciascuna coppia di molecole interagisca con un potenziale compatibile con un 'cuore' duro soggetto a una interazione attrattiva, simile a quello già impiegato nell'ambito del modello di van der Waals, ovvero:

[51] $$u_{ij}(r)=\begin{cases}\infty & r<\sigma_{ij}\\ -u_{ij}^0\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^6 & r\geqslant\sigma_{ij}\end{cases}$$

essendo σ_{ij} la più piccola distanza di avvicinamento della coppia di molecole i-j.

Come si può osservare dalla **fig. 10**, le funzioni di distribuzione radiale sono profondamente influenzate dalle dimensioni delle molecole, e ciò rende poco agevole il calcolo degli integrali presenti nella [50]. Un modo per procedere è quello di assumere che il confronto fra i potenziali e le funzioni di distribuzione radiale si possa effettuare in corrispondenza di una distanza ridotta, espressa dal rapporto fra r e il diametro delle molecole, ovvero attribuendo ai potenziali e alla funzione di distribuzione radiale le espressioni:

[52] $$u_{ij}(r)=-u_{ij}^0 f\left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right)$$

[53] $$g_{ij}(r)=g\left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right)$$

per cui la [50] diviene:

[54] $$\phi=-\frac{2\pi}{V}\sum_{ij} N_j N_i u_{ij}^0 \sigma_{ij}^3 \int_0^\infty f(\xi) g(\xi) \xi^2 d\xi$$

essendo $\xi=r/\sigma_{ij}$. L'integrale presente al secondo membro della precedente espressione può essere considerato come un parametro efficace da determinarsi, per esempio, per via semiempirica. In una approssimazione più cruda si può attribuire alla funzione di distribuzione radiale la forma di una funzione a gradino:

[55] $$g(r)=\begin{cases}0 & r<\sigma\\ 1 & r\geqslant\sigma\end{cases}$$

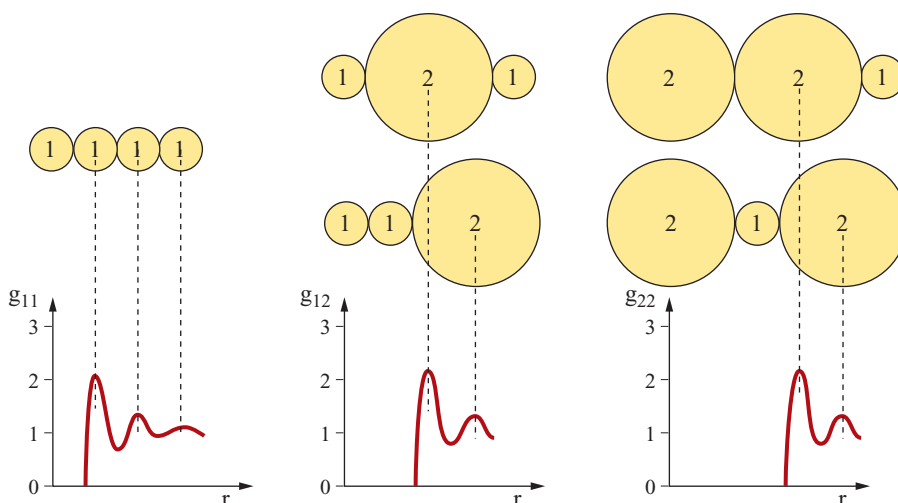
In questo caso l'espressione dell'energia per unità di volume diviene esplicitamente

[56] $$\frac{\phi}{V}=-\frac{2\pi}{3V^2}\sum_{ij} N_i N_j u_{ij}^0 \sigma_{ij}^3=-\frac{2\pi}{3}\sum_{ij}\phi_i\phi_j\frac{u_{ij}^0\sigma_{ij}^3}{v_i v_j}$$

dove

[57] $$N_i=\frac{V\phi_i}{v_i}$$

È ora opportuno definire per ciascun componente una energia coesiva, indicata con P_i^*, la quale agisce come una pressione caratteristica che opera internamente al fluido

fig. 10. Influenza delle dimensioni delle molecole sulla funzione di distribuzione radiale.

[58] $$P_i^* = -\frac{2\pi}{3}\frac{u_{ii}^0 \sigma_{ii}^3}{\nu_i^2} \equiv \left(\frac{\varepsilon_{ii}^*}{\sigma_{ii}}\right)^3$$

relazione mediante la quale sono definiti anche i parametri ε_{ii}^*. Analogamente per ciascuna coppia

[59] $$P_{ij}^* = -\frac{2\pi}{3}\frac{u_{ij}^0 \sigma_{ij}^3}{\nu_i \nu_j} \equiv \left(\frac{\varepsilon_{ij}^* \sigma_{ij}}{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}\right)^3$$

Se si pone

[60] $$\Delta P_{ij}^* = P_i^* + P_j^* + 2P_{ij}^*$$

e si sostituiscono le relazioni precedenti nella [56], si ricava la seguente espressione dell'energia potenziale interna della miscela:

[61] $$\frac{U}{V} = -P^* = -\left(\sum_i \phi_i P_i^* - \sum_{i<j} \phi_i \phi_j \Delta P_{ij}^*\right)$$

e corrispondentemente quella del parametro $\varepsilon \equiv \sigma(P^*)^{1/3}$.

Si può osservare che, se si esprimono i parametri di interazione fra le coppie di molecole mediante una media geometrica, ovvero ponendo

[62] $$\varepsilon_{ij}^* = \sqrt{\varepsilon_{ii}^* \varepsilon_{jj}^*} \qquad \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}$$

si ottiene

[63] $$\Delta P_{ij}^* = (P_i^{*1/2} - P_j^{*1/2}) = \delta_i - \delta_j$$

dove δ_i è il cosiddetto parametro di solubilità di Hildebrand del componente i.

2.3.13 Estensioni e conclusioni

L'analisi sviluppata nei paragrafi precedenti è intesa a offrire un quadro di alcuni aspetti significativi della termodinamica molecolare, soprattutto per quanto concerne i presupposti necessari per effettuare calcoli sul comportamento di stato dei fluidi e degli equilibri tra le fasi. Senza entrare in dettagli specifici, per gli idrocarburi e le loro miscele (v. capp. 2.6 e 2.7) sono stati illustrati i metodi attraverso i quali è possibile valutare le più importanti funzioni termodinamiche, in particolare l'energia interna e l'entropia, dalle quali si risale all'energia libera e ai potenziali chimici.

Per conferire maggiore generalità e flessibilità all'analisi svolta è opportuno considerare un aumento del volume di una miscela aggiungendo N_0 moli di un componente zeresimo

[64] $$V = \sum_i \nu_i N_i \rightarrow V + V_0$$

dove $V_0 = N_0 \nu_0$.

L'espressione dell'entropia di mescolamento diviene:

[65] $$\frac{\Delta S}{k_B} = -\left[N_0 \ln(1-\varsigma) + \sum_i N_i \ln(\varsigma \phi_i)\right]$$

essendo:

[66] $$\varsigma = \frac{V}{V_0 + V}$$

Ovviamente se V_0 è nullo $\varsigma = 1$. Se si considera ora il componente zeresimo come costituito da cavità, o pseudoparticelle di dimensioni ν_0, esse riflettono la presenza di un volume libero che influenza il valore delle proprietà termodinamiche; l'entropia assume la forma [65], che per $\nu_0 = 0$, e quindi $\varsigma = 1$, si identifica con la [46], mentre per l'energia interna la [61] diviene

[67] $$\frac{U}{V} = -\varsigma P^*$$

Combinando le espressioni dell'energia interna e dell'entropia si ricava quella dell'energia libera che sta alla base dei calcoli degli equilibri tra le fasi. Lo scopo può essere perseguito attribuendo ai parametri ς, ε^*, P^* opportuni valori calibrati sulla base dei dati sperimentali; per alcuni idrocarburi tali parametri sono riassunti nella **tab. 5**, ε^* e P^* esplicitamente mentre ς compare sotto forma del rapporto densità/ς.

Ricordiamo comunque che in una impostazione largamente semiempirica tali espressioni costituiscono la base per la formulazione di alcuni modelli delle miscele riguardanti in particolare gli idrocarburi, quali per esempio i modelli delle soluzioni regolari e delle soluzioni atermiche, che sono stati e sono tuttora impiegati per lo studio degli equilibri tra le fasi.

tab. 5. Valori dei parametri ε^*, P^*, densità/ς per alcuni idrocarburi

Idrocarburo	ε^*/k_B (K)	P^* (MPa)	Densità/ς (kg/m^3)
metano	224	248	500
etano	315	327	640
propano	371	313	690
butano	403	322	736
pentano	441	310	755
esano	476	298	775
eptano	487	309	800
ottano	502	308	815
nonano	517	307	828
decano	530	304	837
undecano	542	303	846
dodecano	552	301	854
n-$C_{13}H_{28}$	560	299	858
n-$C_{14}H_{30}$	570	296	864
n-$C_{17}H_{36}$	596	287	880
isobutano	398	288	720
isopentano	424	308	765
neopentano	415	265	744
2,2-dimetilbutano	455	275	773
2,3-dimetilbutano	463	289	781
ciclopentano	491	388	867
cicloesano	497	383	902
benzene	523	444	994
toluene	543	402	966
p-xilene	561	381	949
m-xilene	560	385	952
o-xilene	571	394	965

Bibliografia generale

Barker J.A., Henderson D. (1976) *What is 'liquid'? Understanding the states of matter*, «Reviews of Modern Physics», 48, 587-671.

Beret S., Prausnitz J.M. (1975) *Perturbed hard-chain theory: an equation of state for fluids containing small or large molecules*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 21, 1123-1132.

Carrà S. (1990) *Termodinamica. Aspetti recenti e applicazioni alla chimica e all'ingegneria*, Torino, Bollati Boringhieri.

Carrà S. (1998) *Termodinamica molecolare*, in: *Enciclopedia del Novecento*, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana, 1975-2004, 13v.; v.XI: *Secondo supplemento*, 786-800.

Chandler D. (1987) *Introduction to modern statistical mechanics,* New York, Oxford University Press.

Gubbins K.E. (1994) *Application of molecular theory to phase equilibrium prediction*, in: Sandler S.I. (edited by) *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, New York, Marcel Dekker.

Prausnitz J.M. *et al.* (1986) *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Rowlinson J.S. (1969) *Liquids and liquid mixtures*, London, Butterworth.

Sanchez I.C., Panayiotou C.G. (1994) *Equation of state. Thermodynamics of polymer and related solutions*, in: Sandler S.I. (edited by) *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, New York, Marcel Dekker.

Sandler S.I. (1985) *The generalized van der Waals partition function. I: Basic theory*, «Fluid Phase Equilibria», 19, 233-257.

Sandler S.I. (edited by) (1994) *Models for thermodynamics and phase equilibria calculations,* New York, Marcel Dekker.

Vera J.H., Prausnitz J.M. (1972) *Generalized van der Waals theory for dense fluids*, «Chemical Engineering Journal», 3, 1-13.

Whalen J.W. (1991) *Molecular thermodynamics: a statistical approach*, New York, John Wiley.

Bibliografia citata

Binney J.J. *et al.* (1992) *The theory of critical phenomena. An introduction to the renormalization group*, Oxford, Clarendon.

Carnahan N.F., Starling K.E. (1972) *Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 18, 1184-1189.

Kac M. *et al.* (1963) *On the van der Waals theory of the vapour-liquid equilibrium. I: Discussion of a one-dimensional model*, «Journal of Mathematical Physics», 4, 216-228.

Mayer J.E., Göpper Mayer M. (1940) *Statistical mechanics*, New York, John Wiley.

Uhlenbeck G.E. *et al.* (1963) *On the van der Waals theory of the vapour-liquid equilibrium. II: Discussion of the distribution functions*, «Journal of Mathematical Physics», 4, 229-247.

Elenco dei simboli

b	covolume
B_{ij}	secondo coefficiente viriale della coppia di molecole i, j
C_{ijk}	terzo coefficiente viriale della terna di molecole i, j, k
E_r	energia della configurazione r
F	funzione energia libera di Helmholtz
G	funzione energia libera di Gibbs
$g(r)$	funzione di distribuzione radiale
h	costante di Planck
k_B	costante di Boltzmann
N	numero totale di molecole
N_i	numero di molecole del componente i
P_i^*	pressione caratteristica del componente i
P	pressione
Q	integrale delle configurazioni
r	distanza fra i centri di massa di due molecole
S	entropia
$S(k)$	fattore di struttura
T	temperatura termodinamica
U	energia interna
$u(r)$	potenziale intermolecolare
u^0	parametro del potenziale intermolecolare
V	volume
V_f	volume libero
$v_{i,j}$	volumi molecolari dei componenti i, j
w_r	probabilità dello stato r di un sistema
Y	grandezza termodinamica estensiva
$\tilde{Y}$	valore molare della grandezza Y
Z	funzione di ripartizione del sistema
z	funzione di ripartizione molecolare
λ	lunghezza d'onda di de Broglie
φ	energia potenziale di un sistema
$\varrho(N/V)$	densità molecolare
ϱ_i	densità in massa del componente i
σ	diametro molecolare, parametro del potenziale intermolecolare
μ_i	potenziale chimico del componente i
ϕ_i	frazione volumetrica del componente i
$\varepsilon_{tr,rot,vib,el}$	energia molecolare, rispettivamente traslazionale, rotazionale, vibrazionale, elettronica

Sergio Carrà

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

2.4

Proprietà termodinamiche degli idrocarburi

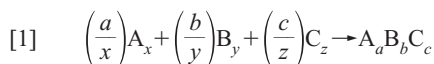
2.4.1 Introduzione

Un'ampia applicazione della termodinamica allo sviluppo dei processi industriali fu possibile solo dopo che venne accumulata e organizzata una grande messe di dati sperimentali, che si aggiunse ai contributi teorici offerti dalla termodinamica statistica e dalla meccanica quantistica. Un passaggio particolarmente significativo di questo processo è rappresentato dalla pubblicazione, nel 1952, del testo *Selected values of chemical thermodynamic properties*, frutto di venti anni di lavoro di Frederick D. Rossini, che all'epoca era ricercatore presso il National Bureau of Standards, e dei suoi collaboratori, spesi in gran parte a valutare e a sistematizzare tutti i dati termochimici fin lì pubblicati nella letteratura mondiale (Rossini *et al.*, 1952). Il libro, noto anche come *Circolare 500*, che era la sua designazione formale presso il National Bureau of Standards, contiene tabelle che riportano valori accurati delle proprietà termodinamiche di composti organici e inorganici, in una forma che permette di predire i prodotti di molte migliaia di reazioni chimiche, di prevedere se una reazione possa avvenire o no, di dedurne il grado di avanzamento e quanto sia il calore che essa rilascia o assorbe. In particolare, il libro rese disponibili i valori raccomandati dei calori di formazione delle sostanze, della loro energia libera ed entropia di formazione, nonché la loro capacità termica, in diversi stati fisici (solido, liquido, gassoso, o soluzione acquosa). Tutti i valori furono ridotti alle condizioni standard, a una temperatura di 25 °C e alla pressione di 1 bar. Si tratta evidentemente di informazioni che rivestono un'enorme importanza per la ricerca e l'ingegneria. Henry Eyring dichiarò in proposito che le conoscenze raccolte nel libro permisero in quegli anni alle industrie americane di risparmiare una quantità tale di denaro da ripagare interamente il costo del National Bureau of Standards dalla sua fondazione. Particolarmente importante fu l'attività dedicata agli idrocarburi, come nel caso del cosiddetto Project 44, avviato nel 1942 dall'American Petroleum Institute. In particolare, due circostanze assunsero notevole rilevanza: l'esperienza acquisita durante la Seconda Guerra Mondiale sui carburanti utilizzati dall'aviazione, che portò a ottenere benzine ad alto numero di ottano, e il sostegno fornito al programma spaziale statunitense negli anni Cinquanta per la scoperta di nuovi carburanti per i razzi.

Negli anni successivi alla pubblicazione del libro apparve nella letteratura scientifica una grande quantità di dati, ottenuti soprattutto grazie alla nuova disponibilità di calorimetri automatici, e non fu possibile effettuare la revisione completa della *Circolare 500*, pianificata per l'inizio degli anni Sessanta. Tuttavia il National Bureau diede inizio a un nuovo progetto, il *Chemical Thermodynamics Data Center*, grazie al quale fu possibile la pubblicazione di revisioni parziali della *Circolare 500*, tra il 1965 e il 1981, nella serie *Technical Note 270*. Un importante ausilio in quegli anni fu offerto dallo sviluppo dei computer, che accelerarono notevolmente i calcoli per il fitting dei dati, sebbene fosse ancora necessario un grande sforzo per verificare l'accuratezza delle misure riportate in letteratura. Finalmente, nel 1982 fu pubblicata la revisione completa della *Circolare 500*: *The NBS Tables of Chemical Physical and Chemical Reference Data*, che divenne immediatamente un caposaldo della ricerca. Le *NBS Tables*, opportunamente aggiornate, sono state inserite nel *NIST Chemistry WebBook*, consultabile su Internet, che oggi, dopo l'ultimo aggiornamento (marzo 2003), contiene dati relativi a circa 48.000 specie. In particolare, i dati termochimici delle sostanze si riferiscono alle seguenti proprietà: entalpie di formazione, entalpie di combustione, capacità termiche, entropia, temperature ed entalpie di transizione di fase, tensioni di vapore. I dati di termochimica di reazione si riferiscono all'entalpia di reazione e all'energia libera di reazione. Le tabelle contengono inoltre dati spettrometrici (IR, massa, UV), dati di energia ionica, nonché valori di proprietà termofisiche di alcuni fluidi, che non verranno tuttavia trattati in questo capitolo. Di seguito vengono messe in evidenza alcune delle metodologie mediante le quali è possibile risalire alle proprietà termodinamiche citate in precedenza.

2.4.2 Calore di formazione delle sostanze ed energie di legame

Per un composto avente formula generica $A_aB_bC_c$, il calore di formazione a pressione costante è dato dalla variazione di entalpia $\Delta\tilde{H}_f$ associata alla sintesi di una mole di tale composto dagli elementi

[1] $$\left(\frac{a}{x}\right)A_x+\left(\frac{b}{y}\right)B_y+\left(\frac{c}{z}\right)C_z \rightarrow A_aB_bC_c$$

Per le sostanze più comuni sono noti i valori dei calori standard di formazione $\Delta\tilde{H}_f^0$, cioè corrispondenti a una reazione di formazione in cui sia gli elementi sia il composto si trovano nel loro stato di aggregazione a 298 K e 1 bar. Convenzionalmente si attribuisce a tutti gli elementi nello stato standard, e quindi nello stato di aggregazione che a esso corrisponde, un valore nullo del calore di formazione. Si definisce inoltre calore di combustione $\Delta\tilde{H}_c$, la quantità di calore svolta nella combustione di una mole di una sostanza. Nella **tab. 1** sono riportati i valori di $\Delta\tilde{H}_c$ di alcune comuni molecole organiche.

L'entalpia è una funzione di stato (v. cap. 2.1). Nel 1840, prima che fosse enunciato il principio generalizzato di conservazione dell'energia, Henri Hess formulò una legge che rappresenta un'applicazione di questa proprietà (la quantità di calore sviluppato durante la formazione di un composto è costante, indipendentemente dal fatto che il composto si formi direttamente, oppure indirettamente, in una serie di stadi successivi). La legge di Hess trovò ampia dimostrazione sperimentale negli anni successivi. In termini di entalpia può essere così enunciata: l'entalpia di reazione è la somma delle entalpie dei vari stadi in cui la reazione può essere scomposta, anche se questa scomposizione è solo teorica. Un'importante conseguenza della legge di Hess consiste nel fatto che, se si considera una reazione del tipo:

[2] $$aA+bB+\ldots \rightarrow mM+nN+\ldots$$

è possibile risalire alla corrispondente variazione di entalpia dai valori dei calori di formazione delle diverse specie in essa presenti mediante la relazione

[3] $$\Delta H_R^0=\sum_i \nu_{i(prodotti)}\Delta\tilde{H}^0_{fi(prodotti)}-\sum_i \nu_{i(reagenti)}\Delta\tilde{H}^0_{fi(reagenti)}$$

dove ν_i indica un generico coefficiente stechiometrico. In condizioni generiche, diverse da quella standard, la variazione di entalpia associata a una reazione è data da

[4] $$\Delta H_R=\sum_i \nu_{i(prodotti)}\tilde{H}_{i(prodotti)}-\sum_i \nu_{i(reagenti)}\tilde{H}_{i(reagenti)}$$

tab. 1. Calori di combustione di alcune sostanze organiche (i valori sono espressi in kcal/mol e si riferiscono alla formazione di $CO_2^{(g)}$ e $H_2O^{(l)}$)

Specie	$\Delta\tilde{H}_c$
$CH_4^{(g)}$	−212,63
$C_2H_6^{(g)}$	−372,68
$C_2H_4^{(g)}$	−337,57
$C_2H_2^{(g)}$	−310,58
$C_6H_6^{(l)}$	−782,64
$CH_3OH^{(l)}$	−170,81
$C_2H_5OH^{(l)}$	−326,82
$CH_3COCH_3^{(l)}$	−448,65
$C_6H_{12}^{(l)}$	−938,64
$C_{12}H_{22}O_{11}^{(g)}$	−1.359,34

che, derivata rispetto a T, permette di ottenere la variazione del calore di reazione con la temperatura

[5] $$\left(\frac{\partial \Delta H_R}{\partial T}\right)_P=\sum_i\left(\frac{\partial \nu_{i(prodotti)}\tilde{H}_{i(prodotti)}}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial \nu_{i(reagenti)}\tilde{H}_{i(reagenti)}}{\partial T}\right)_P=\sum_i \nu_i\tilde{C}_{P_i}$$

relazione nota come equazione di Kirchhoff. Se si esprime la dipendenza di $\tilde{C}_P$ dalla temperatura mediante uno sviluppo in serie di potenze, la [5] è facilmente integrabile. Si ottiene

[6] $$\Delta H(T_2)=\int_{T_1}^{T_2}(A+BT+CT^2+\ldots)dT=A(T_2-T_1)+\frac{B}{2}(T_2^2-T_1^2)+\frac{C}{3}(T_2^3-T_1^3)+\Delta H(T_1)$$

dove

[7] $$A=\sum_i \nu_i a_i,\quad B=\sum_i \nu_i b_i,\quad C=\sum_i \nu_i c_i$$

e a_i, b_i e c_i sono i parametri impiegati per interpolare le capacità termiche, mentre A, B e C sono le loro combinazioni lineari mediante i coefficienti stechiometrici. In generale si avrà:

[8] $$\Delta H=\Delta H_0+AT+\frac{B}{2}T^2+\frac{C}{3}T^3+\ldots$$

ΔH_0 essendo una costante di integrazione, la ipotetica variazione di entalpia associata alla reazione alla temperatura di 0 K.

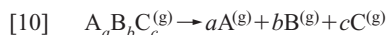
In una molecola biatomica AB l'energia di legame si identifica con l'energia di dissociazione nei due atomi A e B ed esprime il lavoro svolto per portarli a distanza infinita. L'andamento dell'energia potenziale di una molecola biatomica covalente in funzione della distanza tra gli atomi r_{AB} è espresso dalla funzione $U(r)$; il valore della distanza r_e, corrispondente al minimo della curva, rappresenta la distanza di equilibrio della molecola stabile. L'energia di legame è dunque data dalla differenza tra il valore U_0 dell'energia potenziale corrispondente a r_e e il valore di U relativo a una distanza infinita tra gli atomi. In realtà si deve tenere presente che anche allo zero termodinamico la molecola possiede un residuo di energia cinetica, detta di punto zero, pari a $h\nu/2$, essendo ν la frequenza di vibrazione della molecola e h la costante di Planck, e quindi l'effettiva energia di legame è espressa da

[9] $$D=-U_0+\frac{h\nu}{2}$$

Il calcolo delle energie potenziali delle molecole, e quindi delle energie di legame, viene condotto attraverso i metodi della meccanica quantistica e costituisce uno degli obiettivi principali della chimica teorica. L'esecuzione dei calcoli però presenta notevoli difficoltà, dato che l'energia di legame per molte molecole è inferiore allo 0,5% dell'energia totale e pertanto deve essere valutata con molta precisione.

Per approfondire il significato dell'energia di legame delle molecole poliatomiche è necessario riferirsi a un composto $A_aB_bC_c$, il cui calore standard di formazione sia quello corrispondente alla reazione [1]. Poiché le sostanze che a essa prendono parte possono trovarsi nel loro stato standard, in fase solida, liquida o gassosa, $\Delta\tilde{H}_f^0$ include anche la variazione di energia corrispondente alle forze di coesione di un reticolo cristallino o alle forze intermolecolari per i liquidi e i gas reali. In realtà queste ultime non intervengono nell'energia di legame ed è

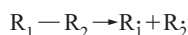
opportuno esprimere l'entalpia di formazione riferendola per tutte le sostanze presenti allo stato ipotetico di gas perfetto, e definire come energia di atomizzazione $\Delta\tilde{H}_a^0$ del composto $A_aB_bC_c$ quella corrispondente alla reazione:

$$[10] \quad A_aB_bC_c^{(g)} \rightarrow aA^{(g)} + bB^{(g)} + cC^{(g)}$$

Tale reazione si può calcolare dalle entalpie di formazione delle sostanze nello stato ipotetico di gas perfetto alla pressione di 1 bar facendo ricorso alla relazione

$$[11] \quad \Delta\tilde{H}_a^0(298\text{ K}) = a\Delta\tilde{H}_f^0(A,g) + b\Delta\tilde{H}_f^0(B,g) + c\Delta\tilde{H}_f^0(C,g) - \Delta\tilde{H}_f^0(A_aB_bC_c,g)$$

Poiché è stata adottata la convenzione secondo cui i calori di formazione degli elementi nello stato standard sono nulli, i termini positivi al secondo membro della [11] corrispondono al passaggio degli elementi dal loro stato fisico standard a quello ipotetico di gas ideale a 1 bar e 298 K.

In prima approssimazione, l'energia necessaria per la rottura di un legame in una molecola poliatomica si può considerare indipendente dalla natura degli altri atomi in essa contenuti. Sulla base di questa ipotesi, l'energia di atomizzazione di una molecola si ricava additivamente dalla somma delle energie di dissociazione dei vari legami in essa presenti, le quali a loro volta si identificano con le energie di dissociazione delle corrispondenti molecole biatomiche. In realtà questa impostazione non è corretta, poiché l'energia di dissociazione di un legame $R_1—R_2$ in una molecola costituisce l'energia necessaria per realizzare la sua scissione in due radicali:

$$R_1—R_2 \rightarrow R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot}$$

dove i punti indicano gli elettroni spaiati. Tuttavia durante la dissociazione i radicali subiscono un cambiamento di struttura al quale è associato un effetto energetico. Per esempio, se si considera la molecola dell'etano, la dissociazione del legame centrale C—C è accompagnata da cambiamenti delle distanze nei legami C—H e degli angoli H—C—H nei due radicali $\cdot CH_3$. In altri casi, per molecole di tipo MA_n, la dissociazione di ciascun legame è accompagnata da una variazione dello stato di valenza dell'atomo M, per cui le successive energie di dissociazione $D_1(A-MA_{n-1})$, $D_2(A-MA_{n-2})$ possono essere significativamente diverse tra loro e quindi l'energia di legame non è costante, come precedentemente ipotizzato. Tuttavia si possono attribuire ai diversi legami delle energie medie che possono essere impiegate per risalire alle energie di atomizzazione e quindi a quelle di formazione, mediante la regola di additività. Nella **tab. 2** sono riportati alcuni valori di queste energie per legami semplici e multipli, da cui è possibile risalire alle energie di atomizzazione mediante la semplice formula

$$[12] \quad \Delta H_a^0 = \sum n_{X-Y} E_{X-Y}$$

dove la somma è estesa a tutti i tipi di legami presenti nella molecola e n_{X-Y} è il numero di legami $X—Y$.

Gli idrocarburi alifatici saturi costituiscono una classe di composti che permettono di verificare i limiti di approssimazione della [12] poiché in essi intervengono gli stessi tipi di legami. Infatti, siccome gli unici legami presenti sono C—H e C—C, la sua applicazione porta alla formula

$$[13] \quad \Delta H_a^0 = (n-1)E_{C-C} + (2n+2)E_{C-H}$$

dove n è il numero di atomi di carbonio. Attribuendo alle energie di legame i valori E_{C-H}=98,73 e E_{C-C}=82,45 kcal/mol, si ottengono i valori dei calori standard di atomizzazione della

tab. 2. Valori delle energie di dissociazione E_{X-Y} di alcuni legami semplici e multipli (kcal/mol)

Legame	E_{X-Y}
O—O	33
O—H	111
O—F	45
O—Cl	50
S—S	63
S—H	88
S—Cl	66
S—Br	51
Se—Se	44
N—N	38
N—H	93
N—F	66
N—Cl	48
P—P	41
P—H	76
P—Cl	76
P—Br	64
P—I	51
Hg—Cl	53
Hg—Br	44
Al—Cl	102
Si—F	142
Ti—Cl	103
N—F	66
As—As	40
As—H	61
As—F	115
As—Cl	69
Sb—Sb	34
Sb—Cl	75
C—C	83
C—O	82
C—H	99
C—F	116
C—Cl	78
C—Br	66
C—I	57
C—N	70
C=C	148
N=N	100
C=N	147
C=O	164-174
C=S	114
C≡C	194
N≡N	225
C≡N	207-213

tab. 3, nella quale vengono riportati anche i valori sperimentali. L'accordo è soddisfacente, tuttavia l'equazione sarebbe inadeguata se applicata agli idrocarburi ramificati, perché da essa deriverebbe una situazione di termoneutralità per le reazioni di isomerizzazione delle paraffine lineari negli isomeri ramificati. Per tenere conto di ciò è stato suggerito uno schema più generale, in cui l'energia di una molecola viene espressa come somma di termini associati ai legami e di termini associati alle coppie di legami uniti allo stesso atomo. Per esempio, per le *n*-paraffine più semplici questa impostazione porta alle seguenti espressioni dei calori di atomizzazione:

[14]
$$CH_4 \qquad \Delta H_a^0 = 4E_{C-H} + 6P_1$$
$$C_2H_6 \qquad \Delta H_a^0 = 6E_{C-H} + E_{C-C} + 6P_1 + 6P_2$$
$$C_3H_8 \qquad \Delta H_a^0 = 8E_{C-H} + 2E_{C-C} + 7P_1 + 10P_2 + P_3$$

dove P_1, P_2 e P_3 sono le energie di interazione corrispondenti alle coppie di legami H—C—H, H—C—C e C—C—C. È ora utile introdurre i seguenti termini che esprimono i valori efficaci delle energie dei legami:

[15]
$$B_{C-H} = E_{C-H} + \frac{3}{2}P_1$$
$$B_{C-C} = E_{C-C} + 3P_1 + 6P_2$$

e un parametro di interazione espresso da $\Gamma = P_1 - 2P_2 + P_3$. Con queste notazioni le [15] si possono riscrivere come

[16]
$$CH_4 \qquad \Delta H_a^0 = 4B_{C-H}$$
$$C_2H_6 \qquad \Delta H_a^0 = 6B_{C-H} + B_{C-C}$$
$$C_3H_8 \qquad \Delta H_a^0 = 8B_{C-H} + 2B_{C-C} + \Gamma$$

mentre per un generico idrocarburo paraffinico vale la relazione

[17]
$$\Delta H_a^0(C_nH_{2n+2}) = (n-1)B_{C-C} + (2n+2)B_{C-H} + \left(N_p - 6 + \frac{1}{2}N_s\right)\Gamma$$

dove N_p e N_s sono rispettivamente i numeri di legami C—H primari e secondari. Attribuendo ai parametri che compaiono nell'equazione i valori in kcal/mol B_{C-C}=78,84, B_{C-H}=99,29 e Γ=2,28, la [17] permette di calcolare i calori di atomizzazione delle paraffine, anche ramificate, con un errore medio dell'ordine di 0,5 kcal/mol.

La regola di additività delle energie di legame non può essere applicata a molecole contenenti sistemi di doppi legami coniugati, come butadiene e benzene. In questi composti, infatti, l'interazione degli elettroni che partecipano alla formazione dei legami multipli porta a una loro delocalizzazione nella molecola, che contribuisce ad aumentare la loro stabilità. Il calcolo di tale energia, detta di coniugazione, può essere effettuato con i metodi della meccanica quantistica.

tab. 3. Calori standard di atomizzazione per le *n*-paraffine più semplici (kcal/mol)

	Valori calcolati con la [13]	Valori sperimentali
CH_4	394,92	397,16
C_2H_6	674,83	674,58
C_3H_8	954,74	954,24
C_4H_{10}	1.234,65	1.234,65
C_5H_{12}	1.514,56	1.514,56

2.4.3 Legge di equilibrio e variazione dell'energia libera standard

Si consideri la solita reazione generica aA+bB+… → mM+ +nN+… . Com'è noto, la legge dell'equilibrio chimico si esprime mediante l'equazione

[18]
$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

che permette di ricavare la costante di equilibrio K della reazione dalla variazione di energia libera standard delle specie coinvolte nella reazione e viceversa. K è data dall'espressione

[19]
$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_M^m a_N^n \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

dove a_i è l'attività del generico componente i del sistema reagente. In una miscela gassosa reagente è spesso opportuno scegliere come stato standard per i diversi componenti quello che corrisponde all'ipotetico stato di gas perfetto puro alla pressione di 1 bar e alla temperatura a cui si trova il sistema. Questa scelta offre il notevole vantaggio di sostituire alle attività dei diversi componenti i valori delle loro fugacità. Inoltre, poiché lo stato standard si riferisce a un valore fisso della pressione, ΔG^0 e K dipendono solo dalla temperatura. La variazione di energia libera standard di una reazione costituisce quindi un parametro fondamentale per individuare le sue condizioni di equilibrio. Questo spiega l'importanza delle relative tabelle di dati, che permettono di determinare i valori di ΔG^0 per svariate reazioni. Il modo più semplice di procedere è quello di calcolare ΔG^0 dai valori delle energie libere standard di formazione, ΔG_{fi}^0, dei diversi composti; naturalmente le ΔG_{fi}^0 rappresentano le variazioni di energia libera associate alla formazione delle specie dagli elementi nel loro stato standard. Per una reazione generica si scrive

[20]
$$\Delta G_R^0 = \sum_i \nu_{i(prodotti)} \Delta\tilde{G}_{fi(prodotti)} - \sum_i \nu_{i(reagenti)} \Delta\tilde{G}_{fi(reagenti)}$$

Le tabelle del National Bureau of Standards rendono disponibili i valori di ΔG_{fi}^0 per svariate sostanze, in funzione della temperatura. Un inconveniente è rappresentato dal fatto che in molti casi ΔG_{fi}^0 varia rapidamente con la temperatura, e quindi per poter effettuare dei calcoli accurati è necessario che le tabelle siano redatte con valori corrispondenti a intervalli molto piccoli della temperatura stessa. Si ovvia a tale difficoltà tabulando le funzioni dell'energia libera $(G_T^0 - G_0^0)/T$ o $(G_T^0 - G_{298}^0)/T$, le cui variazioni con la temperatura sono meno accentuate. Noti questi valori, la variazione di energia libera standard di una reazione si valuta nel modo seguente:

[21]
$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\tilde{G}_{T_{fi}} - \tilde{H}_{298fi}^0}{T}\right) + \frac{\Delta H_{298}^0}{T}$$

In alternativa, si può risalire ai valori di ΔG^0 dalle variazioni di entalpia $\Delta\tilde{H}_{fi}^0$ ed entropia $\Delta\tilde{S}_{fi}^0$ standard di formazione. Ovviamente le $\Delta\tilde{S}_{fi}^0$ rappresentano le variazioni di entropia associate alla formazione delle specie dagli elementi nel loro stato standard. Dalla definizione di energia libera infatti discende

[22] $\Delta\tilde{G}^0_{fi}=\Delta\tilde{H}_{fi}-T\Delta\tilde{S}^0_{fi}$

da cui

[23] $\Delta G^0=\sum_i \nu_i\Delta\tilde{G}^0_{fi}=\sum_i \nu_i\Delta\tilde{H}^0_{fi}-T\sum_i \nu_i\Delta\tilde{S}^0_{fi}$

2.4.4 Calcolo delle proprietà termodinamiche dei gas perfetti mediante la termodinamica statistica

L'obiettivo della termodinamica statistica è quello di descrivere le proprietà macroscopiche della materia, basandosi sulla conoscenza della sua struttura e del comportamento dinamico delle sue particelle. In particolare, per valutare l'energia e l'entropia di molecole gassose con i metodi della termodinamica statistica, si considera l'energia di una data molecola di un gas perfetto come costituita dalla somma di energia di traslazione, ε_t, di rotazione, ε_{rot}, di vibrazione, ε_{vib}, ed elettronica, ε_{el}:

[24] $\varepsilon=\varepsilon_t+\varepsilon_{rot}+\varepsilon_{vib}+\varepsilon_{el}$

Ciascuno dei termini nella [24] è quantizzato e può pertanto assumere solamente determinati valori. In corrispondenza di ciascun valore dell'energia possono esistere più stati molecolari, il cui numero viene chiamato peso statistico o grado di degenerazione. Il calcolo dell'energia viene condotto applicando la meccanica quantistica. Senza entrare in dettagli, ci si limita a riportare i risultati che verranno utilizzati per il calcolo delle proprietà termodinamiche. Se si considera un gas contenuto in un recipiente a forma di parallelepipedo con spigoli di lunghezza a, b, c e volume $V=abc$, i valori delle energie degli stati traslazionali delle molecole sono espressi dalla seguente relazione:

[25] $\varepsilon_{n_1,n_2,n_3}=\frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_1}{a}\right)^2+\left(\frac{n_2}{b}\right)^2+\left(\frac{n_3}{c}\right)^2\right]$

Qui m rappresenta la massa delle molecole, n_1, n_2 e n_3 sono i numeri quantici associati con le tre coordinate del sistema che assumono valori interi varianti tra zero e infinito, mentre h è la costante di Planck. Per quanto riguarda gli stati rotazionali, è necessario distinguere le molecole biatomiche da quelle poliatomiche. Nel primo caso, le molecole possono essere assimilate a un rotatore rigido con momento di inerzia

[26] $I=\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}r_e^2$

essendo m_A e m_B le masse dei due atomi e r_e la distanza interatomica. L'applicazione della meccanica quantistica porta alla seguente espressione delle energie dei livelli energetici rotazionali:

[27] $\varepsilon_{rot}=\frac{h^2}{8\pi^2 I}j(j+1)$

essendo $j=0, 1, 2, \ldots$. Ciascuno di questi stati è degenere con peso statistico $(2j+1)$. Una molecola poliatomica non lineare possiede tre gradi di libertà rotazionali ed è pertanto caratterizzata da tre momenti di inerzia principali I_x, I_y, e I_z, relativi a tre assi mutuamente ortogonali passanti per il suo centro di massa. Il calcolo delle energie degli stati quantici in questo caso è più complicato, ma può essere condotto con ragionevoli approssimazioni, su cui non ci si sofferma. Nelle molecole poliatomiche esistono però degli ulteriori gradi di libertà associati a moti di rotazione interni, intorno a legami semplici C—C, C—O, ecc.

Anche per descrivere gli stati vibrazionali si devono distinguere le molecole biatomiche da quelle poliatomiche. In una molecola biatomica AB i due atomi, di massa m_A e m_B, si muovono in un campo intramolecolare con una energia potenziale che dipende dalla loro distanza. Se l'energia media di vibrazione non è troppo elevata, ovvero non supera la metà dell'energia di dissociazione delle molecole, il potenziale intramolecolare si può approssimare con una funzione parabolica $U(r)$, del tipo

[28] $U(r)=-D+\frac{1}{2}k(r-r_e)^2$

dove D è l'energia di dissociazione della molecola, mentre la costante k è legata alla derivata seconda della funzione $U(r)$ nel punto di minima energia dalla relazione

[29] $k=\left(\frac{d^2U(r)}{dr^2}\right)_{r_e}$

In tale approssimazione la molecola si può assimilare a un oscillatore armonico avente massa ridotta

[30] $\mu_r=\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}$

e frequenza

[31] $\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_r}}$

L'energia di vibrazione può assumere solo valori discreti, legati alla frequenza di vibrazione dall'espressione:

[32] $\varepsilon_{vib}=h\nu\left(\frac{1}{2}+n_i\right)=\frac{h\nu}{2}+h\nu n_i=\varepsilon^0_{vib}+h\nu n_i$

dove n_i è un numero intero uguale a 0, 1, 2,…, e ε^0_{vib} è l'energia del livello più basso, detta energia di punto zero vibrazionale. Una molecola poliatomica formata da n atomi possiede diversi gradi di libertà vibrazionali, precisamente $3n-5$ se la molecola è lineare, $3n-6$ se non è lineare. Se si assume che le variazioni delle forze intramolecolari dipendano dagli spostamenti degli atomi, è possibile scomporre i complessi movimenti degli atomi in $3n-6$ modi di vibrazione indipendenti, detti normali. Ciascuna vibrazione normale è caratterizzata da una propria frequenza ν_i e l'energia vibrazionale della molecola è la somma delle energie relative alle vibrazioni considerate separatamente.

Per quanto riguarda gli stati elettronici, bisogna osservare che in condizioni ordinarie di temperatura la differenza tra lo stato elettronico fondamentale e il primo stato eccitato è per quasi tutte le molecole molto più elevata dell'energia termica media. Fino a 10.000 K la maggior parte delle molecole si trova quindi nello stato elettronico fondamentale.

Dal punto di vista microscopico lo stato di un sistema risulta definito quando siano note le caratteristiche dinamiche delle particelle di cui esso è composto. Come si è visto sopra, l'energia di una molecola di un gas è quantizzata e può assumere solo una serie di valori discreti che saranno indicati, partendo dal livello fondamentale, come $\varepsilon_0,\varepsilon_1,\ldots,\varepsilon_i$. La molteplicità, cioè il numero degli stati individuali esistenti a ciascun livello di energia, è data da $g_0,g_1,\ldots,g_i$. Indicando con n_0 il numero di molecole che si trovano nello stato fondamentale, e con n_i il numero di quelle che si trovano in uno stato al livello di energia ε_i, la legge di distribuzione di Boltzmann stabilisce che

[33] $n_i = n_0 e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}$

dove k_B è la costante di Boltzmann. Il numero di molecole che hanno energia ε_i è $n_i g_i$. Il numero totale di molecole N è quindi:

[34] $N = \sum_i n_i g_i = n_0 \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}$

Le equazioni [33] e [34] permettono di calcolare il numero di molecole che si trovano al livello fondamentale

[35] $n_0 = \dfrac{N}{\sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}}$

e quelle che si trovano in uno stato al livello ε_i

[36] $n_i = \dfrac{N e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}}$

L'energia totale del sistema riferita al livello fondamentale è

[37] $E - E_0 = \sum_i n_i g_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0) = \dfrac{\sum_i N g_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0)\, e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}}$

Si possono introdurre le seguenti notazioni:

[38] $A_i = g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}$

[39] $B_i = g_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0)\, e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}$

[40] $D_i = g_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0)^2 e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T}$

La $\Sigma_i A_i$ è detta anche funzione di ripartizione.

Si noti che:

[41] $\dfrac{dA_i}{dT} = \dfrac{B_i}{kT^2}$

[42] $\dfrac{dB_i}{dT} = \dfrac{D_i}{kT^2}$

La [37] si può pertanto scrivere come

[43] $E - E_0 = N \dfrac{\sum_i B_i}{\sum_i A_i}$

Identificando l'energia media dell'insieme $\langle E \rangle$ con U e ricordando che il calore specifico a volume costante C_V è dato da:

[44] $C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

ed è legato all'entropia S da:

[45] $S = \int C_V \, d \ln T$

si ottiene

[46] $C_V = \dfrac{N}{k_B T^2} \left[\left(\sum_i D_i / \sum_i A_i \right) - \left(\sum_i B_i / \sum_i A_i \right)^2 \right]$

e

[47] $S = R \ln \sum_i A_i + \left(\dfrac{E - E_0}{T} \right)$

Ricordando poi che $G = U + PV - TS$ e che, per la legge dei gas ideali, è $PV = RT$, si ottiene:

[48] $\dfrac{G - E_0}{T} = R \left(1 - \ln \sum_i A_i \right)$

Le equazioni [43] e [46-48] permettono di calcolare le proprietà termodinamiche, una volta che siano noti i livelli di energia di una data molecola. Conviene peraltro considerare separatamente i contributi dovuti alla traslazione, alla rotazione, alla vibrazione e all'eccitazione elettronica.

Per quanto riguarda la traslazione, ricordando la [25] si ottiene la seguente espressione per la relativa funzione di ripartizione:

[49] $\sum_i A_i(traslazionale) = (2\pi m k_B T)^{3/2} \dfrac{V e g_0}{N h^3}$

dove g_0 è la molteplicità dello stato fondamentale mentre e è la base dei logaritmi naturali. Sostituendo la [49] nelle equazioni [43], [46] e [47] si ottengono:

[50] $(E - E_0)(traslazionale) = \dfrac{3}{2} R$

[51] $C_V(traslazionale) = \dfrac{3}{2} R$

[52] $S(traslazionale) = R \ln \left[\dfrac{(2\pi m k_B T)^{3/2}\, V e g_0}{N h^3} \right] + \dfrac{3}{2} R$

dove R è la costante universale dei gas.

Per quanto riguarda il contributo rotazionale, ricordando la [27] si ricava

[53] $\sum_i A_i(rotazionale) = \dfrac{1}{\sigma} \sum_j (2j+1)\, e^{-j(j+1)h^2/8\pi^2 I k_B T}$

dove σ è il numero di simmetria, che rappresenta il numero di configurazioni identiche ottenute per rotazione intorno al centro di simmetria. Quando $h^2/8\pi^2 I k_B T << 1$, come si verifica per un gas a temperatura non troppo alta, la sommatoria a secondo membro si confonde con l'integrale e si può scrivere

[54] $\sum_i A_i(rotazionale) = \dfrac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma}$

Sostituendo la [54] nelle equazioni [43], [46] e [47] si ottengono per una molecola lineare:

[55] $(E - E_0)(rotazionale) = RT$

[56] $C(rotazionale) = R$

[57] $S(rotazionale) = R \ln \left(\dfrac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma} \right) + R$

Una molecola poliatomica non lineare ha tre gradi di libertà rotazionali e la funzione di ripartizione diventa

[58] $\sum_i A_i(rotazionale) = \dfrac{(8\pi^2 k_B T/h^2)^{3/2} \cdot (I_x I_y I_z \pi)^{1/2}}{\sigma}$

dove I_x, I_y e I_z sono i tre momenti di inerzia principali relativi a tre assi passanti per il centro di massa della molecola. Sostituendo la [55] nelle equazioni [43], [46] e [47] si ottengono, per le molecole non lineari

[59] $(E - E_0)(rotazionale) = \dfrac{3}{2} RT$

[60] $C_V(rotazionale) = \dfrac{3}{2} R$

[61] $S(rotazionale) = R \ln \left[\left(\dfrac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \dfrac{(\pi I_x I_y I_z)^{1/2}}{\sigma} \right] + \dfrac{3}{2} R$

Il contributo vibrazionale può essere ricavato ricordando la [32], da cui si deduce:

[62] $$\sum_i A_i = \sum_i e^{-h\nu n_i/k_B T} = \frac{1}{1-e^{-h\nu/k_B T}}$$

Ponendo $x = h\nu/k_B T$ e sostituendo nelle equazioni [43], [46] e [47] si ottengono, per ciascun grado di libertà vibrazionale:

[63] $$(E-E_0)(vibrazionale) = RTx(e^x-1)$$

[64] $$C(vibrazionale) = R\frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}$$

[65] $$S(vibrazionale) = R\left[\frac{x}{e^x-1} - \ln(1-e^{-x})\right]$$

Il contributo totale delle vibrazioni per ciascuna di queste proprietà si ottiene sommando tutte le frequenze fondamentali di vibrazione.

Per quanto riguarda infine il contributo elettronico, bisogna ricordare che a temperature al di sotto di 2.000 K le molecole si trovano nello stato elettronico fondamentale. La popolazione già del primo livello di energia è quindi scarsa e il contributo derivante dall'energia elettronica alle proprietà termodinamiche è trascurabile.

La **tab. 4** (Rossini *et al.*, 1952) riporta le equazioni per calcolare i contributi delle traslazioni e delle rotazioni alla funzione del contributo termico $(H^0-H^0_0)/T$, alla funzione dell'energia libera $(G^0-H^0_0)/T$ e all'entropia S^0, per un gas nello stato termodinamico standard, a fugacità unitaria (1 bar) e a una data temperatura termodinamica, a cui vanno aggiunti gli opportuni contributi delle vibrazioni, ottenuti dalle [63-65] sommati su tutti gradi di libertà vibrazionali, per ottenere il valore totale di una data funzione termodinamica per una certa molecola; M rappresenta il peso molecolare.

tab. 4. Equazioni con costanti numeriche per calcolare le funzioni termodinamiche nel caso di traslazione (per tutte le molecole) e di rotazione (per molecole rigide). M, peso molecolare (g/mol); I, momento di inerzia (g/cm^2). I valori ottenuti sono espressi in Kcal/mol

TRASLAZIONE (per tutte le molecole)
$(H^0-H^0_0)/T = C^0_p = (5/2)R = 4{,}9680$
$(G^0-H^0_0)/T = -6{,}8635 \log M + 7{,}2820 - 11{,}4392 \log T$
ROTAZIONE (per molecole rigide)
1) Molecole biatomiche o poliatomiche lineari
$(H^0-H^0_0)/T = R = 1{,}9872$
a) $\sigma = 1$
$(G^0-H^0_0)/T = -4{,}5757 \log(I\cdot 10^{39}) + 2{,}7676 - 4{,}5757 \log T$
b) $\sigma = 2$
$(G^0-H^0_0)/T = -4{,}5757 \log(I\cdot 10^{39}) + 4{,}1451 - 4{,}5757 \log T$
2) Molecole poliatomiche non lineari
$(H^0-H^0_0)/T = 2{,}9808$
$(G^0-H^0_0)/T = -2{,}2878 \log(I_x I_y I_z \cdot 10^{117}) + 4{,}5757 \log\sigma + 3{,}0141 - 6{,}8635 \log T$

2.4.5 Valutazione delle energie libere di formazione

La funzione dell'energia libera $(G-H_0)/T$ è la proprietà termodinamica che si può calcolare più facilmente in modo statistico, perché per determinarla è sufficiente conoscere la funzione di ripartizione. Per un gas allo stato standard è

[66] $$\frac{G^0-H^0_0}{T} = R\left(1-\ln\sum_i A_i\right)$$

Inoltre, per una data reazione si può calcolare $\Delta(G^0-H^0_0)/T$ come

[67] $$\Delta\left(\frac{G^0-H^0_0}{T}\right) = \sum_i \frac{G^0_i-H^0_{0i}}{T}(prodotti) - \sum_i \frac{G^0_i-H^0_{0i}}{T}(reagenti)$$

Inoltre

[68] $$\Delta\left(\frac{G^0-H^0_0}{T}\right) = \frac{\Delta G^0}{T} - \frac{\Delta H^0_0}{T}$$

Quindi, ricordando la [15], si ottiene

[69] $$\frac{\Delta G^0}{T} = -R\ln K = \frac{\Delta H^0_0}{T} + \frac{\Delta(G^0-H^0_0)}{T}$$

Il valore di $\Delta H^0_0/T$ per ogni reazione si ottiene dai valori di ΔH^0_0 a 25 °C corretti a 0 K, usando i valori dell'entalpia a 25 °C riferiti a 0 K per le diverse molecole in gioco:

[70] $$\Delta H^0_0 = \Delta H^0_{298,16} - \Delta(H^0_{298,16} - H^0_0)$$

dove

[71] $$\Delta(H^0_{298,16}-H^0_0) = \sum_i (H^0_{298,16i}-H^0_0)(prodotti) - \sum_i (H^0_{298,16i}-H^0_0)(reagenti)$$

2.4.6 Tabelle di dati di termodinamica chimica

Le tabelle originariamente pubblicate nell'ambito dell'API Research Project fornivano i valori per le seguenti proprietà termodinamiche nello stato gassoso ideale tra 0 e 1.000 K: $(H^0-H^0_0)/T$, $(G^0-H^0_0)/T$, S^0, H^0, H^0_0, C^0_p, ΔH^0_f, ΔG^0_f, $\log K_f$.

Reazioni riguardanti O_2, H_2, H_2O, C, CO, CO_2 e CH_4

Nella **fig. 1** sono mostrati i valori del logaritmo della costante di equilibrio per le seguenti otto reazioni:

C (solido, grafite) + CO_2 (gas) ⇄ 2CO (gas)
C (solido, grafite) + H_2O (gas) ⇄ CO (gas) + H_2 (gas)
CO (gas) + 1/2O_2 (gas) ⇄ CO_2 (gas)
CO (gas) + H_2O (gas) ⇄ CO_2 (gas) + H_2 (gas)
CH_4 (gas) + CO_2 (gas) ⇄ 2CO (gas) + 2H_2 (gas)
CH_4 (gas) + H_2O (gas) ⇄ CO (gas) + 3H_2 (gas)
CH_4 (gas) + 2H_2O(gas) ⇄ CO_2 (gas) + 4H_2 (gas)
C (solido, grafite) + 2H_2 (gas) ⇄ CH_4 (gas)

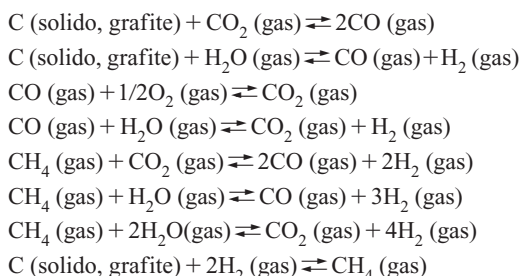
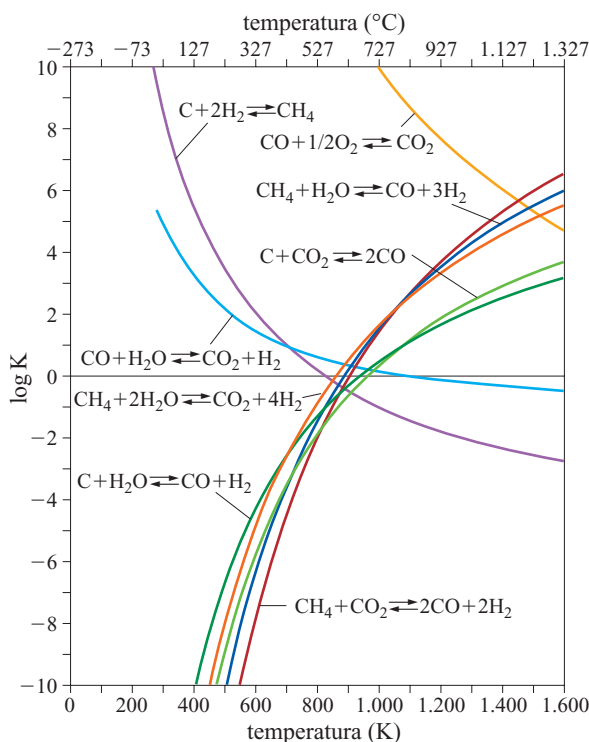



fig. 1. Logaritmo della costante di equilibrio per otto reazioni che coinvolgono ossigeno, idrogeno, acqua, carbonio, ossido e biossido di carbonio, metano (Wagman *et al.*, 1945a).

Idrocarburi paraffinici

Nella **fig. 2** viene riportata la stabilità di alcune *n*-paraffine per atomo di carbonio e rispetto agli elementi carbonio solido (grafite) e idrogeno gassoso in funzione della temperatura. L'asse delle ordinate dà il valore di $(1/n)(\Delta G_f^0/T)$ in cal/mol·K, dove n è il numero di atomi di carbonio per molecola, T è la temperatura termodinamica e ΔG_f^0 è l'energia libera di formazione dell'idrocarburo dagli elementi. I punti sotto la linea di zero indicano che l'idrocarburo nel suo stato standard ha la tendenza termodinamica a formarsi dagli elementi, anch'essi nei loro rispettivi stati standard.

Riguardo alla stabilità termodinamica degli isomeri si possono trarre le seguenti conclusioni:

- a 298 K (25 °C), tra gli isomeri quello normale ha la stabilità inferiore; relativamente agli altri isomeri, l'isomero normale cresce in stabilità all'aumentare della temperatura e a 1.000 K è tra gli isomeri più stabili;
- a 298 K, l'isomero 2,2-dimetilico è tra i più stabili, ma la sua stabilità diminuisce rapidamente all'aumentare della temperatura e a 1.000 K è tra gli isomeri meno stabili;
- gli isomeri più ramificati sono tra i meno stabili alle alte temperature.

Idrocarburi monoolefinici

La **fig. 3** mostra la stabilità termodinamica in funzione della temperatura degli 1-alcheni allo stato gassoso, per atomo di carbonio e rispetto agli elementi carbonio solido (grafite) e idrogeno gassoso. Nella **fig. 4** sono riportati, in funzione della temperatura, i valori di $\log_{10}K$ per la reazione di idrogenazione di un dato 1-alchene nella corrispondente *n*-paraffina allo stato gassoso:

$$\text{1-alchene (gas)} + H_2 \text{ (gas)} \rightleftarrows n\text{-paraffina (gas)}$$

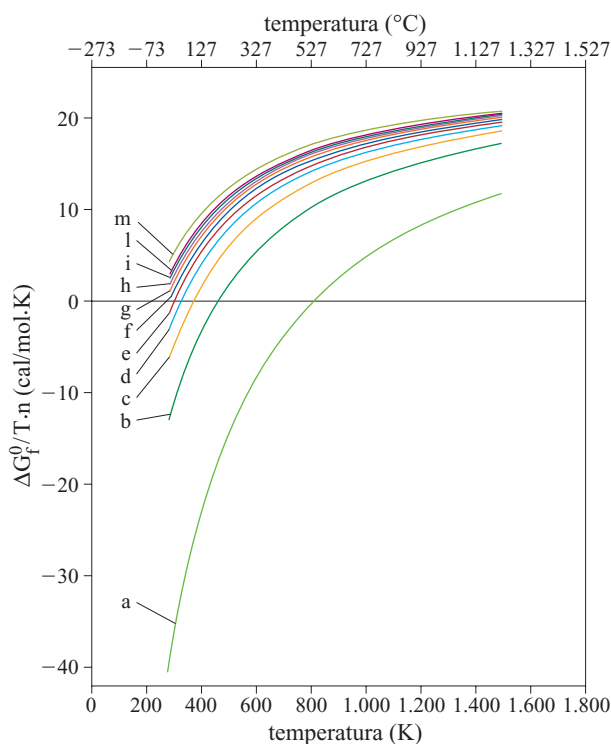
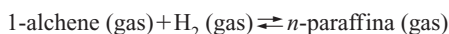



fig. 2. Stabilità termodinamica delle *n*-paraffine allo stato gassoso in funzione della temperatura (a, metano; b, etano; c, propano; d, *n*-butano; e, *n*-pentano; f, *n*-esano; g, *n*-eptano; h, *n*-ottano; i, *n*-nonano; l, *n*-decano; m, *n*-esadecano) (Prosen *et al.*, 1945b).

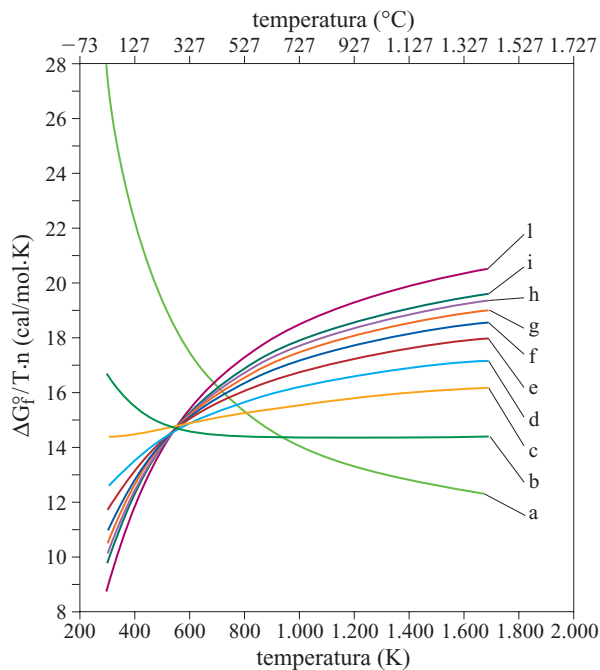



fig. 3. Stabilità termodinamica degli 1-alcheni allo stato gassoso in funzione della temperatura (a, etilene; b, propilene; c, 1-butene; d, 1-pentene; e, 1-esene; f, 1-eptene; g, 1-ottene; h, 1-nonene; i, 1-decene; l, 1-esadecene) (Kilpatrick *et al.*, 1949).

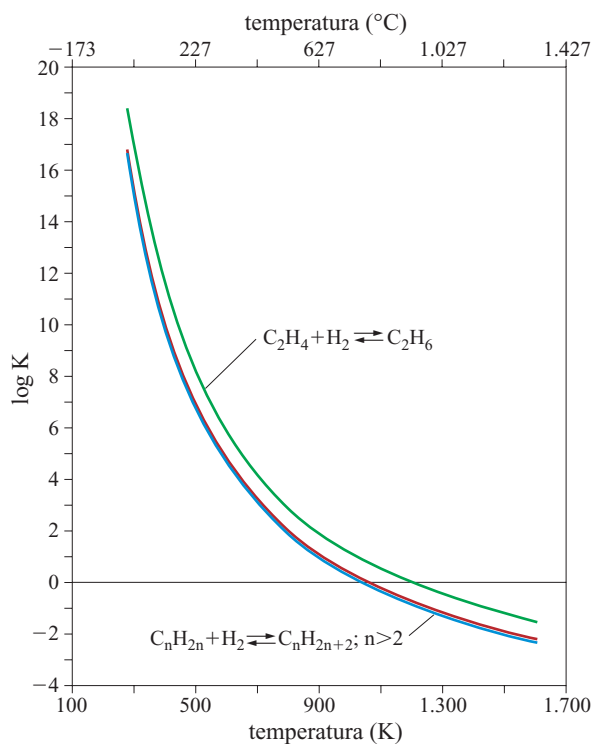



fig. 4. Logaritmo della costante di equilibrio per la reazione di idrogenazione degli 1-alcheni a *n*-paraffine allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1949).

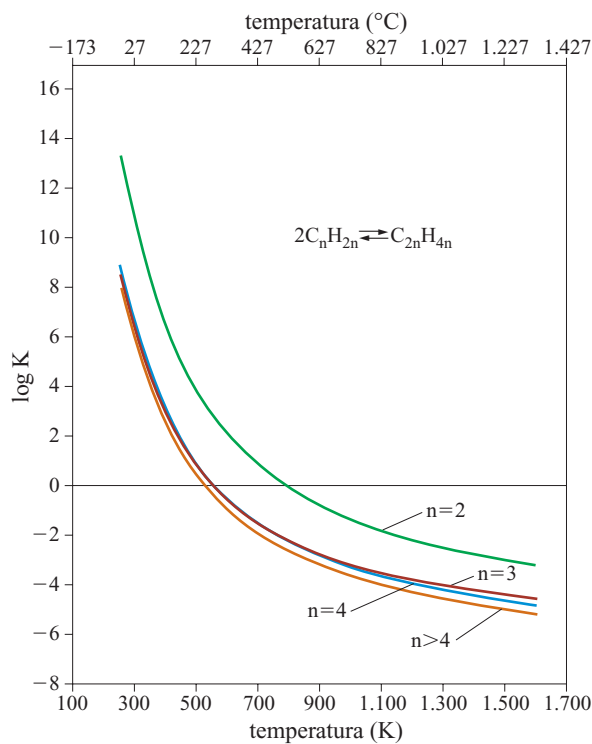



fig. 5. Logaritmo della costante di equilibrio per alcune reazioni di dimerizzazione di *n*-1-alcheni a *n*-1-alcheni allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1949).

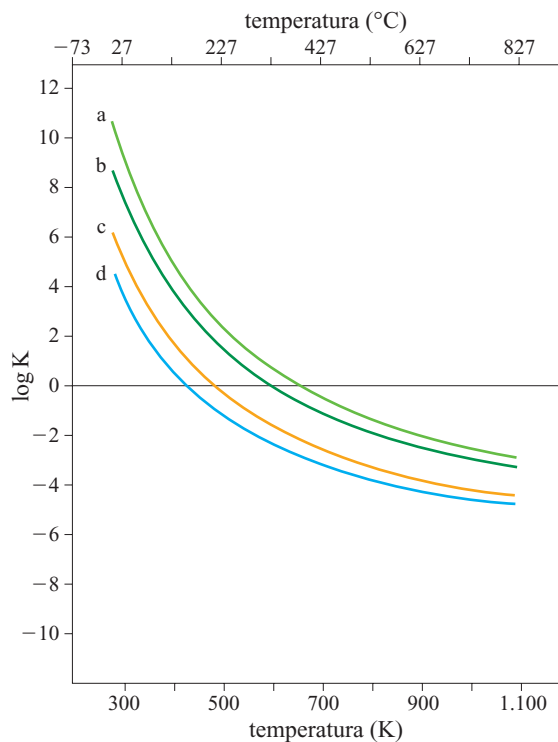



fig. 6. Logaritmo della costante di equilibrio per alcune reazioni di alchilazione di paraffine con olefine per dare paraffine allo stato gassoso (a, etilene+isobutano $\rightleftarrows$ 2,3-dimetilbutano; b, propilene+isobutano $\rightleftarrows$ 2,3-dimetilpentano; c, isobutene+isobutano $\rightleftarrows$ 2,2,4-trimetilpentano; d, 2-metil-2-butene+isobutano $\rightleftarrows$ 2,2,5-trimetilesano) (Kilpatrick *et al.*, 1949).

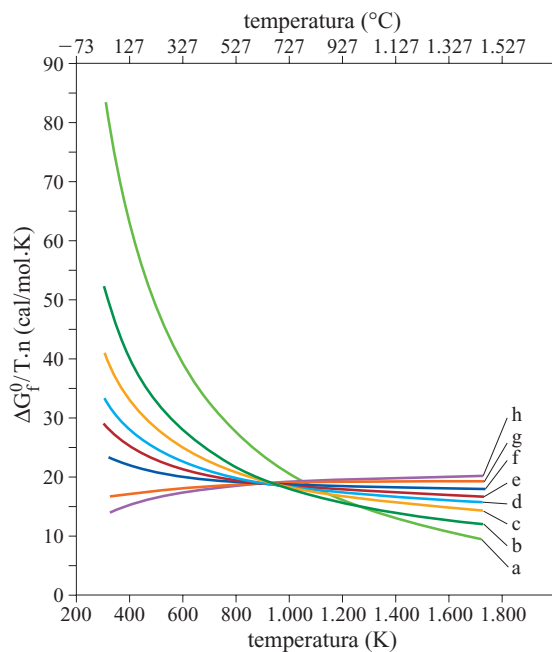



fig. 7. Stabilità termodinamica degli 1-alchini allo stato gassoso in funzione della temperatura (a, acetilene; b, propino; c, 1-butino; d, 1-pentino; e, 1-esino; f, 1-ottino; g, 1-tetradecino; h, 1-eicosino) (Wagman *et al.*, 1945b).

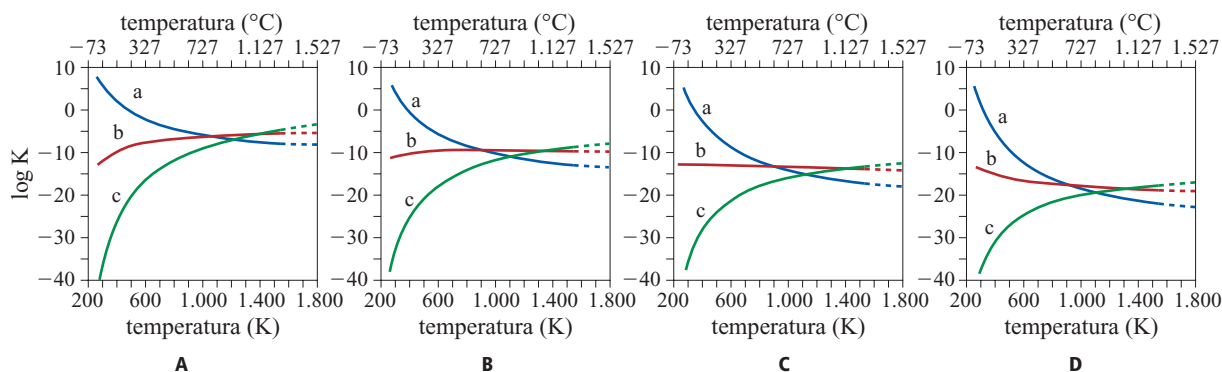



fig. 8. Logaritmo della costante di equilibrio di formazione: A, dell'etano (a), dell'etilene (b) e dell'acetilene (c) allo stato gassoso; B, del propano (a), del propilene (b) e del propino (c) allo stato gassoso; C, del *n*-butano (a), dell'1-butene (b) e dell'1-butino (c) allo stato gassoso; D, del *n*-pentano (a), dell'1-pentene (b) e dell'1-pentino (c) allo stato gassoso (Wagman *et al.*, 1945b).

Le curve mostrano la variazione del valore di $\log_{10}K$ al crescere del numero di atomi di carbonio nella molecola: i valori calcolati per il propilene, l'1-butene e gli 1-alcheni superiori cadono tutti entro lo spessore della curva più spessa.

Nella **fig. 5** sono riportati in diagramma, in funzione della temperatura, i valori di $\log_{10}K$ delle seguenti reazioni di dimerizzazione di *n*-1-alcheni in *n*-1-alcheni allo stato gassoso:

$2C_2H_4$ (etilene, gas) $\rightleftarrows C_4H_8$ (1-butene, gas)
$2C_3H_6$ (propilene, gas) $\rightleftarrows C_6H_{12}$ (1-esene, gas)
$2C_4H_8$ (1-butene, gas) $\rightleftarrows C_8H_{16}$ (1-ottene, gas)
$2C_5H_{10}$ (1-pentene, gas) $\rightleftarrows C_{10}H_{20}$ (1-decene, gas)
$2C_nH_{2n}$ (1-alchene normale, gas) $\rightleftarrows C_{2n}H_{4n}$ (1-alchene normale, gas); $n>5$

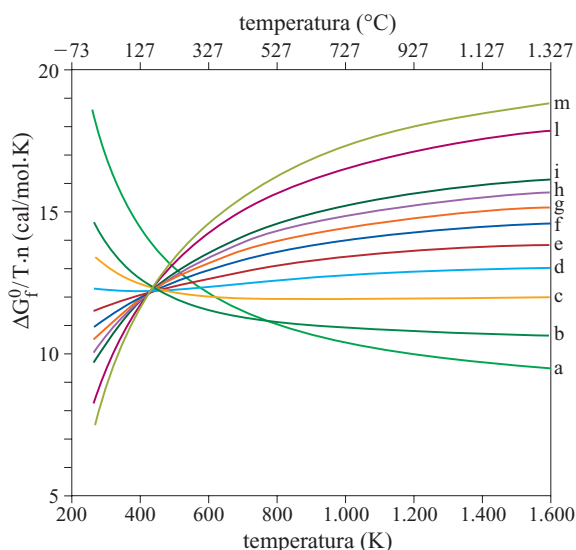
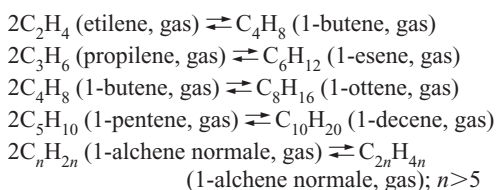
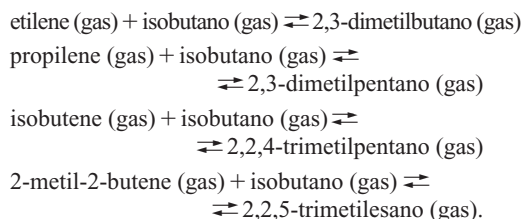
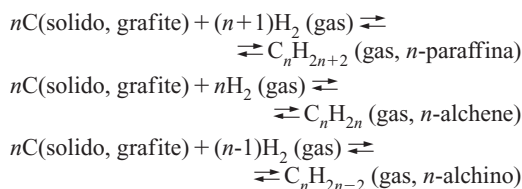



fig. 9. Stabilità termodinamica dei *n*-alchilbenzeni allo stato gassoso in funzione della temperatura (a, benzene; b, toluene; c, etilbenzene; d, *n*-propilbenzene; e, *n*-butilbenzene; f, *n*-amilbenzene; g, *n*-esilbenzene; h, *n*-eptilbenzene; i, *n*-ottilbenzene; l, *n*-tetradecilbenzene; m, *n*-eicosilbenzene) (Taylor *et al.*, 1946).

La curva più in basso si riferisce all'1-pentene e agli 1-alcheni superiori. Nella **fig. 6** sono riportati in funzione della temperatura i valori di $\log_{10}K$ delle seguenti reazioni di alchilazione:

etilene (gas) + isobutano (gas) $\rightleftarrows$ 2,3-dimetilbutano (gas)
propilene (gas) + isobutano (gas) $\rightleftarrows$ 2,3-dimetilpentano (gas)
isobutene (gas) + isobutano (gas) $\rightleftarrows$ 2,2,4-trimetilpentano (gas)
2-metil-2-butene (gas) + isobutano (gas) $\rightleftarrows$ 2,2,5-trimetilesano (gas).

Idrocarburi acetilenici

La **fig. 7** mostra la stabilità termodinamica degli 1-alchini allo stato gassoso in funzione della temperatura. Nelle **figg. 8 A**, **B**, **C**, e **D** sono riportati in diagramma e, rispettivamente, per gli idrocarburi C_2, C_3, C_4 e C_5, i valori di $\log_{10}K$, in funzione della temperatura, delle reazioni di formazione di ognuno di questi idrocarburi nei loro stati standard gassosi a partire dagli elementi secondo le seguenti reazioni per la serie paraffinica, olefinica e acetilenica:

nC(solido, grafite) + $(n+1)H_2$ (gas) $\rightleftarrows C_nH_{2n+2}$ (gas, *n*-paraffina)
nC(solido, grafite) + nH_2 (gas) $\rightleftarrows C_nH_{2n}$ (gas, *n*-alchene)
nC(solido, grafite) + $(n\text{-}1)H_2$ (gas) $\rightleftarrows C_nH_{2n-2}$ (gas, *n*-alchino)

Le differenze nei valori delle ordinate per ogni coppia di curve in queste figure forniscono il valore della costante di equilibrio della rispettiva reazione di idrogenazione o di deidrogenazione.

Idrocarburi alchilbenzenici

La **fig. 9** illustra la stabilità termodinamica dei benzeni normal-alchilici, allo stato gassoso, mostrando sull'asse delle ordinate i valori di $(1/n)(\Delta G_f^0/T)$ in cal/mol·K. Nelle **figg. 10 A**, **B** e **C** sono riportati i valori di $\log_{10}K$, in funzione della temperatura, per alcune reazioni di alchilazione, di ciclizzazione e di trimerizzazione. In particolare si prendono in considerazione le seguenti reazioni:

benzene (gas) + etilene (gas) $\rightleftarrows$ etilbenzene (gas)

A B C

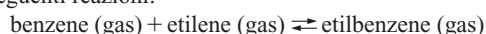
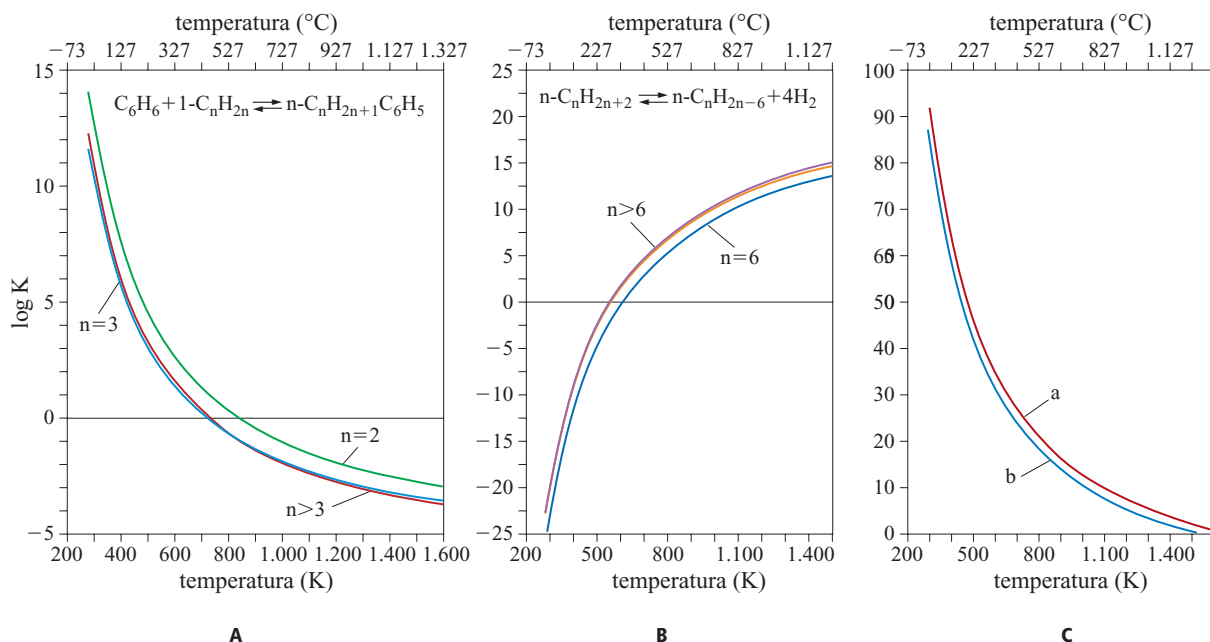



fig. 10. Logaritmo della costante di equilibrio per alcune reazioni: A, alchilazione del benzene con 1-alcheni per dare *n*-alchilbenzeni allo stato gassoso; B, ciclizzazione di *n*-paraffine a *n*-alchilbenzeni allo stato gassoso; C, trimerizzazione di alchini ad alchilbenzeni allo stato gassoso (a, acetilene → benzene; b, metilacetilene → 1,3,5-trimetilbenzene) (Taylor *et al.*, 1946).

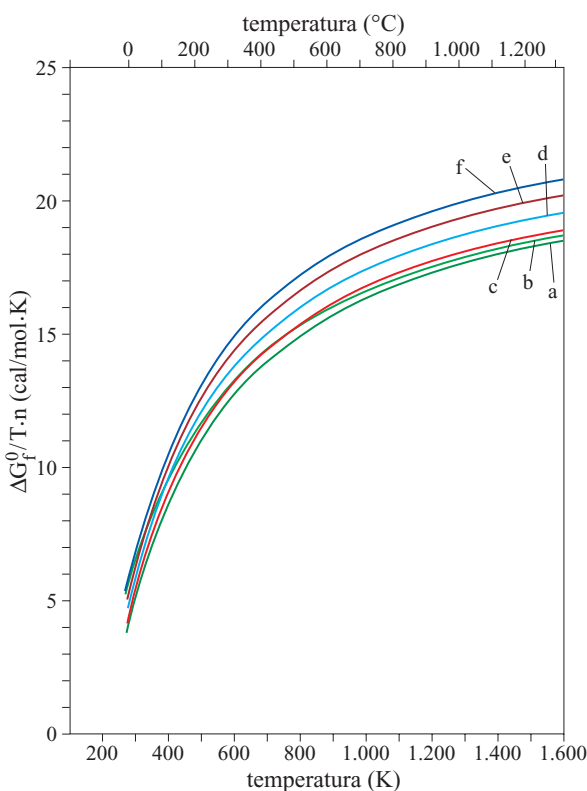



fig. 11. Stabilità termodinamica degli *n*-alchilciclopentani allo stato gassoso in funzione della temperatura (a, metilciclopentano; b, ciclopentano; c, etilciclopentano; d, butilciclopentano; e, ottilciclopentano; f, esadecilciclopentano) (Kilpatrick *et al.*, 1947).

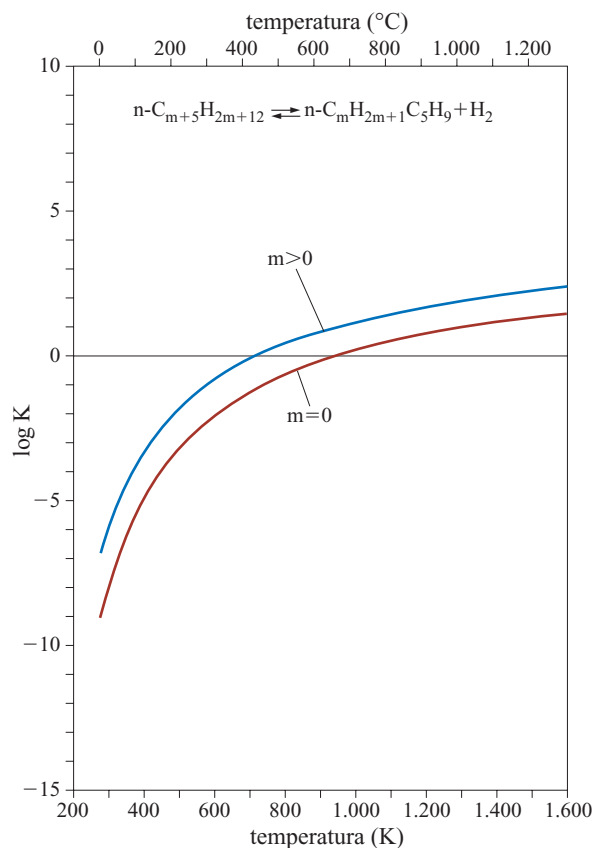



fig. 12. Logaritmo della costante di equilibrio per la reazione di ciclizzazione delle *n*-paraffine a *n*-alchilciclopentani allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1947).

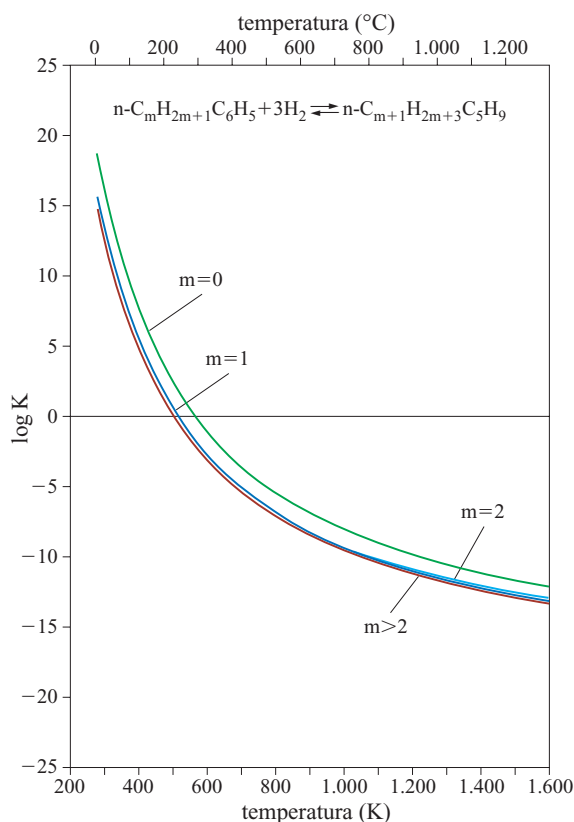



fig. 13. Logaritmo della costante di equilibrio per la reazione di idrogenazione dei *n*-alchilbenzeni a *n*-alchilciclopentani, allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1947).

fig. 14. Logaritmo della costante di equilibrio per la reazione di ciclizzazione degli 1-alcheni a *n*-alchilciclopentani, allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1947).

benzene (gas) + propilene (gas) ⇄ *n*-propilbenzene (gas)

benzene (gas) + C_nH_{2n} (1-alchene normale, gas) ⇄
⇄ *n*-alchilbenzene (gas); $n>3$

n-esano (gas) ⇄ benzene (gas) + idrogeno (gas)

n-eptano (gas) ⇄ toluene (gas) + idrogeno (gas)

n-ottano (gas) ⇄ etilbenzene (gas) + idrogeno (gas)

n-nonano (gas) ⇄ *n*-propilbenzene (gas) + idrogeno (gas)

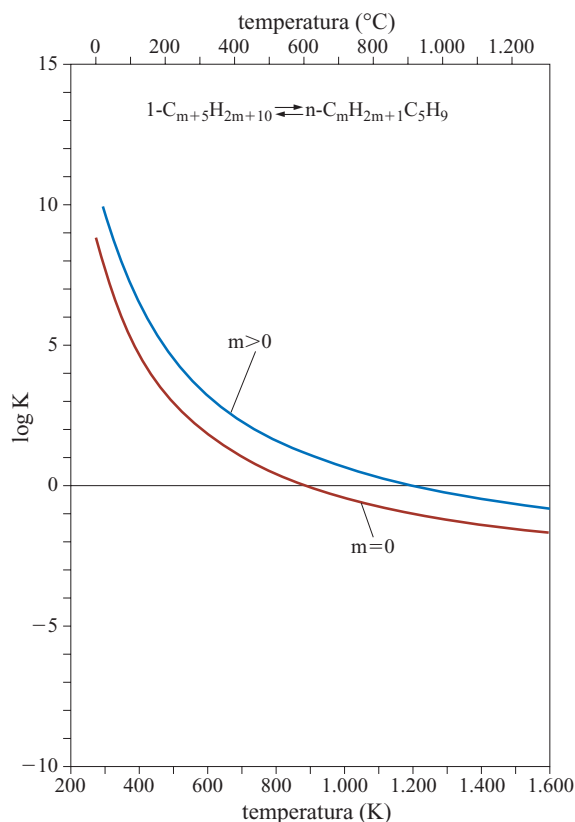
n-paraffina (gas) ⇄ *n*-alchilbenzene (gas) +
+ idrogeno; per paraffine > nonano

acetilene (gas) ⇄ benzene (gas)

metilacetilene (gas) ⇄ 1,2,5-trimetilbenzene (gas)

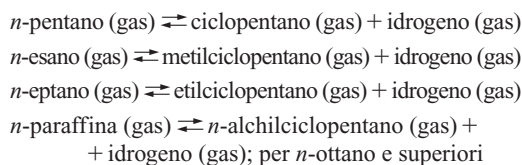
Nella fig. 10 B, i valori calcolati per il *n*-eptano e per le paraffine superiori cadono entro la larghezza della curva più spessa.

Idrocarburi alchilciclopentanici

La **fig. 11** illustra la stabilità termodinamica dei normal-alchilciclopentani allo stato gassoso in funzione della temperatura, mostrando sull'asse delle ordinate i valori di $(1/n)(\Delta G_f^0/T)$ in cal/mol·K. La **fig. 12** mostra il diagramma di $\log_{10}K$ in funzione della temperatura per le seguenti reazioni di ciclizzazione delle paraffine normali a *n*-alchilciclopentani in fase gassosa:

n-pentano (gas) ⇄ ciclopentano (gas) + idrogeno (gas)

n-esano (gas) ⇄ metilciclopentano (gas) + idrogeno (gas)

n-eptano (gas) ⇄ etilciclopentano (gas) + idrogeno (gas)

n-paraffina (gas) ⇄ *n*-alchilciclopentano (gas) +
+ idrogeno (gas); per *n*-ottano e superiori

I valori relativi all'idrogenazione del *n*-esano, del *n*-eptano e delle *n*-paraffine superiori cadono tutti entro la larghezza della linea più spessa.

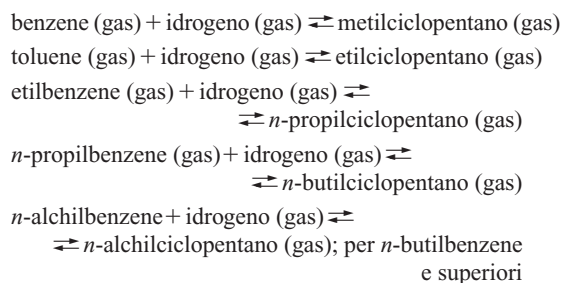
La **fig. 13** fornisce il diagramma di $\log_{10}K$ in funzione della temperatura per le seguenti reazioni di idrogenazione degli *n*-alchilbenzeni a *n*-alchilciclopentani in fase gassosa:

benzene (gas) + idrogeno (gas) ⇄ metilciclopentano (gas)

toluene (gas) + idrogeno (gas) ⇄ etilciclopentano (gas)

etilbenzene (gas) + idrogeno (gas) ⇄
⇄ *n*-propilciclopentano (gas)

n-propilbenzene (gas) + idrogeno (gas) ⇄
⇄ *n*-butilciclopentano (gas)

n-alchilbenzene + idrogeno (gas) ⇄
⇄ *n*-alchilciclopentano (gas); per *n*-butilbenzene e superiori

La **fig. 14** fornisce il diagramma di $\log_{10}K$ in funzione della temperatura per le seguenti reazioni di ciclizzazione degli 1-alcheni a *n*-alchilciclopentani in fase gassosa:

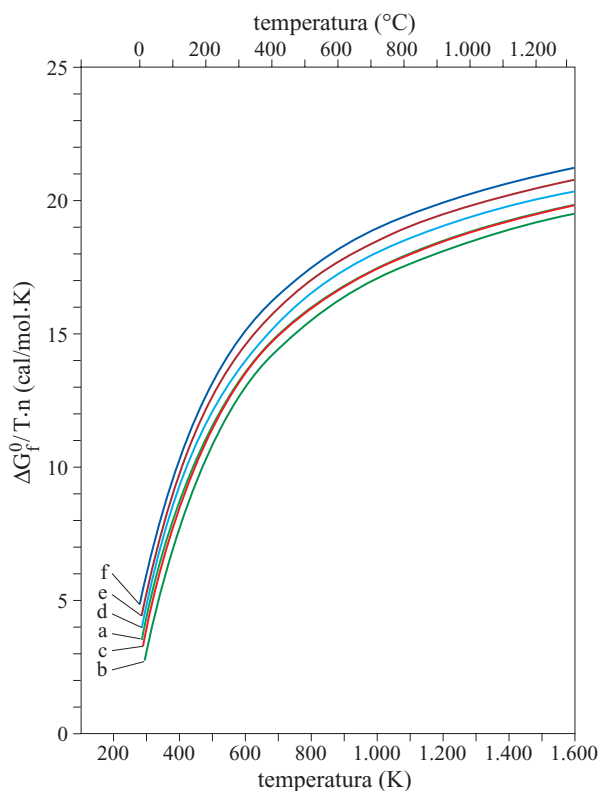
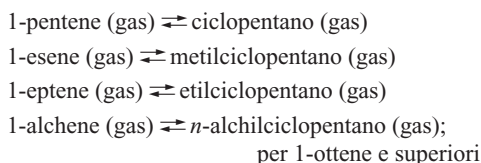



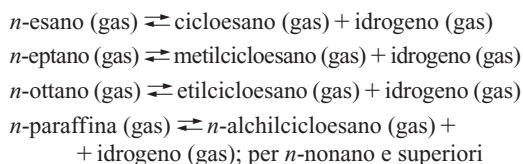
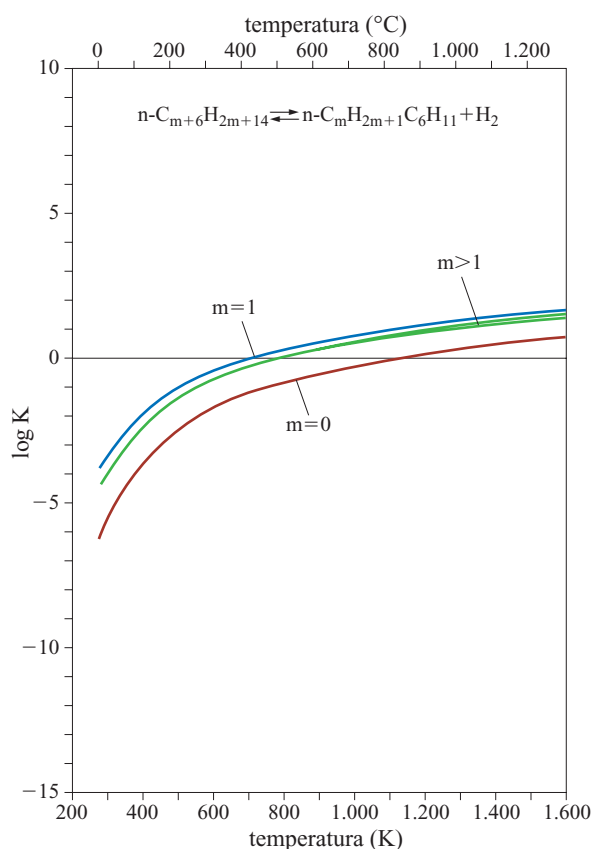
fig. 15. Stabilità termodinamica dei *n*-cicloesani allo stato gassoso in funzione della temperatura (a, cicloesano; b, metilcicloesano; c, etilcicloesano; d, butilcicloesano; e, ottilcicloesano; f, esadecilcicloesano) (Kilpatrick *et al.*, 1947).

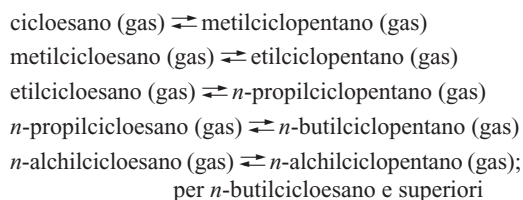
fig. 16. Logaritmo della costante di equilibrio per la reazione di ciclizzazione delle *n*-paraffine a *n*-alchilcicloesani allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1947).

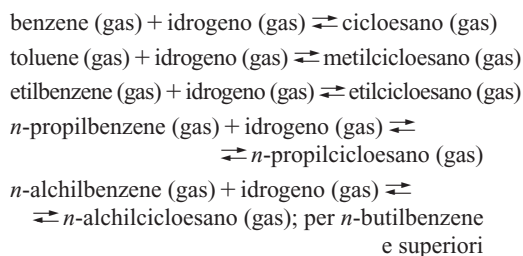
1-pentene (gas) ⇄ ciclopentano (gas)
1-esene (gas) ⇄ metilciclopentano (gas)
1-eptene (gas) ⇄ etilciclopentano (gas)
1-alchene (gas) ⇄ *n*-alchilciclopentano (gas); per 1-ottene e superiori

I valori per la formazione del metilciclopentano, dell'etilciclopentano e degli alchilciclopentani superiori cadono entro la larghezza della curva più spessa.

Idrocarburi alchilcicloesanici

La **fig. 15** mostra la stabilità termodinamica dei normalcicloesani allo stato gassoso al variare della temperatura, sotto forma di diagramma di $(1/n)(\Delta G_f^0/T)$ in cal/mol·K in funzione della temperatura. La **fig. 16** mostra il diagramma di $\log_{10}K$ in funzione della temperatura per le seguenti reazioni di ciclizzazione delle *n*-paraffine a *n*-alchilcicloesani in fase gassosa:

n-esano (gas) ⇄ cicloesano (gas) + idrogeno (gas)
n-eptano (gas) ⇄ metilcicloesano (gas) + idrogeno (gas)
n-ottano (gas) ⇄ etilcicloesano (gas) + idrogeno (gas)
n-paraffina (gas) ⇄ *n*-alchilcicloesano (gas) + + idrogeno (gas); per *n*-nonano e superiori

I valori calcolati per l'etilcicloesano, il *n*-propilcicloesano e gli *n*-alchilcicloesani superiori cadono entro la larghezza della curva più spessa.

La **fig. 17** fornisce il diagramma di $\log_{10}K$ in funzione della temperatura per le seguenti reazioni di conversione dei *n*-alchilcicloesani a *n*-alchilciclopentani in fase gassosa:

cicloesano (gas) ⇄ metilciclopentano (gas)
metilcicloesano (gas) ⇄ etilciclopentano (gas)
etilcicloesano (gas) ⇄ *n*-propilciclopentano (gas)
n-propilcicloesano (gas) ⇄ *n*-butilciclopentano (gas)
n-alchilcicloesano (gas) ⇄ *n*-alchilciclopentano (gas); per *n*-butilcicloesano e superiori

La **fig. 18** mostra il diagramma di $\log_{10}K$ in funzione della temperatura per le seguenti reazioni di idrogenazione degli *n*-alchilbenzeni a *n*-alchilcicloesani in fase gassosa:

benzene (gas) + idrogeno (gas) ⇄ cicloesano (gas)
toluene (gas) + idrogeno (gas) ⇄ metilcicloesano (gas)
etilbenzene (gas) + idrogeno (gas) ⇄ etilcicloesano (gas)
n-propilbenzene (gas) + idrogeno (gas) ⇄ ⇄ *n*-propilcicloesano (gas)
n-alchilbenzene (gas) + idrogeno (gas) ⇄ ⇄ *n*-alchilcicloesano (gas); per *n*-butilbenzene e superiori

La curva superiore della fig. 18 è quella relativa all'idrogenazione del benzene, mentre la curva inferiore è quella per

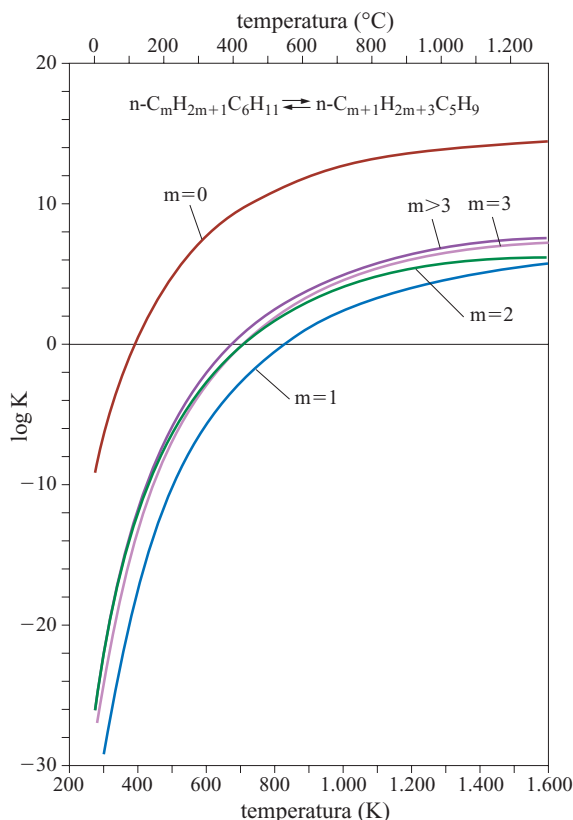



fig. 17. Logaritmo della costante di equilibrio per la reazione di conversione dei *n*-alchilcicloesani a *n*-alchilciclopentani allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1947).

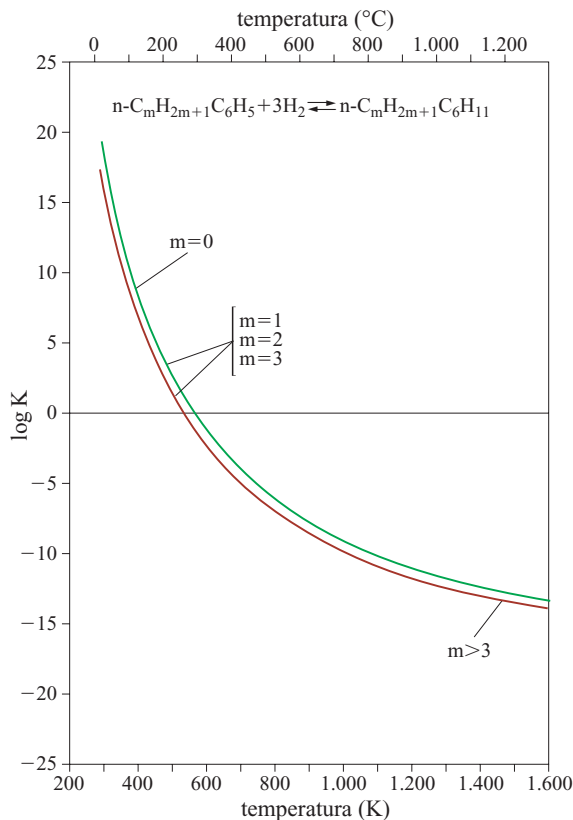
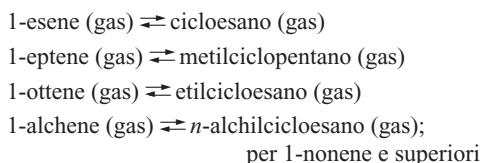



fig. 18. Logaritmo della costante di equilibrio per la reazione di idrogenazione dei *n*-alchilbenzeni a *n*-alchilcicloesani allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1947).

l'idrogenazione del *n*-pentilbenzene e superiori; le curve per il toluene, l'etilbenzene e il *n*-propilbenzene cadono, nell'ordine, tra le due.

La **fig. 19** fornisce il diagramma di $\log_{10}K$ in funzione della temperatura per le seguenti reazioni di ciclizzazione degli 1-alcheni a *n*-alchilcicloesani in fase gassosa:

1-esene (gas) ⇄ cicloesano (gas)
1-eptene (gas) ⇄ metilciclopentano (gas)
1-ottene (gas) ⇄ etilcicloesano (gas)
1-alchene (gas) ⇄ *n*-alchilcicloesano (gas);
per 1-nonene e superiori

I valori per la formazione di etilcicloesano, *n*-propilcicloesano e *n*-alchilcicloesani superiori cadono entro la larghezza della curva più spessa.

Idrocarburi olefinici

Nelle **figg. 20 A** e **B** sono riportati in diagramma, in funzione della temperatura, i valori del logaritmo della costante di equilibrio (A) per le reazioni di deidrogenazione in fase gassosa del propilene a propadiene e di ciascuno dei quattro buteni a 1,3-butadiene e (B) per le reazioni di isomerizzazione, sempre in fase gassosa, del propadiene a propino, dell'1,2-butadiene a 1-butino, dell'1,2-pentadiene a 1-pentino, dell'1,3-butadiene a 2-butino, del *cis*-1,3-pentadiene a 2-pentino e del *trans*-1,3-pentadiene a 2-pentino.

Stirene e metilstireni

Nella **fig. 21** sono riportati i valori di $\log_{10}K$ in funzione della temperatura per le reazioni di deidrogenazione in fase gassosa dell'etilbenzene a stirene, dell'isopropilbenzene ad α-metilstirene, dell'isopropilbenzene a *cis*-β-metilstirene, dell'isopropilbenzene a *trans*-β-metilstirene, dell'1-metil-2-etilbenzene a *o*-metilstirene, dell'1-metil-3-etilbenzene a *m*-metilstirene e dell'1-metil-4-etilbenzene a *p*-metilstirene.

2.4.7 Equazioni di stato e proprietà correlate

L'API Research Project cominciò la sua attività raccogliendo, analizzando e correlando i dati relativi al comportamento *P-V-T* e alle proprietà correlate di idrocarburi semplici. Per una descrizione dettagliata delle equazioni di stato più comunemente impiegate per descrivere il comportamento degli idrocarburi, v. cap. 2.6.

Per calcolare il valore di una funzione termodinamica in uno stato generico, caratterizzato dai valori di pressione e temperatura, rispetto a uno stato di riferimento in cui la pressione sia abbastanza bassa da corrispondere a un comportamento ideale del gas, si può considerare una trasformazione divisa in due stadi

[72] $$(P_r,T_r) \rightarrow (P_r,T) \rightarrow (P,T)$$

dove la prima trasformazione è isobara e la seconda isoterma. Per i calcoli relativi alla prima trasformazione si possono usare

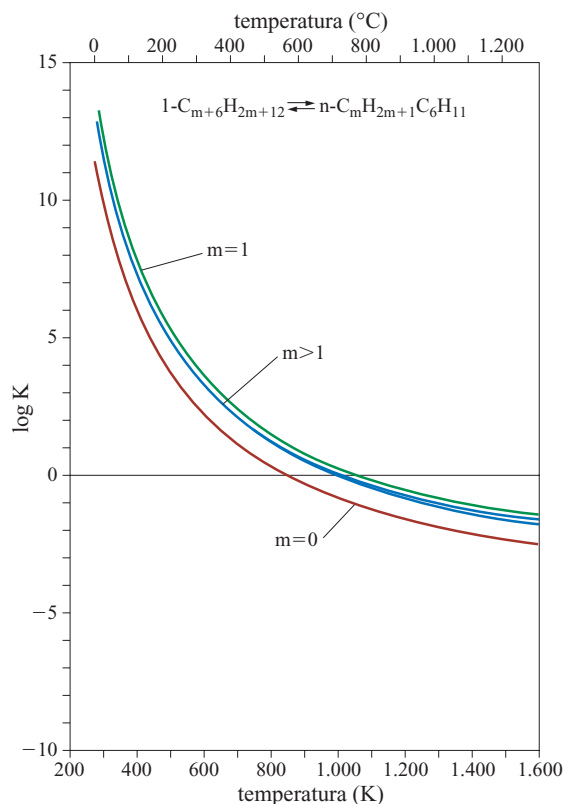
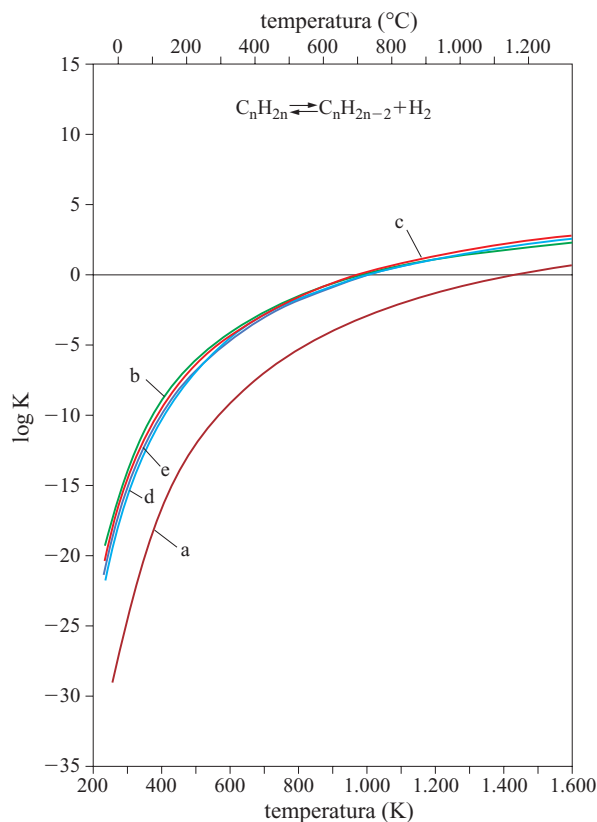
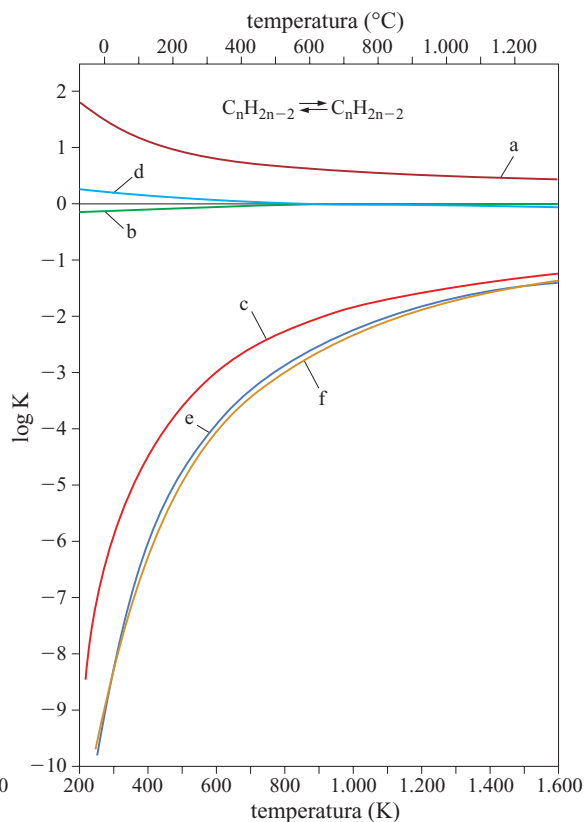



fig. 19. Logaritmo della costante di equilibrio per la reazione di ciclizzazione degli 1-alcheni a *n*-alchilcicloesani allo stato gassoso (Kilpatrick *et al.*, 1947).

le capacità termiche del gas perfetto, mentre per la seconda è necessario disporre di un'equazione di stato. Applicando tale procedimento alla funzione entalpia si ottiene:

[73] $$\tilde{H}(P,T)-\tilde{H}(P_r,T_r)=\int_{T_r}^{T}\tilde{C}_p^0(T)dT+\int_{P_r}^{P}\left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial P}\right)_T dP$$

La seguente relazione (v. cap. 2.1)

[74] $$\left(\frac{\partial\tilde{H}}{\partial P}\right)_T=\tilde{V}-T\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P$$

sostituita nella [73] dà

[75] $$\tilde{H}(P,T)-\tilde{H}(P_r,T_r)=\int_{T_r}^{T}\tilde{C}_p^0(T)dT+\int_{P_r}^{P}\left[\tilde{V}-T\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]dP$$

Il primo integrale al secondo membro si calcola agevolmente se si attribuisce alla capacità termica un'espressione polinomiale del tipo [6], mentre per poter valutare il secondo integrale è necessario conoscere un'equazione di stato. Si supponga, per esempio, che il sistema studiato possa essere descritto da un'equazione del viriale troncata al secondo termine $B(T)$:

fig. 20. A, deidrogenazione delle monoolefine a diolefine allo stato gassoso (a, propilene ⇄ propadiene + idrogeno; b, 1-butene ⇄ 1,3-butadiene + idrogeno; c, *cis*-2-butene ⇄ 1,3-butadiene + idrogeno; d, *trans*-2-butene ⇄ 1,3-butadiene + idrogeno; e, isobutene ⇄ 1,3-butadiene + idrogeno); B, isomerizzazione delle diolefine ad alchini allo stato gassoso (a, propadiene ⇄ propino; b, 1,2-butadiene ⇄ 1-butino; c, 1,3-butadiene ⇄ 2-butino; d, 1,2-pentadiene ⇄ 1-pentino; e, *cis*-1,3-pentadiene ⇄ 2-pentino; f, *trans*-1,3-pentadiene ⇄ 2-pentino) (Kilpatrick *et al.*, 1949).

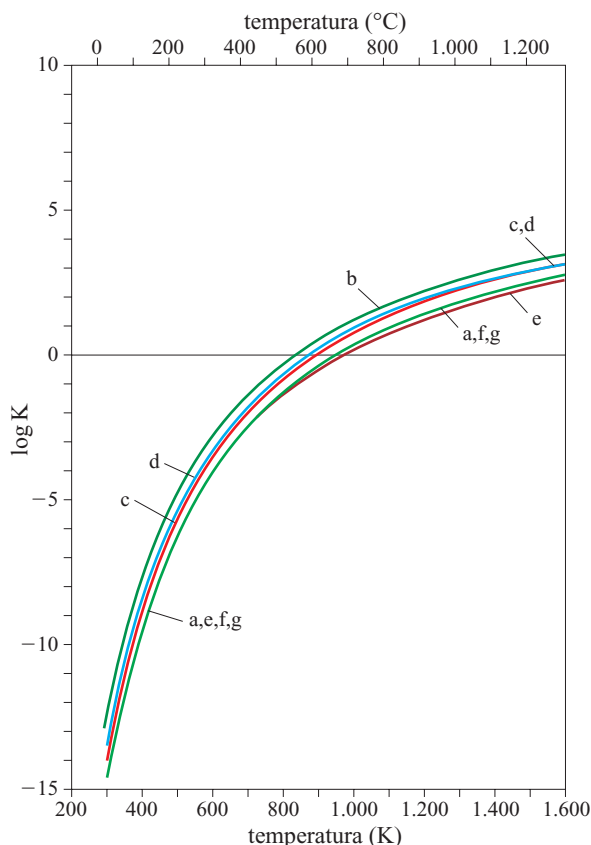



fig. 21. Deidrogenazione di alchilbenzeni a stireni allo stato gassoso (a, etilbenzene ⇄ stirene+idrogeno; b, isopropilbenzene ⇄ α-metilstirene+idrogeno; c, isopropilbenzene ⇄ *cis*-β-metilstirene+idrogeno; d, isopropilbenzene ⇄ *trans*-β-metilstirene+idrogeno; e, 1-metil-2-etilbenzene ⇄ *o*-metilstirene+idrogeno; f, 1-metil-3-etilbenzene ⇄ *m*-metilstirene+idrogeno; g, 1-metil-4-etilbenzene ⇄ *p*-metilstirene+idrogeno) (Kilpatrick *et al.*, 1949).

[76] $$\tilde{V}=\frac{RT}{P}+B(T)$$

In questo caso, l'integrazione della [75] porta alla seguente espressione:

[77] $$\Delta H_{P_r\rightarrow P}=\left[B(T)-T\frac{dB(T)}{dT}\right](P-P_r)$$

in cui $B(T)$ e la sua derivata devono essere calcolati alla temperatura a cui si trova il fluido. Un'analoga trattazione viene usata per l'entropia:

[78] $$\tilde{S}(T,P)-\tilde{S}(T_r,P_r)=\int_{T_r}^{T}\frac{\tilde{C}_p^0}{T}dT-\int_{P_r}^{P}\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial P}\right)_T dP$$

Una delle relazioni di Maxwell richiede

[79] $$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

che, sostituita nella [78], dà:

[80] $$\tilde{S}(T,P)-\tilde{S}(T_r,P_r)=\int_{T_r}^{T}\frac{\tilde{C}_p^0}{T}dT-\int_{P_r}^{P}\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P dP$$

Come nel caso precedente, il primo integrale si valuta facilmente se si esprime la capacità termica con una formula come la [6], mentre il calcolo del secondo integrale richiede che sia nota un'equazione di stato. Se si utilizza la [76], si ottiene:

[81] $$-\int_{P_r}^{P}\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P dP=-\int_{P_r}^{P}\left[\frac{R}{P}+\frac{dB(T)}{dT}\right]dP=$$
$$=R\ln\frac{P_r}{P}-\frac{dB(T)}{dT}(P-P_r)$$

Bibliografia citata

Kilpatrick J.E. *et al.* (1947) *Heats, equilibrium constants, and free energies of formation of the alkylcyclopentanes and alkylcyclohexanes*, «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 39, 523-543.

Kilpatrick J.E. *et al.* (1949) *Heats, equilibrium constants, and free energies of formation of the C3 to C5 diolefins, styrene, and the methylstyrenes*, «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 42, 225-240.

Prosen E.J. *et al.* (1945a) *Free energies and equilibria of isomerization of the 18 octanes*, «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 34, 255-261.

Prosen E.J. *et al.* (1945b) *Heat and free energies of formation of the paraffin hydrocarbons in the gaseous state, to 1500°K*, «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 34, 403-411.

Rossini F.D. *et al.* (1952) *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Washington (D.C.), US Government Printing Office.

Taylor W.J. *et al.* (1946) *Heats, equilibrium constants, and free energies of formation of the alkylbenzenes*, «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 37, 95-122.

Wagman D.D. *et al.* (1945a) *Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O_2, H_2, H_2O, C, CO, CO_2, and CH_4*, «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 34, 143-161.

Wagman D.D. *et al.* (1945b) *Heats, equilibrium constants, and free energies of formation of the acetylene hydrocarbons through the pentynes, to 1500°K*, «Journal of Research of the National Bureau of Standards», 35, 467-496.

Elenco dei simboli

a_i	attività del componente i
B_{C-C}	valore efficace dell'energia di legame C—C
B_{C-H}	valore efficace dell'energia di legame C—H
C_V	capacità termica a volume costante
C_P	capacità termica a pressione costante
D	energia di legame
E	energia totale di un sistema
E_{X-Y}	energia del legame $X-Y$
G	energia libera di Gibbs
h	costante di Planck=6,6261·10^{-34} J s
H	entalpia
I	momento d'inerzia
I_x, I_y, I_z	momento d'inerzia relativo rispettivamente all'asse x, y e z per una molecola poliatomica
K	costante di equilibrio di una reazione
k_B	costante di Boltzmann
K_f	costante di equilibrio per la reazione di formazione

m massa della molecola
m_A, m_B, massa rispettivamente dell'atomo A e B in una molecola biatomica
n_1, n_2, n_3 numero quantico associato rispettivamente con la coordinata x, y, z
n_{X-Y} numero di legami X—Y
P pressione
P_1 energia di interazione corrispondente alle coppie di legami H—C—H
P_2 energia di interazione corrispondente alle coppie di legami H—C—C
P_3 energia di interazione corrispondente alle coppie di legami C—C—C
R costante universale dei gas perfetti = 8,31 J/K·mol
S entropia
T temperatura termodinamica
U energia interna
$U(r)$ energia potenziale interatomica
V volume

LETTERE GRECHE
$\Delta\tilde{H}_f$ calore di formazione di un composto
$\Delta\tilde{H}_c$ calore di combustione di un composto
ΔH_R entalpia di reazione
$\Delta\tilde{H}_a^0$ energia di atomizzazione di un composto
ΔG^0 variazione di energia libera standard di una reazione
$\Delta\tilde{G}_f$ energia libera di formazione di un composto
$\Delta\tilde{S}_f^0$ entropia di formazione di un composto
ε energia molecolare
ε_{el} energia molecolare elettronica
ε_{rot} energia molecolare rotazionale
ε_t energia molecolare traslazionale
ε_{vib} energia molecolare vibrazionale
μ_r massa ridotta
ν frequenza di vibrazione di una molecola
ν_i coefficiente stechiometrico di una reazione
σ numero di simmetria

STEFANO CARRÀ
MAPEI
Milano, Italia

2.5

Equilibri di fase

2.5.1 Introduzione

Una data quantità di materia (chiamata solitamente *sistema*) può avere proprietà intensive omogenee in tutto il suo volume o solo in alcune sue parti; si definisce *fase* una porzione di materia con proprietà intensive omogenee. Un sistema eterogeneo è formato quindi da più fasi: attraversando la superficie di separazione tra due fasi si riscontra una brusca variazione di almeno una proprietà intensiva del sistema (per esempio, la densità). Le definizioni *sistema monofase* e *sistema omogeneo* sono quindi sinonimi.

Con condizioni di equilibrio si intendono solitamente quelle particolari condizioni che un sistema, soggetto a determinati vincoli (per esempio, quello che non vari il valore della temperatura e della pressione), raggiunge dopo un certo tempo (teoricamente infinito) e da cui non ha più alcuna tendenza a spostarsi. Lo stato (intendendo con questo termine l'insieme dei valori assunti dalle grandezze che descrivono le proprietà termodinamiche di un sistema in una data condizione, le cosiddette variabili di stato) di equilibrio stabile di un sistema è indipendente dal tempo e dalla sua storia precedente ed è in grado di resistere inalterato a fluttuazioni di limitata entità nei valori delle sue variabili di stato. Una definizione di questo tipo distingue una condizione di equilibrio stabile non solo da ogni altra condizione, stazionaria o non, di non equilibrio, ma anche da condizioni di equilibrio metastabili.

Gli stati di equilibrio sono molto più semplici da descrivere di quelli in cui sono in atto delle trasformazioni; tale semplicità si riflette nella possibilità di descrivere gli stati di equilibrio con un numero limitato di variabili di stato. Questi particolari stati (di equilibrio) rappresentano il campo di applicazione delle leggi della termodinamica. Queste leggi fondamentali non possono essere dimostrate in senso matematico, ma rappresentano piuttosto principi la cui validità poggia sull'assenza di evidenze sperimentali contrarie.

Qui interessano le condizioni di equilibrio di particolari sistemi, costituiti da più fasi ed eventualmente da più composti, ma in cui non avvengono trasformazioni chimiche. Con la definizione *trasformazione chimica* si intende un riarrangiamento degli atomi presenti in un sistema all'interno delle molecole dei diversi composti. Nel seguito viene quindi affrontato il problema della caratterizzazione delle condizioni di equilibrio in sistemi multifase multicomponente, ma in cui non avvengano reazioni chimiche, cioè non reagenti.

Dopo i fondamentali lavori svolti da Josiah Willard Gibbs alla fine del 19° secolo (Gibbs, 1928), è ben definita la struttura teorica che stabilisce in modo esatto quali sono le condizioni che un sistema deve soddisfare per essere in uno stato di equilibrio. Il problema principale, non ancora completamente risolto, al fine di ottenere soluzioni nella forma di valori numerici utilizzabili nella pratica, consiste nella rappresentazione della realtà attraverso modelli. In altri termini, la descrizione modellistica ancora incompleta delle interazioni molecolari spesso non consente di valutare correttamente le funzioni termodinamiche necessarie per caratterizzare le condizioni di equilibrio di un sistema reale.

2.5.2 Condizioni generali di equilibrio

Tutti i sistemi, a seconda dei vincoli a cui sono sottoposti, evolvono spontaneamente in una ben definita direzione. Come è noto, è necessario introdurre il concetto di entropia (una grandezza termodinamica non direttamente misurabile) per dare conto della direzionalità delle trasformazioni spontanee. Poiché l'entropia fornisce informazioni sulla direzione verso cui evolve spontaneamente un sistema, essa è anche in grado di definire lo stato di equilibrio di un sistema come quello stato da cui il sistema non ha alcuna tendenza a evolvere spontaneamente.

L'entropia è una grandezza estensiva ed è una funzione di stato definita in modo tale che, a seguito di una trasformazione spontanea in un sistema isolato, può solo aumentare. Di conseguenza, le condizioni di equilibrio in un sistema isolato sono caratterizzate dal fatto che l'entropia assume il valore massimo compatibile coi vincoli imposti al sistema stesso.

Gli stati di equilibrio, come detto, possono essere descritti con un numero limitato di variabili. In particolare, si riscontra sperimentalmente che è possibile descrivere completamente lo stato estensivo (cioè il valore di tutte le sue grandezze estensive) di equilibrio stabile di un sistema isotropo monofase multicomponente sulla base della conoscenza del valore dall'energia interna U, del volume V e del numero di moli $\boldsymbol{n}=(n_1,n_2,\dots)$ di ciascun composto presente nel sistema. Questo è un enunciato del primo principio della

termodinamica. Il fatto che l'entropia totale di un sistema isolato in condizioni di equilibrio debba essere massima viene invece formalizzato dal secondo principio della termodinamica: esiste una funzione dei parametri estensivi di un sistema (U, V e $\boldsymbol{n}$) chiamata entropia, S, che è definita per tutti gli stati di equilibrio e gode della proprietà che i valori assunti da U, V e $\boldsymbol{n}$ in assenza di vincoli interni in un sistema isolato sono tali da rendere massimo il valore di S.

Ne consegue che in condizioni di equilibrio in un sistema isolato deve essere nullo il differenziale primo dell'entropia. Poiché l'entropia è una funzione di stato, il suo differenziale risulta essere esatto e quindi deve valere la relazione:

$$[1] \qquad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\boldsymbol{n}} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\boldsymbol{n}} dV + \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_{j\neq i}} dn_i = 0$$

Un sistema composto da più fasi risulta dall'unione di più sistemi monofase, per ciascuno dei quali valgono le considerazioni fatte in precedenza. Il valore complessivo dell'entropia di un tale sistema, essendo l'entropia una funzione di stato estensiva, è calcolabile semplicemente come somma dell'entropia delle diverse fasi. Ciò è formalizzato dal terzo principio della termodinamica: l'entropia è una grandezza estensiva (cioè l'entropia di un sistema composto da più sottosistemi è data dalla somma dell'entropia dei singoli sottosistemi), continua e differenziabile, monotonamente crescente con l'energia interna. Ciò consente di definire:

$$[2] \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\boldsymbol{n}} = T \;\rightarrow\; \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\boldsymbol{n}} = \frac{1}{T}$$

$$[3] \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\boldsymbol{n}} = -P \;\rightarrow\; \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,\boldsymbol{n}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\boldsymbol{n}}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\boldsymbol{n}} = \frac{P}{T}$$

$$[4] \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \mu_i \;\rightarrow\; \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_{j\neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\boldsymbol{n}}\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = -\frac{\mu_i}{T}$$

Come si vedrà in seguito, ai simboli T e P è possibile associare il significato fisico delle variabili misurabili temperatura e pressione, mentre la grandezza μ_i va identificata con un potenziale chimico. La relazione precedente diviene quindi:

$$[5] \qquad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^{N}\frac{\mu_i}{T}dn_i = 0$$

Da questa relazione si possono facilmente dedurre le condizioni generali di equilibrio tra le fasi. Tutti i problemi della termodinamica, compreso quello della caratterizzazione dell'equilibrio tra le fasi di un sistema, sono sostanzialmente riconducibili alla schematizzazione di un sistema isolato, rappresentato da un recipiente a pareti rigide, adiabatiche e impermeabili, diviso da una parete in due sottosistemi, A e B.

Se la parete divisoria è impermeabile (cioè non permette il passaggio della materia), rigida (cioè non permette il passaggio di energia meccanica) e diatermana (cioè permette il passaggio di energia termica), sia il volume sia il numero di moli dei due sottosistemi sono costanti e quindi $dn_i^A = dn_i^B = dV^A = dV^B = 0$. Inoltre, essendo il sistema totale isolato, anche l'energia interna totale è costante e quindi la variazione di energia interna di un sottosistema deve essere compensata dalla variazione di energia interna dell'altro sottosistema: $dU^A = -dU^B$.

Poiché l'entropia è una variabile estensiva, utilizzando queste relazioni, risulta che

$$[6] \qquad dS = d\left(S^A + S^B\right) = dS^A + dS^B = \frac{1}{T^A}dU^A + \frac{1}{T^B}dU^B = \left(\frac{1}{T^A} - \frac{1}{T^B}\right)dU^A = 0$$

cioè in condizioni di equilibrio deve essere $T^A = T^B$. La grandezza T assume quindi il significato della variabile misurabile temperatura e la relazione precedente richiede che in condizioni di equilibrio le temperature dei sistemi a contatto attraverso pareti diatermane siano uguali. In altri termini, la condizione di equilibrio al trasferimento di calore è che le temperature siano uguali, coerentemente con quanto si verifica sperimentalmente.

In modo analogo si ricavano le condizioni di equilibrio al trasferimento di lavoro meccanico. In questo caso si considera la parete divisoria impermeabile, diatermana e mobile (cioè che permette il passaggio di energia meccanica) e quindi, con ragionamenti analoghi ai precedenti, si ricava $dn_i^A = dn_i^B = 0$; $dV^A = -dV^B$; $dU^A = -dU^B$. La condizione di massimo di entropia diviene quindi:

$$[7] \qquad dS = d\left(S^A + S^B\right) = dS^A + dS^B = \frac{1}{T^A}dU^A + \frac{P^A}{T^A}dV^A + \frac{1}{T^B}dU^B + \frac{P^B}{T^B}dV^B = \left(\frac{1}{T^A} - \frac{1}{T^B}\right)dU^A + \left(\frac{P^A}{T^A} - \frac{P^B}{T^B}\right)dV^A = 0$$

Questa relazione implica (dovendo essere $T^A = T^B$) che P^A sia uguale a P^B. La grandezza P assume quindi il significato della variabile misurabile pressione e la relazione precedente richiede che in condizioni di equilibrio le pressioni dei sistemi a contatto attraverso pareti mobili siano uguali. In altri termini, la condizione di equilibrio al trasferimento di lavoro meccanico è che le pressioni siano uguali, coerentemente con quanto verificato sperimentalmente.

Infine, si ricavano analogamente le condizioni di equilibrio al trasferimento di materia. In questo caso si considera la parete permeabile, diatermana e mobile. Si noti che in questo caso il sistema considerato può essere visto come un sistema isolato in cui siano presenti due fasi distinte. Infatti, le differenti fasi di un sistema sono dei sottosistemi che possono scambiare tra di loro materia ed energia, e quindi sono separate da pareti permeabili, diatermane e mobili. Ne consegue che, analogamente ai casi precedenti, $dn_i^A = -dn_i^B$; $dV^A = -dV^B$; $dU^A = -dU^B$ e la relazione di equilibrio diventa:

$$[8] \qquad dS = d\left(S^A + S^B\right) = dS^A + dS^B = \frac{1}{T^A}dU^A + \frac{P^A}{T^A}dV^A - \sum_{i=1}^{N}\frac{\mu_i^A}{T^A}dn_i^A + \frac{1}{T^B}dU^B +$$

$$+\frac{P^B}{T^B}dV^B-\sum_{i=1}^{N}\frac{\mu_i^B}{T^B}dn_i^B=\left(\frac{1}{T^A}-\frac{1}{T^B}\right)dU^A+$$

$$+\left(\frac{P^A}{T^A}-\frac{P^B}{T^B}\right)dV^A-\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\mu_i^A}{T^A}-\frac{\mu_i^B}{T^B}\right)dn_i^A=0$$

Questa relazione risulta soddisfatta (dovendo essere $T^A=T^B$ e $P^A=P^B$) solo se $\mu_i^A=\mu_i^B$. La grandezza μ_i, il cui senso fisico è meno intuitivo rispetto a quello di temperatura e pressione, prende il nome di *potenziale chimico*. Il potenziale chimico del composto i-esimo può essere visto come la variazione di energia interna di un sistema causata dall'aggiunta di una mole del composto i-esimo, aggiunta fatta mantenendo costanti l'entropia e il volume del sistema, oltre che il numero di moli di tutte le altre specie.

La relazione [8] richiede dunque che in condizioni di equilibrio i potenziali chimici di ciascuna specie presente in sottosistemi separati da pareti permeabili siano uguali. Poiché le precedenti condizioni di equilibrio al trasferimento di calore e di lavoro meccanico impongono che anche la temperatura e la pressione delle diverse fasi in equilibrio siano uguali, la relazione generale di equilibrio tra due fasi multicomponente è la seguente:

[9] $$\mu_i^\alpha(T,P,\boldsymbol{x}^\alpha)=\mu_i^\beta(T,P,\boldsymbol{x}^\beta)$$

dove con α e β si indicano due fasi qualsiasi, con $\boldsymbol{x}$ la composizione e dove si è esplicitamente indicato un unico valore di temperatura e pressione comune alle due fasi, mentre la composizione delle due fasi può essere differente. Nel caso di sistemi monocomponente, contenenti cioè un solo composto puro, la composizione è fissata e la relazione precedente si semplifica nella:

[10] $$\mu_i^\alpha(T,P)=\mu_i^\beta(T,P)$$

Le relazioni [9] e [10] rappresentano in pratica i primi due passi descritti nell'introduzione per la risoluzione di un problema con gli strumenti della termodinamica. Il problema dell'equilibrio tra fasi è stato tradotto nel linguaggio astratto della termodinamica e ne è stata determinata la soluzione, rappresentata dalle relazioni che impongono l'uguaglianza dei potenziali chimici. Rimane ora il problema di riportare questo risultato nel linguaggio del mondo reale, cioè di correlare i potenziali chimici alle variabili intensive misurabili, quali la temperatura, la pressione e la composizione delle diverse fasi.

È opportuno impostare preliminarmente il problema in termini di numero di variabili da determinare per definire in modo completo lo stato intensivo di un sistema, cioè il valore di tutte le sue grandezze intensive. In particolare, si definisce numero di gradi di libertà, o varianza, di un sistema il numero di variabili intensive che possono essere assegnate arbitrariamente.

Considerando un sistema con F fasi e N composti, il numero delle variabili intensive necessarie a caratterizzare lo stato intensivo di ciascuna fase (temperatura, pressione e composizione) è pari a $2+(N-1)=N+1$. Si noti che se la composizione di una fase viene espressa in termini di frazioni molari, il numero di frazioni molari che si deve assegnare per ciascuna fase è pari a $N-1$ in quanto l'N-esimo valore si ricava per complemento a uno: $x_N=1-\sum_{i=1}^{N-1}x_i$. Il numero di variabili intensive che si devono conoscere per caratterizzare completamente lo stato intensivo di un sistema con F fasi è quindi pari a $F(N+1)$.

Le condizioni di equilibrio discusse in precedenza richiedono che la temperatura e la pressione di ciascuna fase siano uguali, così come devono essere uguali i valori del potenziale chimico di tutti i composti nelle diverse fasi. Ricordando che il potenziale chimico, essendo legato a una derivata dell'energia interna, dipende dalle variabili intensive del sistema (temperatura, pressione e composizione), le relazioni che legano le variabili intensive del sistema sono quindi:

[11]
$$\begin{array}{ll} T^1=\ldots=T^F & F-1 \text{ relazioni} \\ P^1=\ldots=P^F & F-1 \text{ relazioni} \\ \left.\begin{array}{l}\mu_1^1=\ldots=\mu_1^F \\ \ldots \\ \mu_N^1=\ldots=\mu_N^F\end{array}\right\} & N(F-1) \text{ relazioni}\end{array}$$

Complessivamente si possono quindi scrivere $(F-1)+$ $+(F-1)+N(F-1)=(N+2)(F-1)$ equazioni nelle $F(N+1)$ variabili. Perché il sistema di equazioni sia risolvibile, cioè il numero di equazioni disponibile sia pari al numero di incognite, è necessario assegnare il valore di $F(N+1)-$ $-(N+2)(F-1)=N-F+2$ variabili, che corrispondono al numero di gradi di libertà, o varianza $\mathcal{V}$, del sistema:

[12] $$\mathcal{V}=N-F+2$$

Se per esempio il sistema coinvolge 2 fasi e 2 componenti, bisogna assegnare $\mathcal{V}=2$ variabili intensive. Se $N=F=1$ la relazione precedente fornisce $\mathcal{V}=2$, che è la ben nota constatazione sperimentale secondo cui lo stato intensivo di un sistema monofase e monocomponente è completamente definito quando sono assegnate 2 variabili intensive.

Una volta assegnate $\mathcal{V}$ variabili intensive, le rimanenti variabili intensive possono essere calcolate utilizzando i valori assegnati e le relazioni di equilibrio discusse in precedenza. Nel seguito verrà discusso come usare le relazioni di equilibrio, e in particolare l'uguaglianza dei potenziali chimici, per calcolare il valore delle variabili intensive di un sistema in equilibrio con F fasi e N componenti. È utile però premettere una breve discussione sulle condizioni di equilibrio in sistemi chiusi non isolati, soggetti cioè a vincoli diversi dal mantenere costanti il volume e l'energia interna.

La combinazione del primo e del secondo principio della termodinamica fornisce la seguente relazione generale (qui V indica ovviamente il volume), valida per trasformazioni spontanee in sistemi chiusi:

[13] $$TdS-dU-PdV\geq 0$$

Per un sistema soggetto al vincolo di energia interna e volume costanti (cioè un sistema isolato), si ha che $dU=dV=0$ e la relazione precedente diventa:

[14] $$dS\big|_{U,V}\geq 0$$

che implica che l'entropia può solo aumentare e quindi, in condizioni di equilibrio, deve essere massima, in accordo col secondo principio della termodinamica. Per un sistema soggetto invece al vincolo di entropia e volume costanti, si ha che $dS=dV=0$ e la relazione [13] diventa:

[15] $$dU\big|_{S,V}\leq 0$$

che implica che l'energia interna può solo diminuire e quindi, in condizioni di equilibrio, deve essere minima. Per un sistema soggetto al vincolo di temperatura e volume costanti, si ha che $dT=dV=0$ e la relazione [13] diventa:

[16] $$TdS-dU-PdV=d(TS)-dU=d(TS-U)=-dA\big|_{T,V}\geq 0$$

che implica che l'energia libera di Helmholtz A può solo diminuire e quindi, in condizioni di equilibrio, deve essere minima. Infine, per un sistema soggetto al vincolo di temperatura e pressione costante, si ha che $dT=dP=0$ e la relazione [13] diventa:

$$[17]\qquad TdS-dU-PdV=d\left(TS\right)-dU-d\left(PV\right)= \\ =d\left(TS-U-PV\right)=-dG\Big|_{T,P}\geq 0$$

che implica che l'energia libera di Gibbs G può solo diminuire e quindi, in condizioni di equilibrio, deve essere minima.

2.5.3 Equilibrio tra fasi monocomponente

Considerando una sostanza solida, a un certo valore di temperatura e pressione, alla quale venga fornito calore a pressione costante, l'andamento qualitativo della temperatura e del volume molare della sostanza è solitamente quello illustrato in **fig. 1**. Inizialmente la sostanza si trova nel punto 1, dove è solida. Fornendo calore, la temperatura e il volume molare del corpo aumentano fino a raggiungere il punto 2, dove il composto inizia a fondere: si ha una transizione di fase caratterizzata dalla simultanea presenza della fase solida e di quella liquida in equilibrio. La fase solida ha un volume molare pari a v_2^S, mentre la fase liquida che si forma ha un volume molare pari a v_3^L. Poiché le due fasi sono in equilibrio devono avere la stessa temperatura, e quindi la linea che collega il punto 2 al punto 3 è orizzontale (tutte le transizioni di fase dei composti puri sono isotermobariche). Questo implica anche che, a pressione assegnata, la temperatura di fusione di un composto puro (punto 2) e quella di solidificazione (punto 3) coincidono: a pressione assegnata, esiste una e una sola temperatura a cui possono coesistere la fase solida e quella liquida, chiamata *temperatura di fusione* o *di solidificazione*. Ovviamente, a temperatura assegnata esiste una e una sola pressione a cui possono coesistere la fase solida e quella liquida, chiamata *pressione di fusione* o *di solidificazione*. Questo risulta evidente ricordando che la varianza di un sistema monocomponente è pari a $\mathcal{V}=3-F$; quando sono presenti due fasi in equilibrio la varianza risulta quindi unitaria: dato il valore di una variabile intensiva, per esempio la pressione, i valori di tutte le altre variabili intensive, e quindi anche della temperatura, sono fissati.

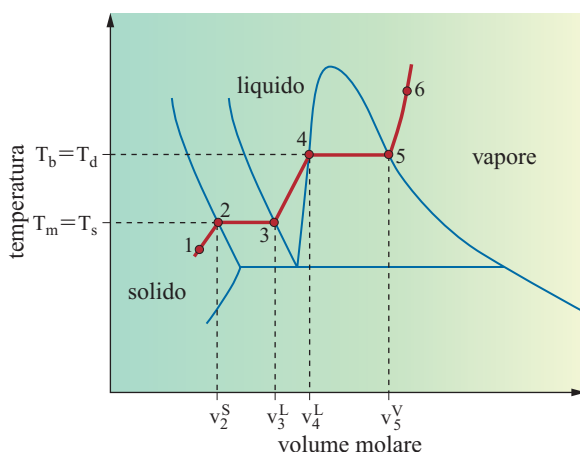



fig. 1. Andamento qualitativo della temperatura e del volume molare durante il riscaldamento isobaro di una sostanza pura.

Continuando a fornire calore la quantità di sostanza fusa a mano a mano aumenta, e quindi anche il volume molare della miscela bifase (cioè il volume occupato da una mole di composto in parte solido e in parte liquido) aumenta, poiché il volume molare del liquido è solitamente superiore a quello del solido. Il volume molare della miscela bifase ha un valore compreso tra quello del solido e quello del liquido in equilibrio (punti 2 e 3) e quindi è rappresentato da un punto sul segmento 2-3. Il valore del volume occupato da una mole di composto in parte liquido e in parte solido può essere calcolato come media pesata sul numero di moli dei valori del volume molare del solido e del liquido: $(n^L+n^S)v=n^Lv_3^L+n^Sv_2^S$. Da questa relazione si ricava un'espressione operativa per il calcolo del volume molare di una miscela bifase in funzione del *titolo in liquido* della miscela, x, definito come $x=n^L/(n^L+n^S)$:

$$[18]\qquad v=\frac{n^L}{n^L+n^S}v_3^L+\frac{n^S}{n^L+n^S}v_2^S=xv_3^L+\left(1-x\right)v_2^S$$

Questa relazione è di carattere generale e consente il calcolo di una generica grandezza specifica della miscela, m, come $m=xm^L+(1-x)m^S$.

La quantità di calore che deve essere fornita per fondere completamente una mole di composto prende il nome di *calore latente molare di fusione*. Poiché tale calore viene fornito a pressione costante, prende anche il nome di *entalpia molare di fusione*. Il calore latente (o entalpia) molare di solidificazione coincide col calore latente molare di fusione a parte il segno, poiché in questo caso bisogna sottrarre calore al sistema anziché fornirlo.

Quando tutta la sostanza è fusa (punto 3) il calore fornito provoca un aumento della temperatura e del volume molare fino a raggiungere il punto 4, dove il composto inizia a bollire. A questo punto si ha la simultanea presenza della fase vapore e di quella liquida in equilibrio. La fase vapore ha un volume molare pari a v_5^V, mentre la fase liquida ha un volume molare pari v_4^L. Poiché le due fasi sono in equilibrio devono avere la stessa temperatura, e quindi la linea che collega il punto 4 al punto 5 è orizzontale. Analogamente al caso di equilibrio tra la fase liquida e la fase solida, a pressione assegnata la temperatura di ebollizione di un composto puro (punto 4) e quella di condensazione (punto 5) coincidono. A pressione assegnata esiste cioè una sola temperatura a cui possono coesistere la fase vapore e quella liquida, chiamata *temperatura di ebollizione* o *di condensazione*. Ovviamente, a temperatura assegnata esiste una sola pressione a cui possono coesistere la fase solida e quella liquida, chiamata *pressione* (o *tensione*) *di vapore*.

Analogamente alla transizione di fase da solido a liquido, continuando a fornire calore la quantità di vapore a mano a mano aumenta, e quindi anche il volume molare della miscela bifase liquido–vapore aumenta poiché il volume molare del vapore è superiore a quello del liquido. Il volume molare della miscela bifase ha un valore compreso tra quello del liquido e quello del vapore in equilibrio (punti 4 e 5); è quindi rappresentato da un punto sul segmento 4-5 e può essere calcolato con una relazione analoga a quella vista in precedenza: $v=xv_5^V+(1-x)v_4^L$ in cui $x=n^V/(n^L+n^V)$ rappresenta il *titolo in vapore* della miscela. Anche questa relazione è di carattere generale e consente il calcolo di una generica grandezza specifica della miscela liquido-vapore, m, come $m=xm^V+(1-x)m^L$.

La quantità di calore che deve essere fornita per far evaporare completamente una mole di composto prende il nome di *calore latente* (o *entalpia*) *molare di evaporazione* che

coincide col calore latente molare di condensazione a parte il segno. Fornendo ulteriore calore il vapore si riscalda aumentando la sua temperatura e il suo volume molare fino al punto 6.

Le stesse informazioni possono essere riportate su un diagramma P-T, come illustrato in **fig. 2**. Le tre curve rappresentano i confini di esistenza delle tre fasi (solida, liquida e vapore): attraversando ciascuna di queste curve si ha una transizione di fase. Considerando per esempio la curva di evaporazione, a temperatura T_1 e pressioni inferiori a $P°(T_1)$, che rappresenta la tensione di vapore a temperatura T_1 per il composto in esame, esiste solo la fase vapore. Per valori superiori a $P°(T_1)$ esiste solo la fase liquida. Soltanto quando la pressione è pari a $P°(T_1)$ possono coesistere la fase liquida e vapore in equilibrio. Considerazioni analoghe possono essere fatte per la curva di sublimazione (equilibrio vapore-solido) e di fusione (equilibrio liquido-solido). Sopra la temperatura critica, per definizione, non si ha più transizione di fase e la curva di equilibrio si interrompe. Nella fig. 2 è anche indicato il punto triplo, cioè l'unico valore di temperatura e pressione a cui possono coesistere le tre fasi in equilibrio. Questo punto è unico (cioè sono fissate sia la sua pressione sia la sua temperatura) in quanto, in presenza di tre fasi, la varianza è nulla e non è quindi possibile fissare arbitrariamente alcuna variabile intensiva.

Assodato che due fasi α e β in equilibrio devono avere la stessa temperatura e la stessa pressione, la relazione di equilibrio al trasferimento di materia tra le fasi impone che:

$$[19] \quad \mu^{\alpha}\left(T,P°\right)=\mu^{\beta}\left(T,P°\right)$$

dove si è indicato con $P°$ l'unico valore di pressione per cui, all'assegnata temperatura, possono coesistere le due fasi del composto in esame in equilibrio.

È noto che il potenziale chimico ha un legame univoco con l'energia libera di Gibbs, definito dalla relazione differenziale:

$$[20] \quad dG=VdP-SdT+\sum_{i=1}^{N}\mu_i dn_i$$

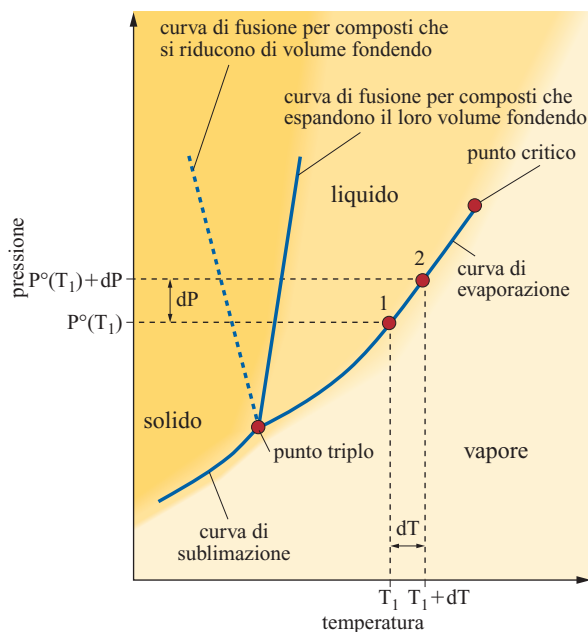



fig. 2. Diagramma di stato di un composto puro.

Per un composto in miscela il potenziale chimico coincide quindi con l'energia libera di Gibbs parziale molare.

È opportuno ricordare che le grandezze parziali molari rappresentano la variazione di una generica proprietà M della miscela a seguito dell'aggiunta di una mole di un composto i mantenendo costanti la temperatura, la pressione e il numero di moli di tutti gli altri composti: $\bar{M}_i=(\partial M/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. Alla grandezza parziale molare può essere associato anche il significato fisico di valore della grandezza molare del composto i quando questo è presente in una certa miscela. Tutte le proprietà di miscela possono quindi essere calcolate sulla base del valore delle grandezze parziali molari e della composizione con la relazione $M(T,P,\boldsymbol{n})=\Sigma_{i=1}^{N}\bar{M}_i(T,P,\boldsymbol{x})n_i$ che, in termini molari, diventa $m(T,P,\boldsymbol{x})=\Sigma_{i=1}^{N}\bar{M}_i(T,P,\boldsymbol{x})x_i$.

Poiché per un composto puro l'energia libera di Gibbs parziale molare coincide con l'energia libera di Gibbs molare, si hanno le seguenti relazioni tra il potenziale chimico e l'energia libera di Gibbs:

$$[21] \quad \mu_i(T,P,\boldsymbol{x})=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \bar{G}_i(T,P,\boldsymbol{x})$$

$$\mu(T,P)=g(T,P) \text{ (composto puro)}$$

La relazione generale di equilibrio [19] per il caso particolare di un composto puro diventa quindi, considerando a titolo di esempio un sistema contenente una fase liquida e una fase vapore,

$$[22] \quad g^{L}\left(T,P°\right)=g^{V}\left(T,P°\right)$$

Un sistema costituito da una fase liquida e da una fase vapore in equilibrio alla temperatura T_1 e alla pressione $P°(T_1)$ è rappresentato dal punto 1 nella fig. 2. Se si aumenta la temperatura del sistema di una quantità infinitesima dT, la tensione di vapore deve aumentare di una quantità infinitesima dP affinché continuino a coesistere le due fasi. Il sistema si porta quindi al punto 2 di fig. 2. Sia nel punto 1 sia nel punto 2 deve valere la relazione di equilibrio

$$[23] \quad \begin{aligned} &g^{L}\left[T_1,P°\left(T_1\right)\right]=g^{V}\left[T_1,P°\left(T_1\right)\right] \\ &g^{L}\left[T_1+dT,P°\left(T_1\right)+dP\right]=g^{V}\left[T_1+dT,P°\left(T_1\right)+dP\right] \end{aligned}$$

Poiché per entrambe le fasi vale la relazione $g[T_1+dT, P_1°(T_1)+dP]=g[T_1, P_1°(T_1)]+dg$, ne consegue che $dg^L=dg^V$. Introducendo l'espressione del differenziale dell'energia libera di Gibbs molare per un composto puro,

$$[24] \quad dg^{L}=-s^{L}dT+v^{L}dP=dg^{V}=-s^{V}dT+v^{V}dP$$

si ottiene una relazione che fornisce la dipendenza della tensione di vapore dalla temperatura attraverso il calore latente di evaporazione ($\Delta h_{ev}=h^V-h^L$) e la variazione di volume molare nella transizione di fase ($\Delta v_{ev}=v^V-v^L$), nota come equazione di Clapeyron:

$$[25] \quad \frac{dP°}{dT}=\frac{s^{V}-s^{L}}{v^{V}-v^{L}}=\frac{\left(h^{V}-h^{L}\right)/T}{v^{V}-v^{L}}=\frac{\Delta h_{ev}}{T\Delta v_{ev}}$$

Relazioni analoghe possono essere dedotte anche per le altre transizioni di fase, tra liquido e solido e tra vapore e solido, pur di inserire nella relazione precedente il calore latente e la variazione di volume molare relativi alla transizione di fase considerata.

Poiché i calori latenti di evaporazione, fusione e sublimazione sono sempre positivi, la pendenza (dP/dT) delle curve

che rappresentano il luogo dei punti di equilibrio tra due fasi sul diagramma di fig. 2 dipende dal segno di Δv. La variazione di volume da liquido a vapore e da solido a vapore è sempre positiva e quindi la pendenza delle curve di evaporazione e di sublimazione è sempre positiva. In altri termini, la tensione di vapore del liquido e del solido aumenta sempre con la temperatura. Per molti composti $\Delta v_{fus}>0$, cioè il volume molare del liquido è maggiore di quello del solido in equilibrio. Per questi composti dP/dT è positivo anche per il ramo di equilibrio liquido-solido e la temperatura di fusione aumenta con la pressione. Viceversa, per composti come l'acqua, il cui volume molare liquido è minore di quello solido, la pendenza della curva di fusione è negativa e la temperatura di fusione diminuisce se la pressione aumenta.

Considerando la curva di evaporazione a pressioni non troppo elevate e lontano dal punto critico, è possibile approssimare la relazione precedente considerando il volume molare del gas molto maggiore di quello del liquido e simile a quello di un gas perfetto, $\Delta v_{ev}=v^V-v^L\approx v^V\approx RT/P$, per ottenere la equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP^\circ}{dT}=\frac{P^\circ\Delta h_{ev}}{RT^2}\quad\rightarrow\quad\frac{d\ln P^\circ}{dT}=\frac{\Delta h_{ev}}{RT^2} \tag{26}$$

Questa relazione può essere utilizzata per stimare il valore del calore latente di evaporazione da due valori di tensione di vapore, oppure per dedurre l'andamento qualitativo della tensione di vapore con la temperatura. Trascurando la variazione del calore latente con la temperatura, approssimazione ragionevole per differenze di temperatura non troppo elevate, si ottiene:

$$\ln\frac{P^\circ(T_2)}{P^\circ(T_1)}=\frac{\Delta h_{ev}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\quad\rightarrow\quad\rightarrow\Delta h_{ev}=\frac{R\ln\left[P^\circ(T_2)/P^\circ(T_1)\right]}{\left(1/T_1-1/T_2\right)} \tag{27}$$

relazione che mostra anche come i valori del logaritmo della tensione di vapore in funzione dell'inverso della temperatura si devono allineare su di una retta.

2.5.4 Equilibrio tra fasi multicomponente

Assodato che anche per le miscele la temperatura e la pressione delle fasi in equilibrio devono essere uguali, per rappresentare le condizioni di equilibrio al trasferimento di materia tra le fasi è necessario correlare il potenziale chimico di un composto in miscela a variabili misurabili. Seguendo l'approccio proposto da Gilbert Newton Lewis si definisce la *fugacità*, $\hat{f}_i$, mediante la relazione differenziale

$$d\mu_{i,T}=RTd\ln\hat{f}_i \tag{28}$$

Poiché per una miscela di gas perfetti, come verrà discusso in seguito, vale la relazione tra potenziale chimico e pressione parziale

$$d\mu_{i,T}=RTd\ln P_i \tag{29}$$

e ricordando che tutti i fluidi a pressioni sufficientemente basse si comportano come gas perfetti, la definizione precedente viene completata dalla seguente:

$$\lim_{P\to 0}\frac{\hat{f}_i}{P_i}=1 \tag{30}$$

Da queste relazioni è evidente che la fugacità di un gas perfetto coincide con la pressione parziale (o con la pressione totale se il gas è puro). Considerando un sistema contenente due fasi in equilibrio, indicate con α e β, è possibile integrare la relazione precedente tra le condizioni delle due fasi in equilibrio:

$$\int_{\alpha,T,P,\boldsymbol{x}^\alpha}^{\beta,T,P,\boldsymbol{x}^\beta}d\mu_i=RT\int_{\alpha,T,P,\boldsymbol{x}^\alpha}^{\beta,T,P,\boldsymbol{x}^\beta}d\ln\hat{f}_i \tag{31}$$

$$\mu_i^\alpha(T,P,\boldsymbol{x}^\alpha)-\mu_i^\beta(T,P,\boldsymbol{x}^\beta)=RT\ln\frac{\hat{f}_i^\alpha(T,P,\boldsymbol{x}^\alpha)}{\hat{f}_i^\beta(T,P,\boldsymbol{x}^\beta)}$$

Poiché in condizioni di equilibrio i potenziali chimici di ciascun composto nelle diverse fasi devono essere uguali, la relazione fornisce la seguente condizione per l'equilibrio al trasferimento di materia tra le fasi, del tutto equivalente all'uguaglianza dei potenziali chimici:

$$\hat{f}_i^\alpha(T,P,\boldsymbol{x}^\alpha)=\hat{f}_i^\beta(T,P,\boldsymbol{x}^\beta) \tag{32}$$

Affinché il sistema sia in equilibrio rispetto al trasferimento di materia tra le fasi è dunque necessario che la fugacità di tutti i composti nelle diverse fasi assuma lo stesso valore.

Dato un sistema formato da N composti che si ripartiscono tra due fasi, le variabili intensive necessarie a caratterizzare completamente il sistema sono quindi la temperatura e la pressione (due variabili, considerando implicitamente che le due fasi devono avere stessa temperatura e stessa pressione) e le frazioni molari in ciascuna fase ($N-1$ variabili per ciascuna fase, ricordando che il valore della N-esima frazione molare può essere calcolato dai valori delle rimanenti $N-1$ frazioni molari come complemento a 1). In totale si hanno quindi $2N$ variabili intensive. La varianza di questo sistema è pari a $\mathcal{V}=N-2+2=N$, e quindi N variabili intensive devono essere assegnate per poter calcolare le rimanenti N. Le N equazioni necessarie per calcolare le N variabili non assegnate sono proprio le relazioni [32], una per ciascun composto presente nelle due fasi. A queste si aggiungono le due relazioni stechiometriche per calcolare l'N-esima frazione molare nelle due fasi

$$\sum_{i=1}^{N}x_i^\alpha=1 \qquad \sum_{i=1}^{N}x_i^\beta=1 \tag{33}$$

Tutti i casi particolari discussi nel seguito sono riconducibili alla risoluzione del sistema di equazioni [32] e [33]. Ovviamente, il primo problema da affrontare, che consiste sempre nel cercare di ricondurre la soluzione del problema dal linguaggio astratto della termodinamica al mondo reale, riguarda il calcolo della fugacità sulla base di variabili misurabili.

Fugacità da equazioni di stato: metodi diretti

I metodi diretti utilizzano come riferimento una miscela di gas perfetti, cioè una miscela in cui non esistono interazioni tra le molecole e per cui quindi valgono l'equazione di stato $Pv=RT$ e il teorema di Gibbs (tutte le proprietà parziali

molari, eccetto il volume, di un componente di una miscela di gas perfetti sono uguali alle corrispondenti proprietà molari del composto puro come gas perfetto, calcolate alla stessa temperatura della miscela ma a una pressione uguale alla pressione parziale del componente nella miscela): $\bar{M}_i^*(T,P,\boldsymbol{x})=m_i^*(T,P_i)$, dove M è una generica proprietà termodinamica.

Il teorema di Gibbs consente di calcolare tutte le proprietà parziali molari di una miscela di gas perfetti da quelle molari dei composti puri, a parte il volume parziale molare che ovviamente si calcola come $\bar{V}_i^*(T,P,\boldsymbol{x})=(\partial V^*/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}=RT/P=v_i^*(T,P)$.

Utilizzando il teorema di Gibbs è facile dimostrare che esiste la semplice relazione [29] tra il potenziale chimico e la pressione parziale per un componente di una miscela di gas perfetti

$$[34]\qquad d\mu_i^*(T,P,\boldsymbol{x})=RTd\ln P_i$$

che per un composto puro si riduce alla relazione

$$[35]\qquad d\mu^*(T,P)=RTd\ln P$$

I cosiddetti metodi diretti, poiché utilizzano come riferimento una miscela di gas perfetti, introducono il *coefficiente di fugacità* $\hat{\phi}_i$, una grandezza che tiene conto dello scostamento del comportamento del sistema da quello di un gas perfetto. Tale coefficiente è definito come il rapporto tra la fugacità di un composto in una miscela e la fugacità del composto in una miscela di gas perfetti nelle stesse condizioni

$$[36]\qquad \hat{\phi}_i\left(T,P,\boldsymbol{x}\right)=\frac{\hat{f}_i\left(T,P,\boldsymbol{x}\right)}{\hat{f}_i^*\left(T,P,\boldsymbol{x}\right)}=\frac{\hat{f}_i\left(T,P,\boldsymbol{x}\right)}{Px_i}$$

Risulta evidente che il coefficiente di fugacità di un composto in una miscela di gas perfetti è uguale a 1 e che per un composto puro la definizione di coefficiente di fugacità diventa

$$[37]\qquad \phi\left(T,P\right)=\frac{f\left(T,P\right)}{f^*\left(T,P\right)}=\frac{f\left(T,P\right)}{P}$$

Il problema della caratterizzazione delle condizioni di equilibrio tra fasi è stato quindi ricondotto dal calcolo dei potenziali chimici a quello delle fugacità e ora a quello dei coefficienti di fugacità. I metodi diretti risolvono il problema del calcolo dei coefficienti di fugacità correlandoli con l'energia libera di Gibbs. Il calcolo dell'energia libera di Gibbs coi metodi diretti passa attraverso il calcolo dello scostamento della funzione termodinamica del fluido reale, G, da quella di un gas perfetto, G^*, chiamata *funzione residua:* $G^R=G-G^*$. Poiché le proprietà termodinamiche di un gas perfetto sono calcolabili in modo esatto, la conoscenza dell'energia libera di Gibbs o dell'energia libera di Gibbs residua fornisce le stesse informazioni.

La forma adimensionale dell'energia libera di Gibbs molare residua, g^R/RT, si calcola facilmente partendo dalla relazione differenziale

$$[38]\qquad d\left(\frac{g^R}{RT}\right)=d\left(\frac{g}{RT}\right)-d\left(\frac{g^*}{RT}\right)=\frac{v}{RT}dP-\frac{h}{RT^2}dT-$$
$$-\left(\frac{v^*}{RT}dP-\frac{h^*}{RT^2}dT\right)=\frac{v^R}{RT}dP-\frac{h^R}{RT^2}dT$$

in cui si sono utilizzate le relazioni $dg=vdP-sdT$ e $g=h-Ts$.

Come al solito, in termodinamica il valore di una funzione di stato viene calcolato seguendo il percorso più comodo. In questo caso, il valore della funzione g^R/RT può essere calcolato considerando una trasformazione isoterma:

$$[39]\qquad \int_0^{g^R(P)/RT} d\left(\frac{g^R}{RT}\right)=\int_0^P\left(\frac{v^R}{RT}\right)dP \qquad T=\text{cost}$$

Il valore zero dell'estremo inferiore di integrazione nasce dal fatto che per pressioni prossime a zero tutti i fluidi si comportano come un gas perfetto, e quindi le grandezze residue diventano per definizione nulle. La relazione precedente, introducendo il coefficiente di compressibilità $Z=Pv/RT$, fornisce la seguente equazione:

$$[40]\qquad \frac{g^R\left(T,P\right)}{RT}-0=\int_0^P\left(\frac{v-v^*}{RT}\right)dP=$$
$$=\int_0^P\left(\frac{Pv}{RT}-1\right)\frac{dP}{P}=\int_0^P\left(Z-1\right)\frac{dP}{P}$$

L'importante implicazione di questa relazione è che sulla base della conoscenza di un'equazione di stato (EOS, Equation Of State), cioè della funzione $Z(T,P,\boldsymbol{x})$, dedotta da misure sperimentali P-v-T-$\boldsymbol{x}$, è possibile calcolare il valore dell'energia libera di Gibbs molare residua e quindi dell'energia libera di Gibbs. Questa gioca un ruolo particolare nella termodinamica delle miscele, in quanto è possibile dimostrare che da essa possono essere derivate tutte le altre grandezze termodinamiche di interesse: l'energia libera di Gibbs può essere vista come la funzione generatrice di tutte le proprietà termodinamiche. Ciò implica che utilizzando un'equazione di stato è possibile calcolare tutte le funzioni termodinamiche, a conferma dell'enorme importanza delle equazioni di stato nella termodinamica.

Per un fluido reale il coefficiente di fugacità $\hat{\phi}_i$ può essere correlato all'energia libera di Gibbs residua parziale molare e calcolato utilizzando una equazione di stato. Integrando la definizione di fugacità tra una condizione di gas perfetto e una di fluido reale, si ottiene:

$$[41]\qquad \int_{T,P,\boldsymbol{x},*}^{T,P,\boldsymbol{x}} d\mu_i=RT\int_{T,P,\boldsymbol{x},*}^{T,P,\boldsymbol{x}} d\ln\hat{f}_i$$
$$\mu_i(T,P,\boldsymbol{x})-\mu_i^*(T,P,\boldsymbol{x})=RT\ln\frac{\hat{f}_i}{P_i}=RT\ln\hat{\phi}_i$$

Ricordando che il potenziale chimico di un composto in miscela coincide con l'energia libera di Gibbs parziale molare e utilizzando la definizione di funzione residua, la relazione precedente può essere riscritta come:

$$[42]\qquad \bar{G}_i(T,P,\boldsymbol{x})-\bar{G}_i^*(T,P,\boldsymbol{x})=\bar{G}_i^R(T,P,\boldsymbol{x})=$$
$$=RT\ln\hat{\phi}_i(T,P,\boldsymbol{x})$$

Ne consegue che il coefficiente di fugacità di un composto in una miscela può essere calcolato dall'energia libera di Gibbs residua:

$$[43]\qquad \ln\hat{\phi}_i(T,P,\boldsymbol{x})=\left\{\frac{\partial\left[G^R(T,P,\boldsymbol{x})/RT\right]}{\partial n_i}\right\}_{T,P,n_{j\neq i}}=$$
$$=\left\{\frac{\partial\left[ng^R(T,P,\boldsymbol{x})/RT\right]}{\partial n_i}\right\}_{T,P,n_{j\neq i}}=$$
$$=\left\{\frac{\partial\left[n\int_0^P\left(Z-1\right)\frac{dP}{P}\right]}{\partial n_i}\right\}_{T,P,n_{j\neq i}}=$$

$$= \int_0^P \left[\frac{\partial n(Z-1)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j\neq i}} \frac{dP}{P} = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial nZ}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j\neq i}} - 1 \right] \frac{dP}{P}$$

Si noti che la dipendenza di Z da n_i è contenuta nelle regole di ‘miscelazione’ delle equazioni di stato per le miscele. Nel caso di fluidi puri, il coefficiente di compressibilità non dipende dalla composizione e quindi la relazione precedente diventa

[44] $$\ln \phi(T,P) = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P}$$

Se è nota un’equazione di stato è possibile effettuare l’integrazione contenuta nelle equazioni precedenti (eventualmente preceduta dalla derivazione per il caso di miscele) e quindi calcolare il valore del coefficiente di fugacità.

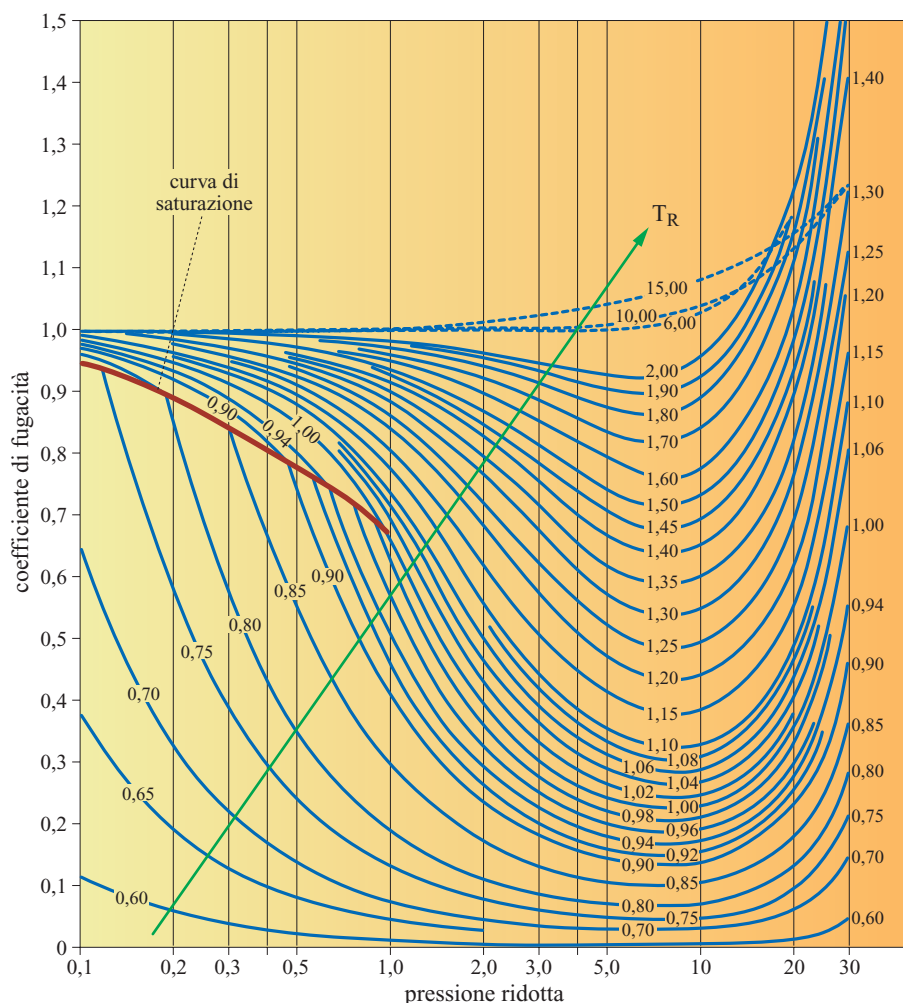
Una delle equazioni di stato più semplici è quella degli *stati corrispondenti*. Questa equazione di stato prevede che il fattore di compressibilità di tutti i fluidi dipenda solo dalla temperatura ridotta e dalla pressione ridotta (definite come il rapporto tra la temperatura o la pressione e i relativi valori nel punto critico: $T_R=T/T_C$ e $P_R=P/P_C$), cioè $Z=Z^0(T_R,P_R)$. Questa relazione in pratica afferma che due fluidi che si trovano in due stati corrispondenti (cioè caratterizzati dalla stessa temperatura ridotta e pressione ridotta) hanno lo stesso coefficiente di compressibilità.

Sono stati fatti molti tentativi di sviluppare delle correlazioni generali del coefficiente di compressibilità in funzione delle variabili ridotte in grado di riprodurre correttamente i risultati sperimentali. La complessità delle relazioni trovate rende però preferibile riportarle in forma tabulare o grafica, come quelle di B. I. Lee e M. G. Kesler (1975).

Eccetto che nella regione prossima alla curva di saturazione e al punto critico, questa correlazione prevede il coefficiente di compressibilità di composti poco polari con un errore di circa il 5%. D’altro canto, per composti molto polari e per i cosiddetti gas quantici (idrogeno, elio e neon) gli scostamenti dai valori sperimentali possono essere molto elevati. Per migliorare la previsione dell’equazione degli stati corrispondenti per i composti polari si utilizza solitamente un terzo parametro che tiene conto della polarità delle molecole, il fattore acentrico di Pitzer, ω:

[45] $$Z = Z(T_R,P_R,\omega) \approx Z^0(T_R,P_R) + \left(\frac{\partial Z}{\partial \omega} \right)_{\omega=0} (\omega - 0) = \\ = Z^0(T_R,P_R) + Z^1(T_R,P_R)\omega$$

In questa relazione (detta *equazione degli stati corrispondenti a tre parametri*) il valore di Z^1 (disponibile anch’esso in forma grafica o tabulare in funzione delle variabili ridotte) rappresenta una correzione al valore di Z^0 e può quindi essere spesso trascurato per una valutazione di massima.

fig. 3. Diagramma generalizzato del coefficiente di fugacità in funzione delle variabili ridotte (Sandler, 1989).

Utilizzando questa equazione di stato, anche la relazione per il calcolo del coefficiente di fugacità di un composto puro può essere posta in una forma generalizzata:

$$[46] \quad \ln\phi = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} = \int_0^{P_R} \left[Z(T_R, P_R, \omega) - 1 \right] \frac{dP_R}{P_R} \qquad T = \text{cost}$$

Si nota che il coefficiente di fugacità dipende solo dalla pressione ridotta e dal coefficiente di compressibilità. Utilizzando la legge degli stati corrispondenti a tre parametri si ottiene:

$$[47] \quad \ln\phi = \int_0^{P_R} (Z^0 + \omega Z^1 - 1)\frac{dP_R}{P_R} = \int_0^{P_R} (Z^0 - 1)\frac{dP_R}{P_R} + \omega \int_0^{P_R} Z^1 \frac{dP_R}{P_R} = \ln(\phi)^0 + \omega \ln(\phi)^1 \qquad T = \text{cost}$$

I due integrali possono essere valutati in funzione delle sole variabili T_R e P_R dai dati tabulati di $Z^0(T_R,P_R)$ e $Z^1(T_R,P_R)$. I due gruppi $\ln(\phi)^0$ e $\ln(\phi)^1$ dipendono quindi solo dalle variabili ridotte e possono essere riportati in grafici o tabelle in modo simile a quanto viene fatto per le due funzioni $Z^0(T_R,P_R)$ e $Z^1(T_R,P_R)$. Analogamente al caso del coefficiente di compressibilità, la funzione $\ln(\phi)^1$ rappresenta una correzione ai valori della funzione $\ln(\phi)^0$ e può quindi essere spesso trascurata per una valutazione di massima. I valori di ϕ^0 in funzione della temperatura ridotta e della pressione ridotta, sia per la fase liquida sia per quella vapore, sono riportati nel grafico di **fig. 3**. Grafici di questo tipo consentono una rapida valutazione dell'entità dello scostamento dal comportamento di gas perfetto per un dato fluido puro in date condizioni di temperatura e pressione.

Un'importante differenza tra il caso dei fluidi puri e quello delle miscele consiste nel fatto che, nel caso di miscele, Z non dipende solo dalle variabili ridotte ma anche dalla composizione. Questo implica che, a differenza di quanto avviene per i fluidi puri, non è possibile dedurre delle relazioni generalizzate per il calcolo del coefficiente di fugacità valide per tutte le miscele in funzione delle sole variabili ridotte.

Per pressioni non troppo elevate (indicativamente inferiori a circa 15 bar) e per la fase gassosa, l'equazione di stato del viriale fornisce previsioni ragionevoli del coefficiente di compressibilità con la forma troncata al secondo coefficiente B, $Z=1+BP/RT$. Utilizzando questa equazione di stato per calcolare il coefficiente di fugacità si ottiene

$$[48] \quad \ln\phi = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} = \int_0^P \left(1 + \frac{BP}{RT} - 1\right)\frac{dP}{P} = \frac{BP}{RT}$$

L'equazione di stato del viriale può rappresentare solo il comportamento della fase vapore. Per rappresentare anche il comportamento della fase liquida sono necessarie equazioni di stato più complesse, quali quelle di tipo cubico. L'espressione generale di un'equazione di stato cubica nel volume (o nel coefficiente di compressibilità) è la seguente:

$$[49] \quad \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)v}{RT(v+\varepsilon b)(v+\sigma b)}$$

dove

$$[50] \quad a(T) = \frac{\Omega_a \alpha(T,\omega)(RT_c)^2}{P_c} \qquad b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c}$$

Il valore o significato dei vari simboli presenti in queste relazioni per alcune delle equazioni di stato più utilizzate è riassunto nella **tab. 1**. La relazione precedente può essere posta nella forma esplicitamente cubica nel coefficiente di compressibilità come:

$$[51] \quad Z^3 + \beta Z^2 + \gamma Z + \delta = 0$$

I coefficienti di questa relazione generale per alcune equazioni di stato sono riportati sempre in tab. 1. Poiché le equazioni di stato di tipo cubico forniscono il coefficiente di compressibilità non come funzione esplicita della pressione, ma come funzione esplicita del volume, è necessario un cambio di variabili nell'integrale dell'equazione [44] per poter calcolare, inserendo la relazione [49], il coefficiente di fugacità che assume la forma generale:

tab. 1. Valore o significato di alcuni simboli presenti nelle relazioni generali delle equazioni di stato cubiche di van der Waals (vdW), Redlich-Kwong (RK), Redlich-Kwong-Soave (RKS) e Peng-Robinson (PR). Per tutte le equazioni di stato $A=aP/(RT)^2$, eccetto la RK per cui $A=aP/[(RT)^2T^{1/2}]$ e $B=bP/(RT)$

	vdW	RK	RKS	PR
$\alpha(T,\omega)$	1	$T_R^{-0,5}$	$[1+(0,480+1,574\omega-0,176\omega^2)(1-T_R^{0,5})]^2$	$[1+(0,37464+1,54266\omega-0,26992\omega^2)(1-T_R^{0,5})]^2$
ε	0	0	0	−0,414214
σ	0	1	1	2,414214
Ω_a	27/64	0,42748	0,42748	0,457235
Ω_b	1/8	0,08664	0,08664	0,077796
β	$-1-B$	-1	-1	$-1+B$
γ	A	$A-B-B^2$	$A-B-B^2$	$A-2B-3B^2$
δ	$-AB$	$-AB$	$-AB$	$-AB+B^2+B^3$

[52] $$\ln\phi = Z - 1 - \ln\frac{(v-b)Z}{v} + \frac{a}{bRT(\varepsilon-\sigma)}\ln\frac{v+\sigma b}{v+\varepsilon b}$$

Utilizzando i parametri ε e σ, riportati in tab. 1 per le diverse equazioni di stato cubiche, si ottengono diverse espressioni operative per il calcolo dei coefficienti di fugacità sia della fase vapore sia della fase liquida.

Assegnati i valori della temperatura e della pressione, è possibile quindi calcolare, per una data equazione di stato, i valori dei parametri presenti nelle relazioni generali [51] e [52]. Risolvendo l'equazione cubica [51] si ottengono sempre tre radici, ma le uniche che hanno un significato fisico sono quelle reali e positive. Nel caso in cui l'equazione fornisca più di una soluzione reale positiva, si considera il valore maggiore se la pressione è inferiore alla tensione di vapore a quella temperatura e quindi esiste solo la fase gas, mentre si considera il valore minore se la pressione è superiore alla tensione di vapore a quella temperatura e quindi esiste solo la fase liquida. Nel caso in cui la pressione sia uguale alla tensione di vapore a quella temperatura esistono entrambe le fasi in equilibrio e si considerano quindi i due valori estremi. Il valore centrale non rappresenta uno stato di equilibrio stabile e non viene quindi mai considerato. Noto il valore del fattore di compressibilità, Z, è immediato calcolare il volume molare, $v=ZRT/P$, e quindi il valore del coefficiente di fugacità tramite l'equazione [52].

Nel caso di miscele, è possibile utilizzare le stesse equazioni di stato pur di far intervenire dei parametri, energetici e geometrici, caratteristici della miscela in esame. Tali parametri possono essere calcolati sulla base dei valori degli stessi parametri per i composti puri e della composizione della miscela attraverso delle opportune regole di 'miscelazione' (che forniscono la dipendenza dalla composizione) e di 'combinazione' (che forniscono la dipendenza dai parametri dei composti puri). La dipendenza dalla composizione del coefficiente di compressibilità, necessaria per calcolare la derivata presente nell'equazione [43], è quindi confinata nelle regole di miscelazione utilizzate.

Nel caso dell'equazione del viriale troncata al secondo termine, la regola di miscelazione che fornisce il parametro da utilizzare per rappresentare il comportamento di una miscela è

[53] $$B = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j B_{ij}$$

In questa relazione i parametri con lo stesso pedice, B_{ii}, rappresentano il secondo coefficiente del viriale del composto puro e quindi tengono conto delle interazioni a due corpi tra molecole uguali. Quelli invece con pedice diverso, B_{ij}, tengono conto delle interazioni a due corpi tra molecole diverse. Questi parametri prendono in considerazione solo le interazioni a due corpi. In questo modo i parametri presenti derivano dal comportamento sperimentale dei composti puri o, al massimo, delle miscele a due componenti. Il comportamento delle miscele con più di due componenti può essere previsto sulla base di questi soli parametri. Utilizzando questa regola di miscelazione con la relazione generale [43] si ottiene la seguente espressione del coefficiente di fugacità di un composto in miscela:

[54] $$\ln\hat{\phi}_i(T,P,\boldsymbol{x}) = \left(2\sum_{j=1}^{N} B_{ji} - B\right)\frac{P}{RT}$$

Analogamente a quanto visto per i composti puri, nel caso di equazioni di stato di tipo cubico è possibile ottenere la seguente relazione generale del coefficiente di fugacità di un composto in miscela:

[55] $$\ln\hat{\phi}_i(T,P,\boldsymbol{x}) = \frac{\bar{b}_i}{b}\left(Z-1\right) - \ln\frac{\left(v-b\right)Z}{v} + \frac{a}{bRT\left(\varepsilon-\sigma\right)}\left(1+\frac{\bar{a}_i}{a}-\frac{\bar{b}_i}{b}\right)\ln\frac{v+\sigma b}{v+\varepsilon b}$$

dove la dipendenza dalla composizione è confinata nel valore delle derivate rispetto al numero di moli del composto i-esimo dei parametri energetici e geometrici della miscela, che ovviamente dipendono solo dalla particolare regola di miscelazione utilizzata:

[56] $$\bar{a}_i = \left.\frac{\partial\left(na\right)}{\partial n_i}\right|_{T,n_{j\neq i}} \qquad \bar{b}_i = \left.\frac{\partial\left(nb\right)}{\partial n_i}\right|_{T,n_{j\neq i}}$$

Spesso per le equazioni di stato di tipo cubico vengono utilizzate regole di miscelazione per il generico parametro p (che può quindi essere sia a sia b) riconducibili alla seguente forma quadratica (o di van der Waals), che coincide con quella precedentemente utilizzata per l'equazione di stato del viriale:

[57] $$p = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j p_{ij} = \boldsymbol{x}^T p\boldsymbol{x}$$

Anche in questo caso i parametri con pedice uguale rappresentano le interazioni a due corpi tra molecole uguali, mentre quelli con pedice diverso tengono conto delle interazioni a due corpi tra molecole diverse. Se si assume come regola di combinazione una media aritmetica, $p_{ij}=(p_i+p_j)/2$, la regola di miscelazione quadratica si riduce a una regola di miscelazione lineare:

[58] $$p = \sum_{i=1}^{N} x_i p_i = \boldsymbol{x}^T\boldsymbol{p}$$

che è la regola solitamente utilizzata per il parametro geometrico b. Se invece si utilizza come regola di combinazione una media geometrica, $p_{ij}=\sqrt{p_i p_j}$, la regola di miscelazione quadratica si riduce a

[59] $$p = \left(\sum_{i=1}^{N} x_i\sqrt{p_i}\right)^2$$

che è la regola solitamente utilizzata per il parametro energetico a. La scelta di una media geometrica per il paramero energetico nasce per analogia con la regola per il calcolo del potenziale di interazione intramolecolare tra molecole diverse, nel caso in cui le forze prevalenti tra le molecole siano quelle di dispersione di London. Ci si attende che questa regola di combinazione fornisca previsioni ragionevoli per miscele in cui le interazioni prevalenti tra le molecole siano appunto quelle di London. Dalla regola di miscelazione quadratica è immediato ottenere una relazione esplicita per le derivate presenti nell'equazione del coefficiente di fugacità

[60] $$\bar{p}_i = \left.\frac{\partial\left(np\right)}{\partial n_i}\right|_{T,n_{j\neq i}} = -p + 2\sum_{j=1}^{N} p_{ji}$$

da cui si possono derivare i casi particolari relativi alle due regole di combinazione solitamente utilizzate per i parametri a e b:

[61] $$\bar{b}_i = b_i \qquad \bar{a}_i = -a + 2\sqrt{a_i a}$$

Utilizzando le diverse equazioni di stato riportate in tab. 1 è possibile quindi derivare diverse espressioni per il

coefficiente di fugacità di un composto in miscela. Le regole di miscelazione di tipo quadratico non riescono a riprodurre correttamente situazioni in cui le interazioni intramolecolari siano particolarmente marcate. Inoltre, nascendo come correzioni al comportamento di gas perfetto, le previsioni delle equazioni di stato sono generalmente più accurate per la fase vapore che non per la fase liquida.

Tra le molte regole di miscelazione alternative proposte per ovviare a questi problemi, risultano particolarmente efficaci quelle di Wong-Sandler. Tali regole di miscelazione cercano di far sì che l'equazione di stato produca risultati affidabili sia nella zona ad alta densità (caratteristica della fase liquida) sia in quella a bassa densità (caratteristica della fase vapore). Per ottenere questi risultati le regole di miscelazione vengono derivate dall'imporre da un lato che l'equazione di stato riproduca correttamente l'energia libera di Helmholtz di eccesso della miscela (il significato delle funzioni di eccesso verrà ampiamente discusso nel seguito, qui basta accennare al fatto che il termine di eccesso tiene conto dello scostamento del comportamento di una miscela, solitamente liquida, dal comportamento di una miscela ideale caratterizzata dall'avere interazioni identiche tra molecole dello stesso tipo e tra molecole di tipo differente) a pressione infinita, cioè nella regione ad alta densità. Ciò viene fatto utilizzando le informazioni sperimentali disponibili in termini di energia libera di Gibbs di eccesso, g^E, a media-bassa pressione. Dall'altro lato si impone anche che le regole di miscelazione forniscano un valore del secondo coefficiente del viriale coerente con la dipendenza (dimostrabile in modo esatto) di tipo quadratico dalla composizione. In questo modo l'equazione di stato si comporta correttamente anche là dove l'equazione di stato del viriale è affidabile, cioè nella regione del gas a bassa pressione. Le regole di miscelazione che ne derivano sono le seguenti:

[62] $$b = RT\frac{\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j \frac{1}{2}\left(b_i + b_j - \frac{a_i + a_j}{RT}\right)\left(1-k_{ij}\right)}{RT - \sum_{i=1}^{N} x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g^E}{C}}$$

$$a = b\left(\sum_{i=1}^{N} x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g^E}{C}\right)$$

dove C è un parametro il cui valore dipende dall'equazione di stato utilizzata. Per l'equazione di stato RKS (Redlich-Kwong-Soave) il parametro C vale 0,69315, mentre per l'equazione di stato PR (Peng-Robinson) vale 0,62323. Da queste regole di miscelazione si ricavano facilmente le derivate rispetto alla composizione necessarie per il calcolo del coefficiente di fugacità:

[63] $$\bar{b}_i = RT\frac{\sum_{j=1}^{N} x_j \left(b_i + b_j - \frac{a_i + a_j}{RT}\right)\left(1-k_{ij}\right)}{RT - \sum_{k=1}^{N} x_k \frac{a_k}{b_k} + \frac{g^E}{C}} - \frac{b\left(1 + \frac{\ln\gamma_i}{C} - \frac{a_i}{b_i RT}\right)}{RT - \sum_{k=1}^{N} x_k \frac{a_k}{b_k} + \frac{g^E}{C}}$$

$$\bar{a}_i = bRT\left(\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln\gamma_i}{C}\right) + a\left(\frac{\bar{b}_i}{b} - 1\right)$$

dove γ_i è il coefficiente di attività, un parametro (estesamente discusso nel seguito) legato al valore di eccesso dell'energia libera di Gibbs. Il parametro di interazione binaria k_{ij} può essere stimato per confronto con gli stessi dati di energia libera di Gibbs di eccesso utilizzati nelle regole di miscelazione.

Indipendentemente dalle regole di miscelazione e dall'equazione di stato utilizzata, la procedura per il calcolo del coefficiente di fugacità di un composto in miscela è la seguente. Assegnati i valori della temperatura, della pressione e la composizione della miscela è possibile calcolare, per una data equazione di stato e una data regola di miscelazione, i valori dei parametri presenti nelle relazioni generali [51] e [55]. Risolvendo l'equazione cubica [51] si ottengono sempre tre radici: anche in questo caso le uniche che hanno un significato fisico sono quelle reali e positive. Nel caso in cui l'equazione fornisca più di una soluzione reale positiva, si considera il valore maggiore se si tratta di una miscela in fase vapore, mentre si considera il valore minore se la miscela è in fase liquida. Il valore centrale non rappresenta uno stato di equilibrio stabile e non viene quindi mai considerato. Noto il valore del coefficiente di compressibilità della miscela, Z, è immediato calcolare il volume molare della miscela, $v=ZRT/P$, e quindi il valore del coefficiente di fugacità tramite l'equazione [55].

Fugacità di fasi condensate: metodi indiretti

I metodi indiretti utilizzano come riferimento una miscela ideale, cioè una miscela per cui siano nulli gli effetti volumetrici ed entalpici di miscelazione. Ciò significa che il processo di miscelazione isobaro non è associato a una variazione del volume ed è atermico. Questa approssimazione è tanto più ragionevole quanto più i composti sono simili e quindi quando le interazioni tra molecole dello stesso tipo e di tipo diverso sono simili. Questo tipo di miscela è la più semplice miscela liquida che si possa immaginare, in quanto non è ovviamente possibile assumere, come nel caso di miscele di gas perfetti, che non esistano interazioni tra le molecole poiché devono esistere delle forze attrattive responsabili della condensazione.

Tutto questo risulta verificato se l'energia libera di Gibbs parziale molare dipende dalla composizione in modo analogo a quella di una miscela di gas perfetti:

[64] $$\bar{G}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x}) = g_i(T,P) + RT\ln x_i$$

La relazione precedente differisce da quella valida per le miscele di gas perfetti in quanto l'energia libera di Gibbs molare del composto puro, $g_i(T,P)$, non è quella nello stato di gas perfetto ma nel reale stato in cui il composto puro si trova a T e P, per esempio in fase liquida. In questo modo tutta la differenza tra il gas perfetto e la fase condensata (che nelle funzioni residue è valutata attraverso un'opportuna equazione di stato) viene compresa nel valore dell'energia libera di Gibbs dei composti puri. Questo è il principale vantaggio dell'approccio indiretto rispetto all'uso diretto di un'equazione di stato.

Il calcolo della fugacità dei composti in miscele ideali risulta particolarmente semplice. Infatti, integrando la definizione di fugacità tra lo stato di composto puro a T e P e lo stato di composto in una miscela ideale a T,P e $\boldsymbol{x}$ si ottiene

[65] $$\int_{T,P}^{T,P,\boldsymbol{x},\bullet} d\mu_i = \int_{T,P}^{T,P,\boldsymbol{x},\bullet} RTd\ln\hat{f}_i$$

$$\mu_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x}) - \mu_i(T,P) = RT\ln\frac{\hat{f}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x})}{f_i(T,P)}$$

Quest'ultima relazione, ricordando che il potenziale chimico coincide con l'energia libera di Gibbs parziale molare che, a sua volta, per un composto puro coincide con l'energia libera di Gibbs molare, può essere riscritta nella forma

$$[66] \quad \bar{G}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x}) - g_i(T,P) = RT\ln\frac{\hat{f}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x})}{f_i(T,P)}$$

Confrontando la [66] con la [64], si ricava

$$[67] \quad \hat{f}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x}) = f_i(T,P)x_i$$

Questa relazione, detta *di Lewis-Randall*, consente il calcolo della fugacità del composto in miscela sulla base del valore della fugacità del composto puro nella stessa fase e nelle stesse condizioni di temperatura e pressione della miscela, e della composizione della miscela. Dalla definizione di coefficiente di fugacità di un composto in miscela si ricava anche che

$$[68] \quad \hat{\phi}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x}) = \frac{\hat{f}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x})}{P_i} = \frac{f_i(T,P)x_i}{Px_i} = \frac{f_i(T,P)}{P} = \phi_i(T,P)$$

Ciò significa che il coefficiente di fugacità del composto in una miscela ideale coincide con quello del composto puro alla temperatura e pressione della miscela. Si ha così una notevole semplificazione anche per tutte quelle miscele in fase vapore il cui comportamento non può essere assimilato a quello di un gas perfetto, ma può viceversa essere assimilato a quello di una miscela ideale. Ciò consente di calcolare i coefficienti di fugacità dei componenti la miscela con le più semplici relazioni relative ai composti puri.

I cosiddetti metodi indiretti utilizzano come riferimento una miscela ideale e introducono quindi una grandezza che dà ragione dello scostamento del comportamento del sistema da quello di una miscela ideale, il *coefficiente di attività*, γ_i, definito come il rapporto tra la fugacità di un composto in una miscela e la fugacità del composto in una miscela ideale nelle stesse condizioni:

$$[69] \quad \gamma_i(T,P,\boldsymbol{x}) = \frac{\hat{f}_i^L(T,P,\boldsymbol{x})}{\hat{f}_i^{L\bullet}(T,P,\boldsymbol{x})} = \frac{\hat{f}_i^L(T,P,\boldsymbol{x})}{f_i^L(T,P)x_i}$$

Evidentemente, il coefficiente di attività in una miscela ideale è uguale a uno, così come quando la frazione molare di un composto tende a uno (cioè la miscela tende verso un composto puro) il relativo coefficiente di attività diviene unitario.

Il problema del calcolo delle condizioni di equilibrio è stato quindi ricondotto dal calcolo dei potenziali chimici a quello delle fugacità e ora a quello dei coefficienti di attività. I metodi indiretti risolvono il problema del calcolo dei coefficienti di attività correlandoli con l'energia libera di Gibbs della miscela. Il calcolo dell'energia libera di Gibbs coi metodi indiretti passa attraverso il calcolo dello scostamento della funzione termodinamica del fluido reale da quella di una miscela ideale, chiamato *funzione di eccesso*, $G^E=G-G^{\bullet}$. Poiché le proprietà termodinamiche di una miscela ideale sono calcolabili in modo esatto, la conoscenza dell'energia libera di Gibbs o dell'energia libera di Gibbs di eccesso fornisce le stesse informazioni.

Così come il coefficiente di fugacità viene correlato all'energia libera di Gibbs residua parziale molare, il coefficiente di attività viene correlato all'energia libera di Gibbs di eccesso parziale molare. Integrando la definizione di fugacità tra una condizione di miscela non ideale e una di miscela ideale si ottiene la relazione

$$[70] \quad \int_{T,P,\boldsymbol{x},\bullet}^{T,P,\boldsymbol{x}} d\mu_i = RT\int_{T,P,\boldsymbol{x},\bullet}^{T,P,\boldsymbol{x}} d\ln\hat{f}_i \quad \rightarrow \quad \mu_i(T,P,\boldsymbol{x}) - \mu_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x}) = RT\ln\frac{\hat{f}_i(T,P,\boldsymbol{x})}{\hat{f}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x})} = RT\ln\gamma_i$$

Ricordando che il potenziale chimico di un composto in miscela coincide con l'energia libera di Gibbs parziale molare e utilizzando la definizione di funzione di eccesso, la relazione precedente può essere riscritta come

$$[71] \quad \bar{G}_i(T,P,\boldsymbol{x}) - \bar{G}_i^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x}) = \bar{G}_i^E(T,P,\boldsymbol{x}) = RT\ln\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})$$

dalla quale risulta evidente il legame tra i coefficienti di attività e l'energia libera di Gibbs di eccesso parziale molare:

$$[72] \quad \ln\gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT}$$

Ne consegue che

$$[73] \quad \frac{G^E}{RT} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i\bar{G}_i^E}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i\frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i\ln\gamma_i$$

o, in termini molari,

$$[74] \quad \frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i\ln\gamma_i$$

Come detto in precedenza, quando la frazione molare di un composto tende a uno il suo coefficiente di attività tende anch'esso a uno. Poiché inoltre le frazioni molari di tutti gli altri composti tendono ovviamente a zero, deve valere la relazione

$$[75] \quad \frac{g^E}{RT} = 0 \quad \text{se} \quad x_i = 1 \quad i = 1,\dots,N$$

La descrizione del comportamento di miscele non ideali richiede la conoscenza dei coefficienti di attività o, equivalentemente, dell'energia libera di Gibbs di eccesso. Viceversa, anche la descrizione del comportamento di miscele ideali richiede il calcolo della fugacità del composto puro alla temperatura e pressione della miscela. Nel seguito verrà affrontato inizialmente quest'ultimo problema e più avanti si illustreranno alcuni modelli per rappresentare l'energia libera di Gibbs di eccesso.

Come già visto, l'uso di equazioni di stato di tipo cubico consente il calcolo della fugacità dei composti puri per la fase liquida coi metodi diretti. D'altro canto, le equazioni di stato sono generalmente in grado di rappresentare meglio il comportamento della fase gas rispetto a quello della fase liquida. Un approccio alternativo per il calcolo della fugacità delle fasi condensate che non richiede l'utilizzazione delle equazioni di stato per la fase condensata sfrutta la conoscenza di un'ulteriore informazione sperimentale, cioè della tensione di vapore.

In condizioni di equilibrio liquido-vapore la fugacità del composto puro nelle due fasi deve essere uguale. Inoltre, a una data temperatura le due fasi coesistono in equilibrio a un solo valore di pressione, la tensione di vapore alla temperatura assegnata, dove deve quindi valere la relazione

$$[76] \quad f^L\left[T,P^\circ\left(T\right)\right]=f^V\left[T,P^\circ\left(T\right)\right]= \\ =P^\circ\left(T\right)\phi^V\left[T,P^\circ\left(T\right)\right]$$

Quindi la fugacità del composto in fase liquida alla pressione $P°(T)$ può essere calcolata moltiplicando la tensione di vapore per il coefficiente di fugacità della fase vapore, senza cioè utilizzare l'equazione di stato per la fase condensata. Volendo calcolare il valore della fugacità a una diversa pressione (ma alla stessa temperatura) si può sfruttare la relazione generale

$$[77] \quad d\mu_T = RTd\ln f = dg_T = vdP$$

Integrando tra la tensione di vapore e una pressione generica per un composto in fase liquida si ottiene la relazione che fornisce la dipendenza della fugacità dalla pressione

$$[78] \quad f^L\left(T,P\right)=f^L\left[T,P^\circ\left(T\right)\right]\exp\left(\int_{T,P^\circ(T)}^{T,P}\frac{v^L}{RT}dP\right)$$

L'esponenziale presente in questa relazione prende il nome di *correzione di Poynting*. In condizioni lontane da quelle critiche e per variazioni di pressione non troppo elevate è possibile considerare costante il volume molare della fase condensata e la relazione precedente, insieme a quella che fornisce la fugacità della fase liquida in condizioni di equilibrio, diventa

$$[79] \quad f^L\left(T,P\right)\approx f^L\left[T,P^\circ\left(T\right)\right]\exp\left\{\frac{v^L\left[P-P^\circ(T)\right]}{RT}\right\}= \\ =P^\circ\left(T\right)\phi^V\left[T,P^\circ\left(T\right)\right]\exp\left\{\frac{v^L\left[P-P^\circ(T)\right]}{RT}\right\}$$

Questa relazione consente di calcolare la fugacità del liquido puro a qualsiasi temperatura e pressione, utilizzando un'equazione di stato solo per la fase vapore e introducendo l'ulteriore informazione sperimentale data dalla tensione di vapore. L'affidabilità di questa relazione per il calcolo della fugacità della fase liquida è quindi solitamente superiore rispetto a quella sviluppata coi metodi diretti.

Poiché il valore numerico del volume molare dei liquidi è solitamente molto piccolo, la correzione di Poynting è normalmente trascurabile per variazioni di pressione modeste. Inoltre, se il fluido in fase gas a T e $P°(T)$ si comporta come un gas perfetto, il suo coefficiente di fugacità è unitario e quindi la fugacità del liquido risulta circa uguale alla tensione di vapore: $f^L(T,P)\approx P°(T)$.

Con lo stesso procedimento è possibile ricavare un'espressione per il calcolo della fugacità di un composto solido, sfruttando ovviamente le condizioni di equilibrio solido-vapore e quindi la tensione di vapore del solido. In questo caso la relazione finale approssimata (trascurando la correzione di Poynting e approssimando il comportamento del vapore a quello del gas perfetto) diventa: $f^S(T,P)\approx P^{\circ S}(T)$, dove $P^{\circ S}(T)$ rappresenta la tensione di vapore del solido alla temperatura considerata. Questo approccio, relativamente ai composti solidi puri, risulta utile per condizioni in cui la tensione di vapore del solido non è trascurabile, come invece avviene per molti solidi. In questo caso risulta più utile un approccio diverso, anche se sempre di tipo indiretto, per calcolare la fugacità del composto in fase solida. Tale approccio consiste nel mettere in relazione la fugacità del solido con quella del liquido invece che con quella del vapore. Integrando la fugacità tra una fase solida pura e una fase liquida pura alla stessa temperatura e pressione si ottiene la relazione

$$[80] \quad \int_{T,P,L}^{T,P,S} d\mu = RT\int_{T,P,L}^{T,P,S} d\ln f \\ \mu^S\left(T,P\right)-\mu^L\left(T,P\right)=RT\ln\frac{f^S\left(T,P\right)}{f^L\left(T,P\right)}$$

Poiché il potenziale chimico per un composto puro coincide con l'energia libera di Gibbs molare, la relazione precedente diventa:

$$[81] \quad \frac{f^S\left(T,P\right)}{f^L\left(T,P\right)}=\exp\frac{g^S\left(T,P\right)-g^L\left(T,P\right)}{RT}= \\ =\exp\frac{\Delta g_{sol}\left(T,P\right)}{RT}=\exp\frac{-\Delta g_{fus}\left(T,P\right)}{RT}$$

La variazione di energia libera di Gibbs molare legata alla transizione di stato da liquido a solido (solidificazione, indicata con il pedice sol, mentre il pedice fus indica la trasformazione inversa, fusione) a una data temperatura e pressione può essere calcolata come $\Delta g_{sol}(T,P)=\Delta h_{sol}(T,P)-T\Delta s_{sol}(T,P)$. L'entalpia e l'entropia molare di solidificazione a (T,P) non possono essere misurate sperimentalmente, in quanto a una data pressione le due fasi coesistono in equilibrio solo alla temperatura di fusione e non alla temperatura generica a cui si vuole calcolare la fugacità. È però possibile calcolarne il valore mediante il percorso indicato in **fig. 4** in quanto, poiché sia l'entalpia sia l'entropia sono funzioni di stato, la loro variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale e non dalla trasformazione seguita per passare da uno stato all'altro. Ne consegue che, con riferimento sempre alla fig. 4,

$$[82] \quad \Delta h_{sol}\left(T,P\right)=\Delta h_{a\to d}=\Delta h_{a\to b}+\Delta h_{b\to c}+\Delta h_{c\to d}= \\ =\int_T^{T_f} c_P^L dT+\Delta h_{sol}(T_f)+\int_{T_f}^{T} c_P^S dT\approx \\ \approx c_P^L\left(T_f-T\right)-\Delta h_{fus}(T_f)+c_P^S\left(T-T_f\right)$$

$$[83] \quad \Delta s_{sol}\left(T,P\right)=\Delta s_{a\to d}=\Delta s_{a\to b}+\Delta s_{b\to c}+\Delta s_{c\to d}= \\ =\int_T^{T_f}\frac{c_P^L}{T}dT+\frac{\Delta h_{sol}(T_f)}{T_f}+\int_{T_f}^{T}\frac{c_P^S}{T}dT\approx \\ \approx c_P^L\ln\left(\frac{T_f}{T}\right)-\frac{\Delta h_{fus}(T_f)}{T_f}+c_P^S\ln\frac{T}{T_f}$$

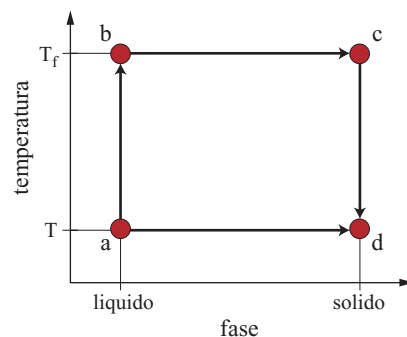



fig. 4. Percorso per il calcolo dell'entalpia e dell'entropia molare di solidificazione a (T,P). T_f è la temperatura di fusione alla pressione P.

e quindi

$$[84] \quad \Delta g_{sol}(T,P) = -\Delta h_{fus}\left(1-\frac{T}{T_f}\right)+ \\ +\left(c_P^L - c_P^S\right)\left(T_f - T - T\ln\frac{T_f}{T}\right)$$

La fugacità di un composto in fase solida risulta quindi calcolabile sulla base della fugacità del composto puro in fase liquida (che può essere calcolata come discusso in precedenza)

$$[85] \quad f^S(T,P) = f^L(T,P)\exp\left[\frac{\Delta h_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T}\right)+ \\ +\frac{c_P^L - c_P^S}{R}\left(\frac{T_f}{T}-1-\ln\frac{T_f}{T}\right)\right]\approx \\ \approx f^L(T,P)\exp\left[\frac{\Delta h_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

In questa relazione la differenza tra i calori specifici molari del liquido e del solido risulta solitamente piccola e il secondo termine dell'esponenziale è quindi spesso trascurabile rispetto al primo termine contenente l'entalpia di fusione.

Se il comportamento della miscela non è ideale, per rappresentarne il comportamento oltre al valore della fugacità del composto puro è necessario conoscere anche il valore dei coefficienti di attività. Questo viene solitamente ottenuto utilizzando dei modelli di energia libera di Gibbs di eccesso opportunamente tarati su dati sperimentali di miscele a due componenti. Analogamente a quanto di solito accade con le equazioni di stato, i parametri presenti in tali modelli tengono infatti solitamente conto solo delle interazioni a due corpi.

La misura sperimentale dei coefficienti di attività può essere fatta utilizzando un'opportuna equazione di stato per i fluidi puri in fase vapore ed effettuando misure $P-v-T-\boldsymbol{x}$ della miscela binaria in condizioni di equilibrio liquido-vapore. Considerando un recipiente che contiene una miscela separata in una fase liquida e in una fase vapore in condizioni di equilibrio, è possibile infatti misurare la temperatura, la pressione e la composizione di entrambe le fasi.

Se il sistema è in equilibrio deve essere soddisfatta la relazione generale di equilibrio tra le due fasi

$$[86] \quad \hat{f}_i^V(T,P,\boldsymbol{y}) = \hat{f}_i^L(T,P,\boldsymbol{x}) \quad \rightarrow \\ \rightarrow \quad Py_i\hat{\phi}_i^V(T,P,\boldsymbol{y}) = f_i^L(T,P)x_i\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})$$

Note da misure sperimentali T e P, la composizione in fase liquida $\boldsymbol{x}$ e la composizione in fase di vapore $\boldsymbol{y}$, è possibile calcolare, utilizzando un'opportuna equazione di stato, la fugacità del composto nella miscela in fase vapore come discusso in precedenza. Analogamente, nota la tensione di vapore, è possibile calcolare la fugacità del composto puro in fase liquida coi metodi indiretti. Nota sperimentalmente anche la composizione della fase liquida $\boldsymbol{x}$, la relazione precedente consente quindi il calcolo dei coefficienti di attività da grandezze misurabili. Per esempio, se la fase vapore si comporta come un gas perfetto e la correzione di Poynting è trascurabile, la relazione precedente fornisce la seguente equazione per il calcolo dei coefficienti di attività a partire da valori di grandezze misurabili:

$$[87] \quad \gamma_i(T,P,\boldsymbol{x}) = \frac{Py_i}{P_i^0(T)x_i}$$

I valori dei coefficienti di attività misurati devono poi essere interpretati da adeguati modelli che ne rappresentino la dipendenza da temperatura, pressione e composizione. Mentre la dipendenza dalla pressione è solitamente debole, quella dalla temperatura e dalla composizione è molto più marcata.

Sono stati sviluppati diversi modelli per rappresentare la dipendenza dell'energia libera di Gibbs di eccesso (e quindi dei coefficienti di attività) dalla composizione. Alcuni risultano essenzialmente empirici, altri viceversa hanno basi teoriche.

Considerando il semplice caso di una miscela con due componenti (in cui quindi il vincolo stechiometrico impone $x_2=1-x_1$), un semplice modello in grado di rispettare il vincolo dato dall'equazione [75] è $g^E/(RT)=x_1x_2F(\boldsymbol{x})$, dove con $F(\boldsymbol{x})$ si indica una funzione generica della composizione. Una forma della $F(\boldsymbol{x})$ molto flessibile è la seguente, nota come *espansione di Redlich-Kister*:

$$[88] \quad F(\boldsymbol{x}) = \frac{g^E}{x_1x_2RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \ldots$$

Considerando un diverso numero di termini nella relazione precedente si ottengono diversi modelli di coefficienti di attività. Se tutti i termini sono nulli, l'energia libera di Gibbs di eccesso è nulla e si ritrova il caso di una miscela ideale. Se solo il primo termine è diverso da zero si ottiene la relazione $g^E/(x_1x_2RT)=B$, da cui si può ricavare (modello di Margules a un parametro) l'espressione dei coefficienti di attività utilizzando la [72]:

$$[89] \quad \ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial\left(ng^E/RT\right)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = Bx_2^2 \\ \ln\gamma_2 = \left[\frac{\partial\left(ng^E/RT\right)}{\partial n_2}\right]_{T,P,n_1} = Bx_1^2$$

L'andamento previsto da questo modello in funzione di x_1 è mostrato in **fig. 5**. Si nota che $g^E/(x_1x_2RT)$ è ovviamente costante

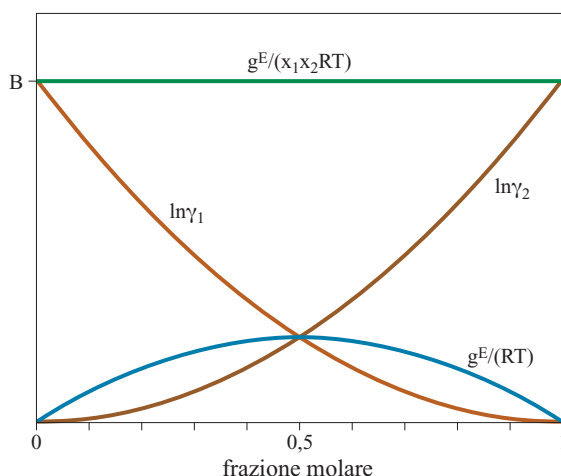



fig. 5. Andamento delle diverse funzioni correlate all'energia libera di Gibbs di eccesso secondo il modello di Margules a un parametro.

e pari a B, mentre g^E/RT è simmetrica rispetto a $x_1=0{,}5$ e gli andamenti dei due coefficienti di attività sono speculari. Il parametro B rappresenta le interazioni a due corpi e può quindi essere stimato per confronto coi dati misurati sperimentalmente per una miscela a due componenti. Se $B>0$ anche g^E e $\ln\gamma_i$ sono positivi; si dice che il sistema mostra una deviazione positiva dal comportamento di miscela ideale. Analogamente, se $B<0$ anche g^E e $\ln\gamma_i$ sono negativi e si dice che il sistema mostra una deviazione negativa dal comportamento di miscela ideale. I valori dei coefficienti di attività a diluizione infinita (cioè in una miscela in cui la frazione molare del composto tende a zero) risultano entrambi uguali a B. È possibile infatti dimostrare che la funzione $g^E/(x_1x_2RT)$ rimane finita anche per $x_1=0$ o $x_2=0$; in particolare risulta che $\lim_{x_1\to 0}(g^E/x_1x_2RT)=\ln\gamma_1^\infty$ e $\lim_{x_2\to 0}(g^E/x_1x_2RT)=\ln\gamma_2^\infty$.

Se i primi due termini dell'espansione di Redlich-Kister sono diversi da zero si ottiene la relazione

$$[90]\qquad \frac{g^E}{x_1x_2RT}=B+C\left(x_1-x_2\right)=A_{21}x_1+A_{12}x_2$$

dove $A_{12}=B-C$ e $A_{21}=B+C$. In questo caso $g^E/(x_1x_2RT)$ non è più costante, ma risulta lineare in x_1. Da questa relazione utilizzando la [72] si ricava (modello di Margules a due parametri):

$$[91]\qquad \begin{aligned}\ln\gamma_1&=x_2^2\left[A_{12}+2\left(A_{21}-A_{12}\right)x_1\right]\\ \ln\gamma_2&=x_1^2\left[A_{12}+2\left(A_{21}-A_{12}\right)x_2\right]\end{aligned}$$

Il valore dei coefficienti di attività a diluizione infinita risulta pari a $\ln\gamma_1^\infty=A_{12}$ e $\ln\gamma_2^\infty=A_{21}$. Tale modello è solitamente utilizzato per sistemi simmetrici, cioè tali che $A_{12}\approx A_{21}$. Se $A_{12}=A_{21}$ il modello di Margules a due parametri degenera nel modello di Margules a un parametro.

Sono stati sviluppati anche modelli di energia libera di eccesso di Gibbs cercando di rappresentare il comportamento delle miscele liquide sulla base delle forze di interazione tra le molecole. Un esempio di tale approccio è quello sviluppato da Johannes Jacobus van Laar, un allievo di van der Waals. Questo approccio assume che sia il volume sia l'entropia di eccesso siano nulle (le soluzioni che soddisfano questi requisiti vennero in seguito chiamate da Joel Henry Hildebrand *soluzioni regolari*). Grazie a tali ipotesi, l'energia libera di eccesso di Gibbs è uguale all'energia interna di eccesso che si può stimare utilizzando l'equazione di stato di van der Waals

$$[92]\qquad g^E=\frac{x_1x_2b_1b_2}{x_1b_1+x_2b_2}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1}-\frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2$$

ottenendo così le seguenti relazioni per i coefficienti di attività:

$$[93]\qquad \ln\gamma_1=\frac{A}{\left(1+\dfrac{A}{B}\dfrac{x_1}{x_2}\right)^2}\qquad \ln\gamma_2=\frac{B}{\left(1+\dfrac{B}{A}\dfrac{x_2}{x_1}\right)^2}$$

I parametri A e B dipendono dalla temperatura e dai parametri di van der Waals dei composti puri, a e b

$$[94]\qquad A=\frac{b_1}{RT}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1}-\frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2\qquad B=\frac{b_2}{RT}\left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1}-\frac{\sqrt{a_2}}{b_2}\right)^2$$

Questo modello consente di prevedere i coefficienti di attività sulla base di parametri relativi ai soli composti puri. Ovviamente però un approccio di questo tipo risente di tutte le limitazioni insite nell'utilizzazione di un'equazione di stato (oltretutto poco efficace come quella di van der Waals) per rappresentare il comportamento di una fase condensata. Di conseguenza, le previsioni del modello di van Laar non sono particolarmente buone; per esempio, il fatto che i parametri A e B siano positivi implica che il modello è in grado di prevedere solo deviazioni positive dal comportamento di miscela ideale. D'altro canto, il modello di van Laar viene spesso utilizzato per correlare i dati sperimentali (ottenendo quindi i valori dei parametri A e B non dalle relazione precedenti, ma per confronto con dati sperimentali di miscele a due componenti) di sistemi non simmetrici per cui $A/B\leq 2$, anche se non è in grado di rappresentare sistemi in cui $\ln\gamma_i$ presenta un minimo o un massimo in funzione di x_i.

I limiti dovuti all'utilizzazione dell'equazione di stato di van der Waals sono stati in seguito rimossi nei lavori di George Scatchard e di Hildebrand introducendo il cosiddetto parametro di solubilità, δ, definito come la radice quadrata della densità di energia coesiva

$$[95]\qquad \delta_i=\sqrt{\frac{\Delta u_i^{ev}}{v_i}}$$

in cui compare un parametro caratteristico della fase condensata, Δu_i^{ev}, che consiste nella variazione di energia interna necessaria per la completa evaporazione di una mole di liquido saturo puro fino allo stato di gas perfetto. Questo valore può essere approssimato con l'entalpia molare di evaporazione. La relazione che si ottiene per i coefficienti di attività di una miscela, introducendo la frazione volumetrica $\Phi_i=x_iv_i/\sum_{j=1}^N x_jv_j$ e un parametro di solubilità medio $\bar{\delta}=\sum_{i=1}^N\delta_i\Phi_i$ (modello di Hildebrand), è la seguente:

$$[96]\qquad \ln\gamma_i=\frac{v_i}{RT}\left(\delta_i-\bar{\delta}\right)^2$$

Questo modello assume nella sua derivazione delle regole di miscelazione per i parametri relativi alle interazioni a due corpi di tipo quadratico, ritenendo quindi implicitamente dominanti le forze intermolecolari di dispersione di London. Il modello risulta quindi utile per stimare i coefficienti di attività di soluzioni di composti non polari. Le previsioni di questo modello, per quanto riguarda i coefficienti di attività, sono spesso superiori alle attese grazie alla cancellazione degli errori che si ha nella rappresentazione dell'energia libera di Gibbs di eccesso.

Lo stato liquido può essere visto come una situazione intermedia tra la fase solida e quella vapore. Una teoria dei liquidi può quindi essere sviluppata partendo da equazioni di stato per i gas e introducendo delle modificazioni per rappresentare il comportamento della fase liquida (come nei modelli di van Laar o Hildebrand), oppure approssimando il comportamento della fase liquida come quello di un solido in cui le molecole sono libere di muoversi, ma tendono a permanere in una piccola regione dello spazio. Una delle prime applicazioni di questo approccio ha riguardato le miscele di composti con dimensioni

marcatamente differenti, quali per esempio le soluzioni di polimeri in solvente. Assumendo che sia nulla l'entalpia di eccesso (le miscele che soddisfano questo vincolo sono chiamate *soluzioni atermiche*), Paul John Flory e Maurice Loyal Huggins hanno ottenuto la seguente relazione per i coefficienti di attività del solvente in una miscela solvente-polimero:

$$\ln\gamma_1 = \ln\left[1-\left(1-\frac{1}{m}\right)\Phi_2\right]+\left(1-\frac{1}{m}\right)\Phi_2 \tag{97}$$

dove m è un parametro caratteristico delle dimensioni relative delle molecole, in genere assunto uguale al rapporto tra il volume molare del polimero e del solvente. Per soluzioni non perfettamente atermiche la relazione precedente viene solitamente modificata introducendo un parametro semiempirico, detto *parametro di interazione di Flory*, χ:

$$\ln\gamma_1 = \ln\left[1-\left(1-\frac{1}{m}\right)\Phi_2\right]+\left(1-\frac{1}{m}\right)\Phi_2+\chi\Phi_2^2 \tag{98}$$

Questo approccio è stato modificato in seguito da G.M. Wilson, in modo essenzialmente semiempirico, per tener conto non solo delle differenti dimensioni delle molecole, ma anche delle diverse interazioni intramolecolari, introducendo il concetto di composizione locale. Tale composizione è diversa dalla composizione media della miscela a causa delle forze a corto raggio e delle orientazioni non casuali delle molecole. La relazione che così si ottiene (modello di Wilson) per i coefficienti di attività è la seguente:

$$\ln\gamma_i = 1-\ln\left(\sum_{j=1}^{N}x_j\Lambda_{ij}\right)-\sum_{k=1}^{N}\frac{x_k\Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{N}x_j\Lambda_{kj}} \tag{99}$$

I parametri del modello, $\Lambda_{ii}=1$ e $\Lambda_{ij}\neq\Lambda_{ji}$, dipendono dalla temperatura attraverso una relazione approssimata che coinvolge i volumi molari dei composti puri

$$\Lambda_{ij} \approx \frac{v_i}{v_j}\exp\left(-\frac{a_{ij}}{RT}\right) \tag{100}$$

dove a_{ij} è una costante indipendente dalla temperatura. Si noti che come al solito queste relazioni contengono, anche per una miscela con N componenti, solo parametri binari, relativi cioè a coppie di composti. Tali parametri possono essere stimati per confronto con dati sperimentali relativi a miscele di due composti. Il modello di Wilson non è in grado di rappresentare sistemi in cui $\ln\gamma_i$ presenti un minimo o un massimo o sistemi in cui si abbia smiscelazione (v. oltre).

Sulla scia del modello di Wilson sono state sviluppate altre relazioni, quali il modello NRTL (Non Random Two Liquid) e UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) sviluppati dalla scuola di John M. Prausnitz. Le relazioni del modello UNIQUAC per i coefficienti di attività sono

$$\ln\gamma_i = 1-J_i+\ln J_i-5q_i\left[1-\frac{J_i}{L_i}+\ln\left(\frac{J_i}{L_i}\right)\right]+ q_i\left(1-\ln s_i-\sum_{j=1}^{N}\theta_j\frac{\tau_{ij}}{s_j}\right) \tag{101}$$

con

$$J_i=\frac{r_i}{\sum_{j=1}^{N}r_jx_j} \tag{102}$$

$$L_i=\frac{q_i}{\sum_{j=1}^{N}q_jx_j}$$

$$s_i=\sum_{j=1}^{N}\theta_j\tau_{ji}$$

$$\tau_{ji}=\exp\left[-\frac{\left(u_{ji}-u_{ii}\right)}{RT}\right]$$

$$\theta_i=\frac{q_ix_i}{\sum_{j=1}^{N}q_jx_j}$$

I parametri presenti in questo modello da tarare su dati sperimentali di miscele a due componenti sono $(u_{ji}-u_{ii})$, mentre i parametri r_i e q_i sono relativi ai composti puri. Il modello NRTL non presenta particolari vantaggi per miscele moderatamente non ideali, ma è in grado di prevedere adeguatamente il comportamento di miscele fortemente non ideali o parzialmente miscibili. Il modello UNIQUAC è applicabile anche a miscele di composti con grandi differenze nelle dimensioni molecolari.

2.5.5 Equilibrio liquido-vapore

Se in un sistema multifase sono presenti solo due componenti la varianza è pari a $\mathcal{V}=4-F$ e quindi, poiché nel sistema deve essere presente almeno una fase, il suo valore massimo è pari a 3. Ne consegue che lo stato intensivo del sistema può essere rappresentato graficamente su di un diagramma tridimensionale T-P-x_1 (o y_1). Ciò facilita l'illustrazione dei principali comportamenti qualitativi del sistema ed è il motivo per cui nel seguito si discuteranno, a titolo di esempio, sistemi a due componenti.

Nelle regioni monofase (liquido o vapore) la varianza è pari a tre e quindi si devono assegnare tre variabili intensive

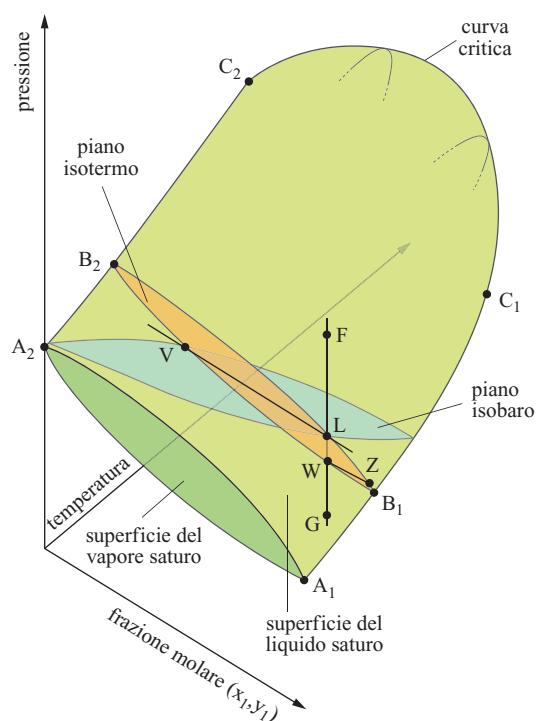



fig. 6. Diagramma di fase T-P-x_1 (o y_1) per una miscela a due componenti.

(tra T, P, x_1 o y_1) per identificare un punto nello spazio T-P-x_1 (o y_1) rappresentativo di uno stato intensivo monofase. Per esempio, il punto F in **fig. 6** rappresenta una miscela liquida sottoraffreddata, mentre il punto G una miscela vapore surriscaldata.

In presenza di due fasi in equilibrio la varianza è uguale a 2 e quindi, assegnate due variabili intensive, la terza deve essere fissata. Questo implica che nello spazio T-P-x_1 (o y_1) deve esistere una superficie che rappresenta il luogo dei punti di equilibrio bifase. Tale superficie è analoga alle linee che separano le regioni di esistenza delle diverse fasi nel diagramma T-P di un fluido puro e consente, una volta fissate due variabili (per esempio T e x_1) di identificare il valore della terza variabile (in questo caso, la pressione a cui la miscela liquida di composizione x_1 alla temperatura T è in equilibrio col suo vapore). Poiché sull'asse della composizione vengono riportate sia la composizione della fase liquida (x_1) sia quella della fase vapore (y_1), esistono due superfici, l'una relativa al liquido saturo (cioè al liquido in equilibrio col proprio vapore) che lega le tre variabili T-P-x_1 in condizioni di equilibrio, e l'altra relativa al vapore saturo (cioè al vapore in equilibrio col proprio liquido) che correla le tre variabili T-P-y_1 in condizioni di equilibrio. Nel diagramma di fig. 6, la superficie superiore è quella del liquido saturo, mentre quella inferiore è del vapore saturo. La regione di spazio compresa tra le due superfici rappresenta la regione delle miscele bifase. Non può esistere nessuna fase in uno stato intensivo caratterizzato da un punto all'interno di tale regione. Se si miscelano i due composti in proporzioni tali da ricadere, a una certa temperatura e pressione, all'interno di tale regione, essi si ripartiscono, alla stessa temperatura e pressione, tra una fase liquida e una vapore con composizione diversa e giacenti sulle due superfici del liquido e del vapore saturo, rispettivamente.

I piani verticali a $x_1=0$ e $x_1=1$ rappresentano il composto 2 puro e il composto 1 puro, rispettivamente. La curva $A_2B_2C_2$ rappresenta quindi la curva della tensione di vapore del composto 2, mentre la curva $A_1B_1C_1$ rappresenta la curva della tensione di vapore del composto 1. I punti C_1 e C_2 sono i punti critici del composto 1 e 2, rispettivamente. La curva C_1C_2 rappresenta invece il luogo dei punti critici della miscela, definiti come i punti in cui le proprietà delle miscele liquide e vapore in equilibrio diventano identiche.

Il fatto che le due superfici del vapore e del liquido saturo siano differenti implica che una miscela con una data composizione e pressione bolle a una temperatura differente da quella a cui una miscela vapore con la stessa composizione e pressione condensa. In altri termini, il punto di bolla (definito come la temperatura o la pressione a cui si forma la prima bolla di vapore in seno al liquido) e il punto di rugiada (definito come la temperatura o la pressione a cui si forma la prima goccia di liquido in seno al vapore) solitamente sono diversi.

Si consideri una miscela liquida sottoraffreddata caratterizzata dal punto F in fig. 6 e si riduca la pressione in modo isotermo in un sistema chiuso. La composizione ovviamente non cambia (almeno finché è presente una sola fase) e la trasformazione è rappresentata da una linea verticale. Quando la pressione raggiunge il valore del punto L incontra la superficie del liquido saturo e si forma la prima bolla di vapore. Il valore della pressione in questo punto rappresenta la pressione di bolla (solitamente indicata con P_b, dall'inglese *bubble*) di quella miscela a quella temperatura. La bolla di vapore che si forma, essendo in equilibrio con la miscela liquida caratterizzata dal punto L, dovrà avere la stessa temperatura e pressione e dovrà giacere sulla superficie del vapore saturo: sarà quindi caratterizzata dal punto V. Le linee che uniscono due fasi in equilibrio (come la linea LV) vengono chiamate *linee conodali* (o, con termine anglosassone, *tie lines*). Riducendo ancora la pressione fino a incontrare la superficie del vapore saturo nel punto W tutta la miscela risulta vaporizzata tranne un'ultima goccia di liquido. Il valore della pressione in questo punto rappresenta la pressione di rugiada (solitamente indicata con P_d, dall'inglese *dew*) di quella miscela a quella temperatura. Analogamente al punto di bolla, la goccia di liquido, essendo in equilibrio con la miscela vapore caratterizzata dal punto W, dovrà avere la stessa temperatura e pressione della fase vapore e dovrà giacere sulla superficie del liquido saturo: sarà quindi caratterizzata dal punto Z. Riducendo ancora la pressione si entra nella regione monofase del vapore surriscaldato (punto G).

Questo comportamento può anche essere visualizzato su di un diagramma bidimensionale isotermo o uno isobaro, ottenuti sezionando il diagramma T-P-x_1 (o y_1) rispettivamente con un piano verticale a temperatura costante o con un piano orizzontale a pressione costante. Si ottengono diagrammi di fase che possono avere forme diverse, una delle quali, caratteristica di una miscela ideale, è riportata in **fig. 7**.

L'evaporazione isoterma di una miscela liquida sottoraffreddata, caratterizzata dal punto F in fig. 7, con composizione x_F, segue un andamento del tutto simile a quello precedentemente illustrato. Abbassando la pressione isotermicamente, il sistema raggiunge la curva del liquido saturo (punto L) e si forma la prima bolla di vapore. La bolla di vapore che si forma, essendo in equilibrio con la miscela liquida caratterizzata dal punto L, dovrà avere la stessa pressione e dovrà giacere sulla curva del vapore saturo: sarà quindi caratterizzata dal punto V, con composizione y_V. Riducendo ancora la pressione si arriva al punto M che si trova tra le curve del liquido saturo e del vapore saturo: non può quindi esistere una sola fase in queste condizioni. Il sistema si separa in due fasi che, essendo in equilibrio, sono collegate da una linea conodale orizzontale passante per il punto M. La composizione delle due fasi è rappresentata per il vapore saturo dal

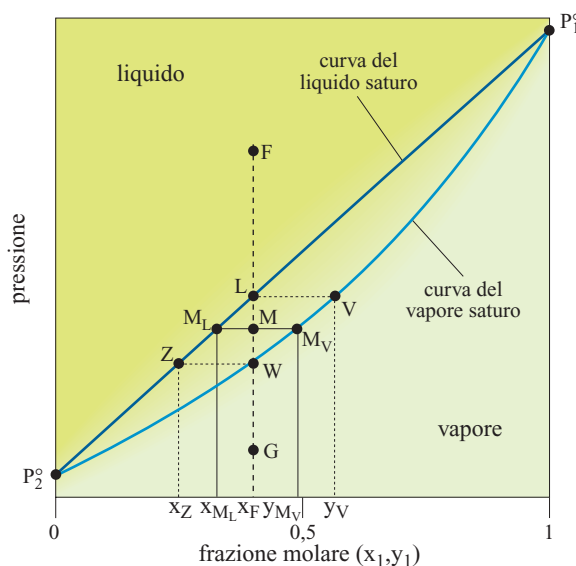



fig. 7. Diagramma di fase isotermo P-x_1 (o y_1) per una miscela ideale a due componenti.

punto M_V (di composizione y_{M_V}) e per il liquido saturo dal punto M_L (di composizione x_{M_L}). Riducendo ancora la pressione si arriva a incontrare la curva del vapore saturo nel punto W, dove tutta la miscela risulta vaporizzata tranne un'ultima goccia di liquido. Analogamente al punto di bolla, la goccia di liquido, essendo in equilibrio con la miscela vapore caratterizzata dal punto W, dovrà avere la stessa pressione e dovrà giacere sulla curva del liquido saturo: sarà quindi caratterizzata dal punto Z con composizione x_Z. Riducendo ancora la pressione si entra nella regione monofase del vapore surriscaldato, rappresentato dal punto G.

Da questo stesso diagramma è anche immediato identificare la tensione di vapore alla temperatura considerata dei due composti, P_1° e P_2°; si nota che in questo caso il composto 1 risulta essere il più volatile, cioè quello caratterizzato dalla tensione di vapore più elevata.

In maniera assolutamente analoga un percorso di evaporazione isobara di una miscela può essere visualizzato su un diagramma bidimensionale isobaro ottenuto sezionando il diagramma T-P-x_1 (o y_1) con un piano orizzontale a pressione costante. Aumentando la temperatura (per i diagrammi isotermi) o la pressione (per quelli isobari) le curve di equilibrio traslano a mano a mano verso l'alto. Quando viene superata la temperatura (per i diagrammi isotermi) o la pressione (per quelli isobari) critica del composto 1 (assumendo che il composto 1 sia caratterizzato da un valore di temperatura e pressione critica inferiore rispetto al composto 2), le curve di equilibrio non si possono più estendere fino al limite $x_1=1$, ma si interrompono prima, come illustrato in **fig. 8** per un diagramma isobaro. Il punto critico della miscela è caratterizzato dall'avere tangente orizzontale (punto C in fig. 8) poiché le linee conodali, che collegano le due fasi in equilibrio, sono segmenti orizzontali. Se la temperatura (o la pressione) è superiore al valore critico di entrambi i composti, le curve di equilibrio non raggiungono neanche il valore $x_1=0$.

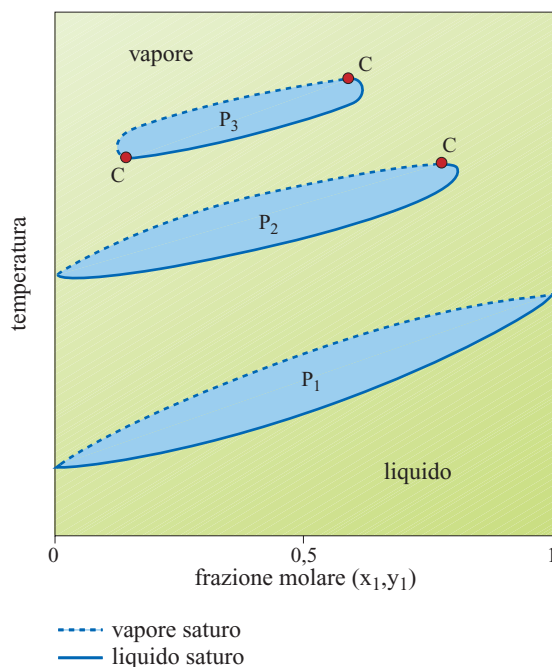



fig. 8. Diagramma di fase isobaro T-x_1 (o y_1) a diverse pressioni ($P_3>P_{C2}>P_2>P_{C1}>P_1$) per una miscela a due componenti.

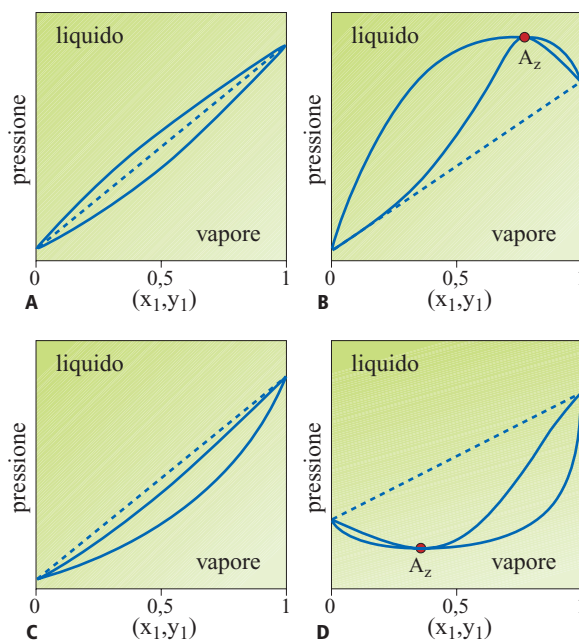



fig. 9. Diagrammi di fase isotermi P-x_1 (o y_1) per miscele non ideali a due componenti. La linea tratteggiata rappresenta la curva di bolla di una miscela ideale. A_z rappresenta il punto azeotropico.

Il diagramma isotermo riportato in fig. 7 si riferisce a una miscela liquida ideale e a una miscela gassosa che si comporta come un gas perfetto. Per queste miscele (v. oltre) la pressione di bolla varia linearmente con la frazione molare e quindi la curva del liquido saturo su un diagramma P-x_1 risulta essere un segmento di retta che congiunge i valori della tensione di vapore dei composti puri. Se il comportamento della miscela liquida risulta non ideale, la curva della pressione di bolla non è più lineare. Se il sistema mostra delle deviazioni positive dal comportamento di miscela ideale, la curva di bolla si trova al di sopra della relazione lineare, come mostrato nella **fig. 9 A**. Quando tale deviazione diventa abbastanza grande rispetto alla differenza tra le tensioni di vapore dei composti puri, la curva di bolla presenta un massimo, come mostrato nella **fig. 9 B**. In questo caso, anche la curva di rugiada presenta un massimo nello stesso punto dove la composizione delle due fasi risulta essere uguale. In questo punto, chiamato *azeotropo*, la curva di bolla e quella di rugiada presentano la stessa tangente orizzontale. Un discorso assolutamente duale vale nel caso di deviazioni negative dal comportamento di miscela ideale, come illustrato nelle **figg. 9 C** e **9 D**.

Deviazioni positive dal comportamento di miscela ideale si riscontrano quando, a livello molecolare, le forze di attrazione intermolecolari tra molecole uguali sono più intense di quelle tra molecole diverse. Ne consegue che l'azeotropo risulta essere più volatile di entrambi i composti puri. Dualmente, vale un'analoga considerazione per le deviazioni negative.

Comportamenti simili sono riscontrabili anche nei diagrammi T-x_1 (o y_1). Ovviamente, gli azeotropi di minima pressione appaiono come azeotropi di massima temperatura, e viceversa.

In generale, per un sistema contenente due fasi e N componenti è necessario assegnare N variabili intensive per poter

calcolare le rimanenti N variabili intensive utilizzando le N relazioni di equilibrio. Da un punto di vista applicativo, assegnata la composizione di una fase e la temperatura (o la pressione), si vogliono calcolare la pressione (o la temperatura) a cui quella fase bolle (se liquida) o condensa (se vapore) e la composizione della prima bolla (o goccia) dell'altra fase in equilibrio che si forma. Come discusso in precedenza, la soluzione di questo problema passa attraverso la risoluzione, nei casi più semplici analitica, altrimenti numerica, del sistema di equazioni algebriche formato dalle relazioni [32] e da una delle relazioni [33], quella relativa alla fase di cui non si conosce la composizione. Così, per il calcolo del punto di bolla si conosce la composizione della fase liquida e quindi si utilizza la $\sum_{i=1}^{N} y_i = 1$, mentre per il calcolo dei punti di rugiada si conosce la composizione della fase vapore e quindi si utilizza la $\sum_{i=1}^{N} x_i = 1$.

Se la pressione del sistema è medio-bassa risulta solitamente conveniente utilizzare un metodo indiretto per la valutazione della fugacità in fase liquida e un metodo diretto per la valutazione della fugacità in fase vapore. Questo approccio prende solitamente il nome di *approccio* γ-ϕ. La relazione fondamentale di equilibrio per il caso liquido-vapore diventa quindi

$$[103] \quad P y_i \hat{\phi}_i^V (T, P, \boldsymbol{y}) = P_i^o(T) \phi_i^V \left[T, P_i^o(T)\right] \cdot \exp\left\{\frac{v_i^L \left[P - P_i^o(T)\right]}{RT}\right\} x_i \gamma_i (T, P, \boldsymbol{x})$$

Questa relazione viene spesso riscritta introducendo il cosiddetto fattore K, definito come il rapporto tra le frazioni molari nelle due fasi:

$$[104] \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o(T) \phi_i^V \left[T, P_i^o(T)\right]}{P \hat{\phi}_i^V (T, P, \boldsymbol{y})} \cdot \exp\left\{\frac{v_i^L \left[P - P_i^o(T)\right]}{RT}\right\} \gamma_i (T, P, \boldsymbol{x})$$

I coefficienti di fugacità, tutti relativi alla fase vapore, possono essere calcolati utilizzando un'equazione di stato mentre i coefficienti di attività possono essere calcolati con opportuni modelli di energia libera di Gibbs di eccesso, come discusso in precedenza.

Questo approccio è solitamente utilizzato per sistemi a bassa e media pressione in quanto in questo caso la correzione di Poynting è in generale trascurabile, $\exp\{v_i^L [P - P_i^o(T)]/RT\} \approx 1$, e il rapporto tra i coefficienti di fugacità è spesso prossimo a uno, $\hat{\phi}_i^V(T, P, \boldsymbol{y})/\phi_i^V[T, P_i^o(T)] \approx 1$. Quest'ultima approssimazione è spesso valida anche se le fasi vapore singolarmente non sono assimilabili a un gas perfetto. La relazione di equilibrio si semplifica quindi nell'espressione

$$[105] \quad P y_i \approx P_i^o(T) x_i \gamma_i (T, P, \boldsymbol{x})$$

Se la miscela liquida è ideale, questa relazione si semplifica ulteriormente in quanto i coefficienti di attività sono unitari

$$[106] \quad P y_i \approx P_i^o(T) x_i$$

Quest'ultima relazione è nota come *legge di Raoult*. Per questo, la relazione [105] viene spesso indicata come legge di Raoult modificata. La legge di Raoult rappresenta il massimo livello di semplificazione della relazione di equilibrio liquido-vapore. Livelli intermedi di semplificazione sono riassunti in **tab. 2** in termini di relazioni di equilibrio e in **tab. 3** in termini di fattore K. Queste relazioni possono essere utilizzate per risolvere il problema dell'equilibrio tra le fasi liquida e vapore sopra trattate.

Per il calcolo del punto di bolla è data la composizione della fase liquida, $\boldsymbol{x}$, e quindi si utilizza la relazione stechiometrica per la fase vapore, $\sum_{i=1}^{N} y_i = 1$, insieme a una delle relazioni riportate in tab. 2 per ciascun composto presente nella miscela. Il caso più semplice è rappresentato dalla legge di Raoult. In questo caso il sistema da risolvere diventa

$$[107] \quad \begin{cases} P y_i = P_i^o(T) x_i \\ \sum_{i=1}^{N} y_i = 1 \end{cases}$$

tab. 2. Relazioni di equilibrio liquido-vapore a diversi livelli di approssimazione

Ipotesi	Relazione di equilibrio
Nessuna	$P y_i \hat{\phi}_i^V (T, P, \boldsymbol{y}) = P_i^o(T) \phi_i^V \left[T, P_i^o(T)\right] \exp\left\{\frac{v_i^L \left[P - P_i^o(T)\right]}{RT}\right\} x_i \gamma_i (T, P, \boldsymbol{x})$
Correzione di Poynting trascurabile	$P y_i \hat{\phi}_i^V (T, P, \boldsymbol{y}) = P_i^o(T) \phi_i^V \left[T, P_i^o(T)\right] x_i \gamma_i (T, P, \boldsymbol{x})$
Correzione di Poynting trascurabile e miscela gassosa ideale	$P y_i \phi_i^V (T, P) = P_i^o(T) \phi_i^V \left[T, P_i^o(T)\right] x_i \gamma_i (T, P, \boldsymbol{x})$
Correzione di Poynting trascurabile e gas perfetto (o rapporto tra i coefficienti di fugacità unitario)	$P y_i = P_i^o(T) x_i \gamma_i (T, P, \boldsymbol{x})$
Correzione di Poynting trascurabile, miscela liquida ideale e gas perfetto (o rapporto tra i coefficienti di fugacità unitario)	$P y_i = P_i^o(T) x_i$

tab. 3. Espressioni del fattore K per l'equilibrio liquido-vapore a diversi livelli di approssimazione

Ipotesi	Fattore $K_i = y_i/x_i$
Nessuna	$\dfrac{P_i^o(T)\phi_i^V\left[T,P_i^o(T)\right]\exp\left\{\dfrac{v_i^L\left[P-P_i^o(T)\right]}{RT}\right\}\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})}{P\hat{\phi}_i^V(T,P,\boldsymbol{y})}$
Correzione di Poynting trascurabile	$\dfrac{P_i^o(T)\phi_i^V\left[T,P_i^o(T)\right]\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})}{P\hat{\phi}_i^V(T,P,\boldsymbol{y})}$
Correzione di Poynting trascurabile e miscela gassosa ideale	$\dfrac{P_i^o(T)\phi_i^V\left[T,P_i^o(T)\right]\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})}{P\phi_i^V(T,P)}$
Correzione di Poynting trascurabile e gas perfetto (o rapporto tra i coefficienti di fugacità unitario)	$\dfrac{P_i^o(T)\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})}{P}$
Correzione di Poynting trascurabile, miscela liquida ideale e gas perfetto (o rapporto tra i coefficienti di fugacità unitario)	$\dfrac{P_i^o(T)}{P}$

Questo sistema può essere manipolato algebricamente per ottenere una sola equazione in una sola incognita, più agevole da risolvere rispetto a un sistema di $N+1$ equazioni algebriche. Ricavando dalla prima relazione il valore di y_i e sostituendolo nella seconda relazione si ricava l'equazione

$$[108]\quad \sum_{i=1}^{N}\frac{P_i^o(T)x_i}{P}-1=0$$

che rappresenta un'equazione nell'incognita temperatura di bolla (se è data la pressione) o pressione di bolla (se è data la temperatura). In particolare, se la temperatura è fissata, questa relazione fornisce in modo esplicito la pressione di bolla come media pesata sulle frazioni molari delle tensioni di vapore alla temperatura assegnata: $P=\sum_{i=1}^{N}P_i^o(T)x_i$. Se invece è fissata la pressione, la relazione precedente rappresenta un'equazione algebrica non lineare nell'incognita temperatura che compare nell'espressione della tensione di vapore, solitamente con espressioni tipo Antoine: $P_i^o(T)=A_i+B_i/(C_i+T)$. Questa equazione algebrica non lineare deve essere risolta numericamente. Note la pressione e la temperatura, la composizione della fase vapore può poi facilmente essere calcolata dalle relazioni di equilibrio come $y_i=P_i^o(T)x_i/P$.

L'algoritmo di soluzione del problema è analogo nel caso in cui come relazione di equilibrio si utilizzi la legge di Raoult modificata trascurando, cosa solitamente lecita, la dipendenza dei coefficienti di attività dalla pressione. In questo caso il sistema risolvente diventa

$$[109]\quad \begin{cases} Py_i = P_i^o(T)x_i\gamma_i(T,\boldsymbol{x}) \\ \sum_{i=1}^{N} y_i = 1 \end{cases}$$

dal quale si ricava, analogamente a quanto visto per la legge di Raoult, la frazione molare della fase vapore che sostituita nella relazione stechiometrica fornisce l'equazione

$$[110]\quad \sum_{i=1}^{N}\frac{P_i^o(T)x_i\gamma_i(T,\boldsymbol{x})}{P}-1=0$$

Se la temperatura è nota, è possibile ricavare analiticamente il valore della pressione di bolla come: $P=\sum_{i=1}^{N}P_i^o(T)x_i\gamma_i(T,\boldsymbol{x})$. Se invece è fissata la pressione, il calcolo del valore della temperatura di bolla richiede la ricerca numerica della radice di una equazione algebrica non lineare. In entrambi i casi, una volta note la temperatura e la pressione, la composizione della fase vapore viene poi calcolata dalle relazioni di equilibrio.

Nel caso in cui la correzione di Poynting sia trascurabile e la miscela gassosa ideale, i calcoli sono complicati dalla valutazione del coefficiente di fugacità, riguardante però solo composti puri. Procedendo in maniera analoga, l'equazione risolvente risulta essere

$$[111]\quad \sum_{i=1}^{N}\frac{P_i^o(T)\phi^V\left[T,P_i^o(T)\right]x_i\gamma_i(T,\boldsymbol{x})}{P\phi_i^V(T,P)}-1=0$$

che deve essere risolta numericamente nell'incognita pressione o temperatura, a seconda di quale delle due è assegnata. Non è possibile in questo caso ricavare un'espressione analitica nemmeno della pressione, in quanto essa compare in modo non lineare nell'espressione del coefficiente di fugacità. Una volta note temperatura e pressione, la composizione della fase vapore viene poi sempre calcolata dalle relazioni di equilibrio.

Se infine non è possibile considerare ideale la miscela gassosa, non è più possibile ricondurre il sistema di equazioni alla risoluzione di una sola equazione algebrica non lineare, in quanto non è più possibile ottenere un'espressione analitica delle frazioni molari della fase gassosa dalle relazioni di equilibrio. Infatti, $\boldsymbol{y}$ compare non linearmente nell'espressione del coefficiente di fugacità del composto in miscela. In questo caso è

quindi necessario risolvere numericamente il sistema di equazioni algebriche non lineari:

$$[112]\quad \begin{cases} Py_i\hat{\phi}_i^V\left(T,P,\boldsymbol{y}\right)-P_i^o\left(T\right)\phi^V\left[T,P_i^o\left(T\right)\right]\cdot \\ \qquad \exp\left\{\dfrac{v^L\left[P-P_i^o(T)\right]}{RT}\right\}x_i\gamma_i\left(T,P,\boldsymbol{x}\right)=0 \\ \sum_{i=1}^{N}y_i-1=0 \end{cases}$$

Se invece viene fissata la composizione della fase vapore, si ha il problema del calcolo del punto di rugiada. In questo caso è dato il vettore $\boldsymbol{y}$ e quindi si utilizza la relazione stechiometrica per la fase liquida, $\sum_{i=1}^{N}x_i=1$, insieme a una delle relazioni di equilibrio riportate in tab. 2 per ciascun componente la miscela. La risoluzione dei diversi sistemi di equazioni algebriche che si originano utilizzando le diverse relazioni di equilibrio riportate in tab. 2 procede analogamente a quanto discusso per il caso del calcolo del punto di bolla.

Se la pressione del sistema è elevata risulta invece conveniente utilizzare un metodo diretto anche per la valutazione della fugacità in fase liquida. Questo approccio prende solitamente il nome di *approccio* ϕ-ϕ. La relazione fondamentale di equilibrio per il caso liquido-vapore diventa quindi

$$[113]\quad Py_i\hat{\phi}_i^V\left(T,P,\boldsymbol{y}\right)=Px_i\hat{\phi}_i^L\left(T,P,\boldsymbol{x}\right)$$

che, in termini di fattore K, fornisce la relazione:

$$[114]\quad K_i=\frac{y_i}{x_i}=\frac{\hat{\phi}_i^L\left(T,P,\boldsymbol{x}\right)}{\hat{\phi}_i^V\left(T,P,\boldsymbol{y}\right)}$$

Il principale vantaggio di questo approccio è che le equazioni di stato sono intrinsecamente capaci di tener conto dell'influenza della temperatura e della pressione sulla fugacità. Ovviamente, questo approccio può anche essere utilizzato per medie-basse pressioni, ma sconta la limitazione di un deciso incremento della complessità di calcolo. Infatti, per una data equazione di stato la risoluzione del sistema di N equazioni algebriche [113] più una delle relazioni stechiometriche richiede anche la ricerca delle radici dell'equazione di stato cubica per il calcolo dei coefficienti di fugacità.

La soluzione del sistema di equazioni algebriche non lineari può essere ottenuta con diversi metodi numerici. A mero titolo di esemplificazione, lo schema logico per il calcolo della pressione di bolla attraverso un metodo iterativo è il seguente:

- sono dati i valori di T e $\boldsymbol{x}$;
- si assumono dei valori di primo tentativo di P e $\boldsymbol{y}$ (che rappresentano le incognite del problema);
- si risolve l'equazione di stato cubica per la miscela utilizzando i valori di T, P e $\boldsymbol{x}$; se si trovano tre soluzioni reali distinte e positive si prende il valore minore di Z, poiché si sta analizzando la fase liquida; con questo valore di Z si calcola il valore di $\hat{\phi}_i^L(T, P, \boldsymbol{x})$ per tutti i composti;
- si risolve l'equazione di stato cubica per la miscela coi valori di T,P e y; se si trovano tre soluzioni reali distinte e positive si prende il valore maggiore di Z, poiché si sta analizzando la fase vapore; con questo valore di Z si calcola il valore di $\hat{\phi}_i^V(T, P, \boldsymbol{y})$ per tutti i composti;
- si calcola il valore di $K_i=\hat{\phi}_i^L(T, P, \boldsymbol{x})/\hat{\phi}_i^V(T, P, \boldsymbol{y})$ per tutti i composti;
- si calcola il valore di $S=\sum_{i=1}^{N}y_i=\sum_{i=1}^{N}K_ix_i$;
- si ottiene una nuova stima di $y_i=K_ix_i/S$ e con questi nuovi valori di $\boldsymbol{y}$ si risolve l'equazione cubica per la miscela; se si trovano tre soluzioni reali distinte e positive si prende il valore maggiore di Z, poiché si sta analizzando la fase vapore; con questo valore di Z si calcola il nuovo valore di $\hat{\phi}_i^V(T, P, \boldsymbol{y})$ per tutti i composti; si calcola poi il nuovo valore di $K_i=\hat{\phi}_i^L(T, P, \boldsymbol{x})/\hat{\phi}_i^V(T, P, \boldsymbol{y})$ per tutti i composti e quindi il nuovo valore di $S=\sum_{i=1}^{N}y_i=\sum_{i=1}^{N}K_ix_i$; se il nuovo valore di S è simile al precedente, questo significa che i valori di $\boldsymbol{y}$ utilizzati per il nuovo calcolo sono uguali a quelli utilizzati per il vecchio calcolo e che quindi le equazioni [114], che sono quelle utilizzate per calcolare $\boldsymbol{y}$, sono soddisfatte; altrimenti si itera la procedura appena illustrata fino a convergenza;
- a questo punto bisogna verificare se anche l'equazione stechiometrica è soddisfatta; se $S=1$ i valori di P e $\boldsymbol{y}$ utilizzati sono corretti e il calcolo è terminato; altrimenti si sceglie un diverso valore di $P=P{\cdot}S$ e si ripete il procedimento dal terzo punto elencato fino a convergenza.

Per il calcolo della pressione di rugiada e della temperatura di bolla e di rugiada si procede in modo analogo. Nella pratica si possono ovviamente utilizzare metodi numerici più efficienti rispetto a quello iterativo, discusso a mero titolo esemplificativo, per la ricerca delle radici del sistema di equazioni algebriche.

2.5.6 Equilibrio liquido-gas

Una discussione a parte richiede il caso in cui uno dei componenti la miscela abbia una temperatura critica inferiore alla temperatura del sistema a pressioni medio-basse. Il problema in questo caso nasce dal fatto che le relazioni di equilibrio del metodo indiretto richiedono la conoscenza della tensione di vapore del composto puro alla temperatura della miscela. Se uno dei composti presenta una temperatura critica inferiore a quella della miscela non è ovviamente possibile calcolare la sua tensione di vapore a quella temperatura. Questo è il caso comune dei gas disciolti nei liquidi. È quindi necessario ricercare un'informazione sperimentale alternativa rispetto alla tensione di vapore per calcolare la fugacità del composto puro in fase liquida alla temperatura e pressione del sistema.

L'andamento generale della fugacità di un composto in fase liquida a una certa temperatura in funzione della composizione può essere calcolato da determinazioni sperimentali di T-P-$\boldsymbol{x}$-$\boldsymbol{y}$ ed è riportato a titolo di esempio in **fig. 10**. L'intercetta in $x_1=1$ è ovviamente uguale alla fugacità del composto puro in fase liquida alla stessa temperatura della miscela; inoltre, si può dimostrare che la curva della fugacità risulta tangente in $x_1=1$ alla legge lineare di Lewis-Randall per miscele ideali. Se il composto 1 presenta una temperatura critica inferiore a quella della miscela, non è ovviamente possibile misurare la sua fugacità nella miscela liquida nell'intero intervallo di composizione tra 0 e 1 poiché esso non può esistere come liquido puro alla temperatura della miscela. In altri termini, la curva riportata in fig. 10 parte da $x_1=0$ (in cui anche la fugacità del composto 1 in miscela è uguale a zero) ma si interrompe prima di giungere al valore $x_1=1$. Questo significa che, come detto in precedenza, l'informazione sperimentale $f_1^L(T,P)$ (essenzialmente coincidente con la tensione di vapore del composto puro alla temperatura della miscela) non è disponibile, e deve quindi essere sostituita da un'altra informazione sperimentalmente disponibile. Poiché, come si è detto, nel caso dei composti supercritici solamente la parte di sinistra della curva riportata in fig. 10 è sperimentalmente accessibile, la pendenza di tale curva all'origine è un'informazione che può essere

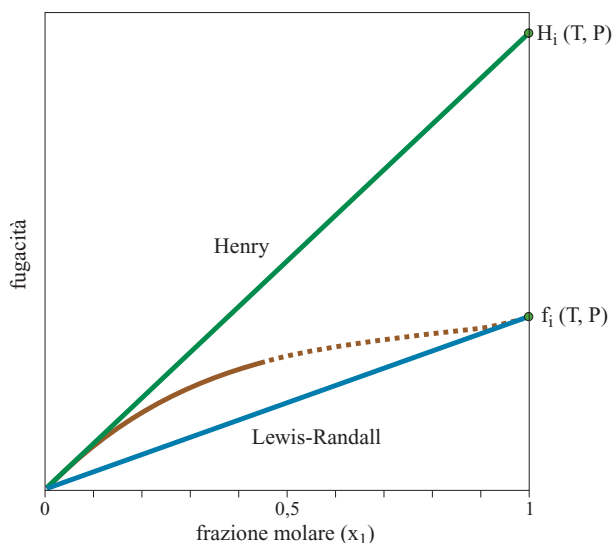



fig. 10. Andamento della fugacità di un composto in una miscela liquida in funzione della composizione. Sono riportati anche gli andamenti lineari corrispondenti alle leggi di Lewis-Randall e di Henry.

misurata. Il valore di tale tangente viene solitamente chiamato *costante di Henry,* H_i:

$$[115]\quad \lim_{x_i\to 0}\frac{\hat{f}_i^L(T,P,\boldsymbol{x})}{x_i}=\left(\frac{d\hat{f}_i^L}{dx_i}\right)_{x_i=0}=H_i(T,P,x_{j\neq i})$$

Questa relazione, come la relazione di Lewis-Randall per le miscele ideali, fornisce una legge limite lineare per il calcolo della fugacità di un composto in miscela

$$[116]\quad \hat{f}_i^L(T,P,\boldsymbol{x})=\begin{cases}H_i(T,P,x_{j\neq i})x_i & \text{se } x_i\to 0\\ f_i^L(T,P)x_i & \text{se } x_i\to 1\end{cases}$$

La costante di Henry dipende dalla temperatura e dalla pressione, ma non dalla frazione molare del composto 1 che è prossima a zero. Dipende invece ovviamente dalla composizione della miscela in cui il composto supercritico si discioglie, cioè dal valore delle frazioni molari degli altri componenti la miscela. Nel caso di una miscela a due componenti (un gas e un solvente), la costante di Henry del gas dipende dal solvente in cui è disciolto.

Per risolvere il problema di equilibrio tra le fasi è necessario trovare una relazione che consenta di calcolare il valore di $f_1^L(T,P)$ utilizzando la costante di Henry invece della tensione di vapore. Questa relazione nasce dalla definizione di coefficiente di attività a diluizione infinita:

$$[117]\quad \lim_{x_i\to 0}\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})=\gamma_i^{\infty}(T)=\lim_{x_i\to 0}\frac{\hat{f}_i^L(T,P,\boldsymbol{x})}{f_i^L(T,P)x_i}\approx$$

$$\approx\frac{1}{f_i^L(T,P)}\lim_{x_i\to 0}\frac{\hat{f}_i^L(T,P,\boldsymbol{x})}{x_i}=\frac{H_i(T,P,x_{j\neq i})}{f_i^L(T,P)}$$

Il valore di pressione per cui vale questa relazione è quello di equilibrio quando la frazione molare del composto 1 tende a zero. Per una miscela a due componenti si tratta quindi della tensione di vapore del composto 2 puro. Poiché la correzione di Poynting è solitamente trascurabile per pressioni medio-basse, il valore della fugacità (o del coefficiente di attività) non varia però sensibilmente con la pressione. Si può quindi ricavare la relazione cercata tra la fugacità del composto puro liquido e la costante di Henry: $f_i^L(T,P)=H_i/\gamma_i^{\infty}$.

La fugacità del composto supercritico nella miscela liquida si può quindi calcolare come

$$[118]\quad \hat{f}_i^L(T,P,\boldsymbol{x})=f_i^L(T,P)x_i\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})=$$

$$=\frac{H_i(T,P,x_{j\neq i})}{\gamma_i^{\infty}(T,P)}x_i\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})=$$

$$=H_i(T,P,x_{j\neq i})x_i\frac{\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})}{\gamma_i^{\infty}(T,P)}$$

Il rapporto $\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})/\gamma_i^{\infty}(T,P)$ può essere definito come un nuovo coefficiente di attività, $\gamma_i^{\times}(T,P,\boldsymbol{x})=\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})/\gamma_i^{\infty}(T,P)$, per cui si dice che vale la convenzione asimmetrica, nel senso che $\lim_{x_i\to 0}(\gamma_i^{\times})=\lim_{x_i\to 0}(\gamma_i/\gamma_i^{\infty})=\gamma_i^{\infty}/\gamma_i^{\infty}=1$. Questo è diverso da quanto avviene per i coefficienti di attività utilizzati fino a ora per cui si dice che vale una convenzione simmetrica, cioè il coefficiente di attività tende a 1 quando anche la frazione molare tende a 1: $\lim_{x_i\to 1}\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})=1$.

Per una miscela contenente composti sia supercritici sia subcritici, le relazioni di equilibrio liquido-vapore rimangono quindi invariate per i composti subcritici, mentre per quelli supercritici diventano

$$[119]\quad Py_i\hat{\phi}_i^V(T,P,\boldsymbol{y})=H_i(T,P,x_{j\neq i})x_i\frac{\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})}{\gamma_i^{\infty}(T,P)}$$

2.5.7 Equilibrio liquido-liquido

In condizioni di equilibrio a temperatura e pressione costanti l'energia libera di Gibbs del sistema deve assumere il minimo valore compatibile coi vincoli imposti. Quindi, la miscelazione di due o più composti a temperatura e pressione costanti risulta essere un processo spontaneo solo se è accompagnato da una diminuzione dell'energia libera di Gibbs. In altri termini, se l'energia libera di Gibbs della miscela è minore della somma di quella dei composti puri questi si miscelano spontaneamente; se, viceversa, l'energia libera di Gibbs della miscela è maggiore di quella risultante dalla somma dell'energia libera di Gibbs dei composti puri, essi non si miscelano spontaneamente e risultano quindi essere completamente immiscibili. Esistono ovviamente anche delle situazioni intermedie per cui i composti sono solo parzialmente miscibili: è cioè possibile miscelarli in certe proporzioni, ma non in altre. La miscela può in altri termini esistere solo entro certi limiti di composizione.

L'andamento dell'energia libera molare di Gibbs di una miscela ideale bicomponente, $g^{\bullet}(T,P,\boldsymbol{x})=\sum_{i=1}^{N}x_i\overline{G}_i(T,P,\boldsymbol{x})=$ $=g_1(T,P)x_1+g_2(T,P)x_2+RT(x_1\ln x_1+x_2\ln x_2)$, è riportato al variare della composizione in **fig. 11**. Considerando quantità diverse di due miscele di composizione x_1^{α} e x_1^{β}, l'energia libera molare di Gibbs del sistema costituito dalle due miscele separate ha un valore compreso tra g^{α} e g^{β} ed è rappresentata in figura da un punto sulla linea tratteggiata che congiunge i due punti α e β. Viceversa, se le due miscele vengono unite e si miscelano completamente, la miscela risultante ha

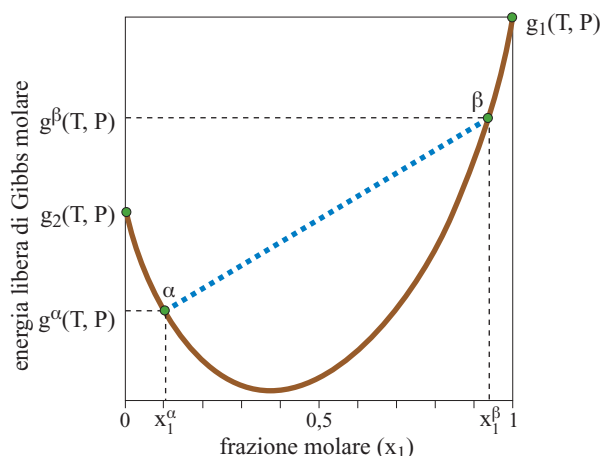
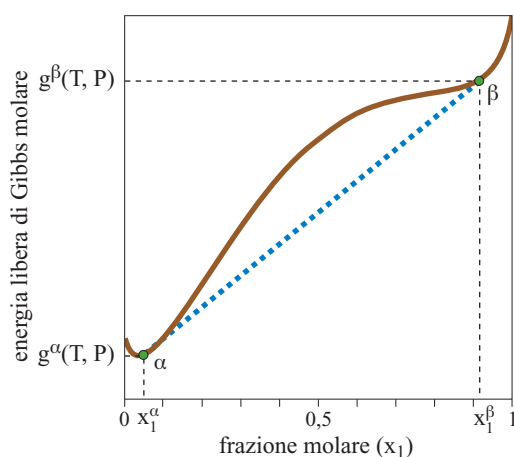



fig. 11. Andamento dell'energia libera di Gibbs molare con la composizione di una miscela a due componenti ideale.

una composizione compresa tra x_1^α e x_1^β e la sua energia libera molare di Gibbs è rappresentata da un punto sulla curva a tratto continuo tra i due punti α e β. Per qualsiasi quantità relativa delle due miscele α e β la somma dell'energia libera di Gibbs delle due miscele separate è quindi sempre superiore a quella della miscela risultante dal loro completo mescolamento. In altri termini, miscele ideali si mescolano sempre completamente: si dice che una miscela ideale non può *smiscelarsi*.

L'andamento dell'energia libera molare di Gibbs di una miscela non ideale può essere invece completamente diverso, come mostrato a titolo di esempio in **fig. 12**. In questo caso vi è un'importante differenza rispetto al caso discusso in precedenza. Considerando sempre due miscele di composizione x_1^α e x_1^β, l'energia libera molare di Gibbs del sistema complessivo formato da quantità diverse di queste due miscele separate ha sempre un valore rappresentato in fig. 12 da un punto sulla linea tratteggiata che congiunge i due punti α e β. Se le due miscele vengono mescolate e si miscelano completamente, la miscela risultante ha una composizione compresa tra x_1^α e x_1^β e la sua energia libera molare di Gibbs è rappresentata da un punto sulla curva a tratto continuo tra i due punti α e β. Contrariamente al caso delle miscele ideali, in questo caso per qualsiasi quantità relativa delle due miscele α e β la somma dell'energia libera delle due miscele separate è sempre inferiore a quella della miscela risultante dal loro completo mescolamento. In altri termini, se si mescolano i due composti in modo tale da formare una miscela di composizione compresa tra x_1^α e x_1^β si separano due fasi liquide distinte in equilibrio: l'una di composizione x_1^α e l'altra di composizione x_1^β. Questo comportamento è del tutto analogo a ciò che avviene se si mescolano due composti e la composizione della miscela risultante è compresa tra la composizione della fase liquida e quella della fase vapore in equilibrio alla temperatura e alla pressione assegnate: il sistema si divide in due fasi in equilibrio, l'una liquida e l'altra vapore.

Nel caso di miscele liquide si dice che il sistema è *parzialmente miscibile*, nel senso che per composizioni comprese tra 0 e x_1^α o x_1^β e 1 il sistema è completamente miscibile, mentre non lo è per composizioni interne all'intervallo $x_1^\alpha < x_1 < x_1^\beta$. In altri termini, il sistema presenta una lacuna di miscibilità per composizioni comprese tra x_1^α e x_1^β. Ovviamente, l'estensione della lacuna di miscibilità varia con la temperatura.

È importante sottolineare che non tutti i modelli sviluppati per rappresentare l'energia libera di Gibbs di eccesso sono in grado di riprodurre matematicamente l'andamento esemplificato in fig. 12. Per esempio il modello di Wilson non è in grado di riprodurre un tale andamento e non è quindi in grado di prevedere lo smiscelamento di due fasi liquide.

Analogamente a quanto discusso per il caso di equilibrio liquido-vapore, si possono riassumere le condizioni di equilibrio tra due fasi liquide per una miscela a due componenti su diagrammi di fase isobari che riportano la frazione molare di un componente in ascissa e la temperatura in ordinata, chiamati *diagrammi di solubilità*. Il caso più generale è rappresentato in **fig. 13**, dove la regione interna alla curva rappresenta la lacuna di miscibilità. La curva che delimita la lacuna di miscibilità è il luogo dei punti di equilibrio tra le fasi: il tratto di curva UαL è rappresentativo della fase liquida α (quella più ricca del composto 2), mentre il tratto di curva UβL è rappresentativo della fase liquida β (quella più ricca del composto 1). Poiché la curva che delimita la lacuna di miscibilità è il luogo

fig. 12. Andamento dell'energia libera di Gibbs molare con la composizione di una miscela a due componenti non ideale.

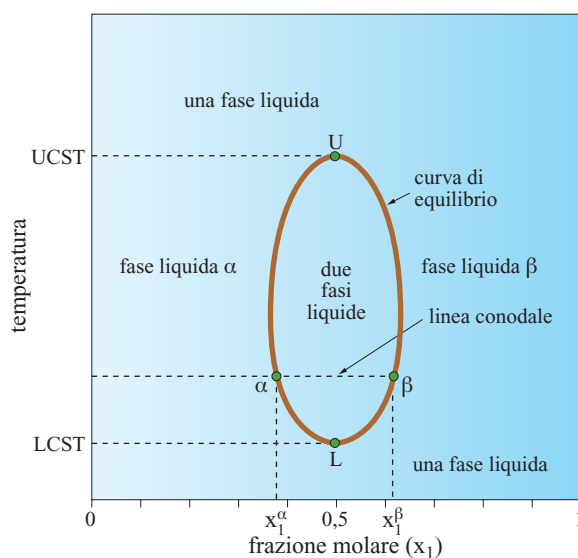



fig. 13. Diagramma di solubilità liquido-liquido isobaro per una miscela a due componenti che presenta sia LCST sia UCST.

dei punti di equilibrio tra le fasi e ricordando che due fasi in equilibrio hanno la stessa temperatura, ne consegue che le linee conodali su questo diagramma sono rappresentate da segmenti orizzontali. Se si mescolano i due composti in proporzioni tali che la composizione della miscela risultante, alla temperatura e alla pressione assegnate, sia interna alla lacuna di miscibilità, il sistema si separa quindi in due fasi distinte, la cui composizione è data dall'intersezione della retta orizzontale alla temperatura del sistema coi due rami della curva di equilibrio.

Nella medesima figura si evidenziano anche due temperature critiche: per valori di temperatura superiori alla prima (denominata UCST, Upper Critical Solution Temperature) o inferiori alla seconda (detta LCST, Lower Critical Solution Temperature) i due composti sono sempre completamente miscibili. In realtà spesso la curva di equilibrio tra le due fasi interseca la curva caratteristica di un'altra transizione di fase a temperature superiori alla LCST (in questo caso la soluzione solidifica prima di raggiungere la LCST) o inferiori alla UCST (in questo caso la soluzione bolle prima di raggiungere la UCST).

Il calcolo delle condizioni di equilibrio tra due fasi liquide procede in completa analogia con quanto discusso per il caso dell'equilibrio liquido-vapore. Utilizzando un approccio indiretto, la relazione fondamentale di equilibrio da accoppiare all'opportuna relazione stechiometrica relativa a una delle due fasi liquide in equilibrio diventa:

$$[120] \quad f_i^L(T,P)x_i^\alpha\gamma_i(T,P,\mathbf{x}^\alpha)=f_i^L(T,P)x_i^\beta\gamma_i(T,P,\mathbf{x}^\beta)$$

che si riduce alla più semplice relazione

$$[121] \quad x_i^\alpha\gamma_i(T,P,\mathbf{x}^\alpha)=x_i^\beta\gamma_i(T,P,\mathbf{x}^\beta)$$

I coefficienti di attività che compaiono nella relazione precedente derivano dallo stesso modello di energia libera di Gibbs di eccesso e si differenziano solo in quanto sono calcolati a composizioni diverse, quella della fase α e quella della fase β, rispettivamente.

2.5.8 Equilibrio solido-liquido

In funzione dei diversi comportamenti delle due fasi (liquida e solida) sono possibili molti comportamenti qualitativi differenti. Nel seguito verrà discusso in dettaglio solo il caso di rilevante importanza applicativa di una soluzione liquida priva di lacune di miscibilità e di composti solidi completamente immiscibili.

Considerando a titolo esemplificativo un sistema a due componenti, la regola delle fasi impone che vi sia, in presenza di tre fasi (due solide, in quanto si considerano i composti solidi completamente immiscibili, e una liquida), un solo grado di libertà. Per un valore di pressione assegnato, risultano quindi fissate sia la temperatura sia la composizione delle tre fasi e su di un diagramma isobaro esiste quindi un solo punto in cui possono coesistere le tre fasi in equilibrio. Questo punto viene chiamato *eutettico*. Il diagramma isobaro per una miscela a due componenti completamente immiscibili in fase solida è riportato in **fig. 14**, dove il punto E (con temperatura pari a T_E e composizione pari a x_E) rappresenta l'unico punto in cui coesistono in equilibrio le due fasi solide e la fase liquida. A temperature inferiori a T_E esistono solo le due fasi solide, mentre a temperature superiori a T_E esiste anche la fase liquida. Le due curve rappresentano le curve di solidificazione

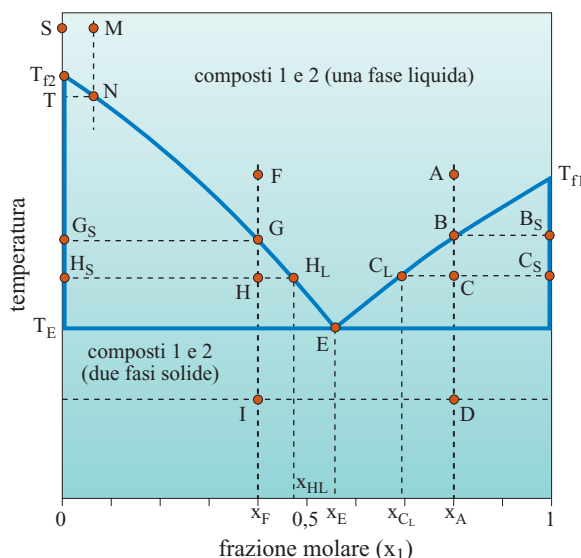



fig. 14. Diagramma di solubilità isobaro liquido-solido per una miscela a due componenti che presenta completa immiscibilità in fase solida e completa miscibilità in fase liquida.

della fase liquida, mentre la linea orizzontale a T_E rappresenta la curva di fusione delle fasi solide. Il comportamento riportato in fig. 14 è ovviamente un'approssimazione valida in condizioni limite di completa immiscibilità delle fasi solide. T_E rappresenta la curva di fusione dei sistemi bicomponente. I due composti puri hanno ovviamente temperatura di fusione e di solidificazione coincidenti. In altri termini, la curva di fusione è orizzontale per tutti i valori di $x_1\neq 0$ e $x_1\neq 1$, per poi diventare verticale e congiungersi con la curva di solidificazione per $x_1=0$ e $x_1=1$.

Considerando il raffreddamento di una miscela in fase liquida rappresentata dal punto A in fig. 14, la miscela rimane in fase liquida fino a quando raggiunge la curva di solidificazione (punto B), dove si separa la prima particella di solido. La composizione del solido che si forma è in equilibrio con la miscela liquida caratterizzata dal punto B e dovrà quindi avere la stessa temperatura e giacere sulla curva di fusione. In questa regione del diagramma la curva di fusione è rappresentata dall'asse verticale a $x_1=1$ e quindi il solido che si forma è costituito dal composto 1 puro (punto B_S).

Riducendo ancora la temperatura fino al punto C, che si trova tra le curve di solidificazione e di fusione, si entra nella regione bifase, dove cioè non può esistere una singola fase. Il sistema si separa quindi in due fasi che, essendo in equilibrio, sono collegate da una linea conodale orizzontale passante per il punto C: il solido 1 puro (punto C_S) e la miscela liquida di composizione x_{C_L} (punto C_L). Riducendo ancora la temperatura si arriva a T_E, dove possono coesistere le tre fasi in equilibrio: quella liquida con composizione x_E e i due composti solidi puri. Riducendo ancora la temperatura (punto D) si entra nella regione del solido sottoraffreddato dove coesistono i due composti puri immiscibili.

Quando la composizione della miscela liquida iniziale invece che superiore a x_E (punto A) è inferiore (punto F), il comportamento qualitativo della miscela al raffreddamento è lo stesso, con la sola differenza che, raggiunta la curva di

solidificazione, si separa il composto solido 2 puro invece del composto solido 1 puro. Il percorso FGHI è quindi del tutto analogo a quello ABCD illustrato in precedenza.

Le relazioni generali di equilibrio da accoppiare con un'opportuna equazione stechiometrica assumono in questo caso la forma

$$[122]\quad f_i^L(T,P)x_i\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})= \\ =f_i^L(T,P)\exp\left[\frac{\Delta h_{i,fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{fi}}-\frac{1}{T}\right)+ \\ +\frac{c_{Pi}^L-c_{Pi}^S}{R}\left(\frac{T_{fi}}{T}-1-\ln\frac{T_{fi}}{T}\right)\right]$$

Da questa relazione è possibile ricavare un'espressione per il calcolo della solubilità di un componente la miscela, definita come la massima concentrazione di un composto che può essere presente disciolto in una fase liquida in condizioni di equilibrio con la propria fase solida pura:

$$[123]\quad x_i=\frac{1}{\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})}\exp\left[\frac{\Delta h_{i,fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{fi}}-\frac{1}{T}\right)+ \\ +\frac{c_{Pi}^L-c_{Pi}^S}{R}\left(\frac{T_{fi}}{T}-1-\ln\frac{T_{fi}}{T}\right)\right]$$

Questa relazione può essere semplificata utilizzando l'espressione approssimata della fugacità di un solido puro

$$[124]\quad x_i\approx\frac{1}{\gamma_i(T,P,\boldsymbol{x})}\exp\left[\frac{\Delta h_{i,fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{fi}}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

Le relazioni precedenti consentono di tracciare le curve di equilibrio dei diagrammi di fase isobari, quali per esempio quelle riportate nel diagramma di fig. 14. Per calcolare la curva di equilibrio tra $x_1=0$ e $x_1=x_E$ si utilizza la relazione di equilibrio relativa al composto 2 (in quanto in questa regione vi è equilibrio tra la fase liquida e il composto 2 solido), mentre per la curva tra $x_1=x_E$ e $x_1=1$ si utilizza la relazione di equilibrio relativa al composto 1.

2.5.9 Sistemi diluiti

Le relazioni di equilibrio discusse in precedenza spesso assumono forme particolarmente semplici nel caso limite di rilevante interesse applicativo dei cosiddetti sistemi diluiti, di quei sistemi cioè in cui la frazione molare di un composto è molto piccola. Queste forme semplificate delle relazioni di equilibrio vengono a coincidere con leggi dedotte empiricamente prima che la termodinamica degli equilibri di fase fosse razionalizzata.

Abbassamento del punto di congelamento

Considerando un composto solido (soluto, composto 1) disciolto in un liquido (solvente, composto 2) il diagramma di equilibrio liquido-solido assume la forma già discussa e riportata in fig. 14. L'asse delle ordinate con $x_1=0$ corrisponde al solvente puro. Partendo da uno stato in cui vi è il solvente puro liquido (punto S), la sua temperatura di congelamento (in cui ovviamente si separa il solvente puro solido) è pari a T_{f2}. Se nel solvente di partenza si scioglie una piccola quantità di soluto (punto M) e si abbassa la temperatura, il solvente puro solido si separa quando si giunge al punto N, cioè a una temperatura più bassa di quella di congelamento del solvente puro. L'effetto netto dell'aggiunta di una piccola quantità di soluto a un solvente è quindi quello di abbassare la temperatura a cui inizia a solidificare il solvente.

Se la concentrazione del soluto è piccola ($x_1\to 0$) quella del solvente è praticamente unitaria ($x_2\to 1$) e quindi anche il suo coefficiente di attività tende a uno ($\gamma_2\to 1$). La relazione di equilibrio per il solvente diventa quindi

$$[125]\quad \ln x_2=\frac{\Delta h_{2,fus}}{R}\left(\frac{1}{T_{f2}}-\frac{1}{T}\right)= \\ =\frac{\Delta h_{2,fus}}{R}\frac{T-T_{f2}}{TT_{f2}}=-\frac{\Delta h_{2,fus}}{R}\frac{\Delta T_f}{TT_{f2}}$$

dove si è indicato con $\Delta T_f=T_{f2}-T$ l'abbassamento della temperatura di congelamento del solvente. Introducendo le approssimazioni, lecite nel limite in cui $x_1\to 0$, $\ln x_2\approx -x_1$ e $TT_{f2}\approx T_{f2}^2$, la relazione precedente fornisce la seguente espressione per l'abbassamento della temperatura di congelamento del solvente:

$$[126]\quad \Delta T_f\approx\frac{RT_{f2}^2}{\Delta h_{2,fus}}x_1$$

che mostra come l'abbassamento della temperatura di congelamento non dipenda dal tipo di soluto e vari linearmente con la frazione molare del soluto (legge dell'abbassamento della temperatura di congelamento di van't Hoff). I valori del rapporto $RT_{f2}^2/\Delta h_{2,fus}$ sono caratteristici di ciascun solvente e sono spesso tabulati sotto il nome di *costanti crioscopiche.*

Innalzamento della temperatura di ebollizione

Considerando una miscela liquida di due composti (soluto e solvente) di cui solo uno (il solvente, composto 2) presente nella fase vapore in equilibrio, la relazione generale di equilibrio liquido-vapore può essere scritta solo per il solvente e assume la forma

$$[127]\quad f_2^L(T,P)x_2\gamma_2(T,P,\boldsymbol{x})=f_2^V(T,P)$$

Utilizzando un approccio indiretto analogo a quello discusso in precedenza per correlare la fugacità di un solido puro a quella del liquido puro alla stessa temperatura e pressione, è possibile dimostrare che la fugacità del vapore puro può essere correlata alla fugacità del liquido puro alla stessa temperatura e pressione dall'espressione

$$[128]\quad f_2^V(T,P)\approx f_2^L(T,P)\exp\left[\frac{\Delta h_{2,cond}}{R}\left(\frac{1}{T_{b2}}-\frac{1}{T}\right)\right]= \\ =f_2^L(T,P)\exp\left[-\frac{\Delta h_{2,ev}}{R}\left(\frac{1}{T_{b2}}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

Introducendo questa espressione nella relazione di equilibrio precedente si ottiene, per sistemi diluiti in cui $x_1\to 0$, $x_2\to 1$ e $\gamma_2\to 1$,

$$[129]\quad \ln x_2=-\frac{\Delta h_{2,ev}}{R}\left(\frac{1}{T_{b2}}-\frac{1}{T}\right)= \\ =-\frac{\Delta h_{2,ev}}{R}\frac{T-T_{b2}}{TT_{b2}}=-\frac{\Delta h_{2,ev}}{R}\frac{\Delta T_b}{TT_{b2}}$$

dove si è indicato con $\Delta T_b = T - T_{b2}$ l'innalzamento della temperatura di ebollizione del solvente. Procedendo come nel caso precedente relativo all'abbassamento della temperatura di congelamento, è possibile ricavare una relazione approssimata per l'innalzamento della temperatura di ebollizione del solvente

$$[130] \quad \Delta T_b \approx \frac{RT_{b2}^2}{\Delta h_{2,ev}} x_1$$

che stabilisce come l'innalzamento della temperatura di ebollizione non dipenda dal tipo di soluto e vari linearmente con la frazione molare del soluto (legge dell'innalzamento della temperatura di ebollizione di van't Hoff). I valori del rapporto $RT_{b2}^2/\Delta h_{2,ev}$ sono caratteristici di ciascun solvente e sono spesso tabulati sotto il nome di *costanti ebullioscopiche*.

Ripartizione di un soluto in due solventi

Se un terzo composto (soluto, indicato come composto 3) viene aggiunto a un sistema costituito da due liquidi completamente immiscibili (solventi 1 e 2), esso si può ripartire tra due fasi: la fase α, costituita dai composti 1 e 3, e la fase β, costituita dai composti 2 e 3. La relazione generale di equilibrio liquido-liquido può essere scritta quindi solo per il soluto (essendo l'unico composto presente nelle due fasi) come:

$$[131] \quad f_3^L(T,P) x_3^\alpha \gamma_3(T,P,\boldsymbol{x}^\alpha) = f_3^L(T,P) x_3^\beta \gamma_3(T,P,\boldsymbol{x}^\beta)$$

Se la concentrazione del soluto è piccola ($x_3^\alpha \rightarrow 0$; $x_3^\beta \rightarrow 0$), quella dei solventi nelle due fasi è praticamente unitaria ($x_1^\alpha \rightarrow 1$; $x_2^\beta \rightarrow 1$) e quindi i coefficienti di attività del soluto nelle due fasi sono uguali a quelli a diluizione infinita ($\gamma_3^\alpha = \gamma_3^{\alpha,\infty}$; $\gamma_3^\beta = \gamma_3^{\beta,\infty}$). La relazione di equilibrio per il soluto diventa quindi

$$[132] \quad \frac{x_3^\alpha}{x_3^\beta} = \frac{\gamma_3^{\beta,\infty}(T,P)}{\gamma_3^{\alpha,\infty}(T,P)} = K_3^{\alpha\beta}$$

Questa relazione stabilisce come la ripartizione (cioè il rapporto tra le concentrazioni) di un soluto in due solventi sia costante a una data temperatura e pressione, che è quanto prevede la legge di ripartizione di Nernst. I valori del rapporto $K_3^{\alpha\beta} = \gamma_3^{\beta,\infty}/\gamma_3^{\alpha,\infty}$ sono caratteristici di ciascun sistema soluto-solvente-solvente e sono spesso tabulati sotto il nome di *coefficienti di ripartizione*.

Solubilità dei gas nei liquidi

Considerando una miscela liquida di due composti di cui uno (il gas, composto 1) supercritico, mentre l'altro (il solvente, composto 2) subcritico, la relazione generale di equilibrio liquido-vapore per il gas assume la forma

$$[133] \quad P y_1 \hat{\phi}_1^V (T,P,\boldsymbol{y}) = H_1(T,P) x_1 \frac{\gamma_1(T,P,\boldsymbol{x})}{\gamma_1^\infty(T,P)}$$

Se la concentrazione del gas nel liquido è piccola ($x_1 \rightarrow 0$) il suo coefficiente di attività è uguale a quello a diluizione infinita ($\gamma_1 = \gamma_1^\infty$). In questo caso, se si assume anche che il comportamento del gas sia assimilabile a quello di un gas perfetto, la relazione di equilibrio per il soluto assume la forma (legge di Henry):

$$[134] \quad P y_1 = H_1 x_1$$

che stabilisce come la solubilità di un gas in un liquido vari linearmente con la sua pressione parziale.

Bibliografia generale

PERRY R.H., GREEN D.W. (1998) *Perry's chemical engineers' handbook*, New York, McGraw-Hill.

PRAUSNITZ J.M. *et al.* (1999) *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, Upper Saddle River (NJ), Prentice Hall.

SANDLER S.I. (edited by) (1994) *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, New York, Marcel Dekker.

SENGERS J.V. *et al.* (edited by) (2000) *Equations of state for fluids and fluid mixtures*, Amsterdam, Elsevier.

Bibliografia citata

GIBBS J.W. (1928) *Collected works*, New York, Longmans, 2v.

LEE B.I., KESLER M.G. (1975) *A generalized thermodinamyc correlation based on three-parameter corresponding states*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 21, 510-527.

SANDLER S.I. (1989) *Chemical engineering thermodynamics*, New York, John Wiley.

Elenco dei simboli

a	coefficiente energetico delle equazioni di stato cubiche
a	attività
A	energia libera di Helmholtz
A, B	coefficienti delle equazioni di stato cubiche
A, B, C	costanti dell'equazione di Antoine
A_{12}, A_{21}	costanti dell'equazione di van Laar
b	covolume
B	secondo coefficiente del viriale
B	costante nel modello di Margules
f	fugacità
$\hat{f}_i$	fugacità del composto *i*-esimo in miscela
F	numero di fasi
g	energia libera di Gibbs molare
G	energia libera di Gibbs
$\bar{G}_i$	energia libera di Gibbs parziale molare
h	entalpia molare
H	entalpia
H	costante di Henry
k	parametro delle equazioni di stato cubiche
K	rapporto di vaporizzazione
$K_i^{\alpha\beta}$	coefficiente di ripartizione di Nernst della specie *i*-esima tra le due fasi α e β
n	numero di moli
N	numero di specie
P	pressione
$P°$	tensione di vapore
P_i	pressione parziale
P_C	pressione critica
R	costante dei gas perfetti
s	entropia molare
S	entropia
t	tempo
T	temperatura termodinamica
T_C	temperatura critica
T_R	temperatura ridotta
u	energia interna molare

U	energia interna
u, w	coefficienti delle relazioni generali per le equazioni di stato cubiche
v	volume molare
V	volume
$\mathcal{V}$	varianza
x	titolo in vapore
x	frazione molare
y	frazione molare
Z	coefficiente di compressibilità

LETTERE GRECHE

α, β, γ	coefficienti della generica equazione di stato cubica
γ	coefficiente di attività
μ	potenziale chimico
ϕ	coefficiente di fugacità
$\hat{\phi}_i$	coefficiente di fugacità del composto i-esimo in miscela
ω	fattore acentrico di Pitzer

APICI

•	miscela ideale
*	gas perfetto
$A, B, \ldots$	sottosistema A, B, …
E	di eccesso
L	liquido
R	residua
S	solido
V	vapore
$\times$	convenzione asimmetrica
∞	a diluizione infinita
$\alpha, \beta, \ldots$	fase $\alpha, \beta, \ldots$

PEDICI

b	di bolla
C	critica
$cond$	di condensazione
d	di rugiada
E	di eutettico
ev	di evaporazione
f, fus	di fusione
$i, j, \ldots$	della specie $i, j, \ldots$
R	ridotta

RENATO ROTA

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

2.6

Equazioni di stato

2.6.1 Introduzione

Per equazione di stato (EOS, Equation Of State) si intende una relazione tra le variabili P (pressione), T (temperatura) e v (volume molare) che definiscono lo stato termodinamico di un sistema. Tale relazione può essere genericamente rappresentata nella forma

$$f(P,T,v)=0 \qquad [1]$$

Partendo da quest'equazione è possibile calcolare, per valori noti della pressione e della temperatura, le proprietà volumetriche di un fluido e, utilizzando rigorose relazioni derivate dalla termodinamica, anche altre proprietà non direttamente misurabili, come l'energia o l'entropia, che dipendono dallo stato del sistema. In questo caso si utilizza l'equazione di stato per valutare le grandezze che rappresentano le deviazioni dal comportamento dei gas ideali (o grandezze residue) dalle variazioni delle proprietà termodinamiche con il volume e la pressione mediante integrazione. Per esempio, se si fa riferimento all'entalpia, si ottiene la relazione:

$$h_{res}(T,P)=h(T,P)-h^*(T,P)=\int_0^P\left[v-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right]dP \qquad [2]$$

oppure

$$h_{res}(T,P)=h(T,P)-h^*(T,P)=\int_\infty^v\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v-P\right]dv+Pv-RT \qquad [3]$$

dove con h^* si indica l'entalpia molare del gas ideale alle stesse condizioni di temperatura e pressione. Analoghe relazioni si possono ottenere per le altre grandezze termodinamiche molari come l'entropia, l'energia libera di Gibbs o quella di Helmholtz. Quest'ultima è data dall'equazione

$$(a_H)_{res}=\int_v^\infty\left(P-\frac{RT}{v}\right)dv-RT\ln\frac{Pv}{RT} \qquad [4]$$

Queste relazioni possono anche essere utilizzate al contrario: un'equazione di stato può essere generata da una qualsiasi altra equazione che esprima una delle quantità residue in funzione della temperatura e del volume (o della pressione). Per esempio, la seguente espressione dell'energia di Helmholtz residua

$$a-a^*=-RT\ln\frac{v-b}{v}-\frac{a}{v} \qquad [5]$$

corrisponde alla ben nota equazione di stato di van der Waals (v. par. 2.6.3) ed è ottenuta derivando quest'ultima rispetto al volume (T = costante) e applicando la relazione

$$da_H=-sdT-Pdv \qquad [6]$$

dove s è l'entropia molare. Attraverso la funzione di partizione, mediante considerazioni di termodinamica statistica, si arriva al valore delle grandezze residue – normalmente l'energia di Helmholtz residua – e tramite queste si può derivare l'espressione dell'equazione di stato.

Le equazioni di stato possono essere utilizzate anche per valutare le proprietà di sistemi eterogenei costituiti da fasi fluide in equilibrio. La modellizzazione degli equilibri di fase costituisce l'uso più frequente delle equazioni di stato, sia per correlare dati sperimentali sia per prevedere dati in regioni dove non esistono misure, oppure dove queste sono particolarmente difficoltose da ottenere. Il modello ideale di equazione di stato dovrebbe utilizzare proprietà fisiche facilmente misurabili per prevedere gli equilibri di fase e le altre proprietà in tutte le condizioni di temperatura e pressione; inoltre tale modello dovrebbe essere sviluppato in conformità a considerazioni teoriche. Sfortunatamente un modello con queste caratteristiche non esiste e una singola equazione di stato non è in grado di descrivere – in tutte le condizioni di temperatura e pressione – il comportamento di sostanze con caratteristiche molecolari anche molto diverse tra loro, per quanto riguarda sia le dimensioni sia la natura funzionale. Questa considerazione ha portato allo sviluppo di numerose equazioni di stato.

Negli ultimi anni sono apparse eccellenti rassegne sull'argomento (Anderko, 1990; Sandler *et al.*, 1994; Wei e Sadus, 2000; Valderrama, 2003) e la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha pubblicato un libro che prende in considerazione le più importanti equazioni di stato e la loro utilizzazione sia nel caso dei componenti puri, sia in quello delle miscele (Sengers *et al.*, 2000). Alla luce di questi lavori emergono diverse possibilità per classificare le EOS anche

se, in realtà, è stato evidenziato che esiste una profonda interconnessione tra tutte le equazioni di stato sviluppate negli ultimi cinquant'anni, in quanto molto spesso una 'nuova' equazione di stato è semplicemente una parziale modifica di un modello già esistente.

Le caratteristiche sfruttate per la classificazione delle EOS sono il grado del polinomio, in termini di espansione di volume, che si ottiene sviluppando l'equazione di stato stessa, e l'individuazione della natura delle interazioni. Secondo il primo criterio, le equazioni sono divise empiricamente in equazioni di stato cubiche e non cubiche. Secondo il secondo criterio, più quantitativo, le equazioni di stato possono essere suddivise in tre classi (Nezbeda, 2001): equazioni empiriche, equazioni teoriche ed equazioni semiempiriche (o semiteoriche). Le prime sono costituite da una funzione arbitraria che contiene un numero elevato di parametri, i cui valori numerici sono ottenuti correlando i dati sperimentali. Queste equazioni, ovviamente, sono molto accurate nel caso si debbano riprodurre i dati sperimentali correlati, ma la loro applicabilità è limitata alla descrizione delle proprietà dei sistemi per i quali sono stati ottenuti i parametri. Inoltre, esse non possono essere utilizzate facilmente per descrivere il comportamento delle miscele. Le equazioni teoriche, viceversa, sono di carattere molto generale e possono essere usate per valutare le proprietà termodinamiche di intere famiglie di composti chimici, in quanto questi possono essere caratterizzati mediante lo stesso potenziale intermolecolare. Queste equazioni presentano lo svantaggio di avere una validità legata allo specifico modello di potenziale di interazione utilizzato e questo, molto spesso, è solo una rappresentazione approssimata della realtà. Di conseguenza, la maggior parte dei modelli di equazione di stato è derivata combinando i due approcci: l'equazione è ottenuta sulla base di considerazioni teoriche e i parametri che compaiono nel modello sono considerati quantità da calcolare correlando i dati sperimentali. Spesso, queste equazioni sono conosciute anche come equazioni di stato 'molecolari' e possiedono anche capacità predittive, come nel caso di quelle basate sulle teorie di perturbazione, cioè scritte considerando additivamente i termini che si suppone riflettano il contributo dei differenti tipi di interazioni (Donohue e Prausnitz, 1978; Economou e Donohue, 1992; Mueller e Gubbins, 1995).

Secondo Valderrama (2003) le equazioni di stato si possono suddividere in tre grandi famiglie: equazioni di stato del tipo viriale, equazioni di stato del tipo van der Waals e nelle quali si riconoscono i contributi delle forze attrattive e repulsive, equazioni di stato basate su considerazioni molecolari.

Di seguito verranno passate in rassegna le diverse famiglie di equazioni di stato, considerando innanzitutto le loro espressioni per la descrizione del comportamento dei componenti puri e poi per quello delle miscele.

2.6.2 Equazioni di stato del tipo viriale

Componenti puri

L'equazione di stato del tipo viriale esprime il coefficiente di compressibilità z mediante uno sviluppo in serie in termini della densità ϱ:

[7] $$z=\frac{Pv}{RT}=1+B\varrho+C\varrho^2+....$$

dove i coefficienti B, C sono comunemente denominati *secondo* e *terzo coefficiente del viriale*.

Il fattore di compressibilità può essere espresso anche come sviluppo in termini di pressione

[8] $$z=\frac{Pv}{RT}=1+B'P+C'P^2+...$$

I valori numerici dei coefficienti si possono trovare riportati da Dymond (Dymond e Smith, 1980), altrimenti si possono calcolare con relazioni che sono state sviluppate facendo riferimento al principio degli stati corrispondenti. Per esempio, per composti apolari, risulta particolarmente utile la seguente relazione proposta da Tsonopoulos (1974):

[9] $$\frac{BP_C}{RT_C}=B^{(0)}+\omega B^{(1)}$$

con

[10] $$B^{(0)}=0{,}1445-\frac{0{,}33}{T_R}-\frac{0{,}1385}{T_R^2}-\frac{0{,}0121}{T_R^3}-\frac{0{,}000607}{T_R^8}$$

$$B^{(1)}=0{,}0637-\frac{0{,}331}{T_R}-\frac{0{,}424}{T_R^2}-\frac{0{,}008}{T_R^8}$$

In queste espressioni P_C e T_C sono rispettivamente la pressione e la temperatura critica, T_R la temperatura ridotta (rapporto tra temperatura e temperatura critica) e ω il fattore acentrico definito dalla relazione

[11] $$\omega=-\log_{10}P_R^V-1$$

dove P_R^V è la tensione di vapore ridotta (rapporto tra la tensione di vapore e la pressione critica) calcolata a una temperatura ridotta pari a 0,7.

Soprattutto per la mancanza di sufficienti dati sperimentali, la determinazione dei valori numerici dei coefficienti di grado superiore risulta estremamente difficile. Inoltre, da un punto di vista teorico, anche il loro calcolo sulla base della conoscenza delle interazioni molecolari non è molto agevole. Per questi motivi l'equazione è utilizzata comunemente nella forma troncata al secondo coefficiente, e di conseguenza la sua validità è limitata a pressioni relativamente modeste.

L'espansione del viriale, però, è servita come fonte di ispirazione per lo sviluppo di equazioni di stato empiriche, valide per intervalli di densità abbastanza estesi. Si possono ricordare le equazioni di stato di Beattie e Bridgemann (1929):

[12] $$P=RT\varrho+\left(B_0RT-A_0-\frac{cR}{T^2}\right)\varrho^2+\left(aA_0-bB_0RT-\frac{cB_0R}{T^2}\right)\varrho^3+\left(\frac{bB_0R}{T^2}\right)\varrho^4$$

e quella di Benedict-Webb-Rubin (Benedict *et al.*, 1940, 1942):

[13] $$P=RT\varrho+\left(B_0RT-A_0-\frac{C_0}{T^2}\right)\varrho^2+\left(bRT-a\right)\varrho^3+\alpha a\varrho^6+\left(\frac{c\varrho^3}{T^2}\right)\left(1+\gamma\varrho^2\right)\exp\left(-\gamma\varrho^2\right)$$

che è stata la prima equazione di stato del tipo viriale capace di rappresentare le proprietà volumetriche e l'equilibrio liquido-vapore per miscele di interesse industriale anche ad alte densità. I valori numerici delle costanti A_0, B_0, a, b, c della

[12] e quelli di A_0, B_0, C_0, a, b, c, α, γ della [13] sono determinati da dati sperimentali *PVT*. In seguito, i valori numerici delle costanti dell'equazione di stato di Benedict-Webb-Rubin (BWR) sono stati determinati per una serie di composti (Cooper e Goldfrank, 1967; Orye, 1969; Perry *et al*., 1984). A causa del successo dell'equazione BWR, in seguito ne sono state proposte numerose altre con diverse modificazioni; tra queste merita di essere citata quella proposta da Starling e Han (1972) e Starling (1973):

$$[14] \quad P = \varrho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \varrho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \varrho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \varrho^6 + \frac{c}{T^3} \varrho^3 \left(1 + \gamma \varrho^2 \right) \exp\left(-\gamma \varrho^2 \right)$$

Per il calcolo dei valori numerici delle 11 costanti che compaiono nella [14] sono state proposte relazioni generalizzate che ne permettono la determinazione conoscendo la temperatura, la pressione critica e il fattore acentrico di una sostanza.

L'aggiunta di ulteriori tre costanti, rispetto all'equazione BWR, rende la relazione [14] più accurata per la descrizione del comportamento alle basse temperature. Essa, in seguito, è stata modificata da Nishiumi e Saito (1975) per descrivere più correttamente il comportamento degli idrocarburi pesanti:

$$[15] \quad P = \varrho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \varrho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} - \frac{e}{T^4} - \frac{f}{T^{23}} \right) \varrho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^4} + \frac{f}{T^{23}} \right) \varrho^6 + \left(\frac{c}{T^3} + \frac{g}{T^8} + \frac{h}{T^{17}} \right) \varrho^3 \left(1 + \gamma \varrho^2 \right) \exp\left(-\gamma \varrho^2 \right)$$

Un'altra modifica è dovuta a Lee e Kesler (1975), che hanno sviluppato un'equazione particolarmente utilizzata nel contesto dell'approccio degli stati corrispondenti.

Equazioni di stato e stati corrispondenti

Il teorema degli stati corrispondenti veniva utilizzato per dare forma generale alle equazioni di stato, riducendo così la necessità di calcolare ogni volta un numero eccessivo di parametri. Nella sua forma originale, cosiddetta *a due parametri*, il teorema afferma che è possibile descrivere il comportamento volumetrico di tutti i fluidi utilizzando la stessa forma funzionale purché i parametri siano espressi in termini ridotti. Utilizzando come parametri di riduzione le coordinate critiche (T_C, v_C, P_C), il fattore di compressibilità, z, può essere espresso nella forma

$$[16] \quad z = \frac{Pv}{RT} = z(T_R, \varrho_R) = z(T_R, P_R)$$

dove $T_R = T/T_C$, $\varrho_R = \varrho/\varrho_C$ e $P_R = P/P_C$.

La funzione z può essere derivata da una qualsiasi equazione di stato. Le ipotesi molecolari sulle quali si basa la derivazione della [16] sono molto restrittive e, di conseguenza, possono essere descritte quantitativamente le proprietà volumetriche di pochissimi fluidi (gas nobili). Il teorema è stato esteso introducendo un terzo parametro (*teorema degli stati corrispondenti a tre parametri*). Utilizzando come parametro aggiuntivo il fattore acentrico, il fattore di compressibilità può essere espresso secondo un'equazione del tipo

$$[17] \quad z(T_R, P_R, \omega) = z^{(0)}(T_R, P_R) + \omega \, z^{(1)}(T_R, P_R)$$

dove $z^{(0)}$ è il fattore di compressibilità di un fluido semplice caratterizzato da un valore nullo del fattore acentrico e $z^{(1)}$ rappresenta una funzione deviazione. Lee e Kesler (1975) hanno proposto di modificare l'equazione precedente per poter utilizzare la stessa equazione per il calcolo di entrambi i termini

$$[18] \quad z(T_R, P_R, \omega) = z^{(0)}(T_R, P_R) + \omega \, \frac{z^{(r)}(T_R, P_R) - z^{(0)}(T_R, P_R)}{\omega^{(r)}}$$

In questo caso $z^{(0)}$ e $z^{(r)}$ sono i fattori di compressibilità per un fluido di riferimento semplice (con $\omega = 0$) e per un secondo fluido (con $\omega = \omega^{(r)}$). Come fluidi di riferimento sono stati considerati un gas nobile ($\omega = 0$) e il *n*-ottano ($\omega = 0{,}3978$) e il fattore di compressibilità è calcolato con l'equazione

$$[19] \quad z = \frac{P_R}{T_R \varrho_R} = 1 + \left(b_1 - \frac{b_2}{T_R} - \frac{b_3}{T_R^2} - \frac{b_4}{T_R^3} \right) \varrho_R + \left(c_1 - \frac{c_2}{T_R} + \frac{c_3}{T_R^3} \right) \varrho_R^2 + \left(d_1 + \frac{d_2}{T_R} \right) \varrho_R^5 + \frac{c_4}{T_R^3} \varrho_R^2 \left(\beta + \gamma \varrho_R^2 \right) \exp\left(-\gamma \varrho_R^2 \right)$$

I valori numerici dei coefficienti dell'equazione sono riportati nella **tab. 1**.

tab. 1. Valori numerici dei coefficienti dell'equazione di Lee-Kesler

Coefficiente	Fluido semplice	Fluido di riferimento
b_1	0,1181193	0,2026579
b_2	0,265728	0,331511
b_3	0,154790	0,027655
b_4	0,030323	0,203488
c_1	0,0236744	0,0313385
c_2	0,0186984	0,0503618
c_3	0	0,016901
c_4	0,042724	0,041577
$d_1 \cdot 10^4$	0,155488	0,487360
$d_2 \cdot 10^4$	0,653920	0,0740336
β	0,650167	1,226
γ	0,060167	0,03754

Estensione alle miscele

Per descrivere il comportamento di miscele mediante le equazioni già utilizzate per spiegare il comportamento dei componenti puri, deve essere introdotta, come ulteriore variabile, la composizione. Ciò viene realizzato introducendo, per il calcolo dei parametri che compaiono nelle diverse relazioni, regole di mescolamento che permettono di trovare valori numerici dei parametri 'mediati' tra quelli dei componenti puri e che, in generale, per un generico parametro A, possiedono la forma seguente:

$$[20] \quad A=\sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij}$$

dove y_i e y_j sono le frazioni molari della miscela, A_{ii} e A_{jj} sono i valori del parametro A per i componenti puri generici i e j, e il termine misto A_{ij} viene calcolato mediante una media aritmetica

$$[21] \quad A_{ij}=\frac{A_{ii}+A_{jj}}{2}$$

o geometrica

$$[22] \quad A_{ij}=\left(A_{ii}A_{jj}\right)^{1/2}$$

dei valori relativi ai rispettivi componenti puri.

Molto spesso, per migliorare le capacità descrittive delle equazioni, nella [21] e nella [22] si introduce un parametro binario di interazione k_{ij} il cui valore numerico è determinato sulla base di dati sperimentali relativi alla miscela binaria ij. I valori di questo parametro sono particolarmente importanti per il calcolo delle proprietà parziali o derivate come la fugacità e pertanto esso viene generalmente calcolato dalla regressione di dati sperimentali di equilibrio. Di seguito saranno considerate, con riferimento alle equazioni descritte in precedenza, le regole di mescolamento più utilizzate.

L'equazione del tipo viriale, troncata al secondo coefficiente, è l'unica per la quale la relazione che permette il calcolo del secondo coefficiente per le miscele può essere giustificata e derivata teoricamente:

$$[23] \quad B_m=\sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

Il calcolo dei termini misti B_{ij} con la relazione di Tsonopoulos [9] richiede la definizione di regole di combinazione per le coordinate critiche e il fattore acentrico. Nel caso di fluidi normali si possono utilizzare le seguenti regole (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$[24] \quad T_{Cij}=\left(T_{Ci}T_{Cj}\right)^{1/2}\left(1-k_{ij}\right)$$

$$[25] \quad V_{Cij}=\left(\frac{V_{Ci}^{1/3}+V_{Cj}^{1/3}}{2}\right)^3$$

$$[26] \quad z_{Cij}=\frac{z_{Ci}+z_{Cj}}{2}$$

$$[27] \quad \omega_{ij}=\frac{\omega_i+\omega_j}{2}$$

$$[28] \quad P_{Cij}=\frac{z_{Cij}RT_{Cij}}{V_{Cij}}$$

Se le molecole dei componenti la miscela non hanno dimensioni troppo differenti, il parametro k_{ij} può essere assunto uguale a zero (valori numerici del parametro sono stati pubblicati da Chueh e Prausnitz, 1967, e da Tsonopoulos, 1979). Le regole di mescolamento per le diverse equazioni sono riportate, per esempio, da Sandler (Sandler *et al.*, 1994). In particolare, per quanto riguarda l'equazione di Lee e Kesler sono state proposte diverse regole di mescolamento. Le più utilizzate sono quelle proposte da Plocker (Plocker *et al.*, 1978):

$$[29] \quad T_{Cij}=\left(T_{Ci}T_{Cj}\right)^{1/2}k_{ij}$$

$$[30] \quad V_{Cij}=\left(\frac{V_{Ci}^{1/3}+V_{Cj}^{1/3}}{2}\right)^3$$

$$[31] \quad T_{Cm}=\frac{1}{V_{Cm}^{1/4}}\sum_i \sum_j y_i y_j V_{Cij}^{1/4}T_{Cij}$$

$$[32] \quad V_{Cm}=\sum_i \sum_j y_i y_j V_{Cij}$$

$$[33] \quad \omega_m=\sum_i y_i \omega_i$$

Valori numerici del parametro binario sono riportati, per esempio, da Knapp *et al.* (1982).

2.6.3 Equazioni di stato cubiche o del tipo van der Waals

Componenti puri

L'equazione di stato di van der Waals

$$[34] \quad P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}$$

oppure, in termini di coefficiente di compressibilità,

$$[35] \quad z=\frac{v}{v-b}-\frac{a}{RTv}$$

rappresenta il primo tentativo riuscito di descrivere la coesistenza di una fase liquida e di una fase vapore. Il parametro a è una misura delle forze attrattive tra le molecole e il parametro b è il covolume occupato dalle molecole. I valori dei parametri a e b possono essere facilmente calcolati sulla base della conoscenza delle coordinate critiche. Un importante aspetto dell'equazione di van der Waals è che essa può essere interpretata come fosse costituita dalla somma di due termini che tengono conto delle forze repulsive e di quelle attrattive. Questa equazione non è, purtroppo, come già osservato dallo stesso van der Waals, sufficientemente accurata. Il fattore di compressibilità, in corrispondenza del punto critico, ha un valore di 0,375 mentre il valore reale per i diversi idrocarburi è compreso tra 0,24 e 0,29. Inoltre, la costanza di a e b con la temperatura non permette di valutare correttamente la tensione di vapore dei liquidi e la loro variazione con la temperatura stessa. Per questo motivo sono state apportate numerose modifiche all'equazione originale, che in gran parte riguardano il termine attrattivo lasciando inalterato quello repulsivo, dando così origine a quella che comunemente è chiamata la *famiglia delle equazioni cubiche*. Nella **tab. 2** sono riassunte le espressioni proposte da diversi autori e di seguito saranno illustrate le più importanti.

Redlich e Kwong (1949) hanno modificato il termine attrattivo introducendo una differente dipendenza dalla temperatura

tab. 2. Forme diverse per il termine attrattivo delle equazioni cubiche

Equazione	$-z^{att}$
van der Waals	$\dfrac{a}{RTv}$
Redlich-Kwong (1949)	$\dfrac{a}{(v+b)RT^{1,5}}$
Soave (1972)	$\dfrac{a(T)}{(v+b)RT}$
Peng-Robinson (1976)	$\dfrac{va(T)}{\left[v(v+b)+b(v-b)\right]RT}$
Fuller (1976)	$\dfrac{a(T)}{(v+cb)RT}$
Schmidt-Wenzel (1980)	$\dfrac{va(T)}{\left(v^2+ubv+wb^2\right)RT}$
Harmens-Knapp (1980)	$\dfrac{va(T)}{\left[v^2+vcb-\left(c-1)b^2\right)\right]RT}$
Patel-Teja (1982)	$\dfrac{va(T)}{\left[v(v+b)+c(v-b)\right]RT}$
Adachi (Adachi *et al.*, 1986)	$\dfrac{va(T)\left[v-c(T)\right]}{(v-b)\left[v-d(T)\right]\left[v+e(T)\right]RT}$
Trebble e Bishnoi (1987)	$\dfrac{va(T)}{\left[v^2+(b+c)v-\left(bc+d^2\right)\right]RT}$

e dal volume. In questa maniera, l'equazione fornisce un valore del coefficiente di compressibilità leggermente migliore e pari a 0,333, ma i valori della tensione di vapore e della densità dei liquidi ottenuti sono ancora poco accurati.

Soave (1972) ha modificato in maniera sostanziale la dipendenza dalla temperatura sostituendo il termine $a/T^{1,5}$ con una dipendenza generalizzata $a(T)$:

[36] $$a(T)=0,4274\frac{R^2T_C^2}{P_C}\left[1+m\left(1-T_R^{0,5}\right)\right]^2$$

con

[37] $$m=0,480+1,57\omega-0,176\omega^2$$

Questa modifica e l'equazione derivata conosciuta con la sigla SRK (Soave-Redlich-Kwong) hanno permesso di riprodurre la tensione di vapore di sostanze apolari, specialmente per valori superiori a 1 bar, con notevole accuratezza. Successivamente, diversi autori hanno proposto altre forme funzionali per $a(T)$ per migliorare la capacità di previsione della tensione di vapore di diverse classi di composti. Valderrama (2003) presenta un'esauriente compilazione delle diverse forme proposte.

La dipendenza del termine a dalla temperatura influenza la capacità di fornire valori accurati della tensione di vapore, mentre la dipendenza di questo termine dal volume determina la capacità di dare valori corretti delle proprietà volumetriche. Questo è il motivo della diversità delle forme assunte dal termine attrattivo (v. ancora tab. 2), tra le quali merita di essere particolarmente citata l'equazione PR dovuta a Peng e Robinson (1976), che non introduce ulteriori parametri e riesce a ottenere un valore del fattore di compressibilità critico pari a 0,307:

[38] $$z^{att}=\frac{v}{v-b}-\frac{va(T)}{\left[v(v+b)+b(v-b)\right]RT}$$

con

[39] $$a(T)=0,45724\frac{R^2T_C^2}{P_C}\left[1+\left(0,37464+1,5422\omega-0,26922\omega^2\right)\left(1-T_R^{0,5}\right)\right]^2$$

Le equazioni SRK e PR sono largamente utilizzate perché il loro impiego richiede un numero limitato di parametri (le proprietà critiche e il fattore acentrico). Queste equazioni, tuttavia, sono limitate dal fatto di dare lo stesso valore del fattore di compressibilità critico per tutte le sostanze e di non fornire, comunque, valori attendibili delle densità dei liquidi.

Per risolvere il primo problema è stato aumentato il numero di parametri delle equazioni di stato: sono così state proposte (v. ancora tab. 2) equazioni di stato con tre parametri (Fuller, 1976; Harmens e Knapp, 1980; Schmidt e Wenzel, 1980; Patel e Teja, 1982), con quattro parametri (Trebble e Bishnoi, 1987) e con cinque parametri (Adachi *et al.*, 1986).

Peneloux (Peneloux *et al.*, 1982) ha proposto un metodo molto semplice, ma allo stesso tempo molto efficace, per migliorare le capacità descrittive delle proprietà volumetriche dei liquidi saturi. In questo metodo il valore del volume molare è traslato di una quantità t: di conseguenza, nelle equazioni i valori v e b sono sostituiti dai valori $v+t$ e $b+t$. Questa correzione può essere applicata a tutte le equazioni derivate dall'equazione di van der Waals. Così, per esempio, l'equazione SRK assume la forma:

[40] $$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a(T)}{(v+t)(v+b+2t)}$$

L'introduzione di questa traslazione non modifica il calcolo dell'equilibrio né per i componenti puri né per le miscele, purché il parametro t, nel caso delle miscele, venga calcolato con una legge lineare rispetto alla composizione.

È noto che le equazioni di stato cubiche, derivate dall'equazione di van der Waals, in genere riescono a descrivere in maniera soddisfacente le proprietà dei fluidi pur adottando espressioni approssimate per la valutazione del contributo sia delle forze attrattive sia di quelle repulsive. Per questo motivo, oltre ai tentativi già descritti per la modificazione del termine attrattivo, sono stati fatti anche numerosi tentativi per modificare la parte repulsiva. La maggior parte di questi tentativi conduce a equazioni di stato che non sono più cubiche. Nella **tab. 3** sono riassunte alcune delle espressioni proposte: per completezza si è riportata anche l'espressione del termine originale di van der Waals. In queste equazioni $\eta=b/4v$ (oppure in alternativa $\eta=\pi\sigma^3/6v$ in cui σ è il diametro della sfera rigida) viene definita come *frazione di impaccamento* e α è un parametro di non sfericità.

Le espressioni della tab. 3 sono state utilizzate in combinazione con quelle riportate nella tab. 2, dando origine a diverse possibili equazioni di stato. Così Carnahan e Starling (1972) hanno combinato il loro termine repulsivo con il termine attrattivo dell'equazione di Redlich-Kwong dando origine all'equazione CSRK e ottenendo buoni risultati, in particolare per gli idrocarburi, sia per il calcolo delle densità del liquido saturo sia per gli equilibri anche ad alte pressioni.

tab. 3. Forme diverse per il termine repulsivo delle equazioni cubiche

Denominazione	z^{rep}
van der Waals	$\dfrac{1}{1-4\eta}$
Guggenheim (1965)	$\dfrac{1}{(1-\eta)^4}$
Carnahan-Starling (1969)	$\dfrac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3}$
Scott	$\dfrac{RT(v+b)}{v(v-b)}$
Corpo duro convesso (Boublík e Nezbeda, 1977)	$\dfrac{1+(3\alpha-2)\eta+(3\alpha^2-3\alpha+1)\eta^2-\alpha^2\eta^3}{(1-\eta)^3}$

Un diverso approccio è stato utilizzato da Chen e Kreglewski (1977) i quali hanno accoppiato il termine repulsivo proposto da Boublík e Nezbeda (1977) con un termine attrattivo derivato da Alder (Alder *et al.*, 1972) mediante la correlazione, con una serie di potenze, di dati generati tramite simulazione al calcolatore:

$$[41] \qquad z^{att}=\sum_n\sum_m mA_{nm}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^n\left(\frac{v_0}{v}\right)^m$$

In questa equazione i valori numerici delle costanti universali A_{nm} sono stati determinati mediante la correlazione di dati volumetrici e di energia interna per l'argon; ε/k (k costante di Boltzmann) rappresenta un'energia di interazione caratteristica ed è considerata dipendente dalla temperatura; v_0 è il volume della sfera rigida ed è funzione della temperatura. L'equazione proposta da Chen e Kreglewski (1977) è conosciuta con l'acronimo BACK (Boublík-Alder-Chen-Kreglewski) e in essa si assume che n vari da 1 a 4 e m da 1 a 9.

Soave (1990) ha proposto un'equazione di quarto grado che include un generico termine attrattivo e un termine repulsivo ottenuto da un'espressione che approssima il termine repulsivo di Carnahan-Starling:

$$[42] \qquad z=1+c\frac{b}{v-b}-\frac{av}{(v+d)(v+e)}$$

Tutte le equazioni che appartengono alla famiglia estesa di van der Waals ma che non sono cubiche forniscono sicuramente risultati migliori nella descrizione delle proprietà volumetriche, specialmente per fluidi densi e nella regione supercritica, ma il numero di parametri è maggiore. Inoltre, molte tra queste equazioni non soddisfano più i vincoli critici e pertanto generalmente sovrastimano la temperatura e la pressione critiche.

Estensione alle miscele

Il calcolo degli equilibri di fase rappresenta l'applicazione più tipica delle equazioni di stato e in particolare di quelle appartenenti alla famiglia dell'equazione di van der Waals. In questi calcoli si assume che l'equazione di stato utilizzata per calcolare le proprietà dei fluidi puri possa esserlo anche per la descrizione delle miscele, a patto che siano valutati in maniera opportuna i parametri relativi alla miscela. Generalmente questo risultato è ottenuto utilizzando le regole di mescolamento a un fluido di van der Waals per entrambi i parametri a e b:

$$[43] \qquad a=\sum_i\sum_j a_{ij}z_iz_j$$

$$[44] \qquad b=\sum\sum b_{ij}z_iz_j$$

Inoltre, si devono aggiungere le regole di combinazione per i parametri a_{ij} e b_{ij}. Generalmente si assume:

$$[45] \qquad a_{ij}=\sqrt{a_{ii}a_{jj}}\left(1-k_{ij}\right)$$

$$[46] \qquad b_{ij}=\frac{b_{ii}+b_{jj}}{2}(1-l_{ij})$$

in cui k_{ij} e l_{ij} sono parametri di interazione binaria il cui valore numerico è ottenuto mediante la correlazione di dati sperimentali di equilibrio; in letteratura si trovano diverse fonti che riportano i valori numerici di tali parametri (Grabowski e Daubert, 1978a, 1978b; 1979; Knapp *et al.*, 1982). In molti casi si trascura l_{ij} e il comportamento delle miscele viene descritto utilizzando un solo parametro binario. Queste regole di combinazione possono anche trovare una parziale giustificazione teorica ricordando che la regola di combinazione per a è simile a quella che si può trovare per il potenziale di interazione molecolare, e che il valore di b è dato dalla [46] se le molecole sono assimilabili a sfere rigide.

Per quanto riguarda il parametro di traslazione di volume t viene utilizzata, per non alterare il calcolo degli equilibri di fase, una regola di mescolamento lineare

$$[47] \qquad t=\sum_i t_ix_i$$

Le equazioni di stato come quella di van der Waals, specialmente con le regole di mescolamento classiche, si applicano con buoni risultati essenzialmente a miscele di composti non polari, quali le miscele petrolifere. Anche in questi casi difficilmente si riesce a correlare accuratamente dati di equilibrio liquido-vapore se, in precedenza, non ci si assicura di riuscire a descrivere altrettanto accuratamente i dati di tensione di vapore dei componenti puri. Una grave limitazione delle regole di mescolamento classiche è costituita dalla difficoltà di rappresentare il comportamento di miscele asimmetriche (nelle quali i componenti hanno tensione di vapore molto diversa) e miscele contenenti composti polari. Per questo motivo, per il termine a sono state proposte molte regole di mescolamento nelle quali si utilizza un coefficiente di interazione binaria dipendente dalla concentrazione (espressa dalle frazioni molari x_i e x_j) mediante opportune costanti (K_{ij}, K_{ji}, m_{ij}), tra le quali quella di Panagiotopoulos e Reid (1986),

$$[48] \qquad k_{ij}=K_{ij}-\left(K_{ij}-K_{ji}\right)x_i$$

di Adachi e Sugie (1986),

$$[49] \qquad k_{ij}=K_{ij}+m_{ij}\left(x_i-x_j\right)$$

di Sandoval (Sandoval *et al.*, 1989),

$$[50] \qquad k_{ij}=K_{ij}x_i+K_{ji}x_j+0,5\left(K_{ij}+K_{ji}\right)\left(1-x_i-x_j\right)$$

Una limitazione di queste regole è rappresentata dal fatto che esse non forniscono una corretta dipendenza quadratica del secondo coefficiente del viriale. Inoltre esse, come dimostrato

da Michelsen e Kistenmacher (1990), hanno un difetto fondamentale, e cioè che se una miscela binaria è considerata, fittiziamente, come una miscela pseudoternaria con due componenti uguali, il valore del parametro a di miscela non coincide con quello calcolato per la miscela binaria.

Molte miscele di interesse industriale presentano un alto grado di non idealità e, tradizionalmente, il loro comportamento è stato descritto utilizzando l'approccio dei coefficienti di attività e modelli di energia libera di eccesso. Per questo motivo, Huron e Vidal (1979) hanno derivato regole di mescolamento per il calcolo del parametro a delle equazioni di stato, che utilizzano la dipendenza dalla concentrazione dei modelli di energia libera di eccesso. Le ipotesi che stanno alla base del metodo sono: l'energia libera di eccesso g^E, calcolata mediante un modello di coefficienti di attività per la fase liquida e l'energia libera di eccesso calcolata mediante un'equazione di stato, coincidono a pressione infinita; il volume della miscela a pressione infinita è uguale al covolume; il volume di eccesso a pressione infinita è nullo.

Utilizzando una regola di mescolamento lineare per il parametro b, per il parametro a si ottiene la seguente espressione:

$$a = b\left(\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{g_\infty^E}{\Lambda}\right) \qquad [51]$$

dove la costante Λ dipende dal tipo di equazione di stato cubica utilizzata e nel caso dell'equazione di Redlich-Kwong, $\Lambda = \ln 2$; g_∞^E è l'energia di Gibbs molare di eccesso a pressione infinita la cui dipendenza dalla composizione può essere descritta utilizzando uno dei modelli proposti in letteratura, come l'equazione di Wilson, l'equazione NRTL (Non-Random Two-Liquid) o UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) (Prausnitz *et al.*, 1999). Huron e Vidal hanno suggerito di utilizzare il modello NRTL:

$$g_\infty^E = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \exp\left(-\alpha_{ji}\frac{C_{ji}}{RT}\right) C_{ji}}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki}\frac{C_{ki}}{RT}\right)} \qquad [52]$$

In questa equazione i parametri α e C vanno determinati correlando dati sperimentali di equilibrio: se $\alpha_{ij}=0$ si ottengono le regole di mescolamento originali di van der Waals. Sono state utilizzate anche le equazioni di Wilson e si sono ottenuti buoni risultati nella descrizione del comportamento di sistemi con notevole grado di non idealità. Queste regole di mescolamento non sono adatte per descrivere il comportamento di miscele non polari, come quelle costituite da idrocarburi, e in generale per descrivere l'equilibrio liquido-vapore a bassa pressione.

Allo scopo di superare le difficoltà appena descritte, sono state proposte diverse modifiche (Mollerup, 1986; Dahl e Michelsen, 1990; Michelsen, 1990). Quella di Michelsen (1990) è conosciuta come *regola di mescolamento di Huron-Vidal modificata del primo ordine* (MHV1). Essa è stata ottenuta imponendo l'uguaglianza tra l'energia libera di eccesso g^E calcolata mediante un modello di coefficienti di attività per la fase liquida, e l'energia libera di eccesso calcolata mediante un'equazione di stato a pressione zero:

$$\alpha = \sum_i x_i \alpha_i + \frac{1}{q_1}\left(\frac{g_0^E}{RT} - \sum_i x_i \ln\frac{b_i}{b}\right) \qquad [53]$$

dove $\alpha = a/bRT$, $\alpha_i = a_i/b_iRT$, $b = \sum x_i b_i$ e q_1 è una costante per la quale è suggerito il valore $-0{,}593$.

Successivamente Dahl e Michelsen (1990) hanno derivato una nuova regola di mescolamento, conosciuta come *regola di mescolamento di Huron-Vidal del secondo ordine* (MHV2):

$$q_1\left(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i\right) + q_2\left(\alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2\right) = \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln\frac{b}{b_i} \qquad [54]$$

con $q_1 = -0{,}478$ e $q_2 = -0{,}0047$.

Queste nuove regole di mescolamento presentano il vantaggio di poter utilizzare, come valori numerici dei parametri dei modelli di energia libera di eccesso, i valori determinati mediante correlazione di dati di equilibrio a bassa pressione. In particolare, la regola MHV2 è stata usata in combinazione con il modello di contributi di gruppo UNIFAC (UNIversal Functional group Activity Coefficients) esteso per tener conto anche delle interazioni con componenti gassosi (Larsen *et al.*, 1987) e ha fornito ottimi risultati.

Sia le regole di mescolamento, che utilizzano l'uguaglianza delle energie di eccesso a pressione infinita, sia quelle che impongono tale uguaglianza a pressione zero, non riescono a dare per il secondo coefficiente del viriale una dipendenza quadratica rispetto alla composizione, così come è previsto dalla meccanica statistica.

Wong e Sandler (1992), partendo dall'energia libera di Helmholtz di eccesso, hanno proposto allora nuove regole coerenti con la dipendenza quadratica del secondo coefficiente del viriale:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{a_\infty^E}{\Lambda} \qquad [55]$$

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 - \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{RTb_i} + \frac{a_\infty^E}{\Lambda RT}\right)} \qquad [56]$$

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{1-k_{ij}}{2}\left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT}\right)\right] \qquad [57]$$

Il valore numerico della costante Λ, come nell'equazione [51], dipende dall'equazione di stato utilizzata, a_∞^E è l'energia libera di Helmoltz di eccesso a pressione infinita, k_{ij} è il parametro di interazione binaria. Questa regola di mescolamento è stata successivamente modificata per poter ritrovare come caso limite la regola di mescolamento classica di van der Waals (Orbey e Sandler, 1995). Lasciando inalterate le equazioni [55] e [56] l'equazione [57] è stata sostituita con l'equazione:

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{\left(1-k_{ij}\right)\sqrt{a_i a_j}}{RT} \qquad [58]$$

I risultati ottenuti applicando questa regola di mescolamento sono stati eccellenti sia per la previsione degli equilibri liquido-vapore ad alta pressione, sia per la descrizione di sistemi contenenti polimeri o idrocarburi a catena molto lunga (Orbey e Sandler, 1994; 1998).

2.6.4 Equazioni di stato basate su considerazioni molecolari

Componenti puri

La meccanica statistica e la simulazione molecolare hanno fornito un notevole contributo allo sviluppo di nuove equazioni di stato con maggiore fondamento teorico. Alcune di queste sono già state descritte nella precedente famiglia delle equazioni di stato di van der Waals, in quanto si possono sempre ricondurre al riconoscimento che la pressione o il fattore di compressibilità sono determinati dalla somma del contributo di forze di interazione repulsive e attrattive. Le equazioni di stato basate su considerazioni molecolari si rifanno in gran parte ai risultati ottenuti da Carnahan e Starling nella valutazione del contributo dovuto alle forze repulsive (v. ancora tab. 3). Esse, però, prendono anche in considerazione il fatto che la maggior parte delle molecole dei composti interessati non ha una struttura sferica, ma piuttosto una più articolata fino ad arrivare a quella dei polimeri o degli idrocarburi a peso molecolare più elevato, assimilabili a catene. Inoltre, si deve considerare che le proprietà termodinamiche delle molecole sono più complesse di quelle derivabili semplicemente dalla loro considerazione come corpi rigidi. Esse, infatti, dipendono anche dai movimenti rotazionali e vibrazionali delle molecole. In questa maniera si assume che l'energia di interazione può essere suddivisa in una parte che è funzione della densità e una che è indipendente da quest'ultima. Partendo da queste premesse Beret e Prausnitz (1975) hanno sviluppato la teoria delle catene rigide perturbate (PHCT, Perturbed Hard-Chain Theory), che poi è stata ripresa da diversi altri autori (Donohue e Prausnitz, 1978; Ikonomou e Donohue, 1986). Tale teoria è fondata sulle seguenti assunzioni:

- la dipendenza dalla densità dei gradi di libertà esterni è uguale a quella dei gradi di libertà traslazionali e viene espressa mediante l'equazione di Carnahan-Starling;
- una molecola a forma di catena si comporta come un insieme di segmenti ciascuno dei quali può interagire con i segmenti vicini: in questo caso viene assunto un potenziale di interazione *square well*;
- viene introdotto un parametro aggiustabile c, definito in modo che $3c$ siano i gradi di libertà esterni.

L'equazione risultante è

$$[59] \qquad z=\frac{1+(4c-3)r\eta+(3-2c)(r\eta)^2-(r\eta)^3}{(1-r\eta)^3}-c\sum_n\sum_m\frac{mA_{nm}}{\bar{v}^m\tau^n}$$

dove l'ultimo termine rappresenta le forze di attrazione descritte secondo l'espansione in serie di potenze di Alder (Alder *et al.*, 1972); con r si indica il numero di segmenti nella molecola, η è la frazione di impaccamento, τ è definito tramite la relazione

$$[60] \qquad \tau=\frac{ckT}{\varepsilon q}$$

dove k è la costante di Boltzman, T la temperatura assoluta, ε il potenziale intermolecolare per unità di superficie, q l'area superficiale per molecola. Infine $\bar{v}$ è definito tramite la relazione

$$[61] \qquad \bar{v}=\frac{v}{v^0}$$

nella quale v^0 rappresenta il volume molare impaccato e si può calcolare a partire dal diametro del segmento rigido σ:

$$[62] \qquad v^0=\frac{Nr\sigma^3}{\sqrt{2}}$$

dove N è il numero di Avogadro. Per ogni componente puro l'equazione PHCT contiene tre parametri εq, $r\sigma^3$ e c, il valore numerico dei quali viene determinato correlando dati di tensione di vapore e di densità.

A causa della sua complessità, questa equazione è stata successivamente modificata sostituendo o il termine di Carnahan-Starling o quello di Alder con termini più semplici. In particolare può essere segnalata la modifica proposta da Kim (Kim *et al.*, 1986), nota come teoria semplificata delle catene rigide (SPHCT, Simplified Perturbed Hard-Chain Theory), in cui viene sostituito il termine di Alder:

$$[63] \qquad z=\frac{1+(4c-3)r\eta+(3-2c)(r\eta)^2-(r\eta)^3}{(1-r\eta)^3}-\frac{cZ_m v^0\left(e^{\varepsilon/2kT}-1\right)}{v+v^0\left(e^{\varepsilon/2kT}-1\right)}$$

dove per Z_m, numero di coordinazione di un sito della catena, viene assunto il valore 36. Gli altri simboli hanno lo stesso significato di quelli utilizzati nella [59] e definiti tramite la [60] e la [61].

Per aumentare l'accuratezza della descrizione delle proprietà termodinamiche alle basse densità, Cotterman (Cotterman *et al.*, 1986a, 1986b) separa la parte attrattiva dell'energia libera di Helmholtz in un contributo di bassa densità e in uno di alta densità:

$$[64] \qquad a=a^{gid}+a^{rif}+(1-F)a^{sv}+Fa^{fd}$$

dove a^{gid} è il contributo dovuto al gas ideale, a^{rif} è quello di Carnahan-Starling scritto per molecole a forma di catena, a^{sv} è il contributo di bassa pressione calcolabile dal secondo coefficiente del viriale e a^{fd} è il contributo dovuto al fluido denso e calcolabile come somma di un contributo delle forze dispersionali e di quelle polari esprimibili come serie di potenze (Gubbins e Twu, 1978); F, infine, è una funzione di interpolazione tra la condizione di bassa e di alta densità.

L'equazione è stata applicata a vari tipi di composti ed è stato sviluppato un metodo che consente il calcolo dei parametri relativi ai componenti puri sulla base della conoscenza del volume di Bondi (Gregorowicz *et al.,* 1991).

L'equazione SAFT (Statistical Association Fluid Theory; Chapman *et al*. 1990, Huang e Radosz, 1990) rappresenta un tentativo di tener conto dell'apporto delle diverse forze di interazione e in special modo della possibilità dei fluidi di dar luogo ad associazioni di più molecole. Essa è fondata sui risultati teorici ottenuti da Wertheim (1984a, 1984b, 1986a, 1986b). Il fattore di compressibilità risulta allora espresso (Huang e Radosz, 1990) da

$$[65] \qquad z=1+z^{sr}+z^{disp}+z^{cat}+z^{assoc}$$

nella quale, indicando con m il numero di segmenti per catena, il termine di sfere rigide z^{sr} è dato dalla relazione

$$[66] \qquad z^{sr}=m\frac{4\eta-2\eta^2}{(1-\eta)^3}$$

dove $\eta=\tau\varrho m v^0$ è la densità ridotta, τ una costante che vale 0,74048, ϱ è la densità molare e v^0 è il volume molare del segmento nella situazione di massimo impaccamento. Il termine dispersionale z^{disp} è ancora dato dall'espressione di Alder con i valori numerici dei parametri D_{ij} riportati da Chen e Kreglewski (1977):

$$z^{disp} = m\sum_i \sum_j jD_{ij}\left(\frac{u}{kT}\right)^i\left(\frac{\eta}{\tau}\right)^j \quad [67]$$

I termini v^0 e u sono funzioni della temperatura:

$$v^0 = v^{00}\left[1 - C\exp\left(-\frac{3u^0}{kT}\right)\right]^3 \quad [68]$$

$$u = u^0\left(1 + \frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad [69]$$

Sulla base dei risultati di Chen e Kreglewski, $C=0{,}12$ e l'energia per segmento (ε/k) è uguale a 10 per tutte le molecole, a eccezione di quelle a piccolo ingombro come il metano.

Il termine dovuto ai legami tra i segmenti o termine di catena z^{cat} è dato dall'espressione

$$z^{cat} = (1-m)\frac{\frac{5}{2}\eta - \eta^2}{(1-\eta)\left(1-\frac{1}{2}\eta\right)} \quad [70]$$

infine il termine di associazione z^{assoc} è dato da

$$z^{assoc} = \varrho\sum_A\left(\frac{1}{X^A} - \frac{1}{2}\right)\frac{\partial X^A}{\partial \varrho} \quad [71]$$

dove X^A è la frazione molare delle molecole non legate al sito A e la sommatoria si estende a tutti i siti della molecola che possono dare luogo a un'associazione.

L'equazione SAFT richiede, per ogni componente puro non associato, la conoscenza di tre parametri (m, v^{00} e u^0/k); a questi, per i componenti che si associano, si aggiungono ulteriori due parametri. L'equazione è stata applicata a moltissimi fluidi puri e a moltissime miscele (Huang e Radosz, 1991) di natura anche molto diversa, fornendo ottimi risultati. Per una discussione su queste equazioni si rimanda alla rassegna di Wei e Sadus (2000) e per un'esposizione estesa sulle teorie di perturbazione al testo di Prausnitz (Prausnitz *et al.,* 1999).

Estensione alle miscele

Tutte le equazioni appartenenti a questa classe sono facilmente estese alla descrizione del comportamento di miscele con l'introduzione di opportune regole di combinazione dei parametri dei componenti puri. Il principale vantaggio di queste equazioni è che viene generalmente richiesto un numero ridotto di parametri binari (generalmente uno) e indipendenti dalla temperatura. Una rassegna esauriente sulle regole di mescolamento e combinazione è presentata da Sandler e Orbey (2000).

Si deve anche osservare che l'eventuale parametro binario esprime, in tutte queste equazioni, l'interazione tra segmenti e pertanto la sua utilizzazione non è limitata alla possibilità di descrivere le proprietà del particolare sistema considerato ma piuttosto quelle di intere famiglie di composti (Fermeglia e Kikic, 1993).

L'equazione SAFT si può facilmente estendere alle miscele sulla base dei suggerimenti di Huang e Radosz (1991). Facendo riferimento a espressioni derivate dalla meccanica statistica è richiesta una regola di mescolamento, con l'introduzione di un parametro binario, solo per il termine dispersionale.

2.6.5 Conclusioni

Sono state discusse le equazioni di stato appartenenti a tre diverse classi. Le equazioni di stato della famiglia del viriale sono consigliabili quando è richiesta un'elevata accuratezza nel calcolo delle proprietà termodinamiche o degli equilibri di fase. Esse, tuttavia, fanno ricorso a un elevato numero di parametri e, di conseguenza, il loro uso non è molto esteso perché richiede molti dati sperimentali per la valutazione dei valori numerici dei parametri stessi. Tali equazioni, generalmente, vengono utilizzate per il calcolo delle proprietà del vapor d'acqua e delle miscele di idrocarburi leggeri.

Le equazioni di stato cubiche rappresentano la classe di equazioni più utilizzata per una vasta gamma di applicazioni, in particolare per la simulazione del comportamento di giacimenti petroliferi o di impianti di trattamento degli idrocarburi. L'introduzione di nuove regole di mescolamento, collegate alle espressioni dell'energia libera di eccesso, ha permesso sia di utilizzare l'enorme mole di dati di equilibrio liquido-vapore a bassa pressione – raccolta negli ultimi decenni per la previsione degli equilibri in vasti campi di temperatura e pressione – sia di migliorare le capacità descrittive delle proprietà di miscele contenenti composti polari.

La classe delle equazioni di stato sviluppate a partire da considerazioni molecolari e sulla base dei risultati della simulazione molecolare ha richiesto spesso l'utilizzo di approcci relativamente semplici. In genere si utilizzano il termine repulsivo di Carnahan-Starling, l'equazione di Alder per valutare il termine attrattivo e il formalismo delle catene perturbate per poter calcolare le proprietà di molecole con ingombro molecolare elevato. Solamente l'equazione SAFT sostituisce il formalismo delle catene perturbate con un formalismo, derivato dalla termodinamica statistica, che permette di tener conto della formazione di catene e di possibili associazioni molecolari. Questa equazione viene utilizzata soprattutto quando sia necessario descrivere il comportamento di molecole complesse e di miscele i cui componenti hanno caratteristiche molecolari molto diverse tra loro. Si deve peraltro riconoscere che, ancora oggi, per calcoli di tipo ingegneristico, sono correntemente adoperate le equazioni di stato semiempiriche appartenenti alla famiglia delle equazioni di stato di van der Waals.

Bibliografia citata

Adachi Y., Sugie H. (1986) *A new mixing rule-modified conventional mixing rule*, «Fluid Phase Equilibria», 28, 103-118.

Adachi Y. *et al.* (1986) *Development of a five-parameter cubic equation of state*, «Fluid Phase Equilibria», 28, 119-136.

Alder B.J. *et al.* (1972) *Studies in molecular physics. X. Corrections to the augmented van der Waals theory for square-well fluids*, «The Journal of Chemical Physics», 56, 3013-3029.

Anderko A. (1990) *Equation of state methods for the modelling of phase equilibria*, «Fluid Phase Equilibria», 61, 145-225.

Beattie J.A., Bridgemann O.C. (1929) *A new equation of state for fluids*, «Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences», 63, 229-308.

Benedict M. *et al.* (1940) *An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. I: Methane, ethane, propane, and n-butane*, «The Journal of Chemical Physics», 8, 334-345.

Benedict M. *et al.* (1942) *An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. II: Mixtures

of methane, ethane, propane, and n-butane, «The Journal of Chemical Physics», 10, 747-758.

Beret S., Prausnitz J.M. (1975) *Perturbed hard-chain theory: an equation of state for fluids containing small and large molecules*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 21, 1123-1132.

Boublík T., Nezbeda I. (1977) *Equation of state for hard dumbbells*, «Chemical Physics Letters», 46, 315-316.

Carnahan N.F., Starling K.E. (1969) *Equation of state for non-attracting rigid spheres*, «The Journal of Chemical Physics», 51, 635-636.

Carnahan N.F., Starling K.E. (1972) *Intermolecular repulsion and the equation of state for fluids*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 18, 1184-1189.

Chapman W.G. *et al.* (1990) *New reference equation of state for associating liquids*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 29, 1709-1721.

Chen S.S., Kreglewski A. (1977) *Applications of the augmented van der Waals theory of fluids. I: Pure fluids*, «Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry Chemical Physics», 81, 1048-1052.

Chueh P.L., Prausnitz J.M. (1967) *Vapor-liquid equilibria at high pressures: vapor-phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum gas mixtures*, «Industrial and Engineering Fundamentals», 6, 492-498.

Cooper H.W., Goldfrank J.C. (1967) *BWR constants and new correlations*, «Hydrocarbon Processing», 46, 141-146.

Cotterman R.L. *et al.* (1986a) *Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities. Part I: Pure fluids containing small and large molecules*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 32, 1787-1798.

Cotterman R.L., Prausnitz J.M. (1986b) *Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities. Part II: Phase equilibria for mixtures containing components with large differences in molecular size or potential energy*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 32, 1799-1812.

Dahl S., Michelsen M.L. (1990) *High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 36, 1829-1836.

Donohue M.D., Prausnitz J.M. (1978) *Perturbed hard chain theory for fluid mixtures: thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 24, 849-860.

Dymond J.H., Smith E.B. (1980) *The virial coefficients of pure gases and mixtures: a critical compilation*, Oxford, Clarendon.

Economou I.G., Donohue M.D. (1992) *Equation of state with multiple associating sites for water and water-hydrocarbon mixtures*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 31, 2388-2394.

Fermeglia M., Kikic I. (1993) *The perturbed hard chain theory for the prediction of supercritical fluid extraction: binary mixtures*, «Chemical Engineering Science», 48, 3889-3896.

Fuller G.G. (1976) *A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state*, «Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals», 15, 254-257.

Grabowski M.S., Daubert T.E. (1978a) *A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1: Hydrocarbon systems*, «Industrial and Engineering Process Design and Development», 17, 443-448.

Grabowski M.S., Daubert T.E. (1978b) *A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 2: Systems containing* CO_2*,* H_2S*,* N_2 *and CO*, «Industrial and Engineering Process Design and Development», 17, 448-454.

Grabowski M.S., Daubert T.E. (1979) *A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 3: Systems containing hydrogen*, «Industrial and Engineering Process Design and Development», 18, 300-306.

Gregorowicz J. *et al.* (1991) *The perturbed hard chain theory for the prediction of supercritical fluid extraction: pure component properties*, «Chemical Engineering Science», 46, 1427-1436.

Gubbins K.E., Twu C.H. (1978) *Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures. I: Theory*, «Chemical Engineering Science», 33, 863-878.

Guggenheim E.A. (1965) *Variations of van der Waals equation of state for high densities*, «Molecular Physics», 9, 199-200.

Harmens A., Knapp H. (1980) *Three parameter cubic equation of state for normal substances*, «Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals», 19, 291-294.

Huang S.H., Radosz M. (1990) *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 29, 2284-2294.

Huang S.H., Radosz M. (1991) *Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. Extension to fluid mixtures*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 30, 1994-2005.

Huron M.-J., Vidal J. (1979) *New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures*, «Fluid Phase Equilibria», 3, 255-271.

Ikonomou G.D., Donohue M.D. (1986) *Thermodynamics of hydrogen bonded molecules: the associated perturbed anisotropic chain theory*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 32, 1716-1725.

Kim C.-H. *et al.* (1986) *Local composition model for chain-like molecules: a new simplified version of the perturbed hard chain theory*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 32, 1726-1734.

Knapp H. *et al.* (1982) *Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances*, Frankfurt am Mein, DECHEMA.

Larsen B.L. *et al.* (1987) *A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 26, 2274-2286.

Lee B.I., Kesler M.G. (1975) *A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 21, 510-527.

Michelsen M.L. (1990) *A method for incorporating excess Gibbs free energy models in equations of state*, «Fluid Phase Equilibria», 60, 47-58.

Michelsen M.L., Kistenmacher H. (1990) *On composition-dependent interaction coefficients*, «Fluid Phase Equilibria», 58, 229-230.

Mollerup J. (1986) *A note on derivation of mixing rules from excess Gibbs free energy models*, «Fluid Phase Equilibria», 25, 323-327.

Mueller E.A., Gubbins K.E. (1995) *An equation of state for water from a simplified intermolecular potential*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 34, 3662-3673.

Nezbeda I. (2001) *On molecular-based equations of state: rigor versus speculations*, «Fluid Phase Equilibria», 182, 3-15.

Nishiumi H., Saito S. (1975) *An improved generalized BWR equation of state applicable to low reduced temperatures*, «Journal of Chemical Engineering Japan», 8, 356-360.

Orbey N., Sandler S.I. (1994) *Vapor-liquid equilibrium of polymer solutions using a cubic equation of state*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 40, 1203-1209.

Orbey N., Sandler S.I. (1995) *Reformulation of Wong-Sandler mixing rule for cubic equations of state*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 41, 683-690.

Orbey N., Sandler S.I. (1998) *Modeling vapor-liquid equilibria. Cubic equations of state and their mixing rules*, Cambridge, Cambridge University Press.

Orye R.V. (1969) *Prediction and correlation of phase equilibria and thermal properties with the BWR equation of state*, «Industrial and Engineering Process Design and Development», 8, 579-588.

Panagiotopoulos A.Z., Reid R.C. (1986) *A new mixing rules for cubic equation of state for highly polar asymmetric systems*, «ACS Symposium Series», 300, 571-582.

Patel N.C., Teja A.S. (1982) *A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures*, «Chemical Engineering Science», 37, 463-473.

Peneloux A. *et al.* (1982) *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*, «Fluid Phase Equilibria», 8, 7-23.

Peng D.Y., Robinson D.B. (1976) *A new two-constant equation of state*, «Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals», 15, 59-64.

Perry R.H. *et al.* (1984) (edited by) *Perry's chemical engineers' handbook*, New York, McGraw-Hill, 3-271.

Plocker U. *et al.* (1978) *Calculation of high-pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding-states correlation with emphasis on asymmetric mixtures*, «Industrial and Engineering Process Design and Development», 17, 324-332.

Prausnitz J.M. *et al.* (1999) *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, Upper Saddle River (NJ), Prentice-Hall.

Redlich O., Kwong J.N.S. (1949) *On thermodynamics of solutions V: an equation of state*. *Fugacities of gaseous solutions*, «Chemical Review», 44, 233-244.

Sandler S.I. *et al.* (1994) *Equations of state*, in: Sandler S.I. (edited by) *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, New York, Marcel Dekker, 87-186.

Sandler S.I., Orbey H. (2000) *Mixing and combining rules*, in: Sengers J.V. *et al.* (edited by) *Equations of state for fluids and fluid mixtures*, Amsterdam, Elsevier, 2v.; v.I, 321-357.

Sandoval R. *et al.* (1989) *Prediction of the ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state*, «Fluid Phase Equilibria», 52, 119-126.

Schmidt R., Wenzel H. (1980) *A modified van der Waals equation of state*, «Chemical Engineering Science», 35, 1503-1512.

Sengers J.V. *et al.* (edited by) (2000) *Equations of state for fluids and fluid mixtures*, Amsterdam, Elsevier, 2v.

Soave G. (1972) *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, «Chemical Engineering Science», 27, 1197-1203.

Soave G. (1990) *A non-cubic equation of state for PVT and phase equilibrium calculations (pure compounds)*, «Fluid Phase Equilibria», 56, 39-57.

Starling K.E. (1973) *Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems*, Houston (TX), Gulf.

Starling K.E., Han M.S. (1972) *Thermo data refined for LPG. Part 14: Mixtures*, «Hydrocarbon Processing», 51, 129-132.

Trebble M.A., Bishnoi P.R. (1987) *Development of a new four-parameter cubic equation of state*, «Fluid Phase Equilibria», 35, 1-18.

Tsonopoulos C. (1974) *An empirical correlation of second virial coefficients*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 20, 263-272.

Tsonopoulos C. (1979) *Second virial cross-coefficients: correlation and prediction of* k_{ij}, in: Chao K.C., Robinson R.L. Jr. (edited by) *Equation of state in engineering and research. Based on a symposium sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry at the 176th meeting of the American Chemical Society, Miami Beach, Florida, September 11-14, 1978*, Washington (D.C.), American Chemical Society, 143-162.

Valderrama J.O. (2003) *The state of the cubic equations of state*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 42, 1603-1618.

Wei Y.S., Sadus R. (2000) *Equations of state for the calculations of fluid-phase equilibria*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 46, 169-196.

Wertheim M.S. (1984a) *Fluids with highly directional attractive forces. I: Statistical thermodynamics*, «Journal of Statistical Physics», 35, 19-34.

Wertheim M.S. (1984b) *Fluids with highly directional attractive forces. II: Thermodynamic perturbation theory and integral equations*, «Journal of Statistical Physics», 35, 35-47.

Wertheim M.S. (1986a) *Fluids with highly directional attractive forces. III: Multiple attraction sites*, «Journal of Statistical Physics», 42, 459-476.

Wertheim M.S. (1986b) *Fluids with highly directional attractive forces. IV: Equilibrium polymerization*, «Journal of Statistical Physics», 42, 477-492.

Wong S.S.H., Sandler S.I. (1992) *A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 38, 671-680.

Ireneo Kikic

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dell'Ambiente
e delle Materie Prime
Università degli Studi di Trieste
Trieste, Italia

2.7

Fonti di dati termofisici: banche dati e metodi predittivi

2.7.1 Introduzione

Gli ingegneri chimici e di processo sono continuamente chiamati a migliorare le prestazioni di processi esistenti e a progettarne di nuovi sempre più efficienti ed efficaci. L'intensificazione di processo (Stankiewicz e Moulijn, 2002), attraverso la progettazione di processi basati su apparecchiature più efficienti, può portare fino alla riduzione del 30% delle materie prime e dei costi energetici rispetto ai processi tradizionali, con un'immediata ricaduta sull'ambiente in termini di ridotte emissioni. L'intensificazione di un processo ha bisogno però d'informazioni sempre più dettagliate e precise sul processo stesso; in altre parole, oltre alla conoscenza del processo e dell'effetto delle variabili operative sulle rese, è assolutamente necessario disporre delle proprietà termofisiche di composti puri e di miscele in tutte le condizioni alle quali essi si trovano nel processo stesso. Va da sé che la precisione di tali dati deve essere il più possibile elevata.

Nell'industria competitiva di oggi, la maggior parte dei processi, e in particolare quelli tipici della petrolchimica e della chimica di base che coinvolgono gli idrocarburi, viene modellizzata e ottimizzata utilizzando soluzioni software basate su complessi programmi di simulazione (Felder e Rousseau, 2000). Aspentech, con la recente acquisizione di Hyprotech, e Invensys possono essere considerati i leader mondiali nel settore dei prodotti software per la progettazione assistita dal calcolatore di processi chimici. Tutti questi programmi di calcolo sono basati su due componenti ritenute, non a torto, fondamentali dagli ingegneri di processo: le banche dati e i moduli di calcolo termodinamici per la previsione di proprietà termofisiche. Uno dei motivi del successo nell'applicazione di questi strumenti software risiede infatti proprio nella loro capacità di fornire dati affidabili ai moduli di calcolo che contengono le equazioni che descrivono il comportamento delle apparecchiature. Ciò viene ottenuto chiedendo pochissime informazioni all'utente ed estraendo dati sperimentali e parametri di modelli semiempirici da estese librerie di valori memorizzati all'interno di banche dati. La precisione è tale che si ottengono simulazioni estremamente affidabili le quali forniscono dati realistici, soprattutto in fase di analisi di processo in cui si vuole ottimizzare un dato processo esistente trovandone le condizioni ottimali al variare di alcuni suoi parametri operativi.

Oltre all'analisi di processo, negli ultimi anni si è utilizzato lo strumento software nella sintesi di processo (Turton *et al.*, 2002; Seider *et al.*, 2004), allo scopo di sviluppare quest'ultimo da alcune indicazioni di massima. Generalmente si parte da pochi dati di reazione e da alcuni dati termofisici su miscele semplificate. Il lavoro basato su banche dati e modelli termodinamici è in questo caso più arduo, in quanto, non essendovi a disposizione dati di impianto con cui comparare i risultati del calcolo, è necessaria una previsione pura. Anche in questo caso viene richiesta al sistema un'alta precisione nel calcolo delle proprietà termofisiche (Larsen, 1986). Risulta quindi importante per l'ingegnere di processo avere a disposizione dati sperimentali sicuri e affidabili, e in loro mancanza essere fornito di metodi predittivi il cui livello di confidenza e i cui campi di applicabilità siano noti con la massima precisione possibile.

Nel seguito, saranno affrontati separatamente i due argomenti fondamentali di questo lavoro: le banche dati disponibili sul mercato e gli strumenti di previsione per le proprietà termofisiche. Sarà dato particolare risalto alle banche dati e ai metodi predittivi per gli idrocarburi, pur nella consapevolezza che spesso banche e metodi sono sviluppati per sistemi più generali. Nella parte riguardante le banche dati, dopo una breve introduzione e classificazione delle stesse, vengono descritte quelle di maggior interesse suddivise in categorie. La parte relativa ai metodi di previsione di dati termofisici viene suddivisa in due parti: metodi predittivi basati su equazioni semiempiriche e contributi di gruppo e metodi basati sulla modellistica molecolare. Nel primo gruppo si segue una classificazione per tipologia di miscela e per proprietà, nel secondo una distinzione basata sul metodo di calcolo.

2.7.2 Banche dati

Il termine banca dati, del tutto generale, indica una collezione di dati (testi o numeri) che hanno valore per l'ente che li conserva, senza specificare se gli stessi si trovano su supporto cartaceo oppure elettronico. In realtà, molte delle banche dati di interesse per l'industria degli idrocarburi sono nate su supporto cartaceo prima degli anni Ottanta e in quel formato sono state sviluppate. Al momento attuale, le banche dati non elettroniche rappresentano solo una minima parte e la loro rilevanza in termini di dati originali è molto bassa; di conseguenza, in

questa rassegna saranno prese in considerazione principalmente le banche dati elettroniche. Il potenziale beneficio di memorizzare dati numerici di interesse scientifico in forma computerizzata è stato infatti riconosciuto sin dagli albori dell'informatica. I dati geografici furono i primi dati scientifici a essere memorizzati, a causa dell'enorme quantità d'informazioni provenienti dagli strumenti e dai satelliti. Seguirono altre discipline: per esempio nel campo della fisica, l'International Atomic Energy Agency iniziò lo scambio di nastri di sezioni d'urto di neutroni fin dagli anni Sessanta; basi di dati cristallografici e spettroscopici furono realizzate negli anni Settanta; ma forse uno dei più importanti eventi per il settore risale agli anni Sessanta e riguarda la nascita del Chemical Abstracts Service, con l'obiettivo dichiarato di dividere in categorie e memorizzare record relativi ai milioni di strutture chimiche presenti in letteratura. L'obiettivo finale era chiaro: sviluppare una banca dati da interrogare per estrarre informazioni su strutture con particolari proprietà chimiche e biologiche.

Negli anni Ottanta, con l'avvento dei personal computer e delle comunicazioni a banda larga, la fruibilità di banche dati computerizzate, anche on-line, inizia a svilupparsi e oggi è una realtà alla quale non è più possibile sottrarsi. I principali benefici possono essere riassunti in: *a*) accesso ai dati più efficiente, anche attraverso sistemi esperti per la selezione dei componenti e delle proprietà; *b*) disponibilità di data base correlati per operare ricerche multiple su più basi di dati simultaneamente; *c*) ricerche multidimensionali su prefissate combinazioni di proprietà e materiali; *d*) trasferimento diretto dei dati estratti verso i programmi di calcolo dell'utente e disponibilità di interfacce per i programmi di simulazione di processo; *e*) semplicità di aggiornamento delle informazioni semplicemente scaricando da web i dati di interesse.

L'accesso alle banche dati può essere fatto secondo modalità diverse: quello più ovvio avviene tramite una connessione on-line; a volte le banche sono distribuite sotto forma di CD o DVD ROM o di vari supporti magnetici e spesso le banche dati sono contenute in programmi applicativi, come simulatori di processo e software di trattamento dati di laboratorio.

Nell'industria informatica, il termine banca dati più specificamente indica un sistema hardware e software che permette la gestione di dati d'interesse per una determinata comunità. Nello specifico, una banca dati è composta di due elementi fondamentali: la base di dati (DB, Data Base) e il sistema di gestione della base di dati (DBMS, Data Base Management System). La base di dati è costituita dall'insieme dei dati d'interesse, in altre parole da una collezione di valori, numerici o testuali, che risiedono su strutture hardware e che sono manipolati dal sistema di gestione DBMS. Semplificando, il DBMS è in grado di estrarre dalla base di dati le informazioni d'interesse ed è a sua volta interfacciato ad applicazioni software che ne mascherano la complessità e rendono le manipolazioni sui dati semplici e intuitive. Al DBMS è anche demandato il compito fondamentale di garantire l'integrità e la consistenza dei dati memorizzati nel DB. Una stessa banca dati può essere resa disponibile agli utenti sotto forma d'interfacce diverse per tipologia di utilizzazione: applicazione web, applicazione client tradizionale, programma di simulazione di processo, motore di ricerca, applicazione wireless per utenti mobili e altre, sempre salvaguardando l'integrità dei dati. Per questo la memorizzazione di dati all'interno di DB viene fatta con strutture e modelli che seguono delle regole ben definite (Atzeni *et al.,* 2002). Il modello più moderno e generalmente più utilizzato per DB di proprietà termofisiche è il modello relazionale.

Più importante dal punto di vista applicativo è la classificazione delle banche dati secondo le informazioni che vi sono contenute. Nel caso specifico di interesse una possibile classificazione è la seguente:
- banche dati di riferimenti bibliografici, che contengono solamente tali riferimenti e collegamenti a versioni elettroniche di lavori pubblicati su riviste scientifiche;
- banche dati, di preponderante interesse per l'industria di processo, che contengono dati numerici, organizzate in sezioni a seconda delle proprietà che vi si trovano memorizzate; accanto al valore numerico della proprietà vengono memorizzati l'unità di misura e l'errore sperimentale misurato o stimato, sia per composti puri sia per miscele;
- banche dati di parametri di equazioni di correlazione per il calcolo delle proprietà di interesse, che oltre al valore di tali parametri contengono la stima dell'errore che si commette nella loro utilizzazione e il campo di validità del metodo, valutati da un comitato di esperti;
- banche dati, di interesse secondario per l'industria di processo, che contengono dati numerici spettroscopici, cristallografici, cataloghi di composti chimici, dati di struttura chimica anche per macromolecole, ecc.;
- banche dati di brevetti, che contengono le informazioni relative a brevetti depositati a livello mondiale (non trattate in questa rassegna);
- banche dati di progetti di ricerca, che contengono informazioni sui progetti di ricerca finanziati a livello nazionale e transnazionale (non trattate in questa rassegna);
- Internet, che non è rigorosamente una banca dati in quanto le informazioni al suo interno non sono strutturate, ma che, se opportunamente interrogata attraverso i motori di ricerca, può fornire informazioni preziose e poco costose.

Nel seguito, non saranno riportati riferimenti bibliografici tradizionali per le singole banche dati disponibili on-line, in quanto poco rilevanti a causa della loro continua evoluzione: poiché sono tutte disponibili in rete, per i riferimenti si rimanda alla **tab. 1** che contiene l'elenco dei siti di riferimento e i relativi indirizzi Internet. Una tabella riassuntiva con le principali fonti di banche dati di dati termofisici, comprendente anche indicazione di contenuti, dimensioni, disponibilità e indirizzo web, è stata di recente compilata da Engel (Engel, 2003).

Banche dati di riferimenti bibliografici

Nelle banche dati di riferimenti bibliografici, i campi memorizzati sono essenzialmente informazioni testuali quali titoli, riviste, riferimenti, abstract, ecc. Si dividono in banche dati bibliografiche, che contengono solo riferimenti a lavori pubblicati su riviste internazionali, e banche dati *full text*, che oltre alle informazioni di sommario contengono anche il testo completo. Queste ultime possono anche contenere materiale aggiuntivo rispetto al formato cartaceo del lavoro. Il Chemical Abstract File del Chemical Abstracts Service (CAS) è la banca dati principale per quanto attiene al mondo della chimica, dell'ingegneria chimica e della biochimica. Contiene oltre 23 milioni (settembre 2004) di citazioni bibliografiche con una frequenza di circa 14.000 nuove citazioni alla settimana. La banca dati è fruibile on-line attraverso provider internazionali tra cui STN (Scientific and Technical information Network) International, con sede in Germania, oppure SCIFinder (Science Citation Index Finder) negli Stati Uniti.

SCISearch, prodotta da Thomson ISI (Institute for Scientific Information), è una banca dati simile alla precedente

tab. 1. Indirizzi web delle principali banche dati di proprietà termofisiche e dei provider di servizi bibliografici

Banca dati	Abbreviazione	Link
American Chemical Society	ACS	http://pubs.acs.org/
American Petroleum Institute	API	http://api-ec.api.org/frontpage.cfm
Cambridge Crystallographic Data Centre	CCDC	http://www.ccdc.cam.ac.uk/
Chemical Abstracts Service	CAS	http://www.cas.org/
Design Institute of Physical Property Data	DIPPR	http://www.aiche.org/dippr
Dortmund Data Bank	DDB	http://www.ddbst.de/new/Default.htm
Elsevier (Science Direct)		http://www.sciencedirect.com/
FIZ Chemie	FIZ	http://www.fiz-chemie.de/
International Council for Science: Committee on Data for Science and Technology	CODATA	http://www.codata.org/
Kluwer		http://www.kluweronline.com/
Korean Thermophysical Properties Data Bank – Cheric	KDB	http://www.cheric.org/research/kdb/
Nature		http://www.nature.com/nature/
NIST Crystal Data	NIST Crystal	http://www.nist.gov/srd/nist3.htm
NIST Kinetic Data Bank	NIST Kinetics	http://kinetics.nist.gov/index.php
NIST Webbook/JANAF	NIST Webbook	http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html
NIST/EPA/NIH	NIST	http://www.nist.gov/srd/nist1a.htm
Polish Academy of Science – NIST Floppy Books	FloppyBook	http://www.nist.gov/srd/nist93.htm
Science		http://www.sciencemag.org/
SCIFinder	SCIFinder	http://www.cas.org/SCIFINDER/scicover2.html
SCISearch	SCISearch	http://library.dialog.com/bluesheets/html/bl0034.html
SpecInfo: NMR spectra and substance identification information	SpecInfo	http://www.stn-international.de/stndatabases/databases/specinfo.html
STN International	STN	http://www.fiz-karlsruhe.de/
Thermodynamic Research Center	TRC	http://trc.nist.gov/
Wiley Interscience		http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/home
Wiley Register of Mass Spectral Data, 7th Edition		http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471440973.html

che raccoglie tutti i riferimenti bibliografici contenuti nello Science Citation Index, oltre che informazioni (estratte da oltre 6.100 riviste internazionali) provenienti da altri svariati campi: ingegneria e tecnologia, scienze fisiche, agricoltura, biologia, scienze ambientali, clinica medica e scienze della vita.

In questa categoria si possono annoverare anche le raccolte di riferimenti bibliografici relative a dati di equilibrio di fase di miscele fluide, disponibili in formato cartaceo (Wichterle *et al.,* 1973, 1976, 1979, 1982, 1985; Wisniak e Tamir, 1978; Wisniak e Tamir, 1980; Wisniak, 1981) o sotto forma di CD con aggiornamenti periodici (Wichterle *et al*., 1993): sono un'utile fonte di informazioni per il reperimento di dati sperimentali di equilibrio di fase in modo veloce e diretto.

Le banche dati *full text* sono gestite dai grandi editori di riviste scientifiche internazionali, quali Elsevier (Science Direct), American Chemical Society (ACS), Wiley Interscience, Kluwer, Nature e Science, e sono a pagamento: si rimanda ai loro siti web per una descrizione dei contenuti.

Banche dati di valori numerici e di parametri di equazioni di correlazione

Una valutazione dettagliata delle proprietà termofisiche di composti puri iniziò nel 1942 a cura dell'American Petroleum

Institute (API) con il Progetto 44, che raccolse il gran numero di dati sperimentali sugli idrocarburi disponibili all'epoca nei vari progetti API. Questa raccolta di dati, la prima, conteneva solo dati valutati, memorizzati insieme alle rispettive incertezze. Il progetto originale è adesso curato e aggiornato dal Thermodynamic Research Center (TRC) sotto forma di TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons. Due volte all'anno sono pubblicati supplementi contenenti nuove tabelle o modifiche a tabelle esistenti.

Un altro notevole programma di valutazione e raccolta di dati sperimentali su proprietà termofisiche, le tabelle MCA, fu iniziato alcuni anni più tardi, nel 1952, dalla Manufacturing Chemists Association, principalmente per non idrocarburi. Alcuni anni più tardi il progetto è confluito all'interno delle TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, aggiungendosi alla già citata raccolta relativa agli idrocarburi. Fino al 1980 queste tabelle, in formato cartaceo, sono state la principale fonte di dati termofisici valutati: allo stato attuale contengono valori numerici di proprietà termofisiche, con l'eccezione della tensione di vapore che viene memorizzata sotto forma di costanti di equazioni di correlazione (con l'indicazione dei campi di applicazione e dell'incertezza del *fitting*), per circa 7.500 composti, anche se per alcuni non tutto il set di proprietà è coperto.

Dal 1994 questa banca dati è disponibile in formato elettronico ed è stata inclusa nei simulatori di processo. Nell'aprile del 2000 lo statunitense National Institute of Standards and Technology (NIST) ha distribuito le TRC WinTable all'interno del progetto Standard Reference Data. Si tratta di un'applicazione con interfaccia grafica che estrae e visualizza le proprietà termofisiche memorizzate nella versione elettronica delle TRC. Allo stato attuale, WinTable comprende circa 475.000 dati termofisici e oltre 2.700 set di coefficienti per equazioni di correlazione di proprietà funzione della temperatura per circa 7.500 componenti e 33 proprietà. WinTable è disponibile direttamente dal NIST oppure è consultabile on-line attraverso STN. Il problema fondamentale di questa banca dati è che i parametri per le proprietà dei liquidi che dipendono dalla temperatura hanno un campo di validità piuttosto ristretto, che non copre l'intero arco di temperature dal punto triplo al punto critico, dati questi molto importanti nel dimensionamento di processi di separazione.

Per ovviare a questa mancanza, il Design Institute of Physical Property Data dell'American Institute of Chemical Engineers decise di dare avvio al progetto denominato DIPPR 801 Project (Daubert e Danner, 1985) con l'obiettivo di fornire sia dati valutati che valori previsti per tutte le proprietà termofisiche d'interesse per l'industria chimica di processo per un numero elevato di composti. Le proprietà dipendenti dalla temperatura sono contenute nella banca sotto forma di equazioni semiempiriche, che sono raccomandate dal comitato di controllo del progetto. Questa banca dati è oggi disponibile in formato elettronico ed è contenuta nei principali simulatori di processo disponibili sul mercato oppure direttamente sul sito del progetto. Attualmente è contenuto l'intero set di proprietà per quasi 1.800 composti tra idrocarburi e non idrocarburi.

Un'altra importante fonte di dati numerici per composti puri è stata sviluppata nel Regno Unito dall'Institute of Chemical Engineers: la banca dati denominata Physical Property Data System (PPDS). Il National Engineering Laboratory, sempre nel Regno Unito, è il responsabile dell'aggiornamento della banca che contiene dati valutati per circa 1.000 composti.

In Germania sono state sviluppate due importanti e storiche banche dati, rese disponibili in tempi recenti anche in formato elettronico: il Beilstein Database che copre un vasto campo di proprietà di composti organici, compresi gli idrocarburi (circa 8,3 milioni di record per sostanze organiche), e il Gmelin Database che copre il campo dei composti inorganici con oltre 800 proprietà termofisiche per circa 1,4 milioni di composti. Entrambe sono accessibili on-line su STN International oppure attraverso altri provider. Un'altra banca dati tedesca, il HODOC Database, fruibile on-line attraverso STN, raccoglie in formato elettronico i nove volumi della seconda edizione del CRC Handbook Of Data on Organic Compounds (HODOC II). La banca contiene dati termofisici e spettroscopici per 25.580 composti organici.

Il NIST, oltre alla già citata TRC WinTable, distribuisce altre due banche dati d'interesse: il NIST Chemical Thermodynamics Database, che contiene proprietà termodinamiche allo stato standard per circa 15.000 sostanze inorganiche, e la versione elettronica delle JANAF (Joint Army-Navy-Air Force) Thermochemical Tables, che copre dati termofisici ad alte temperature per circa 1.800 sostanze. Entrambe sono distribuite in formato elettronico dal NIST e sono disponibili su STN. La banca dati JANAF è in particolare disponibile on-line gratuitamente sul sito del NIST attraverso un'applicazione web (NIST Webbook) che permette la consultazione della banca e la visualizzazione, anche grafica, dei dati. Altre banche dati disponibili presso il NIST contengono proprietà di fluidi puri, miscele di idrocarburi, refrigeranti e loro miscele, acqua e vapor d'acqua, sali fusi e metodi di stima di proprietà termofisiche.

Se per i composti puri la quantità disponibile nelle banche dati di proprietà scalari e dipendenti dalla temperatura d'interesse per l'ingegnere di processo è alquanto elevata, per quanto riguarda le miscele tale numero si riduce di molto, anche per il notevole numero di dati che sarebbe necessario raccogliere per coprire tutte le miscele di interesse. In realtà, informazioni sperimentali sulle miscele sono assolutamente vitali per la corretta progettazione e ottimizzazione dei processi. In particolare, i dati d'equilibrio di fase per miscele binarie e multicomponenti d'interesse sono: *a*) dati di equilibrio liquido-vapore; *b*) dati di equilibrio liquido-liquido; *c*) dati di equilibrio solido-liquido; *d*) dati di equilibrio gas-liquido; *e*) dati di entalpie di eccesso; *f*) dati di coefficienti di attività a diluizione infinita. Prima dell'utilizzazione di modelli di previsione delle proprietà basati sui contributi di gruppo (v. oltre, Equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti a bassa pressione) oppure su tecniche di modellistica molecolare (v. oltre, Metodi predittivi basati sulla modellistica molecolare), l'unica strada per il calcolo degli equilibri di fase era necessariamente l'assunzione d'idealità oppure la regressione di dati sperimentali nel campo d'interesse tramite semplici equazioni empiriche o semiempiriche.

La prima raccolta di dati sperimentali per miscele fluide è stata la International Data Series (IDS), il cui primo volume, Selected Data on Mixtures Series A, fu pubblicato dal Thermodynamics Research Center (TRC) a cominciare dal 1973. Questa serie si arricchisce ogni anno di quattro nuove pubblicazioni e raccoglie dati sperimentali di proprietà termofisiche di miscela, valutati da una commissione di esperti.

Nel 1976, il primo di una serie di volumi di dati sull'equilibrio liquido-vapore verificati e valutati è stato pubblicato e reso disponibile anche in formato elettronico a cura dell'Accademia Polacca delle Scienze. Qualche anno più tardi, nel 1978, la tedesca DECHEMA (DEutsche Gesellschaft für

CHEMisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie) iniziò la pubblicazione di dati d'equilibrio liquido-vapore con il primo volume della Chemistry Data Series, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection (Gmehling *et al.*, 1978). Entrambe queste raccolte di dati all'inizio però riportavano quasi esclusivamente valori numerici dei dati d'equilibrio, con scarse e insufficienti valutazioni (solo un'indicazione di massima della consistenza termodinamica è riportata nei volumi stampati). Dopo il primo volume, la DECHEMA, in collaborazione con il FIZ Chemie (FachInformationsZentrum für die Chemie) e la Dortmund Data Bank (DDB), ha continuato la raccolta di dati sperimentali, aggiungendo informazioni sulla consistenza termodinamica dei dati per l'equilibrio liquido-vapore (Gmehling e Onken, 1988). In seguito altri tipi di dati sperimentali sull'equilibrio (liquido-liquido, gas-liquido, solido-liquido) sono stati considerati nella raccolta, insieme anche a dati di entalpie di eccesso e di coefficienti di attività a diluizione infinita. La banca dati contiene anche dati termofisici di composti puri, per quanto riguarda sia le tensioni di vapore sia altre proprietà non dipendenti dalla temperatura. La banca dati è disponibile in formato elettronico ed è dotata di una semplice interfaccia grafica per la consultazione e per la visualizzazione, anche grafica, dei dati contenuti; inoltre è stata interfacciata con il simulatore di processo ApenPlus (Aspentech). Al momento si può affermare che la DDB è la più completa banca dati mondiale di proprietà termofisiche di composti puri e di miscele (Gmehling, 2003) di interesse per l'industria di processo. In **tab. 2** è riportato lo stato della DDB in termini di diverse proprietà memorizzate. La banca contiene (settembre 2004) più di 15.000 composti e approssimativamente 41.800 riferimenti bibliografici a circa 1.800 riviste.

L'Accademia Polacca delle Scienze (Mączyński, 1997) ha continuato la raccolta di dati valutati e ha sviluppato una serie di banche dati elettroniche, denominate Floppy Books, contenenti dati di equilibrio liquido-vapore, liquido-liquido, liquido-solido, gas-liquido e calori di miscela, preparate in collaborazione con il TRC e interfacciate con i simulatori di processo. La copertura di dati sperimentali della serie della DECHEMA e quella dell'Accademia Polacca delle Scienze-TRC sono abbastanza simili, anche se la banca dati DECHEMA ha una maggiore copertura di dati sull'equilibrio liquido-liquido e sui calori di miscela. Dal 1995 anche i dati dell'IDS sono disponibili dalla TRC in formato elettronico, ma la copertura di dati sperimentali per miscele risulta inferiore rispetto alle altre due banche dati citate.

In Corea del Sud è in atto una raccolta di dati sperimentali valutati organizzata in una banca dati digitale, la Korean Data Bank (KDB). Contiene dati termofisici di composti puri per circa 2.000 idrocarburi, 200 polimeri e 2.000 elettroliti. La banca è consultabile, almeno per la parte riguardante gli

tab. 2. Contenuto della banca dati DECHEMA-DDB: numero di data set e di data point (nel caso di ACT e AZD) per tipo di proprietà (http://www.ddbst.de/new/Default.htm)

Tipo di dati	Abbreviazione	Numero di data set isotermi o isobari
Equilibri liquido-vapore:		
a) punto di ebollizione normale>0 °C	VLE	22.900
b) punto di ebollizione normale<0 °C	HPV	19.300
c) sistemi elettrolitici	ELE	2.910
Coefficienti di attività a diluizione infinita:		
a) solventi puri	ACT	40.750
b) solventi misti	ACM	885
Dati azeotropici	AZD	45.750
Equilibrio liquido-liquido	LLE	12.950
Equilibrio solido-liquido	SLE	10.770
Solubilità di sali	ESLE	3.520
Solubilità di gas	GLE	13.875
Solubilità di gas-sistemi elettrolitici	EGLE	310
Dati critici di miscela	CRI	700
Calori di mescolamento	HE	16.420
Capacità termiche di eccesso	CPE	1.485
Volume di eccesso	VE	15.900
Equilibrio di adsorbimento	ADS	3.100
Proprietà di composti puri (PCP)	PURE	130.200

idrocarburi, liberamente sul sito web del progetto. La banca memorizza circa 5.000 set di dati sull'equilibrio di fase (equilibrio liquido-vapore, solubilità di polimeri e solubilità di elettroliti). Caratteristica di questa banca è che viene alimentata anche da dati sperimentali misurati da laboratori coreani che fanno parte del consorzio, e quindi contiene dati difficilmente disponibili in altre banche.

Dati termodinamici su equilibri di fasi fluide e su calori di miscela sono anche stati pubblicati in diversi libri nel passato, ma da parecchi anni questi testi sono superati dalle raccolte computerizzate on-line (Poling *et al.*, 2000).

Il NIST rende fruibile liberamente sul suo sito Web anche una banca che contiene dati di cinetica chimica (NIST Kinetic Data Bank), molto importanti per varie applicazioni, inclusa la modellistica ambientale. Questa banca dati contiene informazioni cinetiche per oltre 5.000 reazioni in fase gassosa, dispone di una interfaccia grafica via Web che permette la visualizzazione in formato tabellare e/o grafico delle cinetiche di reazione e contiene anche gli strumenti per la regressione dei dati sperimentali con i principali modelli cinetici.

Banche dati di proprietà spettroscopiche, cristallografiche e strutturali

La maggior parte delle banche dati spettroscopiche contiene un grande numero di dati che servono per identificare composti chimici non noti. La banca dati NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (National Institute of Standards and Technology/Environmental Protection Agency/National Institutes of Health) contiene più di 60.000 composti. Il Wiley Register of Mass Spectral Data è simile alla precedente e ne contiene oltre 150.000. Esistono diverse banche per la memorizzazione di dati NMR (Nuclear Magnetic Resonance). La più grande, che contiene oltre 70.000 voci, è gestita dal FIZ a Karlsruhe, in Germania, ed è disponibile on-line attraverso STN. Banche dati di spettri infrarossi sono pure disponibili on-line e, come le altre banche dati spettroscopiche, sono distribuite insieme al software di gestione delle apparecchiature di laboratorio. In questo campo, la novità forse più importante sono le banche dati contenenti diversi tipi di spettri che possono essere ricercati simultaneamente. In Giappone, il National Chemical Laboratory for Industry ha sviluppato una banca dati di questo tipo mentre in Germania la Chemical Concepts Organization sta lavorando su un sistema simile denominato SpecInfo, che contiene 152.505 composti, circa 85.000 spettri NMR, 17.073 spettri IR e 65.902 spettri di massa (settembre 2004).

Analogamente alla spettroscopia, la cristallografia è caratterizzata da un'enorme mole di dati; non sorprende quindi di trovare in questa categoria forse le più grandi banche dati esistenti. Il Cambridge Crystallographic Data Centre, nel Regno Unito, mantiene una banca dati di strutture di cristalli di composti organici di oltre 80.000 sostanze. Un'altra importante banca dati cristallografica è la NIST Crystal Data, che contiene dati su oltre 150.000 cristalli organici e inorganici.

Fonti di dati sul web

I dati termofisici sono una risorsa di valore e la loro determinazione, raccolta, interpretazione e valutazione ha dei costi non indifferenti. Questa circostanza comporta che il web, pur ricco d'informazioni di diverso tipo, sia particolarmente povero di fonti affidabili di dati termofisici. Tra le banche di dati termofisici disponibili liberamente sul web, vi sono quelle riguardanti i dati di composti puri, anche di proprietà che sono funzione della temperatura come densità e tensione di vapore; è invece molto più difficile reperire dati sull'equilibrio di fase ed è praticamente impossibile reperire dati valutati. In **tab. 3** viene riportata una serie di riferimenti sotto forma di link che rimandano a pagine web gestite da enti, associazioni e università che si occupano di raccogliere riferimenti a siti che mostrano dati e/o informazioni relativi a dati termofisici. Tali riferimenti possono essere considerati, insieme ai motori di ricerca, ottimi punti di partenza per una ricerca di dati termofisici sul web.

Dall'analisi fin qui riportata, sembra quindi che il numero di banche dati disponibili sul mercato sia abbastanza vasto da coprire molte delle esigenze degli ingegneri di processo e dei chimici industriali. Purtroppo però spesso i dati numerici memorizzati in banche diverse sono discordanti tra loro oppure per alcuni sistemi sono semplicemente mancanti. Le discordanze si spiegano facilmente e sono dovute a: *a*) criteri diversi applicati dai valutatori; *b*) diversi set di dati sperimentali usati nella valutazione; *c*) diversi modelli predittivi usati nel calcolo; *d*) forme diverse dei modelli di correlazione usati nella regressione dei dati sperimentali. Pertanto, accanto alla disponibilità di dati sperimentali valutati, stanno giocando un ruolo sempre più importante in questo scenario i metodi predittivi per le proprietà termofisiche.

2.7.3 Metodi predittivi

Nonostante la grande varietà e completezza delle banche dati computerizzate che forniscono dati sperimentali o dati interpolati di alta affidabilità, non è possibile basare solo su di essi tutte le attività di progetto e di ottimizzazione di processi che coinvolgono trasformazioni di tipo fisico e di tipo chimico, nell'industria chimica in generale e in quella degli idrocarburi in particolare. Il numero di dati sperimentali di composti puri e di miscele necessario per lo studio dei processi d'interesse industriale è infatti molto maggiore dei dati sperimentali disponibili e raccolti; tale differenza non verrà presumibilmente colmata nei prossimi anni, ma è anzi destinata ad aumentare nel tempo. È quindi ovvio che gran parte degli sforzi che la ricerca applicata ha svolto in questi ultimi decenni sia stata rivolta alla previsione di proprietà termofisiche tramite metodi che non hanno bisogno di dati sperimentali direttamente misurati (Mathias *et al*., 1996).

In termini del tutto astratti e teorici, il problema della determinazione di proprietà termofisiche da principi primi è risolto dai metodi quantistici per la determinazione della struttura e dell'energia delle molecole (Leach, 2001). L'equazione di Schrödinger, se risolta tramite metodi esatti, fornisce la risposta definitiva al problema. Purtroppo però tale equazione è risolvibile in modo esatto solo in pochissimi casi, per cui è necessario impiegare metodi di soluzione approssimata. Nella rassegna di metodi di calcolo che segue non saranno presi in considerazione metodi di correlazione, basati cioè su equazioni empiriche con parametri aggiustabili che vengono stimati da dati sperimentali. La rassegna concentrerà piuttosto l'attenzione su metodi predittivi veri e propri, anche basati su equazioni semiempiriche, i cui parametri sono ottenuti da set di dati sperimentali, applicate in modo del tutto generale. I metodi predittivi presentati di seguito sono raggruppati in due categorie: metodi basati su equazioni semiempiriche ed equazioni costitutive e metodi basati sulle teorie e i concetti di modellistica molecolare.

tab. 3. Link a portali e raccolte di risorse web per dati termofisici

Sito web	Link
Chemfinder: portal of scientific databases	http://chemfinder.cambridgesoftware.com/
ChemInfo University of Indiana	http://www.indiana.edu/~cheminfo/ca_ppi.html
Data and property calculation web site	http://tigger.uic.edu/~mansoori/Thermodynamic.Data.and.Property_html
Database index for chemists	http://www.chemie-datenbanken.de
Global institutional chemistry, Imperial College, London	http://www.ch.ac.uk/GIC
Google directory chemistry and database	http://directory.google.com/Top/Science/Chemistry/Chemical_Databases/
HKUST library: libreria di dati termofisici	http://library.ust.hk/guides/phychemdata.html
Infochem’s guide to chemistry software sources on the web	http://www.chemistry-software.com
Links for chemists, University of Liverpool	http://www.liv.ac.uk/Chemistry/links/links.html
Physical properties data sources list	http://www.library.njit.edu/In/ChemD.html
Property data in the Penn State University	http://www.libraries.psu.edu/physicalsciences/chemistry/chemproperties.htm
RSC’s chemistry society electronic network	http://www.chemsoc.org
The Sheffield Chemdex: directory of chemistry on the web since 1993	http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemdex
University of Kent: database for the physical sciences: chemistry	http://library.kent.ac.uk/library/info/subjectg/sps/chemdatabases.shtml

Metodi predittivi basati su equazioni semiempiriche

Per tutti i dettagli sui metodi di seguito citati, per le tabelle di valori numerici relativi ai metodi, per gli esempi di applicazione e soprattutto per una valutazione obiettiva dei metodi predittivi ottenuta da confronti con dati sperimentali, si rimanda al testo di riferimento più importante per i metodi di stima di proprietà termofisiche per gas e liquidi (Poling *et al.*, 2000). Pertanto, se il riferimento bibliografico di un metodo non è esplicitamente riportato, s’intende che questo è descritto nel testo citato. Di seguito vengono analizzati i metodi predittivi classificandoli in funzione delle proprietà da stimare: *a*) proprietà scalari di composti puri; *b*) proprietà volumetriche di fluidi; *c*) proprietà termodinamiche di gas ideali; *d*) proprietà termodinamiche di fluidi reali; *e*) tensione di vapore ed entalpia di vaporizzazione; *f*) equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti a bassa pressione; *g*) equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti ad alta pressione; *h*) proprietà di trasporto.

Proprietà scalari di composti puri

Anche se nella grande maggioranza dei casi l’ingegnere di processo e il chimico industriale hanno a che fare con miscele di fluidi, le proprietà di composti puri sono fondamentali, in quanto gran parte dei modelli predittivi per le miscele è basata sulle proprietà di composti puri. Tra di esse un ruolo importante è ricoperto dalle costanti critiche (temperatura, pressione e densità) e dal fattore acentrico, che compaiono tra l’altro nella definizione delle costanti a e b delle equazioni di stato cubiche. Per la stima delle proprietà critiche sono utilizzati i metodi dei contributi di gruppo, in cui la proprietà di interesse, per esempio la temperatura critica, viene stimata a partire da un dato di temperatura di ebollizione, a cui si aggiungono dei contributi adimensionali che dipendono dalla struttura molecolare dei composti in esame. I metodi principali sono quelli di Ambrose, di Fedors (che non utilizza il dato di temperatura di ebollizione) e la modifica di Joback del metodo di Lydersen. Se si dispone del valore della temperatura di ebollizione, i metodi di Joback e di Ambrose risultano più affidabili, garantendo un errore circa dell’1% nella temperatura critica, del 5% nella pressione critica e del 2,5% nel volume critico. Purtroppo non esistono metodi affidabili per la stima della temperatura d’ebollizione normale e della temperatura di congelamento: tutti i metodi disponibili riescono a fornirne solo una stima qualitativa.

Proprietà volumetriche di fluidi

La relazione pressione-volume-temperatura (PVT) per gas e liquidi, sia puri che in miscela, viene descritta da una equazione di stato. Gran parte delle equazioni di stato contiene parametri aggiustabili, soprattutto per le miscele, e quindi non sono considerate in questa rassegna. Per i composti puri è possibile prevedere la relazione PVT tramite equazioni di stato, i cui parametri sono stimati dalle costanti critiche. Per una descrizione dettagliata dei modelli per composti puri e delle regole di mescolamento che li rendono applicabili a miscele, v. cap. 2.6.

Per la stima del volume molare di liquidi saturi, i metodi più affidabili sono quello di Hankinson o quello di Rackett, che utilizzano entrambi il dato costituito dal fattore acentrico.

Proprietà termodinamiche dei gas ideali

Risulta importante, per le implicazioni nelle proprietà termodinamiche dei fluidi reali, la determinazione di proprietà termodinamiche dei gas in condizioni di gas ideale; in particolare è essenziale il calcolo dell'energia libera di Gibbs di formazione e della capacità termica. L'entalpia e l'energia libera di Gibbs di formazione in condizione di gas ideale vengono calcolate tramite i metodi dei contributi di gruppo, a partire dalla conoscenza della struttura molecolare del composto in esame. I metodi più semplici sono quelli che assegnano un valore numerico per una determinata proprietà a ciascun atomo e poi si avvalgono di formule additive per valutare il valore della stessa proprietà per la molecola. Questi metodi però, pur semplici da applicare, risultano poco precisi e si preferisce ricorrere a metodi in cui i contributi di gruppo sono assegnati ai gruppi funzionali anziché agli atomi. Tipico in questa categoria è il metodo di Joback che vanta una buona precisione (1,5%) per la previsione della capacità termica, mentre deviazioni più rilevanti sono state riscontrate per l'entalpia e per l'energia libera di formazione. Metodi più complicati, che tengono conto degli effetti di prossimità dei gruppi funzionali, permettono stime più accurate: i metodi più utilizzati in questa categoria sono quelli di Yoneda e di Benson, sempre basati sui contributi di gruppo. Il metodo di Yoneda consiste nel considerare una struttura molecolare base e poi nell'operare tante sostituzioni elementari fino a ottenere la struttura voluta, assegnando a ogni modifica un contributo di gruppo. Al termine si sommano tutti i contributi e si ottiene il valore finale della proprietà. Il metodo è particolarmente adatto per gli idrocarburi, in quanto le loro strutture di base sono tutte ben definite e affidabili. Il metodo di Benson si basa invece sulla struttura molecolare e sulla connettività degli atomi, considerando anche il tipo di legame chimico. Il metodo è più complicato, ma fornisce risultati più precisi, in quanto riesce a tenere conto anche degli effetti di simmetria e di isomeria. I migliori metodi previsionali per l'entalpia di formazione e per le capacità termiche a pressione costante di gas ideali risultano essere i metodi di Benson e di Yoneda. Per quanto riguarda l'energia libera di formazione, sempre per gas ideali, il metodo più accurato è quello di Joback.

Proprietà termodinamiche di fluidi reali

Proprietà termodinamiche di miscela sono stimate dall'energia libera di Helmholtz e di Gibbs della miscela, attraverso equazioni di stato. Una volta nota la forma funzionale dell'energia libera di Helmholtz, per semplice differenziazione sono calcolabili tutte le proprietà termodinamiche di interesse, comprese l'entropia, l'entalpia e la fugacità di composti puri e miscele (Michelsen e Mollerup, 2003). Un discorso a parte viene fatto per le capacità termiche a pressione costante di gas e liquidi. Per i gas il punto di partenza è la capacità termica a pressione costante del gas puro in condizioni di gas ideale, i cui metodi di previsione sono stati citati in precedenza. Al valore del gas ideale si aggiunge una correzione che tiene conto della deviazione dall'idealità, valutata da una delle equazioni di stato disponibili.

La capacità termica dei liquidi ha una dipendenza dalla temperatura meno marcata rispetto ai gas e inoltre il valore non varia molto da liquido a liquido (vicino al punto di ebollizione normale i valori oscillano tra 1,2 e 2 J/g·K). Questa proprietà può essere stimata attraverso i metodi dei contributi di gruppo, quali il metodo di Chueh-Swanson oppure quello di Missenard, che sono del tutto analoghi ai metodi già descritti per le proprietà critiche. In alternativa, si possono usare metodi basati sulla teoria degli stati corrispondenti, come per esempio il metodo di Rowlinson-Bondi, particolarmente adatto per gli idrocarburi. Quest'ultimo metodo risulta più affidabile per la stima di capacità termiche di liquidi sia per la sua precisione sia per l'ampiezza del suo campo di applicazione in termini di temperatura.

Tensione di vapore ed entalpia di vaporizzazione

Tra le proprietà dei composti puri in fase fluida, un ruolo fondamentale è ricoperto dalla tensione di vapore e dall'entalpia di vaporizzazione di fluidi puri in funzione della temperatura. La soluzione più ovvia per la stima di tali proprietà è quella di basarsi sulla loro definizione e quindi di utilizzare l'equazione di Clausius-Clapeyron oppure espressioni empiriche da essa derivate, per esempio l'equazione di Antoine. Si tratta in questo caso di metodi correlativi e non predittivi. Nella parte relativa alle banche dati (v. sopra) sono state riportate alcune fonti di coefficienti per equazioni che forniscono la tensione di vapore in funzione della temperatura, quali la DIPPR, la DECHEMA e la KDB. Costanti di Antoine e relativi dati di tensione di vapore sono anche disponibili in un certo numero di libri, tra cui Ohe (1976), Boublick *et al.* (1984), Smith e Srivastava (1986). È necessario mettere in evidenza che equazioni tipo quella di Antoine possono essere usate solo all'interno del campo di dati sperimentali utilizzati nella correlazione, poiché una estrapolazione con la temperatura è estremamente rischiosa.

Un metodo predittivo per la tensione di vapore è quello di Gomez-Thodos, basato sulla conoscenza del valore della temperatura di ebollizione normale. In alternativa può essere utilizzato un metodo basato sulla teoria degli stati corrispondenti di Lee-Kesler. I metodi predittivi di Gomez-Thodos e di Lee-Kesler sono abbastanza affidabili, soprattutto per gli idrocarburi, purché si faccia attenzione a non applicarli a molecole con alto peso molecolare.

L'entalpia di vaporizzazione può ovviamente essere stimata direttamente da un'equazione della tensione di vapore, derivata anch'essa dall'equazione di Clausius-Clapeyron oppure dalla teoria degli stati corrispondenti. Tuttavia esistono metodi predittivi alternativi che permettono di stimare il valore dell'entalpia di vaporizzazione alla temperatura di ebollizione normale, basati sulla conoscenza delle costanti critiche, a loro volta calcolabili attraverso metodi di contributi di gruppo. I più usati e anche i più affidabili sono il metodo di Riedel, quello di Chen e quello di Vetere. Una volta stimato il valore della entalpia di vaporizzazione alla temperatura di ebollizione normale, è possibile applicare il metodo di Watson per stimarne la sua variazione con la temperatura.

Equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti a bassa pressione

Nell'industria chimica di processo le miscele fluide sono spesso separate nei loro componenti attraverso operazioni di distillazione, assorbimento ed estrazione. Questi processi di separazione fisica sono tutti basati su una profonda conoscenza di dati riguardanti l'equilibrio di fase in funzione delle condizioni operative di pressione e temperatura del processo. Purtroppo solo pochi dati di questo tipo sono disponibili nelle banche dati e quindi per la loro stima bisogna ricorrere ampiamente a metodi predittivi. Così come per il calcolo delle relazioni PVT discusso in precedenza, anche in questo caso i modelli per il calcolo dell'energia libera di Gibbs della miscela sono molteplici (Poling *et al.*, 2000) e conseguentemente lo sono anche quelli per il calcolo del coefficiente di attività di un componente in miscela, ma tutti sono basati sulla correlazione di

dati sperimentali in un ristretto intervallo di condizioni. Nella parte dedicata alle banche dati (v. sopra), è stata citata l'esistenza di raccolte di dati di equilibri riguardanti fasi fluide per miscele multicomponenti (DDB, DECHEMA, KDB, Accademia Polacca delle Scienze, TRC). Tutte queste banche dati contengono anche parametri dei principali modelli per l'energia libera in eccesso (NRTL, UNIQUAC, Wilson, ecc.) stimati dai dati sperimentali ivi contenuti. Poiché sono metodi correlativi, non saranno considerati nel seguito.

Tra i metodi predittivi per il coefficiente di attività, il primo a essere stato utilizzato è quello basato sulla teoria delle soluzioni regolari di Hildebrand e Scatchard che mette in relazione il coefficiente di attività di un componente in miscela con la sua densità di energia di coesione, che può essere a sua volta calcolata dalla entalpia di vaporizzazione del componente puro o dal suo parametro di solubilità. Una raccolta di valori di parametri di solubilità è disponibile in letteratura (Barton, 1983). Viste le limitazioni della teoria, essa risulta applicabile solo a soluzioni non polari di molecole di dimensioni simili e in assenza di interazioni forti, ma è applicabile anche agli idrocarburi.

Un tipo di miscele di forte interesse applicativo è rappresentato dalle miscele a diluizione infinita. In queste miscele, l'attività del composto presente in minore quantità è massima e la sua stima è di grande interesse sia per le applicazioni concernenti le colonne di separazione sia per gli aspetti teorici di modellizzazione degli equilibri di fase in tutto l'intervallo di concentrazione. Nello specifico, Schriber ed Eckert hanno dimostrato come sia possibile prevedere il comportamento delle miscele binarie in tutto l'intervallo di composizione qualora siano noti dati di coefficienti d'attività a diluizione infinita. Tali dati sono misurati e sono disponibili nelle banche dati DECHEMA e DDB. Una versione modificata della teoria delle soluzioni regolari proposta da Thomas ed Eckert, denominata MOSCED (MOdified Separation of Cohesive Energy Density), è in grado di stimare i coefficienti d'attività a diluizione infinita da proprietà dei composti puri. Tale metodo vanta una buona precisione (circa il 9%) ed è di semplice applicabilità, mentre cade in difetto quando le diversità di ingombro sterico tra i componenti diventano significative, non può essere applicato a miscele contenenti acqua e funziona solo per coefficienti di attività inferiori a 100.

I metodi dei contributi di gruppo per la previsione dei coefficienti d'attività per miscele multicomponenti sono divenuti uno degli strumenti più potenti e applicati nella pratica ingegneristica per la previsione di equilibri di fase in miscela, e hanno avuto un notevole successo soprattutto per quanto riguarda le applicazioni a composti non polari e agli idrocarburi. Il concetto di fondo è di considerare le molecole in miscela come un'aggregazione di gruppi funzionali. Naturalmente il vantaggio di questo approccio è che se le molecole di interesse industriale sono migliaia, il numero di gruppi funzionali di interesse è molto ridotto e quindi il numero di parametri da stimare da dati sperimentali è ugualmente ridotto, rimanendo invece ampi la validità del metodo e il suo campo di applicazione. Qualsiasi metodo a contributi di gruppo è necessariamente approssimato, in quanto l'assunzione di base di additività dei contributi di gruppo è poco realistica. Infatti, il contributo di un gruppo in una molecola non può essere identico in tutte le molecole. Lo sarebbe se quel determinato gruppo si comportasse in modo analogo in tutte le molecole diverse in cui è presente, e questo non è possibile in quanto diversi sono gli atomi (o gruppi) che di volta in volta circondano il gruppo in questione. Questi metodi sono stati migliorati negli anni aggiungendo un numero maggiore di gruppi funzionali distinti per tenere conto di strutture molecolari più grandi a livello di gruppo e quindi per mediare meglio sulle interazioni intramolecolari. I due metodi dei contributi di gruppo più utilizzati per la previsione di coefficienti di attività in miscele a bassa pressione sono l'ASOG (Analytical Solution Of Group) e l'UNIFAC (UNIquac Functional group Activity Coefficient). I due metodi sono simili nell'impostazione, ma si distinguono nei dettagli realizzativi dei codici di calcolo e soprattutto nell'estensione della matrice dei parametri d'interazione tra i gruppi (una coppia di valori per ogni interazione binaria di gruppi funzionali). Questi parametri sono stimati da dati sperimentali relativi a equilibri di fase per miscele contenenti i gruppi funzionali di interesse, ma dipendono solo dalla definizione di gruppo funzionale e quindi possono essere usati anche per molecole che non sono state utilizzate per la loro stima. Dettagli implementativi dei metodi e valori numerici per i parametri di interazione tra gruppi funzionali sono riportati in Poling *et al.* (2000).

I metodi dei contributi di gruppo sono molto utilizzati poiché, in tutti i casi in cui i parametri d'interazione tra gruppi siano disponibili, sono in grado di fornire il comportamento di fase anche per sistemi di cui non esistono dati sperimentali. Tuttavia bisogna essere alquanto cauti nell'accettare i risultati forniti da questi metodi perché, oltre alla già citata inconsistenza di fondo riguardante l'additività delle interazioni, essi non possono trattare miscele di isomeri (il metodo non li distingue), non gestiscono molecole con più di un gruppo funzionale (gli effetti di prossimità non sono considerati), non gestiscono miscele contenenti conformeri (il metodo non li considera) e hanno grosse difficoltà per sistemi contenenti molecole con marcate differenze di dimensioni e forma.

Equilibri di fase fluida per miscele multicomponenti ad alta pressione

Gli equilibri di fase alle alte pressioni non possono essere previsti attraverso i metodi ASOG e UNIFAC in quanto entrambi, essendo basati su un modello di energia libera di eccesso, non estendono il loro campo di applicabilità oltre alla pressione di 10 bar. Per pressioni superiori sono disponibili equazioni di stato a contributi di gruppo che appartengono alla famiglia delle equazioni cubiche oppure a quella delle teorie perturbative (v. cap. 2.6). Tra le equazioni di stato cubiche a contributi di gruppo vale la pena di citare il metodo PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong), che combina l'equazione cubica di Soave-Redlich-Kwong con il metodo UNIFAC originale (Gmehling, 1995). Questo modello di equazione di stato ai contributi di gruppo dà buoni risultati solo per miscele di molecole semplici e per interazioni deboli. Recentemente (Ahlers e Gmehling, 2001) il modello è stato modificato e le sue capacità predittive sono state molto migliorate: comportamenti di fase e densità di fase liquida per composti puri e miscele sono previsti in modo accurato anche per miscele asimmetriche di idrocarburi. È stato pubblicato un interessante e semplice metodo (Soave, 2002) per prevedere le costanti di un'equazione cubica dal metodo UNIFAC, rendendo così predittiva e applicabile alle alte pressioni l'equazione di stato.

Anche le equazioni di stato basate sulle teorie della perturbazione sono state trasformate in strumenti predittivi, in un'ottica di contributi di gruppo, in modo relativamente semplice e intuitivo, grazie anche alla maggiore significatività fisica dei parametri in esse contenuti. L'equazione SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) è stata parametrizzata in termini di contributi di gruppo e applicata con successo a miscele

d'idrocarburi di diverso tipo (Tamouza *et al.,* 2004). In modo analogo anche l'equazione PHSCT (Perturbed-Hard-Sphere-Chain Theory) ha trovato applicazione a miscele di idrocarburi e non (Elvassore *et al.,* 2002).

Proprietà di trasporto

Per quanto attiene alle proprietà di trasporto, gli strumenti predittivi disponibili sono molto meno numerosi e soffrono di forti limitazioni in termini di applicabilità. La viscosità di composti puri in fase gassosa può essere predetta con errori intorno all'1% per composti non polari tramite metodi basati sulla teoria degli stati corrispondenti oppure sulla teoria di Chapman-Enskog: tutti questi metodi necessitano della conoscenza dei parametri critici per i gas, del fattore acentrico e di parametri dei contributi di gruppo. I metodi validi per i gas puri sono estesi a miscele: il metodo che fornisce i risultati migliori è il metodo di Reichenberg che però è applicabile solo se sono note le viscosità dei composti puri; altrimenti buoni risultati si ottengono per miscele di idrocarburi in fase gassosa con il metodo di Lucas o con quello di Chung. I modelli di stima della viscosità per liquidi sono generalmente basati su parametri che dipendono dalla struttura e che sono validi solo all'interno di serie omologhe, anche se raramente risultano affidabili per i primi elementi delle serie. In alternativa possono essere basati sui metodi dei contributi di gruppo. Il metodo di Van Welzen-Cardoso-Langenkamp fornisce risultati discreti purché non venga applicato ai primi elementi delle serie omologhe. Poco affidabili invece sono i metodi predittivi per la viscosità di miscela, anche se tanti sono stati gli sforzi per correlare il comportamento di non equilibrio con i metodi dei contributi di gruppo per la stima di energie libere di eccesso e per poter quindi utilizzare metodi quali UNIFAC per la previsione della viscosità di miscela. Un metodo che fornisce discreti risultati per idrocarburi e miscele di idrocarburi è il metodo GC-UNIMOD (Group Contribution-UNIMOD), che utilizza la forma funzionale dell'UNIFAC (Cao *et al*., 1993a, 1993b), applicato con successo anche a miscele di non idrocarburi.

La conducibilità termica dei gas può venire stimata con modelli basati sulla teoria di Eucken (metodo di Roy-Thodos e di Chung) oppure sulla teoria degli stati corrispondenti (metodo di Ely-Hanley). Tutti questi metodi forniscono per composti non polari una buona precisione di stima della proprietà (entro il 6%). La conducibilità termica in miscele di gas a bassa pressione può essere stimata per gli idrocarburi dal metodo di Wassiljewa, simile al metodo usato per la viscosità di miscele, con un errore stimato entro il 4%. Per le miscele ad alta pressione invece è consigliabile usare i metodi di Chung e di Ely-Hanley. La conducibilità termica dei liquidi è tra 10 e 100 volte maggiore di quella dei gas, mentre la variabilità con la pressione e con la temperatura non è così pronunciata come per i gas. I metodi di stima per la conducibilità termica di liquidi puri e in miscela sono basati su correlazioni di tipo empirico con costanti valide per famiglie di idrocarburi: si tratta di metodi predittivi poco precisi, con errore intorno al 15% e oltre.

Metodi predittivi basati sulla modellistica molecolare

La simulazione molecolare consiste in un insieme di tecniche computazionali assistite dal computer e derivate dalla meccanica statistica, allo scopo di predire le proprietà di molecole o insiemi molecolari (solidi, liquidi, gassosi e interfacce) una volta che sia definito un modello per la descrizione delle interazioni intra- e intermolecolari (potenziale di interazione molecolare).

Negli ultimi vent'anni, gli esperimenti al calcolatore basati sull'applicazione di tecniche proprie della chimica computazionale, quali le simulazioni di meccanica/dinamica molecolare e i calcoli basati sulla meccanica quantistica, hanno aperto nuovi orizzonti nel calcolo e nella previsione delle proprietà termofisiche all'equilibrio non solo di molecole a basso peso molecolare ma anche di macromolecole. In particolare, cercando di realizzare un modello molecolare più realistico possibile, le simulazioni al computer possono essere usate con confidenza per predire proprietà molecolari per quei composti per i quali la relativa determinazione sperimentale comporti, per esempio, costi troppo elevati o tempi troppo lunghi. Un chiaro esempio è costituito dalla determinazione dell'equilibrio liquido-vapore per miscele liquide. Anche solo limitando l'interesse a un piccolo sottoinsieme di tutti i possibili sistemi che compongono questa classe, quali per esempio le miscele azeotropiche di clorofluorocarburi da impiegare come refrigeranti alternativi al freon, appare immediatamente evidente che il numero di miscele potenzialmente utili è vastissimo, e che sarebbe poco economico, se non addirittura inconcepibile, valutare sperimentalmente le proprietà termodinamiche di tutte le possibili alternative. Questo può non essere vero, però, per un computer. Infatti, gli esperimenti assistiti dal calcolatore forniscono una via diretta per passare dai dettagli microscopici di un sistema alle sue caratteristiche macroscopiche di interesse sperimentale quali, per esempio, le equazioni di stato e le proprietà di trasporto. Al di là del loro interesse scientifico, gli esperimenti al calcolatore svolgono un ruolo tecnologicamente importante in quanto una simulazione molecolare può essere oggi considerata, nel suo complesso, più economica e veloce della sperimentazione pratica, in modo particolare per fluidi molecolari semplici.

Nella pratica quotidiana dell'ingegneria chimica c'è un forte bisogno di metodi per la descrizione di proprietà volumetriche e di equilibrio di molecole di nuova concezione, sia di bassa massa molecolare che di natura polimerica, e delle loro miscele. La letteratura scientifica fornisce ottimi spunti per modelli validati, e quindi affidabili, per la descrizione del comportamento di miscele molecolari; tuttavia, tali modelli si basano necessariamente sulla disponibilità di dati sperimentali sia per i composti puri sia per le relative miscele. Le tecniche computazionali assistite dal calcolatore possono quindi essere viste come un primo modo per eseguire una krematura tra la pletora di possibili sistemi candidati a una determinata applicazione. Viene di seguito illustrato come, da tali esperimenti virtuali, sia possibile calcolare direttamente le proprietà termofisiche di interesse o i parametri caratteristici di alcune equazioni di stato, limitando così notevolmente gli sforzi sperimentali volti alla determinazione delle isoterme PVT e/o alla misura della tensione di vapore in funzione della temperatura. È stata pubblicata una rassegna sull'utilizzazione di tecniche computazionali e sulla loro interazione con simulatori di processo (Fermeglia *et al.,* 2003b).

Metodi di dinamica molecolare e Monte Carlo

Una simulazione su scala molecolare consiste in tre fasi principali: costruzione di un modello molecolare, calcolo delle traiettorie molecolari, analisi di tali traiettorie per ottenere i valori delle proprietà termofisiche volute. La seconda fase costituisce la vera e propria simulazione, e il modo in cui sono calcolate le posizioni molecolari caratterizza i differenti metodi di simulazione. Nelle tecniche di Dinamica Molecolare (DM), le posizioni di ciascun atomo del modello vengono calcolate

risolvendo numericamente le equazioni differenziali del moto e, pertanto, tali posizioni sono in stretta correlazione col tempo: le posizioni rivelano la dinamica delle molecole individuali come in un film. In altri metodi di simulazione, le posizioni molecolari non sono correlate al tempo. Per esempio, nelle simulazioni Monte Carlo (MC) le posizioni sono generate in maniera stocastica, in modo tale che una data configurazione molecolare dipenda solo dalla configurazione precedente.

Per la determinazione di proprietà di equilibrio semplici come la pressione o il volume, le due tecniche DM e MC sono ugualmente applicabili: entrambe richiedono approssimativamente lo stesso tempo di calcolo per raggiungere livelli paragonabili di precisione statistica. Tuttavia la dinamica molecolare viene preferita quando si vogliano valutare efficientemente proprietà termofisiche quali capacità termiche, compressibilità e proprietà interfacciali. Oltre alle proprietà configurazionali, la dinamica molecolare fornisce un accesso diretto alla stima di quantità dinamiche quali i coefficienti di trasporto e le funzioni di correlazione temporale.

Un approccio altamente innovativo per la previsione delle proprietà termofisiche di composti puri è basato sulla combinazione di tecniche di meccanica/dinamica molecolare e della teoria delle equazioni di stato (Fermeglia e Pricl, 1999a, 1999b, 1999c; Belloni *et al.,* 2000; Fermeglia e Pricl, 2001). In particolare, è stata sviluppata una strategia per calcolare i tre parametri energetici e di ingombro caratteristici dell'equazione di stato basata sulla teoria delle catene rigide perturbate PHCT (Perturbed Hard-Chain Theory) (v. cap. 2.6). In pratica, i due parametri di ingombro dell'equazione di stato possono essere ottenuti combinando meccanica molecolare e algoritmi grafici, volti alla quantificazione delle superfici e dei volumi molecolari. Il parametro energetico può essere calcolato in due modi: utilizzando l'equazione di stato e un singolo dato sperimentale di tensione di vapore della sostanza in esame oppure, in assenza di dati sperimentali, effettuando una semplice e relativamente veloce simulazione di dinamica molecolare in fase gassosa (Fermeglia e Pricl, 1999a, 1999b). Nel caso di miscele, la procedura per ricavare i parametri dell'equazione di stato rimane inalterata, mentre il parametro di interazione binaria k_{ij} può essere calcolato da simulazioni di dinamica molecolare per miscele equimolari di ciascun sistema binario ancora in fase gassosa (Fermeglia e Pricl, 2001). Una volta calcolati tali parametri, l'equazione di stato può essere usata per la previsione dell'equilibrio liquido-vapore e del comportamento PVT dei composti puri o di loro miscele in ogni intervallo di temperatura e pressione desiderato. Ottimi risultati sono stati ottenuti nella previsione di proprietà termofisiche per idrocarburi puri e in miscela, anche per miscele fortemente asimmetriche, utilizzando questo metodo senza l'ausilio di dati sperimentali. La procedura appena descritta è basata sulla combinazione della teoria delle equazioni di stato e le metodiche proprie della meccanica/dinamica molecolare, che hanno un carattere assolutamente generale e possono essere applicate, in linea di principio, a qualunque equazione di stato, purché i parametri dei componenti puri per tali equazioni abbiano un chiaro significato fisico, non siano cioè di natura empirica.

Il metodo di simulazione Monte Carlo basato sull'insieme di Gibbs per la previsione dell'equilibrio liquido-vapore si basa invece su un sistema macroscopico in cui le due fasi coesistono all'equilibrio (Panagiotopoulos 1987; Panagiotopoulos *et al.,* 1988; Panagiotopoulos e Stapleton, 1989). La simulazione è eseguita in due regioni microscopiche distinte, una all'interno della fase vapore e una all'interno della fase liquida, entrambe lontane dall'interfaccia. In termini pratici, ciò implica che ciascuna cella sia circondata, nelle tre regioni dello spazio, da repliche identiche. Il requisito termodinamico per la coesistenza di fase è che ogni regione si trovi in uno stato di equilibrio interno, e che temperatura, pressione e potenziali chimici di tutti i componenti siano gli stessi nelle due regioni. La temperatura è un parametro che deve essere imposto inizialmente in questo tipo di simulazioni, mentre le tre rimanenti condizioni sono soddisfatte rispettivamente attraverso l'effettuazione di spostamenti di particelle all'interno di ciascuna regione (in modo da soddisfare il criterio di equilibrio interno), le fluttuazioni di volume delle due regioni (per mantenere l'uguaglianza delle pressioni) e il trasferimento di particelle tra le due regioni (in modo da garantire l'uguaglianza dei potenziali chimici di tutti i componenti).

Questo metodo è stato applicato con notevole successo per la determinazione del comportamento di fase degli idrocarburi (Siepmann *et al.,* 1993; Martin e Siepmann, 1997; Errington e Panagiotopoulos, 1999a, 1999b) e per la determinazione di proprietà critiche di composti puri idrocarburici (Zhuravlev e Siepmann, 1997), la cui misurazione sperimentale è impossibile e che, calcolate tramite contributi di gruppo, sono affette da grossi margini di incertezza.

Metodi quantistici

I metodi basati sulla meccanica quantistica hanno avuto uno sviluppo tale che possono oggi essere considerati come strumenti quotidiani per la predizione delle proprietà termodinamiche e dell'equilibrio di fase con l'accuratezza richiesta nell'ambito dell'ingegneria chimica e di processo. Tre sono i grandi filoni in cui la meccanica quantistica costituisce la base per tali predizioni:

- l'ottenimento della superficie di energia potenziale intermolecolare per l'interazione di coppie di molecole (in funzione della distanza di separazione intermolecolare e della relativa orientazione) e l'impiego di tale potenziale per il calcolo diretto del secondo coefficiente viriale o, attraverso l'uso dello stesso in ulteriori simulazioni molecolari, per la determinazione dell'equilibrio di fase liquido-vapore;
- l'utilizzazione della meccanica quantistica per migliorare i metodi di previsione delle proprietà termofisiche correntemente impiegati e basati sui contributi di gruppo;
- l'uso di modelli di solvatazione al continuo basati sui concetti propri della meccanica quantistica per predire energie libere di eccesso, coefficienti di attività e comportamenti di fase.

Un uso diretto, anche se computazionalmente dispendioso, della meccanica quantistica è basato sulla definizione del profilo energetico dell'interazione tra due molecole. A tale scopo, inizialmente si determina la struttura ottimale, corrispondente al minimo energetico, di una molecola isolata, quindi viene calcolata l'energia di interazione tra due molecole per una vasta serie (centinaia) di 'separazioni' e orientazioni relative delle molecole stesse. Una volta che le energie siano state calcolate per un gran numero di situazioni, il passo successivo prevede l'uso di questa informazione per ottenere una rappresentazione analitica della superficie potenziale multidimensionale.

Il secondo coefficiente del viriale è calcolabile direttamente da questa superficie, come espressione dell'interazione di due corpi. L'equilibrio liquido-vapore può invece essere ottenuto utilizzando tale potenziale di interazione intermolecolare in esperimenti di dinamica molecolare (Fermeglia *et al.,* 2003a) o in simulazioni tipo Monte Carlo (v. sopra).

Un'assunzione centrale a tutti i metodi basati sui contributi di gruppo è che un dato gruppo funzionale si comporta allo stesso modo (ovvero, contribuisce in maniera costante a una data proprietà termodinamica) indipendentemente dalla molecola nella quale esso si trova. In modo empirico è stato verificato che tale assunzione non è corretta quando due gruppi non costituiti dai soli elementi carbonio e idrogeno si trovino in posizioni prossimali su una stessa molecola. Un esempio di tali 'effetti di prossimità' è il ben noto fallimento dei metodi dei contributi di gruppo nella predizione dei coefficienti di partizione ottanolo-acqua. La ragione del fallimento appare ovvia qualora si considerino le cariche parziali presenti su ciascun atomo e, quindi, su ciascun gruppo funzionale all'interno di una molecola. Poiché le energie di interazione sono un risultato diretto delle forze elettrostatiche, è intuitivo capire che la distribuzione di carica su un dato gruppo funzionale è fortemente influenzata dalla distribuzione di carica presente sui gruppi funzionali vicini. Pertanto, tale gruppo funzionale generalmente non ha le stesse proprietà indipendentemente dalla molecola su cui si trova, il che porta a una palese violazione dell'assunzione implicita in questi metodi.

La meccanica quantistica può allora fornire una metodica cui far ricorso per ovviare a tali problemi. In particolare, pur mantenendo la definizione dei vari gruppi secondo i parametri propri del metodo, è possibile correggere le loro proprietà tenendo in considerazione la carica parziale e il momento di dipolo in funzione dei cambiamenti cui queste grandezze sono soggette qualora i gruppi si trovino su molecole diverse. Più specificatamente, risolvendo la struttura elettronica delle varie molecole con calcoli quantistici, è possibile includere, nella definizione di gruppo, l'interazione elettrostatica esercitata dalla presenza degli altri gruppi funzionali e dalla distanza di questi dal gruppo considerato, ottenendo così un miglioramento consistente nella relativa previsione delle proprietà termofisiche (Lin e Sandler, 2000).

Un'ulteriore classe di modelli quantistici di interesse è quella impiegata per il calcolo della variazione dell'energia libera di Gibbs coinvolta nel trasferimento di una molecola dallo stato di gas ideale a uno stato di soluzione, in cui il solvente è considerato come un mezzo continuo polarizzabile (Klamt e Schüürmann, 1993; Klamt, 1995; Klamt ed Eckert, 2000). L'idea alla base di questi metodi, noti con il nome di COSMO-RS (COntinuum Solution MOdels for Real Solvents), è che una molecola sia scomposta, anziché in gruppi chimici funzionali come nei metodi dei contributi di gruppo, in un insieme di piccoli elementi superficiali. La densità di carica presente su ciascuno di questi elementi è quindi valutata ricorrendo a calcoli elettrostatici basati sulla meccanica quantistica. La caratteristica peculiare di ciascuna molecola è il cosiddetto *profilo sigma*, ovvero una rappresentazione grafica della densità di carica ottenuta dalla densità di probabilità in funzione della posizione. Dal profilo sigma di ciascuna molecola e da un'analisi meccanico-statistica può essere calcolata l'energia di eccesso di Gibbs per qualsivoglia composizione. I vantaggi di tale metodo sono numerosi. *In primis*, poiché ogni molecola è caratterizzata da un profilo sigma che è unico e specifico per quella data molecola, il metodo non soffre dei problemi di prossimità (ovvero della incapacità, per esempio, di distinguere tra isomeri) descritti sopra per i metodi dei contributi di gruppo. Inoltre, il metodo non si basa su una forma analitica specifica per l'energia di eccesso di Gibbs, come accade per esempio per il metodo UNIFAC. Infine, nel modello compaiono solo pochi parametri aggiustabili, come il diametro di ciascun tipo di atomo, alcune grandezze relative alla caratterizzazione dei legami idrogeno e l'area di ciascun elemento di superficie usato nel calcolo del profilo sigma. Una volta che tali parametri siano stati calcolati, le proprietà termofisiche di qualunque composto puro o in miscela possono essere calcolate per ogni temperatura e composizione. Come conseguenza, questo metodo non richiede vaste basi di dati per determinare un gran numero di parametri come quelli coinvolti nei metodi dei contributi di gruppo tradizionali. L'inserimento di nuovi parametri diviene necessario qualora i composti di interesse contengano elementi non ancora considerati nella corrente versione del metodo, ovvero idrogeno, carbonio, cloro, fluoro, ossigeno, azoto e zolfo.

Per contro, una limitazione del modello che deve essere messa in luce è che, come l'UNIFAC, il COSMO-RS è applicabile solamente a liquidi densi, in quanto, secondo la teoria, ogni elemento di superficie deve interagire con un altro, non essendo ammessa la presenza di vacanze o di elementi di superficie spaiati.

Il metodo COSMO-RS può essere utilizzato, oltre che per la determinazione diretta delle energie libere di eccesso, dei coefficienti di attività e dei comportamenti di fase, anche in maniera indiretta, per la derivazione di parametri di equazioni di stato, in maniera del tutto analoga a quanto descritto in precedenza (Fermeglia *et al.,* 2002). Sebbene tali metodi siano stati sviluppati per prevedere il comportamento di molecole polari o chimicamente più complesse, essi possono essere usati con confidenza anche nel caso degli idrocarburi, tenendo adeguatamente conto di effetti di ingombro e di interazioni specifiche.

Bibliografia citata

Ahlers J., Gmehling J. (2001) *Development of an universal group contribution equation of state. I: Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state*, «Fluid Phase Equilibria», 191, 177-188.

Atzeni P. *et al.* (2002) *Basi di dati. Modelli e linguaggi di interrogazione*, Milano, McGraw-Hill.

Barton A.F. (1983) *Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, Boca Raton (FL), CRC Press.

Belloni F. *et al.* (2000) *From molecular to process simulation: novel approaches to the prediction of phase equilibria and PVT behavior based on molecular/quantum mechanics and molecular dynamics simulations*, «Molecular Simulation», 25, 53-71.

Boublick T. *et al.* (1984) *The vapour pressures of pure substances: selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region*, Amsterdam, Elsevier.

Cao W. *et al*. (1993a) *Group-contribution viscosity predictions of liquid mixtures using UNIFAC-VLE parameters*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 32, 2042-2088.

Cao W. *et al.* (1993b) *Simultaneous correlation of viscosity and vapor-liquid equilibrium data*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 32, 2077-2092.

Daubert T.E., Danner R.P. (1985) *Data compilation, tables of properties of pure compounds,* New York, Design Institute for Physical Property Data.

Elvassore N. *et al.* (2002) *Phase equilibria calculation by group-contribution perturbed hard sphere chain equation of state*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 48, 359-368.

Engel T. (2003) *Databases and data sources in chemistry*, in: Gasteier J., Engel T. (editors) *Chemoinformatics*, Weinheim, John Wiley.

Errington J.R., Panagiotopoulos A.Z. (1999a) *A new potential model for the n-alkanes homologous series*, «Journal of Physical Chemistry B», 103, 6314-6322.

Errington J.R., Panagiotopoulos A.Z. (1999b) *New intermolecular potential models for benzene and cyclohexane*, «Journal of Chemical Physics», 111, 9731-9738.

Felder R.M., Rousseau R.W. (2000) *Elementary principles of chemical processes*, New York, John Wiley.

Fermeglia M., Pricl S. (1999a) *Molecular dynamics simulations of real systems: applications to chloro-fluoro-hydrocarbons and polymers*, «Fluid Phase Equilibria», 158, 49-58.

Fermeglia M., Pricl S. (1999b) *A novel approach to thermophysical prediction for chloro-fluoro-hydrocarbons*, «Fluid Phase Equilibria», 166, 21-37.

Fermeglia M., Pricl S. (1999c) *Equation-of-state parameters for pure polymers by molecular dynamics simulations*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 45, 2619-2627.

Fermeglia M., Pricl S. (2001) *Prediction of phase equilibria for binary mixtures by molecular modeling*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 47, 2371-2382.

Fermeglia M. *et al.* (2002) *Prediction of thermophysical properties of alternative refrigerants by computational chemistry*, «Fluid Phase Equilibria», 199, 15-21.

Fermeglia M. *et al.* (2003a) *Molecular modeling and process simulation: real possibilities and challenges*, «Chemical and Biochemical Engineering Quarterly», 17, 69-79.

Fermeglia M. *et al.* (2003b) *Development of an all-atoms force field from ab-initio calculations for alternative refrigerants*, «Fluid Phase Equilibria», 210, 105-116.

Gmehling J. (1995) *From UNIFAC to modified UNIFAC to PSRK with the help of DDB*, «Fluid Phase Equilibria», 107, 1-29.

Gmehling J. (2003) *Potential of thermodynamic tools (group contribution methods, factual data banks) for the development of chemical processes*, «Fluid Phase Equilibria», 210, 161-173.

Gmehling J., Onken U. (1988) *The Dortmund Data Bank. A computerized system for retrieval, correlation, and prediction of thermodynamic properties of mixture*, Frankfurt am Mein, DECHEMA.

Gmehling J. *et al.* (1978) *Vapor-liquid equilibrium data collection*, Frankfurt am Mein, DECHEMA.

Klamt A. (1995) *Conductor-like screening model for real solvents. A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena*, «Journal of Physical Chemistry», 99, 2224-2235.

Klamt A., Eckert F. (2000) *COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids*, «Fluid Phase Equilibria», 172, 43-72.

Klamt A., Schüürmann G. (1993) *COSMO. A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient*, «Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions», 2, 799-805.

Larsen A.H. (1986) *Data quality for process design*, «Fluid Phase Equilibria», 29, 47-54.

Leach A.R. (2001) *Molecular modeling. Principles and applications*, Edinburgh, Prentice Hall.

Lin S.-T., Sandler S.I. (2000) *Multipole corrections to account for Structure and proximity effects in group contribution methods: Octanol-water partition coefficients*, «Journal of Physical Chemistry A», 104, 7099-7105.

Mączyński A. (editor in chief) (1997) *Vapor-liquid equilibria*, Warszawa, Thermodynamics Data Center, 2v.; v.I: *Hydrocarbons: Part 1: Binary systems of C5 and C6 with C5 to C20 hydrocarbons*; v.II: *Hydrocarbons: Part 2: Binary systems of C7 to C18 hydrocarbons*.

Martin M.G., Siepmann J.I. (1997) *Predicting multicomponent phase equilibria and free energies of transfer for alkanes by molecular simulation*, «Journal of the American Chemical Society», 119, 8921-8924.

Mathias P.M. *et al.* (1996) *Molecular modeling in engineering design and materials development*, «Fluid Phase Equilibria», 116, 225-236.

Michelsen M.L., Mollerup J. (2003) *Thermodynamic modeling. Fundamentals and computational aspects*, Holte (Denmark), Tie-Line Publications.

Ohe S. (1976) *Computer-aided data book of vapor pressure*, Tokyo, Data Book.

Panagiotopoulos A. (1987) *Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble*, «Molecular Physics», 61, 813-826.

Panagiotopoulos A., Stapleton M.R. (1989) *The Gibbs method for calculating phase equilibria by simulation*, «Fluid Phase Equilibria», 53, 133-141.

Panagiotopoulos A. *et al.* (1988) *Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble: alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria*, «Molecular Physics», 63, 527-545.

Poling B.E. *et al.* (2000) *The properties of gases and liquids*, New York, McGraw-Hill.

Seider W.D. *et al.* (2004) *Product & process design principles. Synthesis, analysis and evaluation*, New York, John Wiley.

Siepmann J.I. *et al.* (1993) *Simulating the critical properties of complex fluids*, «Nature», 365, 330-332.

Smith B.D., Srivastava R. (1986) *Thermodynamic data for pure compounds*, Amsterdam, Elsevier, 2v.; v.I: *Hydrocarbons and ketones*.

Soave G. (2002) *Universal method for equations of state (UNIFEST): an application of UNIFAC to predict the parameters of cubic equations of state*, «Fluid Phase Equilibria», 193, 75-86.

Stankiewicz A.I., Moulijn J.A. (2002) *Process intensification*, «Industrial and Engineering Chemistry Resources», 41, 1920-1924.

Tamouza S. *et al.* (2004) *Group contribution method with SAFT EOS applied to vapor liquid equilibria of various hydrocarbon series*, «Fluid Phase Equilibria», 222, 67-76.

Turton R. *et al.* (2002) *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*, Upper Saddle River (NJ), Prentice Hall.

Wichterle I. *et al.* (1973, 1976, 1979, 1982, 1985) *Vapor-liquid equilibrium data bibliography*, Amsterdam, Elsevier.

Wichterle I. *et al.* (1993) *Vapor-liquid equilibrium bibliographic database*, Montreuil, Eldata.

Wisniak J. (1981) *Phase diagrams. A literature source book*, Amsterdam, Elsevier.

Wisniak J., Tamir A. (1978) *Mixing and excess thermodynamic properties. A literature source book*, Amsterdam, Elsevier.

Wisniak J., Tamir A. (1980) *Liquid-liquid equilibrium and extraction. A literature source book*, Amsterdam, Elsevier.

Zhuravlev N.D., Siepmann J.I. (1997) *Exploration of the vapor-liquid phase equilibria and critical points of triacontane isomers*, «Fluid Phase Equilibria», 134, 55-61.

Maurizio Fermeglia

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dell'Ambiente
e delle Materie Prime
Università degli Studi di Trieste
Trieste, Italia

Sabrina Pricl

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dell'Ambiente
e delle Materie Prime
Università degli Studi di Trieste
Trieste, Italia

3.1

Superfici

3.1.1 Introduzione

I fenomeni chimici e chimico-fisici che possono avere luogo sulle superfici di corpi solidi rivestono particolare rilievo. Nel seguito vengono esaminati alcuni aspetti che riguardano l'interazione tra la superficie di un solido e una fase fluida (gas o liquido), sia per gli aspetti strutturali sia per problemi di reattività. I concetti richiamati sono utili nella descrizione e comprensione di fenomeni di superficie di grande rilevanza applicativa, quali la catalisi eterogenea, la corrosione, l'elettrochimica degli elettrodi, l'adesione e la lubrificazione. Occorre notare che in molti processi quali l'adsorbimento chimico e la catalisi eterogenea si ha interesse ad avere solidi con elevato sviluppo superficiale (elevato rapporto superficie/volume), e ciò pone problemi di base (termodinamici, cinetici) e tecnici (preparazione, stabilizzazione). È bene anche ricordare che il concetto di superficie nel caso dell'esame di fenomeni chimici e chimico-fisici non corrisponde a un luogo geometrico di spessore nullo. Infatti, la superficie del solido è composta da atomi (o ioni) aventi una loro dimensione; inoltre può sorgere l'esigenza di includere strati atomici sottostanti a seconda del fenomeno in esame. Infine, in molti processi di adsorbimento chimico e catalisi vanno prese in esame le superfici interne del solido, sia in materiali microporosi sia in solidi (quali le zeoliti) la cui struttura presenta cavità o canali interni accessibili alle molecole del fluido interagente.

Considerata l'esigenza di contenere in limiti ristretti l'esposizione, si è scelto di illustrare alcuni punti base: il paragrafo 3.1.2 include aspetti geometrici per solidi metallici e ionici; il paragrafo 3.1.3 include tipi di legame e cenni ai modelli impiegati; il paragrafo 3.1.4 discute gli aspetti termodinamici connessi con la composizione superficiale; il paragrafo 3.1.5 esamina la superficie come sede di specifiche funzionalità chimiche; il paragrafo 3.1.6 è dedicato a un tema che riguarda la grande maggioranza dei sistemi impiegati nelle trasformazioni catalitiche degli idrocarburi (v. cap. 5.2); il paragrafo 3.1.7 illustra infine casi scelti nell'indagine di chimica delle superfici.

C_7 C_9 C_4

fig. 1. Microcristallo con struttura cubica a facce centrate delimitato da piani (111).

3.1.2 Struttura e configurazioni superficiali

Modelli geometrici. Metalli

Un primo esame della struttura e della configurazione della superficie di un solido cristallino può essere fatto su base puramente geometrica, considerando gli atomi (o ioni) costituenti come sfere rigide; per il momento si parlerà in senso generale di 'atomi'. In un secondo tempo sarà però necessario prendere in esame la natura delle particelle costituenti il solido e il tipo di legame esistente.

Gli atomi presenti sulla superficie di un solido sono intrinsecamente in uno stato diverso da quelli situati all'interno, dato che il numero dei loro vicini è differente da quello degli atomi interni. Vi sono quindi in superficie atomi insaturi disponibili a formare nuovi legami. Non tutti gli atomi degli ultimi strati che delimitano un cristallo si trovano nella stessa situazione d'insaturazione, e un esame di semplici strutture, trattate da un punto di vista puramente geometrico, può illustrare alcuni concetti di base. Si prenda il caso di un microcristallo formato da atomi metallici M. La **fig. 1** mostra un microcristallo ottaedrico di un metallo con struttura cubica a facce centrate, delimitato da piani (111). Mentre gli atomi situati all'interno hanno

coordinazione 12, gli atomi di superficie appartenenti a un singolo piano (111), quali quello indicato con C_9, hanno coordinazione 9, quelli situati lungo gli spigoli (C_7) hanno coordinazione 7, e infine quelli ai vertici (C_4) hanno coordinazione 4. All'aumentare delle dimensioni dell'ottaedro il numero di atomi C_4 resta costante e uguale a 6, mentre il numero di atomi C_7 e ancora più quello degli atomi sulle facce (C_9) aumenta rapidamente. Al diminuire della dimensione dei cristalliti aumenta il numero di atomi con insaturazione più elevata. Nell'esempio illustrato in fig. 1, in cui lo spigolo contiene 7 atomi, il rapporto tra numero di atomi posti in superficie e numero totale degli atomi è 0,63, e il grado medio di coordinazione è 7,97. Un microcristallo di uguale forma ma con 5 atomi per spigolo avrebbe un rapporto atomi di superficie/atomi totali uguale a 0,78, e un grado di coordinazione medio uguale a 7,46.

Per quanto riguarda la struttura della superficie, nei solidi cristallini è termodinamicamente favorita la delimitazione del cristallo da piani ad alta densità atomica, quali (100) o (111) in un cristallo cubico. Peraltro, questi piani non sono presenti in modo esclusivo, specialmente nel caso dei cristalli di piccole dimensioni (caso dei solidi a elevato sviluppo superficiale). Devono quindi essere presi in esame anche piani meno densi, che non nascondono gli atomi sottostanti del solido. Per confronto sono raffigurati tre esempi nelle **figg. 2 A**, **2 B**, **2 C**, che presentano rispettivamente i piani (111), (100) e (110) di un cristallo a struttura cubica a facce centrate (face-centered cubic, fcc). Gli atomi dell'ultimo strato sono rappresentati in bianco, mentre quelli sottostanti, a profondità crescente, in grigio chiaro, grigio scuro e nero. Si nota che il piano (111) ha la massima densità di atomi per unità di superficie, mentre sia il piano (100) sia (in misura maggiore) il piano (110) lasciano parzialmente esposti gli atomi del piano sottostante. In termini chimici e non puramente geometrici ciò implica che potranno esservi interazioni tra molecole esterne e atomi o ioni del solido anche parzialmente 'eclissati', i cui orbitali potranno interagire con gli orbitali delle molecole che si avvicinano alla superficie del solido. L'interazione può instaurare un processo dinamico che coinvolge atomi del solido non necessariamente limitati all'ultimo strato atomico esposto.

Superfici ioniche. Energia di Madelung

La natura del solido è di fondamentale importanza per le proprietà superficiali. Nel presente contesto si possono distinguere tre tipi di solidi a seconda del carattere prevalente dei legami esistenti nel solido stesso:

- nei solidi ionici le particelle costituenti sono ioni, e l'interazione coulombiana tra ioni di segno opposto è dominante nella stabilizzazione del cristallo (esempio: cloruro di sodio, NaCl);
- nei solidi covalenti il legame ha carattere direzionale e si tende alla massima sovrapposizione degli orbitali atomici (esempi: diamante, C, carburo di silicio, SiC);
- nei solidi metallici si ha un legame delocalizzato con elettroni mobili (esempi: metalli puri o leghe).

Nella realtà s'incontrano spesso solidi con carattere intermedio: per esempio, l'ossido di alluminio, Al_2O_3, ionico ma con carattere covalente non trascurabile; il diossido di silicio, SiO_2, con marcato carattere covalente ma con componente ionica non trascurabile nel legame Si—O; o infine la grafite C, che presenta una struttura a strati avente carattere misto, con ibridazione *sp*^{2} ed elettroni delocalizzati entro i piani come nei metalli.

Si è detto che nei solidi ionici l'energia di interazione coulombiana è dominante nella stabilizzazione della struttura. Il bilancio energetico della formazione di una molecola biatomica tra un elemento elettropositivo M (bassa elettronegatività), quale il sodio, e uno elettronegativo X (alta elettronegatività), quale il cloro, è dato dalla somma di tre processi: ionizzazione di M ($M \rightarrow M^+ + e^-$); formazione dello ione X^- ($X + e^- \rightarrow X^-$); interazione tra i due ioni con formazione di un legame ionico ($M^+ + X^- \rightarrow M^+ — X^-$). Il primo processo richiede l'energia

A fcc (111) B fcc (100) C fcc (110)

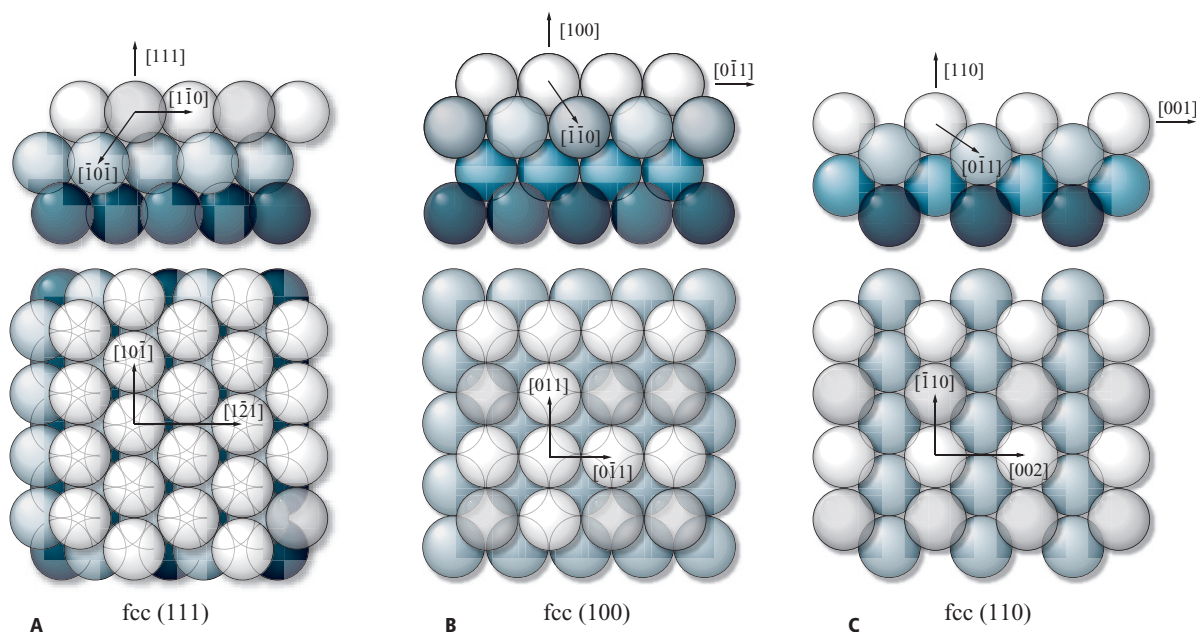



fig. 2. Veduta dall'alto e sezione di un cristallo cubico a facce centrate: A, piano (111); B, piano (100); C, piano (110) (Somorjai, 1994).

di ionizzazione I_M ($\Delta H>0$), il secondo processo sviluppa l'energia corrispondente al valore assoluto dell'elettroaffinità di X, F_X, il cui valore è in genere minore di I_M; il terzo processo libera l'energia di interazione coulombiana tra i due ioni formati M^+ e X^- ($\Delta H<0$). La somma delle energie in gioco nel caso di metalli con bassi valori di I_M che interagiscono con elementi elettronegativi porta a un guadagno totale di energia del sistema, $\Delta H_{TOT}<0$. Il bilancio è reso ancora più favorevole se, prendendo *n* molecole MX, si dispongono ordinatamente in modo da formare un insieme in cui ogni ione è a contatto con ioni di segno opposto, come schematicamente illustrato nel seguente caso unidimensionale: $—M^+—X^-—M^+—X^-—M^+—X^-—\ldots$ Si dimostra infatti che l'energia di formazione dell'insieme ordinato è maggiore per un fattore f_M rispetto all'energia di formazione di *n* molecole isolate. Il fattore f_M è detto fattore di Madelung; il suo valore dipende dalla disposizione geometrica degli ioni. Per esempio, nel caso di NaCl f_M ha il valore di 1,74, e lo stesso fattore vale per tutte le strutture tipo NaCl, quindi per esempio anche per MgO. Il potenziale elettrico in ciascun punto del cristallo deve tener conto del fattore f_M, e di conseguenza viene modificata l'energia corrispondente a quella particolare disposizione. L'energia così calcolata è detta energia di Madelung. Il caso degli ossidi è di particolare interesse, perché mostra che l'ordinamento cristallino stabilizza le strutture ioniche, in particolare la formazione dello ione ossido O^{2-}, altrimenti instabile fuori di una struttura ionica.

È interessante esaminare le situazioni presenti sulla superficie di un solido ionico, come schematicamente mostrato in **fig. 3**. In superficie si perde una parte dell'energia di Madelung, dato che gli ioni superficiali sono coordinativamente insaturi. Il sito 1 (coordinazione 5 anziché 6 come all'interno) ha un valore f_M uguale a 1,68, quindi poco inferiore a quello di un sito interno, ma i siti 2 (coordinazione 4, sullo spigolo) e 3 (coordinazione 3, al vertice di una rientranza, o *kink*) hanno valori f_M rispettivamente di 1,57 e 0,87. La diminuzione della coordinazione porta quindi a una marcata riduzione dell'energia di Madelung, fino alla destabilizzazione della struttura ionica di quel sito. Tradotta in termini chimici, la formazione di ioni O^{2-} diventa progressivamente meno stabile.

In realtà, come sopra accennato, dovrebbe essere tenuto presente che il modello puramente ionico è tanto meno realistico quanto minori sono le differenze di elettronegatività dei componenti. Il modello ionico è in prima approssimazione accettabile per ossidi quali MgO, CaO, ecc., ma non sufficiente per Al_2O_3 e ancor meno giustificabile per ossidi quali SiO_2, che hanno superfici con caratteristiche chimiche che riflettono l'esistenza di un carattere covalente nei legami di superficie del solido.

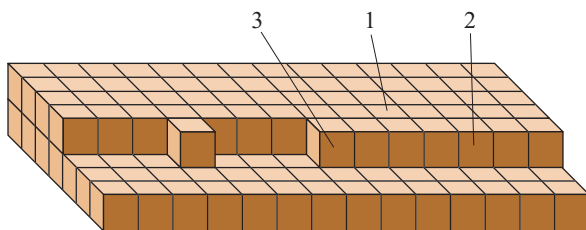



fig. 3. Superficie di un cristallo ionico, struttura MgO, piano (100): posizione 1, sul piano; posizione 2, sul gradino (*step*); posizione 3, allo spigolo del terrazzo (*kink*) (modificato, da Henrich e Cox, 1994).

Morfologia e configurazioni superficiali in solidi ionici

Se il solido ha carattere ionico, e quindi presenta alternanza di cariche positive e negative, si incontrano situazioni diverse in superficie a seconda del piano esposto. Nella struttura dei cristalli ionici NaCl o MgO, i piani (100) presentano uguale numero di cationi e di anioni, e risultano elettricamente neutri dato che la somma delle cariche ioniche positive è uguale alla somma delle cariche negative. Viceversa, i piani (111) degli stessi cristalli sono costituiti da soli cationi o soli anioni, e non sono elettricamente neutri.

È anche da tener presente che la natura del legame tra gli atomi costituenti influenza la struttura del solido e, di conseguenza, la struttura dei piani esposti (Henrich e Cox, 1994). Per esempio, l'ossido ZnO, pur avendo lo stesso rapporto stechiometrico catione/anione di MgO, risente del carattere covalente direzionale dei legami tra ioni zinco e ioni ossigeno, con formazione di una configurazione tetraedrica degli ioni; nella struttura wurtzite, non centro-simmetrica, il piano terminale di un cristallo tagliato perpendicolarmente all'asse cristallografico è costituito da soli cationi nel caso della faccia (0001) e da soli anioni nel caso ($000\bar{1}$). Le due facce hanno pertanto stabilità e reattività diverse.

Gli esempi fin qui esposti si riferiscono a strutture ideali, quali teoricamente presenti in un cristallo tagliato nel vuoto che non subisca fenomeni di rilassamento superficiali (spostamenti di atomi o ioni dalle posizioni che avrebbero se posti all'interno del cristallo). Il rilassamento dettato dalla spontanea tendenza a minimizzare l'energia libera del sistema può condurre alla variazione delle simmetrie degli ioni superficiali. È inoltre da tenere presente la possibile formazione di difetti superficiali, quali vacanze cationiche o anioniche. La presenza di vacanze ioniche altera il rapporto stechiometrico anione/catione. La formazione di difetti è per motivi energetici in genere più facile sulla superficie, che quindi è anche sede di possibile variazione di carica degli ioni costituenti, specie se questi possono accedere a differenti stati di ossidazione. In sintesi, la presenza di difetti in superficie si riflette sulla reattività della superficie stessa.

Alcuni casi particolari: solidi microcristallini, allumine di transizione, zeoliti

In relazione al ruolo svolto nei processi chimici di trasformazione di idrocarburi si citano alcuni sistemi esemplificativi della varietà di situazioni superficiali.

Solidi microcristallini

Considerazioni analoghe a quelle presentate per il caso dei microcristalli metallici possono essere svolte per composti a carattere ionico. In particolare, nei solidi ad alta area superficiale si ha un elevato numero di ioni di superficie con coordinazione fortemente insatura e con riduzione dell'energia di Madelung. Questi ioni insaturi manifestano proprietà differenti da quelli presenti in materiali sinterizzati, con cristalli grandi. I composti più semplici, tipo l'ossido di magnesio, MgO, costituiscono un ponte tra studi teorici e osservazioni sperimentali, utili anche per la caratterizzazione di composti più complessi. MgO adsorbe l'ossido di carbonio CO: mediante spettroscopia nell'infrarosso (IR), si evidenzia una marcata differenza tra un ossido ben sinterizzato e uno microcristallino. La situazione morfologica è schematizzata in **fig. 4**, in cui in **A** è rappresentata la morfologia e in **B** la struttura superficiale (Zecchina *et al.*, 2001). In alto è rappresentato un insieme di microcristalli nei quali vi sono numerosi ioni con insaturazioni

ioni tri- e tetracoordinati su facce (111) ricostruite

ioni tetracoordinati su gradini e spigoli

ioni pentacoordinati su superfici estese

A

B

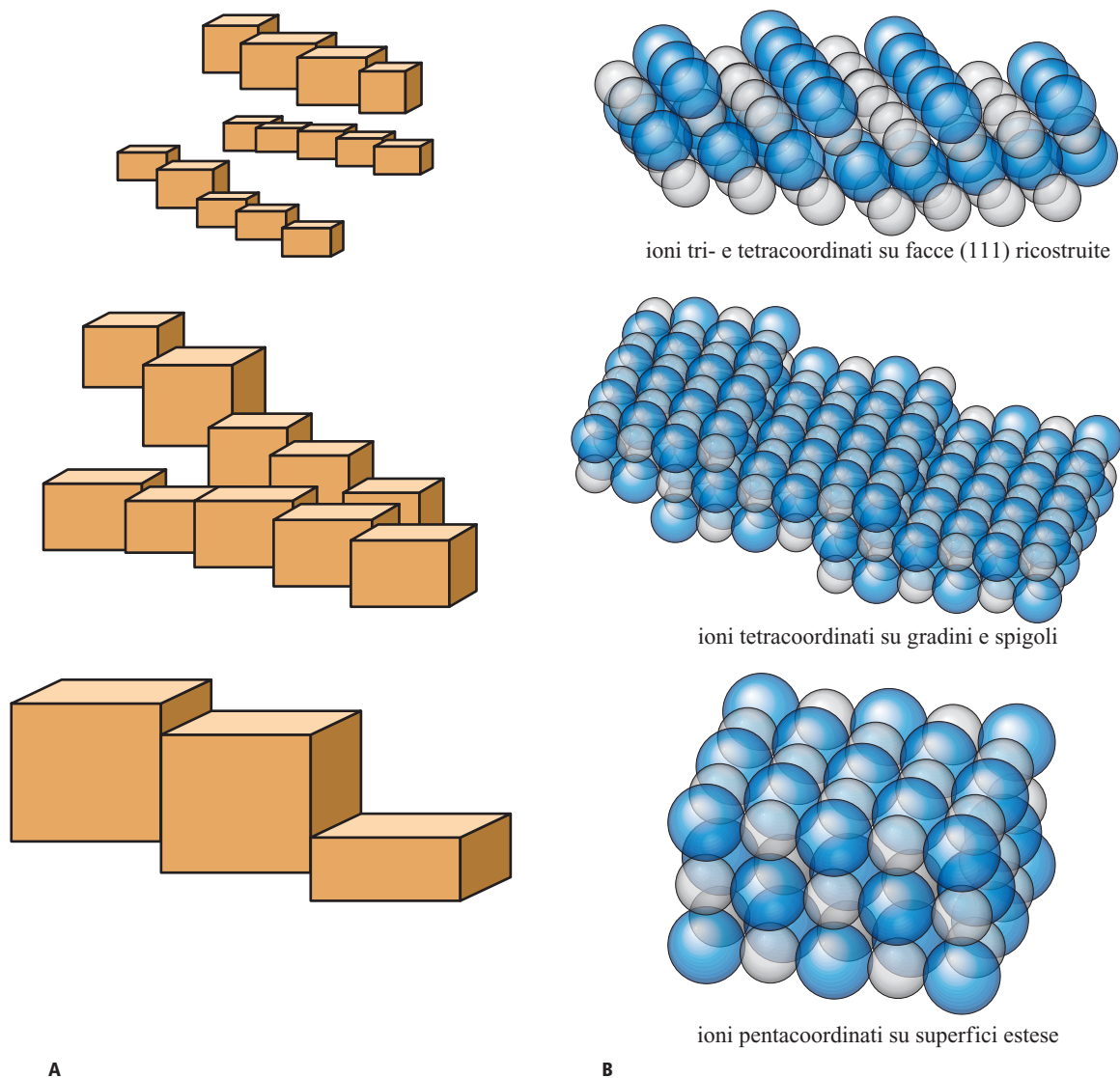



fig. 4. Variazione delle configurazioni superficiali in aggregati di cristalli di MgO all'aumentare delle dimensioni (sinterizzazione), dall'alto in basso. A, morfologia; B, struttura superficiale (Zecchina *et al.*, 2001).

multiple. Progressivamente, dall'alto in basso, si accrescono le dimensioni fino a cristalli aventi prevalentemente superfici delimitate da piani (100), con coordinazione 5. Nei microcristalli si ha la presenza di ioni tri- e tetracoordinati; all'aumentare delle dimensioni sono più comuni gli ioni pentacoordinati (piano 100). Parallelamente, in seguito ad adsorbimento di CO, lo spettro IR, inizialmente complesso, si semplifica. È stato così possibile attribuire alcune bande di assorbimento IR agli ioni più insaturi, e identificare i siti di elevata reattività per l'adsorbimento chimico di CO.

Gamma-allumina

La gamma-allumina, indicata con la formula γ-Al_2O_3 ma in realtà contenente acqua di costituzione, fa parte delle cosiddette allumine di transizione che ad alta temperatura si trasformano in α-Al_2O_3, corindone. La γ-Al_2O_3 presenta superficie idrossilata (gruppi —OH terminali), nonché acqua legata con legami idrogeno allontanabile a moderate temperature. La γ-Al_2O_3 ha interesse sia per le caratteristiche proprietà di superficie acido-base (v. par. 3.1.5), sia come supporto per ossidi metallici. La struttura dettata dagli anioni O^{2-} è cubica tipo spinello ($MgAl_2O_4$), ma difettiva, in quanto non tutte le posizioni cationiche sono occupate. Esistono differenti posizioni cationiche: a coordinazione tetraedrica (*t*) e ottaedrica (*o*). I piani reticolari paralleli alle facce (111) sono di due tipi, A e B (**fig. 5**). In A si hanno cationi di tipo sia *t* sia *o*, mentre in B i cationi sono solo di tipo *o*. I piani di tipo (110) sono pure di due tipi, C e D, e presentano filari di cationi di tipo sia *t* sia *o* in C, solo *o* in D. I gruppi —OH terminali presenti in superficie hanno configurazioni distinte, a seconda che siano lineari (un punto di attacco), oppure a ponte tra *o* e *t*, o infine a ponte tra *o* e *o*. In totale, considerando come piani più comunemente esposti i piani (100), (110) e (111), esistono 5 configurazioni che giustificano la presenza di 5 bande distinte di assorbimento nell'infrarosso per il legame O—H (Knözinger e Ratnasamy, 1978; Mestl e Knözinger, 1997). Quando si disidrata

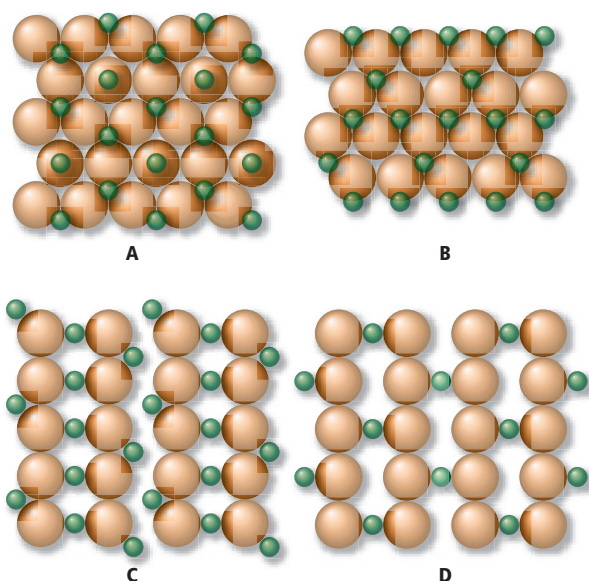



fig. 5. Struttura della gamma-allumina. Piani A e B, paralleli alle facce (111); piani C e D, paralleli alle facce (110) (modificato, da Knözinger e Ratnasamy, 1978).

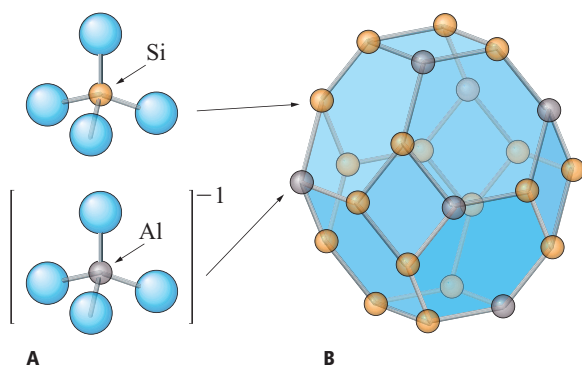
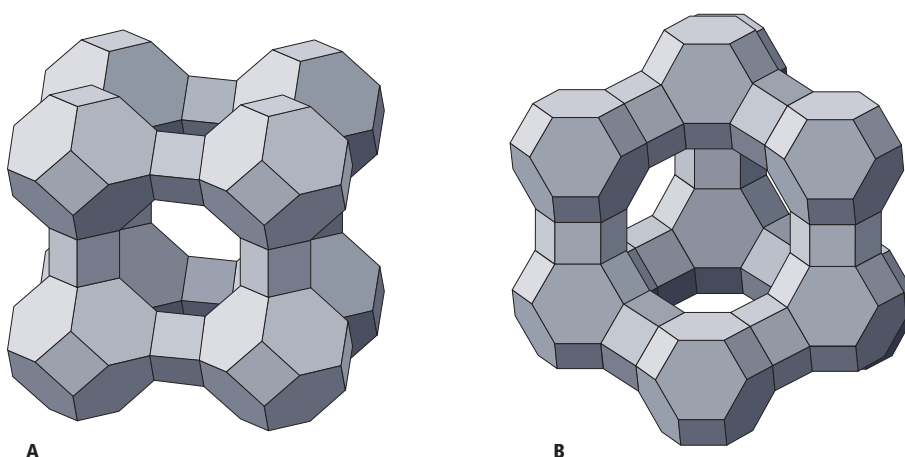



fig. 6. Genesi dell'unità sodalitica (Cimino, 1989).

la γ-Al_2O_3 a temperatura crescente, la perdita di acqua non avviene in maniera uniforme, e si sono potute associare a ciascuna configurazione proprietà di acidità e di reattività differenti: una vera chimica di superficie differenziabile per la configurazione locale.

Zeoliti

Le zeoliti includono molti solidi cristallini costituiti da alluminosilicati aventi microporosità strutturale. Questi materiali hanno grande importanza in molti settori applicativi, tra i quali ricordiamo i processi di trasformazione di idrocarburi. Oltre alle zeoliti naturali sono state sintetizzate molte zeoliti con caratteristiche differenti e adatte al loro impiego quali adsorbenti e catalizzatori. Nell'esempio della struttura zeolitica considerata è evidente l'esistenza di superfici interne, potenziale luogo per l'interazione tra solido e fluido esterno.

L'unità chimica di partenza è un tetraedro di ioni O^{2-} uniti a uno ione centrale Si^{4+} (la notazione ionica è puramente formale, trattandosi di legami fortemente covalenti, ma essa sottolinea che il tetraedro è neutro in quanto ogni ione O^{2-} è condiviso con un tetraedro vicino). Alcuni atomi di silicio possono essere sostituiti da atomi di alluminio (nella notazione ionica, Al^{3+}, **fig. 6 A**). Come conseguenza della minore carica cationica, l'unità tetraedrica avrà carica negativa, e la neutralità dell'insieme richiederà la presenza di una carica positiva compensatrice quale Na^+ o H^+. Queste unità tetraedriche, rispettivamente SiO_4 e AlO_4^-, si uniscono in una struttura detta sodalitica, come rappresentato nella **fig. 6 B**, dove per semplicità non sono disegnati gli atomi di ossigeno ma solo gli atomi centrali dei tetraedri, Si e Al, uniti tramite l'atomo O (non disegnato). Le unità sodalitiche possono essere unite tramite ponti costituiti dagli ioni O^{2-} che collegano 2 facce a 4 membri della sodalite, costituendo la zeolite A (**fig. 7 A**), oppure 2 facce a 6 membri formando le zeoliti X e Y (**fig. 7 B**). Nella struttura finale della zeolite vi sono due tipi di cavità: una grande, detta α, e una piccola entro la 'gabbia' sodalitica, detta β. La terza cavità γ, situata entro i prismi di collegamento, è troppo piccola per esplicare una funzione di facile scambio con l'esterno, cioè una funzione di superficie interna. Nella struttura di una zeolite si possono identificare diverse posizioni che ospitano i cationi necessari per la compensazione delle cariche; per esempio la **fig. 8** mostra una sezione della zeolite Y in cui sono identificate diverse posizioni indicate con I, I′, II, II′. I cationi presenti possono anche essere scambiati con cationi esterni, fornendo una via per la sintesi di zeoliti con proprietà diverse, sia acide sia ossidoriduttive. Esiste un'ampia letteratura sulle zeoliti, discusse nei diversi aspetti di struttura, nomenclatura, proprietà (Thomas *et al.*, 1997; Thomas e Thomas, 1997).

fig. 7. Genesi delle strutture zeolitiche dalle unità sodalitiche: A, formazione della zeolite A; B, formazione della zeolite Y (Cimino, 1989).

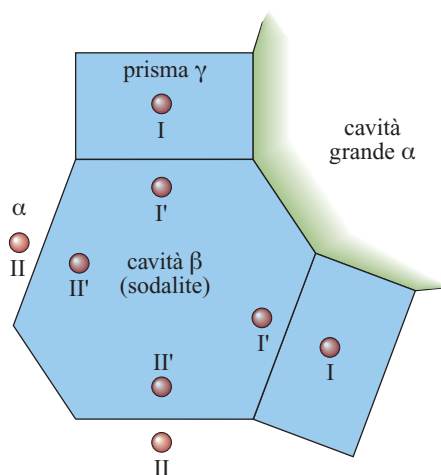



fig. 8. Sezione della struttura della zeolite Y che mostra la cavità grande α, la cavità sodalitica β e la cavità nei prismi γ. Sono indicate anche alcune posizioni occupabili da cationi: I, I′, II, II′ (Cimino, 1989).

3.1.3 Interazione tra superfici e molecole

Adsorbimento chimico

L'esistenza di atomi o ioni non saturi consente la formazione di legami chimici tra la superficie e una specie appartenente a una fase esterna fluida che venga in contatto con la superficie. Di seguito, con il nome generico di 'molecola' si indica l'unità (molecola, atomo o ione) costitutiva della fase esterna. Le due entità che si legano sono quindi la molecola A e la superficie *S*. Quest'ultima viene a svolgere il ruolo di un secondo atomo B nella formazione di un 'composto' AB. Non è necessario supporre che il legame avvenga tra A e un singolo atomo B_S appartenente alla superficie: possono infatti partecipare al legame più atomi di *S*. Come conseguenza dell'interazione, la superficie si arricchisce di molecole appartenenti al fluido, e si parla di *adsorbimento superficiale* di A su *S*. È importante valutare l'energia di interazione tra A e *S* per paragonare il legame A—*S* ai normali legami chimici all'interno di una molecola. Se l'interazione è debole, senza variazioni di rilievo nella struttura elettronica di A, l'energia in gioco è dell'ordine di quella esistente nei legami di van der Waals, e si parla di *adsorbimento fisico*. Esso ha un ruolo di rilievo nei processi in cui la bassa energia d'interazione permette elevate velocità di adsorbimento e di desorbimento, senza variazioni di rilievo nella struttura delle molecole adsorbite, come per esempio nelle separazioni di fase basate su adsorbimento differenziato (come in cromatografia). Nel presente contesto è di maggiore interesse il caso in cui l'energia in gioco è paragonabile a quella osservata nella formazione di veri legami chimici, con modificazione della struttura elettronica delle molecole (*adsorbimento chimico* o *chemiadsorbimento* o *chemisorbimento*).

Gli aspetti energetici dell'adsorbimento sono stati ampiamente esaminati a partire dagli anni Trenta del 20° secolo, e un semplice grafico permette di introdurre alcuni concetti di base legati a questo fenomeno. La **fig. 9** mostra la curva dell'energia potenziale d'interazione *E* di una molecola biatomica X_2, per es. H_2, con la superficie solida di un metallo in funzione della distanza *r* della molecola dalla superficie. Lo zero di *E* corrisponde all'energia del sistema quando la molecola X_2 si trova a distanza infinita da *S*. La curva *a* rappresenta l'interazione con adsorbimento fisico, senza dissociazione della molecola, con energia attrattiva debole ed entalpia di interazione ΔH_p; la distanza di equilibrio della molecola dalla superficie è r_p. La curva *b* rappresenta l'interazione tra atomi X e superficie; a distanza infinita ($r \rightarrow \infty$) il valore di *E* differisce da zero per la quantità ΔH_D, entalpia di dissociazione di X_2. Per valori di *r* decrescenti si ha una marcata diminuzione di *E*, a causa della forte interazione attrattiva tra X e superficie, fino al minimo profondo *C*, oltre il quale cominciano a prevalere le forze di repulsione. L'entalpia del minimo, ΔH_a, e la sua ascissa r_C, caratterizzano l'adsorbimento chimico di atomi X. Il processo globale di interazione tra X_2 e superficie è quindi descritto inizialmente dalla curva attrattiva *a*, con adsorbimento fisico di X_2, ma se il sistema possiede l'energia minima E_B definita dal punto di incontro *B* tra le curve *a* e *b*, il processo prosegue lungo la curva *b* con dissociazione di X_2. L'energia E_B è quindi l'energia necessaria per il chemiadsorbimento di atomi X a partire dalla molecola X_2 (*energia di attivazione*). Si ottiene così una profonda variazione della struttura e dei legami (nell'esempio, dissociazione della molecola X_2). Con l'aumentare della concentrazione superficiale di X la curva *b* si sposta in alto (curva tratteggiata *b*′), così come il punto di incrocio. L'energia di attivazione aumenta quindi di una quantità ΔE. Anche l'energia di formazione del complesso X-*S* varia, in particolare l'entalpia di adsorbimento iniziale diminuisce in valore assoluto della quantità ΔQ. La diminuzione dell'energia di legame tra X e la superficie e l'aumento dell'energia di attivazione richiesta per la formazione del legame portano a un progressivo rallentamento del processo di adsorbimento. Si raggiunge così un equilibrio dinamico con una concentrazione stazionaria di atomi adsorbiti. Il grafico permette di comprendere che, malgrado si abbia una diminuzione di energia totale del sistema rispetto all'energia zero iniziale (a distanza infinita), per formare il legame nell'adsorbimento è necessaria una energia di attivazione, da cui il termine di *adsorbimento attivato*. Si può presentare il caso in cui le curve *a* e *b* si incrocino sotto la linea di zero, e si passi quindi senza energia di attivazione dalla forma debole (molecola X_2 nell'esempio) alla forma forte chemiadsorbita (atomica). Ciò avviene per esempio nell'adsorbimento, anche a basse temperature, su superfici metalliche rigorosamente pulite. Nella

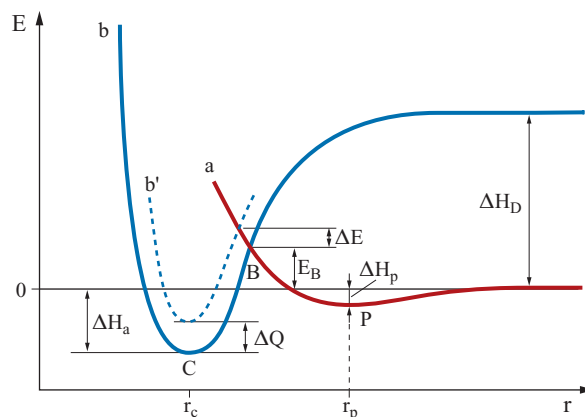



fig. 9. Interazione superficie-molecola biatomica X_2: energia potenziale *E* in funzione della distanza *r*.

descrizione fatta non si è presa in esame l'esistenza di siti intrinsecamente differenti (quali, per esempio, siti superficiali con differente insaturazione) su cui l'atomo X possa essere adsorbito: la variazione dell'energia di adsorbimento era infatti causata dalla diversa concentrazione superficiale di X. Nel caso in cui sulla superficie esistano siti intrinsecamente differenti (per esempio, diversa coordinazione), con conseguente differenza nelle energie di interazione tra molecole adsorbite e superficie, si parla di *eterogeneità intrinseca*.

I valori osservati per le entalpie di adsorbimento ΔH_a sono confrontabili con i valori di entalpia di formazione ΔH_f dei composti stechiometrici più affini per struttura e composizione all'insieme atomo adsorbito-superficie. Si può pertanto parlare di *composti superficiali*, aventi legami chimici di natura simile a quella del corrispondente composto stechiometrico. Per esempio, i valori iniziali di ΔH_a per l'ossigeno su metalli mostrano buona corrispondenza con l'entalpia di formazione ΔH_f degli ossidi metallici (Bond, 1962).

Legame superficie-molecola

La formazione di un legame tra una generica molecola A (atomo, ione, molecola) e una superficie *S* può essere affrontata in modi diversi, a seconda del punto di vista che appare più indicato nella semplificazione di un problema per sua natura complesso (Morrison, 1990; Thomas e Thomas, 1997). È intuitivo che la formazione del legame dipenda dalla struttura elettronica di entrambi i partner A e *S*, e quindi dalla configurazione elettronica degli atomi costituenti la superficie. Una trattazione rigorosa in termini quantomeccanici è peraltro impossibile anche per molecole semplici, data la complessità del reagente 'superficie solida'. A partire dagli anni Cinquanta, sono state proposte diverse linee per la trattazione del problema. In prima analisi esse possono essere distinte, in base al modello del solido adottato, in *modelli collettivi* e *modelli localizzati*. Nei modelli collettivi, gli elettroni del solido che concorrono alla formazione del legame con la molecola adsorbita appartengono alla struttura elettronica collettiva del solido. Nei modelli localizzati gli elettroni di legame sono forniti da atomi individuali della superficie del solido; il legame è quindi localizzato su uno o più atomi, e l'insieme della molecola adsorbita e degli atomi di superficie coinvolti è trattato come un composto superficiale. Entrambi i modelli, nelle loro formulazioni più rigide, presentano inadeguatezze dovute all'eccessiva semplificazione e pertanto sono state proposte correzioni concettuali per superare le difficoltà. Nel modello collettivo, in particolare, l'aspetto chimico risulta in ombra e si perde l'intuizione derivata dalle numerose conoscenze chimiche dei composti inorganici o metallorganici. Nel modello localizzato può risultare inespressa l'influenza degli atomi non direttamente coinvolti nel legame, limitazione seria specie nel caso dei solidi metallici. Si è pertanto sviluppato l'esame di effetti derivanti da particolari situazioni topologiche o da interazioni elettroniche dell'atomo adsorbente con atomi di sfere di coordinazione più distanti. Tra gli sviluppi da segnalare hanno particolare interesse le inclusioni di due aspetti che si prestano a una descrizione più aderente alle realtà di sistemi d'interesse anche applicativo, quali le leghe metalliche e i solidi non metallici, noti come effetto dell'insieme (*ensemble effect*) ed effetto dei ligandi (*ligand effect*).

Modelli collettivi

Nella trattazione più semplice la struttura (collettiva) degli elettroni del solido che possono interagire con la molecola A è descritta dalla teoria delle bande rigide. Il solido è caratterizzato dal suo livello di Fermi, mentre la molecola è caratterizzata dalla sua energia di ionizzazione e dalla sua elettroaffinità, coinvolte rispettivamente nella cessione di elettroni alla superficie e nell'acquisto di elettroni dalla superficie. Se avviene una vera donazione di elettroni si forma un legame ionico, ma il trasferimento di carica condurrà alla formazione di un doppio strato elettrico, che blocca l'ulteriore passaggio di carica. Questa teoria, sviluppata intorno al 1950 e denominata *teoria dello strato esterno* (*boundary layer*), fornisce risultati qualitativamente corretti per alcuni sistemi che coinvolgevano solidi semiconduttori, come per l'adsorbimento di ossigeno su ZnO (Garcia-Moliner, 1969). In una trattazione empirica dell'adsorbimento chimico e della catalisi (Wolkenstein, 1960), si è esaminata la possibilità di legami ionici, covalenti, e anche di legami monoelettronici. La trattazione era più idonea a una interpretazione *a posteriori* che non a fornire previsioni, ma ha avuto il merito di sottolineare sia l'esigenza di affrontare il tipo di legame con considerazioni di tipo elettronico ma vicine al linguaggio chimico, sia la possibilità di coesistenza di forme diverse di legame per una stessa molecola, quali plausibili specie in superfici polifunzionali. Trattazioni più approfondite, condotte dagli anni Settanta in poi, hanno sviluppato in maggior dettaglio l'interazione degli orbitali della molecola interagente con le bande del solido, sottolineando il ruolo della densità degli stati elettronici e mostrando come si possano avere situazioni perturbate di diversa intensità, corrispondenti a legami di diversa forza e natura (Ertl, 1979; Morrison, 1990; Thomas e Thomas, 1997).

La difficoltà di svolgere trattazioni rigorose e la ricerca di una razionalizzazione dell'ampia disponibilità di dati sperimentali hanno indotto molti studiosi a indagare sulla possibilità di avere correlazioni significative tra fenomeni di superficie (adsorbimento, catalisi) e struttura elettronica del solido. A questa categoria appartengono i numerosi studi di correlazione tra attività catalitica e configurazione elettronica d^n dei metalli di transizione (particolarmente attivi nei fenomeni di adsorbimento e catalisi; Bond, 1962).

Nell'ambito delle trattazioni basate su proprietà elettroniche collettive vanno ricordati gli studi che impiegavano leghe metalliche. In linea di principio, leghe monofasiche potevano offrire una variazione controllata della struttura elettronica (numero di elettroni e densità degli stati). Un classico esempio studiato sin dagli anni Cinquanta è il sistema rame-nichel. Per questi, come per altri casi, l'interpretazione inizialmente fornita in termini di bande rigide non teneva conto dell'effettiva composizione superficiale (v. par. 3.1.4).

Modelli localizzati

Nel modello collettivo si perdeva di vista l'aspetto chimico della formazione di un composto superficiale, per il quale si andava accumulando l'evidenza sperimentale grazie allo sviluppo di varie spettroscopie. A partire dagli anni Sessanta si è sviluppata una trattazione in cui si è 'isolato' idealmente un gruppo di atomi della superficie del solido, e si è quindi descritta l'interazione come *localizzata* su un gruppo ristretto di atomi (al limite, su un singolo atomo) con formazione di un *complesso superficiale*, in ciò ispirandosi alla chimica dei composti di coordinazione. La trattazione localizzata era particolarmente utile nel caso di solidi non metallici per la descrizione di caratteri quali le proprietà di acido e di base di siti superficiali, e anche nel caso di superfici di sistemi con più componenti, quali composti complessi (per esempio, perovskiti,

zeoliti), soluzioni solide, sistemi supportati. Per un esame dei concetti che formano la base dei modelli localizzati, v. Cimino e Stone, 2002.

Ensemble effect

Nella formazione di un legame tra la molecola A e gli atomi M della superficie di un metallo può essere requisito indispensabile l'interazione non con un singolo atomo M ma con un gruppo di atomi (2 o più) costituenti l'*insieme* reattivo, coordinante, della superficie. Ciò può essere causato da fattori diversi, quale un più efficace legame con la superficie per indebolire i legami esistenti nella molecola A (per esempio, allentamento del legame in una molecola biatomica), o, allo stesso fine, l'interazione con siti 'concavi' esistenti sulla superficie quando siano possibili interazioni con atomi appartenenti a piani diversi (v. ancora fig. 2). L'effetto causato dal coinvolgimento dell'insieme degli atomi prossimi al sito di adsorbimento, come già accennato, è indicato con la locuzione *ensemble effect* (Sachtler, 1997).

Lo studio della possibile esistenza di un *ensemble effect* si è avvalso dell'impiego di leghe metalliche. Il caso di leghe formate da due metalli, uno dei quali attivo e l'altro poco attivo nella formazione di legami con la molecola A, è di particolare interesse sia dal punto di vista scientifico e conoscitivo, sia da quello applicativo (per esempio, nel reforming di idrocarburi). Se consideriamo il caso di una lega platino-oro, il platino, Pt, è attivo nell'adsorbire sia molecole semplici (CO, H_2) sia molecole complesse come gli idrocarburi, mentre l'oro, Au, è inattivo. Se, per esempio, nel legame con la molecola A è coinvolto un solo atomo Pt, una lega contenente una bassa percentuale di Pt, e che abbia pertanto in superficie una frazione molare ridotta e nota di atomi Pt, x_{Pt}, mostrerà una capacità di adsorbimento di A ridotta nella stessa misura della concentrazione. Diverso è il caso in cui A richieda la presenza di un insieme di 2 o più atomi di Pt contigui. La distribuzione casuale di Pt e Au porta infatti a un certo numero di atomi Pt isolati (quindi inattivi) oltre che a coppie, tripletti, ecc. (attivi). La statistica permette di calcolare il numero di ciascuna configurazione in funzione della frazione molare di Pt, x_{Pt}. Sia l'adsorbimento, sia i processi catalitici successivi saranno sensibili al numero degli insiemi presenti. Nel caso di reazioni che 'esigano' una particolare configurazione (reazioni 'esigenti', o *demanding reactions*) si può quindi dedurre la configurazione richiesta proprio dall'andamento dell'attività di adsorbimento o di catalisi in funzione di x_{Pt}. La diminuzione del numero di configurazioni atte ad adsorbire una molecola esterna può avere effetti opposti sull'attività catalitica: la diminuzione influirà negativamente se il composto superficiale è un composto intermedio nei diversi passi catalitici, mentre influirà positivamente se il composto adsorbito su quella particolare configurazione inibisce la catalisi, per esempio a causa della formazione di composti non desiderati o veleni. Anche per una semplice molecola biatomica possono inoltre esistere diversi modi di adsorbimento (identificabili in genere per via spettroscopica): legata a un singolo atomo della superficie, o 'coricata', interagente con 2 o più atomi; l'*ensemble effect* si manifesterà diversamente per i due modi.

Ligand effect

Storicamente l'effetto dei ligandi è stato introdotto per superare l'inadeguatezza del modello dei solidi a bande rigide, modello contraddetto anche dal mantenimento dell'identità delle bande elettroniche dei componenti dopo formazione della lega (Sachtler, 1997). L'effetto voleva rendere esplicito il fatto che il legame M—A, formato tra un atomo M della superficie e una molecola A del fluido, dipende anche dalla natura degli atomi M′ legati a M. Per una lega metallica formata da due metalli M e M′ l'effetto dipende dall'entalpia di formazione della lega ΔH_{all}: se questa è bassa, i legami A—M e A—M′ hanno energie simili e l'effetto dei ligandi è piccolo, ma se $\Delta H_{all}<0$, ciò non è più vero. In tal caso la sostituzione di un metallo con un altro dà comportamenti molto differenti, come per esempio nel sistema platino-stagno, Pt-Sn. L'effetto è importante anche in solidi multicomponenti non metallici. Nel modello localizzato è necessario tenere conto della natura degli atomi vicini al sito di adsorbimento, specie nei fenomeni catalitici nei quali è importante l'esistenza di più funzioni da parte della superficie del solido (v. par. 3.1.5).

3.1.4 Termodinamica delle superfici

Aspetti generali

La trattazione termodinamica della superficie di un sistema condensato ha avuto la sua base nell'opera di Josiah Willard Gibbs (1875) ed è proseguita in seguito, dato l'interesse per la chimica-fisica delle interfasi (Adamson, 1990). Si è dimostrato che termodinamicamente è prevedibile una differenza di composizione tra la parte interna del solido e gli strati superficiali. Gli stessi principi termodinamici governano l'interfaccia tra un solido e un fluido, sia per quanto riguarda l'arricchimento di un componente di una miscela gassosa alla superficie di un solido (adsorbimento), sia per la composizione superficiale del solido stesso. Per quanto riguarda lo strato adsorbito, Irving Langmuir (1918) propose un modello in cui il gas adsorbito è descritto come un gas bidimensionale. Nella presente trattazione ha particolare interesse la superficie del solido, dato che la conoscenza della composizione superficiale è premessa indispensabile a ogni tentativo di correlazione di fenomeni quali l'adsorbimento o la catalisi con la struttura e la composizione del solido. È anche da tenere presente che i progressi sperimentali della fisica delle superfici hanno costituito una indispensabile base per la razionalizzazione dei fenomeni chimici di superficie. Vengono qui richiamati alcuni concetti necessari per l'esposizione dei risultati.

Si dimostra, ed è intuitivamente comprensibile, che la creazione di una superficie richiede energia, e che pertanto un solido tende ad avere il minimo sviluppo superficiale (Swalin, 1972). Esiste quindi un'energia superficiale, o tensione superficiale γ, avente dimensioni fisiche energia/superficie=forza/lunghezza, che rappresenta l'energia richiesta per creare un'unità di superficie. L'energia γ è tanto più grande quanto più difficile è rompere i legami esistenti nel solido per formare una superficie. È quindi logico attendersi una correlazione tra γ ed entalpia di sublimazione, ΔH_{sub}, essendo quest'ultima una misura della forza dei legami esistenti nel solido. Un esempio di questa correlazione è illustrato nella **fig. 10**, che riporta l'energia superficiale molare, $\gamma_m=N^{1/3}V^{2/3}\gamma$, in cui N è il numero di Avogadro e V è il volume molare, in funzione di ΔH_{sub}. La correlazione è buona, tenendo presente la difficoltà della misura di γ, fortemente influenzata da piccole contaminazioni presenti nel materiale o nell'ambiente di misura.

Le precedenti considerazioni hanno un'importante conseguenza a livello microscopico. Un solido costituito da due specie A e B, anche se con dispersione atomica omogenea all'interno, non avrà in genere la stessa composizione in superficie

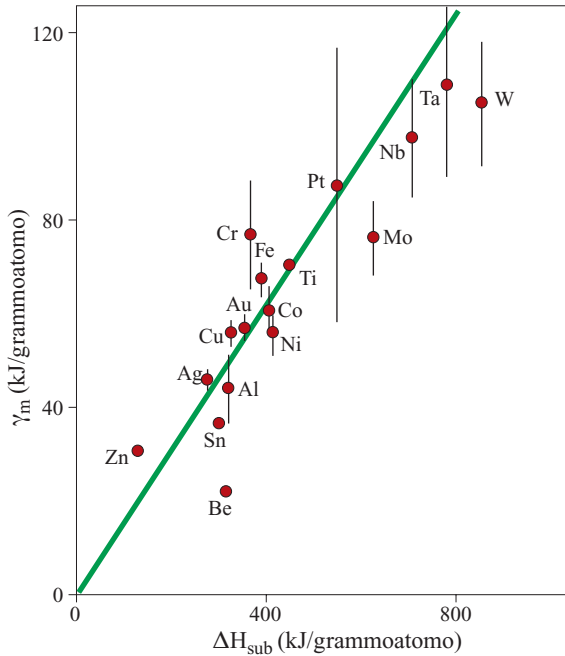



fig. 10. Correlazione tra energia superficiale molare γ_m ed entalpia di sublimazione ΔH_{sub} di metalli (modificato, da Swalin, 1972).

dovendosi minimizzare l'energia superficiale. La trattazione termodinamica risulta più o meno complessa a seconda delle semplificazioni introdotte (Somorjai, 1994). Una semplificazione consiste nell'assumere che solo l'ultimo strato esterno del solido abbia una concentrazione dei componenti diversa da quella dell'interno (*monolayer approximation*). La segregazione preferenziale di un componente è causata da una variazione dell'energia libera, ΔG_{seg}, che riduce l'energia libera totale. I termini entropici hanno minor peso rispetto a quelli entalpici, e quindi l'attenzione si focalizza sulla entalpia di segregazione, ΔH_{seg}. Si ottiene così la relazione tra le frazioni molari dei componenti A e B in superficie, rispettivamente x_A^s, x_B^s, e quelle nell'interno (*bulk*), x_A^b, x_B^b, e ΔH_{seg}:

$$[1] \qquad \frac{x_B^s}{x_A^s} = \frac{x_B^b}{x_A^b} \exp\left(\Delta H_{seg}/RT\right)$$

Il termine entalpico ΔH_{seg} tiene conto delle variazioni che si hanno quando un atomo di una specie nell'interno si scambia con uno dell'altra specie in superficie.

Se il sistema si comporta come una soluzione 'ideale' (entalpia di mescolamento uguale a zero) l'unico termine che entra in ΔH_{seg} è il contributo dell'energia interfaciale dovuto alle differenze delle energie superficiali tra le specie A e B, ΔH_γ; quest'ultima grandezza (ricordando la definizione di γ), è data da $\Delta H_\gamma = (\gamma_A - \gamma_B)a$, dove a è l'area molare assunta uguale per A e per B. Segue dall'equazione [1] che in superficie si ha un arricchimento della specie con minore tensione superficiale, e che l'arricchimento diminuisce all'aumentare della temperatura. Nel prevedere l'influenza della temperatura si deve peraltro sempre ricordare che nelle trattazioni termodinamiche si descrivono situazioni di equilibrio, raggiungibili solo in condizioni di mobilità delle specie.

Diversa è la situazione in caso di soluzioni non ideali. Wynblatt e Ku (1977) e Somorjai (1994) hanno discusso l'influenza di diversi fattori fisici, e scrivono per l'entalpia di segregazione l'espressione

$$[2] \qquad \Delta H_{seg} = \Delta H_\gamma + \Delta H_{bin} + \Delta H_{str}$$

in cui ΔH_{bin} è un termine che tiene conto della differenza tra le interazioni A-A, B-B e A-B (soluzioni non ideali), e ΔH_{str} tiene conto della deformazione (*strain*) indotta, per es., da differenze non trascurabili tra le dimensioni di A e di B. La trattazione è stata estesa ai solidi ionici (Wynblatt e McCune, 1988).

Esempi di risultati sulla composizione superficiale

Dal punto di vista sperimentale lo studio di leghe metalliche ha avuto grande attenzione sia per la verifica delle trattazioni teoriche, sia per casi specifici di interesse applicativo. Inoltre, le leghe si prestano all'impiego di varie tecniche, offrendo così un utile confronto tra risultati ottenuti per vie differenti. Un esempio istruttivo rimane quello della lega platino-rame, Pt-Cu (Sachtler, 1984). Si sono confrontati i risultati ottenuti con spettroscopie differenti (infrarosso, Auger, scattering ionico, emissione elettronica da raggi X) e si è dimostrato un buon accordo con la teoria termodinamica, se si tiene conto della non idealità della soluzione solida e dell'effetto di deformazione, come indicato dalla **fig. 11**. La curva verde corrisponde alle previsioni teoriche, senza includere il termine di deformazione, mentre la curva blu tiene conto del termine di deformazione a una particolare temperatura; la retta azzurra $x^s = x^b$ è ottenuta nell'ipotesi di uguaglianza tra composizione superficiale e composizione di massa.

3.1.5 Funzionalità dei siti superficiali

Sulla superficie di un solido esistono siti intrinsecamente differenti, per esempio atomi con diversa coordinazione, come illustrato in precedenza (v. par. 3.1.2), oppure, nel caso di composti anche semplici quali i solidi binari di tipo MX, vi sono

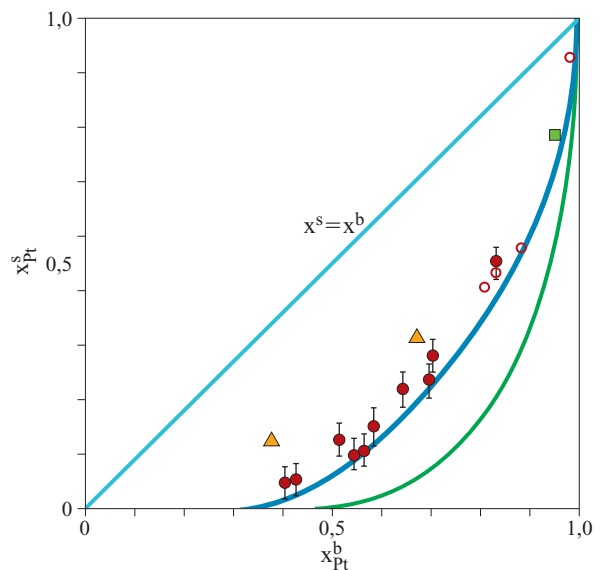



fig. 11. Lega Pt-Cu. Frazione molare superficiale di Pt, x_{Pt}^s, in funzione della frazione molare di massa, x_{Pt}^b. I diversi simboli corrispondono a dati sperimentali ottenuti con tecniche differenti (modificato, da Sachtler, 1984).

distinti punti potenziali d'attacco: su M o su X. La molteplicità dei siti è presente soprattutto nei solidi multicomponenti che costituiscono la categoria di solidi generalmente usati nei processi applicativi. I diversi siti mostrano differenze tra loro nella configurazione o nella natura, ed esplicano diverse funzionalità la cui comprensione è alla base della razionalizzazione dei processi chimici di superficie.

Proprietà acide e basiche

Particolare importanza hanno le funzioni di acido e di base di siti superficiali per la possibilità di formare legami con una grande varietà di molecole e di privilegiare, nelle molecole più complesse, particolari siti di attacco nello stadio iniziale dei processi catalitici.

I concetti di acido e di base, inizialmente introdotti per la chimica delle soluzioni, hanno trovato una importante applicazione nella chimica delle superfici a seguito degli sviluppi introdotti da Johannes Nicolaus Brönsted (in seguito abbreviato con B.) e da Gilbert Newton Lewis (abbreviato con L.). Secondo Brönsted, acido è un donatore di protoni e base è un accettore di protoni. La superficie di un ossido metallico parzialmente idratata può presentare siti acidi secondo B. grazie al processo $OH^- \rightarrow O^{2-} + H^+$, e siti basici di B. grazie alla presenza degli ioni ossido O^{2-} (reazione inversa). I concetti di acido e di base secondo Lewis sono indipendenti dalla presenza di molecole di acqua e si applicano a tutte le superfici: acido, secondo L., è un accettore di una coppia elettronica e base è un donatore di una coppia elettronica. Uno ione metallico con orbitali vuoti può accettare (per coordinazione) un atomo o una molecola che abbia una coppia elettronica non impegnata in un legame. Lo ione metallico agisce da acido, la molecola donatrice da base. Per esempio, nell'interazione tra l'ossido MgO con H_2O, lo ione Mg^{2+} è un acido di L. che coordina la molecola H_2O (base di L.) tramite la coppia solitaria dell'ossigeno. La molecola H_2O oltre che da base di L. (caso precedente) può agire da base di B. in quanto è in grado di accettare protoni: $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$. Lo ione ossido O^{2-} in ossidi metallici oltre che da base di B. agisce da base di L. essendo anche donatore di coppia elettronica. La formulazione di Lewis comprende ed estende i concetti di Brönsted e trova ampia applicazione nella chimica delle superfici.

Alcuni ossidi hanno essenzialmente carattere basico (per esempio, MgO) o acido (per esempio, SiO_2), ma altri possono presentare entrambi i caratteri (*anfoteri*) a seconda delle molecole interagenti con la superficie, come nel caso di Al_2O_3. Caratteristici di una superficie sono non solo il tipo di siti (acidi o basici) presenti, ma anche la loro concentrazione e la loro forza, quest'ultima definita, in analogia con le soluzioni, dalle costanti di equilibrio delle reazioni acido-base. Si considerino l'equilibrio $BH^+ \rightleftharpoons H^+ + B$ e la costante di equilibrio corrispondente

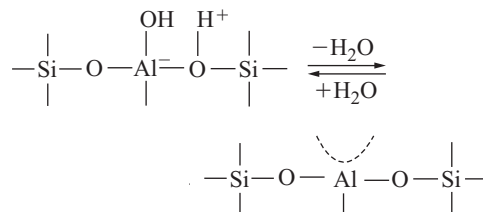
$$[3] \qquad K_a = a_{H+} a_B / a_{BH+} = a_{H+} \left(f_B c_B / f_{BH+} c_{BH+} \right)$$

dove a sono le attività e f i coefficienti di attività delle singole specie; passando ai logaritmi, e data la relazione $pK = -\log K$, si ottiene l'equazione generale

$$[4] \qquad pK_a = -\log\left(a_{H+} f_B / f_{BH+}\right) - \log\left(c_B / c_{BH+}\right) = H_0 - \log\left(c_B / c_{BH+}\right)$$

La funzione H_0, detta funzione di Hammett, misura la forza acida; in soluzione acquosa diluita essa tende al valore di pH. Il valore di H_0 può essere determinato tramite indicatori. Alcuni solidi mostrano valori di H_0 molto negativi, indice di siti acidi molto forti, e vengono definiti *superacidi*: essi hanno un importante ruolo in catalisi (Tanabe e Hattori, 1997). Esistono vari gruppi di solidi con caratteristiche di superacidi: si ricordano alcuni ossidi con aggiunta di ione solfato, alcune zeoliti, alcuni eteropoliacidi. Per la loro importanza in processi applicativi, v. cap. 5.2.

L'aggiunta di piccole quantità di una sostanza estranea (per esempio, un ossido o un sale) può influire grandemente su carattere, concentrazione e forza dei siti acidi e basici presenti sulla superficie. Un esempio è dato dalle silico-allumine (silice con aggiunta di allumina), sistemi che illustrano anche la vasta classe delle zeoliti (v. par. 3.1.2). Sulla superficie della silice idrata mediante appropriate procedure (idrolisi di un sale di alluminio) vengono aggiunti ioni alluminio. Lo ione alluminio, avente carica formale 3+, reagisce con la superficie della silice e sostituisce il silicio avente carica formale 4+, tetracoordinato. Nella nuova struttura a predominante carattere covalente dominato dagli atomi di silicio, l'alluminio tende ad aumentare la sua coordinazione da 3 a 4; dato il carattere elettrofilo dello ione alluminio, il processo può essere rappresentato mediante l'acquisizione (formale) di un elettrone. Si ottiene così il primo membro della reazione

$$-Si-O-\overset{OH}{\underset{|}{Al^{-}}}-\overset{H^+}{O}-Si- \; \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} \; -Si-O-Al-O-Si-$$

dove si evidenzia l'acquisizione formale della carica da parte di Al con la carica negativa (−) posta accanto ad Al. Questo processo porta alla formazione di siti acidi di B. (donatori di protoni) evidenziati dalla carica positiva (+) sull'atomo di idrogeno a ponte tra Si e Al. Per riscaldamento a temperature dell'ordine di 700 K si elimina acqua e si ottiene il secondo membro della reazione, in cui l'atomo Al ha un orbitale vuoto (indicato con la curva tratteggiata), accettore di una coppia elettronica, e quindi agisce da acido di L. Questo schema o altri simili non intendono attribuire cariche effettive sugli atomi, ma evidenziano la necessità di polarizzazioni degli orbitali che portano, nei due casi, a un donatore di protoni e a un accettore di coppia da molecole che possano agire da base di Lewis.

La presenza dei siti acidi e basici è di grande importanza in catalisi, in particolare per i processi catalitici di trasformazione degli idrocarburi, e di conseguenza è importante la caratterizzazione della natura, della concentrazione e della forza dei siti. La distinzione tra acidi (o basi) di B. e acidi (o basi) di L. richiede tecniche specifiche tra le quali primeggia la spettroscopia infrarossa, mediante l'impiego di molecole adsorbite, dette molecole 'spia' o 'sonda' (*probe molecules*) che abbiano opportune caratteristiche (Knözinger, 1997). Le molecole impiegate, infatti, devono mostrare: *a*) specificità verso siti acidi (o basici), con formazione di un addotto che mostri spettri distinguibili tra siti di B. e siti di L.; *b*) dimensioni adatte a interagire con siti posti anche su superfici interne, o atte a discriminare tra siti accessibili facilmente e siti su superfici interne; *c*) elevato coefficiente di estinzione (per una buona sensibilità del metodo) unitamente alla possibilità di misurazione delle quantità adsorbite onde arrivare a una correlazione quantitativa tra intensità delle bande IR e quantità adsorbite;

d) reversibilità dell'interazione per assicurare l'assenza di trasformazioni chimiche profonde del sito.

Un esempio è offerto dalla piridina, C_5H_5N, per brevità Py, che può essere legata a siti acidi di B. con l'acquisizione di un protone e trasformazione in ione piridinio PyH^+, o a siti di L. con formazione di un addotto non protonato. Le due forme di adsorbimento mostrano nell'IR bande caratteristiche di assorbimento a 1.485-1.500 e 1.540 cm^{-1} per lo ione PyH^+, cioè per i siti di B., e bande a 1.447-1.460, e 1.488-1.503 cm^{-1} per molecole di piridina coordinate tramite legame dativo al sito di L.; il confronto mostra l'esistenza di bande idonee a identificare la specie, nell'esempio citato quella a 1.540 cm^{-1} per siti di B., e quella a 1.460 per siti di L. La tecnica IR si presta anche per la caratterizzazione di siti acidi in materiali microporosi di grande interesse, quali zeoliti, membrane, ecc. (Zecchina *et al*., 2005).

Proprietà ossidanti e riducenti

Nelle reazioni chimiche, e pertanto anche nelle reazioni che coinvolgono composti superficiali, possono avere luogo ossidoriduzioni (reazioni *redox*). È noto per esempio che la superficie di un metallo esposto all'aria tende ad adsorbire l'ossigeno e a subire un'ossidazione, più o meno profonda a seconda della natura del metallo e delle condizioni. Similmente, la superficie di un ossido può subire modificazioni a seguito di adsorbimento o desorbimento di ossigeno. I processi redox sono particolarmente interessanti quando sono in gioco specie, quali i metalli di transizione, che mostrano vari stati di valenza. Per esempio, l'ossido di nichel NiO può adsorbire ossigeno con formazione in superficie di ioni Ni^{3+} e di ioni O^{2-}. L'adsorbimento di idrogeno o di altre specie riducenti, quali gli idrocarburi, può provocare la riduzione di specie ioniche superficiali, pur non implicando riduzione massiva. Nei solidi multicomponenti le proprietà redox sono di particolare rilevanza perché le specie superficiali in gioco possono essere variate in modo da favorire la formazione di stati di ossidazione favorevoli per determinate reazioni. Questi processi redox vengono realizzati non solo in solidi formati da composti puri, ma anche in ossidi dispersi in soluzioni solide o in ossidi supportati (v. oltre).

3.1.6 Sistemi multicomponenti

I sistemi multicomponenti offrono una grande potenzialità di impiego potendosi variare le caratteristiche funzionali della superficie, sia ossidoriduttive sia acido-base. Nel seguito verranno dati alcuni esempi della loro caratterizzazione superficiale in tre settori: leghe metalliche non monofasiche, soluzioni solide di ossidi e sistemi supportati.

Leghe metalliche

La complessità della composizione superficiale in una lega a due componenti in dipendenza dalla composizione media trova un esempio significativo nel sistema rame-nichel, che è stato a lungo oggetto di attenzione nell'ambito degli studi di correlazione tra adsorbimento chimico e attività catalitica da un lato, e struttura elettronica del solido dall'altro. Il sistema Cu-Ni mostra una lacuna di miscibilità al di sotto di circa 600 K. Considerazioni termodinamiche fanno prevedere un arricchimento di Cu in superficie, confermato da indagini spettroscopiche diverse. In dipendenza dalla composizione si possono distinguere vari intervalli rappresentati schematicamente nella **fig. 12** (Sachtler e van Santen, 1977). Si designano con x la frazione molare di Cu, e con x_1 e x_2 i valori critici che definiscono la lacuna di miscibilità. Diminuendo il valore di x a partire da $x=1$, si ha una prima zona monofasica per $x_2<x<1$, con arricchimento di Cu in superficie rispetto all'interno (regione 1). Per $x_1<x<x_2$ si hanno due fasi, una esterna ricca in Cu e l'altra interna ricca in Ni (regione 2). Un caso particolare (regione 2a) è dato da $x_1<x<x_1+\Delta x$: nel caso in cui la concentrazione di Cu non sia sufficiente alla copertura del nucleo interno (ricco in Ni), si ha esposizione della fase ricca in Ni. Infine, se $0<x<x_1$ (regione 3) si ha un'unica fase, ricca in Ni. Si comprende che la chimica dei fenomeni di adsorbimento e catalisi dipende in modo complesso dalla composizione: nella regione 2, per esempio, una diminuzione della frazione molare x non si riflette in modo proporzionale sulla composizione esterna, in quanto si assottiglia lo strato esterno e vi è apparente indipendenza dalla composizione di alcuni fenomeni, quali l'adsorbimento dell'idrogeno (**fig. 13**), un risultato che aveva creato problemi nelle interpretazioni basate sulla teoria delle bande rigide prima che fosse nota la composizione superficiale della lega. Da notare che la quantità di idrogeno adsorbito è circa 1/4 di quella misurata sul Ni, indipendentemente dalla composizione della lega per buona parte della composizione stessa, in accordo con la concentrazione superficiale circa costante del Ni.

fig. 12. Lega Cu-Ni: morfologia e fasi superficiali. Le frazioni molari di Cu x_1 e x_2 definiscono la lacuna di miscibilità nel sistema (modificato, da Sachtler e van Santen, 1977).

Soluzioni solide di ossidi

In precedenza (v. par. 3.1.3) sono stati esposti i motivi che hanno indotto a una trattazione localizzata dei fenomeni di adsorbimento (e dei processi catalitici collegati). L'aspetto localizzato ha avuto impulso dall'impiego di soluzioni solide di ioni di metalli di transizione, TM (Transition Metals), in ossidi ionici che svolgono la funzione di solvente. Si consideri per esempio la soluzione solida di NiO o di CoO in MgO. La struttura è rappresentata nella **fig. 14**, in cui i punti neri sono cationi del solvente, Mg^{2+}, i cerchi bianchi sono ioni ossido, O^{2-}, e i punti stellati sono cationi del soluto, Ni^{2+} o Co^{2+}. Si possono riconoscere differenti configurazioni del soluto: cationi isolati S,

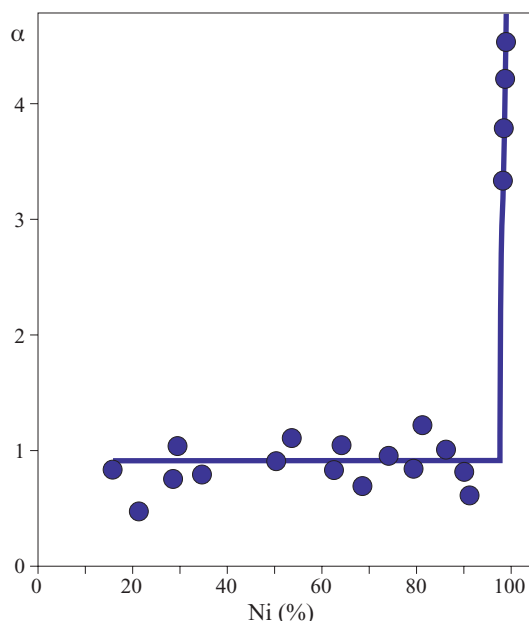



fig. 13. Adsorbimento di H su lega Cu-Ni in funzione della composizione percentuale (atomica) di Ni. In ordinata, α rappresenta il rapporto tra atomi H adsorbiti e atomi Xe adsorbiti, e normalizza l'adsorbimento di H rispetto agli atomi metallici esposti, titolati dallo Xe (modificato, da Sachtler e van der Plank, 1969).

coppie P, trimeri T. A loro volta, queste possono essere localizzate in siti di coordinazione diversa, come indicato in figura, quali S_{5c}, coordinazione 5 sul piano (100), S_{4c}, sullo spigolo, S_{3c} al vertice. Questo tipo di sistemi si presta ad affrontare lo studio di diversi parametri e del loro ruolo in processi di superficie (Cimino e Stone, 2002):

- variando la concentrazione dello ione TM si hanno differenti probabilità di ciascuna configurazione, e quindi differente peso statistico di configurazioni con interazione TM-TM;
- variando la natura di TM si potrà studiare l'influenza della configurazione elettronica d^n (per esempio, Ni^{2+}, d^8, Co^{2+}, d^7, ecc.);

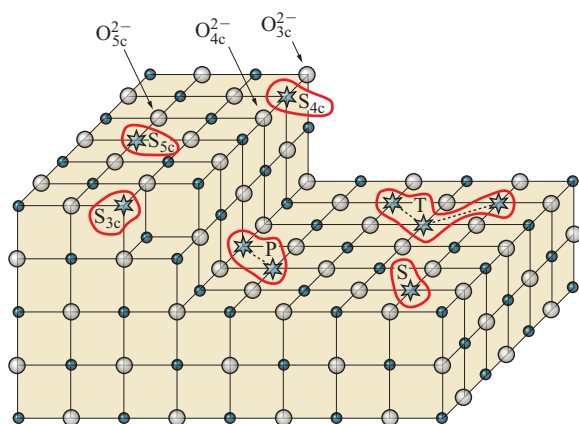



fig. 14. Rappresentazione di un cristallo di MgO, delimitato da piani (100), contenente cationi bivalenti in soluzione solida (Cimino e Stone, 1997).

- cambiando la matrice, si potrà studiare l'influenza di altri fattori, quali la basicità e la coordinazione ionica.

Potranno anche essere studiati sistemi con matrici più complesse, come spinelli quali $MgAl_2O_4$ e perovskiti ABO_3 (dove A e B rappresentano cationi a coordinazione rispettivamente 12 e 6). Oltre all'interesse di base per questi sistemi esiste un interesse applicativo, perché l'impiego di matrici refrattarie contenenti TM ne consente l'impiego in processi di alta temperatura, come le combustioni.

Per dedurre in modo corretto la dipendenza dei processi di adsorbimento e catalisi dalla concentrazione del metallo attivo è necessaria la conoscenza della composizione superficiale. La tendenza alla segregazione di un componente sarà accentuata nel caso di soluzioni solide che si discostano dal comportamento ideale (v. par. 3.1.4). Soluzioni solide NiO-MgO e CoO-MgO hanno un comportamento vicino a quello ideale, e lo studio della composizione superficiale condotto mediante la spettroscopia fotoelettronica XPS (v. par. 3.1.7) conferma la corrispondenza tra composizione superficiale e concentrazione interna, come illustrato nella **fig. 15** per il sistema CoO-MgO, dove la linea continua indica la retta di regressione e le rette tratteggiate i limiti di confidenza al 95%. Il valore calcolato per l'uguaglianza tra composizione di superficie e composizione di massa è praticamente coincidente e indistinguibile dalla tratteggiata inferiore: nei limiti degli errori sperimentali non vi è scostamento apprezzabile tra concentrazione di cobalto in superficie e concentrazione interna. Un caso differente, in cui può essere previsto un comportamento non ideale con forte tendenza all'arricchimento di un componente, è illustrato da soluzioni solide con struttura perovskitica contenenti metalli alcalino-terrosi: si nota un forte arricchimento di stronzio in diversi sistemi (**fig. 16**).

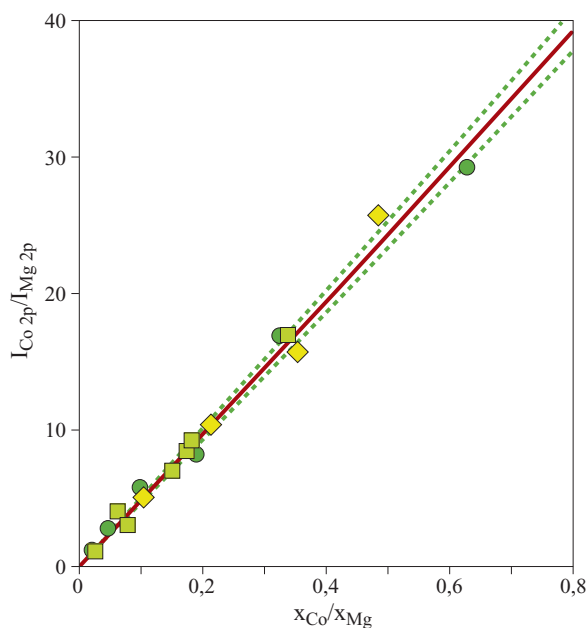



fig. 15. Analisi della composizione superficiale della soluzione solida CoO-MgO mediante spettroscopia fotoelettronica da raggi X. In ordinata, rapporto delle intensità di cobalto e magnesio, $I_{Co\,2p}/I_{Mg\,2p}$, in funzione del rapporto molare x_{Co}/x_{Mg}. Simboli differenti corrispondono a preparazioni distinte (modificato, da Gazzoli *et al.*, 1996).

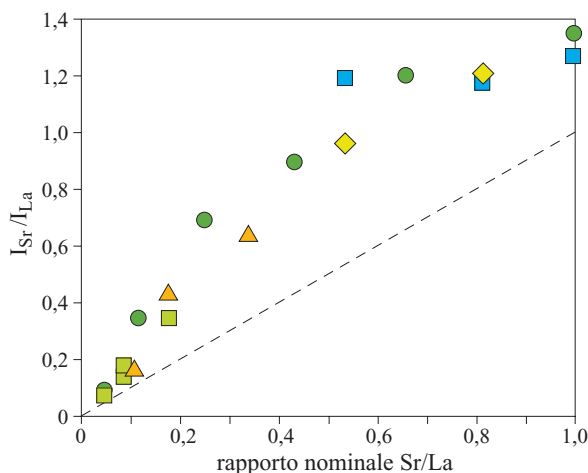



fig. 16. Composizione superficiale di cristalli singoli di perovskiti contenenti Sr e La. In ordinata, rapporto misurato tra intensità dovuta a Sr e La con tecniche differenti (simboli diversi) in funzione del rapporto nominale Sr/La. La retta tratteggiata rappresenta il valore previsto per l'uguaglianza tra la composizione di superficie e quella di massa (ricostruito da dati di Flavell *et al.*, 1999).

Sistemi supportati

L'importanza applicativa dei sistemi supportati, costituiti da un supporto cosiddetto inerte su cui è dispersa una fase 'attiva', giustifica l'esame della superficie in relazione ai processi nei quali detti sistemi sono impiegati: catalisi eterogenea, abbattimento di inquinanti, adsorbimenti selettivi e altri. Il settore è molto ampio, oggetto di numerose pubblicazioni scientifiche e brevettuali, ma potrà essere illustrato solo con alcuni esempi.

La dispersione fisica di una fase attiva è richiesta da un lato dall'esigenza di avere una grande superficie per unità di volume, e dall'altro da quella di opporsi alla sinterizzazione altrimenti inevitabile a temperature elevate, con perdita di superficie attiva. Quest'ultima esigenza implica l'esistenza di una interazione della fase attiva con il supporto che ancori a livello molecolare la fase dispersa. Tra i sistemi di più largo impiego vi sono gli ossidi dispersi su matrice ossidica, ottenuti da un precursore mediante trattamenti termici in atmosfera controllata. Si possono distinguere diversi esiti dei trattamenti: formazione di soluzioni solide; formazione di un composto di superficie, quando solo gli ultimi strati sono organizzati in un composto definito; formazione di un monostrato (o di pochi strati) in cui la fase attiva supportata non è identificabile con diffrattometria a raggi X, e che presenta gli atomi (o ioni) in siti di coordinazione definita ma non necessariamente uguale a quella comunemente riscontrata nei composti in massa, e con stati di valenza non usuali.

Un esempio di formazione di soluzione solida in superficie è dato dalla dispersione di NiO su MgO (designata con NiO/MgO) a seguito di trattamenti termici. Se la temperatura è sufficientemente elevata (sopra a 1.000 K), e la quantità di NiO disperso è piccola, si ottiene una soluzione solida superficiale, senza separazione di NiO identificabile con i raggi X. Ciò si riflette nella difficoltà di riduzione degli ioni nichel a metallo, e nella dispersione del metallo formato in piccole particelle.

Un esempio di formazione di composto negli strati superficiali si ha per il sistema NiO/γ-Al_2O_3: si forma l'alluminato di nichel, $NiAl_2O_4$, ma con differente distribuzione dei cationi tra siti tetraedrici e ottaedrici rispetto al composto in massa.

Infine, sono citati alcuni esempi di formazione di stati di valenza anomali rispetto agli stati usuali e di interesse per reazioni catalitiche coinvolgenti idrocarburi: CrO_x/SiO_2, che per riduzione controllata in CO forma Cr^{2+}, stato anomalo coinvolto in reazioni catalitiche di polimerizzazione; MoO_x/Al_2O_3, di interesse in reazioni di idrodesolforazione, che può presentare il molibdeno in stati di valenza e coordinazione insoliti; CrO_x/ZrO_2, che per riduzione controllata dà luogo alla specie Cr^{5+} (e successivi stati di riduzione).

3.1.7 Esempi di applicazioni di tecniche spettroscopiche

La trattazione di processi di superficie d'interesse chimico e chimico-fisico ha ricevuto un impulso straordinario a partire dagli anni Cinquanta con lo sviluppo di tecniche sperimentali sempre più sofisticate e a livello molecolare. In quel decennio si è iniziato a sfruttare il progresso della fisica delle superfici e delle spettroscopie legato allo sviluppo dell'elettronica a stato solido e, successivamente, all'acquisizione ed elaborazione dei dati sperimentali mediante computer. Un esame anche limitato delle principali applicazioni richiederebbe uno spazio eccessivo e non risponderebbe ai criteri di questa trattazione; è peraltro utile dare alcuni esempi che illustrino il tipo di approccio e i risultati raggiunti per alcuni casi. Una visione di massima dell'ampiezza dell'argomento si può ottenere dalla **tab. 1**, in cui è riportata una selezione delle principali tecniche impiegate nella chimica e nella fisica delle superfici, il loro acronimo (unitamente al nome in italiano e in inglese) e una breve notazione sulle principali informazioni fornite dalla tecnica. Per una estensione e un approfondimento maggiori, si rinvia alla bibliografia (Morrison, 1990; Somorjai, 1994; Ertl *et al.*, 1997; Thomas e Thomas, 1997, e riferimenti ivi contenuti).

Spettroscopia nell'infrarosso

Le spettroscopie che studiano lo spettro vibrazionale delle molecole adsorbite sono di importanza fondamentale, dato che permettono di avere informazioni dirette sui legami tra molecola adsorbita e superficie, nonché le eventuali modifiche indotte dall'adsorbimento all'interno della molecola. Lo studio degli spettri di vibrazione può essere affrontato dal punto di vista sperimentale con tecniche diverse: spettroscopia nell'infrarosso (IR), e spettroscopia nell'infrarosso con la particolare tecnica della trasformata di Fourier per l'acquisizione dati (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy); spettroscopia Raman; spettroscopia per perdita di energia elettronica (EELS, Electron Energy Loss Spectroscopy). Per ampiezza di applicazione e per i risultati raggiunti, le spettroscopie IR e FTIR hanno un ruolo di particolare rilievo (Mestl e Knözinger, 1997; Ryczkowski, 2001). Lo studio delle specie superficiali mediante IR ha dovuto risolvere un grosso problema insito nel tipo di sistema oggetto di analisi: la valutazione di segnali provenienti da una piccola frazione di specie rispetto al totale. Infatti gli atomi superficiali di un solido sono dell'ordine di 10^{15} per cm^2, con uno spessore di circa 0,2 nm ($2\cdot10^{-8}$ cm). La radiazione IR penetra per una profondità di circa 10^{-5} o 10^{-6} cm, e quindi coinvolge da 50 a 500 strati atomici. Anche se il numero delle molecole adsorbite fosse uguale al numero degli atomi di superficie (ma

tab. 1. Alcune tecniche di caratterizzazione di superficie e loro acronimi (modificato, da Cimino, 1989)

Principio	Acronimo	Nome	Informazioni
Fotone-fotone			
– Polarizzazione luce riflessa	ELL	Ellissometria, ELLipsometry	Densità ottica: adsorbimento e spessore strato
– Transizione di spin elettronico in campo magnetico	ESR (o EPR)	Risonanza di spin elettronico (o risonanza paramagnetica elettronica), Electron Spin Resonance (Electron Paramagnetic Resonance)	Analisi qualitativa e quantitativa e struttura di alcune specie
– Eccitazione stati vibrazionali con radiazione IR	IR	Spettroscopia infrarossa, Infra Red (spectroscopy)	Struttura e natura della specie
	FT-IR	Idem, con trasformata di Fourier, Fourier Transform (IR)	
	RA-IRS	Idem, con assorbimento per riflessione, Reflection Absorption (IRS)	
– Emissione γ-assorbimento con risonanza	MOSS	Spettroscopia Mössbauer, MÖSSbauer Spectroscopy	Specie, struttura di alcuni elementi
– Risonanza magnetica nucleare	NMR	Risonanza magnetica nucleare, Nuclear Magnetic Resonance	Struttura e analisi di alcune specie. Mobilità
– Interferenza nell'assorbimento emissione raggi X	XAS	Spettroscopia di assorbimento raggi X, X-ray Absorption Spectroscopy	Struttura e natura delle specie. In dipendenza delle condizioni di osservazione vengono distinte varie modalità, tra le quali di particolare rilievo EXAFS e XANES
	EXAFS	Struttura fine estesa di assorbimento raggi X, Extended X-ray Absorption Fine Structure	
	XANES	Struttura (o spettroscopia) di assorbimento nell'intorno della soglia di assorbimento raggi X, X-ray Absorption Near-Edge Structure or Spectroscopy	
Fotone-elettrone			
– Emissione di elettroni mediante radiazione	PES	Spettroscopia fotoelettronica, PhotoElectron Spectroscopy	(Termine generale, distinto nei seguenti)
– Come sopra, con radiazioni UV	UPS	Spettroscopia fotoelettronica con UV, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	Specie superficiali: orbitali di legame e bande di valenza
– Come sopra, con radiazioni X	XPS (o ESCA)	Spettroscopia fotoelettronica con RX, X-ray Photoelectron Spectroscopy (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)	Specie superficiali, composizione superficiale (contiene transizioni Auger)
Elettrone-elettrone			
– Emissione di elettroni per bombardamento elettronico	AES	Spettroscopia di elettroni Auger, Auger Electron Spectroscopy	Analisi qualitativa e quantitativa di superfici (anche emessi da XPS)
– Come sopra, con scansione	SAM	Microscopia Auger a scansione, Scanning Auger Microscopy	Idem, adatta a particolari morfologie
– Riflessione anelastica di elettroni a bassa energia	ELS (EELS)	Spettroscopia per perdita di energia (elettronica), (Electron) Energy Loss Spectroscopy	Informazioni (da eccitazione vibrazionale) su specie molecolari e superfici
	HREELS	Come sopra, ad alta risoluzione, High Resolution EELS	
– Diffrazione elettronica	LEED	Diffrazione elettronica di bassa energia, Low Energy Electron Diffraction	Struttura di superfici
– Microscopia elettronica. *a*) a scansione	SEM	Microscopia elettronica a scansione, Scanning Electron Microscopy	Struttura, morfologia, composizione
b) per trasmissione	TEM	Microscopia elettronica in trasmissione, Transmission Electron Microscopy	Come sopra, con maggiore risoluzione
c) per trasmissione, a scansione	STEM	Microscopia elettronica in trasmissione, a scansione, Scanning Transmission Electron Microscopy	Come sopra, con alta risoluzione
Ione-ione			
– Riflessione anelastica	ISS (LEISS)	Spettroscopia di scattering ionico (a bassa energia), (Low Energy) Ion Scattering Spectroscopy	Composizione e struttura di superfici (e strati adsorbiti)
– Riflessione ad alto angolo e alta energia	RBS	Spettroscopia Rutherford di back-scattering, Rutherford Back-scattering Spectroscopy	Struttura e composizione superficiale
– Eiezione di ioni, positivi o negativi, mono- o pluriatomici per impatto con ioni	SIMS	Spettrometria di massa di ioni secondari, Secondary Ion Mass Spectrometry	Composizione e struttura di superfici (e strati adsorbiti)

fig. 17. Schema di corrispondenza tra regioni in cui si osservano bande di assorbimento nell'infrarosso (IR) tra complessi di superficie (rettangoli verdi) e complessi omogenei (rettangoli blu) (per cortesia A. Zecchina, Università di Torino).

spesso si è interessati a una frazione di essi) si avrebbe il problema di analizzare una minoranza dei possibili contributi dello spettro. Si può, con vari accorgimenti, massimizzare il contributo delle specie di superficie, sia con tecniche operative come l'impiego di pastiglie sottili e di solidi con elevato sviluppo superficiale, sia con l'evoluzione delle operazioni d'acquisizione e trattamento dati. Anche la spettroscopia Raman è di grande interesse, e risulta a volte complementare dell'IR. Più recentemente ha avuto impulso lo studio della spettroscopia EELS. Nel seguito si citeranno alcuni esempi con lo scopo di mostrare da un lato taluni aspetti della chimica di superficie, e dall'altro lato alcuni tipi di problemi affrontati con l'IR. In particolare, si mostreranno: il parallelismo tra la coordinazione di gruppi in molecole libere e la coordinazione su superfici; esempi di identificazione di specie superficiali; la reattività di specie superficiali, seguita mediante IR.

Uno dei primi esempi di applicazione dell'IR allo studio di specie superficiali, già a metà degli anni Cinquanta, è stato lo studio dell'adsorbimento di ossido di carbonio, CO, su metalli, con formazione di carbonili superficiali. Si distinguono la formazione di carbonili lineari legati a un singolo atomo M di superficie, M—CO, e di carbonili a ponte,

M
  CO
M

La chimica inorganica forniva un'ampia base di conoscenze per discutere il tipo di legame in dipendenza della specie M: per esempio, potevano essere distinti legami σ e legami σ-π, questi ultimi con frequenze più basse per retrodonazione di elettroni (*back-donation*). Molte specie di superficie presentano strette analogie con specie coordinate a un atomo centrale, quali si trovano nei composti di coordinazione studiati in fase omogenea. La **fig. 17** mostra uno schema dove sono stati riportati gli intervalli dei valori dei numeri d'onda $\bar{\nu}$ ($=1/\lambda$, con λ lunghezza d'onda) nei composti di superficie (rettangoli verdi) e quelli presenti nei complessi omogenei (rettangoli blu). È chiaro che il confronto tra specie omogenee e adsorbite non solo è utile per l'attribuzione della struttura molecolare della specie di superficie, ma costituisce un punto di partenza per lo studio delle differenze esistenti tra complessi molecolari e quelli di superficie.

La teoria dell'assorbimento IR definisce la dipendenza dalle masse molecolari dei numeri d'onda $\bar{\nu}$, e pertanto l'attribuzione delle bande di assorbimento fa spesso ricorso a spettri ottenuti da molecole isotopiche. Per esempio, l'adsorbimento di idrogeno molecolare, H_2, su ZnO dà luogo a una banda IR attribuita allo ione —OH (idrossido superficiale), e a una banda attribuita alla specie idrurica Zn—H. Per avere maggiore certezza su quest'ultima, si sostituisce l'isotopo deuterio, D, all'idrogeno. La **tab. 2** riporta i valori di $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) osservati e calcolati per le due bande a seguito della sostituzione di H con D. Se il solido fosse rigido, il rapporto $\bar{\nu}_H/\bar{\nu}_D$ dovrebbe essere uguale a $\sqrt{2}=1{,}414$; se gli atomi del solido a cui sono legati gli atomi H e D, cioè O e Zn, fossero liberi i calcoli fornirebbero risultati, già in buon accordo con i valori osservati; l'accordo migliorerebbe qualora si considerassero gli atomi del solido solo parzialmente liberi in quanto ancorati al cristallo.

Lo studio IR di adsorbimento di molecole marcate con isotopi è utile non solo per l'attribuzione delle bande, ma anche per identificare il punto di rottura di un legame. Per esempio, nell'adsorbimento di propene CH_3—CH=CH_2 su ZnO si osserva la formazione del gruppo OH. Per identificare il punto da cui si è staccato l'atomo H, si marca il propene con deuterio in differenti posizioni. Se l'isotopo D sostituisce H in CH_3 si notano le formazioni del complesso π– allile e del gruppo OD, indice che l'idrogeno si distacca dal gruppo CH_3.

L'identificazione delle bande permette anche di seguirne l'evoluzione durante le interazioni della superficie con reagenti (**fig. 18**). Per esempio, dopo adsorbimento di idrogeno su ZnO e sviluppo della banda idrurica Zn—H designata con I, per reazione con CO si nota la formazione di due nuove bande (II e poi III), indice di un'interazione tra H e CO (adsorbiti), stadio precursore della formazione catalitica del metanolo (Boccuzzi *et al.*, 1978).

tab. 2. Numeri d'onda della banda idrurica e della banda idrossilica rilevabili nell'adsorbimento dell'idrogeno su ZnO

SPECIE	$\bar{\nu}_H$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}_D$ (cm^{-1})	$(\bar{\nu}_H/\bar{\nu}_D)_{sperimentali}$	$(\bar{\nu}_H/\bar{\nu}_D)_{calcolati}$
Zn—H	1.705	1.225	1,392	1,403
O—H	3.490	2.585	1,350	1,374

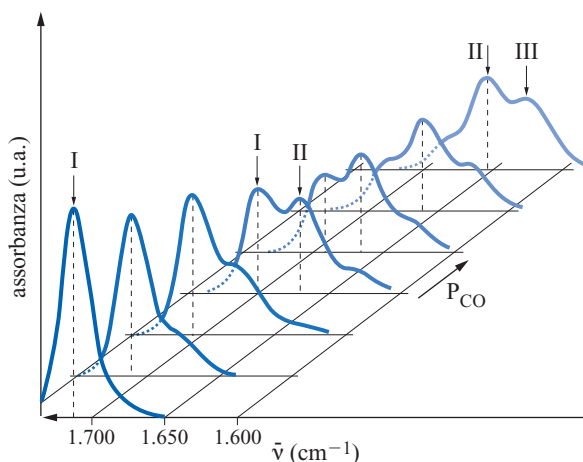



fig. 18. Evoluzione della banda di assorbimento IR dovuta a Zn—H con pressioni crescenti di CO. Banda I, in assenza di CO; bande II e III, pressioni crescenti di CO (modificato, da Boccuzzi *et al.*, 1978).

Spettroscopia elettronica di fotoemissione

La spettroscopia elettronica di fotoemissione, sia quella eccitata da radiazione UV (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), sia quella eccitata da radiazione X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy), è largamente impiegata nel campo della chimica delle superfici e delle sue applicazioni. La UPS dà informazioni sulle specie adsorbite, sulla struttura elettronica dei legami e sulle bande elettroniche del solido. La XPS dà informazioni qualitative e quantitative sulle specie superficiali. Nello spettro eccitato da raggi X sono anche presenti picchi di eccitazione Auger, utili per la definizione dell'intorno dell'atomo (o ione) considerato (Briggs e Seah, 1990; Briggs e Grant, 2003).

Deve essere sottolineato che i fotoelettroni emessi nel caso della XPS non provengono solo dall'ultimo strato atomico del solido né dalle sole specie adsorbite: infatti, la maggioranza degli elettroni raccolti (circa il 63%) proviene da una profondità dell'ordine di 1-3 nm, a seconda della radiazione eccitante e del materiale, mentre l'ultimo strato contribuisce solo per il 10-20%. La tecnica deve quindi essere considerata di quasi-superficie, un aspetto che può rappresentare una limitazione ma che in alcuni casi permette un'informazione sulla natura delle specie dei primi strati. La tecnica permette di studiare campioni sia policristallini sia amorfi. Inoltre, per la XPS esiste la possibilità (meno frequentemente impiegata) di variare l'angolo di emissione dei fotoelettroni, in modo da raccogliere il flusso elettronico ad angoli bassi, radenti: in tale modo si diminuisce la profondità esplorata, e in linea di principio può essere dedotta la distribuzione di una o più specie negli ultimi strati.

Si è avuto modo di ricordare l'importanza della configurazione elettronica del metallo nell'adsorbimento. Grazie alla spettroscopia di fotoelettroni, in particolare UPS, si è avuta una conferma e un'estensione di quanto noto per altra via. Un esempio di interesse industriale è lo studio del meccanismo delle reazioni catalitiche di idrogenazione del CO a partire dalla miscela CO-idrogeno (gas di sintesi o *syngas*). In base al metallo usato come catalizzatore, tra i prodotti si può ottenere prevalenza di idrocarburi, che presuppongono la scissione della molecola C—O, oppure di composti ossigenati, che presuppongono il mantenimento del legame C—O. L'adsorbimento di CO è il primo passo di una serie successiva di reazioni, ed è stato di grande interesse notare che esso è di tipo dissociativo o molecolare a seconda della posizione del metallo nel sistema periodico, e quindi della sua struttura elettronica (Rhodin e Gadzuk, 1979; Roberts, 1980).

Risonanza di spin elettronico

La risonanza di spin elettronico, ESR (Electron Spin Resonance), o risonanza paramagnetica di spin, EPR (Electron Paramagnetic Resonance), si basa sulle transizioni indotte da radiazioni elettromagnetiche nel campo delle microonde tra stati elettronici a spin parallelo e antiparallelo. La tecnica ha elevate potenzialità di sensibilità e di caratterizzazione strutturale ma è soggetta a limitazioni essendo legata a condizioni particolari per il suo impiego. È necessario non solo che esistano elettroni non appaiati (elettroni cosiddetti dispari o spaiati), ma che siano anche soddisfatte condizioni specifiche di simmetria e di tempi di rilassamento degli stati eccitati. A favore della tecnica, quando applicabile, sono un'elevatissima sensibilità, fino a 10^{13} spin/cm^2, e una discreta possibilità di valutazione quantitativa.

Vi sono sostanzialmente due tipi di problemi in cui si applica la ESR: la caratterizzazione di specie appartenenti alla superficie del solido e responsabili della sua interazione con molecole esterne; la caratterizzazione di specie adsorbite o formate in seguito all'adsorbimento di molecole esterne. Per il primo caso si possono citare ioni aventi stati di ossidazione anomali stabilizzati dalle particolari condizioni esistenti alla superficie: per esempio, Cr^{5+}, Mo^{5+}, Ni^{3+}, ecc. Per il secondo,

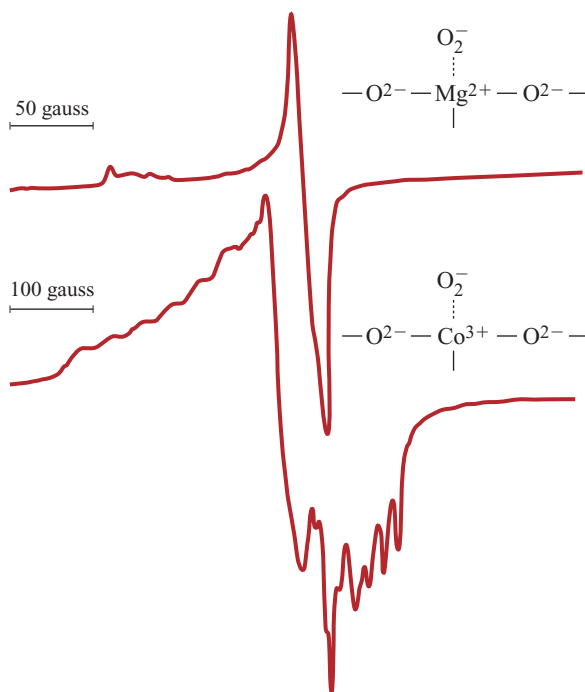



fig. 19. Identificazione dello ione superossido superficiale mediante risonanza di spin elettronico (ESR) nei sistemi MgO e CoO-MgO: in alto, sopra una superficie di MgO; in basso sulla soluzione solida CoO-MgO. In ordinata, l'intensità del segnale (u.a.); in ascissa, l'intensità del campo magnetico la cui scala, diversa per le due curve, è indicata dal segmento a sinistra (modificato, dai dati di Cordischi *et al.*, 1979).

l'adsorbimento di molecole sonda su centri donatori o accettori che formino un addotto rilevabile con ESR; per esempio, da CO_2 per accettazione di un elettrone, formazione di CO_2^-, da nitrobenzene, NB, formazione dello ione radicale NB^-. Un gruppo di specie superficiali di notevole interesse è quello formato dalle specie ossigeno, mono- e pluriatomiche, e la comprensione del loro ruolo ha notevole importanza applicativa nelle ossidazioni selettive e nelle combustioni. Un esempio è dato dalla formazione dello ione superossido, O_2^-, che si ottiene (ancorato allo ione Mg^{2+}) su MgO puro per contatto con N_2O; lo stesso ione superossido ma più abbondante e stabile si ottiene su una soluzione solida CoO-MgO ancorato allo ione Co^{3+}, formatosi per donazione di un elettrone all'ossigeno da parte dello ione Co^{2+}. Gli spettri ESR sono nettamente distinguibili e corrispondono a quanto può essere teoricamente previsto nei due casi (**fig. 19**), mostrando altresì la funzione redox di superficie dello ione di transizione.

Bibliografia citata

Adamson A.W. (1990) *Physical chemistry of surfaces*, New York, John Wiley.

Boccuzzi F. *et al.* (1978) *Infrared study of ZnO surface properties. II: H_2-CO interaction at room temperature*, «Journal of Catalysis», 51, 160-168.

Bond G.C. (1962) *Catalysis by metals*, London, Academic Press.

Briggs D., Grant J.T. (edited by) (2003) *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, Chichester, IM Publications.

Briggs D., Seah M.P. (edited by) (1990) *Practical surface analysis*, Chichester, John Wiley.

Cimino A. (1989) *Chimica delle superfici*, in: *Enciclopedia del Novecento*, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana, 13v.; v.VIII, 1018-1132.

Cimino A., Stone F.S. (1997) *Oxide solid solutions*, in: Ertl G. *et al*. (edited by) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH, 5v.; v.II, 845-853.

Cimino A., Stone F.S. (2002) *Oxide solid solutions as catalysts*, «Advances in Catalysis», 47, 141-306.

Cordischi D. *et al.* (1979) *Electron spin resonance and volumetric investigations of oxygen adsorption on high surface area CoO-MgO*, «Journal of Chemical Society. Faraday Transactions», 75, 533-544.

Ertl G. (1979) *Energetics of chemisorption on metals*, in: Rhodin T.N., Ertl G. (editors) *The nature of the surface chemical bond*, Amsterdam-New York, North-Holland.

Ertl G. *et al.* (edited by) (1997) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim,VCH, 5v.

Flavell W.R. *et al*. (1999) *Electronic structure and surface reactivity of $La_{1-x}Sr_xCoO_3$*, «Faraday Discussion», 114, 407-420; 456-457.

Garcia-Moliner F. (1969) *The band picture in the electronic theories of chemisorption on semiconductors*, «Catalysis Reviews», 2, 1-66.

Gazzoli D. *et al.* (1996) *XPS and EPR study of high and low surface area CoO-MgO solid solutions: surface composition and Co^{2+}ion dispersion*, «Journal of Chemical Society. Faraday Transactions», 92, 4567-4574.

Henrich V.E., Cox P.A. (1994) *The surface science of metal oxides*, Cambridge, Cambridge University Press.

Knözinger H. (1997) *Infrared spectroscopy for the characterization of surface acidity and basicity*, in: Ertl G. *et al*. (edited by) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH, 5v.; v.III, 707-732.

Knözinger H., Ratnasamy P. (1978) *Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites*, «Catalysis Reviews», 17, 31-70.

Mestl G., Knözinger H. (1997) *Vibrational spectroscopies*, in: Ertl G. *et al*. (edited by) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH, 5v.; v.II, 566.

Morrison S.R. (1990) *The chemical physics of surfaces*, New York-London, Plenum Press.

Rhodin T.N., Gadzuk J.W. (1979) *Electron spectroscopy and surface chemical bonding*, in: Rhodin T.N., Ertl G. *et al.* (editors) *The nature of the surface chemical bond*, Amsterdam-New York, North-Holland, 113-273.

Roberts M.W. (1980) *Photoelectron spectroscopy and surface chemistry*, «Advances in Catalysis», 29, 55-95.

Ryczkowski J. (2001) *IR spectroscopy in catalysis*, «Catalysis Today», 68, 263-381.

Sachtler W.M.H. (1984) *Surface composition of alloys*, «Applications of Surface Science», 19, 167-180.

Sachtler W.M.H. (1997) *Ensemble and ligand effects in metal catalysis*, in: Ertl G. *et al.* (edited by) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH, 5v.; v.III, 1077-1084.

Sachtler W.M.H., van der Plank P. (1969) *The role of individual surface atoms in chemisorption and catalysis by nickel-copper alloys*, «Surface Science», 18, 62-79.

Sachtler W.M.H., van Santen R.A. (1977) *Surface composition and selectivities of alloy catalysis*, «Advances in Catalysis», 26, 69-119.

Somorjai G.A. (1994) *Introduction to surface chemistry and catalysis*, New York, John Wiley.

Swalin R.A. (1972) *Thermodynamics of solids*, New York, John Wiley.

Tanabe K., Hattori H. (1997) *Solid superacids*, in: Ertl G. *et al.* (edited by) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH, 5v.; v.I, 404-412.

Thomas J.M. *et al.* (1997) *A synoptic guide to the structures of zeolitic and related solid catalysts*, in: Ertl G. *et al*. (edited by) *Handbook of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH, 5v.; v.I, 286-310.

Thomas J.M., Thomas W.J. (1997) *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, Weinheim, VCH.

Wolkenstein T. (1960) *The electron theory of catalysis on semiconductors*, «Advances in Catalysis», 12, 189-264.

Wynblatt P., Ku R.C. (1977) *Surface energy and solute strain energy effects in surface segregation*, «Surface Science», 65, 511-531.

Wynblatt P., McCune R.C. (1988) *Surface segregation in metal oxides*, in: Nowotny J., Dufour L.-C. (edited by) *Surface and near surface chemistry of oxide materials*, Amsterdam, Elsevier, 247-279.

Zecchina A. *et al.* (2001) *Surface structures of oxides and halides and their relationships to catalytic properties*, «Advances in Catalysis», 46, 265-397.

Zecchina A. *et al.* (2005) *Probing the acid sites in confined spaces of microporous materials by vibrational spectroscopy*, «Physical Chemistry Chemical Physics», 7, 1627-1642.

Alessandro Cimino

Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

3.2

Sistemi colloidali

3.2.1 Problemi di scienza dei colloidi e delle superfici nell'industria petrolifera

La scienza dei colloidi convenzionalmente studia piccole entità di materia (allo stato gassoso, liquido o solido), la cui caratteristica è quella di avere almeno una dimensione di lunghezza compresa tra 0,001 e 1 μm. In particolare, tale disciplina è interessata al comportamento di questi oggetti colloidali quando essi sono dispersi in un secondo mezzo; in genere, pertanto, si occupa di sistemi multifase. Tipici sistemi colloidali sono rappresentati da solidi dispersi in liquidi (sospensioni), liquidi dispersi in liquidi (emulsioni), liquidi o solidi dispersi in gas (aerosol) e gas dispersi in liquidi (schiume). Questa definizione appare particolarmente significativa a causa dell'importanza assunta dagli effetti superficiali sul comportamento del singolo oggetto colloidale e, in molti casi, del sistema nel suo complesso, quando la fase dispersa ha dimensioni molto piccole (Evans e Wennerström, 1994). Infatti, il rapporto tra l'area superficiale e il volume aumenta rapidamente al diminuire delle dimensioni della particella dispersa o della goccia; per una sfera di raggio r, tale rapporto varia come $3/r$, e quindi per una sfera di diametro pari a 1 μm, esso è 1.000 volte maggiore di quello di una sfera di diametro pari a 1 mm.

Per fasi disperse di dimensioni nell'ordine di pochi μm o meno, le forze elettrostatiche e di van der Waals e il moto browniano giocano un ruolo fondamentale nel determinare il comportamento fisico macroscopico, che include processi quali aggregazione (o flocculazione), coalescenza, gelificazione, ecc. Questi processi sono illustrati nella **fig. 1** per alcuni tipici sistemi colloidali, insieme ad alcuni classici processi superficiali come l'adsorbimento, che è importante nei meccanismi di stabilizzazione di dispersioni di solidi colloidali e nella riduzione della tensione interfacciale in sistemi liquido-liquido e liquido-gas.

In senso generale, il limite inferiore del dominio colloidale può essere associato con il passaggio di scala da sistemi dotati di interfacce definibili alle singole molecole. Come già suggerito, il limite superiore è definito dalla scala dimensionale in corrispondenza della quale i fenomeni interfacciali influenzano in maniera significativa il comportamento della fase dispersa. Ciononostante, c'è una certa indeterminatezza in entrambi i limiti del dominio. Così, gli studiosi dei colloidi spesso includono

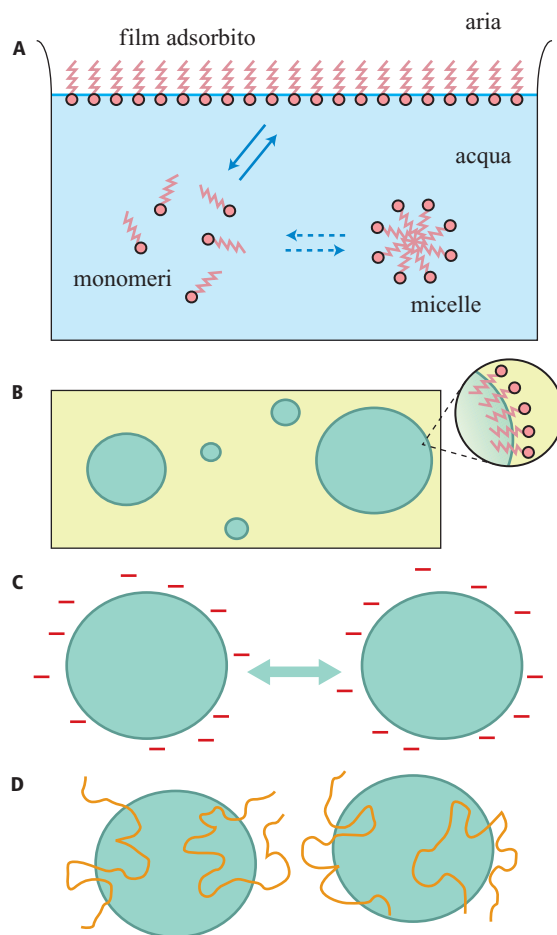



fig. 1. Alcuni tipici sistemi colloidali e loro comportamento: A, autoassociazione di molecole di tensioattivo (micellizzazione) e loro migrazione all'interfaccia aria-acqua; B, formazione di emulsioni (gocce di un liquido disperse in un secondo liquido) favorita da agenti tensioattivi che abbassano l'energia dell'interfaccia; C, stabilizzazione di particelle colloidali da parte di cariche elettriche repulsive; D, stabilizzazione di particelle colloidali mediante l'adsorbimento di disperdenti, che inibiscono l'avvicinamento delle due particelle mediante effetti repulsivi di natura sterica o elettrica.

tra le loro competenze le soluzioni di molecole polimeriche; tuttavia, sebbene queste molecole possano essere dotate di dimensioni fino a 1 μm o addirittura più grandi, esse non possiedono alcuna interfaccia realmente riconoscibile. Per affrontare il caso delle macromolecole e di altre specie disciolte, la scienza dei colloidi ha trovato utile introdurre una distinzione tra colloidi liofili (dotati di affinità per il solvente, e quindi tali da risultare disciolti) e colloidi liofobi (privi di affinità per il solvente, e quindi presenti in forma dispersa). Un polimero che precipita da una soluzione passa dallo stato liofilo a quello liofobo. All'estremo superiore della scala delle dimensioni la scienza dei colloidi include all'interno del proprio campo di studio i fenomeni superficiali in senso generale. Ovviamente i processi che determinano la carica e le proprietà superficiali (per esempio, l'adsorbimento) coincidono con quelli che determinano i meccanismi del comportamento colloidale, e pertanto strumenti, metodi e risultati della scienza dei colloidi trovano diverse applicazioni in tutti i sistemi in cui le proprietà superficiali risultino di una qualche rilevanza.

I problemi colloidali e i fenomeni superficiali ricoprono un ruolo pervasivo nella produzione, nel trasporto e nel trattamento del greggio e del gas naturale. Essi infatti sono all'origine di molti problemi operativi e, nel contempo, ricoprono un ruolo fondamentale nel determinare il grado finale di recupero del greggio dal giacimento. Inoltre, essi sono basilari nello sviluppo delle tecnologie utilizzate per la perforazione dei pozzi, per stabilire le condizioni atte a ottimizzarne la produttività e per garantire il flusso di greggio e di gas attraverso oleodotti e gasdotti. La dimensione colloidale, infatti, è caratteristica della roccia porosa del giacimento, costituita da fasi minerali che possono avere un'estensione di decine di μm o meno, e i cui pori microscopici sono occupati da due o più fasi immiscibili (acqua e olio e/o gas). Inoltre la bagnabilità della roccia, che determina la velocità e il recupero finale del greggio, è una funzione complessa del tipo e della distribuzione delle fasi minerali, della natura dell'acqua salmastra di giacimento e del greggio, delle condizioni fisiche e geologiche e della storia di produzione del giacimento. Gli stessi greggi e le acque di giacimento possono avere una composizione tale che le variazioni delle condizioni termodinamiche subite durante la produzione possono provocare la nucleazione e la separazione di solidi organici colloidali o di fasi minerali all'interno del pozzo o degli impianti di superficie, oppure durante il trasporto in oleodotti sul fondo marino.

L'importanza di questi problemi per la redditività a corto, medio e lungo termine dell'industria petrolifera genera una domanda continua di ricerca e sviluppo tecnologico da parte delle compagnie petrolifere e di servizi, delle università e degli istituti di ricerca.

La **tab. 1** riporta, nell'ambito degli stadi identificabili in senso molto generale all'interno della produzione, del trasporto e del trattamento di greggio e gas naturale, alcune delle aree in cui i fenomeni colloidali e superficiali e le tecnologie basate su sistemi colloidali sono importanti. Questa tabella sarà un utile riferimento nel seguito di questo testo, in cui verranno discusse svariate aree tecnologiche ricche di problemi attinenti la scienza dei colloidi.

Fenomeni di separazione di una fase solida organica nella produzione e nel trattamento del greggio

Il greggio è una miscela termodinamicamente complessa di svariate migliaia di composti organici e, quando viene prodotto e utilizzato, subisce una serie di trasformazioni di fase che dipendono dalle variazioni di temperatura, pressione e composizione. Queste trasformazioni, che possono includere la perdita di frazioni volatili e la formazione di frazioni organiche solide (cere e asfalteni), possono avvenire in qualsiasi punto dal giacimento alla raffineria, in funzione della natura del greggio e delle condizioni a cui esso è esposto durante il trasporto, l'immagazzinamento e il trattamento. In particolare, la separazione di fase e la deposizione di solidi organici pongono seri problemi per il trasporto offshore del greggio, a causa delle difficoltà d'accesso e degli elevati costi di intervento sugli oleodotti sottomarini.

In termini generali, i greggi petroliferi sono esposti a pressioni (P) elevate e a temperature (T) da medie a elevate nel giacimento, a T e P che possono andare da valori bassi a valori medi nel trasporto e nello stoccaggio, e a T elevate e P basse in raffineria. Le variazioni di T e P, la perdita di frazioni leggere e le trasformazioni chimiche a T elevata all'interno della raffineria possono favorire o sfavorire la formazione di fasi organiche solide. Nel seguito saranno esaminate le caratteristiche e alcuni dei problemi associati con due delle frazioni petrolifere più pesanti, asfalteni e cere, la cui separazione di fase nelle apparecchiature di trattamento del greggio e negli oleodotti rappresenta un problema di fondamentale importanza per gli operatori del settore petrolifero. Questi componenti del greggio esibiscono un'ampia tipologia di comportamenti colloidali e superficiali, tra cui la nucleazione e la crescita della fase solida e la formazione di depositi sulle pareti dell'oleodotto. Per entrambi sono importanti i processi di aggregazione, che nel caso delle cere possono portare alla gelificazione della massa di greggio. Inoltre, gli asfalteni sono sostanze dotate di attività superficiale (tensioattivi) e, infine, sia le cere sia gli asfalteni in fase solida tendono a stabilizzare le emulsioni, come verrà discusso nel paragrafo dedicato alle emulsioni di Pickering.

Asfalteni

Gli asfalteni sono la frazione più pesante e più polare del greggio. Essi sono definiti da un criterio di solubilità piuttosto che dalla loro struttura molecolare e sono costituiti da un gran numero di componenti che possono variare da greggio a greggio. Per definizione, gli asfalteni rappresentano la frazione di greggio insolubile nelle *n*-paraffine (in genere, n-C_5 o n-C_7) ma solubile in benzene (o toluene; ASTM, 2000, 2001a,b). Come prevedibile, la quantità e la qualità (cioè la composizione) della frazione asfaltenica dipendono dalla *n*-paraffina utilizzata e dalla procedura adottata per separare gli asfalteni dalla miscela di solventi (Cimino *et al.*, 1995). In generale, gli asfalteni sono composti da strati poliaromatici dotati di catene laterali alchiliche; sono anche presenti eteroatomi tipo O, N, S e metalli (V, Ni, Fe). Negli asfalteni è possibile riscontrare il seguente spettro di proprietà molecolari (Yen e Chilingarian, 1994): *a*) rapporto atomico H/C da 0,8 a 1,4; *b*) peso molecolare monomerico medio da 500 a 3.000 u; *c*) contenuto in zolfo da 0,5 a 10% in peso; *d*) contenuto in azoto da 0,6 a 2,6% in peso; *e*) contenuto in ossigeno da 0,3 a 4,8% in peso. Si sottolinea che, in termini chimici, la frazione asfaltenica di un greggio è composta da una miscela di molecole complesse.

Una proprietà significativa degli asfalteni è la loro tendenza ad aggregarsi reversibilmente in mezzi idrocarburici o nel greggio, anche a concentrazioni molto basse. Questo comportamento ha come effetto il fatto che l'osmometria e molti

tab. 1. Alcuni aspetti della produzione e del trasporto del petrolio e del gas naturale coinvolgenti sistemi colloidali

Settore tecnologico	Aspetti riguardanti sistemi colloidali
Esplorazione e valutazione	
Valutazione petrofisica di carote dei giacimenti	Bagnabilità della roccia; pressione capillare; permeabilità relativa
Comportamento del greggio e della fase acquosa nelle linee di produzione	Stato fisico dei componenti pesanti del greggio; termodinamica, cinetica della nucleazione, crescita di fasi solide o gassose
Modellizzazione del bacino	Fenomeni diagenetici, inclusi eventi di nucleazione
Produzione	
Fluidi di perforazione	Dispersioni di argilla in acqua e in greggio; meccanismi di destabilizzazione di shale da parte dei fluidi di perforazione acquosi; proprietà di invasione/filtrazione di fluidi in mezzi porosi
Cementi	Permeabilità ai gas e additivi gas-bloccanti
Produttività del pozzo • acidificazione	Dissoluzione, nucleazione/precipitazione di fasi minerali
• inibizione di corrosione	Inibitore dell'adsorbimento sulle pareti delle tubature; vaiolatura (pitting)
• fratturazione idraulica	Reologia di soluzioni polimeriche concentrate e di gel, e loro comportamento quando vengono filtrati in mezzi porosi
• controllo della sabbia	Forze capillari che mantengono al loro posto delle sabbie non consolidate; consolidamento chimico delle sabbie
• inibizione dell'incrostazione inorganica	Termodinamica e cinetica di nucleazione; meccanismi di inibizione soglia; ritenzione/rilascio dell'inibitore nelle roccia di giacimento
Gestione dei fluidi prodotti • separazioni olio-acqua	Coalescenza, processi tramite membrana; emulsioni stabilizzate da solidi; additivi per la rottura delle emulsioni
• reiniezione di acqua	Effetto dei solidi e del petrolio dispersi sul comportamento in iniettività/filtrazione
• riduzione dell'ingresso di acqua in pozzo	Reologia delle soluzioni polimeriche e dei gel, reticolazione; propagazione, iniettività e stabilità dei gel in mezzi porosi
Trasporto	
Mantenimento del flusso	Termodinamica e cinetica di nucleazione/precipitazione degli asfalteni, della cera, degli idrati; tecnologie di inibizione/rimedio
Trasporto dei greggi pesanti sotto forma di emulsioni acquose	Formazione e reologia dell'emulsione; stabilizzazione e destabilizzazione
Flusso multifase	Formazione di emulsioni, reologia non newtoniana

altri metodi misurino dei pesi molecolari medi erroneamente elevati (1.500-100.000 u); attualmente le migliori stime attribuiscono ai monomeri asfaltenici un peso molecolare medio minore o uguale a 1.200 u.

La separazione della fase asfaltenica è un problema importante nella produzione petrolifera. Essa porta alla formazione di depositi organici pesanti nel trasferimento dal giacimento al centro di trattamento dell'olio, che riduce o blocca completamente il flusso nel pozzo (ostruendo i pori della roccia del giacimento), il flusso attraverso l'oleodotto, ecc. Per questa ragione, particolare impegno è stato dedicato al conseguimento di una migliore comprensione dei fattori che governano la stabilità degli asfalteni e allo sviluppo di modelli predittivi. Un primo modello degli asfalteni nel greggio, proposto nel 1938 da Frederik Nellensteyn, descriveva gli asfalteni come dei solidi insolubili nel greggio, ma dispersi (o peptizzati) da un'altra frazione petrolifera, le resine (composti intermedi, dal punto di vista chimico, tra greggio e asfalteni), adsorbita sulla loro superficie. Questa descrizione costituisce il cosiddetto modello di 'colloide liofobo', in cui la formazione del solido è interpretata come l'effetto del desorbimento delle molecole della resina dalla superficie degli aggregati asfaltenici.

Una teoria contrapposta ipotizza che asfalteni e greggio costituiscano una soluzione vera e, in analogia con la teoria delle soluzioni polimeriche, attribuisce il comportamento

colloidale (associazione e deposizione) alla grande differenza di dimensioni tra gli asfalteni e la matrice petrolifera (Hirschberg *et al*., 1984). In questo modello di 'colloide liofilo', la destabilizzazione è il risultato di una riduzione del potere solvatante della matrice idrocarburica, provocata da una variazione di pressione o dall'aggiunta di alcuni composti. Secondo questa visione, quindi, nel greggio gli asfalteni sono inizialmente dei colloidi liofili, che presentano alcune analogie con le soluzioni macromolecolari, e solo successivamente diventano solidi colloidali liofobi, a seguito di una separazione di fase.

Le differenze tra questi modelli non sono solo semantiche, ma portano a previsioni diverse del comportamento degli asfalteni in diverse condizioni. Questo significa che essi possono essere sottoposti a test sperimentali diretti, che sono stati effettivamente eseguiti negli ultimi dieci anni circa (Cimino *et al.*, 1995). L'evidenza a sostegno di questo punto di vista include le seguenti osservazioni:

- il modello colloide liofobo è basato sull'ipotesi che gli asfalteni siano intrinsecamente insolubili in greggio, mentre comuni esperienze di laboratorio dimostrano che questa ipotesi è falsa (Porte *et al.*, 2003);
- test sperimentali diretti hanno mostrato che l'ipotesi che le resine si adsorbano sulla superficie degli aggregati asfaltenici è falsa (Espinat e Ravey, 1993; Cimino *et al.*, 1995);
- le frazioni asfalteniche formano nel toluene, in assenza di resine, aggregati che hanno le medesime dimensioni di quelli che formano nel greggio, come rivelato da studi eseguiti tramite SAXS (Small Angle X-ray Scattering) e SANS (Small Angle Neutron Scattering). Pertanto, non è la frazione resinosa che governa la dissoluzione degli asfalteni;
- il medesimo tipo di flocculazione è stato osservato per gli asfalteni in greggio e in soluzioni modello (composte da asfalteni preventivamente 'purificati' e quindi ridisciolti in solventi); ciò vuol dire che i meccanismi di stabilizzazione e destabilizzazione sono determinati dagli asfalteni stessi.

Nonostante esistano forti evidenze contro il modello liofobo, e sebbene il modello colloide liofilo sia implicito in molti dei modelli predittivi e negli strumenti utilizzati dall'industria, i tecnici che lavorano in questo settore si sono dimostrati poco propensi ad abbandonare la vecchia impostazione.

La deposizione degli asfalteni nella produzione e nel trattamento del greggio

Come osservato precedentemente, i problemi principali causati dagli asfalteni nella produzione petrolifera sono legati alla formazione di depositi solidi. È interessante notare come il rischio e la gravità della deposizione degli asfalteni siano inversamente correlati al contenuto in asfalteni: greggi relativamente leggeri con un basso contenuto asfaltenico ($<$4% in peso) sono quelli che generano più problemi. Un'altra caratteristica è rappresentata dal fatto che la deposizione è molto più sensibile alla depressurizzazione del greggio di quanto non lo sia all'abbassamento della temperatura. In molti casi, la deposizione degli asfalteni viene osservata all'interno della stringa di produzione, come effetto della caduta di pressione subita dai fluidi che entrano dal giacimento; d'altro canto, la massima deposizione è in genere riscontrata in prossimità della pressione di bolla. Questo comportamento può essere spiegato in base alla diminuzione di densità del greggio che si verifica quando la pressione diminuisce fino a un valore vicino a quello del punto di bolla, che riduce il suo potere solvente nei confronti degli asfalteni (Correra *et al.*, 2005). A seconda delle condizioni fluidodinamiche, gli asfalteni precipitati possono accumularsi localmente, riducendo il flusso del fluido, oppure possono essere trasportati dal fluido provocando più avanti la formazione di emulsioni stabili olio/acqua o di fanghi nel flusso. Gli asfalteni possono provocare problemi anche in raffineria. La loro precipitazione può essere causata per esempio dalla miscelazione di diverse correnti, una delle quali abbia un elevato contenuto di paraffine. In questo caso gli asfalteni si depositano generalmente all'interno dei serbatoi di stoccaggio, e quindi sono necessarie frequenti operazioni di lavaggio. Essi sono però anche in grado di stabilizzare emulsioni e schiume, e possono provocare sporcamenti negli impianti di raffinazione. Infine, e non ultimo, depositi di asfalteni destabilizzati nei punti caldi degli impianti di raffinazione possono subire reazioni chimiche, che provocano la formazione di coke con conseguenti fenomeni di sporcamento.

Modellizzazione del comportamento di fase degli asfalteni

A causa del forte impatto potenziale degli asfalteni sulla produzione petrolifera, gli operatori devono essere in grado di prevedere se un certo greggio sia in grado di generare depositi asfaltenici, a quale profondità nel pozzo e a quale velocità. Sebbene siano stati sviluppati svariati approcci pratici e semiempirici, un modello fisico del fenomeno è comunque necessario per poter formulare una previsione accurata del rischio di deposizione. Un modello di questo tipo è stato sviluppato sulla base della teoria di Flory-Huggins, che descrive il comportamento delle soluzioni polimeriche. Questo modello utilizza come dati in ingresso i risultati di esperimenti di titolazione su olio morto. In questi test, un reagente precipitante (una paraffina) viene aggiunto al greggio (eventualmente premiscelato con toluene) con piccoli incrementi successivi, e il campione viene monitorato al procedere dell'aggiunta di precipitante. Quando si verifica la precipitazione degli asfalteni, la variabile misurata (per es., la trasmittanza della luce) cambia improvvisamente valore, consentendo di rilevare la concentrazione corrispondente all'inizio della precipitazione. In questo modo è possibile definire le caratteristiche di solubilità della frazione asfaltenica; d'altro canto, informazioni sulle caratteristiche del greggio sono disponibili dai dati standard di tipo *PVT* (pressione, volume, temperatura). Il modello utilizza queste informazioni per generare un inviluppo di fase, cioè per definire la zona di instabilità degli asfalteni nel piano T,P (Correra, 2004a).

Cere

Le cere sono paraffine a catena lineare o ramificata che si trovano in quantità variabile nel greggio, e presentano un numero di atomi di carbonio fino a C_{70}. La solubilità di una cera dipende dalla sua composizione, dalla composizione del greggio, dalla pressione e, soprattutto, dalla temperatura. A una data composizione e pressione, i solidi cerosi si separano quando la temperatura scende sotto un certo limite, detto punto di nebbia (*cloud point*) o WAT (Wax Appearance Temperature; Létoffé *et al*., 1995). Per questa ragione, al diminuire della temperatura la viscosità può aumentare di svariati ordini di grandezza. Inoltre, mentre i greggi hanno generalmente comportamenti newtoniani al di sopra del punto di nebbia, la comparsa e la crescita dei cristalli di cera in essi provocano un comportamento sempre più non newtoniano. Per molti greggi, al di sotto di una certa temperatura caratteristica, detta *pour*

point (punto di scorrimento), avviene una gelificazione completa. Tipicamente in corrispondenza del *pour point* è presente una percentuale di solidi cerosi non superiore all'1-5% (Visintin *et al.*, 2005).

Problemi collegati alla produzione di cera

La deposizione di cera è forse il problema più serio rispetto alla necessità di dover garantire il flusso nelle produzioni offshore: il Minerals Management Service americano (Alvarado, 2003) ha riportato nel 2002 che tutti i 51 più seri fenomeni di intasamento nella parte statunitense del Golfo del Messico tra il 1992 e il 2002 erano dovuti a fenomeni di precipitazione di materiale ceroso. Questi fenomeni generalmente si verificano nelle condotte e negli oleodotti marini quando la temperatura della parete interna scende al di sotto della WAT; se non è adeguatamente contrastato da additivi o operazioni meccaniche di pulizia, il deposito di cera può crescere fino a provocare serie diminuzioni di produttività. Molto spesso i depositi di cera sono la causa per cui gli attrezzi utilizzati nella pulizia degli oleodotti (i cosiddetti *pig*) si incastrano.

Nel caso delle cere, stabilire le condizioni che provocano la precipitazione di solidi è relativamente più facile di quanto non lo sia per gli asfalteni: il fenomeno dipende soprattutto dalla temperatura. La calorimetria differenziale a scansione (DSC, Differential Scanning Calorimetry) è uno strumento di particolare utilità per identificare la WAT e per determinare la quantità di cera che solidifica a ogni temperatura. Ciononostante, per prevedere la velocità e la gravità dei fenomeni di precipitazione di solidi cerosi in un oleodotto è necessario un modello fluidodinamico.

Precipitazione di materiali cerosi

Secondo il punto di vista tradizionale, la deposizione di materiali cerosi è governata dal flusso radiale di massa (cera) verso la parete fredda della tubatura. In letteratura vengono descritti svariati meccanismi di trasporto radiale, quali la diffusione molecolare, la dispersione provocata da una sollecitazione di taglio, la diffusione browniana, la deposizione per gravità e altri (Borghi *et al.*, 2005). In genere, i modelli usati nei software di simulazione commerciali danno un forte predominio alla diffusione molecolare verso la parete fredda, sulla quale i componenti della cera cambiano fase e aderiscono. Questo cambiamento di fase provoca un gradiente di concentrazione radiale delle molecole di cera, che diffondono verso la parete in accordo con la legge di diffusione di Fick, generando così un aumento delle dimensioni del deposito (Fasano *et al.*, 2004).

Le valutazioni ottenute con i software esistenti sembrano sottostimare la crescita del deposito, e di conseguenza allo stato attuale non esistono strumenti che consentano una stima affidabile. Questa considerazione ha indotto diversi gruppi di ricerca a cercare di identificare dei modelli alternativi che descrivano la formazione e la crescita dei depositi cerosi. Le scoperte più importanti possono essere sintetizzate come segue:

- i solidi cerosi si aggregano per formare una struttura percolativa tipo gel, anche in presenza di concentrazioni di cere molto basse, e a tutte le temperature al di sotto della WAT (Vignati *et al.*, 2005); pertanto, il ruolo del trasporto radiale è forse sovrastimato, dato che il trasporto di massa assiale è già in grado di fornire una quantità di cera sufficiente a formare depositi (Correra, 2004b);
- per la stessa ragione, la cinetica di crescita del precipitato sarà dominata dal trasferimento di calore; quando la temperatura della parete dell'oleodotto scende al di sotto della WAT, un fronte di gelificazione cresce a partire dalla parete; questo processo è estremamente rapido (Merino-Garcia e Correra, 2006);
- due meccanismi possono limitare la crescita del deposito: in primo luogo, il fronte di gelificazione cessa di crescere se le condizioni di trasferimento di calore sono tali che in corrispondenza del fronte si stabilisce una temperatura pari alla WAT (Bidmus e Mehrotra, 2004); in secondo luogo, una sforzo di taglio sufficientemente elevato in corrispondenza della parete impedisce l'adesione della cera, facendo sì che i solidi cerosi non precipitino, ma vengano trascinati dalla massa del liquido sotto forma di particelle;
- la formazione di un deposito tipo gel è seguita dal cosiddetto processo di invecchiamento in cui lo strato di deposito mantiene uno spessore costante, mentre la sua composizione cambia nel tempo, diventando più concentrata in cere pesanti. In questa fase, il trasporto radiale delle molecole di cera nel gel diventa dominante (Venkatesan *et al.*, 2005).

Tenendo conto di queste osservazioni, non appare strano che le simulazioni attuali siano inaffidabili: esse prevedono lo spessore del deposito sulla base di un meccanismo (trasporto radiale) diverso da quello corretto (gelificazione, trasporto assiale). Lo sviluppo di metodi di previsione della crescita del deposito più affidabili è anche ostacolato dalla mancanza di dati di campo attendibili.

Intasamenti di oleodotti provocati da solidi cerosi

Come visto in precedenza, la gelificazione della massa di greggio avviene quando la temperatura scende al di sotto del *pour point*, una situazione che può avere luogo durante un fermo impianto non programmato di un oleodotto, in particolare di quelli offshore. Riavviare il flusso in presenza di un tappo di materiale ceroso è possibile solo se vi sono le condizioni per imporre all'oleodotto una pressione sufficiente. All'attuale livello di comprensione del fenomeno, la gelificazione del greggio al di sotto del *pour point* viene descritta come il risultato della formazione di un network frattale e percolativo di cristalli di cera tenuti insieme da forze attrattive deboli. I processi coinvolti nella cristallizzazione delle cere e nella gelificazione del greggio sono illustrati nella **fig. 2**, che mostra anche una microfotografia di cristalli di cera formati in un greggio. I gel di greggio, pertanto, sono considerati appartenenti alla famiglia di gel composti da particelle colloidali disperse con interazioni attrattive deboli, tipo quelle formate dalla silice (Visintin *et al.*, 2005). Il comportamento reologico dei greggi fornisce evidenza a sostegno di questo meccanismo. Un'agitazione vigorosa dei gel di greggio riduce la viscosità a valori simili a quelli di una dispersione di particelle solide. Come mostrato nella **fig. 3**, una volta tornato in una situazione di quiete, il greggio precedentemente agitato recupera le sue proprietà a un livello significativo. Questo comportamento è indicativo della presenza di interazioni reversibili, attrattive tra le particelle di cera solida, ed è conforme a quello che ci si attenderebbe da un modello di gel costituito da particelle colloidali.

Per comprendere meglio il comportamento dei gel di greggio e per rendere più facile il loro confronto con altri gel formati da particelle colloidali disperse, si è utilizzata la geometria frattale per descrivere la loro struttura interna. Le

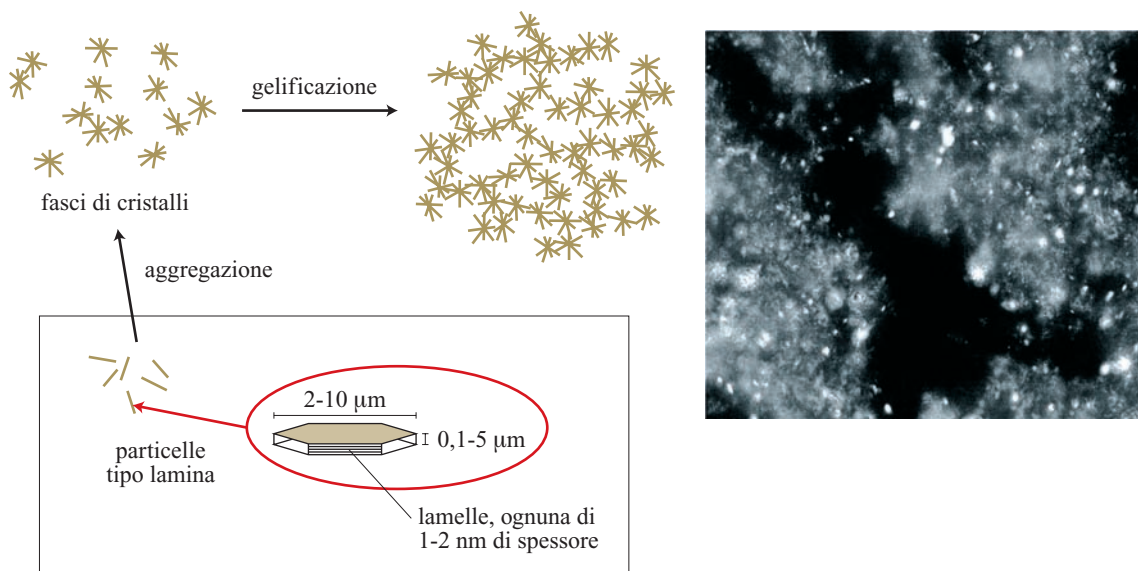
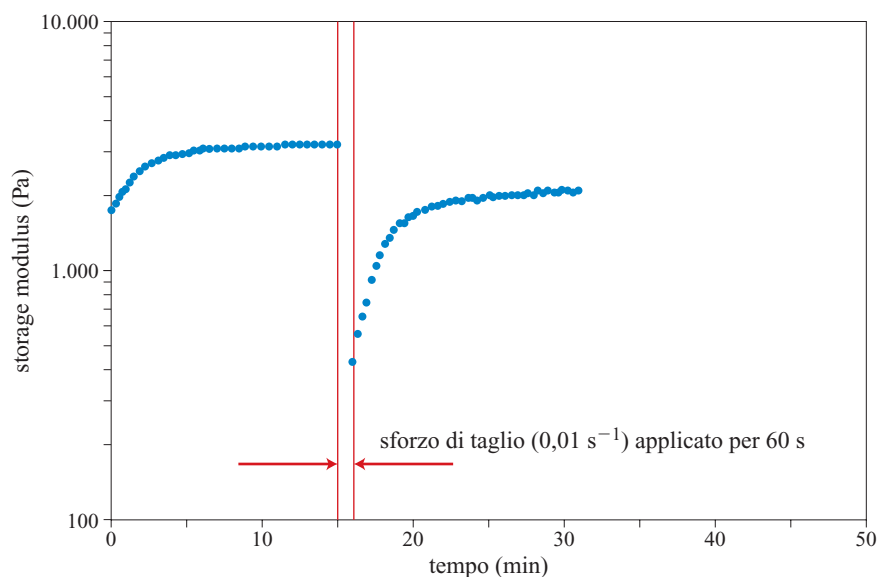



fig. 2. Processi coinvolti nella gelificazione di un greggio ceroso; la fotomicrografia mostra gli aggregati cerosi colloidali nel greggio.

dispersioni di particelle che interagiscono mediante attrazioni deboli mostrano proprietà reologiche che dipendono in maniera significativa dalle modalità di aggregazione tra le particelle. L'uso della geometria frattale può semplificare la descrizione delle strutture che si formano durante l'aggregazione perché è sufficiente un piccolo numero di parametri per fornire una rappresentazione soddisfacente di questi oggetti altamente irregolari. La dimensione frattale D_f, per esempio, fornisce una misura della compattezza dell'aggregato. I valori di D_f ottenuti per aggregati di particelle in regime diluito vanno da 1,8 a 2,1, rispettivamente, passando dalla cosiddetta aggregazione cluster-cluster cineticamente limitata dalla diffusione, alla cosiddetta aggregazione cluster-cluster cineticamente limitata dalla reazione, che delineano due diversi modi in cui le strutture possono crescere a partire da particelle colloidali. L'aggregazione di cluster limitata dalla diffusione corrisponde al caso in cui tutte le collisioni tra particelle che diffondono nello spazio portano alla formazione di cluster; questa è una buona rappresentazione di una gelificazione in un sistema di particelle colloidali nel quale l'interazione è forte e ha un breve raggio d'azione. Nell'aggregazione di cluster in cui la reazione è lo stadio cineticamente limitante, la maggior parte delle collisioni tra le particelle non produce un legame; questa è una buona rappresentazione della gelificazione a partire da particelle colloidali nel caso in cui vi sia una barriera repulsiva che si opponga all'aggregazione. Il valore di D_f è più elevato in quest'ultimo caso perché non tutte le collisioni portano alla formazione delle connessioni, e quindi varie strutture vengono esplorate prima che si possa formare una struttura stabile.

fig. 3. Grafico dello *storage modulus* di un gel di greggio ceroso che dimostra il parziale recupero della forza del gel in seguito all'applicazione per 60 s di un'azione di taglio che provoca un gradiente di velocità pari a 0,01 s^{-1}.

La dimensione frattale misurata mediante diffusione della luce per aggregati cerosi in un greggio modello appena al di sotto della WAT è pari a 1,8, in accordo con un'aggregazione cluster-cluster limitata dalla diffusione, mentre quella determinata da proprietà reologiche al di sotto del *pour point* va da 2,1 fino addirittura a 2,7 per il greggio modello e per vari greggi. Questi risultati possono essere spiegati con il fatto che nei greggi cerosi lo sviluppo della frazione solida è governato dalla temperatura: la frazione di solidi cerosi cresce quando la temperatura scende al di sotto della WAT. Pertanto la cristallizzazione della cera procede in presenza di un debole network percolativo, che causa la sovrapposizione di aggregati e la formazione di cluster interpenetranti. Questo meccanismo suggerisce la possibilità di impiegare delle forze meccaniche o degli additivi chimici per modificare l'interazione tra cristalli di cera, al fine di ridurre in questo modo la tendenza dei depositi cerosi a crescere o di ridurre l'energia necessaria a riavviare il flusso in un oleodotto in cui si è formato un gel.

Emulsioni olio-acqua

Salvo rare eccezioni, e con grande frustrazione delle compagnie petrolifere, da un giacimento viene prodotta, insieme a greggio e gas, anche dell'acqua di giacimento (*reservoir brine*). Sebbene la quantità d'acqua prodotta possa essere inizialmente molto bassa (meno di pochi punti percentuali della quantità totale di fluidi prodotti), essa cresce via via che il campo invecchia e di solito domina la produzione nell'ultima fase di vita del campo. Il passaggio del greggio e dell'acqua prodotti attraverso pompe e valvole, o altre situazioni in cui si realizzano elevate sollecitazioni, favoriscono la formazione di emulsioni molto fini che possono essere stabilizzate da alcuni componenti del greggio dotati di attività superficiale, da additivi chimici utilizzati con altri obiettivi (per esempio inibitori di corrosione) e da solidi organici e inorganici.

La separazione olio-acqua è ottenuta con appositi separatori a gravità. Per ottenere proprietà accettabili commercialmente, il greggio necessita in genere di un'ulteriore dissalazione e disidratazione. È anche necessaria la rimozione del greggio dall'acqua prima che quest'ultima possa essere smaltita in corpi idrici superficiali oppure iniettata nuovamente nel giacimento. Oggi ciò viene spesso effettuato utilizzando degli idrocicloni che riducono il livello di greggio disperso residuo a 10-30 mg/l.

Le separazioni olio-acqua presentano spesso problemi estremamente difficili da risolvere. Un esempio è rappresentato dai greggi pesanti, che hanno densità vicine a quella dell'acqua e diventano estremamente viscosi quando vengono raffreddati alle temperature superficiali; come previsto dall'equazione di Stokes, questi fattori rendono i processi di separazione per gravità relativamente meno efficaci e ostacolano la coalescenza. Inoltre, la presenza nel greggio di componenti dotati di attività superficiale, insieme alla tendenza di questo a depositare solidi organici, favorisce la formazione di emulsioni (stabilizzate da questi solidi) che possono diventare estremamente persistenti. Tali emulsioni possono accumularsi all'interfaccia olio-acqua nelle unità di separazione, riducendo la loro efficienza e rendendo difficile ottenere la purezza del greggio necessaria per la commercializzazione o quella dell'acqua necessaria perché essa possa essere smaltita. Additivi chimici vengono ampiamente utilizzati per controllare la formazione e la stabilità delle emulsioni. Dal momento che ogni greggio possiede caratteristiche uniche, sono stati sviluppati deemulsionanti con caratteristiche chimiche ampiamente differenziate; la loro applicazione può essere considerata un'arte.

Di seguito, si prende in esame la stabilizzazione delle emulsioni in presenza di solidi colloidali, un'area in cui la ricerca accademica è oggi molto attiva. La formazione di emulsioni non è sempre un fenomeno indesiderato nell'industria estrattiva. Infatti, emulsioni olio-acqua ultrapesanti vengono generate intenzionalmente in alcuni casi per facilitare il trasporto e migliorare il valore commerciale del greggio, come discusso più avanti. Infine, viene descritta una nanotecnologia emergente, basata sulla formulazione delle nanoemulsioni, che in futuro potrebbe essere di aiuto nelle operazioni di aggiunta di additivi chimici.

Emulsioni di Pickering stabilizzate da solidi

Le emulsioni stabilizzate da solidi colloidali furono descritte per la prima volta da Walter Ramsden (1903) e Spencer Pickering (1907) e sono conosciute sotto il nome di quest'ultimo. Sebbene il loro ruolo in molti processi industriali e petroliferi sia noto da tempo, lo studio scientifico di queste emulsioni è stato sporadico fino all'inizio del 21° secolo, quando l'interesse scientifico per i sistemi capaci di organizzarsi spontaneamente ha provocato un'esplosione di pubblicazioni in quest'area (Binks, 2002).

Le emulsioni di Pickering si generano quando le gocce vengono formate in presenza di particelle colloidali con una capacità bagnante adeguata. Come regola generale, le emulsioni di Pickering sono stabilizzate da particelle con una capacità bagnante intermedia, e la fase interna (cioè quella dispersa) è solitamente quella che bagna di meno la fase solida (in altre parole, i solidi che sono bagnati preferibilmente dall'acqua favoriscono la formazione di emulsioni di olio in acqua). La forza che provoca l'intrappolamento di solido all'interfaccia è la riduzione dell'area superficiale totale. Quando una particella di raggio a si porta all'interfaccia olio-acqua (**fig. 4**), rimuove l'area interfacciale A_1 tra le due fasi liquide (*ow*, oil-water) creando nel contempo le aree interfacciali solido-acqua A_2 (*sw*, solid-water) e solido-olio A_3 (*so*, solid-oil). La variazione di energia libera del sistema è data da:

$$\Delta G = \gamma_{sw} A_2 + \gamma_{so} A_3 - \\ -\gamma_{ow} A_1 \approx -\pi a^2 \gamma_{ow} \left(1 - \left|\cos\vartheta\right|\right)^2$$

A2
A1
acqua
olio
A3

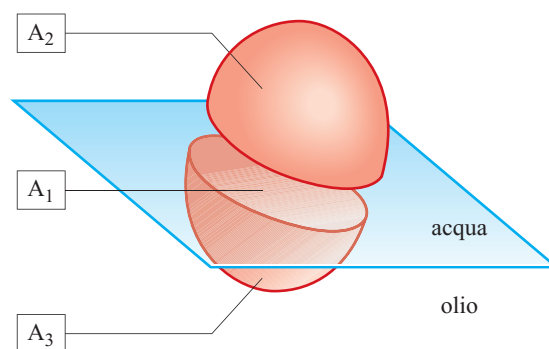



fig. 4. Riduzione dell'area superficiale totale che si verifica quando una particella solida migra a una interfaccia liquido-liquido. A_1 indica l'area interfacciale olio-acqua eliminata dalla particella all'interfaccia, A_2 e A_3 indicano rispettivamente le superfici della particella esposte alla fase acqua e alla fase olio.

dove γ indica le tensioni interfacciali e ϑ è l'angolo di contatto. Poiché l'energia libera diminuisce per effetto dell'adsorbimento della particella, questo processo è spontaneo. Una volta che si trovano alla superficie, le particelle risultano legate in modo molto forte; l'energia di intrappolamento è funzione della bagnabilità, ed è di molte volte superiore all'energia di agitazione termica kT (dove k è la costante di Boltzmann e T la temperatura termodinamica). L'intrappolamento è pertanto essenzialmente irreversibile.

Un'altra caratteristica generale è che al crescere della quantità di solidi presenti durante la formazione dell'emulsione viene favorita la formazione di un maggior numero di gocce di emulsione, e pertanto le gocce risultano più piccole. Vari studi microscopici hanno mostrato come i colloidi diano vita a ricoprimenti superficiali densi e talvolta a impaccamento compatto. Queste e ulteriori osservazioni hanno portato alla formulazione dell'ipotesi generale secondo cui la stabilizzazione di un'emulsione da parte di solidi deriva dalla rigidità degli strati di particelle alla superficie e dall'energia che sarebbe richiesta per riorganizzare la superficie prima che possa avvenire la coalescenza delle gocce.

Questa e altre ipotesi sono state esaminate sperimentalmente da EniTecnologie usando delle particelle submicroniche fluorescenti di silice colloidale, preparate e utilizzate per studiare il ricoprimento superficiale e la mobilità delle particelle sulla superficie (Vignati *et al.*, 2003). Inoltre, utilizzando una micropipetta per misurare la tensione superficiale delle singole gocce stabilizzate dalle particelle, è stato dimostrato direttamente che il ricoprimento superficiale non ha alcuna influenza sulla tensione interfacciale. Questi studi hanno permesso di scoprire un campo di comportamenti assai più ricco di quello noto in precedenza. In particolare:

- non esiste alcuna relazione diretta tra il grado di ricoprimento superficiale delle gocce e la stabilità macroscopica dell'emulsione: è stata osservata una stabilità prolungata per emulsioni dotate di pochissime particelle adsorbite e si è per converso riscontrato che alcune emulsioni composte da gocce densamente ricoperte subivano una rapida coalescenza;
- la ridistribuzione delle particelle sulla superficie delle gocce potrebbe giocare un ruolo nello stabilizzare gocce con ricoprimento scarso o disomogeneo;
- la ruvidità superficiale abbassa significativamente il potere emulsionante delle particelle. L'organizzazione interfacciale di particelle ruvide intrappolate mostra una ricca morfologia, talvolta contrassegnata da 'grumi' colloidali, che suggeriscono la presenza di forze attrattive superficiali di origine capillare;
- le particelle intrappolate esibiscono un moto browniano vigoroso, con un coefficiente di diffusione superficiale che, su gocce scarsamente ricoperte, ha sostanzialmente lo stesso valore che ha nella fase continua che le circonda.

Studi in fase di sviluppo in molti laboratori stanno esplorando questi e altri comportamenti precedentemente non noti. Contemporaneamente, sono stati intrapresi degli sforzi finalizzati a sviluppare nuove applicazioni delle emulsioni di Pickering. Queste includono l'uso di solidi come agenti emulsionanti non tensioattivi (Binks, 2002), l'uso di emulsioni stabilizzate da solidi per il rilascio di farmaci o reagenti (Dinsmore *et al.*, 2002) e l'uso di particelle colloidali magnetiche per generare delle gocce che possano essere manipolate mediante un campo magnetico esterno (Melle *et al.*, 2005).

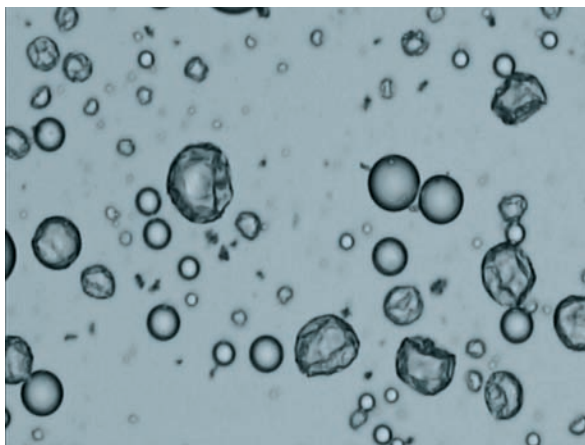



fig. 5. Gocce di greggio disperse nell'acqua di giacimento; le superfici irregolari indicano la presenza di un film solido all'interfaccia olio-acqua.

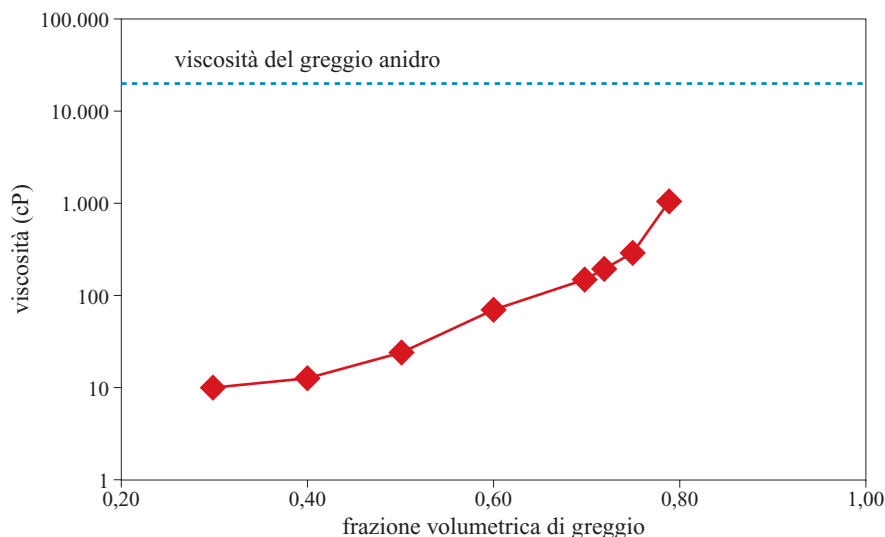
Ritornando ai sistemi petroliferi, i solidi che stabilizzano le emulsioni petrolifere possono essere inorganici (argille, ossidi, silice) od organici (cere, asfalteni). Questi ultimi possono generare film elastici molto resistenti alla rottura, come mostrato nella **fig. 5** per le gocce di greggio in acqua di giacimento. È noto che il greggio mostrato in figura deposita cere e asfalteni in condizioni ambientali, e molte gocce disperse hanno delle superfici irregolari che indicano la presenza di un film meccanicamente resistente. Studi in corso potrebbero suggerire nuove strategie chimiche per desorbire i solidi colloidali, per ridurre la loro tendenza a migrare in superficie o per impedire la formazione di film organici sulla superficie delle gocce.

Emulsioni di olio in acqua per il trasporto di greggi ultrapesanti

La formazione di emulsioni di olio in acqua è stata sfruttata industrialmente per il trasporto di greggi viscosi e pesanti. Questa applicazione è basata sul fatto che la reologia di un'emulsione formata da due liquidi con viscosità radicalmente diverse è, in prima approssimazione, determinata da quella della fase esterna o continua. Pertanto, laddove un greggio ultrapesante può avere una viscosità di 10.000 cP od oltre, quando emulsionato in acqua, la miscela assume una viscosità più bassa di alcuni ordini di grandezza. La **fig. 6** mostra come la viscosità di un'emulsione di greggio in acqua vari in funzione della frazione di greggio pesante emulsionato per un greggio italiano di viscosità pari a 13.000 cP; si osservi che anche con una frazione del 70% di olio pesante nell'emulsione, se l'acqua costituisce la fase esterna la viscosità è approssimativamente di due ordini di grandezza più bassa di quella del greggio.

L'uso di emulsioni acquose per il trasporto di greggio pesante diventa economicamente più interessante al crescere della frazione di olio trasportata. Al di sopra di una certa frazione di olio, tuttavia, insorge una forte tendenza dell'emulsione a invertirsi in un'emulsione di acqua in olio, con conseguenze disastrose per la viscosità. Dal punto di vista tecnologico i problemi che è necessario affrontare per poter sviluppare processi di trasporto mediante emulsione sono i seguenti:

- bisogna assicurarsi che l'acqua rimanga la fase esterna in emulsioni che contengono almeno il 70% in volume di olio,

fig. 6. Viscosità di un greggio pesante in emulsioni acquose, misurata per un gradiente di velocità pari a 100 s^{-1}, in funzione della frazione volumetrica di greggio disperso (Bertero *et al.*, 1994); la linea tratteggiata indica la viscosità del greggio anidro.

sull'intero campo delle possibili escursioni di temperatura e sollecitazioni a cui il sistema può essere soggetto;

- è necessario controllare le tendenze dell'emulsione a sedimentare e a subire una strutturazione quando venga stoccata per lunghi periodi di tempo, o nel caso in cui il flusso nell'oleodotto debba essere interrotto per un periodo prolungato;
- bisogna garantire una de-emulsificazione efficace in raffineria con recupero del greggio privo d'acqua.

A partire dell'inizio degli anni Ottanta del 20° secolo, la Petróleos De Venezuela Sociedad Anónima (PDVSA) affrontò questa serie di problemi sviluppando un processo integrato per fluidificare i greggi ultrapesanti della cintura dell'Orinoco sotto forma di emulsione acquosa. Questo processo, detto Orimulsion, genera un'emulsione con una frazione del 70% di greggio in acqua che viene trasportata via nave in tutto il mondo, per essere poi bruciata in impianti di potenza termoelettrici. Attualmente la produzione è nell'ordine di 4 milioni di tonnellate annue di emulsione (Marruffo *et al.*, 1998).

La **fig. 7** illustra gli elementi fondamentali del processo Orimulsion (Salager *et al.*, 2001). Il greggio viene diluito con idrocarburi leggeri all'interno del pozzo per rendere più semplice il suo trasporto verso la superficie, dove viene deidratato e desalinizzato in separatori gravitazionali ed elettrostatici per rimuovere l'acqua di giacimento. Il solvente viene recuperato tramite distillazione flash e viene quindi riciclato nel pozzo. Il prodotto (Orimulsion) viene preparato per emulsificazione del greggio pesante in soluzione acquosa di nonilfenoletossilato che genera un'emulsione di olio in acqua all'85%. La miscelazione viene effettuata in condizioni blande per evitare la formazione delle cosiddette emulsioni multiple, in cui la fase olio interna contiene, a sua volta, delle gocce d'acqua

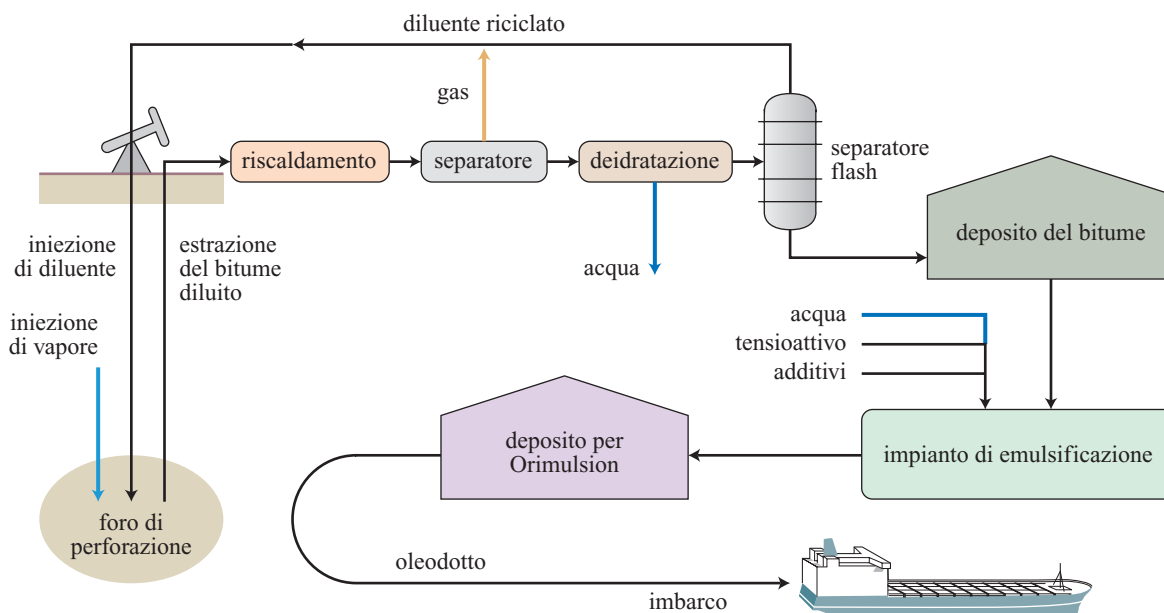



fig. 7. Schema del processo Orimulsion (Salager *et al.*, 2001).

disperse. Successivamente questa emulsione concentrata viene diluita al 70% di contenuto d'olio, aggiungendo ancora dell'acqua. La dimensione media delle gocce di greggio disperse è di circa 8-15 μm e la viscosità apparente è di 350-750 mPa·s (misurata a 30 °C e 100 s^{-1}).

Eni ha sviluppato un processo simile basato sull'utilizzo di agenti disperdenti invece che di tensioattivi (Bertero *et al.*, 1994). I due processi differiscono dal momento che i tensioattivi abbassano la tensione interfacciale, rendendo più facile la formazione di nuove interfacce olio-acqua o la deformazione di quelle esistenti. Gli agenti disperdenti, invece, stabilizzano la fase dispersa adsorbendosi all'interfaccia e creando una barriera elettrostatica o sterica che impedisce il contatto goccia-goccia, mentre hanno effetti minori sulla tensione interfacciale. Gli esperimenti hanno mostrato che l'uso di agenti disperdenti genera emulsioni di olio in acqua particolarmente resistenti all'inversione, eliminando in questo modo un rischio particolarmente serio nelle applicazioni industriali. L'additivo è stato sperimentato su scala pilota nel campo petrolifero di Gela, in Sicilia, dove l'emulsione è stata generata direttamente nel pozzo, utilizzando l'energia di miscelazione di una pompa a ingranaggi o di una pompa a getto di fondo foro. La forte riduzione di viscosità rispetto a quella ottenuta con l'impiego di un diluente convenzionale ha permesso di quadruplicare la produttività del pozzo.

Nanoemulsioni

Le cosiddette nanoemulsioni (o miniemulsioni) sono un tipo di emulsioni che sta guadagnando un crescente interesse scientifico e industriale e per le quali è possibile prevedere molte potenziali applicazioni nell'industria petrolifera. Queste emulsioni sono caratterizzate da una dimensione delle gocce della fase interna, o dispersa, inferiore a 1 μm. Una caratteristica di queste emulsioni è rappresentata dal fatto che, quando le dimensioni delle gocce scendono al di sotto della lunghezza d'onda della luce visibile (cioè diventano inferiori a 0,2 μm), diventano otticamente traslucide o trasparenti.

Su scale di dimensioni submicroniche, le forze di galleggiamento diventano meno significative rispetto alle forze browniane, e quindi qualunque tendenza di sedimentazione o scrematura della fase interna viene eliminata. D'altro canto, le piccole dimensioni delle particelle e l'elevato valore dell'area superficiale rendono queste emulsioni estremamente instabili dal punto di vista termodinamico. La cosiddetta maturazione di Ostwald (Taylor e Ottewill, 1994) descrive il processo mediante il quale le gocce più piccole in una miscela diminuiscono di dimensione accrescendo le gocce più grandi, processo che riduce l'area superficiale totale e, quindi, l'energia totale del sistema. La velocità di trasferimento della fase interna tra goccia e goccia dipende dalla sua solubilità nella fase esterna. Svariati fattori possono ridurre o eliminare questo meccanismo di destabilizzazione:

- una solubilità estremamente bassa della fase interna nella fase continua;
- la presenza di un soluto (insolubile nella fase continua) nella fase interna, nel qual caso la tendenza della fase interna a trasferirsi verso le gocce più grandi è contrastata dall'aumento della pressione osmotica delle gocce più piccole al crescere della concentrazione del soluto;
- una distribuzione molto stretta (monodispersa) delle dimensioni delle gocce.

Assunto che il meccanismo di maturazione di Ostwald possa essere controllato, la mancanza di sedimentazione e di scrematura e le dimensioni estremamente piccole delle particelle disperse rendono le nanoemulsioni di considerevole interesse per un campo particolarmente ampio di applicazioni nell'industria farmaceutica, cosmetica, alimentare e in altri settori. EniTecnologie sta assumendo un ruolo pionieristico nello sviluppo di applicazioni delle nanoemulsioni nell'industria petrolifera (Del Gaudio *et al.*, 2006).

Esistono due strade generali che permettono la formazione delle nanoemulsioni. La prima si basa su una agitazione meccanica a energia molto elevata (per es., ultrasonicazione; Landfester *et al.*, 1999) che, in presenza dei tensioattivi adatti, è in grado di produrre emulsioni con una dimensione media delle gocce di poco inferiore a 1 μm, sebbene la distribuzione delle dimensioni delle particelle possa essere molto lontana dalla monodispersità. Queste nanoemulsioni, pertanto, sono raramente dotate di stabilità prolungata, il che limita il campo delle loro possibili applicazioni. La seconda strada sfrutta tecniche che permettono di ottenere nanoemulsioni immettendo contenuti energetici modesti, basate su autoemulsificazioni o inversioni di fase. Queste tecniche permettono di ottenere nanoemulsioni invertendo un'adatta emulsione, portandola cioè da emulsione di olio in acqua a emulsione di acqua in olio, o viceversa. Per esempio, è possibile ottenere un'inversione di fase diluendo un'emulsione concentrata (Forgiarini *et al.*, 2001) o variando la temperatura (metodo PIT, Phase Inversion Temperature; Shinoda e Saito, 1968). Vari autori attribuiscono la formazione di una nanoemulsione alla presenza di una fase liquida cristallina durante l'inversione di fase (Izquierdo *et al.*, 2005), sebbene siano state preparate nanoemulsioni da sistemi che evitano del tutto le fasi liquide cristalline (Pons *et al.*, 2003).

A oggi mancano approcci generali per la formazione di nanoemulsioni. L'approccio PIT, per esempio, può essere utilizzato solo per una classe limitata di tensioattivi e la stabilità delle nanoemulsioni prodotte è estremamente sensibile alla temperatura. In anni recenti è stata dedicata un'attenzione crescente alla comprensione dei meccanismi dei processi coinvolti nei diversi metodi di preparazione delle nanoemulsioni, allo scopo di sviluppare tecniche generali più semplici e più affidabili.

Il processo a basso contenuto di energia sviluppato presso EniTecnologie si basa sul fatto che l'inversione di fase viene prodotta in un sistema caratterizzato da un valore di tensione interfacciale molto basso, e genera nanoemulsioni monodisperse sotto un'agitazione molto blanda. La riproducibilità di questo processo permette di ottenere nanoemulsioni caratterizzate da gocce molto piccole estremamente stabili allo stoccaggio (più di sei mesi a temperatura ambiente), alla centrifugazione (stabili a 5.000 *g* per 15 minuti) e alla temperatura (le formulazioni resistono per un'ora o più fino a 100 °C).

Questo metodo permette di preparare nanoemulsioni con frazioni di fase dispersa fino al 35% che contengono il 10% o più di additivi dispersi. Per esempio, sono state preparate nanoemulsioni di acqua in olio con il 20% di fase acquosa, contenenti il 15% in peso di un tipico inibitore di incrostazioni inorganiche usato in campo petrolifero (acido fosfinopolicarbossilico). A causa delle piccole dimensioni della fase dispersa, queste composizioni passano prontamente attraverso la roccia di giacimento senza filtrazione, e pertanto rappresentano un veicolo per introdurre nel giacimento additivi chimici solubili in acqua, senza dover introdurre grandi volumi d'acqua. Questo è importante perché riduce, per un pozzo

trattato, il tempo necessario per recuperare il tasso originario di produzione petrolifera a seguito del trattamento. Inoltre questa applicazione risulta interessante per il trattamento dei giacimenti che contengono fasi minerali sensibili all'acqua, perché la nanoemulsione di acqua in olio è in grado di distribuire l'additivo solubile in acqua in una fase continua idrocarburica.

Un'altra applicazione potenzialmente importante riguarda l'introduzione di un additivo chimico all'interno dei condotti, per esempio per il controllo della precipitazione di solidi, della corrosione, ecc. In molte situazioni è necessario aggiungere ai fluidi di produzione più di un additivo. Quando questi additivi risultano tra loro incompatibili, sia per le loro solubilità in olio e in acqua, sia perché possono essere coinvolti in reazioni chimiche (per esempio, reazioni acido/base), sorgono considerevoli problemi operativi ed economici. In molti casi, per esempio in situazioni offshore, le strutture per lo stoccaggio di composti chimici possono essere limitate, oppure può esistere un'unica linea disponibile per portare gli additivi all'oleodotto. Le nanoemulsioni sembrano offrire una soluzione ideale a questo problema. Infatti, il fatto che fase dispersa e fase continua interagiscano molto poco permette di caricare nelle due fasi anche additivi chimicamente incompatibili senza compromettere l'eccellente stabilità e resistenza delle nanoemulsioni alla scrematura, alla sedimentazione e all'azione meccanica. Le nanoemulsioni sono quindi in buona posizione per diventare una delle prime nanotecnologie a trovare applicazione nell'industria petrolifera.

Bibliografia citata

Alvarado A. (2003) *View of flow assurance issues*, in: *Flow assurance. A holistic approach*, Houston (TX), 15-16 May.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2000) *Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products - IP 143/01*, ASTM D-6560.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2001a) *Book of standards*, v.5.01, *Standard test method for insolubles in used lubricating oils*, ASTM D-893-97.

ASTM (American Society for Testing and Materials) (2001b) *Book of standards*, v.5.01, *Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum-derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method*, ASTM D2007-01.

Bertero L. *et al.* (1994) *An innovative wav to produce and transport heavv oil through dispersion in water: laboratory study and field test results*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers 69th annual technical conference and exhibition*, New Orleans (LA), 25-28 September, SPE 28543.

Bidmus H.O., Mehrotra A.K. (2004) *Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures*, «Industrial & Engineering Chemistry Research», 43, 791-803.

Binks B.P. (2002) *Particles as surfactants-similarities and differences*, «Current Opinion in Colloid & Interface Science», 7, 21-41.

Borghi G.P. *et al.* (2005) *In-depth investigation on wax deposition mechanisms*, in: *Proceedings of the Offshore Mediterranean conference and exhibition*, Ravenna (Italy), 16-18 March.

Cimino R. *et al.* (1995) *Solubility and phase behaviour of asphaltenes in hydrocarbon media*, in: Sheu E.Y., Mullins O.C. (editors) *Asphaltenes. Fundamentals and applications*, New York, Plenum Press, 97-130.

Correra S. (2004a) *Stepwise construction of an asphaltene precipitation model*, «Petroleum Science and Technology», 22, 943-959.

Correra S. (2004b) *A new perspective on wax deposition*, in: *Proceedings of the International conference on heavy organic deposition*, San José del Cabo (CA), 14-18 November.

Correra S. *et al.* (2005) *Estimation of the solvent power of crude oils measurements*, «Industrial and Engineering Chemistry Research», 44, 9307-9315.

Del Gaudio L. *et al.* (2006) *A low energy method for water-in-oil nano-emulsion preparation*, in: *Proceedings of the World congress on emulsions*, Lyon (France), 3-6 October.

Dinsmore A.D. *et al.* (2002) *Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles*, «Science», 298, 1006-1009.

Espinat D., Ravey J.C. (1993) *Colloidal structure of asphaltene solutions and heavy-oil fractions studied by small-angle neutron and X-ray scattering*, in: *Proceedings of the Society of Petroleum Engineers international symposium on oilfield chemistry*, New Orleans (LA), 2-5 March, SPE 25187.

Evans D.F., Wennerström H. (1994) *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet*, Cambridge, VCH.

Fasano A. *et al*. (2004) *Mathematical models for waxy crude oils*, «Meccanica», 39, 441-482.

Forgiarini A. *et al.* (2001) *Formation of nano-emulsions by low-energy emulsifications methods at constant temperature*, «Langmuir», 17, 2076-2083.

Hirschberg A. *et al.* (1984) *Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation*, «Society of Petroleum Engineers Journal», 24, 283-293.

Izquierdo P. *et al.* (2005) *The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method*, «Journal of Colloid and Interface Science», 285, 388-394.

Landfester K. *et al.* (1999) *Formulation and stability mechanism of polymerizable miniemulsions*, «Macromolecules», 32, 5222-5228.

Létoffé J.-M. *et al.* (1995) *Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermomicroscopy*, «Fuel», 74, 810-817.

Marruffo F. *et al.* (1998) *Orimulsion. A clean and abundant energy source*, in: *Proceedings of the 17th congress of the World Energy Council*, Houston (TX), 13-18 September.

Melle S. *et al.* (2005) *Pickering emulsions with controllable stability*, «Langmuir», 21, 2158-2162.

Merino-Garcia D., Correra S. (2006) *Kinetics of waxy gel formation from batch experiments*, in: *Proceedings of the 7th International conference on petroleum phase behaviour and fouling*, Asheville (NC), 25-29 June.

Nellensteyn F.I. (1938) *The colloidal structure of bitumens*, in: Dunstan A.E. (managing editor) *The science of petroleum. A comprehensive treatise of the principles and practice of the production, refining, transport and distribution of mineral oil*, London, Oxford University Press, 6v.; v.IV.

Pickering S.U. (1907) *Emulsions*, «Journal of the Chemical Society», 91, 2001-2021.

Pons R. *et al.* (2003) *Formation and properties of miniemulsions formed by microemulsions dilution*, «Advances in Colloid and Interface Science», 106, 129-146.

Porte G. *et al.* (2003) *Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation*, «Langmuir», 19, 40-47.

Ramsden W. (1903) *Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (obsservations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation). Preliminary account*, in: «Proceedings of the Royal Society of London», 72, 156-164.

SALAGER J.L. *et al.* (2001) *Heavy hydrocarbon emulsions*, in: Sjöblom J. (edited by) *Encyclopedic handbook of emulsion technology*, New York, Marcel Dekker.

SHINODA K., SAITO H. (1968) *The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane and nonionic surfactant*, «Journal of Colloid and Interface Science», 26, 70-74.

TAYLOR P., OTTEWILL R.H. (1994) *The formation and ageing rates of oil-in-water miniemulsions*, «Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects», 88, 303-316.

VENKATESAN R. *et al.* (2005) *The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions*, «Chemical Engineering Science», 60, 3587-3598.

VIGNATI E. *et al.* (2003) *Pickering emulsions: interfacial tension, colloid layer, morphology, and trapped-particle motion*, «Langmuir», 19, 6550-6656.

VIGNATI E. *et al.* (2005) *Wax crystallization and aggregation in a model crude oil*, «Journal of Physics. Condensed Matter», 17, 3651-3660.

VISINTIN R.F.G. *et al.* (2005) *Reological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels*, «Langmuir», 21, 6240-6249.

YEN T.F., CHILINGARIAN G.V. (edited by) (1994) *Asphaltenes and asphalts*, Amsterdam, Elsevier.

THOMAS LOCKART

Eni - Divisione E&P
San Donato Milanese, Milano, Italia

SEBASTIANO CORRERA

Eni - Divisione E&P
San Donato Milanese, Milano, Italia

3.2.2 Colloidi polimerici e loro interfacce

Dispersioni colloidali di materiali polimerici

I colloidi e la loro importanza

La fase dispersa di un sistema colloidale è costituita da particelle così piccole che il loro moto principale è di tipo diffusivo, il cosiddetto *moto browniano*, che è il risultato delle collisioni tra le particelle e le molecole che formano la fase continua. Il limite superiore delle dimensioni delle particelle colloidali è, tipicamente, circa 1 μm e può essere definito in modo da escludere qualsiasi influenza delle forze gravitazionali e inerziali sul moto delle particelle. A parte il moto browniano, forze di varia origine, quali la forza elettrostatica, quella dispersiva e quella viscosa, contribuiscono a determinare il comportamento delle dispersioni colloidali e le loro caratteristiche uniche. Le complesse interazioni tra queste forze determinano l'evoluzione di una specifica dispersione colloidale, che può avere luogo su scale temporali che vanno dai secondi fino agli anni. Per questo motivo trattare le dispersioni colloidali è, al tempo stesso, tanto difficile e tanto interessante.

Come discusso nel paragrafo 3.2.1, i colloidi occupano un ruolo fondamentale nell'industria petrolifera, a partire dai processi estrattivi per arrivare fino ai vari processi dell'industria petrolchimica. I colloidi coinvolti possono essere di natura diversa, per esempio asfalteni, acqua o cere disperse in petrolio, oppure dispersioni di petrolio in acqua. Più in generale, però, i colloidi sono presenti in molti altri sistemi: essi possono essere preparati da una grande varietà di materiali organici e inorganici come l'oro, la silice, il nero di carbonio, gocce in emulsione, polimeri, e possono anche esistere in natura sotto forma di argille o proteine. Le particelle colloidali, inoltre, possono avere varie forme, come quella di un'asticella o quella di una lastrina, anche se in questa sede ci occuperemo in particolare di particelle sferiche.

L'intento di questo paragrafo è quello di offrire una panoramica generale del comportamento delle dispersioni colloidali per quanto riguarda la stabilità, la morfologia e la cinetica di aggregazione e di rottura. La maggior parte delle nozioni che verranno discusse hanno validità generale per tutti i colloidi ma, a causa della grande varietà di questi sistemi, conviene, a scopo illustrativo, focalizzarsi sul caso dei colloidi polimerici. Le loro proprietà sono infatti le più vicine a quelle delle dispersioni di particelle solide in fase liquida che si incontrano tipicamente nell'industria petrolifera. Inoltre, i colloidi polimerici sono stati oggetto di approfondite ricerche pubblicate nella letteratura scientifica, che hanno permesso di ottenere un gran numero di risultati teorici e sperimentali, alcuni dei quali discuteremo nel seguito.

I polimeri possono essere sintetizzati direttamente dagli idrocarburi e offrono una grande quantità di proprietà che li rendono adatti per varie applicazioni di uso quotidiano. Questa è stata la ragione che ha motivato il desiderio di produrre polimeri con proprietà molto specifiche, e che ha avuto come effetto lo sviluppo di numerosi processi di polimerizzazione che sono stati ampiamente applicati nell'industria per produrre materiali destinati ai più vari settori di mercato. In alcuni dei processi più efficienti il materiale polimerico si trova a un certo stadio in uno stato colloidale. Controllare le proprietà colloidali di questi sistemi è fondamentale per determinare le proprietà finali del materiale prodotto. In alcune applicazioni lo stato colloidale deve essere mantenuto, perché il materiale viene utilizzato direttamente in questa forma, mentre in altre applicazioni il colloide rappresenta uno stato intermedio che successivamente deve essere trasformato in una polvere polimerica. In tutti i casi, è utile anzitutto descrivere brevemente il modo in cui vengono prodotti i colloidi polimerici e, successivamente, identificare i fattori che influenzano il loro comportamento colloidale e quindi i loro trattamenti successivi.

Processi per produrre colloidi polimerici

Le dispersioni di particelle polimeriche, solitamente denominate *lattici*, possono essere prodotte mediante vari processi di polimerizzazione eterogenea. Tra i vantaggi di questi processi, confrontati con i corrispondenti processi omogenei, vi è la possibilità di controllare meglio la temperatura, ottenere un prodotto molto uniforme e raggiungere conversioni finali estremamente elevate. In molti casi non è necessario alcun solvente organico, né alcuna operazione di stripping per rimuovere il monomero residuo.

Inizialmente il monomero è disperso sotto forma di gocce nel liquido, tipicamente una fase acquosa sotto agitazione, e viene stabilizzato da opportune molecole tensioattive o emulsionanti.

Qui di seguito vengono discusse brevemente le proprietà fondamentali dei quattro principali processi eterogenei di polimerizzazione (in dispersione, per precipitazione, in sospensione e in emulsione).

Polimerizzazione in dispersione

In questo processo, sia il monomero che l'iniziatore sono solubili in fase liquida e pertanto la polimerizzazione ha inizio in condizioni omogenee. Il polimero che si forma, tuttavia, non è solubile in fase acquosa e nuclea in una fase separata, provocando in questo modo la formazione di particelle polimeriche. L'iniziatore e i monomeri sono solubili nel polimero e rigonfiano le particelle, che diventano la principale sede di polimerizzazione, la quale produce una dispersione di particelle con diametro di circa 0,1-10 μm. Le particelle devono essere stabilizzate rispetto alla coagulazione e ciò viene tipicamente ottenuto utilizzando dei tensioattivi non-ionici, cioè mediante un meccanismo di stabilizzazione sterica.

Polimerizzazione precipitativa

La polimerizzazione precipitativa ha inizio per via omogenea, esattamente come la polimerizzazione in dispersione,

poiché sia il monomero che l'iniziatore sono solubili in fase liquida; essi non sono però solubili in fase polimerica. Quest'ultima a sua volta è insolubile nella fase liquida, e quindi precipita da questa, nucleando e coagulando in modo solitamente incontrollato, provocando la formazione di particelle irregolari e polidisperse.

Polimerizzazione in sospensione

In questo caso il monomero è disperso in acqua in forma di particelle di dimensioni microniche stabilizzate da un emulsionante. La dimensione delle gocce è fondamentalmente determinata dalla velocità di agitazione, e velocità di taglio uniformi nel reattore permettono la produzione di popolazioni di particelle stabili e monodisperse, di dimensioni solitamente maggiori di 1 μm. L'aggiunta di un iniziatore solubile nel monomero fa sì che la polimerizzazione avvenga all'interno delle goccioline di monomero, e queste pertanto agiscono come dei piccoli reattori in massa. La reazione viene completata nel momento in cui le gocce di monomero sono completamente convertite in polimero. La solubilità del polimero nel suo monomero determina la morfologia finale e le caratteristiche superficiali delle particelle. Se la solubilità è scarsa, come nel caso del polivinilcloruro, il polimero precipita all'interno delle gocce di monomero, e in questo modo si formano delle particelle irregolari e porose. Al contrario, se la solubilità è buona, come nel caso del polistirene, il polimero viene rigonfiato dal suo monomero e in questo modo si ottiene una morfologia omogenea della particella finale, con una superficie esterna liscia.

Polimerizzazione in emulsione

Questo è il processo di polimerizzazione attualmente più utilizzato nelle applicazioni industriali. Il monomero viene disperso in fase liquida (acquosa) in forma di gocce (1-10 μm) stabilizzate da emulsionanti, mentre l'iniziatore è solubile in fase acquosa. La polimerizzazione di conseguenza ha inizio nella fase acquosa, dove gli oligomeri in crescita diventano rapidamente troppo idrofobi, e tendono a nucleare come fase separata. Ciò può avvenire attraverso un classico processo di nucleazione omogenea, oppure, in presenza di micelle di tensioattivo, attraverso una nucleazione micellare, che porta alla formazione di particelle primarie stabilizzate dal tensioattivo, di dimensione dell'ordine di pochi nanometri. Queste crescono per effetto della polimerizzazione dei monomeri trasportati attraverso la fase acquosa dalle grosse gocce di monomero, che agiscono quindi da serbatoi di monomero, fino a che esse vengono completamente consumate. Le dimensioni delle particelle prodotte mediante polimerizzazione in emulsione sono nell'ordine di 50-500 nm. La polimerizzazione in emulsione può essere effettuata anche in completa assenza di emulsionanti o tensioattivi. In questo caso gli oligomeri nucleano in fase acquosa e si aggregano per formare delle particelle più grandi (nucleazione omogenea). Il frammento di iniziatore solubile in acqua, che costituisce il gruppo terminale di una catena oligomerica, tende a rimanere sulla superficie esterna delle particelle offrendo in questo modo una stabilizzazione nei confronti di ulteriori coagulazioni. In questo caso le dimensioni finali delle particelle sono nell'ordine di 100-500 nm. Uno svantaggio della polimerizzazione in emulsione condotta in assenza di tensioattivo è rappresentato dal fatto che il processo deve essere condotto a una frazione volumetrica di monomero inferiore. Un'altra possibilità interessante è rappresentata dalla cosiddetta polimerizzazione in miniemulsione, in cui le gocce di monomero hanno una dimensione iniziale di 100 nm e sono stabilizzate termodinamicamente attraverso l'aggiunta, oltre che dei tensioattivi, di piccole quantità di molecole insolubili in acqua. La polimerizzazione ha inizio direttamente nelle gocce di monomero grazie all'aggiunta di un iniziatore solubile nel monomero e sotto questo aspetto è simile alla polimerizzazione in sospensione. Tuttavia i tempi di reazione sono qui più rapidi e la polimerizzazione in miniemulsione consente di polimerizzare anche monomeri estremamente idrofobi, che non subiscono la normale polimerizzazione in emulsione.

Lavorazione dei colloidi polimerici

Un aspetto fondamentale nel determinare il comportamento di un colloide polimerico sia durante la sua preparazione, come discusso sopra, sia durante le operazioni di lavorazione che precedono le applicazioni finali, risiede nella sua stabilità nei confronti dei fenomeni di aggregazione. Uno dei fattori più importanti per la stabilità colloidale è rappresentato dalla composizione chimica della superficie della particella. Tra i metodi specifici adottati per impedire alle particelle di aggregarsi, vi sono l'aggiunta di tensioattivi ionici e non-ionici, l'autoassemblaggio delle code di catene polimeriche cariche originate dall'iniziatore, o anche l'aggraffaggio di stabilizzanti sulla superficie. Inoltre, la solubilità in fase acquosa dei vari monomeri, oligomeri e catene polimeriche che possono adsorbirsi sulla superficie delle particelle, influenza in maniera notevole la composizione superficiale e quindi anche la stabilità di queste. A seconda dell'applicazione specifica per cui viene progettato il colloide polimerico, vengono richiesti diversi livelli di stabilità nei confronti dell'aggregazione, come viene discusso di seguito utilizzando due esempi in cui le esigenze specifiche di stabilità suggeriscono diversi meccanismi di stabilizzazione. Questi meccanismi sono trattati in dettaglio più avanti nella discussione sulla stabilità dei colloidi. Di seguito vengono riportati due esempi di lavorazione di colloidi polimerici.

Formazione di film: coating della carta

I lattici polimerici o copolimerici preparati per applicazioni di coating (ricopertura superficiale) della carta fanno uso di monomeri stirenici, butadienici e acrilici, con vari modificanti aggiunti per migliorarne il comportamento e la stabilità. Per capire perché la stabilità sia così importante per il coating, bisogna prendere in considerazione le condizioni in cui si svolge il processo. La carta che deve essere ricoperta viene preparata in lunghi veli che durante l'operazione di coating passano ad alta velocità attraverso varie aperture strette e lame che sottopongono il materiale a sforzi di taglio molto elevati. Il lattice viene spalmato in modo da ricoprire la carta grazie all'azione di queste lame. Per impedire l'aggregazione e l'accumulo di materiale polimerico in prossimità delle lame, il lattice deve essere stabile a sforzi di taglio corrispondenti a gradienti di velocità fino a 10^4-10^6 s^{-1}. Per poter impartire al lattice stabilità in condizioni tanto estreme, si applicano delle combinazioni accuratamente calibrate di meccanismi di stabilizzazione basati su tensioattivi elettrostatici e sterici.

Aggregazione di lattici per estrusione

Un'area di applicazione di materiali polimerici preparati mediante polimerizzazione in emulsione è rappresentata dai processi di estrusione e stampaggio; tuttavia, per poter alimentare il polimero a un estrusore, le piccole particelle colloidali devono dapprima essere separate dalla fase liquida. Il modo più semplice per farlo consiste nell'aggregarle in cluster

più grandi di dimensioni nell'ordine di 50 μm-1 mm, che possono essere raccolti per sedimentazione, filtrazione o centrifugazione. Questi processi di aggregazione sono condotti in grossi recipienti sottoposti ad agitazione meccanica in cui il lattice è miscelato con un adatto agente coagulante. Di conseguenza il lattice deve essere sufficientemente stabile da non coagulare nel reattore di polimerizzazione, ma non può essere troppo stabile perché altrimenti la sua aggregazione nel coagulatore successivo non sarebbe possibile. Questi vincoli sono tali da richiedere l'impiego di un meccanismo di stabilizzazione elettrostatica, che impartisce una stabilità sufficiente nel processo di polimerizzazione, ma tale da poter poi essere diminuita significativamente nel coagulatore variando opportunamente la concentrazione elettrolitica

Stabilità dei colloidi: effetti cinetici e termodinamici

Colloidi liofili e liofobi

I colloidi liofili e liofobi (i quali, se il solvente è acqua, vengono detti rispettivamente idrofili e idrofobi) mostrano una stabilità colloidale differente, che è di natura termodinamica nel primo caso e di natura cinetica nel secondo. Un semplice esperimento illustra questo punto: dopo aver aggregato un lattice liofobo e aver separato la massa di polimero è quasi impossibile ridisperdere il materiale nel solvente. Ciò è invece possibile, in condizioni adatte, con un materiale liofilo, come la gelatina o i cristalli di una proteina. La superficie dei colloidi liofili è solvatata, cioè circondata da molecole di solvente (acqua), e ciò impartisce al sistema una variazione di energia libera totale negativa (ovvero una tensione superficiale interfacciale negativa) a seguito della sua dispersione, che ha come effetto la produzione di uno stato termodinamicamente stabile. I colloidi liofili possono essere considerati come delle macromolecole complesse, tutte le parti delle quali interagiscono con il solvente, e l'idratazione spesso consiste nell'adsorbimento diretto di molecole d'acqua in corrispondenza dei gruppi polari di tutta la macromolecola. Tuttavia, è possibile modificare la capacità solvente dei siti liofili in modo da costringere il colloide ad abbandonare le condizioni di equilibrio e a subire perciò una separazione di fase.

Nel caso dei colloidi liofobi invece, la variazione di energia libera totale nel sistema a seguito della dispersione è positiva (tensione superficiale interfacciale positiva) e perfino nel caso di particelle molto piccole la maggior parte del materiale rimane in uno stato di *bulk* che non interagisce con le molecole di solvente. Poiché i colloidi liofobi preferiscono termodinamicamente lo stato di *bulk*, essi sono intrinsecamente instabili e cercano sempre di evolvere verso tale stato. L'unica possibilità per renderli stabili è, in questo caso, quella di ritardare tale processo, introducendo una barriera che impedisca l'aggregazione delle particelle.

Stabilità cinetica

Come detto in precedenza, l'energia termica ($k_B T$, dove k_B è la costante di Boltzmann), sotto forma di moto browniano, induce delle collisioni tra le particelle, che provocano aggregazione. La stabilizzazione cinetica può essere ottenuta creando una barriera energetica che sia sufficientemente grande rispetto all'energia termica, come mostrato schematicamente nella **fig. 1**.

Due meccanismi di stabilizzazione sono utilizzati in prevalenza. Nel primo la superficie della particella viene caricata

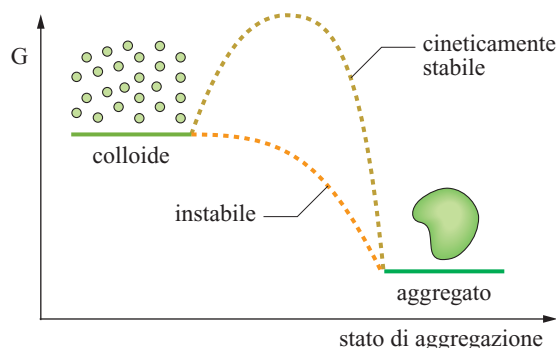



fig. 1. L'aggiunta di una barriera energetica (G è l'energia libera di Gibbs) ritarda l'aggregazione del colloide a formare lo stato di *bulk*, termodinamicamente preferito. La barriera può essere ottenuta sfruttando interazioni elettrostatiche o steriche.

elettricamente, creando in questo modo delle forze elettrostatiche repulsive. Il secondo meccanismo coinvolge l'aggiunta sulla superficie della particella di strati di polimero non-ionico che siano dotati di una qualche affinità per il liquido e per la fase colloidale e che impediscano alle particelle di avvicinarsi troppo tra loro, ingenerando in questo modo un meccanismo di stabilizzazione sterica. La combinazione di interazioni repulsive elettrostatiche e steriche impartisce una stabilità notevolmente superiore a quella che si può ottenere utilizzando un solo meccanismo.

Forze e potenziali interparticellari

Forze dispersive

Le forze dispersive hanno carattere fortemente attrattivo. Le molecole che costituiscono le particelle di polimero tipicamente non possiedono dipoli permanenti. Tuttavia, in esse sono presenti dei dipoli fluttuanti dovuti alla radiazione elettromagnetica di fondo, la cui entità dipende dalla polarizzabilità molecolare. Questi dipoli interagiscono con i dipoli indotti nelle molecole circostanti, provocando l'insorgere di forze attrattive a corto raggio, comunemente dette *forze di van der Waals*, mentre la sovrapposizione molecolare è impedita dalla forte repulsione che si sviluppa sulle scale di lunghezza delle nuvole elettroniche degli atomi. Il potenziale di dispersione ($V_{dispersione}$) che governa le attrazioni tra due particelle colloidali può essere calcolato considerando l'interazione esistente tra tutte le molecole presenti nella prima particella e tutte quelle della seconda particella, e trascurando l'effetto delle molecole circostanti, mediante le seguenti espressioni:

$$V_{dispersione} = -\frac{A}{\pi^2}\int_{V_1}\int_{V_2}\frac{d\boldsymbol{x}_1 d\boldsymbol{x}_2}{r^6}$$

$$r^2 = (\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2)\cdot(\boldsymbol{x}_1 - \boldsymbol{x}_2)$$

$$A = \frac{3}{8}k_B T\sum_{n=0}^{\infty}\left[N\alpha(i\xi_n) - \bar{N}\bar{\alpha}(i\xi_n)\right]^2$$

dove A è la costante di Hamaker, che tiene conto dell'effetto delle proprietà del materiale, mentre i vettori posizione $\boldsymbol{x}$ e la distanza interparticellare r definiscono la geometria del sistema. L'espressione fornita sopra per la costante di Hamaker si applica a particelle immerse in un fluido di polarizzabilità differente, dove N rappresenta il numero di molecole che

contribuiscono al potenziale e $\alpha(i\xi_n)$ è la loro polarizzabilità, mentre $\bar{N}$ e $\bar{\alpha}(i\xi_n)$ sono le stesse quantità, ma riferite al fluido circostante.

Le due geometrie più comuni per le quali sono state ottenute espressioni analitiche esatte del potenziale di dispersione sono quella dei piatti paralleli semiinfiniti, per cui il potenziale prende la forma:

$$V_{dispersione}(r) = -\frac{A}{12\pi r^2}$$

e quella di due particelle sferiche identiche di raggio a, per la quale si ha:

$$V_{dispersione}(r) = -\frac{A}{6}\left[\frac{2a^2}{r^2-4a^2}+\frac{2a^2}{r^2}+\ln\left(\frac{r^2-4a^2}{r^2}\right)\right]$$

Sebbene queste semplici equazioni riescano a mettere in evidenza il carattere relativamente a lungo raggio dell'attrazione tra le particelle, l'accuratezza di questo approccio è limitata dall'ipotesi che tra le molecole agiscano delle semplici interazioni additive, ipotesi che non tiene conto della repulsione a cortissimo raggio. Risultati migliori si ottengono impiegando la teoria del continuo, che include interazioni a molti corpi tra le molecole polarizzate. Questa teoria poggia sul concetto di permettività dielettrica dipendente dalla frequenza come proprietà centrale del materiale, ed è basata sulle equazioni di Maxwell. Soluzioni per le geometrie e le situazioni di interesse nella scienza dei collodi, sebbene piuttosto complicate, sono comunque disponibili. Qui di seguito ci si riferirà spesso alle espressioni analitiche riportate sopra poiché, in ragione della loro estrema semplicità, permettono di essere trattate analiticamente, pur mantenendo le caratteristiche qualitative delle espressioni più accurate.

Forze elettrostatiche

Le forze elettrostatiche tra due particelle sferiche sono tipicamente repulsive e, in condizioni adatte, sono in grado di bilanciare le forze dispersive di attrazione, così da produrre una dispersione colloidale stabile. L'origine delle cariche sulle particelle colloidali responsabili delle forze elettrostatiche può essere di vario tipo. Esse possono essere dovute al fatto che il materiale stesso possiede dei gruppi superficiali in grado di assumere una carica, come avviene per esempio nel caso della silice, oppure alla presenza di gruppi terminali del polimero introdotti durante la polimerizzazione, che possono dare origine a una carica, oppure ancora possono essere causate dall'adsorbimento di tensioattivi ionici in superficie.

Quando si prende in considerazione la soluzione elettrolitica che circonda una superficie carica, è possibile distinguere due regioni, in funzione della mobilità dei controioni in prossimità della superficie. Nello strato compatto interno, profondo pochi nanometri, i controioni sono legati alle cariche superficiali e non si possono muovere. A distanze maggiori il moto termico diffusivo dei controioni prevale fino al punto in cui l'effetto della presenza della superficie carica svanisce e si ottiene un'elettroneutralità locale. Questo strato più esterno, solitamente chiamato *strato diffuso*, costituisce, insieme con lo strato interno, il doppio strato elettrico che caratterizza il comportamento delle superfici cariche nelle soluzioni elettrolitiche. La concentrazione dei controioni e, pertanto, il potenziale elettrico nel doppio strato possono essere descritti mediante opportuni bilanci di massa e carica.

Prendendo come esempio le superfici carbossilate, la carica superficiale σ è correlata al potenziale superficiale ψ_s tramite la seguente relazione, che contiene la costante di dissociazione, K, del gruppo carbossilico:

$$\sigma = -\frac{e\Gamma_{tot}}{1+a_H\exp\left(-\frac{e\psi_s}{k_BT}\right)\Big/K}$$

dove Γ_{tot} è la densità totale di siti che possono assumere una carica, cioè in questo caso i gruppi carbossilici, e la carica elementare e a_H la concentrazione del controione nella soluzione. Questa equazione descrive la relazione che lega la carica e il potenziale dello strato interno.

Gli ioni, di concentrazione n, nella porzione diffusiva del doppio strato sono soggetti a moto termico e seguono la distribuzione di Boltzmann:

$$n = n_b\exp\left[-ez\psi_s/\left(k_BT\right)\right]$$

dove n_b è la concentrazione ionica nella massa del fluido e z è la valenza ionica. Sostituendo questa relazione nell'equazione di Poisson per lo strato diffusivo, si ottiene la seguente equazione nonlineare di Poisson-Boltzmann:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial\psi}{\partial r} = \frac{2ezn_b}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\operatorname{senh}\left[ez\psi/\left(k_BT\right)\right]$$

(dove $\varepsilon_r\varepsilon_0$ è la permettività) utilizzata come approssimazione dell'intero strato elettrico nella teoria di Gouy-Chapman, in cui l'esistenza dello strato interno è ignorata. Poiché non esistono soluzioni analitiche per questa equazione, sono state sviluppate varie soluzioni approssimate; una soluzione ragionevole, accurata entro un errore del 5% se il termine $\varkappa a$ (v. poco oltre) è maggiore di 0,5, è data da:

$$\sigma = -\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\varkappa k_BT}{ez}\cdot\left\{\operatorname{senh}\left[e\psi_s/\left(2k_BT\right)\right]+\frac{2}{\varkappa a}\tanh\left[e\psi_s/\left(4k_BT\right)\right]\right\}$$

Il parametro adimensionale che determina la carica superficiale nella porzione diffusiva del doppio strato è rappresentato da $\varkappa$, il cui inverso, indicato in genere come *lunghezza di Debye*, rappresenta la distanza a cui la concentrazione dell'elettrolita è significativamente influenzata dalla presenza della superficie carica, e che solitamente viene identificato con lo spessore dello strato diffusivo. Esso è dato da:

$$\varkappa = \sqrt{\frac{2N_Ae^2I}{\varepsilon_r\varepsilon_0k_BT}}$$

dove $I=\Sigma_k z_k^2 n_k/2$ rappresenta la forza ionica della soluzione e N_A il numero di Avogadro.

Quando due corpi carichi si avvicinano, i rispettivi doppi strati si sovrappongono, generando un potenziale interattivo repulsivo. Tale potenziale può essere calcolato dalla soluzione del modello del doppio strato descritto sopra. Per esempio, nel caso di due sfere uguali di raggio a, il potenziale repulsivo in funzione della distanza tra le due sfere, r, può essere calcolato dalla seguente espressione approssimata valida per potenziali superficiali bassi:

$$V_{elettrostatico}(r) = 2\pi a\varepsilon_r\varepsilon_0\psi_s\ln\left[1+\exp\left(-\varkappa r\right)\right]$$

Questa equazione sottolinea la forte dipendenza del potenziale di interazione elettrostatica dalla forza ionica della

soluzione, mediante la lunghezza di Debye $\varkappa^{-1}$. Se le concentrazioni ioniche sono molto basse nel *bulk* del fluido, a seconda anche dell'entità del potenziale (carica) superficiale, dispersioni di particelle cariche possono essere stabili cineticamente per diversi anni. Tuttavia, al crescere della forza ionica della soluzione, la lunghezza di Debye diminuisce, e ciò significa che la presenza della superficie carica viene avvertita a distanze inferiori. Questo fenomeno viene spesso indicato come *compressione del doppio strato* ed è tipicamente responsabile dell'aggregazione di colloidi stabilizzati elettrostaticamente.

Forze dovute a macromolecole solubili (tensioattivi)

Nelle dispersioni colloidali polimeriche sono spesso presenti delle macromolecole solubili. Durante la polimerizzazione, in funzione della solubilità del monomero, viene prodotta una piccola quantità di oligomeri che si adsorbono sulla superficie delle particelle polimeriche. Spesso vengono aggiunti al lattice dei tensioattivi per migliorarne la stabilità. L'effetto che tali polimeri solubili hanno sulla stabilità della dispersione dipende dalle loro caratteristiche chimico-fisiche e dalla loro ripartizione tra fase liquida e superficie del polimero.

I tensioattivi ionici rappresentano un'ampia classe di oligomeri e polimeri solubili che si adsorbono sulla superficie del lattice con le loro code idrofobe e ne migliorano la stabilità grazie alle interazioni elettrostatiche provocate dalle loro teste cariche protese verso la soluzione. Questo meccanismo è generalmente di tipo repulsivo, come si è discusso precedentemente nel contesto delle forze elettrostatiche.

Dall'altro lato, i tensioattivi non-ionici possono mostrare interazioni repulsive o attrattive. Alcune macromolecole non si adsorbono sulla superficie del lattice ma rimangono in fase liquida, provocando generalmente l'insorgere di interazioni attrattive deboli o moderate tra le particelle. Altre invece si adsorbono sulla superficie del lattice irreversibilmente oppure in maniera almeno parzialmente reversibile. L'adsorbimento irreversibile può essere ottenuto tramite aggraffaggio sulla superficie mediante legami covalenti, oppure utilizzando, per esempio, un copolimero la cui coda liofoba si attacchi fermamente sulla superficie, mentre la coda liofila rimane in soluzione. Se la coda liofoba viene scelta in maniera appropriata, questo adsorbimento può essere considerato permanente. Nella maggior parte dei casi i tensioattivi non-ionici si adsorbono sulla superficie in corrispondenza di punti casuali lungo la loro catena, laddove altre sezioni rimangono ancora in soluzione per ragioni entropiche. In tutti questi sistemi, il ricoprimento della superficie e l'interazione delle macromolecole con il solvente determinano se le forze interparticellari sono attrattive o repulsive. Qui di seguito verranno discussi in dettaglio due casi specifici.

Forze di deplezione. Le macromolecole che non sono in grado di adsorbirsi e le particelle colloidali in dispersione tendono a realizzare una distribuzione spaziale omogenea al fine di minimizzare i gradienti di concentrazione. Le dimensioni e la configurazione spaziale di una catena macromolecolare sono date dal suo raggio di girazione R_g, mentre la dimensione di una particella colloidale sferica è data semplicemente dal suo raggio R. Nella maggior parte dei casi la particella colloidale è significativamente più grande della macromolecola. Pertanto, attorno a ciascuna particella colloidale possiamo identificare una guscio di spessore approssimativamente uguale a R_g, entro cui il centro di massa della macromolecola non è in grado di entrare. Se due particelle colloidali si avvicinano a una distanza minore di $2R_g$, come spesso accade per effetto del loro moto browniano, le macromolecole sono escluse da questa regione. Ciò provoca un aumento della pressione osmotica delle macromolecole, che si trovano confinate in un volume inferiore. Il volume escluso può tuttavia essere minimizzato portando tutte le particelle colloidali in condizioni di contatto più ravvicinato. Il risultato netto è che le macromolecole escluse creano un'attrazione effettiva tra le particelle, denominata *forza di deplezione* (*depletion*), la cui intensità dipende dal rapporto tra le dimensioni (R_g/R) corrispondente al volume escluso. In prima approssimazione, è possibile correlare il potenziale corrispondente a queste forze di deplezione alla densità numerica delle macromolecole per volume libero di dispersione, c_m^F in questo modo:

$$V_{deplezione} \approx k_B T c_m^F$$

I valori di questo potenziale attrattivo sono tipicamente dell'ordine di 1-5 $k_B T$. Si tratta pertanto di un'interazione relativamente debole che, quando sono presenti forze dispersive ed elettrostatiche, generalmente non gioca un ruolo significativo. La preparazione di colloidi aventi come uniche forze di interazione le forze di deplezione, ha permesso di mettere in evidenza alcuni fenomeni, come le separazioni di fase, che verranno discussi più avanti.

Stabilizzazione sterica. L'interazione tra due superfici che si avvicinano ricoperte da catene macromolecolari è regolata dalla concentrazione crescente delle catene nello spazio che separa le due superfici, che provoca un aumento della pressione osmotica. Questa esercita una forza normale alla superficie, il cui risultato è una repulsione netta tra le particelle. Svariati fattori influenzano queste interazioni.

La struttura spaziale di una macromolecola flessibile è determinata dalle sue interazioni con il solvente e può essere caratterizzata in modo molto semplice attraverso il cosiddetto *volume escluso di interazione di coppia*, v, il quale sta a significare, semplicemente, che esse non possono sovrapporsi. Nel cosiddetto stato theta $v=0$, le attrazioni dispersive tra i diversi segmenti della catena sono bilanciate dal volume escluso e il polimero si comporta quasi idealmente. In buoni solventi, per i quali $v>0$, le configurazioni disponibili alla catena sono ridotte dal volume escluso e il polimero si rigonfia per ridurre la sua accresciuta energia libera. Il rigonfiamento è però limitato dalla elasticità delle catene, da cui consegue il raggiungimento di uno stato rigonfiato di equilibrio. In cattivi solventi, ovvero nel caso in cui $v<0$, le catene collassano e occupano un volume inferiore, raggiungendo al limite la densità del polimero in massa.

La stabilità colloidale prodotta da macromolecole aggraffate sulla superficie del polimero o da copolimeri dotati di una ramificazione fortemente liofoba dipende soprattutto dallo spessore, ℓ, dello strato polimerico, dal volume escluso, v, e dal grado di ricoprimento superficiale, Φ_p. Le ramificazioni polimeriche libere si estendono entro la soluzione, e in solventi theta e buoni solventi esse tendono ad accrescere il loro volume disponibile allungandosi verso la soluzione. A bassi gradi di ricoprimento, $\Phi_p<1$, gli strati polimerici possono interpenetrarsi finché le superfici cominciano a comprimere le catene polimeriche in corrispondenza di separazioni nell'ordine di uno strato polimerico, ℓ. A gradi di ricoprimento maggiori, $1<\Phi_p<3$, questa repulsione già comincia a verificarsi a separazioni maggiori, intorno a 2ℓ. In cattivi solventi a bassi gradi di ricoprimento, $\Phi_p<1$, le catene possono mostrare un minimo attrattivo che, tuttavia, può scomparire quando il ricoprimento cresce a causa dei contributi elastici repulsivi. Le forze

dispersive comunemente presenti possono essere vinte per assicurare la stabilità colloidale variando opportunamente lo spessore dello strato polimerico. Questo deve semplicemente estendersi oltre il campo d'azione delle forze dispersive, il che significa che attaccando delle macromolecole abbastanza lunghe alla superficie della particella è possibile ottenere una stabilizzazione molto robusta. Se un sistema di questo tipo viene originariamente preparato in un buon solvente, l'aggregazione può, comunque, essere ottenuta rendendo il solvente cattivo per aggiunta di un adatto co-solvente, oppure variando la temperatura.

Le macromolecole adsorbite non irreversibilmente presentano proprietà sostanzialmente simili, in funzione del ricoprimento, dello spessore dello strato (che è proporzionale al peso molecolare) e della qualità del solvente, sebbene alcune delle loro caratteristiche siano abbastanza complesse. Prima di tutto, esse possono desorbire dalla zona che separa le particelle in avvicinamento, per evitare l'aumento della pressione osmotica che deriva dalla loro compressione. In secondo luogo, la parte terminale della macromolecola che non è adsorbita sulla superficie della particella di riferimento ed è protesa verso la soluzione, può adsorbirsi con la sua parte terminale libera su un'altra particella che abbia delle zone superficiali libere, pur mantenendosi attaccata alla particella di riferimento. Ciò determina la formazione di un legame tra le particelle, che viene chiamato *aggregazione a ponte*. Questi fattori addizionali sono particolarmente importanti in condizioni di basso ricoprimento, in cui vi sono zone di superficie che rimangono prive di polimero. Ciononostante, con dei buoni solventi o dei solventi theta, uno spessore sufficiente dello strato e un ricoprimento elevato, anche queste macromolecole adsorbite reversibilmente sono in grado di fornire una stabilità sufficiente alle particelle colloidali. In caso di cattivi solventi e a gradi di ricoprimento più bassi, tuttavia, le attrazioni dominano le interazioni, e quindi si osserva un'aggregazione. Il potenziale di interazione per le macromolecole attaccate è convenientemente descritto sotto forma di somma di un contributo osmotico e un contributo elastico.

Combinazione di forze di interazione e additività dei potenziali

Nella maggior parte delle applicazioni è presente una combinazione di forze di interazione tra le particelle polimeriche, non soltanto un tipo. Tutte queste forze devono essere opportunamente sommate per poter stimare il potenziale di interazione totale. Il metodo più semplice e più comunemente utilizzato è basato sulla cosiddetta teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), che ipotizza una semplice additività dei potenziali interattivi, data da:

$$V_{totale} = V_{dispersione} + V_{elettrostatico} + V_{elastico} + V_{osmotico} + V_{deplezione}$$

La versione originale di questa teoria è stata sviluppata per colloidi liofobi e incorpora il contributo di forze dispersive ed elettrostatiche. Le estensioni successive hanno preso in considerazione anche i contributi sterici espressi nei termini elastici e osmotici. Mentre l'ipotesi di additività sembra essere un'approssimazione adeguata quando si considerano le interazioni steriche e dispersive, la situazione è meno chiara quando si trattano le forze dispersive ed elettrostatiche, che sono entrambe di natura elettromagnetica; in questo caso è necessario sviluppare una descrizione più dettagliata del campo elettromagnetico. Ciononostante, espressioni dei potenziali interparticellari basate sulle argomentazioni semplificate descritte sopra sono in grado di fornire un utile strumento per comprendere il comportamento in termini di stabilità delle dispersioni colloidali.

Cinetica di aggregazione e rapporto di stabilità

La forma della curva del potenziale di interazione interparticellare controlla l'aggregazione di una dispersione colloidale. Nel caso in cui il potenziale abbia soprattutto un carattere repulsivo, l'aggregazione delle particelle è impedita, laddove invece un forte potenziale attrattivo a corto raggio provoca aggregazione. I legami tra le particelle nel contesto del processo di aggregazione qui considerato sono permanenti e irreversibili sulla scala di energie del moto browniano, cioè quella dell'energia termica, k_BT. Un potenziale attrattivo, pertanto, consente a due particelle qualsiasi che collidano a causa del loro moto browniano di formare un aggregato. Di conseguenza, la cinetica di aggregazione corrispondente tra due particelle primarie è la più rapida.

Nel caso in cui, oltre a quello attrattivo, sia presente un contributo repulsivo del potenziale interparticellare, la costante di velocità massima è ridotta di un fattore chiamato rapporto di stabilità di Fuchs, definito come il rapporto tra la costante di velocità di aggregazione più rapida e quella effettivamente osservata. I modi utilizzati per calcolare questo importante parametro verranno discussi in maggior dettaglio più avanti. Qui è sufficiente notare che il calcolo può essere eseguito sulla base dell'espressione del potenziale di interazione totale, del tipo di quella discussa nel paragrafo precedente. Il valore del rapporto di stabilità determina la scala temporale di aggregazione per una certa dimensione delle particelle e per una data concentrazione numerica di particelle primarie. In particolare, l'aumento del valore del rapporto di stabilità corrisponde a colloidi via via più stabili cineticamente.

Equilibrio, transizione di fase e separazione di fase

Il potenziale di interazione determina anche processi quali le transizioni di fase. Le condizioni che determinano se una dispersione colloidale possa o no raggiungere l'equilibrio termodinamico dipendono in maniera sostanziale dalla scala temporale dei processi fondamentali. L'aggregazione descritta nel paragrafo precedente è un esempio di processo distante dalle condizioni di equilibrio, poiché i legami tra un numero qualunque di particelle primarie sono sostanzialmente permanenti. La configurazione spaziale assunta dalle particelle a seguito dell'aggregazione non è in grado di risistemarsi in un'altra più favorevole dal punto di vista termodinamico. È una struttura 'congelata'.

D'altro canto, nel caso in cui le attrazioni sono più deboli e confrontabili all'energia termica, è possibile rompere i legami e riarrangiare la struttura in modo da raggiungere l'equilibrio termodinamico. Un modo semplice di quantificare ciò è quello di stimare la scala temporale per la rottura dei legami da parte dell'energia termica in funzione della profondità del potenziale di interazione attrattiva. Ciò può essere fatto considerando la rottura dei legami come un problema di diffusione per uscire da una buca di potenziale superando una barriera energetica, che in questo caso è fornita dal minimo del potenziale attrattivo. In questo modo si ottiene la seguente espressione del tempo caratteristico corrispondente:

$$\tau \approx \frac{6\pi\mu R^3}{k_BT}\exp\left(-\frac{V_{max}}{k_BT}\right)$$

dove μ rappresenta la viscosità del liquido. Semplici stime mostrano che per minimi attrattivi intorno a 1-5 k_BT, la rottura dei legami è abbastanza rapida da permettere al sistema colloidale di raggiungere l'equilibrio, laddove minimi nell'ordine di 10-30 k_BT di solito garantiscono la formazione di legami permanenti sulle scale temporali sperimentali.

I colloidi possono mostrare una gran varietà di comportamenti relativi alle transizioni di fase, a cui accenniamo brevemente. Un comportamento tipico è quello innescato dalle interazioni attrattive deboli discusse sopra. In condizioni sperimentali adatte, tra le quali giocano un ruolo fondamentale la densità relativa colloide-liquido e la frazione volumetrica del solido, la dispersione può mostrare una separazione di fase in una fase ricca di colloide, più densa, e una fase acquosa con una frazione volumetrica di solido molto più bassa di quella media. Inoltre, la fase ricca di colloide può formare una struttura cristallina, le cui particelle sono sistemate in allineamenti periodici. Questo si contrappone con il comportamento di colloidi stabili più diluiti, dove non è presente, tipicamente, alcun ordine strutturale su scale di lunghezza maggiori di quella delle dimensioni delle particelle primarie.

Un'altra tipica transizione, che si verifica nel caso in cui dominano le forze repulsive a corto raggio e non è presente alcuna attrazione (sfere rigide), è la transizione vetrosa colloidale. Aumentando la frazione volumetrica solida delle sfere repulsive, il sistema diventa sempre più affollato e le particelle si ostacolano le une con le altre nei loro processi diffusivi e di rilassamento. Poiché le particelle si bloccano reciprocamente, pur non mostrando alcun ordine spaziale significativo, subiscono una transizione di fase, trovandosi ora in uno stato di non-equilibrio. In questo stadio, il sistema si comporta, dal punto di vista macroscopico, come un solido, e quindi è in grado di resistere all'applicazione di forze di scorrimento e non fluisce. Le particelle non sono in grado di cambiare la loro posizione, né di riarrangiarsi per assorbire le tensioni. La risposta meccanica del sistema colloidale è parzialmente elastica.

Le transizioni a due fasi descritte sopra, che certamente non sono le uniche possibili, giocano un ruolo di una certa importanza nelle applicazioni dei lattici polimerici. La separazione di fase può infatti limitare il periodo di utilizzabilità delle pitture, mentre i cosiddetti fenomeni di 'intasamento', dove le configurazioni dense delle particelle si oppongono al flusso, come avviene nella transizione vetrosa colloidale, possono aumentare la viscosità apparente dei lattici a frazioni volumetriche di solidi molto elevate e rendere difficoltosa la loro lavorazione.

Cinetica di aggregazione e struttura degli aggregati

Aggregazione rapida

Cinetica del processo di aggregazione

Nel caso in cui non esista alcuna barriera repulsiva tra le particelle, cioè quando $V_{totale}(r)$ è una funzione monotonamente crescente, la velocità di aggregazione tra le particelle è interamente controllata dal moto browniano. Questa situazione viene detta *aggregazione rapida* o *aggregazione di cluster in regime diffusivo* (DLCA, Diffusion Limited Cluster Aggregation). Calcoliamo la velocità di flusso, F, delle particelle che si aggregano su un'unica particella di riferimento. Per fare ciò, notiamo che la velocità di flusso F di particelle identiche che diffondono attraverso una sfera il cui centro sia rappresentato da una particella di riferimento è data da:

$$F = 4\pi r^2 D_{11} \frac{dN}{dr}$$

con $N=N_0$ per $r=\infty$ (nel *bulk* del fluido), dove N è la concentrazione delle particelle, r la coordinata radiale la cui origine corrisponde al centro della particella e D_{11} il coefficiente di mutua diffusione che, essendo entrambe le particelle in collisione soggette a moto browniano, è pari a due volte il coefficiente di autodiffusione, cioè $D_{11}=2D$. In condizioni di stato stazionario, cioè F=cost, il profilo di concentrazione delle particelle è dato da:

$$N = N_0 - \frac{F}{4\pi D_{11}} \frac{1}{r}$$

Assumendo che al contatto la seconda particella sparisca a causa della coagulazione (il che corrisponde alla condizione al contorno $N=0$ a $r=R_{11}$, dove $R_{11}=2R$ è il raggio di collisione e rappresenta la condizione di gradiente massimo possibile), si ottiene la seguente espressione per la velocità di aggregazione delle particelle sulla singola particella considerata:

$$F = 4\pi D_{11} R_{11} N_0$$

Si può ora calcolare la velocità (R^0_{agg}) con cui diminuisce la concentrazione delle particelle nel cuore del fluido a causa del processo di aggregazione:

$$R^0_{agg} = -\frac{1}{2} N_0 F = -4\pi D R_{11} N_0^2 = -\frac{1}{2} \beta_{11} N_0^2$$

dove il fattore 1/2 è necessario per contare ciascun evento solo una volta. Nell'espressione sopra riportata è stata introdotta la costante di velocità di aggregazione $\beta_{11}=4\pi D_{11}R_{11}$, che gioca lo stesso ruolo di una costante di velocità di reazione in una cinetica del secondo ordine. Se le particelle hanno le stesse dimensioni, questa si riduce a:

$$\beta_{11} = 16\pi D R$$

Utilizzando l'equazione di Stokes-Einstein per calcolare $D=k_BT/(6\pi\eta R)$, dove η è la viscosità dinamica del mezzo, si ottiene la seguente costante di velocità indipendente dalle dimensioni, valida per condizioni di aggregazione veloce:

$$\beta_{11} = \frac{8}{3} \frac{k_B T}{\eta}$$

Nel caso di due particelle di diverso raggio, R_i e R_j, si ricava invece:

$$\beta_{ij} = 4\pi(D_i + D_j)(R_i + R_j) = \frac{2}{3} \frac{k_B T}{\eta} (R_i + R_j)(R_i^{-1} + R_j^{-1})$$

Un esame attento di questa equazione rivela che la costante di velocità di aggregazione è indipendente dalla dimensione delle particelle, se queste hanno le stesse dimensioni, ma può crescere di diversi ordini di grandezza quando si considerano due particelle di dimensioni molto diverse tra loro. Pertanto, possiamo concludere che in queste condizioni l'aggregazione tra particelle piccole e grandi è molto più efficace dell'aggregazione tra particelle delle stesse dimensioni.

Distribuzione di massa dei cluster

Durante l'aggregazione si formano cluster di varie dimensioni e masse. Per descrivere questa distribuzione, spesso larga, di masse aggregate, si scrive un bilancio di massa per ciascu-

na singola massa aggregata presente nel sistema. Ogni aggregato di massa k può essere formato da varie combinazioni di aggregati più piccoli, ma può a sua volta aggregarsi con qualsiasi altro aggregato per formarne di più grandi. L'equazione ottenuta considerando la formazione dell'aggregato e l'ulteriore aggregazione di aggregati di massa k è nota con il nome di *equazione di bilancio di popolazione* (PBE, Population Balance Equation), detta anche equazione di aggregazione di Smoluchowski:

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{i+j=k} \beta_{ij} N_i N_j - N_k \sum_i \beta_{ik} N_i$$

dove N_k è la concentrazione numerica degli aggregati di massa k e il primo termine a secondo membro rappresenta tutte le possibili collisioni che portano alla formazione di un aggregato di massa k, mentre il secondo è la velocità di scomparsa degli aggregati di massa k dovuta all'aggregazione con aggregati di qualsiasi massa. La soluzione dell'equazione di bilancio di popolazione permette di ottenere la distribuzione di massa dei cluster per diversi regimi di aggregazione, che si riassumono nella forma particolare assunta dalla costante di velocità di aggregazione β_{ij}, determinata dal meccanismo di aggregazione prevalente.

Una soluzione analitica dell'equazione di bilancio di popolazione sopra riportata può essere derivata nel caso in cui la costante di velocità di aggregazione è costante al variare delle dimensioni, cioè $\beta_{ij}=\beta_{11}$. In particolare, sommando a entrambi i membri dell'equazione la concentrazione degli aggregati, cioè:

$$N = \sum_{k=1}^{\infty} N_k$$

si ottiene l'equazione:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2}\beta_{11} N^2 - \beta_{11} N^2 = -\frac{1}{2}\beta_{11} N^2$$

che, per integrazione, avendo posto la condizione iniziale $N(t=0)=N_1^i$, dà:

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_1^i} + \frac{1}{2}\beta_{11} t$$

È utile definire un tempo caratteristico di coagulazione, in questo caso di coagulazione rapida, t_{RC}, che è il tempo necessario a dimezzare il numero iniziale di particelle:

$$t_{RC} = \frac{2}{\beta_{11}} N_1^i = \frac{1}{2}\pi D_{11} R_{11} N_1^i$$

Per particelle di dimensioni uguali l'equazione precedente si riduce a:

$$t_{RC} = \frac{3\eta}{4 k_B T N_1^i} \approx \frac{2 \cdot 10^{11}}{N_1^i}$$

che, per una sospensione acquosa a temperatura ambiente e per una tipica concentrazione numerica di particelle pari a $N_1^i = 2 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}, fornisce un valore di t_{RC} dell'ordine dei millisecondi.

L'espressione corrispondente della distribuzione di massa dei cluster è data da:

$$N_k = N_1^i \frac{\left(t/\tau\right)^{k-1}}{\left(1+t/\tau\right)^{k+1}}$$

dove il tempo è stato reso adimensionale utilizzando il tempo di coagulazione rapida, cioè $\tau=t_{RC}$. Vale la pena notare che questa espressione è in grado di fornire un'approssimazione abbastanza ragionevole dell'effettiva distribuzione di massa dei cluster ottenuta in condizioni di aggregazione veloce.

Struttura degli aggregati

Per risolvere l'equazione di Smoluchowski nel caso generale in cui la costante di velocità di aggregazione dipenda dalle dimensioni dei cluster, cioè sia data dalla succitata espressione:

$$\beta_{ij} = \frac{2}{3}\frac{k_B T}{\eta}(R_i+R_j)(R_i^{-1}+R_j^{-1})$$

è necessario collegare β_{ij} direttamente alle masse i e j dei due cluster in collisione. Di conseguenza, è necessario trovare una relazione tra la dimensione R_i di un aggregato e la sua massa i, che permetta di descrivere quanto grande sia un aggregato dotato di una certa massa i. In altre parole, abbiamo bisogno di una descrizione quantitativa della struttura dell'aggregato.

Se assumiamo che gli aggregati siano costituiti da sfere solide prive di vuoti, la relazione è semplice:

$$i = \frac{\varrho \frac{4}{3}\pi R_i^3}{m_0}$$

dove ρ rappresenta la densità delle particelle e m_0 la massa delle particelle primarie. Questa relazione, se riportata in un grafico log-log di R_i in funzione di i, corrisponde a una linea retta con pendenza pari a 1/3. Essa viene utilizzata nel caso di fenomeni di coalescenza, quando particelle più piccole (per esempio di un liquido) si aggregano per formare un'unica particella. In questo caso, sostituendo nell'equazione di β_{ij} riportata sopra, è possibile ottenere la seguente espressione per la costante di velocità di coalescenza:

$$\beta_{ij} = \frac{2k_B T}{3\eta}\left(\frac{1}{i^{1/3}} + \frac{1}{j^{1/3}}\right)\left(i^{1/3} + j^{1/3}\right)$$

Utilizzando simulazioni tipo Monte Carlo e misure di scattering della luce si è mostrato che una linea retta simile viene ottenuta anche per aggregati non coalescenti in un ambiente non sottoposto a sollecitazione, definendo come dimensione degli aggregati, R_i, il raggio della sfera più piccola che circonda l'intero cluster. Questa è la dimensione che è stata tacitamente utilizzata in precedenza per calcolare il coefficiente di autodiffusione dell'aggregato non coalescente mediante l'equazione di Stokes-Einstein.

Si è osservato che la struttura di questi aggregati si mantiene simile a sé stessa per svariate scale di lunghezza, e ciò significa che le caratteristiche strutturali si ripetono su scale più grandi, e anche più piccole. Questo comportamento corrisponde alla definizione di autosomiglianza, cioè di *frattalità* o *struttura frattale*, in questo caso degli aggregati colloidali.

La differenza rispetto alla coalescenza risiede nel fatto che in questo caso la pendenza della linea retta è molto più grande a causa dei molti vuoti che sono presenti nella struttura degli aggregati, ed è definita come $1/d_f$, dove d_f rappresenta la dimensione frattale. In molte applicazioni d_f va da 1,5 a 3,0. Se accettiamo che gli aggregati abbiano una struttura frattale, è possibile scalare le loro dimensioni con la loro massa:

$$R_i \approx i^{1/d_f}$$

e ottenere da qui la seguente espressione per la costante di velocità di aggregazione:

$$\beta_{ij} = \frac{2k_B T}{3\eta}\left(\frac{1}{i^{1/d_f}} + \frac{1}{j^{1/d_f}}\right)\left(i^{1/d_f} + j^{1/d_f}\right)$$

che può essere utilizzata per risolvere numericamente l'equazione di aggregazione di Smoluchowski in condizioni di regime diffusivo. In condizioni di aggregazione limitata dalla diffusione il valore della dimensione frattale tipicamente va da 1,6 a 1,9. Ciò significa che i cluster in regime diffusivo presentano strutture piuttosto aperte.

Aggregazione lenta

Cinetica del processo di aggregazione

Se è presente una barriera energetica repulsiva, cioè se il potenziale interparticellare, $V_{totale}(r)$, mostra un massimo, il processo di aggregazione diventa più lento che nel regime diffusivo descritto sopra, e quindi la sua cinetica è controllata dal valore della barriera di energia che deve essere oltrepassata affinché l'aggregazione possa avvenire. Questo processo viene spesso detto di *aggregazione lenta*, o *aggregazione di cluster in regime chimico* (RLCA, Reaction Limited Cluster Aggregation). In questo caso, per calcolare la velocità di flusso F delle particelle che entrano in una sfera di raggio r avente il centro su una particella data, bisogna considerare non solo il gradiente di concentrazione delle particelle, cioè la diffusione browniana, ma anche il gradiente del potenziale interparticellare.

In particolare, il gradiente di potenziale produce sulla particella una forza 'fantasma':

$$f_d = -\frac{dV_{totale}}{dr}$$

contrastata dalla forza d'attrito che può essere calcolata dalla legge di Stokes, $f_F = Bu$, dove $B = 6\pi\eta R_p$ rappresenta il coefficiente d'attrito per una sfera di raggio R_p in un mezzo con viscosità dinamica η. Le due forze si equilibrano una volta che la particella raggiunge la velocità terminale relativa, u_d. Ciò implica un flusso convettivo di particelle dato da:

$$J = u_d N = -\frac{N}{B}\frac{dV_{totale}}{dr}$$

che si sovrappone al flusso diffusivo:

$$J = -2D\frac{dN}{dr}$$

dove $2D$ è il coefficiente di mutua diffusione delle particelle. Di conseguenza il flusso F di particelle che si aggregano su una particella singola, che in condizioni stazionarie è costante al variare di r, è dato da:

$$F = 4\pi r^2\left(2D\frac{dN}{dr} + \frac{N}{B}\frac{dV_{totale}}{dr}\right)$$

dove, utilizzando l'equazione di Stokes-Einstein, il fattore di attrito può essere rappresentato in termini del coefficiente di autodiffusione come $B = k_B T/D$. Utilizzando la condizione al contorno $V_{totale} = 0$, $N = N_0$ per $r \to \infty$, questa equazione può essere integrata con il seguente risultato:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{V_{totale}}{k_B T}\right) + \frac{F \cdot \exp\left(-\frac{V_{totale}}{k_B T}\right)}{8\pi D}\int_{\infty}^{r} \exp\left(\frac{V_{totale}}{k_B T}\right)\frac{dr}{r^2}$$

da cui, dato che $N = 0$ per $r = 2R_p$, è possibile ottenere:

$$F = \frac{8\pi D N_0}{\int_{2R_p}^{\infty} \exp\left(\frac{V_{totale}}{k_B T}\right)\frac{dr}{r^2}}$$

Si noti che per $V_{totale} = 0$ si ottiene $F = 8\pi D N_0 (2R_p)$, che è il medesimo valore calcolato precedentemente per l'aggregazione in regime diffusivo. Se si ricorda la definizione di costante di velocità di aggregazione, $\beta = FN$, è possibile concludere che $F^{DLCA}/F = \beta^{DLCA}/\beta$. Questo parametro, introdotto precedentemente trattando della stabilità dei lattici, è estremamente importante nella scienza dei colloidi, e solitamente viene chiamato rapporto di Fuchs o di stabilità, W.

Considerando attentamente il comportamento della funzione $(R_p/r)^2 \exp[V_{totale}/(k_B T)]$ nell'equazione per il calcolo del rapporto di stabilità si osserva che il valore del suo integrale può essere correlato al massimo del potenziale interparticellare, $V_{totale,max}$, ed è possibile derivare la seguente espressione approssimata per W:

$$W \approx \frac{1}{2\varkappa R_p}\exp\left(\frac{V_{totale,max}}{k_B T}\right)$$

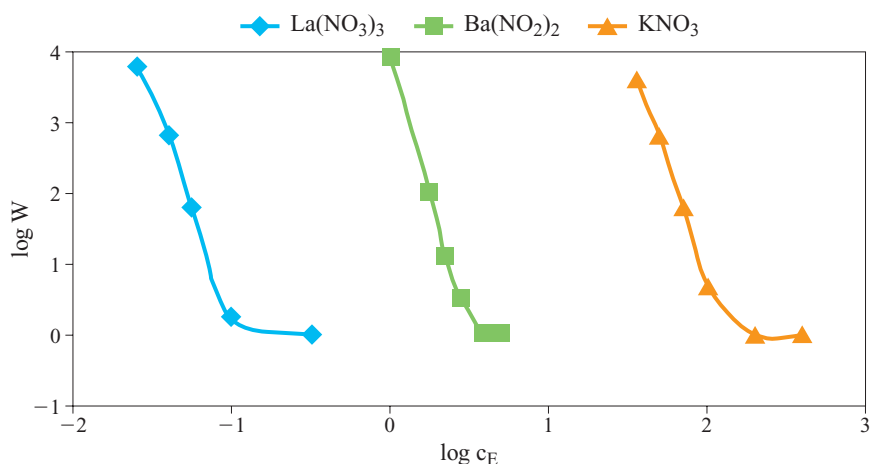
dove $1/\varkappa$ è lo spessore dello strato diffusivo definito in precedenza nel paragrafo sulla stabilità colloidale. Utilizzando questa relazione è possibile calcolare i valori di W che corrispondono ai valori di $V_{totale,max}$ tipici nelle applicazioni e, di qui, seguendo la medesima procedura utilizzata nel paragrafo precedente per l'aggregazione in regime diffusivo, possiamo stimare il corrispondente semitempo di coagulazione che è, $t_{1/2} = 2N_1^t/\beta_{11}$. Considerando di nuovo il valore tipico della concentrazione particellare numerica $N_1^t = 2 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm}^{-3}$, si ottengono i risultati riportati in **tab. 1**.

I valori in tabella indicano chiaramente il significato della stabilizzazione cinetica, dato che con una modesta barriera energetica è possibile ritardare il processo di coagulazione da millisecondi a giorni o mesi. Si noti che il valore di W tende a essere molto sensibile a piccole variazioni di carica o potenziale superficiale. In particolare, in condizioni tipiche di interesse pratico, una variazione di W di dieci volte viene ottenuta con una variazione di circa il 15% di $V_{totale,max}$ e con una variazione del 7% del potenziale superficiale, ψ_s. Ciò rende non praticabile il calcolo di W a partire da misure di ψ_s; è perciò raccomandabile stimare il rapporto di stabilità direttamente dalla cinetica di aggregazione delle particelle primarie, cioè da β_{11}.

Poiché la forza ionica della soluzione influenza in maniera notevole il potenziale di interazione interparticellare attraverso il parametro di Debye $\varkappa^{-1}$, ci si aspetta un effetto simile sul rapporto di stabilità. La **fig. 2** mostra i valori del rapporto di stabilità W di un colloide dotato di carica negativa in funzione della concentrazione dell'elettrolita, c_E, per elettroliti caratterizzati da valori diversi della valenza. Nel grafico è possibile identificare due regioni. Nella prima, dove $W > 1$, si vede che il rapporto di stabilità diminuisce in modo notevole con la concentrazione dell'elettrolita e che il suo valore è anche

tab. 1. Parametri coinvolti nel processo di aggregazione

$V_{totale,max}$	$< 0\ k_B T$	$15\ k_B T$	$25\ k_B T$
W	1	10^5	10^9
$t_{1/2}$ (s)	$t_{RC} = 10^{-3}$	10^2	10^6

fig. 2. Andamenti tipici del rapporto di stabilità W di un colloide carico negativamente in funzione della concentrazione di elettrolita, c_E, per elettroliti con valenze diverse.

influenzato fortemente dalla valenza dei controioni che, in questo caso, essendo il lattice dotato di carica negativa, sono dei cationi. Questa perdita di stabilità è dovuta all'effetto di compressione del doppio strato menzionato sopra, per il quale al crescere della forza ionica della soluzione lo spessore del doppio strato, cioè il parametro di Debye $\varkappa^{-1}$, diminuisce. La seconda regione, dove $W=1$, corrisponde a condizioni in cui l'aggregazione avviene in regime diffusivo, e non è influenzata dalla presenza di un elettrolita. L'intersezione delle due rette indica la cosiddetta *concentrazione critica di coagulazione* (*ccc*), che è la minima concentrazione di elettrolita in corrispondenza della quale la barriera energetica che contrasta l'aggregazione svanisce.

Struttura degli aggregati

Abbiamo visto che nel caso di particelle primarie in regime chimico la costante di velocità di aggregazione è data da:

$$\beta_{11} = \frac{\beta_{11}^{DLCA}}{W}$$

È ora necessario estendere questa costante all'aggregazione di due cluster di masse *i* e *j*, rispettivamente. Un modo di considerare il problema consiste nell'ipotizzare che l'aggregazione di due cluster avvenga attraverso l'interazione delle due particelle primarie che per prime vengono in contatto su ciascun aggregato. Ciò ha due conseguenze rilevanti. Anzitutto, l'interazione aggregato-aggregato può essere approssimata dall'interazione tra due particelle primarie che collidono, descritta dal rapporto di stabilità W. Si può ipotizzare che le interazioni con le altre particelle siano troppo a corto raggio per poter essere rilevanti. In secondo luogo, la velocità di aggregazione dipende dalla probabilità di collisione tra le particelle primarie sulla superficie del cluster, che è proporzionale alla probabilità di avere una particella primaria sulla superficie esterna di un cluster.

Utilizzando le leggi di scala frattali che descrivono la struttura degli aggregati è possibile, sebbene in maniera molto semplificata, calcolare per un generico cluster di massa k la variazione del numero di particelle primarie in funzione della sua dimensione, R_k, nel modo seguente:

$$\frac{dk}{dR_k} = \frac{d_f}{R_p}\left(\frac{R_k}{R_p}\right)^{d_f-1} = \frac{d_f}{R_p}k^{(d_f-1)/d_f}$$

Moltiplicando questa equazione per il raggio delle particelle primarie, R_p, si ottiene il numero di particelle primarie che si aggiungono sull'ultimo strato di aggregato:

$$R_p\frac{dk}{dR_k} = d_f k^{(d_f-1)/d_f}$$

Ciò significa che la costante di velocità di aggregazione dovrebbe essere accresciuta di un fattore $k^{(d_f-1)/d_f}$ se si considera la probabilità di collisione delle particelle primarie invece della probabilità di collisione dei cluster. Con questo risultato è possibile dedurre un'espressione finale per la costante di velocità di aggregazione in regime chimico:

$$\beta_{ij} = \frac{\beta_{ij}^{DLCA}}{W}(ij)^{\lambda}$$

dove $\lambda=(d_f-1)/d_f$, che per un tipico valore di $d_f\approx 2$ dà $\lambda\approx 0{,}5$, valore che ha effettivamente ottenuto validazioni sperimentali che verranno discusse in seguito.

A causa della presenza della barriera energetica, in condizioni di controllo chimico gli aggregati non rimangono attaccati gli uni agli altri in seguito alla prima collisione, ma devono sondare diverse possibili configurazioni di collisione prima che l'aggregazione possa effettivamente avvenire. Per questo motivo gli aggregati che ne risultano sono più densi di quelli che si formano in regime diffusivo, dal momento che essi possono penetrare più profondamente gli uni entro gli altri senza aggregarsi immediatamente. Di conseguenza gli aggregati frattali assumono una dimensione frattale più bassa, circa uguale a 2,1.

Distribuzione di massa dei cluster

Dalla soluzione numerica dell'equazione di Smoluchowski, utilizzando la costante di velocità di aggregazione β_{ij}, derivata sopra in condizioni di controllo chimico, è possibile ottenere la corrispondente distribuzione delle masse dei cluster. Si è scoperto che queste distribuzioni mostrano alcune caratteristiche generali che sono proprie dell'aggregazione in regime chimico in condizioni stagnanti e sono significativamente diverse da quelle discusse in precedenza per il caso dell'aggregazione in regime diffusivo. Una forma generale della distribuzione di massa dei cluster è data da:

$$N_k(t) = Ak^{-\tau}\exp(-k/k_c)$$

dove A è una costante di normalizzazione determinata dalla conservazione della massa totale nel sistema ed è data da:

$$A = N_0 k_c^{\tau-2}\Gamma(2-\tau)$$

in cui $\Gamma(x)$ è la funzione gamma e k_c è la massa a cui viene tagliata la distribuzione che cresce esponenzialmente con il

tempo, cioè $k_c(t)=p\cdot\exp(t/t_0)$, dove t_0 è una costante temporale specifica del sistema e p è un parametro di fitting specifico del sistema. Il parametro τ per il quale un valore ragionevole è 1,5, è un esponente di una legge di potenza empirica che descrive la forma della distribuzione delle masse dei cluster.

Confronto tra aggregazione lenta e aggregazione veloce

Riassumendo la discussione riportata sopra riguardo ai processi di aggregazione in regime diffusivo e regime chimico, è possibile esprimere la costante di velocità di aggregazione nella seguente forma generale:

$$\beta_{ij} = \beta_{11}^{DLCA} W^{-1} B_{ij} P_{ij}$$

con

$$\beta_{11}^{DLCA} = 8k_B T / 3\eta$$

$$W = \beta_{11}^{DLCA} / \beta_{11}$$

$$B_{ij} = 1/4\left(i^{-1/d_f} + j^{-1/d_f}\right)\left(i^{1/d_f} + j^{1/d_f}\right)$$

$$P_{ij} = \left(ij\right)^{\lambda} \quad (\lambda = 0 \text{ in DLCA e } \lambda = 0{,}5 \text{ in RLCA})$$

Estremamente importante per determinare la cinetica di aggregazione è l'entità della velocità di aggregazione per gli aggregati di uguali dimensioni, β_{ii}, e il modo in cui essa cambia in funzione della massa degli aggregati, i. Questa funzione è dominata dal parametro λ, come si può vedere nella **fig. 3**, dove è riportata la costante di velocità di aggregazione di cluster di uguale dimensione in funzione della massa del cluster. Si può osservare che nel caso dell'aggregazione in regime diffusivo, come discusso precedentemente, $W\approx1$, $\lambda=0$ e β_{ii} è indipendente dalle dimensioni del cluster. D'altra parte, nell'aggregazione in regime chimico W è molto grande e $\lambda=0{,}5$, il che conferisce una forte dipendenza della massa da β_{ii}. Ciò significa che, sebbene in condizioni di aggregazione in regime chimico il valore di β_{ii} per le particelle primarie sia in generale molto più basso che in condizioni diffusive, a mano a mano che l'aggregazione procede e gli aggregati crescono, β_{ii} cresce rapidamente e può alla fine raggiungere il limite superiore che corrisponde alle condizioni di controllo diffusivo.

Un'altra caratteristica della costante di velocità di aggregazione è che, mentre in regime diffusivo le aggregazioni piccolo-grande sono favorite nei confronti di quelle piccolo-piccolo e grande-grande, in regime chimico la velocità di aggregazione cresce sempre al crescere delle dimensioni dei cluster coinvolti. Ciò ha importanti conseguenze sulla forma della distribuzione delle masse dei cluster ottenute nei due regimi di aggregazione.

Come discusso in precedenza, le distribuzioni di massa dei cluster ottenute per le aggregazioni in regime diffusivo e chimico possono essere rappresentate, rispettivamente, dalle due espressioni seguenti:

$$N_k(t) = \frac{N_1^i\left(t/\tau\right)^{k-1}}{\left(1+t/\tau\right)^{k+1}}$$

$$N_k = \frac{N_0 k_c^{\tau-2}}{\Gamma(2-\tau)} k^{-\tau} \exp\left[-k/k_c(t)\right]$$

Tipiche distribuzioni della massa dei cluster ottenute dalla soluzione numerica dell'equazione di Smoluchowski, utilizzando l'espressione delle appropriate costanti di velocità di aggregazione derivate sopra, vengono confrontate nella **fig. 4** con quelle calcolate da queste espressioni approssimate. Si può vedere che la distribuzione per l'aggregazione in regime diffusivo è piatta quando viene calcolata con l'espressione approssimata, mentre la distribuzione corretta ha una forma a campana. Tuttavia l'espressione approssimata fornisce una buona

fig. 3. Costante di velocità di aggregazione β_{ii}, per cluster di uguali dimensioni, in funzione della massa del cluster i.

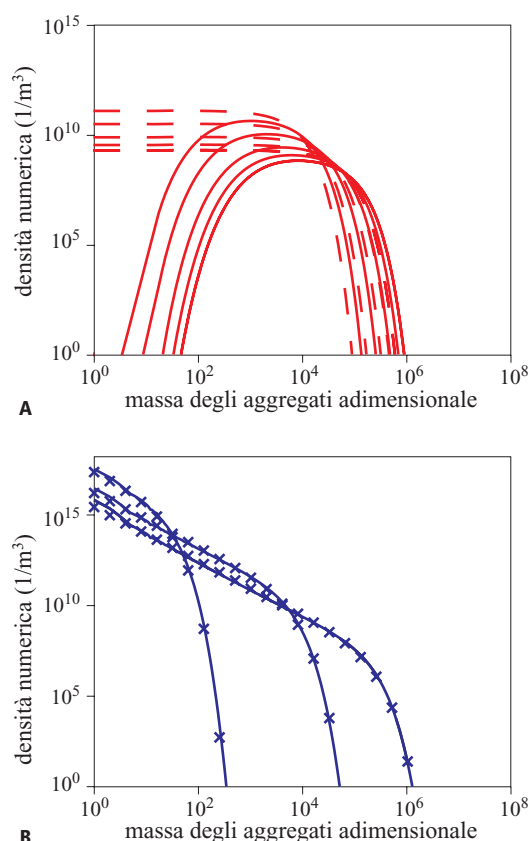



fig. 4. Distribuzione delle masse dei cluster calcolate con l'equazione di Smoluchowski (linea continua) e con le espressioni approssimate date nel testo, in regime diffusivo (A) e chimico (B). In B il calcolo approssimato è eseguito ponendo $\tau=1{,}5$.

rappresentazione del fronte crescente della distribuzione. D'altro canto si può notare che l'espressione approssimata per l'aggregazione in condizioni di regime chimico è piuttosto accurata. Ciononostante, è importante mettere in evidenza che non tutti i problemi di aggregazione possono essere risolti con espressioni approssimate, che in ogni caso devono essere trattate con cautela. Dalle distribuzioni di massa dei cluster è evidente un'altra importante caratteristica: nell'aggregazione in regime diffusivo la distribuzione a campana non include particelle molto piccole, che invece sono presenti anche per tempi molto lunghi nell'aggregazione in regime chimico. Questa è una conseguenza del fatto che le aggregazioni grande-piccolo sono favorite in regime diffusivo ma non in regime chimico. Questo risultato ha conseguenze nelle applicazioni, dove la presenza di frazioni significative di fini è indesiderabile.

Come menzionato sopra, anche la struttura degli aggregati è diversa nei due regimi. Infatti, in entrambi i casi si producono degli aggregati frattali, ma quelli ottenuti in regime chimico sono caratterizzati da valori più grandi delle dimensioni frattali d_f (2,0-2,2 contro 1,6-1,9 del regime diffusivo).

Esistono vari metodi per misurare la dimensione frattale, quali esperimenti di sedimentazione, scattering della luce e analisi di immagine. Immagini dirette possono essere ottenute per esempio da misure di microscopia elettronica in trasmissione (TEM, Transmission Electron Microscopy). Vale la pena notare che l'accordo tra le immagini di microscopia in trasmissione e quelle generate da simulazioni di tipo Monte Carlo è estremamente soddisfacente ed è una significativa dimostrazione del fatto che gli aggregati abbiano una struttura frattale.

Confronto con i dati sperimentali

Il confronto diretto tra la distribuzione delle masse dei cluster calcolata attraverso l'equazione di Smoluchowski e le misure sperimentali non è immediato, dato che misure sperimentali dirette della distribuzione di massa non sono possibili, o comunque sono accessibili solo con grande difficoltà. Pertanto, si utilizzano spesso tecniche di scattering della luce, grazie alle quali è effettivamente possibile misurare certe specifiche medie (o momenti) della distribuzione. Modelizzando in modo adeguato il processo di scattering, questi stessi momenti possono essere calcolati dalla distribuzione delle masse dei cluster teorica e i risultati ottenuti possono essere confrontati con quelli sperimentali. Ciò consente la validazione dei modelli di aggregazione qui presentati. Nella **fig. 5** sono mostrati due esempi di una validazione di questo tipo, presentata in termini di evoluzione nel tempo del raggio idrodinamico dei cluster: uno in condizioni di regime diffusivo e l'altro in condizioni di regime chimico. I punti rappresentano i dati sperimentali ottenuti da misure di scattering della luce, mentre le curve sono state calcolate utilizzando l'equazione di Smoluchowski relativa al regime in questione, in corrispondenza di diversi angoli di scattering.

Regimi di aggregazione diversi dai classici regimi diffusivo e chimico

Le emulsioni polimeriche importanti dal punto di vista industriale sono spesso molto più complesse dei sistemi modello colloidali discussi nelle sezioni precedenti. I loro comportamenti aggregativi spesso oltrepassano la semplice classificazione in regime diffusivo e regime chimico, con le loro rispettive caratteristiche. Tale complessità deriva dal fatto che spesso vengono impiegati contemporaneamente vari tensioattivi per ottenere le caratteristiche di stabilità desiderate, e dal fatto che vengono utilizzati svariati monomeri, comonomeri e additivi per ottenere polimeri dotati di definite proprietà, quali la temperatura di transizione vetrosa, il grado di reticolazione o il grado di idrofobicità. Tutto ciò influenza grandemente le caratteristiche reologiche e colloidali del lattice finale, oltre che il suo comportamento aggregativo. Sia l'aggregazione in regime diffusivo che quella in regime chimico possono essere variate in modo tale, per esempio, che l'aggregazione veloce possa mostrare una crescita secondo una legge di potenza con una dimensione frattale significativamente più elevata del valore atteso di 1,8, oppure che, analogamente, l'aggregazione lenta possa mostrare dimensioni frattali inferiori rispetto al valore atteso di 2,1, con una varietà di comportamenti tipo legge di potenza diversi da quello atteso di tipo esponenziale. Il grado attuale di comprensione della ricchezza dei possibili comportamenti aggregativi è ancora limitato e non è possibile effettuare una classificazione completa. In ogni caso, è necessario esaminare e valutare accuratamente il comportamento aggregativo dei lattici prima di ipotizzare che un certo regime di tipo classico possa essere considerato dominante per un certo lattice.

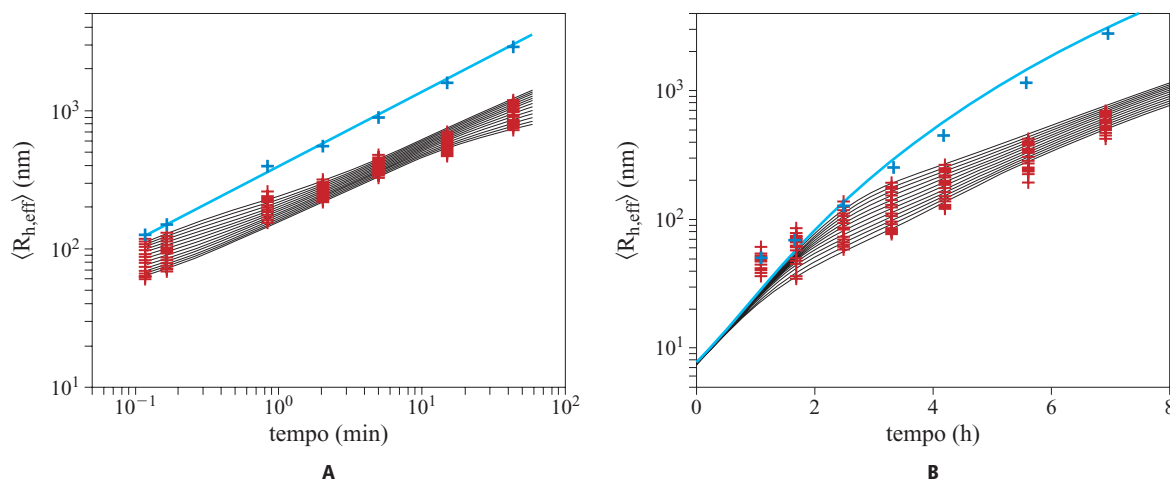



fig. 5. Raggio idrodinamico medio in funzione del tempo, calcolato mediante l'equazione di Smoluchowski (curve) e misurato mediante scattering della luce dinamico (simboli) a vari angoli di scattering. A, regime diffusivo. B, regime chimico.

Gelazione colloidale

I processi aggregativi che avvengono a frazioni volumetriche di solido superiori all'1%, che è poi il caso della maggior parte delle applicazioni pratiche, quasi sempre hanno come risultato la formazione di una fase solida, che abitualmente viene chiamata *gel colloidale*. Essa è costituita da una rete (network) di aggregati frattali cresciuti al punto tale da occupare l'intero volume della dispersione. Per formare il network, gli aggregati devono potersi interconnettere gli uni con gli altri. Il processo attraverso cui avviene questa interconnessione è piuttosto diverso dal processo aggregativo precedente, nel senso che gli aggregati non diffondono in modo casuale ma interagiscono direttamente con gli aggregati a loro più vicini. Pertanto essi si devono muovere in modo cooperativo per poter riarrangiare in modo sostanziale la loro configurazione spaziale, il che diventa sempre più improbabile a mano a mano che ci si avvicina al punto di gel.

Il processo aggregativo, sia in regime diffusivo che in regime chimico, è ben descritto dal modello di bilancio di popolazione. Per identificare la condizione in cui gli aggregati diventano ingabbiati, cosicché l'aggregazione diventa interconnessione, si definisce una frazione volumetrica occupata in forma cumulativa:

$$\phi(t) = \sum_i \frac{4}{3} \pi R_i^3 N_i$$

dove R_i è il raggio della sfera più piccola che racchiude l'aggregato. Questa frazione di volume occupato quantifica lo spazio occupato dai cluster in crescita che, a causa della loro struttura estremamente aperta, aumenta in maniera continua con il tempo. Una volta che $\phi(t)$ raggiunge il valore di circa 0,5, il volume è completamente pieno di aggregati che non sono quindi più in grado di muoversi liberamente. Il tempo corrispondente, t_a, è definito come il tempo di arresto dello stadio aggregativo. Questo è il punto in cui l'aggregazione diventa interconnessione, e il sistema passa dallo stato di liquido viscoso (la dispersione colloidale) a quello di un solido (visco)elastico in grado di sostenere sforzi applicati dall'esterno.

La cinetica di gelazione e le proprietà del gel finale sono grandemente influenzate dalle caratteristiche del processo iniziale di aggregazione che porta all'arresto dell'aggregazione stessa, e cioè dal fatto che questo si sviluppi in condizioni di regime diffusivo piuttosto che chimico.

In condizioni di regime diffusivo ogni collisione tra particelle e cluster provoca la formazione di un nuovo aggregato. Durante il processo di aggregazione, una volta che si raggiunge la condizione per cui $\phi(t_a) \approx 0,5$, gli aggregati sono molto vicini gli uni agli altri e cominciano a interconnettersi. Tale processo di interconnessione è molto rapido per due motivi. Prima di tutto, la distribuzione dei cluster prodotta in regime diffusivo è abbastanza monodispersa e pertanto tutti gli aggregati sono circondati dal medesimo ambiente e quindi mediamente sono separati gli uni dagli altri dalla stessa piccola distanza. In secondo luogo, a causa dell'assenza di barriere energetiche repulsive, quasi ogni movimento diffusivo per distanze anche piccole di un aggregato o di una delle sua sottounità provoca la connessione dell'aggregato con i suoi vicini. Questa visione è confermata da esperimenti eseguiti su colloidi di polistirene, nei quali il tempo di formazione del gel e i tempi di arresto misurati in funzione della frazione volumetrica del solido sono molto simili. I due tempi si sovrappongono nell'ambito dell'errore sperimentale e ciò conferma che lo stadio di interconnessione è estremamente breve se confrontato con lo stadio aggregativo.

Lo scenario è diverso nel caso dell'aggregazione in regime chimico, per il quale il processo di interconnessione non è istantaneo, e conseguentemente il tempo di interconnessione è significativamente più lungo di quello di arresto. Ciò è verosimilmente dovuto alla bassa reattività degli aggregati in regime chimico e alla loro bassa diffusività, che è ostacolata dagli aggregati circostanti di varie dimensioni.

Caratterizzazione delle dispersioni colloidali aggregate

Scattering della luce

Le tecniche di scattering (o di diffusione), per le quali possono essere utilizzate fonti di radiazione tipo neutroni, raggi X e luce, sono ampiamente utilizzate per caratterizzare i sistemi colloidali e la materia soffice condensata in generale. Tra queste, lo scattering della luce è sicuramente la più conveniente, a causa della disponibilità di laser a basso costo, e di rivelatori e correlatori rapidi controllati da computer.

In un tipico esperimento di scattering della luce si dirige un fascio laser monocromatico verso il centro di un campione di dispersione, e si raccoglie la luce diffusa nel piano orizzontale in funzione dell'angolo formato con la direzione del raggio primario. Con questo tipo di configurazione è possibile eseguire due diversi tipi di esperimenti. In un esperimento di scattering statico l'intensità della luce diffusa è misurata in funzione dell'angolo di diffusione, ottenendo informazioni particolarmente utili sulla struttura spaziale del campione in esame. Nel caso di aggregati di particelle colloidali primarie lo scattering statico permette di ricavare il modo in cui queste particelle sono distribuite all'interno dei cluster e spesso anche di acquisire informazioni relative alle dimensioni frattali precedentemente menzionate.

Lo stesso vale per la seconda tecnica, lo scattering dinamico, in cui la fluttuazione temporale dell'intensità diffusa viene analizzata con adatti schemi di correlazione. In questa analisi le fluttuazioni in corrispondenza di un certo istante di tempo t vengono correlate con un istante che differisce per un tempo di ritardo costante t^*, cioè a $t+t^*$. Se i segnali a questi due tempi sono correlati, il che significa che le configurazioni spaziali delle particelle nel campione sono simili, si ottiene un valore di correlazione diverso da zero in corrispondenza di questo tempo di ritardo t^*. Se le particelle non si sono mosse affatto durante questo intervallo di tempo, il valore di correlazione è pari a uno. Se le particelle si sono mosse in maniera significativa e hanno cancellato tutte le correlazioni esistenti tra le loro posizioni al tempo iniziale t e al tempo ritardato $t+t^*$, si ottiene un valore pari a zero. Di conseguenza, le misure di scattering dinamico permettono di osservare quanto rapidamente una particella (o qualunque altro oggetto di interesse) diffonda lontano dalla propria posizione originale. Questa misura può essere correlata a un coefficiente di diffusione efficace, da cui, utilizzando l'equazione di Stokes-Einstein, è possibile stimare un raggio idrodinamico efficace.

L'interpretazione dei dati di scattering della luce non è banale ed è tipicamente basata su opportune semplificazioni della teoria generale dello scattering luminoso. Per esempio la teoria di Rayleigh-Debye-Gans (RDG) è limitata a un singolo scattering e ipotizza che la luce incidente non sia sostanzialmente alterata dalle particelle che provocano lo scattering. La condizione che stabilisce se la teoria RDG sia effettivamente applicabile è la seguente:

$$\frac{4\pi R_p}{\lambda}\left|\frac{n_p}{n_s}-1\right|<1$$

dove R_p indica il raggio della particella, λ la lunghezza d'onda della luce incidente e n_p e n_s, rispettivamente, gli indici di rifrazione della particella e del solvente. Se queste condizioni non sono valide, si può utilizzare la più complessa teoria di Mie.

È importante notare che, quando applicati a una popolazione di cluster dispersi in un liquido, sia lo scattering statico che quello dinamico forniscono informazioni medie; il segnale ottenuto è cioè una media di tutte le diverse forme e dimensioni delle particelle che sono presenti nel campione. Questa è la ragione per cui l'interpretazione dei dati di scattering statico richiede un'attenzione notevole. In particolare, sarebbe necessario conoscere la distribuzione delle masse dei cluster e le loro proprietà di scattering individuali in modo da poter ricostruire il segnale medio misurato per via sperimentale mediante un adatto modello matematico.

Reologia

La seconda tecnica molto spesso utilizzata per studiare le dispersioni colloidali concentrate è costituita dalla reologia in regime di sollecitazioni di taglio oscillatorie a piccola ampiezza. Essa è particolarmente utile per studiare la cinetica di formazione del gel. Questa tecnica ha vasti campi di applicazione e sono possibili svariate configurazioni sperimentali. Quando essa è volta all'osservazione della formazione dei gel nelle dispersioni colloidali (che costituisce una transizione solido-liquido), si misura l'evoluzione della viscoelasticità della dispersione. Essa può essere quantificata misurando per esempio il modulo elastico, G', e il modulo viscoso, G". Alternativamente, si può misurare la coppia complessa coniugata dei moduli, ovvero le viscosità complesse. In ogni caso, un tipico lattice è caratterizzato inizialmente da un comportamento sostanzialmente viscoso, ma una volta che si è prodotto un grado di aggregazione sufficiente, la dispersione sviluppa una elasticità misurabile, che ingenera un comportamento viscoelastico complesso, tipico dei gel colloidali, più simile a quello dei solidi.

Aggregazione sotto sforzo di scorrimento e in regime turbolento

Le operazioni industriali di aggregazione o coagulazione che vengono utilizzate per separare il polimero dalla fase acquosa sono molto più complesse dei processi aggregativi che avvengono in dispersioni non agitate o stagnanti, discussi nei paragrafi precedenti. Ciò è dovuto al fatto che, per aumentare l'efficienza del processo alle grandi scale tipiche dei processi industriali, si applica una miscelazione vigorosa in presenza di un opportuno coagulante (tipicamente un elettrolita), che introduce nel sistema delle significative azioni di scorrimento. La configurazione più diffusa consiste nell'utilizzo di un semplice recipiente agitato riempito con la soluzione di coagulante, all'interno del quale si alimenta una dispersione di lattice utilizzando un'adatta tubazione. In queste condizioni, il lattice che entra nella soluzione agitata origina una *plume* (pennacchio) la cui formazione dipende dalla competizione tra i processi di miscelazione e quelli di aggregazione/coagulazione, come discusso più avanti.

La presenza di flussi laminari o più spesso turbolenti induce nuovi processi nelle dispersioni colloidali rispetto all'aggregazione descritta precedentemente, che avviene in condizioni stagnanti. Un flusso turbolento può essere descritto come una cascata di vortici. In un recipiente agitato i vortici sono causati dall'agitatore e quindi hanno le dimensioni del diametro del recipiente, troppo grandi perché le forze dissipative possano essere effettivamente significative; pertanto, i vortici accumulano energia cinetica, diventano instabili e si rompono per formare vortici più piccoli a cui trasferiscono la loro energia. Questo processo si ripete nella cosiddetta cascata di vortici turbolenti, finché l'energia si trasferisce a vortici sufficientemente piccoli e viene dissipata attraverso le forze viscose. La scala dimensionale di questi vortici viene detta *scala di lunghezza di Kolmogorov* ed è data da:

$$\lambda_k=\left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{4}}$$

dove ν è la viscosità cinematica del liquido e ε la velocità di dissipazione dell'energia.

Al di sopra di questa scala dimensionale, il moto fluido turbolento determina la miscelazione e i processi di trasporto, mentre al di sotto di questa scala, i moti molecolari diffusivi e di scorrimento dominano il trasporto all'interno dei vortici più piccoli. Nelle applicazioni più tipiche, come nel caso di recipienti agitati, questa scala di lunghezza cade in un campo nell'ordine di 1-10 μm.

Cinetica di aggregazione in condizioni turbolente

Tipicamente, i processi di aggregazione avvengono a concentrazioni saline alle quali le particelle colloidali sono completamente destabilizzate o, in altre parole, in condizioni di aggregazione in regime diffusivo. Le particelle primarie generate nei processi di polimerizzazione hanno spesso diametri inferiori a 200 nm e pertanto sono scarsamente influenzate dal moto fluido turbolento. All'inizio esse entrano in collisione e si aggregano per effetto del moto diffusivo all'interno dei vortici di Kolmogorov, finché gli aggregati che ne risultano crescono tanto da raggiungere dimensioni a cui cominciano a sentire l'effetto degli sforzi di scorrimento. Nel periodo iniziale le collisioni tra le particelle sono dovute ai moti browniani oppure alla presenza di gradienti spaziali della velocità del fluido che inducono velocità differenti nelle particelle localizzate in punti diversi all'interno del vortice. Quando la miscelazione è sufficientemente vigorosa l'aggregazione dovuta alla sedimentazione può essere ignorata. Dal momento che stiamo prendendo in considerazione un'aggregazione in condizioni di regime diffusivo, ogni collisione porta a un evento aggregativo. La costante di velocità di aggregazione globale può essere calcolata come somma di due termini: il primo, β_{ij}^{DLCA}, dovuto al moto browniano, coincide con quello derivato precedentemente in condizioni stagnanti e produce un'aggregazione pericinetica. Il secondo, β_{ij}^{scorr}, è dovuto al moto di scorrimento e produce un'aggregazione ortocinetica. Questo secondo contributo è proporzionale al gradiente di velocità o velocità di scorrimento, G, che prevale nei vortici turbolenti di Kolmogorov, la cui configurazione di flusso può essere descritta tramite un modello di flusso estensionale laminare con l'espressione $G=(\varepsilon/\nu)^{1/2}$. I due meccanismi di aggregazione prevalgono per dimensioni di particelle diverse. Quando le particelle sono piccole (submicroniche), il meccanismo dominante è il moto browniano. A mano a mano che le particelle crescono per diventare più grandi, il moto di scorrimento tende

a dominare. L'espressione completa per la costante di velocità di aggregazione è data da:

$$\beta_{ij}^{turbulento} = \beta_{ij}^{DLCA} + \beta_{ij}^{scorr} =$$
$$= \frac{2k_BT}{3\eta}\left(\frac{1}{i^{1/d_f}}+\frac{1}{j^{1/d_f}}\right)\left(i^{1/d_f}+j^{1/d_f}\right)+$$
$$+1,294\alpha_{ij}\left(\varepsilon/\nu\right)^{1/2}\left(i^{1/d_f}+j^{1/d_f}\right)^3$$

in cui si vede che la componente di scorrimento della costante di velocità di aggregazione è proporzionale alla velocità di taglio, al cubo della sezione di collisione e ad α_{ij}, parametro che sarà discusso più avanti.

Vale la pena notare che questa espressione è valida quando gli effetti inerziali possono essere trascurati (cioè quando le particelle non sono molto grandi, oppure quando la loro densità non è molto diversa da quella del mezzo sospendente), cosicché le particelle possono seguire in maniera molto precisa il flusso del fluido.

Aggregazione a parte, ci sono almeno altri due meccanismi che influenzano l'evoluzione della popolazione degli aggregati. Innanzitutto, quando gli aggregati diventano dimensionalmente confrontabili con la scala dei vortici e quindi subiscono le sollecitazioni del fluido, tendono a rompersi in unità più piccole. Questo processo può essere immaginato come un'azione durante la quale l'aggregato viene tirato e strappato, finché non viene rotto in corrispondenza del suo punto più debole. In secondo luogo, le sollecitazioni fluide sono anche in grado di ristrutturare gli aggregati e in virtù di un meccanismo di questo tipo gli aggregati tipicamente tendono a diventare più densi. Strutture aperte, più deboli, subiscono insieme un processo di destrutturazione o addirittura si ricombinano, producendo aggregati di densità maggiore. È veramente discutibile se sia possibile applicare il concetto di frattalità, introdotto nel caso di sistemi stagnanti, anche in queste condizioni.

L'equazione di Smoluchowski, o di bilancio di popolazione, che descrive l'evoluzione della distribuzione delle masse dei cluster nei sistemi turbolenti, deve essere modificata per tenere conto di questi eventi di frattura. Assumendo un certo grado di omogeneità nel coagulatore, è possibile scrivere la seguente equazione:

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{i+j=k}\beta_{ij}N_iN_j - N_k\sum_i \beta_{ik}N_i +$$
$$+\sum_{j\leq k+1}\Lambda_{kj}\beta_j^B N_j - \beta_k^B N_k$$

dove i primi due termini del membro di destra rappresentano i soliti processi di aggregazione, nei quali le costanti sono state modificate per tenere conto dei contributi dell'aggregazione dovuta allo sforzo di scorrimento, come discusso in precedenza. Gli ultimi due termini rappresentano gli effetti della frattura (dove la possibile ristrutturazione non è stata inclusa) e β_i^B è la costante di velocità di frattura degli aggregati di massa *i*, mentre Λ_{kj} è la funzione di distribuzione della frattura che definisce il numero di frammenti aventi massa *k* prodotti dalla frattura di un cluster di massa *j*. In sintesi ciò significa che, nel bilancio di popolazione riportato sopra, il primo termine è dovuto alla formazione di aggregati per effetto della collisione di una coppia di aggregati di piccole dimensioni, il secondo e il terzo termine descrivono la scomparsa di aggregati di massa *i* per aggregazione e frattura, rispettivamente, e infine l'ultimo termine è dovuto alla formazione di aggregati di massa *i* per frattura di cluster più grandi.

Il ruolo della stabilità colloidale

Quando la concentrazione elettrolitica nel coagulatore è più bassa della concentrazione di coagulazione critica, il sistema opera in condizioni di regime chimico e l'aggregazione delle particelle primarie diventa più complessa e influenzata da due fattori. Da un lato, il moto fluido turbolento e la diffusione browniana provocano svariate collisioni tra le particelle; dall'altro, la componente repulsiva del potenziale di interazione interparticellare impedisce che molte di queste collisioni possano produrre con successo un evento aggregativo. Pertanto l'efficienza dell'aggregazione e la velocità di aggregazione totale possono essere significativamente più basse di quanto avviene in condizioni di controllo diffusivo, sebbene sia attualmente impossibile quantificarle con delle correlazioni semplici.

Efficienza di collisione

Come menzionato in precedenza, la costante di velocità di aggregazione dovuta a sforzi di scorrimento β_{ij}^{scorr} include l'efficienza di collisione α_{ij}. Questo parametro tiene conto dell'interazione idrodinamica tra due aggregati in avvicinamento, che con la loro presenza modificano il flusso del fluido circostante, modificando pertanto anche il loro percorso di collisione rispetto al caso di flusso di un fluido non disturbato. Un tipico modello per l'efficienza di collisione utilizza un'analisi delle traiettorie che segue il percorso spaziale di aggregati porosi considerando i loro relativi campi di flusso e le relative forze nel fluido. A questo scopo, è necessaria una descrizione quantitativa della struttura dell'aggregato poroso, come quella proposta dal cosiddetto *modello a guscio e nucleo*, che considera gli aggregati come costituiti da nuclei impermeabili circondati da gusci completamente permeabili. Con questi modelli si calcolano valori dell'efficienza collisionale che diminuiscono per aggregati più grandi e/o meno permeabili, come mostrato in **fig. 6**. Si noti che si ottengono efficienze più elevate per aggregati di dimensioni comparabili, mentre per aggregati di dimensioni non uguali si ottengono valori inferiori.

Ruolo della frattura

La frattura dei cluster in flusso turbolento è provocata dalle sollecitazioni idrodinamiche. Quanto più un aggregato cresce,

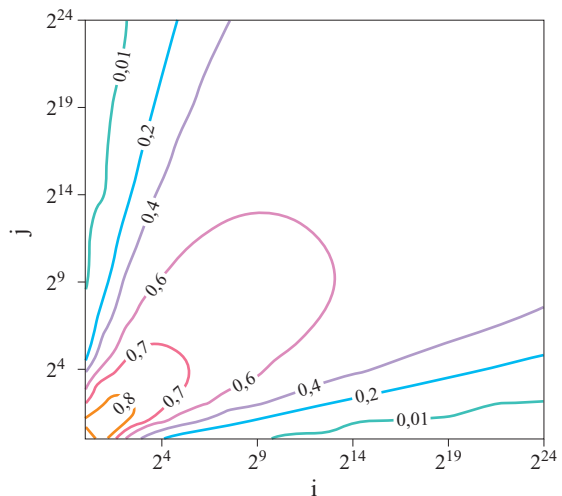



fig. 6. Valori dell'efficienza di collisione, α_{ij}, in funzione della massa (numero di particelle primarie) dei due aggregati in collisione.

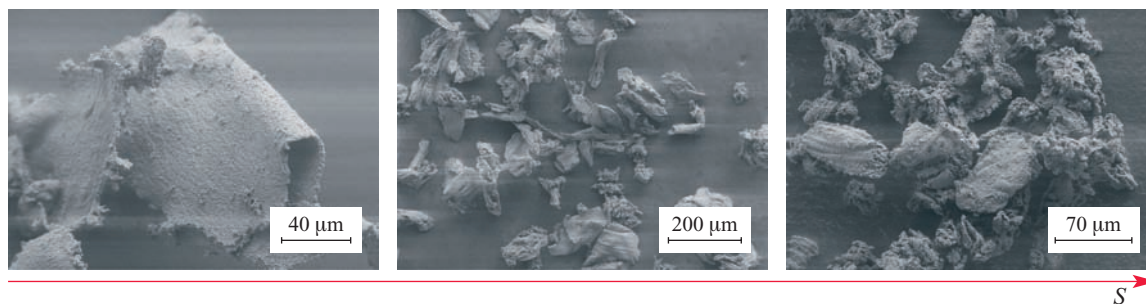



fig. 7. Immagini di microscopia elettronica a scansione di aggregati polimerici prodotti a velocità di mescolamento (S) crescenti.

tanto più esso diventa suscettibile di frattura. Inoltre, gli aggregati con struttura più aperta possono rompersi più facilmente. Una tipica espressione della costante cinetica relativa alla velocità di frattura è la seguente:

$$\beta_i^B=\left(\frac{4}{15\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{b,i}}{\varepsilon}\right)$$

dove ε la velocità di dissipazione dell'energia e $\varepsilon_{b,i}$ è la minima velocità di dissipazione energetica capace di rompere gli aggregati di massa i. Poiché più grande è l'aggregato, inferiore ci si aspetta che diventi questo valore di energia critica, per stimarlo si usa la seguente correlazione:

$$\varepsilon_{b,i}=B/i^{1/d_f}$$

dove B è un parametro empirico che, come si è notato spesso, può variare al variare della velocità di scorrimento G secondo una legge di potenza. Nella relazione riportata più sopra, la costante di velocità di frattura è data dal prodotto dei primi due fattori che rappresentano la massima velocità di frattura, per un terzo fattore che rappresenta la probabilità che un aggregato di una certa massa si rompa in corrispondenza di un certo valore di ε.

La funzione di distribuzione della frattura

Il numero di frammenti in cui gli aggregati si rompono è molto difficile da determinare e attualmente costituisce una grossa incognita nella comprensione dell'evoluzione della distribuzione di massa dei cluster in condizioni turbolente. La funzione di distribuzione della frattura Λ_{kj} fornisce il numero di frammenti di massa k che vengono prodotti per frattura di un aggregato di massa j. Un'ipotesi che viene spesso assunta per calcolare questa funzione è che ogni frattura produca due frammenti. Questi possono avere le stesse dimensioni nel caso di frammentazione simmetrica, oppure è possibile che uno sia molto piccolo e l'altro molto grande nel caso di erosione. È chiaro che l'uso di uno piuttosto che dell'altro di questi modelli ha una grossa influenza sulla forma finale della distribuzione di massa dei cluster.

Ruolo della ristrutturazione e del mescolamento

Come menzionato in precedenza, aggregati più grandi, con dimensioni confrontabili con quelle dei vortici turbolenti più piccoli, tendono non solo a rompersi ma anche a ristrutturarsi. Strutture flessibili e aperte come i frattali discusse nei paragrafi relativi ai processi aggregativi in regime diffusivo e chimico, con tutta probabilità non sono abbastanza forti da sopportare le forze di scorrimento e pertanto subiscono in modo significativo processi in cui si ristrutturano e cambiano forma. Quello che ci si aspetta è che la struttura finale degli aggregati sia più densa, ma è difficile fornire a priori delle stime quantitative, poiché essa dipende in modo complesso dalle forze di interazione tra le particelle colloidali e da quanto densa sia la struttura a 'network' all'interno dell'aggregato in un certo momento nel corso del processo.

Un altro aspetto che influenza notevolmente il processo di aggregazione nei sistemi turbolenti è rappresentato dall'interazione tra il mescolamento e i processi di aggregazione menzionati in precedenza. Questa è particolarmente importante nelle grandi unità di aggregazione utilizzate nelle applicazioni industriali, che solitamente trattano lattici concentrati, dove i dettagli che riguardano il processo di mescolamento tra il lattice e la soluzione di coagulante giocano un ruolo chiave. Dal momento in cui il lattice concentrato entra nella soluzione del coagulante, è necessario che trascorra un certo tempo affinché le particelle siano completamente miscelate e diluite nell'intero serbatoio. A causa dell'elevata concentrazione del lattice, l'aggregazione è spesso più veloce del processo di miscelazione, e quindi gran parte del processo di aggregazione ha luogo nel lattice concentrato non appena questo entra nel serbatoio. Ciò provoca la formazione di una *plume* costituita dal lattice all'interno del quale è in corso il processo di aggregazione.

Se la concentrazione nella *plume* è sufficientemente elevata, gli aggregati possono gelificare in questo elemento di volume, formando una struttura a network tridimensionale, che ha la medesima forma dell'elemento fluido in cui essi sono situati. Poiché il modulo elastico di questi gel alle frazioni di volume spesso riscontrate in questi tipi di applicazione è piuttosto elevato, le unità del gel sono in grado di sopportare anche gli sforzi di scorrimento di tipo turbolento e quindi mantengono la loro forma. Poiché questa è prevalentemente determinata dal mescolamento e dal flusso nel fluido, questo processo può creare delle forme molto irregolari tipo strati sbriciolati oppure gusci vuoti. Nella **fig. 7** sono mostrati alcuni di questi aggregati per valori crescenti della velocità di mescolamento. A velocità di mescolamento basse, la miscelazione è più lenta dell'aggregazione e gli aggregati hanno una forma lamellare; questa osservazione è in accordo con la discussione precedente sul fatto che il volume del lattice, dopo essere stato stirato e piegato, è poi congelato in forma lamellare per effetto della gelazione. Al crescere della velocità di aggregazione, la miscelazione diventa più rapida e questa struttura lamellare viene gradualmente distrutta.

Queste forme degli aggregati possono avere degli effetti indesiderati sulle proprietà del prodotto finale e pertanto devono essere controllate. L'esempio riportato dimostra l'importanza

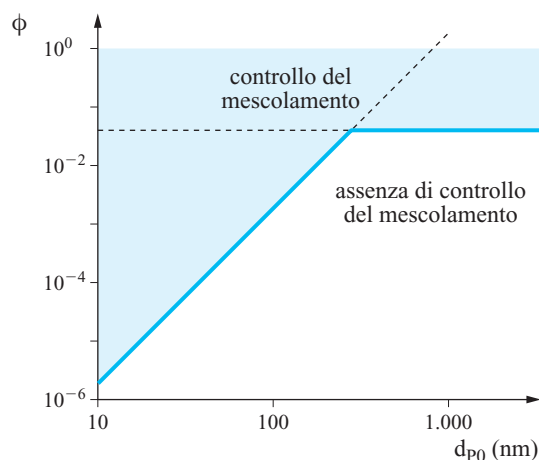



fig. 8. Regimi di mescolamento in condizioni turbolente in funzione della frazione volumetrica solida, ϕ, e del diametro delle particelle primarie, d_{P0}, per date condizioni di mescolamento.

dei processi di mescolamento tra il lattice e il coagulante al fine di ottenere materiali di buona qualità. Nella **fig. 8** sono mostrate quantitativamente, per condizioni di mescolamento fisse, le condizioni operative in termini della frazione volumetrica, ϕ, e del diametro delle particelle primarie, d_{P0}, che portano a processi di aggregazione controllati o no dal mescolamento. Questa informazione è ovviamente cruciale per ottenere aggregati finali con caratteristiche strutturali desiderate.

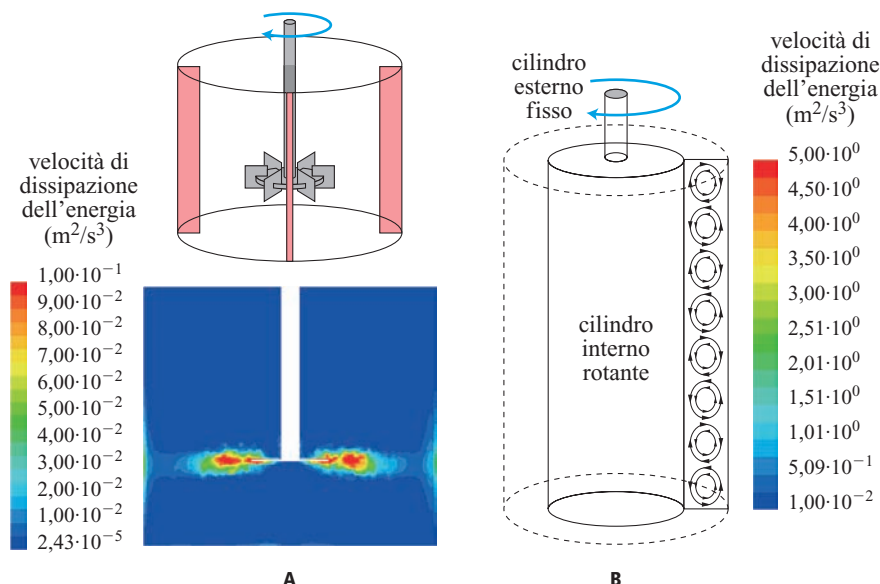
Unità industriali per la coagulazione

Industrialmente, i coagulatori a recipiente agitato sono i più utilizzati per realizzare dei processi di aggregazione, poiché possono essere facilmente operati in continuo, semi-batch o batch. Nella **fig. 9 A** è mostrato un reattore agitato e il corrispondente campo di moto del fluido calcolato mediante un software di fluidodinamica computazionale. È chiaro che la velocità di dissipazione dell'energia è distribuita in modo abbastanza disomogeneo nell'unità, raggiungendo valori molto elevati in prossimità della pala dell'agitatore e valori molto più bassi in cima al reattore. Ciò provoca evidentemente una distribuzione non uniforme degli aggregati prodotti. Probabilmente si possono ottenere risultati migliori separando lo stadio di aggregazione/gelazione da quello di ristrutturazione/granulazione. Ciò può essere ottenuto utilizzando un dispositivo capillare a elevata caduta di pressione per produrre il gel e, successivamente, alimentare questo in un recipiente agitato per realizzare il secondo stadio dell'operazione.

Nel caso di operazione continua i recipienti agitati singoli non sono adatti a causa dell'ampia distribuzione dei tempi di residenza che provocherebbe la presenza di una consistente frazione di particelle fini nel prodotto finale. Per questo motivo nelle applicazioni si usa una serie di recipienti agitati in continuo. Un dispositivo alternativo, in grado di combinare una distribuzione stretta dei tempi di residenza con una distribuzione uniforme della velocità di dissipazione dell'energia è l'unità di Couette-Taylor. Questo dispositivo è costituito da due cilindri, di cui soltanto quello interno ruota. Il movimento produce una serie di vortici che permettono di ottenere le particolari caratteristiche di mescolamento sopra menzionate. Un diagramma schematico di questa unità è mostrato nella **fig. 9 B**, con la corrispondente distribuzione della velocità di dissipazione dell'energia ottenuta attraverso simulazioni di fluidodinamica computazionale. Questo e altri dispositivi sono in fase di continuo sviluppo mediante ricerche sperimentali e di simulazione di fluidodinamica computazionale. Sulla base delle attuali conoscenze sui complessi effetti incrociati tra interazioni colloidali, cinetica di aggregazione e di frattura e meccanica dei fluidi, è possibile sviluppare unità adatte, in grado di produrre materiali provvisti delle caratteristiche strutturali desiderate.

Bibliografia generale

BRUNK B.K. *et al.* (1997) *Hydrodynamic pair diffusion in isotropic random velocity fields with application to turbulent coagulation*, «Physics of Fluids», 9, 2670-2691.

fig. 9. Due diverse unità di coagulazione: A, il recipiente agitato e B, l'unità di Couette-Taylor. Nella figura è riportato un confronto in termini di distribuzione della velocità di dissipazione dell'energia (riferita all'unità di massa del fluido).

Evans D.F., Wennerström H. (1999) *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet*, New York, John Wiley.

Hunter R.J. (2001) *Foundations of colloid science*, Oxford, Oxford University Press.

Larson R.G. (1999) *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford, Oxford University Press.

Melis S. *et al.* (1999) *Effect of fluid motion on the aggregation of small particles subject to interaction forces*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 45, 1383-1393.

Pusey P. (1991) *Colloid suspensions*, in: Hansen J.P. *et al*. (edited by) *Liquids, freezing and glass transition*, Amsterdam, North-Holland, 2v.; v.II, 763.

Russel W. *et al.* (1989) *Colloidal dispersions*, Cambridge, Cambridge University Press.

Peter Sandküler

Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften
Eidenössische Technische Hochschule-Hönggerberg
Zurigo, Svizzera

Massimo Morbidelli

Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften
Eidenössische Technische Hochschule-Hönggerberg
Zurigo, Svizzera

3.3

Fenomeni elettrocinetici

3.3.1 Introduzione

Nel 1808 il chimico russo Ferdinand Fiodorovich Reuss, studioso dei sistemi colloidali, nell'investigare il comportamento dell'argilla bagnata osservò che applicando una differenza di potenziale aveva luogo, oltre al passaggio di corrente, anche un sensibile spostamento di acqua verso il polo negativo. Il trasporto di un liquido in un mezzo poroso imbevuto del liquido stesso, ai cui estremi è applicata una differenza di potenziale, venne successivamente denominato *elettrosmosi.* In generale con questo termine si indica dunque il movimento di un liquido, relativamente a una superficie stazionaria, che ha luogo in mezzi porosi o all'interno di capillari per effetto di un campo elettrico applicato. La pressione necessaria per bilanciare tale flusso osmotico viene chiamata *elettrosmotica*.

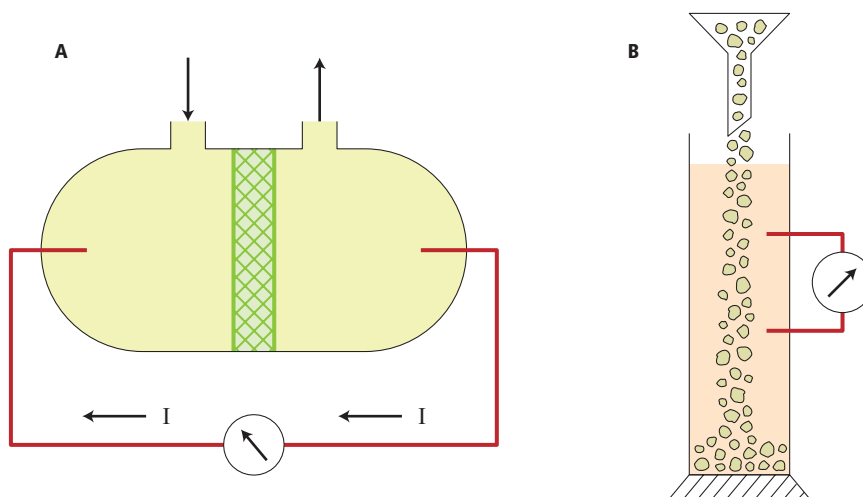
In una seconda serie di esperimenti, Reuss immerse due tubi, riempiti con acqua, in uno strato di argilla umida e introdusse quindi due elettrodi nei tubi. Dopo aver applicato una differenza di potenziale (e quindi un campo elettrico) costante osservò che oltre all'elettrosmosi aveva luogo anche il trasporto di particelle di argilla verso il polo positivo. Con questo esperimento venivano messi in evidenza per la prima volta fenomeni di movimento di sistemi dispersi in un fluido per effetto di un campo elettrico. Il fenomeno, chiamato *elettroforesi*, avrebbe successivamente trovato ampia applicazione nella separazione selettiva dei diversi componenti presenti in una dispersione colloidale, e sarebbe perciò stato studiato in modo approfondito nei suoi diversi aspetti.

Tenendo conto che un flusso di acqua viene solitamente provocato dalla presenza di un battente idrostatico, Reuss fece anche un ingegnoso esperimento 'opposto' al primo dei due menzionati. Operando come illustrato nella **fig. 1 A**, misurò la differenza di potenziale elettrico che si manifesta ai due estremi di un letto poroso percorso da un fluido in moto. Scoprì così che un flusso di acqua attraverso una membrana porosa o un capillare dà origine a una differenza di potenziale, detta *potenziale di corrente* (*streaming potential*).

Un quarto fenomeno, opposto all'elettroforesi, fu scoperto successivamente da Friedrich Ernst Dorn; se si lasciano cadere in acqua particelle di quarzo, come illustrato nella **fig. 1 B**, si riscontra che fra due elettrodi disposti a diversa altezza si manifesta una differenza di potenziale elettrico chiamata *potenziale di sedimentazione* (*sedimentation potential*).

Nel loro insieme, i fenomeni precedentemente illustrati vengono definiti *elettrocinetici* e si possono classificare secondo lo schema riportato nella **tab. 1**.

Un aspetto particolare dei fenomeni elettrocinetici consiste nel fatto che essi evidenziano l'esistenza di fenomeni accoppiati,

fig. 1. A, schema dell'esperienza nella quale si genera il potenziale di corrente in conseguenza al flusso di un liquido attraverso un setto poroso; B, schema dell'esperienza di Dorn nella quale si evidenzia l'esistenza di un potenziale di sedimentazione.

tab. 1. Classificazione dei fenomeni elettrocinetici

Forze elettriche		Forze meccaniche	
solido fermo	solido in moto	solido fermo	solido in moto
elettrosmosi	elettroforesi	potenziale di corrente	potenziale di sedimentazione

nei quali cioè un certo effetto può essere provocato non solo dalla forza a esso direttamente associata (per esempio, la corrente elettrica che viene indotta da un campo elettrico), ma anche da forze associate a effetti diversi (per esempio, una corrente elettrica originata da una differenza di pressione, che tipicamente provoca il flusso di un fluido). Una importante conferma è emersa 20 anni dopo le esperienze di Reuss, quando fu scoperto un altro gruppo di fenomeni che presentano lo stesso tipo di accoppiamento: i fenomeni termoelettrici. In particolare, Thomas Johann Seebek osservò che se le estremità di una coppia bimetallica venivano riscaldate a temperature diverse si stabiliva una differenza di potenziale elettrico, mentre Jean-Charles-Athanase Peltier notò che, all'inverso, il passaggio di corrente attraverso la coppia dava luogo a un trasporto di calore da una giunzione all'altra.

L'insieme di questi fenomeni ha trovato una cornice descrittiva nell'ambito della termodinamica dei processi irreversibili. Per illustrare questo aspetto, riferiamoci al moto di un fluido (per esempio, acqua) attraverso un setto poroso o una membrana, esprimendo i flussi delle cariche elettriche e delle molecole d'acqua mediante l'intensità di corrente I e la portata volumetrica di acqua J_V. Il loro accoppiamento può essere descritto mediante le seguenti relazioni:

[1] $$I = L_{11}\Delta\varphi + L_{12}\Delta P$$

[2] $$J_V = L_{21}\Delta\varphi + L_{22}\Delta P$$

dove $\Delta\varphi$ indica la differenza del potenziale elettrico e ΔP quella della pressione idrostatica, mentre i parametri L_{11}, L_{22}, L_{12}, L_{21} sono coefficienti fenomenologici. Ai termini misti L_{ij} che esprimono l'accoppiamento, viene applicata una relazione, detta di reciprocità di Onsager, in base alla quale $L_{12}=L_{21}$. Da queste espressioni si può osservare che, anche se non viene applicata alcuna differenza di potenziale, ovvero ponendo $\Delta\varphi=0$, la sola presenza di una differenza di pressione può dar luogo a una corrente elettrica. Viceversa, se non viene applicata alcuna differenza di pressione la presenza della forza elettromotrice può dar luogo comunque a un flusso di acqua per elettrosmosi. Valgono inoltre le relazioni:

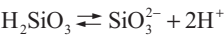
[3] $$\left(\frac{I}{\Delta P}\right)_{\Delta\varphi=0} = L_{12} = \left(\frac{J_V}{\Delta\varphi}\right)_{\Delta P=0} = L_{21}$$

In realtà, in assenza di ulteriori informazioni, le equazioni precedenti non sono in grado di fornire l'entità del flusso elettrico o di quello volumetrico poiché la sola termodinamica non permette di calcolare i valori dei coefficienti L_{ij}. Per affrontare questo problema è necessario approfondire il ruolo esercitato dalle cariche elettriche presenti sulle superfici sul comportamento dei fluidi con cui sono a contatto, come verrà illustrato nel seguito.

3.3.2 Formazione e struttura del doppio strato elettrico

I fenomeni elettrocinetici traggono origine dal processo di polarizzazione che si manifesta in corrispondenza della superficie di contatto fra una fase solida e una fase liquida. Pertanto, essi riguardano sistemi che presentano valori elevati del rapporto fra le superfici interfasiche e il volume, quali i capillari e i materiali porosi imbevuti di liquidi o le dispersioni di particelle solide in un liquido. I processi elettrocinetici sono causati infatti dalle cariche opposte presenti sulle particelle solide e nel liquido. Sul solido la carica è originata dalla presenza di ioni sulla superficie, dovuta o al loro adsorbimento selettivo dalla soluzione o alla ionizzazione delle molecole presenti sulla superficie stessa. Tali fenomeni non si presentano nei liquidi che hanno valori piccoli della costante dielettrica, quali il cloroformio, il dietiletere e il solfuro di carbonio. Viceversa vengono osservati nei liquidi polari quali l'acetone, gli alcoli e soprattutto l'acqua.

Sulle regioni di confine esiste una segregazione di cariche elettriche positive o negative orientate nella direzione perpendicolare alla superficie stessa. Per esempio, su una superficie di silice a contatto con una soluzione acquosa sono presenti dei gruppi ossidrilici derivanti dalla idratazione della SiO_2, con conseguente formazione di acido silicico. Questo composto dà luogo a una dissociazione ionica del tipo:

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows SiO_3^{2-} + 2H^+$$

per cui sulla superficie sono presenti cariche negative che esercitano una azione attrattiva sugli ioni idrogeno presenti nella soluzione, con formazione di un doppio strato elettrico (**fig. 2**).

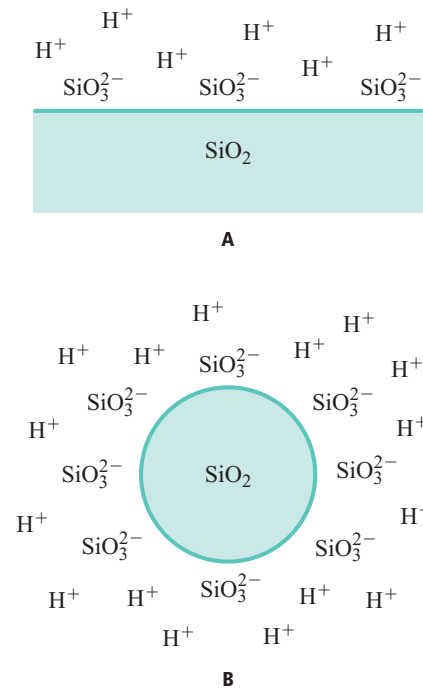



fig. 2. Formazione di un doppio strato elettrico su una superficie di silice: A, superficie piana; B, superficie sferica.

Un altro esempio è costituito da particelle di ioduro d'argento sospese in una soluzione di ioduro di potassio, le cui molecole vengono adsorbite sulla superficie.

Lo studio delle caratteristiche dei doppi strati elettrici superficiali è stato affrontato da vari autori con diverso grado di approfondimento. I primi e più significativi studi, dovuti a G. Gouy e D.L. Chapman, risalgono all'inizio del 20° secolo. Nell'approccio di questi autori, la superficie viene assimilata a un piano infinito sul quale è distribuita una carica elettrica continua a contatto con una soluzione contenente ioni puntiformi di carica opposta. A distanza infinita dalla superficie il potenziale elettrico si identifica con quello della soluzione, mentre in prossimità della superficie esso varia gradualmente sino ad assumere il valore corrispondente alla superficie stessa. In tale zona si possono individuare due regioni. Una regione include gli ioni adsorbiti sulla superficie; nell'altra, detta *regione diffusa*, gli ioni presenti nella soluzione acquistano una distribuzione condizionata dal conflitto fra le interazioni elettrostatiche cui sono soggetti e i movimenti termici casuali. In generale, l'adsorbimento di ioni produce una barriera di energia elettrostatica che impedisce alle particelle di coagulare, con formazione di una fase precipitata più stabile dal punto di vista termodinamico. In conclusione, in corrispondenza di ogni interfase è presente un doppio strato elettrico la cui origine si deve ricercare nell'asimmetria del campo di forze coinvolto.

Per descrivere in termini quantitativi le caratteristiche del doppio strato è opportuno riferirsi a una superficie piana simulando lo strato di ioni adsorbiti con una distribuzione di carica continua. Questa carica esercita sugli ioni di carica opposta presenti nella soluzione una attrazione che tende ad accumularli in prossimità della superficie, contrastando l'agitazione termica che tende invece a distribuirli nella soluzione in modo uniforme. Pertanto la distribuzione degli ioni i può essere espressa mediante la legge di Boltzmann:

$$[4] \qquad C_i(z) = C_i^0 \exp\left[-\frac{Z_i \psi(z) e}{k_B T}\right]$$

dove $C_i(z)$ indica la loro concentrazione alla distanza z dalla superficie e C_i^0 quella nel cuore della soluzione; Z_i è la carica dello ione i, $\psi(z)$ la sua energia potenziale, k_B la costante di Boltzmann, T la temperatura ed e la carica dell'elettrone. Se si combina l'equazione precedente con quella di Poisson:

$$[5] \qquad \frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{4\pi\varrho}{\varepsilon}$$

che lega il potenziale elettrico alla densità volumetrica di carica ϱ

$$[6] \qquad \varrho = e\sum_i C_i^0 Z_i \exp\left[-\frac{Z_i \psi(z) e}{k_B T}\right]$$

si ricava la seguente equazione differenziale non lineare:

$$[7] \qquad \frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\sum_i Z_i e C_i^0 \exp\left[-\frac{Z_i \psi(z) e}{k_B T}\right]$$

dove ε è la costante dielettrica del liquido. Una sua soluzione approssimata, che fornisce la dipendenza del potenziale dalla coordinata z, può essere agevolmente ottenuta tenendo conto che $Z_i e\psi(z)/k_B T \ll 1$ (approssimazione di Debye-Hückel), e sfruttando il fatto che $\exp(-x) \approx 1-x$ per $x \ll 1$. Se si considera inoltre che nel cuore della soluzione, cioè a distanza infinita dalla superficie, la soluzione deve essere elettricamente neutra, per cui

$$[8] \qquad \sum_i C_i^0 Z_i = 0$$

si ricava:

$$[9] \qquad \psi(z) = \psi^0 e^{-\chi z}$$

essendo ψ^0 il valore del potenziale in corrispondenza della superficie. Il parametro χ risulta espresso da

$$[10] \qquad \chi^2 = \frac{8\pi e^2}{\varepsilon k_B T}\sum_i C_i^0 Z_i^2$$

Il potenziale decresce quindi esponenzialmente; il termine $1/\chi$ ha le dimensioni di una lunghezza e rappresenta lo spessore nel quale è essenzialmente localizzato il doppio strato superficiale.

Applicando la [5] e sfruttando l'approssimazione di Debye-Hückel si ottiene la seguente espressione della densità di carica in funzione della coordinata z:

$$[11] \qquad \varrho = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\chi^2\psi^0 e^{-\chi z}$$

Un parametro importante per l'analisi in corso è la densità della carica elettrica superficiale, cioè riferita all'area unitaria, σ_0; utilizzando l'equazione precedente essa risulta espressa da:

$$[12] \qquad \sigma_0 = -\int_0^\infty \varrho(z)dz = \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d^2\psi}{dz^2}dz = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(\frac{d\psi}{dz}\right)_0 = \frac{\varepsilon\chi\psi^0}{4\pi}$$

Si può osservare che il potenziale superficiale ψ^0 è legato sia alla densità di carica superficiale che alla composizione ionica del mezzo. Per esempio, se χ aumenta, il doppio strato risulta compresso e quindi o deve aumentare σ_0 o deve diminuire ψ^0.

3.3.3 Strato di Stern. Potenziale elettrocinetico

La trattazione sin qui sviluppata, nella quale gli ioni sono assimilati a punti carichi che danno luogo a una distribuzione omogenea della carica superficiale, è stata migliorata dalla teoria proposta da Otto Stern, che attribuisce agli ioni un determinato volume, cosicché la distanza dei loro centri dalla superficie non può essere inferiore al raggio, come illustrato nella **fig. 3**. Inoltre, si tiene conto che a brevi distanze dalla superficie possono aver luogo delle interazioni chimiche, associate ai processi di adsorbimento, fra gli ioni e gli atomi della superficie stessa, che si manifestano quando gli ioni raggiungono una distanza dalla superficie confrontabile con le distanze di legame. In sostanza il doppio strato risulta diviso in due parti separate da un piano (superficie di Stern) localizzato a una distanza circa uguale al raggio dello ione idratato. Il potenziale passa dal valore ψ^0 in corrispondenza della superficie al valore ψ_δ in corrispondenza della superficie di Stern e decade quindi a zero nello strato diffuso, in accordo con la relazione [9].

Se lo strato di Stern viene assimilato a un condensatore di spessore δ, la densità di carica alla superficie si può esprimere mediante la relazione

$$[13] \qquad \sigma_0 = \frac{\varepsilon}{\delta}(\psi^0 - \psi_\delta)$$

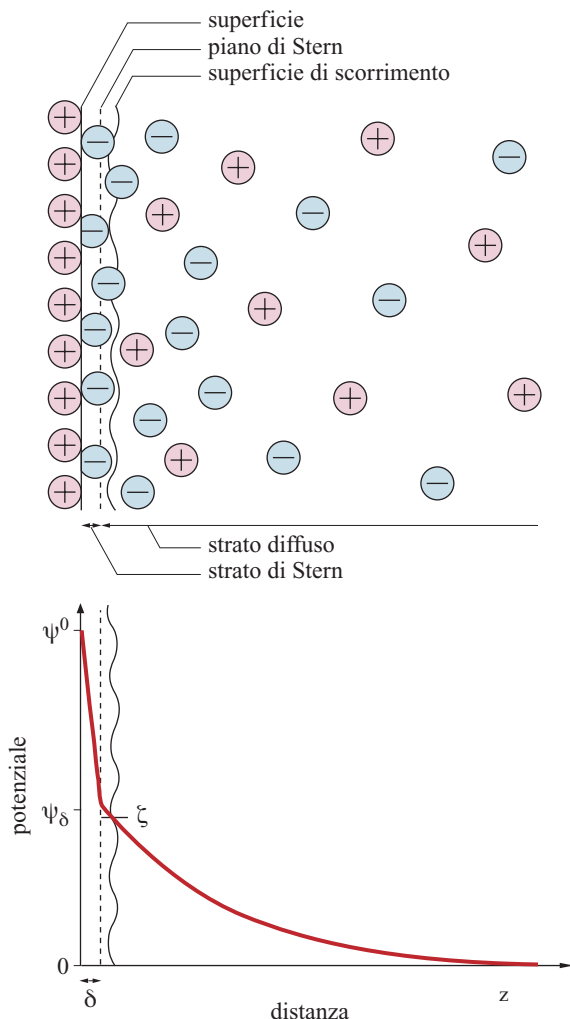



fig. 3. Rappresentazione schematica della formazione di un doppio strato elettrico secondo la teoria di Stern, con il corrispondente andamento del potenziale elettrostatico.

I fenomeni elettrocinetici originano dal fatto che un liquido, muovendosi tangenzialmente a una superficie, non trascina con sé tutto il doppio strato. Solo una parte è libera di muoversi con esso, mentre una parte resta ancorata al solido. Si crea così una separazione di cariche parallela all'interfase che dà origine a una differenza di potenziale. Se, viceversa, si applica un campo elettrico, le cariche rispettivamente positive o negative che si sono create nella zona diffusa del doppio strato tendono a migrare verso gli elettrodi di segno opposto. Se il solido è fisso ha luogo uno spostamento della fase liquida, come avviene nella elettrosmosi. Se il solido è invece costituito da una dispersione di particelle, esse tendono a muoversi, come si verifica nella elettroforesi.

La teoria del doppio strato sin qui illustrata, ampiamente usata per interpretare i fenomeni superficiali, si riferisce comunque a una situazione statica di equilibrio. Purtroppo essa non è suscettibile di verifica sperimentale diretta. Non esistono infatti metodi che permettano di misurare il valore di ψ_δ, poiché per farlo sarebbe necessario porre un elettrodo nel piano che passa attraverso il centro del primo strato di atomi adsorbiti. È tuttavia possibile determinare un'altra quantità, prossima a ψ_δ, chiamata *potenziale elettrocinetico* ζ o più semplicemente *potenziale zeta*, mediante misure che coinvolgono il moto relativo della superficie solida rispetto al liquido, cioè misure di natura elettrocinetica. Se si considera una superficie piana lambita da una corrente fluida in moto laminare si può infatti definire un piano ideale a essa parallelo, dove è localizzata la sollecitazione di taglio (*shear*) e in corrispondenza del quale si manifesta una rapida variazione di viscosità. In realtà la posizione esatta di questo piano non è nota, anche perché agli ioni superficiali si debbono aggiungere delle molecole di solvente. Si può però ragionevolmente assumere che tale piano sia posto a una distanza poco al di fuori del piano di Stern, per cui il potenziale ζ risulta marginalmente inferiore a ψ_δ (v. ancora fig. 3). Spesso si assume che i valori di ζ e ψ_δ si identifichino, commettendo un piccolo errore che però può diventare significativo per elevate concentrazioni ioniche.

3.3.4 Teoria dei fenomeni elettrocinetici

La teoria dei fenomeni elettrocinetici coinvolge sia la descrizione del doppio strato elettrico sia la descrizione fluidodinamica del moto, ed è quindi relativamente complicata. Per formulare un modello che esemplifichi la situazione è opportuno riferirsi a uno strato di liquido di lunghezza l, contenente elettroliti, che si trova a contatto con una superficie piana sotto l'azione di un campo elettrico diretto parallelamente alla superficie stessa. I singoli ioni tenderanno a muoversi trascinando il solvente sotto l'azione di una forza elettrica X, definita dalla relazione $X=\Delta\varphi/l$. Tale forza è bilanciata dalla forza di attrito che si manifesta nel liquido. Pertanto, per un moto laminare stazionario ciascuno strato di liquido di spessore dz (**fig. 4**) si muove parallelamente alla superficie con una velocità u che dipende da z ma si mantiene inalterata nel tempo. Esprimendo l'eguaglianza fra la forza elettrica che agisce sul volume e quella di attrito dovuta alle forze viscose, si ha:

$$X\varrho dz = \mu\left(\frac{du}{dz}\right)_{z+dz} - \mu\left(\frac{du}{dz}\right)_{z} = \mu\frac{d^2u}{dz^2}dz \qquad [14]$$

dove μ è la viscosità. Introducendo in questa espressione l'equazione di Poisson [5] si ricava:

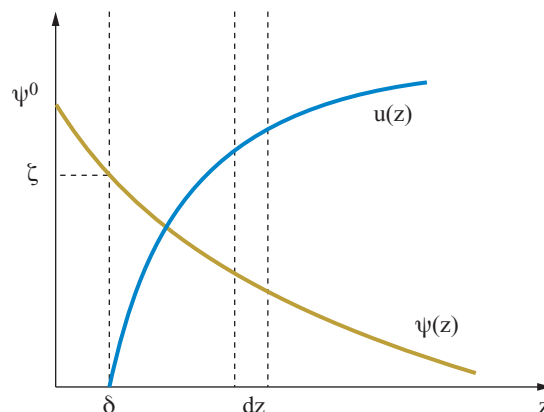



fig. 4. Andamento del potenziale elettrostatico e della velocità del fluido per un liquido a contatto con una parete piana e in moto tangenziale rispetto a essa, in funzione della coordinata z perpendicolare alla parete.

$$[15] \qquad -\frac{X\varepsilon}{4\pi}\frac{d^2\psi}{dz^2}=\mu\frac{d^2u}{dz^2}$$

Le condizioni al contorno riflettono i valori che il potenziale e la velocità del fluido devono assumere nel cuore del fluido e in corrispondenza della distanza δ dalla superficie, che limita la zona nella quale il liquido è stazionario. Pertanto si possono scrivere come segue:

$$\psi=0 \qquad u=u_e \qquad du/dz=0 \qquad \text{per } z\to\infty$$

$$\psi=\zeta \qquad u=0 \qquad \text{per } z=\delta$$

dove u_e è il valore della velocità nel cuore del fluido.

L'integrazione della [15] è relativamente agevole e, tenendo conto delle condizioni al contorno, porta alle seguenti relazioni:

$$[16] \qquad u_e=\frac{\varepsilon X\zeta}{4\pi\mu}$$

$$[17] \qquad \zeta=\frac{4\pi\mu u_e}{\varepsilon X}$$

La portata del liquido è espressa dal prodotto $u_eA=J_V$, dove A è la sezione dello strato. Se si tiene ora conto che l'intensità del campo X è data dal rapporto fra la differenza di potenziale e la lunghezza l del mezzo cui viene applicata, e si impiega la relazione di Ohm per esprimere l'intensità di corrente introducendo la conducibilità elettrica del mezzo $\varkappa$

$$[18] \qquad I=\varkappa A\frac{\Delta\varphi}{l}$$

la [17] diviene:

$$[19] \qquad \zeta=\frac{4\pi\mu\varkappa J_V}{\varepsilon I}$$

Questa relazione, nota come *equazione di Helmholtz-Smoluchowski*, fornisce una relazione lineare fra la portata del liquido e il potenziale zeta e, unitamente alla [16], gioca un ruolo importante nello studio dei fenomeni elettrocinetici. Poiché non contiene parametri geometrici caratteristici del sistema in esame, questa espressione offre uno strumento per risalire direttamente al valore del potenziale zeta dai valori misurati di J_V e I. La sua validità è stata confermata dai risultati sperimentali, i quali mostrano che l'intensità della corrente è proporzionale alla portata volumetrica.

In realtà la legge di Ohm non è rigorosamente valida per i sistemi in esame poiché la maggiore concentrazione degli ioni nella parte diffusa del doppio strato rende la conducibilità elettrica superiore a quella esistente nel cuore del fluido. Tenendo conto di entrambi gli effetti e con riferimento a un condotto, è possibile definire una conducibilità efficace $\varkappa_{eff}$ mediante la relazione

$$[20] \qquad \varkappa_{eff}=\varkappa+\frac{b}{A}\varkappa_s$$

dove $\varkappa$ è la conducibilità nel cuore del fluido e $\varkappa_s$ quella alla superficie, A la sezione del condotto e b il suo perimetro. Sulla base di quest'ultima relazione le formule precedenti devono essere opportunamente modificate, anche se per capillari con raggio relativamente elevato la correzione per l'effetto della conducibilità superficiale risulta trascurabile.

La trattazione precedente si riferisce a una situazione geometrica semplificata nella quale non sono presenti effetti associati alla curvatura della superficie. Per approfondire questo aspetto è opportuno riferirsi a un capillare di raggio r_0 e lunghezza l, contenente un liquido, al quale viene applicata una differenza di potenziale $\Delta\varphi$ che agisce lungo il suo asse z. In questa situazione le equazioni di Poisson [5] e di bilancio delle forze [14] dovranno essere opportunamente modificate. Se r indica la coordinata radiale perpendicolare all'asse del capillare e avente l'origine su di esso, tenendo conto della simmetria cilindrica del sistema, le due equazioni assumono la forma:

$$[21] \qquad \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)=-\frac{4\pi\varrho}{\varepsilon}$$

$$[22] \qquad -\nabla P_z=\frac{\mu}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial u_z}{\partial r}\right)-X\varrho$$

Nella [22], che corrisponde alla [14], si è introdotto per generalità anche un gradiente di pressione lungo l'asse del cilindro. Questa impostazione permette di affrontare in una visione unificata entrambi i fenomeni, fra loro complementari, dell'elettrosmosi e della corrente di flusso.

Le equazioni precedenti devono soddisfare le menzionate condizioni al contorno per $r=r_0-\delta$, mentre per $r=0$, cioè sull'asse del cilindro, u_z e ψ sono entrambi finiti, con $(\partial\psi/\partial r)_0=0$. L'integrazione è relativamente complessa ma, se si applica l'approssimazione di Debye-Hückel, può essere condotta per via analitica, ottenendo le seguenti espressioni rispettivamente per l'intensità di corrente e per il flusso del liquido:

$$[23] \qquad \frac{I_s}{\pi r_0^2}=X\left\{\varkappa+\frac{\sigma_\delta^2}{\mu}\left[1-\frac{I_0(R_0)I_2(R_0)}{I_1^2(R_0)}\right]\right\}+\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\mu}\frac{I_2(R_0)}{I_1(R_0)}\nabla P$$

$$[24] \qquad \frac{J_V}{\pi r_0^2}=\frac{X\varepsilon\zeta}{4\pi\mu}\frac{I_2(R_0)}{I_1(R_0)}-\frac{r_0^2}{8\pi}\nabla P$$

I_0, I_1 e I_2 sono le funzioni di Bessel modificate del primo tipo di ordine zero, uno e due, $R_0=r_0\chi$, mentre σ_δ è la carica superficiale calcolata con la relazione [12] impiegando ψ_δ invece di ψ^0.

Le equazioni precedenti offrono una soluzione generale del problema e si riferiscono specificamente all'elettroforesi se si pone $\nabla P=0$, e alla corrente di flusso se si pone $X=0$.

3.3.5 Elettrosmosi

Come si è visto, il fenomeno elettrosmotico si manifesta come flusso di un liquido contenente elettroliti cui sia applicata una differenza di potenziale $\Delta\varphi$. Se si trascura la curvatura della superficie, il moto del fluido può essere descritto mediante la [16], per cui la portata del liquido si può esprimere come

$$[25] \qquad J_V=u_{eo}A=\frac{A\Delta\varphi\varepsilon\zeta}{4\pi\mu l}$$

dove u_{eo} viene ora definita *velocità elettrosmotica*. Si può osservare che questa equazione si può ottenere dalla [24] se si pone $\nabla P=0$ e si attribuisce al condotto un raggio elevato, per cui il rapporto $I_2(R_0)/I_1(R_0)$ tende all'unità.

L'espressione [25] viene applicata anche al calcolo dei flussi attraverso materiali porosi. Nel caso di un condotto circolare di raggio r_0, se si tiene conto che esiste una differenza di conducibilità fra lo strato superficiale e il cuore del fluido, ricordando la [20], la [25] deve essere modificata come segue:

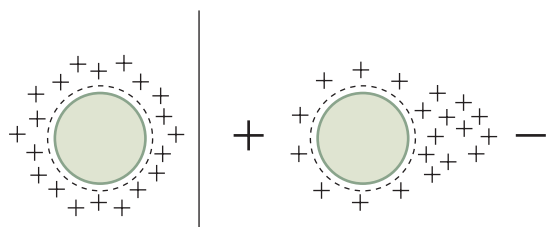
[26] $$J_V = \frac{A\varepsilon\zeta I}{4\pi\mu\left(\varkappa + \frac{2\varkappa_s}{r_0}\right)}$$

L'elettrosmosi può essere impiegata per la soluzione di problemi di interesse pratico, in particolare riguardanti la disidratazione di materiali porosi. A tale scopo la massa umida viene posta fra due elettrodi connessi ai poli opposti di una sorgente di corrente elettrica esterna. La corrente causa il trasferimento dell'acqua al catodo, da dove viene rimossa per pompaggio. Nel contempo la massa anodica viene compressa. Il fenomeno elettrosmotico viene sfruttato anche per il risanamento di locali umidi, in particolare nelle operazioni di restauro. Nella pratica vengono fissati nella muratura e nel terreno due elettrodi, uno positivo e l'altro negativo, collegati con un generatore elettrico che eroghi corrente continua a bassa tensione. Tali applicazioni sono però sporadiche poiché si tratta di un processo lento e costoso. Sono state anche studiate tecniche che coinvolgono l'uso dell'elettrosmosi per rimuovere l'acqua dal petrolio.

3.3.6 Elettroforesi

Le particelle che danno luogo a una fase dispersa in un liquido, e la cui carica è dovuta alla formazione di un doppio strato sulla superficie, se vengono assoggettate all'azione di un campo elettrico presentano il comportamento illustrato schematicamente nella **fig. 5**. Per l'azione del campo ciascuna particella si muove unitamente allo strato compatto di ioni presenti nel doppio strato, mentre l'atmosfera ionica diffusa tende a spostarsi nella direzione opposta. Se si sceglie un sistema di coordinate solidale alla particella e si trascurano i fattori geometrici legati alla sua forma, la situazione è identica, in linea di principio, a quella incontrata nell'elettrosmosi e pertanto in prima approssimazione risulta legittimo applicare l'equazione [16]. Questo fatto è stato confermato da diverse esperienze che rivelano l'esistenza di una proporzionalità fra la forza elettrica e la velocità della particella, che in questo caso viene indicata con u_{ep} e denominata *velocità elettroforetica*. Nelle applicazioni si utilizza anche una grandezza chiamata mobilità elettroforetica (v), uguale alla velocità della particella sotto l'azione di una forza unitaria:

[27] $$v = \frac{u_{ep}}{X} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\mu}$$

Un modo alternativo per affrontare il problema consiste nel porre l'attenzione su una particella carica sferica, in moto in un fluido per effetto di un campo elettrico. In condizioni stazionarie la forza di natura elettrica che agisce sulla particella è bilanciata dalle forze di attrito viscose, esprimibili mediante la legge di Stokes, cosicché la particella si muove con velocità costante. Sviluppando tale analisi Erich Armand Hückel ha ricavato la seguente espressione della mobilità

[28] $$v = \frac{\varepsilon\zeta}{6\pi\mu}$$

che, come si può osservare, differisce dalla [27] per un fattore numerico uguale a 2/3. La precedente equazione è stata derivata assumendo che la conducibilità elettrica della particella sia uguale a quella del mezzo e che le sue dimensioni siano piccole rispetto allo spessore del doppio strato. Essa trova applicazioni per la descrizione di fenomeni elettroforetici che hanno luogo in soluzioni non acquose.

In una analisi più approfondita, D.C. Henry ha tenuto conto esplicitamente dell'effetto della forma geometrica della particella sulla configurazione del campo elettrico che si stabilisce attorno a essa. In un approccio quantitativo, Henry ha proposto di modificare l'equazione [16] come segue:

[29] $$u_{ep} = \frac{\varepsilon X\zeta}{\pi\mu} f\left(\frac{r}{\delta}\right)$$

dove compare una funzione complicata (f) del rapporto r/δ fra il raggio della particella e lo spessore dello strato diffuso. Se a essa viene attribuito un valore costante uguale a 0,25 la [29] si identifica con la [16].

Un ulteriore effetto, detto *di rilassamento*, è associato al disturbo della simmetria del campo elettrico presente nello strato diffuso. Si tratta di un effetto di polarizzazione che diminuisce il valore efficace della forza elettrica e quindi influisce sulle grandezze in cui essa è coinvolta. Ne deriva un ritardo dovuto al flusso opposto di controioni che danno origine a un attrito addizionale. In realtà, grazie all'aumento della conducibilità elettrica nel doppio strato e dei processi diffusivi in esso presenti il sistema tende a recuperare la configurazione simmetrica, impiegando un tempo di rilassamento che dipende dal potenziale elettrocinetico, dal prodotto della conducibilità elettrica per le dimensioni degli ioni e dalla valenza degli elettroliti presenti nel sistema.

Un importante settore di applicazione dell'elettroforesi è la separazione di componenti organici complessi di elevato peso molecolare presenti in soluzione. La differenza fra le loro velocità di migrazione dipende dalle rispettive cariche e dimensioni. Questa impostazione si è rivelata molto utile in campo biochimico, soprattutto per quanto concerne la classificazione delle proteine presenti nel plasma sanguigno. Esistono a tale scopo diverse tecniche specifiche di interesse per la chimica analitica.

fig. 5. Alterazione della distribuzione degli ioni in seguito al moto di una particella carica in un liquido.

3.3.7 Potenziale di corrente

Quando una soluzione elettrolitica viene fatta scorrere attraverso un capillare per effetto di una differenza di pressione, si riscontra la presenza di una differenza di potenziale elettrico tra due elettrodi posti agli estremi del condotto. Questo potenziale di corrente trova la sua origine nel trasporto da parte della corrente fluida degli ioni presenti nella parte mobile del doppio strato elettrico che si forma in prossimità della superficie del capillare.

La differenza di potenziale $\Delta\varphi$ lungo l'asse del capillare dà luogo a sua volta a una corrente fluente I_s (*streaming current*). Per un capillare cilindrico di raggio r_0 e lunghezza l tale corrente ha la forma:

[30] $$I_s = 2\pi \int_0^{r_0} u(r)\varrho(r)dr$$

dove al solito $\varrho(r)$ esprime la densità di carica in funzione della coordinata radiale r, mentre $u(r)$ rappresenta la velocità del liquido in funzione di r, che può essere espressa mediante l'equazione di Poiseuille, ottenuta dall'integrazione dell'equazione di Navier-Stokes per il moto laminare stazionario che ha luogo nel condotto circolare:

[31] $$u(r) = \frac{\Delta P}{4\mu l}(r_0^2 - r^2)$$

Trascurando l'effetto della curvatura, $\varrho(r)$ può essere espressa mediante la relazione [11]. In questo caso l'integrazione della [30] è relativamente facile e porta alla seguente espressione:

[32] $$I_s = \frac{\varepsilon\zeta\Delta PA}{4\pi\mu l}$$

Esprimendo l'intensità di corrente mediante la legge di Ohm, si ricava perciò la seguente espressione per la differenza di potenziale che si misura agli estremi del capillare:

[33] $$\Delta\varphi = \frac{\varepsilon\zeta\Delta P}{4\pi\mu\varkappa}$$

In condizioni stazionarie la corrente I_s deve essere bilanciata da una corrente I che riconduce la carica nel sistema attraverso il cuore del liquido e la sua superficie, espressa da

[34] $$I = \frac{\Delta\varphi}{l}\left(\pi r^2\varkappa + 2\pi r_0\varkappa_s\right)$$

Poiché, in virtù della stazionarietà, $I_s+I=0$ la [33] deve essere più propriamente scritta nella forma

[35] $$\Delta\varphi = \frac{\varepsilon\zeta\Delta P}{4\pi\mu\left(\varkappa + \frac{2\varkappa_s}{r_0}\right)}$$

È infine interessante osservare che, se si applica la termodinamica dei processi irreversibili e si tiene conto della relazione di reciprocità di Onsager, in base alla [3] si ottiene

[36] $$\frac{I_s}{J_V} = \frac{\Delta P}{\Delta\varphi}$$

Poiché $J_V=Au_e$, se si attribuisce a u_e l'espressione [16] ricavata applicando il modello di Helmholtz-Smoluchowski, è facile verificare che l'espressione della I_s così ottenuta si identifica con la [32], confermando la compatibilità fra i due approcci.

3.3.8 Potenziale di sedimentazione

Durante la deposizione di particelle solide in un fluido si riscontra la presenza di una differenza di potenziale che può essere evidenziata come illustrato nella fig. 1 B. In questo caso l'azione della pressione viene sostituita dalla gravità, in virtù della quale la forza che si manifesta su una particella sferica di raggio r è espressa dalla relazione

[37] $$mg = \frac{4}{3}\pi r^3(d - d_0)g$$

dove d e d_0 sono le densità rispettivamente del solido e del fluido, g l'accelerazione di gravità e m la massa apparente della particella.

Sostituendo la precedente nella [33] e riferendosi a uno sciame di particelle con densità n (numero di particelle per unità di volume), per la differenza di potenziale elettrico che si riscontra tra due elettrodi presenti agli estremi di una colonna di altezza l si ottiene la seguente espressione:

[38] $$\Delta\psi = \frac{r^3(d - d_0)gn\varepsilon\zeta}{3\mu\varkappa}l$$

In realtà l'applicazione di questa relazione non è del tutto agevole, poiché i sistemi reali sono normalmente polidispersi e inoltre le particelle non sono sferiche. Un'ulteriore complicazione è dovuta alla differenza tra le velocità delle diverse particelle.

Pur non avendo trovato applicazioni industriali specifiche, i potenziali di sedimentazione ricoprono un notevole interesse perché intervengono nelle scariche atmosferiche.

Bibliografia generale

Fridrikhsberg D.A. (1986) *A course in colloid chemistry*, Moscow, Mir.

Newman J.S. (1973) *Electrochemical systems*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.

Shaw D.J. (1970) *Introduction to colloid chemistry and surface chemistry*, London, Butterworths.

Voyutsky S.S. (1978) *Colloid chemistry*, Moscow, Mir.

Sergio Carrà

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

4.1

Dinamica dei fluidi

4.1.1 Generalità sul moto dei fluidi

Introduzione

L'evoluzione di un fluido incomprimibile (o incompressibile, cioè con densità costante), contenuto in un recipiente e soggetto all'azione di una forza esterna, è descritta dalle equazioni di Navier-Stokes:

$$[1]\qquad \frac{\partial \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)}{\partial t}+\left[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\cdot\nabla\right]\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)= -\frac{1}{\varrho}\nabla P(\boldsymbol{x},t)+\nu_c\Delta\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)+\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},t)$$

$$\nabla\cdot\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)=0$$

dove $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)$ è il campo di velocità nel punto $\boldsymbol{x}$ al tempo t, $P(\boldsymbol{x},t)$ la pressione (che si calcola dalle condizioni di incomprimibilità), $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{x},t)$ l'eventuale forza esterna agente sull'unità di massa, ϱ la densità (costante) del fluido e ν_c la sua viscosità cinematica, pari al rapporto tra il coefficiente di viscosità e la densità. Le equazioni [1] sono sostanzialmente la versione della seconda legge della dinamica per un mezzo continuo in presenza di un attrito interno e possono essere ottenute con una derivazione euristica (Doering e Gibbon, 2001). È tuttavia possibile ricavare le [1], con tecniche sistematiche, partendo dal livello microscopico cioè dall'equazione di Boltzmann (Cercignani, 1975). L'approssimazione di fluido incomprimibile è fisicamente valida se le velocità in gioco sono piccole rispetto alla velocità del suono; ciò avviene per i fluidi più comuni (come acqua e aria) che possono essere quasi sempre (se la velocità del fluido è sensibilmente minore della velocità di propagazione del suono nel fluido stesso) trattati come incomprimibili. In situazioni più generali, in cui oltre al campo di velocità sono coinvolte altre grandezze non costanti, come per esempio in oceanografia dove sono rilevanti anche la densità ϱ, la temperatura T e la salinità s, si devono scrivere equazioni di evoluzione per queste grandezze e l'equazione di stato che lega ϱ, T e s alla pressione P: $\varrho=\varrho(s,T,P)$; in questo modo si ha un numero di equazioni uguale al numero di variabili. Come ulteriore esempio possiamo citare brevemente il caso di gas perfetti in una dimensione: le variabili in gioco sono la velocità $v(x,t)$, la densità $\varrho(x,t)$, la densità di entropia $s(x,t)$ e la pressione $P(x,t)$; le leggi di evoluzione sono

$$\frac{\partial(\varrho v)}{\partial t}+\frac{\partial(\varrho v^2+P)}{\partial x}=a$$

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t}+\frac{\partial(\varrho v)}{\partial x}=0$$

$$\frac{\partial s}{\partial t}+s\frac{\partial v}{\partial x}=0$$

alle quali bisogna aggiungere l'equazione di stato: $P=f(s,\varrho)$ che dipende dal tipo di gas considerato (per esempio isoentropico, politropico, ecc.). Nei paragrafi 4.1.3 e 4.1.4 sarà trattato il caso del moto di un fluido in mezzi disordinati ed eterogenei.

Torniamo ora al caso incomprimibile. Indicando con V e L rispettivamente la velocità e la dimensione lineare caratteristiche del sistema, è facile mostrare che, una volta fissata la geometria del problema, l'unico parametro rilevante è il numero di Reynolds $Re=VL/\nu_c$, che esprime il rapporto tra il valore tipico del termine non lineare $(\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}$, il cui ordine di grandezza è V^2/L, e il valore tipico di quello lineare $\nu_c\Delta\boldsymbol{v}$, il cui ordine di grandezza è $\nu_c V/L^2$. Per piccoli valori di Re il campo di velocità ha un comportamento regolare (*moto laminare*); per valori di Re dell'ordine di 100 si osserva un moto con strutture spazialmente ben organizzate ma con un'evoluzione temporalmente caotica. All'aumentare di Re le strutture spaziali diventano sempre più complesse e coinvolgono scale spaziali sempre più piccole (*turbolenza sviluppata* o *completamente sviluppata*).

Nello studio della turbolenza si hanno due distinte classi di problemi: *transizione dal moto laminare al comportamento caotico* (o innesco della turbolenza o transizione alla turbolenza o al caos), per valori di Re non troppo grandi le strutture spaziali sono ben organizzate, i gradi di libertà coinvolti sono pochi e si ha solo caos temporale; *turbolenza sviluppata*, per valori di Re molto grandi i gradi di libertà coinvolti sono molti e si ha comportamento irregolare, oltre che nel tempo, anche nello spazio.

Prima di discutere la turbolenza citiamo brevemente i principali risultati matematici relativi all'equazione di Navier-Stokes (Doering e Gibbon, 2001). Cominciamo col caso limite (equazione di Eulero) di assenza di viscosità e forze esterne ($\nu_c=\boldsymbol{F}=0$). In due dimensioni (spaziali) sono state dimostrate l'esistenza e la regolarità delle soluzioni a ogni istante in un

dominio limitato (recipiente di taglia finita) o con condizioni periodiche al bordo. Tale risultato è sostanzialmente una conseguenza del fatto che in due dimensioni la vorticità $\boldsymbol{\omega}=\text{rot}\boldsymbol{v}$ è conservata per ogni elemento di fluido in quanto evolve secondo l'equazione:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial t}+\left(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\right)\boldsymbol{\omega}=0$$

In tre dimensioni l'equazione per $\boldsymbol{\omega}$ è della forma:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\omega}}{\partial t}+\left(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\right)\boldsymbol{\omega}=\left(\boldsymbol{\omega}\cdot\nabla\right)\boldsymbol{v}$$

La presenza del termine $(\boldsymbol{\omega}\cdot\nabla)\boldsymbol{v}$ non consente di dimostrare l'esistenza e la regolarità a tutti i tempi ma solo per $t<t_*\approx\approx 1/\sup_x|\boldsymbol{\omega}(\boldsymbol{x},0)$. È ancora aperto il problema dell'esistenza di singolarità nelle soluzioni a tempi finiti.

Per quanto riguarda l'equazione di Navier-Stokes in due dimensioni si ha esistenza e regolarità delle soluzioni a tutti i tempi per qualunque valore del numero di Reynolds. Al contrario, in tre dimensioni il problema non è ancora del tutto risolto. Sono state infatti dimostrate l'esistenza e la regolarità delle soluzioni solo per: tutti i tempi se *Re* è sufficientemente piccolo; tempi finiti se *Re* è arbitrario; tutti i tempi se il termine dissipativo $\nu_c\Delta\boldsymbol{v}$ nell'equazione di Navier-Stokes è sostituito con $-\nu_c(-\Delta)^\alpha\boldsymbol{v}$ con $\alpha\geq 5/4$.

Transizione alla turbolenza

Il termine *turbolenza* è usato non solo in fluidodinamica ma in un contesto più vasto per indicare il moto caotico in sistemi dinamici deterministici dissipativi, con un attrattore strano nello spazio delle fasi; si parla quindi di turbolenza anche in chimica, in ottica, ecc. (Bergé *et al*., 1984).

Il parametro di controllo r, al variare del quale si passa da un comportamento regolare fino alla turbolenza sviluppata, dipende dal problema specifico. Nel caso di un fluido incomprimibile r è il numero di Reynolds.

Nel seguito sono discussi brevemente i principali meccanismi per l'innesco della turbolenza nei fluidi proposti da: *a*) Lev Landau e Eberhard Hopf; *b*) David Ruelle e Florens Takens; *c*) Mitchell Feigenbaum; *d*) Yves Pomeau e Paul Manneville.

Nello schema di Landau e Hopf (che è stato il primo proposto) il comportamento caotico è il risultato della sovrapposizione di oscillazioni regolari (il cui numero cresce con r) di frequenza diversa, in rapporti non razionali. Ruelle e Takens hanno dimostrato che lo scenario di Landau e Hopf non può essere valido oltre la transizione da due a tre frequenze, in quanto la transizione da tre a quattro frequenze non è strutturalmente stabile, cioè non può avvenire nel caso di un sistema generico. In pratica è stato dimostrato che, anche nel caso in cui un sistema descritto da una data equazione differenziale mostri una transizione al caos attraverso il meccanismo di Landau e Hopf, questo stesso meccanismo è instabile in quanto non ha luogo (eccetto che in particolarissimi casi) in un sistema descritto da un'equazione leggermente diversa. Questo risultato non è un astratto dettaglio matematico: non potendo infatti conoscere con precisione le vere equazioni di evoluzione di un fenomeno, non è sensato ritenere responsabile del fenomeno un meccanismo che in genere scompare appena le leggi del moto vengano leggermente modificate.

Nello scenario di Ruelle e Takens rimangono della teoria di Landau e Hopf solo i primi tre passaggi (transizione da punto fisso a ciclo limite a $r=r_1$, da ciclo limite a traiettoria con due frequenze a $r=r_2$, da traiettoria con due frequenze a traiettoria con tre frequenze a $r=r_3$) e si ipotizza per $r>r_4$ il passaggio da una traiettoria con tre frequenze a un attrattore strano, cioè con forte dipendenza dalle condizioni iniziali. Mentre lo scenario di Landau e Hopf richiede un grande numero di gradi di libertà, quello di Ruelle e Takens può generare il caos anche con un'equazione differenziale con tre gradi di libertà.

Nel meccanismo proposto da Feigenbaum, per le mappe unidimensionali della forma $x_{t+1}=g_r(x_t)$, si ha una successione di transizioni di raddoppio del periodo in corrispondenza ai valori $r_1,r_2,\ldots,r_n$, che seguono una regola universale di successione. Per grandi n si ha $r_n-r_{n-1}\approx(r_{n-1}-r_{n-2})/\delta$ con $\delta=4{,}6692..$; per valori di r leggermente superiori a $r_c=\lim_{n\to\infty}r_n$ si ha caos. È notevole il fatto che tale meccanismo, e il valore di δ, sono universali, cioè indipendenti dai dettagli della funzione $g_r(x)$; inoltre si hanno rilevanti analogie con le transizioni di fase.

Nello scenario proposto da Pomeau e Manneville si ha un solo valore critico nel quale avviene la transizione da punto fisso a soluzione aperiodica intermittente.

Riassumendo brevemente, le peculiarità salienti dei vari scenari (Bergé *et al*., 1984) sono:

- *Landau-Hopf*, per $r=r_1,r_2,\ldots,r_n,r_{n+1},\ldots$ (con r_n crescenti e non limitati) si hanno le transizioni: punto fisso → soluzione periodica con 1 frequenza → soluzione periodica con 2 frequenze → … → soluzione periodica con n frequenze → soluzione periodica con $n+1$ frequenze → …;
- *Ruelle-Takens*, per $r=r_1,r_2,r_3,r_4$ si hanno le transizioni: punto fisso → soluzione periodica con 1 frequenza → soluzione periodica con 2 frequenze → soluzione periodica con 3 frequenze → attrattore strano (soluzione aperiodica);
- *Feigenbaum*, per $r=r_1,r_2,\ldots,r_n,r_{n+1},\ldots$ (con r_n crescenti e $\lim_{n\to\infty}r_n=r_c$), si hanno le transizioni: punto fisso → soluzione periodica con periodo 2 → soluzione periodica con periodo 4 → … soluzione periodica con periodo 2^n → soluzione periodica con periodo 2^{n+1}… → caos (per $r>r_c=\lim_{n\to\infty}r_n$);
- *Pomeau-Manneville*, per $r=r_c$ si ha la transizione punto fisso → soluzione aperiodica intermittente.

È possibile mostrare che gli ultimi tre casi sono i soli possibili meccanismi generici con i quali un ciclo limite perde stabilità e sono stati osservati sia in simulazioni numeriche che in esperimenti di laboratorio (Bergé *et al*., 1984).

Lo studio di un segnale $v(t)$ con $0<t<T$, per esempio la velocità o la temperatura misurate in un punto, permette di individuare il meccanismo di transizione al caos. Se, in accordo con Landau e Hopf, $v(t)$ fosse descritta da una sovrapposizione di un termine costante e termini sinusoidali, cioè

$$v(t)=A_0(r)+A_1(r)\text{sen}(2\pi f_1 t+\phi_1)+\ldots+$$
$$+A_n(r)\text{sen}(2\pi f_n t+\phi_n)+\ldots$$

dove $A_k(r)=0$ per $r<r_k$, nell'intervallo $r_1<r<r_2$ lo spettro di potenza

$$S\left(f\right)=\left|\frac{1}{T}\int_0^T v\left(t\right)\mathrm{e}^{i2\pi ft}dt\right|^2$$

(dove T è la finestra temporale) mostrerebbe un solo picco in corrispondenza della frequenza f_1; nell'intervallo $r_2<r<r_3$ mostrerebbe due righe in corrispondenza di f_1 e f_2, e così via. Invece si osserva che, per r maggiore di un certo valore critico r_c, lo spettro di potenza ha anche una componente continua, come previsto dagli altri tre scenari. Il meccanismo di transizione alla turbolenza non è unico ma dipende dal particolare sistema in esame, come effettivamente osservato nella convezione

di Rayleigh-Bénard, per fluidi con alti numeri di Prandtl, nel moto di Couette e nella reazione chimica di Belousov-Zabotinsky.

Turbolenza sviluppata

Nel limite di alti numeri di Reynolds, l'elevato numero di gradi di libertà coinvolti impone la rinuncia a una descrizione dettagliata del campo di velocità, determinata (in linea di principio) dalle condizioni iniziali e dalle condizioni al contorno. L'unica possibilità, oltre alle simulazioni numeriche, è una teoria statistica, in cui il campo di velocità è trattato come una variabile stocastica.

Nel caso del fluido perfetto ($\nu_c=0$) e in assenza di forze esterne, è possibile costruire una trattazione meccanico-statistica, in modo del tutto analogo al caso dei sistemi hamiltoniani (Bohr *et al.*, 1998). Sviluppando in serie di Fourier il campo di velocità in un cubo di lato L e imponendo le condizioni al bordo si può scrivere $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})=\sqrt{1/L^d}\,\Sigma_k \boldsymbol{u}(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{kx}}$ dove d è la dimensione spaziale. Inserendo questa espressione nell'equazione di Navier-Stokes e ponendo uguali a zero le $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k})$ per $k>K_{max}$ si ottiene un insieme di equazioni differenziali ordinarie. Nel limite non viscoso (cioè per $\nu_c=0$) e in assenza di forze esterne, tali equazioni sono della forma

$$\frac{dY_a}{dt}=\sum_{b,c}^{N} A_{abc}Y_bY_c$$

dove N è il numero totale dei gradi di libertà, le variabili $\{Y_a\}$ sono un sottoinsieme delle $\{\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k})\}$ (bisogna infatti tenere conto della condizione di realtà e dell'incomprimibilità del campo di velocità) e A_{abc} sono dei coefficienti legati alla forma dell'equazione di Navier-Stokes.

Come conseguenza della conservazione dell'energia si ha $\Sigma_a Y_a^2/2=E=$costante, inoltre vale il teorema di Liuoville: poiché

$$\sum_a \frac{\partial}{\partial Y_a}\frac{dY_a}{dt}=0$$

si conserva il volume nello spazio delle fasi. Si hanno quindi tutti gli ingredienti per la costruzione di una trattazione meccanico-statistica di equilibrio, in modo del tutto analogo a quanto viene fatto nell'usuale meccanica statistica classica per i sistemi hamiltoniani. Per elevati N si ottiene la distribuzione di probabilità delle Y_a,

$$P(Y_a)\propto e^{-NY_a^2/4E}$$

e l'equipartizione dell'energia, $\langle Y_a^2\rangle=2E/N$.

Purtroppo il limite $\nu_c\to 0$ (formalmente equivalente a $Re\to\infty$) è singolare; matematicamente ciò è dovuto al fatto che il termine viscoso contiene derivate seconde nelle coordinate spaziali mentre negli altri termini sono presenti solo derivate prime, e la statistica della turbolenza sviluppata non ha nessuna relazione con quella ottenuta per un fluido perfetto. In turbolenza sviluppata, per avere uno stato statisticamente stazionario è necessario introdurre una forza esterna (forzante) che bilanci, in media, la dissipazione dell'energia dovuta al termine $\nu_c\Delta\boldsymbol{v}$.

Le componenti del campo di velocità in un punto fissato hanno la distribuzione di probabilità approssimativamente gaussiana. Tuttavia, studiando quantità che coinvolgono più punti si presenta uno scenario decisamente più complesso. La quantità più semplice da studiare è la differenza di velocità fra due punti $\delta\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{r})=\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{r})-\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$, di cui tipicamente viene studiata la componente longitudinale. Scegliendo $\boldsymbol{r}=(\ell,0,0)$ si ha $\delta v_L(\ell)=v_1(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{r})-v_1(\boldsymbol{x})$. Per grandi valori di ℓ la distribuzione di probabilità di $\delta v_L(\ell)$ è con buona approssimazione gaussiana mentre per piccoli ℓ la distribuzione è più alta (rispetto alla gaussiana) per grandi valori di $|\delta v_L(\ell)|$ e per $\delta v_L(\ell)$ intorno allo zero. Si è in presenza di un sistema intermittente: il segnale temporale di $\delta v_L(\ell)$ in funzione del tempo mostra un'alternanza di lunghi intervalli con $\delta v_L(\ell)\sim 0$, e brevi intense fluttuazioni (le code della distribuzione di probabilità). Una misura quantitativa del grado di intermittenza è data da

$$K(\ell)=\left\langle \delta v_L(\ell)^4\right\rangle / \left\langle \delta v_L(\ell)^2\right\rangle^2$$

Per variabili gaussiane $K=3$; in turbolenza sviluppata, ad alti numeri di Reynolds e piccoli ℓ si ha $K\approx 4$.

In una descrizione statistica della turbolenza a partire da principi primi si devono considerare le equazioni di evoluzione per le medie a uno e a più punti, affrontando il problema della chiusura, che nasce dalla natura non lineare delle equazioni di Navier-Stokes. Indicando, per semplicità di notazione, con vv i termini non lineari e con $-v$ quelli lineari, l'equazione di Navier-Stokes è della forma:

$$\frac{\partial v}{\partial t}=vv-v$$

Indicando con $\langle vv\rangle$ e $\langle vvv\rangle$ una generica correlazione di ordine 2 e 3 rispettivamente, l'equazione per l'evoluzione di $\langle v\rangle$ è della forma:

$$\frac{\partial\langle v\rangle}{\partial t}=\langle vv\rangle-\langle v\rangle$$

che contiene le correlazioni $\langle vv\rangle$ di ordine due. Per queste si ha:

$$\frac{\partial\langle vv\rangle}{\partial t}=\langle vvv\rangle-\langle vv\rangle$$

Poiché il numero di variabili supera sempre di una unità il numero delle equazioni, non è possibile una trattazione esatta ed è necessario procedere con approssimazioni in modo da chiudere la catena di equazioni. Nella più semplice delle approssimazioni (quasi gaussiana) si assume che i momenti di quarto ordine seguano le stesse leggi delle variabili gaussiane

$$\langle vvv\rangle=\sum_{3\ term.}\langle vv\rangle\langle vv\rangle$$

e si trascurano i cumulanti superiori al quarto ordine. Purtroppo i risultati sono deludenti: si trova un'energia cinetica negativa, cosa fisicamente assurda. Il fallimento di questo tipo di approccio è dovuto alla natura altamente non gaussiana e intermittente della turbolenza sviluppata (Frisch, 1995).

Per ottenere risultati significativi è necessario introdurre un'approssimazione che tenga conto del fatto che i meccanismi di rilassamento e trasferimento di energia sono dovuti a effetti non lineari. Questo tipo di considerazioni, che risalgono addirittura a L. Prandtl (intorno al 1920), hanno portato a varie tecniche di chiusura (per esempio, la Eddy Damped Quasi Normal Markovian Approximation). Si ottengono così buoni risultati che però, da un punto di vista concettuale, non sono molto soddisfacenti in quanto si introducono dei parametri liberi che vengono aggiustati a posteriori. Approcci più ambiziosi, basati su tecniche di teoria dei campi, primo fra tutti il pionieristico lavoro di R.H. Kraichnan (Kraichnan, 1959), non hanno finora portato a risultati fisicamente rilevanti, a parte casi limite (come sistemi con dimensioni o numero di componenti infiniti).

Nonostante le difficoltà nel trattare la turbolenza partendo da principi primi, semplici considerazioni qualitative permettono di determinare alcune proprietà statistiche a piccola

scala, in buon accordo con i dati sperimentali e con alcuni risultati esatti ottenuti dalle equazioni di Navier-Stokes.

Lewis Fry Richardson, nel 1922, ipotizzò il passaggio dell'energia dalle grandi scale verso le piccole scale attraverso un meccanismo, che prende il nome di cascata dell'energia, dalle strutture vorticose sulla scala L caratteristica del sistema (che assorbono l'energia dalla forzante esterna), alle strutture su scale via via più piccole. Il trasferimento a cascata cessa e l'energia viene dissipata in calore a una scala caratteristica (detta *lunghezza di Kolmogorov*) alla quale il termine lineare viscoso delle equazioni di Navier-Stokes domina la dinamica (Frisch, 1995).

Nel limite di viscosità tendente a zero, le equazioni di Navier-Stokes risultano invarianti sotto opportune dilatazioni delle lunghezze, del tempo e della velocità:

$$[2] \qquad \boldsymbol{x} \rightarrow \lambda \boldsymbol{x}, \quad \boldsymbol{v} \rightarrow \lambda^{h} \boldsymbol{v}, \quad t \rightarrow \lambda^{1-h} t$$

con λ reale positivo. Purtroppo l'esponente h che appare nella [2] non può però essere determinato con semplici considerazioni di simmetria.

Nel 1941 Kolmogorov ha proposto un approccio al problema della turbolenza sviluppata basato su un'ipotesi di invarianza di scala globale (Kolmogorov, 1941). Partendo dall'intuizione di Richardson, Kolmogorov ipotizzò che ad alti numeri di Reynolds: la turbolenza sia omogenea e isotropa a piccola scala; a piccola scala le proprietà statistiche dipendano solo dalla viscosità ν e dalla densità di energia dissipata ε; nell'intervallo inerziale (v. oltre), ν non giochi alcun ruolo.

Dalla seconda ipotesi si ha che le uniche lunghezze e velocità caratteristiche del problema sono

$$\ell_D = \left(\nu_c^{\,3} / \varepsilon\right)^{1/4}, \quad v_k = \left(\nu_c \varepsilon\right)^{1/4}$$

dove ℓ_D e v_k rappresentano fisicamente e rispettivamente la lunghezza alla quale gli effetti viscosi diventano dominanti rispetto a quelli non lineari e la tipica differenza di velocità associata a strutture vorticose di scala ℓ_D. A questo punto per $\ell \ll L$ si può ottenere l'andamento delle funzioni di struttura:

$$\left\langle |\delta v_L(\ell)|^p \right\rangle = v_k^p f_p(\ell / \ell_D)$$

con p reale positivo, dove le funzioni $f_p(\ell/\ell_D)$ sono funzioni universali. Nell'intervallo inerziale, cioè per $\ell_D \ll \ell \ll L$, per la terza ipotesi nelle funzioni di struttura di ordine p, $\langle|\delta v_L(\ell)|^p\rangle$, la quantità ν non deve apparire. Ciò implica che $p\langle|\delta v_L(\ell)|^p\rangle \sim$ $\sim(\varepsilon\ell)^{p/3}$. Nel caso $p=2$ questo andamento è equivalente alla cosiddetta legge dei 5/3:

$$E(k) \sim \varepsilon^{2/3} k^{-5/3}$$

dove $E(k)$ è lo spettro di energia, cioè $E(k)dk$ è il contributo all'energia cinetica per unità di volume dovuto alle armoniche $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{k})$ con vettore d'onda compreso tra k e $k+dk$.

Notiamo che la teoria di Kolmogorov è equivalente ad assumere un unico valore $h=1/3$ nella [2]; questa ipotesi, pur non completamente corretta, ha un fondamento in una relazione esatta ottenuta (da Kolmogorov stesso) dalle equazioni di Navier-Stokes:

$$\left\langle \delta v_L(\ell)^3 \right\rangle = -\frac{4}{5} \left\langle \varepsilon \right\rangle \ell$$

che suggerisce come molto plausibile $h=1/3$.

Il momento terzo di δv_L è negativo, mentre se la distribuzione fosse gaussiana sarebbe nullo. Questo risultato, valido in tre dimensioni, comporta un incremento di $\langle\omega^2\rangle$ per effetto dei termini non lineari delle equazioni di Navier-Stokes ed è responsabile del passaggio dell'energia dalle grandi scale verso le piccole scale.

La correttezza della teoria di Kolmogorov (per $p\neq3$) può essere verificata sperimentalmente studiando l'andamento delle funzioni di struttura (cioè i momenti di diverso ordine delle differenze di velocità) al variare di ℓ:

$$\left\langle |\delta v_L(\ell)|^p \right\rangle \sim \ell^{\varsigma_p}$$

dove ς_p è l'esponente di scala della funzione di struttura di ordine p. Per semplicità di notazione in seguito indicheremo con $\delta v(\ell)$ le differenze di velocità a scala ℓ senza preoccuparci della natura vettoriale del campo di velocità. L'invarianza di scala globale implica $\varsigma_p=p/3$; i dati sperimentali mostrano netti scostamenti da questa predizione, e inoltre ς_p sembra non essere una funzione lineare di p (Frisch, 1995). Le simulazioni numeriche mostrano che, al contrario di quanto ipotizzato originariamente da Kolmogorov, l'energia viene dissipata su strutture filiformi di tipo frattale e quindi $\varepsilon(\boldsymbol{x})=(1/2)\Sigma_{ij}(\partial_i v_j+\partial_j v_i)^2$ non è distribuita in modo uniforme.

Lo stesso Kolmogorov si rese conto della necessità di perfezionare la sua teoria originale del 1941, ritoccando le ipotesi e assumendo per $\varepsilon(\boldsymbol{x})$ un opportuno processo stocastico lognormale (Kolmogorov, 1962). Le idee di Kolmogorov sono state riprese da Novikov e Stewart e in tempi più recenti da Mandelbrot in termini di geometria frattale (Novikov e Stewart, 1964; Mandelbrot, 1974). Nell'ipotesi più semplice si assume che $\varepsilon(\boldsymbol{x})$ sia distribuita uniformemente su una struttura frattale con dimensione di ricoprimento D_F inferiore a 3 (dai dati sperimentali viene stimato $D_F\approx2{,}8$).

Si assume che $\delta v_x=v(\boldsymbol{x}+\ell)-v(\boldsymbol{x})\sim\ell$, cioè $h=1$, se $\boldsymbol{x}$ non appartiene al frattale, mentre $h=(D_F-2)/3$ se $\boldsymbol{x}$ appartiene al frattale; poiché solo una frazione ℓ^{3-D_F} del fluido è attiva su scala ℓ, per le funzioni di struttura, si ha

$$[3a] \qquad \varsigma_p = p\frac{D_F - 2}{3} + 3 - D_F$$

Questo risultato non dà ancora piena ragione dei dati sperimentali dai quali risulta che ς_p è una funzione non lineare di p. Quindi si deve ipotizzare un'invarianza di scala solo locale, ammettendo che l'esponente h possa variare in uno spettro continuo di valori, caratterizzati da una distribuzione di probabilità P_ℓ dipendente dalla risoluzione spaziale ℓ.

In questo quadro, proposto da Parisi (Benzi *et al.*, 1984), l'insieme frattale sul quale è concentrata $\varepsilon(\boldsymbol{x})$ può essere visto come un oggetto *multifrattale*, ovvero come l'unione di insiemi frattali omogenei $S(h)$ con dimensione $D(h)\leq D_F$, sui quali il campo di velocità ha singolarità di tipo h:

$$S(h) = \{\boldsymbol{x} : \delta v_x = v(\boldsymbol{x}+\ell) - v(\boldsymbol{x}) \sim \ell^h\}$$

per piccoli ℓ (cioè nel range inerziale). Poiché la probabilità di selezionare a scala ℓ un punto $\boldsymbol{x}$ in $S(h)$ (cioè con singolarità h) è data da $P_\ell(h)\sim\ell^{3-D(h)}$, è possibile determinare ς_p in termini di $D(h)$. Nel limite di piccoli ℓ si ottiene:

$$[3b] \qquad \varsigma_p = \min_h[ph - D(h) + 3]$$

Questa relazione mostra che leggi di scala anomale (non lineari in p) per i momenti delle differenze di velocità possono essere messe in relazione con un'invarianza di scala locale piuttosto che globale. Il valore $h=1/3$ della teoria di Kolmogorov corrisponde al caso limite in cui la dissipazione ha luogo su un insieme (non frattale) tridimensionale. Pur nella sua semplicità, il modello multifrattale è in grado di fornire previsioni quantitative dettagliate, su molti aspetti della turbolenza (per esempio, la distribuzione di probabilità dei gradienti di velocità), che sono ben verificate sperimentalmente (Frisch, 1995;

Bohr *et al.*, 1998). Si deve sottolineare che l'approccio sopra esposto rimane a un livello fenomenologico e non esiste ancora una teoria che derivi lo spettro multifrattale direttamente dalle equazioni di Navier-Stokes.

4.1.2 Trasporto passivo

Un problema di grande interesse teorico e applicativo è il trasporto passivo di concentrazioni $\theta_i(\boldsymbol{x},t)$ di sostanze inerti o reattive (Moffatt, 1983; Murray, 1993; Majda e Kramer, 1999; Xin, 2000). Con il termine *passivo* si intende che i campi θ_i non influenzano l'evoluzione del campo di velocità, caso limite che si verifica frequentemente (per esempio, se le concentrazioni sono piccole).

Il caso di sostanze inerti è descritto dall'equazione:

$$[4] \qquad \partial_t \theta(\boldsymbol{x},t) + \nabla\left[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\theta(\boldsymbol{x},t)\right] = D_0 \Delta\theta(\boldsymbol{x},t)$$

In presenza di reazioni chimiche tra le varie concentrazioni si ha:

$$[5] \qquad \partial_t \theta_i(\boldsymbol{x},t) + \nabla\left[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\theta_i(\boldsymbol{x},t)\right] = D_i \Delta\theta_i(\boldsymbol{x},t) + \frac{1}{\tau_i} f_i(\theta_1,\dots,\theta_N)$$

dove il termine $(1/\tau_i)f_i(\theta_1,\dots,\theta_N)$ tiene conto delle reazioni chimiche con tempo caratteristico τ_i.

L'equazione [4] può essere pensata come l'equazione di Fokker-Planck associata all'equazione di Langevin:

$$[6] \qquad \frac{d\boldsymbol{x}(t)}{dt} = \boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t) + \sqrt{2D_0}\,\eta$$

che descrive il moto di una particella test trasportata dal campo di velocità e da un termine aleatorio dovuto al moto browniano; D_0 è il coefficiente di diffusione molecolare ed η è rumore bianco, cioè un processo gaussiano a media nulla e scorrelato, $\langle\eta_i(t)\rangle=0$, $\langle\eta_j(t)\eta_i(t')\rangle=\delta_{ij}\delta(t-t')$. È possibile esprimere il campo $\theta(\boldsymbol{x},t)$ in termini del campo al tempo zero e delle traiettorie lagrangiane:

$$[7] \qquad \theta(\boldsymbol{x},t) = \langle\theta(\boldsymbol{y},0)\rangle$$

dove la media è su tutte le traiettorie dell'equazione [6] che al tempo iniziale sono in $\boldsymbol{y}$ e al tempo t sono in $\boldsymbol{x}$.

Diffusione standard

In assenza del campo di velocità, l'equazione [4] diventa l'equazione di diffusione (detta anche equazione di Fick):

$$[8] \qquad \partial_t \Theta(\boldsymbol{x},t) = \sum_{i,j} D^E_{ij}\partial^2_{ij}\Theta(\boldsymbol{x},t)$$

che può essere facilmente risolta. Nel caso di dominio spazialmente non limitato, se $\Theta(\boldsymbol{x},0)$ è concentrata intorno a $\boldsymbol{x}=0$, allora a grandi tempi $\Theta(\boldsymbol{x},t)$ è ben approssimata da una gaussiana:

$$[9] \qquad \Theta(x,t) \approx \exp\left[-\frac{1}{2t}\sum_{ij} x_i x_j \left(D^E\right)^{-1}_{ij}\right]$$

dove $(D^E)^{-1}_{ij}$ indica l'elemento ij dell'inverso della matrice D^E i cui elementi sono i coefficienti di diffusione:

$$D^E_{ij} = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{2t}\left\langle\left[x_i(t)-x_i(0)\right]\left[x_j(t)-x_j(0)\right]\right\rangle$$

Solo per semplicità di scrittura abbiamo assunto $\langle x_i(t)\rangle=0$.

James Clerk Maxwell intuì che per tempi lunghi la soluzione della [4] è descritta da un'equazione di diffusione efficace [8] con opportuni coefficienti di diffusione che dipendono dal campo di velocità $\boldsymbol{v}$. La validità di questa ipotesi può essere compresa a partire dalla relazione di Taylor:

$$[10] \qquad \left\langle\left[x_i(t)-x_i(0)\right]^2\right\rangle = \int_0^t dt_1\int_0^t dt_2 \cdot \left\langle v_i\left[\boldsymbol{x}(t_1)\right]v_i\left[\boldsymbol{x}(t_2)\right]\right\rangle \approx 2t\int_0^t C_{ii}(\tau)d\tau$$

dove $C_{ii}(\tau)=\langle v_i[x(0)]v_i[x(\tau)]\rangle$.

Questa relazione è ottenuta dall'equazione di Langevin [6] e $\boldsymbol{v}[\boldsymbol{x}(t)]=\boldsymbol{v}[\boldsymbol{x}(t),t]+\sqrt{2D_0}\eta(t)$ indica la velocità lagrangiana della particella test. Nel caso la funzione di correlazione $C_{ii}(\tau)$ vada a zero abbastanza rapidamente per elevati valori di τ si ha

$$[11] \qquad D^E_{ii} = \int_0^\infty C_{ii}(\tau)d\tau$$

Questo scenario, cioè validità a grande scala e a tempi lunghi della [8], è detto *diffusione standard*, in quanto qualitativamente simile alla diffusione nel moto browniano con $\langle x(t)^2\rangle\sim t$ ed è, in un certo senso, la regola. La diffusione standard equivale a un comportamento gaussiano a tempi lunghi per la posizione della particella. L'effetto combinato del campo di velocità e della diffusione molecolare determina il tensore D^E che può avere una dipendenza da D_0 e $\boldsymbol{v}$ altamente non banale e controintuitiva.

È possibile un comportamento diffusivo diverso, per esempio con $\langle x(t)^2\rangle\sim t^{2\nu}$ con $\nu>1/2$, solo violando le ipotesi per la validità del limite centrale. Ciò può accadere solamente in due modi: la varianza della velocità è infinita; la correlazione $C_{ii}(\tau)$ va a zero più lentamente di τ^{-1} in modo tale che D^E_{ii} sia infinito. Il primo modo non è molto interessante da un punto di vista fisico; se invece $C_{ii}(\tau)\sim\tau^{-\beta}$ con $\beta<1$ allora si ha superdiffusione con $\nu=1-\beta/2>1/2$.

Notiamo che non è affatto semplice determinare il comportamento di $C_{ii}(\tau)$. Infatti questa funzione è una proprietà statistica di tipo lagrangiano che deve essere ottenuta dall'equazione di Langevin [6] e non semplicemente dal campo di velocità euleriano. Nel caso si abbia diffusione standard (v. oltre), dati $\boldsymbol{v}$ e D_0, utilizzando tecniche multiscala è possibile determinare gli elementi del tensore D^E (Majda e Kramer, 1999; Castiglione *et al.*, 1999). In un campo incomprimibile si ha sempre un aumento dei coefficienti di diffusione: $D^E_{ii}>D_0$. La dipendenza di D^E dal campo di velocità può essere molto complicata e controintuitiva; per essa valgono comunque i limiti:

$$[12] \qquad D_0 < \frac{1}{d}\sum_{i=1}^{d} D^E_{ii} < D_0 + \frac{A^2_M}{D_0}$$

dove d è la dimensione spaziale, $A_M=\max_x|\boldsymbol{A}(\boldsymbol{x})|$ e $\boldsymbol{A}$ è il vettore potenziale $\boldsymbol{v}=\mathrm{rot}(\boldsymbol{A})$ (Majda e Kramer, 1999; Castiglione *et al.*, 1999).

Diffusione anomala

Un importante risultato di Avellaneda, Majda e Vergassola (Majda e Kramer, 1999) permette di capire quando si può avere diffusione anomala. Dato un campo di velocità incomprimibile, se $D_0>0$ si ha diffusione standard nel caso in cui il contributo infrarosso (determinato cioè da numeri d'onda piccoli) al campo euleriano di velocità è piccolo, cioè se

$$[13] \qquad \int\frac{\left\langle|\boldsymbol{U}(\boldsymbol{k})|^2\right\rangle}{k^2}d\boldsymbol{k} < \infty$$

dove $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{k})$ è la trasformata di Fourier del campo $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x})$ e la media è da intendersi nel tempo. Per avere la diffusione anomala con $D_0>0$ si deve quindi avere la violazione della [13], oppure la diffusione molecolare deve essere assente.

Diamo un esempio, molto importante per le applicazioni, del primo caso. Se il campo di velocità è del tipo cosiddetto *shear*, cioè $\boldsymbol{v}=(v(y),0)$, è stato mostrato (Matheron e de Marsily, 1980) che, nel caso di un campo spazialmente random

$$v(y)=\int_{-\infty}^{\infty}U(k)e^{ikx}dk$$
$$\langle U(k)U(k')\rangle = S(k)\delta(k-k')$$

e con $S(k)\sim k^{\zeta}$ per $k\to 0$ con $-1<\zeta<1$, in modo da violare la [13], si ha diffusione anomala

$$\left\langle \left[x_i(t)-x_i(0)\right]^2\right\rangle \approx t^{2\nu_c}, \quad \nu_c=\frac{3-\zeta}{4}\geq\frac{1}{2}$$

Inoltre la concentrazione non è gaussiana:

$$\theta(x,t)\approx t^{-\nu_c}\exp\left[-c\left(\frac{x}{t^{\nu_c}}\right)^{\frac{1}{1-\nu_c}}\right]$$

Veniamo ora al caso di campi regolari, per i quali cioè valga la [13]; in questi casi per avere $\nu_c>1/2$ si deve avere $D_0=0$ e un decadimento sufficientemente lento di $C_{ii}(\tau)$. In assenza di diffusione molecolare, l'equazione di Langevin [6] diventa un'equazione differenziale ordinaria. È naturale aspettarsi che, se $\boldsymbol{v}$ è un campo turbolento, le traiettorie lagrangiane, generate dall'equazione $d\boldsymbol{x}/dt=\boldsymbol{v}$, abbiano un comportamento molto irregolare. Meno intuitiva, ma ormai ben consolidata, è la presenza di un comportamento irregolare delle traiettorie lagrangiane per semplici campi laminari. Questo fenomeno, detto *caos lagrangiano*, non è altro che la manifestazione del caso deterministico per l'equazione $d\boldsymbol{x}/dt=\boldsymbol{v}$ ed è responsabile della diffusione per puri effetti deterministici anche con $D_0=0$ (Bohr *et al.*, 1998).

Nel caso di flussi bidimensionali incomprimibili si può scrivere, $v=(\partial_y\psi,-\partial_x\psi)$ dove ψ è la funzione di corrente. In questo caso le equazioni per l'evoluzione lagrangiana hanno la forma

$$[14]\qquad \frac{dx}{dt}=\partial_y\psi(x,y,t)\qquad \frac{dy}{dt}=-\partial_x\psi(x,y,t)$$

cioè una struttura hamiltoniana (il ruolo dell'hamiltoniana è svolto dalla ψ). Utilizzando risultati che risalgono a Poincaré è quindi possibile mostrare che se la ψ è una funzione periodica nel tempo il moto generato dalle equazioni [14] può essere caotico. Un caso studiato dettagliatamente in letteratura è il seguente:

$$[15]\qquad \psi(x,y,t)= \psi_0\mathrm{sen}\left[\frac{2\pi}{L}\left(x+B\mathrm{sen}(\omega t)\right)\right]\mathrm{sen}\left[\frac{2\pi}{L}y\right]$$

Pur nella sua (apparente) semplicità questa funzione di corrente descrive in modo accurato la convezione (Solomon e Gollub, 1988).

Nel caso stazionario, se $Pe\gg 1$ (v. oltre), i coefficienti di diffusione efficaci sono molto più grandi di D_0, questo comportamento essendo dovuto alla struttura cellulare del campo (Majda e Kramer, 1999).

Se $B\neq 0$ il sistema dato dalle [14] e [15] è caotico e diffusivo e i coefficienti di diffusione efficaci dipendono in modo non banale da ω, come è ben evidente in **fig. 1**. In particolare se $D_0=0$, per specifici valori di ω si ha la diffusione anomala, con $\nu_c>1/2$ e $\theta(x,y,t)$ non gaussiana (Castiglione *et al.*, 1998, 1999).

Viene infine sottolineata la differenza nei meccanismi di superdiffusione: nello *shear random* si ha diffusione anomala a causa della violazione della [13], cioè per il grande contributo infrarosso nel campo di velocità; nel sistema convettivo oscillante descritto dalle equazioni [14] e [15], l'origine della diffusione anomala è nelle forti correlazioni temporali delle velocità lagrangiane.

Propagazione di fronti in sistemi con reazione-diffusione

Nel seguito viene esaminato il trasporto passivo con reazione. Il caso più semplice (anche se assolutamente non banale) è quello di un solo campo descritto dall'equazione:

$$[16]\qquad \partial_t\theta(\boldsymbol{x},t)+\nabla\left[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)\theta(\boldsymbol{x},t)\right]= D_0\Delta\theta(\boldsymbol{x},t)+\frac{1}{\tau}f(\theta)$$

dove θ è la concentrazione e $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)$ è un campo assegnato. Questo modello descrive bene reazioni autocatalitiche fortemente diluite e combustione di gas in campi di velocità molto intensi e bassa espansione del gas attraverso la fiamma. Il caso tipicamente studiato è $f(\theta)=\theta(1-\theta)$, in cui la soluzione $\theta=0$ (materiale non bruciato) è instabile, mentre $\theta=1$ (materiale completamente bruciato) è stabile; è stato mostrato che la forma dettagliata di $f(\theta)$ non è molto importante purché sia una funzione convessa e sia zero in $\theta=0$ e $\theta=1$, con derivate rispettivamente positiva e negativa (Murray, 1993).

Il caso di pura reazione-diffusione ($\boldsymbol{v}=0$)

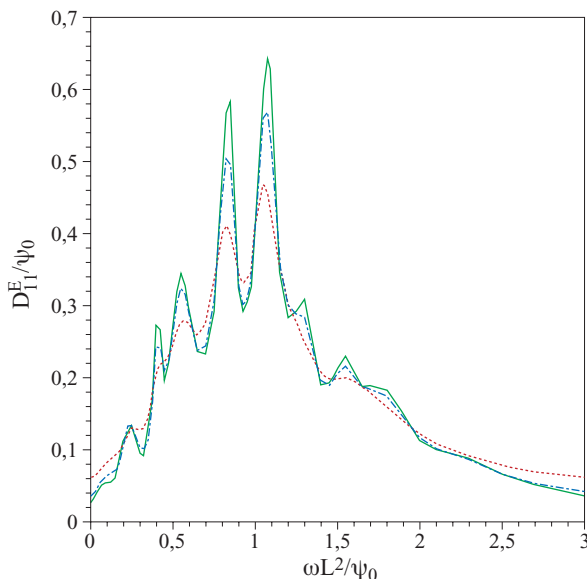



fig. 1. D_{11}^E in funzione di ω per il campo descritto dalle equazioni [14] e [15]. Le tre curve corrispondono a tre diversi valori di D_0. Curva verde: $D_0/\psi_0=5\cdot 10^{-4}$; curva blu: $D_0/\psi_0=10^{-3}$; curva rossa: $D_0/\psi_0=3\cdot 10^{-3}$ (Castiglione *et al.*, 1998).

[17] $$\partial_t \theta(\boldsymbol{x},t) = D_0 \Delta\theta(\boldsymbol{x},t) + \frac{1}{\tau} f(\theta)$$

è ben compreso: consideriamo il caso unidimensionale con una condizione iniziale tale che $\theta(x,0) \to 1$ per $x \to -\infty$; e $\theta(x,0) \to 0$ per $x \to \infty$; dopo un certo tempo si ha una propagazione di un fronte di forma ben definita (la fiamma si propaga) con velocità v_f e larghezza del fronte ζ, cioè la concentrazione è della forma $\theta = F[(x - v_f t)/\zeta]$ dove $F(z) \to 1$ per $z \to -\infty$ e $F(z) \to 0$ per $z \to \infty$; per $z \gg 1$ si ha $F(z) \sim \exp(-z)$ e

$$v_f = 2\sqrt{\frac{D_0 f'(0)}{\tau}}, \qquad \zeta = 8\sqrt{\frac{D_0 \tau}{f'(0)}}$$

Ovviamente in presenza del campo di advezione il problema è molto più complicato. Come per il caso non inerte (equazione [7]), esiste una stretta relazione tra il problema descritto dalla [16] e le traiettorie lagrangiane:

[18] $$\theta(\boldsymbol{x},t) = \left\langle \theta(\boldsymbol{y},0) \exp\left[\frac{1}{t}\int_0^t \frac{f\left[\theta(\boldsymbol{r}(s),s)\right]}{\theta\left[\boldsymbol{r}(s),s\right]} ds\right]\right\rangle$$

dove anche in questo caso la media è su tutte le traiettorie dell'equazione [6] che al tempo iniziale sono in $\boldsymbol{y}$ e al tempo t sono in $\boldsymbol{x}$. Questa formula, pur di non facile utilizzazione, permette di dimostrare alcuni importanti proprietà dei fronti (Constantin *et al.*, 2000; Abel *et al.*, 2001). Si considerano il fluido esteso indefinitamente in direzione x e confinato nelle altre direzioni (un canale) e una condizione iniziale con $\theta \to 1$ per $x \to -\infty$ e $\theta \to 0$ per $x \to \infty$, in modo da avere una propagazione nella direzione x. Se per il campo di velocità $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{x},t)$ assegnato si ha diffusione standard, cioè la [4] è ben approssimata su grande scala e a tempi lunghi dall'equazione di Fick [8], il fronte si propaga con una velocità media v_f finita

$$v_f \leq 2\sqrt{\frac{D_{11}^E f'(0)}{\tau}}$$

Viene esaminato ora il problema della dipendenza di v_f da D_0, da τ e dal campo di velocità $\boldsymbol{v}$. Indicando con L e U la lunghezza e l'ampiezza caratteristiche di $\boldsymbol{v}$, nel problema descritto dalla [16] si hanno due numeri adimensionali rilevanti: il numero di Péclet $Pe = UL/D_0$ e il numero di Damköler $Da = L/(U\tau)$. Il numero di Péclet è il rapporto tra il tempo di diffusione e quello di advezione, Da è il rapporto tra il tempo di advezione e quello di reazione. Il caso $Pe \ll 1$ non è particolarmente interessante: si ha infatti il problema di reazione-diffusione con una piccola perturbazione.

Nel caso di reazione lenta, cioè $Da \ll 1$, utilizzando tecniche multiscala (nella terminologia matematica, di omogeneizzazione) è possibile mostrare che l'equazione [16] si riduce a un'equazione di pura reazione-diffusione [17] con l'operatore $D_0\Delta$ rimpiazzato da $\Sigma_{i,j} D_{ij}^E \partial_{ij}^2$; quindi (Constantin *et al.*, 2000; Abel *et al.*, 2001):

[19] $$v_f \simeq 2\sqrt{D_{11}^E f'(0)/\tau}$$

Questo risultato è di interesse in alcuni problemi di ecologia marina, ma non in sistemi con reazioni chimiche, dove infatti la reazione è, in genere, molto più veloce del trasporto e quindi $Da \gg 1$. In questo limite non esistono metodi generali per stimare v_f. In termini fisici la differenza tra il caso di reazione lenta e quello di reazione veloce può essere capita

fig. 2. Fronti per il campo descritto dalla [15]; $\theta = 1$ corrisponde al nero, $\theta = 0$ al bianco; A, caso di reazione lenta; B, caso di reazione veloce (Abel *et al.,* 2001).

osservando che nel primo caso il mescolamento (per diffusione e advezione) avviene prima della reazione e quindi si può rimpiazzare la [16] con un'equazione di reazione-diffusione efficace:

[20] $$\partial_t \theta(\boldsymbol{x},t) = \sum_{i,j} D_{ij}^E \partial_{ij}^2 \theta(\boldsymbol{x},t) + \frac{1}{\tau} f(\theta)$$

dove il tensore D^E è dato dal comportamento asintotico dell'equazione del trasporto inerte [4]. Nel caso di reazione veloce, il mescolamento e la reazione avvengono contemporaneamente e quindi nella [20] è necessario rimpiazzare τ con un τ_{eff} che deve essere determinato caso per caso con argomenti fenomenologici.

Come esempio, viene discusso il comportamento di v_f per il caso del campo di velocità dato dalla funzione di corrente [15]. In **fig. 2** è mostrata la struttura del fronte per grandi e piccoli numeri di Damköler. In **fig. 3** è riportata v_f in funzione dell'intensità del campo di velocità (U). Per $Da \ll 1$ vale il risultato [19] e poiché $D^E \approx \sqrt{U}$ si ottiene $v_f \approx U^{1/4}$. Il caso di reazione veloce, $Da \gg 1$, è meno semplice; un argomento fisico suggerisce $\tau_{eff} \approx L/U$ e quindi $v_f \approx U^{3/4}$.

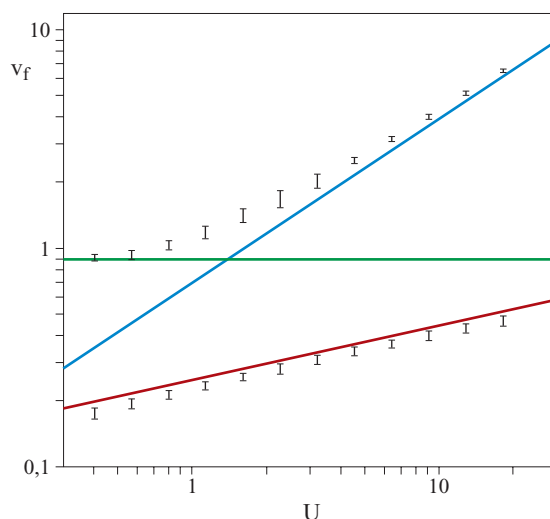



fig. 3. La curva superiore mostra il caso di reazione veloce ($\tau = 0{,}2$), quella inferiore di reazione lenta ($\tau = 20$). Le rette indicano gli andamenti a potenza $U^{3/4}$ e $U^{1/4}$; la retta orizzontale mostra v_0 (velocità del fronte in assenza di advezione) (Abel *et al.,* 2001).

Un caso particolarmente studiato, e molto rilevante, è il cosiddetto limite di ottica geometrica in cui sia τ che D_0 sono molto piccoli ma $D_0/\tau=$ costante. In questo limite (v. equazione [18]), il fronte è netto ($\zeta=0$), cioè θ vale 0 oppure 1 e si deve solo studiare la frontiera che separa le regioni con $\theta=1$ (materiale inerte) da quelle con $\theta=0$ (materiale che non ha ancora reagito). Questo problema può essere studiato con l'equazione:

$$\partial_t G(\boldsymbol{x},t)+\nabla\left[v(\boldsymbol{x},t)G(\boldsymbol{x},t)\right]=v_0\left|\nabla G(\boldsymbol{x},t)\right|$$

dove v_0 è la v_f in [18] nel limite ottico ($\tau\to 0$, $D_0\to 0$ e $D_0/\tau\to$costante); il fronte corrisponde alla superficie (o linea, in due dimensioni) con $G(\boldsymbol{x},t)=$costante.

In questa situazione, poiché gli unici due parametri in gioco sono la velocità nuda (quella con la quale si muoverebbe il fronte in assenza di advezione) e l'ampiezza tipica U del campo di velocità, è naturale aspettarsi una legge del tipo

$$v_f=v_0 g(U/v_0)$$

dove la funzione g dipende dalla struttura del campo di velocità. Per il caso di campi turbolenti Yakhot (Yakhot, 1988) ha ricavato la relazione implicita

$$v_f=v_0\mathrm{e}^{\left(U/v_f\right)^2}$$

in questo caso U rappresenta la radice della velocità quadratica media. Nel limite di grandi U si ottiene $v_f\approx U/\sqrt{\ln(U)}$.

Nel caso di campi laminari con struttura cellulare, come per esempio quello descritto dalla [15], è possibile ottenere dei limiti superiori e inferiori per la funzione $g(U/v_0)$; per grandi U si ottiene $v_f\approx U/\ln(U)$ (Cencini *et al.*, 2003). Questo andamento non dipende sensibilmente dalla presenza del termine lagrangiano ($B\neq 0$) nella [15], e non è molto diverso da quello ottenuto da Yakhot per i campi turbolenti. Confrontando questi andamenti con il risultato ottenuto per un campo di velocità shear, per il quale ci si aspetta che la velocità di propagazione del fronte sia massima, si ha $v_f\approx U$ e si può concludere che i dettagli del campo non sono molto importanti. Infatti, almeno nel limite di grandi U, tra il caso più favorito (lo shear) e quello meno favorito (strutture cellulari) c'è solo una differenza logaritmica. È importante notare che per il problema della diffusione (trasporto inerte) si ha uno scenario molto diverso (v. ancora fig. 1).

4.1.3 Moto dei fluidi in mezzi disordinati omogenei

Il moto dei fluidi in mezzi disordinati, materiali porosi naturali o sintetici, riveste un ruolo di primaria importanza per una vasta gamma di applicazioni scientifiche e industriali, dal settore ingegneristico a quello biomedico, dall'industria degli idrocarburi a quella manufatturiera. Non ultimo, il moto dei fluidi in mezzi porosi è di cruciale importanza per le scienze ambientali, e particolarmente per l'idrologia (Bear, 1972; Sahimi, 1993). Il moto dei fluidi nei mezzi porosi riflette la forte irregolarità geometrica di questi ultimi, ed è dunque caratterizzato da velocità generalmente assai modeste, con molteplici e brusche variazioni di direzione (Adler, 1992). Tali brusche variazioni enfatizzano il ruolo dei processi dissipativi rispetto a quelli convettivi, così che la dinamica dei fluidi in mezzi porosi è caratterizzata dalla competizione di due meccanismi fondamentali: la pressione idrostatica, che spinge il fluido attraverso il mezzo, e i processi dissipativi innescati dalle irregolarità del mezzo, che si oppongono alla penetrazione del fluido nel mezzo stesso. Poiché le irregolarità geometriche giocano un ruolo fondamentale nella fisica dei fluidi in mezzi porosi, nel seguito viene definito più in dettaglio cosa si intenda per mezzo disordinato.

Con l'espressione mezzo disordinato si identifica una porzione di spazio Ω occupata da una matrice solida Ω_S e da una regione irregolare di spazio vuoto, Ω_V, che fornisce la sede potenziale del moto fluido (**fig. 4**). A seconda che la regione Ω_V sia solo in parte o interamente occupata dal fluido, il mezzo si definisce parzialmente o totalmente saturo. Osservazioni sperimentali su vari tipi di rocce suggeriscono per tale spazio vuoto un'organizzazione spaziale in termini di sacche, o pori, tra loro connessi da sottili canalicoli.

Definiamo la porosità del mezzo Φ come la frazione di volume vuoto V_V rispetto al volume totale V:

$$\Phi=\frac{V_V}{V} \qquad [21]$$

I canalicoli, d'altra parte, determinano la *connettività* del mezzo, e pur contribuendo assai poco alla porosità, giocano un ruolo cruciale per i fenomeni di trasporto. Infatti un mezzo molto poroso ma privo di connettività non è in grado di sostenere alcun fenomeno di trasporto fluido. La connettività del mezzo è caratterizzata dal cosiddetto numero di coordinazione, Z, definito come il numero di canalicoli afferenti a uno stesso poro. Ovviamente, in un mezzo disordinato tale numero di coordinazione varia da punto a punto, così che risulta utile definire un numero di coordinazione medio $\bar{Z}$, dove la media va intesa su un volume statisticamente significativo (REV, Representative Volume Element), cioè sufficientemente più piccolo del volume in esame, ma sufficientemente grande da essere statisticamente rappresentativo:

$$\bar{Z}=\frac{\int_{REV} Z\left(x,y,z\right)dxdydz}{V_{REV}} \qquad [22]$$

Le proprietà statistiche del mezzo disordinato possono essere definite in maniera matematicamente precisa tramite la funzione caratteristica della regione vuota:

$$\xi(\boldsymbol{x})=1,\quad \boldsymbol{x}\in\Omega_V \qquad [23]$$

$$\xi(\boldsymbol{x})=0,\quad \boldsymbol{x}\in\Omega_S \qquad [24]$$

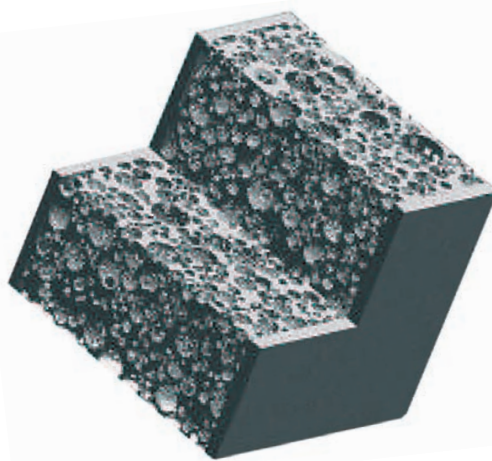



fig. 4. Esempio di mezzo poroso (Pilotti *et al.*, 2002).

La funzione caratteristica permette di calcolare la funzione di autocorrelazione

[25] $$C(\boldsymbol{x},\boldsymbol{r})=\left\langle \xi(\boldsymbol{x}+r)\xi(\boldsymbol{x})\right\rangle$$

dove le parentesi ⟨⟩ indicano la media d'ensemble, cioè su un insieme di numerose realizzazioni delle singole configurazioni disordinate. Come è facile verificare, la porosità è data dalla semplice relazione

$$\Phi = C(0)$$

Se il mezzo è statisticamente omogeneo, la funzione di correlazione dipende solo dallo spostamento $\boldsymbol{r}$ ma non dalla posizione $\boldsymbol{x}$. Quando la dipendenza dallo spostamento si esprime attraverso il solo modulo del vettore $\boldsymbol{r}$, e non il suo orientamento spaziale, allora il mezzo si dice isotropo.

Il mezzo si considera debolmente disordinato se i canalicoli presentano piccole fluttuazioni, δl, intorno a una dimensione caratteristica l_m, tale che $\delta l \ll l_m$.

Un caso di grande interesse teorico e applicativo è quello in cui la distribuzione dei canalicoli presenta fluttuazioni a tutte le scale, senza una lunghezza tipica. Ciò si verifica, per esempio, nei mezzi frattali, caratterizzati da distribuzioni autosimilari (*scale-free*), con legge di potenza del tipo $P(l)\approx l^{-m}$. Il fatto saliente delle distribuzioni autosimilari è che gli eventi estremi, nel nostro caso la presenza di pochi canalicoli di lunghezza anomala (estremamente maggiore del valor medio), giocano un ruolo dominante sulle proprietà macroscopiche del sistema.

Lo studio del moto dei fluidi nei mezzi porosi può essere affrontato a diverse scale di risoluzione spaziale, dalla scala microscopica dei canalicoli (submicron), a quella megascopica degli acquiferi (km). In generale, gli aspetti macroscopici sono quelli di più diretto interesse per scopi pratici, ed è dunque ragionevole trattare il mezzo poroso a livello di mezzo continuo, cioè su una scala alla quale gli effetti dei dettagli molecolari possono essere rappresentati da opportuni parametri medi di trasporto. Più precisamente, questo trattamento è valido quando il cammino libero medio molecolare, vale a dire la distanza mediamente percorsa da una molecola tra due collisioni successive, è molto minore della dimensione caratteristica del canalicolo in cui avviene il moto fluido. In queste condizioni il moto del fluido può essere trattato secondo le tradizionali equazioni di Navier-Stokes della meccanica del continuo (v. equazioni [1]). Poiché il moto del fluido è solitamente assai lento, è lecito trascurare i fenomeni legati alla comprimibilità del fluido, così che l'equazione di continuità (conservazione della massa), si riduce alla condizione di divergenza nulla del campo fluido:

[26] $$\mathrm{div}\,\boldsymbol{v}=0$$

Il moto dei fluidi nei mezzi porosi è caratterizzato da una forte prevalenza dei fenomeni dissipativi su quelli convettivi, dunque da un basso numero di Reynolds, spesso molto minore dell'unità, $Re \ll 1$. In queste condizioni, i termini non lineari possono essere trascurati così che le equazioni di Navier-Stokes si riducono alla loro versione lineare, ovvero alle equazioni di Stokes

[27] $$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t}=\mu\Delta\boldsymbol{v}-\nabla P$$

dove $\mu=\varrho\nu_c$ è la viscosità dinamica del fluido. Il fatto di passare da un'equazione fortemente non lineare a una lineare costituisce ovviamente una grande semplificazione sul piano matematico. Tuttavia, l'irregolarità della geometria (i cui dettagli sono spesso difficili da caratterizzare anche da un punto di vista sperimentale) rende la competizione tra campo di pressione e processi dissipativi estremamente complessa e difficile da descrivere in maniera quantitativa. Tali difficoltà sono principalmente legate alla *non località* delle interazioni descritte dalle equazioni di Stokes, la quale fa sì che gli effetti di una data asperità geometrica influenzino il moto del fluido anche in regioni distanti dalla asperità stessa. Per questo motivo, lo studio del moto del fluido in mezzi porosi viene solitamente affrontato per mezzo di teorie approssimate.

Uno degli scopi principali di tali teorie è quello di stimare i parametri medi di trasporto di cui sopra, in particolare la permeabilità, ovvero il parametro che misura l'attitudine del mezzo poroso a trasportare fluido sotto l'effetto di differenze di pressione.

Legge di Darcy

I primi studi sulla permeabilità risalgono alla metà dell'Ottocento, col lavoro dello scienziato francese Henry Darcy (Darcy, 1856). La legge di Darcy esprime la velocità media nel mezzo disordinato in funzione del gradiente di pressione applicato al sistema. Trascurando per semplicità gli effetti gravitazionali, essa prende la seguente forma:

[28] $$\left\langle v\right\rangle = -\frac{k}{\mu}\nabla P$$

In questa equazione, v è la velocità del flusso nella direzione del gradiente di pressione ∇P, μ la viscosità dinamica del fluido e le parentesi ⟨⟩ indicano la media spaziale su tutto il volume. La quantità k, nota come permeabilità, è il principale coefficiente di trasporto che caratterizza l'attitudine del mezzo disordinato a trasportare fluido. La permeabilità ha le dimensioni di una lunghezza al quadrato, e dunque la sua radice quadrata definisce una scala tipica della dimensione lineare effettiva dei pori, nota come *lunghezza di Brinkman*:

$$l_B=\sqrt{k}$$

Il valore della permeabilità varia enormemente a seconda del materiale considerato, passando da circa 10^{-3} cm^2 per le buone ghiaie a 10^{-15} cm^2 per le rocce granitiche. È interessante osservare che mentre per la maggior parte dei materiali la lunghezza di Brinkman assume valori macroscopici, cioè superiori al libero cammino medio molecolare del fluido (circa 1 nm per l'acqua), per le rocce granitiche la lunghezza di Brinkman scende a valori atomici, e dunque lo studio microscopico del moto fluido in tali materiali non può più essere condotto con i metodi del continuo. Una proprietà analoga alla permeabilità è la conduttività idraulica (talora semplicemente *conduttanza*), κ, definita da:

$$Q=-\kappa A\frac{\nabla P}{\varrho g}$$

dove Q è la portata di fluido su una sezione trasversa di area A e g è l'accelerazione di gravità. Il confronto con la relazione [28] fornisce dunque $\kappa = kg/\nu$, dove ν è la viscosità cinematica del fluido. Dimensionalmente, la conduttività idraulica ha le dimensioni di una velocità, e viene solitamente misurata in (milli)darcy. Ricordiamo che si ha una conduttanza di 1 darcy quando un fluido della viscosità di 1 centipoise sottoposto a un gradiente di pressione pari a 1 atm/cm, fluisce attraverso una sezione di 1 cm^2 del mezzo poroso alla velocità di 1 cm/s. In generale, la permeabilità (conduttanza) ha carattere

tensoriale, ma per semplicità nel seguito si limiterà l'attenzione al caso isotropo in cui k (κ) assume lo stesso valore lungo le tre direzioni spaziali.

In linea di principio, la permeabilità può essere calcolata *ab initio* risolvendo le equazioni di Stokes in stato stazionario:

[29] $\mu\Delta\boldsymbol{v} = -\nabla P$

[30] $\mathrm{div}\, \boldsymbol{v}=0$

soggette alle condizioni al bordo

[31] $v\big|_{\partial\Omega_{SF}} = 0$

dove $\partial\Omega_{SF}$ indica la superficie di interfaccia fluido-solido (un sottoinsieme dell'intersezione tra la regione solida Ω_S e quella vuota Ω_V).

In termini matematici, la soluzione del problema di Stokes richiede la conoscenza dell'operatore inverso del laplaciano, o funzione di Green. Questo è un compito analiticamente inaccessibile se non per geometrie particolarmente semplici, come per esempio disposizioni regolari di sfere di raggio fisso. Il calcolo della permeabilità procede dunque secondo tre approcci principali: analitico, statistico e numerico, descritti di seguito.

Metodi di calcolo della permeabilità

L'approccio analitico consiste nella ricerca di soluzioni esatte delle equazioni di Stokes. Ciò risulta possibile solo per geometrie molto semplici, quali una sfera immersa in mezzo infinito, o configurazioni regolari di sfere di raggio fisso sempre in mezzi infiniti. Queste soluzioni forniscono la permeabilità in funzione della concentrazione c delle sfere, definita come:

$$c = \frac{4\pi r^3 N}{V} = 1 - \Phi$$

dove V è il volume totale del sistema e N il numero di sfere di raggio r. Per un volume cubico di lato L, occupato da N sfere di raggio r disposte regolarmente, Sangani e Acrivos forniscono la seguente espressione (Sangani e Acrivos, 1982):

[32] $$k = \frac{k_S / N}{1 - 1{,}760c^{1/3} + c - 1{,}559c^2 + ...}$$

dove $k_S=L^3/6\pi r$ è il classico risultato di Stokes, valido per una singola sfera ($N=1$) in mezzo infinito ($L \to \infty$, $c \to 0$). Queste espressioni risultano in discreto accordo quantitativo con la legge empirica di Kozeny-Carman (Kozeny, 1927; Carman, 1937)

[33] $$k / k_S = \mathrm{cost}\frac{\Phi^3}{1-\Phi}$$

dove cost$\approx$10. Questi risultati giocano un utile ruolo di riferimento per stimare la permeabilità di mezzi porosi reali. Le procedure analitiche che stanno alla base di queste formule sono però difficilmente estendibili al caso di geometrie irregolari e non sono dunque in grado di tenere in conto gli effetti del disordine. Questo problema può essere parzialmente risolto ricorrendo a un approccio di tipo variazionale.

Stime variazionali della permeabilità

L'idea di base dei metodi variazionali è quella di calcolare il campo tensoriale degli sforzi,

$$S_{ij}(x,y,z) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right)$$

come quella configurazione che minimizza l'energia dissipata nel mezzo:

$$E_D = \frac{1}{2\mu V_F}\sum_{i,j}\int_{\Omega_F} S_{ij}(\boldsymbol{x})S_{ij}(\boldsymbol{x})dV$$

dove gli indici i, j corrono sulle tre dimensioni spaziali e V_F indica il volume occupato dal fluido. Questo problema di minimo è risolto sotto il vincolo di annullamento della velocità fluida sull'interfaccia solido-fluido. È facile dimostrare che nell'ambito di validità della legge di Darcy e in caso di gradiente di pressione costante, l'energia dissipata si può anche scrivere come:

$$E_D = \frac{k}{\mu}\left(\nabla P\right)^2$$

Se ne deduce quindi che qualunque errore sulla configurazione del tensore degli sforzi, ∂S_{ij}, comporta una sovrastima della permeabilità $\delta k>0$. Risulta dunque evidente che qualunque stima del tensore S_{ij} porta a un equivalente limite superiore per la permeabilità, k_{max}. Tra queste, particolarmente significativa è la stima di Weissberg e Prager (Weissberg e Prager, 1970):

$$k_{WP}(\Phi) = k_S e^{-\Phi}$$

ottenuta sommando le configurazioni del tensore degli sforzi per un sistema di N sfere completamente penetrabili, con centri disposti in maniera casuale in un dominio cubico di lato L. Il metodo di Weissberg-Prager è molto significativo sul piano concettuale. Su quello pratico però fornisce stime spesso significativamente superiori ai valori effettivi della permeabilità. Stime più accurate possono essere ottenute tramite successive estensioni della teoria in grado di tenere conto della non compenetrabilità delle sfere.

I metodi variazionali sono dunque in grado di incorporare gli effetti di disordine nella stima della permeabilità. Tuttavia, anche le stime variazionali hanno difficoltà a fornire informazioni quantitativamente precise nel caso di mezzi fortemente disordinati. A questo scopo, risulta assai utile ricorrere ad altre tecniche di tipo statistico.

Approssimazioni di mezzo effettivo

L'idea di base delle approssimazioni di mezzo effettivo è quella di rappresentare il mezzo poroso come una rete di pori tra loro connessi da canalicoli percorsi da fluido in moto. Poiché il moto del fluido in ciascun canalicolo può essere ben approssimato dalla legge di Poiseuille, il calcolo della permeabilità del mezzo effettivo si riconduce a quello di una media pesata del numero di canalicoli che attraversano una superficie piana perpendicolare al gradiente di pressione applicato al mezzo. Supponiamo di rappresentare il mezzo poroso come una rete regolare di nodi (pori) connessi da canalicoli di permeabilità k_i, dove l'indice i corre sul numero di canalicoli. Ai capi della rete agisce un gradiente di pressione medio ∇P, per cui, assumendo un flusso di Hagen-Poiseuille all'interno di ciascun canalicolo, la permeabilità del singolo canalicolo è data da $k_i=d_i^2/32$, dove il canalicolo è qui trattato come un cilindro di diametro d_i.

La portata di fluido Q che attraversa una qualunque superficie perpendicolare al gradiente medio di pressione è data dalla somma dei flussi nei singoli canalicoli che attraversano tale superficie. Approssimando la caduta di pressione sul singolo canalicolo con la proiezione di ∇P lungo il vettore $\boldsymbol{l}_i$ associato al canalicolo, $\delta P_i=\nabla P \cdot \boldsymbol{l}_i$, otteniamo:

$$Q = -\frac{1}{\mu}\sum_i \frac{k_i A_i}{l_i} \boldsymbol{l}_i \cdot \nabla P$$

dove A_i è l'area della sezione perpendicolare al moto nel singolo canalicolo. Dividendo questa espressione per l'area A della superficie in oggetto, e confrontando con la legge di Darcy, otteniamo la seguente espressione per la permeabilità:

$$k = \frac{1}{A}\sum_i k_i A_i \cos\theta_i \qquad [34]$$

dove θ_i è l'angolo formato dal vettore $\boldsymbol{l}_i$ rispetto al gradiente di pressione ∇P. Questa formula permette dunque di calcolare la permeabilità, data che sia la configurazione microscopica di pori e canalicoli.

Questi modelli sono molto flessibili e, in linea di principio, in grado di descrivere reti di connettività pressoché arbitraria; risentono tuttavia dell'approssimazione inerente al fatto di rappresentare il mezzo poroso come una rete di canalicoli, il che costituisce un'idealizzazione non sempre accettabile.

Metodi di percolazione

La teoria della percolazione è uno strumento concettuale e operativo di primaria importanza per lo studio dei fenomeni di trasporto nei mezzi disordinati (Stauffer e Aharony, 1992). L'interesse principale verso le teorie di percolazione scaturisce dal fatto che esse sono in grado di fornire espressioni delle leggi di trasporto universali, cioè in larga misura indipendenti dai dettagli microscopici del moto fluido. Per semplicità si farà riferimento a un mezzo discreto (reticolo) in cui ciascun sito è connesso a Z altri siti attraverso dei canali (link) di comunicazione. Nella versione più semplice (*bond-percolation*), ogni canale è occupato con probabilità p e vacante con probabilità $q=1-p$. Per definizione, un canale occupato consente il moto del fluido tra i suoi estremi, mentre nessun moto è permesso attraverso un canale vacante. Per grandi reticoli, si può immaginare che una frazione q di canali venga semplicemente rimossa casualmente dal reticolo originario. Due siti del reticolo, A e B, si dicono *connessi* se esiste (almeno) un cammino formato di soli canali occupati che porti da A a B. Un insieme di siti connessi, contornato di soli siti vacanti, si definisce *cluster*. È chiaro che per p molto vicino a 0, gli eventuali cluster sono pochi e di piccola dimensione. Al contrario, all'avvicinarsi di p a 1, il reticolo diviene quasi completamente connesso, nel senso che la grande maggioranza dei siti risulta connessa, con cluster di taglia paragonabile a quella dell'intero reticolo. Esiste dunque un valore critico p_c al di sopra del quale si forma almeno un cluster che attraversa il reticolo nella sua interezza. Chiaramente, questa è una condizione sufficiente per l'instaurarsi di moto fluido attraverso il reticolo, ovvero per avere una permeabilità non nulla. Uno degli obiettivi principali della teoria della percolazione è dunque quello di calcolare il valore critico della soglia di percolazione p_c.

Il calcolo esatto di tale soglia si rivela possibile solo per alcuni reticoli regolari in due dimensioni, mentre procedure numeriche sono necessarie in tre dimensioni. Un fatto generale è che la soglia di percolazione varia in modo inversamente proporzionale alla connettività del reticolo.

È stato già sottolineato che la grande importanza della teoria della percolazione risiede nel fatto che, in analogia coi fenomeni critici, le proprietà di trasporto nei fenomeni di percolazione mostrano un grande grado di universalità, vale a dire indipendenza dai dettagli del sottostante reticolo. Per esempio, vicino alla soglia di percolazione, la permeabilità del reticolo soddisfa una legge di scala del tipo:

$$k \approx (p - p_c)^a \qquad [35]$$

dove a è il cosiddetto esponente critico associato alla permeabilità. Analoghi esponenti critici possono essere definiti per altre quantità fisiche di interesse, quali per esempio la conduttività elettrica.

Nel seguito viene esaminata più da vicino la derivazione delle leggi di scala. Negli anni Settanta, Ambegaokar, Halperin e Langer ipotizzarono che la conduttanza macroscopica di un mezzo disordinato con una distribuzione di conduttanze $\kappa(l)$ sia interamente determinata dai canalicoli con conduttanza superiore a un certo valore critico κ_c (Ambegaokar *et al.*, 1971). Oltre dieci anni dopo, Katz e Thompson estesero tale concetto alla determinazione della permeabilità e della conduttività di reti disordinate di conduttori (Katz e Thompson, 1986). In diretta analogia col lavoro di Ambegaokar, Halperin e Langer, questi autori postularono per la conduttanza effettiva una legge del tipo:

$$\kappa_e = \Phi\kappa_c\left[p(l) - p_c\right]^a$$

dove $p(l)$ indica la probabilità di avere un canalicolo di lunghezza maggiore o uguale a l. Osservando che la conduttanza di un singolo canalicolo dipende dalla sua lunghezza l, è chiaro che la condizione $\kappa > \kappa_c$ identifica una corrispondente lunghezza critica l_c. Seguendo una tradizionale analogia tra permeabilità e conduttività elettrica, Katz e Thompson postularono la seguente espressione per la permeabilità

$$k = Al_c^2\sigma / \sigma_f$$

dove $A=1/226$ è una costante, σ è la conduttività elettrica del mezzo e σ_f la conduttività elettrica del mezzo saturo di fluido. Katz e Thompson mostrarono che il rapporto σ/σ_f può esprimersi come:

$$\sigma / \sigma_f = \frac{l_c^M}{l_c}\Phi S(l_c^M)$$

dove l_c^M denota il valore della lunghezza per la quale la conduttanza effettiva è massima, mentre $S(l_c^M)$ denota la frazione di volume di spazio poroso connesso coinvolgente pori di lunghezza non inferiore a l_c^M. Tali espressioni non contengono dunque alcun parametro libero, a parte la lunghezza critica l_c, che può essere ricavata per via sperimentale. La teoria di Katz e Thompson porta a un ottimo accordo coi dati sperimentali relativi a campioni di sabbia (Sahimi, 1993).

Simulazioni numeriche

I metodi analitici e statistici descritti sopra sono molto utili ma non sempre consentono di tenere conto in maniera realistica della complessità morfologica dei mezzi porosi reali. Un approccio potenzialmente in grado di aggirare questo problema è quello della simulazione numerica diretta, che consiste nel risolvere le equazioni di Stokes, con relative condizioni al bordo associate a un modello realistico della geometria porosa, per via completamente numerica. Un metodo tradizionalmente noto per la sua flessibilità geometrica è quello degli elementi finiti, nel quale la funzione incognita (il campo di velocità e pressione nel nostro caso) viene approssimata mediante sviluppi in serie di polinomi locali, definiti su sottoregioni del dominio molto più piccole del dominio stesso. Le equazioni di Stokes così discretizzate prendono la forma di un sistema di equazioni algebriche lineari del tipo

[36] $$\sum_{j=1}^{N} L_{ij} v_j = F_i \qquad i=1,...,N$$

dove L_{ij} è la matrice associata all'operatore laplaciano, tenuto conto delle condizioni al bordo, v_i è il vettore dei coefficienti incogniti del campo di velocità sui nodi discreti del reticolo, e F_i è la forzante dovuta al gradiente del campo di pressione. È chiaro che la struttura della matrice L_{ij} eredita l'irregolarità della geometria sottostante. Di conseguenza, la soluzione numerica del sistema rappresentato dalla [36] diventa assai costosa, a causa della simultanea presenza di scale spaziali molto disparate. Una possibile alternativa ai metodi di algebra lineare è fornita dai metodi stocastici di tipo Monte Carlo. In questi metodi la matrice L_{ij} viene associata in maniera univoca a un processo stocastico di particelle che si muovono dal nodo i al nodo j con probabilità proporzionale a L_{ij}. I metodi Monte Carlo sono estremamente flessibili sul piano geometrico, ma molto costosi a causa del rumore statistico, che rende necessario mediare su molte realizzazioni individuali del processo stocastico per ottenere dati statisticamente significativi. Un'interessante alternativa, tanto efficace sul piano numerico quanto elegante su quello concettuale, è emersa negli ultimi quindici anni grazie ai cosiddetti metodi di *idrodinamica reticolare*, in particolare i metodi Lattice Gas Cellular Automata (Frisch *et al.*, 1986; Rothman, 1988) e il metodo dell'equazione di Boltzmann su reticolo (Lattice Boltzmann; Succi, 2001). Questi metodi sono basati sul moto idealizzato di particelle su una griglia regolare, con numero di coordinazione fisso, tipicamente 6 o 9 in due dimensioni (e 15 o 19 in tre). La dinamica di tali particelle consiste in una fase di moto libero da un nodo ai propri primi vicini, seguita da una fase di collisione in cui le particelle scambiano energia e momento tra le varie direzioni del moto (**fig. 5**). Assegnando le regole di collisione in modo tale da conservare massa, quantità di moto ed energia, si può dimostrare che il gas reticolare di queste pseudoparticelle soddisfa nel suo insieme le equazioni del moto dei fluidi. I gas reticolari sono più efficienti del metodo Monte Carlo,

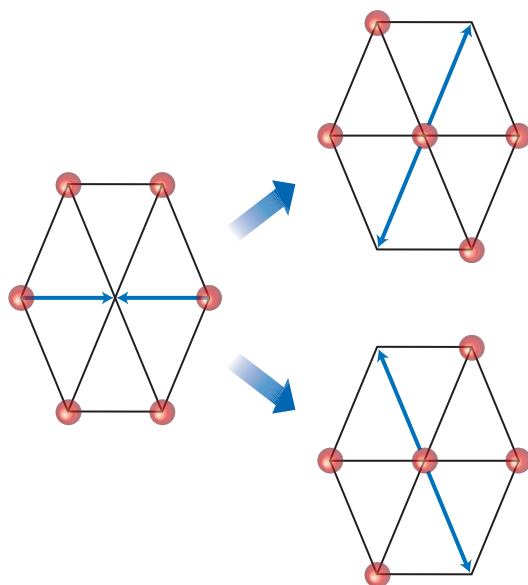



fig. 5. Esempio di collisione binaria nel metodo Lattice-Gas. A sinistra: configurazione prima della collisione; a destra: i due possibili stati dopo la collisione.

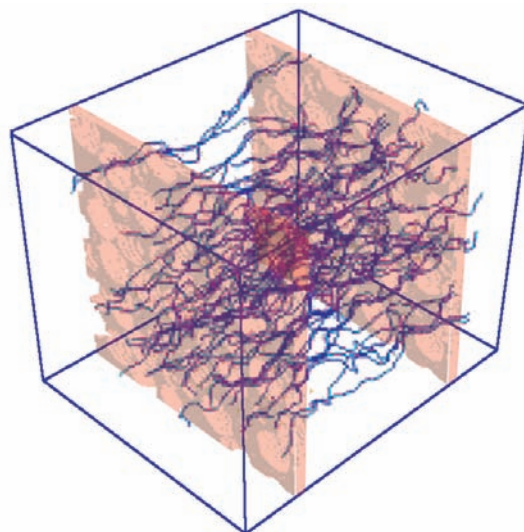



fig. 6. Esempio di moto fluido in un mezzo poroso calcolato con il metodo di Boltzmann su reticolo (Pilotti *et al.*, 2002).

ma comunque sempre soggetti a un severo problema di rumore statistico. Tale problema è invece completamente assente nel caso del metodo di Boltzmann su reticolo. La caratteristica distintiva del metodo di Boltzmann su reticolo è infatti che, anziché le singole particelle, vengono propagate le traiettorie di popolazioni medie, dunque non più soggette a fluttuazioni statistiche. Il risultato è un metodo che coniuga la flessibilità geometrica dei metodi Monte Carlo con l'efficienza numerica dei metodi del continuo. Ciò spiega il notevole successo riscosso dal metodo di Boltzmann su reticolo per il calcolo di flussi in mezzi altamente disordinati (Succi *et al.*, 1989; Pilotti *et al.*, 2002; **fig. 6**). Il problema, comune a tutti i metodi di simulazione diretta, è l'elevato costo computazionale che ne limita l'applicabilità a campioni di dimensioni ridotte, con un rapporto al massimo di 1:1.000 tra la dimensione dei canalicoli e quella globale del mezzo poroso. Questa risoluzione spaziale è generalmente sufficiente per il calcolo della permeabilità di mezzi omogenei, specie se combinata a metodi di alta qualità per la generazione di mezzi porosi sintetici (Pilotti, 1998). Per mezzi eterogenei, nei quali cioè la permeabilità mostra variazioni spaziali su larga scala, la simulazione numerica diretta deve essere necessariamente accoppiata a tecniche di tipo statistico (v. oltre).

Deviazioni dalla legge di Darcy

Come già osservato in precedenza, la legge di Darcy descrive bene il moto dei fluidi nei mezzi disordinati nel limite di bassi numeri di Reynolds, tipicamente al di sotto dell'unità. Per valori del numero di Reynolds intorno e oltre l'unità, gli effetti non lineari non sono più trascurabili e danno luogo a deviazioni dalla legge di Darcy. Tali deviazioni sono comunemente espresse attraverso l'equazione di Forchheimer (Bear, 1972):

[37] $$-\frac{\Delta P}{L} = \alpha\mu U + \beta\varrho U^2$$

dove il coefficiente α rappresenta l'inverso della permeabilità, mentre β (dimensionalmente una lunghezza al cubo) è chiamato parametro inerziale. La legge di Darcy si ottiene da quella di

Forchheimer nel limite $\beta \rightarrow 0$, cioè nel limite $Re' \equiv \varrho U\beta/\mu\alpha \ll 1$, dove Re' denota un numero di Reynolds generalizzato.

L'espressione [37] è spesso utilizzata nella forma seguente

$$[38] \qquad f' = 1 + 1/Re'$$

dove $f' = -\Delta P/L\beta\varrho U^2$ è il fattore di attrito generalizzato per il flusso nel mezzo disordinato. Per $Re' \ll 1$ la relazione [38] si riduce alla familiare forma $f' = 1/Re'$, mentre in regime fortemente inerziale il coefficiente di attrito f' satura al valore $f' = 1$. Gli scostamenti dalla dipendenza iperbolica $1/Re'$ forniscono dunque una misura diretta delle deviazioni dalla legge di Darcy.

Osservazioni sperimentali, confermate da simulazioni numeriche, indicano che deviazioni osservabili dalla legge di Darcy cominciano a manifestarsi già per valori di Re' nell'intervallo $0{,}01 < Re' < 0{,}1$. In contrasto con la transizione da regime laminare a turbolento in condotte a canali liberi, che avviene repentinamente al di sopra di un certo valore critico del numero di Reynolds, l'insorgenza di effetti non lineari nel moto fluido in mezzi porosi è un fenomeno che ha luogo in maniera graduale. In qualche modo, è come se il disordine distribuisse la transizione su un'intera fascia di numeri critici, ammorbidendone, per così dire, la natura. Recenti studi numerici avanzano l'ipotesi che questa transizione possa essere spiegata e statisticamente caratterizzata analizzando la distribuzione spaziale dell'energia cinetica nel mezzo poroso (Andrade *et al.*, 1999). A questo scopo, gli autori definiscono un cosiddetto *numero di partecipazione*:

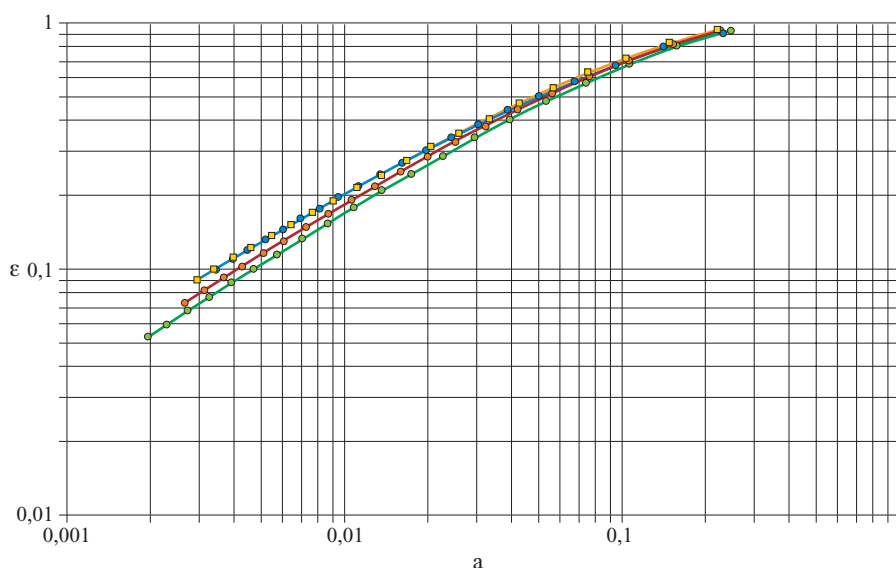
$$P = \frac{1/N}{\sum_{i=1}^{N} e_i}$$

dove $e_i = E_i/\sum_j E_j$ è il contributo della i-esima cella di simulazione all'energia totale E. Dalla definizione è facile vedere che P varia nell'intervallo $1/N < P < 1$, l'estremo superiore corrispondendo al caso di distribuzione completamente uniforme ($e_i = 1/N$) per tutte le celle, e quello inferiore al caso di massima localizzazione, cioè $e_i = 1$ per una sola cella i ed $e_i = 0$ per tutte le altre.

Le simulazioni numeriche di questi autori, condotte per mezzi bidimensionali in una fascia di numeri di Reynolds compresi tra 0,01 e 100, mostrano che P si mantiene circa costante fino a $Re \approx 1$, per poi crescere rapidamente all'aumentare del numero di Reynolds. L'interpretazione è che gli effetti inerziali, non più trascurabili, portano a una omogeneizzazione del flusso, dovuta al fatto che, per effetto del trasporto convettivo, le linee di flusso diventano sempre più regolari, dimenticando, per così dire, la tortuosità del mezzo sottostante. Successivi studi numerici in tre dimensioni (Pilotti *et al.*, 2002) sembrano indicare che la giusta quantità fisica per apprezzare questo effetto sia non tanto l'energia cinetica stessa, quanto piuttosto il suo tasso di dissipazione nel tempo, $\varepsilon = \mu \langle |\nabla u|^2/2 \rangle$ (**fig. 7**). Trattandosi di ricerche piuttosto recenti, è chiaro che solo ulteriori studi futuri potranno permettere di giungere a conclusioni consolidate.

Dispersione idrodinamica

Viene ora esaminato il caso della dinamica di sostanze passive disperse in un fluido in moto in mezzi disordinati, dove per *passive* si intende il fatto che tali sostanze vengono trasportate dal fluido senza influenzarne il moto in maniera apprezzabile. Questa approssimazione è tanto migliore quanto più bassa è la densità del passivo e/o il suo peso molecolare rispetto a quello del vettore fluido. Essa si applica bene al caso di polveri e altri tipi di contaminanti atmosferici e in acquiferi. La dinamica del passivo (o tracciante) nel campo di moto fluido è caratterizzata da due processi fondamentali: trasporto convettivo lungo le linee di corrente del fluido e diffusione sia lungo tali linee di flusso che perpendicolarmente a esse. Nel caso in cui il campo di moto fluido sia non uniforme, cosa certamente vera nel caso di moto in mezzi disordinati, la combinazione di trasporto convettivo e diffusione dà luogo a un importante nuovo fenomeno, noto come *dispersione idrodinamica*. In sintesi, la dispersione idrodinamica è la manifestazione del fatto che a causa della disomogeneità del moto fluido, il tracciante si disperde nello spazio in misura assai maggiore di quanto non farebbe per pura diffusione. La dispersione idrodinamica gioca un ruolo fondamentale in molti processi di rilevanza industriale e ambientale, quali per esempio l'estrazione di idrocarburi da giacimenti petroliferi, o l'intrusione di sali e/o inquinanti in falde acquifere.

fig. 7. Frazione di energia dissipata, ε, in un mezzo poroso in funzione della frazione di area occupata dai canalicoli, a. Le quattro curve si riferiscono a quattro diverse realizzazioni geometriche del mezzo.

Sperimentalmente, la dispersione idrodinamica viene studiata esaminando i tempi di transito delle molecole di tracciante attraverso un campione di mezzo poroso percorso da fluido in moto. In regime di pura convezione, con velocità uniforme V, tutte le molecole del passivo iniettate al tempo $t=0$ sulla superficie di ingresso del campione emergerebbero nella sezione di uscita al tempo $t_E=L/V$, L essendo la dimensione longitudinale del campione. In presenza di diffusione molecolare, il tempo di uscita mostrerebbe invece una distribuzione gaussiana, centrata sul valor medio L/V, con varianza dell'ordine di L^2/D_m, D_m essendo il coefficiente di diffusione molecolare. Nel caso di mezzo poroso, la forte irregolarità geometrica del mezzo dà luogo a forti variazioni spaziali del campo di moto, così che la distribuzione dei tempi di arrivo risulta soggetta a ulteriori variazioni, che sono appunto l'effetto della dispersione idrodinamica. Nel caso in cui tali variazioni mantengono una distribuzione gaussiana, si parla di dispersione normale, caratterizzata dai cosiddetti coefficienti di dispersione D_L e D_T. Un'altra utile grandezza che caratterizza quantitativamente il moto dispersivo è fornita dalla cosiddetta *dispersività*, definita come il rapporto tra il coefficiente di dispersione e la velocità media del fluido

$$\lambda_{L,T} = D_{L,T} / U$$

La dispersività misura la tipica scala spaziale al di sopra della quale la distribuzione del tracciante può ritenersi gaussiana. Sovente però la forma della distribuzione non è gaussiana nemmeno a larga scala, nel qual caso si parla di *dispersione anomala*. Prima di occuparci della dispersione anomala è utile fornire qualche ulteriore ragguaglio sulla descrizione matematica dei processi di dispersione normale.

In molte situazioni di interesse pratico, il fenomeno della dispersione idrodinamica è ben descritto dalla seguente equazione di convezione-diffusione:

$$[39] \qquad \frac{\partial C}{\partial t} + \boldsymbol{U} \cdot \nabla C = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_T \nabla_T^2 C$$

dove $C(x,y,z,t)$ rappresenta la concentrazione media del tracciante, $\boldsymbol{U}$ è la velocità media del fluido, x la coordinata longitudinale lungo le linee di flusso e ∇_T il gradiente lungo la direzione trasversale a x; si nota che l'equazione precedente è una generalizzazione della [8] nel caso di velocità media non nulla. La dispersione del tracciante lungo le linee di flusso e trasversalmente a esse è descritta dai corrispondenti coefficienti di dispersione longitudinale, D_L, e trasversale, D_T.

Un importante compito di qualunque teoria della dispersione idrodinamica in mezzi disordinati è quello di stabilire la dipendenza di tali coefficienti dal campo di moto, nota che sia la diffusività molecolare D_m. Studi analitici in canali liberi (Taylor, 1953; Aris, 1956), mostrano che i coefficienti di dispersione longitudinale e trasversale soddisfano le seguenti relazioni:

$$D_L / D_m = 1 + CPe^2$$

$$D_T / D_m \approx 1$$

dove C è una costante che dipende solo dalla geometria (per esempio, per un canale cilindrico, $C=1/48$). In tali relazioni, $Pe=UL/D_m$ è il numero di Péclet, che misura la competizione tra convezione e diffusione molecolare. È da notare che per la diffusione longitudinale si raggiunge il limite massimo consentito (v. equazione [12]). Nei mezzi disordinati però, la dipendenza dal numero di Péclet è assai diversa. Studi sperimentali su materiali porosi sintetici e naturali (pacchi di sfere, sabbia e altri) mostrano l'esistenza di almeno sei diversi regimi di dipendenza.

Regime I ($Pe<0,3$). La convezione è completamente dominata dalla diffusione molecolare, così che risulta

$$D_L / D_m = D_T / D_m = \frac{1}{F\Phi}$$

dove F è il fattore di formazione e Φ la porosità. Si ricorda che il fattore di formazione è il rapporto tra la resistività, ovvero la resistenza elettrica di un cubetto uniforme di lato pari a un centimetro, del materiale poroso saturo di elettrolita, e la resistività dell'elettrolita stesso. Tipicamente $1/F\phi$ varia tra 0,1 e 0,7, a seconda del tipo di mezzo poroso.

Regime II ($0,3<Pe<5$). La convezione fornisce un contributo sensibile anche se la diffusione resta molto importante. Il risultato è un tipico regime di transizione in cui la dipendenza dal numero di Péclet appare abbastanza incerta.

Regime III ($5<Pe<300$). La convezione diviene decisamente dominante, sebbene il contributo puramente diffusivo non sia ancora completamente trascurabile. Il risultato è una legge di scala a potenza del tipo

$$D_L / D_m = (Pe)^{\beta_L} \qquad D_T / D_m = (Pe)^{\beta_T}$$

con $\beta_L \approx 1,2$ e $\beta_T \approx 0,9$, vale a dire lievemente super-lineare per il caso longitudinale e leggermente sub-lineare per il caso trasversale. Tali leggi di scala sono collegate all'esistenza di strati limite a ridosso delle interfacce fluido-solido.

Regime IV ($300<Pe<10^5$). Questo regime, talora indicato come regime di *dispersione meccanica*, è di natura puramente convettiva, cioè con effetti diffusivi ormai completamente trascurabili. Il risultato è ancora una legge di scala a potenza, con esponenti $\beta_L=\beta_T=1$. Tali esponenti sono il risultato della diffusione nel campo di moto stocastico generato dalla distribuzione aleatoria degli ostacoli solidi.

Regime V ($Pe>10^5$). Questo è il regime di dispersione turbolenta, la cui descrizione non può più ricondursi al solo numero di Péclet, ma richiede l'introduzione anche del numero di Reynolds.

Regime di holdup. Un sesto regime è quello della cosiddetta *holdup dispersion*, in cui il tracciante resta imprigionato in vicoli ciechi (zone stagnanti) dai quali può uscire solo per diffusione molecolare, dunque su intervalli di tempo molto lunghi. Tale regime è caratterizzato da una forte dipendenza dal numero di Péclet, tipicamente quadratica, come nei canali liberi. Ciò si spiega in quanto l'intrappolamento di fluido in zone stagnanti comporta lunghi tempi di attesa prima di rientrare in circolo, generando così una forte dispersione nei tempi di transito delle diverse molecole di tracciante.

Poiché un mezzo disordinato vicino alla soglia di percolazione contiene un gran numero di vicoli ciechi, il regime di holdup è considerato di grande rilevanza per una vasta classe di mezzi porosi.

Un problema ancora aperto della teoria della dispersione idrodinamica è quello di formulare, nel caso di diffusione anomala, equazioni efficaci a grande scala analoghe alla [8] (Bouchaud e Georges, 1990).

Molti esperimenti in mezzi porosi mostrano che la distribuzione spaziale del tracciante presenta visibili code, assai più popolate rispetto alla distribuzione gaussiana. Le code statistiche sono solitamente attribuite agli effetti di intrappolamento del tracciante nelle zone stagnanti del mezzo poroso. Questi effetti sono stati intensamente studiati tramite modelli di diffusione in mezzi frattali, e portano alla conclusione che la

dispersione diviene gaussiana solo per tempi sufficientemente lunghi, dell'ordine di $t>t_c=l_c^2/D_L$, dove l_c è la scala tipica della porosità al di sotto della soglia di percolazione. Per tempi più brevi, il tracciante diffonde secondo moti non browniani, caratterizzati cioè da uno spostamento quadratico medio che varia nel tempo secondo una legge non lineare $\langle r^2\rangle \approx t^a$, con $a\neq 1$. Nel caso di mezzi frattali, l'esponente è sempre inferiore a uno, indicando una diffusione anomala sub-lineare (ipodiffusione). Studi recenti (Lowe e Frenkel, 1999) giungono a conclusioni più radicali, e cioè che, per numeri di Péclet sufficientemente alti, tipicamente nella zona di dispersione meccanica (regime IV, v. sopra), il coefficiente di dispersione non possa essere definito per *alcun* intervallo temporale (in altri termini, $T_c\rightarrow 0$). Simulazioni numeriche di letti di sfere a impaccamento casuale col metodo di Boltzmann su reticolo mostrano che questo è dovuto a una persistenza anomala delle autocorrelazioni del campo di velocità. Tali correlazioni non decadono nel tempo mai più velocemente di $1/t$ e persistono nello spazio su scale superiori alla cosiddetta lunghezza di Brinkman $l_B=\sqrt{k}$. Poiché, in virtù del teorema di fluttuazione-dissipazione, il coefficiente di dispersione è dato dall'integrale nel tempo di tali autocorrelazioni, un decadimento del tipo $1/t$ porta a una divergenza logaritmica di tale integrale, così che il coefficiente di dispersione è virtualmente infinito, dunque privo di senso fisico in senso stretto. Concretamente, ciò significa che il coefficiente di dispersione non è più una proprietà del moto fluido, ma dipende dalle dimensioni del mezzo in cui tale moto ha luogo.

4.1.4 Moto dei fluidi in mezzi disordinati eterogenei

Sinora sono stati considerati mezzi *microscopicamente disordinati* ma *macroscopicamente omogenei*. Ciò significa che al di sopra di una certa scala di omogeneità, l_H, le proprietà di trasporto del sistema sono indipendenti dalle sue dimensioni. Molto spesso però i mezzi disordinati di maggior interesse applicativo non soddisfano affatto questa ipotesi di omogeneità, nel senso che le principali proprietà di trasporto, quali la permeabilità e la conduttività, variano nello spazio anche a larga scala e dipendono dunque dalle dimensioni del mezzo in esame. Ciò significa che i risultati ottenuti studiando campioni in scala ridotta, *non* possono essere estrapolati alla scala delle dimensioni effettive del mezzo, il che rende lo studio del moto fluido in mezzi disordinati eterogenei estremamente più complesso del corrispondente caso omogeneo. Tale studio è dunque condotto per mezzo di tecniche di omogeneizzazione di vario tipo.

Metodi di omogeneizzazione

Un metodo molto intuitivo per modellizzare il moto di un fluido in mezzi disordinati eterogenei è quello di suddividere il mezzo in tanti sottoinsiemi, all'interno dei quali il mezzo può ragionevolmente essere considerato omogeneo. A ciascuno di questi sottoinsiemi viene assegnata una permeabilità secondo opportune leggi probabilistiche e la descrizione del moto fluido globale viene poi ottenuta combinando i contributi dei singoli sottoinsiemi omogenei. Naturalmente, il risultato finale dipende in maniera sostanziale dal tipo di legge probabilistica adottata. Tra i modelli più utilizzati citiamo i modelli log-normali e quelli frattali. I modelli log-normali prendono il loro nome dal fatto che il logaritmo della permeabilità

$$Y=\log k$$

viene trattato come una grandezza stocastica con distribuzione gaussiana. Per esempio, per un mezzo bidimensionale, composto di $N\times N$ blocchi omogenei, la variabile $Y_{i,j}$ associata al blocco (i, j), viene postulata obbedire a un processo stocastico della seguente forma:

$$Y_{i,j}=A_x\left(Y_{i-1,j}+Y_{i+1,j}\right)+A_y\left(Y_{i,j-1}+Y_{i,j+1}\right)+\eta_{i,j} \quad [40]$$

In tale equazione A_x e A_y rappresentano dei fattori semiempirici di accoppiamento spaziale tra i vari blocchi lungo le direzioni x e y rispettivamente, mentre $\eta_{i,j}$ rappresenta un rumore stocastico gaussiano a media nulla e varianza assegnata. Tale legge esprime dunque il logaritmo della permeabilità in un dato blocco come una media pesata dei logaritmi della permeabilità nei blocchi adiacenti, più una sorgente stocastica gaussiana. Essa permette dunque di calcolare la permeabilità in ciascun blocco, dopo di che la permeabilità effettiva del mezzo globale viene ottenuta combinando tra loro i vari blocchi secondo i classici metodi delle reti di Kirchhoff, usando l'analogia elettrica: potenziale elettrico↔pressione, corrente elettrica↔portata di fluido, conduttività elettrica↔permeabilità idraulica.

I modelli log-normali assumono una scala tipica per le fluttuazioni del logaritmo della permeabilità, che è fissata dalla varianza della sorgente stocastica $\eta_{i,j}$ nella equazione [40]. Nella seconda metà degli anni Ottanta, si avanzò l'ipotesi che il logaritmo della permeabilità in reservoir eterogenei sia distribuito secondo leggi frattali, con correlazioni cioè su *tutte* le scale tra le varie regioni del reservoir stesso. Più precisamente, si propose che il logaritmo della permeabilità seguisse una distribuzione di probabilità associata a processi di moto *browniano frazionario* (fBm, fractal Brownian motion). Il fBm è un processo stocastico stazionario, $B(x)$, caratterizzato dalla seguente legge di scala (per semplicità in una dimensione):

$$\left\langle\left[B(x+r)-B(x)\right]^2\right\rangle \sim r^{2h}$$

dove le parentesi $\langle\rangle$ indicano la media su un insieme di realizzazioni stocastiche. Il coefficiente h, tipicamente compreso nell'intervallo $0<h<1$, è noto come esponente di Hurst, e misura il grado di irregolarità del processo. Si nota infatti che il caso $h=1$ corrisponde a un moto regolare, nel quale cioè l'incremento del processo $B(x)$ è linearmente proporzionale allo spostamento r, così che $B(x)$ è una funzione differenziabile. Il caso $h=1/2$ riproduce il moto browniano ordinario, che separa i moti frazionari persistenti, $1>h>1/2$, cioè quelli in cui un valore alto/basso di permeabilità in un certo blocco favorisce un valore analogo nei blocchi vicini, da quelli antipersistenti con $0<h<1/2$, in cui avviene esattamente l'opposto. L'analisi dei dati di porosità e permeabilità in reservoir reali sembra puntare decisamente verso l'esistenza di correlazioni frattali persistenti.

Dispersione idrodinamica in mezzi disordinati eterogenei

La dispersione idrodinamica in mezzi eterogenei macroscopici è un tema di grande interesse ambientale, date le sue dirette implicazioni per questioni di fondamentale importanza pratica, quali l'inquinamento su scala regionale e globale e la qualità delle risorse idriche. Analogamente, il valore dei coefficienti di dispersione gioca un ruolo primario per l'efficienza dei processi di estrazione di idrocarburi da giacimenti petroliferi. Date le grandi dimensioni in gioco, la dispersione in mezzi eterogenei è usualmente associata al regime di dispersione meccanica descritto in precedenza. Un fatto saliente del caso eterogeneo è che i coefficienti di dispersione

misurati sul campo risultano significativamente più alti dei valori forniti dai test di laboratorio. Così come nel caso di puro moto fluido, lo studio di questi fenomeni è basato su tecniche di *coarse-graining*, cioè di media su scala macroscopica delle equazioni valide a livello microscopico (a una dimensione sufficientemente più piccola della scala di omogeneità).

Una pratica corrente per lo studio della dispersione, sia omogenea che eterogenea, è quella di lavorare su equazioni di convezione-diffusione mediate su scale sufficientemente ampie da poter trascurare i dettagli microscopici del mezzo poroso. Questo dà luogo a equazioni di convezione-diffusione effettive della forma:

$$[41] \qquad \boldsymbol{\Phi}\frac{\partial C_F}{\partial t}+\nabla\left(\boldsymbol{U}_F C_F \boldsymbol{\Phi}\right)=\nabla\left(\cdot D^{*}\nabla \boldsymbol{\Phi} C_F\right)$$

In tale equazione, il pedice F sta a indicare la cosiddetta media intrinseca, valutata cioè sul volume della fase fluida nella cella finita di volume V:

$$C_F=\frac{1}{V_F}\int_{\Omega_F} C dV$$

Il simbolo D^* denota un tensore di diffusione che raccoglie sia i contributi puramente diffusivi che quelli convettivi dovuti alle fluttuazioni del campo di velocità su scala più piccola della dimensione lineare del volume di media. Nel caso omogeneo, la scelta di un volume di media di dimensioni superiori alla lunghezza di omogeneità assicura che il processo medio continui a obbedire a equazioni del tipo convezione-diffusione (CD), se pure con qualche complicazione nel termine diffusivo. Il caso eterogeneo è qualitativamente più complesso. Infatti, dovendo effettuare medie su scale su cui la permeabilità varia significativamente, molti termini che nel caso omogeneo svaniscono per omogeneità, cioè invarianza per traslazione spaziale, forniscono invece contributi non trascurabili. Ciò comporta che le equazioni CD mediate contengono termini di ordine superiore, quali gradienti tripli del tipo $\nabla\nabla\nabla C_F$, che rendono l'analisi di tali equazioni, nonché la loro soluzione numerica, assai più oscure e complicate che nel caso omogeneo.

Approccio stocastico

Un approccio alternativo alle medie su volumi finiti è quello di includere l'eterogeneità sotto forma di fluttuazioni stocastiche delle variabili dipendenti, vale a dire il campo di moto e la concentrazione del tracciante, nonché dei relativi coefficienti di trasporto. Matematicamente,

$$C=C_m+\tilde{C} \quad U=U_m+\tilde{U} \quad D=D_m+\tilde{D}$$

dove il pedice m indica i valori medi, mentre la tilde denota le fluttuazioni rispetto a tali valori medi. Le equazioni effettive vengono poi ricavate mediando sulla probabilità di distribuzione delle fluttuazioni. Come sempre, i termini non lineari danno luogo a tipici problemi di chiusura, cioè alla necessità di introdurre approssimazioni più o meno controllate per le correlazioni di ordine superiore. Il vantaggio del trattamento stocastico è che una buona intuizione sulla distribuzione statistica della permeabilità (la sorgente di stocasticità) può permettere un'efficace descrizione del mezzo eterogeneo senza doversi addentrare nei dettagli morfoidrodinamici del problema, quali gli effetti di strati limite, o fenomeni di holdup precedentemente discussi, che sono estremamente complicati da tenere in conto.

Metodi lagrangiani

Così come nel caso dei mezzi omogenei, i metodi lagrangiani, basati cioè sul tracciamento delle traiettorie delle molecole di passivo, forniscono un valido approccio allo studio del moto di sostanze disperse in fluidi eterogenei. La procedura consiste in tre fasi primarie: generazione del mezzo poroso sintetico; calcolo del flusso stazionario in tale mezzo poroso; tracciamento delle traiettorie di particelle disperse nel campo fluido, di cui al secondo punto.

Questa strategia è concettualmente semplice e assai generale. Tuttavia, la sua realizzazione pratica richiede onerose risorse di calcolo. Ciò spiega la forte attività di ricerca diretta allo sviluppo di tecniche di media volte a eliminare in maniera sistematica e controllata i dettagli morfologici non essenziali ai fini del calcolo dei parametri di trasporto. Tra le tecniche più promettenti è opportuno segnalare i metodi multiscala basati sull'utilizzo di *wavelets* (Mehrabi e Sahimi, 1997), che occuperanno sicuramente una posizione prominente negli anni a venire.

Bibliografia citata

Abel M. *et al*. (2001) *Front propagation in laminar flows*, «Physical Review», E 64, 046307-13.

Adler P.M. (1992) *Porous media: geometry and transport*, Stoneham (MA), Butterworth-Heinemann.

Ambegaokar V. *et al.* (1971) *Hopping conductivity in disordered systems*, «Physical Review. B», 2612-2620.

Andrade J.S. *et al.* (1999) *Inertial effects on fluid flow through disordered porous media*, «Physical Review Letters», 82, 5249-5252.

Aris R. (1956) *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube*, «Proceedings of Royal Society. A», 235, 67-77.

Bear J. (1972) *Dynamics of fluids in porous media*, New York, Elsevier.

Benzi R. *et al.* (1984) *On the multifractal nature of fully developed turbulence and chaotic systems*, «Journal of Physics. A », 17, 3521-3531.

Bergé P. *et al.* (1984) *L'ordre dans le chaos*, Paris, Herman.

Bohr T. *et al.* (1998) *Dynamical systems approach to turbulence*, Cambridge, Cambridge University Press.

Bouchaud J.P., Georges A. (1990) *Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanics, models and physical applications*, «Physical Reports», 195, 127-293.

Carman P.C. (1937) *Fluid flow through a granular bed*, «Transactions. Institution of Chemical Engineers (London)», 15, 150-156.

Castiglione P. *et al.* (1998) *Resonant enhanced diffusion in time-dependent flow*, «Journal of Physics. A», 31, 7197-7210.

Castiglione P. *et al.* (1999) *On strong anomalous diffusion*, «Physica. D», 134, 75-93.

Cencini M. *et al.* (2003) *Thin front propagation in steady and unsteady cellular flows*, «Physical Fluids», 15, 679-688.

Cercignani C. (1975) *Theory and application of the Boltzmann equation*, New York, Elsevier.

Constantin P. *et al.* (2000) *Bulk burning rate in passive-reactive flows*, «Archive for Rational Mechanics», 154, 53-91.

Darcy H. (1856) *Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau*, Paris, Dalmont.

Doering C.R., Gibbon J.D. (2001) *Applied analysis of the Navier-Stokes equation*, Cambridge, Cambridge University Press.

Frisch U. (1995) *Turbulence: the legacy of A.N. Kolmogorov*, Cambridge, Cambridge University Press.

Frisch U. *et al.* (1986) *Lattice gas automata for the Navier-Stokes equations*, «Physical Review Letters», 56, 1505-1508.

Katz A.J., Thompson A.H. (1986) *Fractal sandstones pores: implications for conductivity and pore formation*, «Physical Review Letters», 56, 2112-2116.

Kolmogorov A.N. (1941) *The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers*, in: *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 30, 9-13.

Kolmogorov A.N. (1962) *A refinement of previous hypotheses concerning the local structure of turbulence in viscous incompressible fluid at high Reynolds number*, «Journal of Fluid Mechanics», 13, 82-85.

Kozeny J. (1927) *Über kapillare Leitung des Wassers im Boden*, «Sitzungberichte der Oesterreichischen Akademie der Wissenschaften Wien», 136, 271-306.

Kraichnan R.H. (1959) *The structure of isotropic turbulence at very high Reynolds number*, «Journal of Fluid Mechanics», 5, 497-543.

Lowe C.P., Frenkel D. (1999) *Inertial effects on fluid flow through disordered porous media*, «Physical Review Letters», 82, 5249-5252.

Majda A.J., Kramer P.R. (1999) *Simplified models for turbulent diffusion*, «Physical Reports», 314, 237-574.

Mandelbrot B.B. (1974) *Intermittent turbulence in self-similar cascades: a divergence of high moments and dimension of the carrier*, «Journal of Fluid Mechanics», 62, 331-358.

Matheron G., de Marsily G. (1980) *Is transport in porous media always diffusive?*, «Water Resources Research», 16, 901-917.

Mehrabi A.R., Sahimi M. (1997) *Coarsening of heterogeneous media: application of wavelets*, «Physical Review Letters», 79, 4385-4388.

Moffatt H.K. (1983) *Transport effects associated with turbulence*, «Reports on Progress in Physics», 46, 621-664.

Murray J.D. (1993) *Mathematical biology*, Berlin, Springer.

Novikov E.A., Stewart R.W. (1964) *The intermittency of turbulence and the spectrum of energy dissipation*, «Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Geofizicheskaya», 3, 408-413.

Pilotti M. (1998) *Generation of realistic porous media by grains sedimentation*, «Transport in Porous Media», 33, 257-278.

Pilotti M. *et al.* (2002) *Energy dissipation and permeability in porous media*, «Europhysics Letters», 60, 72-78.

Rothman D. (1988) *Cellular automaton fluids: a model for flows in porous media*, «Geophysics», 53, 509-518.

Sahimi M. (1993) *Flow phenomena in rocks: from continuum models to fractals, percolation, cellular automata and simulated annealing*, «Reviews of Modern Physics», 65, 1393-1534.

Sangani M., Acrivos A. (1982) *Slow flow through a periodic array of spheres*, «International Journal of Multiphase Flow», 8, 343-360.

Solomon T.H., Gollub J.P. (1988) *Chaotic particle transport in time-dependent Rayleigh-Bénard convection*, «Physical Review. A», 38, 6280-6286.

Stauffer D., Aharony A. (1992) *Introduction to percolation theory*, London, Taylor & Francis.

Succi S. (2001) *The lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond*, Oxford, Oxford University Press.

Succi S. *et al.* (1989) *Three-dimensional flows in complex geometries with the lattice Boltzmann method*, «Europhysics Letters», 10, 433-438.

Taylor G.I. (1953) *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*, «Proceedings of Royal Society. A», 1137, 186-203.

Xin J. (2000) *Front propagation in heterogeneous media*, «Society for Industrial and Applied Mathematics Review», 42, 161-230.

Yakhot V. (1988) *Propagation velocity of premixed turbulent flame*, «Combustion Science Technology», 60, 191-214.

Weissberg H., Prager R. (1970) *Viscous flow through porous media III. Upper bounds on permeability for a simple random geometry*, «Physics of Fluids», 13, 2958-2965.

Sauro Succi

CNR - Istituto per le Applicazioni
del Calcolo 'Mauro Picone'
Roma, Italia

Angelo Vulpiani

Dipartimento di Fisica
Università degli Studi di Roma 'La Sapienza'
Roma, Italia

4.2

Fenomeni di trasporto

4.2.1 Introduzione

Più della metà della letteratura attinente l'ingegneria chimica è inerente ai fenomeni di trasporto. Sotto questo nome sono infatti raccolti tutti quei problemi nei quali una determinata grandezza fisica, come massa, energia o quantità di moto, viene trasferita da un punto all'altro dello spazio. Il loro studio consente, per esempio, di calcolare: *a*) le perdite di carico subite da un fluido in moto in un condotto; *b*) il profilo di velocità assunto da un fluido che scorre in un condotto; *c*) la lunghezza di condotto necessaria per riscaldare sino a una temperatura desiderata un fluido che lo percorre; *d*) la quantità di calore dissipata da una superficie in contatto con un fluido che la lambisce; *e*) la superficie di contatto necessaria tra due fasi per trasferire una desiderata quantità di materia in un tempo definito.

In questo capitolo verranno analizzati i problemi relativi al trasferimento di quantità di moto, energia e massa in assenza di reazioni chimiche. Per la trattazione dell'interazione esistente tra fenomeni di trasporto e reazioni chimiche, v. capp. 5.1 e 6.3.

L'oggetto di studio della termodinamica classica sono i sistemi all'equilibrio, mentre i fenomeni di trasporto si occupano di sistemi lontani dall'equilibrio nei quali sono presenti gradienti di grandezze intensive, quali la velocità, la temperatura e le concentrazioni. Dal punto di vista microscopico i fenomeni di trasporto sono dovuti ai movimenti caotici delle molecole e dei loro aggregati nel moto turbolento, in conseguenza dei quali i sistemi evolvono verso le condizioni di equilibrio. A tale evoluzione sono associati processi dissipativi che vengono fenomenologicamente identificati mediante resistenze responsabili delle dissipazioni stesse. Pertanto le relazioni fenomenologiche sviluppate nel corso degli anni per descrivere i differenti flussi (ossia la quantità di grandezza trasferita per unità di superficie e di tempo) sono di fatto correlate ai suddetti gradienti con forme funzionali più o meno complesse.

Lo studio dei fenomeni di trasporto ebbe inizio verso la fine del 19° secolo, con l'avvento delle applicazioni di tipo ingegneristico legate alla realizzazione di macchine termiche e alla costruzione di impianti industriali. Inizialmente, le relazioni sviluppate furono quelle dei bilanci macroscopici, ossia inerenti una porzione finita dello spazio. L'origine di queste equazioni macroscopiche di bilancio è difficile da individuare; esse comunque, unitamente alle assunzioni e alle approssimazioni insite nella loro formulazione, sono ormai di uso consolidato non solo in ingegneria chimica ma anche in quella civile, meccanica e aeronautica. Anzi, molti contributi sono stati sviluppati nell'ambito di quest'ultime discipline e solo in un secondo tempo sono stati mutuati nell'ambito chimico (per esempio, le teorie della turbolenza o dello strato limite fluidodinamico dovute a Ludwig Prandtl). Una volta assodata l'importanza delle equazioni macroscopiche di bilancio, emerse la necessità di capire i meccanismi coinvolti e di formulare schemi operativi che rendessero più agevole l'applicazione di tali equazioni. Pertanto, vennero costruiti grafici che riportavano gli andamenti desiderati in funzione delle variabili fisiche principali, compendiate sotto forma di gruppi adimensionali. Si pensi per esempio ai diagrammi del fattore di attrito in funzione del numero di Reynolds (impiegati per il calcolo delle perdite di carico nei condotti) oppure a quelli del numero di Sherwood in funzione del prodotto dei numeri di Reynolds e di Schmidt, ciascuno elevato a un opportuno esponente (impiegati per il calcolo del coefficiente di scambio di materia). Questa trattazione si sviluppò nell'ambito della fisica dei sistemi continui e le proprietà dei fluidi s'identificarono con opportune grandezze introdotte fenomenologicamente quali la viscosità, la conducibilità termica e la diffusività materiale, tutte misurabili sperimentalmente.

Parallelamente, lo sviluppo delle teorie cinetiche di tipo molecolare permise di fornire giustificazioni ai vari coefficienti fenomenologici precedentemente introdotti, con conseguente grande impatto sulla loro stima per via teorica, partendo dalla conoscenza delle proprietà delle molecole. A tale proposito, vanno menzionati i lavori di Chapman ed Enskog sulla teoria dei gas monoatomici e quelli di Chapman e Cowling (1939) sulle miscele gassose binarie, sino all'estensione ai sistemi multicomponente di Hirschfelder *et al*. (1954), il cui contributo costituisce una pietra miliare nell'esame degli aspetti molecolari.

Benché storicamente lo studio del trasferimento di massa, energia e quantità di moto si sia sviluppato indipendentemente, oggi più che mai è importante analizzare i fenomeni di trasporto nel loro insieme, per due motivi: i meccanismi di trasporto delle diverse grandezze sono, infatti, spesso i medesimi

e come conseguenza il formalismo matematico impiegato per la loro descrizione è lo stesso.

In conclusione, i fondamenti dei fenomeni di trasporto potevano dirsi ben posti già alla metà del 20° secolo, come testimonia il testo di Bird *et al.* (1960) divenuto di riferimento nel settore. Nello stesso periodo inoltre divennero disponibili le traduzioni dal russo dei testi di Landau e Lifshitz (1959) e di Levich (1962). Oggi circolano decine di testi dedicati ai fenomeni di trasporto, da quelli a carattere più introduttivo a quelli inerenti gli aspetti più innovativi. Sovente, gli esempi utilizzati nella trattazione sono scelti in funzione dell'utente e quindi, per esempio, vi sono volumi specificatamente dedicati a ingegneri chimici, ingegneri metallurgici, ingegneri biomedici e così via.

4.2.2 Visione macroscopica e molecolare

Da quanto sopra emerge che, in senso generale, con l'espressione fenomeni di trasporto s'intende il trasferimento di grandezze fisiche all'interno di un sistema o attraverso il suo contorno. Le grandezze prese in esame nei sistemi che interessano la chimica e l'ingegneria sono la massa, la quantità di moto e l'energia, mentre i sistemi possono manifestare un grado di complessità assai diversificato, come illustrato da alcuni esempi riportati in **fig. 1**. Si passa così dai sistemi omogenei, nei quali è presente una sola fase, ai sistemi eterogenei dove è presente una molteplicità di fasi. Ciascuna fase può poi essere monocomponente o multicomponente, a seconda del numero di specie chimiche che la compongono. Spesso una delle fasi presenti è un fluido in moto, per cui la complessità del problema è acuita da variazioni discontinue di comportamento, come nel caso della transizione dal moto laminare a quello turbolento o a quella esistente tra moto subsonico e supersonico. Altri esempi caratteristici di transizioni di moto sono presenti per esempio nei fluidi bifase, di cui sono note una decina di configurazioni di moto differenti, a seconda della velocità relativa delle due fasi e del loro rapporto volumetrico.

Un sistema può essere analizzato a diverse scale, ciascuna caratterizzata da una propria dimensione caratteristica. In termini generali, il sistema, o più propriamente la sua porzione d'interesse, è considerato come un mezzo continuo e quindi questa caratteristica è estesa anche a tutte le grandezze intensive ed estensive usate per la sua descrizione.

Su scala macroscopica, lo studio è condotto su dimensioni finite, alle quali il volume di controllo comprende tutto il sistema, e la variazione del valore delle sue grandezze è ottenuta scrivendo equazioni di bilancio che contengono le quantità entranti e uscenti nell'unità di tempo. In prima approssimazione, si possono attribuire valori uniformi alle variabili intensive in diverse regioni del sistema. Questo approccio viene definito a parametri 'concentrati'. La formulazione dei bilanci dal punto di vista matematico porta alla scrittura di equazioni algebriche se il sistema è in condizioni stazionarie, o differenziali ordinarie se il sistema è in condizioni transitorie. La lunghezza caratteristica del sistema s'identifica con una delle sue dimensioni e quindi può variare dai centimetri ai metri. In questa impostazione, le proprietà di trasporto sono espresse tramite i coefficienti di scambio che, come sarà visto in seguito, esprimono in forma mediata sia il contributo delle proprietà del mezzo sia quello del regime di trasporto.

Lo studio del medesimo sistema su scala intermedia implica l'analisi e la descrizione dei fenomeni che avvengono su una lunghezza caratteristica, compresa tra il micrometro e il centimetro. Matematicamente è opportuno descrivere i fenomeni coinvolti fruendo di un volume elementare significativo, che però, con un'astrazione al limite, viene assimilato a infinitesimo. Dato che le dimensioni in esame sono assai maggiori di quelle delle molecole contenute, è spesso lecito considerare il sistema continuo. La scrittura delle equazioni di bilancio

A

B

C

D

a bolle   a tappi   a schiuma   anulare

fig. 1. Alcuni esempi di sistemi che s'incontrano nello studio dei fenomeni di trasporto in un condotto. A, moto di un fluido monofase in regime laminare; B, moto di un fluido monofase in regime turbolento; C, moto bifase (gas-liquido o liquido-liquido); D, instabilità del moto bifase (regime a bolle, regime a tappi, regime a schiuma, regime anulare).

porta a equazioni differenziali alle derivate parziali rispetto a tre coordinate spaziali e una temporale, quali variabili indipendenti. Le equazioni così ottenute, se vengono integrate su tutto il sistema, forniscono i campi di moto, temperatura e composizione. Come sarà descritto in dettaglio in seguito, la scrittura delle equazioni di bilancio implica la conoscenza di alcuni parametri, identificabili quali proprietà fenomenologiche e che comprendono la conducibilità termica, la diffusività, la viscosità o la tensione superficiale del mezzo costituente il sistema in esame. In realtà, dal punto di vista matematico, esse riflettono l'impiego di un'approssimazione lineare nelle relazioni che legano i flussi locali delle proprietà trasportate ai gradienti delle corrispondenti grandezze intensive. In una visione strettamente fenomenologica, i gradienti vengono identificati con le forze motrici del trasporto, mentre il flusso nella direzione opposta a detto gradiente costituisce l'effetto da esse causato. Tali parametri devono essere misurati sperimentalmente.

Su scala molecolare, infine, si deve tenere conto dei meccanismi che sovrintendono al trasporto sulla base delle proprietà delle molecole stesse costituenti il mezzo in esame. In altre parole, analizzando il problema del trasporto su questa scala si vuole stimare il valore delle menzionate proprietà fenomenologiche dalle proprietà ultime della materia. In questo caso, la dimensione caratteristica s'identifica con un ragionevole intorno delle dimensioni molecolari ed è quindi contenuta nell'intervallo compreso tra il nanometro e il micrometro.

Nel seguito i fenomeni di trasporto saranno anzitutto analizzati considerando il mezzo continuo e quindi derivando le espressioni delle equazioni differenziali di conservazione a parametri distribuiti, le cosiddette equazioni indefinite di bilancio. Sino al decennio scorso, la loro integrazione costituiva un problema spinoso, per cui i testi sui fenomeni di trasporto esaminavano un elevato numero di casi semplificati per i quali era possibile ottenere delle soluzioni analitiche, talora approssimate. La ricostruzione del comportamento del sistema veniva poi ottenuta per esempio anche come combinazione degli andamenti asintotici così determinati. Oggi, il progresso dei metodi di calcolo e soprattutto dei calcolatori elettronici permette l'uso di programmi altamente affidabili che consentono l'integrazione delle equazioni di conservazione su domini geometrici complessi, considerando anche sistemi polifasici, con leggi fenomenologiche di trasporto fortemente non lineari, per regime di moto sia laminare sia turbolento.

Successivamente, saranno esaminate le teorie su scala molecolare che permettono la stima delle proprietà fenomenologiche, quali la viscosità, la conducibilità termica e la diffusività.

Infine, saranno presi in esame alcuni casi di particolare interesse, quali la determinazione del profilo di velocità in condotti, lo studio dello sviluppo dello strato limite (di velocità, termico e di concentrazione) in un fluido che lambisce una parete, la distribuzione di temperatura attraverso una parete composita, la dinamica di riscaldamento di un solido e la diffusione in un solido o in un fluido stagnante, il trasporto di materia attraverso interfacce e alcuni aspetti della convezione naturale.

4.2.3 Relazioni fenomenologiche

Grandezze fisiche quali quelle qui esaminate (massa, energia e quantità di moto) si possono trasferire da una parte all'altra

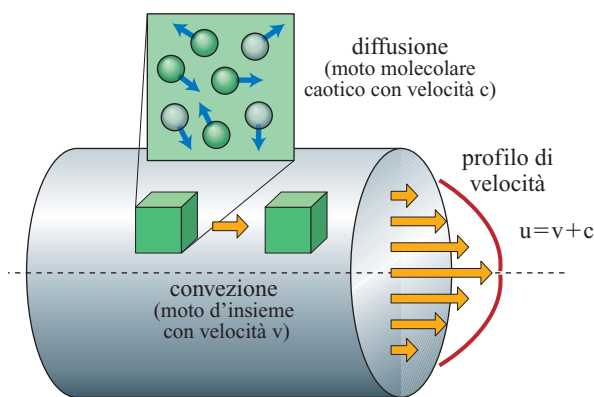



fig. 2. Esemplificazione dei meccanismi di trasporto: convezione (moto d'insieme su lungo raggio), diffusione (corto raggio).

del sistema in due modi assolutamente differenti tra di loro. Una esemplificazione di questi meccanismi è riportata in **fig. 2**. La prima modalità di trasporto è legata al movimento macroscopico del fluido ed è detta *convezione*. Le molecole del fluido si muovono all'interno del sistema trasportando, oltre alla massa, tutte le proprietà a loro associate. La convezione può essere provocata esternamente, ossia tramite macchine atte a movimentare il fluido (agitatori, pompe, compressori); in tal caso si parla di *convezione forzata*. In alternativa, il moto d'insieme di un fluido può essere dovuto, come si è visto, alla presenza di gradienti di variabili intensive al suo interno. Qualora essi superino un valore critico s'innescano fenomeni circolatori all'interno del fluido stesso e si parla allora di *convezione naturale*. La seconda modalità di trasporto identifica invece un modo di trasferimento al quale non è associato alcun moto d'insieme di materia. Nel trasporto di energia questo meccanismo è indicato con il termine *conduzione* ed è associato alla presenza di gradienti di temperatura, mentre nel trasporto di massa, ovvero la *diffusione*, e di quantità di moto è associato rispettivamente ai gradienti di concentrazione e di velocità.

Per completare la descrizione sulle diverse modalità di trasporto è necessario esaminare anche il modo con il quale avviene il moto di un fluido. Facendo riferimento per semplicità a un fluido monofase, ci può essere un caso in cui le singole particelle del fluido seguono traiettorie ben definite costituite da linee regolari praticamente stazionarie all'interno della massa in moto (i cosiddetti filetti fluidi). Se, per esempio, il fluido si muove all'interno di un condotto le sue particelle si muovono in direzione parallela alle pareti del condotto e sono assenti componenti di velocità ortogonali all'asse del condotto stesso, in questo caso si parla di moto in *regime laminare*. Il moto può avvenire anche secondo traiettorie irregolari, tortuose e continuamente variabili. In questo secondo caso la perturbazione del moto viene detta *turbolenza* e indica quella componente del moto che si sovrappone a quella principale di trasporto lungo l'asse del condotto. Quindi, a un dato istante esistono componenti del moto sia in direzione parallela sia ortogonale all'asse del condotto, che identifica la direzione principale del moto. Se però si osserva il sistema per un intervallo di tempo non troppo breve le componenti di velocità in direzione ortogonale presentano un valor medio locale nullo. Al contrario, la componente

parallela presenta un valor medio non nullo ed è responsabile del trasporto d'insieme del fluido. Si parla in questo caso di moto in *regime turbolento*.

Pertanto, nel caso di moto in regime laminare il trasporto in direzione ortogonale alla direzione del moto può avvenire unicamente per collisione molecolare e quindi questo meccanismo è responsabile dei trasporti di natura conduttiva e diffusiva. Nel caso di moto turbolento, benché la media temporale su lungo periodo delle velocità trasversali sia nulla, per effetto delle fluttuazioni istantanee si ha l'attivazione di un meccanismo di trasporto molto efficace che si sovrappone a quello molecolare, indicato come *trasporto turbolento*.

Flussi convettivi

Prendendo in esame un elemento di fluido che si muove uniformemente con velocità d'insieme $\boldsymbol{u}$, il flusso convettivo $\boldsymbol{J}$ indica la quantità di una data grandezza che nell'unità di tempo fluisce attraverso l'unità di superficie di riferimento per effetto del trasporto d'insieme. Matematicamente, ciò corrisponde al prodotto della velocità dell'elemento di fluido per una grandezza intensiva che identifica la quantità di grandezza per unità di volume. Quindi, per la massa, la quantità di moto e l'energia le tre espressioni risultano essere rispettivamente:

[1] $$\boldsymbol{J}_i = \varrho\omega_i\boldsymbol{u}$$

[2] $$\boldsymbol{J}_p = \varrho u\cdot\boldsymbol{u}$$

[3] $$\boldsymbol{J}_E = \left(U + \Phi + \frac{u^2}{2}\right)\varrho\cdot\boldsymbol{u}$$

dove ϱ, ω_i, U, Φ e $u^2/2$ indicano, rispettivamente, la densità, la frazione massica e i contributi specifici all'unità di massa per l'energia interna, potenziale e cinetica. Benché quanto riportato nella [3] corrisponda rigorosamente al flusso dell'energia totale, nei sistemi chimici i due ultimi contributi sono solitamente inferiori di alcuni ordini di grandezza a quello dell'energia interna e quindi risultano trascurabili. Nel seguito si farà pertanto riferimento solo al termine dovuto all'energia interna, convenientemente espresso come $U=U°+\varrho C_V\Delta T$, dove °, C_V e ΔT indicano, rispettivamente, il valore di riferimento, il calore specifico a volume costante e la differenza di temperatura esistente tra il valore locale e quello dello stato di riferimento.

Flussi diffusivi ed equazioni costitutive

Per analizzare la genesi dei flussi di origine diffusiva è necessario prendere in esame una direzione ortogonale al moto del fluido. Per sua stessa natura e definizione, il trasporto di natura diffusiva in una direzione non deve infatti essere associato a un trasporto d'insieme (ossia convettivo) nella medesima direzione. In linea di principio, ognuno dei diversi gradienti presenti nel sistema, quali quelli di composizione, temperatura, pressione, potenziale di un campo di forze esterne e quantità di moto, fornisce un contributo al trasporto diffusivo della grandezza considerata. La forma funzionale più semplice per considerare tutti questi contributi è una loro combinazione lineare. Non tutti i gradienti elencati forniscono però un contributo numericamente significativo e quindi nella pratica è d'uso considerare solo i più importanti di essi.

Le espressioni per i flussi di massa, energia e quantità di moto vengono dette 'leggi' o più correttamente, in accezione moderna, equazioni costitutive poiché esprimono il legame esistente tra la forza motrice del fenomeno e l'azione conseguente.

Per semplicità di trattazione, nel seguito, si supporrà il mezzo isotropo, così da poter definire un unico valore che identifichi la proprietà del mezzo di trasferire la grandezza in esame indipendentemente dalla direzione considerata. Ovviamente è facile rimuovere quest'ipotesi qualora si considerino mezzi non isotropi.

Flusso diffusivo di massa

In presenza di sola diffusione molecolare il trasporto di massa è indotto dai contributi di diffusione ordinaria $\boldsymbol{N}_i^{(ord)}$ (dovuto ai gradienti di composizione), di diffusione termica $\boldsymbol{N}_i^{(T)}$ (dovuto ai gradienti di temperatura), di diffusione per pressione $\boldsymbol{N}_i^{(P)}$ (dovuto ai gradienti di pressione) e di diffusione per effetto di campi di forza esterni $\boldsymbol{N}_i^{(F)}$, quale per esempio quello elettromagnetico, che agiscono selettivamente su alcune specie. In prima approssimazione, ognuno di essi è proporzionale alla forza che lo provoca, identificabile con l'opposto del gradiente di una grandezza, tramite un coefficiente che prende il nome di coefficiente di diffusione. In definitiva, il flusso diffusivo di massa sarà quindi espresso dalla somma di tutti i contributi precedenti: $\boldsymbol{N}_i^{(tot)}=\boldsymbol{N}_i^{(ord)}+\boldsymbol{N}_i^{(T)}+\boldsymbol{N}_i^{(P)}+\boldsymbol{N}_i^{(F)}$.

Per il contributo della diffusione ordinaria, di gran lunga il più importante, vale la legge di Fick:

[4] $$\boldsymbol{N}_i^{(ord)} = -D_{i,m}\varrho\nabla\omega_i$$

dove $D_{i,m}$ è il *coefficiente di diffusione ordinaria* o *diffusività* della specie *i*-esima nella miscela, espresso in m^2/s. I valori dei coefficienti di diffusione sono dell'ordine di $0{,}5\text{-}2\cdot10^{-5}$ m^2/s per i gas a pressione atmosferica e a temperatura ordinaria, di $10^{-8}\text{-}10^{-9}$ m^2/s per i liquidi a temperatura ordinaria e di $10^{-11}\text{-}10^{-13}$ m^2/s per la diffusione attraverso solidi. Affinché esista un gradiente di concentrazione, il sistema deve ovviamente contenere almeno due specie chimiche e quindi più correttamente si dovrebbe parlare di coefficiente di diffusione binario. In alternativa si può fare riferimento a sistemi dove siano presenti due isotopi della stessa specie; in tal caso si parla di coefficiente di autodiffusione. È importante notare che nel caso di due specie chimiche A e B, dato che la diffusione non deve dare origine a un moto d'insieme, si verifica il fenomeno della controdiffusione equimolecolare. In altri termini, il flusso della prima specie attraverso la seconda risulta uguale e contrario a quello della seconda specie attraverso la prima:

[5] $$\boldsymbol{N}_A^{(ord)} + \boldsymbol{N}_B^{(ord)} = 0$$

È facile verificare che, essendo $\omega_B=1-\omega_A$, ciò porta all'importante conseguenza dell'uguaglianza dei due coefficienti di diffusione binari ($D_{AB}=D_{BA}$). La trattazione della dipendenza dalla composizione in sistemi multicomponente si complica ulteriormente, divenendo i flussi materiali delle diverse specie tutti interconnessi tra loro (v. par. 4.2.5).

Il contributo della diffusione termica, noto come effetto Soret, è legato al gradiente del logaritmo della temperatura. La differenza di temperatura induce trasporti di materia significativi solo nel caso di elevati gradienti e significative differenze di peso molecolare nelle specie presenti nel sistema. Il suo effetto è quello di trasportare le specie 'pesanti' nelle zone più fredde e, viceversa, quelle 'leggere' nelle zone più calde. Anche in questo caso è definito un coefficiente di diffusione termica $D_i^{(T)}$:

[6] $$\boldsymbol{N}_i^{(T)} = -D_i^{(T)}\varrho\nabla\ln T$$

Il contributo di diffusione termica è solitamente trascurabile nei sistemi chimici ordinari, dove i gradienti di temperatura

sono modesti. Tuttavia, nei reattori impiegati nelle tecnologie microelettroniche per la deposizione di film sottili non è raro trovare gradienti di temperatura dell'ordine di 30.000 K/m e quindi questo contributo diviene numericamente significativo.

Il contributo della diffusione di pressione è dovuto al fatto che è possibile ottenere un movimento della specie i-esima se all'interno del sistema è presente un gradiente di pressione e sinteticamente può essere espresso come:

$$[7] \qquad \boldsymbol{N}_i^{(P)} = -\frac{D_i^{(P)}}{RT}\nabla P$$

dove $D_i^{(P)}$ indica il coefficiente di diffusione di pressione e R la costante dei gas. La tendenza di una miscela a separarsi in tali condizioni è però molto piccola e solitamente questo contributo è ampiamente trascurabile, a eccezione che nelle centrifughe nelle quali è possibile ottenere valori elevatissimi di gradiente di pressione.

Il contributo della diffusione di campo dipende dalle proprietà delle forze in esame. Nei sistemi chimici, il contributo più importante è quello dovuto all'azione del campo elettrico sugli ioni presenti in una soluzione:

$$[8] \qquad \boldsymbol{N}_i^{(F)} = -\left(z_i \cdot e\right)\zeta_i \varrho \omega_i N_A \nabla E$$

dove z_i, ζ_i, N_A e ∇E indicano rispettivamente la carica elettrica dello ione espressa in unità della carica elettrica e dell'elettrone, la sua mobilità ionica, il numero di Avogadro e il gradiente del potenziale elettrico. Il prodotto eN_A è pari alla costante di Faraday, $\Im$. La mobilità ionica ζ_i è legata alla diffusività dello ione tramite la relazione di Nernst-Einstein:

$$[9] \qquad \zeta_i = \frac{D_i}{RT}$$

Flusso diffusivo di energia

Analogamente a quanto esaminato per il trasporto di massa, anche per quello di energia dovrebbero essere presi in esame tutti i contributi precedentemente esaminati, ma nella sostanza, in assenza di forze di campo selettive, in un sistema monocomponente, il contributo rilevante è solo quello dovuto alle differenze di temperatura esistenti nel sistema. In un sistema multicomponente deve essere considerato anche il contributo indotto dalla presenza di diffusione materiale, dato che a ogni molecola è indissolubilmente legato il suo contenuto energetico. Qualora il trasporto di massa sia indotto da un gradiente di temperatura (diffusione termica), il conseguente trasporto di energia è noto come effetto Dufour. Il trasporto di energia per meccanismo diffusivo è detto conduzione.

L'espressione del flusso conduttivo risulta allora proporzionale al gradiente di temperatura tramite un coefficiente k_T che prende il nome di conducibilità termica, espressa in W/mK; la legge costitutiva corrispondente è nota come legge di Fourier:

$$[10] \qquad \boldsymbol{q} = -k_T \nabla T$$

Valori tipici della conducibilità termica sono dell'ordine di 10-300 W/mK per i metalli, 0,1-0,5 W/mK per i liquidi, 0,05-2 W/mK per i solidi e circa 10^{-2} W/mK per i gas. Le ragioni di tali diversità nei valori saranno comprensibili quando la conducibilità termica sarà correlata alle proprietà molecolari. È utile definire una grandezza correlata alla precedente, che assume le medesime dimensioni della diffusività di materia e che per analogia viene detta diffusività termica:

$$[11] \qquad \alpha = \frac{k_T}{\varrho C_P}$$

dove C_P è il calore specifico a pressione costante.

Nei sistemi multicomponente, il contributo al trasporto di energia indotto dalla presenza dei flussi diffusivi di materia è dato da:

$$[12] \qquad \boldsymbol{q}^{(x)} = \sum_i H_i^\circ \boldsymbol{N}_i$$

dove H_i° indica l'entalpia massica di formazione della specie i.

Flusso radiativo di energia

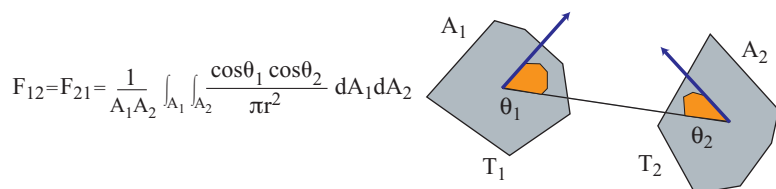
Un oggetto materiale come conseguenza della sua temperatura emette radiazione elettromagnetica. Questa modalità di trasmissione non necessita di alcun mezzo per avere luogo, e quindi la propagazione può avvenire anche nel vuoto. Per sua stessa natura è un contributo rilevante solo a temperature elevate. Ai fini ingegneristici, per la conoscenza del flusso è sufficiente conoscere la differenza di temperatura esistente tra le due superfici interessate allo scambio e applicare la legge di Stefan-Boltzmann. Facendo riferimento a due corpi grigi, il flusso radiante uscente da un corpo grigio è uguale alla somma del flusso radiante emesso dal corpo e del flusso radiante riflesso. Tenendo conto che l'emissività di un corpo e_i è uguale alla sua assorbenza a_i, è possibile dimostrare la seguente espressione per il flusso di energia radiativo tra due superfici, rispettivamente di area A_i e alla temperatura T_i:

$$[13] \qquad \boldsymbol{q}^{(rad)} = \frac{\sigma_{SB}\left(T_1^4 - T_2^4\right)}{\frac{1-e_1}{e_1} + \frac{1}{F_{12}} + \frac{A_1(1-e_2)}{e_2 A_2}}$$

dove σ_{SB} e F_{12} indicano, rispettivamente, la costante di Stefan-Boltzmann e il fattore di vista tra le due superfici. Quest'ultimo è un fattore geometrico che, come mostrato in **fig. 3**, esprime la proiezione della prima superficie sulla seconda.

Si noti che la [13] non contiene alcuna proprietà del mezzo se non le emissività delle due superfici. Questo contributo pertanto non interviene direttamente nella scrittura delle equazioni di bilancio energetico, nelle quali sono presenti solo i contributi di volume. Esso è però presente, a livello di principio, nelle condizioni al contorno, anche se praticamente diviene rilevante solo alle alte temperature.

$$F_{12} = F_{21} = \frac{1}{A_1 A_2}\int_{A_1}\int_{A_2} \frac{\cos\theta_1 \cos\theta_2}{\pi r^2}\, dA_1 dA_2$$

fig. 3. Fattore di vista tra due superfici (θ angolo tra la normale alla superficie e la congiungente l'altra superficie).

Flusso diffusivo di quantità di moto

Se per la definizione dei trasporti diffusivi di massa e di energia è indifferente considerare sistemi in moto o in quiete, per definire un trasporto molecolare di quantità di moto è ovviamente necessario prendere in esame un sistema in moto. Si consideri quindi un fluido in moto laminare, dove il moto si sviluppa in un condotto per filetti paralleli. Il flusso di quantità di moto di natura diffusiva s'identifica con lo sforzo di taglio (*shear stress*). Sforzo di taglio e gradiente di velocità (*shear rate*) sono tra loro correlati dalla relazione fondamentale della reologia, che, qualora esista solo una componente di velocità in direzione x e si voglia esprimere il flusso diffusivo di quantità di moto in direzione y, assume la forma:

$$[14] \qquad N_{p,z} = \boldsymbol{\tau}_{yx} = -\mu \frac{du_x}{dy}$$

dove il coefficiente di proporzionalità è una proprietà del fluido che prende il nome di viscosità dinamica (o semplicemente viscosità) ed è espressa in Pa·s. Questa relazione è chiamata legge di Newton della viscosità. Benché originariamente introdotta come il più semplice legame tra lo sforzo e il gradiente di velocità, essa si è rivelata valida per una larga classe di fluidi, in particolare per tutti i gas e i liquidi con peso molecolare inferiore a circa 5.000. Pertanto, questa classe di fluidi è detta dei *fluidi newtoniani*; per converso, i fluidi che non rispettano questa semplice legge sono detti *fluidi non newtoniani*. Esempi di fluidi non newtoniani sono i polimeri liquidi, le sospensioni, le paste, i fanghi e altri fluidi complessi. Valori tipici della viscosità sono dell'ordine di 10^{-5} Pa·s per i gas, 10^{-3}-10 Pa·s per i liquidi. Anche in questo caso è conveniente introdurre una grandezza omogenea con la diffusività di materia, detta viscosità cinematica (o diffusività della quantità di moto molecolare), definita come

$$[15] \qquad \upsilon = \frac{\mu}{\varrho}$$

L'espressione del flusso di quantità di moto così ricavata è evidentemente troppo semplice per poter essere impiegata per configurazioni di moto qualsivoglia, ancorché laminare. In un generico sistema fluido in moto sono infatti presenti tutte e tre le componenti di velocità, ciascuna delle quali è funzione delle tre coordinate spaziali. Questa generalizzazione non è immediata e sono stati necessari circa 150 anni per passare dalla formulazione semplice indicata da Newton alla relazione più generale. Non è qui il caso di sviluppare il dettaglio della sua dimostrazione, di cui verranno indicate solamente le ipotesi di base. Dato che le tre componenti di velocità dipendono ciascuna dalle tre coordinate è evidente che saranno presenti in totale nove componenti di sforzo τ_{ij}. Inoltre, in aggiunta agli sforzi di tipo tangenziale, indotti dalle forze viscose, saranno presenti anche quelli normali, associati alla pressione P. In termini generali può quindi essere introdotta una componente molecolare di sforzo che include entrambi i contributi sopra menzionati, definita come segue:

$$[16] \qquad \pi_{ij} = P\delta_{ij} + \tau_{ij}$$

dove δ_{ij} è il simbolo di Kronecker, che assume valore nullo se $i \neq j$ e unitario se $i=j$. Gli sforzi con indici identici sono indicati come sforzi normali, mentre gli altri sono detti di taglio. Fisicamente, π_{ij} può essere associato a due diversi significati tra loro equivalenti. Nel primo caso, rappresenta la forza in direzione j agente su di un'area ortogonale a essa. Nel secondo, rappresenta il flusso della componente j della quantità di moto in direzione i. La prima interpretazione è solitamente impiegata quando si vogliano analizzare le forze esercitate da un fluido su di una superficie, mentre la seconda è più indicata quando l'attenzione è focalizzata sugli aspetti di moto del fluido. Matematicamente $\boldsymbol{\pi}$ e $\boldsymbol{\tau}$ sono tensori del secondo ordine, detti, rispettivamente, *tensore degli sforzi molecolari* e *tensore degli sforzi viscosi*. In generale, assumendo che ogni componente di sforzo viscoso sia funzione lineare di tutti i gradienti di velocità, il tensore risultante ha 81 componenti, che in linea di principio originano 81 diversi coefficienti di viscosità. Se però si assumono valide le proprietà di simmetria e il fluido è considerato isotropo, l'espressione del tensore degli sforzi viscosi in notazione tensoriale compatta si riduce a:

$$[17] \qquad \boldsymbol{\tau} = -\mu\left[\nabla \boldsymbol{u} + (\nabla \boldsymbol{u})^t\right] + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa\right)(\nabla \cdot \boldsymbol{u})\boldsymbol{\delta}$$

dove $\boldsymbol{\delta}$ è il tensore unitario, $\nabla \boldsymbol{u}$ è il tensore del gradiente di velocità, $(\nabla \boldsymbol{u})^t$ è il suo trasposto e $\nabla \cdot \boldsymbol{u}$ è la divergenza del vettore velocità. In dettaglio, le singole componenti del tensore assumono la forma seguente:

$$[18] \qquad \tau_{ij} = -\mu\left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right) + \left(\frac{2}{3}\mu - \kappa\right)\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z}\right)\delta_{ij}$$

La generalizzazione qui riportata coinvolge due coefficienti per caratterizzare le proprietà del fluido. Il primo, μ, è la viscosità, mentre il secondo, κ, è la seconda viscosità (viscosità dilatazionale). Solitamente, la conoscenza di questo secondo coefficiente non è strettamente necessaria. Infatti κ è nullo per i gas ideali, mentre per fluidi incomprimibili $\nabla \boldsymbol{u} = 0$ e quindi tutto il secondo termine scompare. Questo coefficiente è importante qualora si voglia descrivere la trasmissione del suono in gas poliatomici o qualora si analizzi la fluodinamica di liquidi contenenti gas.

Fluidi non newtoniani

Per i fluidi non newtoniani il concetto di viscosità, quale proprietà chimico-fisica del fluido, perde significato, in quanto il suo valore non dipende unicamente dal fluido e dalle condizioni esterne quali pressione e temperatura, ma anche dal moto. Per mantenere il formalismo sin qui adottato si introduce allora una viscosità apparente η che è funzione anche dello stato di sforzo locale:

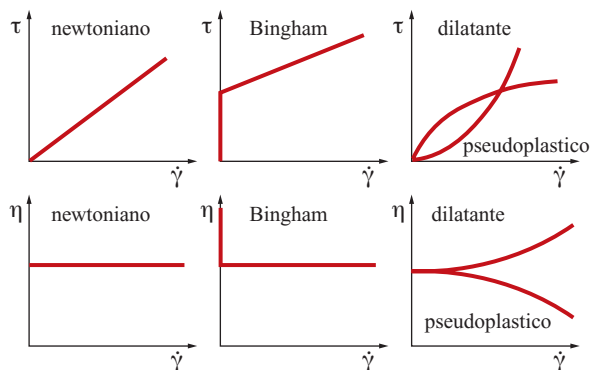



fig. 4. Illustrazione schematica del comportamento reologico dei fluidi newtoniani e non newtoniani.

[19] $$\boldsymbol{\tau}=-\eta(\boldsymbol{\tau})\left[\nabla\boldsymbol{u}+(\nabla\boldsymbol{u})^t\right]=-\eta(\boldsymbol{\tau})\dot{\boldsymbol{\gamma}}$$

avendo indicato con $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ la cosiddetta *velocità del tensore di deformazione* che identifica la dissipazione. Come illustrato in **fig. 4**, la dipendenza della viscosità apparente da $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ identifica i fluidi non newtoniani. Se la viscosità apparente diminuisce all'aumentare della dissipazione viscosa si parla di *fluidi pseudoplastici*, altrimenti, di *fluidi dilatanti*. Per esempio, i polimeri liquidi tendono a comportarsi prevalentemente come fluidi pseudoplastici in quanto al crescere dello stato di sforzo (o equivalentemente del gradiente di velocità) le macromolecole tendono a estendersi e a districarsi lungo la direzione del moto, così da opporre minore resistenza al moto stesso. Comportamento analogo è fornito anche dalle soluzioni colloidali, nelle quali le micelle tendono a orientarsi in modo da favorire il moto. I grassi alimentari e gli amidi si comportano invece come fluidi dilatanti, dato che lo sforzo da applicare per mantenerli in moto aumenta con la loro velocità. Per completezza è importante citare un'altra categoria di fluidi non newtoniani, ossia i fluidi alla Bingham; in questi sistemi, per indurre il moto è necessario che lo sforzo superi un valore soglia, al di sotto del quale il fluido si comporta rigidamente.

Per descrivere molti dei comportamenti complessi dei fluidi non newtoniani sono stati proposti differenti modelli, quali per esempio quelli di Bingham, di Ostwald-De Waële, di Eyring e di Reiner-Philippof. All'atto pratico è invalso l'uso ingegneristico di riferirsi prevalentemente al semplice modello di Ostwald-De Waële, meglio noto come legge di potenza, per descrivere con buona approssimazione il loro comportamento reologico:

[20] $$\eta=m|\dot{\gamma}|^{\frac{n-1}{2}}$$

dove m e n sono i parametri del fluido. È facile verificare che se $n=1$ il fluido è newtoniano e il coefficiente m s'identifica con la viscosità μ, se $n>1$ il fluido è dilatante e infine se $n<1$ è pseudoplastico.

Analogia tra i trasporti diffusivi

Osservando le tre relazioni costitutive sin qui riportate, si nota che esse presentano la medesima struttura. L'analogia nei trasporti diffusivi molecolari di massa, energia e quantità di moto non deve sorprendere, in quanto tali relazioni trovano ragion d'essere negli stessi principi fisici. Per evidenziare ciò, è utile raggruppare le tre grandezze omogenee, diffusività, viscosità cinematica e diffusività termica, in due raggruppamenti adimensionali detti rispettivamente numero di Schmidt e di Prandtl:

[21] $$Sc=\frac{\upsilon}{D_{i,m}}=\frac{\mu}{\varrho D_{i,m}}$$

[22] $$Pr=\frac{\upsilon}{\alpha}=\frac{\mu C_P}{k_T}$$

È facile verificare che essi rappresentano il rapporto tra due tempi caratteristici e pertanto identificano l'importanza relativa dei diversi meccanismi di trasporto. Il numero di Schmidt stabilisce l'importanza relativa della diffusione materiale rispetto alla diffusione della quantità di moto. Quello di Prandtl invece rappresenta l'importanza relativa della conduzione di calore rispetto alla diffusione della quantità di moto. Per i gas, il trasporto su lunga distanza di energia, materia e quantità di moto avviene mediante lo stesso meccanismo. La molecola che si muove nello spazio, tra una collisione e l'altra, trasporta la sua quantità di moto, la sua energia e la sua massa. Quindi è ragionevole presumere che le tre diffusività assumano all'incirca lo stesso valore ($\upsilon\approx D\approx\alpha$) e conseguentemente $Sc\approx Pr\approx 1$. Per i liquidi è invece importante distinguere tra quelli ordinari e i metalli liquidi. Infatti, per quest'ultimi, il trasporto per conduzione risulta particolarmente favorito a causa dell'attivazione del meccanismo elettronico, assai più efficace per il trasporto di energia che non quello collisionale e vibrazionale; quindi per essi, $Pr\ll 1$. Per i liquidi ordinari, viceversa, il trasporto più efficace è quello di quantità di moto, mentre risulta più ostacolato quello di materia; pertanto, essendo $\upsilon\gg\alpha\gg D$, risulterà che $Pr\gg 1$ (con valori che variano da qualche decina a 10^6 per liquidi polimerici) e $Sc\gg 1$. Per i sistemi solidi, evidentemente i due numeri adimensionali precedentemente definiti non hanno significato, dato che non ha senso riferirsi alla viscosità cinematica (che al limite assume valore infinito). È importante però notare che per i sistemi solidi $\alpha\gg D$, dato che attraverso essi è più semplice trasferire il calore che non la materia.

Coefficienti di scambio

In presenza di fluidi in moto, in generale, sono contemporaneamente presenti entrambi i meccanismi di trasporto, diffusivo e convettivo. Inoltre, la presenza del moto altera la forma del gradiente della grandezza in esame rispetto a quella del sistema stagnante. Pertanto nella pratica risulta opportuno introdurre coefficienti che tengano conto di entrambi i contributi, esprimendo la forza motrice in termini lineari nelle espressioni dei flussi di tipo diffusivo. Questi coefficienti, detti *coefficienti di scambio*, sono definiti come segue:

[23] $$N_i=-D_{i,m}\varrho\left.\frac{\partial\omega_i}{\partial y}\right|_0=k_{c,i}\varrho\left(\omega_i^{\infty}-\omega_i^0\right)$$

[24] $$q=-k_T\left.\frac{\partial T}{\partial y}\right|_0=h\left(T^{\infty}-T^0\right)$$

[25] $$\boldsymbol{\tau}_{yx}=-\mu\left.\frac{\partial u_x}{\partial y}\right|_0=\left(\frac{f}{2}\varrho u^{\infty}\right)\left(u^{\infty}-u^0\right)$$

dove, k_c, h e ($f\varrho u^{\infty}$) indicano rispettivamente il coefficiente di scambio materiale, termico e di quantità di moto, la cui definizione, compatibilmente con il suo sviluppo storico, fa uso di un coefficiente f, noto come fattore d'attrito di Fanning. Gli apici ∞ e 0 indicano, rispettivamente, il valore della grandezza in una zona 'imperturbata' del fluido e in corrispondenza della superficie attraverso la quale si vuole calcolare il flusso. Si noti inoltre che nelle condizioni ordinarie, la velocità di un fluido in corrispondenza di una parete è sempre nulla (condizioni di aderenza), per cui si ritrova l'espressione classica $\tau_{yx}=f\varrho u^2/2$.

4.2.4 Equazioni indefinite di conservazione

Le equazioni di conservazione o di bilancio presentano tutte la medesima struttura matematica. Una volta identificato il volume oggetto di studio, che nel caso in esame ha dimensioni infinitesime, l'accumulo del valore della grandezza in esame nel volume è dato dalla differenza tra i valori in entrata e in uscita attraverso le superfici di contorno nell'unità di tempo, in aggiunta alla quantità eventualmente generata nel volume:

$$[26] \quad \frac{\partial X}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\boldsymbol{J}_X + \boldsymbol{N}_X \right) + R_X$$

dove i simboli X, R_X, $\boldsymbol{J}_X$ e $\boldsymbol{N}_X$ indicano, rispettivamente, il valore specifico all'unità di volume della grandezza in esame (ossia la 'concentrazione' della grandezza), il termine di sorgente specifico al volume e i flussi convettivo e diffusivo della medesima grandezza attraverso le superfici di contorno. La formulazione qui riportata prende in esame un volume in posizione fissata rispetto a un sistema di riferimento esterno (ossia il cosiddetto riferimento euleriano).

Per la scrittura delle equazioni di conservazione è utile individuare le variabili intensive più idonee. Per identificare la quantità di materia contenuta all'interno di un volume si fa solitamente riferimento alla concentrazione massica (prodotto della frazione massica dell'i-esima specie chimica per la densità, $\varrho\omega_i$). Per la quantità di moto, la corrispondente 'concentrazione' s'identifica con il prodotto tra la densità e la velocità fluodinamica, $\varrho\boldsymbol{u}$. Per l'energia, infine, trascurando il contributo dei termini di energia meccanica, e quindi considerando solo il contributo dell'energia interna, tale grandezza s'identifica con il prodotto ϱU, dove U è l'energia interna per unità di massa. Il termine di accumulo rappresenta la variazione nel tempo della quantità di grandezza contenuta nel volume, ovviamente nulla in condizioni stazionarie. Il termine di sorgente R_X identifica la quantità di grandezza generata, in senso algebrico, nell'unità di tempo e nell'unità di volume e dipende dalla natura della grandezza analizzata. Nel caso della massa totale contenuta nel sistema, ovviamente non si ha termine di sorgente. Se però si considera la singola specie, per effetto delle reazioni chimiche tale contributo può essere presente qualora tali reazioni comportino il consumo o la scomparsa della specie in esame. Nel caso di bilancio energetico i termini di sorgente possono avere origine da effetti dissipativi (si pensi all'effetto Joule in conduttori percorsi da corrente elettrica o al lavoro esercitato su di un fluido dalle forze meccaniche agenti su di esso). Relativamente al bilancio di quantità di moto giocano un ruolo le forze meccaniche agenti sul sistema.

Per ottenere scritture compatte, nel seguito si farà ricorso all'operatore di derivata sostanziale, definito come la somma della derivata temporale e del prodotto scalare tra la velocità del fluido e il gradiente della grandezza in esame:

$$[27] \quad \frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{u} \cdot \nabla$$

Tale derivata racchiude in sé sia gli effetti transitori sia quelli di trasporto convettivo. Così i termini che rimangono esplicitamente nell'espressione dell'equazione di bilancio sono tutti inerenti ai contributi diffusivi.

Ognuna delle equazioni indefinite di bilancio dovrà poi essere completata con condizioni iniziali e al contorno proprie del sistema e del problema in esame. Generalmente, la condizione iniziale, necessaria per i problemi in condizioni transitorie, s'identifica con il valore all'istante iniziale della grandezza su tutto il dominio d'integrazione. Le condizioni al contorno possono essere di due tipi. La prima assegna il valore della grandezza sul contorno del sistema (condizione di Cauchy-Dirichlet) mentre la seconda assegna il valore del flusso alla parete (condizione di von Neumann). Di solito, condizioni al contorno di questo secondo tipo sono più aderenti alla realtà fisica.

Equazione indefinita di bilancio di massa

L'equazione indefinita di bilancio materiale per la singola specie chimica assume la forma:

$$[28] \quad \varrho \frac{D\omega_i}{Dt} = -\nabla \cdot \boldsymbol{N}_i + M_i R_i$$

dove con R_i è stata indicata la velocità di produzione della specie (mol/m^{3}s) per effetto delle reazioni chimiche presenti nel sistema e con M_i e ω_i il peso molecolare e la frazione massica della specie considerata. La velocità di produzione della specie è legata alla velocità delle singole reazioni chimiche, tramite la relazione (v. cap. 5.1):

$$[29] \quad R_i = \sum_j \nu_{ij} r_j$$

dove ν_{ij} e r_j indicano, rispettivamente, il coefficiente stechiometrico della specie i-esima nella j-esima reazione chimica e la velocità di quest'ultima. Se, come avviene sovente, il contributo rilevante al flusso diffusivo è quello ordinario [4], la [28] diviene:

$$[30] \quad \varrho \frac{D\omega_i}{Dt} = \nabla \cdot \left(\varrho D_{i,m} \nabla \omega_i \right) + M_i R_i$$

L'equazione [28] può essere scritta per tutte le specie presenti. Anziché considerare le singole equazioni di bilancio materiale, per molte applicazioni è conveniente ricorrere all'equazione di bilancio globale, ottenibile semplicemente sommando le equazioni scritte per tutte le specie. Tenendo conto che l'insieme delle reazioni chimiche non modifica la massa totale ($\Sigma_i M_i R_i = 0$), così come l'insieme dei flussi di tipo diffusivo non produce trasporto netto di materia ($\Sigma_i \boldsymbol{N}_i = 0$), si ottiene la seguente espressione, indicata solitamente con il nome di equazione di continuità:

$$[31] \quad \frac{D\varrho}{Dt} = -\varrho \nabla \cdot \boldsymbol{u}$$

Equazione indefinita di bilancio di quantità di moto

L'equazione indefinita del moto di un fluido è ben nota dalla meccanica dei fluidi. Unita all'equazione di continuità fornisce un sistema di equazioni, che nel caso dei fluidi newtoniani è comunemente indicato come equazioni di Navier-Stokes. Trascurando i contributi di sforzo prodotti dai flussi diffusivi molecolari nei sistemi a molti componenti, si ha:

$$[32] \quad \varrho \frac{D\boldsymbol{u}}{Dt} = \varrho \boldsymbol{g} - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} - \nabla P$$

dove con P è stata indicata la pressione, mentre per il tensore degli sforzi $\boldsymbol{\tau}$ vale l'espressione [17].

Equazione indefinita di bilancio di energia

Come premesso, l'espressione del bilancio di energia sarà scritta omettendo i contributi dell'energia meccanica, per meglio evidenziare il contributo dell'energia interna, ossia quello numericamente importante nei sistemi chimici:

$$[33] \quad \varrho \frac{DU}{Dt} = -\nabla \cdot \left(\boldsymbol{q} + \boldsymbol{q}^{(x)} \right) - P \nabla \cdot \boldsymbol{u} - \boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{u} + \sum_i \boldsymbol{N}_i \cdot \boldsymbol{g}_i$$

dove il prodotto tra la pressione e la divergenza della velocità rappresenta l'aumento di energia interna dovuto alla compressione del fluido, mentre il doppio prodotto scalare (:) tra il tensore degli sforzi viscosi e il gradiente di velocità indica la generazione di energia interna dovuta alle dissipazioni viscose (fenomeno irreversibile). L'ultimo contributo infine

è d'interesse solo quando gli eventuali campi di forze esterni agiscano in modo differenziato sulle specie presenti, come nel caso dei sistemi elettrochimici dove il campo elettrico influenza selettivamente il moto degli ioni presenti. Ovviamente, se si assume che l'unico campo esterno sia la gravità quest'ultimo termine si annulla.

Nella pratica è più conveniente riferirsi alla funzione di stato entalpia ($H=U+P/\varrho$) per cui, in assenza di forze di campo esterne oltre la gravità, la [33] diviene:

$$[34] \qquad \varrho\frac{DH}{Dt} = -\nabla\cdot\left(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{q}^{(x)}\right) - \boldsymbol{\tau}:\nabla\boldsymbol{u} + \frac{DP}{Dt}$$

Se si trascurano inoltre le dilatazioni termiche associate alle variazioni di pressione e i calori di dissipazione per i moti viscosi è possibile ottenere un'espressione ancora più semplice, ma comunque di ampia validità nei sistemi chimici ordinari. Solitamente questa equazione è espressa direttamente in termini di temperatura e assume la forma:

$$[35] \qquad \varrho C_P\frac{DT}{Dt} = \sum_i(-H_i^{\circ}M_iR_i) + \nabla\cdot\left(k_T\nabla T\right)$$

In essa sono presenti i contributi dovuti alle reazioni chimiche e quelli dovuti al trasporto diffusivo di energia causati dai gradienti di temperatura.

Numeri adimensionali deducibili dalle equazioni indefinite di bilancio

Le equazioni indefinite di bilancio contengono addendi la cui importanza relativa varia a seconda delle condizioni in esame. Per quantificare ciò è utile ricorrere a opportuni raggruppamenti di variabili, noti come numeri adimensionali.

Esaminando l'equazione di bilancio della quantità di moto è possibile definire i seguenti numeri adimensionali:

$$[36] \qquad Re = \frac{\varrho uL}{\mu}$$

$$[37] \qquad N_F = \frac{\Delta P}{\varrho u^2}$$

$$[38] \qquad Fr = \frac{u^2}{gL}$$

$$[39] \qquad Gr = \frac{\varrho^2\beta_T g\Delta TL^3}{\mu^2}$$

Il numero di Reynolds *Re* esprime l'importanza relativa tra le forze inerziali e quelle viscose, mentre il rapporto esistente tra le forze di pressione e quelle inerziali è espresso dal numero di resistenza N_F. Il numero di Froude *Fr* e quello di Grashof *Gr* indicano, rispettivamente, l'importanza relativa delle forze inerziali rispetto a quelle gravitazionali e di quelle di Archimede (di galleggiamento) rispetto a quelle viscose.

Per contro, analizzando le equazioni indefinite di bilancio per la massa e l'energia, è possibile individuare due ulteriori numeri adimensionali, entrambi definiti come numero di Péclet (rispettivamente materiale e termico), che esprimono il rapporto tra il contributo di trasporto convettivo e diffusivo:

$$[40] \qquad Pe_m = \frac{uL}{D_{i,m}} = Re\cdot Sc$$

$$[41] \qquad Pe_T = \frac{uL}{\alpha} = Re\cdot Pr$$

Relativamente all'equazione indefinita di bilancio materiale è infine quantificato il contributo delle reazioni chimiche tramite il numero di Damkhöler *Da*, che esprime l'importanza relativa tra tali reazioni e il trasporto diffusivo di materia:

$$[42] \qquad Da = \frac{M_iR_iL^2}{\varrho D_{i,m}}$$

Qualora la reazione chimica proceda tramite una semplice cinetica del primo ordine, con costante di velocità di reazione k, l'espressione precedente diviene $Da=kL^2/D_{i,m}$.

Numeri adimensionali legati ai coefficienti di scambio

La forma funzionale dei numeri adimensionali contenenti i vari coefficienti di scambio, ossia i contributi originati dalla linearizzazione delle leggi di trasporto diffusivo, identifica sempre il rapporto tra il coefficiente di scambio e la proprietà di trasporto d'interesse. Dato che il coefficiente di scambio esprime un opportuno valor medio sulla lunghezza caratteristica sulla quale è esaminato il fenomeno, nell'espressione del numero adimensionale compare anche quest'ultimo contributo. Pertanto si definiscono i numeri di Sherwood *Sh* e di Nusselt *Nu*, che si applicano, rispettivamente, nello studio del trasporto di materia e di calore:

$$[43] \qquad Sh = \frac{k_cL}{D_{i,m}}$$

$$[44] \qquad Nu = \frac{hL}{k_T}$$

Legami funzionali tra i numeri adimensionali

I numeri adimensionali ovviamente non sono tutti indipendenti tra di loro dato che esprimono semplicemente dei rapporti tra grandezze facenti parte di addendi diversi di un'equazione di bilancio. Solitamente, alcuni numeri adimensionali si considerano dipendenti da altri, assunti come indipendenti. Tra quest'ultimi si annoverano *Re*, *Sc*, *Pr*, *Gr*, *Fr*, *Da*. Nella sostanza sono quei numeri che identificano il fluido (tramite le sue proprietà), il tipo di moto presente nel sistema (laminare viscoso, laminare inerziale, turbolento, ecc.) e sono quelli direttamente definibili dai termini presenti nelle equazioni indefinite di bilancio. Di conseguenza, tipici numeri dipendenti sono *Sh* e *Nu* che esprimono il valore dei coefficienti di scambio.

I legami tra i raggruppamenti adimensionali sono espressi solitamente con delle forme monomie del tipo:

$$[45] \qquad Nu = aRe^bPr^c$$

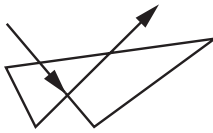
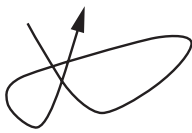
$$[46] \qquad Sh = aRe^bSc^c$$

deducibili rigorosamente solo entro un intervallo ben limitato dei parametri. Solitamente, queste espressioni, o una loro combinazione lineare, sono utilizzate come relazioni empiriche per esprimere i legami funzionali tra i numeri adimensionali e sono poi applicate nell'ingegneria pratica per stimare i valori dei coefficienti di scambio materiale e termico, necessari quando si analizzano i problemi di trasporto su scala macroscopica.

Alcune relazioni di questo tipo saranno ricavate, insieme all'esame di alcuni importanti casi tipici, nel par. 4.2.7. L'uso di queste relazioni funzionali per predire i valori dei coefficienti di scambio e quindi dei flussi relativi costituisce

il cuore dell'applicazione pratica dei risultati dello studio dei fenomeni di trasporto in ingegneria. Sostanzialmente, la loro disponibilità consente di affrontare lo studio di sistemi anche complessi alla scala maggiore possibile, ossia a quella macroscopica, facilitando notevolmente tutti gli aspetti progettuali. È importante notare che gli esponenti non assumono un qualsivoglia valore: s'identificano infatti valori caratteristici tipici del tipo di regime di moto in essere. Ciò è evidentemente dovuto al fatto che esiste un legame di tipo chimico-fisico ben definito tra le grandezze in essi presenti. Tale legame è espresso dalle equazioni indefinite di conservazione.

4.2.5 Aspetti molecolari

Verranno di seguito esaminate le teorie più accreditate per la stima dei coefficienti fenomenologici dalla conoscenza delle proprietà molecolari. L'esame dei fenomeni di trasporto a questa scala consente la comprensione dei loro aspetti più fondamentali. Le proprietà di trasporto molecolari dipendono dallo stato locale dei materiali, fluidi o solidi, e quindi dalla temperatura, pressione e composizione, nonché dalle proprietà molecolari quali la massa, le dimensioni delle molecole e le loro interazioni (v. cap. 2.3).

Osservando i sistemi su scala molecolare, come illustrato dalla fig. 2, è necessario evidenziare i moti molecolari di natura caotica che si sovrappongono a quelli convettivi. In questi termini, la velocità del fluido è fornita dalla somma di questi due contributi. Benché ininfluente nel trasporto convettivo, la componente di velocità di natura caotica è quella sulla quale deve essere focalizzata l'attenzione per la determinazione dei coefficienti di trasporto alla scala molecolare.

Per i sistemi gassosi, come illustrato schematicamente in **tab. 1**, lo strumento di base per affrontare questi problemi è la teoria cinetica dei gas, che essendo però basata, nella sua prima formulazione, sul concetto di libero cammino medio e sull'impiego di sfere rigide elastiche, porta a correlazioni non del tutto accurate. In quest'ambito, il libero cammino medio λ identifica lo spazio percorso da una molecola tra due urti successivi, il cui valore si può stimare dal prodotto della velocità media del moto molecolare $\bar{c}$ per il tempo di rilassamento $\tau(\lambda=\tau\bar{c})$, mentre il flusso della grandezza generica Ψ risulta espresso semplicemente da $N_{\Psi}=-n\bar{c}\lambda\partial\Psi/\partial z$ (n è la densità molecolare). Per migliorare il modello diviene quindi necessario introdurre i potenziali d'interazione tra le molecole, quali quello di Lennard-Jones (v. cap. 2.3). In quest'approccio, il cammino di una molecola non è più rappresentabile mediante una successione di tratti rettilinei per la presenza delle interazioni di tipo repulsivo. Di conseguenza, lo stesso concetto di libero cammino medio diviene più sfumato. Pertanto, la descrizione del sistema deve essere condotta fruendo di una funzione di distribuzione $f(\boldsymbol{u},\boldsymbol{x},t)$ che fornisca la frazione di molecole che possiedono un determinato valore di energia, la cui forma può essere stimata integrando l'equazione di Boltzmann. Mediante quest'ultimo approccio, la stima della viscosità, della conducibilità termica e della diffusività binaria per i gas risulta notevolmente migliorata. Emerge quindi che la presenza di una teoria unificante (la teoria cinetica dei gas) permette di dimostrare l'interconnessione esistente tra il trasporto di diverse grandezze nell'ambito dello stesso meccanismo.

La teoria dei liquidi basata sul modello delle vacanze consente sviluppi similari anche se purtroppo caratterizzati da un livello di accuratezza inferiore a quello ottenuto per i gas. La natura dei liquidi è infatti intrinsecamente più complessa di quella dei gas e quindi la loro descrizione teorica risulta giocoforza meno precisa. Inoltre, esiste un'ulteriore complicazione indotta dal tipo di liquido in esame (liquido ordinario, metallo liquido, liquido polimerico) per cui, all'atto pratico, si formulano teorie differenti in funzione del tipo di liquido con il quale si ha a che fare.

tab. 1. Esempi dei modelli molecolari di trasporto per i gas diluiti ($f°$ è la funzione di distribuzione del sistema in condizioni di equilibrio)

	PUNTI MASSA NON INTERAGENTI Le molecole non hanno volume e non interagiscono	SFERE RIGIDE NON INTERAGENTI Le molecole occupano un volume e non interagiscono	OGGETTI INTERAGENTI Le molecole occupano un volume, hanno forma e interagiscono tra loro
Rappresentazione del moto			
Equazione di stato (b=covolume, a=parametro d'interazione)	$\frac{P\tilde{V}}{RT}=1$	$\frac{P\tilde{V}}{RT}=\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}-b}$	$\frac{P\tilde{V}}{RT}=\frac{\tilde{V}}{\tilde{V}-b(T)}-\frac{a(T)}{RT\tilde{V}}$
Modello di trasporto	–	$\lambda=\bar{c}\tau$	$\frac{\partial f}{\partial t}+\mathbf{u}\cdot\nabla f=\Gamma_{coll}\approx\frac{f-f°}{\tau}$
Equazione di trasporto (della grandezza Ψ in direzione z)	–	$N_{\Psi,z}=-n\bar{c}\lambda\frac{\partial\Psi}{\partial z}$	$N_{\Psi,z}=\int f(\boldsymbol{u},\boldsymbol{x},t)u_z\Psi du_z$

Viscosità

Il sistema più semplice che può essere preso in esame è il *gas ideale monoatomico*, per il quale è possibile adottare in prima approssimazione il modello a sfere rigide. In questo contesto è possibile dimostrare che la viscosità μ dipende dalla densità ϱ, dal libero cammino medio λ e dalla velocità media cinetica delle molecole $\bar{c}$:

[47] $$\mu=\frac{1}{3}\varrho\bar{c}\lambda$$

dove $\bar{c}=\sqrt{8RT/\pi M}$ e $\lambda=M/\varrho N_A\sqrt{2}\pi d^2$, essendo R, N_A, M e d rispettivamente la costante dei gas, il numero di Avogadro, il peso molecolare e il diametro molecolare della specie in esame. In definitiva si ottiene la relazione seguente:

[48] $$\mu=\frac{2\sqrt{MRT}}{3\pi^{1,5}N_A d^2}$$

dalla quale si vede che la viscosità di un gas ideale monoatomico risulta indipendente dalla pressione e dipende dalla radice quadrata della temperatura. La quantità πd^2 è detta sezione d'urto collisionale della molecola. Questo risultato, trovato da James Clerk Maxwell nel 1860, si mantiene valido nelle sue linee essenziali anche per i gas poliatomici in condizioni supercritiche sino a una pressione di circa 10 bar. In realtà, la presenza di forze intermolecolari rende gli urti tra le molecole anelastici, con la conseguenza che l'esponente della temperatura si aggira intorno al valore 0,7.

Una teoria cinetica più rigorosa, basata sull'equazione di Boltzmann per i gas monoatomici a bassa densità, fu sviluppata da S. Chapman e D. Enskog, introducendo un potenziale intermolecolare. Oggi, convenientemente, si ricorre all'espressione di Lennard-Jones, che in funzione della distanza intermolecolare r assume la forma:

[49] $$\varphi(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

dove σ ed ε sono rispettivamente il diametro collisionale della molecola e la sua energia caratteristica. Essi possono essere stimati in modo semiempirico dalla conoscenza delle proprietà del fluido (temperatura e volume molare) in condizioni critiche, o al punto di ebollizione normale o al punto di fusione:

[50a] condizioni critiche $\varepsilon/k_B=0,77\,T_c \quad \sigma=0,841\,\tilde{V}_c^{1/3}$

[50b] punto di ebollizione $\varepsilon/k_B=1,15\,T_b \quad \sigma=1,166\,\tilde{V}_{b,liq}^{1/3}$

[50c] punto di fusione $\varepsilon/k_B=1,92\,T_m \quad \sigma=1,222\,\tilde{V}_{m,sol}^{1/3}$

dove i pedici c, b, e m indicano, rispettivamente le condizioni critiche, di ebollizione normale e di fusione. In questi termini, l'espressione della viscosità diviene:

[51] $$\mu=\frac{5}{16}\frac{\sqrt{\pi MRT}}{\sigma^2 N_A \Omega_\mu}$$

dove Ω_μ indica una grandezza adimensionale, nota col nome di *integrale collisionale per la viscosità*, che esprime la deviazione di comportamento da quello delle sfere rigide:

[52] $$\Omega_\mu=\frac{1,16145}{T^*}+\frac{0,52487}{e^{0,77320T^*}}+\frac{2,16178}{e^{2,43787T^*}}$$

essendo $T^*=k_BT/\varepsilon$.

Il calcolo della viscosità di miscele gassose, in un'interpretazione rigorosa, è basato sull'estensione della teoria di Chapman-Enskog; tuttavia si può convenientemente ricorrere a una correlazione semiempirica che fornisce una cosiddetta *regola di miscelazione*

[53] $$\mu_{mix}=\sum_i\frac{x_i\mu_i}{\sum_j x_j\Psi_{ij}}$$

dove

[54] $$\Psi_{ij}=\left[1+\sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}}\left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{0,25}\right]^2\Bigg/\sqrt{8\left(1+\frac{M_i}{M_j}\right)}$$

L'analisi svolta è valida per fluidi a bassa densità dove $d\ll\lambda$. Al diminuire del libero cammino medio essa perde di validità e quindi non può essere estesa ai liquidi poiché in tal caso $d\approx\lambda$. Infatti, nei liquidi, la viscosità diminuisce anziché aumentare con la temperatura.

Per la stima della viscosità dei liquidi, una teoria semplice è stata sviluppata da Henry Eyring. L'ipotesi alla base della trattazione è di assumere che il moto delle molecole del liquido, a causa del piccolo valore del libero cammino medio, sia sostanzialmente limitato alla vibrazione in un volume confinato dalla presenza delle molecole vicinali, che quindi costituiscono una sorta di 'gabbia'. Parallelamente, la struttura del liquido presenta una serie di 'vacanze reticolari', continuamente in moto, che possono ospitare una molecola. Il trasferimento di una molecola dalla sua gabbia alla vacanza più attigua deve però superare una barriera di attivazione. La frequenza ν di questo trasferimento 'gabbia-vacanza' si può stimare mediante la seguente relazione:

[55] $$\nu=\frac{k_BT}{h}e^{-\Delta G_0^{\pm}/RT}$$

dove h e $\Delta G_0^{\pm}$ sono, rispettivamente, la costante di Planck e l'energia libera di attivazione del processo. Quest'ultimo valore è legato all'energia interna di vaporizzazione in corrispondenza del punto di ebollizione normale ($\Delta G_0^{\pm}\approx0,408\,\Delta U_{vap}$), il cui valore può essere stimato con la regola di Trouton ($\Delta U_{vap}\approx\Delta H_{vap}-RT_b\approx9,4\,RT_b$). In un fluido in moto, e quindi in uno stato di sforzo, il valore di tale energia libera aumenta rispetto a quella di un fluido in quiete, per cui:

[56] $$\nu_\pm=\frac{k_BT}{h}e^{-\Delta G_0^{\pm}/RT}e^{\pm a\tau_{yx}\tilde{V}/2\delta RT}$$

dove $\tilde{V}$, a e δ sono, rispettivamente, il volume molare, la distanza da percorrere nel salto verso una vacanza e la distanza tra due piani molecolari. Solitamente si applica l'approssimazione $\delta=a$. Il segno positivo significa che il salto è concorde con lo sforzo, viceversa per il segno negativo. Il valore della viscosità può essere stimato supponendo che esista una variazione lineare della velocità del fluido tra i due strati molecolari; approssimando il secondo esponenziale in serie di Taylor, limitata al primo termine, dato che $\tau_{yx}\tilde{V}/2RT\ll1$, si ottiene:

[57] $$\mu=\frac{N_Ah}{\tilde{V}}e^{3,8T_b/T}$$

Questa espressione è in ottimo accordo con quella empirica solitamente impiegata per definire la dipendenza dalla temperatura della viscosità dei liquidi ($\mu=Ae^{B/T}$). Ovviamente, nel corso degli anni sono state sviluppate molte formule empiriche che introducono parametri correttivi per meglio adattarsi ai dati sperimentali.

Purtroppo, per il calcolo della viscosità di miscele liquide, il migliore approccio è quello di effettuare una serie di misure sperimentali di viscosità della miscela a diverse temperature e descrivere i risultati con una relazione come la [57]. Una regola di miscelazione usata sovente è:

$$[58] \qquad \ln \mu_{mix} = \sum_i x_i \ln \mu_i$$

Nell'ambito dei sistemi liquidi, ovviamente i polimeri e le loro miscele richiedono una trattazione più complessa della precedente, a causa della loro struttura molecolare, che non può essere assimilata a una sfera e che porta a un comportamento reologico di tipo non netwtoniano. L'obiettivo è di stimare i diversi coefficienti che compaiono nell'espressione del tensore degli sforzi. Le teorie cinetiche dei polimeri sono sostanzialmente distinguibili in due classi, quella dei network e quella delle singole molecole. La prima teoria dei network è stata originariamente sviluppata per descrivere le proprietà meccaniche delle gomme ed è stata poi estesa ai polimeri fusi e alle loro soluzioni concentrate. Le teorie basate sulle singole molecole sono state sviluppate in origine per descrivere le soluzioni diluite di polimeri, dove ogni molecola è rappresentata come un insieme di molle che connettono alcune sfere, lasciate poi libere di muoversi all'interno della soluzione, dove su ciascuna sfera agiscono le forze di attrito con il solvente. La teoria è stata quindi estesa ai polimeri fusi e alle soluzioni concentrate, studiando il comportamento della singola molecola con una approssimazione di campo medio in grado di rappresentare in modo efficace i suoi dintorni. In entrambi i casi si ottengono delle espressioni comprendenti da 4 a 6 parametri, i cui valori debbono essere determinati mediante il confronto con misure reologiche.

Gli ultimi casi da esaminare sono infine quelli relativi ai sistemi eterogenei, ossia alle sospensioni e alle emulsioni. L'approccio più conveniente è di assimilare il fluido eterogeneo a un sistema pseudoomogeneo, la cui viscosità dipenda da quella del mezzo continuo e dalle proprietà e dalla frazione volumetrica della fase dispersa. La relazione capostipite è quella derivata nel 1906 da Albert Einstein per sospensioni costituite da sfere dello stesso diametro:

$$[59] \qquad \frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = 1 + \frac{5}{2}\phi$$

dove μ_{eff}, μ_0 e ϕ sono rispettivamente la viscosità del fluido pseudoomogeneo, quella del mezzo e la frazione volumetrica del solido in sospensione. Questa equazione è stata oggetto di numerose modifiche per poterla estendere a particelle non sferiche e a sospensioni concentrate (ossia con $\phi > 0{,}05$). In particolare per sospensioni concentrate di sfere può essere usata l'equazione di Mooney:

$$[60] \qquad \frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = \exp\left(\frac{2{,}5\,\phi}{1-\phi/\phi_0}\right)$$

dove ϕ_0 è una costante il cui valore è compreso tra 0,74 e 0,52 in funzione del tipo d'impaccamento del sistema di sfere. In tutte queste relazioni, e in altre non riportate, la variazione della viscosità dipende dalla frazione volumetrica di solido e non dal diametro delle particelle solide. Per le emulsioni diluite, la relazione di Taylor prevede una combinazione della viscosità dei due liquidi, essendo il pedice 1 qui impiegato per identificare la fase dispersa:

$$[61] \qquad \frac{\mu_{eff}}{\mu_0} = 1 + \left(\frac{\mu_0 + 2{,}5\,\mu_1}{\mu_0 + \mu_1}\right)\phi$$

Conducibilità termica

La teoria cinetica dei gas, analogamente a quanto visto per la viscosità, fornisce un valido strumento per la stima della conducibilità termica dei gas ideali monoatomici. In questo caso si dimostra che vale la seguente relazione:

$$[62] \qquad k_T = \frac{1}{3}\varrho C_V \bar{c}\lambda$$

essendo il calore specifico C_V=1,5 *R/M*. La semplice sostituzione delle espressioni del libero cammino medio e della velocità media delle molecole porta alla relazione:

$$[63] \qquad k_T = \frac{2}{Md^2}\left(\frac{R}{\pi}\right)^{1,5}\sqrt{\frac{T}{N_A}} = \frac{2\sqrt{MRT}}{3N_A\pi^2 d^2}C_V$$

dalla quale si evince che la conducibilità termica di un gas è indipendente dalla pressione mentre dipende dalla radice della temperatura. Anche in questo caso, la dipendenza dalla temperatura è sottostimata perché in un sistema reale gli urti tra le molecole sono anelastici. La trattazione di Chapman-Enskog permette di tenere conto di ciò fornendo:

$$[64] \qquad k_T = \frac{25}{32}\frac{\sqrt{RMT/\pi}}{N_A\sigma^2\Omega_k}C_V$$

dove l'espressione dell'integrale collisionale coincide con quella per la viscosità [52]. L'espressione [64] è molto simile a quella della viscosità [51]; dal confronto si vede che per un gas ideale monoatomico k_T=2,5$C_V\mu$. Per sistemi poliatomici, oltre alla componente traslazionale, sono presenti anche le componenti rotazionale e vibrazionale dell'energia interna. La trattazione teorica, ovviamente più complessa, porta a una relazione dedotta originalmente per via empirica da Arnold Thomas Eucken nel 1913:

$$[65] \qquad k_T = \mu\left(C_P + \frac{5R}{4M}\right)$$

Infine, la conducibilità termica di una miscela gassosa può essere stimata mediante la seguente regola di miscelazione, dove i coefficienti ψ hanno la medesima espressione di quelli introdotti per la viscosità [54]:

$$[66] \qquad k_{T,mix} = \sum_i \frac{x_i k_{T,i}}{\sum_j x_j \Psi_{ij}}$$

Per descrivere il meccanismo della conduzione termica nei liquidi ordinari è utile riferirsi alla semplice teoria di Bridgman, la quale assume che le molecole siano disposte rigidamente in un reticolo cubico, caratterizzato da un parametro reticolare coincidente con la radice cubica del volume molecolare $(\tilde{V}/N_A)^{1/3}$ e che l'energia venga trasferita da un piano reticolare all'altro alla velocità del suono u_s. Partendo dall'espressione della conducibilità dei gas ottenuta col modello a sfere rigide [62], si ottiene:

$$[67] \qquad k_T = \frac{1}{3}\varrho C_V \bar{c}\lambda = \varrho C_V u_s \sqrt[3]{\frac{\tilde{V}}{N_A}}$$

Il calore specifico di un liquido monoatomico è pressoché coincidente con quello di un solido alle alte temperature, per cui è possibile stimarlo con la relazione di Dulong e Petit (C_V=3 *R/M*), ottenendo:

$$[68] \qquad k_T = 2{,}80\varrho\frac{R}{M}\sqrt{\frac{C_P}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial \varrho}\right)_T}\sqrt[3]{\frac{\tilde{V}}{N_A}}$$

Il fattore 3 è stato sostituito da 2,80 per migliorare l'accordo con i dati sperimentali e la velocità del suono è stata valutata in funzione del rapporto C_P/C_V e del coefficiente di compressibilità isoterma $(\partial \ln \varrho/\partial P)_T$. Per la stima della conducibilità delle miscele sono state proposte molte correlazioni che comunque hanno un livello di accuratezza comparabile, per cui si può far riferimento a quella più semplice:

$$\text{[69]} \quad \frac{1}{k_T^2}=\sum_i \frac{\omega_i}{k_{T,i}^2}$$

Nei metalli liquidi, l'energia è essenzialmente trasportata dal moto degli elettroni liberi. Poiché il moto degli elettroni trasporta sia la carica elettrica sia il calore, esiste una stretta analogia tra la conducibilità elettrica e quella termica. In particolare, queste due grandezze risultano tra di loro proporzionali attraverso la costante di Lorentz Λ, il cui valore può essere considerato, con buona approssimazione, lo stesso per tutti i metalli:

$$\text{[70]} \quad k_T = \Lambda T \sigma_e$$

dove σ_e indica la conducibilità elettrica. La relazione [70] è valida anche per i metalli allo stato solido. È importante notare che i metalli con maggiore conducibilità elettrica (Al, Cu, Ag) sono anche quelli che presentano la maggiore conducibilità termica. Per contro, le leghe metalliche presentano una conducibilità elettrica inferiore a quella degli elementi costituenti.

La conducibilità termica dei solidi è di difficile predizione poiché dipende da molti fattori (dimensione dei grani cristallini, orientazione, eventuale porosità, frazione volumetrica di amorfo, e così via) per cui è necessario ricorrere a misure sperimentali. Occorre notare che la natura del solido influenza notevolmente il valore della conducibilità, che è molto bassa per i solidi inorganici porosi secchi (che sono ottimi isolanti) mentre è elevata per i metalli. In genere la conducibilità termica dei materiali amorfi è inferiore a quella dei materiali cristallini. In genere, come prima approssimazione, è possibile assumere una relazione tra conducibilità elettrica e termica, in analogia a quanto visto per i metalli (i refrattari sono infatti anche cattivi conduttori di corrente).

È importante ricavare le relazioni che consentono la stima della conducibilità termica per sistemi eterogenei, costituiti sia da miscela di due solidi diversi sia da sistemi porosi. La relazione di base, dovuta a Maxwell, è valida per sistemi dove l'inclusione di una fase nell'altra occupa una piccola frazione volumetrica ϕ del solido:

$$\text{[71]} \quad \frac{k_{T,eff}}{k_{T,0}}=1+\frac{3\phi}{\left(\dfrac{k_{T,1}+2k_{T,0}}{k_{T,1}-k_{T,0}}\right)-\phi}$$

dove i pedici 0 e 1 indicano, rispettivamente, il solido costituente la matrice e quello costituente l'inclusione. Per solidi contenenti inclusioni di gas (solidi porosi) gli effetti radiativi possono essere importanti, specialmente quando il solido deve essere impiegato come isolante alle alte temperature. In questo caso, la conducibilità termica efficace può essere stimata con la seguente relazione:

$$\text{[72]} \quad \frac{k_{T,eff}}{k_{T,0}}=\frac{1}{1-\phi+\left(\dfrac{k_{T,1}}{\phi k_{T,0}}+\dfrac{4\sigma_{SB}T^3L}{k_{T,0}}\right)^{-1}}$$

dove $k_{T,1}$, L e σ_{SB} sono, rispettivamente, la conducibilità termica del gas, lo spessore del materiale nella direzione della conduzione e la costante di Stefan-Boltzmann.

Diffusività

La teoria cinetica dei gas consente stime della diffusività binaria in fase gassosa con una approssimazione del 5% quando si faccia riferimento all'approccio più accurato di Chapman-Enskog. Per illustrare i risultati principali della teoria è però ancora una volta conveniente partire dalla teoria sviluppata per sistemi di sfere rigide, limitandosi a considerare il fenomeno dell'autodiffusione, ossia la diffusione di specie dello stesso tipo, come gli isotopi. In quest'ambito, il coefficiente di autodiffusione assume la forma:

$$\text{[73]} \quad D_{AA}=\frac{1}{3}\bar{c}\lambda$$

La semplice sostituzione delle espressioni del libero cammino medio e della velocità media delle molecole porta alla relazione:

$$\text{[74]} \quad D_{AA}=\frac{2\sqrt{M_A RT}}{3\pi^{1,5}d_A^2\varrho N_A}$$

Da essa è possibile ricavare la formula per il coefficiente binario sostituendo al peso molecolare della specie quello ridotto $2/(1/M_A+1/M_B)$ e al diametro molecolare quello medio aritmetico $0{,}5(d_A+d_B)$:

$$\text{[75]} \quad D_{AB}=\frac{2\sqrt{\left(\dfrac{1}{M_A}+\dfrac{1}{M_B}\right)^{-1}\dfrac{RT}{2}}}{3\pi^{1,5}\left[0{,}25(d_A+d_B)^2\right]\varrho N_A}$$

dalla quale si vede che la diffusività dipende linearmente dall'inverso della pressione (dipendenza della densità di un gas ideale $\varrho=M_{mix}P/RT$) e dalla temperatura con esponente 1,5. Mentre la dipendenza dalla pressione è corretta, quella dalla temperatura è sottostimata a causa dell'anelasticità degli urti nelle molecole reali, e in pratica l'esponente corretto è circa 1,75. In base all'approccio di Chapman-Enskog, si possono ottenere valori accurati di D_{AB} introducendo nella precedente gli integrali collisionali Ω_D:

$$\text{[76]} \quad \Omega_D=\frac{1{,}06036}{T^{*0{,}15610}}+\frac{0{,}19300}{e^{0{,}47635T^*}}+\frac{1{,}03587}{e^{1{,}52996T^*}}+\frac{1{,}76474}{e^{3{,}89411T^*}}$$

dove $T^*=k_BT/\varepsilon$. Nei calcoli si devono usare i valori medi calcolati come $\sigma_{AB}=0{,}5(\sigma_A+\sigma_B)$ e $\varepsilon_{AB}=(\varepsilon_A\varepsilon_B)^{0,5}$. Pertanto la relazione per la diffusività binaria diviene:

$$\text{[77]} \quad D_{AB}=\frac{3}{16}\sqrt{\frac{2(RT)^3}{\pi}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}\frac{1}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}$$

Benché questa relazione sia stata derivata per i gas ideali monoatomici si può applicare anche a quelli poliatomici. Confrontando quest'ultima con l'analoga per la viscosità [51] si riscontra che esiste un legame tra viscosità cinematica e coefficiente di autodiffusione per sistemi gassosi:

$$\text{[78]} \quad \frac{\upsilon}{D_{AA}}=\frac{5}{6}\frac{\Omega_D}{\Omega_\mu}$$

Poiché il rapporto tra gli integrali collisionali si mantiene all'incirca costante ($\Omega_\mu \approx 1{,}1\ \Omega_D$), risulta che $D_{AA} \approx 1{,}32\ \upsilon$, confermando che il numero Sc per i gas è dell'ordine dell'unità.

Lo studio teorico della diffusione nei liquidi non raggiunge un livello quantitativo paragonabile a quello dei sistemi gassosi. Sono però disponibili due modelli che possono essere presi come riferimento per derivare relazioni semiempiriche che correlano la diffusività a proprietà facilmente misurabili quali la viscosità o i volumi molari.

La prima teoria a disposizione per stimare la diffusività di una miscela binaria liquida è quella idrodinamica, basata sull'equazione di Nernst-Einstein [9], originariamente sviluppata per il moto di particelle in un fluido stagnante. Questa relazione correla la diffusività alla mobilità ζ_A, essendo quest'ultima la velocità u_A della particella in regime stazionario quando è sottoposta all'azione di una forza costante F_A (ossia $\zeta_A = u_A/F_A$). Se il moto relativo tra particella (di diametro d_A) e fluido (di viscosità μ_B) è un moto di puro scorrimento ($Re<1$), è possibile dimostrare che:

[79] $$\frac{u_A}{F_A} = \zeta_A = \frac{1}{3\pi\mu_B d_A}\left(\frac{6\mu_B + d_A\beta_{AB}}{4\mu_B + d_A\beta_{AB}}\right)$$

dove β_{AB} è il coefficiente di attrito radente tra particella e fluido. Sono possibili due situazioni limite. Nella prima, si suppone che il fluido aderisca perfettamente alla particella (condizioni di non scorrimento) e conseguentemente $\beta_{AB}=\infty$. Viceversa, nella seconda si adottano condizioni di libero scorrimento e conseguentemente $\beta_{AB}=0$. Sostituendo la [79] nella [9] si ottengono così le due espressioni limite per la diffusività:

[80] $$\frac{D_{AB}\mu_B}{RT} = \frac{1}{3\pi N_A d_A}$$

[81] $$\frac{D_{AB}\mu_B}{RT} = \frac{1}{2\pi N_A d_A}$$

La prima delle due è nota come equazione di Stokes-Einstein e il suo uso è consigliato per la stima della diffusività di molecole di grosse dimensioni in solventi a basso peso molecolare. Se nella seconda si stimano le dimensioni molecolari dal volume molare, $d_A = (\tilde{V}_A/N_A)^{1/3}$, è possibile ottenere un'espressione per l'autodiffusione che si è rilevata affidabile (incertezza inferiore al 12%) sia per liquidi ordinari (polari e apolari) sia per metalli liquidi:

[81a] $$\frac{D_{AA}\mu_A}{RT} = \frac{1}{2\pi N_A}\left(\frac{N_A}{\tilde{V}_A}\right)^{1/3}$$

Un'espressione analoga è ottenibile mediante il secondo modello menzionato, dovuto a Eyring, che in analogia a quanto visto per la stima della viscosità dei liquidi, assimila la diffusione a un processo monomolecolare attivato:

[82] $$\frac{N_A D_{AB}\mu_B}{RT} = \frac{1}{\xi}\left(\frac{N_A}{\tilde{V}_A}\right)^{1/3}$$

dove ξ è un parametro d'impaccamento che definisce il numero di molecole di solvente 'prime vicine' della molecola che diffonde. Qualora si esamini il caso dell'autodiffusione, $\xi \approx 2\pi$, allora la formula di Eyring coincide sostanzialmente con la [81], nonostante la differenza concettuale esistente tra i modelli impiegati per derivarle.

A causa dei limiti degli approcci precedenti, solitamente la stima delle diffusività in fase liquida viene effettuata mediante l'equazione empirica di Wilke e Chang che è in grado di stimare il coefficiente di diffusione in sistemi diluiti con una incertezza inferiore al 10%:

[83] $$D_{AB} = 2{,}95\cdot 10^{-8}\,\frac{\sqrt{\Psi_B M_B}\,T}{\mu_B \tilde{V}_A^{0,6}}$$

dove Ψ_B è il parametro di associazione del solvente, i cui valori sono 2,6 per l'acqua, 1,9 per il metanolo, 1,5 per l'etanolo e 1,0 per benzene, etere, eptano e tutti gli altri solventi apolari non associati.

In caso di soluzioni di elettroliti occorre stimare in modo differente la diffusività degli ioni. È infatti evidente che le specie cariche risentano anche del campo elettrico nel loro moto e quindi la loro diffusività è correlata alla conducibilità elettrica. Pertanto, sostituendo la relazione che lega la mobilità alla conduttanza ionica equivalente dello ione λ_i ($\lambda_i = |z_i|\Im^2\zeta_i$) si ottiene:

[84] $$D_i = \frac{RT\lambda_i}{|z_i|\Im^2}$$

Inoltre, il vincolo di elettroneutralità impone la migrazione accoppiata di anioni e cationi per cui la diffusività d'interesse è quella della coppia ionica nel solvente. La grandezza direttamente misurabile è la conduttanza equivalente dell'elettrolita Λ_e, somma delle conduttanze degli ioni costituenti ($\Lambda_e = \lambda_+ + \lambda_-$), legata a sua volta alla conducibilità elettrica σ_e della soluzione dalla relazione:

[85] $$\Lambda_e = \frac{\sigma_e}{z_+\nu_+ C}$$

dove z_+, ν_+ e C sono, rispettivamente, la carica dello ione positivo, il suo coefficiente stechiometrico nella reazione di dissociazione elettrolitica e la concentrazione molare del sale in soluzione.

Un caso ancora più complesso è rappresentato dalle soluzioni di polimeri in solventi a basso peso molecolare. Per questi sistemi è disponibile una teoria dettagliata che descrive il polimero come un insieme di N sfere connesse tramite $N-1$ molle elastiche in modo da costituire una catena. Ciascuna sfera interagisce con il solvente tramite un'interazione di tipo viscoso, perturbando il solvente anche nell'intorno delle sfere prime vicine. In ordini di grandezza, questa teoria predice che la diffusività del polimero A nel solvente B è proporzionale all'inverso della radice del peso molecolare del polimero stesso:

[86] $$D_{AB} \approx \frac{1}{\sqrt{M_A}}$$

Per soluzioni di polimeri fusi, la trattazione è ancora più complessa e i risultati sono approssimati. In genere, per l'autodiffusione, si presenta ancora un legame col peso molecolare del polimero:

[87] $$D_{AA} \approx \frac{1}{M_A^n}$$

con dipendenza quadratica ($n=2$) nella trattazione teorica, mentre nella pratica l'esponente può assumere anche valore 3 per alcuni tipi di polimero.

Ora, in una miscela liquida, le molecole interagiscono a gruppi, e quindi tutte le espressioni sopra riportate, valide per condizioni di elevata diluizione, dovranno essere modificate per tenere in considerazione le interazioni presenti alle concentrazioni più elevate. Una delle espressioni più ricorrenti per tenere conto di tali effetti è:

$$D_{AB}=D_{AA}\left(1+\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \omega_A}\right) \quad [88]$$

dove γ_A e D_{AA} sono, rispettivamente, il coefficiente di attività del componente in soluzione e il suo coefficiente di autodiffusione.

Per la diffusione attraverso solidi, vista la compattezza del reticolo da attraversare, è spontaneo aspettarsi valori molto piccoli della diffusività. Il modello di riferimento è simile a quello dei liquidi, dove lo spostamento del soluto da una posizione all'altra è possibile solo se nelle sue vicinanze è presente una lacuna che crea lo spazio disponibile per il trasferimento. Le lacune sono difetti reticolari dei solidi cristallini, la cui densità numerale dipende da fattori termodinamici e cinetici. Inoltre le lacune sono mobili e possono addirittura aggregarsi per dare origine a difetti di maggior dimensione (microvuoti). In analogia con le trattazioni viste per i liquidi, le resistenze al moto del soluto verso una lacuna attigua sono elevate, e perché esso avvenga la molecola di soluto deve poter superare una barriera di energia potenziale. In altri termini, la diffusione in una matrice solida è un fenomeno attivato e quindi l'espressione da utilizzare è:

$$D_{AB}=A_D e^{-E_{\pm}/RT} \quad [89]$$

dove il termine A_D è legato alla frequenza di vibrazione degli atomi nel reticolo (che identifica la mobilità delle lacune), mentre l'energia di attivazione è correlata all'energia di legame.

Per completare l'analisi degli aspetti molecolari è necessario anche fornire le relazioni per la stima delle diffusività per i processi derivanti dai gradienti di pressione e di temperatura. Dato che questi fenomeni sono generalmente rilevanti solo per sistemi in fase gassosa, si farà direttamente riferimento alle espressioni ricavabili dalla teoria di Chapman e Enskog. Il coefficiente di diffusione termica è correlato a quello ordinario tramite un fattore di diffusione termica $\alpha_i^{(T)}$ che tiene in considerazione la differenza di peso molecolare e di dimensione delle specie. In un sistema binario questo legame assume la forma:

$$D_A^{(T)}=\alpha_A^{(T)}\omega_A\omega_B D_{AB} \quad [90]$$

dove il fattore di diffusione termica può essere stimato tramite la relazione di Liley e Gambill

$$\alpha_A^{(T)}=\frac{105}{118}\frac{M_B-M_A}{M_A+M_B} \quad [91]$$

anche se la sua espressione rigorosa è molto più complessa, dato che include la dipendenza dai parametri di Lennard-Jones tramite gli integrali collisionali (Hirschfelder *et al.*, 1954).

Per la diffusione di pressione, in un sistema binario, la diffusività è correlata alla differenza tra la frazione volumetrica ϕ_A e quella massica ω_A della specie in esame tramite la relazione:

$$D_A^{(P)}=\left(\phi_A-\omega_A\right)D_{AB}\approx\left(\frac{\varrho}{\varrho_A}-1\right)\omega_A D_{AB} \quad [92]$$

Come evidenziato, per sistemi diluiti, la frazione volumetrica può essere stimata dal prodotto della frazione massica per il rapporto di densità tra soluzione e soluto ($\phi_A=\omega_A\varrho/\varrho_A$).

Come ultimo aspetto, è necessario considerare che nelle equazioni indefinite di bilancio si è impiegato il simbolo $D_{i,m}$ quale coefficiente di diffusione efficace della specie *i*-esima per poter esprimere il flusso di materia ordinario in funzione del gradiente di composizione della sola specie in esame. È altresì evidente che in un sistema binario a un flusso di una specie in un senso corrisponde il flusso dell'altra specie in direzione opposta. Per tenere conto di questo fatto in termini matematici generali si fa riferimento alle relazioni di Stefan-Maxwell, tramite le quali la forza motrice ($\nabla\omega_i$), o direttamente il coefficiente di diffusione efficace $D_{i,m}$, dipendono dai flussi diffusivi di tutte le specie presenti:

$$\nabla\omega_i=\sum_j\frac{1}{D_{i,j}}\left(\omega_i\boldsymbol{N}_j-\omega_j\boldsymbol{N}_i\right) \quad [93a]$$

$$\frac{1}{\varrho D_{i,m}}=\frac{\sum_j(1/\varrho D_{i,j})\left(\omega_i\boldsymbol{N}_j-\omega_j\boldsymbol{N}_i\right)}{\boldsymbol{N}_i-\omega_i\sum_m\boldsymbol{N}_m} \quad [93b]$$

L'espressione [93b] può essere semplificata per alcuni casi d'interesse pratico. Per esempio, dato che uno dei coefficienti di diffusione può essere scelto arbitrariamente, assumendo che $D_{i,m}=D_{i,i}$, si ottiene una relazione detta di Blank:

$$D_{i,m}=\frac{1-\omega_i}{\sum_{j\neq i}\frac{\omega_j}{D_{i,j}}} \quad [94]$$

che è sovente impiegata per la stima del coefficiente di diffusione efficace al posto delle più rigorose, ma anche computazionalmente più complesse, equazioni di Stefan-Maxwell [93]. Un altro caso rilevante è quello che si verifica quando una specie, tipicamente il solvente, è presente in grande quantità e quindi può essere ragionevolmente considerata stagnante. In tal caso la diffusività si riduce al valore binario:

$$D_{i,m}=D_{i,B} \quad [95]$$

4.2.6 Ruolo della turbolenza

Nel moto turbolento, in contrapposizione a quello laminare, le linee di corrente appaiono irregolari con brusche variazioni. Questo fatto ha una profonda influenza sui processi di trasporto. La turbolenza è un fenomeno analogo a un cambiamento di fase: in un fluido in moto laminare, una volta raggiunta una velocità critica, ha luogo una brusca transizione verso la turbolenza, analogamente a quanto si riscontra quando un liquido raggiunge la temperatura di ebollizione. Un fluido in regime turbolento dissipa più energia di quanta ne avrebbe dissipata in un ipotetico regime laminare con lo stesso valore del numero di Reynolds.

Anche se nel moto turbolento i valori istantanei locali della velocità e della pressione sono soggetti a variazioni caotiche,

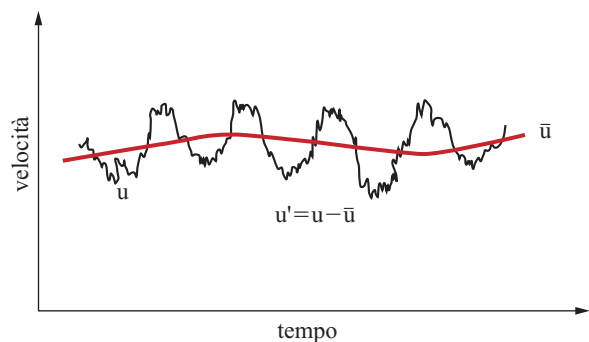



fig. 5. Schematizzazione delle fluttuazioni temporali della velocità di un fluido in regime turbolento.

è possibile identificare delle proprietà medie temporali ben definite e significative. In altri termini, mentre non è assicurata la riproducibilità dei valori istantanei locali a causa della natura caotica del moto, è invece possibile una riproducibilità in termini di media temporale (*long time average*):

$$[96] \quad \bar{A}(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\Delta t}\int_0^{\Delta t} A(\boldsymbol{x},t)dt$$

dove A indica la grandezza d'interesse (velocità, concentrazioni, temperatura e pressione) nella generica posizione $\boldsymbol{x}$ all'interno del sistema.

Prendendo ora in esame una grandezza fluttuante generica come quella riportata in **fig. 5**, si può osservare che il suo valore istantaneo può essere espresso aggiungendo un contributo fluttuante a quello medio:

$$[97] \quad A(\boldsymbol{x},t) = \bar{A}(\boldsymbol{x}) + A'(\boldsymbol{x},t)$$

dove la media su un tempo sufficientemente lungo del contributo fluttuante è nulla ($\bar{A}'=0$). Applicando questa definizione alle equazioni indefinite di bilancio, e sfruttando le proprietà di linearità dell'operatore di media, è possibile dimostrare che le equazioni di trasporto locali espresse in termini medi mantengono la medesima struttura delle equazioni originali per il moto laminare purché si sostituiscano le grandezze istantanee (ω_i, T, P, $\boldsymbol{u}$) con le corrispondenti grandezze mediate ($\bar{\omega}_i$, $\bar{T}$, $\bar{P}$, $\bar{\boldsymbol{u}}$), e si aggiunga un contributo legato alla fluttuazione turbolenta della velocità che presenta la struttura comune $\nabla(\overline{\boldsymbol{u}'A'})$. Questo contributo rappresenta il flusso diffusivo di origine turbolenta della grandezza in esame. Per la scrittura di questi termini, è invalso l'uso di adottare delle espressioni analoghe a quelle delle condizioni laminari. Tuttavia, mentre nei trasporti molecolari di fluidi newtoniani, viscosità, conducibilità termica e diffusività sono proprietà del fluido e non dipendono dal campo di moto, in regime turbolento le corrispondenti grandezze 'turbolente' dipendono sostanzialmente da quest'ultimo. Non possono pertanto essere assimilate a proprietà scalari, ma dovrebbero essere rigorosamente considerate in tutte le componenti tensoriali. In realtà, viste le incertezze presenti nelle trattazioni del moto turbolento, non sono disponibili espressioni generalizzate e risulta opportuno applicare l'ipotesi di Boussinesq, secondo la quale s'introducono grandezze scalari (ancorché dipendenti dal campo di moto e dal tipo di turbolenza che s'instaura nel sistema) del tipo:

$$[98] \quad \boldsymbol{\tau}_{ij}^{(t)} \approx -\mu^{(t)}\nabla u_{ij}$$

$$[99] \quad \boldsymbol{N}_i^{(t)} \approx -D_i^{(t)}\varrho\nabla\omega_i$$

$$[100] \quad \boldsymbol{q}^{(t)} \approx -k_T^{(t)}\nabla T$$

Risulta spontaneo pertanto riferirsi alle proprietà di trasporto totali, somma dei contributi laminare e turbolento: $\mu^{(tot)}=\mu+\mu^{(t)}$, $D^{(tot)}=D_{i,m}+D^{(t)}$, $k_T^{(tot)}=k_T+k_T^{(t)}$. Per inciso, in regime turbolento, tutte le specie chimiche hanno lo stesso coefficiente di diffusione turbolenta, che quindi viene indicato omettendo l'indice relativo al componente. Ancor più significative risultano le grandezze omogenee con la 'diffusività' turbolenta, quali la viscosità cinematica turbolenta $\upsilon^{(t)}=\mu^{(t)}/\varrho$ e la diffusività termica turbolenta $\alpha^{(t)}=k_T^{(t)}/\varrho C_{\boldsymbol{P}}$. Dato che ogni meccanismo di trasporto turbolento è associato alle fluttuazioni temporali delle grandezze indotte dalle fluttuazioni di velocità, con buona approssimazione sarà lecito considerare che lo stesso meccanismo elementare governi tutte le proprietà di trasporto:

$$[101] \quad \upsilon^{(t)} \approx \alpha^{(t)} \approx D^{(t)}$$

Qualche commento è necessario per le funzioni di generazione istantanea di materia e calore, che in prima approssimazione possono essere sostituite da funzioni delle grandezze mediate. È però importante capire i limiti di tale approssimazione, che nel caso delle reazioni chimiche può indurre errori anche di diversi ordini di grandezza, a causa della natura fortemente non lineare dell'espressione cinetica. Applicando infatti l'operatore di media [96] anche a una semplice cinetica del prim'ordine ($r=k_0\mathrm{e}^{-E/RT}C_i$) si ottiene:

$$[102] \quad \bar{r}(C_i,T) \approx r(\bar{C}_i,\bar{T}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 r}{\partial T^2}\bar{T}'^2$$

dalla quale appare che a seguito della turbolenza le reazioni chimiche omogenee possono essere più veloci dei valori che si calcolerebbero in base alla semplice sostituzione delle grandezze mediate nell'espressione cinetica ($R=K_0\mathrm{e}^{-E/R\bar{T}}\bar{C}_i$). Svolgendo la derivata è possibile verificare che la correzione è importante solo se $E \gg \bar{T}$. Un caso ove ciò si verifica è rappresentato dalle reazioni di combustione che avvengono con meccanismo radicalico. In tal caso $E/R\bar{T}\approx$20-30, per cui possono verificarsi esaltazioni della velocità di reazione dell'ordine di 400-1.000 volte il valore stimato con i valori medi.

In conclusione, con l'introduzione di tali definizioni le equazioni indefinite di bilancio assumono una forma analoga a quelle valide in regime laminare, tanto che sovente non si indicano nemmeno i soprassegni di media. Pertanto, le equazioni [28], [32] e [35] divengono:

$$[103] \quad \varrho\frac{\bar{D}\bar{\omega}_i}{Dt} = -\nabla\cdot\bar{\boldsymbol{N}}_i^{tot} + M_i\bar{R}_i$$

$$[104] \quad \varrho\frac{\bar{D}\bar{\boldsymbol{u}}}{Dt} = \varrho\boldsymbol{g} - \nabla\cdot\boldsymbol{\tau}^{tot} - \nabla\bar{P}$$

$$[105] \quad \varrho C_{\boldsymbol{P}}\frac{\bar{D}\bar{T}}{Dt} = \sum_i(-H_i^\circ M_i\bar{R}_i) - \nabla\cdot\bar{\boldsymbol{q}}^{tot}$$

Analisi dimensionale ed effetti di scala

Sperimentalmente si è notato che l'intensità della turbolenza, espressa dal valore assoluto della componente fluttuante della velocità, risulta proporzionale al valor medio della velocità stessa del fluido. In particolare, se ci si riferisce al moto di un fluido in un condotto si pone:

$$[106] \quad |u'| \approx \sqrt{f}\,\bar{u}$$

dove f è il fattore di attrito. Questa dipendenza può essere compresa tramite una analisi dei tempi e delle lunghezze caratteristici della turbolenza. Come già evidenziato, oltre il valore soglia di Re, il moto si destabilizza e cominciano a formarsi dei vortici (*eddies*) responsabili della dissipazione energetica. In un vortice, dato che il numero Re è molto alto ($Re>10^5$), i contributi inerziali sono prevalenti rispetto a quelli viscosi e quindi la corrispondente dissipazione energetica risulta trascurabile. Pertanto è ipotizzabile un trasferimento di energia con modesta dissipazione dai vortici di dimensione più elevata a quelli via via più piccoli, che aumenta però quando la dimensione dei vortici diviene così piccola da rendere importanti i termini viscosi.

In base a una classica trattazione di Andrej N. Kolmogorov, è utile identificare diverse scale λ della turbolenza corrispondenti

ciascuna alla dimensione media dei vortici. A ciascuna scala è associata una ben definita intensità della turbolenza che corrisponde alla velocità del vortice u_λ. Sulla base di queste due grandezze è quindi possibile definire un numero di Reynolds caratteristico dei vortici turbolenti, $Re_\lambda=\lambda\, u_\lambda/\upsilon$. A ciascuno di questi vortici corrisponde una potenza dissipata per unità di volume ε che mediante l'analisi dimensionale si può correlare al valore di Re_λ:

[107] $$\frac{\lambda\varepsilon_\lambda}{u_\lambda^3}=f(Re_\lambda)$$

dove ε_λ è l'energia trasferita per vortice. Se si esaminano solo i comportamenti asintotici, si evidenziano due situazioni limite. Nella prima, con $Re\gg1$, ricadono i macrovortici dove prevalgono gli aspetti inerziali e quindi l'energia si trasferisce ai vortici di scala inferiore senza dissipazione. Nella seconda, con $Re\ll1$, si ricade nei microvortici dove sono prevalenti gli aspetti viscosi, e pertanto ha sostanzialmente luogo il processo dissipativo. Nel primo caso, quindi, l'energia dissipata deve essere indipendente dalla scala, per cui:

[108] $$\begin{cases}\dfrac{\lambda\varepsilon_\lambda}{u_\lambda^3}=\dfrac{L\varepsilon_L}{u_L^3}=\text{costante}\\ \varepsilon_\lambda=\varepsilon_L\end{cases}$$

dove L indica la massima dimensione possibile dei macrovortici presenti nel sistema in esame e che quindi s'identifica con le dimensioni dell'apparato generatore della turbolenza. È possibile stimare la velocità caratteristica dei vortici a una certa scala a partire da quella alla scala massima u_L:

[109] $$u_\lambda=u_L\left(\frac{\lambda}{L}\right)^{1/3}$$

Come già osservato, il trasferimento di energia tra i vortici si arresta quando i fenomeni viscosi diventano prevalenti, ovvero quando Re assume valori dell'ordine dell'unità. In sostanza, il trasferimento di energia si mantiene inalterato sino alla scala dei microvortici per poi crollare repentinamente. Il valore della dimensione caratteristica dei microvortici λ_0 può essere stimato tramite la seguente relazione:

[110] $$\frac{\lambda_0}{L}=\left(Re_L\right)^{-3/4}$$

Gli aggregati di dimensione più piccola di λ_0 non sono quindi in grado di trasferire energia ma solo di dissiparla. Esaminando i concetti sopra esposti relativamente al moto turbolento in un condotto, si evidenzia che i macrovortici avranno una dimensione caratteristica dell'ordine del diametro del tubo ($L\approx d$), mentre l'intensità della turbolenza corrisponderà a circa il 10% della velocità media del fluido nel condotto. In termini numerici, per $Re=10^5$, $Re_L=0{,}1Re$ la dimensione massima dei microvortici risulterà $\lambda_0\approx10^{-3}d$. Se il condotto ha un diametro di 10 cm, la microscala della turbolenza è dell'ordine di 100 μm con un tempo caratteristico dell'ordine di 1 ms. Si noti che tale valore è comunque più grande del libero cammino medio delle molecole di un gas in condizioni ambiente (circa 0,1 μm) e pertanto, in linea di principio, la simulazione di un moto turbolento (DNS, Direct Numerical Simulation) può essere ancora eseguita considerando il sistema continuo e applicando le equazioni di Navier-Stokes, con l'accortezza di usare una suddivisione del dominio d'integrazione avente le dimensioni dei microvortici e un passo temporale dell'ordine del ms. Si noti che anche con i mezzi di calcolo attuali ciò rappresenta un compito assai arduo.

Le considerazioni in termini di ordini di grandezza appena svolte possono comunque essere usate per stimare il valore delle diffusività turbolente. Ricordando la [73], identificando il libero cammino medio dei vortici con le loro dimensioni, la diffusività turbolenta associata ai vortici di dimensione λ sarà allora:

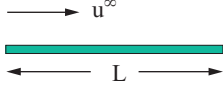
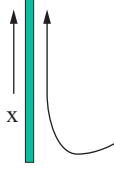
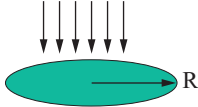
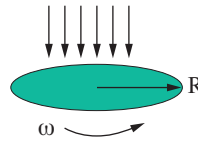
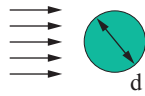
[111] $$D_\lambda^{(t)}=\frac{1}{3}\lambda u_\lambda$$

per cui il valore medio che tenga conto del contributo di tutti i vortici di dimensione compresa tra λ_0 e L sarà:

[112] $$D^{(t)}=\upsilon^{(t)}=\alpha^{(t)}\approx0{,}14\,u_L L$$

La simulazione diretta della turbolenza è ancora un problema la cui soluzione è molto onerosa; pertanto sono stati sviluppati approcci alternativi. Uno di quelli oggi maggiormente impiegati è quello indicato come K-ε, che aggiunge le equazioni dell'energia cinetica turbolenta $K=0{,}5\boldsymbol{u}^2$ e della dissipazione turbolenta ε alle equazioni mediate [103-105]:

[113] $$\frac{DK}{Dt}=\nabla\left[\left(\upsilon+C_0\frac{K^2}{\varepsilon}\right)\nabla K\right]+C_0\frac{K^2}{\varepsilon}\left(\nabla\boldsymbol{u}\right)^2-\varepsilon$$

[114] $$\frac{D\varepsilon}{Dt}=\nabla\left[\left(\upsilon+C_0\frac{K^2}{\varepsilon}\right)\nabla\varepsilon\right]+C_1C_0K\left(\nabla\boldsymbol{u}\right)^2+C_2\frac{\varepsilon^2}{K}$$

dove le tre costanti assumono i valori $C_0=0{,}09$, $C_1=1{,}44$ e $C_2=1{,}92$, mentre la diffusività turbolenta viene calcolata direttamente in funzione delle due grandezze appena riportate:

[115] $$D^{(t)}=\upsilon^{(t)}=\alpha^{(t)}=C_0\frac{K^2}{\varepsilon}$$

4.2.7 Alcuni problemi tipici

La trattazione svolta sinora pone le basi per affrontare in linea di principio un qualsiasi problema inerente i fenomeni di trasporto. Infatti, come già menzionato, è sufficiente integrare le equazioni indefinite di bilancio sul dominio d'interesse, una volta definite le condizioni iniziali e al contorno, per ottenere, nel caso più generale possibile, i campi di velocità, temperatura e composizione all'interno del dominio stesso. Con l'ausilio dei mezzi di calcolo attualmente a disposizione, tale procedura è fattibile, sia per il moto laminare che turbolento, nell'ambito delle approssimazioni menzionate, per domini geometrici qualsiasi e per un numero anche elevato di specie chimiche. A questa situazione si è arrivati gradualmente attraverso la trattazione di un elevato numero di casi semplici per i quali è stato possibile ottenere soluzioni analitiche, ancorché semplificate. Nella sostanza, una parte consistente dei problemi tipici consiste nell'uso delle equazioni indefinite di bilancio per ricavare le relazioni monomie tra i numeri adimensionali caratteristici del problema in esame. Tali relazioni possono poi essere applicate anche per affrontare la soluzione di problemi simili negli aspetti fisici, anche con geometrie non propriamente identiche. Infatti, è possibile fare affidamento sul principio di similitudine estesa, secondo il quale le dipendenze funzionali tra i vari raggruppamenti adimensionali non risentono della geometria del sistema, a meno

tab. 2. Esempi di alcune comuni relazioni di tipo monomio tra numeri adimensionali per la stima dei coefficienti di scambio

Configurazione del moto		Correlazione
Lastra piana orizzontale, convezione forzata	u^{∞}, L	Laminare: $Sh_L = 0{,}646 Re_L^{1/2} Sc^{1/3}$
		Turbolento: $Sh_L = 0{,}365 Re_L^{0{,}8}$
Lastra piana verticale, convezione naturale	x	Laminare: $Sh_x = 0{,}508\, Gr^{1/4} Sc^{1/2} (0{,}952 + Sc)^{-1/4}$
		Turbolento: $Sh_x = 0{,}249 Gr^{1/4} Sc^{7/15} (1 + 0{,}494 Sc^{2/3})^{-2/5}$
Disco piano stazionario	R	Laminare: $Sh_R = 8/\pi$
		Turbolento: $Sh_R = 0{,}562 Re_R^{0{,}558}$
Disco piano rotante	R, ω	Laminare: $Sh_R = 0{,}879 Re_R^{0{,}5} Sc^{1/3}$
		Turbolento: $Sh_R = 0{,}365 Re_R^{0{,}8}$
Moto attorno a sfere	d	Laminare: $Sh_d = 2 + 0{,}60 Re_d^{1/3} Sc^{1/3}$
		Turbolento: $Sh_d = 0{,}347 Re_d^{0{,}62} Sc^{1/3}$

di piccoli aggiustamenti del coefficiente di proporzionalità in esse presente, il cui valore comunque è sempre prossimo all'unità. In altre parole, ciò significa che i fenomeni fisici alla base del caso in esame risentono solo marginalmente della sua geometria. Pertanto, per la stima dei coefficienti di scambio materiale o termico, così come pure per quella del coefficiente d'attrito nel moto dei fluidi, è possibile riferirsi a relazioni ricavate per configurazioni geometriche semplici, al limite combinando alcuni comportamenti di tipo asintotico. Per questo motivo, una raccolta delle più comuni correlazioni in uso per la stima dei coefficienti di scambio materiale sopra citati è riportata nella **tab. 2**.

Profilo di velocità di un fluido in un condotto

Se si esamina un condotto a sezione circolare, percorso da un fluido incomprimibile in moto laminare stazionario, è facile verificare che le equazioni [32] si riducono alla sola equazione relativa all'unica componente di velocità presente u_z, che è indipendente dalla coordinata assiale in virtù dell'equazione di continuità [31] e da quella azimutale a conseguenza della simmetria cilindrica:

$$[116] \quad \varrho u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 u_z}{\partial r^2} \right]$$

$$[117] \quad \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0$$

Assegnando valori nulli della velocità in corrispondenza alle pareti e utilizzando la condizione di simmetria in corrispondenza dell'asse del condotto, l'integrazione della [116] fornisce il profilo di velocità in funzione del gradiente di pressione ($\Delta P/L$), della viscosità del fluido e del raggio del condotto R:

$$[118] \quad u_z = \left(-\frac{\Delta P}{L} \right) \frac{R^2}{4\mu} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]$$

che mostra il classico andamento parabolico. È altresì facile verificare che, se invece di un fluido newtoniano se ne fosse considerato uno non newtoniano al quale si applica il modello reologico di Ostwald-De Waële [20], l'integrazione avrebbe portato all'espressione (con $s = 1/n$):

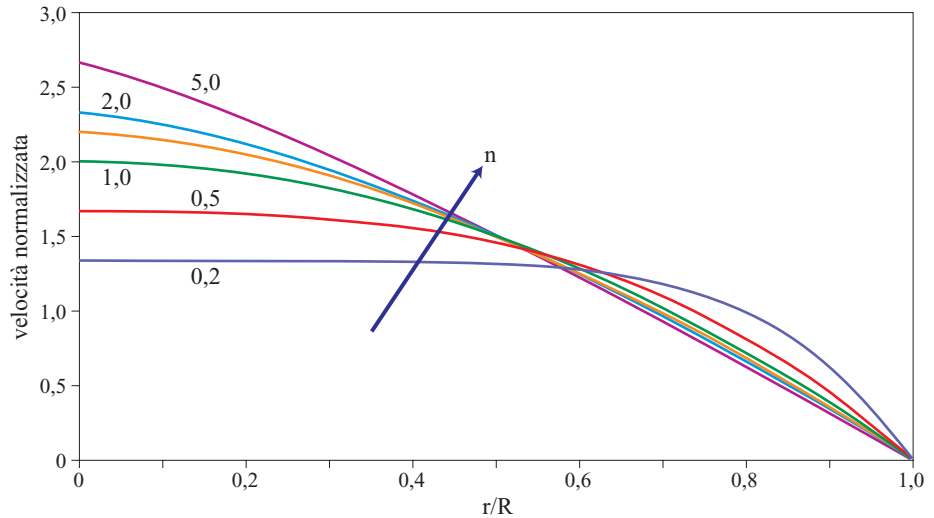
$$[119] \quad u_z = u_{z,med} \frac{s+3}{s+1} \left[1 + \left(\frac{r}{R} \right)^{s+1} \right]$$

nella quale il valor medio della velocità è fornito da:

$$[120] \quad u_{z,med} = \frac{R^{s+1}}{s+3} \left(\frac{\Delta P}{L} \frac{1}{2\mu} \right)^s$$

Ovviamente, se $n = 1/s = 1$, le equazioni precedenti ricadono nel caso newtoniano. È altresì importante notare che lo sforzo nel fluido, massimo alla parete e nullo al centro, è indipendente dalla reologia del fluido stesso:

$$[121] \quad \tau_{rz} = \left(-\frac{\Delta P}{L} \right) \frac{r}{2}$$

fig. 6. Andamento del profilo di velocità di un fluido in un condotto circolare in condizioni stazionarie al variare del comportamento reologico del fluido stesso.

Un confronto dei profili di velocità, a parità di velocità mediana, al variare del comportamento reologico del fluido è illustrato in **fig. 6**, dalla quale si vede che i fluidi pseudoplastici ($n<1$) tendono a un profilo a fronte piatto, mentre quelli dilatanti ($n>1$) tendono a uno lineare. Tenendo conto della [98], è facile verificare che il profilo di velocità in un moto turbolento tende ad assomigliare a quello di un fluido pseudoplastico. Infatti, se si attribuisce al profilo di velocità in un moto turbolento un andamento universale, si osserva che l'esponente risulta dell'ordine di 1/7, che corrisponde nella precedente trattazione a esponenti n dell'ordine di 0,1-0,2. In particolare, il gradiente alla parete risulta ancora più ripido, tanto che nelle applicazioni pratiche sovente s'identifica la velocità massima con quella media (flusso a pistone).

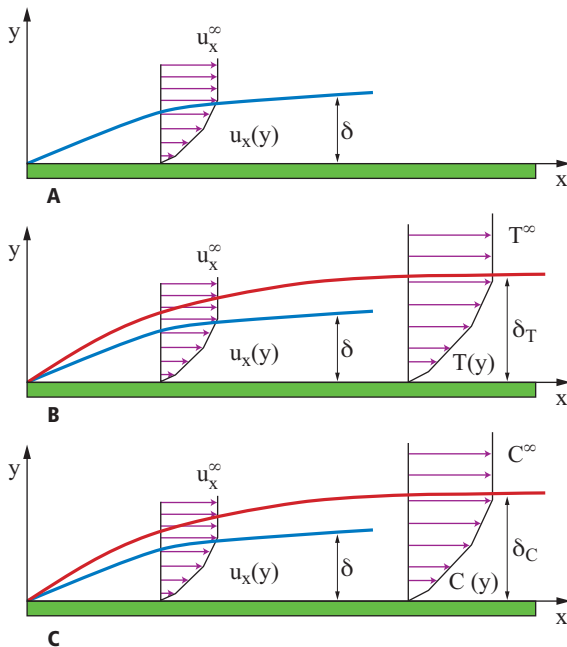



fig. 7. Rappresentazione schematica dell'insorgere dello strato limite nell'interazione di un fluido con una parete. A, strato limite di velocità; B, strato limite termico; C, strato limite di composizione.

Strato limite di velocità, termico e materiale

Se un fluido newtoniano lambisce una parete di dimensione lineare L con una velocità u_x^∞ tale che $Re \gg 1$, le forze inerziali sono molto maggiori di quelle viscose e il flusso convettivo di quantità di moto è molto maggiore di quello diffusivo. Questa situazione non è però verificata in prossimità della parete. Come illustrato in **fig. 7 A**, è possibile identificare una regione dello spazio, di spessore δ, detta *strato limite* e introdotta per la prima volta da Prandtl nel 1904, ove si manifesta la prevalenza delle forze viscose rispetto a quelle inerziali. Dato che la dissipazione viscosa è responsabile della resistenza incontrata dal fluido nel suo moto, le conoscenze sulle caratteristiche dello strato limite rivestono una notevole importanza tecnologica. Nella sostanza il suo spessore identifica il luogo dove forze viscose e forze inerziali si bilanciano. All'interno dello strato limite il profilo di velocità può essere considerato con ottima approssimazione lineare.

Con riferimento al caso di un fluido che lambisce una lastra piana posta parallelamente alla direzione del suo moto (v. ancora fig. 7 A), con velocità imperturbata u_x^∞, le equazioni del moto si riducono a due equazioni per le componenti di velocità (u_x, u_y) e all'equazione di continuità per la pressione:

$$[122]\quad \varrho\left(u_x\frac{\partial u_x}{\partial x}+u_y\frac{\partial u_x}{\partial y}\right)=-\frac{\partial P}{\partial x}+\mu\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}\right)$$

$$[123]\quad \varrho\left(u_x\frac{\partial u_y}{\partial x}+u_y\frac{\partial u_y}{\partial y}\right)=-\frac{\partial P}{\partial y}+\mu\left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2}\right)$$

$$[124]\quad \frac{\partial u_x}{\partial x}+\frac{\partial u_y}{\partial y}=0$$

Le condizioni al contorno sulle componenti della velocità sono: velocità nulla in corrispondenza della parete ($y=0$), velocità u_x^∞ imperturbata e diretta solo parallelamente alla parete ($u_y=0$) a distanza infinita dalla parete; analogamente per la pressione P^∞. In corrispondenza dello strato limite, per definizione, deve verificarsi che il valore della velocità in direzione x s'identifica con quello imperturbato ($u_x(\delta)=u_x^\infty$). In termini di ordini di grandezza, l'equazione di continuità [124] sancisce quindi che $u_y \approx u_x^\infty \delta/x$, ovvero che la velocità trasversale è molto inferiore a quella longitudinale, dato il piccolo valore di δ, e che l'ordine di grandezza della coordinata

longitudinale s'identifica con la lunghezza della parete. Confrontando la [122] e la [123] si vede che

$$[125] \quad \frac{\partial P}{\partial y} \approx \varrho \frac{u_x^\infty u_y}{x} \ll \frac{\partial P}{\partial x} \approx \varrho \frac{(u_x^\infty)^2}{x}$$

e pertanto è possibile trascurare la variazione della pressione lungo la coordinata trasversale e quindi la pressione in un punto qualsiasi interno allo strato limite è uguale a quella nella zona imperturbata esterna a esso. Se si esamina nuovamente la [122] è facile verificare che i due termini convettivi al primo membro sono dello stesso ordine di grandezza, mentre il primo dei due termini viscosi al secondo membro è molto più piccolo del secondo. Imponendo quindi il bilanciamento del termine convettivo con quello viscoso (definizione di strato limite) si ottiene:

$$[126] \quad \varrho \frac{(u_x^\infty)^2}{x} \approx \mu \frac{u_x^\infty}{\delta^2}$$

o in altri termini:

$$[127] \quad \frac{\delta}{x} \approx \left(Re_x\right)^{-0,5}$$

avendo definito $Re_x = \varrho u_x^\infty x/\mu$. Se si stima il gradiente trasversale di velocità (u_x^∞/δ) è possibile ricavare lo sforzo $\tau_{xy} = -\mu(\partial u_x/\partial y)$ e ricavare quindi l'espressione per il fattore di attrito:

$$[128] \quad f = \frac{2\tau_{xy}}{\varrho (u_x^\infty)^2} \approx \left(Re_x\right)^{-0,5}$$

Quattro anni dopo la pubblicazione di Prandtl, il problema fu affrontato in modo più rigoroso da Heinrich Blasius, che determinò più accuratamente $f = 0{,}64\, Re_x^{-0,5}$.

Qualora il sistema non sia isotermo, è necessario aggiungere alle equazioni [122-124] anche l'equazione di bilancio energetico:

$$[129] \quad u_x \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)$$

con i valori della temperatura al contorno $T°$ in corrispondenza della parete e T^∞ nella zona imperturbata. Anche in questo caso è possibile individuare una zona dello spazio, la cui estensione è piccola rispetto alle dimensioni della parete, all'interno della quale si manifestano le variazioni di temperatura, il cosiddetto strato limite termico illustrato in **fig. 7 B**. Per determinare l'ordine di grandezza dello spessore dello strato limite termico δ_T si segue l'approccio precedentemente sviluppato. Si distinguono due casi, che dipendono dal valore del numero di Reynolds, $Re \gg 1$ e $Re < 1$.

Nel primo caso si osserva la formazione di due strati limite tra loro indipendenti, quello di velocità e quello termico, quest'ultimo interno o esterno a quello di velocità a seconda del valore del numero di Prandtl. In particolare, $\delta_T > \delta$ se $Pr < 1$ e viceversa se $Pr > 1$. Per piccoli valori di Pr, caso dei metalli liquidi, si trova che il fenomeno è controllato dal numero di Péclet termico ($Pe_T = Re \cdot Pr$):

$$[130] \quad \frac{\delta_T}{L} \approx \left(Re \cdot Pr\right)^{-0,5}$$

$$[131] \quad Nu = \frac{L}{\delta_T} \approx \left(Re \cdot Pr\right)^{0,5}$$

Se invece $Pr > 1$, caso dei liquidi ordinari, gli esponenti di Re e Pr sono diversi:

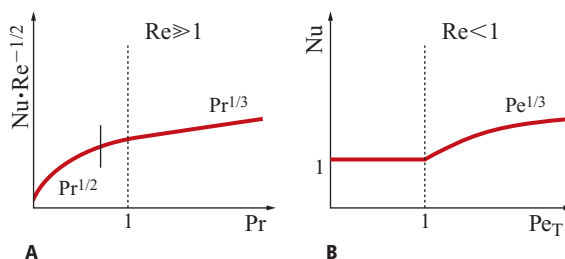



fig. 8. Andamento del numero di Nusselt in funzione dei valori dei numeri di Prandtl e Péclet. A, in presenza di strato limite di velocità ($Re \gg 1$); B, in assenza di strato limite di velocità ($Re < 1$).

$$[132] \quad \frac{\delta_T}{L} \approx Re^{-1/2} Pr^{-1/3}$$

$$[133] \quad Nu \approx Re^{1/2} Pr^{1/3}$$

Nella pratica questi andamenti rimangono validi anche per i gas, per i quali $Pr \approx 1$. L'andamento di Nu (e conseguentemente del coefficiente di scambio termico) segue quindi, in definitiva, la combinazione di profili illustrata in **fig. 8 A**.

Se $Re < 1$, non si ha la formazione dello strato limite di velocità e quindi l'unico strato limite presente è quello di temperatura. Se anche Pe è piccolo, e quindi la convezione può essere trascurata rispetto alla conduzione, Nu è costante e il suo valore è circa unitario. Se invece Pe è grande, si ottiene una dipendenza da quest'ultimo:

$$[134] \quad \frac{\delta_T}{L} \approx \left(Re \cdot Pr\right)^{-1/3}$$

$$[135] \quad Nu \approx \left(Re \cdot Pr\right)^{1/3}$$

L'andamento di Nu per $Re < 1$ segue pertanto la combinazione di profili illustrata in **fig. 8 B**.

Poiché l'equazione di bilancio materiale [30] assume la stessa forma dell'equazione di bilancio energetico [129] con la sola sostituzione della diffusività termica con quella materiale, quanto sopra può essere trasferito anche all'esame del trasporto di massa. In questo caso si definisce uno strato limite

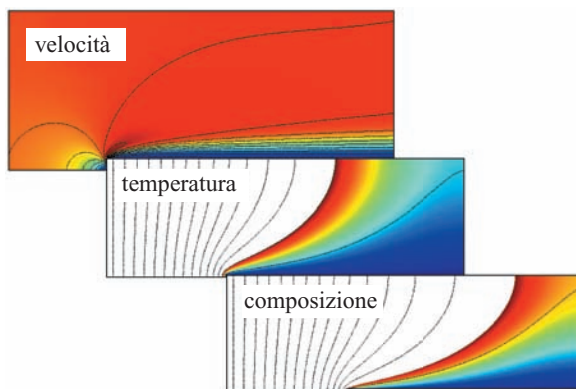



fig. 9. Simulazione diretta dei campi di velocità, temperatura e composizione per un fluido che lambisce una parete parallelamente al suo moto (parete fredda, scambio di materia verso la parete).

$T_1 = T_{calda}$, T_2, T_3, T_4, T_5, $T_6 = T_{fredda}$, fluido caldo, fluido freddo, s_1, s_2, s_3

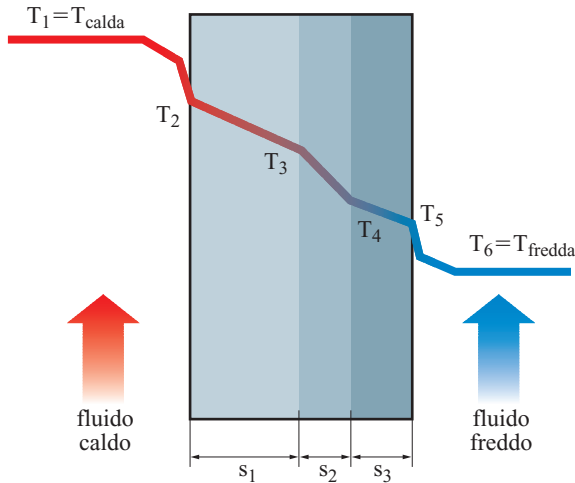



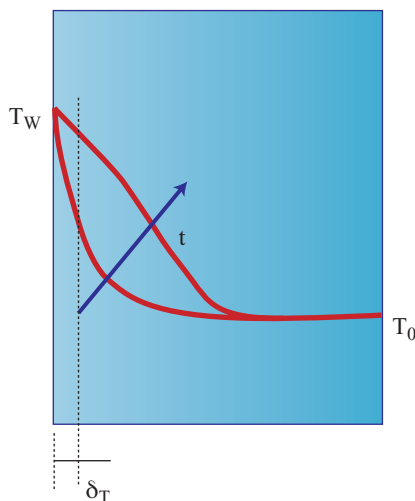
fig. 10. Andamento delle temperature all'interno di una parete solida composita lambita da due fluidi a temperatura diversa.

detto materiale, illustrato in **fig. 7 C**, i cui andamenti sono esattamente quelli illustrati nella fig. 8, con la sola sostituzione di *Nu* con *Sh* e di *Pr* con *Sc*. Naturalmente, la medesima sostituzione si applica alle equazioni [130-135].

Quanto sopra esposto evidenzia che se $Re \gg 1$ esiste un'analogia tra il trasporto di calore e di materia e quello di quantità di moto. Questo fatto è sancito dall'analogia di Chilton e Colburn, che permette il calcolo di un coefficiente di scambio dalla conoscenza di uno qualunque degli altri due:

[136] $$Nu = 0{,}5 f Re \cdot Pr^{1/3}$$

[137] $$Sh = 0{,}5 f Re \cdot Sc^{1/3}$$

I risultati precedenti si possono attualmente verificare mediante l'integrazione delle equazioni di bilancio. La nascita degli strati limite infatti è chiaramente illustrata nella **fig. 9**, dove il dettaglio dei campi di velocità, temperatura e composizione è riportato per il caso di un fluido che lambisce una lastra piana, in analogia ai casi appena trattati.

Le analisi precedenti possono essere ripetute anche in regime turbolento dato che la struttura delle equazioni, ove si faccia riferimento alle grandezze medie, è identica a quelle del moto laminare. Inoltre deve essere tenuto in conto che il trasporto 'diffusivo' è tutto dovuto alla turbolenza e che il valore delle tre diffusività turbolente è lo stesso. Pertanto, l'analisi dello strato limite della velocità porta alla seguente relazione per il coefficiente di attrito:

[138] $$f = 0{,}791 Re^{-0{,}25}$$

dalla quale, applicando l'analogia di Chilton e Colburn, si ricavano le espressioni per *Nu* e *Sh*:

[139] $$Nu = 0{,}5 f Re \cdot Pr$$

[140] $$Sh = 0{,}5 f Re \cdot Sc$$

Da esse emerge che nel moto turbolento l'esponente di *Pr* e *Sc* è unitario, a differenza di quanto accade nel moto laminare, dove vale 1/3.

Distribuzione di temperatura nei solidi

In condizioni stazionarie, come illustrato in **fig. 10**, all'interno di una lastra piana di spessore finito si osserva un andamento di temperatura lineare e il flusso di calore che l'attraversa con meccanismo conduttivo è $q = k_T \Delta T/s$. In questo caso infatti nell'equazione di bilancio energetico [35] la divergenza del flusso è nulla, ovvero $k_T \nabla^2 T = 0$. Nel caso di pareti composte, lambite da due fluidi, nella pratica è invalso l'uso di definire un coefficiente globale di scambio termico che raccoglie tutte le 'resistenze' presenti nella trasmissione di calore da un fluido all'altro:

[141] $$q = U\left(T_{calda} - T_{fredda}\right)$$

[142] $$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_1} + \sum_j \frac{s_j}{\left(k_T\right)_j} + \frac{1}{h_2}$$

dove h_1 e h_2 sono i coefficienti di scambio termico relativi ai due fluidi, mentre $(k_T)_j$ sono le conducibilità termiche dei materiali solidi costituenti la parete, ciascuno di spessore s_j. Per giustificare le due equazioni precedenti è sufficiente uguagliare le espressioni del flusso di calore attraverso ogni singola fase, imponendo la continuità delle temperature per le pareti di contatto.

In una parete formata da un unico materiale è importante verificare la rilevanza relativa dello scambio esterno per convezione e di quello interno per conduzione. Questo rapporto è fornito dal numero di Biot:

[143] $$Bi = \frac{hs}{k_T}$$

Un altro caso d'interesse, illustrato nella **fig. 11**, riguarda la conduzione del calore non stazionaria. Nel caso di una lastra semiinfinita, per integrazione analitica dell'equazione di bilancio energetico si ottiene:

[144] $$\frac{T - T_W}{T_0 - T_W} = \operatorname{erf}\left(\frac{y}{\sqrt{4\alpha t}}\right)$$

dove T_W e T_0 indicano la temperatura 'di pelle' della lastra e quella iniziale (costante in ogni punto della lastra) e y la coordinata interna alla lastra stessa. È interessante individuare lo spessore di penetrazione del calore δ_T che identifica il punto

T_W, t, T_0, δ_T

fig. 11. Andamento del transitorio della temperatura in una parete semiinfinita.

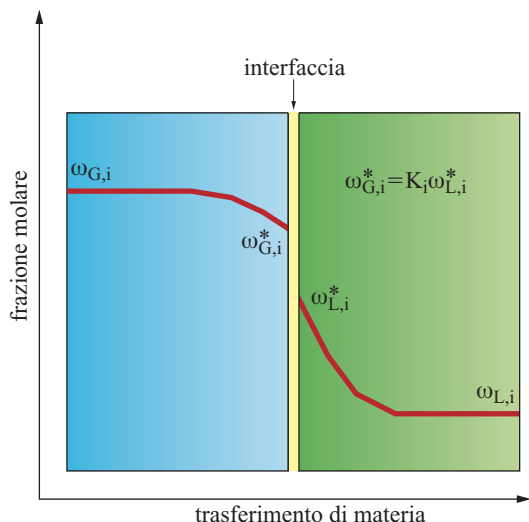



fig. 12. Andamento della composizione chimica nello scambio di materia attraverso un'interfaccia nella quale si stabiliscano condizioni di equilibrio termodinamico.

nel quale la temperatura assume un valore pari al 99% del valore asintotico. Invertendo la [144] si ottiene $\delta_T \approx \sqrt{4\alpha t}$ dalla quale si può ricavare, per esempio, lo spessore di un solido che può essere considerato semiinfinito se il fenomeno è esaminato per tempi inferiori a t.

Trasporto di massa attraverso le interfasi

Dato che l'equazione di bilancio materiale in assenza di reazione chimica è identica a quella di bilancio energetico, la [144] descrive anche la penetrazione di una specie chimica in un solido o in un fluido stagnante, a patto di sostituire le temperature con le concentrazioni (o le frazioni massiche) e la diffusività termica con quella materiale:

$$[145] \quad \frac{\omega_i - \omega_{i,W}}{\omega_{i,0} - \omega_{i,W}} = \mathrm{erf}\left(\frac{y}{\sqrt{4D_i t}}\right)$$

In condizioni stazionarie, come mostrato in **fig. 12**, quando lo scambio di materia avviene attraverso un'interfase o interfaccia tra due fasi differenti, la sua presenza introduce una discontinuità nel profilo di composizione. Solitamente si assume che all'interfaccia siano valide le condizioni di equilibrio termodinamico. Un esempio classico è costituito dallo scambio di massa tra un gas e un liquido. In condizioni stazionarie, il flusso materiale dal 'lato gas' deve uguagliare quello dal 'lato liquido':

$$[146] \quad N_i = k_{G,i}\varrho_G\left(\omega_{G,i} - \omega^*_{G,i}\right) = k_{L,i}\varrho_L\left(\omega^*_{L,i} - \omega_{L,i}\right)$$

dove i pedici L e G indicano la fase liquida e quella gassosa, mentre l'asterisco identifica le condizioni d'interfaccia. Inoltre, se si tiene conto delle condizioni di equilibrio di fase all'interfaccia, sinteticamente espresse tramite la costante di ripartizione K_i:

$$[147] \quad \omega^*_{G,i} = K_i \omega^*_{L,i}$$

è possibile ricavare la seguente espressione del flusso di materia:

$$[148] \quad N_i = \varrho_L k^{eff}_{L,i}\left(\omega_{G,i}/K_i - \omega_{L,i}\right)$$

dove, analogamente allo scambio termico, si definisce un coefficiente globale di scambio materiale:

$$[149] \quad \frac{1}{k^{eff}_{L,i}} = \frac{1}{k_{L,i}} + \frac{\varrho_L}{K_i \varrho_G k_{G,i}}$$

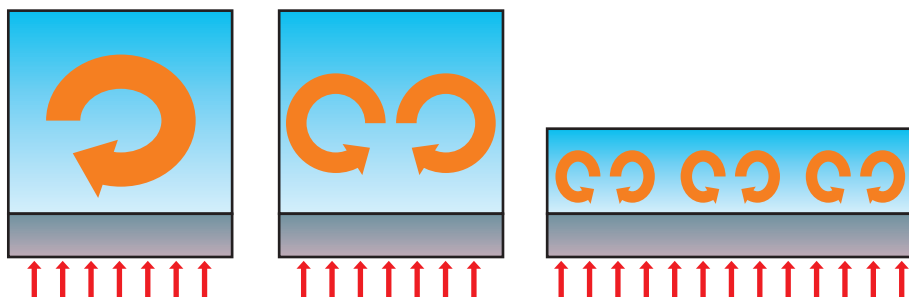
Poiché il coefficiente di scambio materiale in fase liquida è molto più piccolo di quello in fase gassosa (si pensi al rapporto tra le due diffusività $D_{i,L}/D_{i,G} \approx 0{,}001$), spesso si pone $k^{eff}_{L,i} = k_{L,i}$.

Convezione naturale

Nella convezione naturale il moto del fluido è indotto dalla presenza di gradienti di densità che possono essere originati sia da gradienti di temperatura sia da gradienti di composizione. In linea di principio, e con i mezzi di calcolo oggi a disposizione, per trattare questi problemi è necessario disporre di un'equazione di stato che esprima la densità del fluido in funzione della temperatura e della sua composizione. È possibile ottenere soluzioni analitiche approssimate di questo problema linearizzando l'equazione di stato, come proposto da Boussinesq:

$$[150] \quad \varrho = \varrho_0\left[1 + \beta_T(T - T_0) + \sum_i \frac{\partial \varrho}{\partial \omega_i}(\omega_i - \omega_{i,0})\right]$$

dove β_T è il coefficiente di dilatazione termica del fluido e il pedice 0 indica le condizioni di riferimento. Occorre precisare che in presenza di gradienti di temperatura, solitamente il primo termine è quello predominante. La sua sostituzione nelle equazioni di bilancio permette di definire il numero di Grashof termico [39] e il suo omologo per quanto riguarda la concentrazione. È importante notare che l'insorgere della convezione naturale si verifica solo per valori superiori a una soglia critica. Un esempio si riscontra nel riscaldamento di un fluido da una parete calda sottostante. Sino a che il flusso di calore è limitato (e conseguentemente sono limitati i gradienti di temperatura e di densità nel fluido) il fluido si mantiene in quiete. Superata la soglia critica si osserva che il fluido si mette in moto con la formazione di celle di convezione naturale (celle

fig. 13. Andamento dei vortici indotti dalla convezione naturale per diverse configurazioni geometriche del recipiente che contiene il fluido (fluido scaldato dal basso).

di Benard). L'estensione e il numero di queste celle dipendono dal rapporto tra la dimensione verticale e quella orizzontale del recipiente che contiene il fluido. Come illustrato in **fig. 13**, se la dimensione verticale è predominante si osserva la presenza o di un'unica cella che si estende su tutto il volume del fluido o di due celle controrotanti. Viceversa, se è la dimensione orizzontale a prevalere, ha luogo la formazione di un numero elevato di celle, dato che la massima estensione possibile del vortice è quella verticale.

Un caso interessante, per il quale è possibile ricavare una soluzione analitica, è quello di un fluido contenuto tra due pareti indefinite a diversa temperatura e tra loro parallele. In questo caso, essendo il condotto infinito, esiste una sola componente di velocità diretta come l'asse del condotto che dipende dalla coordinata trasversale, $u_z(x)$. Analogamente, anche la temperatura del fluido tra le due pareti dipende unicamente dalla medesima coordinata, $T(x)$. È facile verificare che l'equazione di bilancio energetico si riduce alla equazione di Laplace, ovvero $k_T\nabla^2 T=0$, che implica quindi un profilo di temperatura lineare tra le due pareti. L'integrazione dell'equazione di conservazione delle quantità di moto per l'unica componente di velocità presente porta alla seguente espressione del profilo di velocità, somma di un profilo cubico a media zero (componente dovuta alla convezione naturale) e di un profilo parabolico alla Poiseuille (componente dovuta alla convezione forzata):

$$[151] \qquad \frac{u_z(x)b}{\upsilon}=\frac{Gr}{12}\left[\left(\frac{x}{b}\right)^3-\left(\frac{x}{b}\right)\right]+\frac{2Re}{3}\left[\left(\frac{x}{b}\right)^2-1\right]$$

dove Re è calcolato sulla velocità media dovuta alla convezione forzata e b è la semidistanza tra le due pareti. Il fatto che il profilo di velocità sia la somma di due profili non deve sorprendere, dato che le equazioni di partenza sono lineari. Qualora sia assente la componente forzata ($Re=0$), il profilo di velocità diviene quello a media nulla, poiché la portata ascendente corrispondente a una metà del condotto uguaglia esattamente quella discendente corrispondente all'altra metà.

4.2.8 Conclusioni e sviluppi futuri

La ricerca inerente i fenomeni di trasporto è attualmente focalizzata sugli aspetti molecolari, grazie alla disponibilità di codici di calcolo di dinamica molecolare che consentono di simulare il comportamento dei fluidi in condizioni sempre più prossime a quelle reali. In particolare, la formulazione di modelli affidabili per i liquidi polimerici rappresenta senza dubbio una delle frontiere nello studio dei fenomeni di trasporto, dal momento che non è stata ancora formulata una teoria molecolare sulla conduzione del calore nei polimeri. I mezzi di calcolo sono inoltre d'importante ausilio per lo studio dei sistemi in moto turbolento, rendendo possibile effettuare simulazioni dirette del moto (*direct numerical simulations*) che permettono, con le tecniche di media temporale (*long time average*), di evidenziare le caratteristiche della turbolenza che successivamente possono essere impiegate per formulare adeguati modelli. L'applicazione dei fenomeni di trasporto a sistemi di piccole dimensioni (microcanali) fa emergere fenomeni di superficie che debbono essere introdotti nelle equazioni di bilancio. Benché tale correzione sia nota, teorie di tipo fondamentale sulle interazioni di tipo interfacciale (interazione fluido-solido, bagnabilità delle superfici) sono al momento ancora lacunose. Infine, l'applicazione ai sistemi di natura biologica impone l'inclusione di meccanismi di trasporto che risentono della particolare natura delle membrane presenti negli organismi cellulari, per le quali la semplice descrizione tramite coefficienti di permeabilità risulta oltremodo riduttiva.

Bibliografia generale

Beek W.J. *et al.* (1999) *Transport phenomena*, New York, John Wiley.

Bird R.B. (2004) *Five decades of transport phenomena*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 50, 273-287.

Dantzig J.A., Tucker C.L. (2001) *Modeling in materials processing*, Cambridge, Cambridge University Press.

Dente M. (1970) *Principi di ingegneria chimica*, Milano, Clup.

Mauri R. (2005) *Elementi di fenomeni di trasporto*, Pisa, PLUS.

Pedrocchi E., Silvestri M. (1980) *Introduzione ai fenomeni di trasporto*, Milano, Clup.

Perry R.H., Green D.W. (edited by) (1997) *Perry's chemical engineers' handbook*, New York, McGraw-Hill.

Reid R.C. *et al.* (1987) *The properties of gases and liquids*, New York, McGraw-Hill.

Rosner D.E. (1986) *Transport processes in chemically reacting flow systems*, Boston (MA), Buttherworths.

Bibliografia citata

Bird R.B. *et al.* (1960) *Transport phenomena*, New York, John Wiley.

Chapman S., Cowling T.G. (1939) *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge, Cambridge University Press.

Hirschfelder J.O. *et al.* (1954) *Molecular theory of gases and liquids*, New York, John Wiley.

Landau L.D., Lifshitz E.M. (1959) *Fluid mechanics*, London, Pergamon Press.

Levich V.G. (1962) *Physicochemical hydrodynamics*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.

Elenco dei simboli

A_i	area della superficie *i*-esima
a	parametro reticolare
a	parametro d'interazione intermolecolare
a_i	assorbanza della superficie *i*-esima
b	covolume
C_i	concentrazione molare della specie *i*-esima
C_V	calore specifico a volume costante
C_P	calore specifico a pressione costante
$\bar{c}$	modulo della velocità media dei moti caotici molecolari
D_{AB}	coefficiente di diffusione binario
$D_{i,m}$	coefficiente di diffusione ordinaria della specie *i*-esima nella miscela
$D_i^{(T)}$	coefficiente di diffusione termica
$D_i^{(P)}$	coefficiente di diffusione di pressione
d	diametro molecolare
E	potenziale elettrico
E	energia di attivazione
e	valore assoluto della carica elettrica dell'elettrone, $1{,}602\cdot10^{-19}$ C
e_i	emissività della superficie *i*-esima

F_{12} Fattore di vista tra due superfici
$\Im$ costante di Faraday, 96.485 C/mol
f fattore d'attrito di Fanning
g accelerazione di gravità
h coefficiente di scambio termico
h costante di Planck, 6,626 10^{-34} $m^2 \cdot kg/s$
$\boldsymbol{J}_i$ flusso convettivo massivo della specie *i*-esima
$\boldsymbol{J}_P$ flusso convettivo della quantità di moto
$\boldsymbol{J}_E$ flusso convettivo di energia
$\boldsymbol{J}_X$ flusso convettivo della grandezza *X* attraverso le superfici di contorno
K energia cinetica turbolenta per unità di massa
k_B costante di Boltzmann, 1,38 10^{-23} J/K
k_T conducibilità termica del mezzo
k_c coefficiente di scambio materiale
L lunghezza caratteristica
M_i massa molecolare della specie *i*-esima
m, n parametri dell'equazione [20] – modello reologico di fluido non newtoniano
N_A numero di Avogadro = 6,023 10^{23} molecole/mol
$\boldsymbol{N}_i^{(tot)}$ flusso diffusivo totale di materia della specie *i*-esima
$\boldsymbol{N}_i^{(ord)}$ flusso diffusivo di materia della specie *i*-esima dovuto alla diffusione ordinaria
$\boldsymbol{N}_i^{(T)}$ flusso diffusivo di materia della specie *i*-esima dovuto alla diffusione termica
$\boldsymbol{N}_i^{(P)}$ flusso diffusivo di materia della specie *i*-esima dovuto ai gradienti di pressione
$\boldsymbol{N}_i^{(F)}$ flusso diffusivo di materia della specie *i*-esima dovuto ai campi di forze esterne
$\boldsymbol{N}_X$ flusso diffusivo della grandezza *X* attraverso le superfici di contorno
P pressione
$\boldsymbol{q}$ flusso diffusivo di energia
$\boldsymbol{q}^{(x)}$ flusso diffusivo di energia dovuto alla presenza dei flussi diffusivi di materia
$\boldsymbol{q}^{(rad)}$ flusso radiativo di energia
R costante universale dei gas, 8,313 J/mol·K
R_i velocità di produzione della specie *i*-esima per effetto delle reazioni chimiche
R_X termine di sorgente della generica grandezza *X* specifico al volume
r distanza intermolecolare
r_j velocità della *j*-esima reazione chimica
s spessore della parete
T temperatura termodinamica
T_b temperatura di ebollizione normale di un liquido
U energia interna per unità di massa
U coefficiente globale di scambio termico
$\boldsymbol{u}$ vettore velocità del fluido
u_j componente di velocità nella *j*-esima direzione
u_s velocità del suono
u_λ velocità del vortice turbolento
$\widetilde{V}$ volume molare
X valore specifico all'unità di volume della grandezza in esame
x,y,z coordinate cartesiane
x_i frazione molare della specie *i*-esima
z_i carica elettrica dello ione

Lettere greche

α diffusività termica
$\alpha_i^{(T)}$ fattore di diffusione termica
β_T coefficiente di dilatazione volumetrica
β_{AB} coefficiente di attrito radente tra particella e fluido
Γ_{coll} integrale di dissipazione collisionale
γ_i coefficiente di attività della specie *i*-esima in soluzione
$\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ velocità del tensore di deformazione
$\Delta G_0^{\pm}$ variazione di energia libera associata al processo di trasferimento 'gabbia-vacanza' nei liquidi
ΔH_{vap} variazione di entalpia associata al processo di vaporizzazione di un liquido
ΔT differenza di temperatura
ΔU_{vap} variazione di energia interna associata al processo di vaporizzazione di un liquido
δ distanza tra due piani molecolari
δ spessore di strato limite di velocità
δ_C spessore di strato limite di concentrazione
δ_T spessore di strato limite di temperatura
δ_{ij} componente dell'operatore di Kroneker
ε energia caratteristica della molecola nel potenziale di Lennard-Jones
ε_λ energia trasferita per vortice turbolento
ζ_i mobilità ionica
η viscosità apparente
κ viscosità dilatazionale o seconda viscosità
Λ costante di Lorentz (valore dipendente dal metallo entro limiti ristretti)
Λ_e conduttanza equivalente dell'elettrolita
λ libero cammino medio delle molecole
λ scala della turbolenza
λ_+,λ_- conduttanza equivalente del catione e dell'anione costituenti l'elettrolita
μ viscosità dinamica del fluido
ν frequenza di vibrazione
ν_i coefficiente stechiometrico della specie *i*-esima
ξ parametro d'impaccamento, v. equazione [82]
Φ energia potenziale per unità di massa
ϕ frazione volumetrica di solido in una sospensione
φ potenziale intermolecolare
$\boldsymbol{\pi}$ tensore degli sforzi molecolari
π_{ij} componente del tensore degli sforzi molecolari
ϱ densità massica
σ diametro collisionale della molecola nel potenziale di Lennard-Jones
σ_e conducibilità elettrica
σ_{SB} costante di Stefan-Boltzmann, 5,67 10^{-8} $W/m^2 \cdot K^4$
τ tempo di rilassamento del sistema
$\boldsymbol{\tau}$ tensore degli sforzi viscosi
τ_{ij} componente del tensore degli sforzi viscosi
υ viscosità cinematica del fluido
Ψ_B parametro di associazione del solvente, v. equazione [83]
Ψ_{ij} parametri delle regole di miscelazione
Ω_k integrale collisionale per la grandezza *k*-esima
ω_i frazione massica della specie *i*-esima

Apici e soprassegni

° valore di riferimento
t vettore o matrice trasposta
(t) grandezza turbolenta
∞ valore imperturbato
' grandezza fluttuante
- grandezza media
* condizioni di equilibrio
eff valore efficace

PEDICI

G fase gassosa
L fase liquida
i specie i-esima
W valore riferito alla parete

NUMERI ADIMENSIONALI

$Bi = \frac{hs}{k_T}$ numero di Biot

$Da = \frac{M_i R_i L^2}{\varrho D_{i,m}}$ numero di Damkholer

$Fr = \frac{u^2}{gL}$ numero di Froude

$Gr = \frac{\varrho^2 \beta_T g \Delta T L^3}{\mu^2}$ numero di Grashof

$Nu = \frac{hL}{k_T}$ numero di Nusselt

$Pe_m = \frac{uL}{D_{i,m}} = Re \cdot Sc$ numero di Péclet materiale

$Pe_T = \frac{uL}{\alpha} = Re \cdot Pr$ numero di Péclet termico

$Pr = \frac{\mu C_P}{k_T}$ numero di Prandtl

$Re = \frac{\varrho u L}{\mu}$ numero di Reynolds

$Sc = \frac{\mu}{\varrho D_{i,m}}$ numero di Schmidt

$Sh = \frac{k_c L}{D_{i,m}}$ numero di Sherwood

MAURIZIO MASI

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica ‘Giulio Natta’
Politecnico di Milano
Milano, Italia

4.3

Reologia

4.3.1 Introduzione

La reologia è una delle poche branche della scienza alla quale si possa attribuire una ben precisa data di nascita, il 29 aprile 1929, giorno in cui, a Columbus in Ohio, fu fondata la Società di Reologia, per iniziativa di un gruppo di scienziati che annoverava nomi come quelli di Eugene C. Bingham, Wolfgang Ostwald, Ludwig Prandtl e Markus Reiner. Fu proprio in quell'occasione che Bingham e Reiner coniarono la parola reologia, dal verbo greco $\varrho\varepsilon\omega$, scorrere, per descrivere la scienza che studia il flusso e la deformazione dei corpi. La celebre frase $\pi\alpha\nu\tau\alpha\ \varrho\varepsilon\iota$ di Eraclito di Efeso fu allora scelta come motto della Società di Reologia, mentre la clessidra fu eletta a suo simbolo.

Secondo la reologia tutti i corpi reali possiedono proprietà che sono intermedie tra due comportamenti ideali estremi, da una parte quello del solido perfettamente elastico e dall'altra quello del fluido perfettamente viscoso. Robert Hooke nel 1678 formulò la legge (*ut tensio sic vis*) secondo cui in un corpo elastico la deformazione (*strain*) γ è proporzionale allo sforzo (*stress*) σ impartito (Hooke, 1931)

[1] $$\sigma=G\gamma$$

La legge di Hooke definisce il comportamento del corpo elastico ideale. La costante di proporzionalità G è solitamente detta *modulo elastico del materiale*. Poiché γ è una grandezza adimensionale, σ e G hanno entrambe la dimensione di una forza su una unità di superficie e in unità del Sistema Internazionale si esprimono in Pa.

All'estremo opposto di comportamento cadono i fluidi perfettamente viscosi. L'applicazione di una sollecitazione su un fluido viscoso produce generalmente un moto che si mantiene finché la sollecitazione non viene rimossa. Si considerino dunque due superfici parallele, ciascuna di area A, poste a una piccola distanza d, tra le quali è interposto un fluido, così come mostrato in **fig. 1**. Si eserciti sulla superficie superiore una forza di taglio per unità di superficie $\sigma=F/A$, che le permetta di muoversi con velocità costante U. Se la seconda superficie è ferma, passando dalla prima alla seconda superficie la velocità varia da U a zero. Isaac Newton nel 1687 stabilì che esiste una relazione di proporzionalità tra σ, che viene detto sforzo di taglio, e il gradiente di velocità U/d (Newton, 1999). Quest'ultimo viene poi solitamente indicato con $\dot{\gamma}$ ed è anche detto *velocità di deformazione di taglio*. La relazione

[2] $$\sigma=\eta\dot{\gamma}$$

è l'equazione che caratterizza i fluidi newtoniani e la costante di proporzionalità η è solitamente detta *viscosità*, termine a cui viene talvolta aggiunto l'aggettivo *dinamica*, per distinguerla dalla *viscosità cinematica* ν, che è definita dal rapporto η/ϱ, dove ϱ è la densità del fluido. Poiché $\dot{\gamma}$ in unità del Sistema Internazionale è espresso in s^{-1}, η è espressa in Pa·s e ν in m^2s^{-1}.

Le equazioni lineari [1] e [2], risultato della modellizzazione matematica di casi ideali estremi, descrivono relazioni sforzo/deformazione/tempo e costituiscono esempi di equazioni costitutive. Per molto tempo furono considerate leggi universali, ma già nel 19° secolo si registrarono risultati sperimentali che se ne discostavano.

La meccanica dei fluidi newtoniani, così come la teoria classica dei corpi elastici, non è solitamente considerata parte del campo di studio specifico della reologia, che si occupa infatti del comportamento dei corpi viscoelastici, le cui caratteristiche sono intermedie rispetto ai due casi ideali estremi sopra descritti.

Parlare di viscoelasticità però non significa necessariamente rimuovere l'ipotesi di linearità che caratterizza le leggi stabilite nelle equazioni [1] e [2]. L'equazione:

[3] $$\sigma=G\gamma+\eta\dot{\gamma}$$

è un'equazione lineare costitutiva di un corpo in cui convivono caratteristiche elastiche e viscose.

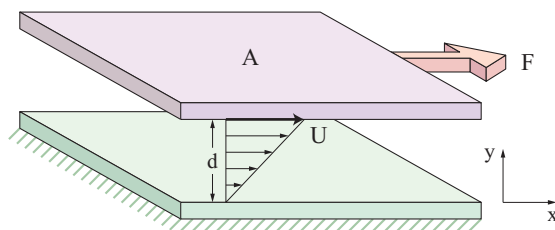



fig. 1. Campo di velocità per fluido viscoso tra due superfici parallele (velocità relativa U).

I modelli lineari sono in grado di descrivere svariati tipi di comportamento reologico e sono quindi di grandissima utilità (v. oltre). Essi però solitamente possono essere considerati validi solo per variazioni limitate di γ e $\dot{\gamma}$, in un regime che viene appunto detto lineare, e in generale G ed η sono funzioni di γ e $\dot{\gamma}$.

Il concetto di viscoelasticità introduce una certa ambiguità rispetto alle classificazioni più elementari di cui ci si serve per definire lo stato dei corpi, e la distinzione tra solido e liquido non appare più così chiara se è vero che il medesimo corpo può manifestare carattere prevalentemente solido oppure liquido a seconda dello stato di sollecitazione a cui è sottoposto. La questione può essere considerata da un altro punto di vista. Reiner introdusse nel 1964 una grandezza adimensionale chiamata numero di Deborah:

[4] $$De=\tau/T$$

definita come il rapporto tra un tempo caratteristico τ del materiale e un tempo caratteristico T dell'osservazione, stabilendo che a numeri di Deborah elevati corrisponde un comportamento di tipo solido e a numeri di Deborah bassi uno di tipo liquido. Un materiale quindi può comportarsi come un solido perché ha un tempo caratteristico molto alto, oppure perché il processo usato per indagarne le proprietà è molto rapido. Viceversa un materiale manifesta capacità di fluire se il suo tempo caratteristico è basso, oppure se il tempo di osservazione è abbastanza alto. I fusi polimerici, per esempio, hanno tempi di rilassamento piuttosto lunghi, nell'ordine di 1-100 s, e molto spesso, in problemi di interesse pratico, possono essere studiati come corpi elastici. Molti materiali hanno tempi caratteristici nell'ordine di 1 s e quindi appaiono, nella nostra esperienza comune, come viscoelastici.

Il numero di Deborah deve la sua denominazione al fatto che alla profetessa Deborah, nella Bibbia, sono attribuite le parole: «[…] e le montagne fluirono di fronte al Dio». Parafrasando tale espressione si può supporre che, avendo a disposizione un tempo sufficientemente lungo, si osserverebbe che perfino le montagne fluiscono. È stato peraltro rimarcato che lo spessore delle vetrate delle chiese gotiche, che hanno circa mille anni, è leggermente superiore nella parte bassa, a dimostrazione del fatto che in questo lasso di tempo vi è stato un flusso del vetro dall'alto verso il basso, sotto l'effetto della gravità.

In generale per poter descrivere in modo adeguato lo stato di sollecitazione di un corpo è opportuno introdurre il cosiddetto *tensore degli sforzi*. Se si considera un cubetto elementare di volume unitario, e prendendo gli assi x, y e z paralleli agli spigoli del cubetto, il tensore degli sforzi è definito come:

[5] $$\sigma_{ij}=\begin{vmatrix}\sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz}\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz}\\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz}\end{vmatrix}$$

Le componenti che agiscono in direzione normale alle facce del cubetto hanno primo e secondo indice uguali, mentre le componenti tangenziali hanno i due indici diversi. Il primo indice si riferisce alla direzione della normale al piano su cui agisce lo sforzo, e il secondo alla direzione dello sforzo. Analogamente si descrive lo stato di deformazione mediante ε_{ij}, che rappresenta le variazioni relative di dimensioni del cubetto in rapporto alle sue dimensioni iniziali. Si definisce poi allo stesso modo il tensore delle velocità di deformazione v_{ij}. L'utilità di questo tipo di notazione può essere immediatamente evidenziata osservando che il flusso di taglio di cui ci si è serviti per illustrare il postulato di Newton (v. ancora fig. 1) possa essere convenientemente descritto nel seguente modo:

[6] $$v_{xx}=\dot{\gamma}, \quad v_{yy}=v_{zz}=0$$

Nel caso di un fluido newtoniano sottoposto al flusso descritto dalla [6] la distribuzione degli stress è

[7] $$\sigma_{yx}=\eta\dot{\gamma}, \quad \sigma_{xz}=\sigma_{yz}=0,$$
$$\sigma_{xx}-\sigma_{yy}=0, \quad \sigma_{yy}-\sigma_{zz}=0$$

4.3.2 Viscosità

Il concetto di viscosità è stato introdotto in precedenza e la [2] può essere mantenuta come sua definizione. Tuttavia soltanto per i fluidi newtoniani la viscosità è costante al variare della velocità di deformazione di taglio $\dot{\gamma}$ applicata. La **tab. 1** riporta l'ordine di grandezza delle viscosità di una serie di materiali di uso comune. In genere la viscosità dei materiali reali dipende non solo da $\dot{\gamma}$, ma anche dalla temperatura T e dalla pressione p, e può dipendere dalla storia di deformazione a cui è stato sottoposto il materiale. Per tutti i liquidi la viscosità diminuisce al crescere della temperatura e al diminuire della pressione. Tale dipendenza, ai bassi sforzi di taglio (*shear*), è ben descritta dall'espressione empirica

[8] $$\eta_0=K_1e^{-bT}e^{ap}$$

Tipici valori di b vanno da 0,03 K^{-1} per le poliolefine a 0,1 K^{-1} per il polistirene, mentre a=1-4 $kbar^{-1}$ per i medesimi materiali.

La correlazione viscosità/temperatura nei fluidi non newtoniani è spesso più complessa. Nelle misure reologiche è quindi fondamentale controllare la temperatura, tenendo anche conto del fatto che una sollecitazione all'interno di un materiale può generare un suo riscaldamento. Meno significativo, e perlopiù trascurato, è l'effetto della pressione.

Una parte molto rilevante della reologia è lo studio delle variazioni di viscosità dei fluidi in funzione di $\dot{\gamma}$. Il problema è importante dal punto di vista pratico, perché, come riportato in

tab. 1. Viscosità di alcuni materiali di uso comune a temperatura ambiente

Materiale	Viscosità approssimativa (Pa·s)
Vetro	10^{40}
Vetro fuso (500 °C)	10^{12}
Bitume	10^{8}
Polimeri fusi	10^{3}
Sciroppo di canna	10^{2}
Miele liquido	10^{1}
Glicerolo	10^{0}
Olio d'oliva	10^{-1}
Acqua	10^{-3}
Aria	10^{-5}

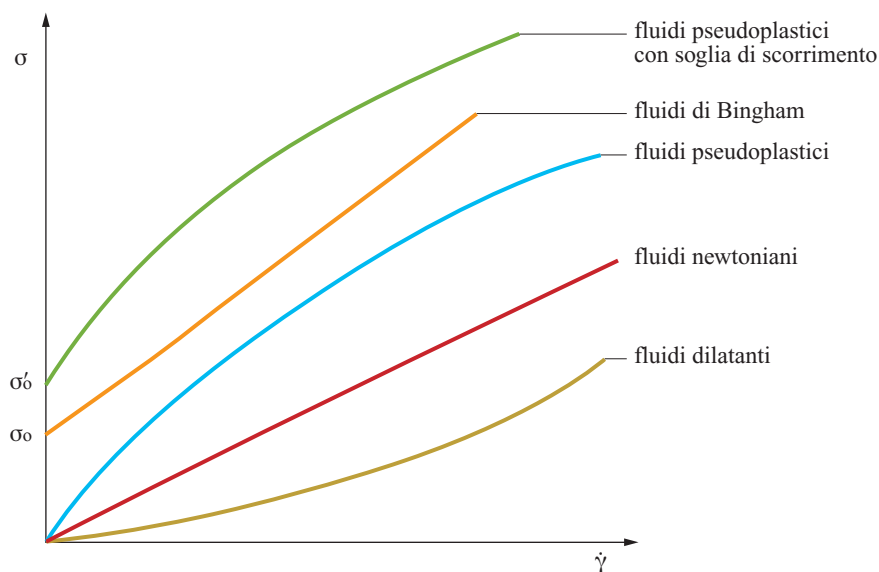
tab. 2. Tipiche velocità di deformazione di alcuni processi

Processo	Velocità di deformazione (s^{-1})	Applicazione
Sedimentazione di polveri fini in un liquido sospendente	10^{-6}-10^{-4}	Farmaci, pitture
Livellamento dovuto a tensione superficiale	10^{-2}-10^{-1}	Pitture, inchiostri
Drenaggio sotto l'azione della gravità	10^{-1}-10^{1}	Pitture e coating
Estrusione	10^{0}-10^{2}	Polimeri
Masticazione	10^{1}-10^{2}	Alimentari
Rivestimento per immersione	10^{1}-10^{2}	Pitture, smalti, dolci
Miscelazione e agitazione	10^{1}-10^{3}	Manifattura di materiali liquidi
Flusso in un tubo	10^{0}-10^{3}	Pompaggio, flusso del sangue nelle vene
Spruzzatura	10^{3}-10^{4}	Atomizzazione, spray-drying
Spazzolatura	10^{3}-10^{4}	Pitture
Sfregamento	10^{3}-10^{4}	Applicazione di creme sulla pelle
Macinazione di pigmenti in un fluido di base	10^{3}-10^{5}	Pitture, inchiostri
Coating ad alta velocità	10^{5}-10^{6}	Cartotecnica
Lubrificazione	10^{3}-10^{7}	Motori

tab. 2, a diversi processi tecnologici possono corrispondere valori di velocità di deformazione molto differenti. A un medesimo materiale possono essere richiesti comportamenti reologici diversi a seconda del campo di $\dot{\gamma}$ a cui è sottoposto. Per esempio, affinché una pittura non coli una volta applicata in parete, è necessario che essa abbia viscosità sufficientemente alte a valori di $\dot{\gamma}$ bassi (10^{-2}-10^{-1} s^{-1}); nel contempo per permetterne un'applicazione agevole è necessario che le viscosità siano abbastanza basse quando $\dot{\gamma}$ assume valori intorno a 10^{1}-10^{2} s^{-1}.

La **fig. 2** offre una rappresentazione dei comportamenti più tipici dei fluidi, sotto forma di grafici σ-$\dot{\gamma}$. La viscosità è data dalla pendenza di queste curve ($\eta=d\sigma/d\dot{\gamma}$). Un fluido newtoniano è rappresentato da una retta passante per l'origine; a una sollecitazione nulla corrisponde un valore nullo di velocità. Un secondo tipo di fluidi è quello la cui viscosità è costante, ma che ha bisogno di una sollecitazione minima σ_0 per poter cominciare a scorrere. Questi sono i cosiddetti fluidi di Bingham, rappresentati nella fig. 2 da una retta che non passa per l'origine e che intercetta l'asse y in corrispondenza del valore σ_0, detto soglia di scorrimento. In fig. 2 sono rappresentate anche curve tipiche di fluidi pseudoplastici, la cui viscosità diminuisce, al crescere dell'intensità dello sforzo, e di quelli dilatanti,

σ
σ'₀
σ₀
γ̇
fluidi pseudoplastici con soglia di scorrimento
fluidi di Bingham
fluidi pseudoplastici
fluidi newtoniani
fluidi dilatanti

fig. 2. Andamento della sollecitazione di taglio σ in funzione della velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ per diversi tipi di fluido.

la cui viscosità viceversa aumenta. Un'ultima classe di comportamento mostrata in fig. 2 è quella dei fluidi pseudoplastici che presentano soglia di scorrimento e che in un grafico σ-$\dot{\gamma}$ sono rappresentati da una curva a pendenza decrescente che intercetta l'asse y in corrispondenza di un valore σ'_0.

La maggior parte dei fluidi di interesse pratico, a cui la reologia ha dedicato attenzioni particolari, è di tipo pseudoplastico. Il possibile comportamento di un fluido pseudoplastico è mostrato in **fig. 3**, in cui i medesimi dati sperimentali sono rappresentati in tre diverse modalità: come grafico della viscosità η in funzione dello sforzo di taglio σ (fig. 3 A); come grafico di σ in funzione della velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ (fig. 3 B); come grafico di η in funzione di $\dot{\gamma}$ (fig. 3 C). Si noti come il grafico di $\eta(\sigma)$ mostri l'esistenza di due zone piatte (plateau) ai bassi e agli alti valori di σ dove la viscosità varia molto poco, solitamente denominate rispettivamente *prima regione newtoniana* e *seconda regione newtoniana*; la variazione di η a valori intermedi di σ è invece molto più rapida. Il valore della viscosità nella prima regione newtoniana viene spesso detto *viscosità a sollecitazione nulla* e indicato con η_0 mentre il valore nella seconda regione newtoniana viene detto *viscosità a sollecitazione infinita*; si tratta ovviamente di estrapolazioni, poiché nessun metodo consente di eseguire misure a sollecitazioni nulle o infinite. Si noti anche che dalla rappresentazione di fig. 3 parrebbe che il fluido non possieda una soglia di scorrimento. Tuttavia se le misure fossero state eseguite in un campo di $\dot{\gamma}$ compreso tra 10^{-1} e 10^4 s^{-1}, la conclusione sarebbe stata diversa, come si può osservare dal grafico $\sigma(\dot{\gamma})$, in cui la porzione di curva tratteggiata rappresenta proprio un comportamento del tipo corpo di Bingham ideale. D'altra parte i fluidi di Bingham secondo la definizione hanno viscosità infinita ai bassi shear e quindi non presentano alcun plateau newtoniano. Il concetto di soglia di scorrimento ha una certa importanza pratica, ma le recenti generazioni di reometri, in grado di eseguire misure a sollecitazioni bassissime, ne mettono in dubbio la veridicità (Barnes e Walters, 1985). È stato sperimentalmente dimostrato che in realtà i materiali di Bingham esibiscono variazioni di viscosità enormi (anche di sei ordini di grandezza) per variazioni piuttosto piccole di sollecitazione, e viscosità finite ma molto alte in corrispondenza di basse sollecitazioni.

fig. 3. Comportamento di un fluido pseudoplastico rappresentato in tre modi diversi: A, come grafico della viscosità η in funzione della sollecitazione di taglio σ; B, come grafico di σ in funzione della velocità di deformazione $\dot{\gamma}$, dove la curva tratteggiata rappresenta il comportamento di Bingham ideale; C, come grafico di η in funzione di $\dot{\gamma}$ (Barnes *et al.*, 1989).

Sono state suggerite svariate equazioni per poter descrivere la forma generale delle curve $\eta(\dot{\gamma})$. Solitamente tali equazioni contengono almeno quattro parametri, a cui si è cercato di dare giustificazioni microstrutturali, ma che hanno sostanzialmente motivazioni di carattere empirico. La più nota è probabilmente l'equazione di Cross (1965)

$$\text{[9]} \qquad \frac{\eta-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty}=\frac{1}{\left[1+\left(K\dot{\gamma}\right)^m\right]}$$

dove η_0 e η_∞ sono i valori asintotici della viscosità che abbiamo introdotto poco sopra, K e m sono due parametri, il primo con le dimensioni di un tempo e l'altro adimensionale. Sono state proposte alcune alternative all'equazione di Cross, tra cui deve essere citata quella di Carreau (1972).

Esistono poi alcune utili approssimazioni del modello matematico di Cross, prima di tutto quella che si applica quando e $\eta \ll \eta_0$ e $\eta \ll \eta_\infty$, per cui la [9] si riduce a

$$\text{[10]} \qquad \eta=\frac{\eta_0}{\left(K\dot{\gamma}\right)^m}$$

che, ridefinendo i parametri, si può scrivere nella forma seguente

$$\text{[11]} \qquad \eta=K_1\dot{\gamma}^{n-1}$$

La [11] è una legge di potenza molto usata, che descrive piuttosto bene il comportamento di diverse soluzioni polimeriche. Peraltro, quando l'esponente $n=1$, la [11] modellizza un fluido newtoniano e quando $n>1$ è in grado di descrivere un sistema dilatante.

Quando $\eta \ll \eta_0$ l'equazione di Cross si può semplificare in

$$\text{[12]} \qquad \eta=\eta_\infty+K_1\dot{\gamma}^{n-1}$$

equazione nota anche sotto il nome di Sisko (1958) che, quando $n=0$, si riduce a

$$\text{[13]} \qquad \sigma=\sigma_0+\eta_p\dot{\gamma}$$

cioè al cosiddetto modello matematico di Bingham che descrive i fluidi omonimi, in cui σ_0 è la soglia di scorrimento già introdotta e η_p è la viscosità plastica, entrambe costanti.

In generale le equazioni riportate descrivono il comportamento di diversi sistemi, ma di solito soltanto in campi di variazione di $\dot{\gamma}$ limitati.

I fluidi dilatanti sono molto più rari di quelli pseudoplastici. Effetti dilatanti sono solitamente dovuti a fenomeni di organizzazione di strutture all'interno del fluido ad alte velocità

di deformazione. Come detto sopra, le curve di flusso di fluidi dilatanti possono essere descritte da leggi di potenza.

È molto comune che il comportamento reologico di un fluido presenti degli effetti di dipendenza dal tempo. Applicando una sollecitazione costante, è possibile che la viscosità aumenti con il tempo, e si parla di fluidi reopettici, oppure diminuisca, e in tal caso si parla di fluidi tissotropici, che sono più comuni. È spesso difficile discriminare per via pratica i fluidi tissotropici da quelli pseudoplastici, poiché spesso nelle misure gli effetti del tempo e quelli della velocità di deformazione si sovrappongono e si confondono. Molti corpi inoltre sono contemporaneamente tissotropici e pseudoplastici. Un modo piuttosto utile per caratterizzare dei fluidi tissotropici è quello di riportare la curva di viscosità/tempo in due fasi, prima sotto l'azione di una sollecitazione costante e poi a sollecitazione nulla. Quando viene applicata la sollecitazione, la viscosità dapprima cresce in maniera improvvisa, per poi diminuire e gradualmente raggiungere un valore costante. Quando la sollecitazione cessa, la viscosità ha un brusco aumento quasi istantaneo, e poi continua a crescere più lentamente, tendendo in maniera asintotica al suo valore originario.

Comportamenti tissotropici e reopettici derivano dal fatto che una sollecitazione può provocare delle modificazioni irreversibili nel materiale (come per esempio reticolazioni, formazione di coaguli, degradazioni e instabilità meccanica) oppure reversibili (rottura e nuova formazione di aggregati colloidali, o di reticoli polimerici). I modelli che sono stati proposti per descrivere il comportamento dei sistemi reopettici e tissotropici sono molto meno soddisfacenti rispetto a quelli che sono stati proposti per descrivere la pseudoplasticità (Barnes, 1997).

4.3.3 Sforzi normali, viscosità elongazionale

In fluidi non newtoniani gli sforzi di taglio possono generare anche componenti non isotropi di sforzi normali. Ciò significa, riferendosi al tensore degli sforzi definito nella [5], che le componenti normali σ_{xx}, σ_{yy}, σ_{zz} non sono nulle. L'insorgere di sforzi normali ha alcune conseguenze facilmente osservabili, alcune delle quali abbastanza clamorose. La più nota è sicuramente il fenomeno noto come *effetto Weissenberg*: un fluido newtoniano miscelato in un recipiente cilindrico mediante un'asta cilindrica verticale rotante viene spinto dalla forza centrifuga verso le pareti del recipiente, e la sua superficie libera assume un profilo parabolico con il minimo in corrispondenza dell'asta, mentre, al contrario, un liquido viscoelastico tende a salire lungo l'asta.

La distribuzione degli sforzi in un fluido non newtoniano si può convenientemente descrivere nel modo seguente

$$[14] \quad \begin{aligned} &\sigma=\sigma_{yx}=\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}, \quad \sigma_{xz}=\sigma_{yz}=0, \\ &\sigma_{xx}-\sigma_{yy}=N_1(\dot{\gamma}), \quad \sigma_{yy}-\sigma_{zz}=N_2(\dot{\gamma}) \end{aligned}$$

Le grandezze σ, N_1 e N_2 vengono talvolta dette funzioni viscosimetriche; N_1 e N_2 sono abitualmente chiamate, rispettivamente, prima e seconda differenza degli sforzi normali. Spesso a N_1 si può dare una forma tipo legge di potenza

$$[15] \quad N_1=A\dot{\gamma}^m$$

È abbastanza comune che la prima differenza degli sforzi normali, N_1, abbia un valore superiore alla stessa sollecitazione σ. Il rapporto tra N_1 e σ può essere considerato una misura dell'elasticità del fluido. Viceversa la seconda differenza, N_2, è generalmente piccola, confrontata con N_1, ed esiste una particolare classe di fluidi, i cosiddetti fluidi di Boger, per i quali $N_2=0$. I fluidi di Boger sono per lo più costituiti da soluzioni molto diluite (≈0,1%) di un polimero ad alto peso molecolare in un solvente molto viscoso.

In molte operazioni di lavorazione dei materiali polimerici esiste una significativa componente di flusso elongazionale. Per esempio nella filatura viene esercitato un allungamento nella direzione della fibra, e nell'operazione di *film blowing* si verifica un allungamento nella direzione della macchina e in quella tangenziale alla bolla. Al flusso elongazionale è stata dedicata poca attenzione almeno fino alla metà degli anni Sessanta, poi la sua importanza è venuta alla luce, e soprattutto sono diventate evidenti le enormi differenze di comportamento che potevano esistere tra fluidi newtoniani e fluidi elastici non newtoniani.

Prendendo un polimero fuso di lunghezza L, vincolato a un estremo e sottoposto a trazione nella direzione x, si produce una velocità nulla in corrispondenza del vincolo, e pari a $\dot{\varepsilon}$ all'estremità presso la quale è applicata la forza. Nelle posizioni intermedie, tra 0 e L, è

$$[16] \quad v_x=\frac{\dot{\varepsilon}}{L}x$$

Nelle direzioni perpendicolari, invece, se il fluido è incomprimibile e il coefficiente di Poisson è pari a 1/2, si ha:

$$[17] \quad v_y=-\dot{\varepsilon}\,y/2; \quad v_z=-\dot{\varepsilon}\,z/2$$

La distribuzione delle sollecitazioni corrispondente è

$$[18] \quad \begin{aligned} &\sigma_{xx}-\sigma_{yy}=\sigma_{xx}-\sigma_{zz}=\dot{\varepsilon}\eta_E(\dot{\varepsilon}) \\ &\sigma_{xy}=\sigma_{xz}=\sigma_{yz}=0 \end{aligned}$$

dove η_E rappresenta la viscosità estensionale uniassiale. In generale η_E dipende dalla velocità di deformazione uniassiale $\dot{\varepsilon}$, come accade per la viscosità di taglio, ma il tipo di dipendenza funzionale è solitamente diverso per le due. È abbastanza comune che un polimero, la cui viscosità di taglio diminuisce al crescere di $\dot{\gamma}$, mostri una viscosità estensionale che cresce al crescere di $\dot{\varepsilon}$.

Per i fluidi newtoniani Frederick Thomas Trouton nel 1906 ricavò

$$[19] \quad \eta_E=3\eta$$

Per il rapporto di Trouton, definito come

$$[20] \quad Tr=\frac{\eta_E(\dot{\varepsilon})}{\eta(\dot{\gamma})}$$

fu proposta da Jones *et al.* (1987) l'equazione

$$[21] \quad Tr(\dot{\varepsilon})=\frac{\eta_E(\dot{\varepsilon})}{\eta\left(\sqrt{3}\dot{\varepsilon}\right)}$$

La viscosità di taglio è valutata a una velocità di deformazione di taglio numericamente pari a $\sqrt{3}\dot{\varepsilon}$.

4.3.4 Reometria

Diversi metodi sono stati concepiti per la misura della viscosità, ed esiste un gran numero di strumenti commerciali, in grado di coprire ampi campi di valori e gradienti di viscosità. Ci sono dei criteri che devono essere presi in considerazione

quando si sceglie un viscosimetro e riguardano una serie di proprietà del materiale da analizzare, come la sua natura fisica, l'ordine di grandezza della sua viscosità, la sua elasticità, la dipendenza della sua viscosità dalla temperatura, solo per citarne alcune.

I primi viscosimetri solitamente erano in grado di fornire misure per un solo valore della velocità di deformazione. Oggi alcuni di quei viscosimetri sopravvivono come strumenti di controllo qualità a livello industriale, ma evidentemente, sulla base di quanto discusso finora, misure effettuate in singoli punti forniscono una descrizione molto parziale, e talvolta fuorviante, del comportamento del materiale. In generale i viscosimetri possono essere classificati in tre tipi diversi: a capillare, rotazionali e a corpo mobile.

I *viscosimetri a capillare* sono quelli di concezione più antica, ancora oggi molto diffusi: in essi il fluido viene in qualche modo forzato a scorrere in un tubo capillare, e la viscosità viene determinata misurando la portata di efflusso. L'equazione che viene utilizzata è quella di Hagen-Poiseuille (valida nell'ipotesi di flusso stazionario, laminare e isotermo)

$$[22] \qquad \eta = \frac{\pi r^4 t \Delta p}{8V}$$

dove r è il raggio del capillare, Δp è la caduta di pressione nel capillare, V il volume di liquido che fluisce nel capillare durante l'intervallo di tempo t. I viscosimetri a capillare sono particolarmente utili per misurare in maniera precisa la viscosità di fluidi, fino a 20 Pa·s. Le velocità di deformazione di taglio che si ottengono in uno strumento del genere possono essere molto diverse, a seconda del fluido. Per un fluido newtoniano, $\dot{\gamma}$ varia da un valore alla parete $\dot{\gamma}_w$, pari a

$$[23] \qquad \dot{\gamma}_w = \frac{4Q\pi}{r^3}$$

dove Q è il flusso volumetrico, a un valore nullo al centro del tubo.

La sollecitazione alla parete σ_w è

$$[24] \qquad \sigma_w = \frac{r\Delta p}{2L}$$

Nel caso di un fluido non newtoniano invece si ricava la seguente espressione

$$[25] \qquad \dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi r^3}\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}\frac{d\ln Q}{d\ln \sigma_w}\right)$$

mentre la sollecitazione alla parete σ_w non varia rispetto al valore dato nella [24]. Il termine tra parentesi nella [25] si chiama correzione di Rabinowitsch. Quindi finalmente si ricava

$$[26] \qquad \eta(\dot{\gamma}_w) = \frac{\sigma_w}{\dot{\gamma}_w} = \frac{\pi a^4 (\Delta p / L)}{8Q\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}\frac{d\ln Q}{d\ln \sigma_w}\right)}$$

Poiché abitualmente la caduta di pressione è misurata tra un serbatoio a monte del capillare e l'atmosfera a valle, è necessario tenere conto anche della perdita di pressione connessa con l'ingresso al capillare e con l'uscita all'atmosfera. Mentre la seconda è generalmente trascurabile, la prima è spesso importante e deve essere opportunamente presa in considerazione.

Esistono diversi tipi di strumenti basati sulla viscosimetria a capillare. Ci sono per esempio i viscosimetri a capillare di vetro, dei quali sono stati sviluppati diversi modelli in cui il fluido scorre spinto dal carico idrostatico, e che permettono di misurare direttamente la viscosità cinematica di fluidi newtoniani di viscosità non eccessivamente elevata. In alcuni modelli si può applicare una pressione esterna in modo da studiare anche il comportamento non newtoniano. In generale comunque i viscosimetri a capillare di vetro possono produrre solo basse velocità di taglio. Ci sono poi i cosiddetti viscosimetri a orifizio, molto semplici, solitamente usati solo in sede di controllo nella produzione di pitture, inchiostri, adesivi e oli lubrificanti, e che consistono in un recipiente sul cui fondo è stato aperto un foro capillare: in questo caso si misura il tempo di svuotamento del recipiente, ma ovviamente il carico idrostatico non è costante nel tempo e si verificano significativi effetti cinetici. Inoltre il flusso non soddisfa l'equazione di Hagen-Poiseuille ed è anzi piuttosto complesso, e non è legato in maniera semplice e diretta alla viscosità. Questo tipo di misura si limita a fornire dei confronti tra diversi fluidi, e non è in grado in realtà di esprimere un valore quantitativo per la viscosità. Ci sono infine i cosiddetti viscosimetri a estrusione, usati soprattutto per i fusi polimerici. Essi sono costituiti da un serbatoio connesso a un tubo capillare: il fluido viene forzato a uscire mediante un pistone al quale viene applicata una forza costante.

I *viscosimetri rotazionali* sono generalmente costituiti da due porzioni separate tra loro dal fluido che deve essere analizzato. Le due parti possono essere due cilindri concentrici, due piatti, un cono e un piatto, oppure una girante all'interno di un cilindro. La rotazione relativa delle due parti produce un'azione di taglio; il momento torcente richiesto per produrre una certa velocità angolare, oppure la velocità angolare necessaria a fornire una certo momento torcente, sono correlati al valore assunto dalla viscosità. In generale i viscosimetri rotazionali sono più versatili di quelli a capillare, permettono di eseguire misure per ampie varietà di fluidi, di viscosità anche molto diverse, in un ampio campo di gradienti di velocità, e quindi sono strumenti ottimali per studiare la non newtonianità dei corpi e l'esistenza di eventuali tissotropicità o effetti reopettici.

Il tipo più diffuso di viscosimetro rotazionale è quello a cilindri concentrici. Se la distanza tra i due cilindri è sufficientemente piccola, e i due cilindri sono in moto relativo, il fluido compreso tra di essi è sottoposto a una velocità di taglio costante. In particolare, indicando con r_0 e r_1 i raggi del cilindro esterno e interno rispettivamente, e con Ω_1 la velocità angolare del cilindro interno (quello esterno è fermo), la velocità di taglio $\dot{\gamma}$ è data da

$$[27] \qquad \dot{\gamma} = \frac{r_0 \Omega_1}{r_0 - r_1}$$

La sollecitazione invece è

$$[28] \qquad \sigma = \frac{C}{2\pi r_0^2 L}$$

dove C è il valore della coppia esercitata e L è l'altezza del fluido tra i due cilindri. Dalla [27] e dalla [28] si deduce l'espressione per la viscosità

$$[29] \qquad \eta = \frac{C(r_0 - r_1)}{2\pi r_0^3 \Omega_1 L}$$

La [29] però vale solo quando la distanza è effettivamente molto piccola, cioè quando il rapporto $b=r_0/r_1$ è maggiore di 0,97, che è una condizione difficile da ottenere per problemi di allineamento. Alcuni viscosimetri usano quindi dei sistemi a cilindri concentrici con distanze maggiori, anche se in queste condizioni è più difficile ricavare l'equazione della

viscosità. Il problema fu risolto da Krieger e Maron (1954), i quali ipotizzarono che, nell'intervallo di misura, velocità e sollecitazione di taglio fossero correlate da una legge di potenza, tipo la [11], e derivarono l'espressione della velocità di taglio in corrispondenza del cilindro interno

[30] $$\dot{\gamma}=\frac{2\Omega_1}{n\left(1-b^{2/n}\right)}$$

La sollecitazione invece è

[31] $$\sigma=\frac{C}{2\pi r_1^2 L}$$

Il valore di n viene determinato riportando in un grafico logaritmico i valori sperimentali di C in funzione di Ω_1, e valutando la pendenza della curva in corrispondenza del valore di Ω_1 che si sta considerando.

La viscosità, misurata alla velocità di taglio del cilindro interno, è

[32] $$\eta=\frac{Cn\left(1-b^{2/n}\right)}{4\pi r_1^2 L\Omega_1}$$

Il limite inferiore di velocità realizzabile in un reometro a cilindri concentrici è legato al tipo di motore utilizzato. Il limite superiore è generalmente legato al tipo di fluido indagato. Un primo fattore da prendere in considerazione è quello del riscaldamento del campione dovuto ad attriti di tipo viscoso, che oltre un certo livello rendono non più affidabile la misura. Inoltre in certi casi si può verificare la rottura delle linee di flusso circonferenziali e la comparsa di vortici e turbolenze, ovvero di regimi di flusso che richiedono un'energia maggiore, e che quindi provocano aumenti della viscosità apparente.

Di grande importanza è anche la geometria piatto-cono: la velocità di taglio è praticamente la stessa in tutto il fluido, purché l'angolo θ_0 piatto e cono sia abbastanza piccolo, ed è data da

[33] $$\dot{\gamma}=\Omega_1/\theta_0$$

dove Ω_1 è la velocità di rotazione del piatto. Si noti che $\dot{\gamma}$ non dipende dalla proprietà del fluido. La sollecitazione sul fluido viene stimata misurando la coppia C esercitata sul cono ed è data da

[34] $$\sigma=\frac{3C}{\pi a^3}$$

dove a è il raggio del cono. La viscosità è quindi data da

[35] $$\eta=\frac{3C\theta_0}{2\pi a^3\Omega_1}$$

Rispetto alla geometria a cilindri concentrici, quella piatto-cono presenta diversi vantaggi: le dimensioni del campione sono minori, i dati sono più facili da convertire, la velocità di taglio è costante nel campione. Tuttavia esistono alcuni problemi pratici di cui tener conto, come la possibilità che il solvente evapori e la necessità di un accurato caricamento del campione, che deve essere tale da riempire completamente la geometria, ma senza ricoprirla.

Molto usata è anche la geometria a piatti paralleli, che presenta il vantaggio di poter variare liberamente la distanza h che separa i due piatti: questo è particolarmente importante nello studio di sospensioni al cui interno siano presenti particelle piuttosto grosse. La regola orientativa per poter ottenere misure riproducibili è che la distanza tra i piatti sia di un ordine di grandezza superiore rispetto alle dimensioni massime degli aggregati presenti nel sistema. Nella geometria a piatti paralleli però la velocità di taglio non è costante, ma cresce al crescere della distanza dal centro del piatto. La velocità massima quindi si ha in corrispondenza del bordo (per $r=a$) ed è pari a

[36] $$\dot{\gamma}_a=a\Omega_1/h$$

L'espressione che permette di stimare la viscosità è in questo caso più complessa ed è stata ricavata da Ken Walters (1975)

[37] $$\eta=\frac{3Ch}{2\pi a^4\left(1+\frac{1}{3}\frac{d\ln C}{d\ln\Omega_1}\right)}$$

4.3.5 Viscoelasticità lineare

La viscoelasticità, come accennato nell'introduzione, denota la coesistenza in un materiale di proprietà elastiche e viscose.

Particolare attenzione è stata dedicata allo studio della viscoelasticità lineare. Si tratta di un'approssimazione che vale per variazioni limitate di deformazioni e di gradiente di velocità, ma che possiede ciononostante una notevole importanza pratica e teorica. Innanzitutto essa consente di costruire modelli della struttura molecolare dei materiali a partire dalla loro risposta viscoelastica. In secondo luogo i parametri che caratterizzano il comportamento viscoelastico lineare e che vengono stimati mediante esperimenti appropriati si sono dimostrati di grande importanza pratica nel determinare le proprietà di molti prodotti industriali. Infine la teoria della viscoelasticità lineare costituisce la base per lo sviluppo dello studio del comportamento non lineare, che è argomento assai più complesso, soprattutto per quanto riguarda il formalismo matematico.

Il comportamento viscoelastico lineare è descritto da equazioni differenziali lineari, nelle quali i coefficienti delle derivate rispetto al tempo sono costanti. Questi rappresentano parametri materiali e corrispondono per esempio al coefficiente di viscosità o al modulo di elasticità, e non possono variare al variare del tipo o della velocità di sollecitazione. In termini generali quindi l'equazione differenziale che descrive il comportamento viscoelastico lineare può essere scritta in questo modo

[38] $$\left(1+\alpha_1\frac{\partial}{\partial t}+\alpha_2\frac{\partial^2}{\partial t^2}+\ldots+\alpha_n\frac{\partial^n}{\partial t^n}\right)\sigma= =\left(\beta_0+\beta_1\frac{\partial}{\partial t}+\beta_2\frac{\partial^2}{\partial t^2}+\ldots+\beta_m\frac{\partial^m}{\partial t^m}\right)\gamma$$

dove $n=m$, oppure $n=m-1$. È possibile estendere la [38] per descrivere regimi di sollecitazione più complessi e le variabili scalari σ e γ possono essere sostituite dalle loro generalizzazioni tensoriali.

Esistono casi particolari della [38] di grande importanza. Per esempio, se β_0 è l'unico parametro diverso da zero la [38] si riduce a

[39] $$\sigma=\beta_0\gamma$$

che coincide con l'equazione di Hooke e pertanto in questo caso β_0 corrisponde al modulo di elasticità. Se invece l'unico parametro diverso da zero è β_1, si ha

[40] $$\sigma=\beta_1\frac{d\gamma}{dt}$$

ovvero

[41] $$\sigma=\beta_1\dot{\gamma}$$

che rappresenta il flusso viscoso newtoniano e pertanto β_1 corrisponde al coefficiente di viscosità.

Se poi sia $\beta_0(=G)$ sia $\beta_1(=\eta)$ sono diversi da zero, mentre tutte le altre costanti sono uguali a zero, la [38] diventa

$$[42] \quad \sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$$

che è uno dei modelli matematici più semplici di viscoelasticità (equazione di Kelvin). Se viene applicata istantaneamente, a $t=0$, una sollecitazione $\bar{\sigma}$, successivamente mantenuta costante, secondo questo modello è

$$[43] \quad \gamma = (\bar{\sigma}/G)\left[1-\exp(-t/\tau_K)\right]$$

dove τ_K è una costante pari al rapporto η/G, che ha le dimensioni di un tempo e regola l'andamento della deformazione conseguente all'applicazione della sollecitazione $\bar{\sigma}$. Dalla [43] risulta che il valore a regime del gruppo adimensionale $\gamma G/\bar{\sigma}$ è 1; quindi γ a regime è uguale a $\bar{\sigma}/G$, che è anche il valore fornito dall'equazione di Hooke. La differenza tra i due modelli consiste nel fatto che, mentre il modello di Hooke prevede che il materiale raggiunga il valore finale della deformazione istantaneamente, nel modello di Kelvin si verifica un ritardo della deformazione. La costante di tempo τ_K viene quindi denominata *tempo di ritardo*.

Particolarmente utili nello studio della viscoelasticità lineare si sono rivelati i modelli meccanici, costituiti da un insieme di molle e smorzatori sistemati in serie o in parallelo, in modo che il sistema così costruito si comporti come un materiale reale. L'analogia tra modello meccanico e materiale reale consiste nel fatto che l'equazione differenziale che correla forza, elongazione e tempo per il modello è la stessa che correla sforzo, deformazione e tempo per il materiale. In questi modelli meccanici la deformazione elastica è rappresentata da una molla, cioè da un elemento la cui elongazione è proporzionale alla forza applicata, e il flusso newtoniano da uno smorzatore, cioè da un elemento in cui la velocità di elongazione è proporzionale alla forza applicata. Le relative equazioni reologiche per la molla e per lo smorzatore sono la [39], con $\beta_0=G$, e la [41], con $\beta_1=\eta$, rispettivamente. Il comportamento di materiali più complicati viene ottenuto connettendo gli elementi fondamentali in serie o in parallelo. Il modello di Kelvin si ricava mettendo una molla e uno smorzatore in parallelo (**fig. 4 A**). Se si prende di nuovo in considerazione l'andamento del modello di Kelvin esplicitato dalla [43], in termini di modello meccanico esso può essere così interpretato: in seguito all'applicazione della sollecitazione $\bar{\sigma}$, la molla tende a raggiungere la deformazione $\bar{\sigma}/G$, ma lo smorzatore ritarda tale crescita, tanto più quanto più elevata è la viscosità.

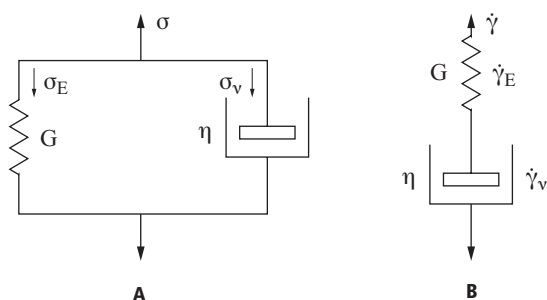



fig. 4. Modelli meccanici: A, modello di Kelvin; B, modello di Maxwell.

Un altro modello molto semplice è quello di Maxwell, che può essere schematizzato, come mostrato in **fig. 4 B**, da una molla e uno smorzatore in serie. Esso corrisponde ad assumere, nella [38], α_1 e β_1 come gli unici coefficienti diversi da zero, per cui si ottiene

$$[44] \quad \sigma + \tau_M\dot{\sigma} = \eta\dot{\gamma}$$

dove è stato posto $\alpha_1=\tau_M$ e $\beta_1=\eta$.

Applicando una deformazione $\bar{\gamma}$ al tempo $t=0$, e mantenendola successivamente costante, si ottiene, per $t>0$

$$[45] \quad \sigma = \eta\bar{\gamma}\left[1-\exp(-t/\tau_M)\right]$$

la quale esprime il fatto che, applicando una deformazione, la sollecitazione subisce un ritardo. La costante di tempo in questo caso è τ_M. Viceversa poi se, a $t=0$, si rimuove improvvisamente la deformazione che, per $t<0$, aveva avuto un valore costante $\bar{\gamma}$, si ha, per $t\geq 0$

$$[46] \quad \sigma = \eta\bar{\gamma}\exp(-t/\tau_M)$$

cioè la sollecitazione 'rilassa', in maniera esponenziale dal suo valore di equilibrio a zero, e la costante τ_M viene detta *tempo di rilassamento*.

Successivi e crescenti gradi di complessità possono essere ottenuti ponendo diversi da zero tre elementi della [38]. Per esempio, se sono α_1, β_1 e β_2 a essere diversi da zero, si ottiene il cosiddetto *modello di Jeffreys* che è espresso dalla equazione

$$[47] \quad \sigma + \tau_M\dot{\sigma} = \eta(\dot{\gamma} + \tau_J\ddot{\gamma})$$

in cui appaiono due costanti di tempo τ_M e τ_J. Esistono due diversi modelli meccanici il cui comportamento è identico a quello fornito dalla [47]: uno è un'estensione del modello di Kelvin e l'altro un'estensione del modello di Maxwell. Via via si possono costruire modelli più complessi, tra i quali particolarmente interessante è il modello di Burger, che coinvolge quattro elementi in due forme equivalenti, e la cui equazione è

$$[48] \quad \sigma + (\tau_3+\tau_4)\dot{\sigma} + (\tau_3\tau_4)\ddot{\sigma} = (\eta_3+\eta_4)\dot{\gamma} + (\tau_4\eta_3+\tau_3\eta_4)\ddot{\gamma}$$

È possibile concepire modelli più complicati di quelli illustrati fin qui, ma tutti possono essere ridotti a due forme canoniche, cioè il modello di Kelvin generalizzato e il modello di Maxwell generalizzato, illustrati in **fig. 5**. Alfrey (1945) ha mostrato come le due forme canoniche possano essere rese meccanicamente equivalenti mediante un'opportuna scelta dei parametri e come sia possibile ottenere un'unica equazione differenziale lineare per una, a scelta, delle due forme canoniche e viceversa. In altre parole il comportamento viscoelastico può essere rappresentato in tre modi equivalenti.

L'equazione che descrive il comportamento di un elemento di Maxwell generalizzato può essere determinata sfruttando il principio di sovrapposizione lineare. Un elemento di Maxwell semplice è descritto dall'equazione differenziale [44], ovvero dall'equazione

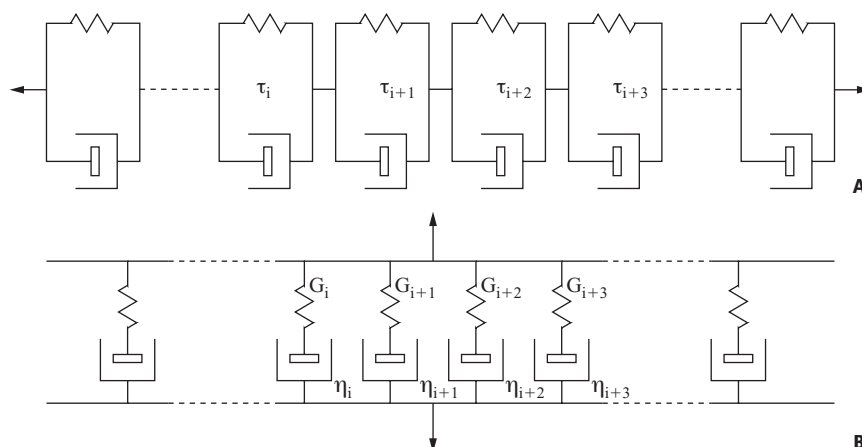
$$[49] \quad \sigma(t) = \frac{\eta}{\tau}\int_{-\infty}^{t}\exp\left[-(t-t')/\tau\right]\dot{\gamma}(t')\,dt'$$

Considerando n elementi e applicando il principio di sovrapposizione lineare si ha:

$$[50] \quad \sigma(t) = \sum\frac{\eta_i}{\tau_i}\int_{-\infty}^{t}\exp\left[-(t-t')/\tau_i\right]\dot{\gamma}(t')\,dt'$$

dove η_i e τ_i sono i parametri dell'i-esimo componente.

L'equazione [50] può essere estesa per comprendere una distribuzione continua di tempi di rilassamento

fig. 5. Modelli meccanici: A, modello di Kelvin generalizzato; B, modello di Maxwell generalizzato.

$$\sigma(t)=\int_0^{\infty}\frac{N(\tau)}{\tau}\int_{-\infty}^{t}\exp\left[-(t-t')/\tau\right]\dot{\gamma}(t')\,dt'\,d\tau \qquad [51]$$

Introducendo poi la funzione di rilassamento ϕ, definita da

$$\phi(t-t')=\int_0^{\infty}\frac{N(\tau)}{\tau}\exp\left[-(t-t')/\tau\right]d\tau \qquad [52]$$

la [51] diventa

$$\sigma(t)=\int_{-\infty}^{t}\phi(t-t')\dot{\gamma}(t')\,dt' \qquad [53]$$

Un metodo molto diffuso per caratterizzare la viscoelasticità dei materiali è quello di sottoporli a una sollecitazione di tipo oscillatorio di piccola ampiezza. Il grafico della sollecitazione in funzione del tempo può essere rappresentato sotto forma di una sinusoide, riportata in **fig. 6** come curva continua. L'ampiezza della deformazione è proporzionale a quella della sollecitazione, ma presenta un ritardo di un angolo di fase δ di valore compreso tra 0 e $\pi/2$, a seconda che il materiale sia elastico, viscoso o viscoelastico, ed è rappresentata in fig. 6 come una curva tratteggiata. Un materiale elastico ideale esibisce una deformazione istantanea; la molla che lo rappresenta è completamente e istantaneamente reversibile. Sforzo e deformazione sono in accordo di fase e l'angolo di fase δ è pari a zero. Con un materiale viscoso, o viscoelastico, la deformazione è invece ritardata e ha quindi un certo sfasamento nei confronti della sollecitazione. Il ritardo è tanto più elevato quanto più viscoso, e meno elastico, è il fluido. Un fluido newtoniano dà il ritardo più elevato, con un angolo di fase pari a $\pi/2$.

Questo comportamento solitamente viene analizzato utilizzando variabili complesse per rappresentare sforzo e deformazione. La deformazione complessa viene espressa come

$$\gamma(t')=\gamma_0\exp(i\omega t') \qquad [54]$$

dove $i=\sqrt{-1}$, ω è la frequenza angolare (pulsazione) e γ_0 è l'ampiezza della deformazione, che deve essere sufficientemente piccola per soddisfare le condizioni di linearità. La corrispondente velocità di deformazione è

$$\dot{\gamma}(t')=i\omega\gamma_0\exp(i\omega t') \qquad [55]$$

È poi possibile definire un modulo complesso G^*, mediante l'equazione

$$\sigma(t)=G^*(\omega)\gamma(t) \qquad [56]$$

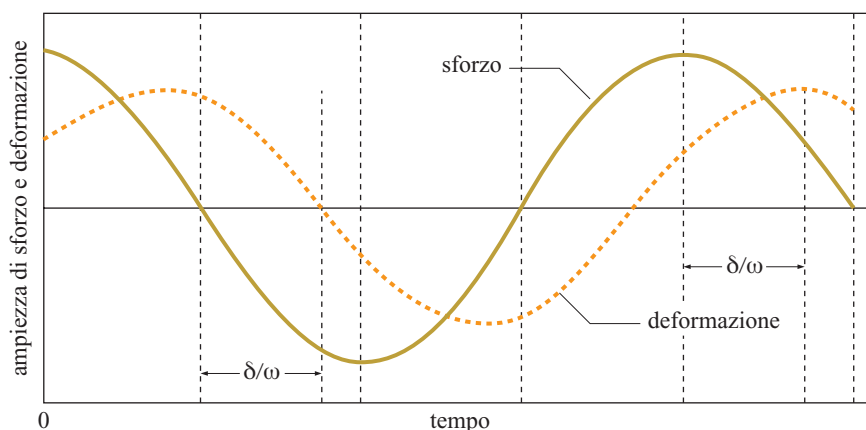
Abitualmente G^* viene scritto nella forma

$$G^*=G'+iG'' \qquad [57]$$

dove $G'=\mathrm{Re}G^*$ è detto modulo elastico e $G''=\mathrm{Im}G^*$ modulo viscoso del materiale.

Ipotizzando che il materiale sia descritto da un modello di Maxwell, e quindi dall'equazione [44], è possibile dimostrare che

$$G^*=\frac{i\omega\eta}{1+i\omega\tau} \qquad [58]$$

fig. 6. Andamento nel tempo di sforzo (curva continua) e deformazione (curva tratteggiata) per una deformazione di taglio periodica con frequenza angolare ω.

e

[59] $$G'=\frac{\eta\tau\omega^2}{1+\omega^2\tau^2}$$

[60] $$G''=\frac{\eta\omega}{1+\omega^2\tau^2}$$

Si può poi definire la viscosità complessa η^* come il rapporto tra sforzo di taglio e velocità di deformazione

[61] $$\sigma(t)=\eta^*\dot{\gamma}(t)$$

Si può dunque scrivere

[62] $$\eta^*=\eta'-i\eta''$$

e la η' viene solitamente chiamata viscosità dinamica. Si ha inoltre

[63] $$G'=\eta''\omega$$

e

[64] $$G''=\eta'\omega$$

Spesso i risultati dei test oscillatori vengono presentati in termini di viscosità dinamica η' e modulo elastico G'. La **fig. 7** mostra gli andamenti di queste due funzioni normalizzate per un modello di Maxwell, in funzione della frequenza normalizzata $\omega\tau$. In sole due decadi, centrate intorno a $\omega\tau=1$, si passa da un comportamento nettamente viscoso ($G'\approx 0$), alle basse frequenze, a uno marcatamente elastico ($\eta'\approx 0$). Si comprende così chiaramente il significato di τ come tempo caratteristico del modello di Maxwell.

Le risposte viscoelastiche lineari in prove oscillatorie si possono convenientemente rappresentare riportando il modulo elastico G' e l'angolo di ritardo δ. Se la deformazione ha la forma descritta nell'equazione [54], la sollecitazione ha forma simile, ma la sua fase è in anticipo di un angolo δ, e quindi

[65] $$\sigma(t)=\sigma_0\exp\left[i(\omega t+\delta)\right]$$

Si può dimostrare che

[66] $$\tan\delta=G''/G'$$

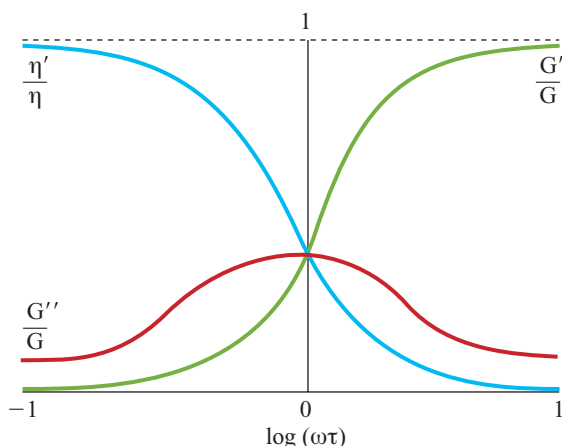



fig. 7. Il modello di Maxwell sotto sollecitazione oscillatoria: variazione dei moduli normalizzati e della viscosità dinamica in funzione della frequenza normalizzata $\omega\tau$ ($\tau=\eta/G$).

4.3.6 Viscosità dei liquidi polimerici

Lo studio dei sistemi polimerici ha avuto grande rilievo nello sviluppo della reologia. Questa circostanza è legata soprattutto all'enorme importanza pratica che hanno i fluidi polimerici, ma anche al fatto che i polimeri sono assimilabili a sistemi modello, per cui, cambiando in modo appropriato certe loro caratteristiche di architettura molecolare, è possibile variare e controllare le loro proprietà reologiche. Esiste un gran numero di pubblicazioni che trattano in dettaglio il comportamento reologico dei polimeri, dal testo di Ferry (1980), che si concentra sugli aspetti che riguardano la viscoelasticità lineare, ai volumi di Bird *et al.* (1987a, b) e di Larson (1988), che si focalizzano soprattutto sul problema delle equazioni costitutive, ai lavori di Tanner (1985) e di Baird e Dimitris (1995), che si concentrano sui flussi che si instaurano in operazioni di lavorazione dei polimeri.

Sotto il nome generico di *fluidi polimerici* sono compresi sistemi molto diversi, che vanno da sistemi poco viscosi, come per esempio le soluzioni di polimeri molto diluite, a materiali via via più rigidi, che si ottengono aumentando la concentrazione delle soluzioni, fino ad arrivare ai 'fusi' polimerici. Comunque, in generale, i fluidi polimerici mostrano spesso forti effetti viscoelastici, tra cui pseudoplasticità, sforzi normali e comportamenti dipendenti dal tempo. Il fattore più rilevante che regola il comportamento reologico dei fluidi polimerici è la lunghezza della catena, oltre al fatto che le macromolecole possono facilmente subire distorsioni, anche quando sono sottoposte a flussi piuttosto lenti. Molto importante è anche la possibilità che le diverse catene formino dei legami temporanei, mediante forze intermolecolari, o permanenti, mediante reticolazione. Quando le catene sono abbastanza lunghe si formano poi associazioni intermolecolari, dette *entanglement*, che sono responsabili di fenomeni di elasticità, tipo sollecitazioni normali o elevate viscosità estensionali. Gli entanglement sono vincoli topologici al moto molecolare che derivano dal fatto che le macromolecole non possono passare le une attraverso alle altre. A causa della presenza degli entanglement una macromolecola circondata da altre non è in grado di muoversi molto lontano in direzioni perpendicolari al suo contorno molecolare (Edwards, 1967). Per questo motivo la diffusione o il rilassamento molecolare si limitano a un moto che viene detto *di reptazione*, simile al movimento di un serpente (De Gennes, 1971), che avviene lungo il tubo che circonda il profilo del polimero. Per tale motivo il rilassamento di un polimero che forma degli entanglement è lento, e la viscosità è elevata. Infatti, secondo il modello di De Gennes, la viscosità deve essere considerata proporzionale al tempo necessario affinché una macromolecola, diffondendo all'interno del tubo, percorra una distanza pari alla sua lunghezza, tempo che, secondo i calcoli, è proporzionale al cubo del peso molecolare del polimero M_w.

Gli entanglement hanno un ruolo molto importante nel determinare l'effetto del peso molecolare del polimero sul comportamento reologico di fusi polimerici, come illustrato nel diagramma logaritmico di **fig. 8**, che mostra la viscosità a velocità di deformazione praticamente nulla in funzione del peso molecolare (le curve sono scalate secondo una serie di fattori costanti). Per pesi molecolari bassi la viscosità cresce come $M_w^{1,0}$, mentre al di sopra di un valore critico del peso molecolare M_c, la viscosità cresce come $M_w^{3,4}$ e in corrispondenza di M_c il cambio di pendenza della curva è repentino. Al di sopra del punto critico i fusi esibiscono marcate proprietà elastiche.

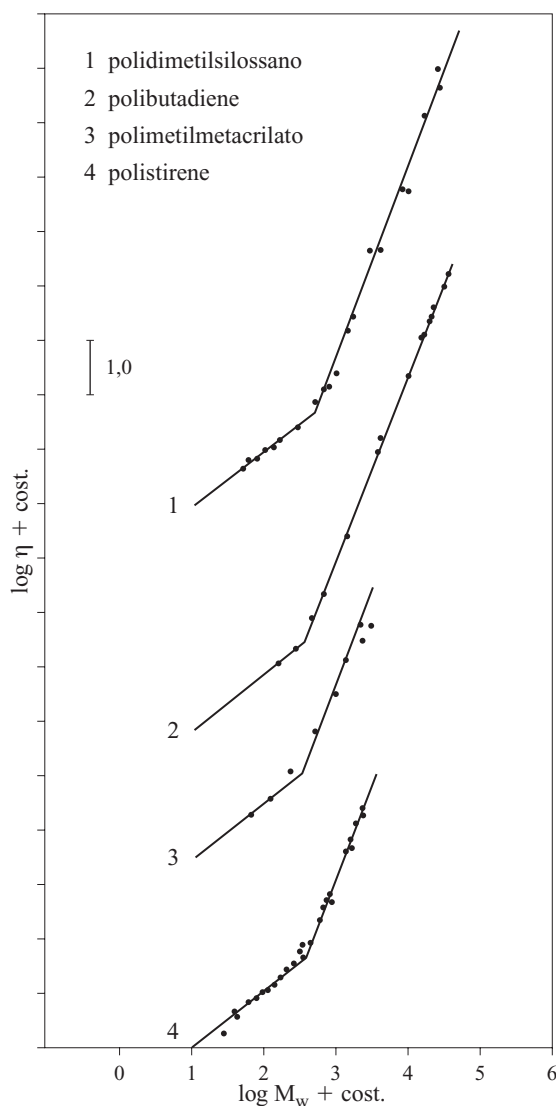



fig. 8. Relazione tra la viscosità a bassa velocità di deformazione e il peso molecolare del polimero per una serie di fusi polimerici monodispersi; curve scalate secondo fattori costanti in ascissa e ordinata (Ferry, 1980).

Questa netta differenza di comportamento è dovuta alla formazione di entanglement. La dipendenza funzionale è però leggermente diversa da quella prevista dalla teoria di De Gennes, essendo l'esponente di M_w di poco superiore a 3. Un gran numero di effetti non newtoniani può essere spiegato in termini di variazioni di densità degli entanglement. In un fuso polimerico il flusso provoca lo scorrimento di catene polimeriche le une rispetto alle altre, e quindi lo scioglimento di alcuni entanglement, ma simultaneamente se ne possono formare altri, come avviene in quiete. In ogni situazione di flusso la densità degli entanglement dipende dall'equilibrio dinamico tra velocità di formazione e velocità di distruzione. Se il flusso è lento tale densità tende a quella di quiete e la viscosità tende al valore newtoniano, se il flusso è veloce essa diminuisce e con essa la difficoltà di far scorrere le molecole le une rispetto alle altre. In questo modo si spiegano le curve di flusso pseudoplastiche con plateau newtoniano a bassi shear che sono tipiche di moltissimi polimeri fusi. Significativa e di grande portata pratica è anche la dipendenza della viscosità dalla concentrazione del polimero in soluzione. Generalmente per bassi valori della concentrazione c la viscosità cresce proporzionalmente a c. Aumentando gradualmente la concentrazione si passa a un regime in cui la viscosità cresce come c^n, dove n è generalmente uguale a 3, ma può assumere anche valori più alti. Questa transizione è ancora collegata alla formazione di entanglement. Di nuovo, passando da un regime all'altro cambiano molto le proprietà elastiche del sistema.

Un altro sistema molto importante dal punto di vista pratico è costituito dai gel, solitamente composti da soluzioni in cui le catene polimeriche sono reticolate mediante legami a carattere permanente. Un tipico esempio è dato dai materiali reticolati come le gomme vulcanizzate, ma anche i sistemi in cui regioni cristalline sono legate da catene che le attraversano, come accade nei polimeri semicristallini. Un altro modo di formare un gel è quello di aggiungere quantità significative (con concentrazioni dell'ordine del 20% in volume) di piccole particelle solide, tipo nerofumo, in un fuso polimerico, in modo che le catene adsorbendosi su particelle attigue formino dei ponti tra di esse. Quando un fluido precursore, che può essere costituito da molecole piccole oppure da polimeri, viene reticolato per formare un gel, le sue proprietà reologiche variano da quelle di un liquido viscoso a quelle di un solido elastico, e quindi la viscosità diverge e diventa infinita, mentre il modulo a bassa frequenza G_0 passa da zero a un valore

[67] $$G_0 = \nu kT$$

dove ν è il numero di punti di reticolazione efficace per unità di volume, k è la costante di Boltzmann e T la temperatura.

4.3.7 Reologia dei sistemi dispersi

Le dispersioni di particelle in un liquido sono sistemi estremamente comuni (per esempio il sangue, le pitture, l'inchiostro, il cemento). La reologia delle dispersioni è un altro settore a cui, specialmente in anni recenti, è stata dedicata molta attenzione (Russel *et al.*, 1989; Brady, 1996; Mellema, 1997).

Anche il modello più semplice di sospensione, costituito da sfere rigide che interagiscono tra loro soltanto attraverso repulsioni rigide quando vengono a contatto, mostra comportamenti reologici abbastanza complessi. A frazioni volumetriche di particelle molto basse ($\phi \leq 0{,}03$) la viscosità della sospensione può essere descritta mediante la formula

[68] $$\eta = \eta_s \left(1 + 2{,}5\phi\right)$$

dove η_s fu ricavata da Albert Einstein (1906) dal calcolo della dissipazione viscosa prodotta dal flusso attorno a una singola sfera. Spesso i dati reologici di dispersioni si esprimono anche in termini di viscosità relativa $\eta_r = \eta/\eta_s$. L'equazione [68] è valida solamente quando la sospensione è sufficientemente diluita da far sì che il campo di flusso attorno a una particella non sia apprezzabilmente influenzato dalla presenza di altre particelle. Al crescere della frazione volumetrica però cominciano a diventare significative le interazioni idrodinamiche. L'effetto delle interazioni tra due corpi genera un contributo al valore di η proporzionale a ϕ^2. Esso fu calcolato da George Keith Batchelor (1971), che ricavò l'espressione

[69] $$\eta = \eta_s \left(1 + 2{,}5\phi + 6{,}2\phi^2\right)$$

L'espressione [69] può essere estesa a potenze più elevate di ϕ, utilizzando un metodo che fa uso del concetto di mezzo efficace. Si supponga infatti di aumentare, in una sospensione di viscosità $\eta(\phi)$, la frazione volumetrica di particelle di una quantità infinitesima $d\phi$. Trattando la sospensione a cui aggiungiamo queste particelle come fosse un mezzo viscoso omogeneo di viscosità $\eta(\phi)$, l'aumento di viscosità causato dall'aggiunta può essere calcolato sfruttando l'equazione [68], e dunque

[70] $$d\eta = 2{,}5\eta(\phi)d\phi$$

che, integrata, dà

[71] $$\eta = \eta_s \exp(5\phi/2)$$

Questa relazione non prende in considerazione le correlazioni tra le sfere dovute alle loro dimensioni finite, cioè il fatto che una particella, quando viene aggiunta a una dispersione relativamente concentrata, richiede un volume superiore al solo suo volume, a causa di difficoltà di impaccamento. Per questo motivo, invece di $d\phi$ bisogna usare $d\phi/(1-K\phi)$, dove K tiene conto di questi effetti di affollamento. In tal modo

[72] $$\eta = \eta_s (1-K\phi)^{-5/2K}$$

Da questa equazione si deduce che la viscosità diventa infinita quando $\phi = 1/K$, e quindi $1/K$ può essere identificato con la frazione di massimo impaccamento ϕ_m; si ha pertanto

[73] $$\eta = \eta_s (1-\phi/\phi_m)^{-(5/2)\phi_m}$$

La [73] vale per sospensioni di particelle sferiche, ma può essere estesa a particelle di forma qualunque divenendo

[74] $$\eta = \eta_s (1-\phi/\phi_m)^{-[\eta]\phi_m}$$

introducendo $[\eta]$, la viscosità intrinseca della sospensione, definita come

[75] $$[\eta] = \lim_{\phi\to 0} \frac{\eta-\eta_s}{\phi\eta_s}$$

L'equazione [74] fu ricavata da Krieger e Dougherty nel 1959 e prende il loro nome.

Il valore di ϕ_m dipende molto dalla distribuzione delle dimensioni delle particelle, e cresce al crescere della polidispersità. Per un sistema di sfere rigide monodisperse $\phi_m \approx 0{,}63$-$0{,}64$.

Generalmente le dispersioni di sfere rigide si comportano da fluidi newtoniani fino a frazioni volumetriche ϕ dell'ordine di 0,3, ma per valori più alti la viscosità comincia a dipendere dalla velocità di deformazione. Tale dipendenza è legata al fatto che la velocità di deformazione disturba la distribuzione delle posizioni delle particelle rispetto alla posizione di equilibrio. La velocità alla quale viene recuperata la situazione di equilibrio è controllata dalla diffusività delle particelle, che in soluzioni diluite è pari a

[76] $$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta_s a}$$

dove a è il raggio delle particelle.

Il tempo t_D richiesto affinché una particella riesca a diffondere per una distanza uguale al suo raggio a è pertanto

[77] $$t_D \approx \frac{a^2}{D_0} = \frac{6\pi\eta_s a^3}{kT}$$

Si definisce anche una velocità di deformazione adimensionale Pe, detta numero di Péclet, come

[78] $$Pe \equiv \frac{\eta_s \dot{\gamma} a^3}{kT} \propto \dot{\gamma} t_D$$

Krieger (1972) ha suggerito di esprimere i dati reologici relativi alle sospensioni in termini dello sforzo ridotto σ_r

[79] $$\sigma_r \equiv \frac{\sigma a^3}{kT}$$

La viscosità relativa di dispersioni concentrate dovrebbe essere quindi una funzione universale di due quantità adimensionali, ϕ e σ_r. Tale funzione può essere espressa mediante la relazione

[80] $$\eta_r = \eta_{r\infty} + \left(\frac{\eta_{r0} - \eta_{r\infty}}{1+b\sigma_r}\right)$$

dove η_{r0} rappresenta la viscosità relativa a basso shear, $\eta_{r\infty}$ è la viscosità relativa a elevati shear e b è un parametro di fitting. Lo scostamento agli alti valori di σ_r è legato a fenomeni di dilatanza.

Come già visto, la dipendenza da ϕ di η_{r0} obbedisce all'equazione di Krieger-Dougherty [74], ma è possibile osservare che anche la dipendenza di $\eta_{r\infty}$ può essere descritta dalla medesima equazione, purché si usi un valore più elevato di ϕ_m. Tale risultato può essere associato al fatto che ad alte velocità di deformazione di taglio le particelle hanno la tendenza a trovare sistemazioni geometricamente più favorevoli, che consentono impaccamenti migliori, come per esempio strutture bidimensionali.

È stato inoltre osservato che dispersioni concentrate ($\phi \geq 0{,}40$) esibiscono fenomeni di dilatazione a velocità di deformazione di taglio elevate, più alte di quelle a cui si manifesta abitualmente la pseudoplasticità. Le strutture bidimensionali appena menzionate, che giustificano effetti pseudoplastici, sono instabili e vengono distrutte a un certo valore critico della velocità di taglio; l'arrangiamento casuale che ne consegue provoca un aumento di viscosità. È stato dimostrato che tale valore critico varia poco con la frazione volumetrica delle particelle quando questa è nell'intorno di 0,50, ma diminuisce in maniera notevole quando ϕ è significativamente più alto di tale valore.

Nelle sospensioni di sfere rigide le caratteristiche viscose dominano nettamente su quelle elastiche, ma ciononostante il modulo elastico G' non è nullo. Questa debole elasticità è prodotta dal moto browniano delle particelle che tende a ristabilire l'equilibrio quando la configurazione delle particelle viene distorta da un'azione di taglio. Peraltro G' aumenta in modo piuttosto consistente quando la concentrazione delle particelle aumenta, poiché i tempi caratteristici di rilassamento della sospensione diminuiscono in ragione del fatto che alle alte concentrazioni la diffusività delle particelle diminuisce.

Spesso tra le particelle dei sistemi dispersi sono presenti altri tipi di interazione, oltre a quelle idrodinamiche, che generalmente danno luogo a una barriera di potenziale che ostacola cineticamente la coagulazione delle particelle. Ciò può essere ottenuto facendo adsorbire uno strato di polimero sulla superficie delle particelle. Quando i due strati adsorbiti si sovrappongono si crea una forza repulsiva, se il compattamento delle molecole di polimero è favorito rispetto al loro miscelamento. Per tenere conto dello strato adsorbito nel descrivere il comportamento reologico delle dispersioni è necessario correggere il valore della frazione volumetrica, introducendo un valore efficace

[81] $$\phi_{eff} = \phi\left(1+\frac{\delta}{a}\right)^3$$

dove δ rappresenta appunto lo spessore dello strato. Un altro modo comune per stabilizzare le sospensioni è quello di caricare elettrostaticamente le superfici delle particelle, cosa che spesso viene ottenuta mediante adsorbimento di tensioattivi ionici e che provoca la formazione di un doppio strato elettrico intorno alle particelle stesse. Poiché la conseguente azione elettrostatica tiene distanziate le particelle, il suo effetto è quello di aumentare il valore efficace del loro diametro; esistono varie formule che permettono di calcolare d_{eff} dal potenziale di interazione, da cui si ricava poi

$$[82] \quad \phi_{eff} = \phi\left(\frac{d_{eff}}{2a}\right)^3$$

L'allargamento del diametro efficace influenza la viscosità a basse velocità di deformazione nelle dispersioni stabilizzate elettrostaticamente. Russel (1978) ha derivato un'espressione sotto forma di sviluppo fino al secondo ordine di ϕ per una sospensione disordinata di sfere cariche

$$[83] \quad \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2{,}5\phi + \left[2{,}5 + \frac{3}{40}\left(\frac{d_{eff}}{a}\right)^5\right]\phi^2$$

La presenza di una carica elettrostatica superficiale ha un effetto molto marcato sul coefficiente di ϕ^2 rispetto al caso a sfere rigide. Tale espressione è valida solo per valori di ϕ intorno a 0,10, mentre per concentrazioni più elevate è opportuno estendere l'equazione di Krieger-Dougherty [74]

$$[84] \quad \frac{\eta}{\eta_s} = \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-(5/2)\phi_m}$$

Al crescere della velocità di deformazione, aumenta il contributo idrodinamico alla viscosità rispetto a quello elettrostatico, provocando effetti pseudoplastici di cui si può tenere conto introducendo una dipendenza di d_{eff} dalla velocità di deformazione, tale che d_{eff} rappresenti la distanza interparticellare in corrispondenza della quale le forze elettrostatiche e idrodinamiche si bilanciano. Sospensioni stabilizzate elettrostaticamente possono anche presentare una soglia di scorrimento, quando le repulsioni tra le particelle sono abbastanza alte da generare fenomeni di macrocristallizzazione (Larson, 1999).

Bibliografia generale

Choi G.N., Krieger I.M. (1986) *Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres. II: Steady-shear viscosity*, «Journal of Colloid Interface Science», 113, 101-113.

Papir Y.S., Krieger I.M. (1970) *Rheological studies on dispersions of uniform colloidal spheres. II: Dispersions in nonaqueous media*, «Journal of Colloid Interface Science», 34, 126-130.

Vinogradov G.V., Malkin A.Y. (1980) *Rheology of polymers*, Moscow, Mir; Berlin, Springer.

Bibliografia citata

Alfrey T. Jr. (1945) *Methods of representing the properties of viscoelastic materials*, «Quarterly of Applied Mathematics», 3, 143-150.

Baird D.G., Dimitris I.C. (1995) *Polymer processing. Principles and design*, Boston (MA)-Oxford, Butterworths.

Barnes H.A. (1997) *Thixotropy. A review*, «Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics», 70, 1-33.

Barnes H.A., Walters K. (1985) *The yield stress myth*, «Rheologica Acta», 24, 323-326.

Barnes H.A. *et al.* (1989) *Introduction to rheology*, Amsterdam, Elsevier.

Batchelor G. K. (1971) *The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles in pure straining motion*, «Journal of Fluid Mechanics», 46, 813-829.

Bird R.B. *et al.* (1987a) *The dynamics of polymeric liquids*, New York, John Wiley, 2v.; v.I: *Fluid mechanics*.

Bird R.B. *et al.* (1987b) *The dynamics of polymeric liquids*, New York, John Wiley, 2v.; v.II: *Kinetic theory*.

Brady J.F. (1996) *Model hard-sphere dispersions: statistical mechanical theory, simulations, and experiments*, «Current Opinion in Colloid and Interface Science», 1, 472-480.

Carreau P.J. (1972) *Rheological equations from molecular networks theories*, «Transactions of the Society of Rheology», 16, 99-127.

Cross M.M. (1965) *Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudo-plastic systems*, «Journal of Colloidal Science», 20, 417-437.

De Gennes P.G. (1971) *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*, «Journal of Chemical Physics», 55, 572-579.

Edwards S.F. (1967) *The statistical mechanics of polymerized material*, «Proceedings of the Physical Society», 92, 9-16.

Einstein A. (1906) *Eine neue Bestimmung der Molekuldimension*, «Annalen der Physik», 19, 289-306.

Ferry J.D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers*, New York, John Wiley.

Hooke R. (1931) *Lectures de potentia restitutiva*, Oxford, Oxford University Press.

Jones D.M. *et al.* (1987) *On the extensional viscosity of mobile polymer solutions*, «Rheologica Acta», 26, 20-30.

Krieger I.M. (1972) *Rheology of monodispersed latices*, «Advances in Colloid and Interface Science», 3, 111-136.

Krieger I.M., Dougherty T.J. (1959) *A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres*, «Transactions of the Society of Rheology», 3, 137-152.

Krieger I.M., Maron S.H. (1954) *Direct determination of the flow curves of non-newtonian fluids. III: Standardized treatment of viscometric data*, «Journal of Applied Physics», 25, 72-75.

Larson R.G. (1988) *Constitutive equations for polymer melts and solutions*, Boston (MA)-London, Butterworths.

Larson R.G. (1999) *The structure and properties of complex fluids*, New York-Oxford, Oxford University Press.

Mellema J. (1997) *Experimental rheology of model colloidal dispersions*, «Current Opinion in Colloid and Interface Science», 2, 411-419.

Newton I. (1999) *The Principia. Mathematical principles of natural philosophy*, Berkeley (CA), University of California Press.

Reiner M. (1964) *The Deborah number*, «Physics Today», January, 62.

Russel W.B. (1978) *The rheology of suspensions of charged rigid spheres*, «Journal of Fluid Mechanics», 85, 209-232.

Russel W.B. *et al.* (1989) *Colloidal dispersions*, Cambridge, Cambridge University Press.

Sisko A.W. (1958) *The flow of lubricating greases*, «Industrial and Engineering Chemistry», 50, 1789-1792.

Tanner R.I. (1985) *Engineering rheology*, Oxford, Clarendon Press.

Walters K. (1975) *Rheometry*, London, Chapman & Hall.

Stefano Carrà

MAPEI

Milano, Italia

5.1

Cinetica delle reazioni chimiche

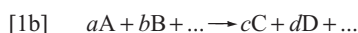
5.1.1 Aspetti introduttivi, scopi e applicazioni

Ogni sistema chimico che si trovi in condizioni diverse da quelle di equilibrio termodinamico tende a evolvere con una sua velocità caratteristica verso tali condizioni. Il raggiungimento delle condizioni di equilibrio può richiedere dalle frazioni di secondo a molti anni, ma in ogni caso non è mai un processo istantaneo. Il tempo necessario al compiersi di una reazione chimica dipende dalla reazione considerata e dalle condizioni nelle quali essa ha luogo. La cinetica chimica è quindi quella branca della scienza che studia l'evoluzione temporale dei sistemi nei quali ha luogo una reazione, più comunemente indicati come sistemi reagenti. La conoscenza della velocità di evoluzione del sistema reagente, indicata solitamente come velocità di reazione, ha una sua rilevanza tecnologica di estrema importanza in quanto fornisce un'informazione fondamentale per il corretto dimensionamento dei reattori chimici.

La letteratura scientifica riporta osservazioni sull'evoluzione temporale dei sistemi reagenti sin dalla prima metà del 19° secolo. Volendo precisare, la prima indagine quantitativa di una certa rilevanza fu lo studio della reazione di inversione del saccarosio a glucosio e fruttosio condotta da Ferdinand Wilhelmy nel 1850. Studi pionieristici importanti furono quelli condotti da Cato Guldberg e Peter Waage, che nel 1863 misero in rilievo la natura dinamica dell'equilibrio chimico, mentre poi Jacobus H. van't Hoff stabilì che il rapporto tra le costanti cinetiche della reazione diretta e inversa fornisce il valore della costante di equilibrio termodinamico. La formulazione delle cinetiche di secondo ordine, ossia di quelle reazioni la cui velocità dipende dal valore delle concentrazioni di due reagenti, fu l'oggetto degli studi di A.V. Harcourt e W. Esson, che negli anni compresi tra il 1865 e il 1867 studiarono la reazione tra il permanganato e l'acido ossalico; a essi si deve anche il primo studio delle reazioni consecutive. Sulla scia di questi esempi furono poi studiate altre reazioni, quali l'esterificazione, la dissociazione dello ioduro di idrogeno e così via, in un continuo crescendo sino ai giorni nostri.

Le reazioni consentono la trasformazione di alcune specie chimiche (i reagenti) in altre (i prodotti). Esse sono solitamente indicate tramite delle notazioni formali del tipo:

[1a] $$\text{reagenti} \xrightarrow{\text{reazione chimica}} \text{prodotti}$$

[1b] $$a\text{A} + b\text{B} + ... \rightarrow c\text{C} + d\text{D} + ...$$

dove con le lettere maiuscole sono state indicate delle generiche specie chimiche e con i caratteri minuscoli i relativi coefficienti stechiometrici.

Dato che i fenomeni di trasporto di materia e di energia hanno una notevole influenza sull'evoluzione di un sistema reagente, gli studi cinetici sono solitamente condotti in condizioni in cui tali contributi risultano di importanza trascurabile o, al limite, nulla. Queste condizioni idealizzate sono dette *condizioni microcinetiche*. Quando non sono realizzate, si parla invece di *condizioni macrocinetiche*.

Le reazioni chimiche possono avvenire in sistemi sia omogenei che eterogenei. Per un sistema omogeneo, è definita come velocità di reazione la quantità della specie *i*-esima che si produce globalmente, per effetto delle reazioni chimiche, per unità di tempo e unità di volume di reazione. Per sistemi eterogenei, invece, per maggior comodità si usa riferire la velocità di reazione all'unità di superficie interfasica o alla massa di catalizzatore anziché all'unità di volume di reazione.

Solitamente la velocità è indicata col simbolo R_i ed è funzione delle condizioni operative (temperatura e pressione) e della composizione:

[2] $$R_i = f\left(T, P, \boldsymbol{C}\right)$$

Spesso, R_i è indicato anche come termine di produzione specifico della specie *i*-esima, riservando il termine di velocità di reazione alla velocità delle singole reazioni che avvengono nel sistema in esame. Infatti, nei sistemi reagenti solitamente non ha luogo un'unica reazione ma un insieme più o meno complesso di esse. Inoltre, anche quando possa essere identificata un'unica reazione globale, molto spesso essa può essere scomposta in un insieme di atti cinetici elementari, in cui possono essere presenti connessioni tra le diverse specie reagenti (ossia reazioni) in serie o in parallelo.

Quanto sopra evidenzia il problema alla base degli studi cinetici, ovvero la decodificazione del sistema in esame nelle diverse reazioni che intervengono nel processo. Ciò viene solitamente effettuato per via sperimentale cercando di identificare tutti, o perlomeno i principali, intermedi di reazione. Infatti, gli studi sulla velocità di reazione sono molto utili nel determinare

i singoli stadi del meccanismo della reazione stessa, anche se è necessario integrare tali studi con altri approcci. L'elemento più importante per determinare il meccanismo di una reazione resta comunque l'esatta identificazione di tutte le specie chimiche in essa coinvolte, ricorrendo anche a informazioni sulla stabilità delle specie individuate sperimentalmente nelle condizioni di processo. In secondo luogo, l'attenzione può essere focalizzata sulle evidenze stereochimiche della reazione, per esempio confrontando la stereochimica dei reagenti con quella dei prodotti. Molto spesso, per chiarire il meccanismo si fa uso di molecole reagenti nelle quali un elemento sia sostituito da un suo isotopo, così da evidenziarne il cammino di reazione. Inoltre, nei meccanismi coinvolgenti più stadi, è molto importante determinare quali siano le specie intermedie eventualmente formatesi. Se la reattività di queste è elevata, questo problema costituisce un'importante sfida per i metodi analitici. Spesso è possibile far riferimento a sistemi reagenti simili, dove è ragionevole assumere che piccoli cambiamenti della struttura della molecola (per esempio un diverso sostituente in una posizione di moderata influenza sul sito di reazione) non influenzino apprezzabilmente il decorso della reazione. Infine, è utile confrontare le evidenze sperimentali con i risultati di una elaborazione teorica, dato che oggi è possibile stimare per via computazionale con ragionevole precisione, mediante i metodi della meccanica quantistica, le costanti di velocità di reazione così da ottenere un importante valore di confronto per le misure sperimentali.

Una volta individuate, sperimentalmente o per via teorica, tutte le specie chimiche presenti in un sistema reagente, lo schema cinetico, ossia l'insieme di reazioni che connette tra di loro le varie specie chimiche, viene ricostruito mediante la scrittura di *NR* reazioni chimiche che sembrino le più qualificate per descriverne l'evoluzione. Tali reazioni sono rappresentabili con la scrittura compatta:

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} \mathrm{A}_i = 0 \qquad [3]$$

dove NC è il numero di specie chimiche e A_i e ν_{ij} indicano, rispettivamente, l'*i*-esima specie chimica e il suo coefficiente stechiometrico nella reazione *j*-esima. Solitamente si assumono coefficienti stechiometrici positivi per i prodotti della reazione e negativi per i reagenti. Se r_{ij} identifica la velocità con la quale la specie A_i si forma nella *j*-esima reazione, in conseguenza delle reazioni stechiometriche si potrà scrivere

$$\frac{r_{1j}}{\nu_{1j}} = \frac{r_{2j}}{\nu_{2j}} = \cdots = \frac{r_{NC_j}}{\nu_{NC_j}} = r_j \qquad [4]$$

dove r_j è chiamata velocità della *j*-esima reazione. Il termine di produzione specifica dell'*i*-esima specie chimica R_i in funzione delle velocità delle singole reazioni presenti r_j risulterà quindi espresso come

$$R_i = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j \qquad [5]$$

Qualora nel sistema abbia luogo una sola reazione si verifica banalmente che $R_i = \nu_i r$.

5.1.2 Metodi sperimentali

Poiché per ottenere dati cinetici è necessario misurare l'evoluzione nel tempo della composizione di un sistema, è evidente quale sia l'importanza di disporre di adeguati metodi di indagine analitica. A titolo di esempio, si può citare il contributo che l'evoluzione dei metodi spettroscopici non invasivi ha fornito nell'identificazione di intermedi di reazione estremamente reattivi, quali le specie radicaliche, o di specie adsorbite su una superficie. Ovviamente le tecniche analitiche sono scelte in funzione del tipo di sistema reagente da analizzare, sia in termini di riconoscimento delle specie presenti sia nella misura indiretta della composizione tramite la rilevazione di particolari proprietà fisiche della miscela quali, per esempio, la conducibilità elettrica, il potere rotatorio sulla luce polarizzata, il colore o addirittura la viscosità o la densità. Uguale importanza hanno poi tutte le tecniche di campionamento supersonico che consentono il prelievo di porzioni di fluido e l'invio allo strumento analitico (tipicamente uno spettrometro di massa) in tempi tali per cui il campione non abbia tempo di trasformarsi rispetto alle condizioni di reazione, o almeno di trasformarsi in misura tale da non perturbare significativamente il risultato dell'analisi.

Un'altra importante caratteristica per ottenere buoni dati cinetici è disporre di reattori in grado di fornire dati di composizione nel tempo non influenzati dalle condizioni fluidodinamiche esistenti al loro interno e in generale conoscere tutti gli aspetti legati ai fenomeni di trasporto. Dato che i dati cinetici presentano una grande sensibilità alla temperatura è necessario che questi reattori siano realizzati in modo da poter operare nelle condizioni più prossime a quelle isoterme. Per questo motivo sono disponibili reattori chimici di laboratorio opportunamente progettati per realizzare le condizioni microcinetiche e pertanto di tipo agitato. Qualora non sia possibile conseguire un adeguato livello di agitazione, si ricorre anche a configurazioni a ricircolazione esterna. Questi reattori, in funzione del sistema considerato, possono operare con modalità discontinua o continua. Nel primo caso i valori di composizione saranno raccolti in funzione del tempo, mentre nel secondo in funzione del tempo di residenza medio τ_R dei reagenti nel reattore. Quest'ultimo parametro è definito come il rapporto tra il volume V_R occupato dalla miscela reagente nel reattore e la portata volumetrica Q di alimentazione allo stesso. Il bilancio materiale in questi sistemi assume la forma:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{C_i^F - C_i}{\tau_R} + R_i \qquad [6]$$

dove con $C_i^F - C_i$ si è indicata la differenza di concentrazione della specie *i*-esima esistente tra entrata e uscita dal reattore. Qualora il reattore operi in continuo e in condizioni stazionarie la velocità di reazione è direttamente misurabile tramite la variazione di concentrazione tra entrata e uscita del reattore stesso. Viceversa, in un reattore che operi in regime discontinuo ($\tau_R = \infty$) la velocità di reazione risulterà espressa dalla derivata della concentrazione della specie nel tempo. In ogni caso l'andamento qualitativo della composizione delle specie presenti sarà analogo a quello illustrato in **fig. 1**, dove sono riportate le concentrazioni di un reagente, un intermedio di reazione e un prodotto. Da quanto sopra si vede chiaramente che, se si dispone di reattori attivi in condizioni di perfetta miscelazione, è conveniente operare in modo continuo per ricavare il valore puntuale della velocità di reazione da una semplice misura di variazione di concentrazione.

Ottenuti i dati sperimentali di composizione, i valori delle costanti cinetiche possono essere ricavati ricorrendo a due diversi approcci: il metodo differenziale e quello integrale. Il primo consiste nel considerare due punti sufficientemente vicini, in modo che la concentrazione non sia variata oltre qualche punto

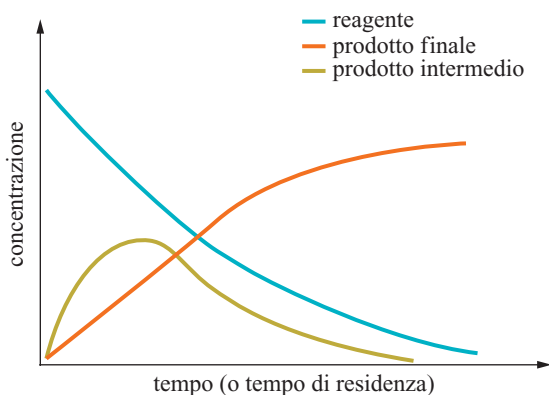



fig. 1. Andamento tipico delle concentrazioni delle specie chimiche coinvolte durante una reazione.

percentuale, e poi calcolare la derivata della concentrazione tramite il rapporto incrementale (ossia $\Delta C_i/\Delta t$). Una volta ottenuti tali valori, essi vengono diagrammati in funzione della concentrazione delle diverse specie, così da evidenziare i differenti andamenti, quali quello lineare, di potenza intera o razionale. Questo metodo è di semplice attuazione ma risente di errori in quanto si approssima una derivata con il rapporto incrementale calcolato su di un intervallo di tempo finito. Nel metodo integrale, invece, si cerca di riprodurre le curve di composizione nel tempo globalmente, minimizzando l'errore tra i punti sperimentali e quelli calcolati con un modello del reattore i cui parametri incogniti sono i valori delle costanti cinetiche. Per tale scopo, sono disponibili metodi di regressione numerica che in modo efficiente minimizzano il valore di una opportuna funzione obiettivo, che solitamente si identifica con l'errore percentuale medio tra i valori calcolati e quelli sperimentali.

5.1.3 Espressioni della velocità di reazione

La velocità di una generica reazione j dipende in generale dalle grandezze fisiche, temperatura e pressione, e dalle concentrazioni delle diverse specie presenti nel sistema. La relazione fenomenologica che la esprime contiene una costante di proporzionalità k_j che fornisce la dipendenza dalla temperatura e una funzione più o meno complessa delle concentrazioni delle specie chimiche coinvolte nella reazione Ψ_j:

$$[7] \qquad r_j = k_j(T)\cdot \Psi_j(\mathbf{C})$$

Le reazioni su cui è formulato uno schema cinetico possono essere globali o elementari. Queste ultime coinvolgono nell'atto reattivo direttamente i reagenti della reazione come espresso nella loro equazione stechiometrica. Le reazioni globali sono viceversa decomponibili in un numero di stadi intermedi, tutti costituiti da reazioni elementari.

Generalmente, i processi elementari si identificano mediante la loro molecolarità, ossia un indice intero che identifica il numero di specie coinvolte nella reazione. I più comuni tipi di processi elementari sono i seguenti:

- processi monomolecolari del tipo A→M+N, nei quali la specie A subisce una trasformazione in virtù della quale si isomerizza o si decompone. In tal caso è ragionevole assumere che la velocità del processo risulti proporzionale alla concentrazione della specie reagente:

$$[8] \qquad r = kC_A$$

- processi bimolecolari del tipo A+B→M+N, nei quali la specie A reagisce con quella B per portare alla formazione dei prodotti della reazione. In questo caso è ragionevole assumere che la velocità del processo risulti proporzionale alla frequenza di collisione tra le due specie, che secondo la teoria cinetica dei gas è proporzionale al prodotto delle loro concentrazioni:

$$[9] \qquad r = kC_A C_B$$

- processi trimolecolari del tipo A+B+T→M+N+T, nei quali la specie A reagisce con quella B per portare alla formazione dei prodotti della reazione. Nella reazione interviene anche una terza specie T che contribuisce alla ridistribuzione energetica conseguente la reazione. In questo caso la velocità del processo risulta proporzionale, oltre che alla frequenza di collisione tra le due specie principali, anche alla concentrazione del terzo corpo:

$$[10] \qquad r = kC_A C_B C_T$$

Occorre però precisare che l'evenienza di questi processi è estremamente rara a causa della bassissima probabilità di un urto che coinvolga in contemporanea tre specie. Non si riscontrano invece reazioni elementari con molecolarità superiore a tre.

In realtà, si verifica sovente che sia utile descrivere l'evoluzione di un sistema reagente tramite reazioni non elementari (ossia scomponibili in reazioni elementari a un successivo esame). Le ragioni di ciò risiedono nel fatto che nella decodificazione di uno schema cinetico complesso di reazioni non sempre è possibile, o non è computazionalmente conveniente, fare intervenire nel processo le effettive reazioni elementari. In altre parole, in questa evenienza, lo schema cinetico contiene delle reazioni di tipo globale, la cui velocità risulta espressa da relazioni algebriche più complesse di quelle sopra riportate. Sovente, per queste reazioni, si fa ricorso a espressioni del tipo legge di potenza

$$[11] \qquad r_j = k_j \prod_{i=1}^{NC} C_i^{o_{ij}}$$

dove con l'esponente o_{ij} si indica l'ordine di reazione per la specie i-esima nella j-esima reazione. Gli ordini di reazione sono dei numeri razionali, che quindi possono essere anche non interi e il cui valore è solitamente compreso nell'intervallo tra −2 e +3, anche se raramente si incontrano ordini di reazione superiori a 2. Essi riflettono espressioni cinetiche di tipo funzione razionale, tipiche per esempio dei processi catalitici eterogenei

$$[12] \qquad r_j = \frac{k_j C_A C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B + b_M C_M}$$

La somma degli ordini di reazione relativi ai singoli reagenti prende il nome di ordine di reazione globale della j-esima reazione:

$$[13] \qquad o_j = \sum_{i=1}^{NC} |o_{ij}|$$

Gli ordini di reazione sono determinati sperimentalmente e il loro valore è quindi distinto da quello dei coefficienti stechiometrici ν_{ij}. È facile vedere che, qualora la reazione sia

elementare (e solo in questo caso), l'ordine di reazione è legato al coefficiente stechiometrico dei reagenti nel modo seguente:

[14] $$o_{ij} = \begin{cases} -\nu_{ij} & \text{per i reagenti} \\ 0 & \text{per i prodotti} \end{cases}$$

Le reazioni chimiche, sia elementari sia globali, possono essere irreversibili o reversibili a seconda della rilevanza della reazione inversa. Qualora essa rivesta un'importanza non trascurabile, la velocità della reazione deve contenere i contributi sia della reazione diretta $\vec{r}_j$ che di quella inversa $\overleftarrow{r}_j$

[15] $$r_j = \vec{r}_j - \overleftarrow{r}_j$$

Dato che all'equilibrio termodinamico la velocità della reazione globale deve essere nulla (r_j=0), la velocità del processo diretto deve uguagliare quello inverso. D'altra parte, la trattazione termodinamica dei sistemi reagenti porta alla seguente relazione tra la costante di equilibrio K_j e le attività a_i delle specie chimiche in gioco in corrispondenza delle condizioni di equilibrio:

[16] $$K_j = \prod_{i=1}^{NC} a_i^{\nu_{ij}}$$

Si ricorda che l'attività è definita come il rapporto tra la fugacità f_i della specie nelle condizioni operative in esame e quella valutata in opportune condizioni di riferimento e ha espressioni tipiche a seconda dello stato fisico del sistema in esame. Per un sistema in fase liquida, se si sceglie come riferimento il sistema a concentrazione molare unitaria, l'attività può essere espressa in funzione della concentrazione molare e del coefficiente di attività γ_i della specie in esame, $a_i = \gamma_i C_i$, dove, ovviamente, per miscele ideali il coefficiente di attività assume valore unitario e, conseguentemente, le attività si identificano con le concentrazioni. Per sistemi in fase gassosa, solitamente è più conveniente riferirsi al gas ideale a pressione atmosferica, per cui $a_i = f_i$.

L'espressione più semplice della velocità di reazione che rispetti i vincoli termodinamici e che si annulli all'equilibrio è:

[17] $$r_j = \vec{r}_j \left(1 - \frac{1}{K_j} \prod_{i=1}^{NC} a_i^{\nu_{ij}}\right) = \vec{r}_j \left(1 - e^{-\Delta G_j / RT}\right)$$

dove con ΔG_j si indica la variazione di energia libera di Gibbs associata alla reazione, funzione sia della variazione di energia libera standard ΔG_j° sia del prodotto delle attività delle singole specie elevate al rispettivo coefficiente stechiometrico:

[18] $$\Delta G_j = \Delta G_j^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^{NC} a_i^{\nu_{ij}}$$

È facile verificare che quando i valori delle attività si identificano con quelli di equilibrio, l'espressione [17] si annulla. Dalla medesima equazione è facile ricavare l'espressione per la reazione inversa mediante un semplice confronto con la [15]:

[19] $$\overleftarrow{r}_j = \frac{\vec{r}_j}{K_j} \prod_{i=1}^{NC} a_i^{\nu_{ij}} = \vec{r}_j e^{-\Delta G_j / RT}$$

Risulta quindi che dalla conoscenza della condizione di equilibrio termodinamico e dall'espressione della velocità di reazione diretta è possibile ricavare quella della reazione inversa.

5.1.4 Dipendenza della costante cinetica dalla temperatura

La dipendenza dalla temperatura della costante di velocità di reazione o costante cinetica segue, con buona approssimazione, l'espressione di Arrhenius:

[20] $$k_j = A_j e^{-E_j/RT}$$

dove A_j, E_j e R sono, rispettivamente, il fattore preesponenziale o di frequenza, l'energia di attivazione e la costante universale dei gas. L'espressione di Arrhenius indica chiaramente che la costante di velocità di reazione dipende in modo sensibile dalla temperatura e che tanto maggiore è il valore dell'energia di attivazione tanto minore risulta quello di tale costante. È importante sottolineare il significato fisico dell'energia di attivazione che, come illustrato in **fig. 2**, rappresenta la barriera energetica che deve essere superata dai reagenti affinché la reazione abbia corso. Facendo riferimento a un semplice modello collisionale, solo gli urti tra le molecole reagenti che coinvolgano energie superiori all'energia di attivazione sono efficaci nel produrne l'evoluzione desiderata. Le unità di misura della costante cinetica dipendono dalla struttura della dipendenza dalla composizione del sistema, cioè della funzione $\Psi_j(\boldsymbol{C})$.

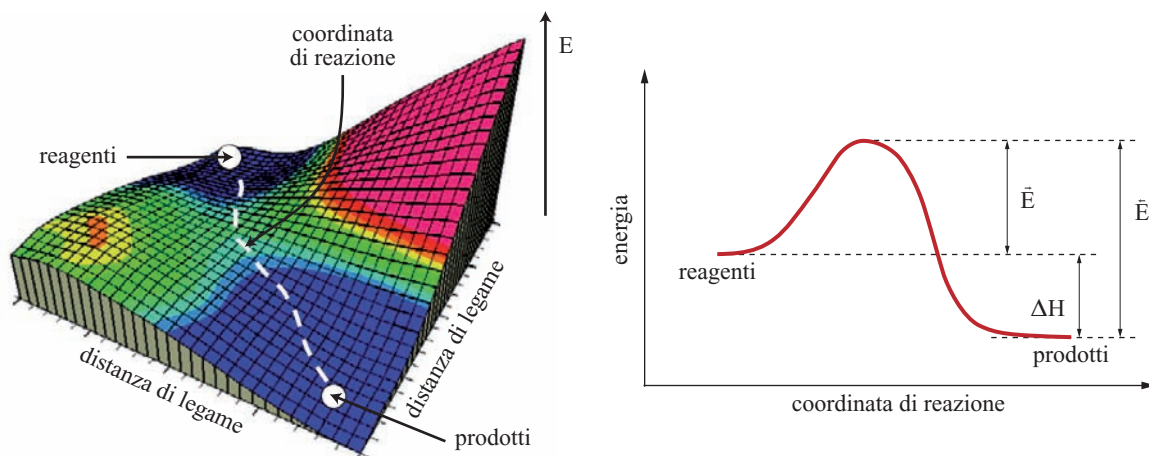



fig. 2. Rappresentazione schematica dell'evoluzione energetica di un sistema reagente lungo la coordinata di reazione (a sinistra, immagine tridimensionale che evidenzia la coordinata di reazione come il cammino di minor energia tra reagenti e prodotti).

Sviluppi teorici mostrano che, in realtà, l'espressione della costante di velocità di reazione può essere più convenientemente espressa come

$$k_j = B_j T^{m_j} e^{-E_j/RT} \qquad [21]$$

dove l'esponente m_j assume valori differenti in funzione dello sviluppo teorico seguito, ma con valori sostanzialmente prossimi a 0,5. Dato che gli intervalli di temperatura considerati non sono particolarmente estesi, questo effetto è modesto e all'atto pratico giustifica l'impiego della più semplice relazione [20]. Qualora si evidenzino però deviazioni marcate dalla linearità, tipiche della combinazione di due andamenti asintotici, ciò è quasi sicuramente indice della presenza di due reazioni tra loro competitive, prevalenti l'una sull'altra in funzione delle condizioni operative considerate.

La fig. 2 mostra anche un altro interessante aspetto. Come già illustrato, nelle reazioni reversibili il valore della costante cinetica della reazione inversa non è indipendente da quello della reazione diretta, a causa della necessaria compatibilità termodinamica. È facile ricavare dall'equazione [19] anche il rapporto esistente tra le energie di attivazione delle due reazioni diretta e inversa, che coinvolge la variazione di entalpia ΔH_j associata alla reazione:

$$\overleftarrow{E}_j = \vec{E}_j - \Delta H_j \qquad [22]$$

5.1.5 Sistemi complessi di reazioni

Generalmente si ha a che fare con reazioni coinvolgenti diversi passaggi, più o meno concatenati tra loro, nella trasformazione dei reagenti nei prodotti della reazione. In pratica, ogni qualvolta siano presenti due o più reazioni, il sistema reagente può essere definito complesso. Come già accennato, i tipi fondamentali di sistemi complessi contengono reazioni opposte, reazioni parallele e reazioni consecutive. Tramite la combinazione di quest'ultime tipologie è possibile ricavare uno schema complesso qualsivoglia. Si consideri quale esempio caratteristico una qualunque combustione di un idrocarburo, anche semplice quale il metano. Essa procede con meccanismo radicalico coinvolgente circa 20 specie chimiche connesse tra di loro tramite 30 reazioni elementari. Inoltre, molte reazioni chimiche danno luogo a sottoprodotti di reazione per cui è utile indicare sinteticamente l'estensione della reazione relativamente a uno dei reagenti più importanti, come pure la distribuzione relativa dei prodotti di reazione. Per questo motivo, per lo studio di un sistema reagente si fa spesso uso delle grandezze conversione ξ_i, resa η_i, resa relativa η_i^r e selettività S_i, definite come segue:

$$\xi_i = \frac{\text{moli specie } i\text{-esima reagite}}{\text{moli specie } i\text{-esima alimentate}} \qquad [23]$$

$$\eta_i = \frac{\text{moli specie } i\text{-esima prodotte}}{\text{moli specie } j\text{-esima alimentate}} \qquad [24]$$

$$\eta_i^r = \frac{\text{moli specie } i\text{-esima prodotte}}{\text{massime moli specie } i\text{-esima ottenibili}} = \frac{\eta_i}{\nu_i} \qquad [25]$$

$$S_i = \frac{\text{moli specie } i\text{-esima prodotte}}{\text{moli di tutte le specie prodotte}} = \frac{\eta_i}{\sum_{j=1}^{NC} \eta_j} \qquad [26]$$

Alternativamente, la resa può essere riferita alle moli della specie j-esima reagita anziché a quelle alimentate; η_i^r è espressa invece relativamente al massimo numero di moli ottenibili per quella data alimentazione del reagente. Si tratta quindi di chiarire sempre la definizione alla quale si fa riferimento. Con le definizioni qui adottate, tutti i valori dei parametri di merito risultano normalizzati nell'intervallo compreso tra 0 e 1. Per comodità, nel seguito si farà riferimento sempre a grandezze riferite alla quantità di materia (moli). In molti casi di interesse pratico è consuetudine riferirsi alla analoghe grandezze calcolate in base alla massa.

Per evidenziare gli andamenti tipici delle concentrazioni delle specie coinvolte e dei parametri di merito per le tre tipologie base di reazioni complesse, si farà riferimento a un semplice reattore agitato discontinuo. Gli andamenti per reattori continui agitati sono assolutamente analoghi e possono essere ricavati seguendo la procedura indicata nel seguito.

Reazioni opposte

Un esempio permette di illustrare in modo semplice il comportamento di una reazione reversibile evidenziando ancora una volta il legame esistente tra le costanti cinetiche della reazione diretta e inversa e la costante di equilibrio. Considerando, per semplicità, una reazione $A \rightleftarrows B$, nella quale sia la reazione diretta sia quella inversa seguano una cinetica monomolecolare ($r=\vec{k}C_A-\overleftarrow{k}C_B$), le espressioni di bilancio materiale in un reattore discontinuo perfettamente miscelato nel suo volume assumono la forma:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = -r = -\vec{k}C_A + \overleftarrow{k}C_B \qquad [27]$$

avendo indicato con $\vec{k}$ e $\overleftarrow{k}$ le costanti cinetiche rispettivamente diretta e inversa. Assumendo il comportamento della miscela reagente ideale da un punto di vista termodinamico, un confronto con la [18] permette di stabilire che all'equilibrio il rapporto tra le due costanti cinetiche è uguale alla costante di equilibrio termodinamico:

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{C_B^{eq}}{C_A^{eq}} \qquad [28]$$

Le due equazioni [27] possono essere integrate analiticamente per ricavare l'andamento nel tempo delle due concentrazioni e conseguentemente della conversione del reagente A, ξ_A, definita dall'equazione [23]:

$$\ln \frac{\xi_A^{eq}}{\xi_A^{eq} - \xi_A} = \frac{K+1}{K}\vec{k}t \qquad [29]$$

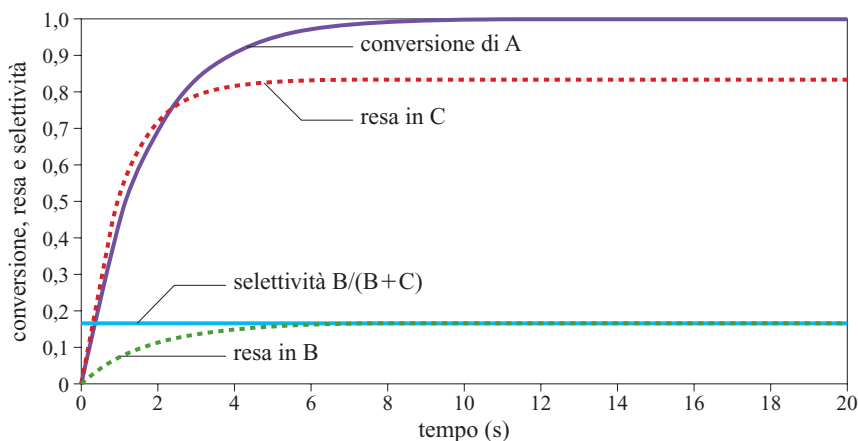
dove con $\xi_A^{eq}=1/(K+1)$ si è indicata la conversione in condizioni di equilibrio. L'equazione [29] mostra chiaramente che per tempi di reazione che tendono all'infinito, la conversione tende al valore di equilibrio.

Reazioni parallele

Per illustrare il comportamento di un sistema di reazioni parallele si può fare riferimento, per semplicità e senza perdere di generalità, a due reazioni monomolecolari irreversibili $A \rightarrow B$ e $A \rightarrow C$, le cui velocità di reazione sono, rispettivamente, $r_1=k_1C_A$ e $r_2=k_2C_A$. Pertanto, le equazioni di bilancio materiale per le tre specie in un reattore discontinuo divengono:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1+k_2)C_A \qquad [30]$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1C_A \qquad [31]$$

fig. 3. Andamento dei parametri di merito (conversione, resa e selettività) per una reazione con meccanismo parallelo (k_1=0,1 s^{-1}; k_2=0,5 s^{-1}; C_A^0=1 mol/l; C_B^0=C_C^0=0 mol/l).

[32] $$\frac{dC_C}{dt}=k_2C_A$$

che possono essere facilmente integrate analiticamente supponendo inizialmente il reattore caricato con il solo reagente A. Applicando le definizioni di conversione, resa e selettività si ottengono le seguenti espressioni:

[33] $$\xi_A=1-e^{-(k_1+k_2)t}$$

[34] $$\eta_B=\left[1-e^{-(k_1+k_2)t}\right]\frac{k_1}{k_1+k_2}$$

[35] $$\eta_C=\left[1-e^{-(k_1+k_2)t}\right]\frac{k_2}{k_1+k_2}$$

[36] $$S_{B/(B+C)}=\frac{k_1}{k_1+k_2}$$

Da queste relazioni, i cui andamenti sono riportati in **fig. 3**, si vede che sia la conversione sia le rese tendono al loro valore massimo teorico al crescere del tempo di reazione. Ciò non è vero per la selettività, che si mantiene costante durante la reazione.

Reazioni in serie

Anche in questo caso, si possono analizzare gli andamenti nel tempo dei parametri di merito facendo riferimento a un sistema A→B e B→C, le cui reazioni seguano una cinetica del prim'ordine irreversibile, rispettivamente $r_1=k_1C_A$ e $r_2=k_2C_B$. I bilanci materiali delle tre specie coinvolte nella reazione divengono:

[37] $$\frac{dC_A}{dt}=-k_1C_A$$

[38] $$\frac{dC_B}{dt}=k_1C_A-k_2C_B$$

[39] $$\frac{dC_C}{dt}=k_2C_B$$

Tale sistema può essere integrato analiticamente supponendo, per esempio, il reattore alimentato inizialmente col solo reagente A. Introducendo le concentrazioni così ricavate nelle espressioni dei parametri di merito si ottiene

[40] $$\xi_A=1-e^{-k_1t}$$

[41] $$\eta_B=\frac{k_1}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}\right)$$

[42] $$\eta_C=1+\frac{k_1e^{-k_2t}}{k_2-k_1}-\frac{k_2e^{-k_1t}}{k_2-k_1}$$

[43] $$S_{B/(B+C)}=\frac{e^{-k_1t}-e^{-k_2t}}{1+k_1e^{-k_1t}+k_2e^{-k_1t}}$$

Dalle relazioni precedenti (i cui diagrammi sono riportati in **fig. 4**), si osserva che esiste un massimo per la resa di B. La sua localizzazione temporale e il suo valore possono essere determinati imponendo le condizioni di estremo relativo ($d\eta_B/dt$=0):

fig. 4. Andamento dei parametri di merito (conversione, resa e selettività) per una reazione con meccanismo in serie (k_1=0,1 s^{-1}; k_2=0,5 s^{-1}; C_A^0=1 mol/l, C_B^0=C_C^0=0 mol/l).

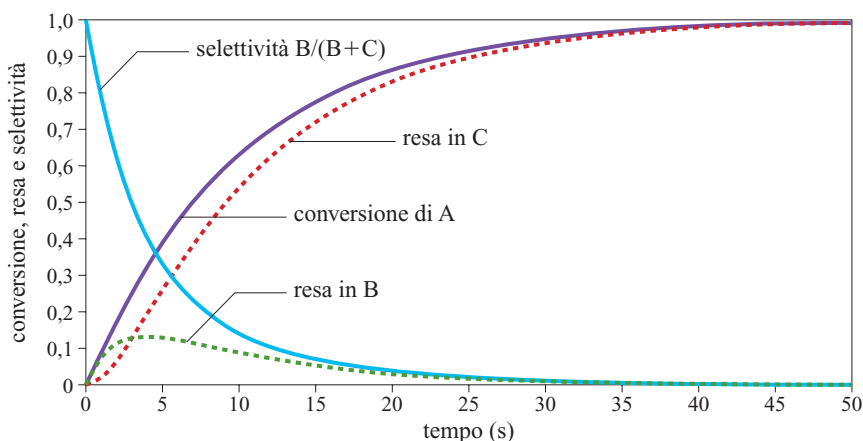
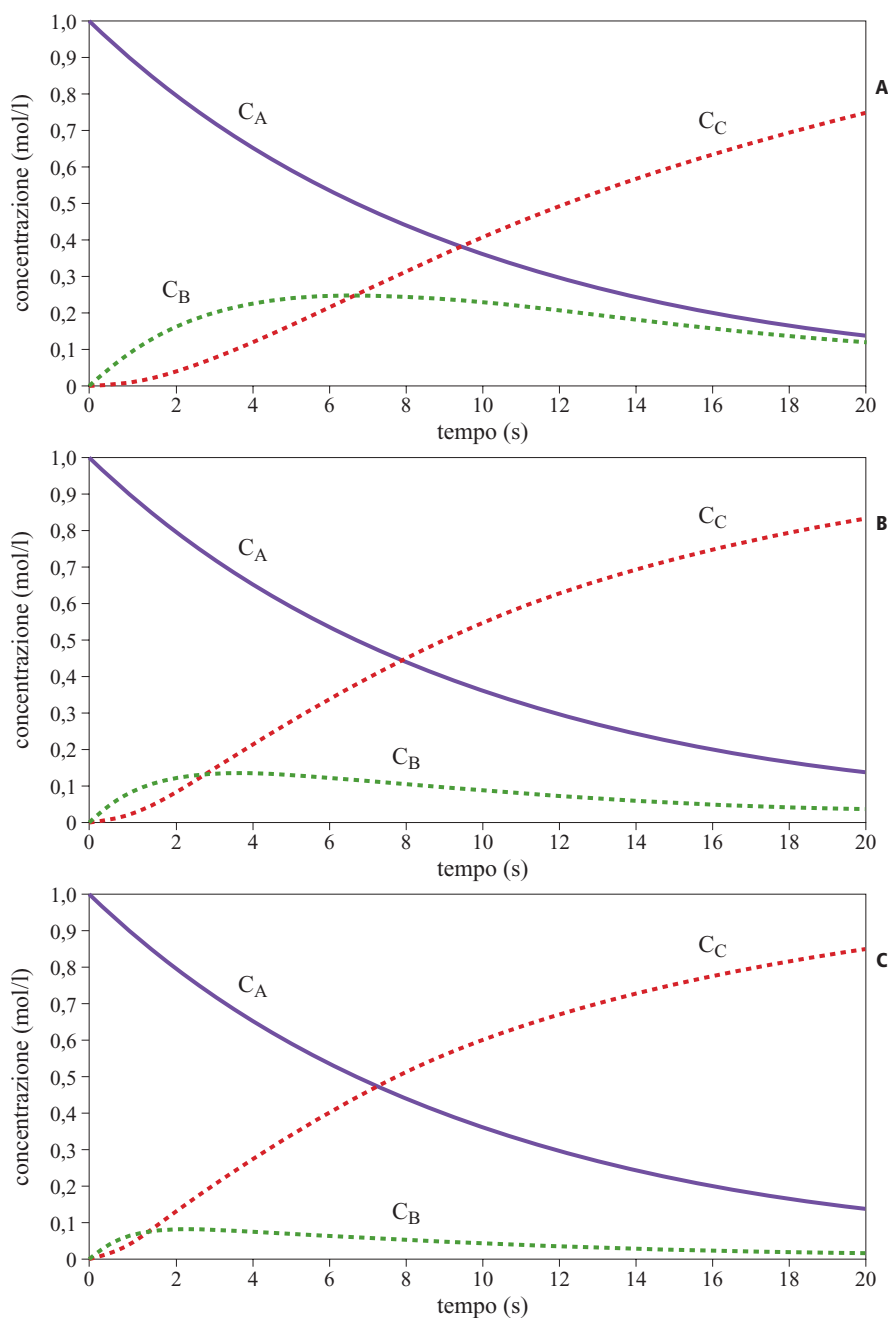



fig. 5. Andamento delle concentrazioni dei reagenti per una reazione con meccanismo in serie ($C_A^0=1$ mol/l; $C_B^0=C_C^0=0$ mol/l; A, $k_1=0{,}1\ s^{-1}$, $k_2=0{,}2\ s^{-1}$; B, $k_1=0{,}1\ s^{-1}$, $k_2=0{,}5\ s^{-1}$; C, $k_1=0{,}1\ s^{-1}$, $k_2=1\ s^{-1}$).

[44] $$t^{max}=\frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2-k_1}$$

[45] $$\eta_B^{max}=\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}$$

La selettività di B rispetto a C risulta invece massima al tempo iniziale, ossia quando C è nullo. All'aumentare del tempo di reazione tale valore risulta poi sempre decrescente (v. ancora fig. 4). Da quanto sopra riportato, si osserva che il tempo di reazione che massimizza la resa in B non è lo stesso che massimizza la selettività di B rispetto a C. Pertanto nella gestione dei processi che avvengono con meccanismo in serie, è importante aver ben chiaro qual è il parametro più importante da controllare, tra conversione (massima per $t\rightarrow\infty$), resa di un intermedio (massima per un tempo caratteristico) e selettività (massima per $t=0$).

5.1.6 Metodi di semplificazione di schemi cinetici complessi

Nella trattazione di schemi cinetici complessi, sovente è opportuno ricorrere a semplificazioni che permettono di derivare una legge cinetica globale mediante un'unica espressione matematica, sia pure complessa. Ciò consente per esempio di evidenziare la cinetica della reazione globale solo in funzione delle specie chimiche principali,

omettendo specie intermedie o particolarmente reattive. Nella pratica si ricorre a due approssimazioni: quella dell'intermedio stazionario e quella dello stadio lento. La prima si applica quando nello schema cinetico siano presenti specie particolarmente reattive e quindi in piccole quantità, tali da poter essere in prima approssimazione trascurabili; la seconda si applica invece quando la concentrazione delle specie intermedie è elevata e quindi la loro presenza non può essere trascurata.

Approssimazione dell'intermedio stazionario

Per illustrare questo procedimento è utile fare riferimento a un sistema semplice e fornire i criteri per una sua applicazione generale. Pertanto si consideri lo schema di due reazioni in serie, A→B e B→C, che seguono una cinetica irreversibile del primo ordine, analogamente a quanto sviluppato in precedenza. Assumendo che inizialmente sia presente il solo reagente A, l'integrazione analitica delle equazioni di bilancio [37-39] fornisce:

$$C_A = C_A^0 e^{-k_1 t} \quad [46]$$

$$C_B = C_A^0 \frac{k_1\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)}{k_2 - k_1} \quad [47]$$

$$C_C = C_A^0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}\right) \quad [48]$$

dove con C^0 si intende la concentrazione alle condizioni iniziali.

Come illustrato in **fig. 5**, all'aumentare del rapporto delle costanti cinetiche delle due reazioni k_2/k_1 l'andamento delle concentrazioni in funzione del tempo è qualitativamente lo stesso (in particolare la concentrazione di B presenta sempre un massimo), ma il massimo della concentrazione di B diviene sempre meno pronunciato e si sposta sempre di più verso l'origine dei tempi. Al limite, per $k_2/k_1 \gg 1$ le equazioni [46-48] possono essere approssimate dalle seguenti espressioni:

$$C_A = C_A^0 e^{-k_1 t} \quad [49]$$

$$C_B \approx C_A^0 \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} = \frac{k_1}{k_2} C_A \quad [50]$$

$$C_C \approx C_A^0 \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad [51]$$

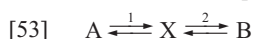
che corrispondono alla soluzione del sistema di equazioni [37-39] dove sia stata sostituita all'equazione differenziale [38] l'equazione algebrica:

$$k_1 C_A - k_2 C_B = 0 \quad [52]$$

ottenuta imponendo che $dC_B/dt=0$. Ciò equivale ad assumere che la concentrazione di B, ossia della specie intermedia, si mantenga stazionaria nell'intero processo o, più precisamente, che la velocità di formazione della specie equivalga a quella della sua scomparsa: $R_B=0$. Questo risultato, ottenuto da un punto di vista meramente matematico, è una diretta conseguenza dell'elevata reattività della specie intermedia. L'unione di questi due fatti, ossia la 'stazionarietà' e l'applicazione dell'approssimazione a una specie intermedia, dà origine al nome di questa procedura di approssimazione. In realtà l'andamento della concentrazione della specie B non è stazionario ma segue parallelamente quello della specie A. Il limite dell'approssimazione, come evidenziato dalla **fig. 6**, si manifesta negli istanti iniziali, poiché successivamente l'andamento della concentrazione ottenuto con l'approssimazione è molto prossimo a quello esatto. Pertanto, questa approssimazione è quanto più lecita, tanto più è alta la reattività della specie considerata. Un esempio di applicazione classico è quello delle reazioni a catena di tipo radicalico, quali quelle di polimerizzazione o quelle di clorurazione omogenea di idrocarburi gassosi.

Approssimazione dello stadio lento

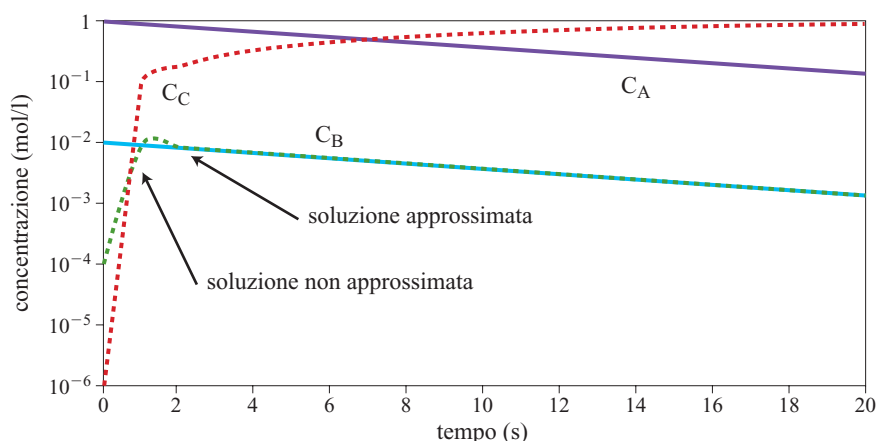
Un altro metodo di frequente applicazione nella semplificazione di schemi cinetici complessi è l'approssimazione dello stadio lento. Essa si applica a processi reattivi che hanno luogo attraverso una successione di stadi. A tal fine, si consideri un sistema nel quale la trasformazione del reagente A nel prodotto B avviene attraverso la specie intermedia X:

$$A \underset{}{\overset{1}{\rightleftarrows}} X \overset{2}{\rightleftarrows} B \quad [53]$$

Se si assume per semplicità che tutti gli stadi seguano una cinetica del prim'ordine, la velocità di ognuno di essi sarà espressa dalle seguenti relazioni, direttamente ricavate dalla [17]:

$$r_1 = k_1\left(C_A - C_X/K_1\right) \quad [54]$$

$$r_2 = k_2\left(C_X - C_B/K_2\right) \quad [55]$$

Se il sistema è aperto e si trova in condizioni stazionarie, la velocità di reazione di ognuno degli stadi coinvolti avrà lo stesso valore ($r=r_1=r_2$), mentre la concentrazione di ogni specie si manterrà inalterata nel tempo. Ne consegue che, uguagliando le due equazioni precedenti è possibile ricavare

fig. 6. Visualizzazione dell'errore insito nell'approssimazione dell'intermedio stazionario (C_A^0=1 mol/l; $C_B^0=C_C^0$=0 mol/l; k_1=0,1 s^{-1}; k_2=10 s^{-1}).

la concentrazione della specie intermedia che sostituita, per esempio, nella [54] fornisce l'espressione della velocità del processo globale:

$$[56] \qquad r = r_1 = r_2 = \frac{k_1 k_2 \left[C_A - C_B / (K_1 K_2) \right]}{k_2 + k_1 / K_1}$$

Inoltre, il prodotto delle costanti di equilibrio dei singoli stadi fornisce la costante di equilibrio globale della reazione ($K=K_1K_2$). Se la costante cinetica del primo stadio è molto maggiore di quella del secondo ($k_1 \gg k_2$) l'espressione [56] diviene:

$$[57] \qquad r \approx k_2 \left(K_1 C_A - C_B / K_2 \right)$$

per cui i reagenti A e X possono considerarsi in equilibrio virtuale e la velocità del processo è governata da quella del secondo stadio, che viene chiamato stadio lento in quanto la sua costante di velocità è piccola. In pratica, l'espressione [57] può essere ottenuta inserendo nell' espressione della velocità di reazione del secondo stadio della [55], la concentrazione dell'intermedio X calcolata come se fosse in equilibrio con A, ossia $C_X=K_1C_A$. Se si verifica il caso opposto, ossia che lo stadio lento del processo è il primo ($k_1 \ll k_2$), la [56] si riduce a:

$$[58] \qquad r \approx k_1 \left[C_A - C_B / (K_1 K_2) \right]$$

che potrebbe essere ottenuta sostituendo nella [54] la concentrazione dell'intermedio supposta all'equilibrio con il prodotto B della reazione, $C_X=C_B/K_2$.

Il concetto di stadio lento può essere quindi facilmente generalizzato a un sistema che evolva attraverso un numero generico di stadi di reazione. Se uno di essi presenta una costante di velocità di reazione molto inferiore agli altri, la velocità del processo globale si può ricavare da essa (e lo stadio viene identificato come lo stadio lento del processo), sostituendovi le concentrazioni degli altri intermedi calcolate assumendo che gli altri stadi siano all'equilibrio termodinamico. Questa approssimazione è molto utile per la riduzione di schemi cinetici complessi, soprattutto quando non sia facile ricavare la concentrazione delle specie intermedie. Occorre però precisare che essa rappresenta unicamente un modo operativo di semplificazione: è infatti possibile sovente interpretare dati cinetici con accuratezze confrontabili mediante espressioni ricavate assumendo differenti ipotesi di stadio lento.

Questa approssimazione trova la sua più ampia applicazione nello studio della cinetica dei processi catalitici eterogenei, dove le espressioni più utilizzate della velocità di reazione sono per lo più ottenute con questo metodo.

5.1.7 Aspetti microfisici e molecolari della velocità di reazione

La cinetica delle reazioni chimiche è stata sinora trattata da un punto di vista macroscopico, senza entrare nel dettaglio delle sue implicazioni microfisiche che verranno nel seguito approfondite sulla base della teoria collisionale e della teoria dello stato di transizione. Sarà poi presa in esame l'influenza della pressione sulla costante cinetica, con particolare riferimento alle reazioni monomolecolari.

Teoria collisionale

In cinetica chimica sono molto frequenti gli stadi elementari bimolecolari, quali per esempio le reazioni di sostituzione e quelle di ricombinazione. Per effetto di una collisione ha luogo una redistribuzione dei legami tra le molecole coinvolte. La teoria collisionale si presta quindi particolarmente per l'interpretazione delle reazioni bimolecolari, in quanto è basata sull'ipotesi che la reazione abbia luogo per effetto della collisione tra le due molecole e che siano efficaci ai fini della reazione solo quegli urti nei quali l'energia coinvolta sia superiore a un determinato valore di soglia. Per semplicità è conveniente riferirsi a una reazione che abbia luogo in fase gassosa, anche se i risultati ottenuti hanno poi validità generale. Per una reazione del tipo A+B→prodotti, la velocità del processo risulta espressa dal prodotto tra il numero di collisioni nell'unità di tempo e di volume Z(A,B) e la probabilità che la collisione dia luogo alla reazione W(A,B):

$$[59] \qquad r = Z(\mathrm{A,B}) W(\mathrm{A,B})$$

Più semplicemente, il primo termine può essere calcolato mediante la teoria cinetica dei gas, tramite la quale, assumendo urti elastici tra molecole sferiche rigide con diametro d_A e d_B e massa m_A e m_B, in assenza di campi di forza esterni, si ottiene:

$$[60] \qquad Z(\mathrm{A,B}) = 2\sigma N_A^2 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi\mu}} C_A C_B$$

dove N_A e k_B sono, rispettivamente, il numero di Avogadro e la costante di Boltzmann, $\sigma=0{,}25\pi(d_A+d_B)^2$ è la sezione d'urto geometrica corrispondente alla collisione delle due sfere rigide e infine $\mu=m_Am_B/(m_A+m_B)$ è la massa ridotta delle due molecole collidenti. Il termine di probabilità può essere valutato applicando la legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann come frazione di molecole aventi un'energia superiore a un valore di soglia E:

$$[61] \qquad W(\mathrm{A,B}) = e^{-E/RT}$$

Sostituendo nella [59] si ottiene:

$$[62] \qquad r = 2\sigma N_A^2 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi\mu}} e^{-E/RT} C_A C_B = BT^{0,5} e^{-E/RT} C_A C_B$$

L'espressione così ricavata spiega alcune evidenze sperimentali, quali la dipendenza della velocità di reazione dal prodotto delle concentrazioni delle specie coinvolte e la dipendenza esponenziale della costante cinetica dalla temperatura. Il fattore di frequenza così calcolato mostra una dipendenza dalla radice quadrata della temperatura, anche se all'atto pratico, operando in un intervallo limitato di temperatura, risulta difficile evidenziare tale dipendenza dall'analisi dei semplici dati sperimentali. In conclusione, la teoria collisionale, pur nella più semplice delle sue formulazioni, fornisce una interpretazione dei termini che caratterizzano la costante cinetica: la dipendenza dalla temperatura riflette la distribuzione dell'energia tra le diverse molecole, il fattore preesponenziale, invece, riflette la frequenza con la quale le molecole collidono.

In realtà, la sezione d'urto calcolata considerando le molecole quali sfere rigide costituisce un'approssimazione alquanto rozza e i fattori di frequenza così calcolati differiscono di qualche ordine di grandezza da quelli sperimentali. Per correggere ciò è necessario rimuovere l'ipotesi di sfericità e considerare l'orientamento reciproco delle molecole nell'urto. Inoltre bisogna considerare la presenza delle forze di interazione esistenti tra le due molecole già in fase di avvicinamento. Di conseguenza, la sezione d'urto diviene essa stessa una funzione dell'energia della collisione e pertanto l'espressione della velocità di reazione può essere generalizzata, moltiplicando la frazione

di coppie molecolari aventi un'energia ε per il corrispondente valore della sezione d'urto e per il valore della loro velocità relativa e poi integrando l'espressione così ricavata per tutti i valori di energia. Si ottiene così la seguente espressione:

$$[63] \qquad r=\frac{N_A C_A C_B}{\sqrt{\pi\mu}}\left(\frac{2}{k_B T}\right)^{1,5}\int_0^{\infty}\varepsilon\sigma(\varepsilon)e^{-\varepsilon/k_B T}d\varepsilon$$

la cui integrazione dipende dall'andamento della sezione d'urto con l'energia della collisione.

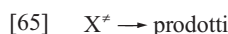
L'analisi precedente mostra chiaramente che la stima della costante cinetica passa attraverso il calcolo delle interazioni esistenti tra le molecole collidenti. È importante sottolineare che il parametro critico è rappresentato dal valore della sezione d'urto in funzione dell'energia della collisione. I valori della sezione d'urto possono essere ricavati sperimentalmente mediante collisione di fasci molecolari o stimati per via teorica. Oggi questi calcoli possono essere effettuati con l'ausilio di software basati sulla meccanica quantistica (v. par. 5.1.10).

Teoria dello stato di transizione

La teoria collisionale permette di effettuare il calcolo della costante cinetica solo attraverso uno studio della dinamica delle collisioni tra le molecole reagenti. Ciò comporta l'esecuzione di calcoli molto laboriosi, a meno che non si disponga di misure sperimentali della sezione d'urto in funzione dell'energia delle molecole collidenti. È allora opportuno poter disporre di un metodo approssimato che consenta di aggirare, almeno in prima approssimazione, tale ostacolo.

Il significato dello stato di transizione o complesso attivato, indicato solitamente come $X^{\neq}$, può essere illustrato esaminando la **fig. 7**, che rappresenta l'evoluzione di un sistema reagente lungo la coordinata di reazione (ossia il cammino di minor energia che connette i reagenti con i prodotti). Il massimo di tale curva viene chiamato stato di transizione e rappresenta una configurazione di sistema all'incirca equidistante tra quella dei prodotti e quella dei reagenti. Secondo la teoria dello stato di transizione la reazione bimolecolare può essere scissa in due stadi: il primo corrisponde alla formazione del complesso attivato e il secondo, più lento, alla sua decomposizione:

$$[64] \qquad A+B \rightleftarrows X^{\neq}$$

$$[65] \qquad X^{\neq} \longrightarrow \text{prodotti}$$

Pertanto applicando l'approssimazione dell'intermedio stazionario (v. par. 5.1.6), la velocità del processo risulta espressa da:

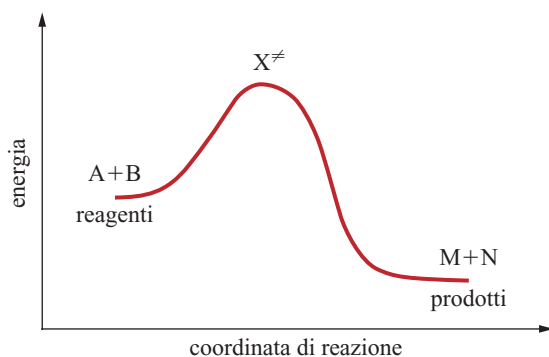



fig. 7. Andamento energetico di una reazione con illustrazione dello stato di transizione.

$$[66] \qquad r=k^{\neq}C_{X^{\neq}}=k^{\neq}K^{\neq}C_A C_B$$

dove $k^{\neq}$ e $K^{\neq}$ indicano, rispettivamente, la costante cinetica della reazione di decomposizione del complesso attivato e la costante di equilibrio del suo processo di formazione. La prima può essere calcolata con i metodi della meccanica statistica, mediante i quali si dimostra che essa è indipendente dalla natura della reazione in esame ma dipende unicamente dalla temperatura e da due costanti universali, quella di Planck, h, e quella di Boltzmann, k_B:

$$[67] \qquad k^{\neq}=\frac{k_B T}{h}$$

La costante di equilibrio può essere valutata dalla variazione di energia libera standard $\Delta G^{\neq}$ associata alla formazione del complesso attivato a partire dai reagenti:

$$[68] \qquad K^{\neq}=e^{-\Delta G^{\neq}/RT}=e^{-(\Delta H^{\neq}-T\Delta S^{\neq})/RT}$$

Pertanto, sostituendo la [67] e la [68] nella [66] e confrontando il risultato così trovato con l'espressione di Arrhenius, ne consegue che l'energia di attivazione della reazione dipende dalla variazione di entalpia associata alla formazione del complesso attivato:

$$[69] \qquad E=\Delta H^{\neq}+RT$$

e che il fattore di frequenza dipende dall'entropia di formazione del complesso attivato, che fisicamente esprime la probabilità che esso si formi

$$[70] \qquad A=\frac{k_B T}{h}e^{(1+\Delta S^{\neq}/R)}$$

$\Delta H^{\neq}$e $\Delta S^{\neq}$ sono spesso indicati come entalpia ed entropia di attivazione. I loro valori possono essere stimati dalle proprietà del complesso attivato mediante i metodi della meccanica statistica, ricorrendo alla sua configurazione geometrica, alle sue frequenze di vibrazione e alle energie dei legami coinvolti. Prima dell'avvento delle attuali generazioni di computer che hanno reso possibile la stima di queste grandezze con i metodi della meccanica quantistica a partire dai principi primi, queste stime venivano effettuate, e sovente lo sono tuttora, ricorrendo ai cosiddetti metodi dei contributi di gruppo, che assegnano a ciascuna porzione della molecola valori specifici di entalpia e di entropia di formazione, definiti in modo che le proprietà della molecola finale, o in questo caso del complesso attivato, siano fornite dalla somma dei contributi specifici di ciascun gruppo in essa presente. A titolo di esempio, conoscendo i valori di entalpia di formazione associati ai gruppi CH_2 e CH_3 è possibile stimare le entalpie di formazione di tutti gli alcani lineari.

Reazioni monomolecolari e dipendenza dalla pressione della costante cinetica

La dipendenza delle costanti cinetiche dalla pressione è così piccola che per osservarla è necessario considerare sistemi che operino a qualche centinaio di bar se non un migliaio, dato che questa dipendenza coinvolge la variazione di volume molare, ΔV^*, tra il reagente nel suo stato attivato e in quello normale. Derivando infatti l'espressione della costante di velocità di reazione ottenuta dalla teoria dello stato di transizione rispetto alla pressione è possibile dimostrare che

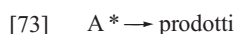
$$[71] \qquad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T=-\frac{\Delta V^*}{RT}$$

Pertanto, se il complesso attivato ha un volume maggiore della molecola nel suo stato normale, un aumento di pressione

provoca una diminuzione della costante cinetica. Essendo però questa variazione piccola, si spiega il modesto effetto della pressione sulla costante di velocità, tanto che solitamente esso non viene considerato.

Nelle reazioni monomolecolari in fase gassosa l'effetto della pressione può però essere assai evidente. Le reazioni monomolecolari coinvolgono la trasformazione di un'unica specie nei prodotti di reazione. Esempi tipici sono le reazioni di isomerizzazione e quelle di decomposizione termica. La cinetica di questi processi presenta un comportamento peculiare che può essere interpretato sulla base della trattazione sviluppata per la prima volta da Lindeman. Affinché una molecola possa dar luogo a una reazione, essa dovrà essere eccitata a un livello di energia superiore a quello fondamentale; in altre parole dovrà essere attivata. In fase gassosa, l'attivazione ha luogo attraverso le collisioni con le altre molecole presenti nel sistema e genericamente indicate con il nome di terzo corpo, qui indicato con M. Successivamente, la molecola attivata A* si trasforma nei prodotti:

[72] $$\mathrm{A} + \mathrm{M} \rightleftarrows \mathrm{A}^* + \mathrm{M}$$

[73] $$\mathrm{A}^* \longrightarrow \text{prodotti}$$

Per valutare la velocità di reazione globale si può ricorrere all'approssimazione dell'intermedio stazionario, applicata alla specie attivata (sicuramente molto reattiva) per stimarne la concentrazione, e successivamente sostituire quest'ultima nell'espressione della velocità del secondo stadio della reazione (decomposizione della specie attivata). Supponendo che tutti gli atti cinetici siano elementari, è facile ricavare che:

[74] $$r = k_2 C_{A^*} = k_2 \frac{\vec{k}_1 C_A C_M}{\overleftarrow{k}_1 C_M + k_2} = \left(\frac{\overleftarrow{k}_1}{k_2 \vec{k}_1} + \frac{1}{\vec{k}_1 C_M} \right)^{-1} C_A = k_a C_A$$

Si può osservare che la costante apparente di pseudoprim'ordine k_a presenta due andamenti asintotici. Per alti valori della concentrazione del terzo corpo, equivalenti a sistemi ad alta pressione, la costante apparente si identifica con una combinazione delle sole costanti cinetiche e la reazione si manifesta come una reazione del prim'ordine rispetto al reagente principale:

[75] $$k_a^{\infty} \approx \frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_1} k_2$$

A basse concentrazioni del terzo corpo, ossia a basse pressioni, si manifesta una dipendenza dalla concentrazione di quest'ultimo e quindi la reazione globalmente appare del secondo ordine, dipendendo sia dalla concentrazione del reagente sia da quella del terzo corpo:

[76] $$k_a^0 \approx \vec{k}_1 C_M$$

L'insorgenza della dipendenza dalla pressione della costante cinetica di pseudoprim'ordine si presenta per un valore ben definito di pressione che ovviamente dipende dal sistema reagente considerato. Questo valore viene indicato come $P_{1/2}$ e indica quella pressione alla quale la costante cinetica assume un valore corrispondente alla metà del valore asintotico di alta pressione. La regione delle pressioni inferiori a $P_{1/2}$ viene chiamata regione di *falloff*. La trattazione di Lindeman ha il pregio della semplicità. Oggi però i due andamenti asintotici di alta e bassa pressione sono interpolati tramite correlazioni più complesse, quali quella di Troe, nella quale la [74] viene modificata introducendo una dipendenza da un fattore F funzione della temperatura e dei parametri delle due costanti asintotiche; si ha $F=F_{cent}(T)^{1/P}$, con $P=f(k_a^0, k_a^{\infty}, C_M, F_{cent})$:

[77] $$r = F(T, k_a^0, k_a^{\infty}) \left(\frac{1}{k_a^{\infty}} + \frac{1}{k_a^0} \right)^{-1} C_A$$

dalla quale è chiaro che $F=1$ nella trattazione di Lindeman.

Affinché la trattazione usata attualmente possa consentire la stima della costante cinetica è necessario valutare teoricamente la costante di velocità del processo di eccitazione di una molecola. Tale processo dipenderà dai gradi di libertà presenti nella molecola (traslazionali, rotazionali e vibrazionali) e dal modo in cui l'energia ricevuta negli urti si ridistribuisce tra i vari livelli energetici associati a tali gradi di libertà. A questo fine sono state proposte diverse teorie, tra le quali è importante citare quella sviluppata da Rice, Ramsperger, Kassel e Markus (indicata come RRKM) e la sua modificazione quantistica, la cui trattazione è però rimandata ai testi specializzati. Oggi, naturalmente, si può fare uso di metodi matematici che consentono tale stima in modo non eccessivamente oneroso.

5.1.8 Cinetica delle reazioni in soluzione

In fase liquida, la frequenza delle collisioni tra i reagenti è più elevata che in fase gassosa, data la loro maggior concentrazione. Queste reazioni vengono spesso condotte in soluzione con un opportuno solvente che può a sua volta interagire con le molecole reagenti. Un esempio classico è rappresentato dall'acqua che, a causa della sua costante dielettrica, è in grado di dissociare gli elettroliti nei loro ioni costituenti, che sono i reali reagenti della reazione. In genere, un solvente può esercitare la sua azione anche coordinandosi con i reagenti o con un intermedio di reazione. In questo caso l'azione del solvente è tale da ridurre la reattività della specie coinvolta.

In termini generali, in una reazione condotta in soluzione, la maggior parte delle collisioni avviene con le molecole del solvente; si tratta quindi di collisioni non reattive, ma che comunque agevolano la formazione del complesso attivato. Per la stima della costante cinetica è quindi possibile applicare la teoria dello stato di transizione; in questo caso è però necessario considerare la possibile non idealità della soluzione e quindi ricorrere alle attività anziché alle concentrazioni. Pertanto la costante di equilibrio di formazione del complesso attivato, in un percorso di reazione come quello delle equazioni [64] e [65], sarà data da

[78] $$K^{\neq} = \frac{a_{X^{\neq}}}{a_A a_B} = \frac{\gamma_{X^{\neq}}}{\gamma_A \gamma_B} \frac{C_{X^{\neq}}}{C_A C_B}$$

e quindi, sostituendo questa espressione nella [66], la costante di velocità della reazione globale risulterà:

[79] $$k = \frac{k_B T}{h} K^{\neq} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^{\neq}}} = k^{id} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^{\neq}}}$$

dove k^{id} indica il valore della costante nelle condizioni di soluzione ideale. L'equazione [79] mostra quindi che il ruolo della non idealità della soluzione è estremamente importante in quanto, a causa delle forti dipendenze di tipo non lineare dei coefficienti di attività dalla composizione, le deviazioni dal valore k^{id} possono essere estremamente marcate. Ciò è particolarmente vero in sistemi contenenti elettroliti, che favoriscono comportamenti non ideali anche se sono presenti in piccole concentrazioni. L'equazione [79] permette inoltre di studiare la dipendenza della costante cinetica dal tipo di solvente impiegato, in

quanto la sua influenza si manifesta essenzialmente sui valori dei coefficienti di attività poiché essi riflettono le interazioni chimiche e fisiche tra le molecole presenti.

5.1.9 Cinetica delle reazioni eterogenee

Nella pratica, è frequente il caso di reagenti appartenenti a fasi diverse, le quali debbono quindi essere messe in stretto contatto affinché la reazione possa procedere agevolmente. È consueto inoltre il caso che nel sistema sia presente un'opportuna superficie solida le cui proprietà siano tali da interagire con le specie reagenti, in modo da aumentare la velocità della reazione. La trattazione della cinetica dei processi reattivi eterogenei presenta pertanto delle peculiarità rispetto a quanto esaminato sinora per i sistemi omogenei. Nei sistemi eterogenei sono infatti presenti fenomeni di trasporto di materia tra le fasi nonché fenomeni di interazione chimico-fisica tra le superfici solide e i reagenti presenti in fase fluida. Queste interazioni sono di importanza rilevante poiché sono in grado di condizionare considerevolmente l'evoluzione nel tempo della reazione. In particolare, saranno qui esaminate la trattazione della cinetica dei processi catalitici eterogenei, quella delle reazioni fra un gas e un liquido e infine quella delle reazioni non catalitiche tra un gas e un solido.

Reazioni catalitiche

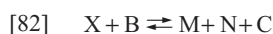
Vi sono reazioni estremamente lente se condotte in fase omogenea che diventano però rapide se i reagenti sono posti a contatto con una opportuna superficie solida che agisce da catalizzatore. Storicamente, il primo esempio di catalisi risale agli studi sulla deidrogenazione degli alcoli condotti da Martin van Marum nel 1796. Esempi di combustione catalitica furono poi realizzati nel 1817 da Humphry Davy e Johann Wolfgang Döbereiner. Nel 1825 Michael Faraday fu il primo a studiare la reazione di combustione catalitica tra idrogeno e ossigeno. Il termine catalisi fu introdotto da Jöns Jacob Berzelius nel 1836 sulla base delle osservazioni sulla decomposizione dell'ammoniaca in contatto con i metalli, mutuandolo dal greco *κατάλυσις* «scioglimento». Oggi, in termini rigorosi, si definisce catalizzatore una sostanza che aumenta la velocità di raggiungimento dell'equilibrio in un sistema reagente, senza comparire nei prodotti di reazione e senza modificare i fattori termodinamici intrinseci del sistema stesso. Pertanto un catalizzatore non interviene nel bilancio materiale del sistema reagente, in quanto non si produce né si consuma per effetto della reazione. Inoltre, non modificando la termodinamica del sistema, non è mai in grado di far avvenire una reazione termodinamicamente impossibile. Oggi la catalisi riveste un ruolo fondamentale in tutti i processi chimici industriali, dato che oltre il 90% delle specie prodotte industrialmente coinvolge un processo catalitico.

Per illustrare il comportamento di un catalizzatore è utile far riferimento a una reazione generica:

$$[80] \qquad A + B \rightleftharpoons M + N$$

Al sistema si aggiunge un'opportuna sostanza C che, per esempio, sia in grado di interagire chimicamente con uno dei due reagenti, in modo che la reazione possa procedere per stadi, e sia ripristinata tal quale alla fine della reazione:

$$[81] \qquad A + C \rightleftharpoons X$$

$$[82] \qquad X + B \rightleftharpoons M + N + C$$

La sostanza C, caratterizzata dal comportamento così descritto, è chiamata catalizzatore. Da un punto di vista chimico-fisico il suo intervento nel processo provoca un'alterazione dell'andamento energetico della reazione: mentre i punti iniziale e finale rimangono inalterati, la reazione procede seguendo un diverso cammino rispetto al processo condotto in assenza di catalizzatore. Questo cammino prevede la presenza di un minimo di energia in corrispondenza della formazione del prodotto di interazione X tra catalizzatore e reagente.

In termini generali, il catalizzatore può essere presente nella stessa fase dei reagenti, e in tal caso si parla di *catalisi omogenea*, oppure in una fase diversa, nel qual caso si parla di *catalisi eterogenea*. Esempi di catalisi omogenea sono rappresentati dalla catalisi acido-base (nel senso di Brönsted-Lowry), da quella coinvolgente composti organometallici o da quella basata sull'aggiunta di sostanze chelanti in grado di solubilizzare opportuni metalli. Relativamente alla catalisi eterogenea, il cui uso è preferito nelle applicazioni industriali per la facilità di recupero del catalizzatore a fine reazione, esempi classici sono la catalisi metallica (a base di polveri, filamenti o film metallici supportati su particelle porose) e quella coinvolgente ossidi metallici o sistemi acido-base (tipicamente acidi di Lewis).

Poiché la trattazione della catalisi omogenea non presenta particolarità rispetto a quanto sinora esaminato, in quanto basta introdurre nelle espressioni della velocità di reazione la concentrazione del catalizzatore, nel seguito l'attenzione sarà focalizzata solo sui processi catalitici eterogenei. In essi, l'azione catalitica è indotta dall'interazione, generalmente di natura chimica, tra la superficie del catalizzatore solido e i reagenti contenuti nella fase fluida. Risulta quindi evidente che l'azione catalitica di una superficie dipende dalla sua capacità di adsorbire i reagenti.

Una reazione catalitica eterogenea è un classico processo che avviene mediante una serie di stadi: *a*) diffusione dei reagenti dalla fase fluida alla superficie del catalizzatore; *b*) adsorbimento dei reagenti sulla superficie; *c*) reazione chimica superficiale; *d*) desorbimento dei prodotti dalla superficie; *e*) diffusione dei prodotti dalla superficie alla fase fluida.

Sono pertanto presenti sia stadi di natura fisica (il primo e l'ultimo) sia stadi di natura chimica (i tre intermedi). Se il catalizzatore è realizzato disperdendo l'elemento attivo sulla superficie che si sviluppa all'interno di una particella porosa, i processi diffusionali possono essere ulteriormente suddivisi in diffusione esterna (il trasporto di materia tra il cuore della fase fluida e la superficie esterna della particella) e diffusione interna (il trasporto di materia nei pori della particella catalitica). Gli stadi citati sono consecutivi e se uno di loro è molto più lento degli altri determinerà la velocità del processo globale. Solo nel caso in cui gli stadi di natura chimica siano particolarmente rapidi, lo stadio lento coincide con uno degli stadi di natura diffusionale. Solitamente questi ultimi sono più rapidi e lo stadio lento del processo coincide spesso con uno di natura chimica.

In termini generali, la trattazione di un sistema che coinvolge un così elevato numero di stadi presenta alcune complessità matematiche. Pertanto, per ottenere espressioni della velocità di reazione in forma chiusa si fa generalmente uso dei metodi di semplificazione degli schemi cinetici complessi descritti in precedenza, quali l'approssimazione dello stadio lento e quella dell'intermedio stazionario. Prima di procedere, è opportuno fare una precisazione. Se l'individuazione dello stadio lento del processo è basata su informazioni chimico-fisiche quali l'abbondanza relativa delle specie intermedie o i

rapporti di velocità di reazione, è possibile ottenere da dati puramente cinetici, ossia dall'espressione della velocità di reazione, informazioni sul meccanismo di reazione. In assenza di tali indicazioni, questo procedimento non è lecito e quindi non esiste alcun nesso fisico tra l'espressione matematica della velocità di reazione e il reale meccanismo della stessa. È infatti frequente il caso in cui differenti espressioni cinetiche, ricavate sulla base di diversi stadi lenti della reazione, siano in grado di interpretare gli andamenti sperimentali con accuratezza comparabile. In questo caso, la discriminazione tra i diversi possibili meccanismi richiede informazioni sperimentali di tipo chimico-fisico, quali l'energia di attivazione di un processo di desorbimento, o il rispetto del vincolo di energia di attivazione positiva, o il fatto che siano in gioco valori dei fattori di frequenza inferiori a quelli determinati mediante la teoria collisionale, dato che essi rappresentano un massimo teorico. È da sottolineare che la scelta di un'espressione cinetica che rispetti il reale meccanismo della reazione consente poi delle ragionevoli estrapolazioni anche al di fuori del semplice intervallo di parametri di temperatura, pressione e concentrazione impiegato per la stima dei parametri.

Schema cinetico di Langmuir-Hinshelwood

Si fa riferimento specificatamente agli stadi chimici considerando una generica reazione chimica reversibile come la [81]. In prima ipotesi, è possibile ritenere che tutte le specie coinvolte si adsorbano sulla superficie, occupando ciascuna un sito della superficie catalitica. Tale adsorbimento, che descrive le interazioni di tipo chimico tra reagenti e superfici, viene detto di Langmuir, e la sua velocità è fornita dalla seguente espressione:

[83] $$r_i^{ad} = \vec{k}_i^{ad} C_i \vartheta_v - \overleftarrow{k}_i^{ad} \vartheta_i \qquad i = \text{A, B, M, N}$$

dove con ϑ_i e ϑ_v sono state indicate, rispettivamente, la frazione di siti superficiali occupati dalla specie *i*-esima (ossia A, B, M o N nell'esempio in esame) e la frazione di siti liberi. Ovviamente deve verificarsi la conservazione dei siti superficiali, espressa dalla relazione seguente:

[84] $$1 = \vartheta_v + \sum_i \vartheta_i$$

È ragionevole ritenere che la reazione superficiale coinvolga le specie adsorbite sulla superficie, per cui:

[85] $$r_s = k_s \left(\vartheta_A \vartheta_B - \frac{\vartheta_M \vartheta_N}{K_s} \right)$$

Se si assume che lo stadio lento coincida con la reazione superficiale, è possibile supporre che tutti gli stadi di adsorbimento e desorbimento siano in condizioni prossime a quelle di equilibrio (ossia $r_i^{ad} \approx 0$). Risulta così possibile ricavare dalla [83] la frazione di siti occupati in funzione delle concentrazioni in fase fluida e della frazione dei siti liberi:

[86] $$\vartheta_i = \frac{\vec{k}_i^{ad}}{\overleftarrow{k}_i^{ad}} C_i \vartheta_v = b_i C_i \vartheta_v$$

Sostituendo queste espressioni nella [84] è possibile ricavare anche la ϑ_v. Infine, sostituendo nella [85] le espressioni dei siti liberi e di quelli occupati dalle singole specie adsorbite si ricava l'espressione della velocità di reazione:

[87] $$r = r_s = \frac{k_s b_A b_B C_A C_B \left(1 - \dfrac{C_M C_N}{K C_A C_B} \right)}{\left(1 + b_A C_A + b_B C_B + b_M C_M + b_N C_N \right)^2}$$

dove la costante di equilibrio K è riferita alla reazione globale poiché:

[88] $$K_s = K \frac{b_M b_N}{b_A b_B}$$

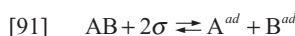
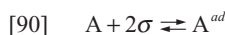
Dalla [87] si vede che è possibile giustificare teoricamente espressioni razionali della velocità di reazione e conseguentemente ordini di reazione frazionari o negativi in espressioni cinetiche tipo legge di potenza. Si vede inoltre che nel fenomeno di adsorbimento tutte le specie competono, in base al valore della loro costante di equilibrio di adsorbimento, nel ricoprimento dei siti superficiali disponibili.

Ovviamente l'espressione precedentemente ricavata dipende sia dalla scelta effettuata sullo stadio lento della reazione sia dall'espressione considerata per il processo di adsorbimento. Se per esempio si fosse assunto quale stadio lento del processo l'adsorbimento del reagente A, applicando la procedura illustrata si sarebbe ottenuta le seguente espressione cinetica:

[89] $$r \approx \frac{k_A C_A C_B \left(1 - C_M C_N / K C_A C_B \right)}{1 + b_A (C_A / K) + b_B C_B + b_M C_M + b_N C_N}$$

Inoltre, esistono espressioni alternative alla semplice espressione di Langmuir con adsorbimento su di un singolo sito superficiale [83]. Per esempio, possono essere considerati processi di adsorbimento nei quali intervengono due siti superficiali, coinvolgendo o meno un processo dissociativo

[90] $$\text{A} + 2\sigma \rightleftarrows \text{A}^{ad}$$

[91] $$\text{AB} + 2\sigma \rightleftarrows \text{A}^{ad} + \text{B}^{ad}$$

la cui velocità risulta essere, rispettivamente:

[92] $$r_A^{ad} = \vec{k}_A^{ad} C_A \vartheta_v^2 - \overleftarrow{k}_A^{ad} \vartheta_A$$

[93] $$r_{AB}^{ad} = \vec{k}_{AB}^{ad} C_{AB} \vartheta_v^2 - \overleftarrow{k}_{AB}^{ad} \vartheta_A \vartheta_B$$

In questi casi si parla di meccanismi cinetici di tipo *dual-site*. Esistono anche importanti esempi di processi che seguono l'isoterma di adsorbimento tipo Elövich-Temking, dove la dipendenza dai siti superficiali occupati dalla specie è di tipo esponenziale

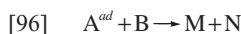
[94] $$r_i^{ad} = \vec{k}_i^{ad} C_A e^{-g_i \vartheta_i} - \overleftarrow{k}_i^{ad} e^{-h_i \vartheta_i}$$

Un tipico esempio è costituito dal processo di adsorbimento di azoto su ferro nei processi di sintesi dell'ammoniaca ($N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$). In questo specifico caso, impiegando la [94] per l'adsorbimento di azoto e ipotizzando quest'ultimo quale stadio lento, è facile ricavare la seguente espressione della cinetica di reazione, la cui validità è stata verificata ampiamente mediante un uso intensivo nella progettazione dei reattori

[95] $$r = r^{ad} = k_1 C_{N_2} \left(\frac{C_{H_2}^3}{C_{N_2}^2} \right)^{\alpha} \left(1 - \frac{1}{K} \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} C_{H_2}^3} \right)$$

dove $k_1 = \vec{k}_{N_2}^{ad} (\overleftarrow{k}_{N_2}^{ad} k / \vec{k}_{N_2}^{ad})^{\alpha}$ e $\alpha = g_{N_2} / (g_{N_2} + h_{N_2})$. La [95] è nota sotto il nome di cinetica di Temking-Pyzev e in essa il valore di α è compreso tra 0,5 e 0,65. Dato che i reagenti sono impiegati in fase gassosa e il processo è condotto ad alte pressioni, solitamente nell'espressione [95] si ricorre all'impiego delle fugacità anziché delle concentrazioni per tener conto delle non idealità del comportamento del gas.

Un caso ulteriore è quello in cui la reazione coinvolga sia una specie adsorbita sul catalizzatore sia una ancora in fase fluida. Si parla allora di meccanismi tipo Eley-Rideal:

$$[96] \quad A^{ad} + B \longrightarrow M + N$$

per i quali, assumendo come stadio lento la reazione superficiale,

$$[97] \quad r_s = k_s \vartheta_A C_B$$

è immediato ricavare la seguente espressione cinetica, dove il denominatore contiene solo i contributi delle specie che si adsorbono sul catalizzatore (nel caso specifico non esiste specie B adsorbita):

$$[98] \quad r \approx r_s = \frac{k_s b_A C_A C_B}{1 + b_A C_A + b_M C_M + b_N C_N}$$

Efficienza dei catalizzatori

La velocità di una reazione catalitica è influenzata, oltre che dalla natura chimica della reazione, anche da fenomeni fisici di trasporto di materia e di calore. Infatti i componenti della miscela fluida, prima di reagire, debbono diffondere dal cuore della miscela alla superficie della particella e poi all'interno della stessa tramite la rete di pori presente. Il cammino inverso deve essere poi percorso dai prodotti della reazione. A causa dei processi diffusivi intraparticellari e del conseguente consumo dei reagenti dovuto alla reazione chimica, all'interno della particella si instaura un profilo di concentrazione il cui valor medio può differire anche notevolmente da quello esistente in corrispondenza della sua superficie. Una descrizione di tale profilo può essere ottenuta integrando l'equazione di bilancio materiale all'interno della particella che, in condizioni stazionarie, assume la forma seguente:

$$[99] \quad D_i^{eff} \nabla^2 C_i + S_v v_i r_s = 0$$

che contempla sia il contributo della diffusione nei pori sia quello della reazione chimica superficiale. Il termine S_v indica la superficie di catalizzatore per unità di volume di particella. Il coefficiente di diffusione efficace D_i^{eff} contiene al suo interno i contributi della porosità della particella catalitica, della non linearità dello sviluppo dei suoi pori (la cosiddetta tortuosità) e ovviamente del meccanismo di diffusione che vi si instaura, sia esso di tipo molecolare o alla Knudsen. Se, per semplicità, si considera un'espressione cinetica irreversibile del prim'ordine ($v_i r_s = -k_s C_i$), e si assume che la particella sia di forma sferica con raggio R_p, la [99] ammette la seguente soluzione analitica:

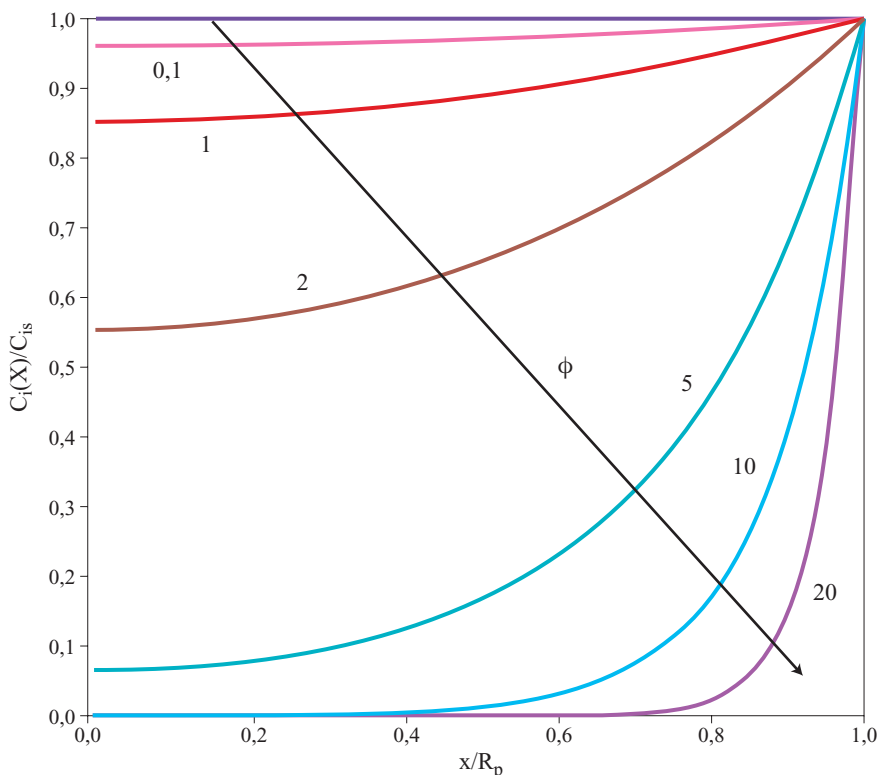
$$[100] \quad C_i(x) = \frac{C_{is}}{X \mathrm{senh}(\phi)} \mathrm{senh}(\phi X)$$

dove con X, C_{is} e ϕ sono stati indicati, rispettivamente, la generica coordinata adimensionale ($X = x/R_p$), la concentrazione del reagente in corrispondenza della superficie esterna della particella e il modulo di Thiele. Quest'ultimo è un numero adimensionale che esprime l'importanza relativa dei fenomeni diffusivi rispetto a quelli reattivi, definito come

$$[101] \quad \phi = R_p \sqrt{\frac{S_v k_s}{D_i^{eff}}}$$

Tanto più ϕ è piccolo e tanto più è facile il trasporto dei reagenti all'interno della particella catalitica o equivalentemente la reazione chimica può essere considerata lenta rispetto ai processi diffusivi. Pertanto, come mostrato in **fig. 8**, il profilo di concentrazione in particella diviene sostanzialmente piatto con concentrazione equivalente a quella esterna. Al contrario, all'aumentare del valore di ϕ, il profilo di concentrazione mostra sensibili variazioni rispetto al valore della concentrazione esterna alla particella.

Per tener conto di questi fattori in termini integrali, riducendo quindi a un'unica relazione funzionale il comportamento della particella catalitica per l'effetto combinato degli eventi

fig. 8. Andamento della concentrazione del reagente lungo il raggio di una particella catalitica sferica al variare del modulo di Thiele ϕ.

chimici e del trasporto di materia intraparticellare, si definisce un termine, detto 'efficienza del catalizzatore' η, che esprime il rapporto tra la velocità di reazione media in particella e quella che si avrebbe se nella particella fossero assenti fenomeni di tipo diffusivo e quindi tutta la reazione avesse luogo alla concentrazione superficiale:

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_p}\int_0^{V_p} r_s(C_i)dv}{r_s(C_{is})} \quad [102]$$

che, per il caso in esame, fornisce

$$\eta = \frac{1}{3\phi^2}\left(\frac{3\phi}{\tanh(3\phi)} - 1\right) \quad [103]$$

il cui andamento è illustrato in **fig. 9**; efficienze di particella pressoché unitarie si riscontrano solo per piccoli valori del modulo di Thiele.

Per cinetiche complesse, come per esempio quelle trattate in precedenza, o per particelle di forma diversa da quella sferica, è oltremodo improbabile riuscire a ottenere delle soluzioni analitiche e pertanto è necessario procedere a integrazioni numeriche. In termini pratici è però utile ricorrere a equazioni che esprimano in modo compatto l'efficienza della particella catalitica in funzione di un gruppo adimensionale tipo il modulo di Thiele. Le equazioni [101] e [103] sono state così generalizzate per tener conto della non sfericità e della non linearità della espressione cinetica:

$$\phi'' = \frac{V_p}{S_p}\sqrt{\frac{S_v r_s(C_{is})}{C_{is} D_i^{eff}}} \quad [104]$$

$$\eta = \frac{1}{\phi''^2}\left(\frac{\phi''}{\tanh\phi''} - 1\right) \quad [105]$$

dove V_p e S_p indicano, rispettivamente, il volume e la superficie esterna della particella, mentre la costante cinetica di pseudoprim'ordine può essere stimata dal rapporto tra la velocità di reazione e la concentrazione del reagente principale in condizioni esterne ($k_s \approx r_s(C_{is})/C_{is}$).

Reazioni gas-liquido

Nei sistemi gas-liquido, solitamente, solo alcuni dei prodotti di reazione e dei reagenti sono distribuiti tra le due fasi, mentre nella stragrande maggioranza dei processi la reazione chimica avviene in fase liquida. Pertanto, le espressioni cinetiche da impiegarsi sono analoghe a quelle derivate per i sistemi omogenei. Dato che però almeno la concentrazione di una specie reagente è influenzata dal trasporto di materia attraverso l'interfaccia, oltre alla cinetica della reazione chimica, è importante descrivere correttamente la quantità di materia scambiata attraverso l'interfaccia stessa. Ciò equivale alla conoscenza di due fattori: il flusso di materia tra le fasi e l'estensione dell'interfaccia. La reazione, se è particolarmente veloce, si localizza all'interno del film interfasico, ma generalmente ciò avviene più nei processi di assorbimento (per esempio, assorbimento di CO_2 in soluzioni alcaline) che in veri e propri processi volti allo svolgimento di una reazione chimica, quali per esempio un'ossidazione, un'idrogenazione o una alogenazione. In definitiva, si può concludere che in questi sistemi gli aspetti cinetici sono fortemente influenzati dagli aspetti inerenti il trasporto di materia. Facendo le debite proporzioni, la trattazione delle reazioni gas-liquido può essere estesa anche alle reazioni coinvolgenti due fasi liquide.

Un modo conveniente per stimare il flusso di materia interfasico ricorre alla teoria del doppio film, in base alla quale si assume che le resistenze al trasferimento siano localizzate sia nel film liquido sia in quello gassoso, assumendo inoltre che le concentrazioni in corrispondenza dell'interfaccia rispettino l'equilibrio termodinamico. Sotto tali condizioni, l'espressione del flusso di materia tra le fasi assume la forma

$$J_i = k_{c,i}^{ov}\left(C_i^G - K_i C_i^L\right) \quad [106]$$

dove $k_{c,i}^{ov}$ e K_i sono, rispettivamente, il coefficiente globale di trasferimento di materia e la costante di equilibrio di ripartizione; C_i^G e C_i^L indicano invece le concentrazioni nelle due fasi del reagente interessato al trasferimento. Il coefficiente globale di scambio materiale, in accordo con la teoria del doppio film, assume quindi la seguente espressione:

$$\frac{1}{k_{c,i}^{ov}} = \frac{1}{k_{c,i}^G} + \frac{K_i}{E\, k_{c,i}^L} \quad [107]$$

dove $k_{c,i}^G$ e $k_{c,i}^L$ sono i coefficienti di scambio materiale relativi alle due fasi in contatto ed E è il fattore di esaltazione che tiene conto degli effetti delle reazioni veloci sul trasferimento di materia. Esso può essere stimato ricorrendo a correlazioni basate sul modulo di Hatta $M_H = \sqrt{D_i^L k_r C_B^L}/k_{L,i}$, dove D_i^L è il coefficiente di diffusione in fase liquida della specie migrante, k_r è la costante di velocità di reazione tra la specie gassosa e il reagente B in fase liquida, e infine $k_{L,i}$ è il coefficiente di trasferimento di materia in fase liquida. Nel caso limite in cui il reagente in fase liquida sia in largo eccesso rispetto a quello trasferito dalla fase gassosa, la reazione può essere considerata di pseudoprim'ordine e conseguentemente il fattore di esaltazione può essere stimato come $E = M_H/\tanh M_H$. L'equazione della velocità di reazione viene infine espressa ricorrendo alle concentrazioni della fase nella quale la reazione stessa avviene (v. par. 5.1.8).

Reazioni non catalitiche gas-solido

Le reazioni non catalitiche dove uno o più reagenti in fase gassosa sono posti in contatto con altri reagenti in fase solida sono assai frequenti nella pratica industriale. Esempi significativi sono l'arrostimento di vari minerali, quali la pirite, la blenda e la galena, la combustione del carbone, la rigenerazione di catalizzatori disattivati per formazione di depositi carboniosi e la riduzione di minerale ferroso. Anche in questi sistemi è sempre presente almeno un'interfaccia di separazione tra le fasi, anche se solitamente le interfacce presenti sono almeno due: la prima tra la fase gassosa e il prodotto solido di reazione e la seconda tra il prodotto di reazione e il reagente solido originario. La reazione avviene sostanzialmente all'interfaccia tra il prodotto di reazione e il reagente solido. Pertanto il reagente gassoso deve diffondere prima attraverso la fase

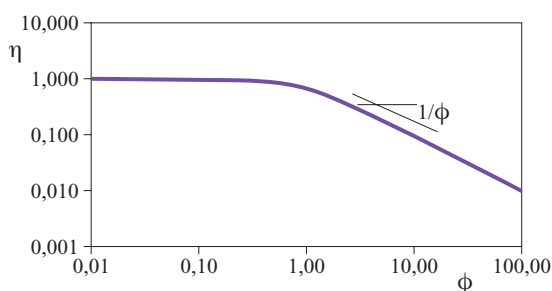



fig. 9. Andamento dell'efficienza η di una particella catalitica sferica in funzione del modulo di Thiele ϕ per una reazione irreversibile del prim'ordine.

gassosa stessa in contatto con la particella solida (diffusione esterna), poi attraverso il prodotto solido della reazione (diffusione interna) sino al raggiungimento dell'interfaccia di reazione, ove ha luogo la reazione vera e propria. Solitamente, dato che la diffusione nei solidi è particolarmente lenta, la diffusione interna è lo stadio cineticamente limitante il processo, ma esistono casi in cui lo stadio lento è costituito dalla reazione superficiale. Comunque, dato che le dimensioni della particella e gli spessori dei vari strati evolvono nel tempo, esiste la possibilità che lo stadio lento del processo cambi nel tempo.

Un modello semplice che è spesso impiegato per descrivere la cinetica di queste reazioni è quello indicato come 'modello a nucleo restringente' (*shrinking core*), in cui il reagente solido è confinato in un nucleo centrale di dimensioni crescenti nel tempo. Quindi, se si considera come riferimento una particella sferica di raggio R_p, inizialmente costituita dal reagente solido B, che reagisca con il reagente gassoso A per formare i prodotti solido N e gassoso M tramite la reazione

$$[108] \quad A_{(g)} + \nu B_{(s)} \rightarrow M_{(g)} + N_{(s)}$$

le velocità dei singoli stadi coinvolti, ossia diffusione esterna, diffusione interna attraverso lo strato reagito e reazione superficiale (assunta per semplicità del prim'ordine rispetto al reagente gassoso e di ordine zero rispetto a quello solido), espresse in termini di portata molare così da comprendere la superficie dell'interfaccia di competenza, assumono le forme seguenti:

$$[109] \quad F_A^G = 4\pi R_p^2 k_{c,A}^G (C_A^G - C_A^S)$$

$$[110] \quad F_A^S = \frac{4\pi R_p x D_A^{eff}}{R_p - x}(C_A^S - C_A^i)$$

$$[111] \quad F_A^i = 4\pi x^2 k_s C_A^i$$

dove x, $k_{c,A}^G$, D_A^{eff} e k_s sono, rispettivamente, il raggio corrispondente all'interfaccia di reazione, il coefficiente di trasferimento di materia in fase gassosa del reagente gassoso, il suo coefficiente di diffusione efficace nello strato solido reagito e la costante cinetica della reazione superficiale; inoltre, C_A^G, C_A^S e C_A^i sono, rispettivamente le concentrazioni del reagente gassoso nel cuore della fase gas, all'interfaccia tra il gas e il prodotto solido e all'interfaccia di reazione. Pertanto, la velocità di trasformazione della particella per effetto dei tre contributi precedenti assume la forma seguente:

$$[112] \quad F_A^{ov} = \left(\frac{1}{4\pi R_p^2 k_{c,A}^G} + \frac{R_e - x}{4\pi R_p x D_A^{eff}} + \frac{1}{4\pi x^2 k_s} \right)^{-1} C_A^G$$

Infine, la velocità di consumo del reagente A [112] può essere messa in relazione con quella del reagente solido B tramite la stechiometria della reazione:

$$[113] \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{4\pi x^3}{3\tilde{V}_B} \right) = \frac{4\pi x^2}{\tilde{V}_B}\frac{dx}{dt} = -\nu F_A^{ov}$$

dove $\tilde{V}_B$ è il volume molare del reagente solido. Risulta quindi evidente che la velocità di trasformazione di una particella solida dipende dalle sue dimensioni originarie, dalle proprietà di trasporto del reagente gassoso e dalla cinetica della reazione superficiale. L'equazione [113] può essere integrata così da ottenere l'evoluzione, ξ, della conversione della particella nel tempo:

$$[114] \quad \xi + \frac{R_p k_{c,A}^G}{2D_A^{eff}}\left[1 - 3(1-\xi)^{2/3} + 2(1-\xi)\right] + \frac{3k_{c,A}^G}{k_s}\left[1 - (1-\xi)^{1/3}\right] = \frac{3k_{c,A}^G C_A^G \nu \tilde{V}_B}{R_p} t$$

In conclusione, anche questo esempio mostra come nelle reazioni eterogenee la cinetica della reazione sia, almeno in linea di principio, influenzata dai fenomeni di trasporto.

5.1.10 Nuove tendenze nella stima delle costanti cinetiche

Allo stato attuale delle cose, si può sicuramente affermare che è possibile determinare la costante cinetica di ogni reazione con un elevato livello di accuratezza usando i metodi della termodinamica statistica e della meccanica quantistica. In particolare, quest'ultima può essere impiegata per determinare la superficie di energia potenziale nella reazione in esame e poi il valore della costante può essere stimato o ricorrendo alla teoria dello stato di transizione sopra illustrata o a metodi di dinamica molecolare. Questa prospettiva è affiorata già nella prima metà del 20° secolo con l'avvento della meccanica quantistica, ma importanti risultati quantitativi per qualsivoglia sistema reagente sono stati raggiunti solo con i progressi dei mezzi di calcolo concretizzatisi verso il termine dello stesso secolo. Oggi questi metodi consentono, per le reazioni in fase gassosa, accuratezze nella determinazione della costante cinetica comparabili con quelle sperimentali, se non addirittura migliori. Ciò è particolarmente vero quando la reazione in esame faccia parte di un sistema complesso di reazioni dove sovente è difficile isolare sperimentalmente il contributo di ciascun atto reattivo.

Ovviamente, in questa sede non potranno essere esaminati i dettagli dei metodi che impiegano la meccanica quantistica. Nella sostanza, i metodi di stima delle costanti cinetiche implicano la conoscenza dell'evoluzione dell'energia potenziale del sistema reagente nonché la valutazione delle frequenze vibrazionali e rotazionali dei legami chimici coinvolti nella reazione.

Il primo passo da compiere è quindi la determinazione della superficie di energia potenziale: il cammino di minima energia individua ciò che comunemente viene chiamato coordinata di reazione. Questo calcolo viene effettuato mediante un criterio di approssimazione che sta alla base di tutti gli approcci di chimica computazionale, ossia l'approssimazione di Born-Oppenheimer, per la quale, nel calcolo dell'energia di una molecola, risulta lecito separare i moti degli elettroni da quelli dei nuclei, a causa della grande differenza esistente tra le loro masse. È pertanto possibile calcolare l'energia dell'insieme degli elettroni della molecola per le diverse configurazioni ipotizzabili dei nuclei. Nella sostanza, i programmi di calcolo oggi disponibili esaminano un insieme di configurazioni del sistema reagente intermedie tra quelle dei reagenti di partenza e quelle dei prodotti finali, valutando per ciascuna di esse il valore dell'energia col fine ultimo di identificare lo stato di transizione. Ciò premesso, si può osservare che l'energia totale di una molecola è costituita da una serie di termini quali l'energia cinetica di ciascun elettrone, l'energia potenziale elettrostatica dovuta all'interazione attrattiva tra elettroni e nuclei e repulsiva tra ciascuna coppia di elettroni e di nuclei e, infine, l'energia dovuta ai moti di traslazione, rotazione e vibrazione delle molecole. Questi ultimi due termini, in virtù dell'approssimazione citata, possono essere trattati separatamente dai primi due. I vari metodi di calcolo si basano appunto su differenti approssimazioni introdotte nella valutazione dei termini predetti.

Un'importante categoria di metodi valuta gli orbitali molecolari come una combinazione lineare degli orbitali atomici

ricorrendo a funzioni d'onda monolettroniche e risolvendo il sistema di equazioni non lineari che ne deriva tramite un approccio detto autoconsistente (metodi LCAO-SCF, Linear Combination of Atomic Orbitals-Self Consistent Field). L'errore introdotto dall'uso di funzioni d'onda monoelettroniche viene poi corretto tramite un approccio di tipo perturbativo (metodi Moller-Plesset MP2, MP3, MP4, ecc., dove la cifra indica l'ordine dell'approssimazione introdotta). Questi metodi consentono stime accurate sia dell'energia di una molecola sia della variazione di energia associata a una reazione chimica. Risultano però computazionalmente onerosi, per cui la loro applicazione è sostanzialmente limitata a sistemi in fase gassosa comprendenti pochi atomi. Per ovviare a ciò, sono disponibili metodi semiempirici, quali quelli basati sulla teoria del funzionale di densità (DFT, Density Functional Theory), nel quale il calcolo della distribuzione della densità elettronica permette stime accurate dell'energia con oneri computazionali inferiori a quelli dei metodi tipo MP. La semplificazione qui è nella scelta di opportuni insiemi di funzioni di base che hanno insite le proprietà degli atomi in esame. Pertanto, il primo passo da compiere nell'uso dei metodi DFT è quello di scegliere le funzioni di base più opportune confrontando le stime dell'energia di formazione di alcune molecole campione con i corrispondenti dati sperimentali.

Negli ultimi trenta anni tutti questi metodi sono stati sviluppati in programmi di calcolo sofisticati, tra i quali possono essere citati: AMPAC e Gaussian. Essi sono inoltre accompagnati da interfacce grafiche di ottimo livello che consentono un'eccellente visualizzazione grafica dei risultati delle simulazioni. In definitiva è così possibile calcolare l'energia potenziale, e di conseguenza le geometrie di equilibrio, quelle dello stato di transizione, e le frequenze di vibrazione. Una volta note queste informazioni, l'applicazione di metodi quali quello dello stato di transizione permette di ricavare il valore cercato della costante di velocità di reazione. Ovviamente, i parametri così stimati possono avere valenza qualitativa o quantitativa in funzione del livello della teoria impiegata.

In linea di principio, le procedure di calcolo sopra citate possono essere applicate sia alle reazioni in fase gassosa sia a quelle su di una superficie solida. Mentre per le reazioni in fase gassosa sono possibili stime molto buone, stime analoghe per reazioni superficiali costituiscono un compito più difficoltoso, in primo luogo perché è numericamente impossibile considerare esplicitamente il grande numero di atomi che sono necessari per riprodurre la struttura e le proprietà di una superficie. Per affrontare questo problema sono però disponibili due approcci. Il primo consiste nel considerare una cella unitaria che comprenda un numero di atomi sufficiente a riprodurre la struttura elementare della superficie e successivamente imporre delle condizioni al contorno della stessa di tipo periodico. Soluzioni di questo problema possono essere ottenute ricorrendo alla teoria del funzionale di densità per risolvere le equazioni della meccanica quantistica, e impiegando onde piane quali funzioni d'onda base per gli elettroni. Il vantaggio di questo metodo consiste nel fatto che un grande numero di atomi può essere studiato con un formalismo sostanzialmente corretto. Il problema principale è invece dovuto alle molte semplificazioni necessarie per ottenere un problema trattabile numericamente, che abbassano sostanzialmente la qualità dei risultati ottenuti. Un approccio alternativo consiste nel rappresentare la superficie tramite un insieme di atomi di dimensioni finite (cluster) e poi risolvere il problema considerando il cluster così individuato alla stregua di una molecola isolata. Quest'approccio corrisponde a tagliare una porzione della superficie dal reticolo completo. I legami liberi (*dangling bonds*) che si originano con questa procedura sono poi solitamente saturati da atomi di idrogeno che hanno la funzione di rappresentare il legame originariamente presente con il resto del cristallo di dimensioni infinite. Il vantaggio principale di quest'approccio è che l'accuratezza del metodo teorico quantomeccanico può essere bilanciata tramite le dimensioni del cluster, potendo così ricorrere a soluzioni raffinate se si impiegano cluster di non elevate dimensioni. Il problema è però che sovente sono necessari cluster di grandi dimensioni per riprodurre correttamente le proprietà elettroniche della superficie.

Sviluppo e analisi di schemi cinetici complessi

La disponibilità di programmi per la stima di costanti cinetiche molto affidabili e, tutto sommato, computazionalmente non troppo onerosi per le attuali potenzialità di calcolo apre nuove vie per la definizione e l'analisi di schemi cinetici complessi, costituiti nella loro interezza da reazioni elementari.

In termini generali, per definire nella sua interezza uno schema cinetico, allorché complesso, si può far riferimento all'approccio sistematico illustrato nel diagramma di flusso riportato in **fig. 10**. Come primo passo, debbono essere individuate tutte le specie chimiche (sia neutre, sia radicaliche e ioniche) che probabilmente sono presenti nel sistema reagente, sia in fase fluida sia adsorbite su un'eventuale superficie solida. Questa individuazione deve essere guidata dalle conoscenze chimiche esistenti sul sistema in esame e su sistemi analoghi studiati in precedenza. Successivamente, debbono essere proposte tutte le possibili reazioni elementari coinvolgenti le specie precedentemente individuate. Infine, deve essere fornita una stima della costante di velocità di reazione per ognuna di esse. Per semplificare il tutto e ottenere schemi cinetici che contengano solo le specie e le reazioni più significative è utile poi ricorrere alla cosiddetta analisi di sensitività, ossia a una tecnica in grado di fornire l'importanza relativa di ciascuna reazione, così da identificare i cammini di reazione statisticamente più rilevanti. Occorre però precisare che le semplificazioni introdotte dall'analisi di sensitività limitano poi generalmente il campo di applicazione dello schema cinetico ridotto a un ben preciso intervallo di temperatura, di pressione e di composizione del sistema reagente.

5.1.11 Conclusioni e prospettive

Alla luce di quanto esposto, i presupposti teorici alla base dello studio della cinetica delle reazioni chimiche sono oggi ben consolidati e permettono la definizione di schemi cinetici complessi come quelli che si incontrano, per esempio, nei processi di combustione degli idrocarburi, nella produzione di materiali avanzati per sintesi da reagenti gassosi e nei processi catalitici eterogenei. Le teorie sono inoltre affiancate da metodi sperimentali sempre più efficaci che permettono l'individuazione quantitativa di specie chimiche che, pur se presenti in piccola quantità, possono avere un ruolo estremamente importante nel condizionare la cinetica del processo, a causa della loro alta reattività. Pertanto, diventano reperibili nella letteratura scientifica schemi cinetici basati su reazioni elementari in grado di spiegare anche i comportamenti apparentemente anomali di un sistema reagente. Il grande sviluppo dei metodi di

identificazione di tutte le specie chimiche eventualmente presenti
identificazione sistematica di tutte le reazioni possibili
n=1
analisi della reazione n
la costante cinetica della reazione n è nota?
sì
n=n+1
no
scelta del metodo quantomeccanico e del set di funzioni di base
MP2, MP4, G2, ... (ab initio)
B3LYP, B3PW91, ... (DFT)
ottimizzazione energetica della struttura geometrica di reagenti e prodotti
analisi delle frequenze di reagenti e prodotti
identificazione (se esiste) e analisi delle frequenze dello stato di transizione
stima della costante cinetica (TST, VTST, RRKM, ...)
$n=N_{TOT}$
no
n=n+1
sì
analisi di sensitività
simulazioni del reattore (cinetica + fluidodinamica)

fig. 10. Diagramma di flusso delle operazioni che devono essere compiute per definire uno schema cinetico complesso.

calcolo permette poi di introdurre questi schemi cinetici in modelli di reattori così da poter prevedere con grande dettaglio il loro comportamento.

In prospettiva sarà necessario estendere sempre più l'applicazione dei metodi della cinetica chimica non solo allo studio delle trasformazioni coinvolgenti organismi biologici, ma anche alla previsione sia delle reazioni nell'alta atmosfera, per le loro implicazioni di carattere ambientale, sia di quelle coinvolgenti particolari minerali nel profondo della crosta terrestre per la verifica di teorie sulla genesi dei combustibili fossili o sulla loro immobilizzazione in giacimenti profondi.

Bibliografia generale

Atkins P.W., Friedman R.S. (2004) *Molecular quantum mechanics*, New York, Oxford University Press.

Benson S.W. (1976) *Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*, New York , John Wiley.

Boudart M. (1968) *Kinetics of chemical processes*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.

Carberry J.J., Varma A. (1976) *Chemical and catalytic reaction engineering*, New York, McGraw-Hill.

Carrà S. (2004) *Chimica computazionale*, in: *Enciclopedia del Novecento*, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana, 1975-2004, 13v.; v.XII: *Supplemento III: Acqua-Guerra*.

Carrà S., Morbidelli M. (1983) *Chimica fisica applicata: principi di termodinamica e cinetica chimica e loro ruolo nella teoria del reattore chimico*, Milano, Hoepli.

Carrà S., Zanderighi L. (1977) *Reattività chimica: aspetti cinetici*, in: *Enciclopedia della chimica*, Milano, ISEDI, 6v.

Moore W.J. (1990) *Chimica fisica*, Padova, Piccin.

Moore J.W., Pearson R.G. (1981) *Kinetics and mechanism*, New York, John Wiley.

Parr R.G., Young W. (1989) *Density functional theory of atoms and molecules*, New York, Oxford University Press.

Steinfield J.I. *et al.* (1989) *Chemical kinetics and dynamics*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Elenco dei simboli

A_j	fattore di frequenza della costante cinetica, unità dipendenti dall'ordine di reazione
A_i	generica specie *i*-esima
a_i	attività della specie *i*-esima
b_i	costante di adsorbimento della specie *i*-esima
C_i	concentrazione della specie *i*-esima
D_i^{eff}	coefficiente di diffusione efficace in mezzi porosi
D_i^L	coefficiente di diffusione in fase liquida
d_A, d_B	diametri molecolari delle specie A e B assimilate a sfere rigide
E	fattore di esaltazione nello scambio materiale interfascio
E_j	energia di attivazione della reazione *j*-esima
F_i	portata molare = flusso per superficie
F, F_{cent}	fattori di Troe
f_i	fugacità della specie *i*-esima

g_i parametro isoterma di adsorbimento Elövich-Temking
h costante di Planck
h_i parametro isoterma di adsorbimento Elövich-Temkin
K_i costante termodinamica di equilibrio di fase (fattore di ripartizione) per la specie *i*-esima
K_j costante termodinamica di equilibrio della reazione *j*-esima
k_j costante di velocità della reazione *j*-esima, unità dipendenti dall'ordine di reazione
k_s costante di velocità della reazione superficiale, unità dipendenti dall'ordine di reazione
k_a costante cinetica pseudoprim'ordine per reazioni monomolecolari
$k_{c,i}$ coefficiente di scambio materiale
k_B costante di Boltzmann
J_i flusso di materia interfasico
M_H modulo di Hatta
m_j esponente della temperatura nel fattore di frequenza
m_A, m_B masse delle specie A e B collidenti
N_A numero di Avogadro
NC numero di specie chimiche coinvolte nello schema cinetico
NR numero di reazioni coinvolte nello schema cinetico
o_{ij} ordine di reazione della specie *i*-esima nella reazione *j*-esima
o_j ordine di reazione globale della reazione *j*-esima
P pressione
$P_{1/2}$ pressione limite di *falloff* per le reazioni monomolecolari
p esponente di Troe
Q portata volumetrica di alimentazione al reattore
R costante universale dei gas
R_i produzione specifica della specie *i*-esima
R_p raggio di particella
r_j velocità della *j*-esima reazione
r_{ij} velocità di formazione della specie *i*-esima dalla *j*-esima reazione
r_s velocità della reazione superficiale
S_i selettività rispetto al componente *i*-esimo
S_p superficie esterna della particella di catalizzatore
S_v superficie di catalizzatore per unità di volume di particella
T temperatura termodinamica
$\tilde{V}_i$ volume molare della specie *i*-esima
V_p volume di particella
V_R volume occupato dalla miscela reagente nel reattore
X coordinata spaziale adimensionale
x coordinata spaziale generica o posizione dell'interfaccia
W(A, B) probabilità che una collisione bimolecolare dia luogo alla reazione
Z(A, B) numero di collisioni bimolecolari nell'unità di tempo e di volume

Lettere greche

α esponente equazione cinetica di Tömking-Pyzev
ΔG_j variazione di energia libera associata alla reazione *j*-esima
ΔG_j° variazione di energia libera standard associata alla reazione *j*-esima
ΔH_j variazione di entalpia associata alla reazione *j*-esima
ΔS_j variazione di entropia associata alla reazione *j*-esima
ΔV^* variazione di volume molare tra stato attivato e stato normale del reagente
ε energia della collisione
ϕ modulo di Thiele
γ_i coefficiente di attività della specie *i*-esima
η efficienza del catalizzatore
η_i resa assoluta nel componente *i*-esimo
η_i^r resa relativa nel componente *i*-esimo
μ massa ridotta delle due molecole collidenti
ν_{ij} coefficiente stechiometrico della specie *i*-esima nella reazione *j*-esima
ϑ_i frazione di siti superficiali occupati dalla specie *i*-esima
ϑ_v frazione di siti superficiali liberi
σ sezione d'urto tra due molecole collidenti
τ_R tempo di residenza medio dei reagenti nel reattore
ξ_i conversione del reagente *i*-esimo

Apici

^{eq} grandezza in condizioni di equilibrio termodinamico
^{F} grandezza di una corrente di alimentazione
0 grandezza in condizioni iniziali
^{max} grandezza nel punto di massimo della funzione
$^{\neq}$ grandezza relativa allo stato di transizione
* reagente nel suo stato attivato
^{id} condizioni di soluzione ideale
^{ad} condizioni di adsorbimento o specie adsorbite
^{L} grandezza in fase liquida
^{G} grandezza in fase gassosa
^{S} grandezza in corrispondenza di una superficie
^{ov} grandezza globale

Pedici

$_i$ specie chimica *i*-esima
$_j$ reazione *j*-esima

Maurizio Masi

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

5.2

Catalisi

5.2.1 Introduzione

Definizione e applicazioni

I catalizzatori sono sostanze che, pur mantenendosi inalterate, aumentano la velocità di raggiungimento delle condizioni di equilibrio di un sistema chimico reagente, senza causare modifiche nelle variazioni di energia libera coinvolte nei processi in gioco. Il loro impiego investe una gamma molto ampia di reazioni chimiche che vanno dalla conversione dell'*orto*-idrogeno in *para*-idrogeno per effetto dei metalli, alle complesse reazioni biologiche catalizzate dagli enzimi. Anche se le sue applicazioni risalgono agli esordi della chimica industriale, e quindi all'inizio dell'Ottocento, la catalisi occupa tuttora una posizione di primo piano in diversi aspetti della ricerca scientifica e delle attività applicative, poiché la maggior parte dei prodotti della chimica industriale – in particolar modo nei comparti farmaceutico e petrolchimico – si ottiene attraverso reazioni catalitiche. Per dare un'idea della rilevanza di tali reazioni basterà ricordare la sintesi dell'ammoniaca e del metanolo, la reazione Fischer-Tropsch per l'ottenimento di idrocarburi dal gas di sintesi, l'ossidazione parziale degli idrocarburi olefinici ad aldeidi, a epossidi, ad acidi e così via. Nell'industria petrolifera la catalisi occupa una posizione di primo piano poiché viene impiegata nei processi di cracking catalitico, di reforming, di hydrocracking e di desolforazione, la cui realizzazione si è giovata di particolari e adeguate tecnologie dell'ingegneria delle reazioni chimiche che riguardano il comportamento dei letti catalitici a più strati, l'impiego di dispersioni di particelle solide fluidizzate, i progetti di reattori nei quali sono presenti fasi gassose-liquide-solide, e così via.

Attualmente, l'attenzione è rivolta ai problemi ambientali ed energetici la cui soluzione richiede l'impiego di processi catalitici ad alto grado di innovazione. Infatti, si rende sempre più necessario il passaggio dalla preparazione di carburanti maggiormente efficienti e meno inquinanti (ottenuti grazie allo sviluppo di catalizzatori basati sulle zeoliti ZSM5 e sui metalli della serie del platino) all'esplorazione di nuove reazioni volte a catturare l'energia solare mediante processi fotocatalitici, per esempio attraverso la scissione dell'acqua. La tutela dell'ambiente atmosferico, inoltre, richiede l'individuazione di efficienti catalizzatori in grado di promuovere la rimozione o la distruzione degli inquinanti che vengono prodotti nei processi di combustione e nelle attività industriali, con l'ambiziosa, e forse un po' utopica, finalità di realizzare processi *zero waste*, cioè nei quali la formazione degli inquinanti risulti trascurabile. I recenti progressi nel settore delle nanotecnologie e della chimica computazionale offrono interessanti ed eccitanti prospettive nelle ricerche intese al miglioramento degli attuali processi e nella individuazione di nuovi sistemi catalitici in grado di permettere un sempre migliore controllo delle reazioni chimiche desiderate.

In questo quadro, è importante ricordare che un grande successo della catalisi eterogenea si è avuto nel settore del trasporto attraverso l'introduzione del convertitore catalitico (o marmitta catalitica) che costituisce il reattore chimico più diffuso, poiché rappresenta ormai un corredo indispensabile di ogni autovettura. Frutto di ampie e approfondite ricerche, esso viene applicato per abbattere i componenti inquinanti presenti nei gas di scarico dei motori a combustione interna, quali gli idrocarburi incombusti, l'ossido di carbonio e quello d'azoto. Si tratta di un dispositivo relativamente complicato il cui nucleo è costituito da una struttura a nido d'ape (*honeycomb*), dove su uno strato di allumina sono depositate le particelle di un catalizzatore complesso che contiene platino, rodio, cerio, zirconio e lantanio.

Sempre nel campo della chimica industriale è interessante osservare come uno degli aspetti più affascinanti della catalisi risieda nella possibilità di influenzare, in modo radicale, la natura dei prodotti ottenuti a partire dagli stessi reagenti, modificando le caratteristiche intrinseche dei catalizzatori solidi. Un esempio significativo ci viene offerto dal comportamento del gas di sintesi, costituito da una miscela di ossido di carbonio e di idrogeno che, a seconda del catalizzatore impiegato, porta a una gamma molto diversificata di prodotti: idrocarburi saturi, insaturi e aromatici, alcoli, glicoli, acidi organici e così via. Grazie a questa versatilità la catalisi costituisce uno strumento di elevata potenzialità per la preparazione di gran parte degli intermedi e dei prodotti richiesti per diverse applicazioni ed è proprio partendo da questi presupposti che sono stati sviluppati gli importanti processi catalitici che costituiscono l'ossatura della chimica industriale moderna e in particolare della petrolchimica. Nel seguito vengono discussi alcuni aspetti generali e concettuali della catalisi eterogenea, senza però soffermarsi sui dettagli degli specifici processi (v. anche capp 3.1 e 5.1).

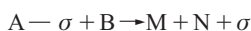
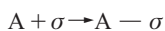
Caratteristiche delle reazioni catalitiche

Una reazione catalitica si svolge attraverso una successione di stadi in cui sono coinvolte specie instabili molto reattive chiamate *centri attivi*, mediante sequenze chiuse o cicli catalitici. Per esempio, una reazione del tipo

$$A + B \rightleftarrows M + N$$

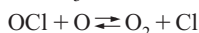
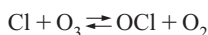
se si indica con σ il centro attivo, può essere spezzata nelle due reazioni:

$$A + \sigma \rightarrow A - \sigma$$

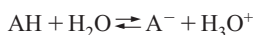
$$A - \sigma + B \rightarrow M + N + \sigma$$

L'aggiunta del catalizzatore modifica la superficie di energia potenziale che descrive l'evoluzione molecolare del sistema nel passaggio dai reagenti ai prodotti, facendo intervenire un cammino di reazione alternativo, nel quale è presente un minimo di energia potenziale corrispondente alla formazione di un composto intermedio fra reagente e catalizzatore.

Nei processi omogenei, nei quali cioè il catalizzatore è presente nella stessa fase della miscela reagente, le indagini sono volte all'identificazione delle specie intermedie che intervengono nel processo globale. Un esempio viene offerto dall'azione sull'ozono atmosferico dei clorofluorocarburi che, salendo nell'atmosfera, vengono decomposti dalla luce solare producendo atomi di cloro. Inoltre, poiché a 30 km dal livello del mare nell'atmosfera è presente ossigeno atomico, si innesca il seguente ciclo di reazioni:

$$Cl + O_3 \rightleftarrows OCl + O_2$$

$$OCl + O \rightleftarrows O_2 + Cl$$

In questo caso il prodotto intermedio OCl agisce da catalizzatore.

Ulteriori e importanti esempi di catalisi omogenea si riscontrano nell'azione degli acidi in soluzioni acquose, per esempio nelle reazioni di esterificazione e di idrolisi degli esteri, nell'inversione del saccarosio e nella mutarotazione del glucosio favorite dalla presenza sia di acidi sia di basi, nella polimerizzazione delle olefine per azione dell'acido solforico, e così via. Questo tipo di catalisi acido-base è quanto mai comune anche nei processi biologici per l'azione dei biocatalizzatori enzimatici e interviene, per esempio, nella sintesi e nel metabolismo delle proteine. In soluzione acquosa un acido AH si dissocia all'equilibrio secondo la reazione:

$$AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

per cui l'azione specifica degli acidi nella catalisi si manifesta attraverso l'azione dello ione idrossonio con il reagente o substrato, S, che successivamente si trasforma per dare i prodotti:

$$S + H_3O^+ \rightleftarrows SH^+ \rightarrow \text{prodotti}$$

Talora la decomposizione del sistema SH^+ può avvenire anche grazie all'intervento di un reagente nucleofilo. Un ulteriore effetto catalitico, molto comune nella chimica organica, si verifica quando il trasferimento del protone avviene direttamente dall'acido AH in modo lento.

Infine, significativi risultati nel campo della catalisi omogenea sono stati raggiunti attraverso la scoperta di una varietà di nuove – e talora non comuni – reazioni catalizzate dagli ioni dei metalli di transizione e da alcuni composti di coordinazione. Fra queste, ricordiamo l'idrogenazione delle olefine catalizzata dai complessi del rutenio, del rodio, del cobalto e del platino, la idroformilazione delle olefine catalizzatata dai complessi del cobalto, del nichel, del palladio (*processo Oxo*), la dimerizzazione dell'etilene e la polimerizzazione dei dieni catalizzata dai complessi del rodio, del cobalto e del nichel, e infine l'ossidazione delle olefine ad aldeidi catalizzata dal cloruro di palladio (*processo Wacker*). Esempi di processi omogenei con catalisi radicalica sono trattati nel cap. 6.4; esempi importanti dell'applicazione industriale di catalizzatori metallo-coordinati in fase omogenea sono riportati anche nel 2° vol. (capp. 11.4 e 12.2).

Catalisi eterogenea

Ai catalizzatori eterogenei appartiene un'ampia varietà di solidi, che includono i metalli (e le loro leghe), il cui comportamento è riportato nella **tab. 1**, e molti materiali non metallici, alcuni dei quali sono riassunti nella **tab. 2**.

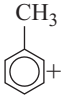
I composti solidi con proprietà catalitiche vengono impiegati puri, ma più spesso miscelati e in presenza di particolari additivi. Una classificazione del loro comportamento catalitico può essere formulata sulla base di due caratteristiche: le loro proprietà chimico-fisiche, incluse quelle strutturali; la natura delle reazioni nelle quali sono attivi. Tenendo conto di entrambi i fattori, nella **tab. 3** viene fatta una distinzione fra i metalli nei quali il legame è dovuto agli elettroni di conduzione, i solidi covalenti nei quali i legami sono dovuti alla condivisione di una coppia di elettroni e che includono particolari ossidi e sali, e infine i solidi costituiti da ioni legati fra loro dalle interazioni elettrostatiche. Si deve osservare che alcuni ossidi, quali Al_2O_3 e SiO_2, possiedono legami ionici con parziale carattere covalente e rivestono una particolare importanza nella catalisi sia per le loro funzioni acido-basiche superficiali, sia perché, unitamente ad altri ossidi quali MgO, vengono ampiamente impiegati come supporti, in particolare per i catalizzatori metallici.

Quanto al modo di impiego dei diversi catalizzatori, i metalli vengono utilizzati in forma di polveri ottenute, per esempio, per riduzione di sali; di film, ottenuti per deposizione chimica da fase vapore di composti termolabili; infine, e soprattutto, sotto forma di dispersioni di piccole particelle cristalline su opportuni supporti quali l'allumina, la silice, lo zirconio, l'ossido di magnesio, il carbone e altri. Gli ossidi vengono impiegati puri o impregnati con un solido diluente, sotto forma di particelle porose di diversa forma e di diverse dimensioni dalle

tab. 1. Comportamento catalitico dei metalli

Reazione	Catalizzatori in ordine di attività decrescente
Reazioni di scambio: idrogeno-deuterio paraffine-deuterio aromatici-deuterio	Pd, Pt, Rh, Ni
Idrogenazione di olefine	Pt, Pd, Ni, Fe, Co, Cu
Idrogenazione di aromatici	Rh, Ru, Pt, Pd
Idrogenolisi del legame C — C	Rh, Ni, Fe, Pt, Co
Reforming	Pt, Pd, Ir, Rh
Sintesi dell'ammoniaca	Fe
Sintesi Fischer-Tropsch	Rh, Fe, Ni, Co
Ossidazione dell'etilene a ossido di etilene	Ag

tab. 2. Composti solidi con proprietà catalitiche

Semiconduttori		Isolanti
CuO, NiO, ZnO, CdO	CuS, NiS_x, ZnS, CdS	TiO, BeO, MgO, CaO
CoO, Co_2O_3	CoS_x	B_2O_3, Al_2O_3
Fe_3O_4, MnO		ZrO_2, SiO_2, P_2O_5
Cr_2O_3, V_2O_5	SiC	
MoO_3, SnO_2	MoS_2, InSb	
WO_3, PbO	W_2S, PbS	

cui caratteristiche dipendono anche i processi di trasporto di materia e di calore che, a loro volta, possono influire talora in modo significativo sulle caratteristiche tecnologiche dell'intero sistema catalitico. In tutti i casi menzionati si tende comunque ad avere elevate superfici specifiche che raggiungono le centinaia di m^2/g.

L'individuazione e lo sviluppo di un nuovo sistema catalitico sono stati (e sono tuttora) perseguiti con un approccio empirico che, pur avendo portato a importanti successi industriali, richiede però molto tempo e tende perciò a essere sostituito da un approccio razionale, basato sulle conoscenze fondamentali dei meccanismi dei processi coinvolti. In questo contesto stanno acquistando sempre maggiore importanza i procedimenti della chimica combinatoriale, nei quali viene fatta una indagine parallela su un grande numero di catalizzatori con lo scopo di individuare regole o correlazioni che, unitamente a quelle già note, permettano di individuare la migliore strategia per ottimizzare il catalizzatore in termini di attività, di selettività e di durata. L'applicazione di questo approccio trae beneficio dallo sviluppo di nuove metodologie di laboratorio basate sull'impiego di microreattori, di apparecchiature automatizzate di microanalisi e di metodi statistici che traggono vantaggio dallo sviluppo del calcolo elettronico.

Le ricerche fondamentali che vengono condotte nel campo della catalisi eterogenea sono volte alla identificazione della natura dei gruppi chimici funzionali esistenti sulla superficie del solido e delle loro interazioni con i reagenti. In questa impostazione i principali concetti interpretativi che vengono utilizzati riguardano, rispettivamente, la struttura della superficie, la natura dei difetti superficiali, le proprietà elettroniche del solido e, quindi, la individuazione dei centri attivi superficiali costituiti da gruppi di atomi in particolari condizioni geometriche e fisiche. Gli atomi di una superficie, infatti, possono manifestare una diversa attività, come è stato messo in evidenza nel 1922 da Irving Langmuir, che aveva sostenuto come una superficie costituisca una struttura composita nella quale esistono piccole porzioni sulle quali la reazione catalitica si svolge con elevata rapidità, mentre sulla maggior parte di essa la reazione si svolge molto lentamente. È importante osservare che questa conclusione consente di interpretare il fatto che

tab. 3. Classificazione dei catalizzatori solidi

Metalli (conduttori)	Ossidi e solfuri metallici (semiconduttori)	Sali e ossidi (isolanti)
Idrogenazioni (idrogenazione idrocarburi insaturi, sintesi dell'ammoniaca, sintesi Fischer-Tropsch)	Ossidazioni (ossidazione di olefine e aldeidi, ossidazione di SO_2 a SO_3)	Polimerizzazioni
Deidrogenazioni	Deidrogenazioni (deidrogenazione di butano a butene e butadiene)	Isomerizzazioni
Idrogenolisi (es. $CH_3-CH_3+H_2 \rightarrow 2CH_4$)	Ciclizzazioni (es. $C_7H_{16} \rightarrow$ ⌬(CH_3) $+4H_2$)	Cracking
Ossidazioni (es. $CH_2=CH_2+1/2O_2 \rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}$)		Disidratazioni (es. $CH_3CH_2OH \rightarrow$ $\rightarrow CH_2=CH_2+H_2O$)
Isomerizzazioni (migrazione di doppi legami nelle olefine, riarrangiamenti scheletrali di paraffine)	Idrogenazioni (es., sintesi del metanolo: $CO+2H_2 \rightarrow CH_3OH$)	Alchilazioni

tracce di impurezze possono ridurre in modo significativo l'attività di un catalizzatore combinandosi con la frazione reattiva della superficie. Il concetto di *centro attivo* è stato introdotto nella teoria della catalisi nel 1925 da Hugh Scott Taylor, mettendo in evidenza come la parte di una superficie che risulta cataliticamente attiva dipenda dalla reazione catalizzata, e come si possano verificare tutte le situazioni intermedie fra quella in cui tutti gli atomi della superficie sono attivi e quella invece in cui lo sono solo pochi di essi.

L'individuazione del meccanismo delle reazioni catalitiche eterogenee viene condotto attraverso l'applicazione di metodologie chimico-fisiche in grado di approfondire i più sottili dettagli della composizione, della struttura e della configurazione energetica delle superfici solide e la natura e le caratteristiche delle specie chimiche più abbondanti presenti sulla superficie (MASI, Most Abundant Surface Intermediates). Per una più ampia descrizione di questi aspetti, v. cap. 3.1, nel quale vengono menzionate le metodologie di indagine illustrandone le caratteristiche tecniche e i risultati che possono fornire.

Di particolare rilevanza è la spettroscopia *in situ*, che si può considerare divisa in due settori. Il primo pone l'attenzione sul catalizzatore cercando di catturare il suo stato di ossidazione e la struttura geometrica dei centri attivi, utilizzando perciò la spettroscopia di assorbimento e la risonanza paramagnetica. Il secondo, invece, si concentra sul meccanismo delle reazioni catalitiche e sulla natura degli intermedi coinvolti mediante la risonanza magnetica nucleare o NMR (Nuclear Magnetic Resonance) e le spettroscopie infrarossa e Raman.

Per ottenere informazioni qualitative e quantitative sugli atti elementari dei processi superficiali che non risultino mascherate dalla eterogeneità delle interfacce, si tende a impiegare superfici ben definite, per esempio quelle monocristalline, ottenute fruendo delle tecniche di deposizione epitassiale da fase gassosa. Inoltre, poiché l'impiego delle menzionate metodologie richiede spesso un vuoto spinto, sono stati ideati accorgimenti per accoppiare i risultati di esperienze catalitiche ottenuti in condizioni ordinarie di pressione con le misure effettuate sotto vuoto. I risultati così ottenuti vengono integrati con calcoli condotti con i metodi della meccanica quantistica che permettono di approfondire le caratteristiche degli eventi che avvengono su scala molecolare.

Con questa impostazione gli studi sulla catalisi eterogenea acquistano un significato interdisciplinare, in quanto le ricerche sulle trasformazioni chimiche si integrano con quelle relative alla struttura e al comportamento chimico e fisico dei solidi e delle loro superfici. Inoltre, la loro applicazione industriale richiede anche l'acquisizione di informazioni di carattere tecnologico relative al flusso di miscele fluide a contatto con letti di particelle solide e ai fenomeni di trasporto di materia e calore a essi associati. Si tratta di ricerche che costituiscono tuttora un tema di frontiera nel quale convergono diverse discipline quali la chimica e la fisica dello stato solido e delle superfici, la cinetica e la dinamica dei sistemi complessi reagenti, l'ingegneria delle reazioni chimiche.

5.2.2 Aspetti termodinamici e cinetici

Data la generica reazione

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons mM + nN + \ldots$$

che tende verso uno stato di equilibrio, la velocità r con la quale si svolge, espressa in moli di un reagente trasformato per unità di tempo e per unità di volume (o di superficie o di massa nel caso di un catalizzatore solido), è data dalla differenza fra la velocità del processo diretto r_b e quella del processo inverso r_f:

$$[1] \qquad r = \vec{r} - \overleftarrow{r}$$

che, all'equilibrio, deve risultare nulla. Pertanto, affinché la precedente espressione risulti compatibile con i risultati previsti dalla termodinamica, è necessario che si annulli quando i valori delle attività dei diversi componenti – che, per semplicità, verranno approssimati a quelli delle concentrazioni C_i assumendo che la miscela sia ideale – corrispondono a quelli relativi allo stato di equilibrio. La relazione più semplice che soddisfa tale condizione è la seguente:

$$[2] \qquad r = \vec{r}\left[1 - \frac{\prod_i C_i^{\alpha_i}}{K(T)}\right]$$

dove $K(T)$ è la costante di equilibrio della reazione, mentre α_i è il coefficiente stechiometrico del componente i, positivo o negativo a seconda che si trovi a destra o a sinistra della freccia nell'equazione della reazione. Dalla [1] e dalla [2] si ricava pertanto:

$$[3] \qquad \overleftarrow{r} = \frac{r_b}{K}\prod_i C_i^{\alpha_i}$$

per cui risulta che, dalle espressioni della velocità diretta e della legge dell'equilibrio termodinamico, è possibile risalire all'espressione della velocità inversa.

Ciò premesso è importante ricordare che un modo semplice e vantaggioso per esprimere la velocità di reazione in funzione delle concentrazioni dei diversi componenti, o delle pressioni parziali per reazioni in fase gassosa, è quello di fare uso di una legge di potenza del tipo

$$[4] \qquad \vec{r} = k\prod_i C_i^{\nu_i}$$

dove k è un coefficiente chiamato *costante di velocità di reazione*, la cui dipendenza dalla temperatura viene espressa mediante l'equazione di Arrhenius:

$$[5] \qquad k(T) = A\mathrm{e}^{-E^{\neq}/RT}$$

dove A è il fattore di frequenza ed $E^{\neq}$ è l'energia di attivazione riferita a una mole, che rappresenta la barriera di energia che deve essere superata dai reagenti lungo il cammino di reazione perché la reazione abbia luogo.

La produttoria è formalmente estesa a tutte le specie presenti nel sistema, anche se, come spesso si verifica, alcune non sono presenti. Gli esponenti ν_t, chiamati *ordini di reazione*, esprimono la sensibilità del sistema alla variazione della concentrazione dei reagenti. Essi vengono determinati per via empirica dall'elaborazione dei dati sperimentali sulla velocità di reazione.

Se, per esempio, si considera la reazione catalitica di sintesi dell'ammoniaca ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$) che, come è noto, viene condotta a pressione elevata su catalizzatori a base di ferro poroso attivato con potassio, l'esperienza rivela che la velocità della reazione diretta può essere descritta in modo sufficientemente accurato mediante l'espressione

$$[6] \qquad \vec{r} = k p_{N_2}^{\nu_{N_2}} p_{H_2}^{\nu_{H_2}} p_{NH_3}^{\nu_{NH_3}}$$

dove gli ordini di reazione assumono i seguenti valori: $\nu_{N_2} = 1$, $\nu_{H_2} = 1{,}5$, $\nu_{NH_3} = -1$.

Se si sostituisce la [6] nella [2] si ottiene l'espressione della velocità della reazione globale di sintesi:

[7] $$r = Ae^{-E^*/RT}\frac{p_{N_2}p_{H_2}^{1,5}}{p_{NH_3}}\left(1-\frac{p_{NH_3}^2}{Kp_{N_2}p_{H_2}^3}\right)$$

proposta per la prima volta da M.I. Temkin e V.M. Pyzhev, e largamente impiegata per la progettazione di reattori industriali.

La composizione della miscela può essere espressa in funzione del grado di avanzamento λ della reazione stessa, espresso dalla variazione delle moli di un componente di riferimento divisa per il suo coefficiente stechiometrico. Inoltre, se si tiene conto dell'influenza della temperatura sia sulle costanti di velocità di reazione, sia sulla costante di equilibrio, l'andamento della velocità di reazione è rappresentato dalla superficie riportata nella **fig. 1**. Essa fornisce un'illustrazione del comportamento cinetico della reazione stessa, tipico delle reazioni reversibili esotermiche.

5.2.3 Interazione fra reazioni chimiche e diffusione: catalyst design

Un catalizzatore eterogeneo è costituito da particelle solide porose la cui superficie si sviluppa al suo interno attraverso un complesso reticolo di canalicoli. Pertanto, perché le molecole dei reagenti vengano catturate, ovvero adsorbite, dalla superficie per dare luogo alle trasformazioni chimiche, devono prima diffondere attraverso i pori stessi. Il processo globale, quindi, coinvolge più stadi di carattere fisico, quale la diffusione all'interno dei pori del catalizzatore, e chimico, che riguardano le reazioni catalitiche vere e proprie. Entrambi questi aspetti intervengono nella progettazione o *design* di un buon catalizzatore che risponda nel modo più adeguato alle aspettative. Per approfondire l'analisi del modo in cui i fattori precedenti condizionano la velocità di un processo catalitico, è opportuno far riferimento alla situazione semplificata di un poro cilindrico di diametro d e lunghezza L_p, nel quale entra il reagente che diffonde e viene quindi adsorbito su un punto della superficie dove subisce la trasformazione chimica. La velocità della reazione r, espressa come moli di reagente trasformato per unità di tempo e per unità di volume del poro del catalizzatore, si può scrivere nella forma

[8] $$r=\eta r_{id}=\eta kC_s$$

nella quale compare una velocità di reazione r_{id}, definita *ideale*, pari alla concentrazione C_s del reagente in corrispondenza della superficie moltiplicata per la costante di velocità di reazione k. Il parametro adimensionato η, chiamato *efficienza del catalizzatore*, riflette l'influenza dei processi diffusivi sulla velocità globale in accordo alla definizione seguente:

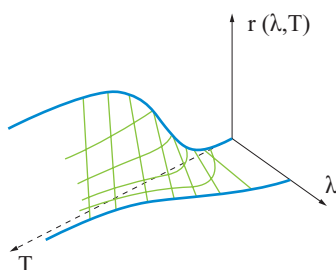



fig. 1. Dipendenza dei valori della velocità di reazione r dalla temperatura T e dal grado di avanzamento λ in una reazione reversibile.

[9] $$\eta=\frac{\text{flusso del reagente verso la superficie}}{\text{flusso senza impedimenti diffusivi}}=\frac{\text{tgh}\phi}{\phi}$$

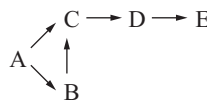
Nell'espressione all'ultimo membro, ricavata attraverso l'integrazione dell'equazione differenziale che esprime la competizione fra la velocità della reazione chimica e la diffusione all'interno del poro, tgh indica la tangente iperbolica mentre

[10] $$\phi=\chi\tau\sqrt{\frac{k}{D_e}}$$

è un tipico gruppo adimensionato che compendia l'influenza relativa della reazione chimica e della diffusione; χ è il rapporto fra la superficie e il volume del poro, uguale a $(4/d)$ se è cilindrico, mentre D_e è il coefficiente di diffusione del reagente nei pori; per piccoli diametri tale diffusione ha luogo con il meccanismo di Knudsen, che implica una serie di collisioni delle molecole con le pareti dei pori stessi; τ, infine, è un parametro chiamato *tortuosità*, uguale a 1 per pori regolarmente cilindrici, e minore di 1 per i pori la cui irregolarità penalizza la diffusione. I suoi valori sono caratteristici per ciascun catalizzatore e vengono per lo più ottenuti in modo semiempirico attraverso un confronto con i risultati sperimentali.

È interessante osservare che se si introduce un parametro $\Lambda=D_e/k\chi$ in cui è presente il rapporto fra il coefficiente di diffusione del reagente e la costante di velocità di reazione, esso ha le dimensioni di una lunghezza che esprime la scala nella quale ha luogo la reazione chimica.

La trattazione precedente, pur riferendosi a una situazione molto semplificata, evidenzia quali siano i fattori che condizionano il funzionamento di un catalizzatore. In particolare, il valore dell'energia di attivazione gioca un ruolo determinante sulla velocità di reazione e dipende dalle caratteristiche chimiche e strutturali del solido. Viceversa, la determinazione dell'efficienza richiede un esame dettagliato della configurazione geometrica dei pori, delle loro dimensioni, della loro connessione e, infine, della rugosità della superficie. Questo approccio risulta necessario quando si debba progettare un catalizzatore per l'ottenimento preferenziale di un determinato prodotto attraverso un insieme complesso di trasformazioni in cui sono presenti reazioni contemporanee e successive, come viene illustrato nel seguente schema:

$$A \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E, \quad A \rightarrow B \rightarrow C$$

In questi casi la velocità di trasformazione R_i di un componente è espressa dalla combinazione lineare delle velocità r_k delle singole reazioni:

[11] $$R_i=\sum\nolimits_k \alpha_{ik}r_k$$

dove α_{ik} è il coefficiente stechiometrico del componente i-esimo nella k-esima reazione. La *selettività* viene definita, solitamente in termini molari, come il rapporto fra la quantità di un dato reagente che si trasforma nel prodotto desiderato e la quantità dello stesso che si trasforma nei prodotti indesiderati. Poiché i valori specifici dei parametri precedentemente menzionati possono influenzare diversamente le diverse r_k, ne risulta che la selettività del processo globale verso il prodotto desiderato, che nello schema precedente potrebbe essere, per esempio, l'intermedio C, risulta profondamente influenzata dalle caratteristiche del catalizzatore.

Sulla base di quanto esposto, la modellizzazione di un catalizzatore segue una logica che procede attraverso i seguenti

livelli di approccio: livello microscopico o atomico (nm), nel quale i processi vengono esplorati sulla base dei modelli molecolari superficiali; livello mesoscopico (decine di nm), nel quale si studiano sia le caratteristiche dei centri attivi superficiali attraverso l'impiego di tecniche *in situ*, sia l'influenza della rugosità della superficie sull'interazione fra i fenomeni diffusivi e quelli chimici; livello macroscopico (decine di cm), nel quale, tenendo conto delle caratteristiche geometriche, meccaniche e termiche delle particelle catalitiche, si simula mediante le equazioni di conservazione della massa, della quantità di moto e dell'energia il comportamento dei reattori industriali.

5.2.4 Cinetica delle reazioni superficiali

Modello di Langmuir

Una reazione catalitica eterogenea si svolge attraverso una successione di stadi. Ignorando quelli associati alla diffusione dei reagenti e dei prodotti, la cui rilevanza verrà approfondita in seguito, gli stadi direttamente coinvolti nel processo catalitico sono l'adsorbimento del reagente sulla superficie, la reazione superficiale e il deadsorbimento dei prodotti dalla superficie. Ciascuno stadio è caratterizzato da una ben definita velocità; in condizioni stazionarie le velocità dei vari stadi sono uguali fra di loro. Pertanto, la formulazione di una espressione cinetica che esprima la velocità del processo catalitico globale costituisce, in generale, un problema relativamente complesso, ma che risulta agevolato se si applica l'approssimazione dello stadio lento, in base alla quale si pone che solo uno degli stadi condizioni la velocità del processo globale e che per gli altri le concentrazioni delle diverse specie siano prossime a quelle di equilibrio.

Secondo l'impostazione classica di Langmuir si assume che esistano sulla superficie diversi centri superficiali, specifici per ciascun reagente e ciascuno con un grado di occupazione θ_i, indicando con i una generica specie. Ovviamente sarà valida la relazione:

$$[12] \qquad \sum_i \theta_i + \theta_v = 1$$

nella quale θ_v indica la frazione dei centri liberi. L'adsorbimento avviene per collisione di una specie proveniente dalla fase gassosa con un centro attivo, per cui la sua velocità risulterà proporzionale al prodotto della pressione parziale p_i del reagente stesso per la corrispondente frazione di centri liberi. Ne consegue che le velocità di adsorbimento dei diversi componenti, che esprimono le variazioni nel tempo dei diversi gradi di riempimento, saranno date dalle relazioni:

$$[13] \qquad \frac{d\theta_i}{dt} = k_i p_i \left(1 - \sum_j \theta_j\right) - k_{-i}\theta_i$$

dove k_i e k_{-i} sono le costanti di velocità di adsorbimento e di deadsorbimento. Per un gas che si trova alla pressione parziale p_i e le cui molecole hanno massa m_i, in base alla teoria cinetica dei gas si ha:

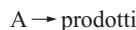
$$[14] \qquad k_i = \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}} \mathrm{e}^{-\varepsilon^{\neq}/k_B T}$$

dove $\varepsilon^{\neq}$ è l'energia di attivazione riferita a una molecola e k_B la costante di Boltzmann.

In condizioni di equilibrio tutti i termini ai primi membri della [13] sono nulli, per cui si ottiene un sistema di equazioni algebriche lineari la cui soluzione fornisce i valori dei gradi di ricoprimento dei diversi centri:

$$[15] \qquad \theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_j b_j p_j}$$

avendo posto $k_i/k_{-i} = b_i$. La precedente relazione, nota come *isoterma di Langmuir*, viene largamente utilizzata per descrivere la cinetica delle reazioni catalitiche eterogenee. Si consideri, per esempio, una reazione monomolecolare del tipo

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{prodotti}$$

che interviene nei processi che implicano l'isomerizzazione o la decomposizione di una molecola quali le disidratazioni degli alcoli, il cracking degli idrocarburi e così via. Se si assume che i processi di adsorbimento si possano considerare all'equilibrio, la velocità della reazione chimica superficiale si potrà allora esprimere come:

$$[16] \qquad r = \frac{k b_A p_A}{1 + \sum_j b_j p_j}$$

dove la somma al denominatore include tutte le specie che si adsorbono sui centri attivi. Si può osservare che la [16] si approssima a una equazione cinetica di prim'ordine se le pressioni parziali sono basse o di ordine zero se sono elevate.

Seguendo l'impostazione precedente è relativamente facile ricavare le espressioni delle velocità nei casi in cui intervengono nella reazione due specie adsorbite o nei quali durante l'adsorbimento una delle specie si dissocia. L'esame dettagliato delle diverse situazioni specifiche esula dalla presente trattazione, anche se in seguito verranno esaminati alcuni esempi per illustrare la utilità e la duttilità dell'approccio appena descritto.

Catalisi su superfici non uniformi

La precedente trattazione della cinetica dei processi catalitici parte dal presupposto che i centri attivi siano uguali fra loro e che, pertanto, si comportino tutti nello stesso modo per quanto concerne l'adsorbimento e la reazione superficiale. Superfici di questo tipo vengono chiamate *ideali*. Questa situazione, però, non è realistica in quanto ci si avvicina a essa solo per le superfici monocristalline ottenute, per esempio, mediante deposizione chimica epitassiale. Le superfici reali, infatti, sono ricche di difetti, la cui presenza crea situazioni morfologiche ed energetiche localmente diverse, dando così luogo a una molteplicità di centri attivi, ciascuno dei quali si comporta in modo diverso per quanto riguarda sia il chemiadsorbimento sia la reazione superficiale.

Per approfondire questo ultimo aspetto si può esprimere la velocità della reazione superficiale come:

$$[17] \qquad r = k_s f(C)$$

dove k_s è la costante di velocità, mentre $f(C)$ esprime la dipendenza dalla composizione del sistema. Su una superficie eterogenea, è ragionevole assumere che ai diversi centri attivi corrispondano valori diversi dell'energia di attivazione $E^{\neq}$, i quali sono distribuiti secondo una funzione $\varphi(E^{\neq})$, opportunamente normalizzata, tale che $\varphi(E^{\neq})dE^{\neq}$ dia la frazione dei centri con valori dell'energia di attivazione compresi fra $E^{\neq}$ ed $E^{\neq} + dE^{\neq}$. In questa situazione la velocità di reazione sarà espressa dalla media sui diversi centri attivi:

$$[18] \qquad r = \int_0^\infty r_s \varphi(E_s^{\neq}) dE_s^{\neq} = f(C) A_s \int_0^\infty \mathrm{e}^{-E_s^{\neq}/RT} \varphi(E_s^{\neq}) dE_s^{\neq}$$

dove r_s è la velocità di reazione superficiale corrispondente a una energia di attivazione $E_s^{\neq}$ e A_s è il fattore preesponenziale dell'equazione di Arrhenius. Un'analisi della configurazione

energetica superficiale dei solidi eterogenei ha suggerito per la funzione di distribuzione la relazione

$$[19]\qquad \varphi(E_s^{\neq}) = \gamma e^{hE_s^{\neq}} \quad \text{per} \quad E_1^{\neq} < E_s^{\neq} < E_2^{\neq}$$

con γ e h costanti, mentre al di fuori di tale intervallo è nulla. Sostituendo la [19] nella [18] e integrando si ricava:

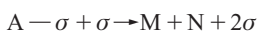
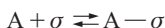
$$[20]\qquad r = \pm \frac{A_s \gamma e^{hE^{\neq}}}{(h - 1/RT)} e^{-E^{\neq}/RT} f(C)$$

Questo risultato contempla il fatto che uno dei due termini corrispondenti ai limiti dell'integrazione, a causa della rapida variazione della funzione esponenziale, risulta trascurabile rispetto all'altro. Il segno da considerare è + oppure − a seconda che $(h-1/RT)$ sia rispettivamente positivo o negativo. È interessante osservare che l'ultima espressione ha la stessa forma della [17], salvo per la dipendenza del fattore pre-esponenziale dall'energia di attivazione. Ciò, anzitutto, rivela che la reazione procede solo su quella piccola frazione di centri attivi cui corrisponde il valore minimo dell'energia di attivazione. Inoltre evidenzia che se si effettua la stessa reazione su due catalizzatori aventi la stessa composizione, ma ottenuti con trattamenti diversi, si dovrebbe osservare una relazione fra il fattore pre-esponenziale e l'energia di attivazione. Una situazione analoga si dovrebbe verificare se si fa avvenire la medesima reazione su uno stesso catalizzatore, ma con reagenti diversi, sia pure simili. Questo fenomeno, detto *effetto di compensazione*, è stato riscontrato in diversi casi, quali lo scambio idrogeno/deuterio nell'ammoniaca e nel metano, l'idrogenazione dell'etilene e altri ancora.

Cinetica di alcune reazioni catalitiche eterogenee

Il primo esempio considerato è quello di un meccanismo nel quale la molecola reagente, dopo essere stata adsorbita su un centro attivo, interagisce sulla superficie con un altro centro attivo per portare alla formazione dei prodotti:

$$A + \sigma \rightleftarrows A - \sigma$$

$$A - \sigma + \sigma \rightarrow M + N + 2\sigma$$

Se si assume che lo stadio lento del processo sia il secondo, mentre quello relativo all'adsorbimento del reagente possa essere considerato all'equilibrio, applicando il modello di Langmuir si ricava la seguente espressione della velocità di reazione:

$$[21]\qquad r = \frac{kb_A p_A}{(1 + b_A p_A)^2}\left(1 - \frac{p_M p_N}{Kp_A}\right)$$

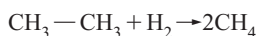
dove si è tenuto conto dell'influenza dell'equilibrio della reazione globale come espresso dalla [2]. È interessante osservare che, in base alla [21], al variare della pressione del reagente la velocità della reazione passa per un massimo e, quindi, tende a zero. Inoltre, se si trascura la reazione inversa si può scrivere

$$[22]\qquad \sqrt{\frac{p_A}{r}} = \frac{1}{\sqrt{kb_A}} + \sqrt{\frac{b_A}{k}} p_A$$

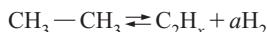
che fornisce una relazione lineare fra il termine al primo membro e la pressione parziale del reagente.

Il meccanismo precedente è detto *dual site* ed è stato applicato con successo nella descrizione delle reazioni di deidrogenazione degli idrocarburi saturi, di deidrogenazione degli alcoli e di isomerizzazione degli idrocarburi saturi.

Si considerino poi le reazioni di idrogenolisi, nelle quali gli idrocarburi alifatici reagiscono con una molecola di idrogeno e ha luogo la rottura di un legame C—C con formazione di idrocarburi a più basso peso molecolare, come si verifica per l'etano:

$$CH_3 - CH_3 + H_2 \rightarrow 2CH_4$$

La reazione è catalizzata dai metalli di transizione quali il ferro, il cobalto e il nichel ed è di grande importanza nei processi di reforming. I risultati sperimentali rivelano che è fortemente inibita dall'idrogeno, tanto che l'ordine di reazione rispetto a esso può risultare negativo, con un valore che dipende dall'idrocarburo impiegato e delle condizioni fisiche in cui si opera.

Si assuma che il primo stadio sia l'adsorbimento dissociativo della paraffina, con una sua parziale deidrogenazione e la formazione di una specie superficiale insatura:

$$CH_3 - CH_3 \rightleftarrows C_2H_x + aH_2$$

dove $a=(6-x)/2$; i valori 1, 2 e 3 di a corrispondono a specie adsorbite di tipo etilenico, acetilenico e radicale acetilenico.

Successivamente ha luogo l'attacco da parte dell'idrogeno della specie adsorbita:

$$C_2H_x + H_2 \rightarrow CH_y + CH_x \rightarrow 2CH_4$$

che costituisce lo stadio lento della reazione e la cui velocità si può scrivere come segue:

$$[23]\qquad r = kp_{H_2}\theta$$

dove θ è la frazione della superficie ricoperta dalla specie C_2H_x, il cui valore si può calcolare assumendo che il processo di adsorbimento sia all'equilibrio. Si ricava così:

$$[24]\qquad r = \frac{kp_{C_2H_6} p_{H_2}^{1-a}}{1 + bp_{C_2H_6} p_{H_2}^{-a}} \approx kb^n p_{C_2H_6}^n p_{H_2}^{1-na}$$

dove $b=k_1/k_{-1}$ è la costante dell'equilibrio di adsorbimento. L'approssimazione finale risulta compatibile con variazioni di pressione non troppo elevate se si attribuisce a n un valore compreso fra 0 e 1.

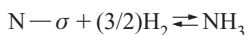
In conclusione, determinando sperimentalmente i valori degli ordini di reazione rispetto all'idrogeno e all'idrocarburo, è stato possibile risalire a quelli del parametro a per diversi catalizzatori. In particolare: per il ferro a è uguale a 2; per il nichel a 3; per il cobalto a 2; per il platino a 3; per il rame a 1.

Tali valori rivelano la natura delle specie adsorbite, corrispondenti ciascuna a un diverso grado di depauperamento dell'idrogeno che subiscono gli idrocarburi sui vari metalli durante il chemiadsorbimento.

Se, infine, si prende in considerazione la reazione di sintesi dell'ammoniaca, la cinetica è stata interpretata assumendo che, a differenza dei casi precedenti, lo stadio lento non sia la reazione superficiale ma l'adsorbimento dissociativo dell'azoto, $N_2 \rightarrow 2N - \sigma$, la cui velocità risulta espressa dalla relazione

$$[25]\qquad r = kp_{N_2}(1-\theta)^2$$

dove $\theta_v=(1-\theta)$ è la frazione dei centri attivi vacanti. La frazione dei centri occupati θ si può valutare dalle condizioni di equilibrio della reazione globale

$$N - \sigma + (3/2)H_2 \rightleftarrows NH_3$$

Applicando il modello di Langmuir si ottiene

$$[26]\qquad \theta = \frac{b(p_{NH_3} / p_{H_2}^{1,5})}{1 + b(p_{NH_3} / p_{H_2}^{1,5})}$$

In conclusione, ricordando la [12], la velocità di sintesi risulterà espressa da:

$$[27] \quad r = kp_{N_2}(1-\theta)^2 = kp_{N_2}\left[\frac{1}{1+b(p_{NH_3}/p_{H_2}^{1,5})}\right]^2 = k_s p_{N_2}\left(\frac{p_{NH_3}^{1,5}}{p_{NH_3}}\right)^{2n}$$

con $0<n<1$. Anche in questo caso, il passaggio all'ultimo membro costituisce una approssimazione valida per variazioni di pressione non troppo elevate. La [27] per $n=0{,}5$ coincide con la [7], ovvero con l'espressione della velocità diretta dell'equazione cinetica di Temkin-Pyzhev.

Correlazioni nella catalisi eterogenea

In una reazione catalitica eterogenea, si assume che almeno un reagente formi con i centri superficiali un intermedio instabile, il quale restituisce il centro catalitico alla fine della sequenza catalitica chiusa. Ci si deve allora aspettare che esista una correlazione fra l'attività in una data reazione condotta su una serie di catalizzatori diversi e il calore liberato nella formazione dell'intermedio. Infatti, all'aumentare di tale calore di reazione diminuisce anche la barriera di attivazione per la formazione dell'intermedio e, quindi, la stessa velocità di reazione risulterà minore. Questo risultato costituisce un caso particolare di applicazione di una regola empirica, detta *regola di Brönsted-Evans-Polanyi*, in base alla quale in una reazione elementare esiste una relazione lineare fra l'energia di attivazione e il calore di reazione.

Se però il calore di formazione diviene molto elevato, l'intermedio risulterà molto stabile e quindi la velocità del processo globale, il cui stadio determinante è la decomposizione dell'intermedio, risulterà minore. Pertanto ci si deve aspettare che la velocità di reazione debba prima aumentare al crescere del calore di formazione dell'intermedio, e quindi decrescere nuovamente dopo essere passata per un massimo. Si tratta di un comportamento tipico che genera una curva definita da Aleksej Alexandrovič Balandin con il termine 'a vulcano'. Questa situazione è stata riscontrata sperimentalmente per la reazione di decomposizione dell'acido formico, condotta su una serie di diversi catalizzatori. Ulteriori esempi in cui si è riscontrato un comportamento a vulcano sono quelli delle reazioni di idrogenazione delle olefine, di idrogenolisi, di idrodesolfurazione condotte su catalizzatori contenenti metalli di transizione.

5.2.5 Ruolo delle superfici

Chimica bidimensionale

Come esposto sopra, grazie all'applicazione di metodologie sperimentali molto sofisticate e di metodi di calcolo avanzati si stanno acquisendo conoscenze sempre più profonde sui dettagli degli eventi molecolari coinvolti nei processi catalitici. Questo approccio, che sta letteralmente rinnovando l'intero settore, fa uso di metodologie mediante le quali si ottengono informazioni sulla struttura delle superfici, sui valori dell'energia e sulle caratteristiche delle vibrazioni cui sono soggette le molecole adsorbite. Fra queste metodologie, risulta di particolare interesse la microscopia a scansione tunnel o STM (Scanning Tunnelling Microscopy) che consente di individuare la posizione degli atomi che si trovano sulla superficie. Si tratta di una tecnica molto efficace che sta fornendo interessanti risultati.

La maggioranza dei catalizzatori metallici è costituita da solidi di elevata area superficiale sui quali il componente attivo è un metallo disperso sotto forma di particelle con dimensioni comprese fra 1 e 20 nm. Alcuni di tali supporti si possono considerare inerti, ma talora esercitano un'azione catalitica che risulta complementare a quella della componente metallica. Un esempio classico è quello dell'allumina che, impiegata per supportare particelle di platino che esercitano sugli idrocarburi una azione deidrogenante, si comporta a sua volta come catalizzatore per quei processi di isomerizzazione che ristrutturano lo scheletro stesso degli idrocarburi. L'impiego dei succitati metodi di caratterizzazione permette di approfondire, a livello molecolare, il rapporto esistente fra le proprietà delle nanoparticelle e le loro caratteristiche catalitiche. Combinando questi risultati con le conoscenze sui metodi di sintesi di tali particelle, si aprono nuove e stimolanti prospettive sulla progettazione e sullo sviluppo di nuovi catalizzatori.

È opportuno analizzare il comportamento catalitico dei metalli supportati esprimendo la loro attività riferita alla superficie del catalizzatore metallico. Si fa riferimento a una particella avente la forma del cubo-ottaedro illustrato nella **fig. 2 A**. Al variare delle sue dimensioni varia anche il numero di atomi superficiali che hanno un diverso grado di coordinazione rispetto agli altri, poiché si trovano rispettivamente sulla superficie, su uno spigolo o su un vertice del cubo-ottaedro (**fig. 2 B**). Poiché una diversa configurazione significa anche un diverso numero di valenze libere, in quanto non impegnate a formare legami con altri atomi metallici, se si studia

fig. 2. A, struttura di un cubo-ottaedro costituito da atomi metallici; B, andamento dei rapporti atomici caratteristici delle particelle metalliche in funzione delle loro dimensioni: a, numero di atomi superficiali/numero di atomi totali; b, numero di atomi negli spigoli/numero di atomi superficiali; c, numero di atomi ai vertici/numero di atomi superficiali; d, numero di atomi sulle facce/numero di atomi superficiali.

A

B

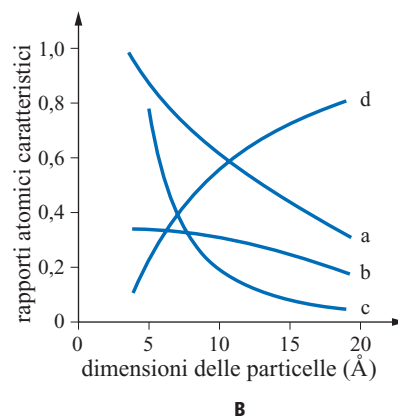
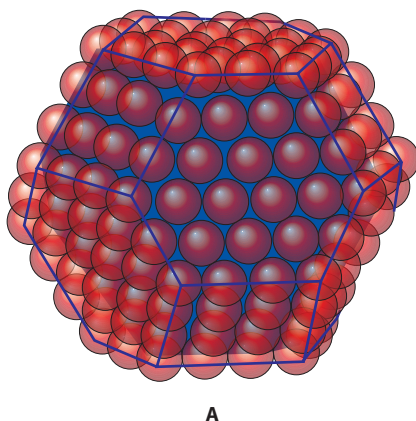
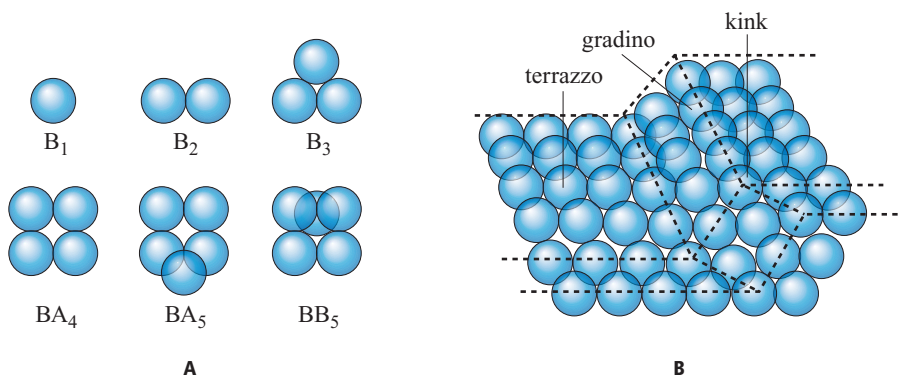



fig. 3. A, tipiche tipologie di configurazioni superficiali che possono comportarsi come centri attivi; B, gradino presente su una superficie piana di un solido monocristallino.

l'andamento dei valori sperimentali dell'attività catalitica specifica su una serie di catalizzatori aventi diverse dimensioni delle particelle metalliche, si dovrebbero riscontrare andamenti che riflettono quelli illustrati nella fig. 2 B. Le indagini sperimentali, però, hanno evidenziato che, per molte reazioni, l'attività specifica è indipendente dalle dimensioni delle particelle stesse e quindi dalla struttura superficiale del catalizzatore e viene perciò definita *insensibile alla struttura* (*structure insensitive*).

Lo studio dei processi chimici bidimensionali che avvengono su una superficie metallica può essere anche realizzato assimilando le specie adsorbite ai corrispondenti composti organometallici che si preparano per sintesi in soluzioni omogenee. In questo caso la struttura nota di un composto organometallico può costituire il modello per la specie adsorbita. Da quanto esposto, risulta chiara l'importanza del concetto di *centro attivo*, che coinvolge il gruppo di atomi superficiali su cui viene adsorbita la molecola reagente, che, successivamente, subisce la trasformazione catalitica. Il cammino energetico seguito per passare dai reagenti ai prodotti di reazione implica una successione di trasformazioni, o *stadi*. In questo modo è possibile identificare alcune tipologie di configurazioni superficiali, candidate a essere centri attivi, le quali partono da un singolo atomo e procedono verso le situazioni sempre più complicate, contraddistinte con le sigle B_1,… (**fig. 3 A**). Un ulteriore esempio è quello di un gradino presente su una superficie monocristallina (**fig. 3 B**). In entrambi i casi si identificano atomi con un diverso grado di saturazione rispetto a quelli circostanti e che, pertanto, possono presentare una diversa reattività. Dal punto di vista geometrico, si ipotizza che tali configurazioni esercitino una azione preferenziale nei riguardi delle reazioni che coinvolgono reagenti che presentano una compatibilità morfologica con i centri attivi stessi. Per verificare questa ipotesi si deve studiare come l'attività di un catalizzatore dipende dalla struttura della sua superficie.

Molte reazioni catalitiche eterogenee, però, si comportano in modo diverso dal precedente e le misure sperimentali della velocità di reazione hanno valori significativamente diversi. Reazioni di questo tipo vengono chiamate *sensibili alla struttura* (*structure sensitive*).

Talora si riscontrano risultati molto peculiari, come nel caso dell'oro, tradizionalmente ritenuto inerte dal punto di vista catalitico, che, depositato a elevata dispersione su di un supporto di ossido di titanio, presenta una spiccata attività nell'ossidazione dell'ossido di carbonio a biossido di carbonio. L'analisi con la tecnica STM, accoppiata con lo studio dell'attività catalitica, ha evidenziato che solo le particelle con dimensioni comprese fra 2 e 3 nm risultano attive, confermando una spiccata sensibilità del processo catalitico alla struttura del catalizzatore.

Per interpretare i comportamenti precedenti, è opportuno riferirsi ancora al cubo-ottaedro della fig. 2. È possibile calcolare come variano, in funzione del diametro d_p della particella catalitica, i numeri degli atomi che si trovano sugli angoli del cubo-ottaedro, di quelli che si trovano sugli spigoli e, infine, di quelli che si trovano sulla superficie. Ovviamente, i vari tipi di atomi hanno un diverso grado di coordinazione con quelli a essi adiacenti. Assumendo che a ciascuno di essi vada attribuita una diversa attività catalitica, si dimostra che la velocità di reazione è proporzionale a $d_p^{\delta-3}$, dove il parametro δ (*dimensione della reazione*) in base al precedente modello geometrico dovrebbe assumere il valore 0 se la reazione avviene sugli angoli; 1 se la reazione avviene sugli spigoli; 2 se la reazione avviene sulle superfici ed è pertanto *structure insensitive*. Il valore di δ è stato valutato sperimentalmente per diverse reazioni catalitiche, determinando come varia la loro velocità al variare del diametro delle particelle del catalizzatore. I risultati sono riassunti nella **tab. 4**. Si può osservare che, in alcuni casi, tale valore risulta superiore a 2, e ciò sta a indicare che la popolazione dei centri attivi cresce più rapidamente di quanto previsto dall'aumento dell'area della superficie. Il risultato è compatibile con l'ipotesi che la superficie abbia una struttura frattale, ovvero tale che il numero di oggetti di estensione L richiesti per ricoprirla sia espresso da L^{-D_f}, dove D_f è una dimensione, detta *frattale*, che assume valori non interi compresi fra 3 e 0, e comunque inferiori alla dimensione topologica, che nel caso di una superficie è pari a 2. È interessante osservare che la reazione di sintesi dell'ammoniaca, che è molto sensibile alla struttura della superficie, presenta un valore di δ particolarmente elevato, mettendo così in evidenza come il carattere frattale della superficie sia intimamente connesso con la menzionata sensibilità.

Infine, si deve osservare che le irregolarità geometriche della superficie esercitano una schermatura sui processi diffusivi e quindi influiscono sull'efficienza del catalizzatore solido η, che dipende perciò da diversi parametri fra i quali: la scala caratteristica L dei pori; la menzionata lunghezza della scala chimica Λ; il rapporto γ fra l'area reale (misurabile, per esempio, mediante la microscopia elettronica) e quella apparente, valutata sulla base delle caratteristiche geometriche della superficie stessa. Se ci si riferisce alla sezione bidimensionale di un poro, un percorso lungo le sue irregolarità deve in realtà essere suddiviso in tante corde L_c che definiscono i valori locali della scala geometrica del solido (**fig. 4**). Ciascuna scala influisce sull'efficienza del catalizzatore stesso. Se si

tab. 4. Valori del parametro δ (dimensione della reazione) per diverse reazioni catalitiche

Reazione	Catalizzatore e supporto	δ
Idrogenazione del benzene	$Pt-Al_2O_3$	2,05±0,02
Idrogenazione del propene	$Pt-SiO_2$	1,58±0,03
Idrogenolisi del ciclopropano	$Pt-Al_2O_3$	2,29±0,07
Idrogenolisi del ciclopropano	$Pt-SiO_2$	1,85±0,06
Ossidazione dell'etene a ossido di etene	Ag−Cab-O-Sil	1,16±0,11
Ossidazione dell'etene a CO_2	Ag−silice Z	0,71±0,16
Riduzione del CO a CH_4 con H_2	Pd−Cab-O-Sil	2,9±0,15
Riduzione di N_2 a NH_3	Fe−MgO	5,8±0,5

assume che la superficie abbia una configurazione frattale con dimensioni D_f e con limite inferiore della scala l, l'efficienza del catalizzatore dipende dal valore medio di L_c che, in virtù dell'autosomiglianza, si può porre approssimativamente uguale a $l(\Lambda/l)^{1/D_f}$.

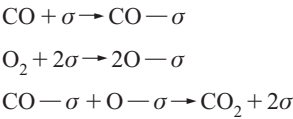
L'analisi svolta, pur riferendosi a una situazione semplificata, illustra l'approccio che può essere seguito per studiare la competizione fra la reazione chimica e la diffusione senza dover impiegare coefficienti empirici come la tortuosità.

Dinamica delle superfici. Fenomeni oscillatori

Alcune reazioni catalitiche condotte lontano dalle condizioni di equilibrio presentano un comportamento cinetico non lineare, che si manifesta attraverso la comparsa di un'evoluzione verso una dinamica oscillatoria. Un esempio è costituito dalla ossidazione dell'ossido di carbonio su una superficie monocristallina di platino (100). In particolari condizioni fisiche di temperatura e di pressione dei reagenti si riscontra una variazione periodica nel tempo della velocità di reazione che, in determinati casi, può diventare caotica.

Per interpretare tale comportamento si assume che la reazione proceda a stadi nel modo seguente:

fig. 4. Rappresentazione schematica bidimensionale della superficie interna di un poro catalitico dove il percorso lungo le irregolarità viene suddiviso in corde successive, ciascuna di lunghezza L_c (Sapoval *et al.*, 2001).

$$CO + \sigma \rightarrow CO - \sigma$$
$$O_2 + 2\sigma \rightarrow 2O - \sigma$$
$$CO - \sigma + O - \sigma \rightarrow CO_2 + 2\sigma$$

L'evoluzione della struttura superficiale del solido è stata confermata con misure condotte con la tecnica della diffrazione con elettroni a bassa energia o LEED (Low Energy Electron Diffraction) applicata durante la reazione. È stata osservata la presenza di onde superficiali che evolvono nel tempo. Tale comportamento porta a una ricostruzione della superficie le cui onde riflettono il carattere oscillante della reazione stessa (Ertl, 1991).

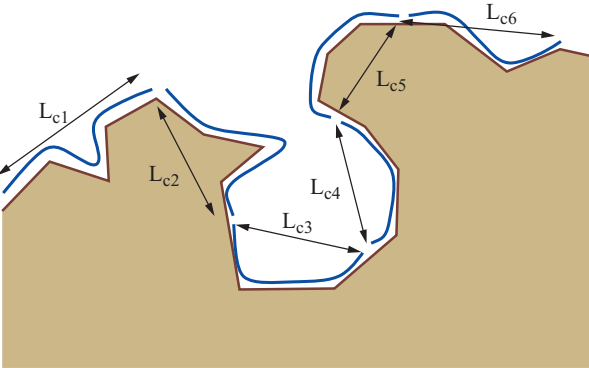
Tale flessibilità attribuita alle superfici è confermata dal fatto che la formazione di forti legami fra reagenti e atomi superficiali può indurne una distorsione. Un esempio si riscontra nell'idrogenazione dell'etilene su superfici di Ru e Pt (100), nella quale si forma etilidene che viene adsorbito e che, pur non partecipando alla reazione, contribuisce a rimodellare la superficie sulla quale si muove agevolandone il comportamento catalitico (Somorjai, 2004).

5.2.6 Impiego degli ossidi metallici

Struttura e centri attivi negli ossidi

Per descrivere la struttura cristallina di una larga serie di ossidi aventi legami ionici, possono essere impiegate due sfere di diverse dimensioni, che rappresentano rispettivamente il metallo e l'ossigeno. Quelle di diametro maggiore danno origine a un impacchettamento compatto, mentre le più piccole sono inserite negli spazi vuoti. Ne conseguono due disposizioni spaziali regolari, quella cubica e quella esagonale compatta, nelle quali ciascuna sfera è a contatto con altre 12 (**fig. 5**). Questi impacchettamenti generano due tipi di cavità, con coordinazione ottaedrica e tetraedrica rispettivamente. In molti ossidi gli ioni O^{2-} contribuiscono alla formazione del reticolo, mentre gli ioni metallici occupano le cavità ottaedriche e tetraedriche.

Se sono presenti diversi tipi di cationi, i siti occupati dagli ioni metallici nella struttura cristallina non risultano equivalenti. Di particolare interesse per la catalisi sono i seguenti ossidi, dove A e B rappresentano due cationi diversi:

- AB_2O_4 con la struttura degli spinelli;
- AB_2O_4 con la struttura delle perovskiti;
- ABO_4 con la struttura della scheelite.

B

ione metallico

ione O^{2-}

A

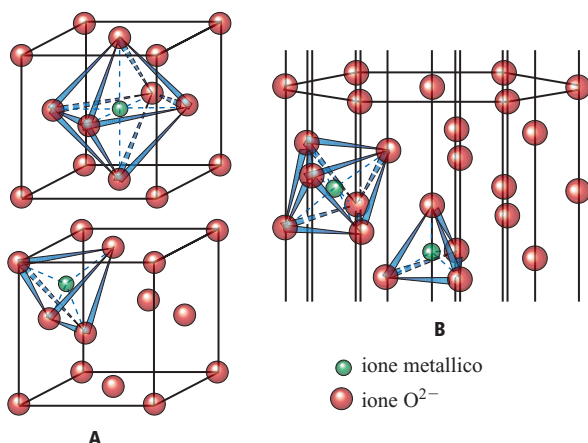
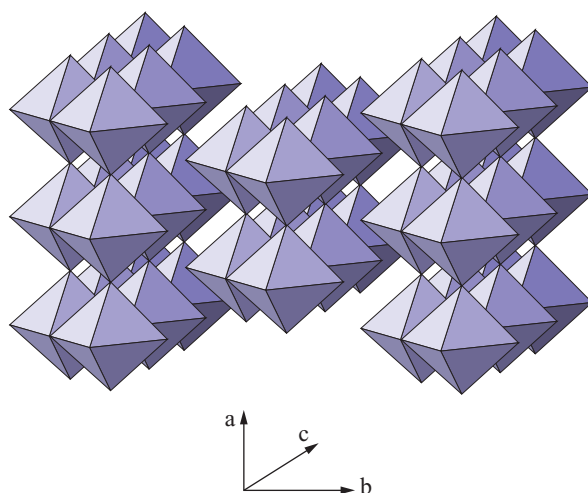



fig. 5. Struttura cristallina degli ossidi metallici: A, reticolo cubico, B, esagonale.

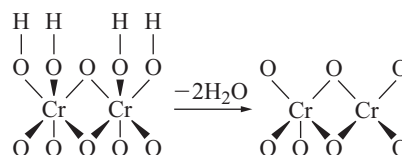
La gamma degli ossidi che si possono ottenere mediante l'aggiunta di cationi estranei o per la deficienza di ossigeno è molto ampia e porta alla creazione di una varietà di siti con coordinazione ottaedrica e tetraedrica.

Ancora più ricca è la serie di strutture che si ottengono negli ossidi i cui legami hanno uno spiccato carattere covalente, quali MoO_3, V_2O_5 e altri. Essi, infatti, danno origine a strutture a strati che sono formati dall'unione di diversi elementi ottaedrici MO_6, legati in corrispondenza dei vertici attraverso la condivisione di ciascuno ione ossigeno fra due di essi, per cui la formula dell'ossido diviene MO_3 (**fig. 6**). L'ossido MoO_2 ha una struttura tetragonale nella quale i cationi sono ottaedricamente circondati da anioni e ciascuno di essi ha tre cationi come vicini immediati complanari che si trovano in corrispondenza dei vertici di un triangolo quasi equilatero. Esiste una serie praticamente illimitata di composti con formula Mo_nO_{3n-1}, nei quali l'ossigeno viene progressivamente rimosso mediante il passaggio da un sistema di ottaedri legati ai vertici a un sistema in cui sono legati agli spigoli.

Una situazione simile si verifica anche per gli ossidi di titanio e di vanadio per i quali vale la formula V_nO_{2n-2} con n che va da 1 a 8. Esempi tipici di scorrimento di taglio (*shear displacement*) degli ottaedri (MO_6) nelle strutture del tipo ReO_3 e del tipo rutilo sono illustrati nella **figg. 7 A** e **B**.

Si consideri ora un ossido con formula M_2O_3, quale il triossido di dicromo, Cr_2O_3, in cui i cationi sono ottaedricamente circondati da anioni O^{2-}. Alla superficie del solido saranno presenti ioni con carica e numero di coordinazione diversi da quelli del reticolo, per cui un taglio del cristallo, per esempio lungo lo strato degli anioni, lascerebbe una carica negativa non neutralizzata. Poiché gli ossidi vengono preparati per disidratazione degli idrossidi, tale carica viene compensata da protoni o da una serie di gruppi ossidrilici presenti sulla superficie. Se questi vengono eliminati per trattamento termico ha luogo la reazione

$$2OH^- \rightarrow H_2O + O^{2-}$$

che si può descrivere come segue, con riferimento al caso specifico del Cr_2O_3:

$$\xrightarrow{-2H_2O}$$

Tale disidratazione porta alla formazione sulla superficie di ioni coordinativamente non saturi detti ioni o siti CUS (Coordinatively UnSaturated) che sono dotati di una particolare reattività.

Lo studio dell'adsorbimento e della catalisi sugli ossidi metallici può essere perseguito mediante due approcci. Il primo fa riferimento alle proprietà elettroniche collettive di un solido, mentre il secondo dà maggior rilievo agli stati localizzati superficiali.

L'adsorbimento chimico costituisce spesso il primo atto di un processo catalitico, poiché la molecola che viene adsorbita subisce la dissociazione di uno dei suoi legami. Per esempio, nel chemiadsorbimento di un idrocarburo ha luogo la dissociazione di un legame C—H la cui la rottura può avvenire in due modi differenti: *eterolitico*, ossia con formazione, durante l'avvicinamento alla superficie, di due ioni (uno positivo e uno negativo) che interagiscono rispettivamente con O^{2-} o con lo ione metallico; *omolitico*, se i due frammenti mantengono ciascuno uno degli elettroni presenti nella coppia che forma il legame. Nel primo caso, prevale il carattere acido-basico dei centri catalitici, e la forza motrice del processo deriva dalla

a c b

fig. 6. Struttura cristallina di un ossido a strati quale MoO_3.

A B

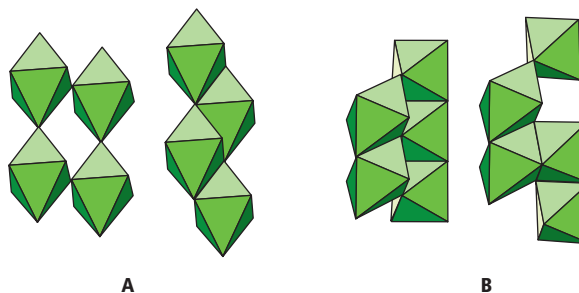



fig. 7. Scorrimento di taglio cristallografico (*shear displacement*) di ottaedri MO_6 nelle strutture del tipo ReO_3 (A) e del tipo rutilo (B).

riduzione dell'interazione fra le cariche positiva e negativa degli ioni. Nel secondo caso, prevale il carattere radicalico della superficie dovuto agli elettroni spaiati in stati donatori o agli elettroni liberi presenti nei semiconduttori, individuati sperimentalmente mediante la risonanza di spin elettronico o ESR (Electron Spin Resonance).

Nel precedente contesto, un aspetto interessante riguarda l'aggiunta al solido di piccole quantità di additivi, o *droganti*, che si comportano come donatori o accettori di elettroni, modificando così le proprietà semiconduttrici del materiale. Sulla base della teoria a bande dei solidi, si dimostra che la loro presenza modifica anche i processi di chemiadsorbimento che coinvolgono un trasferimento elettronico dal solido alle molecole adsorbite e viceversa; tali processi risultano influenzati dalle concentrazioni dei portatori di carica, negativi o positivi, presenti nel solido. Sulla base di questa impostazione è stata formulata la teoria elettronica, che ha dominato gli studi sulla catalisi sin dall'inizio della seconda metà del 20° secolo. Tale teoria mette in relazione le proprietà elettrofisiche degli ossidi semiconduttori con il loro comportamento catalitico. In particolare, se una reazione può procedere lungo due strade parallele, attraverso la formulazione di un ragionevole meccanismo che coinvolga i trasferimenti elettronici, si può prevedere come la selettività possa variare in seguito all'aggiunta di additivi. Obiettivamente, però, si deve riconoscere che spesso tali previsioni sono risultate incerte, se non tautologiche, poiché i risultati ottenuti erano impliciti nelle ipotesi sul meccanismo ipotizzato per la reazione in esame.

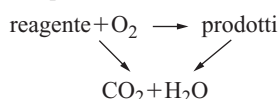
Il comportamento degli ossidi dei metalli di transizione coinvolge l'influenza degli orbitali *d*. Infatti, nelle celle unitarie i cationi si trovano all'interno di cavità ottaedriche di anioni per cui gli ioni metallici presenti sulle superfici (100) e (110) possiedono una coordinazione piramidale e tetraedrica. Pertanto, dal punto di vista geometrico il processo di chemiadsorbimento corrisponde al completamento della loro coordinazione. Per le superfici (100) si ha piramide quadrata → ottaedro; per quelle (110) si ha tetraedro → piramide quadrata → ottaedro.

Secondo questa impostazione, l'energia in gioco nel processo di adsorbimento coinvolge anche la variazione di energia del campo cristallino, il cui calcolo può essere condotto con la meccanica quantistica. Risulta che, per gli ioni dei metalli di transizione con un numero di elettroni che varia da 0 a 10, essa passa per due massimi. Il riflesso di questo risultato sulla catalisi appare incerto poiché si deve tenere presente che sulla superficie di un cristallo reale i diversi punti non godono delle stesse proprietà, poiché sono presenti facce diverse, terrazze, spigoli e difetti puntiformi quali le lacune e gli atomi in posizioni interstiziali. Questi fatti limitano le possibilità di poter interpretare gli eventi superficiali con singoli modelli specifici, poiché le trasformazioni osservate derivano dal comportamento medio dei vari centri attivi.

Reazioni di ossidazione

Le reazioni di ossidazione sono all'origine di un'ampia gamma di processi industriali tesi all'ottenimento di importanti intermedi dell'industria chimica. In questo caso esse vengono condotte per lo più su idrocarburi saturi e insaturi e, ovviamente, per ragioni termodinamiche tendono a procedere sino alla formazione di biossido di carbonio e acqua. Pertanto le reazioni di interesse applicativo sono quelle selettive, nelle quali è possibile isolare composti con grado di ossidazione intermedio. Attualmente, però, l'interesse nei loro riguardi è volto anche alle trasformazioni non selettive, quali la combustione catalitica e l'ossidazione dell'ossido di carbonio a biossido di carbonio.

Dal punto vista cinetico, in prima approssimazione (ovvero trascurando intermedi di minore importanza), le reazioni di ossidazione si possono studiare utilizzando uno schema triangolare del tipo:

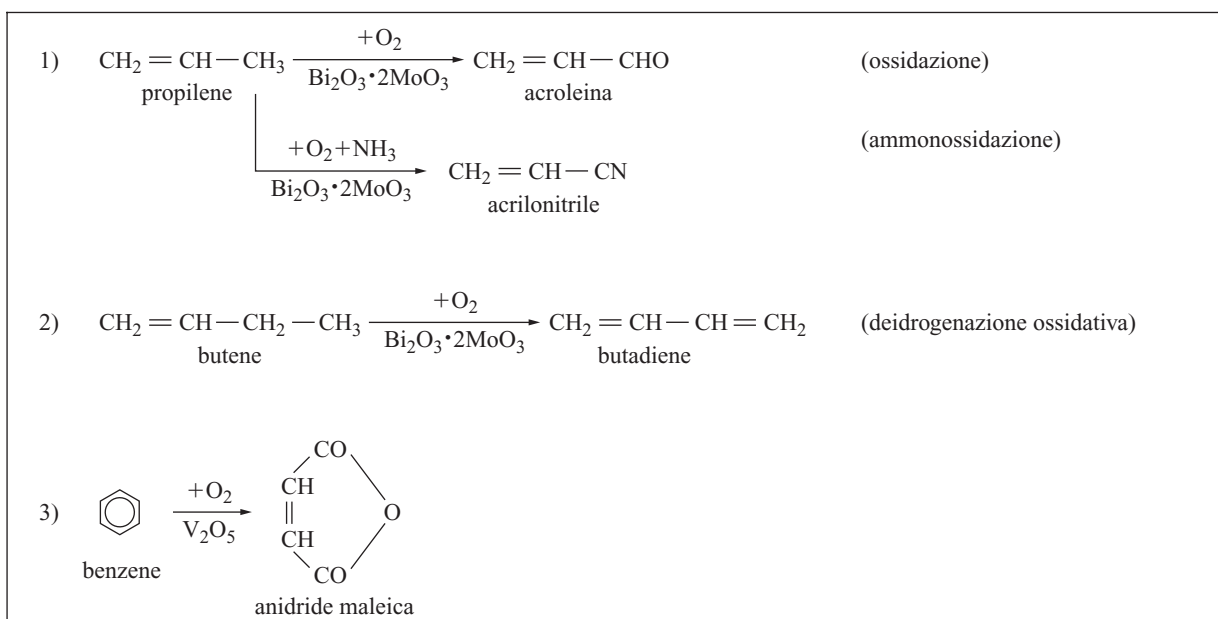
$$\text{reagente} + O_2 \longrightarrow \text{prodotti}$$
$$\text{reagente} + O_2 \searrow CO_2 + H_2O \swarrow \text{prodotti}$$

La rilevanza relativa delle tre reazioni condiziona ovviamente la selettività del processo in gioco.

tab. 5. Esempi significativi di reazioni catalitiche di ossidazione selettiva

1) $CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3]{+O_2} CH_2{=}CH{-}CHO$ (ossidazione)
propilene → acroleina

$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3]{+O_2+NH_3} CH_2{=}CH{-}CN$ (ammonossidazione)
propilene → acrilonitrile

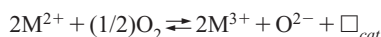
2) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3]{+O_2} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (deidrogenazione ossidativa)
butene → butadiene

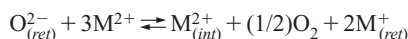
3) benzene $\xrightarrow[V_2O_5]{+O_2}$ anidride maleica (CH=CH con due gruppi CO legati da O)

tab. 6. Proprietà catalitiche di alcuni ossidi metallici nell'ossidazione di idrocarburi

Ossido		Adsorbimento di ossigeno	Attività	Selettività
Cu_2O NiO CoO	tipo *p*, eccesso di ossigeno nel reticolo	forte	alta	generalmente bassa
CuO MgO Al_2O_3 Ag_2O Cr_2O_3	isolanti, stechiometrici	molto debole	molto bassa	–
ZnO TiO_2 V_2O_5 MoO_3 Fe_2O_3	tipo *n*, eccesso di metallo nel reticolo	debole	bassa	generalmente alta

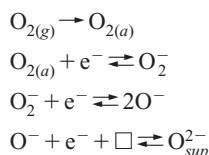
Fra le reazioni di ossidazione di interesse nella chimica industriale meritano di essere ricordate quelle menzionate nella **tab. 5**. Quali catalizzatori si impiegano ossidi metallici il cui comportamento generale è riassunto nella **tab. 6**.

Nelle reazioni di ossidazione uno dei reagenti, l'ossigeno, che costituisce un componente del catalizzatore, interagendo con esso può alterarne la composizione. L'inserimento dell'ossigeno in un ossido bivalente si descrive come segue:

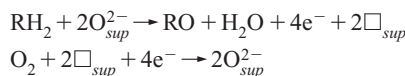
$$2M^{2+} + (1/2)O_2 \rightleftharpoons 2M^{3+} + O^{2-} + \square_{cat}$$

dove $\square_{cat}$ indica un difetto cationico. La sua rimozione, invece, si può descrivere con la seguente reazione:

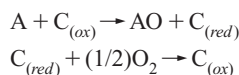
$$O^{2-}_{(ret)} + 3M^{2+} \rightleftharpoons M^{2+}_{(int)} + (1/2)O_2 + 2M^{+}_{(ret)}$$

dove *ret* indica una posizione reticolare e *int* una interstiziale. La tendenza di un ossido a raggiungere l'equilibrio con l'ambiente gassoso è indicata dalla temperatura di Tamman, pari a metà della temperatura di fusione dell'ossido. Al di sopra di essa, l'ossigeno presente nel reticolo acquista una mobilità elevata, agevolando così il raggiungimento dell'equilibrio fra il solido e l'ambiente gassoso.

Gli ossidi fortemente ionici (CoO, Co_2O_3, NiO, ecc.) hanno una temperatura di Tamman piuttosto elevata, per cui nelle condizioni di ossidazione l'interazione con l'ossigeno presente nella fase gassosa interessa la sola superficie del solido e non il suo interno. L'ossigeno si adsorbe sulla superficie formando complessi molecolari che possono costituire i precursori del chemiadsorbimento dissociativo, descritto mediante le seguenti reazioni:

$$O_{2(g)} \rightarrow O_{2(a)}$$
$$O_{2(a)} + e^- \rightleftharpoons O_2^-$$
$$O_2^- + e^- \rightleftharpoons 2O^-$$
$$O^- + e^- + \square \rightleftharpoons O^{2-}_{sup}$$

L'ultima reazione, che avviene attraverso l'inserimento dell'ossigeno in una vacanza reticolare $\square$, si verifica solo per ossidi aventi bassa temperatura di Tamman. Le specie ionico-radicaliche O_2^- e O^-, che sono state individuate mediante la spettroscopia di risonanza elettronica, sono molto reattive e giustificano l'alto potere ossidante e la bassa selettività degli ossidi ionici. Viceversa, si ritiene che la specie responsabile dell'ossidazione selettiva sia O^{2-}_{sup}, come è stato evidenziato effettuando l'ossidazione del propilene su ossido misto di bismuto e molibdeno con $^{18}O_2$. Il fatto che i prodotti di reazione contenessero solo il 2-2,5% di ossigeno marcato, conferma l'assenza di un rapido inserimento dell'ossigeno presente in fase gassosa nel catalizzatore. L'analisi precedente permette di fare una distinzione fra due tipi di catalisi: *soprafacciale*, che coinvolge le specie adsorbite su una superficie stabile, e *intrafacciale*, che coinvolge le specie inserite nel reticolo del cristallo.

Il processo di ossidazione può essere descritto globalmente come:

$$RH_2 + 2O^{2-}_{sup} \rightarrow RO + H_2O + 4e^- + 2\square_{sup}$$
$$O_2 + 2\square_{sup} + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}_{sup}$$

Dal punto di vista cinetico, questo meccanismo ossidoriduttivo, secondo P. Mars e D.W. van Krevelen, si può schematizzare mediante due stadi:

$$A + C_{(ox)} \rightarrow AO + C_{(red)}$$
$$C_{(red)} + (1/2)O_2 \rightarrow C_{(ox)}$$

dove A è il reagente e C un centro attivo del catalizzatore in uno stato ossidato (*ox*) o ridotto (*red*). Le velocità delle due reazioni indicate si possono esprimere come

$$[28] \quad r_1 = k_1\theta_{(ox)}p_A$$

$$[29] \quad r_2 = k_2\theta_{(red)}p^n_{O_2} = k_2(1-\theta_{(ox)})p^n_{O_2}$$

con n uguale rispettivamente a 1 e 0,5 e indicando con $\theta_{(ox)}$ e $\theta_{(red)}$ la frazione dei centri ridotti e ossidati definiti in modo tale che $\theta_{(ox)}+\theta_{(red)}=1$. In condizioni stazionarie $r_1=r_2$ per cui

$$[30] \quad \theta_{(ox)} = \frac{k_2 p^n_{O_2}}{k_1 p_A + k_2 p^n_{O_2}}$$

e quindi

$$[31] \quad r = \frac{k_1 p_A}{1+(k_1 p_A / k_2 p^n_{O_2})}$$

Nel caso dell'ossidazione del propilene, condotta in presenza di un ossido misto di bismuto e molibdeno, Bi_2O_3-MoO_3, si ottiene acroleina o acrilonitrile a seconda che si operi in assenza o in presenza di ammoniaca. Il meccanismo di adsorbimento del propilene, studiato mediante l'impiego di propilene

tab. 7. Analisi di comportamento per l'identificazione del componente attivo del catalizzatore

Catalizzatore	Attività relative	Selettività (aldeide/propilene)
Bi_2O_3	1,65	0
MoO_3	0,46	0,87
$Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$	21,64	0,94

deuterato e confermato attraverso l'impiego di propilene marcato con ^{14}C, implica la rottura di un legame C—H con formazione di un sistema allilico simmetrico superficiale del tipo

CH
CH_2 CH_2
catalizzatore

La scissione del legame C—H ha luogo probabilmente in modo omolitico, dal che risulta che la reattività di diversi idrocarburi è proporzionale alla loro attitudine a cedere idrogeno a radicali in soluzione.

La natura della fase attiva del catalizzatore è stata studiata mediante un'analisi del comportamento di diversi ossidi (**tab. 7**). I dati della tab. 7 indicano il ruolo del molibdeno, la cui attività viene incentivata dal componente ausiliario.

5.2.7 Catalisi acida

Le superfici di alcuni solidi – in particolare l'allumina, la silice e la silice-allumina – sono sede di centri acidi o basici. Nel caso di ossidi ionici, i cationi esposti alla superficie si comportano come centri aprotici di Lewis, mentre i gruppi ossidrilici superficiali possono dare luogo a una dissociazione protonica comportandosi come acidi di Brönsted. Inoltre, la coordinazione dell'acqua con un centro acido di Lewis può dare origine per dissociazione a un centro di Brönsted. Per una discussione approfondita delle caratteristiche specifiche di tali centri e del modo in cui possono essere misurati, v. cap. 3.1. In questa sede ci si limiterà a ricordare che entrambi i siti di Lewis e Brönsted intervengono in importanti reazioni catalitiche che, in particolare, riguardano la disidratazione degli alcoli e le trasformazioni degli idrocarburi quali le isomerizzazioni per migrazione dei doppi legami o per migrazione di gruppi alchilici. I meccanismi delle prime due reazioni fanno intervenire i centri di Lewis, come si verifica per il caso dell'etanolo su allumina (**fig. 8 A**), mentre la migrazione di un doppio legame coinvolge un intermedio superficiale (**fig. 8 B**).

L'intervento dei centri acidi di Brönsted nelle reazioni che interessano gli idrocarburi è associato alla formazione di ioni carbonio, che ha luogo per addizione di un protone a un legame olefinico:

$$H_2C=CHR+H^+ \rightarrow CH_3C^+HR$$

La carica presente su uno ione carbonio può migrare sulla stessa molecola o essere trasferita a una molecola diversa, dando così luogo a diverse reazioni a catena, in accordo con il classico meccanismo introdotto nella chimica organica da Whitemore, quali: polimerizzazione per addizione ad altre olefine; isomerizzazioni scheletrali per migrazione di gruppi alchilici; processi di cracking con rottura della molecola in posizione β rispetto a quella della carica.

I dati sperimentali si possono razionalizzare se si assume che la facilità degli ioni carbonio a trasferire la propria carica segua il seguente ordine: terziario>secondario>primario>etile>metile.

5.2.8 Catalisi bifunzionale

Vengono chiamati *bifunzionali* i catalizzatori nei quali sono presenti due tipi di centri attivi che possono favorire diversi cammini di reazione. Un esempio tipico è costituito dai catalizzatori di platino disperso su silice-allumina, nei quali la componente metallica catalizza le reazioni di deidro-idrogenazione e idrogenolisi, mentre i centri del supporto catalizzano le reazioni di tipo acido. Questi catalizzatori vengono impiegati nei processi di reforming, nei quali si trasformano miscele di idrocarburi in altre a più basso peso molecolare e maggiore ramificazione, o anche per trasformare le paraffine e le cicloparaffine in idrocarburi aromatici. Le reazioni che intervengono quando viene utilizzato un catalizzatore bifunzionale $Pt\text{-}Al_2O_3$ sono la deidrogenazione aromatizzante, l'aromatizzazione, l'isomerizzazione e l'idrogenolisi.

Il contributo relativo dei due tipi di centri sui catalizzatori bifunzionali è illustrato nella **fig. 9**, per quanto riguarda le possibili trasformazioni di un idrocarburo C_6. In particolare se si considerano con dettaglio i diversi stadi coinvolti nella

fig. 8. Schemi di reazioni catalitiche coinvolgenti siti acidi di Lewis: A, disidratazione dell'etanolo; B, isomerizzazione di un'olefina per migrazione di un doppio legame.

trasformazioni su catalizzatori di deidro-idrogenazione

trasformazioni su catalizzatori acidi

fig. 9. Schema delle reazioni di reforming degli idrocarburi C_6 su un catalizzatore bifunzionale Pt-Al_2O_3.

trasformazione di una paraffina, il pentano, nel suo isomero, l'isopentene, ne deriva il seguente schema:

$$n\text{-pentano} \rightleftarrows n\text{-pentene} + H_2$$
$$n\text{-pentene} + H^+ \rightarrow n\text{-}C_5^+$$
$$n\text{-}C_5^+ \rightleftarrows i\text{-}C_5^+$$
$$i\text{-}C_5^+ \rightleftarrows i\text{-pentene} + H^+$$
$$H_2 + i\text{-pentene} \rightleftarrows i\text{-isopentano}$$

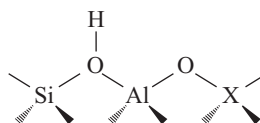
Le indagini cinetiche hanno indicato che lo stadio lento del processo globale è probabilmente la terza reazione, che corrisponde all'isomerizzazione sui centri acidi. In sostanza, mentre il metallo interviene per dissociare l'idrogeno, il supporto acido interviene invece per catalizzare la costruzione di intermedi carbocationici.

Va sottolineato che il supporto risulta direttamente coinvolto anche in stadi elementari come quelli riportati nella **fig. 10**, che illustra un effetto chiamato *spillover*, in virtù del quale gli atomi di idrogeno, dopo essere stati generati sulle particelle di platino, migrano sul supporto e prendono parte al processo di idrogenazione delle olefine.

5.2.9 Catalisi shape selective

Fra i catalizzatori acidi rientra un'ampia categoria di silicoalluminati dotati di una struttura microporosa, caratterizzata da una configurazione geometrica ben definita e noti, in generale, come *setacci molecolari*. I più importanti fra essi sono le zeoliti, presenti in natura in un'ampia varietà, quali, per esempio, le forme A e Y dotate delle strutture riportate nella fig. 7 del cap. 3.1. Altre zeoliti, invece, come la ZSM5 (**fig. 11**), sono sintetiche.

Le zeoliti hanno un'elevata area specifica, che si aggira intorno a 500 m^2/g, in gran parte presente nella struttura cristallina interna ai cristalli. La loro attività catalitica è dovuta soprattutto alla presenza di centri acidi del tipo H^+-ZSM5. Tale struttura può essere visualizzata mediante un reticolo tridimensionale di spigoli che hanno in comune tetraedri SiO_4. La loro architettura è costituita da un reticolo di micropori di dimensioni molecolari con forma e dimensioni variabili, ma comunque ben definiti. Poiché alcuni ioni silicio sono rimpiazzati da ioni alluminio, affinché sia mantenuta l'elettroneutralità viene richiesta la presenza locale di protoni situati in corrispondenza di atomi di ossigeno, con formazione di gruppi ossidrilici a ponte come appare dallo schema seguente:

H
O O
Si Al X

Si formano così dei siti di Brönsted, che risultano molto attivi nelle reazioni che riguardano, per esempio, la trasformazione di idrocarburi saturi e insaturi. Per questa ragione, a partire dagli anni Cinquanta, l'impiego delle zeoliti ha costituito una autentica rivoluzione nella catalisi industriale, con particolare riferimento all'industria petrolifera poiché vengono utilizzate nei processi di cracking.

Un ulteriore aspetto di grande rilevanza riguarda la cosiddetta *shape selective catalysis*, associata al fatto che l'accessibilità della struttura interna delle zeoliti è strettamente condizionata dalle dimensioni delle molecole dei reagenti e dei prodotti di reazione. Ciò limita la possibilità che alcune reazioni possano avere luogo, in quanto le zeoliti agiscono come setacci nei confronti di particolari trasformazioni, orientando così la selettività in specifiche direzioni. Per esempio, nelle zeoliti ZSM5 non si possono formare idrocarburi poliaromatici poiché le dimensioni dei pori (circa 0,55 nm) non lo permettono. Viceversa, se si impiega la mordenite, che ha un diametro dei pori intorno a 0,75 nm, si formano anche il naftalene e altri idrocarburi poliarenici.

Le prospettive aperte dalle zeoliti nella catalisi sono molteplici poiché introducendo eteroatomi in particolari posizioni della loro superficie interna si preparano catalizzatori che si trovano in una situazione geometrica ben definita e con centri attivi aventi una concentrazione opportunamente calibrata. Inoltre, la possibilità di operare con catalizzatori aventi caratteristiche strutturali ben definite consente di studiare il loro

metil-ciclopropano

butene

C—C=C—C

H

butano

C—C—C—C

H H

supporto

metallo

fig. 10. Movimento dell'idrogeno sul supporto (effetto *spillover*) (Thomas, 1994).

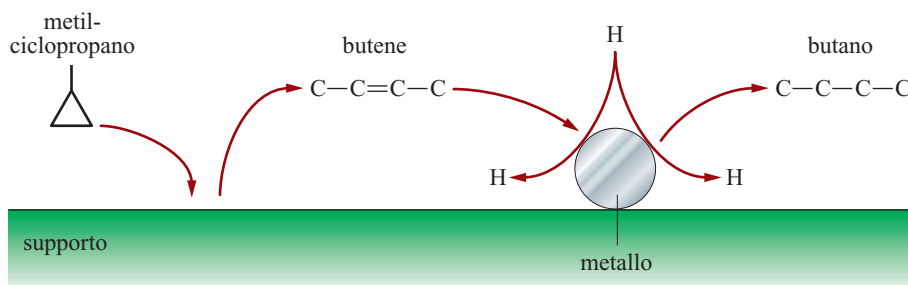
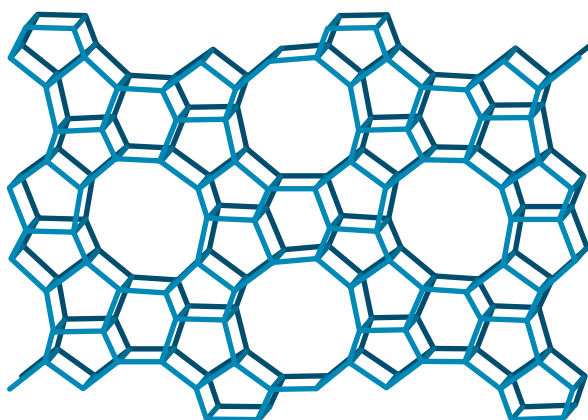



fig. 11. Struttura geometrica della zeolite ZSM5.

comportamento fruendo di metodi di calcolo che permettono di prevedere l'evoluzione dell'energia lungo i cammini di reazione in modo più affidabile di quanto si verifichi per i catalizzatori con superfici eterogenee. Un esempio viene offerto dalla reazione di isomerizzazione dei buteni condotta su zeoliti ZSM5. Applicando la dinamica molecolare, associata al metodo di Monte Carlo, è possibile valutare l'energia media dei diversi isomeri confrontando le diverse configurazioni che essi assumono nel reticolo delle zeoliti (Freeman *et al.*, 1991). La specie meno fortemente legata viene più facilmente deadsorbita, condizionando così la selettività del processo. Sotto questo aspetto il comportamento delle zeoliti richiama quello dei sistemi enzimatici per i quali la corrispondenza morfologica fra il reagente e il centro attivo è necessaria perché la reazione avvenga.

5.2.10 Approccio teorico allo studio del meccanismo delle reazioni catalitiche

Per la comprensione microscopica di un processo catalitico eterogeneo è necessario identificare la composizione e la geometria del catalizzatore e determinare l'energia coinvolta nelle trasformazioni chimiche che avvengono sulla superficie stessa. Mediante la meccanica quantistica, fruendo degli sviluppi raggiunti dai calcolatori, è possibile determinare le energie delle molecole soggette a una reazione durante la quale si rompono alcuni legami chimici e se ne formano altri. In questa impostazione si fa largo impiego dell'efficace metodo, detto del funzionale densità o DFT (Density Functional Theory), mediante il quale l'energia del sistema di elettroni presenti in una molecola può essere valutata tramite la densità elettronica, che è una grandezza facilmente visualizzabile.

L'approccio seguito solitamente consiste nel costruire le superfici che rappresentano l'energia potenziale, soffermando quindi l'attenzione sui loro massimi che individuano il punto critico nel passaggio da un reagente a un prodotto. La configurazione molecolare corrispondente a tale punto critico viene chiamata *stato di transizione* e la sua concentrazione viene calcolata mediante la termodinamica statistica. Trattandosi di moti in sistemi condensati è ragionevole assumere che, a eccezione del moto lungo la coordinata di reazione, siano coinvolti solo i moti vibrazionali degli N atomi che intervengono nella trasformazione. In prima approssimazione, inoltre, si può assumere che essi siano armonici con una frequenza ν_i, per cui applicando la teoria dello stato di transizione si ricava la seguente espressione per la costante di velocità del processo in esame:

$$k = \frac{\prod_i^{3N} \nu_i^{iniz}}{\prod_i^{3N-1} \nu_i^{\neq}} e^{-(E^{\neq}-E_{iniz})/k_B T} \qquad [32]$$

dove *iniz* indica lo stato iniziale e ≠ lo stato di transizione.

Come primo esempio di applicazione, possono essere menzionati i risultati di calcoli condotti per descrivere i dettagli energetici degli eventi molecolari connessi con la sintesi dell'ammoniaca, riguardanti in particolare l'adsorbimento dell'azoto e dell'idrogeno e le loro interazioni sulla superficie. I calcoli sono stati effettuati su un catalizzatore costituito da una superficie monocristallina di rodio metallico, considerando due casi specifici nei quali la reazione avvenga rispettivamente sulla faccia della terrazza del monocristallo, coinvolgendo come centri attivi i siti B_5 illustrati nella fig. 3 A,

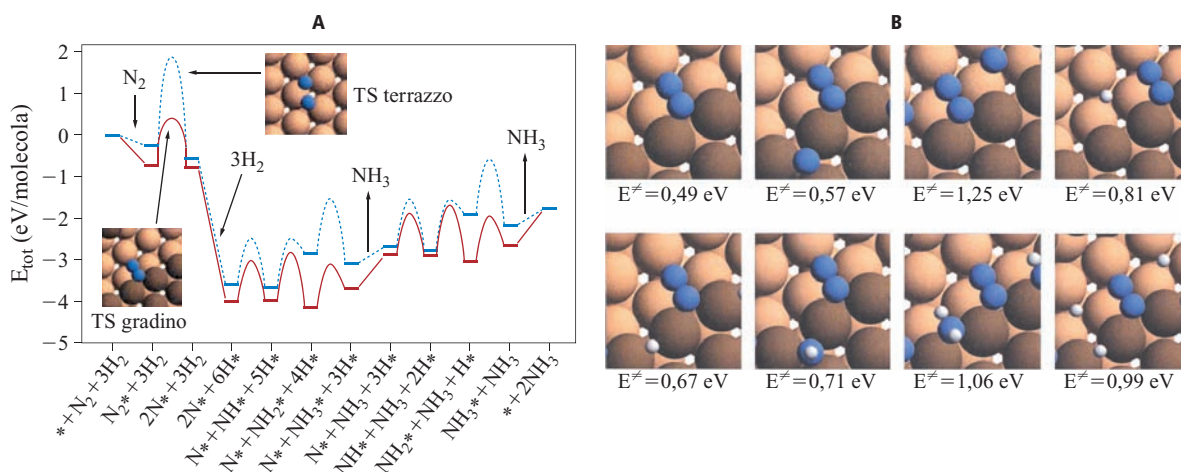
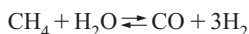



fig. 12. A, energie potenziali calcolate del cammino di reazione nella sintesi dell'ammoniaca sul terrazzo (linea tratteggiata) e sul gradino (linea continua) di un catalizzatore monocristallino di rodio; B, rappresentazione della situazione locale dei centri attivi in relazione agli atomi di idrogeno adsorbiti (Honkala *et al.*, 2005).

oppure su un gradino come quello illustrato nella fig. 3 B. I cammini di reazione così ottenuti sono riportati nella **fig. 12 A**. Si può osservare come lo stadio di adsorbimento dissociativo dell'azoto, che costituisce quello limitante la velocità del processo globale, presenti un valore più basso dell'energia di attivazione per la reazione che coinvolge gli atomi di rodio del catalizzatore presenti nei siti attivi in corrispondenza dei gradini. Inoltre, risulta che l'energia di attivazione è molto sensibile all'ambiente locale definito dagli atomi adsorbiti nell'intorno del centro su cui ha luogo la reazione, come illustrato nella **fig. 12 B**. Pertanto la velocità globale della reazione dovrà essere valutata mediando opportunamente i valori ricavati sui diversi centri. Le velocità di reazione così calcolate risultano in ragionevole accordo con i dati sperimentali. Inoltre è interessante osservare che valori dell'energia di adsorbimento dissociativo dell'azoto su diversi metalli sono linearmente correlati con le corrispondenti energie di attivazione in accordo alla menzionata regola empirica di Brönsted-Evans-Polanyi.

Un altro esempio interessante riguarda la reazione di *steam reforming* del metano per produrre il gas di sintesi:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

condotta su un catalizzatore a base di nichel, il quale tende a disattivarsi poiché atomi di carbonio tendono a inserirsi nei cristalli di nichel. Se si opera su un monocristallo nel quale sono inseriti alcuni atomi d'oro è possibile dimostrare, mediante la meccanica quantistica, che la loro presenza ha un duplice effetto. Infatti, anche se diminuisce in piccola misura la velocità della reazione, si abbatte nel contempo la velocità di inserimento degli atomi di carbonio nel reticolo, limitando così il processo di disattivazione. Pertanto, l'effetto risulta globalmente positivo.

Un ulteriore esempio riguarda le trasformazioni degli idrocarburi saturi, in particolare quelle di deidrogenazione, per formare olefine, e quelle di idrogenolisi, attraverso le quali avviene la scissione della molecola per azione dell'idrogeno con formazione di due nuove molecole di idrocarburi alifatici. Anche in questo caso intervengono gli stadi di adsorbimento del reagente sulle particelle di catalizzatore e quindi le sue successive trasformazioni. Se si assume che entrambe le reazioni avvengano attraverso un intermedio comune costituito da un radicale alchilico legato a un atomo metallico sulla superficie del catalizzatore, la sua successiva evoluzione può avere luogo lungo i due cammini paralleli illustrati nella **fig. 13**, relativa al comportamento dell'etano su un catalizzatore di palladio. Se si applica la teoria dello stato di transizione, si può calcolare la velocità delle due reazioni in gioco su centri attivi che coinvolgono diversi atomi di palladio, evidenziando quindi il peso relativo delle due reazioni.

L'insieme dei risultati precedenti mette in evidenza che le ricerche sulla catalisi si stanno avvicinando al punto in cui le conoscenze sulla struttura delle superfici e sulla cinetica chimica potranno essere applicate con successo non solo alla comprensione dei fenomeni in gioco ma anche alla progettazione di nuovi ed efficaci catalizzatori.

5.2.11 Risvolti tecnologici

L'applicazione su scala industriale di un processo catalitico eterogeneo implica un approccio a più scale, nelle quali si passa dalle dimensioni atomiche a quelle delle particelle catalitiche e del reattore. Il caso più comune è quello di un reattore a letto fisso, nel quale le diverse particelle del catalizzatore sono disposte in modo tale che ciascuna sia lambita dalla corrente fluida, gassosa o liquida, che fluisce negli interstizi del letto. Essa contiene i reagenti le cui molecole diffondono verso la superficie esterna del catalizzatore e, successivamente, all'interno dei pori stessi per raggiungere i centri attivi. In tale situazione risulta che la velocità della reazione può essere significativamente limitata da entrambi i processi diffusivi: quello esterno, che ha luogo nello strato di fluido a contatto con la particella stessa, e quello interno, che ha luogo

fig. 13. Descrizione molecolare dello stato di transizione per le reazioni di deidrogenazione e di idrogenolisi dell'etano su un cluster di atomi di palladio (Bertani *et al.*, 2003).

metano

etilene$+H_2$

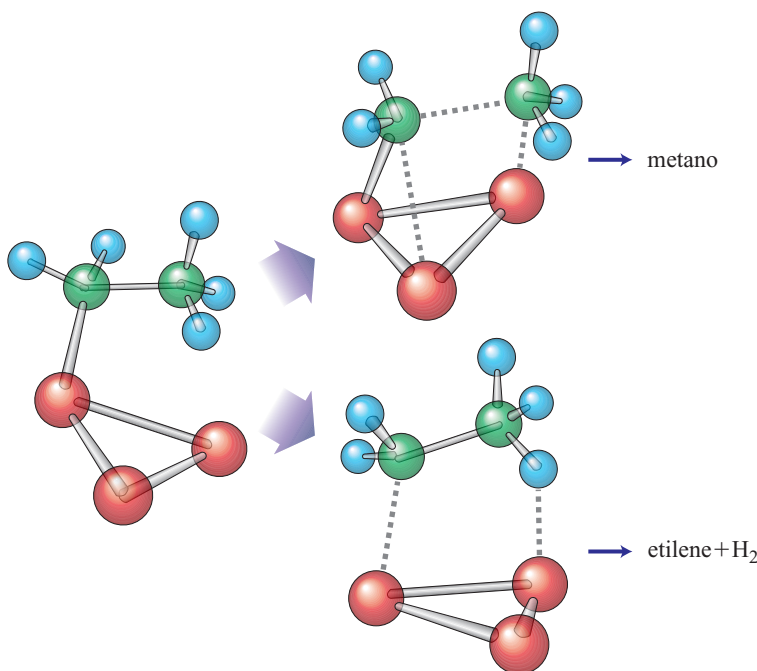
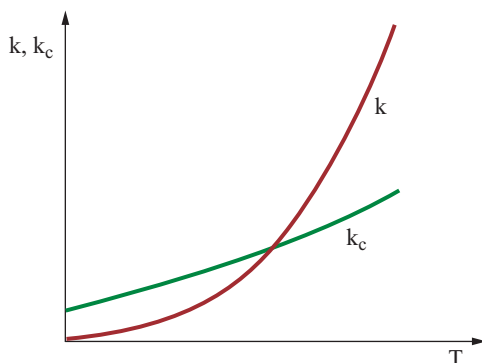



fig. 14. Andamenti dei valori delle costanti di velocità di reazione e di trasferimento di materia, in funzione della temperatura.

attraverso i pori delle particelle catalitiche. Questi processi agiscono come due resistenze in serie e il loro ruolo sulla cinetica del processo globale verrà esemplificato con riferimento al caso in cui la velocità della reazione superficiale si possa approssimare con un'equazione cinetica del prim'ordine e, inoltre, le particelle del catalizzatore siano sfere di diametro d_p. In questo modo le velocità dei menzionati stadi si possono compendiare con le seguenti relazioni:

[33] $$r_1 = k_c a(C - C_s)$$ diffusione esterna

[34] $$r = \eta k C_s$$ diffusione interna e reazione chimica

dove C e C_s sono rispettivamente la concentrazione del reagente nel cuore del fluido e sulla superficie del catalizzatore, a è la superficie esterna delle particelle per unità di volume, k è la costante di velocità di reazione, k_c è il coefficiente di trasferimento di materia che, in base a un'analisi fluidodinamica, dipende dalla radice quadrata della velocità u del fluido stesso, e η, infine, è l'efficienza del catalizzatore.

La seconda delle equazioni precedenti ha la stessa forma della [8], dalla quale differisce per il fatto che, invece di riferirsi a un singolo poro, si riferisce a tutta la particella catalitica. Il parametro η risulta quindi espresso dalla relazione:

[35] $$\eta = \frac{3}{\phi}\left(\frac{1}{\text{tgh}\phi} - \frac{1}{\phi}\right)$$

in cui il gruppo adimensionato ϕ, detto *modulo di Thiele*, ha la forma [10], ma in questo caso χ è il rapporto fra la superficie e il volume della particella sferica, mentre D_e è un coefficiente efficace di diffusione attraverso la porosità assimilata a un sistema continuo. In condizioni di stazionarietà le due velocità dovranno essere uguali, per cui, risolvendo l'equazione algebrica così ottenuta rispetto a C_s e sostituendola in una delle due, si ottiene:

[36] $$r = \frac{\eta k C}{1 + \eta Da}$$

avendo posto $Da = (k/k_c a)$ (*numero di Damkholer*). La [36] fornisce la velocità del processo globale tenendo conto dell'influenza di entrambi i processi di diffusione, interno ed esterno.

Si può ora osservare che per valori bassi del modulo di Thiele, ovvero quando la superficie interna del catalizzatore risulta facilmente accessibile, in base alla [35] risulta che $\eta \approx 1$ per cui la [36] diviene:

[37] $$r \approx \frac{kC}{1 + Da}$$

È interessante esaminare l'influenza della temperatura sulla velocità di reazione, tenendo conto che entrambe le costanti k e k_c dipendono dalla temperatura. Si riscontra la situazione illustrata nella **fig. 14**, dalla quale appare che a temperature non eccessivamente elevate, in pratica inferiori a 300 °C, $k_c a >> k$, per cui la velocità di reazione si può scrivere mediante l'espressione di prim'ordine kC, utilizzando la concentrazione presente nel cuore del fluido (*regime chimico*). Viceversa, a elevate temperature $k_c a << k$ per cui la [36] può essere scritta

[38] $$r = k_c a C$$

che si può ottenere direttamente dalla [33], ponendo $C_s \approx 0$, compatibilmente con il fatto che la velocità della reazione superficiale sia molto elevata.

Un'altra situazione significativa si verifica per alti valori del modulo di Thiele, in corrispondenza dei quali si può porre $\eta \approx (1/\phi)$, per cui la [36] può essere scritta

[39] $$r = \frac{\chi\sqrt{kD_e}C}{1 + \chi\sqrt{kD_e}/k_c a}$$

Inoltre, se $\sqrt{kD_e}/k_c << 1$, risulta che $C \approx C_s$ per cui

[40] $$r = \chi\sqrt{kD_e}C$$

esprime la velocità del processo nel caso in cui lo stadio lento sia la diffusione interna. La [40] può essere generalizzata al caso di equazioni cinetiche non lineari di ordine ν:

[41] $$r = \chi\sqrt{kD_e}C^{(\nu+1)/2}$$

Per concludere, si deve osservare come l'analisi precedente metta in evidenza il modo in cui l'influenza dei processi diffusivi possa mascherare significativamente la cinetica di una reazione catalitica e, soprattutto, giochi un ruolo di notevole importanza nel trasferimento dei dati ottenuti in laboratorio su scala industriale. Infatti, l'influenza dei parametri cinetici varia passando da regioni in cui prevale il controllo

tab. 8. Influenza dei parametri cinetici in relazione al tipo di regime

Regime	$E^{\neq}$	Ordine ν	d_p	u
Chimico	$E^{\neq}$	ν	indipendente	indipendente
Diffusivo interno	$E^{\neq}/2$	$(\nu+1)/2$	a	indipendente
Diffusivo esterno	≈ 0	1	$a^{3/2}$	$u^{1/2}$

cinetico ad altre in cui prevale il controllo diffusivo, come viene riportato nella **tab. 8**.

Bibliografia generale

CARRÀ S., MORBIDELLI M. (1983) *Chimica fisica applicata. Principi di termodinamica e cinetica chimica e loro ruolo nella teoria del reattore chimico*, Milano, Hoepli.

CIMINO A., STONE F.S. (2002) *Oxide solid solutions as catalysts*, «Advances in Catalysis», 47, 141-306.

GATES B.C. *et al.* (1979) *Chemistry of catalytic processes*, New York, McGraw-Hill.

KARSTEN R., SCHEFFLER M. (2003) *First principles atomistic thermodynamics for oxidation catalysis*, «Physical Review Letters», 90, 046103-1-046103-4.

LOGADÒTTIR A., NORSKOV J.K. (2003) *Ammonia synthesis over a Ru(0001) surface*, «Journal of Catalysis», 220, 273-279.

SCHLOGL R. (1998) *Combinatorial chemistry in heterogeneous catalysts: a new scientific approach or "the king's new clothes"?*, «Angewandte Chemie International Edition», 37, 2333-2336.

THOMAS J.M. (1989) *Advanced catalysts: interfaces in the physical and biological sciences*, «Angewandte Chemie International Edition», 28, 1079-1088.

WISE H., OUDAR J. (1990) *Material concepts in surface reactivity and catalysis*, New York, Dover.

Bibliografia citata

BERTANI V. *et al.* (2003) *A theoretical analysis of the molecular events involved in hydrocarbons reactivity on palladium clusters*,«Journal of Molecular Catalysis A. Chemical», 204, 771-778.

ERTL G. (1991) *Dynamics of reactions at surfaces*, «Advances in Catalysis», 45, 1-69.

FREEMAN C.M. *et al.* (1991) *Computing the location and energetics of organic molecules in microporous adsorbents and catalysts. A hybrid approach applied to isomeric butenes in a model zeolite*, «Chemical Physics Letters», 186, 137-142.

HONKALA K. *et al.* (2005) *Ammonia synthesis from first-principles calculations*, «Science», 307, 555-558.

SAPOVAL B. *et al.* (2001) *Catalytic effectiveness of irregular interfaces and rough pores: the "land surveyor approximation"*, «Chemical Engineering Science», 56, 5011-5023.

SOMORJAI G.A. (2004) *On the move*, «Nature», 430, 730.

THOMAS J.M. (1994) *Turning points in catalysis*, «Angewandte Chemie International Edition», 33, 913-937.

SERGIO CARRÀ

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

6.1

Scambio termico

6.1.1 Introduzione

Lo studio dei fenomeni di scambio termico si può ricondurre a due variabili: la temperatura e il flusso di calore. La temperatura indica l'energia molecolare media di un sistema; il flusso di calore indica lo scambio di energia termica da un corpo a un altro. Su scala microscopica l'energia termica è legata all'energia cinetica delle molecole; la temperatura di un materiale è tanto più alta, quanto più elevata è l'agitazione termica delle molecole che lo costituiscono. In virtù del secondo principio della termodinamica i corpi che hanno una maggiore energia cinetica molecolare media cedono spontaneamente questa energia ai corpi che hanno un'energia cinetica molecolare media minore. I flussi di calore tra due regioni dipendono da svariate proprietà materiali, tra cui conduttività termica, calore specifico, densità, emittività superficiale. Nel caso del trasporto di calore in un fluido sono molto importanti la sua velocità di flusso e la sua viscosità. Il meccanismo di trasferimento di calore può essere di tre tipi: per conduzione, per convezione e per irraggiamento.

Il trasferimento per conduzione avviene nei solidi e nei fluidi in quiete o in moto laminare. È definito come un processo di carattere molecolare nel quale parte dell'energia delle molecole della porzione più calda di un mezzo materiale (la cui energia molecolare media è pertanto maggiore) si trasferisce alle molecole di una porzione più fredda, senza che abbia luogo trasporto di materia. Tale processo ha luogo per effetto di collisioni molecolari dirette, in seguito all'azione di vibrazioni e urti. Nei metalli una porzione significativa dell'energia termica viene trasferita grazie al movimento degli elettroni di conduzione.

La convezione è definita come il processo macroscopico, che ha luogo solo nei fluidi, nel quale il fluido più caldo si sposta (o viene fatto spostare) in zone del fluido a temperatura inferiore, rimescolandosi e cedendo parte della propria energia termica. Se il moto del fluido è unicamente generato dalle differenze di densità provocate dalle differenze di temperatura, la convezione si dice naturale; se il moto del fluido è prodotto meccanicamente, la convezione viene detta forzata.

L'irraggiamento è il trasferimento di calore da un corpo a un altro che avviene per emissione e assorbimento di energia raggiante. Tutti i corpi emettono energia raggiante in tutte le direzioni, in quantità che dipendono dalla loro temperatura. In questo caso l'energia è trasportata dai fotoni della radiazione elettromagnetica appartenenti essenzialmente alla regione infrarossa e visibile dello spettro elettromagnetico. Quando le temperature sono uniformi, il flusso radiativo tra oggetti è in condizioni di equilibrio e quindi non avviene alcun trasferimento netto di energia termica. Quando le temperature non sono uniformi, il flusso radiativo provoca un trasporto dell'energia termica dalle superfici più calde a quelle più fredde.

In molti casi i processi di scambio termico possono avvenire grazie al contributo di tutti e tre i meccanismi sopra citati.

6.1.2 Conduzione

La legge fondamentale che regola il trasferimento di calore per conduzione fu formulata nel 1822 da Jean-Baptiste-Joseph Fourier:

[1] $$q=-kA\frac{dT}{dx}$$

dove q rappresenta il calore trasferito per unità di tempo, A è l'area della sezione del corpo normale all'asse lungo cui fluisce il calore, $-dT/dx$ è il gradiente di temperatura nella direzione di flusso del calore, e k è un parametro fisico, detto conducibilità termica, che dipende dalle caratteristiche materiali del corpo e che solitamente varia con la temperatura.

La **tab. 1** riporta i valori della conducibilità di alcuni solidi e quello della temperatura a cui tali valori sono stati misurati. In molti casi si assume che k vari con la temperatura secondo una relazione lineare del tipo:

[2] $$k=k_0(1+\alpha T)$$

Spesso conviene riferirsi a un suo valore medio relativo all'intervallo di temperatura in gioco.

Il coefficiente k ha, nel caso dei fluidi, valori molto più piccoli di quelli misurati per i solidi, come si può osservare dalla **tab. 2**. Nei casi in cui manchino dati sperimentali, la conducibilità termica può essere stimata con buona approssimazione impiegando relazioni empiriche che correlano k con il calore specifico, il peso molecolare e la viscosità del fluido.

La [1] può essere utilizzata per derivare l'equazione tridimensionale non stazionaria per la trasmissione del calore nei solidi e nei fluidi in quiete:

tab. 1. Conducibilità termica di alcuni solidi

Materiale	Temperatura (°C)	Conducibilità (kJ/h·m·°C)
Oro	18	1.053,785
	100	1.060,07
Ferro puro	18	243,02
	100	228,355
Acciaio (1% C)	18	163,41
	100	161,315
Magnesio	0-100	574,03
Sughero	–	0,155

[3] $$c_p \varrho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k\frac{\partial T}{\partial z}\right) + q'$$

dove c_p è il calore specifico a pressione costante del corpo, ϱ è la sua densità, x, y e z rappresentano le coordinate rettangolari e q' indica la velocità di generazione di calore – per unità di volume del corpo – dovuta a reazione chimica o nucleare, o provocata dal passaggio di corrente elettrica. È necessario specificare opportune condizioni iniziali e al contorno per poter ottenere la soluzione della [3], che fornisce la temperatura nel corpo in funzione del tempo e della posizione. La [3] può essere trasformata in coordinate sferiche o cilindriche per adattarsi meglio alla geometria del problema allo studio. Si osservi che, se k deve essere considerata come una funzione della temperatura, la [3] diventa non lineare, e quindi non è più risolvibile analiticamente, a eccezione di pochi casi particolari.

tab. 2. Conducibilità termica di alcuni fluidi

Fluido	Temperatura (°C)	Conducibilità (kJ/h·m·°C)
Ammoniaca liquida	−15/+30	1,80
Benzene	30	0,59
	60	0,54
Glicerina	20	1,02
Alcol etilico	20	0,65
Alcol metilico	20	0,78
Acqua	0	2,14
	38	2,26
	93	2,45
Idrogeno	−200	0,18
	0	0,60
Biossido di carbonio	0	0,05

Conduzione stazionaria

Quando il flusso di calore è stazionario, q nella equazione di Fourier è una costante. Allo stesso modo, $\partial T/\partial t$ nella [3] si annulla. Assumendo k costante, la [3] diventa:

[4] $$\nabla^2 T = -\frac{q'}{k}$$

In assenza di generazione di calore ($q'=0$) è possibile integrare direttamente la [1], ottenendo:

[5] $$q = kA\frac{T_1 - T_2}{x_1 - x_2}$$

Variando opportunamente le coordinate, si ottiene la soluzione del problema della conduzione del calore in diverse situazioni di importanza pratica.

Per studiare il caso della conduzione radiale in un cilindro cavo, si indica con L la lunghezza del cilindro, con R_i e R_e i suoi raggi interno ed esterno e con T_i e T_e le temperature della faccia interna e di quella esterna. Il flusso di calore attraverso uno strato elementare a distanza R dall'asse del cilindro e di spessore dR (**fig. 1**) è dato da:

[6] $$q = -k2\pi RL\frac{dT}{dR}$$

Separando le variabili e integrando si ottiene:

[7] $$q = \frac{k2\pi L\left(T_i - T_e\right)}{\ln\frac{R_e}{R_i}}$$

È anche possibile esprimere il flusso radiale come se avvenisse attraverso uno strato piano equivalente di spessore (R_e-R_i) e area A_{eq}:

[8] $$q = \frac{kA_{eq}\left(T_i - T_e\right)}{R_e - R_i}$$

con

[9] $$A_{eq} = 2\pi L R_{lm}$$

dove R_{lm} è il raggio medio logaritmico definito come

[10] $$R_{lm} = \frac{R_e - R_i}{\ln\left(R_e/R_i\right)}$$

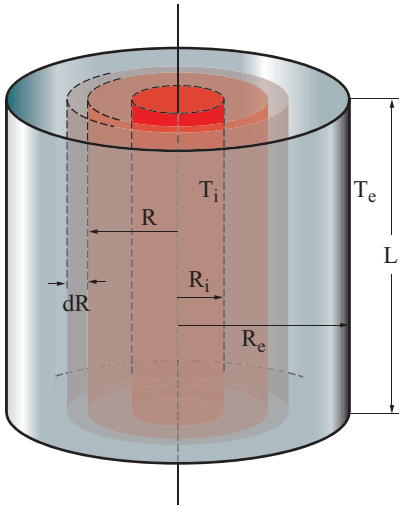



fig. 1. Trasmissione del calore per conduzione in un cilindro cavo.

Per risolvere il problema relativo alla conduzione radiale attraverso uno strato sferico, si indicano con R_i e R_e i raggi interno ed esterno dello strato e con T_i e T_e le temperature delle corrispondenti superfici. Il calore trasmesso attraverso uno strato elementare a distanza R dal centro della sfera e di spessore dR è dato da:

$$q = -k4\pi R^2 \frac{dT}{dR} \quad [11]$$

Separando le variabili e integrando si ottiene:

$$q = \frac{4\pi k R_i R_e \left(T_i - T_e\right)}{R_e - R_i} \quad [12]$$

Anche in questo caso si può esprimere il calore trasmesso attraverso uno strato piano equivalente di spessore $(R_e - R_i)$. La superficie equivalente è data da:

$$A_{eq} = 4\pi R_i R_e = \sqrt{A_i A_e} \quad [13]$$

cioè è la media geometrica delle superfici interna ed esterna dello strato sferico.

Un altro caso di notevole interesse pratico è quello della trasmissione attraverso una serie di conduttori di uguale superficie; si faccia, per esempio, riferimento a tre pareti piane consecutive, aventi aree A_1, A_2, A_3, spessori x_1, x_2, x_3, conducibilità k_1, k_2, k_3, e siano ΔT_1, ΔT_2, ΔT_3 i salti di temperatura tra le superfici che delimitano le pareti. Poiché il flusso di calore attraverso ciascuna delle tre pareti deve essere il medesimo, si ha:

$$q = \frac{k_1 A_1 \Delta T_1}{x_1} = \frac{k_2 A_2 \Delta T_2}{x_2} = \frac{k_3 A_3 \Delta T_3}{x_3} \quad [14]$$

Definendo per ciascuna parete una resistenza termica:

$$r = \frac{x}{kA} \quad [15]$$

si ottiene:

$$\Delta T_1 = q r_1 \qquad \Delta T_2 = q r_2 \qquad \Delta T_3 = q r_3 \quad [16]$$

e sommando tra loro i singoli ΔT_i si ottiene:

$$q\left(r_1 + r_2 + r_3\right) = \Delta T_1 + \Delta T_2 + \Delta T_3 = \Delta T \quad [17]$$

ovvero:

$$q = \frac{\sum \Delta T_i}{r_T} = \frac{T_i - T_e}{r_T} \quad [18]$$

dove r_T rappresenta la resistenza complessiva data dalla somma delle singole resistenze:

$$r_T = r_1 + r_2 + ... + r_n \quad [19]$$

La [17] è analoga alla legge di Ohm per un sistema di resistenze in serie.

Un esempio di trasmissione del calore attraverso una serie di conduttori di sezione variabile è dato dal sistema formato da due cilindri concentrici A e B di uguale lunghezza L e conducibilità k_1 e k_2, considerate costanti. La temperatura della superficie più interna è T_i, quella della superficie in corrispondenza della quale i due cilindri sono a contatto è T_n e quella della superficie più esterna è T_e.

Per il cilindro A è:

$$q = \frac{k_1 2\pi L \left(T_i - T_n\right)}{\ln \frac{R_n}{R_i}} \quad [20]$$

ovvero

$$T_i - T_n = \frac{q \ln \frac{R_n}{R_i}}{k_1 2\pi L} \quad [21]$$

e per il cilindro B:

$$q = \frac{k_2 2\pi L \left(T_n - T_e\right)}{\ln \frac{R_e}{R_n}} \quad [22]$$

ovvero:

$$T_i - T_e = \frac{q \ln \frac{R_e}{R_n}}{k_2 2\pi L} \quad [23]$$

pertanto

$$q = \frac{2\pi L \left(T_i - T_e\right)}{\frac{1}{k_1} \ln \frac{R_n}{R_i} + \frac{1}{k_2} \ln \frac{R_e}{R_n}} \quad [24]$$

Se invece si considera un sistema di due sfere cave si ricava:

$$q = \frac{4\pi \left(T_i - T_e\right)}{\frac{R_n - R_i}{k_1 R_i R_n} + \frac{R_e - R_n}{k_2 R_n R_e}} \quad [25]$$

Se la temperatura di un materiale è funzione di due coordinate spaziali, si ha il caso della conduzione di tipo bidimensionale e la relativa equazione, avendo assunto k costante, è:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = -\frac{q'}{k} \quad [26]$$

Se q' è nullo, la [26] diventa l'equazione di Laplace, la cui soluzione analitica è possibile soltanto per condizioni al contorno e geometrie particolari (Carslaw e Jaeger, 1959). Quando non è possibile ottenere una soluzione analitica, si impiegano soluzioni grafiche o numeriche, utilizzando per esempio i metodi alle differenze finite.

Conduzione non stazionaria

Quando le temperature dei materiali sono funzioni dello spazio e del tempo, sono necessarie equazioni più complesse di quelle introdotte in precedenza. L'equazione più generale è la [3], tridimensionale non stazionaria. Nella maggior parte dei casi le soluzioni ai problemi pratici che coinvolgono fenomeni di conduzione non stazionaria richiedono l'impiego di soluzioni numeriche da sviluppare al computer. È possibile recuperare in letteratura un'ampia casistica per problemi corrispondenti a svariate geometrie e condizioni al contorno.

I problemi monodimensionali si esprimono tramite le seguenti equazioni:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q'}{c_p \varrho} \quad [27]$$

valida per coordinate rettangolari;

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha}{R} \frac{\partial}{\partial R}\left(R \frac{\partial T}{\partial R}\right) + \frac{q'}{c_p \varrho} \quad [28]$$

valida per coordinate cilindriche, e

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\alpha}{R^2} \frac{\partial}{\partial R}\left(R^2 \frac{\partial T}{\partial R}\right) + \frac{q'}{c_p \varrho} \quad [29]$$

valida per coordinate sferiche.

Nelle ultime tre equazioni è stato introdotto il parametro α, detto anche diffusività termica, definito come:

$$[30] \qquad \alpha = \frac{k}{c_p \varrho}$$

Queste equazioni sono state risolte nei casi della lastra piana, del cilindro e della sfera immersi in un fluido. Le soluzioni sono ottenute sotto forma di serie infinite e i risultati sono solitamente riportati in grafico sotto forma di curve caratterizzate da quattro rapporti adimensionali che, nel caso in cui $q'=0$, sono (Gurney e Lurie, 1923):

$$[31] \qquad Y = \frac{T'-T}{T'-T_0} \qquad X = \frac{kt}{\varrho c_p R_m^2}$$

$$[32] \qquad m = \frac{k}{h_T R_m} \qquad n = \frac{R}{R_m} \quad \text{oppure} \quad n = \frac{x}{R_m}$$

dove T' è la temperatura dell'ambiente; T_0 è la temperatura iniziale uniforme del corpo; T è la temperatura del corpo in un determinato punto, al tempo t, misurato dall'inizio del processo di raffreddamento o riscaldamento; k è la conducibilità termica del corpo che si assume uniforme e costante al variare della temperatura; ϱ è la densità del corpo che si assume uniforme; c_p è il calore specifico del corpo; h_T è il coefficiente globale di trasferimento di calore tra l'ambiente e la superficie del corpo, espresso come calore trasferito per unità di tempo, per unità di area della superficie e per unità di differenza di temperatura tra la superficie e l'ambiente; R è la distanza che intercorre, nella direzione in cui viene trasmesso il calore, dal punto o dal piano a metà del corpo al punto in esame; R_m è il raggio della sfera o del cilindro, metà dello spessore della lastra scaldata da entrambi i lati, spessore della lastra scaldata da un lato e perfettamente isolata dall'altro; x è la distanza che intercorre, nella direzione lungo cui viene trasmesso il calore, dalla superficie di un corpo seminfinito al punto in esame.

Solitamente, nell'eseguire le integrazioni, c_p, h_T, k, R, R_m, T', x e ϱ sono assunti costanti.

In **fig. 2** sono riportati i risultati nel caso di una lastra indefinita; tali risultati vengono espressi riportando famiglie di curve, corrispondenti a diversi valori di m e n, in cui Y è riportato in scala logaritmica sull'asse delle ordinate e X in scala lineare sull'asse delle ascisse; risultati analoghi si ottengono nel caso di un cilindro e di una sfera.

Il problema della conduzione attraverso una lastra immersa in un fluido si semplifica notevolmente se la lastra è così sottile e il materiale ha conducibilità termica così elevata che la temperatura, su tutto lo spessore della lastra, possa essere considerata costante. Si supponga che la lastra abbia volume V, superficie totale A, temperatura iniziale T_0, e sia in contatto con aria più fredda a una temperatura uniforme T'; a ogni istante la quantità di calore dQ trasferita nel tempo dt è proporzionale alla superficie A, alla differenza tra la temperatura T della lastra e quella dell'aria attraverso il coefficiente h:

$$[33] \qquad \frac{dQ}{dt} = hA(T-T')$$

Nelle condizioni poste il valore numerico di h è relativamente piccolo e la corrispondente velocità di trasferimento di calore per area unitaria è quindi anch'essa piccola. Di conseguenza, se il valore della conducibilità k è elevato e la lastra è sottile, la temperatura della lastra si può considerare uniforme, e sviluppando un bilancio termico si ottiene:

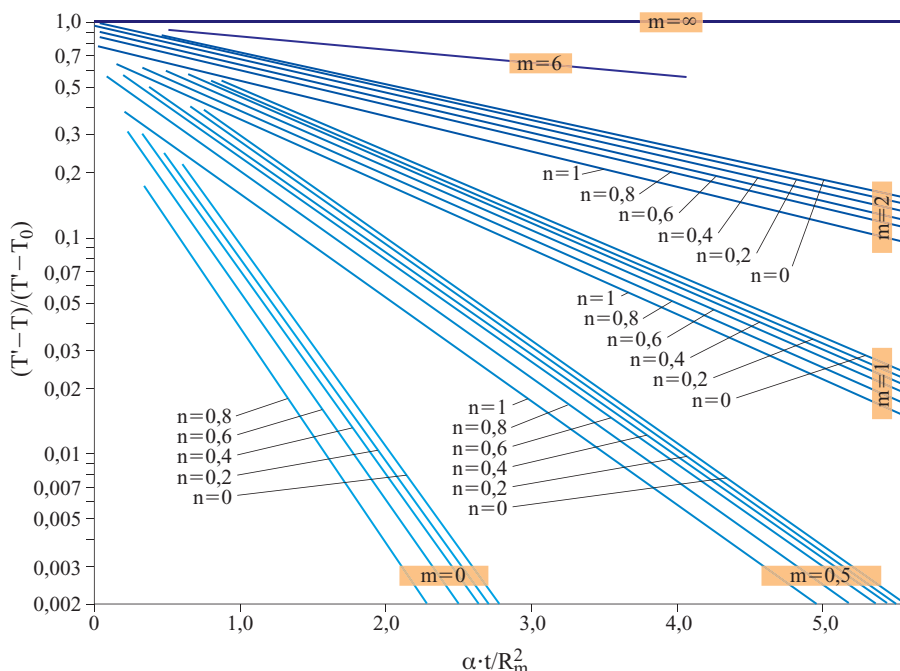
$$[34] \qquad dQ = hA\left(T-T'\right)dt = -V\varrho c_p dT$$

Assumendo $hA/V\varrho c_p$ costante, la [34] può essere facilmente integrata ottenendo:

$$[35] \qquad \frac{T-T'}{T_0-T'} = e^{-\frac{hA}{V\varrho c_p}t}$$

6.1.3 Convezione

Il trasporto del calore nei fluidi è agevolato dalla possibilità di rimescolamento del fluido stesso. Nel caso della convezione

fig. 2. Soluzione del problema della conduzione non stazionaria per una lastra indefinita di spessore $2R_m$.

naturale tali movimenti di rimescolamento derivano dalle differenze di densità nella massa fluida, dovute alle diverse temperature presenti nei vari punti. I movimenti possono però anche essere prodotti meccanicamente tramite agitazione, oppure tramite il moto di un fluido in un condotto: in questi due casi si dice che il calore viene trasmesso per convezione forzata. Quest'ultima è la situazione più comune nelle industrie di processo, dove spesso un fluido caldo e uno freddo, separati da una parete, vengono pompati attraverso l'apparecchiatura di scambio termico.

Nello studio dei meccanismi che controllano lo scambio di calore in un'apparecchiatura di questo tipo bisogna tenere conto del fatto che nel moto di un fluido attorno a un solido, anche quando il cuore del fluido è in moto turbolento, si crea, nelle vicinanze immediate della superficie, un film in cui il fluido è in flusso laminare. Nella zona del film laminare il calore viene trasferito prevalentemente tramite conduzione molecolare. La resistenza dello strato laminare al flusso di calore varia con il suo spessore, e può essere responsabile del 95% della resistenza totale per alcuni fluidi, o soltanto dell'1% per altri. Il cuore turbolento del fluido e lo strato di transizione compreso tra zona turbolenta e film laminare offrono una resistenza al trasferimento del calore che è funzione della turbolenza e delle proprietà termiche del fluido. È quindi possibile concludere che in questo caso il flusso complessivo di calore è in realtà l'effetto di diversi meccanismi, in cui la conduzione agisce congiuntamente a effetti convettivi.

Lo studio dei problemi di convezione naturale richiederebbe la soluzione simultanea delle equazioni accoppiate di bilancio della quantità di moto e dell'energia, ma questo approccio rigoroso è possibile solo per il problema geometricamente molto semplice del piatto verticale. Si ricorre allora ai metodi dell'analisi dimensionale che trovano in generale amplissima applicazione nello studio dei problemi di scambio termico. Essi permettono di determinare le espressioni per i coefficienti liminari di scambio, facendo ricorso a parametri adimensionali: i parametri geometrici del problema e le proprietà del fluido vengono raggruppati in grandezze adimensionali, che costituiscono le variabili significative del problema, in modo tale che l'effetto di ciascun fattore non debba essere determinato in maniera indipendente. Questo metodo opera solo sulle dimensioni, e quindi non fornisce valori numerici, ma permette di stimare l'influenza relativa dei vari parametri. Così facendo, si semplifica notevolmente l'indagine delle correlazioni sperimentali tra dati.

L'analisi dimensionale permette di dedurre che il parametro caratteristico dei problemi di convezione naturale è il numero di Grashof, N_{Gr}, un rapporto adimensionale dato da:

$$[36] \qquad N_{Gr}=\frac{l^3\varrho^2 g\beta\Delta T}{\mu^2}$$

dove l rappresenta una dimensione caratteristica del sistema, g è l'accelerazione di gravità, β è il coefficiente di espansione termica del fluido, μ la sua viscosità dinamica e ΔT è la differenza tra la temperatura dell'interfaccia fluido-parete e quella del cuore del fluido. Si ricava la seguente correlazione, detta equazione di Nusselt:

$$[37] \qquad N_{Nu} = a\left(N_{Gr}N_{Pr}\right)^m$$

(dove a è un parametro adimensionale) nella quale appaiono altri due gruppi adimensionali, il numero di Nusselt

$$[38] \qquad N_{Nu}=\frac{hl}{k}$$

e il numero di Prandtl

$$[39] \qquad N_{Pr} = \frac{c_p\mu}{k}$$

Nelle [38] e [39] k rappresenta la conducibilità termica del fluido e c_p il suo calore specifico a pressione costante.

Le proprietà del fluido vengono valutate a una temperatura T_f che è la media aritmetica tra la temperatura nel cuore del fluido T' e la temperatura della parete T_s. Dalla relazione [37] può anche essere ricavata un'equazione dimensionale, nella quale le proprietà del fluido sono riunite in un unico fattore b:

$$[40] \qquad h=b\left(\Delta T\right)^m l^{3m-1}$$

Anche nel caso della convezione forzata, le trattazioni rigorose si limitano a geometrie semplici e a situazioni di moto laminare, mentre le analisi di situazioni in flusso turbolento solitamente si basano su modelli deterministici che però non sono in grado di produrre correlazioni applicabili in fase di progetto. Per lo studio di geometrie complicate si utilizzano perlopiù correlazioni empiriche, che tuttavia hanno spesso validità limitata. Nella convezione forzata i coefficienti di scambio sono fortemente influenzati dalle caratteristiche del flusso, che a loro volta dipendono da svariati fattori, quali l'intensità della turbolenza, le condizioni di ingresso e le condizioni presso la parete. Anche in questo caso si fa pertanto largo uso dei metodi dell'analisi dimensionale.

Per lo studio del problema dello scambio di calore verso o da fluidi che scorrono all'interno di tubi cilindrici, si distinguono tre regimi di moto, a seconda del valore assunto dal numero di Reynolds:

$$[41] \qquad N_{Re} = \frac{\varrho vD}{\mu}$$

dove v è la velocità lineare del fluido all'interno del tubo e D è il diametro del tubo stesso. Le proprietà del fluido vengono valutate nel cuore della fase fluida. Se $N_{Re}<2.100$ il regime di moto è laminare: la velocità delle particelle di fluido si mantiene parallela alle pareti del tubo e assume un profilo parabolico, nulla alle pareti e massima in corrispondenza dell'asse del tubo. Quando $N_{Re}>10.000$ il regime di moto è turbolento e corrisponde a una situazione in cui è presente anche la componente trasversale della velocità. Mentre nel regime laminare il moto del fluido si mantiene ordinato e le sue particelle si muovono senza rimescolamenti lungo linee di corrente facilmente individuabili, nel regime turbolento esso è caratterizzato da moti caotici (vortici) che provocano rimescolamento. La presenza di fluttuazioni provocate dall'irregolarità del moto potenzia il trasferimento di quantità di moto e di energia nella direzione normale alle pareti del tubo, e ciò provoca un aumento dei coefficienti di scambio termico. Per $2.100<N_{Re}<10.000$ si ha il cosiddetto regime di transizione, in cui i due moti laminare e turbolento sussistono contemporaneamente in modo instabile e la situazione non è chiaramente determinata.

In letteratura sono state sviluppate svariate soluzioni teoriche, per varie geometrie e condizioni al contorno, relative al problema del trasferimento di calore per un fluido che scorre in un tubo in regime laminare, ipotizzando che esso sia in gran parte dovuto alla conduzione. Tuttavia queste soluzioni perlopiù trascurano i fenomeni di convezione naturale, che nella pratica assumono spesso un'importanza rilevante; è quindi consigliabile fare invece ricorso a relazioni empiriche ricavate sperimentalmente. L'analisi dimensionale suggerisce di correlare i dati in termini di numero di Nusselt, N_{Nu}, oppure in termini

di numero di Graetz:

$$[42] \quad N_{Gz} = N_{Re} N_{Pr} \frac{D}{L}$$

mentre gli effetti della convezione naturale sono condensati nel numero di Grashof, N_{Gr}.

Per tubi circolari orizzontali, con $N_{Gr}<100$, la correlazione raccomandata è quella di Hausen (1943):

$$[43] \quad N_{Nu} = 3{,}66 + \frac{0{,}085 N_{Gz}}{1+0{,}047(N_{Gz})^{2/3}} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w}\right)^{0{,}14}$$

nella quale si tiene approssimativamente conto della variazione delle proprietà del fluido attraverso il fattore adimensionale (μ_b/μ_w), dove μ_b è la viscosità alla temperatura media del fluido (alla quale sono valutate anche c_p, ϱ e k), mentre μ_w è la viscosità alla temperatura della parete.

Se $N_{Gr}>100$ l'equazione consigliata, per ΔT e diametri piccoli, è quella di Sieder e Tate (1936):

$$[44] \quad N_{Nu} = 1{,}86 (N_{Gz})^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w}\right)^{0{,}14}$$

Un'espressione più generale, valida per tutti i diametri e tutti i ΔT, si ottiene inserendo un fattore $0{,}87[1+0{,}015(N_{Gr})^{1/3}]$ nel secondo membro della [44]. Per i tubi verticali, invece, è consigliabile usare i grafici derivati da Pigford (1955).

Il flusso attorno a un corpo immerso in un fluido è detto laminare se lo strato limite è laminare su tutto il corpo, anche se il flusso della corrente principale è turbolento. In questo caso vale la correlazione generale:

$$[45] \quad N_{Nu} = C_r \left(N_{Re}\right)^m \left(N_{Pr}\right)^{1/3}$$

nella quale i valori di C_r e m dipendono dalla geometria del corpo e dal suo orientamento rispetto al flusso principale.

Per predire lo scambio termico per un fluido che scorre con moto turbolento in un tubo sono state proposte svariate correlazioni. L'uso dell'analisi dimensionale permette di ricavare la seguente relazione:

$$[46] \quad N_{Nu} = A \left(N_{Re}\right)^e \left(N_{Pr}\right)^f$$

dove e e f sono coefficienti empirici e devono essere ricavati sperimentalmente.

La formula di Sieder e Tate per moto turbolento è:

$$[47] \quad N_{Nu} = 0{,}023 \left(N_{Re}\right)^{0{,}8} \left(N_{Pr}\right)^{0{,}33} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w}\right)^{0{,}14}$$

dove, analogamente a quanto fatto nel caso del moto laminare, è stato introdotto il coefficiente adimensionale (μ_b/μ_w).

Se si introduce il numero di Stanton, N_{St}, definito come:

$$[48] \quad N_{St} = \frac{N_{Nu}}{N_{Pr} N_{Re}} = \frac{h}{c_p v \varrho}$$

le due formule di Sieder e Tate si possono anche scrivere

$$[49] \quad N_{St} \left(N_{Pr}\right)^{2/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w}\right)^{0{,}14} = 1{,}86 \left(\frac{D}{L}\right)^{1/3} \left(N_{Re}\right)^{-2/3}$$

nel caso di regime laminare, e

$$[50] \quad N_{St} \left(N_{Pr}\right)^{2/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w}\right)^{0{,}14} = 0{,}023 \left(N_{Re}\right)^{-0{,}2}$$

nel caso di regime turbolento.

Si può quindi tracciare un diagramma in scala logaritmica (**fig. 3**) da cui è possibile derivare i coefficienti liminari per tutte le regioni di moto, riportando $(h/c_pG)_b(c_p\mu/k)_b^{2/3}(\mu_w/\mu_b)^{0{,}14}$ in ordinata e $(N_{Re})_b$ in ascissa; G è la velocità di massa, pari a ϱv. L'equazione [49] è qui rappresentata da una serie di curve che corrispondono a vari valori del rapporto (L/D) e che terminano in corrispondenza di $N_{Re}=2.100$. Le porzioni di curve corrispondenti al regime di transizione sono tracciate a mano, in modo tale che esse partano da questi punti terminali e vadano poi a raccordarsi tangenzialmente con la curva che corrisponde al regime turbolento. Questo diagramma viene largamente applicato, anche se presenta le seguenti limitazioni:

- in regime laminare, esso sottostima il coefficiente di trasferimento quando il ΔT è piuttosto elevato e le correnti di convezione naturali disturbano il profilo di velocità;
- in regime laminare, esso sottostima il coefficiente di trasferimento quando il ΔT è tanto elevato da far sì che la temperatura del film superi leggermente il punto di ebollizione del fluido, provocando la formazione di bolle di vapore sulla superficie del tubo. Se la temperatura della massa fluida è al di sotto del punto di ebollizione queste bolle condensano, ma la loro presenza provoca turbolenza che aumenta il valore del coefficiente di trasferimento;
- in regime turbolento, quando $10<L/D<400$, gli effetti di ingresso diventano rilevanti e una correlazione più adeguata è:

$$[51] \quad N_{Nu} = 0{,}036 (N_{Re})^{0{,}8} (N_{Pr})^{1/3} \left(\frac{L}{D}\right)^{-0{,}054}$$

- se il fluido è un metallo liquido, N_{Pr} assume valori bassi rispetto a quelli degli altri fluidi; la resistenza al trasporto di calore dovuta al film in parete è bassa, a causa dell'elevata conduttività termica e quindi l'esponente 1/3 per N_{Pr} non fornisce una stima corretta del coefficiente di trasferimento termico. Sulla base di calcoli teorici e dati sperimentali (Rohsenow e Hartnett, 1973) è consigliato l'uso della seguente correlazione:

$$[52] \quad N_{Nu} = 4{,}82 + 0{,}0185 \left(N_{Re} N_{Pr}\right)^{0{,}827}$$

Tutte le formule fin qui riportate si riferiscono a condotti cilindrici ma possono facilmente essere estese a condotti di sezione non circolare, sostituendo al diametro D il diametro equivalente D_{eq}, definito dal rapporto:

$$[53] \quad D_{eq} = \frac{4A}{P}$$

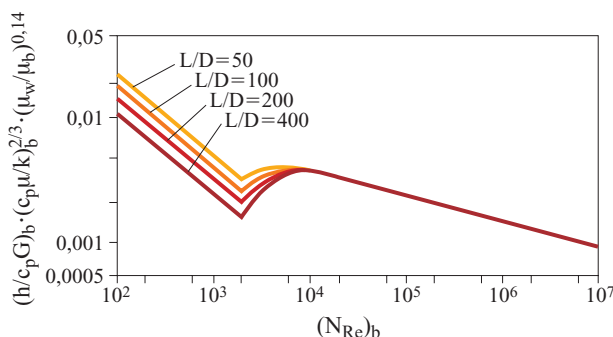



fig. 3. Valutazione del coefficiente di trasferimento per il problema di convezione forzata nel caso di un fluido che scorre in un tubo.

tab. 3. Valori di Δ da usare nell'equazione [54] in funzione del numero di strati di tubi

NUMERO DI STRATI	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 E OLTRE
Δ	0,7	0,72	0,83	0,87	0,92	0,94	0,96	0,97	0,99	1

dove A indica l'area della sezione del condotto e P il perimetro bagnato, ossia il perimetro che il liquido tocca all'interno del condotto.

Talvolta i fluidi vengono riscaldati facendoli passare ortogonalmente a uno strato di tubi e il calcolo di h può essere condotto utilizzando la formula proposta da McAdams (1954):

$$\left(\frac{hD_e}{k}\right) = 0{,}33\Delta\left(\frac{Du_{max}\varrho}{\mu}\right)^{0{,}6}\left(\frac{c_p\mu}{k}\right)^{0{,}33} \quad [54]$$

In questo caso le proprietà del fluido vengono stimate alla temperatura del film superficiale, calcolata come la media aritmetica di T_b e T_w; D_e è il diametro dei tubi e u_{max} è la velocità del fluido attraverso l'area libera minima tra file di tubi; infine il valore di Δ dipende dal numero di strati di tubi come riportato in **tab. 3**.

Esistono anche dei grafici utilizzati per produrre stime iniziali dei coefficienti di scambio per liquidi e gas impiegati in operazioni di riscaldamento e raffreddamento a un'unica fase, all'interno di tubi, oppure all'esterno di strati di tubi. I valori forniti da questi grafici vanno però poi verificati con calcoli più dettagliati, che tengano debitamente conto della velocità del fluido, della differenza di temperatura e della geometria dell'apparecchiatura.

6.1.4 Condensazione

I fenomeni di scambio che avvengono in un fluido che subisce un cambiamento di fase richiedono un trattamento specifico. Il cambiamento di fase di un vapore saturo nel suo stato liquido viene detto condensazione. Il trasferimento di calore associato con la condensazione è solitamente classificato come convettivo, ma spesso anche la conduzione fornisce contributi non trascurabili. Il trasporto di calore da un vapore condensante è un fenomeno che si incontra molto spesso nelle applicazioni pratiche dell'industria chimica. I riscaldatori a vapore e i condensatori di testa delle colonne di distillazione sono soltanto gli esempi più noti. È possibile distinguere due tipi di condensazione: quella a film e quella a gocce. Nel primo caso il vapore che condensa forma sulla superficie solida un film di liquido che fluisce verso il basso, bagnandola completamente. Il fluido condensante, quando ha una scarsa adesione alla superficie, forma gocce che non la bagnano interamente, lasciandone una sostanziale porzione in contatto diretto con il vapore. La condensazione a gocce dà delle velocità di scambio molto più alte (da 6 a 18 volte) di quelle offerte dalla condensazione a film. Il film liquido infatti fornisce delle resistenze al trasporto di calore più elevate. Tuttavia, poiché la condensazione a gocce è molto instabile, essa viene impiegata raramente, anche se può essere facilitata in linea di principio introducendo particolari sostanze nel vapore, e nei calcoli di progetto dell'apparecchiatura si assume spesso che la condensazione abbia luogo con un meccanismo a film.

Nello sviluppo delle formule di calcolo del coefficiente di trasferimento termico per la condensazione su una parete verticale si ipotizza che il film di liquido che si deposita fluisca verso il basso con moto laminare, costituendo quindi la maggiore resistenza al flusso del calore liberato dal vapore condensante, e che lo spessore del film sia una funzione della lunghezza del flusso, da calcolare utilizzando leggi idrodinamiche appropriate. Nusselt (1916), integrando sull'intera lunghezza del flusso, ricavò la seguente espressione per il calcolo di h:

$$h\left(\frac{\mu^2}{k^3\varrho^2 g}\right)^{1/3} = 1{,}47\left(\frac{4\Gamma}{\mu}\right)^{-1/3} \quad [55]$$

Il rapporto $4\Gamma/\mu$ rappresenta il numero di Reynolds applicabile a questo tipo di flusso. Per pareti verticali Γ è definito come il flusso di condensato per unità di perimetro bagnato (per i tubi) o larghezza bagnata (per i piatti).

Per i tubi:

$$\Gamma = W_F / N_t \pi D \quad [56]$$

dove N_t rappresenta il numero di tubi e W_F è il flusso nel film, valutato sul fondo del tubo dove è massimo. Tuttavia è stato dimostrato sperimentalmente che la [55] sottostima h, ed è quindi preferibile utilizzare un coefficiente pari a 1,85 invece di 1,47 (McAdams, 1954). Questa discrepanza è probabilmente dovuta al fatto che delle discontinuità della superficie di scambio, oppure delle sollecitazioni esercitate dal vapore all'interfaccia vapore-film, o altri tipi di disturbo, possono creare turbolenze nel film.

Le correlazioni riportate tuttavia trascurano l'influenza del numero di Prandtl, che viceversa può essere rilevante, ed è per questo motivo che Dukler (1959) propose un approccio migliorativo della classica teoria di Nusselt, ottenendo come risultato il grafico mostrato in **fig. 4**, che correla gli effetti del numero di Prandtl e del numero di Reynolds sul coefficiente di

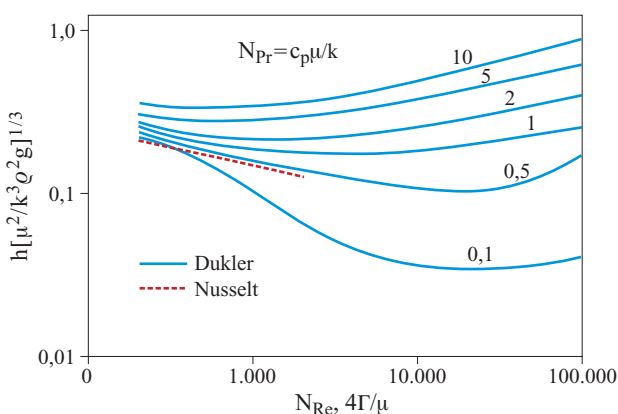



fig. 4. Valutazione del coefficiente di trasferimento per la condensazione a film di un vapore puro su una parete verticale, calcolato con la teoria di Nusselt e con la teoria di Dukler.

tab. 4. Valori del fattore F_{pl} al variare della disposizione geometrica dei tubi

Disposizione dei tubi	F_{pl}
Triangolare	2,10
Triangolare ruotata	1,21
A quadrato	1,05
A quadrato ruotato	1,49

trasferimento. È interessante osservare come esso non evidenzi un ben determinato numero di Reynolds di transizione. Si nota altresì che le deviazioni dai risultati della teoria di Nusselt diminuiscono al diminuire del numero di Reynolds terminale. Inoltre, quando $N_{Pr}<0{,}4$ si ricavano dei valori di h inferiori a quelli che si calcolano con la teoria di Nusselt.

Per quanto riguarda invece la condensazione su un singolo tubo orizzontale, la teoria di Nusselt permette di derivare la seguente correlazione:

$$[57] \qquad h\left(\frac{\mu^2}{k^3\varrho^2 g}\right)^{1/3} = 1{,}51\left(\frac{4\Gamma}{\mu}\right)^{-1/3}$$

In questo caso è:

$$[58] \qquad \Gamma = W_F/L$$

Quando si tratta il problema di un insieme di tubi in cui il fluido gocciola dai tubi superiori sulle file più in basso, provocando un aumento dello spessore via via che si va verso il basso, pur mantenendo il flusso laminare, è necessario ridefinire Γ. In questo caso il flusso totale condensato deve essere diviso per il numero di file verticali di tubi N_{vtr} su cui gocciola il condensato:

$$[59] \qquad \Gamma = W/N_{vtr}L$$

Se i tubi sono circolari, il valore di N_{vtr} si può stimare come:

$$[60] \qquad N_{vtr} = F_{p1}(N_t)^{0{,}5}$$

Il valore del fattore F_{p1} dipende dalla sistemazione geometrica dei tubi (**tab. 4**). In realtà il gocciolamento del condensato da fila a fila provoca l'insorgere di una certa turbolenza, e la [57] pertanto sottostima h. Per questo motivo spesso al secondo membro si utilizza un fattore 1,85, oppure la correlazione di Dukler (v. ancora fig. 4), sebbene questa sia stata originariamente sviluppata per pareti verticali. Quando i numeri di Reynolds per i film cadono nel campo turbolento si usano, in assenza di correlazioni specifiche, l'equazione [57] o la fig. 4.

6.1.5 Ebollizione

Il cambiamento di fase di un liquido saturo al suo stato di vapore viene comunemente denominato ebollizione o vaporizzazione. L'ebollizione viene spesso utilizzata per trasferire calore nei processi chimici. Per esempio, il calore necessario a eseguire una distillazione viene perlopiù fornito mediante un ribollitore. Lo scambio termico che ha luogo durante l'ebollizione viene classificato come convettivo, poiché le bolle provocano lo sviluppo di una consistente turbolenza, ma in generale vari meccanismi portano il loro contributo. Per esempio la vaporizzazione può avvenire per effetto dell'assorbimento del calore, per radiazione e convezione, alla superficie di una massa di liquido, oppure per effetto dell'assorbimento di calore per convezione naturale da una parete calda che si trovi al di sotto della superficie libera del liquido e, in quest'ultimo caso, la vaporizzazione avviene quando il liquido soprassaturo raggiunge la superficie libera. La vaporizzazione può aver luogo anche da film in caduta (e in questo caso il processo è l'inverso della condensazione descritta in precedenza), o per espansione di liquidi surriscaldati via convezione forzata sotto pressione.

Quando una massa di liquido saturo viene riscaldata, non solo la velocità di flusso del calore, ma anche il coefficiente di trasferimento termico h variano al variare della differenza tra la temperatura dell'interfaccia fluido-parete T_w e quella del cuore del liquido T_b. Per acqua a pressione atmosferica, il coefficiente varia lentamente al crescere della differenza di temperatura, se $T_w-T_b=\Delta T<5$ °C. Molto più rapido è l'aumento per $\Delta T>5$ °C, finché si verifica un massimo stretto quando la differenza di temperatura è pari a un valore critico. Ulteriori aumenti della differenza di temperatura provocano diminuzioni del coefficiente.

La spiegazione è la seguente: quando $\Delta T<5$ °C, il cambio di fase avviene per evaporazione all'interfaccia vapore-liquido, ma quando $\Delta T>5$ °C numerose bolle si formano in corrispondenza della superficie riscaldante, da cui successivamente si staccano. Quest'ultimo meccanismo di trasferimento del calore si chiama ebollizione nucleata, e produce elevati coefficienti di trasmissione. Quando però ΔT supera un valore critico ΔT_c, le bolle di vapore tendono a formare uno strato continuo intorno alla superficie, isolandola e peggiorando quindi le condizioni di scambio termico. Questo meccanismo viene detto ebollizione a film. L'effetto del ΔT sul coefficiente di trasferimento per l'acqua a pressione atmosferica è mostrato in **fig. 5**. In generale il valore di ΔT_c dipende dalla natura della superficie solida e dal liquido, ma è perlopiù compreso tra 20 e 30 °C.

In corrispondenza della differenza di temperatura critica si ottiene il massimo flusso di calore. Nella pratica si tende a operare con valori di ΔT inferiori a ΔT_c, per evitare di cadere nelle condizioni di ebollizione a film, in corrispondenza della

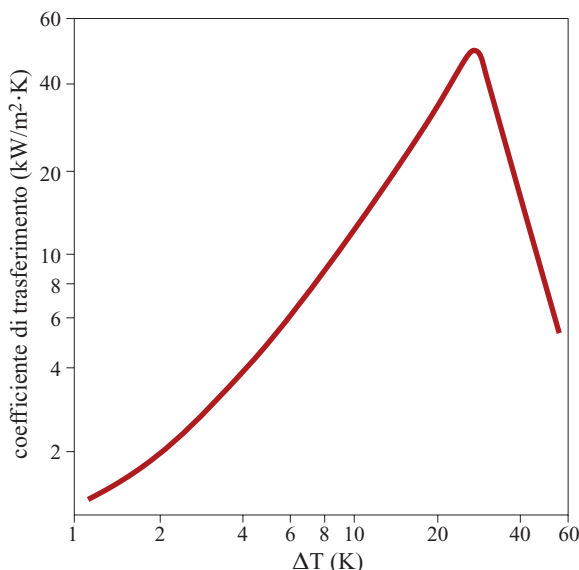



fig. 5. Coefficiente di trasferimento per acqua in ebollizione, all'esterno di un singolo tubo orizzontale sommerso nella massa d'acqua.

quale la superficie di scambio termico funziona in condizioni di scarsa efficienza. Oltretutto, poiché il film di vapore agisce da isolante, si rischia un surriscaldamento del tubo di metallo dalla parte calda. Per progettare un ribollitore è quindi molto importante essere in possesso di una stima del massimo flusso di calore, che dipende in maniera significativa dalla densità dei vapori generati. Le operazioni a bassa pressione e sotto vuoto possiedono maggiori potenzialità rispetto alla possibilità di operare in condizioni di ebollizione nucleata. Il massimo flusso di calore per una massa di fluido riscaldata da un unico tubo orizzontale può essere calcolato sulla base di una correlazione, espressa in termini di pressione operativa p e di pressione critica del fluido p_c, applicabile alla maggior parte dei fluidi, inclusi acqua e idrocarburi (Mostinski, 1963):

$$[61] \qquad (q/A)_{max} = 367\left(\frac{p}{p_c}\right)^{0,35}\left(1-\frac{p}{p_c}\right)^{0,90} p_c$$

dove le pressioni sono espresse in kPa. Secondo la [61] il massimo flusso di calore cresce quando p aumenta partendo da 0, fino a raggiungere un massimo quando è pari al 28% di p_c, per poi decrescere a zero via via che p si avvicina a p_c. La [61] vale quando il riscaldamento viene impartito da un unico tubo orizzontale, ma quando esso viene fornito da un gruppo di tubi orizzontali il rilascio del vapore dagli elementi riscaldanti è meno immediato a causa della prossimità dei tubi adiacenti. In generale, aumentando il numero di tubi, e diminuendo la loro distanza, diminuisce $(q/A)_{max}$. In qualche caso $(q/A)_{max}$ si riduce addirittura al 10% del valore che si otterrebbe con un singolo tubo.

Il coefficiente di trasferimento termico in condizioni di ebollizione nucleata si può calcolare utilizzando, tra le altre, la seguente correlazione (Mostinski, 1963):

$$[62] \qquad h=0,00441 p_c^{0,69}\left(\frac{q}{A}\right)^{0,7}\left[1,8\left(\frac{p}{p_c}\right)^{0,17}+4\left(\frac{p}{p_c}\right)^{1,2}+10\left(\frac{p}{p_c}\right)^{10}\right]$$

Questa correlazione non tiene conto dell'effetto della natura della superficie riscaldante e può essere considerata accettabile per tubi commerciali, laddove tubi estremamente lisci offrono un numero inferiore di siti per la nucleazione delle bolle e quindi forniscono valori del coefficiente di trasferimento inferiori. La turbolenza creata dall'ebollizione in gruppi di tubi orizzontali può dare valori del coefficiente che sono almeno il doppio di quelli ottenuti per un singolo tubo.

Un'espressione è stata proposta anche per il coefficiente di trasferimento in condizioni di ebollizione a film:

$$[63] \qquad h=0,620\left[\frac{k_v^3(\varrho_l-\varrho_v)\varrho_v g}{\mu_v D_o \Delta T}\right]$$

6.1.6 Scambiatori di calore

Nella maggior parte dei dispositivi industriali per la trasmissione del calore, quest'ultimo viene trasferito da un fluido caldo a uno freddo attraverso una superficie solida. Il dispositivo più semplice usato a questo scopo è lo scambiatore a doppio tubo (o a fluidi coassiali), in cui uno dei fluidi percorre il condotto esterno, mentre l'altro passa nel tubo interno. Per gli scambiatori a doppio tubo sono possibili due precise modalità di scambio, definite in controcorrente quando i due flussi procedono in versi opposti, o in equicorrente quando i due flussi procedono nello stesso verso.

Siano T_c e T_h, rispettivamente, la temperatura del fluido freddo e quella del fluido caldo, T_{ci} e T_{co} le temperature in ingresso e in uscita del fluido freddo e T_{hi} e T_{ho} le temperature in ingresso e in uscita del fluido caldo. In equicorrente, la temperatura del fluido freddo in uscita non può mai superare la temperatura di uscita del fluido caldo ($T_{ho}>T_{co}$). Tanto più elevata è la superficie di scambio termico, quanto più T_{co} si avvicina a T_{ho}. In controcorrente si può verificare che $T_{co}>T_{ho}$, perché qui si verifica un maggior recupero termico. Mentre il salto di temperatura per lo scambio in controcorrente non subisce grosse variazioni, per quello in equicorrente, esso varia da un massimo nella sezione di ingresso fino a un minimo nella sezione di uscita (**fig. 6**).

Il trasferimento di calore tra due fluidi separati da una parete piana viene generalmente descritto usando l'equazione:

$$[64] \qquad q=UA(T_h-T_c)$$

secondo la quale il calore q trasferito nell'unità di tempo dal fluido caldo al fluido freddo è uguale al prodotto tra un fattore di proporzionalità U, denominato coefficiente globale di trasferimento, l'area della superficie A attraverso cui fluisce il calore e la differenza tra le temperature dei due fluidi, T_h-T_c.

L'equazione [64] si applica solo localmente, o quando le condizioni di scambio si mantengono costanti su tutta l'apparecchiatura, altrimenti deve essere espressa in forma differenziale:

$$[65] \qquad dq=U(T_h-T_c)dA$$

Il coefficiente globale di trasferimento tiene conto di una serie di resistenze al flusso di calore che si presentano in un sistema di questo tipo e che includono i fluidi stessi (r_h e r_c), i depositi dovuti allo sporcamento sul lato caldo e sul lato freddo della parete che separa i fluidi (r_{hs} e r_{cs}), e la stessa parete solida (r_w). Il coefficiente globale di trasferimento si può esprimere come l'inverso della somma delle resistenze in serie:

$$[66] \qquad U=\frac{1}{r_h+r_{hs}+r_w+r_{cs}+r_c}$$

L'inverso di ciascuna di queste resistenze si chiama conduttanza e si indica con h. Le conduttanze dei due fluidi, h_h e h_c, sono i coefficienti di scambio liminare. Il flusso di calore (q/A) attraverso ognuna delle singole resistenze è il medesimo; il salto di temperatura attraverso ciascuna resistenza è inversamente proporzionale al valore di h:

$$[67] \qquad \Delta T_h=\frac{q}{A}r_h=\frac{q}{A}\frac{1}{h_h}$$

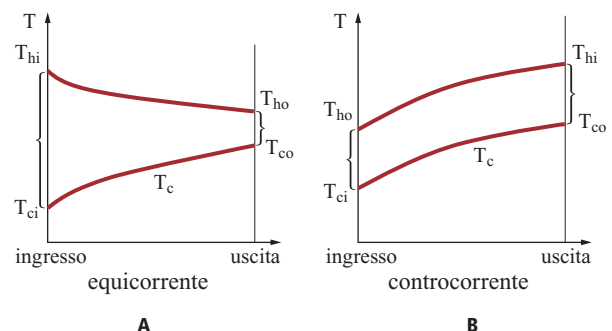



fig. 6. Andamento delle temperature dei due fluidi per uno scambiatore in equicorrente (A) e per uno scambiatore in controcorrente (B).

La differenza tra la temperatura del fluido caldo e quella del fluido freddo è data dalla somma dei ΔT per le singole resistenze.

Solitamente la parete solida, di spessore y, è costituita da un materiale conduttore e la quantità di calore che lo attraversa è data da:

$$q=\frac{k}{y}A\Delta T_w \quad [68]$$

Molto spesso r_w è trascurabile, sia perché lo spessore della parete è molto basso, sia perché il valore k della conducibilità è molto elevato.

Per sporcamento si intende qualunque strato, o deposito, di materiale estraneo su una superficie che deve scambiare calore. Questi materiali solitamente hanno una bassa conduttività termica, e quindi manifestano un'elevata resistenza allo scambio termico. Tali strati si possono creare per effetto della deposizione di sostanze finemente suddivise eventualmente presenti nei fluidi di processo, oppure per cristallizzazione di qualche sostanza la cui solubilità alla temperatura alla quale si trova la parete sia più bassa di quella alla temperatura del cuore del fluido. La formazione di strati piuttosto spessi e duri di sporcamento alla parete è causata da reazioni di polimerizzazione e talvolta da prodotti di corrosione delle pareti stesse.

Come detto, quando le condizioni di scambio variano lungo l'apparecchiatura, è necessario usare la [65]. Un'espressione del flusso di calore in funzione delle temperature di ingresso e uscita del fluido caldo (T_{hi} e T_{ho}) e del fluido freddo (T_{ci} e T_{co}) può essere ricavata con le seguenti ipotesi: *a*) il coefficiente di trasferimento globale U è costante su tutta l'apparecchiatura; *b*) lo scambiatore opera in condizioni stazionarie; *c*) il calore specifico dei due fluidi è costante per tutta la lunghezza dello scambiatore; *d*) non si verificano cambiamenti di stato nel sistema; *e*) le dispersioni di calore sono trascurabili.

In particolare, se i flussi dei fluidi avvengono in controcorrente si ricava:

$$q=UA\frac{\left(T_{hi}-T_{co}\right)-\left(T_{ho}-T_{ci}\right)}{\ln\frac{T_{hi}-T_{co}}{T_{ho}-T_{ci}}} \quad [69]$$

La differenza di temperatura efficace, detta differenza di temperatura media logaritmica, è quindi data da:

$$\Delta T_{lm}=\frac{\left(T_{hi}-T_{co}\right)-\left(T_{ho}-T_{ci}\right)}{\ln\frac{T_{hi}-T_{co}}{T_{ho}-T_{ci}}} \quad [70]$$

Se invece i flussi dei due fluidi avvengono in equicorrente si ricava:

$$q=UA\frac{\left(T_{hi}-T_{ci}\right)-\left(T_{ho}-T_{co}\right)}{\ln\frac{T_{hi}-T_{ci}}{T_{ho}-T_{co}}} \quad [71]$$

In questo caso la differenza di temperatura media logaritmica è data da:

$$\Delta T_{lm}=\frac{\left(T_{hi}-T_{ci}\right)-\left(T_{ho}-T_{co}\right)}{\ln\frac{T_{hi}-T_{ci}}{T_{ho}-T_{co}}} \quad [72]$$

Il coefficiente globale di trasferimento U può essere valutato direttamente tramite la [66] solo se l'area di scambio è costante, come accade nel caso di trasferimenti attraverso pareti piane. Tuttavia la maggior parte delle apparecchiature presenta superfici di scambio tubolari, in cui l'area esterna A_o è superiore a quella interna A_i. La [66] deve quindi essere modificata in modo da riferire tutte le resistenze alla stessa superficie, in particolare quella utilizzata per definire A. Solitamente, nel caso di apparecchiature tubolari ci si riferisce alla superficie esterna e il coefficiente globale di trasferimento è quindi dato da:

$$U=\frac{1}{\frac{A_o}{A_i}r_i+\frac{A_o}{A_i}r_{is}+\frac{A_o}{A_{lm}}r_w+r_{os}+r_o} \quad [73]$$

La resistenza della parete metallica del tubo viene moltiplicata per il rapporto tra la superficie esterna e una superficie media, calcolata dal valore medio logaritmico del raggio del tubo definito nella [10].

Infine bisogna prendere in considerazione il caso in cui U non sia costante, ma vari con la temperatura dei due fluidi. In questo caso si ipotizza perlopiù che la dipendenza sia lineare, del tipo:

$$U=\alpha\Delta T+\beta \quad [74]$$

Integrando la [65] si ottiene l'espressione seguente:

$$q=A\frac{U_c\left(T_{hi}-T_{co}\right)-U_h\left(T_{ho}-T_{ci}\right)}{\ln\frac{U_c\left(T_{hi}-T_{co}\right)}{U_h\left(T_{ho}-T_{ci}\right)}} \quad [75]$$

dove U_c e U_h sono rispettivamente i valori del coefficiente di trasferimento nel punto più freddo e nel punto più caldo dello scambiatore.

In pratica gli scambiatori di calore a tubi coassiali sono raramente utilizzati, perché offrono una superficie di scambio limitata. Gli scambiatori più largamente impiegati sono quelli a fascio tubiero, che sono versatili e possono essere impiegati anche in presenza di cambiamenti di stato (per esempio, condensazioni ed ebollizioni) con pressioni operative che vanno da valori vicini a condizioni di vuoto a valori dell'ordine di 40 MPa. In pratica gli scambiatori a fascio tubiero sono costituiti da due piastre a cui sono connessi un certo numero di tubi (fascio tubiero), posti all'interno di un mantello. Con questa disposizione si riesce a compattare in poco spazio una grande superficie di scambio. In **fig. 7** sono rappresentati due disegni schematici di scambiatori. Uno dei due fluidi percorre il fascio dei tubi: nel caso più semplice entrando da una testata e uscendo da quella opposta, nel caso più generale percorrendo parte dei tubi in un senso e invertendo poi la direzione di flusso e ripercorrendo altri tubi in senso inverso, per poi tornare a invertire la direzione, e così via, fino a compiere n percorsi entro il fascio tubero (n passi); lo scambiatore di fig. 7A è a 2 passi, quello di fig. 7B a 4 passi. L'altro fluido scorre nell'involucro cilindrico che contiene i tubi e investe i tubi stessi in modo piuttosto complesso. Solitamente, infatti, per migliorare lo scambio termico vengono riposte all'interno dell'involucro delle paratie, che chiudono parzialmente la sezione dell'involucro, lasciandosi attraversare dai tubi: tali paratie sono fissate alternativamente su lati opposti dell'involucro. Il fluido si muove quindi a zigzag, investendo i tubi in direzione grosso modo perpendicolare nello spazio compreso tra due paratie, e muovendosi invece all'incirca parallelamente ai tubi in corrispondenza delle

A

B

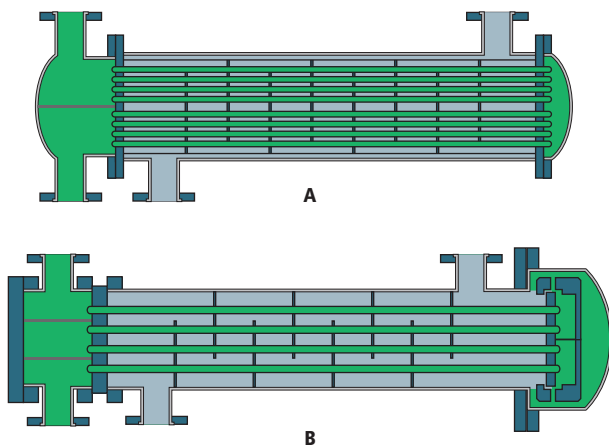



fig. 7. Scambiatori di calore a fascio tubiero: A, a 2 passi; B, a 4 passi.

finestre. La riduzione di sezione, che provoca un aumento di velocità, e il fatto che il fluido colpisca frontalmente, almeno in parte, il fascio tubiero causano un aumento della turbolenza e quindi un miglioramento del coefficiente di trasferimento. Solitamente le aperture delle paratie corrispondono a circa il 25% della sezione totale dell'involucro.

Il calcolo del coefficiente di trasferimento per il lato del tubo è immediato, poiché si possono utilizzare i criteri già visti per il caso di flussi in condotti tubolari (v. ancora fig. 3). Meno semplice è il calcolo del coefficiente per il fluido che scorre nell'involucro, dato che il regime di moto in questo caso è piuttosto complesso. Tuttavia sono state proposte alcune correlazioni, come quella di Kern (1950):

[76] $$\frac{hd_e}{k}=0{,}36\left(\frac{D_{eq}G_{eq}}{\mu}\right)^{0{,}55}\left(\frac{c_p\mu}{k}\right)^{1/3}\left(\frac{\mu}{\mu_f}\right)^{0{,}14}$$

simile alla [54].

Il diametro equivalente D_{eq} è calcolato dalla [53]. G_{eq} indica una velocità di massa equivalente. In corrispondenza dell'apertura di una paratia, dove il flusso è parallelo ai tubi, si stima una velocità di massa G_w dal rapporto tra la portata in massa del fluido e l'area della sezione libera, S_w, che è l'area totale dell'apertura a cui deve essere sottratta la somma delle sezioni dei tubi che l'attraversano. D'altra parte nello spazio compreso tra due paratie, dove il flusso è normale ai tubi, l'area della sezione libera, S_s, può essere approssimativamente calcolata dall'espressione $y_Lx_pD_s/y_T$, dove D_s è il diametro dell'involucro, y_T è la distanza tra gli assi di due tubi vicini e che si trovano sulla stessa fila orizzontale, y_L è la distanza tra due tubi vicini sulla stessa fila orizzontale ($y_L=y_T-D_e$) e x_p è la distanza tra due paratie successive. Si noti che D_s/y_T rappresenta il valore approssimato del numero dei tubi e quindi anche del numero degli spazi liberi in corrispondenza del diametro dell'involucro, mentre il prodotto y_Lx_p fornisce l'area dello spazio libero tra due tubi vicini. Quindi nello spazio tra le paratie si può stimare una velocità di massa G_s data dal rapporto tra la portata in massa del fluido e S_s. La velocità di massa equivalente G_{eq}, introdotta nella [76], si può calcolare dalla media geometrica di G_w e G_s:

[77] $$G_{eq}=\sqrt{G_wG_s}$$

Le formule tipo la [69], ricavate per sistemi a tubo coassiale, valgono anche per gli scambiatori a fascio tubiero, pur di introdurre un fattore correttivo Y, in quanto in tali apparecchiature i due flussi non sono né in controcorrente né in equicorrente. Il valore di Y è sempre minore di 1 e dipende dal tipo di scambiatore e dalle temperature di ingresso e uscita dei due fluidi. I valori di Y sono stati calcolati (Kern, 1950) per una serie di flussi di interesse comune, sempre sotto le assunzioni prima menzionate, che erano state introdotte per ricavare l'equazione [69]. In generale valori di Y minori di 0,8 sono considerati inaccettabili e la corrispondente configurazione dello scambiatore viene giudicata inefficiente.

Negli scambiatori si tende a mantenere elevate le velocità dei fluidi in modo da ottenere dei coefficienti di scambio più alti possibile, senza elevare oltre limiti ragionevoli le perdite di carico.

6.1.7 Irraggiamento

Un corpo riscaldato emette radiazioni elettromagnetiche di intensità e frequenze dipendenti dalla sua temperatura. Per esempio, se il filamento di una lampada a incandescenza viene riscaldato elettricamente, sia la quantità di energia emessa nell'unità di tempo sia la porzione di radiazione visibile emessa aumentano all'aumentare della temperatura. A una temperatura inferiore a 400 °C la radiazione emessa dalla lampada non è percepita dall'occhio umano, ma viene avvertita dall'epidermide come calore.

La descrizione quantitativa di questo fenomeno si basa sulla meccanica quantistica, ma in termini qualitativi esso può essere spiegato osservando come, quando si fornisce energia a un corpo solido, alcuni degli atomi e delle molecole che lo costituiscono si portino su stati eccitati, tendendo però a tornare spontaneamente a stati di minore energia. Quando ciò accade l'energia viene emessa sotto forma di radiazioni elettromagnetiche, che dipendono dalle variazioni subite dagli atomi e dalle molecole negli stati elettronico, vibrazionale e rotazionale e quindi sono distribuite su diverse lunghezze d'onda. Il processo inverso, detto assorbimento, ha luogo quando, fornendo dell'energia raggiante a un corpo, se ne provoca il passaggio a uno stato di energia superiore. Questo è ciò che accade quando l'energia raggiante colpisce una superficie solida.

L'energia raggiante che incide sulla superficie di un corpo è in parte assorbita, in parte riflessa e in parte trasmessa. Si può quindi scrivere:

[78] $$a+r+\tau=1$$

dove a indica l'assorbività, ovvero la frazione di energia assorbita dal corpo, r è la riflettività, ovvero la frazione riflessa, e τ la trasmittività, ovvero la frazione trasmessa.

Per la maggior parte, i materiali di interesse pratico sono costituiti da sostanze opache con trasmittività nulla. I corpi che assorbono tutta l'energia incidente sono detti corpi neri. Nessuna superficie reale si comporta in pratica come un corpo nero. Il miglior esempio di corpo nero è rappresentato da una cavità vuota a pareti opache in comunicazione con l'ambiente per mezzo di un foro di area trascurabile rispetto alla superficie della cavità. Tutta l'energia raggiante che entra nella cavità vi rimane intrappolata e il foro si comporta come un corpo nero.

Due corpi di area A_1 e A_2 contenuti in una cavità isolata emettono esternamente le energie raggianti $A_1\,e_1$ e $A_2\,e_2$, dove e rappresenta il potere emissivo totale, cioè l'energia emessa per tempo unitario e superficie unitaria nell'emisfera situata

sopra ciascuna superficie elementare. Si indichi poi con e_B l'energia incidente sull'unità di superficie dei due corpi proveniente dalla superficie della cavità, e con α_1 e α_2 i poteri assorbenti dei due corpi, ovvero il rapporto tra la radiazione assorbita e quella incidente. In condizioni di equilibrio termodinamico l'energia incidente e assorbita da ciascun corpo deve eguagliare quella emessa per cui è:

[79] $$e_B A_1 \alpha_1 = A_1 e_1; \quad e_B A_2 \alpha_2 = A_2 e_2$$

ovvero:

[80] $$\frac{e_1}{\alpha_1} = \frac{e_2}{\alpha_2} = e_B$$

Questa relazione stabilisce che in condizioni di equilibrio il rapporto tra il potere assorbente e il potere emissivo è uguale per tutti i corpi (legge di Kirchhoff). Per un corpo nero $\alpha=1$, quindi $e=e_B$. Il potere emissivo del corpo nero dipende esclusivamente dalla temperatura.

Il rapporto tra il potere emissivo di una superficie generica e quello del corpo nero è detto emissività della superficie e viene indicato come:

[81] $$\varepsilon = \frac{e_i}{e_B}$$

In condizioni di equilibrio termico l'emissività di un corpo eguaglia il suo potere assorbente.

Oltre al potere emissivo totale si definisce anche il potere emissivo specifico e_λ, che rappresenta l'energia emessa in emispazio per unità di superficie, unità di tempo e in un intervallo di lunghezza d'onda compreso tra λ e $\lambda+d\lambda$. Il potere emissivo totale dipende, oltre che dalla temperatura termodinamica T, anche dalla lunghezza d'onda λ. Per il corpo nero tale dipendenza fu trovata da Planck nel 1900 (Planck, 1923):

[82] $$e_\lambda = \frac{2\pi h_P c^2 \lambda^{-5}}{e^{h_P c / k_B \lambda T} - 1} d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda T} - 1}$$

dove c è la velocità della luce nel vuoto, pari a $2{,}9979 \cdot 10^8$ m/s, k_B è la costante di Boltzmann, pari a $1{,}3807 \cdot 10^{-23}$ J/K, h_P è la costante di Planck pari a $6{,}6261 \cdot 10^{-34}$ J·s, mentre c_1 e c_2 sono le cosiddette prima e seconda costante della legge di Planck che valgono, rispettivamente, $3{,}7403 \cdot 10^{-16}$ J·m²/s e $1{,}4387 \cdot 10^{-2}$ m·K.

In **fig. 8** è rappresentata la dipendenza di e_λ dalla lunghezza d'onda per diversi valori della temperatura. Ognuna delle curve ottenute a una data temperatura presenta un massimo per una lunghezza d'onda che varia al variare della temperatura stessa secondo la legge di Wien:

[83] $$\lambda_{max} = \frac{0{,}2898}{T}$$

dove il valore della costante è espresso in cm·K.

Il potere emissivo totale del corpo nero si ricava da quello specifico attraverso un'integrazione su tutto lo spettro delle lunghezze d'onda.

Utilizzando l'espressione di e_λ fornita dalla legge di Planck e calcolando l'integrale, si ottiene la legge di Stefan-Boltzmann: $e_B = c_1 T^4 / c_2^4 = \sigma T^4$, dove σ ha il valore di $5{,}67 \cdot 10^{-8}$ W/(m²·K⁴).

Calcolo dell'energia raggiante trasmessa tra due superfici

Per calcolare l'energia raggiante trasmessa tra due superfici, sarebbe necessario considerare lo scambio di radiazioni monocromatiche e integrare in tutto lo spettro di lunghezze d'onda. Per semplicità però si preferisce calcolare l'energia che i due corpi scambierebbero se fossero neri, usando la legge di Stefan, e moltiplicare il risultato ottenuto per l'emissività della superficie in gioco. In generale le emissività dei corpi sono funzioni della temperatura e della natura delle superfici. Superfici metalliche a bassa temperatura possono raggiungere valori dell'emissività intorno a 0,05, che ad alte temperature crescono fino a 0,70. L'emissività di una superficie metallica ossidata può variare tra 0,65 e 0,95, a seconda della temperatura della superficie stessa. Mattoni, vetro, marmo e carta hanno emissività generalmente maggiori di 0,90.

L'assorbività di una superficie dipende, oltre che dalla natura della superficie e dalla sua temperatura, anche dalla distribuzione spettrale della radiazione incidente. Se il corpo che riceve la radiazione assorbe tutte le lunghezze d'onda con uguale assorbività, esso è chiamato grigio e la sua assorbività è indipendente dalla distribuzione energetica della radiazione incidente. In tal caso l'assorbività α è uguale all'emissività del corpo nero alla sua temperatura.

A questo punto è possibile calcolare la trasmissione di energia raggiante tra due superfici di solidi separati da un mezzo non assorbente. Se si tratta di due superfici parallele a estensione infinita, grigie, con emissività ε_1 ed ε_2 a temperatura T_1 e T_2, il corpo 1 emette, per unità di tempo e di superficie,

fig. 8. Dipendenza del potere emissivo specifico dalla lunghezza d'onda per diversi valori della temperatura.

l'energia raggiante $e_1=\varepsilon_1\sigma T_1^4$, della quale la frazione ε_2 è assorbita dal corpo 2 e la frazione $(1-\varepsilon_2)$ è riflessa nuovamente. Questa a sua volta sarà in parte assorbita e in parte riflessa, e così via.

Si dimostra che l'energia assorbita dalla superficie 2, per unità di superficie emittente, è data da:

[84] $$\frac{q_{1\to 2}}{A}=\frac{\sigma T_1^4}{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}-1}$$

e analogamente:

[85] $$\frac{q_{2\to 1}}{A}=\frac{\sigma T_2^4}{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}-1}$$

Quindi l'energia complessivamente trasmessa da 1 a 2 è:

[86] $$\frac{q}{A_1}=\sigma\left(T_1^4-T_2^4\right)\frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1}+\frac{1}{\varepsilon_2}-1}$$

Se le due superfici sono nere, essendo $\varepsilon_1=\varepsilon_2=1$, la [86] diventa:

[87] $$\frac{q}{A_1}=\sigma\left(T_1^4-T_2^4\right)$$

Se invece le due superfici non sono parallele e hanno estensione finita, è necessario introdurre un fattore geometrico F_{12}, detto fattore di vista, definito come la frazione dell'energia emessa dalla superficie A_1 in tutte le direzioni che viene intercettata dalla superficie A_2.
Per cui è:

[88] $$A_1F_{12}=A_2F_{21}$$

In presenza di diverse superfici che complessivamente ricevono tutta l'energia raggiante emessa da un'unica superficie A_1 è valida la seguente relazione:

[89] $$F_{11}+F_{12}+F_{13}+F_{14}+...=1$$

Se A_1 non vede nessuna parte di sé stessa, $F_{11}=0$. I valori dei fattori geometrici che intervengono nella soluzione dei problemi più comuni sono stati calcolati e riportati in diagrammi. Il calcolo pratico dei fattori di vista è comunque spesso piuttosto complicato. I diagrammi ricavati da Hottel (1950, 1954) permettono di derivare i fattori di vista nel caso dell'irraggiamento diretto tra due rettangoli adiacenti, disposti in piani perpendicolari, e nel caso dell'irraggiamento diretto tra forme identiche opposte in piani paralleli. Quando le due superfici parallele raggianti sono connesse da una superficie riflettente, l'energia non viene scambiata solo direttamente tra le due superfici, ma in parte anche per riflessione attraverso la superficie riflettente. In questo caso la quantità di calore scambiato si potrà quindi esprimere tramite la formula:

[90] $$q=\sigma\bar{F}_{12}A_1\left(T_1^4-T_2^4\right)=\sigma\bar{F}_{21}A_2\left(T_1^4-T_2^4\right)$$

dove i valori del fattore geometrico $\bar{F}$ risultano sempre superiori a quelli di F in quanto la presenza di una superficie riflettente tra due superfici parallele aumenta la quantità di calore scambiato nell'unità di tempo.

Se si considera una cavità chiusa, come l'interno di una fornace, essa può essere suddivisa in un certo numero di superfici radianti A_1, A_2, …, mentre il resto della cavità può essere considerato come un'unica superficie riflettente A_R a temperatura uniforme T_R.

Se esistono due superfici radianti A_1 e A_2, indicando con F_{12} il loro fattore geometrico, F_{1R} quello fra la prima superficie e la superficie riflettente, F_{R2} quello fra la superficie riflettente e la seconda superficie e infine F_{RR} quello della superficie riflettente con sé stessa (se la superficie è piana $F_{RR}=0$) si può dimostrare che:

[91] $$\bar{F}_{12}=F_{12}+\frac{F_{1R}F_{R2}}{1-F_{RR}}$$

infatti la frazione F_{12} dell'energia emessa dalla A_1 è direttamente assorbita dalla A_2, e quest'ultima riceve anche la frazione $F_{R2}/(1-F_{RR})$ della radiazione inizialmente incidente su A_R.

Le considerazioni svolte sopra sono valide, purché si ammetta che le superfici radianti in gioco siano nere. Un calcolo esatto del calore trasmesso tra due superfici non nere risulta però troppo complesso, e viene quindi semplificato assumendo che le superfici siano grigie. Se si considerano in una cavità due superfici raggianti A_1 e A_2 con emissività ε_1 ed ε_2, si può dimostrare che il calore scambiato, dovuto al meccanismo combinato di radiazione diretta, superficie riflettente e riflessione multipla all'interno della cavità, si può esprimere con la formula:

[92] $$q=\sigma A_1\Phi_{12}\left(T_1^4-T_2^4\right)=\sigma A_2\Phi_{21}\left(T_1^4-T_2^4\right)$$

dove il fattore Φ_{12} è dato da:

[93] $$\Phi_{12}=\frac{1}{\frac{1}{\bar{F}_{12}}+\left(\frac{1}{\varepsilon_1}-1\right)+\frac{A_1}{A_2}\left(\frac{1}{\varepsilon_2}-1\right)}$$

L'equazione [92], che è la più generale tra quelle presentate sopra per descrivere lo scambio termico, può essere utilizzata per derivare un coefficiente di trasferimento termico. Essa infatti può essere riscritta nella forma:

[94] $$q=\sigma A_1\Phi_{12}\frac{T_1^4-T_2^4}{T_1-T_2}\left(T_1-T_2\right)$$

dalla quale si ottiene la seguente espressione per il coefficiente di trasferimento:

[95] $$h=\sigma\Phi_{12}\frac{T_1^4-T_2^4}{T_1-T_2}$$

Irraggiamento dei gas

Nello studio dell'irraggiamento di superfici solide si può assumere con buona approssimazione che i corpi in esame siano grigi, ovvero che l'emissività o l'assorbività siano indipendenti dalla frequenza della radiazione. Nello studio dell'irraggiamento dei gas è invece necessario tener conto di tale dipendenza. Infatti, se la radiazione di un corpo nero passa attraverso una massa di gas, l'assorbimento ha luogo solo in alcuni intervalli di frequenza dello spettro infrarosso. Analogamente, se il gas è riscaldato irradia energia nello stesso intervallo di frequenza. Tali frequenze infrarosse sono prodotte dalle transizioni delle molecole fra i livelli quantici rotazionali e vibrazionali.

In pratica, fra i gas contenuti nei prodotti di combustione, mono- e biossido di carbonio, vapor d'acqua, biossido di zolfo, cloruro di idrogeno e idrocarburi posseggono un apprezzabile valore dell'emissività. Viceversa, i gas aventi molecole biatomiche simmetriche quali l'azoto, l'ossigeno e l'idrogeno non hanno un'emissività significativa. L'emissività e l'assorbività di una miscela gassosa dipendono dai suoi componenti radianti e sono proporzionali alla loro concentrazione e allo spessore medio L della massa gassosa.

I valori dell'emissività dei gas più importanti dipendono dalla temperatura, dalla loro pressione parziale e dallo spessore L della massa gassosa che, a sua volta, può essere calcolato mediante la formula:

$$L=0{,}85\left(4\frac{V}{S}\right) \quad [96]$$

dove V è il volume del gas e S è la superficie totale.

L'emissività totale, o assorbività, di una miscela di gas è minore della somma di quelle dei componenti puri. Se, per esempio, si considera una miscela di CO_2 e H_2O, si ha:

$$\varepsilon_g=\varepsilon_{CO_2}+\varepsilon_{H_2O}-C \quad [97]$$

dove ε_g è l'emissività del gas a una data temperatura, ε_{CO_2} è l'emissività del CO_2 alla stessa temperatura, ε_{H_2O} è l'emissività dell'acqua, C è un termine correttivo che dipende da ε_{CO_2} e da ε_{H_2O}.

Forni

Una delle applicazioni industriali più importanti del trasferimento di calore via irraggiamento è rappresentata dai forni, che sono largamente impiegati nelle raffinerie petrolifere, per la distillazione del greggio a pressione atmosferica e sotto vuoto, nel cracking termico e in molte operazioni di servizio. I forni sono apparecchiature in cui la maggior parte del calore totale viene trasferita mediante irraggiamento diretto da una fiamma verso superfici in grado di assorbire calore. Queste superfici, dato che la radiazione procede essenzialmente in linea retta, devono essere in grado di vedere la sorgente che emette la radiazione. Abitualmente, nei forni industriali i corpi che ricevono il calore sono dei tubi all'interno dei quali è contenuto il fluido che deve essere riscaldato, e che a loro volta sono contenuti in pareti costituite da un materiale a elevata riflettività: non è quindi facile determinare per via teorica i percorsi coperti dalle radiazioni, e la velocità di scambio termico.

Generalmente per i forni il flusso di calore si può esprimere con la formula:

$$q=\Im\sigma A'(T_1^4-T_2^4) \quad [98]$$

dove T_1 è la temperatura della sorgente, T_2 è la temperatura dei tubi, A' è una superficie efficace dei tubi e $\Im$ è un fattore adimensionale di scambio.

Nella maggior parte dei forni i tubi sono collocati in una o due file, immediatamente davanti alle pareti. Parte della radiazione colpisce direttamente i tubi, che la assorbono, mentre la porzione rimanente colpisce le pareti, che in parte la riflettono e in parte la disperdono nell'atmosfera. È possibile stimare una superficie piana efficace, A_{cp}, a cui viene attribuita emissività unitaria, per sostituire nei calcoli di progetto la superficie totale dei tubi, moltiplicando il numero dei tubi per la loro lunghezza esposta alla radiazione e per la distanza tra i loro centri. Poiché l'insieme dei tubi non assorbe però tutta l'energia emessa dalla fiamma, è necessario calcolare anche un fattore di efficienza di assorbimento α. Un metodo di calcolo per α fu sviluppato da Hottel (1931). Il valore del fattore di scambio $\Im$ dipende soprattutto dall'emissività dei gas prodotti nella combustione e dalla radiazione riflessa dalle pareti. Parametri importanti, sulla base di quanto discusso poco sopra, sono quindi la concentrazione di CO_2 e H_2O, la temperatura del gas e lo spessore della massa gassosa. Poiché la gran parte dell'energia che colpisce le pareti viene riflessa nella direzione dei tubi, i forni che hanno ampie parti di pareti esposte alla radiazione sono in grado di trasferire per radiazione più calore per unità di superficie, di quelli in cui le pareti siano molto schermate dai tubi.

Bibliografia generale

FANARITIS J.P. *et al.* (1980) *Heat exchange technologies (heat transfer)*, in: Grayson M. (executive editor) *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, New York, John Wiley, 1978-1984, 26v.; v.XII, 129-170.

GRAETZ L. (1880) «Mathematik für Physiker», 25, 316.

HOLMAN J.P. (2007) *Heat transfer*, New York, McGraw-Hill.

INCROPERA F.P., DEWITT D.P. (2001) *Fundamentals of heat and mass transfer*, New York, John Wiley.

Bibliografia citata

CARSLAW H.S., JAEGER J.C. (1959) *Conduction of heat in solids*, Oxford, Clarendon.

DUKLER A.E. (1959) *Dynamics of vertical falling film systems*, «Chemical Engineering Progress», 55, 62-67.

GURNEY H.P., LURIE J. (1923) *Charts for estimating temperature distributions in heating or cooling solid shapes*, «Journal of Industrial and Engineering Chemistry», 15, 1170-1172.

HAUSEN H. (1943) *Presentation of heat transfer in tubes by means of generalized exponential functions*, «Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure», 4, 91-98.

HOTTEL H.C. (1931) *Radiant heat transmission between surfaces separated by non-absorbing media*, «American Society of Mechanical Engineers. Transactions», 53, 265-273.

HOTTEL H.C. (1950) *Radiant heat transmission*, in: *Chemical engineers' handbook*, New York, McGraw-Hill, 493-498.

HOTTEL H.C. (1954) *Radiant heat transmission*, in: McAdams W.H., *Heat transmission*, New York, McGraw-Hill, Chapter 4.

KERN D.Q. (1950) *Process heat transfer*, New York, McGraw-Hill.

MCADAMS W.H. (1954) *Heat transmission*, New York, McGraw-Hill.

MOSTINSKI I.L. (1963) *Application of the law of corresponding states to the calculation of heat transfer and critical heat flux for boiling liquids*, «Teploenergetika», 4, 66-71.

NUSSELT W. (1916) *Die Oberflachen-Kondensation des Wasserdampfes*, «Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure», 60, 541.

PIGFORD R.L. (1955) *Nonisothermal flow and heat transfer inside vertical tubes*, «Chemical Engineering Progress», 51, 79-92.

PLANCK M. (1923) *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, Lipsia, Barth.

ROHSENOW W.M., HARTNETT J.P. (1973) *Handbook of heat transfer*, New York, McGraw-Hill.

SIEDER E.N., TATE G.E. (1936) *Heat transfer and pressure drop of liquids in tubes*, «Journal of Industrial and Engineering Chemistry», 28, 1429-1435.

Elenco dei simboli

A	area della sezione del corpo normale alla direzione di flusso del calore; sezione di un tubo
a	assorbività di un corpo
A_e	superficie esterna di uno strato sferico
A_{eq}	superficie equivalente per problemi di scambio termico attraverso un cilindro cavo, o uno strato sferico
A_i	superficie interna di uno strato sferico
c	velocità della luce nel vuoto

c_p calore specifico a pressione costante
D diametro di un tubo
D_{eq} diametro equivalente di un tubo
D_s diametro dell'involucro cilindrico di uno scambiatore
e potere emissivo totale di un corpo
e_λ potere emissivo specifico di un corpo
$F_{i,j}$ fattori di vista
F_{p1} parametro dell'equazione [60]
g accelerazione di gravità
G velocità di massa di un fluido in uno scambiatore
h coefficiente di trasferimento di calore
h_T coefficiente globale di trasferimento di calore tra l'ambiente e la superficie di un corpo, in un problema di conduzione non stazionaria
k conducibilità termica
k_B costante di Boltzmann
L lunghezza di un cilindro o di un tubo; spessore di una massa gassosa
l dimensione caratteristica del sistema, in problemi di conduzione naturale
N_{Gr} numero di Grashof
N_{Gz} numero di Graetz
N_{Nu} numero di Nusselt
N_{Pr} numero di Prandtl
N_{Re} numero di Reynolds
N_{St} numero di Stanton
N_t numero dei tubi
N_{vtr} numero di file verticali di tubi su cui gocciola il condensato
p pressione
p_c pressione critica di un fluido
q calore scambiato per unità di tempo
q' velocità di generazione del calore
r resistenza termica di una parete
R distanza che intercorre, in un problema di conduzione non stazionaria, nella direzione in cui viene trasmesso il calore, dal punto o dal piano a metà del corpo al punto in esame
r riflettività di un corpo
r_c resistenza allo scambio di calore offerta dal fluido freddo, in uno scambiatore
r_{cs} resistenza allo scambio di calore offerta dallo sporcamento sul lato del fluido freddo, in uno scambiatore.
R_e raggio esterno di un cilindro cavo, o di uno strato sferico
r_h resistenza allo scambio di calore offerta dal fluido caldo, in uno scambiatore
r_{hs} resistenza allo scambio di calore offerta dallo sporcamento sul lato del fluido caldo, in uno scambiatore.
R_i raggio interno di un cilindro cavo, o di uno strato sferico
R_{lm} raggio medio logaritmico
R_m in problemi di conduzione non stazionaria: raggio della sfera o del cilindro, oppure metà dello spessore della lastra scaldata da entrambi i lati, oppure spessore della lastra scaldata da un lato e perfettamente isolata dall'altro
r_w resistenza allo scambio di calore offerta dalla parete, in uno scambiatore
S_s area della sezione libera nello spazio compreso tra due paratie, in uno scambiatore
S_w area della sezione libera nell'involucro di uno scambiatore
T temperatura termodinamica
t tempo
T' temperatura dell'ambiente
T_0 temperatura iniziale di un corpo, in un problema di conduzione non stazionaria
T_b temperatura nel cuore di un fluido
T_c temperatura del fluido freddo, in uno scambiatore
T_{ci} temperatura di ingresso del fluido freddo, in uno scambiatore
T_{co} temperatura di uscita del fluido freddo, in uno scambiatore
T_e temperatura della faccia esterna di un cilindro cavo, o della superficie esterna di uno strato sferico
T_h temperatura del fluido caldo, in uno scambiatore
T_{hi} temperatura di ingresso del fluido caldo, in uno scambiatore
T_{ho} temperatura di uscita del fluido caldo, in uno scambiatore
T_i temperatura della faccia interna di un cilindro cavo, o della superficie interna di uno strato sferico
T_n temperatura della superficie di contatto tra due cilindri, o due sfere, concentrici
T_s temperatura di parete
U coefficiente globale di trasferimento
u_{max} velocità di un fluido attraverso l'area libera minima tra file di tubi
V volume di un corpo
v velocità lineare di un fluido all'interno di un tubo
W_F flusso in un film condensante
x_p distanza tra due paratie successive di uno scambiatore
Y fattore correttivo nel caso in cui i flussi non siano né in equicorrente né in controcorrente
Y rapporto adimensionale (eq. [31])
y_T distanza tra gli assi di due tubi vicini di uno scambiatore

LETTERE GRECHE
ϱ densità
α diffusività termica
β coefficiente di espansione termica di un fluido
μ viscosità dinamica di un fluido
μ_b viscosità di un fluido alla sua temperatura media
μ_w viscosità di un fluido alla temperatura della parete
Δ parametro dell'equazione [54]
Γ flusso di condensato per unità di perimetro
τ trasmettività di un corpo
ε emissività di una superficie
λ lunghezza d'onda
σ costante di Stefan-Boltzmann

STEFANO CARRÀ
MAPEI
Milano, Italia

6.2

Processi di separazione

6.2.1 Caratteristiche dei processi di separazione

La separazione di soluzioni e miscele nei loro singoli componenti costituisce un'operazione di grande importanza per l'industria chimica, petrolchimica e petrolifera. Quasi tutti i processi chimici richiedono una purificazione preliminare delle materie prime o la separazione dei prodotti primari da quelli secondari. Queste operazioni si contrappongono alla tendenza delle sostanze a mescolarsi intimamente e spontaneamente tra loro, che come è noto costituisce una tipica conseguenza del secondo principio della termodinamica. Per esempio, il sale mescolato con acqua si scioglie per dare una soluzione omogenea e la separazione dei componenti presenti nella miscela richiede l'impiego di energia. In questo caso la separazione può essere effettuata in uno dei modi seguenti:

- fornendo calore alla soluzione per far evaporare l'acqua, condensandola successivamente a più bassa temperatura;
- raffreddando la soluzione per separare l'acqua sotto forma di ghiaccio;
- sfruttando le proprietà perselettive di una membrana che viene attraversata dall'acqua in modo preferenziale rispetto al sale.

I processi di separazione sono cruciali negli impianti petroliferi. Il greggio infatti contiene un numero molto elevato di idrocarburi, che vanno dai gas leggeri alle frazioni pesanti, difficilmente distillabili anche sotto vuoto. In particolare le classi più importanti sono costituite dalle paraffine, dalle cicloparaffine (nafteni) e dai composti aromatici in varie proporzioni. Nelle raffinerie vengono separate le varie frazioni mediante distillazione, che successivamente sono ulteriormente trattate per fornire i diversi prodotti di specifico interesse. Solitamente il greggio subisce dapprima un lavaggio con acqua per rimuovere i sali e le eventuali particelle sospese, quindi viene vaporizzato in un forno che lo porta a una temperatura di circa 400 °C. I vapori di greggio sono inviati in una colonna di distillazione, o torre di raffinazione, dove viene realizzata la separazione delle diverse frazioni di idrocarburi: nel punto più basso della colonna condensano oli combustibili, lubrificanti, paraffine, cere e bitumi; tra 350 °C e 250 °C condensa il gasolio, utilizzato come combustibile per i motori diesel e per il riscaldamento domestico; tra 250 °C e 160 °C condensa il cherosene, un combustibile oleoso usato per impianti di riscaldamento e come propellente per aerei a reazione; tra 160 °C e 70 °C condensa la naphtha, usata come combustibile e come materia prima per pesticidi, fertilizzanti e materiali plastici. Le benzine, principalmente usate come carburante per automobili e aerei, condensano tra 70 °C e 20 °C. A 20 °C rimangono i prodotti gassosi quali il metano, l'etano, il propano e il butano. In particolare, butano e propano formano il carburante denominato GPL (Gas di Petrolio Liquefatto).

L'esempio precedente mostra come un processo di separazione consente di trasformare una miscela di sostanze in due o più prodotti di differente composizione. L'alimentazione di un processo separativo è costituita da una o più correnti, mentre dal dispositivo di separazione escono le correnti dei prodotti a diversa composizione. La separazione è provocata da un agente di separazione che può essere costituito da un'altra corrente di materia, o da un flusso di energia, o da entrambi. Spesso i processi di separazione danno luogo alla formazione di un'ulteriore fase, diversa rispetto a quella di alimentazione. Per esempio, alimentando una corrente liquida, i prodotti possono essere costituiti da due correnti formate da un liquido e da un vapore.

Tenendo conto di quanto precede, è possibile formulare una classificazione generale dei processi di separazione più utilizzati nell'industria. Essa è riportata in **tab. 1**, dove sono riassunte le loro caratteristiche essenziali.

È opportuno caratterizzare i processi di separazione mediante un fattore di separazione, definito come segue:

$$[1] \qquad \alpha_{ij}^{s}=\frac{x_{i1}/x_{j1}}{x_{i2}/x_{j2}}$$

dove x_i indica la frazione molare del componente i e x_j indica la frazione molare del componente j, mentre gli indici 1 e 2 indicano le due correnti dei prodotti della separazione. Pertanto α_{ij}^{s} rappresenta il rapporto tra le frazioni molari dei due componenti i e j nelle due correnti 1 e 2. Quindi se $\alpha_{ij}^{s}=1$ il processo non permette di ottenere alcuna separazione tra i componenti i e j. Se $\alpha_{ij}^{s}>1$, il componente i tende a concentrarsi nella corrente 1, mentre se $\alpha_{ij}^{s}<1$, tale comportamento si manifesta per il componente j. Convenzionalmente si scelgono i due componenti in modo tale che α_{ij}^{s} risulti sempre maggiore dell'unità.

tab. 1. Classificazione dei processi di separazione

Tipo di processo	Alimentazione	Agente di separazione	Prodotti	Principio di separazione
Evaporazione	Liquido	Calore	Liquido e vapore	Differenza in volatilità
Distillazione	Liquido	Calore	Liquido e vapore	Differenza in volatilità
Assorbimento	Gas	Liquido non volatile	Liquido e gas	Solubilità preferenziale
Estrazione	Liquido	Liquido immiscibile	Due liquidi	Differenti solubilità
Cristallizzazione	Liquido	Calore (riscaldamento o raffreddamento)	Liquido e solido	Differenza nella temperatura di cristallizzazione
Adsorbimento	Gas o liquido	Solido adsorbente	Fluido e solido	Differenza nelle caratteristiche di adsorbimento
Scambio ionico	Liquido	Resina solida	Liquido e solido	Equilibrio di adsorbimento
Estrazione solido-liquido	Solido	Liquido	Liquido e solido	Diffusione e osmosi
Essiccamento	Solido	Calore	Solido e vapore	Differenza in volatilità
Sedimentazione e centrifugazione	Slurry, dispersioni	Forza gravitazionale	Solido e liquido	Differenza in densità
Filtrazione	Sospensione	Filtro	Solido e liquido	Differenza in dimensioni
Processi a membrana	Gas o liquido	Membrana	Gas o liquido	Differenza in dimensioni o differenza in solubilità nella membrana
Flottazione	Sospensione	Agenti collettori	Solido e liquido	Tensione superficiale

6.2.2 Bilanci di materia e di energia delle apparecchiature di separazione

Un impianto continuo di separazione può essere considerato come un sistema termodinamico aperto agli scambi di materia e di energia. A un dispositivo di separazione è possibile associare flussi di materia che corrispondono alle correnti di alimentazione e ai prodotti di separazione, oltre che flussi di energia necessari affinché possa aver luogo la separazione. In condizioni normali gli apparati continui funzionano in regime stazionario, per cui i valori dei parametri intensivi del sistema (pressione, temperatura e concentrazioni dei diversi componenti) non dipendono dal tempo, ma sono diversi nei diversi punti del sistema stesso. I loro gradienti, infatti, determinano le velocità dei processi con cui avvengono i trasferimenti di materia e di energia nelle diverse regioni del sistema.

Bilanci di materia

A un dispositivo di separazione si deve applicare il principio di conservazione della materia, che in termini generali (condizioni non stazionarie) si può esprimere come segue:

$$\begin{bmatrix}\text{accumulo di materia}\\ \text{entro il sistema}\end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix}\text{trasporto verso l'interno attraverso}\\ \text{la superficie che delimita il sistema}\end{bmatrix} -$$

$$- \begin{bmatrix}\text{trasporto verso l'esterno attraverso}\\ \text{la superficie che delimita il sistema}\end{bmatrix} +$$

$$+ \left[\text{generazione all'interno del sistema}\right] -$$

$$- \left[\text{consumo all'interno del sistema}\right]$$

Il bilancio può essere applicato sull'intera apparecchiatura o su qualunque sua porzione scelta arbitrariamente. Nel seguito si assume che all'interno delle apparecchiature di separazione non avvengano reazioni chimiche e quindi vengono posti uguali a zero i termini di generazione e consumo di materia. Il bilancio assume quindi la forma semplificata: [accumulo]=[ingresso]−[uscita].

Per poterlo formulare in termini quantitativi, si indicano con m_i la massa del componente i contenuta nel sistema e con $F_i^{(e)}$ e $F_i^{(u)}$ le portate in massa dello stesso componente, rispettivamente entranti e uscenti nell'apparecchiatura in esame. Il bilancio materiale si può allora scrivere

$$\frac{dm_i}{dt} = \sum_e F_i^{(e)} - \sum_u F_i^{(u)} \qquad [2]$$

Le sommatorie al secondo membro si intendono eseguite su tutte le correnti entranti e uscenti. L'equazione precedente esprime il bilancio di materia sul componente i. Sommando le equazioni di bilancio relative ai diversi componenti si ottiene l'equazione di bilancio totale di materia:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_e F^{(e)} - \sum_u F^{(u)} \qquad [3]$$

In regime stazionario m_i e m non variano con il tempo, e quindi la [2] e la [3] diventano:

$$[4]\quad \sum_e F_i^{(e)} = \sum_u F_i^{(u)} \qquad \sum_e F^{(e)} = \sum_u F^{(u)}$$

In modo del tutto analogo si possono scrivere le equazioni di bilancio molare riferite alle specie i e alle moli totali. Se si indica con n_i il numero di moli del componente i contenute nel sistema e con $\tilde{F}_i$ la portata molare del componente si ottiene:

$$[5]\quad \frac{dn_i}{dt} = \sum_e \tilde{F}_i^{(e)} - \sum_u \tilde{F}_i^{(u)} \qquad \frac{dn}{dt} = \sum_e \tilde{F}^{(e)} - \sum_u \tilde{F}^{(u)}$$

che in regime stazionario diventa:

$$[6]\quad \sum_e \tilde{F}_i^{(e)} = \sum_u \tilde{F}_i^{(u)} \qquad \sum_e \tilde{F}^{(e)} = \sum_u \tilde{F}^{(u)}$$

Bilanci di energia

Una caratteristica delle apparecchiature chimiche è la presenza di movimenti di correnti fluide nelle quali possono avere luogo trasformazioni. Per poter scrivere le equazioni di bilancio di energia per le apparecchiature di separazione è quindi necessario combinare meccanica dei fluidi e termodinamica. Si consideri, per esempio, un sistema in cui un fluido scorre con continuità in un condotto fra due sezioni 1 e 2, la cui quota rispetto a un piano di riferimento è diversa. Una pompa fornisce un lavoro W e uno scambiatore di calore fornisce (o sottrae) una quantità di calore Q. Riferendosi alla massa unitaria, l'energia entrante o uscente dalle due sezioni considerate è data dalla somma dei termini seguenti: energia interna riferita all'unità di massa $\tilde{U}$; energia potenziale relativa al piano di riferimento (riferita all'unità di massa essa è espressa come $\tilde{\Phi}=gz$, dove g è l'accelerazione di gravità e z è la quota della sezione valutata lungo un asse verticale); energia cinetica, che riferita all'unità di massa è $\tilde{K}=(1/2)\bar{u}^2$, dove $\bar{u}$ è la velocità media in corrispondenza della sezione considerata.

La variazione di energia subita dalla massa dm nel passaggio dalla sezione 1 alla sezione 2 è data da:

$$[7]\quad \left[\left(\tilde{U}_2 - \tilde{U}_1\right) + g\left(z_2 - z_1\right) + \frac{1}{2}\left(\bar{u}_2^2 - \bar{u}_1^2\right)\right] dm = \left(\Delta\tilde{U} + \Delta\tilde{\Phi} + \Delta\tilde{K}\right) dm$$

ove l'operatore Δ indica la differenza fra i valori corrispondenti alle due sezioni.

In base al principio di conservazione dell'energia, tale differenza, in condizioni stazionarie, dovrà uguagliare la somma dell'energia che il sistema riceve dall'ambiente e quindi:

$$[8]\quad \left(\Delta\tilde{U} + \Delta\tilde{\Phi} + \Delta\tilde{K}\right) dm = \delta Q + \delta W = \delta Q + \left(P_1\tilde{V}_1 - P_2\tilde{V}_2\right) dm + \delta W_s$$

Nel terzo membro della [8], δW è scisso nella somma di due termini. P_1 e P_2 rappresentano le pressioni presenti in corrispondenza delle sezioni considerate, mentre $\tilde{V}_1$ e $\tilde{V}_2$ sono i volumi per massa unitaria. $(P_1\tilde{V}_1 - P_2\tilde{V}_2)dm$ rappresenta quindi il lavoro associato alla variazione di pressione che il fluido subisce passando dalla sezione 1 alla sezione 2; δW_s è invece il lavoro eseguito sul sistema mediante un dispositivo meccanico, oppure sottratto mediante una turbina. La [8] si può quindi scrivere nella forma:

$$[9]\quad \left[\Delta\tilde{U} + \Delta\tilde{\Phi} + \Delta\tilde{K} + \Delta\left(P\tilde{V}\right)\right] dm = \delta W_s + \delta Q$$

Ricordando la definizione della funzione entalpia $H=U+PV$ e dividendo tutti i termini dell'equazione per dt si ottiene:

$$[10]\quad \left(\Delta\tilde{H} + \Delta\tilde{\Phi} + \Delta\tilde{K}\right)\dot{m} = \dot{W}_s + \dot{Q}$$

dove $\dot{m}$ è la portata in massa, mentre $\dot{W}_s$ e $\dot{Q}$ rappresentano rispettivamente le quantità di energia meccanica e termica fornite al sistema nell'unità di tempo. Dividendo quindi la [10] per $\dot{m}$ si ottiene:

$$[11]\quad \Delta\tilde{H} + \Delta\tilde{\Phi} + \Delta\tilde{K} = \tilde{W}_s + \tilde{Q}$$

dove $\tilde{W}_s$ e $\tilde{Q}$ sono rispettivamente il lavoro e il calore scambiato per massa unitaria di fluido fluente.

La [11] può essere estesa a sistemi con più correnti entranti e più correnti uscenti, e in questo caso si deve effettuare la differenza tra la somma dei valori delle grandezze relative a tutte le correnti uscenti e la somma dei valori delle grandezze relative a tutte le correnti entranti. Spesso nell'analisi delle apparecchiature chimiche i termini di energia potenziale e cinetica vengono trascurati e la [11] diventa semplicemente:

$$[12]\quad \Delta\tilde{H} = \tilde{W}_s + \tilde{Q}$$

Espresso in questa forma, il bilancio energetico viene chiamato bilancio entalpico o termico.

6.2.3 Distillazione

La distillazione è il più importante e diffuso metodo di separazione dei componenti presenti in una miscela liquida ed è basato sulla loro distribuzione tra la fase liquida e la fase vapore, quando la miscela viene portata all'ebollizione. La fattibilità e l'attrattiva economica di un processo di distillazione dipendono da molti fattori, tra i quali è importante menzionare le caratteristiche favorevoli dell'equilibrio liquido-vapore, la composizione dell'alimentazione, il numero dei componenti da separare, la purezza richiesta, la pressione assoluta necessaria per poter eseguire l'operazione, la stabilità al calore e la corrosività delle miscele.

Il primo di questi fattori si manifesta attraverso i valori della volatilità relativa dei componenti ed è quello predominante, perché influisce significativamente sull'energia e sulle dimensioni dell'apparecchiatura richiesta per ottenere il desiderato grado di purezza. Peraltro, la volatilità relativa di due componenti può essere modificata mediante l'aggiunta di un terzo componente (in questo caso si parla di distillazione estrattiva o azeotropica), oppure diminuendo la pressione assoluta.

Distillazione continua in uno stadio (flash)

Come primo esempio di processo di separazione sarà considerato un processo, detto normalmente *flash*, in cui una miscela liquida viene parzialmente vaporizzata in un unico stadio. Un suo tipico schema viene illustrato in **fig. 1**. L'alimentazione liquida viene riscaldata, per esempio attraversando uno scambiatore tubolare, per cui quando la pressione viene ridotta si forma adiabaticamente vapore a spese del contenuto termico del liquido. La miscela viene quindi inviata in un recipiente dove ha luogo la separazione tra le due fasi, liquido e vapore.

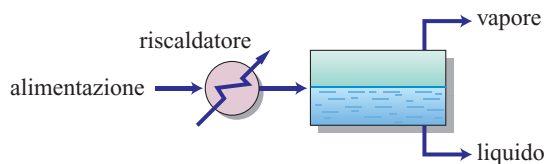



fig. 1. Schema di processo di distillazione continua a un solo stadio (flash).

In un modello ideale del processo si assume che le due fasi presenti nel separatore si trovino in condizioni di equilibrio termodinamico. In questo caso il flash rappresenta un esempio di separazione per distillazione che ha luogo in un unico stadio ideale ed è possibile definire un parametro di ripartizione K_i, valutabile mediante la termodinamica:

$$K_i = \frac{x_{i,1}}{x_{i,2}} \qquad [13]$$

dove $x_{i,1}$ e $x_{i,2}$ sono le frazioni molari del componente rispettivamente nelle fasi 1 e 2. Se, come nel caso presente, le due fasi sono un vapore e un liquido, il parametro K_i viene chiamato rapporto di vaporizzazione:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad [14]$$

dove y_i e x_i sono le frazioni molari del componente i rispettivamente nelle fasi vapore e liquido. Nel caso di miscele di idrocarburi i valori dei parametri K_i sono spesso riportati sotto forma di nomogrammi.

Il fattore di separazione definito nella [1] diventa:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} \qquad [15]$$

anche detto volatilità relativa del componente i rispetto al componente j, e dipende soltanto dalle caratteristiche termodinamiche della miscela da separare.

Tornando al problema del flash, l'equazione di bilancio materiale totale dell'apparecchiatura di fig. 1 si può scrivere:

$$F = L + V \qquad [16]$$

dove F è la portata molare (moli/tempo) dell'alimentazione, V è quella del vapore e L quella del liquido. Il bilancio materiale per il generico componente i è invece:

$$F z_i = V y_i + L x_i \qquad [17]$$

dove z_i rappresenta la frazione molare di i nell'alimentazione, y_i la frazione molare di i in fase vapore e x_i quella in fase liquida. Combinando la [16] e la [17] si ottiene:

$$V z_i + L z_i = V y_i + L x_i \qquad [18]$$

da cui:

$$\frac{L}{V} = \frac{z_i - y_i}{x_i - z_i} \qquad [19]$$

Sostituendo la [14] nella [17] si ottiene:

$$F z_i = x_i \left(V K_i + L \right) \qquad [20]$$

che risolta rispetto a x_i dà:

$$x_i = \frac{F}{V} \frac{z_i}{K_i + L/V} = \left(\frac{L}{V} + 1 \right) \frac{z_i}{K_i + L/V} \qquad [21]$$

Le y_i si possono invece ottenere combinando quest'ultima equazione con la [14]:

$$y_i = \frac{F}{V} \frac{K_i z_i}{K_i + L/V} \qquad [22]$$

Nel caso in cui le K_i dipendano solo da T e P, operando a pressione assegnata, è possibile calcolare il valore della temperatura presente nell'apparecchiatura, ricordando che la somma delle frazioni molari dei diversi componenti in entrambe le fasi deve essere uguale a 1:

$$\sum_i x_i = 1 \qquad \sum_i y_i = 1 \qquad [23]$$

Sostituendo la [21] nella prima delle [23] si ottiene:

$$\frac{F}{V} \sum_i \frac{z_i}{K_i(T) + L/V} = 1 \qquad [24]$$

La temperatura quindi deve avere un valore tale da soddisfare l'equazione precedente.

La quantità di calore necessaria per il processo in questione può essere infine calcolata mediante un bilancio energetico, espresso dalla [12], ponendo $\tilde{W}_s$ uguale a zero perché nel sistema non sono presenti organi meccanici. Si ha quindi:

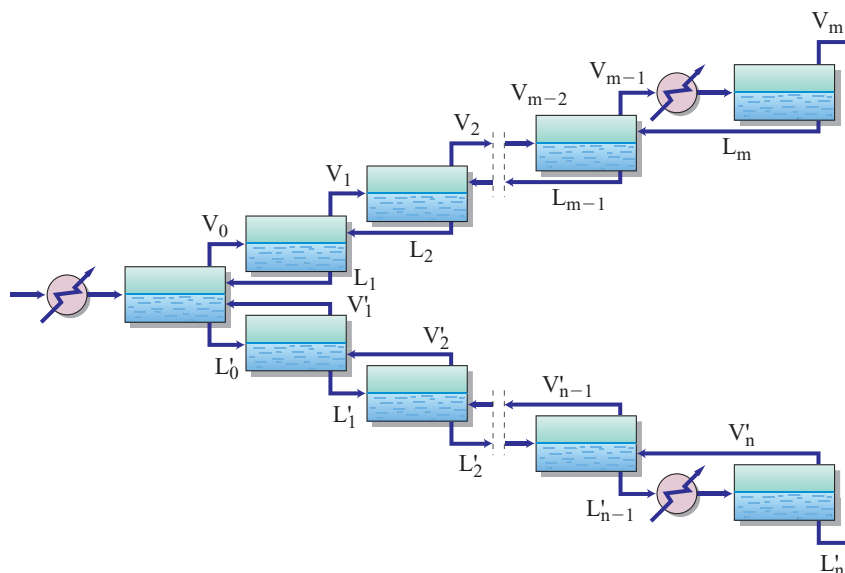
$$\tilde{Q} = V\tilde{H} + L\tilde{h} - F\tilde{h}_F \qquad [25]$$

dove $\tilde{H}$ è l'entalpia molare del vapore, $\tilde{h}$ l'entalpia molare del liquido, $\tilde{h}_F$ l'entalpia molare dell'alimentazione e $\tilde{Q}$ il calore da fornire nell'unità di tempo.

Distillazione continua a più stadi

Se si effettua la distillazione in un unico stadio, o flash, di una miscela di due componenti, si ottengono come prodotti due fasi: un liquido ricco del componente meno volatile e un vapore ricco di quello più volatile, ma con un grado di separazione in generale piuttosto basso. La purezza del prodotto più volatile può essere aumentata se si condensa parte del vapore prodotto, che viene successivamente vaporizzato realizzando un processo in due stadi. Se il procedimento viene ripetuto più volte, si può arrivare a ottenere un prodotto di testa (il più volatile) con un elevato grado di purezza. La stessa operazione può essere condotta sul liquido del primo processo di evaporazione, effettuando in stadi successivi diverse evaporazioni. Questo processo fornisce però quantità esigue di prodotto, poiché gli stadi successivi di evaporazione impoveriscono con continuità la corrente liquida che lascia il primo evaporatore. Analogamente, gli stadi successivi di condensazione impoveriscono con continuità la corrente di vapore che lascia il primo evaporatore. Questo inconveniente può essere evitato operando secondo lo schema indicato in **fig. 2** in cui, nella parte superiore all'alimentazione, il liquido prodotto in uno stadio generico m alimenta lo stadio che lo precede $(m-1)$, così come nella porzione inferiore all'alimentazione il vapore prodotto in un generico stadio n alimenta lo stadio $(n-1)$. Tale schema illustra l'insieme delle operazioni che hanno luogo in un processo di distillazione continua, che viene infatti attuata attraverso una serie di stadi successivi, ognuno dei quali può essere assimilato a un flash.

Nella pratica industriale l'operazione globale viene effettuata in una colonna di distillazione, costituita da una unità cilindrica verticale in cui sono presenti più stadi e strutturata secondo lo schema rappresentato nella **fig. 3**. In corrispondenza di ciascuno stadio ha luogo un contatto intimo tra il vapore

fig. 2. Processo di distillazione a più stadi con riciclo.

che sale da quello inferiore e il liquido presente su di esso. Anche in questo caso lo stadio verrà chiamato ideale se viene descritto da un modello in cui si assume che sussistano le condizioni di equilibrio termodinamico tra le due fasi in gioco.

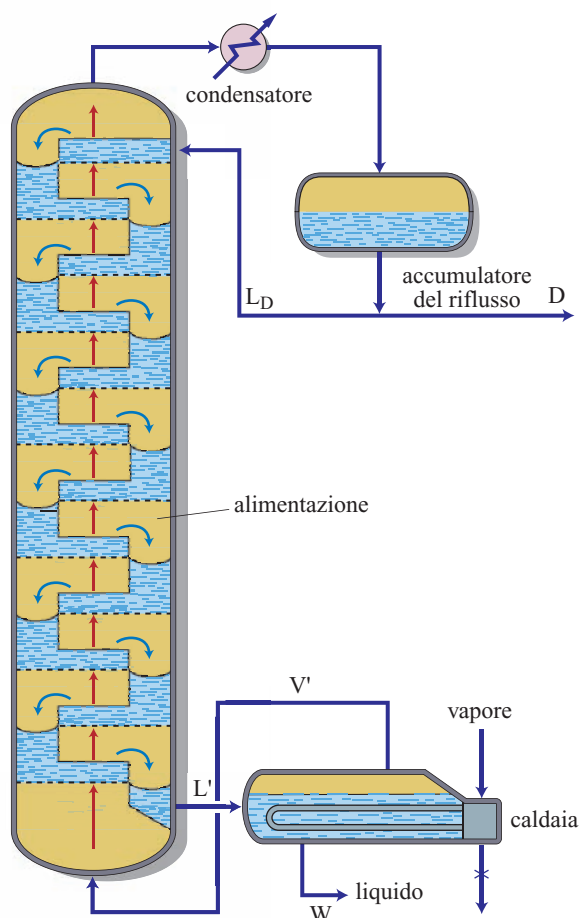



fig. 3. Schema di funzionamento di una colonna di distillazione continua.

Solitamente gli stadi si identificano con i cosiddetti *piatti di una colonna*, che hanno una configurazione geometrica tale per cui il liquido percorre trasversalmente il piatto e quindi discende attraverso un condotto in quello inferiore, dopo aver superato lo stramazzo di un troppo pieno. Il vapore che sale in controcorrente gorgoglia attraverso il liquido attraversando per esempio una serie di fori presenti sulla superficie del piatto stesso. Il contatto tra liquido e vapore che così si realizza permette lo scambio tra i componenti più volatili, che si accumulano nella fase vapore, e quelli meno volatili, che si accumulano nella fase liquida. Il processo può essere anche esemplificato assumendo che su ogni piatto abbiano luogo una condensazione adiabatica del vapore che proviene da quello inferiore e una parziale evaporazione del liquido in esso presente e che proviene da quello superiore.

L'alimentazione viene introdotta all'incirca a metà della colonna, e la parte di colonna che si trova al di sopra dell'alimentazione viene solitamente chiamata *sezione di rettifica*. Il vapore che esce dalla sommità della colonna viene condensato mediante uno scambiatore di calore a fascio tubiero percorso al suo interno da acqua. Una parte del liquido condensato costituisce il prodotto di testa, mentre un'altra parte, detta riflusso, viene rimandata in colonna, in modo da garantire la presenza di un flusso di liquido in controcorrente al vapore che sale lungo la colonna, richiesto perché abbia luogo lo scambio di materia precedentemente descritto. La porzione di colonna che si trova al di sotto dell'alimentazione viene invece chiamata *sezione di esaurimento*, e il liquido che scende dalla base della colonna viene parzialmente vaporizzato in una caldaia a fascio tubiero, mentre una parte viene prelevata come prodotto di coda.

Bilanci materiali

I bilanci materiali di una colonna di distillazione vengono opportunamente formulati considerando separatamente la sezione di rettifica e quella di esaurimento. Per la sezione di rettifica, si procede come schematizzato in fig. 3, dove D indica la portata molare del prodotto di testa e L_D la portata molare del componente condensato rinviato in colonna.

Indicando inoltre con m un generico piatto della sezione di rettifica, L_m è la portata molare del liquido che scende dal piatto m mentre V_m è la portata molare del vapore che sale dal

piatto m. Il bilancio materiale globale relativo alla parte di colonna sovrastante è espresso da:

$$[26] \quad V_{m+1}=L_m+D$$

Lo stesso bilancio per il componente i assume la forma:

$$[27] \quad V_{m+1}y_{m+1,i}=L_m x_{m,i}+Dx_{D,i}$$

dove $x_{D,i}$ è la frazione molare del componente i nella corrente di testa. Combinando le due ultime equazioni si ricava:

$$[28] \quad V_{m+1,i}y_{m+1,i}=L_m x_{m,i}+V_{m+1}x_{D,i}-L_m x_{D,i}$$

da cui:

$$[29] \quad \frac{L_m}{V_{m+1}}=\frac{x_{D,i}-y_{m+1,i}}{x_{D,i}-x_{m,i}}$$

Analogamente si procede per la sezione di esaurimento, isolando una porzione di colonna come schematizzato ancora in fig. 3, dove W indica la portata molare del prodotto di coda.

Se si indica con n un generico piatto della sezione di esaurimento, il bilancio materiale globale e quello relativo al componente i assumono la forma:

$$[30] \quad V_n+W=L_{n+1}$$

$$[31] \quad V_n y_{n,i}+Wx_{w,i}=L_{n+1}x_{n+1,i}$$

Eliminando W si ottiene:

$$[32] \quad \frac{L_{n+1}}{V_n}=\frac{x_{w,i}-y_{n,i}}{x_{w,i}-x_{n+1,i}}$$

Le sole equazioni [29] e [32] non sono però sufficienti a caratterizzare il comportamento globale della colonna, e devono essere associate a due ulteriori serie di equazioni. Le prime stabiliscono un legame tra le composizioni del vapore e del liquido in corrispondenza di un determinato stadio, le seconde esprimono una relazione fra la portata del liquido che scende da un determinato stadio e quella del vapore che sale da quello sottostante.

Ipotizzando che ogni stadio si comporti idealmente e utilizzando il rapporto di vaporizzazione, si ottiene:

$$[33] \quad \frac{y_i}{x_i}=K_i=\Phi(T,P)$$

La seconda serie di equazioni si formula invece eseguendo un bilancio entalpico in corrispondenza di ciascun piatto della colonna stessa. Se si considera un piatto generico m e si applica la [12], tenendo presente che Q e W sono entrambi nulli, si ottiene:

$$[34] \quad \tilde{h}_{m-1}L_{m-1}+\tilde{H}_{m+1}V_{m+1}=V_m\tilde{H}_m+\tilde{h}_m L_m$$

L'equazione precedente fornisce quindi una relazione tra le portate molari dei flussi di vapore e di liquido in corrispondenza del piatto m.

L'insieme delle relazioni menzionate può essere semplificato. Infatti poiché $\tilde{H}\gg\tilde{h}$, ne consegue che nella [34] è legittimo trascurare il flusso di calore associato alla corrente liquida rispetto a quello della corrente vapore, per cui:

$$[35] \quad \tilde{H}_{m+1}V_{m+1}\approx\tilde{H}_m V_m\approx\tilde{H}_{m-1}V_{m-1}\approx...$$

In questa approssimazione il flusso di calore associato con quello del vapore che sale lungo la colonna risulta praticamente costante. Un'ulteriore approssimazione consiste nel porre:

$$[36] \quad \tilde{H}_{m+1}\approx\tilde{H}_m\approx\tilde{H}_{m-1}\approx...$$

Essa risulta accettabile se i calori molari di evaporazione delle diverse sostanze sono confrontabili tra di loro. Infatti, in questo caso l'entalpia di una miscela di vapori risulta praticamente indipendente dalla sua composizione. Le ultime due equazioni risultano compatibili solo se:

$$[37] \quad V_{m+1}\approx V_m\approx V_{m-1}=V$$

Da un bilancio globale sui diversi piatti, se V è costante, risulta inoltre:

$$[38] \quad L_{m+1}\approx L_m\approx L_{m-1}=L$$

Si assume cioè che sia la portata del liquido sia quella del vapore siano costanti nelle due sezioni della colonna, un'ipotesi che viene anche detta 'del flusso molare costante'.

Le approssimazioni precedenti permettono di semplificare in modo significativo l'analisi del comportamento di una colonna di distillazione, che può essere condotta prescindendo dal bilancio entalpico su ciascun piatto. Anche le equazioni di bilancio materiale risultano così profondamente semplificate. La [29] si può infatti scrivere come segue:

$$[39] \quad \frac{L}{V}=\frac{x_{D,i}-y_{m+1,i}}{x_{D,i}-x_{m,i}}$$

Se si risolve la precedente rispetto a y_{m+1}, ricordando che $V=L+D$, si ottiene:

$$[40] \quad y_{m+1,i}=(L/V)x_{m,i}+(D/V)x_{D,i}$$

Indicando con R il rapporto di riflusso (L/D), la [40] diventa:

$$[41] \quad y_{m+1,i}=\frac{R}{R+1}x_{m,i}+\frac{x_{D,i}}{R+1}$$

nota come 'equazione di lavoro' della sezione di rettifica.
In maniera analoga si sviluppa l'analisi per la sezione di esaurimento; indicando con L' e V' le corrispondenti portate molari del liquido e del vapore, diverse da quelle nella sezione di rettifica, la [39] diventa:

$$[42] \quad \frac{L'}{V'}=\frac{x_{w,i}-y_{n,i}}{x_{w,i}-x_{n+1,i}}$$

che, risolta rispetto a $y_{n,i}$, ricordando che $W+V'=L$, dà:

$$[43] \quad y_{n,i}=\frac{L'}{L'-W}x_{n+1,i}-\frac{W}{L'-W}x_{w,i}$$

detta anche equazione di lavoro della sezione di esaurimento. I valori dei flussi che intervengono nell'ultima equazione possono essere determinati dal bilancio globale della colonna:

$$[44] \quad F=D+W$$

Inoltre, se l'alimentazione è costituita da una corrente liquida che si trova alla temperatura corrispondente a quella dello stadio su cui viene alimentata, si può scrivere:

$$[45] \quad L'=L+F=RD+F$$

Nell'ambito delle precedenti approssimazioni è possibile, fruendo delle due equazioni [41] e [43], insieme alle relazioni di equilibrio, calcolare il numero di stadi necessari affinché una colonna di distillazione possa dare una determinata prestazione. Una procedura di calcolo è la seguente:

- si fissa la composizione in caldaia $x_{w,i}$ e si determina la temperatura della caldaia imponendo la condizione:

$$[46] \quad \sum_i K_i(T)x_{w,i}=1$$

- si calcola la $y_{w,i}$ tramite la [33];
- si valutano le composizioni del liquido che cade dal piatto soprastante la caldaia, x_i, mediante la [43];
- si determina la temperatura della miscela presente sul piatto 1 risolvendo l'equazione

[47] $$\sum_i K_i(T)x_i = 1$$

- si calcola quindi la composizione del vapore che sale da tale piatto y_i e che è in equilibrio con quella del liquido presente sul piatto stesso, facendo nuovamente ricorso alla [33].

I passi ora descritti vengono poi applicati allo stadio successivo, e si procede iterativamente finché non si incontra una composizione del liquido simile a quella della miscela di alimentazione.

Un metodo di calcolo analogo può essere applicato alla sezione di rettifica, impiegando però l'equazione [40] per calcolare la composizione del liquido che scende da uno stadio tramite quella del vapore che sale da quello sottostante. Il calcolo procede finché la composizione del vapore che sale da un determinato stadio è confrontabile con quella del prodotto di testa della distillazione. Infatti se la condensazione è totale, la composizione del vapore che sale dallo stadio più in alto alla sommità della colonna è uguale a quella del prodotto distillato, cioè:

[48] $$y_{1,i} = x_{D,i}$$

Un bilancio entalpico globale permette infine di calcolare la quantità di calore necessaria per effettuare la distillazione. Risulta:

[49] $$\tilde{Q}_C = \tilde{Q}_D + \tilde{h}_D D + \tilde{h}_W W - \tilde{h}_F F = \\ = (\tilde{H}_D - \tilde{h}_D)(1+R) + \tilde{h}_D D + \tilde{h}_W W - \tilde{h}_F F$$

dove $\tilde{Q}_C$ e $\tilde{Q}_D$ indicano rispettivamente le quantità di calore fornite alla caldaia e sottratte al condensatore per unità di tempo.

Miscele con due componenti

I calcoli relativi alla distillazione di una miscela a due componenti possono essere ulteriormente semplificati rispetto alla procedura generale descritta in precedenza. È addirittura possibile fare ricorso a metodi grafici. Tutto ciò verrà descritto nell'analisi che segue, nella quale per semplicità si assumerà che l'alimentazione sia liquida e alla temperatura del piatto di alimentazione.

Si rappresentino le condizioni di equilibrio liquido-vapore su un diagramma *x-y*, sul quale le equazioni di lavoro delle due sezioni, [41] e [43], sono rappresentate da una retta (**fig. 4**). Quella relativa alla sezione di rettifica può essere tracciata tenendo presente che per $x_{m,i}=x_{D,i}$ si ha $y_{m+1,i}=x_{D,i}$ e per $x_{m,i}=0$ si ha

[50] $$y_{m+1,i} = \frac{x_{D,i}}{R+1}$$

Nel tracciare la retta della sezione di esaurimento, invece, bisogna tenere presente che per $x_{n+1,i}=x_{w,i}$ si ha $y_{n,i}=x_{w,i}$ e per $x_{n+1,i}=0$ si ha

[51] $$y_{n,i} = -\frac{W x_{w,i}}{L'-W}$$

Il numero di stadi della colonna può essere valutato tramite una costruzione grafica detta di McCabe e Thiele (1925), illustrata nella **fig. 5** per una colonna con sette stadi e un condensatore totale in testa. Partendo dalla sommità, vale l'eguaglianza $x_{D,i}=x_{8,i}$, mentre la composizione del liquido che scende si individua sulla curva di equilibrio. Mediante un segmento verticale, si individua sulla retta di lavoro il valore di y_7, ovvero la composizione del vapore che sale dal settimo stadio e così via nello stesso modo per tutti quelli successivi. Dopo il quarto, che è quello di alimentazione, la costruzione grafica verrà condotta impiegando la retta di lavoro della sezione di esaurimento. In questo modo, si potrà arrivare a una composizione confrontabile con quella del prodotto di coda.

fig. 4. Linee di equilibrio e di lavoro per una colonna di distillazione di un sistema binario.

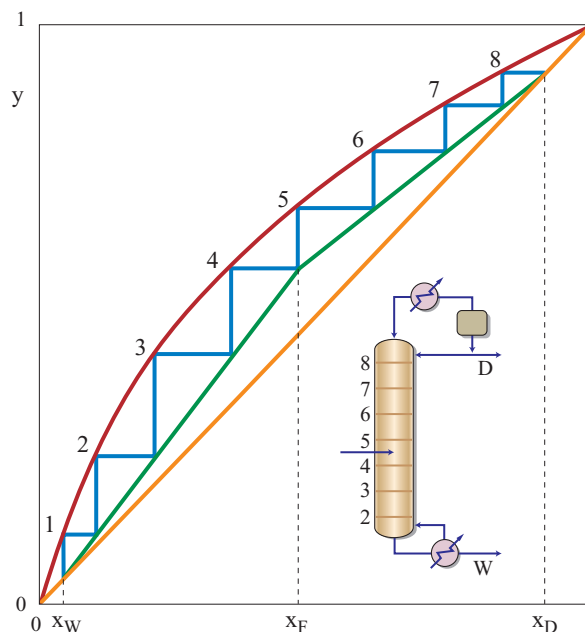



fig. 5. Calcolo grafico con il metodo di McCabe e Thiele del numero di stadi di una colonna di distillazione per un sistema a due componenti. Si noti che il primo piatto corrisponde alla caldaia.

Se tutto il vapore che sale dall'ultimo stadio dopo la completa condensazione viene rimandato in colonna, si dice che la distillazione avviene in condizioni di riflusso totale, o infinito, in cui tutto il vapore condensato viene rinviato nella colonna stessa. Il rapporto di riflusso $R=L/D$ è infinito, perché $D=0$, ed entrambe le linee di esercizio si identificano con la diagonale del diagramma. In questo caso, assegnato il numero di piatti della colonna, si realizza la massima differenza di concentrazione del composto in esame tra testa e coda.

Se il punto di intersezione tra le rette di lavoro si trova sulla linea di equilibrio, il numero di piatti necessari per la distillazione tende all'infinito, poiché in corrispondenza del punto di intersezione la composizione su ciascun piatto resta praticamente costante; il valore di riflusso corrispondente viene chiamato rapporto minimo di riflusso e si indica con R_m.

Metodi analitici per il calcolo del numero di stadi

La determinazione del numero di stadi di una colonna di distillazione a due componenti può talvolta essere condotta direttamente per via analitica. Questi metodi in generale portano a risultati meno accurati di quelli ottenuti per via grafica precedentemente illustrati, perché la loro applicazione dipende dalla possibilità di descrivere l'equilibrio liquido-vapore mediante una funzione analitica relativamente semplice. Per un sistema binario lo scopo può essere raggiunto impiegando la volatilità relativa:

$$\alpha_{12}=\frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \qquad [52]$$

che costituisce un caso particolare del rapporto di separazione, definito in [1], corrispondente a un sistema liquido-vapore all'equilibrio. Spesso, in particolari intervalli di temperatura alla volatilità relativa α_{12} si può attribuire un valore α mediamente costante. Per miscele ideali, la cui costante di equilibrio si esprime come:

$$K_i=\frac{p_i^0}{P} \qquad [53]$$

dove p_i^0 rappresenta la tensione di vapore del liquido, la [52] diventa:

$$\alpha_{12}=p_1^0/p_2^0 \qquad [54]$$

ed è quindi espressa dal rapporto tra le tensioni di vapore dei due componenti. Ricordando che $x_1+x_2=1$ e $y_1+y_2=1$, si ricava la seguente equazione che fornisce la relazione tra y e x, cioè l'andamento delle curve $y=f(x)$ all'equilibrio:

$$y_1=\frac{\alpha_{12}x_1}{x_1(\alpha_{12}-1)+1} \qquad [55]$$

Applicando questa equazione si possono ricavare le seguenti formule che esprimono il numero minimo di stadi della colonna, escludendo la caldaia, N_m (cioè a riflusso infinito) e R_m (cioè corrispondente a un numero infinito di stadi). La prima, detta formula di Fenske (1932), ha la forma:

$$N_m+1=\frac{\ln\dfrac{x_D(1-x_m)}{x_w(1-x_D)}}{\ln\alpha} \qquad [56]$$

La seconda, invece, detta formula di Underwood (1948), si scrive:

$$R_m=\frac{1}{\alpha-1}\left(\frac{x_D}{x_F}-\alpha\frac{1-x_D}{1-x_F}\right) \qquad [57]$$

Le frazioni molari riportate si riferiscono al componente più volatile.

Noti i valori di N_m e R_m, si può calcolare approssimativamente il numero di stadi della colonna che corrisponde a un valore generico del rapporto di riflusso tramite la correlazione, detta di Gilliland, costruita su basi empiriche mediante l'analisi di un certo numero di colonne di distillazione in funzione. I risultati ottenuti con questo metodo, detto *short cuts*, sono ragionevolmente accurati e costituiscono una buona base di partenza per calcoli più dettagliati.

Calcolo rigoroso di una colonna di distillazione a più componenti

Nel seguito sono illustrati i metodi di calcolo applicati per risolvere i problemi connessi alla simulazione del funzionamento di una colonna di distillazione continua, con un numero N di componenti e M stadi. Questa situazione si presenta frequentemente nella simulazione degli impianti dell'industria petrolchimica e petrolifera nella quale si devono trattare miscele con un numero elevato di componenti, mediante l'impiego di unità con decine, se non centinaia, di stadi. Tipiche, a questo proposito, sono le cosiddette colonne di superfrazionamento che devono separare composti con temperature di ebollizione molto simili tra loro, come si verifica per esempio nel caso degli xileni. Dal punto di vista matematico, le equazioni necessarie per affrontare questi problemi sono quelle che esprimono i bilanci materiali in ciascuno stadio ideale, unitamente alle relazioni termodinamiche che esprimono le condizioni di equilibrio liquido-vapore. Il problema viene solitamente affrontato simulando il comportamento di una colonna di cui siano assegnati il numero di stadi e le condizioni di esercizio. I risultati del calcolo devono fornire le temperature e la composizione in ciascun stadio, oltre che le portate e le composizioni delle correnti uscenti dalla colonna stessa. Pertanto, dal punto di vista matematico il problema si presenta ben definito ma piuttosto complesso, soprattutto quando i valori di N e M sono elevati. In realtà la disponibilità di grandi calcolatori ha reso possibile l'esecuzione di calcoli rigorosi i cui limiti, allo stato attuale, si devono essenzialmente attribuire all'accuratezza delle informazioni disponibili sulle proprietà chimico-fisiche delle sostanze e delle miscele in gioco.

Per conferire maggiore generalità al problema, è opportuno tenere presente che spesso si effettua l'immissione o il prelievo di miscele su alcuni piatti della colonna, poiché questo procedimento agevola la separazione di particolari tagli della miscela aventi la composizione desiderata. Pertanto per ciascuno stadio viene contemplata la possibilità che possa essere presente una alimentazione, o un prelievo, o uno scambio di calore. Oltre ai simboli già introdotti, nel seguito si indicano con F_n l'alimentazione sullo stadio n, con $z_{n,i}$ la composizione dell'i-esimo componente in F, con w_n il vapore prelevato dallo stadio n, con U_n il liquido prelevato dallo stadio n e con Q_n il calore scambiato sullo stadio n. Ovviamente i valori di queste grandezze saranno diversi da zero solo per pochi stadi, poiché solo su alcuni di essi può avere luogo lo scambio con l'esterno di materia e di calore.

La colonna presa in esame ha la configurazione indicata nella **fig. 6** ed è costituita da N stadi includenti un condensatore, parziale o totale (stadio 1), e una caldaia (stadio N). Tutti i valori delle grandezze precedentemente menzionate devono essere noti, unitamente alle condizioni di equilibrio liquido-vapore.

Ciò premesso, è possibile dimostrare che se si effettua il bilancio materiale di ciascun componente su ciascuno stadio,

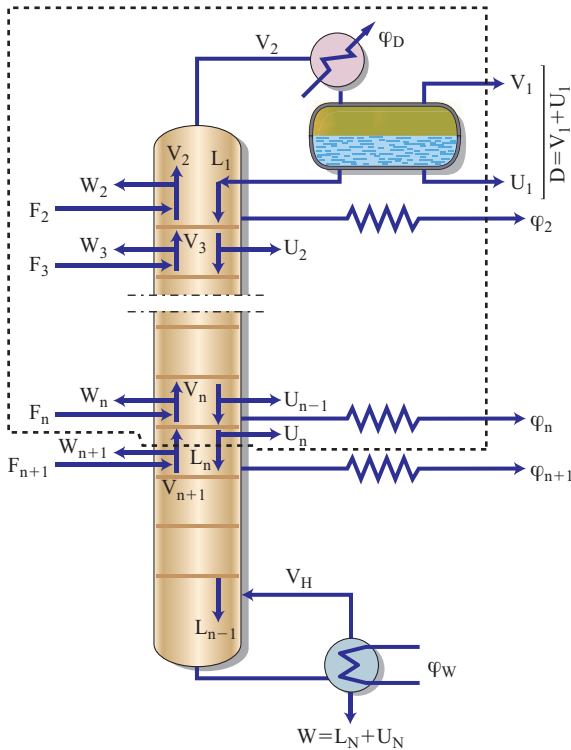



fig. 6. Schema di una colonna di rettifica a più componenti.

si ricava una serie di equazioni che sinteticamente si possono esprimere come segue:

- stadio 1:

[58] $$B_1 x_{1,i} + C_1 x_{1,i} = 0$$

- stadi $2 < n < N-1$:

[59] $$A_n x_{n-1,i} + B_n x_{n,i} + C_n x_{n+1,i} + F_n z_{n,i} = 0$$

- stadio N:

[60] $$A_N x_{N-1,i} + B_N x_{N,i} = 0$$

dove le espressioni specifiche dei parametri presenti nelle equazioni sono riportate nella **tab. 2**. Inoltre, se si pone $W_n = L_n + U_n$, si dimostra che i bilanci energetici condotti su ciascuno stadio assumono la forma:

[61] $$\left(\tilde{H}_{n+1} - \tilde{h}_n\right) V_{n+1} = \left(\tilde{H}_n - \tilde{h}_n\right)\left(V_n + W_n\right) + \left(\tilde{h}_n - \tilde{h}_{n-1}\right) L_{n-1} + F_n\left(\tilde{h}_n - \tilde{H}_{F,n}\right) + Q_n$$

Le precedenti costituiscono un sistema di equazioni algebriche, $(N-1)M$ esprimenti i bilanci materiali su ciascuno stadio e M esprimenti i bilanci energetici. A esse si debbono aggiungere le seguenti $2N$ equazioni:

[62] $$\sum_i K_{n,i} x_{n,i} = \sum_i y_i = 1$$

[63] $$\sum_i \frac{y_i}{K_{n,i}} = \sum_i x_i = 1$$

dove la [62] consente di valutare la temperatura di ebollizione del liquido e la [63] la temperatura di condensazione del vapore.

Pertanto, globalmente si tratta di $NM+2N$ equazioni con un corrispondente numero di incognite, precisamente NM esprimenti le composizioni del liquido presente su ciascuno stadio e $2N$ esprimenti le temperatura del liquido e del vapore su ciascuno stadio.

La dipendenza delle K (T, p, x_i, y_i) dalle diverse variabili coinvolte nel processo conferisce un carattere non lineare alle equazioni precedenti. Pertanto la soluzione del sistema può essere ottenuta solo per via numerica, fruendo di procedimenti di calcolo iterativi. Esistono diversi approcci per affrontare questo problema, che si riconducono ai metodi numerici di soluzione dei sistemi di equazioni algebriche non lineari con le caratteristiche tridiagonali come quello in esame. Si possono, per esempio, impiegare processi iterativi mediante i quali si modificano, in passi di calcolo successivi, valori ipotizzati delle temperature, delle composizioni e dei flussi del liquido e del vapore. Alternativamente si può impiegare la tecnica di Newton-Raphson per linearizzare le equazioni in ogni stadio del calcolo. In entrambi i casi si fruisce di formule ricorrenti che possono essere impiegate per la soluzione di sistemi di equazioni lineari.

Metodi globali approssimati per sistemi a più componenti

Anche per sistemi a più componenti esistono metodi approssimati per la determinazione del numero di stadi, basati sempre sull'assunzione che le volatilità relative dei vari componenti possano essere ritenute costanti. Solitamente questi metodi si basano sull'individuazione di due componenti chiave nell'alimentazione. Il componente chiave leggero è il più volatile dei componenti di coda, mentre il componente chiave pesante è il meno volatile tra quelli di testa. L'equazione di Fenske [56] può quindi essere applicata facendo riferimento ai componenti chiave, ricavando così il numero minimo di stadi N_m:

[64] $$N_m + 1 = \frac{\ln\left[\left(\frac{x_L}{x_P}\right)_D \left(\frac{x_P}{x_D}\right)_W\right]}{\ln \alpha_{LF}}$$

dove x_L e x_P indicano rispettivamente le frazioni molari dei componenti chiave leggero e pesante, mentre gli indici D e W indicano i prodotti di testa e di coda.

Un calcolo approssimato del rapporto di riflusso può essere eseguito applicando le seguenti equazioni di Underwood:

tab. 2. Espressioni dei parametri delle equazioni [58-60]

$B_1 = -\left(V_1 K_{1,i} + U_1 + L_1\right)$
$A_n = L_{n-1} = V_n + \sum_{k=2}^{n-1}\left(F_k - W_k - U_k\right) - D$
$B_n = -\left[\left(V_n + W_n\right) K_{n,i} + V_{n,i} + \sum_{k=2}^{n}\left(F_k - W_k - U_k\right) - D + U_n\right]$
$D = V_1 + U_1$
$C_n = V_{n+1} K_{n+1,i}$ (K_{n+1} è la costante di equilibrio sul piatto i)
$A_N = V_N + W$
$B_N = -\left(V_N K_{N,i} + W\right)$
$W = L_N + U_N$
$W_N = 0$

[65]
$$\sum_i \frac{\alpha_i x_{F,i}}{\alpha_i - \vartheta} = 0$$
$$\sum_i \frac{\alpha_i x_{D,i}}{\alpha_i - \vartheta} = 1 + R_m$$

dove α_i rappresenta la volatilità relativa del componente i rispetto a uno generico assunto come riferimento. Sviluppando la prima relazione si ottiene un'equazione di grado n (pari al numero di componenti) in funzione della variabile ϑ. Tra le soluzioni dell'equazione bisogna scegliere quella compresa tra le volatilità relative dei componenti chiave. Sostituendo il valore così ottenuto nella seconda delle [65], si ricava il valore di R_m. Dai valori di N_m e R_m ottenuti in questo modo si risale poi al numero di piatti corrispondenti a un dato riflusso mediante la correlazione di Gilliland.

Trasferimento di materia negli stadi di un'apparecchiatura vapore (gas)-liquido

La trattazione fin qui esposta dei processi di distillazione è basata sull'impiego di opportuni stadi nei quali sono presenti le due fasi liquido e vapore in intimo contatto, in modo tale da agevolare i mutui processi di trasporto di materia. In particolare, gli stadi possono essere realizzati con i menzionati piatti forati, anche se si è rivelato estremamente efficiente l'impiego di particolari riempimenti detti 'strutturati' (v. oltre). Prescindendo per ora da questo aspetto, risulta utile sviluppare l'analisi delle colonne di distillazione, assumendo in prima istanza che ciascuno stadio si comporti idealmente, poiché le correnti di vapore e di liquido che si separano da esso si trovano in condizioni di equilibrio termodinamico. In pratica ovviamente ciò non si verifica, poiché la composizione del vapore che lascia lo stadio è meno ricca dei componenti volatili di quanto previsto dalle condizioni di equilibrio, soprattutto poiché il tempo di contatto tra le due fasi non è in generale sufficiente per raggiungere l'equilibrio. In sostanza, per poter valutare la corretta composizione delle due fasi in gioco, è necessario estendere l'analisi sino a ora condotta, tenendo esplicitamente conto dell'influenza della velocità con la quale hanno luogo i processi di trasferimento di materia fra le fasi liquido e vapore presenti nello stadio stesso. Ovviamente essa dipenderà sia dalle caratteristiche geometriche del piatto o del riempimento, sia da quelle fluidodinamiche che si instaurano su di esso.

Per esprimere la velocità con cui hanno luogo i processi di trasferimento di materia tra due fasi a contatto (vapore-liquido nel caso della distillazione e gas-liquido nel caso dell'assorbimento; v. par. 6.2.4), si può fare ricorso alla teoria del doppio film, in base alla quale si assume che nell'ambito di ogni fase la velocità di trasferimento di ciascun componente sia proporzionale alla differenza fra la sua pressione parziale o concentrazione nel cuore della fase in esame e il suo valore alla superficie interfasica (identificata con il pedice i), ovvero:

[66] $$N_1 = k_g \left(p_1 - p_{1i}\right) \quad \text{(per la fase gas o vapore)}$$

[67] $$N_1 = k_c \left(C_{1i} - C_1\right) \quad \text{(per la fase liquido)}$$

dove N_1 rappresenta le moli della specie 1 che vengono trasferite per unità di tempo e per unità di superficie di contatto, k_g e k_c sono opportuni coefficienti, detti di trasporto di materia, i cui valori dipendono prevalentemente dalle menzionate caratteristiche fluidodinamiche che si instaurano su un piatto, mentre le concentrazioni C_1 e C_{1i} sono generalmente espresse in moli della specie 1 per unità di volume.

Se si suppone che alla superficie interfasica sussistano condizioni di equilibrio, si può porre:

[68] $$p_{1i} = f\left(C_{1i}\right) = H_i C_{1i}$$

essendo H_i un opportuno parametro mediante il quale risulta possibile esprimere l'equilibrio fra le due fasi attraverso una relazione lineare.

In condizioni stazionarie le velocità di trasporto di materia in entrambe le fasi devono essere uguali

[69] $$k_g \left(p_1 - p_{1i}\right) = k_c \left(C_{1i} - C_1\right) = -k_c \left(C_1 - C_{1i}\right)$$

da cui:

[70] $$\frac{p_1 - p_{1i}}{C_1 - C_{1i}} = -\frac{k_c}{k_g}$$

Noti quindi k_c e k_g, è possibile ricavare p_{1i} e C_{1i} risolvendo le due equazioni [68] e [70].

Tuttavia è in generale più conveniente esprimere la velocità del processo di trasferimento di massa, utilizzando grandezze operativamente misurabili come concentrazioni o pressioni parziali presenti nel cuore delle due fasi. Risulta quindi opportuno introdurre due nuovi coefficienti globali di trasferimento di materia definiti come:

[71]
$$N_1 = K_g \left(p_1 - p_1^*\right)$$
$$N_1 = K_c \left(C_1^* - C_1\right)$$

dove p_1^* rappresenta la pressione parziale che si avrebbe nel gas se fosse in equilibrio con C_1, mentre C_1^* è la concentrazione che si avrebbe nel liquido se fosse in equilibrio con p_1. Ovviamente valgono le relazioni:

[72]
$$p_1 = f\left(C_1^*\right)$$
$$p_1^* = f\left(C_1\right)$$

Si ricava allora che:

[73] $$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{m_i}{k_c}$$

e

[74] $$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{m_i k_g} + \frac{1}{k_c}$$

L'applicazione delle equazioni precedenti presume, come è stato anticipato, che siano note le caratteristiche geometriche e fluidodinamiche dei piatti impiegati nel processo, che ovviamente risultano necessarie per poter valutare i coefficienti di trasporto di materia delle due fasi individuali. Il problema è comunque di notevole complessità e viene affrontato fruendo di opportuni modelli di flusso. Per esempio, in un'impostazione semplificata si assume che entrambe le fasi, liquido e vapore, siano perfettamente rimescolate, per cui le concentrazioni dei diversi componenti risultano uniformi sull'intero piatto.

Prescindendo da analisi più dettagliate che permettono di descrivere con ragionevole accuratezza le deviazioni dall'idealità che si instaura sui piatti di una colonna di distillazione, è importante ricordare che lo scostamento rispetto alle condizioni di equilibrio viene solitamente espresso tramite un parametro globale, chiamato efficienza del piatto, o di Murphree (1925), definita dalla seguente relazione:

[75] $$E_{MV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

dove y_n^* indica la composizione in equilibrio con la composizione x_n del liquido che lascia il piatto e y_n è la composizione del vapore che lascia il piatto.

6.2.4 Assorbimento di gas in liquidi

L'assorbimento è l'operazione nel corso della quale una miscela gassosa viene portata a contatto con un liquido, con l'intento di separarne uno dei suoi componenti sciogliendolo nel liquido stesso. Esistono diversi esempi industriali nei quali si attua questa operazione; di particolare interesse è la rimozione del biossido di carbonio dal gas di sintesi e dai prodotti di combustione, attraverso il lavaggio con acqua sotto pressione, con soluzioni di etanolammine o con altri agenti specifici. Un ulteriore esempio riguarda il lavaggio del gas di un forno a coke che viene prima trattato con acqua per rimuovere l'ammoniaca, e poi con un olio minerale per togliere i vapori di benzene e toluene. L'obiettivo dell'assorbimento può essere quindi la purificazione dei gas, ma anche il recupero di prodotti o la produzione di adeguate miscele di gas.

La scelta del liquido più opportuno per effettuare un'operazione di assorbimento è generalmente guidata dai criteri di seguito elencati.

Solubilità dei gas. Dovrebbe essere elevata, in modo da aumentare la velocità del processo e diminuire le quantità di solvente richieste. Si può ottenere una buona solubilità usando solventi la cui natura chimica sia simile a quella del soluto che deve essere rimosso. Se tra solvente e soluto avviene una reazione chimica si ottiene una solubilità molto elevata, ma affinché il solvente possa essere recuperato la reazione deve essere reversibile.

Volatilità. Il solvente dovrebbe avere una tensione di vapore bassa, dal momento che il gas uscente da un assorbimento è normalmente saturo di solvente, per cui si rischia di perderne quantità consistenti. Talvolta si usa anche un secondo liquido meno volatile per recuperare la porzione evaporata del primo.

Bassa corrosività. I materiali richiesti per la costruzione dell'impianto non devono necessariamente essere molto resistenti alla corrosione, al fine di abbassare il costo totale.

Costo del solvente. Deve essere basso, in modo che eventuali perdite non risultino onerose.

Viscosità del liquido solvente. Deve essere bassa per aumentare le velocità di assorbimento, minimizzare le perdite di carico e migliorare le proprietà di scambio termico.

Altre caratteristiche. Il solvente dovrebbe essere atossico, chimicamente stabile e avere una bassa temperatura di congelamento.

Solitamente l'operazione di assorbimento viene condotta in colonne verticali in cui sono presenti due flussi in controcorrente, uno del gas dal basso verso l'alto e l'altro del liquido nella direzione opposta. Il contatto tra le due fasi viene realizzato mediante stadi o più comunemente in modo continuo lungo tutta la colonna, utilizzando corpi di riempimento come illustrato in **fig. 7**. Le condizioni di lavoro, o esercizio, di una colonna di assorbimento sono derivate dal suo bilancio materiale. Si può supporre che la miscela di alimentazione sia costituita da un componente solubile e uno insolubile in un liquido solvente, di cui si può trascurare l'evaporazione. In questo caso i flussi molari del gas insolubile e del solvente vengono ritenuti costanti lungo tutta la colonna.

Indicando con Y la concentrazione nel gas del componente solubile, espressa in moli di gas/mole di gas insolubile, e

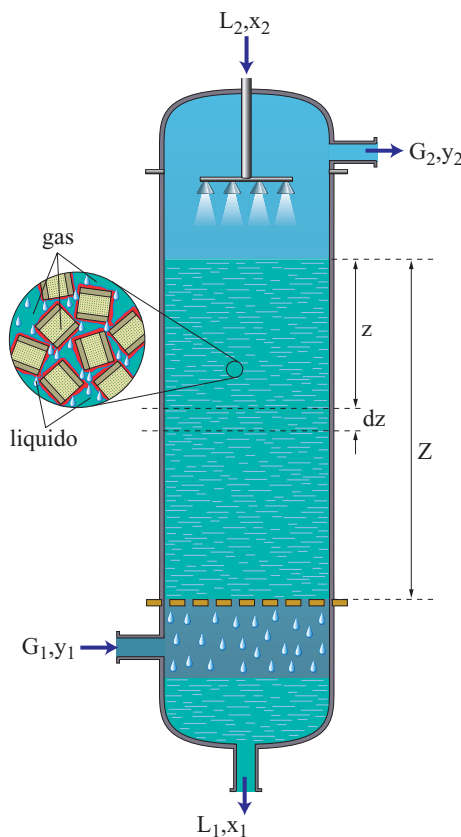



fig. 7. Schema di una colonna di assorbimento gas-liquido. Nel particolare è mostrata una parte del riempimento formata da anelli Raschig, bagnati dal liquido e percorsi in controcorrente dal gas.

con X la concentrazione nel liquido del componente solubile espressa in moli/mole di solvente, ovviamente si ha $X=x/(1-x)$ e $Y=y/(1-y)$, dove x e y sono rispettivamente le frazioni molari del componente solubile nel gas e nel liquido. Indicando poi con G_s la portata molare del gas insolubile per sezione unitaria di colonna e con L_s la portata molare del solvente puro per la sezione unitaria di colonna, il bilancio materiale dell'intera colonna riferito al componente solubile ha la forma seguente:

$$G_s(Y_1-Y_2)=L_s(X_1-X_2) \quad [76]$$

mentre tra un estremo della colonna, per esempio la base, e una sezione generica il bilancio materiale è dato da:

$$G_s(Y_1-Y)=L_s(X_1-X) \quad [77]$$

ovvero da:

$$G_s\left(\frac{y_1}{1-y_1}-\frac{y}{1-y}\right)=L_s\left(\frac{x_1}{1-x_1}-\frac{x}{1-x}\right) \quad [78]$$

Quest'ultima relazione esprime il legame che intercorre tra la frazione molare del componente solubile nella miscela gassosa e la corrispondente frazione molare nella fase liquida. Riportando su un diagramma l'andamento di y in funzione di x, si ottiene una curva, detta *linea di lavoro* o *di esercizio*, che deve essere situata al di sopra della *linea di equilibrio*, poiché solo a tale condizione la concentrazione del componente solubile nella fase gassosa è superiore a quella che corrisponderebbe alle condizioni di equilibrio, determinando quindi un

passaggio di tale componente dalla fase gassosa a quella liquida. Si ricorda che la linea di equilibrio esprime, nelle condizioni di temperatura e pressione a cui opera la colonna, la relazione che intercorre tra y e x in condizioni di equilibrio termodinamico; quando si ha a che fare con gas diluiti la relazione di equilibrio può essere espressa fruendo della legge di Henry, in base alla quale, a temperatura costante, la pressione parziale di un componente nella fase gassosa viene assunta proporzionale alla sua concentrazione molare attraverso la costante di equilibrio H.

Se l'operazione di assorbimento viene condotta in una colonna a più stadi, il loro numero viene valutato attraverso una costruzione grafica simile a quella di McCabe e Thiele descritta per il calcolo degli stadi di una colonna di distillazione. In una colonna a riempimento la velocità con cui ha luogo il processo di assorbimento si calcola per esempio mediante la prima delle equazioni [71], in cui la forza motrice del processo è data dalla differenza tra la pressione parziale del componente solubile effettivamente presente nella fase gassosa e la pressione parziale che esso avrebbe se fosse in equilibrio con la fase liquida.

Si consideri ora un elemento di colonna di altezza dz e area A (v. ancora fig. 7). Indicando con a la superficie di contatto liquido/gas per volume unitario di colonna, le moli di gas trasferite nell'unità di tempo dalla fase gassosa alla fase liquida nell'elemento di volume considerato sono date, ricordando la [71], dalla relazione:

[79] $$NaAdz=PK_g\left(y-y^*\right)aAdz$$

Eguagliando il secondo membro di questa espressione con quella del bilancio materiale effettuato sull'elemento di volume in questione, si ottiene:

[80] $$AG_s\mathrm{d}\left(\frac{y}{1-y}\right)=AG_s\frac{dy}{\left(1-y\right)^2}=PK_g\left(y-y^*\right)aAdz$$

Isolando dz e integrando l'espressione così ottenuta tra le due estremità della colonna, si ricava l'altezza totale Z della colonna necessaria per realizzare la separazione:

[81] $$Z=\frac{G_s}{PK_ga}\int_{y_1}^{y_2}\frac{dy}{\left(1-y\right)^2\left(y-y^*\right)}$$

Se la concentrazione del componente solubile nella fase gassosa è piccola, è legittimo assumere che $(1-y)^2\approx 1$ e $G_s\approx G$, per cui l'equazione precedente diventa:

[82] $$Z=\frac{G}{PK_ga}\int_{y_2}^{y_1}\frac{dy}{y-y^*}$$

Solitamente l'integrale al secondo membro della precedente equazione viene chiamato numero di unità di trasferimento, e viene indicato con N_{OG}. Si noti infatti che se $y-y^*$ è mediamente piccolo, N_{OG} risulta elevato, mentre, al contrario, se tale differenza è elevata N_{OG} è un numero piccolo. In altri termini, N_{OG} esprime la difficoltà che si incontra nel realizzare l'operazione. La [81] si può quindi scrivere in questo modo:

[83] $$Z=\frac{G}{K_gaP}N_{OG}=H_{OG}N_{OG}$$

dove l'espressione $H_{OG}=G/K_gaP$, che ha le dimensioni di una lunghezza, viene detta altezza di una unità di trasferimento, HTU (Height of a Transfer Unit). Se si riscrive l'equazione [73] ponendo H_i uguale alla costante di Henry e moltiplicando i vari termini per G/aP, si ottiene:

[84] $$\frac{G}{K_gaP}=\frac{G}{k_gaP}+\frac{H_iG}{k_caP}=\frac{G}{k_gaP}+\frac{mG}{L}\frac{L}{k_caC}$$

In quest'ultima espressione si è tenuto conto del fatto che la costante di Henry si può scrivere nella forma $H=mP/C$, dove m rappresenta la costante di equilibrio nel caso in cui si adottino le frazioni molari per esprimere le concentrazioni del componente solubile; C è espresso in moli totali per unità di volume. Si può allora decomporre l'unità di trasferimento in due contributi, ciascuno relativo alle fasi presenti nel sistema, tramite la relazione:

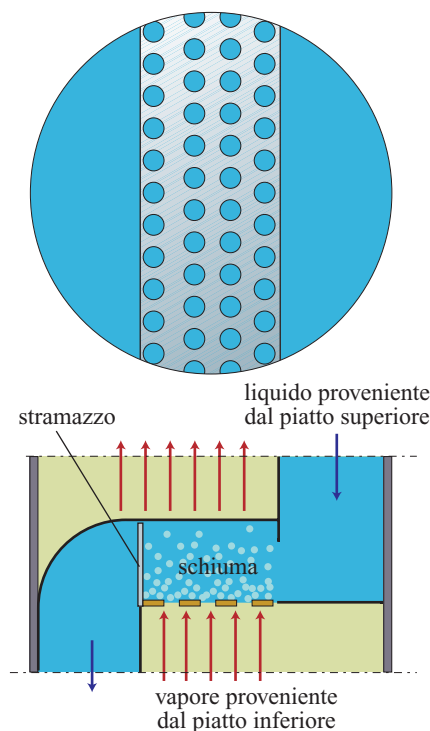
[85] $$H_{OG}=H_G+\frac{mG}{L}H_L$$

essendo $H_G=G/k_gaP$ e $H_L=L/k_caC$.

Apparecchiature di contatto gas-liquido

In entrambe le operazioni di distillazione e assorbimento si utilizzano particolari dispositivi, quali i piatti o i corpi di riempimento, per realizzare il contatto necessario al trasferimento di materia, calore e quantità di moto tra le varie fasi coinvolte. Come già menzionato, l'esempio tipico di piatto è quello forato nel quale il liquido si sposta trasversalmente e quindi scende nel piatto inferiore attraverso un condotto, dopo aver superato lo stramazzo di un troppo pieno (**fig. 8**), mentre il vapore che sale in controcorrente viene fatto gorgogliare nel liquido. Il contatto che si realizza su ciascun piatto tra liquido e vapore permette lo scambio tra i componenti più volatili che si accumulano nella fase vapore e i meno volatili che si accumulano nella fase liquida. Il flusso del vapore attraverso una serie di fori esistenti sulla superficie del piatto ne garantisce un efficace gorgogliamento. Per impedire che il liquido discenda dai fori è necessario che la velocità del vapore sia superiore a un certo valore limite.

La dispersione del vapore nel liquido su un piatto si può anche realizzare mediante opportuni dispositivi come le cam-

fig. 8. Schema di funzionamento di un piatto forato.

panelle (a bolle oppure a valvola). Ovviamente il buon funzionamento del piatto richiede che la velocità del vapore, o del gas, sia opportunamente calibrata in modo da limitare il trascinamento di gocce del liquido e di garantire nel contempo la sua stabilità.

Negli impianti con corpi a riempimento, invece, il contatto gas-liquido è realizzato riempiendo la colonna con opportuni materiali, come quelli illustrati in **fig. 9**. Le loro dimensioni medie sono di 12-50 mm. Nella parte superiore della colonna viene alimentato il liquido mediante opportuni distributori che ne garantiscono una buona dispersione. Alla base della colonna si alimenta il gas che fluisce in controcorrente al liquido. Dal punto di vista fluidodinamico le colonne a riempimento devono soddisfare particolari vincoli, perché non abbia luogo un loro totale riempimento di liquido (allagamento o *flooding*). Nel contempo si deve tenere presente che entrambe le portate del gas e del liquido influiscono in modo significativo sui valori dei coefficienti di trasferimento di materia tra le fasi. Questo aspetto è stato l'oggetto di estese indagini sia sperimentali sia teoriche, grazie alle quali sono state formulate opportune correlazioni che permettono di valutare i valori degli stessi coefficienti di trasferimento di materia.

In questi ultimi anni stanno trovando ampia diffusione i sistemi con riempimenti strutturati, spesso impiegati anche per il revamping di colonne già esistenti. Solitamente sono costituiti da fogli corrugati di metallo, oppure di materiale plastico o ceramico. I fogli adiacenti sono perpendicolari tra loro in modo da formare una struttura a nido d'ape molto aperta, che dia luogo a canali di flusso inclinati con aree superficiali elevate, grazie alle quali si realizza un intimo contatto tra le due fasi coinvolte, attraverso diverse possibili configurazioni. Questo tipo di soluzione presenta svariati vantaggi, in particolare si hanno piccole cadute di pressione e un efficace contatto fra le fasi, dovuti al fatto che l'orientamento verticale dei fogli corrugati permette di eliminare ogni superficie orizzontale che crei resistenza al flusso del fluido. Inoltre i riempimenti strutturati permettono di evitare la creazione di canali preferenziali per il passaggio di una delle fasi, fenomeno abbastanza comune nei sistemi convenzionali con corpi di riempimento, e di ottenere quindi un significativo miglioramento dell'efficienza di trasferimento di materia. Tuttavia bisogna tenere presente che i riempimenti strutturati possono presentare problemi con fluidi che danno luogo a fenomeni di sporcamento, poiché la loro pulizia è ovviamente difficoltosa. Inoltre il comportamento dei riempimenti strutturati in operazioni ad alta pressione si è rivelato decisamente meno soddisfacente, poiché al crescere della densità del vapore può accadere che il liquido venga spinto verso l'alto dal vapore, provocando retromiscelazioni e conseguenti riduzioni di capacità e di efficienza.

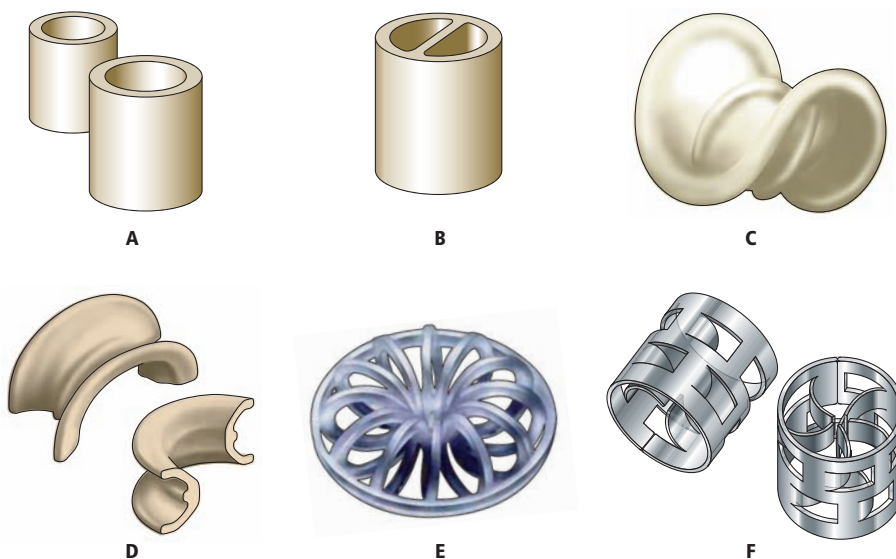
L'impiego di sistemi di riempimento nelle colonne di distillazione crea il problema della loro simulazione che deve essere formulata sulla base delle equazioni di bilancio di ciascun componente condotto su ogni stadio elementare della colonna stessa e integrato quindi su tutta la sua altezza.

Alternativamente, si può procedere attraverso la valutazione del numero di stadi teorici, fruendo successivamente del concetto di altezza equivalente di uno stadio teorico HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate), che costituisce l'altezza di riempimento che nelle identiche condizioni operative svolge lo stesso lavoro di uno stadio ideale. Si tratta di un parametro che ovviamente dipende dalla natura e dalle caratteristiche del riempimento, dalle particolarità dei fluidi in gioco e dalle condizioni fluidodinamiche nella colonna stessa. Tutti questi fattori vengono compendiati in opportune correlazioni semiempiriche che, nel caso dei riempimenti strutturati, provengono dalle ditte fornitrici dei riempimenti. In realtà poiché i parametri sulla cui base viene espressa l'HETP sono gli stessi impiegati per esprimere i coefficienti di trasferimento di materia, i due metodi descritti si possono considerare equivalenti.

6.2.5 Estrazione liquido-liquido

L'estrazione con solventi, o estrazione liquido-liquido, è un'operazione che permette di separare un componente presente in una miscela liquida attraverso l'impiego di un solvente, grazie al quale i diversi componenti della miscela originale presentano diversi gradi di solubilità. Un semplice esempio permette di specificare il suo scopo e alcune delle sue caratteristiche. Se una soluzione acquosa di acido acetico viene portata a contatto con un opportuno liquido, per esempio un estere quale l'acetato di etile, e agitata, una certa quantità di acido si

A B C D E F

fig. 9. Materiali di riempimento. A, anelli Raschig; B, anelli Lessing; C, sellette di Berl; D, sellette Intalox; E, tellerette; F, anelli di Pall.

trasferisce nell'estere. Poiché le densità dello strato acquoso e dell'estere sono diverse, terminata l'agitazione le due fasi si separano. La fase acquosa risulta così depauperata del componente solubile che viene separato da essa. L'acqua residua può essere trattata ripetutamente con l'estere, in modo da ridurre, attraverso stadi successivi, la quantità di acido. Tutto ciò può essere realizzato in una cascata di stadi in controcorrente, oppure in un'apparecchiatura che lavori per contatto diretto, sempre in controcorrente. Anche in questo caso, come nella distillazione, l'uso di un riflusso può contribuire a migliorare il grado finale di separazione. A fine operazione il solvente può essere recuperato tramite distillazione.

Affinché sia possibile applicare questo metodo di separazione è necessario operare in un campo di composizioni tali per cui nel sistema siano presenti due fasi liquide, una ricca in solvente chiamata estratto (E) e l'altra chiamata raffinato (R). Talora si agisce su miscele a più componenti, ma per semplicità nel seguito si suppone di avere a che fare con sistemi in cui si hanno esclusivamente le seguenti fasi: la fase estratta che contiene il componente di interesse, o soluto, nel solvente; la miscela da raffinare; il solvente selettivo per il componente da estrarre.

Spesso l'estrazione con solventi viene impiegata in sostituzione della distillazione, particolarmente quando le sostanze da separare sono piuttosto diverse dal punto di vista chimico. In questo caso è importante valutare i costi dell'operazione, tenendo conto del fatto che l'estrazione produce una nuova soluzione che deve essere a sua volta purificata per distillazione. Per esempio risulta difficile separare l'acido acetico in soluzione acquosa diluita, mentre è più semplice utilizzare un'estrazione seguita dalla distillazione dall'estratto, tanto più conveniente quanto più diluita è la soluzione, laddove occorrerebbe separare grandi quantità d'acqua. Un altro caso in cui l'estrazione rappresenta un'alternativa importante alla distillazione è quello in cui si devono trattare sostanze termicamente instabili e che quindi non possono essere sottoposte alle temperature relativamente elevate richieste per la distillazione: questo caso è tipico dell'estrazione della penicillina e di molte altre sostanze dell'industria farmaceutica.

Talvolta, invece, l'estrazione rappresenta l'unica soluzione praticabile, non essendo possibile ottenere la separazione in modo alternativo. Per esempio la separazione di idrocarburi paraffinici e aromatici con pesi molecolari simili è molto difficile se condotta per distillazione, dato che le loro tensioni di vapore hanno valori molto vicini, ma può essere ottenuta con relativa facilità impiegando una serie di solventi, quali il biossido di zolfo o il glicole dietilenico.

Come menzionato, l'estrazione liquido-liquido può essere realizzata con un procedimento a stadi oppure tramite un contatto continuo. Nel primo caso la miscela da raffinare F e il solvente S vengono tenuti in intimo contatto mediante un'agitazione efficace in modo da far sì che il sistema si avvicini alle condizioni di equilibrio termodinamico. Nella **fig. 10** viene illustrato lo schema di uno stadio di estrazione. Nel miscelatore M avviene un'agitazione che provoca la dispersione di uno dei due liquidi in forma di piccole gocce (fase dispersa) immerse nell'altro liquido (fase continua), così da accelerare il processo di trasferimento di materia tra le due fasi. La miscela passa poi nel decantatore D dove permane per il tempo necessario affinché le due fasi formino i due strati E ed R che vengono successivamente separati.

Un processo a contatto continuo nella sua forma più semplice si realizza invece facendo fluire, perlopiù in controcorrente, i due liquidi in torri verticali. Il flusso dei due liquidi viene ottenuto per gravità sfruttando la differenza tra i loro pesi specifici.

I solventi impiegati nelle operazioni liquido-liquido solitamente soddisfano le seguenti caratteristiche: *a*) capacità di sciogliere in quantità elevata la specie che deve essere separata; *b*) selettività nei confronti del componente da separare; *c*) sufficiente volatilità in modo da poter essere facilmente distillati nella successiva fase di recupero; *d*) basso costo, atossicità e non corrosività; *e*) bassa viscosità in modo da poter fluire agevolmente nei condotti dell'impianto di estrazione.

Ovviamente nessun solvente soddisfa contemporaneamente tutte le caratteristiche menzionate, per cui la scelta di un solvente opportuno implica un compromesso tra i diversi fattori.

Il fattore di separazione definito dalla [1] per l'estrazione liquido-liquido ha la seguente forma:

$$[86] \qquad \alpha_{ij}=\frac{x_i^{\alpha}x_j^{\beta}}{x_i^{\beta}x_j^{\alpha}}=\frac{\gamma_i^{\alpha}\gamma_j^{\beta}}{\gamma_i^{\beta}\gamma_j^{\alpha}}=\frac{S_{ij}^{\alpha}}{S_{ij}^{\beta}}$$

dove gli indici α e β indicano le due fasi, mentre i γ sono i coefficienti di attività dei due componenti nelle due fasi, e $S_{ij}^{\alpha}=\gamma_i^{\alpha}/\gamma_j^{\alpha}$ è un parametro chiamato selettività della fase.

In molti casi la selettività nei processi di estrazione si deve attribuire alla capacità del solvente di dare legami idrogeno con le molecole che vengono estratte, o di dare luogo, mediante interazioni chimiche, alla formazione di addotti che rendono una determinata sostanza preferenzialmente solubile in un particolare solvente. Per esempio il dimetilenglicole manifesta proprietà selettive nell'estrazione degli idrocarburi aromatici attraverso la formazione di legami idrogeno. La solubilità degli idrocarburi nel riguardo di diversi solventi è stata oggetto di ampi studi.

Estrazione a stadi

Un processo di estrazione liquido-liquido a stadi viene attuato impiegando una batteria di stadi in serie con una disposizione in controcorrente. Ciascun estrattore viene alimentato con due correnti, quella del raffinato e quella dell'estratto. Un problema importante è la determinazione del numero di stadi necessari per far sì che la composizione della sostanza che si desidera estrarre nella corrente F scenda al di sotto di un certo valore.

A scopo esemplificativo verrà considerato il caso approssimato in cui il solvente è praticamente immiscibile nel raffinato. In tale caso è opportuno indicare con A la massa del diluente presente nella corrente di alimentazione (F) e con B la massa del solvente puro presente nella corrente S. Si suppone inoltre che la sostanza da estrarre si ripartisca tra le due fasi attraverso una relazione di equilibrio del tipo $K=X/Y$, nella quale si possa attribuire alla costante di ripartizione un valore

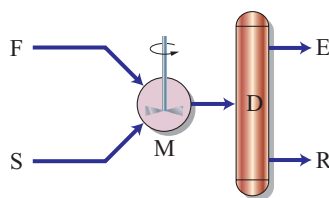



fig. 10. Schema di un'apparecchiatura di estrazione a uno stadio.

mediamente costante, dove X=(massa di sostanza)/(massa di solvente) e Y=(massa di sostanza)/(massa di diluente).

In questo caso i bilanci materiali tra i diversi stadi si possono scrivere come segue:

- stadio 1:

[87] $$A(Y_2-Y_1)=B(X_1-X_S)=BKY_1$$

ovvero: $Y_2-Y_1=(BK/A)Y_1$

- stadio 2:

[88] $$A(Y_3-Y_2)=B(X_2-X_1)=BK(Y_2-Y_1)$$

ovvero: $Y_3-Y_2=(BK/A)(Y_2-Y_1)=(BK/A)^2Y_1$

- stadio N:

[89] $$A\left(Y_{n+1}-Y_n\right)=B\left(X_n-X_{n-1}\right)=BK\left(Y_n-Y_{n-1}\right)$$

ovvero: $Y_{n+1}-Y_n=(BK/A)(Y_n-Y_{n-1})=(BK/A)^nY_1$

Sommando membro a membro tutte le espressioni precedenti si ottiene:

[90] $$Y_{n+1}=\left[1+\left(BK/A\right)+\left(BK/A\right)^2+...+\left(BK/A\right)^n\right]Y_1$$

Il termine tra parentesi è una progressione geometrica, per cui si ottiene:

[91] $$\frac{Y_{n+1}}{Y_1}=\frac{\left(BK/A\right)^{n+1}-1}{\left(BK/A\right)-1}$$

relazione che consente di calcolare il numero di stadi necessari per ridurre la concentrazione della sostanza che interessa nel raffinato da Y_1 a $Y_{n+1}=Y_F$.

Quando non risulti valida la legge di ripartizione [91], perché non si può attribuire a K un valore costante, il calcolo del numero di stadi si può effettuare mediante una costruzione grafica simile a quella proposta da McCabe e Thiele per le colonne di distillazione. La linea di lavoro o di esercizio è espressa dall'equazione:

[92] $$Y-Y_1=\frac{B}{A}\left(X-X_S\right)$$

che è rappresentata sul diagramma della **fig. 11** insieme alla linea di equilibrio che descrive la ripartizione della sostanza in esame tra i due solventi in funzione di X. Le composizioni dell'estratto e del raffinato che lasciano uno stadio si trovano sulla curva di equilibrio, mentre le composizioni dei due flussi che si muovono in controcorrente fra due stadi successivi si trovano sulla retta di esercizio. Pertanto si può facilmente applicare la già menzionata costruzione grafica a gradini, illustrata nella fig. 11.

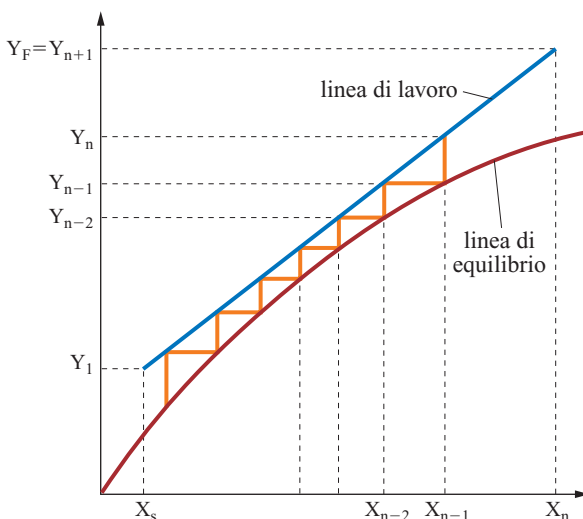



fig. 11. Andamento delle curve di equilibrio e di lavoro in una operazione di estrazione.

Le composizioni dei due liquidi che escono da uno stadio di estrazione non ideale differiscono da quelle corrispondenti alle condizioni di equilibrio termodinamico, poiché il tempo di residenza delle due fasi liquide nel dispositivo di mescolamento non è sufficiente perché si raggiungano le condizioni di equilibrio. La deviazione dall'equilibrio, in analogia ai piatti di una colonna di distillazione, si può esprimere mediante un'efficienza che, indicando con R il raffinato e con E l'estratto si può definire come segue:

[93] $$E_{MR}=\frac{X_{R,b}-X_{R,a}}{X^*_{R,b}-X_{R,a}}$$

[94] $$E_{ME}=\frac{X_{E,b}-X_{E,a}}{X^*_{E,b}-X_{E,a}}$$

dove con a e b si indicano rispettivamente l'ingresso e l'uscita da uno stadio.

Estrazione a contatto continuo

L'operazione di estrazione può essere condotta impiegando colonne a spruzzo o a riempimento nelle quali le fasi estratto e raffinato fluiscono in controcorrente. R ed E rappresentano le portate molari totali per sezione unitaria delle fasi raffinata ed estratta; x_R ed x_E sono le frazioni molari delle due fasi del componente che viene estratto, e infine a e b caratterizzano gli estremi della colonna. Ovviamente perché abbia luogo un processo di estrazione devono essere osservate le diseguaglianze $R_a<R_b$ ed $E_a>E_b$. In un elemento di colonna di area unitaria e altezza dz, se si indica con s la superficie di contatto per unità di volume tra le due fasi, la superficie di contatto ammonterà a sdz. È allora possibile eguagliare i bilanci materiali per entrambe le fasi alla velocità di trasferimento di materia, espressa mediante i coefficienti globali K e riferite alle fasi stesse. Si ha:

[95] $$d(Rx_R)=d(Ex_E)=K_E\left(x^*_E-x_E\right)sdz=K_R\left(x_R-x^*_R\right)sdz$$

essendo x^*_R la composizione del raffinato in equilibrio con la composizione x_E nell'estratto e x^*_E la concentrazione nell'estratto in equilibrio con la composizione x_R nel raffinato.

Per sviluppare i calcoli successivi è necessario considerare entrambi i termini dell'equazione precedente, ciascuno relativo a una fase specifica. Si prenda in considerazione, per esempio, la fase raffinata. Se la mutua solubilità del raffinato e del solvente non varia lungo la colonna, la quantità $R(1-x_R)$ che esprime la portata del diluente si può ritenere a sua volta costante lungo la colonna stessa. In tal caso risulta:

[96] $$d\left(Rx_R\right)=\frac{Rdx_R}{1-x_R}$$

che combinata con la [95] porta alla relazione:

[97] $$\frac{Rdx_R}{1-x_R}=K_R\left(x_R-x^*_R\right)sdz$$

Isolando dz e integrando si ricava la seguente espressione dell'altezza della colonna:

[98] $$Z=\int_{x_{R,a}}^{x_{R,b}}\frac{R}{K_Rs}\frac{dx_R}{(1-x_R)\left(x_R-x^*_R\right)}$$

In molti casi pratici x_R non è molto elevato, e quindi è legittimo porre $(1-x_R)\approx 1$. Se inoltre si assume che entrambi R e K_R siano costanti lungo la colonna, l'equazione precedente diventa:

$$[99] \qquad Z=\frac{R}{K_R s}\int_{x_{R,a}}^{x_{R,b}}\frac{dx_R}{\left(x_R-x_R^*\right)}$$

che può essere scritta nella forma

$$[100] \qquad Z=H_{OR}N_{OR}$$

avendo definito, analogamente a quanto fatto nell'equazione [83],

$$[101] \qquad N_{OR}=\int_{x_{R,a}}^{x_{R,b}}\frac{dx_R}{\left(x_R-x_R^*\right)}$$

detto 'numero di unità di trasferimento', mentre $H_{OR}=(R/K_R s)$ viene detta 'altezza di una unità di trasferimento'.

Il calcolo dell'integrale che compare nella [101] si può eseguire valutando la differenza $(x_R-x_R^*)$ da un diagramma simile a quello illustrato nella fig. 11, in cui vengono riportate sia la curva di lavoro, che lega x_R a x_E in ogni punto della colonna e ottenuta dal bilancio materiale, sia la curva di equilibrio, che lega le composizioni di x_R e x_E in condizioni di equilibrio termodinamico.

Si ricorda inoltre per inciso che, nel caso in cui il solvente e il raffinato siano insolubili l'uno nell'altro, l'unico processo che ha luogo nella colonna è il trasferimento del componente solubile dalla fase R alla fase E, per cui la linea di lavoro è espressa dalla relazione:

$$[102] \qquad R_s\left(\frac{x_{R,a}}{1-x_{R,a}}-\frac{x_R}{1-x_R}\right)=E_s\left(\frac{x_{E,a}}{1-x_{E,a}}-\frac{x_E}{1-x_E}\right)$$

analoga alla [78] per la colonna di assorbimento. R_s ed E_s esprimono le portate del raffinato e del solvente puri, cioè liberi da altri componenti.

6.2.6 Estrazione solido-liquido ed estrazione con solventi supercritici

L'estrazione di un componente solubile da un materiale solido mediante l'uso di un solvente trova le sue prime applicazioni in un'epoca che precede di molto la nascita dell'industria chimica, poiché fin dall'antichità tale tecnica veniva utilizzata per ricavare sali alcalini dalle ceneri di legno.

Un metodo semplice ampiamente usato consiste nel ricoprire il solido con il solvente entro un contenitore di acciaio di grande capacità e lasciare il sistema in questo stato per un tempo prolungato. L'estrazione avviene di solito a temperatura ambiente, e quindi senza rischi di decomposizione per i composti termolabili, ma i lunghi tempi richiesti sono dovuti alla lentezza dei processi diffusivi, soprattutto nel solido. L'innalzamento della temperatura, con ovvi problemi per le sostanze termolabili, e l'uso degli ultrasuoni possono essere usati per accelerare il processo estrattivo. Per ridurre i tempi, se la quantità di solido da trattare è molto elevata, conviene caricare il solido in una colonna di acciaio all'interno della quale viene fatto scorrere il liquido estraente. Poiché le rese per passaggio non sono elevate, tale liquido viene abitualmente fatto ricircolare più volte. In questo modo il tempo risulta notevolmente ridotto.

Una tecnica relativamente recente per estrarre i componenti presenti in una fase condensata utilizza gas che si trovano a una temperatura al di sopra di quella critica, ovvero che si trovano in quella regione del diagramma di stato nella quale un composto, puro, non può essere liquefatto, qualunque sia la pressione applicata. Il punto critico si trova infatti al limite della curva che definisce la zona bifasica nella quale coesistono il liquido e il vapore (v. cap. 2.3).

Un fluido supercritico ha proprietà intermedie tra quelle liquide e quelle gassose, possedendo le caratteristiche solventi dei liquidi e quelle di trasporto dei gas. Esso può quindi essere descritto come un liquido molto mobile. Ciò permette di ottenere delle velocità e delle efficienze di estrazione molto migliori di quelle che si ottengono nei processi convenzionali. Inoltre le condizioni di estrazione possono essere variate in modo tale da ottenere delle separazioni ben controllate. L'estrazione con fluidi supercritici dipende dalla densità del fluido, che può essere modificata variando pressione e temperatura del sistema. Il potere solvente di un fluido supercritico cresce a parità di temperatura all'aumentare della densità, o a parità di densità all'aumentare della temperatura. Un fluido supercritico può essere utilizzato per estrarre un soluto da un solido, con il vantaggio che, contrariamente a quanto avviene in un'estrazione convenzionale, quando le condizioni ridiventano quelle ambientali, il solvente, molto volatile, abbandona quasi totalmente il materiale estratto.

Il principio fondamentale dell'estrazione con fluidi supercritici consiste nel fatto che la solubilità di un solvente varia con la pressione e la temperatura. In condizioni ambiente la solubilità di un soluto in un gas è correlata alla tensione di vapore del soluto ed è generalmente trascurabile, ma in un solvente supercritico le solubilità risultano di 10 ordini di grandezza superiori rispetto a quelle che si prevedono in base alla legge dei gas ideali.

L'estrazione supercritica non ha ancora trovato un ampio impiego nell'industria, ma sta diventando sempre più attraente sia per le elevate purezze che consente di raggiungere sia per ragioni di impatto ambientale, dato che non si usano solventi tossici. Inoltre l'estrazione supercritica permette di ottenere separazioni che con processi convenzionali sarebbero piuttosto difficoltose, e opera a temperature generalmente basse, senza perciò dare problemi di decomposizione se si trattano composti termolabili. Gli svantaggi più significativi dell'estrazione supercritica sono: la necessità di operare a una pressione elevata; la presenza di complesse operazioni di riciclaggio per ridurre i costi energetici dovuti alla compressione del solvente; gli elevati investimenti per le apparecchiature necessarie.

Il biossido di carbonio è il solvente più comune, soprattutto perché i valori dei suoi parametri critici sono piuttosto bassi (31 °C; 74 bar); inoltre è economico e atossico. I solventi organici, di impiego piuttosto ampio in petrolchimica, sono invece esplosivi e, di conseguenza, richiedono apparecchiature con un costo molto elevato. I clorofluorocarburi avrebbero eccellenti proprietà come solventi supercritici, ma il loro impiego è limitato a causa dei loro effetti dannosi sull'ozonosfera.

L'estrazione supercritica trova applicazioni nell'industria alimentare, per esempio nelle operazioni di decaffeneizzazione oppure nelle estrazioni di aromi e oli essenziali dalle spezie, e nell'industria farmaceutica, dove serve per ottenere i principi attivi dalle piante senza l'azione potenzialmente distruttiva del calore ed evitando la presenza di solvente residuo nel prodotto. Nell'industria petrolchimica l'impiego più comune dell'estrazione supercritica è il trattamento del residuo di estrazione del greggio.

6.2.7 Essiccamento

Nell'essiccamento si realizza la separazione di un liquido da un solido mediante l'evaporazione, coinvolgendo processi di trasferimento di calore e materia. Le apparecchiature di essiccamento possono essere classificate sulla base del metodo con cui viene trasferito calore alla massa da essiccare:

- negli essiccatori diretti, i più comuni nell'industria chimica, il calore viene trasferito per convezione tramite contatto diretto tra il solido da essiccare e un gas;
- negli essiccatori indiretti il calore viene trasferito per conduzione al solido umido attraverso una parete;
- negli essiccatori per irraggiamento il calore viene trasferito al solido mediante radiazioni elettromagnetiche, in particolare infrarosse, che possono provenire da una parete o da un gas caldo.

Gli essiccatori possono utilizzare più di uno dei meccanismi di trasferimento indicati, anche se di solito uno solo di essi è predominante. I trasferimenti di materia in un processo di essiccamento coinvolgono la rimozione del vapore dalla superficie del solido e il trasporto dell'umidità interna verso la superficie. Gli essiccatori possono lavorare in modo continuo o discontinuo.

In ogni processo di essiccamento la velocità con cui ha luogo l'evaporazione del liquido dipende ovviamente dalla concentrazione del vapore nel gas impiegato come agente essiccante. Poiché in molti processi si usa aria quale agente essiccante, mentre il liquido che deve essere rimosso è acqua, nel seguito è opportuno riferirsi alle miscele aria-acqua.

La quantità di acqua contenuta nell'aria, cioè la sua umidità, può essere espressa in modi diversi, che vengono definiti come di seguito illustrato.

Umidità assoluta H. Essa è definita come il rapporto tra la massa d'acqua per unità di massa di aria secca e quindi può essere espressa da:

$$[103] \quad H=\frac{p}{p_{tot}-p}\frac{18}{28{,}9}$$

dove p è la pressione parziale dell'acqua, p_{tot} è la pressione totale o atmosferica; 18 e 28,9 indicano rispettivamente i pesi molecolari dell'acqua e dell'aria. In condizioni di saturazione p si identifica con la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura della miscela, per cui la [103] diviene:

$$[104] \quad H_s=\frac{p_s}{p_{tot}-p_s}\frac{18}{28{,}9}$$

Se dell'aria avente una certa umidità assoluta viene gradualmente raffreddata si raggiunge la temperatura di saturazione, detta 'di rugiada'.

Umidità relativa. Essa è data dalla:

$$[105] \quad H_R=\frac{p}{p_s}$$

Umidità percentuale. Questa è data dalla:

$$[106] \quad H_A=100\frac{H}{H_s}$$

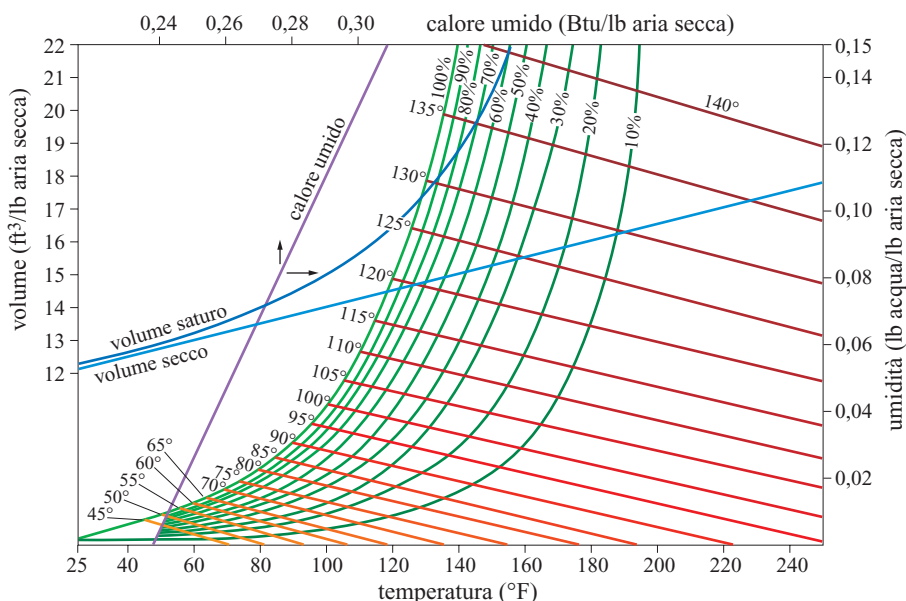
Per molte applicazioni risulta utile impiegare il diagramma, detto psicrometrico, riportato nella **fig. 12**, che caratterizza lo stato di umidità dell'aria. Sulle ordinate compare l'umidità assoluta H e sulle ascisse la temperatura T. Il diagramma riporta: la linea di saturazione, ovvero H_s in funzione della temperatura (curva con H=100%); le linee a umidità percentuale costante (insieme di curve con H compreso tra 10% e 90%); le linee di saturazione adiabatica (insieme di rette a pendenza negativa).

Queste ultime sono rappresentate dalla seguente relazione:

$$[107] \quad T=T_s+\frac{\lambda\left(H_s-H\right)}{c_s}$$

dove λ è il calore di evaporazione dell'acqua e c_s è il calore specifico dell'aria umida. La [107] esprime la relazione che lega l'umidità assoluta alla temperatura in un processo adiabatico e, come tale, isoentalpico.

Notevole importanza rivestono anche le 'linee di bulbo umido'. Se una massa liquida viene fatta evaporare investendone la superficie con il flusso continuo di un gas, la temperatura della superficie decresce finché non si stabilisce una condizione di stazionarietà in corrispondenza della quale, nell'unità di tempo, il calore trasferito dalla massa gassosa alla superficie eguaglia l'energia connessa con l'evaporazione del

fig. 12. Diagramma psicrometrico.

liquido. La temperatura T_s della superficie liquida in tal caso è detta di bulbo umido, mentre la pressione parziale del fluido evaporante in corrispondenza della superficie stessa uguaglia la tensione di vapore del liquido alla temperatura T_s. Il processo descritto soddisfa l'equazione:

$$[108] \quad h(T-T_s)=k_g\lambda(p_s-p)$$

dove il primo membro rappresenta il calore trasmesso dal gas per convezione, mentre il secondo è l'energia connessa con l'evaporazione. In particolare, λ è il calore molare di evaporazione, h è il coefficiente di trasferimento di calore dal gas al liquido, k_g è il coefficiente di trasporto di materia, T è la temperatura del gas, T_s è la temperatura della superficie liquida, p_s è la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura T_s, (p_s-p) è la forza motrice del processo di evaporazione espressa come differenza tra la pressione parziale dell'acqua in corrispondenza della superficie evaporante e la sua pressione parziale nell'aria.

Ricordando la [107], la [108] si può riscrivere:

$$[109] \quad H_s-H=\frac{h}{k'_g\lambda}\left(T-T_s\right)$$

dove $k'_g=k_g(28{,}9/18)p$. Le linee che descrivono l'ultima relazione vengono appunto chiamate di bulbo umido. In realtà per il sistema aria-acqua si verifica che casualmente il rapporto h/k'_g è molto prossimo a c_s. Per tale ragione le linee di saturazione adiabatica e le linee di bulbo umido nel diagramma di fig. 12 sono coincidenti.

Le linee di bulbo umido sono utili per poter determinare l'umidità di una miscela gassosa. A tale scopo è necessario valutare la temperatura della miscela (detta temperatura di bulbo secco) e quella ottenuta con un termometro a contatto con una garza imbevuta di liquido, su cui viene insufflato il gas. L'umidità assoluta della miscela si può allora ricavare con il diagramma della fig. 12, tramite una semplice costruzione nella quale si individua il punto di intersezione della retta che descrive la [109] e la curva di saturazione.

Per poter dimensionare e stabilire le capacità operative di un essiccatore è necessario conoscere la velocità con cui si svolge il processo di essiccamento. Essa infatti permette di ricavare il tempo necessario per portare il solido al grado desiderato di umidità e quindi di stabilire il tempo di residenza del solido stesso nell'apparecchiatura. Se si eseguono esperimenti di essiccamento su un solido misurando il suo contenuto di liquido W (in kg/kg di solido secco) in funzione del tempo, si possono valutare i valori della velocità di evaporazione $(dW/dt)\approx(\Delta W/\Delta t)$ in funzione del tempo. Si osserva che la velocità di evaporazione si mantiene costante fino a un tempo critico, al di là del quale decresce con regolarità. Questo risultato può essere interpretato ipotizzando che durante il periodo iniziale il processo di evaporazione coinvolga soltanto la parte esterna del solido, e quindi si possa descrivere come un semplice processo di evaporazione di un liquido che ricopre completamente la superficie esterna del solido. Durante il periodo successivo, invece, il processo coinvolge il liquido trattenuto all'interno delle particelle solide, e quindi l'evaporazione coinvolge processi più complessi. Nel periodo iniziale, la cinetica di evaporazione si identifica con la velocità di trasferimento di materia dalla superficie del solido al cuore della massa fluida essiccante. La cinetica che descrive il processo si può esprimere con un'equazione in cui, con riferimento all'unità di tempo e all'unità di volume di solido, si uguaglia l'energia connessa con l'evaporazione dell'acqua con il calore trasmesso dal fluido essiccante:

Queste ultime sono rappresentate dalla seguente relazione:

$$[110] \quad \varrho_s\lambda\frac{dW}{dt}=ah\left(T-T_s\right)$$

dove T_s è la temperatura della superficie di evaporazione, ϱ_s la densità del solido secco, a la superficie per volume unitario del solido; λ è riferito alla massa anziché alle moli. Dalla relazione precedente si ricava:

$$[111] \quad \frac{dW}{dt}=\frac{ha}{\varrho_s\lambda}\left(T-T_s\right)$$

Dopo il punto critico, la velocità di essiccamento dipende dal moto del liquido all'interno del solido e, di conseguenza, l'influenza delle variabili esterne diviene di minore importanza. Il processo di evaporazione risulta controllato dalla diffusione del liquido all'interno del solido e pertanto la velocità di evaporazione si deduce integrando l'equazione della diffusione. Per uno strato di spessore l vale la relazione:

$$[112] \quad \frac{dW}{dt}=\frac{\pi^2 D_l}{4l^2}\left(W-W_e\right)$$

dove D_l è il coefficiente di diffusione nel liquido e W_e indica il valore dell'umidità nel solido, detta all'equilibrio, cui esso può essere portato a contatto con un gas a una data umidità e a una determinata temperatura. Integrando la [112], si ottiene la seguente espressione del tempo di essiccamento:

$$[113] \quad t=\frac{4l^2}{D_l\pi^2}\ln\frac{W_c-W_e}{W-W_e}$$

dove W_c indica il contenuto di liquido nel solido al punto critico.

In un letto di particelle solide di elevata porosità, un liquido può muoversi da una regione a un'altra sotto l'effetto di forze capillari. Infatti, quando il liquido viene rimosso progressivamente dal letto, la curvatura delle superfici liquide nelle parti esterne degli interstizi porosi aumenta, dando luogo a una pressione che tende a risucchiare il liquido dall'interno verso la superficie esterna. All'avanzare del processo di essiccamento, la curvatura del menisco aumenta, finché la forza di 'risucchio' raggiunge un valore tale da provocare la rottura del poro in superficie; entra quindi aria e l'umidità interna del solido si ridistribuisce a un livello più basso.

La velocità di essiccamento nei processi che non siano condizionati dalla diffusione può essere espressa mediante la relazione:

$$[114] \quad \frac{dW}{dt}=-K_l\left(W-W_e\right)$$

La costante K_l può essere valutata applicando in corrispondenza del punto critico di essiccamento la relazione

$$[115] \quad K_l=-\frac{\left(dW/dt\right)_c}{W_c-W_e}$$

Se si sostituisce nella [115] il valore di $(dW/dt)_c$ ricavato dalla [111], si ottiene:

$$[116] \quad K_l=-\frac{ha\left(T-T_s\right)}{\varrho_s\lambda\left(W_c-W_e\right)}$$

Integrando la relazione così ottenuta si ricava per il tempo di essiccamento:

$$[117] \quad t=\frac{\varrho_s\lambda\left(W_c-W_e\right)}{ha\left(T-T_s\right)}\ln\frac{W-W_e}{W_0-W_e}$$

L'equazione [117] permette di risalire al tempo necessario per portare il contenuto di un solido al grado desiderato, ovvero al tempo di permanenza del materiale nell'essiccatore necessario affinché si realizzi il processo in esame. Ovviamente l'uso della [117] implica la conoscenza del contenuto critico di umidità W_c. Per materiali comuni il valore è noto, per gli altri è necessario ottenerlo tramite esperimenti di essiccamento.

6.2.8 Cristallizzazione

La cristallizzazione è una delle più antiche operazioni unitarie impiegate nella produzione chimica. Ogni anno vengono prodotte grandi quantità di sostanze chimiche in forma cristallina (il cloruro di sodio, solfati di sodio e ammonio, ecc.). Inoltre, molti prodotti della chimica farmaceutica e della chimica fine organica sono solidi e pertanto possono essere separati per cristallizzazione. La purificazione di liquidi organici mediante cristallizzazione è piuttosto diffusa come alternativa alla distillazione nel caso in cui si debbano separare miscele azeotropiche o miscele di sostanze con punti di ebollizione molto vicini tra loro. Le variazioni di entalpia associate ai processi di cristallizzazione sono in generale molto più basse di quelle di vaporizzazione e il processo può essere eseguito a temperature vicine a quella ambiente, quindi decisamente inferiori rispetto a quelle di distillazione. La cristallizzazione è un processo che coinvolge trasferimenti contemporanei di materia e di calore in sistemi a più fasi e a più componenti. Inoltre la crescita dei cristalli dipende in modo significativo dalle caratteristiche meccaniche del cristallizzatore stesso.

Se una cristallizzazione viene effettuata per raffreddamento progressivo di una soluzione satura, si verifica un trasferimento di materia dal cuore della soluzione alla superficie dei cristalli. In molti casi il soluto e il solvente non sono miscibili allo stato solido e danno luogo a un diagramma di stato come quello rappresentato in **fig. 13**, in cui M indica il punto di fusione del componente B e P quello del componente A. Le curve MU e PDU indicano il limite di solubilità di tali componenti nella soluzione liquida. Se una miscela C viene raffreddata, in corrispondenza del punto D inizia la precipitazione di A puro. Un ulteriore abbassamento di temperatura comporta una successiva cristallizzazione di A, mentre il liquido rimanente varia di

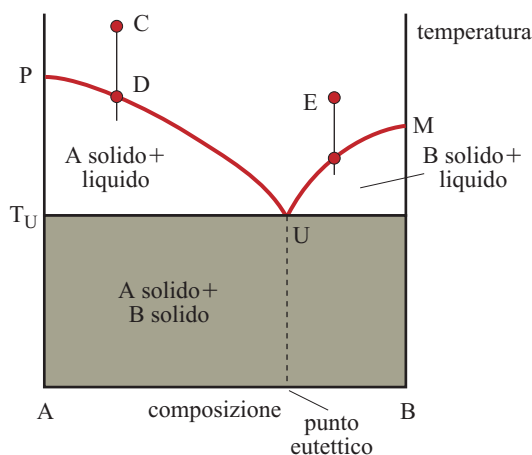



fig. 13. Esempio di diagramma di cristallizzazione di una miscela binaria.

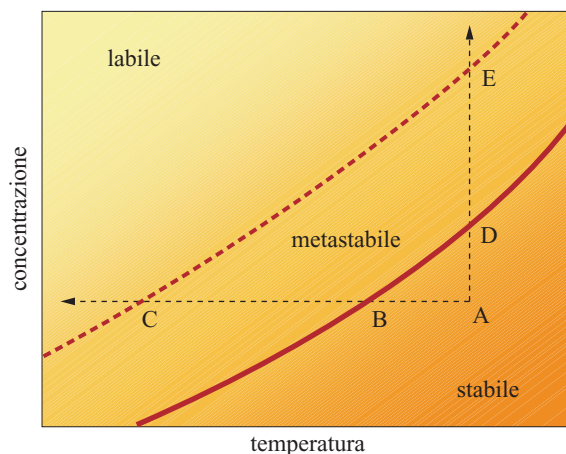



fig. 14. Rappresentazione grafica delle zone di solubilità di un solido.

composizione lungo la curva DU sino a raggiungere il punto di composizione eutettica, in corrispondenza del quale un ulteriore raffreddamento porta a una solidificazione di una miscela, detta appunto eutettica, di cristalli A e B che non possono essere meccanicamente separati.

Se la soluzione si fosse trovata inizialmente nel punto *E*, il raffreddamento avrebbe dato luogo a un fenomeno parallelo, eccetto per il fatto che nella prima fase, cioè prima di raggiungere la temperatura eutettica, avrebbe avuto luogo la cristallizzazione di B puro. Nell'esecuzione pratica di una cristallizzazione può avvenire che i cristalli di un componente che si separano nella prima fase occludano meccanicamente parte della soluzione, rimanendo così impuri. In questo caso è necessario effettuare un lavaggio con il solvente puro.

Se una soluzione concentrata di una sostanza solida viene raffreddata lentamente, è possibile superare i limiti di solubilità senza che abbia luogo la separazione del solido. Questa condizione, nota come 'supersaturazione', gioca un ruolo fondamentale nei processi di cristallizzazione. Ostwald (1896) e Miers (1906) suggerirono l'esistenza di due tipi di supersaturazione, quella corrispondente a uno stato metastabile e quella corrispondente a uno stato labile. Essi possono essere rappresentati in un diagramma temperatura-concentrazione, come illustrato nella **fig. 14**. La linea continua rappresenta la normale curva di solubilità, mentre la linea tratteggiata è la cosiddetta curva di supersolubilità, che mostra la relazione fra temperature e concentrazioni alle quali è probabile che avvengano fenomeni di nucleazione spontanea. In realtà essa non è altrettanto ben definita quanto la curva di solubilità, poiché la sua posizione nel diagramma dipende dall'intensità dell'agitazione e dall'eventuale presenza di impurezze.

Il diagramma può quindi essere suddiviso in tre zone: la zona inferiore di solubilità, in cui non hanno luogo la formazione di nuclei di cristallizzazione né l'accrescimento di nuclei eventualmente introdotti; la zona intermedia metastabile in cui non ha luogo la formazione di nuclei, ma può avvenire il loro accrescimento; la zona superiore di soprasaturazione, instabile o labile, in cui la nucleazione spontanea è probabile ma non inevitabile.

Se una soluzione rappresentata dal punto *A* (v. ancora fig. 14) viene raffreddata mantenendo costante la quantità di solvente, la nucleazione spontanea avviene solamente nel momento

in cui si raggiungono le condizioni rappresentate dal punto *C*. La tendenza alla nucleazione aumenta via via che si entra nella regione soprasatura, a meno che la soluzione diventi così viscosa da prevenirla. D'altra parte è possibile raggiungere le condizioni di soprasaturazione anche evaporando solvente dalla soluzione. La linea *ADE* rappresenta un'operazione di questo tipo, condotta a temperatura costante. Operando in questo modo è però difficile entrare nella regione di soprasaturazione, perché la parte della soluzione che si trova vicina alla superficie di evaporazione risulta più soprasatura di quella presente nel cuore della soluzione, per cui i cristalli generati alla superficie penetrano nella soluzione, inducendo altri fenomeni di nucleazione, anche prima che il cuore della soluzione abbia raggiunto le condizioni rappresentate dal punto *E*.

In ogni caso la nucleazione rappresenta un cambiamento da una situazione termodinamicamente instabile a una metastabile. Il processo può essere schematizzato in questo modo: fase omogenea A $\rightarrow$ nuclei cristallini dispersi in A.

Esso ha luogo spontaneamente ed è associato a una diminuzione dell'energia libera di Gibbs, che può essere a sua volta scissa nella somma di due termini, il primo dei quali, positivo, rappresenta il lavoro di formazione della superficie tra le due fasi, mentre il secondo, negativo, rappresenta la diminuzione di energia libera associata alla formazione della nuova fase. Si può ricavare la seguente espressione della variazione globale di energia libera:

$$[118] \quad \Delta G = 4\pi\sigma\left(r^2 - \frac{2}{3}\frac{r^3}{r_c}\right)$$

dove σ è la tensione interfacciale, *r* il raggio del nucleo (assunto sferico) e r_c il suo valore critico, che deve essere raggiunto affinché la nucleazione possa procedere spontaneamente. Si può facilmente dimostrare che a r_c corrisponde un massimo di ΔG, cioè uno stato instabile in corrispondenza del quale una particella ha uguale probabilità di crescere o decrescere di dimensioni, poiché in entrambi i casi si verifica una diminuzione di energia libera.

Dal punto di vista cinetico il fenomeno della cristallizzazione presenta due tipiche situazioni: la prima si riferisce alla velocità di formazione dei nuclei nella zona di soprasaturazione, mentre la seconda alla loro velocità di accrescimento in entrambe le regioni, soprasatura e metastabile.

La formazione dei nuclei costituisce un tipico processo attivato la cui velocità, R_n (numero di nuclei formati/tempo), è data da:

$$[119] \quad R_n \propto e^{-W/k_B T}$$

dove *W* è il lavoro isotermo di formazione di un nucleo, che risulta infinito in corrispondenza della curva di soprasaturazione e che diminuisce all'aumentare della soprasaturazione stessa. Ne consegue che, aumentando il grado di soprasaturazione, aumenta esponenzialmente la formazione di un numero elevato di piccoli cristalli. Quindi, se si desidera la formazione di cristalli di grandi dimensioni, bisogna operare a bassa soprasaturazione, in modo tale che il processo proceda essenzialmente per accrescimento.

La velocità di accrescimento in condizioni stazionarie si può esprimere come:

$$[120] \quad \frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta}A\left(C - C_i'\right) = kA\left(C_i' - C_s\right)$$

dove *m* è la massa di solido che viene depositata, *D* il coefficiente di diffusione del componente che cristallizza in soluzione, *A* la superficie del cristallo, δ lo spessore dello strato liquido superficiale in cui è localizzata la resistenza alla diffusione. Con *k* si indica la costante di velocità del processo superficiale di inserimento di uno ione sulla superficie del reticolo. Infine *C*, C_i' e C_s rappresentano rispettivamente le concentrazioni del soluto nel cuore della soluzione, all'interfaccia e alla saturazione. La [120] esprime quindi l'uguaglianza tra la velocità di trasporto del materiale alla superficie delle particelle solide e quella di formazione dello strato cristallino. Eliminando C_i' la [120] può essere riscritta

$$[121] \quad \frac{dm}{dt} = \frac{A\left(C - C_s\right)}{\frac{1}{k} + \frac{\delta}{D}}$$

dove $(D/\delta)=k_c$ esprime un coefficiente di trasporto di materia. Il suo valore è condizionato da quello dello spessore dello strato limite superficiale, che a sua volta dipende dalle condizioni fluidodinamiche in cui ha luogo il processo di cristallizzazione. Esistono in letteratura diverse relazioni espresse attraverso l'impiego di parametri adimensionali che permettono di valutare tale coefficiente per particolari apparecchiature in opportune condizioni fisiche. In pratica si verifica che spesso il valore di k_c è elevato rispetto a quello di *k*, per cui la cinetica globale del processo di cristallizzazione è controllata dalla velocità di accrescimento dei cristalli.

In ogni caso la simulazione di un processo di cristallizzazione dipende dalla formulazione di un modello fisico che permetta di descrivere e combinare insieme processi di nucleazione e crescita, in modo da poter determinare non solo l'ammontare di sostanza cristallizzata, ma anche la distribuzione dei cristalli aventi diverse dimensioni. Un modello generale piuttosto utile è quello di Randolph e Larson (1962). Se si indica con *N* il numero totale di cristalli contenuti in un determinato volume aventi una lunghezza caratteristica *L*, si può definire una grandezza *n*, detta 'densità di popolazione':

$$[122] \quad n = \lim_{\Delta L \to 0} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL}$$

Il prodotto $n\Delta L$ esprime il numero di cristalli per volume unitario aventi una lunghezza compresa in un piccolo intervallo $\Delta L = L_1 - L_2$. I suoi valori possono essere determinati sperimentalmente mediante un processo di classificazione meccanica o per analisi ottica e microscopica nel caso di cristalli di piccole dimensioni.

Facendo poi riferimento a un cristallizzatore continuo di volume *V* ed effettuando un bilancio riferito alle particelle aventi un particolare valore di *L*, si ottiene, in condizioni stazionarie, l'equazione:

$$[123] \quad rV - nv = 0$$

essendo *v* la portata volumetrica del flusso uscente. Il primo termine dell'equazione precedente rappresenta l'aumento del numero di particelle di lunghezza *L* all'interno del sistema, il secondo il loro trasporto verso l'esterno. In particolare, *r* è la velocità di produzione delle particelle di dimenioni *L*, che esprime il numero di particelle di dimensioni *L* che si producono per unità di tempo e unità di volume e si può riscrivere nella forma:

$$[124] \quad r = -\frac{dn}{dL}\frac{dL}{dt} = -\frac{dn}{dL}G$$

dove $G = dL/dt$ è la velocità di crescita dei cristalli, poiché esprime l'aumento della loro dimensione lineare *L* al variare del

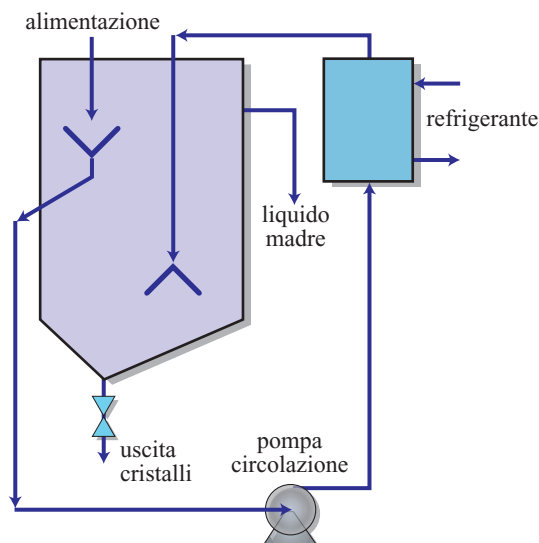



fig. 15. Schema operativo di un cristallizzatore con refrigerazione.

tempo. Il segno negativo presente nella precedente relazione riflette il fatto che la variazione della densità di popolazione si deve esprimere come differenza fra il numero di particelle che entrano nella dimensione L e quelle che ne escono, entrambe per effetto della crescita. Si può ora assumere che il valore di G per un insieme di cristalli geometricamente simili, dello stesso materiale, sospesi nella stessa soluzione, sia uguale per tutti i cristalli, indipendentemente dalle loro dimensioni iniziali. Questa proposta dovuta a McCabe, è nota come 'legge delta L' e si è rivelata valida per molti materiali con cristalli aventi dimensioni inferiori a 50 mesh.

Applicandola alla [123] si ricava

$$[125] \quad \frac{dn}{dL}=-\frac{nv}{VG}=-\frac{n}{\vartheta G}$$

avendo indicato con $\vartheta=V/v$ il tempo di residenza medio della sospensione nel cristallizzatore. Se si indica con n^0 la densità di popolazione delle particelle aventi le dimensioni dei nuclei di cristallizzazione, integrando l'equazione precedente si ricava:

$$[126] \quad \int_{n^0}^{n}\frac{dn}{n}=-\int_{0}^{L}\frac{dL}{G\vartheta}$$

da cui:

$$[127] \quad n=n^0 e^{-L/G\vartheta}$$

in base alla quale esiste una relazione lineare tra $\ln n$ e L. Diversi sistemi soddisfano la relazione [127]; tra essi si possono citare il solfato di potassio, lo zucchero, il cloruro di sodio, il $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ e l'urea. In altri casi la relazione tra $\ln n$ ed L non è lineare ed è necessario applicare modelli più sofisticati per descrivere il fenomeno in esame.

L'utilità dell'equazione [127] risiede nel fatto che, mediante esperimenti di cristallizzazione condotti su piccola scala, è possibile valutare i parametri del modello, n^0 e G, in modo da poter utilizzare i risultati ottenuti per dimensionare apparecchiature di dimensioni maggiori.

Come menzionato, la cristallizzazione può essere ottenuta per refrigerazione o per evaporazione e i cristallizzatori si dividono in due categorie che riflettono il processo seguito. La **fig. 15** illustra lo schema di un'unità di cristallizzazione per refrigerazione, nella quale l'alimentazione al cristallizzatore viene fatta fluire attraverso un refrigerante e quindi torna al recipiente principale in cui ha luogo la cristallizzazione per accrescimento. La circolazione del liquido, attuata tramite la pompa, contribuisce a tenere in agitazione uniforme la miscela presente nel recipiente principale.

La cristallizzazione per evaporazione invece viene condotta in unità, come quella illustrata nella **fig. 16**, nelle quali è contemplato che l'alimentazione venga preriscaldata prima di essere pompata nell'evaporatore per la rimozione parziale del solvente. I cristalli vengono attinti alla base del recipiente, mentre alla sommità del recipiente stesso si opera uno spurgo della soluzione concentrata.

Nelle operazioni condotte su larga scala il calore viene fornito mediante condensazione di vapore. Poiché la maggior parte dell'energia richiesta da un evaporatore è quella che corrisponde alla rimozione del solvente, è opportuno recuperare il contenuto termico del vapore prodotto. Ciò può essere ottenuto mediante impianti a effetto multiplo, in cui il vapore prodotto nel primo evaporatore viene impiegato come agente di riscaldamento nel secondo evaporatore, e così via. Affinché ciò sia possibile, è necessario che la pressione di evaporazione diminuisca nel passaggio da un evaporatore a quello successivo, e quindi l'ultimo evaporatore della serie viene tenuto sotto vuoto mediante un dispositivo barometrico.

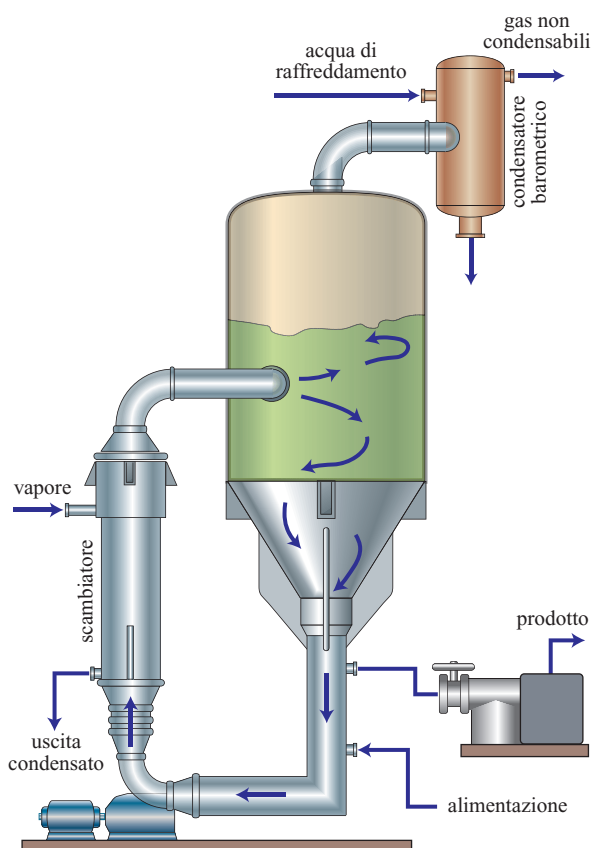



fig. 16. Cristallizzazione per evaporazione a circolazione forzata.

6.2.9 Adsorbimento

L'adsorbimento è il fenomeno che permette l'accumulo selettivo su una superficie solida di particolari tipi di molecole contenute in un fluido a contatto con la superficie stessa. In altri termini, esso riguarda il processo di ripartizione di diversi componenti in corrispondenza delle interfasi solido-fluido e si differenzia dal fenomeno dell'assorbimento nel quale ha luogo la distribuzione dei componenti tra il cuore di due fasi, una liquida e una gassosa. Solitamente i solidi adsorbenti sono costituiti da particelle porose granulari con elevate superfici comprese tra 10^2 e 10^3 m^2/g. La loro capacità adsorbente può superare il 20% della massa del solido stesso.

Industrialmente l'adsorbimento è un metodo di separazione che trova applicazione in diversi tipi di processo, tra i quali meritano di essere citati: *a*) la decolorazione di liquidi e di frazioni petrolifere; *b*) la deodorazione di acque; *c*) la rimozione di sostanze nocive da gas; *d*) il recupero di vitamine o altri componenti da miscele di fermentazione; *e*) il recupero di solventi da miscele gassose; *f*) la separazione di componenti presenti in miscele, nel caso in cui risulti difficile o al limite impossibile effettuarne una separazione per distillazione (per esempio la separazione degli xileni isomeri e il recupero di olefine leggere da gas di cracking).

Le applicazioni industriali in cui vengono utilizzati letti di particelle adsorbenti sono numerose e per classificarle è opportuno considerare sia la fase su cui viene condotta l'operazione (gas o liquido) sia lo scopo cui essa è orientata (purificazione o separazione). Infatti l'adsorbimento viene impiegato anche per la rimozione di prodotti indesiderati dalla corrente di un processo o da scarichi inquinanti. In questo caso la corrente fluida viene fatta fluire su un letto di particelle, ponendo particolare attenzione al punto di sfondamento dell'impurezza, cioè all'istante in cui la sua concentrazione in uscita dalla colonna adsorbente supera il valore tollerabile.

La separazione per adsorbimento sfrutta invece la selettività che particolari solidi manifestano rispetto ai componenti presenti in miscele fluide. Infatti, facendo fluire queste miscele in una colonna contenente un letto fisso di particelle adsorbenti, si constata che i diversi componenti escono con tempi diversi, dipendenti dal loro grado di adsorbibilità. Un esempio di adsorbimento selettivo è quello che si effettua in laboratorio quando si opera un'analisi gascromatografica.

La **tab. 3** riporta alcuni tipici materiali solidi adsorbenti, indicando anche alcune loro caratteristiche peculiari quali la superficie e la porosità. Tra di essi occupano un posto di particolare importanza le zeoliti. La loro struttura è infatti caratterizzata da cavità con caratteristiche geometriche ben definite, in cui possono essere ospitate selettivamente le molecole che a loro volta, grazie alla loro configurazione geometrica, presentano una corrispondenza morfologica con la cavità.

L'impiego su grande scala dei processi di separazione per adsorbimento è stato a lungo limitato dalle difficoltà di progettazione e gestione delle unità in essi implicate, poiché è richiesta una profonda conoscenza sia degli aspetti chimico-fisici dei fenomeni coinvolti, sia di quelli modellistici necessari per la loro simulazione. Infatti i più comuni procedimenti di separazione per adsorbimento coinvolgono l'impiego di letti fissi di particelle che operano in condizioni transitorie, alternando uno stadio di adsorbimento con uno di rigenerazione. La situazione può essere illustrata considerando una disposizione in cui sono presenti tre colonne. Quando le colonne A e B operano in adsorbimento, la colonna C si trova in rigenerazione. Successivamente la colonna A non viene più alimentata ed è sottoposta a rigenerazione per trattamento con un desorbente o per riscaldamento, mentre l'alimentazione viene fatta fluire attraverso le colonne B e C. Nella fase seguente la colonna B viene posta in rigenerazione, mentre l'alimentazione fluisce attraverso le colonne C e A. Infine viene ripristinata la configurazione iniziale. Ovviamente un processo di questo tipo può essere condotto utilizzando anche un numero di colonne superiore rispetto a quello preso in considerazione, e per poterlo gestire è necessario essere in grado di simulare in maniera adeguata il comportamento transitorio di ciascuna colonna. Si conferma quindi l'opportunità di disporre di modelli che permettano di valutare come varia nel tempo la composizione della corrente uscente da una colonna, ad alimentazione assegnata, e la concentrazione dei diversi componenti adsorbiti sul solido nei diversi punti della colonna stessa.

Le difficoltà ora menzionate possono essere superate se si effettua la separazione in modo continuo, in controcorrente tra fluido e solido. Un esempio lo si riscontra nel processo chiamato Hypersorption, mediante il quale si separa l'etilene dal metano. La **fig. 17** illustra uno schema dell'impianto che è sostanzialmente costituito da una colonna di frazionamento, posizionata sopra una colonna di desorbimento, o stripping, a vapore. L'alimentazione gassosa (costituita da etilene e metano) viene inserita vicino al centro del frazionatore e sale verso l'alto con adsorbimento dell'etilene e di parte del metano. Un riflusso di etilene viene alimentato alla base per far desorbire il metano dall'adsorbente, soprattutto nella parte inferiore della colonna. Il vapor d'acqua fa desorbire a sua volta l'etilene dall'adsorbente, mentre l'umidità viene rimossa dal solido mediante un lavaggio con metano. Il movimento discendente del solido rappresenta il punto debole del processo ora descritto, in quanto comporta costose operazioni meccaniche; inoltre le

tab. 3. Materiali impiegati nei processi di separazione per adsorbimento

Materiale	Composizione chimica	Area superficiale (m^2/g)	Porosità	Densità apparente
Zeoliti Y	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$ (faujasiti)	824	0,45	1,1
Zeoliti X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot H_2O$ (faujasiti)	410	0,57	1,18
Silica-gel	SiO_2	515	0,46	1,09
Allumina attivata	Al_2O_3	354	0,61	1,25
Carbone attivato	C	700-1.200	0,56	0,76

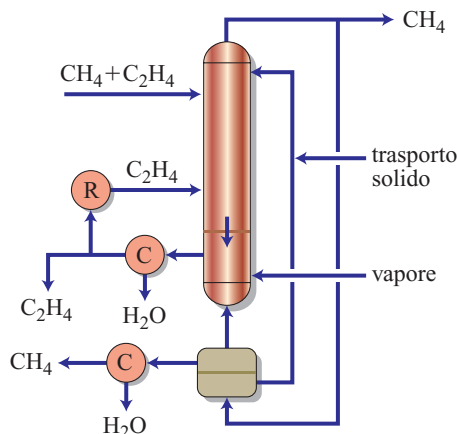



fig. 17. Schema dell'impianto Hypersorption per la separazione dell'etilene dal metano. C, condensatore; R, vaporizzatore.

particelle solide sono soggette a sgretolamento e a contaminazioni. Per questo motivo i letti mobili hanno ricevuto scarse applicazioni, mentre è stato preferito l'uso di letti fissi.

Un'importante alternativa al processo precedente, che rappresenta un compromesso fra l'impiego di un letto fisso e la realizzazione di un processo continuo, è l'operazione cosiddetta a letto mobile simulato (Broughton *et al*., 1970), che è stata applicata con successo nella separazione di miscele liquide di idrocarburi isomeri (in particolare gli xileni) e che consiste nel tenere il letto adsorbente fisso, variando periodicamente nel tempo le posizioni di alimentazione e rimozione del liquido.

Questo approccio viene realizzato industrialmente come illustrato nella **fig. 18**, in cui una pompa fa circolare il liquido dal basso verso l'alto esternamente alla colonna. Un dispositivo, indicato con RV (Rotating Valve), valvola rotante, opera in modo tale da dirigere ciascuna delle diverse correnti alle varie linee collegate con la colonna di adsorbimento. In ogni momento solo quattro linee sono attive; nel caso della figura sono le linee 2, 5, 9 e 12. Questa configurazione permette di attuare contemporaneamente le operazioni di rigenerazione, nella parte superiore della colonna, e di adsorbimento, nella parte inferiore. Quando l'elemento rotante della valvola si muove verso la posizione successiva, ciascun flusso viene trasferito alla linea adiacente. In questo modo il desorbente entra nella linea 3 invece che nella 2, l'estratto viene prelevato dalla 6 invece che dalla 5, l'alimentazione entra dalla 10 invece che dalla 9 e il raffinato viene sottratto dalla 1 invece che dalla 12. Le operazioni di adsorbimento e rigenerazione seguono quindi l'evoluzione nel tempo delle concentrazioni dei diversi componenti sul letto solido. Si tratta di un dispositivo ingegnoso, la cui attuazione risulta però costosa, tanto da limitarne l'uso a impianti di elevate produzioni, come quello già menzionato della separazione degli xileni.

fig. 18. Processo a letto mobile simulato. E, estratto; R, raffinato; D, desorbente; F, alimentazione.

Di solito i letti adsorbenti su piccola e media scala vengono utilizzati operando in maniera semicontinua. Sono stati anche realizzati impianti molto più semplici che sfruttano una tecnica di alimentazione a impulsi, cioè una quantità finita di miscela adsorbibile in una corrente di desorbente (Seko *et al*., 1979). In questo caso l'andamento nel tempo di due componenti A e B ha il tipico movimento a impulsi della cromatografia. Tramite opportuni prelievi essi possono essere separati e, sfruttando più colonne, è possibile rendere continua tale operazione. In questo modo il processo somiglia molto a una cromatografia di laboratorio. Le descrizioni precedenti mostrano come l'applicazione industriale dei metodi di separazione per adsorbimento richieda un'adeguata padronanza di modelli matematici che permettano di simulare il comportamento transitorio delle unità. Nella formulazione di tali modelli è opportuno identificare i seguenti punti fondamentali:

- studio dell'equilibrio termodinamico fluido-solido;
- formulazione delle espressioni cinetiche che esprimono la velocità di adsorbimento sulle singole particelle;
- formulazione dei bilanci materiali delle colonne di adsorbimento e individuazione dei metodi di risoluzione delle equazioni così ottenute;
- analisi del comportamento delle unità di operazione in funzione delle variabili operative, quali la composizione e la portata dell'alimentazione, la temperatura di esercizio e così via.

Equilibri di adsorbimento

L'equilibrio di adsorbimento può essere descritto mediante opportune isoterme che esprimono, a temperatura assegnata, la relazione esistente tra le pressioni parziali e la concentrazione dei diversi componenti presenti nella fase fluida e quelli esistenti sulla superficie del solido. Nei processi di separazione interviene soltanto l'adsorbimento di tipo fisico, provocato da forze di van der Waals, senza formazione di legami chimici. Lo studio di questi fenomeni peraltro risulta piuttosto complicato soprattutto quando il materiale adsorbente è dotato di una struttura complessa, come si verifica nel caso delle zeoliti. L'equazione più usata per descrivere le isoterme di adsorbimento è quella di Langmuir:

$$[128] \quad \theta_i = \frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^{n} b_j C_j}$$

dove gli indici i e j si riferiscono ai diversi componenti della miscela; θ_i è una variabile adimensionale che esprime il grado di ricoprimento della superficie da parte del componente i,

mentre C_i è la concentrazione di *i* nella fase fluida; i b_i sono opportuni parametri, detti costanti di adsorbimento, che solitamente vengono valutati per via sperimentale. Il grado di ricoprimento viene espresso attraverso il rapporto $\theta_i=\Gamma_i/\Gamma_i^{\infty}$, dove Γ_i è la concentrazione di *i* nella fase solida, mentre Γ_i^{∞} rappresenta la capacità di carico dell'adsorbente. Il largo impiego dell'equazione di Langmuir è dovuto al fatto che essa è in grado di descrivere il raggiungimento delle condizioni di saturazione del solido e di tener conto della composizione della miscela fluida. Questo effetto è infatti importante per condizionare la selettività di un adsorbente nel riguardo dei vari componenti in gioco. L'isoterma di Fowler rappresenta un miglioramento rispetto a quella di Langmuir, poiché tiene conto della variazione del calore di adsorbimento con il grado di ricoprimento, dovuto all'eterogeneità della superficie e all'interazione tra le molecole adsorbite (χ_i):

$$[129] \quad b_i^0 C_i \exp\left(-\chi_i \sum_{j=1}^{n} \theta_j\right)=\frac{\theta_i}{1-\sum_{j=1}^{n}\theta_j}$$

Questa equazione permette quindi di tenere conto dell'influenza del grado di ricoprimento sulla selettività.

Cinetica dei processi di adsorbimento

Per quanto concerne gli aspetti cinetici bisogna tenere presente che l'adsorbimento è un tipico processo di trasferimento di materia che ha luogo attraverso la seguente successione di stadi:
- stadio 1: trasferimento esterno di materia, cioè dal cuore del fluido alla superficie della particella;
- stadio 2: diffusione nei pori della particella;
- stadio 3: adsorbimento superficiale;
- stadio 4: diffusione nel solido.

Questa situazione potrebbe riferirsi per esempio a un materiale come le zeoliti, in cui le particelle sono costituite da piccoli microcristalli (1-3 μm), aggregati tra loro. In questo modo è possibile identificare una struttura porosa bimodale dove sono presenti le microporosità del cristallo, in cui ha luogo lo stadio diffusivo 4, e la macroporosità intercristallina, in cui ha luogo lo stadio diffusivo 2. Inoltre all'interno delle particelle si creano dei gradienti di concentrazione che ovviamente influenzano la velocità globale del processo. Nel calcolo delle velocità di adsorbimento è possibile considerare alcune ipotesi semplificative:
- l'influenza dello stadio 4 di diffusione interna si può trascurare, se il rapporto tra diametro della particella e diametro dei microcristalli è elevato (come succede in molte zeoliti);
- lo stadio 3 può essere considerato all'equilibrio;
- si possono, nel calcolo, utilizzare valori medi delle concentrazioni interne alle particelle, $\bar{C}_i$, evitando il gravoso calcolo dei gradienti di concentrazione.

Sotto queste ipotesi il modello cinetico della singola particella si riduce a tre sole equazioni. La prima,

$$[130] \quad \varepsilon_e \frac{dC_i}{dt}=-K_i \frac{3}{K_p}(1-\varepsilon_e)\left(C_i^e-\bar{C}_i\right)$$

esprime l'impoverimento della fase fluida esterna per effetto del trasferimento di materia dal cuore del fluido alle particelle, processo la cui velocità è proporzionale alla differenza tra la concentrazione esterna del componente e quella media nella particella tramite un coefficiente globale K_i, che riflette la presenza di due resistenze in serie $1/K_i=1/k_e+1/k_i$, dove k_e è il coefficiente di trasferimento esterno e k_i quello interno. Il coefficiente esterno si può valutare dalle caratteristiche fluidodinamiche del sistema, mentre quello interno dipende dal coefficiente di diffusione D_i del componente, dalla tortuosità dei canali interni alle particelle e dal raggio delle stesse, R_p; ε_e rappresenta la porosità esterna, $\bar{C}_i$ la concentrazione media nella particella, C_i^e la concentrazione nel cuore della particella.

La seconda equazione,

$$[131] \quad \varepsilon_e \frac{d\bar{C}_i}{dt}=K_i \frac{3}{R_p}\left(C_i^e-\bar{C}_i\right)-\left(1-\varepsilon_i\right)\varrho_s \frac{d\bar{\Gamma}_i}{dt}$$

esprime invece la variazione della concentrazione interna espressa come differenza tra la velocità del trasferimento di materia ora considerata e la velocità di adsorbimento del componente sul solido; ϱ_s appresenta la densità del solido ed ε_i la porosità interna.

Infine la terza equazione,

$$[132] \quad \frac{d\bar{\Gamma}_i}{dt}=\sum_{j=1}^{n}\frac{\partial f_{eq_i}}{\partial \bar{C}_j}\frac{\partial \bar{C}_j}{\partial t}$$

esprime il legame tra la concentrazione nei macropori e quella sul solido espressa dall'isoterma di adsorbimento; f_{eq_i} è infatti la grandezza che descrive l'equilibrio di adsorbimento.

Integrando numericamente le equazioni [130-132] è possibile descrivere l'evoluzione nel tempo delle sostanze adsorbite all'interno delle particelle.

Bilanci delle colonne di adsorbimento

La letteratura è piuttosto ricca di studi sui criteri e le approssimazioni con cui si possono scrivere le equazioni che esprimono il bilancio dinamico per le colonne di adsorbimento. In un'impostazione generale si deve tenere presente che per lo più si ha a che fare con sistemi a più componenti descritti da una isoterma di adsorbimento non lineare. L'equazione

$$[133] \quad \varepsilon_e \frac{\partial C_i^e}{\partial t}+\frac{\partial\left(uC_i^e\right)}{\partial z}-D_L\frac{\partial^2 C_i^e}{\partial z^2}+K_i\frac{3}{R_p}(1-\varepsilon_e)\left(C_i^e-\bar{C}_i\right)=0$$

esprime il bilancio transitorio del componente *i* su un elemento di volume della colonna, tenendo conto degli effetti di dispersione assiali e convettivi. La variabile *u* rappresenta la velocità del gas. Nel valutarlo si è tenuto conto della variazione di velocità del fluido dovuta alla variazione di portata che ha luogo lungo la colonna a causa dei processi di adsorbimento. Questo effetto può diventare importante nella descrizione dei processi di separazione delle miscele concentrate nei quali, in seguito all'adsorbimento, può aver luogo un marcato impoverimento di uno o più componenti della miscela. L'equazione [133] va quindi associata alle equazioni [131] e [132] di bilancio su una singola particella, e all'equazione di congruenza stechiometrica

$$[134] \quad \sum_{i=1}^{n}\frac{M_i x_i}{\varrho_i}=\tilde{V}$$

Le equazioni semplificate sono le seguenti:

$$[135] \quad \frac{\partial y}{\partial z}+(1-\varepsilon)\varrho_s\frac{\partial X_s}{\partial t}=-\varepsilon\frac{\partial y}{\partial t}$$

$$[136] \quad \frac{\partial \bar{X}}{\partial t}=\frac{15\,\delta_{eff}}{R^2}\left[X(y)-\bar{X}\right]$$

dove *y* è la frazione molare in fase gas, ε è la frazione di vuoto nella colonna, $\bar{X}$ la concentrazione media sul solido, $X(y)$ la concentrazione media sul solido in equilibrio con *y*, δ_{eff} il

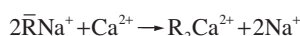
coefficiente efficace di diffusione nel solido, z la coordinata assiale, R il raggio delle particelle.

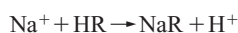
La loro applicazione è agevolata dalla soluzione analitica proposta da Rosen, per semplificazione delle soluzioni esatte proposte da Anzelius e Nusselt in un analogo problema di trasferimento di calore. Questa soluzione analitica viene ampiamente usata, tuttora, in problemi di purificazione (Kast, 1981).

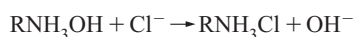
6.2.10 Scambio ionico

L'operazione detta di scambio ionico è costituita da uno scambio reversibile di ioni tra un solido e un liquido, che non provoca variazioni permanenti nella struttura del solido. Questo tipo di operazione viene impiegata spesso in processi di addolcimento e deionizzazione dell'acqua, ma costituisce altresì un metodo di separazione estremamente utile in molti processi chimici. La sua utilità risiede soprattutto nella possibilità di riutilizzare i materiali impiegati per eseguirlo.

Per esempio, nelle operazioni di addolcimento dell'acqua, avviene la reazione:

$$2\bar{R}Na^{+}+Ca^{2+}\rightarrow R_2Ca^{2+}+2Na^{+}$$

Il materiale $\bar{R}$, che è solitamente una resina contenente ioni sodio, è in grado di scambiare lo ione calcio con la fase acquosa. In seguito la resina carica di calcio può essere trattata con una soluzione di cloruro di sodio, in modo da rigenerarla nella forma originaria, per renderla disponibile per un nuovo ciclo di operazioni attraverso una reazione reversibile di rigenerazione. In generale è possibile addolcire milioni di litri d'acqua con 1 m^3 di resina, operando per un periodo di diversi anni. Esistono diverse sostanze in grado di scambiare ioni, per esempio silicati, fosfati, cellulosa. Lo scambio ionico, applicato industrialmente a partire dal 1910 circa, utilizzò dapprima zeoliti naturali; intorno al 1935 furono introdotte resine organiche sintetiche, costituite per esempio da polimeri contenenti gruppi solfonici, carbossilici o fenolici, che possono essere considerati come costituiti da un anione estremamente grande e da un catione scambiabile e che rendono agevoli scambi del tipo:

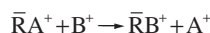
$$Na^{+}+HR\rightarrow NaR+H^{+}$$

In modo simile, resine polimeriche contenenti gruppi amminici e anioni, possono essere utilizzate per scambiare anioni in soluzione:

$$RNH_3OH+Cl^{-}\rightarrow RNH_3Cl+OH^{-}$$
$$H^{+}+OH^{-}\rightarrow H_2O$$

dove RNH_3 rappresenta la porzione cationica immobile della resina. Queste resine possono essere rigenerate per contatto con soluzioni di carbonato o idrossido di sodio. In generale sono disponibili resine sintetiche di scambio ionico di diverso tipo, con varie capacità di scambio, solitamente sotto forma di solidi granulari.

Le tecniche operative abitualmente utilizzate per l'adsorbimento sono impiegate anche per lo scambio ionico. L'operazione viene condotta generalmente utilizzando letti fissi di resina in cui si alternano la fase utile di scambio ionico e la rigenerazione. Meno frequente è l'impiego di letti fluidizzati. Metodi cromatografici sono stati impiegati per il frazionamento di miscele ioniche multicomponenti. Oltre ai metodi di addolcimento dell'acqua citati sopra, la deionizzazione completa dell'acqua può essere realizzata eseguendo una percolazione prima attraverso una resina cationica e poi attraverso una resina anionica. Impiegando un letto formato da un'intima miscela di quantità equivalenti di una resina cationica forte e una resina anionica forte, è possibile rimuovere simultaneamente tutti gli ioni fino a raggiungere la neutralità. Le due resine devono poi essere separate − mediante classificazione idraulica, sfruttando le diverse dimensioni delle particelle e la loro densità − per poter essere rigenerate.

La distribuzione di equilibrio di uno ione tra una resina e una soluzione può essere descritta graficamente mediante curve isoterme del tutto simili a quelle impiegate per l'adsorbimento ordinario. Per descrivere queste isoterme si possono utilizzare svariate equazioni empiriche, tra cui l'equazione di Freundlich.

D'altra parte le reazioni di scambio ionico sono reversibili. Lavando una resina con un eccesso di elettrolita, è possibile convertirla interamente alla forma ionica desiderata:

$$\bar{R}A^{+}+B^{+}\rightarrow \bar{R}B^{+}+A^{+}$$

Tuttavia se la quantità di B^+ in soluzione è limitata, si stabilisce un equilibrio che dipende dalle proporzioni di A^+ e B^+ e dalla selettività della resina. Il coefficiente di selettività per questa reazione è dato da:

$$[137]\quad K_A^B=\frac{\bar{m}_B}{\bar{m}_A}\cdot\frac{m_A}{m_B}$$

dove m e $\bar{m}$ si riferiscono rispettivamente alle concentrazioni ioniche in soluzione e in fase solida.

La velocità alla quale avviene lo scambio ionico dipende, come per l'adsorbimento convenzionale, dalle velocità degli stadi in cui si articola il processo: *a*) diffusione degli ioni dal cuore della fase liquida alla superficie esterna di una particella della resina di scambio; *b*) diffusione degli ioni all'interno del solido verso il sito in corrispondenza del quale avviene lo scambio; *c*) scambio degli ioni; *d*) diffusione degli ioni rilasciati verso la superficie esterna del solido; *e*) diffusione degli ioni rilasciati dalla superficie del solido verso il cuore della fase liquida.

In alcuni casi la cinetica dello stadio *d*) è determinante, ma spesso essa è molto rapida rispetto alle velocità degli stadi diffusionali.

6.2.11 Sedimentazione e centrifugazione

Mediante sedimentazione è possibile separare, per effetto del campo gravitazionale, una miscela eterogenea, costituita da particelle solide sospese in un liquido, in due fasi distinte, e cioè in una fase solida, costituita da una sospensione in cui la concentrazione delle particelle solide sospese è più elevata di quella della sospensione di partenza, e in una fase liquida, in cui la concentrazione delle particelle solide sospese è molto più bassa. Lo scopo dell'operazione può essere quello di addensare la fase solida oppure di chiarificare la fase liquida. Una particella che si muove rispetto al liquido in cui è sospesa subisce una forza, detta di trascinamento

$$[138]\quad F_D=C_DA\frac{\varrho_Lv^2}{2}$$

dove v è la velocità relativa particella-liquido, ϱ_L è la densità del liquido, A è la superficie della particella proiettata nella direzione del moto e C_D, detto coefficiente di trascinamento, è una funzione del numero di Reynolds

[139] $$Re_P = \frac{vx\varrho_L}{\mu}$$

dove x rappresenta la dimensione della particella e μ è la viscosità del liquido. Il coefficiente C_D dipende dal regime di flusso. Generalmente le sedimentazioni avvengono in regime laminare, a basso numero di Reynolds (Re_p<0,2). In queste condizioni C_D può essere calcolato utilizzando la relazione:

[140] $$C_D = \frac{24}{Re_P}$$

Una particella di una sospensione, sottoposta al campo gravitazionale, è soggetta alla forza di trascinamento, alla forza peso e alla spinta di Archimede, per cui vale la relazione:

[141] $$m\frac{dv}{dt} \approx mg - mg\frac{\varrho}{\varrho_s} - F_D$$

dove m è la massa della particella, g l'accelerazione di gravità, ϱ_s la densità della particella e t il tempo. Quando si raggiungono le condizioni stazionarie (dv/dt=0), dalla [141] risulta

[142] $$g\left(1-\frac{\varrho}{\varrho_s}\right) = \frac{F_D}{m}$$

Nel caso di particelle sferiche di diametro d si ha:

[143] $$m=\frac{\pi}{6}d^3\varrho_s \qquad A=\frac{\pi}{4}d^2$$

Pertanto, inserendo nella [142] le relazioni [138], [140] e [143], si ottiene la legge di Stokes:

[144] $$v_g=\frac{g(\varrho_s-\varrho)d^2}{18\mu}$$

dove v_g viene anche detta velocità terminale. In generale la velocità terminale viene raggiunta rapidamente e la fase transitoria può essere trascurata. L'equazione [144] è stata ricavata ipotizzando particelle isolate e può essere considerata valida per sospensioni sufficientemente diluite. Al crescere della concentrazione le particelle si avvicinano tra loro e cominciano a interferire reciprocamente, provocando un rallentamento nella sedimentazione che può essere espresso come segue:

[145] $$\frac{v_p}{v_g}=\varepsilon^2 f(\varepsilon)$$

dove v_p è la velocità di sedimentazione della sospensione concentrata, ε è la frazione volumetrica del fluido e $f(\varepsilon)$ una sua funzione. Esistono diversi modi di esprimere $f(\varepsilon)$, tra cui il più noto è costituito dall'equazione di Barman-Kozeny:

[146] $$f(\varepsilon)=\frac{\varepsilon}{10(1-\varepsilon)}$$

Un modo piuttosto comune per far aumentare la velocità di sedimentazione v_g consiste nell'aumentare la dimensione delle particelle. Ciò viene generalmente ottenuto provocando processi di aggregazione tra le particelle, detti anche di coagulazione, solitamente innescati aggiungendo additivi, per esempio polielettroliti. I sedimentatori industriali possono operare in modo discontinuo o continuo. I primi sono molto semplici, ma relativamente poco utilizzati, a meno che si debbano trattare delle piccole quantità di sospensioni.

Mediante la centrifugazione si separano i componenti di una miscela, sottoponendola a un campo centrifugo la cui intensità è data da $\omega^2 r$, dove ω è la velocità angolare e r la distanza dall'asse di rotazione. Tale campo agisce in modo analogo al campo gravitazionale (la cui intensità è g), ma la sua intensità può essere variata cambiando la velocità di rotazione o le dimensioni dell'apparecchiatura, laddove il campo gravitazionale è costante. Le apparecchiature industriali sono in grado di produrre accelerazioni che sono anche 20.000 volte quella di gravità, mentre le apparecchiature di laboratorio possono arrivare fino a 300.000 g.

La centrifugazione viene soprattutto impiegata per separare dei componenti immiscibili o insolubili da un mezzo liquido. In generale la centrifugazione permette di eseguire con maggiore efficacia le stesse operazioni che possono essere eseguite sotto l'azione del campo gravitazionale. Diversi tipi di apparecchiature permettono di separare una miscela per centrifugazione, con varie configurazioni e geometrie. Sono citate le centrifughe a bottiglia, quelle tubolari e quelle a disco.

Nelle apparecchiature di centrifugazione si producono flussi piuttosto complicati che hanno finora ostacolato lo sviluppo di un modello matematico che consenta un dimensionamento razionale. Un approccio semplificato consiste nell'utilizzare la legge di Stokes anche per il campo centrifugo. Si perviene così all'equazione:

[147] $$v_s = \frac{(\varrho_s-\varrho)d^2\omega^2 r}{18\mu} = v_g\frac{\omega^2 r}{g}$$

dove v_s è la velocità di caduta di una particella in un campo centrifugo, ω è la velocità angolare della centrifuga, r è la distanza dall'asse di rotazione a cui tale velocità si determina, v_g è la velocità terminale della particella nel campo gravitazionale, ϱ_s è la densità della particella, ϱ la densità del mezzo, d il diametro della particella e μ la viscosità del mezzo. Si suppone che la particella si trovi in una posizione iniziale corrispondente a una distanza r dall'asse di rotazione. Applicando l'equazione [147] a questa particella, e assumendo $v_s=dr/dt$, abbiamo:

[148] $$\int_r^{r_c}\frac{dr}{r} = \int_0^t v_g\frac{\omega^2}{g}dt$$

dove r_c è il raggio della torta sedimentata e t è l'intervallo di tempo durante il quale la particella subisce il campo centrifugo. Integrando si ottiene:

[149] $$\ln\frac{r_c}{r} = v_g\frac{\omega^2}{g}t$$

L'equazione precedente è valida sotto una serie di ipotesi semplicative, in particolare:

- se le particelle da cui è composta la sospensione sono sferiche e tutte uguali e non cambiano forma o dimensioni, per effetto di coalescenze o flocculazioni, nel corso della centrifugazione;
- se le particelle sono uniformemente distribuite nella sospensione e la loro concentrazione è sufficientemente bassa da potersi depositare come se fossero particelle isolate;
- se la velocità di caduta è tale che il numero di Reynolds è minore di 100, di modo che l'applicazione della legge di Stokes non provochi un errore superiore al 10%.

6.2.12 Filtrazione

La filtrazione è l'operazione che consente di separare le particelle di una sospensione (liquida o gassosa), facendola passare

su un setto permeabile, detto anche filtro. Questo trattiene le particelle solide e permette il passaggio del fluido. Procedendo nella operazione, sul mezzo filtrante si accumula una torta di particelle solide che costituiscono una massa porosa, comprimibile o meno. Nella torta le particelle trasmettono una sollecitazione meccanica mediante il loro contatto reciproco, detta anche pressione efficace. Se la torta, è incomprimibile, essa è dotata di una struttura rigida, e quindi non si deforma, neanche al crescere della pressione efficace. Se la torta è costituita da particelle solide non flocculate, tipo sabbia o cristalli di sale, essa può essere considerata non comprimibile, mentre se le particelle che la compongono sono flocculate, come avviene nei fanghi di scarto, negli idrossidi metallici o nei flocculi polielettrolitici, la torta è dotata di una struttura deformabile, e quindi comprimibile. La concentrazione dei solidi in una torta comprimibile è variabile e dipende dai valori locali di pressione efficace. Abitualmente in un processo di filtrazione viene mantenuta una differenza di pressione idraulica costante tra le camere ai due lati del filtro. La sospensione scorre attraverso il filtro, depositando le particelle solide sulla sua superficie. La pressione applicata obbliga la sospensione a fluire anche attraverso la torta che via via si deposita sul filtro.

Di solito le particelle che formano il letto poroso sono molto piccole, e quindi è piccolo anche il diametro medio dei canalicoli. Di conseguenza le velocità di passaggio del fluido attraverso il filtro sono generalmente basse e il moto del fluido è di tipo laminare. La caduta di pressione Δp_a in un mezzo poroso si calcola mediante l'equazione di Blake-Kozeny:

$$[150]\quad \frac{\Delta p_a}{L}=\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{150u_s\mu}{(D_{eq})^2}$$

dove ε è la frazione di vuoto nel mezzo poroso, μ è la viscosità del fluido, D_{eq} è il diametro equivalente delle particelle, L lo spessore del mezzo poroso e u_s è una velocità di passaggio nel filtro definita come rapporto tra la portata volumetrica del fluido e l'area totale del filtro. Poiché in un letto solido ottenuto da una sospensione di cristalli è praticamente impossibile determinare D_{eq} ed ε, è quindi opportuno scrivere la [150] nella forma seguente, detta equazione di Darcy:

$$[151]\quad \frac{\Delta p_a}{L}=\frac{1}{\alpha}u_s\mu$$

Il coefficiente α, detto permeabilità, dipende dalle caratteristiche del letto poroso e può essere determinato per via empirica applicando direttamente l'equazione di Darcy. Ricavando da essa u_s, si ottiene:

$$[152]\quad u_s=\frac{1}{A}\frac{dV}{dt}=\frac{\alpha\Delta p_a}{\mu L}$$

da cui

$$[153]\quad \frac{dV}{dt}=\frac{\alpha\Delta p_a A}{\mu L}$$

essendo A la sezione totale del filtro e dV il volume di liquido che filtra nel tempo dt.

Dopo un tempo t, se V è il volume del liquido filtrato, L lo spessore della torta solida, ϱ_s la densità del solido che la costituisce e ϱ quella del liquido, da un semplice bilancio materiale si ottiene la relazione:

$$[154]\quad (1-\varepsilon)LA\varrho=\frac{(V+\varepsilon LA)\varrho x}{1-x}$$

dove ε è al solito la porosità del setto poroso, x la frazione di solido nella sospensione. Risolvendo la [154] rispetto a V e a L si ottiene:

$$[155]\quad V=\frac{\varrho_s(1-x)(1-\varepsilon)-\varrho x\varepsilon}{\varrho x}LA$$

$$[156]\quad L=\frac{V\varrho x}{A\left[\varrho_s(1-x)(1-\varepsilon)-\varrho x\varepsilon\right]}$$

Sostituendo la [155] nella [153], si ha:

$$[157]\quad \frac{dV}{dt}=\frac{\alpha A^2\left[\varrho_s(1-x)(1-\varepsilon)-\varrho x\varepsilon\right]\Delta p_a}{\mu V\varrho x}=\frac{A^2\Delta p_a}{2K_vV}$$

dove K_v indica una costante che ingloba tutte le proprietà caratteristiche della massa porosa e dell'alimentazione, espressa da:

$$[158]\quad K_v=\frac{\mu\varrho x}{2\alpha\left[\varrho_s(1-x)(1-\varepsilon)-\varrho x\varepsilon\right]}$$

Se la porosità e la permeabilità si mantengono costanti durante la filtrazione, circostanza che si verifica per torte incomprimibili, K_v è pure costante. Inoltre se anche Δp_a è costante la [158] si integra facilmente:

$$[159]\quad \frac{2K_v}{A^2\Delta p_a}\int_0^V VdV=\int_0^t dt$$

definendo

$$[160]\quad t=\frac{K_vV^2}{A^2\Delta p_a}$$

È possibile ricavare una relazione che leghi lo spessore della torta solida al tempo t scrivendo la [156] in forma differenziale e sostituendola nella [153]:

$$[161]\quad \frac{dL}{dt}=\frac{\alpha\varrho x\Delta p_a}{\mu L\left[\varrho_s(1-x)(1-\varepsilon)-\varrho x\varepsilon\right]}$$

Introducendo la costante K_L definita dalla relazione

$$[162]\quad K_L=\frac{\mu\left[\varrho_s(1-x)(1-\varepsilon)-\varrho x\varepsilon\right]}{2\alpha\varrho x}$$

la [161] diventa:

$$[163]\quad \frac{dL}{dt}=\frac{\Delta p_a}{2K_LL}$$

Se la differenza di pressione è costante, la [163] può essere facilmente integrata fornendo:

$$[164]\quad t=\frac{K_LL^2}{\Delta p_a}$$

Le costanti K_v e K_L possono essere calcolate dalle proprietà dell'alimentazione e della torta solida. In pratica però tale valutazione è particolarmente difficile, soprattutto per quanto riguarda la stima della porosità della torta e della forma e delle dimensioni delle particelle che la costituiscono; si preferisce quindi ricorrere a una valutazione sperimentale diretta che utilizza le equazioni [157] e [164], misurando il volume di liquido filtrato e lo spessore della torta solida in funzione del tempo.

Nel ricavare le equazioni precedenti è stato ipotizzato che la resistenza incontrata dal fluido sia dovuta unicamente alla torta solida. In realtà bisogna tener conto che esistono altre fonti di resistenza, *in primis* il setto poroso e poi l'insieme di condotti, connessioni e valvole che costituiscono il filtro. Questo insieme di resistenze può essere espresso mediante uno

'spessore equivalente della torta' L_{eq} e un 'volume equivalente di filtrazione' V_{eq}.

Le equazioni [160] e [163] assumono quindi la forma:

$$\frac{dV}{dt}=\frac{A^2\Delta p_a}{2K_v\left(V+V_{eq}\right)} \quad [165]$$

$$\frac{dL}{dt}=\frac{\Delta p_a}{2K_L\left(L+L_{eq}\right)} \quad [166]$$

Integrando a Δp_a costante si ottiene:

$$t=\frac{K_v\left(V^2+2VV_{eq}\right)}{A^2\Delta p_a} \quad [167]$$

$$t=\frac{C_L\left(L^2+2LL_{eq}\right)}{\Delta p_a} \quad [168]$$

La [165] si può scrivere nella forma:

$$\frac{dt}{dV}=\frac{2K_v}{A^2\Delta p_a}V+\frac{2K_v}{A^2\Delta p_a}V_{eq} \quad [169]$$

Determinando sperimentalmente la serie di valori di ΔV, frazioni di liquido filtrato in diversi intervalli di tempo Δt, se si riporta in un grafico in funzione di V, si ottiene una retta rappresentativa dell'equazione [169]. La pendenza della retta fornisce il valore di $2K_v/A^2\Delta p_a$, mentre l'intercetta sull'asse delle ascisse dà il valore di $2K_vV_{eq}/A^2\Delta p_a$. Noti A e Δp_a si possono quindi determinare K_v e V_{eq}.

Se la torta è comprimibile, la sua porosità ε dipende dalla pressione e perciò K_v varia con Δp_a. Inoltre particelle di solido possono entrare e bloccare gli interstizi del setto, variando V_{eq} in un modo che dipende anch'esso da Δp_a.

6.2.13 Processi di separazione a membrana

È possibile ottenere la separazione di miscele fluide omogenee utilizzando membrane che permettono il passaggio di uno o più componenti, mentre ritardano il passaggio di altri. La composizione ai due lati della membrana è quindi differente. Esiste una grande varietà di processi a membrana e in un certo senso anche la filtrazione, che consiste nella separazione di particelle grosse e visibili da un liquido o da un gas, può essere considerata un tipo particolare di separazione a membrana. Al capo opposto dello spettro rientrano quei processi che permettono di separare ioni o molecole sulla base del loro peso molecolare. I processi a membrana possono essere classificati sulla base delle dimensioni delle particelle o delle molecole che vengono separate (**tab. 4**). I vari meccanismi che possono intervenire nelle separazioni sono elencati di seguito.

Meccanismo di esclusione dimensionale. Le membrane sono dotate di pori che permettono il passaggio di alcune specie e non di altre.

Meccanismi di diffusione di Knudsen. Le membrane sono provviste di pori le cui dimensioni sono vicine a quelle molecolari, causando dei ritardi selettivi nel passaggio di alcune specie. Questo processo avviene soprattutto nelle separazioni in sistemi gassosi, in cui membrane con pori molto piccoli possono indurre separazioni legate a questo tipo di meccanismi, nei quali le velocità di diffusione delle varie molecole variano come l'inverso della radice quadrata del loro peso molecolare.

Meccanismo di diffusione per soluzione. È possibile che alcune specie si sciolgano nella membrana, migrando successivamente attraverso di essa per diffusione molecolare, riemergendo poi dall'altro lato.

L'importanza industriale e la rilevanza economica dei processi a membrana è crescente, con applicazioni che vanno dal trattamento delle acque alle industrie alimentare e farmaceutica.

I processi a membrana hanno una lunga serie di pro e contro, se confrontati con i processi più convenzionali. Tra i loro vantaggi più significativi bisogna citare i seguenti:

- non richiedono variazioni di fase, e quindi comportano una bassa spesa energetica;
- gli schemi di processo sono molto semplici, con poche apparecchiature ausiliarie;
- talvolta sono efficaci in casi in cui i sistemi convenzionali falliscono, come nella separazione di miscele gassose che formano azeotropi;
- non provocano significativi danni all'ambiente;
- esiste una ampia scelta di membrane e quindi è possibile esercitare un ottimo controllo sulle selettività del processo.

Esistono però anche delle condizioni in cui questi processi sono difficilmente applicabili, per esempio nel caso in cui vi sia incompatibilità chimica tra la membrana e il sistema da trattare, oppure nel caso in cui possano formarsi degli sporcamenti sulla superficie della membrana che diminuiscono sensibilmente la potenzialità del processo. Inoltre non si possono usare temperature elevate che danneggino la membrana.

Solitamente si impiegano due diverse configurazioni di flusso, perpendicolare o parallelo alla membrana. Nel primo caso si provoca un accumulo di materiale sulla superficie della membrana e l'operazione deve essere periodicamente interrotta per consentire il lavaggio. Nel secondo caso la possibilità di formazioni di accumuli diminuisce, perché il materiale depositato tende a essere trascinato via dal flusso.

tab. 4. Classificazione dei processi a membrana

Processo	Meccanismo di separazione	Dimensione dei pori (Å)	Regime di trasporto
Filtrazione	Esclusione dimensionale	>50.000	Macropori
Microfiltrazione	Esclusione dimensionale	500-50.000	Macropori
Ultrafiltrazione	Esclusione dimensionale	20-50	Mesopori
Nanofiltrazione, osmosi inversa	Esclusione dimensionale; soluzione/diffusione	<20	Micropori
Separazione di gas	Soluzione/diffusione	<5	Molecolare

Le forze motrici che agiscono nelle separazioni con membrana possono essere di vario tipo: differenza di pressione, gradiente di concentrazione, differenza di potenziale elettrico.

Il flusso N_A di un componente A attraverso una membrana è dato dall'equazione:

$$[170] \quad N_A = \frac{P_A}{L}\Delta\phi_A$$

dove P_A è la permeabilità di A, L è lo spessore della membrana e $\Delta\phi_A$ la forza motrice che induce il passaggio attraverso la membrana. Per le separazioni in fase gassosa, $\Delta\phi_A$ è data da Δp_A, che è la differenza tra le pressioni parziali di A ai due lati della membrana. Per le separazioni in fase liquida la situazione è più complessa. Per un liquido puro $\Delta\phi_A$ sarebbe banalmente dato dalla differenza di pressione ai due lati della membrana, $p_1 - p_2$ ma, aggiungendo una piccola quantità di soluto incapace di attraversare la membrana, può insorgere una riduzione del flusso indotta da effetti dovuti alla pressione osmotica π. Il flusso di A infatti in questo caso è dato da:

$$[171] \quad N_A = \frac{P_A}{L}\left(p_1 - p_2 - \pi_A\right)$$

Gli effetti osmotici possono essere trascurati nelle separazioni di specie con pesi molecolari superiori a qualche migliaio di dalton, ma se il soluto ha un basso peso molecolare essi possono diventare sorprendentemente rilevanti e tali da limitare la capacità di separazione. Per concentrazioni di soluto sufficientemente basse la pressione osmotica può essere espressa mediante l'equazione di van't Hoff:

$$[172] \quad \pi_A = C_A RT$$

dove C_A è la concentrazione del soluto, R è la costante universale dei gas e T la temperatura termodinamica. L'effetto della pressione osmotica è quello di opporsi all'aumento della concentrazione del soluto, ovvero quello di impedire l'ottenimento di una corrente di liquido puro. Si noti che, per i materiali a basso peso molecolare, la pressione osmotica è molto grande e si oppone alla concentrazione delle specie che non attraversano la membrana. Per esempio, per pesi molecolari nell'ordine di 100 dalton, se la differenza di pressione è pari a 35 bar, la massima concentrazione del soluto che è possibile ottenere è pari circa al 22%. A questa concentrazione la pressione osmotica è uguale alla differenza di pressione ai due lati della membrana e il flusso si annulla.

Per valutare la selettività di una membrana è possibile ricorrere all'equazione [170]. Se la si scrive per una specie A e una specie B e si dividono le due equazioni così ottenute membro a membro, si ottiene:

$$[173] \quad \frac{N_A}{N_B} = \frac{P_A}{L}\frac{P_B}{L}\frac{\Delta p_A}{\Delta p_B} = \frac{P_A}{P_B}\frac{\Delta p_A}{\Delta p_B}$$

Se $\Delta p_A = \Delta p_B$, la selettività della membrana è dato dal rapporto delle permeabilità.

Applicando una differenza di potenziale elettrico ai due lati di una membrana, è possibile provocare il trasporto degli ioni. Questo tipo di processo viene denominato elettrodialisi e consente di separare o concentrare sali, oppure acidi e basi da soluzioni. Le membrane utilizzate nell'elettrodialisi possono essere di tipo anionico o cationico. Entrambe sono generalmente costituite da polistirene reticolato, ma nelle prime questo è stato successivamente solfonato, mentre nelle seconde esso contiene dei gruppi ammonici quaternari. Le prime permettono solo il passaggio degli anioni, le seconde solo quello dei cationi.

6.2.14 Flottazione

Nella separazione per flottazione viene preparata una sospensione del materiale da trattare, a cui vengono aggiunti composti chimici, detti agenti collettori, che hanno il potere di rendere idrofoba la superficie del materiale. Insufflando aria, le bolle di gas rimangono attaccate alle particelle di minerale che, pertanto, risalgono in superficie formando una schiuma. La flottazione è ampiamente applicata nell'arricchimento dei minerali. La superficie dei minerali ha solitamente caratteristiche polari e quindi idrofile; si rende pertanto necessaria l'aggiunta di agenti collettori che riducono notevolmente l'affinità delle particelle di minerali con l'acqua. I collettori più comuni sono sali organici con lunghe catene idrocarburiche. La parte polare si orienta verso la superficie del minerale, che quindi esternamente risulta protetto da uno strato idrofobo e viene trascinato dalle bolle d'aria. Il processo in questione è controllato da molti fattori, tra cui il pH, le dimensioni e il tipo della superficie da trattare. I collettori possono essere di tipo anionico o cationico, a seconda se la carica che essi portano è positiva o negativa. Gli anionici si distinguono in ossidrilici e solfidrilici. I collettori cationici sono in genere sali ammonici quaternari e si usano per i minerali con forte densità di carica superficiale. Nelle operazioni di flottazione si usano anche agenti deprimenti, sostanze che modificano la superficie del materiale rendendola più idrofila, impiegati soprattutto nella flottazione selettiva di due minerali che hanno affinità per lo stesso agente collettore. Tali agenti si usano per diversificare la superficie dei minerali che possono essere separati in due stadi di flottazione. Un'altra classe di additivi utilizzati nelle flottazioni è quella degli schiumeggiatori, che servono a coadiuvare la formazione di schiume stabili e a favorire l'adesione delle bolle d'aria al complesso minerale-collettore.

In pratica, la flottazione viene eseguita sul materiale macinato e disperso in acqua; quest'ultima viene immessa in una cella verticale dentro cui viene generata una corrente di minutissime bolle d'aria. Il numero di celle di flottazione varia in funzione del numero e delle specie di minerali presenti.

Bibliografia generale

King C.J. (1983) *Separation processes*, New York, McGraw-Hill.

McCabe W.L. *et al.* (2005) *Unit operations of chemical engineering*, Boston (MA), McGraw-Hill.

Seader J.D., Henley E.J. (2005) *Separation process principles*, Etobicoke (Canada), John Wiley.

Bibliografia citata

Broughton D.B. *et al.* (1970) *Parex process for recovering paraxylene*, «Chemical Engineering Progress», 66, 70-75.

Fenske M.R. (1932) *Fractionation of straight-run Pennsylvania gasoline*, «Industrial and Engineering Chemistry», 24, 482-485.

Gilliland E.R. (1940) *Multicomponent rectification. Minimum reflux ratio*, «Industrial and Engineering Chemistry», 32, 1101-1106.

Kast W. (1981) *Adsorption aus der gasphase - Grundlagen un Verfahren*, «Chemie Ingenieur Technik», 53, 160-172.

McCabe W.L., Thiele E.W. (1925) *Graphical design of fractionating columns*, «Industrial and Engineering Chemistry», 17, 605-611.

Miers H.A. (1906), «Journal of the Chemical Society», 89, 413.

Murphree E.V. (1925) *Rectifying column calculations with particular reference to n-component mixtures*, «Industrial and Engineering Chemistry», 17, 747-750.

Ostwald W. (1896) *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Leipzig, Engelmann, 2v.; v.II, Part 1.

Randolph A.D., Larson M.A. (1962) *Transient and steady-state size distributions in continuous mixed suspension crystallizers*, «American Institute of Chemical Engineers Journal», 8, 639-645.

Seko M. *et al.* (1979) *Economical p-xylene and ethylbenzene separated from mixed xylene*, «Engineering Chemistry Process Design and Development», 18, 263-268.

Underwood A.J.V. (1948) *Fractional distillation of multicomponent mixtures*, «Chemical Engineering Progress», 44, 603-614.

Elenco dei simboli

a	superficie di contatto liquido/gas per volume di gas in una colonna di assorbimento
a	superficie per volume unitario del solido, in un'operazione di essiccamento
A	sezione trasversale di una colonna di assorbimento
A	massa del diluente nella corrente di alimentazione di un estrattore liquido-liquido
A	superficie della particella proiettata nella direzione del moto
A	superficie di un cristallo
B	massa del solvente puro presente nella corrente del solvente in un'estrazione liquido-liquido
b_i	parametri dell'equazione di Langmuir
C_D	coefficiente di trascinamento
C_1	concentrazione della specie 1 nel cuore della fase liquida
C_{1i}	concentrazione della specie 1 in corrispondenza della superficie interfasica
C_1^*	concentrazione che si avrebbe nel liquido se fosse in equilibrio con p_1
C_i	concentrazione di i nella fase fluida
C_i'	concentrazione del soluto all'interfaccia con il solido in una cristallizzazione
C_i^e	concentrazione media nel cuore della fase fluida di una colonna di adsorbimento
$\bar{C}_i$	concentrazione media nelle particelle di una colonna di adsorbimento
C_s	concentrazione del soluto nel cuore della soluzione, in un cristallizzatore
c_s	calore specifico dell'aria umida
d	diametro di una particella
D	portata molare del prodotto di testa di una colonna di distillazione
D	coefficiente di diffusione del componente che cristallizza in soluzione
D_{eq}	diametro equivalente delle particelle
D_i	coefficiente di diffusione del componente i
D_l	coefficiente di diffusione in un liquido
E	portata molare per unità di sezione unitaria della fase estratta in un estrattore continuo
E_{ME}	efficienza di un'operazione di estrazione liquido-liquido, riferita all'estratto
E_{MR}	efficienza di un'operazione di estrazione liquido-liquido, riferita al raffinato
E_{MV}	efficienza di Murphree
E_s	portata di un solvente puro
F	portata molare dell'alimentazione
F_D	forza di trascinamento
$F^{(e)}$	portata massiva all'ingresso di un'apparecchiatura
$F^{(u)}$	portata massiva all'uscita di un'apparecchiatura
$F_i^{(e)}$	portata massiva del componente i all'ingresso di un'apparecchiatura
$F_i^{(u)}$	portata massiva del componente i all'uscita di un'apparecchiatura
F_n	alimentazione sullo stadio n
$\tilde{F}_{(i)}^e$	portata massiva del componente i all'ingresso di un'apparecchiatura
$\tilde{F}_{(i)}^u$	portata massiva del componente i all'uscita di un'apparecchiatura
$F^{(u)}$	portata molare in uscita da un'apparecchiatura
g	accelerazione di gravità
G	velocità di crescita dei cristalli
G_s	portata molare del gas insolubile per sezione unitaria di colonna
H_i	costante di Henry
H	umidità assoluta
H_A	umidità percentuale
H_R	umidità relativa
H_s	umidità assoluta in condizioni di saturazione
H_{OG}	altezza di una unità di trasferimento, nelle operazioni di assorbimento di gas
H_{OR}	altezza di una unità di trasferimento, nelle operazioni di estrazione liquido-liquido
$\tilde{H}$	entalpia molare del vapore
h	coefficiente di trasferimento di calore da gas a liquido
$\tilde{h}$	entalpia molare del liquido
$\tilde{h}_F$	entalpia molare dell'alimentazione
K_i	rapporto di vaporizzazione del componente i
$\tilde{K}$	energia cinetica riferita all'unità di massa
k_c	coefficiente di trasporto di materia, in cristallizzazione
k_g	coefficiente di trasporto di materia in fase gas
K_g	coefficiente globale di trasporto di materia in fase gas
k_l	coefficiente di trasporto di materia in fase liquida
K_l	coefficiente globale di trasporto di materia in fase liquida
L	portata di liquido
L	lunghezza caratteristica dei cristalli
L	spessore della membrana
L_{eq}	spessore equivalente della torta
L_D	portata molare del componente condensato rinviato in colonna
L_s	portata molare del solvente puro per la sezione unitaria di colonna
L_n	portata molare del liquido che scende dal piatto m
l	spessore in un solido sottoposto a essiccamento
m	massa di solido che viene depositata nel corso di una cristallizzazione
m_i	massa del componente i contenuta in un'apparecchiatura
N	numero totale di cristalli contenuti in un determinato volume
N	moli del componente solubile trasferito per unità di tempo dal gas al liquido
N_A	flusso di un componente A attraverso una membrana
N_m	numero minimo di stadi di una colonna

N_{OR} numero di unità di trasferimento
N_1 moli della specie 1 trasferite per unità di tempo e per unità di superficie di contatto
n numero di cristalli per volume unitario aventi una determinata lunghezza
n_i numero di moli del componente *i* contenute nel sistema
P pressione totale
P_A permeabilità di A
p pressione parziale dell'acqua
p_s tensione di vapore dell'acqua
p_i^0 tensione di vapore del liquido
p_{1i} pressione parziale del componente 1 all'interfase
p_1^* pressione parziale che si avrebbe nel gas se fosse in equilibrio con C_1
Q calore scambiato da un sistema termodinamico
Q_n calore scambiato sullo stadio *n*
r velocità globale del processo di cristallizzazione
r distanza dall'asse di rotazione a cui si determina la velocità in un campo centrifugo
r raggio di un nucleo di cristallizzazione
R rapporto di riflusso
R portata molare totale per sezione unitaria della fase raffinata
r_c raggio critico di un nucleo di cristallizzazione
R_m minimo rapporto di riflusso
R_p raggio delle particelle in una colonna di adsorbimento
Re_p numero di Reynolds di una particella in una sedimentazione
S_{ij} selettività di una fase
T_s temperatura della superficie liquida
$\tilde{U}$ energia interna di un sistema riferita all'unità di massa
U_n liquido prelevato dallo stadio *n*
u_s velocità di passaggio nel filtro
V portata di vapore
$\tilde{V}$ volume per massa unitaria
V_{eq} volume equivalente di filtrazione
V_m portata molare del vapore che sale dal piatto *m*
v portata volumetrica del flusso uscente da un cristallizzatore
v velocità relativa particella-fluido
v_g velocità terminale
v_p velocità di sedimentazione della sospensione concentrata
v_s velocità di caduta di una particella in un campo centrifugo
W lavoro termodinamico
W lavoro isotermo di formazione di un nucleo di cristallizzazione
W portata molare del prodotto di coda
W umidità di un solido
W_c umidità di un solido al punto critico
W_e umidità di equilibrio in un solido
w_n vapore prelevato dallo stadio *n*
X rapporto tra massa di sostanza e massa di solvente in un'estrazione liquido-liquido
x dimensione di una particella in una sedimentazione
x_i frazione molare del componente *i* in fase liquida
x_n composizione del liquido che lascia il piatto *n*
x_E frazione molare nella fase raffinata del componente che viene estratto
x_R frazione molare nella fase raffinata del componente che viene estratto
y_i frazione molare del componente *i* nella fase vapore
Y concentrazione nel gas del componente solubile
Y rapporto tra massa di sostanza e massa di solvente in un'estrazione liquido-liquido
y_n composizione del vapore che lascia il piatto
y_n^* composizione in equilibrio con la composizione x_n del liquido che lascia il piatto
z quota della sezione di un condotto
z_i frazione molare di *i* nell'alimentazione
Z altezza totale di una colonna di assorbimento necessaria per realizzare una certa separazione

Lettere greche

α coefficiente di permeabilità di un filtro
α_{ij}^s fattore di separazione dei componenti *i* e *j*
χ_i parametro di interazione tra le specie adsorbite
γ_i coefficiente di attività del componente *i*
Γ_i concentrazione di *i* nella fase solida di una colonna di adsorbimento
Γ_i^∞ capacità di carico dell'adsorbente
δ spessore dello strato liquido dove di è localizzata la resistenza alla diffusione nella fase di accrescimento di una cristallizzazione
Δ differenza tra i valori di una corrente entrante e una uscente
Δp caduta di pressione in una colonna di adsorbimento
ε frazione volumetrica del fluido
ε frazione di vuoto nel mezzo poroso
ε_e porosità esterna nelle colonne di adsorbimento
ε_i porosità interna nelle particelle delle colonne di adsorbimento
ϑ tempo di residenza medio nel cristallizzatore
ϑ parametro dell'equazione di Underwood
θ_i grado di ricoprimento della superficie da parte del componente *i*.
λ calore di evaporazione dell'acqua
μ viscosità della fase liquida
ϱ_l densità del liquido
ϱ_s densità del solido
ϱ_v densità del vapore
σ tensione superficiale
ω velocità angolare della centrifuga
$\tilde{\Phi}$ energia potenziale

Sergio Carrà

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

Stefano Carrà

MAPEI

Milano, Italia

6.3

Reattori chimici

6.3.1 Generalità e tipologie

Le reazioni che riguardano l'industria chimica, petrolchimica e petrolifera sono condotte in idonee apparecchiature, dette reattori. Tali reattori si presentano in una tipologia articolata per poter fronteggiare situazioni operative estremamente diversificate, sia per la natura delle specie chimiche coinvolte (reagenti e prodotti della reazione), che per le condizioni fisiche alle quali operano.

In generale, un reattore chimico deve assolvere ad almeno tre funzioni: consentire il tempo di permanenza necessario ai reagenti perché si compia la reazione chimica; attuare lo scambio di calore necessario; portare in intimo contatto le fasi presenti per agevolare la reazione. Si passa così dai reattori continui di grandi dimensioni, come quelli in cui sono condotte le reazioni di cracking catalitico tipiche del settore petrolifero, a dispositivi di dimensione modesta, come i reattori discontinui agitati in cui sono condotte le reazioni tipiche della chimica fine e secondaria. Esistono inoltre reattori per le applicazioni sofisticate dell'industria microelettronica o di dimensione microscopica (microreattori), il cui impiego è stato studiato per installazioni di tipo biomedico o per produzioni *in situ* di sostanze estremamente tossiche o pericolose. Possono inoltre essere annoverati fra i reattori sia la marmitta catalitica sia i bruciatori, catalitici e non, impiegati nella produzione di energia.

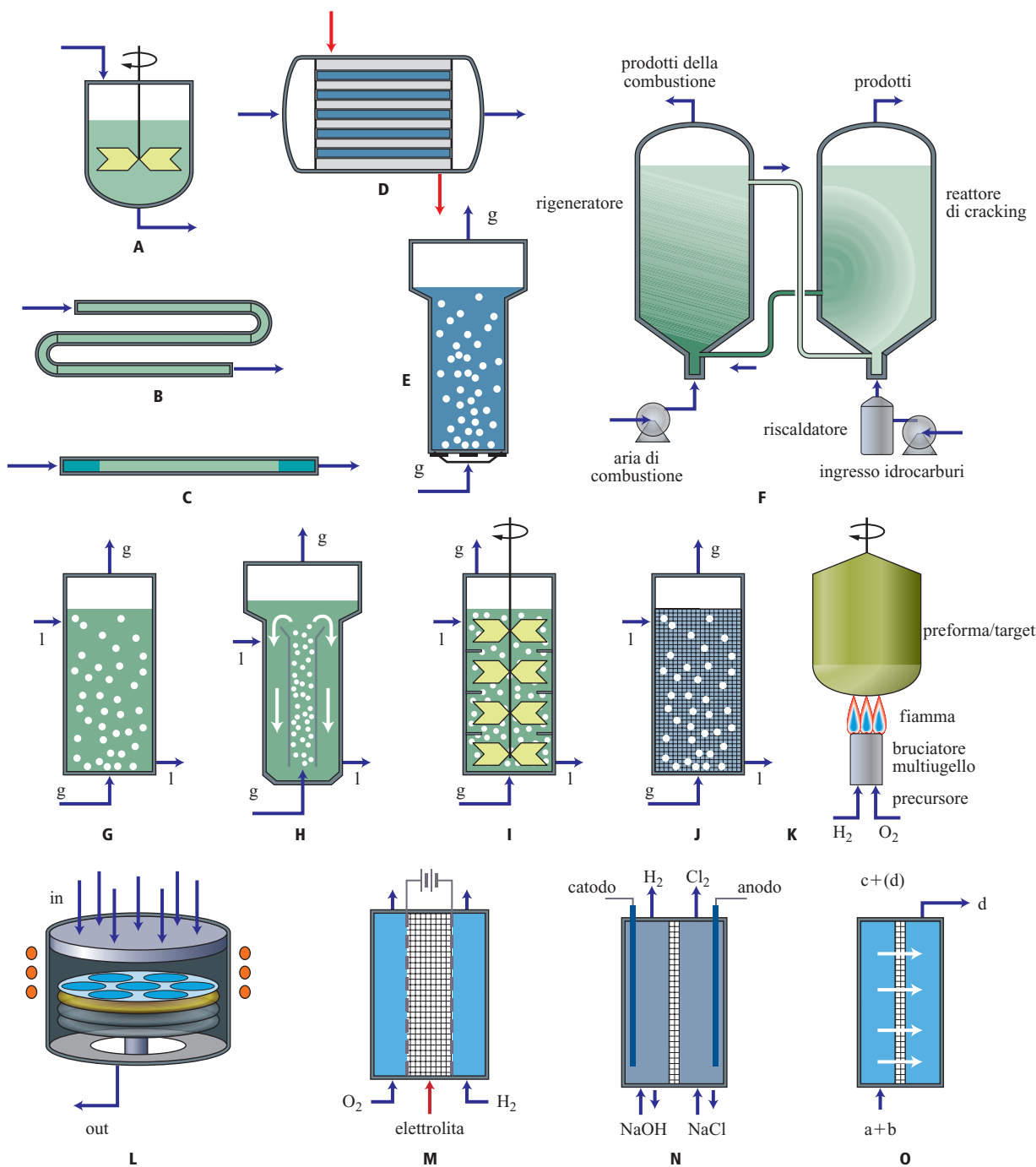
Nella classificazione dei reattori va tenuto conto del numero di fasi presenti all'interno del reattore stesso, della presenza o meno di sistemi di agitazione e della modalità di funzionamento (reattore continuo, semicontinuo o discontinuo). Si ricorda ancora che gran parte dei reattori chimici è corredata da apparecchiature di scambio termico, quali camicie esterne o serpentini interni percorsi da un opportuno fluido che opera da vettore termico, per consentire sia la fornitura sia la sottrazione di calore.

Esempi dei diversi tipi di reattore sono illustrati in **fig. 1**, mentre in **tab. 1**, per i reattori più comuni, sono riportate le tipologie di reazione in essi condotte e le modalità di funzionamento solitamente impiegate; gli esempi menzionati illustrano che i fattori che principalmente influenzano la scelta del tipo di reattore sono: il numero delle fasi coinvolte nella reazione e quindi la necessità o meno di provvedere a opportuni sistemi di agitazione; l'ottenimento e il mantenimento della temperatura e della pressione ottimali di reazione; infine, la scala della produzione che spesso condiziona la modalità di esercizio continua o discontinua.

Con riferimento alle fasi presenti, i reattori più semplici sono i *reattori omogenei*, nei quali è presente una unica fase gassosa o liquida, solitamente assoggettata ad agitazione per evitare la presenza di zone stagnanti. La conduzione della reazione può essere *discontinua*, caricando la miscela dei reagenti nel reattore e aspettando che il processo si compia, o *continua*, facendo fluire nel reattore una corrente contenente i reagenti ed estraendone un'altra contenente i prodotti della reazione. Caratteristici esempi di reattore omogeneo sono quelli di cracking termico e quelli di polimerizzazione in soluzione.

Più complessi sono i *reattori eterogenei*, in cui reagenti, prodotti e l'eventuale catalizzatore possono essere presenti in fasi diverse. Un primo esempio ci viene offerto dai *reattori fluido-solido* (*gas-solido* o *liquido-solido*), nei quali vengono condotte le reazioni catalitiche eterogenee. Un altro classico esempio è quello del *reattore a sviluppo tubolare* che permette un accurato controllo della temperatura in quanto dotato di un'elevata superficie esterna per lo scambio termico; infatti, molto spesso è realizzato in configurazione a fascio tubiero, ossia mediante l'unione in parallelo di un gran numero di reattori, in ciascuno dei quali fluisce una frazione della portata di alimentazione. Un secondo esempio è quello dei *reattori aerosol*, impiegati nell'industria dei nuovi materiali, dove particelle solide sono sintetizzate a partire da reagenti in fase gassosa. Ancora più complessi sono i *reattori gas-liquido* o *liquido-liquido*, in cui i reagenti principali sono distribuiti in due fasi, tra loro inmmiscibili ma fra le quali deve essere realizzato un intimo contatto in modo da agevolare il corso della reazione. Esistono anche reattori multifase del tipo *gas-liquido-solido*, di cui un classico esempio è costituito dal *reattore trickle-bed* impiegato per condurre le reazioni di idrogenazione o di ossidazione catalitica di reagenti liquidi.

Le reazioni coinvolgenti reagenti gassosi sono sovente condotte in reattori tubolari che solitamente operano in regime turbolento; se s'impiega un catalizzatore solido, esso forma un letto di particelle, generalmente di forma cilindrica o sferica. Se le caratteristiche meccaniche del catalizzatore lo consentono e se è necessario uno scambio termico efficace per il controllo accurato della temperatura di reazione, possono essere impiegati anche *reattori a letto mobile*; l'esempio più impor-

fig. 1. Esempi di reattori chimici: A, reattore a tino agitato; B, reattore tubolare omogeneo; C, reattore tubolare eterogeneo; D, reattore eterogeneo multitubolare; E, reattore gas-solido a letto fluido; F, combinazione di reattori a letto fluido per il processo di fluid catalytic cracking degli idrocarburi; G, reattore gas-liquido a bolle; H, reattore gas-liquido air-lift; I, reattore gas-liquido (o liquido-liquido) agitato multistadio; J, reattore gas-liquido-solido *trickle-bed*; K, reattore aerosol; L, reattore per deposizioni di film sottili; M, pila a combustibile; N, cella elettrochimica; O, reattore a membrana. Le lettere *a* e *b* indicano i reagenti; *c* e *d*, i prodotti; *g*, la fase gassosa; *l*, la fase liquida.

tante è costituito dai *reattori a letto fluidizzato*, nei quali la velocità della fase gassosa in contatto con le particelle catalitiche di piccole dimensioni è in grado di mantenere in moto le particelle stesse, realizzando così un elevato grado di agitazione e di miscelazione. In funzione delle caratteristiche fluidodinamiche del letto, si distinguono: i *letti fluidi bollenti* (dove il moto del sistema bifase ricorda quello di un liquido all'ebollizione); i *letti fluidi trascinati* (dove i gas trascinano nel loro moto tutte le particelle del letto); e infine i *letti fluidi soffiati* (dove le particelle del letto sono trascinate ad alta

tab. 1. Esempi di applicazione dei diversi tipi di reattore al variare della reazione chimica che deve essere effettuata, con indicazione delle tipologie di gestione più comunemente impiegate

Tipo di reattore	Caratteristiche	Gestione	Esempio di reazione chimica
Tino agitato	Flessibilità di operazione, buona miscelazione dei reagenti	D, S, C	Reazioni organiche di chimica fine o farmaceutica, produzione di melammina, produzione di nitrocomposti organici, solfonazione del benzene, reazioni di esterificazione, saponificazione, ecc.
Multifase agitato	Buona miscelazione tra le fasi, buon controllo termico	C, S	Polimerizzazioni in sospensione o emulsione, clorurazioni organiche di aromatici, ossidazioni organiche (*p*-xilene ad acido tereftalico, acetilene ad acetaldeide, cicloesano a cicloesanone e acido adipico)
Multifase a colonna a bolle	Possibilità di inserire stadi di separazione, possibilità di operazioni in equicorrente o in controcorrente	C, S	Ossidazione di etilbenzene, cumene, isobutano a idroperossidi, ossiclorurazione del propene a cloropropanolo, assorbimento di ossidi nitrosi o di anidride solforica per la produzione degli acidi nitrico e solforico, produzione della ftalimmide
Bruciatori	Bassi tempi di contatto, elevate temperature	C	Combustione di H_2S a SO_2, produzione di *carbon black*, produzione dell'acetilene, gassificazioni ad alta pressione per la produzione di gas di sintesi
Tubolare omogeneo	Tempo di residenza ben definito, buon controllo della temperatura	C	Cracking termico degli idrocarburi, visbreaking, *delayed cocking* (reazione endotermica), reazioni di clorurazione del metano, del propene e del butadiene, polimerizzazione dell'etilene a LLDPE, Linear Low Density PolyEthylene (reazioni esotermiche)
Tubolare eterogeneo	Tempo di residenza ben definito, buon controllo della temperatura, elevata superficie di contatto fluido-catalizzatore	C	Sintesi catalitiche eterogenee (NH_3, CH_3OH, stirene, ecc.), reazioni di reforming degli idrocarburi (platforming, hydrocracking, ecc.), deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene
Multifase tubolare	Elevata area interfacciale, tempo di residenza ben definito, limitate retrocircolazioni	C	Clorurazioni organiche, ossidazioni organiche, produzione di adiponitrile da acido adipico e ammoniaca, produzione di nitroaniline, ossidazione dell'etilene ad acetaldeide
Trifase (*trickle-bed*)	Elevata area interfacciale, possibilità di operazioni in equi- e in controcorrente	C, S	Idrogenazioni catalitiche di composti organici liquidi
Reattore a letto fluido	Elevata miscelazione dei reagenti e controllo termico	C	Reazioni di arrostimento di minerali, reazioni di clorolisi di idrocarburi clorurati, clorurazione del metano, cracking catalitico degli idrocarburi, coking degli oli pesanti, produzione di melammina da urea fusa

C, gestione continua; D, gestione discontinua; S, gestione semicontinua

velocità dal gas in una porzione ben definita del reattore e lasciate poi ricadere in una attigua zona di calma).

Le reazioni in fase liquida sono condotte principalmente in reattori agitati a forma di tino. L'agitazione è fornita meccanicamente tramite agitatori a elica o a pale, in funzione del tipo di circolazione fluida che si vuole realizzare nel reattore. L'agitazione è necessaria sia per realizzare un efficace contatto del fluido con le superfici preposte allo scambio termico (e quest'esigenza è valida anche per i sistemi omogenei), sia per garantire una buona dispersione tra le fasi presenti nei sistemi eterogenei con conseguente loro intimo contatto. Se è presente un catalizzatore solido, esso può essere contenuto in opportuni cestelli convenientemente disposti per consentire che il liquido lambisca le particelle catalitiche; nei *reattori slurry* tale catalizzatore può essere presente come sospensione nella fase liquida stessa. I reattori a tino agitato possono operare in modo discontinuo (*reattori batch*) o continuo.

Come già visto, le reazioni coinvolgenti una fase gassosa e una liquida oppure due fasi liquide debbono essere condotte in reattori in grado di garantire un efficace contatto tra le due fasi mediante opportuni agitatori. Talora si ricorre anche a miscelatori statici costituiti da opportuni corpi di riempimento nei cui canali scorrono in controcorrente (per la differenza di densità) le due fasi che debbono essere poste in contatto. I reattori che impiegano miscelatori statici sono caratterizzati da un forte sviluppo verticale per esaltare l'agitazione indotta dalla differenza di densità esistente tra le due fasi: la fase di minor densità è alimentata dal basso e raccolta in testa,

mentre l'altra segue il cammino inverso. Per i reattori gas-liquido questa configurazione è detta *colonne a bolle*; ne esistono diverse configurazioni studiate per aumentare l'agitazione e il conseguente contatto tra le fasi senza ricorrere all'introduzione di agitatori meccanici. L'esempio più importante è rappresentato dal *reattore air-lift*, in cui si sfrutta la differenza di densità tra due porzioni del reattore tra loro connesse per innescare un vorticoso moto di circolazione naturale.

Per terminare questa rassegna, è importante menzionare anche alcuni *reattori atipici* impiegati per applicazioni speciali. Il primo è la *marmitta catalitica*, ovvero un tipico reattore catalitico eterogeneo nel quale i gas di scarico di un'autovettura sono messi in contatto con un catalizzatore il cui elemento attivo è un metallo nobile, solitamente platino, supportato su di una matrice ceramica, generalmente con una struttura monolitica a nido d'ape. All'interno di questo reattore si realizzano l'ossidazione del monossido di carbonio a biossido di carbonio e la riduzione degli ossidi d'azoto ad azoto elementare; l'ossidante per la reazione di ossidazione è costituito dall'ossigeno ancora presente nei gas di scarico, mentre i riducenti per la reazione di riduzione sono costituiti dalle tracce di idrocarburi incombusti ancora presenti. La scelta dell'impiego di strutture monolitiche consente di ridurre le perdite di carico e di realizzare efficienti scambi termici. Ulteriori importanti reattori eterogenei sono i *reattori biologici*, nei quali gli enzimi che catalizzano il processo fermentativo sono supportati da opportune matrici solide. In quest'ambito, le applicazioni più innovative sono rappresentate dai quei bioreattori dove colonie cellulari selezionate sono fatte proliferare all'interno di una matrice polimerica biocompatibile. I *reattori elettrochimici* sono caratterizzati dalla presenza di due elettrodi a diverso potenziale tra i quali fluisce una corrente elettrica trasportata dagli ioni contenuti nella soluzione elettrolitica che li bagna entrambi. In questo modo è possibile condurre importanti processi industriali basati su reazioni di ossidoriduzione, per esempio il processo cloro-soda, utilizzando energia elettrica anziché termica. Ai reattori elettrochimici si possono equiparare anche le *celle a combustibile a membrana polimerica*, nelle quali viene condotta una reazione di combustione, coinvolgente idrogeno (o metanolo) e ossigeno, alimentando i due gas su due elettrodi separati da una membrana scambiatrice di ioni così da poter ottenere la generazione di energia elettrica. Entrambi i tipi di reattori si possono far rientrare anche nella categoria dei *reattori a membrana*, nei quali una membrana semipermeabile consente di separare uno dei prodotti della reazione direttamente dall'ambiente di reazione contribuendo così a un miglioramento della selettività dei processi in gioco. Attualmente, la limitazione all'applicazione estesa di questi reattori è rappresentata dalla disponibilità di efficaci membrane. Particolare importanza è attribuita infine ai *reattori in uso nella microelettronica*, in cui vengono realizzati i processi di deposizione chimica da fase vapore; questi reattori, operanti in condizioni discontinue e a elevate temperature, consentono di realizzare condizioni di processo assai controllate, in modo da poter ottenere tolleranze molto contenute sia sullo spessore che sulla morfologia cristallina del semiconduttore depositato.

6.3.2 Progettazione e simulazione di reattori

La potenzialità di un impianto chimico e il suo rendimento rispetto ai reagenti impiegati dipendono dalle dimensioni dei reattori presenti e dalla loro modalità di conduzione. Inoltre, in molti casi, il costo del reattore incide in modo rilevante sul costo globale dell'impianto. Pertanto il corretto dimensionamento dei reattori è un prerequisito fondamentale per la realizzazione d'impianti economicamente convenienti.

La progettazione dei reattori, un tempo largamente effettuata per via semiempirica, è oggi realizzata ricorrendo a opportuni modelli matematici, basati sulle equazioni di conservazione della materia, dell'energia e della quantità di moto, e che ne simulano il funzionamento. Le formulazioni analitiche che rendono possibile la descrizione delle principali caratteristiche e prestazioni dei reattori devono quindi tener conto non solo delle caratteristiche cinetiche della reazione chimica, ma anche di tutti gli aspetti fluidodinamici che condizionano il trasporto e la distribuzione dei reagenti all'interno del reattore stesso. Le condizioni di funzionamento di un reattore, ove siano importanti sia i fenomeni di trasporto sia quelli chimici, sono dette *macrocinetiche*.

Tale descrizione risulta generalmente molto complessa; perciò, sovente si analizzano i reattori prima in condizioni idealizzate, in cui gli aspetti fluidodinamici sono schematizzati in termini semplici e il comportamento è unicamente dipendente dalle reazioni chimiche. Queste condizioni sono dette *microcinetiche*; in quest'ottica, i reattori possono essere rappresentati tramite due schemi limite (reattori ideali): quello del sistema perfettamente miscelato e quello del sistema perfettamente segregato. Nel primo caso, all'interno del reattore sono assenti gradienti di composizione e quindi quest'ultima è uniforme in tutto il suo volume; nel secondo caso, la concentrazione dei reagenti evolve nel volume del reattore e quindi la presenza del gradiente di concentrazione ne costituisce l'elemento caratterizzante. È quindi evidente che la prima schematizzazione limite si presta per rappresentare reattori agitati mentre la seconda si adatta a quelli tubolari. Dato che il comportamento reale di un reattore è intermedio tra quello delle due schematizzazioni sopra descritte, è chiaro il motivo per cui lo studio di queste ultime costituisce un buon inizio per poter poi passare a trattazioni più complesse.

Una volta esaminati i reattori ideali, si può passare all'esame di quelli reali rimuovendo le semplificazioni introdotte, sino a fornire una panoramica dei metodi di progettazione sempre più rigorosi, passando dall'analisi della funzione di distribuzione dei tempi di residenza del fluido all'interno del reattore alla simulazione diretta del campo di moto tramite le equazioni di Navier-Stokes.

Modelli di reattori ideali isotermi

Come accennato, lo studio dei reattori viene solitamente affrontato in prima istanza tramite due modelli ideali, nei quali si assume che le condizioni fluidodinamiche non influenzino il comportamento del sistema reagente. Ciò si traduce nel considerare un volume perfettamente miscelato per i reattori agitati e un volume perfettamente segregato per i reattori a sviluppo tubolare. Nella prima categoria rientrano i reattori agitati continui (CSTR, Continuous Stirred Tank Reactor) e quelli discontinui (reattori batch), mentre della seconda fanno parte i reattori con flusso a pistone (PFR, Plug Flow Reactor).

In tutta la trattazione seguente si farà riferimento alla seguente scrittura compatta delle reazioni chimiche:

$$[1] \qquad \sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} A_i = 0 \quad j = 1,\ldots,NR$$

dove A_i e ν_{ij} indicano, rispettivamente, l'i-esima specie chimica e il suo coefficiente stechiometrico nella reazione j-esima.

Solitamente si assumono positivi i coefficienti dei prodotti della reazione e negativi quelli dei reagenti. Pertanto, se si indica con r_j la velocità della j-esima reazione, il termine di produzione specifica dell'i-esima specie chimica risulterà espresso da:

$$[2] \qquad R_i = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j$$

ove R_i è la velocità di produzione specifica dell'i-esima specie reagente.

Reattore discontinuo ideale (batch)

Questo reattore, illustrato in **fig. 2 A**, è la derivazione, su scala più grande, del pallone di laboratorio: esso viene fatto funzionare effettuando inizialmente la carica dei reagenti ed effettuando lo scarico dei prodotti al termine della reazione. Il reattore discontinuo è quindi il dispositivo più adeguato per le piccole produzioni, solitamente molto variate nell'arco dell'anno. Essendo, nella sua schematizzazione ideale, un sistema perfettamente miscelato, la concentrazione dei reagenti è la stessa in ogni suo punto e quindi al suo interno non esistono gradienti di concentrazione.

Il bilancio di materia di un reattore discontinuo ha la forma:

$$[3] \qquad \frac{d}{dt}\left(V_R C_i\right) = R_i V_R \qquad i = 1,\ldots,NC$$

dove V_R e C_i sono rispettivamente il volume occupato dai reagenti e la concentrazione dell'i-esima specie reagente, espressa su base molare. Con un'equazione come la precedente, per ogni componente presente nel sistema in esame, esistono equazioni differenziali ordinarie di bilancio, a ciascuna delle quali deve essere associata la relativa condizione iniziale indicante il valore della concentrazione presente al tempo $t=0$: $C_i = C_i^0$.

Se il corso della reazione non altera sensibilmente la densità molare della miscela reagente, il volume V_R occupato dai reagenti nel reattore può essere considerato costante e quindi può essere eliminato da entrambi i membri dell'equazione [3]. Questa condizione è ben verificata nei sistemi a elevata diluizione e, ovviamente, in quelli in cui la reazione non altera il numero di moli presenti nel sistema. Se ciò non si verifica, occorre conoscere la variazione della densità molare al variare della composizione del sistema $\tilde{\rho} = f(\boldsymbol{C})$ e scrivere un'ulteriore equazione la cui integrazione fornisca la variazione nel tempo del volume di reazione:

$$[4] \qquad \frac{d}{dt}\left(V_R \tilde{\rho}\right) = V_R \sum_{i=1}^{NC} R_i$$

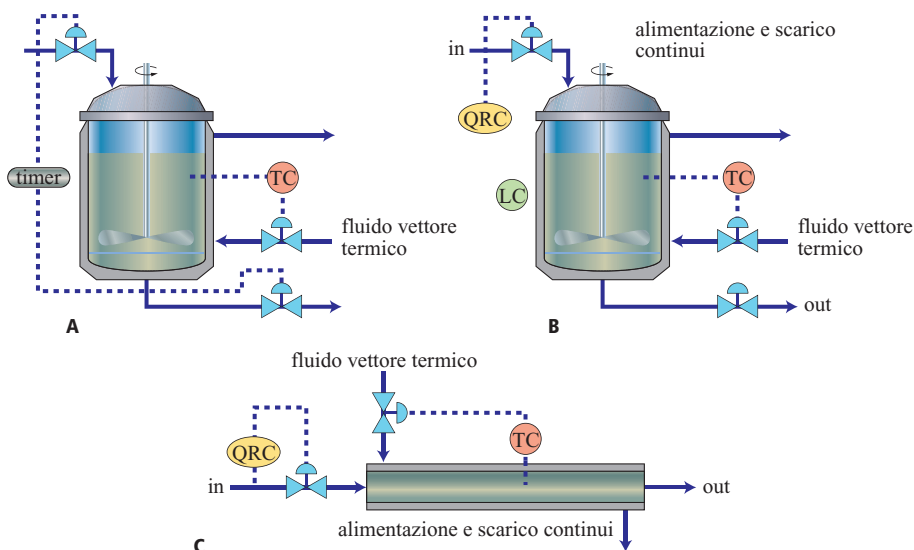
Le variazioni di densità sono più marcate nelle reazioni in fase gassosa che non in quelle in fase liquida. Per sistemi in fase gassosa la densità viene solitamente valutata da un'equazione di stato del tipo $\tilde{\rho} = p/ZRT$, essendo $Z(T,p)$ il fattore di compressibilità isotermo. La soluzione del sistema di equazioni [3-4] si può ottenere per via analitica solo se le cinetiche delle reazioni in gioco sono semplici, altrimenti è necessario effettuare un'integrazione numerica.

Reattore continuo agitato ideale

Questo reattore (CSTR) si presta a rappresentare i modelli di reattori agitati continui, dove esistono un'alimentazione continua dei reagenti e un contemporaneo prelievo continuo dei prodotti. Solitamente i reattori agitati continui vengono condotti mantenendo il volume di reazione costante, condizione facilmente realizzabile mediante un controllo di livello, facendo così ricadere gli effetti della eventuale variazione di densità della miscela reagente sulla portata volumetrica uscente dal reattore. Tale reattore è schematizzato in **fig. 2 B** insieme alla sua strumentazione principale, comprendente i controlli di temperatura e pressione, di portata e di livello; anche in questo caso si assume la perfetta miscelazione e pertanto all'interno del reattore non esistono gradienti né di concentrazione né di temperatura: ciò implica che la composizione e la temperatura dei prelievi sono uguali a quelle esistenti al suo interno. In prima approssimazione, un reattore continuo può essere considerato perfettamente miscelato quando il tempo di mescolamento dei reagenti è molto più basso del tempo di permanenza all'interno del reattore ($t_{mix} \ll t_{permanenza}$).

Il bilancio di materia di un CSTR in condizioni dinamiche può essere scritto come segue (ciascuna equazione, unitamente alla corrispondente condizione iniziale $C_i = C_i^0$ per $t=0$, deve essere scritta per ciascun componente presente nel sistema in esame):

$$[5] \qquad \frac{d}{dt}\left(V_R C_i\right) = Q^F C_i^F - Q C_i + R_i V_R \qquad i = 1,\ldots,NC$$

fig. 2. Illustrazione schematica dei reattori ideali insieme alla loro strumentazione principale: A, reattore discontinuo perfettamente miscelato; B, reattore continuo perfettamente miscelato; C, reattore tubolare a flusso a pistone. TC, indicatore-controllore di temperatura; QRC, registratore-controllore di portata; LC, controllore di livello; timer, temporizzatore di apertura e/o chiusura delle valvole.

dove Q, V_R, C_i e R_i sono rispettivamente la portata volumetrica, il volume occupato dai reagenti, la concentrazione e la velocità di produzione specifica dell'i-esima specie reagente, espressa su base molare; l'apice F identifica le grandezze relative alla corrente di alimentazione. Solitamente, lo studio di questi reattori viene effettuato in condizioni stazionarie, per cui le equazioni di bilancio si riducono a NC equazioni algebriche, in genere non lineari.

In tutti i reattori continui, e quindi anche per il CSTR, si definisce *tempo di residenza* (o *tempo di contatto*), il rapporto tra volume di reazione e portata volumetrica di alimentazione:

$$[6] \qquad \tau_R = \frac{V_R}{Q^F}$$

τ_R rappresenta il tempo medio di permanenza dei reagenti all'interno del reattore.

Si noti che la portata volumetrica di uscita può essere diversa da quella di alimentazione se per effetto delle reazioni chimiche ha luogo una variazione del numero di moli e conseguentemente della densità molare del fluido. Se quest'ultima può essere considerata costante ($\tilde{\varrho}^F=\tilde{\varrho}$), anche la portata volumetrica risulta costante. Qualora ciò non si verifichi, analogamente a quanto accade per il reattore discontinuo, occorre disporre di un'equazione che esprima la variazione della densità molare al variare della composizione del sistema ($\tilde{\varrho}=f(\boldsymbol{C})$) e scrivere un'ulteriore equazione di bilancio di materia totale che fornisca la variazione della portata uscente dal reattore rispetto a quella entrante:

$$[7] \qquad \tilde{\varrho}^F - \Phi\tilde{\varrho} + \tau_R \cdot \sum_{i=1}^{NC} R_i = 0$$

dove si è indicato con $\Phi=Q/Q^F$ il rapporto tra le portate volumetriche uscente ed entrante. È importante notare che se il bilancio di materia fosse stato scritto su base massica anziché molare, in condizioni stazionarie, l'equazione [7] sarebbe stata inutile in quanto i valori della portata massica in ingresso sono sempre uguali a quelli in uscita.

Per completare l'analisi e giustificare l'esame dei CSTR unicamente in condizioni stazionarie è utile esaminarne, almeno una volta, il comportamento dinamico. Si consideri pertanto un CSTR, inizialmente contenente una concentrazione C_A^0 del reagente A, nel quale avvenga una reazione irreversibile A→B che segua una cinetica del prim'ordine ($r=kC_A$) e dove si alimenti unicamente il reagente A. In queste condizioni si verifica la costanza delle portate volumetriche dato che non si ha variazione del numero di moli, per cui l'equazione di bilancio della specie A può essere scritta come segue:

$$[8] \qquad C_A^F - C_A - \tau_R k C_A = \tau_R \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

la cui integrazione analitica fornisce

$$[9] \qquad C_A = C_A^{\infty} - \left(C_A^{\infty} - C_A^0\right) e^{-(1+k\tau_R)t/\tau_R}$$

dove $C_A^{\infty}=C_A^F/(1+k\tau_R)$ è il valore asintotico della concentrazione, rappresentativo della soluzione in condizioni stazionarie. Si può dimostrare che, nelle ipotesi considerate, indipendentemente dal valore della concentrazione iniziale, il tempo di raggiungimento della soluzione stazionaria è sempre lo stesso. Per inciso, tale tempo è pari a circa tre volte il tempo medio di residenza dei reagenti nel reattore.

Reattore continuo a flusso a pistone ideale

Il reattore continuo a flusso a pistone (PFR) ideale costituisce un modello di reattore tubolare continuo; tale reattore è schematizzato in **fig. 2 C** insieme alla sua strumentazione principale. Esso è un modello di reattore perfettamente segregato, dato che al suo interno esistono gradienti di composizione tra ingresso e uscita; ciò significa che in ogni sezione del reattore si osserva una variazione della composizione del sistema rispetto alla sezione precedente e a quella successiva. Pertanto, nella schematizzazione tipica dei reattori ideali, la composizione del fluido è omogenea in ogni sezione del reattore, mentre essa varia continuamente lungo la sua coordinata principale di sviluppo.

Per scrivere le equazioni di bilancio di un PFR è allora necessario riferirsi a un volume di reattore infinitesimo, pari all'area Ω della sezione moltiplicata per la lunghezza infinitesima dz, ossia $dV=\Omega dz$. Il bilancio di materia può essere scritto come segue:

$$[10] \qquad -\frac{\partial(QC_i)}{\partial V} + R_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad i=1,\ldots,NC$$

Ognuna delle NC equazioni si riferisce a un componente presente nel sistema in esame e necessita sia di una condizione al contorno, esprimente le condizioni di ingresso ($C_i=C_i^F$ per $V=0$), sia di una condizione iniziale, esprimente il profilo di composizione lungo tutto il reattore $C_i(V)=C_i^0(V)$ per $t=0$. Introducendo il rapporto tra il valore locale della portata e quello di alimentazione ($\Phi=Q/Q^F$), e il tempo di residenza ($\tau=V/Q^F$), l'equazione di bilancio di materia può essere riscritta nella forma:

$$[11] \qquad -\frac{\partial\left(\Phi C_i\right)}{\partial \tau} + R_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad i=1,\ldots,NC$$

Anche lo studio dei PFR viene solitamente effettuato in condizioni stazionarie ($\partial C_i/\partial t=0$); in tali condizioni il sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali [11] si riduce al seguente sistema di equazioni differenziali ordinarie:

$$[12] \qquad \frac{d\left(\Phi \cdot C_i\right)}{dt} = R_i \quad i=1,\ldots,NC$$

Come per il CSTR, se la reazione non altera significativamente il numero di moli presenti nel fluido e conseguentemente la sua densità molare può essere considerata costante, ovvero $\tilde{\varrho}^F=\tilde{\varrho}(\tau)=$cost, anche la portata volumetrica risulta costante e quindi $\Phi=1$. Qualora ciò non si verifichi, occorre disporre di un'equazione che esprima la variazione della densità molare al variare della composizione del sistema ($\tilde{\varrho}=f(\boldsymbol{C})$) e scrivere un'ulteriore equazione che fornisca la variazione della portata uscente dal reattore rispetto a quella entrante:

$$[13] \qquad \frac{\partial\left(\Phi\tilde{\varrho}\right)}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^{NC} R_i$$

È importante notare che se il bilancio fosse stato scritto su base massica anziché molare, in condizioni stazionarie, quest'equazione sarebbe inutile, in quanto i valori della portata massica si mantengono sempre costanti lungo il reattore.

Si noti che, nel caso a densità costante, l'equazione [12] ha esattamente la stessa forma dell'equazione [3] ottenuta per reattori discontinui. Ciò significa che, a parità di reazione considerata e di condizioni al contorno (e/o iniziali), il PFR ideale presenta un profilo di concentrazione al suo interno che ha lo stesso andamento nel tempo dell'analogo reattore discontinuo ideale. Si può quindi affermare che il profilo di composizione nello spazio (identificato dal tempo di residenza) per il PFR è

identico a quello nel tempo del reattore discontinuo. È importante sottolineare però che benché il tempo di residenza abbia le dimensioni di un tempo, esso non è altro che un modo conveniente per identificare il volume di reazione ricorrendo a una equivalenza spazio-temporale di tipo cinematico.

Confronto tra le prestazioni dei reattori continui ideali

La descrizione delle diverse tipologie di reattori evidenzia che solitamente i dispositivi di agitazione sono necessari per ottenere una corretta miscelazione delle fasi presenti e che quindi la scelta del tipo di reattore può prescindere da fattori legati all'efficacia di utilizzazione del volume. È comunque utile effettuare un confronto tra i due tipi di reattore continuo (agitato e segregato) in questi termini; per ottenere un semplice confronto, è possibile riferirsi allora a un sistema reagente operante in condizioni diluite dove abbiano luogo due semplici reazioni in serie, coinvolgenti tre diverse specie chimiche del tipo $A \xrightarrow{r_1} B$ e $B \xrightarrow{r_2} C$.

Se si considerano due semplici cinetiche irreversibili del prim'ordine per le due reazioni ($r_1=k_1C_A$, $r_2=k_2C_B$), è possibile arrivare facilmente a una soluzione analitica delle equazioni di bilancio e ottenere così l'evoluzione delle concentrazioni uscenti in funzione del tempo di residenza per entrambe le tipologie di reattori. Il confronto tra i due andamenti è illustrato in **fig. 3**, in cui sono riportati, in funzione del tempo di residenza, gli andamenti di tre parametri di merito impiegati nell'analisi delle prestazioni dei reattori, e cioè la conversione del reagente principale $\xi_A=1-C_A/C_A^F$, la resa nell'intermedio $\eta_B=C_B/C_A^F$ e la selettività tra i due prodotti $\Sigma=C_B/(C_B+C_C)$; dalla figura si vede che il reattore tubolare è caratterizzato da una migliore utilizzazione del volume di reazione rispetto al reattore agitato, producendo, a parità di tempo di residenza, una concentrazione uscente del reagente A inferiore. La differenza di comportamento è trascurabile per i bassi tempi di residenza, mentre diventa sensibile per quelli maggiori: infatti, mentre in un reattore agitato tutti i reagenti sono caratterizzati dallo stesso tempo di residenza, in un reattore tubolare ciò è vero solo per i reagenti alimentati, mentre tutte le altre specie presentano tempi di residenza inferiori.

Configurazioni di reattori ideali

Uno dei vantaggi della schematizzazione mediante reattori ideali è che una loro combinazione è in grado di descrivere un qualsivoglia reattore reale, purché tale combinazione riproduca la distribuzione dei tempi di residenza del reattore reale (v. oltre).

Sono pertanto d'interesse combinazioni di reattori come CSTR seguito da un PFR e una batteria di CSTR; dagli esempi citati appare evidente che la combinazione di reattori riguarda sempre quelli continui. In aggiunta a tale aspetto, sempre nell'ambito dei reattori ideali, sono possibili delle configurazioni leggermente modificate rispetto alle tre analizzate precedentemente (batch, CSTR e PFR); si tratta di configurazioni semicontinue, come il reattore semibatch, o di configurazioni con riciclo come il PFR con ricircolazione esterna. Queste configurazioni consentono di coprire situazioni intermedie che si presentano sovente nella pratica industriale e di laboratorio.

Reattore semicontinuo ideale (semibatch)

Il reattore semicontinuo, illustrato in **fig. 4 A**, è un reattore le cui caratteristiche sono intermedie tra quelle dei reattori discontinuo e continuo agitato; si tratta infatti di un reattore discontinuo, in quanto sprovvisto di una corrente di uscita continua, ma comunque dotato di un'alimentazione continua dei reagenti. Nell'industria chimica, questa configurazione è molto più diffusa di quella del reattore discontinuo puro, in quanto sovente è necessario alimentare uno o più reagenti anche durante il corso della reazione; in termini di reattori ideali, è ancora un reattore discontinuo perfettamente agitato. In linea di principio quindi l'impiego del reattore semicontinuo è molto più simile a quello del reattore discontinuo che non a quello del CSTR.

È facile derivare le equazioni di bilancio di materia di tale sistema seguendo quanto sviluppato precedentemente per i reattori discontinui, tenendo conto che in questo caso è presente una corrente fluida entrante:

$$[14] \qquad \frac{d}{dt}\left(V_R C_i\right) = Q^F C_i^F + R_i V_R \qquad i=1,\ldots,NC$$

con V_R, Q^F, C_i^F, C_i e R_i rispettivamente volume occupato dai reagenti, portata volumetrica di alimentazione, concentrazione dell'i-esima specie nella corrente di alimentazione, concentrazione e velocità di produzione specifica dell'i-esima specie reagente, espressa su base molare. Pertanto, la scrittura delle equazioni di bilancio per questi reattori conduce alla scrittura di equazioni differenziali ordinarie, che debbono essere corredate della corrispondente condizione iniziale ($C_i=C_i^0$ per $t=0$).

fig. 3. Confronto tra le prestazioni di CSTR e PFR relativamente a due reazioni in serie, entrambe irreversibili del prim'ordine ($k_1=0{,}5$ h^{-1}, $k_2=0{,}7$ h^{-1}).

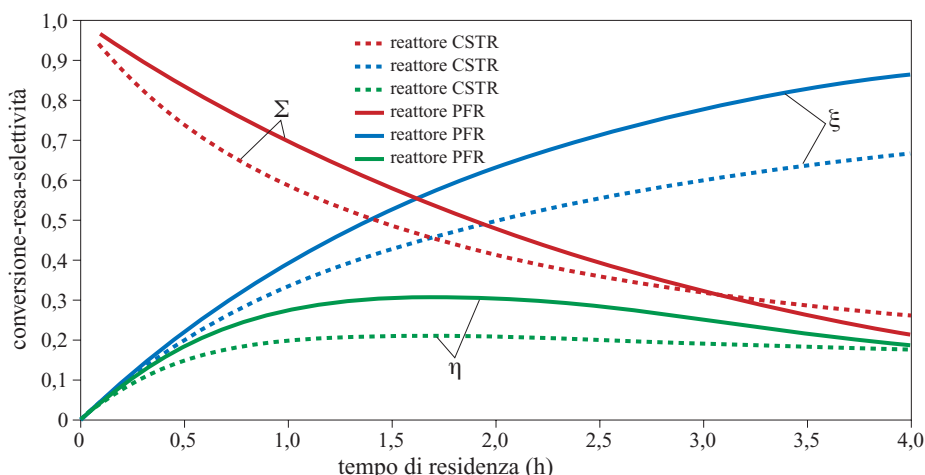
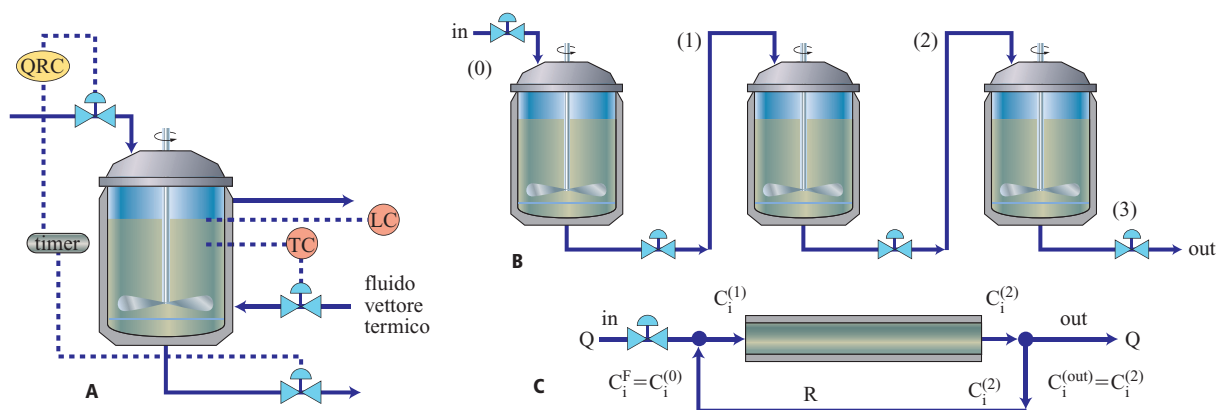



fig. 4. Illustrazione schematica di configurazioni di reattori ideali unitamente alla loro strumentazione principale: A, reattore semicontinuo perfettamente miscelato; B, batteria di reattori continui perfettamente miscelati; C, reattore tubolare a flusso a pistone con retromiscelazione esterna.

A meno che non si considerino reattori operanti in fase gassosa mantenuti a volume costante, è difficile che, in linea di principio, il volume di reazione possa essere considerato costante. Pertanto, alle precedenti equazioni di bilancio per le singole specie deve essere aggiunta (unitamente all'equazione di stato ($\tilde{\varrho}=f(\boldsymbol{C})$) che fornisce la variazione della densità molare al variare della composizione chimica) l'equazione di bilancio di materia totale che descrive l'evoluzione del volume del sistema:

$$[15] \qquad \frac{d}{dt}\left(V_R\tilde{\varrho}\right) = Q^F\tilde{\varrho}^F + V_R\sum_{i=1}^{NC} R_i$$

Un caso semplificato interessante è quello dei sistemi operanti in condizioni diluite; in tali sistemi la densità molare del fluido può essere considerata costante e pari a quella del solvente; inoltre, il numero di moli totali presenti nel sistema è circa uguale a quello di moli del solvente, dato il suo largo eccesso. In queste condizioni, la variazione del numero di moli presenti nel sistema dovuta alla reazione chimica può essere trascurata senza commettere grossi errori; pertanto l'equazione di bilancio materiale totale diventa:

$$[16] \qquad \frac{dV_R}{dt} = Q^F$$

L'equazione [16] è integrabile analiticamente e fornisce l'evoluzione del volume del sistema tramite la semplice relazione $V_R=V_R^0+Q^F t$. Essa può essere sostituita nell'equazione di bilancio di materia per la singola specie, ottenendo un'espressione del bilancio di materia della singola specie che, in modo autocompatibile, fornisce la sua evoluzione temporale:

$$[17] \qquad \left(V_R^0 + Q^F t\right)\frac{dC_i}{dt} = Q^F\left(C_i^F - C_i\right) + R_i V_R \qquad i=1,\dots,NC$$

L'integrazione analitica delle *NC* equazioni differenziali [17] è sovente impossibile, nel qual caso si ricorre all'integrazione numerica.

Batteria di reattori di tipo CSTR

Molto spesso è necessario operare con reattori continui ben miscelati. Questo accade, per esempio, ogniqualvolta sia necessario miscelare reagenti presenti in fasi diverse. Una configurazione impiantistica frequentemente impiegata è quella con un certo numero di questi reattori collegati in serie (batteria), come illustrato in **fig. 4 B**. Anche a causa della necessità di minimizzare le scorte di magazzino dei pezzi di ricambio, i reattori della batteria sono generalmente identici. Solo nel caso di processi molto specifici, ove sia necessario realizzare particolari prestazioni di processo, la batteria viene realizzata con reattori di volume diverso.

Per studiare le prestazioni di questa configurazione impiantistica, per semplicità di trattazione e senza perdita di generalità, è possibile analizzare il caso in cui si operi in condizioni diluite; ciò consente di considerare la portata volumetrica uscente dal reattore uguale a quella entrante. L'analisi di questo sistema è semplice in quanto è sufficiente scrivere le equazioni di bilancio di materia per tutte le specie e per tutti i reattori, bilanci che possono essere generalizzati nell'espressione:

$$[18] \qquad Q^{(k-1)}C_i^{(k-1)} - Q^{(k)}C_i^{(k)} + V_k R_{k,i} = 0 \qquad i=1,\dots,NC \quad k=1,\dots,N$$

dove l'indice *k* indica il reattore al quale si fa riferimento. Per cinetiche semplici, il sistema delle equazioni algebriche [18] è risolvibile analiticamente e fornisce l'evoluzione della composizione del sistema procedendo da un reattore a un altro. Per verificare il peculiare comportamento d'insieme di una batteria composta da *N* reattori identici si può considerare, per esempio, una semplice cinetica del prim'ordine irreversibile ($r=kC_A$) relativa alla reazione A→B condotta in condizioni diluite. In questo semplice caso, la concentrazione uscente dall'ultimo reattore della batteria è data da:

$$[19] \qquad C_A^{(N)} = \frac{C_A^{(0)}}{\left(1+k\tau/N\right)^N}$$

dove con τ si è indicato il tempo totale di residenza nel sistema batteria, calcolato con riferimento al valore globale di volume di reattore ($\tau=V_{R,tot}/Q^F$). Se si spinge il valore del frazionamento dei volumi al suo estremo, ossia se si considera una batteria costituita da un numero infinito di CSTR di volume conseguentemente infinitesimo, applicando l'equazione [19] si ottiene il seguente risultato:

$$[20] \qquad \lim_{N\to\infty} C_A^{(N)} = \lim_{N\to\infty}\frac{C_A^{(0)}}{\left(1+k\tau/N\right)^N} = C_A^{(0)}\exp(-k\tau)$$

ossia una batteria di infiniti CSTR è equivalente a un PFR.

Nella pratica industriale, in realtà, raramente si realizzano batterie di reattori con più di 4 o 5 elementi: infatti, già a questo livello di partizione si raggiungono prestazioni comparabili con quelle del reattore tubolare.

PFR con riciclo esterno

Realizzare un reattore perfettamente agitato (ossia un reattore che in ogni suo punto presenti la medesima composizione chimica) non è di facile attuazione. Un modo per realizzare un perfetto CSTR, almeno in scala di laboratorio, è quello di costruire un reattore tubolare (PFR) con retromiscelazione esterna, rappresentato schematicamente in **fig. 4 C**. Si noti la presenza di un *nodo di miscelazione* (alimentazione+riciclo) e di un *nodo di partizione* (nel quale la portata uscente dal reattore tubolare è ripartita tra l'uscita vera e propria e il ricircolo in alimentazione). È importante sottolineare che un nodo di partizione non altera la composizione delle correnti fluide che lo interessano, in quanto ripartisce unicamente la corrente principale in due correnti secondarie; invece, un nodo di miscelazione modifica anche le composizioni oltre che le portate: infatti, la corrente che esce dal nodo ha una portata che è la somma di quelle entranti e una composizione che è la media pesata delle composizioni delle correnti di alimentazione con peso determinato dalle portate di alimentazione.

Per studiare le prestazioni di questa configurazione, per semplicità di trattazione e senza perdita di generalità, è possibile analizzare il caso in cui si opera in condizioni diluite. L'analisi di questo sistema è semplice, in quanto è sufficiente scrivere le equazioni di bilancio di materia per tutte le specie relativamente al reattore tubolare e al nodo di alimentazione:

$$[21]\qquad \frac{dC_i}{d\tau_R}=R_i \qquad C_i(\tau_R=0)=C_i^{(1)} \qquad i=1,\ldots,NC$$

$$[22]\qquad QC_i^F+RC_i^{(2)}=(Q+R)C_i^{(1)}$$

Per cinetiche semplici, quali quella di prim'ordine irreversibile ($r=kC_A$), relativa alla reazione A→B, il sistema delle equazioni differenziali [21] è risolvibile analiticamente e fornisce l'evoluzione della composizione del sistema procedendo lungo il reattore. Integrando analiticamente l'equazione di bilancio di materia per il reagente A e combinandola con il bilancio al nodo [22], si ottiene direttamente il valore della composizione uscente dal reattore a partire da quella entrante in funzione del rapporto di riciclo $\varphi=R/Q$ e del tempo di residenza calcolato rispetto alla portata entrante nel sistema $\tau_R=V_R/Q$:

$$[23]\qquad C_A^{(2)}=\frac{C_A^{(0)}e^{-k\tau_R/(1+\varphi)}}{1+\varphi-\varphi e^{-k\tau_R/(1+\varphi)}}$$

È facile dimostrare che al crescere del rapporto di ricircolazione φ le prestazioni del reattore diminuiscono (cresce il valore della concentrazione uscente $C_A^{(2)}$). Per valori tendenti a infinito ($\varphi\rightarrow\infty$), la [23] degenera nell'espressione tipica di un CSTR: $C_A^{(2)}=C_A^{(0)}/(1+k\tau_R)$. Nella pratica non è necessario un rapporto di ricircolazione infinito: bastano infatti valori compresi tra 50 e 100 per ottenere le prestazioni di un reattore a perfetto mescolamento. Qualora si considerino però cinetiche complesse, i valori indicati possono subire variazioni significative e quindi è bene verificare la bontà dell'approssimazione esattamente sul caso in esame.

Modelli di reattori ideali non isotermi

Raramente le reazioni chimiche sono esenti da effetti termici. Pertanto nello studio dei reattori chimici è necessario prevedere, oltre alle equazioni di bilancio di materia, anche quella di bilancio di energia. Quest'ultima equazione fornisce l'evoluzione della temperatura del sistema in funzione dell'evolvere della reazione e della quantità di calore scambiato con l'ambiente esterno tramite i fluidi che costituiscono vettori termici; la scrittura dei bilanci di energia sarà qui sviluppata con riferimento ai reattori ideali precedentemente esaminati, essendo semplice l'estensione di tale equazione a reattori più complessi.

Il bilancio di energia di un reattore chimico comprende il contributo dovuto al contenuto energetico delle specie in gioco nella reazione (tenendo conto sia della rottura e della formazione dei legami chimici durante la reazione, sia dell'alimentazione e della sottrazione di reagenti tramite le correnti entranti e uscenti), quello dovuto al calore scambiato con l'ambiente e quello dovuto alle dissipazioni viscose. Generalmente quest'ultimo contributo è percentualmente poco importante a meno che non si considerino sistemi a elevata viscosità, tipici, per esempio, di alcuni reattori di polimerizzazione.

Reattore discontinuo

L'energia interna U del fluido contenuto nel reattore può variare nel tempo unicamente per l'energia scambiata per unità di tempo con l'ambiente esterno, sotto forma sia di calore $\dot{Q}$ sia di lavoro meccanico $\dot{W}$ (quest'ultima componente è solitamente trascurabile):

$$[24]\qquad \frac{dU}{dt}=\dot{Q}+\dot{W}$$

La potenza termica $\dot{Q}$ scambiata con l'ambiente esterno, nulla solo in caso di funzionamento adiabatico del reattore, dipende dalla differenza fra la temperatura T all'interno del reattore T e la temperatura T_e del fluido vettore termico, dalla superficie di scambio disponibile nel reattore S_R e dal coefficiente globale di trasferimento di energia U_g, che tiene conto di tutte le resistenze nel trasferimento di calore:

$$[25]\qquad \dot{Q}=S_RU_g(T-T_e)$$

Operativamente, è utile evidenziare direttamente la temperatura del sistema e i contributi dovuti alle reazioni chimiche in essere; per far ciò è sufficiente esprimere l'energia interna in funzione della composizione del sistema, $U=V_R\Sigma_iC_i(\Delta\tilde{U}_i^0+\int_{T_0}^{T}\tilde{c}_{V,i}dT)$, e sostituire nella [24] l'espressione di bilancio di materia [3]:

$$[26]\qquad V_R\sum_{i=1}^{NC}C_i\tilde{c}_{V,i}\frac{dT}{dt}=V_R\sum_{j=1}^{NR}r_j\left(-\Delta\tilde{U}_{R,j}\right)+S_RU_g\left(T-T_e\right)+\dot{W}$$

dove si è indicata con $\Delta\tilde{U}_{R,j}$ la variazione di energia interna molare (alla temperatura T) associata alla j-esima reazione chimica. Inoltre, per compattezza, solitamente si indica con $\tilde{\varrho}\tilde{c}_{V,mix}$ la somma dei prodotti delle concentrazioni dell'i-esima specie chimica per la sua capacità termica a volume costante.

Reattore continuo perfettamente miscelato

L'approccio illustrato per il reattore discontinuo può essere immediatamente esteso al reattore continuo perfettamente agitato, con l'accortezza d'introdurre nei termini di bilancio i contributi entalpici alle correnti entrante $\tilde{H}^F$ e uscente $\tilde{H}$ dal reattore:

$$[27]\qquad \frac{dU}{dt}=Q^F\tilde{\varrho}^F\tilde{H}^F-Q\tilde{\varrho}\tilde{H}+S_RU_g(T-T_e)+\dot{W}$$

Anche in questo caso, operativamente, è utile evidenziare direttamente la temperatura del sistema e i contributi dovuti alle

reazioni chimiche in essere. Per far ciò è sufficiente esprimere l'entalpia molare della corrente in funzione della composizione del sistema, $\tilde{H}=\Sigma_i C_i(\Delta\tilde{U}_i^0+\int_{T_0}^{T}\tilde{c}_{p,i}dT)$, e sostituire nella [27] l'espressione di bilancio di materia [5]; in condizioni stazionarie si ottiene:

$$[28] \qquad Q^F\sum_{i=1}^{NC}C_i^F\int_{T^F}^{T}\tilde{c}_{p,i}dT= \\ =V_R\sum_{j=1}^{NR}r_j\left(-\Delta\tilde{H}_{R,j}^0\right)+S_RU_g\left(T-T_e\right)+\dot{W}$$

dove si è indicata con $\Delta\tilde{H}_{R,j}^0$ la variazione di entalpia molare standard associata alla j-esima reazione chimica. Inoltre, per compattezza, solitamente si indica con $\tilde{\varrho}\tilde{c}_{V,mix}(T-T^F)$ la somma dei prodotti delle concentrazioni dell'i-esima specie chimica per l'integrale della sua capacità termica a pressione costante tra le temperature della corrente entrante e uscente.

Reattore continuo tubolare

Per la scrittura dell'equazione di bilancio di energia di un reattore tubolare occorre far riferimento a un volume infinitesimo anziché all'intero volume del reattore:

$$[29] \qquad \frac{\partial(\tilde{\varrho}\tilde{U})}{\partial t}=-\frac{\partial(Q\tilde{\varrho}\tilde{H})}{\partial V}+a_RU_g(T-T_e)$$

dove a_R indica la superficie di scambio termico per unità di volume di reattore (che in un reattore tubolare coincide con il rapporto tra perimetro e sezione del condotto). Si noti che non sono presenti termini di dissipazione di potenza dovuti a dispositivi meccanici, in quanto assenti nei reattori tubolari. Per ottenere l'espressione dell'evoluzione della temperatura, si segue la procedura precedentemente descritta, che in condizioni stazionarie fornisce:

$$[30] \qquad Q\tilde{\varrho}\tilde{c}_{p,mix}\frac{dT}{dV}=\sum_{j=1}^{NR}r_j\left(-\Delta\tilde{H}_{R,j}^0\right)+a_RU_g\left(T-T_e\right)$$

avendo indicato con $\tilde{\varrho}\tilde{c}_{p,mix}=\Sigma_iC_i\tilde{c}_{p,i}$

Effetti termici: molteplicità di stati stazionari e runaway

In un reattore chimico, il calore assorbito, o generato, dalle reazioni chimiche è fornito, o sottratto, mediante uno scambiatore di calore. In condizioni stazionarie i due flussi termici debbono equivalersi per poter mantenere costante il valore della temperatura del sistema reagente. Questa osservazione è alla base di un importante fenomeno tipico dei reattori continui agitati, per evidenziare il quale è sufficiente riferirsi alle equazioni [28] e [5], in cui, per semplicità, si considera un'unica reazione con cinetica del prim'ordine irreversibile condotta in condizioni diluite. Tenendo conto che la costante cinetica di una reazione assume generalmente la forma di Arrhenius $k=k^0e^{-E/RT}$, dove k^0 ed E sono, rispettivamente, il fattore di frequenza e l'energia di attivazione della reazione, i due contributi di potenza termica generata e smaltita sono dati da:

$$[31] \qquad \dot{Q}_{gen}=-r\Delta\tilde{H}_R^0V_R=\frac{k^0e^{-E/RT}C_i^F(-\Delta\tilde{H}_R^0)}{1+\tau k^0e^{-E/RT}}V_R$$

$$[32] \qquad \dot{Q}_{ex}=Q^F\tilde{\varrho}\tilde{c}_{p,mix}(T-T^F)+S_RU_g(T-T_e)$$

Come illustrato in **fig. 5**, la curva della potenza termica generata in funzione della temperatura presenta la tipica forma a S, mentre la curva di quella smaltita ha un andamento pressoché lineare. Segue che le intersezioni tra la [31] e la [32] costituiscono possibili condizioni di funzionamento del reattore. Si può inoltre osservare che il numero delle intersezioni varia al variare dell'inclinazione della retta del calore smaltito: sono quindi possibili o tre intersezioni o una sola intersezione. Nel primo caso quindi il reattore continuo agitato presenta una molteplicità di stati stazionari. L'analisi di stabilità degli stati di funzionamento dà luogo a un problema agli autovalori, la cui analisi travalica però gli scopi della presente trattazione. In definitiva, tale analisi stabilisce che solo il funzionamento spento (punto a in fig. 5) e quello acceso (punto c in fig. 5) sono stati di funzionamento stabile del reattore, mentre quello intermedio (punto b in fig. 5) risulta instabile e quindi ogni piccola perturbazione indotta nel reattore provoca una migrazione verso uno degli altri due stati di funzionamento.

fig. 5. Andamento della curva della potenza termica generata e di quella smaltita in un CSTR. Analisi della molteplicità degli stati di funzionamento stazionario: a, funzionamento spento; b, funzionamento instabile; c, funzionamento acceso; d, intersezione unica.

Un altro interessante effetto, con pericolose conseguenze in termini di sicurezza, è costituito dal comportamento *fuggitivo* (*runaway*) del reattore. Tale comportamento è tipico delle reazioni esotermiche ed è indipendente dal tipo di reattore considerato: se una perturbazione nel funzionamento impedisce il controllo termico, ossia provoca o un aumento di temperatura o una diminuzione della capacità di smaltimento di calore (andamento esponenziale della curva del calore generato), il sistema non è più in grado di reagire alla perturbazione e si verifica una perdita di controllo delle condizioni di funzionamento che provoca repentini aumenti della temperatura, con conseguente formazione di sottoprodotti indesiderati o di altrettanto subitanei e pericolosi aumenti di pressione. Un semplice criterio di analisi delle condizioni fuggitive è stato proposto da Nikolaj Nikolaevič Semënov, tramite la definizione di un numero adimensionale ψ, dato dal rapporto tra il calore generato nel volume di reazione alla temperatura del fluido e la velocità di smaltimento per puro raffreddamento di tipo newtoniano, ossia per scambio termico di tipo convettivo con una parete a temperatura costante:

$$[33] \qquad \psi=\frac{(-\Delta H)k^0e^{-E/RT^F}(C_i^F)^n}{\left(S_R/V_R\right)U_gT^F}$$

tab. 2. Rappresentazione schematica delle situazioni limite di macro- e micromiscelazione al variare della forma della funzione di distribuzione dei tempi di residenza nel reattore

GRADO DI MISCELAZIONE		FORMA DELLA FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE DEI TEMPI DI RESIDENZA
MACRO	MICRO	
0	0	gradino
∞	0	esponenziale
∞	∞	esponenziale
0	∞	gradino

Se il numero di Semënov è inferiore al valore critico $\psi_{cr}=e^{-1}$, il reattore presenta un comportamento stabile, altrimenti s'instaurano le condizioni fuggitive. Il vantaggio del numero di Semënov è la sua semplicità, benché oggi siano disponibili criteri più sofisticati per la valutazione del rischio.

Modelli di reattori reali (non ideali)

Nella pratica è difficile ottenere le condizioni di perfetta miscelazione o di perfetta segregazione e quindi il comportamento reale dei reattori chimici è sostanzialmente intermedio tra quelli delle due situazioni limite. Gli effetti di miscelazione nei reattori sono spesso divisi nel contributo di due meccanismi distinti: la *micromiscelazione*, che determina il grado di contatto tra le specie a livello molecolare a causa delle fluttuazioni turbolente locali della velocità del fluido, e la *macromiscelazione*, che è invece il risultato dei differenti cammini e flussi di corto circuito (*by-pass*) o della presenza di zone di stagnazione all'interno del reattore. I due contributi sono tra loro indipendenti e quindi a uno stato di macromiscelazione non ne corrisponde uno equivalente di micromiscelazione, anche se esiste una mutua influenza.

Un modo efficace per studiare tale situazione è basato sulla funzione di distribuzione dei tempi di residenza $F(\tau)$, che tiene conto della non uniformità del flusso e il cui prodotto per $d\tau$, $F(\tau)d\tau$, esprime la frazione di fluido il cui tempo di residenza è compreso tra τ e $\tau+d\tau$; la funzione $F(\tau)$ deve essere normalizzata in modo che risulti:

[34] $$\int_0^\infty F(\tau)d\tau=1$$

Di conseguenza il tempo di residenza medio dei reagenti all'interno del reattore è dato da:

[35] $$\tau_R=\int_0^\infty \tau F(\tau)d\tau$$

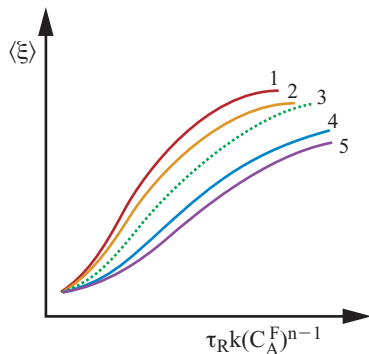
Nota la funzione di distribuzione dei tempi di residenza, il comportamento del reattore reale può essere simulato considerando un insieme di reattori ciascuno dei quali sia associato a uno specifico tempo di residenza così da riprodurre la funzione $F(\tau)$. All'atto pratico, la $F(\tau)$ può essere ottenuta ricorrendo all'iniezione nel reattore di una sostanza tracciante, la cui concentrazione nel reattore possa essere determinata in ogni istante. Per un reattore continuo perfettamente agitato, a seguito di una perturbazione a gradino delle condizioni di ingresso, la funzione di distribuzione dei tempi di residenza ha andamento esponenziale asintotico, $F(\tau)^{step}_{CSTR}=1-e^{-\tau/\tau_R}$, mentre per un reattore a flusso a pistone ha andamento a gradino centrato sul valore del tempo di residenza medio; il comportamento di un reattore reale è pertanto intermedio a quello dei due reattori ideali limite. Uno schema delle configurazioni possibili di macro- e micromiscelazione in funzione della funzione di distribuzione dei tempi di residenza è riportato in **tab. 2**, dove con 0 si è indicata la situazione perfettamente segregata e con ∞ quella perfettamente miscelata.

La distribuzione dei tempi di residenza influisce sulla conversione dei reagenti che viene realizzata nel reattore. Il valore medio della conversione $\langle\xi\rangle$ può essere calcolato come:

[36] $$\langle\xi\rangle=\int_0^\infty \xi(\tau)dF(\tau)=\int_0^\infty \xi(\tau)\frac{dF(\tau)}{d\tau}d\tau$$

Per cinetiche semplici del prim'ordine, sostituendo l'espressione della conversione e della funzione di distribuzione dei tempi di residenza, l'integrale [36] fornisce esattamente le soluzioni trovate per i reattori ideali. Questa è però una peculiarità delle cinetiche del prim'ordine nelle quali la conversione dipende solo dal tempo di reazione e non dal grado di miscelazione. Per ordini di reazione differenti dall'unità si ottengono invece risultati discordanti e quindi le prestazioni del reattore reale si discostano da quelle ideali. Alcuni esempi sono illustrati in **fig. 6** dove, per taluni significativi ordini di reazione e gradi di miscelazione del reattore, sono riportati i valori medi della conversione in uscita al variare del tempo medio di residenza, reso adimensionale rispetto alla costante cinetica di pseudo-prim'ordine. Si dimostra che per conoscere le reali prestazioni di questi sistemi è necessario stabilirne correttamente il comportamento fluidodinamico, tenendo conto sia dei fenomeni di macrocircolazione del fluido sia di quelli microscopici di mescolamento dovuti alla turbolenza del sistema.

Come sarà esaminato in dettaglio più avanti, oggi questo problema viene affrontato ricorrendo a simulazioni rigorose dei reattori basate sulla fluidodinamica computazionale.

fig. 6. Andamento schematico della conversione media in uscita dal reattore in funzione del tempo di residenza adimensionale per cinque configurazioni caratterizzate da differenti combinazioni di ordini di reazione e di gradi di miscelazione.

	grado di miscelazione	ordine di reazione
1	perfettamente miscelato	0,5
2	segregato	0,5
3	perfettamente miscelato o segregato	1
4	segregato	2
5	perfettamente miscelato	2

Esistono però due approcci più semplici di quello appena citato che consentono di descrivere il comportamento di un reattore reale. Il primo nasce dall'osservazione che una batteria di reattori CSTR è in grado di regolare le sue prestazioni tra quelle del singolo reattore CSTR (reattore perfettamente agitato) e quelle del reattore PFR (reattore perfettamente segregato); di conseguenza, è possibile modellizzare il comportamento di un reattore reale considerando il suo volume suddiviso in un opportuno numero di reattori CSTR ideali, il cui numero riproduca la funzione di distribuzione dei tempi di residenza. Il secondo approccio invece mutua il comportamento del reattore reale da quello del reattore PFR, introducendo però effetti dispersivi dovuti alle diffusioni locali dei reagenti così da alterarne la perfetta segregazione; in tal caso si parla di modelli a dispersione assiale, per i quali le equazioni di bilancio assumono la forma:

$$[37] \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = -u\frac{\partial C_i}{\partial z} + D_{L,i}\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + R_i$$

dove con z, u e $D_{L,i}$ sono indicati, rispettivamente, la coordinata assiale del reattore, la velocità media del fluido nel condotto (denominata solitamente velocità superficiale) e il coefficiente di dispersione assiale; quest'ultimo, che ha le dimensioni di un coefficiente di diffusione, tiene conto della dispersione del fronte di concentrazione dovuta sia agli aspetti meramente diffusivi (gradiente di concentrazione) sia alle deviazioni del profilo di velocità da quello idealizzato, costante nella sezione.

L'introduzione delle condizioni di dispersione inserisce una variazione nelle condizioni al contorno per l'equazione di bilancio di materia [37] rispetto a quelle della [10]. Infatti, le condizioni relative alla sezione d'ingresso e di uscita dal reattore assumono le forme seguenti:

$$[38a] \quad u(C_i - C_i^F) = -D_{L,i}\left.\frac{\partial C_i}{\partial z}\right|_0$$

$$[38b] \quad 0 = -D_{L,i}\left.\frac{\partial C_i}{\partial z}\right|_L$$

Mentre la seconda indica semplicemente un profilo di concentrazione completamente sviluppato in uscita, la prima mostra l'esistenza di una discontinuità del valore della concentrazione dei reagenti in corrispondenza della sezione d'ingresso, dovuta appunto agli effetti di dispersione che si manifestano all'interno del reattore. Queste condizioni al contorno sono solitamente indicate come condizioni di Dankwerts, anche se esse sono state formulate per la prima volta da Irving Langmuir.

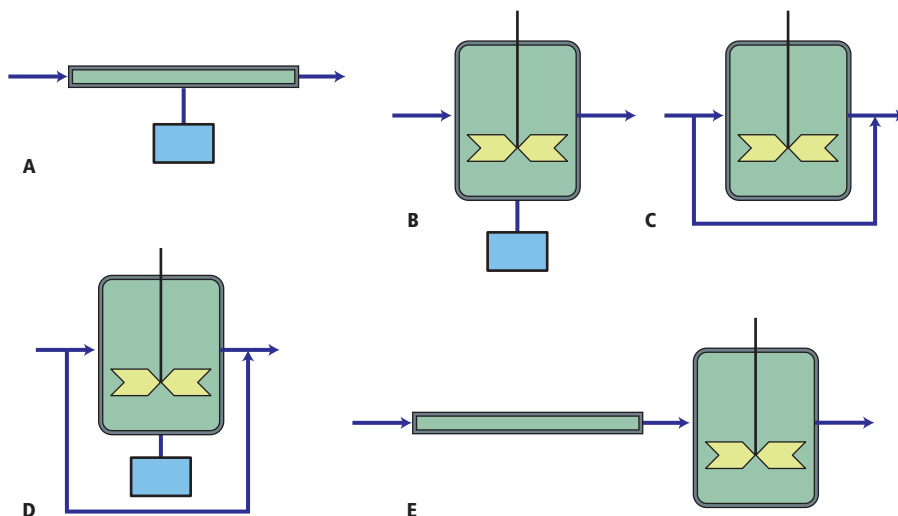
Occorre puntualizzare il fatto che entrambi gli approcci illustrati (batteria di reattori CSTR e reattore con dispersione assiale) sono in grado di riprodurre un comportamento qualsivoglia di reattore, tanto che è possibile passare da un tipo di descrizione all'altro ricavando, per esempio, il numero dei reattori in una batteria dal valore del coefficiente di dispersione assiale, o viceversa, tramite opportune correlazioni. Solitamente la scelta tra le due schematizzazioni è basata sulla complessità di calcolo (a favore della batteria) o sull'aderenza del modello alla realtà (un modello a dispersione raffigura apparentemente meglio il comportamento di un reattore tubolare che non quello di un reattore agitato). Per riprodurre il funzionamento reale di un reattore sono sovente considerate anche combinazioni di reattori più complesse, come quelle illustrate a titolo d'esempio in **fig. 7**.

Modelli di reattori eterogenei

Sono stati fin qui considerati unicamente reattori monofasici. Come già visto, nella realtà, il caso di reattori nei quali i reagenti siano distribuiti tra più di una fase è assai frequente. Esempi classici sono il reattore catalitico eterogeneo, i reattori gas-liquido e quelli liquido-liquido. Sono frequenti anche i reattori trifasici gas-liquido-solido.

In tutti i reattori eterogenei si realizza la dispersione di una fase all'interno di un'altra. Per la corretta definizione del reattore è quindi necessario stabilire quale sia la fase continua e quale la fase dispersa. Nei *reattori catalitici eterogenei*, le particelle di catalizzatore costituiscono la fase dispersa mentre la fase fluida è quella continua. Nei *reattori gas-liquido* sono possibili due configurazioni limite: nella prima, più frequente, la fase liquida costituisce quella continua mentre le bolle di gas sono la fase dispersa (*reattori a bolle*, dotati o meno di agitazione esterna); nel secondo caso, meno frequente, la fase liquida è dispersa nella fase gassosa (*reattori spray*, in cui si spruzzano gocce di liquido all'interno della fase gassosa).

In tutti i reattori eterogenei il trasferimento di materia e di calore tra le fasi gioca un ruolo importante nel definirne le prestazioni. Nel seguito i differenti modelli di reattore omogeneo saranno modificati così da rappresentare il sistema eterogeneo.

fig. 7. Schematizzazione delle combinazioni di reattori ideali adottate più frequentemente per riprodurre il comportamento dei reattori reali.
A, PFR+volume morto;
B, CSTR+volume morto;
C, CSTR+by-pass;
D, CSTR+volume morto+by-pass;
E, PFR+CSTR.

Reattori catalitici eterogenei

Nei reattori catalitici eterogenei le reazioni hanno luogo all'interno della particella catalitica; in quest'ambito, è pertanto più conveniente riferire la velocità di reazione all'unità di massa di catalizzatore che all'unità di volume. Inoltre, la particella catalitica, a causa delle resistenze interne al trasporto di materia, presenta solitamente il profilo di concentrazione di **fig. 8 A** che provoca quindi una differente velocità di reazione al suo interno rispetto alla sua superficie. Tutto ciò è tradotto dal fattore di efficienza η, il cui impiego consente di omettere il modello di particella durante la risoluzione delle equazioni di bilancio inerenti il reattore. Pertanto, prima di esaminare come si modificano le equazioni precedentemente sviluppate per i reattori omogenei, è utile studiare il comportamento di una singola particella catalitica per arrivare a definire una relazione funzionale che ne esprima il fattore di efficienza relativamente a una specifica reazione chimica.

Per quanto riguarda l'efficienza dei catalizzatori, si ricorda che la velocità di una reazione catalitica è influenzata, oltre che dalla natura chimica della reazione, anche da fenomeni fisici di trasporto di materia e di calore. Come illustrato in **fig. 8 B**, i componenti la miscela fluida, prima di reagire, debbono diffondere dal cuore della miscela alla superficie della particella e poi all'interno della stessa tramite la rete di pori presente; il cammino inverso deve essere poi percorso dai prodotti della reazione. A causa dei processi diffusivi intraparticellari e del conseguente consumo dei reagenti dovuto alla reazione chimica, all'interno della particella s'instaura un profilo di concentrazione il cui valore medio può differire anche notevolmente da quello esistente in corrispondenza della sua superficie. Il concetto di efficienza di una particella catalitica ha lo scopo quindi di ridurre a un'unica relazione funzionale il suo comportamento globale, per effetto combinato sia degli eventi chimici che avvengono al suo interno sia dei fenomeni di trasporto di materia intraparticellari. Pertanto, l'efficienza del catalizzatore η indica il rapporto fra la velocità di reazione osservata e quella che si avrebbe se nella particella fossero assenti fenomeni di tipo diffusivo e quindi tutta la reazione avesse luogo alla concentrazione superficiale. Si può dimostrare che l'efficienza dipende da un parametro adimensionale, detto modulo di Thiele:

[39] $$\phi=\frac{V_p}{S_p}\sqrt{\frac{k'}{D_i^{eff}}}$$

dove, V_p, S_p, D_i^{eff} e k' sono, rispettivamente, il volume e la superficie esterna della particella catalitica, il coefficiente di diffusione efficace dei reagenti in particella e la costante cinetica di pseudo-prim'ordine ($k'=\tilde{r}\hat{\varrho}_s/C_i^s$).

Nei reattori CSTR e PFR eterogenei, alla luce di quanto sopra, la velocità di produzione dell'i-esimo componente per effetto delle reazioni è fornita dall'espressione seguente, dove la velocità di reazione è calcolata alla concentrazione corrispondente alla superficie esterna della particella catalitica e tutte le resistenze al trasporto diffusivo intraparticellare sono computate tramite il fattore di efficienza η:

[40] $$R_{s,i}=\sum_{k=1}^{NR}\nu_{ik}r_{s,k}\eta_k$$

Per convertire tale contributo in quello specifico all'unità di volume del reattore è necessario moltiplicarlo per la 'densità versata' del catalizzatore $\hat{\varrho}_s(1-\varepsilon)$, dove $\hat{\varrho}_s$ ed ε sono, rispettivamente, la densità della particella catalitica e il grado di vuoto del letto:

[41] $$R_i=\hat{\varrho}_s(1-\varepsilon)R_{s,i}$$

Il bilancio di materia di un reattore CSTR, nel cui interno avvengano delle reazioni catalitiche e dove il catalizzatore sia disperso uniformemente nel suo volume, è direttamente ricavabile in condizioni stazionarie, sostituendo l'equazione [41] nell'equazione [5]:

[42] $$Q^F C_i^F - QC_i + R_{s,i}\hat{\varrho}_s(1-\varepsilon)V_R = 0$$

Anche per il reattore tubolare è sufficiente sostituire l'equazione [41] nella [10], ottenendo, in condizioni stazionarie:

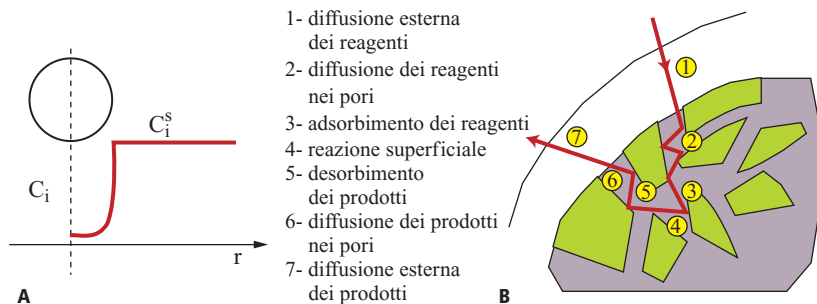
[43] $$\frac{d(QC_i)}{dV}=R_{s,i}\hat{\varrho}_s(1-\varepsilon)$$

L'equazione [43] può essere generalizzata analogamente alla [37] per includere i contributi della dispersione assiale; in questo caso, dovranno essere usate opportune correlazioni di stima del coefficiente di dispersione assiale valide per letti impaccati anziché quelle per tubi vuoti.

Reattore gas-liquido

Nella simulazione dei reattori gas-liquido, oltre alla cinetica della reazione chimica, è importante descrivere correttamente la quantità di materia scambiata attraverso l'interfase; per tale descrizione è necessario conoscere due fattori: il flusso di materia tra le fasi e l'estensione dell'interfase. Solitamente solo alcuni dei prodotti di reazione e dei reagenti sono distribuiti tra le due fasi, mentre nella stragrande maggioranza dei processi la reazione chimica avviene in fase liquida. Se la reazione è particolarmente veloce, essa si localizza all'interno del film interfasico, ma generalmente ciò avviene più nei processi di assorbimento (per esempio, nell'assorbimento di CO_2 in soluzioni alcaline) che in veri e propri processi volti allo svolgimento di una reazione chimica, quali per esempio un'ossidazione, un'idrogenazione o una alogenazione.

Generalmente l'espressione del flusso si ottiene applicando la teoria del doppio film, in base alla quale si assume che le resistenze al trasferimento di materia siano localizzate sia nel film liquido sia in quello gassoso, assumendo inoltre che

fig. 8. A, andamento tipico della concentrazione C_i del reagente i-esimo internamente a una particella catalitica assunta sferica (r è la coordinata radiale e C_i^S la concentrazione in corrispondenza della superficie esterna); B, schematizzazione dei fenomeni di natura chimica e fisica che avvengono all'interno di una particella catalitica (stadi 1, 2, 6 e 7 di natura fisica e stadi 3, 4 e 5 di natura chimica).

le concentrazioni in corrispondenza dell'interfase siano in equilibrio termodinamico. Pertanto, sotto tali condizioni, l'espressione del flusso di materia tra le fasi assume la forma:

$$[44] \quad J_i = k_i^e\left(C_{i,G} - K_i C_{i,L}\right)$$

dove k_i^e e K_i sono, rispettivamente, il coefficiente globale di trasferimento di materia e la costante di equilibrio di ripartizione. La costante di equilibrio di ripartizione assume la forma $K_i=H_i\gamma_i/p$ per le specie supercritiche e $K_i=p_i^0\gamma_i/p$ per quelle subcritiche, essendo rispettivamente H_i, γ_i e p_i^0 la costante di Henry, il coefficiente di attività e la tensione di vapore della specie considerata. Il coefficiente globale di scambio di materia, in accordo con la teoria del doppio film, assume quindi la seguente espressione:

$$[45] \quad \frac{1}{k_i^e} = \frac{1}{k_{G,i}} + \frac{K_i}{E\, k_{L,i}}$$

dove $k_{G,i}$ e $k_{L,i}$ sono appunto i coefficienti di scambio di materia relativi alle due fasi in contatto ed E è il fattore di esaltazione che tiene conto degli effetti delle reazioni veloci sul trasferimento di materia; detto fattore può essere stimato ricorrendo a correlazioni basate sul modulo di Hatta $M_H=\sqrt{D_i k_r C_{LB}}/k_{L,i}$ dove D_i è il coefficiente di diffusione in fase liquida della specie migrante, k_r è la costante di velocità di reazione tra la specie gassosa e il reagente B in fase liquida, e infine $k_{L,i}$ è il coefficiente di trasferimento di materia in fase liquida. Nel caso limite in cui il reagente in fase liquida sia in largo eccesso rispetto a quello trasferito dalla fase gassosa, la reazione può essere considerata di pseudoprim'ordine e conseguentemente il fattore di esaltazione può essere stimato come $E=M_H/\tanh M_H$. Per la stima dei coefficienti di trasferimento di materia, così come del valore dell'area interfaciale per unità di volume di reattore sono disponibili molte correlazioni, per le quali si rimanda al cap. 4.2.

Nel *reattore gas-liquido perfettamente miscelato*, se per le due fasi (gassosa e liquida) in contatto è possibile assumere una perfetta miscelazione, lo schema di riferimento per le equazioni di bilancio di materia è quello riportato di seguito; tale formulazione si adatta sia a configurazioni semicontinue (del tipo fase gassosa alimentata e scaricata in continuo e fase liquida discontinua) sia a configurazioni di alimentazione continua per entrambe le fasi; inoltre, solitamente si assume trascurabile l'accumulo di materia in fase gassosa rispetto a quello in fase liquida a causa dell'elevata differenza di densità tra le due fasi (rapporto circa 1/1.000); il bilancio di materia globale per la fase liquida assume allora la forma seguente:

$$[46] \quad \frac{d\left(\tilde{\varrho}_L V_L\right)}{dt} = a_s V_L \sum_{i=1}^{NC} J_i + Q_L^F \tilde{\varrho}_L^F - Q_L \tilde{\varrho}_L$$

dove $\hat{\varrho}_L$, V_L, a_s, J_i sono, rispettivamente, la densità molare della fase liquida, il volume occupato dalla fase liquida nel reattore, l'area interfaciale specifica (al volume liquido) e il flusso di materia molare tra le fasi. Il bilancio per la singola specie assume invece la forma:

$$[47] \quad \frac{d\left(C_{L,i} V_L\right)}{dt} = R_i V_L + a_s J_i V_L + Q_L^F C_{L,i}^F - Q_L C_{L,i}$$

dove $C_{L,i}$, R_i e Q_L sono, rispettivamente, la concentrazione molare della specie considerata in fase liquida, la sua velocità di produzione nel volume liquido per effetto delle reazioni chimiche (v. l'equazione [2]) e la portata volumetrica della fase liquida. Se, per ipotesi, non hanno luogo reazioni chimiche in fase gassosa, il bilancio materiale dell'i-esima specie chimica in fase gassosa può essere scritto come segue:

$$[48] \quad \frac{d\left(V_G C_{G,i}\right)}{dt} = -a_s J_i V_L + Q_G^F C_{G,i}^F - Q_G C_{G,i}$$

dove $C_{G,i}$, V_G, e Q_G sono, rispettivamente, la concentrazione molare della specie in fase gassosa, il volume della fase gassosa dispersa nella matrice liquida e la portata volumetrica della fase gassosa; conseguentemente, il bilancio di materia globale per la fase gassosa, necessario per calcolare il valore della portata di gas uscente dal reattore, è fornito dalla seguente relazione, dove si è assunto trascurabile l'accumulo di materia in fase gassosa e dove $\tilde{\varrho}_G$ indica la densità molare della fase gassosa:

$$[49] \quad Q_G \tilde{\varrho}_G = Q_G^F \tilde{\varrho}_G - a_s V_L \sum_{i=1}^{NC} J_i$$

Per completare la descrizione del modello, è necessario stabilire il volume delle due fasi contenute nel reattore o meglio il volume di fase gassosa dispersa all'interno della fase liquida. Tale quantità viene solitamente espressa mediante il rapporto ε (*hold-up*), tra il volume della fase gassosa e il volume totale:

$$[50] \quad \varepsilon = \frac{V_G}{V_G + V_L}$$

Il valore di *hold-up* è influenzato dal regime fluidodinamico presente nel reattore ed è sostanzialmente determinato dalla velocità di risalita delle bolle di gas all'interno della massa liquida; quindi, tanto più elevata è la velocità superficiale della fase gassosa ($u_G=Q_G/\Omega_R$) rispetto alla velocità di risalita naturale delle bolle (u_G^T), tanto maggiore sarà il valore di ε; solitamente sono disponibili correlazioni semiempiriche per la sua stima in diverse configurazioni di reattore, in funzione delle proprietà fisiche dei fluidi in contatto, delle loro portate volumetriche e della sezione Ω_R del reattore.

Nel *reattore gas-liquido segregato*, sovente, per descrivere il comportamento di entrambe le fasi o di una sola di esse, si fa riferimento a un modello a dispersione assiale; pertanto, nelle stesse ipotesi generali adottate per analizzare il sistema miscelato e in condizioni stazionarie, l'equazione di bilancio di materia per la singola specie e quella globale si riducono a:

$$[51] \quad \frac{d(u_L \tilde{\varrho}_L)}{dz} = (1-\varepsilon)\sum_{i=1}^{NC} R_i + a_s \sum_{i=1}^{NC} J_i$$

$$[52] \quad \frac{d(u_L C_{L,i})}{dz} = (1-\varepsilon) D_{L,i} \frac{d^2 C_{L,i}}{dz^2} + (1-\varepsilon) R_i + a_s J_i$$

$$[53] \quad \frac{d(u_G C_{G,i})}{dz} = \varepsilon D_{G,i} \frac{d^2 C_{G,i}}{dz^2} - a_s J_i$$

$$[54] \quad \frac{d(u_G \tilde{\varrho}_G)}{dz} = -a_s \sum_{i=1}^{NC} J_i$$

dove u_L, u_G, ε, $D_{L,i}$ e $D_{G,i}$ sono, rispettivamente, le velocità superficiali per la fase liquida e gassosa, l'hold-up locale e i due coefficienti di dispersione assiale per le due fasi. Le equazioni precedenti, essendo relative a una descrizione con dispersione assiale, debbono essere associate a condizioni al contorno tipo Danckwerts analoghe alle [38].

Reattori a letto fluido e reattori in sospensione

Questi reattori presentano caratteristiche che sono intermedie tra quelle dei due reattori eterogenei (gas-solido e gas-liquido) sinora esaminati; infatti, mentre la reazione avviene per interazione tra reagenti presenti in fase gassosa e particelle solide (catalitiche e non), quest'ultime sono però libere di muoversi all'interno del reattore; pertanto anche la fase solida

presenta un comportamento simile a un fluido. Infatti, se la velocità del fluido che transita attraverso un letto di particelle solide eccede un valore limite, detto velocità di minima fluidizzazione, la massa solida si mette in movimento con modalità simili a quelle di un liquido. Solitamente l'agitazione ottenuta è tale da poterne assimilare il comportamento a quello di un sistema ben miscelato. La fase gassosa che attraversa un letto fluidizzato, inoltre, per valori elevati di velocità provoca la formazione di correnti di by-pass simili a quelle tipiche della risalita di bolle attraverso un liquido. Si parla in tal caso di *letti fluidi ribollenti*. Da quanto detto sopra appare quindi chiaro che le formulazioni ricavate per i reattori gas-liquido possono essere facilmente estese a questi sistemi.

Se il fluido che attraversa la massa solida è un liquido, si viene a creare nel sistema una sospensione solida, sovente mantenuta in agitazione tramite dispositivi meccanici; per questi sistemi si parla allora di *reattori in sospensione* o *slurry*.

Per entrambi i sistemi è opportuno disporre di correlazioni di stima delle velocità di fluidizzazione e delle portate di by-pass in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche delle due fasi in contatto.

Nuove tendenze nella simulazione dei reattori

Lo sviluppo delle capacità di calcolo e il contemporaneo aumento dell'affidabilità dei programmi di fluidodinamica computazionale hanno aperto nuove possibilità nella simulazione e conseguentemente nella progettazione dei reattori chimici. È oggi possibile, infatti, simulare *in toto* il comportamento di un reattore, aggiungendo alle equazioni di bilancio di materia e di energia, scritte in forma differenziale, le equazioni atte a descrivere l'evoluzione del moto dei fluidi al suo interno. Dato che, nella stragrande maggioranza dei casi, i reattori chimici operano in regime turbolento, è necessario completare le equazioni del moto con le equazioni del modello di turbolenza, tramite le quali è possibile stimare i parametri di trasporto coinvolti nelle equazioni di bilancio, quali per esempio la diffusività delle specie e la viscosità del fluido. Solitamente, nella simulazione dei reattori chimici, le equazioni del modello sono scritte adottando il punto di vista euleriano, anche se per qualche sistema particolare ove si voglia tener conto della traiettoria di bolle o di particolato sono usati anche approcci di tipo misto euleriano-lagrangiano.

Per fornire un esempio significativo dell'uso della fluidodinamica computazionale reattiva nella simulazione di reattori chimici, si può considerare un caso complesso come quello di un *reattore gas-liquido nella configurazione air-lift*, ossia un reattore nel quale il moto del fluido è indotto da gradienti di densità provocati da differenti contenuti di gas nelle diverse zone del reattore stesso. Pertanto, assumendo il punto di vista euleriano per le due fasi presenti, per ciascuna di esse è allora necessario scrivere l'equazione di continuità:

$$[55] \quad \frac{\partial\left(\varrho_\alpha \varepsilon_\alpha\right)}{\partial t} + \nabla\left(\varrho_\alpha \varepsilon_\alpha \boldsymbol{u}_\alpha\right) = 0$$

e le tre equazioni di Navier-Stokes, una per ciascuna componente della velocità del fluido,

$$[56] \quad \frac{\partial\left(\varrho_\alpha \varepsilon_\alpha \boldsymbol{u}_\alpha\right)}{\partial t} + \nabla\left(\varrho_\alpha \varepsilon_\alpha \boldsymbol{u}_\alpha \boldsymbol{u}_\alpha\right) - \nabla\left(\boldsymbol{\tau}_\alpha\right) = = -\varepsilon_\alpha \nabla P + \varrho_\alpha \varepsilon_\alpha \boldsymbol{g} + \sum_{\beta=1}^{N_p} \boldsymbol{D}_{\alpha\beta}$$

dove con ε_α, $\boldsymbol{u}_\alpha$, τ_α, P e $\boldsymbol{D}_{\alpha\beta}$ sono state indicate, rispettivamente, la frazione volumetrica, il vettore velocità e il tensore degli sforzi viscosi per il fluido α, la pressione del sistema e la forza di attrito tra le fasi. Quest'ultima è stimabile dalla differenza delle due velocità tramite un coefficiente di attrito $C_{\alpha\beta}$:

$$[57] \quad \boldsymbol{D}_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta}\left(\boldsymbol{u}_\beta - \boldsymbol{u}_\alpha\right)$$

Si osservi che, per ciascuna fase, è necessaria anche un'equazione di stato per descriverne la densità in funzione delle condizioni chimico-fisiche locali, $\varrho_\alpha = \varrho_\alpha(T_\alpha, P_\alpha)$. Occorre poi imporre il vincolo:

$$[58] \quad \sum_{\alpha=1}^{N_p} \varepsilon_\alpha = 1$$

relativamente alla frazione volumetrica delle fasi presenti.

Come detto in precedenza, dato che questi reattori operano in regime turbolento, debbono essere aggiunte le equazioni del modello di turbolenza; uno dei modelli più comunemente usati è il *modello* $\varkappa$-ε, le cui equazioni sono state omesse per brevità (v. cap. 4.2). La procedura numerica di risoluzione assume noti, come primo tentativo, la velocità della fase liquida, la pressione e i valori di hold-up locali; l'algoritmo risolve quindi le equazioni di Navier-Stokes per entrambe le fasi e fornisce così un valore aggiornato della velocità dei fluidi e del valore degli hold-up. Questi valori sono poi impiegati nella successiva iterazione come nuovi valori di partenza, fino a che la procedura non giunge a convergenza.

Naturalmente, nei reattori chimici, non si è interessati unicamente alla fluidodinamica e quindi occorre aggiungere le equazioni di bilancio di materia per la singola specie e quella di bilancio di energia:

$$[59] \quad \frac{\partial C_{i\alpha}}{\partial t} + \boldsymbol{u}_\alpha \nabla C_{i\alpha} = \nabla\left(D_{i\alpha} \nabla C_{i\alpha}\right) + R_{i\alpha}$$

$$[60] \quad \varrho_\alpha C_{p\alpha}\left(\frac{\partial T_\alpha}{\partial t} + \boldsymbol{u}_\alpha \nabla T_\alpha\right) = \nabla\left(k_{T\alpha} \nabla T_\alpha\right) + + \sum_{j=1}^{NR} r_{j\alpha}(-\Delta\tilde{H}_{j\alpha}) + U_{\alpha\beta}\left(T_\alpha - T_\beta\right) S_{\alpha\beta}$$

dove $U_{\alpha\beta}$ e $S_{\alpha\beta}$ sono il coefficiente di scambio termico tra le fasi e la superficie dell'interfaccia tra le fasi specifica all'unità di volume.

Mediante questo tipo di simulazione è possibile conoscere con grande dettaglio i valori locali di composizione chimica nonché tutti i parametri di carattere fluidodinamico del sistema anche in reattori di geometria complessa; si ottengono così informazioni sulle macrosegregazioni e sui volumi morti eventualmente presenti. È possibile inoltre verificare la presenza di zone ove possano aver luogo importanti accumuli di sottoprodotti che possano avere effetti deleteri sia sulla sicurezza del sistema che sulle prestazioni di conversione, resa e selettività.

La fluidodinamica computazionale consente inoltre di dimensionare correttamente sistemi di dispersione meccanica (quali gli agitatori) e di studiare modi d'iniezione dei reagenti efficaci per ottenere condizioni il più possibile simili a quelle ideali; nella **fig. 9** sono riportate la simulazione del campo di moto in un reattore agitato per la presenza di due agitatori a pale inclinate e la visualizzazione della dispersione di un reagente causata da una sua iniezione in prossimità dell'agitatore.

Appare quindi chiaro che al giorno d'oggi questi approcci dettagliati rivestono sempre maggiore importanza nel progettare reattori chimici con caratteristiche e prestazioni più

A B

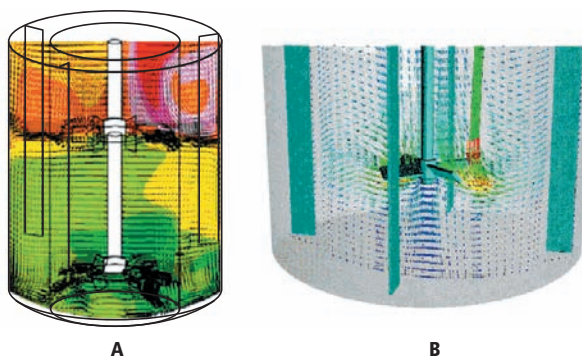



fig. 9. Esempio di simulazione fluidodinamica in un reattore agitato condotta mediante codici di fluidodinamica computazionale. A, campo di moto; B, dispersione di un reagente iniettato in prossimità dell'agitatore.

evolute. Lo sviluppo dei mezzi di calcolo sta praticamente rendendo di minore importanza gli approcci 'intermedi', per cui si può prevedere che l'evoluzione dei metodi di progettazione dei reattori chimici si radicalizzi sull'impiego di modelli semplici basati sui concetti di perfetto miscelamento o di flusso a pistone, oppure di modelli dettagliati basati sulla fluidodinamica computazionale reattiva, il cui scopo ultimo è quello di progettare correttamente i reattori e rendere il loro comportamento il più possibile simile a quello dei reattori ideali.

Numeri adimensionali della reattoristica

È buona pratica in ingegneria, una volta scritte le equazioni di bilancio, sia di materia sia di energia, relative al rettore in esame, porre tutte le grandezze in forma adimensionale. Così facendo si evidenziano dei raggruppamenti di variabili (i numeri adimensionali), il cui scopo è quello di porre in relazione un fenomeno (reattivo, diffusivo o convettivo) rispetto a un altro, evidenziandone così l'importanza relativa e suggerendo possibili semplificazioni: un'equazione posta correttamente in forma adimensionale, riducendo tutti i termini a valori simili in ordine di grandezza, rende più agevole la soluzione numerica del modello.

I numeri adimensionali che più spesso s'incontrano nella pratica ingegneristica dei reattori chimici sono riassunti in **tab. 3**, unitamente alla loro definizione e al loro significato fisico.

Bibliografia generale

BUTT J.B. (1980) *Reaction kinetics and reactor design*, Englewood Cliffs (NJ)-London, Prentice-Hall.

CARBERRY J.J., VARMA A. (1986) (edited by) *Chemical reaction and reactor engineering*, New York, Marcel Dekker.

CARRÀ S. (1994) *Reattore chimico*, in: *Enciclopedia italiana di scienze, lettere ed arti. Appendice V, 1979-1992*, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana, 1991-1995, 5v.; v.IV, 413-418.

CARRÀ S., MORBIDELLI M. (1983) *Chimica fisica applicata. Principi di termodinamica e cinetica chimica e loro ruolo nella teoria del reattore chimico*, Milano, Hoepli.

DECKWER W.-D. (1992) *Bubble columns*, Chichester, John Wiley.

FROMENT G.F., BISCHOFF K.B. (1990) *Chemical reactor analysis and design*, Chichester, John Wiley.

GIANETTO A., SILVESTON P.L. (edited by) (1986) *Multiphase chemical reactors: theory, design, scale-up*, Washington (D.C.), Hemisphere.

METCALFE I.S. (1997) *Chemical reaction engineering: a first course*, Oxford, Oxford University Press.

VARMA A. *et al.* (1999) *Parametric sensitivity in chemical systems*, Cambridge, Cambridge University Press.

WESTERTERP K.R., WIJINGAARDEN R.J. (1992) *Principles of chemical reaction engineering*, in: *Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1993, v.B4: *Principles of chemical engineering and plant design.*

Elenco dei simboli

a_R superficie di scambio termico per unità di volume
a_s superficie interfasica specifica per unità di volume liquido
$C_{\alpha\beta}$ coefficiente di attrito
C_i concentrazione molare della specie i-esima
$\tilde{c}_{V,i}$ capacità termica a volume costante per la specie i-esima
$\tilde{c}_{p,i}$ capacità termica a pressione costante per la specie i-esima
D_i coefficiente di diffusione della specie i-esima
$D_{L,i}$ coefficiente di dispersione assiale per la specie i-esima
$\boldsymbol{D}_{\alpha\beta}$ forza di attrito tra le fasi
E energia di attivazione
E fattore di esaltazione
$F(\tau)$ funzione di distribuzione dei tempi di residenza
H entalpia
H_i costante di Henry della specie i-esima nel solvente considerato
J_i flusso molare di materia interfasico
K costante di velocità di reazione
k^0 fattore di frequenza per la costante di velocità di reazione
k_{ci} coefficiente liminare di scambio di materia per la specie i-esima
K_i costante di equilibrio di ripartizione tra le fasi
L lunghezza del reattore
M_H modulo di Hatta
N numero di reattori in batteria di CSTR
NC numero di specie chimiche
NR numero di reazioni chimiche
p pressione
p_i^0 tensione di vapore della specie i-esima
Q portata volumetrica
$\dot{Q}$ potenza termica scambiata con l'ambiente
R portata volumetrica ricircolata
R costante universale dei gas
R_i velocità specifica di produzione molare della specie i-esima
r_j velocità della j-esima reazione chimica
$S_{\alpha\beta}$ superficie interfasica specifica all'unità di volume
S_R superficie di scambio termico
T temperatura termodinamica
t tempo
U energia interna
U_g coefficiente globale di scambio termico
$U_{\alpha\beta}$ coefficiente di scambio termico interfasico

tab. 3. Numeri adimensionali tipici della reattoristica

Numero di	Definizione	Significato fisico
Damkoler	$Da=\dfrac{\tilde{R}_i L}{C_i u}$	$\dfrac{\text{tempo di residenza}}{\text{tempo caratteristico di reazione}}$
Grashof	$Gr=\dfrac{g\beta_T \varrho^2 L^2 T}{\mu^2}$	$\dfrac{\text{forze di Archimede}}{\text{forze viscose}}$
Knudsen	$Kn=\dfrac{\lambda}{L}$	$\dfrac{\text{libero cammino medio}}{\text{lunghezza caratteristica}}$
Péclet	$Pe=ReSc=\dfrac{uL}{D}$	$\dfrac{\text{trasferimento di materia per convezione}}{\text{trasferimento di materia per diffusione}}$
Prandtl	$Pr=\dfrac{\mu Cp}{k_T}$	$\dfrac{\text{diffusività quantità di moto}}{\text{diffusività termica}}$
Rayleigh	$Ra=GrPr$	$\dfrac{\text{forze di Archimede}}{\text{forze viscose}}$
Reynolds	$Re=\dfrac{\varrho uL}{\mu}$	$\dfrac{\text{forze di inerzia}}{\text{forze viscose}}$
Schmidt	$Sc=\dfrac{\mu}{\varrho D_i}$	$\dfrac{\text{diffusività quantità di moto}}{\text{diffusività materiale}}$
Thiele	$\phi=\dfrac{V_p}{S_p}\sqrt{\dfrac{k'}{D_i^{eff}}}$	$\dfrac{\text{tempo caratteristico di diffusione intraparticellare}}{\text{tempo caratteristico di reazione}}$
Hatta	$M_H=\dfrac{\sqrt{D_i k_r C_{LB}}}{k_{L,i}}$	$\dfrac{\text{tempo caratteristico di diffusione nel film}}{\text{tempo caratteristico di reazione}}$
Semënov	$\psi=\dfrac{(-\Delta H)k^0 e^{-E/RT^F}(C_i^F)^n}{S_V U T^F}$	$\dfrac{\text{velocità di generazione del calore}}{\text{velocità di smaltimento del calore}}$
Sherwood	$Sh=\dfrac{k_c d}{D_i}$	$\dfrac{\text{trasporto di materia convettivo}}{\text{trasporto di materia diffusivo}}$

u velocità superficiale del fluido
$\boldsymbol{u}$ vettore velocità del fluido
u_G^T velocità terminale di risalita delle bolle
V volume di reattore
$\dot{W}$ potenza meccanica scambiata con l'ambiente
z coordinata assiale del reattore
Z fattore di compressibilità isotermo

Lettere greche

γ_i coefficiente di attività
$\Delta\tilde{U}_i^0$ variazione di energia interna molare standard di formazione per la specie i-esima
$\Delta\tilde{H}_i^0$ variazione di entalpia molare standard di formazione per la specie i-esima
$\Delta\tilde{U}_{R,j}^0$ variazione di energia interna molare standard associata alla j-esima reazione chimica
$\Delta\tilde{H}_{R,j}$ variazione di entalpia molare standard associata alla j-esima reazione chimica
ε grado di vuoto del letto
η resa nel prodotto
η efficienza del catalizzatore
ν_{ij} coefficiente stechiometrico per la specie i nella reazione j
ξ conversione del reagente
$\tilde{\varrho}$ densità molare
ϕ modulo di Thiele
Φ rapporto tra portate volumetriche (uscita/alimentazione)
φ rapporto volumetrico di ricircolazione (portata ricircolata/portata alimentata)
Σ selettività tra i prodotti della reazione
τ tempo di residenza

$\boldsymbol{\tau}_\alpha$ tensore degli sforzi viscosi per la generica fase
ψ numero di Semënov
Ω sezione del reattore

APICI
F condizioni di alimentazione
0 condizioni iniziali
˜ grandezza molare
e grandezza efficace

PEDICI
R reattore
L fase liquida
G fase gassosa
S fase solida
e fluido esterno vettore termico
mix proprietà di miscela
p particella

MAURIZIO MASI
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

6.4

Processi di polimerizzazione

6.4.1 Reazioni di polimerizzazione

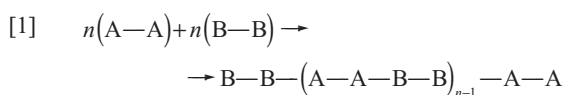
I polimeri sono macromolecole di origine naturale o sintetica che presentano diverse caratteristiche chimico-fisiche tali da consentirne l'applicazione in svariati settori delle attività umane. La produzione mondiale di polimeri è dell'ordine del miliardo di tonnellate l'anno e coinvolge ormai tutti i settori industriali: dai trasporti ai prodotti alimentari, dall'edilizia ai materiali per l'elettronica, dal tessile al farmaceutico.

I polimeri sono ottenuti a partire da molecole relativamente semplici, dette monomeri, che si assemblano tra loro con diversi meccanismi e geometrie, costituendo macromolecole che possono inglobare da alcune decine (in questo caso si parla di oligomeri) fino a diverse migliaia di unità monomeriche. In generale questo processo di assemblaggio si svolge attraverso due possibili meccanismi chimici: quello di crescita a stadi e quello di crescita a catena.

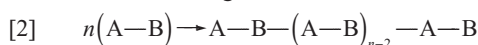
Alla luce delle reazioni chimiche che caratterizzano il processo di polimerizzazione è possibile procedere a una semplice classificazione dei polimeri sintetici. I più diffusi sono i polimeri termoplastici, costituiti da macromolecole lineari o ramificate, che presentano una temperatura di fusione al di sopra della quale liquefanno in modo reversibile. In presenza di elevati gradi di reticolazione, e dunque di pesi molecolari molto più elevati, si ottengono i termoset che all'aumentare della temperatura si decompongono senza fondere. Infine gli elastomeri sono ancora macromolecole lineari o ramificate ma contengono al loro interno dei doppi legami che vengono fatti reagire in un secondo tempo con l'aggiunta di un opportuno agente reticolante ad alta temperatura, per ottenere un materiale reticolato con caratteristiche tipiche delle gomme.

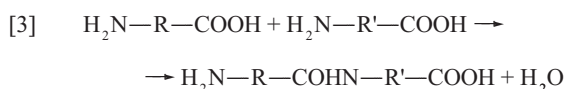
Meccanismo di crescita a stadi

Questo meccanismo di polimerizzazione è caratterizzato dal fatto che tutte le molecole presenti nell'ambiente di reazione (monomeri, oligomeri e polimeri) conservano la medesima probabilità di reagire durante l'intero processo. Questo è il caso dei poliesteri, che vengono sintetizzati attraverso la reazione di esterificazione a partire da monomeri che presentano due gruppi acidi (A) o due alcolici (B). Per esempio partendo da acido tereftalico e dietanolo si ottiene il polietilentereftalato. In generale indicando con A—A e B—B i due monomeri, dove A e B rappresentano i gruppi acidi e alcolici, si ottiene la seguente stechiometria di reazione:

$$[1] \qquad n(\mathrm{A{-}A}) + n(\mathrm{B{-}B}) \rightarrow \mathrm{B{-}B{-}}(\mathrm{A{-}A{-}B{-}B})_{n-1}\mathrm{{-}A{-}A}$$

In modo analogo si possono rappresentare altre reazioni che portano alla sintesi di altri tipi di macromolecole, come nel caso delle poliammidi in cui i gruppi reagenti sono un'ammina e un acido carbossilico, o i poliuretani, ottenuti per esempio a partire da un diolo e da un diisocianato.

Lo stesso meccanismo di polimerizzazione si applica a monomeri che contengono entrambi i gruppi funzionali, come schematizzato dalla seguente stechiometria di reazione:

$$[2] \qquad n(\mathrm{A{-}B}) \rightarrow \mathrm{A{-}B{-}}(\mathrm{A{-}B})_{n-2}\mathrm{{-}A{-}B}$$

Questo è per esempio il caso della reazione tra amminoacidi in cui il legame peptidico, tipico della struttura delle proteine, viene formato a partire da un gruppo amminico e uno carbossilico:

$$[3] \qquad \mathrm{H_2N{-}R{-}COOH + H_2N{-}R'{-}COOH \rightarrow H_2N{-}R{-}COHN{-}R'{-}COOH + H_2O}$$

Alcune di queste reazioni sono riportate in **tab. 1**, dove è possibile osservare che spesso l'addizione di un'unità monomerica coinvolge l'eliminazione di una molecola di basso peso molecolare, come per esempio acqua o metanolo. Questa è una caratteristica importante di tale tipo di polimerizzazioni, che per essere portate a completamento richiedono l'allontanamento dal luogo di reazione di queste specie a basso peso molecolare.

Come appare chiaramente dalla stechiometria di reazione [1], le unità di monomero si alternano lungo la catena. Pertanto per ottenere conversione completa e dunque macromolecole a elevato peso molecolare è necessario operare con esatta equivalenza dei gruppi funzionali.

Dal punto di vista cinetico la caratteristica principale del meccanismo di crescita a stadi è che le catene polimeriche rimangono attive, e dunque continuano a crescere, durante l'intero processo di polimerizzazione, cioè per tutto il tempo necessario a consumare completamente le specie monomeriche. In realtà poiché i gruppi reattivi rimangono inalterati nelle catene

tab. 1. Polimeri prodotti attraverso la polimerizzazione a stadi

Poliestere	$n\,HOOC{-}C_6H_4{-}COOH + n\,HO{-}(CH_2)_2{-}OH \longrightarrow HO{-}\left[\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}O{-}(CH_2)_2{-}O \right]_n{-}H + (2\,n-1)H_2O$
Poliammide	$n\,HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH + n\,H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 \longrightarrow HO{-}\left[\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\overset{H}{N}{-}(CH_2)_6{-}\overset{H}{N} \right]_n{-}H + (2n-1)H_2O$
Poliuretano	$(n+1)\,HO{-}(CH_2)_4{-}OH + n\,OCN{-}(CH_2)_6{-}NCO \longrightarrow HO{-}\left[(CH_2)_4{-}O\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}\overset{H}{N}{-}(CH_2)_6{-}\overset{H}{N}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}O \right]_n{-}(CH_2)_4{-}OH$
Poliestere	$n\,HO{-}C_6H_4{-}COOH \longrightarrow n\,HO{-}\left[C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}O \right]_n{-}H + (n-1)H_2O$

polimeriche finali, queste possono riprendere a crescere in qualunque momento se poste in contatto con i monomeri. Per questo motivo tali polimeri sono detti viventi, e questa caratteristica viene sfruttata in numerose loro applicazioni.

Nel caso di monomeri contenenti due gruppi reattivi si ottengono catene lineari, come evidenziato dalla relazione [1]. Nel caso invece di monomeri contenenti tre o più gruppi reattivi, si ottengono catene non lineari, che possono esibire strutture anche molto diverse. Una situazione tipica è la formazione di strutture a elevatissimo peso molecolare, in cui le catene sono fortemente interconnesse e formano una fase macroscopica che ha caratteristiche chimico-fisiche completamente diverse da quelle della miscela dei monomeri di partenza o dei corrispondenti polimeri lineari. Tali macromolecole sono spesso chiamate geli e possono essere separate dal resto della miscela reagente in quanto risultano insolubili in qualunque solvente. Un'altra struttura peculiare è quella di copolimeri sintetizzati a partire da monomeri che contengono due o più funzionalità di tipo A e monomeri che contengono due o più funzionalità di tipo B, che reagiscono tra loro ma non con se stesse e dove almeno uno dei due monomeri possiede come minimo tre di tali funzionalità. In questo caso si ottengono polimeri iperreticolati che hanno strutture relativamente compatte ma con elevatissimi pesi molecolari.

Un esempio di questo tipo è il policarbosilano ottenuto per sintesi di specie monomeriche, in cui i gruppi A e B di cui sopra rappresentano un gruppo $CH{=}CH_2$ e un gruppo $Si{-}H$. Queste strutture risultano particolarmente efficaci per vari tipi di applicazioni nel settore dei prodotti per rivestimenti superficiali, in quanto rispetto a polimeri lineari di analoga composizione chimica presentano, a parità di peso molecolare, una viscosità assai inferiore.

Meccanismo di crescita a catena

Questo meccanismo di formazione dei polimeri è caratterizzato da tre processi in sequenza: il primo è l'*iniziazione* in cui viene prodotto un centro attivo, che può essere un radicale, un catione o un anione; su tale centro avviene la reazione di *addizione* della specie monomerica che comporta anche la formazione di un analogo centro attivo sull'unità addizionata (ciò consente l'addizione successiva di varie unità monomeriche e dunque la formazione della catena polimerica); infine si hanno le reazioni che portano all'interruzione della propagazione della catena, e quindi alla produzione della catena polimerica definitiva o morta, cioè non più in grado di addizionare unità monomeriche. Queste reazioni vengono dette *terminazioni* se comportano la scomparsa del centro attivo o *trasferimenti di catena* se lo stesso viene semplicemente trasferito a un'altra molecola, consentendo cosi la propagazione di una nuova catena.

Dal punto di vista cinetico la caratteristica fondamentale del meccanismo di crescita a catena è che il tempo di vita della catena in crescita, cioè il tempo che intercorre tra l'attivazione di una catena e la sua terminazione, è molto breve rispetto alla durata del processo di polimerizzazione. Pertanto, a differenza del meccanismo di crescita a stadi, nuovi centri attivi devono essere continuamente prodotti durante il processo, in modo da rimpiazzare quelli soppressi dalle reazioni di terminazione e consentire al processo stesso di completarsi.

Come accennato, a seconda della natura del centro attivo che consente la propagazione della catena polimerica, si possono avere polimerizzazioni radicaliche, cationiche o anioniche. Anche alcune polimerizzazioni catalitiche, come quelle delle olefine su catalizzatori Ziegler-Natta, seguono un meccanismo di reazione analogo, detto anche per coordinazione. In **tab. 2** sono elencati alcuni polimeri che vengono prodotti secondo questi diversi meccanismi a catena. Nel seguito verrà approfondita la trattazione cinetica della polimerizzazione radicalica, che è certamente la più diffusa.

6.4.2 Cinetica della polimerizzazione a stadi

Nella polimerizzazione a stadi il tempo di vita delle catene polimeriche è confrontabile con il tempo caratteristico del processo,

tab. 2. Polimeri prodotti attraverso diversi tipi di polimerizzazioni a catena

Radicalica	Cationica	Anionica	Coordinazione
Polietilene	Poliisobutilene	Polibutadiene	Polietilene
Polivinilcloruro	Poliviniletere	Polimetilcianoacrilato	Polipropilene
Polistirene		Poliossimetilene	
Poliacrilonitrile		Poliammide	
Polimetilmetacrilato		Polidimetilsilossano	
Politetrafluoretilene			
Polivinilidenefluoruro			

cioè il tempo necessario a consumare completamente le specie monomeriche. Pertanto, a differenza della polimerizzazione radicalica, in questo caso il peso molecolare di tutte le catene cresce in modo mediamente uniforme durante l'intera durata del processo. Ciò implica che elevati pesi molecolari vengono raggiunti solo per conversioni molto elevate, e pertanto per la maggior parte del processo la viscosità rimane moderata e conseguentemente i processi di scambio termico risultano relativamente agevoli.

Considerando due monomeri bifunzionali, come per esempio un diolo e un diacido, la reazione avviene secondo la stechiometria di reazione [1]. Nella trattazione cinetica di questi processi viene usualmente assunto che la reattività dei gruppi funzionali sia indipendente dalla lunghezza della catena a cui sono legati. Quando si verifica il caso, assai frequente nelle applicazioni, in cui la concentrazione molare iniziale dei due monomeri è uguale, la conversione dei gruppi funzionali $X_A=(N_{A0}-N_A)/N_{A0}$, dove N_A e N_{A0} rappresentano il numero di moli del diacido, al generico tempo t e al tempo iniziale $t=0$ rispettivamente, è data da

[4] $$X_A=1-\frac{1}{1+A_0kt}$$

dove k è la costante cinetica del secondo ordine della reazione di esterificazione [1] e A_0 è la concentrazione iniziale del diacido.

In questi sistemi la lunghezza di catena media numerale, cioè il numero di unità mediamente presenti in una catena, n_N, è data semplicemente dal rapporto tra il numero di moli di A all'inizio e al generico tempo t del processo, che in termini di conversione porta a

[5] $$n_N=\frac{N_{A0}}{N_A}=\frac{1}{1-X_A}$$

da cui emerge come valori elevati del peso molecolare siano ottenibili solo per conversioni molto elevate. Inoltre, nel caso in cui sia presente una deviazione anche piccola dalla composizione stechiometrica dei due monomeri, il peso molecolare massimo ammissibile diminuisce significativamente. Conseguentemente per ottenere polimeri a elevato peso molecolare vengono normalmente preferite le tecniche di polimerizzazione a catena.

Per stimare la distribuzione delle lunghezze delle catene polimeriche, è necessario valutare la probabilità che una catena sia costituita da r unità monomeriche. Questa può essere ottenuta considerando che tale catena deve essere costituita da $(r-1)$ gruppi funzionali che hanno reagito e da uno che non ha reagito. Poiché la probabilità che un gruppo funzionale selezionato a caso nella miscela reagente abbia reagito è data dalla conversione, X_A, è possibile valutare la frazione di catene $N(r)$ che hanno una lunghezza assegnata r come segue:

[6] $$N(r)=X_A^{(r-1)}(1-X_A)$$

Da questa è possibile valutare la frazione di unità monomeriche contenute in catene di lunghezza r

[7] $$W(r)=rX_A^{(r-1)}(1-X_A)^2$$

il cui valore medio è dato da:

[8] $$n_W=\frac{1+X_A}{1-X_A}$$

Nelle **figg. 1** e **2** sono illustrate tali distribuzioni per alcuni valori caratteristici della conversione X_A.

Appare evidente come a conversioni pari a circa il 99% i valori medi della lunghezza delle catene siano ancora dell'ordine di qualche centinaio. Inoltre il valore medio ponderale è sempre maggiore di quello numerale. Il rapporto tra i due, σ, usualmente definito polidispersità:

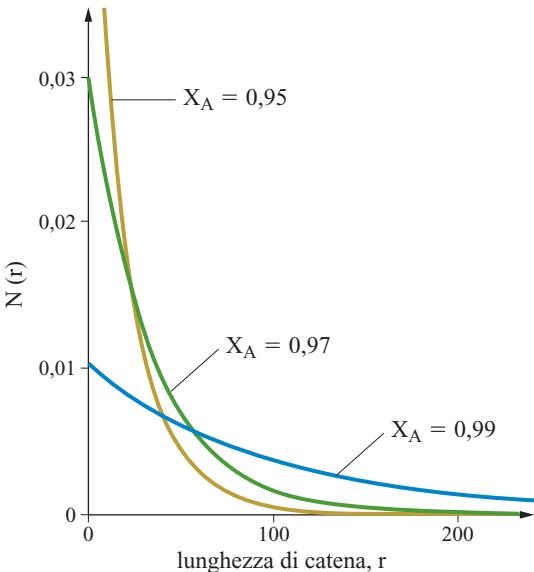



fig. 1. Distribuzione numerale della lunghezza di catena, $N(r)$, per un polimero prodotto mediante polimerizzazione a stadi.

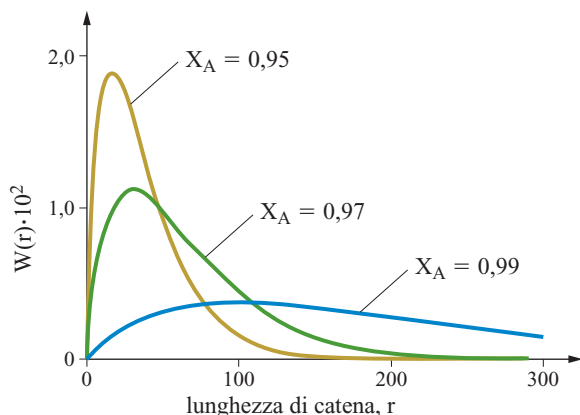



fig. 2. Distribuzione ponderale della lunghezza di catena, $W(r)$, per un polimero prodotto mediante polimerizzazione a stadi.

$$[9] \qquad \sigma = \frac{n_W}{n_N} = 1 + X_A$$

fornisce una stima dell'ampiezza della distribuzione. All'inizio del processo, $X_A=0$ e $\sigma=1$, essendo tutte le catene (monomeri) di lunghezza uguale. All'aumentare della conversione la polidispersità aumenta, mantenendo però valori assai contenuti. A conversione completa ($X_A=1$) si ottiene infatti $\sigma=2$ che, confrontato per esempio con i valori tipici dei processi di polimerizzazione a catena, risulta assai contenuto.

È possibile concludere che i processi di polimerizzazione a stadi, come tutti i processi viventi, sono caratterizzati da grande uniformità delle catene polimeriche. Ciò vale in particolare per la distribuzione della lunghezza delle catene polimeriche che risulta in generale stretta, anche se caratterizzata da valori medi relativamente bassi. Questi diminuiscono ulteriormente in presenza di scostamenti dalla composizione stechiometrica dei due monomeri o di impurezze.

6.4.3 Polimerizzazione radicalica a catena

Iniziazione

La reazione di generazione di radicali più frequentemente adottata è quella di decomposizione termica di una specie chimica relativamente instabile, quale per esempio un perossido. La scelta dell'iniziatore viene generalmente effettuata sulla base della temperatura e della durata del processo, in modo da garantire la necessaria produzione di radicali fino al completo consumo delle specie monomeriche.

La stechiometria di decomposizione tipica di un perossido è la seguente:

$$[10] \qquad RO{-}OR' \xrightarrow{k_d} RO\cdot + R'O\cdot$$

Tuttavia, dei radicali prodotti da questa o da simili reazioni di decomposizione, solo una frazione dà luogo a una catena in grado di propagare. Ciò viene indicato da una grandezza detta efficienza dell'iniziatore (f) che assume valori compresi tra 0,2 e 1. Il maggiore responsabile di questo fenomeno è la reazione di ricombinazione dei due radicali appena formati. Questa reazione è favorita dal cosiddetto 'effetto gabbia', dovuto alla gabbia formata dalle molecole di solvente e monomero che circondano le molecole di iniziatore al momento della loro decomposizione. I due radicali formati devono infatti riuscire a diffondere fuori da tale gabbia prima che si verifichi la reazione di ricombinazione. Si avranno dunque in generale valori di efficienza più bassi all'aumentare della viscosità del sistema reagente, e dunque al procedere della polimerizzazione. È da notare che la reazione di ricombinazione non porta sempre alla ricostituzione della molecola originaria di iniziatore, che sarebbe dunque nuovamente in grado di produrre radicali. Questo è per esempio il caso dell'azoisobutirronitrile (AIBN), la cui decomposizione avviene attraverso l'eliminazione di una molecola di azoto.

Una situazione particolare si presenta nel caso delle polimerizzazioni che devono essere condotte a basse temperature, per le quali è difficile trovare iniziatori in grado di produrre i radicali sufficienti per sostenere lo svolgimento della reazione di polimerizzazione. In questo caso è possibile accelerare la reazione di decomposizione dell'iniziatore per via fotochimica, utilizzando radiazioni visibili o ultraviolette. Alternativamente è possibile catalizzare la reazione con un agente riducente, per esempio un sale di Fe^{2+}, dando luogo a una reazione di ossidoriduzione che porta alla formazione di una specie radicalica e che diventa dominante rispetto alla decomposizione non catalizzata [10]

$$[11] \qquad Fe^{2+} + RO{-}OR' \longrightarrow Fe^{3+} + RO\cdot + R'O\cdot$$

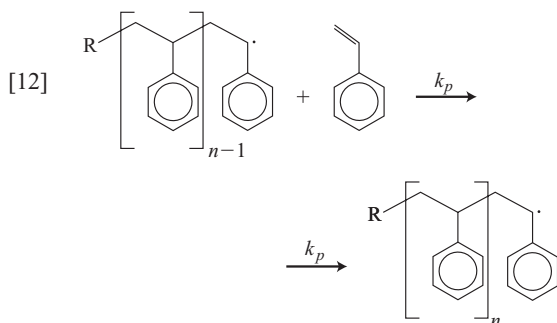
Radiazioni i cui fotoni sono sufficientemente energetici, come UV o raggi gamma, possono essere utilizzate per iniziare le reazioni di polimerizzazione radicalica, anche in assenza di iniziatore. Questo metodo, che ha il vantaggio di essere del tutto indipendente dalla temperatura, viene utilizzato in particolare nei processi di post-trattamento per reticolazione dei polimeri.

A temperature sufficientemente elevate può verificarsi che le stesse molecole di monomero diano luogo a reazioni di decomposizione con formazione di radicali. Un esempio tipico è lo stirene che, attraverso un meccanismo sufficientemente complesso, è in grado di dare luogo a una reazione di produzione di radicali che segue una cinetica del terzo ordine rispetto alla concentrazione di monomero. Questa reazione viene utilizzata nei processi di polimerizzazione in massa ad alta temperatura dello stirene, impiegati per la produzione di specie oligomeriche.

In generale la decomposizione del monomero con formazione di radicali è in realtà una reazione indesiderata. Essa può infatti verificarsi durante le fasi di stoccaggio o di trasporto dei monomeri portando, in tempi generalmente lunghi, alla loro polimerizzazione. Per evitare ciò vengono introdotti alcuni inibitori di polimerizzazione. Questi sono specie chimiche, come per esempio gli idrochinoni, in grado di reagire rapidamente con i radicali eventualmente formati producendo specie ancora radicaliche ma stabili e dunque non in grado di iniziare una catena di reazioni radicaliche.

Propagazione

Le specie chimiche più utilizzate nei processi di polimerizzazione sono i monomeri vinilici, costituiti da una molecola di etilene in cui uno solo dei due atomi di carbonio ha uno o due sostituenti ($CH_2{=}CHR$ o $CH_2{=}CRR'$) così da non inibire stericamente in modo eccessivo la reazione di apertura del doppio legame. Nella reazione di propagazione il radicale sulla catena in crescita apre il doppio legame del monomero, addizionandolo alla catena e trasferendogli l'attività radicalica:

[12]

La reazione di propagazione segue in generale una cinetica di tipo Arrhenius. Essendo infatti la specie monomerica in grado di diffondere assai più rapidamente delle grandi macromolecole radicaliche, i processi diffusivi non risultano limitare la cinetica di queste reazioni. Ciò viene tuttavia meno quando la temperatura di reazione scende sotto la temperatura di transizione vetrosa, e il sistema reagente passa dallo stato di liquido viscoso a quello di solido. In queste condizioni la diffusione del monomero è fortemente inibita e la reazione di propagazione, e con essa l'intero processo di polimerizzazione, si blocca. Questo fenomeno è responsabile dei numerosi casi riscontrati nelle applicazioni di queste reazioni, nei quali non è possibile raggiungere la conversione completa.

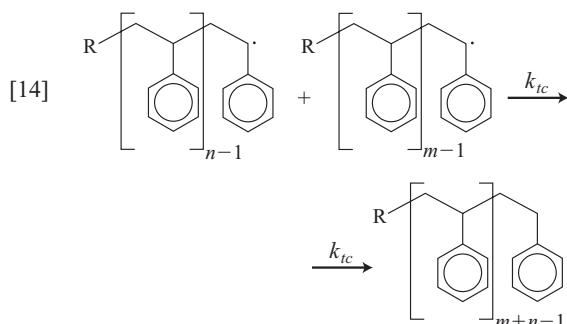
Un altro aspetto potenzialmente rilevante in questo contesto è la reazione di depropagazione. Il valore di temperatura a cui la velocità di questa reazione risulta uguale a quella della reazione di propagazione, e dunque si raggiungono condizioni di equilibrio, è detto *ceiling temperature*. Utilizzando l'usuale condizione di equilibrio termodinamico e indicando con $\Delta G(T)$ la variazione di energia libera di Gibbs legata alla reazione di propagazione, si ottiene:

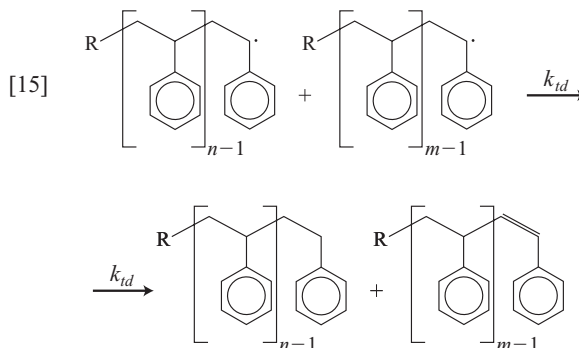
[13] $$\Delta G\left(T\right) = RT \ln M$$

dove M è la concentrazione del monomero. Dalla [13] appare evidente che tale temperatura di equilibrio dipende dalla concentrazione di monomero presente nel sistema reagente. È opportuno notare che la maggior parte dei processi di polimerizzazione è condotta a temperature tali che la reazione di depropagazione risulta trascurabile fino a conversione praticamente completa del monomero.

Terminazioni

Le reazioni responsabili della soppressione di un radicale, trascurando la possibile presenza di inibitori o impurezze, sono le terminazioni bimolecolari tra due catene radicaliche in crescita. La reazione di questo tipo più frequente è la combinazione dei due radicali con formazione di un'unica catena morta:

[14]

Una reazione alternativa è la terminazione per disproporzionamento attraverso la quale una delle due catene radicaliche strappa un atomo di idrogeno dall'altra, inducendo su di essa la formazione di un doppio legame terminale:

[15]

Si noti che in questo caso le due catene terminano mantenendo inalterata la loro individualità, e in particolare la loro lunghezza, a differenza di quanto accade nel caso della terminazione per combinazione.

Dal punto di vista cinetico la terminazione per combinazione presenta la peculiarità di essere controllata dai fenomeni diffusivi, fatto usualmente indicato come effetto Trommsdorff. Si tratta di una reazione caratterizzata da un atto reattivo, la combinazione dei due radicali, estremamente veloce. Questo deve essere però preceduto da un processo diffusivo assai complesso che deve portare alla sovrapposizione di due specifici punti (i radicali) di due macromolecole aventi una conformazione di tipo a gomitolo. I movimenti relativi di queste due molecole sono fortemente rallentati dalle numerose interazioni tra gli atomi delle due molecole reagenti e con quelli delle altre macromolecole che le circondano. Il risultato dell'effetto Trommsdorff è una costante cinetica che, al contrario di quella classica di Arrehnius, presenta una forte dipendenza dalla viscosità del sistema reagente e una assai più modesta dipendenza dalla temperatura, tipica dei processi di diffusione materiale. Inoltre tale costante cinetica risulta essere poco sensibile alla natura chimica delle specie radicaliche in gioco ma assai di più alle loro dimensioni.

Anche la terminazione per disproporzionamento risulta in alcuni casi controllata dall'effetto Trommsdorff, anche se più raramente rispetto a quella per combinazione. Ciò a causa dell'atto reattivo che, coinvolgendo la rottura di un legame C—H, risulta significativamente rallentato.

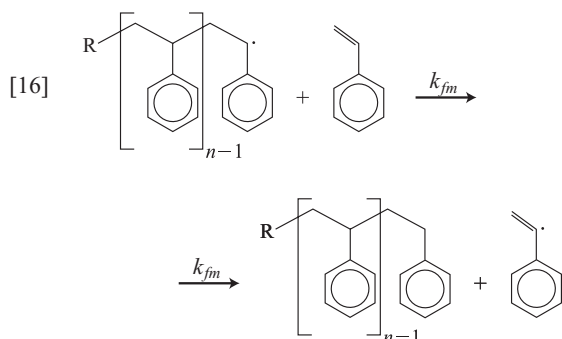
Trasferimento di catena

Si tratta di reazioni che arrestano la crescita della catena radicalica, ma non sopprimono l'attività radicalica, trasferendola a un'altra specie chimica da cui comincia a propagare una nuova catena. Nel caso in cui il radicale non muti la propria attività nel trasferimento, la velocità di consumo del monomero, e dunque la durata del processo di polimerizzazione, non sono alterate da questa reazione, che incide viceversa sulla lunghezza delle catene polimeriche prodotte. In considerazione degli effetti che le reazioni di trasferimento possono avere sulla struttura delle molecole prodotte è bene distinguere diversi casi.

Si parla di reazioni di trasferimento a piccole molecole quando il radicale viene trasferito a una molecola di solvente, di monomero o di trasferitore di catena, che rappresenta una specie appositamente aggiunta nell'ambiente di reazione per limitare la lunghezza delle macromolecole prodotte. Si noti che a

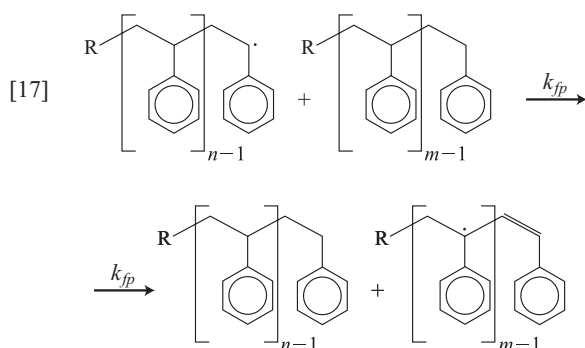
ognuna di tali reazioni corrisponde spesso un diverso gruppo terminale sulla catena polimerica finale. La misura della distribuzione di tali unità terminali è spesso un ottimo strumento per identificare e quantificare la cinetica di queste reazioni.

La reazione di trasferimento di catena a monomero può seguire la seguente stechiometria:

[16] $\xrightarrow{k_{fm}}$

La specie radicalica formata porta, dopo l'addizione di un numero opportuno di unità monomeriche, a una catena polimerica morta caratterizzata da un doppio legame terminale, del tutto analoga a quella prodotta dalla reazione di terminazione per disproporzionamento.

È opportuno osservare che le reazioni di propagazione e di trasferimento a monomero coinvolgono gli stessi reagenti e non sono pertanto separabili, ma avvengono sempre contemporaneamente e proporzionalmente alle rispettive costanti cinetiche. Per ogni data specie monomerica la reazione di trasferimento a monomero stabilisce dunque il peso molecolare massimo raggiungibile, nel caso in cui fosse possibile sopprimere ogni altra terminazione. Poiché la rottura del legame C—H richiesto dalla reazione di trasferimento [16] è certamente molto più difficile dell'apertura del doppio legame coinvolta nella reazione di propagazione [12], tra le due reazioni esiste per i monomeri normalmente utilizzati una differenza di almeno tre ordini di grandezza.

Le reazioni di trasferimento possono coinvolgere anche le macromolecole, come nel caso della reazione di trasferimento a polimero:

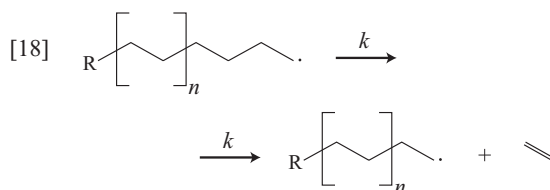
[17] $\xrightarrow{k_{fp}}$

In questo caso il radicale in crescita strappa un idrogeno da un punto qualsiasi lungo una catena morta, lasciandovi un radicale che può propagare creando una nuova catena. Poiché però la nuova catena è unita alla precedente in un punto che nella reazione [17] è rappresentato da un carbonio terziario, si forma un ramo laterale.

Questa reazione presenta due importanti peculiarità rispetto a tutte le reazioni finora considerate: la capacità di riattivare una catena morta e la formazione di catene non lineari o ramificate. Ciò complica notevolmente la descrizione della cinetica del processo e amplia enormemente la varietà di strutture realizzabili, rendendone anzi irrealistica una descrizione dettagliata in termini matematici.

Poiché la reazione di trasferimento può avvenire su una qualsiasi delle unità monomeriche presenti lungo la catena polimerica morta, la corrispondente velocità di reazione risulta proporzionale alla concentrazione di massa e non a quella molare. Ciò spiega anche come mai la reazione di trasferimento a polimero, pur coinvolgendo due macromolecole, non sia controllata dall'effetto Trommsdorff. Pur essendo infatti l'atto reattivo molto simile a quello della reazione di disproporzionamento, il processo diffusivo risulta assai facilitato dal fatto che la catena morta può reagire in qualsiasi suo punto.

La reazione di trasferimento a polimero può anche essere intramolecolare, cioè il radicale posto all'estremità di una catena può strappare un atomo di idrogeno all'interno della stessa catena. Nel caso più frequente ciò avviene attraverso una reazione di *backbiting* nella quale la catena, ripiegandosi su se stessa, consente l'estrazione di un atomo di idrogeno da un'unità monomerica distante poche unità dall'estremità radicalica. Il numero di tali unità e il fatto stesso che tale reazione possa o meno avvenire dipendono dalla specifica struttura chimica della catena che ne determina la mobilità intramolecolare. In ogni caso questa reazione produce rami corti che si contraddistinguono dai lunghi rami tipici della reazione di trasferimento intermolecolare descritta precedentemente. Un tipico polimero in cui i rami corti prevalgono su quelli lunghi è il polietilene a bassa densità (Low Density PolyEthylene, LDPE). In questo caso i rami corti sono costituiti da non più di quattro o cinque unità monomeriche e hanno una concentrazione superiore a quella dei rami lunghi di almeno un ordine di grandezza.

Reazione di β-scissione. La reazione di β-scissione si verifica a partire da un radicale localizzato in un qualche punto lungo la catena polimerica. Essa implica la scissione del legame C—C in posizione β rispetto al radicale, e porta alla formazione di una catena polimerica morta con doppio legame terminale e una catena radicalica attiva di dimensioni inferiori a quelle della catena originaria:

[18] $\xrightarrow{k}$

Considerando che la β-scissione avviene sempre dopo la formazione di un radicale interno alla catena, e dunque dopo una reazione di trasferimento a polimero o di backbiting, l'intero processo può essere visto come una reazione di trasferimento di catena, con la peculiarità di comportare la rottura della macromolecola trasferita.

Questa reazione presenta ovviamente un'elevata energia di attivazione e risulta determinante solo a temperature molto elevate. Tipico è il caso della polimerizzazione in massa ad alta temperatura dello stirene, in cui la distribuzione dei pesi molecolari degli oligomeri prodotti risulta controllata dalla reazione di backbiting seguita da β-scissione.

Polimerizzazione radicalica controllata o pseudovivente

Come visto precedentemente, la caratteristica fondamentale della cinetica della polimerizzazione a catena rispetto a quella a

stadi è che nella prima il tempo di vita delle catene radicaliche è assai minore della durata del processo di polimerizzazione. Ciò implica che alcune catene polimeriche vengono prodotte all'inizio e altre alla fine del processo, dove molte delle condizioni operative, quali la concentrazione delle diverse specie reagenti, la viscosità e la temperatura, possono essere molto diverse. Ciò può causare delle differenze tra le varie catene polimeriche in termini di lunghezza o di composizione, che comportano disuniformità indesiderate nel prodotto finale. Questa situazione non si verifica nelle polimerizzazioni a stadi viste in precedenza nelle quali le catene, cosiddette viventi, crescono tutte insieme durante l'intero processo e risultano pertanto più uniformi. Il fatto che le catene siano viventi, e dunque rimangano reattive anche dopo il processo di sintesi, può comportare importanti vantaggi nelle loro successive applicazioni, per esempio attraverso la realizzazione *in situ* di reticolazioni tra macromolecole e soprattutto la produzione di copolimeri a blocchi. Per tutti questi motivi risulta interessante poter condurre anche le reazioni radicaliche a catena in queste condizioni.

Poiché le reazioni di terminazione tra radicali sopra illustrate sono irreversibili e certamente non eliminabili, l'obiettivo è in realtà raggiungere condizioni controllate o pseudoviventi, in cui cioè le reazioni di terminazione siano fortemente ridotte anche se non del tutto eliminate. Ciò viene ottenuto introducendo nel sistema reazioni di terminazione reversibili con una specie *capping*, indicata con X, attraverso le quali le catene radicaliche in crescita formano delle catene cosiddette dormienti, cioè non più in grado di propagare ma neppure di terminare. In questo caso ciascuna catena radicalica R può seguire tre diverse reazioni: propagare con una molecola di monomero, terminare in modo irreversibile con un altro radicale R o reagire in modo reversibile con la specie X per formare una catena dormiente. Poiché la terminazione bimolecolare è l'unica di ordine due rispetto alla concentrazione dei radicali, è possibile ridurne la velocità rispetto alle altre due abbassando la concentrazione totale di radicali nel sistema. Ciò comporta una concentrazione di catene dormienti, e dunque viventi, superiore a quella delle catene morte e consente di approssimare le condizioni di polimerizzazione vivente.

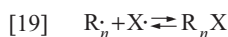
Tali condizioni vengono raggiunte scegliendo la concentrazione e la reattività della specie X in modo da portare la maggior parte dei radicali nel sistema sotto forma di specie dormienti. In questo caso il processo è molto lento, essendo bassa la concentrazione di catene radicaliche che consumano monomero, ma in compenso la formazione di catene morte risulta molto ridotta. Ciascuna catena cresce dunque durante numerosissimi intervalli di tempo distribuiti all'interno del processo di polimerizzazione. Durante ciascuno di essi questa addiziona poche unità monomeriche per poi tornare nello stato dormiente dove la terminazione non può avvenire.

È opportuno osservare che questo meccanismo funziona solo per ridurre l'effetto delle terminazioni bimolecolari, mentre risulta inefficace nel ridurre le catene morte prodotte dalla reazione di trasferimento a monomero.

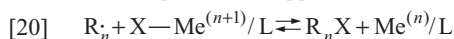
La polimerizzazione vivente viene normalmente iniziata introducendo nel sistema un iniziatore che contiene anche la specie X, indicato con RX. Attraverso varie attivazioni e disattivazioni questa specie inserisce diverse (n) unità monomeriche M dando luogo alle specie dormienti che hanno forma $R-(M_n)-X$.

Diversi sistemi chimici possono essere selezionati per realizzare le condizioni sopra descritte, dando luogo a vari meccanismi di polimerizzazione vivente.

Polimerizzazione mediata da nitrossido (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP). Questo meccanismo di polimerizzazione vivente consiste nella combinazione reversibile della catena vivente in crescita, $R_n^{\cdot}$, e della cosiddetta specie radicalica persistente, $X\cdot$ (per esempio il gruppo radicalico nitrossido), per formare la catena polimerica dormiente, R_nX:

$$[19] \qquad R_n^{\cdot} + X\cdot \rightleftarrows R_nX$$

Varie possibilità per realizzare questo processo sono oggi disponibili, basate su diversi tipi di radicali persistenti. Tra questi il più usato è certamente il 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-ossi (TeMPO), che soffre peraltro della limitazione di essere difficilmente applicabile a monomeri diversi dallo stirene e di richiedere temperature di polimerizzazione relativamente elevate (120-140 °C).

Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Questo meccanismo è basato sulla reazione di addizione radicalica per trasferimento atomico ed è catalizzato da un metallo (tipicamente il rame): la rottura omolitica del legame in un alogenuro organico avviene attraverso il trasferimento dell'alogeno al complesso metallico accompagnato dall'ossidazione del metallo. Il ciclo catalitico viene chiuso dalla restituzione dell'alogeno al prodotto finale da parte del metallo di transizione. È chiaro che, se il radicale prodotto può effettuare alcune reazioni di propagazione prima di dare luogo alla reazione inversa di trasferimento e se questo prodotto è ancora in grado di dare luogo a un ciclo di trasferimento, questa reazione può essere usata per produrre lo stesso scambio tra specie attive e dormienti visto nel meccanismo precedente. La reazione reversibile risultante può essere rappresentata come segue:

$$[20] \qquad R_n^{\cdot} + X-Me^{(n+1)}/L \rightleftarrows R_nX + Me^{(n)}/L$$

dove X indica l'alogeno, $Me^{(n)}$ il metallo con stato di ossidazione n e L il legante.

Il meccanismo ATRP deve il suo successo al fatto di essere applicabile a un'ampia gamma di monomeri, quali per esempio lo stirene, gli acrilati, i metacrilati, le acrilammidi e l'acrilonitrile, che consentono a questa tecnica di produrre vari tipi di polimeri a blocchi di notevole interesse applicativo. La presenza nel sistema di un metallo e di un legante relativamente complesso necessario a portare lo stesso in soluzione, nonché la forte colorazione normalmente impartita da questo complesso al polimero, rappresentano i maggiori svantaggi di questo processo.

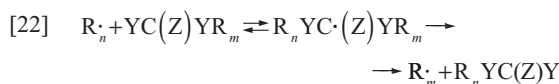
Trasferimento degenerativo (Degenerative Transfer, DT). In entrambi i meccanismi visti precedentemente lo scambio tra lo stato attivo e quello dormiente è basato su una reazione (peraltro diversa) di terminazione reversibile. Conseguentemente la reazione di scambio influisce sulla concentrazione totale di radicali. Nelle polimerizzazioni radicaliche viventi per trasferimento degenerativo, la reazione di scambio avviene invece per trasferimento diretto del gruppo terminale tra la catena attiva e quella dormiente. Nel caso in cui venga utilizzato lo iodio come terminale di catena la reazione di scambio può essere schematizzata come segue:

$$[21] \qquad R_n^{\cdot} + R_mI \rightarrow R_m^{\cdot} + R_nI$$

Poiché questa reazione non cambia la concentrazione totale di radicali attivi, la concentrazione totale di catene terminate per terminazione bimolecolare è uguale alla metà della concentrazione iniziale di iniziatore. Pertanto la concentrazione iniziale delle specie che contengono iodio (nel seguito chiamate

semplicemente trasferitori di catena) determina il grado finale di polimerizzazione, nell'ipotesi in cui la concentrazione iniziale di iniziatore sia piccola rispetto alla concentrazione iniziale di trasferitore di catena.

Polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione (Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT). Il processo RAFT può essere visto come un caso particolare di trasferimento degenerativo. Il cosiddetto trasferitore RAFT ha la struttura generale Q—Y—C(Z)=Y, dove Y è lo zolfo, C il carbonio, Z è normalmente un gruppo fenilico e Q è il gruppo vivente. La reazione procede attraverso l'interazione tra una catena radicalica e una dormiente con la formazione di un intermedio di reazione dal quale la reazione può tornare indietro al radicale iniziale o procedere attraverso il trasferimento del gruppo Y=C(Z)—Y dalla specie dormiente alla catena attiva:

$$[22] \quad R_n^{\cdot}+YC(Z)YR_m \rightleftarrows R_nYC^{\cdot}(Z)YR_m \rightarrow \rightarrow R_m^{\cdot}+R_nYC(Z)Y$$

La scelta corretta del gruppo Q è di fondamentale importanza non solo perché questo risulta poi essere un gruppo terminale di catena (essendo l'altro terminale occupato dal gruppo RAFT), ma soprattutto perché esso determina la reattività iniziale dell'agente RAFT, influenzando in modo significativo la stabilità del radicale intermedio rispetto alla catena radicalica attiva.

Sebbene i risultati più significativi siano stati ottenuti nel caso della polimerizzazione RAFT dello stirene, il processo risulta assai efficiente per diverse altre specie monomeriche, come gli acrilati e i metacrilati. Inoltre questo processo risulta efficace a temperature moderate e può essere applicato con successo a sistemi di polimerizzazione in emulsione, nei quali è possibile sfruttare la segregazione dei radicali in particella per migliorare la produttività del processo. Un notevole svantaggio di questo processo è la necessità di eliminare lo zolfo dal prodotto di reazione, in quanto questo conferisce spesso al prodotto finale colorazioni non desiderate.

Catene non lineari

Il meccanismo principale per la realizzazione di catene polimeriche non lineari è basato sulla formazione di un radicale lungo una catena polimerica morta, dalla cui propagazione si forma una cosiddetta ramificazione lunga. Ciò si verifica attraverso la reazione di trasferimento a polimero (la reazione di backbiting produce solo rami corti, non considerati in questo caso), la cui importanza aumenta al procedere della conversione e dunque della concentrazione di catene morte. Un meccanismo alternativo è legato alla propagazione del doppio legame terminale che sfrutta la reattività residua lasciata all'interno della catena morta da alcune reazioni di terminazione, e in particolare la terminazione per disproporzionamento, il trasferimento a monomero e la β-scissione. Anche in questo caso si realizza lungo la catena un punto da cui si dipartono tre rami di lunghezza confrontabile, illustrati nella **fig. 3 A**.

Come già nel caso della polimerizzazione a stadi, la procedura più efficace per produrre catene fortemente non lineari è basata sull'utilizzazione di monomeri che abbiano più di una funzionalità reattiva, come nel caso dei dieni o dei monomeri divilinici. In questo modo si ottengono catene polimeriche morte che contengono però al loro interno svariati doppi legami, che possono propagare con altre catene radicaliche in crescita attraverso reazioni di reticolazione. Come illustrato in **fig. 3 B**, ciascuna di tali reazioni crea un punto di reticolazione, cioè un centro da cui si dipartono quattro rami di dimensioni paragonabili.

La reazione di reticolazione è molto efficace nel far crescere il peso molecolare delle macromolecole e porta dunque facilmente alla formazione di gel. Questo sistema si comporta in modo assai simile ai sistemi di polimerizzazione a stadi, in quanto le catene polimeriche rimangono reattive anche dopo la reazione di terminazione a seguito della presenza dei doppi legami interni. Tuttavia la reticolazione in fig. 3B non è l'unica reazione che possa portare alla formazione di gel nell'ambito della polimerizzazione radicalica. Per ottenere un gel è infatti necessario che le macromolecole crescano in modo esponenziale e dunque assai più rapido che non semplicemente addizionando unità monomeriche, come nella propagazione. Questa condizione viene realizzata dalla reazione di reticolazione, ma può essere raggiunta anche accoppiando due reazioni: una che riattivi le catene morte, come la reazione di trasferimento a polimero, e l'altra che le accoppi, come la terminazione bimolecolare per combinazione. Se la seconda viene sostituita dalla terminazione per disproporzionamento si possono ottenere polimeri anche con elevatissimi gradi di ramificazione ma non geli, in quanto viene a mancare il contributo alla crescita dato dalla reazione di terminazione per combinazione.

6.4.4 Cinetica della polimerizzazione radicalica

Nel seguito viene considerato un processo di polimerizzazione radicalica con lo scopo di derivare opportune espressioni cinetiche che ne descrivano l'evoluzione temporale in termini di composizione e caratteristiche del polimero prodotto. Consideriamo un generico sistema in cui siano presenti tutte le reazioni elencate di seguito (insieme alle rispettive espressioni della velocità di reazione):

A

\+ → + monomero →

B

\+ → + monomero →

fig. 3. Schematizzazione delle reazioni di propagazione del doppio legame terminale (A) e di reticolazione (B).

[23] iniziazione: $I \longrightarrow R_1$ $\qquad r=2fk_dI\equiv R_I$

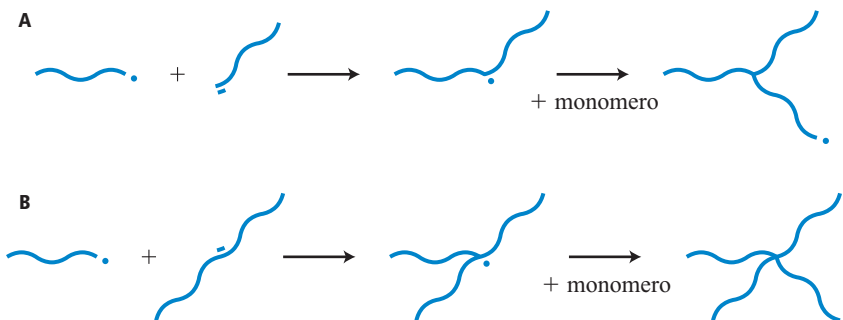
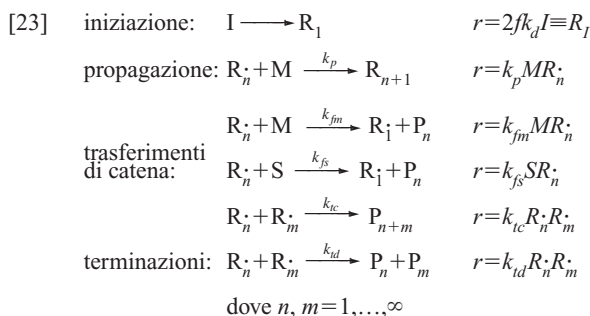
propagazione: $R_n^{\cdot}+M \xrightarrow{k_p} R_{n+1} \qquad r=k_pMR_n^{\cdot}$

trasferimenti di catena: $R_n^{\cdot}+M \xrightarrow{k_{fm}} R_1^{\cdot}+P_n \qquad r=k_{fm}MR_n^{\cdot}$

$R_n^{\cdot}+S \xrightarrow{k_{fs}} R_1^{\cdot}+P_n \qquad r=k_{fs}SR_n^{\cdot}$

terminazioni: $R_n^{\cdot}+R_m^{\cdot} \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m} \qquad r=k_{tc}R_n^{\cdot}R_m^{\cdot}$

$R_n^{\cdot}+R_m^{\cdot} \xrightarrow{k_{td}} P_n+P_m \qquad r=k_{td}R_n^{\cdot}R_m^{\cdot}$

dove n, $m=1,\ldots,\infty$

Si noti che con la lettera maiuscola si indicano sia il simbolo che (in corsivo) la concentrazione molare delle specie coinvolte. In particolare, R_n e P_n rappresentano macromolecole contenenti n unità monomeriche radicaliche e morte, rispettivamente, M è il monomero, I l'iniziatore e S un trasferitore di catena. Le reazioni riportate sono state discusse in precedenza; si sono qui omesse le reazioni che portano alla formazione di ramificazioni, in modo da mantenere la trattazione limitata al solo caso di catene lineari.

Le cinetiche di tutte le reazioni considerate sono del secondo ordine, con l'unica eccezione della decomposizione dell'iniziatore che è del prim'ordine. Per ciascuna di tali reazioni è possibile valutare un tempo caratteristico, significativo dell'ordine di grandezza del tempo necessario alla reazione per svilupparsi completamente nelle condizioni tipiche dei processi in esame. La valutazione di tali tempi consente di inquadrare in modo semplice e intuitivo le caratteristiche peculiari della cinetica dei processi di polimerizzazione radicalica. Risulta infatti che tali processi si svolgono attraverso reazioni caratterizzate da tre diversi livelli di tempi caratteristici, i cui valori relativi determinano non solo la cinetica dell'evoluzione del processo ma anche le caratteristiche del polimero prodotto, come per esempio lunghezza e composizione delle catene.

Il tempo caratteristico del processo indica il tempo necessario al suo completamento, che nel caso in esame corrisponde al consumo completo della specie monomerica. La velocità di consumo del monomero è data da:

[24] $$\frac{dM}{dt}=-k_pRM$$

dove R è la somma delle concentrazioni di tutti i radicali presenti nel sistema, $R=\sum_{n=1}^{\infty}R_n^{\cdot}$. È così possibile definire come tempo caratteristico di questo processo del secondo ordine la grandezza:

[25] $$\tau_M=\frac{1}{k_pR}$$

dove k_pR rappresenta la costante cinetica di pseudoprim'ordine per la reazione di consumo del monomero. Nelle condizioni tipiche di questi processi il tempo caratteristico τ_M è dell'ordine di 10^3-10^4 s.

Il tempo caratteristico τ_I della decomposizione dell'iniziatore, che è un processo del prim'ordine, è semplicemente dato dall'inverso della costante cinetica del primo ordine, k_d:

[26] $$\tau_I=\frac{1}{k_d}$$

Poiché, come indicato precedentemente, il processo di polimerizzazione per potersi sviluppare ha bisogno di una continua produzione di radicali, questo tempo caratteristico deve essere superiore, anche se non di molto, a quello del processo, cioè $\tau_I>\tau_M$.

Di un ordine di grandezza assai inferiore sono invece i tempi caratteristici di tutte le reazioni che portano all'interruzione della crescita della macromolecola per terminazione o per trasferimento. Questi sono i tempi caratteristici della reazione di terminazione per combinazione, τ_{tc}, e per disproporzionamento, τ_{td}, e delle reazioni di trasferimento di catena a monomero, τ_{fm}, e al trasferitore di catena, τ_{fs}, che sono tutti definiti come i reciproci delle costanti cinetiche di pseudoprim'ordine delle corrispondenti reazioni:

[27] $$\tau_{tc}=\frac{1}{k_{tc}R} \quad \tau_{td}=\frac{1}{k_{td}R} \quad \tau_{fm}=\frac{1}{k_{fm}M} \quad \tau_{fs}=\frac{1}{k_{fs}S}$$

Per ogni specifico sistema di polimerizzazione solo alcune di queste reazioni possono avvenire e con frequenze diverse a seconda della chimica del sistema. In generale la reazione che domina il processo di terminazione è quella che ha il tempo caratteristico più basso, che nei sistemi di più comune interesse è dell'ordine di 1 s. Questo determina il tempo che mediamente ciascun radicale ha a sua disposizione per propagare e addizionare monomeri prima che si verifichi la terminazione della catena. Ciò corrisponde dunque al tempo di vita della catena che risulta, come precedentemente indicato, assai inferiore al tempo caratteristico del processo, τ_M.

Il terzo livello di tempi caratteristici corrisponde ai processi più veloci, cioè quelli di addizione da parte del radicale della singola unità monomerica. Come nel caso del tempo caratteristico del processo, si fa riferimento alla reazione di propagazione, ma in questo caso si considera il processo di scomparsa della specie radicalica. Il corrispondente tempo caratteristico è dunque definito da

[28] $$\tau_p=\frac{1}{k_pM}$$

che è dell'ordine di grandezza di 10^{-3}-10^{-4} s.

L'evoluzione cinetica di un processo di polimerizzazione radicalica è basata sull'interazione di questi tre processi e in particolare sui rapporti dei loro tempi caratteristici. Ciò determina anche le caratteristiche delle catene polimeriche prodotte. Per esempio, il numero di unità monomeriche mediamente contenuto in una catena polimerica è dato dal rapporto tra il tempo caratteristico del processo di terminazione dominante, che come sopra menzionato è dell'ordine del secondo, e il tempo caratteristico del processo di propagazione. Affinché si possa parlare di polimeri è necessario che tale rapporto sia almeno dell'ordine di 100 o 1.000.

Tuttavia per una descrizione quantitativa più precisa della cinetica del processo è necessario ricorrere ai bilanci materiali delle specie reagenti, considerando per ciascuna specie tutte le reazioni in cui essa è coinvolta. La forma che tali bilanci assumono dipende però dal tipo di reattore che viene considerato e ciò dilaterebbe notevolmente la trattazione. Nel seguito si farà dunque riferimento ai più comuni reattori discontinui (*batch*) in cui i reagenti vengono introdotti tutti all'inizio del processo, senza ulteriori aggiunte o prelievi durante la reazione.

Consumo del monomero

Il monomero viene principalmente consumato dalle catene radicaliche in crescita presenti nel reattore. Il primo passo è dunque la valutazione della concentrazione globale R di tali catene, indipendentemente dalla loro lunghezza. Tale concentrazione può essere valutata dal bilancio materiale globale delle catene attive:

[29] $$\frac{dR}{dt} = R_I - k_t R^2$$

dove $k_t = k_{tc} + k_{td}$ è la costante cinetica complessiva delle reazioni di terminazione bimolecolare e R_I rappresenta la velocità di produzione di radicali. Nel caso in cui questi siano prodotti dalla decomposizione di un iniziatore I come indicato dalla prima delle reazioni [23], si ha:

[30] $$R_I = 2fk_d I$$

La concentrazione dell'iniziatore, I, viene a sua volta ottenuta da un bilancio materiale che nel caso più semplice di reattore isotermo porta all'espressione analitica

[31] $$I = I_0 \exp(-k_d t)$$

dove I_0 rappresenta la concentrazione iniziale di iniziatore.

Come già evidenziato, l'aspetto fondamentale dei processi di polimerizzazione radicalica a catena è che il tempo caratteristico di terminazione delle catene è molto breve rispetto a quello della loro produzione, che è confrontabile con quello di decomposizione dell'iniziatore, τ_I. Ciò consente di applicare al loro bilancio [29] l'approssimazione di pseudostazionarietà secondo la quale il termine di accumulo, corrispondente alla derivata temporale, può essere trascurato rispetto ai termini di generazione e consumo. Ciò riduce la [29] a una relazione algebrica che consente di valutare la concentrazione di radicali come

[32] $$R = \sqrt{\frac{R_I}{k_t}}$$

dove $k_t = k_{tc} + k_{td}$. A questo punto è possibile considerare il bilancio materiale per la specie monomerica che, facendo sempre riferimento a un reattore batch isotermo, si riduce a

[33] $$\frac{dM}{dt} = -k_p MR$$

Considerando che la velocità di produzione di radicali R_I si mantenga costante durante il processo e che pure le costanti cinetiche k_{tc} e k_p non varino, la relazione precedente può essere integrata analiticamente portando alla tipica espressione esponenziale per la concentrazione del monomero:

[34] $$M = M_0 \exp\left(-k_p \sqrt{\frac{R_I}{k_t}}\, t\right)$$

dove M_0 rappresenta la concentrazione iniziale di monomero.

Da questa relazione risulta che, per un assegnato sistema di iniziazione (e dunque del valore di R_I), la cinetica di consumo del monomero è determinata unicamente dal rapporto $k_p/\sqrt{k_t}$. Ciò implica altresì che dalla misura della velocità di consumo di monomero è possibile stimare al più il valore di tale rapporto, ma non il valore assoluto delle singole costanti cinetiche. Conseguentemente è frequente trovare in letteratura i valori del rapporto $k_p/\sqrt{k_t}$ per varie specie monomeriche. I valori assoluti delle costanti cinetiche possono essere stimati con tecniche più complesse, come per esempio la polimerizzazione a laser pulsato, che richiede la caratterizzazione della lunghezza delle catene polimeriche prodotte.

L'espressione [34] rappresenta nella pratica solo un'approssimazione, in quanto i termini del bilancio [33] variano nel tempo. Particolarmente sensibile è l'effetto della variazione della viscosità del sistema che, attraverso l'effetto Trommsdorff, produce una diminuzione della costante di terminazione per combinazione e dunque un rapido aumento della concentrazione di radicali e quindi della velocità di consumo del monomero. A questo effetto può sommarsi quello dovuto alla diminuzione del coefficiente di scambio termico del reattore, causata dall'aumentare della viscosità del sistema reagente, che porta a una diminuzione della velocità di smaltimento del calore prodotto e dunque a un aumento della temperatura, che accelera ulteriormente il processo di consumo del monomero. In conclusione i profili di concentrazione di monomero all'interno del reattore deviano dalla forma esponenziale ideale, come illustrato nella **fig. 4**.

Distribuzione della lunghezza delle catene

Le caratteristiche applicative di un polimero sono determinate dalla composizione e dalla struttura delle macromolecole che lo compongono. Come si vedrà di seguito, le macromolecole non sono tutte identiche ma costituiscono in generale una popolazione di individui con caratteristiche diverse; è la distribuzione di tali caratteristiche, e non solo i relativi valori medi, che definisce le caratteristiche applicative di un materiale polimerico. Risulta pertanto particolarmente interessante descrivere la cinetica attraverso cui tali distribuzioni evolvono in funzione delle particolari condizioni operative del processo di polimerizzazione. A questo scopo si utilizzano particolari bilanci materiali, detti bilanci di popolazione, che sono riferiti a specifici individui di queste popolazioni e in particolare a quelli caratterizzati da un particolare valore dell'elemento caratteristico considerato. Nel caso in cui quest'ultimo sia la lunghezza della catena polimerica (detto anche grado di polimerizzazione, che rappresenta il numero di unità monomeriche contenute nella catena), i corrispondenti bilanci di popolazione consentono di valutare la distribuzione della lunghezza della catena (Chain Length Distribution, CLD).

La CLD delle catene polimeriche morte presenti in un reattore discontinuo a fine processo può essere valutata attraverso i seguenti passi: valutazione della CLD istantanea, cioè la CLD delle catene prodotte a un certo istante durante il corso del processo di polimerizzazione, e cumulazione di tutte le CLD istantanee, pesate sulle corrispondenti quantità di polimero prodotto, per valutare la CLD cumulata, cioè quella relativa al prodotto finale (v. anche cap. 8.1).

È opportuno ricordare che tale procedura è possibile grazie alla caratteristica peculiare di questi processi per cui le catene vengono prodotte in intervalli di tempo brevissimi rispetto alla durata del processo.

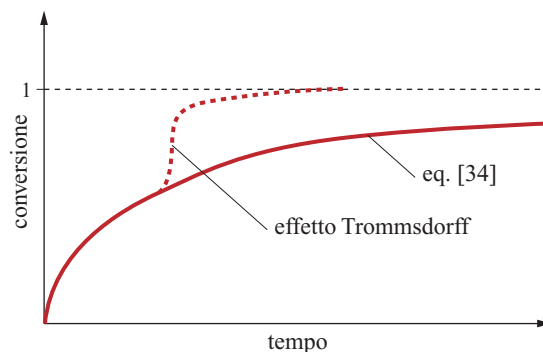



fig. 4. Ruolo dell'effetto Trommsdorff sull'andamento della conversione in funzione del tempo in un reattore *batch*.

La distribuzione istantanea numerale delle lunghezze di catena, $f_N(n)$, tale per cui $f_N(n)dn$ rappresenta la frazione numerica di catene polimeriche di lunghezza n prodotte a un certo istante, è data dalla relazione

$$[35] \qquad f_N(n)=\frac{\alpha}{(1+\alpha)^n}\left[\frac{\gamma+\frac{1}{2}(n-1)\alpha\beta}{\gamma+\frac{1}{2}\beta}\right]$$

dove sono stati introdotti due nuovi parametri cinetici adimensionali, definiti come rapporti tra tempi caratteristici:

$$[36] \qquad \beta=\frac{k_{tc}R}{k_pM}=\frac{\tau_p}{\tau_{tc}}$$

$$[37] \qquad \gamma=\frac{k_{td}R}{k_pM}+\frac{k_{fm}}{k_p}+\frac{k_{fs}S}{k_pM}=\frac{\tau_p}{\tau_{td}}+\frac{\tau_p}{\tau_{fm}}+\frac{\tau_p}{\tau_{fs}}$$

con $\alpha=\beta+\gamma$. Dalle relazioni sopra riportate è possibile osservare che i parametri cinetici β e γ influenzano in modo diverso la CLD istantanea, pur essendo verificato che all'aumentare di entrambi si ottengono catene mediamente più corte. Ciò è ragionevole in quanto valori più elevati di tali parametri corrispondono a valori più elevati delle terminazioni rispetto alla propagazione. È interessante osservare che i parametri β e γ raggruppano i tempi caratteristici di processi di terminazione che sono qualitativamente diversi tra loro. Nel primo si trova la terminazione per combinazione in cui le catene che terminano perdono la propria identità attraverso il processo di terminazione, formando un'unica catena che ha per lunghezza la somma di quelle delle due originarie. In γ invece sono compresi tre processi di terminazione che sono simili tra loro in quanto mantengono inalterata l'identità della catena attraverso la terminazione. Tale differenza strutturale delle terminazioni fa sì che queste agiscano in modo differente sulla CLD e che dunque i rispettivi parametri cinetici compaiano in diversi parametri adimensionali.

Nelle applicazioni pratiche si utilizza anche un altro tipo di CLD, la cosiddetta distribuzione ponderale delle lunghezze di catena, indicata con $f_W(n)$. Questa rappresenta la frazione di unità monomeriche presenti in catene di assegnata lunghezza e può essere ricavata direttamente dalla corrispondente distribuzione numerale attraverso la relazione:

$$[38] \qquad f_W(n)=\frac{nf_N(n)}{\sum_{n=1}^{\infty}nf_N(n)}$$

A titolo esemplificativo le due distribuzioni sono illustrate in **fig. 5** per uno stesso polimero. Si osserva che la distribuzione ponderale tende a far pesare maggiormente le catene più lunghe e conseguentemente è caratterizzata da un valore medio più elevato. Utilizzando le espressioni [35] e [38] è possibile ricavare le seguenti espressioni analitiche per il peso molecolare medio numerale n_N e medio ponderale n_W:

$$[39] \qquad n_N=\frac{1}{\gamma+\frac{1}{2}\beta}$$

$$[40] \qquad n_W=\frac{2\left(\gamma+\frac{3}{2}\beta\right)}{(\gamma+\beta)^2}$$

Da tali relazioni, attraverso una semplice moltiplicazione per il peso molecolare del monomero, è possibile ottenere il peso molecolare medio numerale e medio ponderale, che rappresentano le medie delle distribuzioni dei pesi molecolari (Molecular Weight Distribution, MWD) rispettivamente numerale e ponderale.

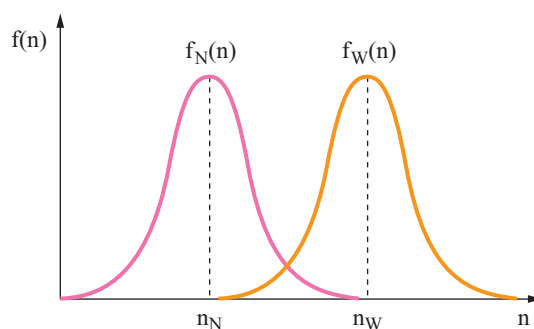



fig. 5. Confronto tra distribuzione istantanea numerale, $f_N(n)$, e ponderale, $f_W(n)$, delle lunghezze di catena.

Nel caso ideale di una popolazione di catene polimeriche tutte di uguale lunghezza, le CLD numerale e ponderale coincidono e sono entrambe date da una distribuzione del tipo delta di Dirac. Se si aumenta ora l'ampiezza di tale distribuzione le due CLD si differenziano sempre di più. È quindi naturale introdurre un particolare parametro, detto polidispersità della distribuzione, definito come rapporto tra i pesi molecolari medio ponderale e numerale:

$$[41] \qquad \sigma=\frac{n_W}{n_N}=\frac{2\left(\gamma+\frac{3}{2}\beta\right)\left(\gamma+\frac{1}{2}\beta\right)}{(\gamma+\beta)^2}$$

che assume valore unitario per distribuzioni tipo delta di Dirac e aumenta all'aumentare dell'ampiezza della distribuzione. Questo parametro viene ampiamente utilizzato nella pratica come misura della larghezza della distribuzione.

Attraverso le relazioni [35-41] è possibile ottenere una buona descrizione della CLD istantanea, cioè delle caratteristiche della quantità infinitesima di polimero prodotta in un assegnato istante di tempo durante il processo di polimerizzazione. In generale però, come sopra menzionato, si è interessati a valutare le caratteristiche del prodotto finale, cioè dell'intera popolazione di catene polimeriche che si trovano all'interno del reattore al termine del processo. Nel caso di un reattore discontinuo ciò corrisponde a valutare la cosiddetta CLD cumulata, $f_N^c(n,t)$, che corrisponde alla media di tutte le CLD istantanee pesate sulle corrispondenti quantità di polimero prodotte dall'inizio del processo fino a un particolare tempo, t:

$$[42] \qquad f_N^c(n,t)=\frac{1}{P(t)}\int_0^t \underbrace{\overbrace{f_N(n,t)\left(\frac{dP}{dt}\right)}^{\text{numero di catene lunghe } n \text{ prodotte per unità di tempo}}dt}_{\text{numero di catene lunghe } n \text{ prodotte fino al tempo } t}$$

dove il termine dP/dt rappresenta la velocità di produzione globale di catene polimeriche di qualsiasi lunghezza. Questa viene ottenuta sommando la corrispondente quantità relativa a una specifica lunghezza di catena data dalla relazione [35] su tutti i possibili valori di tale lunghezza, ed è data dall'espressione:

$$[43] \qquad \frac{dP}{dt}=R_p\left(\gamma+\frac{1}{2}\beta\right)$$

Il procedimento sopra riportato per valutare la CLD del prodotto finale è anche un utile strumento concettuale per definire le condizioni operative ottimali per realizzare un polimero con determinate caratteristiche. Per esempio nel caso assai

frequente in cui si voglia realizzare in un reattore discontinuo un polimero con una distribuzione dei pesi molecolari molto stretta, cioè con la minima polidispersità possibile, si può scomporre questo problema in due fasi successive. In primo luogo si identificano le condizioni necessarie a realizzare una CLD istantanea con polidispersità minima, e successivamente ci si assicura che durante il processo venga prodotta sempre la stessa CLD istantanea. È infatti chiaro che, cumulando porzioni di polimero con CLD tra loro diverse, benché a bassa polidispersità, si ottiene un prodotto finale fortemente disuniforme, come schematicamente illustrato dalla **fig. 6**. Nel seguito sono riportati due esempi di questo approccio.

Si consideri il caso della polimerizzazione in sospensione del cloruro di vinile, in cui il processo di terminazione dominante è il trasferimento di catena al monomero. Dalle relazioni [36] e [37] si osserva che in questo caso è $\gamma \gg \beta$ e pertanto i valori medi della CLD istantanea [39-41] si semplificano come segue:

$$[44] \qquad n_N = \frac{1}{\gamma} \qquad n_W = \frac{2}{\gamma} \qquad \sigma = 2$$

Considerando inoltre che in questo caso $\gamma = k_{fm}/k_p$, ne deriva che tale parametro è sostanzialmente una funzione della sola temperatura. Poiché la polidispersità istantanea è un valore fisso, volendo minimizzare la polidispersità della CLD cumulata ci si dovrà dunque semplicemente assicurare che durante l'intero processo venga prodotta la stessa CLD istantanea. Ciò può essere ottenuto, con buona approssimazione, mantenendo costante il valore medio della CLD istantanea che, come indicato dalle relazioni precedenti, in questo caso è funzione solo della temperatura. Sulla base di questa analisi semplificata è dunque possibile concludere che mantenendo il reattore discontinuo isotermo durante il processo è possibile ottenere la più stretta CLD cumulata possibile, a cui corrisponde in particolare un valore di polidispersità pari a due.

Un altro caso di interesse è quello che si riferisce ad alcuni processi di polimerizzazione dello stirene, in cui il meccanismo di terminazione dominante è la terminazione per combinazione. In questo caso è $\gamma \ll \beta$ e pertanto i valori medi della CLD istantanea [39-41] si semplificano come segue:

$$[45] \qquad n_N = \frac{2}{\beta} \qquad n_W = \frac{3}{\beta} \qquad \sigma = \frac{3}{2}$$

dove il parametro cinetico β è definito dalla relazione [36], che utilizzando la [32] porta a: $\beta = \sqrt{k_{tc}R_I}/k_pM$. Si noti che anche in questo caso la polidispersità istantanea è minore di quella corrispondente al caso in cui dominino i processi di terminazione che compaiono nel parametro γ. Ciò è conseguenza del fatto che il processo di combinazione comporta un'operazione di media sulla lunghezza delle catene morte, la quale provoca una maggiore uniformità nella distribuzione delle stesse. Tale operazione non avviene nel caso in cui dominino gli altri processi di terminazione.

In questo caso è dunque possibile realizzare una CLD cumulata con polidispersità pari a 1,5, a patto di realizzare condizioni di polimerizzazione tali da mantenere costante la CLD istantanea, e cioè il valore del parametro β. Ciò non è certamente banale in quanto, come appare dall'espressione sopra riportata di tale parametro, esso risulta dipendere da variabili come la concentrazione di monomero e come la velocità di produzione dei radicali. Risultati soddisfacenti almeno dal punto di vista pratico sono ottenibili utilizzando diverse tecniche di polimerizzazione, come quelle basate su reattori semidiscontinui con aggiunta nel tempo di iniziatore e di monomeri o su processi in emulsione.

fig. 6. Rappresentazione schematica delle CLD istantanee a tre diversi tempi, $t_1 > t_2 > t_3$ (curve tratteggiate) e la corrispondente CLD cumulata (non normalizzata) al tempo t_3 (curva continua).

6.4.5 Processi di copolimerizzazione radicalica

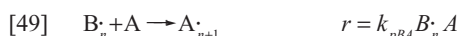
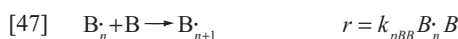
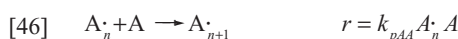
La necessità di realizzare materiali polimerici con caratteristiche sempre più mirate ad applicazioni specifiche comporta spesso l'introduzione lungo la catena di specie monomeriche diverse, che contribuiscono a impartirle specifiche proprietà chimico-fisiche. Ciò fa nascere una nuova dimensione nella caratterizzazione della popolazione delle catene polimeriche, che si riferisce alla composizione delle stesse. Vengono in particolare introdotti due tipi di distribuzione. La distribuzione della composizione delle catene (Chain Composition Distribution, CCD), che descrive la frazione di catene che hanno una certa composizione monomerica globale, indipendentemente da come i monomeri si susseguono lungo la catena stessa, e la distribuzione delle sequenze lungo le catene (Chain Sequence Distribution, CSD), che descrive la probabilità di trovare lungo la catena una determinata sequenza di unità monomeriche. La possibilità di controllare tali distribuzioni è un elemento fondamentale per un buon processo di copolimerizzazione, poiché queste determinano le caratteristiche applicative dei copolimeri prodotti.

La distribuzione delle unità monomeriche lungo una catena polimerica è controllata dalle reazioni di propagazione, il cui numero dipende dalle specie monomeriche coinvolte. Adottando il modello cinetico terminale, si ipotizza che la reattività di una catena radicalica sia determinata unicamente dall'ultima unità addizionata, quella cioè su cui si trova l'attività radicalica. In questo quadro, nel caso di una copolimerizzazione tra due monomeri, A e B, si possono avere due tipi di catene radicaliche. Indicando in particolare con $A_n^{\cdot}$ e $B_n^{\cdot}$ due catene contenenti globalmente n unità monomeriche ma che hanno l'attività radicalica su un'unità di tipo A e B, rispettivamente, poiché ciascuna di tali catene può reagire con un'unità monomerica di tipo A o B, si avranno in totale quattro reazioni di propagazione, due delle quali sono dette dirette e due incrociate:

$$[46] \qquad A_n^{\cdot} + A \rightarrow A_{n+1}^{\cdot} \qquad r = k_{pAA} A_n^{\cdot} A$$

$$[47] \qquad B_n^{\cdot} + B \rightarrow B_{n+1}^{\cdot} \qquad r = k_{pBB} B_n^{\cdot} B$$

$$[48] \qquad A_n^{\cdot} + B \rightarrow B_{n+1}^{\cdot} \qquad r = k_{pAB} A_n^{\cdot} B$$

$$[49] \qquad B_n^{\cdot} + A \rightarrow A_{n+1}^{\cdot} \qquad r = k_{pBA} B_n^{\cdot} A$$

A fianco di ciascuna delle reazioni di propagazione è indicata la corrispondente espressione della velocità di reazione. In accordo al modello cinetico terminale le velocità sono descritte da cinetiche del secondo ordine, le cui costanti cinetiche sono identificate esclusivamente dal tipo di unità in cui si trova l'attività radicalica sulla catena reagente e dal tipo di specie monomerica coinvolta.

Oltre alle reazioni di propagazione in questi processi sono presenti anche le reazioni di iniziazione, terminazione e trasferimento di catena, che sono analoghe a quelle presenti nella omopolimerizzazione ma in numero superiore in ragione del più elevato numero di tipi di radicali presenti.

Un modello cinetico più accurato, il cosiddetto modello cinetico penultimo, consente di tenere conto dell'effetto della penultima unità monomerica sulla reattività del radicale. Ciò comporta naturalmente un aumento del numero di reazioni di propagazione possibili, in quanto ciascuna delle reazioni [46-49] avviene con velocità diversa a seconda che l'unità monomerica che precede quella su cui si trova l'attività radicalica sia di tipo A o B. Questo modello viene scarsamente utilizzato in pratica, anche in considerazione dei buoni risultati generalmente forniti dal modello cinetico terminale.

Distribuzione della lunghezza delle catene

La prima informazione necessaria per descrivere la cinetica di crescita delle catene di copolimero riguarda la composizione della miscela reagente in termini di catene radicaliche attive. In particolare è necessario conoscere la frazione di catene che terminano con ciascuna delle unità monomeriche presenti in quanto, secondo il modello cinetico terminale adottato, questa ne definisce la reattività.

A questo scopo è necessario considerare i bilanci materiali delle specie radicaliche, differenziandole solo sulla base del tipo di unità radicalica. In questi bilanci dovranno essere prese in considerazione tutte le reazioni che comportano la scomparsa o la produzione di un radicale di un certo tipo. Oltre alle reazioni di iniziazione e terminazione, che causano la formazione o la eliminazione di una specie radicalica, dovranno dunque essere considerate anche le reazioni di propagazione incrociata, in quanto queste modificano il tipo di unità radicalica. Considerando anzi che tali reazioni sono generalmente assai più veloci di quelle di terminazione e iniziazione, queste ultime vengono generalmente trascurate nell'ambito della cosiddetta approssimazione di catena lunga. Si consideri a titolo esemplificativo il caso di una polimerizzazione con tre monomeri, A, B e C. Indicando con $A\cdot$, $B\cdot$ e $C\cdot$ la concentrazione globale di catene radicaliche che terminano con ciascuna delle tre unità monomeriche, i bilanci di cui sopra assumono la forma

$$[50]\qquad \frac{dA\cdot}{dt}=k_{pBA}B\cdot A+k_{pCA}C\cdot A-\left(k_{pAB}B+k_{pAC}C\right)A\cdot$$

$$[51]\qquad \frac{dB\cdot}{dt}=k_{pAB}A\cdot B+k_{pCB}C\cdot B-\left(k_{pBA}A+k_{pBC}C\right)B\cdot$$

$$[52]\qquad \frac{dC\cdot}{dt}=k_{pAC}A\cdot C+k_{pBC}B\cdot C-\left(k_{pCA}A+k_{pCB}B\right)C\cdot$$

Sommando le equazioni precedenti membro a membro si ottiene che la variazione temporale della concentrazione totale di radicali, $R=A\cdot+B\cdot+C\cdot$, è uguale a zero. Ciò non è ovviamente corretto e riflette il fatto che questi bilanci sono stati scritti nell'ambito della approssimazione di catena lunga. Essi consentono infatti di valutare solo la composizione della miscela di radicali e non i valori assoluti delle loro concentrazioni. Introducendo le frazioni molari p_i di catene radicaliche di ogni tipo:

$$[53]\qquad p_A=\frac{A\cdot}{R}\qquad p_B=\frac{B\cdot}{R}\qquad p_C=\frac{C\cdot}{R}$$

e sostituendo nelle equazioni [50] e [51], in cui i termini di accumulo vengono trascurati secondo la approssimazione di pseudostazionarietà, si ottiene

$$[54]\qquad k_{pBA}Ap_B+k_{pCA}Ap_C-\left(k_{pAB}B+k_{pAC}C\right)p_A=0$$

$$[55]\qquad k_{pAB}Bp_A+k_{pCB}Bp_C-\left(k_{pBA}A+k_{pBC}C\right)p_B=0$$

$$[56]\qquad p_A+p_B+p_C=1$$

Si noti che l'ultima relazione di consistenza viene aggiunta per chiudere il sistema, la cui soluzione fornisce la desiderata composizione del sistema reagente in termini di catene con diversa attività radicalica. Tale sistema può essere facilmente generalizzato a un numero qualsiasi di specie monomeriche e in particolare nel caso binario produce la seguente soluzione:

$$[57]\qquad p_A=\frac{k_{pBA}A}{k_{pBA}A+k_{pAB}B}\qquad\qquad p_B=\frac{k_{pAB}B}{k_{pBA}A+k_{pAB}B}$$

Queste relazioni sono valide nell'ambito dell'approssimazione di catena lunga che può essere applicata con ottima accuratezza a tutti i copolimeri con esclusione dei copolimeri a blocchi. Questi sono costituiti da poche lunghissime sequenze omopolimeriche, che corrispondono al fatto che le propagazioni incrociate sono molto più lente di quelle dirette, tanto da essere confrontabili a terminazioni e iniziazioni. In questo caso non è evidentemente possibile trascurare queste ultime nei bilanci [50-52].

La descrizione del comportamento cinetico di un sistema che coinvolga molte specie monomeriche appare certamente assai complicata per l'elevato numero di specie reagenti coinvolte. Tuttavia, nell'ambito delle approssimazioni sopra descritte, è possibile derivare una soluzione analitica molto semplice che viene indicata come approccio pseudocinetico. Esso consiste nell'utilizzare le stesse relazioni derivate precedentemente per descrivere la cinetica del processo di omopolimerizzazione, sostituendo le costanti cinetiche delle reazioni coinvolte con opportune costanti pseudocinetiche. Quest'ultime sono ottenute a partire dalle costanti cinetiche reali del processo di copolimerizzazione attraverso opportune medie pesate sulle frazioni molari delle diverse specie radicaliche nel sistema.

Tali medie sono diverse a seconda dell'ordine della reazione rispetto alle specie radicaliche. In particolare, con riferimento a un sistema ternario, si ha per la reazione di propagazione dei monomeri A, B e C:

$$[58]\qquad k^*_{pA}=k_{pAA}p_A+k_{pBA}p_B+k_{pCA}p_C$$

$$[59]\qquad k^*_{pB}=k_{pAB}p_A+k_{pBB}p_B+k_{pCB}p_C$$

$$[60]\qquad k^*_{pC}=k_{pAC}p_A+k_{pBC}p_B+k_{pCC}p_C$$

da cui si ricava la costante pseudocinetica globale di propagazione, k^*_p, attraverso una media pesata sulle frazioni molari dei monomeri, x_A, x_B e x_C:

$$[61]\qquad k^*_p=k^*_{pA}x_A+k^*_{pB}x_B+k^*_{pC}x_C$$

Per le reazioni di trasferimento di catena si hanno le seguenti espressioni delle costanti pseudocinetiche:

[62] $$k^*_{fm} = k_{fmA}p_A + k_{fmB}p_B + k_{fmC}p_C$$

[63] $$k^*_{fs} = k_{fsA}p_A + k_{fsB}p_B + k_{fsC}p_C$$

che sono diverse per le reazioni di terminazione in quanto queste sono di secondo ordine rispetto alle specie radicaliche:

[64] $$k^*_{tc} = k_{tcAA}p_A^2 + k_{tcBB}p_B^2 + k_{tcCC}p_C^2 + 2k_{tcAB}p_Ap_B + 2k_{tcAC}p_Ap_C + 2k_{tcBC}p_Bp_C$$

[65] $$k^*_{td} = k_{tdAA}p_A^2 + k_{tdBB}p_B^2 + k_{tdCC}p_C^2 + 2k_{tdAB}p_Ap_B + 2k_{tdAC}p_Ap_C + 2k_{tdBC}p_Bp_C$$

Nell'ambito del modello pseudocinetico è possibile dunque valutare la concentrazione totale R di radicali utilizzando la stessa equazione [32] ma sostituendo le costanti cinetiche di omopolimerizzazione con quelle pseudocinetiche corrispondenti:

[66] $$R = \sqrt{\frac{R_I}{k^*_{tc} + k^*_{td}}}$$

Da questa è poi possibile valutare la velocità di consumo della singola specie monomerica, come per esempio quella relativa al monomero A:

[67] $$R_{pA} = k^*_{pA}AR$$

Anche la CLD di un copolimero può essere valutata mediante le stesse relazioni [35-41] valide per l'omopolimero, utilizzando per la valutazione dei parametri β e γ le corrispondenti costanti pseudocinetiche. In questo caso la variabile M rappresenta la concentrazione totale di tutte le specie monomeriche nel sistema.

Distribuzione della composizione delle catene

La distribuzione delle diverse specie monomeriche lungo la catena polimerica è determinata dalla probabilità che il singolo radicale ha di addizionare l'una o l'altra delle specie monomeriche presenti. A sua volta questa probabilità è definita dalla reattività intrinseca del singolo monomero e dalla sua concentrazione. In generale i diversi monomeri hanno reattività diversa e dunque si consumano in modo diverso durante il processo di polimerizzazione, con la conseguenza che la composizione monomerica varia nel tempo. Poiché il tempo di vita delle catene è molto più breve di quello del processo, si avranno catene prodotte a istanti diversi lungo il processo, e quindi presumibilmente con composizione diversa in quanto prodotte a partire da differenti composizioni della miscela monomerica. Questo processo, che viene chiamato usualmente deriva (o *drift*) compositiva, rappresenta spesso un problema importante dal punto di vista applicativo, in quanto dà luogo a prodotti finali molto disuniformi, nel senso di catene aventi composizione molto diversa tra loro.

Per studiare quantitativamente questo processo è necessario valutare la composizione media di una catena polimerica. Poiché durante la vita di una catena polimerica il consumo di monomero e quindi gli eventuali cambiamenti di composizione sono trascurabili, possiamo valutare la composizione della catena a partire dalla velocità istantanea di consumo delle singole specie monomeriche. Così, per esempio nel caso di due specie monomeriche A e B, la frazione molare F_A di monomero A, presente all'interno di una catena copolimerica prodotta a un certo istante, è data dal rapporto:

[68] $$F_A = \frac{R_{pA}}{R_{pA} + R_{pB}}$$

dove R_{pA} e R_{pB} rappresentano le velocità di consumo delle diverse specie monomeriche valutate mediante la [67] a quello stesso istante. Attraverso opportune rielaborazioni è possibile riscrivere la [68] nella forma

[69] $$F_A = \frac{(r_Ax_A + x_B)x_A}{(r_Ax_A + x_B)x_A + (r_Bx_B + x_A)x_B}$$

Tale relazione indica che la composizione istantanea della catena polimerica è determinata dalla frazione molare delle specie monomeriche, x_A e x_B, e da due parametri cinetici adimensionali:

[70] $$r_A = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}} \qquad r_B = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}}$$

che vengono detti rapporti di reattività e rappresentano per ciascun tipo di radicale il rapporto tra la costante cinetica di propagazione diretta e incrociata.

Della relazione [69] viene normalmente data una rappresentazione grafica in termini del diagramma di Mayo e Lewis. Come illustrato in **fig. 7** questo diagramma rappresenta la composizione istantanea delle catene polimeriche F_A in funzione della composizione monomerica x_A della miscela da cui queste vengono generate. La diagonale corrisponde al caso in cui i monomeri hanno uguale reattività, cioè r_A=1 e r_B=1 nella [69], e dunque le catene polimeriche hanno la stessa composizione della miscela monomerica da cui provengono, cioè F_A=x_A. In generale però i monomeri hanno reattività diversa e il corrispondente diagramma può assumere vari andamenti, come quelli illustrati dalle diverse curve in fig. 7. Per esempio nel caso in cui il monomero A sia più reattivo nei confronti di entrambe le specie radicaliche, si ha r_A>1 e r_B<1 e dunque le catene polimeriche sono più ricche nel monomero A della miscela monomerica da cui derivano. Al contrario, nel caso sia

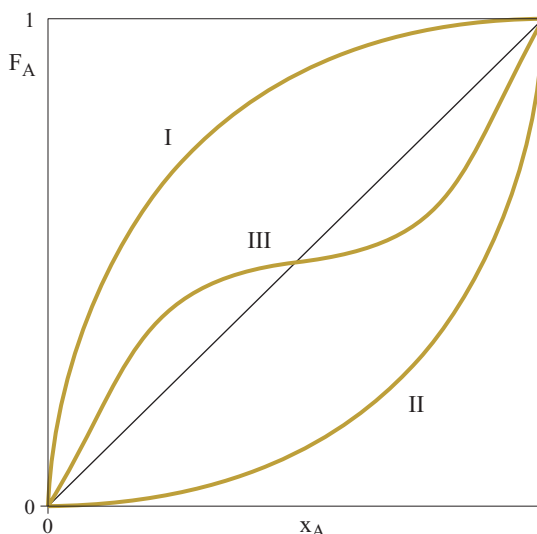



fig. 7. Diagramma di Mayo e Lewis che rappresenta la frazione molare istantanea F_A del monomero A nel polimero in funzione della frazione molare x_A dello stesso nella miscela reagente di monomeri per tre diverse coppie di valori dei rapporti di reattività: r_A>1 e r_B<1 (curva I), r_A<1 e r_B>1 (curva II) e r_A<1 e r_B<1 (curva III).

r_A<1 e r_B>1, si ha un arricchimento delle catene polimeriche in termini del monomero B. Queste due situazioni sono illustrate in fig. 7 dalle curve I e II, rispettivamente.

Nel caso invece in cui siano r_A<1 e r_B<1, le reazioni di propagazione incrociata prevalgono su quelle di propagazione diretta. In questo caso, a seconda della composizione monomerica può essere più reattivo il monomero A o il monomero B. Si ottiene dunque la curva III in fig. 7, caratterizzata da un punto caratteristico, detto azeotropo, in cui le catene polimeriche e la miscela monomerica da cui queste derivano hanno la stessa composizione. Analogo è il caso in cui le propagazioni dirette prevalgono su quelle incrociate, cioè r_A>1 e r_B>1.

Utilizzando il diagramma di Mayo e Lewis è possibile seguire anche in modo quantitativo il processo di deriva compositiva precedentemente descritto. Si consideri un sistema di copolimerizzazione il cui diagramma di Mayo e Lewis sia quello illustrato in **fig. 8** e si supponga di introdurre inizialmente nel reattore una miscela monomerica avente composizione x_{A0}. La prima quantità infinitesima di polimero prodotto ha la composizione F_{A0} indicata in figura; essendo F_{A0}>x_{A0}, ciò implica che alla miscela monomerica viene sottratta una porzione più concentrata nel monomero A della miscela originaria. La conseguenza è che la frazione molare di A, x_A, nel reattore diminuisce, e con essa diminuisce la frazione molare dello stesso monomero nel polimero. Poiché però la frazione molare di A nel polimero rimane superiore a quella nel monomero, entrambe continuano a diminuire dando luogo al processo di deriva compositiva. L'ampiezza di tale variazione può essere apprezzata in modo qualitativo osservando che al termine del processo, quando i monomeri hanno reagito completamente, la frazione molare media di A globalmente presente in tutte le catene polimeriche non può che essere uguale a quella inizialmente presente nella fase monomerica, cioè x_{A0}. Dall'osservazione del diagramma di fig. 8 è facile dedurre che affinché il valore medio di F_A sia uguale a x_{A0}, avendo le prime catene composizione F_{A0}, è necessario che le ultime catene prodotte abbiano una composizione in A assai bassa.

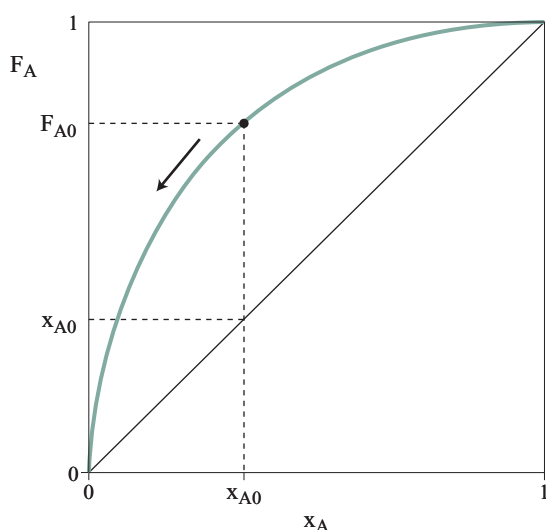



fig. 8. Rappresentazione schematica del processo di deriva compositiva in un reattore di copolimerizzazione chiuso, con composizione iniziale della miscela monomerica pari a x_{A0}.

Controllo della composizione del copolimero

Nella maggior parte dei casi le caratteristiche applicative di un copolimero richiedono un'elevata uniformità delle catene polimeriche, particolarmente in termini della loro composizione. Come visto precedentemente, tale risultato non è realizzabile utilizzando un reattore discontinuo a causa del processo di deriva compositiva. Risulta pertanto necessario ricorrere a reattori semidiscontinui nei quali vengono introdotte durante il processo opportune quantità di monomeri, in modo da mantenere costante nel tempo la composizione della miscela monomerica reagente e conseguentemente delle catene prodotte durante il processo. Esistono due diverse strategie che consentono di realizzare questo obiettivo.

Processo controllato dall'alimentazione. Questa modalità operativa si basa sul rallentamento del processo fino al punto da consentire allo stesso di porsi, per la maggior parte del tempo, in condizioni di pseudostazionarietà, cosicché le velocità di consumo dei singoli monomeri siano uguali a quelle di alimentazione degli stessi, e dunque facilmente controllabili. Questa situazione viene raggiunta adottando un tempo di alimentazione τ_f molto elevato rispetto al tempo caratteristico di consumo del monomero:

$$[71] \qquad \tau_f \gg \frac{1}{k_p^* R}$$

In questo modo il tempo caratteristico del processo coincide col tempo di alimentazione e il processo di consumo del monomero, il cui tempo caratteristico risulta a questo punto assai inferiore, è rispetto a esso in condizioni di pseudostazionarietà.

Il processo controllato dall'alimentazione si realizza dunque semplicemente alimentando una miscela monomerica che abbia la stessa composizione di quella del polimero desiderato, ma in modo sufficientemente lento da rispettare la condizione [71], senza necessariamente conoscere né la cinetica del processo né il relativo diagramma di Mayo e Lewis. Si ottiene così che per la maggior parte del processo vengono prodotte catene con la composizione desiderata, ma con lo svantaggio di una diminuzione della produttività, in quanto il processo viene rallentato attraverso un'alimentazione molto lenta rispetto alla velocità con cui i monomeri sarebbero in grado di reagire; da qui la denominazione di processo *starved* (letteralmente, affamato) usualmente utilizzata per questa modalità operativa.

In questi processi la concentrazione di monomero nel reattore si mantiene sostanzialmente costante per l'intero processo. Ciò può risultare particolarmente positivo in diverse situazioni, come per esempio quella discussa nel contesto dell'equazione [45], in cui si intende produrre una distribuzione di pesi molecolari molto stretta (per un omo- o un copolimero) nel caso in cui domini la terminazione bimolecolare per combinazione.

Altre caratteristiche rilevanti di questi processi sono la facilità del controllo termico, che deriva dalla bassa velocità di consumo dei monomeri, e il fatto che la conversione all'interno del reattore è sempre molto elevata. Ciò significa che la concentrazione di polimero prevale decisamente su quella di monomero e dunque tendono a prevalere le reazioni di trasferimento a polimero e le cinetiche controllate dall'effetto Trommsdorff.

Processo ad alimentazione forzata. Questa seconda modalità operativa, usualmente denominata *power feed*, è più ambiziosa della precedente in quanto si propone non solo di

mantenere uniforme nel tempo la composizione delle catene prodotte, ma anche di mantenere elevata la produttività del processo. La sua realizzazione richiede però maggiori conoscenze sulla cinetica della polimerizzazione, e in particolare sulla relazione di Mayo e Lewis che determina la composizione monomerica necessaria per realizzare una desiderata composizione istantanea della catena polimerica. La procedura richiede quindi di porre nel reattore una certa quantità iniziale di monomeri avente tale composizione e alimentare poi una corrente degli stessi in modo da mantenerla costante durante l'intero processo. In definitiva tale portata viene valutata in modo da alimentare la quantità necessaria a riequilibrare lo sbilanciamento di composizione dovuto alla diversa reattività dei monomeri. Attraverso opportuni bilanci materiali si ottiene la seguente relazione:

$$[72] \qquad N_B\left(Q_A - k^*_{pA}RN_A\right) = N_A\left(Q_B - k^*_{pB}RN_B\right)$$

dove Q_A e Q_B sono le portate molari dei due monomeri che devono essere alimentate, N_A e N_B sono le moli dei due monomeri presenti all'interno del reattore a un certo istante e i termini coinvolgenti le costanti pseudocinetiche di propagazione k^*_{pA} e k^*_{pB} rappresentano le moli dei due monomeri consumate dalle reazioni di propagazione per unità di tempo.

Poiché l'equazione [72] rappresenta un legame tra le due portate di alimentazione dei monomeri, rimane a questo punto disponibile ancora un grado di libertà per l'ottimizzazione del processo. Questo può essere saturato per esempio richiedendo che il processo abbia la massima produttività, cioè la massima quantità di polimero prodotto nell'unità di tempo. È possibile dimostrare che questo obiettivo viene raggiunto semplicemente introducendo il monomero meno reattivo interamente all'inizio della reazione e alimentando quindi durante il processo solo il monomero più reattivo in modo da soddisfare la condizione [72], dove la portata del monomero meno reattivo viene posta uguale a zero.

In questo caso insieme alla produttività aumenta la velocità di produzione del calore, e pertanto il reattore deve essere equipaggiato in modo opportuno per consentirne lo smaltimento ed evitare pericolosi fenomeni di aumento incontrollato o *runaway* della temperatura.

Un'ultima osservazione riguarda l'applicazione pratica della relazione [72]. Questa richiede infatti che a ogni istante durante il processo siano noti tutti i termini che in essa compaiono. Ciò comporta, essendo coinvolti parametri cinetici, una buona conoscenza della cinetica della reazione di polimerizzazione, ma anche di variabili di processo, quali per esempio le quantità dei due monomeri presenti nel reattore. È pertanto richiesta l'utilizzazione in linea e *in situ* di opportuni sensori che consentano un monitoraggio affidabile di tali variabili. I sensori più spesso adottati a questo scopo sono basati sul bilancio termico del reattore o su misure di altre grandezze indirettamente collegate alla conversione, come la densità o la velocità di propagazione di ultrasuoni. È evidente che l'applicazione di questa metodologia operativa richiede uno sforzo maggiore del processo controllato dall'alimentazione, che deve dunque essere ricompensato dalla aumentata produttività del reattore.

6.4.6 Caratteristiche operative

Le reazioni di polimerizzazione radicalica possono essere condotte utilizzando processi con diverse caratteristiche operative. Uno dei problemi più rilevanti si riferisce alla rimozione del calore generato dalle reazioni di polimerizzazione. Queste sono infatti reazioni fortemente esotermiche, paragonabili in questo senso alle reazioni di combustione, e al crescere della conversione la miscela di reazione tende ad aumentare di viscosità, con conseguente rallentamento dei processi di trasporto termico. Questa situazione rende difficile il controllo della temperatura del reattore causando indesiderate disuniformità nel prodotto finale o addirittura processi di aumento incontrollato della temperatura con conseguenze che possono essere rilevanti anche sotto il profilo della sicurezza. In questi casi infatti la temperatura aumenta in modo autoaccelerato in conseguenza del fatto che un aumento di temperatura produce, attraverso una maggiore velocità di polimerizzazione, un aumento della velocità di produzione del calore, che a sua volta causa un ulteriore aumento di temperatura e così via. A ciò si aggiunga che al procedere della reazione la rimozione del calore può essere rallentata dall'aumento di viscosità della miscela reagente, rendendo la temperatura del reattore ancora meno controllabile.

I processi di polimerizzazione si classificano in generale come omogenei o eterogenei con riferimento alla miscela reagente. Questa si mantiene omogenea nei processi di polimerizzazione in massa e in soluzione. Nel primo caso vengono introdotti nel reattore esclusivamente il monomero e l'iniziatore. Si ottiene dunque un prodotto a elevata purezza, particolarmente apprezzabile in varie applicazioni. Il problema sta nello smaltimento del calore di reazione, particolarmente difficile quando, con l'aumentare della conversione, la viscosità del sistema aumenta. Questi processi vengono comunque adottati per esempio nella produzione in continuo di vari tipi di gomme, evitando di raggiungere nel reattore condizioni di conversione completa e procedendo alla devolatilizzazione del monomero che non ha reagito in opportune unità di separazione. Un altro esempio è la produzione di cere, basate su oligomeri dello stirene, che viene condotta a temperature molto elevate con viscosità simili a quelle dei liquidi.

Per evitare l'aumento di viscosità della miscela reagente è possibile utilizzare la polimerizzazione in soluzione. Questa richiede l'impiego di un solvente che disciolga sia il monomero sia il polimero, in modo da mantenere omogenea la polimerizzazione per l'intero processo. Oltre alla difficoltà di identificare un tale solvente, che sia soddisfacente in termini economici e normativi, questi processi richiedono elevati volumi per far circolare importanti quantità di solvente, il che non contribuisce alla loro produttività.

I processi eterogenei, in sospensione e in emulsione, si basano sull'idea di fare avvenire la polimerizzazione in piccole particelle disperse in una matrice acquosa. Le particelle sono caratterizzate da un elevatissimo rapporto superficie/volume che consente un rapidissimo trasporto del calore di reazione dal loro interno alla massa acquosa, da cui il calore viene poi facilmente rimosso mediante elementi di raffreddamento tradizionali, poiché la viscosità della fase continua si mantiene ovviamente assai modesta. Il risultato è una dispersione di particelle di polimero in acqua che richiede opportuni processi di coagulazione ed essiccamento da condursi a valle del reattore. Questi processi vengono realizzati partendo da una dispersione di gocce di monomero in acqua, stabilizzate con meccanismi di tipo ionico o sterico da opportuni emulsionanti. All'interno di tali dispersioni viene quindi introdotto l'iniziatore, che può essere solubile nella fase monomerica dispersa o in quella acquosa, dando luogo rispettivamente al processo di polimerizzazione in sospensione o in emulsione.

Nel primo caso le gocce di monomero e di iniziatore si comportano come dei piccoli reattori segregati, ben controllati termicamente, all'interno dei quali avviene una normale reazione di polimerizzazione in massa. In questo caso si ottiene una dispersione di particelle di polimero finale che è molto simile a quella iniziale di gocce di monomero, con dimensioni medie dell'ordine dei 100–1.000 μm. Il comportamento cinetico è pertanto analogo a quello dei processi di polimerizzazione omogenea, per i quali valgono le relazioni e le considerazioni svolte precedentemente. Diversa è la situazione della polimerizzazione in emulsione. In questo caso i radicali prodotti in fase acquosa devono nucleare le particelle di polimero che poi crescono durante il processo. Conseguentemente la dispersione finale di particelle di polimero è assai diversa da quella iniziale di gocce di monomero, con dimensioni medie che sono inferiori di tre o quattro ordini di grandezza, cioè sono dell'ordine di 100 nm. In particelle così piccole le reazioni di terminazione bimolecolare diventano rapidissime, tanto da consentire al limite la presenza di non più di una catena radicalica per particella. Ciò dà luogo al fenomeno della segregazione dei radicali, che rende la cinetica della polimerizzazione in emulsione e le caratteristiche del polimero finale completamente diverse da quelle dei precedenti processi, come discusso di seguito.

6.4.7 Cinetica della polimerizzazione in emulsione

Il meccanismo cinetico alla base della polimerizzazione in emulsione è stato identificato da W.V. Smith e R.H. Ewart e successivamente approfondito e descritto in termini matematici da diversi ricercatori. Il processo viene diviso in tre fasi fondamentali. Nella prima, detta di nucleazione, vengono formate le particelle di polimero. Esistono due tipi di nucleazione possibili. La nucleazione micellare avviene quando l'emulsionante è inizialmente presente nella miscela reagente in concentrazione superiore alla sua concentrazione critica micellare. In questo caso nel sistema sono presenti delle micelle di emulsionante di dimensioni assai ridotte, tipicamente dell'ordine di alcuni nanometri. Rispetto alle gocce di monomero, dell'ordine di almeno 100 μm, queste hanno dunque un rapporto superficie/volume superiore di almeno quattro ordini di grandezza. Conseguentemente, nonostante il monomero sia presente in quantità assai superiore rispetto all'emulsionante nella miscela di reazione, la superficie totale delle micelle è di almeno due ordini di grandezza superiore a quella delle gocce di monomero. Ciò giustifica il fatto che la maggior parte dei radicali prodotti nella soluzione acquosa diffonde nelle micelle, dove inizia la polimerizzazione utilizzando le molecole di monomero solubilizzate all'interno delle micelle, che da questo momento costituiscono particelle di polimero. Un meccanismo alternativo, che è dominante per esempio nelle polimerizzazioni condotte in assenza di emulsionante, è il meccanismo di nucleazione omogenea. In questo caso sono le stesse molecole di polimero prodotte in acqua che si aggregano a formare micelle eventualmente stabilizzate dall'emulsionante presente. È da notare che, avendo spesso i prodotti di decomposizione dell'iniziatore natura ionica o comunque idrofila, le stesse catene polimeriche possono comportarsi come molecole di emulsionante.

In questo processo, il numero di particelle N_p cresce nel tempo secondo una legge che deriva dal sovrapporsi di diversi processi chimico-fisici. Per esempio, nel caso di nucleazione micellare a mano a mano che nuove particelle vengono nucleate, queste cominciano a crescere e per mantenersi stabili adsorbono sulla loro superficie le molecole di emulsionante presenti in acqua. Ciò causa la dissoluzione delle micelle presenti per mantenere la concentrazione di emulsionante in soluzione uguale alla concentrazione critica micellare e conseguentemente il rallentamento della velocità di nucleazione. Quest'ultima termina quando tutte le micelle vengono consumate o per dissoluzione o perché trasformate in particelle polimeriche. Un'analisi matematica semplificata di questi processi porta a una dipendenza del numero di particelle finale dalle concentrazioni iniziali di emulsionante e iniziatore che non è lineare, caratterizzata da un esponente pari a 0,6 per il primo e 0,5 per il secondo.

Al termine della nucleazione, la concentrazione di emulsionante in acqua E_w scende al di sotto della concentrazione critica micellare (c.m.c.) e da questo momento le particelle in crescita non possono più adsorbire quantità significative di emulsionante dalla fase acquosa. Ciò può rendere le stesse meno stabili dal punto di vista colloidale e portare a fenomeni di coagulazione parziale. Attraverso la formazione di aggregati più grossi la superficie da stabilizzare infatti si riduce e dunque i problemi di stabilità si riducono. Per evitare coagulazioni e mantenere la dispersione stabile, è opportuno aggiungere emulsionante durante la reazione. Una buona regola in questo senso è l'introduzione di emulsionante in modo proporzionale alla crescita della superficie totale delle particelle. È opportuno notare che aggiunte eccessive potrebbero portare alla formazione di nuove micelle e quindi alla produzione di una nuova generazione di particelle; si potrebbe così avere una dispersione finale con distribuzione bimodale, o comunque molto ampia, delle dimensioni delle particelle polimeriche.

In questo contesto è opportuno notare che in alcune applicazioni è desiderabile produrre dispersioni con distribuzioni monomodali e molto strette delle dimensioni delle particelle. Ciò può essere ottenuto rendendo la fase di nucleazione molto breve rispetto alla durata del processo, in modo che tutte le particelle abbiano sostanzialmente lo stesso tempo a disposizione per crescere. Secondo la trattazione di Smith ed Ewart, in presenza di nucleazione micellare la durata del periodo di nucleazione è proporzionale alla potenza 0,6 della concentrazione iniziale di emulsionante e inversamente proporzionale alla stessa potenza della concentrazione iniziale di iniziatore.

Prima di procedere alla descrizione delle successive due fasi del processo di polimerizzazione in emulsione è opportuno considerare il fenomeno della segregazione dei radicali in particella che, come indicato precedentemente, ne rappresenta l'elemento distintivo. Nel seguito è riportata una descrizione semplificata di questo processo (per una discussione più dettagliata, v. cap. 8.1).

Si consideri una particella di polimero che non contenga inizialmente alcun radicale e all'interno della quale dunque non avviene alcuna reazione. Si indichi con τ_e l'intervallo di tempo medio necessario affinché un radicale proveniente dalla soluzione acquosa entri in una particella. Come illustrato in **fig. 9**, dopo un tempo τ_e la particella riceve un radicale, che essendo solo può dare luogo unicamente a reazioni di propagazione (si trascurano al momento le reazioni di trasferimento), fino a che, dopo un nuovo intervallo τ_e, entra nella particella un secondo radicale. A questo punto i due radicali oltre che alla propagazione possono dare luogo a una terminazione bimolecolare, il cui tempo caratteristico sia τ_t. Ne segue che i due radicali

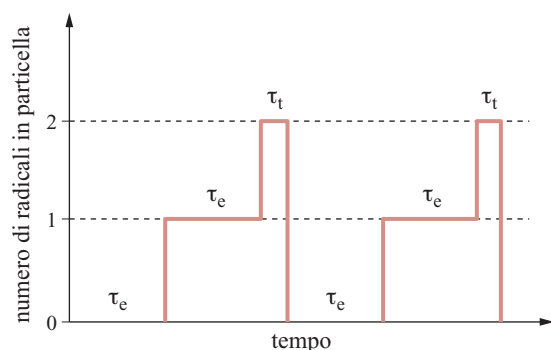



fig. 9. Numero di radicali in una particella in funzione del tempo.

propagano insieme per un tempo τ_t, dopo di che ha luogo la terminazione e, come indicato in fig. 9, la particella torna nella situazione iniziale di assenza di radicali. Trattandosi evidentemente di un processo periodico, si può valutare il valore medio del numero di radicali per particella, $\bar{n}$, che, facendo riferimento a un periodo del grafico in figura, è dato da

$$\bar{n} = \frac{\tau_e + 2\tau_t}{2\tau_e + \tau_t} \qquad [73]$$

A causa della dimensione molto ridotta delle particelle di polimero, la cinetica di incontro dei due radicali è estremamente elevata; ciò si riflette in un valore del corrispondente tempo caratteristico molto ridotto, cosicché $\tau_t \ll \tau_e$, e la relazione precedente porta a

$$\bar{n} \approx 0{,}5 \qquad [74]$$

cioè mediamente in questo processo a ogni istante metà delle particelle ha un radicale e cresce, mentre l'altra metà rimane inerte.

La seconda fase del processo, detta di crescita, è caratterizzata da una velocità globale di consumo del monomero, R_p, che rimane sostanzialmente costante nel tempo. Tale andamento può essere giustificato analizzando il comportamento del monomero. Questo si trova inizialmente disperso in forma di grosse gocce all'interno della fase acquosa che, come visto precedentemente, rimangono sostanzialmente inerti e in minima parte solubilizzate in fase acquosa, che risulta infatti satura di monomero. Le particelle di polimero che si formano durante il processo contengono anch'esse monomero ed è in particolare questo monomero che partecipa alla reazione di polimerizzazione, essendo questo il luogo dove è preponderante la concentrazione di radicali. Poiché le specie monomeriche sono in generale scarsamente solubili in acqua, in questo stadio del processo la maggior parte del monomero è presente nelle gocce di monomero e nelle particelle di polimero, che viene rigonfiato in proporzioni dell'ordine del 50% in volume. Il monomero viene consumato solo in queste ultime e si rende dunque necessario un continuo trasporto del monomero dalle gocce (che dunque agiscono come un serbatoio) alle particelle, dove viene consumato, attraverso la fase acquosa. Poiché entrambe le fasi disperse hanno rapporti superficie/volume estremamente elevati, il fattore controllante del processo è la reazione di polimerizzazione e dunque la concentrazione di monomero si mantiene costante sia in soluzione acquosa che in particella e uguale ai corrispondenti valori di saturazione. La velocità con cui il monomero viene trasportato all'interno di una particella può dunque essere valutata attraverso la velocità di consumo del monomero all'interno della singola particella, R_{pp}, che è data da

$$R_{pp} = k_p M_p \frac{\bar{n}}{V_p N_A} V_p \qquad [75]$$

dove M_p è la concentrazione di monomero in particella, V_p il volume di particella e il termine $\bar{n}/(V_p N)$ rappresenta la concentrazione di radicali in particella, dove N è il numero di Avogadro. È facile notare che, poiché il volume di particella si elimina nell'equazione [75], il termine R_{pp} tende a mantenersi costante in questo stadio del processo, implicando che le particelle crescono con velocità sostanzialmente costante. Considerando che il numero di particelle, N_p, in questo stadio è costante, se ne conclude che la velocità globale di polimerizzazione $R_p = N_p R_{pp}$ è anch'essa costante.

Lo stadio di crescita del processo si estende fino al momento in cui tutto il monomero contenuto nelle gocce iniziali viene consumato e le gocce spariscono dunque dal sistema. A questo punto inizia il terzo e ultimo stadio, detto di consumo, durante il quale il monomero in particella continua a essere consumato dalla reazione di polimerizzazione e, poiché non può più essere rimpiazzato, la sua concentrazione M_p diminuisce nel tempo, al di sotto del valore di saturazione, M_p^{sat}, fino a esaurimento della reazione.

Dall'esame della cinetica del processo di polimerizzazione in emulsione emergono alcune caratteristiche che lo rendono particolarmente interessante ai fini applicativi, al di là degli aspetti di controllo della temperatura precedentemente menzionati.

In un processo classico di polimerizzazione radicalica omogenea (inclusa la polimerizzazione in sospensione) in cui dominano le terminazioni bimolecolari, si è visto in precedenza che la velocità complessiva R_p di consumo del monomero è data da

$$R_p = k_p MR \qquad [76]$$

mentre la lunghezza media delle catene è data, secondo la [45], da

$$n_N = \frac{2k_p M}{k_t R} \qquad [77]$$

Confrontando tali relazioni si osserva che la velocità di polimerizzazione e la lunghezza delle catene polimeriche sono legate attraverso la concentrazione dei radicali. In particolare aumentando quest'ultima migliora la produttività del processo ma si producono catene più corte. Risulta pertanto impossibile produrre catene ad alto peso molecolare e avere contemporaneamente un'elevata produttività.

Questo legame non è presente nella polimerizzazione in emulsione a causa della presenza del fenomeno della segregazione dei radicali. Come appare infatti dalla discussione fatta nel contesto della fig. 9, nel caso di terminazioni bimolecolari molto veloci, la catena polimerica ha un tempo di vita medio sostanzialmente uguale a τ_e, cioè il tempo che mediamente trascorre tra l'entrata di due radicali in una particella. La lunghezza media delle catene così prodotte può dunque essere valutata dividendo tale termine per il tempo caratteristico di addizione di un'unità monomerica, dato da $\tau_p = 1/k_p M_p$, ottenendo così

$$n_N = k_p M_p \tau_e \qquad [78]$$

dove il tempo caratteristico τ_e è proporzionale alla concentrazione dei radicali in fase acquosa e alla superficie della particella polimerica. D'altro canto, utilizzando la relazione [75] si

osserva che la velocità globale di consumo del monomero, $R_p = N_p R_{pp}$, è data da

$$R_p = k_p M_p \frac{\bar{n}}{N_A} N_p \quad [79]$$

Confrontando le relazioni [78] e [79] appare chiaro che le due grandezze sono ora disaccoppiate: la polimerizzazione in emulsione consente infatti di ottenere pesi molecolari più alti dei processi di polimerizzazione omogenei (inclusa la polimerizzazione in sospensione) a parità di produttività.

Un'altra peculiarità della reazione in emulsione è che per la maggior parte del processo (esclusa la terza fase) la concentrazione di monomero in particella si mantiene costante; dunque la reazione si svolge a concentrazione costante di monomero rendendo più facile il controllo dell'architettura delle catene prodotte e quindi più uniforme il prodotto finale. Ciò appare evidente per esempio dalla relazione [78], che indica come il peso molecolare istantaneo delle catene prodotte sia proporzionale alla concentrazione di monomero in particella.

Bibliografia generale

BIESENBERGER J.A., SEBASTIAN D.H. (1983) *Principles of polymerization engineering*, New York, John Wiley.

COOPER W. (1976) *Kinetics of polymerization initiated by Ziegler-Natta catalysts*, in: Bamford C.H., Tipper C.F.H. (edited by) *Comprehensive chemical kinetics*, Amsterdam, Elsevier, 1968-1976, 18v.; v.XV.

FITCH R.M. (edited by) (1971) *Polymer colloids. Proceedings of an American chemical society symposium on polymer colloid held in Chicago, 13-18 September 1970*, New York, Plenum Press.

FLORY P.J. (1953) *Principles of polymer chemistry*, Ithaca (NY), Cornell University Press.

GILBERT R.G. (1995) *Emulsion polymerization. A mechanistic approach*, London, Academic Press.

GUPTA S.K., KUMAR A. (1987) *Reaction engineering of step growth polymerization*, New York, Plenum Press.

HAMIELEC A.E., TOBITA H. (1992) *Polymerization processes*, in: *Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, VCH, 1985-1993, 37v.; v.A21, 317-336.

LOVELL P.A., EL-AASSER M.S. (edited by) (1997) *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, New York, John Wiley.

MAYO F.R., LEWIS F.M. (1944) *Copolymerization. I: A basis for comparing the behaviour of monomers in copolymerization. The copolymerization of styrene and methyl methecrylate*, «Journal of the American Chemical Society», 66, 1594-1601.

MIN K.W., RAY W.H. (1974) *On the mathematical modeling of emulsion polymerization*, «Journal of Macromolecular Science. Part C. Review in Macromolecular Chemistry», 11, 177.

RAY W.H. (1977) *Polymerization reaction engineering*, in: Lapidus L., Amudson N.R. (editors) *Chemical reactor theory*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.

RAY W.H. (1983) *Current problems in polymerization reaction engineering*, «American Chemical Society Symposium Series», 226, 101.

REICHERT K.H., MORITZ H.U. (1989) *Polymer reaction engineering*, in: *Comprehensive polymer science: the synthesis, characterization, reactions & applications of polymers*, New York, Pergamon Press, 7v.; v.III, 327.

SEYMOUR R.B., CARRAHER C.E. (1988) *Polymer chemistry*, New York, Marcel Dekker.

SMITH W.V., EWART R.H. (1948) *Kinetics of emulsion polymerization*, «Journal of Chemical Physics», 16, 592-599.

TIRREL M. *et al.* (1987) *Polymerization reactors*, in: Carberry J.J., Varma A. (editors) *Chemical reaction and reactor engineering*, New York, Marcel Dekker.

TROMMSDORFF E. (1954) *Pearl polymerization*, «Makromolekulare Chemie», 13, 76-89.

Elenco dei simboli

A	concentrazione del monomero A
$A\cdot$	concentrazione totale di radicali di tipo A
$A_n^{\cdot}$	concentrazione di catene contenenti globalmente n unità monomeriche con l'attività radicalica su un'unità di tipo A
B	concentrazione del monomero B
$B\cdot$	concentrazione totale di radicali di tipo B
$B_n^{\cdot}$	concentrazione di catene contenenti globalmente n unità monomeriche con l'attività radicalica su un'unità di tipo B
C	concentrazione del monomero C
$C\cdot$	concentrazione totale di radicali di tipo C
E_w	concentrazione di emulsionante in fase acquosa
f	efficienza dell'iniziatore
$f_N(n)$	distribuzione istantanea numerale delle lunghezze di catena
$f_W(n)$	distribuzione istantanea ponderale delle lunghezze di catena
$f_N^c(n,t)$	distribuzione cumulata numerale delle lunghezze di catena
F_i	frazione molare del monomero i nel polimero
I	concentrazione di iniziatore
k_d	costante cinetica di decomposizione dell'iniziatore
k_{fm}	costante cinetica di trasferimento al monomero
k_{fp}	costante cinetica di trasferimento al polimero
k_{fs}	costante cinetica di trasferimento al trasferitore di catena
k_p	costante cinetica di propagazione
k_{pij}	costante cinetica di propagazione del radicale i col monomero j
k_t	$k_{tc}+k_{td}$
k_{tc}	costante cinetica di terminazione bimolecolare per combinazione
k_{td}	costante cinetica di terminazione bimolecolare per disproporzionamento
k_{tcij}, k_{tdij}	costante cinetica di terminazione del radicale i col radicale j
M	concentrazione di monomero
M_p	concentrazione di monomero in particella
$\bar{n}$	numero medio di radicali in particella
n_N	media numerale del numero di unità monomeriche in catena
n_W	media ponderale del numero di unità monomeriche in catena
N	numero di Avogadro
$N(r)$	distribuzione numerale delle catene di lunghezza r
N_i	moli di monomero i
N_p	numero di particelle per unità di volume
p_i	frazione molare dei radicali di tipo i
P	concentrazione totale di catene morte
P_n	concentrazione di catene morte contenenti n unità monomeriche
Q_i	portata molare del monomero i
r_i	rapporto di reattività relativo al radicale di tipo i

R concentrazione totale di radicali
R costante dei gas ideali
R_n concentrazione di radicali contenenti n unità monomeriche
R_p velocità globale di polimerizzazione
R_{pi} velocità globale di consumo del monomero i
R_{pp} velocità globale di consumo del monomero in una particella
R_I velocità di produzione di radicali
S concentrazione del trasferitore di catena
t tempo
T temperatura
V_p volume della particella
$W(r)$ distribuzione ponderale delle catene di lunghezza r
X_i frazione molare del monomero i nella miscela reagente
X_A conversione del monomero A

LETTERE GRECHE

α $\beta+\gamma$
β parametro cinetico adimensionale $\frac{\tau_p}{\tau_{tc}}$
γ parametro cinetico adimensionale $\frac{\tau_p}{\tau_{td}}+\frac{\tau_p}{\tau_{fm}}+\frac{\tau_p}{\tau_{fs}}$
σ polidispersità n_W/n_N
τ_e tempo caratteristico di entrata di un radicale in particella
τ_f tempo caratteristico dell'alimentazione
τ_{fm} tempo caratteristico della reazione di trasferimento a monomero
τ_{fs} tempo caratteristico della reazione di trasferimento al trasferitore di catena
τ_p tempo caratteristico della reazione di propagazione
τ_I tempo caratteristico della reazione di decomposizione dell'iniziatore
τ_t $\tau_{tc}+\tau_{td}$
τ_{tc} tempo caratteristico della reazione di terminazione per combinazione
τ_{td} tempo caratteristico della reazione di terminazione per disproporzionamento
τ_M tempo caratteristico del processo di polimerizzazione

APICI

sat condizioni di saturazione
* costante pseudocinetica

PEDICI

A monomero A
B monomero B
C monomero C
0 valore iniziale

MASSIMO MORBIDELLI

Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften
Eidgenössische Technische Hochschule-Zürich
Zurigo, Svizzera

6.5

Controllo di processo e automazione

6.5.1 Introduzione

L'automazione e il controllo di processo sono essenziali per il funzionamento sicuro e redditizio degli impianti petrolchimici e di raffinazione. Di seguito sono riportate alcune motivazioni specifiche per la realizzazione di sistemi per il controllo di processo.

Stabilizzare il processo. Molti processi sono caratterizzati da modi instabili, che devono essere stabilizzati mediante il controllo a retroazione, per evitare che l'impianto entri in condizioni di funzionamento inaccettabili. La retroazione può risultare necessaria anche quando un disturbo non misurato ha un effetto sufficientemente grande su una variabile di processo da provocare variazioni inammissibili nel valore della variabile.

Assicurare la regolarità del processo. Anche se un processo è stabile, il controllo si rende spesso necessario per evitarne un arresto dovuto a condizioni operative indesiderate. Un arresto può essere determinato da un sistema automatico preposto, ma anche direttamente da un malfunzionamento di un apparato.

Minimizzare l'impatto ambientale. Oltre a garantire una produzione stabile e sicura, il sistema di controllo dovrebbe assicurare la massima riduzione degli effetti dannosi per l'ambiente. Ciò si ottiene ottimizzando la conversione delle materie prime e mantenendo condizioni tali da ridurre quanto più possibile la produzione di qualsiasi sottoprodotto nocivo.

Ottenere la qualità desiderata del prodotto. Il controllo di processo è spesso necessario per ottenere la qualità desiderata del prodotto e per ridurre le disomogeneità nel livello di qualità.

Ottenere il tasso di produzione voluto. Il controllo di processo serve a ottenere il tasso voluto di produzione di un impianto. In linea di principio, dovrebbe essere possibile regolare selettivamente il tasso di produzione per un certo stadio del processo, e il sistema di controllo dovrebbe automaticamente regolare di conseguenza il flusso di produzione a monte o a valle.

Ottimizzare il funzionamento del processo. Negli impianti petrolchimici e di raffinazione è frequente l'utilizzo dell'automazione e del controllo di processo per ottimizzare l'efficienza economica della produzione. A tal fine è necessario identificare, seguire e mantenere condizioni operative ottimali nonostante le variazioni a cui sono soggetti il tasso di produzione, la composizione delle materie prime e le condizioni ambientali (per esempio la temperatura atmosferica o la temperatura dell'acqua di raffreddamento). L'ottimizzazione del processo implica spesso la stretta coordinazione tra le diverse componenti e regimi di funzionamento vicini ai limiti imposti al processo stesso.

Evitare il funzionamento manuale. Anche per impianti di modesta complessità, il funzionamento sarebbe praticamente impossibile in mancanza di un controllo di processo. Anche nei casi in cui fosse possibile un funzionamento completamente manuale, questo probabilmente non risulterebbe economicamente praticabile per la variabilità indotta nella qualità del prodotto e per gli alti costi di personale, dato che sarebbe necessario un numero elevato di operatori per svolgere i compiti (spesso noiosi) di cui si occupa normalmente il sistema di controllo. Il numero di variabili solitamente sottoposte al controllo automatico è molto superiore a quello che risulta dall'elenco appena stilato, e spesso un controllo a retroazione si occupa delle variabili a cui non è associata nessuna specifica. Alcune motivazioni che giustificano l'uso di questo tipo di controllo ad anello chiuso sono:

- ridurre la propagazione a valle dei disturbi; anche quando a una variabile di processo non è associata alcuna specifica, i cambiamenti a cui la variabile in questione è eventualmente soggetta possono determinare a loro volta delle alterazioni di variabili più importanti a valle. In questi casi, è prudente eliminare gli effetti dei disturbi nelle variabili a monte;
- ridurre localmente gli effetti delle incertezze; misurando e controllando una variabile di processo si può ridurre l'effetto delle incertezze associate al comportamento dell'apparato o ai disturbi. Possiamo citare per esempio i posizionatori di valvole che si usano per minimizzare l'effetto dell'attrito statico, o il controllo di flusso locale ad anello chiuso che si può utilizzare per contrastare l'effetto delle variazioni di pressione a monte o a valle di una valvola, dei cambiamenti delle proprietà del fluido, o delle imprecisioni nelle caratteristiche delle valvole.

Questa trattazione fornisce una introduzione all'automazione e al controllo di grandi impianti. Verranno descritte innanzitutto la struttura d'insieme dei sistemi di controllo per grandi impianti e ciascuna delle specifiche componenti, passando poi a discutere la progettazione di esperimenti volti a raccogliere dati per la modellizzazione, il controllo e il monitoraggio

dei processi, il filtraggio e la pre-elaborazione dei dati ricavati. Gli argomenti successivi sono la derivazione di modelli dinamici e la stima dei parametri dei modelli a partire dai dati sperimentali, e il loro utilizzo nella progettazione di sistemi di controllo a retroazione e controllo predittivo.

6.5.2 La struttura dei sistemi di controllo nell'industria di processo

Struttura d'insieme

I sistemi di controllo nell'industria di processo hanno solitamente la struttura illustrata nella **fig. 1**. Al livello più basso troviamo lo strato di *controllo diretto*, che controlla in genere le variabili di processo fondamentali, quali temperatura, pressione, flussi e concentrazioni, mediante opportuni sensori (in particolare misuratori di concentrazione, di conduttività, di pH, gascromatografi, sonde infrarosse). In alcuni casi la stessa variabile controllata si può calcolare sulla base di diverse misure; per esempio il flusso di un componente si può determinare da misure sia della concentrazione che del flusso globale. La maggior parte dei singoli controllori all'interno dello strato di controllo diretto è ad anello singolo, realizzata in una struttura a strati e con alcuni controllori multivariati. Sono disponibili molte procedure euristiche per scegliere in che ordine progettare e realizzare i singoli controllori. Tipicamente gli anelli di retroazione, il cui scopo consiste nello stabilizzare le componenti instabili del processo, vengono completati per primi; gli anelli più veloci prima di quelli più lenti, e quelli non interagenti prima di quelli interagenti; gli anelli che gestiscono le scorte vengono completati prima di quelli preposti al controllo della qualità del prodotto, ecc. (Buckley, 1964; Luyben e Luyben, 1997). La maggior parte dei controllori dello strato di controllo diretto manipola direttamente una variabile di processo (per esempio l'apertura di una valvola), ma in qualche caso la variabile manipolata può essere il valore di riferimento (setpoint) di un controllo a un livello inferiore. La maggior parte delle funzioni di controllo necessarie per la stabilità e l'integrità del processo viene svolta nello strato di controllo diretto, per esempio la stabilizzazione del processo e il mantenimento di condizioni operative accettabili per l'apparato.

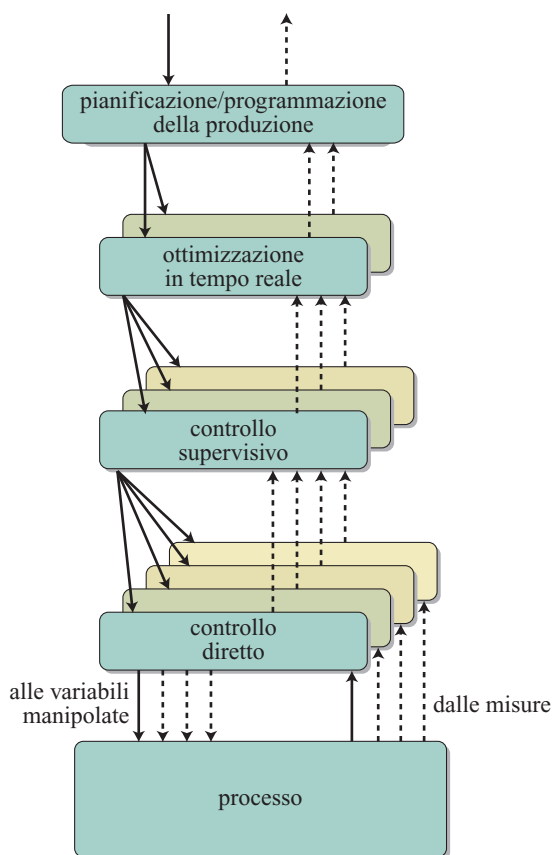
fig. 1. Struttura tipica del sistema di controllo per un impianto di grandi dimensioni nell'industria di processo.

Lo strato di *controllo supervisivo* coordina il controllo di una componente o di alcune componenti del processo strettamente connesse. Esso coordina l'azione di diversi anelli di controllo, e cerca di mantenere le condizioni del processo vicine a quelle ottimali, garantendo nel contempo che non vengano violati i vincoli operativi. Le variabili controllate dai controllori di supervisione possono essere delle misure dirette sul processo, delle variabili calcolate o stimate da tali misure, o le uscite di un controllore diretto. Le variabili manipolate sono spesso valori di riferimento per controllori diretti, ma le variabili di processo possono anche essere manipolate direttamente. Mentre i controllori diretti sono spesso progettati e realizzati senza mai formulare uno specifico modello di processo, i controllori di supervisione includono di solito un modello di processo formulato esplicitamente. Il modello è dinamico, spesso lineare e derivato da esperimenti effettuati sull'impianto. I controllori di supervisione utilizzano in genere qualche variante del controllo predittivo (v. par. 6.5.7).

Le condizioni ottimali che i controllori di supervisione cercano di mantenere possono essere determinate da uno strato di controllo di ottimizzazione in tempo reale (RTO, Real Time Optimization). Lo strato RTO identifica tali condizioni ottimali risolvendo un problema di ottimizzazione che coinvolge modelli dei costi di produzione, dei valori dei prodotti (eventualmente dipendenti dalla qualità) e del processo stesso. Il modello del processo è spesso statico e non lineare, e viene derivato da relazioni fondamentali di carattere fisico e chimico.

Lo strato di controllo di più alto livello tra quelli illustrati nella fig. 1 è lo strato di *pianificazione e programmazione della produzione*, che determina quali prodotti devono essere generati e quando. Questo strato necessita di informazioni dal dipartimento vendite sulle quantità da produrre per i diversi prodotti, le scadenze per le consegne ed eventualmente i prezzi. Le informazioni circa la disponibilità e i costi delle materie prime vengono fornite dal dipartimento acquisti. Le informazioni che provengono dall'impianto indicano quali prodotti possono essere fabbricati nelle diverse condizioni operative, e i tassi di produzione ottenibili.

Oltre agli strati illustrati nella fig. 1, può esserci anche un sistema di sicurezza separato in grado di arrestare il processo in modo controllato e sicuro se si presentano condizioni potenzialmente pericolose.

Vi sono anche livelli decisionali superiori che non sono stati mostrati, come le vendite e gli acquisti, la costruzione di nuovi impianti, ecc. Questi livelli superiori non influenzano la progettazione dei sistemi di controllo, e non se ne discuterà ulteriormente in questa sede.

Le scale di tempo di esecuzione per i vari strati sono diverse. I controllori diretti hanno tipicamente degli intervalli di campionamento dell'ordine di un secondo (o anche più veloci, per alcuni apparati), i controllori supervisivi di solito operano sulla scala temporale dei minuti, lo strato RTO su quella delle ore, e lo strato di pianificazione/programmazione su quella dei giorni (o settimane). Queste differenze nelle scale dei tempi semplificano la costruzione dei modelli per gli strati superiori. Per esempio, se una variabile controllata dallo strato di controllo diretto risponde molto più velocemente rispetto alla frequenza di campionamento dello strato di controllo supervisivo, ai fini di quest'ultimo, per questa variabile, sarà sufficiente un modello statico (tale modello sarà semplicemente: valore della variabile=valore di riferimento).

Non ha senso dire che uno strato è più importante di un altro, dato che dipendono l'uno dall'altro. L'obbiettivo per gli strati inferiori non è ben definito in mancanza di informazione dagli strati superiori (per esempio il controllo diretto deve conoscere i punti di controllo determinati dallo strato di controllo supervisivo), mentre per gli strati superiori è necessario che gli strati inferiori attuino le azioni di controllo. In alcuni impianti i compiti di alcuni degli strati illustrati nella fig. 1 sono svolti da operatori umani, ma lo strato di controllo diretto è presente (e altamente automatizzato) praticamente in tutti gli impianti industriali.

L'importanza di una struttura a più strati

È chiaro che questa struttura impone delle limitazioni alle prestazioni ottenibili nel controllo, rispetto a un ipotetico controllo ottimale centralizzato, in grado di coordinare perfettamente tutte le variabili manipolate disponibili per il raggiungimento degli obiettivi del controllo. Nel passato, la mancanza di potenza di calcolo adeguata avrebbe reso un tale controllo centralizzato praticamente impossibile da realizzare, ma la crescita continua della potenza di calcolo disponibile potrebbe renderlo fattibile in un futuro non troppo lontano. Ci si potrebbe chiedere se sia questa la direzione di sviluppo dei sistemi di controllo, in cui cioè un impianto industriale viene controllato da un controllore centrale unico. Non è così; nei due decenni scorsi, i sistemi di controllo si sono indirizzati invece sempre più verso una struttura a strati, via via che la maggiore disponibilità di potenza di calcolo ha reso gli strati di controllo supervisivo e RTO sempre più diffusi. Si riportano alcune motivazioni per l'utilizzo di tali strutture multistrato.

Convenienza economica. La progettazione di un unico sistema di controllo centralizzato richiederebbe un modello dinamico molto accurato di quasi tutti gli aspetti dell'evoluzione del processo. Il modello richiesto sarebbe anche molto complesso, difficile e costoso da sviluppare e manutenere. D'altra parte, i livelli superiori di un sistema di controllo a strati sfruttano le semplificazioni rese possibili dalla presenza degli strati inferiori. Il livello di controllo diretto necessita di meno informazioni dal modello per il suo funzionamento, poiché ricava la maggior parte delle informazioni sul processo dalle misure effettuate sul processo stesso.

Aggiornamento della progettazione e della messa a punto. Il comportamento di un impianto industriale cambia nel tempo a causa del logoramento degli apparati, dei cambiamenti delle materie prime, di mutate condizioni operative volte a modificare le caratteristiche del prodotto o la scelta del prodotto da fabbricare, e di modifiche dell'impianto. A causa della complessità di un singolo controllore centralizzato, sarebbe difficile e richiederebbe molto tempo aggiornare il controllore per tener conto di tutti questi cambiamenti. Con un sistema di controllo strutturato è più semplice rendersi conto di quali modifiche sono necessarie, e le modifiche stesse sono in genere più semplici da effettuare.

Avvio e arresto del sistema di controllo. La prassi operativa comune durante l'avvio è che molti dei controlli siano posti in modalità manuale. Alcune parti dello strato di controllo diretto possono essere in modalità automatica, ma raramente saranno operativi gli strati di controllo superiori. Gli anelli di controllo dello strato di controllo diretto, inizialmente in modalità manuale, vengono posti in modalità automatica quando gli apparati da loro controllati si avvicinano alle condizioni operative normali. Quando lo strato di controllo diretto diventa operativo per una fase del processo, si può mettere in funzione il sistema di controllo supervisivo, e così via. L'arresto del sistema viene effettuato percorrendo la sequenza inversa. Sulla base dell'esperienza, ci può essere margine per miglioramenti significativi nelle procedure di avvio e di arresto di un impianto, visto che un avvio e un arresto più rapidi diminuiscono i tempi di fermo dell'impianto. D'altra parte, un modello in grado di descrivere tutte le condizioni operative, incluso l'avvio e l'arresto, è necessariamente molto più complesso di uno che copra solo l'ambito limitato di condizioni operative che si incontrano nel funzionamento normale. La costruzione di un tale modello sarebbe difficile e costosa. Anche l'avvio e l'arresto di un impianto con un solo sistema centralizzato di controllo sarebbero più complessi rispetto al caso di un sistema di controllo articolato, poiché ne sarebbe più difficile l'avvio o l'arresto graduale.

Accettazione e comprensione da parte dell'operatore. I sistemi di controllo che non vengono accettati dall'operatore saranno probabilmente tenuti disattivati. Un unico sistema di controllo centralizzato sarà spesso complesso e difficile da capire. La comprensione del sistema da parte dell'operatore ne rende ovviamente più semplice l'accettazione da parte sua, e un sistema di controllo strutturato, essendo di più facile comprensione, gode spesso di un vantaggio da questo punto di vista. Operatori con una insufficiente comprensione del sistema di controllo possono determinare degli arresti dell'impianto, la cui responsabilità viene poi di solito attribuita al sistema di controllo (o a chi lo ha progettato o installato). Poiché gli operatori sono parte integrante del funzionamento dell'impianto, durante la progettazione dei sistemi di controllo si dovrebbe tener conto dell'esigenza che gli operatori comprendano il sistema di controllo abbastanza bene da far funzionare l'impianto in modo sicuro ed economicamente efficiente.

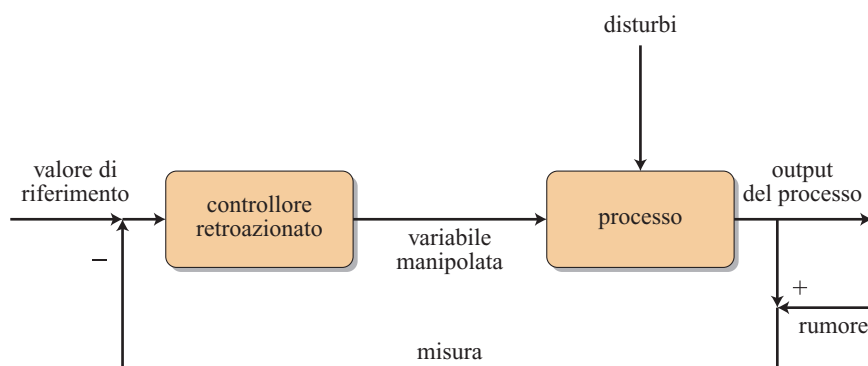
Malfunzionamenti dell'hardware e del software dei computer. Nei sistemi di controllo strutturati, se si presenta un malfunzionamento dell'hardware o del software ai livelli superiori, agli operatori resta l'aiuto del sistema di controllo diretto per mantenere in funzione il processo. Un backup hardware per il sistema di controllo diretto è molto più economico rispetto a uno per i livelli superiori del sistema di controllo, poiché il sistema di controllo diretto si può scomporre in funzioni di controllo semplici (principalmente anelli singoli). Un controllore unico centralizzato richiederebbe, invece, un computer potente, e sarebbe quindi più costoso fornire un sistema di backup. Questo problema comunque, con la diminuzione continua dei costi dei computer, potrebbe diventare meno critico nel tempo.

Robustezza. La complessità di un sistema unico centralizzato di controllo renderebbe difficile analizzare la robustezza del sistema rispetto alle incertezze associate al modello e alle

imprecisioni numeriche. L'analisi della robustezza non è sempre banale, anche per sistemi di controllo strutturati. Il test definitivo di robustezza consiste nel funzionamento stesso dell'impianto. Un sistema di controllo strutturato si può applicare in modo graduale: per primo il sistema di controllo diretto e in seguito una sezione per volta del sistema di controllo supervisivo, e così via. Di conseguenza, se sorge un problema, risulta più facile analizzarne la causa in un sistema di controllo strutturato, rispetto a un sistema unico centralizzato.

Eliminazione locale delle incertezze. Si è già accennato che un effetto delle funzioni svolte dagli strati di controllo inferiori consiste nell'eliminare, dal punto di vista degli strati superiori, l'influenza dovuta alle incertezze associate al modello. L'esistenza degli strati inferiori consente quindi l'uso di modelli più semplici, ma al tempo stesso più precisi, per gli strati superiori. Un sistema unico centrale di controllo non gode di questo vantaggio.

Sistemi di controllo preesistenti. Se si dispone già di sistemi di controllo articolati che funzionano ragionevolmente bene, destinare gli sforzi a migliorare il sistema di controllo esistente è economicamente più vantaggioso, e più sicuro, che non prendere la decisione rischiosa di progettarne uno completamente nuovo. Esiste inoltre una vasta esperienza sulla progettazione di sistemi di controllo strutturati per una varietà di interconnessioni possibili tra apparati di processo, come reattori e colonne di distillazione collegati a cicli di riciclo. La progettazione di un sistema di controllo strutturato per un impianto industriale nuovo consente all'ingegnere dei controlli di avvalersi dell'esperienza accumulata nella progettazione di diverse componenti dell'impianto, invece di iniziare da zero la progettazione di un sistema di controllo centralizzato. Inoltre, la progettazione di qualsiasi sistema di controllo richiede almeno alcune procedure di identificazione del modello e di validazione sull'impianto reale. Durante questa fase, un minimo di controllo è necessario per assicurare un funzionamento stabile e sicuro. Lo strato di controllo diretto di un sistema articolato richiede meno informazione, e può quindi funzionare durante la fase di identificazione e validazione del modello.

Da quanto detto dovrebbe risultare chiaro che i sistemi di controllo continueranno a possedere, nel futuro prevedibile, un certo numero di strati distinti. Affinché un sistema di controllo strutturato venga sostituito da un sistema unico centralizzato devono essere soddisfatte le seguenti due condizioni: il sistema di controllo attuale fornisce prestazioni inaccettabili; il processo nella sua globalità deve essere compreso sufficientemente bene da essere in grado di sviluppare un modello di processo che descriva tutti i comportamenti rilevanti del processo stesso.

Dato che è raro che un sistema di controllo strutturato sia incapace di controllare un processo per il quale si disponga di una conoscenza dettagliata (a patto di aver investito sforzi e competenze sufficienti nella progettazione del sistema di controllo), ne dovremmo dedurre che la maggior parte dei sistemi di controllo continuerà a essere di tipo strutturato tradizionale.

Strutture comuni per il controllo ad anello per lo strato di controllo diretto

Nel seguito sono descritte le strutture di controllo ad anello comuni per lo strato di controllo diretto.

Anelli semplici di retroazione (feedback)

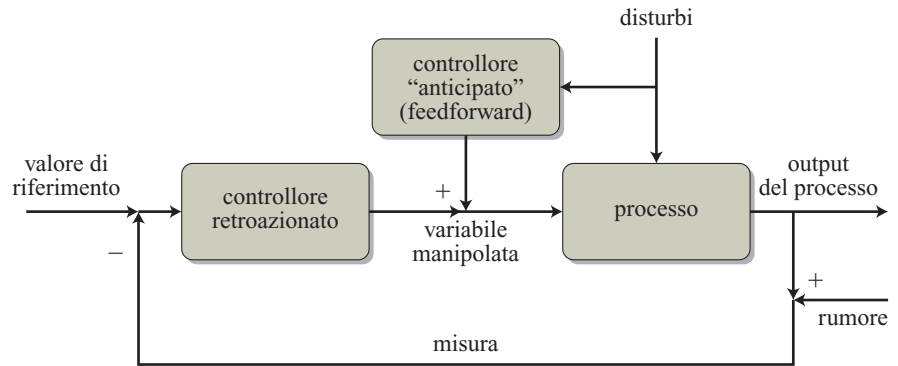
L'anello semplice di retroazione è di gran lunga la struttura più utilizzata per il livello di controllo diretto (**fig. 2**). Il controllore agisce sulla differenza tra il valore voluto (che viene chiamato setpoint o valore di riferimento) e il valore misurato per l'output del processo. Il controllore manipola un input del processo in modo da avvicinare l'output misurato al valore di riferimento. Si noti che il valore misurato può non coincidere con il vero output del processo, a causa del rumore che può influenzare la misura, o di un malfunzionamento del sensore. La variabile manipolata è di norma uno degli input del processo che contribuiscono a determinarne l'output; gli altri input del processo che non sono manipolati dal controllore sono disturbi. La necessità di retropropagare la misura dell'output del processo deriva dalle incertezze associate sia all'entità dei disturbi che alla risposta del processo. In altre parole, se si conoscessero i valori di tutti i disturbi e la risposta del processo sia ai disturbi che al valore manipolato, la misura sarebbe superflua, visto che si conoscerebbe il valore esatto dell'output del processo per ogni valore specifico della variabile manipolata. In pratica però una tale conoscenza esatta del processo è irrealistica, e quindi è necessario retropropagare la misura dell'output, se si vuole ottenere un controllo preciso dell'output del processo. Per la progettazione degli anelli di controllo a retroazione, v. par. 6.5.6.

Controllo ad anticipazione (feedforward)

Il controllo ad anticipazione viene usato per contrastare l'effetto dei disturbi senza dover prima aspettare che questi influenzino l'output del processo (**fig. 3**). L'ingresso (u) al processo risulta quindi dato dal controllo ad anticipazione a partire dai disturbi misurati, sommato al semplice controllo a retroazione:

$$[1] \qquad u = u_{ff} + u_{fb}$$

fig. 2. Controllo a retroazione semplice.

fig. 3. Controllo ad anticipazione stimato sulla base di disturbi misurati, combinato con un controllo a retroazione.

dove u_{ff} e u_{fb} sono rispettivamente l'output del controllore a feedforward e di quello a feedback. Nel caso ideale il segnale di feedforward cancella esattamente l'effetto dei disturbi sulla variabile controllata. Si consideri per esempio un processo non lineare statico a un solo input e un solo output, in cui

[2] $$y = P(u_{ff}) + P_d(d)$$

dove y è l'output del processo (la variabile controllata), d è un disturbo e P, P_d sono delle relazioni algebriche, rispettivamente per il modello del processo e quello del disturbo. Il valore ideale dell'output del controllore a feedforward è:

[3] $$y = P(u_{ff}) + P_d(d) = 0 \Leftrightarrow u_{ff} = -P^{-1}\left[P_d(d)\right]$$

assumendo che il modello del processo P sia invertibile in tutto l'intervallo dell'input e dell'output del processo. Si noti che il controllo ideale ad anticipazione garantisce che il disturbo non abbia alcun effetto sull'output y, cioè che l'output ideale sia nullo, anche in presenza di un disturbo non nullo. Questo approccio si può generalizzare per tener conto della dinamica e della presenza di più variabili, nel qual caso si utilizzano delle *plant inverses* più complesse (Henson e Seborg, 1997; Hovd *et al.*, 2003). Affinché il controllo ad anticipazione dia buoni risultati, sia il modello P del processo che quello P_d del disturbo devono essere accurati (Balchen e Mummé, 1988). Poiché non ci si può aspettare che il controllo a feedforward sia perfetto, se si desidera un controllo accurato è necessario integrarlo con un controllore a retroazione (v. ancora fig. 3).

Il controllore a feedforward è progettato sempre in modo da essere stabile, cioè produce un output limitato per qualsiasi input limitato. Se i modelli dell'impianto e dei disturbi sono accurati, e i disturbi misurati hanno un effetto importante sulle variabili controllate, il controllo ad anticipazione può migliorare in modo significativo le prestazioni ad anello chiuso. D'altra parte, non si può utilizzare un controllo ad anticipazione per stabilizzare un processo instabile.

Controllo a rapporto fisso

Il controllo a rapporto fisso si può utilizzare in tutti i casi in cui la variabile controllata dipende fortemente dal rapporto tra due input. Semplici esempi di problemi in cui l'uso di questo tipo di struttura di controllo è appropriato sono: il mescolamento di acqua calda e acqua fredda per ottenere acqua tiepida a una temperatura determinata; il mescolamento di una soluzione chimica concentrata con un diluente per ottenere una soluzione diluita.

Il controllo a rapporto fisso si può considerare come un caso particolare di controllo anticipativo. Risulta particolarmente appropriato quando uno dei due input non è controllabile, ma varia rapidamente. Misurare l'input che non può essere controllato, e applicare un altro input in un rapporto specifico con quello non controllato, equivale sostanzialmente a un controllo anticipativo.

Controllo in cascata

Il controllo in cascata si usa quando si può avere un'indicazione di quello che succede da una misura intermedia, mentre la misura primaria più importante si trova più a valle (**fig. 4**): lo scopo del controllore interno a retroazione è di far sì che la misura intermedia segua il valore di riferimento intermedio, eliminando nel contempo l'effetto dei disturbi afferenti all'anello

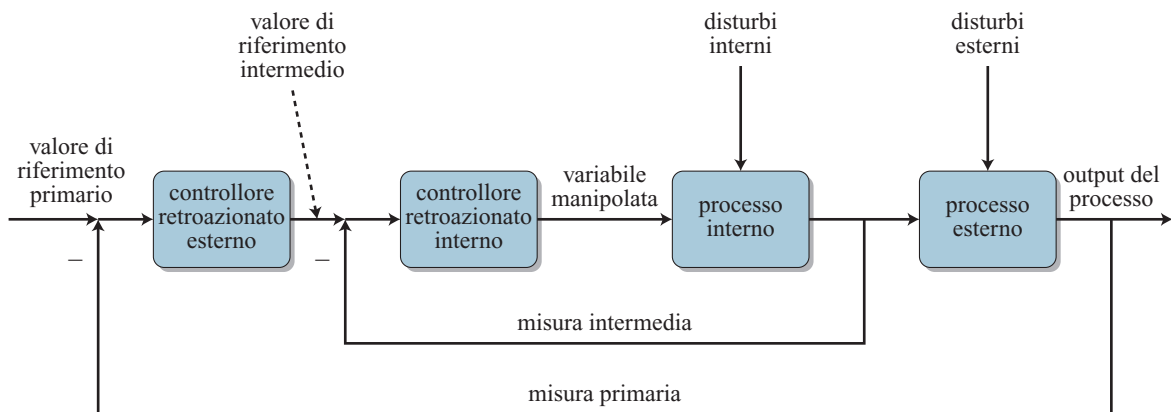



fig. 4. Controllo in cascata.

di controllo interno. L'obiettivo del controllore a retroazione esterno consiste nel far sì che la misura primaria segua il valore di riferimento primario, considerando il valore di riferimento del controllore interno come sua variabile manipolata, ed eliminando nel contempo l'effetto dei disturbi afferenti all'anello di controllo esterno.

In generale si possono avere più di due anelli in cascata. Per esempio il posizionatore di una valvola può trarre il suo valore di riferimento da un controllore di flusso, che a sua volta prende il suo valore di riferimento da un controllore di livello (in questo caso si hanno tre anelli in cascata). Affinché il controllo in cascata abbia senso, gli anelli interni devono essere significativamente più veloci di quelli esterni, poiché le misure intermedie sono di poco interesse. Se gli anelli interni non assicurano una soppressione più veloce dei disturbi, almeno parziale, non servono a molto. Se gli anelli interni sono veloci, anche la regolazione degli anelli esterni è più semplice, poiché questi possono essere progettati sotto l'ipotesi che gli anelli interni siano in grado di seguire i loro valori di riferimento.

Auctioneering control

Si tratta di una struttura di controllo in cui si seleziona per il controllo attivo la peggior misura di una serie; si usa cioè nel sistema di controllo la misura che 'fa l'offerta più alta'. Questo tipo di controllo è particolarmente frequente in alcuni reattori chimici con reazioni esotermiche in cui il fluido di processo scorre attraverso tubazioni riempite di un catalizzatore solido. Se la temperatura cresce troppo, il catalizzatore verrà danneggiato o distrutto. I tubi sono perciò raffreddati esternamente. Se d'altra parte la temperatura è troppo bassa, la reazione sarà troppo lenta. Il controllo in temperatura è dunque molto importante. La temperatura però varierà lungo i tubi del reattore, e il punto di temperatura massima cambierà a seconda delle condizioni operative. Si utilizzano quindi diverse misure di temperatura, e come variabile controllata si sceglie il valore massimo di temperatura.

Si potrebbe pensare di far meglio utilizzando tutte le misure di temperatura come input a dispositivo per la stima (stimatore) della temperatura massima. Tale dispositivo può stimare la temperatura massima quando il massimo non si presenta in corrispondenza di una misura diretta di temperatura e, se progettato in modo opportuno, può essere reso più robusto rispetto a misure difettose. I reattori di questo tipo sono però normalmente molto non lineari, e lo stimatore necessiterebbe perciò di un modello non lineare, basato presumibilmente su leggi fisiche e chimiche. Il lavoro di modellizzazione necessario per realizzare questa forma alternativa di controllo potrebbe richiedere molto tempo e potrebbe anche essere difficile appurare se lo stimatore si comporti bene in tutte le condizioni operative. Per questi motivi, il metodo *auctioneering* è in pratica il più utilizzato.

Controllo selettivo (split-range)

In questo tipo di controllo si utilizzano diverse variabili manipolate per regolare una variabile controllata, in modo tale che quando una variabile manipolata satura, subentra quella seguente. Per ottenere un controllo senza discontinuità, si ha spesso una sovrapposizione tra gli intervalli operativi pertinenti alle diverse variabili manipolate. Per esempio, la variabile manipolata 1 può assumere il valore 0% per un output del controllore pari a 0%, e 100% per un output 60%. Analogamente, la variabile manipolata 2 può assumere il valore 0% se l'output del controllore è inferiore a 40%, e il valore 100% in corrispondenza all'output 100%.

Si sottolinea che ci può essere molta libertà nel modo di progettare un sistema di controllo selettivo. Per semplificare la progettazione, una pratica comune in ambito industriale consiste nel far uso di tale libertà per rendere quanto più lineare possibile la risposta della variabile controllata a variazioni dell'output del controllore. Per le modalità di progettazione di un sistema di controllo selettivo, v. par. 6.5.6.

Combinazione di strutture di controllo di base

Molte strutture di controllo fondamentali si possono combinare tra loro. Tutte le strutture di controllo sono varianti del controllo a feedforward o di quello a feedback, e il controllo ad anticipazione è di norma in combinazione con qualche forma di controllo in retroazione. Le strutture di controllo ad anticipazione, e quelle a retroazione di base, si possono anche combinare con controllori a più variabili; per esempio, i controlli predittivi discussi nel par. 6.5.7 sono realizzati di solito sopra anelli di controllo inferiori, in una organizzazione di controllo a cascata.

6.5.3 Progetto sperimentale, calibrazione dei sensori e filtraggio dei dati

La maggior parte dei sistemi di controllo è basata su modelli che vanno dal molto semplice al complesso, perciò le prestazioni del sistema di controllo ad anello chiuso dipendono dalla accuratezza del modello. I modelli sono costruiti a partire dai dati sperimentali, cosicché l'accuratezza del modello dipende dalla qualità e dalla quantità dei dati. La qualità dei dati dipende dai dettagli del progetto sperimentale e da ogni pretrattamento dei dati stessi, come la calibrazione dei sensori e il filtraggio dei dati.

Progetto sperimentale

Uno studio sperimentale dovrebbe essere progettato in modo da coprire in modo adeguato l'intero ambito operativo, il che consente di ricavare predizioni più accurate utilizzando l'analisi statistica dei dati e la modellistica. Questo rende più fiduciosi quando si passa dai risultati di laboratorio alla scala di produzione in fabbrica. I dati non dovrebbero essere raccolti solo nelle condizioni migliori o in condizioni operative assunte *a priori* come ottimali, poiché l'obiettivo di un modello costruito a partire dai dati consiste nel fornire predizioni accurate anche in condizioni operative anomale. Ci sono molti libri e pubblicazioni scientifiche che descrivono in dettaglio il progetto sperimentale statistico (Box *et al*., 1978; Gunter, 1993). Queste procedure sono molto utili se impiegate per costruire dei modelli accurati con il minimo numero di esperimenti. Una procedura generale per progettare ed effettuare uno studio sperimentale si può organizzare in otto stadi principali.

Formulare in maniera chiara gli obiettivi dello studio sperimentale. Utilizzare qualsiasi informazione affidabile tratta da libri, articoli ed esperimenti precedenti. Esplicitare tutte le supposizioni e le ipotesi da verificare nello studio sperimentale (per esempio, se esista una relazione lineare tra due variabili).

Stilare un progetto preliminare dell'esperimento. Scegliere i materiali, le procedure e le apparecchiature (per esempio i solventi, i miscelatori e gli attuatori). Scegliere le grandezze da tenere fisse nello studio sperimentale (per esempio il volume

di un campione) e quelle variabili, e determinare per queste gli intervalli di variabilità. Scegliere le misure da effettuare e il metodo di misura, tenendo conto della precisione dei vari metodi, e prevedere la possibilità di utilizzare più sensori per ciascuna delle variabili misurate (per esempio, misurare una temperatura con termometro e con termocoppia), specialmente se i sensori aggiuntivi sono poco costosi. Assicurarsi che l'intera regione di interesse sia coperta, e ripetere alcuni esperimenti in modo da quantificare il rumore di misura. Elencare i possibili risultati alternativi. Considerare i costi e il tempo dell'esperimento, a fronte del rischio di conclusioni sbagliate; se gli esperimenti sono poco costosi, ripeterli servirà a ridurre il bias e a incrementare l'accuratezza delle conclusioni tratte e dei modelli derivati dai dati sperimentali.

Riesaminare il progetto con tutti i colleghi. Incoraggiare i colleghi a prevedere ed elencare tutte le variabili sperimentali che potrebbero influenzare i risultati (per esempio variazioni della temperatura ambiente, esposizione dei campioni all'aria). Discutere le tecniche sperimentali, abbastanza in dettaglio da identificare qualsiasi procedura che possa indurre un bias (per esempio il fatto che una temperatura venga letta su un termometro un giorno da una persona e un altro giorno da un'altra persona). Capire bene quali decisioni dipendono da ciascun risultato dell'esperimento.

Stilare il progetto finale dell'esperimento. Descrivere in termini chiari il progetto sperimentale e assicurarsi che sia possibile seguire ciò che il progetto prevede senza confusione. Includere i metodi di analisi dei dati nel progetto sperimentale, accertandosi che siano soddisfatte le condizioni per la loro validità.

Effettuare l'esperimento secondo il progetto finale. Registrare tutti i dati e tutte le modifiche al progetto, assicurandosi di etichettare i dati secondo la data, il numero di serie e altri dati ausiliari (per esempio la temperatura dell'aria). Durante l'esperimento, mantenere una comunicazione costante tra tutti i colleghi, in modo che se si presentano dei problemi determinati da condizioni sperimentali impreviste, sia possibile risolverli utilizzando la conoscenza collettiva. Se si verificano condizioni sperimentali impreviste, o si ottengono risultati imprevisti, modificare di conseguenza il progetto dell'esperimento.

Analizzare i dati. Riesaminare i dati attentamente per registrare errori, omissioni ecc. Utilizzare le rappresentazioni grafiche e riportare su grafici semplici i dati e i loro valori medi. Applicare i metodi di analisi dei dati e, se necessario, utilizzare metodi ulteriori di analisi, modificando il progetto dell'esperimento.

Interpretare i risultati. Prendere in considerazione tutti i dati osservati. Limitare le conclusioni iniziali alle sole deduzioni tratte dalle prove sperimentali. Illustrare l'analisi sia in termini grafici che numerici (per esempio riportando su un grafico le relazioni tra le variabili e quantificando la precisione dei risultati numerici). Trarre conclusioni sia riguardo al significato tecnico dei risultati che alla loro significatività statistica. Indicare le conseguenze dei risultati per le applicazioni e per ulteriori sviluppi. Elencare tutte le eventuali limitazioni dei dati scoperte durante l'analisi. Confrontare i risultati ottenuti con quelli riportati in letteratura.

Scrivere un rapporto. Descrivere in modo chiaro il lavoro, illustrando il background, la pertinenza del problema studiato e la rilevanza dei risultati. Presentare i dati e i risultati con grafici e tabelle in modo chiaro, e descrivere il loro possibile utilizzo futuro. Confrontare i risultati con gli scopi dichiarati dell'esperimento, e le conclusioni con un sommario obiettivo delle prove raccolte. Se i risultati suggeriscono l'opportunità o la necessità di ulteriori esperimenti, accennare a come questi potrebbero essere effettuati.

La procedura descritta per il progetto sperimentale è opportuna indipendentemente dal fatto che i dati siano utilizzati per la costruzione di modelli empirici (basati cioè sul fit dei dati) o di modelli costruiti dai principi fondamentali (basati cioè sulle equazioni che descrivono la conservazione della materia, dell'energia e/o dell'impulso). Per una trattazione approfondita della progettazione sperimentale, si rimanda alla bibliografia (Crow *et al.*, 1960; Box *et al.*, 1978; Juran, 1988).

Calibrazione dei sensori

La qualità dei dati sperimentali dipende fortemente dalla quantità e dalla qualità delle misure. Di solito, molte delle variabili importanti non si possono misurare direttamente, e sono pertanto necessarie delle misure indirette. Per esempio, raramente è possibile misurare direttamente la concentrazione delle soluzioni, ma mediante la spettroscopia nell'infrarosso o nell'ultravioletto si possono misurare spettri correlabili a tale grandezza. Queste curve di calibrazione (chiamate anche sensori soft o modelli deduttivi) sono costruite a partire da dati raccolti dai sensori per campioni noti, e possono poi essere applicate a campioni nuovi per la misura indiretta delle variabili di interesse.

Per la maggior parte, le curve di calibrazione sono funzioni lineari dei segnali provenienti dai sensori; un modello lineare lega cioè una variabile da determinare y a n segnali dai sensori a_i:

$$[4] \qquad y=\sum_{i=1}^{n}\theta_i a_i + e = a\theta + e = \tilde{y} + e$$

in cui a è il vettore riga dei segnali dai sensori, θ il vettore colonna dei parametri di calibrazione ed e il rumore di misura che si ipotizza tipicamente a media nulla e indipendente. Per N campioni noti, le variabili possono essere organizzate in vettori e matrici

$$[5] \qquad Y=\begin{bmatrix} y^1 \\ \vdots \\ y^N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^1 \\ \vdots \\ a^N \end{bmatrix}\theta + \begin{bmatrix} e^1 \\ \vdots \\ e^N \end{bmatrix} = A\theta + E$$

in cui l'apice si riferisce al numero di campione. Se la varianza del rumore di misura è uguale per tutte le misure, i parametri di calibrazione devono minimizzare la somma degli scarti quadratici tra il modello di calibrazione $\tilde{y}=a\theta$, e la variabile predetta y

$$[6] \qquad \min_{\theta}\sum_{j=1}^{N}E_j^2 = \min_{\theta} E^{\mathrm{T}}E = \min_{\theta}(Y - A\theta)^{\mathrm{T}}(Y - A\theta)$$

in cui l'apice T indica la matrice trasposta. I parametri di calibrazione si possono calcolare analiticamente:

$$[7] \qquad \theta = [A^{\mathrm{T}}A]^{-1}A^{\mathrm{T}}Y = A^{\dagger}Y$$

in cui $A^{\dagger}$ è la pseudo-inversa di A. Se la matrice A è quadrata l'espressione precedente si può semplificare ottenendo

$$[8] \qquad \theta = (A^{\mathrm{T}}A)^{-1}A^{\mathrm{T}}Y = A^{-1}(A^{\mathrm{T}})^{-1}A^{\mathrm{T}}Y = A^{-1}Y$$

usando le espressioni

$$[9] \qquad (AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1},\ A^{-1}A = I, \text{ e } AI = A$$

Se la matrice di covarianza del rumore di misura è $\mathrm{cov}\{E\}=V$, la migliore stima dei parametri è (Box *et al.*, 1978):

$$[10] \quad \theta = (A^{T}V^{-1}A)^{-1}A^{T}V^{-1}Y$$

Si consideri come esempio una colonna di distillazione in cui la concentrazione di idrocarburi nel distillato è una variabile di interesse relativa alla qualità del prodotto, che si può misurare indirettamente utilizzando un sensore infrarosso inserito in una tubazione. Si osserva che il segnale proveniente dal sensore infrarosso varia con la temperatura; si posiziona quindi una termocoppia vicino al sensore, per poter tenere conto degli effetti della temperatura sulla calibrazione. Inserendo il sensore in dieci campioni con una concentrazione nota di idrocarburi, si osservano nello spettro infrarosso due picchi di assorbanza, a 2.000 cm^{-1} e 3.000 cm^{-1}. Si noti che le frequenze dei picchi sono inversamente proporzionali alle lunghezze d'onda λ, sono uguali cioè a c/λ, dove c è la velocità della luce. La variabile predetta y è dunque la concentrazione di idrocarburi, il vettore dei segnali dai sensori è

$$[11] \quad a^{T} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{assorbanza a 2.000 cm}^{-1} \\ \text{assorbanza a 3.000 cm}^{-1} \\ \text{temperatura} \\ 1 \end{bmatrix}$$

e il modello di calibrazione è formulato in termini dei segnali dai sensori come

$$[12] \quad \tilde{y} = \text{concentrazione di idrocaburi} = a\theta = \\ = \sum_{i=1}^{4} \theta_i a_i = \theta_1(\text{assorbanza a 2.000 cm}^{-1}) + \\ + \theta_2(\text{assorbanza a 3.000 cm}^{-1}) + \theta_3(\text{temperatura}) + \theta_4$$

Si noti che l'1 che compare nell'ultimo elemento dell'equazione [11] ha portato all'inserimento di un termine di bias costante θ_4 nel modello di calibrazione [12]. Le fluttuazioni stocastiche dei segnali dai sensori si possono stimare misurando molte volte lo stesso campione; se si indica la varianza dei segnali dai sensori come $\sigma_1, \ldots, \sigma_4$,

$$[13] \quad V = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_4^2 \end{bmatrix}$$

Se si raggruppano le concentrazioni note di idrocarburi dei dieci campioni

$$[14] \quad Y = \begin{bmatrix} y^1 \\ \vdots \\ y^{10} \end{bmatrix}$$

e i dieci insiemi di segnali dai sensori

$$[15] \quad A = \begin{bmatrix} a_1^1 & a_2^1 & a_3^1 & a_4^1 \\ a_1^2 & a_2^2 & a_3^2 & a_4^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_1^{10} & a_2^{10} & a_3^{10} & a_4^{10} \end{bmatrix}$$

in cui l'apice si riferisce al numero di campione, i parametri ottimali di calibrazione sono allora dati dall'espressione [10].

Il metodo descritto, noto come dei *minimi quadrati pesati*, anche se può fornire buoni modelli di calibrazione finché il numero di parametri di calibrazione è piccolo, non dà invece buoni risultati quando il numero di parametri di calibrazione diventa alto, a causa di correlazioni forti tra i segnali dai sensori. Sono disponibili molti algoritmi numerici per ricostruire le correlazioni quando queste esistono, noti come *regressioni sulle componenti principali* e *minimi quadrati parziali*. Per questi algoritmi, noti come *chemiometrici* (che sta per misurazioni chimiche), sono disponibili molti testi e prodotti software (Martens e Naes, 1989; Jackson, 1991).

In alcuni casi la relazione tra i segnali e le variabili predette è non lineare, nel qual caso il problema di minimizzazione

$$\min_{\theta} \sum_{j=1}^{n} E_j^2 = \min_{\theta} E^{T}E = \min_{\theta} \left[Y - \tilde{Y}(\theta)\right]^{T} V^{-1} \left[Y - \tilde{Y}(\theta)\right]$$

viene risolto numericamente (v. par. 6.5.5 per approfondimenti sull'ottimizzazione non lineare).

Filtraggio

I segnali provenienti dai sensori contengono quasi sempre fluttuazioni su brevi scale di tempo. Ciò significa che la quantità misurata esibirà fluttuazioni molto più rapide delle reali variazioni del processo. Nel seguito viene descritto il modo per rendere più regolari i segnali che provengono dai sensori, al fine di rappresentare più fedelmente le variabili effettivamente misurate. I filtri eliminano le irregolarità dovute alle fluttuazioni nei segnali rumorosi e possono essere realizzati attraverso dei processi, in modo digitale mediante computer, o servendosi di dispositivi analogici. Spesso questa fase di filtraggio viene effettuata prima che i dati vengano utilizzati per la costruzione dei modelli e per il controllo di processo.

A titolo di esempio di filtraggio effettuato per mezzo di un processo, può essere considerato il caso di un serbatoio di compensazione posizionato tra un flusso di processo irregolare e l'unità alimentata da questo flusso, e che regolarizzerà le fluttuazioni nell'afflusso (**fig. 5**). Un filtro analogico può essere un circuito elettrico *RC* contenente una capacità *C* e una resistenza *R* opposta al flusso della corrente, proprio come un serbatoio (la capacità) con una valvola di scarico (la resistenza). Una realizzazione digitale utilizzata comunemente è il filtro esponenziale, descritto dalla equazione differenziale ordinaria:

$$[16] \quad \tau_F \frac{dy(t)}{dt} + y(t) = x(t)$$

in cui $x(t)$ è il segnale misurato grezzo, $y(t)$ è l'output filtrato, t è il tempo e τ_F è la costante di tempo del filtro, che ha le dimensioni di un tempo. I computer elaborano segnali digitali, utilizzando tipicamente per la [16] l'approssimazione alle differenze finite:

$$[17] \quad \frac{dy}{dt} \approx \frac{y(t_n) - y(t_{n-1})}{\Delta t} = \frac{y_n - y_{n-1}}{\Delta t}$$

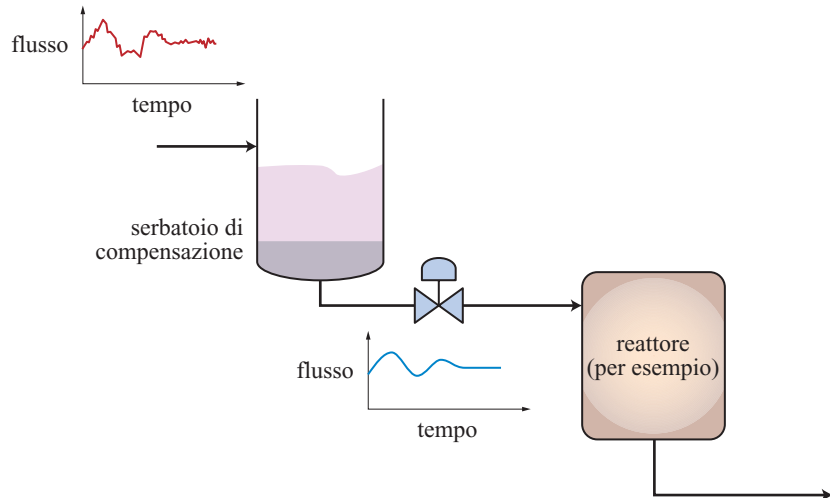
in cui Δt è l'intervallo di tempo che separa i punti sperimentali campionati agli istanti $t_0, t_1, \ldots, t_n$. Sostituendo la [17] nella [16] e riordinando i termini si ha:

$$[18] \quad y_n = \alpha x_n + (1-\alpha) y_{n-1}$$

dove $\alpha = 1/[1+(\tau_F/\Delta t)]$ e l'output filtrato è inizializzato con $y_0 = y(0) = x(0)$.

Questo filtro esponenziale viene anche definito *filtro di primo ordine*. L'ordine di un filtro è l'ordine massimo di derivata necessario a descrivere il filtro, una volta formulato in termini di equazioni differenziali ordinarie.

La costante α incorpora la costante di tempo τ_F dell'ipotetico processo di primo ordine utilizzato come filtro, e può

fig. 5. Filtraggio delle fluttuazioni di concentrazione e di flusso mediante un serbatoio di compensazione.

variare tra 0 e 1, essendo $\alpha=1$ equivalente a nessun filtraggio, e i valori positivi decrescenti corrispondenti a filtraggio sempre maggiore. Per $\alpha=0$, il valore istantaneo della misura non compare affatto nell'output, poiché la costante di tempo del filtro diventa infinita, il che corrisponde a un filtraggio di entità infinita. In pratica si sceglie la costante del filtro in modo che non alteri la forma complessiva dei dati misurati, ma riduca il rumore quanto più possibile.

Mettendo in serie due filtri esponenziali si ottiene un *filtro doppio esponenziale*:

$$[19] \qquad \tau_{F1}\frac{dy(t)}{dt}+y(t)=x(t)$$

$$[20] \qquad \tau_{F2}\frac{dz(t)}{dt}+z(t)=y(t)$$

in cui $x(t)$ è la misura grezza non elaborata, $y(t)$ è l'output filtrato da un filtro esponenziale, e $z(t)$ è l'output filtrato del filtro doppio esponenziale, chiamato anche filtro di secondo ordine. Le costanti di tempo τ_{F1} e τ_{F2} che compaiono nel filtro doppio esponenziale non devono necessariamente essere uguali, ma nella pratica in genere lo sono. Il filtro doppio esponenziale fornisce una migliore attenuazione del rumore ad alta frequenza rispetto al filtro esponenziale. La forma digitale delle equazioni di questo filtro è:

$$[21] \qquad y_n=\alpha_1 x_n+(1-\alpha_1)y_{n-1}$$

$$[22] \qquad z_n=\alpha_2 y_n+(1-\alpha_2)z_{n-1}$$

dove $\alpha_1=1/[1+(\tau_{F1}/\Delta t)]$ e $\alpha_2=1/[1+(\tau_{F2}/\Delta t)]$. Per $\tau_{F1}=\tau_{F2}$, possiamo scrivere

$$[23] \qquad z_n=\alpha^2 x_n+2(1-\alpha)z_{n-1}-(1-\alpha)^2 z_{n-2}$$

Si noti che x_{n-1} e x_{n-2} non compaiono in questa equazione.

Sia per il filtro esponenziale che per quello doppio esponenziale, aumentando la costante di tempo del filtro (diminuendo la costante del filtro) si ottiene un output più regolare, al prezzo di una risposta più lenta. La scelta della costante di un filtro è una scelta di progetto; nel caso ideale si sceglierà un valore abbastanza alto da smorzare il rumore di alta frequenza, senza alterare in modo significativo la dinamica del processo misurato.

6.5.4 Modelli dinamici

Equazioni di bilancio

Nel seguito viene trattato lo sviluppo di modelli di processo a partire dai principi fondamentali, cioè modelli derivati dalle condizioni di bilancio di materia, energia e impulso. Tali equazioni si possono scrivere in termini di una generica equazione di conservazione:

$$[24] \qquad \text{accumulo} = \text{in} - \text{out} + \text{produzione} - \text{consumo}$$

in cui i vari termini sono espressi comunemente come tassi di variazione. Poiché la dinamica è di importanza fondamentale per il controllo del processo, le equazioni di bilancio devono includere il termine di accumulo. Una condizione di bilancio stazionaria si deve utilizzare solo se si è assolutamente sicuri che il termine di accumulo è trascurabile.

Come esempio di equazione di conservazione, il *bilancio di energia generale* è:

$$[25] \qquad \begin{aligned} &\text{tasso di accumulo di energia} = \\ &= \text{tasso di input di energia} - \\ &- \text{tasso di output di energia} + \\ &+ \text{tasso di produzione di energia} - \\ &- \text{tasso di perdita di energia attraverso il lavoro} \end{aligned}$$

Una modalità tipica di generazione di energia è attraverso le reazioni chimiche, e una modalità tipica di input energetico è associata all'entalpia di un flusso in ingresso.

Il *bilancio di materia* si può descrivere in termini del numero di moli di una data specie chimica, della sua massa, della massa totale o del numero di particelle (per esempio atomi, molecole, cristalli). Per esempio, il *bilancio molare* per la specie A è

$$[26] \qquad \begin{aligned} &\left\{\begin{matrix}\text{tasso di accumulo} \\ \text{di moli della specie A}\end{matrix}\right\} = \\ &= \text{tasso di input di moli della specie A} - \\ &- \text{tasso di output di moli della specie A} + \\ &+ \text{tasso di produzione di moli della specie A} - \\ &- \text{tasso di consumo di moli della specie A} \end{aligned}$$

L'input e l'output di moli della specie A sono associati ai flussi in ingresso e in uscita; il tasso di produzione e di consumo alle reazioni chimiche. Il *bilancio totale di massa* per un sistema in cui non avvengano reazioni nucleari è:

$$\text{[27]}\quad \begin{Bmatrix}\text{tasso di accumulo}\\ \text{totale di massa}\end{Bmatrix} = \\ = \text{tasso di input totale di massa} - \\ - \text{tasso di output totale di massa}$$

I tassi di generazione e consumo della massa totale sono nulli.

Consideriamo per esempio i bilanci di energia e di massa per il liquido all'interno di un serbatoio ben miscelato, riscaldato elettricamente, con un livello h e dei flussi volumetrici in ingresso e in uscita F_i e F_o.

Ipotizzando che il serbatoio sia perfettamente miscelato e che la densità del liquido nei flussi di entrata e uscita sia uguale, il bilancio di massa totale (accumulo=entrata−uscita) è:

$$\text{[28]}\quad \frac{d}{dt}\left[\varrho A_c h(t)\right] = \varrho F_i(t) - \varrho F_o(t)$$

dove A_c è l'area della sezione del serbatoio e ϱ è la densità del liquido. Assumendo che la densità e la sezione siano costanti si ha:

$$\text{[29]}\quad A_c\frac{dh(t)}{dt} = F_i(t) - F_o(t)$$

Assumendo che il miscelamento sia perfetto, che le densità dei liquidi nel flusso di entrata e uscita siano uguali, e che sia trascurabile il lavoro dovuto al mescolamento, il bilancio totale di energia (accumulo=entrata+entrata−uscita) è

$$\text{[30]}\quad \frac{d}{dt}\left\{A_c h(t)\varrho\left[C_v(T(t)-T_{ref})+U_{ref}\right]\right\} = \\ = \dot{Q}(t) + \varrho F_i(t)\left[C_p(T_i(t)-T_{ref})+H_{ref}\right] - \\ - \varrho F_o(t)\left[C_p(T(t)-T_{ref})+H_{ref}\right]$$

dove T è la temperatura, $\dot{Q}$ è il calore scambiato nell'unità di tempo attraverso il riscaldamento elettrico, C_v è la capacità termica a volume costante per unità di massa, C_p è la capacità termica a pressione costante per unità di massa, T_{ref} è la temperatura di riferimento, U_{ref} è l'energia interna di riferimento per unità di massa, e H_{ref} è l'entalpia di riferimento per unità di massa. In questa equazione si assume che le capacità termiche siano costanti nell'intervallo di temperature di interesse.

Formulazioni dei modelli

Molti esempi di bilancio dinamico di materiale ed energia sono riportati nei testi sui controlli di processo (Stephanopoulos, 1990; Ogunnaike e Ray, 1994; Bequette, 2003), sulla ingegneria delle reazioni chimiche (Fogler, 1999) e sui fenomeni di trasporto (Bird *et al.*, 1960). È pratica comune, nelle simulazioni e nei software per i controlli, formulare questi modelli nello spazio degli stati

$$\text{[31]}\quad \frac{dx(t)}{dt} = f\left[x(t),u(t)\right] \\ y(t) = g\left[x(t),u(t)\right]$$

in cui y, u e x sono rispettivamente i vettori che contengono gli output, gli input e gli stati del modello, mentre f e g sono funzioni algebriche. Spesso, nella progettazione dei sistemi di controllo, si sostituiscono alle funzioni f e g il loro sviluppo in serie di Taylor:

$$\text{[32]}\quad \frac{dx(t)}{dt} = Ax(t) + Bu(t) \\ y(t) = Cx(t) + Du(t)$$

in cui y, u e x hanno lo stesso significato della [31], e A, B, C e D sono matrici di dimensioni compatibili. Il modello lineare [32] è adatto a determinare la *stabilità*, a stabilire cioè se l'output del modello resta limitato per qualsiasi input limitato. In particolare, il sistema [32] è stabile se e solo se la parte reale di tutti gli autovalori di A è negativa.

Si consideri per esempio il serbatoio ben miscelato, senza riscaldamento elettrico. La [29] rimane allora la sola equazione di conservazione e la si può scrivere come:

$$\text{[33]}\quad \frac{dx(t)}{dt} = \frac{1}{A_c}F_i(t) - \frac{1}{A_c}F_o(t) = \\ = \underbrace{0}_{A}x(t) + \underbrace{\begin{bmatrix}\frac{1}{A_c} & -\frac{1}{A_c}\end{bmatrix}}_{B}\underbrace{\begin{bmatrix}F_i(t)\\ F_o(t)\end{bmatrix}}_{u(t)} \\ y(t) = x(t) = 1x(t) + 0u(t) = Cx(t) + Du(t)$$

in cui l'output del modello riproduce lo stato, che coincide con l'altezza del serbatoio, $y=x=h$, e i due flussi sono gli input del modello, riuniti nel vettore u. Si noti che $D=0$, relazione vera per quasi tutti i modelli di processi industriali. L'autovalore di A è 0, per cui il modello lineare [33] è instabile (qualsiasi valore costante di entrambi gli input u_i del modello implica un output del modello che aumenta o diminuisce indefinitamente).

Molti sistemi di controllo a più variabili usano una rappresentazione a tempo discreto delle equazioni [33], nelle quali i valori degli stati e dell'output del modello vengono calcolati solo a istanti di campionamento discreti. Il metodo più semplice per ricavare una simile rappresentazione a tempo discreto consiste nel sostituire la derivata con la sua approssimazione alle differenze finite:

$$\text{[34]}\quad \frac{1}{\Delta t}\left[x(t+\Delta t) - x(t)\right] = Ax(t) + Bu(t) \\ y(t) = Cx(t) + Du(t)$$

dove Δt è l'intervallo di campionamento, cioè il tempo tra campionamenti successivi. Questa espressione si può riformulare come:

$$\text{[35]}\quad x(t+\Delta t) = x(t) + \Delta tAx(t) + \Delta tBu(t) = \\ = (I+\Delta tA)x(t) + \Delta tBu(t) \\ y(t) = Cx(t) + Du(t)$$

o

$$\text{[36]}\quad x(t+\Delta t) = \hat{A}x(t) + \hat{B}u(t) \\ y(t) = Cx(t) + Du(t)$$

Il modello lineare a tempo discreto [36] è stabile se e solo se il modulo di tutti gli autovalori di $\hat{A}$ è minore di 1.

6.5.5 Stima dei parametri

Come affermato nel par. 6.5.3, mentre alcuni parametri dei modelli sono noti e si possono misurare direttamente con una certa facilità (per esempio la massa o la densità), altri

parametri necessitano di una procedura di stima dai dati sperimentali. Per esempio, i parametri cinetici associati alle reazioni chimiche vengono di solito identificati dai dati sperimentali, poiché la cinetica calcolata dalle teorie molecolari non è abbastanza precisa. Nel seguito viene descritto come stimare i parametri dai dati dinamici, e come quantificare l'accuratezza dei parametri, in modo da poter stabilire se la quantità di dati raccolta è sufficiente per ricavare parametri abbastanza precisi.

Stima dei parametri come processo di ottimizzazione

La stima dei parametri è il procedimento di fit dell'output della simulazione ai dati sperimentali, allo scopo appunto di stimare i parametri incogniti. In genere i parametri vengono stimati minimizzando una somma pesata degli errori quadratici tra le predizioni del modello e le variabili misurate:

[37] $$\min_{\theta} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_d} w_{ij} \left[y_{ij} - \tilde{y}_{ij}(\theta) \right]^2$$

in cui θ è il vettore dei parametri, y_{ij} e $\tilde{y}_{ij}$ sono rispettivamente le misure e le predizioni del modello per la *i*-esima variabile misurata al campionamento *j*-esimo, w_{ij} è un fattore di peso, N_m è il numero di variabili misurate e N_d è il numero di campionamenti. Per calcolare la migliore stima dei parametri, ogni w_{ij} nella [37] dovrebbe uguagliare l'inverso della varianza σ_i^2, essendo σ_i la deviazione standard per la *i*-esima misura (Beck e Arnold, 1977). Questa selezione dei pesi implica un peso minore per le misure più rumorose.

Il criterio di ottimizzazione [37] è più generale di quello utilizzato per la calibrazione dei sensori (v. la equazione [6]), poiché la [37] si può applicare a dati sperimentali generati da processi dinamici, e perché il modello che compare nella [37] può essere non lineare nei parametri. Se il modello $\tilde{y}_{ij}$ è lineare nei parametri, la [37] si può risolvere analiticamente in modo analogo alla [6]. Si raggruppano cioè y_{ij} e $\tilde{y}_{ij}$ in vettori:

[38] $$Y = \begin{bmatrix} \vdots \\ y_{ij} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

[39] $$\tilde{Y} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \tilde{y}_{ij} \\ \vdots \end{bmatrix} = A\theta$$

La [37] si può allora scrivere come:

[40] $$\min_{\theta} \left[Y - \tilde{Y}(\theta) \right]^{\mathrm{T}} W \left[Y - \tilde{Y}(\theta) \right] = \left(Y - A\theta \right)^{\mathrm{T}} W \left(Y - A\theta \right)$$

in cui w_{ij} è l'elemento (i,j) della matrice W. La soluzione di questo problema di minimizzazione è data dalla [10], sostituendo V con W.

Si può generalizzare il criterio di ottimizzazione [37] a più insiemi di dati sperimentali aggiungendo una somma ulteriore nella definizione della funzione obiettivo (Beck e Arnold, 1977). Se il modello è non lineare rispetto ai parametri, di solito il problema di ottimizzazione [37] non si può risolvere analiticamente; si applicano perciò metodi numerici; tra i software in commercio idonei allo scopo si ricordano Matlab, IMSL (Integrated Mathematical and Statistical Libraries) o FFSQP (Fortran Feasible Sequential Quadratic Programming).

Quantificare la precisione dei parametri

La precisione dei parametri del modello si può quantificare con metodi di statistica multivariata. A causa delle fluttuazioni stocastiche associate alle misure, anche le stime dei parametri sono variabili aleatorie, caratterizzate da una distribuzione di probabilità. Si può ricavare un intervallo di confidenza approssimato per i parametri linearizzando il modello in prossimità della stima (Beck e Arnold, 1977):

[41] $$\tilde{y}_j(\theta) \approx \tilde{y}_j(\theta^*) + F_j(\theta^*)(\theta - \theta^*)$$

in cui $\tilde{y}_j = [\tilde{y}_{1,j}, \ldots, \tilde{y}_{N_m,j}]^{\mathrm{T}}$ è il vettore che contiene le predizioni del modello al *j*-esimo campionamento, θ^* è il vettore delle stime ottimali dei parametri, e F_j è la matrice di sensibilità $N_m \times N_p$ data da

[42] $$F_j = \left. \frac{\partial \tilde{y}_j}{\partial \theta} \right|_{\theta^*}$$

Le matrici di sensibilità F_j si possono calcolare utilizzando le differenze finite, o integrando le equazioni per la sensibilità insieme alle equazioni del modello (Caracotsios e Stewart, 1985). Si considera in genere accettabile ipotizzare che gli errori di misura siano distribuiti secondo una distribuzione normale e siano tra loro indipendenti; la matrice di covarianza degli errori di misura V è cioè diagonale, con gli elementi diagonali $V_{ii} = \sigma_i^2$.

La matrice di covarianza dei parametri V_θ per il problema linearizzato è dunque data da:

[43] $$V_\theta^{-1} = \sum_{j=1}^{N_d} F_j^T V^{-1} F_j$$

La regione di confidenza al $100(1-\alpha)\%$ è l'iperellissoide definito da:

[44] $$(\theta - \theta^*)^{\mathrm{T}} V_\theta^{-1} (\theta - \theta^*) \le \chi^2_{N_p}(\alpha)$$

in cui χ^2 è la distribuzione del chi-quadro. Questo ellissoide di confidenza generalizza al caso di più parametri la nozione di intervallo di confidenza che si usa quando si ha un solo parametro. Gli autovettori di V_θ^{-1} forniscono le direzioni degli assi dell'iperellissoide, e gli autovalori ne forniscono la lunghezza. Essendo impossibile visualizzare iperellissoidi in più di tre dimensioni, vengono spesso riportati gli intervalli di confidenza:

[45] $$\theta_i^* - \sqrt{\chi^2_{N_p}(\alpha) V_{\theta,ii}} \le \theta_i \le \theta_i^* + \sqrt{\chi^2_{N_p}(\alpha) V_{\theta,ii}}$$

in cui $V_{\theta,ii}$ è l'elemento (i,i) di V_θ. Si noti che, per quantificare la precisione dei parametri del modello, questi intervalli di confidenza definiti per ciascun parametro del modello sono peggiori dell'iperellissoide originale di confidenza [44].

Esempio: un reattore chimico

Si consideri un reattore per il quale il reagente A forma il prodotto B (A → B) attraverso l'equazione cinetica

[46] $$-r_A = k e^{-E/RT} C_A$$

in cui C_A è la concentrazione molare della specie A, T è la temperatura, R è la costante dei gas, k un fattore moltiplicativo, E è l'energia di attivazione e r_A è il tasso netto di produzione di A. Assumiamo che l'esperimento sia effettuato in un reattore batch ben miscelato con una concentrazione iniziale C_{A_0} e che il volume rimanga costante per tutta la durata della reazione. Nel reattore vengono inseriti una termocoppia e un sensore a infrarosso per misurare rispettivamente la temperatura e la concentrazione del reagente (v. par. 6.5.3 per quanto riguarda il modo per mettere in relazione gli spettri infrarossi con la concentrazione). Si assume che sia possibile misurare

la concentrazione e la temperatura di A una volta al minuto durante l'esperimento, che il tempo totale di un ciclo batch sia un'ora, e che la misura di temperatura sia doppiamente precisa rispetto a quella di concentrazione (in termini della varianza dell'errore). Lo scopo consiste nella stima del fattore moltiplicativo k e dell'energia di attivazione E dai dati sperimentali ricavati da un ciclo batch.

Poiché le variabili misurate sono T e C_A, $N_m=2$. Le misure vengono effettuate ogni minuto per sessanta minuti:

$$t_0 = 0 \text{ min} \quad t_1 = 1 \text{ min} \quad \vdots \quad t_{60} = 60 \text{ min} \tag{47}$$

cosicché $N_d=60$. Le varianze degli errori sulle misure sono legate da:

$$\sigma_T^2 = \sigma_{C_A}^2 / 2 \tag{48}$$

Il vettore dei parametri è:

$$\theta = \begin{bmatrix} k \\ E \end{bmatrix} \tag{49}$$

I fattori di peso sono:

$$w_{1j} = 1/\sigma_T^2 \qquad w_{2j} = 1/\sigma_{C_A}^2 \tag{50}$$

Le misure e le predizioni del modello per le variabili misurate sono:

$$y_{1j} = T_j \qquad \tilde{y}_{1j} = \tilde{T}_j \qquad y_{2j} = C_{A,j} \qquad \tilde{y}_{2j} = \tilde{C}_{A,j} \tag{51}$$

Assumendo che il reattore sia ben miscelato, il bilancio molare per A (accumulo=produzione netta−consumo) è

$$\frac{d}{dt}(\tilde{C}_A V) = r_A V \tag{52}$$

Poiché il volume è costante:

$$\frac{d\tilde{C}_A}{dt} = -ke^{-E/R\tilde{T}}\tilde{C}_A \tag{53}$$

$$\int_{C_{A_0}}^{\tilde{C}_A} \frac{d\tilde{C}_A}{\tilde{C}_A} = -\int_0^t ke^{-E/R\tilde{T}(t)}dt \tag{54}$$

$$\ln\left(\frac{\tilde{C}_A}{C_{A_0}}\right) = -k\int_0^t e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt \tag{55}$$

$$\tilde{C}_A = C_{A_0} e^{-k\int_0^t e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt} \tag{56}$$

$$\tilde{C}_{A,j} = \tilde{C}_A(t_j) = C_{A_0} e^{-k\int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt} \tag{57}$$

$$\tilde{T}_j = \tilde{T}(t_j) \tag{58}$$

Sostituendo nella [37] otteniamo:

$$\min_{k,E} \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{60} w_{ij}(y_{ij} - \tilde{y}_{ij})^2 \tag{59}$$

$$\min_{k,E} \sum_{j=1}^{60} w_{1j}(y_{1j} - \tilde{y}_{1j})^2 + w_{2j}(y_{2j} - \tilde{y}_{2j})^2 \tag{60}$$

Dunque i parametri ottimali k^* e E^* sono le soluzioni del problema di minimizzazione:

$$\min_{k,E} \sum_{j=1}^{60} \frac{1}{\sigma_T^2}\left[T_j - \tilde{T}(t_j)\right]^2 + \frac{1}{\sigma_{C_A}^2}\left(C_{A,j} - C_{A_0} e^{-k\int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt}\right)^2 \tag{61}$$

che si può risolvere numericamente. Per calcolare gli intervalli di confidenza, notiamo innanzitutto che

$$\tilde{y}_j(\theta^*) = \begin{bmatrix} \tilde{T}_j(\theta^*) \\ \tilde{C}_{A,j}(\theta^*) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{T}(t_j) \\ C_{A_0} e^{-k^*\int_0^{t_j} e^{E^*/R\tilde{T}(t)}dt} \end{bmatrix} \tag{62}$$

Quindi le matrici di sensibilità sono:

$$F_j = \left.\frac{\partial \tilde{y}_j}{\partial \theta}\right|_{\theta=\theta^*} = \left.\frac{\partial}{\partial \theta}\begin{bmatrix} \tilde{T}_j \\ \tilde{C}_{A,j} \end{bmatrix}\right|_{\theta=\theta^*} = \left.\begin{bmatrix} \frac{\partial \tilde{T}_j}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \tilde{T}_j}{\partial \theta_2} \\ \frac{\partial \tilde{C}_{A,j}}{\partial \theta_1} & \frac{\partial \tilde{C}_{A,j}}{\partial \theta_2} \end{bmatrix}\right|_{\theta=\theta^*} \tag{63}$$

Poiché la temperatura $\tilde{T}(t)$ non è funzione dei parametri k ed E (essendo stata fissata da chi ha progettato l'esperimento),

$$\frac{\partial \tilde{T}_j}{\partial \theta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{64}$$

e

$$\frac{\partial \tilde{C}_{A,j}}{\partial \theta_1} = \frac{\partial \tilde{C}_{A,j}}{\partial k} = \frac{\partial}{\partial k}\left[C_{A_0} e^{-k\int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt}\right] = \left[C_{A_0} e^{-k\int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt}\right]\left[-\int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt\right] \tag{65}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}_{A,j}}{\partial \theta_2} &= \frac{\partial \tilde{C}_{A,j}}{\partial E} = \\ &= \left[C_{A_0} e^{-k\int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt}\right]\left[-k\int_0^{t_j} \frac{\partial}{\partial E}\left(e^{-E/R\tilde{T}(t)}\right)dt\right] = \\ &= \left[\tilde{C}_A(t_j)\right]\left[-k\int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}\left(-\frac{1}{R\tilde{T}(t)}\right)dt\right] \end{aligned} \tag{66}$$

Sostituendo queste equazioni nella [63] si ottiene:

$$F_j = \tilde{C}_A(t_j)\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -\int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt & \int_0^{t_j} \frac{k}{R\tilde{T}(t)} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt \end{bmatrix} \tag{67}$$

La matrice delle varianze è:

$$V = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & 0 \\ 0 & \sigma_2^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_T^2 & 0 \\ 0 & \sigma_{C_A}^2 \end{bmatrix} \tag{68}$$

Sostituendo queste espressioni nella [43] e semplificando algebricamente, si ottiene la matrice di covarianza dei parametri:

$$V_\theta^{-1} = \frac{\tilde{C}_A^2(t_j)}{\sigma_{C_A}^2}\sum_{j=1}^{60}\begin{bmatrix} \int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt \\ \frac{k}{R}\int_0^{t_j} \frac{1}{\tilde{T}(t)} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \int_0^{t_j} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt & \frac{k}{R}\int_0^{t_j} \frac{1}{\tilde{T}(t)} e^{-E/R\tilde{T}(t)}dt \end{bmatrix} \tag{69}$$

e la regione di confidenza e gli intervalli di confidenza sono dati dalle espressioni [44] e [45].

In questo esempio le stime dei parametri e la regione di confidenza non erano funzione del rumore nelle letture della termocoppia, poiché quelle misure di temperatura non erano state usate. Se non fosse stato conosciuto il profilo di temperatura $\tilde{T}(t)$, ma lo si fosse dovuto ricostruire dalle misure, si sarebbe potuto stimare $\tilde{T}(t)$ filtrando le misure di temperatura o realizzando un fit delle misure di temperatura con una funzione regolare. La stima dei parametri e la regione di confidenza così ottenuti sarebbero stati allora funzione delle misure di temperatura e del relativo livello di rumore.

6.5.6 Progetto di controllo a retroazione

I controllori a retroazione sono di solito realizzati in forma digitale, il che vuol dire che sia i segnali di input che quelli di output del controllore si presentano a intervalli regolari di tempo. L'intervallo di tempo tra campionamenti successivi è chiamato intervallo di campionamento. Una buona regola pratica consiste nello scegliere l'intervallo di campionamento pari a 1/10-1/20 della costante di tempo più breve del processo in questione. Ciò significa che la frequenza di campionamento deve essere 10-20 volte la massima frequenza caratteristica del processo. Nel par. 6.5.3 sono stati forniti alcuni criteri euristici per l'ordine in cui vengono chiusi gli anelli di controllo a retroazione.

Problemi di accoppiamento

Sono disponibili molti metodi analitici per selezionare quale variabile manipolata e quale variabile controllata accoppiare (Braatz *et al.*, 1996; Skogestad e Postlethwaite, 1996; McAvoy e Braatz, 2003) sulla base di modelli stazionari o dinamici del rapporto input-output del processo. Un metodo comunemente utilizzato consiste nell'usare la matrice di guadagno relativo Λ, i cui elementi sono definiti da (Stephanopoulos, 1990; Ogunnaike e Ray, 1994; Bequette, 2003):

$$\lambda_{ij} = P_{ij} H_{ij} \tag{70}$$

dove P_{ij} è il guadagno stazionario tra la i-esima uscita dell'impianto e la j-esima variabile manipolata:

$$P_{ij} = \frac{\partial y_i}{\partial u_j} \tag{71}$$

e

$$H = (P^{-1})^{\mathrm{T}} \tag{72}$$

Le regole di accoppiamento sono: per $\lambda_{ij} \leq 0$, non accoppiare la j-esima variabile manipolata con l'i-esimo output dell'impianto; $\lambda_{ij} \approx 1$ indica che si può accoppiare la j-esima variabile manipolata con l'i-esimo output dell'impianto, mentre $\lambda_{ij} < 0{,}6$ o $\lambda_{ij} > 2$ indicano che non è consigliabile accoppiare la j-esima variabile manipolata con l'i-esimo output dell'impianto. Se le tre regole precedenti non sono soddisfatte da alcun accoppiamento, si dovrebbe riprogettare il processo, o in alternativa si dovrebbe realizzare un controllore multivariabile completo, come un controllore predittivo.

A titolo di esempio, si consideri un modello di unità di cracking catalitico a letto fluido che possiede la matrice di guadagno stazionario (Hovd e Skogestad, 1993; Alvarez-Ramirez *et al.*, 2004):

$$P = \begin{pmatrix} 2{,}7 & 0{,}105 \\ -1{,}85 & 0{,}085 \end{pmatrix} \tag{73}$$

dove le variabili manipolate sono i flussi del catalizzatore rigenerato nel reattore e dell'aria nel rigeneratore, e le variabili controllate sono la temperatura di uscita del riser e del ciclone del rigeneratore. La relativa matrice di guadagno è:

$$H = (P^{-1})^{\mathrm{T}} = \begin{pmatrix} 0{,}2006 & 4{,}3658 \\ -0{,}2478 & 6{,}3717 \end{pmatrix} \Rightarrow \Lambda = \begin{pmatrix} 0{,}5416 & 0{,}4584 \\ 0{,}4584 & 0{,}5416 \end{pmatrix} \tag{74}$$

La regola di accoppiamento è violata per entrambi, a indicare che è preferibile il controllo multivariabile rispetto all'utilizzo di diversi controllori retroazionati ad anello singolo. Se si realizzassero due controllori ad anello singolo, sarebbe meglio accoppiare il flusso del catalizzatore rigenerato alla temperatura di uscita del riser, e il flusso d'aria alla temperatura del ciclone del rigeneratore, poiché tale accoppiamento è quello che si avvicina di più alla regola di accoppiamento.

Controllo proporzionale-integrale-derivativo (PID)

I controllori proporzionali-integrali-derivativi rappresentano una frazione significativa dei sistemi di controllo realizzati per la maggior parte degli impianti petrolchimici e di raffinazione. Il tipo più semplice di controllore a retroazione è quello *proporzionale* (P),

$$u(t) = u(0) + K_c e(t) \tag{75}$$

in cui u è la variabile manipolata (l'output del controllore), l'errore di controllo e è la differenza tra il valore di riferimento y_{ref} e la variabile misurata y_m, e K_c è il guadagno del controllore, che è un parametro di regolazione (v. ancora fig. 2). Valori bassi del guadagno del controllore comportano uno scarto tra il valore di riferimento e la variabile misurata, e una risposta lenta ai disturbi e alle variazioni del valore di riferimento. Valori maggiori del guadagno del controllore implicano uno scarto piccolo e una risposta veloce. Per i processi di lavorazione degli idrocarburi, valori molto alti del guadagno provocano ampie oscillazioni della variabile misurata o instabilità. Un approccio frequente alla regolazione consiste nel fissare all'inizio il guadagno del controllore a un valore abbastanza basso, e nell'aumentarlo iterativamente poi di un fattore 2, finché si osservano degli overshoot nella risposta ad anello chiuso a una variazione a gradino del valore di riferimento.

Lo scarto tra il valore di riferimento e la variabile misurata che si ottiene attraverso un controllore di tipo P è diverso da zero per la maggior parte dei processi, indipendentemente dal guadagno del controllore, e una specifica comune è che lo scarto conseguente a cambiamenti costanti del valore di riferimento e dei disturbi tenda a zero. Questo fatto motiva l'uso di un controllore *proporzionale-integrale* (PI):

$$u(t) = u(0) + K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(\tilde{t}) d\tilde{t} \right] \tag{76}$$

in cui τ_I è un parametro aggiuntivo di regolazione noto come costante di tempo integrale. Si può dimostrare che il controllo PI, sotto condizioni non molto vincolanti sul processo, produce uno scarto nullo rispetto a cambiamenti costanti del valore di riferimento e dei disturbi. Essenzialmente, qualsiasi scarto (cioè un valore non nullo di e) fa sì che il valore dell'integrale che compare nella [76] cresca, il che fa aumentare la variabile manipolata u finché lo scarto non viene annullato. Per la maggior parte dei processi di lavorazione degli idrocarburi, una costante di tempo integrale troppo piccola provoca oscillazioni

ad anello chiuso, mentre un valore elevato della costante di tempo integrale riduce l'effetto dell'azione integrale. Una buona prescrizione per regolare i controllori PI consiste nel fissare la costante di tempo integrale a un valore pari alla costante di tempo più lenta del processo, e variare poi il guadagno del controllore finché si osserva un piccolo overshoot nella risposta ad anello chiuso a una variazione a gradino del valore di riferimento. La costante di tempo più lenta del processo si può stimare come il tempo che occorre all'output del processo per raggiungere il 63% della differenza tra il valore iniziale e quello finale, per una variazione a gradino della variabile manipolata. I controllori PI sono i più comuni tra i controllori PID utilizzati nell'industria petrolchimica e della raffinazione.

Ci sono molte varianti nella realizzazione di controllori PID; una espressione comune per un controllore PID nel dominio del tempo è:

$$[77] \qquad \tau_F \frac{du}{dt} + u(t) = u(0) + K_c \left[e(t) + \tau_D \frac{de}{dt} + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(\tilde{t}) d\tilde{t} \right]$$

in cui τ_D è la costante di tempo derivativa, e τ_F è una costante di tempo del filtro. Lo scopo del termine derivativo consiste nel consentire al controllore di anticipare le variazioni dell'errore e, cosicché l'azione di controllo è maggiore se l'errore e cresce nel tempo. Di solito la costante di tempo derivativa τ_D viene fissata a un valore intermedio tra 0 e un quarto della costante di tempo integrale τ_I. Una prescrizione euristica per la regolazione del controllore consiste nel porre la costante di tempo derivativa uguale a zero, a meno che la regolazione migliore ottenibile con un controllore PI sia troppo lenta per soddisfare le specifiche di prestazioni ad anello chiuso, nel qual caso è opportuno porre $\tau_D=0{,}25\tau_I$. Scopo della costante di tempo del filtro τ_F è di ridurre l'effetto del rumore di misura sull'output del controllore, derivante dall'uso di una derivata dell'errore nel controllore. Tipicamente, la costante di tempo del filtro viene fissata a un valore compreso tra 8 e 20 volte la costante di tempo derivativa, e per i processi di lavorazione degli idrocarburi questo determina di solito un output del controllore che non contiene troppe fluttuazioni stocastiche derivanti dal rumore di misura.

Una debolezza del controllo PID [77] consiste nel fatto che la derivata del segnale di errore diventa molto grande quando si ha una variazione a gradino nel valore di riferimento, che si riflette in una variazione grande e rapida dell'output del controllore, chiamata *derivative kick* (Seborg *et al.*, 1989). Questo fatto si può evitare sostituendo la derivata dell'errore $e=y_{ref}-y_m$ con la derivata della variabile misurata y_m, ottenendo

$$[78] \qquad \tau_F \frac{du}{dt} + u(t) = u(0) + K_c \left[e(t) - \tau_D \frac{dy_m}{dt} + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(\tilde{t}) d\tilde{t} \right]$$

Approssimando l'integrale con una somma e le derivate con le differenze finite, e riordinando i termini, si ottiene la forma digitale dell'algoritmo di controllo:

$$[79] \qquad u_n = \frac{u_0}{1+\tau_F/\Delta t} + \frac{\tau_F/\Delta t}{1+\tau_F/\Delta t} u_{n-1} + \\ + \frac{K_c}{1+\tau_F/\Delta t} \left[e_n - \tau_D \frac{y_{m,n} - y_{m,n-1}}{\Delta t} + \frac{\Delta t}{\tau_I} \sum_{k=1}^{n} e_k \right]$$

dove $\Delta t=t_n-t_{n-1}$ è l'intervallo di campionamento, u_n è il valore della variabile manipolata che viene mantenuto costante all'interno di un intervallo di campionamento, e $y_{m,n}$ e e_n sono rispettivamente le variabili misurate e le variabili di errore al tempo t_n.

Negli anni sono stati sviluppati molti metodi per la regolazione dei controllori PID, tra cui quelli di Ziegler-Nichols, Cohen Coon, l'Internal Model Control e la sintesi diretta (Seborg *et al.*, 1989; Stephanopoulos, 1990; Ogunnaike e Ray, 1994; Bequette, 2003). Alcune di queste prescrizioni danno luogo a controllori caratterizzati da parametri molto sensibili ai disturbi o alle incertezze del modello, mentre vi sono altri insiemi di regole che forniscono prestazioni ad anello chiuso analoghe. L'IMC (Internal Model Control) è una tecnica di regolazione applicata nell'ambito dell'industria petrolchimica e di raffinazione, che offre un compromesso tra le prestazioni ad anello chiuso e la robustezza rispetto alle incertezze del modello. Si consideri un processo stabile e bene approssimato da un modello di primo ordine con ritardo temporale, molto frequente nei processi di lavorazione degli idrocarburi. Questo tipo di modello ha tre parametri: il ritardo temporale θ, il guadagno stazionario K e la costante di tempo τ. Il ritardo temporale è il tempo necessario affinché una variazione a gradino della variabile manipolata cominci a influire sull'output del processo, il guadagno stazionario è la differenza tra il valore iniziale e finale dell'output del processo, divisa per l'ampiezza del gradino, e la costante di tempo è il tempo necessario affinché l'output del processo raggiunga il 63% del valore finale. I parametri del controllore PID IMC sono (Rivera *et al.*, 1986):

$$[80] \qquad \begin{aligned} K_c &= \frac{2\tau+\theta}{2K(\lambda+\theta)} \\ \tau_I &= \tau + \theta/2 \\ \tau_D &= \frac{\tau\theta}{2\tau+\theta} \\ \tau_F &= \frac{\lambda\theta}{2(\lambda+\theta)} \end{aligned}$$

dove λ è un parametro di regolazione fine che definisce il compromesso tra la velocità di risposta ad anello chiuso e la robustezza del sistema ad anello chiuso rispetto al rumore di misura e alle imprecisioni del modello. Per valori grandi, λ è approssimativamente la costante di tempo del sistema ad anello chiuso. Sono disponibili delle tabelle con le prescrizioni per la regolazione fine PID di altri modelli di processo (Morari e Zafiriou, 1989), tra cui quelle volte a sopprimere gli effetti dei disturbi sia in output che in input sulle prestazioni ad anello chiuso (Braatz, 1995; Horn *et al.*, 1996).

Antiwindup, commutazione bumpless e controllo selettivo (split-range)

I sistemi di controllo industriale devono prendere in considerazione l'eventualità di variazioni discontinue dei processi, come quelle che si hanno durante l'avvio e l'arresto di qualsiasi impianto petrolchimico o di raffinazione: vincoli netti sui movimenti degli attuatori, commutazione della modalità di controllo da manuale ad automatica, e commutazione tra sistemi di controllo progettati per condizioni operative diverse. Assicurare delle transizioni veloci e regolari nel corso di variazioni discontinue dei processi è molto importante dal punto di vista industriale per garantire condizioni operative sicure. Più di una esplosione di un impianto è avvenuta durante la procedura di avvio, poco prima o poco dopo un cambiamento discontinuo.

Il caso più semplice si ha quando l'output di un controllore va in saturazione. Si dice che si determina un *reset windup*

quando il controllore continua a integrare il segnale di errore in regime di saturazione, causando overshoot e grandi oscillazioni. Si hanno variazioni discrete del processo anche sotto l'azione del controllo selettivo, quando diverse variabili manipolate si attivano in diversi regimi operativi. Il controllo selettivo è utile quando è necessaria più di una variabile manipolata per coprire l'intero intervallo di variabilità del valore di riferimento. Si dice che i controllori che assicurano transizioni regolari durante le discontinuità del processo consentono una *commutazione bumpless*.

Un metodo per garantire una commutazione bumpless prevede l'uso del controllo predittivo (v. par. 6.5.7). Un metodo semplice per raggiungere lo stesso scopo, che si applica ai sistemi di controllo a retroazione ad anello singolo, consiste nel realizzare il controllore in *velocity form* (l'equazione [79] è un esempio di un controllore che si dice in *position form*). Per ricavare la *velocity form* per la [79] la si scrive per n−1 intervalli di campionamento e si sottrae, ottenendo:

[81]
$$u_n = u_{n-1} + \frac{\tau_F/\Delta t}{1+\tau_F/\Delta t}\left(u_{n-1} - u_{n-2}\right) + \frac{K_c}{1+\tau_F/\Delta t}\left[e_n - e_{n-1} - \tau_D \frac{y_{m,n} - 2y_{m,n-1} + y_{m,n-2}}{\Delta t} + \frac{\Delta t}{\tau_I} e_n\right]$$

Il vantaggio principale di realizzare il controllore in questa forma consiste nel fatto che esso non integrerà l'errore quando la variabile manipolata raggiunge un limite imposto (per esempio una potenza pari a 0 o 100%). Per questo motivo il controllore si comporterà meglio anche durante le transizioni tra condizioni operative diverse, il che significa che si avrà una commutazione bumpless.

Un esempio di controllo selettivo è fornito dal controllo preciso in temperatura T di un campione contenente un film sottile di polimero necessario per misurare in modo accurato dei coefficienti di diffusione (Drake, 1995; Chung e Braatz, 1998). La variabile manipolata era la potenza erogata a un nastro scaldante che avvolgeva il campione. Un pozzo di calore consentiva una riduzione rapida della temperatura del campione. Per temperature inferiori a 30 °C il pozzo di calore era costituito da acqua distillata; per temperature più alte era azoto gassoso. Il vantaggio del pozzo di calore ad azoto gassoso rispetto a quello ad acqua risiedeva nella possibilità di coprire un ampio intervallo di temperature manipolando solo la potenza erogata per il riscaldamento. D'altra parte l'acqua distillata forniva una risposta più stabile per temperature inferiori a 30 °C.

Il pozzo di calore era a temperatura ambiente, circa 21 °C, con variazioni lente entro ±1 °C. Per ogni pozzo di calore si raccoglievano le risposte in temperatura a variazioni a gradino della potenza erogata per il riscaldamento del campione, in diverse condizioni operative, seguendo la sequenza di temperature voluta per stimare l'importanza delle non linearità. Le riposte del processo erano lineari per ciascun pozzo di calore, ben descritto da un modello di primo ordine con ritardo, con i parametri introdotti nella [80],

[82] $K_1 = 1{,}0 \quad \tau_1 = 9{,}5 \quad \theta_1 = 2{,}4$

per il pozzo di calore ad azoto gassoso ($T>30$ °C), e

[83] $K_2 = 0{,}068 \quad \tau_2 = 1{,}7 \quad \theta_2 = 1{,}4$

per il pozzo di calore ad acqua ($T<30$ °C), in cui le costanti di tempo τ_i e i ritardi θ_i sono espressi in minuti, e i guadagni di processo K_i sono espressi in °C/(% di potenza).

La potenza era compresa tra 0 e 100%. In condizioni stazionarie il campione era a temperatura ambiente a potenza erogata nulla.

Lo scopo del sistema ad anello chiuso consisteva nel variare con regolarità la temperatura da una condizione operativa stabile a 120 °C fino a 25 °C (**fig. 6 A**). Per raccogliere i dati sulla diffusione in modo riproducibile, la temperatura doveva rimanere entro 0,5 °C dal valore di riferimento 70 minuti prima e 50 minuti dopo la variazione di temperatura, ed entro 1,5 °C durante la variazione. L'algoritmo di controllo doveva assicurare una commutazione bumpless tra i comportamenti radicalmente diversi del processo [82-83] che si avevano quando la temperatura saliva oltre 30 °C, soddisfacendo nel contempo i vincoli imposti sulla potenza erogata.

L'intervallo di campionamento era stato scelto pari a $\Delta t=0{,}1$ minuti, valore che cadeva tra 1/10 e 1/20 della costante di tempo più veloce, $\tau_2=1{,}7$. Questo problema di controllo selettivo fu risolto realizzando il controllore PID [81] in *velocity form*, utilizzando le prescrizioni IMC per la regolazione fine [80], passando da uno all'altro degli insiemi di parametri [82] e [83] a seconda che la temperatura fosse al di sopra o al di sotto di 30 °C. Il parametro scelto per la regolazione fine era $\lambda=1{,}0$ minuto, in modo da avere una risposta ad anello chiuso veloce e uniforme durante tutta la variazione della temperatura. La risposta ad anello chiuso in temperatura a variazioni programmate a gradino e a rampa è illustrata nelle **figg. 6 B** e **6 D**, mentre l'output del controllore è mostrato nella **fig. 6 C**. I risultati dimostrano che i due controllori PID digitali basati su IMC, realizzati in *velocity form*, che si alternano durante le commutazioni tra regimi operativi diversi, soddisfacevano tutte le specifiche ad anello chiuso richieste per questo problema.

6.5.7 Modelli predittivi

La maggior parte dei controllori di tipo avanzato adottati oggi nell'industria petrolchimica e di raffinazione è basata su modelli predittivi (MPC, Model Predictive Control; Garcia *et al*., 1989; Rawlings, 1999) di cui esistono molte varianti, come il RMPC (Robust Model Predictive Control, realizzazione della Honeywell) e il DMC (Dynamic Matrix Control). Questi algoritmi condividono la caratteristica di utilizzare un modello di processo formulato esplicitamente per predire il comportamento futuro, e calcolare la traiettoria di controllo che ottimizza le prestazioni sulla base delle predizioni del modello. Un motivo del successo del MPC risiede nella sua capacità di tener conto direttamente dei vincoli nelle variabili manipolate, nelle variabili di stato e nelle variabili controllate (Ma *et al*., 2002). Per i sistemi lineari, l'ottimizzazione è formulata in termini di programmazione lineare (LP, Linear Program) o programmazione quadratica (QP, Quadratic Program), da risolvere a ogni intervallo di campionamento, con i vincoli scritti direttamente nella LP/QP (van Antwerp e Braatz, 2000). Dopo aver stabilito l'azione di controllo per il campionamento corrente, si raccolgono altre misure e si ripete il calcolo. Attraverso questi passi si aggiornano i calcoli, tenendo conto delle informazioni provenienti dalle misure più recenti. Nel seguito verrà descritta una formulazione moderna tipica di un controllo predittivo e saranno discussi alcuni problemi tecnici e un esempio.

La formulazione di un controllo predittivo

Si ricordi il modello lineare a tempo discreto nello spazio degli stati [36]

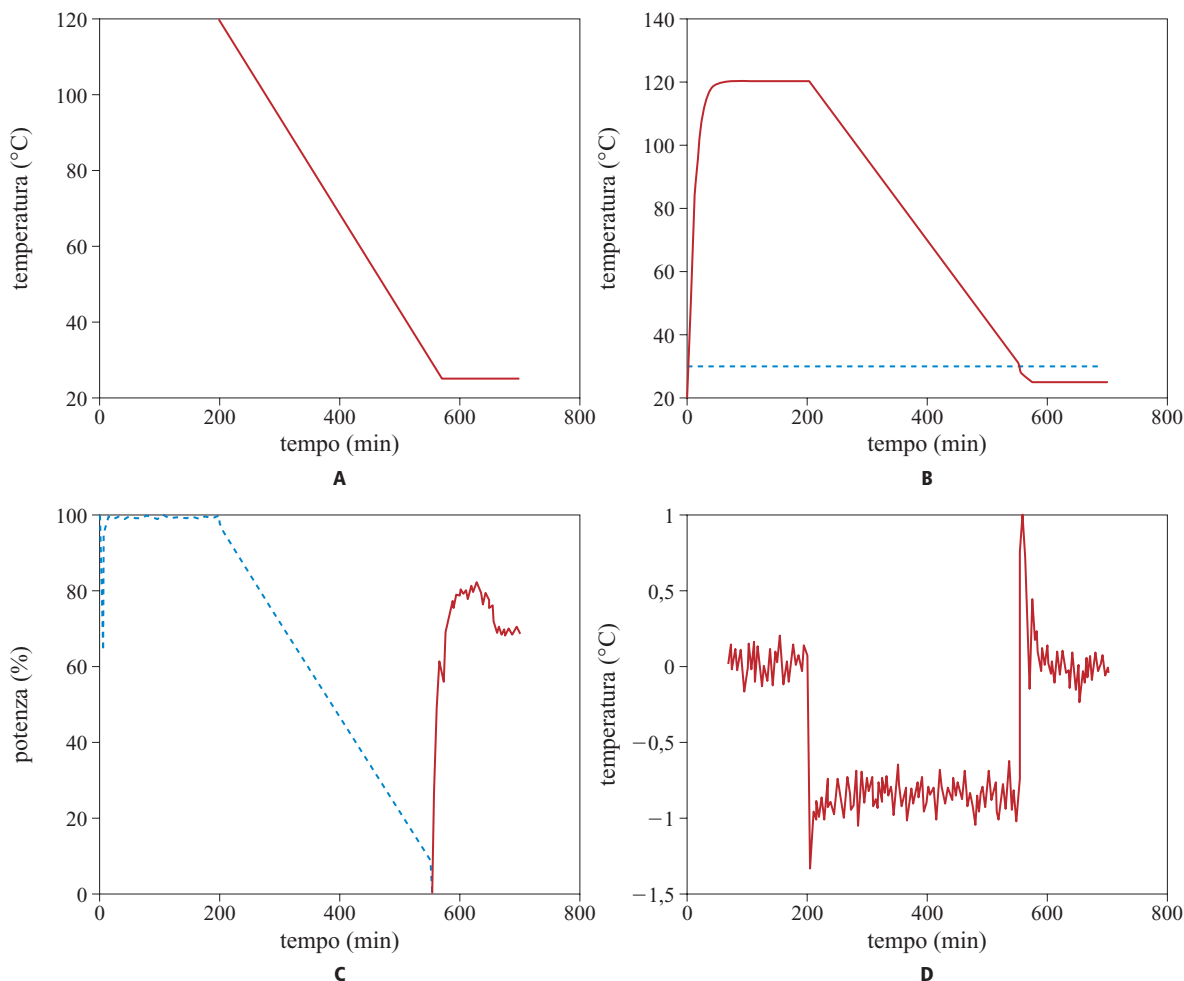



fig. 6. Esempio di controllo selettivo: A, valore di riferimento; B, andamento della temperatura controllata ad anello chiuso (linea continua) e linea di transizione tra i due pozzi di calore (linea tratteggiata); C, potenza in uscita dal pozzo di calore ad azoto (linea tratteggiata) e da quello ad acqua (linea continua); D, differenza tra il valore di riferimento e la variabile controllata.

$$x_{k+1} = Ax_k + Bu_k \qquad [84]$$
$$y_k = Cx_k$$

in cui u_k, y_k e x_k sono rispettivamente i vettori degli output del controllore, delle variabili controllate e degli stati al passo temporale k, e si assume che le matrici A, B e C siano controllabili e osservabili. L'indice $k+1$ si riferisce al campionamento successivo a quello di indice k, dopo un intervallo di campionamento. Si noti che per i modelli a tempo discreto utilizzati per il controllo non c'è di norma alcun termine di trasmissione diretta; la misura y_k non dipende cioè dall'input al tempo k, ma dall'input al tempo $k-1$ attraverso lo stato x_k. Il motivo è che normalmente l'output viene misurato al tempo k, prima che venga calcolato e applicato un nuovo input allo stesso tempo k. Lo stato x, l'input u e la misura y che compaiono nella [84] si devono interpretare come 'variabili di scostamento' (Δx, Δu, Δy). Con ciò si intende che esse rappresentano gli scostamenti da qualche insieme coerente di variabili $\{x_L, u_L, y_L\}$ in prossimità del quale è stato ricavato il modello. Per illustrare il concetto di variabile di scostamento, consideriamo l'esempio seguente: se y_L rappresenta una temperatura di 330 K, una misura fisica di 331 K corrisponderebbe a una variabile di scostamento $y=1$ K. Il modello [84] deriva in genere da esperimenti di identificazione effettuati in prossimità dei valori $\{x_L, u_L, y_L\}$, o dalla linearizzazione e discretizzazione di un modello non lineare ricavato dai principi fondamentali in prossimità dei valori $\{x_L, u_L, y_L\}$. Per un processo stabile l'insieme $\{x_L, u_L, y_L\}$ rappresenterà tipicamente uno stato stazionario, spesso quello che definisce il punto di lavoro voluto del processo.

Un problema di ottimizzazione tipico per il controllo predittivo ha la forma:

$$\min_{\substack{u_i \\ i=0,\dots,n-1}} \sum_{i=0}^{n-1} \Big[(x_i - x_{ref,i})^{\mathrm{T}} Q (x_i - x_{ref,i}) + (u_i - u_{ref,i})^{\mathrm{T}} R (u_i - u_{ref,i})^{\mathrm{T}} \Big] + (x_n - x_{ref,n})^{\mathrm{T}} S (x_n - x_{ref,n}) \qquad [85]$$

sottoposto ai vincoli:

$$\begin{aligned} & x_0 \text{ dato} \\ & x_{i+1} = Ax_i + Bu_i \\ & y_i = Cx_i \\ & U_L \le u_i \le U_U \quad \text{per } 0 \le i \le n-1 \\ & Y_L \le Hx_i \le Y_U \quad \text{per } 1 \le i \le n+j \end{aligned} \qquad [86]$$

in cui i è l'indice temporale e n è l'orizzonte di controllo. Nella funzione costo [85] vengono penalizzati sia lo scostamento degli stati x_i da una certa traiettoria di riferimento desiderata $x_{ref,i}$ che lo scostamento degli input u_i da una traiettoria di riferimento $u_{ref,i}$. Tali traiettorie di riferimento, che possono essere costanti o variare nel tempo, sono fornite al modello di controllo predittivo da un operatore o da un sistema di controllo a livello superiore. I vincoli sulle possibili variabili manipolate o sugli stati accettabili non dipendono in genere dalle traiettorie di riferimento, e queste non appaiono quindi nelle equazioni dei vincoli [86]. Di solito, i vincoli sugli stati rappresentano vincoli sulle misure di processo (cioè $H=C$), ma sono possibili vincoli su altre combinazioni di stati (compresi vincoli su combinazioni di stati e di input).

Può anche essere che si vogliano imporre dei vincoli sul tasso di variazione dell'input, aggiungendo vincoli della forma $\Delta U_L \le u_i - u_{i-1} \le \Delta U_U$. I vincoli sull'output [86] vengono imposti su un orizzonte esteso di lunghezza $n+j$. Un valore sufficientemente grande di j assicura che i vincoli siano realizzabili su un orizzonte infinito se lo sono fino a un orizzonte $n+j$ (Rawlings e Muske, 1993). Affinché i vincoli sull'output [86] siano ben definiti, si deve specificare anche il comportamento degli input u_i nell'intervallo $n \le i \le n+j-1$. Scelte tipiche per questo intervallo temporale sono $u_i = u_{ref,i}$ o $(u_i - u_{ref,i}) = K(x_i - x_{ref,i})$, in cui la matrice K è determinata in modo da stabilizzare il sistema ad anello chiuso. Per la seconda opzione, i vincoli sull'input si devono includere nella formulazione del problema per l'intervallo temporale $n \le i \le n+j-1$. In effetti tali vincoli sull'input diventano allora un insieme ulteriore di vincoli sullo stato nel periodo considerato.

Le matrici simmetriche Q, R e S sono parametri di progetto, che pesano l'importanza relativa dei tre termini nella funzione costo [85]. La matrice di penalità sullo stato Q è semidefinita positiva, R è una matrice definita positiva che penalizza il valore degli output del controllore lungo l'orizzonte di controllo e S è una matrice definita positiva che penalizza la dimensione degli stati alla fine dell'orizzonte di controllo. Un buon modo per specificare S consiste nell'identificarla con la soluzione dell'equazione di Lyapunov a tempo discreto:

$$[87] \quad S = (A+BK)^{\mathrm{T}} S (A+BK) + Q$$

in cui la matrice K è il controllore lineare-quadratico ottimale a orizzonte infinito con pesi Q e R (Rawlings e Muske, 1993). In molte applicazioni è più naturale assegnare un peso (o un costo) alle misure effettive piuttosto che agli stati, il che può essere fatto scegliendo $\hat{Q} = C^T Q C$, dove $\hat{Q}$ è il peso del vettore delle misure.

Spesso si introduce un'azione integrale nel controllo predittivo usando le variazioni delle variabili manipolate al tempo i come gradi di libertà nell'ottimizzazione, piuttosto che usando direttamente le variabili manipolate. Le variabili manipolate effettive vengono allora calcolate integrando, o sommando, le variazioni delle variabili manipolate. Questo approccio si può realizzare all'interno dello stesso schema e della stessa struttura descritti, utilizzando il modello

$$[88] \quad \hat{x}_{k+1} = \begin{bmatrix} x_{k+1} \\ u_k \end{bmatrix} = \hat{A}\hat{x}_{k+1} + \hat{B}\Delta u_k$$
$$y_k = \hat{C}\hat{x}_k$$

in cui $\Delta u_k = u_k - u_{k-1}$, e

$$[89] \quad \hat{A} = \begin{bmatrix} A & B \\ 0 & I \end{bmatrix}; \quad \hat{B} = \begin{bmatrix} B \\ I \end{bmatrix}; \quad \hat{C} = \begin{bmatrix} C & 0 \end{bmatrix}$$

Con un po' di manipolazione algebrica, le [85] e [86] si possono scrivere nella forma standard per la programmazione quadratica

$$[90] \quad \min_{v} v^{\mathrm{T}} \hat{H} v + c^{\mathrm{T}} v$$

con il vincolo:

$$[91] \quad Lv \le b$$

dove v è il vettore dei gradi di libertà dell'ottimizzazione,

$$[92] \quad v = \begin{bmatrix} u_0 - u_{ref,0} \\ u_1 - u_{ref,1} \\ \vdots \\ u_{n-2} - u_{ref,n-2} \\ u_{n-1} - u_{ref,n-1} \end{bmatrix}$$

$\hat{H}$ è la *matrice Hessiana* definita positiva, il vettore c descrive la parte lineare della funzione costo, e la matrice L e il vettore b descrivono i vincoli lineari. Sono disponibili molti software per il calcolo del valore ottimale della [90].

Molte delle prime formulazioni del controllo predittivo usavano una funzione costo della forma:

$$[93] \quad \min_{\substack{u_i \\ i=0,\dots,n-1}} \sum_{i=0}^{n_p} (x_i - x_{ref,i})^{\mathrm{T}} Q (x_i - x_{ref,i}) + \sum_{i=0}^{n_u} (u_i - u_{ref,i})^{\mathrm{T}} R (u_i - u_{ref,i})$$

con l'orizzonte di predizione maggiore dell'orizzonte di controllo, $n_p > n_u$, sotto l'ipotesi tipica che $u_i = u_{ref,i}$ per $n_u < i < n_p$.

Nella pratica industriale era anche frequente l'uso di modelli basati su descrizioni formulate in termini della risposta al gradino, in cui vengono riportati i valori discreti dell'output del processo negli istanti futuri, per variazioni a gradino di tutti gli input del processo.

Se da un lato i modelli di risposta al gradino non hanno nessun vantaggio teorico, hanno però il vantaggio pratico di essere più semplici da comprendere per gli ingegneri con poco background nella modellizzazione basata sui principi fondamentali o nella teoria del controllo. È possibile formulare direttamente il controllo predittivo in termini di un modello di risposta al gradino (Garcia e Morshedi, 1986), oppure si può esprimere il modello di risposta al gradino in termini dello spazio degli stati, applicando poi la formulazione del controllo predittivo come nelle [85] e [86] (Hovd *et al.*, 1993). Si noti che i modelli di risposta al gradino hanno memoria finita, e perciò si dovrebbero usare solo per processi asintoticamente stabili, cioè sistemi per i quali l'effetto dei cambiamenti passati delle variabili manipolate si annulla nel tempo. La maggior parte dei buoni controllori predittivi industriali basati sulla risposta al gradino è stata anche modificata per gestire processi integranti (cioè i cui output integrano almeno un input del processo), ma non processi esponenzialmente instabili. Utilizzare i modelli di risposta al gradino per gestire sistemi instabili richiederebbe modifiche più complesse ai controllori e ai modelli, ed eliminerebbe con ciò il vantaggio del modello di risposta al gradino, consistente nella sua immediatezza.

In parte per questi motivi, i controllori predittivi sono raramente realizzati direttamente su processi instabili. Se il processo è instabile, di solito viene prima stabilizzato con qualche tipo semplice di controllo a retroazione, e il controllo

predittivo gestisce poi i valori di riferimento dei controlli ad anello del livello inferiore come variabili manipolate.

La formulazione del controllo predittivo si basa sul modello del processo. Si ottiene un buon controllo del vero processo solo se il modello riesce a predire il comportamento futuro del vero processo con sufficiente accuratezza. Ci si devono sempre attendere errori e disturbi non noti, ed è quindi necessario aggiornare il modello del processo per mantenere predizioni di buona qualità del comportamento futuro. Il modo più generale per fare ciò passa per l'uso di uno stimatore di stato, tipicamente un filtro di Kalman (Anderson e Moore, 1979). Si può anche modificare questo filtro per stimare dei disturbi mai misurati oppure dei parametri dei modelli che possono variare nel tempo. Questo aspetto è già descritto in libri di testo avanzati di ingegneria dei controlli, e non verrà discusso oltre in questa sede.

Per i sistemi asintoticamente stabili, è possibile una strategia di aggiornamento particolarmente semplice per le formulazioni del controllo predittivo che utilizzano solo gli input al processo e le quantità misurate (non posseggono cioè stati non misurati nella funzione costo o nelle espressioni dei vincoli). In questi casi, sarebbe naturale calcolare gli scostamenti predetti dalle traiettorie volute in output, invece che dalla traiettoria di stato voluta. Il modello si può quindi aggiornare aggiungendo semplicemente la differenza corrente tra l'output del processo e quello del modello, alla predizione del modello sugli output futuri. Questa procedura è chiamata *bias update*, ed è molto diffusa nelle applicazioni industriali.

Con il controllo predittivo è molto semplice incorporare un controllo a feedforward ottenuto dai disturbi misurati, se si dispone di un modello degli effetti dei disturbi sullo stato e sull'output. Si ricordi che il controllo ad anticipazione si adotta per contrastare gli effetti futuri dei disturbi sulle variabili controllate (v. par. 6.5.2). Quindi, tale controllo nell'ambito del controllo predittivo richiede solo che si tenga conto dell'effetto dei disturbi sulle variabili controllate nel predire la traiettoria futura degli stati in assenza di qualsiasi azione di controllo. Si ricordi inoltre che un controllo ad anticipazione efficace richiede che siano accurati sia il modello del processo che quello dei disturbi.

È anche opportuno notare che sono state elaborate molte formulazioni del controllo predittivo che tengono conto direttamente delle non linearità e delle incertezze del modello (Henson, 1998; Mayne *et al.*, 2000; Nagy e Braatz, 2003; Allgower *et al.*, 2004).

Tener conto delle incertezze del modello è particolarmente importante nel contesto del controllo di processi batch e semi-batch, in cui i modelli dei processi sono di solito basati su modelli non lineari derivati dai principi fondamentali e l'obiettivo è una specifica di qualità del prodotto finale.

Realizzabilità, gestione dei vincoli e matrici malcondizionate

Affinché un qualsiasi tipo di controllore risulti accettabile, deve essere molto affidabile. Per i controllori predittivi si presenta un problema particolare, che riguarda la realizzabilità dei vincoli. Una procedura di ottimizzazione è irrealizzabile se non esiste alcun insieme di valori dei gradi di libertà per il quale siano soddisfatti tutti i vincoli. Problemi di questo tipo si possono presentare in alcune formulazioni del controllo predittivo, per esempio se un punto di lavoro risulta vicino a un vincolo e sono presenti disturbi di grande entità. In questi casi, non occorre che sia possibile soddisfare i vincoli tutti insieme. Questa situazione si può presentare anche durante l'avvio di un controllore predittivo, in quanto ci si può trovare lontano dal punto di lavoro voluto e con alcuni vincoli violati. Naturalmente, è importante che il controllore predittivo alla fine non fornisca una soluzione se il problema di ottimizzazione è irrisolvibile. Al contrario, è desiderabile che il deterioramento delle prestazioni sia prevedibile e graduale all'aumentare delle violazioni dei vincoli, e che il controllo predittivo porti effettivamente il processo in una regione operativa in cui tutti i vincoli possano essere soddisfatti.

Di solito, i vincoli sulle variabili manipolate derivano da autentici vincoli fisici che non possono essere violati, per esempio una valvola non può essere aperta più del 100%. D'altra parte, i vincoli sull'output o sugli stati rappresentano spesso delle condizioni operative desiderabili, e non dei vincoli operativi di natura fondamentale. I vincoli sullo stato o sull'output spesso possono essere violati per brevi intervalli di tempo (anche al prezzo di produrre dei prodotti che non rispettano le specifiche, o di aumentare le esigenze di manutenzione). Spesso, perciò, il problema di ottimizzazione del controllo predittivo si modifica in modo che sia possibile, se necessario, violare i vincoli sull'output.

Vi sono almeno tre approcci al modo di effettuare questa modifica:

- rimuovere i vincoli sullo stato o sull'output per un breve intervallo di tempo; fare questo è semplice, ma potrebbe consentire violazioni inutilmente grandi dei vincoli. Inoltre, potrebbe non essere semplice determinare per quanto tempo bisogna rimuovere i vincoli; questo può dipendere dal punto di lavoro, dai vincoli sull'input e dal valore massimo ipotizzato per i disturbi;
- risolvere un problema di ottimizzazione separato prima di quello principale. Questa ottimizzazione iniziale minimizza alcune quantità che misurano quanto bisogna cambiare i vincoli sull'output o sullo stato per ottenere un problema di ottimizzazione risolubile. Si tratta in genere di un problema LP, che si può risolvere in modo molto efficiente;
- introdurre delle funzioni di penalità nel problema di ottimizzazione. Ciò richiede una modifica dei vincoli, introducendo ulteriori variabili, in modo tale che sia sempre possibile soddisfare i vincoli per valori abbastanza grandi di queste variabili aggiuntive. I vincoli modificati in questo modo si definiscono *vincoli soft*. Nello stesso tempo, la funzione costo viene modificata introducendo un termine che penalizza l'entità delle violazioni dei vincoli. Le variabili aggiuntive introdotte per assicurare la possibilità di soddisfare i vincoli diventano allora ulteriori gradi di libertà del problema di ottimizzazione. La realizzabilità è quindi assicurata aumentando la dimensione del problema di ottimizzazione.

Gli ultimi due approcci sono entrambi modi rigorosi per gestire il problema della realizzabilità, mentre il terzo approccio gode di una buona flessibilità nella determinazione della funzione di penalità. È possibile progettare il sistema in modo da assicurare che i vincoli siano violati secondo una tassativa lista di priorità; in altre parole, un vincolo viene violato solo se è impossibile assicurare la realizzabilità aumentando le violazioni per vincoli meno importanti.

In alternativa, le violazioni dei vincoli possono essere distribuite tra diversi vincoli.

Anche se si possono usare diverse funzioni di penalità, a seconda di come viene misurata l'entità della violazione del vincolo, due proprietà sono desiderabili:

- che il problema QP all'interno del problema di ottimizzazione si possa ancora risolvere in modo efficiente; ciò implica che la matrice hessiana per il problema modificato deve essere definita positiva; in altre parole, ci deve essere qualche costo associato al quadrato dell'ampiezza delle violazioni del vincolo;
- che le funzioni di penalità siano esatte, cioè che non vengano consentite violazioni del vincolo se il problema originario è risolubile.

Normalmente si raggiunge lo scopo ponendo un peso abbastanza grande sull'entità delle violazioni del vincolo nella funzione costo (per esempio un termine lineare).

L'uso delle funzioni di penalità viene descritto nei testi sull'ottimizzazione (Fletcher, 1987) ed è spesso discusso nel contesto del controllo predittivo (de Oliviera e Biegler, 1994; Scokaert e Rawlings, 1999; Hovd e Braatz, 2004).

Un altro problema è che il controllore predittivo (o, ai fini di questo problema, qualsiasi controllore a molte variabili) può fornire cattive prestazioni se le matrici sono malcondizionate, cioè se hanno un numero di condizione alto. Gli algoritmi ben formulati per il controllo predittivo di sistemi su larga scala calcolano il numero di condizione di matrici opportunamente riscalate, e le modificano per eliminare l'effetto delle matrici mal condizionate sulle variabili manipolate calcolate (Braatz e van Antwerp, 2000; van Antwerp e Braatz, 2000). Per esempio la Robust Multivariable Predictive Control Technology della Honeywell (tecnologia per il controllo predittivo robusto a molte variabili) calcola un numero di condizione riscalato in modo ottimale (Braatz e Morari, 1994) come passo intermedio per valutare se il problema è malcondizionato (McArthur, 1996).

6.5.8 Monitoraggio del processo

Per ridurre il tasso di scarto del prodotto e soddisfare le normative ambientali e di sicurezza sempre più stringenti, si è avuta nell'ambito dell'industria petrolchimica e di raffinazione una forte spinta verso la produzione di beni di qualità sempre maggiore. Per adeguarsi a questi standard, i moderni processi industriali includono molte variabili che operano sotto l'azione di un controllo ad anello chiuso. I controllori di processo standard (controllori PID, controllori predittivi, ecc.) sono progettati per mantenere regimi di funzionamento soddisfacenti compensando gli effetti dei disturbi e delle variazioni che si presentano nel processo. Se da un lato questi controllori riescono a compensare gli effetti di molti tipi di disturbi, ci sono delle variazioni dei processi, note come guasti, che il controllore non può gestire in modo adeguato. Per essere più precisi, un guasto è uno scostamento non consentito di almeno una proprietà specifica o di una variabile del sistema. Tra gli esempi, può essere citato il caso di una valvola bloccata, un catalizzatore inquinato in un reattore, uno scambiatore di calore ostruito, un sensore con un errore sistematico.

Rilevazione, identificazione, diagnosi ed eliminazione dei guasti

Per garantire che le condizioni operative del processo soddisfino le specifiche, è necessario rilevare, diagnosticare ed eliminare i guasti. Questi compiti sono in relazione con il monitoraggio del processo, noto anche come controllo statistico di processo. L'obiettivo del monitoraggio consiste nel garantire il buon esito del funzionamento programmato, riconoscendo le anomalie che si presentano nel comportamento del sistema. Queste informazioni non solo rendono più consapevoli gli operatori di impianto e gli addetti alla manutenzione dello stato dei processi, ma li aiutano ad adottare le azioni correttive appropriate per eliminare il comportamento anomalo. In un sistema di monitoraggio di processo ben progettato si minimizzano i tempi di fermo dell'impianto, si migliora la sicurezza dell'impianto in condizioni operative e si riducono i costi di produzione.

In genere il monitoraggio del processo è organizzato in quattro fasi all'interno di un meccanismo ciclico: rilevazione, identificazione, diagnosi del guasto e recupero del processo (**fig. 7**; Raich e Çinar, 1996; Chiang *et al.*, 2001). La rilevazione del guasto consiste nel determinare se si è verificato un guasto; una rilevazione precoce può fornire un allarme prezioso sui problemi emergenti e, adottando azioni appropriate, si può evitare che il problema precipiti in modo grave. L'identificazione del guasto consiste nella identificazione delle variabili osservative più importanti per la diagnosi del guasto. Lo scopo di questa procedura è di focalizzare l'attenzione dell'operatore d'impianto e dell'ingegnere sui sottosistemi più direttamente rilevanti per la diagnosi del guasto, in modo da poterlo eliminare nel modo più efficiente. La diagnosi dei guasti consiste nel determinare quale guasto si sia verificato; in altre parole, determinare la causa prima della situazione fuori controllo osservata. Il recupero del processo consiste nel neutralizzare o eliminare il guasto.

Nel seguito sono trattati i diagrammi di controllo, poiché sono la forma più comune di monitoraggio di processo nell'industria petrolchimica e di raffinazione. Essi si fondano sulla teoria statistica, che si basa sull'ipotesi che le caratteristiche delle variazioni dei dati rimangano relativamente stazionarie se non avvengono guasti nel sistema. Ciò implica che le proprietà delle variazioni dei dati, come la media e la varianza, siano riproducibili sotto le stesse condizioni operative, anche se i valori effettivi dei dati possono non essere molto predicibili. La riproducibilità delle proprietà statistiche permette di

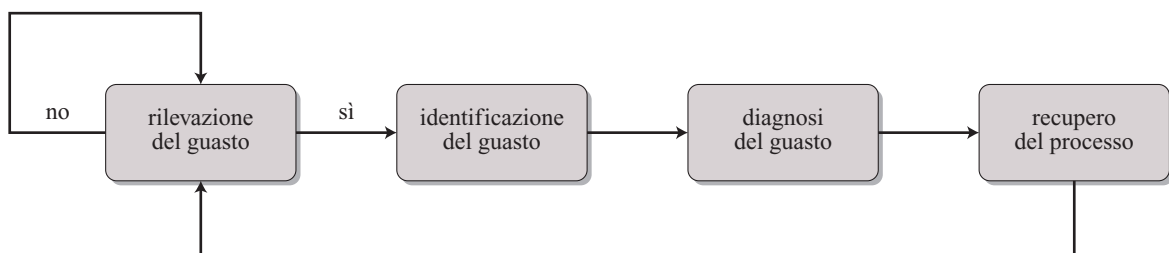



fig. 7. Il ciclo di monitoraggio del processo.

stabilire delle soglie per alcune quantità misurate, che di fatto definiscono la condizione fuori controllo da determinare. La violazione di queste soglie indica la rilevazione di un guasto, e la ricostruzione di quale variabile ne è stata responsabile fornisce l'approccio più semplice all'identificazione del guasto. Queste informazioni si possono usare per aiutare l'operatore o l'ingegnere di processo nella diagnosi del guasto, e per fornire una valutazione ingegneristica e determinare l'approccio più efficace al recupero del processo.

Viene quindi discussa la pre-elaborazione delle serie storiche dei dati, effettuata prima di utilizzare i dati per la progettazione di diagrammi di controllo, e la progettazione di diagrammi di controllo univariati e multivariati, come anche la determinazione di soglie derivate da informazioni statistiche.

Pre-elaborazione dei dati

Per estrarre in modo efficiente dai dati le informazioni rilevanti per il monitoraggio del processo, è spesso necessario pre-elaborare i dati di un *training set*, contenente serie storiche di dati disponibili per l'analisi prima della realizzazione e la messa in opera dello schema di monitoraggio; questi dati vengono usati per stabilire le soglie che rappresentano le condizioni di funzionamento normali e fuori controllo. Per la maggior parte dei metodi di rilevazione dei guasti è necessario che il *training set* contenga dati raccolti in assenza di guasti, cioè in condizioni operative normali.

Il *training set* non deve contenere dati irrilevanti ai fini del monitoraggio del processo. Per esempio, potrebbe essere noto *a priori* che l'output di un certo sensore emette normalmente degli impulsi, o che è soggetto nel tempo a una deriva indipendente dal comportamento del processo, o che alcune letture dai sensori possono essere fisicamente indipendenti dalla parte di processo da monitorare. In questi casi è possibile ridurre il numero di falsi allarmi e migliorare l'identificazione dei guasti eliminando questi segnali dal *training set*.

Poiché la funzione del *training set* è di definire le condizioni operative normali, è importante che ne siano rimossi tutti i dati ottenuti durante un malfunzionamento. I valori che si trovano ovviamente in posizioni estreme isolate si possono eliminare riportando i dati su un grafico e valutando a occhio quali dati siano in tale posizione. Un metodo spesso usato per rimuovere questi valori estremi isolati consiste nel calcolare la deviazione standard su tutte le serie storiche per ciascuna variabile, ed eliminare i dati che si trovano oltre tre deviazioni standard dalla media. Per individuare questi dati estremi isolati tenendo conto delle correlazioni tra le variabili, assumendo di avere m variabili misurate e n osservazioni per ciascuna, si organizzano i dati ($x_{m,n}$) in una matrice X:

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix} \qquad [94]$$

La matrice di covarianza sul campione dei dati appartenenti al *training set* è definita da

$$\tilde{S} = \frac{1}{n-1} X^{\mathrm{T}} X \qquad [95]$$

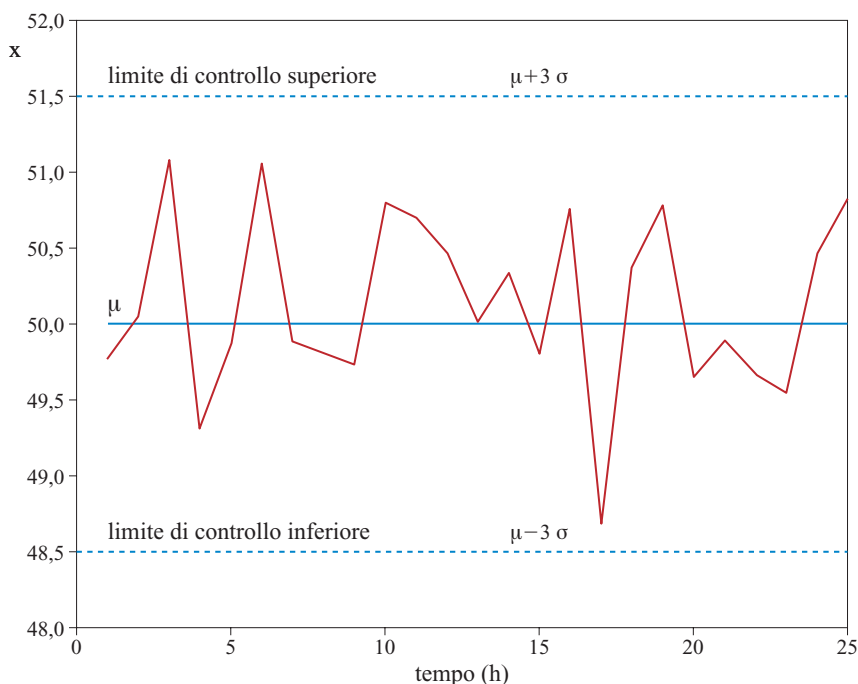
Assumendo che la matrice di covarianza sia invertibile, il vettore delle misure x è considerato un estremo isolato al livello di confidenza $100(1-\alpha)\%$ se

$$x^{\mathrm{T}} \tilde{S}^{-1} x > \frac{(n-1)^2 [m/(n-m-1)] F_\alpha(m, n-m-1)}{n\{1+[m/(n-m-1)] F_\alpha(m, n-m-1)\}} \qquad [96]$$

in cui $F_\alpha(m,n-m-1)$ è il valore critico superiore $100\alpha\%$ della distribuzione F con m e n-m-1 gradi di libertà; questo metodo non si può applicare se S non è invertibile (McGregor e Kourti, 1995).

Diagrammi di controllo univariati

Il tipo più comune di diagramma di controllo è noto come *diagramma di Shewhart* (**fig. 8**; Montgomery, 1985). I valori

fig. 8. Diagramma di Shewhart per dati di viscosità Mooney.

dei limiti superiori e inferiori nel diagramma di Shewhart vengono determinati in modo da minimizzare il tasso di falsi allarmi e quello di mancate rilevazioni (cioè guasti che si verificano ma non vengono rilevati). C'è sempre una compensazione intrinseca tra il minimizzare i falsi allarmi e il tasso di rilevazioni mancate. Se si impongono delle soglie molto severe sulla variabile osservata si ottiene un tasso elevato di falsi allarmi e uno basso di rilevazioni mancate, mentre dei limiti troppo ampi producono un basso numero di falsi allarmi ma un tasso elevato di rilevazioni mancate.

Dati certi valori delle soglie, si può applicare la teoria statistica delle ipotesi per prevedere il tasso di falsi allarmi e rilevazioni mancate, sulla base della statistica dei dati nel *training set.* Se si indicano con ω le condizioni operative normali e con ω_i quelle in cui si presenta un guasto specifico i, la *ipotesi nulla* è che una certa misura x corrisponda a condizioni operative normali, e la *ipotesi alternativa* è che x corrisponda al guasto i.

Il tasso di falsi allarmi è uguale all'errore di tipo I, e il tasso di rilevazione mancata per il guasto i è uguale all'errore di tipo II, secondo le definizioni fornite dai testi di statistica (Montgomery, 1985). La **fig. 9** illustra questo fatto: la densità di probabilità di x, condizionata a ω, è $p(x|\omega)$; la densità di probabilità di x, condizionata a ω_i, è $p(x|\omega_i)$. La probabilità di un errore di tipo I è α, e quella di un errore di tipo II è β. Utilizzando la teoria bayesiana della decisione è possibile generalizzare queste nozioni e includere le probabilità a priori di ω e ω_i (Duda e Hart, 1973).

Aumentando il valore di soglia (spostando cioè a destra la linea verticale in fig. 9) il tasso di falsi allarmi diminuisce, mentre aumenta quello di rilevazioni mancate; abbassare la soglia ha l'effetto opposto. Questa compensazione è inevitabile, anche se si può migliorare la situazione basando le decisioni su un numero maggiore di dati, installando dei sensori migliori e modificando il processo per ridurre la sua normale variabilità. Il valore dell'errore di tipo I, chiamato anche *livello di significatività* α, specifica il grado di compensazione tra il tasso di falsi allarmi e quello di rilevazioni mancate. Per fare un esempio specifico, assumiamo come ipotesi nulla che qualsiasi scostamento della variabile di processo x da un valore voluto μ sia dovuto alla variabilità intrinseca del processo e delle misure, descritta da una distribuzione normale con deviazione standard σ:

$$[97] \qquad p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

L'ipotesi alternativa è che sia $x \neq \mu$. Assumendo vera l'ipotesi nulla, si danno le probbilità che x sia compresa in alcuni intervalli rilevanti:

$$[98] \qquad \Pr\{x < \mu - c_{\alpha/2}\sigma\} = \alpha/2$$

$$[99] \qquad \Pr\{x > \mu - c_{\alpha/2}\sigma\} = \alpha/2$$

$$[100] \qquad \Pr\{\mu - c_{\alpha/2}\sigma \le x \le \mu + c_{\alpha/2}\sigma\} = 1-\alpha$$

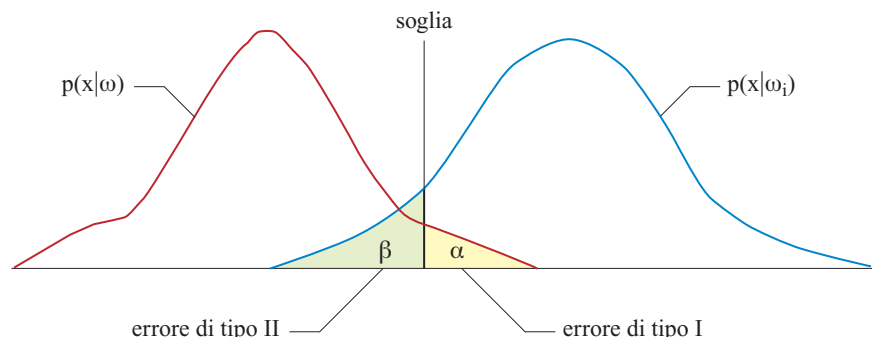
in cui $c_{\alpha/2}$ è una variabile casuale standard con distribuzione normale che corrisponde al percentile $(1-\alpha/2)$. Questi valori vengono calcolati utilizzando la funzione cumulativa della distribuzione normale standard; per esempio, se $\alpha=0{,}0027$, $c_{\alpha/2}=3{,}00$; se $\alpha=0{,}01$, $c=2{,}58$; se $\alpha=0{,}05$, $c=1{,}96$ (Hines e Montgomery, 1990).

Le soglie inferiore e superiore per la variabile di processo x sono rispettivamente $\mu-c_{\alpha/2}\sigma$ e $\mu+c_{\alpha/2}\sigma$. La fig. 8 illustra l'applicazione del diagramma di Shewhart al monitoraggio della viscosità Mooney di un elastomero industriale (Ogunnaike e Ray, 1994). Il valor medio μ era 50,0 e si sapeva che la variabilità intrinseca associata alla procedura di campionamento era caratterizzata da una deviazione standard $\sigma=0{,}5$. Poiché tutti i punti sperimentali sono compresi tra i limiti di controllo inferiori e superiori corrispondenti a $c_{\alpha/2}=3{,}0$, si dice che il processo è sotto controllo.

Finché la media e la deviazione standard del *training set* rappresentano con precisione le reali proprietà statistiche del processo, le soglie definite nella [97] dovrebbero comportare sui dati online un tasso di falsi allarmi pari ad α. Se per esempio si sono raccolti 20.000 dati in condizioni sotto controllo definite da $c_{\alpha/2}=3{,}0$, ci si aspettano 27 dati al di sopra del limite superiore e 27 al sotto di quello inferiore. Alcuni autori hanno proposto che anche nel caso in cui x non segua una distribuzione normale, le soglie definite nella [97] rimangano valide purché i dati nel *training set* rimangano una rappresentazione accurata delle variazioni in condizioni operative normali (Kourti e McGregor, 1996).

Nel caso in cui il diagramma di Shewhart non fornisca tassi di falsi allarmi e di rilevazioni mancate adeguati, le stime si possono migliorare sfruttando delle misure che incorporino osservazioni da più campionamenti successivi, come i diagrammi CUMSUM (Cumulative SUM) e la EWMA (Exponentially-Weighted Moving Average; Montgomery, 1985; Ogunnaike e Ray, 1994). Per un dato tasso di falsi allarmi, questi metodi possono aumentare la sensibilità ai guasti e diminuire la discrepanza in μ, mentre i diagrammi di Shewhart sono più utili per rilevare guasti che provocano delle variazioni grandi e improvvise del processo. I diagrammi statistici univariati (Shewhart, CUMSUM e EWMA) determinano le soglie singolarmente per ciascuna misura, senza considerare l'informazione contenuta nelle altre variabili. Questi metodi non tengono conto delle correlazioni tra le misure, che tendono a essere molto forti nei moderni impianti petrolchimici e di raffinazione. Si può migliorare il monitoraggio di processo utilizzando diagrammi di controllo multivariati, che tengono conto di queste correlazioni.

soglia
p(x|ω)
p(x|ωi)
β
α
errore di tipo II
errore di tipo I

fig. 9. Regioni corrispondenti agli errori di tipo I e di tipo II per l'ipotesi nulla (assegnare x alla condizione ω) e per l'ipotesi alternativa (assegnare x alla condizione ω_i).

Diagrammi di controllo multivariati

Il più semplice diagramma di controllo multivariato è basato sulla statistica T^2 di Hotelling (Jackson, 1959):

[101] $T^2 = x^T S^{-1} x$

in cui S è la matrice di covarianza del vettore delle misure x, S=cov(x). La statistica T^2 è una misura riscalata della distanza del vettore delle misure x dalla sua media. È possibile determinare delle soglie appropriate per la statistica T^2 sulla base del livello di significatività α, assumendo che le osservazioni siano campionate in modo casuale da una distribuzione normale multivariata. Se si ipotizza inoltre che per condizioni operative normali il vettore medio e la matrice di covarianza calcolati sul campione siano uguali alle 'vere' grandezze corrispondenti, la statistica T^2 ha distribuzione χ^2 con m gradi di libertà (McGregor e Kourti, 1995):

[102] $T^2_\alpha = \chi^2_\alpha(m)$

L'insieme $T^2 \leq T^2_\alpha$ costituisce una regione di confidenza nello spazio delle misure, come è illustrato nella **fig. 10** per due variabili misurate (m=2), e i dati all'interno o all'esterno dell'ellissoide vengono classificati rispettivamente sotto controllo e fuori controllo. Per un dato livello di significatività α, la fig. 10 mostra la differenza tra l'applicazione del diagramma di controllo multivariato e l'applicazione separata di due diagrammi di controllo univariati a ognuna delle variabili misurate. Tenendo conto delle correlazioni tra le due misure, il diagramma di controllo multivariato ha un tasso di falsi allarmi molto più basso, e nel contempo un discreto miglioramento del tasso di rilevazioni mancate, per lo stesso livello di significatività. Quanto più forte è la correlazione tra le variabili misurate, tanto più allungato è l'ellissoide, e maggiore è la differenza nell'efficacia del monitoraggio di processo tra il diagramma di controllo multivariato e i singoli diagrammi univariati.

Se non si conosce l'effettiva matrice di covarianza per la condizione sotto controllo, ma la si stima dalla matrice di covarianza calcolata sul campione $\tilde{S}$ dalla [95], la soglia sulla statistica T^2 è (McGregor e Kourti, 1995):

[103] $T^2_\alpha = \dfrac{m(n-1)(n+1)}{n(n-m)} F_\alpha(m, n-m)$

Per un dato livello di significatività, il limite superiore della regione sotto controllo nella [103] è maggiore (cioè più prudente) rispetto al limite della [102], e i due limiti si avvicinano l'un l'altro al crescere del numero dei dati ($n \to \infty$) (Tracy *et al.*,1992).

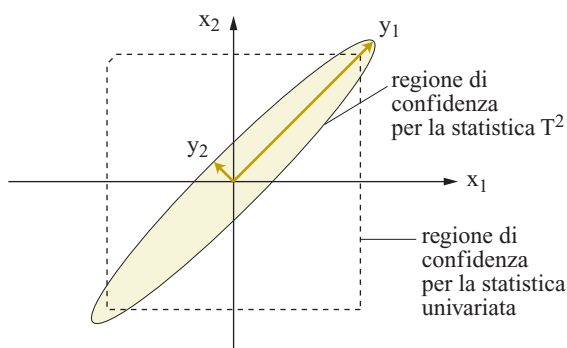



fig. 10. Confronto tra le regioni sotto controllo determinate utilizzando per due misure la statistica T^2 e le statistiche univariate.

Nelle [102] e [103] per le soglie si assume che le misure a un dato istante siano statisticamente indipendenti da quelle effettuate ad altri istanti. Se il *training set* contiene abbastanza dati da cogliere le variazioni del processo normale, la statistica T^2 può essere uno strumento efficace per il monitoraggio di processo, anche se ci sono degli scostamenti (non troppo grandi) dalle ipotesi di normalità o di indipendenza statistica (Box *et al.*, 1978; Kourti e McGregor, 1996). Diagrammi di controllo più sofisticati (Chiang *et al.*, 2001) possono permettere un miglior monitoraggio del processo quando i dati sono molto correlati nel tempo, il che accade quando i dati sono registrati a intervalli di campionamento molto brevi, a causa della dinamica del processo.

Sono state sviluppate diverse estensioni di questi metodi, che non vengono applicate spesso ai processi industriali, ma per le quali sono disponibili delle formulazioni statistiche rigorose. Per esempio, si possono ricavare dei limiti inferiori per T^2, in grado di rilevare variazioni della matrice di covarianza (Tracy et al., 1992); anche se i limiti superiori si utilizzano di solito per rilevare spostamenti della media, si possono anche usare per rilevare cambiamenti della matrice di covarianza (Hawkins, 1991). I diagrammi di controllo CUMSUM ed EWMA si possono generalizzare al caso multivariato, in modo analogo a come si è generalizzato il diagramma di controllo Shewhart al caso multivariato utilizzando la statistica T^2 (Pignatiello e Runger, 1990; Lowry *et al.* 1992; Sparks, 1992; Wierda, 1994; Kourti e McGregor, 1996; Prabhu e Runger, 1997). Come nel caso scalare, i diagrammi multivariati CUMSUM ed EWMA riescono a rilevare piccole variazioni persistenti più facilmente rispetto al diagramma Shewhart multivariato, ma con un ritardo di rilevazione più lungo. I metodi statistici multivariati sono stati anche generalizzati all'isolamento e alla diagnosi dei guasti (Chiang *et al.*, 2000; Chiang *et al.*, 2001).

Requisiti sui dati

La qualità e la quantità dei dati nel *training set* influenzano molto l'efficacia della statistica T^2 come strumento per il monitoraggio di processo. Le prestazioni in questo ambito dipendono dalla disponibilità di un numero sufficiente di dati da poter riempire la matrice di covarianza per m variabili. Un criterio di valutazione si basa sulla quantità di dati necessaria a identificare una soglia abbastanza vicina a quella che corrisponde all'ipotesi di un numero infinito di dati nel *training set*.

Per un dato livello di significatività α, è possibile calcolare una soglia basata su un numero infinito di osservazioni nel *training set* o, in modo equivalente, su una matrice di covarianza nota in modo esatto, usando la [102], mentre la soglia per n osservazioni nel *training set* si calcola usando la [103]. Se si ha una differenza relativa grande tra questi due valori di soglia,

[104] $\varepsilon = \dfrac{\dfrac{m(n-1)(n+1)}{n(n-m)} F_\alpha(m, n-m) - \chi^2_\alpha(m)}{\chi^2_\alpha(m)}$

questo vuol dire che è necessario raccogliere più dati. Il numero necessario di vettori di misure è circa un ordine di grandezza più grande del numero di misure. I requisiti sui dati non tengono conto delle sensibilità che si hanno quando qualche autovalore della matrice di covarianza è piccolo, nel qual caso l'accuratezza della stima di quegli autovalori sarà bassa; questo può

dar luogo a valori erratici di T^2 per alcuni vettori di misure x. Questo malcondizionamento si risolve adottando per il monitoraggio di processo metodi di riduzione dimensionale, come la regressione sulle componenti principali, i minimi quadrati parziali (noti anche come proiezione sulle strutture latenti), l'analisi canonica delle correlazioni e l'analisi col discriminante di Fisher (Chiang *et al.*, 2001; Russell *et al.*, 2000).

Bibliografia citata

Allgower F. *et al.* (2004) *Nonlinear model predictive control: from theory to application*, «Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers», 35, 299-315.

Alvarez-Ramirez J. *et al.* (2004) *Multivariable control configurations for composition regulation in a fluid catalytic cracking unit*, «Chemical Engineering Journal», 99, 187-201.

Anderson B.D.O., Moore J.B. (1979) *Optimal filtering*, Englewood Ciffs (NJ), Prentice Hall.

Antwerp J.G. van, Braatz R.D. (2000) *Model predictive control of large scale processes*, «Journal of Process Control», 10, 1-8.

Balchen J.G., Mummé K.I. (1988) *Process control. Structures and applications*, New York, Van Nostrand Reinhold.

Beck J.V., Arnold K.J. (1977) *Parameter estimation in engineering and science*, New York, John Wiley.

Bequette B.W. (2003) *Process control. Modeling, design, and simulation*, Upper Saddle River (NJ), Prentice Hall.

Bird R.B. *et al.* (1960) *Transport phenomena*, New York, John Wiley.

Box G.E.P. *et al*. (1978) *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building*, New York, John Wiley.

Braatz R.D. (1995) *Internal model control*, in: Levine W.S. (editor) *The control handbook*, Boca Raton (FL), CRC, 215-224.

Braatz R.D., Antwerp J.G. van (2000) US Patent 6064809 to University of Illinois, Urbana (IL).

Braatz R.D., Morari M. (1994) *Minimizing the euclidean condition number*, «SIAM Journal on Control and Optimization», 32, 1763-1768.

Braatz R.D. *et al.* (1996) *Screening plant designs and control structures for uncertain systems*, «Computers and Chemical Engineering», 20, 463-468.

Buckley P.S. (1964) *Techniques of process control*, New York, John Wiley.

Caracotsios M., Stewart W.E. (1985) *Sensitivity analysis of initial value problems with mixed ODEs and algebraic equations*, «Computers and Chemical Engineering», 9, 359-365.

Chiang L.H. *et al*. (2000) *Fault diagnosis in chemical processes using fisher discriminant analysis, discriminant partial least squares, and principal component analysis*, «Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems», 50, 243-252.

Chiang L.H. *et al.* (2001) *Fault detection and diagnosis in industrial systems*, London, Springer.

Chung S.H., Braatz R.D. (1998) *Teaching antiwindup, bumpless transfer, and split-range control*, «Chemical Engineering Education», 32, 220-223.

Crow E.L. *et al.* (1960) *Statistics manual*, New York, Dover.

De Oliveira N.M.C., Biegler L.T. (1994) *Constraints handling and stability properties of model-predictive control*, «AIChE Journal», 40, 1138-1155.

Drake P.A. (1995) *Surface-enhanced raman and surface plasmon resonance measurements of case II diffusion events on the nanometer length scale*, PhD thesis, Urbana (IL), University of Illinois.

Duda R.O., Hart P.E. (1973) *Pattern classification and scene analysis*, New York, JohnWiley.

Fletcher R. (1987) *Practical methods of optimization*, New York, John Wiley.

Fogler H.S. (1999) *Elements of chemical reaction engineering*, Upper Saddle River (NJ), Prentice-Hall.

Garcia C.E., Morshedi A.M. (1986) *Quadratic programming solution of Dynamic Matrix Control (QDMC)*, «Chemical Engineering Communication», 46, 73-87.

Garcia C.E. *et al.* (1989) *Model predictive control: theory and practice. A survey*, «Automatica», 25, 335-348.

Gunter B.H. (1993) *How statistical design concepts can improve experimentation in the physical sciences*, «Computers in Physics», 7, 262-272.

Hawkins D.M. (1991) *Multivariate quality control based on regression-adjusted variables*, «Technometrics», 33, 61-75.

Henson M.A. (1998) *Nonlinear model predictive control: current status and future directions*, «Computers and Chemical Engineering», 23, 187-202.

Henson M.A., Seborg D.E. (editors) (1997) *Nonlinear process control*, Upper Saddle River (NJ), Prentice Hall.

Hines W.W., Montgomery D.C. (1990) *Probability and statistics in engineering and management science*, New York, John Wiley.

Horn I.G. *et al.* (1996) *Improved filter design in internal model control*, «Industrial and Engineering Chemical Research», 35, 3437-3441.

Hovd M., Braatz R.D. (2004) *Handling state and output constraints in MPC using time-dependent weights*, «Modeling, Identification and Control», 25, 67-84.

Hovd M., Skogestad S. (1993) *Procedure for regulatory control-structure selection with application to the FCC process*, «AIChE Journal», 39, 1938-1953.

Hovd M. *et al.* (1993) *Truncated step response models for model predictive control*, «Journal of Process Control», 3, 67-73.

Hovd M. *et al.* (2003) *On the computation of disturbance rejection measures*, «Industrial and Engineering Chemical Research», 42, 2183-2188.

Jackson J.E. (1959) *Quality control methods for several related variables*, «Technometrics», 1, 359-377.

Jackson J.E. (1991) *A users guide to principal components*, New York, John Wiley.

Juran J.M. (editor in chief) (1988) *Juran's quality control handbook*, New York, McGraw-Hill.

Kourti T., McGregor J.F. (1996) *Multivariate SPC methods for process and product monitoring*, «Journal of Quality Technology», 28, 409-428.

Lowry C.A. *et al*. (1992) *A multivariate exponentially weighted moving average control chart*, «Technometrics», 34, 46-53.

Luyben W.L., Luyben M.L. (1997) *Essentials of process control*, New York, McGraw-Hill.

Ma D.L. *et al.* (2002) *Quantifying the potential benefits of constrained control for a large scale system*, «IEE Proceedings. Control Theory and Applications», 149, 423-432.

McArthur J.W. (1996) *RMPCT A new robust approach to multivariable predictive control for the process industries*, in: *Proceedings of the 1996 control systems conference*, Halifax (Canada).

McAvoy T.J., Braatz R.D. (2003) *Controllability limitations for processes with large singular values*, «Industrial and Engineering Chemical Research», 42, 6155-6165.

McGregor J.F., Kourti T. (1995) *Statistical process control of multivariate processes*, «Control Engineering Practice», 3, 403-414.

Martens H., Naes T. (1989) *Multivariate calibration*, Chichester, John Wiley.

Mayne D.Q. *et al.* (2000) *Constrained model predictive control: stability and optimality*, «Automatica», 36, 789-814.

Montgomery D.C. (1985) *Introduction to statistical quality control*, New York, John Wiley.

Morari M., Zafiriou E. (1989) *Robust process control*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice-Hall.

Nagy Z.K., Braatz R.D. (2003) *Robust nonlinear model predictive control of batch processes*, «AIChE Journal», 49, 1776-1786.

Ogunnaike B.A., Ray W.H. (1994) *Process dynamics, modeling, and control*, New York-Oxford, Oxford University Press.

Pignatiello J.Jr., Runger G. (1990) *Comparisons of multivariate CUSUM charts*, «Journal of Quality Technology», 22, 173-186.

Prabhu S.S., Runger G.C. (1997) *Designing a multivariate EWMA control chart*, «Journal of Quality Technology», 29, 8-15.

Raich A., Çinar A. (1996) *Statistical process monitoring and disturbance diagnosis in multivariable continuous processes*, «AIChE Journal», 42, 995-1009.

Rawlings J.B. (1999) *Tutorial: model predictive control technology*, in: *Proceedings of the 1999 American control conference*, San Diego (CA), 2-4 June, 662-676.

Rawlings J.B., Muske K.R. (1993) *The stability of constrained receding horizon control*, «IEEE Transactions on Automatic Control», 38, 1512-1516.

Rivera D.E. *et al.* (1986) *Internal model control. 4: PID controller design*, «Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development», 25, 252-265.

Russell E.L. *et al*. (2000) *Fault detection in industrial processes using canonical variate analysis and dynamic principal component analysis*, «Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems», 51, 81-93.

Scokaert P.O., Rawlings J.B. (1999) *Feasibility issues in linear model predictive control*, «AIChE Journal», 45, 1649-1659.

Seborg D.E. *et al.* (1989) *Process dynamics and control*, New York, John Wiley.

Skogestad S., Postlethwaite I. (1996) *Multivariable feedback control. Analysis and design*, New York, John Wiley.

Sparks R.S. (1992) *Quality control with multivariate data*, «The Australian Journal of Statistics», 34, 375-390.

Stephanopoulos G. (1990) *Chemical process control. An introduction to theory and practice*, Englewood Cliffs (NJ), Prentice Hall.

Tracy N.D. *et al.* (1992) *Multivariate control charts for individual observations*, «Journal of Quality Control», 24, 88-95.

Wierda S.J. (1994) *Multivariate statistical process control. Recent results and directions for future research*, «Statistica Neerlandica», 48, 147-168.

Richard D. Braatz

Department of Chemical and Biomolecular Engineering
University of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, Illinois, USA

Morten Hovd

Department of Engineering Cybernetics
Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet
Trondheim, Norvegia

Gli autori ringraziano Evan L. Russel, Leo H. Chiang e Serena H. Chiang per il loro contributo

7.1

Combustione omogenea ed eterogenea

7.1.1 Combustione omogenea

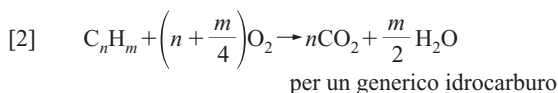
Generalità

La comprensione del fenomeno della combustione risale alla seconda metà del Settecento, quando Antoine-Laurent Lavoisier dimostrò che il processo non era dovuto alla liberazione del flogisto, ritenuto uno dei costituenti della materia, ma piuttosto alla combinazione di un componente dell'aria, l'ossigeno, con particolari materiali combustibili gassosi, liquidi o solidi. La sua caratteristica peculiare è la vistosa emissione di luce e di calore che assume spesso l'aspetto tipico della fiamma.

In realtà i processi di combustione hanno costituito sin dalla preistoria la principale sorgente di energia per l'umanità, e anche oggi rivestono un ruolo centrale nella nostra economia, fornendo circa il 90% dell'energia che consumiamo. Malgrado la continua e per certi aspetti sofferta ricerca di fonti alternative, tale primato è destinato a sopravvivere a lungo. I combustibili che vengono comunemente impiegati come fonti energetiche sono il gas naturale, costituito prevalentemente da metano, i prodotti petroliferi, costituiti da miscele di idrocarburi, e il carbone. La loro combinazione con l'ossigeno (il *comburente*) porta alla formazione di biossido di carbonio e acqua attraverso una serie di reazioni chimiche in generale molto complesse poiché avvengono in diversi stadi e coinvolgono, come verrà approfondito in seguito, molte specie intermedie. Prescindendo da questi dettagli è comunque facile formulare le reazioni globali attraverso le quali a partire dai combustibili menzionati si formano i prodotti di combustione. Esse si possono scrivere come segue:

[1] $$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 \quad \text{per il metano}$$

[2] $$C_nH_m + \left(n + \frac{m}{4}\right)O_2 \rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$$
per un generico idrocarburo

[3] $$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \text{per il carbone}$$

Queste reazioni liberano quantità significative di energia termica, che possono essere calcolate dalle entalpie di formazione delle diverse specie coinvolte (v. oltre). Accanto alle precedenti, si devono annoverare fra le reazioni di combustione, per esempio, anche quelle di combinazione dell'ossigeno con l'idrogeno per formare acqua, e dello stesso idrogeno con il cloro e il bromo per formare i corrispondenti cloruro e bromuro di idrogeno. In sostanza, rientrano nella categoria dei processi di combustione tutte le reazioni molto veloci e fortemente esotermiche.

La peculiarità dei processi di combustione deriva dall'interazione di un insieme di fenomeni fisici e chimici che danno origine a particolari e diversificate situazioni. La più semplice è quella di una miscela gassosa in cui sono presenti un combustibile, quale per esempio il metano, l'ossigeno ed eventuali gas inerti come l'azoto, nella quale si innesca una reazione esotermica molto veloce che produce un forte riscaldamento con conseguenti brusche variazioni, nel tempo e nello spazio, della temperatura e delle concentrazioni dei reagenti. La configurazione geometrica e le condizioni fisiche della miscela, in particolare la temperatura, determinano le condizioni in corrispondenza delle quali può avere luogo la sua accensione, o *ignizione*.

Se i fluidi sono in moto, al variare della natura dei componenti e delle condizioni operative si possono identificare diverse situazioni, ciascuna delle quali presenta problemi specifici per la descrizione e la gestione dei processi di combustione. Consideriamo anzitutto il caso di una miscela gassosa costituita da un combustibile e da un comburente, che fluisce con moto laminare in una determinata direzione con velocità costante. Se in corrispondenza di una particolare posizione lungo la direzione del moto si innesca la reazione di combustione, si genera una fiamma che provoca un brusco aumento di temperatura della miscela. L'evento reattivo si consuma in un sottile spessore nel quale, oltre all'aumento della temperatura, ha luogo anche una brusca diminuzione della concentrazione dei reagenti, mentre con altrettanta rapidità quella dei prodotti di reazione raggiunge il valore che le compete nella miscela finale. In sostanza si può identificare un fronte di reazione che si sposta con una velocità di propagazione diretta nel verso opposto a quello della corrente gassosa. Se i valori numerici delle due velocità si identificano, la posizione del fronte della fiamma si mantiene inalterata nel tempo e la fiamma viene detta *stazionaria*. La descrizione precedente individua il comportamento delle cosiddette *fiamme monodimensionali premiscelate*. Una situazione diversa è quella delle *fiamme a diffusione*, nelle quali i due reagenti gassosi fluiscono in due zone separate e convergono verso la zona in cui ha luogo la combustione.

In entrambi i casi descritti si devono distinguere due ulteriori situazioni corrispondenti al fatto che il moto delle correnti sia rispettivamente di tipo laminare o turbolento. In caso di flusso laminare, i processi di mescolamento avvengono solo su scala molecolare, mentre nel moto turbolento essi sono dovuti anche all'azione dei vortici turbolenti. Questa caratteristica influisce in modo significativo sul comportamento dei processi di combustione, evidenziando quindi la rilevanza del comportamento fluidodinamico dei sistemi in gioco.

La distinzione fra le fiamme premiscelate e quelle a diffusione ci fornisce un criterio per classificare le caratteristiche di un sistema soggetto a un processo di combustione. Per esempio, nel carburatore di un motore a combustione interna si mescolano la benzina e l'aria che in seguito, dopo aver subito una compressione e una ignizione, bruciano come una fiamma premiscelata, con un fronte che si propaga nella camera di combustione. Viceversa in una candela accesa il calore liberato dalla fiamma vaporizza la cera di cui è costituita la candela, e i vapori vengono a contatto con l'aria nella zona prossima allo stoppino, dove è localizzato il processo di combustione, che acquista così le caratteristiche tipiche di una fiamma a diffusione. Altri esempi di fiamme a diffusione si riscontrano negli ugelli dei bruciatori o nei motori a reazione degli aerei. Se però un bruciatore raggiunge dimensioni elevate, risulta opportuno premiscelare il combustibile e l'aria.

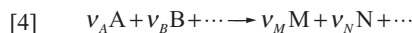
Nei casi in cui la reazione chimica sia preceduta da un processo di diffusione, si formano tipici profili di concentrazione dei diversi reagenti. Per esempio, se i reagenti, costituiti da un combustibile gassoso e dall'aria, fluiscono rispettivamente in un cilindro interno e nell'anello di un cilindro esterno a esso coassiale, il processo di combustione che ha luogo al loro incontro si svolge su un fronte di fiamma avente simmetria cilindrica, con conseguente formazione di profili di concentrazione dei componenti aventi la stessa simmetria.

Del tutto diversi sono i processi di combustione eterogenea, nei quali fungono da combustibile le particelle di un solido, per esempio il carbone, o le goccioline di idrocarburi liquidi. Nel primo caso la reazione avviene per interazione delle molecole di ossigeno con gli atomi di carbonio che costituiscono il materiale solido e i processi diffusivi che hanno luogo nel film gassoso adiacente alla superficie del solido influenzano in modo significativo la cinetica del processo di combustione. Ancora più complessa è la combustione delle gocce di un liquido, poiché il riscaldamento dovuto alla reazione provoca la parziale evaporazione dei componenti liquidi volatili, che diffondono nella fase gassosa, reagendo con l'ossigeno.

In conclusione, i processi di combustione presentano l'articolata molteplicità di situazioni riassunte nello schema di **fig. 1**. La trattazione che verrà svolta nel seguito, dopo avere preso in considerazione gli aspetti termodinamici e cinetici dei processi di combustione, si articolerà attraverso una analisi delle più significative tipologie dei processi indicati nello schema, discutendo l'individuazione delle condizioni di ignizione, le fiamme premiscelate, laminari e turbolente, e le fiamme a diffusione. Verranno inoltre discussi alcuni aspetti riguardanti l'influenza dei processi di combustione sull'inquinamento dell'atmosfera, considerando specificamente le reazioni chimiche coinvolte nella formazione degli ossidi di azoto e delle particelle solide carboniose.

Aspetti termodinamici. Temperatura di una fiamma

Si fa riferimento a una generica reazione chimica, formalmente espressa nel modo seguente:

$$[4] \qquad \nu_A \mathrm{A} + \nu_B \mathrm{B} + \cdots \longrightarrow \nu_M \mathrm{M} + \nu_N \mathrm{N} + \cdots$$

dove ν_i è il coefficiente stechiometrico dell'i-esimo componente. A pressione costante il calore liberato dalla reazione, Q_R, si identifica con la variazione di entalpia associata alla reazione stessa (ΔH), cambiata di segno, che a sua volta, se la pressione è quella di 1 bar, si può calcolare dai valori delle entalpie molari standard di formazione $\Delta_f H°$ delle diverse specie, combinate linearmente secondo i coefficienti stechiometrici (assunti positivi per i prodotti di reazione e negativi per i reagenti):

PROCESSI DI COMBUSTIONE
(reazioni veloci e fortemente esotermiche)

REAGENTI PREMISCELATI

STATI NON STAZIONARI (i processi dipendono dal tempo)

fenomeni di accensione e spegnimento

STATI STAZIONARI fiamme laminari e turbolente; la loro velocità è determinata dalle caratteristiche chimico-fisiche della miscela

FIAMME A DIFFUSIONE

OMOGENEE le loro caratteristiche sono determinate dal flusso dei gas e dai fenomeni interdiffusivi

ETEROGENEE le loro caratteristiche sono determinate dallo scambio di calore e di materia con la superficie del solido

fig. 1. Schema classificatorio dei diversi tipi di combustione.

tab. 1. Entalpie ed energie libere standard di formazione a 298 K di alcuni composti gassosi coinvolti nei processi di combustione

Composto	$\Delta_f H°$ kJ/mol	$\Delta_f G°$ kJ/mol
CH_4	−74,86	−50,85
C_2H_6	−84,78	−33,00
C_6H_{14}	−154,74	−0,25
C_8H_{18}	−208,59	16,41
C_6H_6 (benzene)	82,98	129,75
CH_3OH	−202,05	−163,45
C_2H_5OH	−234,75	−168,18

$$[5]\qquad Q_R = -\Delta_r H° = -\sum_i \nu_i \Delta_f \tilde{H}_i°$$

In **tab. 1** vengono riassunti i valori delle entalpie di formazione di diverse specie che risultano coinvolte nei processi di combustione. Essi si riferiscono alle condizioni standard, corrispondenti alla pressione di 1 bar e alla temperatura di 298 K.

La dipendenza della variazione di entalpia dalla temperatura può essere valutata dalla conoscenza delle capacità termiche molari $\tilde{c}_{p,i}$ delle diverse sostanze attraverso la relazione:

$$[6]\qquad \Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^{T} \sum_i \nu_i \tilde{c}_{p,i} dT$$

A loro volta le capacità termiche vengono solitamente espresse in funzione della temperatura mediante un polinomio del tipo:

$$[7]\qquad \tilde{c}_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + \cdots$$

in cui i parametri a_i, b_i, c_i,… vengono chiamati *coefficienti calorimetrici*. I loro valori, per alcuni dei composti coinvolti nei processi di combustione, sono riportati nella **tab. 2**.

Un importante parametro che caratterizza una fiamma è il valore della temperatura raggiunta a combustione avvenuta (T_f) a partire dal valore iniziale T_0. Se la fiamma è adiabatica, cioè se tutto il calore liberato dalla reazione contribuisce solo a riscaldare la miscela reagente, un semplice bilancio energetico permette di calcolare la temperatura finale, detta in questo caso *temperatura adiabatica della fiamma*. Essa si ottiene eguagliando il calore assorbito dalla miscela dei prodotti di reazione a quello liberato dalla reazione (alla temperatura T_0), valutati mediante le relazioni [5-7]:

$$[8]\qquad Q_R - \Delta_r H_{T_0}° = \int_{T_0}^{T_f} \left(A + BT + CT^2 + \cdots\right) dT = $$
$$= A\left(T_f - T_0\right) + \frac{B}{2}\left(T_f^2 - T_0^2\right) + \frac{C}{3}\left(T_f^3 - T_0^3\right) + \cdots$$

con $A=\sum_i \nu_i a_i$, $B=\sum_i \nu_i b_i$, $C=\sum_i \nu_i c_i$ …, dove le sommatorie sono estese ai prodotti della reazione. La temperatura adiabatica della fiamma si ottiene risolvendo l'equazione [8] rispetto all'incognita T_f. L'estensione del polinomio dipende dal grado di accuratezza che si vuole raggiungere.

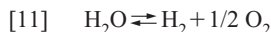
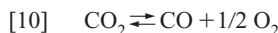
In realtà qualunque reazione chimica non si svolge mai in modo completo, ma tende a raggiungere una composizione di equilibrio che dipende dalla pressione e dalla temperatura raggiunta dal sistema attraverso la relazione:

$$[9]\qquad \frac{p_M^{\nu_M} p_N^{\nu_N} \cdots}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B} \cdots} K_\gamma = K\left(T\right) = e^{-\Delta_r G°/RT}$$

dove p_i è la pressione parziale del componente i all'equilibrio, pari al prodotto della sua frazione molare per la pressione totale P, $\Delta_r G°$ la variazione di energia libera standard della reazione ed R la costante dei gas. A sua volta la quantità $\Delta_r G°$ viene valutata dalle energie libere standard di formazione dei diversi componenti, $\Delta_f G_i°$ (v. tab. 1), mediante una relazione additiva simile alla [5]. Infine, $K_\gamma = \varphi_M^{\nu_M} \varphi_N^{\nu_N} \ldots / \varphi_A^{\nu_A} \varphi_B^{\nu_B} \ldots$, dove φ_M,… sono i coefficienti di fugacità dei diversi componenti, che misurano la deviazione dal comportamento ideale; ovviamente se i componenti e la miscela si comportano idealmente $K_\gamma = 1$.

In realtà, in un processo di combustione si devono considerare, oltre alle reazioni globali come quelle precedentemente indicate, altre reazioni di equilibrio che coinvolgono i prodotti di reazione, quali:

$$[10]\qquad CO_2 \rightleftarrows CO + 1/2\ O_2$$

$$[11]\qquad H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2\ O_2$$

e altre ancora. Poiché la composizione del sistema all'equilibrio dipende dalla temperatura raggiunta, la [8] va risolta unitamente alle relazioni del tipo [9] che permettono di valutare la composizione in funzione della temperatura. Nell'insieme si ottiene un sistema di equazioni algebriche non lineari la cui risoluzione può essere condotta agevolmente mediante adeguati programmi di calcolo.

Aspetti chimici e cinetici della combustione degli idrocarburi

La velocità r_i di una generica reazione chimica esprime il numero di moli di una specie i di riferimento che vengono trasformate per unità di tempo e per unità di volume. Essa dipende dalla temperatura e dalla composizione del sistema; per una reazione di combustione, nella sua forma più semplice viene solitamente espressa nel modo seguente in funzione dei reagenti primari:

$$[12]\qquad r = k\left(T\right) \left[\text{combustibile}\right]^a \left[\text{ossigeno}\right]^b$$

tab. 2. Valori dei coefficienti calorimetrici per il calcolo delle capacità termiche molari (J/mol·K) di alcune sostanze gassose di interesse per i processi di combustione

Composto	a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^6$	Intervallo di temperatura (K)
CH_4	22,36	48,15	–	273-1.200
CO	27,63	5,02	–	273-2.500
CO_2	26,67	42,29	−14,25	300-1.500
H_2	28,81	0,28	1,17	273-2.500
H_2O	34,42	0,63	5,61	300-2.500
N_2	26,38	7,62	−1,44	273-2.500
O_2	26,21	11,50	3,22	273-5.000

tab. 3. Parametri cinetici per alcuni combustibili

Combustibile	A(one-step)	E kJ/mol	a	b
CH_4	$1{,}3\cdot10^9$	202,64	−0,3	1,3
C_2H_6	$1{,}1\cdot10^{12}$	125,60	0,1	1,65
C_6H_{14}	$5{,}7\cdot10^{11}$	125,60	0,25	1,5
C_8H_{18}	$7{,}2\cdot10^{11}$	167,47	0,25	1,5
$C_{10}H_{22}$	$3{,}8\cdot10^{11}$	125,60	0,25	1,5
C_2H_5OH	$1{,}5\cdot10^{12}$	125,60	0,15	1,6
C_6H_6	$2{,}0\cdot10^{11}$	125,60	−0,1	1,85

Le parentesi quadre indicano le concentrazioni molari dei componenti, a e b sono due parametri empirici chiamati *ordini di reazione*, mentre $k(T)$ è la costante di velocità di reazione, che dipende dalla temperatura attraverso la relazione di Arrhenius $k(T)=A\exp(-E/RT)$, dove E è l'energia di attivazione. I valori dei parametri cinetici per alcuni idrocarburi sono riassunti nella **tab. 3**.

L'equazione [12] esprime la velocità del processo di combustione considerandolo globalmente, cioè senza tenere conto del fatto che in realtà la trasformazione avviene attraverso diversi stadi che coinvolgono parecchie specie intermedie, costituite soprattutto da frammenti molecolari. Questo approccio aggregato, o *lumped*, sebbene 'rinunciatario' poiché ignora i dettagli delle trasformazioni prese in esame, fornisce tuttavia un efficace punto di partenza per esaminare alcuni aspetti tipici dei processi di combustione quali l'ignizione e la formazione delle fiamme premiscelate.

Con l'ausilio di sofisticate tecniche diagnostiche sono state condotte indagini molto accurate che hanno fornito interessanti informazioni sui dettagli delle reazioni di combustione degli idrocarburi. Oltre alle tradizionali metodiche analitiche quali la cromatografia e la spettrometria di massa, sono state sviluppate nuove tecniche basate sull'impiego di dispositivi a laser. Per esempio, mediante il procedimento diagnostico chiamato LIF (Laser Induced Fluorescence), le specie molecolari vengono individuate eccitandole energeticamente con un raggio laser e analizzando successivamente la radiazione emessa per fluorescenza. Si riesce così a individuare la presenza di specie in concentrazioni molto piccole, aventi una vita media molto breve. Sono state inoltre messe a punto metodologie sperimentali accurate per determinare la velocità delle reazioni di combustione. Infine, è interessante menzionare che lo studio dei processi di combustione omogenea viene condotto anche fruendo delle metodologie della chimica quantistica la quale, grazie all'impiego dei supercalcolatori, permette attualmente di valutare con ragionevole accuratezza la costante di velocità di reazione di alcuni dei processi elementari che intervengono. Le espressioni della velocità di tali reazioni si riconducono alla loro molecolarità, poiché riflettono le caratteristiche dell'atto elementare attraverso il quale la reazione ha luogo. Per esempio, se il processo avviene in seguito alla collisione fra due specie A e B, la velocità di reazione viene espressa come segue:

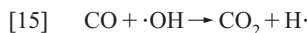
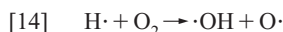
[13] $$k = AT^n e^{-E/RT}$$

dove n è un numero dell'ordine dell'unità.

Grazie all'insieme dei metodi di indagine menzionati si dispone attualmente di un ricco repertorio di valori dei parametri cinetici per molte delle reazioni elementari coinvolte nei processi di combustione omogenea. Uno dei casi investigati più a fondo riguarda l'ossidazione del metano a elevata temperatura, il cui studio ha portato a tracciare lo schema generale illustrato nella **fig. 2**. Nello schema vengono indicate le più importanti reazioni che coinvolgono i composti contenenti uno o più atomi di carbonio. Si può osservare che la molecola del metano viene attaccata dalle specie radicaliche ·H, ·O e ·OH, molto reattive per la presenza di un elettrone spaiato, indicato con il punto. Si formano così i radicali $\cdot CH_3$ che reagiscono con gli atomi di ossigeno per dare formaldeide, CH_2O. Per rimozione di un atomo di idrogeno da questa specie si ottiene il radicale formico che per decomposizione termica forma monossido di carbonio e idrogeno atomico. Inoltre due gruppi $\cdot CH_3$ possono combinarsi fra di loro per formare l'etano, che può essere a sua volta attaccato da ·H, ·O e ·OH e formare il radicale etile, a sua volta successivamente ossidato. Anche gli idrocarburi di peso molecolare superiore al metano e all'etano vengono attaccati da tali radicali, con formazione di specie instabili soggette a una rapida demolizione che origina frammenti molecolari di dimensioni minori. Pertanto, il problema dell'ossidazione degli idrocarburi superiori viene ricondotto a quello degli spezzoni di piccole dimensioni, le cui caratteristiche sono note dalle indagini condotte sull'ossidazione del metano.

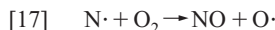
È interessante osservare che nella complessa sequenza delle reazioni elementari coinvolte in tali processi, quelle che giocano un ruolo cinetico importante sono:

[14] $H\cdot + O_2 \rightarrow \cdot OH + O\cdot$

[15] $CO + \cdot OH \rightarrow CO_2 + H\cdot$

che, curiosamente, sono indipendenti dalla natura del combustibile impiegato.

Poiché le reazioni di combustione vengono solitamente condotte con aria, e quindi in presenza di azoto, in questi processi si formano anche dei composti azotati, in particolare gli ossidi di azoto. Le corrispondenti reazioni di formazione si integrano con quelle di combustione poiché coinvolgono alcune delle specie radicaliche menzionate. Se si opera ad alta temperatura e per elevati tempi di contatto, la formazione del monossido di azoto NO può aver luogo attraverso il cosiddetto *meccanismo di Zeldovich*:

[16] $O\cdot + N_2 \rightarrow NO + N\cdot$

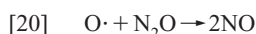
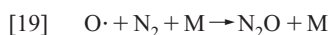
[17] $N\cdot + O_2 \rightarrow NO + O\cdot$

In miscele ricche di combustibile entra in gioco anche la seguente reazione, che tende a rimpiazzare la [17]:

[18] $N\cdot + \cdot OH \rightarrow NO + H\cdot$

A temperature relativamente basse NO si può formare anche dalla specie N_2O attraverso la sequenza di reazioni:

[19] $O\cdot + N_2 + M \rightarrow N_2O + M$

[20] $O\cdot + N_2O \rightarrow 2NO$

[21] $H\cdot + N_2O \rightarrow NH + NO$

dove M indica una molecola inerte che agevola la reazione sottraendo energia ai reagenti mediante collisioni. Un secondo tipo di meccanismo che porta alla formazione degli ossidi d'azoto, chiamato *prompt NO*, prevale alle basse temperature e a bassi tempi di contatto. Si assume che in questo meccanismo

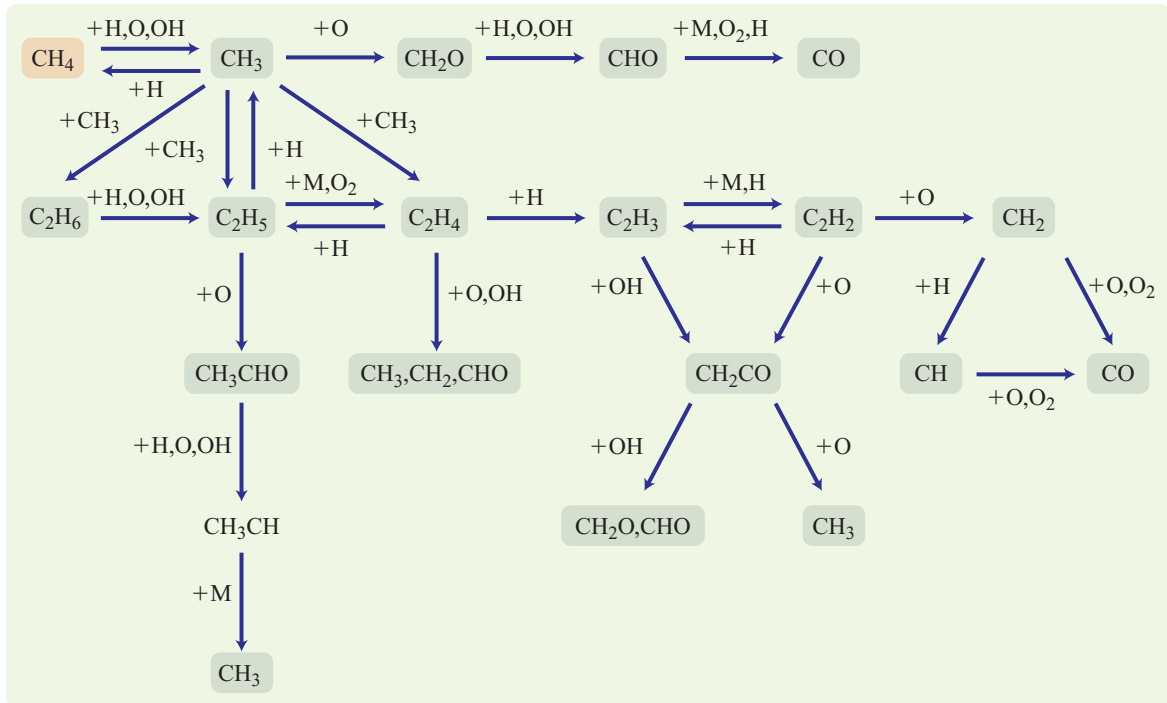
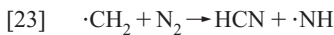
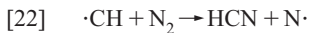



fig. 2. Schema del processo di ossidazione del metano, nel quale vengono indicate le più importanti reazioni che coinvolgono specie radicaliche e frammenti molecolari.

intervenga come intermedio l'acido cianidrico HCN, che si forma per interazione dei radicali del carbonio con l'azoto:

[22] $\cdot CH + N_2 \rightarrow HCN + N\cdot$

[23] $\cdot CH_2 + N_2 \rightarrow HCN + \cdot NH$

Successivamente l'acido cianidrico viene convertito in ossido di azoto attraverso uno schema complesso di reazioni. L'attenzione verso le reazioni che portano alla formazione degli ossidi di azoto è giustificata dal fatto che tali specie sono fra i principali agenti inquinanti dell'atmosfera.

Punto e temperatura di ignizione

In una miscela costituita da un combustibile gassoso e da ossigeno, contenuta in una camera chiusa, i componenti tendono a combinarsi fra loro liberando calore. Se la velocità con la quale il calore viene disperso verso l'esterno è elevata, la temperatura si mantiene bassa e la reazione procede lentamente in una particolare condizione chiamata appunto *combustione lenta*.

Se però la temperatura supera un particolare valore critico, che come vedremo dipende dalle caratteristiche della miscela e del contenitore, la velocità con la quale viene rilasciato il calore può dare origine a un forte aumento della velocità di reazione, tale da provocare una esplosione. La condizione in corrispondenza della quale ha inizio questo processo viene chiamata *punto di ignizione* e sta alla base di tutti i processi di combustione. Questo fenomeno trae origine dall'andamento esponenziale dell'equazione di Arrhenius che esprime la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura. Un metodo approssimato per determinare la temperatura critica di ignizione è stato formulato da Semenov. Il metodo è basato essenzialmente su due presupposti: che la miscela si mantenga ben rimescolata e che la velocità con la quale viene scambiato il calore fra la zona in cui ha luogo la combustione e l'ambiente esterno sia proporzionale alla differenza fra le rispettive temperature. Pertanto la quantità di calore disperso per unità di tempo risulta espressa da:

[24] $$\dot{Q}_- = hS\left(T - T_0\right)$$

essendo S la superficie che delimita il sistema, T_0 la temperatura esterna e h il coefficiente di scambio termico. $\dot{Q}_-$ dipende dalle caratteristiche fisiche della miscela in gioco, in particolare dalla sua conducibilità termica e dal suo grado di mescolamento. Il calore liberato per unità di tempo sarà invece espresso come segue:

[25] $$\dot{Q}_+ = VQ_R\, r$$

dove V è il volume del sistema ed r la velocità di reazione. Nella trattazione che segue verrà impiegata per quest'ultima una espressione cinetica di ordine zero, ponendo uguali a zero gli esponenti a e b dell'equazione [12]. Questa impostazione, pur essendo approssimata perché ignora l'influenza esercitata dal consumo dei reagenti sull'innesco del processo di accensione, fornisce tuttavia risultati soddisfacenti.

Il bilancio energetico viene formulato eguagliando la velocità di incremento dell'energia della massa reagente alla differenza fra il calore liberato $\dot{Q}_+$ e quello disperso $\dot{Q}_-$:

[26] $$c_p \varrho V \frac{dT}{dt} = hS\left(T - T_0\right) - Ae^{-E/RT} Q_R V$$

dove t è il tempo, c_p il calore specifico e ϱ la densità della miscela reagente. Se si introducono le seguenti grandezze adimensionali:

[27] $$\vartheta = \frac{E}{RT_0^2}\left(T - T_0\right)$$

[28] $$\tau = \frac{EAQ_R}{\varrho c_p RT_0^2 e^{E/RT_0}} t$$

[29] $$a = \frac{RT_0^2 hSe^{E/RT_0}}{EAVQ_R}$$

e si tiene inoltre conto che in generale $RT_0/E \ll 1$, con una serie di passaggi algebrici si dimostra che l'equazione di bilancio energetico [26] assume la seguente forma:

[30] $$\frac{d\vartheta}{d\tau} = e^{\vartheta} - a\vartheta$$

Si tratta di una equazione differenziale apparentemente molto semplice, ma che tuttavia non può essere integrata per via analitica. Se ne possono però evidenziare le caratteristiche peculiari riportando su un diagramma gli andamenti dei due termini al secondo membro, che si riferiscono rispettivamente al calore rilasciato e a quello disperso. Si ottengono in questo modo gli andamenti riportati nella **fig. 3**, dove le tre rette si riferiscono a tre valori diversi del coefficiente a. La condizione di stato stazionario $\dot{Q}_+ = \dot{Q}_-$ corrisponde graficamente all'intersezione fra la curva del calore liberato e la retta di quello sottratto. La fig. 3 mostra che l'intersezione avviene nel caso I. Viceversa, nel caso III non esiste intersezione, per cui il calore liberato è sempre superiore a quello sottratto. In queste condizioni il sistema è intrinsecamente instabile e ha luogo l'ignizione. La soglia fra questi due comportamenti si riscontra nel caso II, nel quale la retta del calore disperso interseca tangenzialmente la curva del calore liberato. In questo punto valgono le seguenti condizioni:

[31] $$\dot{Q}_+ = \dot{Q}_- \qquad \frac{d\dot{Q}_+}{d\vartheta} = \frac{d\dot{Q}_-}{d\vartheta}$$

dette *critiche*, che portano al seguente risultato per i parametri critici:

[32] $$a_c = e \quad , \quad \vartheta_c = 1$$

Pertanto se a è minore di e (base dei logaritmi naturali) si ha ignizione, se è maggiore esiste uno stato stazionario. In accordo

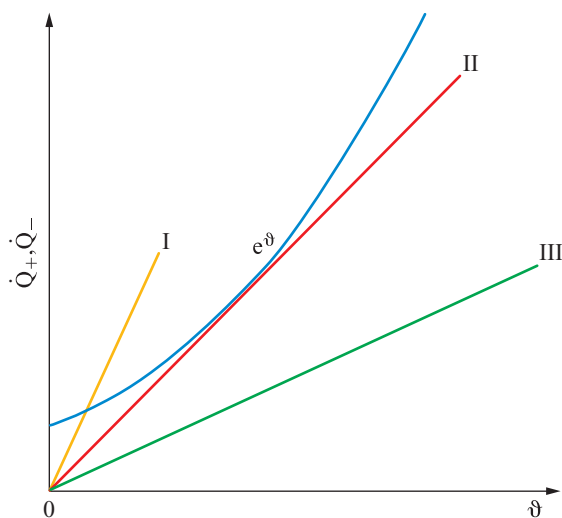



fig. 3. Diagramma termico che riporta l'andamento della curva corrispondente alla funzione e^{ϑ} e della retta $a\vartheta$ in funzione di ϑ, per diversi valori di a. La linea I è subcritica, la II critica, la III supercritica.

con la [27] si ricava allora la seguente relazione fra la temperatura critica di ignizione T_c e la temperatura T_0:

[33] $$T_c - T_0 = \frac{RT_c^2}{E}$$

Se, per esempio, poniamo $T_0 = 500$ K e attribuiamo all'energia di attivazione il valore ragionevole di 10.000 cal/mol si ottiene un valore di T_c uguale a 550 K, il quale evidenzia che il preriscaldamento che precede l'autoignizione esplosiva è relativamente piccolo.

La teoria sin qui esposta può essere migliorata tenendo conto del consumo del reagente ed esprimendo la velocità della reazione di combustione con una cinetica di ordine $a \neq 0$ rispetto al reagente combustibile. Tralasciando i dettagli dei calcoli, si dimostra che il valore critico del coefficiente di scambio termico risulta espresso dalla relazione seguente:

[34] $$a_c = e\left[1 - 2{,}703\left(a/B\right)^{\frac{2}{3}}\right]$$

dove $B = C_0\, Q_R\, E/\varrho\, C_p RT_0^2$, essendo C_0 la concentrazione del reagente al tempo iniziale. Si può osservare che per $a = 0$ o per valori di B molto elevati l'equazione precedente si riconduce alla [32], evidenziando così che l'approccio di Semenov permette di calcolare il valore di a_c con un ragionevole margine di sicurezza.

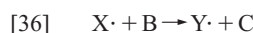
Reazioni a catena ramificate

Oltre ai fattori termici, anche quelli chimici possono giocare sulle reazioni di ossidazione un ruolo tale da dare origine in alcuni casi a evoluzioni esplosive. Infatti le specie radicaliche che si formano in alcuni stadi del processo, in virtù della loro elevata reattività dovuta alla presenza di un elettrone spaiato, possono generare, per interazione con molecole stabili, nuovi frammenti molecolari che provocano una valanga di reazioni, tipica dei processi a catena. In questi processi si identificano quattro tipici stadi:

- iniziazione, attraverso la quale si generano frammenti molecolari per decomposizione termica:

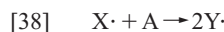
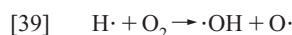
  [35] $$A \rightarrow 2X\cdot$$

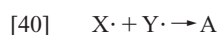
  dove con $X\cdot$ si indica una generica specie radicalica;
- propagazione, attraverso la quale il numero di radicali si mantiene inalterato:

  [36] $$X\cdot + B \rightarrow Y\cdot + C$$

  dove $Y\cdot$ indica un altro radicale. Un esempio è la reazione fra il radicale $\cdot OH$ e il metano per dare acqua e radicale metilico:

  [37] $$\cdot OH + CH_4 \rightarrow H_2O + \cdot CH_3$$

  che interviene nell'ossidazione del metano;
- ramificazione, un particolare tipo di propagazione nella quale il numero dei radicali prodotti è superiore a quello dei radicali che partecipano alla reazione:

  [38] $$X\cdot + A \rightarrow 2Y\cdot$$

  Un esempio ci è offerto dalla reazione:

  [39] $$H\cdot + O_2 \rightarrow \cdot OH + O\cdot$$
- terminazione, reazione attraverso la quale vengono eliminati i radicali, per esempio per combinazione di due di essi:

  [40] $$X\cdot + Y\cdot \rightarrow A$$

Queste reazioni sono spesso agevolate dall'intervento di un terzo corpo costituito da una specie stabile inerte che sottrae energia nel processo esotermico di combinazione dei due radicali.

L'eventuale degenerazione esplosiva di un processo a catena è dovuta alle reazioni di ramificazione che, se non vengono controllate da quelle di terminazione, provocano un aumento catastrofico del numero dei radicali che si generano nel sistema. Si può condurre una analisi approssimata di questo fenomeno assumendo che la velocità di generazione dei radicali sia costante e che le velocità di propagazione e terminazione siano entrambe proporzionali alla concentrazione dei radicali presenti, che indicheremo genericamente con X·. In un sistema chiuso agli scambi di materia l'accumulo dei radicali rispetto al tempo risulterà espresso dall'equazione:

$$\frac{d[\mathrm{X}\cdot]}{dt} = I_0 + f[\mathrm{X}\cdot] - g[\mathrm{X}\cdot] = I_0 + \varphi[\mathrm{X}\cdot] \qquad [41]$$

dove I_0 indica la velocità di produzione dei radicali nella reazione di iniziazione, mentre f e g indicano rispettivamente due funzioni della temperatura e della pressione che riflettono l'efficacia degli stadi di ramificazione e di terminazione. Il termine $\varphi=f-g$ viene chiamato *fattore di ramificazione*. Tenendo conto che per $t=0$ la concentrazione dei radicali è nulla, l'integrazione dell'equazione precedente fornisce la seguente espressione della concentrazione dei radicali in funzione del tempo:

$$[\mathrm{X}\cdot] = \frac{I_0}{\varphi}\left(e^{\varphi t} - 1\right) \qquad [42]$$

Il suo andamento dipende dal segno di φ: se questo è negativo, cioè se $f<g$, la funzione tende asintoticamente al valore:

$$[\mathrm{X}\cdot] = \frac{I_0}{g-f} \qquad [43]$$

che è la soluzione stazionaria ottenibile direttamente dalla [41] ponendo il primo membro uguale a zero. Se φ è positivo la concentrazione dei radicali aumenta invece esponenzialmente. In questo caso il sistema è soggetto a una catastrofica evoluzione esplosiva poiché la produzione dei radicali attraverso il processo di ramificazione prevale sulla loro distruzione per terminazione.

Diagrammi di ignizione

Il meccanismo illustrato in precedenza può essere impiegato per interpretare la combustione di diverse sostanze, inclusi gli idrocarburi. Se si effettua la reazione in un recipiente chiuso e si misura l'evoluzione della pressione in funzione del tempo, si ottengono andamenti molto diversificati a seconda del combustibile impiegato e delle condizioni in cui viene condotta la reazione. In particolare, nella **fig. 4** è riportato l'aumento temporale della pressione della miscela in corrispondenza di diversi valori della pressione iniziale. Nelle curve *a* e *b*, che corrispondono alle pressioni più basse, è presente un tempo di induzione durante il quale la reazione non ha luogo. Successivamente le curve si impennano e raggiungono il valore massimo della pressione. Se si aumenta la pressione iniziale si ottengono le curve *c*, *d* ed *e* nelle quali appaiono dei momentanei impulsi di pressione della durata di un secondo, durante i quali la temperatura aumenta di circa 150 °C. Queste accensioni sono accompagnate da una debole luminescenza e sono chiamate *fiamme fredde*.

Il comportamento di ciascun composto combustibile può essere compendiato in un diagramma, chiamato *diagramma di ignizione*; riportando la temperatura sulle ordinate e la pressione sulle ascisse si possono identificare diverse zone, ciascuna delle quali corrisponde a una certa modalità con cui procede la combustione. Un esempio di tali diagrammi è riportato nella **fig. 5**, nella quale si può osservare una curva sinuosa che separa la zona a sinistra, detta di *combustione lenta*, da quella a destra ove ha luogo l'ignizione. Sono inoltre presenti dei lobi che individuano le zone nelle quali si manifestano gli impulsi delle fiamme fredde. Infine le zone di combustione lenta e di

fig. 4. Andamenti tipici dell'aumento della pressione in funzione del tempo durante la combustione in un sistema statico. Le curve, da *a* a *e*, corrispondono a valori crescenti della pressione iniziale: *a* e *b* combustione lenta, *c* presenza di una fiamma fredda, *d* ed *e* presenza di due fiamme fredde.

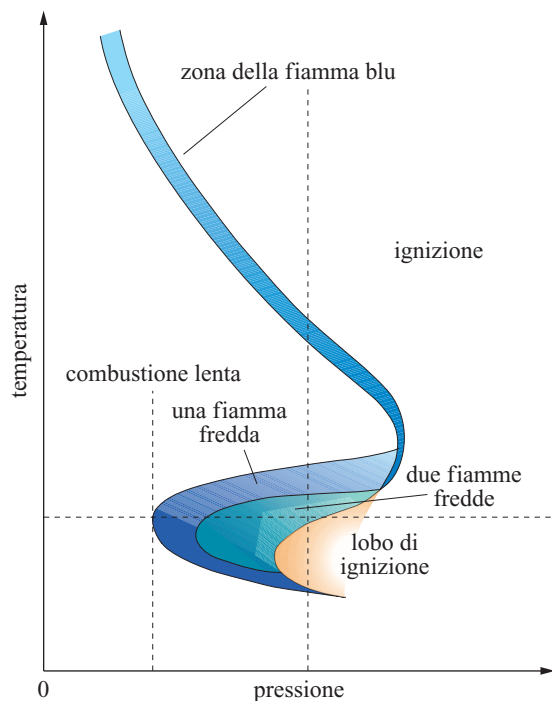



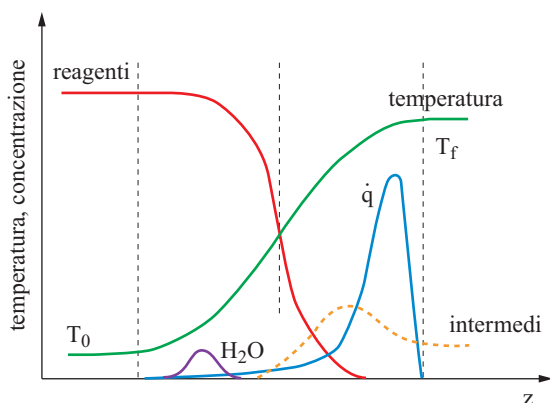
fig. 5. Esempio di diagramma di ignizione.

ignizione sono a loro volta separate da una regione più ristretta, detta *della fiamma blu*, più calda delle fiamme fredde.

Sulla base dei dati sperimentali disponibili sono stati disegnati i diagrammi di ignizione per diversi idrocarburi. Anche se hanno tutti la stessa configurazione generale, i diversi diagrammi si differenziano per i dettagli, in particolare per il numero e la forma dei lobi che caratterizzano le fiamme fredde. In un certo senso questi diagrammi descrivono la morfologia dei processi di combustione di ciascuna sostanza e costituiscono un utile ausilio per individuarne le caratteristiche.

Fiamme laminari premiscelate

Si consideri una miscela gassosa a una temperatura T_0 contenente un combustibile (per esempio metano) e ossigeno, che fluisce con velocità u_0 con moto laminare lungo l'asse z di un condotto tubolare. Le particelle di fluido si muovono in modo regolare, parallelamente all'asse del cilindro stesso e con un profilo parabolico della velocità che parte da un valore nullo in corrispondenza delle pareti e raggiunge il massimo al centro. In una situazione semplificata, e idealizzata, è opportuno trascurare l'influenza delle pareti del condotto sulla velocità del fluido, e assumere che il moto avvenga con flusso a pistone, in base al quale il profilo radiale della velocità è descritto da una funzione avente un valore costante in ogni punto delle sezioni perpendicolari alla direzione del moto, eccetto che in corrispondenza della parete, dove assume valore nullo. La formazione di una fiamma è caratterizzata da un brusco aumento della temperatura lungo l'asse z, come indicato nella **fig. 6**, e da una altrettanto rapida diminuzione della concentrazione dei reagenti che si trasformano nei prodotti di combustione. Si può allora identificare un fronte della fiamma avente uno spessore inferiore a pochi millimetri, nel quale la temperatura si impenna sino a 2.000-3.500 K. La propagazione di tale fronte avviene con velocità S_u in direzione contraria a quella del flusso gassoso. In condizioni stazionarie i valori delle due velocità si identificano, e pertanto la posizione del fronte della fiamma si mantiene inalterata.

Affinché nella miscela iniziale si inneschi il processo di combustione, essa deve essere portata alla temperatura di ignizione T_i. Solo in queste condizioni si instaura il meccanismo di retroazione in virtù del quale il calore liberato nella zona di reazione, che fluisce in senso inverso a quello della corrente gassosa, preriscalda la miscela sino alla temperatura richiesta perché si inneschi spontaneamente la reazione esotermica di combustione. Una descrizione di questo processo è stata proposta più di un secolo fa da Mallard e Le Châtelier e, pur essendo approssimata, coglie gli aspetti essenziali del fenomeno. Se si indica con δ lo spessore della zona in cui si svolge la reazione, l'eguaglianza fra il flusso termico che retrocede verso la corrente di alimentazione e quello da essa assorbito porta alla relazione seguente:

$$k_T \frac{T_f - T_i}{\delta} = Gc_p\left(T_i - T_0\right) \quad [44]$$

dove T_f è la temperatura della fiamma, k_T la conducibilità termica della miscela fluida, c_p il suo calore specifico medio e G la portata in massa per unità di superficie, che può essere a sua volta espressa dal prodotto della velocità del gas per la sua densità, $G=u\varrho$. Il prodotto della velocità media di reazione $\bar{r}$ per il peso molecolare medio della miscela $\bar{M}$ fornisce la massa reagente trasformata per unità di tempo e di volume. Se si divide per la densità ϱ si ottiene l'inverso del tempo medio di reazione, che moltiplicato a sua volta per lo spessore δ in cui avviene la reazione fornisce la velocità di propagazione della fiamma, S_u:

$$S_u = \frac{\bar{r}\bar{M}\delta}{\varrho} \quad [45]$$

il cui valore in condizioni stazionarie si identifica con la velocità del fluido. Se si ricava δ dall'espressione precedente e lo si sostituisce nella [44] si ottiene infine la seguente espressione:

$$S_u = \frac{1}{\varrho}\sqrt{\frac{k_T\left(T_f - T_i\right)\bar{r}\bar{M}}{c_p\left(T_i - T_0\right)}} \quad [46]$$

Il fatto che S_u risulti proporzionale alla radice quadrata della velocità di reazione costituisce il risultato più significativo ottenuto nella teoria delle fiamme premiscelate, anche se in realtà la relazione precedente fornisce risultati approssimati.

Un modello più raffinato delle fiamme premiscelate, che viene contraddistinto con l'acronimo ZSF dal nome degli scienziati russi Zeldovich, Semenov e Frank-Kameneskij, è stato sviluppato nella prima metà del 20° secolo. Se si effettua il bilancio termico della miscela reagente su un elemento di volume avente sezione uguale a quella del flusso della miscela e spessore infinitesimo con l'asse diretto lungo la direzione del flusso gassoso, si può facilmente dimostrare che in condizioni stazionarie vale la seguente relazione:

$$\frac{dq}{dz} = Q_R\, r \quad [47]$$

dove q è il flusso termico per unità di tempo e per unità di superficie perpendicolare alla direzione del flusso, che si può esprimere come somma di due contributi, dovuti rispettivamente al trasporto associato al moto convettivo della corrente fluida e alla conduzione termica:

$$q = c_p GT - k_T \frac{dT}{dz} \quad [48]$$

Nell'espressione del primo termine si è attribuito al calore specifico della miscela un valore medio costante, mentre il secondo contributo è dato dal prodotto del coefficiente di conduzione termica k_T per il gradiente di temperatura, ed è diretto nella direzione opposta a quella del flusso convettivo.

fig. 6. Andamento della temperatura in funzione della coordinata z in una fiamma laminare premiscelata. Nella figura vengono anche riportate le curve che indicano l'andamento della concentrazione dei reagenti, degli intermedi e dell'acqua prodotta nella reazione. La curva indicata con $\dot{q}$ rappresenta il calore liberato per unità di tempo dalla reazione di combustione.

Sostituendo la [48] nella [47] e adottando per la velocità di reazione un'equazione cinetica di ordine zero si ricava:

[49] $$k_T\frac{d^2T}{dz^2}-c_pG\frac{dT}{dz}-Q_RAe^{-E/RT}=0$$

Si tratta di un'equazione differenziale del secondo ordine, non lineare per la presenza del termine esponenziale di Arrhenius, che impedisce di ricavare una espressione analitica dell'andamento della temperatura in funzione di z. È allora opportuno individuare lungo il profilo di temperatura della fiamma, come illustrato nella **fig. 7**, un valore della coordinata $z=0$ in corrispondenza del quale si assume che si raggiunga la temperatura T_i. Per $z\leq0$ ci si trova nella zona di preriscaldamento nella quale la reazione non ha praticamente luogo, per cui la [49] si può semplificare omettendo il terzo termine. In questa forma l'equazione si può facilmente integrare imponendo come condizioni al contorno che $T=T_i$ per $z=0$ e che la temperatura tenda a T_0 quando $z\rightarrow-\infty$. Ponendo $\alpha=G\,c_p/k_T$ si ottiene l'espressione:

[50] $$T=T_0+\left(T_i-T_0\right)e^{\alpha z}$$

che fornisce l'andamento della temperatura nella zona di preriscaldamento. Per $z\geq0$ ci si trova nella zona di reazione nella quale la temperatura aumenta da T_i al valore finale T_f e il calore liberato è molto superiore a quello associato al flusso convettivo. Pertanto quest'ultimo può essere trascurato, approssimando la [49] all'espressione seguente:

[51] $$k_T\frac{d^2T}{dz^2}=Q_RAe^{-E/RT}$$

Anche di questa equazione non è possibile ottenere una soluzione analitica. Tuttavia, si può osservare che il profilo di temperatura che essa definisce, e che raccorda T_i a T_f, dipende unicamente dalle proprietà fisiche della miscela k_T e Q_R e dai parametri cinetici A ed E, per cui, se questi sono definiti, la curva presenta un unico andamento, come illustrato nella **fig. 7 B**. Viceversa, per $z<0$ esiste una famiglia di curve, ciascuna corrispondente a un valore del parametro α. Per $z=0$ le curve corrispondenti alla zona di preriscaldamento e a quella di reazione, oltre che raccordarsi nello stesso punto alla temperatura T_i, dovranno avere anche la stessa tangente. Questa condizione, come illustrato nella figura, si realizza solo per un particolare valore di α che, essendo c_p e k_T assegnati, individuerà un ben definito valore di G, ovvero della velocità del gas, che costituisce così un autovalore imposto alla [49] dalle sue condizioni al contorno. Sviluppando i calcoli si ricava:

[52] $$S_u=\sqrt{\frac{2k_T}{c_p\varrho}\frac{1}{C_0}\frac{Ae^{E/RT}}{T_f-T_0}\frac{RT_f^2}{E}}$$

Mediante questa espressione si può quindi calcolare la velocità di propagazione della fiamma laminare a partire dai valori dei parametri chimico-fisici del composto combustibile. In generale, S_u tende ad aumentare andando dagli alcani, agli alcheni, agli alchini, e a diminuire con l'aumentare delle ramificazioni presenti nella struttura.

fig. 7. Profilo della temperatura in una fiamma premiscelata. In A si possono individuare due zone: la zona di preriscaldamento (I), che arriva sino alla temperatura di ignizione T_i, e la zona di reazione vera e propria (II), che inizia da tale temperatura. Come indicato in B, in corrispondenza di T_i le curve relative alle due zone devono avere la stessa tangente, la cui inclinazione permette di valutare il parametro α dell'equazione [50].

Trattazione generale dei fenomeni di combustione

Nel modello ZSF il processo di combustione viene descritto mediante un'unica reazione, ignorando che in realtà esso procede attraverso schemi complessi di reazioni alle quali partecipa un elevato numero di specie intermedie. Poiché oggi disponiamo di diverse informazioni sulle caratteristiche chimiche e sui parametri cinetici di tali reazioni, grazie all'impiego dei supercalcolatori è possibile effettuare calcoli molto dettagliati con i quali si può simulare l'evoluzione nello spazio della concentrazione delle diverse specie coinvolte, dovuta sia alle reazioni chimiche sia ai processi di diffusione.

Come già visto, in un processo di combustione le diverse trasformazioni in gioco hanno luogo contemporaneamente e procedono attraverso un complesso schema di reazioni successive e parallele, come quello illustrato nella fig. 2 per il metano. È allora opportuno contraddistinguere ciascuna reazione con un indice k, indicando con $\nu_{i,k}$ il coefficiente stechiometrico del generico componente i. In questa impostazione la velocità di formazione del dato componente per effetto di tutte le reazioni in cui esso è coinvolto risulta espressa dalla relazione:

[53] $$r_i=\sum_k r_k\nu_{i,k}$$

Ciò premesso, la trattazione generale dei processi di combustione in sistemi gassosi soggetti a moto laminare procede attraverso l'applicazione delle leggi di conservazione della quantità di moto, dell'energia e della materia, i cui valori per unità di volume verranno indicati genericamente con il simbolo f. Con $\boldsymbol{\Phi}$ indicheremo invece il loro flusso per unità di superficie, associato sia al moto laminare del gas sia ai processi di trasporto, che in questa impostazione risultano associati solo ai moti caotici molecolari. Si osservi che tale flusso è una grandezza vettoriale poiché dipende sia dalla velocità $\boldsymbol{u}$ sia dai valori locali dei gradienti delle grandezze intensive che caratterizzano lo stato fisico del sistema, quali le concentrazioni molari C_i dei diversi componenti e la temperatura. Il bilancio di f viene condotto eguagliando il suo accumulo in un elemento di volume alla differenza fra il flusso entrante e quello

uscente addizionato alla sua eventuale generazione per unità di tempo e volume, che verrà indicata con $\dot{\sigma}$. Nell'analisi che segue indicheremo con $\boldsymbol{N}_i$ il flusso in moli del generico componente i per unità di tempo e superficie, che moltiplicato per il peso molecolare M_i ne fornisce il flusso in massa $\boldsymbol{G}_i$, sempre per unità di superficie. La composizione del gas verrà inoltre caratterizzata rispettivamente sia dalle concentrazioni molari C_i che dalle frazioni molari y_i o dalle frazioni in massa w_i, tra loro direttamente correlate ($w_i=y_iM_i/\sum_j y_jM_j$). Le concentrazioni e le frazioni molari sono legate fra loro dalla semplice relazione $C_i=\tilde{\varrho}y_i$, essendo $\tilde{\varrho}$ la densità molare che in generale viene calcolata mediante l'equazione di stato dei gas perfetti $\tilde{\varrho}=P/RT$. Ciò premesso, è facile dimostrare che l'equazione generale di bilancio di f assume la forma seguente:

$$[54]\qquad \frac{\partial f}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{\Phi}=\dot{\sigma}$$

Nei casi stazionari il primo termine al primo membro è ovviamente nullo. Questa equazione può essere agevolmente applicata alla massa totale, ai diversi componenti e all'energia, impiegando le espressioni dei flussi riassunte nella **tab. 4**.

Per semplicità, nel bilancio dell'energia è stato considerato solo il contributo associato allo stato termico, trascurando quelli dovuti al flusso della radiazione e al lavoro associato allo stress viscoso. Il primo di questi termini è infatti piccolo per fiamme non luminose e risulta significativo solo in quelle ricche di combustibile, nelle quali sono presenti particelle roventi di carbone che irraggiano energia. Il secondo termine risulta invece spesso trascurabile, se la velocità dei gas non raggiunge valori molto elevati. Il parametro $\boldsymbol{u}^*=(\sum_i \boldsymbol{N}_i)P/RT$ è la velocità media molare ricavata esprimendo la densità mediante l'equazione di stato dei gas perfetti, mentre $D_{i,m}$ è il coefficiente medio di diffusione del componente i nella miscela, che si può valutare dai valori dei coefficienti di diffusione binari $D_{i,j}$:

$$[55]\qquad D_{i,m}=\frac{1-y_i}{\sum_{j\neq i}\left(\frac{y_i}{D_{i,j}}\right)}$$

In realtà quest'ultima relazione fornisce valori approssimati poiché viene ricavata assumendo che i valori dei diversi coefficienti binari siano confrontabili fra loro.

Il bilancio della quantità di moto viene condotto tenendo conto che il suo flusso si compone di una parte convettiva associata al moto del fluido, di un contributo dovuto alle forze di pressione e di un termine dissipativo legato alla resistenza interna dovuta alla viscosità del fluido stesso. Tale bilancio porta all'equazione di Navier-Stokes la cui integrazione, effettuata per lo più per via numerica, fornisce il profilo della velocità del gas in funzione del tempo.

I valori delle tipiche grandezze di trasporto molecolare che ricorrono nelle equazioni precedenti, quali la viscosità μ, la conducibilità termica k_T e i coefficienti di diffusione binari $D_{i,j}$ per ciascuna coppia di componenti i e j, possono essere valutati con accuratezza dalle informazioni sulle dimensioni delle molecole e sulle forze intermolecolari che agiscono fra di esse mediante la teoria cinetica del trasporto molecolare, che nella sua forma più avanzata si riconduce all'integrazione dell'equazione di Boltzmann. In prima approssimazione, se si applica la teoria cinetica dei gas si ricava che $(k_T/c_p\varrho)\approx(\mu/\varrho)\approx D\approx\lambda c$, essendo λ il cammino libero medio delle molecole e c la loro velocità media dovuta ai moti termici.

È interessante osservare che se si pone in prima approssimazione $\sum_i\boldsymbol{G}_i c_{p,i}\approx\boldsymbol{G}\bar{c}_p$, si ricava facilmente la seguente espressione dell'equazione del bilancio energetico, applicando la [54] al flusso termico $\boldsymbol{q}$:

$$[56]\qquad \nabla\cdot\left(k_T\nabla T\right)-\boldsymbol{G}\bar{c}_p\nabla T+\sum_k\left(-\Delta_f H_i\right)r_k\nu_{i,k}=\varrho c_p\frac{\partial T}{\partial t}$$

Per un sistema monodimensionale stazionario in cui è presente un gas premiscelato, se si assume che abbia luogo un'unica reazione, l'espressione precedente si identifica con la [49].

Se la [54] viene applicata alla massa totale si ricava l'equazione di continuità della materia. Analogamente si può procedere applicandola ai flussi dei singoli componenti; tuttavia, poiché i coefficienti di diffusione medi valutati attraverso la [55] sono approssimati, si preferisce mantenere il bilancio di ciascun componente nella forma:

$$[57]\qquad \frac{\partial C_i}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{N}_i=r_i=\sum_k r_k\nu_{i,k}$$

affrontando lo spinoso aspetto della mutua interdiffusione delle diverse specie presenti nella miscela mediante l'equazione di Stefan-Maxwell, che lega i gradienti locali delle composizioni, espresse mediante le frazioni molari y_i, ai flussi dei singoli componenti:

$$[58]\qquad \nabla y_i=\sum_j\frac{\left(y_i\boldsymbol{N}_j-y_j\boldsymbol{N}_i\right)}{D_{i,j}}\left(\frac{RT}{P}\right)$$

In realtà queste equazioni determinano unicamente i flussi relativi dei diversi componenti e quindi rientrano nella categoria delle equazioni che vengono definite di tipo *boot-strap* poiché si autosostengono reciprocamente senza però avere un esplicito legame con il comportamento fluido-dinamico del sistema nel suo insieme. Esse devono quindi essere associate a una ulteriore relazione compatibile con un opportuno sistema di riferimento che si muove alla velocità media molare della miscela e per il quale vale la relazione $\sum_i\boldsymbol{N}_i=0$.

Nell'insieme, si ricava un sistema di equazioni differenziali non lineari. Note le condizioni iniziali e quelle al contorno,

tab. 4. Grandezze coinvolte nell'equazione di bilancio [54]

	f	$\boldsymbol{\Phi}$	$\dot{\sigma}$
Massa totale	ϱ	$\varrho\boldsymbol{u}$	0
Componente i	C_i	$\boldsymbol{N}_i=\boldsymbol{u}^*C_i-D_{i,m}\nabla C_i$	$\sum_k r_k\nu_{i,k}$
Energia	$\varrho c_p\left(T-T_0\right)$	$\boldsymbol{q}=\sum_i\boldsymbol{G}_i c_{p,i}\left(T-T_0\right)-k_T\nabla T$	$\sum_k\left(-\Delta_f\tilde{H}_i\right)r_k\nu_{i,k}$

la loro integrazione può essere effettuata solo mediante metodi numerici utilizzando calcolatori di grande potenza e impiegando i parametri cinetici delle diverse reazioni elementari e i coefficienti di trasporto molecolare.

Nel caso particolare di una fiamma premiscelata i risultati dei calcoli sono stati confrontati con gli andamenti sperimentali delle concentrazioni dei reagenti lungo l'asse di un reattore a flusso. Come illustrato nella **fig. 8**, i risultati dei calcoli ottenuti per il metano hanno rivelato un ottimo accordo con i dati sperimentali, sia nella valutazione della temperatura (fig. 8A) sia in quella della composizione chimica (fig. 8B), mettendo in evidenza che la comprensione dei fenomeni di combustione omogenea degli idrocarburi ha raggiunto un soddisfacente grado di maturità. Accordi analoghi si sono ottenuti anche per altri idrocarburi, quali l'etano, il propano e così via.

Fiamme premiscelate turbolente

La turbolenza è caratterizzata da un moto irregolare casuale delle particelle di un fluido che si sovrappone a quello medio uniforme della corrente gassosa. Una descrizione del fenomeno, che risale al fisico premio Nobel Lev Landau, riconduce la sua origine alla presenza di larghi vortici stabili con caratteristiche anisotrope che si stirano e si frantumano generando vortici di dimensioni minori, più rapidi e più isotropi, che riducono ulteriormente la loro dimensione sino a un limite al quale l'energia viene dissipata nell'energia cinetica dei moti molecolari. La transizione dal moto laminare a quello turbolento avviene bruscamente quando il gruppo adimensionale detto *numero di Reynolds*, espresso da:

[59] $$Re = \frac{ul\varrho}{\mu}$$

dove l è una dimensione tipica del sistema, supera un valore critico, che per un fluido che scorre in una tubazione vuota è dell'ordine di 2.300. Anche se molti degli aspetti fenomenologici della turbolenza sono noti, non esiste ancora una soddisfacente teoria generale, per cui la descrizione dei corrispondenti processi di trasporto viene effettuata con l'aiuto di opportuni modelli. Nel più diffuso, il campo di velocità turbolenta viene scisso in due componenti, una più lenta che agisce su larga scala e una più rapida, fluttuante, che agisce su piccola scala. Per effetto di quest'ultima sul campo di moto lento si manifesta una viscosità detta *turbolenta*, con un meccanismo simile a quello esercitato dalle collisioni molecolari nei moti laminari. Purtroppo non esiste un chiaro criterio di separazione tra le scale in questione. Per sopperire a questa difficoltà Ludwig Prandtl ha introdotto il concetto di *percorso di mescolamento*, analogo al cammino libero medio delle molecole, in base al quale si assume che i vortici percorrano una lunghezza tipica prima di integrarsi con il fluido circostante, scambiando quindi con esso le loro specifiche proprietà.

In un approccio più moderno, giustificato dall'ipotesi che esista una invarianza di scala dei vortici turbolenti, il moto del fluido viene descritto con le consuete equazioni di conservazione, facendo però uso di parametri di trasporto che riflettono le caratteristiche turbolente del moto. In particolare, in un modello chiamato ε-k la viscosità viene espressa in funzione di due parametri che rappresentano rispettivamente la velocità di dissipazione dell'energia e l'energia cinetica turbolenta.

Lo studio della combustione in miscele gassose soggette a flusso turbolento è di grande importanza dal punto di vista scientifico e applicativo. La turbolenza, infatti, aumenta la velocità di propagazione di una fiamma e intensifica i processi di combustione. Inoltre, essa agevola lo scambio di calore rilasciato dal fronte di fiamma, con conseguente miglioramento del processo di accensione.

Poiché una fiamma laminare presenta un fronte piano che si propaga con velocità S_u, è importante approfondire in che modo agiscono i fattori che la rendono instabile, creando i presupposti per la sua degenerazione verso la turbolenza. La prima analisi fisico-matematica della stabilità delle fiamme laminari è stata condotta da Landau con lo scopo di investigare la risposta fornita dal fronte piano a perturbazioni costituite da piccoli corrugamenti della superficie di ampiezza ξ. Il metodo applicato costituisce un esempio classico di analisi della stabilità dei sistemi dinamici, nella quale l'evoluzione temporale del corrugamento viene espressa mediante una funzione esponenziale del tipo:

[60] $$\xi = f\left(x, y\right)e^{\gamma t}$$

dove $f(x,y)$ è una funzione delle due coordinate che definiscono il piano della fiamma, le cui caratteristiche specifiche non interessano. Viceversa, un ruolo importante spetta al segno del parametro γ: se esso è positivo ξ aumenta esponenzialmente e la fiamma risulta instabile, mentre se è negativo ξ tende asintoticamente a zero e la fiamma risulta stabile poiché, dopo aver subito la perturbazione, recupera la configurazione iniziale.

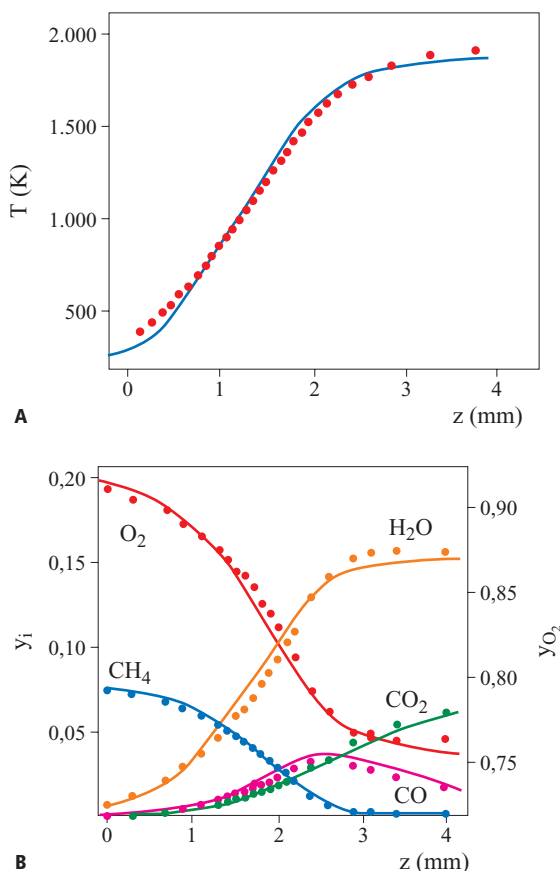



Fig. 8. Confronto fra i valori sperimentali (rappresentati dai pallini) e le corrispondenti curve calcolate della temperatura (A) e della composizione chimica (B) lungo l'asse z di un reattore a flusso per una miscela di metano e ossigeno soggetta a combustione.

Nell'analisi sviluppata da Landau venivano presi in esame solo gli aspetti fluidodinamici, ignorando i processi di scambio di materia e calore. La fiamma veniva descritta mediante una discontinuità della densità del gas, maggiore per la miscela incombusta che si trova a bassa temperatura e minore per la miscela combusta che ha invece raggiunto una temperatura elevata e si muove con velocità S_u. In questa impostazione il parametro γ risultava sempre positivo, in vistoso disaccordo con i fatti sperimentali che dimostrano la irrefutabile esistenza delle fiamme laminari. Questo risultato dimostra che la semplice analisi fluidodinamica è inadeguata per affrontare il problema, perché trascura l'influenza dei fenomeni di trasporto di materia e calore, che sono gli autentici protagonisti dei processi di combustione. In un approccio diametralmente opposto al precedente, Zeldovich ha assunto arbitrariamente per semplicità che la densità si mantenga inalterata nel passaggio dai gas incombusti a quelli combusti, tenendo però esplicitamente conto dei processi di scambio di materia e calore. Gli sviluppi matematici del modello mettono in rilievo che in una fiamma laminare esistono zone di stabilità dovute al fatto che il suo corrugamento aumenta localmente la velocità di reazione, depauperando così la zona dal reagente. Si instaura allora un effetto diffusivo di retroazione che tende a riconferire alla fiamma una configurazione piana.

Se si approfondiscono le caratteristiche delle soluzioni instabili si riscontra che l'evoluzione del sistema dà origine a configurazioni cellulari come quelle illustrate nella **fig. 9**. Esse sono state ottenute simulando al calcolatore il comportamento delle fiamme instabili mediante un modello più generale del precedente, nel quale vengono presi in considerazione sia gli effetti fluidodinamici sia quelli termodiffusivi. L'esistenza di tali strutture cellulari è stata confermata sperimentalmente nelle fiamme di diversi idrocarburi. La loro formazione rappresenta il preludio di una evoluzione verso un comportamento caotico che conduce alla turbolenza.

Non esiste ancora una trattazione fisico-matematica facilmente fruibile in grado di descrivere il comportamento di una miscela soggetta a combustione in un fluido in moto turbolento. La simulazione di questi fenomeni costituisce una autentica sfida che si presume potrà essere affrontata grazie all'impiego di calcolatori elettronici sempre più potenti, per esempio attraverso i metodi di simulazione diretta, la cui applicazione, però, è limitata attualmente a situazioni molto semplici.

In un approccio semiempirico semplificato si assume che il fronte della fiamma abbia una configurazione corrugata. Si assume inoltre che esso si muova con una velocità u_t, superiore alla velocità u_l che compete alla corrispondente fiamma laminare. Se si indica con Ω_f la superficie del fronte della fiamma corrugata e con Ω quella della fiamma piatta laminare, in accordo con Gerhard Damkoehler si assume che:

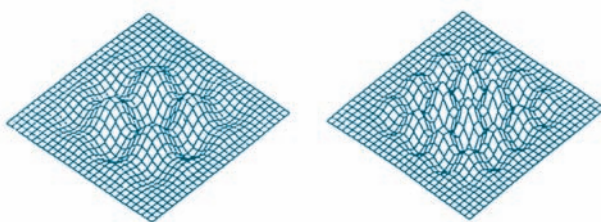



fig. 9. Esempi caratteristici di strutture di fiamme cellulari dedotte da calcoli modellistici.

alta temperatura (2.200 °C)

bassa temperatura (100 °C)

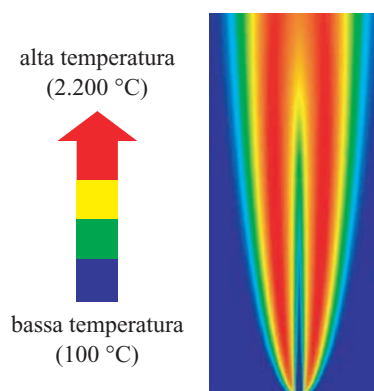



fig. 10. Configurazione geometrica e termica di una fiamma laminare a diffusione a idrogeno, ottenuta per simulazione integrando numericamente le equazioni di bilancio materiale e termico. La temperatura aumenta passando dal suo valore nell'ambiente (blu) al valore massimo di circa 2.200 °C nel cuore della fiamma (rosso).

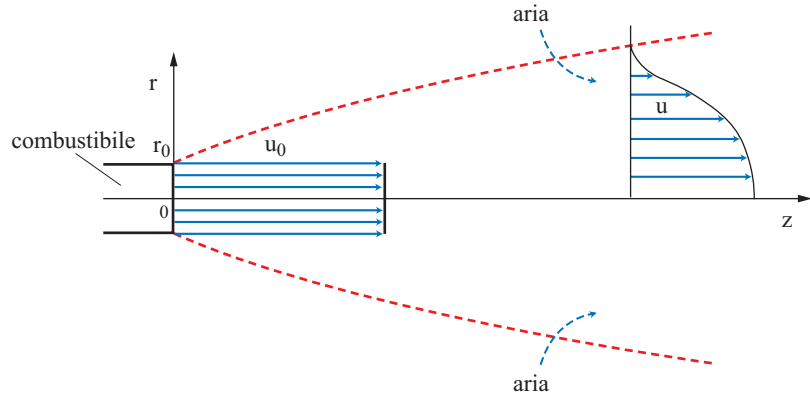
$$\frac{u_t}{u_l}=\frac{S_t}{S_u}=\frac{\Omega_f}{\Omega} \qquad [61]$$

Pertanto, il calcolo di u_t è ricondotto a quello di Ω_f. Sono stati proposti diversi criteri per valutare il rapporto espresso dall'equazione precedente; il più generale si riconnette alla descrizione del moto turbolento mediante il concetto di percorso di mescolamento. Più recentemente è stato proposto di valutare Ω_f assimilando il fronte della fiamma turbolenta a un oggetto frattale le cui caratteristiche, osservate su scale diverse, risultano invarianti.

Fiamme a diffusione

Una tipica fiamma a diffusione è quella generata da un getto di combustibile gassoso iniettato in una corrente d'aria, eventualmente arricchita con ossigeno. La caratteristica peculiare di queste fiamme è costituita dal fatto che la velocità di consumo del combustibile è determinata da quella del percorso di diffusione con la quale esso viene portato a contatto con l'ossigeno. A titolo illustrativo, nella **fig. 10** viene illustrata la configurazione geometrica e termica, simulata, di una fiamma a idrogeno. La configurazione del fronte di fiamma in corrispondenza del quale la corrente gassosa assume una intensa luminosità è a simmetria cilindrica. Sistemi a iniezione di questo tipo sono molto comuni, poiché vengono impiegati sia nei bruciatori delle fornaci industriali sia nei motori a reazione. Gli stessi motori a combustione interna di tipo diesel operano attraverso una successione di iniezioni transitorie di combustibile nell'aria, precedentemente compressa in un cilindro. Sino a qualche anno fa lo studio delle fiamme a diffusione aveva destato minore attenzione rispetto a quello delle fiamme premiscelate, soprattutto per le maggiori difficoltà che si incontrano nel condurre indagini sperimentali quantitative su tali sistemi. Inoltre la loro descrizione incontra anche la difficoltà di individuare una velocità particolare, come quella che caratterizza le fiamme premiscelate.

In un approccio semplificato ci si riferisce a un getto laminare stazionario iniettato in una corrente d'aria avente la configurazione della **fig. 11**, dove u indica la componente assiale della velocità. Si assume inoltre che la pressione si mantenga uniforme e che si possano trascurare gli effetti dovuti alle forze

fig. 11. Schema delle linee di corrente relative al flusso di ingresso del combustibile attraverso l'ugello e dell'aria lateralmente in un bruciatore.

di gravità e di galleggiamento. Per tentare una soluzione teorica del problema è opportuno riferirsi a un modello definito SCRS (Simple Chemically Reacting System), nel quale il combustibile e l'ossigeno si combinano in proporzioni fisse. Inoltre si assume che i calori specifici di tutti i componenti siano uguali fra loro e che le proprietà di trasporto soddisfino in ogni punto della miscela, che comunque non è uniforme, la seguente relazione, già menzionata, ricavata dalla teoria cinetica dei gas:

[62] $$\frac{\mu}{\varrho}=D=\frac{c_p\varrho}{k_T}$$

La velocità di consumo del combustibile r_F e dell'ossigeno r_O sono inoltre legate fra loro dalla relazione:

[63] $$r_F=\gamma_{st}r_O$$

essendo γ_{st} il rapporto molare stechiometrico corrispondente alla reazione di combustione. In questa impostazione si può dimostrare che le equazioni di conservazione [54], scritte in coordinate cilindriche e per un sistema stazionario, assumono la stessa forma (con v componente radiale della velocità):

[64] $$\frac{\partial}{\partial z}\left(\varrho urf\right)+\frac{\partial}{\partial r}\left(\varrho vrf\right)=\frac{\partial}{\partial r}\left(\mu r\frac{\partial f}{\partial r}\right)$$

dove f indica rispettivamente i valori specifici, perché riferiti all'unità di massa, della componente assiale della quantità di moto u o dell'energia termica $c_p(T-T_0)$. Per quanto concerne i due reagenti si fa uso di un'unica grandezza ξ, dove:

[65] $$\xi=Y_F-\gamma_{st}Y_O$$

Le condizioni al contorno sono definite dai valori della composizione e della temperatura all'ingresso, unitamente alle seguenti:

[66] $$r\rightarrow\infty\quad\begin{cases}u=0\\ \xi=0\\ T=T_\infty\end{cases}$$

Se indichiamo con $Re_0=u_0d_0\mu/\varrho$ il valore del numero di Reynolds all'ingresso del getto, la soluzione generale della [64] si può scrivere come segue:

[67] $$\frac{\xi z}{r_0}\frac{1}{Re_0}=\frac{T-T_\infty}{T_0-T_\infty}\frac{1}{Re_0}=\frac{0{,}1875}{\left(1+0{,}0117Re_0^2\,r_f^2/z^2\right)^2}$$

dove r_0 indica il raggio del condotto di alimentazione del combustibile, z è la coordinata assiale, mentre r_f è il valore della coordinata radiale che definisce localmente la posizione del fronte di fiamma.

In una formulazione approssimata si tiene conto che la velocità della reazione di combustione è molto elevata, per cui si assume che la combinazione dell'ossigeno con il carburante avvenga in modo istantaneo nei punti nei quali il rapporto tra i due componenti coincide con quello stechiometrico richiesto dalla reazione di combustione, ovvero laddove $y_F/y_O=\gamma_{st}$. In questa impostazione la velocità del processo è completamente determinata dalla velocità di diffusione del combustibile nella parte interna della fiamma e dell'ossigeno nella parte esterna, entrambi verso il fronte di combustione. Il raggio della fiamma r_f per ogni particolare valore di z risulta espresso dalla seguente relazione:

[68] $$\frac{r_f}{z}=\frac{9{,}237}{Re_0}\left[\left(0{,}1875\frac{Re_0r_0}{zf_{st}}\right)^{1/2}-1\right]^{1/2}$$

dove:

[69] $$f_{st}=\frac{\left(F/O\right)_{st}}{1+\left(F/O\right)_{st}}$$

essendo $(F/O)_{st}$ il rapporto in massa stechiometrico fra il combustibile e l'ossigeno.

La lunghezza della fiamma si ricava ovviamente ponendo $r_f=0$, per cui si ottiene:

[70] $$\frac{z_f}{z_0}=\frac{3}{16}\frac{Re}{f_{st}}$$

che approssimativamente si può scrivere come segue:

[71] $$z_f\propto\frac{Q_V}{D}\approx\frac{\pi r_0^2u_0}{D}$$

essendo Q_V la portata volumetrica della corrente del combustibile e D il suo coefficiente di diffusione. La relazione precedente può essere applicata anche se la fiamma è turbolenta, purché si sostituisca a D il valore di un coefficiente di diffusione turbolento, che riflette il processo di mescolamento dovuto alle fluttuazioni degli aggregati di fluido e che può essere valutato, per esempio, applicando il concetto di percorso di mescolamento. Si dimostra allora che esso è all'incirca uguale a u_0r_0, per cui si ottiene:

[72] $$z_{ft}\propto\frac{r_0^2u_0}{r_0u_0}=r_0$$

In sostanza, si ricava che l'altezza di una fiamma turbolenta risulta proporzionale al raggio dell'ugello, ma non dipende dalla velocità o dalla portata volumetrica del combustibile. Si tratta di un risultato significativo, la cui validità

è stata verificata sperimentalmente e che ha importanti ricadute applicative.

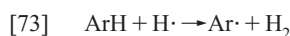
La variazione dell'altezza di una fiamma a diffusione è espressa dalla [71] se la fiamma è laminare e dalla [72] se essa è turbolenta.

Formazione di particelle carboniose

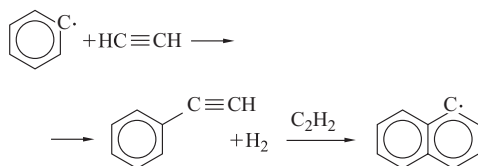
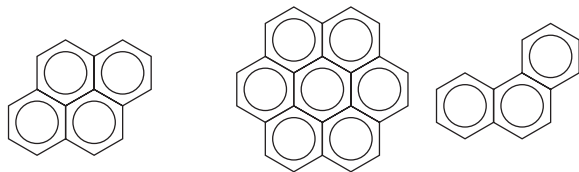
È stato evidenziato in precedenza come la combustione possa dare luogo alla formazione di sostanze inquinanti quali gli ossidi di azoto. Una ulteriore fonte di inquinamento è individuata nella produzione di particelle di carbone che raggiungono un diametro dell'ordine delle decine di nanometri e si presentano sotto forma di polvere sottile. La loro formazione risulta agevolata nelle fiamme ricche di combustibile che, proprio in conseguenza della presenza di tali particelle a elevata temperatura, acquisiscono una spiccata luminosità. Talora le particelle hanno un elevato contenuto di idrocarburi policiclici aromatici condensati, potenzialmente cancerogeni.

La formazione delle particelle di carbone avviene attraverso un meccanismo complesso non ancora compreso nei suoi dettagli, ma che comunque coinvolge una serie di stadi che sono stati identificati come segue: la nucleazione, la crescita, l'ossidazione e la coagulazione

Il meno compreso di essi è il primo, che avviene probabilmente attraverso la formazione di piccole molecole di idrocarburi insaturi, quali l'acetilene, che successivamente condensano per formare molecole cicliche. Un possibile meccanismo di ampliamento degli anelli procede attraverso una serie di reazioni, la prima delle quali porta alla formazione di un radicale aromatico Ar·, in seguito alla reazione di un atomo di idrogeno con una molecola di un idrocarburo aromatico ArH:

[73] $$ArH + H\cdot \rightarrow Ar\cdot + H_2$$

La successiva reazione del radicale Ar· con una molecola di acetilene porta alla formazione di un derivato insaturo che per ulteriore ciclizzazione forma un idrocarburo poliaromatico:

C· +HC≡CH ⟶

⟶ C≡CH +H_2 —C_2H_2→ C·

L'evoluzione del processo dà luogo alla formazione di idrocarburi poliaromatici di dimensioni sempre maggiori

che per coagulazione formano aggregati, o cluster, aventi le dimensioni di pochi nanometri, che costituiscono la fuliggine (soot). In atmosfera ossidante le particelle si possono ulteriormente trasformare poiché tendono a reagire con O_2, O· e ·OH.

La cinetica del processo di coagulazione delle particelle può essere descritta mediante una espressione del secondo ordine, in base alla quale la velocità di formazione delle particelle aventi una certa dimensione risulta proporzionale al prodotto delle concentrazioni delle particelle da cui ha origine. Attraverso questo processo di crescita le particelle raggiungono così dimensioni di decine di nanometri.

In letteratura si trovano dati sperimentali che evidenziano la tendenza dei diversi idrocarburi a formare il particolato. La loro correlazione è stata raggiunta differenziando le fiamme premiscelate da quelle a diffusione e definendo per entrambe un indice numerico che caratterizza la soglia della formazione del particolato, detto TSI (Threshold Soot Index).

7.1.2 Combustione eterogenea

Evaporazione e combustione di gocce liquide

Vari dispositivi e impianti di rilevanza applicativa, quali forni industriali, caldaie, motori diesel, vengono alimentati con combustibili liquidi di natura idrocarburica introdotti sotto forma di uno sciame di gocce. In questi casi il processo di combustione può essere suddiviso in due stadi, consistenti rispettivamente nell'evaporazione del liquido e nella sua successiva combustione in fase gassosa. Si capisce allora come le dimensioni delle gocce giochino un ruolo fondamentale sulla velocità del processo globale, poiché la velocità del processo di evaporazione è proporzionale alla superficie della goccia (in particolare, quindi, al quadrato del suo diametro se si assume che la goccia sia sferica).

Comunemente la dispersione del liquido si ottiene mediante un atomizzatore, o spray, nel quale si realizza una rapida formazione delle gocce, che con altrettanta rapidità si rimescolano con l'aria circostante. Esiste un'ampia varietà di vaporizzatori di cui si è studiato il funzionamento in dipendenza dalle dimensioni dei fori e dal flusso del liquido alimentato. Tuttavia, una previsione delle caratteristiche della dispersione così ottenuta non risulta agevole, soprattutto per l'intervento dei processi di frantumazione delle gocce e della loro coagulazione. Pertanto, tali valutazioni vengono per lo più condotte sfruttando relazioni empiriche e correlando i dati mediante tre parametri o gruppi adimensionali, che vengono solitamente contraddistinti con l'indice *j*, per significare che si riferiscono a un getto (jet) di liquidi:

[74] $$Re_j = \frac{\varrho_l u \delta_j}{\mu_l}$$ numero di Reynolds

[75] $$We_j = \frac{\varrho_g u^2 \delta_j}{\sigma}$$ numero di Weber

[76] $$Oh = \frac{\mu_l}{\sqrt{\varrho_l \sigma \delta_j}}$$ numero di Ohnesorge

dove δ_j è il diametro delle gocce prima che abbia avuto luogo la ridistribuzione fra i diversi diametri, σ è la tensione superficiale, u è la velocità del gas, mentre gli indici g e l associati ai valori di densità (ϱ) e viscosità (μ) indicano rispettivamente la fase gassosa e quella liquida.

Sulla base dei valori che assumono i suddetti gruppi adimensionali è possibile individuare diversi tipi di dispersioni, come illustrato nella **fig. 12**. In particolare, si identificano tre zone che si possono caratterizzare come segue: zona I, detta di Rayleigh, nella quale le gocce sono molto instabili e tendono a frantumarsi; zona II, in cui si osservano onde elicoidali prima che inizi la frantumazione delle gocce; zona III, in cui ha luogo la frantumazione in gocce in prossimità degli orifizi, dovuta essenzialmente alla turbolenza del moto del fluido.

La distribuzione delle dimensioni così ottenuta viene per lo più descritta mediante relazioni empiriche, fra le quali:

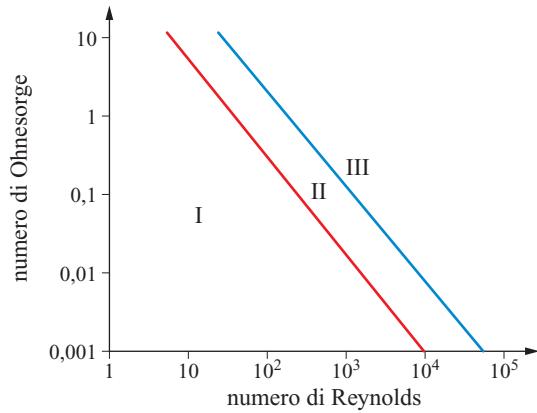



fig. 12. Zone di atomizzazione delle gocce uscenti dall'orifizio di un atomizzatore in funzione dei numeri di Ohnesorge e di Reynolds. I, zona delle gocce instabili; II, zona in cui sono presenti onde elicoidali; III, zona ove ha luogo la frantumazione in prossimità degli orifizi.

[77] $$CVF_i = 1 - \exp\left[1 - \left(\frac{\delta_i}{\delta_0}\right)^q\right]$$

dove CVF_i è il volume cumulativo di tutte le gocce che hanno un diametro minore di δ_i, δ_0 è un diametro di riferimento corrispondente a un valore di CVF_i uguale a 0,632 e q è un parametro empirico.

Il calcolo della velocità di evaporazione di una dispersione di gocce liquide viene per lo più condotto seguendo le vicissitudini di ciascuna di esse. Il caso più semplice è quello di una goccia sferica circondata da una corrente gassosa calda. Un fattore importante è il trasferimento di calore nel liquido, la cui valutazione comporta una analisi dei moti che si instaurano internamente alle gocce. Nel seguito si assumerà che tali effetti siano sufficientemente rapidi da poter attribuire alla goccia una temperatura media T_l costante. Se m_l è la massa della goccia e c_{pl} il suo calore specifico, il bilancio energetico si può scrivere come:

[78] $$m_l c_{pl} \frac{dT_l}{dt} = ha(T - T_l) + \frac{dm_l}{dt} L$$

dove T è la temperatura della massa gassosa, L il calore di evaporazione del liquido, a la superficie della sfera e h il coefficiente di trasporto di calore dalla superficie della goccia alla massa gassosa. Per una sfera di diametro δ si dimostra, trascurando per semplicità la dilatazione termica, che il termine di variazione nel tempo della massa della goccia liquida si può esprimere come:

[79] $$\frac{dm_l}{dt} = \frac{\varrho_l \pi \delta^2}{2} \frac{d\delta(t)}{dt} = \frac{\varrho_l \pi \delta}{4} \frac{d\delta^2(t)}{dt}$$

Se l'evaporazione avviene in condizioni stazionarie, il calore di evaporazione assorbito dalla goccia evaporante e quello trasferito alla goccia dall'esterno si eguagliano, per cui:

[80] $$ha(T - T_l) = -\frac{dm_l}{dt} L$$

Si dimostra allora che, con ragionevoli approssimazioni, si può scrivere:

[81] $$\frac{dm_l}{dt} = -\pi C_i M_i \beta \delta$$

dove

[82] $$\beta \sim 2D(T_m)$$

essendo $T_m = (T + T_l)/2$ una temperatura media e D il coefficiente di diffusione del vapore nel gas.

Eguagliando la [79] alla [81] si ricava

[83] $$\frac{d\delta^2(t)}{dt} = -4\beta$$

che integrata fornisce la seguente espressione del tempo di evaporazione:

[84] $$t_{ev} = \frac{\delta_0^2}{4\beta}$$

La descrizione del processo di combustione che avviene in un generico bruciatore alimentato da una dispersione di gocce di un combustibile dipende ovviamente dalle condizioni fluidodinamiche che si instaurano nella camera di combustione. Questi aspetti esulano dalla presente trattazione. Per semplicità verrà qui considerato, a scopo illustrativo, il caso di un atomizzatore che produce uno sciame di gocce monodisperse, cioè con diametro uniforme, che si propaga con un flusso a pistone in una corrente di aria lungo una camera cilindrica, come illustrato nella **fig. 13**.

Se si indica con n_0 il numero di gocce di diametro δ_0 per unità di volume nel punto $z=0$ della coordinata assiale, si dimostra che il rapporto combustibile/aria (f) si può esprimere come:

[85] $$f = \frac{n_o \varrho_l \pi \delta_0^3 / 6}{\varrho_0 - n_0 \varrho_l \pi \delta_0^3 / 6}$$

e quindi:

[86] $$n_0 = \frac{f}{1+f} \frac{\varrho_0}{\varrho_l} \frac{6}{\pi \delta_0^3}$$

Se si assume che il numero di gocce, pur essendo queste soggette a un processo di evaporazione che ne diminuisce il

fig. 13. Schema di una camera cilindrica in cui ha luogo la combustione di una dispersione di gocce liquide.

diametro, resti inalterato, e che la densità del gas rimanga costante, è ragionevole applicare la seguente espressione:

$$[87] \qquad n = \frac{n_0 \varrho}{\varrho_0}$$

Integrando l'equazione [83], si ricava la seguente espressione, che fornisce il diametro delle particelle in funzione del tempo:

$$[88] \qquad \delta = \sqrt{\delta_0^2 - 4\beta t}$$

Il bilancio termico della corrente gassosa si può allora formulare eguagliando il calore liberato per combustione dal gas evaporato a quello assorbito dalla corrente gassosa:

$$[89] \qquad \varrho c_p \frac{dT}{dt} = n \frac{dm_l}{dt} LHV$$

dove LHV (Lower Heating Value) indica il calore di combustione per unità di massa di combustibile liquido. Tenendo conto delle relazioni precedenti, in particolare delle [81] e [87], si ottiene quindi:

$$[90] \qquad \frac{dT}{dt} = -\frac{6f}{1+f} \frac{\beta LHV}{c_p \delta_0^3} \delta$$

Se si integra questa equazione, ricordando la [88] si ottiene infine la legge che esprime l'andamento della temperatura del gas in funzione del diametro delle gocce:

$$[91] \qquad T - T_0 = \frac{f}{1+f} \frac{LHV}{c_p} \left[1 - \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^3 \right]$$

essendo T_0 la temperatura del gas in corrispondenza di $z=0$.

Combustione di solidi

Verrà ora presa in considerazione la combustione di particelle solide, con particolare attenzione al carbone e alla legna, anche se l'analisi condotta ha validità generale e può essere applicata a qualunque altro materiale combustibile. Se una particella di carbone viene esposta a una corrente gassosa calda contenente ossigeno, per esempio l'aria, essa subisce un processo nel quale si individuano i seguenti tre stadi: la perdita di acqua per essiccamento; la perdita di massa per il rilascio di gas volatili; la combustione vera e propria.

Per quanto concerne il primo stadio, è opportuno ricordare che l'acqua presente nella particella si può pensare suddivisa in due forme: l'acqua libera contenuta nei pori del solido e quella adsorbita sulla superficie, esterna e interna, della particella. Il bilancio termico di questo primo stadio può essere formulato come:

$$[92] \qquad \frac{d}{dt}\left[\left(m_w c_{pw} + m_{df} c_{pdf} \right) T \right] = \frac{dm}{dt} L + q$$

dove i pedici w e df (*dry fuel*) indicano rispettivamente l'acqua e il solido secco; q indica invece il calore che viene trasferito al solido per unità di tempo e di massa. Il valore di q dipende dalle caratteristiche del sistema di riscaldamento; se il processo viene effettuato in una fornace, la parte preponderante del calore viene scambiata per irraggiamento; q è comunque dato dalla somma di due termini, poiché all'irraggiamento si deve aggiungere anche un contributo dovuto alla convezione. Tenendo conto di questi aspetti, integrando l'equazione precedente è possibile valutare il tempo richiesto per l'essiccamento del combustibile.

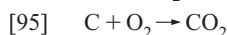
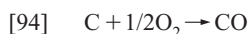
Il secondo stadio è associato a un processo pirolitico attraverso il quale si liberano prodotti volatili che, venendo in contatto con l'ossigeno dell'aria, si incendiano. La velocità del processo dipende naturalmente dalla temperatura, ma è molto sensibile anche alla natura e alle caratteristiche del combustibile. Per esempio, nella lignite il processo inizia a 300-400 °C, liberando monossido e biossido di carbonio, vapori di idrocarburi leggeri e idrogeno. La velocità del processo, in prima approssimazione, viene descritta mediante una equazione cinetica di prim'ordine con costante k_{pyr}, che integrata fornisce la seguente espressione:

$$[93] \qquad \ln\left(\frac{m_p - m_c - m_a}{m_{pi} - m_c - m_a} \right) = -k_{pyr} t$$

dove la massa della sostanza volatile viene espressa come differenza tra la massa della particella (m_p, valore iniziale m_{pi}), la massa carboniosa combustibile (m_c, da *char*) e la massa delle ceneri residue (m_a, da *ash*). La dipendenza della costante di velocità di reazione dalla temperatura viene espressa mediante la legge di Arrhenius; i valori tipici dei parametri di Arrhenius per alcuni solidi combustibili sono riportati nella **tab. 5**.

Viene ora considerata la combustione del carbone secco depauperato delle sostanze meno stabili. La reazione ha luogo per interazione delle molecole di ossigeno provenienti dalla fase gassosa con gli atomi di carbonio superficiali, e dà luogo alla formazione di monossido e biossido di carbonio attraverso le reazioni:

$$[94] \qquad C + 1/2O_2 \rightarrow CO$$

$$[95] \qquad C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Inoltre, se è presente acqua ha luogo la reazione

$$[96] \qquad C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

La più importante tra queste reazioni è la [94], che condiziona il processo globale. In prima, ragionevole approssimazione la sua velocità viene espressa mediante una equazione cinetica di prim'ordine, i cui valori dei parametri di Arrhenius per alcuni carboni sono riportati nella **tab. 6**. Tenendo conto delle dimensioni della costante di velocità di reazione (k), il bilancio di una particella di carbone, assunta sferica di diametro δ, può essere scritto

$$[97] \qquad \frac{dm_c}{dt} = -ka \frac{M_C}{M_O} p_{O_2}^{(s)}$$

dove $a=\pi\delta^2$ è la superficie della sfera, $p_{O_2}^{(s)}$ la pressione parziale dell'ossigeno in corrispondenza della superficie solida e M_C/M_O il rapporto fra i pesi atomici del carbonio e dell'ossigeno (12/16).

In condizioni stazionarie la quantità di ossigeno consumata per effetto della reazione chimica eguaglia quella associata al

tab. 5. Parametri cinetici di alcuni combustibili solidi

	$A_{0,pyr}$ s^{-1}	E_{pyr} kJ/mol
Lignite	280	47,3
Carbone bituminoso	700	49,4
Legno	$7 \cdot 10^7$	129,7

tab. 6. Parametri cinetici di alcuni carboni

	A_0 $g_{O_2}(cm^2 \cdot s \cdot atm\ O_2)^{-1}$	E kJ/mol
Antracite	20,4	79,5
Bituminoso volatile	66	85,2
Bituminoso molto volatile	60	71,8
Sottobituminoso	145	83,6

flusso diffusivo dal cuore della fase gassosa alla superficie della particella, per cui:

$$[98] \quad \frac{k}{M_O} p_{O_2}^{(s)} = \frac{k_c}{RT}\left(p_{O_2} - p_{O_2}^{(s)}\right)$$

dove k_c è il coefficiente di trasferimento di materia, riferito alle concentrazioni. Se questo viene diviso per il fattore RT, è possibile esprimere la concentrazione dell'ossigeno mediante le pressioni parziali. La teoria dei processi di trasporto fornisce la seguente correlazione attraverso la quale si può risalire al valore della k_c:

$$[99] \quad Sh = \frac{k_c \delta}{D} = \left(2 + 0,6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}\right)\varphi$$

dove Sh è il numero di Sherwood, D il coefficiente di diffusione dell'ossigeno nell'aria, Re_p il numero di Reynolds valutato sulla base della dimensione delle particelle e Sc è pari a $\mu/\varrho D$; φ, infine, è un fattore compreso fra 0,6 e 1 che tiene conto dell'influenza dei gas prodotti dalla combustione.

Se ci si riferisce a situazioni corrispondenti a valori bassi del numero di Reynolds, nelle quali si possa attribuire a φ un valore unitario, ne segue che $k_c \approx 2D/\delta$ e risolvendo la [98] rispetto a $p_{O_2}^{(s)}$ si ricava

$$[100] \quad p_{O_2}^{(s)} = \frac{(2D/\delta RT)\, p_{O_2}}{(k/M_O) + (2D/\delta RT)}$$

Sostituendo la [100] nella [97] e ricordando che $a = \pi\delta^2$ si ottiene

$$[101] \quad \frac{dm_c}{dt} = -k\pi\delta^2 \frac{M_C}{M_O} \frac{(2D/\delta RT)\, p_{O_2}}{(k/M_O) + (2D/\delta RT)}$$

Per integrare questa equazione e ottenere il tempo richiesto per bruciare la particella è necessario trovare un legame fra la massa della particella e il suo diametro. Il caso più semplice è quello in cui si assume che il processo di combustione avvenga sulla superficie della particella lasciando la densità del solido costante. In questo caso, per qualunque valore del diametro vale la relazione $m_c = \pi\delta^3 \varrho_c/6$ per cui $\delta = (6m_c/\pi\varrho_c)^{1/3}$.

Se si opera in condizioni nelle quali la velocità del processo globale è limitata dalla velocità della reazione superficiale, per cui $2D/\delta RT \gg k/M_O$, si ottiene:

$$[102] \quad \frac{dm_c}{dt} = -\pi\left(\frac{6m_c}{\pi\varrho_c}\right)^{2/3}\left(\frac{12}{16}\right) k p_{O_2}$$

dalla quale si ricava la seguente espressione del tempo di combustione:

$$[103] \quad t = \frac{\varrho_c \delta_0}{1,5 k p_{O_2}}$$

Viceversa, se la velocità del processo globale risulta limitata dalla diffusione, si ottiene:

$$[104] \quad \frac{dm_c}{dt} = -2\pi\left(\frac{6m_c}{\pi\varrho_c}\right)^{1/3} M_c \frac{D p_{O_2}}{RT}$$

dalla quale si ricava la seguente espressione del tempo di combustione:

$$[105] \quad t = 0,785 \frac{\varrho_c \delta_0^2}{D p_{O_2}} \frac{RT}{M_c}$$

Bibliografia generale

Barnard J.A., Bradley J.N. (1984) *Flame and combustion*, London, Chapman & Hall.

Borman G.L., Ragland K.W. (1998) *Combustion engineering*, Boston (MA), McGraw-Hill.

Glassman I. (1996) *Combustion*, San Diego (CA), Academic Press.

Jones J.C. (1993) *Combustion science: principles and practice*, Newtown, Millennium.

Kanury M.A. (1985) *Introduction to combustion phenomena*, New York, Gordon & Breach.

Kuo K.K. (1986) *Principles of combustion*, New York, John Wiley.

Lewis B., Elbe G. von (1987) *Combustion flames and explosions of glass*, New York, Academic Press.

Williams F.A. (1985) *Combustion theory: the fundamental theory of chemically reacting flow systems*, Reading (MA), Persuy.

Elenco dei simboli

Il grassetto indica grandezze vettoriali, mentre $\nabla\cdot$ indica l'operatore divergenza. Il tratto superiore ad una grandezza generica indica il suo valore medio

A	fattore pre-esponenziale della costante di velocità di reazione
a	coefficiente di scambio termico adimensionale
$C^{(s)}$	concentrazione molare alla superficie
C_i	concentrazione molare del componente *i*
c_p	calore specifico
$\tilde{c}_p$	capacità termica molare
$D_{i,j}$	coefficiente binario di diffusione fra i componenti *i* e *j*
$D_{i,m}$	coefficiente di diffusione del componente *i* in una miscela gassosa
E	energia di attivazione
$\mathbf{G}$	portata in massa per unità di superficie
$\mathbf{G_i}$	portata in massa del componente *i*
h	coefficiente di scambio termico (calorie per unità di tempo e superficie)
k	costante di velocità di reazione
k_c	coefficiente di trasferimento di materia
k_T	conducibilità termica
M_i	peso molecolare del componente *i*
$\mathbf{N}_i$	flusso molare del componente *i* per unità di superficie
p_i	pressione parziale del componente *i*
Q_R	calore di reazione
$\dot{Q}_\pm$	calore liberato o assorbito per unità di tempo
R	costante dei gas
r	velocità di reazione (moli trasformate per unità di volume e tempo)

S_u	velocità di propagazione della fiamma
t	tempo
T	temperatura termodinamica
u	componente assiale della velocità di un gas
$\boldsymbol{u}^*$	velocità media molare
v	componente radiale della velocità di un gas
V	volume
y_i	frazione molare del componente i
Y_i	frazione di massa del componente i
z	coordinata assiale

Lettere greche

$\Delta_f H_i$	entalpia molare di formazione
$\Delta H°$	variazione di entalpia standard associata a una reazione
$\Delta_r G°$	variazione di energia libera standard associata a una reazione
$\boldsymbol{\Phi}$	flusso per unità di superficie di una generica grandezza
μ	viscosità
δ	diametro di una goccia o di una particella
δ_0	valore iniziale
ν_{ik}	coefficiente stechiometrico del componente i nella k-esima reazione
ϱ	densità di un fluido
$\tilde{\varrho}$	densità molare
ϑ	temperatura adimensionale
τ	tempo adimensionale

Sergio Carrà

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria chimica ‘Giulio Natta’
Politecnico di Milano
Milano, Italia

7.2

Detonazioni ed esplosioni

7.2.1 Introduzione

Dal punto di vista operativo si intende per *esplosione* il rilascio in atmosfera di energia in un tempo sufficientemente breve e in un volume sufficientemente piccolo da generare un'onda di pressione di entità finita che si allontana dalla sorgente e che può essere udita. Evidentemente sono possibili anche altre definizioni, ma quella data ha il vantaggio di comprendere tutte le tipologie di esplosioni di interesse per la sicurezza negli impianti ove avvengono processi industriali (impianti di processo). In tale definizione si sono implicitamente considerate solo le esplosioni in aria, le sole di interesse in questo ambito. L'energia rilasciata può essere immagazzinata, prima del rilascio, sotto diverse forme: nucleare, chimica, elettrica, di pressione, ecc.

L'onda di pressione generata dall'esplosione è il principale fenomeno su cui si focalizza l'attenzione quando si è interessati ai possibili danni alle persone e alle cose. È però importante sottolineare che i maggiori danni, nel caso di esplosioni accidentali in impianti di processo, non sono solitamente dovuti all'effetto diretto dell'onda di pressione, bensì a effetti indiretti da essa indotti. In particolare, i maggiori danni alle persone sono solitamente causati dalla proiezione di frammenti o dal crollo di strutture. Il passaggio dell'onda d'urto provoca inoltre in genere limitati danni alle apparecchiature, sufficienti però a fessurarle consentendo così la fuoriuscita del loro contenuto nell'ambiente. Nel caso in cui tale contenuto sia tossico o infiammabile, si possono innescare eventi incidentali di portata assai maggiore, quali incendi di vaste proporzioni o dispersioni di nubi di composti tossici in atmosfera, secondo quello che viene comunemente chiamato un *effetto domino*.

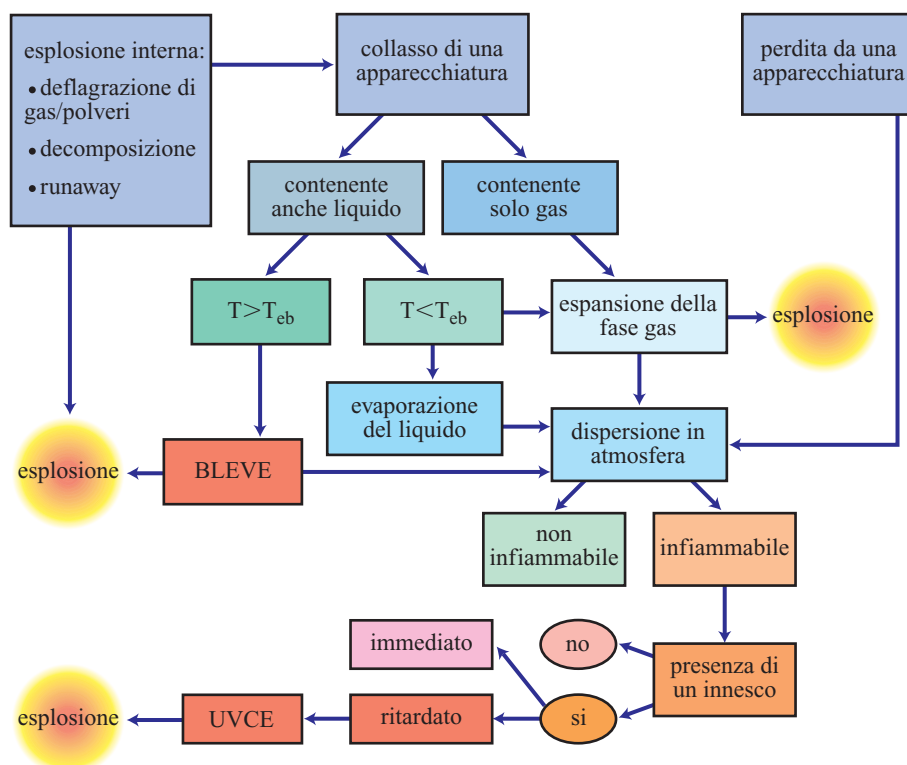
Una schematizzazione degli eventi incidentali che possono coinvolgere esplosioni in un impianto di processo viene illustrata nella **fig. 1**. Seguendo tale diagramma si nota come l'origine di qualsiasi incidente rilevante nell'industria di processo sia il rilascio all'esterno del contenuto di un'unità di impianto (serbatoio, reattore, apparecchiatura, tubazione, ecc.).

Questo fenomeno può avvenire in modo catastrofico a seguito del collasso di un'apparecchiatura. Se il contenuto dell'apparecchiatura è in fase gassosa, il gas si espande dalla pressione di collasso dell'apparecchiatura alla pressione ambiente. Poiché il fenomeno di espansione ha tempi caratteristici molto ridotti, l'energia liberata a seguito dell'espansione genera un'esplosione. Il gas liberato nell'ambiente formerà quindi una nube che si disperderà nell'atmosfera, diluendosi man mano a seguito della miscelazione del gas rilasciato con l'aria. In assenza di una fonte di innesco (o nel caso di gas non infiammabili) non si ha ulteriore rilascio di energia e quindi la nube di gas non può originare alcun fenomeno esplosivo. In presenza di un'immediata ignizione, la piccola quantità di gas infiammabile che si è miscelato con l'aria fino a quel momento per formare una miscela infiammabile, prende fuoco coinvolgendo poi la rimanente massa di gas infiammabile, con concentrazione maggiore del limite superiore di infiammabilità, in una fiamma di tipo diffusivo. I tempi caratteristici del rilascio dell'energia di combustione in questo caso sono determinati dalla velocità del trasporto di combustibile e aria verso la fiamma e risultano quindi troppo elevati per poter generare un'esplosione. Se invece l'innesco non è immediato la nube si disperde in atmosfera finché si viene a creare una quantità significativa di miscela gas-aria con concentrazione interna ai limiti di infiammabilità. In questo caso, a seguito di un innesco, i tempi caratteristici del rilascio dell'energia di combustione sono determinati dalla velocità di propagazione della fiamma nella miscela infiammabile e possono risultare abbastanza brevi da generare un'esplosione, solitamente indicata con UVCE (Unconfined Vapour Cloud Explosion, esplosione di nubi di vapore non confinate).

Se il recipiente che collassa contiene anche una fase liquida a temperatura ambiente si possono distinguere due situazioni, in funzione del valore della temperatura di ebollizione normale (T_{eb}) del liquido rispetto alla temperatura ambiente.

Se la temperatura del liquido (che è pari a quella ambiente) è inferiore alla sua temperatura di ebollizione normale, allora il liquido risulta sottoraffreddato e i tempi caratteristici legati all'evaporazione del liquido stesso (e quindi al rilascio di energia legato all'espansione dal volume occupato dal liquido a quello occupato dal vapore) risulteranno lunghi e non si potrà quindi avere un'esplosione. I vapori formati dall'evaporazione lenta del liquido si disperderanno in atmosfera e potranno portare ai fenomeni già discussi.

Se invece la temperatura del liquido è superiore alla sua temperatura di ebollizione normale, il liquido risulta surriscaldato (e quindi in condizioni di non equilibrio) e di conseguenza i tempi caratteristici legati all'evaporazione del liquido stesso (o di una sua parte) risulteranno molto brevi e si potrà

fig. 1. Diagramma di flusso della generazione di un'esplosione a seguito di un incidente in un impianto industriale.

quindi avere un flash o un'esplosione nota come BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion, esplosione del vapore in espansione di un liquido bollente). I vapori formati dall'evaporazione veloce del liquido si disperderanno in atmosfera e potranno portare ai fenomeni già discussi.

Un fluido di processo può fuoriuscire dal contenitore anche a seguito di una rottura non catastrofica, quale per esempio la perdita da una flangia o la fessurazione di una linea. In questo caso il fluido rilasciato, in fase gassosa, liquida o mista, si disperderà in atmosfera (eventualmente dopo evaporazione) e potrà evolvere verso i fenomeni già discussi.

Il collasso dell'apparecchiatura può avvenire anche a causa di un'esplosione interna all'apparecchiatura stessa. In questo caso, oltre ai fenomeni già considerati, si avrà anche la propagazione all'esterno dell'esplosione avvenuta all'interno. Tale esplosione può originarsi da diverse cause, tra cui le più comuni sono la decomposizione esplosiva di un composto instabile, la combustione esplosiva di una miscela infiammabile di gas o polveri, una reazione esotermica di cui si è perso il controllo (queste reazioni sono note come reazioni fuggitive o *runaway*).

Nel seguito verranno discusse le principali caratteristiche delle diverse tipologie di esplosioni e i modelli disponibili per una stima delle loro conseguenze.

7.2.2 Decomposizione di composti instabili: esplosioni ideali

La tipologia di esplosioni più comuni è quella legata alla decomposizione di composti chimici instabili, quali per esempio gli esplosivi solidi.

Un composto viene definito termodinamicamente instabile se la variazione dell'energia libera della reazione di decomposizione è negativa, $\Delta G_R^\circ(T)<0$. Ricordando che ΔG_R° indica la variazione di energia libera di Gibbs connessa con la trasformazione, nello stato di riferimento scelto, dei reagenti presenti in quantità stechiometrica nei prodotti, un valore negativo del ΔG_R° implica che i prodotti della reazione di decomposizione hanno un'energia libera inferiore rispetto al composto di partenza. Ciò implica anche che la costante di equilibrio della reazione di decomposizione sia maggiore dell'unità, $K(T)>1$, sulla base della nota relazione $K=\prod_i a_i^{\nu_i}=\exp(-\Delta G_R^\circ/RT)$, dove a_i indica l'attività della specie i, ν_i il coefficiente stechiometrico della stessa specie, assunto positivo per i prodotti della reazione e negativo per i reagenti, R è la costante dei gas perfetti e T la temperatura. In pratica ciò significa che un sistema mantenuto alla temperatura assegnata e contenente inizialmente tutte le specie coinvolte nella reazione con attività unitaria evolve spontaneamente verso i prodotti. In altri termini, alla temperatura assegnata i prodotti considerati sono più stabili dei reagenti considerati.

Molto spesso i composti instabili contengono nella molecola atomi di ossigeno, con conseguente formazione di ossidi (in particolare di CO_2) fra i prodotti di decomposizione, cioè di specie molto stabili. Un esempio classico è rappresentato dal TNT (TriNitroToluene, uno degli esplosivi più comuni), la cui formula bruta è $C_7H_5O_6N_3$.

Non tutti i composti termodinamicamente instabili possono esplodere. Perché ciò avvenga è necessario per prima cosa che venga fornita al composto una quantità di energia (per esempio, a causa di un urto, di una scintilla, di una superficie calda, ecc.) sufficiente a innescare la reazione di decomposizione, e inoltre che la reazione di decomposizione sia sufficientemente rapida ed esotermica, cioè liberi abbastanza energia in un tempo abbastanza breve.

Nonostante il potenziale esplosivo di un composto debba sempre essere verificato con apposite prove di laboratorio,

esistono alcuni criteri preliminari di analisi che consentono di definirne, in prima approssimazione, l'entità. Un primo criterio si basa sull'analisi dei gruppi funzionali presenti nella formula di struttura del composto. La presenza di uno o più dei gruppi funzionali riportati nella **tab. 1** è un indicatore significativo di una possibile instabilità del composto in esame. Un secondo criterio più analitico si basa sulla valutazione di alcuni parametri, essenzialmente legati alle entalpie di decomposizione e di combustione, nonché alla stechiometria della reazione di decomposizione o di combustione completa del composto. I più noti tra questi criteri semiempirici sono implementati nel programma di calcolo CHETAH (CHEmical Thermodynamic And Hazard evaluation, originariamente sviluppato dalla ASTM, American Society for Testing and Materials, Seaton *et al.*, 1974) che valuta la decomposizione di un composto contenente carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto in CO_2, H_2O, N_2, CH_4, C, H_2 e O_2 nelle proporzioni che originano la massima entalpia di decomposizione e, analogamente, di combustione. Minore è l'entalpia di decomposizione (nel senso di più elevata in valore assoluto e di segno negativo, legata cioè a una reazione esotermica), maggiore è il potenziale esplosivo in quanto è maggiore l'energia liberata dalla reazione di decomposizione. Inoltre, tanto più le entalpie di decomposizione e di combustione sono simili, tanto maggiore è il potenziale esplosivo in quanto ciò significa che buona parte dell'ossigeno necessario per l'ossidazione completa è già presente nella molecola del composto. Un'informazione analoga è fornita dal bilancio di ossigeno, che indica la quantità ponderale di ossigeno (in grammi) necessaria per l'ossidazione completa di 100 g del composto. Tanto più questo indicatore tende a zero, tanto maggiore è il potenziale esplosivo; infatti, analogamente a quanto accade per la differenza tra le entalpie di decomposizione e di combustione, ciò significa che buona parte dell'ossigeno necessario per l'ossidazione completa è già presente nella molecola del composto. Per ciascun indicatore, sulla base di valutazioni essenzialmente empiriche, vengono definite delle scale semiquantitative che identificano il livello del potenziale esplosivo del composto. I criteri utilizzati dal codice CHETAH sono riassunti, a titolo esemplificativo, nella **tab. 2**.

La decomposizione di un composto instabile provoca l'istantanea trasformazione del composto solido nei prodotti di decomposizione gassosi ad alta temperatura che si espandono in tempi molto brevi. Questa espansione rappresenta il modo più semplice per generare un'onda d'urto (che, come detto, è la caratteristica saliente di un'esplosione) e può essere schematizzata per esempio dal movimento di un pistone che accelera in un cilindro. Le onde di pressione generate dal pistone man mano che si muove a velocità crescente si propagano nell'atmosfera gassosa davanti al pistone alla velocità del suono, pari, per un gas perfetto, a $c=\sqrt{\gamma RT/M}$, dove γ è il rapporto tra i calori specifici a pressione e a volume costante e M il peso molecolare. Le onde di pressione generate più tardi si trovano quindi a propagarsi in un'atmosfera a pressione maggiore (a causa della precedente propagazione delle onde di pressione generate prima) e quindi, essendo la compressione adiabatica, a temperatura maggiore. Ne consegue che le onde di pressione generate successivamente si propagano a una velocità superiore rispetto a quelle generate precedentemente e tendono quindi a sovrapporsi. La discontinuità dei valori di tutte le variabili di stato (come, per esempio, pressione e temperatura, che cambiano in modo brusco a cavallo dell'onda di pressione) tende a diventare sempre più grande, fino a generare un'onda d'urto che si propaga allontanandosi dal punto dell'esplosione. Queste esplosioni possono essere definite *ideali* nel senso che la sorgente di energia che causa l'esplosione può essere

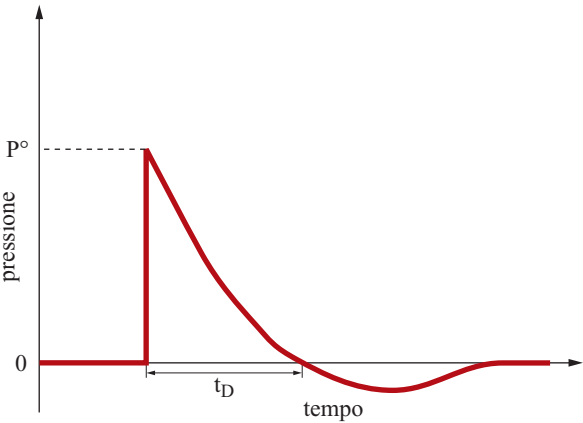
tab. 1. Gruppi funzionali caratteristici di composti instabili

—C≡C—	>C=N—O—Me	>N⁺—HZ⁻	X—Ar—Me
—C≡C—Me	—N—N=O	>N⁺—OHZ⁻	—N—X
—C≡C—X	—N—NO_2	>C—$N_2^+Z^-$	—N—O
=CN_2	>C—N=N—C<	—N—Me	>C—C< (O, epossido)
>C—N=O	>C—N=N—O—C<	[—N→Me]$^+Z^-$	>C—O—O—H
>C—NO_2	>C—N=N—S—C<	Hg=N⁺=HgX⁻	>C—O—O—C<
>C—O—N=O	>C—N=N—N(R)—C<	A_r—Me—X	—O—O—Me
>C—O—NO_2	—N=N—N=N—		—O—O—O—
			—O—X
			—N_3

tab. 2. Scale semiquantitative utilizzate dal codice CHETAH per la definizione del potenziale esplosivo di un composto di formula bruta $C_xH_yO_z$ e numero di atomi pari a n

<table>
<tr><th rowspan="2">Indicatore</th><th colspan="5">Potenziale esplosivo</th></tr>
<tr><th colspan="2">basso</th><th colspan="2">medio</th><th>alto</th></tr>
<tr><td>Δh_D</td><td colspan="2">>−1,25</td><td colspan="2">−2,92-−1,25</td><td><−2,92</td></tr>
<tr><td>$\frac{\Delta h_C - \Delta h_D}{\Delta h_D}$</td><td><−20,93
<−1,25</td><td><0
>−1,25</td><td>−12,55-−20,93
<−2,92</td><td>>−20,93
−2,92-−1,25</td><td>>−12,55
<−2,92</td></tr>
<tr><td>$\frac{16(2x+y/2-z)}{M}100$</td><td colspan="2">−240-−160</td><td>−160-−80</td><td>120-240</td><td>−80-120</td></tr>
<tr><td>$\frac{10(\Delta h_D)^2 M}{n}$</td><td colspan="2"><30</td><td colspan="2">30-110</td><td>>110</td></tr>
</table>

considerata come puntiforme e il rilascio di energia può essere considerato istantaneo (o, in termini analoghi, l'energia viene rilasciata in un volume praticamente nullo e in un intervallo di tempo praticamente nullo).

L'onda d'urto generata da un'esplosione ideale si propaga dall'epicentro dell'esplosione a una velocità crescente, fino a raggiungere una velocità limite. L'andamento qualitativo della pressione nel tempo a una certa distanza dall'epicentro dell'esplosione è schematizzato in **fig. 2**: la pressione sale praticamente istantaneamente fino a un dato valore di sovrapressione, $P°$, per poi ridiscendere gradualmente man mano che il fronte dell'onda d'urto si allontana. In questa fase la sovrapressione può anche assumere valori negativi, che corrispondono a valori della pressione assoluta inferiori a quella atmosferica. Questi valori di sovrapressione negativa sono solitamente modesti e raramente eccedono 30 kPa. La forma e l'intensità di un'onda d'urto, ai fini della caratterizzazione delle conseguenze su strutture e persone, vengono caratterizzate da diversi parametri, tra cui il valore della massima sovrapressione incidente e del corrispondente impulso positivo. La sovrapressione incidente (*side-on overpressure*) è definita come la sovrapressione (rispetto al valore atmosferico) che si ha a lato di una struttura colpita dall'onda d'urto ed è indicata con $P°$ in fig. 2. L'andamento locale della sovrapressione incidente in funzione del tempo t durante la fase di sovrapressione positiva viene solitamente rappresentato mediante la relazione generale

$$[1] \qquad P = P°\left(1-\frac{t}{t_D}\right)\exp\left(-\alpha\frac{t}{t_D}\right)$$

dove α è un parametro di decadimento e l'origine del tempo viene presa coincidente con l'arrivo dell'onda d'urto di entità $P°$.

L'impulso della sovrapressione positiva incidente, i_P, è definito come

$$[2] \qquad i_P = \int_0^{t_D} P dt = P° t_D \left\{\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha^2}\left[1-\exp(-\alpha)\right]\right\}$$

Man mano che l'onda d'urto si allontana dall'epicentro dell'esplosione, la pressione incidente diminuisce.

I danni alle persone e alle strutture causati dal passaggio di un'onda d'urto dipendono da diversi fattori, caratteristici sia dell'onda d'urto sia della struttura o persona colpita. Si possono utilizzare ai fini pratici quattro valori limite per una stima di massima dei danni attesi alle strutture. La distruzione totale delle strutture, che quindi non possono più in alcun modo essere riutilizzate, è attesa per valori di sovrapressione incidente superiore a 83 kPa. Gravi danni alle strutture, intesi come parziale collasso della struttura stessa a causa dei danni subiti da elementi strutturali, sono attesi per valori di sovrapressione incidente compresi tra 83 e 35 kPa. Danni moderati che implicano gravi danni alla struttura (come per esempio la distruzione di pareti), che però può essere riparata, sono attesi per valori di sovrapressione incidente compresi tra 35 e 17 kPa. Danni limitati, quali la rottura di porte e finestre o la fessurazione di pareti o di elementi di copertura, sono attesi per valori di sovrapressione incidente compresi tra 17 e 3,5 kPa.

P°
pressione
0
t_D
tempo

fig. 2. Andamento della sovrapressione in funzione del tempo a un'assegnata distanza dall'epicentro di un'esplosione ideale.

7.2.3 Esplosioni fisiche

Con il termine esplosioni fisiche si intendono le esplosioni che non coinvolgono, nel meccanismo di rilascio dell'energia, alcuna

reazione chimica. Rientrano in questa categoria le esplosioni derivanti dalla rapida espansione di un gas compresso o di un vapore prodotto da una rapida transizione di fase (solitamente indicata con RPT, Rapid Phase Transition). Il meccanismo di formazione dell'onda d'urto può sempre essere schematizzato con un pistone che accelera, come per il caso delle esplosioni ideali. La principale differenza risiede nel fatto che sia il volume in cui viene rilasciata l'energia, sia il tempo utilizzato per tale rilascio non sono più praticamente nulli come nel caso delle esplosioni ideali. Per esempio, nel caso di collasso di un'apparecchiatura contenente un gas compresso, il gas si espande rapidamente dalla pressione di collasso dell'apparecchiatura alla pressione ambiente e genera quindi un'esplosione.

Non tutta l'energia contenuta nel gas compresso viene utilizzata per generare l'onda d'urto. Una parte consistente di questa energia viene dispersa da diversi fenomeni, quali per esempio la deformazione plastica del recipiente prima del collasso o l'energia cinetica conferita ai frammenti del recipiente. Come stima di massima, si può assumere che circa il 30% dell'energia presente nel gas compresso generi l'onda d'urto, circa il 40% fornisce energia cinetica ai frammenti che possono quindi essere proiettati a distanze considerevoli, mentre il rimanente 30% viene dissipato.

Se il recipiente che collassa contiene anche una fase liquida si possono distinguere due situazioni, in funzione del valore della temperatura di ebollizione normale del liquido rispetto alla temperatura ambiente, come discusso in precedenza. Se la temperatura del liquido (che è pari a quella ambiente) è inferiore alla sua temperatura di ebollizione normale, allora il liquido risulta sottoraffreddato e non ha quindi alcuna tendenza a evaporare rapidamente (la rapida evaporazione di un liquido surriscaldato viene solitamente indicata con il termine *flash*). Se invece la temperatura del liquido è superiore alla sua temperatura di ebollizione normale, il liquido risulta surriscaldato (e quindi in condizioni di non equilibrio) e si può avere il fenomeno di flash. Questo provoca la formazione di un'ulteriore quantità di vapore, la cui espansione provoca un'esplosione di entità solitamente limitata (in quanto il tempo caratteristico di un flash non è sufficientemente breve), a meno che le condizioni non siano tali da innescare il fenomeno noto come BLEVE. In questo caso, il tempo caratteristico della transizione di fase è estremamente ridotto (dell'ordine dei ms) e si può avere la formazione di un'esplosione di entità non trascurabile.

La teoria classica del BLEVE spiega l'aumento della velocità di evaporazione assumendo che si inneschi il fenomeno di nucleazione omogenea, cioè la formazione di bolle in seno al liquido in assenza di centri di nucleazione solitamente forniti dalle asperità presenti sulle pareti del recipiente. La nucleazione omogenea rende il fenomeno del flash molto più rapido e quindi l'intensità dell'onda d'urto generata molto maggiore. Inoltre, nel caso in cui il recipiente non collassi completamente ma, come avviene più comunemente, semplicemente si fessuri con una conseguente rapida depressurizzazione, l'estrema rapidità dell'evaporazione non consente al vapore formatosi di scaricarsi senza pressurizzare ulteriormente il recipiente, che quindi solitamente collassa in modo catastrofico proiettando frammenti nell'ambiente circostante.

La nucleazione omogenea può avere luogo solo se il liquido è sufficientemente surriscaldato. Non è quindi sufficiente che la temperatura del liquido sia superiore alla sua temperatura di ebollizione normale, ma deve anche essere superiore a un altro valore limite caratteristico di ciascun composto. Di conseguenza, perché si possa avere un BLEVE è necessario come prima condizione che il liquido sia surriscaldato, cioè che sia portato rapidamente in condizioni di non equilibrio caratterizzate da una temperatura superiore alla sua temperatura di ebollizione normale. La rapidità dell'operazione è una condizione necessaria per impedire che il liquido evapori portandosi nelle condizioni di equilibrio non in modo pressoché istantaneo, cioè coi tempi caratteristici molto brevi necessari per generare un'esplosione, ma in modo graduale, cioè con tempi caratteristici lunghi, incompatibili col formarsi di un'esplosione. Il rapido surriscaldamento di un liquido può avvenire per rapida depressurizzazione di un gas liquefatto per compressione (per esempio, a seguito del collasso di un serbatoio contenente GPL, Gas di Petrolio Liquefatto), ma anche per contatto di un liquido caldo e relativamente poco volatile con uno freddo più volatile. Tipici esempi sono il contatto accidentale di acqua con metalli o sali fusi, oppure di GNL (Gas Naturale Liquefatto) con acqua. Nei primi due casi l'acqua è il liquido freddo più volatile che può vaporizzare in modo esplosivo, mentre nell'ultimo caso il liquido freddo che può evaporare in modo esplosivo è il GNL.

La seconda condizione necessaria per avere un BLEVE è che il surriscaldamento sia sufficiente, cioè che la temperatura sia superiore al valore limite per l'innesco della nucleazione omogenea. Questo significa per esempio che, nel caso del contatto tra due liquidi, la temperatura del liquido più caldo deve essere superiore alla temperatura critica per l'innesco della nucleazione omogenea del liquido più freddo e volatile. Nel caso invece di rapida depressurizzazione di un gas liquefatto, il composto deve trovarsi a una temperatura superiore a quella critica per l'innesco della nucleazione omogenea nel momento della depressurizzazione. Il valore della temperatura critica per l'innesco della nucleazione omogena, T_{SL}, in funzione della pressione può essere stimato per composti idrocarburici puri tramite la relazione $T_{SL}=T_C(0{,}11\ P_R+0{,}89)$ dove T_C è la temperatura critica in K e P_R è la pressione ridotta, cioè il rapporto tra la pressione e la pressione critica. A pressione atmosferica la relazione precedente è ben approssimata da $T_{SL}\approx 0{,}895\ T_C$. Per miscele di idrocarburi il valore di T_{SL} può essere approssimato da una media pesata sulle frazioni molari dei valori della temperatura critica per l'innesco della nucleazione omogenea dei composti puri.

La seconda condizione (surriscaldamento sufficiente) può essere schematizzata in **fig. 3** per un evento incidentale

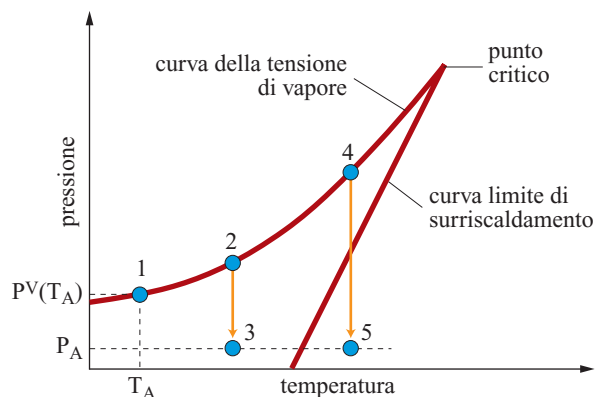



fig. 3. Curve della tensione di vapore e del surriscaldamento limite per la nucleazione omogenea.

coinvolgente, a titolo di esempio, il riscaldamento di un recipiente contenente un gas liquefatto. Nella figura sono riportate le curve della tensione di vapore e quella limite di surriscaldamento per la nucleazione omogenea. Assumendo che il fluido contenuto in un recipiente si trovi nel punto 1 (che si trova sulla curva della tensione di vapore, essendo il liquido in equilibrio con il suo vapore alla temperatura ambiente, T_A, a una pressione pari alla tensione di vapore a quella temperatura, $P^V(T_A)$), un riscaldamento accidentale del serbatoio può portare le condizioni del liquido (che, essendo sempre in equilibrio con il suo vapore, sono sempre rappresentate da un punto sulla curva della tensione di vapore) nel punto 2. Se a questa pressione il contenitore cede, la pressione crolla istantaneamente al valore atmosferico, P_A, rappresentato dal punto 3. Il liquido si trova quindi in condizioni di non equilibrio, in quanto la sua temperatura è superiore a quella di ebollizione normale, e quindi evaporerà rapidamente. Non può però innescarsi il fenomeno della nucleazione omogenea perché il surriscaldamento del liquido non è sufficiente. Se invece il collasso del serbatoio avviene quando la temperatura (e di conseguenza la pressione) del liquido è arrivata al punto 4, la brusca depressurizzazione porta il liquido nelle condizioni caratterizzate dal punto 5, oltre il confine per la nucleazione omogenea. In questo caso è possibile l'innesco di un BLEVE.

7.2.4 Esplosioni di gas o di polveri

Con la definizione *esplosioni di gas o di polveri* (è importante ricordare che quando il diametro delle particelle è sufficientemente piccolo, le polveri si comportano come i gas) si intendono le esplosioni che coinvolgono, nel meccanismo di rilascio dell'energia, una reazione chimica di combustione. Rientrano quindi in questa categoria le esplosioni di nubi di vapore non confinate (UVCE) e le deflagrazioni confinate all'interno di edifici, tubazioni o apparecchiature di processo.

Perché si possa avere l'esplosione di una nube di vapori è necessario che una consistente quantità di vapori infiammabili venga dispersa in atmosfera senza trovare un innesco immediato. In questo caso, la nube di vapori infiammabili può disperdersi e quindi creare una quantità significativa di miscela gas-aria con concentrazione interna ai limiti di infiammabilità. Il motivo per cui è necessario che una quantità significativa di miscela gas-aria abbia una concentrazione interna ai limiti di infiammabilità per originare un'esplosione (da cui deriva tra l'altro che piccoli rilasci di gas infiammabile, generalmente inferiori a 1.000 kg di gas, eccetto composti particolarmente reattivi quali per esempio idrogeno, acetilene, ossido di etilene, non possono esplodere, così come non possono esplodere nubi innescate immediatamente dopo il rilascio) può essere compreso considerando il meccanismo con cui una fiamma che si propaga in una miscela infiammabile (nel seguito tale fiamma sarà indicata anche con il termine *onda di combustione*) può generare un'onda di pressione. Tale meccanismo è sempre analogo a quello di un pistone che accelera. Si consideri l'analogia tra un tubo riempito di miscela infiammabile ignita a una estremità e il moto del pistone discusso in precedenza, schematizzata in **fig. 4**. Se la tubazione è aperta su entrambi i lati, i gas combusti (che si trovano a una temperatura molto maggiore di quelli incombusti e quindi hanno una densità molto minore) si espandono e si scaricano dall'apertura vicina al punto di innesco. La fiamma (cioè l'onda di combustione) si propaga quindi nei gas incombusti in quiete con una velocità caratteristica della miscela infiammabile in questione. Se invece il tubo è chiuso all'estremità vicina al punto di innesco, i gas combusti che si espandono non possono scaricarsi e di conseguenza si spostano verso i gas incombusti, che vengono quindi messi in movimento. L'espansione dei gas combusti si comporta in modo analogo a un pistone che spinge i gas incombusti e genera un'onda di pressione. Una nube di vapori infiammabili innescata al centro si comporta in modo analogo, con l'unica differenza della geometria emisferica del pistone che accelera.

Perché l'onda di pressione assuma valori significativi è però necessario che il fronte di fiamma acceleri significativamente, così da consentire la formazione di un'onda d'urto come conseguenza del meccanismo, discusso in precedenza, di sovrapposizione delle onde di compressione generate da un pistone che accelera. In altri termini, dato che il volume in cui viene rilasciata l'energia non è trascurabile, è necessario che il tempo caratteristico di rilascio dell'energia sia sufficientemente breve.

Se la miscela di gas incombusti è in quiete, la velocità con cui il fronte di fiamma avanza rispetto ai gas incombusti dipende solo dalle caratteristiche chimico-fisiche della miscela infiammabile, oltre che dalla sua composizione e dalla temperatura e pressione ambiente. La propagazione del fronte di fiamma all'interno di una miscela infiammabile è infatti determinata dal trasporto di calore e di specie radicaliche dai gas combusti ad alta temperatura ai gas incombusti a bassa temperatura, come schematizzato in **fig. 5**. Se la fiamma si propaga in gas incombusti in quiete, i fenomeni di trasporto di calore e materia sono determinati dai coefficienti efficaci di trasporto (diffusività materiale e termica) secondo le leggi di Fick e di Fourier e la

fig. 4. Propagazione di un'onda di combustione in una tubazione (v_p è la velocità del pistone; v_{pw} è la velocità dell'onda di pressione; v_{cw} è la velocità dell'onda di combustione).

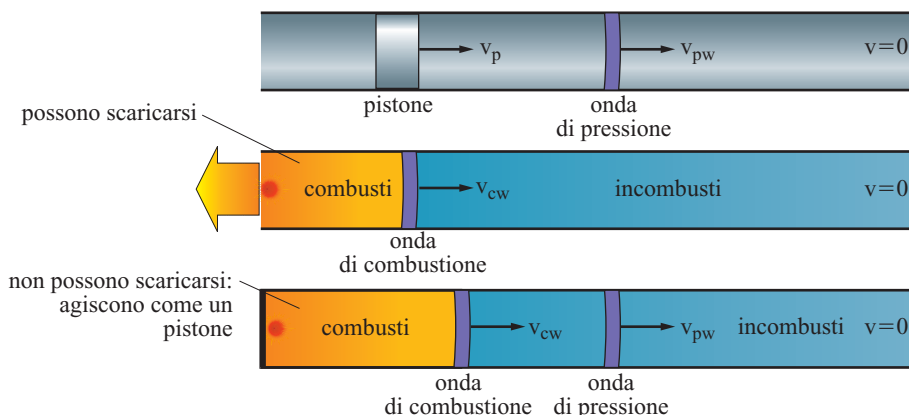
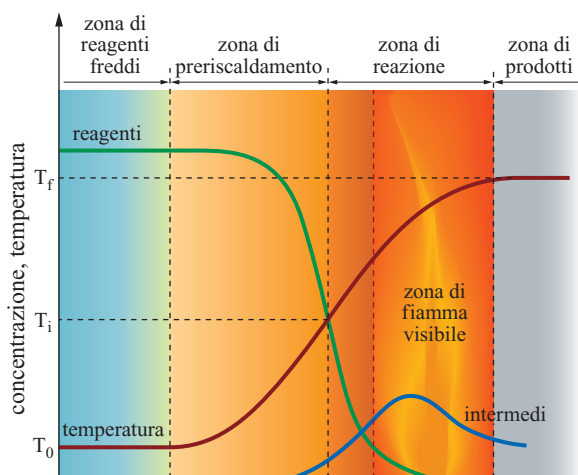



fig. 5. Schematizzazione del fronte di una fiamma che si propaga in una miscela infiammabile.

fiamma si propaga con una ben determinata velocità che, per miscele di idrocarburi e aria leggermente più ricche di combustibile rispetto alla composizione stechiometrica, è solitamente dell'ordine di 0,5 m/s. Alcuni valori di questa velocità, solitamente detta *velocità di bruciamento* (*burning velocity*), sono riassunti nella **tab. 3**, nella quale si nota che le eccezioni più rilevanti al valore tipico prima riportato riguardano composti molto reattivi, come idrogeno o acetilene. Questi valori di velocità, come detto, sono relativi ai gas incombusti davanti al fronte di fiamma. Se tali gas sono in quiete, essi coincidono anche

tab. 3. Valori della massima velocità di bruciamento, S_0, e della massima velocità di fiamma laminare, S_f, di alcuni gas combustibili

Combustibile	S_0 (m s^{-1})	S_f (m s^{-1})
acetilene	1,58	14,2
benzene	0,62	4,9
butano	0,50	3,7
butene	0,57	4,3
cicloesano	0,52	4,1
eptano	0,52	4,0
esano	0,52	4,0
etano	0,53	4,0
etene	0,83	6,5
idrogeno	3,50	28,0
metano	0,45	3,5
pentano	0,52	4,0
propano	0,52	4,0
propene	0,66	5,1

con la velocità del fronte di fiamma relativa a un osservatore fisso; si tratta per esempio della situazione riportata nello schema centrale della fig. 4, relativo a una tubazione aperta da entrambi i lati. In questo caso i gas incombusti rimangono in quiete e la fiamma si propaga con una velocità, rispetto a un osservatore solidale alla tubazione, pari alla velocità di bruciamento.

Se invece la tubazione è chiusa a una estremità, oppure la sorgente di ignizione è all'interno della nube, i gas combusti non si possono scaricare e di conseguenza mettono in movimento i gas incombusti, spingendoli lontani dal fronte di fiamma. La fiamma si propaga con una velocità relativa ai gas incombusti sempre pari alla velocità di bruciamento, ma poiché i gas incombusti si muovono anch'essi rispetto all'osservatore fisso, la velocità del fronte di fiamma rispetto a tale osservatore risulta superiore alla velocità di bruciamento. Questa velocità viene solitamente chiamata *velocità di fiamma*. Se le condizioni fluidodinamiche della miscela infiammabile davanti al fronte di fiamma sono laminari, la velocità del fronte di fiamma dipende ancora solo dalle caratteristiche chimico-fisiche della miscela infiammabile e prende il nome di *velocità laminare di fiamma*. La velocità di bruciamento, S_0, e quella laminare di fiamma, S_f, sono correlate l'una all'altra dal cosiddetto *fattore di espansione*, E, definito come il rapporto tra il volume occupato dai gas combusti rispetto a quello occupato dai gas incombusti, $E=V_2/V_1$, che ha un valore pari a circa 8 per miscele di idrocarburi e aria:

$$S_f = ES_0 \qquad [3]$$

Questa relazione rimane valida se la miscela infiammabile è inizialmente in quiete, le condizioni fluidodinamiche sono laminari, la superficie della fiamma è regolare e i gas combusti rimangono intrappolati all'interno del fronte di fiamma.

Anche in condizioni laminari la velocità del fronte di fiamma può risultare superiore a quella valutata con la relazione precedente a causa della presenza di irregolarità del fronte di fiamma che ne aumentano la superficie, generate sia da instabilità del fronte, sia dall'attraversamento di ostacoli da parte del fronte di fiamma stesso. Poiché la velocità con cui vengono prodotti i gas combusti è proporzionale alla superficie del fronte di fiamma, la velocità della fiamma è allora maggiore e può essere valutata con la seguente relazione:

$$S_f = ES_0 \frac{A_f}{A_0} \qquad [4]$$

avendo indicato con A_f l'area reale del fronte di fiamma e con A_0 l'area regolare dello stesso fronte di fiamma (per esempio, piana o emisferica).

Se poi le condizioni fluidodinamiche dei gas incombusti sono turbolente, la velocità con cui il fronte di fiamma avanza non dipende più solo dalle caratteristiche chimico-fisiche della miscela infiammabile, ma anche dalla fluidodinamica che determina il livello di turbolenza della miscela infiammabile in cui si propaga la fiamma. Nel caso di fiamme che si propagano mettendo in movimento i gas incombusti davanti a esse, all'aumentare della velocità dei gas incombusti aumenta inevitabilmente anche il loro livello di turbolenza. La presenza di ostacoli investiti dal moto dei gas incombusti crea inoltre scie provocando un ulteriore aumento della turbolenza. L'effetto di un moto non più laminare ma turbolento dei gas incombusti è duplice: i vortici di dimensioni maggiori provocano un corrugamento del fronte della fiamma aumentandone la superficie e provocando quindi l'aumento della velocità di fiamma, secondo il meccanismo già discusso, mentre i vortici

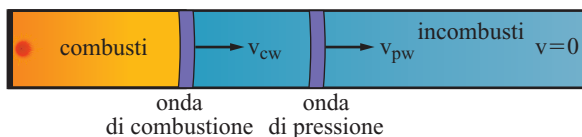



fig. 6. Schema concettuale di una deflagrazione.

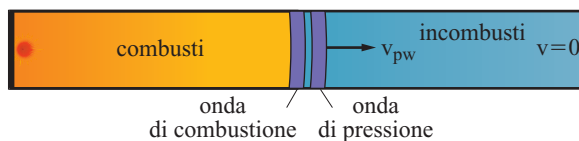



fig. 8. Schema concettuale di una detonazione.

di dimensioni inferiori provocano un aumento della velocità di trasferimento di calore e materia dalla fiamma ai gas incombusti. Il valore dei coefficienti efficaci di trasferimento di calore e materia (diffusività materiale e termica turbolenta) è infatti molto maggiore degli analoghi valori caratteristici dei fenomeni di trasporto molecolare. Questo aumento della velocità di trasporto di materia e calore si riflette su un analogo aumento della velocità della fiamma che provoca un ulteriore aumento della velocità dei gas incombusti e quindi del loro livello di turbolenza, che con un meccanismo circolare si riflette in un sempre più marcato aumento dell'accelerazione del fronte di fiamma e infine nella generazione di onde di pressione di entità sempre maggiore.

In conclusione, come detto in precedenza, perché l'esplosione di una nube di gas o polveri possa generare una sovrapressione significativa è necessario che la fiamma acceleri significativamente. Perché questo avvenga è necessario da un lato che siano presenti degli ostacoli per aumentare il livello di turbolenza nei gas incombusti e dall'altro che la nube si estenda su un'area sufficientemente grande da consentire ai meccanismi di accelerazione del fronte di fiamma di diventare efficaci. Se l'accelerazione della fiamma diventa notevole è possibile che l'onda d'urto che viene creata provochi un aumento della temperatura dei gas incombusti attraverso cui si propaga tale da provocarne l'accensione. In questo caso non è più l'onda di combustione che, col meccanismo del pistone che accelera, genera l'onda di pressione che si propaga davanti a essa, ma è il passaggio dell'onda di pressione che innesca la miscela infiammabile e genera l'onda di combustione. L'energia liberata dalla combustione consente poi all'onda di pressione di sostenersi.

I due fenomeni sono marcatamente diversi. Nel primo caso (onda di combustione che genera l'onda di pressione) le due onde (di pressione e di combustione) sono disgiunte e la velocità dell'onda di combustione è subsonica (dell'ordine di alcuni m/s) rispetto alle condizioni dei gas incombusti davanti al fronte di fiamma. I valori di sovrapressione a cavallo dell'onda di pressione sono modesti (al massimo alcuni bar, 1 bar nel caso di UVCE) e pressione e densità diminuiscono attraverso l'onda di combustione. Si parla in questo caso di *deflagrazioni* e la fenomenologia è schematizzata nella **fig. 6**. Anche la forma del picco di pressione rilevato da un osservatore posto a una certa distanza dal centro della nube di vapori è diversa da quella discussa in precedenza per un'esplosione ideale e schematizzata in fig. 2. In particolare, il gradiente di pressione risulta meno marcato, come mostrato nella **fig. 7**.

Nel secondo caso (onda di pressione che genera l'onda di combustione) le due onde (di pressione e di combustione) sono accoppiate e la loro velocità è supersonica (dell'ordine di alcune migliaia di m/s) rispetto alle condizioni dei gas incombusti davanti al fronte di fiamma. I valori di sovrapressione a cavallo dell'onda di pressione sono elevati (alcune decine di bar) e pressione e densità aumentano attraverso l'onda di pressione e combustione accoppiate. Si parla in questo caso di *detonazioni* e la fenomenologia è schematizzata in **fig. 8**. Detonazioni di nubi di gas sono un fenomeno raro nella pratica e richiedono solitamente, per combustibili usuali, l'innesco da parte di un detonatore, cioè da parte dell'onda d'urto generata da un esplosivo solido.

La differenza tra i fenomeni deflagrativi e detonativi sarà approfondita più avanti. Per il momento è interessante notare che l'esistenza di due diverse forme di onde di combustione può essere dedotta in modo semplice dai bilanci di materia e di quantità di moto a cavallo di un'onda di combustione utilizzando un sistema di riferimento solidale con il fronte di fiamma, come illustrato nella **fig. 9**, dove è schematizzata un'onda di combustione piana e monodimensionale che si muove in un condotto a sezione costante. Secondo un sistema di riferimento solidale al condotto, l'onda di combustione si muove verso destra (cioè nei gas incombusti in quiete) a una velocità costante e pari a u_1. Considerando invece un sistema di riferimento solidale al fronte di fiamma, il fronte di fiamma risulta fermo

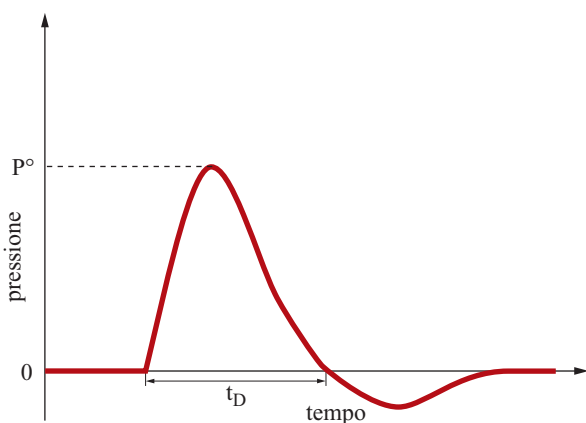



fig. 7. Andamento della sovrapressione in funzione del tempo a un'assegnata distanza dall'epicentro di un'esplosione di nubi di vapore non confinate.

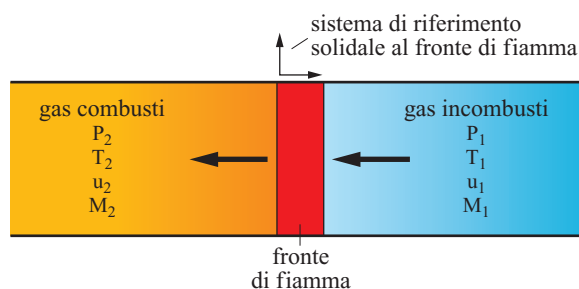



fig. 9. Schematizzazione di un'onda di combustione secondo un osservatore solidale con il fronte di fiamma (M, numero di Mach).

e i gas incombusti si muovono verso di esso con una velocità pari a u_1. Utilizzando un tale sistema di riferimento e identificando con i pedici 1 e 2 i gas incombusti e combusti, le equazioni di bilancio di materia e quantità di moto in condizioni stazionarie sono:

[5] $$\varrho_2 u_2 = \varrho_1 u_1$$

[6] $$P_2 + \varrho_2 u_2^2 = P_1 + \varrho_1 u_1^2$$

Queste equazioni forniscono

[7] $$\frac{P_2 - P_1}{1/\varrho_1 - 1/\varrho_2} = (\varrho_1 u_1)^2$$

[8] $$\frac{P_2 - P_1}{u_2 - u_1} = -\varrho_1 u_1$$

Dalla relazione [7] (nota come retta di Rayleigh, in quanto rappresenta, come verrà discusso nel par. 7.2.5, l'equazione di una retta sul piano di coordinate P_2 e $1/\varrho_2$) si ricava la disuguaglianza:

[9] $$\frac{P_2 - P_1}{\varrho_2 - \varrho_1} = (\varrho_1 u_1)^2 \varrho_2 \varrho_1 > 0$$

dalla quale discende che pressione e densità subiscono variazioni dello stesso segno attraversando il fronte di fiamma. Dalla relazione [8] si ricava invece immediatamente che a fronte di un aumento di pressione si ha una diminuzione della velocità. Si può perciò avere una prima tipologia di onde di combustione caratterizzate da un aumento di pressione e densità attraverso il fronte di fiamma: si tratta delle onde di compressione denominate detonazioni. La velocità dei gas combusti rispetto al fronte di fiamma in questo caso è inferiore a quella dei gas incombusti. La seconda tipologia di onde di combustione è invece caratterizzata da una diminuzione di pressione e densità attraverso il fronte di fiamma: si tratta di onde di espansione denominate deflagrazioni. La velocità dei gas combusti rispetto al fronte di fiamma in questo caso è superiore a quella dei gas incombusti. Come discusso in precedenza, nel caso delle detonazioni l'onda di combustione e l'onda d'urto sono accoppiate e attraverso di esse si ha l'aumento di pressione. Nel caso delle deflagrazioni invece le due onde (di combustione e d'urto) sono disaccoppiate: attraversando l'onda d'urto si ha l'aumento di pressione, mentre attraversando l'onda di combustione si ha una diminuzione della pressione. La diminuzione della pressione attraverso il fronte di fiamma è solitamente molto piccola: il rapporto tra i valori di pressione dei gas combusti e incombusti per miscele di idrocarburi e aria è solitamente di circa 0,98.

La transizione da deflagrazione a detonazione (DDT, Deflagration to Detonation Transition) richiede accelerazioni molto marcate del fronte di fiamma che non è solitamente possibile raggiungere nel caso di esplosioni in campo aperto (UVCE). Viceversa, tale fenomeno può verificarsi nel caso di esplosioni in tubazioni, a causa della elevata turbolenza generata dal moto dei gas incombusti nelle tubazioni.

Il meccanismo per cui aumenta la pressione nel caso di innesco di miscele infiammabili di gas o polveri in ambienti confinati è differente rispetto a quello discusso in precedenza per il caso non confinato. Nel caso di deflagrazioni non confinate la combustione avviene a pressione all'incirca costante. A causa della temperatura maggiore dei gas combusti rispetto agli incombusti (circa 8 volte maggiore per miscele stechiometriche di idrocarburi in aria), il volume dei gas combusti aumenta (di circa 8 volte per miscele stechiometriche di idrocarburi in aria, sulla base della legge dei gas perfetti) e si può generare un'onda di pressione secondo il meccanismo del pistone che accelera discusso in precedenza.

Se invece la deflagrazione è completamente confinata la combustione avviene a volume costante e in questo caso l'aumento di temperatura ha inevitabilmente per risultato un aumento di pressione (di circa 8 volte per miscele stechiometriche di idrocarburi in aria, sempre sulla base della legge dei gas perfetti). In questo caso la velocità con cui evolve il fenomeno (cioè la velocità del fronte di fiamma) non gioca alcun ruolo sul livello di pressione generato, che risulta unicamente determinato dal vincolo di volume costante.

Se l'unità d'impianto in cui avviene la deflagrazione non è fornita di dispositivi di scarico di emergenza (pannelli di scoppio o dischi di rottura), l'aumento di pressione può provocare il collasso dell'apparecchiatura con conseguenze analoghe a quelle discusse in precedenza. In caso contrario, se i pannelli di scoppio sono correttamente dimensionati e l'apparecchiatura è progettata per resistere ai valori di pressione raggiunti nel corso della deflagrazione, l'apparecchiatura non collassa e si ha lo scarico di gas combusti e incombusti attraverso i portelli di scoppio. Ovviamente, dischi di rottura o pannelli di scoppio sono efficaci (nel caso in cui siano stati correttamente progettati) solamente per proteggere un'apparecchiatura da deflagrazioni, in quanto nelle detonazioni l'onda d'urto si propaga a una velocità supersonica e raggiunge quindi le pareti del recipiente prima che l'informazione che nell'apparecchiatura sta aumentando la pressione possa raggiungere il dispositivo di emergenza.

7.2.5 Relazione di Hugoniot

Le equazioni di bilancio di materia [5] e quantità di moto [6] possono essere completate, sempre in condizioni stazionarie e utilizzando il sistema di riferimento schematizzato in fig. 9, dall'equazione di bilancio di energia:

[10] $$C_P T_2 + \frac{1}{2} u_2^2 = C_P T_1 + \frac{1}{2} u_1^2 + q$$

e da un'equazione di stato per i gas combusti, che nel caso di gas perfetto assume la semplice forma

[11] $$P_2 = \varrho_2 RT / M$$

In queste relazioni M è il peso molecolare, C_P è il calore specifico a pressione costante e q la differenza di entalpia riferita all'unità di massa tra i gas incombusti e quelli combusti, cioè il calore liberato. Se sono note le condizioni termodinamiche dei gas incombusti (T_1, P_1 e ϱ_1), le incognite presenti nelle quattro equazioni [5], [6], [10] e [11] sono le variabili di stato dei gas combusti (T_2, P_2 e ϱ_2) e le velocità dei gas combusti e incombusti rispetto all'onda di combustione (u_1 e u_2). In totale si hanno quindi 5 incognite in 4 equazioni e il sistema non può essere risolto se non assegnando il valore di una incognita.

Le quattro equazioni in cinque incognite possono essere ricondotte all'equazione in due incognite, P_2 e ϱ_2 mediante la relazione di Rankine-Hugoniot:

[12] $$\frac{\gamma}{\gamma - 1}\left(\frac{P_2}{\varrho_2} - \frac{P_1}{\varrho_1}\right) - \frac{1}{2}(P_2 - P_1)\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right) = q$$

La curva che rappresenta la relazione precedente per un dato valore di q su di un diagramma di coordinate P_2 e $1/\varrho_2$ (o, in

fig. 10. Diagramma di Rankine-Hugoniot.

P_2
ramo I, delle detonazioni forti: $M_1>1$ e $M_2<1$
punto superiore di Chapman-Jouguet: $M_2=1$
ramo II, delle detonazioni deboli: $M_1>1$ e $M_2>1$
ramo V, non possibile
ramo III, delle deflagrazioni deboli: $M_1<1$ e $M_2<1$
punto inferiore di Chapman-Jouguet: $M_2=1$
ramo IV, delle deflagrazioni forti: $M_1<1$ e $M_2>1$
curva di Hugoniot, $q\neq0$
curva di Rankine-Hugoniot, $q=0$
U
$M_2=\infty$
X
$M_2=0$
Y
P_1
O
L
$1/\varrho_1$
rette di Rayleigh
condizione dei gas incombusti
$1/\varrho_2$

modo equivalente essendo P_1 e ϱ_1 noti, su di un diagramma che riporta P_2/P_1 in funzione di ϱ_1/ϱ_2) è chiamata *curva di Hugoniot* ed è riportata in **fig. 10**.

In questa figura sono riportate due curve: la prima per $q=0$ è caratteristica delle onde d'urto adiabatiche (curva di Rankine-Hugoniot), mentre la seconda con $q\neq0$ fa parte di una famiglia caratterizzata da diversi valori di q (curve di Hugoniot). Le curve di Hugoniot in pratica non sono altro che il luogo di tutti i possibili valori di P_2 e $1/\varrho_2$ per dati valori di P_1 e $1/\varrho_1$ e un assegnato valore di q. Il punto $(P_1, 1/\varrho_1)$, caratteristico dei gas incombusti, è solitamente chiamato l'origine del diagramma di Hugoniot ed è indicato in figura col simbolo *O*. Dall'origine del diagramma passano tutte le rette di Rayleigh [7], che rappresentano un vincolo che deve comunque essere soddisfatto dalle variabili di stato dei gas combusti. Lo stato dei gas combusti sarà perciò rappresentato dall'intersezione di una curva di Hugoniot con una retta di Rayleigh. La figura riporta due esempi di rette di Rayleigh che hanno la particolare proprietà di essere tangenti alla curva di Hugoniot riportata sul diagramma. Questi due punti di tangenza vengono solitamente indicati come punti di Chapman-Juoguet (C-J), superiore (indicato con U in figura) e inferiore (indicato con L in figura) a seconda che siano tangenti al ramo superiore o inferiore dell'iperbole che rappresenta la curva di Hugoniot. Le intersezioni della curva di Hugoniot con le rette verticali e orizzontali passanti per l'origine del diagramma identificano poi altri due punti significativi, indicati con X e Y nella figura. Questi quattro punti identificano cinque regioni significative della curva di Hugoniot, indicate nella figura con i numeri romani da I a V. Nel seguito verranno discusse alcune proprietà dei diversi rami della curva di Hugoniot di rilevante interesse pratico, rinviando per gli sviluppi matematici alla letteratura del settore.

La curva di Hugoniot rappresenta tutte le possibili soluzioni della relazione di Hugoniot, ma non tutte queste soluzioni hanno necessariamente significato fisico. Infatti, sul ramo V si ha che $P_2>P_1$ e $1/\varrho_2>1/\varrho_1$, situazione che viola il vincolo imposto dalla retta di Rayleigh [7]. Questa regione rappresenta quindi soluzioni prive di significato fisico. I rami I e II rappresentano onde di compressione, in cui cioè $P_2>P_1$: si tratta quindi di onde di detonazione. I rami III e IV rappresentano invece onde di espansione, in cui cioè $P_2<P_1$: si tratta quindi di onde di deflagrazione. Si può anche dimostrare che in entrambi i punti C-J il numero di Mach (definito come il rapporto tra la velocità e la velocità del suono) nelle condizioni dei gas combusti è unitario, $M_2=1$, cioè la velocità dei gas combusti rispetto all'onda di combustione è pari alla velocità del suono nelle condizioni dei gas combusti, $u_2=c_2$. Combinando le relazioni [7] e [8] si ottiene:

$$\frac{u_2-u_1}{1/\varrho_2-1/\varrho_1}=\varrho_1 u_1 \qquad [13]$$

Poiché nei rami I e II, caratteristici delle detonazioni, $1/\varrho_2<1/\varrho_1$ ne consegue che $u_2<u_1$. In un sistema di riferimento solidale con il condotto in cui si propaga l'onda di detonazione (schematizzato in **fig. 11**, per la stessa onda di combustione riportata in fig. 9, dove sono indicati anche i versi positivi delle velocità), la velocità dei gas incombusti, essendo in quiete, è nulla, mentre quella dei gas combusti è pari a $v_2=v_{PW}-u_2$, avendo indicato con $v_{PW}=u_1$ la velocità dell'onda di detonazione rispetto al sistema di riferimento solidale al condotto. Da queste relazioni consegue che $v_2=v_{PW}-u_2=u_1-u_2>0$, il che significa che i gas combusti alle spalle dell'onda di detonazione si muovono nella stessa direzione dell'onda di detonazione stessa. A seconda del valore di v_2 rispetto a v_{PW} i gas combusti potranno raggiungere o meno l'onda di detonazione.

Nel punto C-J $u_2=c_2$, e quindi $v_{PW}=u_2+v_2=c_2+v_2>c_2$: l'onda di detonazione in questo punto viaggia a velocità supersonica. Inoltre, nonostante i gas combusti viaggino nella stessa direzione dell'onda di detonazione, poiché $v_{PW}>v_2$ essi non possono raggiungerla.

Il ramo I è detto delle detonazioni forti (*strong detonation*) e in esso la pressione e la densità dei gas combusti sono

sistema di riferimento solidale con il condotto
gas combusti
P_2
T_2
v_2
v_{PW}
gas incombusti
P_1
T_1
$v_1=0$
onda di detonazione

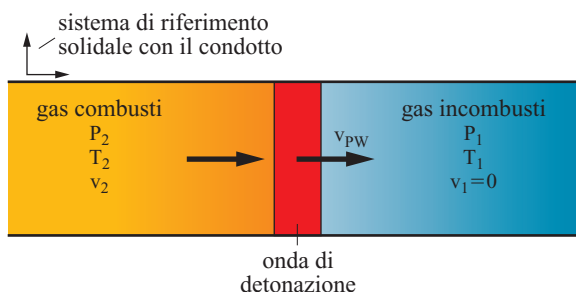



fig. 11. Schematizzazione di un'onda di detonazione secondo un osservatore solidale con il condotto in cui si propaga l'onda.

superiori a quelle delle onde di detonazione nel punto C-J. Passando attraverso l'onda di detonazione, la velocità dei gas rispetto all'onda di detonazione stessa diminuisce drasticamente da valori supersonici a valori subsonici (si può dimostrare cioè che $M_2<1$). Nella pratica è però assai difficile generare un'onda di detonazione forte anche in condizioni molto controllate, quali quelle di laboratorio, e questo ramo non ha quindi un significativo interesse pratico.

Il ramo II è detto delle detonazioni deboli (*weak detonation*) e in esso la pressione e la densità dei gas combusti sono inferiori a quelle delle onde di detonazione nel punto C-J. Passando attraverso l'onda di detonazione, la velocità dei gas rispetto all'onda di detonazione stessa diminuisce ma rimane ancora supersonica (si può dimostrare cioè che $M_2>1$). Nella pratica è difficile osservare anche un'onda di detonazione debole, in quanto richiede miscele di gas estremamente reattivi, e quindi anche questo ramo ha un limitato interesse pratico.

Il punto X, caratteristico delle detonazioni isocore ($1/\varrho_2=1/\varrho_1$), richiede una velocità dell'onda di detonazione (rispetto a un sistema di riferimento fisso) infinita, come evidente dalla retta di Rayleigh unita alle relazioni precedenti. Poiché una tale velocità non è fisicamente raggiungibile, anche il punto X rappresenta uno stato del sistema non raggiungibile.

La maggior parte delle onde di detonazione si assesta quindi nelle condizioni del punto C-J, mentre i rami I e II rappresentano regioni praticamente non significative. Ciò consente di assegnare il valore $u_2=c_2$ a una delle cinque variabili del problema. Il sistema delle 4 equazioni [5], [6], [10] e [11] può quindi ora essere risolto nelle 4 variabili rimanenti: T_2, P_2, ϱ_2 e u_1. È da sottolineare che il problema in questo caso può essere risolto senza specificare nulla circa la velocità delle reazioni di combustione che trasformano, nel fronte di fiamma che segue l'onda di detonazione, i gas incombusti in combusti e forniscono l'energia necessaria al sostentamento dell'onda di detonazione. Questa è una conseguenza del moto supersonico dell'onda di detonazione che non può dunque ricevere informazioni dal fronte di fiamma che la segue.

Il ramo IV è detto delle deflagrazioni forti (*strong deflagration*). Passando attraverso l'onda di deflagrazione, la velocità dei gas combusti rispetto all'onda di deflagrazione deve accelerare drasticamente da valori subsonici a valori supersonici (si può dimostrare cioè che $M_2>1$). Si può inoltre dimostrare che questo non è possibile in condotti a sezione costante e quindi un'onda di deflagrazione forte (incluso il punto C-J) non è mai osservata nella pratica.

Il ramo III è detto delle deflagrazioni deboli (*weak deflagration*). In esso si ha che $P_1>P_2>P_L$ e $1/\varrho_1<1/\varrho_2<1/\varrho_L$. La velocità dei gas combusti rispetto all'onda di deflagrazione aumenta, $u_2>u_1$, pur rimanendo subsonica. In questo caso, utilizzando un sistema di riferimento solidale al condotto e procedendo analogamente a quanto fatto in precedenza per le onde di detonazione, essendo sempre nulla la velocità dei gas incombusti in quiete e quella dell'onda di deflagrazione pari a $v_{PW}=u_1$, si può dimostrare che questa volta $v_2=v_{PW}-u_2=u_1-u_2<0$, il che significa che i gas combusti alle spalle dell'onda di deflagrazione si muovono nella direzione opposta a quella dell'onda di deflagrazione stessa. Questa è un'altra importante differenza tra le onde di deflagrazione e di detonazione. Onde di deflagrazione caratteristiche del ramo III sono spesso osservate nella pratica. In questo caso però non esiste una condizione analoga a quella di C-J per le detonazioni che consenta di saturare il grado di libertà residuo delle equazioni [5], [6], [10] e [11] e quindi di risolvere il problema senza fornire alcuna informazione sul fronte di fiamma. La soluzione del problema (o, in altri termini, la definizione della pendenza della retta di Rayleigh per un dato sistema) richiede una descrizione dettagliata del fronte di fiamma ed è l'oggetto di diversi modelli sviluppati per prevedere la velocità di bruciamento. La discussione di tali modelli esula dagli scopi di questa trattazione e può essere approfondita nella letteratura del settore.

Il punto Y, caratteristico delle deflagrazioni isobare ($P_2=P_1$), richiede una velocità dell'onda di deflagrazione (rispetto a un sistema di riferimento fisso) nulla, come è evidente dalla retta di Rayleigh unita alle relazioni precedenti, e non ha quindi alcun interesse pratico.

7.2.6 Stima della sovrapressione generata da un'esplosione

Un'esplosione può essere stazionaria o transitoria; è stazionaria (o autosostenuta) quando l'onda di deflagrazione o di detonazione si propaga all'interno di una miscela infiammabile, la cui combustione è in grado di sostenere il moto dell'onda di combustione rendendo il fenomeno stazionario. Quando l'onda di combustione raggiunge il confine della miscela infiammabile, l'onda d'urto si propaga nell'atmosfera dissipando man mano la propria energia. Analogamente, l'onda d'urto generata dal rilascio puntiforme di una certa quantità di energia è transitoria, e la sovrapressione a essa associata decresce man mano che si allontana dal punto di rilascio dell'energia. Risulta quindi importante poter calcolare con quale velocità l'onda d'urto si propaga (e quindi qual è la sua posizione dopo un certo tempo) e come la sovrapressione diminuisce man mano che l'onda d'urto si allontana dall'epicentro.

Le relazioni di Rankine-Hugoniot [7], [8] e [10], utilizzando alcune relazioni valide per un gas perfetto e l'equazione di bilancio di materia [5], possono essere tradotte nelle relazioni equivalenti:

$$[14]\qquad \frac{\varrho_1}{\varrho_2}=\frac{u_2}{u_1}=\frac{\gamma-1}{\gamma+1}+\frac{2}{\gamma+1}\frac{1}{M_1^2}$$

$$[15]\qquad \frac{P_2}{P_1}=\frac{2\gamma M_1^2}{\gamma+1}-\frac{\gamma-1}{\gamma+1}$$

Queste relazioni evidenziano come l'intensità dell'onda d'urto (cioè il valore della sovrapressione dell'onda d'urto, P_2) aumenti con M_1, cioè con la velocità dell'onda d'urto. Nella condizione limite per cui $M_1\rightarrow 1$ si ottiene che $P_2\rightarrow P_1$, cioè l'onda d'urto svanisce. Nel limite invece per cui $M_1\gg 1$ (e di conseguenza la sovrapressione sull'onda d'urto è molto maggiore della pressione atmosferica) si ottengono le seguenti relazioni approssimate:

$$[16]\qquad \frac{\varrho_1}{\varrho_2}=\frac{u_2}{u_1}=\frac{\gamma-1}{\gamma+1}$$

$$[17]\qquad \frac{P_2}{P_1}=\frac{2\gamma M_1^2}{\gamma+1}$$

da cui si deduce che per onde d'urto supersoniche il rapporto tra le densità prima e dopo l'onda d'urto è dell'ordine dell'unità, mentre quello delle pressioni è molto maggiore dell'unità.

È possibile derivare, mediante considerazioni sugli ordini di grandezza dei diversi contributi dell'energia, un'importante relazione tra l'energia q rilasciata da un'esplosione puntiforme e la distanza, $R°(t)$, a cui l'onda d'urto generata da tale

rilascio di energia arriva dopo un certo tempo t. Nelle relazioni che seguono l'apice ° indica le condizioni dell'onda d'urto, il pedice 1 indica le condizioni dell'atmosfera indisturbata davanti all'onda d'urto, il pedice 2 quelle dei gas alle spalle dell'onda d'urto. Dopo un tempo t, l'energia rilasciata dall'esplosione dovrà essere dello stesso ordine di grandezza dell'energia contenuta all'interno del fronte dell'onda d'urto sotto forma di energia interna e di energia cinetica dei gas. In altri termini, l'energia dell'esplosione va in riscaldamento e in movimento del gas attraverso cui si trasmette l'onda d'urto. Il volume contenuto all'interno del fronte dell'onda d'urto è dell'ordine di $V_2 \approx R^{\circ 3}$, e quindi la massa di gas all'interno del fronte dell'onda d'urto (che è stata riscaldata e messa in movimento dal passaggio dell'onda d'urto stessa) è dell'ordine di $m_2 \approx \varrho_1 R^{\circ 3}$. La velocità del fluido dietro l'onda d'urto è dello stesso ordine di grandezza della velocità radiale dell'onda d'urto, cioè dell'ordine di $v_2 \approx dR^\circ/dt \approx R^\circ/t$ e di conseguenza l'energia cinetica E_k del gas messo in movimento è dell'ordine di $E_k \approx m_2 v_2^2 \approx \varrho_1 R^{\circ 5}/t^2$. L'energia interna specifica e_u di un gas perfetto è dell'ordine di $e_u = C_V T = C_V P/(\varrho R) = P/\varrho(\gamma-1) \approx P/\varrho$ e quindi l'energia interna dei gas contenuti entro il fronte dell'onda d'urto per unità di volume, sfruttando la relazione [17] e l'espressione della velocità del suono per un gas perfetto, è dell'ordine di $\varrho_2 e_{u2} \approx P_2 \approx P_1 M_1^2 \approx P_1 v_{PW}^2/c_1^2 \approx P_1 v_{PW}^2/(P_1/\varrho_1) \approx \approx \varrho_1 v_{PW}^2 \approx \varrho_1 (dR^\circ/dt)^2 \approx \varrho_1 (R^\circ/t)^2$. L'energia interna totale E_u presente all'interno del fronte dell'onda d'urto è quindi dell'ordine di $E_u \approx \varrho_1 (R^\circ/t)^2 R^{\circ 3} \approx \varrho_1 R^{\circ 5}/t^2$, che risulta dello stesso ordine di grandezza dell'energia cinetica. L'energia dell'esplosione dovrà quindi essere dello stesso ordine di grandezza, cioè

$$[18] \qquad q \approx \varrho_1 R^{\circ 5}/t^2$$

e quindi

$$q = k\varrho_1 R^{\circ 5}/t^2$$

dove k è una costante dell'ordine dell'unità. Ciò significa che dopo un tempo t l'onda d'urto ha raggiunto una distanza pari a

$$[19] \qquad R^\circ = \left(\frac{q}{k\varrho_1}\right)^{1/5} t^{2/5}$$

Questa relazione consente di ottenere due informazioni: l'andamento delle variabili all'interno del fronte dell'onda d'urto e una relazione funzionale tra distanza percorsa dall'onda d'urto, sovrapressione ed energia dell'esplosione. La prima informazione (nota come *soluzione di Sedov-Taylor dell'onda d'urto*) può essere ottenuta risolvendo il dettaglio del campo di moto dietro l'onda d'urto, integrando le equazioni differenziali alle derivate parziali del moto radiale del fluido costituite dall'equazione di continuità e dall'equazione di Eulero in simmetria sferica e dall'equazione di conservazione dell'energia per un flusso adiabatico per il quale $P/\varrho^\gamma = \text{cost}$ (cioè assumendo che il moto dell'onda d'urto abbia una simmetria sferica e che l'atmosfera si comporti come un gas perfetto con $\gamma = \text{cost}$). Queste equazioni possono essere integrate una volta note le condizioni iniziali, che non sono banali da assegnare per un'esplosione. È però possibile assumere che dopo un certo tempo i dettagli delle modalità di rilascio dell'energia, purché in grado di generare un'onda d'urto, siano irrilevanti. Questo implica che la *forma* dei profili di pressione, densità e velocità è indipendente dal tempo e la soluzione del sistema di equazioni precedenti è *autosimilare*. Da un punto di vista matematico questo significa che ciascuno degli andamenti della pressione, della densità e della velocità dietro il fronte d'urto può essere calcolato dal prodotto di un valore caratteristico (per esempio, quello sull'onda d'urto) per una opportuna funzione universale di una coordinata adimensionale $\xi = r/R^\circ(t)$. Per poter calcolare l'andamento delle variabili dietro all'onda d'urto è necessario conoscere un'ulteriore informazione: l'andamento della posizione dell'onda d'urto con il tempo, $R^\circ(t)$. In realtà è sufficiente conoscerne l'andamento funzionale rappresentato dalla relazione [19], $R^\circ \propto t^{2/5}$. Il sistema di equazioni differenziali ordinarie che ne risulta è molto complesso, ma può essere integrato analiticamente.

Da un punto di vista applicativo, è più importante la seconda informazione che può essere dedotta dalla relazione [19], cioè la relazione funzionale tra distanza percorsa dall'onda d'urto, sovrapressione ed energia dell'esplosione. Inserendo l'espressione del tempo ricavata dalla relazione, valida come ordine di grandezza, $P_2 \approx \varrho_1 (R^\circ/t)^2$ nella relazione [19] si ricava:

$$[20] \qquad R^\circ \approx \left(\frac{q}{k\varrho_1}\right)^{1/5} \left[R^\circ \left(\frac{\varrho_1}{P_2}\right)^{1/2} \right]^{2/5} \qquad \text{ovvero} \qquad \frac{R^{\circ 3} P_2}{q} = \text{cost}$$

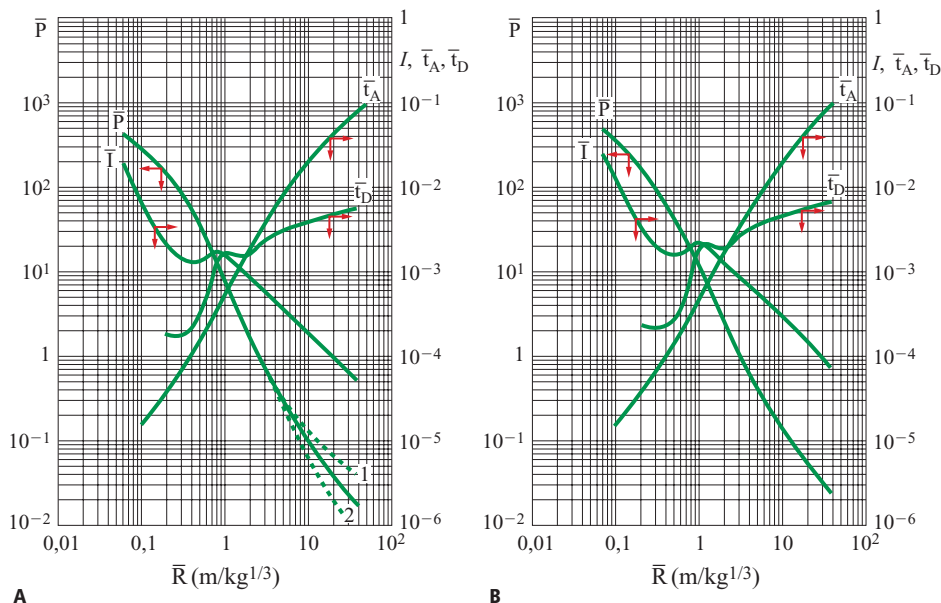
o, in altri termini,

$$[21] \qquad \ln P^\circ = -3 \ln\left(\frac{R^\circ}{q^{1/3}}\right) + \text{cost}$$

in cui si è indicata con il simbolo più comune P° la sovrapressione P_2 sull'onda d'urto. Questa relazione indica come i valori di pressione raggiunti a una certa distanza a seguito della detonazione di una certa quantità di esplosivo si devono allineare su di una retta in un grafico bilogaritmico che riporti la sovrapressione in ordinata e il rapporto $R^\circ/\sqrt[3]{q}$ in ascissa, essendo R° la distanza e q l'energia rilasciata dalla sua esplosione (o, equivalentemente, la quantità di esplosivo). Questa osservazione fornisce la giustificazione della regola di scala di Hopkinson-Cranz utilizzata per estrapolare misure sperimentali di detonazioni di esplosivi solidi a scale maggiori. Questa legge di scala afferma che l'esplosione di quantità diverse dello stesso esplosivo, con la stessa geometria e nella stessa atmosfera, produce onde d'urto simili alla stessa *distanza scalata*. Con onde d'urto simili si intendono onde d'urto caratterizzate dalla stessa sovrapressione assoluta ma dallo stesso impulso scalato secondo un opportuno fattore. Il fattore di scala più utilizzato è quello di Sachs, il quale prevede che la sovrapressione divisa per la pressione ambiente, $\bar{P} = P^\circ/P_1$, e l'impulso adimensionale, $\bar{I} = (i_P c_1)/(q^{1/3} P_1^{2/3})$, possano essere espressi come un'unica funzione della distanza adimensionale, $\bar{R} = (R^\circ P_1^{1/3})/(q^{1/3})$. Come anticipato, questa legge di scala segue, per quanto riguarda l'andamento della sovrapressione in funzione della distanza, l'andamento qualitativo previsto dalla relazione [21].

Poiché le variazioni del valore della pressione atmosferica (e quindi anche della velocità del suono nell'atmosfera, c_1) sono solitamente contenute, si utilizzano spesso anche relazioni più semplici ed equivalenti per scalare l'impulso e la distanza in cui compare solo la dipendenza dalla quantità di energia rilasciata, quali $\bar{I} = i_P/q^{1/3}$ e $\bar{R} = R^\circ/q^{1/3}$.

I dati sperimentali relativi alla sovrapressione generata da esplosivi solidi si allineano correttamente su di un grafico bilogaritmico secondo questa legge di scala, come mostrato in **fig. 12** per il caso del TNT. Per un dato esplosivo, è ovviamente indifferente utilizzare nelle leggi di scala la quantità di energia rilasciata dall'esplosione, q, o la quantità di esplosivo, W, poiché i due valori sono proporzionali attraverso il valore

fig. 12. Sovrapressione scalata, $\bar{P}=P°/P_1$, impulso scalato, $\bar{I}=i_P/W^{1/3}$ (Pa·s/kg$^{1/3}$), tempo scalato di arrivo dell'onda d'urto, $\bar{t}_A=t_A/W^{1/3}$ (s/kg$^{1/3}$), e durata scalata della fase positiva dell'onda d'urto, $\bar{t}_D=t_D/W^{1/3}$ (s/kg$^{1/3}$), in funzione della distanza scalata, $\bar{R}=R°/W^{1/3}$ (m/kg$^{1/3}$), per esplosioni di TNT. A, esplosioni in aria libera (simmetria sferica); B, esplosioni al suolo (simmetria emisferica) (modificata da Lees, 1996).

dell'energia di decomposizione che, per esempio, vale 4.437-4.765 kJ/kg per il TNT.

Effetti di esplosioni generate da esplosivi solidi o da composti instabili

Si tratta di esplosioni che ben approssimano le esplosioni ideali. Un metodo semplice ed efficace per prevedere gli effetti di questo tipo di esplosioni consiste nell'assumere che esplosioni che coinvolgono il rilascio di una data quantità di energia abbiano effetti analoghi. Ciò consente di convertire l'esplosione di una certa quantità di un esplosivo o di un composto instabile in una quantità equivalente, dal punto di vista dell'energia liberata, di TNT con la semplice relazione:

$$W_{TNT}=W_{composto}\frac{\Delta h_{D,composto}}{\Delta h_{D,TNT}} \qquad [22]$$

Pertanto il rapporto di equivalenza tra le quantità di TNT e di composto, α, è dato semplicemente dal rapporto tra le entalpie di decomposizione dei due composti:

$$\alpha=\frac{W_{TNT}}{W_{composto}}=\frac{\Delta h_{D,composto}}{\Delta h_{D,TNT}} \qquad [23]$$

Le conseguenze attese possono poi essere stimate utilizzando la massa di TNT equivalente e le informazioni contenute, per esempio, nei grafici di fig. 12.

Un elemento di incertezza nel caso della decomposizione di composti instabili accumulati accidentalmente in un impianto è la stima della quantità di composto instabile che realmente partecipa alla formazione dell'onda d'urto: non sempre tutta la quantità presente si decompone così rapidamente da contribuire all'esplosione.

Effetti di esplosioni di nubi di vapore non confinate (UVCE)

Il calcolo delle sovrapressioni generate da una UVCE richiede la conoscenza di alcuni parametri chiave, tra cui la massa di gas coinvolta nell'esplosione e il punto di ignizione. Per il calcolo della massa di gas coinvolta nell'esplosione si possono utilizzare dei modelli di dispersione di gas in atmosfera che forniscono la quantità di gas presente nella nube con una concentrazione compresa tra i limiti di infiammabilità. Un metodo utilizzabile per una stima di prima approssimazione è quello di assumere che il 10% della massa di gas rilasciata si trovi nella regione infiammabile; l'effetto di tale approssimazione è ovviamente molto diverso a seconda delle condizioni meteorologiche e del rilascio considerate. Viceversa l'influenza del punto di ignizione, che può giocare un ruolo importante nell'evoluzione dell'UVCE, essendo essenzialmente impredicibile non viene solitamente considerata nei modelli utilizzati per la simulazione del fenomeno.

Metodo del TNT equivalente. Questo metodo approssima gli effetti della deflagrazione di una nube di gas con quelli di una detonazione ideale di TNT. Come discusso in precedenza, in realtà i due fenomeni sono marcatamente diversi. D'altro canto, la stima degli effetti della detonazione di una certa quantità di TNT è ben consolidata e confermata da un gran numero di dati sperimentali, e di conseguenza l'utilizzazione di questo semplice approccio per una stima di prima approssimazione è molto diffusa.

L'applicazione di questo metodo al caso di una UVCE richiede la valutazione della quantità di TNT equivalente, dal punto di vista dell'energia immessa nell'esplosione, alla massa di gas presente nella nube. Questa stima può essere effettuata con una relazione analoga alla [23]:

$$\alpha=\frac{W_{TNT}}{W_{gas}}=\frac{\Delta h_{C,gas}}{\Delta h_{D,TNT}}\varepsilon \qquad [24]$$

In tal caso, il rapporto di equivalenza tra le quantità di TNT e di gas infiammabile, α, non è uguale ma proporzionale, attraverso il parametro ε (indicante l'efficienza di esplosione), al rapporto tra l'entalpia di combustione del gas e quella di decomposizione del TNT. Il rapporto tra l'energia rilasciata dalla combustione di 1 kg di gas infiammabile e dalla decomposizione di 1 kg di TNT è pari a circa 10 per molti idrocarburi.

La principale incertezza nell'impiego di questo metodo risiede non tanto nella stima della massa di gas infiammabile presente nella nube, quanto soprattutto nella stima del parametro ε, che racchiude in sé tutte le differenze tra un'esplosione ideale di TNT e una UVCE e può essere stimato solo sulla base delle conseguenze di incidenti realmente avvenuti.

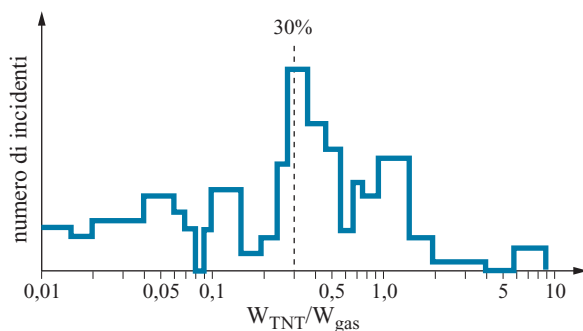



fig. 13. Numero di incidenti in funzione del rapporto tra la quantità di TNT equivalente e la massa di gas infiammabile rilasciata che ha originato una UVCE (modificata da Giesbiecht, 1988).

Per tali incidenti non è solitamente disponibile la massa di gas presente all'interno dei limiti di infiammabilità al momento dell'innesco e quindi il valore dell'efficienza dell'esplosione viene comunemente stimato sulla base dell'intera massa di gas infiammabile rilasciata. Purtroppo il valore di tale efficienza risente di numerosi parametri tipici del singolo episodio incidentale (condizioni meteorologiche, orografiche, del rilascio, ecc.) che si riflettono in una grande variabilità delle efficienze di esplosione, come mostrato nella **fig. 13**, che riporta direttamente i valori del rapporto di equivalenza, α, stimati assumendo un rapporto tra le entalpie pari a 10.

Si nota che il valore centrale della distribuzione è pari a circa 0,3 (equivalente a un efficienza dell'esplosione $\varepsilon \approx 0{,}03$), anche se valori superiori sono stati sporadicamente riscontrati. Il 97% dei casi presenta comunque un valore inferiore a 1. Se invece di considerare l'intera massa di gas rilasciato in atmosfera si effettua un calcolo di dispersione atmosferica per valutare la reale quantità di gas presente all'interno della regione di infiammabilità, da tale massa si può ricavare una massa di TNT equivalente moltiplicandola per 3 invece che per 0,3, sulla base dell'assunzione che mediamente il 10% della massa di gas rilasciata risulta essere all'interno dell'intervallo di infiammabilità.

Questo metodo non è applicabile in prossimità del centro della nube esplosiva, in quanto fornirebbe valori irrealisticamente elevati di sovrapressione. Una modifica solitamente utilizzata è quella di considerare il massimo valore di sovrapressione raggiungibile da una UVCE pari a 1 bar e limitare così superiormente la curva base del TNT, come mostrato in **fig. 14**, dove la quantità di esplosivo presente in ascissa è relativa al gas rilasciato. Assumendo un'efficienza di esplosione pari al 10% e un rapporto tra le energie del gas e del TNT pari a 10, le quantità di gas rilasciato e di TNT equivalente ovviamente coincidono (in altri termini, il fattore di equivalenza, α, è unitario), mentre assumendo un'efficienza minore (nel caso in figura pari al 3%) la curva risulta traslata verso sinistra.

Metodo di Wiekema. Questo metodo assimila la deflagrazione non confinata di una nube di vapori infiammabili all'espansione di un pistone emisferico che si muove con una data velocità media definita, con riferimento alla **fig. 15**, come il rapporto tra il raggio della nube di gas combusti e il tempo della deflagrazione. Velocità medie di deflagrazione elevate sono caratteristiche di composti molto reattivi e/o la cui velocità di fiamma è molto sensibile alle accelerazioni causate dalla

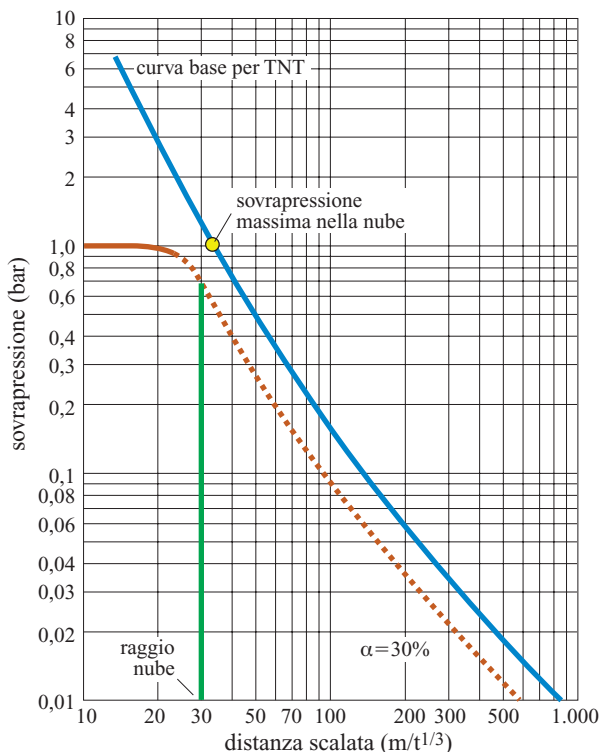



fig. 14. Curva di sovrapressione per una UVCE in funzione della distanza scalata (modificata da Lees, 1996).

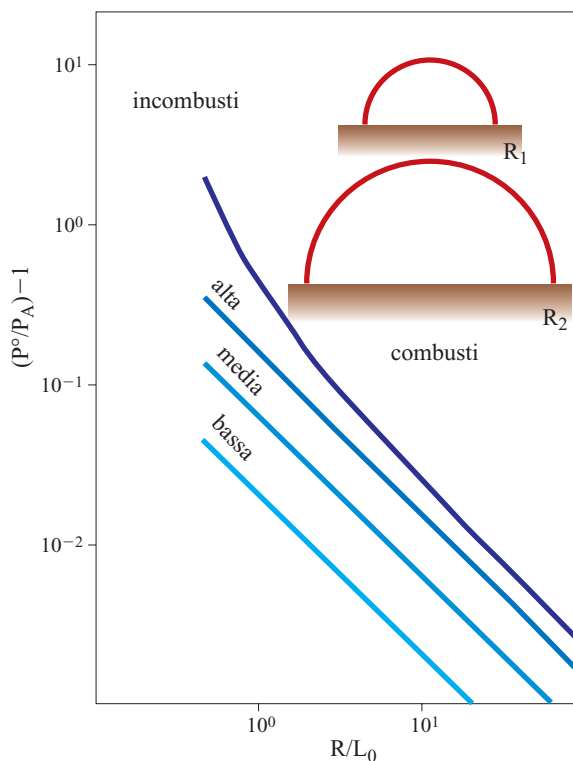



fig. 15. Diagramma per l'uso del metodo di Wiekema (modificata da Lees, 1996).

turbolenza (per esempio, ossido di etilene), mentre il contrario è vero per bassi valori della velocità media di deflagrazione (per esempio, metano).

Risolvendo il modello di un pistone emisferico che accelera con diversi valori della velocità media, si ottengono diverse correlazioni (una per ciascuna velocità media) tra la sovrapressione relativa adimensionale rispetto al valore atmosferico, $(P°/P_A)-1$, e il rapporto adimensionale tra la distanza e la radice cubica dell'energia contenuta inizialmente nella nube, $R/L_0=R/\sqrt[3]{V_1\Delta h_c/P_A}$. In questa relazione V_1 è il volume iniziale del gas all'interno dei limiti di infiammabilità, mentre $\Delta h_C=3{,}5\ 10^6$ J/m^3 rappresenta un valore medio dell'energia di combustione contenuta in un metro cubo di miscele stechiometriche di idrocarburi in aria. In accordo con quanto discusso in precedenza per esplosioni ideali, la fig. 15 prevede un andamento praticamente lineare su di un diagramma bilogaritmico della sovrapressione in funzione del rapporto tra la distanza e la radice cubica dell'energia rilasciata dall'esplosione, rappresentata dal prodotto $V_1\Delta h_C$.

Il metodo fornisce quattro curve che delimitano tre intervalli, ciascuno caratteristico di un dato intervallo di velocità media di deflagrazione. La principale novità introdotta da questo metodo, rispetto al metodo del TNT equivalente, è stata quella di parametrizzare diversi composti infiammabili in funzione della loro reattività e tendenza ad accelerare il fronte di fiamma in tre categorie di reattività: bassa, media e alta. Il metodo associa a ciascuna classe di composti un intervallo di sovrapressioni in funzione della distanza sul diagramma di fig. 15.

In altri termini, si è riconosciuto che il contenuto energetico della nube di gas infiammabile non è l'unico parametro che definisce l'entità della sovrapressione generata da una UVCE, ma che, come discusso in precedenza, è l'accelerazione del fronte di fiamma il reale meccanismo in grado di generare un'onda d'urto. Da un altro punto di vista, il metodo risolve *a priori* il problema della scelta del valore dell'efficienza di esplosione nel modello del TNT equivalente, che è il parametro che ingloba le differenze tra una detonazione di TNT e una deflagrazione di nubi di gas. Più precisamente, si è ristretto il campo di variabilità di tale parametro. Infatti il metodo fornisce per ciascuna classe di reattività, e quindi per ciascun composto infiammabile, un intervallo di sovrapressioni per una data distanza. L'entità di tale intervallo rappresenta l'influenza della presenza di ostacoli, e quindi dell'accelerazione che la fiamma può subire a causa della turbolenza, sulla sovrapressione. Il valore inferiore è caratteristico di esplosioni in aree poco congestionate, mentre il valore superiore è caratteristico di esplosioni in aree molto congestionate. Il metodo fornisce tipicamente un rapporto compreso tra 2 e 3 tra il valore della distanza a cui si ha una certa sovrapressione utilizzando il limite inferiore e quello superiore. Questa incertezza non è molto diversa da quella riscontrabile nella scelta del valore di efficienza con il modello del TNT equivalente. Una classificazione di alcuni composti in funzione della loro reattività secondo questo metodo è riportata in **tab. 4**.

tab. 4. Classificazione di alcuni composti secondo il metodo di Wiekema

REATTIVITÀ	COMPOSTI
Bassa	ammoniaca 1,3-dicloropropene epicloridrina metano monossido di carbonio piombo tetraetile
Media	acetaldeide acetonitrile acido formico acrilonitrile 1,3-butadiene *n*-butano 1-butene cloruro di vinile dietilammina dimetilammina etano etene propano propene
Alta	ossido di etilene acetilene

Metodo Multi–Energy. Questo metodo sviluppa la condizione presente nel modello di Wiekema secondo cui perché una nube di gas infiammabile possa originare una UVCE è necessario che l'innesco avvenga in un'area sufficientemente congestionata da causare un significativo aumento della velocità del fronte di fiamma. Di conseguenza, non solo non partecipa all'esplosione tutto il gas rilasciato, ma nemmeno tutto il gas presente all'interno del campo di infiammabilità. Solo il gas presente all'interno di aree congestionate (o, in aggiunta, in regioni con turbolenza particolarmente elevata, come per esempio quelle in prossimità di un rilascio di gas infiammabile ad alta velocità) contribuisce alla formazione di una UVCE. La violenza dell'esplosione dipende quindi sia dal tipo di gas sia dal grado di congestione dell'area. Ne consegue che la nube di gas rilasciata solitamente non origina una sola esplosione, ma più esplosioni localizzate nelle diverse aree congestionate dell'impianto, i cui effetti devono essere considerati separatamente.

L'effetto delle diverse esplosioni viene stimato con un approccio analogo a quello del metodo di Wiekema, parametrizzato questa volta su una scala di 10 diverse velocità medie della deflagrazione, come riportato in **fig. 16**. Le linee a tratto continuo sono caratteristiche di detonazioni, mentre le linee tratteggiate rappresentano deflagrazioni. I valori dei parametri sugli assi del diagrammi sono adimensionali come per il precedente metodo di Wiekema.

Anche questo metodo, per quanto cerchi di rappresentare più correttamente la fenomenologia di una UVCE, sconta, come i precedenti, la scelta arbitraria di alcuni parametri che, in ultima analisi, sono riconducibili allo stesso significato fisico dell'efficienza di esplosione nel metodo del TNT equivalente. In particolare, è necessario definire quali sono le zone di un impianto che si devono considerare congestionate e quali no, a quale distanza due aree congestionate generano due esplosioni indipendenti (25 m è un suggerimento comune ma arbitrario) e infine la classe dell'esplosione, da 1 a 10.

Mentre la identificazione delle aree congestionate può essere intuitiva, la scelta della classe dell'esplosione è l'aspetto più delicato. Il valore 10 fornisce risultati analoghi all'applicazione del metodo del TNT equivalente (limitato ovviamente al gas presente in una data regione congestionata) con un fattore di

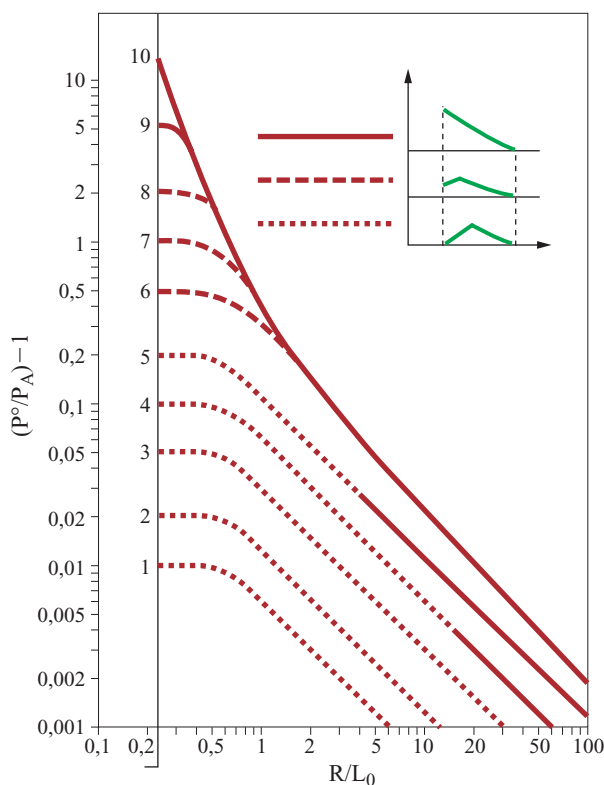



fig. 16. Diagrammi per la valutazione dei parametri dell'esplosione col metodo Multi-Energy (modificata da Lees, 1996).

equivalenza del 20% (simile al valore del 30% relativo alla sola massa di gas presente nella regione infiammabile discusso per il metodo del TNT equivalente). Il valore 7 sembra essere ragionevole per molte situazioni pratiche; per valori tra 6 e 7 non c'è differenza nei valori di sovrapressione inferiori a 0,1 bar e la massima pressione è 1 bar. Per aree non congestionate e miscela quiescente un valore 1 appare adeguato, mentre per aree non congestionate e miscela non quiescente un valore 3 può essere più adeguato.

Metodi CFD. La disponibilità di calcolatori sempre più veloci e di metodi di calcolo numerico sempre più efficienti consente di affrontare il problema della risoluzione diretta delle equazioni di Navier-Stokes per flussi turbolenti reattivi in geometrie complesse, nell'ambito della fluidodinamica computazionale (CFD, Computational Fluid Dynamics).

In linea di principio questi modelli potrebbero essere considerati realmente predittivi, in quanto risolvono direttamente le equazioni indefinite di bilancio di materia, quantità di moto ed energia con opportune condizioni al contorno che definiscono la tipologia del problema da risolvere. D'altro canto, il principale problema dei modelli CFD (a parte la grande quantità di risorse richiesta, sia in termini di esperienza dell'operatore sia in termini di prestazioni delle macchine di calcolo, che ne limita l'applicazione a geometrie relativamente semplici) è la rappresentazione dell'interazione tra la turbolenza e le reazioni di combustione. Questo è un settore di ricerca importante dove non si è ancora giunti a risultati definitivi e sufficientemente generali. I diversi approcci sviluppati sono quindi spesso limitati a una tipologia di problemi ben definita e la validità delle previsioni di questi modelli si basa sul soddisfacente confronto con opportuni dati sperimentali. Il buon accordo con una certa tipologia di dati sperimentali spesso è però ottenuto a spese dell'introduzione di uno o più parametri aggiustabili nel modello, il cui valore viene definito proprio dal confronto con i dati sperimentali considerati. Ciò rende il modello non più completamente predittivo e ne limita l'uso alla previsione semiquantitativa dell'influenza della variazione di alcuni parametri (per esempio, geometrici) sulla sovrapressione generata dall'esplosione.

Effetti di esplosioni fisiche

Come discusso in precedenza, si riassumono con questa definizione tutte le esplosioni generate da una rapida espansione di un composto in fase liquida o vapore senza che vi sia alcuna reazione chimica collegata alla formazione dell'onda d'urto, quale quella di combustione coinvolta nelle UVCE. Una reazione potrebbe essere coinvolta nella fase di pressurizzazione di un recipiente, come per esempio nel caso di una deflagrazione confinata che aumenta la pressione in un recipiente che poi collassa. Tipicamente si hanno infatti esplosioni fisiche a seguito del collasso di un recipiente, con il conseguente rilascio in ambiente sia della massa sia dell'energia interna contenuta. La differenza tra l'energia interna posseduta dal composto nel recipiente e nell'ambiente rappresenta la massima energia disponibile per generare l'esplosione.

L'onda d'urto viene generata dalla trasformazione di parte dell'energia interna del fluido in energia meccanica. L'energia interna del fluido disponibile per la formazione dell'onda d'urto dipende dallo stato termodinamico del fluido, che a sua volta dipende dal tipo di fluido contenuto nel recipiente e dalle condizioni a cui il recipiente stesso collassa. Il calcolo dell'energia interna posseduta dal fluido al momento del collasso può essere effettuato in modo differente a seconda dello scenario coinvolto: espansione di un gas ideale o non ideale, di un liquido che evapora (flash o BLEVE), deflagrazione confinata, ecc.

Analogamente a quanto discusso in precedenza per il caso di UVCE, i metodi più utilizzati sono delle varianti del metodo del TNT equivalente. Anche in questo caso le previsioni risultano poco accurate nella regione prossima al recipiente (fino a circa 10-20 diametri del recipiente), mentre risultano ragionevoli a distanze superiori.

L'utilizzazione del metodo del TNT equivalente (o di altri analoghi che prevedono correzioni per la regione prossima alla sorgente) richiede la stima dell'energia immessa nell'esplosione. Non tutta l'energia disponibile viene infatti utilizzata per generare l'onda d'urto: una parte viene trasformata in energia cinetica dei frammenti del recipiente che vengono proiettati anche a grande distanza (e spesso rappresentano la principale fonte di pericolo in caso di collasso del recipiente per i possibili effetti 'domino' che possono innescare); una parte può essere utilizzata per deformare il recipiente prima della rottura; una parte viene dissipata.

La parte di energia interna che invece viene utilizzata per far espandere il fluido forma un'onda d'urto le cui caratteristiche dipendono dalla velocità caratteristica del fenomeno di espansione: quanto maggiore è la velocità del fenomeno, tanto più le caratteristiche dell'onda d'urto generata assomigliano a quelle generate da un'esplosione ideale. La frazione di energia che può formare l'onda d'urto è di difficile quantificazione. Fratture fragili dell'apparecchiatura forniscono

valori maggiori rispetto a fratture duttili. Un approccio conservativo (ragionevole in quanto le sovrapressioni generate dal collasso di un recipiente non sono solitamente così elevate da generare effetti disastrosi a grandi distanze) prevede di considerare che tutta l'energia disponibile vada a formare l'onda d'urto.

Se il recipiente contiene gas assimilabile a un gas perfetto la differenza di energia interna tra lo stato iniziale prima del collasso e quello finale in condizioni ambiente si può calcolare come:

$$q \approx \frac{\left(P_0 - P_A\right)V_0}{\gamma_0 - 1} \qquad [25]$$

dove il pedice 0 si riferisce alle condizioni del gas nel recipiente prima della rottura, P_A è la pressione ambiente, V il volume e γ il rapporto tra i calori specifici.

Se il recipiente contiene anche liquido bisogna verificare se si può avere flash o BLEVE, confrontando la temperatura ambiente con la temperatura di ebollizione normale e con quella limite per la nucleazione omogenea. Se il liquido non può dare flash si ha l'espansione del solo vapore. Se può dare BLEVE anche l'espansione del liquido evaporato contribuisce alla formazione dell'onda d'urto, mentre se può dare flash l'espansione del liquido evaporato può contribuire (anche se non necessariamente) alla formazione dell'onda d'urto. In questo caso un approccio conservativo è quello di considerare anche la frazione di liquido evaporata per il calcolo dell'energia disponibile.

In tutti i casi, la variazione di energia interna può essere calcolata utilizzando un diagramma termodinamico per il fluido in esame o effettuando un calcolo di flash adiabatico. Nel caso di utilizzazione di diagrammi di stato nelle condizioni di temperatura e pressione del recipiente prima del collasso si leggono sul diagramma i valori di entalpia specifica, h, e di volume specifico, v. Seguendo una linea isoentropica si valutano le stesse grandezze a pressione ambiente. L'energia interna specifica nei due stati viene poi calcolata come $e_u=h-Pv$. Nel caso in cui lo stato finale sia costituito da una miscela di liquido e vapore saturo, le grandezze specifiche della miscela si calcolano come $m_{mix}=(1-x)\, m_L+x\, m_V$. In questa relazione m è una grandezza specifica qualsiasi, L e V si riferiscono al liquido e al vapore saturo, mentre x è il titolo in vapore, anch'esso solitamente fornito dal diagramma di stato.

Bibliografia generale

FANNELÖP T.K. (1994) *Fluid mechanics for industrial safety and environmental protection*, Amsterdam, Elsevier.

GLASSMAN I. (1996) *Combustion*, San Diego (CA), Academic Press.

KUO K.K. (2005) *Principles of combustion*, New York, John Wiley.

Bibliografia citata

GIESBIECHT H. (1988) *Evaluation of vapor cloud explosions by damage analysis*, «Journal of Hazardous Materials», 17, 247-257.

LEES F.P. (1996) *Loss prevention in the process industries. Hazard identification, assessment and control*, Boston (MA), Butterworth-Heinemann, 3v.

SEATON W.H. *et al.* (1974) *CHETAH. The ASTM chemical thermodynamic and energy release potential evaluation program*, Philadelphia (PA), American Society for Testing and Materials, Data Series 51.

Elenco dei simboli

A_0 superficie regolare del fronte di fiamma
A_f superficie reale del fronte di fiamma
a_i attività della specie i
c velocità del suono
C_P calore specifico a pressione costante
E fattore di espansione
e_u energia interna specifica
h entalpia specifica
$\bar{I}$ impulso scalato
i_P impulso positivo
K costante di equilibrio
m grandezza generica
M numero di Mach
M peso molecolare
n numero di atomi
n parametro che definisce la simmetria
P pressione
$P°$ massima sovrapressione
P_C pressione critica
P_R pressione ridotta
P^V tensione di vapore
q calore liberato dalla combustione
r coordinata spaziale
R costante dei gas perfetti
R distanza
$\bar{R}$ distanza scalata
R_j distanza di arrivo dell'onda d'urto al tempo t_j
S_0 velocità di bruciamento
S_f velocità di fiamma
T temperatura termodinamica
t tempo
t_A tempo di arrivo dell'onda d'urto
T_C temperatura critica
t_D durata dell'impulso positivo
T_{SL} temperatura critica di innesco della nucleazione omogenea
u velocità relativa al fronte di fiamma
v velocità relativa a un osservatore fisso
V volume
v volume specifico
W quantità di esplosivo
x titolo in vapore

LETTERE GRECHE

α parametro di decadimento
α rapporto di equivalenza tra massa di esplosivo e di TNT
γ rapporto tra i calori specifici a pressione e volume costante
ΔG_R° energia libera di Gibbs di reazione
Δh_C entalpia di combustione
Δh_D entalpia di decomposizione
ε efficienza di esplosione
ν_i coefficiente stechiometrico della specie i
ξ coordinata adimensionale
ϱ densità

APICI

° dell'onda d'urto

Pedici

1	gas incombusti o atmosfera davanti l'onda d'urto
2	gas combusti o atmosfera dietro l'onda d'urto
o	del recipiente prima del collasso
A	ambiente
CW	onda di combustione
L	punto C-J inferiore
P	pistone
PW	onda di pressione
U	punto C-J superiore

Renato Rota

Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

7.3

Incendi

7.3.1 Introduzione

Dal punto di vista operativo è possibile definire un incendio (o, più in generale, un processo di combustione) come il processo di rilascio di energia a seguito di una reazione chimica tra un composto *combustibile* e un *comburente*, il più comune dei quali è l'ossigeno contenuto nell'aria atmosferica. I combustibili possono essere gassosi, liquidi o solidi, ma la fiamma è un fenomeno chimico che coinvolge normalmente specie in fase gassosa.

Perché un incendio possa svilupparsi devono essere simultaneamente presenti un combustibile, un comburente (in generale, come detto, l'ossigeno dell'aria) e una sorgente di energia che fornisca l'innesco. Di conseguenza, per impedire che un incendio possa svilupparsi è necessario evitare la presenza o del combustibile, o del comburente, o della sorgente di innesco. Per spegnere un incendio è necessario allontanare o il combustibile, per esempio interrompendo la perdita di un fluido di processo infiammabile, o il comburente, per esempio ricoprendo una pozza di liquido in fiamme con schiuma, o sottrarre energia, per esempio raffreddando un combustibile solido in fiamme con acqua.

Se il combustibile è un gas, perché una sua miscela con aria (o più in generale con un qualsiasi comburente) possa sostenere una combustione è necessario che la concentrazione del gas nella miscela sia compresa all'interno di un dato intervallo, detto *di infiammabilità*. Il valore inferiore di concentrazione del gas di tale intervallo è chiamato limite inferiore di infiammabilità (LFL, Lower Flammability Limit), mentre il valore superiore limite superiore di infiammabilità (UFL, Upper Flammability Limit). In altri termini, una miscela di gas combustibile-comburente può originare un incendio solo se la concentrazione del gas è compresa tra i valori di LFL e UFL per quel combustibile e per quel comburente a temperatura e

tab. 1. Dati di infiammabilità per alcuni composti in aria a condizioni ambiente. C_{st} è la concentrazione stechiometrica

Composto	LFL (% vol)	LFL/C_{st}	UFL (% vol)	UFL/C_{st}	MIE (mJ)	AIT (°C)
acetone	2,6	0,52	13,0	2,6	1,1	465
acetilene	2,5	0,33	100,0	13,5	0,02	305
benzene	1,3	0,48	7,9	2,9	0,22	562
butano	1,8	0,58	8,4	2,7	0,26	405
esano	1,2	0,56	7,4	3,4	0,23	223
etano	3,0	0,53	12,4	2,2	0,24	515
etilene	2,7	0,41	36,0	5,5	0,12	490
idrogeno	4,0	0,13	75,0	2,5	0,01	400
metano	5,0	0,53	15,0	1,6	0,26	540
pentano	1,4	0,55	7,8	3,1	0,22	258
propano	2,1	0,52	9,5	2,4	0,25	466
propilene	2,4	0,54	11,0	2,5	0,28	460

pressione assegnate. Come indicazione di massima, per miscele di idrocarburi in aria a temperatura e pressione ambiente, il valore LFL è all'incirca pari alla metà della concentrazione stechiometrica, mentre quello UFL a circa il doppio. I dati di infiammabilità per alcuni composti sono riportati in **tab. 1**.

Per innescare una miscela di gas infiammabile in aria è solitamente necessaria una quantità di energia molto piccola localizzata in un piccolo volume, come per esempio quella fornita da una scintilla. L'energia provoca localmente l'innesco delle reazioni di combustione che poi si propagano nella massa del gas. Il minimo valore di energia in grado di innescare la combustione di una data miscela combustibile-aria viene solitamente indicato con MIE (Minimum Ignition Energy). Aumentando l'energia della scintilla, l'intervallo di concentrazione in cui una miscela risulta infiammabile cresce fino a raggiungere un valore asintotico per elevati valori dell'energia della scintilla, come mostrato in **fig. 1**. I valori di LFL e UFL vengono quindi misurati utilizzando elevati valori dell'energia della scintilla e rappresentano i valori asintotici dell'intervallo di ignizione mostrato in fig. 1. Valori di MIE per alcuni composti sono riportati nella tab. 1.

I limiti di infiammabilità variano con la temperatura, come mostrato a titolo di esempio nella **fig. 2**. Il campo di infiammabilità nel piano di coordinate temperatura e concentrazione è delimitato, oltre che dai due limiti di infiammabilità, da un lato dalla curva di saturazione del vapore in aria, in quanto a temperature inferiori il vapore condensa, e dall'altro da una curva di autoignizione. La presenza di una scintilla infatti non è l'unico modo di innescare una miscela infiammabile. Se la temperatura della miscela viene portata sopra un valore limite caratteristico di ciascun combustibile, la combustione si innesca nell'intera massa del gas. Questo valore limite di temperatura, detto *temperatura di autoignizione*, viene in genere indicato con AIT (Auto Ignition Temperature). Alcuni valori di AIT sono riportati nella tab. 1 e, per alcuni idrocarburi paraffinici lineari, in **fig. 3**. Si nota come vi sia una discontinuità tra *n*-butano e *n*-pentano, oltre il quale i valori di AIT si mantengono sostanzialmente invariati. I valori di AIT risentono fortemente del tipo di superficie calda a contatto con la miscela infiammabile, a causa dei possibili effetti catalitici della superficie che sono in grado di modificarne sensibilmente il valore. I valori tabulati sono solitamente riferiti ad apparecchiature di laboratorio con superfici pulite; la presenza di composti particolari o di impurezze sulla superficie (per esempio ruggine) può far diminuire i valori di AIT anche di 100-200 °C.

La pressione influenza i valori di LFL e UFL, anche se per apprezzare tale influenza è necessario discostarsi sensibilmente dal valore atmosferico. L'effetto di significative variazioni di pressione è specifico di ciascuna miscela infiammabile. Per esempio, per miscele di metano in aria una riduzione della pressione al di sotto del valore atmosferico aumenta il limite inferiore e riduce quello superiore finché i due limiti coincidono e la miscela non è più infiammabile. Un aumento della pressione rispetto al valore atmosferico riduce invece leggermente il valore di LFL e accresce significativamente quello di UFL, allargando di conseguenza sensibilmente il campo di infiammabilità.

Esistono diversi metodi per calcolare i limiti di infiammabilità di una miscela. Il più semplice è dato dalla legge di Le Châtelier, secondo cui i limiti di infiammabilità di una miscela di combustibili risultano da una media pesata sulla composizione della miscela di combustibili dei limiti di infiammabilità dei composti puri:

fig. 1. Limiti di ignizione di miscele di metano in aria a condizioni ambiente al variare dell'energia della scintilla (Drysdale, 2000).

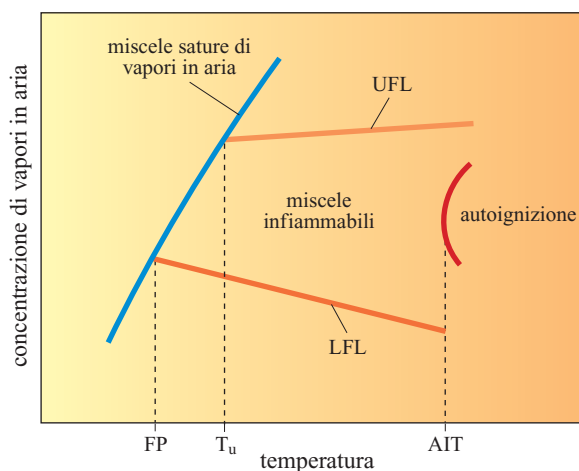



fig. 2. Campo di infiammabilità al variare della temperatura.

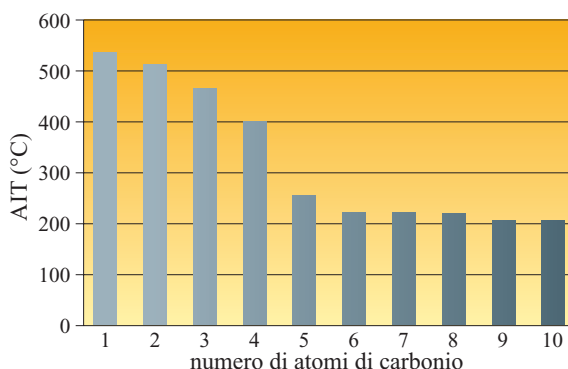



fig. 3. Andamento dei valori di AIT per idrocarburi paraffinici lineari.

$$[1] \qquad LFL_{mix} = \frac{100}{\sum_{i=1}^{n} \frac{c_i}{LFL_i}} \qquad UFL_{mix} = \frac{100}{\sum_{i=1}^{n} \frac{c_i}{UFL_i}}$$

dove c_i rappresenta la concentrazione (in percentuale volumetrica) del composto i-esimo nella miscela di combustibili. La relazione proposta da Le Châtelier è basata su informazioni sperimentali relative al limite inferiore di infiammabilità di miscele di idrocarburi leggeri. Coerentemente, i principali scostamenti tra le stime ottenute con le relazioni precedenti e i dati sperimentali riguardano i valori di UFL di miscele di combustibili molto differenti tra loro dal punto di vista chimico e situazioni in cui siano presenti specie inerti, cioè specie che non partecipano alle reazioni di combustione.

Un altro metodo, che cerca di tenere in conto direttamente l'influenza della presenza di eventuali composti inerti, nonché della temperatura e della pressione sui limiti di infiammabilità di una miscela, è quello cosiddetto della temperatura di fiamma adiabatica. Secondo questo metodo, perché una miscela possa sostenere la propagazione di una fiamma al suo interno, la minima temperatura a cui la combustione deve portare la miscela è pari a circa 1.500-1.600 K. Un approccio conservativo per calcolare la temperatura dei gas combusti è quello di assumere che le reazioni di combustione raggiungano le condizioni di equilibrio senza scambiare calore con l'esterno, raggiungendo così un valore di temperatura detto *temperatura adiabatica di fiamma*. Per una data composizione di una miscela infiammabile il valore della temperatura adiabatica di fiamma può essere facilmente calcolato sulla base di informazioni puramente termodinamiche (che non coinvolgono cioè la velocità delle reazioni di combustione implicate). Se il valore della temperatura adiabatica di fiamma risulta superiore a 1.500–1.600 K la miscela è considerata infiammabile. Con questo approccio si ottengono delle stime ragionevoli del LFL, mentre le previsioni risultano essere meno affidabili per i valori di UFL.

L'aggiunta di un composto inerte (cioè non combustibile, quale azoto, acqua, CO_2, ecc.) modifica le caratteristiche di infiammabilità. Solitamente la presenza di composti inerti abbassa notevolmente il limite superiore di infiammabilità senza modificare sensibilmente quello inferiore. L'aggiunta di un inerte restringe quindi man mano l'intervallo di infiammabilità fino a quando i due limiti di infiammabilità vengono a coincidere, così che la miscela non risulta più infiammabile. Questo andamento delimita su un diagramma in cui vengano riportate le quantità relative di combustibile e inerte una *regione di infiammabilità*: le miscele con composizione che ricade in tale regione risultano infiammabili, quelle esterne no. Inerti diversi modificano in modo differente le caratteristiche di infiammabilità di una miscela (essenzialmente a causa del diverso valore del loro calore specifico, che sottraendo quantità diverse di calore alla fiamma modifica di conseguenza il valore della temperatura adiabatica di fiamma) come mostrato in **fig. 4**. Appare evidente che inerti differenti non hanno lo stesso effetto sulla riduzione dell'intervallo di infiammabilità. Nell'esempio riportato in figura il biossido di carbonio ha un effetto più marcato dell'azoto.

Se il combustibile è un liquido o un solido, riscaldandosi emette vapori (attraverso l'evaporazione del liquido o la pirolisi del solido, cioè la rottura delle molecole ad alto peso molecolare per formare composti a basso peso molecolare che possono volatilizzare) che a contatto con l'ossigeno dell'aria possono formare una miscela infiammabile, cioè con concentrazioni

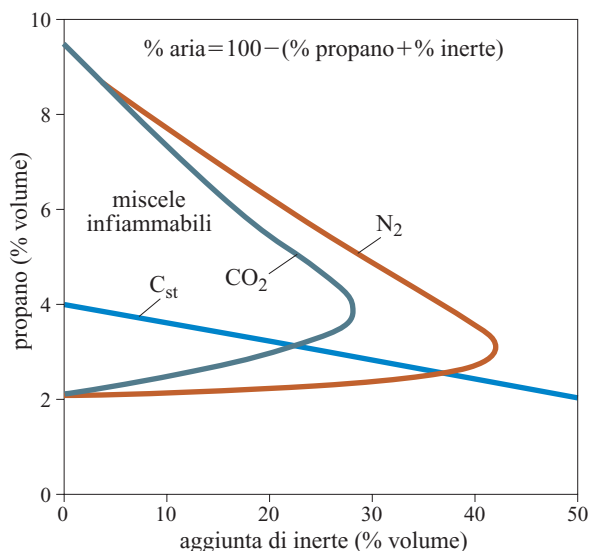



fig. 4. Influenza dell'aggiunta di un inerte sull'infiammabilità di miscele propano-aria. C_{st} rappresenta la linea delle miscele con composizione stechiometrica (Cardillo, 1998).

comprese tra l'LFL e l'UFL per quel dato composto. Tale miscela può quindi infiammarsi e dare origine alla combustione del composto.

Lo sviluppo di calore rappresenta una condizione necessaria per la formazione di un incendio. Nel caso di combustione di gas, il calore liberato serve a riscaldare i gas reagenti fino alla temperatura di autoignizione e quindi a sostenere le reazioni di combustione. Nel caso di combustibili liquidi o solidi vi è invece anche un processo di retroazione della fiamma che, riscaldando il combustibile, ne provoca l'evaporazione (se liquido) o la pirolisi (se solido) e quindi l'emissione di gas infiammabili che vanno a sostenere la fiamma stessa. È interessante notare che poiché la pirolisi dei combustibili solidi richiede solitamente più energia dell'evaporazione dei composti liquidi, la temperatura dei combustibili solidi coinvolti in un incendio tende a essere più alta di quella dei combustibili liquidi. Mentre la temperatura dei combustibili liquidi è quella di ebollizione normale, la temperatura della superficie dei combustibili solidi è tipicamente dell'ordine di 400 °C.

Più in dettaglio, un combustibile liquido o solido può formare vapori infiammabili attraverso una combinazione di processi di fusione, evaporazione e decomposizione. Un liquido, sotto l'azione del calore proveniente dalla fiamma, può evaporare senza modificare la propria composizione (come, per esempio, gli idrocarburi leggeri) oppure può decomporsi parzialmente mentre evapora (come, per esempio, gli idrocarburi più pesanti). In entrambi i casi, i vapori costituiti da composti a basso peso molecolare alimentano la fiamma. Un solido, viceversa, può sublimare o decomporsi generando direttamente vapori infiammabili, oppure può fondere (ed eventualmente decomporsi contestualmente) per formare un liquido che poi segue i meccanismi di formazione di vapori descritti in precedenza. Per esempio, idrocarburi paraffinici e cere a basso peso molecolare fondono e poi evaporano, mentre cere a peso molecolare più elevato e polimeri termoplastici fondono prima di decomporsi per formare vapori. Polimeri poliuretanici tipicamente si decompongono formando in parte composti gassosi e in parte composti liquidi che a loro volta poi si decompongono.

Cellulosa e molti polimeri termoindurenti si decompongono dando direttamente composti gassosi.

Nel caso di combustibili liquidi o solidi è necessario non solo che si formi vapore perché questo bruci, ma anche che la miscela di questi vapori con l'aria abbia una concentrazione interna ai limiti di infiammabilità. Liquidi molto volatili già a temperatura ambiente formano vapori in quantità tale da superare il valore di LFL in prossimità della superficie. Liquidi meno volatili devono invece essere riscaldati affinché possano liberare abbastanza vapori da superare il valore di LFL in prossimità della superficie e quindi, in presenza di un innesco, infiammarsi. Il minimo valore di temperatura per cui può esistere una miscela vapori-aria infiammabile sulla superficie del liquido (in altri termini, la minima temperatura a cui deve essere portato un combustibile liquido perché, in presenza di un innesco, si incendi) è detto *punto di infiammabilità* (FP, Flash Point). Liquidi a temperatura inferiore al proprio FP non si incendiano a seguito della presenza di un innesco occasionale, quale una scintilla o una fiamma mantenuta per un breve periodo. Evidentemente, mantenendo per un periodo prolungato una fiamma a contatto con la superficie del liquido si provoca un riscaldamento locale del liquido, che quindi può emettere vapori in quantità sufficiente a superare localmente il LFL e di conseguenza può infiammarsi localmente. La fiamma così generata, a causa dell'effetto di retroazione discusso in precedenza, riscalda il resto del liquido provocandone così l'incendio. Il valore di FP è riportato anche in fig. 2, dove si vede chiaramente che tale valore coincide con il minimo valore di temperatura per cui il vapore in presenza del liquido (caratterizzato dalla curva di saturazione) raggiunge il LFL. Sulla stessa figura è anche riportato il minimo valore di temperatura, T_u, oltre il quale la concentrazione dei vapori sulla superficie del liquido supera il valore di UFL. A temperature superiori a T_u la miscela vapori-aria a contatto con il liquido non è più infiammabile e un eventuale innesco vicino alla superficie del liquido non può infiammare il liquido stesso. Bisogna però ricordare che la concentrazione di vapori diminuisce man mano che ci si allontana dalla superficie del liquido e perciò, a una certa distanza, la concentrazione dei vapori rientrerà nella regione di infiammabilità. Un innesco in questo punto può quindi infiammare il liquido. I concetti discussi sono riassunti nella **fig. 5**. In A è rappresentata una situazione in cui la temperatura del liquido è inferiore al punto di infiammabilità; in questo caso la concentrazione dei vapori sopra la superficie del liquido è sempre inferiore al LFL e il liquido non è infiammabile a seguito di un innesco non prolungato posto a qualsiasi distanza dalla superficie. Il caso B rappresenta invece una situazione in cui la temperatura del liquido è superiore al FP, ma inferiore al valore T_u; in questo caso, la concentrazione dei vapori sulla superficie del liquido è interna all'intervallo di infiammabilità e il liquido è infiammabile a seguito di un innesco posto in prossimità della superficie. La situazione schematizzata in C rappresenta infine l'eventualità in cui la temperatura del liquido è superiore a T_u; in questo caso la concentrazione dei vapori sulla superficie del liquido è superiore anche al valore di UFL e il liquido non è infiammabile a seguito di un innesco posto in prossimità della superficie, mentre lo è a seguito di un innesco posto a una certa distanza dalla superficie. Risulta evidente che, mentre il valore di FP ha importanti implicazioni pratiche ai fini della prevenzione degli incendi, il valore di T_u non ha particolare rilevanza pratica. Alcuni valori di FP sono riportati nella **tab. 2**.

È importante sottolineare che i valori di tutti i parametri discussi in precedenza dipendono in modo sostanziale dall'apparecchiatura e dalle modalità sperimentali utilizzate per la loro determinazione. Ne consegue che, quando tali valori devono essere usati ai fini della sicurezza industriale, è buona norma considerare degli adeguati fattori di sicurezza.

7.3.2 Cenni sulla struttura delle fiamme

Le varie tipologie di fiamme possono essere essenzialmente ricondotte a due grandi classi: le fiamme premiscelate e quelle a diffusione. Mentre nelle prime il combustibile e il comburente sono completamente miscelati e la fiamma si propaga all'interno della miscela, nelle fiamme a diffusione il combustibile e il comburente sono separati e la fiamma si può formare solo all'interfaccia dei due composti, dove sono presenti sia il combustibile sia il comburente e verso cui entrambi i composti diffondono. In altri termini, da un lato di una fiamma premiscelata si hanno i prodotti di combustione e dall'altro la miscela di combustibile e comburente, mentre da un lato di una fiamma a diffusione si ha il combustibile e dall'altro il comburente.

Un becco Bunsen è un tipico esempio di fiamma premiscelata, mentre una candela è un tipico esempio di una fiamma a diffusione. Nel becco Bunsen l'aria e il combustibile si miscelano lungo il condotto del becco prima di entrare nella fiamma stabilizzata all'uscita del bruciatore, mentre i vapori

LFL
A
LFL UFL
B
LFL UFL
C

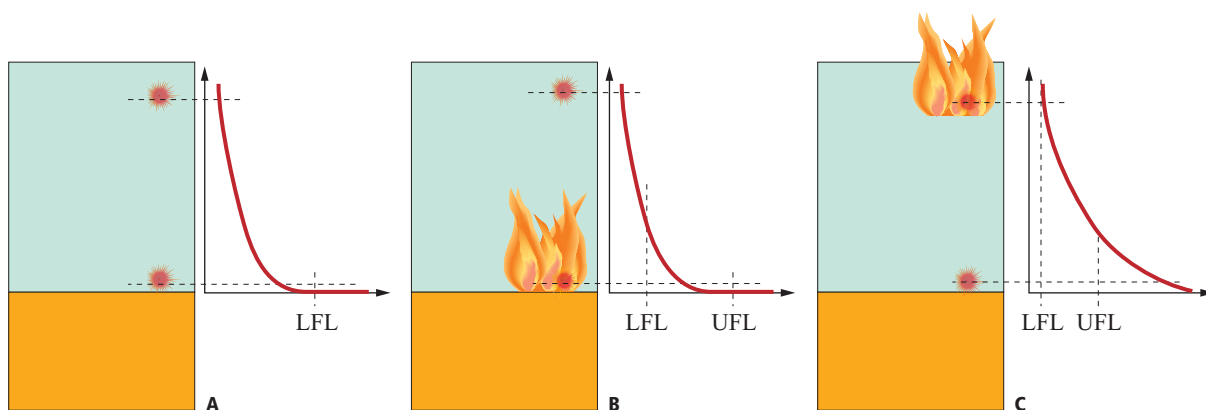



fig. 5. Rappresentazione schematica dell'effetto della temperatura del liquido sull'infiammabilità.

tab. 2. Punto di infiammabilità, FP, a vaso chiuso di alcuni composti in aria a pressione atmosferica

Composto	FP (°C)
acetone	−18
benzene	−11
butano	−60
esano	−23
etano	−135
etanolo	−20
etilene	−121
metanolo	10
pentano	−49
propano	<-104
propilene	−108
toluene	4

di paraffina prodotti dalla candela grazie alla presenza dello stoppino devono diffondere verso l'aria per formare una miscela infiammabile e quindi una fiamma.

Nelle fiamme premiscelate il tempo caratteristico del fenomeno di combustione è legato alla velocità di diffusione del calore e delle specie radicaliche (in particolare il radicale idrogeno) dalla fiamma verso i gas incombusti, mentre nelle fiamme diffusive il tempo caratteristico del fenomeno è legato alla velocità di diffusione delle specie molecolari verso l'interfaccia combustibile-comburente dove si localizza la fiamma. In entrambi i casi, la velocità dei fenomeni diffusivi dipende dalle condizioni fluidodinamiche e aumenta enormemente passando da un regime di moto laminare a uno turbolento.

Negli incendi originati da incidenti in ambito industriale sono coinvolte praticamente solo fiamme a diffusione. L'unica rilevante eccezione si ha nel caso di dispersione in atmosfera di una nube di vapori infiammabili che si miscelano con l'aria prima di incontrare una sorgente di innesco. In questo caso, la propagazione del fronte di fiamma all'interno della miscela combustibile-comburente, oltre a originare un incendio, può evolvere così rapidamente da degenerare in un fenomeno esplosivo noto come UVCE (Unconfined Vapor Cloud Explosion, esplosione di nubi di vapore non confinata).

Fiamme premiscelate

La tipica struttura di una fiamma premiscelata è illustrata in **fig. 6**, che mostra l'andamento della temperatura (dal valore, T_o, dei gas incombusti a quello, T_b, dei gas combusti), della concentrazione dei reagenti (combustibile e comburente, dal loro valore nella miscela reagente fino al valore zero, nel caso di miscela stechiometrica, nella regione dei gas combusti) e degli intermedi di reazione (il cui valore di concentrazione raggiunge un massimo nella fiamma).

Si possono identificare nella struttura di fig. 6 tre zone: una prima regione di preriscaldamento dei gas incombusti in cui la temperatura, grazie al trasporto di calore dalla regione dei gas

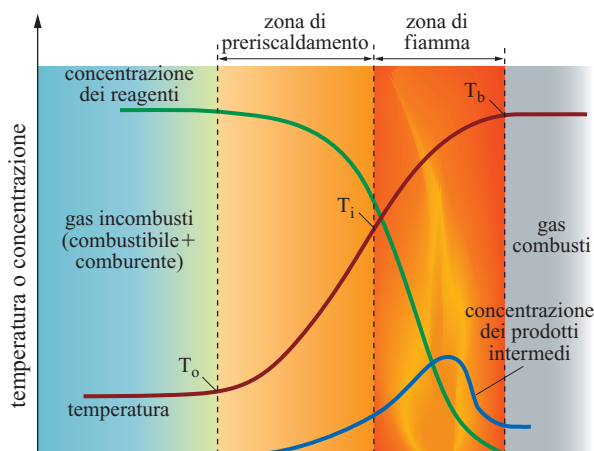



fig. 6. Profili di temperatura e concentrazione in una fiamma piana premiscelata.

combusti ad alta temperatura, aumenta dal valore, T_o, della miscela combustibile-comburente a un valore, T_i, arbitrariamente assunto come quello di ignizione della miscela considerata, oltre il quale le reazioni di combustione procedono a una velocità elevata; una seconda regione di reazione dove la gran parte delle reazioni di combustione ha luogo e coincide con la zona visibile della fiamma (per miscele di idrocarburi in aria a pressione ambiente, lo spessore di questa zona è dell'ordine del millimetro); infine una terza regione ad alta temperatura, T_b, dei gas combusti dove avvengono le reazioni di ricombinazione dei radicali e si raggiungono le condizioni di equilibrio termodinamico. A valle di questa regione, i gas caldi scambiano calore con l'ambiente e si raffreddano. Questo schema mette in evidenza l'esistenza di una zona di preriscaldamento e l'importanza dei fenomeni di scambio termico per la propagazione di una fiamma premiscelata. In realtà, anche la diffusione delle specie radicaliche (in particolare del radicale idrogeno, a causa della sua elevata diffusività) dalla fiamma verso gli incombusti contribuisce a innescare le reazioni radicaliche di combustione.

Se la miscela di gas incombusti è in quiete, la velocità con cui il fronte di fiamma avanza rispetto ai gas incombusti dipende solo dalle caratteristiche chimico-fisiche della miscela infiammabile, oltre che dalla sua composizione, temperatura e pressione. Infatti, se la fiamma si propaga in gas incombusti in quiete i fenomeni di trasporto di calore e materia sono determinati dai coefficienti efficaci di trasporto (diffusività materiale e termica) secondo le leggi di Fick e di Fourier e la fiamma si propaga con una ben determinata velocità che, per miscele di idrocarburi e aria leggermente più ricche di combustibile rispetto alla composizione stechiometrica, è solitamente dell'ordine di 0,5 m/s. Alcuni valori di questa velocità, in genere detta velocità di bruciamento (*burning velocity*) sono riassunti nella **tab. 3**, da cui si vede che le eccezioni più rilevanti al valore tipico prima riportato riguardano composti molto reattivi, come idrogeno o acetilene.

Una stima dell'ordine di grandezza della velocità di bruciamento può essere effettuata considerando solo l'effetto di preriscaldamento dei gas incombusti nel caso di una fiamma infinita e piana, per cui il bilancio di energia risulta essere:

$$[2] \qquad k\frac{d^2T}{dx^2}-\varrho u C_P\frac{dT}{dx}-Q=0$$

tab. 3. Valori della massima velocità laminare di bruciamento, S_o, di alcuni gas combustibili

COMBUSTIBILE	S_o (m s^{-1})
acetilene	1,58
benzene	0,62
butano	0,50
butene	0,57
cicloesano	0,52
eptano	0,52
esano	0,52
etano	0,53
etilene	0,83
idrogeno	3,50
metano	0,45
pentano	0,52
propano	0,52
propilene	0,66

dove k rappresenta la conducibilità termica, T la temperatura, x la coordinata assiale perpendicolare al piano della fiamma, ϱ la densità, u la velocità dei gas, C_P il calore specifico e Q la velocità di rilascio del calore a causa delle reazioni di combustione per unità di volume. Se la velocità globale di reazione è fortemente dipendente dalla temperatura (in altri termini, se $Q\propto\exp(-E/RT)$ e l'energia di attivazione, E, è elevata) è possibile trascurare le reazioni di combustione nella regione di preriscaldamento (operativamente la temperatura di ignizione, T_i, è definita come indicato nella fig. 6) e trattare le due regioni (di preriscaldamento e di reazione) separatamente per derivare due espressioni del gradiente di temperatura che devono coincidere nel punto in cui $T=T_i$. Seguendo questo approccio, dovuto a Zeldovich, Frank-Kamenetskij e Semenov, è possibile derivare la seguente espressione per la velocità di bruciamento laminare, S_o:

$$[3] \qquad S_o=\sqrt{\frac{2k\bar{Q}}{(\varrho_o C_P)^2(T_b-T_o)}}$$

dove $\bar{Q}$ è la velocità media (sulla temperatura) di rilascio del calore. Questa relazione, anche se approssimata, fornisce una dipendenza della velocità di bruciamento laminare dai parametri chimico-fisici del sistema (k, ϱ, C_P, T_b e T_o) coerente con le osservazioni sperimentali. Inoltre prevede una dipendenza dalla velocità di reazione globale, contenuta nel termine $\bar{Q}$, del tipo $S_o\propto\sqrt{\exp(-E/RT)}=\exp(-E/2RT)$.

Se le condizioni fluidodinamiche dei gas incombusti sono turbolente, la velocità con cui il fronte di fiamma avanza non dipende più solo dalle caratteristiche chimico-fisiche della miscela infiammabile, ma anche dalla fluidodinamica che determina il livello di turbolenza della miscela infiammabile in cui si propaga la fiamma. Il moto turbolento dei gas incombusti provoca infatti un aumento della velocità di trasferimento di calore e materia dalla fiamma ai gas incombusti, poiché il valore dei coefficienti efficaci di trasferimento di calore e materia (diffusività materiale e termica turbolenta) è molto maggiore degli analoghi valori caratteristici dei fenomeni molecolari.

Per prevedere la possibilità di estinzione di una fiamma è necessario tener conto delle perdite di calore della fiamma stessa. La presenza di perdite di calore dalla fiamma provoca una diminuzione della temperatura della fiamma stessa dal valore ideale (raggiunto cioè in condizioni adiabatiche) T_b, a un valore inferiore, T_F. Ciò provoca un forte decremento della velocità di rilascio del calore a causa del legame esponenziale contenuto nel termine di velocità di reazione tra la temperatura e la velocità di rilascio del calore. Una fiamma si estingue se la velocità della rimozione del calore causata dallo scambio con l'ambiente supera la velocità del rilascio del calore causato dalle reazioni di combustione. Nel caso di una fiamma adiabatica, utilizzando un bilancio di energia approssimato a parametri chimico-fisici costanti a cavallo della fiamma, è possibile correlare la temperatura dei gas combusti al calore di combustione, Δh_{comb},

$$[4] \qquad S_o\varrho_o C_P\left(T_b-T_o\right)=S_o\varrho_o\Delta h_{comb}$$

Nel caso in cui vi sia una cessione di calore all'ambiente è necessario includere un termine, $U(k, T_F)$, che dipende dalla conducibilità termica del gas e dalla temperatura della fiamma:

$$[5] \qquad S_o\varrho_o C_P\left(T_F-T_o\right)=S_o\varrho_o\Delta h_{comb}-U(k,T_F)$$

Ricordando che, nel caso di moto laminare, $S_o\propto\exp(-E/2RT)$ o, in altri termini, $S_o=A\exp(-E/2RT)$, e $C_P(T_b-T_o)=\Delta h_{comb}$, si ottiene la seguente relazione:

$$[6] \qquad U(k,T_F)=\varrho_o C_P A\left(T_b-T_F\right)\exp\left(-E/2RT\right)$$

il cui andamento è riportato in **fig. 7** (A è una costante di proporzionalità). Il valore della temperatura adiabatica di fiamma, T_b, corrisponde ovviamente a un valore nullo del termine di cessione di calore. Il calore che tramite il meccanismo della convezione è scambiato (per unità di superficie della fiamma) con le pareti di una tubazione (assunta di diametro

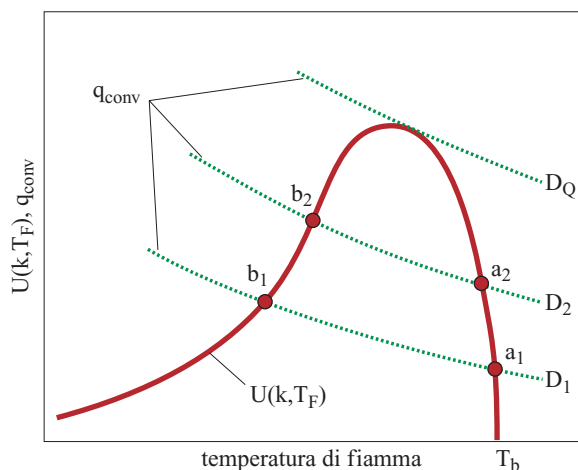



fig. 7. Relazione tra la temperatura di una fiamma, il calore perso dalla fiamma stessa e il calore scambiato con le pareti di una tubazione di diversi diametri ($D_1>D_2>D_Q$).

D e piena di gas incombusti) in cui si propaga la fiamma di spessore δ è dato da:

$$[7] \qquad q_{conv} = h\left(T_F - T_o\right)\frac{\pi D\delta}{\pi D^2/4}$$

dove h è il coefficiente di scambio termico, legato al numero di Nusselt, Nu, dalla relazione $h=Nu\, k/D\approx 3{,}65\, k/D$. Inoltre, lo spessore del fronte di fiamma può essere approssimato da $\delta\approx k/\varrho_o S_o C_P$ per fornire la relazione:

$$[8] \qquad q_{conv} \approx 14{,}6\frac{k^2\left(T_F - T_o\right)}{D^2 S_o}$$

che mostra come il calore scambiato per convezione con le pareti di una tubazione per unità di superficie di fiamma aumenta con il diminuire del diametro del tubo, ma diminuisce con l'aumentare della temperatura di fiamma, a causa della dipendenza esponenziale della velocità di bruciamento dalla temperatura. L'andamento delle curve del calore scambiato per convezione, per diversi valori del diametro della tubazione, è riportato nella stessa fig. 7 e le loro intersezioni con la curva del calore scambiato con l'ambiente dalla fiamma rappresentano i valori della temperatura di fiamma per cui la fiamma può propagarsi all'interno della tubazione. È immediato verificare che solo le intersezioni indicate con *a* rappresentano dei punti di propagazione stabile in quanto, a seguito di un aumento della temperatura della fiamma, il calore rimosso per convezione è maggiore di quello che deve essere rimosso dalla fiamma, portando quindi a un raffreddamento della fiamma e a un ritorno verso le condizioni iniziali; lo stesso vale per una diminuzione della temperatura della fiamma, mentre l'opposto avviene per i punti indicati con *b*. Di maggior interesse è l'andamento di queste intersezioni al variare del diametro della tubazione. Si verifica, come riportato in fig. 7, l'esistenza di un valore limite del diametro, indicato con D_Q, al di sotto del quale le due curve non si intersecano e quindi non è possibile la propagazione della fiamma.

Nonostante l'analisi condotta sia molto semplificata (in particolare non è stato considerato l'effetto di spegnimento dei radicali sulle pareti) gli andamenti trovati sono coerenti con l'evidenza sperimentale dell'esistenza di un diametro minimo, caratteristico di ciascuna miscela combustibile-comburente, al di sotto del quale una fiamma premiscelata non può propagarsi in una tubazione. Il massimo valore del diametro di una tubazione per cui la propagazione di una fiamma premiscelata è soppressa viene detto *diametro di quenching* e gioca un ruolo fondamentale nella progettazione dei rompifiamma per proteggere apparecchiature industriali dalla propagazione di fiamme lungo le tubazioni. Analogamente al diametro di quenching esiste una massima apertura di una fessura che consente la soppressione di una fiamma. Il diametro di quenching, D_Q, può essere correlato alla apertura di quenching di una fessura, d_Q, dalla relazione empirica $d_Q=0{,}65\, D_Q$. Alcuni valori (in mm) dell'apertura di quenching di una fessura a temperatura e pressione ambiente per miscele stechiometriche di combustibile in aria sono: 0,50 per l'idrogeno, 1,87 per il benzene, 1,25 per l'etilene, 2,16 per il metano, 2,07 per il pentano e 1,75 per il propano.

Fiamme diffusive

La principale caratteristica delle fiamme diffusive, come detto in precedenza, consiste nel fatto che combustibile e comburente sono inizialmente separati e la combustione avviene nella regione dove i gas si miscelano. La situazione più semplice di interesse industriale che coinvolge una fiamma diffusiva è rappresentata dallo scarico in aria di un getto di gas infiammabile. Quando un getto di gas entra in un'atmosfera in quiete richiama una certa quantità di aria che, miscelandosi con il combustibile, consente la formazione della fiamma, il cui fronte si localizza nel punto di contatto del combustibile con il comburente.

A basse velocità di efflusso, la fiamma che si forma è laminare e la sua lunghezza aumenta con la portata volumetrica di combustibile, mentre aumentando la velocità di efflusso del getto gassoso la fiamma diviene turbolenta e la sua lunghezza è indipendente dalla portata di combustibile. Aumentando ulteriormente la velocità di efflusso, la quantità di aria richiamata in prossimità della base della fiamma diviene troppo elevata per consentire alla fiamma stessa di rimanere ancorata in prossimità del punto di efflusso del combustibile e si ha lo strappamento della fiamma.

A seconda della velocità di efflusso del combustibile, la fiamma che si forma può essere dominata dalle forze di galleggiamento (per basse velocità di efflusso del combustibile) o dall'inerzia (per alte velocità di efflusso del combustibile). Il numero adimensionale che rappresenta il rapporto tra le forze inerziali e quelle di galleggiamento è il numero di Froude, solitamente espresso come $Fr=u^2/gD$, dove u rappresenta la velocità di efflusso dei gas, g l'accelerazione di gravità e D una dimensione caratteristica della fiamma, per esempio il diametro dell'orifizio di efflusso del combustibile o della pozza di liquido da cui fuoriescono vapori infiammabili.

Fiamme turbolente che si generano a seguito di getti di combustibili gassosi sono caratterizzate da elevati valori di Fr. Le fiamme originate dalla combustione di combustibili in fase condensata (liquidi o solidi) sono invece solitamente dominate dalle forze di galleggiamento in quanto la velocità dei vapori che si liberano è modesta. Tale velocità può essere stimata dalla potenza termica rilasciata, Q, dalla combustione di una pozza di combustibile di diametro D come

$$u \propto \frac{Q/\Delta h_{comb}\varrho}{\pi D^2/4}$$

ne consegue che $Fr\propto Q^2/D^5$. Se la dimensione caratteristica della sorgente di vapori infiammabili è inferiore a circa 0,05 m la fiamma risulta essere laminare, mentre per dimensioni superiori a circa 0,3 m si hanno fiamme turbolente.

Sulla base del numero di Froude vengono definiti numerosi altri parametri che sono utilizzati per correlare alcune grandezze caratteristiche degli incendi che coinvolgono fiamme diffusive, quale per esempio la lunghezza della fiamma. Uno di questi parametri ha la forma di una potenza termica adimensionale e risulta proporzionale alla radice quadrata del numero di Froude:

$$Q^* = \frac{\sqrt{Q^2/D^5}}{\varrho C_P T\sqrt{g}}$$

Esso consente di correlare la lunghezza della fiamma (adimensionale rispetto alla sua dimensione caratteristica) come mostrato a titolo di esempio in **fig. 8**. Le regioni di sinistra di questa figura, indicate con I e II, sono caratterizzate da bassi valori di Q^* e corrispondono a fiamme dominate dagli effetti di galleggiamento, quali quelle originate dall'incendio di combustibili solidi o liquidi. La regione di destra della stessa figura, indicata con V, è caratterizzata da elevati valori di Q^* e corrisponde a fiamme dominate dagli effetti inerziali, quali quelle originate da getti pienamente turbolenti di combustibili

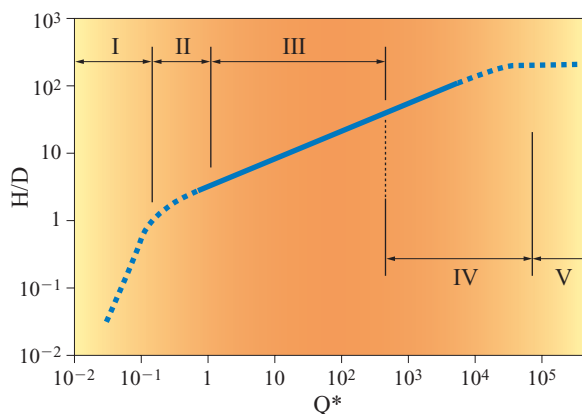
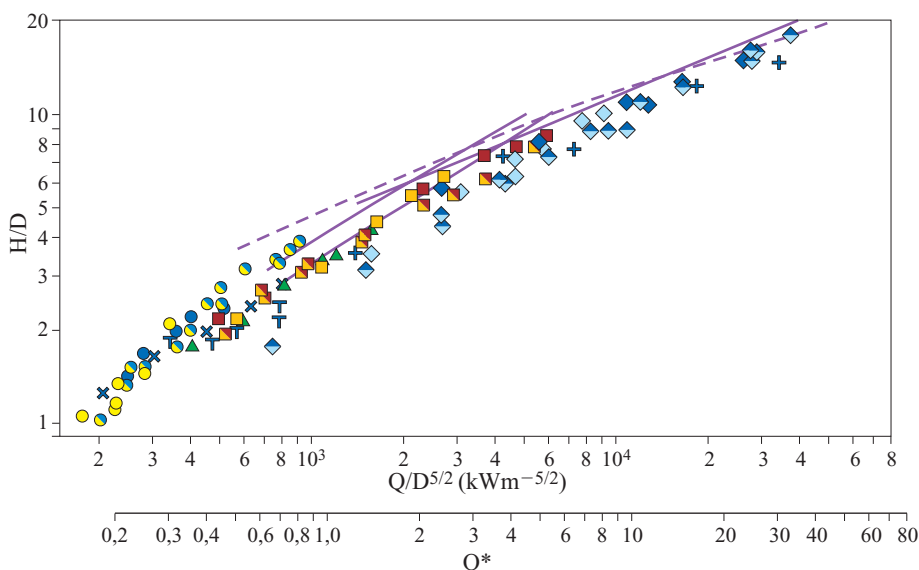



fig. 8. Lunghezza adimensionale di una fiamma diffusiva, H/D (dove H è la lunghezza della fiamma e D la sua dimensione caratteristica), in funzione della potenza termica adimensionale, Q^* (Drysdale, 2000).

gassosi. Incendi in ambienti confinati, quali edifici e capannoni, sono solitamente caratterizzati da valori di $Q^*<5$, mentre in ambito industriale si possono incontrare sia incendi di pozze di combustibili liquidi di rilevanti dimensioni caratterizzati generalmente da valori di $Q^*<1$, sia incendi di getti gassosi pienamente turbolenti caratterizzati da valori di $Q^*>10^3$.

Nella regione V di fig. 8 la lunghezza della fiamma rimane all'incirca costante. Nelle regioni I e II della stessa figura la lunghezza della fiamma varia rapidamente con Q^*. La forma di queste fiamme è molto meno stabile di quella delle fiamme dominate dalle forze inerziali e risulta più sensibile all'influenza dell'ambiente circostante, per esempio ai movimenti dell'aria. La struttura di queste fiamme coinvolge solitamente la presenza di tre zone distinte: una regione vicino al combustibile dove la fiamma è persistente e si ha un flusso di gas combusti con velocità crescente con l'altezza; una regione in cui la fiamma è presente solo in modo intermittente e la velocità dei gas combusti è all'incirca costante; la regione del pennacchio di gas combusti caldi, caratterizzata da una riduzione della velocità e della temperatura con l'altezza.

Da un punto di vista qualitativo, il pennacchio di fumi caldi tende a salire a causa delle forze di galleggiamento che si originano dalla differenza di densità tra il pennacchio stesso e l'aria circostante. Man mano che il pennacchio sale, il suo moto viene rallentato dall'ingresso di aria fredda che ne diminuisce la temperatura e quindi la spinta di galleggiamento. A una certa distanza dalla fiamma, la spinta di galleggiamento si esaurisce e il pennacchio non è più in grado di risalire. La caratterizzazione del moto di un pennacchio riveste un'importanza notevole per esempio nel posizionamento dei rilevatori di incendio in ambienti confinati, in quanto il pennacchio caldo deve essere in grado di raggiungere il rivelatore perché la presenza di un incendio sia rilevata.

Analogamente, la caratterizzazione della geometria della zona di fiamma, sia persistente sia intermittente, riveste un ruolo molto importante per la stima della possibilità che un incendio coinvolga strutture adiacenti per contatto diretto o per irraggiamento. La potenza termica adimensionale Q^* rappresenta un parametro utile per correlare l'altezza della fiamma, come mostrato a titolo di esempio nella **fig. 9** che riporta diversi dati sperimentali in funzione di questo parametro. Per elevati valori del rapporto tra l'altezza e la dimensione caratteristica della fiamma, $H/D>6$, si ha $H/D\propto(Q/D^{5/2})^{0,4}$. Per valori inferiori del rapporto tra l'altezza e la dimensione caratteristica della fiamma, $10>H/D>3$, la classica relazione di Thomas fornisce $H/D\propto(Q/D^{5/2})^{0,61}$. Per valori ancora inferiori, $H/D<2$, la relazione tra H/D e $Q/D^{5/2}$ diviene all'incirca lineare, per poi divenire proporzionale a una potenza quadratica per $H/D<0,2$. Queste differenti correlazioni tra l'altezza della fiamma e la potenza termica adimensionale sono coerenti con gli andamenti qualitativi riassunti nella fig. 8 e discussi in precedenza.

7.3.3 Incendi in ambito industriale

In ambito industriale le conseguenze di un incendio sono essenzialmente riconducibili agli effetti termici della fiamma, a cui si devono però aggiungere gli effetti indiretti causati dalla dispersione in atmosfera dei sottoprodotti di combustione incompleta. Tali sottoprodotti possono avere conseguenze dannose sia sugli esseri umani sia sull'ambiente e talvolta

fig. 9. Lunghezza adimensionale di una fiamma diffusiva H/D (dove H è la lunghezza della fiamma e D la sua dimensione caratteristica), in funzione della potenza termica adimensionale, Q^*, o, analogamente, del gruppo $Q/D^{5/2}$ (Drysdale, 2000).

rappresentano la conseguenza principale di un incendio. In particolare, per gli incendi che si sviluppano in ambienti confinati, cioè all'interno di strutture quali edifici o capannoni, anche la presenza di fumi e monossido di carbonio (inevitabile ogni volta che l'incendio coinvolge sostanze organiche in ambienti confinati con un afflusso di aria limitato) rappresenta spesso la principale causa, diretta o indiretta, di conseguenze letali per gli occupanti. Ne consegue che un'analisi delle conseguenze di un incendio non può prescindere dalla valutazione della dispersione, nell'ambiente confinato in cui avviene l'incendio e nell'atmosfera, dei sottoprodotti della combustione. Ciò implica per esempio che per ambienti confinati devono essere previste vie di evacuazione che consentano agli occupanti di abbandonare l'edificio indenni. La discussione di questi aspetti esula però dagli obiettivi della presente trattazione e di conseguenza nel seguito si prenderanno in considerazione solo gli effetti termici.

Gli effetti termici possono essere di tipo diretto, quando la fiamma investe direttamente il bersaglio (in genere indicato in questo contesto come *recettore*), o indiretto quando la fiamma irraggia energia su di un recettore posto al di fuori della fiamma stessa. Gli effetti diretti sono solitamente letali per le persone e provocano serie conseguenze per le strutture e le apparecchiature coinvolte, specie se il contatto con la fiamma si prolunga. In questo caso l'incendio può innescare altri incidenti a catena, determinati dal cedimento di strutture o apparecchiature, generando così un *effetto domino*.

L'effetto dell'irraggiamento sulle persone dipende sia dall'intensità dell'energia che raggiunge il recettore, sia dal tempo di esposizione. Danni significativi alle persone sono attesi solo per irraggiamenti molto elevati, in quanto irraggiamenti più modesti hanno effetti dannosi solo per tempi di esposizione lunghi che consentono quindi alle persone di mettersi in salvo. Da questo punto di vista, gli incendi più pericolosi per le persone sono quindi quelli che presentano un irraggiamento elevato e un tempo caratteristico di evoluzione molto breve, come per esempio nel caso dei *fireball* discusso nel seguito.

Viceversa, assumendo un'esposizione illimitata è possibile definire limiti per i danni alle apparecchiature, come riassunto nella **tab. 4**. Nella stessa tabella sono anche riportati, a titolo di esempio, alcuni valori limite di esposizione per le persone associati a un dato tempo di esposizione.

tab. 4. Valori limite di irraggiamento per diverse tipologie di danni

Valore limite di irraggiamento (kW/m^2)	Danni attesi
37,5	danni alle apparecchiature di processo
25,0	ignizione senza fiamma pilota di elementi in legno
12,5	danni o fusione di elementi in plastica
9,5	dolore tollerabile dalle persone solo per pochi secondi
6,3	dolore tollerabile per 1 minuto da persone con indumenti protettivi
4,5	dolore dopo 20 secondi
1,6	nessuno anche per esposizione illimitata

Per quantificare gli effetti termici di un incendio in ambito industriale è quindi di primaria importanza definire la geometria della fiamma e l'irraggiamento che essa produce sull'ambiente circostante. Alcuni metodi per stimare questi effetti sono discussi nel seguito, dopo un'introduzione generale sulle diverse tipologie e sull'origine degli incendi in ambito industriale.

Tipologie e origine degli incendi in ambito industriale

L'origine di un incendio rilevante in un impianto industriale è solitamente il rilascio all'esterno di un'unità di impianto (serbatoio, fusto, reattore, apparecchiatura, tubazione, ecc.) di un fluido infiammabile. L'unica significativa eccezione è costituita dall'incendio di un combustibile solido presente nell'impianto.

Il rilascio del fluido infiammabile può avvenire in modo catastrofico a seguito del collasso dell'apparecchiatura oppure in modo non catastrofico a seguito di una perdita, come illustrato nello schema a blocchi di **fig. 10**.

Nel caso di un collasso catastrofico, il succedersi degli eventi dipende dalla fase del fluido infiammabile rilasciato nell'ambiente. Se viene rilasciato un gas infiammabile, questo forma una nube che, in assenza di un innesco immediato, si disperde in atmosfera diluendosi man mano a seguito della miscelazione del gas rilasciato con l'aria finché si viene a creare una quantità significativa di miscela gas-aria con concentrazione interna ai limiti di infiammabilità. In questo caso, a seguito di un innesco, si ha una prima fase dominata dalla propagazione di una fiamma premiscelata, seguita da una seconda fase coinvolgente la massa di gas con concentrazione superiore al UFL in una fiamma di tipo diffusivo. Se i tempi caratteristici del rilascio dell'energia di combustione non sono abbastanza rapidi da generare un'esplosione si ha lo sviluppo del fenomeno denominato *flash fire*. Le conseguenze principali legate a questo fenomeno riguardano il coinvolgimento delle persone e delle strutture nell'area interessata dalla fiamma e l'irraggiamento termico nell'ambiente circostante.

Se il recipiente che collassa contiene anche una fase liquida a temperatura ambiente si possono distinguere due situazioni, in funzione del valore della temperatura di ebollizione normale del liquido rispetto alla temperatura ambiente.

Se la temperatura del liquido (che è pari a quella ambiente) è inferiore alla sua temperatura di ebollizione normale, il liquido risulta sottoraffreddato e i tempi caratteristici legati all'evaporazione del liquido stesso sono elevati. I vapori formatisi dall'evaporazione lenta del liquido, in assenza di un innesco immediato, si disperdono in atmosfera e possono portare ai fenomeni già discussi, mentre la fase liquida può dar luogo a un incendio da pozza, o *pool fire*. Le conseguenze principali legate a questo fenomeno riguardano in genere l'irraggiamento termico nell'ambiente circostante.

Se invece la temperatura del liquido è superiore alla sua temperatura di ebollizione normale, il liquido risulta surriscaldato (e quindi in condizioni di non equilibrio) e di conseguenza i tempi caratteristici legati all'evaporazione del liquido stesso (o di una sua parte) sono molto brevi e si può quindi avere un'evaporazione molto rapida (*flash*). I vapori e l'aerosol formati a seguito della rapida evaporazione del liquido, in assenza di un innesco immediato si disperdono in atmosfera e possono portare ai fenomeni già discussi. Analogamente,

fig. 10. Schema a blocchi della generazione di un incendio in un impianto o deposito industriale (T_L è la temperatura del liquido e T_{eb} la sua temperatura di ebollizione).

il liquido che ricade a terra (a seguito del fenomeno detto di *rain out*), pur essendo solitamente in quantità limitata poiché la gran parte del liquido non evaporato rimane intrappolata nella nube sotto forma di aerosol, può generare un *pool fire*.

In presenza di un innesco immediato può viceversa avere luogo il fenomeno della palla di fuoco (*fireball*). Un'evaporazione molto veloce di una gran massa di liquido infiammabile genera infatti una nube di vapore di cui inizialmente solo una piccola parte, sul bordo esterno, ha una concentrazione interna ai limiti di infiammabilità. La presenza di un innesco immediato provoca la formazione di una fiamma localizzata sulla superficie della nube. Poiché la nube di combustibile è interna alla fiamma, si stabilizza una fiamma diffusiva sulla superficie della nube stessa. Man mano che la combustione procede, la nube di combustibile da un lato si consuma e dall'altro si riscalda, diminuendo di conseguenza la propria densità e muovendosi quindi per effetto della spinta di galleggiamento verso l'alto. Le conseguenze principali legate a questo fenomeno riguardano solitamente l'elevatissimo irraggiamento termico nell'ambiente circostante.

Un fluido di processo può fuoriuscire dal contenitore anche a seguito di una rottura non catastrofica quale, per esempio, la perdita da una flangia o la fessurazione di una linea. In funzione della fase (gassosa, liquida o entrambe) del fluido rilasciato si ha la dispersione del composto secondo le modalità discusse in precedenza. L'unica variante riguarda il caso dell'innesco immediato di un getto gassoso o bifase che può originare un getto incendiato (*jet fire*) le cui principali conseguenze sono al solito di tipo termico (riscaldamento delle pareti di un'apparecchiatura colpita dal getto o irraggiamento sull'ambiente circostante).

Incendi da pozza (pool fire)

Un incendio da pozza può essere definito come una fiamma diffusiva turbolenta sopra la superficie orizzontale di un combustile liquido che evapora così lentamente da avere una quantità di moto iniziale sostanzialmente nulla. Una caratteristica fondamentale di questo tipo di incendi è la presenza di una retroazione tra la fiamma e il combustibile in quanto, in misura più o meno importante, il trasferimento di calore dalla fiamma alla pozza di liquido influenza (e al limite controlla) la velocità di evaporazione del combustibile che a sua volta alimenta la fiamma.

Le principali variabili che influenzano le dimensioni di un pool fire sono il diametro della pozza, la temperatura del fluido rilasciato e la velocità del vento. Per diametri della pozza inferiori a valori dell'ordine di un metro la fenomenologia dell'incendio risulta marcatamente differente rispetto al caso di diametri maggiori, che sono di norma quelli di interesse in ambito industriale. La temperatura del rilascio determina viceversa la possibilità che parte del liquido dia origine a un flash e il ruolo, relativamente all'irraggiamento dalla fiamma, del trasferimento di calore dal terreno. Quest'ultimo risulta infatti rilevante per liquidi criogenici dove anche le caratteristiche del terreno possono influenzare la velocità di evaporazione del liquido. Infine la velocità del vento ha un'importanza non trascurabile sulla lunghezza e sull'inclinazione (*tilt*) della fiamma, nonché sul trascinamento (*drag*) della base della fiamma nella direzione del vento.

La valutazione delle conseguenze di un incendio da pozza richiede, come detto in precedenza, una modellizzazione della fiamma in termini di geometria e di potenza termica irraggiata. Tale modellizzazione utilizza solitamente diversi sottomodelli, discussi nel seguito, per ciascuno dei fenomeni coinvolti: velocità di bruciamento del combustibile liquido (intesa come portata di combustibile che evaporando alimenta la fiamma), diametro della pozza, geometria della fiamma, fattore di vista (che rappresenta la frazione dell'energia emessa dalla fiamma che colpisce un dato recettore, specifica per unità di superficie del recettore), trasmissività atmosferica (cioè frazione dell'energia irraggiata che non viene assorbita dall'atmosfera) e potenza emessa dalla fiamma.

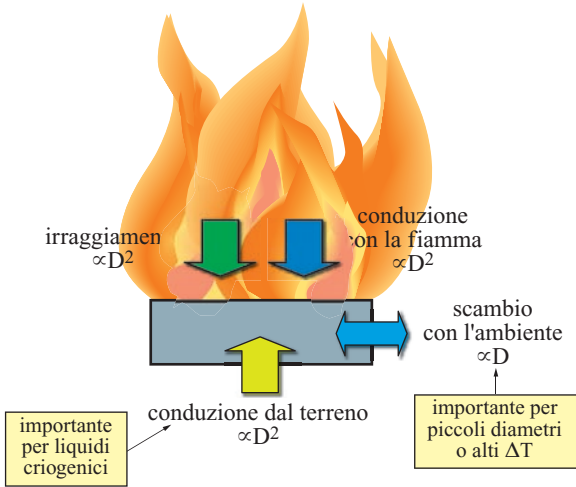



fig. 11. Scambi termici tra la pozza di liquido combustibile e l'ambiente che determinano la velocità di bruciamento.

Le dimensioni della pozza (D) possono essere imposte dalla presenza di un confinamento, per esempio un bacino di contenimento posto intorno a un serbatoio. Anche nel caso in cui sia presente un confinamento, le massime dimensioni della pozza possono però essere inferiori a quelle del bacino di contenimento se la perdita di combustibile è di limitata entità. Il rilascio del combustibile può essere schematizzato come istantaneo o continuo in funzione della durata del rilascio, t_R, rispetto a un tempo caratteristico della combustione, t_C. Quest'ultimo può essere stimato come il rapporto tra una dimensione verticale caratteristica della pozza e la velocità lineare di bruciamento, y in m/s. La velocità di bruciamento può infatti essere espressa in termini massici specifici rispetto alla superficie della pozza di combustibile – kg/(m^2 s) – o lineari (m/s), essendo le due grandezze legate dalla densità del combustibile liquido (kg/m^3).

Nel caso di rilascio istantaneo, le dimensioni della pozza non confinata dipendono dallo spessore limite che il liquido può assumere su una determinata tipologia di terreno, mentre nel caso di rilascio continuo la pozza si espande finché la velocità con cui il combustibile viene consumato dalla fiamma bilancia la portata volumetrica rilasciata, m_L:

$$m_L = y\frac{\pi D^2}{4} \qquad [9]$$

In realtà, il massimo valore del diametro della pozza risulta superiore a quello calcolabile con la relazione precedente in quanto nel periodo di tempo tra l'inizio dello scarico e il raggiungimento del valore di equilibrio la portata di combustibile bruciato è inferiore. Si ha così che una parte del liquido scaricato si accumula e provoca un piccolo aumento del diametro della pozza incendiata (stimabile in un fattore pari a $\sqrt{2}$), che poi si contrae per raggiungere il valore di equilibrio.

La velocità di bruciamento è il risultato di un bilancio tra le energie scambiate dalla pozza di liquido con l'ambiente e l'energia necessaria per far evaporare il liquido, come mostrato in **fig. 11**. Si vede come tutti i contributi dipendono dal quadrato delle dimensioni della pozza tranne il termine di scambio termico con l'ambiente, che quindi diviene importante solo per bassi diametri (inferiori al metro) o per alte differenze di temperatura tra il combustibile e l'ambiente (cosa impossibile per combustibili liquidi caratterizzati da una bassa temperatura di ebollizione, ma molto comune per combustibili solidi che, come già detto, devono raggiungere temperature elevate per poter emettere gas combustibili). Ciò, insieme ai diversi regimi fluidodinamici che si instaurano al variare delle dimensioni della pozza, spiega l'andamento della velocità di bruciamento dei liquidi riportato in **fig. 12** che evidenzia come, per dimensioni superiori a 1 m, la velocità di combustione assume un valore all'incirca costante. Questo valore asintotico è riassunto per alcuni combustibili tipici in **tab. 5**. Pur tenendo conto che si tratta di dati sperimentali soggetti a notevoli incertezze, questi possono essere rappresentati dalla relazione:

$$y = 1{,}27\cdot 10^{-6}\frac{\Delta h_{comb}}{\Delta h_{ev} + \int_{T_a}^{T_b} C_p dT} \qquad [10]$$

dove Δh_{comb} e Δh_{ev} rappresentano rispettivamente il calore di combustione e di evaporazione. Assumendo una densità media dei combustibili liquidi pari a 787 kg/m^3 la relazione precedente fornisce un'equazione alternativa per la stima della velocità di bruciamento specifica ponderale:

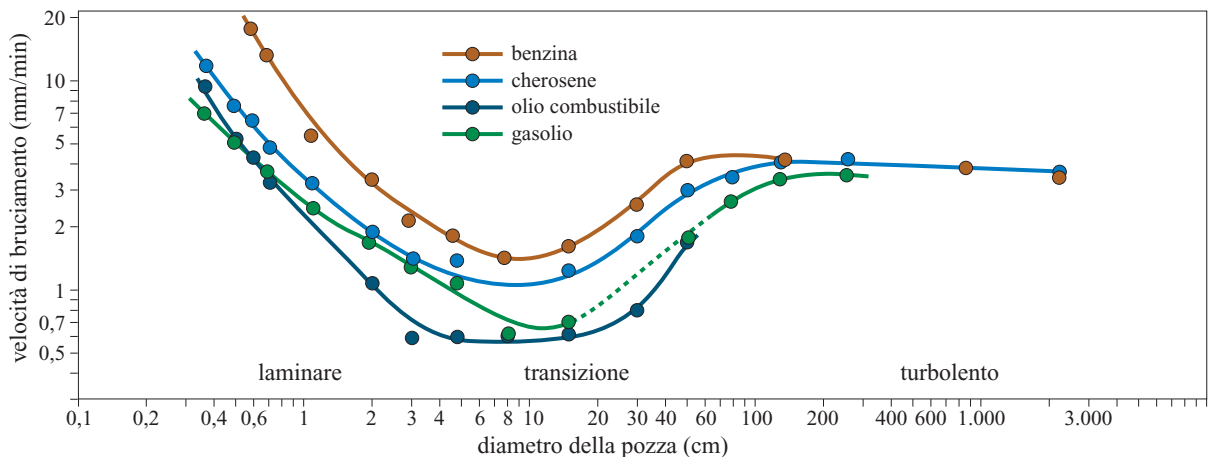



fig. 12. Andamento della velocità di combustione di combustibili liquidi all'aumentare delle dimensioni della pozza.

tab. 5. Velocità di bruciamento di alcuni combustibili liquidi

Composto	Velocità di bruciamento $(m/s)\cdot 10^{-4}$	
	su terra	su acqua
benzene	1,00	1,00
butano	1,32	1,62
butene	1,47	1,92
cicloesano	1,15	1,15
ciclopentano	1,32	1,32
eptano	1,13	1,13
esano	1,22	1,22
etano	1,22	2,72
etilene	1,23	2,93
idrogeno	23,0	45,0
isobutano	1,55	2,11
isoesano	1,37	1,37
isopentano	1,23	1,23
metano	2,08	5,84
nonano	0,97	0,97
ottano	1,05	1,05
pentano	1,43	1,43
propano	1,37	2,63
propilene	1,33	2,60
toluene	0,95	0,95
xilene	0,97	0,97

$$[11] \quad m_b = 10^{-3}\frac{\Delta H_{comb}}{\Delta H_{ev} + \int_{T_a}^{T_b} C_p dT}$$

Più complicata è la stima della velocità di bruciamento su acqua. Per combustibili liquidi sottoraffreddati, tale velocità non differisce sostanzialmente da quella su terreno, mentre per combustibili nei quali lo scambio termico con il terreno o con l'acqua gioca un ruolo importante nell'evaporazione (come per esempio GNL o GPL), la velocità di bruciamento su acqua può essere molto superiore (per esempio, di circa un fattore 2 per GPL e di un fattore 3 per GNL), come mostrato nella tab. 5.

La configurazione geometrica di una fiamma da pozza non è ben definita, anche perché presenta un effetto pulsante con periodo di circa 1 s in cui grosse zone luminose raggiungono la superficie esterna della fiamma rompendo la schermatura del particolato carbonioso prodotto dall'incendio. I valori stimati dalle correlazioni disponibili rappresentano quindi valori medi nel tempo, così come i conseguenti valori stimati dell'irraggiamento che da tali fiamme proviene.

Esistono numerose correlazioni per calcolare la massima altezza della parte visibile della fiamma, di cui la più nota è quella di Thomas:

$$[12] \quad \frac{H}{D} = 42\left(\frac{m_b}{\varrho_A\sqrt{gD}}\right)^{0,61}$$

La presenza di vento ha diversi effetti sulla geometria della fiamma: provoca un piegamento dell'asse del cilindro a cui può essere assimilata la fiamma, ne modifica l'altezza e tende a trascinare la pozza incendiata nella direzione del vento. Le relazioni che rappresentano l'influenza della velocità del vento sull'altezza della fiamma hanno in generale la stessa forma della relazione di Thomas:

$$[13] \quad \frac{H}{D} = A\left(\frac{m_b}{\varrho_A\sqrt{gD}}\right)^{B}(u^*)^C$$

dove compare però una velocità del vento adimensionale $u^*=u/(gm_bD/\varrho_A)^{1/3}$. Sono stati proposti in letteratura diversi valori per i parametri presenti in questa relazione: Thomas suggerì originariamente i valori $A=55$, $B=0{,}67$ e $C=-0{,}21$. Più recentemente, Moorhouse ha proposto i valori $A=6{,}2$, $B=0{,}254$ e $C=-0{,}044$, validi però solo per $u^*=u_{10}/(gm_bD/\varrho_A)^{1/3}>1$ (nel calcolo di u^* deve essere utilizzato il valore della velocità del vento a 10 m di quota).

Il trascinamento della base della fiamma nella direzione del vento comporta che la dimensione caratteristica della pozza sia maggiore nella direzione del vento che perpendicolarmente a esso, facendo così assumere alla base della fiamma una forma ellittica. Il rapporto tra le due dimensioni in funzione della velocità del vento può essere espresso in funzione del numero di Froude (basato sulla velocità del vento) come:

$$[14] \quad \frac{D'}{D} = 1{,}5Fr^{0,069}$$

essendo D' la dimensione allungata nella direzione del vento. Anche una modesta velocità del vento può incrementare significativamente la dimensione nella direzione del vento della pozza infiammata. Ciò può essere importante, più che per il calcolo dell'irraggiamento sull'ambiente circostante, per valutare la possibilità che la fiamma coinvolga apparecchiature poste nelle vicinanze.

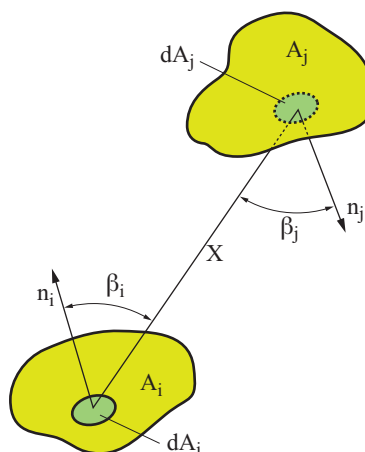
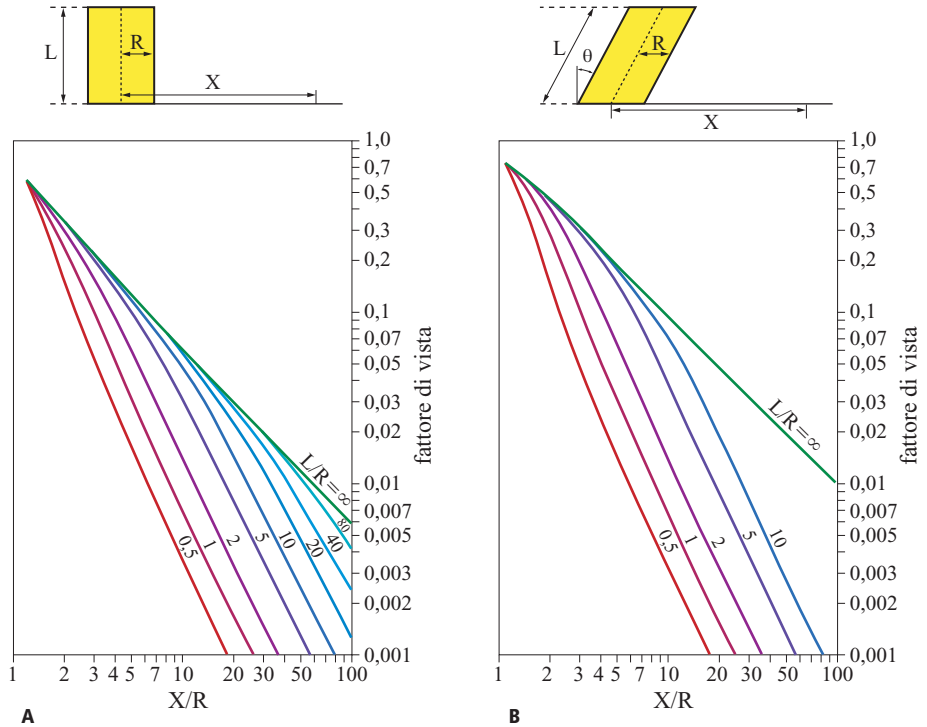



fig. 13. Rappresentazione schematica del fattore di vista.

fig. 14. Fattori di vista massimi (rispetto all'orientamento relativo fiamma-recettore) per fiamma cilindrica verticale (A) e inclinata di 30° (B).

Analogamente anche l'inclinazione ϑ della fiamma rispetto alla verticale a opera del vento può essere stimata sulla base del numero di Froude e di Reynolds come:

[15] $$\frac{\tan\theta}{\cos\theta} = 1{,}9\,Fr^{0{,}399}\,Re^{0{,}05}$$

dove il numero di Reynolds è calcolato sulla base delle proprietà dell'aria, della velocità del vento a 10 m di quota e del diametro della pozza.

La conoscenza della geometria della fiamma risulta essenziale anche per la stima dell'irraggiamento subito da un recettore posto nei dintorni della fiamma stessa poiché lo scambio termico radiativo tra una fiamma e un elemento posto all'esterno di essa dipende dalla forma della fiamma, nonché dalla distanza e dall'orientamento relativo fiamma-recettore. Non tutta l'energia irraggiata da una fiamma viene infatti intercettata dal recettore; la frazione di energia irraggiata che viene intercettata dal recettore (per unità di superficie del recettore) viene detta *fattore di vista*, F, e può essere calcolata con la relazione:

[16] $$F = \oint_{A_1} \frac{\cos\beta_i \cos\beta_j}{\pi X^2}\, dA_i$$

dove β_i e β_j sono gli angoli tra la normale e la congiungente l'elemento infinitesimo irraggiante della fiamma (di superficie dA_i) e il recettore, mentre X è la distanza tra l'elemento infinitesimo irraggiante e il recettore, come illustrato in **fig. 13**. L'integrazione è effettuata sull'intera superficie della fiamma e può essere condotta in modo analitico per un certo numero di configurazioni geometricamente semplici. Le relazioni che forniscono il valore di F possono essere dedotte per varie geometrie semplici e sono disponibili sia in forma analitica, sia in forma grafica o tabulare. Alcuni esempi di fattori di vista massimi (calcolati cioè come radice quadrata della somma dei quadrati dei fattori di vista per un recettore verticale e per uno orizzontale) sono riportati in **fig. 14** per fiamme cilindriche verticali e inclinate di 30°.

Per la stima dell'irraggiamento della fiamma su di un dato recettore bisogna tener conto anche del fatto che una frazione dell'energia irraggiata viene assorbita dall'umidità e dal biossido di carbonio presente nell'atmosfera. La frazione di radiazione emessa che non viene assorbita dall'atmosfera, τ_A, non è prossima all'unità essendo solitamente dell'ordine del 60-80%, e può essere stimata in funzione dell'umidità atmosferica e della distanza X in m, tra emettitore e recettore, come:

[17] $$\tau_A = 2{,}02\left(P_w X\right)^{-0{,}09}$$

Il termine

$$P_w = 1.013{,}25\,RH \exp\left(14{,}4114 - \frac{5.328}{T_A}\right)$$

rappresenta l'influenza dell'umidità relativa percentuale dell'atmosfera, RH.

Il modo più semplice per il calcolo del flusso di energia che colpisce un dato recettore prevede l'utilizzazione di un modello di tipo puntiforme, in cui si assume cioè che tutta l'energia venga irraggiata dal centro geometrico della fiamma distribuendosi quindi su di una superficie sferica, come schematizzato in **fig. 15**. In questo caso l'energia irraggiata si distribuisce uniformemente su una sfera con raggio pari alla distanza X tra il centro della fiamma e il recettore, e l'irraggiamento specifico, I, che colpisce il recettore, si calcola come:

[18] $$I = \frac{Q}{4\pi X^2}\,\tau_A$$

L'incertezza nell'utilizzazione di questo modello è essenzialmente confinata nella stima dell'efficienza di irraggiamento che, come discusso nel seguito, è necessaria per il calcolo della potenza irraggiata, Q. Se l'intera portata evaporante di combustibile bruciasse con una quantità stechiometrica di aria e

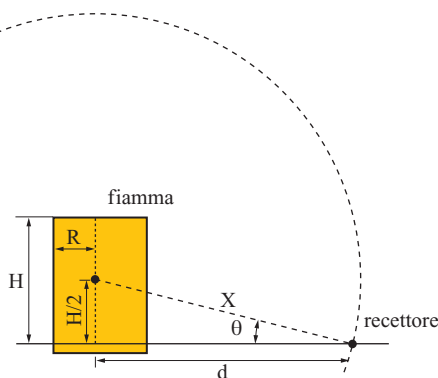



fig. 15. Modello di fiamma puntiforme.

tutta l'energia liberata dalla combustione venisse irraggiata dalla fiamma, la potenza emessa sarebbe facilmente calcolata, moltiplicando la portata di combustibile evaporante per il suo calore di combustione. Ovviamente ciò non avviene nella realtà, sia per la parziale combustione del combustibile dovuta alla natura diffusiva della fiamma, sia perché parte dell'energia di combustione viene dispersa nel pennacchio di gas caldi, sia per il parziale oscuramento della fiamma stessa a opera del particolato. Di questo si può tener conto in modo efficace con un fattore di efficienza, η, che dia conto della frazione di energia disponibile che viene effettivamente irraggiata. Noto questo valore, la potenza irraggiata dalla fiamma può essere calcolata come

[19] $$Q = m_b A \Delta h_{comb} \eta$$

I valori dell'efficienza di irraggiamento, tipicamente dell'ordine di 0,15-0,4, sono di 0,35-0,36 per il benzene, 0,13-0,40 per la benzina, 0,20-0,27 per il butano, 0,15-0,34 per il metano e 0,16-0,18 per il metanolo.

Un modello più dettagliato considera la fiamma non più come un emettitore puntiforme, ma come un emettitore solido che irraggia energia dalla superficie di un corpo di geometria definita (solitamente un cilindro di cui si possono calcolare le dimensioni nel modo illustrato precedentemente). In questo caso l'irraggiamento sul recettore si calcola come:

[20] $$I = E\tau_A F$$

dove E rappresenta l'emissività specifica della superficie, cioè la potenza emessa dalla fiamma per unità di superficie, mentre F è il fattore di vista discusso in precedenza. L'incertezza nell'utilizzazione di questo approccio è essenzialmente confinata proprio nella stima dell'emissività specifica superficiale, analogamente a quanto avviene per il modello puntiforme dove l'incertezza risulta concentrata nella stima dell'efficienza di irraggiamento.

L'approccio più semplice per il calcolo della emissività specifica è quello di dividere la potenza complessivamente emessa dalla fiamma per la superficie laterale del cilindro a cui la fiamma viene assimilata:

[21] $$E = \frac{Q}{\pi DH}$$

così che anche con questo approccio l'incertezza ricade essenzialmente nella stima di η. Esistono anche altri approcci semiempirici per la stima dell'emissività superficiale; essi tengono conto del fatto che poiché gli incendi di pozze di combustibili coinvolgono fiamme a diffusione, il diametro della pozza gioca un ruolo fondamentale sulla possibilità che l'aria richiamata dall'ambiente possa miscelarsi anche con i vapori emessi nella parte centrale della pozza, evitando la formazione di fumi che oscurano la fiamma. Per piccoli diametri della pozza si ha infatti una piccola produzione di fumi. Aumentando viceversa il diametro della fiamma, la quantità dei fumi via via aumenta riducendo di conseguenza l'emissività della fiamma. Ovviamente anche il tipo di combustibile gioca un ruolo fondamentale: fiamme di idrogeno, propano, etano, GNL e altri composti idrocarburici leggeri praticamente non formano fumi.

Per idrocarburi che formano fiamme fumose, la emissività superficiale può essere stimata come una media pesata sul diametro della pozza tra l'emissivita massima della zona luminosa della fiamma (E_m, circa 140 kW/m^2) e quella del particolato che oscura la fiamma (E_s, circa 20 kW/m^2), come:

[22] $$E = E_m e^{-0,12D} + E_s\left(1 - e^{-0,12D}\right)$$

L'emissività superficiale può variare anche significativamente con il diametro, coerentemente con le osservazioni sperimentali che mostrano per esempio come, per un incendio da pozza di cherosene, si possa passare da 130 kW/m^2 di una pozza di 2 m, a 60 kW/m^2 di una pozza di 10 m, fino a 35 kW/m^2 di una pozza di 20 m. È importante ribadire che questo è vero solo per fiamme fumose: per esempio, fiamme di GNL presentano valori dell'ordine di 140 kW/m^2 anche per diametri della pozza elevati.

Fiamme da getti turbolenti (jet fire)

Una fiamma da getto turbolento è una fiamma diffusiva risultante dalla combustione di un combustibile liquido o gassoso rilasciato in modo continuo con una quantità di moto in una ben definita direzione non trascurabile.

La principale differenza tra questo tipo di incendi e gli incendi da pozza è che non esiste alcuna retroazione dalla fiamma al combustibile che determina la velocità di bruciamento e quindi la potenza emessa dalla fiamma e la sua geometria. Nel caso di getti turbolenti, la velocità di bruciamento è pari alla portata di combustibile scaricato e la geometria della fiamma è interamente determinata dalle caratteristiche fluidodinamiche del getto.

Jet fire originati dall'innesco di getti gassosi a bassa velocità sono molto influenzati dalla velocità del vento e dalla spinta di galleggiamento in quanto solo la zona iniziale della fiamma, vicina alla zona di efflusso, è dominata dalla quantità di moto del getto scaricato. Il richiamo di aria nei getti subsonici non è particolarmente elevato e quindi questi jet fire presentano tutte le caratteristiche tipiche delle fiamme diffusive, risultando relativamente lunghi e fumosi. Analogamente, lo scarico di gas liquefatti origina un jet fire di goccioline di combustibile che possono evaporare velocemente (cioè possono dare flash) e mostrano caratteristiche simili a quelle dei getti di gas a bassa velocità. Il richiamo di aria è viceversa molto maggiore nei getti a più alta velocità che generano quindi jet fire con caratteristiche più simili alle fiamme premiscelate e risultano relativamente corti e poco fumosi. Infine, jet fire si possono originare anche dallo scarico di liquidi meno volatili in pressione. L'efflusso di un liquido in pressione genera la rottura del getto in una miriade di goccioline che formano un aerosol. In questo caso, le goccioline che evaporano persistono nella fiamma per una lunga distanza e il richiamo di aria e la velocità dei gas risultano simili a quelli presenti in un pool fire.

L'approccio alla modellizzazione dei jet fire è analogo a quello discusso precedentemente per i pool fire: determinata la geometria della fiamma, si può utilizzare un modello puntiforme o un modello a emettitore solido per stimare l'irraggiamento. Nel primo caso si determina il centro della fiamma dove si assume localizzato l'emettitore puntiforme, mentre nel secondo caso si prosegue con la stima dell'emissività superficiale e quindi del fattore di vista. In entrambi i casi si giunge quindi alla valutazione dell'irraggiamento su di un dato recettore, come mostrato in **fig. 16**.

Il problema del coinvolgimento diretto nella fiamma di apparecchiature vicine con un conseguente effetto domino è molto importante nel caso dei jet fire a causa della loro direzionalità, che può portare la fiamma anche a distanze considerevoli dal punto di emissione.

La definizione della geometria dei jet fire incontra problemi analoghi a quella dei pool fire. Inoltre, in questo caso la traiettoria della fiamma è sempre, in modo più o meno accentuato, curvilinea, in quanto risulta dal bilancio delle azioni della quantità di moto iniziale, che spinge il getto nella direzione dello scarico, del vento, che piega il getto verso una direzione orizzontale, e della spinta di galleggiamento, che tende a deviare il getto verso una direzione verticale. La definizione di una lunghezza di fiamma è quindi soggetta ad alcune ambiguità, anche perché, come i pool fire, anche i jet fire sono fenomeni pulsanti e intrinsecamente non stazionari: le previsioni dei modelli sono sempre quantità mediate nel tempo.

I modelli di simulazione della geometria dei jet fire si possono dividere in due tipologie: quelli che determinano solo la lunghezza della fiamma (e vengono utilizzati essenzialmente per l'applicazione successiva di un modello a emettitore puntiforme, assumendo che l'intera energia venga rilasciata dal centro della fiamma) e quelli che rappresentano la fiamma come un tronco di cono (e vengono utilizzati essenzialmente per l'applicazione successiva di un modello a emettitore superficiale).

La situazione più semplice, anche se di scarso interesse per il caso di eventi incidentali, è rappresentata da una fiamma laminare verticale in aria calma. In questo caso, per jet fire di idrocarburi la lunghezza H della fiamma può essere calcolata con la relazione di Jost:

[23] $$\frac{H}{D_j}=\frac{m_v}{\pi D_j \Gamma}$$

dove D_j è il diametro dell'orifizio da cui viene scaricato il getto, m_v la portata volumetrica del getto e Γ il coefficiente di diffusione, in base alla quale la lunghezza della fiamma è proporzionale alla portata volumetrica del getto.

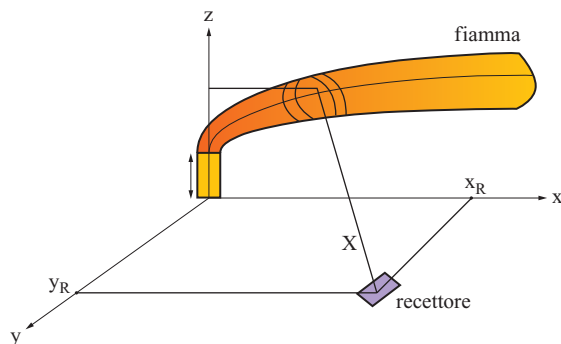



fig. 16. Schematizzazione di un *jet fire*.

Analogamente semplice, ma di maggior interesse, è il caso di una fiamma turbolenta verticale in aria calma. Per questa situazione sono disponibili diverse correlazioni per stimare la lunghezza della fiamma. Una delle prime relazioni sviluppate è quella di Howthorne, Weddel e Hottel:

[24] $$\frac{H}{D_j}=\frac{5{,}3}{C_T}\sqrt{\frac{T_F}{\alpha_T T_j}\left[C_T+\left(1-C_T\right)\frac{M_A}{M_F}\right]}$$

dove C_T è la frazione molare del combustibile in una miscela stechiometrica, T_F la temperatura adiabatica di fiamma, T_j la temperatura del getto, M_A e M_F il peso molecolare dell'aria e del combustibile e α_T il rapporto molare tra reagenti e prodotti di combustione per una miscela stechiometrica. Questa relazione, applicabile per jet fire dominati dalla quantità di moto e quindi per alti valori del numero di Froude, mostra come la lunghezza della fiamma dipenda linearmente dal diametro dell'orifizio ma sia indipendente dalla portata volumetrica del getto.

Per getti di idrocarburi a temperatura ambiente, i parametri presenti nella relazione precedente assumono valori all'incirca costanti e tali per cui $C_T \ll 1$, $\alpha_T \approx 1$ e $T_F/T_j \approx 8$. La relazione precedente si approssima quindi con:

[25] $$\frac{H}{D_j}\approx\frac{15}{C_T}\sqrt{\frac{M_A}{M_F}}$$

Approssimando la fiamma a un cono con il vertice nell'orifizio di scarico del getto, è possibile stimare il diametro della base di tale cono, W, corrispondente alla parte terminale della fiamma mediante la relazione

[26] $$\frac{W}{D_j}=0{,}189\frac{H}{D_j}$$

Un altro modello analogo è quello di Brzustowski che si basa sull'assunzione che la fiamma, per getti pienamente turbolenti, termini laddove sull'asse del getto non reagente la concentrazione del combustibile è pari al limite inferiore di infiammabilità. Utilizzando la teoria dei getti liberi turbolenti in atmosfera calma, è possibile derivare una relazione per valutare la distanza a cui si raggiunge, sull'asse di un getto turbolento non reagente, una concentrazione pari al limite inferiore di infiammabilità e ottenere quindi una stima della lunghezza della fiamma:

[27] $$\frac{H}{D_j}=\frac{Y_j}{0{,}32}\sqrt{\frac{\varrho_j}{\varrho_A}}\left[1+\frac{M_A}{M_F}\left(\frac{1}{0{,}297C_L}-1\right)\right]$$

dove M_A e M_F rappresentano il peso molecolare rispettivamente dell'aria e del combustibile, C_L il limite inferiore di infiammabilità come frazione volumetrica, Y la frazione massica del combustibile nel getto e ϱ_j e ϱ_A la densità rispettivamente del getto e dell'aria. Anche questa relazione può essere semplificata per getti di idrocarburi puri a temperatura ambiente considerando che i parametri presenti nella relazione precedente assumono valori all'incirca costanti e tali che $Y_j=1$, $\varrho_j/\varrho_A \approx M_F/M_A$ e $1-M_F/M_A \approx 0$, ottenendo

[28] $$\frac{H}{D_j}\approx\frac{10{,}5}{C_L}\sqrt{\frac{M_A}{M_F}}$$

Il rapporto tra i valori previsti dalle due relazioni approssimate è pari, per idrocarburi, a circa 0,8. Le due relazioni possono quindi essere considerate essenzialmente equivalenti, nel

senso che la differenza tra le previsioni dei due modelli è dello stesso ordine di grandezza dell'incertezza nella stima della lunghezza della fiamma.

Un'ulteriore correlazione più generale è quella di Baker e Kalghatgi, basata sull'assunzione che la lunghezza della fiamma dipenda dalla distanza sull'asse della fiamma stessa dove il combustibile e l'aria formano una miscela stechiometrica. Il principale parametro coinvolto in questa correlazione è il numero di Richardson che definisce la transizione tra i regimi dominati dalla quantità di moto (getti ad alta velocità) e quelli dominati dalla spinta di galleggiamento (getti a bassa velocità). Il numero di Richardson risulta proporzionale all'inverso della radice cubica del numero di Froude: $Ri=(gD/u^2)^{1/3}=[g/(Du)^2]^{1/3}D$. Normalmente si utilizzano nella definizione di Ri per la correlazione della lunghezza di fiamma la velocità di scarico del getto e due lunghezze caratteristiche, il diametro del getto, D, e la lunghezza della fiamma, H. Si ottiene così una espressione di $Ri=[g/(Du)^2]^{1/3}H$ che viene utilizzata nella relazione:

$$\left(\frac{2{,}85D_o}{HY_j}\right)^{2/3}=0{,}2+0{,}024\left(\frac{g}{D_o^2u_o^2}\right)^{1/3}H \qquad [29]$$

La lunghezza della fiamma è ricavata dalla soluzione di questa equazione dove Y_j è la frazione massica stechiometrica del combustibile e il pedice o si riferisce alla sezione di getto espanso dopo lo scarico.

Il diametro effettivo del getto espanso, D_o, viene definito come il diametro di un getto virtuale in grado di scaricare una portata massica di aria pari a quella del getto:

$$\frac{\pi D_o^2}{4}u_0\varrho_A=\frac{\pi D_j^2}{4}u_0\varrho_j \qquad [30]$$

e quindi

$$D_o=D_j\sqrt{\frac{\varrho_j}{\varrho_A}} \qquad [31]$$

Nel caso di efflusso liquido o bifase, la relazione precedente viene modificata come:

$$D_o=D_j\frac{\sqrt{\varrho_j\varrho_V}}{\varrho_A} \qquad [32]$$

avendo indicato con il pedice V le condizioni del vapore.

La presenza di vento modifica sostanzialmente la geometria della fiamma. A basse velocità del vento una fiamma verticale si inclina leggermente, ma soprattutto si ha un marcato aumento della velocità di ingresso dell'aria nella fiamma, in quanto il moto dell'aria incontra quasi perpendicolarmente tutta la sezione laterale della fiamma stessa. Ciò provoca una combustione più efficiente e quindi un accorciamento della lunghezza della fiamma, come mostrato in **fig. 17**. Un ulteriore aumento della velocità del vento provoca una marcata inclinazione della fiamma che diviene quasi parallela alla direzione del vento. La lunghezza torna ad aumentare in quanto prevale inizialmente l'effetto di trascinamento del vento, per poi riprendere a diminuire quando torna a prevalere l'effetto della diluizione. Elevate velocità del vento strappano infine la fiamma, provocandone lo spegnimento.

Di tutti questi fenomeni i modelli disponibili in generale rappresentano solo la riduzione della lunghezza della fiamma a opera del vento e la sua inclinazione sulla verticale, oltre che eventualmente le dimensioni della base maggiore e minore del tronco di cono a cui la fiamma viene assimilata.

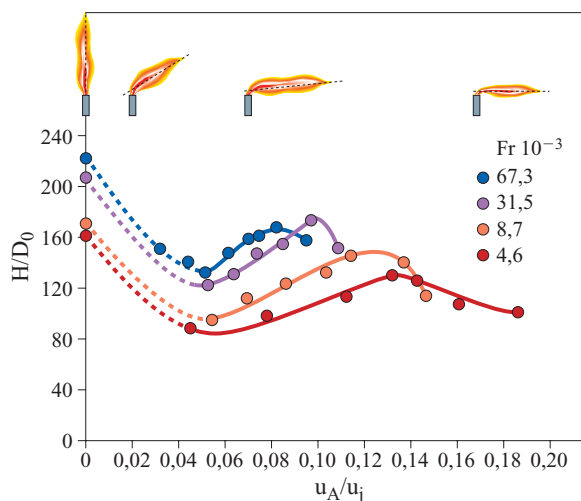



fig. 17. Influenza del vento sulla geometria di un *jet fire*.

La lunghezza della fiamma calcolata con il modello di Baker e Kalghatgi può essere modificata per tener conto della presenza del vento con una data velocità, u_A, come segue:

$$\frac{H(u_A)}{H(u_A=0)}=0{,}51\exp(-0{,}4u_A)+0{,}49 \qquad [33]$$

Nel caso di scarico del getto non verticale (che forma cioè un angolo ϑ con l'orizzontale nella direzione del vento) questa relazione può essere ulteriormente modificata:

$$\frac{H(u_A)}{H(u_A=0)}=\left[0{,}51\exp(-0{,}4u_A)+0{,}49\right]\cdot\left[1-6{,}0710^{-3}(\theta-90°)\right] \qquad [34]$$

Volendo utilizzare un modello di fiamma come emettitore solido, è necessario caratterizzare anche la dimensione radiale della fiamma, solitamente approssimata da un tronco di cono per il caso generale di scarico non verticale in presenza di vento. In questo caso, il modello di Chamberlain richiede, per caratterizzare la geometria della fiamma, una preventiva caratterizzazione del getto espanso, come discusso in precedenza per il modello di Baker e Kalghatki. Sulla base della lunghezza della fiamma così calcolata e utilizzando una serie di relazioni semiempiriche tarate per confronto con diverse prove sperimentali, è poi possibile calcolare la posizione, l'inclinazione e le dimensioni del tronco di cono.

Analogamente al caso del pool fire, il modello più semplice per il calcolo dell'irraggiamento su di un recettore è quello puntiforme. Nota la geometria della fiamma (in questo caso basta conoscere la lunghezza della fiamma) l'emettitore viene localizzato nel centro della fiamma stessa. Se l'intera portata di combustibile scaricata bruciasse stechiometricamente con aria e tutta l'energia liberata dalla combustione venisse irraggiata dalla fiamma, la potenza emessa sarebbe facilmente calcolata moltiplicando la portata di combustibile scaricata per il calore di combustione. Come per il caso dei pool fire ciò non ha riscontro nella realtà, sia per la parziale combustione del combustibile dovuta alla natura diffusiva della fiamma, sia per il parziale oscuramento della fiamma stessa a opera del particolato.

Di questo si può tener conto, in modo del tutto analogo a quanto fatto nel caso del pool fire, con un fattore di efficienza, η, che dia conto della frazione di energia disponibile che viene effettivamente irraggiata. Noto questo valore, la potenza irraggiata dalla fiamma può essere calcolata come

$$[35] \qquad Q = m\Delta h_{comb}\eta$$

essendo m la portata di combustibile scaricata.

Indicativamente, la frazione di energia irraggiata da una fiamma a diffusione di propano è circa il 30% per una fiamma laminare, ma si riduce a circa il 20% per una fiamma turbolenta. I valori dell'efficienza di irraggiamento, tipicamente dell'ordine di 0,15-0,4, sono di 0,28-0,30 per il butano, 0,38 per l'etilene, 0,19-1,23 per il gas naturale, 0,15-0,16 per il metano e 0,33 per il propano. Il fattore di efficienza radiativa può anche essere stimato con relazioni semiempiriche in funzione della velocità di scarico del getto, u_j, del tipo:

$$[36] \qquad \eta = 0,21\exp\left(-0,00323u_j\right) + 0,11$$

eventualmente moltiplicato per un fattore correttivo, $f(M_F)$, funzione del peso molecolare del combustibile, M_F:

$$[37] \qquad M_F \begin{cases} <21 \rightarrow f(M_F)=1 \\ \in[21\text{-}60] \rightarrow f(M_F)=M_F/21 \\ >60 \rightarrow f(M_F)=1,69 \end{cases}$$

Definita l'efficienza di irraggiamento si può stimare l'irraggiamento specifico su di un dato recettore tenendo conto del fatto che una frazione dell'energia irraggiata viene assorbita dall'umidità e dal biossido di carbonio presente nell'atmosfera. La correlazione che fornisce la frazione di energia non assorbita dall'atmosfera è la stessa discussa nel caso dei pool fire.

Nel caso della fiamma assimilata a un emettitore puntiforme, l'energia irraggiata si distribuisce uniformemente su una sfera con raggio pari alla distanza X tra il centro della fiamma e il recettore. In questo caso l'irraggiamento specifico*, I,* che colpisce il recettore si calcola sempre come:

$$[38] \qquad I = \frac{Q}{4\pi X^2}\tau_A$$

L'incertezza nell'utilizzazione di questo approccio è ancora confinata nella stima dell'efficienza di irraggiamento.

L'utilizzazione di un modello a solido emittente richiede invece, oltre alla valutazione della geometria della fiamma, anche la stima dell'emissività superficiale che, nel caso più semplice, può essere calcolata dividendo la potenza emessa per la superficie laterale del tronco di cono a cui viene assimilata la fiamma. Sempre in analogia a quanto discusso per il caso dei pool fire, è anche necessario calcolare il fattore di vista, F, di un recettore con una data inclinazione relativa rispetto all'orizzontale e posto a una certa distanza dal tronco di cono inclinato (a cui si assimila la fiamma) come integrale sulla superficie dei fattori di vista infinitesimi della superficie della fiamma. La soluzione di questo integrale di superficie è, per alcune situazioni geometricamente semplici, analitica ed è disponibile per un certo numero di inclinazioni relative fiamma-recettore. L'irraggiamento sul recettore si calcola quindi come:

$$[39] \qquad I = E\tau_A F$$

Sfere di fuoco (fireballs)

La formazione di una sfera di fuoco può avvenire a seguito di un rilascio molto rapido di una grande quantità di vapori infiammabili, come per esempio nel caso di collasso di un recipiente contenente un liquido surriscaldato, cioè con una temperatura di ebollizione normale inferiore alla temperatura ambiente. In questo caso, a seguito della perdita di contenimento, il liquido risulta in condizioni di non equilibrio e si può avere il fenomeno di evaporazione rapida (flash). Nel caso in cui le condizioni siano tali da innescare il fenomeno noto come BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion), ciò può produrre anche un'onda d'urto di entità non trascurabile, ma in generale la successiva formazione di un fireball ha conseguenze più gravi di quelle di un BLEVE. La tipica situazione in cui si sviluppa un fireball è il collasso di un serbatoio contenente un gas infiammabile liquefatto per compressione ed esposto a un incendio. In questo caso, il riscaldamento del serbatoio provoca un aumento della temperatura della parete del serbatoio stesso, in modo più marcato nella zona a contatto con il vapore dove lo scambio termico con il fluido interno è meno efficace rispetto alla zona a contatto con il liquido. Le diverse temperature a cui si portano le pareti a contatto con il liquido e con il vapore generano tensioni che possono portare al cedimento del serbatoio, anche a pressioni inferiori a quella di apertura della valvola di sicurezza posta a protezione del serbatoio stesso. Il gas liquefatto si trova così istantaneamente esposto alla pressione atmosferica in condizioni di elevato surriscaldamento ed evapora molto rapidamente. La presenza dell'incendio esterno fornisce l'innesco immediato necessario per la formazione di un fireball.

La modellizzazione degli effetti di una sfera di fuoco segue solitamente i seguenti passi sequenziali: determinazione del diametro della sfera di fuoco, determinazione della durata dell'incendio, determinazione dell'innalzamento della sfera di fuoco, calcolo dell'irraggiamento, determinazione degli effetti sulle persone esposte. Si tratta di un approccio del tutto analogo a quello seguito per i pool fire e per i jet fire: prima si determina la geometria della fiamma e poi si calcola l'irraggiamento su di un dato recettore.

La differenza più importante rispetto ai fenomeni termici legati ai pool fire e ai jet fire consiste nell'intensità e nella durata del fenomeno. Pur essendo ben noto che l'effetto dell'esposizione del corpo umano all'irraggiamento dipende sia dall'intensità dell'irraggiamento, sia dal tempo di esposizione, nel caso di fenomeni di lunga durata (quali i pool fire e i jet fire) solitamente si assumono, come discusso in precedenza, soglie di irraggiamento indipendenti dal tempo anche per gli effetti sulle persone. Questo approccio deriva dal fatto che l'irraggiamento necessario per fornire una dose legata a effetti letali o significativi non aumenta indefinitamente con il tempo ma tende a un valore asintotico all'aumentare del tempo; in particolare, per un tempo di esposizione superiore al minuto (che può essere considerato convenzionalmente dello stesso ordine di grandezza del tempo necessario a una persona per mettersi al riparo dall'irraggiamento) i valori di irraggiamento che causano certi effetti sono praticamente indipendenti dal tempo. In pratica però la durata di un fireball è spesso inferiore al minuto e quindi risulta necessario calcolare l'ammontare di irraggiamento correlato all'esposizione di durata finita.

Gli effetti termici del fireball sono stati studiati essenzialmente solo per idrocarburi. Sono disponibili diversi modelli, tutti di origine empirica, che forniscono la geometria del fireball e delle linee guida per la stima dell'irraggiamento sulla base della quantità m di combustibile coinvolta nel fenomeno, espressa in kg, quale il seguente:

[40]
$$D = 5{,}8 m^{1/3}$$
$$t = \begin{cases} 0{,}45 m^{1/3} & \text{se} \quad m < 30.000 \text{ kg} \\ 2{,}6 m^{1/6} & \text{se} \quad m > 30.000 \text{ kg} \end{cases}$$

che consente il calcolo del diametro massimo, *D*, e della durata del fireball, *t*.

In prima approssimazione si può assumere che la sfera di fuoco non si sollevi eccessivamente da terra e che quindi il centro della fiamma sia a una quota pari a metà del diametro. Il modo più semplice per il calcolo dell'irraggiamento che colpisce un dato recettore prevede l'utilizzazione di un modello di tipo puntiforme, in cui si assume cioè che tutta l'energia venga irraggiata dal centro geometrico della fiamma, distribuendosi quindi su di una superficie sferica con raggio pari alla distanza, *X*, tra il centro della fiamma e il recettore, e l'irraggiamento specifico superficiale, *I*, che colpisce il recettore si calcola come:

[41] $$I = \frac{Q}{4\pi X^2} \tau_A$$

Anche in questo caso, l'incertezza è essenzialmente confinata nella stima dell'efficienza di irraggiamento, necessaria per il calcolo della potenza irraggiata, *Q*. Come per i casi del pool fire e del jet fire, se l'intera massa coinvolta nel fireball bruciasse stechiometricamente con aria e tutta l'energia liberata dalla combustione venisse irraggiata dalla fiamma, l'energia totale irraggiata lungo l'intera durata del fenomeno potrebbe essere calcolata moltiplicando la quantità di combustibile per il calore di combustione. Anche in questo caso si utilizza, in modo del tutto analogo a quanto fatto nel caso del pool fire e del jet fire, un fattore di efficienza, η, che dà conto della frazione di energia disponibile che viene effettivamente irraggiata. Il valore dell'efficienza di irraggiamento può essere stimato con la relazione:

[42] $$\eta = 0{,}27 P_V^{0{,}32}$$

dove P_V è la tensione di vapore del fluido nel contenitore in MPa e la validità di questa relazione è limitata a valori di P_V<1,35 MPa.

Noto il valore dell'efficienza di irraggiamento, la potenza mediamente irraggiata dalla fiamma lungo l'intera durata del fenomeno può essere calcolata come:

[43] $$Q = \frac{m \Delta h_{comb} \eta}{t}$$

Utilizzando invece un modello a solido emittente, l'irraggiamento viene valutato con l'usuale relazione:

[44] $$I = E \tau_A F$$

L'emissività specifica superficiale può essere calcolata dividendo la potenza emessa per la superficie della sfera di diametro *D* a cui viene assimilata la fiamma:

[45] $$E = \frac{Q}{\pi D^2}$$

Per i fireball valori tipici dell'emissività superficiale possono raggiungere 350 kW/m^2. Anche in questo caso è necessario valutare il fattore di vista, *F*, tra la fiamma e il recettore. Per il caso di una fiamma sferica e di un recettore verticale a livello del suolo (cioè allo stesso livello della base della fiamma) posto al di fuori della base della sfera di fuoco, *F* si può calcolare mediante la seguente espressione:

[46] $$F = \frac{R^2 X}{\left(X^2 + H^2\right)^{3/2}} \qquad X > R$$

in cui *H* rappresenta l'altezza del centro della fiamma e $R=D/2$ il raggio della sfera di fuoco.

Incendi di nubi di vapori (flash fire)

L'incendio di una nube di vapori infiammabili comporta la propagazione di una fiamma premiscelata nella zona della nube con concentrazione compresa tra i limiti inferiore e superiore di infiammabilità, cioè nella zona più esterna della nube. Quando la fiamma raggiunge la zona più interna con concentrazione superiore al limite superiore di infiammabilità, la fiamma si propaga come una fiamma diffusiva. Nel complesso, le conseguenze del fenomeno risultano molto gravose in tutta la regione coinvolta dal passaggio della fiamma, sia premiscelata sia diffusiva. In questa regione, le possibilità di sopravvivenza delle persone presenti sono molto scarse mentre molto elevata è la probabilità di seri danneggiamenti delle apparecchiature coinvolte con il probabile innescarsi di effetti domino. Data la breve durata del fenomeno, non sono viceversa solitamente attesi danni rilevanti a seguito dell'irraggiamento nelle zone circostanti la fiamma. Di conseguenza, le modalità comunemente impiegate per valutare i danni conseguenti a un *flash fire* coinvolgono la simulazione preliminare della dispersione della nube di vapori rilasciati in atmosfera per definire una curva di isoconcentrazione corrispondente al limite inferiore di infiammabilità (o, con risultati più conservativi, a 1/2 LFL). Tutta la regione compresa all'interno di tale curva di isoconcentrazione viene considerata a rischio di grave danneggiamento per le apparecchiature e di letalità per le persone.

Bibliografia generale

GLASSMAN I. (1996) *Combustion*, San Diego (CA), Academic Press.

KUO K.K. (2005) *Principles of combustion*, New York, John Wiley.

LEES F.P. (1996) *Loss prevention in the process industries. Hazard identification, assessment and control*, Boston (MA), Butterworth-Heinemann, 3v.

Bibliografia citata

CARDILLO P. (1998) *Incidenti in ambiente chimico. Guida allo studio e alla valutazione delle reazioni fuggitive*, San Donato Milanese (Milano), Stazione sperimentale per i combustibili.

DRYSDALE D. (2000) *An introduction to fire dynamics*, Chichester, John Wiley.

Elenco dei simboli

A	superficie della pozza
AIT	temperatura di autoignizione
C_i	concentrazione
C_{st}	concentrazione stechiometrica
C_L	frazione molare del combustibile in una miscela al LFL
C_P	calore specifico
C_T	frazione molare del combustibile in una miscela stechiometrica

D	diametro
D	dimensione caratteristica
d	distanza dalla base della fiamma
D_Q	diametro di quenching
d_Q	apertura di quenching di una fessura
E	energia di attivazione
E	emissività specifica superficiale
E_m	emissività specifica superficiale della zona luminosa
E_s	emissività specifica superficiale dei fumi
F	fattore di vista
FP	punto di infiammabilità
Fr	numero di Froude
g	accelerazione di gravità
h	coefficiente di scambio termico
H	altezza della fiamma
I	irraggiamento specifico superficiale
k	conducibilità termica
LFL	limite inferiore di infiammabilità
m	portata scaricata
m	quantità di combustibile
M	peso molecolare
m_b	velocità ponderale specifica di bruciamento
MIE	minima energia di ignizione
m_L	portata volumetrica di liquido
m_V	portata volumetrica di vapore
Nu	numero di Nusselt
P_V	tensione di vapore
Q	potenza termica specifica superficiale
Q	potenza irraggiata
Q^*	potenza termica adimensionale
$\bar{Q}$	potenza termica specifica media superficiale
q_{conv}	potenza termica specifica scambiata per convezione
R	costante dei gas perfetti
R	raggio della base della fiamma
Re	numero di Reynolds
RH	umidità relativa
Ri	numero di Richardson
S_o	velocità di bruciamento laminare
T	temperatura termodinamica
t_C	tempo caratteristico della combustione
T_i	temperatura di ignizione
t_R	durata del rilascio
T_u	massima temperatura per cui la concentrazione dei vapori a contatto con la superficie del liquido è inferiore a UFL
u	velocità
U	coefficiente globale di scambio termico specifico superficiale
u^*	velocità del vento adimensionale
UFL	limite superiore di infiammabilità
V_L	volume di liquido
W	base della fiamma conica
x	coordinata assiale
X	distanza dal centro della fiamma
y	velocità lineare di bruciamento
Y_j	frazione massica del combustibile nel getto

Lettere greche

α_T	rapporto molare reagenti-prodotti di combustione per miscela stechiometrica
Γ	coefficiente di diffusione
δ	spessore della fiamma
Δh_{comb}	calore di combustione
Δh_{ev}	calore di evaporazione
η	frazione di energia irraggiata
θ	angolo tra la verticale e l'asse della fiamma
ϱ	densità
τ_A	trasmittanza dell'atmosfera

Pedici

A	aria
a	ambiente
b	gas combusti
F	fiamma
F	combustibile
i	composto *i*-esimo
j	orifizio
mix	miscela
o	gas incombusti
o	getto espanso dopo lo scarico
V	vapore

Renato Rota

Dipartimento di Chimica, Materiali e
Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

8.1

Modellistica matematica e analisi dei sistemi

8.1.1 Introduzione: definizione e impiego dei modelli

Il termine *modello* è usato in molteplici accezioni per indicare una schematizzazione dei fenomeni fisici, biologici, economici e sociali nei loro aspetti essenziali; dal punto di vista applicativo i modelli costituiscono degli strumenti per simulare tali fenomeni, sia pure in modo più o meno sfocato.

La tecnologia è una grande fruitrice di modelli essendo spesso costoso, complicato o addirittura impossibile operare con i prototipi dei sistemi di specifico interesse. Nell'industria chimica, in particolare, si fa uso di modelli di simulazione sia per la progettazione sia per il controllo delle unità nelle quali vengono condotte le reazioni chimiche e la separazione delle miscele di più componenti, oltre che per la gestione delle reti di connessioni fra tali unità; nel settore petrolifero si fa uso anche di modelli geofisici per la ricerca e lo sfruttamento dei giacimenti di idrocarburi.

Per quanto concerne il rapporto che intercorre fra un modello e una teoria si può osservare che spesso i modelli vengono considerati il primo stadio di una indagine volta a una più approfondita conoscenza di un'ampia serie di fenomeni; per esempio, il concetto di atomo, che è stato utilizzato nella chimica dell'Ottocento quale modello per giustificare la legge empirica delle proporzioni multiple di Dalton, si è successivamente trasformato nella teoria atomica, una delle teorie fondamentali della scienza moderna. Analogamente il concetto di gene, impiegato come modello per giustificare le leggi di Mendel, ha acquisito successivamente un'importanza centrale nella biologia molecolare.

In questo capitolo l'attenzione sarà essenzialmente volta ai modelli matematici, i quali sono costituiti da una serie completa e consistente di equazioni (algebriche o differenziali), che descrivono un particolare ente di natura fisica, biologica o sociale. Spesso nei loro risvolti applicativi e strumentali essi costituiscono la formalizzazione attraverso relazioni matematiche di opportune ipotesi di lavoro riguardanti fenomeni solo parzialmente compresi. L'intento non è però quello di offrire una rassegna dei modelli matematici impiegati nella tecnologia chimica, poiché molte delle trattazioni svolte in questo volume provvedono adeguatamente a tale scopo. Viceversa, verranno approfonditi e arricchiti alcuni concetti riguardanti le caratteristiche generali dei modelli, la loro formulazione e soprattutto la loro potenzialità nello sviluppo di particolari tecnologie.

8.1.2 Caratteristiche dei modelli

Sviluppo

La formulazione di un modello matematico viene spesso perseguita attraverso un'interpretazione della realtà, riconducendola a semplici tipologie geometriche e fisiche. Questa impostazione consegue dall'insegnamento di Galileo, che osservava come il libro della natura è scritto nel linguaggio della matematica e i suoi caratteri sono cerchi, quadrati, triangoli, sfere e così via: si tratta di una semplice proposizione che ha trovato riscontro in diverse applicazioni, talora anche inconsuete. Per esempio, la forma di un animale può essere rappresentata mediante una serie di elementi pseudocilindrici la cui massa è una frazione della massa totale M; con semplici ragionamenti basati sulle similitudini geometrica ed elastica si ricava che il diametro di ciascuno di essi è all'incirca proporzionale a $M^{3/8}$; questo risultato ha trovato un riscontro sperimentale per esempio nel confronto fra la circonferenza toracica e la massa corporea dei primati adulti.

Il primo approccio con il quale è opportuno affrontare un particolare problema scientifico o tecnico è quello di definire gli ordini di grandezza delle principali variabili in esso coinvolte. Questo approccio, che trova ovviamente nella tecnologia un'appropriata applicazione, si può esemplificare in modo efficace ricordando come Enrico Fermi sia riuscito a stimare con accettabile accuratezza il numero di accordatori di piano presenti in Chicago sulla base di informazioni facilmente accessibili, riguardanti il numero di abitanti della città e formulando ragionevoli ipotesi sulle loro attitudini musicali. Un altro esempio riguarda un problema affrontato da Benjamin Franklin, il quale aveva osservato che se si lascia cadere su un lago una goccia di olio, avente il volume di un decimo di centimetro cubico, essa si disperde formando una chiazza che può arrivare a coprire una superficie di quaranta metri quadrati; Franklin faceva allora notare che la conservazione del volume deve essere compatibile con uno spessore dello strato disperso di circa 2,5 nm: questo valore, che corrisponde alle dimensioni di una molecola di olio, era stato ottenuto mediante una semplice osservazione macroscopica, anticipando un risultato che

i metodi sperimentali della strutturistica della chimica avrebbero confermato solo dopo parecchi anni.

In generale la traduzione di un problema riguardante il mondo reale in termini matematici viene perseguita identificando i principali parametri fisici che si suppone condizionino il comportamento del sistema preso in considerazione; essi devono essere successivamente formalizzati in un insieme di equazioni che riflettono le relazioni fra le variabili in gioco; queste equazioni derivano dalle leggi fisiche fondamentali che esprimono la conservazione della massa, della quantità di moto e dell'energia, e dalle relazioni costitutive che riflettono le proprietà o il comportamento specifico delle sostanze o dei materiali in gioco. Mentre le leggi di conservazione si applicano a tutte le situazioni, le relazioni costitutive sono ovviamente specifiche per il tipo di sistema preso in considerazione.

Se si indica con F il flusso netto di una entità in una data regione, con G la sua velocità di generazione e con Q la sua quantità totale, il principio di conservazione fornisce la seguente relazione:

$$[1] \qquad F+G=\frac{dQ}{dt}$$

essendo t il tempo.

In generale le grandezze precedentemente definite dipendono dai valori delle coordinate spaziali, per cui è opportuno indicare con $\boldsymbol{f}$ il vettore densità di flusso per unità di superficie, con g la velocità di generazione per unità di volume e con q la densità della grandezza in esame; considerando allora una regione arbitraria di volume V, racchiusa da una superficie S, si può scrivere:

$$[2] \qquad \begin{aligned} F &= -\int_S \boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{n}dS \\ G &= \int_V g dV \\ Q &= \int_V q dV \end{aligned}$$

dove $\boldsymbol{n}$ è un vettore unitario localmente perpendicolare alla superficie e diretto verso l'esterno. Facendo uso del teorema di Green, l'equazione di conservazione si scrive allora nella forma:

$$[3] \qquad -\nabla\cdot\boldsymbol{f}+g=\frac{\partial q}{\partial t}$$

avendo indicato con $\nabla\cdot$ l'operatore differenziale divergenza.

Le relazioni costitutive forniscono le espressioni specifiche di $\boldsymbol{f}$, g e i legami che intercorrono fra di esse. Per esempio, se ci si riferisce a un sistema soggetto a diffusione materiale e a reazioni chimiche, g si identifica con la velocità di reazione r espressa in moli trasformate per unità di tempo e di volume, q con la concentrazione molare C e $\boldsymbol{f}$ viene espressa da $-D\nabla C$ (legge di Fick), dove D è il coefficiente di diffusione. In questo caso la [3] diviene:

$$[4] \qquad \frac{\partial C}{\partial t}=\nabla\cdot\left(D\nabla C\right)+r$$

Una situazione diversa è quella in cui è presente un catalizzatore solido sulla cui superficie, che viene raggiunta mediante un processo di diffusione poiché si sviluppa all'interno di particelle porose, ha luogo una reazione chimica; in questo caso, oltre alla concentrazione C relativa al cuore del fluido, si deve introdurre anche una concentrazione superficiale C_s, espressa in moli per unità di superficie. L'applicazione della [3] porta allora a due equazioni differenziali che esprimono i bilanci nel fluido e sulla superficie, e a una condizione al contorno algebrica che esprime il legame fra le due concentrazioni, solitamente formulata assumendo che il processo di adsorbimento si possa considerare all'equilibrio:

$$[5] \qquad \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \nabla\cdot\left(D\nabla C\right) \\ \frac{\partial C_s}{\partial t} &= \nabla\cdot(D_s\nabla C_s)+r_s \\ C_s &= f(C) \end{aligned}$$

dove D_S è il coefficiente di diffusione superficiale e r_S è la velocità della reazione catalitica riferita all'unità di superficie. Si può osservare che le equazioni precedenti sono diverse dalla [4] per una maggiore incidenza delle relazioni costitutive le cui espressioni contengono un numero più elevato di parametri specifici, in particolare i due coefficienti di diffusione, i parametri coinvolti nell'isoterma di adsorbimento, $f(C)$ e la costante di velocità di reazione. I loro valori devono essere ottenuti o attraverso misure indipendenti o mediante calcoli basati sulle caratteristiche fisiche fondamentali del sistema in esame.

Purtroppo, non è sempre possibile disporre *a priori* dei valori di tutti i parametri che sono coinvolti in un modello, per cui talora risulta opportuno lasciare alcuni di essi liberi in modo tale che si possa attribuire loro il valore più adeguato per descrivere il processo in esame; questo procedimento è ovviamente legittimo, purché venga applicato con piena consapevolezza del fatto che la presenza in un modello di un elevato numero di parametri suscettibili di essere adattati, se da un lato gli conferisce maggiore flessibilità nella descrizione di dati sperimentali, da un altro lato compromette, o almeno limita, le sue capacità predittive. Per ovviare a questi inconvenienti è buona norma esaminare criticamente l'affidabilità dei valori ottenuti di tali parametri sulla base del loro significato fisico, effettuando anche un'analisi dei loro ordini di grandezza secondo i criteri precedentemente menzionati.

La fase successiva riguarda la soluzione delle equazioni così ottenute; questa fase si avvale largamente del calcolo numerico e degli elaboratori elettronici, con i quali è possibile affrontare agevolmente problemi che comportano la soluzione di equazioni algebriche non lineari o sistemi di equazioni differenziali non integrabili per via analitica; questo approccio permette inoltre di affrontare problemi di grandi dimensioni nei quali vengono coinvolte centinaia di variabili. Per menzionare due esempi specifici che riguardano lo studio dei processi industriali, si può ricordare che la determinazione delle composizioni sugli stadi di una colonna di distillazione a più componenti coinvolge la soluzione di sistemi algebrici non lineari costituiti da centinaia di equazioni, mentre il processo di combustione di uno o più idrocarburi può essere descritto integrando decine di equazioni differenziali non lineari che esprimono la conservazione della massa di ciascun componente presente nel sistema. In questo quadro si può affermare che la modellistica dell'ingegneria chimica abbia raggiunto un notevole livello di maturità, poiché nel suo ambito si tiene conto di diversi e sottili dettagli dei fenomeni in gioco, anche se talora appare legittimo chiedersi quanto sia necessario un approccio così sofisticato nella simulazione dei processi industriali.

L'ultima fase riguarda l'interpretazione dei risultati ottenuti nel contesto del problema esaminato attraverso, quando sia possibile, il confronto con dati sperimentali; questa fase è in un certo qual senso la più difficile poiché richiede particolare attenzione nel valutare la compatibilità reciproca dei risultati

ottenuti. Inoltre è importante saper esprimere un giudizio sulle capacità predittive del modello stesso. Molto spesso da questa analisi emerge la necessità di affinare i valori di quei parametri del modello per i quali non sia possibile disporre di un valore misurato per via indipendente o calcolato sulla base di teorie fisiche fondamentali

In conclusione, la successione con la quale possono essere eseguite le operazioni precedenti è riassunta nello schema di flusso (*flow chart*) di **fig. 1**, nel quale esse vengono esplicitamente indicate, evidenziando la loro articolazione logica nell'ambito di uno schema di calcolo iterativo inteso anche a definire i valori più adeguati dei parametri adattabili. Se il confronto con l'esperienza dei risultati ottenuti applicando il modello in una sua particolare formulazione non risultasse soddisfacente è previsto un ritorno del procedimento all'inizio per prendere in considerazione una modificazione delle ipotesi interpretative attraverso le quali è stato formulato il modello.

Valore concettuale

È importante ricordare che spesso i modelli hanno un contenuto essenzialmente concettuale poiché sono intesi a chiarire punti delicati e difficili di una determinata teoria. Un esempio interessante ci viene offerto dallo studio del comportamento di stato dei fluidi con lo scopo di formulare un modello matematico in grado di descrivere la relazione che intercorre fra le tre variabili di stato, ovvero la temperatura T, il volume V e la pressione p. La soluzione di questo problema presenta importanti risvolti concettuali che riguardano in particolare l'esistenza di un punto critico caratterizzato da ben definiti valori delle tre variabili di stato che identificano le condizioni nelle quali i gas possono (o non possono) essere condensati. Il problema è stato oggetto di estese indagini sia per il suo interesse scientifico sia per i suoi aspetti applicativi legati alla condensazione dei gas incoercibili, primo fra tutti l'aria; inoltre se lo studio viene esteso a miscele di diversi componenti esso riveste rilevante importanza nella progettazione dei processi attraverso i quali viene realizzata la loro separazione. Questa necessità ha favorito la formulazione di molte equazioni di stato, alcune di elevata complessità matematica, la cui applicazione risulta però limitata a particolari zone della superficie di stato: la termodinamica statistica offre una formula concisa e apparentemente semplice per risolvere il problema:

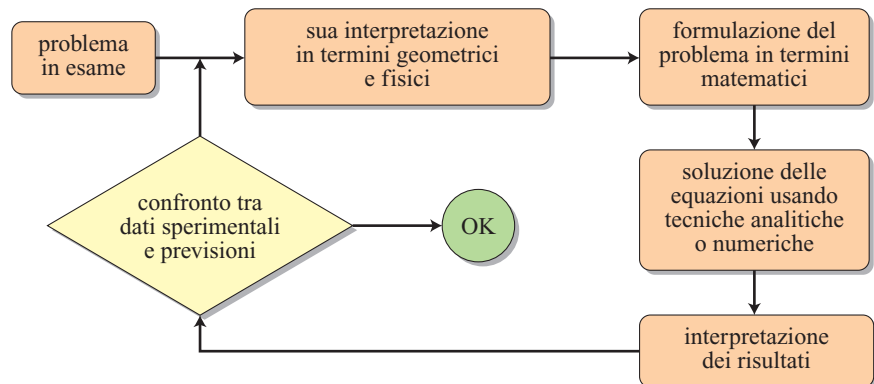
$$[6] \qquad p = k_B T \frac{\partial}{\partial V}\left[\ln \int \cdots \int e^{-\Phi/k_B T} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N\right]$$

dove k_B è la costante di Boltzmann e Φ è l'energia potenziale del fluido che dipende dalla disposizione delle molecole nello spazio. Le $d\mathbf{r}_N$ indicano elementi di volume nell'intorno delle posizioni occupate da ciascuna molecola e l'integrale va eseguito per tutte le possibili configurazioni cui l'insieme delle molecole può dare luogo: si tratta di un integrale funzionale, detto delle configurazioni, di cui si possono ottenere solo soluzioni approssimate ricorrendo a notevoli semplificazioni e fruendo dei metodi di simulazione numerica che fanno capo, per esempio, alla tecnica Monte Carlo.

Si considerino ora i fluidi monodimensionali, costituiti cioè da molecole, puntiformi, se ideali, oppure aventi la forma di piccoli segmenti, e distribuite a caso su un determinato segmento di lunghezza L: agli inizi degli anni Settanta del 20° secolo è stato dimostrato che per questi fluidi è possibile ottenere una soluzione esatta dell'integrale delle configurazioni. Se si impiega un'espressione del potenziale di interazione fra le molecole, sia pure fittizia, che si manifesti anche a distanze fra le molecole relativamente elevate, si ricava un'equazione di stato simile a quella di van der Waals, che contiene però la lunghezza L invece del volume, e nel cui diagramma p-L sono presenti dei tratti orizzontali che indicano la presenza di una transizione di fase. Ciò senza dover ricorrere all'accorgimento proposto da Maxwell per identificare tali processi dall'andamento sinuoso che assumono le curve isoterme al di sotto del punto critico previste dall'equazione di van der Waals e da quelle da essa derivate.

Anche se dal punto di vista pratico questo risultato appare remoto dall'applicazione, poiché non esistono fluidi monodimensionali, esso ha tuttavia una notevole importanza concettuale poiché giustifica il modello di van der Waals e l'impiego dei metodi perturbativi per la descrizione delle proprietà termodinamiche dei fluidi, basati sul presupposto che la disposizione delle molecole in un liquido dipenda essenzialmente dalle forze repulsive mentre quelle attrattive determinano la sua energia. In altri termini, il modello conferma che nella descrizione del comportamento di stato dei fluidi è legittimo separare gli effetti entropici, connessi con la distribuzione delle molecole nello spazio, da quelli entalpici, dipendenti dalla loro energia di interazione. Nel commentare questo suo lavoro, Marc Kac si è posto l'interrogativo se «sia possibile che la natura conosca così bene la matematica» (Kac *et al.*, 1963), che è strettamente collegato con quello più generale sollevato da Eugene Wigner sulla «irragionevole efficacia della matematica nelle scienze naturali» (Wigner, 1960).

Si deve però osservare che il modello ora descritto, pur avendo trovato grande rispondenza nello studio della termodinamica dei fluidi, inclusi ovviamente gli idrocarburi, fallisce nella

fig. 1. Schema di flusso delle operazioni richieste per la messa a punto di un modello.

descrizione del comportamento dell'acqua, il liquido più diffuso sulla Terra; infatti anche se la struttura molecolare dell'acqua è apparentemente molto semplice, la forte incidenza dei legami idrogeno nelle interazioni molecolari favorisce la formazione di particolari strutture per cui il liquido presenta peculiari proprietà, quali per esempio il valore anomalo della temperatura di ebollizione rispetto a quella degli altri idruri e l'inversione fra i valori delle densità del liquido e del solido. È importante segnalare che questi fatti sono essenziali per la presenza della vita sulla Terra, almeno nella forma che ci è familiare.

8.1.3 Analisi dimensionale

Generalità ed esempio di applicazione

L'analisi dimensionale, applicata con successo a diversi settori della scienza e della tecnologia, si è rivelata estremamente utile per semplificare un problema attraverso la riduzione delle variabili in gioco, raggruppandole in opportuni gruppi adimensionali: se ciascuna variabile fisica viene espressa attraverso alcune grandezze fondamentali opportunamente scelte, quali la lunghezza L, la massa M, il tempo t, la temperatura θ, lo strumento centrale dell'analisi dimensionale è il teorema di Buckingham, in base al quale un'equazione di n variabili e m unità fondamentali, con $m<n$, può essere riformulata impiegando $n-m$ gruppi adimensionali. Il metodo si limita a cogliere l'esistenza di tale relazione, senza fornire la relazione specifica che intercorre fra di loro.

Definite le n variabili dimensionate del sistema in esame $X_1, X_2, \ldots, X_n$, ciascuno degli $n-m$ gruppi adimensionali viene espresso in forma monomia come segue:

[7] $$\begin{aligned} \Pi_1 &= X_1^{a_1} X_2^{b_1} \ldots X_m^{m_1} X_{m+1} \\ \Pi_2 &= X_1^{a_2} X_2^{b_2} \ldots X_m^{m_2} X_{m+2} \\ &\ldots\ldots \\ \Pi_i &= X_1^{a_i} X_2^{b_i} \ldots X_m^{m_i} X_{m+i} \\ &\ldots\ldots \end{aligned}$$

Gli esponenti presenti nelle diverse espressioni risultano indeterminati tranne che per alcune specifiche variabili, opportunamente scelte, che non dovranno risultare comuni ai diversi gruppi, ma saranno presenti in ognuno di essi con esponente uguale a uno. Gli altri esponenti devono essere allora valutati imponendo che i prodotti Π risultino privi di dimensioni rispetto alle m dimensioni fondamentali su cui è caduta la scelta; questa condizione permette di scrivere una serie di equazioni algebriche dalla cui soluzione si ricavano gli esponenti che definiscono i gruppi adimensionali, che risultano legati fra loro da una relazioni implicita del tipo:

[8] $$\varphi(\Pi_1, \Pi_2, \ldots, \Pi_{n-m}) = 0$$

La forma effettiva del legame può essere stabilita solo per via sperimentale oppure effettuando un'analisi più approfondita delle caratteristiche fisiche del sistema. Se compare un solo gruppo adimensionale (v. oltre, a proposito dell'esempio dell'esplosione atomica), esso può essere posto uguale a una costante e pertanto una singola esperienza è sufficiente per ottenere la desiderata relazione. Prescindendo comunque dalla sua forma specifica, si deve osservare che il confronto di un sistema qualsivoglia con un suo modello deve essere condotto a uguali valori dei gruppi adimensionali che caratterizzano il processo in esame.

L'esempio cui si è fatto riferimento è riportato di seguito. Nel 1945, in piena guerra fredda fra gli Stati Uniti e l'URSS, la rivista «Life» pubblicava in copertina una serie di fotografie relative alla prima esplosione atomica che aveva avuto luogo nel New Mexico in quello stesso anno (**fig. 2**): esse presentavano la variazione nel tempo della dimensione della zona in cui era concentrata l'esplosione, offrendo così ai lettori di tutto il mondo un'efficace descrizione della potenza di un'arma che a quel tempo era in possesso solo degli Stati Uniti. Tale successione di fotografie faceva nascere il problema se fosse possibile risalire da esse al valore dell'energia liberata dall'esplosione. Questo compito, tipico della modellistica matematica, poteva essere affrontato rigorosamente simulando l'evoluzione nel tempo dell'evento attraverso l'integrazione di un sistema

0,10 ms
0,24 ms
0,38 ms
0,52 ms
0,66 ms
0,80 ms
0,94 ms
100 m

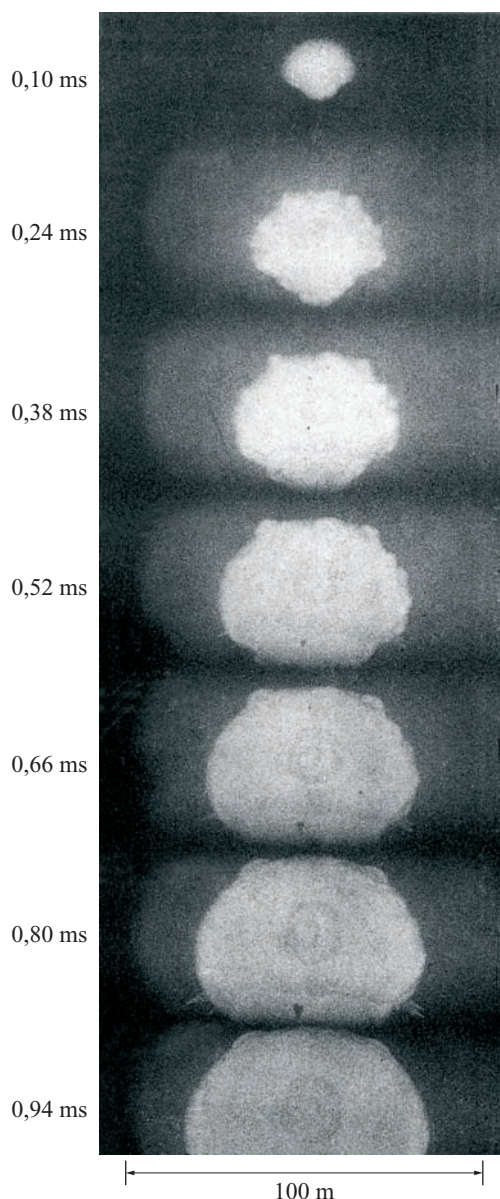



fig. 2. Crescita progressiva della 'palla di fuoco' prodotta da una esplosione nucleare nel New Mexico; i numeri a sinistra di ogni inquadratura indicano i millisecondi trascorsi dall'inizio dell'esplosione.

di equazioni esprimenti in forma differenziale le leggi di conservazione della materia e della quantità di moto.

In un gas non viscoso che si espande adiabaticamente con simmetria sferica in seguito a un'istantanea iniezione di energia in un punto centrale, tali equazioni hanno la forma:

$$[9]\qquad \begin{aligned} &\frac{\partial \varrho}{\partial t}+\frac{\partial \varrho u}{\partial r}+\frac{2\varrho u}{r}=0\\ &\frac{\partial M}{\partial r}=4\pi\varrho r^2\\ &\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial r}+\frac{1}{\varrho}\frac{\partial p}{\partial r}+\frac{GM}{r^2}=0\\ &\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p}{\varrho^\gamma}\right)+u\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{p}{\varrho^\gamma}\right)=0 \end{aligned}$$

Nelle [9], r indica la distanza dal centro di esplosione, ϱ, u e p sono i valori locali della densità, della velocità e della pressione, mentre γ è l'esponente adiabatico dato dal rapporto fra i calori specifici a pressione e a volume costanti e M è la massa del gas contenuta all'interno di una sfera di raggio r. Nella terza equazione, l'ultimo termine presente riflette l'incidenza dell'attrazione gravitazionale, la cui costante universale viene indicata con G; per il problema in esame questo termine risulta di minore importanza mentre acquista rilevanza per le esplosioni di dimensioni cosmiche. La quarta equazione esprime il vincolo di adiabaticità, compatibile con le caratteristiche della rapida espansione.

L'integrazione delle [9] deve essere eseguita assegnando come dato di ingresso l'energia E liberata dall'esplosione stessa, alla quale dovrà essere attribuito quel valore che permette di descrivere con soddisfacente cura l'evoluzione nel tempo dell'onda d'urto illustrata sulla copertina di «Life»; all'epoca il compito si presentava non agevole, soprattutto per i problemi connessi con la discontinuità presente in corrispondenza del confine della zona di esplosione. In ogni caso il problema non poteva essere affrontato senza utilizzare i mezzi di calcolo numerico solo attualmente a disposizione dei modellisti.

Nel 1950 Goeffrey I. Taylor pubblicava un lavoro significativo (Taylor, 1950), nel quale offriva una semplice soluzione del problema. Partendo dal presupposto che l'esplosione provocasse un impatto violento che si espandeva in un mezzo indisturbato, veniva ipotizzato che il raggio $r(t)$ della zona di esplosione si potesse esprimere in funzione dell'energia E rilasciata inizialmente, della densità dell'aria e, ovviamente, del tempo, attraverso un'espressione monomia costituita dal prodotto delle grandezze menzionate, ciascuna elevata a un'opportuna potenza. Imponendo al raggio le dimensioni di una lunghezza, si ricava facilmente:

$$[10]\qquad r(t)=\left(\frac{Et^2}{\varrho}\right)^{1/5}$$

più utilmente riscritta in forma logaritmica:

$$[11]\qquad \frac{5}{2}\ln r=2\ln\left(\frac{E}{\varrho}\right)+\ln t$$

Questa espressione si prestava adeguatamente a interpolare i dati ricavabili dalle fotografie dell'esplosione; era così possibile ricavare il valore dell'energia rilasciata, che ammontava a $8{,}45\cdot 10^{13}$ J, equivalenti a 17.000 tonnellate di TNT. In conclusione, uno dei segreti della guerra fredda più gelosamente custoditi si trovava pubblicato sulla copertina di una rivista di grande tiratura.

Utilizzazione delle equazioni differenziali

L'individuazione dei gruppi adimensionali nei quali si fanno convergere le variabili di un determinato problema può essere conseguita anche attraverso un esame delle equazioni differenziali che descrivono i processi coinvolti. Infatti esse devono essere dimensionalmente omogenee per cui, dividendo le variabili di uno dei suoi termini per quelle di un altro, si ottengono dei gruppi privi di dimensioni; questo approccio presenta il vantaggio di evidenziarne il significato fisico.

A titolo di esempio viene considerato il flusso di una corrente fluida incompressibile in un condotto circolare o a contatto con un oggetto solido, per ipotesi sferico. La descrizione del moto può essere eseguita mediante l'equazione di Navier-Stokes, che per un fluido incompressibile si può scrivere:

$$[12]\qquad \frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t}+(\boldsymbol{u}\cdot\nabla)\boldsymbol{u}=-\frac{1}{\varrho}\nabla p+\nu\nabla^2\boldsymbol{u}$$

essendo $\boldsymbol{u}$ la velocità vettoriale e ν la viscosità cinematica del liquido. È allora possibile riferirsi alla scala naturale delle grandezze in gioco, ovvero la velocità U media nel condotto o a distanza infinita dall'oggetto, la lunghezza del condotto L (o una dimensione dell'oggetto, per esempio, il raggio della sezione maestra), e una scala dei tempi espressa da L/U. Se si riferiscono le variabili del sistema a tali valori si può scrivere:

$$[13]\qquad u=u^*U \qquad x=x^*L \qquad t=t^*L/U$$

che sostituiti nella [12] portano a:

$$[14]\qquad \frac{\partial \boldsymbol{u}^*}{\partial t^*}+(\boldsymbol{u}^*\cdot\nabla)\boldsymbol{u}^*=-\nabla p^*+\frac{1}{Re}\nabla^2\boldsymbol{u}^*$$

dove $p^*=p/u^2\varrho$.

Si può osservare che nell'equazione precedente compare un solo gruppo adimensionale, $Re=UL/\nu$, cioè il numero di Reynolds che, come è noto, caratterizza il campo di flusso.

Un altro esempio interessante riguarda il modello di un reattore agitato con scambio termico, il quale costituisce un buon punto di riferimento per un esame preliminare del comportamento delle miscele reagenti, anche se le situazioni reali che si devono fronteggiare sono in generale più complesse di quelle di un sistema nel quale si suppone che le concentrazioni dei reagenti e la temperatura siano uniformi. Il modello è inteso a dimostrare la loro evoluzione mediante le equazioni differenziali esprimenti i bilanci materiale e termico della miscela reagente che fluisce attraversando il volume di reazione V, nel quale la temperatura T e la concentrazione C hanno entrambe un valore uniforme. In questa impostazione semplificata i fenomeni in gioco coinvolgono diversi parametri fisici, in particolare il calore di reazione $(-\Delta H)$, il calore specifico del fluido C_p, il coefficiente di scambio termico h, la costante di velocità di reazione $k=A\exp(-E^{\neq}/RT)$, dove A è il fattore preesponenziale ed $E^{\neq}$ l'energia di attivazione. Sono inoltre note la superficie S di scambio termico, la portata volumetrica del fluido Q, la temperatura esterna T_e e, ovviamente, la concentrazione C^0 e la temperatura T_0 del fluido all'ingresso.

L'elevato numero dei parametri fisici e operativi rende l'analisi poco agevole, per cui risulta quanto mai opportuno poter trasformare le equazioni del modello in una forma adeguata. Se le condizioni operative vengono mantenute costanti, nello spirito dell'analisi dimensionale lo scopo può essere perseguito impiegando come unità di riferimento per la concentrazione quella di alimentazione del reagente C^0, per la temperatura il valore del rapporto $E^{\neq}/R$ fra l'energia di attivazione e la costante dei gas, e per il tempo il rapporto V/Q fra il volume del reattore e

la portata volumetrica di alimentazione; con questa impostazione le due equazioni di conservazione della massa e dell'energia assumono la forma:

$$[15]\qquad \frac{dC^*}{d\tau}=1-C^*-\alpha C^*\,e^{-1/T^*}$$
$$\frac{1}{\beta}\frac{dT^*}{d\tau}=\frac{\bar{T}^*-T^*}{\xi}+\alpha C^*\,e^{-1/T^*}$$

dove $C^*=C/C^0$ indica la concentrazione, $T^*=RT/E^{\neq}$ la temperatura e $\tau=tQ/V$ il tempo, tutte quantità prive di dimensioni. Si può osservare che le equazioni così ottenute contengono i seguenti quattro parametri:

$$\alpha=AV/Q \qquad \xi=\frac{(-\Delta H)RC^0}{E^{\neq}C_p\left(1+hS/\varrho QC_p\right)}$$

$$\beta=(-\Delta H)C^0R/C_pE^{\neq} \qquad \bar{T}^*=\frac{R\left(\varrho QC_pT_0+hST_e\right)}{E^{\neq}\left(\varrho QC_p+hS\right)}$$

Pertanto qualunque tipo di indagine sul comportamento del sistema deve ricondursi ai loro valori specifici. Si può però osservare che in condizioni stazionarie, ovvero ponendo entrambi i primi membri delle [15] uguali a zero, si ottengono due equazioni algebriche che combinate fra di loro portano alla seguente equazione contenente solo tre parametri:

$$[16]\qquad \frac{T^*-\bar{T}^*}{\xi}=\frac{\alpha e^{-1/T^*}}{1+\alpha e^{-1/T^*}}=Z\left(T^*,\alpha\right)$$

La [16] esprime l'andamento della temperatura in funzione delle costanti caratteristiche del sistema e pertanto si presta in modo particolare per studiare la stabilità termica del reattore. Rappresentata in uno spazio tridimensionale mediante un sistema di coordinate Z, $\bar{T}^*$ e ξ fornisce la superficie illustrata nella **fig. 3**, che costituisce un vero e proprio ritratto del comportamento termico del reattore: è interessante osservare che tale superficie presenta un andamento a cuspide tipico della teoria delle catastrofi, sulla quale si possono identificare due zone, rispettivamente a bassa e ad alta temperatura; il passaggio dall'una all'altra può avvenire solo in modo discontinuo con una brusca variazione di temperatura.

Stati corrispondenti

L'individuazione di opportune relazioni algebriche fra gruppi adimensionali è talora connessa con la capacità di formulare, fruendo di opportune approssimazioni, modelli semplificati dei sistemi in esame. Tali relazioni hanno un carattere universale poiché si riferiscono a stati corrispondenti di sistemi diversi che sono descritti dallo stesso modello fisico; la loro applicazione, spesso di notevole utilità, deve comunque essere condotta con piena consapevolezza delle approssimazioni sottostanti il modello di riferimento.

Un esempio viene fornito dallo studio delle proprietà di stato dei fluidi che in linea di principio può essere ottenuto applicando la [6], che però comporta le difficoltà connesse con la valutazione dell'integrale delle configurazioni, che indicheremo con $Q(V,T)$. Si considerino due sostanze fluide 1 e 2, i cui potenziali intermolecolari si possono esprimere con le relazioni:

$$[17]\qquad u_{11}(r)=u_{11}^0F\left(\frac{\sigma_{11}}{r}\right)$$
$$u_{22}(r)=u_{22}^0F\left(\frac{\sigma_{22}}{r}\right)$$

dove u^0 e σ sono i valori di un'energia e di una distanza, entrambe specifiche per le due sostanze in esame, mentre F indica una funzione comune a entrambe. Per esempio, il potenziale di Lennard-Jones soddisfa questi requisiti. Si supponga ora che N molecole della prima sostanza siano confinate in un volume V a una temperatura T e quelle della seconda in un volume $V\sigma_{22}^3/\sigma_{11}^3$ e si trovino a una temperatura Tu_{22}^0/u_{11}^0. Ne consegue che a ciascuna configurazione del primo fluido ne corrisponde una del secondo, per cui:

$$[18]\qquad \frac{\phi_1\left[\ldots,\mathbf{r}_i,\ldots\right]}{k_BT}=\frac{\phi_2\left[\ldots,\mathbf{r}_i\left(\sigma_{22}/\sigma_{11}\right),\ldots\right]}{k_BTu_{22}^0/u_{11}^0}$$

Pertanto l'integrale Q_2 può essere valutato dal valore di Q_1. Più in generale, se si considera un potenziale di riferimento con parametri u_0^0 e σ_0, per qualunque sostanza α si può scrivere:

$$[19]\qquad Q_\alpha(V,T)=g_\alpha^{3N}Q_0\left(\frac{V}{g_\alpha^3},\frac{T}{f_\alpha}\right)$$

essendo $f_\alpha=u_\alpha^0/u_0^0$ e $g_\alpha=\sigma_\alpha/\sigma_0$. Ne consegue che in base alla [6] l'equazione di stato si può scrivere nella forma:

$$[20]\qquad p_\alpha(V,T)=\frac{f_\alpha}{g_\alpha^3}p_0\left(\frac{V}{g_\alpha^3},\frac{T}{f_\alpha}\right)$$

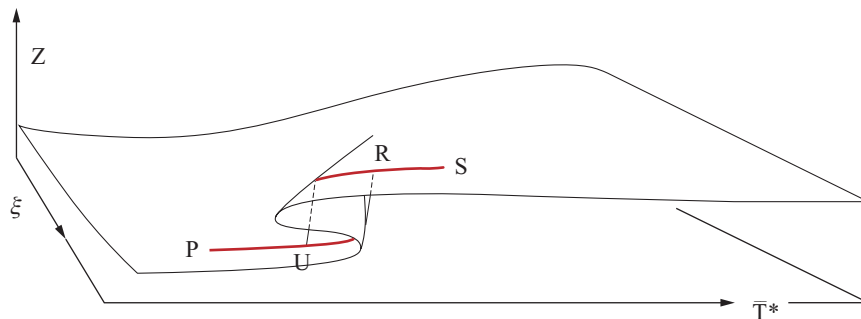
Se l'equazione di stato del fluido di riferimento è

$$[21]\qquad \varphi_0(p,V,T)=0$$

per una generica sostanza α si ottiene:

$$[22]\qquad \varphi_0\left(p\frac{g_\alpha^3}{f_\alpha},\frac{V}{g_\alpha^3},\frac{T}{f_\alpha}\right)=\varphi_\alpha(p,V,T)$$

che non è altro che un'espressione della legge degli stati corrispondenti che, come è noto, svolge un ruolo importante in termodinamica.

fig. 3. Superficie rappresentante gli stati stazionari di un reattore agitato con scambio termico in funzione delle variabili ridotte Z, $\bar{T}^*$, ξ. La linea PURS, che indica una traiettoria lungo la quale viene variato il parametro $\bar{T}^*$ dipendente dalla temperatura esterna, mette in evidenza che il passaggio dalla zona a bassa temperatura comporta una brusca transizione indicata con la linea tratteggiata.

Un ulteriore esempio ci viene fornito dallo studio delle proprietà termodinamiche dei solidi monoatomici: il sistema cristallino può essere assimilato a un insieme di oscillatori armonici tridimensionali accoppiati fra di loro in modo tale che la vibrazione di un atomo si trasmetta a quelli circostanti e si propaghi in tutta la compagine cristallina. Il moto di ciascun atomo risulta estremamente complesso, ma si può ipotizzare che il comportamento dinamico del solido si possa descrivere attraverso la sovrapposizione di moti armonici le cui frequenze sono distribuite come quelle di un solido elastico sino a un valore massimo ν_D. Si dimostra allora che le proprietà termodinamiche del solido, quali le energie libera e interna e la capacità termica, possono essere espresse mediante formule universali adimensionali, in funzione di una temperatura ridotta (T/θ_D), dove $\theta_D = h\nu_D/k_B$ è la temperatura di Debye, h è la costante di Planck e k_B è la costante di Boltzmann.

L'ultimo esempio riguarda il moto tangenziale di un fluido rispetto a una superficie solida piana. Si tratta di una situazione che interessa la soluzione di problemi riguardanti la resistenza incontrata nel moto di un solido in un fluido e lo scambio di materia e di calore fra il fluido e la superficie. Il problema che si deve affrontare riguarda il calcolo del profilo della componente u_x della velocità del fluido nella direzione della superficie; si indichi con u_0 la velocità indisturbata. La soluzione può essere ottenuta integrando l'equazione di Navier-Stokes [12] dopo aver introdotto opportune condizioni al contorno, in particolare assumendo che la velocità del fluido a contatto con la parete sia nulla. Se si fa uso di opportune e ragionevoli approssimazioni, che riguardano i valori relativi delle componenti della velocità e delle loro derivate rispetto agli assi x tangente alla superficie e y, a essa perpendicolare, e se si tiene conto che la variazione della pressione in quest'ultima direzione si può trascurare, si ricava la seguente relazione fra grandezze adimensionali:

[23] $$\frac{u_x}{u_0} = \Psi(\eta)$$

dove

$$\eta = \left(\frac{u_0}{\nu x}\right)^{1/2} y$$

Fruendo di questo risultato è allora possibile esprimere l'equazione della dinamica dei fluidi attraverso l'unica variabile η e integrarla numericamente; è così possibile risalire al profilo di velocità laminare del fluido all'interno dello strato limite, adiacente alla superficie e in cui la componente tangenziale della velocità subisce una brusca variazione. La transizione della velocità al valore u_0 al di fuori dello strato limite avviene asintoticamente in uno spessore valutabile mediante la seguente relazione:

[24] $$\delta \approx 5{,}2\sqrt{\frac{\nu x}{u_0}}$$

In questo spessore è sostanzialmente localizzata la resistenza al fenomeno di trasporto della quantità di moto.

8.1.4 Proprietà di scala

Recentemente l'interesse si è volto verso le cosiddette *leggi di scala*, la cui presenza in diversi settori delle scienze fondamentali e applicate è sempre più frequente: esse risultano particolarmente utili nell'ingegneria ogni qual volta si debbano trasferire risultati ottenuti sulla scala di laboratorio o di impianto pilota a quella industriale.

Le leggi di scala assumono talora la semplice forma di una relazione di potenza del tipo $Y \propto X^\alpha$; rientrano in questa forma la [10], che esprime le dimensioni della sfera di fuoco che si forma in seguito a una esplosione atomica, o la menzionata relazione fra le dimensioni delle ossa di un animale e la sua massa.

Va comunque rilevato che non sempre risulta possibile individuare una scala specifica cui commisurare il fenomeno: situazioni di questo tipo sono quanto mai frequenti, come riassunto in **tab. 1**. Per esempio, nel caso di moto turbolento di un fluido, la conoscenza della sua velocità media non risulta sufficiente per descriverne tutte le caratteristiche, quali le proprietà di trasporto e di mescolamento, ma è necessario tenere conto anche dei valori specifici dell'energia associata alle particelle di fluido soggette alle fluttuazioni turbolente. In particolare, si può assumere che in un moto turbolento l'energia iniettata in vortici di dimensione l_0 si trasferisca agli altri vortici attraverso

tab. 1. Esempi di fenomeni descritti mediante una legge di scala

Sistema o fenomeno	Grandezze significative	Legge di scala
Raggio medio dell'orbita di un pianeta	t=tempo impiegato per una rivoluzione	$R \propto t^{2/3}$ (Keplero)
Grandezze termodinamiche estensive (Y, X)	λ=parametro numerico	$Y(\lambda x)=\lambda Y(X)$
Moto casuale (*random walk*)	a=distanza media fra due collisioni N=numero di passi o collisioni	$R(aN)=a^{1/2}R(N)$
Estensione di una macromolecola	a=distanza fra due monomeri	$R \propto a^{0,588}$
Turbolenza	$\bar{\varepsilon}$=velocità media di dissipazione dell'energia l=dimensione di un vortice $E(k)$=energia di un vortice	$E(k) \propto \bar{\varepsilon}^{2/3}k^{-5/3}$ (Kolmogorov)
Connessioni fra i nodi di una rete	k=numero di legami uscenti da un nodo $P(k)$=probabilità che un nodo scelto a caso abbia k connessioni	$E(k) \propto k^{-\gamma}$ $\gamma(k) \equiv 1\text{-}3$

una cascata di scale intermedie l_n, tali che $l_n=l_0/2^n$, con $n=0,1,2,\ldots$, sino alla scala di dissipazione l_d. Seguendo questo approccio, si dimostra che l'energia cinetica E_n dei vortici, per unità di massa, risulta espressa da:

$$[25] \quad E_n \sim \bar{\varepsilon}^{2/3} l_n^{\,2/3}$$

dove $\bar{\varepsilon}$ è il valore medio della velocità di dissipazione dell'energia. Nell'ambito di un'analisi spettrale, utilizzata in diverse branche della fisica, si dimostra che la [25] è compatibile con la seguente relazione, nota come legge di Kolmogorov:

$$[26] \quad E(k) \propto \bar{\varepsilon}^{2/3} k^{-5/3}$$

essendo $E(k)$ il contributo all'energia derivante da componenti armoniche con numeri d'onda compresi tra k e $k+dk$; pertanto essa esprime sotto forma di legge di potenze come l'energia si distribuisce nei vortici di diversa lunghezza.

Fra i sistemi e i fenomeni in cui è presente una molteplicità di scale si può menzionare la percolazione, che riguarda la lenta filtrazione di un liquido attraverso uno spesso strato di un materiale solido poroso. Il suo studio ha permesso di ottenere risultati di particolare interesse nelle indagini sui giacimenti petroliferi, sulla diffusione delle epidemie e sulla propagazione degli incendi delle foreste. Ulteriori ricadute si riscontrano nell'analisi del comportamento degli ecosistemi, della distribuzione dei terremoti e delle reti fra centri o nodi interagenti, della configurazione delle soluzioni polimeriche, dei sistemi economici, ecc.

È importante osservare che l'interesse su tali problemi si è affermato nell'ambito delle indagini sulle interazioni fra le particelle elementari per acquistare successivamente una rilevanza di primo piano nello studio dei fenomeni critici, in corrispondenza dei quali sono presenti fluttuazioni di particolari grandezze fisiche quali l'energia, la magnetizzazione e la densità; la fisica tradizionale si basa infatti sull'utilizzazione di funzioni regolari per cui le fluttuazioni vengono trattate con i metodi della statistica classica, ignorando le tipiche proprietà di autosimiglianza nascoste sotto un comportamento erratico, che viene solitamente attribuito a fattori puramente casuali. La relativa analisi può essere condotta introducendo una funzione di scala alla quale viene attribuita la forma della menzionata legge di potenza:

$$[27] \quad Y = cX^{\alpha}$$

Se si moltiplica la variabile X per una costante λ, si ottiene:

$$[28] \quad Y = c\lambda^{\alpha} X^{\alpha}$$

Pertanto se il comportamento di un fenomeno viene caratterizzato con riferimento a una particolare scala, a una scala più ampia di un fattore λ si riscontra un comportamento simile moltiplicato però per λ^{α}.

Un esempio ci viene offerto dalle grandezze termodinamiche estensive, per le quali vale la seguente relazione:

$$[29] \quad Y(\lambda X) = \lambda Y(X)$$

tipica delle funzioni omogenee di prim'ordine.

Un altro esempio si riscontra nel moto casuale (*random walk*) cui sono soggette le molecole per effetto delle reciproche collisioni; se la distanza media fra due collisioni è uguale ad a, si dimostra che la distanza percorsa dopo un numero N di passi risulta espressa dalla relazione:

$$[30] \quad R(aN) = a^{1/2} R(N)$$

che risulta del tipo [28] con $\alpha=1/2$. È interessante osservare che la precedente legge di scala vale anche per descrivere la distribuzione delle distanze testa-coda di una molecola polimerica, nella quale si assuma che i centri monomerici abbiano un volume trascurabile e siano liberi di ruotare attorno ai legami dai quali sono uniti. Se si rimuove la prima condizione attribuendo un volume ai centri monomerici, i loro movimenti risultano limitati dalla necessità di non sovrapporsi. In questo caso l'esponente delle legge di scala risulta modificato assumendo il valore di circa 0,588.

Dal punto di vista geometrico l'autosimiglianza trova piena rispondenza negli oggetti frattali costituiti da un insieme di punti distribuiti in uno spazio in modo tale per cui il numero di punti compresi entro una certa distanza dal centro risulta espresso da r^D, dove D è un numero compreso fra 0 e 3, chiamato dimensione frattale. Un esempio ci viene offerto dall'oggetto di Sierpinski, di cui in **fig. 4** viene illustrata la versione bidimensionale. Da un triangolo bidimensionale di lato L viene rimosso dal centro un triangolo equilatero con i vertici nei punti centrali dei tre lati originali; quindi si continua il procedimento all'infinito sui triangoli che rimangono dopo ognuna delle operazioni. È facile dimostrare che tale processo di eliminazione segue la legge di scala $N \approx (A/A_0)^{-\alpha}$, essendo A l'area di una cavità, A_0 quella del triangolo originale, mentre $\alpha=\ln 3/\ln 4=0,795$. La tipica autosimiglianza degli oggetti frattali si manifesta pertanto nel fatto che, osservati a diverse scale, essi presentano le stesse caratteristiche.

Fenomeni critici

Un problema importante è quello di comprendere le ragioni fisiche della pervasività della legge di potenza e dei fenomeni di autosimiglianza nei processi naturali e sociali: in realtà non esiste una spiegazione unitaria ma si possono proporre diversi livelli di comprensione. In prima istanza merita una particolare menzione quello relativo allo studio dei fenomeni critici, tipici della termodinamica ma in realtà comuni a diverse situazioni.

Per esempio, la percolazione riguarda diversi sistemi naturali, ma anche alcuni semplici oggetti fabbricati dall'uomo quali le comuni caffettiere domestiche; la sua descrizione

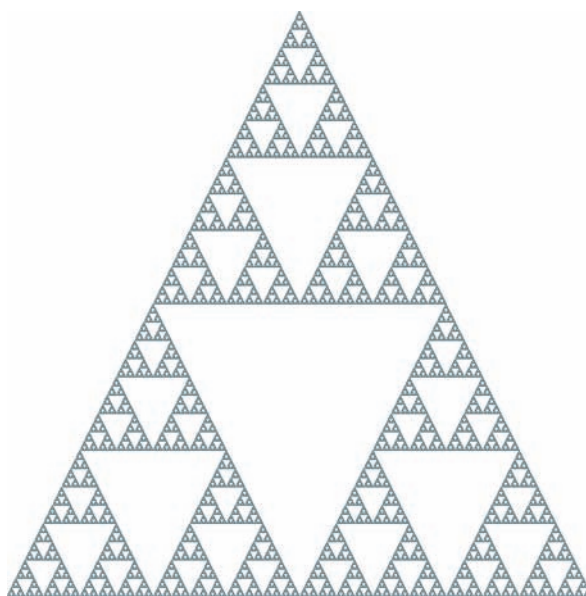



fig. 4. Generazione di una figura di Sierpinski.

matematica offre, come già accennato, un modello in grado di descrivere il comportamento di fenomeni apparentemente diversi fra di loro come il flusso dei fluidi attraverso letti porosi, la propagazione di un incendio in un bosco, la diffusione delle epidemie, ecc. Una caratteristica peculiare è costituita dal fatto che in particolari situazioni si raggiunge una soglia in corrispondenza della quale il flusso liquido cessa, gli incendi si spengono e le epidemie si arrestano.

Il modello fisico più adeguato per approfondire la natura dei punti critici ci viene offerto dalle transizioni di fase di secondo ordine in cui viene studiato, per esempio, il comportamento dei gas incoercibili, che quando si avvicinano alla temperatura critica si scindono in due fasi, una fase liquida e una fase vapore, oppure dal comportamento di quei materiali, quali l'ossido di ferro, che solo al di sotto della temperatura di Curie diventano magnetici. Questi comportamenti sono associati a una variazione di scala delle fluttuazioni rispettivamente della densità degli agglomerati di fluido e dei cluster di magneti atomici elementari, le cui dimensioni in corrispondenza del punto critico divergono sino a invadere tutto il sistema. In questa impostazione la criticità riflette il fatto che tutti i membri di un sistema si influenzano reciprocamente.

Lo studio di questi comportamenti ha permesso di sviluppare un'efficace tecnica chiamata *gruppo di rinormalizzazione*, nel cui ambito si studia la variazione delle interazioni fra le diverse parti di un sistema al variare della scala cui vengono osservate. Essa viene riassorbita nei parametri del modello la cui evoluzione al variare della stessa scala è studiata fruendo di un modello fisico, detto modello di Ising, che si riconduce a un reticolo di unità elementari interagenti; ciascuna unità è caratterizzata dai valori $+1$ e -1 di una particolare variabile, detta di spin, assumendo che le interazioni avvengano solo tra spin adiacenti, con una energia di interazione che dipende da un parametro caratteristico e che risulta positiva o negativa a seconda che i due spin abbiano lo stesso segno o segno diverso. Il risultato più significativo di questa indagine è stata la constatazione che la dipendenza dalla temperatura nell'avvicinamento asintotico al punto critico di diverse proprietà fisiche, quali il calore specifico, la magnetizzazione e la distanza di correlazione, segue una legge di scala e quindi è descritta da leggi di potenza aventi un carattere universale poiché non dipendono dalle caratteristiche specifiche del sistema che viene considerato.

Se si sofferma l'attenzione sul processo di percolazione, è possibile illustrare in modo semplice le caratteristiche della menzionata tecnica di rinormalizzazione. Si consideri a tale proposito un mezzo poroso descritto da un reticolo bidimensionale, costituito da N elementi aventi ciascuno probabilità p_0 di essere permeabile: la probabilità che tutto il reticolo sia permeabile tra due facce opposte dipende dalla presenza di almeno un cammino permeabile tra queste. Effettuando un'analisi statistica, per esempio con il metodo Monte Carlo, si riscontra che esiste un valore critico di p_0, uguale a 0,59275, al di sotto del quale non sono presenti cammini permeabili. Il metodo di rinormalizzazione permette di affrontare il problema senza dover ricorrere a onerosi calcoli statistici, studiando l'evoluzione della permeabilità attraverso diversi ordini di celle, corrispondenti ciascuno a una diversa scala del sistema, come illustrato in **fig. 5**. Ciascun quadrato indica una cella di grandezza compatibile con la scala in corso di esame, che a sua volta viene lottizzata in quadrati più piccoli, quattro in figura, rispettivamente permeabili (grigi) o non permeabili; nella colonna di destra sono indicate le probabilità con le quali si possono

A − $(1-p_0)^4$
B − − − − $p_0\,(1-p_0)^3$
C + − − − − + $p_0^2\,(1-p_0)^2$
D + + + + $p_0^3\,(1-p_0)$
E + p_0^4

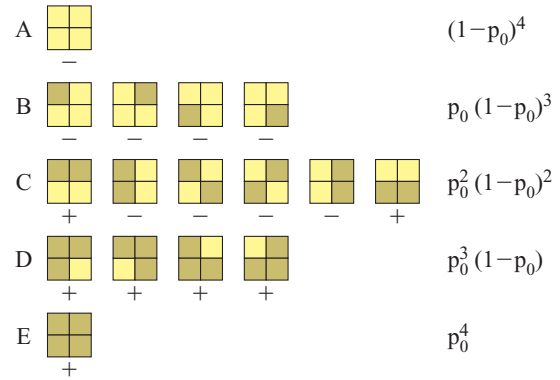



fig. 5. Tecnica di rinormalizzazione applicata al processo di percolazione.

formare le diverse strutture delle celle. Ciò premesso, si può constatare che solo alcune di esse (figg. 5C, 5D e 5E) presentano una permeabilità orizzontale; se si tiene conto del loro numero si ricava quindi che la probabilità che si formi una cella permeabile di ordine uno sarà espressa da:

$$p_1 = 2p_0^2(1-p_0)^2 + 4p_0^3(1-p_0) + p_0^4 = 2p_0^2 - p_0^4 \qquad [31]$$

L'applicazione del metodo di rinormalizzazione viene perseguita iterando su celle di ordine superiore per cui:

$$p_2 = 2p_1^2 - p_1^4 \qquad [32]$$

e in generale:

$$p_{n+1} = 2p_n^2 - p_n^4 \qquad [33]$$

Al punto critico si ha $p_{n+1}=p_n=p_c$, per cui si ottiene un'equazione di quarto grado che risolta porta alle seguente radici $-1{,}618$, -1, 0 e 0,618, di cui solo l'ultima è accettabile e risulta in soddisfacente accordo con il valore che si ottiene applicando il metodo Monte Carlo.

8.1.5 Bilanci di popolazione

In molti processi di interesse scientifico e tecnologico si è interessati a descrivere il comportamento di una popolazione di individui che si distinguono tra di loro per effetto di uno o più parametri caratteristici. Questa è la situazione tipica nel settore dei materiali in cui, per esempio, le catene di un polimero, pur avendo la stessa composizione, hanno tuttavia lunghezze diverse; la funzione di distribuzione della lunghezza delle catene, o distribuzione dei pesi molecolari, è pertanto un elemento fondamentale per definire le proprietà applicative di un polimero. Nel caso di un copolimero i parametri caratteristici della popolazione costituita dalle catene copolimeriche sono almeno due, coinvolgendo oltre alla lunghezza anche la composizione della catena. Nei processi di precipitazione, come per esempio la cristallizzazione, vengono prodotte popolazioni di particelle che differiscono per le loro dimensioni, che appunto determinano le proprietà applicative delle stesse. In altri settori, come per esempio in economia o in sociologia, si è interessati a descrivere popolazioni di individui classificati sulla base del loro reddito o della loro età, o magari di una combinazione di entrambi.

In tutti questi casi i bilanci di popolazione sono lo strumento adatto a sviluppare i modelli matematici in grado di

descrivere l'evoluzione temporale della corrispondente popolazione. A questo scopo si deve in primo luogo introdurre una descrizione quantitativa di tali popolazioni: si definisce pertanto lo stato dell'individuo mediante una grandezza, in generale vettoriale, che contiene tutte le caratteristiche dell'individuo che si intende considerare; le caratteristiche sono le coordinate attraverso le quali sono caratterizzati gli individui della popolazione. Per esempio, nel caso delle catene di copolimero menzionate precedentemente, lo stato è definito da due variabili: la lunghezza e la composizione delle catene. In generale tra tali variabili si distingue tra coordinate esterne, che rappresentano la posizione nello spazio tridimensionale in cui l'individuo si trova, e coordinate interne, che rappresentano parametri caratteristici dell'individuo (lunghezza, composizione, reddito, ecc.). Nello spazio degli stati degli individui viene definita la funzione di distribuzione o densità di probabilità, $f(\mathbf{x},t)$, il cui il prodotto $f(\mathbf{x},t)dV_x$ rappresenta il numero di individui che al tempo t hanno stato appartenente al volumetto dV_x centrato sullo stato $\mathbf{x}$. Si consideri per semplicità il caso in cui lo stato degli individui sia definito da un solo parametro, come per esempio un processo di cristallizzazione in cui la popolazione è costituita dai cristalli caratterizzati da diverse dimensioni, x: in questo caso la funzione di distribuzione $f(x,t)$ è definita in modo che il termine $f(x,t)dx$ rappresenti il numero di cristalli la cui dimensione al tempo t assume un valore compreso tra x e $x+dx$. D'altro canto, il numero totale di cristalli $N(t)$ presenti nel sistema al generico istante di tempo è dato dall'integrale della funzione di distribuzione esteso a tutto il possibile spazio degli stati, che nel caso delle dimensioni può essere preso da zero a infinito:

$$[34] \qquad N(t)=\int_0^\infty f(x,t)dx$$

L'obiettivo è ora descrivere l'evoluzione temporale della funzione di distribuzione delle dimensioni dei cristalli all'interno di un cristallizzatore discontinuo e uniforme (ben mescolato) in cui la concentrazione di sovrasaturazione venga mantenuta costante nel tempo. Si tratta dunque di scrivere un'equazione di bilancio in cui vengano presi in considerazione tutti gli eventi che portano a una variazione del numero di cristalli aventi una specifica dimensione x a uno specifico istante di tempo t. Il risultato è il seguente bilancio di popolazione:

$$[35] \qquad \frac{\partial f(x,t)}{\partial t}+\frac{\partial\left[g(x,t)f(x,t)\right]}{\partial x}=b(x,t)-d(x,t)$$

Il primo termine di sinistra rappresenta l'accumulo nel tempo di cristalli di dimensione x, mentre il secondo tiene conto della presenza di un processo di crescita dei cristalli, per trasporto di materiale dalla soluzione alla superficie dei cristalli, la cui velocità è stata indicata con $g=dx/dt$. Si tratta evidentemente di un termine di tipo convettivo, che si sviluppa lungo una coordinata interna dello stato che caratterizza la popolazione (dimensione del cristallo) invece che lungo una coordinata spaziale. È opportuno notare che per potere valutare la velocità di crescita $g(x,t)$ è necessario che siano state incluse nella definizione di stato tutte le variabili caratteristiche del cristallo da cui questa può dipendere; nel caso in esame tale velocità dipende dalla dimensione del cristallo e dalla sovrasaturazione della soluzione, che non è naturalmente un parametro caratteristico del cristallo e che dunque può essere valutato con un bilancio materiale indipendente. I due termini nel membro di destra della relazione [35] rappresentano il numero di cristalli per unità di tempo che sono generati o sottratti dal sistema per effetto di un qualche fenomeno fisico (processi di aggregazione e rottura dei cristalli): il termine $b(x,t)$ tiene conto degli atti di aggregazione che portano alla formazione di cristalli di dimensione x a partire da cristalli più piccoli e gli atti di rottura che portano alla formazione di cristalli di dimensione x a partire da cristalli più grandi, mentre il termine $d(x,t)$ tiene conto di tutti gli eventi in cui un cristallo di dimensione x o si aggrega con un secondo cristallo o si rompe. È opportuno osservare che, come già visto per il termine di velocità di crescita $g(x,t)$, tutte le variabili che servono a valutare le funzioni $b(x,t)$ e $d(x,t)$ devono essere incluse nella definizione dello stato dell'individuo. Un ultimo aspetto riguarda la definizione delle condizioni iniziali per l'equazione differenziale [35]. Al di là della condizione al tempo iniziale che semplicemente definisce la funzione di distribuzione dei cristalli eventualmente presenti nel cristallizzatore all'inizio del processo, il problema si pone per la condizione iniziale rispetto alla coordinata x che caratterizza la popolazione. In generale si tratta di imporre il flusso di individui per un certo valore di tale coordinata; nel caso in esame questo flusso è dato in modo naturale dal processo di nucleazione dei cristalli; indicando dunque con $n(t)$ il numero di tali nuclei formati per unità di tempo e assumendo nullo il loro volume, la corrispondente condizione iniziale assume la forma seguente:

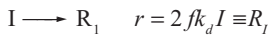
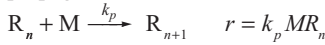
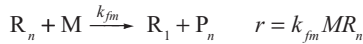
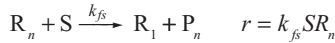
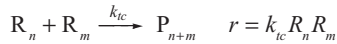
$$[36] \qquad g(0,t)f(0,t)=n(t)$$

Vengono di seguito discussi due esempi di applicazione dei bilanci di popolazione con riferimento a processi di interesse nel settore delle reazioni di polimerizzazione; in questi esempi la coordinata che caratterizza la popolazione non è una variabile continua come la dimensione dei cristalli nel caso precedente, bensì una variabile discreta. Per ulteriori dettagli sulla fisica alla base delle equazioni che verranno descritte nel seguito, v. cap. 6.4.

Distribuzione della lunghezza delle catene polimeriche

Come precedentemente ricordato, le proprietà applicative di un polimero dipendono dalle caratteristiche e dalla struttura delle macromolecole che lo costituiscono e, in particolare, dalla loro lunghezza, definita dal numero di unità monomeriche che costituiscono la catena stessa. Nel seguito si cerca di formulare un modello matematico in grado di caratterizzare la popolazione di macromolecole in termini della loro lunghezza, e in particolare di valutare la corrispondente distribuzione della lunghezza delle catene (CLD, Chain Length Distribution).

Si consideri in particolare il caso della polimerizzazione radicalica a catena (v. cap. 6.4): poiché il tempo di vita delle catene radicaliche è assai breve rispetto al tempo di polimerizzazione, è lecito definire una CLD istantanea, che caratterizza le macromolecole prodotte in uno specifico istante di tempo durante il quale tutte le variabili di processo, come la temperatura e la concentrazione del monomero, sono sostanzialmente costanti; la distribuzione normalizzata numerale istantanea della lunghezza delle catene, che rappresenta la frazione di macromolecole caratterizzate da una lunghezza compresa tra x e $x+dx$, sarà indicata con $f_N(x)dx$. La lunghezza delle macromolecole è il risultato di un complesso processo che comprende varie reazioni di iniziazione, propagazione, trasferimento di catena e terminazione; queste sono descritte in dettaglio nel cap. 6.4; pertanto ci si limita nel seguito a riportarne la stechiometria e la corrispondente espressione della velocità

di reazione, che è quanto necessario per la formulazione dei bilanci di popolazione:

$$\begin{array}{l}
\text{iniziazione} \\
\mathrm{I} \longrightarrow \mathrm{R}_1 \qquad r = 2fk_d I \equiv R_I \\
\text{propagazione} \\
\mathrm{R}_n + \mathrm{M} \xrightarrow{k_p} \mathrm{R}_{n+1} \qquad r = k_p M R_n \\
\text{trasferimento di catena} \\
\quad \text{a monomero:} \\
\qquad \mathrm{R}_n + \mathrm{M} \xrightarrow{k_{fm}} \mathrm{R}_1 + \mathrm{P}_n \qquad r = k_{fm} M R_n \\
\quad \text{a trasferitore:} \\
\qquad \mathrm{R}_n + \mathrm{S} \xrightarrow{k_{fs}} \mathrm{R}_1 + \mathrm{P}_n \qquad r = k_{fs} S R_n \\
\text{terminazione} \\
\quad \mathrm{R}_n + \mathrm{R}_m \xrightarrow{k_{tc}} \mathrm{P}_{n+m} \qquad r = k_{tc} R_n R_m \\
\quad \mathrm{R}_n + \mathrm{R}_m \xrightarrow{k_{td}} \mathrm{P}_n + \mathrm{P}_m \qquad r = k_{td} R_n R_m \\
\text{con } n, m = [1, \ldots \infty]
\end{array}$$

R_n e P_n rappresentano rispettivamente la concentrazione delle catene vive (radicaliche) e la concentrazione delle catene morte contenenti n unità monomeriche; M è la concentrazione del monomero, S del trasferitore di catena e I dell'iniziatore (corrispondente alla velocità R_I di produzione di radicali).

Considerando un reattore chiuso isotermo e uniforme (ben mescolato), il bilancio di popolazione delle specie R_n con $n>1$ porta alla seguente espressione:

$$[37] \qquad \frac{dR_n}{dt} = k_p M R_{n-1} - \left[k_p M + k_{fm} M + k_{fs} S + k_{fp} \sum_{m=1}^{\infty} \left(m P_m \right) + \left(k_{tc} + k_{td} \right) \sum_{m=1}^{\infty} R_m \right] R_n$$

dove il primo termine nel secondo membro rappresenta la produzione di radicali lunghi n a partire da radicali lunghi $(n-1)$ per addizione di un'unità monomerica. Seguono vari contributi di segno negativo che rappresentano il consumo della specie R_n per effetto di diverse possibili reazioni: propagazione con una molecola di monomero a dare la specie R_{n+1}, trasferimento a monomero, M, o a trasferitore di catena, S, e terminazioni bimolecolari per combinazione o disproporzionamento con una qualsiasi altra specie radicalica presente nel sistema; k_p, k_{fm}, k_{fs}, k_{fp}, k_{tc} e k_{td} sono rispettivamente le costanti cinetiche di propagazione, di trasferimento di monomero, di trasferimento di trasferitore di catena, di trasferimento di polimero, terminazione bimolecolare per combinazione, terminazione bimolecolare per disproporzionamento. Per la specie R_1 è necessario scrivere il corrispondente bilancio in forma separata, in quanto questa è l'unica specie la cui concentrazione è influenzata dalla reazione di iniziazione:

$$[38] \qquad \frac{dR_1}{dt} = R_I + \left(k_{fm} M + k_{fs} S \right) \sum_{n=2}^{\infty} R_n - \left[k_p M + \left(k_{tc} + k_{td} \right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n \right] R_1$$

Considerando l'elevata reattività delle specie radicaliche, è possibile applicare a esse l'approssimazione di pseudostazionarietà, per cui il termine di accumulo nelle relazioni [37] e [38] può essere trascurato e le stesse possono essere risolte facilmente ottenendo la CLD istantanea delle catene radicaliche:

$$[39] \qquad \frac{R_n}{R} = \frac{\alpha}{\left(1+\alpha\right)^n}$$

dove R rappresenta la concentrazione totale di radicali e α è definita dalla seguente somma di rapporti di tempi caratteristici:

$$[40] \qquad \alpha = \frac{k_{td} R}{k_p M} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fs} S}{k_p M} + \frac{k_{tc} R}{k_p M} = \frac{\tau_p}{\tau_{td}} + \frac{\tau_p}{\tau_{fm}} + \frac{\tau_p}{\tau_{fs}} + \frac{\tau_p}{\tau_{tc}}$$

Si noti che in ciascun addendo compare a numeratore il tempo caratteristico della reazione di propagazione, τ_p, e a denominatore il tempo caratteristico di ciascuna delle possibili reazioni di interruzione della crescita della catena (τ_{fm}, τ_{fs}, τ_{tc}, τ_{td}, rispettivamente tempi caratteristici delle reazioni di trasferimento di monomero, di trasferimento di trasferitore a catena, di terminazione per combinazione, di terminazione per disproporzionamento); nel caso in cui una di queste domini rispetto alle altre, il corrispondente tempo caratteristico risulta minore di quello delle altre e il valore del parametro α si riduce al rapporto tra τ_p e tale tempo caratteristico. Inoltre, all'aumentare del parametro α la CLD delle catene radicaliche si sposta su valori minori delle lunghezze, come risulta fisicamente ragionevole in quanto un aumento di α corrisponde a un rallentamento della reazione di propagazione rispetto a quelle di terminazione o trasferimento di catena. La [39] rappresenta la CLD in forma discreta, in quanto il termine R_n/R rappresenta per ogni valore di n la frazione molare delle specie radicaliche contenenti n unità monomeriche presenti nel sistema; utilizzando l'approssimazione esponenziale $(1+\alpha)^{-n} \approx \exp(-\alpha n)$, valida per $\alpha \ll 1$, è possibile ottenere la classica forma continua di questa distribuzione:

$$[41] \qquad f(n) = \alpha \exp\left(-\alpha n\right)$$

detta anche distribuzione più probabile o di Flory.

La [39] fornisce a ciascun istante la CLD delle catene radicaliche presenti nel sistema in quel momento. Da queste, attraverso le cinetiche delle varie reazioni di terminazione è possibile calcolare la velocità di produzione istantanea delle catene morte P_n contenenti n unità monomeriche:

$$[42] \qquad \frac{dP_n}{dt} = \left(k_{fm} M + k_{fs} S + k_{td} R \right) R_n + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{j=1}^{n-1} R_j R_{n-j}$$

dove i diversi termini a secondo membro rappresentano il contributo delle reazioni di trasferimento di catena a monomero e a trasferitore di catena e delle reazioni di terminazione bimolecolare per disproporzionamento e per combinazione.

Per potere risalire alla CLD delle catene polimeriche morte presenti nel reattore a fine processo sarebbe necessario integrare nel tempo la [42]; ciò non è possibile per via analitica in quanto i diversi termini presenti nel secondo membro variano durante il processo, a volte in modo anche complesso ed è dunque necessario ricorrere a un'integrazione per via numerica. Un'alternativa che permette di derivare semplici relazioni che consentono un'analisi molto efficiente del processo consiste nel derivare le distribuzioni istantanee; ciò è possibile grazie alla caratteristica peculiare di questi processi, per cui le catene vengono prodotte in intervalli di tempo brevissimi rispetto alla durata del processo.

La distribuzione istantanea di una certa proprietà rappresenta dunque la distribuzione di quella proprietà limitatamente alle catene prodotte in uno specifico istante di tempo durante

il corso del processo di polimerizzazione. In particolare, la distribuzione istantanea numerale delle lunghezze di catena, $f_N(n)$, che rappresenta la frazione numerica di catene polimeriche di lunghezza n prodotte a un certo istante di tempo ed è dunque definita dalla relazione:

$$[43] \quad f_N(n) = \frac{\text{catene di lunghezza } n}{\text{numero totale di catene}} = \frac{dP_n/dt}{\sum_{n=1}^{\infty} dP_n/dt}$$

può essere valutata a partire dalla velocità di produzione di catene di una specifica lunghezza data dalla [42] come segue:

$$[44] \quad f_N(n) = \frac{\dfrac{\gamma+0,5(n-1)\beta(\beta+\gamma)}{(1+\alpha)^n}}{\sum_{n=1}^{\infty}\dfrac{\gamma+0,5(n-1)\beta(\beta+\gamma)}{(1+\alpha)^n}}$$

Introducendo opportuni parametri adimensionali è possibile esprimere la distribuzione istantanea numerale in una forma particolarmente semplice:

$$[45] \quad f_N(n) = \frac{\alpha}{(1+\alpha)^n}\,\frac{\gamma+0,5(n-1)\alpha\beta}{\gamma+0,5\beta}$$

dove oltre al parametro α definito dalla [40] sono stati introdotti due nuovi parametri adimensionali, anch'essi definiti come rapporti tra tempi caratteristici

$$[46] \quad \beta = \frac{k_{tc}R}{k_p M} = \frac{\tau_p}{\tau_{tc}}$$

$$[47] \quad \gamma = \frac{k_{td}R}{k_p M} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fs}S}{k_p M} = \frac{\tau_p}{\tau_{td}} + \frac{\tau_p}{\tau_{fm}} + \frac{\tau_p}{\tau_{fs}}$$

con $\alpha=\beta+\gamma$. Da tale distribuzione istantanea è possibile risalire attraverso un semplice processo di cumulazione alla distribuzione cosiddetta cumulata, che corrisponde cioè alla totalità delle catene polimeriche presenti all'interno del reattore, come descritto nel cap. 6.4.

Segregazione dei radicali nelle particelle polimeriche

Il processo di polimerizzazione in emulsione è uno dei processi di polimerizzazione più utilizzati nella pratica industriale; è caratterizzato dal fatto che i radicali vengono prodotti nella fase acquosa per decomposizione di un iniziatore in essa solubile, mentre il luogo di polimerizzazione dominante sono le particelle di polimero, rigonfiate di monomero, che hanno dimensioni assai ridotte, dell'ordine delle decine o al più di qualche centinaio di nanometri. Per potere descrivere la cinetica di questi processi è dunque necessario valutare il numero di radicali presenti in tali particelle; questo numero risulta determinato dall'interazione dei seguenti processi che coinvolgono i radicali presenti all'interno di una particella:

- entrata di un radicale in particella per diffusione dalla fase acquosa: i radicali derivanti dalla decomposizione dell'iniziatore idrosolubile crescono in fase acquosa addizionando unità monomeriche scarsamente solubili in fase acquosa e tendono pertanto a divenire sempre più idrofobi e a diffondere all'interno delle particelle di polimero; la frequenza di tale processo, indicata con ϱ, risulta proporzionale alla concentrazione di radicali in fase acquosa e alla superficie esterna delle particelle;
- deadsorbimento di uno degli n radicali presenti in particella nella fase acquosa: data la loro natura idrofoba le catene radicaliche hanno scarsa tendenza a deadsorbire; questo processo si verifica normalmente in corrispondenza di una reazione di trasferimento di catena a monomero, e risulta tanto più frequente quanto maggiore è la solubilità del monomero in acqua; è stato verificato che anche nel caso di scarsa solubilità dei monomeri questo processo deve essere preso in considerazione, in quanto può influenzare significativamente la distribuzione dei radicali in particella; la frequenza di questo processo risulta naturalmente proporzionale al numero di radicali presenti in particella e viene dunque indicata con $k_d n$, dove k_d è frequenza di deadsorbimento dei radicali dalla particella;
- terminazione bimolecolare tra due degli n radicali presenti in particella: la frequenza di questo processo risulta proporzionale alla probabilità che ciascuno degli n radicali ha di incontrare uno degli altri $n-1$ e viene pertanto indicata come $c_t n(n-1)$, con c_t frequenza della reazione di terminazione bimolecolare in particella.

Considerando tali tre eventi è possibile scrivere un'equazione di bilancio di popolazione che descrive la variazione nel tempo del numero di particelle polimeriche che contengono n radicali, N_n:

$$[48] \quad \frac{dN_n}{dt} = \varrho N_{n-1} + k_d(n+1)N_{n+1} + c_t(n+2)(n+1)N_{n+2} - \varrho N_n - k_d n N_n - c_t n(n-1)N_n$$

I primi tre termini nel membro di destra di questa equazione rappresentano la produzione di particelle contenenti n radicali attraverso i tre possibili meccanismi: entrata di un radicale in particelle contenenti $n-1$ radicali, N_{n-1}; deadsorbimento di un radicale da particelle contenenti $n+1$ radicali, N_{n+1}; terminazione bimolecolare di due radicali in particelle contenenti $n+2$ radicali, N_{n+2}. I successivi tre termini negativi rappresentano invece la scomparsa delle particelle contenenti n radicali per effetto dell'entrata di un nuovo radicale, del deadsorbimento e della terminazione bimolecolare dei radicali presenti in particella.

Applicando l'approssimazione di pseudostazionarietà, e trascurando quindi il termine di accumulo nella relazione [48], è possibile ottenere la soluzione analitica della stessa, originariamente derivata da W.H. Stockmayer nel 1957:

$$[49] \quad N_n = N_{tot}\, a^n\, 2^{(m-1-3n)/2}\, \frac{I_{m+n-1}(a/\sqrt{2})}{n!\,I_{m-1}(a)}$$

dove $a=(8\alpha)^{1/2}$ e il simbolo I rappresenta la funzione di Bessel modificata; questa relazione fornisce la desiderata distribuzione dei radicali presenti in particella, N_n, cioè il numero di particelle contenenti un assegnato numero di radicali, n. È possibile osservare che tale distribuzione risulta completamente determinata da due soli parametri cinetici adimensionali:

$$[50] \quad m = \frac{k_d}{c_t}, \qquad \alpha = \frac{\varrho}{c_t}$$

che rappresentano il rapporto delle costanti cinetiche del deadsorbimento, k_d, e dell'entrata dei radicali, ϱ, con la costante cinetica del processo di terminazione bimolecolare, c_t. Il numero medio istantaneo di radicali contenuti in particella, $\bar{n}$, può essere ottenuto dalla distribuzione [49]:

$$[51] \quad \bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nN_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n}$$

Il logaritmo del valore di tale parametro è rappresentato in funzione del parametro α in **fig. 6** per diversi valori del parametro di deadsorbimento m. Si osserva che nel caso di assenza di deadsorbimento ($m=0$), il numero medio di radicali tende a 0,5 quando $\alpha \ll 1$, cioè quando la frequenza di terminazione bimolecolare è molto elevata rispetto a quella dell'entrata di un nuovo radicale. In tale caso evidentemente in particella rimangono 0 o 1 radicale a seconda che il valore iniziale fosse pari o dispari; ciò corrisponde al caso di massima segregazione, in quanto a ogni istante di tempo le particelle contenenti 0 o 1 radicale si equivalgono, risultando dunque in un valore medio di $\bar{n}=0{,}5$. All'aumentare di α il numero di radicali in particella aumenta rapidamente raggiungendo la parte asintotica della curva in fig. 6; ciò corrisponde al caso di terminazioni lente, cioè sistemi contenenti un elevato numero di radicali per particella in cui è possibile applicare l'approssimazione $n(n-1)\approx n^2$. In questo caso si può scrivere un semplice bilancio dei radicali in particella:

$$\frac{dn}{dt} = \varrho - 2c_t n^2 - k_d n \qquad [52]$$

Tale bilancio, utilizzando l'approssimazione di pseudostazionarietà e introducendo i parametri cinetici [50], può essere risolto analiticamente portando a:

$$n = \frac{-m \pm \sqrt{m^2 + 8\alpha}}{4} \qquad [53]$$

Per elevati valori di α (e m costante) si ha l'andamento asintotico $n \rightarrow \sqrt{\alpha/2}$ illustrato in fig. 6; in tali condizioni, poiché la terminazione bimolecolare è dominante, il deadsorbimento non ha alcun effetto e tutte le curve in fig. 6 corrispondenti a diversi valori del parametro m confluiscono nello stesso andamento asintotico al tendere di α all'infinito. La presenza di deadsorbimento comincia ad avere un effetto significativo sul numero medio di radicali per particella solo per valori di α che diventano confrontabili a m: infatti per $\alpha > m$, il deadsorbimento è meno frequente dell'entrata ($k_d < \varrho$) e dunque il numero di radicali in particella tenderebbe ad aumentare, ma la terminazione bimolecolare, essendo molto veloce, interviene e porta a 0,5 il valore del numero medio di radicali per particella; nel caso sia invece $\alpha < m$, il deadsorbimento avviene prima dell'entrata di nuovi radicali, evitando che due radicali si trovino nella stessa particella e dunque avvenga la terminazione bimolecolare. Questa situazione può essere descritta ricorrendo nuovamente al bilancio [52], ma imponendo $c_t=0$ e ottenendo:

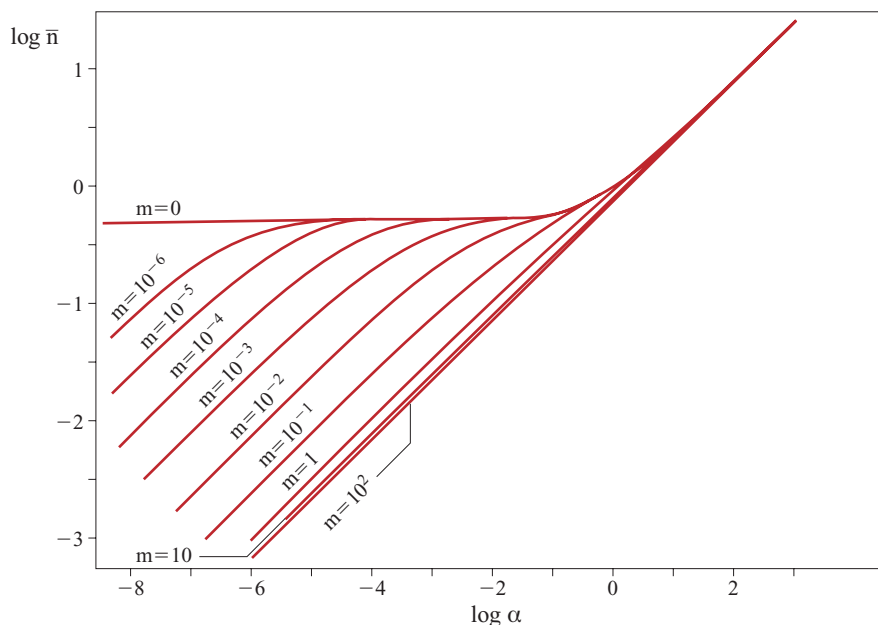
$$n = \frac{\alpha}{m} \qquad [54]$$

che corrisponde ai diversi andamenti asintotici riportati in fig. 6 per i diversi valori di m allorché $\alpha \ll 1$. È evidente come in queste condizioni si possono ottenere valori di $\bar{n}$ molto bassi, che non sono raggiungibili in presenza di sola terminazione bimolecolare.

8.1.6 Conclusioni

La trattazione sviluppata ha messo in evidenza la grande potenzialità della modellistica, che può avvalersi sia di elaboratori elettronici di grandi dimensioni e molto veloci, sia delle avanzate e sofisticate metodologie di calcolo numerico. Nella loro impostazione moderna i modelli risultano sempre più ricchi di concetti e informazioni di contenuto fisico fondamentale grazie ai quali i risultati ottenuti risultano di volta in volta più affidabili; ciò non solo per quanto concerne la descrizione di fatti noti ma anche per la previsione del comportamento dei sistemi fisici e chimici difficilmente o non direttamente suscettibile di misurazione o osservazione diretta.

La possibilità di implementare i modelli con equazioni in grado di descrivere con sempre maggiore efficacia i dettagli dei processi presi in considerazione consegue, oltreché dal menzionato sviluppo degli elaboratori elettronici, dall'accessibilità a informazioni accurate sui valori dei parametri che vengono richiesti per formulare le equazioni alla base del modello stesso: con ciò diventa sempre più sporadico l'impiego di grandezze *lumped*, cioè grandezze 'globali', che comprendono

fig. 6. Diagramma logaritmico del numero medio di radicali, $\bar{n}$, in funzione dei parametri cinetici α e m.

diversi parametri specifici; va rilevato che questa procedura, anche se risulta talora efficace, sfortunatamente non riesce mai ad affrancarsi da un certa mancanza di accuratezza se non addirittura di ambiguità.

La possibilità di implementazione è dovuta da un lato al miglioramento delle tecniche sperimentali e dall'altro allo sviluppo della chimica e fisica computazionale, grazie alle quali è attualmente possibile valutare con una precisione talora confrontabile con l'esperienza le costanti di equilibrio chimico, i coefficienti di ripartizione dei componenti fra fasi diverse, i coefficienti dei processi di trasporto su scala molecolare, le energie di legame, i parametri cinetici e così via. È infatti ormai possibile prevedere in modo soddisfacente diagrammi di equilibrio fra le fasi di sistemi a più componenti, o descrivere processi cinetici che coinvolgono decine di specie, inclusi gli instabili radicali, che interagiscono in centinaia di reazioni come si verifica per esempio nei processi di combustione. Malgrado questi successi, esistono tuttora alcuni difficili problemi aperti, riguardanti per esempio l'interazione fra le fluttuazioni turbolente e le trasformazioni chimiche veloci.

La modellistica computazionale viene ormai applicata con soddisfacente affidabilità in diversi settori della tecnologia, in particolare in quello petrolifero (simulazione delle unità coinvolte nei processi di raffineria, esplorazione geofisica volta a individuare la presenza di nuovi giacimenti petroliferi, ecc.). Inoltre, una volta individuato un serbatoio naturale di idrocarburi, è necessario modellizzare i flussi uscenti di petrolio, acqua, gas ed eventualmente di sostanze chimiche in esso iniettate; si tratta di problemi difficili, riguardanti il flusso in letti porosi di miscele fluide polifasiche, che devono essere affrontati risolvendo sistemi accoppiati di equazioni differenziali non lineari soggette a complesse condizioni al contorno, che traducono i bilanci di materia ed energia nei sistemi in esame.

In accordo a una proposta formulata da Prater può essere utile valutare il valore di un modello sulla base di un parametro chiamato *fondamentalità* ed espresso dal rapporto fra il numero di leggi fisiche e chimiche in esso contemplate e il numero di parametri aggiustabili contenuti: come viene mostrato in **fig. 7**, dalla fondamentalità dipendono sia l'utilità del modello sia il suo costo. La prima aumenta seguendo una curva che cresce prima rapidamente ma che successivamente tende a un valore asintotico; la seconda segue una curva che assume all'inizio valori bassi per poi impennarsi via via che il valore della fondamentalità diviene sempre più elevato. Il valore netto di un modello è rappresentato da una curva che tiene conto dell'andamento delle curve precedenti e che è caratterizzata da un massimo, perché per valori bassi della fondamentalità prevale l'utilità, mentre per valori elevati il valore netto diminuisce per l'aumento vertiginoso del suo costo. Ovviamente, questa interpretazione va applicata con cautela poiché in realtà il valore intrinseco di un modello dipende dalla sua natura e dal contesto cui è applicato; inoltre l'andamento specifico delle curve menzionate si evolve nel tempo e può dipendere da diversi fattori contingenti.

Per concludere, non si può fare a meno di osservare che l'impiego dei modelli sta acquisendo un ruolo di significativo rilievo nella soluzione di problemi che vanno al di là della progettazione di apparecchiature industriali, perché coinvolgono decisioni globali che riguardano risvolti sociali ed economici delle nostre attività. Per primo merita di essere menzionato il problema della determinazione dei limiti di impiego delle sorgenti fossili di energia, in particolare del petrolio, dovuti ai vincoli imposti dalla presenza di un accettabile livello di biossido di carbonio nell'atmosfera: in termini operativi il problema che si deve affrontare riguarda il calcolo della cosiddetta *climate sensitivity*, che esprime l'aumento della temperatura del pianeta in corrispondenza di un raddoppio della quantità di biossido di carbonio rispetto al valore attuale (370 ppm). Si osservi che nella prima metà dell'Ottocento tale quantità ammontava a 280 ppm e che il suo aumento sino al livello attuale è associato a un aumento della temperatura di circa 0,8 °C. Il problema viene affrontato mediante modelli matematici globali (global climate models) che descrivono l'evoluzione nel tempo delle grandezze che caratterizzano lo stato fisico e chimico dell'orbe terracqueo; per avere un significato obiettivo, tali modelli devono tenere conto di diversi fenomeni che comprendono la dinamica atmosferica, i bilanci energetici e le molteplici trasformazioni chimiche che coinvolgono la grande varietà di componenti presenti nell'atmosfera stessa, in buona parte dovuti alle attività antropiche. L'ambiente, infatti, può essere assimilato a un reattore chimico gigantesco nel quale vengono immesse sostanze chimiche prodotte da attività industriali o naturali.

Esistono molteplici modelli di simulazione del comportamento dell'atmosfera. Essi sono elaborati e applicati in diversi centri di ricerca e, pur equivalendosi per quanto concerne le equazioni coinvolte, portano a risultati diversi, soprattutto per le incertezze dovute al grado di dettaglio con il quale si tiene conto della 'geografia' della superficie terrestre, al ruolo dei processi di formazione delle nubi, alle eruzioni vulcaniche e così via. Questi problemi vengono affrontati mediante l'impiego di parametri aggiustabili, le cui incertezze si ripercuotono però sulle risposte ottenute: per citare un dato, in un confronto fra i modelli più accreditati condotto dall'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) nel 1995, risultava che la *climate sensitivity* era compresa fra 1,5 e 4,5 °C; si trattava di un risultato troppo incerto per poter giustificare decisioni che influissero in modo significativo

utilità
costo
valore netto
0
∞

fig. 7. Utilità, costo e valore netto di un modello in funzione della fondamentalità, definita come il rapporto tra il numero di leggi fenomenologiche e il numero di parametri aggiustabili.

sui parametri che condizionano lo sviluppo economico. Un'indagine recente condotta presso l'Hadley Center for Climate Predictions (Regno Unito) ha permesso di confrontare il comportamento dei diversi modelli mediante un criterio perturbativo inteso a evidenziare la rilevanza dei diversi parametri in gioco; inoltre la valutazione della *climate sensitivity* è stata condotta sulla base dei risultati ottenuti con 53 modelli, attribuendo a ciascuno di essi un peso dipendente dalla capacità del modello, sulla base dei valori assegnati ai parametri aggiustabili, di prevedere situazioni note. Tale analisi ha permesso di restringere l'incertezza a valori compresi fra 2,5 e 3 °C: questo risultato, che conferisce maggiore fiducia agli studi sull'evoluzione del clima, fa emergere una serie di ulteriori problematiche che riguardano le scelte tecniche ed economiche che risultino in grado di garantire uno sviluppo compatibile con un livello stabile a un valore accettabile del biossido di carbonio. Si tratta di problemi che coinvolgono profondamente la modellistica, facendole acquisire un ruolo centrale nella formulazione delle decisioni che riguardano il futuro del pianeta.

Bibliografia generale

Adam J.A. (2003) *Mathematics in nature. Modelling patterns in the natural world*, Princeton (NJ), University Press.

Aris R. (1994) *Mathematical modelling techniques*, New York, Dover.

Barabasi A.L. (2002) *Linked, The new science of networks*, Cambridge (MA), Perseus.

Domb C. (1996) *The critical point. A historical introduction to the modern theory of critical phenomena*, London, Taylor and Francis.

Flory P.J. (1953) *Principles of polymer chemistry*, Ithaca (NY), Cornell University Press.

Gilbert R.G. (1995) *Emulsion polymerization. A mechanistic approach*, San Diego (CA), Academic Press.

Kerr R.A. (2004) *Climate change. Three degrees of consensus*, «Science», 305, 932-934.

McMahon T.A., Bonner J.T. (1990) *Dimensioni e vita*, Bologna, Zanichelli.

Murphy J.M. *et al.* (2004) *Quantification of modelling uncertainties in large ensemble of climate change simulations*, «Nature», 430, 768-772.

Ramkrishna D. (2000) *Population balances. Theory and applications to particulate systems in engineering*, San Diego (CA), Academic Press.

Schroeder M. (1991) *Fractals, chaos, power laws, minutes from an infinite paradise*, New York, Freeman.

Stanley H.E.S. (1999) *Scaling universality and renormalization. Three pillars of modern critical phenomena*, «Reviews of Modern Physics», 71, S358-366.

Stockmayer W.H. (1957) *Note on the kinetics of emulsion polymerization*, «Journal of Polymer Science B. Polymer Physics», 24, 314-317.

Uhlenbeck G.E. *et al.* (1963) *On the van der Waals theory of the vapor-liquid equilibrium. II: Discussion of the distribution functions*, «Journal of Mathematical Physics», 4, 229-247.

Wiesenfeld K. (2001) *Scaling laws*, «American Journal of Physics», 69, 938-942.

Bibliografia citata

Kac M. *et al.* (1963) *On the van der Waals theory of the vapor-liquid equilibrium. I: Discussion of a one-dimensional model*, «Journal of Mathematical Physics», 4, 216-228.

Taylor G.I. (1950) *The formation of a blast wave by a very intense explosion*, «Proceedings of the Royal Society of London A. Mathematical and Physical Sciences», 201, 159-186.

Wigner E.P. (1960) *The unreasonable effectiveness of mathematics in the natural sciences*, «Comunications on Pure and Applied Mathematics», 13, 1-14.

Elenco dei simboli

C	concentrazione molare
C^*	concentrazione adimensionale
C_P	calore specifico
C_s	concentrazione molare superficiale
D	coefficiente di diffusione
D_s	coefficiente di diffusione superficiale
$f(x)$	funzione di densità di probabilità relativa alla variabile x
$f_N(n)$	distribuzione istantanea numerale delle lunghezze di catena
E_n	energia di un vortice
$E^{\neq}$	energia di attivazione
$f(x,t)$	funzione di distribuzione
g	velocità di crescita (di cristalli)
h	coefficiente di scambio termico
ΔH	calore di reazione
I	concentrazione di iniziatore
k	costante di velocità di reazione
k_B	costante di Boltzmann
l	dimensione di un vortice
L	lunghezza di riferimento
M	massa (di gas di esplosione)
n	numero di radicali in particella
$\bar{n}$	numero medio di radicali in particella
N_n	numero di particelle contenenti n radicali per unità di volume
$N(t)$	numero di individui (per esempio di cristalli)
N_{tot}	numero totale di particelle per unità di volume
p	pressione
p^*	pressione adimensionale
P_n	concentrazione di catene morte contenenti n unità monometriche
Q	portata volumetrica
$Q(V,T)$	integrale delle configurazioni
r	velocità di reazione
r_s	velocità di reazione catalitica
$d\mathbf{r}$	elemento di volume
R	costante dei gas perfetti
R_I	velocità di produzione di radicali
Re	numero di Reynolds
S	superficie di scambio
t	tempo
t^*	tempo adimensionale
T	temperatura assoluta
T^*	temperatura adimensionale
$\mathbf{u}$	velocità locale
$\mathbf{u}^*$	velocità adimensionale
u_{11}, u_{11}°	parametri del potenziale intermolecolare
u_{22}, u_{22}°	parametri del potenziale intermolecolare
V	volume

x ascissa
x^* ascissa adimensionale
X_i grandezza dimensionata
y ordinata

LETTERE GRECHE
β parametro cinetico adimensionale, $\frac{\tau_p}{\tau_{tc}}$
$\gamma=C_p/C_v$ rapporto calori specifici a pressione costante e a volume costante
δ spessore di strato limite
μ viscosità
ϱ densità
$\nu 1=\mu/\varrho$ viscosità cinematica
Π gruppo adimensionale
τ tempo adimensionale

SERGIO CARRÀ

Dipartimento di Chimica, Materiali e
Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

MASSIMO MORBIDELLI

Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften
Eidgenössische Technische Hochschule-Hönggerberg
Zurigo, Svizzera

9.1

Aspetti generali della corrosione

9.1.1 Introduzione

Nell'industria di estrazione e trattamento degli idrocarburi sono impiegate tutte le classi di materiali: materiali metallici, polimerici, ceramici, compositi e cementiti. I materiali metallici costituiscono, per quantità e tipo di impiego, la componente principale. Ne sono testimonianza, per esempio, i pozzi petroliferi, le colonne di raffinazione, le tubazioni per il trasporto, i serbatoi di stoccaggio e molte altre parti importanti degli impianti. Per l'importanza e l'impatto strategico, nel seguito saranno quindi trattati principalmente proprio i materiali metallici e le loro principali forme di corrosione.

In generale, i materiali a contatto con ambienti aggressivi subiscono un degrado chimico e fisico che, per quanto riguarda in particolare i materiali metallici, è denominato appunto corrosione. La corrosione può essere definita come il fenomeno di attacco esercitato da agenti atmosferici o da altri mezzi aggressivi sui materiali, specialmente metallici, che ha come conseguenza la lenta ma progressiva alterazione delle caratteristiche, spesso non soltanto superficiali, del materiale interessato; può essere definita anche come la distruzione o il deterioramento di un materiale per reazione con l'ambiente o come la tendenza di un manufatto metallico a tornare al suo stato originale, come si trova in natura (Fontana, 1986) e per questo è detta pure antimetallurgia (*metallurgy in reverse*). I processi di corrosione tendono infatti a portare spontaneamente i materiali metallici allo stato termodinamico più stabile, che è quello di combinazione con altri elementi, in particolare con ossigeno e zolfo. A partire da tale stato i materiali metallici vengono ottenuti ('estratti') tramite processi metallurgici che comportano una notevole somministrazione di energia (**fig. 1**).

Impatto economico della corrosione

Un'idea dell'importanza della corrosione nelle attività industriali è data dall'impatto economico che essa assume. Nei paesi industrializzati il costo della corrosione è intorno al 3-4% del prodotto interno lordo, valutato come somma dei costi dei danni diretti (per esempio, il costo dei materiali danneggiati che devono essere rimpiazzati, il costo dell'intervento di sostituzione) e di quelli indiretti (per esempio, il costo della perdita di produzione, l'inattività dell'impianto, i costi dell'inquinamento, la perdita di immagine nella società, il costo del disinquinamento ambientale, i danni a persone e cose; Hoar, 1971; Eni-Agip, 1994). I costi indiretti, di difficile valutazione, superano in genere quelli diretti. È stato stimato (Hoar, 1971) che il costo della corrosione può essere ridotto del 15-20% mediante l'applicazione di tecniche che utilizzano le conoscenze di base della corrosione; fra le tecniche più note si ricordano: la protezione

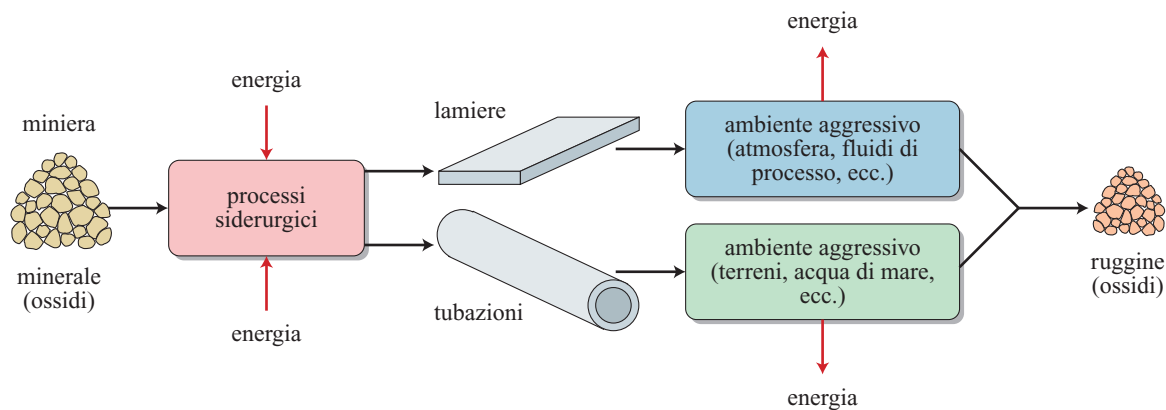



fig. 1. Il processo di corrosione come antimetallurgia (Fontana, 1986).

catodica, la scelta del materiale più resistente, l'uso di inibitori di corrosione, il miglioramento del design (per esempio, l'eliminazione dei ristagni).

Morfologia dei fenomeni corrosivi

I fenomeni corrosivi si possono produrre alla superficie dei materiali metallici in modo diffuso oppure localizzato (Pedeferri, 2007). Si ha corrosione generalizzata quando l'attacco interessa tutta la superficie del materiale esposta all'ambiente e corrosione uniforme quando tale attacco generalizzato si produce in modo uniforme. Si ha corrosione localizzata, invece, quando l'attacco ha luogo solo su alcune parti della superficie del materiale esposta all'ambiente, con morfologia particolare, per esempio in forma di fenditure o di cricche, di cavità, crateri, ulcere. Si parla di corrosione selettiva quando si verifica l'attacco di costituenti particolari del materiale, per esempio alcune fasi presenti come grani o al contorno di grani.

Velocità di corrosione

In un processo corrosivo, qualunque sia la morfologia dell'attacco, si ha una perdita di massa. La velocità di corrosione può essere espressa come perdita di massa per unità di superficie e di tempo. In generale, però, si preferisce considerare la velocità di penetrazione della corrosione; pertanto in questo caso la velocità di corrosione è espressa come la diminuzione dello spessore nell'unità di tempo. Per alcune forme di corrosione, come la corrosione sotto sforzo o la corrosione-fatica che danno luogo alla formazione di cricche, non interessano tanto la perdita di massa e la diminuzione di spessore, quanto il tempo a rottura o la velocità di crescita o propagazione delle cricche.

Attacco uniforme

In condizioni di corrosione uniforme, cioè di attacco uniformemente distribuito sulla superficie del materiale, la velocità di perdita di massa per unità di superficie esposta all'ambiente aggressivo misura nel tempo l'entità del danno provocato dall'attacco ed è calcolabile con la relazione:

$$[1] \qquad V_{corr,m} = \frac{\Delta m}{At}$$

dove Δm è la perdita di massa nell'intervallo di tempo t e A è l'area della superficie esposta. L'unità di misura più usata della velocità di corrosione come perdita di massa è il $mg/dm^2 \cdot$giorno (mdd). La perdita di massa assume interesse quando si vuole conoscere la quantità di metallo disciolto, per esempio per valutare l'inquinamento prodotto. Potrebbe essere il caso dell'inquinamento da stagno dovuto alle lattine usate per conservare il pomodoro.

In generale, più che la perdita di massa interessa l'assottigliamento, per cui la velocità di corrosione uniforme è espressa come perdita di spessore, data dalla relazione:

$$[2] \qquad V_{corr} = \frac{\Delta m}{\gamma At} = \frac{V_{corr,m}}{\gamma}$$

dove γ è la densità del metallo. L'unità di misura più usata della velocità di corrosione in questo caso è il mm/a. Per i metalli di maggior uso (ferro, rame e zinco), che hanno una densità compresa fra 7 e 8 t/m^3, si ottiene l'equivalenza approssimata seguente: 1 mdd≈5 μm/a; 1 mm/a≈220 mdd. La velocità di corrosione di tipo generalizzato è di solito classificata secondo i valori riportati nella **tab. 1**.

tab. 1. Classificazione della velocità di corrosione

Velocità di corrosione uniforme	Velocità di corrosione μm/a
Trascurabile	<50
Bassa	<50-100
Modesta	100-500
Severa	500-1.000
Molto severa	>1.000

Attacco localizzato

In condizioni di corrosione localizzata è necessario distinguere la velocità di perdita di massa (che esprime una velocità media su tutta la superficie esposta) da quella di penetrazione nella zona attaccata. In presenza di attacco localizzato, la perdita di efficienza è data per esempio dalla perforazione della parete metallica (come nel caso di un serbatoio o di una tubazione) e non certo dalla perdita di massa del metallo.

Tipi e meccanismi di corrosione

La corrosione dei materiali metallici è di due tipi: la corrosione ad alta temperatura (o corrosione a caldo o anche corrosione a secco), tipica dei materiali metallici che operano a elevata temperatura in presenza di gas caldi, per esempio nelle caldaie lato fumi e nelle turbine a gas; la corrosione a umido, caratteristica dei materiali che sono esposti a una soluzione elettrolitica, per esempio l'acqua di mare, i terreni, il calcestruzzo inquinato da cloruri o carbonatato, i fluidi di processo. La distinzione tra corrosione a umido e corrosione a secco si deve ai due diversi meccanismi con cui il fenomeno ha luogo: nel primo caso il meccanismo è di tipo elettrochimico, nel secondo è di tipo chimico, caratteristico delle reazioni eterogenee.

9.1.2 Corrosione a caldo

La corrosione dei metalli a contatto con aria a temperature superiori a 400 °C e fino a temperature di 1.300 °C è detta corrosione a caldo. La presenza di ossigeno provoca la formazione di una scaglia di ossido sulla superficie del metallo, mentre la presenza nei gas caldi di alcune specie chimiche, quali zolfo, sodio e vanadio, porta alla formazione di sali con bassa temperatura di fusione che reagiscono con il metallo.

L'ossidazione di metalli e leghe ad alta temperatura è nota e ben documentata (ASM, 1987; Revie, 2000). Per prevedere la formazione della scaglia e la sua crescita è necessario considerare le condizioni termodinamiche e la cinetica delle reazioni coinvolte. Le condizioni termodinamiche stabiliscono se la reazione di ossidazione procede spontaneamente alla temperatura di esercizio, mentre la cinetica determina la velocità con cui ha luogo la reazione di crescita della scaglia.

I processi di degrado ad alta temperatura comprendono: *a*) l'assottigliamento per formazione di scaglia non protettiva; *b*) la corrosione da sali fusi con evaporazione dei prodotti di corrosione; *c*) l'erosione-corrosione causata da particelle solide sospese; *d*) gli attacchi localizzati al bordo dei grani; *e*) l'infragilimento del materiale.

Date le condizioni di esercizio piuttosto al limite, spesso con rischio di conseguenze catastrofiche a seguito di una rottura, la scelta dei materiali richiede in generale una maggiore attenzione rispetto alle applicazioni a basse temperature.

Condizioni termodinamiche

Mentre i processi di corrosione a umido sono di natura elettrochimica, la corrosione a caldo segue la cinetica delle reazioni chimiche in fase gassosa; sono perciò importanti le condizioni termodinamiche e i processi di diffusione in fase solida nei prodotti o scaglie di corrosione.

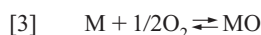
Lo studio termodinamico mostra che tutti i metalli si ossidano spontaneamente in presenza di ossigeno o in aria a eccezione dell'oro e del platino. Tuttavia numerosi metalli possono essere usati per periodi molto lunghi anche ad alta temperatura, perché la cinetica di crescita dell'ossido è sufficientemente lenta. Su questo si basa la messa a punto di leghe resistenti all'ossidazione che prevede la formazione di una scaglia con funzione di barriera di separazione tra metallo e ambiente, caratterizzata da una lenta velocità di crescita.

In assenza di soluzioni acquose, cioè in aria o ossigeno secchi, i metalli a temperatura ambiente formano una scaglia protettiva di spessore 1-10 nm che impedisce l'ulteriore ossidazione del metallo. All'aumentare della temperatura lo spessore del film cresce e su molti metalli dà luogo a distacco meccanico per eccessivo volume del film di ossido.

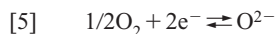
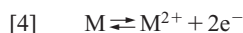
Dal punto di vista termodinamico l'ossidazione di un metallo ha luogo solo se la pressione parziale di ossigeno alle condizioni di esercizio è maggiore della pressione di dissociazione del metallo calcolabile con il diagramma di Ellingham (ASM, 1987).

Cinetica

Il processo di formazione dello strato di ossido può essere interpretato con un meccanismo di tipo elettrochimico. La reazione di ossidazione è la seguente (per semplicità si considera un metallo bivalente):

[3] $$M + 1/2O_2 \rightleftarrows MO$$

che può essere suddivisa nelle due reazioni complementari:

[4] $$M \rightleftarrows M^{2+} + 2e^-$$

[5] $$1/2O_2 + 2e^- \rightleftarrows O^{2-}$$

dove la prima ha luogo all'interfaccia metallo-ossido e la seconda all'interfaccia ossido-gas. Lo strato di ossido può aumentare di spessore se si verificano due condizioni: gli elettroni migrano dal metallo all'interfaccia ossido-gas, dove ha luogo la reazione di riduzione dell'ossigeno, e contemporaneamente, per fenomeni di diffusione, gli ioni del metallo si allontanano dall'interfaccia metallo-ossido oppure gli ioni ossigeno O^{2-} ci si avvicinano o anche avvengono entrambi i fenomeni diffusivi. La differente velocità di diffusione determina la localizzazione della crescita del film: all'interfaccia ossido-gas se è più veloce la diffusione degli ioni metallici; all'interfaccia metallo-ossido se è più veloce la diffusione degli ioni ossigeno e infine in tutte le posizioni se le due velocità di diffusione sono comparabili.

La cinetica dell'ossidazione prevede una serie di stadi che comprendono: l'adsorbimento dell'ossigeno sulla superficie del metallo; la formazione di un nucleo di ossido che successivamente si estende su tutta la superficie; la crescita dello spessore del film.

La nucleazione dell'ossido è favorita nei siti a elevata energia quali i difetti di superficie (dislocazioni, bordi di grano, precipitati) ed è influenzata da trattamento superficiale, temperatura e pressione parziale dell'ossigeno. Una volta formato il film su tutta la superficie, la sua crescita procede attraverso i processi di diffusione allo stato solido nella scaglia.

La valutazione della capacità protettiva di un ossido è effettuata in modo qualitativo con il rapporto di Pilling-Bedworth, definito come il rapporto tra il volume dell'ossido e quello del metallo che l'ha prodotto. Se tale rapporto è inferiore a 1 o maggiore di 2,5 l'ossido non è protettivo perché nel primo caso non è sufficiente per ricoprire il metallo, mentre nel secondo caso va incontro a distacco a causa delle tensioni di compressione che si originano durante la crescita.

Se l'ossido non è protettivo, il metallo è continuamente esposto all'atmosfera ossidante e la velocità di ossidazione è costante. La crescita dell'ossido è di tipo lineare e perciò la perdita di spessore del metallo è data da un'espressione del tipo:

[6] $$x = C_1 t$$

dove t è il tempo e C_1 è una costante del metallo.

Quando lo strato di ossido è protettivo, la sua crescita dipende dai processi di diffusione degli ioni ossigeno O^{2-} e degli ioni metallici. La velocità di crescita è pertanto proporzionale al flusso più lento degli ioni (J_{ion}), flusso che è dato dalla legge di Fick:

$$\frac{dx}{dt} \propto J_{ion} \qquad J_{ion} = -D\frac{dc}{dx}$$

Se si considera il gradiente di concentrazione costante, la perdita di spessore per formazione dell'ossido è data da un'espressione del tipo:

[7] $$x = \sqrt{C_2 t + C_3}$$

dove t è il tempo e C_2 e C_3 sono costanti del metallo. La crescita dell'ossido è di tipo parabolico.

La dipendenza dalla temperatura del coefficiente di diffusione D della specie che diffonde è data da:

[8] $$D = D_o e^{-\frac{Q}{RT}}$$

dove D_o è una costante, Q è l'energia di attivazione, T la temperatura e R la costante dei gas. Pertanto, la velocità di crescita di un ossido a controllo diffusivo presenta un andamento di tipo Arrhenius al variare della temperatura.

Alcuni metalli comuni, quali Al, Be, Zn e Cr, mostrano una cinetica di crescita dei loro ossidi di tipo logaritmico:

[9] $$x = C_4 \ln\left(C_5 t + 1\right)$$

dove t è il tempo e C_4 e C_5 sono costanti del metallo. La ragione di questa deviazione dal comportamento parabolico è complessa e nel caso di Al e Be risiede nella bassa mobilità degli elettroni che partecipano al processo di ossidazione, mentre nel caso di Zn e Cr nella minore velocità di diffusione degli ioni. Nel caso di Al e Cr l'ossido ha una struttura cristallina coerente con quella del metallo sottostante e pertanto è estremamente aderente e protettivo.

La crescita dell'ossido deve essere studiata alla luce delle proprietà dei semiconduttori, poiché l'ossido che si forma durante l'ossidazione è non stechiometrico, cioè il rapporto

metallo/ossigeno non è esattamente quello della formula anche se il composto è elettricamente neutro.

I composti ionici non stechiometrici sono classificati come semiconduttori e possono essere di tipo *n* o *p*. Il tipo *n* (mancanza di ossigeno) è il risultato di una vacanza di ossigeno: MO_{1-x} (Nb, Ta, Zr). In questo caso la conduzione ionica avviene attraverso la diffusione di vacanze di ossigeno, mentre l'eccesso di elettroni entra nella banda di conduzione elettronica. Il tipo *p* (mancanza di metallo) è il risultato di una vacanza di metallo $M_{1-x}O$ (Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr): la conduzione ionica avviene attraverso la diffusione di vacanze del metallo, mentre la conduzione degli elettroni ha luogo mediante vacanze di elettroni (*electron holes*). La presenza di atomi diversi (o dopanti) può dare lo stesso risultato (per esempio, l'aggiunta di Cr_2O_3 a NiO) con un aumento delle vacanze del metallo e una diminuzione della concentrazione delle vacanze di elettroni.

I difetti lineari o superficiali (per esempio, dislocazioni, bordi di grano, interfacce ossido-metallo o ossido-gas, fessure nella scaglia) rappresentano un cammino facile per la diffusione dei difetti. Alcuni modelli di diffusione nei materiali policristallini sono basati su relazioni in cui il coefficiente di diffusione effettivo dipende dal coefficiente di diffusione nel reticolo cristallino, dal coefficiente di diffusione nel bordo di grano, dallo spessore del bordo di grano e dalla dimensione del grano, e rendono conto del fatto che la diffusione aumenta proporzionalmente all'aumento dello spessore del bordo di grano e alla diminuzione della dimensione del grano. La diffusione attraverso i difetti è importante alle alte temperature per Cr_2O_3 e Al_2O_3, mentre per NiO è significativa alle basse temperature. Il tipo di ossido, *p* o *n*, determina la localizzazione della crescita del film: all'interfaccia ossido-gas per ossidi di tipo *p*, come nel caso di NiO; all'interfaccia metallo-ossido per ossidi di tipo *n*.

Scaglie di ossidi multistrato

Se un metallo dà luogo a differenti ossidi, la scaglia può essere formata da una sequenza di ossidi con diversa composizione, per esempio $M/M_2O/MO$. Se la scaglia interna cresce per diffusione degli ioni del metallo verso l'esterno, l'M_2O si forma all'interfaccia M_2O/MO attraverso la reazione di spostamento: $M^+ + e^- + MO \rightleftharpoons M_2O$. I fattori che influenzano la velocità di ossidazione sono diversi: la purezza del metallo, la composizione del gas, le impurezze nel gas, la pressione e la temperatura, la portata del gas, l'orientamento del reticolo cristallino, la finitura superficiale del metallo, le variazioni di temperatura, la geometria e lo spessore del metallo.

Nichel. Forma un ossido stabile NiO di tipo *p* (semiconduttore con carenza di metallo). $Ni_{1-x}O$ ha un valore di $x=10^{-4}$ a 900 °C e alla pressione parziale di ossigeno di 1 bar. La crescita dell'ossido avviene per migrazione degli ioni del metallo con formazione di grani colonnari di ossido. La presenza di impurezze nel Ni porta alla formazione di ossido a grano fine e poroso all'interfaccia con il metallo e colonnare all'esterno.

Ferro. Forma tre ossidi stabili: ematite Fe_2O_3, magnetite Fe_3O_4 e wüstite FeO. Quest'ultima è stabile solo a temperature superiori a 570 °C, ma ha scarse proprietà protettive. Si deve perciò distinguere:

- se l'ossidazione avviene a temperature superiori a 570 °C, la sequenza degli ossidi è la seguente: $Fe/FeO/Fe_3O_4/Fe_2O_3/O_2$. Il rapporto tra gli spessori degli ossidi è all'incirca 95:4:1, e dunque FeO ha uno spessore notevole. La crescita avviene per diffusione degli ioni Fe^{2+} e riduzione di Fe_3O_4. La mobilità di Fe^{2+} in FeO è molto elevata, con conseguente elevata velocità di ossidazione;
- se l'ossidazione avviene a temperature inferiori a 570 °C, non si forma FeO ma gli ossidi $Fe/Fe_3O_4/Fe_2O_3/O_2$. Poiché la diffusione degli ioni ferro nella magnetite è lenta, gli acciai offrono una buona resistenza all'ossidazione a temperature fino a 550 °C.

Cromo. Forma l'ossido Cr_2O_3 (struttura corindone spinello) di tipo *p* (anche se a basse pressioni di ossigeno sembra che l'ossido diventi di tipo *n*). $Cr_{2-x}O_3$ ha un valore di $x=9\cdot10^{-5}$ a 1.100 °C alla pressione parziale di ossigeno di 1 bar. Poiché l'ossido è relativamente stechiometrico (bassa concentrazione di difetti) il trasporto nella scaglia è influenzato dalla diffusione al bordo di grano. A temperature superiori a 900 °C in atmosfere ricche di ossigeno, Cr_2O_3 si ossida a CrO_3 volatile perdendo la capacità di protezione.

Alluminio. Forma l'ossido Al_2O_3 molto stabile e protettivo perché molto stechiometrico. Alcune leghe sono progettate per formare una scaglia di Al_2O_3 che offre protezione fino a 1.300 °C.

Silicio. Come l'alluminio forma un ossido, SiO_2, molto stabile e protettivo perché molto stechiometrico. Nuove leghe sono progettate per formare una scaglia di SiO_2 che offre protezione fino a 1.200 °C.

Titanio. L'ossidazione del Ti appare complessa per la formazione di molti ossidi stabili (Ti_2O, TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5, TiO_2). A temperature inferiori a 1.000 °C e pressione parziale di ossigeno di 1 bar si forma solo TiO_2. A temperature superiori a 600 °C la cinetica di crescita è di tipo parabolico e può diventare pseudolineare per lunghi tempi di esposizione. Ad alta temperatura l'ossigeno si scioglie nel metallo in quantità significative provocando la formazione di cricche e l'esfoliazione del metallo.

Molibdeno. L'ossidazione del Mo porta alla formazione di ossidi volatili (per esempio, MoO_3 fonde a 795 °C). Questi ossidi non sono protettivi e l'ossidazione ha un andamento catastrofico.

Ossidazione delle leghe

L'ossidazione delle leghe segue meccanismi più complessi, in quanto esse sono costituite da molti metalli che hanno affinità differenti con l'ossigeno e diverse velocità di diffusione. Inoltre si possono formare ossidi misti con zone di solubilità tra gli ossidi e gli elementi di lega. Per semplicità e per una lega costituita da due metalli (A e B), si possono prevedere tre casi distinti: gli ossidi AO e BO sono completamente miscibili oppure completamente immiscibili o infine parzialmente miscibili. Dal punto di vista della composizione si verifica inoltre che se prevale uno dei due metalli, l'altro esercita un'azione di drogaggio sull'ossido del metallo prevalente, mentre se la composizione è intermedia la situazione è più complessa.

In linea generale si può affermare che la resistenza all'ossidazione è determinata dalla presenza di elementi di lega reattivi come Ni, Cr, Al e Si che formano scaglie di ossido stabile e aderente alle superfici e forniscono un'efficace protezione al progredire dell'ossidazione. Le strategie di protezione dei materiali che operano alle alte temperature sono svariate e comprendono: la variazione delle condizioni del gas (composizione, temperatura, velocità); la composizione del materiale, regolata in modo da favorire la formazione di una scaglia protettiva; il ricorso a un rivestimento protettivo; la riduzione degli sforzi residui e delle sollecitazioni.

9.1.3 Corrosione a umido

Una generica reazione di corrosione per un materiale metallico M può essere schematizzata con la seguente reazione:

[10] $M + \text{ambiente aggressivo} \rightleftharpoons \text{prodotti di corrosione di } M$

dove M è un generico materiale metallico. Quando l'ambiente è una soluzione elettrolitica, la reazione globale di corrosione [10] implica un processo di ossidazione del metallo accompagnato dalla reazione di riduzione dell'ossigeno disciolto nella soluzione, per esempio nel caso del ferro:

[11] $\text{ferro} + \text{ossigeno} + \text{acqua} \rightleftharpoons \text{prodotti di corrosione}$

oppure un secondo processo, tipico delle soluzioni acide, in cui ha luogo la riduzione dell'idrogenione, secondo la reazione, sempre nel caso del ferro:

[12] $\text{ferro} + \text{soluzione acida} \rightleftharpoons \text{ioni ferro} + \text{idrogeno}$

Queste due reazioni procedono secondo un meccanismo elettrochimico in cui sono coinvolti gli elettroni del materiale metallico. La reazione è la somma di due processi elettrodici complementari: un processo anodico che implica l'ossidazione del materiale metallico e rende disponibili elettroni nella fase metallica; un processo catodico che consuma gli elettroni, resi disponibili dal processo anodico, mediante una reazione di riduzione (dell'ossigeno molecolare o dell'idrogenione o di entrambi).

Poiché deve essere mantenuta l'elettroneutralità, le due reazioni devono prodursi simultaneamente e con la stessa velocità.

Processi elettrodici

Processi anodici

Il generico processo anodico di un metallo può essere rappresentato dalla reazione di ossidazione del metallo a un suo ione che passa in soluzione:

[13] $M \rightleftharpoons M^{z+} + ze^-$

dove z è la valenza del metallo, il simbolo e^- indica l'elettrone, M il generico materiale metallico e M^{z+} il suo ione che passa in soluzione. Nei casi in cui il materiale metallico tende a formare i relativi idrossidi, la reazione anodica è del tipo:

[14] $M + zH_2O \rightleftharpoons M(OH)_z + zH^+ + ze^-$

Processi catodici

Le reazioni catodiche di interesse pratico per la corrosione sono invece in numero limitato. Nel caso di corrosione in una soluzione acida, il processo catodico consiste nella riduzione dello ione idrogeno e nella produzione di idrogeno molecolare, secondo la reazione:

[15] $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

dove e^- indica ancora l'elettrone.

Negli ambienti naturali, quella di gran lunga più importante è la reazione di riduzione dell'ossigeno, che in ambiente neutro o basico è la seguente:

[16] $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$

e in ambiente acido:

[17] $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$

L'ossigeno che compare come reagente è l'ossigeno molecolare sciolto nell'acqua, la cui concentrazione varia da 0 a 12 mg per kg di acqua (ppm).

Aspetti stechiometrici

Poiché il meccanismo è elettrochimico, si possono applicare le leggi di Faraday che stabiliscono la relazione tra le masse e la carica elettrica circolante (numero di elettroni) attraverso gli equivalenti elettrochimici:

[18] $$\Delta m = e_{ech} q = \frac{e_{chim}}{F} q$$

dove q è la carica che è circolata (coulomb), e_{ech} è l'equivalente elettrochimico, e_{chim} è l'equivalente chimico e F è la costante di Faraday (96.500 coulomb/eq). La relazione tra la velocità di corrosione come perdita di massa e la corrente scambiata dal materiale metallico è:

[19] $$V_{corr} = \frac{V_{corr,m}}{\gamma} = \frac{\Delta m}{\gamma A t} = \frac{e_{ech} q}{\gamma A t} = \frac{1}{\gamma} e_{ech} i_a$$

dove i_a è la densità di corrente anodica o di corrosione.

L'equivalenza tra la velocità di corrosione espressa in mA/m^2 e $\mu m/a$ per metalli bivalenti con densità di circa 8 t/m^3 (per esempio, Fe, Zn e Cu) è 1 $mA/m^2 \approx 1$ $\mu m/a$ (per il ferro, il valore preciso è 1 $mA/m^2 = 1{,}17$ $\mu m/a$).

Aspetti termodinamici

La generica reazione di corrosione [10] per un materiale metallico M avviene se è termodinamicamente favorita, ossia se la variazione della energia libera ΔG a essa associata è negativa. Se consideriamo una reazione di corrosione e le due reazioni complementari anodica e catodica:

[20] $M + (z/a)A \rightleftharpoons M^{z+} + (z/a)\,A^{a-}$

[21] $M \rightleftharpoons M^{z+} + ze^-$ (anodica)

[22] $(z/a)A + ze^- \rightleftharpoons (z/a)\,A^{a-}$ (catodica)

la condizione termodinamica generale sopra ricordata può essere applicata a tutte e tre le reazioni. Poiché trattasi di reazioni elettrochimiche, possiamo esprimere la variazione di energia libera ΔG come variazione del lavoro elettrico associato alla reazione:

[23] $\Delta G = -\, zF\Delta E$

dove ΔE assume il significato di forza elettromotrice della reazione considerata, mentre z e F hanno il significato noto. Nel seguito ΔE sarà chiamato anche lavoro motore o differenza di potenziale.

La condizione termodinamica di spontaneità del processo di corrosione diventa pertanto:

[24] $\Delta G < 0$ ovvero $\Delta E > 0$

Poiché la variazione dell'energia libera è espressa dall'equazione:

[25] $$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{\Pi^{prod}}{\Pi^{reag}}$$

introducendo il potenziale si ottiene la legge di Nernst:

[26] $$E^{M^{z+}/M} = E° + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]}$$

ossia

tab. 2. Serie elettrochimica dei potenziali standard

Reazioni di elettrodo	E (V vs. SHE)	Reazioni di elettrodo	E (V vs. SHE)
$F_2+2H^++2e^- \rightleftarrows 2HF$	+3,03	$2H^++2e^- \rightleftarrows H_2$	0
$O_3+2H^++2e^- \rightleftarrows O_2+H_2O$	+2,07	$2D^++2e^- \rightleftarrows D_2$	−0,0034
$Co^{3+}+3e^- \rightleftarrows Co$	+1,842	$Fe^{3+}+3e^- \rightleftarrows Fe$	−0,036
$Au^++e^- \rightleftarrows Au$	+1,68	$Pb^{2+}+2e^- \rightleftarrows Pb$	−0,1263
$Au^{3+}+3e^- \rightleftarrows Au$	+1,50	$Sn^{2+}+2e^- \rightleftarrows Sn$	−0,1364
$MnO_4^-+8H^++5e^- \rightleftarrows Mn^{2+}+4H_2O$	+1,491	$Ge^{4+}+4e^- \rightleftarrows Ge$	−0,15
$PbO_2+4H^++2e^- \rightleftarrows Pb^{2+}+2H_2O$	+1,467	$Mo^{3+}+3e^- \rightleftarrows Mo$	−0,20
$Cl_2+2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$	+1,3583	$Ni^{2+}+2e^- \rightleftarrows Ni$	−0,25
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+}+7H_2O$	+1,33	$Co^{2+}+2e^- \rightleftarrows Co$	−0,28
$O_2+4H^++4e^- \rightleftarrows 2H_2O$	+1,23	$Mn^{3+}+3e^- \rightleftarrows Mn$	−0,283
$CrO_4^{2-}+8H^++3e^- \rightleftarrows Cr^{3+}+4H_2O$	+1,195	$In^{3+}+3e^- \rightleftarrows In$	−0,342
$Pt^{2+}+2e^- \rightleftarrows Pt$	+1,19	$Cd^{2+}+2e^- \rightleftarrows Cd$	−0,40
$Br_2+2e^- \rightleftarrows 2Br^-$	+1,087	$Cr^{3+}+e^- \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41
$HNO_3+3H^++3e^- \rightleftarrows NO+2H_2O$	+0,96	$Fe^{2+}+2e^- \rightleftarrows Fe$	−0,44
$2Hg^{2+}+2e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,92	$Cr^{3+}+3e^- \rightleftarrows Cr$	−0,74
$Hg^{2+}+2e^- \rightleftarrows Hg$	+0,851	$Zn^{2+}+2e^- \rightleftarrows Zn$	−0,76
$Ag^++e^- \rightleftarrows Ag$	+0,7996	$V^{3+}+3e^- \rightleftarrows V$	−0,876
$Hg_2^{2+}+2e^- \rightleftarrows 2Hg$	+0,7961	$Cr^{2+}+2e^- \rightleftarrows Cr$	−0,913
$Fe^{3+}+e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,770	$Nb^{3+}+3e^- \rightleftarrows Nb$	−1,10
$O_2+2H^++2e^- \rightleftarrows H_2O_2$	+0,682	$Mn^{2+}+2e^- \rightleftarrows Mn$	−1,18
$Hg_2SO_4+2e^- \rightleftarrows 2Hg+SO_4^{2-}$	+0,62	$V^{2+}+2e^- \rightleftarrows V$	−1,18
$MnO_4^-+2H_2O+3e^- \rightleftarrows MnO_2+4OH^-$	+0,588	$Ti^{3+}+3e^- \rightleftarrows Ti$	−1,21
$I_2+2e^- \rightleftarrows 2I^-$	+0,534	$Zr^{4+}+4e^- \rightleftarrows Zr$	−1,53
$Cu^++e^- \rightleftarrows Cu$	+0,522	$Ti^{2+}+2e^- \rightleftarrows Ti$	−1,63
$Cu^{2+}+2e^- \rightleftarrows Cu$	+0,34	$Al^{3+}+3e^- \rightleftarrows Al$	−1,66
$AgCl+e^- \rightleftarrows Ag+Cl^-$	+0,22	$Mg^{2+}+2e^- \rightleftarrows Mg$	−2,36
$Cu^{2+}+e^- \rightleftarrows Cu^+$	+0,158	$Na^++e^- \rightleftarrows Na$	−2,71
$Sn^{4+}+2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15	$Ca^{2+}+2e^- \rightleftarrows Ca$	−2,86
$2H^++2e^- \rightleftarrows H_2$	0	$Li^++e^- \rightleftarrows Li$	−3,05

$$E_a = E_a^\circ + \frac{RT}{zF}\ln\left[\mathrm{M}^{z+}\right]$$

[27] $$E^{A/A^{a-}} = E^\circ - \frac{RT}{zF}\ln\frac{\left[\mathrm{A}^{a-}\right]}{\left[\mathrm{A}\right]}$$

ossia

$$E_c = E_c^\circ - \frac{RT}{zF}\ln\left[\mathrm{A}^{a-}\right]$$

È immediato ricavare la variazione di energia libera per la reazione globale come somma delle variazioni delle due reazioni parziali (legge di Hess). Utilizzando i potenziali si ottiene:

[28] $$\Delta E = E_c - E_a$$

La condizione [24] diventa così:

[29] $$E_c - E_a > 0 \quad \text{cioè} \quad E_c > E_a$$

tab. 3. Elettrodi di riferimento

ELETTRODO DI RIFERIMENTO	DESCRIZIONE	SEMIREAZIONE	E (V vs. SHE)
Standard a idrogeno	H_2(1 atm)|H^+(a=1)	$2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$	0
Calomelano	Hg|Hg_2Cl_2, KCl (sat)	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$	+0,244
Argento/cloruro di argento (0,1M)	Ag|AgCl, KCl (0,1M)	$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$	+0,288
Argento/cloruro di argento/acqua di mare	Ag|AgCl, acqua di mare	$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^-$	+0,250
Rame/solfato di rame saturo	Cu|$CuSO_4$ (sat)	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$	+0,318
Zinco/acqua di mare	Zn|acqua di mare	reazione di corrosione	≈−0,80

ossia la reazione di corrosione è spontanea se il potenziale della reazione catodica è più nobile del potenziale della reazione anodica. Solo in questo caso è disponibile un lavoro motore positivo ($\Delta E>0$) che rende possibile la reazione.

Se si considera la singola reazione anodica [21], la condizione termodinamica perché essa proceda in senso anodico (corrosione) si realizza quando il suo potenziale E è più nobile del potenziale di equilibrio, indicato con E_{eq}, dato da

$$[30] \qquad E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\left[M^{z+}\right]$$

dove E° è il potenziale standard del metallo e $[M^{z+}]$ la concentrazione dei suoi ioni nell'elettrolita a contatto con la sua superficie. Nella **tab. 2** sono riportati i potenziali standard – espressi in volt rispetto all'elettrodo a idrogeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode) – dei metalli e delle reazioni elettrodiche più comuni. La condizione termodinamica perché la reazione proceda in senso anodico (corrosione) è pertanto $E>E_{eq}$, a cui corrisponde una variazione negativa dell'energia libera ($\Delta G<0$). Se, viceversa, $E<E_{eq}$, si ha una variazione positiva dell'energia libera ($\Delta G>0$), e la reazione procede in senso catodico (l'ossidazione del metallo non può avvenire, ossia si realizza la condizione di immunità termodinamica). Se si fissa una concentrazione di riferimento al di sopra della quale si considera che il metallo subisca corrosione, per esempio una concentrazione di 10^{-6} mol/L, come suggerito da M. Pourbaix (1973), mediante la [30] si può calcolare il potenziale di immunità del metallo usato nelle applicazioni pratiche, per esempio per definire le condizioni di protezione catodica (v. oltre).

Misura del potenziale ed elettrodi di riferimento

Per convenzione, i potenziali sono riferiti all'elettrodo a idrogeno preso come lo zero di riferimento. In pratica, la misura del potenziale si effettua collegando un voltmetro al metallo (o struttura metallica) e a un elettrodo di riferimento che ha la proprietà di mantenere costante il proprio potenziale. In laboratorio uno degli elettrodi più comuni è quello a calomelano, SCE (Saturated Calomel Electrode), che ha un potenziale di +0,24 V rispetto a SHE, mentre per misure di potenziale su strutture reali sono impiegati l'elettrodo rame-solfato di rame saturo (CSE, Copper Sulphate Electrode) nei terreni (potenziale di +0,3 V rispetto a SHE), lo zinco (potenziale di −0,8 V rispetto a SHE) e l'argento-cloruro di argento (Ag/AgCl) in acqua di mare (potenziale di +0,25 V rispetto a SHE). Nella **tab. 3** sono riportati gli elettrodi di riferimento usati in laboratorio e in campo per la misura del potenziale.

Diagrammi di Pourbaix

Marcel Pourbaix ha introdotto nel 1946 i diagrammi potenziale-pH che forniscono i potenziali di equilibrio al variare del pH per i metalli a contatto con elettroliti (Pourbaix, 1973). Nei diagrammi sono riportate le reazioni catodiche di sviluppo di idrogeno [15] e di riduzione di ossigeno [16], rappresentate da due rette parallele aventi coefficiente angolare −0,059 e distanziate di 1,23 V, ottenute dalle rispettive equazioni di Nernst:

$$[31] \qquad E_{eq}^{H^+/H} = -0{,}0059\text{pH}$$

$$[32] \qquad E_{eq}^{O_2/H_2O} = 1{,}229 - 0{,}0059\text{pH}$$

La reazione di dissoluzione di un metallo M è rappresentata dall'equazione:

$$[33] \qquad E_{eq}^{M^{z+}/M} = E_{o}^{M^{z+}/M} - \frac{0{,}0059}{z}\log a_{M^{z+}}$$

dove $E_{o}^{M^{z+}/M}$ è il potenziale standard della reazione di dissoluzione del metallo M. Nel diagramma E-pH, il potenziale di equilibrio $E_{eq}^{M^{z+}/M}$ non dipende dal pH ed è perciò rappresentato da un fascio di rette parallele all'asse delle ascisse (**fig. 2**)

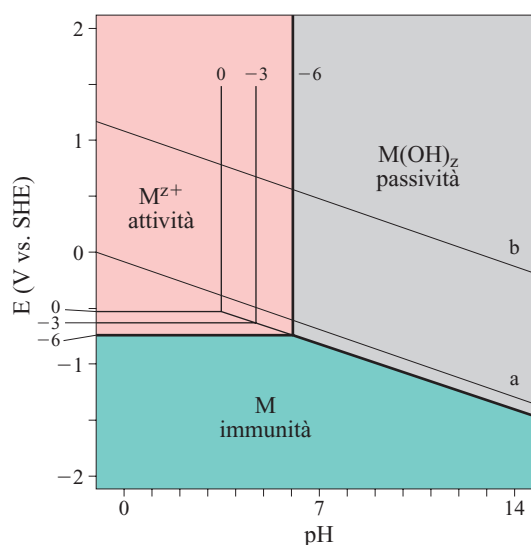



fig. 2. Diagramma E-pH per un generico metallo M che forma idrossidi. La retta a rappresenta la reazione di sviluppo di idrogeno e la retta b la reazione di riduzione dell'ossigeno.

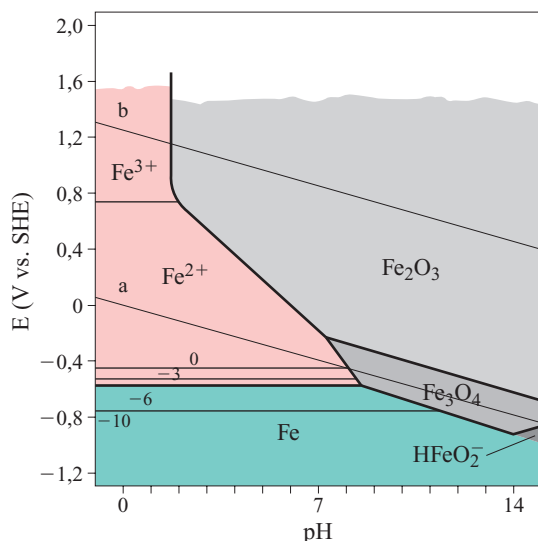
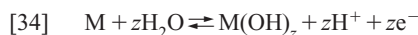



fig. 3. Diagramma semplificato di Pourbaix per il ferro.

dove ogni retta corrisponde a un valore del parametro log $a_{M^{z+}}$. La retta caratterizzata da un valore del parametro corrispondente alla concentrazione di 10^{-6} mol/L divide il piano in due regioni: la regione superiore di corrosione per concentrazioni superiori a questo valore e la regione inferiore di stabilità termodinamica del metallo M per concentrazioni inferiori, detta anche zona di immunità.

Nel caso più semplice, se la reazione di dissoluzione del metallo M porta alla formazione di idrossidi, soprattutto in campo neutro o basico, secondo la reazione

$$[34] \quad M + zH_2O \rightleftarrows M(OH)_z + zH^+ + ze^-$$

la condizione di equilibrio è data dall'equazione

$$[35] \quad E_{eq}^{M/M(OH)_z} = E_o^{M/M(OH)_z} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M(OH)_z} a_{H^+}^z}{a_M}$$

Sostituendo le attività unitarie del metallo e dell'idrossido e introducendo il valore delle costanti (R è la costante universale dei gas; F è la costante di Faraday) si ottiene

$$[36] \quad E_{eq}^{M/M(OH)_z} = E_o^{M/M(OH)_z} - 0{,}059\text{pH}$$

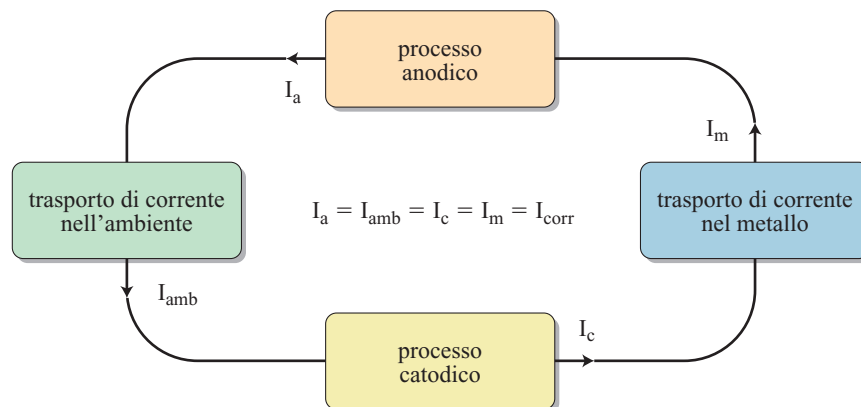
che mostra come il potenziale di equilibrio vari con il pH secondo una retta avente la stessa pendenza delle rette a e b dei processi catodici visti. Nella fig. 2 la generica retta dell'equazione [36] divide il campo di immunità da quello di formazione dell'idrossido, detto anche di passività. In **fig. 3** è riportato il diagramma semplificato di Pourbaix per il ferro.

I diagrammi di Pourbaix, costruiti sulla base dei dati termodinamici di equilibrio delle reazioni elettrochimiche che coinvolgono il metallo al variare del pH, mostrano le zone di stabilità delle specie chimiche coinvolte (zona di immunità del metallo; zona di stabilità degli ossidi, i quali potrebbero dare luogo a fenomeni di passivazione; zona di stabilità degli ioni metallici e delle forme complessate in ambienti fortemente alcalini) ma non possono fornire informazioni (se non qualitative) sulla cinetica dei processi, ossia sulla velocità di corrosione. È necessario inoltre osservare che in condizioni di non equilibrio, come avviene nella pratica, i campi di stabilità sono diversi, con ricadute importanti sulla cinetica. Nel caso del ferro, per esempio, il diagramma ottenuto sperimentalmente in acqua agitata evidenzia una zona di passività molto più estesa di quella prevista teoricamente.

Aspetti cinetici

La disponibilità di un lavoro motore costituisce una condizione necessaria perché la reazione di corrosione possa avvenire, ma non sufficiente: l'intervento di resistenze di reazione (o attriti generalizzati) condiziona la velocità di corrosione fino anche ad annullarla e comunque non permette di prevedere, dalla sola conoscenza del lavoro motore, l'evoluzione temporale del processo di corrosione. In altre parole, come in molti fenomeni chimici e fisici, intervengono i fattori cinetici che possono mutare radicalmente il comportamento di un materiale soggetto a corrosione dedotto da considerazioni termodinamiche. È il caso, per esempio, del titanio, che secondo la termodinamica è più reattivo del ferro avendo un potenziale standard più negativo di oltre 1 V, ma in pratica si comporta da metallo nobile e non subisce corrosione negli ambienti in cui invece il ferro si corrode, come l'acqua di mare. Questo comportamento è dovuto all'intervento di fenomeni di passivazione (v. oltre) con formazione di film protettivi. Nel processo di corrosione, proprio perché di natura elettrochimica, gli attriti generalizzati sono localizzati alla superficie del materiale, dove hanno luogo le reazioni elettroniche, e nell'elettrolita, secondo lo schema riportato nella **fig. 4**, dove i quattro processi parziali sono complementari, cioè si producono alla stessa velocità. Tali processi sono:

- la reazione di ossidazione del ferro (processo anodico) che rende disponibili elettroni nella fase metallica (I_a);
- la reazione di riduzione dell'ossigeno (processo catodico) che consuma tali elettroni e produce alcalinità: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$ (I_c);

fig. 4. Rappresentazione schematica del meccanismo elettrochimico (Pedeferri, 2007).

- il trasporto degli elettroni all'interno del metallo dalle regioni anodiche a quelle catodiche (I_m);
- il trasporto di corrente nell'elettrolita (I_{amb})

[37] $$I_a = I_c = I_m = I_{amb} = I_{corr}$$

Il valore comune di queste correnti (I_{corr}) misura, in unità elettrochimiche, la velocità del processo globale di corrosione. La velocità di corrosione è determinata dal più lento dei quattro processi parziali; in effetti, poiché la resistenza elettrica del metallo è sempre trascurabile, il trasporto di corrente nel metallo non è mai un processo lento e quindi non contribuisce a ridurre la velocità di corrosione. Ciascuno degli altri tre processi, invece, in specifiche condizioni dell'ambiente può prodursi con velocità bassissima e costituire quindi il processo cineticamente controllante. È tipico il caso della presenza di passività che riduce la velocità del processo anodico a valori trascurabili; oppure il caso di riduzione della velocità del processo catodico per intervento delle sovratensioni (per esempio, impiego di inibitori di corrosione nelle soluzioni acide). Nel primo caso si parla di controllo anodico, nel secondo di controllo catodico.

Diagrammi potenziale-corrente

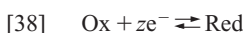
Per descrivere i sistemi di corrosione, è conveniente ricorrere ai diagrammi, proposti nel 1945 da Ulick Richardson Evans, in cui le coordinate sono il potenziale (E) e la densità di corrente ($\log j$), che riportano le curve caratteristiche delle reazioni anodiche e catodiche, ottenute per via sperimentale a partire dal potenziale di equilibrio della reazione. All'aumentare della corrente, in senso anodico o catodico, il potenziale della reazione si scosta dal potenziale di equilibrio di un valore detto sovratensione, indicato con η, che rappresenta il termine dissipativo speso al procedere della reazione e cresce con la velocità di reazione seguendo un andamento di tipo logaritmico. Le sovratensioni delle reazioni anodiche hanno segno positivo e quelle catodiche segno negativo. Se sullo stesso grafico si riportano le curve caratteristiche dei due processi anodico e catodico, si individuano il potenziale di corrosione e la corrente di corrosione dati dal punto di incontro delle due curve (**fig. 5**). Il potenziale di corrosione (E_{corr}) è direttamente misurabile. Di solito i diagrammi di Evans sono di tipo semilogaritmico, con la densità di corrente rappresentata in scala logaritmica, per rendere le caratteristiche lineari.

Il lavoro motore ΔE, disponibile per il prodursi del processo anodico, è in questo caso dato dalla differenza tra il potenziale di corrosione E_{corr} e quello di equilibrio E_{eq}, per cui $\Delta E = E_{corr} - E_{eq}$. Il potenziale E_{corr}, a cui si porta il sistema, è superiore a quello di equilibrio del metallo, ma inferiore a quello di equilibrio del processo catodico.

Sovratensioni di elettrodo

Nei processi di corrosione possiamo distinguere due tipi di sovratensione: la sovratensione di attivazione o di trasferimento di carica e la sovratensione di concentrazione.

La sovratensione di attivazione è associata a tutte le reazioni di elettrodo in cui avviene un trasferimento di carica:

[38] $$\mathrm{Ox} + ze^- \rightleftarrows \mathrm{Red}$$

e assume il significato di energia di attivazione della reazione. Si può dedurre che la costante di velocità segua l'equazione di Arrhenius:

[39] $$k(T) = Ze^{-\frac{E_a}{RT}}$$

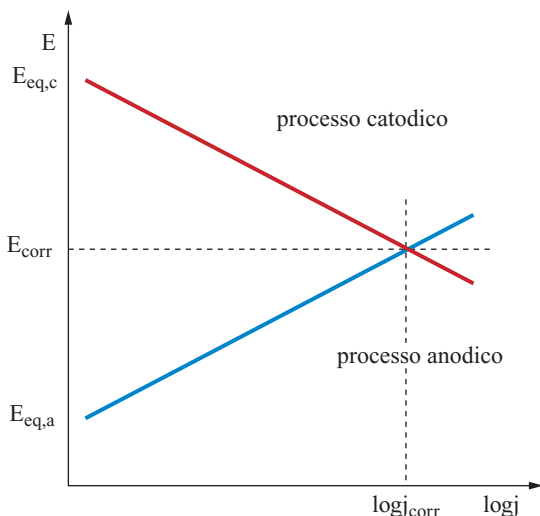



fig. 5. Diagramma potenziale-logaritmo della densità di corrente di un processo di corrosione (caratteristica anodica e catodica).

dove E_a è l'energia di attivazione riferita a una mole, T la temperatura termodinamica, R la costante dei gas e Z una costante.

L'espressione generale della densità di corrente in funzione della sovratensione è data dall'equazione di Butler-Volmer:

[40] $$i = i_o \left[e^{\frac{(1-\beta) zF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta zF\eta}{RT}} \right]$$

dove η è la sovratensione data da $\eta = |E - E_{eq}|$, i_o è la densità di corrente di scambio, β è il fattore di simmetria tra il ramo anodico e quello catodico (di solito considerato pari a 0,5), F la costante di Faraday e z l'equivalenza della reazione (numero degli elettroni nella reazione elettrodica considerata). L'equazione di Butler-Volmer stabilisce che lo scambio di corrente alla superficie di un elettrodo avviene solo se si supera un'energia di attivazione, cioè dissipando parte del lavoro motore disponibile.

Nel caso in cui la sovratensione di attivazione di una reazione elettrodica sia relativamente grande anche per bassi valori di densità di corrente scambiata i, dell'ordine di $|\eta| > 50$ mV, l'equazione di Butler-Volmer [40] si riduce, considerando $\beta = 0{,}5$, alla nota equazione di Tafel:

[41] $$\eta = a \pm b \log i$$

che può essere scritta nella forma equivalente

[42] $$\eta = \pm b \log \frac{i}{i_o}$$

dove il segno $+$ è per i processi anodici, nei quali le η sono positive, e il segno $-$ è per i processi catodici, nei quali le η sono negative; a è una costante (positiva) che dipende dalla densità di corrente di scambio i_o, b è una costante (positiva) che assume il significato della pendenza della retta η-i in un diagramma semilogaritmico, detta pendenza della retta di Tafel. Introducendo i logaritmi decimali, la costante b assume un valore pari a 59 mV/decade per reazioni bivalenti e 118 mV/decade per reazioni monovalenti (come, per esempio, lo sviluppo di idrogeno).

Sovratensioni di dissoluzione dei metalli. I risultati sperimentali dimostrano (Piontelli, 1961) che le caratteristiche delle

reazioni anodiche di dissoluzione dei metalli e di quelle opposte catodiche di deposizione sono pressoché simmetriche. Per quanto riguarda i valori delle sovratensioni sono state individuate tre classi di comportamento, riconducibili alle caratteristiche atomiche e cristalline dei metalli:

- metalli normali, che hanno sovratensioni molto basse, inferiori a 10 mV, anche a elevate densità di corrente (sia anodiche, sia catodiche). Questa classe comprende i metalli che hanno bassa temperatura di fusione (inferiore a 600 °C), ossia legami interatomici relativamente deboli: Cd, Hg, Sn, Pb, Mg, Al; lo Zn solo sul lato anodico;
- metalli inerti, che mostrano sovratensioni superiori a 100 mV anche a piccole densità di corrente. Al contrario della classe precedente, questa include i metalli che hanno alta temperatura di fusione (superiore a 1.400 °C), ossia legami interatomici più forti: Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Ti, i metalli del gruppo del Pt e i metalli di transizione;
- metalli intermedi, che mostrano un comportamento intermedio rispetto alle due classi precedenti. Fanno parte di questa classe i metalli che hanno temperatura di fusione intermedia, intorno a 1.000 °C, per esempio Cu, Ag, Au.

La correlazione tra sovratensione e temperatura di fusione dei metalli si estende anche ad altre proprietà fisiche, sempre correlate alla natura dei legami interatomici; per esempio, è facile prevedere che i metalli normali (basse sovratensioni) hanno anche bassa durezza e resistenza meccanica ed elevate distanze interatomiche, mentre vale esattamente il contrario per i metalli inerti. La variazione delle sovratensioni con la densità di corrente è praticamente lineare per i metalli normali, mentre segue la legge di Tafel per quelli intermedi e inerti.

Passività. Il ferro e gli acciai al carbonio e bassolegati si trovano negli ambienti naturali, quali terreni e acque, e in generale nelle soluzioni acide, in condizioni cosiddette attive, cioè con una resistenza della reazione anodica praticamente nulla. Il processo anodico in questi casi non può contribuire alla riduzione della velocità di corrosione. Molti metalli e loro leghe ad alta affinità per l'ossigeno hanno la caratteristica di ricoprirsi di uno strato di ossido protettivo che li preserva dalla corrosione in ambienti corrosivi. Queste condizioni sono dette condizioni di passività e definiscono uno stato di 'inerzia' del metallo, che si comporta come un metallo nobile. È il caso, ben noto, degli acciai inossidabili, che devono la loro condizione di passività alla formazione sulla superficie di uno strato di ossido di cromo molto protettivo che li rende, come indica lo stesso nome, resistenti a molti ambienti dove il ferro o gli acciai al carbonio e bassolegati subiscono corrosione anche molto severa. Un altro esempio di comportamento passivo, che spesso passa inosservato, è quello delle armature del calcestruzzo armato che risultano perfettamente passivate dall'alcalinità della pasta di cemento idratata. Il ferro nel calcestruzzo (o in soluzioni molto alcaline) si comporta come l'acciaio inossidabile nelle acque dolci. Alluminio e titanio sono resistenti alla corrosione grazie alla loro capacità di passivarsi.

Dal punto di vista elettrochimico, il comportamento attivo e quello passivo sono caratterizzati da due distinti andamenti della caratteristica anodica: nei materiali attivi è una retta con bassa pendenza, nei materiali con comportamento attivo-passivo è una retta verticale che assume l'andamento tipico riportato nella **fig. 6**.

fig. 6. Diagramma potenziale-logaritmo della densità corrente di un metallo a comportamento attivo-passivo.
E_p, potenziale di passivazione; E_t, potenziale di transpassività; j_p, densità di corrente di passività.

Sovratensione di sviluppo di idrogeno

Gli attriti (sovratensioni) del processo di sviluppo di idrogeno, rappresentato dalla reazione [15], dipendono dalla natura del materiale metallico M su cui avviene la reazione, secondo una anticorrelazione con la sovratensione di dissoluzione del metallo. Si distinguono pertanto:

- i metalli normali caratterizzati da sovratensioni di dissoluzione molto basse, inferiori a 10 mV, ed elevate sovratensioni di sviluppo di idrogeno, a cui corrispondono bassi valori della densità di corrente di scambio, da 10^{-3} a 10^{-6} mA/m^2 (Hg, Sn, Pb, Mg, Al, Zn);
- i metalli inerti che mostrano sovratensioni superiori a 100 mV e sovratensioni di sviluppo di idrogeno molto basse, a cui corrispondono elevati valori della densità di corrente di scambio, da 10 a 10^5 mA/m^2 (Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Ti, Pt).

Come visto in precedenza, la relazione che lega la sovratensione η_H alla densità di corrente è data dalla legge di Tafel [41]. La pendenza b della retta di Tafel in un diagramma semilogaritmico è in teoria uguale a 118 mV/decade, in pratica per tutti i metalli è compresa tra 120 e 150 mV/decade, mentre la densità di corrente di scambio $j_{o,H}$ varia di ben 11 ordini di grandezza passando dal mercurio al platino.

Sovratensione di riduzione dell'ossigeno

La reazione di riduzione dell'ossigeno è il principale processo catodico nelle reazioni che avvengono in ambienti naturali e in soluzioni neutre o debolmente alcaline. Come già detto, l'ossigeno che partecipa ai processi di corrosione a umido è quello disciolto nell'acqua, in equilibrio con l'ossigeno presente come gas nell'atmosfera. La solubilità dell'ossigeno nell'acqua diminuisce all'aumentare della temperatura (diviene praticamente nulla al di sopra di 60 °C) e all'aumentare del contenuto di sali disciolti nell'acqua. In acqua pura a 0 °C la solubilità dell'ossigeno è pari a 10 mL/L e si riduce, a 30 °C, a 5,28 mL/L. In acqua di mare, con salinità pari a 36 g/L, la solubilità dell'ossigeno è di 8 mL/L a 0 °C e 4,33 mL/L a 30 °C. Nei sistemi chiusi che operano a temperature superiori a 60 °C, per esempio nei circuiti di riscaldamento, tutto l'ossigeno

presente partecipa alla reazione catodica di riduzione a elevata velocità data l'elevata temperatura, nonostante la sua bassissima solubilità, inferiore a 1 μL/L (1 mL/L di ossigeno nell'acqua corrisponde a circa 1,2 ppm o mg/kg).

Nelle soluzioni neutre o alcaline in assenza di ossigeno la corrosione risulta trascurabile, come nel caso dei circuiti chiusi usati per il riscaldamento o il raffreddamento negli impianti: trattandosi di sistemi chiusi, l'ossigeno è presente inizialmente al momento dell'avvio dell'impianto, ma viene consumato per corrosione in un tempo breve, trascorso il quale l'acqua è deaerata e non corrosiva. Pertanto, in soluzioni neutre o alcaline, la velocità di corrosione è pari alla velocità di riduzione dell'ossigeno sul metallo, che è determinata dal suo apporto per diffusione perché l'ossigeno è una specie neutra non interessata dal trasporto di corrente. In condizioni stazionarie l'apporto di ossigeno è dato dalla prima legge di Fick, secondo la quale è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione e al coefficiente di diffusione, e inversamente proporzionale allo strato limite di diffusione. In unità elettrochimiche, si ottiene:

$$[43] \qquad \frac{j_{O_2}}{4F} = -D\,\frac{dC}{dx} = D\,\frac{C_{O_2} - C_{M,O_2}}{\delta}$$

dove D è il coefficiente di diffusione, x la coordinata nella direzione del trasporto di ossigeno, δ lo spessore dello strato limite di diffusione, C_{O_2} e C_{M,O_2} sono rispettivamente la concentrazione nella soluzione e sulla superficie del metallo. La relazione [43] ammette un massimo quando a parità di condizioni chimico-fisiche la concentrazione dell'ossigeno sulla superficie del metallo si annulla, $C_{M,O_2}=0$, cioè, in altre parole, quando tutto l'ossigeno che arriva per diffusione alla superficie del metallo è consumato dal processo di corrosione. Il valore massimo del flusso di ossigeno che dalla soluzione arriva alla superficie del metallo, che corrisponde alla corrente limite di diffusione di ossigeno, j_l, è perciò dato dalla relazione:

$$[44] \qquad j_l = 4FD\,\frac{C_{O_2}}{\delta}$$

Il valore j_l dipende da tre fattori: il coefficiente di diffusione D che aumenta all'aumentare della temperatura, la concentrazione di ossigeno C_{O_2} che diminuisce all'aumentare della temperatura, lo strato limite di diffusione δ che è massimo in condizioni stagnanti e diminuisce all'aumentare della turbolenza. In acqua di mare, per esempio, poiché la concentrazione di ossigeno non supera 11 ppm, lo strato limite di diffusione δ varia in pratica da 0,1 a 3 mm e il coefficiente di diffusione D varia da 1,3 a 2,5 10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$ per temperature da 10 a 30 °C, la densità di corrente limite di diffusione di ossigeno varia da circa 50 mA/m^2 a circa 2 A/m^2.

La curva caratteristica della reazione catodica di riduzione dell'ossigeno ha l'andamento illustrato nella **fig. 7** ed è contraddistinta da un tratto verticale che rappresenta la densità di corrente limite di diffusione, j_l. L'importanza di j_l risiede nel fatto che per i comuni metalli (per esempio, Fe, Zn) la velocità di corrosione coincide con la corrente limite.

In condizioni stagnanti l'impiego della legge di Fick è immediato, potendosi stimare lo spessore dello strato limite δ da grafici sperimentali riportati nei manuali; si ricava in questo caso una regola empirica per cui, a temperatura ambiente, la velocità di corrosione in μm/a è data da 10 volte la concentrazione di ossigeno in ppm. In condizioni non stagnanti, il calcolo di δ è piuttosto complesso per cui la corrente limite di diffusione dell'ossigeno j_l, che dipende dalle condizioni fluidodinamiche, è ottenuta dal numero di Sherwood (o di Nusselt) espresso dalla relazione:

$$[45] \qquad Sh = \phi/\delta = j_l\phi/(4FD\,C_{O_2})$$

dove ϕ è una dimensione caratteristica, per esempio il diametro di una tubazione. Il numero adimensionale di Sherwood si calcola in funzione dei numeri adimensionali di Reynolds (*Re*) e di Schmidt (*Sc*; Shreir *et al*., 1994; Lazzari e Pedeferri, 2006). Per una stima approssimata, ma spesso accettabile, della corrente limite in condizioni di turbolenza si moltiplica il valore ottenuto in condizioni stagnanti per il coefficiente moltiplicativo $1+(u)^{1/2}$, dove u è la velocità media in m/s.

9.1.4 Forme di corrosione

Corrosione generalizzata

La corrosione generalizzata interessa tutta la superficie di un metallo, o ampia parte di essa. Si distingue tra corrosione generalizzata uniforme o disuniforme: nel primo caso la perdita di spessore è uniforme su tutta la superficie, mentre nel secondo caso segue un profilo più o meno regolare.

In relazione al meccanismo, la corrosione generalizzata sta a indicare la sostanziale coincidenza tra aree anodiche e catodiche, interessando sistemi metallo-ambiente allo stato attivo, come avviene per l'acciaio al carbonio in soluzioni acide e negli ambienti naturali quali terreni, acque e atmosfera. Quando la corrosione è controllata dalla reazione di riduzione dell'ossigeno, la massima velocità di penetrazione uniforme coincide con la corrente limite di diffusione dell'ossigeno.

Negli acidi, la reazione catodica è la riduzione di ioni idrogeno a idrogeno molecolare gassoso. Il parametro controllante è il pH: per il ferro e gli acciai in genere, la corrosione acida diviene significativa per pH inferiori a 4, aumentando esponenzialmente per valori di pH più bassi; a pH alcalini, invece, dove prevale la presenza di ioni OH^- in soluzione, la velocità

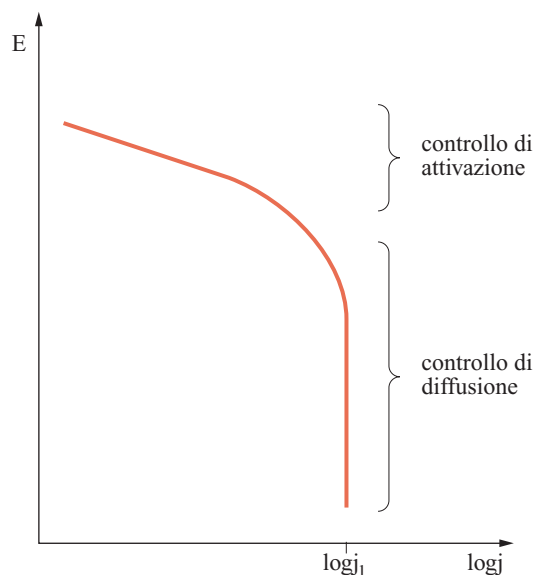



fig. 7. Andamento della caratteristica curva catodica di riduzione dell'ossigeno.

di corrosione del ferro diviene trascurabile per formazione di un film protettivo di ossido.

Per quanto riguarda la prevenzione di questa forma di corrosione, che rispetto alle altre forme è meno insidiosa perché si può prevedere sia come insorgenza sia come velocità media di perdita di spessore, si attua principalmente utilizzando un sovraspessore di corrosione, dimensionato come prodotto della velocità di corrosione uniforme per la vita di progetto e, più in generale, mediante i metodi tradizionali, come la protezione catodica, l'uso di rivestimenti (organici, inorganici e metallici), le pitture e gli inibitori di corrosione.

Corrosione localizzata

Quando le reazioni anodica e catodica hanno luogo su superfici distinte si ha la corrosione localizzata, che interessa solo una parte limitata della superficie esposta all'ambiente. La separazione delle aree instaura la circolazione di una corrente, detta *corrente di macrocoppia*, con circolazione di elettroni nel metallo, dall'area anodica a quella catodica, e circolazione di ioni nella soluzione: quelli positivi migrano dall'area anodica verso l'area catodica e quelli negativi viceversa.

Le cause che determinano l'instaurarsi di una corrente di macrocoppia sono molteplici: la diversa nobiltà di metalli o leghe in contatto elettrico, che dà luogo alla corrosione per contatto galvanico; la differente disponibilità di ossigeno che provoca, per esempio sugli acciai, la separazione tra aree anodiche e aree catodiche; la rottura locale del film di passività nei materiali attivo-passivi.

Corrosione per contatto galvanico

È detta anche *corrosione galvanica* o *bimetallica* e ha luogo su un metallo quando è in contatto elettrico con un altro metallo più nobile (o con un materiale non metallico dotato di conducibilità elettronica, come la grafite, o film superficiali, come la magnetite e il solfuro di ferro) ed entrambi sono esposti a un ambiente aggressivo. In queste condizioni la velocità di corrosione del metallo meno nobile subisce un'accelerazione dipendente dal rapporto tra l'area del metallo più nobile (area catodica) e quella del metallo meno nobile che si corrode (area anodica). Un esempio tipico è l'attacco sugli acciai al carbonio bassolegati in acqua di mare o in soluzioni aerate quando sono accoppiati con materiali più nobili, come le leghe di rame, o di nobiltà pratica più alta, come gli acciai inossidabili e il titanio. Per avere corrosione galvanica sono necessarie tre condizioni: i due metalli devono essere in contatto elettrico (è spesso sufficiente un contatto meccanico metallo-metallo); devono avere diversa nobiltà (il metallo meno nobile si corrode, mentre il metallo più nobile è sede prevalente del processo catodico con riduzione e anche di annullamento della velocità di corrosione); devono essere esposti a un ambiente corrosivo dove sia possibile un processo catodico (per esempio, in acqua di mare dove il processo catodico è la riduzione di ossigeno). È bene sottolineare che in soluzioni neutre e deaerate la corrosione per contatto galvanico è ininfluente, perché il processo catodico è assente o avviene con velocità bassissima. Condizioni severe di corrosione per contatto galvanico si hanno in acqua di mare (bassa resistività, elevato lavoro motore e disponibilità di ossigeno come processo catodico) e in soluzioni acide (bassa resistività, basso lavoro motore ma elevata velocità del processo catodico di sviluppo di idrogeno), soprattutto quando i rapporti tra le aree sono sfavorevoli (area catodica$\gg$area anodica).

Le aree dei due metalli coinvolte nel processo di corrosione galvanica sono definite dalla resistività dell'elettrolita e dal lavoro motore del processo di corrosione (dato dalla differenza dei potenziali di equilibrio dei processi catodico e anodico alla quale devono essere sottratte le sovratensioni dei due processi). A parità di lavoro motore, negli ambienti resistivi l'attacco è localizzato e circoscritto alle zone dove i due metalli sono vicini tra loro; viceversa, in ambienti a conducibilità elevata, come in acqua di mare, l'attacco risulta più esteso e interessa superfici lontane tra loro. Per un calcolo accurato è necessario ricorrere a modelli matematici agli elementi finiti per la risoluzione dell'equazione del campo elettrico. Se sono note le aree delle due superfici anodica e catodica, la velocità di corrosione per contatto galvanico è data dall'espressione generale $j_{cat}(1+S_c/S_a)$, dove j_{cat} è la velocità del processo catodico e S_a e S_c sono rispettivamente le aree anodiche e catodiche.

tab. 4. Serie dei potenziali pratici dei materiali in acqua di mare (LaQue, 1975)

Più nobili	Grafite Titanio Acciai inossidabili ad alto contenuto di Cr e Mo (passivi) Acciaio inossidabile 18-8-3, tipo AISI 316 (passivo) Acciaio inossidabile 18-8, tipo AISI 304 (passivo) Acciaio inossidabile 13%Cr, tipo AISI 410 (passivo) Nichel (passivo) Argento per saldatura Bronzo M Bronzo G Cupronichel 70-30 Cupronichel 90-10 Bronzo Rame Ottone rosso Bronzo-Al Ottone ammiragliato Ottone giallo Nichel (attivo) Ottone navale Bronzo-Mn Metallo Muntz
Idrogeno	
Meno nobili	Stagno Piombo Acciaio inossidabile 18-8-3, tipo AISI 316 (attivo) Acciaio inossidabile 18-8, tipo AISI 304 (attivo) Acciaio inossidabile 13%Cr, tipo AISI 410 (attivo) Ghisa Acciaio per laminazione Acciaio dolce Alluminio serie 2024 Cadmio Alclad Alluminio serie 6053 Acciaio zincato Zinco Leghe di magnesio Magnesio

Nelle acque, la velocità del processo catodico è espressa dalla densità di corrente limite di diffusione di ossigeno j_l.

Per stabilire la presenza di un contatto galvanico, prima di tutto si devono confrontare i potenziali dei due metalli nell'ambiente aggressivo al quale sono esposti. È consuetudine far uso della scala dei potenziali pratici in acqua di mare riportati nella **tab. 4** anche per ambienti diversi come terreni e acque (LaQue, 1975). Nella **tab. 5** sono riportati i potenziali pratici dei materiali metallici impiegati nei pozzi petroliferi (Wellmate R2, 1999).

La prevenzione della corrosione per contatto galvanico si attua: *a*) evitando l'accoppiamento di materiali con diversa nobiltà (per esempio, usando flange isolanti); *b*) utilizzando aree anodiche grandi e aree catodiche piccole; *c*) evitando elettroliti con bassa resistività; *d*) applicando la protezione catodica. La pitturazione è un rimedio efficace se applicata sulle aree catodiche, cioè sul metallo più nobile; se la pitturazione (o il rivestimento isolante) interessa solo il metallo meno nobile, è pericolosa perché aumenta la velocità di corrosione in corrispondenza dei difetti del rivestimento. Si possono avere effetti secondari della corrosione per contatto galvanico, quali lo sviluppo di idrogeno sul metallo più nobile con possibile infragilimento da idrogeno sulle leghe inossidabili suscettibili e sul titanio.

Pitting

Si presenta come attacchi, detti *pit* o *vaiolature*, molto penetranti, ma che interessano una porzione di superficie metallica piccola rispetto alla superficie esposta. Le dimensioni lineari variano da poche decine di μm sino ad alcuni mm e le morfologie si presentano variabili, dal tipo a punta di spillo a quello cosiddetto a caverna.

È una forma di corrosione tipica dei materiali con comportamento attivo-passivo. Tra i metalli di comune impiego la corrosione per pitting interessa gli acciai inossidabili, il rame, l'alluminio. Nel meccanismo si distinguono due stadi: l'innesco e la propagazione.

Lo stadio di innesco ha una durata pari al tempo necessario per la rottura locale del film di passività a opera di specifiche specie chimiche presenti nell'ambiente corrosivo, come gli ioni cloruro, Cl^-, nel caso degli acciai inossidabili e delle leghe di alluminio, quando la loro concentrazione supera un valore di soglia che dipende dalla composizione (per esempio, contenuto di Cr e Mo per gli acciai inox) e dai parametri ambientali (per esempio, temperatura e turbolenza: condizioni stagnanti riducono il tempo di innesco e in generale costituiscono un fattore aggravante per il pitting; la temperatura favorisce sempre l'innesco e aumenta la velocità di propagazione). La presenza di inclusioni, la formazione di precipitati e il grado di incrudimento del metallo favoriscono l'innesco del pitting.

La **fig. 8** illustra l'effetto degli ioni cloruro sulla curva caratteristica di un generico acciaio inossidabile in ambiente acquoso, che consiste in una riduzione dell'intervallo di passività, tanto più significativa quanto più alta è la concentrazione di cloruri. Sulle curve si individua un potenziale, detto *potenziale di pitting* o *di rottura*, E_r, al di sopra del quale si ha innesco. Il potenziale di pitting, misurabile sperimentalmente, è

tab. 5. Serie dei potenziali pratici dei materiali a contatto con gli idrocarburi (Wellmate R2, 1999)

Potenziali di libera corrosione di materiali metallici impiegati in campo petrolifero (V vs. SCE)			
Materiale metallico	Ambiente sweet	Ambiente sour	Acqua di mare aerata
Acciai al carbonio e bassolegati	da −0,6 a −0,7	da −0,65 a −0,75	−0,6
Acciaio inossidabile martensitico 9Cr 1Mo	−0,5	−0,5 (T<120 °C) −0,4 (T>120 °C)	
Acciaio inossidabile martensitico (tipo 410)	−0,55	−0,6	
Acciaio inossidabile martensitico (tipo 420)		−0,45 (T<120 °C) −0,4 (T>120 °C)	
Acciaio inossidabile austenitico (tipo 304)	da −0,25 a −0,35	da −0,3 a 0,45	da −0,12 a −0,04
Acciaio inossidabile austenitico (tipo 316)	da −0,2 a −0,25	da −0,35 a −0,4	da −0,12 a −0,04
Acciaio inossidabile austeno-ferritico (duplex)	da −0,3 a −0,4	da −0,35 a −0,45	da −0,10 a −0,02
Acciaio inossidabile austeno-ferritico (duplex) (tipo 2205)		−0,4 (T<120 °C) −0,35 (T>120 °C)	
Leghe di nichel tipo C-276, tipo 625, tipo 825		−0,4 (T<120 °C) −0,35 (T>120 °C)	
Leghe di nichel tipo G3, tipo 718		−0,35 (T<120 °C) −0,33 (T>120 °C)	
Titanio			da −0,12 a +0,04

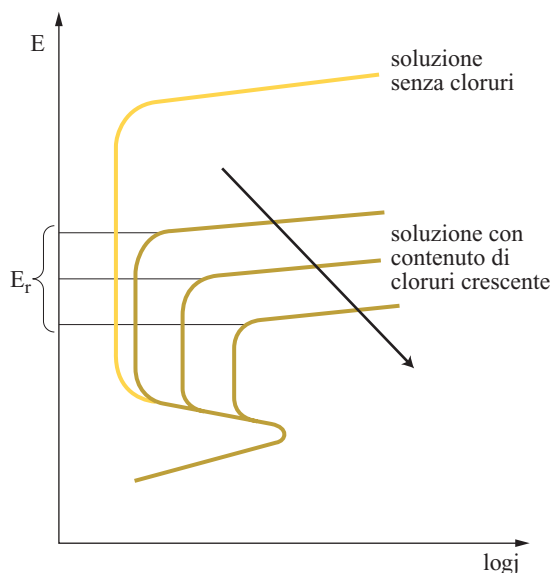



fig. 8. Comportamento attivo-passivo di un acciaio inossidabile in soluzione acquosa, con e senza ioni cloruro (tenori crescenti).

utilizzato per determinare la resistenza relativa alla corrosione per pitting dei materiali metallici.

Nello stadio di propagazione si instaura una corrente di macrocoppia tra le aree dove l'ossido è stato danneggiato con dissoluzione del metallo e le aree passive con comportamento catodico. La velocità di corrosione risultante è molto elevata, in molti casi dell'ordine di alcuni mm per anno, dato il rapporto sfavorevole tra l'area anodica piccola e l'area catodica molto grande. In questo stadio, la soluzione all'interno del pit diventa via via più aggressiva per effetto delle reazioni di idrolisi, del tipo $M^{z+}+zH_2O \rightleftarrows M(OH)_z+zH^+$, dei metalli che passano in soluzione (in particolare il Cr negli acciai inossidabili), che determinano sia una progressiva acidificazione della soluzione con pH inferiore a 2, sia l'aumento della concentrazione dei cloruri portati all'interno del pit dalla corrente di macrocoppia (meccanismo autocatalitico del pitting).

La prevenzione del pitting è attuata principalmente nello stadio di innesco, perché una volta innescato è più difficile arrestarne la propagazione, e pertanto si basa sulla scelta di materiali resistenti all'innesco nelle condizioni di esercizio. Per gli acciai inossidabili austenitici e austeno-ferritici e per le leghe di nichel si impiega un indice, il Pitting Resistance Equivalent Number (PREN), calcolato in base al contenuto nella lega di Cr, Mo, W e N in accordo alla formula seguente:

$$\text{[46]} \quad \mathrm{PREN} = \mathrm{Cr\%} + 3{,}3(\mathrm{Mo\%} + 0{,}5\mathrm{W\%}) + 16\mathrm{N\%}$$

Per valori di PREN superiori a 40 la resistenza al pitting è elevata, mentre per valori inferiori a 35 è bassa. La protezione catodica è efficace sia nella fase di innesco sia in quella di propagazione.

Corrosione interstiziale e sotto deposito

La presenza di interstizi con spessori molto piccoli, inferiori al μm, o di parti di superficie non liberamente esposte all'ambiente costituisce spesso un fattore aggravante per la corrosione di un metallo. Esempi di interstizi sono: l'accoppiamento mediante flange, la saldatura a punti, la presenza di depositi di varia natura.

Gli interstizi possono rendere la corrosione più severa tramite diversi meccanismi. Per i metalli allo stato attivo, come per esempio gli acciai al carbonio e bassolegati in acqua o nei terreni, il ridotto apporto di ossigeno all'interno dell'interstizio instaura una macrocoppia per aerazione differenziale, con l'area anodica localizzata nell'interstizio, dove l'apporto di ossigeno è basso o nullo, e l'area catodica all'esterno dell'interstizio, dove l'apporto di ossigeno è elevato. La velocità di corrosione è data dal prodotto della densità di corrente limite di diffusione dell'ossigeno sull'area catodica per il rapporto tra l'area catodica e quella anodica sotto deposito. In molte situazioni pratiche, questo rapporto può variare da 10 a 20 in relazione alla conducibilità dell'ambiente e alla geometria.

Più articolato è invece il meccanismo di corrosione interstiziale degli acciai inossidabili in soluzioni contenenti ioni cloruro. Come per il pitting, si distinguono due stadi: uno di innesco e uno di propagazione. Nella fase di innesco ha luogo una serie di variazioni della composizione della soluzione all'interno dell'interstizio, sino ad arrivare alla distruzione della passività, provocata dal consumo di tutto l'ossigeno presente nell'interstizio a opera della corrente di passività (se questa è superiore alla velocità di apporto di ossigeno all'interno dell'interstizio) e successivamente dalla formazione di una macrocoppia che, come nel caso del pitting, dà luogo allo stadio di propagazione, all'accumulo di cloruri e alla diminuzione del pH.

Nel caso di corrosione sotto deposito dei materiali attivi, le misure di prevenzione riguardano innanzi tutto l'eliminazione delle disomogeneità ambientali e in secondo luogo l'impiego di pitture e l'applicazione della protezione catodica. Per la prevenzione della corrosione interstiziale degli acciai inossidabili, devono essere adottate in fase di progettazione soluzioni prive di interstizi; nel caso di giunzioni, è preferibile una saldatura di testa piuttosto che per sovrapposizione o altri metodi meccanici, quali la flangiatura, che non eliminano gli interstizi. Come per il pitting, la protezione catodica è efficace in entrambi gli stadi di innesco e di propagazione.

Corrosione intergranulare

Questa forma di corrosione si manifesta come attacco localizzato al bordo di grano per la presenza di precipitati. In effetti, il bordo di grano è un sito preferenziale di processi di segregazione e precipitazione di composti (per esempio, carburi, solfuri, composti intermetallici). In linea di principio, tutte le leghe in cui sono presenti precipitati ai bordi di grano sono suscettibili di corrosione intergranulare. In pratica, le leghe che hanno dimostrato maggiore suscettibilità sono gli acciai inossidabili e alcune leghe di nichel, cioè materiali ritenuti resistenti a corrosione.

Il meccanismo che porta a questa forma di attacco si può semplificare nelle seguenti fasi, tipiche per l'acciaio inossidabile AISI 304 (18Cr-8Ni): l'acciaio è fornito nella forma detta solubilizzata, ottenuta attraverso il trattamento termico di tempra di solubilizzazione che consiste nel portare l'acciaio a una temperatura di 1.050 °C in modo da solubilizzare i carburi di cromo, seguito da un raffreddamento veloce per impedirne la precipitazione; se dopo la messa in opera l'acciaio è portato nell'intervallo critico di temperatura 600-850 °C, per esempio nelle operazioni di saldatura nella zona termicamente alterata, si ha la precipitazione al bordo dei grani di carburi di cromo (formula più probabile $Fe_{23}Cr_{23}C_6$) con abbassamento del contenuto di cromo al di sotto del 12% nelle zone adiacenti i bordi

di grano stessi; queste zone perdono la proprietà di inossidabilità e subiscono una corrosione di tipo galvanico dove le aree catodiche (inossidabili) sono costituite dai grani; dato il rapporto sfavorevole tra le aree anodiche (molto piccole) e quelle catodiche (grandi), la velocità di corrosione è in genere molto elevata anche in ambienti di modesta corrosività.

Per impedire questa forma di corrosione è necessario evitare la precipitazione dei carburi, ripetendo il trattamento termico di solubilizzazione sull'intero manufatto saldato. Quando non è possibile effettuare il trattamento termico di solubilizzazione, la precipitazione dei carburi di cromo viene impedita secondo una delle due seguenti strade: abbassare il contenuto di carbonio al di sotto di un valore soglia in genere inferiore a 0,03% in modo che la formazione dei carburi sia cineticamente più difficile (acciai di grado L, per esempio, AISI 304L); oppure aggiungere elementi di lega che hanno maggiore affinità del cromo verso il carbonio, per esempio titanio o niobio, in modo che il carbonio sia già legato e quindi non disponibile per il cromo (acciai stabilizzati AISI 321 e AISI 347). Sono ritenuti più sicuri gli acciai a basso contenuto di carbonio (grado L), che però hanno caratteristiche meccaniche inferiori dato il minore contenuto di carbonio, mentre gli acciai stabilizzati hanno caratteristiche meccaniche più elevate, ma possono dar luogo a una forma di corrosione intergranulare poco frequente, nota come attacco a lama di coltello.

Corrosione selettiva

Interessa le leghe metalliche e consiste nella dissoluzione preferenziale del metallo meno nobile per esposizione ad ambienti di media corrosività. Gli esempi più importanti sono: la dezincificazione degli ottoni (leghe rame-zinco), nella quale lo zinco passa in soluzione e il rame rimane come residuo metallico, di colore rossastro; la grafitizzazione delle ghise (che interessa in particolare le ghise grigie), nella quale la matrice ferrosa subisce corrosione selettiva con formazione di uno strato residuo, più o meno superficiale, di grafite.

Tensiocorrosione

Con il termine tensiocorrosione, o corrosione sotto sforzo (SCC, Stress Corrosion Cracking), si definiscono i fenomeni di innesco e propagazione di cricche in un metallo sotto l'azione combinata di sollecitazioni meccaniche di trazione (ma non di compressione) e di un ambiente corrosivo. È un fenomeno complesso che riguarda molteplici aspetti: per esempio, le condizioni di insorgenza sono caratteristiche di accoppiamenti molto specifici di un materiale metallico e di un ambiente; il fenomeno si innesca solo e soltanto al di sopra di una soglia di sollecitazione meccanica e interessa soprattutto le leghe; la velocità di propagazione delle cricche, seppure elevata, è inferiore a quella relativa a cricche di natura puramente meccanica. Gli sforzi di trazione possono provenire da carichi esterni applicati al componente metallico, ma anche da stati di sollecitazione interni, quali per esempio tensioni residue da lavorazioni meccaniche, da operazioni di saldatura e da trattamenti termici. Le cricche possono essere di tipo intergranulare, con propagazione lungo i bordi dei grani, o di tipo transgranulare, quando la propagazione avviene attraverso i grani del metallo. Le cricche inoltre possono essere individuali o ramificate.

Secondo un approccio semplificato che non descrive compiutamente questo complesso fenomeno, i meccanismi della tensiocorrosione possono essere distinti in due categorie: un meccanismo di dissoluzione, con il quale la propagazione e la crescita delle cricche avvengono per dissoluzione anodica dell'apice, e un meccanismo detto di infragilimento, con il quale le cricche crescono per rottura meccanica della zona adiacente l'apice della cricca. Quest'ultimo prevede l'ingresso di idrogeno atomico, prodotto dalla reazione catodica, nel reticolo cristallino del metallo, la sua diffusione all'apice della cricca che si trova in uno stato di forte deformazione plastica, e l'interazione con il metallo con conseguente infragilimento. Il primo meccanismo è definito dal processo anodico di dissoluzione del metallo, mentre il secondo è determinato dal processo catodico di sviluppo di idrogeno. La più semplice e immediata dimostrazione dei due meccanismi è l'effetto delle polarizzazioni anodica e catodica: quella anodica aumenta la velocità di dissoluzione del primo meccanismo e inibisce il secondo, mentre la polarizzazione catodica blocca il primo meccanismo e accelera il secondo. Nella **tab. 6** sono riportati i più comuni casi di SCC.

Tensiocorrosione da cloruri. Interessa soprattutto gli acciai inossidabili austenitici della serie 300, tipo AISI 304 e 316, e anche, in misura minore, gli acciai inossidabili austeno-ferritici. Ne sono praticamente immuni gli acciai inossidabili ferritici con tenori di Ni inferiori al 4%. Per manifestarsi richiede: una temperatura superiore a 60 °C (la temperatura di insorgenza del fenomeno è tanto più alta quanto più bassa è la concentrazione di ioni cloruro in soluzione); una concentrazione di cloruri in soluzione superiore a una soglia dipendente dalla composizione dell'acciaio e comunque superiore a 10 ppm; uno sforzo di trazione applicato o residuo superiore a circa il 30% del carico di snervamento. Gli acciai inossidabili austenitici caratterizzati da alto tenore di nichel (oltre il 15%) e le leghe di nichel offrono una resistenza a tensiocorrosione crescente con il tenore di elementi di lega, e comunque decisamente superiore agli acciai tipo 304 e 316.

Infragilimento da idrogeno. La reazione di riduzione di ioni idrogeno ($2H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$), che ha luogo negli ambienti acidi, avviene attraverso un primo stadio ($H^+ + e^- \rightleftarrows H_{ads}$) con formazione di idrogeno atomico adsorbito sulla superficie metallica (H_{ads}). Questo idrogeno atomico può formare una molecola di idrogeno H_2 ($H_{ads} + H_{ads} \rightleftarrows H_2$), oppure penetrare all'interno del reticolo cristallino del metallo (H_{ass}) se sono presenti sulla sua superficie particolari veleni che inibiscono la formazione dell'idrogeno molecolare. Sono veleni i solfuri metallici e il solfuro di idrogeno (H_2S), spesso presenti negli ambienti associati agli idrocarburi. La presenza di H_2S dà luogo alla forma di tensiocorrosione per infragilimento da idrogeno detta Sulphide Stress Cracking (SSC).

Gli acciai suscettibili di SSC sono quelli ad alto limite di snervamento (carico di rottura superiore a 700 MPa) con una microstruttura che risulta particolarmente sensibile agli effetti dell'idrogeno. Le rotture sono caratterizzate da cricche transgranulari.

La prevenzione della tensiocorrosione si attua innanzitutto in sede di progettazione attraverso la scelta di materiali non suscettibili nell'ambiente specificato e mettendo in pratica le misure atte a rimuovere stati di sollecitazione residui (per esempio, dopo l'esecuzione di giunzioni saldate mediante trattamento termico di distensione). In alcuni casi si ricorre al condizionamento dell'ambiente, per esempio modificando il pH (è il caso del trattamento dei fanghi di perforazione dei pozzi petroliferi a pH superiore a 10 quando è presente H_2S). La protezione catodica è efficace solo per la tensiocorrosione con meccanismo di dissoluzione anodica.

tab. 6. Esempi di SCC (Pedeferri, 2007)

Metallo o lega	Ambiente	Note
Leghe di rame	Soluzioni contenenti ammoniaca, sali di ammonio, ammine	Cricche transgranulari; cracking stagionale (*season cracking*) degli ottoni
Leghe di rame	Mercurio	Cricche intergranulari
Acciai inossidabili	Soluzioni di cloruri	Interessa gli acciai inossidabili della serie 300 (AISI 304 e 316); avviene per $T>60$ °C; cricche intergranulari, ramificate
Acciai inossidabili	Soluzioni contenenti H_2S; acidi politionici	–
Titanio	Cloruri in metanolo o etanolo anidri	–
Acciai al carbonio	Soluzioni alcaline	Infragilimento caustico: interessa le caldaie; $T>200$ °C; cricche intergranulari
Acciai al carbonio	Soluzioni di nitrati	Nitrati di calcio e ammonio (industria dei fertilizzanti); $T>100$ °C
Acciai al carbonio	Soluzioni contenenti solfuri	Tensiocorrosione da solfuri: si verifica in ambienti deaerati, neutri o acidi, tipici dell'industria petrolifera
Acciai al carbonio	Soluzioni di carbonati, fosfati, cianuri; ammoniaca liquida	–
Acciai ad alto limite di snervamento	Aria umida, soluzioni acquose	–

Corrosione-fatica

La contemporanea presenza di sforzi meccanici variabili, cioè di sollecitazioni a fatica, e di un processo di corrosione dà luogo a una forma di rottura denominata corrosione-fatica (C-F). L'influenza dell'ambiente aggressivo sul comportamento a fatica avviene solo per variazioni dei carichi alle basse frequenze, mentre alle alte frequenze prevalgono gli aspetti meccanici della fatica. In presenza di C-F, il limite di fatica per gli acciai scompare e le curve S-N (ampiezza dello sforzo applicato-numero di cicli) assumono un andamento simile a quello dei materiali non ferrosi. In pratica, come nel caso della progettazione dei nodi delle piattaforme petrolifere, il limite di fatica è ridotto anche del 50% rispetto alla fatica in aria. Sono presenti fenomeni di C-F in ambiente marino sulle tubazioni sottomarine e soprattutto sui nodi di piattaforme petrolifere (*Design* […], 1990).

Due sono gli approcci utilizzati per determinare la vita a corrosione-fatica di una struttura: le curve limite di fatica in funzione del numero di cicli e la meccanica della frattura espressa dalle curve velocità di crescita delle cricche per ciclo in funzione della variazione ΔK del fattore di intensificazione degli sforzi. L'uso della meccanica della frattura per la previsione della vita a corrosione-fatica di strutture è piuttosto complesso, ma è di aiuto nella comprensione dell'influenza esercitata dai vari fattori, tra i quali la protezione catodica nelle strutture offshore. Tranne che per i materiali suscettibili di infragilimento da idrogeno, come gli acciai ad alto limite di snervamento, la protezione catodica è spesso indicata come il metodo idoneo per annullare gli effetti negativi che l'ambiente esplica sui fenomeni di fatica, riportando la resistenza a fatica ai livelli tipici degli ambienti inerti, come per esempio l'aria. D'altra parte, anche il fatto ben noto per cui il limite di fatica dell'acciaio migliora quando è ricoperto con rivestimenti anodici (per esempio di zinco) fino quasi a portarsi ai valori ottenuti in aria, conferma l'effetto benefico della protezione catodica. Tuttavia, la scelta del potenziale di protezione più adatto per le strutture che operano in mare risulta piuttosto complessa, perché diversi sono gli effetti del potenziale nei due stadi che caratterizzano i fenomeni di corrosione-fatica (il periodo di innesco e quello di propagazione) e l'entità delle variazioni dei carichi (bassi o elevati valori di ΔK). In generale si concorda sul fatto che l'applicazione della protezione catodica ha un effetto benefico, perché allunga il periodo di innesco, ma la velocità di crescita può risultare accelerata.

Nei terreni, l'influenza della protezione catodica sul comportamento a fatica degli acciai al carbonio è più complessa e risulta negativa in presenza di soluzione di carbonati-bicarbonati e di variazioni di carico molto lente: in questi casi il potenziale di protezione per la corrosione-fatica è $-0{,}70$ V CSE, cioè di sottoprotezione rispetto alla corrosione generalizzata dell'acciaio. La velocità di avanzamento risulta, invece, accelerata in condizioni di sovraprotezione a $-1{,}4$V CSE, dove l'idrogeno esercita un'influenza negativa che non si manifesta in condizioni di carico statico.

Erosione-corrosione

Questa forma di corrosione si manifesta sotto forma di attacchi quando il processo di corrosione è associato a condizioni

fluidodinamiche spinte (per esempio, elevata velocità del fluido che provoca la rimozione dei prodotti di corrosione). La presenza di solidi sospesi accentua il fenomeno. Questo effetto sinergico tra corrosione e azione meccanica del fluido si manifesta su gran parte dei materiali metallici quando si superano determinate condizioni di turbolenza espresse dalla velocità critica di erosione-corrosione, che in campo petrolifero è calcolata mediante la seguente formula empirica (API, 1991):

$$u_e = \frac{C_m}{\sqrt{\varrho_m}} \qquad [47]$$

dove u_e è la velocità critica di corrosione-erosione (m/s), C è una costante dipendente dal metallo e ϱ_m è la densità del fluido alle condizioni di esercizio (Mg/m^3). La costante C assume diversi valori in relazione al materiale, al tipo di servizio (continuo o intermittente) e alla presenza di un inibitore di corrosione. I valori della costante C in assenza di inibitori sono 40 per il rame, 60 per il cupro-nichel 70/30, 120 per gli acciai al carbonio e 500 per gli acciai inossidabili. Qualora le condizioni di aggressività siano particolarmente severe, diventa necessario ricorrere a rivestimenti duri e resistenti a corrosione, come le stelliti e i riporti ceramici.

Corrosione microbiologica

Nelle acque e nei terreni ha luogo una forma di corrosione, detta MIC (Microbiologically Induced Corrosion), che è associata alla presenza e all'azione di batteri (*Biological* […], 1985). Questa forma di corrosione coinvolge sia i batteri aerobi, che vivono e crescono in presenza di ossigeno, in genere producendo condizioni acide, sia i batteri anaerobi che vivono e crescono in condizioni di assenza di ossigeno. Questi ultimi, che sono ritenuti i più pericolosi, comprendono i batteri solfatoriduttori (SRB, Sulphate Reducing Bacteria).

Si può osservare come le condizioni di assenza di ossigeno, ideali dal punto di vista elettrochimico per escludere processi di corrosione, in realtà siano quelle che favoriscono la crescita di questi batteri e che danno quindi i peggiori risultati dal punto di vista della corrosione. Sono riportate in letteratura velocità di corrosione anche superiori a 1 mm/a. I batteri anaerobi hanno un'elevata adattabilità e sono capaci di resistere fino a temperature di 80 °C e a pressioni di 400 bar. In ambiente aerobico non sono attivi, ma possono sopravvivere, pronti a crescere nel caso in cui si creino dei microambienti anaerobici (per esempio, sotto depositi). Il meccanismo di corrosione dei batteri solfatoriduttori è piuttosto complesso e non ancora del tutto chiarito. La teoria moderna più accreditata prevede che prima, attraverso un enzima, l'idrogenasi, avvenga la produzione di idrogeno utilizzato dai batteri solfatoriduttori per ridurre i solfati a solfuri; quindi la depolarizzazione catodica per precipitazione del solfuro ferroso; infine la stimolazione anodica da parte dello ione solfuro con passaggio in soluzione del ferro e formazione di celle occluse. Le condizioni anaerobiche adatte per la crescita dei batteri solfatoriduttori possono essere determinate mediante la misurazione del potenziale redox con elettrodo di platino: potenziali riportati a pH 7 inferiori a 0,1 V SHE indicano assenza di ossigeno, mentre potenziali più nobili di 0,4 V SHE indicano condizioni ossigenate. La presenza di batteri, o meglio del cosiddetto biofilm, è responsabile dell'innesco della corrosione per pitting degli acciai inossidabili nelle acque e soprattutto in acqua di mare. La causa di questo comportamento è associata alla nobilitazione dei processi catodici provocata dal biofilm fino a portare il potenziale di corrosione al di sopra del potenziale di pitting dell'acciaio.

Corrosione da correnti disperse

Questa forma di corrosione, detta anche *corrosione elettrolitica* o *da correnti vaganti*, è provocata da fenomeni di interferenza elettrica (Lazzari e Pedeferri, 2006). Il caso più frequente si manifesta come corrosione localizzata su tubazioni o serbatoi interrati che si trovano in vicinanza dei binari delle linee ferroviarie, tranviarie e metropolitane con trazione elettrica a corrente continua o in vicinanza di dispersori di corrente continua impiegati negli impianti di protezione catodica. Il meccanismo è il seguente: la corrente circolante nel terreno (corrente di ritorno nei sistemi di trazione elettrica a corrente continua o corrente di protezione negli impianti di protezione catodica) utilizza la struttura metallica interrata come conduttore elettrico, causando un attacco di corrosione nelle zone dove la corrente lascia la struttura. Le zone di ingresso della corrente sono, invece, in condizioni di protezione catodica e non subiscono corrosione. Gli attacchi sono spesso severi perché la zone di uscita della corrente si localizzano nei difetti del rivestimento isolante delle strutture, in vicinanza delle sottostazioni elettriche o delle strutture protette catodicamente; basti pensare che 1 mA rilasciato da 1 cm^2 di superficie del metallo provoca una perdita di spessore di 10 mm/a.

Per limitare i danni provocati dalle correnti disperse è necessario impedire che queste ultime entrino nelle strutture interferite; a questo riguardo si ricorre a varie strategie che comprendono il miglioramento del rivestimento isolante, il sezionamento elettrico delle strutture (per esempio, interposizione di giunti isolanti sulle tubazioni), il drenaggio elettrico e i collegamenti equipotenziali.

Corrosione da corrente alternata. Anche la corrente alternata può causare danni sulle strutture oggetto di interferenza elettrica, ma è necessario che la densità della corrente scambiata tra metallo e terreno sia superiore a 30 A/m^2, cioè cinque ordini di grandezza superiore alle correnti di interferenza da corrente continua. Casi di interferenza da corrente alternata sono provocati dai parallelismi con le linee ad alta tensione, superiore a 125 kV, e dalla dispersione nel terreno della linea ferroviaria ad alta velocità. Gli attacchi di corrosione si manifestano soprattutto su strutture dotate di ottimi rivestimenti isolanti, in corrispondenza dei difetti del rivestimento. La principale misura di prevenzione e controllo della corrosione da corrente alternata è la corretta messa a terra della struttura.

9.1.5 Corrosione interna nei pozzi petroliferi

Condizioni generali di corrosione

Le superfici a contatto con idrocarburi possono subire corrosione solo se, in modo permanente o discontinuo, sono bagnate dalla fase acquosa (*water wetting*). Le condizioni che danno luogo al water wetting possono variare in base alla composizione della fase idrocarburica e delle condizioni operative; secondo una regola empirica spesso seguita, si ha water wetting nei flussi verticali (per esempio, nei tubing dei pozzi) quando la percentuale della fase acquosa supera il 20% in volume, mentre nei flussi orizzontali (per esempio, nelle tubazioni di trasferimento) tale percentuale si può abbassare anche all'1%. Per la stima del water wetting non si deve fare riferimento al contenuto totale di acqua (water cut), bensì alla fase acquosa libera, ossia alla parte non emulsionata nella fase idrocarburica. Nei pozzi a olio, la fase acquosa ha la composizione dell'acqua di formazione, con salinità variabile ma sempre

elevata, in genere superiore a 100 g/L. Nei pozzi a gas e a condensati da gas la fase acquosa può essere presente come acqua di formazione trascinata o come acqua di condensa del vapor d'acqua contenuto nel gas oppure come una miscela delle due, per cui la salinità è in genere molto bassa e varia da quella dell'acqua distillata a pochi g/L.

Le condizioni di water wetting sono influenzate dalla presenza di gas e variano in funzione della temperatura e della pressione; la presenza di gas è in relazione alla pressione di bolla (*bubble point pressure*) alla temperatura considerata: se la pressione è superiore alla pressione di bolla, il gas è tutto disciolto nella fase idrocarburica liquida.

La corrosione interna nei pozzi petroliferi può presentarsi in varie forme: alcune sono state già esaminate (corrosione per contatto galvanico, tensiocorrosione, erosione-corrosione, corrosione microbiologica), altre sono specifiche dell'industria petrolifera (corrosione da CO_2, corrosione da H_2O, corrosione da zolfo).

Corrosione da CO_2

La presenza di CO_2 nella fase acquosa degli idrocarburi porta alla formazione di acido carbonico che, nonostante sia un acido debole, è molto aggressivo nei confronti dell'acciaio al carbonio. Per esempio, se si confronta la velocità di corrosione del ferro in acido carbonico e quella di un acido forte come il cloruro di idrogeno, entrambe con pH 4, la velocità di corrosione in acido carbonico è circa dieci volte più grande. La ragione di questo risultato è la diversa cinetica della reazione di riduzione dello ione idrogeno e di sviluppo di idrogeno molecolare, dove nel caso dell'acido carbonico lo ione bicarbonato partecipa direttamente alla reazione di riduzione e sviluppo di idrogeno.

La corrosione da CO_2 dà luogo a: corrosione generalizzata a temperature inferiori a 80 °C, con morfologia caratteristica chiamata *mesa corrosion*; corrosione generalizzata con notevole localizzazione nell'intervallo di temperature tra 80 e 120 °C per la formazione di carbonati di Fe e Ca parzialmente protettivi che porta invece a condizioni di passivazione con velocità di corrosione trascurabile a $T>120$ °C. In linea generale, i prodotti di corrosione non sono protettivi a $T<60$ °C e $p_{CO_2}<5$ bar, mentre sono parzialmente protettivi a 60 °C$<T<$100 °C e protettivi a $T>100$ °C. L'aggiunta di cromo agli acciai migliora la resistenza a corrosione anche dello 0,5% (soprattutto la resistenza a mesa corrosion) a temperature inferiori a 90 °C.

Come hanno dimostrato i risultati di numerose sperimentazioni in laboratorio e i dati di campo, la velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio è funzione di tre parametri: pressione parziale del CO_2 (o fugacità quando le pressioni sono elevate), temperatura e pH della fase acquosa (legato alla salinità/forza ionica e alla concentrazione degli idrogenocarbonati). La pressione parziale è data dal prodotto della frazione molare del CO_2 nella fase gas separata per la pressione di esercizio se in presenza di gas in equilibrio con le fasi liquide, oppure per la pressione di bolla se il gas è sciolto nella fase liquida alle condizioni di esercizio.

Calcolo della velocità di corrosione

Negli anni Settanta, C. De Waard e D.E. Milliams hanno proposto un'equazione ricavata da risultati sperimentali di laboratorio per la valutazione della velocità di corrosione in presenza di CO_2 nei gas/gas condensati, successivamente corretta insieme a U. Lotz (De Waard e Milliams, 1975; De Waard *et al.*, 1991):

$$[48] \qquad \log u_{CO_2,dWLM} = 5,8 - \frac{1.710}{T+273} + 0,67 \log p_{CO_2}$$

dove $v_{CO_2,dWLM}$ è la velocità di corrosione in mm/a e p_{CO_2} è la pressione parziale di CO_2 in fase gas. Partendo da questa equazione base sono stati introdotti dei fattori correttivi che tengono conto della fugacità per pressioni superiori a 100 bar (*system factor*), della formazione di depositi (*scale factor*) e del pH (*pH factor*).

Il pH spesso non è noto perché di difficile misurazione; si ricorre perciò al suo calcolo sulla base della composizione della fase acquosa, della pressione parziale di CO_2 e H_2S e della concentrazione degli idrogenocarbonati. Si utilizzano spesso le seguenti formule empiriche (rispettivamente, in presenza e in assenza di idrogenocarbonati):

$$[49] \qquad \mathrm{pH} = 4,4 - 0,475\ln(P_{CO_2} + P_{H_2S}) + 0,5\ln[\mathrm{HCO_3^-}] + 0,00375T$$

$$[50] \qquad \mathrm{pH} = 3,8 - 0,195\ln(P_{CO_2} + P_{H_2S}) + 0,00375T$$

dove p_{CO_2} e p_{H_2S} sono le pressioni parziali nel gas di CO_2 e H_2S, T è la temperatura (°C) e HCO_3^- è la concentrazione degli idrogenocarbonati in soluzione in meq/L. Se la concentrazione di HCO_3^- non è nota, si assume sia nulla in caso di sole condense (forza ionica $\mu<0,5$) e pari a 10 meq/L in presenza di acqua di formazione (forza ionica $\mu>0,5$). Per il calcolo del pH si può anche fare riferimento al NorSoK M-506 Model (NorSoK, 1998). È stato proposto un successivo modello (De Waard *et al*, 1995; EFC, 1997a) che tiene conto anche della diffusione del CO_2. Per poter applicare questo modello è necessario però conoscere le condizioni fluidodinamiche della fase acquosa.

Modelli di previsione

Per la valutazione di massima della corrosività di idrocarburi contenenti CO_2, l'American Petroleum Institute ha proposto negli anni Cinquanta (API, 1958) una regola empirica basata sulla pressione parziale del CO_2: se $p_{CO_2}<7$ psi (0,5 bar), la corrosione da CO_2 è quasi trascurabile e diventa significativa quando $p_{CO_2}>14$ psi (1 bar). Queste regole sono comunque ritenute insufficienti per la valutazione della corrosività da CO_2.

Un modello empirico derivato da esperienze specifiche (Crolet e Bonis, 1985) fornisce una classificazione della corrosività da CO_2 come alta, media e bassa (dove la classe media indica una velocità di corrosione di 1-2 mm/a), in base a pressione parziale di CO_2, pH, contenuto di acidi organici (acetico e formico), rapporto Ca^{2+}/HCO_3^-. Per acqua di condensa, la corrosività è bassa se $p_{CO_2}<0,05$ bar oppure se $p_{CO_2}<0,2$ bar e acido acetico$<$0,1 meq/L; media se $0,2<p_{CO_2}<5$ bar e acido acetico$<$0,1 meq/L; negli altri casi la corrosività è alta. Per acqua di formazione, la corrosività è bassa se $p_{CO_2}<0,05$ bar oppure pH$>$5,6 oppure $0,05<p_{CO_2}<10$ bar e $Ca^{2+}/HCO_3^-<0,5$ meq/meq; media se acido acetico$<$0,1 meq/L oppure $Ca^{2+}/HCO_3^-<1.000$ meq/meq; negli altri casi la corrosività è alta.

Corrosione da H_2S

La presenza di H_2S porta a diverse forme di corrosione: corrosione generalizzata degli acciai al carbonio; formazione di rigonfiamenti (blister e cricche) detta anche HIC (Hydrogen Induced Cracking); SSCC (Sulphide Stress Corrosion Cracking) dei materiali suscettibili di infragilimento da idrogeno. Di recente sono state anche proposte altre forme di corrosione risultanti dalla combinazione di HIC e SSCC, come per esempio SOHIC (Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking; EFC, 1997b; ISO, 2003).

Corrosione generalizzata da H_2S

L'H_2S è un acido debole e ciononostante produce attacchi di corrosione particolarmente severi perché la formazione del solfuro di ferro FeS, avendo questo sale un bassissimo prodotto di solubilità (dell'ordine di 10^{-24}), provoca una diminuzione del potenziale anodico del ferro con conseguente disponibilità di lavoro motore anche in soluzioni neutre. Il solfuro non è sempre compatto e protettivo e può portare a corrosione localizzata con meccanismo di contatto galvanico per il fatto che possiede conducibilità elettronica e nobiltà pratica superiore al ferro. La previsione della velocità di corrosione si basa su alcune regole empiriche così riassumibili: a $T<60$ °C la velocità di corrosione è trascurabile per concentrazioni di H_2S in soluzione inferiori a 40 ppm, ma diventa significativa (0,5 mm/a) a concentrazioni superiori allo 0,4%; a $T>60$ °C la velocità di corrosione è di 1 mm/a a concentrazioni superiori a 40 ppm.

Hydrogen Induced Cracking (HIC)

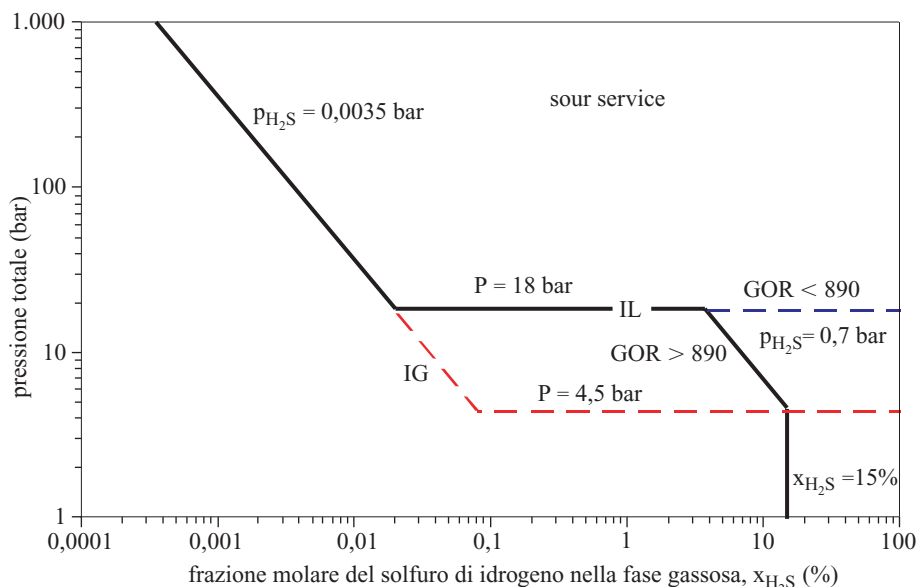
Oltre all'infragilimento da idrogeno, l'ingresso di idrogeno atomico nel metallo può provocare *blistering*, che consiste nella formazione di rigonfiamenti e cricche per effetto della ricombinazione, in corrispondenza di trappole consistenti in inclusioni o microvuoti nella matrice metallica, degli atomi di idrogeno in idrogeno molecolare, H_2; le molecole di idrogeno, di dimensioni tali da non poter diffondere nel reticolo metallico, si accumulano e generano pressioni interne estremamente alte, sufficienti per provocare localmente la deformazione plastica del metallo e i rigonfiamenti. Le inclusioni che maggiormente interessano il fenomeno sono quelle di solfuro di manganese (MnS_2 tipo II), che durante la laminazione a caldo degli acciai al carbonio usati per le tubazioni e le lamiere per recipienti in pressione vengono schiacciate e disposte parallelamente alla direzione di laminazione, costituendo così una facile trappola per gli atomi di idrogeno. Il fenomeno è legato alla quantità di idrogeno che penetra nel metallo e al tempo; se la pressione parziale di H_2S è superiore a 0,1 bar (concentrazione nella fase acquosa di circa 400 ppm), esso si manifesta sugli acciai suscettibili in tempi paragonabili alla vita di progetto media degli impianti petroliferi (15-20 anni); per pressioni parziali inferiori a 0,1 bar, il fenomeno è comunque presente sugli acciai suscettibili e si manifesta in tempi più lunghi. Quando la concentrazione di H_2S è sensibile, per esempio $p_{H_2S}>0{,}03$ bar, per limitare la formazione di HIC si possono seguire due strategie differenti (o entrambe): l'uso di inibitori di corrosione, che riduce la quantità di idrogeno prodotta, e l'impiego di acciai non suscettibili a tale fenomeno. Questi ultimi possono essere di due tipi: i cosiddetti acciai trattati con terre rare, in cui lo zolfo contenuto nell'acciaio è combinato con elementi più affini del manganese, come calcio e cesio che formano solfuri duri che non si schiacciano durante la laminazione a caldo, oppure acciai aventi basso contenuto di zolfo (20-50 ppm) in modo che la quantità di solfuro di Mn che si può formare è insufficiente per l'insorgenza del fenomeno.

Sulphide Stress Corrosion Cracking (SSCC)

L'infragilimento da idrogeno degli acciai suscettibili in presenza di H_2S è un fenomeno che dipende da svariati fattori: composizione, trattamenti termici, microstruttura, resistenza meccanica dell'acciaio, pH, pressione parziale dell'H_2S, carico applicato, temperatura e tempo.

La valutazione dell'insorgenza di SSCC è basata sulla pressione parziale di H_2S in fase gassosa, che è proporzionale alla concentrazione in fase acquosa. La pressione parziale di H_2S è calcolata partendo dalla frazione molare nel gas e dalla pressione di esercizio (come nel caso di corrosione da CO_2) tenendo presente se il gas è libero (pressione inferiore alla pressione di saturazione del gas o pressione di bolla) oppure disciolto nella fase liquida (pressione superiore alla pressione di saturazione del gas o pressione di bolla). Il calcolo della pressione parziale presenta complicazioni quando la frazione molare di H_2S non è nota in modo sufficientemente accurato; in questi casi la stima della pressione parziale è basata sul bilancio di massa dell'H_2S secondo procedure riportate nei manuali specializzati.

Valutazione di ambiente sour secondo NACE (2003). L'ambiente è definito *sour* quando la pressione parziale di H_2S e la concentrazione di H_2S superano determinate soglie in funzione del tipo di fluido e delle condizioni operative. Per pozzi a gas, si utilizza la **fig. 9** che, usando come coordinate la frazione molare di H_2S nel gas e la pressione totale, individua la

fig. 9. Individuazione delle condizioni di insorgenza di SSCC (secondo NACE, 2003).

regione in cui si manifesta il fenomeno SSCC su acciai e leghe suscettibili ($P>4,5$ bar e $p_{H_2S}>0,0035$ bar).

In presenza di un sistema multifase (fase liquida e fase gassosa) sono considerate condizioni di non insorgenza le seguenti: Gas Oil Ratio, GOR, <890 Nm^3/m^3; frazione molare di H_2S nel gas, x, $<0,15$ e $p_{H_2S}<0,7$ bar; pressione di esercizio $P<18$ bar. In queste condizioni, data la bassa pressione, si hanno in generale moderate sollecitazioni meccaniche, mentre la prevalenza della fase olio (basso GOR) impedisce il contatto con la fase acquosa. Solo in presenza di elevati contenuti di acqua, si devono riconsiderare la definizione di ambiente sour e la possibile insorgenza di SSCC nel sistema.

Per sistemi multifase che non rientrano nella precedente classificazione, le condizioni di ambiente sour sono così riassumibili: $P>18$ bar e $p_{H_2S}>0,0035$ bar; $P\leq18$ bar, $p_{H_2S}>0,0035$ bar e GOR>890 Nm^3/m^3; $4,5<P<18$ bar, $p_{H_2S}>0,7$ bar e GOR>890 Nm^3/m^3; $P<4,5$ bar, $x_{H_2S}>0,15$ e GOR>890 Nm^3/m^3.

Valutazione di ambiente sour secondo ISO (2003). I criteri di definizione di un ambiente sour secondo lo standard ISO 15156 che integrano i risultati dei documenti EFC (De Waard *et al*., 1991; NorSoK, 1998) e i criteri NACE, sono basati su tre parametri: p_{H_2S}, pH della fase acquosa (pH$_{ACT}$) e temperatura. Il pH può essere calcolato sulla base della composizione della fase acquosa mediante appositi programmi di calcolo.

Condizioni sour molto severe: $pH_{ACT}\leq3,5$ oppure $0,01<p_{H_2S}<1$ bar e $pH_{ACT}\leq5,5+\log p_{H_2S}$ oppure $p_{H_2S}>1$ bar e $pH_{ACT}\leq5,5$. Condizioni sour severe: $0,001<p_{H_2S}<0,01$ bar e $3,5<pH_{ACT}\leq6,5+\log p_{H_2S}$ oppure $0,01<p_{H_2S}<1$ bar e $5,5+\log p_{H_2S}<pH_{ACT}\leq6,5+\log p_{H_2S}$ oppure $p_{H_2S}>1$ bar e $5,5<pH_{ACT}\leq6,5$. Condizioni sour moderate: $0,001<p_{H_2S}<1$ bar e $pH_{ACT}<6,5+\log p_{H_2S}$ oppure $p_{H_2S}>1$ bar e $pH_{ACT}>6,5$. Condizioni non-sour (*sweet*): $p_{H_2S}<0,001$ bar e $pH_{ACT}<3,5$.

Corrosione da zolfo

Lo zolfo (temperatura di fusione 113 °C e temperatura di ebollizione 445 °C) è presente in alcuni giacimenti petroliferi in associazione con H_2S. La formazione dello zolfo può avere luogo per riduzione dei solfati a zolfo a opera del metano ($SO_4^{2-}+CH_4 \rightleftarrows S+2H_2O+CO_2$) o per decomposizione catalitica del solfuro di idrogeno o per ossidazione di questo a opera dell'ossigeno (per contaminazione). Lo zolfo reagisce con il solfuro di idrogeno per formare polisolfuri che a loro volta rilasciano lo zolfo formando depositi (*slug*) e trascinamenti nei tubing dei pozzi petroliferi.

Lo zolfo costituisce un efficace reagente catodico, agendo come accettore di elettroni mediante l'azione catalitica dei film di solfuro dotati di conducibilità elettronica, e dà luogo, quando è posto a diretto contatto con gli acciai, a elevate velocità di corrosione, mentre se è presente in una soluzione di idrocarburi la velocità di corrosione è regolata dai processi di diffusione. Ad alte temperature (superiori a 120 °C), lo zolfo dismuta in H_2S e acido solforico, promuovendo la rottura dei film di passivazione e l'insorgenza di corrosione localizzata (interstizi e SSC) sulle leghe inossidabili (*Corrosion in the oil* […], 1998).

La velocità di corrosione da zolfo sugli acciai al carbonio e bassolegati dipende dalla temperatura: per $T<120$ °C e con zolfo a contatto diretto, la velocità di corrosione è dell'ordine dei mm/a e poco influenzata dalla temperatura. I solfuri presenti sulla superficie catalizzano la reazione e portano a condizioni di macrocella analoghe alla corrosione per aerazione differenziale. A temperature superiori a 120 °C, la velocità di corrosione aumenta perché si ha formazione di acido solforico, ma solo fino a circa 150 °C perché oltre tale temperatura la velocità di corrosione comincia a diminuire per effetto dell'azione di protezione dei prodotti di corrosione. A 180 °C la velocità di corrosione è comunque così elevata (oltre 10 mm/a) da non permetterne l'impiego.

La presenza di zolfo elementare porta in genere a corrosione localizzata degli acciai inossidabili: gli acciai inossidabili austeno-ferritici (duplex) subiscono corrosione generalizzata come gli acciai al carbonio anche a temperatura ambiente, mentre gli acciai inossidabili austenitici mostrano bassa resistenza solo sopra 120 °C. Gli acciai inossidabili martensitici mostrano in genere scarsa resistenza. La presenza di zolfo aumenta la suscettibilità alla tensiocorrosione: per $T>120$ °C la resistenza a corrosione aumenta con l'aumento del tenore di Ni, Cr e Mo. Leghe di nichel che offrono buona resistenza in condizioni di aggressività severe (S, H_2S, CO_2, Cl) a elevata temperatura devono in generale avere una composizione base del tipo Ni$>$55%, Mo$>$12%, Cr$>$15% (tipicamente Alloy G-50 22Cr-52Ni-11Mo-0,7W-0,8Cu). Il titanio grado 2 dà luogo a interstizi per $T>130$ °C; le leghe di titanio beta-C mostrano maggiore resistenza.

Bibliografia generale

Bennet L.H. *et al.* (1978) *Economic effects of metallic corrosion in the United States*, Washington (D.C.), National Bureau of Standards, 511, 1-3.

EFC (European Federation of Corrosion) (2002) *Guidance on materials requirements for corrosion resistant alloys exposed to H_2S in oil and gas production*, London, The Institute of Materials, 17.

NACE (National Association of Corrosion Engineers) (1985) *Corrosion data survey. Metal section*, Houston (TX), NACE.

NACE (National Association of Corrosion Engineers) (2002) *Cost of corrosion study unveiled. Supplement to materials performance*, Houston (TX), NACE, 1-12.

Bibliografia citata

API (American Petroleum Institute) (1958) *Corrosion of oil and gas well equipment*, Dallas (TX), API.

API (American Petroleum Institute) (1991) *Design and installation of offshore production platform piping system*, API RP14-E.

ASM (American Society for Metals) (1987) *Metals handbook*, Materials Park (OH), ASM International, 1978-1998, 21v.; v.XIII: *Corrosion*.

Biological induced corrosion. Proceedings of the National Association of Corrosion Engineers international conference (1985), Gathersburg (MD).

Corrosion in the oil refining industry. Proceedings of the National Association of Corrosion Engineers conference (1998), Phoenix (AZ), 17-18 September.

Crolet J.L., Bonis M.R. (1985) *A tentative method for predicting the corrosivity of wells in new CO_2 fields*, in: Burke P.A. *et al.* (edited by) *Advances in CO_2 corrosion*, Houston (TX), NACE, 1984-1985, 2v.; v.II, 23.

Design and operational guidance on cathodic protection of offshore structures, subsea installation and pipelines (1990), London, The Marine Technology Directorate.

De Waard C., Milliams D.E. (1975) *Carbonic acid corrosion of steel*, «Corrosion», 31, 177-181.

De Waard C. *et al.* (1991) *Predictive model for CO_2 corrosion engineering in wet natural gas pipelines*, «Corrosion», 47, 976-985.

De Waard C. *et al.* (1995) *Influence of liquid flow velocity on CO_2 corrosion: a semi-empirical model*, in: *Corrosion 95. The National Association of Corrosion Engineers international annual conference and corrosion show*, Orlando (FL), 26-31 March, Paper 128.

EFC (European Federation of Corrosion) (1997a) *CO_2 corrosion in oil and gas production. Design consideration*, London, The Institute of Materials, EFC 23.

EFC (European Federation of Corrosion) (1997b) *A working party report on guidelines on materials requirements for carbon and low alloy steels for H_2S. Containing environments in oil and gas production*, London, The Institute of Materials, EFC 16.

Eni-Agip (1994) *Costo della corrosione in Agip*, Rapporto interno Eni, Divisione Agip, Unità CORM.

Fontana M.G. (1986) *Corrosion engineering*, New York, McGraw-Hill.

Hoar T.P. (1971) *Report of the committee on corrosion and protection. A survey of corrosion and protection in the United Kingdom,* London, HMSO.

ISO (International Organization for Standardization) (2003) *Petroleum, petrochemical and natural gas industries. Materials for use in H_2S-containing environments in oil and gas production. Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials*; *Part 2: Cracking-resistant carbon and low alloy steels*, *and the use of cast irons*; *Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys*, ISO 15156.

LaQue F.L. (1975) *Marine corrosion. Causes and prevention*, New York, John Wiley.

Lazzari L., Pedeferri P. (2006) *Cathodic protection*, Milano, Polipress.

NACE (National Association of Corrosion Engineers) (2003) *Sulphide stress cracking metallic material for oil field equipment*, NACE MR0175.

NorSoK (Norsk Sokkels Konkuranseposisjon) (1998) *CO_2 corrosion rate calculation model*, NORSOK M-506.

Pedeferri P. (2007) *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, Milano, Polipress, 2v.

Piontelli R. (1961) *Elementi di teoria della corrosione a umido dei materiali metallici*, Milano, Longanesi.

Pourbaix M. (1973) *Lectures on electrochemical corrosion*, New York, Plenum Press.

Revie R.W. (edited by) (2000) *Uhlig's corrosion handbook*, New York, John Wiley.

Shreir L.L. *et al.* (edited by) (1994) *Corrosion*, Oxford, Butterworth-Heinemann.

Wellmate R2 (1999) *Bimetallic corrosion module*, WK160R02, Revision 02, Agip-CORM, internal document.

Luciano Lazzari

Dipartimento di Chimica, Materiali e
Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

9.2

Controllo della corrosione e scelta dei materiali

9.2.1 Prevenzione della corrosione

Generalità

Facendo riferimento allo schema generale del processo di corrosione (v. cap. 9.1), si ricorda che per bloccare o rallentare la corrosione al di sotto di un limite stabilito è possibile intervenire sui quattro processi parziali in cui si articola il meccanismo elettrochimico. Nel seguito sono elencati in forma schematica gli interventi relativi a tali processi.

Reazione anodica

Gli interventi principali consistono in:

- annullamento del lavoro motore mediante scelta di un materiale di nobiltà superiore al processo catodico ($E_a > E_c$) (per esempio, metalli nobili come l'oro e il platino in ambienti aerati oppure il rame in ambiente acido non ossidante). I materiali nobili possono essere impiegati anche sotto forma di deposito o di rivestimento a spessore (per esempio, placcatura);
- annullamento del lavoro motore portando il potenziale del materiale nella zona di immunità ($E < E_{eq}$) mediante la protezione catodica;
- rallentamento della reazione anodica per intervento di fenomeni di passivazione che portano il materiale in condizioni di passività (formazione di ossidi protettivi e stabili come nel caso degli acciai inossidabili e del titanio in ambienti aerati);
- rallentamento della reazione anodica portando il materiale in condizioni di passività mediante applicazione della protezione anodica;
- rallentamento della reazione anodica mediante uso di inibitori passivanti aggiunti all'ambiente che favoriscono la formazione di film di passivazione;
- annullamento delle correnti di macrocoppia della corrosione localizzata e ripristino della passività mediante la protezione catodica per passività perfetta.

Reazione catodica

Gli interventi principali consistono in:

- nel caso degli acciai al carbonio, annullamento del lavoro motore eliminando l'ossigeno e mantenendo il pH uguale o superiore alla neutralità (in assenza di H_2S);
- aumento delle sovratensioni del processo catodico in presenza di ossigeno. In assoluto è preferibile la sua eliminazione fisica (mediante degassificazione) o chimica (mediante sequestrante di ossigeno o *oxygen scavenger*). Tuttavia è possibile favorire la formazione di depositi di natura calcarea, tramite aggiunta di fosfati e fosfonati, che riducono la quantità di ossigeno in grado di diffondere alla superficie del metallo;
- aumento delle sovratensioni del processo di sviluppo di idrogeno nelle soluzioni acide mediante inibitori filmanti;
- diminuzione delle sovratensioni del processo catodico di sviluppo di idrogeno in ambienti acidi mediante alligazione catodica nel caso di leghe di Ti, di Cr e di Ta. In questi particolari casi l'aumento della velocità del processo catodico porta il materiale in condizioni di passività.

Ambiente

La velocità di corrosione è ridotta, ma non annullata, aumentando la resistenza ohmica, per esempio mediante rivestimenti isolanti (pitture e rivestimenti plastici ad alto spessore).

Materiale metallico

In generale non è possibile intervenire sul metallo per bloccare o rallentare la corrente di corrosione, tranne nel caso specifico di corrosione per interferenza elettrica, come per le tubazioni che corrono parallele ai binari dei mezzi di trasporto elettrico, quali treni e metropolitane. L'introduzione di giunti isolanti sulla tubazione riduce la corrente di interferenza circolante al suo interno, fino ad annullarla.

Materiali nobili e di nobiltà pratica

Il processo di corrosione è impedito se il lavoro motore disponibile è nullo o negativo. Ciò avviene mediante la scelta di un materiale avente nobiltà pratica superiore al processo catodico. Se l'ambiente corrosivo è una soluzione acida non aerata, dove quindi non avviene il processo catodico di riduzione di ossigeno, il potenziale del processo catodico di riduzione degli idrogenioni è dato da $E_{c(H^+/H_2)} = -0{,}059$ pH. I metalli che hanno un potenziale $E_a = E° + (0{,}059/z)\log [M^{z+}]$ superiore al potenziale del processo catodico ($E_a > E_{c(H^+/H_2)}$) non possono subire corrosione. Se si scorre la scala elettrochimica dei potenziali, si nota che i metalli immuni da corrosione in ambiente acido sono Cu, Ag, Hg, Pt e Au. In situazioni particolari anche questi metalli possono subire corrosione se il loro potenziale è portato al di sotto del potenziale di scarica

dell'idrogeno, per esempio per formazione di complessi. È questo il caso tipico delle leghe di rame che subiscono corrosione in ambienti ammoniacali per formazione del complesso cupro-ammoniacale.

In soluzioni ossigenate, il processo catodico più nobile e quindi termodinamicamente favorito è la riduzione dell'ossigeno che ha un potenziale $E_{c(O_2/OH^-)}=+1,23-0,059$ pH. In questo caso sono resistenti a corrosione Ag e Hg a pH prossimo o superiore alla neutralità e Pt in soluzioni acide con pH superiore a 1, mentre Au è sempre immune.

Come si nota, per quanto riguarda il processo catodico la scelta dei materiali nobili è molto ristretta e di fatto inapplicabile. Nelle utilizzazioni industriali si può scegliere un metallo o una lega avente una cosiddetta nobiltà pratica elevata, causata dai processi di passivazione. In tal modo, svariati metalli che hanno un potenziale elettrochimico molto negativo (per esempio, Cr, Al, Ti e altri) si ricoprono di un film protettivo, che rende il materiale praticamente immune da corrosione e porta il potenziale di corrosione libera ai valori tipici dei metalli nobili. In realtà, il processo di corrosione è assai lento, inferiore in genere a 0,1 μm/a e quindi compatibile con la durata generalmente richiesta. Gli acciai inossidabili, le leghe di nichel e il titanio possono operare in soluzioni aerate. In questi casi occorre fare attenzione alle condizioni che possono distruggere il film di passività, per esempio a opera dei cloruri, perché dove il film si rompe ha luogo il processo di corrosione. Sono presenti le forme di corrosione localizzata per *pitting* e *crevice* degli acciai inossidabili (Bianchi e Mazza, 1989; Pedeferri, 2007).

Rivestimenti e pitture

Un metodo di prevenzione della corrosione efficace e molto usato è l'impiego di un rivestimento in modo da isolare la superficie del metallo dall'ambiente. La scelta è molto ampia in quanto i rivestimenti possono essere organici (pitture), inorganici (strati di conversione, smalti) o metallici.

Rivestimenti metallici

Rappresentano uno dei metodi più comuni di prevenzione e sono costituiti da uno strato di un metallo o lega metallica resistente a corrosione. Oltre alla resistenza a corrosione, tali strati devono possedere altre proprietà, quali resistenza meccanica, durezza, resistenza all'usura, proprietà elettriche, ottiche e termiche e non ultimo un aspetto esteticamente gradevole.

Dal punto di vista della corrosione sono particolarmente importanti le imperfezioni relative alla continuità e all'uniformità superficiali. Infatti, se il rivestimento è continuo e non poroso, la protezione nei confronti del metallo base è completa; in presenza di imperfezioni si ha invece formazione di coppie galvaniche, costituite dal rivestimento e dalle aree scoperte del metallo base, il cui funzionamento, a seconda che il rivestimento funga da anodo o da catodo rispetto alla base stessa, può offrire a questa una protezione di tipo catodico o invece stimolarne l'attacco.

Rispetto all'acciaio, sono rivestimenti catodici, che accelerano la corrosione, quelli di rame, nichel, argento, piombo, cromo e in certi ambienti anche di stagno; hanno invece comportamento anodico i rivestimenti di zinco e in certi ambienti anche quelli di stagno. Proprio per il comportamento anodico, le discontinuità e le porosità del rivestimento non sono intrinsecamente pericolose, in quanto è il metallo del rivestimento che in tal caso assume funzionamento anodico e quindi subisce l'attacco. Nel caso di acciaio zincato, a contatto con acqua di adeguata durezza, l'alcalinità prodotta alla superficie catodica causa la separazione di carbonati, con conseguente ricoprimento calcareo della lastra e quindi sigillatura dei pori o dei difetti.

Le imperfezioni si possono formare durante la preparazione e l'applicazione del rivestimento (superfici non pretrattate in modo adeguato, errate condizioni operative, per esempio nel caso di depositi galvanici).

Strati di conversione

Sono ottenuti sulla superficie di alcuni metalli, principalmente acciai, acciai zincati e alluminio, in seguito a reazioni chimiche o elettrochimiche. I processi di conversione più diffusi sono la fosfatazione, la cromatazione e l'ossidazione anodica. La fosfatazione si ottiene immergendo manufatti di acciaio o di acciaio zincato in soluzioni acide di fosfati di Zn e Mn che formano sulla superficie del metallo uno strato di fosfati aderenti e protettivi in grado di svolgere una blanda azione anticorrosiva e di costituire una mano di fondo per cicli di pitturazione (per esempio, di elettrodomestici e di scaffalature metalliche). La cromatazione è stata impiegata per la finitura di alluminio, acciaio zincato, cadmio e magnesio, sia come trattamento anticorrosivo sia come pretrattamento nei cicli di pitturazione (per esempio, le leghe di Al degli aeromobili). L'azione anticorrosiva della cromatazione è dovuta alla presenza del cromo esavalente che è un perfetto passivante pronto a entrare in azione ogniqualvolta lo strato di pittura viene lesionato. La tossicità del cromo esavalente sta portando, tuttavia, alla messa al bando (almeno in Europa) di questo trattamento. L'ossidazione anodica dell'alluminio e di altri metalli è un processo elettrolitico realizzato allo scopo di ispessire il film di ossido naturalmente presente, in modo da migliorarne la resistenza alla corrosione e all'abrasione e le caratteristiche estetiche, oppure al fine di ottenere un film di ossido con caratteristiche dielettriche speciali. Un tipico esempio di ossidazione anodica è quello che si effettua per la protezione dei serramenti di alluminio, detti appunto anodizzati. L'ossidazione anodica serve anche come pretrattamento per ancorare al metallo cicli di verniciatura o di pitturazione.

Rivestimenti cementizi

Per la loro alcalinità (pH circa 13) i materiali cementizi offrono una perfetta protezione all'acciaio al carbonio (Bertolini *et al*., 2004). Questa è una delle principali ragioni alla base del successo delle costruzioni in calcestruzzo armato, ma spiega anche la diffusione dei rivestimenti cementizi per la protezione interna di tubazioni per il trasporto dell'acqua (applicati per centrifugazione su tubazioni di acciaio o di ghisa), oppure per il ricoprimento esterno di tubazioni marine (anche con funzioni di appesantimento) o di strutture interrate, come per esempio l'esterno dei *casing* dei pozzi petroliferi.

Pitture e rivestimenti plastici

Sono costituiti da un film sottile di natura organica di spessore da 0,02 a 3 mm circa, applicato sulla superficie del metallo mediante un processo di essiccazione di un solvente, per estrusione a caldo oppure per reticolazione chimica (Munger, 1999). I primi due tipi di rivestimento utilizzano polimeri termoplastici disciolti in un solvente oppure rammolliti a caldo; il terzo tipo impiega polimeri termoindurenti con reticolazione *in situ*. Le pitture a solvente, per loro natura, danno luogo

a un film poroso perché l'evaporazione del solvente lascia inevitabilmente pori nel film di pittura. Per questa ragione, i film ottenuti con questi tipi di pittura sono sempre sufficientemente permeabili ad acqua e ossigeno e quindi non in grado di prevenire il processo di corrosione per effetto barriera: richiedono pertanto una mano di fondo con pigmenti attivi capaci di contrastare attivamente il processo di corrosione. Gli altri due tipi di rivestimento sono invece sempre in grado di bloccare la diffusione dell'acqua e dell'ossigeno per effetto barriera e pertanto non richiedono nessuna mano di fondo con caratteristiche anticorrosive.

La mano di fondo anticorrosiva è costituita da pigmenti attivi di tipo anodico o catodico. I pigmenti anodici sono i composti che portano in condizioni di passivazione l'acciaio, come i fosfati, i cromati e il minio (Pb_3O_4). Cromati e minio sono anodici passivanti (v. oltre) in grado di fornire il processo catodico che mantiene il ferro in condizione di passività (occorre però ricordare che questi pigmenti sono in pratica aboliti per gli effetti tossici e cancerogeni). I pigmenti catodici sono costituiti da polvere di zinco metallico che agisce in modo duplice: contribuisce al rafforzamento dell'effetto barriera ed esplica un effetto di protezione catodica nei confronti dell'acciaio. La polvere di zinco metallico (oltre 90% in peso) è dispersa in due tipi di legante/solvente: il legante inorganico, costituito da silicato di sodio in solvente metanolo, oppure il legante organico, costituito da resine epossidiche bicomponenti e termoindurenti.

L'applicazione delle pitture prevede i cosiddetti cicli di pitturazione caratterizzati da: preparazione superficiale, mano di fondo, mano intermedia e mano di finitura. La preparazione superficiale consiste nella rimozione di ossidi, incrostazioni e sporcizia fino a portare il metallo al bianco lucente. La buona preparazione superficiale è la premessa per il successo del ciclo di pittura. Il grado di preparazione superficiale è classificato da SSPC e Sa (Munger, 1999). Classici cicli di pitturazione per strutture offshore sono riportati nella **tab. 1**.

Le pitture e i rivestimenti usati in abbinamento alla protezione catodica devono possedere una buona resistenza alle condizioni di alcalinità prodotte dalla protezione catodica e al cosiddetto *cathodic disbonding* causato dallo sviluppo di idrogeno.

Controllo dell'ambiente

La prevenzione della corrosione si può effettuare attraverso controlli o correzioni della composizione dell'ambiente.

Correzione del pH

Tra le correzioni del pH più frequenti vi sono: l'alcalinizzazione delle acque di caldaia per favorire la formazione di un film di magnetite; le variazioni di pH per modificare il potere incrostante delle acque; l'aggiunta di sostanze alcaline per evitare condense acide. Con riferimento a quest'ultimo trattamento si ricorda che la presenza di sostanze acide come CO_2 e HCl, che allo stato di vapore secco non danno luogo a problemi di corrosione, rende invece le condense molto aggressive. In questi casi il controllo dell'acidità si effettua mediante l'impiego di neutralizzanti quali ammoniaca o ammine varie iniettate nella corrente di vapore, per esempio prima di entrare nei condensatori di testa di colonne di distillazione del greggio, oppure aggiunte all'acqua di alimentazione dei generatori di vapori.

Controllo dell'ossigeno

L'eliminazione dell'ossigeno nelle acque neutre o alcaline riduce e in pratica annulla la corrosione dell'acciaio al carbonio. Si attua con metodi fisici mediante *stripping* con gas o trattamento sotto vuoto raggiungendo tenori di ossigeno residui di 0,015 ppm (sufficienti per le acque di alimentazione di caldaie a bassa o media pressione) oppure con metodi chimici spesso in serie a quelli fisici che possono portare il tenore di ossigeno a poche ppb. Le sostanze più frequentemente utilizzate a questo scopo sono il solfito o l'idrogenosolfito di sodio e l'idrazina che agiscono rispettivamente secondo le reazioni: $Na_2SO_3+1/2O_2 \rightleftarrows Na_2SO_4$ e $N_2H_4+O_2 \rightleftarrows 2H_2O+N_2$. L'idrazina si può in parte decomporre e dare ammoniaca secondo la reazione $3N_2H_4 \rightleftarrows 4NH_3+N_2$; ciò produce una benefica alcalinità che su acciaio favorisce la separazione di film protettivi di magnetite. Un altro vantaggio dell'idrazina rispetto al solfito è che non provoca un aumento della salinità dell'acqua. Tuttavia l'idrazina reagisce con l'ossigeno con velocità sensibile solo a partire da temperature superiori a 140 °C. Problemi di tossicità peraltro ne sconsiglierebbero l'impiego.

tab. 1. Cicli di pitturazione per strutture offshore (Munger, 1999)

Preparazione superficiale	Mano di fondo (primer)	Intermedia	Finitura	Spessore totale
Sa3 o SSPC 5	–	Epossidica senza solvente ad alto spessore	Epossidica senza solvente ad alto spessore	1.000 μm
Sa2,5 o SSPC 10	Zincante inorganico (*zinc rich primer*) 75 μm max	Epossidica senza solvente	Epossidica senza solvente	250 μm (minimo)
Sa2,5 o SSPC 10	Zincante inorganico (*zinc rich primer*) 75 μm max	Epossidica senza solvente	Uretanica o epossiuretanica	250 μm (minimo)
ST3	Zincante organico (125 μm)	Epossidica senza solvente	Epossidica senza solvente	300 μm (minimo)
Acciaio zincato (sgrassatura+irruvidimento)	–	Vinilica modificata o epossidica	Epossipoliammidica	180 μm (minimo)

Inibitori di corrosione

Gli inibitori sono sostanze che, aggiunte in piccole quantità agli ambienti aggressivi, possono rallentare fino anche ad annullare i processi di corrosione. Le sostanze in possesso di queste caratteristiche sono molto numerose e di natura assai diversa. Il meccanismo con cui operano in molti casi non è ancora chiarito. In generale comunque agiscono modificando lo stato di superficie del materiale metallico da proteggere in seguito a processi di adsorbimento o di reazione che portano alla separazione di prodotti sulla superficie da proteggere. Il conseguente aumento della resistenza di reazione ha luogo a volte attraverso un'inibizione del processo catodico (per esempio, aumentando la sovratensione di idrogeno o impedendo all'ossigeno di raggiungere la superficie metallica) e/o di quello anodico; altre volte in seguito all'instaurazione di condizioni di passività. Nella **tab. 2** sono riportati gli inibitori usualmente impiegati in alcuni ambienti. La stragrande maggioranza degli inibitori trova impiego essenzialmente: in ambienti neutri o leggermente alcalini, costituiti principalmente da acque naturali o industriali di raffreddamento o comunque da soluzioni con un pH compreso tra 5 e 9; in ambienti acidi (decapaggio, trattamenti acidi di disincrostazione); nei processi di estrazione e di raffinazione del greggio.

L'impiego degli inibitori, pur costituendo un ottimo e collaudato metodo per prevenire la corrosione, può presentare effetti secondari negativi non trascurabili quali la contaminazione dei prodotti, l'inquinamento ambientale (cromati, fosfati, nitriti), il danneggiamento di parti diverse da quelle protette. Per esempio, alcuni inibitori che proteggono una parte di un impianto possono risultare aggressivi nei confronti di un'altra parte oppure possono annullare la corrosione ma, nel contempo, infragilire il materiale. Diversi inibitori impiegati in passato (ma in parte ancora oggi in uso) come i cromati o i nitriti sono inoltre tossici.

Classificazione degli inibitori

Gli inibitori possono essere classificati: in relazione alla loro natura chimica (inibitori organici, inorganici, ecc.); al tipo di impiego (inibitori per acqua di alimentazione di caldaia, per decapaggio, disincrostazione, imballaggi) e alle condizioni di impiego (inibitori in soluzione o in fase a vapore); secondo il meccanismo con cui operano, illustrato nella **fig. 1** (inibitori catodici, inibitori anodici ossidanti o non ossidanti e inibitori misti o ad azione multipla). L'inibitore catodico provoca un aumento della sovratensione catodica e quindi una diminuzione del potenziale di corrosione; l'inibitore anodico provoca invece un aumento della sovratensione anodica e quindi un aumento del potenziale di corrosione. Nei casi in cui l'inibitore agisce sia sul processo anodico sia su quello catodico è possibile che all'effetto di inibizione non si accompagnino sensibili variazioni del potenziale.

Inibitori catodici. Nelle soluzioni acide, dove la reazione catodica è lo sviluppo di idrogeno, agiscono da inibitori tutte le sostanze che ne aumentano la sovratensione. Si comportano in questo modo le sostanze che contengono elementi del quinto e sesto gruppo del sistema periodico come N, P, As, S, O, con coppie di elettroni liberi (composti inorganici come sali di arsenico, antimonio, bismuto, zolfo, ioni alogenidrici) o sostanze organiche con doppi o tripli legami e doppietti elettronici liberi, tipicamente le ammine.

Inibitori anodici. Gli inibitori di questo tipo intervengono anzitutto aumentando la sovratensione del processo anodico e favorendo la formazione di film superficiali. Questi inibitori si possono dividere in inibitori non ossidanti e inibitori passivanti. Gli inibitori non ossidanti modificano la caratteristica anodica favorendo nel caso di un materiale attivo la passivazione e nel caso di un materiale attivo-passivo il miglioramento della passività. Tra questi inibitori ricordiamo la soda, i borati, i fosfati, i polifosfati, i silicati, i benzoati. Esplicano la loro

tab. 2. Tipici inibitori impiegati in alcuni settori industriali (Pedeferri, 2007)

Ambiente	Esempio di inibitore impiegato
ACQUE	
Potabili di raffreddamento	Deposizione di $CaCO_3$, silicati, polifosfati, sali di zinco cromati, nitriti (3-400 ppm), polifosfati di calcio (15-37 ppm), silicati (20-40 ppm)
Circuiti di raffreddamento delle automobili	Borace, fosfato di sodio, mercaptobenzotiazolo, benzotriazolo
Vapore condensato	Neutralizzanti: ammoniaca, morfolina, cicloesammina, benzilammina, ammine di lunghe catene alifatiche
Salamoie e acqua di mare	Salamoie negli impianti di raffreddamento: cromati (2.000-3.000 ppm); acqua salmastra: nitrito di sodio (3-10%); salamoie bollenti di cromati e fosfati (50-100 ppm)
SOLUZIONI ACIDE DECAPANTI	
Acido solforico	Feniltiourea, ortotoluentiourea, mercaptani, solfuri (0,003-0,01%)
Cloruro di idrogeno	Piridina, chinolina, ammine varie, feniltiourea, dibenzilsolfossidi
INDUSTRIA DEL PETROLIO	
Estrazione	Ammine varie
Raffinazione	Imidazolina e derivati
CALCESTRUZZO (inquinato da cloruri)	Nitrito di calcio, inibitori organici

inibitore anodico

inibitore catodico

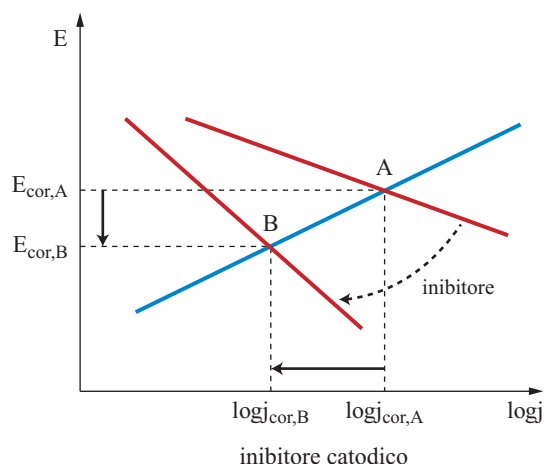
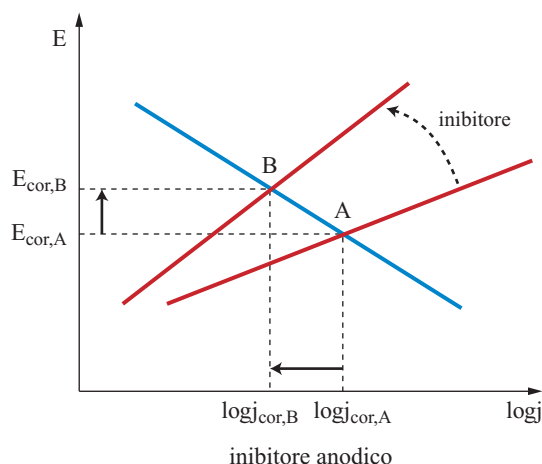



fig. 1. Meccanismi di azione degli inibitori.

azione solo in presenza di specie ossidanti nell'ambiente o aggiunte di proposito per portare il potenziale del materiale a valori compresi nell'intervallo di passività.

Inibitori passivanti. Questi inibitori esplicano un'azione duplice: da una parte modificano la caratteristica anodica, dall'altra fungono da reagenti catodici, fornendo un processo catodico sufficientemente nobile per portare il materiale in condizione di passività. Tra gli inibitori di questo tipo ricordiamo i cromati (in fase di eliminazione in molti paesi perché cancerogeni), i nitriti, il permanganato, i molibdati, i tungstati, ecc., oltre ovviamente all'ossigeno. Essi agiscono assicurando il corretto funzionamento solo se sono presenti in tenore superiore a un valore di soglia perché in caso contrario possono addirittura accelerare la corrosione quando la loro concentrazione è insufficiente. Per questo motivo tali inibitori sono ritenuti insicuri (*unsafe*).

Efficacia degli inibitori

L'efficacia degli inibitori dipende dalla loro natura e concentrazione, dalla natura del materiale metallico e dal suo stato di superficie, dalla temperatura e dai fattori che ne influenzano l'apporto alla superficie metallica (agitazione, forma della struttura da proteggere, presenza di fessure, ecc.).

Si definisce l'efficienza di un inibitore come:

$$\xi(\%) = 100\,\frac{i_{corr} - i_{corr\text{-}inib}}{i_{corr}} \qquad [1]$$

dove ξ è l'efficienza (percentuale), i_{corr} è la velocità di corrosione del metallo in assenza di inibitore e $i_{corr\text{-}inib}$ è la velocità di corrosione del metallo in presenza di inibitore.

Per svolgere la loro azione, gli inibitori devono essere presenti in tenori superiori alla concentrazione efficace, in genere più bassa per gli inibitori ossidanti (indicativamente 10^{-3} mol/L) e più elevata per gli altri, che spesso devono agire anche da correttori di pH. La concentrazione efficace dipende dalle condizioni superficiali (superfici lisce e pulite necessitano di tenori molto più bassi di quelle porose o ricoperte da prodotti di corrosione o da scaglie varie) e dalla composizione dell'ambiente (la concentrazione degli inibitori va aumentata in presenza di specie che tendono a contrastarne l'azione). La relazione tra la concentrazione della specie aggressiva e quella minima di un inibitore anodico è data da un'espressione che tiene conto del processo di adsorbimento competitivo tra inibitore e specie aggressiva:

$$\log C_i = K \log C_a + \text{costante} \qquad [2]$$

dove C_i è la concentrazione minima di inibitore, C_a è la concentrazione dello ione aggressivo (per esempio, cloruri), K è un parametro legato alle valenze dei rispettivi ioni. Il rapporto $\log C_a/\log C_i$ al di sopra del quale avviene la corrosione localizzata è detto critico per la specie aggressiva considerata.

Le condizioni fluidodinamiche sono importanti perché influenzano la velocità di trasferimento di massa dell'inibitore dalla soluzione al metallo attraverso la legge di Fick valida in regime turbolento:

$$J \propto V^{0,8}\Delta C \qquad [3]$$

dove J è la velocità del trasferimento di massa, V è la velocità del flusso e ΔC è la differenza di concentrazione della specie disciolta in soluzione, tra la superficie metallica e la soluzione stessa. Se la soluzione è in movimento, l'inibitore raggiunge più facilmente la superficie metallica e la sua concentrazione supera più facilmente quella minima di protezione del metallo. Per questo motivo, condizioni stagnanti richiedono in generale una maggiore concentrazione di inibitore rispetto a quelle in movimento.

Natura del materiale metallico. L'azione di certi inibitori si esplica solo nei confronti di alcuni specifici materiali metallici. Per esempio, il benzotriazolo e il mercaptobenzotiazolo sono inibitori specifici per il rame e le sue leghe, i benzoati per gli acciai, i fluoruri per il magnesio, i silicati per il ferro, lo zinco e il magnesio, i polifosfati per l'acciaio e lo zinco, ecc. Solo i cromati in ambiente neutro o leggermente alcalino presentano un'azione inibente abbastanza generale. Nella **tab. 3** è riportato il comportamento dei principali inibitori. Nel caso di apparecchiature costituite da materiali diversi si ricorre a miscele di inibitori.

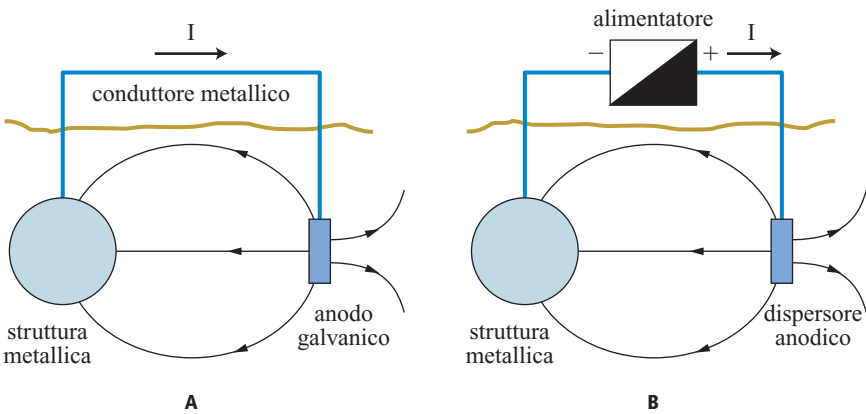
Condizioni ambientali. L'inibitore dà luogo a effetti negativi se usato in condizioni ambientali non adatte, per esempio in intervalli di pH non corretti o a concentrazioni non adeguate localmente come nel caso degli inibitori passivanti. Per esempio, i valori di pH al di sotto dei quali certi inibitori diventano inefficaci sono indicativamente 5 per i nitriti, 6 per i benzoati e 7,2 per i fosfati; i cromati presentano un intervallo di impiego più ampio, ma la loro azione più efficace si esplica a pH 8-8,5. Per quanto concerne l'influenza della temperatura vale la regola generale per cui la concentrazione efficace di inibitore aumenta all'aumentare della temperatura. Alcuni

tab. 3. Efficacia di inibitori usati in soluzioni neutre (Pedeferri, 2007)

Metallo	Cromati	Nitriti	Benzoati	Borati	Fosfati	Silicati	Tannino
Acciaio dolce	Efficace	Efficace	Efficace	Efficace	Efficace	Abbastanza efficace	Abbastanza efficace
Ghisa	Efficace	Efficace	Inefficace	Variabile	Efficace	Abbastanza efficace	Abbastanza efficace
Zinco e sue leghe	Efficace	Inefficace	Inefficace	Efficace	–	Abbastanza efficace	Abbastanza efficace
Rame e sue leghe	Efficace	Parzialmente efficace	Parzialmente efficace	Efficace	Efficace	Abbastanza efficace	Abbastanza efficace
Alluminio e sue leghe	Efficace	Parzialmente efficace	Parzialmente efficace	Variabile	Variabile	Abbastanza efficace	Abbastanza efficace
Piombo e leghe da saldatura	–	Aggressivo	Efficace	–	–	Abbastanza efficace	Abbastanza efficace

tab. 4. Tipici inibitori di corrosione (Pedeferri, 2007)

Metallo	Ambiente	Inibitore
Acciaio	Acido citrico Acido solforico diluito Acido fosforico concentrato Salamoie contenenti ossigeno Miscele glicole etilenico-acqua Cloruro di sodio 0,05% Salamoie contenenti solfuri Acqua Idrocarburi e acqua	Sali di cadmio Ammine aromatiche Dodecilammina 0,01-0,5% Metil-, etil- o propil-ditiocarbammati 0,001-3% Fosfato trisodico 0,025%; fosfati o borati alcalini Nitrito di sodio 0,2% Formaldeide Acido benzoico Nitrito di sodio
Alluminio	Cloruro di idrogeno 1% Acido nitrico 10% Acido fosforico 20% Acido solforico concentrato Acqua clorata Acqua di mare Carbonato di sodio 1% Solfuro di sodio Miscele glicole etilenico-acqua Aromatici clorurati Etanolo commerciale	α-fenilacridina, β-naftochinone, acridina, tiourea o 2-fenilchinolina 0,003 M Esametilene tetrammina 0,1% Cromato di sodio 0,5% Cromato di sodio 5% Amile stearato 0,3% Silicato di sodio 0,2% Metasilicato di sodio 1% Nitrito di sodio o molibdato di sodio Nitroclorobenzene 0,1-2% Carbonati, lattati, acetati o borati alcalini 0,03%
Cadmio (su acciaio)	Miscele glicole etilenico-acqua	Fluofosfato di sodio 1%
Magnesio	Alcoli Tricloroetilene Acqua	Solfuri alcalini Formammide 0,05% Bicromato di potassio 1%
Piombo	Soluzioni neutre	Benzoato di sodio
Rame e ottone	Acido solforico diluito Miscele glicole etilenico-acqua Soluzioni neutre	Benziltiocianato Borati o fosfati alcalini, mercaptobenzotiazolo o benzotiazolo Mercaptobenzotiazolo o benzotiazolo 0,2-0,3%
Stagno (su acciaio)	Saponi alcalini Cloruro di sodio 0,05%	Nitrito di sodio 0,1% Nitrito di sodio 0,2%
Titanio	Cloruro di idrogeno Acido solforico	Agenti ossidanti Agenti ossidanti
Zinco (su acciaio)	Acqua distillata	Miscele di metafosfati di calcio e di zinco 15 ppm

fig. 2. Schema di funzionamento della protezione catodica: A, ad anodi galvanici; B, a corrente impressa.

inibitori a certe temperature critiche perdono la loro efficacia, come i polifosfati sopra 80 °C. Nella **tab. 4** sono indicati i tipici inibitori di corrosione.

9.2.2 Protezione elettrica (catodica e anodica)

La cosiddetta protezione elettrica si basa su due principi: uno termodinamico di annullamento del lavoro motore (protezione catodica per immunità o quasi-immunità termodinamica) e uno cinetico che consiste nel realizzare e mantenere le condizioni di passività (protezione catodica per passività e protezione anodica; Lazzari e Pedeferri, 2006).

Protezione catodica

La protezione catodica si realizza inviando una corrente alla superficie del metallo (corrente catodica) mediante un anodo galvanico o un sistema a corrente impressa (**fig. 2**). La corrente provoca un abbassamento del potenziale del metallo e una riduzione della velocità di corrosione. Se la corrente (o meglio la densità di corrente) è sufficiente per portare il potenziale del metallo al di sotto del suo potenziale di equilibrio, dato dall'equazione di Nernst, si instaurano le condizioni di immunità termodinamica ($E<E_{eq}$; da $E_{eq}=E°+(RT/zF)\ln[M^{z+}]$, si ricava che $E_{eq}=E°-0{,}354/z$, assumendo una concentrazione degli ioni metallici pari a 10^{-6} mol/L) e la velocità di corrosione è annullata. Se il potenziale è intermedio tra quello di libera corrosione e quello di immunità ($E_{corr}>E>E_{eq}$) la velocità di corrosione è ridotta ma non annullata: una diminuzione di potenziale pari a 100-150 mV produce una riduzione della velocità di corrosione di un ordine di grandezza rispetto alla velocità di libera corrosione. Per esempio, una tubazione interrata di acciaio potrebbe avere un potenziale di libera corrosione di $-0{,}55$ V CSE (Copper Sulphate Electrode) e una velocità media di corrosione di 30-100 μm/a; l'abbassamento del potenziale di 200 mV riduce la velocità di corrosione di oltre un ordine di grandezza e quindi al di sotto di 10 μm/a. Queste condizioni sono dette di quasi-immunità termodinamica. I potenziali di protezione di immunità e di quasi-immunità dei metalli sono riportati nelle **tabb. 5** e **6**.

Per quanto riguarda i materiali con comportamento attivo-passivo che operano in condizioni di passività (per esempio, gli acciai inossidabili e il ferro nel calcestruzzo), per prevenire o bloccare la corrosione localizzata promossa dai cloruri si possono seguire due strade: la protezione catodica per immunità, applicabile a tutti i materiali, e la protezione catodica per passività perfetta, che ha lo scopo di mantenere il materiale passivo. In quest'ultimo caso, applicabile solo ai materiali con comportamento attivo-passivo, la corrente inviata alla struttura deve abbassare il potenziale sotto il potenziale di ripassivazione, ossia nell'intervallo di passività detto di passività perfetta. È importante distinguere due situazioni: il materiale è passivo (perché i cloruri non hanno raggiunto il tenore critico) oppure la corrosione localizzata per *pitting* si è già innescata.

tab. 5. Potenziali teorici di protezione per immunità di vari metalli (Lazzari e Pedeferri, 2006)

Metalli	Potenziale di protezione di immunità (V SHE a 25 °C)		
	pH=0	pH=7	pH=14
argento	+0,44	+0,44	+0,32
rame	+0,14	+0,14	−0,38
piombo	−0,31	−0,31	−0,74
ferro	−0,62	−0,62	−0,92
alluminio	−1,6	−1,6	−1,9

SHE, Standard Hydrogen Electrode

tab. 6. Potenziali di protezione di quasi-immunità e per passività adottati nei terreni e in acqua di mare (Lazzari e Pedeferri, 2006)

Materiali metallici	Terreni	Acqua di mare	
	(V CSE)	(V SCE)	(V Zn)
acciai al carbonio:			
– condizioni normali	−0,85	−0,80	+0,25
– condizioni anaerobiche	−0,95	−0,90	+0,15
– nel calcestruzzo	−0,75	−0,70	+0,35
rame e sue leghe	da −0,45 a −0,60	−0,50	+0,55
piombo	da −0,50 a −0,65	da −0,45 a −0,60	+0,60
zinco	−1,00	−1,10	0
alluminio	−0,8	−0,9	+0,15
acciai inox	−0,40	−0,50	+0,55

SCE, Saturated Calomel Electrode

Nel primo caso è possibile prevenire l'insorgenza del pitting anche dopo il raggiungimento del tenore critico di cloruri, portando il potenziale del metallo al di sotto del potenziale di pitting. Questa particolare protezione catodica preventiva è detta prevenzione catodica. Se invece il pitting è innescato, non è sufficiente portare il potenziale al di sotto del potenziale di pitting, ma è necessario portarlo al di sotto del potenziale di ripassivazione.

Per realizzare le condizioni di protezione occorre far giungere sulla superficie del metallo un'adeguata densità di corrente di protezione. Nella **tab. 7** sono riportati i valori delle densità di corrente di protezione nei principali ambienti. La densità di corrente di protezione J_{prot} dipende dalla velocità I_c con cui, al potenziale di protezione, i processi catodici si producono alla superficie della struttura e pertanto dipende, come la I_c, dalle condizioni ambientali. Per esempio, se il processo di corrosione ha luogo, come avviene nei terreni e nelle acque, in condizioni di controllo di diffusione di ossigeno, la densità di corrente di protezione dipende da tutte le condizioni che definiscono la velocità limite di apporto di ossigeno e cioè: *a*) dal tenore di ossigeno disciolto; *b*) dallo stato di agitazione dell'ambiente; *c*) dalla temperatura; *d*) dalla presenza di depositi o di rivestimenti. In acqua di mare, per esempio, la densità di corrente di protezione, al variare dell'agitazione, della temperatura e del tenore di ossigeno, può passare dai 20 mA/m^2, richiesti per proteggere strutture immerse nel fango del fondo marino, a 1 A/m^2 e più, necessari per proteggere parti scoperte di navi vicino alle eliche, cioè nelle condizioni di massima agitazione e ossigenazione. Un effetto benefico, che si riscontra sia nei terreni sia nelle acque naturali, è dato dalla precipitazione, in seguito a processi di alcalinizzazione locale, di carbonati e di prodotti di corrosione sulla superficie metallica, che riducono la superficie esposta del metallo.

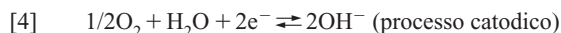
Gli ambienti naturali e tutti quelli in cui la reazione catodica è la riduzione di ossigeno si dimostrano particolarmente adatti per l'applicazione della protezione catodica, perché la corrente di protezione è uguale alla corrente limite di diffusione dell'ossigeno, che non è mai troppo elevata. Altri ambienti, proprio per le ragioni opposte, risultano poco adatti all'applicazione del metodo, come per esempio gli ambienti acidi, nei quali la reazione catodica è quella di sviluppo di idrogeno e le correnti di protezione sono di due o tre ordini di grandezza superiori alla corrente limite di diffusione dell'ossigeno.

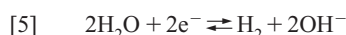
tab. 7. Valori indicativi delle densità di corrente di protezione in ambienti naturali (Lazzari e Pedeferri, 2006)

Ambiente	Densità di corrente di protezione (mA/m^2)
Metallo nudo	
Terreno neutro aerato	20-50
Terreno bagnato	5-20
Terreno (tubazioni calde)	30-60
Calcestruzzo secco (in aria)	5-15
Calcestruzzo saturo d'acqua	0,2-2
Acqua dolce	30-160
Acqua calda	50-160
Acqua di mare	50-550
Ambienti chimici (acidi)	50-1.500
Metallo rivestito	
Terreno	0,01-1
Acqua di mare	0,1-10

Reazioni catodiche e anodiche

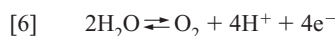
La natura dei processi catodici dipende dall'ambiente in cui è posta la struttura da proteggere. Negli ambienti naturali (terreni, acque) e nel calcestruzzo, la reazione catodica principale è la riduzione di ossigeno secondo la reazione:

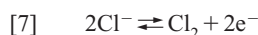
[4] $$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftarrows 2OH^- \text{ (processo catodico)}$$

A questa reazione, quando il potenziale è inferiore a quello di equilibrio per lo sviluppo di idrogeno ($E_{eq,H}$), si affianca anche quest'ultimo processo, secondo la reazione:

[5] $$2H_2O + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2OH^-$$

Entrambe le reazioni provocano un aumento del pH sulle superfici in cui hanno luogo.

Anodi galvanici. La reazione anodica è costituita dalla dissoluzione dei metalli che compongono l'anodo (Zn, Mg, Al), cui possono far seguito fenomeni di idrolisi con separazione in fase solida degli idrossidi e conseguente acidificazione dell'ambiente che gioca un ruolo importante nell'evitare fenomeni di passivazione dell'anodo, soprattutto nel caso di anodi di alluminio. Nel caso di anodi solubili impiegati nei sistemi a corrente impressa, per esempio rottami di ferro, la reazione anodica è quella di dissoluzione del metallo.

Anodi inerti. Nei sistemi a corrente impressa, dove sono impiegati anodi inerti, cioè insolubili, la reazione anodica comporta in generale sviluppo di ossigeno:

[6] $$2H_2O \rightleftarrows O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

A essa si affianca, in presenza di cloruri, fino a divenire prevalente nel caso dell'acqua di mare, la reazione di sviluppo di cloro:

[7] $$2Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2e^-$$

Lo sviluppo di ossigeno provoca un'acidificazione della regione anodica che può accrescere notevolmente l'aggressività ambientale nei confronti del materiale anodico.

Rivestimenti isolanti

In presenza di un rivestimento isolante, la corrente di protezione può diventare una percentuale anche bassissima di quella richiesta dal metallo nudo, perché lo scambio di corrente avviene sulle zone non ricoperte dal rivestimento in corrispondenza di pori, difetti o danneggiamenti del rivestimento. Essa può essere espressa dalla relazione:

[8] $$j_R = j_0(1 - \xi)$$

dove j_0 è la densità di corrente di protezione del metallo nudo, j_R è la densità di corrente di protezione della struttura rivestita, ξ è l'efficienza del rivestimento definita come la frazione unitaria di superficie ricoperta. L'efficienza di un rivestimento varia nel tempo; per esempio, per tubazioni interrate non soggette a manutenzione può arrivare anche al 90% dopo 10-20 anni. L'invecchiamento è ancora più accelerato per strutture a contatto con acqua di mare; per esempio, sulla carena di una nave ben rivestita (cinque strati di pittura) l'efficienza del rivestimento può passare nel primo anno dal 99,9 al 99% e successivamente, nonostante si effettuino operazioni di manutenzione, arrivare anche al di sotto del 98%.

tab. 8. Confronto fra i sistemi ad anodi galvanici e a corrente impressa (Lazzari e Pedeferri, 2006)

	Sistema ad anodi galvanici	Sistema a corrente impressa
vantaggi	• Non richiede un generatore • Non richiede regolazione di corrente • Facile installazione • Non dà problemi di interferenze • Il numero degli anodi può essere aumentato dopo la messa in opera • Non ha costi di manutenzione • Permette di ottenere una buona distribuzione di corrente uniforme • L'installazione degli anodi non è costosa se effettuata durante la costruzione o la posa in opera • Non ci sono problemi di diritto di uso per le aree circostanti le strutture	• Può essere progettato per un ampio intervallo di tensioni e correnti • Ogni anodo o letto di posa può erogare una elevata corrente • Si possono proteggere con una sola installazione superfici molto grandi • La tensione e la corrente possono essere variate • Può essere utilizzato in ambienti ad alta resistività • È efficace per la protezione di strutture nude o malamente rivestite
limiti	• Lavoro motore modesto • Corrente erogata modesta • L'installazione può essere costosa se effettuata dopo la messa in opera • Le strutture nude o male rivestite richiedono molti anodi • Inefficace negli ambienti a elevata resistività	• Causa problemi di interferenza • Soggetto a rotture del generatore e a vandalismi • Richiede ispezioni periodiche e manutenzioni • Richiede un generatore di corrente • Ha un costo di esercizio • Possono instaurarsi condizioni di sovraprotezione con danni ai rivestimenti o con infragilimento da idrogeno • I cavi e le connessioni cavo-anodo sono soggetti a rotture

Deposito calcareo

Le strutture metalliche protette catodicamente in acqua di mare si ricoprono di uno strato protettivo costituito in gran parte da carbonato di calcio e idrossido di magnesio, comunemente chiamato deposito calcareo. La sua formazione, soprattutto sulle strutture nude, è quanto mai provvidenziale, poiché riduce di un ordine di grandezza la corrente di protezione. Il deposito calcareo esplica una duplice azione protettiva: costituisce una barriera che limita la diffusione di ossigeno e mantiene il pH alcalino sulla superficie metallica che perciò tende a passivarsi. Il meccanismo di formazione del deposito calcareo può essere schematizzato nelle seguenti fasi: alcalinizzazione della zona catodica conseguente alle reazioni catodiche (riduzione di ossigeno e sviluppo di idrogeno); spostamento dell'equilibrio carbonico e precipitazione dei carbonati; precipitazione degli idrossidi. Allorché viene interrotta la protezione, il deposito calcareo inizia a sciogliersi e nel tempo scompare, seguendo la sequenza inversa a quella di formazione.

Confronto fra le applicazioni della protezione catodica

Le applicazioni più comuni della protezione catodica riguardano strutture poste negli ambienti naturali. Gli anodi galvanici sono impiegati negli ambienti a elevata conducibilità, per esempio in acqua di mare, e possono essere convenienti quando sono richieste piccole correnti anche negli ambienti con bassa conducibilità, come nei terreni e nella prevenzione catodica del cemento armato. I sistemi a corrente impressa sono necessari negli ambienti resistivi, come i terreni e il calcestruzzo, e sono preferiti per la protezione di strutture estese. Un notevole vantaggio è dato dal fatto che il sistema presenta una grande flessibilità di esercizio, potendo variare e regolare la corrente erogata. Vantaggi e limiti delle due applicazioni sono riportati nella **tab. 8**.

Protezione catodica con anodi galvanici

La prima applicazione, realizzata da Humphry Davy nel 1824, riguardava la protezione del rame ottenuta con anodi di ferro e di zinco, cioè con materiali meno nobili. Per le strutture in acciaio al carbonio, molti sono i materiali che verificano questa condizione, come risulta dall'esame della serie elettrochimica degli elementi; tuttavia le realizzazioni pratiche sono effettuate ricorrendo a leghe a base di alluminio, magnesio e zinco.

Due parametri caratterizzano un anodo: il potenziale e la capacità di corrente. Il potenziale dell'anodo determina il lavoro motore e quindi il numero minimo di anodi necessario per ottenere la protezione; la capacità di corrente, cioè la carica erogata per unità di peso, definisce il consumo degli anodi e ne determina quindi la massa necessaria per assicurare la durata della protezione. La capacità di corrente o il suo inverso, che è il consumo teorico, sono ricavati dalle leggi di Faraday: $\Delta m = e_{chim} q/F$ dove Δm è la massa che passa in soluzione, e_{chim} è l'equivalente elettrochimico dato dal peso atomico diviso per la carica, q è la carica circolata, F è la costante di Faraday, pari a 96.485 C mol^{-1}. Esprimendo il consumo in kg/A·a, si ha: $\Delta m = 0{,}33 e_{chim}$. La capacità teorica è in genere espressa in A·h/kg. Nella **tab. 9** sono riportati i consumi e le capacità teoriche di Al, Zn e Mg.

La corrente erogata da un anodo galvanico è data dalla legge di Ohm ($I = \Delta E/R$) dove ΔE è il lavoro motore, cioè l'energia disponibile per vincere le cadute ohmiche, ottenuto sottraendo dalla forza elettromotrice del sistema le sovratensioni agli elettrodi (η_a e η_c), e R è la resistenza totale, $R = R_a + R_{cavi}$, con R_{cavi} resistenza del circuito metallico, di solito trascurabile, e R_a resistenza ohmica dell'elettrolita localizzata all'anodo. Quest'ultima è calcolata con formule empiriche, riportate nei manuali di protezione catodica (Eni-Agip, 1994; Pedeferri, 2007; NACE, 2002). Per gli anodi di forma allungata, la formula più utilizzata è la formula di Dwight, $R_a = \varrho[\ln(8L/d) - 1]/2\pi L$, dove ϱ è

tab. 9. Proprietà fisiche ed elettrochimiche di magnesio, zinco e alluminio (Lazzari e Pedeferri, 2006)

	Mg	Zn	Al
peso atomico	24,32	65,38	26,97
massa specifica a 20 °C (g/cm^3)	1,74	7,14	2,70
peso equivalente	12,16	32,69	8,99
consumo teorico			
– kg/A·a	3,98	10,69	2,94
– dm^3/A·a	2,3	1,5	1,1
capacità teorica A·h/g*	2.200	820	2.980
potenziale E° (V SHE)	−2.363	−0,762	−1,662

* la relazione che lega la capacità teorica al consumo teorico è: consumo (kg/A·a) × capacità teorica (A·h/kg)=8.760

la resistività dell'ambiente, L la lunghezza dell'anodo e d il diametro equivalente. Per anodi appoggiati di forma compatta, la resistenza è data dalla formula empirica $R_a=\varrho/(a+b)$, dove a e b sono le dimensioni dell'anodo (lunghezza e larghezza).

Il lavoro motore ΔE è dato dalla differenza tra E_a potenziale pratico dell'anodo, detto anche potenziale di lavoro, ed E_c, il potenziale di protezione. Per esempio, per strutture di acciaio, il lavoro motore ΔE assume un valore di 250 mV con anodi di zinco, di 300 mV con quelli di alluminio e di 800 mV con anodi di magnesio. Nella **tab. 10** sono indicati i tipi di anodo da impiegare in funzione della resistività dell'ambiente.

Nelle applicazioni nei terreni, si utilizza un letto di posa in modo da creare le migliori condizioni per il funzionamento dell'anodo, impedendone la passivazione (per esempio, gli anodi di zinco si possono passivare in presenza di solfuri, quelli di alluminio in tutti gli ambienti che non contengono cloruri) e mantenendo bassa la resistività intorno all'anodo. Una composizione tipica è una miscela di gesso, bentonite e solfato di sodio, nel rapporto (in peso) di 70:20:10.

Dal punto di vista economico le leghe di alluminio sono quelle più convenienti; infatti, il costo per produrre la stessa carica, tenendo conto del consumo pratico e del costo medio per unità di massa, posto 100 per leghe di Al, è 300 per leghe di Zn e 750 per leghe di Mg.

Calcolo del numero di anodi. Per la protezione di una struttura è necessario stabilire non solo il tipo di materiale anodico

tab. 10. Anodi galvanici per acque naturali e terreni al variare della resistività

Materiale anodico	Resistività (Ω·m)	
	Acque	Terreni
Alluminio	Fino a 1,5	Non usato
Zinco	Fino a 5	Con backfill fino a 15
Magnesio	Oltre 5	Non usato
Magnesio (−1,5 V CSE) con backfill		Fino a 40
Magnesio (−1,7 V CSE) con backfill		Fino a 40-60

ma anche il numero e la massa degli anodi e la loro distribuzione. Non esiste una sola soluzione: il numero di anodi, infatti, può variare in funzione del tipo di anodo scelto, della durata della protezione e del tipo di struttura. La soluzione da ricercare è quella più economica.

Il numero degli anodi non può essere calcolato semplicemente dividendo la massa totale degli anodi (calcolata sulla base della durata) per la massa di un singolo anodo scelto da un catalogo, senza verificarne la capacità di erogazione. La massa anodica totale è infatti in questo caso sufficiente per la durata prevista della protezione, ma potrebbe non essere in grado di fornire la corrente necessaria per la protezione, che non dipende dalla massa, ma dalla superficie dell'anodo. In altre parole, è necessario ottimizzare il rapporto massa/superficie degli anodi per assicurare sia la protezione, sia la sua durata.

La procedura generale per il calcolo del numero di anodi prevede il calcolo della corrente totale di protezione (superficie totale da proteggere per la densità di corrente di protezione) e il calcolo della massa totale degli anodi (corrente totale di protezione per il consumo anodico per la durata). Dopo la scelta di un anodo (massa e dimensioni) si verifica la capacità di erogazione sia nelle fasi iniziali sia alla fine della vita di progetto. Se la verifica non è soddisfacente si ripete il calcolo con un anodo diverso.

Sistemi a corrente impressa

Nei sistemi a corrente impressa, la corrente è fornita da un generatore esterno di corrente continua, mediante un dispersore che è in grado di erogare corrente nell'ambiente.

Materiali anodici. Lo scambio di corrente tra dispersore e ambiente avviene attraverso una reazione anodica, che dipende dal materiale anodico e dall'ambiente. Per esempio, nel caso di anodi di acciaio al carbonio, la reazione anodica è quella di dissoluzione del ferro, con consumo dell'anodo; per gli anodi cosiddetti insolubili, realizzati con il titanio platinato, la grafite, ecc., le reazioni possono sviluppare ossigeno o cloro a seconda dell'ambiente e della densità di corrente di erogazione. Nella **tab. 11** sono riportati le composizioni commerciali, i consumi e le condizioni di lavoro dei principali materiali anodici.

Tensione di alimentazione. Poiché è impiegato un generatore di corrente, la progettazione deve innanzi tutto riguardare il calcolo della minima tensione di alimentazione, la quale, da considerazioni elettriche ed elettrochimiche, è pari alla cosiddetta tensione di cella, data da $V_{min}=\psi^*+IR_{tot}$ dove I è la corrente totale di protezione che circola nel circuito elettrico, ed è un dato di progetto; R_{tot} è la resistenza totale del circuito (calcolata o imposta); ψ^* rappresenta la somma dei contributi termodinamici e cinetici delle reazioni elettrodiche, trascurabile se si usano anodi solubili di ferro, ma che è pari a 2-3 V nel caso di anodi inerti.

Tipi di dispersori. In acqua di mare e all'interno delle apparecchiature, gli anodi sono impiegati senza alcun letto di posa, cioè esponendo il materiale anodico direttamente all'ambiente. Gli anodi possono avere forme diverse a seconda delle esigenze particolari, soprattutto per le apparecchiature; in questi casi il disegno della struttura anodica è condizionato, oltre che dalle esigenze di erogazione di corrente, da considerazioni di tipo meccanico, per esempio il tipo di fissaggio alla struttura.

Nei terreni, invece, il dimensionamento del dispersore è determinato in primo luogo dall'esigenza di ottenere una bassa resistenza anodica, in genere inferiore a 2 Ω, anche in relazione ai limiti imposti, per ragioni di sicurezza, alla tensione

tab. 11. Principali materiali anodici per protezione catodica a corrente impressa e loro impiego (Lazzari e Pedeferri, 2006)

MATERIALE ANODICO	DESCRIZIONE E COMPOSIZIONE	IMPIEGO E DENSITÀ DI CORRENTE ANODICA (A/m^2)			
		Terreno	Acqua dolce	Acqua di mare	Fango marino
Ferro	Acciaio o ghisa	5	NR	NR	NR
Grafite	Grafite impregnata con olio, resine o cera	2,5/10*	2,5	20	2,5
Ferro-silicio	Ghisa in getti con 14% Si, 0,75% Mn, 0,95% C	10*	10	NR	NR
Ferro-silicio-cromo	Ghisa come sopra con l'aggiunta di 4,5% Cr	10*	10	15	NR
Piombo-argento	Pb con 2% Ag	NR	NR	32-65	NR
Piombo-argento-antimonio	Pb, 1% Ag, 6% Sb	NR	NR	50-200	NR
Magnetite	Fe_3O_4 non stechiometrico	20	20	60	20
Platino su Ti	Deposito di platino o sue leghe, su titanio	100*	150	500	NR
Platino su Nb	Deposito di platino-niobio come metallo base	100*	150	500	NR
Anodi a supporto plastico	Polimeri caricati o rivestiti da uno strato conduttivo	0,5	0,5	NR	NR
Titanio attivato MMO	Deposito di miscele di ossidi di metalli nobili su titanio come metallo base	50/100*	150	600	100

NR, Non Raccomandato; *, con backfill di *carbon coke*

di alimentazione, che di norma non deve superare il valore di 50 V. Per conseguire questo obiettivo, si ricorre all'impiego di letti di posa (*backfills*), costituiti da polvere di carbone, allo scopo di aumentare le effettive dimensioni del dispersore e quindi diminuirne la resistenza. In pratica, nei terreni, si utilizzano tre tipologie di dispersori: orizzontale, verticale superficiale (o a pettine), verticale profondo. Nel medesimo dispersore possono essere collocati uno o più anodi, sulla base di due requisiti: la durata e la resistenza.

Schema di calcolo. Il dimensionamento ha lo scopo di fornire tipo e dimensioni dei dispersori e caratteristiche dell'alimentatore. Spesso, condizioni esterne impongono la soluzione tecnica da adottare: per esempio, per quanto riguarda il tipo di dispersore, in aree urbane è preferibile impiegare dispersori verticali profondi, che non richiedono permessi di uso di aree. La procedura generale di calcolo prevede in primo luogo il calcolo della corrente di protezione (con il metodo dell'attenuazione, se trattasi di tubazioni, o come prodotto della superficie totale da proteggere per la densità di corrente di protezione); quindi la scelta del dispersore e il calcolo della resistenza totale R_{tot} come somma della resistenza verso terra R_a (resistenza anodica, per esempio mediante la formula di Dwight) e delle resistenze dei conduttori (anodici e catodici). Prevede inoltre il calcolo della tensione minima di alimentazione $V=IR_{tot}+\psi^*$, dove ψ^* è il contributo termodinamico e I è la corrente di protezione massima richiesta, e infine la verifica dell'erogazione anodica e della durata degli anodi.

Protezione anodica

Si applica solo ai materiali con comportamento attivo-passivo e si realizza inviando una corrente dal metallo alla soluzione (corrente anodica) mediante un catodo con un sistema a corrente impressa che mantiene il potenziale costante (condizioni potenziostatiche). La corrente provoca un aumento del potenziale del metallo e un iniziale aumento della velocità di corrosione finché superata la densità di corrente di passivazione il materiale si passiva e la corrente anodica crolla al valore della densità di corrente di passività. In queste condizioni il materiale è passivo e tale rimane finché il potenziale è mantenuto all'interno dell'intervallo di passività. Tipiche applicazioni della protezione anodica sono la protezione dell'acciaio al carbonio in acido solforico e soluzioni ammoniacali, degli acciai inossidabili in acido solforico, miscele di acido solforico e nitrico, acido fosforico, soda, e del titanio in soluzioni di cloruro di idrogeno. Nella **tab. 12** sono riportate le condizioni operative della protezione anodica in alcuni ambienti. A differenza della protezione catodica, la protezione anodica è realizzata con uno speciale alimentatore, detto potenziostato, in grado di mantenere costante il potenziale del metallo. Altra peculiarità è l'elevata densità di corrente iniziale richiesta per instaurare la passività e la densità di corrente di passività che è molto più piccola, anche di alcuni ordini di grandezza. Ciò porta alla necessità di disporre di elevate potenze iniziali del sistema di alimentazione, non necessarie durante l'esercizio. Per evitare eccessivi sovradimensionamenti del sistema, spesso si adotta la tecnica della passivazione parziale e progressiva, per esempio durante il graduale riempimento dei serbatoi.

tab. 12. Variabili operative per la protezione anodica di materiali diversi in diverse condizioni ambientali (Riggs e Locke, 1981; Lazzari e Pedeferri, 2006)

Materiale	Ambiente	Temperatura (°C)	Ddc critica (mA/m^2)	Ddc di passività (μA/m^2)
AISI 304	H_3PO_4 (115%)	24	0,15	1,5
	H_3PO_4	82	0,3	1,5
	H_3PO_4	177	650	22.000
	HNO_3 (80%)	24	25	310
	HNO_3	82	120	3.100
	H_2SO_4 (67%)	24	5.100	930
	H_2SO_4	82	46	2.900
	NaOH (50%)	25	9	4,4
AISI 316	H_3PO_4 (75-80%)	104	–	140.000
	H_3PO_4	121	–	350.000
	H_3PO_4	135	–	440.000
	H_2SO_4 (67%)	24	5.000	100
	H_2SO_4	66	40.000	300
	H_2SO_4	93	110.000	900
Acciaio al C	Oleum	25	1,1	$44 \cdot 10^6$
	H_2SO_4 (96%)	27	–	$1,1 \cdot 10^4$
	H_2SO_4	49	–	$1,2 \cdot 10^5$
	H_2SO_4	93	–	$1,1 \cdot 10^6$
Lega 20	H_2SO_4 (50%)	120	–	$1 \cdot 10^4$
Titanio	H_2SO_4 (40%)	60	200	200

DDC, Densità Di Corrente

9.2.3 Materiali metallici

Struttura e proprietà

I metalli sono solidi costituiti da atomi disposti in modo regolare nel reticolo cristallino che ripete una unità elementare. Le forze di legame che tengono insieme gli atomi nel reticolo cristallino costituiscono il legame metallico, caratterizzato da una energia di legame piuttosto elevata (da 100 a 800 kJ/mol) e dalla presenza di elettroni mobili che conferiscono ottime proprietà di conducibilità elettrica e termica. Il reticolo cristallino dei metalli può essere (**fig. 3**): Cubico a Corpo Centrato (CCC), Cubico a Facce Centrate (CFC) ed Esagonale Compatto (EC). I metalli sono costituiti da tanti grani cristallini, ciascuno dei quali è un reticolo ordinato, separati dal bordo di grano. Il tipo di reticolo cristallino e la forza di legame (che è tanto più elevata quanto più alta è la temperatura di fusione) determinano le proprietà meccaniche del metallo, quali resistenza a trazione, duttilità e tenacità. In generale, la resistenza a trazione segue la sequenza CCC>EC>CFC, mentre la duttilità segue un ordine pressoché inverso CFC>CCC>EC. Le proprietà meccaniche, oltre alla struttura cristallina, sono fortemente influenzate dalla capacità di bloccare il movimento dei difetti lineari presenti nel reticolo cristallino, detti dislocazioni, cosicché un metallo è duttile quando le dislocazioni si possono muovere liberamente (per esempio, nei metalli con struttura CFC, come il rame, l'alluminio, gli acciai inossidabili austenitici) mentre diventa fragile quando le dislocazioni sono bloccate (per esempio, nei metalli con struttura CCC in presenza di precipitati, come accade negli acciai temprati). Il miglioramento delle caratteristiche di resistenza si attua attraverso i cosiddetti meccanismi di rafforzamento che hanno in comune l'attuazione del blocco delle dislocazioni. Di tali meccanismi, i principali si basano su: *a*) dimensione del grano cristallino; *b*) soluzioni solide; *c*) precipitati dispersi nel reticolo; *d*) incrudimento. La diminuzione della dimensione del grano cristallino determina l'aumento dei bordi di grano che agiscono da efficace ostacolo al movimento delle dislocazioni. L'incremento della resistenza meccanica è inversamente proporzionale alla radice quadrata della dimensione del grano (legge di Hall-Petch). Le soluzioni solide sono ottenute sostituendo alcuni atomi del reticolo cristallino con altri metalli. Si possono avere tre situazioni:

CFC
Cubico Facce
Centrate

EC
Esagonale
Compatto

CCC
Cubico Corpo
Centrato

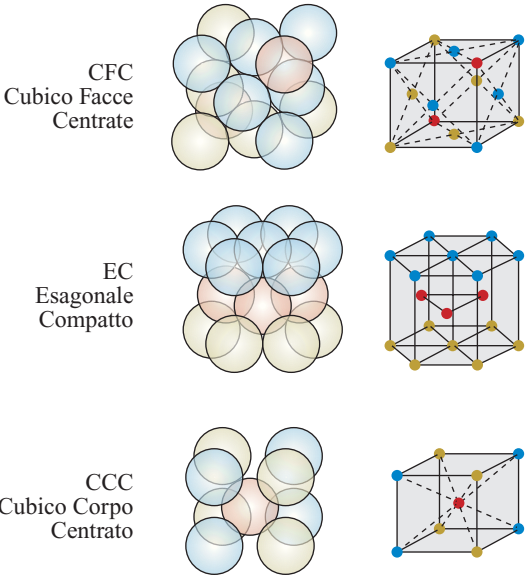



fig. 3. Tipi di reticolo cristallino dei metalli.

l'atomo sostituzionale ha la stessa dimensione dell'atomo sostituito, oppure è più grande o più piccolo. Nel primo caso le proprietà meccaniche rimangono invariate, mentre negli altri due casi aumentano in quanto il reticolo cristallino risulta distorto, creando un ostacolo al movimento delle dislocazioni. I precipitati ottenuti attraverso i trattamenti termici costituiscono degli ottimi ostacoli al movimento delle dislocazioni, soprattutto quando sono molto fini e dispersi. L'incrudimento è ottenuto per deformazione plastica a freddo, che produce un aumento considerevole del numero di dislocazioni presenti nei grani, i quali finiscono con l'ostacolarsi a vicenda. In generale, l'aumento della resistenza a trazione mediante i meccanismi di rafforzamento è accompagnato da una diminuzione della duttilità e della tenacità.

Le proprietà meccaniche sono determinate mediante le prove meccaniche: *a*) la prova di trazione per determinare la resistenza a trazione (carico di snervamento e carico di rottura), la duttilità e il modulo elastico; *b*) la prova di durezza per la misura della durezza che è in relazione al carico di rottura; *c*) la prova di resilienza o *impact test* per la misura della resistenza agli urti che è in relazione alla tenacità; *d*) la prova di meccanica della frattura per la determinazione della tenacità a frattura.

Acciai al carbonio e bassolegati

Gli acciai sono leghe ferro-carbonio con l'aggiunta di altri elementi in tenore inferiore al 5% che hanno struttura CCC. Gli acciai al carbonio sono essenzialmente costituiti da Fe-C (il contenuto di carbonio è inferiore allo 0,8%) con la presenza di Si, Al e Mn. L'aumento della resistenza meccanica è ottenuto sia attraverso l'aumento del contenuto di carbonio e di manganese sia mediante i trattamenti termici (ricottura, normalizzazione, tempra-rinvenimento). Questi hanno lo scopo di ottenere una microstruttura fine di tipo ferritico-perlitico o bainitico che conferisce elevate caratteristiche meccaniche all'acciaio e buona tenacità.

Gli acciai bassolegati contengono, oltre a C, Si, Al e Mn, altri elementi, quali Cr, Ni, Mo in tenori inferiori al 5% e V, Nb e W in tenori molto bassi, elementi che mediante appropriati trattamenti termici conferiscono agli acciai proprietà di elevata resistenza meccanica associata a elevata tenacità.

Gli acciai sono classificati in base alla composizione chimica o alle caratteristiche meccaniche o all'impiego. La classificazione europea (UNI-CEN) designa gli acciai in base alle caratteristiche meccaniche con la sigla FeXXX dove XXX è il carico di rottura in MPa (per esempio, Fe510 è un acciaio al carbonio con carico di rottura di 510 MPa); oppure in base alla composizione chimica con la sigla CXX per acciai al carbonio (XX=100×% C; per esempio, C20 è un acciaio al carbonio con tenore di carbonio di 0,2%). Gli acciai bassolegati sono designati con la sigla XX-elementi-Y (dove il tenore di carbonio C è XX/100 e il tenore degli altri elementi è dato, in percentuale decrescente, da Y/costante, dove tale costante vale: 4 per Ni, Cr, Mn, Si, Co, W; 10 per Al, Mo, Nb, Ti, Cu, V; 100 per N, P, S; 1.000 per B (per esempio, 40NiCrMo4 è un acciaio bassolegato contenente 0,4% C, 1% Ni e Cr e Mo in tenori inferiori all'1%; 30CrAlMo510 è un acciaio bassolegato contenente 0,3% C, 1,25% Cr, 1% Al e Mo in tenori inferiori all'1%).

La classificazione AISI (American Iron and Steel Institute) prevede una sigla di 4 numeri NNXX dove XX=100×% C. Il numero NN rappresenta la classe di acciaio, per esempio, gli acciai al carbonio sono designati dalle serie 10XX, 11XX (con specificato lo S), 12XX (con specificato il P), 13XX (acciai con tenore di Mn dell'1,6-1,9%). Gli acciai bassolegati sono: 40XX acciai al C con Mo (Mo 0,2-0,3%); 41XX acciai al C con Cr-Mo (Cr 0,8-1,2%; Mo 0,15-0,25%); 43XX acciai al C con Ni-Cr-Mo (Ni 1,6-2,0%; Cr 0,8-1,2%; Mo 0,15-0,25%).

La classificazione API (American Petroleum Institute) designa gli acciai secondo l'impiego. Per esempio, gli acciai per tubazioni sono designati con la sigla API 5L XYY dove YY è il carico di snervamento in kpsi, per esempio, API 5L X42; gli acciai per pozzi petroliferi sono designati con la sigla API grade simbolo XX dove XX è il carico di snervamento in kpsi, per esempio, API L80. Sono usate anche le classificazioni ASTM (American Society for Testing and Materials) e ASME (American Society of Mechanical Engineers) e la classificazione unificata UNS (ASTM E527, 1983).

Una proprietà importante degli acciai al carbonio bassolegati è la saldabilità, cioè la facilità con cui possono essere sottoposti a processo di saldatura senza effetti secondari, quali la formazione di cricche e la variazione della microstruttura. La saldabilità è data dal Carbonio Equivalente (CE) definito dalla composizione dell'acciaio mediante la formula:

$$\text{CE} = \text{C} + \frac{\text{Mn}}{6} + \frac{\text{Cr}+\text{Mo}+\text{V}}{5} + \frac{\text{Ni}+\text{Cu}}{15} \qquad [9]$$

dove i simboli indicano il tenore percentuale degli elementi. Per garantire una buona saldabiltà di un acciaio, il CE deve essere inferiore a 0,45.

Acciai legati e acciai inossidabili

Gli acciai legati sono leghe di ferro con l'aggiunta di altri elementi in tenore superiore al 5%. La struttura degli acciai legati dipende dalla composizione e può essere sia a CCC sia a CFC. Gli acciai inossidabili sono acciai legati con un tenore minimo di Cr pari al 12%. Questo tenore è quello minimo per conferire all'acciaio la proprietà di inossidabilità, cioè la capacità di ricoprirsi di un ossido aderente e protettivo. L'aggiunta di altri elementi (per esempio, Ni) permette di migliorare altre proprietà quali la resistenza meccanica e la duttilità. La struttura e il tipo di acciaio inossidabile ottenuto in base alla composizione sono dati dal diagramma di Schaeffler (**fig. 4**). Gli acciai ferritici e martensitici hanno elevate caratteristiche meccaniche ma bassa duttilità; quelli austenitici possiedono una elevata duttilità. Gli acciai inossidabili duplex hanno struttura mista austenitico-ferritica e le migliori proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione.

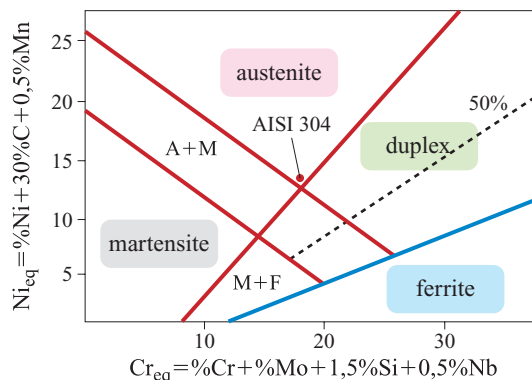



fig. 4. Diagramma di Schaeffler per la definizione della microstruttura degli acciai inossidabili in base alla composizione.

Gli acciai inossidabili sono classificati in base alla composizione chimica o alla struttura. La classificazione europea designa gli acciai inossidabili in base alla composizione chimica con la sigla: X (100×% C) CrNi (%%) (per esempio, X10CrNi18-8 è l'acciaio inossidabile austenitico 18-8 con tenore di carbonio 0,1%, di cromo 18% e di nichel 8%). La classificazione AISI si basa sulla struttura dell'acciaio e prevede una sigla con 3 numeri. La serie 200 comprende gli austenitici al Mn; la serie 300 include gli austenitici, per esempio, AISI 304 (18% Cr-8% Ni) e AISI 316 (18% Cr-10% Ni-3%Mo) che sono gli acciai inossidabili austenitici più noti; la serie 400 comprende i ferritici e i martensitici; la serie P-H (Precipitation Hardening) comprende gli acciai inossidabili induriti mediante trattamento termico per precipitazione.

Materiali metallici per alta temperatura

La resistenza all'ossidazione a caldo degli acciai aumenta con il tenore di cromo. Nella **tab. 13** sono riassunte le classi di acciai al carbonio, bassolegati e legati, resistenti all'ossidazione a caldo.

Meccanismi di rottura dei materiali metallici

La scelta dei materiali deve tenere conto dei meccanismi di rottura, della possibilità di effettuare i controlli non distruttivi, il monitoraggio e le ispezioni, e dell'influenza sulla sicurezza e affidabilità dell'impianto.

Assottigliamento

Questo tipo di degrado è caratteristico dei processi corrosivi che si instaurano quando liquidi anche debolmente acidi vengono a contatto con superfici metalliche prive di ossidi protettivi. Il caso più comune riguarda gli acciai al carbonio nei quali il film di ossido di ferro non assicura una sufficiente protezione, a causa della porosità e dell'instabilità meccanica.

L'assottigliamento è poco frequente con i materiali attivo-passivi come gli acciai inox che, se messi in opera in modo corretto, sono protetti da un film a base di ossido di cromo chimicamente resistente, privo di porosità e assai stabile meccanicamente. Problemi di assottigliamento più o meno pronunciati si verificano anche ad alte temperature, quando si superano le temperature di rottura della scaglia di ossido formato a caldo.

Subiscono assottigliamento gli acciai esposti alle ceneri che si producono nella combustione di carbone e idrocarburi ad alto tenore di zolfo, sodio e vanadio, quando la temperatura del metallo supera 500 °C (per esempio, tubi surriscaldatori di vapore, tubi di fornaci, ganci e supporti relativi). Attacchi severi sono possibili anche su leghe altolegate, come per esempio sulla lega 20 (25Cr-20Ni) per la quale l'assottigliamento è pari a 0,7 mm/a. Sono resistenti le leghe di Ni tipo 625 (0,1 mm/a) e la lega 50Cr-50Ni (0,05 mm/a).

Si ha assottigliamento nei fenomeni di erosione-corrosione o di abrasione, che si manifestano con fluidi (liquidi o gas) in condizioni di velocità elevata, aggravate dalla presenza di quantità rilevanti di solidi. Lo standard API RP14E specifica la velocità critica di erosione-corrosione (in assenza di solidi abrasivi in sospensione) per diverse classi di materiali, che risulta proporzionale a una costante C caratteristica del metallo (che vale 40 per il rame, 60 per il cupronichel 70-30, 120 per gli acciai al carbonio, 500 per gli acciai inossidabili).

La velocità di corrosione dei vari tipi di assottigliamento è spesso accettabile (per esempio, 1 mm/a) e si mantiene costante nel tempo purché rimangano costanti le condizioni operative. Ciò rende possibile sia la previsione dell'avanzamento della corrosione, sia il monitoraggio mediante misure di spessore nei punti dell'impianto ritenuti significativi. In altre parole, quando le condizioni operative non variano, l'assottigliamento non determina condizioni di criticità improvvise o non prevedibili.

Forature

Sono tipiche di attacchi di corrosione localizzata che ha luogo quando si instaurano condizioni di corrosione per macrocoppia:

- sui materiali attivi: corrosione galvanica (area anodica molto piccola e area catodica molto grande), corrosione per aerazione differenziale (o sotto deposito), corrosione da interferenza elettrica (correnti vaganti);
- sui materiali attivo-passivi: corrosione per pitting, corrosione per crevice.

La corrosione per pitting assume particolare rilevanza per gli acciai inossidabili in presenza di cloruri. Occorre fare molta attenzione alle condizioni non operative che possono essere causa di attacchi non previsti. È tipico il caso dei collaudi idraulici effettuati con acqua con limitato tenore di cloruri quando l'acqua non viene completamente scaricata (spesso per negligenza) con possibilità di avere condizioni stagnanti e concentrazione dei cloruri, che sono le condizioni peggiori per l'innesco del pitting.

Frattura dei materiali

Può avvenire per ragioni puramente meccaniche soprattutto nel caso di fratture fragili di acciai a temperatura al di sotto della temperatura di transizione duttile-fragile, oppure per fenomeni di fatica. Più spesso ha luogo per tensiocorrosione (SCC, Stress Corrosion Cracking; v. cap. 9.1) e per l'intervento di corrosione intergranulare, per esempio degli acciai inossidabili sensibilizzati. In questi casi la frattura avviene senza preavviso e in modo catastrofico. È necessario pertanto operare la scelta corretta del materiale in relazione alle condizioni operative, all'ambiente e alle sue variazioni di composizione nel tempo.

tab. 13. Temperatura di formazione della scaglia di acciai usati per impieghi ad alta temperatura

Temperature di formazione di scaglia in aria calda (<3 mm/a)	
Materiali	Temperatura (°C)
Acciaio al C (0,1% C)	480
5Cr-0,5 Mo	620
7 Cr-0,5 Mo	650
9 Cr-1,0 Mo	680
12 Cr (AISI 410)	760
27 Cr (AISI 446)	1.030
AISI 304, 321, 347 (18 Cr-8Ni)	900
AISI 316 (18 Cr-10Ni-3 Mo)	900
AISI 310 (25 Cr-20 Ni)	1.150

tab. 14. Acciai usati negli impianti petrolchimici

Designazione	Cr (%)	Mo (%)	ASTM A182 Forgiati	ASTM A335 Tubi	ASTM A387 Lamiere
0,5Cr-0,5Mo	0,5-0,8	0,45-0,65	F1	T1	Grado 2
1Cr-0,5Mo	0,8-1,25	0,45-0,65	F12	T12	12
1,25Cr-0,5Mo	1,00-1,50	0,45-0,65	F11	T11	11
2,25Cr-1Mo	1,90-2,60	0,8-1,1	F22	T22	22
3Cr-1Mo	2,65-3,35	0,8-1,1	F3	T3	21
5Cr-0,5Mo	4,00-6,00	0,45-0,65	F5	T5	5
7Cr-0,5Mo	6,00-8,00	0,45-0,65	F7	T7	–
9Cr-1Mo	2,65-3,35	0,9-1,1	F9	T9	–

Scelta dei materiali metallici per pozzi e impianti petrolchimici

Acciai per elevate temperature

Per tubi da forno (temperature fino a 650 °C) si impiegano acciai bassolegati al Cr-Mo. Il Cr migliora la resistenza allo scorrimento a caldo (*creep*) per formazione di carburi dispersi la cui crescita al di sopra di 500 °C è inibita dalla presenza del Mo, riducendo la suscettibilità all'infragilimento (detta fragilità da rinvenimento). I principali acciai sono riassunti nella **tab. 14**. Gli acciai impiegati a elevata temperatura sono soggetti a due fenomeni: lo scorrimento viscoso a caldo e l'ossidazione a caldo. La progettazione è basata sul comportamento al creep utilizzando il parametro di Larson-Miller dell'acciaio impiegato. La dimensione dei grani cristallini influenza la resistenza al creep: maggiore è la dimensione del grano e maggiore è la resistenza al creep (diminuiscono invece le caratteristiche meccaniche e la tenacità). Prevale comunque l'effetto della dispersione di precipitati (carburi, nitruri, composti intermetallici) rispetto alla dimensione del grano.

Instabilità dei carburi. I carburi svolgono un ruolo importante nel bloccare lo scorrimento viscoso delle dislocazioni impedendo il *cross-slip* e il *climb*. Tuttavia possono subire fenomeni di sferoidizzazione e di grafitizzazione che ne diminuiscono gli effetti. Gli acciai calmati a grano fine subiscono sferoidizzazione a temperature superiori a 485 °C. L'aggiunta di Cr e Mo stabilizza i carburi.

Gli acciai che hanno operato intorno a 450 °C possono manifestare un comportamento fragile a temperatura ambiente (fragilità da rinvenimento). L'aggiunta del Mo riduce questo rischio.

Gli acciai inox ferritici con Cr>13% diventano fragili se operano per tempi lunghi a temperature superiori a 480 °C per precipitazione di fase sigma (struttura CCC con contenuto di Cr compreso tra 40 e 60%). Anche gli acciai inox austenitici subiscono la formazione di fase sigma che li rende fragili. AISI 309 è particolarmente suscettibile mentre il 304 è praticamente immune. La permanenza a temperature comprese fra 550 e 870 °C provoca la sensibilizzazione degli inossidabili austenitici con precipitazione dei carburi al bordo di grano (e successiva corrosione intergranulare).

Surriscaldamenti. Possono portare a rotture per creep localizzato, modifica microstrutturale e ossidazione accelerata. I primi due meccanismi provocano deformazione plastica con rigonfiamenti e assottigliamenti, mentre l'ossidazione provoca un generale assottigliamento.

Attacco da idrogeno

Le atmosfere di idrogeno a temperature superiori a 200 °C e a pressioni superiori a 7 bar provocano il danneggiamento da idrogeno con formazione di rigonfiamenti (*blister*) e decarburazione dell'acciaio (con riduzione delle caratteristiche meccaniche). Gli acciai al Cr-Mo sono resistenti al danneggiamento da idrogeno (stabilità dei carburi). La verifica delle condizioni di resistenza è fatta mediante le curve di Nelson (**fig. 5**). La formazione di blister e di fessurazioni è dovuta alla produzione di metano per reazione dell'idrogeno con il carbonio (libero).

In presenza di attacco acido e di solfuro di idrogeno (H_2S) l'idrogeno atomico penetra nel reticolo cristallino del ferro provocando:

- formazione di cricche (Step Wise Cracking, SWC) o di rigonfiamenti. Questo fenomeno, spesso denominato HIC (Hydrogen Induced Cracking), ha luogo per gli acciai al C-Mn anche in assenza di sforzi di trazione;
- infragilimento da idrogeno sui materiali suscettibili (acciai ad alta resistenza) in presenza di sforzi di trazione superiori a una soglia critica.

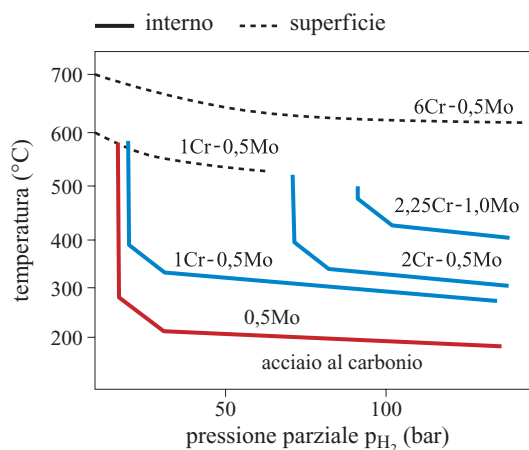



fig. 5. Curve di Nelson per gli acciai bassolegati in atmosfera di idrogeno (Graver, 1985).

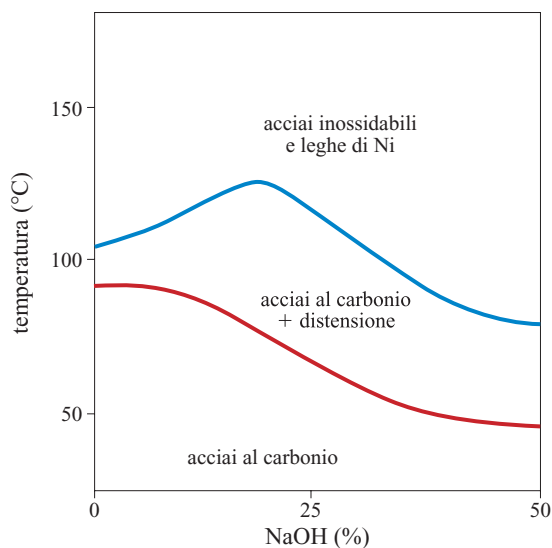



fig. 6. Mappe di isocorrosione per la scelta dei materiali in soluzioni alcaline (Graver, 1985).

SCC in soda e ambienti alcalini

L'acciaio al carbonio soffre di SCC, secondo il meccanismo di dissoluzione anodica, in ambienti fortemente alcalini (pH>12) quando lo sforzo è prossimo al limite di snervamento e le temperature sono superiori a 50 °C. Anche gli acciai inossidabili, Monel e leghe di Ni sono suscettibili di SCC in soda ad alta temperatura se sottoposti a sforzi elevati. La scelta dei materiali è basata su mappe di utilizzazione, come quella rappresentata nella **fig. 6**.

Corrosione da S/H_2S

Gli acciai usati nei processi di raffinazione del petrolio subiscono severi attacchi di corrosione a temperature superiori a 260 °C quando il contenuto di zolfo (come zolfo elementare, nell'H_2S e nei mercaptani) è elevato. L'entità dell'attacco dipende dal contenuto di zolfo, dalla temperatura e dalla presenza di idrogeno gassoso.

A temperature superiori a 150 °C, le miscele di idrogeno e composti di zolfo portano alla formazione di H_2S che diventa significativa oltre 260 °C con un massimo a 370 °C. L'acciaio al C mostra scarsa resistenza, ma l'aggiunta di Cr migliora la resistenza all'attacco: per es., a 370 °C, per pressioni parziali di H_2S superiori a 1 bar, l'acciaio al carbonio mostra una velocità di corrosione pari a 3 mm/a; il 5Cr-0,5Mo di 2 mm/a; il 7Cr-0,5Mo di 1 mm/a; il 9Cr-0,5Mo di 0,5 mm/a; il 12Cr e il 18Cr di 0,1 mm/a. La resistenza a corrosione dipende dalla formazione di solfuro protettivo che risulta più efficace all'aumentare del tenore di Cr.

Corrosione da H_2/H_2S

In presenza di atmosfere di H_2/H_2S gli acciai al Cr-Mo non resistono a temperature superiori a 315 °C. È necessario impiegare acciai inossidabili austenitici 'calorizzati', cioè con la superficie arricchita di Al, del tipo AISI 304 (18Cr-8Ni), 316 (18Cr-10Ni) o superaustenitico (20Cr-32Ni) che subisce una velocità di corrosione inferiore a 0,25 mm/a a 500 °C.

Corrosione da acidi naftenici

In presenza di acidi organici nel greggio, in particolare quelli con struttura naftenica, gli acciai al carbonio e bassolegati subiscono corrosione a temperature comprese tra 200 e 400 °C con un massimo a 275 °C (*Corrosion* […], 1998). L'attacco di corrosione è spesso associato a fenomeni di erosione-corrosione per elevata turbolenza. Il meccanismo di corrosione implica la formazione di complessi del ferro con gli acidi organici.

L'acciaio al carbonio va bene a temperature inferiori a 220 °C; per temperature superiori si ricorre a materiali resistenti come ghise e acciai al Cr-Mo con tenore di cromo fino al 12% Cr. In caso di attacchi severi è necessario ricorrere agli acciai inossidabili del tipo AISI 316 309 e 310; l'AISI 304 e i suoi derivati offrono minore resistenza. Monel Inconel e Hastelloy B sono idonei ma occorre fare attenzione alla presenza di S e di suoi composti organici.

Bibliografia generale

API (American Petroleum Institute) (1991) *Design and installation of offshore production platform piping system*, API RP14-E.

Bennet L.H. *et al.* (1978) *Economic effects of metallic corrosion in the United States*, Washington (D.C.), NBS, 511, 1-3.

EFC (European Federation of Corrosion) (2002) *Guidance on materials requirements for corrosion resistant alloys exposed to H_2S in oil and gas production*, London, The Institute of Materials, 17.

Bibliografia citata

ASTM (American Society for Testing and Materials) (1983) *Standard practice for numbering metals and alloys (UNS)*, 10 May, ASTM E527.

Bertolini L. *et al.* (2004) *Corrosion of steel in concrete. Prevention, diagnosis, repair*, Weinheim, John Wiley-VCH.

Bianchi G., Mazza F. (1989) *Corrosione e protezione dei metalli*, Milano, Masson Italia.

Corrosion in the oil refining industry. Proceedings of the National Association of Corrosion Engineers conference (1998), Phoenix (AZ), 17-18 September.

Eni-Agip (1994) *Costo della corrosione in Agip*, Rapporto interno Eni, Divisione Agip, Unità CORM.

Graver D.L. (edited by) (1985) *Corrosion data survey*, Houston (TX), NACE.

Lazzari L., Pedeferri P. (2006) *Cathodic protection*, Milano, Polipress.

Munger C.G. (1999) *Corrosion prevention by protective coatings*, Houston (TX), NACE, Item 37507.

NACE (National Association of Corrosion Engineers) (2002) *Cost of corrosion study unveiled. Supplement to materials performance*, Houston (TX), NACE, 1-12.

Pedeferri P. (2007) *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, Milano, Polipress, 2v.

Riggs O.L., Locke C.E. (1981) *Anodic protection. Theory and practice in the prevention of corrosion*, New York, Plenum Press.

Luciano Lazzari

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria chimica 'Giulio Natta'
Politecnico di Milano
Milano, Italia

Storia dell’upstream

Il periodo preindustriale. Dall’Antichità alla metà dell’Ottocento

Antichità e Medioevo

I prodotti naturali contenenti miscele di idrocarburi solidi o semisolidi erano già conosciuti dalle antiche civiltà dell’area mediterranea e del Medio Oriente, come confermano alcune testimonianze archeologiche, le diverse menzioni bibliche e numerose iscrizioni sumere, assire e babilonesi. Essi erano comunemente utilizzati dalle civiltà mesopotamiche e persiane come materiali impermeabili da costruzione. Nell’antichità, gli idrocarburi solidi (bitume e asfalto) erano molto ricercati, mentre quelli liquidi (noti come *naphtha*), più rari, non divennero mai beni di consumo quotidiano. La mancanza delle tecniche di distillazione necessarie per rimuovere le frazioni leggere più facilmente infiammabili, infatti, impedì l’utilizzazione degli idrocarburi liquidi come fonte di energia. Nei documenti dell’antichità, la naphtha viene sempre associata alla sua rapida infiammabilità, che ne rendeva impossibile l’impiego nelle lampade, e quindi fu poco adoperata (a parte l’uso legato alle sue presunte proprietà medicinali, in voga fino ai primi decenni del 20° secolo), finché i Bizantini e gli Arabi non la utilizzarono, dopo lo sviluppo di alcune primitive tecniche di distillazione, come potente arma di guerra, per preparare il cosiddetto *fuoco greco*, una sorta di miscela infiammabile utilizzata nei proiettili incendiari.

Dalla letteratura medica dell’Antico Egitto risulta che il *petrolio* (termine che, però, deriva dal latino medievale *petroleum*, cioè «olio di pietra») era utilizzato come unguento e in preparati per la cura delle infezioni degli occhi, mentre il bitume era usato per la mummificazione. Gli Egizi importavano quest’ultimo dalla Palestina o dalla Siria, e solo durante la dominazione romana furono sfruttate alcune sorgenti di petrolio lungo la costa del Mar Rosso. Erodoto (484 a.C. ca.-425 a.C. ca.) nelle *Storie* riferisce che in Persia si scavavano pozzi da cui si producevano l’asfalto, il sale e l’olio. Diodoro Siculo (attivo 49 a.C.) in *Bibliotheca historica*, Flavio Giuseppe (37 d.C. ca.-100 d.C. ca.) in *Bellum judaicum* e Vitruvio (I secolo a.C.) in *De architectura* narrano che i popoli insediati sulle sponde del *Lacus Asphaltites*, l’odierno Mar Morto, raccoglievano un materiale denominato *bitumen judaicus*, e ne ricavavano grandi profitti vendendolo agli Egizi. Strabone (63 a.C. ca.-20 d.C. ca.) nella *Geographia* racconta che questo mare era pieno d’asfalto, che eruttava in superficie dal centro del lago, come se le acque ribollissero.

La fama del Mar Morto continuò nel tempo: nel 7° secolo d.C. ne scrive ancora, di seconda mano, Isidoro di Siviglia (570-636) nell’*Originum, sive etymologiarum libri XX*, che, insieme alla precedente *Naturalis historia* di Plinio il Vecchio (23 d.C.-79 d.C.), influenzò tutte le compilazioni di storia naturale dei secoli successivi.

In epoca classica, le più ricche manifestazioni di idrocarburi si trovavano nella Valle del Tigri e dell’Eufrate. L’importanza di questa regione si riflette negli scritti di diversi autori, che menzionano le sorgenti di asfalto di Babilonia. Strabone descrive il greggio limpido e leggero, molto infiammabile, e il greggio scuro e viscoso, non pericoloso da maneggiare, da cui si poteva ottenere bitume per evaporazione delle frazioni leggere. Giacimenti di bitume e rocce asfaltiche erano noti anche in Turchia, lungo la costa meridionale dell’Asia Minore. In Europa importanti fonti di approvvigionamento erano l’isola di Zante, nel Mar Ionio, e la Sicilia. Dioscoride (40 d.C. ca.-90 d.C. ca.) nel *De materia medica* e Plinio il Vecchio ricordano che presso il fiume Akragas, vicino ad Akragantium, l’odierna Agrigento, si trovava una fonte da cui sgorgava un bitume liquido e oleoso, che galleggiava sull’acqua e che gli abitanti raccoglievano per utilizzarlo nelle lanterne al posto dell’olio d’oliva, e per curare la scabbia degli animali. In epoca imperiale, il petrolio era importato dalla Partia, dalla Mesopotamia e dalla Media. Plinio il Vecchio ricorda che nel nord-est dell’Iran vi erano pozzi che producevano naphtha, e Plutarco (46-127 d.C.) nelle *Vite parallele* narra che Prosseno, ufficiale macedone dell’avanguardia di Alessandro Magno, scoprì sorgenti di naphtha presso il fiume Oxus, l’odierno Amu Darya in Turkmenistan.

Nella storia antica sono menzionate anche le manifestazioni di gas naturale, i cosiddetti *fuochi eterni* persiani, caratterizzati da fiamme che non necessitavano di alcuna alimentazione. Essi, per la loro grandezza e continuità, ispirarono un timore reverenziale, e i seguaci della religione di Zoroastro li considerarono sacri, trasformandoli in simbolo della loro religione. Fuochi eterni si trovavano anche nei dintorni di Kirkuk, dove erano chiamati *kirkuk baba*, ovvero «il padre dei suoni», a causa del sibilo che si udiva in prossimità delle emissioni.

Nei primi decenni di espansione dell’Islam, dopo la caduta dell’Impero persiano, si hanno nuove testimonianze scritte

sugli idrocarburi. Autori arabi testimoniano che le antiche sorgenti del Medio Oriente non erano state dimenticate, anzi erano state sfruttate regolarmente, e altre erano state ulteriormente esplorate, come quelle di Baku, sul Mar Caspio. La produzione di greggio nei domini arabi era notevole, tanto che fu messa a punto una legislazione che disciplinava le concessioni. Il sultano d'Egitto importava petrolio dalla Persia e dalla Siria per rifornire le torce della sua guardia personale. In epoca medievale, a Damasco, venivano prodotti distillati leggeri del petrolio, utilizzati come illuminanti, per pulire la seta e altri tessuti o per scopi bellici. Infatti, fin dai primi secoli dell'era cristiana, prima ad Alessandria, poi in Siria, erano state sviluppate diverse tecniche di distillazione. Nei secoli successivi si iniziò a produrre olio illuminante e lubrificante estraendolo da rocce asfaltiche, con un processo noto come *destillatio per descensum*. Il liquido che si ricavava era una miscela di idrocarburi ottenuti tramite un processo di arrostimento, distillazione e cracking.

Le tecniche di distillazione vera e propria furono messe a punto solo nella prima metà del 13° secolo nell'area mediterranea di cultura araba, e migrarono lentamente in Occidente grazie alla diffusione della cultura alchimistica: un secolo dopo, in Europa, la storta e l'alambicco erano ancora pressoché sconosciuti al di fuori di tali laboratori. Nell'Occidente medievale la conoscenza degli idrocarburi e la tradizione del loro impiego non andarono del tutto perdute, e furono ravvivate dai contatti e dalle notizie riportate dai mercanti diretti in Oriente e dai crociati di ritorno dalla Terra Santa, che narravano storie di fontane ardenti, di sorgenti di petrolio e di impiego del fuoco greco. Le sorgenti di petrolio dei dintorni di Baku divennero note agli europei attorno al 1270, grazie alle descrizioni di Marco Polo (*Il Milione*, 1298-99) e di un suo contemporaneo, il teologo e filosofo naturale tedesco Alberto Magno, che nella sua opera *De mineralibus et rebus metallicis libri quinque* (ca. 1260) descrisse la naphtha, il bitume e le loro proprietà.

Riguardo alle applicazioni di queste sostanze, liquide o solide, esse continuarono numerose in medicina, agricoltura e farmacia. I manuali medici e la farmacopea medievale, basandosi sul *De materia medica* di Dioscoride e sul *Liber canonis medicinae* di Avicenna (980-1037), ripetono le conoscenze classiche e arabe sulle virtù del petrolio e del bitume, favorendo la diffusione e il commercio di tali prodotti, che iniziarono a essere ricercati attivamente. In particolare, si svilupparono gli usi medicinali del petrolio, testimoniati, dal 16° secolo in poi, da una vasta letteratura. Numerosi documenti attestano che nell'Europa rinascimentale erano attivi diversi centri di produzione di idrocarburi liquidi naturali, estratti in piccole quantità, ma diffusi in tutte le farmacie. Le principali sorgenti di petrolio si trovavano nell'Appennino Emiliano, e fornivano le diverse varietà di *oglio di sasso* o *olio di Modena*. Altre località famose per le loro sorgenti erano il Tirolo, la regione del Tegernsee (Baviera), la miniera di Pechelbronn (Alsazia). Noti erano anche l'olio di Gabian (Francia) e quello di Brunswick e Wietze (Hannover).

In questi secoli, i prodotti petroliferi erano impiegati come sostanza illuminante, lubrificante, per la preparazione di vernici e più raramente come combustibile. Per la scarsità e per l'alto costo del trasporto su lunghe distanze, le applicazioni del petrolio si concentrarono sulle sue virtù medicinali, che furono spesso pubblicizzate, sul finire del 15° secolo e nel 16°, anche tramite le prime forme di giornalismo, con fogli a stampa distribuiti da mercanti e viaggiatori nelle corti, nelle fiere e nei mercati.

Riguardo al petrolio emiliano, la più antica testimonianza sull'olio di Montegibbio (*olleum petrollium*), località collinare del comune di Sassuolo, risale al 1440, citato nella lista delle tasse sui farmaci della città di Vienna. Nel 1462 il medico Francesco Ariosto scrisse su di esso un breve saggio, descrivendone le virtù medicinali. L'opera rimase in forma manoscritta fino al 1690, anno in cui venne finalmente stampata da Jacobeus Holgher a Copenaghen: *De oleo Montis Zibinii, seu petroleo agri Mutinensis libellus*. Ma la sua vera diffusione si deve all'edizione del 1698 a cura del medico Bernardino Ramazzini: egli infatti, riteneva che tale olio fosse efficace come unguento per le malattie della pelle, per guarire la scabbia e come purgante. Tra il 16° e il 18° secolo ci si imbatte frequentemente in termini come *oglio di sasso, oglio santo, olio Montesibile, oleum Montezibini, olio di S. Caterina*.

Tra le descrizioni dei petroli appenninici emiliani rilevante è quella di Georgius Agricola sia nel *De natura eorum qui effluunt ex terra lib. IV* (1546), che, soprattutto, nel *De re metallica* (1556), un importante trattato sulle tecniche minerarie e metallurgiche, nel quale vengono descritte le tecniche di produzione e di raffinazione del petrolio e del bitume, accompagnate da splendide illustrazioni. Anche il gesuita tedesco Athanasius Kircher ha lasciato molte indicazioni sui fuochi naturali nel suo *Mundus subterraneus* (1665). Quest'opera è importante poiché analizza i fuochi naturali italiani, mentre nella *China monumentis qua sacris et qua profanis* […] (1667) egli descrive i *pozzi idropirici* cinesi, ricavandone le descrizioni dai racconti dei missionari gesuiti. Il petrolio italiano è menzionato anche nel trattato sulle miniere di Alonzo A. Barba *El arte de los metales* […] (1640) e nell'opera di Pierre Pomet *Histoire générale des drogues, traitant des plantes, des animaux et des minéraux* (1694). Nel 1671 Paolo Boccone pubblica le *Recherches et observations naturelles* […] in cui sono descritte le principali manifestazioni di idrocarburi in Italia, fra le quali, appunto, quelle dell'Appennino tra Bologna e Piacenza.

Il Settecento e l'Ottocento

Una pietra miliare nello studio delle sostanze petrolifere nella seconda metà del 18° secolo è rappresentata da alcune voci dell'*Encyclopédie* […] (1751-72) di Denis Diderot e Jean D'Alembert. La materia è suddivisa tra i lemmi *asphalt*, *bitume*, *naphthe*, *pétrol*, redatti dal medico Louis De Jaucourt, che riporta con precisione le conoscenze del tempo e i luoghi di produzione di tali sostanze. A parte il greggio del Medio Oriente e di Sumatra, in Europa vengono menzionati l'olio prodotto a Gabian, in Francia, e quello italiano dei ducati di Parma e Piacenza e di Modena. Particolare risalto è dato ai tentativi di analisi chimica da parte di Gilles-François Boulduc (1675-1742), Étienne-François Géoffroy l'aîné (1672-1731), Wilhelm Homberg (1652-1715) e altri. Riguardo alla natura e all'origine del petrolio, tema dibattutissimo anche in seguito, viene ipotizzato che un fuoco sotterraneo distilli o sublimi le parti bituminose di certe terre all'interno della crosta terrestre, le quali, condensate su rocce fredde, scaturiscano in superficie dalle fratture delle rocce.

Lo studio scientifico relativo agli idrocarburi ebbe un notevole impulso grazie a M.E. Eirini d'Eyrinis, medico russo (o greco), che agli inizi del 18° secolo li studiò e applicò come materiale impermeabilizzante, da costruzione e da pavimentazione stradale (*Dissertation sur l'asphalte ou ciment naturel, avec la manière de l'employer, et l'utilité des huiles qu'on en retire, découvert depuis quelques années au Val de Travers*, 1721). Pochi decenni più tardi, Alessandro Volta scoprì un gas

naturale, il metano, da lui chiamato *aria infiammabile nativa delle paludi* distinguendola dall'aria infiammabile, cioè l'idrogeno (*Lettere del signor don Alessandro Volta* […] *sull'aria infiammabile nativa delle paludi*, 1777). Egli, appena trentenne, iniziò a indagare i gas infiammabili che gorgogliavano da una sorgente di San Colombano al Lambro, nei pressi di Milano, e di quelli che si sprigionavano dal fondo dei canneti di Angera, sul Lago Maggiore, realizzando anche dispositivi per raccoglierli e trasportarli in laboratorio, ove eseguì esperimenti di combustione e infiammabilità nell'aria e nell'ossigeno, incendiandoli con scintille elettriche e riconoscendo che contenevano carbonio e che nella combustione liberavano acqua. La scoperta di una nuova specie di *aria infiammabile* naturale ebbe grande successo e valse a Volta numerosi riconoscimenti da parte dei chimici del tempo. Egli accennò anche alla sua origine, affermando che proveniva «da corpi vegetabili ed animali in decomposizione nell'acqua», e la confrontò con altre manifestazioni analoghe. Volta visitò e studiò anche i fuochi di Velleia (1784) e le salse di Nirano, e ne dedusse che l'aria infiammabile che ne esalava era identica a quella delle paludi. Poco dopo questi studi appassionarono anche Lazzaro Spallanzani (*Viaggi alle due Sicilie e in alcune parti dell'Appennino*, 1792-97), che studiò numerose manifestazioni di gas e petrolio dell'Appennino settentrionale, e per quest'aria infiammabile coniò il fortunato termine *gaz naturale*; egli riteneva che fosse di origine inorganica, e usò un nome diverso per distinguerlo da quello delle paludi, in contrasto con le più precise deduzioni di Volta.

Con riferimento al moto del petrolio e del gas naturale nel sottosuolo, si ricorda che studi specifici furono fatti solo a partire dal 20° secolo. In precedenza, fu affrontato solo il caso, allora più interessante, dello studio del moto dell'acqua nei mezzi porosi, che gettò le basi scientifiche e tecnologiche dei successivi studi sul petrolio, come nel caso delle misure di portata d'acqua attraverso strati di sabbia. Esse risalgono principalmente al 1856, quando l'ingegnere del genio civile francese Henry Darcy, incaricato della costruzione dell'acquedotto per la città di Digione (*Détermination des lois* [...], 1856), ricavò una legge empirica che descriveva il moto dell'acqua all'interno di pacchi di sabbia, già utilizzati da tempo come filtri depuratori. I risultati furono generalizzati nella legge empirica cui fu dato il suo nome. La *legge di Darcy* correla la velocità di flusso al gradiente idraulico tramite una costante che lo stesso Darcy indicò con il termine *permeabilité*, probabilmente seguendo un lessico già in uso presso gli ingegneri idraulici del tempo. La validità della legge di Darcy è stata confermata dalla sperimentazione effettuata sui più svariati campioni di mezzi porosi, naturali e artificiali, e gli studi successivi misero in luce che essa può essere estesa per descrivere adeguatamente anche il moto contemporaneo di più fasi (come nel caso degli idrocarburi, ove spesso si ha moto simultaneo di olio, acqua e gas), che tuttavia fu scoperto solo nella prima metà del 20° secolo.

In particolare vi è stato un formidabile trasferimento di conoscenze dall'estrazione dell'acqua a quella del petrolio per quanto riguarda le tecniche di perforazione. Malgrado lo sviluppo di alcune tecniche di perforazione a percussione (o di altro tipo), la maggior parte dei pozzi, sia d'acqua sia di petrolio, fu scavata manualmente fino ai primi dell'Ottocento. Le località in cui si produceva petrolio da pozzi scavati erano la miniera alsaziana di Pechelbronn, i vari siti dell'Appennino Emiliano già citati, la zona di Baku e l'Estremo Oriente: il maggiore Michael Symes, ambasciatore britannico in Birmania, nel 1765 visitò i luoghi di produzione del petrolio, e contò oltre 500 pozzi scavati a mano.

Verso la fine del 18° secolo la perforazione a percussione inizia, almeno in Occidente, a svilupparsi e a imporsi come tecnica privilegiata per realizzare pozzi profondi oltre un centinaio di metri, quando lo scavo manuale comincia a diventare difficoltoso. In questo periodo la perforazione a percussione passa dall'uso della trave elastica oscillante (*spring pole*) – in cui si utilizza la sola elasticità di una trave incastrata all'estremità per fornire il moto alternativo all'utensile di perforazione – a impianti di perforazione veri e propri, con bilanciere e contrappeso, più suscettibili di meccanizzazione, fino all'argano con fune a caduta libera, tecnica nota come *perforazione alla corda*.

Lo sviluppo di numerosi attrezzi e impianti di perforazione iniziò in Francia. Celebri sono le tavole dell'*Encyclopédie* [...] di Diderot e D'Alembert, e il trattato sulla perforazione dei pozzi artesiani di François Garnier *De l'art du fontainier sondeur et des puits artésiens* (1822), seguito dal più celebre *Traité sur les puits artésiens* [...] (1826). Ingegnere del Corps des mines e allievo dell'École Polytéchnique, Garnier inquadra questa disciplina all'interno dell'ingegneria moderna, studiando i disegni costruttivi dei vari tipi di impianti e delle attrezzature di perforazione, e definisce una terminologia utilizzata ancora oggi (*sonde*, *sondage*, *trepan, tige*, *curette*, ecc.). Nel 1845, l'ingegnere Pierre-Pascal Fauvelle perforò in 22 giorni un pozzo di 170 metri presso Perpignan, per mezzo di aste cave entro cui circolava acqua per rimuovere i detriti di perforazione. Spesso si attribuisce a Fauvelle l'invenzione del principio della perforazione a rotazione con circolazione di fluido, anche se non si è certi che egli facesse effettivamente ruotare le aste di perforazione: probabilmente il suo era un sistema a percussione con circolazione d'acqua. Sicuramente, però, si deve a Fauvelle l'idea di rimuovere i detriti di perforazione tramite circolazione di un fluido e l'utilizzazione di un utensile di perforazione cavo (Fauvelle, 1845). Amédée Burat, nel suo trattato di arte mineraria, *Traité du gisement et de l'exploitation des minéraux utiles*, riporta lo schema di un impianto a percussione motorizzato, già moderno nelle sue linee essenziali e nel principio di funzionamento (Burat, 1855).

In questi decenni gli sviluppi tecnologici della perforazione si susseguirono con ritmi incalzanti: nel 1844 l'inglese Robert Beart ottenne il brevetto di un metodo di perforazione a rotazione, mentre negli Stati Uniti il primo brevetto analogo fu assegnato a S. Bowles nel 1857. Da queste prime applicazioni industriali nacque anche la tecnica della perforazione a corone diamantate, ideata dall'ingegnere francese Rudolph Leschot.

Per tutto il 19° secolo la perforazione a rotazione fu ritenuta meno affidabile rispetto a quella a percussione, che sembrava più indicata per l'analisi degli strati produttivi: ancora ai primi del 20° secolo, quasi tutti gli impianti erano a percussione, e in Europa dominavano i modelli di Albert Fauck, brevettati nel 1889, e di Anton Raky, entrambi ingegneri ungheresi, che utilizzavano il sistema di Fauvelle a circolazione d'acqua.

Negli Stati Uniti le tecnologie europee si fecero strada lentamente. La necessità di perforare pozzi più profondi si impose agli inizi del 19° secolo, durante la 'corsa all'Ovest' dei pionieri in cerca di fortuna e nuove terre, per poterli approvvigionare di sale estratto dalle acque salate presenti nel sottosuolo. La tecnica della trave elastica si diffuse rapidamente negli Stati Uniti orientali, e poi sempre più a ovest; essa utilizzava un sistema ad aste piene, poi denominato *metodo canadese* (o anche *metodo galiziano* in Europa, dalla sua diffusione in Galizia dopo la metà del 19° secolo), contrapposto al

metodo pennsylvano, a fune, che si sarebbe sviluppato entro pochi decenni, e che poi divenne il metodo di perforazione più diffuso in tutti gli Stati Uniti. È interessante notare che il lavoro dei produttori di salamoia era spesso disturbato dalla presenza di petrolio che, non avendo un valore commerciale, era scaricato nei corsi d'acqua.

Negli Stati Uniti la tecnologia della perforazione a percussione si stava sviluppando in modo autonomo rispetto all'Europa. Nel 1841 William Morris brevettò un giunto snodato per la perforazione a percussione (*drilling jar*), e nel 1854 a St. Louis (Alabama) fu perforato un pozzo di circa 650 m per rifornire di acqua dolce uno zuccherificio. Nel 1858 un pozzo simile fu perforato a Louisville (Kentucky) in soli 16 mesi. La tecnologia passò anche in Canada, dove nel 1858 a Petrolia (Ontario) un pozzo per acqua incontrò petrolio, e fu completato come tale. Ma lo sviluppo vero e proprio della perforazione a percussione avvenne solo dopo la perforazione del celebre pozzo di Edwin Laurentine Drake, nel 1859, che diede avvio alla produzione commerciale del petrolio.

L'epoca della tecnologia empirica: dalla metà dell'Ottocento agli anni Venti del Novecento

I principali avvenimenti

Agli inizi del 19° secolo la Rivoluzione industriale era in piena espansione. La richiesta di oli lubrificanti e illuminanti era soddisfatta quasi esclusivamente da sego e da oli animali (soprattutto di balena), e si stavano sviluppando processi per la produzione di olio illuminante dalla distillazione del carbone. Presto, però, ci si accorse che per l'illuminazione il petrolio era una materia prima superiore al carbone, ma che purtroppo esso era solo una curiosità scientifica, che si trovava in numerosi luoghi, ma in piccole quantità. Negli Stati Uniti il petrolio era noto e utilizzato dai nativi americani molto prima che il 'colonnello' Drake perforasse il suo pozzo a Titusville, in Pennsylvania, ed era raccolto schiumandolo dalla superficie di alcune sorgenti. Esistono documenti redatti da missionari francesi del 17° secolo che accennano alla produzione di greggio a occidente dell'attuale Stato di New York, e nel 18° secolo è noto un commercio di petrolio venduto a Niagara dagli indiani Seneca (donde il nome di *Seneca oil*), insediati a oriente del Lago Erie, nella Pennsylvania nord-occidentale. Presto anche i coloni americani iniziarono a raccogliere il petrolio e a utilizzarlo per scopi medicinali, come si faceva già da secoli in Europa.

Negli Stati Uniti il petrolio era prodotto e utilizzato in modeste quantità anche dai produttori di acque salate, e Samuel Martin Kier, un cittadino di Pittsburgh (Pennsylvania), iniziò a imbottigliarlo e a venderlo come medicinale, ricavandolo come sottoprodotto da pozzi per la produzione di sale gestiti dal padre presso Tarentum, in Pennsylvania. Le acque salate erano prodotte da formazioni profonde qualche centinaio di piedi, tramite pozzi perforati a percussione, tecnica che in quest'area ebbe un forte sviluppo nei primi decenni del 19° secolo. Tuttavia, il petrolio prodotto insieme con l'acqua era spesso molto abbondante e, non trovando collocazione sul mercato, veniva bruciato nei pressi dei pozzi oppure scaricato nei fiumi. A quel tempo l'illuminazione artificiale, che sicuramente migliorava la qualità della vita e del lavoro dell'uomo, era ancora un bene di lusso; l'illuminante più diffuso era il maleodorante olio di balena, che portò a una caccia tanto intensa che ridusse questi cetacei alla soglia dell'estinzione già nella prima metà del secolo. Kier si rese presto conto che se fosse stato in grado di eliminare il fumo e il cattivo odore derivati dalla combustione del petrolio, avrebbe potuto venderlo con successo come illuminante, al posto di candele e oli animali. Dopo numerosi tentativi, nel 1850 Kier mise a punto un apparecchio di distillazione rudimentale e iniziò a commerciare un prodotto che chiamò *carbon oil*, più economico, sicuro ed efficiente delle altre sostanze illuminanti del tempo. L'utilizzo del carbon oil si diffuse da Pittsburgh in tutta la Pennsylvania, e arrivò a New York. Ovviamente, in breve tempo la domanda superò l'offerta, e gli sforzi per tentare di aumentare la produzione furono vani fino all'agosto del 1859, quando Drake perforò con successo il primo pozzo dedicato specificamente alla ricerca e alla produzione commerciale degli idrocarburi.

Il percorso da Kier a Drake è complesso e si realizzò grazie alla lungimiranza e all'iniziativa di investitori coraggiosi, di speculatori spregiudicati, di banchieri, scienziati e avventurieri. L'avventura del primo pozzo di petrolio iniziò a Titusville, dove erano note molte manifestazioni di greggio. Nei primi anni Cinquanta dell'Ottocento, un benestante di Titusville, che possedeva una fattoria e terreni con numerose sorgenti in cui affiorava petrolio, ne inviò un campione al figlio Francis B. Brewer, medico nel Vermont, informandolo che Kier lo vendeva come medicina universale. Brewer mostrò l'olio raccolto presso la fattoria del padre ad alcuni amici e professori del Dartmouth College (New Hampshire), la sua università. Questo campione attirò l'attenzione di due imprenditori di New York, l'avvocato George H. Bissel e il suo socio Jonathan G. Eveleth, che nel 1854 comprarono i terreni con le sorgenti di Brewer e fondarono la Pennsylvania Rock Oil Company. Per valutare il valore economico del petrolio, al fine di facilitare la vendita delle azioni della società, Eveleth e Bissel si avvalsero della consulenza di Benjamin Silliman Jr., professore di chimica alla Yale University. Silliman eseguì la distillazione frazionata del greggio di Titusville, confrontandolo con quello prodotto in altre località del mondo (tra cui greggi russi, birmani e italiani) e nel 1855 scrisse un brillante rapporto sulle sue proprietà e sulla possibilità del suo sfruttamento industriale: *Report on the rock-oil, or petroleum, from Venango County, Pennsylvania, with special reference to its use for illumination and other purposes*. In seguito a ciò l'impresa fu finanziata anche dal banchiere James M. Townsend di New Haven che, insieme a numerosi altri soci, ingaggiò Drake per esplorare la possibilità di produrre industrialmente petrolio dai terreni della sua società.

Drake non era un uomo colto, e non era neppure un esperto di perforazione (dopo una carriera come tuttofare, il suo ultimo impiego era stato quello di conduttore per una compagnia ferroviaria), aveva un carattere riservato e non riuscì a sfruttare il successo dell'impresa che stava per compiere. Drake arrivò a Titusville nel 1857 per iniziare le operazioni per conto della società di Townsend, assumendo abusivamente il titolo di colonnello per godere di maggior credito in paese. Durante il primo anno si limitò ad allargare e approfondire le vecchie sorgenti, con scarso successo, fino a quando decise di perforare un pozzo.

A questo scopo si avvalse di un perforatore di pozzi di sale, William A. Smith, che arrivò a Titusville nell'aprile del 1859 e iniziò le operazioni tra molte difficoltà. Dopo alcuni mesi di lavoro, condotto con notevoli ristrettezze finanziarie, il 27 agosto 1859 il pozzo di Drake iniziò a produrre petrolio da una profondità di circa 20 m, con una portata di una decina di barili al giorno (il *barile*, come unità di misura del petrolio, fu

introdotto solo nel 1866, quando l'associazione dei produttori di greggio della Pennsylvania stabilì il volume del barile pari a 42 galloni americani misurati a 60 °F). La notizia arrivò a New York solo due settimane più tardi e fu pubblicata sul «New York Tribune». Nel giro di pochi giorni iniziò la corsa all'oro nero: investitori, perforatori, carrettieri, bottai e avventurieri accorsero a Titusville con entusiasmi che superarono quelli della prima corsa all'oro californiana, avvenuta solo dieci anni prima. Incominciò una feroce speculazione e tutti i terreni disponibili furono affittati o acquistati a prezzi elevatissimi. Alla fine del 1859 erano già stati perforati altri tre pozzi e un anno dopo a Titusville erano in produzione 74 pozzi. L'entusiasmo aumentò ancora nel 1861, quando furono perforati alcuni pozzi che producevano qualche migliaio di barili al giorno (l'Empire Well ne produceva 3.000), inondando il mercato di petrolio e facendone tragicamente crollare i prezzi.

I pozzi erano perforati con piccoli impianti a percussione, che qui trovarono terreno fertile per il loro perfezionamento. Nella maggior parte dei casi si trattava di pozzi profondi qualche decina di metri, raramente oltre i 100, ed erano ubicati senza seguire particolari obiettivi. A quel tempo si credeva che l'olio provenisse da fratture del sottosuolo e solo verso la fine del 1870 ci si rese conto che esso poteva essere contenuto anche entro rocce porose. Uno dei primi strumenti per eseguire indagini in pozzo fu proprio un dispositivo meccanico denominato *cercafratture* (*cervice searcher*), in uso già dagli inizi degli anni Settanta del secolo. Un'altra innovazione che rivoluzionò la produzione dai pozzi fu l'invenzione del *siluro* (*torpedo*), un tubo pieno di esplosivo con detonatore a percussione lasciato cadere al fondo di pozzi poco produttivi per aumentarne la produzione fratturando la roccia serbatoio. Questo primo metodo di stimolazione fu ideato da E.A.L. Roberts, un ex colonnello dell'esercito federale che, di ritorno dalla guerra di Secessione, sperimentò la sua invenzione a Titusville, ottenendone il brevetto nel 1866; i primi siluri funzionavano con polvere da sparo, ma in seguito si constatò che la nitroglicerina era più efficace. Roberts, detentore del brevetto, vendeva i suoi servizi di cantiere a prezzi esorbitanti, che gli operatori non gradivano, e spesso costoro eseguivano l'operazione in proprio. Per questo motivo furono avviati molti procedimenti giudiziari per infrazione di brevetto, ma alla fine la Corte Suprema degli Stati Uniti diede ragione a Roberts. Verso la fine del secolo Hermann Frasch sviluppò un metodo di stimolazione del pozzo tramite iniezioni di acido cloridrico che, dissolvendo le rocce calcaree, allargavano le vie di flusso degli idrocarburi. La Standard Oil brevettò il metodo nel 1896, ma esso fu perfezionato solo dopo il 1930, con l'introduzione di inibitori di corrosione per proteggere le tubazioni metalliche e le apparecchiature di separazione a testa pozzo.

Nei primi pozzi il greggio non risaliva spontaneamente in superficie, tranne in rari casi e per breve tempo, ma era quasi sempre sollevato con le pompe a pistone manuali utilizzate nei pozzi per acqua delle fattorie dei dintorni. Il greggio era raccolto a bocca pozzo e stoccato in fosse scavate nel terreno; solo a partire dal 1861 fu inviato a cisterne di raccolta, grandi tini di legno di pino, cipresso o sequoia (solo più tardi di acciaio rivettato) a forma troncoconica, che fungevano anche da separatori, facendo decantare l'acqua dall'olio ed evaporare il gas, che si disperdeva nell'atmosfera.

I primi dispositivi per recuperare il gas associato all'olio furono introdotti nel 1863: si trattava di separatori rudimentali, semplici contenitori chiusi montati sopra le cisterne di raccolta, mantenuti a pressione atmosferica, dal cui fondo uscivano i liquidi e dalla sommità il gas, inviato tramite tubazioni ai punti di impiego, solitamente all'interno del cantiere. In seguito, la necessità di dover trattare portate di produzione sempre maggiori, spesso in pressione, condusse a spostare il separatore a livello del terreno e a dotarlo di sistemi di controllo del livello dei fluidi. Nel 1904 fu introdotto il primo separatore pressurizzato, capace di funzionare a una pressione di 10 bar, e ben presto si notò che il recupero di olio era maggiore se si poneva il separatore a monte della cisterna di raccolta, invece di inviare tutto il fluido di testa pozzo direttamente nel serbatoio: ebbe così inizio la tecnologia degli impianti di trattamento di superficie.

Durante i primi anni di sviluppo dell'industria petrolifera, il trasporto del greggio rappresentò un problema molto serio. Dapprima si utilizzarono barili di legno, spediti su carri trainati da cavalli, su zattere lungo i fiumi oppure sviluppando brevi tratti ferroviari. Tra il 1865 e il 1866 Samuel van Syckel ideò e perfezionò il trasporto via tubo, all'inizio concepito per il trasporto dell'olio dai pozzi fino alle stazioni di carico della rete ferroviaria, dove presto i pianali per il trasporto dei barili furono sostituiti da primitivi carri cisterna di legno. Il primo oleodotto, posato a terra, era costituito da un tubo di 2 pollici di diametro e di 5 miglia di lunghezza, capace di trasportare 80 barili di greggio all'ora. Presto anche la rete ferroviaria si sviluppò in modo adeguato, permettendo di trasportare l'olio alle raffinerie di Pittsburgh o al porto di New York. Nel 1880 erano già stati ideati e costruiti carri cisterna in acciaio saldato, molto simili a quelli moderni.

Nel decennio successivo alla realizzazione di Drake, i pozzi erano perforati e messi in produzione senza l'impiego di tubazioni di rivestimento. In breve tempo, però, per evitare il franamento del foro, si iniziò a rivestire la parte superficiale del pozzo con una sorta di tubo guida. In seguito, la tubazione fu prolungata fino alle formazioni più profonde, al fine di contrastare il crollo delle pareti, oppure per tentare di isolare gli acquiferi sovrastanti gli intervalli che producevano olio. A questo scopo, ancor prima dello sviluppo del sistema di rivestimento pozzo, furono utilizzate specifiche tubazioni di produzione di qualche pollice di diametro (*tubing*), calati in prossimità dell'intervallo produttivo, muniti alla loro estremità di una sorta di *packer* per l'isolamento degli acquiferi sovrastanti (una sorta di guarnizione espandibile posta tra la parete del pozzo e il tubo di risalita dell'olio). Questo dispositivo, noto come *seed bag*, era costituito da un manicotto di pelle assicurato all'esterno dell'estremità del tubo calato in foro e riempito per una lunghezza di 10-20 pollici con semi di lino misti a polvere di gomma adragante; l'acqua presente nel pozzo faceva lentamente espandere la miscela di semi e gomma, assicurando una discreta tenuta. Verso la fine del 1870 la pratica dell'impiego di tubazioni di rivestimento del pozzo (*casing*) e tubazioni di produzione divenne pressoché standard, anche se non era ancora in uso la cementazione dell'intercapedine tra casing e pozzo, che iniziò a essere utilizzata solo all'inizio del 20° secolo. La tecnica dei packer fu poi migliorata, introducendo elementi in gomma e tela che si espandevano applicando una compressione sul tubo. Nel 1880 Solomon R. Dresser ottenne un brevetto per un packer cilindrico e fondò una compagnia di servizio attiva per tutto il secolo successivo. Un altro pioniere delle compagnie di servizio fu Byron Jackson, che nel 1879 iniziò a produrre pompe sommerse per pozzi profondi; le iniziali del suo nome formano l'acronimo con cui è indicata questa compagnia, ancor oggi attiva (BJ, Byron Jackson company).

Dal completamento del pozzo di Drake fino a tutto il 1880, la tecnologia della perforazione a percussione fece grandi passi avanti, sia nelle attrezzature meccaniche sia nell'abilità tecnica. Nel 1862 fu fondata la prima compagnia di servizi di perforazione, la John Eaton, con sede a Oil City (Pennsylvania), a poche miglia da Titusville, che forniva macchinari e attrezzature. La compagnia acquisì un socio nel 1869 e divenne la Eaton & Cole, specializzata in impianti di perforazione a percussione e sviluppatasi nell'attuale National Oilwell-Varco. In seguito, i macchinari e gli impianti di perforazione furono ingranditi in tipologie, forme e principi di funzionamento che portarono allo sviluppo dei grandi impianti a percussione utilizzati fino alla prima metà del 20° secolo. Nei principi di funzionamento, questi ultimi erano sostanzialmente identici ai primi impianti, tranne che per piccoli dettagli nel macchinario e nella modalità di generazione della potenza. Dal 1880 al 1930 si svilupparono impianti di perforazione a percussione standardizzati, mobili o semimobili, corredati di tutte le loro attrezzature, e dai primi del Novecento la perforazione a rotazione iniziò a specializzarsi e ad affiancarsi in forte competizione con quella a percussione. Agli inizi degli anni Trenta si impose la necessità di perforare più velocemente e di poter trasportare ancor più rapidamente l'impianto di perforazione in località diverse. Ciò portò allo sviluppo di impianti alimentati da motori a combustione interna modulari, più leggeri di quelli a vapore, e fu possibile apportare numerose migliorie grazie all'impiego di nuovi acciai di miglior qualità e di sistemi di generazione della potenza di capacità, dimensione e peso adeguati, che estesero notevolmente anche la profondità massima raggiungibile.

Lo sviluppo della perforazione a rotazione

Ben poco è noto della perforazione a rotazione di utensile prima del 1844, anche se molto probabilmente la tecnica era già conosciuta e utilizzata in varie parti del mondo (in forma rudimentale pare che fosse già utilizzata dai costruttori dell'Antico Egitto). A titolo di curiosità, nel 1823 nella piantagione della famiglia Proud'homme a Oakland (Louisiana), un ingegnere francese realizzò diversi pozzi per acqua, profondi oltre un centinaio di metri, con una tecnica a rotazione senza circolazione di fluido. L'apparecchiatura di perforazione e gli utensili, particolarmente evoluti nella concezione e nella realizzazione, furono costruiti *in loco* sotto la supervisione dell'ingegnere stesso, e sono ancora oggi visibili. Ciò rimase, però, un fatto isolato e il moderno sistema di perforazione a rotazione con circolazione idraulica fu sviluppato in America solo nel ventennio precedente il 1900, per la perforazione di pozzi per acqua in zone in cui la perforazione a percussione non poteva essere impiegata con successo.

In Europa, macchinari e sistemi per la perforazione idraulica a rotazione con utensili diamantati furono brevettati da Leschot già nel 1863 e utilizzati per la perforazione di fori da mina. Il 12 luglio 1844 l'inglese Robert Beart di Godmanchester ottenne un brevetto per un metodo di perforazione a rotazione con circolazione idraulica e asta motrice, mentre negli Stati Uniti il primo brevetto relativo a una perforatrice a rotazione e percussione mossa da ingranaggi fu assegnato a L. Holms nel 1865. Un notevole miglioramento tecnologico si ebbe nel 1866, sempre negli Stati Uniti, con il brevetto di P. Sweeney per la costruzione di una perforatrice a rotazione di piccole dimensioni. La macchina di Sweeney funzionava con un utensile a dischi dentati, precursore dei moderni scalpelli a rulli, che permetteva la frantumazione anche delle rocce più tenaci; essa era azionata manualmente e perforava con circolazione di acqua. Poco dopo l'idea di Sweeney, nel 1869, l'americano J.F. Summers brevettò un sistema di perforazione con tavola rotante (*rotary*), asta motrice e argano mosso da ingranaggi. Nello stesso anno T.W. Rowland brevettò un'attrezzatura da utilizzare in acque basse offshore, una struttura reticolare metallica a quattro gambe poggiata sul fondale munita di una piattaforma fuori dall'acqua per alloggiare l'attrezzatura di perforazione, che precorreva le moderne strutture fisse impiegate ancor oggi nell'offshore di tutto il mondo. Dal 1880 in poi furono rilasciati numerosi altri brevetti tesi a migliorare questa tecnologia che, in forma più o meno rudimentale, comprendeva tutti gli elementi essenziali della tecnologia odierna (per esempio, nel 1883 ai fratelli Baker per un nuovo sistema di rotazione e circolazione; nel 1889 a M.T. Chapman per una testa di iniezione e un argano a due tamburi; nel 1891 ad A.J. Ross per un'attrezzatura con allargatori sotto scarpa, simili agli attuali *underreamer*; a S.W. Douglas per un carotiere, ecc.).

Il primo impianto di perforazione rotary per la ricerca petrolifera fu installato nel 1894 a Corsicana (Texas) da John Galey, e a esso i fratelli Baker dettero grande impulso per il miglioramento di numerose attrezzature. Il successo di questi primi tentativi, con la scoperta di nuovi campi petroliferi, rese il nuovo sistema rotary sempre più apprezzato e sviluppato. Ancora in Texas, nel 1901 fu perforato e completato con un impianto rotary il primo importante pozzo petrolifero, il famoso Spindletop. Sebbene gli impianti a percussione continuassero a perforare la maggioranza dei pozzi anche nei decenni seguenti, gli impianti rotary iniziarono gradualmente a sostituire quelli a percussione nelle aree caratterizzate da formazioni soffici e non consolidate. Nel primo decennio del Novecento si affermò l'impiego della tavola rotary ad asta quadra nella versione moderna, e le aste di perforazione furono munite dei moderni giunti di accoppiamento rapido a filettatura conica (*tool joint*). Nel 1920 gli impianti rotary perforavano quasi tutti i pozzi delle pianure costiere del Golfo del Messico e iniziavano a intaccare il mercato della perforazione a percussione nelle aree a formazioni soffici dell'Oklahoma, del Kansas e del Texas settentrionale. Tale tecnologia si diffuse presto anche in Europa: nel 1881 a Pechelbronn si usavano perforatrici rotary, così come a Baku, dove i fratelli Nobel stavano costruendo la loro fortuna.

Nel primo periodo di sviluppo della perforazione petrolifera si era restii a impiegare fluidi di perforazione, per il timore che questi potessero contaminare o allontanare l'olio, mentre nella perforazione di pozzi per acqua si utilizzavano normalmente per accelerare gli avanzamenti. Nel 1889 M.T. Chapman richiese un brevetto per una perforatrice a rotazione con corona dentata, e un altro brevetto per la composizione di un fluido di perforazione, composto da acqua mista ad argilla, con lo scopo di formare sulle pareti del pozzo un intonaco impermeabile. Era nato il *fluido* (o *fango*) *di perforazione*, essenziale per la perforazione dei pozzi profondi; esso, grazie alla circolazione continua e al controllo di densità e viscosità, permetteva la continuità e la sicurezza dell'operazione, asportando i detriti di perforazione e controbilanciando la pressione dei fluidi di strato, in modo da impedirne la fuoriuscita incontrollata. Nel 1889 J.L. Buckingham propose l'uso di sostanze oleose in sostituzione dell'acqua, indicando nell'olio minerale il componente di questi fanghi, anticipatori dei fluidi di perforazione a base di olio, che, con il tempo, si sarebbero rivelati estremamente efficaci in particolari condizioni di pozzo. Lo sviluppo razionale dei fanghi a base argillosa, però, si ebbe

solo all'inizio del nuovo secolo, con gli studi di J.O. Lewis e W.F. McMurray (Lewis e McMurray, 1916).

John Davison Rockefeller e la nascita delle compagnie petrolifere

Durante la prima fase di sviluppo dell'industria petrolifera americana, i piccoli operatori privati producevano il greggio e lo vendevano a bocca pozzo o franco ferrovia. Il problema del trasporto, della raffinazione e della distribuzione dei prodotti lavorati – quasi esclusivamente olio illuminante nei primi trent'anni dell'industria – divenne perciò fondamentale. In questo settore industriale si innesta l'epopea di John Davison Rockefeller (1839-1937), il primo magnate americano e futuro fondatore della prima compagnia petrolifera (la Standard Oil), che costruì il suo impero economico grazie al petrolio. Dopo un apprendistato come contabile, nel 1859 Rockefeller, insieme a Maurice B. Clark, fondò a Cleveland una società di commissionari di borsa merci. Dopo aver visto ciò che accadeva nella vicina Titusville, nel 1863 Rockefeller organizzò l'azienda Clark, Andrews & Company, entrando nel settore della raffinazione come attività secondaria. Due anni dopo essa fu trasformata nella Rockefeller & Andrews e, con l'aiuto del fratello William, John Davison fondò la William Rockefeller & Company per la gestione di una seconda raffineria, sempre a Cleveland. Nel 1867 le due raffinerie furono unificate nella Rockefeller, Andrew, Flagler & Company, che tre anni dopo fu trasformata in una società a capitale azionario, la Standard Oil Company of Ohio, con presidente lo stesso John Davison e sede a New York, 140 Pearl Street, a due passi dallo Stock Exchange di Wall Street. Sotto la sua direzione la società ottenne il controllo dell'industria petrolifera per mezzo di fusioni, tariffe ferroviarie favorevoli, ristorni sulle tariffe pagate alle ferrovie da altri produttori, e altri meccanismi azionari (come la costituzione di un cartello, o *trust*) che al tempo non erano illegali. Nel 1882 il trust della Standard Oil controllava il 95% dell'attività di raffinazione americana e il 90% degli oleodotti e aveva interessi anche in miniere di ferro, nella produzione di legname, in stabilimenti di produzione e nei trasporti. La Standard Oil regnava sul petrolio della Pennsylvania, o meglio su quello americano, e aveva assorbito, più o meno apertamente, tutte le grandi raffinerie di Cleveland e di Pittsburgh, dominando il settore della raffinazione, del trasporto e della vendita già dal 1877. Nel porto di New York essa possedeva un deposito attrezzato per ricevere l'olio raffinato, metterlo in barili ed esportarlo in tutto il mondo: dal Messico all'Africa meridionale, dall'Europa all'Australia, all'Argentina e perfino alla Cina. La Standard Oil divenne la prima e la maggior compagnia petrolifera del mondo, e fu il modello delle moderne compagnie multinazionali. Presto Rockefeller la immaginò come un'azienda integrata verticalmente, con le fasi di *upstream* (esplorazione e produzione) perfettamente integrate con quelle di *downstream* (raffinazione e commercializzazione). Nel 1899 la Corte Suprema dell'Ohio ritenne che questo trust violasse lo Sherman anti-trust act, e la Standard Oil fu smembrata in 20 società, con l'espediente della fondazione di una società controllante (holding) denominata Standard Oil of New Jersey, attiva fino al 1911, quando la Corte Suprema dichiarò anch'essa fuorilegge.

In quegli anni Rockefeller si era già ritirato dagli affari, ed era dedito a opere filantropiche e di carità, come militante della Chiesa battista. Rockefeller è un personaggio pieno di luci e di ombre. Egli ha contribuito allo sviluppo del gran gioco della libera concorrenza, fondamento del regime capitalista, con i suoi vantaggi e i suoi inconvenienti: vantaggi per i consumatori, inconvenienti per i produttori meno efficienti o meno organizzati.

Dopo la scoperta di Drake a Titusville si iniziò a cercare attivamente petrolio anche in altri Stati dell'Unione, e presto altri pozzi incontrarono idrocarburi, e l'industria si espanse nella Virginia occidentale, nel Tennessee, nell'Ohio, nell'Indiana, nel Kentucky, nell'Alabama, e poi in California, nella Louisiana, nell'Oklahoma e in Texas, che, agli inizi del Novecento, divenne una delle zone più promettenti di tutto il continente. Poco dopo, anche in Canada furono scoperti importanti giacimenti.

L'esplosione dell'industria petrolifera americana attirò l'attenzione sui piccoli giacimenti europei, già sfruttati con tecniche artigianali, e l'industria si mise lentamente in moto. A parte le zone di produzione storiche (l'Appennino Emiliano, Pechelbronn, Wietze, ecc.), dove iniziò una ricerca attiva tramite la perforazione di nuovi pozzi con le tecniche importate dagli Stati Uniti, ben presto vennero scoperti nuovi giacimenti in Galizia (nell'attuale Polonia, allora facente parte dell'Impero Austro-Ungarico), in Romania, in Austria, in Croazia e in Russia (soprattutto in Siberia), l'unico paese – quest'ultimo – nel quale si ottennero in seguito, risultati spettacolari. Particolarmente importante fu anche lo sviluppo dell'industria petrolifera romena, iniziata nel ventennio 1840-60 nei dintorni di Plojesti, nei Carpazi. Ricercatori tedeschi trovarono petrolio anche in Persia, ma a quel tempo non ci fu nessun imprenditore disposto a investirvi capitali.

Nell'Impero russo cominciarono a essere sviluppate le piccole attività petrolifere dei dintorni di Baku (regione ceduta dalla Persia nel 1813), note da secoli e che portarono presto frutti insperati: olio e gas erano abbondanti dappertutto, a bassa profondità, e il greggio sgorgava naturalmente, senza bisogno di essere pompato. Nel 1847, a Bibi-Eybat, nei pressi di Baku, l'ingegnere russo F.A. Semenov perforò il primo pozzo di quest'area con un'attrezzatura meccanica a percussione. In seguito, il monopolio della produzione fu concesso a una famiglia armena, i fratelli Mirzoev, che fondarono una società petrolifera nel 1856 e costruirono la prima raffineria nella penisola di Sourachany nel 1859. Dieci anni dopo, a Baku vi erano oltre 20 raffinerie: se non vi fossero stati problemi di trasporto, questi prodotti avrebbero fatto una forte concorrenza al petrolio americano.

Verso il 1880 i fratelli Alfred, Ludwig e Robert Nobel, di origine svedese, che avevano numerosi contatti commerciali con l'Impero russo per via delle forniture belliche, furono attratti da Baku e dalle possibilità di guadagno che avrebbero potuto trovarvi. Utilizzando le disponibilità finanziarie di Alfred, l'inventore della dinamite, i Nobel comprarono vasti appezzamenti di terreno e alla fine del decennio acquisirono il controllo di oltre il 40% della produzione petrolifera locale, dalla perforazione all'esportazione. Essi imposero alla nascente industria il timbro del loro genio inventivo, agli antipodi dell'arretratezza tecnica e culturale dell'Impero russo e degli altri operatori locali, recuperando il ritardo dell'industria russa del petrolio su quella statunitense. Nei primi anni Novanta del 19° secolo, i Nobel costruirono a Baku una moderna raffineria su progetto del grande chimico tedesco Justus von Liebig. Analogamente a Rockefeller, i Nobel trionfarono soprattutto nel settore del trasporto. Essi svilupparono il trasporto via tubo e via ferrovia, stimolando dapprima la costruzione della ferrovia Transcaucasica da Baku a Tbilisi nel 1883, e, nel decennio 1897-1907, di un oleodotto tra Baku e Batum, sul Mar Nero,

che per l'epoca rappresentava un record mondiale: 883 chilometri di lunghezza, 20 pollici di diametro e 16 stazioni di pompaggio intermedie.

L'idea rivoluzionaria, però, fu il trasporto via mare, poiché i Nobel idearono imbarcazioni con lo scafo suddiviso in compartimenti entro cui trasportare il greggio. La prima petroliera, la *Zoroastro*, scafo in acciaio e 240 tonnellate di carico, iniziò il servizio sul Mar Nero nel 1878. Nel 1885 fu varato, ad Amburgo, il *Glückauf*, un vapore di 2.300 tonnellate e 100 metri di lunghezza e già con scafo a doppia parete. Due anni dopo, un cantiere svedese fornì un prototipo per il Mar Caspio, anch'esso di 2.300 tonnellate, che navigava da Baku fino ad Astrakan, dove riforniva petroliere più piccole in grado di risalire il Volga e rifornire l'interno della Russia. Dal Mar Nero altre petroliere servivano il Mediterraneo e l'Europa, e i porti di Alessandria, di Izmir, di Napoli e di Marsiglia si aprirono alla flotta dei Nobel, composta dalle navi *Moses*, *Spinoza* e *Darwin*. Dagli Stati Uniti la Standard Oil osservava lo sviluppo di questa tecnologia. Nel 1881 acquistò il vapore *Vaderland*, attrezzandolo per il trasporto misto di greggio e passeggeri, e in seguito sperimentò una petroliera a vela, l'*Andromeda*; poi acquistò dai Nobel il *Glückauf*, che passò al servizio dell'industria americana del petrolio. Successivamente anche la Standard Oil ebbe la sua flotta, ma in questa tecnologia si lasciò superare dai russi.

Nonostante la costruzione della ferrovia, lo sviluppo di oleodotti e di petroliere sul Caspio, i prezzi di trasporto limitarono fortemente lo sviluppo dell'area di Baku per tutto l'Ottocento, anche se verso la fine del secolo i banchieri tedeschi Rothschild vi investirono parecchio denaro, contribuendo a valorizzare tutta l'area. Tuttavia le forti instabilità politiche e i turbamenti sociali, cominciati ai primi del Novecento con l'inizio del tragico massacro degli Armeni da parte dei Turchi e proseguiti con le lotte operaie, danneggiarono gravemente lo sviluppo industriale di quest'area. Dopo la Rivoluzione d'Ottobre del 1917, i Nobel furono espropriati di tutte le loro attività a Baku senza la minima indennità, e furono costretti a rifugiarsi in Germania. Nello stesso tempo, per la tecnologia petrolifera russa iniziò un lungo periodo di distacco da quella occidentale, durato quasi ottant'anni.

Calouste Sarkis Gulbenkian, un armeno di Costantinopoli, visitò Baku nel 1891, e presto intuì le potenzialità economiche della locale industria del petrolio. Naturalizzato cittadino inglese nel 1902, consigliere finanziario dell'ambasciata turca a Londra ed egli stesso finanziere, fu un uomo chiave per gli equilibri dello sviluppo della produzione nelle aree mediorientali della Mesopotamia, allora sotto il dominio turco. Nel 1914 Costantinopoli accordò alla Turkish Petroleum Company (fondata da Gulbenkian insieme alla Banca Nazionale di Turchia) la concessione di tutta l'area. Poco dopo, per opera dello stesso Gulbenkian, la Turkish Petroleum fu suddivisa tra Anglo-Persian Oil Company (futura British Petroleum), Royal Dutch-Shell e Deutsche Bank (coinvolta – tra l'altro – nella costruzione della ferrovia Berlino-Baghdad), e ciò in cambio del 5% sui futuri profitti.

Agli inizi del Novecento, contemporaneamente alla nascita negli Stati Uniti delle prime compagnie indipendenti (Exxon e Mobil, entrambe derivate dalla Standard Oil, Texaco, Gulf, Phillips, ecc.), iniziarono a germogliare le prime guerre per il petrolio. Nel 1908 l'impero britannico, sotto la spinta di Winston Churchill, convertì la marina militare dall'alimentazione con carbone al petrolio, per avvantaggiarsi in velocità sulla flotta della Germania. Ma la Gran Bretagna non possedeva petrolio a quel tempo, e dovette perciò assicurarselo altrove, iniziando a militarizzare l'accesso agli approvvigionamenti. Nel frattempo, gli Americani avevano trovato grandi giacimenti in Messico e gli Inglesi in Persia (con Lord Julius de Reuters e William Knox d'Arcy, cui seguirà la fondazione della Anglo-Persian Oil Company). Importanti scoperte furono fatte anche nelle colonie olandesi dell'Estremo Oriente, che contribuirono alla costituzione della Royal Dutch. Più precisamente, nel 1906 Marcus Samuel, fondatore della Shell, incontrò l'olandese Henri W.A. Deterding, in vista dell'accordo che portò al nuovo gruppo Royal Dutch-Shell; questo colosso avrà alle spalle l'impero inglese, e potrà sfidare la Standard Oil, mettendosi in competizione nel grande mercato cinese, precedendola nell'America Latina grazie alle concessioni ottenute in Venezuela per opera di Gulbenkian.

Nel 1907, Russia e Gran Bretagna si accordarono per dividere la Persia in tre settori di influenza: il Nord sotto controllo russo, il Sud inglese, il Centro neutrale. La Standard Oil fu bloccata nella corsa verso l'India, ma guadagnò importanti posizioni a Baku. In Italia, poco dotata di fonti energetiche, la Standard Oil volle tenere la Shell fuori dall'attività esplorativa, e nel 1927 fu fondata la compagnia petrolifera di Stato, l'Agenzia Italiana Petroli, nota come AGIP, che fino all'inizio del secondo conflitto mondiale esplorerà con scarsi mezzi tecnici e poco successo il territorio nazionale e quello delle colonie.

A partire dal primo decennio del Novecento, la storia della gestione dei giacimenti petroliferi e l'importanza strategica di questa materia prima diventano un capitolo fondamentale della storia geopolitica, economica e diplomatica mondiale. Il petrolio era diventato così essenziale per l'economia delle nazioni che il suo valore, oltre che economico, era di natura politica, non soggetto al solo meccanismo di domanda e offerta, ma anche a quello delle varie strategie delle politiche estere nazionali, intrecciate tra guerre, interessi in paesi coloniali, affari di Stato, scontri tra grandi gruppi finanziari e industriali.

Spindletop e il capitano Lucas

Dal punto di vista tecnologico, subito dopo gli inizi pionieristici sopra delineati, la storia dell'industria petrolifera ebbe una svolta il 10 gennaio 1901, quando a Spindletop, nei pressi di Beaumont (Texas), un pozzo entrò in eruzione, con un poderoso rombo accompagnato da un getto di olio alto oltre 50 m, che poteva essere visto da diversi chilometri di distanza. Questo pozzo non fu la prima scoperta petrolifera, e Spindletop non fu un grande giacimento, ma esso confermò, oltre ogni possibile dubbio, che esistevano enormi quantità di petrolio, spronando la libera intrapresa per la sua ricerca.

In Texas il primo pozzo per la ricerca di olio fu realizzato nel 1865 a Saratoga, ma non fu portato a termine per l'inadeguatezza delle attrezzature; il primo pozzo produttivo fu completato l'anno seguente a Nacogdoches. Nel 1894, a Corsicana, un pozzo perforato per la ricerca d'acqua iniziò a produrre notevoli quantità di greggio, scatenando una piccola corsa al petrolio. In questi anni un cittadino di Beaumont, Pattillo Higgins, entrò in questa avventura e, contro le opinioni dei geologi dell'Ufficio minerario, perseguì strenuamente l'idea di perforare un pozzo nei pressi di alcune sorgenti che emanavano gas infiammabili e solforosi attorno a un piccolo rigonfiamento della pianura, in seguito denominato Spindletop, a sud di Beaumont. La perforazione del primo pozzo fu interrotta precocemente, poiché l'attrezzatura si era mostrata inadeguata per i terreni argillosi e non consolidati della zona. Higgins tentò di continuare l'impresa insieme a un ingegnere minerario croato, il

capitano Anthony F. Lucas, che raccolse la sfida tecnica ed economica offerta da Higgins.

Lucas iniziò un pozzo nel 1899 e trovò una piccola quantità di olio a poco meno di 200 m di profondità; però, a causa delle forti pressioni del terreno e del gas, il rivestimento del pozzo collassò in breve tempo. Lucas, allora, acquistò numerosi titoli minerari intorno a Spindletop, con altri due investitori del settore, James M. Guffey e John Galey. Il 27 ottobre 1900 la perforazione di un nuovo pozzo ebbe finalmente inizio, sebbene, fino ad allora, non fossero mai stati perforati pozzi in formazioni argillose e poco consolidate, con grosse pressioni di strato che tendevano a far franare il pozzo e rendevano poco efficaci le attrezzature e i metodi di perforazione disponibili. Il 10 gennaio 1901, alla profondità di circa 330 m, il pozzo entrò violentemente in eruzione dando luogo a un impressionante getto di petrolio, stimato con una portata giornaliera intorno ai 100.000 barili. L'eruzione continuò incontrollata per una decina di giorni, lasciando sul terreno un volume di greggio di oltre 800.000 barili e attirando folle di curiosi e di cercatori che in breve tempo si stabilirono a Beaumont (la cui popolazione in pochi mesi passò da 10.000 a 50.000 unità), e iniziarono una furiosa attività di perforazione nei pressi del pozzo di Lucas. Il 26 marzo dello stesso anno, un secondo pozzo entrò in eruzione e, alla fine del 1901, si contarono oltre 180 pozzi che avevano avuto un comportamento simile.

Il boom del petrolio a Spindletop non durò a lungo: già nel 1908 l'olio doveva essere pompato dai pozzi, e la popolazione di Beaumont si era stabilizzata sui 20.000 abitanti. Ciononostante, la percezione che ne scaturì fu di enorme importanza. Beaumont divenne una cittadina industriale, sede di compagnie petrolifere e di perforazione, di fonderie e di una grande raffineria. In seguito il petrolio fu scoperto in numerose altre località del Texas e della Louisiana, e il mondo industriale ed economico iniziò a rendersi conto che il petrolio era disponibile in quantità enormi, e poteva a buon diritto essere considerato non solo una materia prima per l'illuminazione, ma anche diventare la forma di energia principale del secolo appena iniziato, utilizzabile nell'industria, nei trasporti marittimi e terrestri. La grande disponibilità di greggio favorì lo sviluppo della nascente industria automobilistica, allora in forte espansione proprio grazie alla sempre maggior disponibilità di un nuovo combustibile, la benzina, derivata dal petrolio.

Lo sviluppo dell'ingegneria e della geologia del petrolio

Lo sviluppo dell'ingegneria e della geologia del petrolio si manifestò con un certo ritardo rispetto alla rudimentale tecnologia empirica utilizzata nei primi cantieri di perforazione e di produzione. Per quasi tutto il 19° secolo si credette che i giacimenti di olio seguissero l'andamento dei corsi d'acqua (*creek*, da cui il termine *creekology*); per questo motivo le perforazioni si estendevano sempre più a valle, anche se, giustamente, per la localizzazione di nuovi siti si dava molta importanza alle manifestazioni superficiali di olio, gas o di depositi paraffinici e bituminosi. La teoria dell'accumulo dei giacimenti sotto pieghe anticlinali fu sviluppata nel 1861 da Thomas Sterry Hunt, ma rimase lettera morta per almeno vent'anni e fu correttamente interpretata solo ai primi del Novecento (Munn, 1909). Peraltro, le opinioni dei geologi ebbero scarso successo anche presso i produttori e viceversa. La perforazione del pozzo di Spindletop, infatti, fu aspramente avversata dai funzionari dell'USGS (United States Geological Service) che ritenevano impossibile trovare olio e gas nelle zone costiere del Texas.

John F. Carll è stato spesso riconosciuto come il primo 'ingegnere del petrolio'. Durante i quindici anni trascorsi presso la Pennsylvania Geological Survey egli intraprese, nel 1880, la prima attività di ricerca organizzata in questo settore: ideò attrezzature di perforazione, capì che l'olio poteva essere prodotto da un'arenaria porosa, definì il concetto di *giacimento a strati sovrapposti* (*pool*), ideò un metodo per stimare la quantità di olio in posto e l'importanza del *waterflooding* per aumentare il fattore di recupero; suggerì, inoltre, l'analogia con un barilotto di birra alla spina per spiegare il flusso di olio e gas dai giacimenti in pressione (Carll, 1880). Egli riuscì anche a convincere le compagnie produttrici della necessità di avere nel cantiere di perforazione un assistente per raccogliere dati di pozzo e compilare rapporti giornalieri a uso dei pochi tecnici di ufficio. Nel 1877 erano già stati perforati oltre 4.000 pozzi nello Stato di New York e in Pennsylvania: di tutti questi si conservavano i rapporti di perforazione di meno di 40 pozzi e nessuno era scritto in forma tale da essere utile per qualsiasi interpretazione da parte del Geological Survey.

All'inizio del 20° secolo l'industria iniziò ad affidare la soluzione dei complessi problemi relativi alla produzione del greggio a ingegneri professionisti. Nel 1907 la Kern Oil and Trading Company of California assunse alcuni geologi e ingegneri minerari laureati alla Stanford University per studiare le condizioni del sottosuolo al fine di proteggere gli strati mineralizzati dall'invasione di acqua e per migliorare le tecnologie di produzione.

Una spinta decisiva verso l'innovazione e l'approccio ingegneristico della ricerca si ebbe soltanto a partire dal 1913, quando fu fondato lo USBM (United States Bureau of Mines), allo scopo di studiare le risorse del paese e suggerire programmi per il loro sviluppo razionale, sotto la guida di Ralph Arnold (Arnold e Garfias, 1913); quattro anni più tardi fu organizzata la Oil and Gas Division dello USBM. Questo ufficio, insieme ai suoi laboratori (il primo fu istituito a Bartlesville, Oklahoma, nel 1914) fu il primo nell'industria degli idrocarburi a iniziare studi scientifici per comprendere i meccanismi di produzione degli idrocarburi.

Il primo corso di *petroleum engineering* fu istituito nel 1912 presso l'Università di Pittsburgh e le prime lauree in questo campo furono conferite a partire dal 1916. In Europa, tale disciplina arrivò con un certo ritardo. In Italia, per esempio, il primo corso di laurea in ingegneria mineraria che prevedeva un indirizzo 'idrocarburi' fu istituito nel 1938, durante il periodo autarchico, presso l'Università di Bologna.

Per lo sviluppo dell'industria petrolifera si rivelò fondamentale il ruolo dell'AIME (American Institute of Mining Engineers) fondato nel 1871. Nel 1913 l'AIME istituì un comitato per il petrolio e il gas, guidato dallo stesso Lucas, con lo scopo di promuovere e disseminare le conoscenze nel campo dell'ingegneria del petrolio. Nel 1922, con l'aumento del numero di affiliazioni, si costituì l'AIME Petroleum Division, poi l'AIME Petroleum Branch, infine trasformata nel 1957 in SPE (Society of Petroleum Engineers). La divisione di *petroleum engineering* dell'API (American Petroleum Institute) fu fondata nel 1927.

Sino al 1920 circa gli ingegneri, benché fossero interessati alla progettazione degli impianti, non erano impiegati nella perforazione e nella produzione, che seguiva prevalentemente tecniche empiriche. Fu nel periodo successivo che, soprattutto negli Stati Uniti, le varie compagnie si resero conto della necessità di razionalizzare le tecniche di perforazione e promossero l'istituzione di gruppi di studio sotto gli auspici

dell'AIME, dell'API, dell'AAPG (American Association of Petroleum Geologists) e infine dell'AChS (American Chemical Society). Ebbe inizio, così, l'applicazione delle moderne tecniche ingegneristiche all''arte della sonda', che permise di soddisfare la richiesta crescente di idrocarburi e portò alla coltivazione di giacimenti sempre più profondi, sia in terra sia in mare. A questo proposito, il primo testo di ingegneria del petrolio fu scritto da Paul M. Paine e B.K. Stroud (Paine e Stroud, 1913), cui seguirono quello di Roswell H. Johnson e L.G. Huntley (Johnson e Huntley, 1916) e poco dopo, nel 1921, la pubblicazione di John R. Suman (Suman, 1921). Nello stesso anno, Walter H. Jeffrey pubblicò il primo testo riguardante la perforazione (Jeffrey, 1921), mentre il primo vero e proprio trattato di ingegneria degli idrocarburi fu redatto nel 1924 da Lester C. Uren, professore emerito di *petroleum engineering* all'Università della California (Uren, 1924). In Europa gli studi in questo settore furono assai scarsi, e furono le tecniche statunitensi a diffondersi di più nel mondo, salvo, come accennato, il comportamento autarchico dell'URSS. Tuttavia, fu solo a partire dagli anni Sessanta del 20° secolo che si passò dall'adozione dei nuovi metodi proposti da singoli tecnici alla pianificazione della ricerca in modo da soddisfare le richieste di perforazione e sviluppo dei campi in situazioni sempre più difficili.

La sistematizzazione delle discipline petrolifere (dagli anni Venti alla fine della Seconda Guerra Mondiale)

L'ingegneria di pozzo

In seguito alle scoperte petrolifere nel Texas, la perforazione a rotazione ebbe un notevole sviluppo. I miglioramenti continui conseguenti alla necessità di perforare pozzi sempre più profondi, in qualsiasi tipo di formazione, trasformarono la perforazione a rotazione nella tecnica più efficace, veloce e affidabile. Fino al 1910 essa era eseguita con utensili a lame fisse (*fishtail bit*, a 2, 3 o 4 lame) o con scalpelli a taglienti a dischi, entrambi efficaci soltanto in formazioni estremamente soffici. La vera rivoluzione avvenne già nel 1909, quando il perforatore texano Howard Hughes Sr. brevettò uno scalpello a rulli conici muniti di taglienti in grado di perforare anche rocce dure consolidate, che per questo fu chiamato *rock bit*. Il primo modello proposto da Hughes era uno scalpello a due rulli intercambiabili, con 166 taglienti per rullo, dotato di un foro centrale per la circolazione del fluido di perforazione (*regular circulation*). Ben presto esso fu perfezionato in un modello a tre rulli (detto anche *scalpello tricono*) che, all'inizio degli anni Trenta, conquistò il mercato della perforazione. In questi anni iniziò a diffondersi anche l'uso di riporti in metallo duro a protezione della struttura tagliente. Parallelamente, nel 1913 Granville A. Humason di Shreveport (Louisiana) brevettò lo *scalpello a croce* (*cross-roller bit*), basato su una particolare disposizione di rulli cilindrici muniti di taglienti, che ebbe un buon successo fino alla fine degli anni Cinquanta, quando fu abbandonato in favore dei triconi. Un ulteriore tipo di scalpello sviluppato in questi anni fu lo *scalpello a singolo rullo rotante pseudosferico*, ad asse obliquo, noto come *Zublin*, dal nome del suo inventore.

Verso la fine degli anni Venti, in seguito al perfezionamento degli scalpelli a rulli, che permisero di estendere il campo di applicazione della perforazione a rotazione alle formazioni dure e consolidate, gli impianti a percussione iniziarono a perdere terreno rapidamente. Negli anni Trenta, in seguito alla scoperta dei grandi campi petroliferi degli Stati Uniti, la perforazione si fece sempre più competitiva e la necessità di perforare pozzi profondi in modo veloce e affidabile divenne un obiettivo primario, ottenuto sviluppando la tecnica a rotazione e aumentando la potenza installata sugli impianti, tradizionalmente fornita da macchine a vapore simili a quelle utilizzate nella perforazione a percussione. Nel 1925 fu applicato il primo motore diesel a un impianto a rotazione e nel 1938 fu oltrepassata la profondità di 4.500 m, primato che rimase imbattuto fino al 1947.

Nonostante le macchine a vapore presentassero indubbi vantaggi per l'accoppiamento meccanico con le attrezzature dell'impianto di perforazione, in termini di curva caratteristica, il loro maggior ingombro, la complicata gestione delle caldaie, del combustibile e la frequente manutenzione le resero obsolete entro la fine degli anni Trenta, quando furono definitivamente abbandonate in favore dei motori a combustione interna, più facilmente gestibili durante la fase di spostamento dell'impianto, grazie al minor peso. I grandi sviluppi tecnologici della perforazione a rotazione dei primi tre decenni del secolo scorso fecero sì che, già dagli inizi degli anni Cinquanta, la perforazione a percussione fosse praticamente scomparsa dall'ambito della perforazione petrolifera.

Il primo fluido di perforazione è stata l'acqua che, unendosi con le rocce perforate, forma un fango naturale. Tuttavia, si notò che usando un fango di adeguate caratteristiche, in grado di formare un intonaco plastico sulla superficie del pozzo, si poteva migliorare la stabilità del foro prima di mettere in opera il rivestimento definitivo. Poco dopo si scoprì che la densità del fango contribuiva alla stabilità del foro, ed era fondamentale per bilanciare la pressione di giacimento, impedendo l'eruzione incontrollata dei fluidi di strato. Negli anni Venti si iniziò a regolare la densità dei fanghi addizionando barite macinata (Stroud, 1925), e negli anni Trenta si individuò nella bentonite il materiale argilloso con le migliori caratteristiche viscosizzanti (Garrison, 1939). I primi additivi per il controllo della viscosità (fosfati, tannino, quebracho) entrarono in uso negli stessi anni. Sempre in questo decennio, con la costituzione di compagnie di servizio specializzate, iniziò lo studio dei fanghi in laboratorio e furono trovati specifici additivi per migliorarne le qualità e controllarne la reologia, stabilendo i primi metodi di misura standard (Jones e Babson, 1935). Inoltre furono usati industrialmente i fanghi a base d'olio o ad acqua emulsionata in olio, sia per non danneggiare le formazioni produttive, sia per favorire la perforazione nelle situazioni più difficili (pozzi profondi, alte pressioni e temperature, perforazione orientata, ecc.). Nel 1938, per la prima volta, furono impiegati l'aria o il gas come fluidi di perforazione, ma il loro uso divenne comune solo negli anni Cinquanta e Sessanta, insieme alle schiume o ai fanghi aerati.

Il controllo della verticalità del pozzo era un problema già noto fin dai primi del Novecento e spesso la deviazione spontanea aveva portato a interferenze tra pozzi adiacenti, a sconfinamenti o al mancato raggiungimento degli obiettivi minerari. Le prime perforazioni rotary erano realizzate senza l'ausilio di un'adeguata batteria di aste pesanti e il problema della verticalità del pozzo divenne ancora maggiore, perché i pozzi erano sempre più profondi e vi era la necessità di raggiungere gli obiettivi minerari con maggiore precisione, rispettando i limiti delle concessioni. Verso la fine degli anni Venti si introdusse la pratica di utilizzare un tratto di aste pesanti poste al fondo della batteria di perforazione, per aumentare il peso sullo scalpello e la rigidità della batteria, mantenendo le aste

normali sempre in trazione. Poco dopo si diffuse l'uso degli stabilizzatori, posti in vari punti della batteria, al fine di incrementarne la rigidità e avere un maggior controllo delle deviazioni spontanee del foro. Le prime misure di inclinazione del foro furono eseguite alla fine degli anni Venti, tramite clinometri a provetta acida. I fotoclinometri a bussola e pendolo (tipo *single-shot*) furono sviluppati negli anni Trenta dalla Eastman, e diedero avvio al perfezionamento delle tecniche della perforazione direzionata. Tuttavia, l'esatta comprensione della meccanica delle forze associate alla batteria di perforazione e alla deviazione del foro si ebbe solo negli anni Cinquanta, con i classici studi di Arthur Lubinski, che portarono allo sviluppo dell'odierna pratica della perforazione direzionata (Lubinski e Wood, 1953, 1955; Lubinski e Blenkarn, 1957).

La perforazione di pozzi sempre più profondi, dove è più facile incontrare pressioni anomale (spesso sovrapressioni), mise in luce un altro problema: il controllo idraulico del pozzo e le tecniche per intervenire su pozzi in eruzione incontrollata. Negli anni Venti, James Abercrombie, un perforatore, e Harry Cameron, un tecnico di officina, progettarono e realizzarono un dispositivo di sicurezza per evitare eruzioni incontrollate durante la perforazione del pozzo, denominato BOP (BlowOut Preventer), installato sulla testa pozzo (quest'ultima era già in uso in Texas e in California dal decennio precedente). Il primo BOP commerciale era in grado di resistere a una pressione di 3.000 psi in un foro di 8 pollici di diametro. Il dispositivo ebbe un enorme successo e fu sviluppato in varie configurazioni. Negli anni Trenta, Louis Records individuò i meccanismi che provocavano l'eruzione dei pozzi ed elaborò una procedura di sicurezza per eliminare i fluidi in sovrapressione entrati in pozzo, gettando le basi delle moderne tecniche di controllo pozzo. Parallelamente, si svilupparono compagnie specializzate per la gestione di pozzi in eruzione, squadre di tecnici e pompieri specializzati che, con enormi rischi, affrontavano i pozzi incidentati in condizioni estremamente pericolose. Alcuni di questi tecnici diventarono celebri, come Myron Kinley e Red Adair. Tali esperienze portarono allo sviluppo di numerosi dispositivi di sicurezza attivi e passivi, utilizzati ancora oggi, specie nei campi offshore.

Per tutto l'Ottocento e parte del Novecento, l'unica fonte di informazione sulle rocce attraversate nella perforazione derivava dall'analisi visiva dei detriti generati dallo scalpello. Negli anni Venti furono messi a punto i primi carotieri meccanici e i campioni ottenuti iniziarono a essere esaminati in laboratorio con le neonate tecniche per la misura delle caratteristiche petrofisiche (porosità, permeabilità, saturazione, ecc.). Ciononostante, a causa dell'alto costo del prelievo di carote, la tecnica di analisi dei detriti di perforazione si perfezionò sempre più. In questo decennio fu anche messa a punto la tecnica di analisi dei detriti tramite luce ultravioletta per rivelare la presenza di tracce d'olio. Dopo l'introduzione dei vibrovagli per la separazione dei detriti dal fango, avvenuta negli anni Trenta, John T. Hayward iniziò a sviluppare le tecniche note come *mud logging*, cioè l'analisi combinata dei detriti e del fluido di perforazione (controllando i liquidi e i gas disciolti) in funzione della profondità e della velocità di avanzamento. In questo modo, si riusciva a ricostruire con buona precisione la litologia delle formazioni e il loro contenuto in olio e gas, e il numero di carotaggi meccanici poteva essere ridotto al minimo, facendo diminuire i costi di perforazione. Contemporaneamente, gli impianti furono dotati di strumenti per il controllo dei parametri di perforazione, come misuratori di profondità, indicatori di peso sullo scalpello, velocità di rotazione, coppia torcente, portata e pressione del fango, uniti a sistemi per la registrazione continua su carta. Questo tipo di misure portò allo sviluppo della moderna ingegneria della perforazione, e presto si scoprirono i vantaggi dell'ottimizzazione della portata di fango e dell'uso di ugelli calibrati sullo scalpello per accrescere la velocità di avanzamento (*jet circulation*), metodi perfezionati però solo negli anni Cinquanta.

La tecnologia del rivestimento pozzo fu sviluppata già verso la fine dell'Ottocento, così come alcune rudimentali tecniche di cementazione del casing alla parete del pozzo. Inizialmente la malta cementizia era miscelata a mano e immessa per gravità nell'intercapedine, dove il casing era mantenuto diverse decine di metri dal fondo pozzo: calandolo fino al fondo, la malta risaliva nell'intercapedine, garantendo una discreta tenuta. In seguito, vennero utilizzati tubi di piccolo diametro per iniettare la malta al fondo, nell'intercapedine tra casing e foro, e nel primo decennio del Novecento in California venne sviluppato il metodo di cementazione a due tappi, in cui il cemento è iniettato all'interno del casing e risale nell'intercapedine. Tra il 1903 e il 1907 R.C. Baker inventò una scarpa da cementazione per la perforazione a rotazione, e creò una compagnia, destinata a divenire una tra le maggiori compagnie di servizio per l'industria petrolifera. Nel 1919 Erle P. Halliburton fondò a Wilson (Oklahoma) un'altra compagnia di servizio specializzata nella cementazione dei pozzi, la New Method Oil Well Cementing. Nel 1921 egli ideò una nuova tecnica di cementazione, molto più rapida e soprattutto efficace, perfezionando un metodo per confezionare rapidamente e automaticamente la malta tramite un miscelatore a getto. Nel 1924 Halliburton divenne presidente di tale società, attualmente anch'essa tra le più grandi compagnie di servizio, che raccolse numerosi investitori, tra cui anche diverse compagnie petrolifere.

Negli anni Quaranta la ricerca di laboratorio mise in luce che il tempo di presa e la consistenza del cemento dipendevano dalla sua composizione, dalla pressione e dalla temperatura del foro. Si realizzarono, quindi, cementi con caratteristiche tali da ridurre il tempo di presa, permettendo di diminuire significativamente i tempi morti dell'impianto di perforazione. Inoltre, si scoprì che la causa principale delle cementazioni fallite era la contaminazione del cemento da parte del fango; perciò furono sviluppati tappi di cementazione più efficaci e introdotti i raschiatori 'a baffi di gatto', posti attorno al *casing*, per rimuovere il pannello e assicurare una migliore aderenza.

Riguardo alle tecniche relative al completamento del pozzo in corrispondenza degli strati mineralizzati e alla gestione della produzione, già dagli inizi del 20° secolo si adottavano tecniche a foro scoperto o a foro rivestito con una colonna di acciaio. In quest'ultimo caso, la perforazione della colonna di rivestimento, necessaria per mettere gli strati produttivi in condizioni di erogare in superficie, era eseguita con attrezzi meccanici simili a coltelli squarciatori, in grado di tagliare il casing. Questa tecnica rimase in uso fino agli anni Trenta, quando fu sostituita da metodi più efficaci e sicuri, basati sullo sparo di proiettili d'acciaio tramite un fucile perforatore a innesco elettrico, calato in pozzo tramite cavo (brevetto Lane & Wells, 1932), che riduceva il rischio di incastrare o perdere in pozzo la complessa attrezzatura dei coltelli squarciatori. Dopo la Seconda Guerra Mondiale, i proiettili furono affiancati dall'utilizzo di cariche cave (brevetto di Muskat 1949, di proprietà Gulf), molto più potenti e penetranti dei proiettili, capaci di perforare anche più colonne concentriche. Poiché la produzione dei fluidi di strato attraverso il casing (cementato al foro e quindi non sostituibile) poteva indurre danneggiamenti per corrosione

chimica, dagli inizi del Novecento si cominciò sistematicamente a produrre l'olio e il gas attraverso un tubing, che permise anche di scegliere opportunamente la velocità di risalita dei fluidi dal fondo pozzo in base a considerazioni fluidodinamiche, importanti nel caso di moto bifase gas-olio. Allo stesso tempo, se la produzione interessava formazioni sciolte o poco cementate, si iniziò ad attrezzare la sezione di pozzo in corrispondenza degli strati produttivi con particolari filtri o dreni, al fine di limitare l'ingresso di sabbia in pozzo, e a isolare i livelli produttivi con tubing muniti di packer espandibili.

Nei pozzi a gas la pressione di giacimento garantisce l'erogazione spontanea a testa pozzo. Nei giacimenti di olio, invece, l'erogazione spontanea non è sempre garantita, o cessa dopo pochi mesi o qualche anno, in funzione della diminuzione della pressione di strato. In questo caso, la produzione di liquido può proseguire solo fornendo energia dall'esterno. Già l'olio del primo pozzo di Drake fu prodotto tramite pompaggio, con una semplice pompa manuale a pistone simile a quelle utilizzate nei pozzi per l'acqua. In seguito, questo sistema fu meccanizzato con motori a vapore, senza introdurre però particolari migliorie. Soltanto le aste, un tempo realizzate con legno duro, furono sostituite verso il 1880 con barre d'acciaio. Negli anni Venti furono sviluppate le moderne pompe ad astine e bilanciere, vista la necessità di migliorare la produttività dei pozzi, tra l'altro sempre più profondi. Nel 1925 W.C. Trout, titolare di una piccola officina meccanica di Lufkin (Texas), introdusse la prima pompa ad astine e bilanciere, dotata di un'unità motrice con riduttore meccanico per ottimizzare la potenza impiegata. Le pompe ad astine sono ancora oggi molto diffuse, e hanno sostanzialmente la stessa geometria di quelle progettate nel secolo scorso. Migliorie sono state apportate nel campo dei materiali (per es., astine leggere in fiberglass) e nel controllo delle prestazioni sia tramite interpretazione di diagrammi dinamometrici, sia con l'interpretazione delle onde elastiche rilevate in superficie tramite modelli matematici, spesso molto raffinati.

Negli anni Trenta fu sviluppato un nuovo metodo per il sollevamento artificiale degli idrocarburi, il *gas-lift*, basato sull'iniezione continua o intermittente in pozzo di gas in pressione, nell'intercapedine tra casing e tubing. Con questo metodo, il gas iniettato si emulsiona con l'olio e lo rende più leggero, rendendone possibile la produzione a testa pozzo. Nel 1940 W.R. King introdusse particolari valvole a soffietto (*gas-lift valves*) che permisero di razionalizzare il metodo e di renderlo più flessibile alle varie condizioni di pozzo. Nel 1951 Harold McGowen e H.H. Moore svilupparono un rivoluzionario tipo di valvola recuperabile via cavo (*side-valve*), che ne permetteva la manutenzione e la riparazione senza dover estrarre tutto il completamento del pozzo.

Un ulteriore metodo di sollevamento artificiale fu sviluppato a partire dagli anni Venti. Nel 1917 il russo Armais Arutunoff mise a punto una pompa elettrica sommersa di tipo centrifugo, adatta per le gravose condizioni esistenti nei pozzi per la produzione di olio. A causa della Rivoluzione sovietica, Arutunoff emigrò dapprima in Germania e poi in California, dove continuò lo studio di questo sistema e installò nel 1921 un prototipo. Nel 1928 Frank Phillips (fondatore della Phillips Petroleum di Bartlesville, Oklahoma) si interessò a questa tecnologia, e finanziò gli studi di Arutunoff, che portarono allo sviluppo di modelli commerciali. Attualmente le pompe elettriche sommerse sono ampiamente utilizzate; si tratta di pompe centrifughe multistadio i cui sviluppi tecnologici più significativi si ebbero negli anni Cinquanta, con l'applicazione di nuovi materiali per le giranti, di guarnizioni affidabili, di isolanti per il motore elettrico e di cavi di alimentazione capaci di resistere alle alte temperature, fino a giungere alle odierne pompe di grande potenza e di alta portata. Negli anni Trenta furono perfezionati altri due tipi di pompe idrauliche, che vengono ancora utilizzati: le pompe idrauliche sommerse alimentate da un fluido in pressione e le pompe a getto. Le pompe a getto, già note nel loro principio e nelle loro linee essenziali alla metà dell'Ottocento, furono brevettate in campo petrolifero da W.F. McMahon nel 1930, ma divennero di largo uso solo dopo il 1970, con lo sviluppo di metodi di calcolo automatico che ne permisero il corretto impiego in questo campo. Negli ultimi trent'anni furono sviluppate anche le pompe a cavità progressiva, ovvero pompe volumetriche tipo Moyneau (già note dagli inizi del Novecento, ma di scarsa applicazione) realizzate con materiali adatti a resistere alle condizioni di pressione, temperatura e corrosività tipiche dei pozzi petroliferi. Il principio della pompa Moyneau ha portato anche allo sviluppo successivo degli attuali motori per la perforazione a fondo foro tipo PDM (Positive Displacement Motors), che non sono altro che pompe Moyneau a girante multilobo fatte funzionare come macchine motrici.

Riguardo all'evoluzione degli impianti di trattamento di superficie, la razionalizzazione della produzione portò, negli anni Trenta, alla costruzione di impianti di separazione sempre più complessi. Si svilupparono i separatori trifase, dotati di dispositivi per migliorarne il rendimento, e si scoprì che la separazione dell'acqua poteva essere migliorata favorendo la coalescenza delle gocce d'acqua su mezzi inerti ad alta superficie specifica (come trucioli di legno o reti metalliche, nel caso di gas-liquido). Si riconobbe altresì la difficoltà a trattare le emulsioni di acqua in olio, spesso molto stabili, scoprendo che potevano essere separate nei loro componenti aggiungendo particolari additivi chimici, oppure riscaldandole. Ciò contribuì all'uso dei riscaldatori da campo (*heather*) e, più in generale, a concepire veri e propri centri di trattamento al servizio di tutti i pozzi del campo o addirittura di più campi adiacenti. Nonostante la prima linea di trasporto di gas in pressione fosse stata costruita già nel 1891 tra Indiana e Chicago, alla fine degli anni Trenta la commercializzazione del gas naturale sempre più estesa portò allo sviluppo di un crescente numero di giacimenti e alla realizzazione dei relativi centri di trattamento. Furono introdotti separatori orizzontali ad alta pressione e le prime unità di separazione a bassa temperatura, entro cui si realizzava la disidratazione del gas per evitare, al diminuire della temperatura durante il trasporto, la formazione di idrati di metano (in presenza di acqua in fase libera) che potevano bloccare le condotte. Il problema della disidratazione del gas era già noto dagli anni Venti ed era stato risolto dapprima semplicemente con dei riscaldatori che mantenevano il gas a temperatura sempre superiore al punto di formazione degli idrati, e verso la fine del decennio con impianti a letto essiccante solido, anche se entrambi i metodi erano abbastanza costosi. Nel 1936 Thomas S. Bacon ideò un metodo per disidratare e addolcire il gas naturale per mezzo di una soluzione di ammine. Successivamente, nel 1949, Laurence S. Reid sviluppò un piccolo impianto per la disidratazione del gas a testa pozzo tramite l'iniezione di glicole trietilenico. Questo processo fu presto standardizzato e attualmente è ancora alla base dei processi di disidratazione industriale del gas naturale.

L'ingegneria di giacimento

Nei primi anni del 20° secolo, l'industria petrolifera si occupava quasi esclusivamente della perforazione e del

completamento dei pozzi, e fino agli anni Venti essi erano a uno stadio di sviluppo più avanzato rispetto alle conoscenze e alle tecniche di coltivazione dei giacimenti. Alla fine del 19° secolo era iniziato qualche studio isolato sull'applicazione della legge di Darcy al moto dei fluidi nel sottosuolo, con particolare riguardo al moto monofase dell'acqua, e sulle proprietà fisiche dei fluidi di strato. Riguardo al primo problema, per tutto l'Ottocento erano state studiate solo soluzioni relative al caso stazionario, applicate ai problemi di filtrazione delle acque nel campo dell'ingegneria idraulica e dell'idrogeologia. In Francia, nel 1863, Arsène-Juvenal Dupuit, contemporaneo di Darcy, pubblicò gli *Etudes théoriques et pratiques sur le mouvement des eaux dans les canaux découverts et à travers les terrains perméables*, nei quali espose un'espressione equivalente alla legge empirica di Darcy in forma differenziale (Dupuit, 1863). Inoltre, integrando l'equazione del moto su un dominio radiale, Dupuit ricavò anche soluzioni per il moto stazionario sia per gli acquiferi confinati, sia per quelli non confinati. Poco dopo, l'ingegnere austriaco Phillip Forchheimer fu tra i primi a utilizzare i concetti di linea di flusso e di superficie equipotenziale, nello studio del moto dei fluidi nei mezzi porosi; nel 1898 egli descrisse il flusso stazionario del moto negli acquiferi, riconoscendo applicabile, in tal caso, l'equazione di Laplace (Forchheimer, 1898). Nel 1906, il tedesco Gunther Thiem sviluppò espressioni similari, ricavate indipendentemente dalle ipotesi di Dupuit (Thiem, 1906).

Negli Stati Uniti, a parte le già accennate ricerche pionieristiche di Carll, che rimasero comunque isolate, i primi studi sulle relazioni tra pressione e moto dei fluidi nei mezzi porosi furono compiuti da Frederick H. Newell (1885), Franklin H. King (1899) e Charles S. Slichter (1899), che misurarono la portata dell'aria e dell'acqua attraverso sabbie consolidate e non consolidate (King, 1899; Slichter, 1899). Slichter, membro dell'Università del Wisconsin e collaboratore dello USBM, non conosceva i risultati degli studi di Forchheimer, e verificò in maniera indipendente l'applicabilità dell'equazione di Laplace. Nel 1924 Karl Terzaghi studiò sperimentalmente le deformazioni dei terreni argillosi saturi d'acqua, stabilendo le leggi che regolavano il rapporto tra tensioni, deformazioni e pressione dei fluidi di strato all'interno dei mezzi porosi (Terzaghi, 1925).

Come accennato, nel 1914 furono fondati gli USBM Petroleum Division Laboratories a Bartlesville (Oklahoma), con lo scopo di studiare le tecniche per incrementare il fattore di recupero dell'olio e del gas, riducendo così gli sprechi che spesso accompagnarono la coltivazione dei primi giacimenti. Nel 1904, interrogato sul rapido declino di produzione del campo di Spindletop, Lucas aveva riconosciuto che erano stati perforati troppi pozzi, e che «la mucca era stata munta troppo in fretta, e in modo poco intelligente». In questi stessi anni l'industria iniziò a interessarsi sistematicamente allo studio dei meccanismi fisici che regolavano la produzione degli idrocarburi, cercando di individuare – tra gli altri – l'importanza della spinta d'acqua, la relazione tra pressione di fondo e portata, e la stima del fattore di recupero. In questo modo, si sviluppò lentamente, ma autonomamente, la nuova disciplina dell'ingegneria dei giacimenti di idrocarburi. I primi studi condotti da M.A. Brewster nel 1925 riguardavano l'incremento del fattore di recupero e l'ottimizzazione della spaziatura dei pozzi (Brewster, 1925). Dal 1920 lo USBM iniziò ricerche sul moto dell'olio e del gas nei mezzi porosi, sulla misura delle pressioni di fondo pozzo, sulla determinazione delle proprietà fisiche degli idrocarburi, sulla stima delle riserve e sulle operazioni di waterflooding, anche se l'ingegneria dei giacimenti di idrocarburi divenne una scienza semiquantitativa solo a partire dalla metà degli anni Trenta.

A.W. Ambrose e J.O. Lewis furono i primi innovatori all'interno dello USBM; Lewis pubblicò nel 1917 un importante studio relativo ai rapporti tra viscosità, fenomeni capillari e volume di gas in soluzione nell'olio (Lewis, 1917). Fino al 1928 la ricerca in questo settore rimase quasi monopolio dello USBM, anche se imprenditori illuminati come H.L. Doherty e E.W. Marland già agli inizi degli anni Venti fondarono laboratori di ricerca privati, entrambi in Oklahoma, che sottrassero ricercatori allo USBM.

Doherty era convinto che presto gli Stati Uniti sarebbero stati coinvolti in un'altra guerra e che l'approvvigionamento di petrolio sarebbe stato fondamentale per determinarne gli esiti; pertanto stimolò la ricerca, oltre a cercare di convincere operatori e legislatori della necessità di sfruttare i giacimenti, che riteneva strategici per la sicurezza nazionale, nella maniera più oculata e controllata possibile. Marland, sebbene meno idealista di Doherty, stimolò lo studio delle tecnologie per rendere massimo il recupero di olio e nel 1925 aprì un laboratorio di ingegneria della produzione di idrocarburi, guidato da W.V. Vietti, cui seguirono presto laboratori dedicati allo studio della saturazione in gas, del fattore di contrazione dell'olio e allo studio della pressione di giacimento.

Nel 1925 Rockefeller e la Universal Oil Products si accordarono per donare 50.000 dollari all'anno per cinque anni, amministrati sotto la guida dell'API, a sostegno della ricerca di base in favore dell'industria petrolifera. In questo contesto, i primi studi iniziarono nel 1927, sotto il nome di *The fundamentals of the retention of oil by sands*, e furono guidati da B.H. Sage e W.N. Lacey presso il CALTECH (CALifornia Institute of TECHnology), relativamente allo studio dei giacimenti ad alta pressione. Sage, Lacey e Schaafsma, nel 1933, furono i primi a riconoscere il fenomeno della condensazione retrograda in alcuni giacimenti di gas ad alta pressione, dando avvio agli studi di ottimizzazione della produzione nei giacimenti a condensati mediante *gas cycling* (Sage *et al.*, 1933). La grande depressione degli anni 1930-31 causò la sospensione dell'erogazione di questi fondi di ricerca, ma l'API riuscì a continuare le ricerche, sebbene a scala ridotta, con vari progetti, i più famosi dei quali furono: *Progetto 37*, sulle proprietà fisiche degli idrocarburi; *Progetto 27*, sui fenomeni superficiali e interfacciali nella produzione degli idrocarburi; *Progetto 47*, sui meccanismi di spiazzamento dell'olio nei mezzi porosi. Oltre a questi, l'API finanziò anche progetti di ricerca relativi alla geologia dei giacimenti di idrocarburi. In questi stessi anni, in Europa, Jan Versluys, idrologo della Royal Dutch Shell, svolse importanti studi sui meccanismi fisici della produzione di idrocarburi.

Negli anni Venti, gli studi petrofisici erano ancora agli albori e i concetti di porosità e permeabilità erano spesso confusi. A.F. Melcher, D.B. Dow e C.E. Reistle furono tra i primi a iniziare lo studio in laboratorio delle proprietà delle rocce e dei fluidi in esse contenuti. Nel 1920 Melcher mise a punto un metodo per misurare la porosità e la densità di alcune sabbie petrolifere (Melcher, 1920) e nel 1921 Ronald van Auken Mills studiò le relazioni tra condizioni di flusso e struttura delle medesime sabbie (Mills, 1921); queste ricerche furono proseguite nel 1933 da G.H. Fancher della Penn State University. Lo studio del moto nei mezzi porosi caratterizzò la ricerca di gran parte degli anni Venti e fu definitivamente compreso e codificato nei primi anni Trenta (Fancher, 1933). Tra gli scienziati

più importanti che hanno contribuito ai primi studi del flusso di liquidi e gas nei mezzi porosi si possono annoverare F.G. Tickell, C.R. Fettke, C.F. Barb, P.G. Nutting, H.G. Botset e Morris Muskat (Tickell, 1928; Nutting, 1927, 1929, 1930; Muskat e Botset, 1931; Tickell *et al*., 1933). Le ricerche di tali studiosi definirono anche il concetto di *permeabilità assoluta* dei mezzi porosi, svincolandolo dagli effetti dovuti alla viscosità del fluido. Nel 1933 R. D. Wyckoff propose un metodo per la misura della permeabilità poi adottato negli standard API pubblicati nel 1935 (Wyckoff, 1933).

Nel 1937 Muskat, della Gulf, pubblicò *Flow of homogeneous fluids through porous media*, il primo vero e proprio testo di meccanica dei giacimenti di idrocarburi, fondamentale per il futuro della ricerca in questo campo (Muskat, 1937). Nel 1949, inoltre, pubblicò *Physical principles of oil production*, un manuale che, insieme al primo, formò i pilastri teorici fondamentali dell'ingegneria dei giacimenti di idrocarburi, poiché vi si combinava la meccanica dei fluidi nei mezzi porosi con il comportamento di fase delle miscele di idrocarburi in condizioni di giacimento (Muskat, 1949).

Negli anni Trenta, vennero affinati gli studi sistematici sulla petrofisica delle rocce serbatoio. Nel 1933 T.V. Moore, William Hurst e Ralph J. Schilthuis ricavarono l'equazione differenziale lineare del secondo ordine che descrive il moto radiale non stazionario di fluidi compressibili all'interno di un mezzo poroso, e un anno dopo l'applicarono al calcolo delle variazioni di pressione all'interno di un giacimento e ai suoi effetti sulla portata di produzione (Moore *et al.*, 1933). Nel 1936, G.L. Hassler introdusse il concetto di *permeabilità relativa* in funzione delle saturazioni (Hassler *et al.,* 1936); sempre nel 1936, Wyckoff e Botset scoprirono che essa non dipende dalla viscosità dell'olio ma dalla saturazione e inoltre affrontarono lo studio del moto bifase olio-acqua o gas-acqua in rocce non consolidate, che poi fu esteso a tutti i tipi di rocce (Wyckoff e Botset, 1936).

Nello stesso decennio iniziarono anche gli studi del moto in condizioni turbolente (flusso non Darcy) e a metà degli anni Trenta fu evidenziato il ruolo dell'acqua connata in rapporto all'efficienza dello spiazzamento dell'olio (Schilthuis, 1938). Fino ad allora, infatti, si pensava alla tavola d'acqua come a una superficie di separazione netta tra l'acquifero e il giacimento, sebbene i geologi del petrolio avessero già da tempo riconosciuto che la maggior parte dei giacimenti di idrocarburi era stata deposta in ambiente marino, e che la migrazione degli idrocarburi era avvenuta attraverso mezzi porosi saturi d'acqua. Questa idea sbagliata ebbe una grande influenza nei confronti delle prime stime di idrocarburi in posto, dell'interpretazione dei log, del completamento di molti pozzi e della conduzione delle operazioni di waterflooding. In seguito, si dimostrò che nella maggior parte dei giacimenti l'acqua era presente, in quantità variabile, in tutta la formazione produttiva, sotto forma di una sottile pellicola tra la roccia e l'olio, aderente alla roccia, o come acqua capillare, anche in quelle parti di giacimento che producevano olio anidro. Questa scoperta confermò le teorie sul comportamento capillare dei mezzi porosi, elaborate da poco, e che indicavano un passaggio graduale dal 100% di acqua alla base della formazione produttiva fino a valori minori nelle parti più alte degli strati mineralizzati a olio; l'acqua avrebbe occupato una 'frangia capillare' sopra la zona completamente satura d'acqua. Le prime misure di pressione capillare furono pubblicate da Hassler nel 1943 (Hassler *et al*., 1943) e la ricerca in questo campo fu attiva per tutto il decennio, culminando nel lavoro di W.R. Purcell (Purcell, 1949).

Nel 1940 M.C. Leverett e W.B. Lewis riportarono i risultati delle prime ricerche sul moto trifase di olio, gas, e acqua (Leverett e Lewis, 1941). Nello stesso periodo, i pionieri dell'ingegneria dei giacimenti di idrocarburi si avvidero che, per calcolare l'olio in posto, era necessario determinare le proprietà dei fluidi di giacimento in funzione della pressione e temperatura del medesimo. A questo scopo, nel 1935 Schilthuis ideò e descrisse un campionatore di fluidi a fondo pozzo e un metodo di misura delle caratteristiche dei campioni ottenuti (Schilthuis, 1935), mentre P. Comins e C.E. van Ostrand idearono strumenti per la registrazione continua in pozzo, rispettivamente, di pressione e temperatura. Tra i risultati ottenuti, sono importanti le relazioni tra pressione, volume e temperatura (note come *misure PVT*) in funzione della pressione di saturazione e del volume di gas in soluzione nell'olio e della conseguente variazione di volume dell'olio stesso.

Le misure PVT consentirono di calcolare l'olio e il gas presenti nelle diverse situazioni, permettendo nel 1936 a Schilthuis e D.L. Katz di introdurre l'equazione del bilancio di massa per i giacimenti chiusi, già proposta in modo approssimato da Steward Coleman nel 1930 (Coleman *et al*., 1930; Katz, 1936; Schilthuis, 1936), e che fu poi estesa ai giacimenti a spinta d'acqua prima dallo stesso Schilthuis (1936), e in seguito in forma più soddisfacente da Hurst (Hurst, 1943) e da A.F. van Everdingen e Hurst (van Everdingen e Hurst, 1949). Questi due ultimi ricercatori dimostrarono l'applicabilità e la validità dell'equazione del bilancio di massa a giacimenti con un acquifero di qualsiasi dimensione. Tale metodo, in seguito perfezionato da altri autori (Tarner, Muskat, ecc.), rimase a lungo la base per il calcolo degli idrocarburi in posto in funzione dei dati di produzione e per la stima delle previsioni di produzione.

Un passo fondamentale nel campo della coltivazione dei giacimenti fu compiuto nel 1941 da S.E. Buckley e Leverett, che presentarono un metodo per il calcolo dello spiazzamento immiscibile dell'olio o del gas da parte dell'acqua (Buckley e Leverett, 1941). Tale metodo consentì di calcolare il fattore di recupero, chiarendo le cause del basso recupero osservato in molti giacimenti, e permise di individuare i criteri per aumentarlo, sfruttando opportunamente l'energia in posto o fornendo nuova energia mediante iniezione di gas o di acqua. Nello stesso anno, Leverett pubblicò un altro studio fondamentale sulla permeabilità relativa e sul comportamento capillare dei mezzi porosi (Leverett, 1941). Nel 1952 L.R. Kern estese lo studio di Buckley e Leverett al caso di sistemi contenenti una saturazione iniziale di fase spiazzante (Kern, 1952).

Prima della Seconda Guerra Mondiale, infine, cominciarono a essere studiati anche diversi metodi per il recupero migliorato del petrolio. Si è già accennato alle tecniche di waterflooding e d'iniezione di gas, individuate empiricamente e messe in pratica dai primi del Novecento. In particolare, alla fine degli anni Trenta, iniziarono le ricerche sulle tecniche di spiazzamento con sostanze chimiche (all'inizio con alcol, per spiazzare l'acqua capillare dalla zona invasa) e sulle tecniche di combustione *in situ*, sviluppate soprattutto nell'URSS.

L'esplorazione sismica e la geofisica di pozzo

Gli sviluppi delle misurazioni geofisiche di tipo sismico, a riflessione e a rifrazione, sono stati fondamentali (e lo sono ancora) per l'esplorazione petrolifera. La sismologia iniziò a svilupparsi nella seconda metà dell'Ottocento in concomitanza con l'inizio dello studio scientifico dei terremoti, in seguito al quale John Clarence Karcher elaborò la teoria della sismica a riflessione. Nel 1913 un fisico di Boston, Reginald

Fessendern, dopo aver utilizzato una sorgente di onde sonore per misurare la profondità degli oceani, ideò uno strumento per misurare la riflessione e la rifrazione di onde sismiche nel sottosuolo, brevettando nel 1914 un metodo e uno strumento per localizzare i giacimenti minerari. Contemporaneamente, lo scienziato tedesco Ludger Mintrop ideò un sismografo meccanico, poi largamente usato nella Prima Guerra Mondiale per localizzare le artiglierie nemiche, e notò che per migliorare la precisione delle misure era necessario introdurre assunzioni sul tipo di formazioni presenti nel sottosuolo. Al termine del conflitto, Mintrop capovolse il problema, riuscendo a interpretare i tipi di roccia attraversati dalle onde sismiche avendo misurato la distanza tra sorgente e ricevitore. Trasferitosi negli Stati Uniti, egli brevettò questa tecnica nel 1923, e nel 1924 nella contea di Brazoria (Texas) fu scoperto il primo campo petrolifero sulla base di immagini strutturali generate da dati sismici.

Nella prima metà degli anni Venti, la sismica a riflessione si affermò come uno dei principali metodi per la ricerca degli idrocarburi, e agli inizi degli anni Trenta vennero fondate le prime compagnie di servizio per l'esecuzione di rilievi sismici (Geophysical Research Corporation, guidata dallo stesso Karcher, Geophysical Services, Petty Ray), che diedero un grosso impulso a nuove ricerche in questo campo. Dopo la fine della Seconda Guerra Mondiale la Geophysical Services acquistò una licenza per costruire transistor (da cui poi nacque la Texas Instruments, di cui la Geophysical Services divenne una sussidiaria), che si rivelarono fondamentali per rendere più leggere e compatte le strumentazioni sismiche da campo.

A metà degli anni Cinquanta iniziò la registrazione dei segnali sismici su nastro magnetico, che fino ad allora era stata sempre eseguita su carta. Ciò permise l'introduzione dell'elaborazione automatica dei dati e lo sviluppo di processori analogici, che rivoluzionarono la raccolta e il trattamento dei dati. In questi anni, un altro passo fondamentale fu l'invenzione della tecnica del punto comune di riflessione (*common-depth point data stacking*), ideata da William Harry Mayne, che rimane tuttora la tecnica principale per migliorare il rapporto tra segnale e rumore. Alla fine del decennio fu introdotto il *sistema Vibroseis*, un sistema a massa vibrante o battente con il quale era possibile generare le onde necessarie per i rilievi sismici, senza dover ricorrere alla detonazione di cariche esplosive nel sottosuolo.

Un deciso miglioramento delle conoscenze delle caratteristiche del sottosuolo e dei fluidi di strato avvenne con l'introduzione delle misure geofisiche in pozzo (*well logging*), ideate dai fratelli Conrad e Marcel Schlumberger agli inizi del Novecento, quando la geofisica era agli albori e si studiavano le prime applicazioni dei metodi magnetici e gravimetrici per indagare la struttura interna della Terra. L'idea di Conrad Schlumberger, all'epoca professore di fisica alla École des mines di Parigi, fu che la misura della conducibilità elettrica delle rocce poteva essere adeguatamente impiegata per studiare la forma dei giacimenti minerari. I primi esperimenti, condotti nel 1911 a Caen, in Francia, e volti alla mappatura di curve equipotenziali in un acquifero, confermarono che tali misure non solo erano in grado di evidenziare i giacimenti metalliferi, ma anche di rivelare la forma delle strutture del sottosuolo. La tecnica base consiste nel calare nel pozzo appositi strumenti che rilevano caratteristiche fisiche facilmente misurabili degli strati attraversati e le trasmettono via cavo in superficie; in seguito le misure sono interpretate con opportuni modelli di calcolo, che le correlano le proprietà petrofisiche. Nel 1921, Marcel Schlumberger eseguì misure di resistività elettrica in un foro di 820 m di profondità, per verificare se tali misure potessero aiutare nell'interpretazione di misure sismiche di superficie. Presto ci si avvide che l'interpretazione di misure di questo tipo era estremamente preziosa per indagare le caratteristiche dei terreni e dei fluidi del sottosuolo, e infatti, a questo scopo, nel 1926 i fratelli Schlumberger fondarono la Société de Prospection Électrique. La prima misura geofisica eseguita all'interno di un pozzo petrolifero fu registrata nel 1927 da Henry Doll in un pozzo di 500 m nel campo di Pechelbronn (Alsazia), utilizzando una tecnica per la misura della resistività sviluppata dagli Schlumberger. Ovviamente, questa prima attrezzatura era piuttosto rudimentale; ciononostante, vennero eseguite misure a intervalli di 1 m lungo il profilo del pozzo.

Alla fine degli anni Venti i log elettrici erano già utilizzati in Venezuela, nell'URSS e nelle Indie orientali; negli Stati Uniti essi furono utilizzati per la prima volta nel 1932 dalla Shell in California. A metà degli anni Trenta vi erano già 12 squadre che operavano nei diversi continenti utilizzando il metodo degli Schlumberger, che nel 1934 avevano fondato una importante impresa di prospezioni del sottosuolo, la Schlumberger Well Surveying Corporation (poi Schlumberger Well Services e più tardi ancora Schlumberger Wireline & Testing).

Le misure geofisiche in foro iniziarono presto ad ampliarsi e specializzarsi: il primo log di potenziale spontaneo fu registrato nel 1931, mentre nel 1938 si ebbe il primo log radioattivo a neutroni ideato da R.E. Fearon e perfezionato nel 1941 da Bruno Pontecorvo. Negli anni Quaranta vi fu una svolta decisiva nel campo dell'interpretazione dei log, disciplina che da puramente qualitativa iniziò a diventare anche quantitativa. Nel 1941 G.E. Archie pubblicò un famoso lavoro, *The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics*, in cui analizzava le relazioni esistenti tra resistività elettrica e saturazione in acqua delle formazioni, avviando un fruttuoso campo di ricerca sull'analisi dei log per calcolare le proprietà fondamentali dei giacimenti di idrocarburi, come porosità, permeabilità, saturazione, ecc. (Archie, 1941).

Il controllo della perforazione e lo studio integrato dei giacimenti (il Secondo Dopoguerra e le tecnologie moderne)

Sin dagli inizi degli anni Quaranta, la ricerca nel campo dell'industria petrolifera si estese gradualmente dagli enti di ricerca pubblici alle compagnie private e ai laboratori delle università. Inoltre, già dagli anni Trenta, sia le compagnie petrolifere sia le compagnie fornitrici di beni e servizi si convinsero che il progresso e lo sviluppo dell'industria petrolifera erano strettamente legati allo sviluppo della tecnologia, che la tecnologia poteva essere sviluppata solo con la ricerca e che, stante la sempre maggiore complessità dei problemi e delle conoscenze, questa ricerca poteva essere condotta efficacemente e in maniera competitiva solo da gruppi di ricerca forti e numerosi, composti di specialisti in diversi campi, e certamente non poteva più essere sviluppata da singoli studiosi, come era stato fino ad allora. Per questo motivo, a partire dal Secondo Dopoguerra è molto difficile collegare i risultati delle ricerche o lo sviluppo di nuove tecnologie a un singolo ricercatore, essendo la maggior parte degli studi affidati a gruppi di ricerca complessi, spesso molto numerosi. Inoltre, sempre più spesso i progressi in campo scientifico e tecnico furono protetti da brevetti

industriali facenti capo a piccole o grandi compagnie, che grazie a questi si imporranno sul mercato e faranno la loro fortuna commerciale.

L'ingegneria di pozzo

A partire dagli anni Cinquanta, gli impianti di perforazione a rotazione si perfezionarono sempre di più, sia come automazione, sia come modularità e facilità di trasporto (per esempio, negli impianti mobili le torri tipo *derrick* furono sostituite da antenne reticolari dette *mast*, più facilmente trasportabili). I motori a vapore, utilizzati fino agli anni Quaranta, furono sostituiti da motori a combustione interna (diesel o a gas), accoppiati agli utilizzatori principali (pompe fango, argano e tavola rotary) tramite sistemi a trasmissione meccanica con cambio e frizione (*compound*), poi sostituiti da sistemi a trasmissione elettrica, dapprima a corrente continua (con regolazione del tipo Ward-Leonard) e successivamente a corrente alternata (con raddrizzatori al silicio o con gli odierni variatori di frequenza), per renderne più flessibile l'uso e la sistemazione in cantiere.

In questo periodo, la ricerca continua di nuovi giacimenti impose di perforare pozzi sempre più profondi. Nel 1947 fu superata la profondità di 4.500 m, già raggiunta nel 1938, e due anni dopo, nel 1949, furono oltrepassati i 6.000 m. Questo record rimase imbattuto fino al 1958, anno in cui nel Texas fu perforato un pozzo di 7.700 m. Negli anni Sessanta e Settanta vi fu una vera corsa a perforare pozzi sempre più profondi: la soglia dei 9.000 m fu valicata nel 1974 in Oklahoma con il pozzo Bertha-Rogers 1 di 9.580 m. In seguito, a parte i pozzi sperimentali per l'esplorazione geologica e geofisica (come quello nella penisola di Kola, in Russia, che raggiunse la profondità di 12.260 m, e il KTB (Kontinentales TiefBohrprogramm), in Baviera nei pressi di Bayreuth, di 9.100 m), il pozzo petrolifero commerciale più profondo – il Wytch Farm M11 – fu perforato in Inghilterra nel 1998, con un'estesa traiettoria orizzontale, che raggiunse la profondità misurata di 10.650 m.

Alla fine degli anni Quaranta venne sviluppata un'importante novità tecnologica, quando il sovietico Matvej Alkumovich Kapeljushnikov mise a punto un'attrezzatura di perforazione originale, la turbina idraulica (*turbodrill*), che rimase praticamente sconosciuta in Occidente fino ai primi anni Cinquanta. Il turbodrill, perfezionato da Yakov A. Gelfgat dell'Istituto di ricerca sulla perforazione di Mosca, rivoluzionò la tecnica rotary, rendendola meno vincolata alle apparecchiature di superficie. Con questa tecnologia, il moto rotatorio dello scalpello è generato al fondo della batteria di aste, direttamente sopra lo scalpello, e quindi la perforazione può progredire anche in assenza di rotazione della batteria.

Contemporaneamente, i tecnici sovietici studiarono anche un diverso tipo di motore di fondo foro, cercando di adattare un motore elettrico di potenza alla geometria ristretta della batteria di perforazione. Tuttavia, le grosse difficoltà tecniche e di affidabilità, legate ai possibili metodi di alimentazione dei motori elettrici, limitarono le applicazioni solo a modelli di tipo sperimentale, e la tecnologia non raggiunse mai il livello commerciale. In Occidente, gradualmente la perforazione con motori di fondo foro ritornò a essere utilizzata, e fu sviluppato un diverso tipo di motore di fondo di tipo idraulico. A partire dalla fine degli anni Cinquanta, riprese lo studio di una macchina idraulica già nota dai primi del Novecento, la pompa a cavità progressiva o a spostamento positivo (o *pompa Moineau*, dal nome del suo inventore René Moineau, 1930). Tale macchina, fatta funzionare al contrario, vale a dire fornendo pressione idraulica per ottenere coppia all'albero motore, può egregiamente essere adoperata come un motore volumetrico di potenza, adeguato agli scopi della perforazione. Attualmente i motori di fondo foro di questo tipo (i già citati PDM) sono impiegati ovunque, e sono indispensabili nella perforazione direzionata e orizzontale.

Nel campo della perforazione rotary, un'ulteriore innovazione fu l'introduzione delle teste motrici, o motori di testa foro (*top drive*), che hanno permesso l'eliminazione della tavola rotary. La prima attrezzatura di rotazione della batteria interamente idraulica fu prodotta già nel 1953, ma solo a partire dagli anni Ottanta la maggior parte dei nuovi impianti di perforazione fu munita di top drive, azionati da motori idraulici o elettrici. Il top drive permette numerosi vantaggi sia operativi, in termini di sicurezza e velocità delle operazioni, sia di ingombro, consentendo l'eliminazione dell'asta motrice, della tavola rotary e della testa di iniezione. Il top drive, insieme ai motori di fondo foro, rappresenta l'evoluzione più significativa degli impianti per la perforazione petrolifera degli ultimi cinquant'anni e probabilmente il prossimo passo sarà nella direzione di impianti completamente comandati da sistemi oleodinamici o pneumatici.

Per quanto riguarda la perforazione direzionata, lo sviluppo dei motori di fondo foro, unito agli studi teorici e applicati del comportamento della batteria di perforazione soggetta a compressione, eseguiti da Arthur Lubinski verso la metà degli anni Cinquanta, portarono allo sviluppo di tecniche di controllo della traiettoria del pozzo estremamente sofisticate. Il controllo della traiettoria fu affidato a strumenti di misura di inclinazione e direzione del foro molto precisi, ricchi di componenti elettronici, che portarono nella seconda metà degli anni Ottanta all'introduzione di un rivoluzionario sistema di misura e di controllo della traiettoria in tempo reale. Si tratta del sistema detto MWD (Measurements While Drilling), che divenne ben presto di uso comune in tutta la perforazione direzionata, generando un continuo e rapido affinamento dei metodi, della precisione e della tecnologia impiegata, oltre che della riduzione dei costi del servizio. Il metodo di controllo si avvale della registrazione in telemetria, attraverso il fango pompato all'interno del foro, di impulsi di pressione generati da un dispositivo posto all'interno della batteria, vicino al fondo foro, che misura l'inclinazione e la direzione in tempo reale tramite sensori elettronici allo stato solido.

Nella prima metà degli anni Ottanta, inoltre, furono sviluppati metodi innovativi per la perforazione direzionata, unendo al sistema MWD un particolare motore di fondo tipo PDM opportunamente angolato, come i sistemi guidabili (*Steerable*) sviluppati nel 1984 dalla Norton Christensen. Questi sistemi sono in grado di eseguire l'intera traiettoria direzionata (comprese le correzioni di traiettoria sul piano orizzontale) senza necessità di effettuare manovre per cambiare l'assetto e la rigidità della batteria di perforazione. Il vantaggio, oltre a un miglior controllo della traiettoria, risiede nel risparmio del tempo di noleggio dell'impianto, divenuto particolarmente sensibile negli ultimi decenni (attualmente, le tariffe di noleggio dei grandi impianti per la perforazione a mare possono oltrepassare i 200.000 euro al giorno). Negli anni Novanta, la messa a punto di particolari sistemi per la registrazione di alcuni log in fase di perforazione detti LWD (Logging While Drilling, v. oltre) ha contribuito allo sviluppo di innovativi sistemi di misura combinata, comunemente denominati *Geosteering*. Questi sono utilizzati nella perforazione direzionata e, insieme alla possibilità di guidare la traiettoria del foro in tempo reale, rileva una

serie di misure in prossimità dello scalpello, permettendo di perforare pozzi direzionati non solo in base alla traiettoria geometrica definita in fase progettuale, ma seguendo l'obiettivo minerario sulla base dei dati geometrici, litologici e petrofisici acquisiti istantaneamente. Questi sistemi sono stati ulteriormente perfezionati, con l'introduzione di motori guidabili, dotati di stabilizzatori espandibili, che permettono un controllo estremamente preciso della traiettoria (sistemi a controllo automatico della traiettoria), e possono essere impiegati anche per la perforazione di pozzi quasi perfettamente verticali (sistemi per il controllo della verticalità), utili per realizzare le moderne configurazioni del foro note come *slim profile*.

Come è stato precedentemente accennato, dagli anni Cinquanta furono sempre più utilizzati fluidi di perforazione a base d'olio, ideali per la perforazione dei giacimenti, poiché non danneggiano le formazioni mineralizzate. In seguito, furono introdotti fanghi resistenti alle alte temperature, o che potevano tollerare forti contaminazioni di acqua salata o di grandi volumi di argilla perforata, e si accentuò la specializzazione degli additivi, quali lignosulfonati e polimeri, per la stabilizzazione delle proprietà reologiche. Inoltre, furono sviluppati anche sistemi di perforazione a gas, aria, schiume e fanghi aerati, utili per la perforazione di strati in sottopressione e nella perforazione geotermica. Alla fine degli anni Settanta, all'aumentare della sensibilità ai problemi della salvaguardia della salute e dell'ambiente, nella scelta dei fluidi di perforazione furono presi in considerazione, oltre al costo e alle prestazioni, anche i problemi ambientali. Dagli anni Novanta in poi sono stati studiati fanghi a base di oli minerali o sintetici e, in generale, fanghi a base di liquidi a bassa tossicità ambientalmente compatibili.

Per quanto riguarda gli sviluppi degli utensili di perforazione, si ricorda che negli anni Cinquanta furono poste le basi teoriche per l'ottimizzazione idraulica della perforazione. In seguito a ciò, gli scalpelli a rulli furono modificati con l'introduzione di ugelli calibrati per aumentare le velocità di uscita del fluido di perforazione (*jet circulation*), al fine di tener pulita la struttura tagliente e incrementare la velocità di avanzamento (Nolley *et al.*, 1948; Bielstein e Cannon, 1950). Sempre in questo ambito, furono ideati sistemi di laboratorio per simulare le condizioni di perforazione con impianti a piccola scala che, uniti allo sviluppo teorico e pratico della meccanica delle rocce, fecero comprendere numerosi fenomeni che regolano la perforazione, come, per esempio, l'effetto della pressione differenziale nei confronti della velocità di avanzamento (Cunningham ed Eenink, 1959; Garnier e van Lingen, 1959).

Nel 1951 fu introdotto il primo scalpello a rulli con inserti in carburo di tungsteno o scalpelli TCI (Tungsten Carbide Inserts), in grado di perforare, con un'usura limitata dell'utensile, formazioni dure e abrasive, e negli anni Settanta furono sperimentati i primi scalpelli con cuscinetto sigillato, dapprima con cuscinetto a rullini, poi con cuscinetto a frizione.

La tecnologia degli scalpelli ebbe una svolta nei primi anni Settanta, quando fu sperimentato un nuovo tipo di materiale, il diamante sintetico policristallino o PDC (Polycrystalline Diamond Compact). Questo nuovo materiale, molto più resistente all'abrasione rispetto al carburo di tungsteno, permise la realizzazione di scalpelli monoblocco a lame fisse, su cui sono montati cilindretti taglienti di PDC. I primi scalpelli PDC si mostrarono immediatamente in grado di poter competere con quelli a rulli, grazie soprattutto all'affidabilità intrinseca, poiché non possiedono parti in movimento (che possono usurarsi, distaccarsi e rimanere a fondo foro), e quindi potevano essere accoppiati ai motori di fondo foro. A partire dalla metà degli anni Novanta, gli scalpelli PDC sono diventati una valida alternativa agli scalpelli a rulli, e attualmente sono il tipo più utilizzato nell'industria della perforazione. In seguito, furono sperimentati nuovi materiali sempre a base di diamante sintetico, quale il diamante policristallino termostabile o TSP (Thermally Stable Polycrystalline diamond) e i taglienti a matrice di diamante impregnato.

L'evoluzione delle tecniche relative al completamento dei pozzi ha visto numerosi miglioramenti negli ultimi decenni. Dopo la Seconda Guerra Mondiale i proiettili d'acciaio per la perforazione del casing furono affiancati dall'impiego di cariche cave. Tale tecnologia è tuttora quella maggiormente utilizzata, ed è stata migliorata con il progetto di fucili perforatori capaci di ospitare un'alta densità di carica con precise separazioni angolari. Inoltre, dalla fine degli anni Cinquanta, per ridurre il danneggiamento della formazione, è stata messa a punto la tecnica di perforazione del casing con il pozzo in condizioni *underbalance*.

Nel caso di un pozzo che interessi più orizzonti mineralizzati contenenti fluidi non compatibili tra loro (sia per diversa composizione, sia per diverse caratteristiche fisiche o chimiche), la produzione può essere ottenuta separando i vari orizzonti con opportuni packer che sigillano l'intercapedine casing-tubing e attrezzando il tubing con valvole apribili dalla superficie che consentono di mettere in produzione gli strati mineralizzati in maniera selettiva, secondo i programmi stabiliti dagli studi di giacimento. Dagli inizi degli anni Cinquanta (e forse anche prima) sono entrati in uso i completamenti multipli che permettono la produzione simultanea di più strati, i quali hanno portato allo sviluppo di packer sempre più sofisticati, sia come progetto, sia come materiali impiegati, sia come tecnica di fissaggio. Dagli anni Ottanta con il termine *completamento* si è inteso indicare non più la semplice installazione di dispositivi di isolamento idraulico e tubazioni, quanto la ottimizzazione della produzione del pozzo, includendo numerose tecnologie per limitare la fuoriuscita di sabbia dagli strati produttivi.

Agli inizi degli anni Novanta, infine, sono stati perforati pozzi a più rami suborizzontali (*multilateral*, *multibranch*) che permettono di migliorare la produzione in presenza di orizzonti mineralizzati multipli di piccolo spessore. I tratti produttivi di questi pozzi presentano spesso difficoltà di completamento, e la relativa tecnica è in fase di rapida evoluzione.

Infine, per aumentare la permeabilità nell'intorno del pozzo sono state sviluppate, da una parte, tecniche di lavaggio o di iniezione in strato di soluzioni acide e, dall'altra, svariate nuove metodologie di fratturazione idraulica (Clark, 1949; Clark *et al.*, 1952). I principali miglioramenti sono stati nel campo dello sviluppo dei fluidi di fratturazione, per ottenere fratture più lunghe e più ampie, additivi per ridurre le perdite di fluido nelle fratture e tecniche per realizzare fratture multiple. Come curiosità, si ricorda che nel 1957 per aumentare la permeabilità in un giacimento di gas si ricorse all'uso dell'energia nucleare (Progetto Gasbuggy), ma il gas prodotto risultò radioattivo.

Restando sempre nel campo dell'ingegneria di pozzo, un nuovo importante contributo alla perforazione è stato portato dalla tecnica delle perforazioni orizzontali, sviluppatasi commercialmente negli ultimi due decenni del Novecento, impiegata per aumentare la produttività dei pozzi e il fattore di recupero degli idrocarburi, grazie a un aumento della superficie di drenaggio. Essa viene adoperata soprattutto nelle formazioni fratturate e nei giacimenti discontinui o di piccolo spessore.

I primi sviluppi tecnologici documentati relativi alla perforazione dei pozzi orizzontali furono compiuti agli inizi degli anni Quaranta, quando John Eastman e John Zublin perfezionarono alcune attrezzature a corto raggio per incrementare la produttività di alcuni pozzi in California, che in qualche modo anticiparono la moderna tecnologia dei pozzi multilaterali. Queste attrezzature, essenzialmente delle aste pesanti flessibili con giunti incernierati che potevano ruotare, erano in grado di perforare traiettorie con raggi di curvatura compresi tra 60 e 100 m, con sezioni orizzontali lunghe fino a 150 m, e permettevano di perforare numerosi rami laterali all'interno di uno stesso pozzo, in una stessa formazione, in varie direzioni attorno al pozzo. Secondo il DOE (Department of Energy) statunitense il primo pozzo orizzontale sarebbe stato perforato a Texon (Texas) nel 1929, cui seguì nel 1937 il pozzo di Yarega, nell'URSS. Negli anni Cinquanta, sempre nell'URSS, furono perforati oltre 40 pozzi orizzontali, ma in seguito tale tecnica fu abbandonata, poiché con la tecnologia d'allora fu giudicata troppo costosa rispetto ai benefici produttivi che ne derivavano. Un certo successo ebbero, sempre nell'URSS, anche alcuni pozzi multilaterali, perforati con una tecnica sviluppata da Alexander Grygorian che prevedeva l'utilizzazione di turbine di fondo foro: il primo pozzo fu perforato nel campo di Bashkortostan nel 1953, cui ne seguirono diversi altri. A metà degli anni Sessanta, le tecniche di perforazione orizzontale furono sviluppate altresì in Cina, ma anche in questo paese la tecnica fu giudicata antieconomica.

Solo vent'anni dopo, negli Stati Uniti, iniziarono ulteriori ricerche in questo campo. Agli inizi degli anni Ottanta, l'evoluzione della modellistica numerica dei giacimenti mostrò l'efficacia dei pozzi multilaterali a corto raggio, che diede un ulteriore impulso a tentare applicazioni industriali di questa tecnologia, e dal 1979 al 1981, nel New Mexico, furono perforati con successo dodici pozzi orizzontali. Questa esperienza portò al perfezionamento dell'odierna tecnica detta *a medio raggio* di curvatura (circa 150 m), sviluppata utilizzando motori di fondo foro e i primi sistemi MWD. Il primo pozzo orizzontale perforato con questa tecnica fu realizzato nel 1985, e alla fine del decennio in America Settentrionale si contavano oltre 300 pozzi di questo tipo. Esperienze parallele erano in corso anche in Europa. Nel 1977, in Francia furono avviati studi e progetti che nel 1980 portarono alla realizzazione di un pozzo orizzontale *a lungo raggio*, con un'inclinazione di 90°, perforato senza l'ausilio di motori di fondo, nel campo di Lacq (Francia meridionale). In seguito a questi successi tecnologici, nel 1982 furono perforati in Italia i primi pozzi produttivi orizzontali offshore, nel campo di Rospo Mare, nell'Adriatico meridionale. Nonostante questi primi esiti positivi, l'industria sviluppò a fondo la tecnologia dei pozzi orizzontali solo nel decennio successivo, che rappresenta il suo vero periodo d'oro, con oltre 3.000 pozzi perforati nei soli Stati Uniti (dal 1990 al 1998).

Di grande importanza è stato anche lo sviluppo dei moderni sistemi di intervento sui pozzi e di sistemi di perforazione eseguiti senza l'ausilio dell'impianto classico, tecnologia, questa, nota come *coiled tubing*. Concepita per scopi bellici in Inghilterra, per posare rapidamente un tubo di piccolo diametro sotto il Canale della Manica, allo scopo di rifornire di benzina le truppe alleate che stavano sbarcando in Normandia (progetto PLUTO, PipeLine Under The Ocean), fu poi sviluppata industrialmente dalla Bowen insieme alla California Oil e introdotta sul mercato nel 1962 nel campo degli interventi sui pozzi in produzione (*workover*). In seguito la tecnologia coiled tubing fu notevolmente migliorata (attualmente esistono diverse decine di compagnie che forniscono questo servizio), e nel 1990 la Eastman Christensen la introdusse anche nel campo della perforazione. L'impianto e la batteria di perforazione sono sostituiti da una tubazione continua di qualche pollice di diametro arrotolata su una bobina di qualche metro di diametro. Il tubo, che funge da batteria di perforazione, è svolto e riavvolto dalla bobina con l'ausilio di particolari sistemi di trazione, che ne limitano e controllano le deformazioni. È interessante rilevare come in questa tecnologia l'acciaio del tubo sia soggetto a tensioni che spesso superano il limite elastico dell'acciaio. Sempre in quest'ambito, si ricordano le recenti applicazioni di materiale tubolare il cui diametro può essere espanso in pozzo (*expandable tubular*), utile per risolvere numerosi problemi tecnici nell'ambito delle complesse architetture dei pozzi moderni.

Infine, merita di essere menzionata anche la moderna tecnologia detta *casing drilling*, in cui la batteria di perforazione è sostituita dallo stesso casing impiegato per rivestire il pozzo; in questo modo è possibile realizzare tolleranze più strette tra le colonne di rivestimento, oltre a ridurre il tempo di utilizzazione dell'impianto per l'esecuzione delle manovre e per la discesa del casing stesso.

La perforazione offshore

Il primo pozzo in mare (offshore) fu perforato nel 1897 da un pontile nei pressi di Santa Barbara, in California. Nel tentativo di seguire alcuni giacimenti costieri che continuavano verso il mare aperto, si pensò da una parte di realizzare pozzi in mare, posizionando gli impianti di perforazione su robusti pontili che si protendevano al largo per un centinaio di metri, e dall'altra di perforare pozzi dalla battigia, direzionati oltre la linea di costa.

Nei primi decenni del Novecento vennero eseguite diverse perforazioni in acque protette (per esempio, nelle paludi, lagune o baie del Golfo del Messico), ponendo gli impianti su piattaforme o pontoni affondabili (*drilling barge*), che permettevano la perforazione in pochissimi metri di acqua facendo appoggiare lo scafo del natante sul fondale. Verso la fine degli anni Quaranta iniziò la perforazione offshore a livello industriale, tramite piattaforme poste su pali infissi nel fondale marino o con pontoni affondabili a struttura reticolare (*submersible bottle platform*) che potevano essere utilizzate come impianti di perforazione mobili. Successivamente, per limitare gli alti costi necessari per la costruzione di pontoni affondabili sempre più grandi, furono ideate le piattaforme di perforazione autosollevanti, comunemente dette *jack-up*, in grado di posare le zampe sul fondo e di operare in diverse decine di metri di fondale. Il primo jack-up commerciale entrò in servizio nel 1954 e attualmente esistono impianti con gambe lunghe 150 m, capaci di perforare in fondali di oltre 100 m.

La necessità di perforare in acque sempre più profonde portò, alla fine degli anni Quaranta, allo sviluppo delle prime navi di perforazione (*drillship*), scafi riadattati (solitamente vecchie carboniere, baleniere o incrociatori) nella cui carena era ricavata un'apertura (*moonpool*) su cui si installava la torre di perforazione con le relative attrezzature. In parallelo, a partire dalla fine degli anni Cinquanta, si svilupparono i cosiddetti *impianti semisommergibili*, costituiti da una piattaforma a pianta triangolare, rettangolare o pentagonale, collegata a scafi sommersi mediante grosse colonne.

Con gli impianti poggiati a fondo mare, la tecnica di perforazione è eguale a quella impiegata negli impianti a terra, e la testa pozzo è posta in superficie, mentre nella perforazione con impianti galleggianti (navi o semisommergibili), non collegati

rigidamente col fondale, la testa pozzo e i sistemi di sicurezza (BOP, Blow Out Preventer) sono posti a fondo mare, e collegati con l'impianto di perforazione mediante apposite condotte (*riser*) per il ritorno dei fluidi di perforazione. Gli impianti galleggianti sono tenuti in posizione mediante sistemi di ancoraggio (fino a qualche centinaio di metri di fondale), oppure con sistemi a posizionamento dinamico, tramite la spinta di eliche comandate da sistemi elettronici di controllo (sviluppati a partire dal 1961 con il famoso *progetto Mohole*, che si proponeva di perforare la crosta oceanica per esplorazioni geofisiche fino a fondali di 6.000 m). Attualmente, con i sistemi a posizionamento dinamico si è in grado di perforare sino a circa 3.000 m di battente d'acqua.

In Europa, il primo pozzo in mare fu perforato nel 1959 in un giacimento di olio al largo di Gela, in Sicilia. Nel 1960 iniziò lo sviluppo dei giacimenti a gas al largo della costa di Ravenna, dove fu perforato il primo pozzo offshore europeo per la produzione di gas. Nei primi anni Settanta, la scoperta dei grandi giacimenti del Mare del Nord e del Golfo del Messico diede lo stimolo definitivo per lo sviluppo di tecnologie sempre più raffinate per la ricerca e la produzione di idrocarburi offshore. Attualmente esistono piattaforme fisse di produzione in fondali di oltre 350 m, mentre con impianti di produzione galleggianti il limite tecnologico per lo sviluppo e la messa in produzione di un giacimento offshore è dell'ordine di 1.800 m di fondale (nel 1997 era di soli 800 m). Questo limite è in fase di rapida crescita, poiché l'innovazione tecnologica in questo campo è estremamente attiva e numerosi campi 'marginali' potranno così essere messi in produzione, collegandoli a piattaforme esistenti o utilizzando strutture di produzione galleggianti (FPSO, Floating Production Storage and Offloading).

A questo proposito, lo sviluppo dei completamenti sottomarini è una sorta di fiore all'occhiello dell'ingegneria degli idrocarburi, poiché si tratta di tecnologie estremamente raffinate, tra le più complesse mai tentate dall'uomo. Il primo completamento sottomarino fu installato nel 1961 nelle acque statunitensi del Golfo del Messico (West Cameron block 192), in 16 m d'acqua, cui seguirono altri completamenti in California (campo di Conception). Da allora sono stati completati, con le più svariate tecnologie, più di 1.100 pozzi, due terzi dei quali sono ancora in esercizio. Negli anni Sessanta la massima profondità in cui furono installate teste pozzo sottomarine non superò mai i 190 m, e per la gestione dei pozzi furono sviluppate le tecnologie TFL (Through Flow Line), che consentivano di inviare dispositivi per il controllo e la regolazione della produzione a fondo pozzo attraverso le linee di produzione; in questo modo si poteva gestire la produzione del pozzo in modo ottimale, eliminando i costosi *workover* in acque profonde.

Negli anni Settanta e Ottanta, lo sviluppo dei completamenti sottomarini riguardò essenzialmente la sicurezza delle strutture fisse (alcune furono interrate nel fondale marino) e lo sviluppo di sistemi installabili senza sommozzatori (*diverless*) e crebbero sia la distanza dei pozzi isolati dalle piattaforme fisse, sia la profondità di posa (che alla fine degli anni Ottanta raggiunse 220 m). Nel 1971 fu installato il primo completamento sottomarino nel Mare del Nord in 70 m d'acqua (campo di Ekofisk). Attualmente il Mare del Nord ospita oltre il 40% di tali completamenti, i più complessi dei quali sono installati in acque norvegesi. Il 1975 vide la realizzazione del primo sistema di produzione galleggiante, o FPSO (Floating Production, Storage and Offloading), situato nel campo di Argyll, nel settore britannico del Mare del Nord, dove nel 1981 fu sviluppato anche il campo di Buchan e nel 1986 quello di Balmoral in oltre 120 m d'acqua. A metà degli anni Novanta nel settore norvegese entrarono in produzione i campi di Snorre e Åsgard, quest'ultimo particolarmente impegnativo, poiché conta 59 completamenti sottomarini. Nel 1997 fu messo in produzione il campo di Mensa, nel Golfo del Messico, 150 miglia a sud-est di New Orleans (Canyon block 687), situato in acque profonde, in cui tre pozzi satelliti producevano con una pressione di testa di 700 bar e inviavano la produzione a una piattaforma distante oltre 100 km. Lo stesso anno iniziò la produzione anche dal campo di Troika, sempre nel Golfo del Messico, con testa pozzo collocata a una profondità di 820 m. Negli anni Novanta furono introdotte le teste pozzo orizzontali, su cui è più facile eseguire interventi e manutenzioni, e furono sviluppati sistemi di completamento sottomarini per campi ad alta pressione, che attualmente sono in grado di gestire pressioni dell'ordine di 1.000 bar.

Dalla fine degli anni Novanta a oggi la frontiera tecnologica dello sviluppo dei completamenti sottomarini si è spostata nell'offshore brasiliano, dove sono stati raggiunti numerosi record di profondità. Nel bacino di Campos il primo completamento sottomarino fu messo in opera nel 1977 in 117 m d'acqua nel campo di Enchova, mentre nel 1999 una testa pozzo del campo di Roncador fu posata a 1.853 m di profondità. Sempre negli anni Novanta è iniziato lo sviluppo della tecnologia delle pompe multifase a fondo mare, spesso indispensabili per l'invio agli impianti di trattamento dei fluidi prodotti a testa pozzo da campi remoti e siti in acque profonde.

L'ingegneria di giacimento e gli sviluppi della sismica e della geofisica di pozzo

La sistematizzazione e la formalizzazione matematica dell'ingegneria dei giacimenti di idrocarburi, iniziate negli anni Trenta, proseguirono anche nell'immediato dopoguerra e potevano ritenersi quasi completamente concluse già agli inizi degli anni Cinquanta. Gli sviluppi successivi furono mirati a una sempre più spiccata ottimizzazione delle varie tecnologie verso la loro gestione globale e integrata, avvalendosi, nel campo dello studio dei giacimenti, della modellistica numerica sviluppatasi di pari passo con le maggiori possibilità offerte dal calcolo automatico.

L'equazione del bilancio di massa per i giacimenti chiusi e il metodo per il calcolo dell'ingresso d'acqua proposto nel 1949 da van Everdingen e da Hurst furono ulteriormente raffinati negli anni successivi nel caso di applicazione dell'equazione del bilancio di massa ai giacimenti di olio sottosaturo, tenendo anche conto della compressibilità della matrice porosa. Furono inoltre proposti metodi semplificati per il calcolo del recupero di olio e di gas (Welge, 1952).

Negli anni Cinquanta fu concluso lo studio analitico e pratico del comportamento della pressione di pozzo durante le prove di strato in regime transitorio, grazie agli studi di C.C. Miller, A.B. Dyes e C.A. Hutchinson Jr. (Miller *et al.*, 1950) e di D.R. Horner (Horner, 1951), e allo sviluppo dei metodi per la determinazione della pressione media in giacimenti chiusi (Mattews *et al.*, 1954). Anche la legge empirica di Darcy, applicata per oltre un secolo allo studio del moto dei fluidi nei mezzi porosi, fu giustificata teoricamente da Marion King Hubbert nel 1956, che la ricondusse ai teoremi fondamentali dell'idrodinamica (Hubbert, 1956).

L'ottimizzazione della spaziatura e della distribuzione dei pozzi, problema sempre più sentito per aumentare il fattore di recupero, richiedeva lo studio dell'avanzamento dei fronti di

spiazzamento dell'olio da parte del gas e soprattutto dell'acqua. Questi studi furono dapprima affrontati mediante modelli analogici, basati sull'analogia formale del flusso dell'acqua nei mezzi porosi, retto dalla legge di Darcy, e del flusso dell'elettricità nei conduttori, retto dalla legge di Ohm. A tale scopo furono introdotti inizialmente modelli analogici bidimensionali di moto stazionario mediante carta assorbente, gelatina, oppure vasche elettrolitiche. In seguito furono escogitati modelli più raffinati, a reti di resistenze (Muskat, 1949). I modelli analogici a carta assorbente o a gelatina permettevano di determinare il fronte di avanzamento dell'olio misurando la velocità di avanzamento degli ioni ossidrile (OH^-) che, in presenza di un elettrolita a base di fenolftaleina, ne evidenziava, almeno in prima approssimazione, l'avanzamento nel tempo, mentre nelle vasche elettrolitiche e nei modelli a reti di resistenze l'avanzamento era calcolato in base alla distribuzione del potenziale elettrico. Furono realizzate anche vasche elettrolitiche o modelli a gelatina che simulavano la variazione di permeabilità degli strati produttivi variandone lo spessore. La simulazione di problemi di produzione, tuttavia, richiedeva lo studio del moto nel transitorio, che era possibile simulare soltanto con modelli analogici a reti di resistenze e condensatori (Paschkis, 1942). La Gulf, una delle prime aziende a utilizzare queste tecniche, costruì complessi modelli di giacimento a spinta d'acqua e con parziale cappa di gas.

Se la determinazione dell'olio in posto e le previsioni di produzione effettuate applicando l'equazione adimensionale del bilancio di massa considerano il giacimento globale e forniscono l'ingresso d'acqua come flusso radiale o lineare nell'acquifero, il modello analogico permetteva la discretizzazione del fenomeno e, quindi, anche lo studio locale della distribuzione delle pressioni. Il modello analogico, tuttavia, presentava molte limitazioni ed era poco flessibile e molto costoso. Per superare tali limiti, non appena lo sviluppo dei calcolatori numerici e la loro maggiore potenzialità lo permisero, si passò dalla elaborazione di modelli analogici a quella di modelli numerici, basata sulla discretizzazione delle equazioni differenziali che regolano il moto dei fluidi nel giacimento, risolte con metodi alle differenze finite, agli elementi finiti o con altri metodi numerici sempre più sofisticati sviluppati nel tempo. I modelli numerici si dimostrarono subito più efficaci, economici e flessibili per effettuare le previsioni di produzione, note anche con il termine, introdotto agli inizi degli anni Sessanta, di *simulazioni*.

Entro certi limiti, definiti dalla precisione con cui sono note le caratteristiche petrofisiche del giacimento e quelle dei fluidi contenuti, i modelli di calcolo possono affrontare problemi di flusso multifase in due o tre dimensioni, per simulare il comportamento sia del giacimento, sia di ogni singolo pozzo sotto varie condizioni operative (moto transitorio, flusso multifase in mezzi porosi eterogenei, ecc.). Gli enormi interessi economici legati al miglioramento della gestione della produzione, con le loro pressanti richieste di precisione, hanno contribuito in modo determinante allo sviluppo degli strumenti di calcolo automatico.

I calcolatori numerici e i progressi nel calcolo numerico hanno permesso di raffinare i calcoli in modo decisivo. Inizialmente i limiti sono stati le capacità del calcolatore e il suo costo. Attualmente i calcolatori sono capaci di affrontare qualsiasi problema pratico, e l'unico limite è la precisione con cui sono forniti i dati di ingresso (caratteristiche dei giacimenti e degli acquiferi, proprietà dei fluidi, leggi che reggono il moto dei fluidi, anche polifase, e il loro comportamento al variare della pressione e della temperatura, ecc.). Dai primi studi degli anni Cinquanta di W.A. Bruce, di D.G. McCarty e J. Douglas Jr. relativi al moto bidimensionale (Bruce, 1952; McCarty e Barfield, 1958; Douglas Jr., 1959), negli anni Sessanta si è passati a studi di moto polifase tridimensionale, limitati principalmente ai due casi di moto bifase gas-liquido e trifase gas-acqua-olio (Coats *et al.*, 1967; Briggs e Dixon, 1968), sviluppati in seguito fino ai modelli composizionali degli anni Ottanta.

Negli anni Settanta, in un periodo di forte aumento del prezzo del greggio, si iniziarono a studiare tecniche più complesse per tentare di aumentare il fattore di recupero dell'olio, note anche come *recupero migliorato del petrolio* o *tecniche EOR* (Enhanced Oil Recovery), quali lo spiazzamento miscibile, lo spiazzamento di sostanze chimiche, l'iniezione di CO_2, la stimolazione con vapore e/o acqua calda e la combustione *in situ*. Attualmente, fattori di recupero del 30÷40% sono ritenuti più che buoni, e quindi oltre la metà dell'olio in posto rimane intrappolata nei pori del sottosuolo e non è recuperata. Pertanto, anche piccoli aumenti del fattore di recupero di un giacimento hanno una forte incidenza sulla gestione economica del medesimo.

Tali ricerche furono sviluppate sia sul piano teorico sia su quello modellistico e di laboratorio e, infine, anche con alcuni test di campo. Il primo impianto pilota per l'iniezione di gas miscibili in giacimento fu avviato agli inizi degli anni Cinquanta, iniettando propano, azoto e biossido di carbonio, spaziati da opportuni cuscini d'acqua. Negli anni Settanta, fu dedicata una particolare attenzione ai processi di recupero migliorato tramite iniezione di sostanze chimiche, quali soluzioni di polimeri o fluidi alcalini contenenti sospensioni micellari di polimeri, entrambi agenti sulla tensione interfacciale dei fluidi di giacimento. In generale, con questo metodo l'aumento del fattore di recupero è prodotto dalla diminuzione della tensione interfaciale tra acqua e olio, che aumenta la mobilità dell'olio in giacimento. Infine, furono anche messi a punto i sistemi di stimolazione con iniezione di vapore (continua o discontinua) e il più economico metodo di combustione *in situ*, entrambi abbastanza diffusi in numerosi giacimenti di olio pesante molto viscoso (l'alta temperatura, infatti, fa diminuire la viscosità dell'olio, facilitandone il moto verso i pozzi produttori).

A partire dagli anni Novanta, benché siano apparsi alcuni studi in proposito già negli anni Settanta, I. Grant e Y. Schildberg introdussero nella pratica industriale lo studio integrato del giacimento, noto anche come *reservoir management*. Questo tipo di studio incorpora e cerca di utilizzare, integrandole, tutte le informazioni e le conoscenze disponibili (in particolare, quelle geologiche e geofisiche) per giungere a una descrizione di dettaglio del giacimento, confortata dalla modellistica numerica, su cui compiere i calcoli ingegneristici e ottimizzare la coltivazione; negli ultimi anni, questo approccio è divenuto sempre più complesso e interdisciplinare (Grant *et al.*, 1990; Schildberg *et al.*, 1997).

Per quanto riguarda lo sviluppo dell'esplorazione sismica, a metà degli anni Cinquanta iniziarono a essere sviluppate le attrezzature per eseguire rilievi sismici in mare con navi dedicate. La seconda rivoluzione nel campo dei rilievi sismici, dopo l'introduzione dei dispositivi elettronici a stato solido e della registrazione su nastro magnetico, si ebbe agli inizi degli anni Sessanta, con l'avvento della tecnologia digitale. Nel 1961 la Geophysical Services iniziò a utilizzare la prima strumentazione sismica da campo fornita di un sistema di registrazione digitale e di un computer per l'elaborazione dei dati. Lo

sviluppo delle tecnologie informatiche e quello dell'interpretazione dei rilievi sismici si svilupparono parallelamente. Nel 1963 la IBM introdusse i suoi famosi calcolatori digitali della serie 360, che segnarono l'inizio della diffusione commerciale dei computer. Grazie all'accresciuta potenza di calcolo, negli anni Sessanta fu anche possibile mettere in pratica i rilievi sismici tridimensionali, teoricamente già noti e studiati sin dai primi tempi dello studio di questa disciplina e mai sviluppati per le difficoltà legate alla registrazione di una grande mole di dati e per la mancanza di strumenti di calcolo adeguati per la loro interpretazione. Il primo rilievo sismico tridimensionale (3D) fu eseguito nel 1967 nei pressi di Houston.

Nel frattempo, la disciplina dei rilievi sismici si era dotata di numerosi strumenti per l'interpretazione dei dati, tra cui l'elaborazione a canale singolo e a canale multiplo, le tecniche di deconvoluzione, migrazione, inversione, riduzione del rumore, filtraggio, ecc. Nel 1972, nel campo petrolifero di Bell Lake (New Mexico), fu eseguita una poderosa campagna di rilievi sismici 3D, supportata da sei grandi compagnie petrolifere americane, che confermò la rivoluzionaria efficacia di questa tecnica nell'esplorazione del sottosuolo (occorse un solo mese per l'acquisizione dei dati e due anni per la loro elaborazione). Le immagini tridimensionali prodotte dalla sismica 3D forniscono, infatti, informazioni più chiare e accurate rispetto alla tradizionale sismica 2D. Attualmente la sismica 3D, insieme ai continui miglioramenti nelle tecniche di acquisizione, trattamento, interpretazione e – soprattutto – di visualizzazione tridimensionale dei dati in apposite camere di proiezione, è in grado di fornire non solo precisi dettagli strutturali delle formazioni, ma anche informazioni stratigrafiche e indicatori diretti sulla presenza di idrocarburi. Ovviamente, questa tecnica è stata subito adattata per le esigenze di rilievo in mare, e migliorata con le tecniche del cavo a fondo mare OBC (Ocean Bottom Cable).

Tra le più recenti innovazioni in questo campo si segnalano due tecnologie di tipo sismico:

- la sismica a quattro dimensioni (4D), consistente in rilievi sismici 3D ripetuti nel tempo (che costituisce la quarta dimensione), utili per monitorare le variazioni delle proprietà del giacimento (velocità dei fluidi, temperatura, pressione, ecc.) durante la sua vita produttiva, che permette di ottimizzare la disposizione dei pozzi di produzione o iniezione, accelerare la portata di produzione e migliorare il fattore di recupero;
- la sismica interpozzo (*crosswell*), in cui si genera un segnale all'interno di un pozzo e si registra la propagazione delle onde sismiche all'interno di un altro pozzo. Si tratta di un sistema ad altissima risoluzione, l'unico in grado di mostrare in dettaglio la presenza di faglie, discordanze e limiti stratigrafici, variazioni di porosità, sistemi di fratture, eccetera.

Dal Secondo Dopoguerra si svilupparono enormemente anche tutte le tecniche nell'ambito delle misure geofisiche in pozzo. Nel 1940, una compagnia indipendente dell'Oklahoma, la Humble Oil, sviluppò il *log gamma ray*, grazie alle ricerche di Wynn Howell e Alex Frosch, insieme a un gruppo di ricerca di Tulsa, poi denominato Well Survey. Nel 1946 Doll mise a punto il *log a induzione elettromagnetica* e nel 1948 M.R.J. Wyllie diede l'interpretazione quantitativa del *log di potenziale spontaneo*, mentre nel 1954 fu registrato, da parte di R.A. Broding e dai suoi collaboratori, il primo *log sonico* congiuntamente al *density log* introdotto dalla Lane & Wells; contemporaneamente la Schlumberger Well Surveying Corporation introdusse tra il 1949 e il 1951 il *microlog*, il *laterolog* e il *microlaterolog*. Tali misure furono ulteriormente perfezionate nel tempo da un numero crescente di ricercatori, e sono stati impiegate nuove tecniche per rendere sempre più attendibili le informazioni: per esempio, nel 1966 fu introdotto il *formation density log*, nel 1963 il *dual-induction laterolog*, nel 1970 lo *spectrometry gamma ray* (sviluppato dalla Lane e Wells) e il *dual laterolog*, mentre le misure di risonanza magnetica, benché studiate a questo scopo sin dalla fine degli anni Cinquanta (Brown e Fatt, 1959), risalgono solo agli anni Novanta.

Gli ultimi due decenni hanno visto lo sviluppo di metodi sempre più sofisticati di registrazioni di log di pozzo, volte soprattutto all'acquisizione indiretta di immagini del foro e di stime della permeabilità della formazione, problema ancora parzialmente irrisolto. Contemporaneamente, sono stati sviluppati numerosi metodi per la registrazione e la trasmissione di log in tempo reale, cioè acquisiti e trasmessi in superficie in tempo reale durante le operazioni di perforazione. Tali tecnologie, note come LWD, stanno gradatamente sostituendo le classiche misure via cavo, eseguite al termine della perforazione di ogni singola fase del pozzo. Si ottengono così notevoli riduzioni del tempo di utilizzazione dell'impianto e una miglior gestione delle operazioni di perforazione, permettendo di compiere le prime fondamentali valutazioni del giacimento non appena questo è stato perforato.

Bibliografia citata

AGRICOLA G. (1546) *De natura eorum qui effluunt ex terra lib. IV*, Basel, Froben.

AGRICOLA G. (1556) *De re metallica*, Basel, Froben.

ALBERTO MAGNO, *De mineralibus et rebus metallicis libri quinque*.

ARCHIE G.E. (1941) *The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 146, 54-67.

ARIOSTO F. (1690) *De oleo Montis Zibinii, seu petroleo agri Mutinensis libellus*, Hafniae, Bockenhoffer.

ARNOLD R., GARFIAS V.R. (1913) *The prevention of waste of oil and gas from flowing wells in California, with a discussion of special methods used by J.A. Pollard*, US Bureau of Mines, Technical Paper 42.

AVICENNA, *Liber canonis medicinae*.

BARBA A.A. (1640) *El arte de los metales: en que se enseña el verdadero beneficio de los oro, y plata con azogue. El modo de fundirlos todos y como se han de refinar; y apartar unos de otros*, Madrid, del Ruino.

BIELSTEIN W.J., CANNON G.E. (1950) *Factors affecting the rate of penetration of rock bits*, «Drilling and Production Practice», 61.

BOCCONE P. (1671) *Recherches et observations naturelles sur la production de plusieurs pierres*, Paris, Barbin.

BREWSTER M.A. (1925) *Discussion on some of the factors affecting well spacing*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 25, 37-46.

BRIGGS J.E., DIXON T.N. (1968) *Some practical considerations in the numerical solution of two-dimensional reservoir problems*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 243, 185-194.

BROWN R.J.S., FATT I. (1959) *Measurements of fractional wettability of oil field rocks by the nuclear magnetic resonance*, «Physical Review Letters», 3, 418-419.

BRUCE W.A. (1952) *Use of high speed computing machines for oil-production problems*, «Drilling and Production Practice», 373.

BUCKLEY S.E., LEVERETT M.C. (1941) *Mechanism of oil displacement in sands*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 146, 107-116.

Burat A. (1855) *Traité du gisement et de l'exploitation des minéraux utiles*, Paris, Langlois et Leclucq, 2v.

Carll J.F. (1880) *The geology of the oil regions of Warren, Venango, Clarion and Butler Counties, Pennsylvania*, Harrisburg (PA), Geological Survey of Pennsylvania.

Clark J.B. (1949) *Hydraulic process for increasing productivity of wells*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 186, 1.

Clark J.B. *et al.* (1952) *A multiple-fracturing process for increasing the productivity of wells*, «Drilling and Production Practice», 104.

Coats K.H. *et al.* (1967) *Simulation of three-dimensional, two-phase flow in oil and gas reservoirs*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 240, 377-388.

Coleman S. *et al.* (1930) *Quantitative effect of oil-gas ratios on decline of average rock pressure*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 86, 174-184.

Cunningham R.A., Eenink J.G. (1959) *Laboratory study of the effect of overburden formation and mud column pressure on drilling rate of permeable formations*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 261, 9-17.

Darcy H. (1856) *Détermination des lois d'écoulement de l'eau à travers le sable*, in: *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*, Paris, Dalmont.

De Jaucourt L. (1751; 1765) *Asphalt; bitume; naphthe; pétrol*, in: Diderot D., D'Alembert J., *Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, Paris, Briosson, 1751-1772, v.I, II, X, XII.

Diderot D., D'Alembert J. (1751-1772) *Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, Paris, Briosson.

Diodoro Siculo, *Bibliotheca historica*.

Dioscoride, *De materia medica*.

Douglas J. Jr. (1959) *A method for calculating multi-dimensional immiscible displacement*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 216, 297-308.

Dupuit A.-J. (1863) *Etudes théoriques et pratiques sur le mouvement des eaux dans les canaux découverts et à travers les terrains perméables*, Paris, Dunod.

Eirini d'Eyrinis M.E. (1721) *Dissertation sur l'asphalte ou ciment naturel, avec la manière de l'employer, et l'utilité des huiles qu'on en retire, découvert depuis quelques années au Val de Travers*, Paris, Lottin.

Erodoto, *Storie*.

Everdingen A.F. van, Hurst W. (1949) *Application of the Laplace transformation to the flow problems in reservoirs*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 186, 305-324.

Fancher G.H. (1933) *Some physical characteristics of oil sands*, «Bulletin of Pennsylvania State College», 12, 65.

Fauvelle P.-P. (1845) *Un noveau procédé pour le forage de puits artesiens*, Perpignan.

Flavio Giuseppe, *Bellum judaicum*.

Forchheimer P. (1898) *Grundwasserspiegel bei brunnenanlagen*, «Zeitschrift Osterreichischeingenieur Architekten Verein», 50, 629-635, 645-648.

Garnier A.J., Lingen N.H. van (1959) *Phenomena affecting drilling rates at depth*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 216, 232-239.

Garnier F. (1822) *De l'art du fontainier sondeur et des puits artésiens*, Paris, Hutard.

Garnier F. (1826) *Traité sur les puits artésiens ou sur les différentes espéces de terrains dans lesquels on doit rechercher des eaux souterraines*, Paris, Bachelier.

Garrison A.D. (1939) *Surface chemistry of clays and shales*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 132, 191.

Grant I. *et al.* (1990) *Improved reservoir management by integrated study Cormorant field, Block 1*, den Haag, SPE Paper 20891.

Hassler G.L. *et al.* (1936) *Investigations on the recovery of oil from sandstones by gas drive*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 118, 116-137.

Hassler G.L. *et al.* (1943) *The role of capillarity in oil production*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 155, 155.

Horner D.R. (1951) *Pressure build-up in wells*, in: *Proceedings of the 3rd World Petroleum Congress*, den Haag, 11v.; v.II, 503-523.

Hubbert M.K. (1956) *Darcy's law and the field equations of the flow of underground fluids*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 207, 222-239.

Hurst W. (1943) *Water influx into a reservoir and its application to the equation of volumetric balance*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 151, 57.

Isidoro di Siviglia, O*riginum, sive etymologiarum libri XX*.

Jeffrey W.H. (1921) *Deep well drilling*, Toledo (OH), W.H. Jeffrey.

Johnson R.H., Huntley L.G. (1916) *Principles of oil and gas production*, New York, John Wiley.

Jones P.H., Babson E.C. (1935) *Evaluation of rotary drilling muds*, «Drilling and Production Practice», 22.

Katz D.L. (1936) *A method of estimating oil and gas reserves*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 118, 18-32.

Kern L.R. (1952) *Displacement mechanism in multi-well systems*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 195, 39.

King F.H. (1899) *Principles and conditions of the movement of ground water*, Denver (CO), US Geological Survey, 2.

Kircher A. (1665) *Mundus subterraneus*, Amsterdam, Janssonium, 2v.; v.I.

Kircher A. (1667) *China monumentis qua sacris et qua profanis nec non veris naturae & artis spectaculis aliarum que rerum memorabilium argumentis illustrata*, Amsterdam, Meurs.

Leverett M.C. (1941) *Capillary behavior in porous solids*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 142, 152-169.

Leverett M.C., Lewis W.B. (1941) *Steady flow of gas-oil-water mixtures through unconsolidated sands*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 142, 107-116.

Lewis J.O. (1917) *Methods for increasing the recovery from oil sands*, US Bureau of Mines, Report 148.

Lewis J.O., McMurray W.F. (1916) *The use of mud-laden fluid in oil and gas wells*, «US Bureau of Mines Bulletin», 134.

Lubinski A., Blenkarn K.A. (1957) *Buckling of tubing in pumping wells*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 210, 73.

Lubinski A., Wood H.B. (1953) *Factors affecting the angle of inclination and dog-legging in rotary bore holes*, «Drilling and Production Practice», 222.

Lubinski A., Wood H.B. (1955) *Use of stabilizers in controlling hole deviation*, «Drilling and Production Practice», 165.

McCarty D.G., Barfield E.C. (1958) *The use of high speed computers for predicting floodout patterns*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 213, 139-145.

Mattews C.S. *et al.* (1954) *A method for the determination of average pressure in a bounded reservoir*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 201, 182-191.

Melcher A.F. (1920) *Determination of pore space of oil and gas sands*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 65, 469-497.

Miller C.C. *et al.* (1950) *Estimation of permeability and reservoir pressure from bottom hole pressure build-up characteristics*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 189, 91-104.

Mills R. van A. (1921) *Relation of texture and bedding to movements of oil and water through sands*, «Economic Geology», 16, 124-141.

Moore T.V. *et al.* (1933) *Determination of permeability from field data*, «API Production Bulletin», 211, 4-13.

MUNN M.J. (1909) *The anticlinal and hydraulic theories of oil and gas accumulation*, «Economic Geology», 4, September-October.

MUSKAT M. (1937) *Flow of homogeneous fluids through porous media*, New York, McGraw-Hill.

MUSKAT M. (1949) *Physical principles of oil production*, New York, McGraw-Hill.

MUSKAT M., BOTSET H.G. (1931) *Flow of gas through porous materials*, «Physics», 1, 27-47.

NOLLEY J.P. *et al.* (1948) *The relation of nozzle fluid velocity to rate of penetration with drag-type rotary bits*, «Drilling and Production Practice», 22.

NUTTING P.G. (1927) *The movements of fluids in porous solids*, «Journal of Franklin Institute», 313-324.

NUTTING P.G. (1929) *Some physical properties problems in oil recovery*, «Oil & Gas Journal», 44, 160.

NUTTING P.G. (1930) *Physical analysis of oil sands*, «American Association of Petroleum Geologists Bulletin», 14, 1337-1349.

PAINE P.M., STROUD B.K. (1913) *Oil production methods*, San Francisco (CA), Western Engineering.

PASCHKIS V. (1942) *Method for determining unsteady-state heat transfer by means of electrical analogy*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 64, 105.

PLINIO IL VECCHIO, *Naturalis historia*.

PLUTARCO, *Vite parallele*.

POLO M., *Il Milione*.

POMET P. (1694) *Histoire générale des drogues, traitant des plantes, des animaux et des minéraux*, Paris, Loyson.

PURCELL W.R. (1949) *Capillary pressures. Their measurement using mercury and the calculation of permeability therefrom*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 186, 39-48.

RAMAZZINI B. (a cura di) (1698) *Francisci Ariosti de oleo Montis Zibinii, seu petroleo agri Mutinensis libellus... Adjecta ejusdem argumenti epistola Bernardini Ramazzini*, Mutinae, Capponi.

SAGE B.H. *et al.* (1933) *Behavior of hydrocarbon mixtures illustrated by a simple case*, in: *Proceedings of American Petroleum Institute*, 119.

SCHILDBERG Y. *et al.* (1997) *Integration of geostatistics and well test to validate a priori geological models for the dynamic simulation: case study*, San Antonio (TX), SPE Paper 38752.

SCHILTHUIS R.J. (1935) *Technique of securing and examining subsurface samples of oil and gas*, «Drilling and Production Practice», 120.

SCHILTHUIS R.J. (1936) *Active oil and reservoir energy*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 118, 33-52.

SCHILTHUIS R.J. (1938) *Connate water in oil and gas sands*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 127, 199.

SILLIMAN B. JR. (1855) *Report on the rock-oil, or petroleum, from Venango County, Pennsylvania, with special reference to its use for illumination and other purposes*, New Haven, Benham.

SLICHTER C.S. (1899) *Theoretical investigations of the motion of ground water*, Denver (CO), US Geological Survey, 2.

SPALLANZANI L. (1792-1797) *Viaggi alle due Sicilie e in alcune parti dell'Appennino*, Pavia, Comini, 6v.

STRABONE, *Geographia*.

STROUD B.K. (1925) *Use of barytes as a mud-laden fluid*, «Oil Weekly», 2 June.

SUMAN J.R. (1921) *Petroleum production methods*, Houston (TX), Gulf.

TERZAGHI K. (1925) *Erdbaumechanik auf bodenphysikalischer Grundlage*, Leipzig, Deuticke.

THIEM G. (1906) *Hydrologische Methoden*, Leipzig, Gebhardt.

TICKELL F.G. (1928) *Capillary phenomena as related to oil production*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 82, 343-361.

TICKELL F.G. *et al.* (1933) *Some studies on the porosity and permeability of rocks*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 103, 250-260.

UREN L.C. (1924) *Petroleum production engineering*, New York, McGraw-Hill.

VITRUVIO, *De architectura*.

VOLTA A. (1777) *Lettere del signor don Alessandro Volta patrizio comasco e decurione sull'aria infiammabile nativa delle paludi*, Milano, G. Marelli.

WELGE H.J. (1952) *A simplified method for computing oil recovery by gas or water drive*, «American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers. Transactions», 195, 91.

WYCKOFF R.D. (1933) *The measurement of the permeability of porous media for homogeneous fluids*, «Review of Scientific Instruments», 4, 394-405.

WYCKOFF R.D., BOTSET H.G. (1936) *The flow of gas-liquid mixtures through unconsolidated sands*, «Physics», September, 325.

GIOVANNI BRIGHENTI

Dipartimento di Ingegneria Chimica,
Mineraria e delle Tecnologie Ambientali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

PAOLO MACINI

Dipartimento di Ingegneria Chimica,
Mineraria e delle Tecnologie Ambientali
Università degli Studi di Bologna
Bologna, Italia

Un secolo di downstream

Le prime esperienze di raffinazione del greggio furono condotte nella seconda metà del 19° secolo (Eni, 1962-71; *Petroleum* […], 1959). Esse consistevano in rudimentali separazioni per evaporazione in storte mutuate dalla tecnologia del carbone. È nota l'attività di tali raffinerie in molte parti del mondo, dal Messico al Borneo, dall'Italia alla Romania, dalla Russia a Curaçao. Ma l'origine dell'attuale downstream va riportata più opportunamente alle attività che si sono sviluppate negli Stati Uniti nel primo decennio del 20° secolo. Partendo da queste attività, nel seguito sarà descritta, da un punto di vista essenzialmente temporale, l'evoluzione dei principali processi e prodotti di raffineria fino agli inizi del 21° secolo.

La dissalazione del greggio

Nel giacimento, il petrolio greggio si trova quasi sempre a contatto con acqua più o meno salata, allo stato disperso o in quello di emulsione. Parte di quest'acqua viene allontanata prima che il greggio entri in raffineria, mentre una parte più stabile, emulsionata, deve essere allontanata in raffineria, prima di avviare il greggio alla distillazione, poiché i sali in essa disciolti provocano inconvenienti negli impianti, depositandosi sulle superfici riscaldate; inoltre, taluni cloruri si decompongono alle temperature dei processi dando luogo a cloruro di idrogeno, che è corrosivo per le parti degli impianti stessi. Già nei serbatoi del greggio in raffineria, parte dell'acqua può separarsi spontaneamente e quindi decantarsi, così da poter essere scaricata dal fondo. Tale fenomeno, tuttavia, non è sufficiente ad allontanare tutta l'acqua presente dal greggio da avviare alla lavorazione. In relazione alla qualità e alla provenienza del greggio, l'acqua è più o meno salata (i sali più spesso presenti sono i cloruri di sodio, di calcio e di magnesio); per questo motivo il primo processo al quale le raffinerie sottopongono il greggio è la *dissalazione*, per realizzare la quale sono stati applicati metodi differenti: lavaggio (diluizione con acqua dolce e decantazione o filtrazione); riscaldamento sotto moderata pressione e successiva decantazione; trattamento con disemulsionanti chimici. A partire dagli anni Trenta del 20° secolo, il metodo che si è progressivamente affermato (e che tuttora viene applicato) consiste nella diluizione e nel riscaldamento del greggio e nel suo trattamento mediante un campo elettrico: si preriscalda il greggio all'interno di scambiatori di calore dell'impianto di distillazione, poi si aggiunge acqua dolce e si forma un'emulsione acqua-in-olio, che successivamente viene introdotta nel dissalatore, cioè in un contenitore sotto moderata pressione (5-10 bar) nel quale è presente un campo elettrostatico ad alta tensione (10-30 kV). L'acqua, che si separa per gravità, si scarica dal fondo, mentre il greggio dissalato può essere avviato alla distillazione (Dunstan *et al.*, 1938-55, I; Eni, 1962-71).

Separazioni fisiche in raffineria: distillazione ed estrazione con solventi

All'origine dell'industria del petrolio, il downstream utilizzava essenzialmente processi fisici di separazione basati sulle differenti temperature di ebollizione dei componenti (distillazione a pressione atmosferica per i componenti non soggetti a decomposizione termica, distillazione a pressione ridotta per il residuo). Tali processi erano realizzati in impianti continui, a flusso, più o meno come gli apparecchi da distillazione dello stesso tipo inventati (e brevettati) verso il 1880 da Alfred Nobel.

Agli inizi del 20° secolo, quindi, la lavorazione del greggio era limitata alla sua distillazione frazionata, con produzione di distillati (mediamente il 10-12% tra benzina e petrolio lampante) e di un residuo (comprendente tutto ciò che avanzava dalla distillazione). Il più commerciabile e il più venduto tra i distillati era il petrolio lampante, mentre la benzina rappresentava quasi un 'capo morto', dato che non era ancora arrivata l'era di Henry Ford e della grande affermazione dell'automobile. In quell'epoca, accadeva anche che impresari disinvolti o truffaldini lasciassero una parte di benzina nel più remunerativo petrolio lampante, il che, spesso, provocava incidenti negli uffici e nelle abitazioni dove esso era adoperato per l'illuminazione.

Tuttavia, già nel 1913, negli Stati Uniti si fabbricavano oltre mezzo milione di automobili e il consumo della benzina superò quello del petrolio lampante (Remsberg e Higdon, 1994). Siccome, a quel tempo, tra fornitore e utente prevalevano le esigenze del primo, la qualità della benzina era quella determinata dalla qualità del greggio e non si parlava ancora di 'potere indetonante' e di Numero di Ottano (NO).

La distillazione a pressione atmosferica veniva realizzata in impianti a caldaie: il greggio, preriscaldato, veniva fatto entrare nella prima di tre o più caldaie; da questa veniva

fatto uscire in testa il vapore della benzina leggera, che poi veniva condensata ed eventualmente rettificata; tramite uno scambiatore, ciò che restava passava alla seconda caldaia, dalla quale usciva il vapore della frazione successiva, e così via fino a scaricare un residuo altobollente (*Petroleum* […], 1959). Siccome le prime esperienze avevano già mostrato la non opportunità di spingere oltre 400 °C circa la temperatura nella distillazione, a causa dell'incipiente demolizione termica delle molecole più sensibili, si pensò ben presto di destinare il residuo della distillazione a pressione atmosferica alla distillazione sotto vuoto (per esempio, 300 torr o più bassa) e/o in corrente di vapor d'acqua. In questo modo, si potevano ottenere uno o due gasoli e/o nei casi più favorevoli, secondo la qualità del greggio, una base per oli lubrificanti. Il 'residuo del residuo' era destinato all'uso come olio combustibile, alternativo al carbone (ACS, 1951; Lucas, 2000).

Dopo gli impianti a più caldaie e a più colonne di distillazione, venne realizzato un importante progresso con la messa in opera della distillazione in colonna unica (poi migliorata e sostanzialmente unificata in quello che è tuttora il processo detto *topping*): il greggio preriscaldato veniva introdotto dalla sommità della colonna dove in parte evaporava. Il residuo veniva scaricato dal fondo e il distillato avviato a una serie di deflemmatori, ciascuno dei quali era destinato a condensare un distillato intermedio, mentre dall'ultimo deflemmatore si recuperava la frazione benzina (ACS, 1951). Il progressivo affinamento delle tecnologie per la distillazione si è anche avvalso dei progressi nei materiali impiegati nella costruzione degli impianti e degli sviluppi nelle attrezzature connesse (forni e scambiatori, pompe, valvole, ecc.).

Lo sviluppo della teoria della distillazione non ha preceduto l'applicazione pratica, ma l'ha piuttosto affiancata: i primi studi sui sistemi multicomponenti, di grande interesse per l'industria del petrolio, risalgono infatti agli anni Venti-Trenta. Nel 1925, per esempio, dopo gli studi matematici del 1922 di Warren Kendall Lewis applicati al progetto delle colonne di frazionamento, Warren Lee McCabe e E.W. Thiele presentarono un lavoro alla American Chemical Society, nel quale veniva descritto un nuovo metodo per calcolare il numero di piatti teoricamente necessario per la separazione dei componenti di una miscela binaria in una colonna di rettificazione. L'apporto di McCabe rappresentò un gran passo avanti nella progettazione scientifica di unità di distillazione fino al 1936, quando passarono in primo piano i nuovi sistemi di cracking.

La disposizione moderna della distillazione primaria (Straight-Run, SR) del greggio si basa su una colonna a piatti, dapprima 'a campanella' e, a partire dagli anni Cinquanta, 'a valvola', poi ripetutamente modificati. In molti casi essa era preceduta da una colonna pre-evaporatrice delle teste, dotata di tanti stripper quante erano le frazioni separate e uscenti dalla colonna principale (Hengstebeck, 1959; Noel, 1959; Normand, 1963; Wuithier, 1965; Borza, 1993; Lucas, 2000; IFP, 1995-2002). Una volta preriscaldato, di solito il greggio entra in colonna a circa un terzo dell'altezza; le frazioni dell'impianto di topping del greggio sono i gas di testa – i cosiddetti 'incondensabili' – seguiti dai C_3-C_4 (GPL, Gas di Petrolio Liquefatto), da una o più frazioni C_{5+} (benzina leggera e alimentazione per il reforming), cherosene e/o *jet fuel*, uno o più gasoli, in relazione agli impianti collegati (desolforazione, ecc.), residuo. Quest'ultimo può essere destinato alla distillazione sotto vuoto, il cui distillato (gasolio da vuoto) può essere adatto alla lavorazione di lubrificanti. A sua volta il 'residuo da vuoto' può venire trattato per ottenere bitume, oppure avviato alla gassificazione a $CO+H_2$.

I primi raffinatori si resero conto che il greggio poteva essere trattato non soltanto in base ai punti di ebollizione dei suoi componenti, ma anche in funzione dei gruppi chimici in essi presenti: l'applicazione al petrolio dell'estrazione con solventi, in particolare per separare gli idrocarburi aromatici dagli alifatici, incominciò probabilmente così. Molto più tardi, la qualità del greggio perse una parte della sua importanza rispetto all'applicabilità dei processi di lavorazione.

L'estrazione con solventi è entrata precocemente in raffineria (tra il 1910 e il 1925), soprattutto per produrre oli base per lubrificanti da residui e gasoli pesanti – eliminando del tutto o in gran parte la parte asfaltica e aromatica – ma anche per migliorare i distillati medi e quelli pesanti. Il primo processo in ordine di tempo, dovuto a Lazar Edeleanu nel 1907, fu l'estrazione con SO_2 liquida (BP, 1958; Shell Petroleum Company, 1980), applicata dapprima per allontanare gli idrocarburi aromatici dal cherosene per diminuirne la fumosità nelle lampade, poi per produrre oli bianchi e lubrificanti da gasolio e dai residui; seguirono rapidamente processi con solventi liquidi a pressione e temperatura ambiente, meno problematici per corrosività e difficoltà di manipolazione (fenolo 1908, nitrobenzene, furfurolo 1925, etere dicloroetilico o Chlorex 1934), e poi con solventi misti (propano-fenolo-acido cresilico o Selecto 1933; Dunstan *et al.*, 1938-55). L'estrazione con solventi si avvalse anche di apparecchiature innovative, come, per esempio, gli estrattori rotanti RDC (Rotating Disc Contactor) brevettati negli Stati Uniti da W.J. Podbielniak.

L'esigenza di aumentare la resa in benzina a scapito della parte più altobollente o addirittura non distillabile del greggio stimolò l'inventiva degli addetti all'industria petrolifera: nacque così il cracking termico. Peraltro, le conoscenze chimiche su cui si fondava tale processo erano state già acquisite in precedenza.

La chimica per il downstream

Per quanto riguarda la cinetica delle reazioni, già nel 1889 il chimico fisico Svante August Arrhenius (1859-1927) aveva formulato la legge che porta il suo nome e cioè $k=Ae^{-E/RT}$, dove k è la costante o coefficiente di velocità di reazione, A è il fattore di frequenza, E l'energia di attivazione, R la costante universale dei gas e T la temperatura termodinamica.

Ma, più in generale, al momento dello sviluppo dell'industria del downstream le conoscenze chimiche o, in senso più ampio, i fondamenti scientifici necessari erano già tutti disponibili. Infatti furono sufficienti poche nozioni di termochimica e di termodinamica, le nozioni generali di chimica organica, e poco altro, per porre le basi a sviluppi tecnologici di tutto rispetto. In seguito, le attività del downstream hanno ricevuto sempre maggiore impulso dalle conoscenze degli addetti ai lavori o degli specialisti. Infine, è evidente che, anche e soprattutto nel passaggio dalle conoscenze scientifiche di base ai grandi successi industriali, la storia del downstream è ricca di conferme al fatto che senza ricerca non si ha vera innovazione. Già nel 1924, T.A. Boyd osservò che nessun'altra industria delle dimensioni e dell'importanza di quella del petrolio si poteva basare

su una altrettanto grande messe di conoscenze chimiche fondamentali (ACS, 1951).

Molti risultati di ricerche di base, da parte di università e centri di ricerca, hanno posto i fondamenti agli sviluppi pratici nell'industria, i più significativi dovuti a ricercatori delle aziende statunitensi dedite alla ricerca come scopo istituzionale (quali, per esempio, UOP, Houdry, Hydrocarbon Research, Lubrizol, Octel, ecc.) oltre che delle grandi compagnie multinazionali (BP, Esso, Mobil, Shell, Sinclair, ecc.). Queste ultime dedicarono rilevanti risorse alle loro branche dedite alla ricerca scientifica. Tra i grandi chimici che contribuirono allo sviluppo delle conoscenze di base e alle applicazioni della scienza degli idrocarburi vanno ricordati Vladimir Nicolaevi Ipatieff, Gustaf Egloff e Herman Pines, che hanno prodotto centinaia di pubblicazioni e di brevetti, soprattutto in materia di reazioni e processi catalitici.

Trattamenti chimici sono stati impiegati fino dalle origini dell'industria della raffinazione, per esempio con soluzioni di idrossido di sodio o con acido solforico, per eliminare le impurezze, quali il solfuro di idrogeno e i mercaptani (dalla benzina e dal cherosene) o con trattamenti ossidanti con piombito di sodio o con ipoclorito di sodio (sweetening), per trasformarle in sostanze meno sgradevoli, per esempio per trasformare i mercaptani in disolfuri. In seguito, l'importanza di tali trattamenti è alquanto diminuita per ragioni ambientali, dati la difficoltà e il costo dello smaltimento dei loro residui.

Composti chimici e loro miscele sono stati usati per allontanare gruppi di sostanze sgradevoli da carburanti e lubrificanti. La chimica è entrata in raffineria anche tramite l'introduzione di additivi (spesso forniti da aziende *business-to-business* esterne): antincrostanti per caldaie e circuiti riscaldanti; pulenti per serbatoi; miglioranti le prestazioni in relazione ai particolari impieghi dei prodotti, soprattutto della benzina (antidetonanti, tensioattivi, antiossidanti, disattivatori dei metalli, anticorrosivi, antistatici) ma anche del gasolio per autovetture (pro-cetano, abbassanti del punto di scorrimento, antincrostanti, detergenti-disperdenti, antifumo), del gasolio per riscaldamento (abbassanti del punto di scorrimento, antischiuma), oppure degli oli lubrificanti (detergenti, miglioranti l'indice di viscosità, miglioranti l'untuosità, inibitori, ispessenti, antiusura; Owen, 1989).

Il cracking termico

Grazie all'avvento dell'automobile e dell'illuminazione elettrica, la produzione di benzina come carburante divenne prioritaria rispetto al petrolio lampante (o cherosene) e ridivenne di attualità una precedente ipotesi di 'spezzare' per via termica le catene degli idrocarburi più pesanti, allo scopo di ottenere frazioni più leggere, cioè a catena più corta.

Dai primordi della chimica moderna, del resto, era stato accertato che, riscaldando a temperatura crescente qualunque sostanza o materiale, i legami tra gli atomi costituenti le molecole (o le macromolecole) si rompono formando spezzoni – poi denominati 'radicali' – a loro volta suscettibili di ricombinarsi per formare altre molecole. Il primo processo basato su alcune reazioni chimiche degli idrocarburi e degli altri componenti del greggio, quindi, non avrebbe potuto essere se non il cracking termico, il cui primo impianto fu brevettato e realizzato nel 1891 in Russia.

Nel 1913 il chimico William M. Burton (1865-1964) della Standard Oil Company of Indiana e direttore della raffineria di Whiting (Indiana), dopo una serie di difficili sperimentazioni in impianti pilota, realizzò un impianto commerciale per aumentare la resa in benzina dai distillati più altobollenti. Il processo consisteva nel riscaldare sotto pressione moderata l'alimentazione (un gasolio) in una caldaia di acciaio, ottenendo così un prodotto che poteva contenere fino al 50% di idrocarburi bollenti nel campo di distillazione della benzina, quasi raddoppiando in questo modo la resa in benzina a partire da un greggio. Ovviamente, trattandosi di un processo piuttosto drastico, la composizione della benzina ricavata dal cracking risultò assai differente da quella della benzina di distillazione primaria; inoltre, e la cosa oggi può sembrare strana, la caldaia di Burton era riscaldata bruciando carbone (*Petroleum* […], 1959).

Nel frattempo, entrarono in scena altri protagonisti, fra i quali Jesse A. Dubbs (1855-?) e soprattutto suo figlio Carbon Petroleum Dubbs (1881-1962). I Dubbs erano imprenditori con interessi nella produzione di bitume e il primo, nel 1909, aveva inventato un processo per disemulsionare un petrolio greggio pesante californiano da emulsioni tanto stabili e viscose da non consentire la separazione dell'acqua e quindi la lavorazione del greggio medesimo. Il processo consisteva nel riscaldamento del greggio in un forno a serpentino, sotto moderata pressione; poi nell'evaporazione e nella condensazione di acqua insieme a frazioni leggere, con un residuo finale di olio combustibile. Esso aveva avuto fortuna, ma successive vicissitudini provocarono il crollo economico dei Dubbs e delle loro imprese.

Il processo con il quale Dubbs padre disemulsionava il greggio possedeva alcune analogie con il cracking termico, al punto che un avvocato tanto abile quanto spregiudicato, Frank L. Belknap, sostenne che Burton aveva violato il brevetto di Dubbs padre, di tre anni precedente a quello per il processo applicato alla raffineria di Whiting. La controversia si concluse con un accordo: Dubbs padre cedette i suoi brevetti alla Standard Oil Company of Indiana dietro adeguato compenso (in seguito continuò le sue ricerche in laboratorio). Nel quadro assai complicato della vertenza, Belknap coinvolse Jonathan Ogden Armour, il re della carne in scatola, che cominciava ad avere interesse per investimenti nel campo del bitume e del petrolio. In conclusione, i Dubbs trassero vantaggio da questo coinvolgimento, tanto che, quando nel 1914 si decise di fondare la National Hydrocarbon Company (che dal 1915 prese il nome di Universal Oil Products Company, UOP), 300 delle 1.000 azioni del suo capitale vennero assegnate a Dubbs padre (Remsberg e Higdon, 1994).

La benzina da cracking non ebbe un immediato successo: era gialla invece che incolore come la benzina SR, emanava un cattivo odore ed era instabile, in quanto una parte degli idrocarburi insaturi che la componevano tendeva a reagire formando sostanze gommose. La benzina di cracking si vendeva a un prezzo inferiore a quello della benzina SR. Considerati con le conoscenze attuali, i due processi differiscono alquanto e sembra quanto meno strano che sia stato possibile dare ragione ai Dubbs e penalizzare Burton. Tra l'altro, i reattori brevettati erano differenti: quello di Dubbs era tubolare, quindi diverso da quello 'a caldaia' di Burton.

Ovviamente, già si sapeva che riscaldando frazioni altobollenti di petrolio, o il greggio stesso, sopra 450-500 °C le molecole più grandi si decompongono formando anche idrogeno, metano e idrocarburi bollenti nell'intervallo di

temperatura della distillazione delle benzine, mediante reazioni radicaliche di pirolisi dei legami C—C, di deidrogenazione, di ricombinazione dei radicali idrocarburici a composti insaturi, oltre che di desolforazione. Tutto ciò, come già detto, faceva parte del precedente bagaglio di conoscenze elaborato dalla chimica.

Ben presto si accertò che i parametri di processo che caratterizzano il cracking termico sono la temperatura e il tempo di permanenza, mentre la pressione è meno decisiva (nelle versioni industriali è stata limitata da una pressione pari a quella atmosferica fino a una di pochi bar). Già dai primi anni Dieci, dopo i citati Dubbs e Burton, numerosi tecnologi e molte aziende proposero, brevettarono e realizzarono processi variamente modificati sia nei parametri fondamentali (appunto temperatura, pressione e tempo di permanenza) sia nelle strutture degli impianti (Eni, 1962-71). Infatti, altri processi di cracking termico furono ben presto brevettati da una numerosa schiera di inventori: E.M. Clark, i fratelli Walter M. e Roy Cross, Joseph H. Adams, R.C. Holmes e F.T. Manley; infine furono costruiti impianti industriali in varie raffinerie statunitensi (*Petroleum* […], 1959).

Tra gli sviluppi successivi del cracking termico – a partire dagli anni del Primo Dopoguerra – i più significativi sono stati il visbreaking e il coking, che vengono tuttora impiegati. Il primo consiste in un trattamento blando del gasolio pesante o dei residui, per abbassare la viscosità e migliorare lo scorrimento a bassa temperatura, mentre il secondo si basa su un trattamento assai severo per ottenere il coke come prodotto principale, oltre ai gas e ai distillati.

Tutti questi processi sono stati stimolati dall'esigenza di lavorare grezzi di qualità scadente (per viscosità e densità elevate, alto rapporto C/H e alto tenore di composti contenenti eteroatomi di ossigeno, azoto e zolfo) e dal progressivo disinteresse delle raffinerie e del mercato per gli oli combustibili residui, la cui richiesta è andata decrescendo, trascinando al ribasso il loro prezzo. Infatti, l'olio combustibile non poteva entrare in competizione con il carbone negli usi comuni a entrambi, come le centrali termoelettriche e la gassificazione (Kobe e McKetta, 1958-65). Un andamento opposto si è avuto nello sviluppo della produzione di gasolio per motori diesel, soprattutto nei primi anni Cinquanta, quando negli Stati Uniti le locomotive dei treni a vapore sono state progressivamente sostituite da locomotori a gasolio e sono stati fabbricati sempre più autocarri con motore a ciclo Diesel invece che a benzina (ciclo Otto).

La qualità del gasolio è uno dei principali fattori dell'emissione di particolato, come le cosiddette 'polveri sottili'. La determinazione delle relazioni tra proprietà del gasolio diesel ed emissioni del motore è fondamentale per l'industria della raffinazione e per l'industria automobilistica, poiché ne determina le scelte tecnologiche e gli investimenti conseguenti.

Il visbreaking è stato anche accoppiato con il cracking termico del gasolio pesante; invece il coking non ha avuto applicazioni particolarmente numerose, ed è stato impiegato nelle versioni di *delayed coking* (con camere di raccolta del coke), *contact coking* e *fluid coking*, con la sottospecie del *flexicoking*. Nelle tre ultime versioni il coke formato può essere in parte gassificato in una sezione apposita dell'impianto.

Miglioramenti della benzina SR e di quella di cracking termico

La qualità della benzina SR è legata alle sue caratteristiche di combustione nei motori ad accensione comandata degli autoveicoli (a ciclo Otto, a 2 o a 4 tempi). Quindi, fin dalle origini dell'industria del downstream, si è posta l'esigenza di migliorarla e di adattarla tempestivamente ai progressi registrati nella progettazione e nella fabbricazione dei motori. Già il cracking termico, oltre a raddoppiare la resa in benzina da un determinato greggio, produceva un carburante migliore della benzina SR. Si presentò, quindi, il problema di migliorare la benzina SR, che venne risolto soprattutto con processi combinati di aromatizzazione-isomerizzazione degli idrocarburi (il cosiddetto reforming, dapprima soltanto termico, poi con catalizzatori). Nel 1920 Thomas Midgley osservò rilevanti differenze della combustione nei motori a scoppio da parte di benzine di origine e provenienza diverse; l'anno seguente Harry Ralph Ricardo trattò del potere indetonante delle benzine e ancora Midgley e Boyd, nei laboratori di ricerca della General Motors, provarono l'alta efficacia antidetonante di alcune sostanze come il piombo tetraetile, lo stagno tetraetile, il selenio dietile, il tellurio dietile e di numerose xilidine. Seguirono ricerche, proposte, discussioni e diatribe sul meccanismo di azione degli antidetonanti: negli Stati Uniti (G.L. Clark e W.C. Thee), in Gran Bretagna (Hugh Longbourne Callendar, R.O. King), in Francia (Henri Muraour) e in Italia (Raffaele Ariano).

La benzina 'etilata' con piombo tetraetile (*ethyl gas*) venne introdotta negli Stati Uniti nel 1923, ma nel 1925 il suo uso fu sospeso dalle autorità sanitarie a causa della tossicità dell'additivo; infine fu riammessa nel 1926 con un limite alla concentrazione di quest'ultimo (Eni, 1962-71). L'uso del piombo tetraetile si affermò in Europa e nel resto del mondo negli anni immediatamente successivi, seguìto da quello di miscele di piombo tetraetile e piombo tetrametile. Negli anni Cinquanta-Sessanta vennero proposti altri antidetonanti, con alterna fortuna, come il metilciclopentadienil manganese tricarbonile e il tricresilfosfato, che furono impiegati soprattutto come coadiuvanti dei piombo-alchili. Inoltre, vennero sperimentate anche numerose ammine aromatiche, che tuttavia non ebbero applicazioni rilevanti (Eni, 1962-71).

Nel 1927 Graham Edgar propose di valutare il potere indetonante mediante la determinazione del NO. Non si tratta, in questo caso, di una vera e propria misurazione, ma del risultato del confronto sperimentale tra la benzina in esame e una miscela di isoottano (2,2,4-trimetilpentano) e *n*-eptano, cioè con idrocarburi ai quali venne attribuito rispettivamente il NO 100 e 0. Tale confronto veniva realizzato nel celebre motore CFR (Cooperative Fuel Research) tuttora in uso, costituito da un monocilindro, a numero di giri costante e rapporto di compressione variabile, in condizioni definite mediante apposite norme (i metodi Motor-MM, e, dal 1936, Research-RM). Negli anni 1931-34 W.G. Lovell e alcuni suoi collaboratori della Ethyl Corporation determinarono sperimentalmente le caratteristiche di detonazione di numerosi idrocarburi puri e aggiunti in benzina campione (Dunstan *et al.*, 1938-55). Nel 1933, al primo Congresso mondiale del petrolio tenutosi a Londra, uno dei temi della sessione sul downstream fu la valutazione della detonazione delle benzine auto e di quelle avio. Dal 1937 si occupò intensamente dell'argomento l'ente aeronautico statunitense NACA (National Advisory Committee of Aeronautics),

progenitore della NASA (National Aeronautics and Space Administration), con la determinazione delle caratteristiche antidetonanti degli idrocarburi e degli eteri (incluso l'MTBE, cioè il metil-*ter*-butil-etere), in quanto di interesse per i carburanti avio.

I reforming termici sono comparsi nelle raffinerie poco dopo la Prima Guerra Mondiale e i reforming catalitici a partire dagli anni Trenta; questi ultimi si sono sviluppati parallelamente ai catalizzatori, dapprima quelli naturali (argille, bauxite, allumine) e poi quelli a base di metalli o di ossidi di metalli supportati su allumina o silice-allumina (ACS, 1951). Il primo reforming catalitico è stato brevettato negli anni Trenta dalla Kellogg (hydroforming) e applicato negli Stati Uniti durante la Seconda Guerra Mondiale, soprattutto per produrre benzina ad altissimo NO per aerei da caccia e toluene per gli esplosivi. Tale processo impiegava un catalizzatore a base di ossido di molibdeno (MoO_3) su allumina, a letto fisso, con più camere in un sistema ciclico di reazione-rigenerazione del catalizzatore stesso. Un processo derivato è il *fluid hydroforming* da parte di Eger V. Murphree della Esso nel 1950.

Tutti i reforming catalitici di quel tempo derivavano dall'acquisto, realizzato nel 1929, da parte della Standard Oil of New Jersey dei diritti di brevetto della tedesca I.G. Farbenindustrie sulla idrogenazione del carbone e sui processi di raffineria, reforming catalitico compreso (*Petroleum* […], 1959). Il processo di reforming su catalizzatore di bauxite, chiamato *cycloversion*, fu impiegato a partire dal 1943 soprattutto per trattare benzina di cracking in modo da ottenere frazioni ad alto NO per benzine avio per uso militare. Essendo le condizioni delle diverse versioni di reforming favorevoli alla trasformazione dei distillati da C_7 a C_{10}, e meno all'aumento del NO della frazione di testa del prodotto riformato, vennero separate dapprima le *n*-paraffine C_5-C_6 (a basso NO) dalle teste e, successivamente, queste ultime vennero isomerizzate con processi catalitici in presenza di idrogeno (*isomer*, *isosiv*, *penex* e altri).

Come accennato, i due processi rivali originari di cracking termico e quelli successivi producevano benzina abbastanza simile e di pari cattiva qualità, soprattutto per l'abbondanza relativa di idrocarburi insaturi – causa della formazione di gomme – e di composti solforati maleodoranti e assai reattivi. Nel corso degli anni vennero avviati e resi operativi processi per migliorare qualitativamente tale benzina, con trattamenti su terre in fase vapore come nel processo *gray clay* (1924), e per aumentarne la quantità ottenibile dalla raffineria. Infatti, fu subito evidente che si poteva ottenere benzina di cracking termico in quantità maggiore di quella di prima distillazione, ma che la sua cattiva qualità, in particolare il colore giallastro, avrebbe costretto a venderla a prezzi molto bassi, poiché nei primi anni Venti la benzina, per ragioni di accettabilità commerciale, 'doveva' essere incolore e inodore. Soltanto dopo l'introduzione del piombo tetraetile quale antidetonante, l'alta tossicità di questo additivo indusse, a partire dal 1925, le raffinerie degli Stati più avanzati a colorare la benzina che lo conteneva (ACS, 1951).

Cambiamenti nei processi indotti dai catalizzatori

A partire dai primi anni Trenta, con il successo della trasformazione delle olefine leggere ottenute dal cracking per produrre benzina di buona qualità, le raffinerie adottarono rapidamente l'uso dei processi catalitici dapprima con la polimerizzazione e poi con l'alchilazione. Benché il cracking termico e il visbreaking rimanessero a lungo tra i processi di raffineria più diffusi (tanto che nelle loro versioni più moderne rimangono tali), proprio a partire dalla fine degli anni Venti iniziarono a essere sviluppati processi di cracking realizzati mediante catalizzatori, la cui applicazione in impianti industriali segnò un'altra importante tappa dello sviluppo della tecnologia downstream.

L'applicazione della catalisi per produrre carburanti dal cracking di frazioni petrolifere medio-pesanti è stata sperimentata per la prima volta in Francia dall'ingegnere Eugène Jules Houdry (1892-1962) tra il 1925 e il 1930, anche se le sue ricerche sulla produzione per via catalitica di benzina sintetica a partire dalla lignite datano dagl'inizi degli anni Venti. Houdry, infatti, fece una ricerca sistematica dell'effetto sul cracking di centinaia di catalizzatori e, nel 1927, ottenne i primi risultati positivi. Egli aveva investito nella ricerca una parte ingente della sua fortuna personale, ma presto la scala delle ricerche divenne tale da richiedere l'esperienza impiantistica e i capitali di una grande impresa. Privo di appoggi in Francia, Houdry emigrò negli Stati Uniti dove fu invitato a trasferirsi da H.F. Sheets della Vacuum Oil Company con la quale, nel 1931, costituì una società, la Houdry Process Corporation. Nello stesso anno la Vacuum Oil Company si fuse con la Standard Oil of New York, dando vita alla Socony-Vacuum Oil Company (poi Mobil Oil Company). Il processo Houdry operava a 450-500 °C, sotto moderata pressione, adoperando un catalizzatore 'acido' a base di silice-allumina, in letto fisso; il catalizzatore si ricopriva rapidamente di un deposito carbonioso, che veniva bruciato con aria in condizioni controllate. Si trattava di un processo ciclico 'reazioni-rigenerazione del catalizzatore' favorito dalla resistenza del catalizzatore (ossido di ferro supportato) sia alle condizioni di reazione sia a quelle di rigenerazione.

Fin dall'inizio fu chiaro che il processo Houdry poteva essere perfezionato in quanto era un processo semicontinuo, e la 'minaccia' di questa innovazione era tale che nel 1938 prese vita un gruppo, chiamato Catalytic Research Associates, che coordinava gli sforzi di ricerca nel campo della catalisi applicata al cracking del petrolio di 'giganti' quali la Standard Oil of Indiana, la Standard Oil of New Jersey, la Shell e la Texaco. Il gruppo sviluppò l'importante processo con catalizzatore a letto fluidizzato, ispirato da un brevetto di W.W. Odell del 1929 (*Petroleum* […], 1959).

I primi impianti industriali che adoperavano il processo Houdry furono costruiti negli Stati Uniti nel 1937, ma esso venne ben presto superato da altre versioni basate sulle stesse premesse. Tuttavia, il concetto di 'cracking catalitico' nelle sue diverse versioni ebbe un grande successo, tanto che nel 1937 negli Stati Uniti la produzione di benzina di cracking superò quella di SR come principale carburante per auto (Remsberg e Higdon, 1994; Lucas, 2000). La Houdry Process Corporation sviluppò le successive versioni del processo (*thermofor*, *houdriflow* e *thermofor* a letto mobile), nonché catalizzatori di sintesi più efficienti di quelli di origine naturale.

I primi studiosi del cracking catalitico si resero conto che i processi chimici sottostanti erano alquanto differenti da quelli del cracking termico (Kobe e McKetta, 1958-65), il che si manifestava anche dalla diversa composizione del prodotto, soprattutto delle sue frazioni gassose (più C_3-C_4 invece di H_2-C_2) e della benzina leggera (rapporto più alto isoparaffine/*n*-paraffine).

In prima approssimazione, le reazioni primarie delle principali classi di idrocarburi presenti nell'alimentazione possono essere rappresentate nel modo seguente:

paraffina $\rightarrow$ paraffina+olefina

alchilnaftene $\rightarrow$ naftene+olefina

alchilaromatico $\rightarrow$ aromatico+olefina

Le ricerche sul cracking catalitico si sono protratte per decenni, soprattutto con un'ampia sperimentazione su idrocarburi puri, e con interpretazioni dei risultati che non erano del tutto compatibili fra loro, per la diversa struttura degli idrocarburi studiati rispetto all'alimentazione degli impianti di raffineria (gasolio pesante o residuo di grezzi diversi). Tuttavia queste interpretazioni sono state confermate da successive sperimentazioni su frazioni ottenute dall'alimentazione di grandi impianti.

In particolare, sono significative le ricerche di Heinz Heinemann della Houdry Process Corporation (poi della Kellogg e della Mobil Oil Corporation) su catalisi e petrolio; di Gustav Egloff e collaboratori della UOP (dal 1939) sul cracking catalitico del cetano e del cetene; di B.S. Greensfelder della Shell (1945-50) sul meccanismo delle reazioni di idrocarburi nel cracking catalitico; di Pines (1945-1950) sul meccanismo delle reazioni di isomerizzazione (ACS, 1951; Eni, 1962-71). In Germania, già dagli anni Venti, si tentò di applicare ai bitumi, ai catrami e ai residui pesanti di petrolio sia le tecnologie di idrogenazione del carbone avviate da Friedrich Bergius nel 1913, sia il processo elaborato e brevettato da Franz Fischer e Hans Tropsch nel 1922 di conversione per sintesi dei gas di carbone a idrocarburi e ad alcoli, con risultati parzialmente soddisfacenti, detto 'processo (o 'sintesi') Fischer-Tropsch' (F-T). Le realizzazioni negli impianti tedeschi di Gelsenberg, Wesseling, Scholven e Weinheim – danneggiati nella Seconda Guerra Mondiale e ripristinati nel 1949-50 – riguardavano residui di distillazione, residui di cracking e greggi pesanti. Le tecnologie applicate in questi impianti – mutuate dalle esperienze con carboni fossili – si differenziarono in parte da quelle correnti negli Stati Uniti. Con la compartecipazione tra I.G. Farbenindustrie e Standard Oil of New Jersey delle tecnologie brevettate dalla prima in materia di combustibili, idrogenazione dei petroli, sintesi da carbone e da gassificazione di carboni, di ligniti, ecc., le società contraenti dichiararono congiuntamente l'intenzione di concedere a terzi licenze per l'applicazione dei propri processi, allo scopo di promuovere l'espansione dell'industria mondiale del petrolio.

La conclusione, tuttora valida, delle indagini comparate sul cracking termico e su quello catalitico concorda sulla diversità del meccanismo principale delle reazioni: radicalico per il processo termico, ionico per il processo catalitico; quest'ultimo meccanismo è applicabile alle *n*-paraffine, alle isoparaffine e sostanzialmente anche agli idrocarburi naftenici e a quelli aromatici. Altri studi hanno riguardato le olefine, notoriamente assenti nei greggi ma formate in tutti i cracking di idrocarburi e quindi a contatto con il catalizzatore, che subiscono più reazioni secondarie. In conclusione: i prodotti primari dei processi a confronto risultano assai simili (a parte la composizione dei gas), mentre nel cracking catalitico sono più importanti le reazioni secondarie, indotte dai diversi ioni carbonio (primari, secondari e terziari) e dalla reattività delle olefine prodotte all'avvio della reazione, in presenza del catalizzatore fortemente acido. In effetti, una delle finalità più importanti delle ricerche per migliorare i risultati del cracking catalitico è stata quello di contrastare le reazioni secondarie, che sottraevano parte della benzina prodotta e aumentavano la resa in gas (Kobe e McKetta, 1958-65; Lovink e Pine, 1990).

A causa delle ripetute varianti apportate negli Stati Uniti al processo industriale a partire dagli anni 1940-42, le moderne versioni del cracking catalitico e i relativi impianti differiscono alquanto da quelli delle origini. Designate come TCC (Thermofor Catalytic Cracking), FCC (Fluid Catalytic Cracking) e RFCC (Resid Fluid Catalytic Cracking), esse operano con catalizzatore mobile o a letto fluidizzato.

Una vera rivoluzione nella catalisi applicata in raffineria si è avuta a partire dal 1956, con l'introduzione, dapprima da parte della Linde, delle zeoliti, poi variamente modificate e associate a metalli. Tali materiali, selettivi nei riguardi della struttura degli idrocarburi, si sono dimostrati rapidamente assai più efficaci ai fini della resa in distillati dai cracking catalitici e della qualità della frazione benzina (NO di molti punti superiori rispetto a quelli raggiunti con i catalizzatori silice-allumina tradizionali). La distribuzione dei prodotti del cracking è stata progressivamente migliorata; anche la gestione del coke depositato sul catalizzatore è stata ottimizzata, consentendo agli impianti di operare in maniera redditizia. Nei moderni impianti di FCC, con tali catalizzatori il contatto tra alimentazione e catalizzatore avviene in un reattore a colonna montante (riser), che opera a temperatura intorno a 500 °C o di poco superiore, a una pressione di 2,5-3 bar, con un tempo di contatto di 2-4 s; il catalizzatore viene separato dal prodotto sottoposto a cracking (comunemente detto 'crackizzato') e passa al rigeneratore dove il coke depositatosi viene bruciato in corrente d'aria a circa 650 °C. Il catalizzatore rigenerato torna in ciclo; il prodotto 'crackizzato' passa alla sezione di frazionamento (distillazione) dalla quale si ottengono: un gas non condensabile o *fuel gas* (impiegato come combustibile in raffineria), una frazione C_3-C_4 ricca di idrocarburi insaturi, benzina, uno o due gasoli, un residuo contenente anche particelle di catalizzatore (Borza, 1993; Lucas, 2000).

Nella gestione degli impianti di FCC alimentati con gasoli e/o residui contenenti zolfo, si è presentato un problema molto serio, ossia quello delle emissioni di anidridi dello zolfo (SO_x) dai gas di scarico del rigeneratore. Per risolverlo, a partire dalla metà degli anni Settanta si è fatto ricorso ai cosiddetti 'agenti di trasferimento dello zolfo' o STA (Sulfur Transfer Agents) a base di ossidi di metalli (Ogden, 1991).

I progressi delle versioni successive del cracking catalitico, nell'impiantistica oltre che nei catalizzatori, hanno indotto ricercatori di istituti e di aziende non solo negli Stati Uniti (Chevron, Mobil R&D, W.R. Grace & Company, Filtrol Corporation), ma anche in Francia (CNRS-Conseil National de la Recherche Scientifique e università, IFP-Institut Français du Pétrole con la Total), in URSS (processo Doben), in Spagna (CSIC-Consejo Superior de Investigaciones Cientificas), in Olanda (Shell, Akzo Nobel), in Finlandia (Neste Oy), in Austria (OMV-Österreichische Mineralölverwaltung Aktiengesellschaft) e altrove, a reiterare gli studi sul comportamento di singoli idrocarburi, di loro miscele o di alimentazioni selezionate provenienti da grezzi diversi (Lovink e Pine, 1990).

L'hydrocracking, realizzato in versioni differenti, viene applicato al gasolio pesante per produrre benzina, *jet fuel* e gasolio diesel, con un catalizzatore metallico di palladio, oppure con ossidi di nichel e molibdeno o di wolframio su zeolite, solfuro di nichel-wolframio. Gli impianti sono di tipo classico a letto fisso e sono denominati in vari modi: *isocracking* (California Research/Chevron), *sovafining* (Socony Mobil), *unicracking* (Union Oil), *lomax* (UOP), e altri. Ve ne è anche uno a letto fluidizzato denominato H-Oil (Hydrocarbon Research). Alla fine degli anni Cinquanta solo gli impianti isocracking e lomax erano stati applicati praticamente in alcune raffinerie statunitensi, mentre altri isocracking erano in via di progettazione. Negli anni Settanta erano in esercizio o in costruzione/progettazione oltre 60 impianti industriali di hydrocracking delle diverse versioni (isomax, unicracking, Shell, BP, ecc.).

Tutti questi processi sono stati impiegati per scopi diversi, dato che, comunque, le reazioni di idrogenazione, nelle varie condizioni in cui avvengono, consentono di ottenere intermedi e/o prodotti migliorati, anche da alimentazioni pesanti considerate scadenti per la presenza di impurezze organiche (composti solforati e azotati) e minerali (quali il nichel e il vanadio; Lucas, 2000). Il fabbisogno di idrogeno di tali processi supera, in generale, la sua disponibilità da impianti di reforming catalitico, quindi ne impone la produzione per mezzo della gassificazione (di solito conversione di idrocarburi con vapore, detta *steam reforming*).

Anche i reforming della benzina sono stati ben presto modificati dall'avvento della catalisi: un catalizzatore a base di ossido di molibdeno (MoO_3) su allumina fu adottato già nel 1940 (Kobe e McKetta, 1958-65). I reforming catalitici, che comprendono reazioni di aromatizzazione, misero a disposizione delle raffinerie quantità rilevanti di idrogeno, il che aprì la via a nuovi processi di trattamento delle alimentazioni ai reforming stessi (hydrotreating), per allontanare gli eteroatomi di zolfo, di azoto e di ossigeno, in vario modo dannosi per i catalizzatori e per la qualità delle benzine.

Il primo processo di miglioramento della benzina di cracking (dapprima del cracking termico, poi anche di quello catalitico) fu la desolforazione, realizzata per semplice passaggio su masse adsorbenti-catalitiche di minerali (bauxite naturale, argilla, allumine). Seguirono la desolforazione idrogenante o HDS (Hydrogen DeSulphurization), su catalizzatori di varia composizione, e la isomerizzazione delle frazioni di testa (C_5-C_6). Parallelamente si studiarono in laboratorio, e poi si applicarono con successo nell'industria, processi catalitici per la trasformazione delle frazioni di gas condensabili (C_2-C_4) in componenti della benzina, in particolare la polimerizzazione delle olefine e l'alchilazione delle paraffine con olefine (ACS, 1951; BP, 1958). Infatti, le frazioni più volatili dei processi di cracking sono dotate di ottimi NO, ma non sono idonee a essere formulate direttamente nella benzina commerciale, poiché ne aumenterebbero la volatilità oltre i limiti delle specifiche.

La polimerizzazione termica – in realtà limitata alla dimerizzazione e alla trimerizzazione – delle olefine gassose a componenti della benzina fu adottata nelle raffinerie nei primi anni Trenta; la polimerizzazione catalitica fu brevettata negli Stati Uniti nel 1934 da Ipatieff ed ebbe subito successo, prima in una raffineria della Shell, compagnia azionista della UOP, e successivamente in altri impianti, ma soprattutto negli Stati Uniti (ACS, 1951); il processo venne in parte abbandonato a favore dell'alchilazione, soprattutto per la più alta resa di questa reazione in frazioni ad alto NO, e la conseguente valorizzazione della benzina formulata per l'immissione nel mercato (BP, 1958).

L'alchilazione delle paraffine è una reazione che combina un'olefina da C_2 a C_5 con una paraffina, per formare una paraffina ramificata più altobollente di quella di partenza. Applicata agli idrocarburi insaturi ottenuti dal cracking termico o da quello catalitico, questa reazione dà luogo a componenti della benzina che ne migliorano sia il NO sia la suscettibilità al piombo tetraetile. Queste reazioni di polimerizzazione e di alchilazione sono state studiate e spiegate nel 1938 da Frank C. Whitmore (ACS, 1951). La polimerizzazione delle olefine inferiori ebbe un rilancio negli anni 1976-77 con il processo Dimersol (Yves Chauvin, IFP), applicato in numerosi impianti, anche per l'elaborazione dei prodotti dello *steam cracking* petrolchimico (Lucas, 2000).

L'alchilazione, nella sua specifica applicazione (processo Alkazid UOP dal 1940 e altri) è stata ottenuta con catalizzatori acidi, dapprima con cloruro di alluminio-cloruro di idrogeno ($AlCl_3$-HCl) e poi con acido solforico (H_2SO_4) o con fluoruro di idrogeno (HF) e realizzata in numerose raffinerie in tutto il mondo. Il successo del processo con catalizzatore HF – molto importante durante la Seconda Guerra Mondiale per l'aeronautica militare per i paesi alleati, grazie alla benzina avio ad altissima qualità indetonante che riusciva a produrre – dovette in origine confrontarsi con l'alta tossicità dell'HF, affrontata con coraggio dai ricercatori Aristide von Grosse e C.B. Linn della UOP, impegnati nella prima sperimentazione e nello sviluppo del processo (Remsberg e Higdon, 1994).

In pratica, lo sfruttamento dell'alchilazione nelle raffinerie è stato limitato all'alchilazione della paraffina isobutano con le olefine propilene, buteni, penteni e loro miscele. Vennero sviluppati anche processi di alchilazione con etilene, ma ebbero applicazioni limitate, come l'alchilazione dell'isobutano a 2,2-dimetilbutano (neoesano) e a 2,3-dimetilbutano (bi-isopropile). I catalizzatori per tutti i processi di raffineria erano forniti da numerose aziende specializzate, quali la Davison, la Humphrey & Glasgow, la Johnson Matthey, la Engelhard, la Hershaw, la Ketjen e la Degussa (Aalund, 1984).

L'impiego del platino in raffineria

Malgrado fosse assai nota l'efficacia catalitica del platino (Pt), non ne erano state prese in considerazione le possibili applicazioni industriali a causa del suo alto costo. Infatti, dell'uso di questo metallo quale catalizzatore si erano occupati, sin dagli inizi del 19° secolo, scienziati di rilievo quali Jöns Jacob Berzelius, Humphry Davy e Michel Faraday. Nel 20° secolo, un contributo rilevante in materia arrivò dalla Russia, che era un grande produttore di questo prezioso metallo. A tale proposito, meritano di essere ricordate le ricerche del chimico organico N.H. Zelinskij, che nel 1922 aveva pubblicato un lavoro sulla deidrogenazione catalitica del cicloesano a benzene, su catalizzatori platino/carbone e nichel/allumina. All'epoca i risultati di Zelinskij non suscitarono alcun interesse di tipo industriale, anche perché il benzene era ampiamente disponibile dall'industria del carbone, mentre il cicloesano era una curiosità da laboratorio. Si potrebbe al più rilevare, alla luce delle conoscenze acquisite in seguito, che Zelinskij avrebbe fatto

meglio a supportare il platino su allumina invece che su carbone.

In seguito, le ricerche sul comportamento degli idrocarburi dotati di un punto di ebollizione nel campo della benzina mostravano che i metalli del gruppo del platino (platino, rodio, iridio) erano molto efficaci nella conversione delle *n*-paraffine e dei nafteni in isoparaffine e in idrocarburi aromatici, in condizioni compatibili con le esigenze dell'industria della raffinazione.

Il processo detto platforming (messo a punto dalla UOP, v. oltre) ha rappresentato la prima utilizzazione del platino nell'industria del petrolio, che in seguito ne avrebbe richiesto quantità sempre maggiori, confermando il ben noto assunto che nel passaggio da produzioni e da impieghi dell'industria chimica vera e propria a quelli dell'energia, cambia l'ordine di grandezza dei sistemi e dei materiali impiegati.

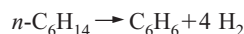
Benché il catalizzatore originario contenesse meno dell'1% di platino e quelli proposti successivamente assai meno, il reforming catalitico è divenuto il più importante utente del metallo, ma non il più importante consumatore, in quanto il platino viene recuperato dal catalizzatore esaurito per venir riutilizzato nel catalizzatore nuovo.

Negli anni Trenta, nell'URSS si sperimentò il comportamento di numerosi idrocarburi da C_5 a C_{10} in presenza di catalizzatori a base di metalli e di ossidi di metalli (N.I. Shuikin, R.A. Kazanskij, A.F. Platé e altri). Il più volte menzionato Ipatieff ebbe un ruolo assai rilevante nell'affermazione della catalisi nell'industria del petrolio. Già famoso nella Russia zarista tra il 19° e il 20° secolo, dopo la Rivoluzione del 1917 egli ebbe prestigiosi incarichi anche politici. Nel 1930, presente a Berlino per la seconda Conferenza mondiale dell'energia, incontrò Egloff che lo invitò a visitare i laboratori di ricerca della UOP presso Chicago. In verità è assai probabile che Egloff fosse andato a quel congresso anche per acquisire alla UOP, di cui era direttore delle ricerche, ricercatori di primo piano. Infatti, oltre a Ipatieff, convinse a trasferirsi negli Stati Uniti anche Tropsch, già famoso quale coinventore della celebre reazione Fischer-Tropsch (Tropsch, però, nel 1935 tornò in Germania, dove poco dopo morì di infarto). Ipatieff, dunque, fu assunto nei laboratori della UOP e divenne professore alla Northwestern University. Nel 1930 era emigrata dall'URSS negli Stati Uniti anche la famiglia del giovane Vladimir Haensel, che nel 1935 conseguì il BS (Bachelor of Science) in ingegneria proprio alla Northwestern University e poi, nel 1937, il Master in ingegneria chimica al MIT (Massachusetts Institute of Technology). Subito assunto alla UOP per lavorare sotto la direzione di Ipatieff sulle reazioni catalitiche di idrocarburi, Haensel proseguì alla Northwestern University gli studi per il PhD in chimica, sempre sotto la guida di Ipatieff.

Nel marzo 1949 la UOP annunciò a un congresso della WPRA (Western Petroleum Refiner Association) la scoperta e lo sviluppo di un nuovo processo di reforming della benzina, in presenza di idrogeno e a pressione relativamente moderata (30-35 bar), che si avvaleva di un catalizzatore bivalente platino-allumina acida, battezzato *platforming* dalla UOP, e brevettato da Haensel. Le principali reazioni, che consentono un rilevante incremento del NO della benzina di prima distillazione, sono l'aromatizzazione dei nafteni e la deidrociclizzazione, assieme alla isomerizzazione e a un parziale hydrocracking, delle *n*-paraffine, infine una parziale desolforazione (ACS, 1951; Kobe e McKetta, 1958-65; Wuithier, 1965):

$$n\text{-}C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 4\ H_2$$

$$n\text{-}C_6H_{14} \rightarrow \text{ciclo}C_5H_{10}\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_6 + 4\ H_2$$

$$CH_3C_2H_4SH + H_2 \rightarrow H_2S + CH_3CH_2CH_3$$

Caratteristica del processo originale – realizzato in impianti a tre reattori in serie, intercalati da forni e scambiatori – era la separazione tra le principali reazioni di conversione dell'alimentazione: nel primo reattore si realizzava soprattutto l'aromatizzazione delle *n*-paraffine (reazione veloce, endotermica, che svolge idrogeno), mentre la corrente uscente veniva portata alla temperatura ottimale per le altre reazioni (isomerizzazione e hydrocracking) realizzate nei due reattori seguenti.

L'applicazione del nuovo processo fu rapidissima: infatti sei mesi dopo, alla Old Dutch Refinery situata nel Michigan, entrava in esercizio un impianto basato su di esso. A quella raffineria ne seguirono molte altre, tanto che dieci anni dopo la UOP aveva collocato oltre 100 impianti di platforming negli Stati Uniti e all'estero. Il successo clamoroso della UOP stimolò numerose aziende – petrolifere e impiantistiche – e nel giro di un anno proliferarono le imitazioni e i brevetti: la Atlantic propose il *catforming* (brevetto statunitense di F.G. Ciapetta, nel 1951) con due reattori in serie invece dei tre della UOP e catalizzatore di platino su silice-allumina (resistente alla presenza di acqua) differente da quello della UOP; la Houdry Process Corporation brevettò lo *houdriforming*, con un certo numero di reattori a letto fisso e catalizzatore al platino su allumina, con aggiunta di silice per mezzo del tetracloruro di silicio; la Socony Mobil brevettò il *TCR* (Thermofor Catalytic Reforming) con un solo reattore e un catalizzatore a base di ossidi di cromo e molibdeno rigenerabile *in situ* (ACS, 1951; Kobe e McKetta, 1958-65); la Standard Oil of Indiana brevettò l'*ultraforming*, a bassa pressione con rigenerazione ciclica. Negli anni immediatamente successivi seguirono altri brevetti, tra i quali ebbe un certo successo il *powerforming* della Esso, con catalizzatore al platino e tre reattori, più un quarto di riserva, che consentiva di rigenerare il catalizzatore inserendo e togliendo dal processo un reattore alla volta senza dover fermare l'impianto.

Il proliferare di processi e di impianti è stato accompagnato da ricerche sul comportamento di singoli idrocarburi nelle condizioni di processo. Nei primi anni Cinquanta, ricercatori delle società petrolifere statunitensi e delle aziende detentrici dei brevetti – direttamente o tramite le università e i laboratori delle consociate – provarono alimentazioni diverse, soprattutto in presenza dei catalizzatori 'proprietari' (platino/allumina/alogeno, ossidi di molibdeno e di cromo, solfuri di wolframio-nichel, ecc.); oltre a raggiungere risultati utili, essi contribuirono ad aumentare e ad affinare le conoscenze sui meccanismi delle reazioni degli idrocarburi. La UOP propose il *rexforming*, un processo combinato di reforming su Pt, estrazione selettiva del prodotto del reforming (detto comunemente 'riformato') e riciclo della porzione paraffinica a basso NO. Nel 1955 la capacità degli impianti di platforming UOP era circa pari alla somma delle capacità di tutti gli altri tipi di impianti di reforming catalitico.

Poiché l'interesse pratico del processo stava nell'aumento del NO del prodotto rispetto all'alimentazione e nella

suscettibilità del prodotto stesso al piombo tetraetile, all'epoca impiegato come antidetonante, inizialmente non si badò molto ai coprodotti, quali gli idrocarburi gassosi incondensabili e il solfuro di idrogeno, ma ben presto la stessa UOP e altre aziende del settore trovarono soluzioni adeguate a risolvere in modo soddisfacente la presenza finale di tali sostanze. Il problema dell'azione dello zolfo sul catalizzatore venne presto risolto fornendo all'impianto benzina desolforata, dapprima con processi in assenza di idrogeno (*gray clay*, Perco) e, a partire dagli anni Cinquanta, per idrodesolforazione (hydrofining, unifining, ultrafining e altri) utilizzando l'eccesso di idrogeno fornito dai reforming stessi.

Altre proposte di reforming catalitico sono state elaborate dall'IFP, come il processo continuo basato su catalizzatore mobile tra i reattori e rigenerazione 'interna', e dalla stessa UOP che nel 1968 sviluppò e realizzò il CCR platforming, che operava a una pressione compresa tra 3 e 5 bar, con rigenerazione continua del catalizzatore (ora bimetallico: platino/renio, UOP, Chevron), con i tre reattori sovrapposti in un'unica struttura con interposti alcuni forni e scambiatori per ottimizzare la temperatura nei singoli reattori.

Nel 1974, dopo 25 anni dal primo impianto industriale, su sette processi di reforming catalitico il platforming era il più affermato, con 500 impianti in esercizio o in costruzione o in progetto. Dopo quasi sessant'anni, il platforming, anche nelle nuove versioni, è ancora il processo catalitico più diffuso nelle raffinerie di tutto il mondo.

È pressoché impossibile dilungarsi sulle innumerevoli liti per infrazione di brevetti e per priorità, che, soprattutto negli Stati Uniti, hanno riguardato quasi tutte le innovazioni, dai cracking termici ai catalizzatori, fino ai lubrificanti per motori e alle particolarità meccaniche degli impianti. Vi sono state coinvolte importanti compagnie, tra le quali la Esso (poi Exxon), la Mobil, la Shell, la Texaco, la Chevron, l'ARCO, che tuttavia finirono per accordarsi, suscitando l'interesse del governo federale degli Stati Uniti che, sospettando accordi di cartello, intervenne in base allo Sherman Antitrust Act. La controversia si trascinò dal 1924 al 1931, terminando con l'assoluzione delle compagnie da parte della Corte suprema degli Stati Uniti, risultando che le licenze erano state concesse liberalmente anche a terzi sia statunitensi che stranieri.

Per rendere una idea dei costi dell'utilizzazione dei catalizzatori al platino, basti pensare che nel 1986 il platino costava circa 26.000 £/g (16,25 $/g) e, dato che un impianto di platforming richiedeva da 20 a 100 t di catalizzatore allo 0,5% di platino (quindi da 100 a 500 kg di platino), il metallo immobilizzato corrispondeva a un valore in lire italiane dell'epoca che andava da 2,6 a 13,0 miliardi per singolo impianto (ovvero da 1,625 a 8,125 milioni di dollari).

Processi a latere del cracking e del reforming

L'affermazione del platforming, come degli altri processi di reforming catalitico, comportò anche l'introduzione in raffineria di nuovi processi. Infatti, se il reforming catalitico arrecava comunque un significativo incremento del NO della benzina, comportava anche – e non poteva essere diversamente, tenendo conto delle condizioni di processo – la formazione di *n*-paraffine C_5 e C_6, il cui basso NO peggiorava quello del 'riformato' totale e della benzina commerciale. Si presentò, quindi, l'esigenza di isomerizzare tali paraffine producendo idrocarburi migliori dal punto di vista del NO.

La reazione di isomerizzazione delle *n*-paraffine era nota sin dal 1933 grazie ai lavori dei chimici romeni Costin D. Nenitzescu e A. Dragan. Non molti anni dopo l'affermazione dei reforming catalitici, numerose aziende petrolifere e impiantistiche proposero processi industriali di isomerizzazione catalitica delle *n*-paraffine, quali i processi butamer per il *n*-butano, penex UOP per il pentano, Esso in fase liquida e Shell isomer per C_5-C_6; la separazione *n*-paraffine/isoparaffine nel prodotto è stata in gran parte basata sull'utilizzazione di setacci molecolari (zeoliti), in diverse configurazioni e quindi con differenti selettività di separazione (Kobe e McKetta, 1958-65; Wuithier, 1965; Aalund, 1984; Ogden, 1991).

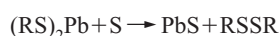
La massima espansione della isomerizzazione si ebbe durante la Seconda Guerra Mondiale; essa venne applicata soprattutto al *n*-butano, per ottenere isobutano da sottoporre ad alchilazione, allo scopo di fornire quantità ingenti di benzina avio 'grado 100-130' all'aeronautica militare degli Alleati.

In modo simile l'affermarsi del cracking (termico e catalitico) stimolò la realizzazione e l'applicazione in raffineria di processi per ottenere idrocarburi ad alto NO dalle olefine leggere (dall'etilene ai buteni). Nacque così, come processo di raffineria, l'alchilazione delle *n*-paraffine C_3-C_4 con olefine. Questo processo venne realizzato in diverse versioni e, sebbene l'alchilazione possa prodursi ad alta temperatura senza catalizzatori, i due processi industriali che si sono affermati operano a bassa temperatura, in fase liquida, con catalizzatori acidi (acido solforico e fluoruro di idrogeno), ovviamente brevettati dai detentori dell'idea e del know-how connesso (Kobe e McKetta, 1958-65; Aalund, 1984). Si hanno numerose reazioni sequenziali e parallele che formano un prodotto multicomponenti, cioè una vasta gamma di paraffine ramificate da C_5 a C_{12}.

Già dai primi anni Cinquanta, il reforming catalizzato da metalli nobili venne associato a processi di separazione degli idrocarburi aromatici (BTX, assieme o singoli) mediante solventi selettivi: dapprima con glicole etilenico (Udex Dow/UOP) poi con solfolano (Shell), N-metilpirrolidone (Arosolvan/Distapex Lurgi), dimetilsolfossido (IFP, Elf-Union) e altri ancora. Gli idrocarburi aromatici ottenuti uscirono sempre più spesso dal downstream vero e proprio per passare alla petrolchimica, anche se – in talune grandi raffinerie – si costruirono impianti per la dealchilazione del toluene a benzene, per la sintesi del cumene da benzene e propilene, e altri ancora. Il raffinato dearomatizzato, paraffinico, fu utilizzato in vari modi, tra i quali la formulazione di cherosene per aviogetti, ossia il più volte citato *jet fuel*.

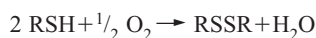
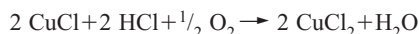
Accanto a tali processi, per migliorare la qualità dei distillati leggeri si affermarono trattamenti chimici tendenti ad allontanare piccole quantità di componenti indesiderati, estraendoli o trasformandone le molecole in altre meno sgradite (per esempio, meno maleodoranti, non corrosive, innocue verso i catalizzatori). Fin dalle origini, questi trattamenti sono stati eseguiti in condizioni discontinue (batch). Così è stato per il lavaggio della benzina SR con la soda caustica (eliminazione dei mercaptani) e per l'ossidazione dei mercaptani a disolfuri (il trattamento detto *doctor*, con soda, piombito di sodio e zolfo):

$$Na_2PbO_2 + 2\ RSH \rightarrow (RS)_2Pb + 2\ NaOH$$

$$(RS)_2Pb + S \rightarrow PbS + RSSR$$

Allo stesso scopo è stato anche applicato il trattamento ossidante con soluzione di cloruro rameico come nel processo *copper sweetening* della Phillips (W.A. Schulze, e numerosi brevetti statunitensi dal 1934 al 1941):

$$2\ RSH + 2\ CuCl_2 \rightarrow RSSR + 2\ CuCl + 2\ HCl$$

$$2\ CuCl + 2\ HCl + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow 2\ CuCl_2 + H_2O$$

$$2\ RSH + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow RSSR + H_2O$$

La depurazione dai mercaptani è stata ottenuta anche mediante l'estrazione con una soluzione alcolica di idrossido di sodio (processo Unisol della UOP), con l'isobutirrato alcalino (processo Solutizer della Shell) o con altri solventi selettivi (processo Mercapsol della Pure Oil Co.).

Prodotti minori tra benzina e gasolio

Tra i campi di distillazione di benzina e gasolio si collocano alcuni prodotti per usi speciali: solventi misti quali la 'ragia minerale' o singoli quali l'esano per smacchiatori. Seguono, per intervallo di distillazione ma non per importanza, i turbocarburanti, derivati dal progresso della propulsione aerea da motori a scoppio a motori a turboelica e, infine, a quelli turbogetto. Questi ultimi esigono particolari cure per le condizioni severe di impiego del velivolo (alta quota e basse temperature). Aviogetti civili e militari sono ancora alimentati da cherosene non molto differente dal petrolio lampante di un tempo. Rigide specifiche IATA (International Air Transport Association) e militari come quelle della NATO (North Atlantic Treaty Organisation) qualificano diversi sottotipi, soprattutto ai fini della sicurezza, e prescrivono gli additivi antistatici, anticorrosivi, antighiaccio, e così via (Lucas, 2000).

Gasolio per motori diesel

La struttura tecnologica ed economica dell'industria del downstream è stata orientata a favorire la resa complessiva in benzina per autovetture e a migliorare la qualità di questa. Come già detto, ciò si è realizzato a partire dagli anni immediatamente precedenti la Prima Guerra Mondiale, con l'avvio della grande produzione automobilistica degli Stati Uniti, in gran parte quella per l'automobile privata, dotata di motori a scoppio ad accensione comandata. Anche lo sviluppo della processistica è stato condizionato dall'evidente desiderio di massimizzare la resa e la qualità del carburante per questo tipo di uso. Il cracking termico, i processi catalitici tesi a demolire per quanto possibile e conveniente l'olio combustibile residuo e lo stesso gasolio, e perfino i tentativi di utilizzare al meglio le code della frazione benzina + cherosene, hanno in sostanza penalizzato la resa e le qualità motoristiche del gasolio diesel. Questa impostazione, in sostanza, ha generato i successivi problemi dell'impiego del gasolio nei motori diesel, dato che per una buona qualità motoristica del gasolio – in termini di 'ritardo dell'autoaccensione' espresso con il Numero di Cetano (NC) – sono preferibili le *n*-paraffine e le olefine lineari, mentre la maggior parte dei processi per ottenere benzina di qualità (alto NO) trasforma tali idrocarburi in gas e in idrocarburi aromatici.

È ipotizzabile che l'atteggiamento favorevole alla benzina e contrario al diesel sia derivato dal fatto che negli Stati Uniti il motore diesel è stato riservato ai trasporti pesanti (locomotori ferroviari, autocarri, ecc.). I successivi progressi dei motori diesel veloci per automobili – soprattutto in Europa e in Estremo Oriente – ne hanno migliorato le prestazioni e ridotto i consumi fino a indurre gli utenti, all'inizio del 21° secolo, ad acquistare più automobili con motore diesel che con motore a benzina.

Per non peggiorare l'organizzazione generale della produzione, le raffinerie formulano gasoli diversi per uso estivo e invernale e ricorrono a più additivi per ottenere gasoli diesel di qualità soddisfacente nelle diverse condizioni di impiego: il nitrito e il nitrato di amile 'pro-cetano', per migliorare la combustione; detergenti per evitare bloccaggio degli iniettori; antifumo per migliorare le emissioni; sostanze in grado di migliorare il comportamento a bassa temperatura, e altri (Owen, 1989).

L'utilizzazione dei residui

La qualità del residuo della distillazione atmosferica e a pressione ridotta è ovviamente legata alla qualità del greggio lavorato. Se, attualmente, nella maggior parte dei casi, si tende a minimizzarne la produzione, i residui di buona qualità (quelli da grezzi contenenti *n*-paraffine e isoparaffine, idrocarburi naftenici, aromatici e piccole quantità di composti contenenti eteroatomi) si prestano a produzioni di lubrificanti. La lavorazione del residuo per produrre lubrificanti, tuttavia, comporta una serie di operazioni, di processi e di impianti, i cui costi sono valutati attentamente dalle raffinerie. Spesse volte, il cosiddetto 'residuo' contiene, oltre a quanto rimane dalla distillazione atmosferica e sotto vuoto del greggio, anche componenti provenienti da residui di processi termici o catalitici, coke e metalli inclusi. Di conseguenza, i trattamenti possibili sono molteplici, spesso fondati su più reazioni idrogenanti-crackizzanti (come, per esempio, l'hydrocracking dell'Union Oil). Occorre anche rammentare che fino ai primi anni Venti i lubrificanti da petrolio non erano molto usati, tanto che i motori degli aerei impiegati nella Prima Guerra Mondiale venivano lubrificati con olio di ricino.

Poiché gli oli minerali lubrificanti devono possedere qualità comuni (viscosità e alto indice di viscosità, potere lubrificante, comportamento a bassa temperatura) indipendentemente dall'impiego specifico, la loro produzione dagli oli base di origine petrolifera comporta una selezione dei componenti, per esempio l'eliminazione degli asfalteni e delle resine (deasphalting) e delle cere paraffiniche (deparaffinazione).

Negli Stati industrializzati, all'inizio del 21° secolo, l'olio combustibile residuo come tale è rimasto per alimentare i bruciatori di caldaie medio-grandi e, spesso 'flussato' con gasolio di cracking, i motori diesel delle navi di stazza lorda superiore a 2.000 t (Lucas, 2000). In tale ultimo impiego i possibili inconvenienti (depositi carboniosi e danni all'interno dei motori) sono accettati in considerazione del significativo divario tra i costi di tale olio combustibile residuo (bunker) rispetto al gasolio per motori da autotrazione. L'inquinamento in mare connesso all'impiego del bunker dovrebbe migliorare grazie alle norme MARPOL (MARine POLlution), derivate dalla International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, adotatta il 2 novembre 1973, nonché alle nuove normative europee sul tenore di zolfo consentito negli oli combustibili per le navi.

Un'altra destinazione dei residui (non solo quelli della distillazione e dei trattamenti termici e catalitici) è la gassificazione a ossido di carbonio + idrogeno ($CO + H_2$),

mediante uno dei processi ormai consolidati, mutuati dalla tecnologia del carbone (per esempio, i processi di ossidazione parziale Shell, Texaco, Lurgi e altri). Un altro impiego di tale gas di sintesi ottenuto dai residui è la generazione di energia elettrica con il ciclo combinato integrale (IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle).

La lavorazione dei residui per produrre lubrificanti comporta necessariamente una produzione associata di bitume e di cere paraffiniche.

La lavorazione per ottenere lubrificanti del gasolio pesante (da vuoto) e degli oli residui ha radici lontane nel tempo. Già negli anni Venti-Trenta si applicavano processi per la estrazione di oli base per lubrificanti utilizzando solventi selettivi, come i già citati propano (Kellogg), fenolo (Kellogg), furfurolo (Texaco), nitrobenzene (Atlantic). Nel processo principale di deasphalting, il più delle volte si è fatto ricorso a solventi idrocarburici, come le *n*-paraffine da C_3 (il *propane deasphalting*, 1934) a C_6 o a frazioni di benzina SR. L'alimentazione, di solito gasolio pesante o residuo da vuoto, viene mescolata con un forte eccesso di solvente in uno o più estrattori: l'olio, privato degli asfalteni e delle resine, viene fatto passare in scambiatori di calore ed è liberato dal solvente, che poi viene riciclato. In relazione alla qualità del greggio originario, la fase oleosa del deasphalting è costituita da olio base per lubrificanti, oppure da materiale per l'alimentazione del cracking catalitico o dell'hydrocracking. Il bitume ricavato dallo stadio di deasphalting, riscaldato in un forno, viene liberato dai residui del solvente ed è utilizzato come combustibile in raffineria o viene trattato in funzione della destinazione del bitume ottenuto (Eni, 1962-71; Le Page *et al.*, 1992). Alla presenza di *n*-paraffine ad alto peso molecolare o di cere paraffiniche (*paraffin wax*) negli oli base, che innalzano il punto di scorrimento, si può rimediare con processi di deparaffinazione, per esempio con solventi quali l'acetone, il metilisobutilchetone, le miscele chetoni-toluene (Texaco, *dilchill* della Exxon R&E Company). Il primo processo industriale di deparaffinazione del petrolio viene attribuito a F.X. Govers, che lo realizzò nel 1933 in un impianto a raffreddamento e a pressatura. Tra i successivi processi ha avuto applicazioni industriali la cristallizzazione con solvente seguita da centrifugazione. La deparaffinazione è stata realizzata anche con processi catalitici che comportano reazioni di cracking e di isomerizzazione (Lucas, 2000).

Per ottenere la vasta gamma di lubrificanti destinati ad applicazioni diverse (oli per macchine utensili, per turbine, per compressori, per motori, per cambi e differenziali, ecc.), le cui qualità sono soggette a rigorose specifiche, ai processi citati si devono aggiungere altri trattamenti, inclusa l'aggiunta di additivi (per migliorare l'indice di viscosità e il punto di scorrimento, combattere la formazione di melme e la corrosione di supporti e cuscinetti), curata all'interno della raffineria per mettere sul mercato prodotti dotati di alta qualità oltre che conformi alle specifiche.

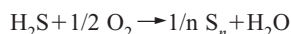
Non è facile definire la composizione degli oli lubrificanti in generale, data la vasta gamma delle possibili applicazioni. Si può affermare che gli oli prodotti in maggiore quantità, ossia quelli per i motori degli autoveicoli, sono composti mediamente per l'80% da idrocarburi di origine petrolifera, delle diverse classi, tra C_{16} e C_{50}, e per il rimanente da componenti sintetici – polimeri quali il polimetilmetacrilato e copolimeri etilene-propilene – nonché da additivi vari. Dalle frazioni altobollenti e dai residui si producono anche oli isolanti, diatermici e per applicazioni in agricoltura ed enologia, nonché cere paraffiniche. Si tratta di un settore del downstream meno importante quantitativamente ma esigente per qualità, praticato da numerose aziende anche a valle dell'industria petrolifera vera e propria.

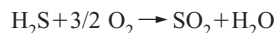
Nel 1905 Charles F. Mabery provò per primo che le cere paraffiniche sono formate in massima parte da paraffine normali e debolmente ramificate tra C_{25} e C_{29}. La sua scoperta fu preceduta dal recupero di cere da petroli statunitensi impiegate per la fabbricazione di ceri e di candele, simili a quelle ottenute da stearina e da spermaceti. Il materiale semisolido (petrolatum) ottenuto dalla deparaffinazione nella produzione di lubrificanti, disoleato con solvente, può venire trattato per ottenere paraffina solida, da portare a conformità alle specifiche dei diversi tipi di prodotto commerciale (paraffina grezza, in scaglie, macro- e microcristallina) ottenuti con processi e tecniche diverse: filtrazioni ripetute, cristallizzazioni frazionate da solventi, trattamenti con idrogeno (Lucas, 2000). Per molti anni, l'uso principale della paraffina solida fu nella produzione di carte, di cartoni e di tessuti cerati (ACS, 1951; Eni, 1962-71); altri usi si hanno tuttora nelle industrie alimentare, farmaceutica e cosmetica.

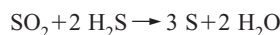
Lo zolfo ottenuto dal petrolio: da risorsa a rifiuto

La desolforazione catalitica degli intermedi del downstream – dapprima GPL e benzina, poi cherosene, *jet fuel* e gasolio – ha progressivamente messo a disposizione delle raffinerie cospicue quantità di solfuro di idrogeno. Tra i processi più affermati, il Perco della Phillips, che era in uso negli anni Trenta-Cinquanta e adoperava un catalizzatore costituito da bauxite o da allumina, era in grado di conseguire una desolforazione parziale unita a un miglioramento del NO e della suscettibilità agli antidetonanti piomboalchili. Ai gas di petrolio e alle benzine leggere sono stati applicati con successo anche i processi impiegati per recuperare solfuro di idrogeno dal gas naturale (metano).

Dalla fine del 19° secolo era noto che con il processo di C.F. Claus (brevettato in Gran Bretagna nel 1882 e 1883) si può ottenere zolfo di ottima qualità per ossidazione del solfuro di idrogeno, secondo le seguenti reazioni:

$$H_2S + 1/2\ O_2 \rightarrow 1/n\ S_n + H_2O$$

Parte dell'alimentazione viene bruciata:

$$H_2S + 3/2\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

L'SO_2 ottenuto si fa poi reagire con H_2S su più letti catalitici di allumina attivata, dando zolfo e acqua:

$$SO_2 + 2\ H_2S \rightarrow 3\ S + 2\ H_2O$$

Grazie a tale processo, e con un progressivo miglioramento della tecnologia, l'ampia e crescente disponibilità di H_2S, sia dalle raffinerie che dalla desolforazione di gas naturali ad alto tenore di questo acido, ha rapidamente messo fuori mercato lo zolfo di altra provenienza (l'ultima miniera di zolfo sfruttata con il processo Frasch è stata chiusa alla fine del 20° secolo) e, nei primi tempi, ha rappresentato un utile per il bilancio del downstream, stimolando la costruzione di impianti Claus nelle raffinerie (Kobe e McKetta, 1958-65). Il valore commerciale dello zolfo è però sceso

drasticamente con l'aumento della sua produzione – praticamente obbligatoria – nella lavorazione del greggio e del gas naturale, tanto che oggi lo si considera più come un rifiuto, data la difficoltà di smaltirlo. La situazione, già difficile, a breve termine rischia di diventare critica.

Ricerca e tecnologia

Tre istituzioni hanno contribuito grandemente alla cultura scientifica dell'industria del petrolio in generale: l'American Petroleum Institute (API), l'Institute of Petroleum (IP) e l'Institut Français du Pétrole (IFP). Oltre a incentivare in vario modo la ricerca presso università, enti pubblici e privati, queste istituzioni hanno fornito costantemente informazioni utili allo sviluppo dei processi. Negli Stati Uniti, l'API, con i suoi progetti di ricerca sugli idrocarburi, sui composti solforati e sui composti azotati del petrolio, il Bureau of Mines e poi il Department of Energy, hanno condotto ricerche alle quali l'industria era direttamente interessata; inoltre, hanno reso pubblici gratuitamente risultati su ricerche fondamentali e applicate (Harold M. Smith, John S. Ball e numerosi altri). In Francia, l'IFP, oltre a condurre ricerche originali, ha costituito società e filiali alle quali ha affidato lo sviluppo e la commercializzazione di processi petroliferi e petrolchimici 'proprietari' e per la costruzione di impianti. Nel Regno Unito, l'IP ha prodotto importanti risultati di ricerche sui composti solforati presenti nei grezzi di varia provenienza (Stanley F. Birch, Ronald A. Dean e altri). Negli Stati Uniti e nel Regno Unito i laboratori chimici di numerose università – dai prestigiosi MIT, Caltech e Stanford alle università di molti Stati dell'Unione (Pennsylvania, Texas, Louisiana, California, Colorado, Oklahoma, Ohio e altri) – si sono distinti in ricerche di rilevante interesse per l'industria della raffinazione e per quella petrolchimica.

Le compagnie petrolifere statunitensi, direttamente nelle proprie unità produttive e in grandi centri di ricerca *corporate*, hanno lavorato intensamente, tanto che già agli inizi degli anni Cinquanta spendevano per ricerche oltre 100 milioni di dolari annui (ACS, 1951). Esse hanno anche finanziato iniziative editoriali di interesse comune per l'industria. Ricerche riguardanti processi e impianti di raffineria sono state condotte in numerosi altri Stati: URSS, Giappone, Germania, Spagna, Italia, Messico, India, e, più recentemente, anche Cina e paesi del Vicino e Medio Oriente.

L'evoluzione dei mercati e dei processi

Nei primi anni Sessanta, due apparenti novità hanno interessato l'industria del petrolio e in particolare le raffinerie: l'annuncio della produzione di proteine da petrolio e/o da frazioni ricche di paraffine, dapprima su scala pilota e poi su scala industriale (Alfred Champagnat, BP France), e successivamente l'aprirsi di un nuovo mercato per la benzina di prima distillazione (*virgin naphtha*) e per gli oli residui da utilizzare nei processi di gassificazione a gas combustibili, soprattutto a gas intercambiabili con il gas naturale. Tali processi (Segas, ONIA-GEGI, M.S.-Gaz de France, UGI-CCR e molti altri) venivano praticati soprattutto da aziende del settore per la generazione del gas di uso domestico e di quello per riscaldamento.

La produzione di proteine da petrolio fu presto abbandonata per ragioni igienico-sanitarie connesse con il divieto del loro impiego nell'industria alimentare per uso umano e animale. L'altra novità, appunto la generazione di gas, pur avendo un iniziale successo soprattutto in Europa, dove esisteva una insufficiente disponibilità di gas naturale, con il tempo perse d'interesse di fronte alle massicce importazioni di gas naturale dall'URSS e dagli Stati dell'Africa settentrionale.

Occorre menzionare anche il progressivo incremento della capacità di lavorazione delle singole raffinerie e l'automazione estesa degli impianti che hanno consentito di ridurre il numero degli addetti. L'adozione della programmazione lineare dai primi anni Cinquanta e l'applicazione di strumenti elettronici miniaturizzati per il controllo integrato dei processi (il Direct Digital Control/DDC dal 1963) hanno trasformato le sale di controllo, imponendo personale altamente specializzato anche se meno numeroso di un tempo.

L'evoluzione dei processi di raffineria e, conseguentemente, degli impianti è stata sempre più regolata, a partire dagli anni Settanta, da decisioni politiche a loro volta suscitate dalle istanze della società, tendenti a ottenere combustibili sempre più 'puliti' oltre che efficienti. La legislazione di molti Stati in materia di risparmi di energia, di salvaguardia dell'ambiente, di igiene e sicurezza sui luoghi di lavoro ha condizionato sempre più, con la composizione dei prodotti, la scelta dei processi e la costruzione degli impianti. In particolare, negli Stati Uniti, l'inquinamento dell'aria da traffico motorizzato è stato combattuto dapprima con modifiche ai motori auto e poi, dal 1975, con la depurazione catalitica dei gas di scarico e l'eliminazione del piombo dalla benzina, ricorrendo anche a facilitazioni di tipo fiscale. Le raffinerie collaborarono mettendo rapidamente a disposizione benzina senza piombo, nelle quantità e con la qualità richiesta. I risultati ottenuti, tuttavia, non sono stati considerati sufficienti. Sempre negli Stati Uniti, dal 1990 è stato imposto di modificare la composizione della benzina con limitazioni alla concentrazione del benzene e degli idrocarburi aromatici e con aggiunta di componenti e di additivi non prodotti in raffineria.

Queste regolamentazioni, succedutesi negli anni, hanno stimolato a formulare la benzina commerciale aggiungendo ai tradizionali componenti idrocarburici composti ossigenati, come gli esteri metilici MTBE e TAME (*ter*-amil-metiletere) e i loro omologhi etilici, ottenuti dalle reazioni tra olefine e alcoli scoperte nel 1907 dal belga Albert Joseph Marie Reychler (Owen, 1989; Ogden, 1991; Borza, 1993).

Varie aziende (Snamprogetti/ANIC, BP, Elf, Chemische Werke Huels, ARCO, DSM, Shell e altre) hanno brevettato processi proprietari per la sintesi di tali composti, con grande successo su scala mondiale. Aggiunti alla benzina commerciale senza alterarne la conformità a leggi, norme e specifiche, gli ossigenati migliorano la combustione, facendo diminuire la concentrazione nei gas di scarico degli inquinanti regolamentati: l'ossido di carbonio, gli idrocarburi incombusti e i VOC (Volatile Organic Compounds).

La riformulazione con gli ossigenati influisce indirettamente sulla resa in benzina commerciale da un dato greggio e sulla disponibilità di idrogeno dai processi che ne producono (reforming e cracking catalitici). In Europa, la direttiva 67/548/CEE e i suoi aggiornamenti hanno classificato come tossici o nocivi vari idrocarburi aromatici. La direttiva 85/210/CEE ha richiesto agli Stati membri di ridurre il tenore di piombo nella benzina e la direttiva 2003/30/CE ha stabilito di aumentare l'uso dei biocombustibili ad almeno il 2% del contenuto di energia di benzina e gasolio diesel entro la fine del 2005 e del 5,75% entro il 2010.

Per quanto attiene al gasolio diesel, tradizionalmente impiegato negli Stati Uniti solo per l'autotrazione pesante e i locomotori ferroviari, già nel 1982 il Clean Air Act ha stabilito limiti alle sue emissioni a partire dal 1988.

L'attività finale delle raffinerie consiste, da sempre, nel mescolare opportunamente frazioni provenienti dai diversi impianti produttivi per ottenere i prodotti finiti da immettere sul mercato, tenendo conto delle prescrizioni di legge. Così, le raffinerie attuali devono provvedere a fornire gasolio (per motori diesel e per riscaldamento) conforme a specifiche in parte differenti, quando non anche (per la pesca e per l'agricoltura) colorato o denaturato per consentire di accertare abusi in impieghi non fiscalmente agevolati.

L'entità delle emissioni inquinanti dall'autotrazione deriva in parte anche dalla composizione dei lubrificanti. Da tempo, le raffinerie hanno adeguato i processi produttivi degli oli base, limitando l'aggiunta di additivi contenenti metalli o aggiungendo al lubrificante additivi disperdenti e fornendo lubrificanti in parte sintetici.

Nell'Unione Europea la legislazione per la eliminazione del piombo nella benzina, dopo alcune contestazioni, non ha provocato conseguenze rilevanti. Alla legislazione si è affiancata l'autoregolamentazione da parte delle aziende. Indipendentemente dalle legislazioni, negli Stati industrializzati si sono sviluppate norme per l'analisi e la qualità dei prodotti, a cura di organizzazioni su base volontaria – tipica l'azione della ASTM (American Society for Testing and Materials) negli Stati Uniti – e in seguito da parte di associazioni compartecipate da aziende e istituzioni. Attualmente, gran parte della normativa è su base internazionale ed europea con istituzioni come l'ISO (International Standards Organization) e il CEN (Comité Européen de Normalisation).

Un altro tema di crescente interesse è legato alla valutazione del tempo di esaurimento delle riserve petrolifere. Già alla fine degli anni Quaranta si riteneva inferiore a 50 anni il futuro del petrolio tra le fonti primarie di energia e di prodotti chimici. Inoltre, è evidente che il recente irrompere di Stati come la Cina e l'India tra i grandi consumatori di materie prime, non del solo petrolio ma di tutte o quasi le risorse ormai tradizionali per gli Stati industrializzati, comporterà una seria crisi sociale ed economica. Alla prevedibile carenza di materie prime si assocerà l'esigenza di salvaguardare maggiormente salute e ambiente negli stessi Stati emergenti, sinora piuttosto inadempienti rispetto ai provvedimenti da tempo in vigore negli Stati industrializzati. Quindi è di interesse prioritario orientare fin da ora la ricerca di fonti energetiche alternative a quelle tradizionali, nonché processi di lavorazione appropriati. Fonti da tempo disponibili e il cui sfruttamento è stato provato con successo sono gli scisti oleosi negli Stati Uniti e nei paesi baltici dell'ex-URSS, le sabbie bituminose nel Canada, nonché taluni carboni. Le tecnologie per il loro sfruttamento sono già disponibili. Una difficoltà per l'applicazione di tali fonti sta nella loro composizione, poiché sono costituite prevalentemente da idrocarburi aromatici e contengono un alto tenore di zolfo che, oltre a costringere a costose desolforazioni, presenta l'inconveniente già esaminato dell'accumulo dello zolfo prodotto. Rimane da valutare di volta in volta la convenienza economica dello sfruttamento di tali risorse, dapprima prevalentemente legata al prezzo del greggio.

L'impiego del carbone come materia prima per combustibili, carburanti e lubrificanti succedanei ai prodotti del downstream del petrolio si affermò in Germania a partire dagli anni Venti, con la più volte menzionata sintesi Fischer-Tropsch. Per decenni, tale processo venne studiato, modificato e adattato a ottenere prodotti finali differenti: dai lubrificanti per polimerizzazione di olefine fino alla paraffina solida e ai composti ossigenati (alcoli, acidi grassi, ecc.).

Difatti, Fischer e Tropsch idearono un processo catalitico per ottenere una grande varietà di prodotti, compresi i comuni derivati della raffinazione del petrolio. Il catalizzatore per la sintesi F-T impiegata per produrre idrocarburi e alcoli fu dapprima quello stesso utilizzato per la sintesi dell'ammoniaca, cioè gli ossidi del Fe(II) e del Fe(III). Successivamente vennero sviluppati catalizzatori cobalto/ossido di torio/ossido di magnesio su *kieselguhr* e poi ancora altri. L'applicabilità industriale del loro processo (in origine alla temperatura compresa fra 150 e 250 °C, a una pressione fino a 10 bar, con un rapporto H_2/CO compreso tra 0,5/1,0 e 2,0/1,0) dipende in buona sostanza dalla disponibilità e dal prezzo del petrolio greggio.

Sviluppi al processo iniziale sono stati apportati, a partire dagli anni Trenta fino ai giorni nostri, in numerosi centri di ricerca che in molti paesi si dedicarono a studiare e ad applicare la sintesi F-T: oltre che in Germania, negli Stati Uniti, in Gran Bretagna, in Francia, in URSS e nella Repubblica Sudafricana. Nel tempo questa sintesi è stata studiata, sviluppata e modificata fino alla realizzazione di una serie di processi derivati, con catalizzatori diversi e in condizioni differenti di temperatura, pressione, rapporti H_2/CO nel gas di sintesi, tecnologie a letto fisso, nelle condizioni tipiche del cracking catalitico mobile o fluidizzato o in fase liquida cioè con il catalizzatore in sospensione (slurry).

Recentemente la sintesi F-T ha ricevuto nuovo impulso dall'aumento dei prezzi del greggio e dal crescente rapporto tra le riserve di carbone e gas naturale, da una parte, e le riserve di petrolio greggio, dall'altra. Nel 2006 la sudafricana SASOL ha annunciato la costruzione di un impianto semindustriale con la nuova tecnologia slurry. La grande flessibilità dell'insieme di processi a valle del gas di sintesi pone il processo F-T modificato tra i candidati principali delle tecnologie sostitutive del downstream tradizionale del petrolio.

Anche alcuni trattamenti dei residui petroliferi, come l'idrovisbreaking, il processo con donatore di idrogeno e i processi con catalizzatore fine in sospensione, sono già stati studiati, ma solo su scala pilota, non ancora industriale; non è detto però che in un futuro anche prossimo non lo possano essere anche su questa scala (Le Page *et al.*, 1992).

Le ricorrenti crisi petrolifere, a partire dagli anni Settanta, hanno di volta in volta suggerito di rivolgere l'attenzione ai combustibili alternativi e alla formulazione di prodotti commerciali, tradizionalmente petroliferi, anche con sostanze estranee alla tecnologia del petrolio e al downstream come è stato più volte definito. In particolare, hanno stimolato la ripetizione di ricerche sull'impiego delle sostanze grasse – tal quali o modificate – come sostituti o come componenti del gasolio diesel. Nei primi anni Ottanta, quasi contemporaneamente in più Stati grandi consumatori, sono state preparate e provate miscele di gasolio con questi prodotti: in Francia l'IFP con l'Institut pour les Huiles et Oleagineaux, in Italia il CNR con l'Agip e con due stazioni sperimentali per l'industria, hanno preparato e provato su strada con successo miscele 1:1 di gasolio ed esteri di acidi grassi. Si è anche sperimentato il cracking di oli grassi, tra 400 e 500 °C in presenza di catalizzatori, ottenendo idrocarburi aromatici,

olefine e idrocarburi saturi (normali e ramificati). Del resto, sin dagli inizi del 20° secolo non pochi inventori, tra cui lo stesso Rudolf Diesel, per i loro motori avevano preso in considerazione combustibili diversi da quelli derivati dal petrolio: alcoli, eteri, esteri (compresi i triesteri del glicerolo con acidi grassi), nonché gas naturali od ottenuti artificialmente, questi ultimi eventualmente da prodursi a bordo degli automezzi, con gassogeni a legna o a carbonella.

Al momento, gli aspetti economici del problema sembrano condizionare l'effettiva applicazione di tali prodotti. Inoltre, problemi geopolitici hanno suggerito l'impiego degli oli vegetali nei paesi in via di sviluppo: per esempio, per taluni paesi, soprattutto in Africa, l'importazione di petrolio o di suoi prodotti comporta esborsi non sostenibili di valute pregiate, anche se i loro consumi sono molto bassi (nel 1983, secondo l'IFP, 1 miliardo di abitanti consumava meno dell'1% del petrolio estratto nel mondo, e 2 miliardi di abitanti meno del 4%). Per valutare la convenienza di coltivazioni *non food* di Oleacee da destinare alla produzione di olio diesel occorre considerare anche la possibile coproduzione di proteine alimentari, di essenze e di intermedi per farmaci. L'interesse per i combustibili alternativi è legato anche al loro minore impatto ambientale. Occorre considerare, pertanto, che la produzione del biodiesel con esteri di metanolo o di etanolo prodotti da interesterificazione da sostanze grasse, comporta una sequenza di operazioni e processi, al termine della quale il bilancio energetico complessivo risulta quanto meno incerto; inoltre, il bilancio economico, sommando i costi della parte agroindustriale a quelli chimici, non sembra reggere, a meno di incentivi esterni. Fra l'altro, la catena che va dalla coltivazione della biomassa alla interesterificazione e alla depurazione del prodotto finale comporta una significativa sottoproduzione di rifiuti liquidi inquinanti. Ugualmente problematica appare, ancora, la produzione di energia da biomasse; così la combustione di combustibili naturali, come la legna da ardere e le altre biomasse, risulta più inquinante per l'aria esterna di quella dei combustibili idrocarburici di origine petrolifera, debitamente raffinati.

Tale è la situazione all'inizio del 21° secolo. Ovviamente la ricerca attuale può essere suscettibile di dar luogo a processi futuri fortemente innovativi. Tra i futuribili si devono considerare anche il citato cracking catalitico, l'hydrocracking e il visbreaking, applicati ad alimentazioni non idrocarburiche, per ottenere gasoli alternativi adatti alla combustione nei motori diesel (come i processi allo studio da parte della UOP e della Neste Oy). Alla base dei possibili confronti, oltre alle leggi del mercato – in sostanza il prezzo reale del greggio – si devono porre quelle della termodinamica.

In passato, e molto a lungo, l'industria della raffinazione doveva produrre abbastanza benzina e poi benzina e gasolio diesel per soddisfare le crescenti esigenze qualitative e quantitative dell'industria dell'automobile. Attualmente (e ancor più in avvenire) si deve constatare che non vi sarà un aumento dei consumi di prodotti per autoveicoli negli Stati più industrializzati, dove il mercato dell'autotrazione è saturo. D'altra parte, se è vero che altri grandi Stati si profilano quali consumatori di prodotti del downstream, è facile prevedere che liberalizzeranno solo lentamente i loro mercati interni e vorranno esercitare la leva fiscale su quei consumi considerati voluttuari. L'industria dell'auto, negli Stati Uniti e in Europa, che in passato ha condizionato non sempre favorevolmente quella della raffinazione, dovrà orientare la propria produzione 'residuale' verso motori con alte prestazioni ma con consumi più bassi.

Un cenno a parte merita la cosiddetta 'economia dell'idrogeno', la cui attuazione è ipotizzata per gli anni futuri a partire dal 2020, e per la quale è necessario disporre innanzitutto di energia primaria a basso costo da fonti non fossili (per limitare le emissioni di biossido di carbonio). Elettrolisi e decomposizione termica dell'acqua (Lurgi, Bamag, Norsk Hydro, General Electric e altri), energia nucleare, forni solari, cicli termochimici (CCR Ispra, Italia; Livermore Laboratory, Stati Uniti) e altre ipotesi non convenzionali quali la biofotolisi dell'acqua, sono stati proposti – o riproposti – a partire dagli anni Settanta. La disponibilità dell'idrogeno a costo ragionevole condiziona evidentemente il suo impiego nei processi di raffineria e nelle sintesi come la F-T (Eni, 1962-71). L'idrogeno, come fonte diretta di energia a bordo di autoveicoli, comunque venga prodotto e contenuto, esige celle a combustibile affidabili e poco costose. Tali dispositivi esistono, a partire dalla pionieristica invenzione da parte di William Grove (1839) di un generatore elettrochimico da lui stesso battezzato 'batteria voltaica a gas', ma finora non sono stati sviluppati fino alla applicabilità pratica, se non in casi piuttosto particolari (per esempio, dal 1968 la tecnologia astronautica statunitense si è avvalsa di celle a combustibile a bordo dei veicoli spaziali).

Molte case automobilistiche hanno sperimentato idrogeno e celle a combustibile a bordo di autobus o di autovetture, ma finora solo in prototipi. Così, l'elettrochimica, apparentemente lontana dal downstream petrolifero, gli si sta accostando tramite l'idrogeno e le celle a combustibile. È bene tuttavia rammentare, insieme con gli alti costi energetici della sua tecnologia produttiva, che alcune caratteristiche dell'idrogeno – punto di infiammabilità a −253 °C; limiti di infiammabilità in aria (% vol) L_i 4,0, L_s 75,0; temperatura della fiamma >2.000 °C; velocità di accensione >280 cm/s – richiedono particolari soluzioni ai fini della sicurezza.

Bibliografia generale

ACMP. Atti dei Congressi Mondiali del Petrolio, I (1933)-XVI (2000).

Giavarini C. (1985) *Tecnologia del petrolio*, Roma, Siderea.

Giavarini C., Girelli A. (1991) *La raffinazione del petrolio. Chimica e tecnologia*, Milano, ESA-Masson.

Girelli A. (a cura di) (1969) *Petrolio. Grezzo, raffinazione, prodotti*, Milano, Tamburini.

Nelson W.S. (1958) *Petroleum refining engineering*, New York, McGraw-Hill.

Bibliografia citata

Aalund L.R. (1984) *OGJ catalyst report '84*, «Oil & Gas Journal», 8, 55.

ACS (American Chemical Society) (1951) *Progress in petroleum technology*, Washington (D.C.), ACS.

Borza M. (1993) *Appunti sulla raffinazione petrolifera*, San Donato Milanese, Euron.

BP (British Petroleum) (1958) *Our industry*, London, BP.

Dunstan A.E. *et al.* (editors) (1938-1955) *The science of petroleum*, London, Oxford University Press, 6v.

ENI (1962-1971) *Enciclopedia del petrolio e del gas naturale*, Roma, Colombo, 8v.

HENGSTEBECK R.J. (1959) *Petroleum processing*, New York, McGraw-Hill.

IFP (Institut Français du Pétrole) (1995-2002) *Le raffinage du pétrole/Petroleum refining*, Paris, Technip.

KOBE K.A., MCKETTA J.J. (founded by) (1958-1965) *Advances in petroleum chemistry and refining*, New York, Interscience, 10 v.

LE PAGE J.-F. *et al.* (1992) *Resid and heavy oil processing*, Paris, Technip.

LOVINK H.J., PINE L.A. (edited by) (1990) *The hydrocarbon chemistry of FCC naphtha formation. Proceedings of the Symposium of the division of petroleum Chemistry, Miami (FL), 10-15 September 1989*, Paris, Editions Technip.

LUCAS A.G. (2000) *Modern petroleum technology*, London, John Wiley, 2v.; v.II: *Downstream*.

NOEL H. M. (1959) *Petroleum refinery manual*, New York, Reinhold.

NORMAND X. (1963) *Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole*, Paris, Technip.

OGDEN P.H. (edited by) (1991) *Chemicals in the oil industry*, London, Royal Society of Chemistry.

OWEN K. (edited by) (1989) *Gasoline and diesel fuel additives*, Chichester, John Wiley.

Petroleum panorama (1959), «Oil and Gas Journal», 57, 5.

REMSBERG C., HIGDON H. (1994) *Ideas for rent. The UOP story*, Des Plaines (IL), UOP.

SHELL PETROLEUM COMPANY (1980) *The petroleum handbook*, Amsterdam, Elsevier.

WUITHIER P. (sous la direction de) (1965) *Le pétrole. Raffinage et génie chimique*, Paris, Technip, 2v.

ALBERTO GIRELLI
Consulente scientifico

Principali produttori di idrocarburi

MARE DEL NORD

Norvegia

Nome ufficiale: Kongeriket Norge
(Regno di Norvegia)

Confini e territorio

La Norvegia è un paese dell'Europa settentrionale che si estende da sud-ovest a nord-est nel versante occidentale della Penisola Scandinava. Il lungo confine orientale la divide dalla Svezia e, in prossimità dell'estremo nord, dalla Finlandia e dalla Russia. Per il resto la Norvegia si affaccia sul mare: a sud sullo Skagerrak, braccio marino dipendente dal Mar del Nord; a ovest sul Mar di Norvegia (Oceano Atlantico); a nord sul Mar di Barents (Mar Glaciale Artico). Due terzi del territorio norvegese sono costituiti da catene e altopiani profondamente incisi dall'erosione glaciale e fluviale. Le coste, che si estendono per oltre 25.000 km, sono estremamente frastagliate e caratterizzate dalle numerosissime isole che le fronteggiano e dalla continua presenza di fiordi. Nella regione litoranea il clima è mitigato dalla calda Corrente del Golfo; mentre nell'entroterra è più rude, con temperature rigide e precipitazioni abbondanti.
L'amministrazione locale della Norvegia, delegata dallo Stato e non sancita dalla Costituzione, è affidata a 19 Contee (*fylker*), una delle quali è la Contea urbana della capitale, Oslo.

Popolazione e aspetti socio-culturali

La Norvegia, secondo una stima del 2005, conta 4.623.000 ab. (erano 4.520.947 quelli rilevati dal censimento del 2001), in netta prevalenza di lingua e cultura norvegese. Tra le minoranze etniche spicca per originalità quella dei Sami (Lapponi), popolo stanziato in un'area a cavallo del parallelo di 70° N e condiviso con Svezia, Finlandia e Russia.
La lingua ufficiale è il norvegese, idioma appartenente al gruppo germanico settentrionale e affine al danese, nelle sue due diverse forme scritte: il *bokmål* (norvegese dei libri) e il *nynorsk* (nuovo norvegese). Il bokmål è la forma scritta più usata (soprattutto nelle maggiori città), mentre il nynorsk viene utilizzato da circa il 10-15% della popolazione. Una minoranza di circa 20.000 persone parla come madrelingua il sami, che in una parte della Lapponia è riconosciuto come lingua ufficiale, al pari del norvegese. La Norvegia ha una propria chiesa ufficiale di Stato, la Chiesa di Norvegia, di stampo evangelico-luterano, guidata dal Sovrano. A essa aderisce la grande maggioranza della popolazione (85,7%); la quota residua è divisa tra islamici (in aumento per i flussi migratori dal Medio Oriente e dall'Africa settentrionale), cattolici, pentecostali.
Le città più importanti sono: Oslo (la capitale, con 540.000 ab.), Bergen (240.000) e Trondheim (150.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria è la corona norvegese (NOK), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di NOK6,4437=$1 e NOK8,0092=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Quella norvegese è un'economia mista, fondata sul libero mercato, senza escludere però la presenza dello Stato, soprattutto in settori strategici come quello petrolifero dove l'intervento pubblico si manifesta attraverso la partecipazione al capitale sociale delle principali imprese, l'introduzione di un particolare regime fiscale e la concessione di licenze per l'esplorazione e la produzione. La Norvegia registra uno dei più alti valori di PIL *pro capite* (42.300 dollari), classificandosi al quinto posto nella graduatoria mondiale, davanti agli Stati Uniti. A partire dalla metà degli anni Settanta del 20° sec. tale ricchezza è derivata in larga parte dalle esportazioni di petrolio di cui il paese dispone in abbondanza, così come di altre risorse naturali (idriche, ittiche, forestali e minerali) su cui poggia l'economia norvegese. La dipendenza dal petrolio rende la Norvegia particolarmente sensibile alle fluttuazioni del prezzo del greggio sui mercati internazionali. Le preoccupazioni riguardo a tale eccessiva dipendenza e la progressiva diminuzione delle riserve di olio hanno portato all'istituzione (1990) di un fondo governativo cui destinare i surplus petroliferi in modo da arginare eventuali deficit delle finanze governative e fronteggiare le future necessità finanziarie legate al declino dei ricavi petroliferi; tale fondo viene gestito dalla Banca Centrale norvegese e investito all'estero. A partire dalla metà degli anni Ottanta la Norvegia ha avviato un insieme di riforme strutturali per incrementare la competitività e l'efficienza dei mercati finanziari e dei servizi pubblici, principalmente attraverso processi di deregolamentazione e privatizzazione.

Bilancia commerciale. Il commercio con l'estero è una componente di primaria importanza nell'economia norvegese; nel 2004 le esportazioni hanno rappresentato il 46,6% del PIL e il valore complessivo delle merci scambiate è stato pari al 77,6% del PIL. Il principale partner commerciale è l'Unione Europea, di cui la Norvegia non fa parte, ma al cui mercato interno partecipa in

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1974-1984*	*1985-1994*	*1995-2004*	*1974-2004*
Agricoltura	1,1	3,6	0,7	1,6
Industria	4,6	4,3	1,7	3,7
Servizi	3,2	2,1	3,5	3,0
PIL	3,9	2,6	2,9	3,3

Fonte: elaborazioni su dati Ufficio Statistiche Norvegia.

quanto firmataria dell'accordo entrato in vigore nel 1994 sullo Spazio Economico Europeo (European Economic Area, EEA). Le esportazioni (greggio e prodotti petroliferi, macchinari, metalli, prodotti chimici, navi e pesce) sono dirette principalmente verso Regno Unito (22,3%), Germania (12,9%), Paesi Bassi (9,9%), Francia (9,6%), Stati Uniti (8,4%) e Svezia (6,7%); mentre le importazioni (macchinari, metalli, prodotti chimici, prodotti alimentari) provengono da Svezia (15,7%), Germania (13,6%), Danimarca (7,3%), Regno Unito (6,5%), Cina (5%), Stati Uniti (4,9%), Paesi Bassi (4,4%) e Francia (4,3%).

Quadro energetico

La Norvegia è un importante produttore di energia (idroelettrica, olio e gas) ed è un paese esportatore di olio e gas. Nel 2004 ha prodotto energia per 238,63 milioni di tep, esportandone 210,84 milioni. Il consumo è stato di 39 milioni di tep (24,7 di energia idroelettrica, 9,6 di olio, 4,1 di gas e 0,6 di carbone). Si prevede che la domanda di energia primaria cresca fino al 2030, a un tasso annuale dello 0,7%.

Idrocarburi

Storia dell'attività petrolifera. La prima attività di ricerca nel territorio norvegese iniziò negli anni Sessanta del 20° sec. nelle isole Svalbard, che, nonostante la loro posizione geografica remota, furono esplorate da Amosea (Chevron-Texaco) e Shell, oltre che dai Russi e dai Francesi della Compagnie Française des Pétroles.

Nel 1958 il Trattato di Ginevra (gli accordi saranno poi ratificati all'inizio degli anni Sessanta) consentì di definire i confini internazionali delle piattaforme continentali, dando inizio alla ricerca offshore. Ricordiamo che già negli anni Trenta i Tedeschi avevano eseguito le prime prospezioni gravimetriche in mare e successivamente Olandesi e Statunitensi avevano effettuato autonomamente rilievi geofisici per definire lo spessore della copertura sedimentaria. Molti di questi dati erano stati pubblicati all'inizio degli anni Sessanta permettendo a diverse compagnie di elaborare un modello preliminare della geologia dell'area. Fino ai primi anni Sessanta, comunque, campagne sismiche dettagliate erano scarse e sporadiche e solo nel 1963 fu programmato un rilievo sismico sistematico patrocinato soprattutto da Esso, Shell e BP (British Petroleum). Rilievi geofisici e magnetici che mettevano in evidenza il potenziale minerario dell'area venivano contemporaneamente eseguiti nei settori tedesco e francese.

La prima gara nel Mar di Norvegia fu annunciata nel 1965 e 9 compagnie ottennero 22 permessi di ricerca. Il primo pozzo nel settore norvegese fu perforato dalla Esso nel 1966. Comunque, in un contesto geominerario ritenuto prevalentemente *gas-prone*, Phillips scoprì in acque norvegesi nel 1968 il giacimento a gas e condensato di Cod e nel 1970 il campo di Ekofisk. Seguirono le scoperte di West Ekofisk, Eldfisk, Torfelt e l'importante scoperta di gas a Frigg. I primi anni Settanta videro diversi successi nell'esplorazione, non solo nel settore norvegese ma anche in quello britannico. L'operatore che ebbe i migliori risultati fu Phillips. All'inizio degli anni Settanta furono inoltre scoperti Statfjord, Brent, Cormorant, Beryl, Ninian, Magnus, Bruce, Sleipner West, Alwyn North, Maureen, Hutton, Thistle e Dunlin, e più tardi, nel 1978-79, Snorre e Gullfaks. Il primo olio fu prodotto da Ekofisk negli anni Settanta. Nel Mar di Norvegia l'attività iniziò negli anni Settanta e le prime scoperte risalgono agli anni Ottanta. Nella Trondelag Platform la ricerca fu attivata nel 1973 da parte del Norwegian Petroleum Directorate (NPD; v. oltre) e i primi pozzi vennero perforati nel decennio Ottanta, con le scoperte di Draugen, Midgard e Tyrihans. Nel Voring Basin, invece, dove i primi rilievi risalgono al 1975 e il primo pozzo perforato al 1982, le scoperte (Heidrun, Smoerbukk e Smoerbukk South) vennero fatte a metà degli anni Ottanta o all'inizio dei Novanta (Norne). Nel More Basin i primi permessi furono assegnati nel 1977 e furono compiute alcune scoperte marginali. Solo alla fine degli anni Novanta sarà scoperto il giacimento di Ørmen Lange, con oltre 300 miliardi di m^3 di gas.

Nel Mare di Barents, anche se rilievi sismici erano stati eseguiti fin dai primi anni Settanta, il primo *bid round* fu lanciato nel 1980 con assegnazione di permessi a Statoil e Norsk Hydro. Il giacimento a olio e gas di Snøhvit fu scoperto nel 1984. Nel bacino i Sovietici avevano fatto, nel 1988, la scoperta di Shtokmanovskoye, di 2.400 miliardi di m^3.

Nel luglio 1972 venne istituito il Norwegian Petroleum Directorate (NPD), con il compito di gestire le risorse petrolifere della piattaforma continentale norvegese. La successiva attività rese necessaria un'organizzazione *ad hoc*, con la creazione di NPD da una parte e della compagnia di Stato, Statoil, dall'altra. La Statoil è attualmente posseduta per il 71% dal governo e ha proprietà diretta sul 40% della produzione di olio attraverso lo State Direct Financial Interest (SDFI). Nel 1978 è stato costituito il Ministry of Petroleum and Energy che ha inglobato NPD e a cui sono state demandate tutte le funzioni relative all'energia. Nel 2004, infine, NPD è stato suddiviso in due organismi indipendenti, NPD e Petroleum Safety Authority (PSA) Norway.

L'acquisizione di blocchi esplorativi avviene tramite *bid round* (recentemente è stata annunciata la diciannovesima gara nella quale vengono offerti blocchi nel Mare di Barents e nel Mar di Norvegia).

Oltre a Statoil, Norsk Hydro, Dno, e alle compagnie storicamente radicate nel paese, quali BP, Shell, BG (British Gas), ConocoPhillips, Esso, Elf (ora Total), molte altre sono presenti. Tra queste ricordiamo Amerada Hess, ChevronTexaco, Eni, Ruhrgas, Gaz de France, Idemitsu, Lundin, Maersk, Marathon, Paladin Resources, Petro-Canada, Premier, RWE Dea e Wintershall.

Accordi di cooperazione per le risorse comuni lungo la linea mediana del Mare del Nord sono stati firmati nel 2005 con il Regno Unito e con la Russia per il giacimento di Shtokmanovskoye.

Olio. La Norvegia al 2004 disponeva di riserve per 9,4 miliardi di bbl (erano 4,9 miliardi nel 1994). Le riserve sono ubicate essenzialmente nel Mare del Nord (North Sea Graben), in minor misura nel Mar di Norvegia (Voring Basin, Trondelag Platform e More Basin) e infine nel Mare di Barents. Il North Sea Graben, dove nella sola parte norvegese sono state scoperte riserve cumulative per oltre 20 miliardi di bbl, contiene i campi di Statfjord (oltre 4 miliardi di bbl), Ekofisk (3,3), Gulfaks (2,2), Snorre (1,5), tanto per citare i più importanti, mentre la limitrofa Horda Platform contiene i campi di Oseberg (oltre 2 miliardi di bbl) e di Troll (1,5 miliardi). Nel Voring Basin si localizzano i campi di Heidrun (1,3 miliardi di bbl), Norne (560 milioni), Smoerbukk e Smoerbukk South, e nella vicina Trondelag Platform il campo di Draugen con 870 milioni di bbl. Nel Mare di Barents, che ha riserve cumulative di 300 milioni di bbl, il campo più grande è Goliat con 200 milioni di bbl.

Nel 2004 la Norvegia ha prodotto 3,1 milioni di bbl/d di olio con un leggero decremento rispetto all'anno precedente. Il leggero declino è in atto dal 2001, anno nel quale la produzione ha toccato il massimo di 3,4 milioni di bbl/d. È comunque diffusa la convinzione che la messa in produzione dei nuovi campi possa contrastare in modo significativo questo declino.

La maggior parte della produzione di olio proviene dal complesso di Troll che eroga oltre 300.000 bbl/d, seguito da Ekofisk, Snorre, Oseberg e Draugen. Il maggior produttore è Statoil con 1,4 milioni di bbl/d, seguito da Norsk Hydro con 700.000 bbl/d, ConocoPhillips con 309.000, ExxonMobil con 125.000 e BP con 121.000. I consumi di 209.000 bbl/d nel 2004 lasciano uno spazio notevole all'esportazione. La Norvegia è infatti il terzo esportatore di olio dopo Arabia Saudita e Russia. L'esportazione è diretta verso il Regno Unito e anche verso Paesi Bassi, Stati Uniti, Germania, Canada e Francia.

I campi offshore sono collegati con la terraferma tramite un'efficiente rete di oleodotti. I più importanti sono l'Oseberg Transport System (OTS), che porta l'olio al terminal di Stura, e l'oleodotto di Troll, che è collegato con Mongstad. Tra gli oleodotti internazionali ricordiamo il Norpipe gestito da ConocoPhillips con capacità di 900.000 bbl/d, che connette il campo di Ekofisk con la raffineria di Teesside in Inghilterra.

La capacità di raffinazione della Norvegia è di 310.000 bbl/d con due raffinerie principali: quella di Mongstad della Statoil, di 200.000 bbl/d, e quella di Slagen della Exxon Mobil, di 110.000 bbl/d. I prodotti raffinati vengono esportati nei mercati dell'Unione Europea.

Gas. Le riserve di gas nel 2004 ammontavano a 2.390 miliardi di m^3 (erano 560 miliardi nel 1994) e sono localizzate prevalentemente nel North Sea Graben (dove sono state scoperte riserve cumulative di 2.500 miliardi di m^3) e nel Mar di Norvegia (1.500 miliardi di m^3). Il North Sea Graben contiene i campi di Frigg (190), Ekofisk (155), Statfjord (127), Sleipner West (110), Oseberg (80), Gulfaks (56), Eldfisk (51), mentre nel Mar di Norvegia sono localizzati i campi di Ørmen Lange (375), Midgard (104), Smoerbukk (71), Kristin (43), Heidrun (40), Norne (17) e nel Mare di Barents i campi di Snøhvit (167), Askeladd, Albatross e Goliath.

La produzione di gas ammontava nel 2004 a 78,5 miliardi di m^3 (erano 26,6 nel 1994) a fronte di un consumo di 4,6 miliardi di m^3 (quasi raddoppiato rispetto al 1994). La Norvegia è il terzo paese esportatore di gas dopo Russia e Canada. La scena produttiva è dominata da Statoil e Norsk Hydro, anche se compagnie internazionali come ExxonMobil e BP hanno una presenza consistente nel mercato norvegese. La maggior produzione di gas proviene da Troll (26 miliardi di m^3/a) e quindi da Sleipner (12,8 miliardi), Asgard (10), Oseberg (7) e altri campi minori che hanno una produzione complessiva di oltre 20 miliardi di m^3.

OCEANO ATLANTICO
NORWEGIAN SEA BASINS
WEST-SHETLAND BASIN
SHETLAND
ORCADI
EBRIDI
NORVEGIA
SVEZIA
REGNO UNITO
IRLANDA
MAN
IRISH SEA BASIN
MARE DEL NORD
NORTH SEA GRABEN
DANIMARCA
ANGLO-DUTCH BASIN
PAESI BASSI
GERMANIA
POLONIA
BELGIO
ANGLO-PARIS BASIN
La Manica
Tjeldbergodden
Trondheim
Ålesund
Mongstad
Bergen
Karsto
Stavanger
Oslo
Slagen
Porsgrunn
Sandefjord
Arendal
Kristiansand
Mandal
Lago Vänern
Lago Vättern
Nigg
Aberdeen
Dundee
Aberdour
Glasgow
Grangemouth
Edimburgo
Londonderry
Belfast
Dublino
Newcastle upon Tyne
Teesside
Leeds
Liverpool
Manchester
Stanlow
Eastham
Milford Haven
Pembroke
Swansea
Cardiff
Birmingham
Bacton
Londra
Felixstowe
Coryton
Fawley
Plymouth
Exeter
Elba
Reno
0 150 300 km

- campo a olio
- campo a gas
- oleodotto
- oleodotto in costruzione o in progetto
- gasdotto
- gasdotto in costruzione o in progetto
- principali bacini petroliferi
- principali raffinerie
- principali terminal
- impianti di esportazione di GNL in costruzione
- impianti di importazione di GNL
- impianti di importazione di GNL in costruzione

agglomerazioni urbane (abitanti)
- più di 5.000.000
- 1.000.000 - 5.000.000

centri urbani (abitanti)
- meno di 1.000.000

OCEANO ATLANTICO
MAR DI NORVEGIA
BARENTS SEA BASIN
ISLANDA
Tromsø
LAPPONIA
NORVEGIA
FEDERAZIONE RUSSA
NORWEGIAN SEA BASINS
FÆR ØER (DK)
SVEZIA
FINLANDIA
Golfo di Botnia
SHETLAND
ORCADI
EBRIDI
FENNOSCANDIA
Oslo
ÅLAND
REGNO UNITO
HIIUMAA
SAAREMAA
ESTONIA
GOTLAND
LETTONIA
ÖLAND
DANIMARCA
IRLANDA
MAN
MAR BALTICO
LITUANIA
FEDERAZIONE RUSSA
BIELORUSSIA
PAESI BASSI
Londra
Elba
Vistola
GERMANIA
POLONIA
Reno
BELGIO
UCRAINA
0 250 500 km

L'incremento di produzione è garantito dalla messa in linea di nuovi campi dall'area di Halten Bank West (Kristin, Lavrans, Erlend, Morvin e Ragnfrid) e dal Mare di Barents (Snøhvit, Albatross e Askeladd).
I gasdotti nazionali trasportano il gas dai campi offshore del North Sea ai terminal della costa. Importanti sono l'Asgard Transport System (ATS) che collega i campi satelliti di Asgard con il terminal di Karsto; la linea ha una capacità di 20 miliardi di m^3/a ed è lunga 700 km. Inoltre vi sono altri importanti gasdotti: l'Haltenpipe che connette Hedrun con Tjeldbergodden, lo Statpipe che trasporta gas dal campo di Statfjord a Karsto. L'esportazione di 70 miliardi di m^3 di gas è rivolta preferenzialmente verso Germania, Regno Unito, Francia e Belgio. La Norvegia gestisce alcune linee che connettono i campi a gas con il resto dell'Europa tramite alcune piattaforme di controllo e smistamento come Draupner, Sleipner e Heimdal. Le linee internazionali sono la Franpipe che trasporta gas dai campi di Troll e Sleipner a Dunkerque in Francia, la Zeepipe I che collega Sleipner a Zeebrugge, in Belgio e la Zeepipe II, che connette il terminal di Kollsnes alle piattaforme di Sleipner e Draupner da dove viene convogliato in Belgio attraverso lo Zeepipe I. Tre linee connettono i campi norvegesi alla Germania (Europipe I, Europipe II e Norpipe). La Total gestisce, inoltre, la linea che trasporta a St. Fergus in Scozia il gas del campo di Frigg. Nel 2001poi è iniziata la costruzione della Langeled Gas Pipeline che dovrebbe trasportare il gas di Ørmen Lange a Easington, Regno Unito. Il gasdotto, lungo 1.200 km, avrà una capacità iniziale di 19 miliardi per raggiungere a regime i 30 miliardi di m^3/a.
Per amministrare la rete di distribuzione del gas è stata creata nel 2001 la Gasco che controlla anche l'esportazione del gas verso l'estero.
La Norvegia ha un solo piccolo impianto di GNL, con capacità di 12.000 t/a, localizzato a Tjeldbergodden. La produzione è destinata alla Svezia. Statoil ha in programma un impianto di esportazione a Melkoya, presso Hammerfest, rifornito dal complesso di Snøhvit. Il progetto, completato nel 2006, con una capacità iniziale di 4,2 milioni di t (5,7 miliardi di m^3), prevede la destinazione del gas liquefatto verso gli Stati Uniti e in quantità subordinata verso la Spagna.

Regno Unito

Nome ufficiale: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland (Regno Unito di Gran Bretagna e Irlanda del Nord)

Confini e territorio

Il Regno Unito è formato dalla più vasta isola europea, la Gran Bretagna, dalla parte nord-orientale dell'Irlanda (Irlanda del Nord) e da numerose isole più piccole. Nell'isola maggiore si distinguono tre grandi regioni storiche: l'Inghilterra, il Galles e la Scozia. Le coste della Gran Bretagna sono bagnate a sud dal Canale della Manica, a ovest dal Mar d'Irlanda e dall'Oceano Atlantico, a nord dall'Oceano Atlantico e a est dal Mare del Nord. L'Irlanda del Nord confina a sud e a ovest con la Repubblica d'Irlanda; le sue coste sono bagnate a est dal Mar d'Irlanda, a nord-est dal Canale del Nord e a nord dall'Oceano Atlantico.
Il territorio dell' Inghilterra è caratterizzato da zone collinari e da bassi rilievi (i Monti Pennini), che scendono verso pianure ondulate a est e a sud-est; il Galles è prevalentemente occupato dai Monti Cambrici; la Scozia è caratterizzata dalla presenza, scendendo da nord a sud, delle Highlands (che comprendono i Monti Grampiani, nei quali si trova il Ben Nevis, massima altitudine del paese, a soli 1.340 m), delle Lowlands e delle Southern Uplands. L'Irlanda del Nord è prevalentemente collinare.
Predomina un clima temperato oceanico per l'influenza dell'Atlantico e l'azione mitigatrice della Corrente del Golfo che addolcisce sensibilmente le temperature invernali, specie in Inghilterra e in Galles; solo in Scozia il clima è più rigido, di tipo freddo oceanico.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Il Regno Unito conta una popolazione di 59,7 milioni di ab., di cui il 92,3% è europea (77% inglese, 7,8% scozzese, 4,4% gallese, 2,9% nordirlandese) e il resto proveniente essenzialmente da paesi afroasiatici già colonie britanniche.
Benché l'inglese sia parlato dalla totalità della popolazione, il Regno Unito non ha una lingua ufficiale; altre lingue parlate sono il gallese (1% della popolazione totale, circa il 26% della popolazione del Galles), il gaelico irlandese (0,2%) e il gaelico scozzese (0,1%). Il Regno Unito è un paese in larga parte cristiano, con due Chiese di Stato, quella anglicana in Inghilterra e Galles e quella presbiteriana in Scozia. La prima, separatasi dalla Chiesa Cattolica Romana nel 16° sec., è guidata dall'Arcivescovo di Canterbury e il Monarca inglese ne è il Capo. Essa riveste anche un ruolo politico (26 vescovi siedono nella Camera dei Lord), diversamente da quanto avviene per la seconda. Il 71,6% della popolazione si professa di religione cristiana, il 2,7 musulmano, l'1% induista, l'1,6% di altre confessioni; il 23% non professa, o non dichiara, alcuna religione.
Le principali città per popolazione sono: Londra (capitale del Regno Unito e dell'Inghilterra, con oltre 7 milioni di ab., ma quasi 12 milioni nell'intera agglomerazione urbana, la Greater London), Birmingham (1.000.000 di ab. e 2.600.000 nell'agglomerazione), Manchester (430.000, ma ben 2.500.000 nell'agglomerazione, la Greater Manchester), Leeds (730.000 e 2.150.000), Glasgow (620.000 e 1.550.000), Sheffield (530.000 e 1.300.000), Liverpool (470.000 e 1.350.000). Edimburgo (450.000 ab.), Cardiff (310.000) e Belfast (300.000) sono, rispettivamente, le capitali di Scozia, Galles e Irlanda del Nord.

Economia

Moneta. Benché membro della Comunità Europea fin dal 1971, il Regno Unito non ha aderito all'Unione Economica e Monetaria Europea. L'unità monetaria del Regno Unito è la sterlina britannica (GBP), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di GBP1,82=$1 e GBP0,68=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. L'economia britannica è la sesta del mondo per dimensione del PIL (calcolato a parità del potere d'acquisto), e la seconda in Europa dopo quella tedesca. Teatro della prima rivoluzione industriale nel corso del 19° secolo, il Regno Unito si è progressivamente sviluppato fino a diventare uno dei principali centri finanziari mondiali, grazie anche all'importante ruolo assunto dalla piazza di Londra. Il settore terziario contribuisce per il 72,9% del PIL e occupa il 79,4% della forza-lavoro, mentre l'industria e l'agricoltura contribuiscono, rispettivamente, per il 26 e l'1,1% del PIL e impiegano il 19,1 e l'1,5% della forza lavoro. Il Regno Unito dispone di grandi riserve di carbone, petrolio e gas che hanno contribuito allo sviluppo del paese e svolgono un ruolo determinante nell'economia nazionale, con una generazione di energia primaria che copre il 10% del PIL. Nel corso dell'ultimo trentennio l'andamento del PIL (cresciuto con una media annua del 2,3%) ha subito diverse contrazioni a seguito degli shock petroliferi a metà degli anni Settanta, così come nei primi anni Ottanta e Novanta. In reazione alla stagnazione economica seguita alle due crisi petrolifere degli anni Settanta, l'economia britannica ha avviato, sotto la guida dell'allora Primo Ministro Margaret Thatcher (1979-90), un ampio programma di riforme strutturali. Tali riforme hanno comportato la progressiva fuoriuscita dello Stato dall'attività economica per effetto dei processi di liberalizzazione e privatizzazione. A partire dal 1982 si è aperta una nuova fase di ripresa del PIL, con una crescita media reale del 3,6% nel periodo 1982-89 e con un picco del 5% nel 1988. Dopo una nuova e grave recessione negli anni 1990-92 (che ha comportato una riduzione complessiva del reddito pari al 4%), si è aperta una fase di espansione che ha fatto registrare una crescita media annua del 2,8% in termini reali nel periodo 1995-2004.

Bilancia commerciale. Le esportazioni (manufatti, carburanti, prodotti chimici e alimentari) sono rivolte principalmente verso gli Stati Uniti (15,3%), la Germania (10,8%), la Francia (9,2%), l'Irlanda (6,8%), i Paesi Bassi (6%), il Belgio (5,1%), la Spagna (4,5%) e l'Italia (4,2%). Le importazioni (manufatti, macchinari, carburanti e generi alimentari) provengono soprattutto da Germania (13%), Stati Uniti (9,3%), Francia (7,4%), Paesi Bassi (6,6%), Belgio (4,9%), Cina (4,3%) e Italia (4,3%).

Quadro energetico

Il Regno Unito è attualmente un paese esportatore di olio (importa invece carbone e gas). Nel 2004 ha prodotto energia totale per 225,21 milioni

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1981*	*1982-1989*	*1990-1994*	*1995-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	−2,2	3,0	−1,0	–4,3	–1,3
Industria	1,1	1,6	−1,4	0,3	0,6
Servizi	1,7	4,4	2,7	4,0	3,1
PIL	1,4	3,6	1,4	2,8	2,3

Fonte: elaborazioni su dati ONU.

di tep e ne ha esportati 11,65. Nello stesso anno il Regno Unito ha consumato 226,9 milioni di tep (80,8 milioni di tep di olio; 88,2 milioni di gas, 38,1 milioni di carbone, 18,1 milioni di energia nucleare e 1,7 milioni di energia idroelettrica). Per quanto riguarda l'olio, il declino che si è verificato negli ultimi anni dovrebbe continuare e si prevede che entro il 2010, il Regno Unito diventi un paese importatore. Crescerà, inoltre, il consumo di gas, in sostituzione di carbone e di energia nucleare.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Nei primi decenni del 20° sec. le attività di ricerca petrolifera nel Regno Unito erano molto modeste e prima del 1935 pochi pozzi erano stati perforati. Nel 1934 fu promulgato il Petroleum (Production) Act, strumento legislativo che permetteva l'assegnazione di titoli minerari. La D'Arcy Exploration Company (poi British Petroleum, BP), che era stata la prima compagnia a eseguire una campagna esplorativa (1935-36), durante la Seconda Guerra Mondiale intensificò la sua attività, spinta dalla necessità di trovare olio per il mercato nazionale. Erano presenti anche la Standard Oil of New Jersey e la Steel Brothers. Furono scoperti i campi a olio Eakring-Duke's Wood, Eskdale (1939), Kelham Hills (1941), Caunton (1943), oltre a piccoli campi a gas nello Yorkshire. Dopo una pausa nell'immediato dopoguerra, l'attività riprese negli anni Cinquanta per merito di D'Arcy e di Steel Brothers. Nel 1958 il Trattato di Ginevra consentì di definire i confini internazionali delle piattaforme continentali, permettendo l'esplorazione in mare. Gli accordi furono poi ratificati all'inizio degli anni Sessanta, quando il campo di Groningen risultò essere un giacimento importante che influì sullo sviluppo della ricerca offshore. Nel 1933 i Tedeschi avevano eseguito i primi rilievi gravimetrici in mare e squadre geofisiche olandesi e statunitensi avevano effettuato autonomamente rilievi per definire lo spessore delle coltri sedimentarie. Molti di questi dati erano stati pubblicati all'inizio degli anni Sessanta, permettendo a molte compagnie di farsi un'idea preliminare del contesto geologico. Solo nel 1963 fu effettuata una prospezione sismica patrocinata soprattutto da Esso, Shell e BP, mentre nelle altre zone del mare di pertinenza tedesca e francese venivano eseguiti rilievi geofisici e magnetici che mettevano in evidenza l'alta potenzialità dell'area. Il settore favorito per l'inizio delle operazioni fu quello olandese perché prossimo a giacimenti costieri; esso fu perforato, ma i tre pozzi eseguiti risultarono sterili e ciò precluse per alcuni anni il prosieguo dell'attività. Nel settore britannico fu promulgato il Continental Shelf Act e l'area fu suddivisa in blocchi che furono offerti alle compagnie petrolifere, molte delle quali (oltre sessanta) mostrarono un grande interesse. A 22 di queste furono assegnati complessivamente 346 blocchi di ricerca. L'attività di perforazione nel settore inglese portò alle scoperte di quattro campi di notevoli dimensioni: West Sole nel 1965, Leman, Indefatigable e Hewett nel 1966. Nel frattempo un accordo bilaterale con la Norvegia aveva permesso di definire la linea mediana e all'inizio degli anni Settanta sopraggiunsero i risultati incoraggianti della Phillips nel settore norvegese, che segnarono l'inizio di intensi investimenti nell'area. A partire dagli anni Settanta furono assegnate diverse licenze e negli anni successivi furono compiute numerose scoperte tra le quali ricordiamo Brent, Piper, Josephine, Auk e Forties, Cormorant, Beryl, Montuose, Maureen e tante altre soprattutto nel North Sea Graben. Scoperte di gas vennero fatte nell'Anglo-Dutch Basin, mentre nell'Anglo-Paris Basin le scoperte risultarono medio-piccole. Anche nelle aree più remote, nelle Shetland Occidentali e tra Faroer e Shetland negli anni Ottanta operarono Shell, Amoco, Gas Council, Britoil, BP, Gulf, Elf, Esso, Marathon e Total. Nell'area si registrarono le scoperte di Clair (1977) e poi quelle più recenti di Foinaven (1990) e Schiehallion (1993).
L'attività relativa agli idrocarburi è attualmente regolata dal Petroleum Act del 1998. Responsabile dell'assegnazione delle licenze è il DTI (Department of Trade and Industry). Ricordiamo che nel 1974, per lo sviluppo delle risorse di idrocarburi della piattaforma continentale (UKCS, United Kingdom Continental Shelf) era stato costituito un dipartimento specifico, il Department of Energy, ma dal 1992 le funzioni sono di nuovo di diretta pertinenza DTI. L'offerta di aree avviene tramite *bid round*, il più recente dei quali il 23rd Oil and Gas Licensing Round, del 2005, ha attirato l'interesse di 114 compagnie. Oltre alle maggiori compagnie storiche che hanno avuto un ruolo importante quali Amerada Hess, BG (British Gas), BP, Amoco, BHP, ChevronTexaco, Elf (oggi Total) ExxonMobil, Phillips, Ranger Oil e Royal-Dutch/Shell, sono attualmente presenti nel paese diverse compagnie tra le quali ricordiamo Eni, Kerr McGee, Marathon, Maersk, Rwe Dea e altre minori.

Olio. Le riserve di olio del Regno Unito ammontavano nel 2004 a 4,5 miliardi di bbl (erano 6 miliardi nel 1994) localizzate prevalentemente nel North Sea Graben, che si estende agli Stati vicini quali Norvegia e Germania (e dove sono state scoperte riserve cumulative di oltre 15 miliardi di bbl nel solo settore britannico), nel bacino delle Shetland Occidentali, tra Shetland e Faroer (2,2 miliardi di bbl), e marginalmente nell'Anglo-Paris Basin con circa 500 milioni di bbl. I campi principali del Mare del Nord sono Statfjord (4,2 miliardi di bbl), Forties (2,7 miliardi di bbl), Brent (2 miliardi di bbl), Ninian (1,28 miliardi di bbl), Piper (1,074 miliardi di bbl), Magnus (908 milioni di bbl), Beryl (809 milioni di bbl), Cormorant (oltre 600 milioni di bbl). Nell'Anglo-Paris Basin, a parte il campo principale di Wytch Farm, a terra, con quasi 500 milioni di bbl, gli altri giacimenti sono medio-piccoli, mentre nell'area a ovest delle isole Shetland si trovano Clair (250 milioni di bbl), Foinaven e Schiehallion per un totale di 890 milioni di bbl.
La produzione totale di olio nel 2004 è stata di 2 milioni di bbl/d, con un calo del 10% rispetto all'anno precedente. Il consumo è stato di 1,75 milioni di bbl/d e ha lasciato un certo spazio all'esportazione. Nel 1994 la produzione era stata di 2,67 milioni e nel 1999 aveva toccato un massimo storico, con oltre 2,9 milioni di bbl/d. Il declino rilevato in questi ultimi anni pertanto continuerà. Si prevede una produzione di circa 1,3 milioni di bbl/d nel 2009. La causa di questa situazione risiede nella maturità dei campi produttivi e nei costi di sviluppo elevati dei nuovi campi in aree più difficili e remote. L'obiettivo del DTI è di ricostituire le riserve, sfruttare i piccoli giacimenti e migliorare la produttività dei vecchi campi. Il maggior produttore è BP con 500.000 bbl/d (Schiehallion da solo ne produce oltre 100.000), seguita da Shell, ChevronTexaco e Total. Tra tanti piccoli operatori che sono entrati con questa finalità sulla scena petrolifera del paese, ricordiamo Apache (che ha acquistato Forties), Talisman, Perenco, Paladin Resources e altri che pensano di gestire in modo più idoneo i piccoli giacimenti. L'olio prodotto è di 30-40 °API, povero di zolfo e pertanto molto richiesto dal mercato. Il Regno Unito esporta olio dal 1981 verso gli Stati Uniti, la Francia, la Germania e i Paesi Bassi, che a loro volta vendono il prodotto sul mercato di Rotterdam. Nel 2004 l'esportazione è stata di 235.000 bbl/d di greggio e 134.000 di prodotti petroliferi.
La rete di oleodotti permette di rifornire i terminali della Scozia e dell'Inghilterra settentrionale dalle piattaforme del Mare del Nord. I principali oleodotti sono quelli gestiti dalla BP: quello di Forties-Cruden Bay, di 176 km, e un secondo oleodotto lungo 170 km che porta il greggio dei campi settentrionali offshore al terminale di Sullom Voe nelle isole Shetland. La Total possiede due oleodotti: uno di 240 km che collega i campi di Bruce e Forties a Cruden Bay e un secondo, di 200 km, che collega Piper con Flotta (isole Orcadi), mentre la Esso-Shell gestiscono congiuntamente un oleodotto di 148 km dal campo di Cormorant a Sullom Voe e la Talisman l'oleodotto di 50 km tra il campo di Beatrice e il terminal di Nigg Bay. A terra ricordiamo l'oleodotto che collega il campo di Wytch Farm alla raffineria di Fawley e al vicino terminal di Southampton; infine il collegamento internazionale Norpipe, con capacità di 900.000 bbl/d della ConocoPhillips che connette i campi norvegesi di Ekofisk con Teesside sulla costa inglese.
La capacità di raffinazione del Regno Unito è di 1,8 milioni di bbl/d. La raffineria maggiore operata da ExxonMobil è quella di Fawley (320.000 bbl/d); quelle BP sono Grangemouth in Scozia (196.000 bbl) e a Coryton, (163.000 bbl). Anche altre compagnie sono coinvolte nella raffinazione (Total 330.000 , Shell 245.000, Conoco Phillips 221.000, ChevronTexaco 210.000).

Gas. Alla fine del 2004 le riserve di gas ammontavano a 590 miliardi di m^3 (erano 730 nel 1994), localizzate essenzialmente nel North Sea Graben come gas associato e nei campi a gas dell'Anglo-Dutch Basin e nell'Irish Sea Basin.
Il North Sea Graben, che ha riserve cumulative di oltre 1.500 miliardi di m^3 nel solo settore britannico, contiene i campi a gas associato di Brent (147.000 miliardi di m^3), Statfjord (127), Bruce (81), Alwyn North (53), Brae East (33), Franklin (26), Forties (24), mentre nell'Anglo-Dutch Basin i principali campi a gas naturale sono Leman (343), Hewett (134), Indefatigable (133), West Sole (61) e molti altri. Nel Mar d'Irlanda sono ubicati i campi di Morecambe South (145), Morecambe North (36), Hamilton (14), Lennox (10), Millom (8).
Il Regno Unito è attualmente il quarto produttore di gas dopo la Federazione Russa, gli Stati Uniti e il Canada. Nel 2004 ha prodotto 95,9 miliardi di m^3 (ne produceva 64,6 nel 1994). C'è, però, da rilevare che dal 2000 (anno durante il quale si è assistito a un picco di produzione di oltre 108 miliardi) è iniziato un lento declino con

un saldo negativo tra produzione e consumi. Questi infatti sono cresciuti nell'ultimo decennio dai 66,1 miliardi di m^3 del 1994 ai 98 miliardi del 2004, con un incremento del 2,7% rispetto all'anno precedente.
La produzione di gas proviene dall'area di Shearwater-Elgin, in particolare dai campi a gas naturale Elgin (Total), Franklin (Total), Halley (Talisman), Scoter (Shell) e Shearwater (Shell). I maggiori produttori di gas sono BP, Shell e Total, mentre la distribuzione, completamente privatizzata, è gestita da Centrica e da British Gas, che sono anche presenti nell'upstream. I gasdotti che riforniscono terminal costieri dai campi offshore sono quattro: la Shearwater-Elgin Line (SEAL), lunga 464 km con capacità di 17 miliardi di m^3/a operata da Total che collega i campi suddetti con Bacton; la Scottish Area Gas Evacuation (SAGE), di 320 km (capacità 15 miliardi di m^3/a) e gestita da Exxon Mobil che porta il gas dei campi offshore a Saint Fergus in Scozia; la Central Area Transmission System (CATS) della BP, lunga 400 km (capacità 14,6 miliardi all'anno) e che connette l'area del Central Graben con Teesside; infine la Far North Liquids and Associated Gas System (FLAGS) della Shell, di 448 km e con 7,9 miliardi di capacità annua, che collega il campo di Brent con Saint Fergus.
Tra le linee a gas internazionali ricordiamo: quella di 232 km che connette Bacton con Zeebrugge, in Belgio, operativa dal 1998 e con capacità di 19 miliardi di m^3/a che può anche importare gas dal continente; la connessione con l'Irlanda garantita dall'UK-Eire Interconnector, che collega il centro scozzese di Moffat con Dublino; il gasdotto della Total che connette il campo a gas di Frigg in acque norvegesi con il terminal di Saint Fergus.
Nel 2003 sono stati finalizzati gli accordi per la costruzione del gasdotto Langeled, lungo 1.200 km e con quasi 20 miliardi di m^3 di capacità annua iniziale (capacità massima prevista 30 miliardi), che collega il campo a gas di Ormen Lange con la costa inglese. Ricordiamo anche i progetti di connessione della costa inglese con i Paesi Bassi (Bacton-Balgzand), nonché il North European Gas (NEG), lungo 1.760 km, che dovrebbe collegare il porto russo di Vyborg alla Germania e quindi alla costa orientale della Gran Bretagna.
Per quanto riguarda il GNL, nel luglio 2005 il Regno Unito ha importato il primo cargo proveniente dall'Algeria all'impianto dell' isola di Grain (capacità di 3,3 milioni di t/a, espandibile a 9,8 milioni nel 2008). Un altro terminal di Exxon Mobil e Qatar Petroleum è previsto a Milton Haven, nel Galles, con capacità iniziale di 10 miliardi di m^3 (20 entro il 2009). Il Dragon Project, gestito da un consorzio tra Petroplus, Petronas e BG, sempre a Milton Haven, ha una capacità prevista di 4,4 milioni di t/a e sarà operativo dal 2008.

PAESI EX-SOVIETICI

Azerbaigian

Nome ufficiale: Azarbaycan Respublikasi (Repubblica dell'Azerbaigian)

Confini e territorio

L'Azerbaigian, la più vasta fra le tre Repubbliche della Transcaucasia, confina a nord con il Dagestan (Federazione Russa), a nord-ovest con la Georgia, a ovest con l'Armenia e a sud con l'Iran. Fanno parte del territorio azero anche l'enclave del Nagorno-Karabakh (con popolazione principalmente armena e situata lungo il confine) e l'enclave della Repubblica Autonoma del Nakhichevan (con popolazione azera e situata invece tra Armenia e Iran).

Popolazione e aspetti socio-culturali

La popolazione dell'Azerbaigian è di 8.260.700 ab., con un tasso di urbanizzazione del 51,5% di popolazione. La capitale, Baku, con 1.855.000 ab. nel 2005 (ma 2.100.000 ab. nell'intera agglomerazione urbana), è situata nella penisola dell'Absheron ed è un importante porto sul Mar Caspio. Le altre maggiori città sono Gandja (304.000 ab.) e Sumgait (292.000).
La maggioranza azera (90,6%) è affiancata da diversi gruppi etnici minori: Lazs (2,2%), Russi (1,8%), Armeni (1,5%) e altri. La presenza armena, concentrata nella regione del Nagorno-Karabakh, è stata fonte di un conflitto che domina la politica interna del paese da oltre quindici anni. Tale conflitto ha prodotto quasi 1 milione di rifugiati e di dislocati (*internally displaced persons*) che oggi raggiungono il 12% della popolazione totale.
La religione prevalente è quella musulmana sciita (83%); la restante popolazione è formata da cristiani ortodossi, cattolici, battisti ed ebrei.

Economia

Moneta. L'unità monetaria dell'Azerbaigian è il manat (AZN). Nel settembre 2007 il tasso di cambio era di AZN0,8519=$1 e AZN1,1832=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Nella prima metà degli anni Novanta, il PIL azero si era ridotto quasi del 60%; dal 1996, grazie agli investimenti diretti stranieri attratti dal settore petrolifero e alle riforme economiche varate con il sostegno del Fondo Monetario Internazionale e della Banca Mondiale, l'economia ha iniziato a registrare tassi di crescita positivi. Il gas e l'olio rappresentano la principale speranza di ripresa economica del paese. Accordi di produzione congiunta (Production Sharing Agreements, PSA) con compagnie straniere hanno infatti attratto finora 60 miliardi di dollari per lo sviluppo di giacimenti, che hanno innescato la rapida crescita del reddito nazionale registrata negli ultimi anni. Nel 2003 al settore degli idrocarburi è stato destinato il 98% degli investimenti stranieri e la percentuale rappresentata dall' olio sulle esportazioni totali è salita dal 65% del 1996 fino a oltre il 90% del 2001. Tale dipendenza dagli idrocarburi rende l'economia del paese particolarmente vulnerabile. La costruzione dell'oleodotto Baku-Tbilisi-Ceyhan (BTC) offrirà all'Azerbaigian la possibilità di accrescere ulteriormente le proprie esportazioni di olio, interrompendo la tradizionale dipendenza dalla Russia, e superando gli ostacoli presentati dallo Stretto del Bosforo per le petroliere in uscita dal Mar Nero.

Bilancia commerciale. Nel 2004 le esportazioni sono cresciute del 39,4% rispetto al 2003; le importazioni sono aumentate del 33,4% e il valore complessivo degli scambi commerciali esteri ha raggiunto i 7,11 miliardi di dollari. La bilancia commerciale nel 2005 si è chiusa con un saldo positivo superiore a 146 milioni: la crescita delle esportazioni è stata pari al 20,3%, raggiungendo un totale di circa 4,35 miliardi di dollari, mentre le importazioni, con una crescita del 19,9%, hanno quasi raggiunto i 4,20 miliardi di dollari.
Le esportazioni principali sono costituite da greggio (+51,0%), prodotti petroliferi (+25,1%) e frutta e verdura (+4%); il 20,8% delle esportazioni totali raggiunge i paesi della CSI (Comunità degli Stati Indipendenti). I principali importatori di prodotti azeri nell'anno 2005 sono stati: Italia (30,3% sul totale dell'export azero) seguita da Francia (9,4%) e Russia (6,6%).
Nel 2005 le importazioni del paese hanno raggiunto un totale di 4,20 miliardi di dollari (1,45 miliardi di dollari dai paesi della CSI). L'aumento delle importazioni rispetto all'anno precedente (9,9%) è stato causato dall'introduzione nel paese di macchine e attrezzature (+33,3% sul totale delle importazioni), metalli ferrosi e prodotti derivati (+10,27%) e mezzi di trasporto e parti di ricambio (+10,0%), principalmente dalla Russia (+17,1% sul totale delle importazioni azere), da Singapore (+9,2%) e dal Regno Unito (+9,1%).

Quadro energetico

L'Azerbaigian ha una modesta produzione di energia (nel 2004 ha prodotto 20,05 milioni di tep, esportandone 7,07 milioni di tep). È un paese esportatore di olio e importatore di gas. Nel 2004

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1990-1996*	*1997-2004*	*1990-2004*
Agricoltura	−10,9	8,2	−1,5
Industria	−12,3	23,3	7,0
Servizi	−11,5	7,0	−0,5
PIL	−13,3	10,0	−0,3

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1990-2004).

il consumo interno di 12,8 milioni di tep è stato costituito prevalentemente da gas (7,7 milioni di tep), da olio (4,5 milioni di tep) e da energia idroelettrica (0,6 milioni di tep). Grazie all'oleodotto Baku-Tbilisi-Ceyhan, l'Azerbaigian negli anni a venire potrebbe avere una posizione importante come centro di trasferimento del greggio in occidente al di là della propria produzione nazionale. La domanda di energia primaria dovrebbe crescere con un tasso annuo dell'1,9% fino al 2010, per poi scendere all'1% nei due decenni successivi.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Fra i paesi produttori di olio l'Azerbaigian è quello di più antiche tradizioni: la sua prima produzione, infatti, risale addirittura a oltre 120 anni fa. Fin dalla prima metà dell'Ottocento il Governo russo aveva fatto perforare un pozzo nell'area di Bibi Eybat vicino a Baku e nel 1871 era stato completato il primo pozzo a olio. Il vero impulso all'industria petrolifera dell'area fu dato dai fratelli Nobel, che effettuarono all'interno di essa le prime vere operazioni petrolifere (costruzione della prima raffineria, del primo oleodotto, della prima nave cisterna). Un secondo fatto importante fu l'entrata in campo della famiglia Rothschild, che nel 1892 fondò la Société Caspienne et de la Mer Noire con lo scopo di rifornire di prodotti petroliferi l'Impero austro-ungarico. La Royal Dutch-Shell nel 1911 entra nell'area di Baku e nel 1912 acquisisce la Rotschild. Tra le scoperte a cavallo del secolo ricordiamo, oltre a Bibi Eybat, Balakhani Sabunchi-Ramany (1869), Binagadi (1896), Pirallahi Adasi (1901), Surahany (1904), Shabandang-Subani-Yasamali-Atashgah (1908), Kala-Staroye Kala-Tyurkhani (1908). L'attività di ricerca continuò con le scoperte di Qarachuhur e di Lokhbatan-Puta-Kushkhana (entrambe nel 1927), e successivamente con quelle dei giacimenti di Buzovna-Mashtaga (1940), Neftyanye Kamni (1949), Neft Dashlary (1950), Kurovdag (1955), Kursanga (1961), Sangachal-Duvanni-Hara Zira (1963). Più recenti sono le scoperte dei giacimenti di Guneshli (1979) e Chirag (1985), rispettivamente di 1 e 5 miliardi di bbl.

Nel 1992 è stata costituita la SOCAR (State Oil Company of Azerbaijan Republic), nata dalla fusione delle due compagnie di Stato (la Azerineft e la Azneftkimiya). La SOCAR attualmente è responsabile per le attività di produzione di idrocarburi, per la rete di oleodotti e gasdotti, per la raffinazione e per le importazioni ed esportazioni di prodotti. Secondo la riorganizzazione del 2003 la SOCAR possiede l'olio che produce.

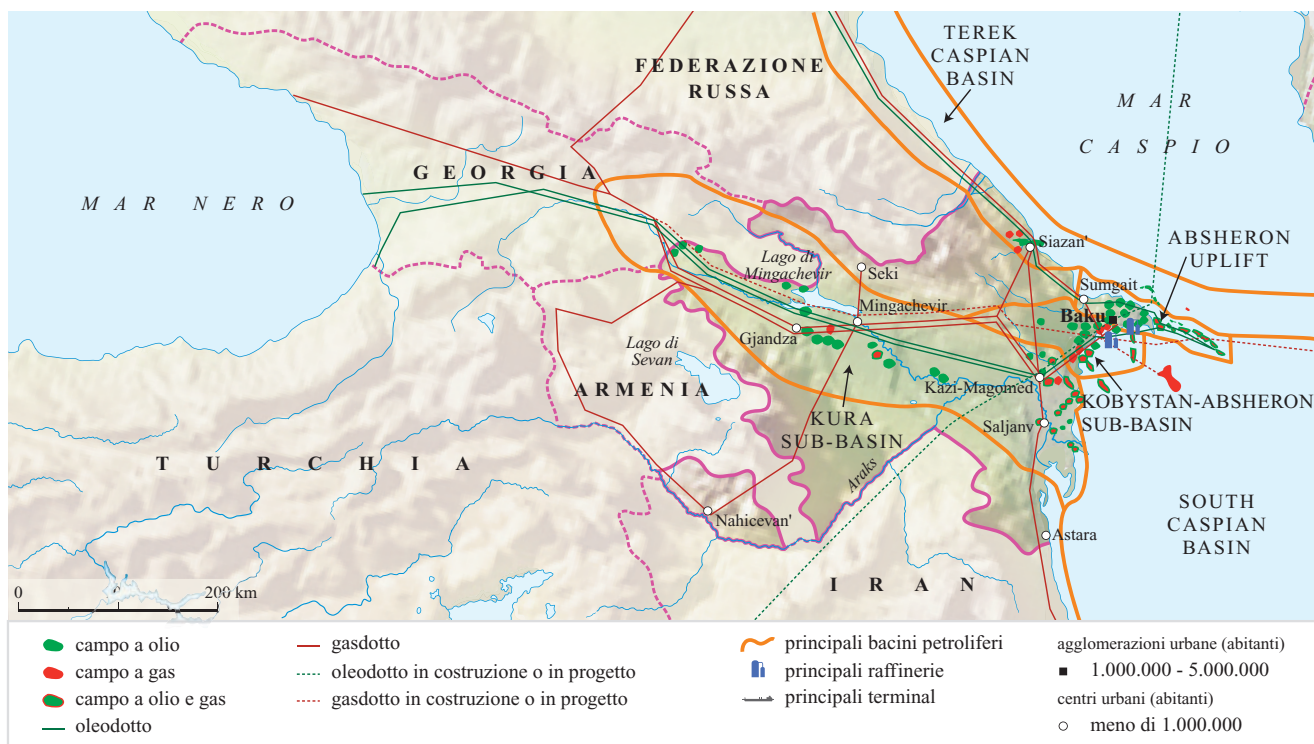
A partire dal 1994 sono stati firmati numerosi accordi tra SOCAR e le compagnie straniere. Ricordiamo in particolare i consorzi AIOC (Azerbaijan International Operating Company), relativo ai campi di Azeri, Guneshli e Chirag, al quale partecipavano BP (British Petroleum), Amoco, Lukoil, SOCAR, Unocal, Statoil, Itochu, Tpao, Exxon, Pennzoil, Ramco e Delta-Nimir, CIPCO (Caspian International Petroleum COmpany), relativo al blocco esplorativo di Karabakh, con partecipazione di Lukoil, Agip, Pennzoil e SOCAR, Shah Deniz relativo al blocco omonimo con BP, Statoil, Elf, Lukoil, Oiec, SOCAR e Tpao. In seguito sono stati finalizzati altri contratti con la BP, con la TotalFina Elf, con la Exxon-Mobil, con l'Agip, con la Chevron, con la Japan Azerbaijan Oil Company (JAOC) e con la Japex. Questi consorzi hanno operato nel periodo 2000-04 con risultati esplorativi poco soddisfacenti.

Olio. Nel 2004 le riserve di olio in Azerbaigian ammontavano a 7 miliardi di bbl, localizzate principalmente nel bacino sedimentario del South Caspian (articolato in una serie di sub-bacini che sono l'Absheron-Pribalkan Uplift, il Kobystan-Absheron Trough e il Kura Basin) e solo marginalmente nel Terek Caspian Basin. Nel South Caspian Basin, infatti, si registrano 110 delle 119 scoperte effettuate in Azerbaigian e riserve cumulative di 18 miliardi di bbl.

I principali campi sono: Guneshli-Chirag-Azeri (6 miliardi di bbl), Balahani-Sabunchi-Ramani (2,5 miliardi), Naft Dashlary (1,2 miliardi), Bibi Eybat (oltre 1 miliardo), Guneshli Shallow Water (1 miliardo), Surahani (860 milioni), Sangachal-Duvanni-Hara Zira (670 milioni) e poi altri campi con riserve più modeste tra i quali ricordiamo Neftchala (110 milioni) e Kapaz (80 milioni).

Nel Terek Caspian Basin la scoperta più significativa è quella di Siazan con 128 milioni di bbl. La maggior parte delle riserve di olio è di proprietà SOCAR.

Secondo alcuni analisti il potenziale a olio del paese è dell'ordine di 4-10 miliardi di bbl. I risultati dell'intensa attività esplorativa effettuata in questi ultimi anni da parte dei diversi consorzi sopra citati sono comunque stati inferiori alle aspettative.

Nel 2004 l'Azerbaigian ha prodotto 318.000 bbl/d di olio, dopo un calo significativo registrato durante il decennio precedente quando negli anni 1995-97 aveva toccato un minimo di 183.000 bbl/d. La maggior parte della produzione proviene dall'offshore con una significativa percentuale dal campo di Guneshli Shallow-Water operato da SOCAR. Quest'ultima opera anche altri 40 campi. Si ricorda che i campi scoperti e gestiti in periodo sovietico risentono di un forte declino di produzione. Guneshli, per esempio, messo in produzione nel 1981 è stato sviluppato solo nella porzione con profondità d'acqua compresa entro i 120 m. SOCAR ha tentato con una serie di iniziative (nuove piattaforme e interventi sui pozzi) di limitare il calo di produzione. Ma il contributo all'incremento di produzione sembra legato

agli investimenti e alla tecnologia delle compagnie straniere coinvolte nei progetti di sviluppo e di esplorazione. A questo proposito sono stati in questi ultimi anni firmati 20 accordi con 30 compagnie straniere provenienti da 15 paesi.
L'aumento di produzione che si registra a partire dal 1998 è legato principalmente alle attività dell'AIOC, che contribuisce al 70% della produzione. Il consorzio opera i campi di Azeri, Chirag e la parte in acque profonde del campo di Guneshli. La produzione è stata nel 2004 di 132.000 bbl/d e viene trasferita tramite il Western Early Oil Pipeline al porto georgiano di Supsa sul Mar Nero.
Il complesso integrato dei campi Azeri, Guneshli e Chirag sarà il motore dell'incremento produttivo del paese. Già nell'ottobre del 2005 dei 516.000 bbl/d prodotti, 346.000 sono di competenza dell'AIOC e provenienti da Chirag e Azeri, 149.000 di competenza della SOCAR, mentre le altre associazioni (Salyan Oil, Karasu, Gobustan, Shirvanoil, Sheng Li, AzEn, Ashadpetoil e Azgermoil) hanno prodotto 20.900 bbl/d. Nel 2009, con il contributo della porzione di Guneshli in acque profonde, si prevede di raggiungere una produzione giornaliera di 1 milione di bbl.
Nel 2004 l'Azerbaigian ha esportato 180.000 bbl/d di greggio con un incremento del 3% rispetto all'anno precedente. Di questi 52.000 bbl/d sono stati trasferiti sulla linea Baku-Novorossiysk e 127.000 sull'oleodotto Baku-Supsa.
L'oleodotto BTC (Baku-Tbilisi-Ceyhan), inaugurato nel maggio 2005, permette di movimentare sui mercati europei 1 milione di bbl/d.
L'Azerbaigian ha due raffinerie: la Azerineftyag (Baku), con una capacità di raffinazione 239.000 bbl/d, e quella di Haydar Aliev (ex Azerneftyanajag), con capacità di trattamento di 319.000 bbl/d. Le raffinerie, che nel 2004 hanno operato ben al di sotto delle loro capacità, necessitano comunque di interventi di ammodernamento.

Gas. L'Azerbaigian ha riserve di gas di 1.370 miliardi di m^3. Le riserve sono concentrate nel South Caspian Basin, dove la scoperta più importante è quella di Shah Deniz con riserve di gas libero di oltre 600 miliardi di m^3. Oltre che in Shah Deniz il gas si rinviene associato all'olio nei campi di Guneshli, Chirag, Azeri, Bahar, Qaradag, Kapaz, Neft Dashlary.
Nel 2004 la produzione di gas è stata di 5 miliardi di m^3 (era di 6 nel 1994), in leggero declino (–3,5%) rispetto all'anno precedente. La diminuita produzione è dovuta al declino dei campi offshore operati dalla SOCAR. Questa ha prodotto 3,9 miliardi di m^3, mentre l'AIOC ha prodotto 1,1 miliardi di m^3 e le compagnie minori 0,12 miliardi, aumentando leggermente la loro quota rispetto all'anno precedente. Il gas viene prodotto dal campo di Guneshli (circa il 50 %), oltre che dal campo di Bahar sul quale sono in corso progetti di ottimizzazione produttiva. A partire dal 1999, l'Azerbaigian ha emanato una legge che impone, per qualsiasi progetto di sviluppo, un piano che preveda l'utilizzo e la commercializzazione del gas. In passato il gas veniva generalmente bruciato.
Per il momento l'Azerbaigian è un paese importatore di gas. Il consumo domestico (del quale si prevede una crescita nei prossimi anni) è di 12 miliardi di m^3/a e rende pertanto necessario ricorrere a una importazione di gas. In tal senso è stato firmato con la Russia un contratto di approvvigionamento fino al 2008. Nel 2004 sono stati importati circa 5 miliardi di m^3 nel paese dall'Azerigaz, che è la compagnia di Stato preposta alla distribuzione del gas nel paese.
Si prevede comunque entro il 2010 un aumento di produzione di quasi 10 miliardi di m^3/a. Lo sforzo produttivo congiunto di Shah Deniz e del complesso Azeri-Chirag-Guneshli-Bahar dovrebbe rendere autosufficente l'Azerbaigian e permettergli addirittura un'esportazione.
Una probabile via di esportazione in futuro è rappresentata dal gasdotto che dal Caucaso meridionale raggiunge la Turchia, con capacità di 6,6 miliardi di m^3/a. Un contratto di vendita alla Turchia rinegoziato nel 2003 prevede una fornitura di 2 miliardi di m^3/a a partire dal 2006.

Kazakhstan

Nome ufficiale: Qazaqstan Respublikasi (Repubblica del Kazakhstan)

Confini e territorio

Il Kazakhstan è uno Stato dell'Asia centrale, esteso per poco meno di 3 milioni di km^2, che confina a nord-ovest e a nord con la Federazione Russa, a est con la Cina, a sud-est con il Kirghizistan, a sud con l'Uzbekistan, a sud-ovest con il Turkmenistan; a ovest si affaccia sul Mar Caspio.
Dal punto di vista morfologico il territorio è tutto pianeggiante e compreso nel vasto Bassopiano Turanico (Turkestan Occidentale), se si escludono le aree montuose al confine orientale e sudorientale che si estendono lungo l'estremità settentrionale dell'elevata catena del Tian Shan. Con l'eccezione del contenzioso aperto con l'Uzbekistan per la sovranità su alcuni villaggi nei pressi della diga di Arnasay, il Kazakhstan è l'unico paese dell'Asia centrale ex sovietica che non ha problemi di instabilità dei confini.
Il Kazakhstan è diviso in 14 Province e tre Città a statuto speciale: Almaty, l'antica capitale; Astana, la nuova capitale; Baykonur.

Popolazione e aspetti socio-culturali

I 14.952.420 ab. del Kazakhstan rilevati dal censimento del 1999, saliti nel 2005, secondo una stima, a 15.200.000, appartenenti a diversi gruppi etnico-culturali, sono il risultato finale delle politiche che tra il 1950 e il 1960 incoraggiarono l'immigrazione di cittadini di altri paesi sovietici. A una maggioranza di origine kazaka (54%) si affianca infatti una pluralità di gruppi etnici minori (Russi 30%, Ucraini 4%, Uzbeki 3%, Tedeschi, Tatari, Uiguri e altri): una multietnicità che implica una notevole frammentazione dell'identità nazionale. Sebbene la lingua ufficiale sia il kazako, parlato da circa i due terzi della popolazione, alcuni gruppi etnici minori hanno conservato i propri idiomi: il russo (diffuso specialmente nella pubblica amministrazione), il tedesco, l'uiguro e l'ucraino. La religione prevalente è quella musulmana (47% della popolazione), che coesiste con minoranze cristiane ortodosse e luterane e altre confessioni. Le città di maggiore ampiezza demografica sono Astana (capitale del paese dal 1997, denominata Akmola fino al 1998, con 530.000 ab. nel 2005); Almaty (Alma Ata, di cui si conosce solo la cifra dell'intera agglomerazione, 1.210.000 ab.), Karaganda (420.000 ab.), Symkent (360.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria del Kazakhstan è il tenge (KZT). Nel 2007 il tasso medio di cambio era di KZT122,55=$1 e KZT167,75=€1.

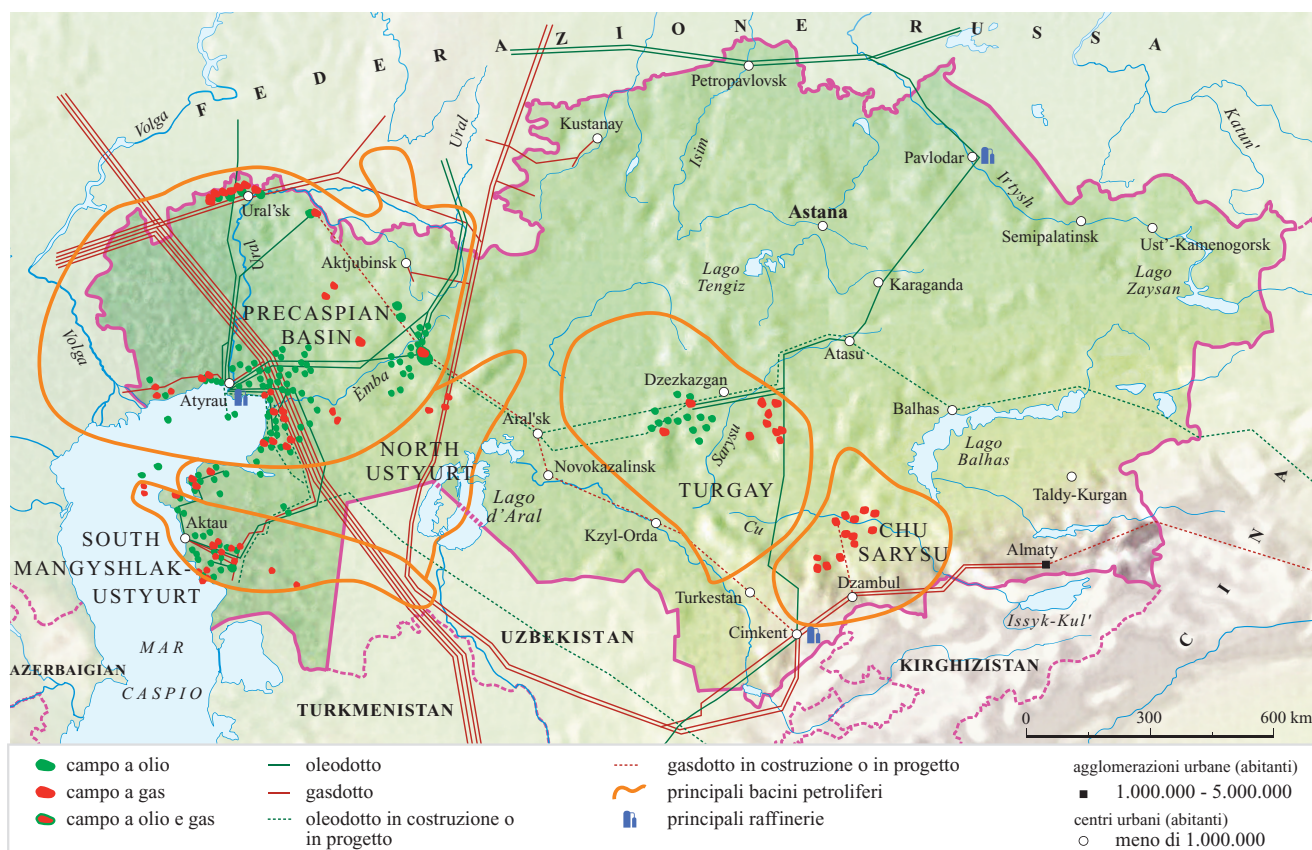
Struttura ed evoluzione dell'economia. In seguito al crollo dell'Unione Sovietica, l'economia del Kazakhstan ha subito un riassetto strutturale che ha indotto una forte crescita di alcuni comparti (petrolio e metalli semilavorati) e un'altrettanto forte contrazione di altri, come l'industria leggera.
L'agricoltura, tuttora la principale fonte di occupazione della forza-lavoro, ha ridotto progressivamente la propria quota di contributo al PIL, rappresentando nel 2004 solo l'8,3%. In forte crescita è invece il settore dei servizi, che durante il periodo sovietico era quasi inesistente e dove oggi è significativo il peso dell'economia sommersa, stimato intorno al 25% del PIL. Gli investimenti diretti esteri sono in continuo aumento (nel primo semestre del 2005 sono cresciuti del 47%).
Nel tentativo di diversificare l'economia e d'interromperne la dipendenza dal settore del petrolio, il governo ha avviato una politica industriale rivolta a sviluppare le piccole e medie imprese private nelle attività non petrolifere.

Bilancia commericale. Nel 2005, il surplus della bilancia commerciale (4.949 milioni di dollari) ha fatto registrare un incremento del 72,2%, rispetto allo stesso periodo dell'anno precedente. Le esportazioni, che ammontano a 13.078 milioni di dollari, consistono principalmente di materie prime e includono petrolio e i suoi derivati (65% dell'export complessivo) oltre ai metalli non preziosi.
Le destinazioni più rilevanti di tali flussi sono state le zone offshore – principali destinazioni del petrolio grezzo kazako – seguite da Svizzera, Italia, Russia – che, all'interno della CSI (Comunità degli Stati Indipendenti), continua a rivestire il ruolo di primo paese importatore – e Cina.
Le importazioni, sempre nel 2005, sono aumentate del 43,4% e sono state pari a 8.129 milioni di dollari. I principali partners commerciali sono ancora i paesi CSI e, prima fra questi, la Russia che, nel 2004, aveva fornito da sola poco meno del 40% del totale delle merci importate. Le principali importazioni provenienti dall'area CSI sono

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1990-1996*	*1997-2004*	*1990-2004*
Agricoltura	−10,1	2,0	−3,5
Industria	−14,7	7,9	−1,9
Servizi	−3,3	7,0	1,9
PIL	−7,8	7,4	0,2

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1990-2004).

campo a olio
campo a gas
campo a olio e gas
oleodotto
gasdotto
oleodotto in costruzione o in progetto
gasdotto in costruzione o in progetto
principali bacini petroliferi
principali raffinerie
agglomerazioni urbane (abitanti)
1.000.000 - 5.000.000
centri urbani (abitanti)
meno di 1.000.000

macchinari e attrezzature, prodotti minerali, metallurgici e chimici. I paesi extra CSI forniscono il 70% dei prodotti metalmeccanici, l'85% dei prodotti farmaceutici e dell'abbigliamento e il 51% dei prodotti alimentari. Fra i paesi extra CIS nel 2004 sono diminuite le esportazioni dagli Stati Uniti, solo il 4,4%, e aumentate quelle dalla Cina, ora circa il 6% del totale dell'import.

Quadro energetico

Il Kazakhstan è un paese con importanti riserve di olio, di gas e di carbone. Attualmente esportatore di olio e di carbone, in prospettiva esporterà anche gas. Nel 2004 ha prodotto 118,6 milioni di tep di energia totale e ne ha esportati 63,76. Il consumo è stato di 52,8 milioni di tep ed è costituito prevalentemente da carbone (27,5 milioni di tep) e quindi da gas (13,7), da olio (9,6) e da energia idroelettrica (2). La domanda di energia dovrebbe crescere dell'1,9% all'anno fino al 2010 e dell'1% all'anno nei due decenni successivi.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. La ricerca petrolifera è iniziata alla fine del 19° sec. in modo poco sistematico. Il primo pozzo a olio fu scoperto a Karachungul (1898) nel Precaspian Basin e fu seguito da un altro piccolo ritrovamento nei pressi di Dossor (1908). Nel 1917 vennero scoperti i giacimenti di Dossor e Makat e negli anni successivi l'attività fu ripresa in modo più organico con la scoperta di alcuni giacimenti legati a duomi salini, come Bayshonas (1927), Kulsary (1937), Zholdybay (1941), Munayli (1946), Karaton (1948), Kenkiyak (1959). Alla fine degli anni Settanta vennero scoperti nei livelli profondi presaliferi i giacimenti di Zhanazhol (1978), Karachaganak (1979), Tengiz (1980). Nel bacino di North Ustyurt, negli anni Settanta vennero alla luce Karazhanbas (1974), Buzachi Severnyi (1975) e Kalamkas (1976), mentre nel bacino Mangyshlak-Ustyurt i primi pozzi profondi furono perforati all'inizio degli anni Sessanta con la scoperta dei campi giant di Uzen (1961) e Zhetibay (1961). Nel Chu Sarysu Basin le prime scoperte, effettuate negli anni Sessanta, furono quelle di Usharal Kempyrtobe (1961), Kumyrly (1968) e Amangeldy (1975). Nel Turgay Basin, invece, non vennero messi in evidenza particolari situazioni di interesse fino agli anni Ottanta con la scoperta di Kumkol (1984) e Akshabulak (1989). Negli anni Ottanta vennero messi in produzione i campi di Zhanazhol e Karachaganak.

Nel febbraio 2002 fu costituita la compagnia di Stato, responsabile degli idrocarburi, la KazMunayGas (formata dall'accorpamento di Kazakhoil e TransNefteGaz).

La necessità di disporre di tecnologie e investimenti spinsero il governo a stringere accordi di collaborazione con compagnie straniere. Ricordiamo in particolare tre consorzi di grande importanza strategica. Il primo, del 1993, è il consorzio denominato TengizChevrOil (TCO), relativo ai campi di Tengiz e di Korolev, che include Chevron (oggi ChevronTexaco) operatore ed ExxonMobil, Kazmunaigaz e LukArco. Il secondo accordo concerne il campo giant di Karachaganak e prevede lo sviluppo del giacimento in un arco di 40 anni da parte di un consorzio internazionale denominato KIO (Karachaganak Integrated Organization), costituito da quattro compagnie (Eni, British Gas, ChevronTexaco e Lukoil) e gestito da BG (British Gas) ed Eni.

L'ultimo accordo, del 1993, è il North Caspian Sea Production Sharing Agreement per la ricerca, lo sviluppo e la messa in produzione del giacimento giant di Kashagan e delle strutture satelliti (Kashagan South West, Kalamkas, Aktote e Kairan), tramite un consorzio (Agip operatore, KazMunayGas, ExxonMobil, Shell, ConocoPhillips e Inpex)

Altre compagnie, oltre a quelle citate, hanno dimostrato interesse a operare in Kazakhstan. Ricordiamo, oltre a un certo numero di compagnie minori, Repsol, Nimir, Petrom, Maersk, Bmb, Lukoil, Mol e, in particolare, le compagnie cinesi (Sinopec, CNPC – China National Petroleum Corporation –, Big Sky), molto attive nell'acquisizione di asset societari produttivi.

Olio. Nel 2004 le riserve di olio ammontavano a 39,6 miliardi di bbl, con un rapporto riserve/produzione di oltre 83 anni.

Le riserve sono localizzate principalmente nel Precaspian Basin (31 miliardi di bbl di riserve cumulative) e, in misura minore, nei bacini South Mangyshlak-Ustyurt (5,3 miliardi), North Ustyurt (2,8 miliardi) e nel Turgay Basin (1 miliardo). Nel Precaspian Basin si trovano i campi di Kashagan (13 miliardi di bbl di olio), Tengiz (oltre 9 miliardi), Kurmangazy (oltre 7), Korolev (2,2), Karachaganak (1,4), Zhanazhol (quasi 1 miliardo) e infine Kenkiyak (400 milioni di bbl).

Nei bacini sudoccidentali di South Mangyshlak-Ustyurt sono ubicati i giacimenti di Uzen (3,5 miliardi di bbl) e di Zhetybay (1 miliardo), mentre nel bacino di North Ustyurt si trovano i campi di Kalamkas con oltre 1 miliardo di bbl, di Karazhanbas (710 milioni) e di Buzachi Severnyi (quasi 600 milioni). Nel Turgay Basin le scoperte sono molto

modeste, a parte i campi di Kumkol con 500 milioni di bbl e Akshabulak (320 milioni).
Nel 2004 la produzione di olio è stata di 1,3 milioni di bbl/d (era di 430.000 nel 1994), proveniente in parte dai giacimenti di Tengiz e Korolev (298.000 bbl/d), di Karachaganak (120.000 bbl/d nel 2004 e 220.000 nei primi nove mesi del 2005). Negli anni Novanta si è registrato nel paese un calo traumatico della produzione, che peraltro, a partire dal 1999, ha ripreso ad aumentare mediamente del 15% all'anno, anche grazie all'apporto di investimenti e di tecnologie di compagnie straniere che hanno formalizzato accordi con Kazmunaigaz (ex Kazakhoil). Per esempio, il giacimento di Tengiz sviluppato grazie al consorzio TCO, potrebbe raggiungere una produzione di 700.000 bbl/d entro il 2015. Anche dal Consorzio di Karachaganak si prevede un notevole contributo all'aumento di produzione (di 500.000 bbl/d entro il 2010).
La necessità di disporre di infrastrutture di trasporto funzionali ha stimolato la costruzione dell'oleodotto Caspian Pipeline Consortium (CPC) entrato in esercizio nel 2001, che permette di trasportare il greggio dai giacimenti di Tengiz, sul Caspio, al porto russo di Novorossiysk sul Mar Nero. L'oleodotto, risultato di un progetto in collaborazione tra Russia e Oman, oltre che da un consorzio internazionale di compagnie petrolifere (ChevronTexaco, LukArco, Rosneft-Shell, ExxonMobil, Eni, BG), ha una capacità iniziale di 560.000 bbl/d e potrà in futuro raggiungere 1,35 milioni di bbl/d. Da parte del Consorzio di Karachaganak è stato inoltre realizzato un oleodotto di circa 640 km, tra il campo omonimo e Atyrau, sul Mar Caspio, dove si collega con l'oleodotto CPC. Precedentemente l'olio di Karachaganak veniva trattato nell'impianto del campo di Orenburg, al confine. In futuro, un contributo all'aumento di produzione dovrebbe venire anche dai campi di Kashagan e di Kurmangazy, quest'ultimo a cavallo tra Russia e Kazakhstan, che a partire dal 2015 dovrebbero erogare 1,6 milioni di bbl/d. Il consumo domestico di olio è stato di 224.000 bbl/d.
Per quanto concerne l'esportazione (circa 1 milione di bbl/d), l'olio kazako segue sostanzialmente tre linee di trasporto. La prima è il già citato CPC. Una seconda è rappresentata dal sistema distributivo russo attraverso la rete di oleodotti (da Uzen-Atyrau a Samara o Aktyubinsk, verso la raffineria di Orsk) e le linee ferroviarie: un recente contratto prevede il trasporto in Russia di 340.000 bbl/d per i prossimi 15 anni. Una terza via di trasporto prevede la costruzione di un oleodotto dal Kazakhstan al Turkmenistan e all'Iran (KTI), che permetterebbe di esportare l'olio dai campi di Tengiz, Uzen e Kashagan verso l'Iran. Viene presa in considerazione anche un'opzione verso la Cina (nei primi cinque mesi del 2005 le esportazioni in Cina sono state di 30.000 bbl/d, tramite linea ferroviaria), con la costruzione di un oleodotto lungo quasi 3.000 km, gestito in compartecipazione da KazMunaiGaz e CNPC, che collegherà Atyrau (Kazakhstan) ad Alashankou (Cina). Un primo segmento (dal campo di Aktobe ad Atyrau) è operativo dal 2003, mentre recentemente è stato completato il tratto, di 1.240 km, Atasu-Druzhba (Cina), con capacità di 200.000 bbl/d. In questo modo si potrà esportare in Cina l'olio del bacino di Turgay (la CNPC ha acquistato la PetroKazakhstan, che ha una produzione di 150.000 bbl/d). Nel 2005 le compagnie cinesi hanno prodotto nel paese 300.000 bbl/d.
Il Kazakhstan ha una capacità totale di raffinazione di 345.000 bbl/d. Le raffinerie, principalmente di proprietà dello Stato, sono tre: Pavlodar (162.000 bbl/d), Symkent (160.000) e Atyrau (104.000). La raffineria di Pavlodar tratta il greggio siberiano, quella di Atyrau il greggio domestico e quella di Symkent l'olio dei campi di Kum-kol, Aktyubinsk e Makatinsk, anche se è collegata alla Russia con un oleodotto.

Gas. Nel 2004 le riserve di gas ammontavano a 3.000 miliardi di m^3 e permettevano al Kazakhstan di figurare nell'elenco dei 20 paesi rilevanti come detentori di giacimenti di gas. Circa 2.900 miliardi di m^3 sono localizzati nel Precaspian Basin e in particolare nei campi di Karachaganak (1.400 miliardi di m^3), Kashagan (570), Tengiz (340), Zhanazhol (130). Gli altri bacini hanno quantità di gas più modeste: 315 miliardi di m^3 il South Mangyshlak-Ustyurt, 41 miliardi il Chu-Sarysu Basin e 26 miliardi il Turgay Basin.
Nel 2004 la produzione di gas ha raggiunto 18,5 miliardi di m^3 (erano 4,2 miliardi nel 1994), a fronte di un consumo di 15,2 miliardi di m^3. La produzione proviene essenzialmente dai consorzi di Karachaganak e di Tengiz, oltre che da un certo numero di compagnie minori. Dal 2004 il paese non è più importatore di gas come era stato negli anni precedenti. Il gas naturale in Kazakhstan è gas associato, per cui la reiniezione è una pratica comune che si accompagna alla produzione dei campi a olio. La quantità di gas bruciato, elevata in passato, è gradualmente diminuita grazie alle chiare indicazioni governative. Infatti a partire dal 1999 l'utilizzazione del gas è diventata una norma operativa dei contratti petroliferi, che dovrebbe permettere al Kazakhstan di aumentare la propria produzione di gas a 47 miliardi di m^3 nel 2010 e a oltre 50 miliardi nel 2015, soprattutto dai tre campi Tengiz, Karachaganak e Kashagan. È prevista un'esportazione verso le infrastrutture di Orenburg per il quale ci sono progetti di upgrading anche se viene presa in considerazione l'alternativa di esportarlo attraverso il CPC. E' in programma anche lo sviluppo del campo di Amangeldy, con riserve di gas che sembrano promettenti e situato nel bacino di Chu Sarysu, nel Sud del paese. La sua produzione a regime di 1 miliardo di m^3/a e la costruzione di una linea gas potrebbero permettere di rifornire l'area meridionale e di ridurre la dipendenza dell'importazione dall'Uzbekistan. Il Kazakhstan, oltre che un esportatore autonomo, resta pur sempre un crocevia importante nel sistema distributivo del gas in Asia centrale.

Russia

Nome ufficiale: Rossiiskaya Federatsiya (Federazione Russa)

Confini e territorio

Con una superficie di 17.075.000 km^2, la Russia è di gran lunga il paese più vasto del mondo, occupando un'amplissima parte del continente eurasiatico (Europa orientale e Asia settentrionale), dalla Norvegia all'Oceano Pacifico, dal Mar Nero al Mar Glaciale Artico. I suoi 21.140 km di confine terrestre la separano da ben 14 paesi che, muovendo da sud-est e procedendo in senso orario, sono: Corea del Nord, Cina, Mongolia, Kazakhstan, Azerbaigian, Georgia, Ucraina, Bielorussia, Polonia, Lituania, Lettonia, Estonia, Finlandia, Norvegia; a nord il territorio russo è bagnato per un lunghissimo tratto dal Mar Glaciale Artico; a est s'affaccia su alcuni mari mediterranei dipendenti dall'Oceano Pacifico (mari di Bering, di Okhotsk, del Giappone); a sud-ovest sul Caspio e sul Mar Nero; a nord-ovest sul Mar Baltico. La Russia ha in corso dispute territoriali con il Giappone per le isole Curili, con la Lituania per l'accesso all'enclave di Kaliningrad, con l'Ucraina per lo Stretto di Kerch e con altri paesi che al pari di essa si estendono lungo il Caspio per il controllo delle sue risorse petrolifere. Inoltre alcuni confini con Georgia, Estonia e Lettonia sono ancora in discussione. Il territorio russo è in assoluta prevalenza pianeggiante, sia nella sezione tradizionalmente considerata europea (occupata per la massima parte dal Bassopiano Sarmatico), sia in quella asiatica (Bassopiano Siberiano, Altopiano Siberiano). Molto modesta, all'opposto, è la superficie delle aree montuose, per lo più in posizione periferica, tra le quali spiccano per altitudine la catena del Caucaso a sud-ovest e i Monti Altai, Sajani, Jablonovi lungo il confine con la Mongolia. Diversa è la disposizione della catena degli Urali, allungata in direzione N-S e di mediocre altezza, scelta abitualmente, ma del tutto convenzionalmente, come limite tra Europa e Asia.
Il paese è diviso in 89 unità federate (ciascuna con due rappresentanti nel Consiglio della Federazione), di varie dimensioni, composizione e nomenclatura: 21 Repubbliche, 49 Province, 6 territori, 10 Regioni Autonome, una Provincia Autonoma, due Città (Mosca e San Pietroburgo) con status di provincia. Le altre città del paese sono (in ordine per numero di abitanti): Novosibirsk, Nizhnij Novgorod, Ekaterinburg, Samara, Omsk, Kazan', Chelyabinsk, Rostov sul Don, Ufa, Volgograd e Perm'.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Al censimento del 2002 la Russia contava 145.166.731 ab., divenuti nel 2005, secondo una stima, 143.474.000. Secondo l'ultimo censimento del 2002, i Russi formano la grande maggioranza della popolazione (80%); tra gli altri gruppi etnici prevalgono i Tatari (poco meno del 4%), gli Ucraini (2%), i Bashkiri, i Ciuvasci, i Ceceni e gli Armeni, ciascuno con più di un milione di residenti. La lingua ufficiale è il russo, ma gli idiomi parlati nel paese sono un centinaio. La religione ufficiale è quella russa ortodossa, con la quale il governo mantiene una relazione speciale e che è seguita da 75.000.000 persone. L'Islamismo è la religione che cresce più velocemente ed è professato da 20.000.000 ab.; tra le altre religioni prevalgono il Cattolicesimo (1.300.000) e il Giudaismo (500.000). Sebbene nel campo della libertà religiosa siano stati compiuti notevoli progressi dal 1991, persistono numerose limitazioni all'attività di gruppi minori; tra queste, una legge del 1997 che richiede la registrazione delle varie confessioni religiose, ponendo così i gruppi non riconosciuti in una posizione di svantaggio (per es., tutti i gruppi islamici che non rientrano nelle categorie sanzionate dal governo vengono soppressi come potenziali organizzazioni terroristiche).
La capitale federale è Mosca (10.150.000 ab., ma 13.400.000 nell'intera agglomerazione urbana). Le

altre città principali sono San Pietroburgo (4.100.000 e 4.800.000 nell'agglomerazione), Novosibirsk (1.400.000 e 1.520.000), Nizhnij Novgorod, (1.297.000 e 1.710.000), Ekaterinburg (1.300.000 e 1.520.000), Samara (1.150.000 e 1.360.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria della Russia è il rublo (RUB). Tra il 2000 e il 2004, il tasso di cambio si era mantenuto intorno a RUB31=$1. Nel giugno del 2006 il tasso di cambio ha raggiunto RUB27=$1 e RUB34,1587=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. A partire dal 1991 l'economia della Russia ha subito radicali trasformazioni. La pesante struttura dell'economia statale sovietica è stata abbandonata a favore del libero mercato, attraverso un'ambiziosa ristrutturazione e numerose riforme volte a incoraggiare le imprese private. Tuttavia alcuni importanti settori, come l'energia, i trasporti, le comunicazioni e l'industria pesante, sono rimasti sotto il controllo statale. Negli anni Novanta il processo di privatizzazione è stato indebolito dalla corruzione diffusa, che ha concentrato le principali risorse economiche nelle mani di una piccola élite, ostacolando così una più efficace ridistribuzione, e dal crimine organizzato, che continua a svolgere un ruolo significativo in molti settori: nel 2002, tra il 25 e il 40% del PIL è derivato da attività economiche 'informali'; nel 2004, le imprese hanno pagato circa 316 miliardi di dollari in compensi illeciti e tangenti a funzionari del governo e organizzazioni criminali.
Dal 1990, la relativa importanza dei settori dell'economia è cambiata considerevolmente. Tra il 1991 e il 2004, la quota del PIL derivante dal commercio e dai servizi è cresciuta dal 36% al 61%, quella ricavata dall'agricoltura è diminuita passando dal 14% a meno del 5%, mentre il contributo dell'industria è sceso dal 50% al 34%. Le grandi imprese rappresentano la struttura portante dell'economia, mentre più ridotto è il ruolo delle piccole e medie imprese, che nel 2002 hanno contribuito per meno del 15% alla formazione del reddito nazionale. Il settore industriale è dominato dall'industria pesante, soprattutto energia e combustibili (20% della produzione totale), e metallurgia (17% della produzione totale). I prodotti a elevata tecnologia, i beni di consumo e i prodotti dell'industria leggera contribuiscono solamente al 2% della produzione industriale.
Dal 2000, la crescita economica del paese è dipesa principalmente dall'esportazione di risorse minerarie di cui la Russia è uno dei principali produttori ed esportatori a livello mondiale. Al paese è ascrivibile un quarto della produzione mondiale di diamanti, un quinto di quella di nichel e cobalto, il 40% di quella di platino e il 12% di quella di alluminio. La Russia è anche, dopo gli Stati Uniti, il secondo produttore di carbone e uno dei paesi più ricchi di riserve petrolifere.
Il debito estero è diminuito dal 90% del PIL nel 1998 al 31% nel 2005 e il valore degli investimenti esteri nel 2004 è stato di 40,5 miliardi di dollari, con un incremento del 40% rispetto al 2003. Nonostante questi miglioramenti e lo sforzo del governo di introdurre riforme strutturali, l'economia russa rimane caratterizzata da una notevole diversità di sviluppo tra le varie regioni, da un sistema bancario ancora poco efficiente e da un'inflazione persistente ancora superiore al 10% nel 2005. Petrolio, gas naturale, metalli e legname rappresentano l'80% delle esportazioni, esponendo così l'economia del paese al rischio delle oscillazioni dei prezzi internazionali delle materie prime. Altri problemi che scoraggiano gli investitori sono creati dalla debolezza del sistema bancario, dal sistema tributario sfavorevole e dalla mancanza di fiducia nelle istituzioni.
Infine, l'arresto del Presidente di una delle maggiori compagnie petrolifere russe nell'autunno del 2003 e l'acquisizione della compagnia stessa da parte di un'impresa statale hanno destato in alcuni osservatori internazionali la preoccupazione che il Presidente Putin sia influenzato, all'interno del suo governo, da forze che tentano di restaurare il controllo statale sull'economia.

Bilancia commerciale. La svalutazione del rublo nel 1998 ha influito positivamente sul volume delle esportazioni russe, che nel 2004 hanno raggiunto il valore di 162,5 miliardi di dollari (i derivati del petrolio e gas naturale hanno contribuito per più della metà di tale valore); nello stesso anno il valore totale delle importazioni è stato di 60,1 miliardi di dollari (principalmente beni di consumo, macchinari, attrezzature e medicinali). Nell'era post-sovietica, il maggiore mercato di sbocco erano i paesi del CIS (Commonwealth of Independent States), in particolare Bielorussia, Ucraina e Kazakhstan. Tuttavia dal 2004, a seguito di favorevoli condizioni economiche e politiche, gli Stati membri dell'Unione Europea sono diventati i principali partner commerciali della Russia (primo fra tutti la Germania, fornitore del 14,3% delle importazioni russe e destinatario del 7,5% delle sue esportazioni).

Quadro energetico

La Russia è il primo paese del mondo per riserve di gas, il secondo per riserve di carbone e il settimo per riserve di olio. È un importante produttore (olio, gas, carbone, energia idroelettrica e nucleare) ed esportatore (olio, gas e carbone) di energia e continuerà a giocare un ruolo fondamentale nei prossimi anni nel fornire olio e soprattutto gas (si prevede che sarà ancora il massimo esportatore nel 2030). È anche il terzo paese consumatore dopo Stati Uniti e Cina. Nel 2004, a fronte di 1.158,46 milioni di tep prodotti, 511,01 milioni di tep sono stati esportati. Al consumo interno di 668,6 milioni di tep hanno contribuito gas (361,8 milioni di tep), olio (128,5 milioni), carbone (105,9 milioni), energia idroelettrica (40 milioni), energia nucleare (32,4 milioni). La domanda di energia primaria dovrebbe crescere nel periodo 2002-30 a una media annuale dell'1,3 %.

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1990-1996*	*1997-2004*	*1990-2004*
Agricoltura	−7,3	4,0	−1,1
Industria	−12,0	5,6	−2,6
Servizi	−2,5	3,1	2,3
PIL	−8,2	5,0	−1,1

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1990-2004).

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. La prima produzione di petrolio della seconda metà dell'Ottocento in realtà proveniva da un'area oggi non più russa: l'area di Baku, nell'Azerbaigian, dove i fratelli Nobel avevano dato un impulso straordinario all'industria petrolifera e che all'inizio del 20° secolo, aveva permesso alla Russia di superare gli Stati Uniti. A parte una serie di campagne esplorative negli anni Venti e Trenta con scoperte sporadiche in diverse località del paese, negli anni Quaranta venne esplorato il bacino Volga-Ural, che si rivelò sede di grandi giacimenti, tanto da essere denominato la 'seconda Baku'. Sono di questi anni le scoperte di Bavlinskoye (1945), Mukhanovskoye (1945), Romashkino (1948), Serafimovka (1949), seguiti da quelle di Novoyelkhovskoye (1951), Shkapovskoye (1953) e Arlan (1955). Dopo il 1957 e la riorganizzazione del sistema sovietico in campo petrolifero, venne iniziata l'esplorazione della Siberia Occidentale, che porterà alla scoperta di alcuni giant come Samotlo (1960), Ust-Balyk-Mamontovskoye (1961), Fedorovo-Surgutskoye (1962), Krasnoleninskoye (1962), Sovetskoye (1962), Pravdinsko-Salymskoye (1964), Novoportovskoye (1964). In quegli anni vennero anche messi in evidenza i giacimenti a gas di Zapolyarnoye (1965), Urengoyskoye (1966), Yamburgskoye (1969) e Bovanenkovskoye (1971). Nel bacino di Timan-Pechora, a parte le scoperte sporadiche degli anni Trenta, l'attività venne ripresa in modo sistematico alla fine degli anni Cinquanta con le scoperte di Tebukskoye-Zapadnoye e di Usinskoye; mentre nel bacino precaspico, sono degli anni Settanta le scoperte di Astrakan, Karpenskoye, Krasnokutskoye, Uralskoye. Nelle regioni orientali del paese le scoperte (Kovyktinskaya) rimontano agli anni Ottanta, mentre nell'isola di Sakhalin, dove i Giapponesi nel 1921 avevano scoperto il campo di Okha, i Russi effettuarono le scoperte di Ekhabi (1933), Ekhabi Vostochnoye (1935) e successivamente quelle di Mongi, Odoptu More, Chayvo More e Piltun-Astokh.
Le società occidentali che sono riuscite in qualche modo ad affermarsi in Russia sono la British Petroleum (BP), la Shell, la Exxon Mobil, la ConocoPhillips. Nel 2003 la BP ha, infatti, completato la fusione con la russa Tyumen Oil Company, creando la TNK-BP, seconda compagnia dopo Lukoil. Una importante alleanza è quella tra Lukoil e ConocoPhillips (la prima compagnia occidentale ad accedere alle riserve russe). Ricordiamo che la Lukoil è una tra le compagnie private con maggiori riserve di idrocarburi (circa 19 miliardi di bbl) e una produzione di oltre 1,5 milioni di bbl/d. Il 16 settembre 2005 è stato annunciato che Statoil, Norsk Hydro, Total, Chevron e ConocoPhillips sono state scelte per lo sviluppo del campo di gas offshore di Shtokmanovskoye (nel Mare di Barents), che dovrebbe entrare in produzione nel 2010.
Attualmente la scena energetica russa è dominata dalle due compagnie di Stato, la Rosneft, posseduta al 100% dallo Stato, e la Gazprom, che ha il monopolio del gas ed è posseduta per il 38,37% dallo Stato e per l'11,5% da società non russe.

Inoltre è attualmente operativa nel paese una serie di compagnie straniere e locali sparse nel territorio (Devon Energy, Itera, Neste, Mol, RussNeft, Orenburgneft, Pechoraneftegaz, Petromir, Sibneft, Sintez, Surgutneftegaz, Tatneft, Urals Energy, Valkyries, Victoria Oil & Gas, West Siberian Resources).

Olio. Alla fine del 2004 la Russia disponeva di riserve di olio per 72,3 miliardi di bbl. La maggior parte delle riserve è contenuta nel West Siberian Basin.
I campi più significativi sono quelli di Samotlor (28 miliardi di bbl), Fedorovo-Surguskoye (9), Ust-Balyk-Mamontoskoie (8) e Krasnololeninskoye (oltre 7), Priobskoye (quasi 6) e Pravdinsko-Salymskoye (5), Russkoye, Lyantorskoye, Pokachevsko-Uryevskoye. Un secondo bacino di un certo interesse è quello Volga-Ural dove sono stati scoperti oltre 1.000 campi, alcuni dei quali, tra i più grandi al mondo: Romanshkino (quasi 18 miliardi di bbl), Arlan (quasi 4 miliardi), Tuymazinskoye e Novoyelkhovskoye con oltre 2 miliardi ciascuno, Chutyrsko-Kiyengopskoye, Shkapovskoy, Bavlinskoye e Mukhanovskoye con oltre un miliardo di bbl per campo. Il Timan-Pechora Basin contiene i campi di Usinskoye (un miliardo e mezzo di bbl), Kharyaginskoye (oltre un miliardo), Vozeyskoye e Yaregskoye. Ricordiamo infine l'area di Sakhalin con riserve di olio di alcuni miliardi di bbl.
Nel 2004 la produzione di idrocarburi liquidi è stata di 9,2 milioni di bbl/d (9 milioni di bbl/d di greggio) e ha confermato il trend positivo di ripresa dopo il declino degli anni Novanta, quando si era attestata poco oltre i 6 milioni di bbl/d. La ripresa di fine anni Novanta – favorita probabilmente da un processo di privatizzazione, da una più moderna tecnologia e da prezzi di mercato più elevati – ha fatto della Russia il secondo paese produttore al mondo dopo l'Arabia Saudita. I vecchi campi, in attività da molti anni (Samotlor, Federovskoye, Mamontovskoye), sono caratterizzati da un sensibile declino di produzione (oltre il 60%). Nei prossimi anni, pochi giacimenti (Priobskoye, Tevlin, Russinkoye, Tyanskoye, Sugmuskoye, Salymskoye, Sporyshevskoye) da poco entrati nel ciclo produttivo porteranno un incremento di produzione di oltre un milione di bbl/d. Inoltre lo sviluppo di nuovi campi potrebbe contribuire per il 50% della produzione totale del 2020. I nuovi progetti includono l'isola di Sakhalin, il campo Kurmangazy nel medio Caspio della Lukoil, il progetto West Salymskoye in collaborazione con la Shell, il progetto Timan-Pechora di Lukoil e ConocoPhillips, il progetto Rosneft-Gazprom Prirazlomnoye, il progetto Vankorskoye e Komsomolskoye della Rosneft. Nell'area di Sakhalin, il progetto gestito da Exxon e Neftegas, prevede, oltre al gas, la produzione di 250.000 bbl/d di olio trasferito a terra e immesso nella rete russa.
Nel 2004 il consumo di olio è stato di 2,7 milioni di bbl/d. La Russia esporta oltre il 70% del suo greggio, mentre il 30% viene raffinato *in loco*. La Russia ha 41 raffinerie con una capacità totale di trattamento di 5,4 milioni di bbl/d; ma molti impianti sono inefficienti e necessitano di continua manutenzione e di interventi migliorativi. La capacità di raffinazione supera la domanda. Le raffinerie principali sono localizzate a Mosca, Yaroslav, Nizhnij Novgorod, Perm', Ufa, Samara, Volgograd e concentrate essenzialmente nel bacino produttivo del Volga. Altre raffinerie sono sparse in tutto il territorio. Ricordiamo tra le altre quella di Angarsk sul lago Baikal e quelle, nell'Estremo Oriente Russo, di Kahabarovsk e Konsomolsk sul fiume AmuRussia
I porti principali di esportazione dell'olio sono quelli di Novorossiysk, sul Mar Nero, e di Primorsk, sul Golfo di Finlandia.
Nel 2004 sono stati esportati giornalmente 5 milioni di bbl di olio e 1,34 di prodotti petroliferi. In buona parte (circa 3,6 milioni) sono stati esportati tramite Transneft, il 14% via treno, il 5% attraverso i porti della Georgia (Batumi e Supsa) e il 3% attraverso il Caspian Pipeline Consortium. L'esportazione di circa 1,4 milioni di bbl/d di olio combustibile avviene attraverso l'oleodotto Druzhba, che rifornisce la Germania, la Bielorussia, l'Ucraina, la Polonia e altri paesi dell'Europa centro-orientale (Ungheria, Repubblica Ceca, Slovacchia). Le forniture per ferrovia potrebbero rappresentare un'alternativa alla mancanza di oleodotti soprattutto nei rifornimenti alla Cina. L'olio è inoltre trasferito in Europa e in Asia anche tramite navi-cisterna dal porto di Novorossiysk sul Mar Nero. Il greggio russo potrebbe anche seguire la via Baku-Novorossiysk per poi utilizzare l'oleodotto Baku-Tbilisi-Ceyan.

Secondo le previsioni governative le esportazioni di greggio dovrebbero raggiungere i 6,2 milioni di bbl nel 2015, previa espansione della rete di trasporto. I progetti di miglioramento del sistema di oleodotti riguardano:

- l'oleodotto baltico (Baltic Pipeline System), completato nel 2001, per il quale si prevede un'espansione a una capacità di 1,1 milioni di bbl/d; l'oleodotto trasporta il greggio dalla Siberia Occidentale e dal bacino Timan-Pechora a Primorsk sul Mar Baltico;
- l'espansione dell'oleodotto di Druzhba, detto 'oleodotto dell'amicizia', che da Samara porta il greggio in Bielorussia, Polonia, Germania, Ungheria, Repubblica Ceca e Lettonia, nonché l'estensione Druzhba-Adria, la cui connessione permetterebbe di portare l'olio russo direttamente al porto di Omisalj in Croazia;
- l'utilizzazione dell'oleodotto Baku-Tbilisi-Ceyan, inaugurato nel maggio 2005, che permette di trasportare sui mercati europei un milione di bbl/d;
- la costruzione dell'oleodotto del Mar di Barents (in corso di discussione), dal bacino Timan-Pechora a Murmansk, con capacità fino a 1,5 milioni di bbl/d a partire dal 2010;
- la costruzione dell'oleodotto Pavlodar-Chardzhu-Turkmenbash-Neka (in programma), in grado di trasportare i greggi russo, kazako e turkmeno alle raffinerie iraniane e di esportarli attraverso il Golfo Persico verso i paesi asiatici;
- la costruzione dell'oleodotto, da Angarsk sul lago Baikal a Perezvoznaya sul Pacifico, con capacità di 600.000 bbl/d dal 2008 e di 1 milione di bbl dal 2015 per rifornire i mercati asiatici;
- un altro oleodotto proposto che eviterebbe il Bosforo è quello che, collegando Burgas in Bulgaria, sul Mar Nero, ad Alexandropulos in Grecia, permetterebbe il trasporto di circa 700.000 bbl/d di greggio russo.

Esistono anche altri progetti (Kazakhstan-Turkmenistan-Iran, Kazakhstan-Cina, AMBO Pipeline tra Albania, Repubblica ex Iugoslava di Macedonia e Bulgaria, Odessa-Brody, espansione del CPC) che interessano l'esportazione del greggio russo.

Gas. Nel 2004 le riserve di gas ammontavano a 48.000 miliardi di m^3 e facevano della Russia il paese più ricco al mondo di idrocarburi gassosi. Il gas è concentrato prevalentemente nel bacino della Siberia Occidentale, che comprende anche la penisola di Yamal e il Mar di Kara e contiene 47.000 miliardi di m^3 di gas, con alcuni tra i più grandi giacimenti del mondo quali Urengoskoye (oltre 10.000 miliardi), Yamburskoye (oltre 6.000), Bovanenkovskoye (4.200), Zapolyarnoye (3.600), Medvezhye-Mevdezshoye (2.200), Kharasaveyskoye (1.200), Tambeyskoye-Yuznhoye (985), Urengoyskoye Severnoye (oltre 900), ai quali si aggiunge Schtokmanovskoye (2.400), nella parte meridionale del Mar di Barents. Anche il Volga-Ural Basin ha significative riserve di gas e comprende, oltre che Orenburgskoye (quasi 2.000 miliardi di m^3), Romashkino e altri campi minori quali Korobkovskoye (56), Uritzkoye (22), Zaykinskoye (13), mentre il bacino precaspico, a cavallo tra Kazakhstan e Russia, ha oltre 5.000 miliardi di m^3. I giacimenti più importanti sono Astrakhan (2.600) e Karachaganak (1.400). Il Timan-Pechora Basin, contiene campi di dimensioni più modeste, tra i quali Vuktylskoye (427), Layavozhskoye (134), Kumzhinskoye (91). Ricordiamo i campi della Siberia Orientale Kovyktinskoye con 1.300 miliardi di m^3, Yurubcheno-Tokhomskoye, Tympuchikanskoye, Srednevilyuyskoye, nonché i campi di gas di Sakha- lin Lunskoye (470 miliardi), Chayvomore, Piltun-Astokh, Odoptu-More, Arkutun-Dagi e Mongi.

Nel 2004 la produzione di gas è stata di 589 miliardi di m^3, con un aumento dell'1,8% rispetto all'anno precedente. Il consumo interno è stato di 402 miliardi di m^3. La produzione di questi quantitativi di gas assegna alla Russia il ruolo di esportatore (148 miliardi di m^3). Per quanto concerne il gas, non c'è stata in Russia quella crescita che si è realizzata per l'olio, soprattutto per l'insufficienza della rete di gasdotti. Tre dei maggiori campi, Urengoyskoye, Yamburskoye e Mevdezshoye, nella Siberia Occidentale, contavano per il 70% della produzione totale della Gazprom. Altri campi in produzione sono Zapolyarnoye, Vyngayakhinskoye e Yen-Yakhinskoye. Si tenga comunque presente che buona parte degli incrementi di produzione provengono da piccole compagnie indipendenti come Novatek, Itera e Northgaz.

Nel 2004 la Gazprom, ha prodotto 545 miliardi di m^3 e prevede a partire dall'anno 2020 una produzione di 580-590 miliardi di m^3, e di oltre 600 miliardi a partire dal 2030.

I nuovi progetti di sviluppo sono in Siberia Orientale, nella penisola di Yamal e nella piattaforma continentale del Mar Glaciale Artico. Oltre alla penisola di Yamal, dove si trovano i campi di Bovanenkovskoye, Kharasaveyskoye e Novoportovskoye, con una potenzialità di 10.000 miliardi di m^3, anche nella parte orientale del paese si stanno intensificando le attività per sviluppare alcuni importanti progetti (Yurubcheno-Tokhomskoye, Sobinskoye Payginskoye, Kovyktinskoye, Chayandinskoye), oltre a quelli di Sakhalin. La fornitura di gas favoriva una volta l'Europa orientale, ma fin dagli anni Ottanta ci sono stati tentativi di diversificare le esportazioni verso paesi dell'Unione Europea, la Turchia, il Giappone e altri Stati asiatici. Dei 148 miliardi di m^3 di gas esportato via tubo i maggiori destinatari sono stati Germania (37,7 miliardi di m^3), seguita da Italia (21), Turchia (14,3), Francia (11), Polonia (7,9), Repubblica Ceca (7), Slovacchia, (7) Austria (6), oltre a Romania, Finlandia, Paesi Bassi, Bulgaria, Grecia, Lituania e Lettonia. In prospettiva Gazprom prevede di utilizzare fonti di approvvigionamento anche da parte di altri paesi come il Turkmenistan e sta inoltre pensando a un ampliamento dell'attuale rete di gasdotti. In particolare i progetti presi in considerazione sono:

- il raddoppio della linea Yamal-Europa (che trasporta attualmente 28 miliardi di m^3) in Polonia e Germania, attraverso la Bielorussia;
- la costruzione (in programma) del Gasdotto Nord-europeo (NEGP), sotto le acque del Mar Baltico (due linee parallele lunghe 1.200 km, con capacità totale di 55 miliardi di m^3/a), da Portovaya (Vyborg) alle coste tedesche;
- la costruzione di un gasdotto dal Caucaso meridionale alla Turchia. I lavori, in corso, sono gestiti dal consorzio Shak Deniz (BP operatore, Statoil, LukAgip, Nioc, Tpao, Socar);
- la costruzione (proposta) del Gasdotto Transcaspiano, dal campo di Pustynnaya (Turkmenistan) a Erzurum (Turchia);
- la costruzione, in collaborazione con la BP-TNK, del gasdotto di Kovyktinskoye, di 4.887 km, che collegherebbe il campo omonimo con Pechino e la Corea del Sud;
- l'espansione del Blue Stream, che collega il sistema russo con la Turchia attraverso 1.200 km di gasdotto, 390 dei quali sotto il Mar Nero, con capacità finale di oltre 15 miliardi di m^3/a. È in discussione l'estensione a Ceyan in Turchia, dove il gas potrebbe essere liquefatto.

Oltre alla rete di gasdotti, nei programmi Gazprom c'è la liquefazione del gas, che permetterebbe di rivolgersi al mercato americano, nel quale la domanda di gas è in crescita.

Attualmente è in corso la costruzione del primo impianto a Prigorodnoye per la liquefazione del gas del progetto Sakhalin II (Shell, Mitsubishi e Mitsui) destinato ai mercati giapponese e coreano.

Gli altri progetti (Sakhalin III e IV e Yamal) sono ancora in una fase preliminare di sviluppo. Un terzo impianto GNL è possibile anche sul Mar Baltico a Murmansk rifornito dal gas di Shtokmanovskoye.

MEDIO ORIENTE

Arabia Saudita

Nome ufficiale: al-Mamlakah al-'Arabiyah al-Sa'udiyah (Regno dell'Arabia Saudita)

Confini e territorio

L'Arabia Saudita occupa circa i quattro quinti dell'intera Penisola Arabica, che comprende anche Yemen, Oman, Emirati Arabi Uniti, Qatar e Kuwait. Il paese è bagnato a ovest dal Mar Rosso; confina a nord-ovest con la Giordania, a nord e a nord-est con Iraq e Kuwait; a est, si affaccia sul Golfo Persico e confina con Qatar ed Emirati Arabi Uniti; a sud-est con l'Oman; a sud con lo Yemen. L'esatta estensione del territorio è di difficile determinazione in ragione di controversie sulla demarcazione dei confini con Emirati Arabi Uniti, Oman e Yemen. La costa occidentale dell'Arabia Saudita, bagnata dal Mar Rosso, è composta da due catene montuose che s'interrompono in prossimità della Mecca, la Città Santa. La parte a nord, nota come Hijaz, presenta, sul versante costiero, vette superiori ai 2.000 m che progressivamente digradano verso sud, abbassandosi a circa 600 m in prossimità della Mecca. A oriente invece, i rilievi, meno elevati, sono

solcati da letti di fiumi asciutti (*wadi*), che ricalcano quelli dei corsi d'acqua un tempo esistenti. Le diverse oasi disseminate nella regione consentono la pratica di un'agricoltura sedentaria. Tra queste, la più estesa e importante è l'oasi Medina, la seconda Città Santa. L'area a sud della Mecca è invece nota come Asir: sul versante occidentale, i rilievi montuosi raggiungono anche i 3.000 m e rapidamente scendono verso la pianura costiera, il Tihamah. A oriente, la catena montuosa dell'Asir si fonde con una regione di altopiani che scende verso il Rub' al-Khali (Quarto Vuoto), uno dei più grandi deserti sabbiosi del mondo. Nonostante le rare precipitazioni, nelle oasi dell'Asir un certo numero di fertili wadi rende possibile l'attività agricola su scala relativamente elevata. A est del Hijaz e dell'Asir si trova il vasto altopiano centrale del Neged, prevalentemente roccioso ma interrotto da piccoli deserti sabbiosi e da gruppi isolati di montagne. L'altopiano digrada da ovest verso est, dove tocca l'altezza più bassa, di circa 750 metri. Il cuore della regione del Neged è la scarpata ad arco del Jabal Tuwayq, che a ovest si erge fino a 250 m sopra il livello dell'altopiano. Tra le diverse oasi presenti in questo punto, figura quella della capitale dell'Arabia Saudita, Riyadh.
Tre grandi deserti isolano la regione del Neged dai confini a nord, est e sud; a nord e quindi nella parte settentrionale del paese, si colloca il deserto di al-Nafud, caratterizzato da dune longitudinali separate da valli e da sabbia di colore rosso per la presenza di ossido di ferro. La zona a nord del deserto è un altopiano solcato da diversi wadi che si muovono in direzione nord-est, verso l'Iraq; è un'area estensivamente utilizzata per la pastorizia. A sud di al-Nafud e a est del Neged, si trova il deserto di al-Dahna, stretta fascia di montagne sabbiose altrimenti nota come 'fiume di sabbia'. La sabbia tende ad essere di colore rossastro, specie a nord, dove condivide con il deserto di al-Nafud la struttura longitudinale delle dune. A est di al-Dahna, si trova l'altopiano roccioso di al-Summan, la cui pendenza diminuisce verso est; nell'estrema parte orientale infatti, il terreno diventa piatto: è l'area delle basse terre costiere del Golfo Persico, generalmente coperte di ghiaia o di sabbia. La costa è estremamente irregolare: si mescolano pianure sabbiose, paludi e bassi acquitrini salati che spesso si confondono con il mare. È in quest'area che si colloca l'oasi di al-Asha, la più grande dell'Arabia Saudita caratterizzata da elevata fertilità del terreno. La parte meridionale di al-Dahna segue la forma ad arco del Jabal Tuwayq fino a fondersi con il deserto di Rub' al-Khali, che copre un quarto dell'intera superficie del paese ed è ancora in parte inesplorato.
L'Arabia Saudita è divisa in 13 Province.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Secondo stime del 2005, l'Arabia Saudita conta 23.330.000 ab. (erano 22.673.538 al censimento del 2004), per il 73% Arabi nativi del paese, per il 17% Arabi provenienti da paesi esteri e per il resto immigrati non Arabi arrivati da vari Stati asiatici (principalmente Bangladesh, Pakistan, Filippine). L'Islam è la religione ufficiale e sulla legge islamica si fondano il sistema giuridico e la Costituzione dell'Arabia Saudita; il 95% della popolazione saudita aderisce all'indirizzo dell'islamismo sunnita noto come wahhabismo, mentre il restante 5%, concentrato soprattutto nelle zone orientali del paese, è composto da musulmani sciiti, spesso esclusi da incarichi governativi e con limitate possibilità di istruzione. La presenza di minoranze religiose non musulmane, ufficialmente ignorate, è dovuta agli stranieri che vivono e lavorano in Arabia Saudita principalmente induisti e cristiani, anche se il Governo riconosce come musulmana il 100% della popolazione. L'esercizio pubblico di culti differenti dall'Islam è proibito per legge, e un apposito organo noto come Comitato per la Propagazione delle Virtù e la Prevenzione del Vizio è incaricato di punire eventuali deviazioni dai codici di condotta stabiliti. Il proselitismo è vietato a tutti coloro che non aderiscono al wahhabismo e la conversione dal wahhabismo a un'altra religione viene considerata un crimine.
La capitale è Riyadh (4.260.000 ab., 4.650.000 nell'intera agglomerazione urbana). Le altre città più popolose sono: Gedda, sul Mar Rosso, principale porto dello Stato (2.800.000 ab., 3.125.000 nell'agglomerazione); La Mecca, la Città Santa dei musulmani, luogo di nascita di Maometto, situata nella regione occidentale del Hijaz (1.294.000 e 1.460.000); Medina, seconda Città Santa dell'Islam, anch'essa nel Hijaz (920.000 e 1.040.000); al-Dammam, il maggior porto sul Golfo Persico (750.000, ma ben 1.820.000 nell'agglomerazione).

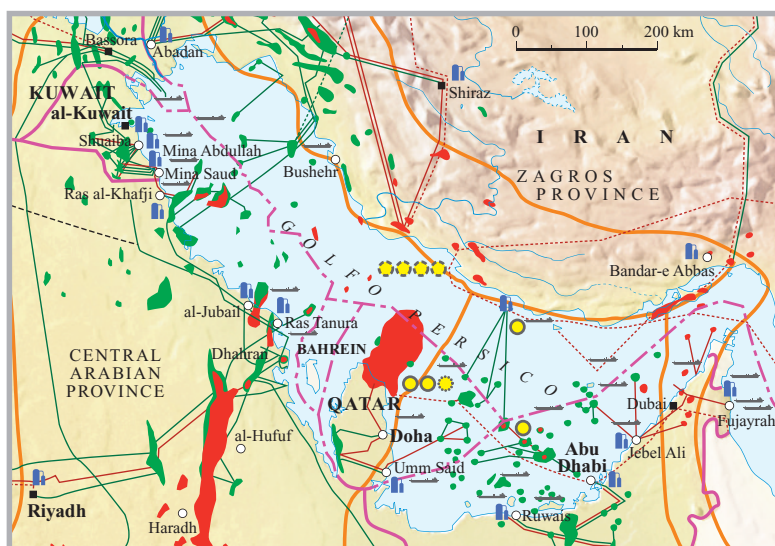
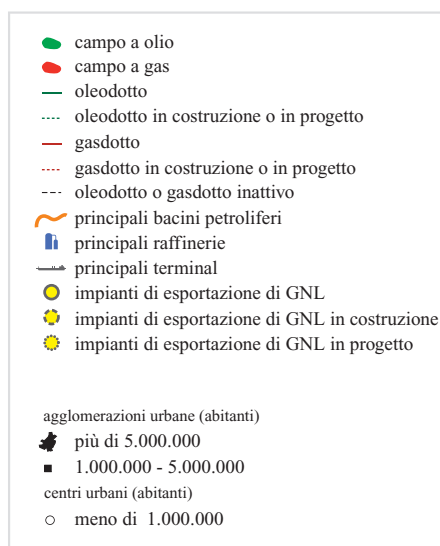
Economia

Moneta. L'unità monetaria è il riyal saudita (SAR). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di SAR3,7491=$1 e di SAR4,66415=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Il petrolio costituisce la base dell'economia saudita; dalla scoperta del primo giacimento, nel 1938, la ricchezza petrolifera ha rappresentato il vero motore dello sviluppo economico, avviato negli anni Sessanta (nel 1960 venne fondata l'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio, OPEC, di cui l'Arabia Saudita è membro fondatore e leader) e proseguito con ritmo spettacolare durante il decennio successivo. L'eccezionale aumento delle quotazioni petrolifere nel 1974, a seguito della Guerra Arabo-Israeliana, consentì al paese di conseguire un elevato tasso di crescita economica, di raggiungere un consistente surplus negli scambi commerciali con gli altri Stati e di incrementare considerevolmente le entrate governative derivanti dalle esportazioni petrolifere, il tutto con grande beneficio per lo sviluppo interno. I piani di sviluppo economico quinquennali implementati a partire dal 1970 hanno contribuito notevolmente al progresso del paese. I primi due piani (1970-75 e 1975-80) erano prevalentemente incentrati sullo sviluppo delle infrastrutture, della capacità di generazione elettrica e dei servizi di pubblica utilità in generale, dei settori *non-oil*, dell'istruzione e sul conseguimento di diversi obiettivi sociali, quali la concessione di prestiti senza interessi per l'acquisto di case e di prezzi sussidiati per le materie prime di base. In quel decennio la crescita economica reale dell'Arabia Saudita fu elevatissima e risultò pari al 14,1% in media annua: nel 1974, il PIL fece registrare un incremento annuo del 28%, con il settore petrolifero che contribuiva per il 59% alla sua formazione. Durante gli anni Settanta, si è assistito anche a una marcata crescita dei settori non-oil con un tasso reale medio annuo pari al 19,4%. Con il terzo piano (1980-85) venne dedicata maggiore attenzione all'istruzione, alla salute e ai servizi sociali; si continuò altresì nello sviluppo delle attività non petrolifere. In particolare, riportarono una significativa crescita l'agricoltura (con un incremento medio annuo intorno all'11%) e il comparto dei servizi di pubblica utilità. Per contro, l'industria petrolifera stava attraversando un momento di grande difficoltà; a partire dal 1982, scesero bruscamente le quotazioni e, parallelamente, le entrate petrolifere del Regno. Per far fronte all'eccesso di offerta di petrolio a livello mondiale, l'onere di ridurre la produzione petrolifera sotto il vincolo del nuovo sistema delle quote produttive dell'OPEC ricadde sull'Arabia Saudita che si trovò a ricoprire il ruolo di produttore residuale (*swing producer*). Nel 1985 la quota del petrolio sul PIL del paese era scesa al 23% e per tutta la durata del terzo piano il settore riportò continue e consistenti contrazioni (−31% tra il 1981 e il 1982). Nel tentativo di riguadagnare la sua quota di mercato, alla fine del 1985 l'Arabia Saudita aumentò la sua produzione, ma questa politica sfociò nel collasso dei prezzi noto come contro-shock del 1986. Il quarto piano (1985-90) si inserì pertanto in un contesto difficile per il paese; esso mirava principalmente a incoraggiare l'impresa privata e l'investimento estero attraverso la costituzione di *joint venture* con imprese nazionali sia pubbliche sia private. Il settore privato divenne così sempre più importante fino a rappresentare il 65% del PIL non petrolifero nel 1987, con investimenti significativi nell'industria, nell'agricoltura, nel sistema bancario e nell'edilizia, supportati dai finanziamenti e dai programmi incentivanti del Governo.
All'inizio del 1990, con la fine della guerra tra Iran e Iraq, l'incremento dei prezzi del petrolio e la sua maggiore produzione, combinati con l'affermazione del settore privato nei segmenti non-oil, consentirono la piena ripresa dell'economia saudita, iniziata già a partire dal 1988. Il PIL complessivo e la quota del prodotto interno attribuibile al settore petrolifero fecero registrare tassi di crescita positivi per tutti i cinque anni del quinto piano di sviluppo (1990-95). Quest'ultimo puntava: *a*) alla valorizzazione delle risorse umane; *b*) alla creazione di occasioni di lavoro nel settore privato, ottenuta anche attraverso la riduzione della manodopera estera (politica della

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1970-1979*	*1980-1989*	*1990-1999*	*2000-2004*	*1970-2004*
Agricoltura	6,6	11,8	1,9	1,4	5,8
Industria	11,8	−5,2	2,7	3,5	3,5
Servizi	40,9	0,0	2,1	4,6	11,1
PIL	14,1	−1,6	2,5	3,4	4,8

Fonte: elaborazioni su dati Saudi Arabian Monetary Agency, Tables of Annual Report. È stata verificata la coerenza con i relativi dati ONU.

‘saudizzazione’ della forza-lavoro); *c*) al rafforzamento delle infrastrutture e dei servizi sociali; *d*) all’ulteriore diversificazione dell’economia attraverso il sostegno agli investimenti privati in agricoltura e nell’industria manifatturiera leggera. Il sesto piano (1996-2000) si inserì nuovamente in un contesto di calo delle quotazioni petrolifere verificatosi nel 1997 e dovuto a più ordini di ragioni: la crisi economica dell’Asia orientale, il calo della domanda (per via della mitezza della stagione invernale causata dal passaggio del fenomeno atmosferico conosciuto come *el Niño*) e la crescita della produzione non OPEC. Gli obiettivi erano gli stessi del quinto piano e puntavano sulla necessità di ridurre la forte dipendenza dal volatile settore petrolifero. Nel 1999 venne creato il Supremo Consiglio Economico con il compito di stimolare gli investimenti, creare posti di lavoro per i Sauditi e promuovere le privatizzazioni. Nel gennaio del 2000 venne anche istituito il Consiglio Supremo per gli Affari relativi al Petrolio, presieduto dal Re e con funzioni decisionali in materia di idrocarburi. In quegli anni il valore dalla produzione petrolifera fu contrassegnato da crescita assai modesta: appena l’1%, contro il 4% del settore non-oil.
Il settimo piano (2000-05) ha confermato l’importanza delle privatizzazioni e dello sviluppo delle risorse umane nazionali come scelte strategiche per lo sviluppo. Il forte rialzo delle quotazioni petrolifere, iniziato nel 2000 e accelerato nel 2003, è stato ancora una volta alla base della crescita economica del paese: nel periodo 2000-04, la crescita reale del PIL è stata del 3,4% (media annua) e ha raggiunto il 5,3% nell’ultimo anno in esame. Nonostante siano stati compiuti significativi progressi in materia di diversificazione economica, il settore petrolifero continua a rivestire un’importanza vitale: contribuisce per circa un terzo alla formazione del PIL e rappresenta oltre l’80% delle entrate dello Stato e delle esportazioni complessive. Inoltre, sempre grazie all’elevato livello delle quotazioni petrolifere, il bilancio pubblico è tornato in attivo sia nel 2003 sia nel 2004, cosa che non accadeva da oltre vent’anni. L’economia mineraria saudita non si limita al petrolio: il paese dispone di vaste riserve di gas (il 4% circa del totale mondiale), minerali di ferro, oro e rame. L’industria manifatturiera mostra un evidente legame con quella mineraria: la raffinazione del petrolio resta la più importante attività manifatturiera seguita dalla produzione di cemento, di fertilizzanti e di acciaio. L’agricoltura concorre per appena il 5% alla formazione del PIL, mentre il contributo dei servizi è risultato pari al 27% nel 2004.

Bilancia commerciale. Grazie alle consistenti esportazioni petrolifere, l’Arabia Saudita ha storicamente fatto registrare una bilancia commerciale in attivo. I principali mercati di destinazione delle esportazioni saudite sono gli Stati Uniti, che nel 2004 hanno assorbito il 17% del totale esportato, seguiti da Giappone e Corea del Sud in Asia e Paesi Bassi, Francia e Portogallo in Europa. Nell’ambito del Consiglio di Cooperazione del Golfo (Gulf Cooperation Council, GCC), di cui l’Arabia Saudita è parte, i principali acquirenti sono Bahrein ed Emirati Arabi Uniti. Nel 2004, il petrolio ha coperto l’84% delle esportazioni complessive.
Le importazioni riguardano principalmente macchinari, veicoli, apparecchiature elettriche e attrezzature per il trasporto. Il principale fornitore dell’Arabia Saudita sono gli Stati Uniti, da cui deriva il 15% delle merci in entrata; seguono per importanza il Giappone e la Cina in Asia, e la Germania in Europa.
Dopo diversi anni di negoziazioni, nel 2005 l’Arabia Saudita è entrata a far parte dell’Organizzazione Mondiale per il Commercio.

Quadro energetico

L’Arabia Saudita è il primo paese del mondo per riserve di olio e il quarto per riserve di gas. È pure il maggior produttore ed esportatore di olio, la cui produzione si prevede in aumento nei prossimi decenni. Anche la produzione di gas dovrebbe subire un incremento notevole nello stesso periodo. Nel 2004 la produzione di energia totale è stata di 556,21 milioni di tep a fronte di 413,64 milioni di tep esportati. Il consumo, di 137,2 milioni di tep, è costituito da olio (79,6 milioni) e gas (57,6). La domanda di energia primaria è prevista crescere, entro il 2030, con un tasso annuale del 3%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. All’inizio degli anni Venti del 20° sec., Frank Holmes, un ingegnere minerario neozelandese, riuscì a ottenere alcune opzioni di ricerca petrolifera in Arabia Saudita, Kuwait e Bahrein. I diritti verranno poi ceduti nel 1927 alla Gulf Oil. La Standard Oil Company of California, che a sua volta aveva acquisito dalla Gulf i diritti sulle isole Bahrein, mostrò subito interesse per l’Arabia Saudita promuovendo le prime ricognizioni geologiche nel paese. Nel 1933 venne registrata la Californian Arabian Standard Oil Company (la futura Arabian American Oil Company, Aramco), cui fu assegnata una concessione su un’area vastissima, di quasi un milione di chilometri quadrati. Negli anni Trenta vennero identificati gli elementi strutturali che in seguito si riveleranno essere i campi *giant* di Abqaiq e Ghawar. Nel 1936 una quota del 50% venne acquisita dalla Texaco. Nella seconda metà degli anni Trenta venne condotta un’esplorazione più dettagliata e nel 1938 si scoprì una mineralizzazione a olio negli strati più profondi della struttura di al-Dammam. Il greggio venne trasportato per la prima volta al terminale di Bahrein, via chiatta, nel settembre 1938. La costruzione delle infrastrutture necessarie alla produzione a Ras Tanura rese possibile la spedizione del primo cargo di greggio nel maggio 1939. Nel 1940 fu scoperto il campo di Abqaiq, che sarà messo in produzione in ritardo a causa della guerra. Nel 1945 venne scoperto Qatif. Con tre campi in produzione quali al-Dammam, Abqaiq e Qatif, l’Aramco si venne a trovare in una situazione strategica che le permise di ottenere agevolazioni per la costruzione della prima raffineria (sarà completata a fine anno) a Ras Tanura, con capacità di trattamento di 50.000 bbl/d. Dopo la guerra entrarono nel consorzio due nuove compagnie petrolifere statunitensi: la Standard Oil of New Jersey e la Standard Oil of New York, con quote rispettive del 30 e del 10%. Venne costituito anche un consorzio, il Trans-Arabia Pipeline Company (Tapline) per la costruzione dell’oleodotto lungo 1.600 km dal Golfo Persico al Mare Mediterraneo. L’oleodotto, con sbocco nel porto libanese di Saida, erogò il primo olio nel 1950. In quegli anni vennero scoperti i campi di Haradh, Uthmaniyah, Khurais (1957) e Khursaniyah (1956). In mare, oltre al campo di Safanya (1951), vennero scoperti Manifa (1957), Abu Safah (1963), Qatif mare, Berri (1964), Zuluf (1965) e infine Jana, Karan, Marjan (1967). Sul Mar Rosso venne scoperto il giacimento di Barqan. A seguito dei rilasci effettuati dall’Aramco a partire dal 1970 (venne reso l’80% della concessione onshore e il 45% di quella offshore), l’ente governativo Petromin (General Petroleum and Mineral Organization), istituito nel 1962, prese in gestione le aree disponibili per nuovi accordi. In quel periodo furono assegnati diversi contratti a compagnie straniere (Phillips, Tenneco e Agip).
Nel 1976 ebbe luogo la nazionalizzazione dell’Aramco con la costituzione della nuova compagnia di Stato, la Saudi Aramco. Le compagnie americane del consorzio, nel frattempo ridenominate Chevron, Exxon, Texaco e Mobil, formarono la SISCO (Saudi International Service COmpany), organismo di consulenza tecnica per la nuova compagnia di Stato.
Attualmente in Arabia Saudita la responsabilità delle attività petrolifere è di competenza del Ministero del Petrolio e delle Risorse Minerarie. Il Consiglio Supremo per il Petrolio e gli Affari Minerari è l’ente che controlla tutta l’industria petrolifera nazionale, compresa la gestione della Saudi Aramco. Per quanto riguarda l’esplorazione petrolifera l’attività della Saudi Aramco è concentrata nel territorio nazionale.
Il Governo saudita amministra, unitamente al Governo del Kuwait, anche l’area denominata Partitioned Neutral Zone e condivide inoltre un’area di comune gestione con il Bahrein (campo di Abu Safah), dalla quale produce congiuntamente 150.000 bbl/d.
Nel maggio del 2000 è stata promulgata una legge per attirare gli investitori internazionali nel settore energetico. La legge permette finalmente la proprietà di beni e servizi a compagnie straniere, anche se alcuni settori come l’upstream e le pipeline rimangono tuttora esclusi.

Olio. Alla fine del 2004 l’Arabia Saudita possedeva riserve di olio di 262,7 miliardi di bbl (erano 261,4 miliardi nel 1994), contenute nei campi di Ghawar (140 miliardi di bbl), Safanya (55 miliardi), Manifa (23), Shaybah (21; campo nella zona di confine con gli Emirati Arabi Uniti, in buona parte in territorio saudita), Zuluf (20), Abqaiq (18), Berri (18), Khurais (17), Qatif (9), Abu Safiya (8), Khursaniyah (4,3), Najd e molti altri con riserve superiori al miliardo di bbl. Alcuni di questi giacimenti si collocano per dimensione fra i primi trenta del mondo. Il complesso di Ghawar include i campi satelliti di Ain Dar, Shedgum, Uthmaniyah, Hawiyah e Haradh. Il rapporto riserve/produzione è di 67,8 anni. La maggior parte dei campi si trova nella Central Arabian Province, area di maggior concentrazione sia di giants, onshore e offshore, sia delle attività esplorative e di sviluppo. Gli altri bacini, Rub’ al-Khali, Tabuk, Widyan e l’area del Mar Rosso settentrionale, risultano sotto-esplorati; nel bacino di Rub’ al-Khali si trovano i campi di North e South Kidam, Suhul e Shaybah (giacimento nell’area di confine con gli Emirati Arabi Uniti) e altre scoperte minori come Ramlah, Shuftah, Amad e Maghrib; l’area del Mar Rosso contiene i modesti campi a olio e gas di Barqan (50 milioni di bbl) e Midyan (10 milioni

di bbl), mentre il Tabuk Basin contiene solo sporadici rinvenimenti a gas.
Nel 2004 la produzione è stata di 10,58 milioni di bbl/d (9,6 milioni di greggio e 1,3 milioni di liquidi da gas naturale). Questi ultimi non sono soggetti alla quota OPEC, che per l'Arabia Saudita è, dall'aprile 2005, di 8,93 milioni di bbl. La produzione di olio nel 1994 era stata di 9,08 milioni di bbl. Secondo fonti governative, la capacità produttiva del paese può facilmente essere aumentata a 15 milioni di bbl/d e mantenuta per i prossimi cinquant'anni.
I campi in produzione sono Ghawar (capacità produttiva di 5,5 milioni di bbl/d), Safanya (1,5 milioni di bbl), Zuluf (oltre 500.000), Shaybah (500.000), Marjan (450.000), Berri (400.000), Abu Safah (300.000), Najd (200.000), Haradh (170.000). Si assiste a un declino produttivo dei campi che interessa soprattutto i vecchi giacimenti, per es., Abqaiq. La media del declino dei campi sauditi è del 28%. Nel caso di Ghawar circa la metà delle riserve sono già state prodotte.
L'Arabia Saudita produce diversi tipi di olio: l'Arabian Light (60% della produzione totale e proveniente da Ghawar e Abqaiq), l'Arabian Extra Light (15%, prodotto da Shaybah), l'Arabian Medium (12%, proviene da Zuluf e da Marjan), l'Arabian Heavy (rappresenta l'11% e proviene da Safanya) e l'Arabian Super Light (2%, proveniente da campi tipo Hawtah). Buona parte dell'olio prodotto, esclusi i tipi Extra Light e Super Light, contiene elevate percentuali di zolfo.
I maggiori progetti di sviluppo riguardano i campi di Qatif e Abu Safah dove si prevede un incremento di produzione di 800.000 bbl/d, i campi di Abu Hadriya, Fadhili, Harmaliyah nel complesso Khursaniyah, con 500.000 bbl/d di aumento, Khurais con 800.000 e Manifa con 300.000 di Arabian Heavy. Considerando che il consumo non raggiunge i 2 milioni di bbl/d, la quota disponibile per l'esportazione è molto elevata. L'Arabia Saudita esporta prodotti petroliferi verso Stati Uniti (1,5 milioni di bbl/d, è in quarta posizione dopo Canada, Messico e Venezuela), paesi europei, Cina, Giappone, Corea del Sud, India.
Gli oleodotti operativi sono due: l'East-West Petroline, costruito nel 1981 e poi ampliato a una capacità di 5 milioni di bbl/d, trasporta il greggio al Mar Rosso. Parallela al tracciato di questo oleodotto corre la *gas line* Abqaiq-Yanbu di 290.000 bbl di GNL. La Tapline verso il Libano è disattivata, come pure l'oleodotto proveniente dall'Iraq (IPSA) di 1,65 milioni, chiuso definitivamente nel 1990. Secondo fonti governative i terminal di esportazione saudita hanno una capacità totale di oltre 14 milioni di bbl/d. I maggiori terminal a olio, oltre al già citato Ras Tanura, con capacità di 6 milioni di bbl/d, sono al-Jubail, Yanbu, sul Mar Rosso (5 milioni), Ras al-Ju'aymah sul Golfo Persico (3 milioni), Jizan Rabigh, sul Mar Rosso e Zuluf che viene rifornito dal campo omonimo sul Golfo Persico. Inoltre la Saudi Aramco possiede 20 VLCC (Very Large Crude Carriers) e 4 ULCC (Ultra Large Crude Carriers), che possono trasportare una quantità significativa di olio per l'esportazione, e una serie di infrastrutture di stoccaggio in località estere (Paesi Bassi, Sidi Kerir, Corea del Sud, Filippine, isole caribiche e Stati Uniti).
L'Arabia Saudita possiede otto raffinerie per una capacità complessiva di 1,75 milioni di bbl/d: Rabigh (400.000 bbl/d), Ras Tanura (300.000), Yanbu (190.000), Riyadh (120.000), Gedda (60.000). Inoltre vi sono tre raffinerie con partecipazione di compagnie straniere: Yanbu (340.000) della Saudi Aramco-Mobil; al-Jubail (305.000) della Petromin-Shell; Ras al-Khafji (30.000) dell'Arabian Oil Company.
La Saudi Aramco ha anche partecipazioni in raffinerie all'estero (dove viene raffinato circa il 15% del greggio prodotto): negli Stati Uniti, in Corea del Sud, nelle Filippine, in Grecia e in Cina. Il controllo di questa vasta attività di raffinazione le permette di garantirsi uno sbocco sicuro per il greggio prodotto.
È in programma l'espansione di Yanbu e sono inoltre in corso negoziati per acquisire partecipazioni in Giappone con Shell, in India e in Cina. Recentemente la Saudi Aramco ha siglato un accordo con la Sumitomo Chemical Company, per lo sviluppo di un grande complesso petrolchimico di raffinazione nella città di Rabigh sul Mar Rosso.

Gas. Come riserve di gas, al 2004 di 6.750 miliardi di m^3 (erano 5.260 nel 1994), l'Arabia Saudita si pone in quarta posizione dopo Russia, Iran e Qatar. Il 60% delle riserve è rappresentato da gas associato in campi a olio (Ghawar, Safanya e Zuluf). Ghawar con 6.400 miliardi di m^3 rappresenta una buona parte del gas saudita. Il potenziale a gas del paese si ritiene elevato. Infatti solo il 15% del territorio saudita è stato esplorato in modo soddisfacente per il gas. Nella Central Arabian Province sono presenti aree prospettive in temi paleozoici profondi dove si registrano le ultime scoperte effettuate. Anche il Tabuk Basin nel quale si localizza il campo di Risha (10 miliardi di m^3) è da considerarsi prospettivo per il gas. Nell'area del Mar Rosso, dove si trovano i due campi di Barqan (28 miliardi di m^3) e di Midyan (8,5 miliardi), già scoperti da tempo e mai sviluppati, alcuni esperti sostengono ci siano ulteriori risorse a gas. Lo stesso ottimismo viene espresso nei confronti del bacino di Rub' al-Khali dove viene stimato un potenziale di qualche migliaio di miliardi di m^3. In questi ultimi anni si sono rinvenuti accumuli di gas associato all'olio leggero nella regione del Neged a sud di Riyadh, mentre il gas non associato presente nei campi di Mazalij, al-Manjoura, Shaden, Niban, Tinat, al-Waar è legato a livelli profondi. Ricordiamo inoltre il campo a gas di Dorra nell'area di confine con Kuwait e Iran.
Nel 2004 la produzione di gas è stata di 64 miliardi di m^3 (era stata di 42,8 miliardi nel 1994), utilizzati per far fronte alla crescente domanda interna.
La maggior parte del gas è prodotto dalla Saudi Aramco negli impianti dei giacimenti di Shedgum, Berri ed Uthmaniyah ed è utilizzato per *gas injection* o bruciato. Già da molti anni la Saudi Aramco aveva lanciato il progetto Master Gas System Plan per utilizzare il gas associato. È dagli anni Ottanta che si cerca di sviluppare il gas non associato dai reservoir permiani come supplemento di fornitura agli impianti gas di Shedgum e di Uthmaniyah e in questi ultimi anni lo sviluppo dei campi a gas e l'incremento di produzione sono diventati temi ricorrenti. Saudi Aramco prevede che la domanda all'interno del Master Gas System aumenti con un tasso annuale del 3,1% per i prossimi anni per raggiungere una richiesta di 125 miliardi di m^3/a nel 2025.
Al fine di affrontare gli investimenti relativi all'esplorazione e sviluppo del gas era stata lanciata una gara, la Saudi Gas Initiative, preludio di apertura alle compagnie straniere nel paese, per la prima volta dai tempi della nazionalizzazione. Venivano messi in gara alcuni blocchi (a sud di Ghawar, nella zona del Mar Rosso e nella zona di Shaybah). Nell'anno 2001 erano state selezionate alcune compagnie (ExxonMobil, Shell, BP – British Petroleum, Phillips, Marathon, Occidental, Shell Total e Conoco) come potenziali partner. Su alcuni aspetti controversi i negoziati si sono arenati e la proposta è stata riformulata nel 2003 in un nuovo *bid* con accordi circoscritti all'upstream e migliori termini economici per la compagnia straniera. Con questi criteri sono stati recentemente assegnati tre blocchi in un'area limitrofa a Ghawar, rispettivamente a Lukoil (in cooperazione con Saudi Aramco), a Sinopec e ad Eni-Repsol. Anche la Shell, ha firmato nel 2003 un importante accordo per l'esplorazione di gas relativo ad una vasta area esclusiva nel Rub' al-Khali Basin. L'accordo al quale partecipano anche Total e Saudi Aramco, coprirebbe la sola attività upstream.
In questi ultimi anni sono stati completati e resi operativi diversi impianti di trattamento gas. Ricordiamo quello di Hawiyah, vicino a Ghawar, di 14 miliardi di m^3/a, che permette un'esportazione di 260.000 bbl/d di olio leggero, e quello di Haradh, che tratta il gas non associato di quattro campi nella Khuff formation. Sono inoltre in programma impianti di estrazione degli idrocarburi liquidi relativi ai campi di Haradh e Hawiyah per aumentare la produzione di GNL. Nel 2000 è stato completato un gasdotto dalla provincia orientale alla capitale. Questo fa parte di un progetto di espansione della rete nazionale di gas che prevede a breve la costruzione di ulteriori 1.900 km di gasdotti. L'attuale rete saudita comprensiva di oleodotti, gasdotti e trasporto prodotti raffinati supera i 16.000 chilometri.

Emirati Arabi Uniti

Nome ufficiale: al-Imarat al-'Arabiyah al-Muttahidah (Emirati Arabi Uniti)

Confini e territorio

Gli Emirati Arabi Uniti sono uno Stato federale del Medio Oriente, ubicato nella parte sudorientale della Penisola Arabica e costituito da 7 Emirati (Abu Dhabi, Ajman, Dubai, Fujayrah, Ras al-Khaymah, Sharjah, Umm al-Qaywayn). Bagnati per oltre 600 km dal Golfo Persico e per un breve tratto dal Golfo di Oman, confinano a nord con il Qatar, a est con l'Oman e a sud e a ovest con l'Arabia Saudita; ma si tratta, in entrambi i casi, di confini che corrono in zone desertiche e non sono mai stati esattamente delimitati.
La costa del Golfo Persico, dove si trova il maggior porto del paese, Dubai, è caratterizzata dalla presenza di paludi salate, che si estendono anche all'interno. Dal confine con la penisola di Musandam sulla costa del Golfo Persico fino all'estremità più meridionale del confine con l'Oman sull'omonimo golfo, si estende, in direzione sud-est, la sezione occidentale della catena montuosa di al-Hajar, nota come al-Hajar al-Gharbi.

A sud e a ovest di Abu Dhabi, il più grande dei sette Emirati (87% della superficie totale), il territorio è invece caratterizzato da immense e ondulate dune di sabbia che costituiscono il proseguimento di quelle del deserto saudita di Rub' al-Khali. Il clima è desertico, con estati torride e inverni miti, ma in prossimità dei rilievi montuosi di al-Hajar le temperature sono significativamente più basse e le precipitazioni meno rare.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Nel 2004 si stimava una popolazione di 4.320.000 ab., di cui meno del 20% è costituito da cittadini degli Emirati. Infatti, la grande maggioranza della popolazione è formata da lavoratori stranieri immigrati: per la massima parte provenienti dall'Asia sudorientale; per il resto da altri paesi del Vicino e Medio Oriente (Palestinesi, Egiziani, Giordani, Yemeniti, Omaniti) e da Iraniani, Afghani, Pakistani, Indiani, Bengalesi, Europei occidentali. La lingua ufficiale è l'arabo, ma sono diffusi anche il persiano, l'inglese, il hindi e l'urdu.

L'Islam è la religione ufficiale del paese: l'80% della popolazione è composto da musulmani sunniti e il 16% da sciiti; il restante 4% è costituito da cristiani, induisti e da seguaci di confessioni non specificate. Il governo federale è generalmente tollerante verso chi non professa il credo islamico; tuttavia sono previste condanne penali in caso di diffusione di testi religiosi non musulmani.

La capitale federale è la città di Abu Dhabi (578.000 ab. nel 2004), capitale anche dell'omonimo Emirato in cui si concentra il 40% della popolazione; la città più popolosa è Dubai (670.000 ab., ma 1.450.000 nell'intera agglomerazione urbana); gli altri maggiori centri urbani sono al-Shariqah e Ajman.

Economia

Moneta. L'unità monetaria è il dirham degli Emirati Arabi Uniti (AED). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di AED3,6729=$1 (cambio fisso con cui è agganciato al dollaro americano da metà degli anni Ottanta) e di AED4,56946=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Gli Emirati Arabi Uniti hanno subito una profonda trasformazione economica a seguito dei ritrovamenti di petrolio, iniziati a partire dagli anni Sessanta. Da piccoli sceiccati la cui economia si basava sulla raccolta di perle, sull'allevamento e sulla pesca, si sono trasformati in uno Stato moderno, caratterizzato da un elevato reddito *pro capite* e da un saldo decisamente positivo della bilancia commerciale. Prima della costituzione della Federazione (l971), la produzione e le esportazioni di petrolio arricchivano le famiglie reali che governavano i singoli Emirati e sostenevano lo sviluppo locale; dopo il 1971, le entrate petrolifere, soprattutto quelle provenienti dagli Emirati di Abu Dhabi e Dubai, diventarono progressivamente il principale fattore della crescita dell'economia nazionale, e l'appartenenza all'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio, che nel 1967 riguardava solo l'Emirato di Abu Dhabi, venne formalmente estesa al nuovo Stato unitario al momento della sua costituzione.

La forte dipendenza dal settore degli idrocarburi fa sì che la crescita economica degli Emirati Arabi Uniti sia influenzata dall'andamento delle volatili entrate petrolifere. Negli anni Settanta, il consistente rialzo dei prezzi del petrolio connesso alle due crisi petrolifere consentì una crescita reale del PIL pari a circa il 42% (valore medio annuo del periodo 1972-79). Al contrario, gli anni Ottanta furono interessati da una significativa contrazione dell'economia, con una crescita media annua del PIL addirittura negativa (−1,5% nel periodo 1980-89); questo andamento fu *in primis* ascrivibile al calo delle quotazioni petrolifere e delle relative entrate, oltre che alla guerra tra Iran e Iraq (1980-88) e al completamento di diversi e ingenti progetti industriali e infrastrutturali. Gli anni Novanta, anche grazie al balzo dei prezzi connesso con l'invasione del Kuwait da parte dell'Iraq, segnarono una robusta crescita del PIL (+4,7% in media annua), ma la guerra generò un momento di grave crisi nel sistema bancario nazionale. Il nuovo millennio si è aperto all'insegna di una buona *performance* dell'economia, ancora una volta alimentata dall'elevato livello dei prezzi petroliferi. Nel 2004, il settore degli idrocarburi continuava a dominare il tessuto economico degli Emirati Arabi Uniti contribuendo alla formazione del 29% del PIL, al 78% delle entrate governative e al 46% dei proventi delle esportazioni. Nello stesso anno, diversi settori *non oil* hanno evidenziato significativi tassi di crescita, riflettendo il successo degli sforzi di diversificazione economica attuati dal Governo. Tra i comparti più dinamici, l'industria petrolchimica, la produzione di metalli, i servizi turistici e finanziari.

La diversa dotazione di risorse nei vari Emirati ha comportato tuttavia uno sviluppo diseguale, sia prima sia dopo la costituzione della Federazione. Abu Dhabi e Dubai, che congiuntamente contribuiscono al PIL complessivo della Federazione per l'87% e producono la quasi totalità del greggio, hanno dedicato gran parte dei guadagni derivanti dal petrolio alla costruzione di infrastrutture e presentano un grado di sviluppo economico assi più elevato di quello degli altri Emirati.

Bilancia commerciale. Membro dal 1995 dell'Organizzazione Mondiale per il Commercio (World Trade Organization, WTO), gli Emirati Arabi Uniti sono una delle economie più aperte del Medio Oriente. Dagli anni Ottanta, il saldo della bilancia commerciale evidenzia un significativo surplus; nel 2004, grazie alle consistenti esportazioni di olio e gas sostenute dal forte rialzo dei prezzi, il surplus commerciale è cresciuto del 32% rispetto al 2003, raggiungendo i 27,6 miliardi di dollari (circa il doppio del livello del 2002). La struttura delle esportazioni è dominata dagli idrocarburi che nel 2004 rappresentavano il 46% dell'export totale. I principali mercati di destinazione sono il Giappone, la Corea del Sud, la Thailandia e l'Iran. Le importazioni, in aumento del 18% nel 2004, riguardano principalmente macchinari e attrezzature per il trasporto, prodotti chimici e generi alimentari. I principali fornitori sono Cina, India, Giappone e Germania.

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1979*	*1980-1989*	*1990-1999*	*2000-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	27,0	10,4	13,5	3,4	14,0
Industria	42,3	−4,5	1,3	4,5	9,8
Servizi	43,8	5,0	7,3	7,8	13,9
PIL	41,9	−1,5	4,7	6,1	11,5

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

Quadro energetico

Gli Emirati Arabi Uniti sono il quinto Stato del mondo sia per riserve di olio sia per riserve di gas. Sono anche un paese produttore (al decimo posto nella graduatoria mondiale) ed esportatore di olio. Produzione ed esportazione si prevedono in aumento nei prossimi anni. La produzione di olio dagli attuali 2,6 milioni di bbl/d salirebbe a 3,2 nel 2010 e a 5,1 nel 2030. Anche la produzione di gas dovrebbe subire un incremento notevole nello stesso periodo, ma non tale da soddisfare la domanda, che nel 2020 supererà la produzione. Nel 2004 la produzione di energia è stata di 163,98 milioni di tep, a fronte di un'esportazione di 109,44 milioni. Il consumo di 51,2 milioni di tep deriva da gas (35,6 milioni) e da olio (15,6 milioni). La domanda di energia primaria è prevista crescere entro il 2030 con un tasso annuale del 2,9%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. La D'Arcy Exploration Company fu la prima compagnia a eseguire, negli anni Venti, alcuni rilievi sporadici. Le prime concessioni vennero assegnate nel 1937 alla Petroleum Development (Trucial Coast), una consociata della Iraq Petroleum Company, che condusse inizialmente un'esplorazione frammentaria e solo dopo la Seconda Guerra Mondiale (soprattutto nella seconda metà degli anni Cinquanta) organizzò ricerche sistematiche nel territorio di Abu Dhabi con metodi geofisici moderni e con la conseguente scoperta dei primi giacimenti (Murban 3). Risalgono a quegli anni le scoperte a terra di Abu Jidu e di Bu Hasa (1962). Dopo il rilascio di una buona porzione dell'area di Dubai nel 1962, la compagnia prese il nome di Abu Dhabi Petroleum Company (ADPC).

Per quanto riguarda invece l'offshore, la British Petroleum e la Compagnie Française des Pétroles, che avevano costituito nel 1953 la Abu Dhabi Marine Areas (ADMA) e in seguito la DUbai Marine Areas (DUMA), effettuarono nel 1958 il ritrovamento di Umm Shaif. Il campo di Zakum fu scoperto nel 1964 e nel 1967, dal consorzio giapponese ADOC, il campo di Mubarak. Nell'offshore di Dubai i risultati furono meno eclatanti. La DUMA siglò un accordo con la Dubai Petroleum Company. Furono scoperti i campi a olio di Fateh nel 1966 e di Southwest Fateh nel 1970. Nel 1971 venne costituita la Abu Dhabi National Oil Company (ADNOC), che oggi dipende direttamente dal Consiglio Supremo per il Petrolio e opera, attraverso tre compagnie operative, cinque compagnie di servizio e tre *joint venture*, in tutti i settori dell'industria petrolifera (esplorazione, sviluppo, produzione, raffinazione, marketing di tutti i prodotti petroliferi e del GNL).

La compagnia petrolifera operativa nell'Emirato di Dubai è invece la Dubai Petroleum Co. (DPC), gestita da un consorzio al quale partecipano, oltre a Conoco-Phillips, anche Total, Repsol, Rwe Dea e Wintershall. Il consorzio gestisce i

maggiori campi offshore (Fateh, Southwest Fateh, Falah). Nel paese ha operato anche la Arco (poi assorbita dalla BP – British Petroleum), la quale ha scoperto il campo di Margham, che produceva il gas commercializzato in Dubai. Per quanto riguarda la politica energetica, ogni Emirato ha una certa autonomia. Dubai, per esempio, non si considera vincolato alle direttive OPEC anche se il paese vi aderisce formalmente dal 1971. Sporadiche sono le assegnazioni di permessi di ricerca. Sul piano degli investimenti e dei rapporti con l'estero gli Emirati Arabi Uniti si stanno attrezzando con strumenti societari adatti. Per quanto riguarda Abu Dhabi, è stata recentemente costituita la Mubadala Development Company per attivare investimenti nel settore energetico; oltre ad accordi preliminari di cooperazione con la Shell, la compagnia ha recentemente ottenuto aree in Libia, Qatar e Oman e ha fra l'altro sponsorizzato il progetto a gas denominato Dolphin.

Olio. Nel 2004 le riserve di olio degli Emirati Arabi Uniti ammontavano a 97,8 miliardi di bbl (più o meno la stessa cifra del 1994), distribuite prevalentemente (92,8 miliardi) in Abu Dhabi e molto marginalmente in Dubai (4 miliardi), Sharjah (1,5 miliardi) e Ras al-Khaymah (100 milioni).
I campi più importanti sono Zakum (24,5 miliardi di bbl), Bab e Bu Hasa, (entrambi dell'ordine dei 10 miliardi di bbl), Asab (oltre 6 miliardi di bbl) e, inoltre, Nasr, Mender, Ghasha, Satah e Umm al-Lulu, tutti localizzati in Abu Dhabi. I campi di Fateh (2,2 miliardi), Southwest Fateh (1,7 miliardi) e Falah (200 milioni) sono localizzati in Dubai; il campo di Mubarak (vicino all'isola di Abu Musa) in Sharjah. Tutti questi giacimenti sono contenuti nel Rub' al-Khali Basin.
Il paese nel 2004 ha prodotto 2,6 milioni di bbl/d di idrocarburi liquidi (erano 2,48 nel 1994), a fronte di un consumo interno di 300.000 bbl che lascia un grande spazio all'esportazione (verso il Giappone e soprattutto la Corea del Sud). La produzione di greggio è dell'ordine di 2,5 milioni di bbl, perfettamente in linea con la quota OPEC che è appunto di 2,5 milioni di bbl.
L'olio prodotto è leggero con densità compresa tra 32 e 44 °API. I greggi esportati sono il Murban di 39° e il Fateh di 32 °API. Inoltre i tre campi di gas e condensato di Sharjah (Sajaa, Moveyid e Kahaif) producono 31.900 bbl equivalenti di olio, mentre la Crescent ne produce dal campo di Mubarak circa 15.000 di olio e condensato.
La Federazione desidera aumentare la produzione di olio sia per far fronte alla crescente domanda, sia per compensare il declino di produzione dei campi (Fateh, Southwest Fateh e Falah) del Dubai. A questo proposito, sono stati attivati diversi progetti di recupero assistito. Anche in Abu Dhabi ADMA cerca di aumentare la produzione dei maggiori campi tramite avanzate tecnologie di produzione. Sono stati inoltre siglati diversi contratti con compagnie straniere per lo sviluppo dei campi, come quello con la ExxonMobil per il campo di Zakum (dove per altro erano già presenti i giapponesi della Jodco), la cui produzione dovrebbe salire da 550.000 a 750.000 bbl/d. Altri progetti riguardano i campi di Bu Hasa, Bab e Asab.
Due sono le raffinerie: quella di Ruwais, con capacità di 145.000 bbl/d (sono in corso progetti di ampliamento a 500.000), che produce oli leggeri soprattutto per l'esportazione in Giappone, e quella di Umm al-Nar, con capacità di 88.000 bbl. Esistono inoltre altre tre raffinerie: una della Emirates National Oil Company, in Dubai (Jebel Ali, con capacità di raffinazione di condensato di 120.000 bbl); un'altra della Metro Oil in Fujayrah (90.000 bbl/d); una terza della Sharjah Oil Refining Company nell'Emirato di Sharjah (71.250 bbl/d). Gli Emirati Arabi Uniti hanno anche una partecipazione nella Hyundai Oil Refinery Company (Corea del Sud).

Gas. Le riserve di gas sono pari a 6.000 miliardi di m^3 (all'incirca la stessa cifra del 1994). La maggior parte delle riserve (oltre 5.600 miliardi) sono localizzate in Abu Dhabi, nei livelli profondi della Kuff formation dei campi di Umm Shaif (915 miliardi di m^3) e Abu al-Bukhush (142 miliardi), e inoltre in Bab (850 miliardi), Bu Hasa (oltre 250 miliardi) e Zakum (560 miliardi). Gli altri Emirati hanno riserve più modeste: Sharjah poco più di 300 miliardi, Dubai poco più di 100 (campo di Margham) e Ras al-Khaymah 35 miliardi.
Nel 2004 la produzione di gas naturale è stata di 45,8 miliardi di m^3 (nel 1994 ne erano stati prodotti 25,8 miliardi). Il consumo di gas che gli Emirati Arabi Uniti cercano di incentivare è quasi raddoppiato in questa decade (da 21,7 a 39,4 miliardi di m^3) e c'è inoltre una forte richiesta di gas da parte di Dubai (oltre 8 miliardi di m^3 nel 2005), sia per la generazione di energia elettrica sia per la *gas injection* nei campi a olio maturi. Tutti questi elementi (l'incremento dei consumi, la politica energetica relativa al gas, Dubai) hanno dato origine a una serie di progetti. Già nei primi anni Ottanta era stato attivato l'Umm Shaif Gas Development Project, il cui obiettivo era produrre il gas non associato dei livelli permiani, sia per reiniettarlo nei campi a olio sia per rifornire l'impianto di GNL dell'Abu Dhabi Gas Liquefaction Company (ADGas) a Das Island. L'impianto, che attualmente usa anche gas associato, è di proprietà di un consorzio (oltre ad ADNOC sono presenti BP, Total e Mitsui) e ha raggiunto una produzione (da tre 'treni') di 5,6 milioni di t/a. La produzione è destinata soprattutto al Giappone con il quale c'è un contratto di vendita di 25 anni.
Nel 2001 è stata, inoltre, completata la seconda fase del progetto Onshore Natural Gas Development Program (Ogd-2), relativo al campo a olio e gas di Bab, che consisteva nella produzione di quattro treni per 10 miliardi di m^3/a di gas oltre che di GNL e condensati. Con la terza fase del progetto sarà ulteriormente espansa la capacità di trattamento. I maggiori impianti di trattamento del gas sono localizzati a Bab, Bu Hasa, Das Island, Habshan, Jebel Ali e Ruwais.
L'evento più significativo relativo al gas è comunque il progetto Dolphin. Gli Emirati Arabi Uniti hanno infatti firmato con il Qatar nel 2001 un contratto per fornitura di gas. Il progetto prevede un gasdotto sottomarino da Ras Laffan ad Abu Dhabi destinato a raggiungere Dubai e l'Oman. Quest'ultimo paese ha già un gasdotto che trasporta il gas a Fujayrah e che sarà utilizzato in direzione contraria per portare il gas del Qatar in Oman.

Iran

Nome ufficiale: Jomhuri-ye Eslami-ye Iran (Repubblica Islamica dell'Iran)

Confini e territorio

L'Iran (così è stato ufficialmente chiamato nel 1935 l'antico Stato persiano) è un vasto paese del Medio Oriente, che confina a ovest con Iraq e Turchia, a nord con Armenia, Azerbaigian e Turkmenistan (e per un tratto si affaccia sul Mar Caspio), a est con Afghanistan e Pakistan; a sud è delimitato dal Golfo di Oman e dal Golfo Persico. Il suo territorio è costituito da un esteso altopiano con clima per lo più subdesertico, orlato e attraversato da grandi catene montuose quali quelle dell'Elburz e degli Zagros. Le aree interne sono in parte occupate da veri e propri deserti, i maggiori dei quali sono il Dasht-e Kawir e il Dasht-e Lut. L'Iran non è un paese marittimo, nonostante uno sviluppo costiero di quasi 2.500 km: la scarsa 'marittimità' deriva dal fatto che una notevole parte delle sue coste è bagnata non da un vero mare, anche se viene denominato come tale, ma da un amplissimo lago interno, il Caspio. Le coste bagnate dal Caspio sono rettilinee, basse e sabbiose mentre più articolate si presentano quelle del Golfo Persico e del Golfo di Oman, aree nevralgiche per il trasporto marittimo del greggio, che conferiscono all'Iran una posizione eminentemente strategica.
Il paese è diviso in 28 Province.

Popolazione e aspetti socio-culturali

L'Iran, il paese più popoloso del Medio Oriente, conta 69,5 milioni di ab., distinguibili in vari gruppi etnico-culturali ereditati dalle numerose ondate migratorie succedutesi nel tempo.
Alla maggioranza di origine persiana (51%) si affianca una pluralità di gruppi etnici minori (24% Azerbaigiani, 8% Gilaki e Mazandarani, 7% Curdi, 3% Arabi, 7% altri), spesso causa di forti contrapposizioni. La multietnicità implica la presenza di diverse lingue e dialetti: la lingua ufficiale e più diffusa è il persiano (o farsi) (58%), ma anche i gruppi etnici minori hanno conservato i propri idiomi, come le lingue turco-tatare (26%), tra le quali predomina nettamente quella azera, che vengono parlate nelle regioni nord-occidentali; il curdo (9%), nelle aree montuose degli Zagros; l'arabo, frequente su tutta la costa del Golfo Persico. La religione prevalente è quella musulmana sciita (89% della popolazione), cui si affiancano una minoranza sunnita (9%) e piccoli gruppi di zoroastriani, cristiani, ebrei e bahaisti.
Le principali città (per numero di ab.) sono: Tehran (capitale, 8.200.000 ab., ma 11.800.000 nell'intera agglomerazione urbana), Mashhad (2.015.000), Isfahan (1.925.000), Tabriz (1.000.000), Shiraz (850.000 e 1.270.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria dell'Iran è il rial (IRR). Il sistema di cambi multipli è stato sostituito da un cambio unico all'inizio dell'anno fiscale 2002. Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di IRR8.964,7173=$1 e IRR11.148,9=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. L'economia iraniana è caratterizzata da una massiccia presenza statale nella gestione del settore petrolifero e della grande industria, mentre società private di piccole e medie dimensioni sono presenti soprattutto nel settore dei servizi. I periodi di maggiore stabilità politica sono associati a un alto tasso di crescita del PIL, mentre

quelli di maggiore turbolenza sono caratterizzati da crescita negativa. L'evoluzione dell'economia si può suddividere in tre fasi: 1) 1960-76: stabilità politica e bassa inflazione hanno consentito una crescita sostenuta (con una media annua del 10% in termini reali), cui ha per lo più contribuito il settore degli idrocarburi che ha raggiunto il picco del 50% come contributo alla formazione del PIL; 2) 1977-88: sensibile arretramento dell'economia (−2,1% in media annua), dovuto soprattutto al conflitto con l'Iraq degli anni 1980-88. In questo periodo il contributo degli idrocarburi alla formazione del PIL è sceso attestandosi al di sotto del 20%, anche in ragione dell'imposizione di quote produttive da parte dell'OPEC, e nel 1987 ha toccato il valore minimo del 4%; 3) 1989-2004: ripresa dell'economia (5,1% in media annua), anche se con forti oscillazioni. Nel 2004 la quota degli idrocarburi sul PIL si è attestata sul 25%, mentre le esportazioni petrolifere hanno costituito l'83% delle esportazioni complessive e oltre il 40% delle entrate pubbliche. I prezzi del greggio condizionano fortemente l'andamento dell'economia. Nel periodo 1960-2004 il settore degli idrocarburi è cresciuto del 2,5% in media annua, mentre quello industriale (manifatturiero, costruzioni, minerario) ha evidenziato la performance migliore con una crescita del 7,9% in media annua, con un valore, nel 2004, 27 volte superiore a quello del 1960. Il contributo dell'industria alla formazione del PIL è passato dal 9% al 18%. Anche il settore agricolo, grazie ai consistenti investimenti statali (progetti di irrigazione su larga scala, ampia produzione di prodotti agricoli destinati all'esportazione), ha potuto beneficiare di una crescita sostenuta (4,3% in media annua) contribuendo nel 2004 per l'11,2% alla formazione del PIL. Il settore dei servizi ha fatto registrare la maggiore crescita in termini di quota del valore aggiunto sul PIL (46,1% al 2004), con un tasso di incremento medio nel periodo pari al 5,6%.
Con il III Piano di Sviluppo Quinquennale (2000-05) è stato avviato un cauto programma di riforme economiche: progressiva liberalizzazione del commercio con l'estero; riforma del sistema fiscale in senso più favorevole per le imprese; abolizione del sistema di cambi multipli e introduzione del cambio ufficiale unico; approvazione della Legge sulla Promozione e Protezione degli Investimenti Esteri (FIPPA, Foreign Investment Promotion and Protection Act), finalizzata all'apertura del mercato interno ai capitali esteri (prima legge sugli investimenti esteri autorizzata dalla legislatura islamica dopo la Rivoluzione del 1979); introduzione di un complesso di provvedimenti finalizzati a ridurre il ruolo dello Stato e a incentivare la partecipazione del settore privato nell'economia nazionale. Il III Piano di Sviluppo Quinquennale ha accelerato il processo di privatizzazione dell'economia iraniana, avviato sotto la Presidenza di Rafsanjani (1989-93 e 1993-97), anche se in modo incerto e problematico a causa degli scontri di interesse tra riformisti e conservatori.
Con il IV Piano di Sviluppo Quinquennale (2005-10) sono state confermate le linee di riforma volte al rafforzamento del processo di privatizzazione e di liberalizzazione dell'economia e all'ulteriore diversificazione della base produttiva allo scopo di ridurre la dipendenza dall'industria petrolifera, ed è stata data priorità agli obiettivi di contenimento dell'inflazione e di sostegno all'occupazione.

Bilancia commerciale. Dal 2001 la bilancia commerciale ha fatto registrare un sensibile miglioramento in parallelo al rialzo dei prezzi del petrolio. Nel 2004, le esportazioni in valore hanno raggiunto il valore più elevato dalla Rivoluzione del 1979: queste sono costituite per l'80% dal petrolio e per il 20% da prodotti manifatturieri, agricoli, petrolchimici, industriali di base (acciaio e ferro). Il principale mercato di sbocco è il Giappone, seguito dalla Cina, mentre l'Italia è il primo partner europeo. Negli ultimi anni si è avuto un netto aumento anche delle importazioni, cresciute del 202% dal 2001 al 2004, in conseguenza della riduzione dei dazi, della creazione di zone di libero scambio, nonché del migliorato giudizio dell'OCSE sul rischio finanziario del paese. Le principali importazioni sono costituite da macchinari e attrezzature e da prodotti agricoli. Nell'area mediorientale il più importante fornitore dell'Iran sono gli Emirati Arabi Uniti; in ambito europeo la Germania, seguita da Svizzera e Italia.

Quadro energetico

L'Iran è un paese con consistenti riserve di olio e di gas che ne fanno un importante produttore ed esportatore di energia. Nel 2004 a fronte di 277,99 milioni di tep di energia totale prodotta, l'esportazione è stata di 131,56 milioni di tep. Il consumo interno è stato di 155,5 milioni di tep (73,3 di olio, 78,4 di gas, 1,1 di carbone e 2,7 di energia idroelettrica). L'Iran è per il momento un paese esportatore di olio (dagli attuali 2,5 milioni di bbl/d l'esportazione dovrebbe raggiungere i 4,4 milioni nel 2030) e in prospettiva diventerà anche un esportatore di gas naturale (57 miliardi di m^3 entro il 2030).
Nei prossimi decenni (entro il 2030) la domanda di energia primaria dell'Iran, che nel 2004 è stata di 155 milioni di tep, è destinata a crescere del 2,6% all'anno.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Le prime ricerche sistematiche in Iran vennero intraprese da William Knox D'Arcy, che ottenne, nel 1901, direttamente dallo Scià, una concessione della durata di 60 anni per esplorare una vasta area della Persia. Nel 1908 fu scoperto il giacimento *giant* di Masjed-e Soleyman e nel 1909 venne registrata l'Anglo-Persian Oil Company, che nel 1913 cadrà sotto il controllo del Governo britannico. Nel 1928 furono scoperti i campi di Haft Kel e Gachsaran. Nel 1933 l'accordo venne rinegoziato e fu introdotto il concetto di rilascio delle aree non esplorate. Ne conseguì un'intensa attività esplorativa per identificare le zone di interesse da mantenere in concessione. Nel periodo dal 1933 al 1940 (nel frattempo il nome della compagnia era stato cambiato in Anglo-Iranian Oil Company) furono scoperti i campi di Naft Safid e Aga Jari. Durante e subito dopo la guerra vi erano stati momenti di grande tensione nei confronti della compagnia inglese. A seguito della nomina a Primo Ministro di Mohammed Mossadeq, nell'aprile del 1951, veniva promulgato il decreto di nazionalizzazione delle compagnie petrolifere e la NIOC (National Iranian Oil Company), di recente costituzione, si fece carico delle attività petrolifere del paese.
Il calo di produzione registrato in quegli anni, la conseguente diminuzione delle rendite finanziarie e le pesanti pressioni esterne determinarono la caduta di Mossadeq e lo Scià riprese il controllo del paese. Per evitare il malcontento che il ritorno della compagnia inglese avrebbe creato, nel 1954 fu formato un consorzio di compagnie occidentali costituito, oltre che dall'Anglo-Iranian (che nel 1957 prenderà il nome di BP Exploration Company), da alcune compagnie statunitensi (Jersey, Socony Mobil, Texaco, Socal, Gulf), dalla Shell e dalla Compagnie Française des Pétroles. In base a un accordo che sanciva un principio di negoziazione tra Governo e compagnie straniere, la NIOC diventava proprietaria delle risorse petrolifere e delle attrezzature, mentre le singole compagnie avrebbero commercializzato la quota spettante con le proprie reti di distribuzione. Il consorzio effettuò diverse scoperte (Marun, Ahwaz, Mansouri, Rag-e-Safid, Kharg, ecc.) nel periodo tra il 1959 e il 1964.
Il 1957 fu un anno importante per l'Iran in quanto venne stipulato un contratto con l'Agip che dette vita a una società mista, la Société IRano-Italienne des Pétroles (SIRIP). All'Iran andava il 75% dei profitti. Il contratto non solo infrangeva lo schema del 'fifty-fifty', ma introduceva il concetto della società mista fra una compagnia occidentale e il Governo di un paese in via di sviluppo. Questa formula fu vista con allarme dalle multinazionali del petrolio dell'epoca, timorose che l'accordo potesse dar luogo a rivendicazioni nazionalistiche nei paesi produttori. Nel 1979 fu promulgato un decreto di nazionalizzazione, in base al quale tutti i contratti stipulati con compagnie petrolifere straniere furono cancellati. Solo nel 1987 fu pubblicato il Petroleum Act che permetteva la stipula di contratti tra il Ministero del Petrolio e compagnie straniere. Nel periodo di latenza forzata delle compagnie straniere, la NIOC faceva numerose scoperte, tra le quali particolarmente significative quelle di Azadegan (i dati in letteratura parlano di svariati miliardi di bbl) sul confine iracheno e di Dasht-e Abadan, vicino ad Abadan.
Nel 1991 l'Iran, nonostante le sanzioni economiche, ha approvato una legge che permette la possibilità di partecipazione di società petrolifere straniere alle attività petrolifere nel paese attraverso l'offerta di *buy-back projects*. Diversi accordi sono stati siglati: con Eni (campo di Darquain), con Total (campo offshore di Sirri A che è diventato

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1960-1976*	*1977-1988*	*1989-2004*	*1960-2004*
Agricoltura	4,3	4,4	4,2	4,3
Industria	13,3	−0,4	7,7	7,9
Servizi	11,6	−1,2	5,0	5,6
PIL	10,1	−2,1	5,1	5,0

Fonte: elaborazioni su dati Banca Centrale dell'Iran.

operativo a fine 1998, mentre il campo di Sirri E ha iniziato la produzione nel febbraio 1999). Un altro contratto è stato firmato nel 1999 con un consorzio Elf (oggi Total)-Agip relativo al campo di Dorood, mentre un progetto relativo al campo di Balal firmato con un'associazione Elf-Eni-Canada's Bow Valley Energy è operativo dall'aprile 1999.
I progetti più importanti di collaborazione con partner stranieri riguardano comunque lo sviluppo del campo a gas di South Pars, che vede coinvolte diverse compagnie internazionali quali Total, Eni, Shell, Petronas, Statoil, oltre a un certo numero di società di ingegneria. Recentemente sono state anche assegnate aree esplorative a società quali ONGC (Oil and Natural Gas Corporation), Repsol, Petrobras, Norsk Hydro, OMV (Österreichische Mineralölverwaltung AG), Sinopec-Shengli e CNPC (China National Petroleum Corporation).
Sotto il profilo organizzativo il Ministero del Petrolio ha il controllo totale del settore energetico del paese tramite alcune compagnie: la NIOC (esplorazione e produzione di petrolio e gas, raffinazione e trasporto di petrolio); la National Iranian Gas Company (NIGC), che gestisce il sistema di raccolta, trattamento, lavorazione, trasmissione, distribuzione ed esportazione di gas e condensati; la National Petrochemical Company (NPC), che gestisce la produzione, distribuzione ed esportazione di prodotti petrolchimici; la National Iranian Oil Refining and Distribution Company (NIORDC), che si occupa del trasporto e della raffinazione di petrolio. Sono inoltre presenti altre compagnie regionali o specializzate in certi segmenti del business.

Olio. Alla fine del 2004 le riserve di olio dell'Iran ammontavano a 132,5 miliardi di bbl, con un aumento significativo rispetto al 1994 (94,3 miliardi di bbl) e con un rapporto riserve/produzione di oltre 88 anni. La maggioranza delle riserve sono localizzate nei due bacini di maggior interesse petrolifero: la catena degli Zagros (Zagros Fold Belt) e il bacino Arabico.
Nella catena degli Zagros, una delle aree petrolifere più produttive del mondo, sono presenti diversi campi di dimensioni notevoli: Ahwaz (26 miliardi di bbl), Marun (22), Aga Jari (17), Gachsaran (16), Bibi Hakimeh (5,6), Mansouri (5,1), Rag-e-Safid (5), Parsi (3,8), Haft Kel (2,2), Masjed-e Soleyman (1), oltre a molti altri. Nel bacino Arabico si riscontrano i campi di Dorood (oltre 3), Soroush/Nowruz (3), Salman (2,4), Sirri (1,5), South Pars (1,4), Abuzar (1,3), Foroozan (1), oltre alle recenti scoperte di Azadegan e di Dasht-e Abadan.
Nel 2004 la produzione di idrocarburi liquidi è stata di 4 milioni di bbl/d (erano 3,7 nel 1994), con un leggero aumento rispetto al 2003. L'Iran ha 32 campi a olio in produzione, dei quali 25 onshore e 7 offshore.
I contributi principali vengono da Ahwaz-Asmari (700.000 bbl/d), Gachsaran (560.000), Marun (520.000), Bangestan (245.000, con previsioni di aumento a 550.000), Aga Jari (200.000), Karanji Parsi (200.000), Rag-e-Safid (180.000), Bibi Hakimeh (130.000), Pazanan (70.000) e in mare da Dorood (130.000), Salman (130.000), Abuzar (100.000), Sirri A ed E (95.000), Soroush/Nowruz (60.000). La produzione è comunque inferiore alla quota assegnata dall'OPEC di 4,1 milioni di bbl/d. L'aumento di produzione è legato allo sviluppo delle nuove scoperte (Azadegan, Bangestan) e a una serie di interventi di recupero assistito (EOR, Enhanced Oil Recovery) sui vecchi campi per contrastarne il declino di produzione. Oltre ai progetti citati di Sirri A ed E (la produzione complessiva dei due campi dovrebbe raggiungere i 120.000 bbl/d), Balal (che ha iniziato la produzione nel 2003 con 29.000 bbl/d), Darquain (si prevede che la produzione, iniziata nella seconda metà del 2003, in prospettiva raggiunga i 160.000 bbl/d), Dorood (l'obiettivo è di incrementare la produzione da 136.000 a 205.000 bbl/d), nei programmi NIOC c'è anche lo sviluppo di alcuni campi nella regione di Hormuz, nonché lo sviluppo di Azadegan, affidato il 18 febbraio 2004 a un consorzio giapponese pilotato da Inpex con produzione prevista di 250.000 bbl/d nel 2009. Il campo di Bangestan con oltre 6 miliardi di bbl e produzione prevista di 600.000 bbl/d è stato assegnato nel 2005 alla compagnia locale Petro-Iran Development Company. Il consumo interno di 1,5 milioni di bbl/d di olio ha reso possibile un'esportazione di circa 2,5 milioni di bbl/d destinata soprattutto a paesi europei, Giappone, Cina e Taiwan. Vengono esportati alcuni tipi di greggio: l'Iranian Light con 34,6 °API e 1,4% di zolfo, l'Iranian Heavy con 31 °API e 1,7% di zolfo, il Lavan Blend con 34-35 °API e 1,8-2% di zolfo e il Foroozan Blend/Sirri con 29-31 °API.
Alla fine del 2004 l'Iran possedeva 9 raffinerie costruite precedentemente alla Rivoluzione del 1979, con una capacità produttiva totale di 1,47 milioni di bbl/d. Le raffinerie più importanti sono quelle di Abadan (400.000 bbl/d), Isfahan (265.000), Tehran (225.000), Bandar-e Abbas (232.000 dalla fine del 1997), Arak (150.000), Tabriz (110.000), seguite da quelle di Shiraz (40.000), Kermanshah (30.000) e Lavan (20.000). È prevista l'espansione della capacità di trattamento a 2,2 milioni di bbl a partire dal 2008, oltre a nuovi impianti da costruirsi a Shah Bahar (225.000 bbl) e sull'isola di Qeshm (120.000).
L'esportazione dell'olio avviene attraverso i terminal di Kharg Island (il più importante), Lavan Island, Sirri Island e Ras Bahregan. I prodotti di raffinazione sono esportati via Abadan e Bandar Mahshahr. La rete di oleodotti è ben sviluppata e trasporta il greggio dai campi alle raffinerie sopra citate. Anche gli scambi (*swap*) relativi all'olio del Mar Caspio possono diventare importanti per l'Iran. Infatti l'olio caspico può essere utilizzato per le raffinerie dell'Iran settentrionale, attraverso il porto di Neka e l'oleodotto Neka-Tehran, contro una quantità equivalente di olio iraniano esportata dal Golfo Persico. 35.000 bbl/d di olio turkmeno e kazako sono stati trasferiti al porto di Neka alla fine del 2004. Per processare quantitativi più elevati di olio del Caspio, l'Iran, in competizione con l'oleodotto Baku-Tbilisi-Ceyhan (un milione di bbl di capacità), sta progettando di espandere la capacità delle raffinerie di Arak, Tabriz e Tehran e di aumentare la possibilità di trasporto dell'oleodotto Neka-Tehran (dai 170.000 bbl/d attuali a 500.000). Anche con l'Iraq sono in corso accordi analoghi che prevedono di raffinare il prodotto iracheno trasportandolo da Bassora ad Abadan a fronte di un'esportazione dall'isola di Kharg per conto dell'Iraq.

Gas. Alla fine del 2004 l'Iran possedeva riserve di gas pari a 27.500 miliardi di m^3 (erano poco più di 20.000 nel 1994), preceduto solo dalla Russia. Le riserve sono per il 65% di gas non associato.
I campi più significativi si trovano nel bacino Arabico e sono South Pars (14.000 miliardi di m^3 di gas) e North Pars (1.400 miliardi) e nella provincia degli Zagros dove si localizzano campi di dimensioni gigantesche (superiori a 850 miliardi di m^3) di gas associato quali Marun, Pazanan, Rag-e-Safid, Gachsaran. Riserve di gas non associato sono ubicate sia nella regione di Fars, contenute nei campi di Kangan (800 miliardi di m^3), Nar (370 miliardi), Varavi Aghar, sia nell'area nordorientale limitrofa al confine turkmeno (Khangiran con 475 miliardi).
Nel 2004 sono stati prodotti 85,5 miliardi di m^3 (erano 31,8 nel 1994), mentre sono stati consumati dal mercato interno 87 miliardi di m^3 (pari a 78,4 milioni di tep). 5 miliardi di m^3 sono stati importati dal Turkmenistan e 3,5 miliardi di m^3 sono stati esportati verso la Turchia. La distribuzione del gas, che prima veniva bruciato o reiniettato nei campi a olio (soprattutto Nowruz, Soroush, Hendijan e Behregansar) viene ora gestita da un consorzio misto di compagnie locali e straniere per un utilizzo più razionale. La National Iranian Gas Company cerca tramite una politica di prezzi calmierati di incentivarne l'uso in sostituzione dei prodotti petroliferi.
I gasdotti principali sono IGAT-1, lungo circa 1.200 km, che trasporta gas associato dai giacimenti petroliferi del Khuzestan ai centri di consumo nel Nord del paese e IGAT-2, circa 1.420 km, che trasporta gas non associato dai giacimenti di Kangan e Nar alla costa del Golfo Persico, vicino a Bandar Taheri. Il consumo interno di gas è cresciuto negli ultimi anni e si pensa che la produzione nell'insieme aumenterà considerevolmente, anche per poter far fronte alle future significative esportazioni. Il campo a gas più importante è South Pars (prolungamento del North Field qatarino) che secondo alcuni esperti potrebbe sostenere una produzione dell'ordine di 100 miliardi di m^3 a partire dal 2010-12 e di oltre 500.000 bbl di condensato al giorno, che salirebbero a 628.000 nel 2015. Diversi aspetti tecnici e contrattuali hanno ritardato lo sviluppo articolato in 28 fasi, delle quali solo 18 al momento sono operative. Alcuni consorzi sono stati istituiti, altri sono in corso di definizione. La fase 1 inaugurata nel 2004 prevede la produzione di quasi 10 miliardi di m^3/a per il mercato interno (e oltre 40.000 bbl/d di condensato) con trasporto attraverso i gasdotti IGAT-3, 4 e 5, oltre a un riutilizzo del gas nei campi di Aga Jari, Ahwaz e Mansouri. Le fasi successive, complessivamente, ipotizzano la produzione di gas sia per uso interno e utilizzo nella reiniezione dei campi a olio, sia per l'esportazione via tubo o sotto forma di GNL. Ricordiamo a titolo esemplificativo le fasi operate dai consorzi Total (fasi 2 e 3), Eni-Petropars (fasi 4 e 5) e Statoil (fasi 6, 7 e 8) per la produzione di circa 70 miliardi di m^3/a per uso interno. Queste fasi considerano anche la produzione di condensato (85.000 bbl della Total, 120.000 della Statoil e 80.000 dell'Eni). È previsto inoltre l'utilizzo del gas sotto forma di GNL nelle fasi 11 (Total e Petronas), 12 (NIOC LNG) e 13 (probabile la partecipazione di Shell). La fase 14 contempla anche un utilizzo del gas come GTL con un consorzio a probabile partecipazione Shell e Statoil, mentre sempre per uso interno sono previsti 21 miliardi di m^3/a oltre 80.000 bbl/d e un milione di t annuo di GPL per l'esportazione (fasi 15 e 16). Inoltre è anche in

programma la produzione di gas naturale per l'esportazione in India e Pakistan (fasi 17 e 18).
Si prevede anche lo sviluppo della struttura di North Pars (1.400 miliardi di m^3) e del gas non associato dei campi di Salman, Zireh, Homa, Nar-Kangan, Agar e Dalan, Sarkoum, Mand, Shanul, Varavi e Tabnak (che con riserve di 600 miliardi di m^3 di gas e 393 di condensato è il più grande campo a gas scoperto dal 1979).
I possibili clienti del gas iraniano sono Turchia (10 miliardi di m^3/a a partire dal 2007), Ucraina, paesi dell'Unione Europea, India, Pakistan, Armenia (36 miliardi di m^3 nell'arco di vent'anni), Azerbaigian, Georgia, Taiwan, Corea del Sud e Cina. Oltre 8 miliardi di m^3/a hanno come destinazione l'Europa a partire dal 2007. Accordi con la Grecia prevedono il prolungamento del gasdotto turco. Un accordo con l'austriaca OMV prevede, invece, lo studio di fattibilità di un gasdotto (il Nabucco) dall'Iran all'Austria attraverso il territorio turco che, se approvato, potrebbe diventare operativo nel 2009. L'esportazione verso gli altri paesi può avvenire sia tramite tubo sia come GNL. In tal senso un impianto di GNL sembra previsto a Bandar Tombak sul Golfo Persico da realizzarsi entro il 2008 con due treni di capacità di 4 milioni di t/a ciascuno. Anche con l'India è stato firmato un accordo per una fornitura di GNL e tre impianti di GNL dovrebbero essere costruiti ad Assaluyeh utilizzando il gas di South Pars. Sul fronte orientale, inoltre, si è presa in considerazione la possibilità di esportare il gas attraverso un gasdotto di oltre 2.500 km in India e Pakistan. La soluzione trova favorevole il Pakistan, mentre l'India è più restia sulla base di considerazioni geopolitiche. Anche la Cina ha espresso interesse per il GNL. Un contratto a proposito è stato firmato nel 2004 per la fornitura di 10 milioni di t annue per un periodo di 25 anni. Oltre all'esportazione l'Iran ha anche qualche necessità di importazione per le aree settentrionali piuttosto lontane dalle regioni produttive meridionali. Sono in corso contatti con l'Azerbaigian e il Turkmenistan, con il quale ha stipulato un contratto di fornitura di 25 anni per 5-6 miliardi di m^3/a attraverso il gasdotto denominato Korpezhe-Kurt Kui, iniziato nel 1997.

Iraq

Nome ufficiale: al-Jumhuriyah al-'Iraqiyah (Repubblica dell'Iraq)

Confini e territorio

Stato del Medio Oriente, confinante a nord con la Turchia, a est con l'Iran, a sud-est con il Kuwait, a sud-ovest con l'Arabia Saudita, a ovest con la Giordania e a nord-ovest con la Siria. A sud-est si affaccia per un piccolo tratto di costa sul Golfo Persico. Il nucleo centrale è costituito dalla Mesopotamia, l'area compresa tra i fiumi Tigri ed Eufrate, divisa in due parti dalla strozzatura esistente in prossimità di Baghdad: la sezione settentrionale è un esteso bassopiano tettonico coperto da strati di origine sedimentaria, denominato al-Jazira (L'Isola), parte del quale ricade in Siria e in Turchia; quella meridionale è un bassopiano alluvionale formato dalle valli dei due fiumi che in quest'area si congiungono formando lo Shatt al-'Arab (Grande Fiume degli Arabi), il quale termina a sud delimitando il confine con l'Iran. Una regione montuosa si erge a nord e a nord-est dell'Iraq, propaggine della catena dei monti Zagros che separa l'Altopiano Iranico dalla Pianura Mesopotamica. Una zona desertica, caratterizzata da vaste e pietrose basse terre che si alternano a più rare strisce di sabbia, copre infine la superficie occidentale e sud-occidentale ed è parte del Deserto Siriaco, che si estende anche in Siria, Giordania e Arabia Saudita.
Il clima dell'Iraq è desertico caldo, con forti escursioni termiche annue e scarsissime precipitazioni, inverni miti ed estati calde e asciutte.
L'Iraq è amministrativamente diviso in 18 Governatorati.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Secondo le ultime stime disponibili, la cui attendibilità peraltro è inficiata dalle condizioni anomale in cui versa da anni il paese, nel 2005 l'Iraq contava circa 26,5 milioni di ab., di cui quasi l'80% Arabi (o appartenenti ad altri gruppi arabizzati), circa il 20% Curdi e il resto piccole minoranze prevalentemente di Assiri e Caldei. Le lingue ufficiali sono l'arabo e il curdo, quest'ultimo limitatamente alla regione nord-orientale a maggioranza curda.
Il 98% della popolazione è di religione musulmana (il 58% sciiti e il 40% sunniti); il restante 2% è costituito da cristiani e seguaci di altre non specificate confessioni. I Governi succedutisi in Iraq prima di quello attuale, e in particolare il regime di Saddam Hussein, hanno sistematicamente escluso gli sciiti dalle cariche politiche, sebbene essi rappresentino la maggioranza della popolazione.
La capitale è Baghdad (circa 5.000.000 ab. nel complesso dell'agglomerazione urbana, che si estende oltre i confini dell'omonimo Governatorato). Le altre maggiori città sono Irbil e Mosul, con circa 1.000.000 di ab. ciascuna, Bassora (oltre 1.000.000 di ab.) e Kirkuk (circa 500.000). Le condizioni in cui versa il paese a partire dal 2003 rendono questi ultimi dati difficilmente verificabili, comunque solo approssimativi.

Economia

Moneta. L'unità monetaria dell'Iraq è il nuovo dinaro iracheno (NID), introdotto il 15 ottobre 2003. Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di NID1.468,2955=$1 e di NID1.826,46=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Nel corso degli anni Settanta, il forte incremento del prezzo del petrolio, principale risorsa economica del paese, ha consentito all'economia dell'Iraq di crescere a ritmi sostenuti, superiori al 15% in media annua, e di finanziare la realizzazione di una moderna rete infrastrutturale. A partire dagli anni Ottanta, tuttavia, l'economia ha risentito pesantemente dei contraccolpi derivanti dal lungo conflitto con l'Iran (1980-88) e dalle sanzioni economiche imposte al paese: il finanziamento delle ingenti spese di guerra, che tra il 1981 e il 1985 superavano di due volte e mezzo circa i proventi petroliferi, aveva inoltre portato all'accumulo di un rilevante debito estero. Al termine del conflitto, una grave crisi finanziaria dovuta alla riduzione del prezzo del petrolio e alla conseguente difficoltà nell'onorare il pagamento degli ingenti interessi sul debito ha costituito un serio ostacolo al processo di ricostruzione dell'economia. La situazione è precipitata dopo la decisione di Saddam Hussein di invadere il Kuwait (1990): l'embargo commerciale e finanziario imposto dall'ONU all'Iraq, fintantoché non si fosse ritirato dal Kuwait, e lo scoppio della Prima Guerra del Golfo (1991) hanno portato a una nuova esplosione del debito e al collasso dell'economia che, tra il 1990 e il 1991, ha subito una contrazione in termini reali del 66%. Nel corso degli anni Novanta la situazione economica dell'Iraq è rimasta fortemente critica, soprattutto in conseguenza del mantenimento dell'embargo sulla vendita di petrolio (consentita solo per rifornire il paese di generi di prima necessità quali prodotti alimentari e medicinali, in base al principio dell'*oil for food*), anche se nei primi anni del 21° sec. si verificarono alcuni miglioramenti nelle condizioni di vita della popolazione. La situazione è precipitata nuovamente nel marzo 2003, in seguito all'invasione del paese da parte della coalizione formata inizialmente da Stati Uniti, Regno Unito, Australia e Polonia che ha portato alla fine del regime di Saddam Hussein; in un solo anno, il PIL si ridusse di oltre il 40% in termini reali. I gravi e ingenti danni alle infrastrutture economiche e civili del paese dovuti alla guerra, i continui attacchi terroristici e le frequenti azioni di sabotaggio hanno ostacolato seriamente il processo di ricostruzione del paese. Tuttavia, nel 2004, si è aperta una fase di rapido incremento del PIL, con una crescita reale del 46,5% (sebbene, a prezzi costanti 1990, il suo valore assoluto fosse ancora di gran lunga inferiore a quello degli anni precedenti lo scoppio della guerra del 2003), dovuto anche al forte rialzo del prezzo del petrolio e quindi dei ricavi derivanti dall'industria petrolifera che, secondo le stime della Banca Mondiale, ha contribuito per l'80% alla formazione del PIL e costituisce la quasi totalità delle entrate derivanti dalle esportazioni.
Dopo il 2003, terminato l'embargo commerciale e chiuso il programma *oil for food*, il nuovo Governo di transizione guidato dalla Coalition Provisional Authority (CPA) ha avviato una serie di riforme finalizzate alla liberalizzazione degli scambi con l'estero (con l'eliminazione di quasi tutti i dazi prima esistenti), alla privatizzazione dell'industria petrolifera, alla riorganizzazione della Borsa Valori irachena e nel settembre 2004 ha avanzato la richiesta di adesione dell'Iraq all'Organizzazione Mondiale per il

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1979*	*1980-1989*	*1990-1999*	*2000-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	−3,5	13,4	−7,3	9,4	0,6
Industria	24,3	−7,7	14,9	7,7	5,0
Servizi	7,2	8,0	−11,0	9,4	1,0
PIL	15,3	−0,7	1,3	−2,4	2,4

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

Commercio (World Trade Organization, WTO). Il Governo di transizione ha infine avviato anche la negoziazione del debito estero dell'Iraq che, con valore pari a circa 125 miliardi di $, risulta uno tra i più alti del mondo (6 volte il PIL del paese nel 2004).

Bilancia commerciale. Con la fine dell'embargo commerciale (2003) sono riprese le esportazioni di petrolio che costituiscono la principale voce dell'export iracheno: nel 2004 hanno rappresentato il 98% circa delle esportazioni complessive. I principali mercati di sbocco sono gli Stati Uniti (che assorbono circa la metà dell'export), l'Italia, la Francia, la Giordania, il Canada e i Paesi Bassi. Il forte aumento delle esportazioni, consentito dall'eliminazione delle sanzioni economiche, ha notevolmente ridotto il deficit commerciale, piuttosto elevato nel corso di tutti gli anni Novanta e nei primi anni del nuovo millennio. Per quanto riguarda le importazioni, le voci principali sono prodotti alimentari, combustibili, medicine e manufatti e i principali mercati di approvvigionamento sono Turchia, Giordania, Vietnam, Stati Uniti, Germania e Regno Unito.

Quadro energetico

L'Iraq è il terzo paese al mondo per riserve di olio e il decimo per riserve di gas, con un grande potenziale di crescita che dipenderà però dalla stabilità politica. Nello scenario IEA si prevede un aumento della produzione di olio dagli attuali 2 milioni di bbl/d ai 3,2 nel 2010 e ai 7,9 nel 2030. L'esportazione crescerà in modo equivalente (dagli attuali 1,4 ai 6,9 milioni di bbl/d del 2030). Anche per il gas è prevista una crescita (dai 2 miliardi di m^3 attuali ai 4 del 2010 e ai 32 del 2030).
Nel 2004 l'Iraq ha prodotto 103,42 milioni di tep di energia e ne ha esportati 73,20. Il consumo è stato di 29,75 milioni di tep. La domanda di energia primaria dovrebbe crescere, entro il 2030, con un tasso annuale del 3,3%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Le prime ricerche sul terreno orientate agli aspetti petroliferi vennero effettuate da C. Porro e A. Kissling nel 1905, per conto della Deutsche Bank.
Nel 1912 fu costituito un consorzio tra Deutsche Bank, Anglo-Persian Oil Company e Royal Dutch-Shell e nel 1914 la Turkish Petroleum Company, alla quale venne assegnata un'estesa area di ricerca. Dopo la Prima Guerra Mondiale la quota della Deutsche Bank fu rilevata in parte dai Francesi. Nel 1927 venne scoperto il giacimento di Kirkuk, che confermò il notevole potenziale minerario della regione e risvegliò l'interesse delle compagnie petrolifere statunitensi che desideravano partecipare all'iniziativa. Nel 1928 fu stipulato un nuovo accordo (Red Line Agreement) relativo a un'area che coincideva con il confine del vecchio Impero ottomano, escluso il Kuwait. Una quota del 23% fu assegnata a un consorzio di compagnie americane. Nel 1929 il nome della compagnia diventò Iraq Petroleum Company (IPC) e nel maggio del 1931 venne rinegoziato l'accordo con il Governo: all'IPC fu assegnata una concessione unitaria di 32.000 miglia quadrate sulla sponda orientale del Tigri. Nel 1932 la British Oil Development Company, una compagnia inglese indipendente, finanziata da azionisti europei (anche l'Agip nel 1929 aveva ottenuto una partecipazione alla quale era stata costretta a rinunciare nel 1936), ebbe in concessione un'area a ovest del Tigri. Nonostante l'intensa attività effettuata (furono perforati circa 70 pozzi con le scoperte di Najmah, Jawan, Qasab), gli onerosi impegni finanziari e altre difficoltà portarono alla liquidazione della compagnia e al trasferimento nel 1937 dei permessi minerari alla Mosul Petroleum Company (MPC), affiliata dell'IPC, che nel 1939 scoprì il giacimento di Ain Zalah e negli anni successivi quello di Butmah. Un'altra compagnia, la Basrah Petroleum Company (BPC), anch'essa affiliata della IPC, aveva nel 1938 ottenuto una concessione di 75 anni sul resto del paese.
Negli anni Cinquanta vennero scoperti Bay Hassan e Jambur nelle vicinanze di Kirkuk e nell'area meridionale il giacimento di Rumailia.
Nel 1961 veniva promulgata una legge che privava la IPC e le sue affiliate BPC e MPC del 99% dei permessi originali lasciandole in possesso soltanto delle aree in produzione, e nel 1964 il Governo delegò alla compagnia di Stato, Iraq National Oil Company (INOC), la responsabilità per la futura esplorazione. La compagnia di Stato poteva formare *joint ventures* con investitori stranieri pur mantenendo il monopolio su tutte le attività petrolifere nel paese. Dopo la guerra con l'Iran e la Prima Guerra del Golfo, l'Iraq aveva ripristinato parte della sua originaria produzione ed esportazione di olio sulla base degli accordi con l'ONU e aveva, alla fine degli anni Novanta, offerto alle compagnie straniere la collaborazione su 33 progetti di sviluppo e 9 blocchi esplorativi. Accordi relativi allo sviluppo di alcuni campi erano stati siglati con la China National Petroleum Corporation (CNPC, campo di Adhab), Lukoil (West Qurna), Zarubezhneft (Nahr Umr), Soyuzneftegaz (Rafidain). Negoziati erano inoltre intercorsi con Eni, Total, Shell, Repsol, Petronas, CanOxy, TPAO – Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Japex, ONGC – Oil and Natural Gas Corporation, PetroVietnam, OMV – Österreichische Mineralölverwaltung AG, ed altre.
Gli accordi presi con le compagnie straniere durante il precedente Governo sono per il momento congelati, mentre sembrano confermati i permessi di ricerca assegnati nel Western Desert a Pertamina, Stroitransgas e alla indiana Ognc.
In diverse occasioni è stata annunciata dall'attuale Amministrazione una ristrutturazione della Iraq National Oil Company. La compagnia di Stato manterrebbe la gestione dell'esplorazione e di altre attività, mentre al Ministero del Petrolio andrebbe la responsabilità delle linee strategiche e della pianificazione.
La nuova Amministrazione, nel dicembre del 2005, ha firmato un accordo con il Giappone per la riabilitazione di alcune infrastrutture petrolifere. Sono inoltre stati assegnati alcuni contratti 'di servizio': alla canadese Oasis Group International (campo di Hamrin), alla irlandese Petrel Resources (campi di Subba and Luhais), alla Heritage Oil (studio di alcuni campi in Kurdistan), alla BP – British Petroleum (studio di Rumailia), alla Exploration Consultants in collaborazione con Shell (studio di Kirkuk). La Shell a sua volta sarà impegnata nello studio di alcuni campi nella provincia di Misan (Iraq sudorientale) con la collaborazione di Bhp.

Olio. Con 115 miliardi di bbl di riserve di olio (erano circa 100 miliardi nel 1994), l'Iraq si pone dopo l'Arabia Saudita e l'Iran in una posizione di privilegio nel panorama dei paesi petroliferi. Inoltre il potenziale minerario è ancora molto elevato considerato che del gran numero di prospects messi in evidenza solo una piccola parte è stata indagata con pozzi e che le aree della regione occidentale sono sotto-esplorate. Le riserve maggiori sono localizzate sostanzialmente nella Central Arabian Province, nella Zagros Province e nella Mesopotamian Province. Queste aree contengono diversi miliardi di bbl di olio. Nella prima ricordiamo i campi di Rumailia (24 miliardi), Majnoon (12), West Qurna (9,5), Zubair (7,7), Nahr Umr (3,5), Ratawi (1,4) e altri campi 'minori', mentre negli Zagros si trovano i campi di Kirkuk (16 miliardi), Jambur (2,9), Buzurgan (2,5), Bay Hassan (2,2), Khabbaz (2) e inoltre Abu Ghirab, Jabal Fauqi, Hamrin. Ricordiamo che Rumailia e Kirkuk risultano tra i maggiori campi di olio del mondo. Nella Mesopotamian Province sono localizzati i campi di East Baghdad (16 miliardi), Halfayah (3), Subba (2,2), Luhais (1), West Baghdad (1), oltre a Noor, Nasiriyah, Adhab, Gharraf. Il Western Desert (Western Arabian Province) risulta invece ancor oggi ampiamente sotto-esplorato con pochi campi scoperti.
Nel 2004 la produzione di idrocarburi liquidi è stata di 2,1 milioni di bbl (1,9 milioni di greggio) con un buon incremento rispetto all'anno precedente, durante il quale per le vicende belliche la produzione media si era assestata su 1,35 milioni di bbl. Negli ultimi dieci anni la produzione di idrocarburi liquidi dai livelli minimi toccati nel periodo immediatamente successivo alla Prima Guerra del Golfo (circa 500.000 bbl/d) si è ripresa con un aumento regolare. In occasione della Risoluzione ONU Oil for food, è salita velocemente a 1,2 milioni nel 1997 e a 2,5 milioni nel 1999. È da notare che per buona parte degli anni Novanta l'Iraq non ha potuto usufruire di quelle tecnologie che avrebbero permesso maggiori recuperi senza danneggiare i giacimenti e che le distruzioni della guerra e del periodo postbellico incidono pesantemente sulla produzione attuale.
La produzione dell'area meridionale proviene dai campi South Rumailia (800.000 bbl/d), North Rumailia (500.000 bbl/d), West Qurna, Zubair, Misan/Buzurgan, Majnoon, Jabal Fauqi, Abu Ghirab, Luhais, mentre dal centro-nord i campi che contribuiscono alla produzione sono oltre Kirkuk (550.000-700.000 bbl/d), Bay Hassan, Jambur, Khabbaz, Ajil, East Baghdad, Ain Zalah/Butmah.
La produzione eccessiva e la cattiva gestione dei campi hanno in qualche caso seriamente danneggiato alcuni giacimenti. In questo contesto è stato ritenuto opportuno assegnare a Shell lo studio del reservoir di Kirkuk, dal quale si è prodotto olio in quantità superiore alla capacità produttiva ottimale. In condizioni analoghe sono altri campi (Bay Hassan, Jambur, Khabbaz, Saddam e Ain Zalah-Butmah-Safaya) per i quali si è richiesta la collaborazione di partner stranieri.
I piani governativi annunciati per i prossimi dieci anni prevedono di passare dagli attuali 2 milioni di bbl/d a 3,3-4 milioni nel 2010 e a 5,5-6 milioni nel 2015.
Siccome il consumo interno iracheno è dell'ordine di 500.000 bbl/d, la maggior parte dell'olio viene utilizzata per l'esportazione. Il greggio esportato proviene sostanzialmente da due aree,

Rumailia e Kirkuk. Il campo di Rumailia produce il Basra Light (circa 34 °API), il Basra Medium (circa 30 °API, con il 2,6% in zolfo) e il Basra Heavy (22-24 °API con il 3,4% in zolfo). La miscela Basra Blend è intorno ai 32 °API, con meno del 2% di zolfo. Il campo di Kirkuk produce un olio di 35 °API, con meno del 2% di zolfo. In condizioni ottimali le infrastrutture irachene potrebbero movimentare oltre 6 milioni di bbl/d (2,8 milioni dal Golfo, 1,6 milioni verso l'Arabia Saudita, 1,6 milioni verso la Turchia e il rimanente verso Siria e Giordania). I frequenti sabotaggi hanno condizionato la capacità di esportazione che è crollata a 1,4 milioni di bbl/d (dei quali 0,6 verso gli Stati Uniti, 0,23 verso l'Europa e il rimanente verso l'Asia).
La rete di oleodotti sviluppata per circa 7.000 km è oggetto di ripetuti attentati. Gli oleodotti più importanti sono Kirkuk-Ceyhan, con capacità teorica di 1,1 milioni di bbl/d anche se attualmente ne può trasportare al massimo 90.000, con una linea parallela associata di 0,5 milioni di capacità. Un altro oleodotto costruito cinquant'anni fa è quello di Banias (200.000 bbl/d), che è stato usato in violazione alle sanzioni, nel 2001-03, per esportare il greggio da Kirkuk verso i porti mediterranei siriani e libanesi. Un terzo oleodotto (IPSA), con capacità di 1,65 milioni di bbl/d, è stato costruito, durante la Guerra con l'Iran, attraverso l'Arabia Saudita, dalla quale è stato confiscato dopo l'invasione del Kuwait. Infine ricordiamo che per ottimizzare i trasporti nord-sud era stata costruita nel 1975 la Strategic Pipeline (1,4 milioni di bbl/d), con due linee parallele che permettevano la movimentazione degli oli provenienti dalle due aree di produzione. Anche questa linea è stata seriamente danneggiata durante la Guerra del Golfo del 1990-91. Tra i vari progetti in programma, uno, in collaborazione con l'Iran, prevede la costruzione di un oleodotto per trasportare l'olio iracheno da Bassora ad Abadan, dove sarebbe poi raffinato.
L'Iraq possiede otto raffinerie che sono rimaste indenni dalle distruzioni belliche. Le più importanti sono Bayji (310.000 bbl/d), Bassora (150.000) e Daura (110.000). La capacità totale di raffinazione non arriva a 600.000 bbl/d e inoltre le raffinerie operano al 50-70% della loro capacità teorica. Sono in corso progetti (l'ampliamento di Daura e la costruzione di nuove raffinerie a Bassora, nella provincia di Karbala, nell'area a sud di Baghdad, a Koya e a Nahrain) che dovrebbero complessivamente raddoppiare la capacità di raffinazione del paese. L'Iraq ha tre terminal: Bassora, Khor al-Zubair e Khor al-Amaya. Quello di Bassora (Mina al-Bakr) è di gran lunga il più importante con capacità complessiva di 2 milioni di bbl.

Gas. Le riserve di gas, pari a 3.170 miliardi di m^3, sono rimaste invariate in questi ultimi dieci anni. Di queste riserve oltre il 70% circa risulta gas associato. Secondo alcuni esperti, l'ulteriore potenziale a gas sarebbe dell'ordine di 1.600 miliardi di m^3.
Le riserve sono distribuite nella Central Arabian Province (48%) e negli Zagros (45%) e in misura ridotta nella Mesopotamian Province.
Nella Central Arabian Province il gas è prevalentemente associato nei campi a olio di Rumailia, Majnoon, Zubair, mentre negli Zagros ci sono sia campi a solo gas (Chemchemal, al-Anfal ridenominato Kor Mor, Jaria-Pika, Khashm, al-Ahmar, Mansuriyah), con riserve variabili da 25 a 95 miliardi di m^3 per campo, sia campi a gas associato come Bay Hassan, Jambur e Kirkuk.
Fino al 1990 la produzione di gas, che peraltro andava bruciato, proveniva esclusivamente da campi con gas associato. La produzione di gas è caratterizzata da valori molto discontinui (da 6 miliardi di m^3 a fine anni Ottanta ai valori minimi di 1,5 miliardi di m^3 nel 2002) ed è legata comunque all'erogazione dell'olio al quale è associato. Parte del gas è stato utilizzato per produrre energia elettrica e parte per re-iniezione nei campi di olio. La maggior sorgente di gas associato sono i campi di Kirkuk, Ain Zalah, Butmah, Bay Hassan nel nord e North e South Rumailia e Zubair nel sud. L'unico gas non associato viene prodotto dal campo di al-Anfal (riserve di circa 50 miliardi di m^3). I campi al-Anfal, Mansuriyah, Chemchemal, Jaria-Pika, Khashm, al-Ahmar sono stati selezionati per lo sviluppo di un progetto gas che doveva trasportare in Turchia 10 miliardi di m^3/a, previa la costruzione di un nuovo gasdotto-oleodotto fra Kirkuk e Ceyhan. Anche il gas proveniente dai campi di Kirkuk e Bay Hassan sarebbe stato convogliato via Bayji alla linea di esportazione verso la Turchia. Un gasdotto importante con capacità di 2 miliardi e mezzo all'anno corre da Baghdad a Qurna. La rete di gasdotti dell'Iraq settentrionale, operativa dal 1983, che rifornisce Baghdad e altri centri minori è stata seriamente danneggiata durante la guerra.
Il progetto relativo al gas nell'area meridionale (Southern Area Gas Project), in produzione dal 1990, prevedeva il trasporto via tubo da Rumailia Nord e Sud all'impianto di Zubair e a quello di Bassora, ma dopo la guerra del 2003 il sistema si è rapidamente deteriorato. Sono stati attualmente pianificati interventi per aumentare la capacità di trattamento del gas a Zubair e West Qurna per ridurne l'attuale dispersione.
L'Iraq incentiva l'utilizzo domestico e industriale del gas per ridurre il consumo di olio. Prima della guerra del Golfo del 1990-91 vi era una certa esportazione di gas in Kuwait dal campo di Rumailia. Un recente accordo preliminare prevede di riattivare il gasdotto a una capacità di 2 miliardi di m^3/a. Inoltre sono in corso contatti con il Kuwait per sviluppare congiuntamente il campo di Siba al confine tra i due paesi.
I piani prebellici prevedevano anche di attivare progetti di GNL, dei quali non si hanno informazioni. Nel settembre del 2004, l'Iraq è entrato in partecipazione nell'Arab Gas Pipeline Project, che collega Egitto, Giordania, Siria e Libano. Per quanto concerne i progetti di sviluppo, salvo gli accordi presi dal precedente Governo, che sono in fase di verifica da parte dell'attuale Amministrazione, ricordiamo il recente accordo annunciato dalla Gulfsands Petroleum per il Misan Gas Project nell'Iraq meridionale. L'obiettivo del progetto è di recuperare e distribuire il gas attualmente prodotto dai campi a olio.

Kuwait

Nome ufficiale: Dawlat al-Kuwayt
(Stato del Kuwait)

Confini e territorio

Il Kuwait è un piccolo Stato del Medio Oriente situato sul lato orientale della Penisola Arabica. Si affaccia a est sul Golfo Persico, confina a sud e a ovest con l'Arabia Saudita e a ovest e a nord con l'Iraq. Con il Trattato di al-Uqayr del 1922 fu definito con precisione il confine con l'Arabia Saudita e fu altresì stabilita la cosiddetta Zona Neutrale, interposta tra i due paesi e bagnata dal Golfo Persico. Il 27 luglio 1965 è stato firmato un accordo per la ripartizione di tale zona, che assegnava al Kuwait la metà settentrionale e all'Arabia Saudita quella meridionale. Il Kuwait comprende anche 9 isole del Golfo Persico, la maggiore delle quali, Bubiyan, è in gran parte disabitata.
Il territorio, pressoché totalmente interessato da un clima desertico caldo con forti escursioni giornaliere, è morfologicamente piatto e privo di rete idrografica superficiale. La massima parte della popolazione si concentra nella capitale, al-Kuwait, situata più o meno nel punto mediano della fascia costiera.
Il Kuwait è amministrativamente diviso in 6 Governatorati.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Il Kuwait conta 2,8 milioni di ab. (stima 2004), di cui appena 960.000 sono cittadini kuwaitiani, per la massima parte concentrati nell'agglomerazione urbana della capitale. La maggioranza è pertanto costituita da immigrati, per lo più provenienti da altri Stati arabi e da paesi del Sud-est asiatico. Tra i residenti di lingua araba, oltre 100.000, correntemente indicati come *bidoon*, sono ufficialmente privi di cittadinanza. La lingua ufficiale è l'arabo, ma è assai diffuso l'uso dell'inglese. La religione ufficiale è l'Islam, professato dai 3/4 della popolazione; l'81% degli islamici sono sunniti e il restante 19% sciiti (ma se ci riferisce ai soli cittadini kuwaitiani, tutti di confessione islamica, i sunniti sono il 70% e gli sciiti il 30%). Tra i seguaci di altre religioni, prevalgono i cristiani, i bahaisti e gli induisti.
La capitale è al-Kuwait (poco più di 30.000 ab. nel 2005, ma più di 1.000.000 nell'intera agglomerazione urbana), situata sulla sponda meridionale della baia del Kuwait, insenatura del Golfo Persico. Città di maggiore ampiezza demografica, ma prive di vera e propria agglomerazione, sono: Qalib al-Shuyukh (180.000 ab.); al-Salimiyah (145.000); Hawalli (107.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria è il dinaro del Kuwait (KWD). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di KWD0,2926=\$1 e di KWD0,364034=€1. Da gennaio 2003 il dinaro è ancorato al dollaro.

Struttura ed evoluzione dell'economia. L'economia kuwaitiana è fortemente dipendente dal settore degli idrocarburi, che nel 2004 ha contribuito alla formazione del 53% del PIL, al 75% delle entrate governative e all'83% dei ricavi provenienti dalle esportazioni. Membro fondatore dell'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio insieme ad Arabia Saudita, Iran, Iraq e Venezuela, il Kuwait è caratterizzato da un tessuto economico estremamente sensibile all'andamento dei prezzi di olio e gas. Malgrado il forte aumento dei prezzi del petrolio verificatosi all'inizio degli anni Settanta, il PIL reale fece registrare una flessione del –1,2% in media annua nel periodo 1972-79, sebbene l'incremento in termini nominali fu del 25%. La situazione peggiorò

drasticamente durante gli anni Ottanta, periodo negativamente condizionato da tre eventi che congiuntamente causarono una forte contrazione nell'economia del paese: il crollo della Borsa di Souk al-Manakh nel 1982, la caduta delle quotazioni petrolifere nel 1986 e l'invasione irachena del territorio nel 1990. Dal 1980 al 1991, anno della liberazione dall'occupazione irachena, il PIL si ridusse mediamente del 6,9% l'anno. L'occupazione danneggiò seriamente le infrastrutture petrolifere e quindi la produzione di olio, prima fonte di entrata per il paese, e richiese grandi sforzi in termini di costi per ripristinare la stabilità economica. La ripresa fu evidente già a partire dal 1992, anno in cui il PIL segnò una crescita reale dell'81%, e tutto il decennio mostrò un incremento sostenuto e superiore al 5%.

All'inizio del nuovo millennio, il rialzo delle quotazioni petrolifere è stato alla base di un'altra buona performance dell'economia, che nel 2003 ha evidenziato un balzo in termini reali del 13,4% rispetto al 2002. Nonostante gli sforzi di diversificazione economica attuati dal Governo, il paese rimane fortemente dipendente dalle entrate petrolifere, la cui diminuzione comporta un calo degli investimenti e, di conseguenza, del tasso di crescita anche dei comparti *non-oil*. Tra questi ultimi spiccano la petrolchimica, il comparto cementiero, la produzione di fertilizzanti e le attività legate alla dissalazione dell'acqua, indispensabile date le condizioni climatiche e idrografiche. Di grande importanza anche il terziario, specie il segmento dei servizi governativi. I caratteri climatici e pedologici impediscono invece un significativo sviluppo dell'agricoltura.

Bilancia commerciale. Il commercio con l'estero ha un'importanza storica per l'economia kuwaitiana. A partire dalla sua scoperta, l'olio ha dominato la composizione delle esportazioni arrivando a coprire, nel 2004, l'83% delle entrate complessive derivanti dall'export, grazie all'esiguità dei consumi interni per via della ridotta popolazione. I principali mercati di sbocco sono Stati Uniti, Giappone e Corea del Sud. Le importazioni riguardano materie prime di vario genere, prodotti alimentari, manufatti, macchinari, attrezzature per la produzione di olio e gas, e provengono principalmente da Stati Uniti, Giappone e paesi dell'Europa occidentale (Germania *in primis*).

Nel 2004, sostenute dall'alto livello delle quotazioni petrolifere, le esportazioni sono cresciute del 38%, mentre le importazioni sono aumentate del 23%; dall'inizio del nuovo millennio la bilancia commerciale ha evidenziato un surplus stabile.

Gli Stati Uniti rappresentano il più importante partner commerciale, con cui, nel 2004 il Kuwait ha firmato un Accordo-Quadro per il Commercio e gli Investimenti (Trade and Investment Framework Agreement, TIFA). Il Kuwait è anche membro dell'Organizzazione Mondiale per il Commercio.

Quadro energetico

Il Kuwait è il quarto paese del mondo per riserve di olio. È un fornitore di olio e di prodotti raffinati e si prevede che produzione ed esportazione di olio aumentino del 15% entro il 2010 e con valori anche più elevati nei due decenni successivi.

Nel 2004 la produzione di energia è stata di 132,77 milioni di tep a fronte di un'esportazione di 107,10 milioni. Il consumo di 22,4 milioni di tep deriva da olio (13,7 milioni) e gas (8,7).

È previsto che la domanda di energia primaria aumenterà entro il 2030 con tasso annuale del 2,8%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Fin dal momento del suo distacco di fatto dall'Impero ottomano (1913), il Kuwait aveva offerto agli Inglesi la facoltà di esercitare un'opzione di ricerca petrolifera nel paese. Negli anni Venti l'Anglo-Persian Oil Company fece eseguire la prima campagna geologica. Considerato che nel frattempo anche la Gulf Oil Corporation aveva ottenuto dei diritti sul Kuwait, nel 1933 Gulf e Anglo-Persian si accordarono per l'ottenimento di un permesso comune. Nel 1934 fu registrata la KOCL (Kuwait Oil Company Ltd), nella quale entrambe le compagnie avevano una partecipazione del 50%. Nello stesso anno fu ottenuta una concessione per 75 anni. L'esplorazione petrolifera vera e propria iniziò nel 1937, con la perforazione del pozzo Bahrah 1. L'anno successivo fu scoperto il campo di Burgan che si rivelerà uno dei campi petroliferi più grandi del mondo, con riserve di olio superiori ai 50 miliardi di bbl.

Le operazioni furono riprese dopo la Seconda Guerra Mondiale, con la costruzione delle infrastrutture di produzione e del primo terminal, che permise l'esportazione di greggio nel 1946. Nel dopoguerra l'attività fu molto intensa e portò alle scoperte di Magwa (1951) e Ahmadi (1952). In seguito furono scoperti Raudhatain (1955), Bahrah (1956), Sabriya (1957), Minagish (1959), e più tardi Umm Gudair (1962), nella Zona Neutrale, Khashman (1963) e Medina 1 (1963). Negli anni Sessanta operò in Kuwait anche la Shell, che aveva ottenuto una concessione in mare. Il titolo minerario fu poi rilasciato per problemi territoriali (definizione delle linee mediane) con Iraq, Iran e Arabia Saudita. L'accordo con la Shell fu sospeso dopo una breve attività esplorativa, che aveva portato alla scoperta di Riquah e nel 1981 la Shell rinunciò definitivamente all'area. Oltre alla Shell furono presenti in quel periodo altre compagnie straniere quali Hispanoil e Aminoil, operativa, quest'ultima, fino al 1977.

Nel 1974 la Kuwait Oil Company Ltd venne nazionalizzata e nel 1980 fu costituita la KPC (Kuwait Petroleum Corporation), che raggruppa le quattro compagnie operative KOC (Kuwait Oil Company), esplorazione e produzione di olio e gas, KNPC (Kuwait National Petroleum Company), raffinazione e trasporto, KOTC (Kuwait Oil Tanker Corporation) e PIC (Petrochemical Industries Company), produzione e commercializzazione di prodotti chimici, nel frattempo passate sotto il controllo dello Stato.

Dopo l'interruzione dovuta all'invasione irachena, l'attività della KOC è ripresa con una serie di operazioni sistematiche. Nel periodo 1994-97 furono assegnati diversi contratti di assistenza tecnica (technical service agreement) a Chevron (Greater Burgan), BP – British Petroleum (Minagish, Umm Gudair, Raudhatain), Exxon (che conduce direttamente le operazioni nell'area di Kara al-Maru), Shell per lo studio del potenziale offshore e Total per lo sviluppo di alcuni campi della Zona Neutrale. L'area onshore e parte di quella offshore erano detenute fino al 1977 dal consorzio Aminoil; attualmente sono gestite da una joint venture (Saudi Arabian Texaco-KOC). Quest'area produce olio pesante dai campi Wafra, South Fawaris e South Umm Gudair.

Per quanto riguarda l'offshore, invece, nel 1958 era stata assegnata una concessione a un consorzio giapponese AOC (Arabian Oil Company), tramite un accordo tra Kuwait e Arabia Saudita. L'area contiene i campi di Khafji e Hout, collegati con il campo saudita di Safanya. La concessione è scaduta nel 2003 e la KGOC (Kuwait Gulf Oil Company) ha rilevato le operazioni. La AOC continua ad agire in qualità di assistente tecnico con diritto di acquisto dell'olio di Khafji. Nel 2002 Kuwait e Arabia Saudita hanno formato una joint venture al 50/50 per incrementare la produzione offshore.

Attualmente in Kuwait il Consiglio Supremo per il Petrolio ha la responsabilità dell'attività petrolifera che è gestita dalla Kuwait Petroleum Corporation (KPC) tramite le sue affiliate. A quelle precedentemente citate si sono aggiunte negli anni Ottanta la KPI (Kuwait Petroleum International) e la KUFPEC (KUwait Foreign Petroleum Exploration Company).

Le attività di esplorazione e produzione all'interno del paese sono gestite dalla KOC mentre quelle all'estero sono affidate alla KUFPEC, che, fondata nel 1981, ha attualmente titoli minerari in Australia, Indonesia e Tunisia e ha in programma di incrementare entro il 2010 la propria quota di produzione dagli attuali 35.000 a 100.000 bbl/d.

Olio. Alla fine del 2004 le riserve di olio ammontavano a 99 miliardi di bbl (erano 96,5 miliardi nel 1994), localizzate nel Dibdibba Basin della Central Arabian Province, che di fatto comprende l'intero Kuwait. Le riserve aumentano se si tiene conto della Zona Neutrale, che contiene cinque miliardi di bbl. Nel bacino sono ubicati i campi Greater Burgan (con 59 miliardi di bbl), Raudhatain (6), Sabriya (oltre 5), seguiti da campi di Kara al-Maru e Mutriba, con dimensioni dell'ordine di 200-300 milioni di bbl. I principali campi della Zona Neutrale sono: nell'onshore Wafra (3 miliardi di bbl), Humma, South Fawaris, South Umm Gudair, mentre in mare Hout e Khafji con circa 7 miliardi di bbl.

Si ricorda che il campo di Burgan è per grandezza il secondo campo al mondo, superato soltanto dal campo di Ghawar nell'Arabia Saudita.

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1979*	*1980-1991*	*1992-1999*	*2000-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	6,0	4,8	22,0	10,7	7,2
Industria	−4,2	−7,8	8,0	4,0	−1,1
Servizi	10,3	−4,6	0,8	7,7	5,0
PIL	−1,2	−6,9	5,2	6,3	0,7

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

Nel 2004 il Kuwait ha prodotto 2,42 milioni di bbl/d di idrocarburi liquidi con un incremento sostanziale rispetto al 2003 dell'8,7% (ne produceva 2,08 milioni nel 1994). La quota OPEC è di 2,2 milioni di bbl/d di greggio. La maggior produzione del Kuwait proviene dal campo di Greater Burgan che, insieme ai suoi satelliti Magwa e Ahmadi, ha una capacità produttiva di 1,6 milioni di bbl/d, mentre altri contributi vengono da Raudhatain (220.000), Sabriya (quasi 100.000) e dai campi sud-occidentali di Minagish e Umm Gudair. La Zona Neutrale produce 600.000 bbl/d, metà dei quali onshore. Se escludiamo il periodo dell'invasione irachena, vi è sempre stato un incremento costante nella produzione.
Il consumo interno di olio è stato nel 2004 di 266.000 bbl/d (124.000 nel 1994), per cui la quota destinata all'esportazione è molto elevata, soprattutto il flusso verso paesi asiatici (India, Singapore, Corea del Sud, Taiwan, Thailandia e Giappone). Una parte dell'esportazione è destinata all'Europa e agli Stati Uniti (250.000 bbl/d). Il greggio esportato ha una gravità di 31,4 °API con il 2,5% di contenuto in zolfo.
Per quanto concerne la produzione, i programmi sono molto ambiziosi e prevedono, entro il 2020, un aumento di produzione a 4 milioni di bbl/d. Per raggiungere questo obiettivo sono necessari accordi tecnici e finanziari con compagnie petrolifere straniere, alle quali la Costituzione vieta l'assegnazione di concessioni. Si sta cercando una soluzione per invogliarle a investire in Kuwait e partecipare congiuntamente allo sviluppo dei campi. Per compensare il declino di Burgan è stato lanciato il Project Kuwait, che prevede un aumento di produzione di alcuni campi (Abdali, Bahra, Ratqa, Raudhatain, Sabriya, Minagish e Umm Gudair) tramite collaborazione con le International Oil Companies. Il progetto incontra l'opposizione della componente islamica più conservatrice, per cui si è tuttora in attesa dell'approvazione da parte del Parlamento. Una bozza di contratto finalizzata nel 2003 da KPC ha visto tre consorzi interessati al progetto e in competizione tra loro: la ChevronTexaco (associata a Total, PetroCanada, Sibneft e Sinopec); la ExxonMobil (con Shell, ConocoPhillips e Maersk) e la BP (con Occidental e ONGC – Oil and Natural Gas Corporation).
Attualmente in Kuwait le compagnie straniere operano come compagnie di servizio tramite contratti di tipo *buy back*, che non presuppongono la proprietà delle riserve e sono semplicemente remunerate (*per barrel fee*) in cambio del loro ruolo di contrattisti.
La rete di oleodotti è capillare e collega i maggiori campi (Raudhatain, Minagish, Burgan, Umm Gudair) con le raffinerie, che hanno una capacità totale di 900.000 bbl/d e sono Mina al-Ahmadi (442.000 bbl/d), Mina Abdullah (256.000) e Shuaiba (190.000). Considerata la crescente domanda di olio per l'esportazione, la capacità di raffinazione sarà probabilmente aumentata per produrre oli a basso contenuto di zolfo e per aumentare la produzione di olio pesante. Si prevede, oltre ad alcuni progetti di espansione, la costruzione di una nuova raffineria con una capacità di circa 500.000 bbl/d, che sostituirà quella di Shuaiba, ad Azour.
I terminal a olio sono Mina al-Ahmadi, Mina Abdullah, Shuaiba e Mina Saud.
Le distruzioni causate dall'invasione irachena sono state completamente riparate; in particolare il porto di Mina al-Ahmadi, il più importante, è completamente riabilitato e ammodernato. È in programma la costruzione di un altro terminal nell'isola di Bubiyan per aumentare la produzione delle aree settentrionale e occidentale del paese.
Le operazioni di raffinazione e di marketing per il mercato europeo vengono gestite dalla Kuwait Petroleum International, tramite le sue raffinerie localizzate a Rotterdam e in Italia. Sono allo studio anche possibili accordi con Cina, India, Indonesia, Pakistan, Singapore, Corea del Sud e altri paesi. Alleanze strategiche sono state stabilite con Shell e BP per essere presente nei mercati emergenti in Cina e in India.
Anche per quanto riguarda la petrolchimica sono in corso ulteriori progetti di espansione integrati con l'impianto di Shuaiba che produce etilene (650.000 t/a), polietilene (450.000 t) e glicoli (350.000 t).

Gas. Le riserve di gas in Kuwait ammontavano nel 2004 a 1.570 miliardi di m^3 (erano circa 1.500 nel 1994); esse sono essenzialmente rappresentate dal gas dei campi di Greater Burgan (oltre 1.000 miliardi di m^3), Raudhatain (200 miliardi) e Sabriya (160 miliardi). Nella Zona Neutrale ci sono riserve di gas di circa 290 miliardi di m^3.
La produzione di gas del Kuwait è piuttosto modesta, circa 9,7 miliardi di m^3 nel 2004 (ne produceva 6 nel 1994) come gas associato. Il Kuwait spera nell'uso intensivo del gas a uso interno per avere più olio a disposizione per l'esportazione. L'utilizzo del gas, che potrebbe servire per la petrolchimica, per la generazione di energia elettrica e per la dissalazione, permetterà il risparmio di 100.000 bbl/d di olio. Oltre a incrementare la propria produzione di gas dai livelli profondi del campo a olio di Raudhatain si prevede anche un'importazione di gas dai paesi limitrofi. I fornitori possibili sono il Qatar (dal campo di North Field tramite gasdotto), l'Iran (dal campo di South Pars) e l'Iraq (dal campo di Rumailia). Problemi territoriali con l'Arabia Saudita e con l'Iran (con il quale sono in corso negoziati per il campo di Dorra) complicano le prime due ipotesi. Per quanto riguarda l'Iraq, ricordiamo che prima della guerra esportava dal campo di Rumailia via tubo in Kuwait circa 3 miliardi di m^3/a di gas che alimentava centrali elettriche e gli impianti di GPL. Nel 2004 è stato siglato un accordo che prevede in prospettiva la ripresa di un flusso di 2 miliardi di m^3/a.

Qatar

Nome ufficiale: Dawlat Qatar (Stato del Qatar)

Confini e territorio

Il Qatar è un piccolo Stato del Medio Oriente il cui territorio occupa una penisola che si protende nel Golfo Persico dal lato orientale della Penisola Arabica. Confina a sud con l'Arabia Saudita e gli Emirati Arabi Uniti, mentre per il resto è bagnato dal mare. Tra le diverse isole che appartengono al Qatar, la più importante è Halul, circa 90 km a est di Doha, la capitale del paese, situata sulla costa orientale.
Il territorio è prevalentemente piatto e sabbioso. Il clima è di tipo desertico, con temperature molto alte in estate e miti in inverno e scarsissime precipitazioni.
Il Qatar è amministrativamente diviso in 10 Municipalità.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Il Qatar conta 840.000 ab. (stima del 2005). La popolazione è etnicamente eterogenea: alla maggioranza di Arabi (40%), si affiancano Indiani (18%), Pakistani (18%), Iraniani (10%) e un restante 14% di minoranze non specificate. La lingua ufficiale è l'arabo, ma è molto diffuso anche l'inglese, comunemente parlato come seconda lingua. Il 95% della popolazione è musulmana (principalmente sunnita); il rimanente 5% è invece costituito da cristiani, induisti, bahaisti e seguaci di altre confessioni.
La capitale è Doha, la cui omonima Municipalità nel 2004 contava 340.000 ab. La seconda Municipalità urbana è al-Rayyan (273.000 ab.).

Economia

Moneta. L'unità monetaria del Qatar è il riyal qatar (QAR). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di QAR3,6398=$1 e di QAR4,52827=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Da povero Protettorato britannico, la cui popolazione era principalmente dedita alla pesca e alla raccolta delle perle, il Qatar è diventato uno Stato indipendente con un'economia basata prevalentemente sugli idrocarburi, che costituiscono la principale fonte di reddito. Membro dell'OPEC dal 1961, il Qatar è uno dei paesi con più elevato reddito *pro capite*, grazie alla ridotta popolazione e alle cospicue entrate generate dalle esportazioni di petrolio e gas (il PIL pro capite nel 2005 è risultato di circa 17 volte superiore al corrispondente valore medio OPEC). Dal 2000 al 2004, l'economia del Qatar ha fatto registrare una robusta crescita reale pari al 4,5% in media annua; a sostenerla è soprattutto il settore degli idrocarburi che, grazie anche al forte rialzo delle quotazioni petrolifere, ha contribuito nel 2004 alla formazione del 62% del PIL, all'80% dei guadagni provenienti dalle esportazioni e al 64% delle entrate governative. Di particolare importanza sono anche il comparto dei servizi governativi e l'industria petrolchimica, risultato degli sforzi di diversificazione economica attuati dal Governo per attenuare la forte dipendenza da petrolio e gas.

Bilancia commerciale. Dal 2001, la bilancia commerciale del Qatar riporta un saldo in surplus e in continua crescita, grazie al forte aumento dei prezzi del petrolio e alle sempre più consistenti esportazioni di gas che dominano, insieme a quelle petrolifere, la struttura delle esportazioni (80% delle entrate complessive nel 2004). I principali mercati di destinazione sono i paesi asiatici non arabi, *in primis* Giappone e Corea del Sud; tra i paesi arabi spiccano gli Emirati Arabi Uniti mentre il principale acquirente europeo delle esportazioni del Qatar è la Spagna.
Le importazioni sono invece composte in prevalenza da prodotti associati alle strutture destinate alla produzione di gas naturale liquefatto; a

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1979*	*1980-1989*	*1990-1999*	*2000-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	1,9	0,4	1,1	−15,2	0,2
Industria	5,2	0,2	7,8	14,0	4,4
Servizi	0,7	3,6	3,8	−2,3	4,0
PIL	5,2	2,0	5,8	4,5	4,5

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

questi seguono poi veicoli, generi alimentari, articoli di lusso e prodotti elettronici. I principali paesi fornitori del Qatar sono Francia, Stati Uniti e Arabia Saudita.
Il Qatar è membro dell'Organizzazione Mondiale per il Commercio, dell'ONU e della Lega Araba.

Quadro energetico

Il Qatar è il terzo paese del mondo per riserve di gas e possiede anche riserve significative di idrocarburi liquidi (per due terzi presenti come condensato). La produzione di olio è prevista crescere dagli attuali 0,9 a 1,25 milioni di bbl/d entro il 2030, mentre nello stesso periodo la produzione di gas dovrebbe aumentare in modo considerevole (sei volte quella dei primi anni del secolo).
Nel 2004 il Qatar ha prodotto 75,95 milioni di tep di energia e ne ha esportati 57,38. Il consumo di 16,9 milioni di tep è rappresentato da gas (13,6 milioni di tep) e olio (3,3). La domanda di energia primaria crescerà con un tasso annuo del 6% fino al 2030.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Nel 1926 un funzionario dell'Anglo-Persian Oil Company, G.M. Lees, ottenne un'opzione di ricerca petrolifera in Qatar della durata di due anni e, a seguito della scoperta effettuata dalla Standard Oil of California nel 1932 in Bahrein, venne richiesta una seconda opzione in collaborazione con la Iraq Petroleum Company. Nel 1935 venne assegnata alla Qatar Petroleum Company Ltd. (QPCL), una consociata della Iraq Oil Company, una concessione della durata di 75 anni. Successivamente, nel 1938, fu perforato il primo pozzo mineralizzato a olio, Dukhan 1. L'area della concessione originaria si ridusse per una serie di rilasci effettuati negli anni Sessanta e sui quali operano altre compagnie.
Nell'area offshore, nel 1952, la Shell ottenne una concessione e nel 1960 scoprì il campo di Idd al-Shargi e in seguito (1963) quello di Maydan Mahzam. I diritti della concessione verranno poi rilevati dal Governo nel corso del processo di nazionalizzazione.
Nel 1974 infatti fu costituita la Qatar General Petroleum Corporation (QGPC, oggi Qatar Petroleum) articolata come una corporazione nazionale interamente di proprietà dello Stato. La compagnia diventa responsabile di tutte le attività relative agli idrocarburi (ricerca, raffinazione, vendita ed esportazione). L'acquisizione della produzione petrolifera del paese da parte dello Stato fu portata a termine nel 1977 con la nazionalizzazione della QPCL, che allora gestiva il Dukhan Field, e della Shell Company of Qatar, che deteneva i restanti campi offshore. Nell'area erano stati scoperti, oltre ai campi già citati di Idd al-Shargi e Maydan Mahzam, Bunduq (1965), Bul Hanine (1965), North Field (1971) e al-Khalij (1991).
Oltre alla QGPC, hanno operato in Qatar altre compagnie quali Arco, Bunduq Oil Co., Chevron, Elf, Maersk, Occidental, Pennzoil e UPDC. In questi ultimi anni si è avuto un rilancio delle attività di upstream favorito dall'intento delle autorità locali di attirare investimenti stranieri per incrementare la capacità di produzione. Attualmente la QGPC opera in diverse aree del paese, sia onshore sia offshore, nelle quali sono compresi i campi a olio di Dukhan, Maydan Mahzam e Bul Hanine e il super-giant a gas di North Field, per lo sfruttamento del quale sono stati avviati vari progetti di produzione gas e di GNL in associazione con diverse compagnie straniere. Soprattutto i progetti GNL faranno fronte alla crescente domanda di gas.

Olio. Nel 2004 il Qatar disponeva di riserve di olio per 15,2 miliardi di bbl (erano 4,5 miliardi nel 1994). In Qatar si riconoscono due bacini sedimentari: la Central Arabian Province e il Rub' al-Khali Basin. Nella prima sono localizzati i campi principali di Dukhan (quasi 6 miliardi di bbl) e al-Shaheen (3,8), al-Rayyan e altri campi minori; mentre nel secondo si trovano i campi di Bul Hanine (quasi 2 miliardi di bbl), Maydan Mahzam (oltre un miliardo), Idd al-Shargi (oltre 500 milioni), North Dome e al-Khalij. La densità dell'olio dei giacimenti varia da 24 a 41 °API e i due greggi esportati sono il Dukhan (41 °API) e il Marine blend (36 °API).
Nel 2004 il Qatar ha prodotto 990.000 bbl/d (ne produceva circa la metà nel 1994) di idrocarburi liquidi (inclusi i liquidi da gas, i condensati e il GNL, che esulano dalla quota OPEC). La quota giornaliera approvata dall'OPEC era di 700.000 bbl nel 2004 (a partire da luglio 2005 è di 726.000 bbl/d). Il consumo di olio è di 84.000 bbl/d. L'esportazione è diretta verso i paesi asiatici e in particolare il Giappone.
Al fine di incrementare la produzione sono stati siglati diversi contratti con compagnie straniere. Ricordiamo l'accordo con Chevron relativo al campo di Dukhan, operativo dal 1998, che prevede anche attività esplorativa, quello con Anadarko relativo al campo di al-Rayyan, che nel terzo trimestre del 2004 ha prodotto 15.000 bbl/d di olio pesante, quello con Maersk relativo al campo di al-Shaheen, che nel 2004 ha prodotto 205.000 bbl/d di olio a 29-33 °API e 1,7-2% di zolfo.
La Occidental con l'accordo relativo al campo Idd al-Shargi North Dome (ISND) ha portato la produzione dai 12.000 bbl/d del 1994 agli 86.000 bbl/d attuali. Un secondo contratto con Occidental è stato siglato circa il campo di Idd al-Shargi South Dome (ISSD), campo che ha iniziato la produzione nel 1999 con 11.000 bbl/d e sta producendo attualmente 17.000 bbl/d. Altri accordi sono stati siglati: nel 2003 con Cosmo Oil, per i piccoli campi a olio al-Karkara e A-North, e nel 2005 con ONGC Videsh Limited (OVL), per la valutazione e lo sviluppo del campo di Najwat Najeem. Ricordiamo infine il campo di al-Khalij, operato da Total, con riserve di 56 milioni di bbl di un olio medio (28 °API), che è entrato in produzione nel 1997 con una erogazione iniziale di 6.000 bbl/d e una produzione attuale di 30.300 bbl/d.
Vi sono anche alcuni campi operati dalla QP, come il campo di Bul Hanine, in produzione dal 1973 e che è stato riportato a una erogazione di 100.000 bbl/d dopo un declino occorso negli anni Novanta, e il campo di Maydan Mahzam, in produzione dal 1965 con un rateo attuale di 60.000 bbl/d (ne produceva 70.000 in passato) in corso di revisione.
Il Qatar è attualmente in grado di raffinare 137.000 bbl/d. Infatti la raffineria di Umm Said è stata ristrutturata nel 2002 dalla QP Refinery (prima denomitata National Oil Distribution Company) aumentando la capacità di raffinazione da 57.000 bbl/d a 137.000 bbl. Inoltre con la collaborazione di Chevron Phillips Chemical Company è stato completato un impianto petrolchimico Q-Chem che produce polietilene e olefine.

Gas. Nel 2004 le riserve di gas ammontavano a 25.780 miliardi di m^3 (erano 7.000 nel 1994) e ponevano il Qatar tra i paesi più ricchi di gas del mondo, al terzo posto dopo Russia e Iran. La maggior parte delle riserve erano localizzate nel campo di North Field situato nella Central Arabian Province. Il North Field è il giacimento a gas non associato più grande del mondo, con riserve di oltre 28.000 miliardi di m^3. Anche nei campi a olio si rinviene gas associato, come Dukhan (250 miliardi di m^3 di gas associato e 55 miliardi di m^3 di gas non associato), Bul Hanine (150 miliardi di m^3) e al-Shaheen (100 miliardi). Riserve minori di gas associato sono contenute anche nei campi di Idd al-Shargi e Maydan Mahzam.
Nel 2004 il Qatar ha prodotto 39,2 miliardi di m^3 di gas (triplicando, rispetto al 1994, la produzione che allora era di 13 miliardi di m^3). Ci sono in programma progetti ambiziosi di sviluppo del gas soprattutto per quanto riguarda il GNL.
Attualmente sono due le compagnie che si occupano di esportazione di GNL: la Qatar LNG Company (Qatargas) e la Ras Laffan LNG Company (RasGas). I progetti di sviluppo sono numerosi e vedono la partecipazione di un gran numero di investitori aggregati in consorzi.
Il primo consorzio è il Qatargas Downstream (Total, ExxonMobil, Mitsui e Marubeni). Il progetto consiste di tre treni di 2 milioni di t/a (2,7 miliardi di m^3/a). La prima spedizione è stata fatta in Giappone nel 1996. È stato programmato un incremento del sistema a 9,2 milioni t/a (12,7 miliardi di m^3).
Il secondo consorzio è il RasGas (Qatar Petroleum ed ExxonMobil), che prevedeva in origine due treni di 3,3 milioni di t/a (4,6 miliardi di m^3/a). Il primo treno è stato completato nel 1999 con la spedizione del gas liquefatto in Corea del Sud. Il secondo treno è stato completato nel 2000. Un terzo treno di 4,7 milioni di t/a è stato aggiunto nel 2004 e sono attualmente previsti due ulteriori treni.
Nel 2003 la ExxonMobil ha firmato un contratto per la costruzione del RasGas II, che dovrebbe estendere di ulteriori 15,6 milioni di t/a (21,6 miliardi di m^3/a) la capacità di liquefazione: si tratta di due treni di liquefazione ciascuno di

7,8 milioni di t/a da realizzarsi entro il 2008. La produzione sarà collocata negli Stati Uniti con i quali è già stato firmato un contratto di 25 anni. Il progetto RasGas II prevede un utilizzo di 740 miliardi di m^3 di riserve dal North Field.
Nel 2004 è stato formalizzato anche il Qatargas II (ExxonMobil in associazione con QP) che prevede due treni di 7,8 milioni di t/a da completarsi nel biennio 2007-08 con esportazione del prodotto nel Regno Unito.
Sono inoltre stati firmati altri due contratti. Il primo con ConocoPhillips per il Qatargas III, progetto con capacità di liquefazione di 7,5 milioni di t/a per il mercato americano, da iniziarsi entro il 2009-10, e il secondo firmato con la Shell, per il progetto Qatargas IV, di 7,8 milioni di t/a e con un treno singolo previsto per il 2011.
A proposito di GNL, oltre ai paesi del Sudest asiatico, clienti storici, anche l'India è entrata a far parte, con Spagna e Italia, dei paesi riforniti dal Qatar.
Ricordiamo infine il Dolphin Project gestito da un consorzio al quale partecipano gli Emirati Arabi Uniti, la Total e l'Occidental, che prevede una rete di gasdotti negli Emirati Arabi Uniti e in Oman e una possibile estensione sottomarina dall'Oman al Pakistan. All'inizio le quantità di gas commercializzate saranno circa 20,8 miliardi di m^3/a trasportato in Abu Dhabi. In conclusione l'espansione dei progetti GNL sta procedendo intensamente e con una certa rapidità. Circa 70 navi sono state commissionate per trasportare le 70 milioni di t/a che si pensa saranno in produzione entro il 2012.
Per quanto riguarda lo sviluppo del GTL, invece, che sembrava dovesse avere un andamento analogo di crescita, si è verificata una battuta di arresto dovuta probabilmente alla quantità di sviluppi industriali che il paese deve sostenere in tempi così ridotti. Il rinvio non riguarda comunque i progetti già avviati (SasolChevron, Shell e l'impianto Oryx che, operativo dal giugno 2006, raggiungerà la capacità massima di produzione a fine 2007).

AFRICA

Algeria

Nome ufficiale: al-Jumhuriyah al-Jaza'iriyah al-Dimuqratiyah al-Sha'biyah
(Repubblica Democratica Popolare di Algeria)

Confini e territorio

Situata nel Maghreb (Africa nord-occidentale), l'Algeria è per superficie l'undicesimo paese del mondo e il secondo del continente africano, dopo il Sudan. Confina a ovest con il Marocco e con il Sahara Occidentale (territorio di fatto annesso dal Marocco medesimo), a sud-ovest con la Mauritania, a sud con il Mali e il Niger, a est con la Libia e a nord-est con la Tunisia; a nord s'affaccia per circa 1.000 chilometri sul Mare Mediterraneo.
Lungo la costa mediterranea, dai confini con il Marocco verso est, si estende la regione del Tell, area in cui si concentra la quasi totalità delle terre coltivabili e della popolazione. A sud di questa fascia fertile, si distinguono due catene montuose parallele tra loro e alla costa: quella più a nord, nota come Atlante Telliano, è la continuazione del Rif marocchino; quella più a sud, che segna il limite tra parte settentrionale e meridionale dell'Algeria, morfologicamente molto diverse, è l'Atlante Sahariano, prosecuzione dell'Alto Atlante del Marocco. I due allineamenti montuosi sono separati da altipiani semiaridi, in larga parte coperti da steppe e, nelle zone più depresse, intervallati da chott, bacini poco profondi che, nella stagione delle piogge, ospitano vasti laghi salati. A sud dell'Atlante Sahariano, orlo meridionale degli altopiani, si estende il deserto del Sahara che occupa poco meno del 90% del territorio algerino. Nella sua parte più settentrionale si estendono due grandi aree sabbiose, il Grande Erg Occidentale e il Grande Erg Orientale; a sud, invece, si erge il massiccio vulcanico dell'Ahaggar, che culmina a circa 3.999 m nel monte Tahat, la cima più alta del paese.
Nella regione costiera il clima è tipicamente mediterraneo, con estati calde e decisamente asciutte e inverni miti e umidi. La fascia compresa tra l'Atlante Telliano e l'Atlante Sahariano è invece caratterizzata da estati torride e inverni freddi. La zona desertica ha temperature medie elevate, con forti escursioni termiche tra giorno e notte.
Il paese è diviso in 48 Province.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Secondo una stima del 2005, l'Algeria conta 32.906.000 ab. (erano 29.100.863 al censimento del 1998), il 90% circa dei quali è concentrato lungo la costa mediterranea, che rappresenta solo poco più di un decimo del territorio.
Il 99% della popolazione è costituito da Araboberberi mentre un'esigua minoranza (1%) sono Europei, principalmente Francesi e Italiani. I Berberi costituiscono il sostrato etnico più antico dell'Algeria; nei secoli 7° e 8°, a seguito della penetrazione araba che ha portato la cultura arabo-islamica nel paese, solo una modesta frazione di essi ha conservato i caratteri etnico-culturali propriamente berberi. Tale minoranza è concentrata nella Cabilia, regione montuosa a est di Algeri, teatro di frequenti sommosse (in particolare fomentate dai Tamazight, nell'Algeria di nord-est), in ragione delle limitazioni dei diritti etnici, culturali e linguistici di cui soffre questa parte della popolazione. La lingua ufficiale è l'arabo: la forma scritta si ispira all'arabo classico, vale a dire la lingua del Corano, ed è comune a tutti i paesi arabi; quella parlata è invece una forma dialettale, nota come darja, caratterizzata da impronte linguistiche berbere, francesi, spagnole e turche. Esistono anche numerosi dialetti berberi, i più diffusi dei quali sono il kabyle, parlato nella Cabilia, e il tamazight, nel nord-est del paese. Il francese è la lingua straniera più studiata e diffusamente parlata nel mondo degli affari. La questione linguistica è di estrema delicatezza in Algeria; dalla proclamazione dell'indipendenza dalla Francia (5 luglio 1962), il Governo ha perseguito una politica di 'arabizzazione' del sistema di istruzione e burocratico per affrancarsi da 130 anni di colonialismo francese. La minoranza di Berberi ha risentito di questo orientamento politico; solo nell'ottobre 2001, il Governo ha riconosciuto il berbero come lingua nazionale, anche se non ufficiale.
Il 99% della popolazione è di religione musulmana sunnita, mentre il restante 1% è costituito da cristiani ed ebrei. Il Governo impone alcune restrizioni sulla libertà di religione, quali il veto di proselitismo e di riunione in pubbliche assemblee, senza apposita autorizzazione, da parte di chi non segue la fede musulmana.
La capitale è Algeri (1.519.570 ab., ma 4.200.000 nell'intera agglomerazione nel 2006); le altre città più popolose sono: Orano (656.000 e 1.240.000 nell'agglomerazione) e Costantina (462.000 e 800.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria dell'Algeria è il dinaro algerino (DZD). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di DZD72,9330=$1 e di DZD90,7031=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Fino alla proclamazione dell'indipendenza, l'Algeria era un paese prevalentemente agricolo, autosufficiente in termini di derrate alimentari e importante esportatore di vino e agrumi. A partire dal 1962, il paese è stato interessato da forti cambiamenti economici; gli anni Sessanta sono stati caratterizzati da un'economia di ispirazione rigorosamente socialista, pressoché interamente controllata dallo Stato. Emergeva un sempre più marcato orientamento industriale, principalmente concentrato sul settore degli idrocarburi, nazionalizzato nel 1971, che ancor oggi rappresenta la base dell'economia del paese. L'agricoltura venne, per contro, messa in secondo piano, il che rese l'Algeria dipendente dalle importazioni di

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

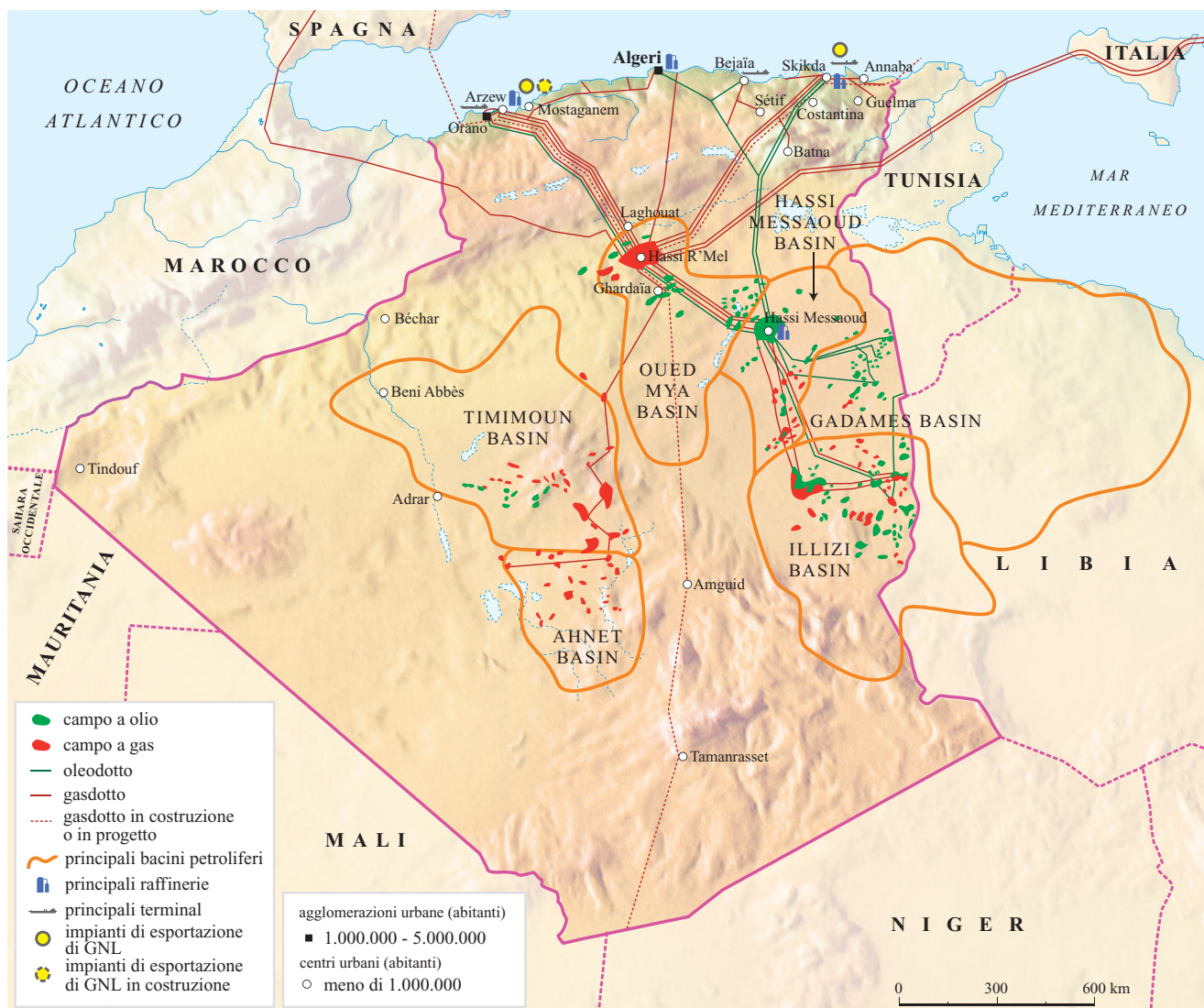
Settori	*1972-1985*	*1986-1994*	*1995-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	3,3	2,8	5,0	3,9
Industria	4,5	−0,4	3,6	2,9
Servizi	5,5	−0,4	3,7	3,3
PIL	5,5	0,1	3,9	3,5

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

generi alimentari. Negli anni Settanta, con un pesante ricorso all'indebitamento, il Governo si lanciò in un ambizioso progetto di sviluppo dell'industria pesante che presto si mostrò fallimentare. Tuttavia, grazie all'aumento dei prezzi del petrolio verificatosi nel corso del decennio, la crescita economica ne trasse beneficio, con un incremento reale medio annuo del PIL del 5,5% nel periodo 1972-85. La seconda metà degli anni Ottanta fu invece contraddistinta da rilevanti difficoltà economiche e finanziarie, aggravate dal crollo delle quotazioni petrolifere conseguenti al controshock del 1986; il tasso di crescita dell'economia scese a valori molto bassi o addirittura negativi, segnando appena lo 0,1% medio annuo nel periodo 1986-94. In questo contesto, l'Algeria fu costretta a modificare la sua politica economica. L'aumento dei costi di importazione delle derrate alimentari incentivò le autorità ad aprire il settore agricolo agli operatori privati; parallelamente, venne avviato un vasto processo di riforme riguardante il settore industriale, in larga parte in mano pubblica, che prevedeva la creazione di unità produttive di dimensioni più piccole e gestibili con maggiore facilità. Per finanziare questo programma, in presenza di prezzi del petrolio in calo, si fece massicciamente ricorso al debito estero. Negli anni Novanta, grazie anche al sostegno proveniente dal Fondo Monetario Internazionale (FMI) e dalla Banca Mondiale, sono stati raggiunti significativi miglioramenti sia sul piano economico sia su quello finanziario: contenimento dell'inflazione, miglioramento del saldo della bilancia commerciale, riduzione del debito estero, moderata liberalizzazione dell'economia e ristrutturazione di un settore pubblico sovradimensionato. Questi progressi, nonostante la lentezza delle riforme, si sono riflessi in una ripresa della crescita economica a partire dal 1995. Sotto la leadership del Presidente Bouteflika (1999-), il Governo ha proseguito il programma di riforme economiche volto non solo a promuovere la diversificazione del settore dell'olio e del gas, ma a realizzare anche altre iniziative sostenute dal FMI quali la deregolamentazione del mercato, la riforma del sistema bancario e la liberalizzazione del commercio.

Il rialzo delle quotazioni petrolifere nei primi anni del 21° sec. ha dato un forte sostegno a un'economia pesantemente dipendente dal settore degli idrocarburi, che nel 2004 ha contribuito per il 37,9% alla formazione del PIL e per il 98% ai ricavi da esportazioni. Tra gli altri comparti industriali, spicca quello dell'edilizia e dei lavori pubblici che da solo forma l'8% del PIL. Di grande importanza è anche il terziario, segnatamente il segmento dei servizi non governativi (21% del PIL nel 2004).

Nonostante la ripresa economica dell'ultimo decennio, esistono ancora forti elementi di fragilità, tra cui l'elevata disoccupazione, pari al 18% delle forze di lavoro.

Bilancia commerciale. La struttura delle esportazioni è nettamente dominata dagli idrocarburi. I destinatari dell'export algerino sono gran parte degli Stati dell'Unione Europea (principalmente Francia, Spagna, Paesi Bassi, Italia, Belgio e Portogallo), il Marocco, la Tunisia, gli Stati Uniti e la Turchia. Le importazioni, invece, riguardano in primo luogo attrezzature industriali, beni alimentari e di consumo, prodotti semilavorati; importanti fornitori sono Francia, Italia, Germania e Spagna in Europa, nonché Stati Uniti e Cina. Grazie agli elevati prezzi del petrolio, dal 2002 al 2004 il surplus della bilancia commerciale (che è continuo dal 1996) si è

più che raddoppiato, passando da 4,4 a 11,1 miliardi di dollari; la Francia figura come il principale partner commerciale dell'Algeria. A partire dal 2000, sono stati avviati provvedimenti volti alla liberalizzazione degli scambi con l'estero e all'apertura del paese agli investimenti stranieri (Legge sugli Idrocarburi dell'aprile 2005) e sono stati stipulati diversi accordi commerciali con venti Stati, tra cui diversi paesi europei, Cina, Egitto, Malaysia e Yemen. Il 1° settembre 2005 è entrato in vigore un accordo euro-mediterraneo di associazione con l'Unione Europea, i cui negoziati erano cominciati nel 2001. Finalizzato alla creazione di una zona di libero scambio, questo accordo prevede che, entro il 2010, l'Unione Europea proceda alla graduale eliminazione di dazi e contingenti su una serie di prodotti agricoli in cambio di una progressiva riduzione di dazi all'importazione su prodotti agricoli e industriali provenienti dall'Unione.

Quadro energetico

L'Algeria è un paese produttore ed esportatore di olio e di gas. Nel 2004 ha prodotto 165,73 milioni di tep di energia e ne ha esportati oltre 132 milioni di tep. Al consumo di 30,6 milioni di tep hanno contribuito principalmente gas (19,1) e olio (10,7), e molto marginalmente carbone (0,8) ed energia idroelettrica (0,1).

La produzione di olio è prevista crescere fino al 2010 per poi stabilizzarsi e scendere, mentre la produzione di gas dovrebbe aumentare fino ai 200 miliardi di m^3 nel 2030. La domanda di energia primaria in Algeria è prevista crescere, entro il 2030, con un tasso annuale del 2,8%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Le prime esplorazioni di idrocarburi iniziarono, alla fine dell'Ottocento, nell'Algeria settentrionale e continuarono, con risultati commerciali modesti, fino alla fine degli anni Quaranta del 20° sec., quando venne intrapresa l'attività di ricerca nella piattaforma sahariana. Al 1948 risale la prima scoperta di olio vicino a Sidi Aissa. Tra le compagnie che mostrarono interesse per l'area ricordiamo, in particolare, la Exxon, che vi lavorò nel 1948-49, la CFP (Total), che si associò alla SN-Repal nel 1953, e la Shell che nel 1953 formò la Compagnie des Pétroles d'Algérie (CPA). I primi ritrovamenti di olio economicamente interessanti risalgono agli anni 1956-57, con la scoperta del giacimento supergiant di Hassi Messaoud (oltre 10 miliardi di bbl) e quella successiva di Hassi R'Mel, supergiant di gas e condensati con riserve stimate di oltre 2.900 miliardi di m^3 di gas e 4,9 miliardi di bbl di condensato. A seguito dell'indipendenza, venne nazionalizzata la rete di distribuzione degli idrocarburi e costituita la SOciété NAtionale de TRAnsport et de Commercialisation des Hydrocarbures (SONATRACH). Nel 1970 il Governo algerino assegnò alla SONATRACH gli interessi di molte compagnie straniere, come la Sinclair, la Shell, la Phillips, la Montecatini-Edison, la Mobil.

Nel 1971 fu approvata una nuova legge petrolifera in virtù della quale la SONATRACH assumeva la responsabilità di tutti i titoli minerari del paese ed era inoltre delegata a stipulare accordi con investitori stranieri, ai quali veniva concessa una partecipazione fino a un massimo del 49%. Si trattava di una nazionalizzazione parziale anche nei confronti delle compagnie francesi che erano rimaste nel paese. Negli anni Ottanta l'attività delle compagnie straniere era molto ridotta. I ritrovamenti più significativi furono effettuati dall'Agip nel 1986 (ROM-1) e nel 1989-90 (giacimento di BRN). Una nuova fase di ritrovamenti significativi si ebbe all'inizio degli anni Novanta con le scoperte di Anadarko (Hassi Berkine, el-Merk), Cepsa (Rhourde Yacoub) e Neste (el-Ouar). Diverse compagnie straniere, infatti, sono state attratte in Algeria, nonostante le oggettive difficoltà del paese e nonostante il fatto che gli operatori stranieri dovessero lavorare in associazioni di *production sharing* nelle quali, come si è detto, la SONATRACH deteneva la maggioranza.

Tra le compagnie straniere attualmente operanti in Algeria ricordiamo Anadarko, Bhp, Cepsa, Agip, Amerada Hess, Burlington e Talisman. Altri operatori si stanno inoltre affacciando sul panorama algerino (Petrobras, CNPC – China National Petroleum Corporation, Kufpec, Halliburton). Le ultime gare internazionali, la quinta e la sesta, hanno visto l'assegnazione di titoli minerari ad Amerada Hess, Bhp, CNPC, Gulf Keystone, Petroceltic, Repsol-YPF, Shell, Sinopec e Statoil.

Olio. Le risorse minerarie del paese risultano prevalentemente concentrate nella regione orientale del Sahara da dove proviene tutta la produzione di idrocarburi. I giacimenti di olio scoperti (oltre 100) sono localizzati prevalentemente nella provincia di Hassi Messaoud (che contiene nel giacimento giant di Hassi Messaoud oltre il 70% delle riserve e nel bacino di Illizi-Gadames il 20 per cento). Le rimanenti riserve sono distribuite nei bacini minori.

Le riserve di olio accertate al 2004 ammontano a 11,8 miliardi di bbl (a fronte dei 9 miliardi del 1984) e corrispondono a circa il 50% del totale delle riserve scoperte complessivamente (comprese quelle già prodotte).

I campi di olio più importanti sono, oltre il già citato Hassi Messaoud, Rhourde el-Baguel (1,2 miliardi di bbl) e Gassi Touil (600 milioni) nel bacino Hassi Messaoud, i campi di Zarzaitine (1,3 miliardi) e Tin Fouye-Tabankort (840 milioni) nell'Illizi Basin e i campi di Ourhoud (2 miliardi) e di Hassi Berkine e Hassi Berkine Sud nel Gadames Basin.

Per mantenere un buon rapporto riserve/produzione è comunque necessario ottimizzare lo sfruttamento dei vecchi giacimenti in fase di declino ed esplorare ancora le potenzialità residue. Secondo la SONATRACH e alcuni analisti, infatti, i bacini algerini sono sottoesplorati e buone sono le prospettive di rinvenire ulteriori riserve (le risorse stimate sono dell'ordine di alcuni miliardi di bbl).

Durante il 2004 la produzione di olio è stata di 1,93 milioni di bbl/d, comprensiva di greggio (1,23 milioni), condensati (445.000 bbl/d) e liquidi da gas (250.000 bbl/d) e superiore alla rispettiva quota di produzione OPEC. Rispetto all'anno precedente vi è stato un aumento del 4% (l'aumento è del 31% se riferito al 1994). Il target di produzione è di raggiungere per il solo greggio 2 milioni di bbl a partire dal 2010. I campi in produzione più importanti sono Hassi Messaoud (350.000 bbl/d nel 2004, ma è già previsto di portare a 600.000 bbl la produzione nei prossimi cinque anni) e Hassi R'Mel (180.000 bbl/d). Altri campi, sempre operati dalla SONATRACH, sono Tin Fouye-Tabankort, Ourhoud, Zarzaitine, Ben Kahla e Ait Kheir. Importante è il contributo di operatori stranieri come Anadarko (che produce oltre 500.000 bbl/d dai campi di Hassi Berkine, el-Merk, el-Kheit) e Bhp (oltre 50.000 bbl/d dal progetto Rhourde Oulad Djemma-ROD). Visto il limitato consumo interno (246.000 bbl/d) l'Algeria si propone come un partner importante per l'Europa occidentale e in particolare per l'Italia grazie anche alla qualità del suo olio leggero (46 °API) e povero di zolfo.

La rete di oleodotti algerina è di oltre 4.000 chilometri. Le linee più importanti sono quelle che collegano Hassi Messaoud (dove transita anche l'olio dei campi di Tin Fouye-Tabankort, In Amenas, Alrar e di el-Borma) con i terminali di Arzew, Skikda e Algeri. Sulla linea da Hassi R'Mel ad Arzew sono convogliati i condensati e il GPL del campo omonimo e di Alrar. L'area a sud di In Amenas è anche collegata tramite un oleodotto con il terminale tunisino di La Skhirra (oltre 300.000 bbl/d). Sono in corso progetti di ampliamento dell'oleodotto Hassi Messaoud-Arzew.

La SONATRACH, tramite un'affiliata (la Naftec) gestisce anche la raffinazione, con capacità complessiva di oltre 400.000 bbl/d. Le quattro raffinerie presenti sono Skikda (300.000 bbl/d), Hassi Messaoud (30.000), Algeri (60.000) e Arzew (60.000).

Per l'industria petrolchimica sono previsti ambiziosi progetti di espansione per ridurre le importazioni.

Gas. A fine 2004 le riserve di gas ammontavano a 4.500 miliardi di m^3 (come quelle dell'anno precedente e del 32% superiori a quelle del 1994), pari al 25% delle riserve cumulative scoperte. I giacimenti più importanti sono concentrati nei bacini sahariani e distribuiti nella provincia di Oued Mya (Tilrhemt Uplift), contenente oltre il 50% delle riserve di gas, nel bacino di Illizi, con il 15%, nell'area di Rhourde Nouss-Gadames con il 20% e nel bacino di Ahnet-Timimoun con il 13%. I campi più significativi sono, oltre il supergiant Hassi R'Mel (2.900 miliardi di m^3), Alrar (150 miliardi di m^3), Rhourde Nouss (135), Rhourde el-Adra. Tutti gli altri giacimenti, compresi nei bacini di Gourara, Ahnet e Reggane, hanno ciascuno riserve dell'ordine o inferiori ai 50 miliardi di m^3.

Occorre ricordare che molti giacimenti di olio, quali Hassi Messaoud, Tin Fouye-Tabankort, Zarzaitine, Alrar, posseggono anche notevoli riserve di gas associato.

Nel 2004 l'Algeria ha prodotto 82 miliardi di m^3 di gas (incremento del 37% rispetto al 1994). La produzione proviene essenzialmente dai campi di Hassi R'Mel, oltre che dai campi citati (Rhourde Nouss, Tin Fouye-Tabankort, Alrar). Considerato che il consumo interno è di 21,2 miliardi di m^3, il gas prodotto è destinato in buona parte all'esportazione, sia tramite gasdotto (35 miliardi di m^3, dei quali 24 verso l'Italia e 8 verso la Spagna) sia come GNL (25 miliardi di m^3).

Per il futuro aumento di produzione, particolare importanza è data ai progetti delle aree di In Salah e In Amenas, dove è in vigore un'associazione con BP (British Petroleum) e Statoil per la produzione e la commercializzazione di oltre 300 miliardi di m^3 di gas sparso nei campi delle due regioni.

Altri accordi sono stati siglati con Bhp e Repsol-YPF per lo sfruttamento rispettivamente delle aree di Ohanet e Gassi Touil.

Punto focale e strategico della rete dei gasdotti algerini è Hassi R'Mel, collegato da una parte alle aree interne sudorientali e dall'altra ai terminali di Arzew, Skikda e alle linee di esportazione. Oltre al Transmed che rifornisce di gas l'Italia, attraverso la Tunisia (gasdotto Enrico Mattei), completato nel 1983 e raddoppiato nel 1994 con capacità di 26 miliardi di m^3/a, una seconda linea trasferisce gas alla Spagna attraverso il Marocco: il Maghreb-Europe Gas (gasdotto Pedro Duran Farell) con capacità di 8,5 miliardi di m^3/a. Oltre ai progetti di ampliamento relativi alle linee esistenti sono in fase di realizzazione altri gasdotti, sia verso la Spagna (Medgaz, sponsorizzato da Cepsa, BP, Eni, che prevede l'erogazione di 8-10 miliardi di m^3/a), sia verso la Sardegna (sponsorizzato da Enel e Wintershall), di capacità analoga. Inoltre si prevede la costruzione di un gasdotto (gestito dal Trans-Saharan Natural Gas Consortium) da Warri a Hassi R'Mel, per il trasporto del gas nigeriano che verrebbe poi commercializzato in Europa.
Con i 25 miliardi di m^3/a di GNL esportati, l'Algeria si pone al terzo posto dei paesi esportatori dopo Indonesia e Malaysia. Le esportazioni sono rivolte prevalentemente verso l'Europa (Francia, Spagna, Belgio, Turchia e Italia) e con una quota minore verso gli Stati Uniti.
I terminal di esportazione del GNL sono localizzati a Arzew (il più importante) e a Skikda.

Angola

Nome ufficiale: República de Angola
(Repubblica dell'Angola)

Confini e territorio

L'Angola è un paese dell'Africa australe che confina a nord e a nord-est con la Repubblica Democratica del Congo, a est con la Zambia e a sud con la Namibia; a ovest è bagnato dall'Oceano Atlantico. Al corpo principale dello Stato va aggiunta l'exclave coincidente con la Provincia di Cabinda, situata a nord dell'Angola e anch'essa affacciata sull'Atlantico; l'exclave confina con la Repubblica del Congo a nord, e a est, a sud con la Repubblica Democratica del Congo (che la separa dal resto dell'Angola). Il territorio è caratterizzato da un vasto altopiano di rocce cristalline antiche che scende bruscamente sull'esigua pianura costiera. Il clima è di tipo tropicale umido nel Nord del paese, tropicale semiarido nel Sud. Lo Stato è diviso in 18 Province.

Popolazione e aspetti socio-culturali

La popolazione dell'Angola – che nel 2005, secondo una stima, contava 15,9 milioni di ab. – è composta da diversi gruppi etnici autoctoni (Ovimbundu 37%, Kimbundu 25%, Bakongo 13%, Mestico 2% e altri 22%); gli abitanti di provenienza europea sono un'esigua minoranza e, insieme con la componente meticcia, raggiungono appena un 3%. La lingua ufficiale è il portoghese, ma la maggior parte della popolazione parla idiomi bantu. Il 47% degli abitanti segue culti animisti, mentre il 38% è di religione cattolica romana e il 15% protestante.
Le principali città sono: Luanda (la capitale, con 4.000.000 di ab.), Huambo (750.000), Benguela (600.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria è il kwanza (AOA), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di AOA87,1400=$1 e di AOA108,441=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Malgrado l'Angola sia potenzialmente uno dei paesi più dotati di risorse dell'Africa a sud del Sahara, il suo livello di sviluppo economico e sociale risulta particolarmente basso (in base alle stime delle Nazioni Unite riferite al 2005, il 70% della popolazione vive al di sotto della soglia della povertà) e reso ancora più critico dal prolungato stato di guerra civile che ha martoriato il paese per oltre un quarto di secolo. L'economia presenta una struttura fortemente dualistica in quanto oltre la metà del prodotto interno proviene dal settore minerario (diamanti e soprattutto petrolio), mentre il settore agricolo (che occupa il 71% della forza lavoro) e quello dei servizi contribuiscono, rispettivamente, per appena il 9,6% e il 24,6% alla formazione del PIL. Le particolari condizioni strutturali e di contesto hanno contribuito a rendere instabile e discontinua la crescita economica del paese. Nel periodo 1975-93, il PIL ha subito una flessione media annua dello 0,7%, toccando nel 1993 il picco negativo del 24,7%, per poi evidenziare nel corso della seconda metà degli anni Novanta un andamento tendenzialmente positivo, benché soggetto a forti oscillazioni tra un anno e l'altro. A partire dal 2002, l'avvio del processo di pace ha aperto nuove prospettive di sviluppo: l'attivazione di nuovi programmi di investimento in infrastrutture (strade e telecomunicazioni) e, soprattutto, il forte incremento degli introiti petroliferi hanno sospinto verso l'alto il tasso di crescita del PIL, che è risultato pari all' 11,2% nel 2004 e al 19,1% nel 2005, anno in cui l'Angola ha fatto registrare la crescita economica più alta tra tutti i paesi africani. Il positivo andamento dell'economia ha inoltre creato le condizioni opportune per l'attuazione di un piano di stabilizzazione macroeconomica che ha permesso di contenere l'iperinflazione (scesa dal 41.46% del 1996 al 23% del 2005) e di perseguire una politica valutaria finalizzata al rafforzamento del cambio del Kwanza.

Bilancia commerciale. L'Angola registra un costante attivo della bilancia commerciale, attribuibile soprattutto alla vendita di prodotti petroliferi, che rappresentano l'85% del valore dell'export, e di diamanti, che costituiscono un ulteriore 10% dei prodotti esportati. Le importazioni sono invece costituite in prevalenza da prodotti alimentari, medicinali, apparecchiature meccaniche e militari, prodotti tessili.

Quadro energetico

Nel 2004 l'Angola ha prodotto 57,36 milioni di tep di energia consumandone una percentuale modesta (16,5 %) ed esportandone 47,07 milioni. Grazie ai giacimenti scoperti in questi ultimi anni nell'offshore profondo, l'Angola è diventato un paese produttore ed esportatore di olio, il secondo, dopo la Nigeria, nell'Africa a sud del Sahara. Si prevede un raddoppio della produzione (fino a 2 milioni di bbl/d) entro il 2008. Anche la produzione di gas dovrebbe aumentare ed essere esportata come GNL. È prevista la costruzione di un impianto (di 5 milioni di t/a) a Soyo, operativo dal 2008.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. A parte le ricerche sporadiche dei primi decenni del Novecento, fu solo negli anni Cinquanta che un'affiliata della Petrofina belga eseguì il primo pozzo mineralizzato sulla struttura di Benefica. Nel 1957 la Gulf Oil iniziò l'attività nell'area di Cabinda. Seguì la scoperta in mare del giacimento di Malongo (1966) e di altri giacimenti, anch'essi importanti, tra cui Limba (1969) e Takula (1971).
Negli anni successivi le numerose scoperte attirarono diverse compagnie petrolifere straniere. La Esso in particolare acquisì un permesso di grande estensione nell'offshore oltre i 200 m di profondità. Con la guerra civile molte compagnie statunitensi lasciarono il paese.
Nel 1975 l'Angola ottenne l'indipendenza e venne costituita la Sonangol (Sociedad Nacional de Combustiveis) alla quale venne affidata la gestione delle aree di ricerca e delle operazioni con i partner stranieri, attraverso *joint ventures* e contratti di partecipazione. Molte delle compagnie straniere rientrarono nel paese e l'attività di ricerca fu ripresa in modo sistematico con scoperte tra le quali Numbi (1980), Palanca (1981), Pacassa (1982) e Wamba (1982). Un'intensa ripresa di attività esplorativa si ebbe negli anni Novanta, nelle acque profonde del Lower Congo Basin, e portò alla scoperta di oltre cinquanta giacimenti nei blocchi operati da ChevronTexaco, ExxonMobil, Total e BP (British Petroleum).
Attualmente le compagnie operanti in Angola sono ChevronTexaco, ExxonMobil, Total, BP, che monopolizzano i progetti in acque profonde. Sono presenti anche Shell ed Eni. Recentemente la Sonangol ha cercato di attrarre compagnie più piccole utilizzando anche riforme della legge e incentivi con conseguente intervento di operatori come Devon, Canadian Natural Resources (CNR) e Maersk Oil.

Olio. Alla fine del 2004 l'Angola disponeva di quasi 9 miliardi di bbl di riserve (ammontavano a circa 3 miliardi di bbl nel 1994), con un rapporto riserve/produzione di oltre 24 anni. La maggior parte delle riserve è localizzata nel Lower Congo Basin, mentre il Kwanza Basin è sede di alcune scoperte di ridotte dimensioni. Il Lower Congo Basin, che offre ancora prospettive piuttosto interessanti, contiene la quasi totalità

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1975-1988*	*1989-1993*	*1994-2003*	*1975-2003*
Agricoltura	0,5	−20,9	17,7	0,4
Industria	2,5	−1,1	5,2	3,7
Servizi	1,5	−5,1	7,9	1,3
PIL	1,3	−8,3	7,2	1,7

Fonte: elaborazioni su dati ONU.

dei campi in produzione. Nell'area convenzionale si contano una cinquantina di giacimenti di olio.
Ricordiamo Takula (1,1 miliardi di bbl), Malongo N, S e O (750 milioni di bbl), Numbi (400 milioni), Pacassa (385 milioni), Palanca (275 milioni), Wamba (180 milioni). Tra i più importanti giacimenti rinvenuti nelle acque profonde a partire dagli anni Novanta ricordiamo Dalia (900 milioni di bbl), Girassol (725 milioni), Hungo (700 milioni), Kissanje (600 milioni), Kuito (600 milioni), Landana-Tombua Complex (450 milioni), oltre a un certo numero di campi dell'ordine di 200-500 milioni di bbl quali Plutonio, Mondo, Lobito e altri prima citati.
Durante il 2004 l'Angola ha prodotto quasi un milione di bbl/d (ne produceva 557.000 nel 1994), risultando il secondo produttore di olio dell'Africa a sud del Sahara. La maggior parte dell'olio viene prodotto nella Provincia di Cabinda.
L'olio angolano è medio-leggero (30-40 °API) con un basso contenuto in zolfo (0,12-0,14 %). Si prevede che la produzione possa raggiungere e addirittura superare i due milioni di bbl a partire dal 2008. Per il momento i campi di Cabinda contribuiscono per oltre il 50% della produzione con un rateo giornaliero di 550.000 bbl. I campi produttivi più importanti sono Takula, Numbi e Kokongo. Gli investimenti di sviluppo sono consistenti soprattutto in Cabinda, dove recentemente è entrato in produzione il campo di Bomboco (e presto dovrebbe seguire il campo a condensati di Sanha). È inoltre previsto il progetto integrato Sanha e Bomboco, che prevede di utilizzare il gas associato di Bomboco, North N'Dola, East Kokongo, South Sanha e altri campi per iniettarlo nel campo di Sanha. Un'altra fase del progetto consisterà nello sviluppo di Sanha Nord e di Bomboco per produrre condensato e GPL dal gas prima di iniettare il gas nel campo.
Il progetto di Sanha eviterà la dispersione di gas e permetterà il recupero di 150 milioni di bbl di condensato e di 120 milioni di bbl di GPL, mentre per Bomboco si prevedono rispettivamente recuperi dell'ordine di 120 e 200 milioni di bbl. Molto intense sono anche le operazioni nelle acque profonde. La produzione congiunta dai campi Kizomba A- Hungo e Chocalho, Girassol, Jasmin e Kuito sarà dell'ordine dei 650.000 bbl/d. Il successivo salto quantitativo della produzione angolana sarà rappresentato dallo sviluppo dei campi Benguela e Belize (della ChevronTexaco), che costituiranno la prima fase del sistema BBLT (Benguela, Belize, Lobito, Tomboco) con 200.000 bbl/d, seguita da Kizomba B, Kissanje e Dikanza (in tutto 250.000 bbl/d), dalla produzione di Dalia della Total (oltre 200.000) e infine dallo sviluppo dei campi BP di oltre 220.000 bbl/d. Complessivamente la produzione da questi campi significherà 900.000 bbl/d addizionali, portando nel 2008 la produzione a oltre 2 milioni di bbl/d. Vi sono altri progetti in corso di definizione (Kizomba C, Mondo, Saxi e Batuque), lo sviluppo congiunto di Tombua e Landana, oltre alle scoperte Total. Anche i giacimenti in acque ultraprofonde (quattro scoperte di BP nel blocco 31 e due scoperte Total nel blocco 32) saranno oggetto di sviluppo. In Angola esiste una sola raffineria (una *joint venture* tra Sonangol, Total e investitori privati) a Luanda, con una capacità di 39.000 bbl/d giornalieri, che copre interamente il fabbisogno interno e fornisce anche una piccola quantità di prodotti per l'esportazione. È in corso un progetto di espansione a 60.000 bbl/d di capacità, giustificata dal fatto che la domanda interna di prodotti petroliferi crescerà del 500% nei prossimi 10-20 anni. Si prevede inoltre la costruzione di una nuova raffineria di 200.000 bbl giornalieri nella città di Lobito, che dovrebbe essere operativa nel 2007 e che permetterebbe anche di esportare buona parte dei prodotti nelle regioni circostanti.
Gas. In Angola le riserve di gas, che corrispondono essenzialmente al gas associato, sono stimate dell'ordine di 45 miliardi di m^3 e con le nuove scoperte possono arrivare a 270 miliardi di m^3. Includendo le riserve possibili il valore raggiunge i 700 miliardi. La produzione di gas è di quasi 15 miliardi di m^3/a. Parte del gas viene utilizzato per essere re-iniettato nei campi di olio, ma un'alta percentuale (oltre il 60) viene bruciato. La situazione dovrebbe cambiare radicalmente con l'entrata in funzione del progetto integrato Sanha e Bomboco. L'utilizzo razionale del gas è un punto importante ed è all'ordine del giorno nei programmi governativi. In proposito nel 2005 è stata costituita la Sonangol Gas Natural (Sonagás), rappresentante della Sonangol nell'Angola LNG Project. Il progetto era stato lanciato già nel 1998 da ChevronTexaco e Sonangol in parti paritetiche, con l'obiettivo di ridurre le quantità di gas inutilizzato e di convertirle in GNL e GPL. Al progetto GNL in seguito si sono associati, ExxonMobil, Total e BP. Il 5 marzo 2005 è stato firmato un accordo che definisce le normative relative alle forniture di gas, al prezzo, alle modalità di approvvigionamento. Le prime consegne dovrebbero avvenire nel 2008-09, e quindi con qualche ritardo rispetto alle previsioni iniziali. L'impianto, con capacità di 5 milioni di t/a, dovrebbe essere localizzato a Soyo. La fornitura di GNL dovrebbe essere rivolta verso gli Stati Uniti piuttosto che verso l'Europa dove la Nigeria e gli altri esportatori africani sono avvantaggiati, anche se il costo del gas angolano fornito all'impianto GNL potrebbe essere quotato a prezzi inferiori.

Egitto

Nome ufficiale: Jumhuriyat Misr al-'Arabiyah (Repubblica Araba d'Egitto)

Confini e territorio

L'Egitto è un paese dell'Africa nordorientale, con una piccola appendice asiatica rappresentata dalla penisola del Sinai. Confina a nord-est con Israele e con la Striscia di Gaza (territorio amministrato dall'Autorità Nazionale Palestinese), a sud con il Sudan e a ovest con la Libia; a nord s'affaccia sul Mediterraneo e a est sul Mar Rosso.
Vi si distinguono quattro regioni naturali: la Valle e il Delta del Nilo; il Deserto Occidentale; il Deserto Orientale; il Sinai.
Il Nilo attraversa tutto l'Egitto in senso S-N, dal confine con il Sudan (dove il suo corso, sbarrato dalla diga di Assuan, forma il Lago Nasser, uno dei maggiori bacini artificiali del mondo) al Mediterraneo, nel quale sbocca con un amplissimo

apparato deltizio. La sua valle, una lunghissima e sottile striscia, occupa appena il 4% del territorio egiziano, ma, grazie all'acqua del fiume e alla fertilità del suolo, è l'area in cui si concentra quasi tutta (circa il 97%) la popolazione del paese.
Il Deserto Occidentale (o Libico), parte del Sahara, in Egitto si estende a ovest del Nilo, coprendo circa i due terzi della superficie del paese; è una successione di tavolati aridi, interrotti da alcune depressioni assolute, come quella di el-Qattara, che raggiunge una profondità di 133 m al di sotto del livello del mare.
Il Deserto Orientale (o Arabico), a est del Nilo, esteso fino al Canale di Suez e alla costa del Mar Rosso, è anch'esso prevalentemente costituito da tavolati il cui orlo orientale, rialzato, precipita verso le strette pianure simulando l'aspetto di una catena montuosa le cui parti sommitali superano i 2.000 m. Con l'eccezione di alcuni centri, per lo più turistici, sorti lungo la costa, non ci sono insediamenti permanenti; l'importanza della regione risiede nella ricchezza di risorse del sottosuolo, specialmente petrolio.
La triangolare penisola del Sinai presenta nella parte meridionale un massiccio montuoso che culmina a oltre 2.600 m nel Gebel Katrinah, massima quota del paese, mentre in quella centrale e settentrionale l'altitudine va nettamente digradando.
Il clima è tipicamente desertico-tropicale, con marcate escursioni termiche diurne ed escursioni annue meno pronunciate, ma tali da permettere di distinguere una stagione con temperature miti, da novembre ad aprile, e una stagione calda, da maggio a ottobre.
L'Egitto è amministrativamente diviso in 26 Governatorati, cui si aggiunge la città di Luxor che dal 1989 gode di uno statuto speciale (Consiglio Superiore della Città di Luxor).

Popolazione e aspetti socio-culturali

L'Egitto conta 73,8 milioni di ab. (censimento 2006), ripartiti con estrema irregolarità sul territorio: infatti, la stragrande maggioranza è concentrata nel lungo e stretto corridoio della Valle del Nilo, nel Delta e in alcuni gruppi di oasi. La capitale, Il Cairo, con poco meno di 7 milioni di ab. nella città (e 15.800.000 nel 2006 nella vastissima agglomerazione urbana che deborda ampiamente ai confini del Governatorato di cui è capoluogo e che comprende anche Shubra al-Khayma e Giza), è la metropoli più popolosa del continente africano. Le altre maggiori città sono Alessandria (3.760.000 ab., 5.050.000 nell'agglomerazione), Port Said (530.000) e Suez (480.000).
Il 98% della popolazione è costituito da Arabi, l'1% da Berberi, Nubiani e Begia e il restante 1% da Greci, Armeni, Italiani, Francesi, ecc. La lingua ufficiale è l'arabo; le minoranze parlano lingue camitiche, quali il berbero, la lingua dei Begia e una lingua nilotica, il nubiano. Il 90% della popolazione è di religione musulmana sunnita; il 9% appartiene invece alla Chiesa copta e rappresenta la più importante minoranza cristiana; l'1% è invece costituito da altre confessioni cristiane.

Economia

Moneta. L'unità monetaria dell'Egitto è la lira egiziana (EGP). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di EGP5,7933=$1 e di EGP7,20893=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Il regime repubblicano ha attribuito una grande importanza allo sviluppo economico del paese rispetto alla previgente monarchia. Nel 1952, primo anno di vita della Repubblica Araba d'Egitto, l'agricoltura era il settore più importante e contribuiva per il 33% alla formazione del PIL; l'industria invece, compresi i comparti minerario ed elettrico, rappresentava nel suo complesso il 13%. Grande importanza era assunta dai servizi, il cui peso sul PIL era pari al 54%. Il tessuto economico del paese era caratterizzato dalla forte presenza dello Stato che nel 1960 contribuiva al 94% circa degli investimenti totali. La transizione dell'Egitto verso un'economia di libero mercato cominciò negli anni Settanta con la politica della porta aperta (1974) attuata dal Presidente Sadat, con cui si mirava a una progressiva liberalizzazione dell'economia e ad attirare investimenti esteri tramite richieste di finanziamenti e unioni commerciali.
All'inizio degli anni Ottanta la struttura economica del paese era profondamente cambiata: l'industria contribuiva al 35% del PIL, mentre il peso dell'agricoltura era sceso al 20%. La crescente importanza del settore industriale era da attribuire principalmente al comparto energetico e *in primis* alle attività di estrazione e produzione petrolifera. Tra il 1972 e il 1979 il forte rialzo dei prezzi del petrolio consentì una crescita economica reale dell'8,1% in media annua. Nonostante il controshock petrolifero del 1986, l'Egitto ha continuato a evidenziare una buona performance anche durante gli anni Ottanta ed è proseguito nel suo programma di riforme economiche tese a una sempre più marcata presenza del settore privato nell'economia. Nel 1989, la quota degli investimenti privati sul totale era pari al 32%. Gli anni Novanta si sono mossi nella stessa direzione, con buoni risultati in termini di tassi di crescita del PIL anche negli ultimi tre anni del decennio, quando l'economia mondiale risentì pesantemente della crisi dell'Est asiatico. Tuttavia anche l'Egitto non ne rimase immune, riportando un significativo aumento del deficit pubblico e dei tassi di credito e una consistente riduzione delle esportazioni petrolifere. La crescita del PIL nei primi anni del 21° secolo è risultata più moderata, con un tasso medio annuo del 4,1% nel periodo 2000-04, ma con una tendenza ad accelerare nel 2004 (+5,0%).
Il Governo in carica dalla metà di quell'anno, guidato dal Primo Ministro Nazif, è riuscito con successo ad attirare gli investimenti esteri grazie ai rinnovati sforzi in termini di modernizzazione dell'economia: il rinnovato impulso ai processi di privatizzazione, la liberalizzazione commerciale, la riforma fiscale e bancaria sono alcuni degli elementi che hanno contribuito all'ottima performance del mercato azionario e a una buona crescita economica del paese. Le principali entrate riguardano i servizi turistici, le esportazioni di idrocarburi, il traffico del Canale di Suez e le rimesse degli emigrati (prevalentemente concentrati nel Golfo Persico e pertanto interessati da una favorevole congiuntura derivante dalle elevate quotazioni petrolifere).

Bilancia commerciale. L'Egitto aderisce all'Organizzazione Mondiale per il Commercio (World Trade Organization, WTO) e intrattiene importanti relazioni commerciali con diversi paesi del mondo. Il 1° giugno 2004 è entrato in vigore l'Accordo di Partecipazione con l'Unione Europea, che prevede uno schema di abbattimento dei dazi e delle quote sui prodotti egiziani destinati al mercato europeo e viceversa. Nel febbraio 2004, l'Egitto ha firmato l'Accordo di Agadir che vede coinvolti anche Marocco, Tunisia e Giordania per la creazione di un'area di libero scambio tra i quattro paesi. L'Egitto partecipa anche alla Grande Zona Araba di Libero Scambio (Greater Arab Free Trade Area, GAFTA) che prevede il progressivo smantellamento delle barriere doganali tra i paesi dell'area. Il petrolio rappresenta la principale voce delle esportazioni (pari al 37% del totale nel 2004). Le importazioni riguardano principalmente il comparto dei servizi e dal 1997 (anno di partenza delle statistiche sul commercio estero del paese pubblicate dall'Agency for Public Mobilization and Statistics) sono significativamente più alte delle esportazioni, evidenziando un deficit nel saldo della bilancia commerciale.

Quadro energetico

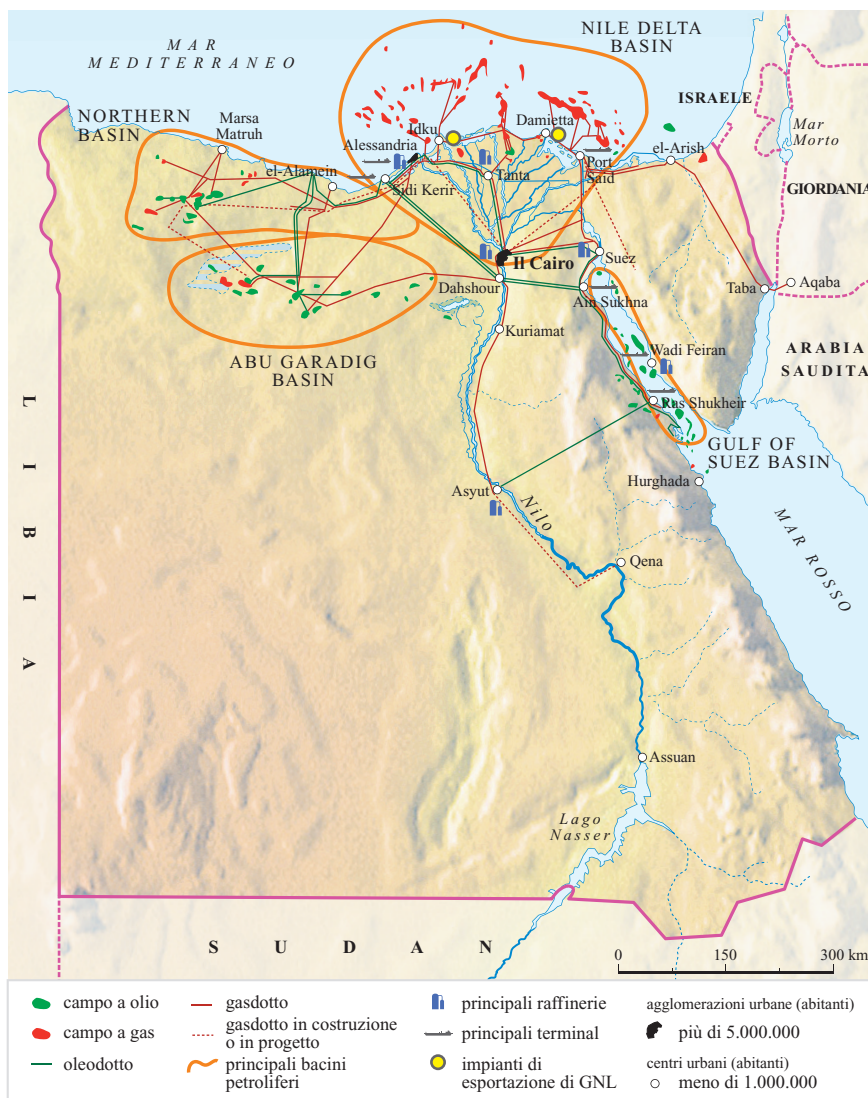
L'Egitto nel 2004 ha prodotto energia per 64,66 milioni di tep e ne ha esportati 6,1. Al consumo di 53,8 milioni di tep di energia commerciale ha contribuito prevalentemente olio (26,7) e gas (23,1), meno l'energia idroelettrica (3,3) e solo marginalmente il carbone (0,7). La produzione di olio è in declino e scenderà ancora nei prossimi anni (si ipotizzano 500.000 bbl/d nel 2030). L'Egitto si inserirà invece nel mercato del gas. Si prevede che la produzione annuale di gas raggiungerà 50 miliardi di m^3 nel 2010 e 90 miliardi di m^3 nel 2030. L'esportazione di GNL, iniziata nel 2005, dovrebbe raggiungere i 28 miliardi di m^3 nel 2030. La domanda di energia è prevista crescere entro il 2030 a un tasso annuale del 2,6%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Il primo pozzo a olio in Egitto fu perforato nel 1909 dalla Egyptian Oil Trust a Gemsa, nella regione del Golfo di Suez. Dal 1909 al 1937 una serie di interventi esplorativi furono intrapresi dal Governo e dalle poche compagnie britanniche che operavano nel paese (Red Sea Oilfields, Eastern Petroleum Co., African Prospecting Syndicate, Egyptian Oil Trust e infine l'Anglo-Egyptian Oilfields, a partecipazione Shell, che poi estenderà il suo controllo sulle altre compagnie). Vennero scoperti i giacimenti di Zeit East, Hurghada e Abu Durba. La revisione della legislazione mineraria del 1937 diede un impulso alla ricerca con il conseguente intervento di compagnie internazionali: Shell, Cal Tex, Standard of New Jersey e Socony-Vacuum, che iniziarono un'intensa attività di esplorazione geologica e geofisica con la scoperta di Ras Garib.

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1979*	*1980-1989*	*1990-1999*	*2000-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	2,7	3,4	3,1	4,3	3,3
Industria	11,2	9,7	8,5	4,0	7,2
Servizi	9,6	8,5	4,2	3,4	6,4
PIL	8,1	7,7	4,9	4,1	6,2

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

Dopo la Seconda Guerra Mondiale, Anglo-Egyptian e Socony focalizzarono la ricerca sulla sponda orientale del Golfo di Suez, arrivando alla scoperta di Sudr nel 1946.
Si dovette aspettare la nuova legislazione mineraria del 1953 per assistere a una ripresa dell'attività petrolifera che ebbe come risultato la scoperta di quasi 2 miliardi di bbl di olio. Oltre a Standard-Vacuum e Anglo-Egyptian, erano presenti in questo periodo la Société Coopérative des Pétroles e la National Oil Company, le cui licenze erano operate dall'International Egyptian Oil Co. (IEOC). Nella IEOC Eni acquisì, nel 1955, una partecipazione del 20% (ne controllerà il 90,74% nel 1960), venendo così in possesso di diverse concessioni nell'area del Golfo di Suez. In questa occasione Enrico Mattei, introducendo una nuova formula contrattuale che prevedeva la costituzione di una società mista tra operatore straniero e governo e una diversa ripartizione dei profitti, infrangeva per la prima volta il concetto del 'fifty-fifty'.
Alla scoperta del giacimento di Belayim onshore nel 1955 seguirono le scoperte di Abu Rudeis (1957) e di Belayim offshore (1961). Nel 1958 il Governo costituì la General Petroleum Company (GPC), compagnia operativa dell'ente di Stato (EGPC) creato due anni prima, alla quale fu affidato un certo numero (63) di licenze. Nel 1964 Amoco siglò un accordo con l'EGPC, fondando la Gulf of Suez Petroleum Co. (GUPCO), che, oltre a sviluppare diversi campi nel Golfo di Suez, scoprì i giacimenti di Morgan (1965), July (1973), Ramadan (1974), October (1977) e Ras Budran (1978).
Nell'Egitto nordoccidentale bisogna invece attendere gli accordi del 1963 con Amoco, Phillips e IEOC che porteranno, alla fine degli anni Sessanta, alla scoperta di alcuni giacimenti di olio (Abu Garadig, el-Alamein, Umbarka) e di quello a gas e condensati di Abu Madi (1967), il principale giacimento di gas scoperto nell'onshore del Delta. L'attività di ricerca è stata particolarmente intensa negli anni Ottanta con la scoperta di molti giacimenti con riserve tra i 10 e i 40 milioni di bbl.
Negli anni Novanta l'attività si indirizzò all'offshore del Delta del Nilo con la scoperta di importanti giacimenti (Temsah, Sapphire, Saffron, Wakar, Port Fuad Baltim, Ha'py) da parte di IEOC, BG – British Gas, ed Amoco.
La concessione della superficie destinata all'esplorazione è gestita dalla EGPC attraverso gare d'appalto.

Nel paese hanno operato finora quasi tutte le maggiori compagnie: oltre all'Agip, Amoco, Arco, Bhp, BP – British Petroleum, British Gas, Deminex, Elf, Esso, Marathon, Phillips, Repsol, Shell, Total, Texaco e numerose compagnie minori (Apache, Edison, Seagull Energy).

Olio. Nel 2004 l'Egitto possedeva riserve di olio di 3,6 miliardi di bbl (erano 3,9 miliardi nel 1994). Il rapporto riserve/produzione è di 13,8 anni. Le riserve sono contenute nei bacini del Golfo di Suez e del Deserto Occidentale. Il Golfo di Suez rappresenta la provincia petrolifera di gran lunga più importante del paese. Tra i campi principali ricordiamo Belayim (1,8 miliardi di bbl), Morgan (1,5 miliardi), October (1 miliardo), July (730 milioni), Ras Budran (305 milioni) e Ramadan (550 milioni). La densità dell'olio varia dai 21-29 °API di Belayim ai 34 °API di July.
Il Deserto Occidentale è articolato in due bacini: il Northern Basin, dove sono stati scoperti una ventina di giacimenti di olio per un totale di circa 800 milioni di bbl, e l'Abu Garadig Basin, dove sono stati scoperti oltre ottanta giacimenti per un totale di 650 milioni di bbl di olio.
Nel 2004 la produzione è stata di 708.000 bbl/d di idrocarburi liquidi (600.000 di greggio e 100.000 di condensati), in calo rispetto agli anni precedenti (era 921.000 nel 1994), a fronte di un consumo di 566.000 bbl/d. La produzione prevalente (90%) proviene dal Golfo di Suez e in minor percentuale dal Deserto Occidentale e dall'Alto Egitto. Le compagnie miste (operatore straniero e partner EGPC) più importanti sono GUPCO (BP), Petrobel (Agip) e in misura minore Suez Oil Company (Deminex) ed el-Zaafarana Oil Company (BG), Badr el-Din Petroleum Company (Shell), Khalda (Apache). Il declino della produzione è stato in qualche misura bilanciato da nuovi produttori quali Apache e Seagull Energy nell'Alto Egitto.
La rete di oleodotti collega i maggiori campi del Golfo di Suez con il Mediterraneo e con Asyut. Altri oleodotti collegano Suez con Il Cairo (primo oleodotto realizzato con il contributo dell'Eni nel 1954-56) e i campi del Deserto Occidentale con il terminal mediterraneo di el-Hamra. Da un punto di vista logistico, l'Egitto ha comunque un ruolo fondamentale nel transito dell'olio del Golfo Persico. Due sono le linee utilizzate: una è il Canale di Suez, l'altra la Suez-Mediterranean Pipeline (Sumed) che collega Ain Sukhna nel Golfo di Suez con Sidi Kerir sul Mediterraneo. L'oleodotto ha capacità di oltre 2 milioni di bbl/d ed è di proprietà dell'Arab Petroleum Pipeline Company (consorzio del quale, oltre all'Egitto, fanno parte l'Arabia Saudita, il Kuwait, gli Emirati Arabi Uniti e il Qatar).
Le nove raffinerie, attualmente operanti, sono in grado di trattare oltre 700.000 bbl/d di greggio. La più importante è quella di Suez con capacità di 146.000 bbl, mentre quella di Alessandria, entrata in funzione da qualche anno, ha una capacità di 100.000 bbl/d. Sono in corso di valutazione due progetti, uno ad Ain Sukhna, con capacità di 130.000 bbl/d, e l'altro nell'area di Port Said con capacità di 200-300.000 bbl/d, associata a un impianto petrolchimico.

Gas. Alla fine del 2004 le riserve di gas in Egitto ammontavano a 1.850 miliardi di m^3 (erano 630 miliardi nel 1994). Le riserve sono concentrate per un totale di circa 1.500 miliardi di m^3 principalmente nel bacino del Delta del Nilo dove

sono associate a 180 milioni di bbl di condensato. L'incremento delle riserve a gas si è avuto in particolare nelle acque profonde del Mediterraneo.
Il principale giacimento a gas nell'onshore del Delta è Abu Madi, con riserve di 100 miliardi di m^3. Nell'offshore ricordiamo, oltre a Temsah con oltre 115 miliardi di m^3, Sapphire, Wakar, Saffron, Simian, Scarab, Ha'py, Baltim, Darfeel, con riserve per giacimento da 40 a 80 miliardi di m^3.
Il Deserto Occidentale contribuisce alle riserve di gas con circa 500 miliardi di m^3 distribuiti nel Northern Basin, nei campi di Qasr, oltre 50 miliardi di m^3, Obayed, 2,5 miliardi, e altri minori quali Kanayes, Shams, Syrah, Akik e nell'Abu Garadig Basin (i campi più importanti sono Badr el- Din con oltre 50 miliardi di m^3 e Abu Garadig di 30 miliardi).
Nel 2004 la produzione di gas è stata di 26,8 miliardi di m^3 (erano 10,6 nel 1994), a fronte di una domanda interna di 25,7 miliardi di m^3. Le recenti scoperte mettono in evidenza un paese che può sviluppare il gas in alternativa al declino dell'olio. Fonti governative dichiarano per i prossimi sei anni l'obiettivo di scoprire riserve addizionali di 800 miliardi di m^3 per far fronte a un considerevole aumento di produzione per l'esportazione. Tra le compagnie coinvolte nei progetti gas ricordiamo BG, BP, Eni (che è stata l'apripista del gas in Egitto), Shell ed Apache. Nel 2001 è stata costituita la EGAS, un ente governativo preposto alle attività relative al gas.
La rete di gasdotti è particolarmente sviluppata con vari collegamenti tra il Mediterraneo e il Deserto Occidentale con le zone di utilizzo. Esistono anche alcuni progetti per l'esportazione del gas. Quello relativo all'esportazione di gas in Israele risale agli anni Novanta. Un primo tratto fino a el-Arish, che dovrebbe essere il punto di esportazione, è stato costruito dall'Eni. Una seconda linea di esportazione in Giordania (un miliardo di m^3) è iniziata a metà 2003 da el-Arish ad Aqaba. Sono inoltre previsti collegamenti con Siria e Libano.
Una seconda opzione di esportazione del gas egiziano è rappresentato dal GNL. Due sono i progetti in corso. Il primo, operato da Seagas (consorzio con Union Fenosa, EGAS ed Eni), prevede la fornitura al mercato domestico e l'esportazione (la Union Fenosa ha firmato un accordo con EGPC di acquisto di almeno 3,2 milioni di t/a per un periodo di 25 anni) di parte del gas verso l'Europa e in un secondo tempo verso gli Stati Uniti. EGAS, da parte sua, garantisce di vendere il gas restante. L'impianto di liquefazione è localizzato a Damietta da dove è partito il primo cargo (primo treno di 5,5 milioni di t/a). Sono in corso di definizione accordi relativi a un secondo treno, con partecipazione della BP. Il secondo progetto è operato da ELNG (Egyptian LNG) nell'ambito di un consorzio EGPC, EGAS, BG, Petronas e Gaz de France (GdF), con impianto situato a Idku. Il primo treno, di 3,6 milioni di t, proveniente dal giacimento di Simian-Sienna, ha visto l'inizio nel marzo 2005, con acquisto da parte di GdF per un periodo di vent'anni. Un secondo treno delle stesse dimensioni, alimentato dal gas di Sapphire, è partito nel settembre 2005 ed è venduto direttamente a BG. Shell ha anche proposto un impianto di GTL di 75.000 bbl/d, ma per il momento non è stato raggiunto alcun accordo.

Libia

Nome ufficiale: al-Jamahiriyah al-'Arabiyah al-Libiyah al-Sha'biyah al-Ishtirakiyah al-'Uzma (Grande Repubblica Araba di Libia Popolare e Socialista)

Confini e territorio

La Libia è uno Stato dell'Africa settentrionale, il quarto del continente per estensione territoriale. Confina a est con l'Egitto, a sud-est con il Sudan, a sud con il Ciad e il Niger e a ovest con l'Algeria e la Tunisia; a nord si affaccia sul Mediterraneo.
Oltre il 90% del territorio è coperto dal Deserto Libico (che è parte del deserto del Sahara), una delle regioni più aride della Terra, caratterizzata dall'alternarsi di altopiani rocciosi e vaste distese di sabbia. Al confine con il Ciad, si erge l'unico rilievo montuoso del paese, il Tibesti (2.200 m). La costa del Mediterraneo si presenta uniforme e caratterizzata dalla vasta insenatura del Golfo della Sirte. La fascia costiera e la zona di alte steppe appena più a sud sono le regioni agricole maggiormente produttive e popolate.
Il clima è quasi ovunque desertico tropicale: torrido, asciutto e con marcate escursioni termiche diurne. Solo nella fascia costiera assume caratteristiche mediterranee, con estati calde e inverni miti. Le precipitazioni sono scarse in tutto il territorio.
La Libia è divisa in 32 Municipalità.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Secondo una stima del 2005, la Libia contava 5.834.000 ab. (ne erano stati rilevati 4.404.986 al censimento del 1995), per il 97% Arabi e Berberi e per il resto Greci, Maltesi, Italiani, Egiziani e altri. La lingua ufficiale è l'arabo, ma la conoscenza e l'uso dell'inglese sono molto diffusi e, per una parte degli abitanti, anche l'italiano ha conservato la funzione di lingua di comunicazione; un'esigua minoranza parla tuttora dialetti berberi.
La religione di Stato è quella musulmana sunnita, seguita dal 97% della popolazione. Esistono anche piccole comunità cristiane, induiste, bahaiste e buddiste.
Le città più popolose, tutte ubicate lungo la costa, sono la capitale, Tripoli (1.150.000 ab., 1.300.000 nell'intera agglomerazione urbana), Bengasi (640.000), Misurata (360.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria della Libia è il dinaro libico (LYD). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di LYD1,3143=$1 e di LYD1,634=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Membro dell'Organizzazione dei Paesi Esportatori di Petrolio (OPEC) dal 1962, la Libia ha un'economia fortemente dipendente dal settore degli idrocarburi: quest'ultimo, nel 2004, ha contribuito per il 30% alla formazione del PIL e ha dato origine al 95% dei ricavi provenienti dalle esportazioni. Per quanto riguarda i settori *non-oil*, alla tradizionale lavorazione dei prodotti agricoli e all'industria leggera si è affiancata un'importante industria petrolchimica e metallurgica (lavorazione di ferro, acciaio e alluminio). Una parte preponderante del PIL deriva poi dal settore terziario, i cui segmenti con maggiori potenzialità di sviluppo sono quelli del commercio e del turismo. L'agricoltura, che negli anni Settanta e Ottanta era considerata una priorità nazionale, nel 2004 rappresentava invece solo l'8% del PIL e la Libia importava quasi l'80% delle sue derrate alimentari.
Le sostanziose entrate petrolifere e la ridotta popolazione fanno della Libia un paese con elevato reddito *pro capite* rispetto agli altri paesi africani. In considerazione dell'elevata dipendenza dal mercato petrolifero, le politiche governative si sono orientate verso una maggiore diversificazione produttiva e una progressiva riduzione dell'intervento dello Stato nell'economia. Nei primi anni del 21° sec., sono state attuate importanti riforme con l'obiettivo di interrompere l'isolamento internazionale del paese e di integrare maggiormente l'economia nei circuiti degli scambi internazionali. In questa direzione si inserisce la creazione di un ente per la promozione degli investimenti esteri e l'intenzione di aderire all'Organizzazione Mondiale per il Commercio (World Trade Organization, WTO). Sono notevolmente migliorati anche i rapporti con la comunità internazionale, che negli anni Ottanta erano stati fortemente deteriorati soprattutto a causa del coinvolgimento della Libia in alcuni episodi di terrorismo internazionale e delle forti relazioni economiche con l'Unione Sovietica in qualità di primo fornitore di armi. La Libia dovette inoltre affrontare l'imposizione di sanzioni economiche da parte degli Stati Uniti nel 1986, il che contribuì al declino dell'economia negli anni Ottanta quando il tasso di crescita reale del PIL fu negativo e pari al –2,1% in media annua; cosa che invece non si verificò nel decennio successivo (incremento medio annuo del PIL pari al +2%), nonostante l'applicazione di sanzioni da parte dell'ONU nel 1992. A partire dal 1999, con una profonda modifica della sua condotta politica, la Guida della Rivoluzione ha ricercato rapporti collaborativi soprattutto con Stati Uniti ed Europa. L'accettazione della responsabilità civile per l'attentato di Lockerbie in Scozia del 1988, la decisione di sospendere la ricerca sulle armi di distruzione di massa e l'adesione al Trattato di Non Proliferazione Nucleare sono alcune delle iniziative internazionali prese dalla Libia che hanno favorito la ripresa delle relazioni diplomatiche con gli Stati Uniti e l'Europa. Le sanzioni ONU, sospese nel 1999, sono state eliminate

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1979*	*1980-1989*	*1990-1999*	*2000-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	4,2	14,3	2,5	2,6	5,8
Industria	13,0	−6,1	2,2	3,2	0,7
Servizi	8,0	3,9	2,1	5,4	3,5
PIL	7,7	−2,1	2,0	5,7	2,1

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

nel settembre 2003, mentre quelle statunitensi sono state completamente revocate nell'aprile 2004.

Bilancia commerciale. Nonostante significative oscillazioni annuali, dal 1990 il saldo della bilancia commerciale della Libia è in surplus, con un incremento significativo e continuo a partire dal 2001. Dal 2002 al 2004, il surplus si è pressoché triplicato, soprattutto grazie all'elevato livello delle quotazioni petrolifere e al miglioramento dei rapporti con gli Stati Uniti e gli altri paesi occidentali. La composizione dell'export è dominata da petrolio, prodotti derivati e gas naturale, che complessivamente coprono il 95% delle entrate provenienti dalle esportazioni. I principali mercati di sbocco sono l'Italia, la Germania, la Spagna, la Turchia e la Francia. Le importazioni sono costituite principalmente da macchinari, attrezzature per il trasporto, generi alimentari e manufatti; i più importanti paesi fornitori sono Italia, Germania, Tunisia, Regno Unito, Francia e Turchia.

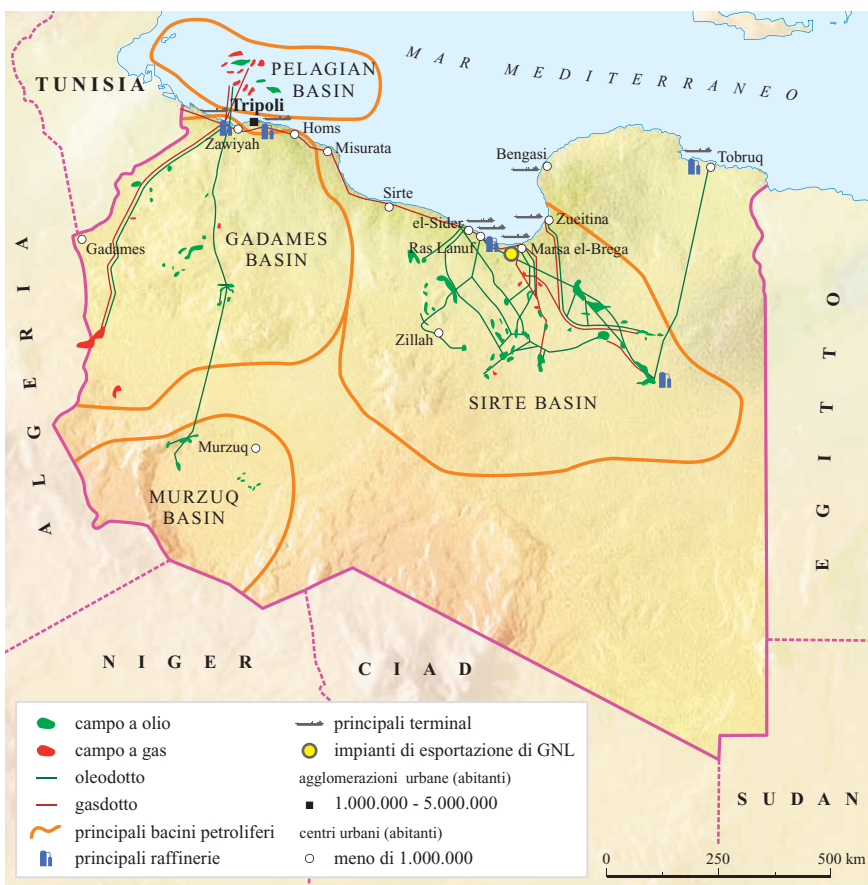
Quadro energetico

La Libia è uno Stato produttore ed esportatore di olio e si colloca al nono posto nella graduatoria dei paesi aventi le maggiori riserve di olio nel mondo. Con la fine delle sanzioni (2003) si prevede che la produzione di olio salirà a 1,9 milioni di bbl/d nel 2010 per raggiungere i 3,1 milioni al giorno nel 2030. Anche la produzione di gas subirà un incremento (sono previsti 57 miliardi di m^3 nel 2030). Aumenteranno di conseguenza le esportazioni di olio e di gas.

Nel 2004 la Libia ha prodotto 85,38 milioni di tep e ne ha esportati 67,10. Il consumo è stato di 18,19 milioni di tep (in prevalenza olio).
La domanda di energia primaria è prevista crescere entro il 2030 con un tasso annuale del 3,6%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. La conoscenza geologica della Libia si realizzò grazie a una serie di studi e spedizioni scientifiche avvenute sotto l'amministrazione italiana e con la compilazione della prima carta geologica (curata da A. Desio nel 1939), che per alcuni decenni fu l'unico documento disponibile. L'esplorazione petrolifera vera e propria iniziò sulla scia delle prime scoperte nel deserto algerino ed esattamente nel 1954, quando diverse compagnie iniziarono le prospezioni, in virtù della Mineral Law del 7 novembre 1953 (promulgata a soli 23 mesi dall'indipendenza del paese). In seguito, il 19 giugno 1955 fu pubblicata la Petroleum Law, elaborata con il contributo di esperti internazionali e contenente una serie di norme relative all'attività petrolifera. Furono assegnate 47 concessioni a 11 compagnie: Esso, Mobil, BP – British Petroleum, Texaco, Shell, Total, Oasis, Grace, Nelson, Amerada, Continental. Nel giugno 1959 si ebbe la prima grande scoperta, quella del giacimento di Zelten (oggi Nasser) della Esso. A questo seguirono altri successi, che permisero nel 1961 di avviare l'esportazione di greggio. Alla fine del 1967 la produzione superava i 2 milioni di bbl/d. Fino alla rivoluzione del settembre 1969 era prevalente nel paese la presenza di compagnie americane.

Nel 1970 fu costituita la National Oil Corporation (NOC), con totale responsabilità delle operazioni petrolifere. Dopo il 1971, anno della nazionalizzazione, hanno abbandonato il paese, a causa di termini contrattuali troppo onerosi, molte compagnie straniere quali BP, Shell, Amoseas (Texaco-Chevron), Esso, Elf. Venivano inoltre sospesi i contratti con alcune compagnie americane (Oxy, Conoco, Marathon, Oasis e Grace), le cui proprietà erano temporaneamente gestite dalla NOC.
Nel 1979 la NOC è stata riorganizzata dal General Secretariat of the General People's Congress per gestire l'attività petrolifera in partecipazione con compagnie straniere attraverso contratti di servizio (*service contracts*) o in proprio, tramite le compagnie operative affiliate quali Agoco, Sirte Oil Company, Waha Oil Company e Zueitina Oil Company (le ultime due costituite per gestire rispettivamente gli asset della Oasis e dell'Occidental). Ad inizio anni Novanta erano presenti Braspetro e diverse compagnie europee tra le quali Agip (il primo permesso risale al 1959), la bulgara Boco, Deminex, Elf (il cui permesso offshore rimaneva congelato), Fina, Ina-Naftaplin, Lasmo, OMV (Österreichische Mineralölverwaltung AG), Veba, Wintershall.
Negli anni Novanta l'esplorazione ha attraversato una fase di rallentamento anche a causa delle sanzioni economiche promulgate nell'aprile 1992 dall'ONU per il caso Lockerbie. Segnali di interesse da parte di diverse compagnie si sono manifestati in anni recenti e concretizzati nel 2003 nell'assegnazione di 18 blocchi a operatori quali Woodside Energy, Repsol, RWE-Dea. Sul piano degli accordi internazionali la maggior parte dei contratti di concessione in vigore prima del 1969 erano stati convertiti in accordi di *joint venture* (con royalty e *income tax*). I successivi contratti, che seguivano lo schema Exploration and Production Sharing (EPSA) sono stati emessi in tre periodi diversi (1974, 1980-81 e 1988-2004). La durata dell'esplorazione (di 5 o 6 anni) era negoziabile e la remunerazione (*profit oil*) era basata su una formula che teneva conto degli scaglioni di produzione e del rapporto tra entrate cumulative e costi cumulativi sostenuti dalla compagnia operatrice.
Nel settembre 2003 vennero sospese da parte delle Nazioni Unite le sanzioni economiche. Il 23 aprile 2004 un decreto della Casa Bianca revocò il divieto alle compagnie americane di investire in Libia e lo stesso giorno la NOC annunciò il primo trasferimento di greggio negli Stati Uniti dopo vent'anni di interruzione delle relazioni. Il 28 giugno furono riprese le relazioni diplomatiche. Con la fine delle sanzioni inizia un serio programma di liberalizzazione del settore energetico.
Nella gara chiusa il 29 gennaio 2005 venne assegnata buona parte dei blocchi a Occidental e Woodside (oltre che ad Amerada, Chevron Texaco, Sonatrach, Oil India, Petrobras e alla canadese Verenex). Il 29 luglio 2005 la Occidental annunciò il rientro in Libia per riprendere le attività nelle concessioni sospese nel 1986. Il gruppo Oasis è tuttora in attesa dell'approvazione per tornare in Libia. Il secondo *bid round* chiuso ai primi di ottobre del 2005 ha visto prevalere nettamente le compagnie europee (Eni, BG – British Gas, Statoil, Total, Norskhydro, Tatneft) ed asiatiche (CNPC – China National Petroleum Corporation, Pertamina, ONGC – Oil and Natural

Gas Corporation, Nippon, Japex, Mitsubishi, Teikoku). Tra le compagnie americane che hanno partecipato solo l'ExxonMobil si è aggiudicata un blocco.
Secondo fonti ufficiali, seguiranno altre 5 o 6 gare durante le quali potrebbero essere offerti fino a 261 blocchi per 7 miliardi di dollari di investimenti nei prossimi 10 anni.

Olio. Nel 2004 le riserve di olio della Libia ammontavano a 39 miliardi di bbl. Il bacino petrolifero più importante è quello della Sirte, nel quale si trova oltre il 90% delle riserve rinvenute.
Vi sono stati scoperti un centinaio di giacimenti, per la maggior parte a olio: Gialo (3,7 miliardi di bbl secondo i dati IHS del 2006, 5 miliardi di bbl secondo fonti precedenti), Sarir (4,5), Amal (4,2) , Waha (3,5), Bu-Attifel (2,8), Nasser (2,5) e altri (Defa, Dahra Est-West, Intisar, Beda, Messla, con riserve superiori al miliardo ciascuno).
Il bacino di Gadames contiene numerosi ritrovamenti di gas e di olio più o meno significativi quali l'insieme di campi denominati el-Hamra (complessivamente 490 milioni di bbl) e Wafa (40 milioni di bbl), ma comunque di entità secondaria rispetto alle scoperte algerine. Nella parte libica della Piattaforma Pelagica, che si sviluppa quasi esclusivamente in offshore, sono state compiute numerose scoperte, tra le quali el-Bouri (1976), il più grande giacimento offshore di olio dell'area mediterranea, con oltre mezzo miliardo di bbl.
Il bacino di Murzuq, oltre alle scoperte, compiute negli anni Ottanta, del gruppo di campi di el-Sharara, con 1.150 milioni di bbl, include la scoperta di Elephant (1997) con 760 milioni di bbl.
Durante il 2004 la produzione di olio è stata di 1,6 milioni di bbl/d a fronte di un consumo interno di 237.000 bbl/d. È intenzione del Governo libico aumentare la produzione nei prossimi anni fino a circa 3 milioni di bbl/d. Ricordiamo che negli anni Ottanta si è avuto un declino di produzione che ha toccato valori di 1,2 milioni al giorno.
L'esportazione di 1,34 milioni di bbl/d è destinata per lo più al mercato europeo: Italia (545.000 bbl/d), Germania (274.000), Francia (94.000), Spagna e Grecia. Va notata la ripresa dell'esportazione verso gli Stati Uniti (oltre 50.000 bbl/d).
I vari tipi di olio esportato sono leggeri, da el-Sider (36-37 °API) a el-Sharara (44 °API), anche se non mancano oli più pesanti come quello di el-Bouri (26 °API).
Vi è anche una modesta produzione di GPL destinato al mercato interno.
La rete di oleodotti che connette i principali campi al Mediterraneo (ricordiamo Messla - Ras Lanuf; Waha - el-Sider; Hammada el-Hamra - Zawiyah; Amal - Ras Lanuf; Intisar - Zueitina; Nasser - Marsa el-Brega) sono di proprietà NOC. La NOC possiede anche i sei terminali di Marsa el-Hariga, Zueitina, Marsa el-Brega, Ras Lanuf, el-Sider e Zawiyah.
La Libia possiede cinque raffinerie con capacità complessiva di 380.000 bbl/d (Ras Lanuf, 220.000; Zawiyah, 120.000; Tobruq, 20.000; Brega, 10.000; Sarir, 10.000). Sono in programma ambiziosi progetti che permettano di recuperare il tempo perduto nel periodo delle sanzioni. In particolare sono previsti lavori di ampliamento in Zawiyah e una nuova raffineria in Sebha per l'olio di Murzuq. L'industria petrolchimica è attualmente focalizzata in Marsa el-Brega; un futuro punto di sviluppo è rappresentato da Ras Lanuf.

Gas. Nel 2004 le riserve di gas ammontavano a 1.490 miliardi di m^3, prevalentemente nel bacino della Sirte come gas associato dei giacimenti a olio (Amal, Bu-Attifel, Intisar, Dahra, Hateiba), nel bacino di Gadames (campo di Wafa) e nell'offshore mediterraneo (NC 41, el-Bouri). È probabile che si possano rinvenire riserve addizionali dell'ordine di 2.000-2.500 miliardi di m^3, considerato che i bacini sono sottoesplorati.
La produzione di gas nel 2004 è stata di 7 miliardi di m^3, leggermente superiore al passato (6,4 miliardi nel 2003 e meno di 6 miliardi negli anni precedenti), quando la vendita era limitata all'Enagas, che rappresentava l'unico cliente estero. Con l'inaugurazione (7 ottobre del 2004) del Western Libya Gas Project (WLGP), gestito dall'Eni, e l'entrata in produzione dei campi di Wafa, 500 km a sud del Mediterraneo e del campo a mare Bahr Essalam, distante 110 km dalla costa, la Libia ha rilanciato il proprio ruolo di paese esportatore. Il gas viene trasportato nel centro di trattamento di Mellitah, per poi entrare nel sistema che collega la Libia con la Sicilia. Il gasdotto, chiamato Greenstream line, con capacità iniziale di 8 miliardi di m^3/a, è concepito per trasportare 10 miliardi di bbl/a, due dei quali destinati al mercato interno.
Anche per il GNL sono allo studio ambiziosi programmi di aumento della capacità di liquefazione. Si consideri, d'altronde, che già nel 1971 fu costruito da Esso l'impianto di Marsa el-Brega, che permise alla Libia, secondo paese dopo l'Algeria, di esportare gas liquefatto, con una quantità iniziale di 3,6 miliardi di m^3/a. La produzione fu poi bruscamente ridimensionata (a un miliardo circa) in seguito alla situazione creata dalle sanzioni. Le attuali condizioni politiche e gli accordi recenti con alcune compagnie europee (tra le quali la Shell) potrebbero rilanciare questo progetto.

Nigeria

Nome ufficiale: Federal Republic of Nigeria (Repubblica Federale della Nigeria)

Confini e territorio

La Nigeria è un paese dell'Africa occidentale, appartenente alla regione guineana. Confina a ovest con il Benin, a nord con il Niger, a nord-est con il Ciad, a est e a sud-est con il Camerun; a sud si affaccia sull'Oceano Atlantico (Golfo di Guinea). La parte più meridionale del paese è una lunga e stretta pianura litoranea, paludosa e orlata da numerose lagune e comprendente anche il grande delta del fiume Niger. Procedendo verso nord, l'altitudine aumenta e si sale verso un altopiano centrale inciso dal Niger e dal suo affluente Benue. La parte più settentrionale si presenta come un tavolato, digradante verso il Sahel. Il Sud-est del paese, al confine con il Camerun, è una regione montuosa con rilievi oltre i 2.400 metri.
La Nigeria è percorsa dal medio e basso corso del Niger che sfocia con un amplissimo delta dopo aver ricevuto le acque del Benue, secondo fiume del paese.
Le formazioni vegetali mutano al variare della latitudine, passando dalle foreste pluviali, tipiche del clima equatoriale del Sud, alle foreste più rade e alle savane subequatoriali e infine alle steppe del clima tropicale arido dell'estremo Nord.
La Nigeria è una Repubblica Federale divisa in 36 Stati federati e un Territorio (il Territorio della Capitale Federale Abuja).

Popolazione e aspetti socio-culturali

La Nigeria, con una popolazione stimata al 2005 di 131,5 milioni di ab., è il paese più popoloso del continente africano. L'ultimo dato ufficiale è quello del censimento 1991 (88.992.220 ab.) e i risultati delle stime successive suscitano accesi dibattiti per l'influenza che hanno sulla redistribuzione del potere a livello statale e regionale, riflettendo i contrasti etnico-religiosi interni.
In Nigeria sono presenti più di 250 diverse etnie, di cui le più importanti sono quelle degli Hausa-Fulani (29%), degli Yoruba (21%) e degli Ibo (18%). Ogni etnia parla una propria lingua (le più parlate sono l'hausa, lo yoruba, l'ibo e il fulani); tuttavia la lingua ufficiale è l'inglese, che viene usato per comunicare fra etnie diverse, spesso in una forma che risulta dalla contaminazione con diversi idiomi indigeni (*Pidgin English*). La religione islamica (principalmente sunnita) è praticata da poco meno del 50% della popolazione ed è concentrata nel Nord del paese, mentre i cristiani (cattolici, anglicani, battisti, metodisti, presbiteriani, evangelici e pentecostali) sono circa il 40% e sono diffusi soprattutto nel Sud. Benché la Costituzione sancisca la libertà di culto, diversi Stati vengono accusati di aver adottato *de facto* una religione di Stato, fra cui 12 Stati del Nord nei quali vige la legge islamica.
La capitale è Abuja, città fondata per svolgere questo ruolo (107.000 ab. nel 2005). Le città più popolose sono Lagos (capitale fino al 1991, con 1.484.000 ab., ma 11.300.000 nell'intera agglomerazione), Kano (2.167.000 ab. e 3.400.000 nell'agglomerazione), Ibadan (1.835.000 e 3.025.000 ab.), Kaduna (993.600).

Economia

Moneta. L'unità monetaria in Nigeria è il naira (NGN), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di NGN132,3965=$1 e NGN164,725=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. L'economia della Nigeria è stata gravemente condizionata dal susseguirsi, fin dal conseguimento

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1974-1984*	*1985-1994*	*1995-2003*	*1974-2003*
Agricoltura	−3,3	3,7	4,7	1,2
Industria	−1,4	2,2	3,3	3,6
Servizi	2,9	5,4	1,7	2,9
PIL	−0,3	4,2	4,1	2,7

Fonte: elaborazioni su dati ONU.

dell'indipendenza (1960), di governi militari, anche per reazione ai diversi tentativi di instaurare un ordinamento democratico. Tale situazione ha generato una diffusa corruzione nel sistema economico del paese e non ha permesso di avviare alcuno sviluppo che non fosse legato allo sfruttamento delle risorse di idrocarburi, di cui il paese dispone in abbondanza. Il forte divario tra l'entità delle rendite petrolifere e il livello di povertà della popolazione fa dell'economia nigeriana un esempio della 'maledizione del petrolio' che colpisce molti paesi in via di sviluppo ricchi di risorse energetiche. Il PIL è composto per il 27% dall'agricoltura, per il 48,8% dall'industria e per il 24,2% dai servizi; tali settori occupano, rispettivamente, il 70%, il 10% ed il 20% della forza-lavoro nigeriana. Il settore agricolo, decisamente arretrato, è caratterizzato da una bassa produttività e, pur occupando larga parte della forza-lavoro, non è stato in grado di tenere il passo della crescita demografica e soddisfare i crescenti bisogni della popolazione, rendendo necessaria l'importazione di derrate agricole. Il settore secondario è rappresentato principalmente dalle attività petrolifere, che coprono il 95% delle esportazioni del paese, mentre l' industria manifatturiera copre appena l'1% delle stesse, fatta eccezione per le attività petrolifere, la Nigeria non dispone di infrastrutture adeguate per lo sviluppo industriale.
L'insediamento nel 1999 di un governo democratico ha permesso di avviare, nel 2003, un programma di riforme economiche e sociali di ampio respiro denominato NEEDS (National Economic Empowerment Development Strategy), tra i cui obiettivi figurano la riduzione della disoccupazione, la diversificazione dell'economia, l'aumento della produttività del settore agricolo e la riduzione della povertà. Fra le principali manovre proposte per implementare tali riforme vi sono processi di deregolamentazione, liberalizzazione e privatizzazione, incremento della trasparenza e lotta alla corruzione. La Nigeria ha anche avviato un programma di sviluppo economico, relativo al periodo 2000-15, con il supporto delle Nazioni Unite, con obiettivi di ordine sociale, e ha raggiunto nel 2005 un accordo con il Club di Parigi (gruppo di paesi ufficialmente creditori riuniti con l'obiettivo di trovare soluzioni sostenibili alle difficoltà di pagamento del debito da parte di molti paesi in via di sviluppo) che ha portato alla cancellazione di 18 miliardi di dollari sul debito estero totale nigeriano (pari a oltre 30 miliardi di dollari).

Bilancia commerciale. La Nigeria è un paese esportatore netto, con un surplus sulla bilancia commerciale di 26 miliardi di dollari (2005). Le esportazioni (petrolio, prodotti petroliferi, cacao, gomma) sono indirizzate principalmente a Stati Uniti (46,8%), Brasile (10,5%) e Spagna (7%); mentre le importazioni (macchinari, prodotti chimici e manifatturieri, attrezzature di trasporto, cibo e animali) provengono da Cina (9,2%), Stati Uniti (8,2%), Regno Unito (7,6%), Paesi Bassi (5,7%), Francia (5,4%), Germania (4,7%).

Quadro energetico

La Nigeria è un paese con notevoli riserve di olio, che produce ed esporta, e con significative riserve di gas. Si prevede una crescita nella produzione sia di olio (4 milioni di bbl/d nel 2010) sia di gas. L' esportazione di gas dovrebbe aumentare sia come GNL (oltre 12 miliardi di m^3 nel 2004) sia come GTL.

Nel 2004 la Nigeria ha prodotto 229,44 milioni di tep e ne ha esportati 129,69. Il consumo di energia globale è stato di 98,99 milioni di tep e, come in tutta l'Africa occidentale è ancora pesantemente legato, oltre che all'olio, all'utilizzazione delle biomasse.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. I primi pozzi per ricerca petrolifera vennero perforati all'inizio del 20° secolo, ma le prime ricerche sistematiche furono iniziate da Shell e D'Arcy (la futura BP, British Petroleum) nel periodo tra il 1937 e il 1941 e poi riprese nel 1946 dalla Shell-Bp Petroleum Development Company of Nigeria. Il primo campo a olio scoperto nel 1956 nel centro del delta e messo in produzione l'anno successivo fu Oloibiri 1. Nel 1959 Shell-Bp avevano quattro campi in produzione (Oloibiri, Akata, Imo River e Ugelli). Con la fine della colonizzazione britannica e l'indipendenza nazionale, nel 1960, Shell e Bp furono obbligate al rilascio di buona parte delle aree detenute, permettendo in questo modo l'entrata di altre compagnie quali Gulf, Tenneco, Agip, Elf (Safrap), Amoseas (Texaco) e Mobil. Fu l'inizio di una frenetica attività di ricerca nel delta e nelle concessioni offshore (che nel 1961 vennero assegnate a Shell-Bp, Gulf, Amoseas e Mobil). Nel 1964 veniva scoperto, dalla Gulf, il primo campo offshore, Okan. Con la scoperta del giacimento di Jones Creek nel 1967 ci fu un notevole incremento di riserve, ma il periodo coincise sfortunatamente con la guerra civile seguita al tentativo di secessione della regione di Biafra e nella zona orientale solo nel 1969 furono ripresi a pieno i ritmi di produzione; al contrario nella parte occidentale, presidiata dalle forze governative, Gulf continuò a operare aumentando anche la produzione. Con la fine del conflitto Agip, Texaco e Mobil misero a loro volta in produzione i propri campi.
Nel 1971 la Nigeria venne ammessa all'OPEC e fu costituita la Nigerian National Oil Corporation, che, con l'entrata in vigore della nuova legge petrolifera, darà inizio a una nuova fase di ricerca con risultati positivi.
Nel 1977 venne costituita la Nigerian National Petroleum Corporation, che accorpa alcuni dipartmenti del Ministery of Petroleum Resources e la vecchia Nigerian National Oil Corporation.

Negli anni Settanta e Ottanta numerosi furono i giacimenti scoperti (i più importanti Apoi North-Funiwa, Etelebou, Nembe Creek, Edop, Ofon). Negli anni Novanta la Nigeria svolse un ruolo di primo piano nell'esplorazione delle acque profonde con diverse scoperte interessanti (Bonga, Agbami, Akpo, Erha), compiute da Shell, Exxon Mobil, Chevron Texaco, Agip e Totalfinaelf. Attenzione venne rivolta anche ai vecchi campi del delta. Furono adottate dal governo azioni per mettere in produzione campi marginali attraverso incentivi e sgravi fiscali alle compagnie locali. Negli ultimi anni si sono registrati nel paese alcuni problemi derivanti da mancati investimenti, dai limiti di produzione fissati dall' OPEC e dalle tensioni politiche nelle regioni del delta. Ricordiamo a questo proposito che in passato la Shell è stata costretta ad abbandonare un'area che produceva 30.000 bbl/d e nella quale transitava un importante oleodotto in collegamento con il terminale di Bonny.
Il meccanismo di assegnazione dei blocchi per l'esplorazione avviene attraverso gare (*bid round*). L'interesse delle compagnie petrolifere per la Nigeria è elevato. All'ultima gara (marzo 2005), nella quale sono stati offerti 61 blocchi, hanno partecipato 79 compagnie straniere, incluse le maggiori (Shell, ExxonMobil, Chevron, Totalfinaelf, Eni e ConocoPhillips). Anche nell'area limitrofa a São Tomé e Príncipe (STP), la Joint Development Zone (controllata per il 60% dalla Nigeria e per il 40% dalla STP), sono stati assegnati nell'arco di due gare recenti 6 blocchi a Chevron e ad altre compagnie minori.

Olio. Nel 2004 le riserve di olio in Nigeria ammontavano a 35,3 miliardi di bbl (erano 21 miliardi nel 1994) con un rapporto riserve/produzione di 38,4 anni.
Il Niger Delta Basin costituisce praticamente l'unica e importante area di produzione con riserve cumulative di oltre 50 miliardi di bbl. I maggiori giacimenti di olio sono: Forkados Yorki (1,4 miliardi di bbl) Nembe Creek (1,3 miliardi di bbl), Jones Creek (900 milioni) e inoltre Imo River, Meren, Okan, Edop, Bomu, Delta South, Obagi, Odidi, tutti con riserve considerevoli oltre i 400 milioni di bbl. In acque profonde sono localizzati i giacimenti di Bonga (1 miliardo di bbl), Agbami, Akpo, Erha. Le riserve del paese, negli obiettivi del governo, dovrebbero raggiungere entro il 2010 i 40 miliardi di bbl.
La densità dell'olio varia dai 21 ai 45 °API, ma la maggior parte del greggio esportato è leggero (oltre i 35) e con scarso contenuto di zolfo.
Nel 2004 la Nigeria ha prodotto 2,5 milioni di bbl/d (erano circa 2 milioni nel 1994), con un aumento del 10,8% rispetto all'anno precedente, ponendosi all'undicesimo posto tra i paesi produttori.
L'obiettivo del governo è quello di raggiungere una produzione di 4 milioni di bbl/d nel 2010. Vi sono però alcuni aspetti critici. Anzitutto il comportamento dei campi storici del delta (circa 250), attualmente operativi, ma con problemi di infrastrutture e di manutenzione, che si riflettono in un aumento dei costi di produzione. Inoltre la lentezza delle operazioni in acque profonde. Per il momento, dopo dodici anni di esplorazione, sono stati messi in produzione solo Abo Central, Bonga e recentemente Erha (150.000 bbl/d), gli ultimi due in forte ritardo rispetto alle previsioni. Anche altri progetti hanno subito ritardi: Agbami della ChevronTexaco con produzione di olio (250.000 bbl/d) e di gas prevista nei primi mesi del 2008 e Akpo, campo di gas e condensati della Totalfinaelf (140.000 bbl/d) con inizio di produzione previsto per il 2008 e con utilizzo del gas nell'impianto di Bonny.
Va inoltre tenuto presente il tetto di produzione imposto dall'OPEC (2,224 milioni nel novembre 2004), che la messa in produzione dei campi offshore rischia di oltrepassare.
Il regime di *joint venture* contribuisce in modo determinante alla produzione di olio. Ricordiamo la Shell con 1,1 milioni di bbl, la Exxon Mobil con 570.000 bbl, nonché Agip, Totalfinaelf, ChevronTexaco, Conoco Phillips. La maggior parte del greggio nigeriano (Bonny Light 37 °API e Forcados 31 °API) è destinato principalmente agli Stati Uniti e all'Europa occidentale, ma anche i mercati asiatici si fanno sempre più importanti.
La rete di oleodotti è estesa e collega i campi in terraferma e offshore con i terminali sulla costa. Inoltre l'interno del paese è attraversato dall'oleodotto Warri-Kano e da alcune *product lines* che uniscono l'area industriale con il Nord (Kano e Socoto) e con le regioni nordorientali del paese (Gombe, Maiduguri).
La Nigeria ha sei terminali per l'esportazione: Forcados e Bonny (operati da Shell), quest'ultimo in corso di ampliamento, Pennington (ChevronTexaco), Qua Iboe (ExxonMobil), Brass (Agip) e Bonny Island LNG (Nigeria LNG).
Gli obiettivi del governo sono di raffinare a partire dal 2006 almeno il 50% della produzione nazionale. Attualmente le infrastrutture esistenti non sono in grado di soddisfare la domanda interna.
La capacità teorica delle raffinerie nigeriane (Port Harcourt-Rivers State, 150.000, Warri, 118.000, Kaduna, 110.000, Port Harcourt-Alesa Eleme, 60.000) è di oltre 400.000 bbl/d, ma la scarsa manutenzione, i sabotaggi e la scadente gestione non permettono di superare attualmente i 214.000 bbl/d. È in programma la costruzione di nuove raffinerie (come quella di Eket di 70.000 bbl/d della Sahara Petroleum Exploration), alcune delle quali dovrebbero essere operative nel 2008. Nella politica di apertura a investitori stranieri, sono in corso contatti con investitori libici, cinesi e indiani con la speranza di cedere le due raffinerie di Port Harcourt e quella di Kaduna mentre quella di Warry resterebbe sotto il controllo della NNPC (Nigerian National Petroleum Corporation).

Gas. Al 2004 le riserve di gas in Nigeria ammontano a 5.000 miliardi di m^3 (erano 3.400 nel 1994). Queste riserve pongono la Nigeria al settimo posto nel mondo e al primo in Africa. È presente sia gas associato nei campi a olio sia gas libero. Non vi sono dati precisi sulle riserve di gas esistenti nei campi a olio; una stima approssimativa indica una quota del 35% di gas associato e una quota del 65% di gas non associato. La maggior parte del gas si trova nella regione del Delta, ma anche offshore sono stati rinvenuti campi a gas: i più significativi sono Oso (100 miliardi di m^3), Sonam (29 miliardi), Oyot, Ata, Ngolo, oltre al gas contenuto nelle recente scoperta di Akpo.
La produzione di gas nel 2004 è stata di 20,6 miliardi di m^3 (erano 4,4 nel 1994), con una crescita del 7,3% rispetto all'anno precedente. Sono in atto seri tentativi di utilizzare il gas per evitare gli sprechi (il 75% del gas associato e oltre il 40% del gas naturale) dovuti alla mancanza di infrastrutture. A partire dal 2005 la nuova politica relativa al gas prevede di inserire nei nuovi contratti clausole e incentivi dedicati all'utilizzo del gas.
Il governo cerca in questo modo di promuovere un utilizzo domestico del gas che permetta di utilizzare questo combustibile in alternativa all'olio. In tal senso è nata la cooperazione tra la Shell Nigeria Gas (costituita nel 1998 per stimolare gli investimenti relativi alla distribuzione di gas alle industrie) e la Nigerian Gas Company, che ha la responsabilità della distribuzione del settore privato e che si impegna ad acquistare il gas di produzione Shell. L'obiettivo di promuovere il gas a uso interno ha generato alcuni progetti di gasdotti, come quello da Ajaokuta a Kaduna o da Aba attraverso Enugu verso la parte nord-orientale del paese. Il gasdotto Soku Gas Transmission della Shell porterà, invece, il gas da Soku all'impianto dell'isola di Bonny.
Sul piano della possibile esportazione continuano i contatti tra Nigeria e Algeria circa la possibilità di attivare la Trans-Saharan Gas Pipeline (TSGP) di 4.000 km che porterebbe il gas nigeriano al terminale di Beni Saf sul Mediterraneo.
Il governo ha anche iniziato a utilizzare il gas in un processo di liquefazione tramite una serie di progetti che dovrebbero andare a regime entro il 2010. L'esportazione di GNL nigeriano, cha ha avuto inizio nel 1999 con 740 milioni di m^3, ha raggiunto nel 2004 i 12,59 miliardi ed è prevalentemente indirizzato (circa 10 miliardi) verso paesi europei e mediterranei (Italia, Portogallo, Spagna, Turchia).
Diversi sono i progetti in corso.
Il più significativo è il Liquefied Natural Gas Project sviluppato da un consorzio NNPC, Shell, Totalfinaelf e Agip. Il progetto con impianto basato sull'isola di Bonny, consisteva inizialmente di due 'treni' di liquefazione (7,2 miliardi di m^3/a), con utilizzo di gas non associato. La destinazione del gas era Spagna, Italia, Turchia e Portogallo. Successivamente sono stati varati nuovi progetti di espansione (NLNGPlus e NLNGSix Expansion), alimentati rispettivamente dai campi di Bomu, Ibewa, Idu, Ibagi, Oshi, Soku Ubeta, che prevedono di destinare il GNL e il GPL a Europa e America Settentrionale.
Un secondo progetto il cui inizio è previsto per la fine del 2008 è gestito da un consorzio Agip, ChevronTexaco, ConocoPhillips e NNPC. Il complesso situato a Brass e alimentato dai giacimenti Agip e Chevron consiterà di due treni ciascuno di 5 milioni di t/a. Il mercato previsto è quello statunitense.
Un altro progetto in programma, con base a Olokola vicino alle *gas facilities* Chevron Texaco di Escravos, sarà gestito da un consorzio Chevron Texaco in associazione con BG. L'impianto che utilizzerebbe la produzione da campi onshore avrà una capacità iniziale di 11 millioni di t erogate a partire dal 2009.
È inoltre in programma nella parte orientale del delta sull'isola di Bonny una nuova istallazione della Exxon Mobil (in associazione con NNPC) che sfrutterebbe il gas di Oso. Si prevede l'inizio nel 2010 con una capacità di 4,8 milioni di t/a.
Per quanto riguarda il GTL, dopo un lungo ritardo, la ChevronTexaco sta procedendo, in associazione con la NNPC, alla costruzione dell'impianto GTL di Escravos (34.000 bbl/d). Il progetto include la connessione della rete di Escravos con il West African Gas Pipeline (WAGP) per l'esportazione di gas in Benin, Togo, Ghana.

ASIA - PACIFICO

Cina

Nome ufficiale: Zhonghua Renmin Gongheguo (Repubblica Popolare di Cina)

Confini e territorio

Affacciata sull'Oceano Pacifico nella parte orientale del continente eurasiatico (Estremo Oriente), la Cina è per superficie il terzo paese del mondo dopo Russia e Canada, con un' estensione all'incirca uguale a quella degli Stati Uniti. I suoi confini toccano quattordici Stati, partendo da sud e procedendo in senso orario: Vietnam, Laos, Myanmar, India, Bhutan, Nepal a sud; Pakistan, Afghanistan, Tagikistan, Kirghizistan a ovest; Kazakhstan e Russia a nord-ovest; Mongolia a nord; Russia a nord-est; Corea del Nord a est. Le sue coste sono bagnate (da nord a sud) da tre mari dipendenti dall'Oceano Pacifico (Mar Giallo, Mar Cinese Orientale e Mar Cinese Meridionale).

Il territorio è per gran parte costituito da zone montuose e collinari o da altopiani; i bassopiani sono quasi esclusivamente litoranei, fuorché nel Nordest, dove il vasto bassopiano cinese, risultante dalla saldatura delle pianure alluvionali del Huang he e del Changiang, si estende verso l'interno del paese. Nella parte occidentale dello Stato predominano nettamente aree di quota elevata: gli altopiani, tra i quali primeggia quello, estesissimo, del Tibet, per la massima parte di altitudine superiore ai 4.000 m, nonché quelli, aridissimi, del Gobi e del Tarim (quest'ultimo, peraltro, ospita la Depressione di Turfan, seconda depressione assoluta della Terra (dopo quella del Mar Morto), scendendo a 154 m sotto il livello del mare; e il versante nord della più imponente catena montuosa del mondo, quella del Himalaya, che comprende i monti Everest (8.848 m) e K2 (8.611), le più alte vette del pianeta. La parte sudoccidentale del paese è un'immensa area collinare.

Il territorio della Repubblica Popolare di Cina è diviso in 22 Province, 5 Regioni autonome, 4 Municipalità e 2 Regioni amministrative speciali (Hong Kong e Macao); ancora aperta è la disputa circa lo status di Taiwan, isola a sudest della Cina (da cui la separa lo Stretto di Taiwan), bagnata a nord dal Mar Cinese Orientale e a sud dal Mar Cinese Meridionale: la Repubblica Popolare di Cina la rivendica come sua ventitreesima Provincia.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Con una popolazione, secondo stime del 2006, di 1.307 milioni di ab. (circa un quinto del totale mondiale; erano 1.243 milioni al censimento del 2000), la Cina è il paese più popoloso della Terra, seguita dall'India (1.100 milioni) e, a grande distanza, dagli Stati Uniti (298 milioni).

In Cina sono ufficialmente riconosciuti 56 gruppi etnici, al più numeroso dei quali, quello degli Han, appartiene oltre il 90% della popolazione; altri gruppi etnici ben distinti sono quelli degli Zhuang (1,5%), dei Manciù (1%), degli Uiguri, dei Mongoli, dei Tibetani. La lingua ufficiale, e più diffusa, è il cinese mandarino, al quale nelle Regioni autonome si aggiungono lingue locali, mentre nelle Regioni amministrative speciali l'idioma più parlato è il dialetto cantonese e sono utilizzate le lingue degli antichi colonizzatori (inglese a Hong Kong, portoghese a Macao). Tra le religioni prevale il Buddismo. Parte della popolazione segue il Taoismo, e alcune minoranze della popolazione praticano culti cristiani (4%) o islamici (2%). In Cina la libertà di culto è sancita dalla fine degli anni Settanta del Novecento, ma è sottoposta a forti restrizioni che assumono carattere persecutorio e costringono alcuni gruppi alla clandestinità.

La capitale è Pechino (in cinese Beijing, con 7.700.000 ab., ma 12.400.000 nell'intera agglomerazione urbana). Le altre città più popolose sono Shanghai (18.600.000 ab. nell' agglomerazione; non si dispone di altri dati), Canton (4.650.000 e 9.950.000 nell'agglomerazione), Wuhan (4.593.000 e 9.350.000), Chongqing (4.240.000 e 9.600.000) e Tianjin (9.800.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria in Cina è il renminbi (o Yuan, CNY), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di CNY8,1931=$1 e di CNY10,1964=€1. Dal 1994 al 2005 il renminbi è stato ancorato al dollaro statunitense al tasso di CNY8,28=$1, per poi essere rivalutato a CNY8,11=$1 e ancorato a un paniere di valute con la possibilità di oscillare per lo 0,3% del valore di riferimento rispetto al dollaro statunitense e del 3% rispetto alle altre valute.

A Hong Kong l'unità monetaria è il dollaro Hong Kong (HKD), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di HKD7,7776=$1 e di HKD9,67682=€1. Dal 1983 al 2005 il dollaro Hong Kong è stato ancorato al dollaro americano al tasso di HKD 7,8=$1, per poi introdurre un campo di oscillazione compreso fra HKD7,85-7,75=$1. A Macao l'unità monetaria è il pataca (MOP), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di MOP8,0112=$1 e di MOP9,96586=€1. Il pataca è ancorato al dollaro Hong Kong al tasso di MOP1,03=HKD1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. L'economia della Cina è seconda al mondo solo a quella statunitense per dimensione del PIL (a parità del potere d'acquisto) e deve la sua ascesa alla graduale riforma del sistema economico avviata nel 1978, con la lenta e progressiva apertura dell'economia pianificata verso un'economia più orientata al mercato, pur sotto il rigido controllo dello Stato. Il complesso insieme di riforme ha contribuito a determinare la sostenuta crescita del PIL, a un tasso medio annuo del 9,3% dal 1978 al 2004. Essa è stata favorita dall'istituzione di Zone Economiche Speciali (Shenzhen, Zhuhai, Shantou, Xiamen, Hainan, Pudong), con agevolazioni per il commercio e per gli investimenti esteri. Membro dell'Organizzazione Mondiale per il Commercio dal 2001, la Cina si propone come aggressivo competitore sui mercati internazionali per effetto del basso costo della sua manodopera. Nonostante la crescita, la popolazione della Cina si mantiene a un basso livello di reddito *pro capite*. L'agricoltura produce il 14,4% del PIL occupando il 49% della forza-lavoro, mentre l'industria e i servizi contribuiscono, rispettivamente, per il 53,1% e il 32,5% alla formazione del PIL e assorbono il 22% e il 29% della forza-lavoro. Il forte sviluppo industriale ha comportato un incremento della domanda energetica con conseguente pressione al rialzo dei prezzi sui mercati internazionali.

Hong Kong e Macao mantengono il loro status di economie di libero mercato, con la prima che riveste un ruolo di primo piano sui mercati finanziari a livello mondiale e la seconda che poggia sul turismo, in parte indotto dal gioco d'azzardo.

Bilancia commerciale. Forte della competitività dei suoi prodotti, la Cina ha una bilancia commerciale in attivo le cui esportazioni (macchinari e attrezzature, plastiche, attrezzature ottiche e mediche, ferro e acciaio) sono destinate a Stati Uniti (21,1%), Hong Kong (17,0%), Giappone (12,4%), Corea del Sud (4,7%) e Germania (4,0%); le importazioni (macchinari e attrezzature, petrolio e combustibili, plastiche, attrezzature ottiche e mediche, prodotti chimici, ferro e acciaio) provengono da Giappone (16,8%), Taiwan (11,4%), Corea del Sud (11,1%), Stati Uniti (8,0%) e Germania (5,4%).

Quadro energetico

La Cina è il secondo consumatore di energia primaria dopo gli Stati Uniti. È un paese importatore di olio la dipendenza dal quale (37% nel 2003) si prevede aumenti nei prossimi anni, con le note conseguenze sull'aumento dei prezzi. È anche il maggior produttore di carbone, utilizzato per il mercato interno. Nel 2004 ha prodotto 1.536,78 milioni di tep di energia e ne ha importati 90,37 milioni. Al consumo di 1.386,2 milioni di tep di energia commerciale hanno contribuito essenzialmente carbone (956,9 milioni) e olio (308,6) e in minor misura energia idroelettrica (74,2), gas (35,1) ed energia nucleare (11,3).

Si prevede che la domanda di energia primaria cresca entro il 2030 con un tasso annuo del 2,6% (2,3% il carbone, 3,4% l'olio, 5,4% il gas, 9% l'energia nucleare, 3,4% quella idroelettrica).

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1978*	*1979-1988*	*1989-1996*	*1997-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	2,5	5,5	4,8	3,3	4,2
Industria	7,9	11,6	14,3	9,7	10,6
Servizi	6,0	13,4	8,2	8,2	9,0
PIL	5,2	10,0	10,5	8,2	8,5

Fonte: elaborazioni su dati ONU.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. A parte le rudimentali estrazioni di idrocarburi note fin dall'antichità, i primi pozzi commerciali sono Dushanzi (1897) e Yanchang (1907). Nel periodo tra le due guerre l'attività di ricerca fu modesta, ma a partire dal 1949 furono esplorati in modo sistematico i maggiori bacini sedimentari e furono scoperti numerosi campi a olio e a gas, tra i quali Karamag (1955) nel Junggar Basin, il complesso di Daqing (1960) nel Songliao Basin e Dongxin (1961) nel Bohai Basin. Alla fine degli anni Settanta, vennero normalizzati i rapporti diplomatici con gli Stati Uniti con la conseguente collaborazione delle maggiori società petrolifere internazionali nell'esplorazione offshore. Nel Mar Cinese Meridionale e nel Pearl River Mouth Basin, nel 1979, in collaborazione con un gruppo di trenta compagnie internazionali, veniva infatti effettuato un rilievo sismico per definirne il potenziale minerario e nel 1982 aveva luogo la prima gara internazionale. Manifestarono interesse 46 compagnie, tra le quali quasi tutte le major. Il primo successo commerciale veniva conseguito dal consorzio ACT (Agip, Chevron e Texaco) con la scoperta di alcuni giacimenti di olio messi in produzione a partire dal 1995. Un'altra significativa scoperta di gas (Yacheng 13-1) veniva fatta dalla Arco a sud dell'isola di Hainan). Nell'area di Bohai, situata nella parte nordorientale dell'offshore cinese, dove l'attività petrolifera era iniziata già negli anni Sessanta con le importanti scoperte di Dongxin (1961), Shengtuo (1964), Gudao (1968) e Renqiu (1975), l'attività è stata gestita direttamente dalla Bohai Oil Co. (affiliata della CNOOC, China National Offshore Oil Corporation). Negli anni Novanta le prime compagnie ad acquisire diritti nell'area sono state Amoco, JCODC (Japan China Oil Development Corporation, un consorzio di compagnie giapponesi), Texaco, Bhp, Shell, Chevron, Petronas, Kerr McGee, Oxy, Phillips, Triton, Apache, Esso, EDC (Energy Development Corporation) e Agip.

Anche nel Mar Cinese Orientale ci sono state negli anni diverse gare alle quali hanno partecipato molte compagnie petrolifere che, dopo i deludenti risultati, hanno abbandonato l'area.

Per quanto riguarda l'attività onshore, a partire dal 1993 sono stati messi in gara diversi blocchi nei bacini del Tarim e dello Junggar. Anche bacini produttori di gas, come il Sichuan e l'Ordos, hanno suscitato l'interesse di diverse compagnie straniere (Enron, Shell e Texaco).

In conclusione, delle società operative in Cina in quei primi anni di attività, molte (ChevronTexaco, Agip, Japex, Kerr-McGee, Shell e altre) sono tuttora presenti. Accanto a queste si segnalano nuove compagnie quali Sunwing Energy, Statoil, Genting, Lowell, Roc Oil, Devon e Texas American Resources.

Per quanto riguarda le compagnie di Stato delegate alla gestione dell'attività petrolifera, nella riorganizzazione del 1998 sono state create due

strutture: la China National Petroleum Corporation (CNPC) e la China Petrochemical Corporation (Sinopec). La CNPC opera nelle aree settentrionali e occidentali del paese e la Sinopec in quelle meridionali; la prima resta orientata piuttosto verso la produzione e la seconda verso la raffinazione e la distribuzione di prodotti petroliferi. L'altra organizzazione è la CNOOC che si occupa dell'offshore e che vanta il 10% della produzione interna di idrocarburi. Anche se il controllo delle compagnie rimane tuttora in mano al governo, episodi di parziale privatizzazione hanno interessato le tre società tramite offerte pubbliche nel periodo 2000-02 con partecipazioni di BP (Bitish Petroleum) in CNPC, di ExxonMobil, BP, di Shell in Sinopec e di Shell in CNOOC.

Olio. Nel 2004 le riserve di olio della Cina ammontavano a 17,1 miliardi di bbl (erano 16,2 alla fine del 1994), prevalentemente distribuite nei bacini di Bohai e Songliao (entrambi con un 35% di riserve) e marginalmente nei bacini di Junggar (8%) e del Tarim (6%). Le riserve residue sono distribuite nei bacini di Pearl River Mouth, Ordos e Qaidam.
Nel Bohai Basin i maggiori giacimenti di olio sono: Renqiu (1,7 miliardi di bbl), Shengtuo (1,2 miliardi), Gudao, Penglai, Shuguang e Chengdao (tra 500 milioni e 1 miliardo di bbl). Nel Songliao Basin a terra spicca il complesso di Daqing, (15,5 miliardi) e nello Junggar Basin quello di Karamai (oltre 1 miliardo di bbl); mentre nel Tarim Basin sono localizzati i giacimenti di Tahe (oltre 1 miliardo di bbl), di Tazhong 4 (250 milioni), di Hade (170), di Lunnan (135). Nel Pearl River Mouth Basin sono presenti i campi di Huizhou 26-1 (210 milioni di bbl), Liuhua 11-1 (170), Huizhou 32-3 (130), Xijiang 30-2 (125), Xijiang 24-3 (100). Nell'Ordos Basin sono ubicate le scoperte di Ansai (571 milioni), Xifeng (568 milioni) e Jing'an (345 milioni). Infine, nel Qaidam Basin ricordiamo quelle di Gasikule (300 milioni) e Wunan (58 milioni).
La produzione di olio durante il 2004 è stata di 3,49 milioni di bbl/d a fronte di un consumo di 6,68 milioni di bbl/d (in crescita del 15,8 % rispetto all'anno precedente). Nel 1994 la produzione era di 2,9 milioni di bbl/d. Il greggio prodotto proviene dai bacini onshore, in particolare dal campo di Daqing, che, operativo dal 1963, contribuisce per 900.000 bbl/d alla produzione. Un altro campo è Liaohe, nel Bohai Basin, per il quale sono in corso diversi contratti di riabilitazione produttiva. È ipotizzato lo sviluppo di nuove scoperte nell'area di Shengli, nel Bohai e nel Pearl River Mouth, oltre ai progetti di sviluppo relativi ai campi di Bozhong della ChevronTexaco, di Peng Lai della Conoco Phillips (si ipotizza di incrementare la produzione fino a 140.000 bbl/d) e del campo a olio pesante di Luda della CNOOC. La necessità di importare olio ha spinto la CNPC ad acquisire partecipazioni in Azerbaigian, Canada, Kazakhstan, Venezuela, Sudan, Indonesia, Iraq e Iran. Il contributo di produzione che portano queste partecipazioni è di 300.000 bbl/d su di un'importazione di olio di 3,5 milioni di bbl/d.
Inoltre la CNPC ha acquistato il 60% della compagnia kazaka Aktobemunaigaz e ha firmato nel maggio 2004 un accordo per un oleodotto da Atyrau ad Alashankou che le permetterà di importare in Cina l'olio del Turgay Basin.
Anche la Russia è un'importante fonte di approvvigionamento (160.000 bbl importati nel 2004). Recentemente è stata decisa la costruzione dell'oleodotto che trasporterà nella penisola di Nakhodka, sul Pacifico, il petrolio della Siberia Orientale. L'oleodotto Siberia Orientale-Oceano Pacifico avrà una capacità di 600.000 bbl/d dal 2008 e di 1 milione dal 2015 e trasporterà il greggio destinato a Giappone e Corea del Sud. Una sua diramazione raggiungerà i terminal cinesi di Daqing.
Attualmente la Cina ha una capacità di raffinazione di 4,65 milioni di bbl/d con un numero elevato di raffinerie di modesta capacità. Si prevede un incremento della capacità di raffinazione con la costruzione di nuovi impianti, come la raffineria di Huizhou, da realizzarsi entro il 2008, o l'espansione della raffineria di Quongang, con aumento di capacità da 80.000 a 240.000 bbl/d. Questo progetto prevede la partecipazione di Exxon Mobil e Saudi Aramco.
È inoltre ipotizzata l'espansione della raffineria di Dushanzi nello Xinjiang parzialmente rifornita dal greggio kazako. Un aspetto critico del sistema cinese è la mancanza di infrastrutture per la raffinazione di greggi mediorientali pesanti, dei quali si prevede in prospettiva un aumento di importazione.

Gas. Nel 2004 le riserve ammontavano a 2.230 miliardi di m^3 (erano 1.670 nel 1994), localizzate nei bacini di Sichuan e Ordos (il 23% ciascuno), del Tarim (20%) e del Bohai (17%). Le riserve rimanenti sono distribuite negli altri bacini.
Nel Sichuan Basin si ubicano i campi di Puguang (198 miliardi di m^3), Kaijiang (70), Fenggu (57), Tieshanpo (50) e altri, mentre nell'Ordos Basin sono presenti Sulige (oltre 500 miliardi di m^3), Jingbian-Hengshan (488), Daniudi (211), Changbei (68), Wushenqi (33).
Nel Tarim Basin i campi a gas sono Kela 2 (215 miliardi di m^3), Tazhong 1 (85), Dina 1&2 (80), Dabei (65). Nel Bohai Basin il gas è associato nei campi di Qianmiqiao (218 miliardi di m^3), Banqiao (78) e Wenliu (66).
Nel 2004 la produzione di gas è stata di 40,8 miliardi di m^3 a fronte di un consumo di 39 miliardi di m^3 (incrementato del 19% rispetto all'anno precedente). Nel 1994 la produzione era stata di 16,6 miliardi di m^3 per un consumo equivalente. Il gas è stato utilizzato in passato solo in modesta quantità per la produzione di energia elettrica e rappresenta per il momento solo il 3% dell'energia consumata in Cina. Le previsioni di sviluppo indicano un consumo raddoppiato nel 2010, che presuppone un aumento della produzione e delle importazioni via tubo e sotto forma di GNL.
Le riserve di gas sono ubicate prevalentemente nelle aree occidentali e in quelle centro-settentrionali del paese e sono pertanto necessari gasdotti per trasportare il gas nelle città delle regioni orientali. Con questa finalità, nel 2005, è stata completata da CNPC la West-to-East Pipeline, che dalla Provincia dello Xinjiang occidentale porta il gas a Shanghai. Delle compagnie straniere solo la Shell è coinvolta nel progetto di sviluppo del campo di Changbei che fornirà gas alla linea di distribuzione.
Sono anche previste importazioni di gas dalla Russia, dal giacimento siberiano di Kovyktinskoye (Irkutsk) tramite la costruzione di un gasdotto destinato a raggiungere lo Xinjiang, che consentirà alla Cina di ricevere 20 miliardi di m^3 di gas all'anno. Nell'ambito regionale sono stati costruiti gasdotti minori come quello che collega i campi di Sebei nel bacino del Qaidam con la città di Lanzhou e quello che connette i campi della Provincia di Sichuan con le città di Hubei e Hunan, nel centro del paese. Una linea tra l'Ordos e Pechino è stata completata nel 1997, ma sembra necessaria una seconda linea per soddisfare le esigenze di mercato.
Anche le importazioni di GNL potranno assumere un carattere importante, soprattutto per l'area costiera meridionale, nel caso di mancato rifornimento dalla Russia. È in corso, con la collaborazione della BP, la costruzione del primo terminal di importazione GNL nei pressi di Canton. È stato a questo proposito stipulato un contratto di fornitura con l'Australia. Un secondo terminal (che dovrebbe essere completato entro la fine del 2007) è in costruzione a Zhengzhou, nella Provincia del Fujian, con fornitura dal giacimento indonesiano di Tangu della BP. Altri impianti di competenza CNOOC e Sinopec sono in corso di definizione. Anche nell'offshore sono in corso progetti di sviluppo. Oltre Yacheng 13-1, in produzione da tempo, anche il campo a gas di Chunxiao nel Mar Cinese Meridionale potrà portare un contributo, sebbene ubicato in un'area di contenzioso con il Giappone.

Indonesia

Nome ufficiale: Republik Indonesia
(Repubblica di Indonesia)

Confini e territorio

Situata a sud-est del continente eurasiatico e a nord di quello australiano, l' Indonesia è un vastissimo Stato arcipelagico formato da oltre 17.000 isole: alcune tra le maggiori del mondo (la Nuova Guinea, Borneo, Sumatra), altre di dimensioni minori ma ancora notevoli (Celebes, Giava), altre di superficie decisamente modesta (Piccole Isole della Sonda, Molucche), più migliaia di frammenti insulari sparsi in un grande mare mediterraneo interposto tra l'Oceano Indiano e il Pacifico. Alcune isole non sono interamente indonesiane, e pertanto in esse s'individuano brevi tratti di confini terrestri che separano l'Indonesia da Papua Nuova Guinea (nella Nuova Guinea), dalla Malaysia (nel Borneo), dallo Stato neoindipendente di Timor Est (nell'isola di Timor).
Morfologicamente il territorio è caratterizzato da pianure costiere in genere non molto estese e da rilievi nell'entroterra delle isole maggiori fin oltre i 3.000 m; la massima altitudine si raggiunge in Nuova Guinea (Monte Jaya, 5.030 m). L'Indonesia conta circa 400 vulcani, di cui un quarto attivi. Il clima è di tipo equatoriale, con valori costantemente elevati di temperatura e di umidità.
L'Indonesia è suddivisa in 31 unità amministrative: 28 Province, più le Regioni speciali di Aceh e di Yogyakarta e il Distretto speciale della capitale, Giacarta.

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1982*	*1983-1992*	*1993-1996*	*1997-2001*	*2002-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	4,0	3,9	2,7	1,1	3,3	3,1
Industria	7,9	8,3	10,7	−1,0	3,8	6,9
Servizi	8,6	7,4	7,2	−2,4	6,3	6,2
PIL	7,3	6,7	7,9	−1,3	4,6	5,8

Fonte: elaborazioni su dati ONU.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Con una popolazione di 219.000.000 ab. (stimati nel 2005; erano 206.264.595 al censimento del 2001), l'Indonesia è al quarto posto tra i paesi più popolosi del mondo, dopo Cina, India e Stati Uniti. La popolazione si concentra in gran parte nell'isola di Giava, la cui densità media supera i 1.000 ab./km^2.

Tra i gruppi etnici prevale nettamente quello dei Giavanesi (45%), seguiti dai Sundanesi (14%), dai Maduresi (7,5%) e dai Malesi (7,5%). Lingua ufficiale è l'indonesiano (*bahasa Indonesia*), una variante del malese, che tuttavia non è la prima lingua della maggior parte del paese essendo molto diffuse le lingue locali (*bahasa daerah*) delle diverse etnie, in particolare il giavanese; le lingue occidentali più parlate sono l'inglese e il nederlandese. L'87% della popolazione è di religione musulmana, il 6% protestante, il 4% cattolica, il 2% induista, l'1% buddista; in Indonesia è ammessa la libertà di culto.

Le maggiori città sono la capitale, Giacarta (8.390.000 ab., ma 16.900.000 nell'intera agglomerazione urbana), Bandung (2.400.000 e 3.125.000), Surabaya (2.400.000 e 3.025.000), Medan (1.900.000 e 2.700.000), Palembang (1.450.000 e 1.680.000) e Semarang (1.350.000 e 1.610.000). Tali città sono tutte nell'isola di Giava, tranne Medan e Palembang (Sumatra).

Economia

Moneta. L'unità monetaria in Indonesia è la rupia indonesiana (IDR) il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di IDR9.713,6273=$1 e di IDR12.071,2=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Basata sullo sfruttamento delle ampie risorse naturali di cui dispone il paese (tra cui petrolio, gas naturale e carbone), l'economia dell'Indonesia si caratterizza per la forte presenza diretta dello Stato. Il PIL è composto per il 14,7% dal settore agricolo (riso e tapioca, oltre ad arachidi, caucciù, cacao, caffé e olio di palma), per il 30,6% dall'industria (petrolifera e del gas, tessile, dell'abbigliamento, mineraria, cementifera e chimica) e per il 54,7% dai servizi (la cui domanda è principalmente pubblica). La maggior parte della forza-lavoro è assorbita dal settore agricolo (46,5%), seguito dai servizi (41,7%) e dall'industria (11,8%); il tasso di disoccupazione è dell'11,8%.

Lo sviluppo economico e industriale del paese è stato avviato a partire dagli anni Settanta con l'introduzione, da parte del governo militare del Presidente Suharto, salito al potere nel 1967, della politica del 'Nuovo ordine'. Tra la fine degli anni Settanta e la fine degli anni Novanta, l'economia è cresciuta a ritmi sostenuti, con un incremento medio annuo del PIL globale e *pro capite* pari, rispettivamente, all'11,3% e al 7,2%, La fase espansiva dell'economia si è interrotta con il dilagare della crisi finanziaria che nel 1997 ha colpito gran parte delle economie asiatiche e che ha comportato per l'Indonesia una brusca contrazione del reddito (13,1% nel 1998), una crescita dell'inflazione fino al 58% e una forte svalutazione della rupia. La crisi ha comportato un forte peggioramento delle condizioni di sviluppo del paese, già ostacolate da carenze infrastrutturali e da una diffusa corruzione, ma già a partire dal 1998 l'economia ha cominciato gradualmente a crescere riportandosi alla metà del primo decennio del 2000 sui livelli pre-crisi.

Bilancia commerciale. L'Indonesia mantiene un saldo attivo della bilancia commerciale positiva, anche se, dagli anni Settanta a oggi, la sua incidenza sul PIL è scesa da oltre il 30% a circa il 2%, facendo registrare anche valori negativi. I principali prodotti esportati sono olio e gas naturale, elettrodomestici, compensati, prodotti tessili e gomma; le importazioni sono costituite da macchinari e attrezzature, prodotti chimici, carburanti e generi alimentari. I principali partner commerciali sono il Giappone (20,3% delle esportazioni e 16% delle importazioni), gli Stati Uniti (12,7% e 5,2%), la Cina (8,2% e 14,3%) e Singapore (8,1% e 11,3%).

Quadro energetico

L'Indonesia è un paese produttore ed esportatore di gas e carbone e, dal 2004, importatore di olio. Nel 2004 l'Indonesia ha prodotto 258,01 milioni di tep di energia, consumandone oltre il 60%. Del consumo di 109,7 milioni di tep di energia commerciale, 54,7 milioni di tep sono di olio, 30,3 di

campo a olio
campo a gas
campo a olio e gas
oleodotto
gasdotto
gasdotto in costruzione o in progetto
principali bacini petroliferi
principali raffinerie
principali terminal
impianti di esportazione di GNL
impianti di esportazione di GNL in costruzione
impianti di esportazione di GNL in progetto
impianti di importazione di GNL in progetto
impianti di importazione di GNL speculativi
agglomerazioni urbane (abitanti)
più di 5.000.000
1.000.000 - 5.000.000
centri urbani (abitanti)
meno di 1.000.000

gas, 22,2 di carbone e 2,5 di energia idroelettrica La domanda di energia primaria è stimata crescere, entro il 2030, con un tasso annuale del 2,7%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. La ricerca petrolifera nelle Indie Orientali Olandesi iniziò nel 1890 con la Royal Dutch Company, che intraprese un'attività geologica e di perforazione. Vennero compiute alcune scoperte tra le quali la più importante fu il giacimento di Sanga Sanga (1897) nel Borneo orientale. Nel 1898 iniziò la produzione commerciale. All'inizio del Novecento entrarono nel paese la Standard Oil Company of New Jersey, che costituirà in seguito la Stanvac (Standard-Vacuum Petroleum), cercando di scalzare il monopolio Shell, e più tardi la Standard Oil of California. Nel 1936 a quest'ultima si aggregò la Texaco, con la quale venne costituita la Caltex. L'attività prevalente della compagnia si esplicò nel Central Sumatra Basin, nel quale si registrarono le maggiori scoperte negli anni Venti e Trenta. In questo periodo l'attività fu molto intensa anche negli altri bacini di Sumatra. Nel 1941, fu scoperto il campo di Duri. Nella Nuova Guinea occidentale (Irian Jaya), nel 1944, durante l'occupazione militare, i Giapponesi misero in evidenza il campo di Minas, che risulterà il più grande di tutto l'Estremo Oriente.
Quando l'Indonesia ottenne l'indipendenza dai Paesi Bassi (1949), alle principali compagnie già presenti nel paese fu data la possibilità di operare nelle concessioni detenute nel periodo prebellico. La nuova legge petrolifera del 1960 nazionalizzò gli asset petroliferi e causò un'interruzione dell'attività di ricerca. Vennero costituite le due compagnie di Stato, la Pertamina e la Permina (che confluiranno nel 1968 nella PT Pertamina). L'anno successivo alle compagnie straniere presenti nel paese fu assegnato l'incarico di operare come contrattisti nelle aree di competenza.
Dal 1968, con l'introduzione del Production Sharing Contract, l'esplorazione ebbe un notevole rilancio con l'intervento, soprattutto offshore, di numerose compagnie. Tra la fine degli anni Sessanta e l'inizio degli Ottanta furono scoperti numerosi giacimenti nell' offshore di West Java, Kutei e Natuna e nell'onshore di North, Central Sumatra e Irian Jaya.
Attualmente tra le molte compagnie che operano nel territorio indonesiano ricordiamo BP (British Petroleum), Chevron, ConocoPhillips, ExxonMobil, Inpex, PetroChina, Total e Unocal (adesso Chevron). La Shell ha abbandonato il paese nel 2001 dopo oltre cent'anni di permanenza. Sono presenti altre compagnie quali Amerada Hess, Anadarko, Energy World, Eni, KNOC (Korea National Oil Corporation), Kodeco, Kufpec, Lion, Lundin, Premier, Santos e Talisman, oltre a piccole compagnie indipendenti straniere e nazionali. Tra quelle indonesiane è da ricordare la PT Medco, compagnia molto aggressiva e attualmente operatore in diversi permessi. Anche compagnie di Stato come Petronas e CNOOC (China National Offshore Oil Corporation) sono attive nel paese e si presume che pure compagnie asiatiche come ONGC (Oil and Natural Gas Corporation), PNOC (Philippine National Oil Company), PTTEP (PTT Exploration and Production) e PetroVietnam possano essere interessate a operare in Indonesia.
Il settore energetico è stato recentemente riorganizzato. È stato costituito un Directorate General of Oil and Gas (Migas), strutturato in due enti, uno per l'upstream e l'altro per il downstream. Per l'upstream il BP Migas controlla le attività precedentemente gestite da Pertamina, relative ai PSC e ai contratti di cooperazione.

Olio. Nel 2004 le riserve di olio ammontavano a 4,7 miliardi di bbl (erano 9,6 nel 1994), distribuite nei bacini principali di Central Sumatra, Kutei, North Sumatra, South Sumatra e Northwest Java. Per la maggior parte i campi indonesiani sono ubicati nei bacini onshore, in particolare nel Central Sumatra Basin, che contiene il maggior giacimento dell'Indonesia, Minas, con 4,9 miliardi di bbl. Altri giacimenti del bacino sono Duri (2,8 miliardi di bbl), Bangko (690 milioni), Bekasup (640 milioni), Petani (440 milioni) e Pematang (290 milioni). Nel bacino la densità dell'olio varia dai 17,3-22 °API di Duri, ai 35,8 °API di Minas. Il bacino di Kutei include i campi di Handil (870 milioni di bbl), Attaka (660 milioni), Tunu (oltre 400 milioni di condensato), Sanga Sanga (300 milioni), Badak (55 milioni), Nilam (50 milioni). La densità dell'olio varia dai 13-37 °API di Sanga Sanga ai 32-42 °API di Attaka. Il North Sumatra Basin, contiene i giacimenti di Arun (730 milioni di bbl di condensato) e di Rantau (300 milioni). Nel South Sumatra Basin il maggiore giacimento è Talang Akar (360 milioni). La densità dell'olio è di 35,3 °API.
Il West Java Basin contiene l'aggregato di giacimenti Arjuna (1.480 milioni e i campi di Widuri (oltre 400 milioni) e di Jatibarang (195 milioni di bbl).
Gli altri bacini hanno interesse secondario. Ricordiamo i campi di Tandjung (150 milioni di bbl) nel Barito Basin, di Vorwata (oltre 200 milioni di condensato) nel Bintuni Basin, di Walio (200 milioni) nel Salawati Basin. La densità dell'olio varia da 33 a 35 °API. Il Tarakan Basin contiene il giacimento di Pamusian (200 milioni). La densità dell'olio varia da 45,8 a 46,5 °API. Il bacino offshore di Natuna ha 6 giacimenti di olio per un totale di riserve originarie recuperabili di circa 300 milioni di bbl. Il maggiore giacimento è KH o Kakap (200 milioni).
A partire dal 2004 la produzione non è più in grado di soddisfare la domanda interna. Infatti a fronte di una produzione di 1,12 milioni di bbl/d (comprensivi di 194.000 bbl/d di liquidi da gas e condensati) si registra un consumo di 1,5 milioni di bbl/d. Nel 1994 la produzione era di 1,58 milioni di bbl/d a fronte di un consumo di 770.000 bbl/d. La capacità produttiva attuale è ben al di sotto della quota di 1,45 milioni di bbl/d di greggio stabilita dall'OPEC.
Rispetto al 2003 vi è stato un declino di produzione dell'ordine del 4,5%, declino che è confermato nei primi mesi del 2005. Questo aspetto critico, oltre che all'età dei campi, è dovuto anche ai mancati investimenti di esplorazione e di sviluppo. D'altronde le condizioni fiscali e l'alto rischio esplorativo non sono un fattore di attrazione per nuovi capitali. Tra gli accordi in negoziato ricordiamo quello con ExxonMobil per sviluppare i campi in Central-East Java, la cui produzione dovrebbe iniziare nel 2009 con un picco massimo di 180.000 bbl/d. La produzione attuale proviene essenzialmente dai campi a terra dei bacini centrali e occidentali. La Chevron rimane il maggior produttore con una quota del 49%. La CNOOC è diventata il maggior produttore offshore dopo aver acquistato nel 2002 gli asset della Repsol.
Anche altri operatori stanno sviluppando campi in terra (Kufpec, Pearl, PetroChina, PT EMP-Energi Mega Persada-, PT Medco, PT Pertamina, Vico) e nell'offshore (ConocoPhillips, Santos e Total).
L'Indonesia possiede sette raffinerie con una capacità complessiva di trattamento di quasi 1 milione di bbl/d. Le raffinerie più importanti sono: Cilacap, Central Java (348.000 bbl/d), Balikpapan, Kalimantan (241.000), Musi in South Sumatra (109.000), Balongan a Giava (125.000) e Dumai in Central Sumatra (114.000). Le altre raffinerie, di capacità limitata, sono Sungai Pakning (Central Sumatra), Pangakalan Brandan (North Sumatra) e Cepu (Central Java). Inoltre è in programma la costruzione di una raffineria a Pare-Pare, South Sulawesi, tramite un consorzio al quale partecipano anche gruppi sauditi e cinesi per raffinare il greggio saudita da esportare in Cina. Anche l'Iran sembra interessato a finanziare una raffineria per il trattamento del proprio olio.

Gas. Nel 2004 le riserve di gas assommavano a 2.560 miliardi di m^3 (erano 1.700 miliardi nel 1994), ubicate nei bacini di Kutei, North Sumatra e Bintuni.
I campi più significativi sono quelli di Arun (380 miliardi di m^3) e Kuala Langsa (133 miliardi) nel North Sumatra Basin; quelli di Tunu (472), Badak (200 miliardi) Peciko (178), Nilam (142), Attaka (80), Handil (67), Mutiara (28), Semberah (23) nel Kutei Basin, Natuna (oltre 1.300 miliardi, ma con elevate percentuali di biossido di carbonio) nel Natuna Basin; Terang-Sirasun (31) e il Pagerungan (30 miliardi) nell'East Java, Vorwata (238) e Wiriegar deep (125) nel Bintuni Basin.
Nel 2004 la produzione di gas è stata di 73,3 miliardi di m^3 (erano 62,2 nel 1994), a fronte di un consumo di 33,7 miliardi di m^3. Considerato che il paese sta diventando un importatore di greggio, il governo cerca di incentivare l'uso del gas nel mercato interno, anche se le infrastrutture non sono particolarmente favorevoli a un utilizzo diffuso del gas.
L'Indonesia è tuttora il maggior esportatore di GNL con 33,49 miliardi di m^3/a esportati, dei quali 21,5 miliardi verso il Giappone, 7,3 verso la Corea del Sud e il rimanente verso Taiwan. Pertamina è l'agente unico nei contratti di vendita di GNL alla Corea del Sud e a Taiwan.
Un progetto di importanza fondamentale per il gas naturale indonesiano è quello di Tangguh della BP (ex Arco) nella regione di Irian Java. Lo sviluppo del campo con riserve considerevoli di gas prevede un impianto con due 'treni' di capacità complessiva di 10 miliardi di m^3/a (7,6 milioni di t). Un contratto di vendita che prevede la consegna a partire dal 2008 è stato stipulato con Cinesi e Coreani.
Attualmente esistono in Indonesia due impianti di esportazione GNL ubicati ad Arun (capacità annua 6,8 milioni di t) e a Bontang (capacità annua 22,6 milioni di t), quest'ultimo operativo dal 1977. I gasdotti principali sono ubicati a Sumatra, ma ci sono diversi progetti che prevedono collegamenti con i campi offshore. In particolare ricordiamo quello di Natuna che dovrebbe portare il gas a Singapore, oltre ad altri progetti con trasporto di gas fino alle Filippine non ancora ben definiti.
In un contesto di utilizzo differenziato del gas viene anche presa in considerazione, in collaborazione con la Shell, la possibilità di costruire in Indonesia un impianto di GTL.

AMERICA SETTENTRIONALE

Canada

Nome ufficiale: Canada

Confini e territorio

Il Canada è un vasto paese federale (secondo per estensione solo alla Federazione Russa) che occupa la parte settentrionale del Nordamerica. Confina con gli Stati Uniti a sud e a nordovest (Alaska), mentre le sue coste sono bagnate a nord dal Mar Glaciale Artico, a est dall'Oceano Atlantico e a ovest dall'Oceano Pacifico.

Il territorio è morfologicamente assai vario: a ovest si ergono la Catena Costiera, in prossimità dell'oceano, e, più all'interno, la porzione canadese delle Montagne Rocciose che, verso est, scendono sulle pianure sedimentarie solcate da fiumi e costellate da laghi. La zona sudorientale è caratterizzata dai Grandi Laghi Laurenziani, dalla pianura del fiume San Lorenzo e dalla parte settentrionale della catena dei Monti Appalachi; quella settentrionale è frazionata in numerosissime isole di varie dimensioni che formano l'Arcipelago Artico Americano. Il Canada è particolarmente ricco di risorse naturali (forestali, energetiche e minerarie) e il suo clima, temperato-freddo nel sud del paese, diventa gradualmente più rigido procedendo verso nord, fino ad assumere caratteristiche tipicamente polari.

Il Canada è diviso in 10 Unità federate (Province) e 3 Territori, le prime riconosciute dalla Costituzione e con un più ampio ventaglio di competenze e responsabilità rispetto ai territori istituiti dal governo federale.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Il Canada contava nel 2005, secondo una stima, una popolazione di 32.270.000 ab., concentrata per la maggior parte (circa il 90%) a ridosso del confine meridionale con gli Stati Uniti. La maggior parte della popolazione è di origine europea (28% inglese, 23% francese, 15% altro), il 26% ha origini miste, il 2% è formato da Amerindi, il 6% da minoranze prevalentemente asiatiche, africane e arabe.

Lingue ufficiali sono l'inglese e il francese, parlate rispettivamente come prima lingua dal 59,3% e dal 23,2% della popolazione; anche se oltre il 98% della popolazione parla una o entrambe le lingue ufficiali. L'85% dei francofoni è concentrato nella Provincia del Québec. Si parlano poi molte lingue non ufficiali, di cui le più diffuse sono il cinese, l'italiano e il tedesco. La maggior parte della popolazione si professa cristiana (il 43,2% cattolica, il 29,2% protestante, il 4,2% di altre confessioni cristiane), mentre il 6% di altre religioni e il 16,4% non dichiara alcuna religione.

La capitale federale è Ottawa, compresa nella Provincia dell'Ontario, con 827.000 ab. La città più popolose sono: Toronto, pure nell'Ontario, di cui è capitale, con 2.484.999 ab., ma 5.300.000 nel complesso dell'agglomerazione urbana; Montréal, nel Québec, con 1.040.000 ab. e 3.635.000 nell' gglomerazione; Calgary, nell'Alberta, con 879.000 e 1.060.000 ab.; Edmonton, nell'Alberta, con 666.104 e 1.020.000; Vancouver, nella Columbia Britannica, con 546.000 e 2.200.000; Québec, capitale della Provincia omonima, 507.000 e 720.000.

Economia

Moneta. L'unità monetaria in Canada è il dollaro canadese (CAD), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di CAD1,2120=$1 e CAD1,50873=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. L'economia canadese si caratterizza per essere un'economia di libero mercato con una ridotta presenza dello Stato, affine al modello economico statunitense. Il forte sviluppo, a partire dalla fine della Seconda Guerra Mondiale, delle attività manifatturiere e minerarie e dei servizi ha trasformato il Canada da paese prettamente rurale in un moderno paese industrializzato e caratterizzato da un'alta incidenza del terziario sia nella formazione del PIL (68,7%), sia nell'impiego della forza-lavoro (75%).

La grande varietà e disponibilità di risorse naturali ha rappresentato uno dei principali motori di crescita del paese, stimolando un forte sviluppo industriale e favorendo una notevole crescita del commercio con l'estero. In particolare il Canada è uno dei principali produttori mondiali di oro, nichel, uranio e piombo che vengono scambiati principalmente con gli Stati Uniti, così come avviene per le risorse energetiche quali petrolio, gas naturale ed energia elettrica. Il Canada è un esportatore netto di energia e si caratterizza per gli alti consumi energetici *pro capite* di energia (428 milioni Btu del 2003 contro i 340 degli Stati Uniti), fattore questo che ha determinato effetti ambigui e divergenti degli shock petroliferi (e, in generale, delle fluttuazioni di prezzo del petrolio) sull'economia del paese. Se nel breve termine shock di prezzo possono comportare una riduzione del potere d'acquisto, nel medio-lungo termine questi possono comportare un incremento del valore delle esportazioni del Canada con effetti positivi sul PIL. Tale impatto comporterebbe effetti diversi da regione a regione, essendo alcune Province (fra cui Alberta) caratterizzate da un'elevata produzione di petrolio e altre (Ontario e Québec) da un elevato consumo.

Nel corso degli ultimi trent'anni l'economia canadese è cresciuta a un tasso medio annuo vicino al 3%, frenata solo dalle due recessioni rispettivamente della fine degli anni Ottanta e dell'inizio degli anni Novanta: a queste ha fatto seguito un decennio di sostenuta ripresa in un contesto di riforme strutturali (fra cui una riduzione del prelievo fiscale e la liberalizzazione del commercio), durante il quale il conseguimento di un saldo attivo nei conti pubblici ha contribuito sensibilmente alla riduzione del debito pubblico, la cui incidenza sul PIL si è ridotta di oltre 30 punti percentuali, scendendo al 38,7%.

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1974-1984*	*1985-1994*	*1995-2004*	*1974-2004*
Agricoltura	1,2	1,4	1,8	1,5
Industria	1,8	1,4	3,7	2,4
Servizi	3,1	2,6	4,6	3,5
PIL	2,9	2,2	3,6	2,9

Fonte: elaborazioni su dati ONU.

Bilancia commerciale. L'economia canadese dipende in maniera sostanziale dal commercio internazionale e le esportazioni rappresentano circa un terzo del PIL. Il principale partner commerciale sono gli Stati Uniti, che assorbono circa l'85% delle esportazioni del Canada. Queste sono costituite principalmente da: veicoli a motore e componentistica, macchine industriali, aeromobili e impianti per telecomunicazioni; prodotti chimici, plastiche e fertilizzanti; legno, petrolio, gas naturale, energia elettrica, alluminio.

Il commercio internazionale è stato favorito dalla stipula di accordi di libero commercio, tra i quali lo United States-Canada Free Trade Agreement (FTA) del 1989 cui ha fatto seguito nel 1994 il North American Free Trade Agreement (NAFTA) che include anche il Messico. Questi accordi non solo hanno accelerato l'integrazione commerciale ed economica del Canada, soprattutto con gli Stati Uniti, ma hanno anche reso il Canada un importante punto di accesso per le imprese straniere al mercato nordamericano. Anche dal lato delle importazioni gli Stati Uniti rappresentano il principale partner con una quota di circa il 59%, seguiti a distanza da Cina (6,8%) e Messico (3,8%).

Quadro energetico

Il Canada è un paese esportatore di olio, gas e carbone ed è inoltre il maggior produttore mondiale di energia idroelettrica. La produzione di energia totale nel 2004 è stata di 397,49 milioni di tep, a fronte di un'esportazione di 134 milioni di tep, mentre il consumo interno di energia è stato di 307,5 milioni di tep (99,6 di olio, 80,5 di gas, 30,5 di carbone, 76,4 di energia idroelettrica e 20,5 di nucleare).

Si prevede per il Canada una crescita della produzione dell'1% nei prossimi decenni fino al 2030. Inoltre il Canada potrebbe portare un grande contributo con la produzione di olio sintetico (3,5 milioni di bbl/d entro il 2025) dalle *oil sands*. Anche la produzione di gas è destinata a crescere nei prossimi anni.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. La fase pionieristica dell'industria petrolifera canadese risale al 1858. Avviata nelle regioni orientali del paese, in seguito si estese in quelle occidentali, dove, peraltro, erano da tempo noti i depositi bituminosi ampiamente descritti già dalla seconda metà del Settecento. Ma i primi idrocarburi che vennero sfruttati industrialmente furono gli accumuli gassiferi dell'Alberta scoperti nel 1883 dalla Canadian Pacific Railway. Il primo campo commerciale a olio venne scoperto nel 1914 dalla Calgary Petroleum

Products, a Turn Valley, nelle *foothills* dell'Alberta. In seguito a questo risultato intervennero nell'area numerose compagnie, che perforarono un discreto numero di pozzi. Le riserve di olio del campo verranno poi sviluppate nel 1936 e il campo resterà il grande produttore canadese fino al 1947. Tra le compagnie di quel periodo ricordiamo soprattutto la Imperial Oil Limited (in seguito controllata della Standard Oil New Jersey). Questa compagnia, proprietaria di una raffineria a Sarnia, nell'Ontario, all'inizio importante più che altro sotto il profilo della raffinazione e della commercializzazione, nel 1917 entrò (tramite un'affiliata) in competizione con la Shell per acquisire i diritti minerari nel Canada occidentale. Nel 1920 fu scoperto il Norman Well, sul Mackenzie, che nel 1942 servì per rifornire di idrocarburi le truppe militari in Alaska. La Shell invece, anche se presente in Canada dal 1911, iniziò l'esplorazione solo al principio degli anni Quaranta e nel 1944 scoprì il campo di Jumping Pound. Negli anni della guerra, nonostante la ricerca fosse discontinua, furono fatte alcune scoperte (Loydminster, Princess e Conrad), ma fu nel 1947 che venne scoperto dall'Imperial, vicino a Edmonton, il campo a olio di Leduc, che con i suoi 328 milioni di bbl rappresentò l'inizio di una intensa esplorazione anche da parte di altre compagnie, quali British American, Standard California, Texaco, Canadian Gulf, Shell, Mobil, Amerada e molte altre indipendenti.
Vennero scoperti, in quegli anni, i campi di Redwater (1948), Goldenspike (1949), Acheson (1950), Homeglen-Rimbey (1950), Wizard Lake (1951), Bonnie Glen (1952), Nevis (1952) e Westerose (1952). Il miglior risultato si ebbe con la scoperta da parte della Socony (Mobil) del campo di Pembina (1953) e in seguito di Swan Hills (1957). Anche nel nordovest dell'Alberta, dopo il completamento del primo pozzo a olio a Peace River nel 1949 seguirono le scoperte di Whitelaw (1950), Belloy (1951), Fort Saint John (1951) e Sturgeon Lake (1952). Nel 1965 l'area di Peace River poteva contare già su di una ventina di campi a gas. Il maggior campo a olio è Boundary Lake, scoperto nel 1955 dalla Texaco. L'area più settentrionale del bacino al confine con i Territori del Nord vide in quegli anni le scoperte di Paddy (1955), Klua Creek (1956), e in seguito quelle di Rainbow (1965) e Zama (1966). L'esplorazione delle isole artiche fu intrapresa dal Governo canadese negli anni Sessanta. Nello Sverdrup Basin, dove nel 1970 la Panarctic Oil perforò il primo pozzo a gas, Drake Point N-67, l'esplorazione segnò un picco di attività nel 1973, con numerose scoperte di olio e gas. Nell'area della Mackenzie Valley, anche se le operazioni erano iniziate negli anni Sessanta con la perforazione di alcuni pozzi sterili, la Esso dopo i risultati di Prudhoe Bay aveva rilanciato l'attività e fatto la scoperta di Atkinson H-25, sulla Penisola di Tuktoyaktuk, nel 1970 e di Mayojak e Taglu nel 1971. L'attività ebbe un certo sviluppo a metà degli anni Settanta e a metà degli anni Ottanta, con diverse scoperte: Issungnak (1980), Koakoak (1981), Amauligak (1984) e Adlartok (1985). Anche nell'offshore orientale, l'esplorazione iniziò negli anni Sessanta con la prima scoperta a gas nello Scotian Basin di Onondaga (1969). Seguirono numerose altre scoperte (Thebaud, 1972, Primrose, 1972, Cohasset, 1973, Venture, 1979, South Venture, 1983, Olympia, Bluenose, Arcadia, Intrepid e Glenelg). Nell'area di Grand Banks di Newfoundland l'esplorazione registrò alcuni successi, dei quali i più importanti furono Hibernia e Terra Nova, oltre a Whiterose, Hebron e Ben Nevis. Le compagnie più rilevanti presenti nel paese sono ExxonMobil, che possiede la Imperial Oil, che è la compagnia più radicata nel paese, oltre a Shell, EnCana risultata dalla fusione di Alberta Energy Company e PanCanadian Energy. Operatori indipendenti sono Talisman, Suncor, EOG Resources, Husky Energy ed Apache.
Il Governo canadese ha costituito nel 1975 la Petro-Canada per ridurre l'influenza delle compagnie statunitensi. Nel 1991 è iniziata la privatizzazione che si è conclusa nel 2004.

Olio. Al 31 dicembre 2004 il Canada disponeva di riserve di olio pari a 16,8 miliardi di bbl (erano 10,4 nel 1994) con un rapporto riserve produzione di quasi 15 anni. Le riserve sono localizzate in gran parte nel Western Canadian Sedimentary Basin (la metà circa in Alberta) e in quantità marginale nei bacini di Grand Banks, del Mackenzie e dello Sverdrup.
Nel Western Canadian Sedimentary Basin, che è stato negli ultimi cinquant'anni la maggiore area

di produzione con oltre 20 miliardi di riserve cumulative scoperte, si ubicano i campi di Pembina (1.700 milioni di bbl), Redwater (oltre 800 milioni), Swan Hills (800), Rainbow (740), Provost (oltre 500). Nel Grand Banks Basin (circa 2,8 miliardi di bbl di riserve) si localizzano i giacimenti di Hibernia con 1.240 milioni di bbl, di Terra Nova, Whiterose, Hebron e Ben Nevis, mentre nel bacino del MacKenzie (1 miliardo di bbl) si ubicano i campi di Amauligak (235) Adlartok (113), Koakoak (81) Kopanoar (68). Lo Sverdrup Basin ha complessivamente 500 milioni di bbl contenuti prevalentemente nel campo di Cisco (300). Riserve di olio molto marginali si trovano infine nello Scotian Basin.
Oltre ai campi di olio convenzionale (sia leggero con 28 °API sia pesante al di sotto dei 28 °API) prima menzionati, sono da segnalare i consistenti depositi bituminosi che fanno del Canada, uno dei paesi petroliferi più ricchi del mondo. Le oil sands si distribuiscono su di una superficie di 77.000 km^2 nell'Alberta settentrionale e sono localizzati in quattro aree: Peace River, Athabasca, Wabasca e Cold Lake. Si tratta di oltre 2.000 miliardi di bbl, dei quali 150-300 miliardi sono riserve recuperabili con le attuali tecnologie.
Nel 2004 il Canada ha prodotto 3 milioni di bbl/d di olio a fronte di un consumo interno di 2,2 milioni di bbl/d. Ne produceva 2,2 milioni nel 1994, anno dal quale si assiste a una crescita continua nella produzione. La produzione deriva da tre aree di provenienza che sono olio convenzionale più o meno leggero del Western Canadian Sedimentary Basin, olio proveniente dai campi di frontiera dell'offshore orientale e infine l'olio non convenzionale estratto dalle oil sands. L'olio convenzionale del Western Basin ha rappresentato per molti anni la maggior parte della produzione canadese e anche se attualmente rappresenta ancora un 35% della produzione globale di greggio in futuro si prevede un aumento notevole della quota di olio non convenzionale. Nell'offshore atlantico la prima produzione si è avuta nel 1992 con il progetto COPAN (COhasset-PANuke) che ha prodotto oltre 40 milioni di bbl, mentre nel bacino di Grand Banks, nel 2003 la produzione è stata di 346.000 bbl/d. Nel 2004 il campo di Hibernia ha prodotto 204.000 bbl/d e il campo di Terranova 110.000, mentre è recente la messa in produzione di White Rose con 90.000 bbl/d.
Per le oil sands esistono due metodi (l'utilizzo dipende dalla profondità dei depositi) di estrazione: quello a cielo aperto e il recupero *in situ* che permette di produrre il bitume fluidificato dal vapore introdotto tramite pozzi di iniezione. Il recupero *in situ* rappresenta certamente il futuro dello sviluppo delle oil sands. Il processo di tipo estrattivo tradizionale è utilizzato in alcuni progetti: il Syncrude Project, operato da Canadian Oil Sands Limited, con produzione di 280.000 bbl/d nel 2004; il Suncor's Project con produzione analoga; l'Athabasca Oil Sands Project, operato da Shell Canada, con una produzione di 155.000 bbl/d. Il processo *in situ* è per ora utilizzato in progetti di dimensioni più modeste: il progetto Firebag della Suncor, con tecnologia Steam-Assisted Gravity Drainage (SAGD), ha una capacità produttiva di 35.000 bbl/d; il MacKay River Project (30.000) e il Dover (1.400) della Petro-Canada, i progetti Foster Creek (40.000), Christina Lake (10.000), Long Lake (2.500) e Nexen's Athabasca (1.300) della EnCana; infine, il progetto Cold Lake, della Imperial, di 140.000 bbl/d, oltre a una serie di altri progetti di minori dimensioni. Considerati gli elevati costi di recupero è chiaro che la produzione dell'olio sintetico è condizionata dal prezzo del greggio.
Una rete capillare di oleodotti trasporta il greggio dalle aree occidentali di produzione ai centri di consumo e verso gli Stati Uniti. Le più importanti linee di olio sono: la linea operata dalla Enbridge che trasporta l'olio dell'Alberta al Canada orientale e alla regione dei Grandi Laghi; la linea da Edmonton a Montreal, con capacità nel tratto iniziale di 1,7 milioni di bbl/d, che attraversa la frontiera degli Stati Uniti all'altezza del Manitoba, rifornisce la regione dei Grandi Laghi e raggiunge Sarnia, in Ontario, per poi dirigersi verso Montréal (quest'ultimo tratto, con capacità di 240.000 bbl/d, è stato recentemente programmato per un flusso di olio in senso contrario); la linea operata da Kinder Morgan, The Mountain Pipe Line (TMPL), che trasporta il greggio (260.000 bbl/d) dell'Alberta a Vancouver e da qui prosegue nello Stato di Washington.
Anche dall'Athabasca è operativo un oleodotto, con capacità di 570.000 bbl/d, che collega il progetto Suncor con il terminal Hardisty (Alberta), della Enbridge, mentre il Corridor Pipeline, di 260.000 bbl/d, collega l'area di produzione di Muskag River all'impianto Shell di Scotford, Alberta. Il flusso con gli Stati Uniti è garantito sia dalla Enbridge, che gestisce le linee su Chicago, sia dalla Kinder Morgan, che gestisce i collegamenti con Washington, con il Wyoming e con l'Illinois. Lo scambio a due direzioni con gli Stati Uniti permette l'esportazione di un olio pesante che il Canada non riesce a trattare essendo in questi ultimi anni cambiata la qualità dell'olio prodotto a favore di quello pesante. Il Canada può pertanto esportare l'olio pesante in eccesso e importare quello più leggero per uso interno.
La capacità di raffinazione è infatti di 2 milioni di bbl/d, concentrata in Alberta con 4 raffinerie e una capacità di trattamento di 447.000 bbl/d. Altre otto raffinerie sono invece localizzate nel Québec e nell'Ontario. La raffineria maggiore è quella di Saint John (New Brunswick), con capacità di 280.000 bbl/d.

Gas. Al 31 dicembre 2004 le riserve di gas in Canada ammontavano a 1.600 miliardi di m^3 (erano 1.900 nel 1994), con un rapporto riserve/produzione di 8,8, localizzate in prevalenza nel Western Sedimentary Basin. Altri bacini gas prone sono localizzati nell'area artica, come il Mackenzie Basin (260 miliardi di m^3) e lo Sverdrup Basin (430 miliardi di m^3), e nell'offshore atlantico (Scotian Basin con circa 200 miliardi di m^3 e Grand Banks Basin con 170 miliardi di m^3).
I principali campi a gas dell'Alberta sono Southeastern Alberta (379 miliardi di m^3), Crossfield (73), Kayob South (72), Waterton (72), Pembina (69), Westerose (40), Homeglen-Rimbey (23,7) e Leduc (14). Nella Columbia Britannica ricordiamo il campo di Ladyfern (7,3 miliardi di m^3). In Alberta nell'ultimo decennio i pool evidenziati hanno dimensioni relativamente modeste a parte alcune eccezioni. Nel Mackenzie Basin i principali campi a gas sono Taglu (59), Amauligak (38), Parsons Lake (35), Issungnak (32), mentre nello Sverdrup Basin i campi principali sono Drake Point (150), Hecla (84), White Fish (56), Jackson (28) e Kristoffer (28). Nello Scotian Basin, infine, ricordiamo i campi di Venture (43), Thebaud (26), Glenelg (12,4), Alma (11) e North Triumph (10).
Oltre al gas naturale un'altra risorsa importante è rappresentata dal CoalBed Methane (CBM), del quale la Columbia Britannica ha riserve di oltre 2.500 miliardi di m^3. Alcuni esperti ritengono che il Canada abbia complessivamente oltre 10.000 miliardi di m^3 di metano recuperabile dai CBM.
La produzione di gas in Canada è cresciuta regolarmente dai 149 miliardi di m^3 del 1994 ai 182,8 miliardi del 2004. Il consumo interno nel 2004 è stato di 89,5 miliardi di m^3, lasciando pertanto un buon margine all'esportazione. L'area di produzione preferenziale resta lo Stato dell'Alberta, ma anche la Columbia Britannica ha aumentato la sua quota di produzione. La produzione di gas è destinata a crescere nei prossimi anni sia per uso elettrico sia per utilizzo nel processo di recupero delle sabbie bituminose. L'aumento di produzione del gas nonostante il declino dei campi dell'Alberta vecchi o di modeste dimensioni è stato garantito grazie all'introduzione in linea di nuovi campi. Ricordiamo inoltre il già citato giacimento di Ladyfern, nella Columbia Britannica, che ha prodotto 7,3 miliardi di m^3 nel 2002 e meno della metà nel 2003, e lo Scotian Basin, nell'offshore della Nuova Scozia, che è un importante centro gas della costa atlantica. Il progetto SOEP (Sable Offshore Energy Project) di ExxonMobil e Shell è entrato in produzione nel 1999 con 4,1 miliardi di m^3/a e 20.000 bbl/d di GNL. Speculative ma possibili sono le produzioni da Hibernia e White Rose e dal Mackenzie Basin se viene completata la Mackenzie Gas Pipeline. Per quanto riguarda il coalbed methane nel 2004 la produzione è stata di circa 1 miliardo di m^3.
I gasdotti, gestiti da TransCanada, assommano a oltre 40.000 km e sono articolati in reti regionali (Alberta System, British Columbia System, Canadian Mainline e Foothills System). È in previsione, da parte di un consorzio guidato dalla Imperial Oil, la costruzione di un gasdotto di 760 miglia e con portata di 12 miliardi di m^3/a dall'area di MacKenzie all'Alberta dove il gas sarebbe immesso nel suo circuito nazionale, in competizione con il gasdotto dalla costa settentrionale dell'Alaska agli Stati Uniti con una portata di 47 miliardi di m^3/a, per il momento oggetto di discussioni e che non entrerebbe comunque in funzione prima del 2012.
Il Canada non ha impianti di importazione di GNL, ma sta costruendo il suo primo terminal in Nuova Scozia, a Bear Head, tramite un consorzio guidato da Anadarko. La prima consegna è prevista nel 2008. Sono inoltre previsti altri impianti sia sulla costa atlantica, in Nuova Scozia, sia su quella pacifica (Vancouver, Galvestone e Prince Rupert).

Messico

Nome ufficiale: Estados Unidos Mexicanos (Stati Uniti del Messico)

Confini e territorio

Il Messico occupa la sezione più meridionale del Nord America e si estende da nord-ovest a sud-est, restringendosi a sud nell'istmo di Tehuantapec per proseguire verso nord-est fino alla penisola dello

Yucatán. È il paese più settentrionale dell'America Latina. Confina a nord con gli Stati Uniti e a sud-est con Belize e Guatemala; a est s'affaccia sul Golfo del Messico e sul Mar Caribico e a ovest sull' Oceano Pacifico.
Il Messico presenta una variegata morfologia. Un grande ed elevato altopiano centrale è delimitato a ovest e a est da due catene montuose (Sierra Madre Occidentale e Sierra Madre Orientale) che convergono a sud nella Cordigliera Vulcanica, orientata in senso O-E, caratterizzata da alti coni vulcanici attivi (anche superiori ai 5.000 m) e fortemente sismica. La Sierra Madre Occidentale e la Sierra Madre Orientale sono affiancate esternamente da due pianure costiere, una sull'Atlantico e l'altra lungo il Pacifico.
Il Tropico del Cancro attraversa e divide all'incirca a metà il paese, che dunque dovrebbe presentare caratteri climatici tropicali e subtropicali; in realtà, con la latitudine si combinano altri fattori climatici, per cui il clima varia soprattutto secondo le zone altimetriche: caldo e umido nelle pianure costiere, diviene più mite e più secco nelle zone interne e in prossimità delle altitudini più elevate.
Il Messico è una Repubblica federale costituita da 31 Stati e da un Distretto Federale che ospita la capitale, Città di Messico, con la quale convenzionalmente s'identifica.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Il Messico contava 94 milioni di ab. nel 2000, anno dell'ultimo censimento ufficiale, divenuti, secondo una stima, 103,2 milioni nel 2005. Dopo il Brasile è il paese più popoloso dell'America Latina. I meticci costituiscono il 60% della popolazione, mentre il 30% è costituito da Amerindi e il 9% da Europei, principalmente Creoli; il restante 1% è formato da immigrati da paesi extraeuropei, in prevalenza mediorientali e cinesi. La Costituzione del Messico non prevede una lingua ufficiale, anche se lo spagnolo è parlato dalla larga maggioranza della popolazione. Il 6,2% degli ab. del Messico parla lingue amerindie, tra cui le più diffuse sono il nauhatl e il maya. Peculiare il caso della città di Chipilo nello Stato di Puebla: è stata fondata nel 1882 da immigrati italiani, prevalentemente provenienti dal Veneto, e ancor oggi gli ab. parlano il dialetto veneto dei loro avi.
L'88% della popolazione messicana è di religione cattolica, mentre il 5,2% aderisce a diverse fedi protestanti evangeliche, il 3,5% afferma di non professare alcuna religione e la restante parte pratica religioni bibliche non evangeliche (Testimoni di Geova, Mormoni e altri).
La capitale è Città di Messico (8.670.000 ab. nel 2005 nell'ambito del Distretto Federale, ma ben 22.000.000 circa nell'intera vastissima agglomerazione urbana). Le altre maggiori città sono: Guadalajara (1.646.000 e 4.375.000 nell'agglomerazione), Puebla (1.272.000 e 1.860.000), Monterrey (1.111.000 e 3.925.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria è il nuovo peso messicano (MXN). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di MXN10,8918=$1 e MXN13,56=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Dopo la Seconda Guerra Mondiale, l'economia messicana conobbe una fase di grande espansione. Il governo aveva incoraggiato lo sviluppo delle industrie di beni di consumo rivolte al mercato interno, imponendo tariffe protettive e altre barriere alle importazioni e aveva inoltre sostenuto l'espansione industriale tramite investimenti pubblici nell'agricoltura, nel settore energetico e nelle infrastrutture di trasporto. Una fase particolarmente espansiva per l'economia si ebbe negli anni Settanta, quando il paese conobbe un vero e proprio boom economico. Il PIL segnò in quegli anni una crescita reale media annua superiore all'8% (9,2% nel 1979); il settore manifatturiero fece registrare la crescita più sostenuta (con tassi superiori al 10% nel 1978 e nel 1979) attirando ingenti investimenti esteri. In quel periodo di crescita economica, il governo attuò politiche fiscali espansive (rivelatesi tuttavia 'distruttive' per l'eccessivo sperpero fiscale), avvalendosi dei proventi delle esportazioni petrolifere che erano cresciute in maniera massiccia. Tali scelte macroeconomiche generarono un elevato debito pubblico che rese il Messico particolarmente vulnerabile all'ambiente esterno; condizione, questa, che si ritorse contro il paese nei primi anni Ottanta.
A metà del 1981, il crollo dei prezzi del petrolio, l'aumento dei tassi d'interesse a livello mondiale, la crescente inflazione, la cronica sopravvalutazione della valuta nazionale e il progressivo deteriorarsi della bilancia dei pagamenti, con conseguenti enormi fughe di capitale, causarono una grave recessione. La ripresa fu lenta, anche a causa del catastrofico terremoto che colpì Città di Messico nel 1985. Solo a partire dal 1989, il PIL riprese a crescere in modo sostenuto, grazie al piano nazionale quinquennale (1989-94) adottato dal Presidente Carlos Salinas de Gortari che incentivava l'investimento privato tramite la privatizzazione delle imprese di Stato (tra cui la riprivatizzazione del sistema bancario, nazionalizzato nel 1982 a seguito della recessione) e la liberalizzazione dell'economia. Fu di estrema importanza, specie nel richiamare i capitali esteri, l'adesione nel 1992 al North American Free Trade Agreement (NAFTA) con Stati Uniti e Canada, entrato in vigore nel 1994. Gli sforzi di Salinas de Gortari non ridussero però il debito estero del Messico, che sperimentò una nuova crisi finanziaria, pesante benché durata un solo anno (1995). Il tasso di crescita del PIL passò dal 4,4% del 1994 al −6,3% del 1995 e quasi tutti i settori economici registrarono una forte contrazione. Tuttavia, già a partire dal 1996, l'economia messicana riprese a crescere a ritmi sostenuti, con l'eccezione del triennio 2001-03 caratterizzato da tassi d'incremento del PIL bassi o addirittura nulli, mentre nel 2004 il PIL ha fatto registrare una variazione positiva del 4,4%.
L'attuale sistema economico messicano si fonda sui principi del libero mercato; le industrie moderne coesistono con industrie tradizionali e il terziario contribuisce in misura preponderante alla formazione del PIL, soprattutto grazie a commercio, turismo e servizi finanziari. Anche il settore petrolifero riveste una significativa importanza nell'economia messicana in quanto, nonostante contirbuisca in misura ridotta alla formazione del PIL (nel 2004 l'intero settore minerario vi concorreva appena per l' 1,3%), genera il 10% circa dei ricavi provenienti dalle esportazioni e un terzo delle entrate del governo. Particolarmente importanti per l'economia del paese sono le *maquiladoras*, zone d'assemblaggio formatesi negli anni Sessanta del 20° secolo e ubicate presso il confine statunitense: questi stabilimenti lavorano materie prime o componenti provenienti dagli Stati Uniti, dove poi riesportano, senza dazio, i prodotti finiti (principalmente tessili ed elettronici). Altri importanti comparti industriali sono quello automobilistico, quello delle macchine utensili e l'industria chimica e petrolchimica che sfruttano le risorse nazionali di idrocarburi.
Nonostante il livello di sviluppo industriale raggiunto, il Messico deve ancora superare gravi problemi strutturali, quali quelli posti dalle condizioni di lavoro e di vita deplorevoli in cui versa buona parte della popolazione, dalla non equa distribuzione del reddito, dall'elevata disoccupazione e dalla diffusa corruzione.

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1981*	*1982-1989*	*1990-1995*	*1996-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	3,7	0,4	1,3	2,2	2,1
Industria	7,9	0,9	0,9	3,2	3,8
Servizi	6,8	0,9	1,8	4,1	3,7
PIL	6,9	0,8	1,5	3,6	3,5

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

Bilancia commerciale. Il Messico ha concluso 12 accordi di libero scambio con oltre 40 Stati, tra cui Guatemala, Honduras, El Salvador, paesi dell'Unione Europea (trattato firmato nel 1997 ed entrato in vigore nel 2000) e Giappone. Oltre il 90% del commercio complessivo del Messico avviene nell'ambito di tali accordi; sono quindi venute meno le alte barriere alle importazioni che avevano caratterizzato il secondo dopoguerra e il paese presenta oggi un elevato grado di apertura del mercato. A partire dall'adesione al NAFTA nel 1994, il commercio con gli Stati Uniti e il Canada si è triplicato. Il saldo della bilancia commerciale evidenzia al 2004 un deficit di 8,8 miliardi di dollari; le importazioni storicamente superano le esportazioni, nonostante il tendenziale forte incremento di queste ultime a partire dal 2005. Le importazioni riguardano principalmente beni di consumo e beni capitali, mentre le esportazioni interessano soprattutto olio e prodotti manifatturieri.

Quadro energetico

Il Messico esporta olio e importa gas e carbone. Nel 2004, a fronte di una produzione di energia di 253,86 milioni di tep, il paese ha esportato 86,15 milioni di tep. Il consumo di energia primaria commerciale è stato di 145,3 milioni di t (85,2 di olio, 43,3 di gas, 9,0 di carbone, 5,7 di energia idroelettrica e 2,1 di energia nucleare). La domanda di energia primaria è prevista in crescita con un rateo annuo del 2,5%. In particolare dovrebbe crescere la domanda di gas (crescita annua del 3,5 %) per cui si prevede ancora un'importazione o via tubo dagli Stati Uniti o come GNL dall'America Latina e dall'Asia. Solo in un periodo più lungo la produzione potrà soddisfare la domanda interna.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Il Messico, pur avendo indizi di superficie conosciuti fin dal 16° secolo che stimolarono le prime prospezioni petrolifere, dovette aspettare il primo decennio del Novecento perché si sviluppasse una ricerca sistematica da parte degli statunitensi C. Canfield ed E. Doheny, nell'area di Tampico, che portò in seguito alle scoperte delle immense riserve concentrate nelle due aree dei Northern Fields e di Golden Lane. Alla fine del primo decennio operavano nel paese la Huasteca Oil Company (controllata dai già citati Canfield e Doheny), la britannica Pearson Company, la East Oil Company della Southern Pacific Railroad, responsabili di importanti scoperte (Ebano, Furbero , Chijol, Juan Casiani, Cerro Azul-Toteco, Dos Bocas, Portrero del Llano, Panuco ,Topila e Chinammo-North Amatlan). La Shell intervenne nel paese nel 1912 nel distretto di Tampico e dopo aver perforato alcuni pozzi sterili, nel 1914 ottenne il primo successo che la pose, soprattutto nell'area dei Northern Fields, tra i massimi produttori già prima del 1920.
Nel 1917 il Messico adottò una nuova Costituzione che decretava la proprietà nazionale del sottosuolo, sottraendola ai proprietari degli appezzamenti. Vennero applicati all'attività petrolifera regole, canoni e tasse sulla produzione, che andarono a colpire le compagnie petrolifere straniere, in particolare Standard Oil, ma anche Shell, Sinclair, Gulf e Texas Company (altre compagnie erano attive nel paese: l'International Petroleum Corporation e la Atlantic Refining Company). All'inizio degli anni Venti i maggiori produttori di olio erano Shell, Huasteca (Panamerican), Transcontinental (Standard New Jersey) e in misura minore Gulf, Sinclair, Texas ed East Coast. Gli anni successivi videro l'intensificarsi dell'attività esplorativa al di fuori del distretto di Tampico. La Shell condusse ricerche sistematiche nell'area dell'istmo di Tehuantepec dove furono scoperti i giacimenti di Nuevo Talpa (1928), El Burro (1930), El Plan (1931). Anche il Messico nord-orientale (dove nel 1931 fu scoperto il campo a gas di Presa) venne esplorato da Marathon, Gulf e Standard. Nell'area diversi operatori perforarono oltre cinquanta pozzi; ma le scoperte di gas più significative saranno effettuate nei decenni successivi da Pemex (Petróleos Mexicanos).
Nel 1938 fu decretata l'espropriazione delle proprietà petrolifere, decreto che toccò la maggior parte delle compagnie petrolifere salvo qualche eccezione (Gulf). Furono colpite particolarmente la Shell e la Standard, che aveva acquisito una partecipazione significativa nella Panamerican. In concomitanza con la nazionalizzazione fu costituita la Pemex, responsabile di tutte le operazioni petrolifere, esclusa la distribuzione che fu affidata a una nuova compagnia di Stato, la Distribudora de Petróleos Mexicanos. Nel 1940 alla Pemex fu assegnata la proprietà degli asset nazionalizzati e la delega di acquisire tutti i titoli minerari delle società non espropriate. Alla Pemex, che riprese l'attività esplorativa in tutti i bacini, sono attribuibili scoperte importanti di olio nel Sureste Basin quali Samaria (1960), Iride (1961), Pastoria (1967), Cantarel (1977), Ku (1979), Abkatun (1979), Maloob (1979), Pol (1980), Jujo (1980), Tecominoacán (1983), Zaap (1990); poi, nel Tampico Basin, Humapa (1956), Tlacolula (1981), oltre ai campi a gas di Reynosa (1948), Culebra (1955), Arcos (1962), Arcabuz (1968), Cuitlahuac (1972). La prima scoperta offshore, dove l'attività ebbe inizio nel 1957, è Isla de Lobos (1963).
Dal 1990 le autorità messicane manifestarono una moderata apertura alle compagnie petrolifere straniere. BP (British Petroleum), Total, Shell e Chevron siglarono pertanto alcuni accordi di studio finalizzati all'analisi dei bacini.

campo a olio
campo a gas
oleodotto
gasdotto
gasdotto in costruzione o in progetto
principali bacini petroliferi
principali raffinerie
principali terminal
impianti di importazione di GNL in progetto
impianti di importazione di GNL speculativi
agglomerazioni urbane (abitanti)
più di 5.000.000
1.000.000 - 5.000.000
centri urbani (abitanti)
oltre 1.000.000
meno di 1.000.000

0 300 600 km

Nel 1992 la Pemex è stata riorganizzata in quattro comparti: upstream, raffinazione, gas e petrolchimica di base, petrolchimica. Per quanto concerne il gas, anche se Pemex ha il monopolio del gas nel paese, nel 1995 vi è stata una timida apertura ai privati i quali possono operare limitatamente a un solo settore (trasporto o stoccaggio o distribuzione) del processo petrolifero. La Energy Regulatory Commission (CRE) ha assegnato permessi a diverse compagnie (Repsol-YPF, Gas Natural, Tractebel, Gaz de France, Sempra Energía, Kinder Morgan, TXUEnergy, Grupo Diavaz, e Grupo Imperial).

Olio. Il Messico nel 2004 possedeva riserve di olio di 14,8 miliardi di bbl (erano 49,8 miliardi nel 1994).con un rapporto riserve/produzione di 10,6 anni. La mancata sostituzione delle riserve prodotte è imputabile a scarsi investimenti. Le riserve sono distribuite prevalentemente nei bacini del Sureste (scoperte cumulative di circa 45 miliardi di bbl) e di Tampico (riserve cumulative di 12 miliardi di bbl) e solo marginalmente negli altri bacini.
Nel Sureste i campi più significativi sono il Cantarel complex (18 miliardi di bbl di olio), il Bermudez complex (oltre 4 miliardi di bbl), oltre Ku (2), Maloob (1,7), Zaap (1,5), Tecominoacán (730 milioni) e tanti altri campi con riserve significative; mentre nel Tampico Basin si localizzano i campi di Poza Rica (1,3 miliardi), Humapa, Tlacolula e Pastoria, tutti con oltre 500 milioni di bbl ciascuno, Coyol (420) e Agua Fría (280).
Nel 2004 sono stati prodotti 3,82 milioni di bbl/d di olio (88% greggio, il resto condensati e GNL), così che il paese è divenuto il quinto produttore mondiale. Oltre l'80% della produzione proviene dal Sureste Basin, in particolare dal complesso di Cantarel che nel 2004 ha prodotto oltre 2 milioni di bbl/d di olio. Altri campi produttori sono i complessi Ku-Maloob-Zaap e Abkatun-Pol-Chuc, che producono circa 300.000 bbl/d ciascuno o, nell'onshore meridionale, Bellota-Jujo (212.000) e Samaria-Luna (182.000). La Pemex, oltre a contrastare il declino di produzione dei vecchi campi, si pone come obiettivo un incremento di produzione attraverso lo sfruttamento dei nuovi. Buona parte del greggio prodotto, il Maya, è un olio pesante (22-25 °API) e con un elevato contenuto in zolfo, ma si producono anche due greggi leggeri, l'Isthmus (34 °API) e l'Olmeca (39 °API), destinati prevalentemente al mercato interno. Considerato un consumo interno di 1,9 milioni di bbl/d, resta un notevole margine per l'esportazione, pari a 1,7 milioni, indirizzata soprattutto verso gli Stati Uniti e in quantità minore verso l'Unione Europea. Una parte di olio inoltre è fornita a prezzi agevolati ai paesi caribici e sudamericani.
Il sistema di oleodotti, lungo circa 4.600 km, è relativamente sviluppato ed è concentrato nelle aree orientali e sudorientali del paese per poi estendersi verso ovest nella zona industriale di Salamanca e Tula.
Il paese ha 6 raffinerie operative, con una capacità produttiva totale di 1,7 milioni di bbl/d: Salina Cruz (330.000), Ciudad Madero (320.000), Tula Hidalgo (320.000), Cadereyta (275.000), Salamanca (245.000), Minatitlán (194.000). Sono in corso progetti per incrementare la capacità di raffinazione, che però non saranno operativi prima del 2008. Il Messico controlla inoltre il 50% della raffineria di Deer Park in Texas per trattare l'olio pesante Maya.

Gas. Il Messico ha 420 miliardi di m^3 di riserve di gas (erano 1.940 nel 1994), localizzate soprattutto nei bacini del Sureste (riserve cumulative di oltre 1.500 miliardi di m^3), di Tampico (500) e di Burgos (300). Il declino delle riserve di gas è dovuto, come nel caso dell'olio, alla scarsità di investimenti nell'esplorazione e nello sviluppo.
Nei bacini del Sureste e di Tampico il gas è prevalentemente associato. Ricordiamo le riserve di gas associato di Cantarel (220 miliardi di m^3), José Colomo-Chiapilla (115), Samaria (quasi 100), Humapa (55), Jujo (40), Poza Rica (39), Tecominoacán (35), Panuco (27), mentre nel bacino di Burgos è prevalente il gas non associato dei campi di Reynosa (66 miliardi di m^3), Culebra (35), Arcos (16), Arcabuz (11), Monterrey (9).
Nel 2004 la produzione di gas, di 37,1 miliardi di m^3 (era di 25,9 miliardi nel 1994), non è stata in grado di soddisfare la domanda interna di 48,2 miliardi di m^3, rendendo necessaria l'importazione prevalentemente dagli Stati Uniti (8 miliardi di m^3). Buona parte della produzione del gas è legata a quella dell'olio. Il 34% della produzione proviene dal Golfo di Campeche, mentre il gas libero proviene dalla zona di Burgos. Il campo con maggior produzione è Cantarel, che nel 2004 ha prodotto 8 miliardi circa di m^3, seguito da Caan (2,2) e Muspac (1,5); mentre il produttore più significativo dei campi non associati è Culebra (1,7 miliardi di m^3). Nello Strategic Gas Plan del 2000 sono stati presi provvedimenti nel tentativo di recuperare il gas non utilizzato e di aumentare i fondi per l'esplorazione al fine di rinvenire nuove riserve. Inoltre, per migliorare i processi, anche se la legislazione impedisce l'accesso all'upstream delle compagnie straniere, sono stati assegnati dei contratti di servizio (MSC) sulle operazioni di produzione. Il primo bid del 2003 ha permesso di assegnare alcune licenze a operatori stranieri (Repsol-YPF, Petrobras, Teikoku, l'argentina Tecpetrol e a statunitense Lewis Energy) e nazionali (Grupo Diavaz, Industrial Perforadora de Campeche). I contratti sembrano un primo passo verso l'apertura del settore, con buona possibilità di aumentare la produzione.
Pemex gestisce i gasdotti (la rete è di 9.000 km) con 11 centri di trattamento gas che producono 450.000 bbl/d di gas liquido naturale (GNL) e opera la distribuzione ai centri di consumo dal Sureste al Messico centrale. È garantito anche il collegamento con gli Stati Uniti tramite una serie di gasdotti. Recentemente è stato aperto l'Eagle Pass International Pipeline tra l'Eagle Pass in Texas e Piedras Negras in Messico. È in programma inoltre la costruzione di nuovi gasdotti (Tamazunchale e Terranova-Oriente). Sono inoltre previsti alcuni terminali GNL per importare il gas necessario ai consumi interni. Il progetto più avanzato è quello di Altamira (gestito da Shell, con cooperazione di Total e Mitsui, con capacità iniziale di 5,2 miliardi e capacità massima di 13,5 miliardi di m^3/a) con probabile fornitura di gas nigeriano. Inoltre, Sempra Energía e Shell stanno sviluppando il terminal Energía Costa Azul in Ensenada (Golfo di California), con previsione di importare il gas dai campi di Sakhalin (Russia), di Gorgon (Australia) e di Tangu (Indonesia). Sono in corso di definizione altri progetti in collaborazione con Chevron (relativi al terminal di importazione GNL vicino alle Coronado Islands), con Repsol-YPF (terminal di importazione GNL a Lázaro Cárdenas, nello Stato di Michoacán) e con Dkru (terminal di importazione di GNL a Puerto Libertad, nel Golfo di California).

Stati Uniti

Nome ufficiale: United States of America (Stati Uniti d'America)

Confini e territorio

Gli Stati Uniti sono un paese federale del continente nordamericano, composto da 50 Stati e un Distretto. Confinano a nord con il Canada, a est e parzialmente a sud sono bagnati dall'Oceano Atlantico, a sud confinano con il Messico, a ovest s'affacciano sull'Oceano Pacifico. Il territorio continentale degli Stati Uniti include anche una porzione separata dal corpo principale per l'interposizione di un lembo di territorio canadese: lo Stato federato dell'Alaska, all'estremità nordoccidentale dell'America Settentrionale. Oltre all'Alaska, un altro Stato federato è privo di continuità con il resto del paese: si tratta delle isole Hawaii, situate nella fascia tropicale dell'Oceano Pacifico a quasi 4.000 km dall'America Settentrionale.
Il territorio continentale, ampio e vario, è caratterizzato nella parte occidentale dalla presenza di elevate catene montuose di origine terziaria, tra le quali le più note sono le Montagne Rocciose, che si estendono da nord a sud lungo tutto il continente; a esse si affiancano, più a ovest, in prossimità del Pacifico, altri allineamenti (Catena Costiera, Sierra Nevada). La parte centrale del continente è costituita dalle Grandi Pianure, mentre verso nord-est, al confine col Canada, si estende la regione dei Grandi Laghi. Verso la costa orientale si trovano i monti Appalachi, catena più antica e di altezza più modesta. Il territorio dell'Alaska è caratterizzato da zone montuose e da ampie valli fluviali, mentre le Hawaii sono isole di formazione vulcanica. Il clima nel continente americano è prevalentemente di tipo temperato, semiarido nelle Grandi Pianure a ovest del fiume Mississippi, arido a sud-ovest del Gran Bacino; è invece di tipo tropicale in Florida e nelle isole Hawaii e polare in Alaska. La regione del Golfo del Messico è spesso colpita, da giugno a novembre, da violenti uragani.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Gli Stati Uniti contano una popolazione di 298.200.000 abitanti in larga parte di origine europea, tra i quali sono particolarmente numerosi quelli di origine tedesca (15,2%), irlandese (10,8%), inglese (8,7%), italiana (5,6%), francese (3%). Minoranze importanti sono la comunità ispanica (o latina, 12,5%), quella afroamericana (8,8%) e quella di origine asiatica (3,6%), mentre la popolazione indigena (amerindi) non supera l'1% del totale. Benché l'inglese sia parlato come unica lingua dall'82,1% della popolazione (solo l'1,3% non parla affatto inglese), gli Stati Uniti non hanno una lingua ufficiale a livello federale. Dopo l'inglese la lingua più diffusa è lo spagnolo (10,7%). L'inglese è tuttavia riconosciuto come lingua ufficiale in trenta Stati, in tre dei quali assieme ad altra lingua: il francese (Louisiana), lo spagnolo (Nuovo Messico), l'hawaiano (Hawaii). La maggior parte della popolazione si professa di religione cristiana: 52% protestante e 24% cattolica. Minoranze religiose sono quella ebraica (1%) e musulmana (1%), mentre il 10% professa altre religioni e il 10% nessuna. La capitale è Washington (nel Distretto di Columbia, 550.000 ab., ma 8.500.000 nell'intera agglomerazione urbana). Le

città di maggiori dimensioni sono: New York (Stato di New York, 8.104.000 ab., ma ben 21.800.000 nell'agglomerazione), Los Angeles (California, 3.846.000 e 17.900.000), Chicago (Illinois, 2.862.000 e 9.750.000), Houston (Texas, 2.013.000 e 6.000.000), Filadelfia (Pennsylvania, 1.750.000 e 6.000.000), Phoenix (Arizona, 1.321.045 e 3.715.000), San Diego (California, 1.223.400 e 2.950.000), Dallas (Texas, 1.189.000 e 6.000.000), San Antonio (Texas, 1.144.646 e 1.940.000), San Francisco (California, 750.000 e 7.200.000).

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1974-1984*	*1985-1994*	*1995-2004*	*1974-2004*
Agricoltura	1,7	1,6	1,8	1,8
Industria	1,0	1,6	1,5	1,5
Servizi	3,3	3,2	4,1	3,5
PIL	3,0	2,9	3,4	3,1

Fonte: elaborazioni su dati ONU e Dipartimento del Commercio degli Stati Uniti, Ufficio di Analisi Economica.

Economia

Moneta. L'unità monetaria negli Stati Uniti è il dollaro USA (USD), il cui tasso di cambio medio nel 2005 è stato di $1,24409=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Gli Stati Uniti sono la più grande potenza economica del mondo, con il più alto valore del PIL (11.734 miliardi di $ al 2004). Caratterizzati da un sistema economico di libero mercato, gli Stati Uniti si sono differenziati, rispetto a quanto avvenuto in Europa, per la limitata presenza dello Stato nell'attività economica e di conseguenza per l'ampio spazio lasciato alle imprese private. Il forte sviluppo dell'industria, dei mercati finanziari e del settore terziario ha progressivamente accresciuto l'importanza dell'economia statunitense su scala mondiale, in particolar modo dopo la Seconda Guerra Mondiale, così da influenzare l'andamento congiunturale delle economie mondiali. L'industria statunitense è all'avanguardia sotto il profilo tecnologico in una pluralità di settori, e il continuo sviluppo tecnologico ha rappresentato uno dei maggiori vantaggi competitivi nei confronti delle industrie estere. La crescita economica del paese, e in particolare del settore industriale, nel 20° sec. si è accompagnata allo sviluppo di un'industria energetica interna, tuttavia destinata ad affidarsi in maniera crescente alle forniture estere, a causa della continua crescita della domanda energetica a fronte di risorse minerarie non adeguate.
Benché dalla metà del 20° sec. l'economia statunitense sia cresciuta a un tasso medio annuo del 3,4%, dopo l'iniziale ripresa economica del periodo post-bellico si sono verificate diverse fasi recessive, la più rilevante delle quali si è avuta nel corso degli anni Settanta con il persistente combinarsi di inflazione e stagnazione economica (stagflazione), in concomitanza delle due crisi petrolifere del 1973 e del 1979. La politica economica basata sulla deregolamentazione e su ingenti sgravi fiscali, avviata in risposta alla crisi, ha permesso di contenere l'inflazione (dal picco del 13,5% del 1980 al 3,2% del 1983) e di avviare un periodo di crescita economica, con una ripresa del PIL e una riduzione del tasso di disoccupazione dal 10,8% di fine 1982 al 5,4% di fine 1989. Queste politiche hanno tuttavia peggiorato la situazione del bilancio federale, portando l'incidenza del debito pubblico sul PIL dal 32,6% del 1981 al 67,3% del 1996. Nuove fasi di rallentamento dell'economia si sono verificate all'inizio degli anni Novanta e alla fine del secolo, quando alla bolla speculativa delle *dotcom* seguirono gli attacchi terroristici dell'11 settembre 2001.

Bilancia commerciale. Il commercio con l'estero rappresenta un importante aspetto dell'economia statunitense, che sin dal secondo dopoguerra si è mossa in direzione dell'abbattimento delle barriere tariffarie e verso una graduale apertura degli scambi. Tuttavia, malgrado l'iniziale surplus commerciale, la situazione della bilancia commerciale statunitense si è progressivamente deteriorata a causa dalla stagnazione del commercio internazionale, del rialzo dei prezzi del petrolio, della forte rivalutazione del dollaro della prima metà degli anni Ottanta e, infine, dei processi di delocalizzazione produttiva dovuti alla crescente competitività delle produzioni provenienti da paesi emergenti come la Cina, responsabile da sola del 25,8% del deficit della bilancia commerciale statunitense nel 2005.
Circa la metà delle esportazioni statunitensi sono costituite da beni capitali, il 26,8% da forniture industriali, il 15% da beni di consumo e il 9,2% da prodotti agricoli: le importazioni sono invece ripartite equamente tra forniture industriali, beni di consumo e beni capitali (rispettivamente 32,9%, 31,8% e 30,4%), mentre i prodotti agricoli incidono per il 4,9%. I principali partner commerciali degli Stati Uniti sono Canada (23% delle esportazioni e 17% delle importazioni), Messico (13,6% e 10,3%), Giappone (6,7% e 8,7%) e Cina (4,3% e 13,8%). L'alta intensità degli scambi commerciali degli Stati Uniti con Canada e Messico è stata favorita dall'entrata in vigore nel 1994 del North American Free Trade Agreement (NAFTA), che ha esteso al Messico il Free Trade Agreement (FTA) in vigore dal 1989 fra Stati Uniti e Canada.

Quadro energetico

Gli Stati Uniti rappresentano, nel mondo, il paese con i più elevati consumi di energia primaria, della quale sono allo stesso tempo produttori e importatori. Nel 2004 la produzione totale di energia è stata di 1.641,04 milioni di tep e l'importazione di 714,51 milioni di tep. Il consumo interno di energia commerciabile è stato di circa 2.332 milioni di tep (938 di olio, 582 di gas, 564 di carbone, 188 di nucleare e 60 di energia idroelettrica). Considerato il grande divario tra consumi e produzione di olio (20,5 milioni contro 7,2 milioni di bbl/d) e di gas (646,7 contro 542,9 miliardi di m^3 annui), e che la domanda di energia primaria è prevista crescere a un tasso dell'1% circa (1% l'olio e 1,2% il gas), il paese vedrà nei prossimi decenni aumentare le importazioni di olio e di gas. Inoltre gli Stati Uniti sono il primo paese per produzione di energia nucleare e per capacità idroelettrica installata e il secondo per produzione di carbone.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Gli Stati Uniti sono, per eccellenza, il paese con la più completa e diversificata esperienza in campo petrolifero, per la varietà geologica e geografica del territorio, per il costante supporto tecnologico fornito all'industria petrolifera, per la presenza, sin dai primordi, di una miriade di imprese e di un mercato che contribuirono ad ampliare continuamente i confini dell'industria petrolifera. Le prime attività di esplorazione sistematica si realizzarono in Pennsylvania a partire dal 1859 e quindi si estesero in Ohio, Virginia Occidentale e Kentucky. Alla fine del 1891 la Pennsylvania aveva già una produzione annuale di 33 milioni di bbl, mentre la California, che in quegli anni era un modesto produttore, all'inizio del Novecento, con la scoperta dei giacimenti di Kern River (1899) e Midway Sunset (1901), oltrepassava i 4 milioni di bbl/a. Anche nel Texas e nella Louisiana nel periodo 1890-1910 si ebbero attività di ricerca consistenti. La scoperta di Spindeltop (1900) incentivò la presenza di compagnie quali Gulf, Rio Bravo, Texas Company, Sun Oil Company, in grado di competere con la Standard Oil prima della sua dissoluzione. Nelle aree interne del Mid-Continent (Oklahoma, Kansas) i due decenni a cavallo del secolo furono interessati da un boom equivalente a quello che vi era stato in Pennsylvania nel periodo 1860-80. Alla fine del primo decennio del 20° sec., la mappa dei distretti petroliferi vede pertanto delineate aree produttive (Pennsylvania, Ohio, Virginia Occidentale, Indiana, Illinois, Gulf Coast Salt Dome District, Wyoming e San Joaquim Valley).
Nel 1911 dalla dissoluzione dell'impero della Standard Oil restarono sul mercato (oltre a un certo numero di compagnie orfane) le due compagnie meglio organizzate: la Standard Oil of New Jersey e la Standard Oil of California. Compagnie indipendenti operative erano anche Texas Company, Gulf of California, Associated Oil Company, Pure Oil Company, Sun Oil Company, National Refining. Tra quelle straniere era presente anche la Shell, entrata nel mercato statunitense in quegli stessi anni, la Franco-Wyoming Oil Company, la scozzese California Oilfields e altre compagnie europee minori. Il decennio tra il 1910 e il 1920 coincise con uno sviluppo particolare della ricerca in diverse aree del paese. Le riserve di olio erano concentrate nella Gulf Coast (oltre 2 miliardi di bbl), in California e in Oklahoma. In Texas e Louisiana, dove la produzione si era più che raddoppiata in un decennio, si registrarono diverse scoperte tra le quali il campo di gas di Panhandle (1918). Ritrovamenti significativi ebbero luogo anche nei distretti delle Montagne Rocciose (Grass Creek, 1914, ed Elk Basin, 1915) e in California (campo di Elk Hills, 1920). Le successive scoperte di campi notevoli – tra i quali Seminole (1926), Oklahoma (1928) ed East Texas (1930) – permisero di introdurre quantitativi enormi di olio sul mercato. Gli anni Trenta furono anche forieri di aggiornamenti tecnologici. In quegli anni nacquero i presupposti relativi alla sismica, alla perforazione, alla produzione, che saranno il substrato di tutti i miglioramenti nelle attività petrolifere di esplorazione e produzione

anche nei decenni seguenti. Negli anni successivi alla grande crisi economica, l'esplorazione riguardò il Kansas con le scoperte interessanti del campo a gas di Hugoton (estensione di Panhandle), il Nuovo Messico, la California (campo di Wilmington, 1932) e il Texas (giacimenti di Slaughter, Wasson e Yates).
Gli anni della guerra e quelli immediatamente successivi videro la ripresa dell'esplorazione in Alaska, dove all'inizio del secolo era stato perforato il primo pozzo a olio e un secondo ciclo esplorativo negli anni Venti-Trenta aveva evidenziato diversi indizi che non avevano ancora prodotto un flusso commerciale. Nel periodo 1944-52 vennero eseguiti dalla Marina Militare e dal Servizio Geologico rilievi geofisici e perforati alcuni pozzi, con la scoperta del campo di Gubik (1951) e la conseguente rivalutazione del potenziale minerario dell'area. Alla fine degli anni Quaranta e all'inizio dei Cinquanta entrarono in Alaska compagnie quali la Union Oil of California, la Ohio Oil Company, la Phillips, la Kerr McGee e la Richfield che nel 1957 stabiliva la prima produzione commerciale nella penisola di Kenai. Diversi campi di olio e gas furono scoperti nel Cook Inlet Basin, mentre l'esplorazione geofisica iniziata negli anni Sessanta nel Northern Slope produrrà nel 1968 la scoperta di Prudhoe Bay della Arco.
Alla fine degli anni Quaranta venne anche intrapresa l'esplorazione del Golfo del Messico ubicata inizialmente in *shallow water* con la scoperta nei decenni successivi di decine di campi, alcuni dei quali tra i maggiori mai scoperti offshore. Il Golfo del Messico sarà poi oggetto di due picchi di attività (che peraltro ben riflettono gli investimenti esplorativi dell'intero paese): il primo all'inizio degli anni Ottanta e l'altro a fine anni Novanta-inizio anni Duemila, relativo alle acque profonde, con la scoperta di campi quali Mad Dog, Trident, Thunder Horse e Great White.
Le maggiori compagnie petrolifere statunitensi attualmente operative sul mercato nazionale sono: Amerada Hess, Anadarko, Apache, British Petroleum (BP), ChevronTexaco, Citgo, ConocoPhillips, ExxonMobil, Occidental, Marathon, Shell, SUNOCO (SUN Oil COmpany), UNOCAL (UNion Oil company of CALifornia).

Olio. A fine 2004 le riserve di olio degli Stati Uniti ammontavano a 29,4 miliardi di bbl (la stessa cifra del 1994), con un rapporto riserve/produzione di 11 anni. I bacini petroliferi più significativi degli Stati Uniti sono il Golfo del Messico, il San Joaquim Basin, il Permian Basin, l'Appalachian Basin, i bacini del Mid Continent, i bacini delle Montagne Rocciose (Powder River Basin, Big Horn Basin, Wind River Basin), oltre a un certo numero di bacini meno importanti, ma pur sempre sede di riserve significative. In Alaska si ubicano il Cook Inlet Basin e il Northern Slope Basin.
Le riserve principali di olio sono concentrate in Texas (22%), Louisiana (20%), Alaska (20%) e California (18%). Il bacino di gran lunga più interessante è rappresentato dal sistema del Golfo del Messico (nell'accezione comprensiva dell'onshore e dell'offshore anche profondo) con riserve originali cumulative che superano i 65 miliardi di bbl. I campi principali sono localizzati a terra: East Texas (con oltre 6 miliardi di bbl), Hawkins (1 miliardo), Hasting (770 milioni), Caillou Island (700), Bay Marchand (650). Per il settore offshore le riserve cumulative scoperte sono oltre 15 miliardi di bbl: con i campi Thunder Horse (1.000 milioni), Mars (700), Atlantis (650), Mad Dog, Neptune, Great White e altri. Il Permian Basin include i campi di Yates (1.900), Wasson (1.800), Kelly Snyder (1.349),

mentre nell'Anadarko Basin ricordiamo il giant di Panhandle (1.500) e nei bacini del Mid Continent i campi di Oklahoma City e di Seminole. Il San Joaquim Basin, in California, contiene i campi di Midway Sunset (2.000), Kern River (1.800) ed Elk Hills (1.400). Nel bacino artico costiero dell'Alaska si trovano i campi di Prudhoe Bay (12.400) e Kuparuk (2.200). Oltre alle riserve di olio convenzionale, negli Stati Uniti sono presenti consistenti depositi di *oil shale* concentrati prevalentemente nell'area del Colorado, Utah e Wyoming. Questi depositi sembrano contenere risorse di 8.000 miliardi di bbl in posto (con un potenziale recuperabile, secondo gli esperti, da 500 a 1.500 miliardi di bbl), ma per il momento non esiste produzione commerciale, dati i costi tecnici e ambientali elevati.
La produzione di olio nel 2004 è stata di 7,2 milioni di bbl/d (dei quali 5,4 milioni di greggio), in calo del 2,5% rispetto al 2003. Questo decremento conferma il trend di caduta di produzione degli ultimi dieci anni (nel 1994 la produzione era stata di 8,3 milioni di bbl/d). Il consumo interno di 20,5 milioni di bbl/d rende la situazione energetica degli Stati Uniti piuttosto critica. La produzione proviene da un numero elevato di pozzi, alcuni dei quali con portate minime. Una quota predominante proviene dal Golfo del Messico (1,5 milioni di bbl/d). Altre aree produttive sono il Texas onshore (1,1 milioni), l'Alaska (886.000), la California (656.000), oltre che il Nuovo Messico (176), l'Oklahoma (171) e il Wyoming (140).
Il Golfo del Messico mantiene buoni ritmi di produzione dai campi di Mars, Kepler, Petronius, Nansen, Genesis, Hoover, per citare i più produttivi, anche se eventi come gli uragani Katrina e Rita hanno coinvolto buona parte delle strutture petrolifere del Golfo e sono stati causa di mancata produzione nel 2005.
L'importazione di oltre 12 milioni di bbl/d nel 2004 proviene prevalentemente da America Centrale e Meridionale (2,6 milioni di bbl/d), Medio Oriente (2,5), Canada (2), Messico (1,6) e Africa occidentale (1,6).
Il numero di raffinerie negli Stati Uniti è diminuito da 324 nel 1981 a 148 nel 2005. In realtà sono state chiuse le raffinerie marginali e meno economiche, mentre quelle più funzionali hanno aumentato la loro capacità di trattamento, che nel 2005 è complessivamente cresciuta a 17 milioni di bbl/d, con un utilizzo dunque inferiore alla capacità di trattamento. La rete di oleodotti storicamente ben radicata nel territorio si estende per oltre 3 milioni di chilometri e continua a essere sviluppata soprattutto nelle acque profonde del Golfo del Messico. I principali porti sono Baltimora, Chicago, Hampton Roads, Houston, Los Angeles, New Orleans, New York, Filadelfia.
Gli Stati Uniti possiedono una Strategic Petroleum Reserve (SPR), istituzionalizzata nel 1975 dall'Energy Policy and Conservation Act, che prevede un accantonamento fino a un miliardo di bbl di olio che può essere reso disponibile solo in casi particolari di grave emergenza.

Gas. Le riserve di gas al 2004 ammontavano negli Stati Uniti a 5.290 miliardi di m^3 (erano 4.500 miliardi nel 1994), con un rateo di riserve/produzione di 9,8 anni. La maggior parte delle riserve di gas (oltre il 50%) sono ubicate nei paesi che si affacciano sul Golfo del Messico, in campi sia onshore sia offshore. Altri bacini con importanti riserve di gas sono l'Anadarko-Arkoma, l'Appalachian, i bacini del Wyoming-Colorado e il Northern Slope dell'Alaska.
Il Golfo del Messico ha oltre 100 campi, prevalentemente localizzati nell'ambito della piattaforma continentale. Inoltre un importante campo a gas è quello di Panhandle-Hugoton, a cavallo tra Texas, Kansas e Oklahoma. In Alaska il campo più significativo è Prudhoe Bay (con 260 miliardi di m^3), mentre negli Stati delle Montagne Rocciose sono presenti i campi di San Juan, Pinedale, Jonah, Wattenberg. Un'altra importante area a gas è quella dell'Antrim Play, nel Michigan. Inoltre esistono consistenti riserve legate ai *coalbed methane*. Le riserve di gas da coalbed sono dell'ordine di 525 miliardi di m^3, localizzate prevalentemente nei bacini del Colorado, del Nuovo Messico, del Wyoming, dell'Alabama e dello Utah.
La produzione di gas degli Stati Uniti è stata nel 2004 di 542,9 miliardi di m^3 (541,8 nel 1994), a fronte di un consumo di 646,7 miliardi di m^3, pertanto con necessità d'importazione di gas. La produzione proviene sostanzialmente da Texas e Louisiana (onshore: campi di Newark East, Carthage, Sprawberry; e offshore: Mars-Ursa, Kepler, Mensa), Nuovo Messico (aree di San Juan e Raton), Oklahoma (Hugoton), Wyoming (Jonah), Colorado (San Juan e Wattenberg, Madden Pinedale), Alaska (Prudhoe Bay), oltre che da Kansas (Mocane-Laverne), Alabama (Lower Mobile Area) e California (Elk Hills). Va inoltre tenuta presente la produzione di gas dai coalbed, che nel 2004 è stata di 49 miliardi di m^3 e rappresenta il 9% della produzione statunitense di gas.
La rete gas comprende oltre 200 sistemi di distribuzione principale per un totale di 475.000 chilometri. L'incremento dei gasdotti è continuo (2.300 km e 73 miliardi di m^3 sono stati aggiunti nel 2004, in ribasso rispetto agli anni precedenti). Negli ultimi anni sono entrate in funzione diverse linee dal Golfo del Messico alla Florida, dal bacino di San Juan al confine tra California e Arizona, dal centro di smistamento di Chicago all'Illinois e al Wisconsin.
Nel dicembre 2000 è entrato in funzione il gasdotto Alliance Pipeline, il più lungo di tutto l'America Settentrionale, con capacità di trasporto di 13 miliardi di m^3/a, dal Canada (Fort Saint John, Columbia Britannica) all'area di Chicago. È prevista anche una connessione con New York e la Pennsylvania sempre dal Canada, paese con il quale i rapporti di fornitura sono consolidati e dal quale nel 2004 sono stati importati 102 miliardi di metri cubi.
Altre possibili fonti di approvvigionamento sono il Canada settentrionale (la Mackenzie Valley Pipeline potrebbe trasportare 12 miliardi di m^3/a di gas verso il Canada meridionale e gli Stati Uniti) e il Northern Slope dell'Alaska (dove si sta studiando un gasdotto con capacità di circa 47 miliardi di m^3/a, che comunque non sarà operativo prima del 2012).
Il consumo interno di gas naturale è destinato a crescere con conseguenti investimenti nei gasdotti e nelle infrastrutture. Per quanto concerne il GNL esiste un impianto di esportazione in Alaska (il Kenai Project, operativo dal 1969, con una capacità di 1,5 milioni di t/a destinate al Giappone). Essendo, però, gli Stati Uniti un prevalente mercato di importazione è stata pianificata l'espansione degli impianti esistenti (Cove Point, Lake Charles, Elba Island ed Everett, con capacità complessiva di 17,1 milioni di t/a) e la costruzione di alcuni terminali d'importazione lungo la costa (6 sono stati approvati e 27 sono in attesa di approvazione). Tra i progetti ricordiamo quelli di Corpus Christi e Freeport (Texas) e Sabine Pass e Cameron (Louisiana), che dovrebbero complessivamente quadruplicare la quantità di gas trattato.

AMERICA MERIDIONALE

Brasile

Nome ufficiale: República Federativa do Brasil (Repubblica Federale del Brasile)

Confini e territorio

Il Brasile è, per estensione, lo Stato più grande dell'America meridionale (della cui superficie ricopre poco meno della metà) e il quinto del mondo. Confina a nord con Colombia, Venezuela, Guyana, Suriname e con il Dipartimento d'Oltremare della Guyana Francese; a sud con l'Uruguay; a ovest con Argentina, Paraguay, Bolivia e Perù; a est s'affaccia sull'Oceano Atlantico.
Il territorio è articolato in cinque grandi regioni geografiche. Il Nord o Amazzonia (*Norte*): è la regione più vasta del paese ma anche la meno popolata, coperta dalla più estesa foresta equatoriale dell'intero pianeta e in cui si trova gran parte del bacino imbrifero del Rio delle Amazzoni. Si distinguono al suo interno terre sempre coperte dall'acqua (*igapos*), terre sommerse solo quando i fiumi sono in piena (*varzeas*) e le *tierrafirme*, sempre asciutte in quanto più elevate. Il Nord-Est (*Nordeste*): è la regione più povera del paese, ciclicamente soggetta a forti siccità. La striscia di terra fertile che costeggia il litorale è denominata zona della *mata*; nell'entroterra si estende, invece, una regione arida nota come *sertão*. Il Sud-Est (*Sudeste*): è l'area più sviluppata e urbanizzata; presenta rilievi piuttosto elevati che si ergono a picco sull'Oceano Atlantico. Il Sud (*Sul*): zona pianeggiante incisa da lunghe catene di colline; è la regione più piccola del Brasile ma anche quella che vanta il più alto reddito *pro capite*. Il Centro-Ovest (*Centro-Oueste*): nella regione si trova la più grande pianura alluvionale della terra, il Pantanal; vi si estendono i due vasti altipiani di Goiás e Mato Grosso ed è attraversata da nord a sud dal Paraná, il secondo fiume del paese.

Il Brasile è una federazione formata da 26 Stati e da un Distretto Federale che ospita la capitale federale, Brasilia (la quale nel 1960 ha sostituito in tale funzione Rio de Janeiro).

Popolazione e aspetti socio-culturali

Il Brasile conta 169,8 milioni di ab., la maggioranza dei quali (53,7%) di origine europea (Portoghesi, Italiani, Tedeschi, Spagnoli, Polacchi). Il resto della popolazione è costituito da Meticci (38,5%), Neri (6,2%), e altri (1,6%) tra cui Giapponesi, Arabi e una ristretta minoranza di Amerindi (circa 700.000) che vivono nelle foreste.

La lingua ufficiale è il portoghese, ma sono usati anche lo spagnolo, l'inglese, il francese e alcuni idiomi locali. Il 74% della popolazione è di religione cattolica, mentre il 15,4% si dichiara protestante. Percentuali più modeste praticano invece confessioni e culti dei paesi di origine (Spiritualismo, Ebraismo, Induismo, culti animistici, ecc.) e il 7,4% afferma di non professare alcun credo religioso.

La capitale è Brasilia (2.051.146 ab., ma 3.675.000 nell'intera agglomerazione urbana), situata nel Distretto Federale. Le città più popolose sono: San Paolo (10.434.000, ma ben 20.300.000 nell'intera agglomerazione urbana), Rio de Janeiro (5.858.000 ab., 12.200.000 nell'agglomerazione), Salvador (2.443.000 e 3.525.000), Belo Horizonte (2.239.000 e 5.650.000), Fortaleza (2.141.000).

Economia

Moneta. Dal luglio 1994, l'unità monetaria del Brasile è il real (BRL) che ha sostituito il cruzeiro real. Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di BRL2,4328=$1 e di BRL3,03443=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Grazie allo sviluppo dei settori agricolo, minerario, manifatturiero e dei servizi, il Brasile vanta la più importante e stabile economia dell'America meridionale e si colloca all'undicesimo posto nel mondo in termini di PIL. L'economia del Brasile è ampiamente diversificata con significative differenze regionali in termini di sviluppo: l'industrializzazione è più diffusa nel Sud e nel Sud-Est del paese, mentre il Nord-Est è tradizionalmente l'area più povera.

Lo sviluppo economico vero e proprio è cominciato a partire dal 1930: negli anni Quaranta venne costruito il primo polo siderurgico nello Stato di Rio de Janeiro; il processo di industrializzazione è quindi proseguito nel ventennio compreso tra gli anni Cinquanta e Settanta con l' espansione di settori importanti dell'economia come l'industria automobilistica, la petrolchimica e l'acciaio. Gli anni Settanta, nonostante le due crisi petrolifere mondiali, sono stati particolarmente floridi, con un tasso di crescita medio del PIL pari all'8,2%. Gli anni Ottanta hanno invece risentito dell'aumento dei tassi di interesse dell'economia mondiale e della conseguente crisi del debito estero che colpì tutta l'America Latina: in questo periodo il PIL ha riportato anche tassi di crescita negativi, ma nel complesso la variazione è stata positiva. Gli anni Novanta sono stati caratterizzati dall'avvio del processo di privatizzazione, che ha interessato i settori dell'acciaio, dei fertilizzanti e delle telecomunicazioni. Nel luglio 1994, l'allora Presidente della Repubblica Ferdinando Henrique Cardoso emanò un ambizioso programma di stabilizzazione economica, noto come *Plan Real*, che ha consentito di porre sotto controllo la dinamica dell'inflazione: alla fine del 1993, questa aveva raggiunto un livello prossimo al 5.000%, mentre nel 2000 era scesa al 6%. L'inizio del nuovo millennio è stato contrassegnato da un buon andamento dell'economia e nel 2004 il PIL ha riportato il tasso di crescita più elevato degli ultimi 10 anni, pari al 4,9% in termini reali. Il terziario ha contribuito alla formazione del 50% del PIL e ha fatto registrare un andamento assai vivace dei comparti del commercio e dei trasporti. Significativa è anche l'importanza dell'industria (35% del PIL), i cui comparti più dinamici sono stati quello manifatturiero (tessile, siderurgico, automobilistico, alimentare, ecc.) e quello edile. Quanto all'industria mineraria, nonostante la contrazione fatta registrare nel 2004 (−0,7%), rimane un importante settore dell'economia brasiliana, soprattutto per quanto riguarda la produzione di minerali di ferro. Il Brasile vanta anche un'eccellente attività agricola e di allevamento: è il primo produttore mondiale di canna da zucchero e di caffè e il primo produttore al mondo in allevamento di cavalli. Importantissima è la produzione forestale (legname dell'Amazzonia).

Bilancia commerciale. Il 26 marzo del 1991, Brasile, Argentina, Paraguay e Uruguay hanno costituito il Mercato Comune del Sud (MERCOSUL), con l' obiettivo di permettere la libera circolazione di capitale, lavoro e servizi tra i 4 paesi membri, i quali si sono impegnati a mantenere la stessa aliquota di importazione per determinati prodotti. Il patto fu reso effettivo con la creazione di un'unione doganale e di una parziale zona di libero commercio il 1° gennaio 1995. La creazione dell'area di libero scambio ha reso il Brasile una delle economie più aperte del mondo, senza restrizioni quantitative alle importazioni. A partire dal 2001, il saldo della bilancia commerciale evidenzia un surplus in continua e forte crescita: nel 2004 è aumentato del 36% rispetto al 2003 ed è superiore di circa 13 volte al livello del 2001. I principali mercati di destinazione delle esportazioni del Brasile sono: Unione Europea, America Latina, Stati Uniti e Asia.

Quadro energetico

Il Brasile è il più grande consumatore di energia dell'America Latina. Consuma più energia (olio, gas e carbone) di quella che produce (176,31 milioni di tep nel 2004). L'aumento di produzione dell'olio è un obiettivo strategico per il governo che ipotizza di essere a breve autosufficiente. Nel 2004 sono stati consumati 187,7 milioni di tep di energia commerciale (84,2 di olio, 17 di gas, 11,4 di carbone, 2,7 di energia nucleare e 72,4 di energia idroelettrica), con un incremento del 4,3% rispetto all'anno precedente. Il Brasile è uno dei maggiori produttori di energia idroelettrica, e pur avendo riserve di carbone consistenti deve ricorrere all'importazione da Stati Uniti e Australia. La domanda di energia primaria aumenterà entro il 2030 con un tasso annuale del 2,5%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. Le prime ricerche sistematiche furono effettuate nell'area di Bahia e Alagoas dove nel 1915 vennero perforati i primi pozzi per olio. L'area di Alagoas, in particolare fu oggetto di sopralluoghi da parte di diversi geologi di importanti compagnie petrolifere nel periodo successivo alla Prima Guerra Mondiale. Nel 1938 fu costituito il Conselho Nacional de Petrolio. Vennero perforati alcuni pozzi nell' area di Bahia con la prima scoperta di olio nel 1939. In seguito furono scoperti i campi di Candeias (1941), Dom João (1947), Agua Grande (1951). In quegli anni il tentativo di aprire alle compagnie straniere lo sfruttamento delle risorse naturali, che si ritenevano molto abbondanti, fu contrastato da un'ondata nazionalistica che portò nel 1953 alla costituzione della compagnia di Stato, la Petrobras, la quale intraprese una massiccia attività esplorativa con la collaborazione di esperti internazionali. Nel periodo tra il 1956 e il 1959, la Petrobras condusse intense campagne nei diversi bacini sedimentari: nel Rio delle Amazzoni, nel Sergipe-Alagoas (dove nel 1963 fu scoperto il campo di Carmopolis e nel 1967 quello di Siririzinho), nell'Espirito Santo Basin (con l'esecuzione della prima sismica marina), nei bacini di Parana e di Marajo, nei quali furono perforati diversi pozzi. Nel Reconcavo Basin furono scoperti i giacimenti di Taquipe (1958), Cassarogongo (1959), Buracica (1965), Miranga (1965) e Aracas (1965).

All'inizio degli anni Settanta fu esplorata, tramite sismica, la piattaforma continentale antistante ai bacini di Barreinhas, Espirito Santo (del 1972 è la scoperta di Fazenda do Cedro), Reconcavo e Sergipe-Alagoas. Nel 1973 la Petrobras effettuava la prima importante scoperta nel Campos Basin, il giacimento di Garoupa, alla quale seguirono le scoperte di Pargo, Namorado e Badejo nel 1975. L'esplorazione petrolifera da parte di compagnie straniere iniziò soltanto nel 1976, con l'assegnazione, per gara internazionale, di aree offshore a BP (British Petroleum, che firmò il primo contratto), Elf-Agip, Esso e Shell. Alcune scoperte di gas furono effettuate anche nell'Alto Bacino del Rio delle Amazzoni (1978). Tra il 1977 ed il 1988, anno in cui l'Assemblea Costituzionale reintrodusse il monopolio della Petrobras, furono promosse 7 gare con offerta di blocchi in mare e terraferma, che videro la partecipazione di numerose e importanti compagnie (Chevron, Cities Service, Conoco, Hispanoil, Marathon, Pecten, Penzoil, Occidental, Texaco, Union Oil, Deminex, Union Texas, Idemitsu, Hudson Bay e Anschutz). Lo sforzo esplorativo compiuto da tutte

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1971-1980*	*1981-1990*	*1991-2000*	*2001-2004*	*1971-2004*
Agricoltura	7,5	1,9	3,1	0,3	4,2
Industria	8,5	1,1	2,1	7,7	3,5
Servizi	7,7	2,4	2,1	−0,6	3,4
PIL	8,2	2,2	2,8	2,5	3,7

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1971-2004).

queste compagnie, con oltre 60 pozzi esplorativi, non ha avuto successo se non per una modesta scoperta di gas fatta dalla Pecten nel Santos Basin (campo di Merluza, attualmente in produzione) e alcune piccole scoperte di olio e gas nel Nord del paese. Negli anni Ottanta seguirono nel bacino di Campos le scoperte di Moreia, Marlim e Albacora, e qualche anno dopo (1996) si ebbe la scoperta di Roncador. Nel 1997 venne promulgata una nuova legge che poneva fine al monopolio di Petrobras e permetteva l'ingresso nel paese alle compagnie straniere. I diritti petroliferi dell'intero Stato appartengono all'Autorità federale e vengono amministrati dall'Agenzia Nazionale per il Petrolio (ANP), responsabile delle gare e dell'assegnazione di permessi. Nuove aree furono aperte alla concorrenza straniera (da allora sono stati promulgati 6 *bid rounds*), con partecipazione di Amerada, BG (British Gas), BP, Coastal, Elf, Eni, Enterprise, Esso, Japex, Kerr McGee, Mobil, Ranger Oil, Shell, Texaco, Unocal, YFP (Yinka Folawiyo Petroleum). Attualmente la Shell è l'unica compagnia che produce dal Campos Basin. Altre compagnie che hanno partecipazioni in blocchi esplorativi sono la Statoil, la Repsol-YPF e la ChevronTexaco. I termini fiscali e gli scarsi risultati delle ultime campagne esplorative sono stati disincentivanti per gli interventi stranieri.

Olio. Alla fine del 2004 il Brasile disponeva di 11,2 miliardi di bbl di riserve di olio (nel 1994 erano circa la metà); l'incremento è legato ai risultati della ricerca nei fondali profondi.
La maggior parte delle riserve è infatti ubicata nei bacini di Campos (che con 22,5 miliardi di bbl cumulativi scoperti contiene il 69% delle riserve totali producibili in Brasile) e secondariamente in quelli di Santos (3,5 miliardi), di Reconcavo (quasi due miliardi), di Espirito Santo (1,6), Potiguar (1,2) e Sergipe-Alagoas (1).
Nel Campos Basin, soprattutto nell'offshore profondo, i campi scoperti si concentrano in un'area che copre solo il 10% dell'intera estensione del bacino. Nel bacino sono ubicati i campi di Roncador (2,9 miliardi di bbl), Marlim (2,7), Marlim Sul (2,5), Albacora (880 milioni) e Barracuda (800 milioni). Nel limitrofo Santos Basin, dove un certo numero di giacimenti modesti era stato rinvenuto in passato, in questi ultimi anni sono stati scoperti campi con importanti riserve (da 300 a 730 milioni di bbl).
Nel Reconcavo Basin, il primo bacino produttivo dell'onshore brasiliano, le scoperte significative sono Agua Grande (320 milioni di bbl), Miranga-Miranga Profundo (270), Buracica (220), Candeias (130), Dom João (115) e altri di minor dimensioni.
Nel Sergipe-Alagoas Basin si trovano invece i campi di Carmopolis (440 milioni di bbl), Siririzinho (100), Guaricema (85) e Riachuelo (42).
Nell'Espirito Santo Basin ricordiamo le scoperte di Golfinho (800 milioni), Fazenda Alegre (211 milioni), 1-ESS-120 (177), 1-ESS-091 (93) e di

Corrego Cedro Sul (60), mentre nel Potiguar Basin sono presenti i campi di Canto do Amaro (di oltre 300 milioni di bbl) e Ubarana (297).
La produzione di olio nel 2004 è stata di 1,54 milioni di bbl/d, stabile rispetto all'anno precedente, ma in continua crescita nel decennio. Con un consumo di 1,8 milioni di bbl/d il Brasile resta per il momento un importatore di olio, ma l'obiettivo del governo è di rendere a breve il paese autosufficiente. La produzione è controllata quasi totalmente da Petrobras e proviene dal Campos Basin dove vengono prodotti oli pesanti dai 15 ai 25 °API. I maggiori campi produttori sono Roncador, Marlim, Albacora, Barracuda.
Oltre alla Petrobras l'unica produzione straniera è quella della Shell nel Campos Basin (Bijupira-Salema Project) iniziata nel 2003, con 50.000 bbl/d. Anche Chevron potrebbe in tempi brevi entrare in produzione dal Fade Project con 120.000 bbl/d. Da parte sua Petrobras, pensa di estendere la produzione a Marlim Sul, Barracuda e Caratinga.
Il trasporto di greggio domestico tramite un sistema di oltre 6.000 km di oleodotti, che permette di trasportare il greggio dalla costa alle raffinerie e ai centri di consumo, è operato da Transpetro. Le raffinerie sono 13 con una capacità di trattamento di quasi 2 milioni di bbl/d. La raffineria più grande è quella di San Paolo con 350.000 bbl/d di capacità. Una nuova raffineria è in progetto sulla costa nordorientale, in collaborazione con il Venezuela, con una capacità di 150.000-250.000 bbl/d.

Gas. Il Brasile ha riserve di gas dell'ordine di 330 miliardi di m^3 (erano 150 miliardi nel 1994), concentrate soprattutto nei bacini di Santos e di Campos (oltre 250 miliardi di riserve cumulative per bacino), e secondariamente negli altri bacini ciascuno dei quali con riserve dell'ordine di qualche decina di miliardi di m^3. Nel Santos Basin ricordiamo le scoperte di Mexilhao (100 miliardi di m^3), Tambau (49) Urugua (35), mentre nel Campos Basin il gas è associato nei campi di Marlim (65 miliardi di m^3), Roncador (50), Marlim Sul (31), Barracuda (14), Albacora (12).
La produzione di gas è cresciuta negli ultimi dieci anni da 4,5 miliardi di m^3/a agli attuali 11,1 miliardi, che comunque non riescono a soddisfare il consumo interno (quasi 19 miliardi), con conseguente importazione dalla Bolivia e dall'Argentina. La produzione è controllata quasi esclusivamente dalla Petrobras (altri operatori sono la Sulgas e la BG) e proviene principalmente dal Campos Basin, anche se ci sono modeste produzioni locali (Amazzonia e Bahia).
La rete di metanodotti si estende per circa 2.300 km ed è divisa in due tronconi. Uno, nel Nord-Est del paese, collega i centri costieri; l'altro interessa la costa meridionale a sud di Campos. Progetti in corso prevedono il collegamento dei campi a gas di Jurua e Rio Urucu con Porto Velho (Porto Velho Pipeline Project) da una parte e di Coari con Manaus (Coari-Manaus Project) dall'altra.
Esistono inoltre due gasdotti dalla Bolivia che portano il gas rispettivamente verso San Paolo (Bolivia Brasil Pipeline) e verso Cuiaba (Gasocidente MatoGrosso Pipeline). Sono in corso progetti di unificazione delle linee esistenti tra l'area sudoccidentale e la parte nordorientale del paese da costruirsi in collaborazione con la Sinopec.
Data la crescente domanda di gas è in programma il raddoppio della linea da Santa Cruz a Porto Alegre, con capacità di 10 miliardi di m^3/a. Inoltre il Brasile riceve gas dall'Argentina tramite la Paraná-Uruguayana Pipeline, per la quale è prevista un'estensione di 600 km fino a Pôrto Alegre.

Venezuela

Nome ufficiale: República Bolivariana de Venezuela (Repubblica Bolivariana del Venezuela)

Confini e territorio

Il Venezuela, uno degli Stati della sezione settentrionale dell'America Meridionale, confina a est con la Guyana, a sud con il Brasile e a ovest con la Colombia; a nord è bagnato dal Mar Caribico e a nord-est dall'Oceano Atlantico. Il territorio è articolato in quattro regioni morfologicamente distinte: la calda e asciutta depressione di Maracaibo, situata nell'estremo nord-ovest del paese e occupata in gran parte dal lago omonimo; le propaggini settentrionali del sistema andino che si biforcano a formare due grandi allineamenti montuosi, la Sierra de Perijá e la Cordigliera di Mérida; al centro del paese si trovano i vastissimi bassopiani (*llanos*) dell'Orinoco (il terzo fiume, per lunghezza dell'America Meridionale, dopo il Paraná e il Rio delle Amazzoni) che coprono un terzo dell'intero territorio; infine, a sud-est, gli altopiani tropicali della Guyana, che occupano circa la metà della superficie del paese e sono ricchi di risorse minerarie ancora largamente inesplorate.
Il Venezuela ha un clima di tipo subequatoriale, con un'escursione annua molto modesta, ma le temperature medie risentono molto dell'altitudine e pertanto sono notevolmente diverse tra le località andine poste a differente altezza, i *llanos* e le zone costiere.
Il Venezuela è una Repubblica federale costituita da 23 Stati (tra cui Amazonas e Delta Amacuro, due territori federali ai quali è stata assegnata la condizione di Stato con legge speciale), dal Distretto Federale, che comprende gran parte dell'area metropolitana della capitale e dalle Dipendenze Federali, costituite da 11 gruppi di isole al largo della costa caribica.

Popolazione e aspetti socio-culturali

Secondo una stima del 2005, il Venezuela conta 26.577.423 ab. (erano 23.054.210 al censimento del 2001) principalmente concentrati nelle aree urbane e lungo le coste. Il 21% della popolazione è di origine europea, il 67% è costituito da Meticci, il 10% da Neri e il restante 2% da Amerindi. La lingua ufficiale è lo spagnolo; sopravvivono alcuni idiomi indigeni. Il 96% della popolazione venezuelana è di religione cattolica, mentre il 4% aderisce a diverse confessioni protestanti e il rimanente 2% professa altre religioni.
La capitale è Caracas (1.836.000 ab., ma 4.775.000 nell'intera agglomerazione urbana). Le altre città più popolose sono Maracaibo (1.609.000 e 2.225.000 nell' agglomerazione), Valencia (1.196.000 e 1.870.000), Barquisimeto (816.000 e 1.190.000), Ciudad Guayana (629.000).

Economia

Moneta. L'unità monetaria del Venezuela è il bolívar (VEB). Il tasso di cambio medio nel 2005 è stato di VEB2.108,4564=$1 e di VEB2.620,66=€1.

Struttura ed evoluzione dell'economia. Fino alla Seconda Guerra Mondiale, il settore agricolo del Venezuela contribuiva alla formazione del PIL per circa il 50%. Nel 2004, la sua quota risulta appena il 5%. A partire dagli anni Cinquanta del 20° secolo, la valorizzazione delle risorse petrolifere ha profondamente modificato l'economia del paese. Il Venezuela, membro fondatore dell'OPEC nel 1960, presenta una struttura economica fortemente dominata dall'industria petrolifera e dipendente dalle esportazioni di petrolio, il che ha accentuato la sua vulnerabilità alle mutevoli condizioni del mercato petrolifero internazionale. Negli anni compresi tra il 1972 e il 1979, il forte rialzo dei prezzi del petrolio conseguente alla prima crisi petrolifera ha consentito una crescita media annua del PIL del 5,3% (in termini reali), con punte superiori al 6% nel periodo 1974-77. Il decennio successivo è stato invece caratterizzato da un afase di ristagno economico, con un tasso di crescita reale del PILnullo nel periodo 1980-1989. Le ragioni di questo andamento sono dipese dal calo delle quotazioni del greggio, a seguito della seconda crisi petrolifera, e al contestuale aumento dei tassi di interesse sul mercato internazionale, un binomio negativo per un paese fortemente dipendente dalle esportazioni di petrolio e con un elevato debito estero. Nel corso degli anni Novanta l'economia del Venezuela ha manifestato un andamento altalenante: alla forte crescita del periodo 1990-92, associata all'espansione del settore petrolifero in occasione della Guerra del Golfo, si sono contrapposti fasi di forte contrazione economica, riconducibili anche alla crisi asiatica del 1998.
All'inizio degli anni Novanta, il Presidente Carlos Andrés Pérez, sollecitato da diversi organismi internazionali, tra cui il Fondo Monetario Internazionale, varò un programma di privatizzazioni, liberalizzazioni e tagli alla spesa pubblica che suscitò il malcontento popolare; la povertà della popolazione aumentò, così come l'inflazione, che nel 1994 toccò il 70,8%. L'instabilità politica del Venezuela è proseguita anche sotto la Presidenza di Hugo Chávez, salito al potere nel 1999, il quale ha dato l'avvio a significativi

Crescita del PIL e dei settori produttivi (variazione % media annua)

Settori	*1972-1979*	*1980-1989*	*1990-1999*	*2000-2004*	*1972-2004*
Agricoltura	4,7	3,0	1,8	2,9	3,0
Industria	3,7	−0,2	2,6	−0,2	1,8
Servizi	5,9	1,8	0,5	2,1	2,7
PIL	5,3	0,0	1,9	0,6	2,2

Fonte: elaborazioni su dati ONU (serie 1972-2004).

cambiamenti istituzionali ed economici. Con la nuova Costituzione, il Presidente ha attuato importanti riforme politiche e ha dichiarato non privatizzabili diversi settori dell'economia ritenuti di interesse generale, tra cui quello petrolifero (nazionalizzato nel 1975, sotto il primo mandato di Pérez).
Anche all'inizio del 21° sec. l'economia del Venezuela ha continuato a caratterizzarsi per il suo andamento oscillatorio. Alla buona performance del biennio 2000-01, è infatti seguita una grave crisi: il colpo di Stato dell'aprile 2002 e, soprattutto, lo sciopero nazionale indetto dagli oppositori di Chávez nel dicembre dello stesso anno (e terminato nel febbraio 2003) hanno finito con il paralizzare l'intera economia del paese. Nel 2004 si è avviata una nuova fase di ripresa: il rialzo delle quotazioni petrolifere internazionali ha favorito una forte crescita interna (+17,9%) che ha interessato tutti i settori economici e in particolare quello manifatturiero (+24,5%) e quello dei servizi finanziari e assicurativi (+26,6%). Anche le attività petrolifere, dopo la crisi del 2002-03, hanno evidenziato una crescita in termini reali dell'11,6%. Malgrado miglioramenti, l' economia del Venezuela rimane tuttavia caratterizzata da elevati tassi di inflazione (17,3%) e di disoccupazione (12,8% delle forze di lavoro).

Bilancia commerciale. Il Venezuela è uno dei principali paesi esportatori di petrolio. Nonostante la forte crescita delle importazioni nel 2004 (+60%), il saldo della bilancia commerciale evidenzia nello stesso anno un surplus di 21,4 milioni di dollari, pari al 17,1% del PIL. Le esportazioni petrolifere coprono l'82% dell'export totale del paese e si indirizzano prevalentemente verso gli Stati Uniti, le Antille Olandesi e i paesi dell'Unione Europea. Le importazioni, costituite principalmente da prodotti agricoli e manufatti, provengono invece da Stati Uniti, Unione Europea, Giappone e Colombia. Il 9 dicembre 2005, con l'assenso di Argentina, Brasile, Paraguay e Uruguay, il Venezuela è entrato a pieno titolo nel Mercosur.

Quadro energetico

Il Venezuela è il paese con le riserve di olio più significative dell'America Latina, del quale è attualmente e rimarrà il maggior produttore ed esportatore. È anche produttore di energia idroelettrica. Nel 2004 ha prodotto 196.06 milioni di tep di energia e ne ha esportate 139,53. Il consumo interno è stato di 67,6 milioni di tep (26,3 milioni di olio, 25,3 milioni di gas e 16 milioni di energia idroelettrica). Le notevoli riserve di gas permetteranno al paese di diventare un esportatore in particolare di GNL, anche se l'inizio della produzione non è ancora imminente. La domanda di energia è prevista in aumento fino al 2030, con un incremento annuo del 2,6%.

Idrocarburi

Storia della ricerca petrolifera. In Venezuela fin dal 1911 operavano alcune compagnie petrolifere quali la Venezuelan Oil, la Venezuelan Oilfields, la General Asphalt Company, la North Venezuelan Petroleum. In particolare la General Asphalt Company aveva ottenuto un'importante concessione per lo sfruttamento degli asfalti del Lago di Guanoco. La Shell, che aveva acquisito una partecipazione nella compagnia, fu molto attiva e scoprì diversi giacimenti nella parte occidentale del paese. Negli anni Venti operarono la Maracaibo Oil Exploration Company (poi denominata Mene Grande Oil Company), la British Controlled Oil Fields (acquisita dagli Statunitensi nel 1952), la Lago Petroleum Corporation, la Standard Oil Company, la Richmond Exploration Company (affiliata della Standard Oil of California) e la Creole Petroleum Corporation che successivamente diventerà Standard Oil New Jersey (cioè Esso).
Il decennio 1920-30 vide la partecipazione di numerose compagnie statunitensi. Shell, Standard Oil of New Jersey, Gulf (Meneg) e PanAmerican (poi Amoco) ottennero i migliori risultati esplorativi. In quel periodo furono scoperti i giacimenti di Mene Grande (1914), Cabimas (1917), La Paz (1923), Lagunillas (1926), Tía Juana (1928), Quiriquire (1928) e Bachaquero (1930). Il rapporto tra governo e compagnie straniere iniziò a deteriorarsi alla fine degli anni Trenta in occasione dell'aumento dei canoni petroliferi relativi alle concessioni di nuova assegnazione. Nel 1943 fu emanata la nuova legge petrolifera che aumentava la royalty a 16,66% e tassava al 50% il profitto netto ottenuto dalla produzione.
Dopo la Seconda Guerra Mondiale, nel 1948 venne promulgata la legge che imponeva una ripartizione dei profitti petroliferi tra governo e compagnie in misura del 50%. Nel gennaio 1976 venne decretata la nazionalizzazione degli asset delle compagnie straniere. Le proprietà nazionalizzate furono trasferite a numerose società venezuelane della holding PDVSA (Petróleos de Venezuela S. A.) già denominata CVP (Corporación Venezolana del Petróleo), che si raggrupparono fino al 1986, anno in cui fu rilevata tutta l'attività di upstream da tre sole società, cioè Corpoven, Lagoven e Maraven.
Dal 1976, anno della nazionalizzazione, seguì un lungo periodo di gestione autonoma che durò fino all'inizio degli anni Novanta, quando la PDVSA invitò le compagnie petrolifere private a gestire la riattivazione di campi marginali attraverso un contratto di servizio (OSA, Operating Service Agreement). Nelle prime gare del 1991-92 si formarono con le compagnie straniere (tra le quali Chevron, BP – British Petroleum –, Total e Repsol-YPF) 22 gruppi, operativi su 32 campi. Nel 1995, per la prima volta, furono offerte aree esplorative in una gara che vide la massiccia partecipazione di società internazionali, comprese quasi tutte le major. Blocchi sono assegnati a Mobil-Veba-Nippon e alla Conoco.
Nel 2001 è stata promulgata la nuova legge sugli idrocarburi che sostituisce quelle del 1943 e del 1975 e con la quale sono state aumentate le royalty petrolifere e si è garantita alla PDVSA una maggiore partecipazione nei progetti, articolati sotto forma di *joint ventures*. La responsabilità di formalizzare e gestire gli accordi è passata alla Corporación Venezolana del Petróleo, mentre la PDVSA si è concentrata sulla produzione dei propri campi. Negli anni successivi una serie di azioni (aumento delle royalty da 1 a 16,6%, conversione degli OSA in joint ventures, aumento delle tasse dal 34% al 50%) sembravano pregiudicare il rapporto di collaborazione con le compagnie straniere. Per cui non si

può escludere che tra le compagnie internazionali presenti nel 2005 nel paese (BP, Chevron, CNPC-China National Petroleum Corporation, ConocoPhillips, Ecopetrol, Eni, Repsol-YPF, ExxonMobil, Gazprom, Mitsui, Murphy, Pequiven, Petrobras, Statoil, Teikoku, Total) si registri qualche defezione. Sul piano internazionale il Venezuela ha attivato una serie di accordi regionali (Petrocaribe, Petroandino, Petrosur, Petroamerica) di assistenza in campo petrolifero con gli altri paesi dell'America Meridionale.

Olio. Nel 2004 le riserve di olio ammontavano a 77,2 miliardi di bbl (erano 64,9 miliardi nel 1994). Il rapporto riserve/produzione era di 70,8 anni. Le riserve più significative di olio sono ubicate nel Maracaibo Basin, nel quale sono presenti i campi di Tía Juana (17 miliardi di bbl), Lagunillas (10 miliardi), Bachaquero (oltre 8 miliardi), Lama (3,4 miliardi), Boscan (2,5 miliardi), Ceuta (oltre 1,9 miliardi), Centro (1,8 miliardi), La Paz (1 miliardo), Mene Grande (780 milioni), Tomoporo (760 milioni), Cabimas (525 milioni). La densità media dell'olio varia dai 17,9 °API di Tía Juana ai 33,6 °API di Centro. Nel bacino di Maturín sono localizzati i campi di Cerro Negro (6,5 miliardi), El Furrial (3,8 miliardi), Jobo (1,6 miliardi), Melones (1 miliardo), Morichal (1 miliardo), Quiriquire (800 milioni), Santa Rosa (745 milioni), Oficina (530 milioni), Dación (500 milioni). La densità media dell'olio varia dai 26 °API di Oficina ai 45,7 °API di Santa Rosa. Nel Falcón Basin sono presenti vecchi giacimenti di dimensioni ridotte (El Mene de Muroa, Media, Hombre Pintado, Monte Claro, Mene de Acosta), come nel bacino di Guarico (Mercedes, Palacio, Ruiz, Saban) e di Barinas (campi marginali di Hato e Sinco Silvestre).
Oltre alle riserve di olio convenzionale sono presenti nella parte meridionale del bacino di Maturín, nella fascia petrolifera dell'Orinoco, accumuli di olio pesante (7-10 °API) con oltre 1.000 miliardi di bbl di olio in posto, dei quali 100-250 miliardi recuperabili.
Nel 2004 il Venezuela ha prodotto 2,98 milioni di bbl/d (ne produceva circa 2,7 nel 1994) in aumento rispetto all'anno precedente, ma comunque al di sotto della sua quota OPEC di 3,22 milioni di bbl/d. Il declino di produzione di questi ultimi anni è dovuto soprattutto agli scioperi del 2002-03, che secondo alcuni analisti hanno portato seri danni alla struttura produttiva del paese. La PDVSA ha stimato aumenti di produzione estremamente ambiziosi (5 milioni di bbl/d entro il 2009 e 5,8 entro il 2012) che necessitano di investimenti da parte delle compagnie straniere, ma una serie di azioni governative di questi ultimi anni (aumento delle royalty, conversione degli Operating Service Agreements in joint ventures, aumento delle tasse, ritardo nei pagamenti) sembrano pregiudicare una fattiva cooperazione.
A fronte di un consumo interno di 577.000 bbl/d resta un buon margine per l'esportazione, che è stata di 2,4 milioni di bbl/d nel 2004. Il maggior destinatario sono gli Stati Uniti, con oltre 1,5 milioni di bbl/d di olio e prodotti finiti. Il Venezuela esporta, con condizioni particolarmente favorevoli, anche nei vicini paesi centro-americani (Barbados, Belize, Costa Rica, El Salvador, Guatemala, Haiti, Honduras, Giamaica, Nicaragua, Panama e Repubblica Dominicana) e ha rifornito anche Cuba con 78.000 bbl/d di olio. Nel 2004 la capacità di esportazione è cresciuta con la costruzione di un nuovo terminale al porto di Jose. Secondo alcuni analisti, la PDVSA produce 1,3 milioni di bbl/d (i valori forniti dalla compagnia sono più elevati) e comunque controlla più del 50% della produzione. Inoltre 600.000 bbl/d provengono dagli accordi con le compagnie straniere (OSA), il principale dei quali, Oritupano-Leona, è operato da Petrobras. Quasi il 50% della produzione venezuelana proviene dal Maracaibo Basin i cui campi (Tomoporo, Lagunillas e Tía Juana), piuttosto vecchi, richiedono una pesante manutenzione e continua reiniezione di gas.
Nella Provincia orientale la situazione è migliore grazie ai campi di El Carito ed El Furrial che sono stati messi in produzione negli ultimi anni e dove si prevede l'allacciamento di nuovi campi. Anche le scoperte fatte dalle compagnie straniere a La Ceiba, Golfo di Paria Est e Golfo di Paria Ovest porteranno nei prossimi anni un contributo all'incremento di produzione. ConocoPhillips ipotizza di mettere in produzione il campo di Corocoro entro il 2008. Inoltre nella già menzionata area dell'Orinoco, dove sono presenti giacimenti di oli pesanti, sono state costituite quattro associazioni strategiche (in collaborazione con ExxonMobil, Total-Statoil, ConocoPhillips e Chevron), che convertono un greggio pesante di 9 °API in un olio leggero 'syncrude'. La produzione ha raggiunto 570.000 bbl/d nel 2004. È intenzione della PDVSA sviluppare in modo sistematico questi depositi mettendo in gara alcune aree da sviluppare. Hanno per ora manifestato il loro interesse Repsol-YPF, CNPC e Shell.
Il Venezuela ha una rete di oleodotti molto capillare, che collega i campi in produzione con le raffinerie e i centri di esportazione costieri. Non esistono oleodotti per l'esportazione, anche se c'è un progetto che prevede il trasporto via tubo verso la Colombia, che dovrebbe evitare il transito attraverso il Canale di Panama. La capacità di raffinazione del Venezuela è di 1,28 milioni di bbl/d. Le raffinerie, di proprietà PDVSA, sono Paraguana (955.000 bbl/d), Puerto de la Cruz (195.000), El Palito (126.900) e San Roque. È inoltre in programma la costruzione di altre due raffinerie, una a El Palito, l'altra a Puerto la Cruz. La PDVSA esercita inoltre un controllo su alcune raffinerie statunitensi, oltre ad avere partecipazioni in raffinerie caribiche ed europee.

Gas. Il Venezuela occupa per riserve di gas il nono posto nel mondo: 4.220 miliardi di m^3 (erano 3.970 nel 1994). Circa il 90% del gas è associato. Il gas è concentrato per il 75% nel bacino orientale e per il 20% nel Maracaibo Basin. Le restanti riserve si trovano nell'offshore orientale. Le aree di interesse del gas non associato sono rappresentate dal bacino di Maturin e dalla Plataforma Deltana, limitrofa all'area gassifera di Trinidad e Tobago.
La produzione di gas è stata nel 2004 di 28,1 miliardi di m^3 (24,2 miliardi nel 1994), completamente assorbiti dal mercato interno. Il consumo di gas è stato in buona parte utilizzato dall'industria petrolifera per aumentare il recupero nei campi a olio o come combustibile e in parte dal mercato interno. Anche se la PDVSA ha sempre avuto il monopolio sul gas vi è stata alla fine degli anni Novanta da parte del Governo venezuelano un'apertura a investitori privati con incentivi fiscali (tasse e royalty sono minori di quelle relative all'olio) soprattutto per lo sviluppo del gas non associato. L'obiettivo è l'approvvigionamento del mercato interno e il rilancio di una possibile esportazione di gas. La prima offerta di aree del 2001 ha visto assegnare blocchi a Total, Repsol-YPF, Pluspetrol e Petrobras. I principali progetti a gas venezuelani sono per il momento Yucal Placet con Total, Barrancas con Repsol-YPF, Loran e Lau-Lau con Chevron e Cocuina con Statoil. L'ultimo *bid round* con l'offerta di sei blocchi è stato lanciato a fine 2005 e sono in previsione future gare con offerta di aree offshore contenenti consistenti riserve di gas.
L'attuale rete di gasdotti non è sufficiente per utilizzare al meglio il gas prodotto. È in corso la costruzione del gasdotto centro-occidentale di 400 km che porterà il gas nella parte occidentale del paese dove sarà reiniettato nei campi a olio. Per quanto concerne le linee internazionali un accordo con la Colombia del 2004 prevede la costruzione di un gasdotto lungo 200 km e con una portata di 1,5 miliardi di m^3/a, dai campi a gas della Colombia a Maracaibo. L'ingresso del Venezuela tra i paesi esportatori di gas non è imminente. Nel 2002 è stato formalizzato con Shell e Mitsubishi il progetto GNL di Mariscal Sucre, che prevede l'utilizzo del gas dei campi offshore della penisola di Paria (riserve di quasi 300 miliardi di m^3 e una produzione di 10 miliardi di m^3/a). L'inizio della produzione non è previsto prima del 2010.

Dizionario delle unità di misura scientifiche e tecniche

A

a – *a*) Simbolo di *anno*; *b*) simbolo del prefisso metrologico SI *atto-*.
A – Simbolo di *ampere*.
Ah – Simbolo di *amperora*.
ampere [dal nome del fisico fr. A.-M. Ampère (1775-1836)] – Unità di misura dell'intensità della corrente elettrica (simbolo: A), fondamentale nel SI: è l'intensità della corrente continua che, scorrendo in due fili rettilinei indefiniti paralleli posti a 1 m di distanza fra loro nel vuoto, determina una forza fra essi di $2 \cdot 10^{-7}$ newton a metro di lunghezza.
amperóra – Unità pratica di misura (simbolo: Ah) della carica elettrica, usata peraltro soltanto in ambito tecnico per accumulatori elettrici: è la quantità di elettricità che passa in un'ora in un conduttore percorso da una corrente avente intensità costante di 1 A ed equivale quindi a 3.600 coulomb.
a.n.c. – Sigla dell'ingl. *at normal conditions*, «in condizioni normali», con riferimento allo stato di un gas.
ångström [dal nome del fisico svedese A.J. Ångström (1814-74)] – Unità di misura di lunghezza, non SI, pari a 10^{-1} nm$=10^{-10}$ m; simbolo: Å.
anno – Unità di misura di tempo (simbolo: a o anche yr, per *year*, spesso come esponente) corrispondente all'intervallo di tempo compreso tra due passaggi consecutivi del Sole all'equinozio di primavera (*anno tropico* o *solare*) e pari a $365^d\, 5^h\, 48^m\, 46{,}98^s$ e quindi a $3{,}156 \cdot 10^7$ s.
API [sigla dell'American Petroleum Institute, organizzazione che coordina e promuove l'industria petrolifera statunitense] – *Densità API* (*API gravity*): parametro convenzionale di uso internazionale mediante il cui valore (espresso in *gradi API*, simbolo: °API) viene classificato un greggio a seconda della sua densità. È definito dalla relazione: valore °API$=$[141,5/(densità relativa)] $-131{,}5$, dove la densità relativa è quella rispetto all'acqua, con ambedue le sostanze alla temperatura di 60 °F (15,5 °C). Il valore del parametro aumenta al diminuire della densità del greggio. All'acqua corrisponderebbe un valore 10° del parametro. All'intervallo da 1° a 100° della scala API corrispondono valori di densità relativa da 1,076 a 0,6112. Convenzionalmente un greggio si definisce pesante per valori minori di 25 °API (ossia densità relative maggiori di 0,90), leggero per valori maggiori di 40 °API (ossia densità relative minori di 0,83). La misurazione viene eseguita con un densimetro tarato per la lettura diretta.
atm – Simbolo di *atmosfera*.
atmosfèra – Unità pratica di misura della pressione (simbolo: atm), pari alla pressione esercitata, al livello del mare e a 45° di latitudine, da una colonna di mercurio alla temperatura di 0 °C, alta 760 mm; trae la sua denominazione dal fatto che essa corrisponde al valore medio della pressione atmosferica al livello del mare a media latitudine; equivale a 101.325 Pa e quindi a 1,01325 bar; è detta talora *a. fisica* per distinguerla dall'*a. tecnica* o *a. metrica* (simbolo: at), equivalente a 1 kg_p/cm^2 (l'a. fisica equivale invece a 1,033 kg_p/cm^2), cioè a 98.066,5 Pa; tale unità è chiamata talora *a. tecnica assoluta* (simbolo: ata), chiamandosi *a. tecnica effettiva* (simbolo: ate) l'unità di misura per la sovrapressione oppure la sottopressione rispetto alla pressione atmosferica.
atto- [dal danese e norvegese *atten* «diciotto»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: a) che moltiplica per 10^{-18} il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 attomètro$=$1 am$=1 \cdot 10^{-18}$ m.
avoirdupois – Sistema, non decimale né metrico, di unità di misura di massa e peso, il più usato in campo commerciale e anche nella tecnica nel mondo anglosassone. L'unità fondamentale è il *pound* o *libbra*.

B

b – Simbolo (anche bb e bbl) di *barrel*.
B – *a*) Simbolo di *grado Baumé*; *b*) simbolo di *bel*.
bar – Unità di misura della pressione pari a 10^5 Pa, ammessa nel SI (simbolo: bar). È all'incirca equivalente all'unità pratica atmosfera (1 bar$=$ 0,986 atm).
barìa – Unità di misura CGS della pressione (simbolo: ba), pari a 1 dina a cm^2 ed equivalente a 0,1 Pa.
barile – Denominazione it. dell'unità di misura di capacità *barrel*.
barrel – Unità di misura di capacità usata per il petrolio greggio e i suoi derivati, in origine negli USA e poi internazionalmente. Simbolo: b, bb e anche bbl. Un b. è pari a 42 galloni USA, cioè a circa 160 litri. La massa di un b. di greggio dipende dalla densità e corrisponde approssimativamente a 0,14 t, pari a circa 310 libbre. ❑ *Barrels of oil equivalent* (*boe*, in it. *barili di petrolio equivalente*): locuzione che indica, rapportandone il contenuto energetico a quello di un b. di greggio, la quantità di un altro combustibile o la quantità di energia prodotta per altra via. Per es., 10^3 m^3 di gas naturale equivalgono a circa 6 b di greggio. ❑ In *bpd* (anche *bbpd*, *barrels per day*, «barili al giorno») si esprime la produzione di un pozzo o di un giacimento o la capacità di lavorazione di un impianto. ❑ In *bpcd* (o *bcd*, *barrels per calendar day*, «barili al giorno solare») si esprime la capacità media di lavorazione di un impianto, pari al greggio lavorato nell'anno, espresso in barili, diviso 365. ❑ In *bpsd* (*barrels per stream day*, «barili al giorno di funzionamento») si esprime la capacità media di lavorazione di un impianto pari al greggio lavorato in un determinato periodo, espresso in barili, diviso per il numero di giorni di lavorazione effettiva. ❑ In *bwpd* (*barrels of water per day*, «barili di acqua al giorno») si esprime la quantità d'acqua utilizzata per alimentare caldaie, impianti, ecc. o immessa in un giacimento esausto per recuperare il petrolio residuo.
Baumé, Antoine [inventore fr. (1728-1804)] – *Grado B.*: unità convenzionale di misura (simbolo: Bé o B) della densità di liquidi alla temperatura di 4 °C, definita da un densimetro a volume costante, ideato dallo stesso Baumé, che porta una graduazione uniforme tale che 15 Bé è la differenza fra il punto d'affioramento in acqua e in una soluzione acquosa di cloruro di sodio al 10%. La *scala B.* è stata impiegata fino al 1922 anche dall'industria petrolifera che ha successivamente adottato la scala API.
bb – Simbolo (anche b e bbl) di *barrel*.
bbl – Simbolo (anche b e bb) di *barrel*.
bbpd – Sigla dell'ingl. *barrels per day*, «barili al giorno» (anche *bpd*); v. BARREL.
bcd – Sigla dell'ingl. *barrels per calendar day*, «barili al giorno solare» (anche *bpcd*); v. BARREL.
Bé – Simbolo di *grado Baumé*.

becquerel [dal nome del fisico fr. H. Becquerel (1852-1908)] – Unità di misura SI dell'attività radioattiva (simbolo: Bq) pari a quella di una sostanza che subisce un decadimento al secondo.
bel [dal nome dell'inventore scozzese-statunitense A.G. Bell (1847-1922)] – Unità logaritmica di misura (simbolo: B) introdotta inizialmente per esprimere rapporti tra due potenze elettriche o sonore ed estesa poi a rappresentare il *livello relativo*, r, di grandezze della stessa specie; se P_1 e P_2 sono le due potenze in questione e $r=\log_{10}(P_1/P_2)$ si dice che P_1 è r B al di sopra di P_2, o che il livello di P_1 rispetto a P_2 è di r bel. L'unità più usata nella pratica è il *decibel*, di simbolo dB.
bilióne – Unità del sistema di numerazione decimale, corrispondente, per convenzione internazionale (1951), a un milione di milioni $[10^6]^2=10^{12}$; in Francia e negli USA il termine *billion* significa mille milioni, cioè un miliardo (10^9), e in questo significato si trova talvolta come prefisso metrologico (simbolo: B).
boe – Sigla dell'ingl. *barrels of oil equivalent*, «barili di petrolio equivalenti»; v. BARREL.
bpcd – Sigla dell'ingl. *barrels per calendar day*, «barili al giorno solare» (anche *bcd*); v. BARREL.
bpd – Sigla dell'ingl. *barrels per day*, «barili al giorno» (anche *bbpd*); v. BARREL.
bpsd – Sigla dell'ingl. *barrels per stream day*, «barili al giorno di funzionamento»; v. BARREL.
Bq – Simbolo di *becquerel*.
bràccio – Denominazione it. dell'unità di misura di lunghezza del sistema ingl. *fathom*.
British Thermal Unit – Unità di misura della quantità di calore nel sistema di misura inglese (simbolo: BTU o Btu); si hanno: *a*) *BTU internazionale* (BTUIT o anche BTU), pari a 1/180 della quantità di calore occorrente per portare la temperatura di una libbra di acqua da 32 °F a 212 °F (da 0 a 100 °C), equivalente a $1{,}05506\cdot10^3$ J (0,252 kcal); *b*) BTU_{39}, BTU_{59}, BTU_{60}, con definizione analoga (1 libbra di acqua), riferentesi alla variazione di 1 °F a partire dalla temperatura in °F indicata a deponente e pari, rispettivamente, a 1,05967; 1,05480; 1,05468 kJ; *c*) *BTU termochimica*, o *BTU media* (BTUTC), pari a 1,05435 kJ.
BTU (anche Btu) – Simbolo di *British Thermal Unit*.
bwpd – Sigla dell'ingl. *barrels of water per day*, «barili d'acqua al giorno»; v. BARREL.

C

c – *a*) Simbolo del prefisso *centi-*; *b*) a esponente di una misura angolare (per es., $\alpha=35^c$), indica che questa è in gradi centesimali.
C – *a*) Simbolo di *coulomb*; *b*) °C è simbolo di *grado Celsius* di temperatura.
cal – Simbolo di *caloria*. In passato con il simbolo *Cal* era indicata la cosiddetta *grande caloria* (pari a 1 kilocaloria, simbolo: kcal).
calorìa – Unità pratica di misura della quantità di calore (simbolo: cal): è la quantità di calore che occorre somministrare a un grammo di acqua distillata per portarne a pressione normale, la temperatura da 14,5 a 15,5 °C. Equivale a 4,1868 J.
candéla – Unità di misura dell'intensità luminosa (simbolo: cd), fondamentale nel SI: è l'intensità luminosa, in una data direzione, di una sorgente che emette una radiazione monocromatica di frequenza $5{,}40\cdot10^{14}$ Hz, la cui intensità radiante nella stessa direzione è 1/683 W/sr.
cavallo-vapóre – Unità pratica di misura della potenza meccanica, in via d'abbandono, pari a 75 kilogrammetri al secondo, cioè a 735,499 W; simbolo: CV in Italia e nei paesi di lingua francese (da *cheval vapeur*) e spagnola (*caballo vapor*), e PS (*Pferdestärke*) nei paesi di lingua tedesca. Non va confuso con l'analoga unità inglese HP (*horse-power*, v.), dalla quale differisce leggermente.
cd – Simbolo di *candela*.
Celsius ANDERS [astronomo svedese (1701-44)] – *Grado C.* (simbolo: °C): intervallo di temperatura pari a 1 kelvin; in passato, e anche nell'uso corrente, lo stesso che *grado centigrado*. La *temperatura C.*, t, è definita come $t=T-273{,}15$, con T temperatura termodinamica.
cental – Unità di misura di massa del sistema di misura inglese Avoirdupois, pari a 100 libbre, cioè a circa 45 kg; è detto anche *centweight* o, precisamente, *new centweight* per distinguerlo da due precedenti unità: il *long centweight*, in uso nel Regno Unito e pari a 112 libbre, cioè a circa 50 kg, e lo *short centweight*, in uso negli USA, pari a 100 libbre.
centesimale – *Grado c.*: unità di misura dell'ampiezza di angoli piani, pari alla centesima parte di un angolo retto; simbolo: ^{c} (per es., 100^c, è l'ampiezza dell'angolo retto); ha i sottomultipli *minuto c.*, centesima parte del precedente grado, e *secondo c.*, centesima parte del precedente minuto.
cènti- [derivato del lat. *centum* «cento»] – Prefisso del Sistema Metrico Decimale accettato nel SI (simbolo: c) che divide per cento il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 centilitro$=$1 cl$=10^{-2}$ litri.
centìgrado – *Grado c.* (simbolo: °C): la centesima parte dell'intervallo di temperatura tra il punto di fusione del ghiaccio (0 °C) e quello di ebollizione dell'acqua pura (100 °C) a pressione normale.
centìmetro – Unità fondamentale di lunghezza nei sistemi di unità di misura CGS, pari alla centesima parte del metro (simbolo: cm).
centweight – Unità di misura di massa ingl., sinon. di *cental*.
CGS – Sigla, dalle iniziali delle unità fondamentali, del sistema di unità di misure decimali basato sulle tre grandezze lunghezza, massa, tempo e sulle relative unità di misura centimetro, grammo, secondo.
chain – Unità di misura ingl. di lunghezza, pari a 66 piedi, cioè a circa 20 m; in it. resa talvolta con *catena*.
Ci – Simbolo di *curie*.
ciclo a (o *al*) **secóndo** – Unità di misura della frequenza non SI equivalente all'*hertz*.
circ mil – Simbolo dell'unità ingl. di area *circular mil*.
circular mil – Unità di misura ingl. di area, detta in it. *mil circolare*, particolarmente usata per l'area della sezione circolare di fili; è definita in modo che l'area di un filo cilindrico di diametro d mil (lineari) sia pari a d^2 c. m. ed equivale a $5{,}067\cdot10^{-10}$ m^2, cioè a circa 500 μm^2.
cm – Simbolo di *centimetro*.
coulomb [dal nome dello scienziato fr. C.-A. de Coulomb (1736-1806)] – Unità di misura SI della carica elettrica (simbolo: C): è la carica che scorre in un secondo attraverso la sezione di un conduttore in cui passa una corrente stazionaria con intensità di un ampere.
curie [dal nome di M. Skłodowska Curie (1867-1934)] – Unità di misura, non SI, dell'attività di sostanze radioattive (simbolo: Ci), corrispondente a $3{,}7\cdot10^{10}$ Bq cioè a $3{,}7\cdot10^{10}$ disintegrazioni al secondo (l'attività di 1 g di ^{226}Ra).
CV – Simbolo di *cavallo-vapore*.

D

d – *a*) Simbolo del pref. metrologico *deci-*; *b*) simbolo di *giorno* (lat. *dies*), anche a esponente di una misura (per es., $4^a\ 2^d=4$ anni e 2 giorni).
D – Simbolo di *darcy*.
Da – Simbolo di *dalton*.
da- – Simbolo del pref. metrologico *deca-*.
dalton [dal nome dello scienziato ingl. J. Dalton (1766-1844)] – Unità di misura non SI della massa atomica nella scala chimica (u.m.a.c.), pari a 1/16 della massa dell'atomo di ossigeno.
darcy [dal nome dell'ingegnere fr. H.-P.-G. Darcy (1803-58)] – Unità di misura della permeabilità di un mezzo poroso (simbolo: D): è la permeabilità di un mezzo che si lascia attraversare con la velocità di 1 cm/s da un fluido di viscosità 1 centipoise (cP) sotto un gradiente di pressione di 1 atm/cm; equivale, in unità SI, a $9{,}87\cdot10^{-13}$ m^2.
dèca- [dal gr. *déka* «dieci»] – Prefisso del Sistema Metrico Decimale (simbolo: da), accettato nel SI, che moltiplica per 10 il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 decametro$=$1 dam$=$10 m.
dèci- [derivato del lat. *deci*(*mus*)] – Prefisso del Sistema Metrico Decimale, accettato nel SI (simbolo: d), che divide per 10 il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 decimetro$=$1 dm$=$1/10 m.
decimale – *Sistema Metrico D.*: sistema di unità di misura, inizialmente basato sul solo metro, nel quale le varie unità di una stessa grandezza sono multipli e sottomultipli d. l'una dell'altra.
dina (o *dine*) – Unità di misura della forza nel sistema CGS (simbolo: dyn); è equivalente a 10^{-5} newton.
dram – Unità di massa (simbolo: dr) del sistema inglese Avoirdupois, equivalente a 1/16 di oncia, ossia a 1,772 g.
dwt – Simbolo di *pennyweight*; v. TROY.
dyn – Simbolo di *dina* (ingl. *dyne*).

E

E – Simbolo del prefisso metrologico SI *exa-*.
elettronvòlt – Unità di misura dell'energia non SI, molto usata nella fisica microscopica (simbolo: eV), pari al lavoro fatto dalle forze di un campo elettrico per lo spostamento di un elettrone tra due punti con una differenza di potenziale di 1 volt ed equivalente quindi a $1{,}606\cdot10^{-19}$ joule.
eötvös [dal nome del fisico ungherese R. Eötvös (1848-1919)] – Unità di misura del gradiente orizzontale del campo gravitazionale, pari a 10^{-9} s^{-2}.
erg – Unità di misura del lavoro nel sistema CGS (simbolo: erg) equivalente a 10^{-7} joule.
èttaro – Unità di misura di superficie (simbolo: ha) pari a 100 are e quindi, essendo 1 ara$=$100 m^2, pari a 10.000 m^2.
ètto- [derivato del fr. *hecto*, tratto dal gr. *ekatón* «cento»] – Prefisso del Sistema Metrico Decimale (simbolo: h), accettato nel SI, che moltiplica per

100 il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 ettometro = 1 hm = 100 metri.
eV – Simbolo di *elettronvolt*.
èxa- [dal gr. *héx* «sei»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: E) che moltiplica per 10^{18} il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 exametro = 1 Em = 10^{18} m.

F

f – Simbolo del prefisso metrologico SI *femto-*.
F – *a*) Simbolo di *farad*; *b*) °F è simbolo di *grado Fahrenheit* di temperatura.
Fa – Simbolo di *faraday*.
Fahrenheit Gabriel Daniel [fisico ted. (1686-1736)] – *Grado F.*: il grado della scala termometrica F. (simbolo: °F), nella quale vengono scelti come punti fissi la temperatura del ghiaccio fondente (corrispondente a 32 °F) e la temperatura di ebollizione dell'acqua (corrispondente a 212 °F) a pressione normale. Le relazioni che permettono di passare dal valore di temperatura espressa in °F a quello in °C, o viceversa, sono: [°C] = ([°F] − 32)/1,8, [°F] = 1,8[°C] + 32; per passare alla temperatura termodinamica in kelvin (K) si ha poi [K] = ([°F]/1,8) + 255,37.
farad [dal nome del fisico ingl. M. Faraday (1791-1867)] – Unità di misura SI della capacità elettrica (simbolo: F). Ha la capacità di 1 F un conduttore isolato (o un condensatore), il cui potenziale (o la differenza di potenziale fra le armature) varia di 1 volt quando la carica varia di 1 coulomb.
faraday [dal nome del fisico ingl. M. Faraday (1791-1867)] – La carica elettrica che, in una cella elettrolitica, libera un equivalente chimico di sostanza; ha simbolo Fa ed è 1 Fa = 96.484,56 C (propriamente: C/mol).
fathom – Unità di misura di lunghezza ingl. pari a circa 1,83 m, denominata in it. *braccio*.
fèmto- [derivato del danese e norvegese *femten* «quindici»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: f), che moltiplica per 10^{-15} il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 femtometro = 1 fm = 10^{-15} m.
foot (pl. *feet*) – Unità di misura di lunghezza del sistema ingl. (simbolo: ft; viene indicata anche da un apice applicato alla misura), pari a 1/3 di yard e quindi a 30,48 cm. Si divide in 12 inches (pollici). In it. è resa con *piede*.
frigorìa – La quantità di calore che va sottratta a un grammo di acqua per farne diminuire la temperatura da 15,5 °C a 14,5 °C; è equivalente alla caloria.
ft – Simbolo di *foot*.

G

g – Simbolo di *grammo*.
G – Simbolo del pref. metrologico SI *giga-*.
Gal [dal nome di G. Galilei (1564-1642)] – Denominazione dell'unità di misura CGS dell'accelerazione, pari a 1 cm/s^2 e quindi a 10^{-2} m/s^2.
gallóne – Denominazione it. dell'unità di misura di capacità *gallon*.
gallon – Nome di varie unità di misura di capacità (simbolo: gal), detta in it. *gallone*, delle quali le principali sono: *a*) il *g. americano*, o *di Winchester* (4 *quarts*), usato per liquidi negli USA, pari a 3,79 litri; *b*) il *g. imperiale* (4 *quarts*), usato per liquidi nel Regno Unito, nei paesi del Commonwealth britannico e nella maggior parte delle ex colonie dell'Impero britannico, pari a 4,55 litri.
giga- [dal gr. *gígas* «gigante»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: G) che moltiplica per 10^9 il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 gigahertz = 1 GHz = 10^9 hertz.
giórno – Unità di misura del tempo (simbolo: d, dal lat. *dies*) pari a 86.400 s.
giro – *G. al minuto* (o altra unità di tempo): unità pratica di misura della velocità angolare di un corpo rotante («g.» sta allora per «2π rad») oppure della frequenza di rotazione («g.» sta allora per «rotazioni»).
gòn – Denominazione e simbolo di *grado* (v.) *centesimale*, unità di misura di angolo piano, ammessa nel SI.
grado – Unità di misura di angoli, il *g. sessagesimale* (simbolo: °, per es. 35°) è pari alla novantesima parte dell'angolo retto e diviso in 60 primi (′), ognuno dei quali diviso in 60 secondi (″), poi si prosegue decimalmente; unica misura angolare nella vita civile, è molto usato nella tecnica e anche nella fisica, nella quale ultima, peraltro, l'unità di misura degli angoli è il *radiante* (rad), avendosi 1° = 0,017453 rad e 1 rad = 57° 17′ 44,806″ = 57,296°. In topografia è usato anche il *g. centesimale*, di simbolo ^{c} (per es., 35^c), pari a 1/100 di angolo retto e diviso decimalmente in minuti (10^{-1} ^{c}) e secondi (10^{-2} ^{c}), avendosi 1^c = 0,900° e 1° = 1,1111^c. ❑ *G. termometrico*: la suddivisione unitaria di una delle scale termometriche (*g. Celsius*, *g. Fahrenheit*).
grain – Unità di misura di massa del sistema ingl. Avoirdupois (simbolo: gr), così detta perché corrispondente alla massa media di un chicco di grano, pari a 1/7.000 di libbra e a circa 64,8 mg; è italianizzata in *grano*.
grammo – Unità di misura della massa nei sistemi CGS (simbolo: g), pari a un millesimo di kilogrammo.
grano – Denominazione it. dell'unità ingl. di massa *grain*.

H

h – *a*) Simbolo del pref. metrologico *etto-*; *b*) simbolo di *ora* (dal lat. *hora*), eventualmente a esponente in misure di tempo: per es., 16,5 h = 16,5^h = 16,5 ore.
H – Simbolo di *henry*.
ha – Simbolo di *ettaro*.
henry [dal nome di J. Henry, matematico e fisico statunitense (1797-1878)] – Unità di misura SI dell'induttanza (auto- e mutua), di simbolo H; un circuito ha l'induttanza di 1 H se, variando l'intensità di corrente in esso di un ampere al secondo, vi s'induce una forza elettromotrice pari a 1 volt.
hertz [dal nome del fisico ted. H.R. Hertz (1857-94)] – Unità di misura SI della frequenza (simbolo: Hz), pari a 1 s^{-1}. È la frequenza di un fenomeno periodico avente il periodo pari a 1 secondo.
horse-power – Unità pratica di misura di potenza meccanica usata nei paesi di lingua inglese (simbolo: HP), frequentemente confusa con il *cavallo-vapore* (CV), dal quale peraltro differisce di poco più dell'uno per cento; precisamente, un HP è la potenza esplicata da una forza di 550 libbre-peso che sposta il suo punto d'applicazione di un piede al secondo nella stessa direzione della forza; è 1 HP = 745,7 W = 1,014 CV.
HP – Simbolo di *horse-power*.
Hz – Simbolo di *hertz*.

I

iàrda – Denominazione it. dell'unità di lunghezza *yard*.
in – Simbolo di *inch* (in it. *pollice*); in_{H_2O} e in_{Hg} sono i simboli, rispettivamente, di *inch of water* e *inch of mercury*.
inch – Unità di misura di lunghezza usata nei paesi di lingua inglese (simbolo: in), pari a 1/12 di foot (piede), detta in it. *pollice* ed equivalente esattamente a 2,54 cm. *I. of mercury* e *i. of water*: unità pratiche ingl. di pressione (simboli: in_{Hg} e in_{H_2O}), pari, rispettivamente, (a 0 °C) a 3.386 e 249 Pa.

J

J – Simbolo di *joule*.
joule [dal nome del fisico ingl. J.P. Joule (1818-89)] – Unità di misura SI del lavoro e dell'energia (simbolo: J), pari al lavoro compiuto dalla forza di 1 newton che sposta il punto di applicazione di 1 metro nella sua direzione e nel suo verso.

K

k – Simbolo del pref. metrologico SI *kilo-*.
K – Simbolo di *kelvin*.
kelvin [dal predicato nobiliare del fisico ingl. W. Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)] – Unità di misura della temperatura termodinamica (simbolo: K), fondamentale nel SI: è pari alla frazione 1/273,16 della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua.
kg – Simbolo di *kilogrammo*; senza ulteriori indicazioni, si tratta sempre dell'unità SI di massa (*kilogrammo massa*); si usa, per evitare equivoci, il simbolo kg_m in contesti, specialmente tecnici, ove ricorrano il *kilogrammo-forza* (kg_f o kgf) o il *kilogrammo-peso* (kg_p o kgp), che sono unità di misura di forza.
kgm – Simbolo di *kilogrammetro*.
kilo- [derivato del fr. *kilo*, adattamento del gr. *khìlioi* «mille»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: k) che moltiplica per 10^3 il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 kilowatt = 1 kW = 10^3 W. È talvolta in uso anche la forma *chilo-*.
kilogràmmetro – Unità pratica di misura del lavoro di forze (simbolo: kgm), pari al lavoro fatto da un kilogrammo-forza che sposti il suo punto di applicazione di un metro secondo la sua direzione e il suo verso; vale 9,807 J.
kilogrammo – Unità di misura della massa (simbolo: kg), fondamentale nel SI: è pari alla massa del prototipo internazionale (*k. campione primario*: v. oltre). È talvolta in uso anche la forma *chilogrammo*. ❑ *K. campione primario*, o *k. prototipo internazionale*: il campione internazionale del k., custodito nel Bureau International de Poids et Mesures (BIPM) di Sèvres (Parigi); è un cilindretto di platino-iridio di 39 mm di diametro e 39 mm di altezza. ❑ *K.-forza*: unità di misura della forza (simbolo: kg_f o kgf) di sistemi di unità tecnici, pari alla forza che imprime a una massa di un k. un'accelerazione pari al valore

dell'accelerazione di gravità normale, cioè forza pari al peso di un k. al livello del mare e a 45° di latitudine; vale 9,807 newton. ❑ *K.-massa*: locuz. che ha senso, come sinon. di k. puro e semplice e per evitare equivoci con questo, in contesti nei quali sia opportuno distinguere rispetto al k.-forza; simbolo: kg_m o kgm. ❑ *K.-peso*: lo stesso che *k.-forza* (v. sopra); ha simbolo kg_p o kgp.

kilowattóra – Unità di misura normalmente usata in campo tecnico per l'energia elettrica (simbolo: kWh); è pari a 10^3 wattora ed è l'energia sviluppata in un'ora da una corrente elettrica che abbia la potenza costante di un kilowatt; equivale a $3{,}6\cdot10^6$ J.

kWh – Simbolo di *kilowattora*.

L

l, L – Simbolo di *litro*.

lb – Simbolo (dal lat. *libra*) di *pound*.

libbra – Denominazione it. dell'unità di massa *pound*.

line – Unità di misura di lunghezza del sistema inglese: *a*) pari a 1/12 di pollice (cioè 2,117 mm) nel Regno Unito e paesi connessi; *b*) pari a 1/40 di pollice (cioè 0,635 mm) negli USA.

lìnea – Denominazione it. dell'unità di lunghezza *line*.

litro – Unità di misura di capacità nel Sistema Metrico Decimale (simbolo: l o anche L), pari al volume occupato dalla massa di 1 kg di acqua distillata alla temperatura di 4 °C, quindi equivalente a 1,000028 dm^3. Nel SI *litro* è denominazione consentita per indicare il dm^3.

lm – Simbolo di *lumen*.

long ton – Unità di misura ingl. di massa, pari a 2.240 libbre e cioè a circa 1.016 kg; v. TON.

lumen – Unità SI del flusso luminoso (simbolo: lm), pari al flusso luminoso emesso nell'angolo solido unitario da una sorgente puntiforme che abbia in tutte le direzioni comprese in tale angolo solido l'intensità di una candela. ❑ *L. a watt*: unità di misura (simbolo: lm/W) dell'efficienza delle lampade elettriche, come rapporto tra il flusso luminoso emesso, in l., e la potenza elettrica assorbita, in watt.

lumensecóndo – Unità SI di misura della quantità di luce (simbolo: lm s), pari alla quantità di luce convogliata in un secondo da un fascio luminoso il cui flusso sia di 1 lumen.

lux – Unità SI di misura dell'illuminamento (simbolo: lx), pari all'illuminamento prodotto da una sorgente luminosa puntiforme avente l'intensità di una candela su una superficie sferica di un metro di raggio, al centro della quale essa si trovi; in altri termini, è l'illuminamento che si ha su una superficie allorché ogni metro quadrato di essa riceve il flusso luminoso di 1 lumen ($1\ lux=1\ lm/m^2$).

lx – Simbolo di *lux*.

M

m – *a*) Simbolo di *metro*; *b*) simbolo del pref. metrologico SI *milli-*; *c*) a esponente di una misura di tempo, simbolo di *minuto*: per es., $45^m=45$ minuti; *d*) m_{H_2O} è simbolo di *metro* (v.) *d'acqua*.

M – *a*) Simbolo del pref. metrologico SI *mega-*; *b*) simbolo di *miria-*.

mc – Simbolo impropriamente usato per *metro cubo*, in luogo del simbolo corretto m^3.

mèga- [dal gr. *mégas* «grande»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: M) che moltiplica per 10^6 il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 megaohm$=1\ M\Omega=10^6\ \Omega$.

mètro – Unità di misura della lunghezza (simbolo: m), fondamentale nel SI: è pari alla lunghezza percorsa nel vuoto dalla luce in 1/299.792.458 secondi. ❑ *M. cubo*: unità di misura SI del volume (simbolo: m^3). ❑ *M. d'acqua*: unità pratica di misura della pressione, pari alla pressione esercitata da una colonna d'acqua alta 1 m e quindi pari a $g\cdot10^3$ Pa, cioè circa 9.860 Pa (un po' meno di un decimo di atmosfera), dipendente dall'accelerazione di gravità g e quindi dall'altitudine e dalla latitudine geografica. ❑ *M. quadrato*: unità di misura SI dell'area (simbolo: m^2).

mho [formato per inversione delle lettere di *ohm*] – Altra denominazione nei paesi di lingua inglese del *siemens*, unità di misura SI della conduttanza elettrica, derivante dal fatto che il siemens è l'unità inversa dell'ohm, unità di misura della resistenza elettrica.

micro- [dal gr. *mikrós* «piccolo»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: μ) che moltiplica per 10^{-6} il valore dell'unità di misura cui è anteposto, riducendolo quindi a un milionesimo: per es., 1 micrometro$=1\ \mu m=10^{-6}$ m.

micromètro [comp. di *micro-* e *metro*] – Sottomultiplo del metro (simbolo: μm) pari a un milionesimo di metro; persiste ancora l'uso improprio del simbolo μ e del nome *micron*.

micron – Vecchia denominazione (simbolo: μ) del *micrometro* (simbolo: μm).

mìglio – *a*) *M. geografico*, unità di misura definita come la lunghezza di un arco di equatore terrestre ampio 1/15 di grado, pari a 7.421 m; *b*) *m. nautico*, o *marino*, *internazionale*, definito come la lunghezza media dell'arco di meridiano ampio un minuto sessagesimale, pari a 1.852 m; *c*) *m. dell'ammiragliato* (*admiralty mile*), per misure itinerarie marine nel Regno Unito, pari a 1.855 m; *d*) *m. inglese* (di 5.000 piedi): per misure itinerarie terrestri nel Regno Unito, pari a 1.524 m; *e*) *m. terrestre internazionale* (*statute mile*), unità del sistema ingl. per misure itinerarie terrestri, pari a 1.609 m.

mil – Unità di lunghezza del sistema ingl., pari a 1/1.000 di pollice e quindi a 25,4 μm. Ne derivano due unità di area: *a*) *circular m.*, area del cerchio di diametro 1 mil e quindi pari a 507 μm^2; *b*) *square m.*, area del quadrato di lato 1 mil e quindi pari a 645 μm^2.

mile – Denominazione ingl. del *miglio*.

milli- [dal fr. *milli-*, dal lat. *mille* sul modello di *centi-*] – Prefisso metrologico SI (simbolo: m), che moltiplica per 10^{-3} il valore dell'unità di misura cui è anteposto, riducendone il valore a un millesimo: per es., 1 millivolt$=1\ mV=10^{-3}$ V.

millibàr – Sottomultiplo del *bar*, assai usato per esprimere misure di pressione atmosferica in meteorologia e pari a un millesimo di bar (simbolo: mbar); equivale a 10^2 pascal, cioè all'unità SI ettopascal (hPa).

millìmetro – Sottomultiplo del metro, pari a un millesimo di metro (simbolo: mm). ❑ *M. di mercurio*: unità pratica di pressione (simbolo: mm_{Hg}) detta anche *torr*, assai usata nella tecnica del vuoto, pari alla pressione idrostatica esercitata da una colonna di mercurio alta 1 mm, equivalente a 133,322 pascal.

min – Simbolo di *minuto*.

minuto – Unità di misura di tempo (simbolo: min; talora a esponente della misura: per es., 12^{min} o, più spesso, 12^m), pari a 1/60 di ora e a 60 secondi.

miria- [dal lat. *myrias*, dal gr. *myriás* «diecimila»] – Prefisso metrologico del Sistema Metrico Decimale (simbolo: M), che moltiplica per 10^4 (diecimila) il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es; 1 miriàmetro$=1\ Mm=10^4$ m. I multipli che ne derivano non sono più usati per evitare confusione con il simbolo M del pref. SI *mega-*, che vale invece 10^6.

mol – Simbolo di *mole*.

mòle – Unità di misura della quantità di materia (simbolo: mol), fondamentale nel SI: è la quantità di sostanza (in senso lato) contenente un numero di entità elementari (molecole, atomi, ioni, elettroni, fotoni, ecc.) uguale al numero di atomi in 12 grammi di ^{12}C, cioè uguale al numero di Avogadro $6{,}023\cdot10^{23}\ mol^{-1}$.

mq – Simbolo impropriamente usato per *metro quadro*, in luogo del simbolo corretto m^2.

Mtèp – Simbolo del multiplo del *tep* (v.; *toe* in ingl., *tons of oil equivalent*), pari a 10^6 tep, un milione di tonnellate equivalenti di petrolio.

Mtoe – Simbolo del multiplo del *toe* (v.; *tep* in it., tonnellate equivalenti di petrolio), pari a 10^6 toe, un milione di tonnellate equivalenti di petrolio.

N

n – Simbolo del pref. metrologico SI *nano-*.

N – Simbolo di *newton*.

nano- [derivato di *nano*] – Prefisso metrologico SI (simbolo: n), che moltiplica per 10^{-9} il valore dell'unità di misura cui è anteposto (cioè lo riduce a un miliardesimo): per es., 1 nanometro$=1\ nm=10^{-9}$ m.

nautical mile – Denominazione ingl., di uso internazionale, del *miglio nautico* (*internazionale*), pari a 1.852 m; v. MIGLIO.

newton [dal nome di I. Newton (1642-1727)] – Unità di misura SI della forza (simbolo: N): è la forza che imprime l'accelerazione di 1 metro a secondo quadrato a una massa di 1 kilogrammo.

nit – Unità di misura SI della luminanza (simbolo: nt): è la luminanza di una sorgente che ha nella direzione considerata l'intensità di una candela a metro quadrato di area apparente di emissione.

Nm³ – Simbolo di *normalmetrocubo*.

normalmetrocubo – Unità di misura di volume (simbolo: Nm^3), con cui si esprime il volume in m^3 di aeriformi quando questi siano considerati in condizioni normali di pressione (1 atm) e di temperatura (0 °C).

nt – Simbolo dell'unità fotometrica *nit*.

O

ohm [dal nome del fisico ted. G.S. Ohm (1787-1854)] – Unità di misura SI (simbolo: Ω) della resistenza elettrica: è la resistenza di un conduttore il quale sia percorso da una corrente costante avente intensità di 1 ampere quando agli estremi sia applicata una tensione di 1 volt.

óncia – Denominazione it. dell'unità di misura ingl. *ounce*.

óra [dal lat. *hora*] – Unità di misura di tempo (simbolo: h; a esponente in misure numeriche, per es. 17^h), pari a 60 minuti di 60 secondi ognuno (in tutto 3.600 secondi).

ounce – Unità di misura nei paesi di lingua inglese (simbolo: oz): *a*) di massa, da distinguersi in *o. avoirdupois* (*o. avdp*) di 28,35 g, la più usata, e *o. troy* di 31,10 g, usata in certe attività; *b*) di capacità, equivalente a 28,41 ml (cm^3) in Gran Bretagna e a 29,57 ml (cm^3) negli USA. ❑ *O.-force* (it. *oncia-forza*): unità ingl. di forza (simbolo: ozf), pari al peso di 1 oz (avdp) al livello del mare a 45° di latitudine, equivalente a circa 0,278 newton.

oz – Simbolo di *ounce*.

ozf – Simbolo di *ounce-force*; v. OUNCE.

P

p – Simbolo del prefisso metrologico *pico-*.

P – Simbolo del prefisso metrologico *peta-*.

Pa – Simbolo di *pascal*.

pascal [dal nome del matematico, fisico e filosofo fr. B. Pascal (1623-62)] – Unità di misura SI della pressione (simbolo: Pa), pari alla pressione di 1 newton a metro quadrato (1 Pa=1 N/m^2).

perch – Unità di misura ingl. di lunghezza, denominata in it. *pertica*, pari a 16,5 feet e quindi a 5,029 m.

pèrm – Unità di misura CGS (simbolo: Pm) della permeabilità specifica di una parete, pari a 1 cm^2 e quindi equivalente a 10^{-4} m^2.

pèta- [derivato del pref. *peta-* di alcuni verbi gr. indicanti un ingrandimento] – Prefisso metrologico SI (simbolo: P) che moltiplica per 10^{15} il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 petajoule=1 PJ=10^{15} joule.

pico- [derivato dello sp. *pico* «piccola quantità»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: p) che moltiplica per 10^{-12} il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 picometro=1 pm=10^{-12} m.

piède – Denominazione it. dell'unità di misura di lunghezza *foot*.

Pm – Simbolo di *perm*.

poise [dal nome dello scienziato fr. J.-L.-M. Poiseuille (1799-1869)] – Unità di misura CGS della viscosità dinamica, equivalente a un decimo della corrispondente unità SI, che è il pascal per secondo (Pa·s).

pòllice – Denominazione it. dell'unità di lunghezza *inch*.

pound – Unità di misura di massa nei paesi di lingua ingl. (simbolo: lb); la sua equivalenza come *Imperial Standard Pound* fu fissata nella seconda metà dell'Ottocento, in base a un campione, a circa 0,453 kg; nel 1963 il suo valore, abbandonando il detto campione, fu fissato al valore esatto 0,453592370 kg (comodo in quanto divisibile per 7, essendo 1 lb=7.000 grains). Ha un valore leggermente diverso negli USA, cioè 0,4535924277 kg. In it. è denominata *libbra*.

pound-force per square inch – Unità di misura della pressione («libbra-forza a pollice quadrato») usata in ambito tecnico (simbolo: psi), pari a 6.894,757 Pa=0,068 atm.

ppm – Sigla dell'ingl. *parts per million*, usata anche in it. come simbolo di *parti per milione*.

pràtico – Di unità di misura proprie di una data disciplina, specialmente tecnica, e non organizzate in un sistema, come, per es., è il caso in termologia delle unità che contengono la caloria. ❑ *Sistema p.* (anche, *sistema tecnico*): ogni sistema di unità di misura della meccanica (*unità p.*) nel quale sia assunta come grandezza fondamentale, accanto alla lunghezza e al tempo, la forza anziché la massa, com'è invece nei sistemi assoluti.

prefisso – *P. metrologico*: termine (e relativo simbolo) che, anteposto al nome (al simbolo) di un'unità di misura, ne modifica il valore, in genere (p. del Sistema Metrico Decimale e del Sistema Internazionale) per potenze intere positive o negative di 10. Per es., il p. metrologico *milli-* (simbolo: m) divide per 1.000 il valore dell'unità cui è anteposto: 1 millimetro=1 mm=10^{-3} metri.

psi – Simbolo di *pound-force per square inch*.

Q

q – Simbolo di *quintale*.

qt – Simbolo di *quart*.

quart – Unità di misura ingl. di capacità per liquidi (simbolo: qt), pari a un quarto di gallone e quindi a 1,137 litri nel Regno Unito e a 0,946 litri negli USA.

quintale – Unità di misura di massa del Sistema Metrico Decimale (simbolo: q), ma non SI, pari a 100 kilogrammi.

R

R – Simbolo del grado termometrico Réaumur (°R).

Ra – Simbolo del grado termometrico Rankine (°Ra).

rad – Simbolo di *radiante*.

radiante – Unità di misura SI (simbolo: rad) di angoli piani, pari all'angolo piano al centro che su una circonferenza intercetta un arco di lunghezza uguale a quella del raggio; si ha 1 rad=57° 17′ 44,81″=57,296°.

Rankine, WILLIAM JOHN MACQUORN [ingegnere britannico (1820-72)] – *Scala termometrica R.*: scala di temperature assolute, derivata dalla scala Fahrenheit (e in sostanza equivalente a quest'ultima iniziata dallo zero assoluto), suddivisa in gradi R. (simbolo: °Ra) per i quali vale la relazione 1,8 °Ra=1 K.

Réaumur, RENÉ-ANTOINE FERCHAULT de [scienziato fr. (1683-1757)] – *Scala R. per la temperatura*: scala termometrica nella quale lo zero è fissato alla temperatura del ghiaccio fondente e il valore di 80 gradi R. (simbolo: °R) è posto alla temperatura di ebollizione dell'acqua a pressione normale.

rhe – Unità di misura CGS della fluidità, cioè dell'inverso della viscosità dinamica, pari all'inverso del poise.

S

s – Simbolo di *secondo*.

S – Simbolo di *siemens*.

secóndo – Unità di misura del tempo (simbolo: s), fondamentale nel SI: è l'intervallo di tempo che contiene 9.192.631.770 periodi della radiazione elettromagnetica emessa in una ben determinata transizione tra due livelli energetici dell'atomo di cesio 133.

short ton – Unità di misura ingl. di massa, pari a 2.000 libbre, cioè a 907,18 kg; v. TON.

SI – Sigla di *Système International* [*d'Unités*], usata in tutte le lingue per indicare il Sistema Internazionale di unità di misura, le cui sette unità fondamentali sono: metro (lunghezza), kilogrammo (massa), secondo (tempo), ampere (intensità di corrente elettrica), kelvin (temperatura termodinamica), mole (quantità di materia), candela (intensità luminosa).

siemens [dal nome dell'ingegnere ted. E.W. von Siemens (1816-92)] – Unità di misura SI della conduttanza elettrica (simbolo: S), definita come la conduttanza di un conduttore che presenti una resistenza elettrica pari a 1 ohm.

sievert [dal nome del radiologo svedese R.M. Sievert (1896-1966)] – Unità di misura SI dell'equivalente di dose di radiazione assorbita da tessuti biologici (simbolo: Sv), definita come la dose assorbita di qualunque radiazione avente la stessa efficacia biologica di 1 gray (quantità di radiazione che cede 1 joule di energia a 1 kg di sostanza irradiata) di raggi X da 200 kV.

sistéma – *S. di unità di misura*: insieme coordinato di unità di misura, basato sulla definizione di grandezze fondamentali e relative unità di misura fondamentali, e sulla conseguente definizione delle grandezze e unità di misura derivate da quelle fondamentali. ❑ *S. internazionale di unità di misura*: il s. di unità di uso generale in ambito scientifico, indicato con la sigla SI.

SMD – Sigla di Sistema Metrico Decimale (anche *s.m.d.*) di unità di misura.

sr – Simbolo di *steradiante*.

St – Simbolo di *stokes*.

steradiante – Unità di misura SI dell'ampiezza di angoli solidi (simbolo: sr), pari all'ampiezza dell'angolo solido sotto il quale si vede dal centro di una sfera generica una porzione di superficie sferica la cui area è pari al quadrato del raggio della sfera medesima.

stokes [dal nome del matematico ingl. G.G. Stokes (1819-1903)] – Unità di misura CGS della viscosità cinematica (simbolo: St), equivalente a 10^{-4} volte la corrispondente unità SI, cioè il m^2/s.

Sv – Simbolo di *sievert*.

T

t – Simbolo di *tonnellata*.

T – *a*) Simbolo di *tesla*; *b*) simbolo del pref. metrologico SI *tera-*.

tce [sigla di *tons of coal equivalent*] – v. TEC.

tèc [sigla di tonnellate equivalenti di carbone, equivalente all'ingl. *tce*, sigla di *tons of coal equivalent*] – Unità di misura energetica usata nel caso di previsioni o bilanci energetici su grande scala, pari all'energia ottenibile dalla combustione di 1 t di carbone; può avere vari valori in kJ secondo la qualità del carbone cui ci si riferisce. Assunto che 1 t di carbone produca $7 \cdot 10^6$ kcal, ne segue che 1 tec=0,7 tep e 1 tep=1,43 tec (v. TEP).

tècnico – *Sistema t.*, o *pratico* o *degli ingegneri*: sistema di unità di misura meccaniche in cui grandezze fondamentali sono la lunghezza, la forza e il tempo, e unità fondamentali sono il metro, il kilogrammo-peso e il secondo.

tèo [sigla di tonnellate equivalenti di olio (nel sign. di *petrolio*)] – Unità di misura energetica della tecnica, lo stesso che *tep* (v.).

tèp [sigla di tonnellate equivalenti di petrolio] – Unità di misura energetica usata nella tecnica e anche nell'economia per previsioni o bilanci energetici su grande scala, pari all'energia termica ottenibile dalla combustione di 1 t di petrolio, mediamente assunta pari a $9{,}8\cdot10^{6}$ kcal$=$ $4{,}19\cdot10^{10}$ J$=$11.400 kWh. È detta anche *teo* o all'ingl. *toe*.

tèra- [derivato del gr. *tèras* «cosa portentosa»] – Prefisso metrologico SI (simbolo: T) che moltiplica per 10^{12} il valore dell'unità di misura cui è anteposto; per es., 1 teramètro $=$1 Tm $=10^{12}$ m, cioè equivale a un milione di milioni di metri o a un miliardo di kilometri.

tèsla [dal nome del fisico di origine croata N. Tesla (1856-1943)] – Unità di misura SI dell'induzione magnetica (simbolo: T), pari all'induzione in un campo magnetico uniforme che determina il flusso di 1 weber attraverso una superficie di area pari a 1 metro quadrato ortogonale al campo (1 T$=$1 Wb/m^2).

toe [sigla di *tons of oil equivalent*] – Unità di misura energetica: lo stesso che *tep* (v.) o *teo*.

ton – Unità di misura ingl. di massa (e anche di peso, propriamente *t.-force*: v. oltre), equivalente nel Regno Unito a 2.240 libbre, cioè a 1.016 kg (*long t.*), e negli USA a 2.000 libbre, cioè a 907,18 kg (*short t.*). ❑ *T.-force*: unità ingl. di forza, pari al peso di 1 ton al livello del mare e a 45° di latitudine.

tonnellata – *a*) Denominazione di un multiplo del chilogrammo, unità di massa del Sistema Internazionale, pari a 1.000 kg (simbolo: t). Per la *long ton* e la *short ton*; v. TON. *b*) Nel linguaggio della marina mercantile, il termine ha un doppio significato: unità di volume (*t. di stazza*: t.s., e in partic. t.s.n. se la stazza è netta, t.s.l. se la stazza è lorda) quando è usata per misurare il volume interno di una nave, pari a 100 piedi cubi, cioè 2,832 m^3; unità di massa quando è usata per misurare il dislocamento (*t. di dislocamento*: t.d.) o la portata lorda (*t. di portata lorda*: t.p.l.) di una nave pari a 1.000 kg nel sistema metrico decimale e 1.016 kg nel sistema inglese.

tòrr (o *tor*) [dal nome di E. Torricelli (1608-47)] – Denominazione e simbolo del *millimetro di mercurio*, unità di misura della pressione, non SI, equivalente a 133,322 pascal.

troy – Sistema di unità di misura della massa in uso nel Regno Unito, negli USA e in altri paesi di lingua inglese per le gemme e i metalli preziosi; ha per base il grano (*t. grain*) di circa 64,8 mg e le unità principali *pennyweight* di 24 grani, *oncia t.* (*t. ounce*) di 480 grani, *libbra t.* (*t. pound*) di 5.760 grani (373 grammi circa).

U

u – Simbolo (dall'ingl. *unified* «unificato») dell'*unità di massa atomica*.

unità – *U. di misura*: in riferimento all'operazione della misurazione, valore di una grandezza fisica alla quale si rapporta il valore di tutte le grandezze della stessa specie.

unità di massa atomica – Unità di misura della massa degli atomi (simbolo: u, spesso omesso) pari alla dodicesima parte della massa dell'atomo del più importante e abbondante isotopo naturale del carbonio, il ^{12}C.

V

V – Simbolo di *volt*.

VA – Simbolo di *voltampere*.

vòlt [dal nome del fisico it. A. Volta (1745-1827)] – Unità di misura SI del potenziale elettrico e della differenza di potenziale elettrico, e anche della forza elettromotrice (simbolo: V), definita come la differenza di potenziale elettrico che esiste tra due sezioni di un conduttore che, percorso dalla corrente elettrica con intensità costante di 1 ampere e senza essere sede di altri fenomeni energetici oltre a quello joule, dissipa nel tratto compreso fra le due sezioni considerate la potenza di 1 watt ovvero come la forza elettromotrice tra due punti tali che il passaggio di 1 coulomb di elettricità dall'uno all'altro, nel verso del campo, avviene con l'assorbimento di 1 joule di energia.

voltampere – Unità di misura SI della potenza apparente di una corrente elettrica alternata (simbolo: VA), definita come la potenza apparente di una corrente alternata dell'intensità efficace di 1 ampere che percorre un circuito sotto la forza elettromotrice efficace di 1 volt (si prescinde dallo sfasamento tra corrente e forza elettromotrice).

voltamperóra – Unità di misura dell'energia apparente di una corrente alternata (simbolo: VAh), non SI ma ammessa nel SI in particolari contesti, definita come l'energia trasportata in 1 ora da una corrente alternata della potenza apparente di 1 voltampere.

W

W – Simbolo di *watt*, unità di misura SI della potenza; nei casi in cui è opportuno distinguere, W_e è il simbolo del *watt elettrico*, W_t del *watt termico*.

watt [dal nome dell'inventore britannico J. Watt (1736-1819)] – Unità di misura SI della potenza (simbolo: W), pari a 1 joule a secondo (1 W$=$1 J/s). Nella tecnica delle centrali termoelettriche ed elettronucleari si usano le espressioni *w. termico* (simbolo: W_t) e *w. elettrico* (simbolo: W_e) per indicare, rispettivamente, misure della potenza termica fornita dal combustibile e della potenza elettrica erogata dal generatore elettrico.

wattóra – Unità di misura pratica di energia, pari all'energia fornita in un'ora dalla potenza di 1 watt; simbolo: Wh; si ha 1Wh$=3{,}6\cdot10^{3}$ J. Multiplo assai in uso del w. è il kilowattora (kWh), pari a 10^3 Wh.

Wb – Simbolo di *weber*.

weber [dal nome del fisico ted. W.E. Weber (1804-91)] – Unità di misura SI (simbolo: Wb) del flusso di induzione magnetica, pari a 1 tesla·m^2 (1 Wb$=$1 T·m^2).

Y

y – Simbolo del pref. metrologico SI *yocto-*.

Y – Simbolo del pref. metrologico SI *yotta-*.

yard – Unità di misura ingl. di lunghezza (simbolo: yd), pari a 3 feet e quindi a 36 inches e a 0,9144 m; denominata in it. *iarda*.

yd – Simbolo di *yard*.

yocto- (o *yotto-*) [derivato del lat. *octo* «otto», con *y* anteposto a scopo distintivo] – Prefisso metrologico SI (simbolo: y), che moltiplica per 10^{-24} (l'ottava potenza di un millesimo) il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 yoctometro$=$1 ym$=10^{-24}$ m.

yotta- (o *yocta-*) [lo stesso etimo di *yocto-*] – Prefisso metrologico SI (simbolo: Y), che moltiplica per 10^{24} (l'ottava potenza di mille) il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 yottametro$=$1 Ym$=10^{24}$ m.

Z

z – Simbolo del pref. metrologico SI *zepto-*.

Z – Simbolo del pref. metrologico SI *zetta-*.

zèpto- (o *zetto-*) [derivato del gr. *heptá* «sette», con *z* anteposto a scopo distintivo] – Pref. metrologico SI (simbolo: z), che moltiplica per 10^{-21} (la settima potenza di un millesimo) il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 zeptometro$=$1 zm$=10^{-21}$ m.

zètta- (o *zepta-*) [lo stesso etimo di *zepto-*] – Pref. metrologico SI (simbolo: Z), che moltiplica per 10^{21} (la settima potenza di mille) il valore dell'unità di misura cui è anteposto: per es., 1 zettametro$=$1 Zm$=10^{21}$ m.

Bibliografia

BOLONDI G. (2002) (a cura di) *Glossario dell'industria petrolifera*, Roma, Eni.

DOMINICI P. (redatto da) (1996) v.VII: *Dizionario*, in: *Enciclopedia delle scienze fisiche*, Roma, Istituto della Enciclopedia Italiana, 1992-1996, 7v.

FAZIO M. (1995) *SI, MSKA, CGS & Co. Dizionario e manuale delle unità di misura*, Bologna, Zanichelli.

JERRARD H.G., MCNEILL D.B. (1992) *A dictionary of scientifics units including dimensionless numbers and scales*, London-New York, Chapman & Hall.

Il McGraw-Hill Zanichelli. Dizionario enciclopedico scientifico e tecnico inglese-italiano e italiano-inglese (2004), Bologna, Zanichelli.

MELARAGNO M. (1991) *Quantification in science. The VNR dictionary of engineering units and measures*, New York, Van Nostrand Reinhold.